

ФУЛЛЕРЕНЫ И ДРУГИЕ НАНОУГЛЕРОДНЫЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ЭКОЛОГИИ И ЯДЕРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

В.Т. Лебедев.

**Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»**

Фуллерены и другие родственные им наноуглеродные и молекулярные структуры (нанотрубки, наноалмазы, графены, макроциклические соединения типа порфиринов, фталоцианинов и дифталоцианинов металлов) обладают значительным потенциалом для решения проблем экологии и ядерной безопасности. На основе этих объектов возможно создание новых химических и биологических сенсоров с высокими функциональными характеристиками.

Ключевые слова: фуллерены, нанотрубки, наноалмазы, графены, макроциклические соединения, экология, ядерная безопасность

FULLER AND OTHER NANOCARBON AND MOLECULAR STRUCTURE FOR SOLVING THE PROBLEMS OF ECOLOGY AND NUCLEAR SAFETY

V.T. Lebedev. Petersburg nuclear physics institute them B.P. Konstantinov of National research centre «Kurchatov institute»

Fullerenes and other kindred nanocarbon and molecular structures (nanotubes, nanodiamonds, graphite, macrocyclic compounds such as porphyrins, phthalocyanines and metal diphthalocyanine) have significant potential to address environmental and nuclear safety problems. Due to the unique structure and unusual physical and chemical properties on the basis of these objects can create new chemical and biological sensors with high functional characteristics.

Keywords: fullerenes, nanotubes, nanodiamonds, graphite, macrocyclic compounds, environment, nuclear safety

Фуллерены и другие родственные им наноуглеродные и молекулярные структуры (нанотрубки, наноалмазы, графены, макроциклические соединения типа порфиринов, фталоцианинов и дифталоцианинов металлов) обладают значительным потенциалом для решения проблем экологии и ядерной безопасности.

Благодаря уникальному строению и необычным физико-химическим свойствам, на основе этих объектов возможно создание новых химических и биологических сенсоров с высокими функциональными характеристиками. Разнообразие применений может быть увеличено на много порядков путем химической модификации исходных веществ [1–3].

Химически активные углеродные структуры типа фуллеренов за счет ненасыщенных связей способны разрушать (блокировать) определенного рода молекулы, частицы, биологические объекты. Речь идет о нейтрализации свободных радикалов, ядов и ксенобиотиков, вирусов и бактерий в результате образования комплексов и химического связывания с фуллеренами, инициирования реакций с помощью ионизирующих излучений (генерация химически наиболее активного синглетного кислорода в среде вокруг фуллеренов C₆₀ при облучении УФ) [4–6].

На основе фуллеренов предлагается создание радиопротекторов, так как фуллерены являются сильнейшими акцепторами электронов, способны быть эффективными ловушками свободных радикалов. С другой стороны, в силу указанных физико-химических свойств

фуллерены и другие углеродные структуры (нанотрубки, наноалмазы, графены), способны служить адсорбентами с весьма высокой удельной площадью поверхности.

При определенных условиях в углеродные структуры можно инкапсулировать атомы (группы атомов), например, тяжелые металлы и нуклиды, защищая их от химической атаки окружающей среды [7–10]. Это позволяет создавать прочные углеродные матрицы не только на основе фуллеренов, но и с помощью углеродных структур другого типа – пиролизатов дифталоцианинов металлов для длительного и безопасного хранения радиоактивных отходов [11].

В Петербургском институте ядерной физики им. Б.П. Константинова (ПИЯФ) Научно-исследовательского центра «Курчатовский институт» в течение двух десятилетий в указанных областях ведутся интенсивные работы [12, 13] по совершенствованию методов синтеза, химической и радиоизотопной модификацией фуллеренов C_{60} , C_{70} , высших фуллеренов и эндоэдральных комплексов с редкоземельными и переходными металлами (рис. 1). К настоящему времени в ПИЯФ производят и исследуют целый ряд соединений в водорастворимой форме: $C_{60}(OH)_{30}$, $C_{70}(OH)_{30}$, $C_{120}(OH)_x$, $C_{78}(OH)_x$, $Gd@C_{2n}(OH)_{38-40}$, $Fe@C_{2n}(OH)_{30-32}$, $Mo@C_{2n}(OH)_{30-32}$, $Sc@C_{2n}(OH)_{38-40}$, $Tb@C_{2n}(OH)_{38-40}$.

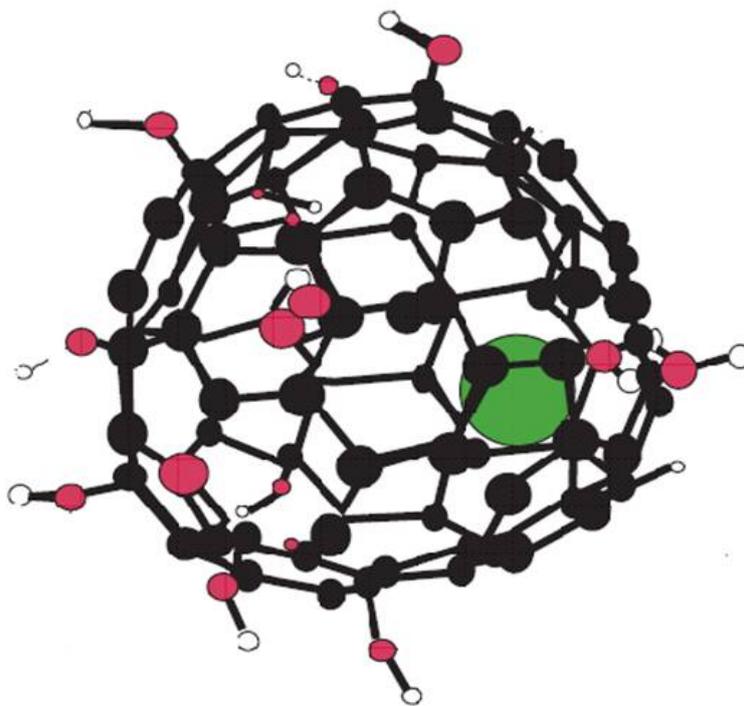


Рис. 1. Структура эндоэдрального комплекса гидроксифуллерена $Me@C_{2n}(OH)_x$ с атомом металла внутри углеродной оболочки

В целях стандартизации этих веществ в ПИЯФ совместно с Научно-исследовательским институтом метрологии им. Д.И. Менделеева созданы эталоны фуллеренов и эндофуллеренов C_{60} , C_{70} , $Gd@C_{82}$. Электродуговым методом впервые получены эндофуллерены $Fe@C_{60}$, инкапсулирующие атомы железа, что достигнуто путем выбора специального прекурсора (фталоцианина Fe), включенного в композитный углеродный электрод при синтезе. Наряду с этим продолжается поиск путей увеличения выхода фуллеренов в процессах синтеза (плазматронный метод).

Другим активно развиваемым направлением является создание углеродных матриц, инкапсулирующих нуклиды для длительного хранения и последующей трансмутации в быстро распадающиеся изотопные продукты. Для этой цели нуклиды химически связывают с органическими лигандами, получая молекулы дифталоцианинов $[C_{64}H_{32}N_{16}Me]$ (ДФЦ) (рис. 2).

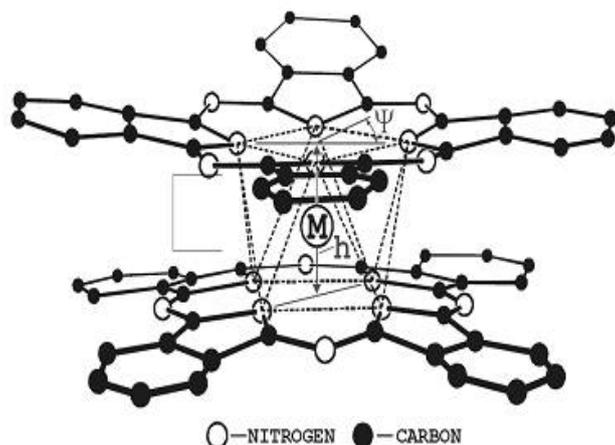


Рис. 2. Строение дифталоцианина металла $[C_{64}H_{32}N_{16}Me]$

Последующий пиролиз поликристаллов ДФЦ в инертной атмосфере превращает их в углеродные матрицы состава MeC_x ($x=30-35$) с системой замкнутых пор, удерживающих внутри атомы металлов [11].

Исследования по синтезу и физико-химическим свойствам таких структур мотивированы актуальными задачами герметичного (безопасного) хранения радионуклидов. В ПИЯФ разработана технологическая схема иммобилизации [11], состоящая в переводе радионуклидов отработанного ядерного топлива (ОЯТ) в форму ацетатов, последующем синтезе и пиролизе в инертной среде их дифталоцианинов.

В качестве высокоактивных отходов использовали реальные рафинатные растворы, полученные в процессе переработки ОЯТ Нововоронежской АЭС с суммарной активностью 5 Ки. Эффективность иммобилизации радионуклидов (в основном редкоземельных элементов и минорных актинидов) превышала 99%. Методами α -, β - и γ -спектрометрии были проведены испытания полученных металло-углеродных матриц на термическую, химическую (выщелачивание водными растворами, $pH=3-9$) и радиационную устойчивость.

Методами малоуглового рассеяния нейтронов, рентгеноструктурного анализа, атомно-силовой микроскопии проведены исследования эволюции структуры пиролизованных дифталоцианинов в диапазоне температур 800–1600 °С. Результаты подтвердили гипотезу об образовании в ходе пиролиза дифталоцианинов разветвленной сети нано-кластеров из атомов углерода (размеры 5–150 нм), чем обеспечивается эффективное удержание радионуклидов в матрице [14].

По основным параметрам (термическая и радиационная устойчивость, выщелачиваемость в водных средах) исследованные матрицы превосходят промышленно применяемые для иммобилизации радиоактивных отходов материалы из боросиликатного (фосфатного) стекла.

Представленные данные по использованию углеродных кластеров и матриц, родственных им молекулярных объектов для решения задач обеспечения химической, биологической, ядерной безопасности показывает перспективность развития работ по синтезу, структурной и химической модификации указанных наноразмерных объектов, необходимость совершенствования технологий этих материалов в практических целях предупреждения чрезвычайных ситуаций и ликвидации их последствий.

Литература

1. Датчик для определения диоксида азота, аммиака и воды: пат. RU 2065158 Москалев П.Н., Седов В.П.; патентообладатель Науч.-произв. объединение «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»; опубл. 10.08.96, Бюл. № 22.
2. Haun J. B., Yoon T.-J., Lee H., Weissleder R. Magnetic nanoparticle biosensors // WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology. Advanced Review. 2010. V. 2. P. 291–304.

3. Способ получения MRI-контрастирующего агента: пат. 2396207 Рос. Федерация; патентообладатель Петербургский ин-т ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН; опубл. 10.08.10, Бюл. № 22.
4. Radioprotective properties and a toxicity test of C₆₀ fullerene derivative in vivo & in vitro / E. Beranova [et al.] // NANOCONTM 2010. 12–14 Oct. Czech Republic, EU, 2010.
5. Antioxidant properties and hypothetic radical mechanism of fulleranol C₆₀(OH)₂₄ / A. Djordjevic [et al.] // Oxidation Communications. 2004. V. 27. № 4. P. 806–812.
6. Pickering K.D. Photochemistry and Environmental Applications of Water-soluble Fullerene Compounds // Thesis. Rice University. Houston, Texas, USA, 2005.
7. Koukourakis M.I. Radiation damage and radioprotectants: new concept in the area of molecular medicine // British Journal of Radiobiology. 2012. Jan. 31. P. 1–18.
8. Matsubayashi K. Studies on Development of Water Soluble Fullerenes and Their Application as Antioxidants. 2009. Department of Applied Chemistry Graduate School of Engineering, Osaka University Knowledge Archive: OUKA. URL: <http://ir.library.osaka-u.ac.jp/dspace/> (дата обращения: 20.06.2016).
9. Active oxygen radical scavenging ability of water-soluble fullerlenols // Chinese Science Bulletin. 1997. Vol. 42. № 9. P. 748–752.
10. Самонин В.В., Подвязников М.Л., Спиридонова Е.А. Очистка воды от Escherichia coli путем ее обработки силигелями // Известия С.-Петерб. гос. технол. ин-та. 2011. № 11. С. 58–60.
11. Способ фиксации радионуклидов для их хранения и трансмутации: пат. 2343575 Рос. Федерация; патентообладатель Петербургский ин-т ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН; опубл. 10.01.09, Бюл. № 1.
12. Исследование радиационной стойкости фуллеренов при облучении быстрыми нейтронами / В.Т. Лебедев [и др.] // ФТТ. 2014. Т. 56. Вып. 1. С. 176–179.
13. Способ получения высоко водорастворимых фуллеренолов: пат. 2558121 Рос. Федерация; опубл. 27.07.15; патентообладатель Петербургский ин-т ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН, Бюл. № 21.
14. Исследование структуры углеродных матриц для хранения радионуклидов методом малоуглового рассеяния нейтронов / В.М. Лебедев [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 5. С. 5–11.