

Н.Е. Аханова<sup>1,2</sup>, Д.В. Щур<sup>1,3</sup>, Н.А. Гаврилук<sup>4</sup>, М.Т. Габдуллін<sup>2</sup>, Н.С. Анікіна<sup>3</sup>,  
Ан.Д. Золотаренко<sup>3</sup>, О.Я. Кривущенко<sup>3</sup>, Ол.Д. Золотаренко<sup>4</sup>, Б.М. Горелов<sup>4</sup>,  
Е. Ерланули<sup>1,2</sup>, Д.Г. Батришев<sup>5</sup>

## ВИКОРИСТАННЯ СПЕКТРІВ ПОГЛИНАННЯ ДЛЯ ІДЕНТИФІКАЦІЇ ЕНДОМЕТАЛОФУЛЛЕРЕНІВ

<sup>1</sup> Казахстансько-Британський технічний університет  
вул. Толебї, 59, Алмати, 050000, Казахстан

<sup>2</sup> Казахський Національний університет імені аль-Фарабі  
вул. Аль-Фарабі, 71, Алмати, 050040, Казахстан

<sup>3</sup> Інститут проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича Національної академії наук України  
вул. Крижанівського, 3, Київ, 03142, Україна

<sup>4</sup> Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: n\_afanasijivna@ukr.net

<sup>5</sup> Атирауський державний університет ім. Х. Досмухамедова  
Студентський пр., 1, Атирау, 050067, Казахстан

Ендоедральні фуллерени (ЕЕФ) викликають у дослідників особливий інтерес, оскільки їхні молекули мають унікальну структуру і відповідно фізико-хімічні властивості. Хімічні елементи, якими легують електроди, надають нові властивості сферичним молекулам, що утворюються в процесі синтезу. В цьому напрямку все ще багато невирішених завдань, пов'язаних з розумінням процесів, які відбуваються в карбоновій плазмі, що містить домішки різного хімічного складу, а також з процесами екстракції, виділення, розділення та ідентифікації продуктів. При виконанні досліджень акцентували увагу на оптимізації умов синтезу ЕЕФ-вмісної сажі (суміші продуктів, яка утворилась в процесі дугового синтезу ендометалофуллеренів), розвитку нових підходів до синтезу похідних ЕЕФ та розвитку ефективних методів екстракції ЕЕФ з продуктів синтезу. Швидка ідентифікація отриманого продукту сприятиме прискоренню досліджень в цій галузі.

Метою роботи було дослідження електронних спектрів поглинання екстрактів, одержаних виділенням ендометалофуллеренів та фуллеренів із сажі, отриманої в експериментах. Це необхідно для виявлення характеристичних особливостей їхніх спектрів поглинання з метою подальшого використання для визначення синтезованих продуктів спектروفотометричним методом. ЕЕФ отримували найбільш поширеним і продуктивним методом електродугового синтезу.

У роботі описано дослідження матеріалів, які сформувались при спільному дуговому випаровуванні графіту та металів. Застосовано схему двоетапної екстракції ЕЕФ із фуллеренвмісної сажі, яка дала можливість отримати диметилформамідні (ДМФА) розчини практично чистих ендометалофуллеренів. Показана можливість використання фотоспектрометрії для ідентифікації ендометалофуллеренів та запропоновано використовувати спектروفотометричний метод для їх детектування. Встановлено, що найчистіші фуллерити утворюються при проведенні процесів екстракції і кристалізації за максимально низьких температур.

**Ключові слова:** метод електродугового синтезу, фуллерени, ендомуллерени, спектروفотометричний метод, детектування ендометалофуллеренів, екстракція

### ВСТУП

Карбонові наноструктури активно вивчають протягом останніх трьох десятиріч [1–5]. Серед них значне місце посідають фуллерени – сферичні молекули з атомів Карбону, які можуть служити похідним і прекурсорами декількох класів новітніх органічних сполук. Невирішені проблеми, що

пов'язані з правильним розумінням будови, трансформації та поведінки фуллеренових молекул, не дають можливості коректно інтерпретувати більшість їхніх фізико-хімічних властивостей.

Сполуки фуллеренів з металами викликають інтерес як з прикладної, так і з теоретичної точки зору з часу відкриття і початку вивчення їхніх властивостей.

Молекула  $C_{60}$  – будівельний блок, подібний до атома, що формує молекулярну гранецентровану кубічну ґратку в твердому стані. Цю молекулу можна використовувати для створення нових матеріалів. Фуллерен має свої фізико-хімічні властивості, які не може проявляти окремий атом Карбону. В першу чергу це стосується того факту, що ця молекула, на відміну від усіх відомих до теперішнього часу молекул, має власну поверхню. Наявність поверхні дозволяє молекулі фуллерену одночасно проявляти властивості, як молекули, так і наночастинки. Дуалізм молекули фуллерену дозволяє їй, на відміну від інших алотропних форм Карбону, розчинятися в різних рідинах. Наявність поверхні дозволяє фуллерену містити в своєму об'ємі та на поверхні окремі атоми і молекули. Такі сполуки називають ендofуллеренами чи екзофуллеренами. З часу відкриття фуллеренів проведено численні спроби їх отримати, виділити і охарактеризувати. Проте, на сьогодні, фуллерени, а також їхні похідні залишаються ще недостатньо вивченими об'єктами і вдосконалення методів їх синтезу, екстракції, ідентифікації та дослідження фізико-хімічних властивостей залишаються актуальними.

Існуючі моделі формування молекул фуллерену ґрунтуються на припущенні, що ключову роль відіграють графенові шести-атомні цикли, як елементи, які утворюють сферичну молекулу. Використовуючи цей підхід, розглядають можливість згорання графенових фрагментів, які ростуть за рахунок приєднання молекул  $C_2$ . В середині таких пустотілих Карбонових молекул фуллерену можуть перебувати атоми металів, кластери сполук металів з Карбоном, Нітрогеном, Гідроеном та ін. неметалами, молекули газів і деяких простих речовин. Такі структури отримали назву ендоедральних фуллеренів (ЕЕФ) або просто ендofуллеренів (ЕФ) від словосполучення (грец.) – «всередині за гранню геометричної фігури» [6]. Це можливо завдяки тому, що діаметр внутрішньої порожнини молекули фуллерену істотно більший, ніж діаметри інкапсульованих частинок. Так, наприклад, внутрішній ефективний діаметр  $C_{60}$  становить близько 0.7 нм, в той час як розміри проникаючих атомів і простих молекул – 0.1–0.4 нм [7].

Ендоедральні фуллерени поділяють на ендоедральні металофуллерени і неметалеві ендоедральні фуллерени. Проте більш доречною класифікацією є поділ на три групи: 1) ендоедральні фуллерени, що містять атоми хімічних елементів; 2) фуллерени, що містять кластери карбідів, нітридів, оксидів та інших сполук металів; 3) фуллерени, інкапсульючі атоми інертних елементів чи молекули деяких простих речовин [6–12].

Хімічні елементи, інкапсульовані всередину фуллерену, надають нових властивостей сферичним молекулам, які утворюються в процесі синтезу. Ендоедральні фуллерени можна отримати різними методами: іонним бомбардуванням, газовим осадженням, лазерним випаровуванням. Ми використовували найбільш поширений і продуктивний метод електродугового синтезу. При виконанні досліджень акцентували увагу на оптимізації умов синтезу ЕЕФ-вмісної сажі, нових похідних ЕЕФ та розвитку ефективних методів екстракції ЕЕФ з продуктів синтезу.

Ендоедральна молекула може утворитись як в процесі синтезу фуллеренів у присутності впроваджуваних атомів у зоні синтезу, так і при впровадженні атомів всередину вуглецевого каркасу молекули фуллерену, тобто, отримати ендofуллерени можна трьома способами: 1) у процесі росту каркасу фуллеренової молекули; 2) впровадженням рухомих частинок в уже сформовані молекули через стінки граней (частки невеликих розмірів); 3) впровадженням частинок при порушенні цілісності каркасу молекули фуллерену, тобто при розриві декількох зв'язків C–C і утворенні «вікон» більшого розміру для входу зовнішньої частки або через вже наявні «вікна» за рахунок незамкнених зв'язків [10–12]. Відомий фізик-теоретик О. Попов називає цей спосіб «молекулярною хірургією фуллеренів» [6].

Найбільший вихід ендofуллеренів зафіксовано при електродуговому випаровуванні графіту, допованого чистим хімічним елементом (використовують також оксиди, карбіди, солі металів). Сублімуванням або екстрагуванням різними розчинниками продукту синтезу отримують суміш фуллеренів і ендofуллеренів. З суміші

ендофуллерени виділяють хроматографічно або сублімацією. Зазвичай вихід ендофуллеренів не перевищує ~3–6 % від маси отриманої сажі.

Наразі, найбільш поширеними і доступними для фундаментальних і прикладних досліджень є ЕЕФ з атомами металів, зокрема, вони містять атоми елементів першої (Li, K, Na), другої (Ca, Sr, Ba), третьої (Sc, Y, La) груп, лантановидів і, частково, актиноидів. На сьогодні, синтезовано велику кількість ендометалофуллеренів, що містять два і навіть три атоми металів [7–13], вивчено їхні хімічні властивості [14–17], визначено особливості структури цих сполук [18–23]. Накопичений обсяг інформації про ендофуллерени дозволяє розглядати їх як новий, надзвичайно перспективний клас молекулярних наноструктур, актуальний для вирішення, як фундаментальних так і прикладних проблем.

Підвищений інтерес дослідників до металофуллеренів викликаний тим, що вони виявляють нові незвичайні властивості матеріалу, зумовлені переносом заряду від атома металу в карбонову оболонку. Таким чином, всередині фуллеренового аніону знаходиться позитивно заряджений іон, а властивості ендофуллеренів залежать від валентності впровадженого іона. Так, ендофуллерени, які містять двозарядний іон металу другої групи, діамагнітні, а ендофуллерени, до складу яких входить метал третьої групи, є парамагнітними, оскільки інкапсульований тривалентний атом передає фуллерену три електрони. Дослідження в галузі хімії металофуллеренів можуть привести до відкриття нових каталізаторів, корисних матеріалів і дати нові ідеї (найдорожчий науковий товар) в області органометалічної й неорганічної хімії, хімії твердого тіла та в інших областях.

Як ми вже відзначали, найбільш зручним є електродуговий метод Кречмера-Хаффмена (W. Krätschmer і D. Huffman) [3], різні модифікації якого значно підвищили ефективність синтезу карбонових наноструктур. Особливістю дугового методу є одночасне утворення широкого спектру фуллеренів і ендофуллеренів, що ускладнює процес їх виділення з фуллеренвмісної сажі та поділу на окремі компоненти. Способи виділення ендометалофуллеренів з

фуллеренвмісної сажі і подальше розділення їх суміші на фракції подібні до тих, які використовуються при екстракції, виділенні і очищенні фуллеренів [22, 23]. Ми екстрагування продукту з отриманої сажі проводили диметилформамідом (ДМФА).

Основними методами ідентифікації ендометалофуллеренів є мас-спектрометрія, методи ядерного магнітного резонансу і електронного парамагнітного резонансу. Значно простіше для виявлення та ідентифікації молекул ендометалофуллеренів використовувати електронні спектри поглинання.

Аналізуючи електронні спектри поглинання розчинів ендометалофуллеренів, отримані з експериментального матеріалу, вдалося встановити деякі загальні закономірності. У роботах [24–26] встановлено, що інкапсульовання металу в оболонку фуллерену видозмінює його електронний спектр поглинання. Характеристичні особливості електронних спектрів поглинання ендометалофуллеренів переважно визначаються валентністю інкапсульованих атомів, а не структурою фуллеренової оболонки [27, 28]. Ця їхня властивість обумовлена переходом валентних електронів з атомних орбіт інкапсульованих металів на зовнішню поверхню фуллеренового каркасу [19]. Ще одна істотна відмінність ендометалофуллеренів від порожніх фуллеренів в тому, що інкапсульований атом (чи атоми) металу зміщений відносно центру оболонки, чим збільшує асиметрію молекул, перетворюючи їх на диполі та надаючи їм нових хімічних властивостей. Це зумовлює їх розчинність в полярних розчинниках [29–35], в яких порожнисті фуллерени практично нерозчинні [36–38].

Ми досліджували електронні спектри поглинання екстрактів, одержаних виділенням ендометалофуллеренів із фуллеренвмісної сажі, отриманої методом дугового синтезу, з метою виявлення характеристичних особливостей для подальшого детектування цих молекул спектроскопічним методом.

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для отримання ендометалофуллеренів електродуговим методом використовували

композитні графітові аноди.

Випаровуванням графітових анодів отримували сажі, які містили фуллерени та ендоедральні металофуллерени, позначені 1, 2, 3, відповідно до номера суміші, яку вводили в анод (див. таблицю).

Введення металу в графітові аноди проводили наступним чином. Суміші 1–3

(див. таблицю) вводили у вигляді порошків, які отримували в кульовому млині. Для цього суміш розрахованих кількостей металів і графіту поміщали в реактор млина. Процес помелу здійснювали в інертному середовищі гелію. Отриману однорідну порошкову суміш запресовували в попередньо висвердлену серцевину графітового аноду.

**Таблиця.** Компонентний склад та номери сумішей, які вводили в графітові аноди, природа розчинників, які використовували для екстракції ЕЕФ, а також номери сажі і екстрактів

Номер суміші, яку вводили в графітовий анод	Компонентний склад суміші, яку вводили в графітовий анод	Номер сажі, використаної при екстракції	Номер екстракта	Природа екстрактанта
1	5 % (Fe+Hf), 95 % графіту	1	1	толуол
2	50 % (Fe+Co), 50 % графіту	2	2	толуол
3	5 % (Fe+Al+PЗМ*), 95 % графіту	3	3	толуол
1	5 % (Fe+Hf), 95 % графіту	1**	4	ДМФА
2	50 % (Fe+Co), 50 % графіту	2**	5	ДМФА
3	5 % (Fe+Al+PЗМ*), 95 % графіту	3**	6	ДМФА

\*PЗМ – рідкісноземельні метали

\*\*Сажі 1', 2', 3' – це сажі 1, 2, 3, відповідно, з яких попередньо екстраговано фуллерени C<sub>60</sub> і C<sub>70</sub>

Екстрагування продуктів дугового синтезу з отриманих сажі проводили в дві стадії. На першій стадії для екстракції використовували толуол. Екстракцію проводили фракційним методом до повного вилучення з сажі фуллеренів C<sub>60</sub> і C<sub>70</sub>, що підтверджували відсутністю забарвлення в останній фракції толуолу. Екстракцію толуолом проводили при кімнатній температурі. Потім кожен очищений від порожніх фуллеренів сажу, яка містила ендоедральні металофуллерени, переносили в колби зі зворотними холодильниками і продовжували екстракцію диметилформамідом при температурі кипіння протягом двох годин. Після того проводили аналіз електронних спектрів поглинання толуольних і диметилформамідних екстрактів фуллеренів та ендоедральних металофуллеренів. Номери екстрактів наведено в таблиці.

Для порівняння електронних спектрів поглинання отриманих екстрактів, що містять

ендометалофуллерени, зі спектрами розчинів, що містять лише порожні фуллерени, використовували два порівняльні розчини: толуольний і диметилформамідний. Порівняльні розчини готували на основі фуллериту, який містить суміш фуллеренів C<sub>60</sub> і C<sub>70</sub>.

Використовували ДМФА класу «о.с.ч.». Толуол класу «ч.д.а.» очищали чотирикратною дистиляцією.

## РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

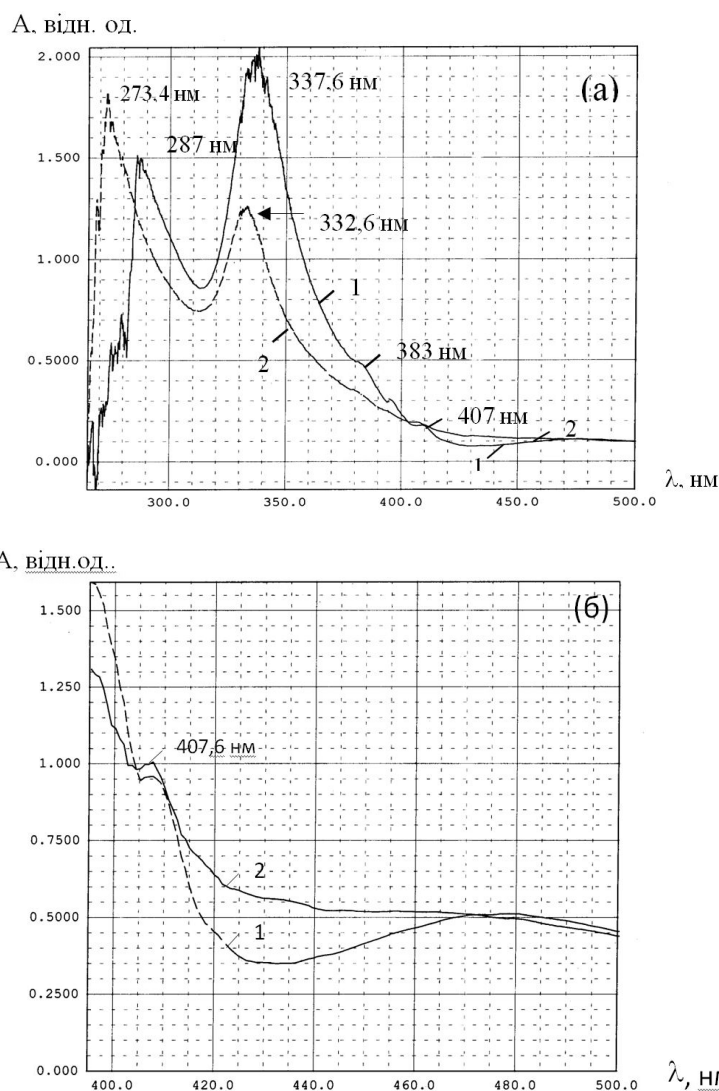
Електронні абсорбційні спектри отримували при кімнатній температурі за допомогою спектрофотометра 1-го класу СФ-2000 з комп'ютерним забезпеченням. Похибка визначення довжини хвилі +/- 0.4 нм в діапазоні від 200 до 390 нм і +/- 1.6 нм в діапазоні від 390 до 1100 нм. Для досліджень використовували 10-міліметрові кварцові оптичні кювети.

На рис. 1 показано електронні спектри поглинання фуллеренів C<sub>60</sub> і C<sub>70</sub> в

порівняльних розчинах толуолу (1) і ДМФА (2). З рис. 1 видно, що електронні спектри поглинання фуллеренів в ДМФА розчині відрізняються від спектрів, виміряних в толуольних розчинах.

Смуги поглинання (СП) з максимумами при  $\lambda = 287$  нм і  $\lambda = 337.6$  нм на спектрі (сп.) толуольного розчину (рис. 1 а, сп. 1) зміщені в довгохвильову область відносно СП в цій області довжин хвиль в диметилформамідному розчині з максимумами 273.4 і

332.6 нм. Крім того, інтенсивність смуги поглинання з  $\lambda_{\max} = 332.6$  нм в диметилформамідному розчині, на відміну від толуольних розчинів, менша інтенсивності СП з  $\lambda_{\max} = 273.4$  нм (рис. 1 а, сп. 2). У видимій області в діапазоні 410–460 нм, навпаки, інтенсивність поглинання фуллеренів в розчині ДМФА вища, ніж в толуольних розчинах (рис. 1 б).



**Рис. 1.** Електронні спектри поглинання фуллеренів  $C_{60}$  і  $C_{70}$ : (а) – УФ – діапазон, (б) – видима область; 1 – толуольний порівняльний розчин, 2 – диметилформамідний порівняльний розчин

Виявлені нами в розчинах ДМФА зсуви СП з  $\lambda_{\max} = 273.4$  нм і  $\lambda_{\max} = 332.6$  нм в напрямку коротких хвиль можна пояснити високою сольватуючою здатністю ДМФА.

Проявляючи донорні властивості, ДМФА і толуол взаємодіють з фуллеренами  $C_{60}$  і  $C_{70}$ , які є акцепторами електронів, утворюючи донорно-акцепторні комплекси з перенесенням

заряду. Донорно-акцепторна взаємодія широко описана в літературі [23–31]. На підставі досліджень донорно-акцепторних властивостей речовин, які застосовують як розчинники, зроблено висновки, що такі характеристики як енергія зв'язку в комплексі і зміщення спектральних смуг при комплексоутворенні, корелюють. Згідно з літературними даними, ДМФА є одним з найсильніших донорів, його донорне число в кілька разів перевершує донорне число толуолу [32], отже, спектральна смуга, пов'язана з процесами комплексоутворення фуллеренів з молекулами розчинника, в електронному спектрі поглинання фуллеренів в диметилформамідних розчинах повинна лежати в діапазоні більш коротких хвиль, ніж в розчинах толуолу, що і підтверджується отриманими результатами.

На рис. 2 представлено спектри поглинання ендометалофуллеренів в толуольних екстрактах 1, 2, 3 (таблиця) і спектр порожніх фуллеренів толуольного порівняльного розчину. З рисунка видно, що спектри поглинання екстрактів відрізняються від спектрів порожніх фуллеренів. На спектрах (2) і (3) (рис. 2 а) відсутні смуги поглинання з максимумами при 335 і 407.6 нм (рис. 2 сп. б).

На спектрі толуольного порівняльного розчину добре виражені мінімуми поглинання при 312 нм (рис. 2 а, сп. 4) і 430 нм (рис. 1 б, сп. 1), на спектрах (1), (2) і (3) вони «згладжені». У видимому діапазоні (рис. 2 б, сп. 5 і сп. 6) на спектрах з'явилася смуга поглинання з максимумом при 435 нм, відсутня на спектрах фуллеренів (рис. 1 б). Широкий максимум при 332.9 нм на спектрі 1 (рис. 2 а) є характеристичною смугою поглинання фуллеренів  $C_{60}$  і  $C_{70}$ .

З аналізу спектрів, наведених на рис. 2 а, зрозуміло, що в екстрактах 2 і 3 практично відсутні фуллерени  $C_{60}$  і  $C_{70}$ , оскільки на їх спектрах відсутні смуги поглинання з максимумом при 332.9 нм, які є характеристичними для фуллеренів  $C_{60}$  і  $C_{70}$ . Підтвердженням відсутності фуллерену  $C_{60}$  в екстракті 2 є відсутність смуги поглинання з  $\lambda_{\max} = 407.6$  нм на спектрі концентрованого екстракту 2, наведеному на рис. 2 б, сп. 6. В екстракті 1 (таблиця) присутня невелика кількість фуллеренів, про що свідчить наявність на спектрі цього екстракту смуг

поглинання з  $\lambda_{\max} = 332.9$  нм (рис. 2 а, сп. 1) і з  $\lambda_{\max} = 407.6$  нм на спектрі рис. 2 б.

Присутність на спектрах екстрактів 1, 2, 3, наведених на рис. 2 а, добре вираженого максимуму при  $\lambda = 290$  нм, свідчить про наявність в цих екстрактах, а, отже, і в сажах 1, 2, 3 ендоедральних металофуллеренів.

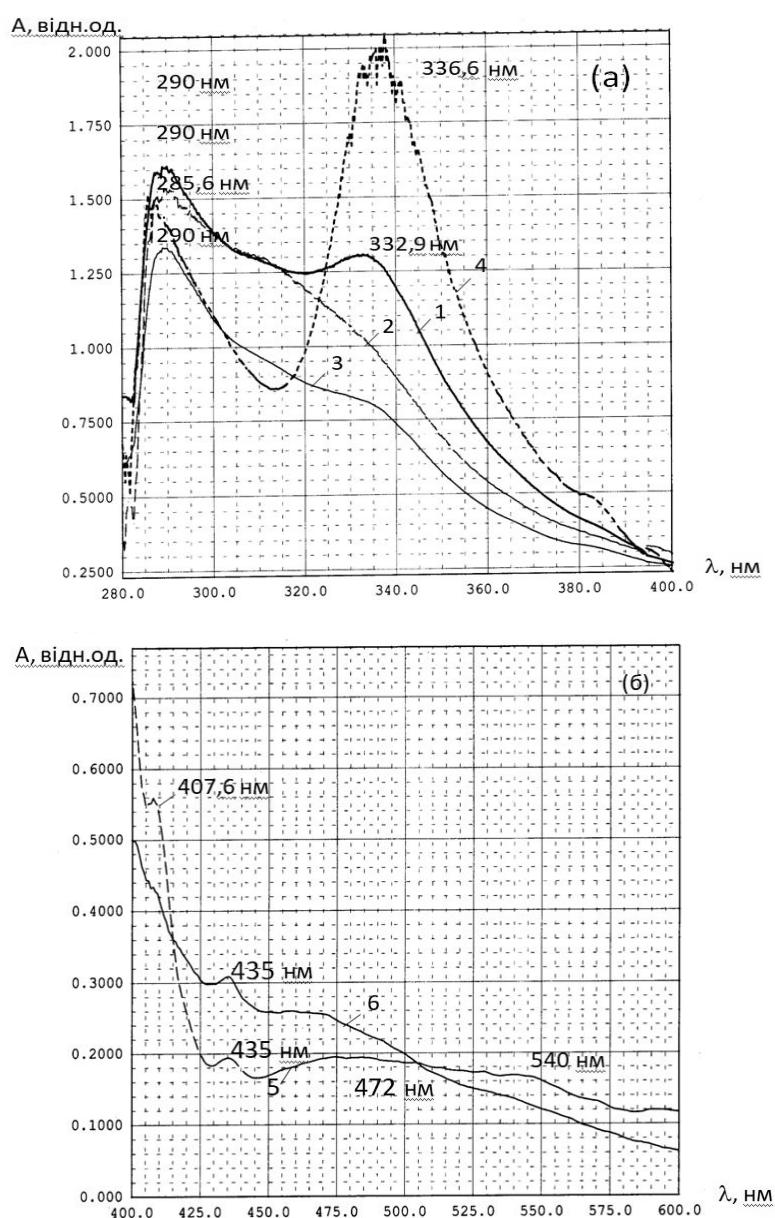
На рис. 3. наведено спектри, виміряні в диметилформамідних екстрактах 4, 5, 6 (таблиця 1), отриманих з сажі 1', 2', 3'. Сажі 1', 2', 3' – це сажі 1, 2, 3, з яких толуолом екстрагували фуллерени  $C_{60}$  і  $C_{70}$ .

На рис. 3 наведено спектр розчину суміші фуллеренів  $C_{60}$  і  $C_{70}$  в диметилформаміді. Електронні спектри поглинання ендометалофуллеренів (1), (2) і (3), виміряні в диметилформамідних екстрактах (4), (5) і (6), відповідно, наведені на рис. 3. Як видно з рисунка, форми спектрів всіх трьох екстрактів практично однакові. В УФ-області вони мають широку смугу поглинання в діапазоні 273–290 нм, інтенсивність якої, відповідно до зміщення в бік довгих хвиль, монотонно спадає. Відсутність на спектрах характеристичних смуг поглинання фуллеренів  $C_{60}$  і  $C_{70}$  вказує на те, що в диметилформамідних екстрактах присутні лише ендометалофуллерени, фуллерени  $C_{60}$  і  $C_{70}$  – відсутні. Це свідчить про те, що при толуольній екстракції фуллерени  $C_{60}$  і  $C_{70}$  вимиваються з сажі практично повністю.

Застосована в роботі двостадійна екстракція з сажі, що є продуктом дугового синтезу, дозволяє отримувати диметилформамідні розчини практично чистих ендометалофуллеренів. Тільки тоді спектрофотометричний метод детектує чисті ендомуллерени.

Встановлено, що при випаровуванні графітового анода, модифікованого сумішшю (50 % (Fe+Co), 50 % графіту) фуллерени  $C_{60}$  і  $C_{70}$  практично не утворюються.

Однаковий вигляд електронних спектрів поглинання ендометалофуллеренів в розчинах толуолу і диметилформаміду (рис. 4) може бути пов'язаний з тим, що процеси відновлення фуллеренів інкапсульованим атомом металу і диметилформамідом однаково видозмінюють електронну структуру фуллеренів. В рамках подальших досліджень буде проведено вивчення впливу фізико-хімічних параметрів на процес кристалізації ендомуллеренів.



**Рис. 2.** Електронні спектри ендометалофуллеренів і фуллеренів в толуольних екстрактах і толуолі: (а) – УФ-діапазон: спектри 1, 2, 3 виміряні в екстрактах (1), (2), (3), відповідно, спектр 4 виміряно в толуольному порівняльному розчині; (б) – видима область: спектри 5 і 6 виміряні, відповідно, в екстрактах (1) і (2), з концентраціями, приблизно, втричі більшими, ніж у екстрактів (1) і (2) на рис. 2 а

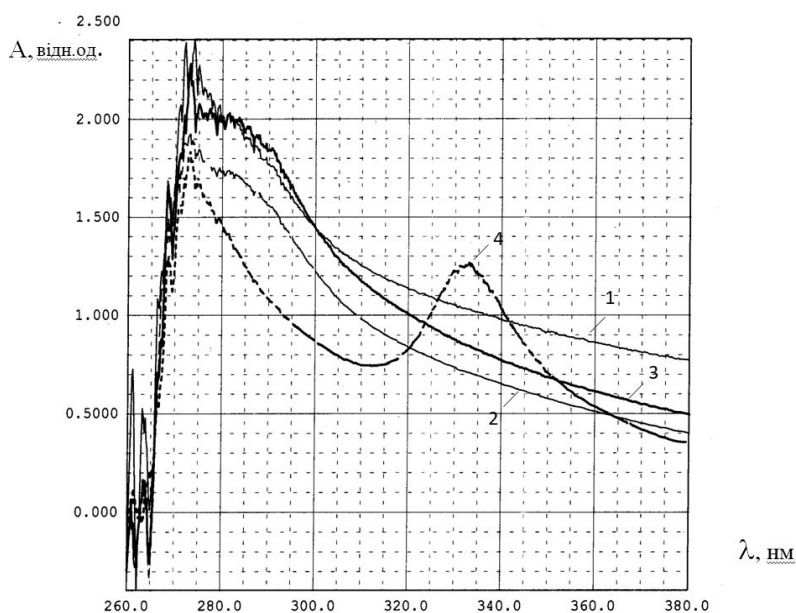
Кристалізація фуллеренів з толуольних розчинів супроводжується утворенням кристалосольватів, які є основною домішкою в фуллериті. Завдяки проведеним нами дослідженням встановлено, що найбільш чисті фуллерити утворюються в умовах, якщо екстракція і кристалізація проводяться при максимально можливо низьких температурах (30–40 °С). У зв'язку з цим, ми проводили екстракцію фуллеренів в апараті Сокслета,

модифікованому вакуумною приставкою. Отримання кристалічних фуллеренів з екстрактів проводили в колбах ротаційних випаровувачів (з використанням вакуумування).

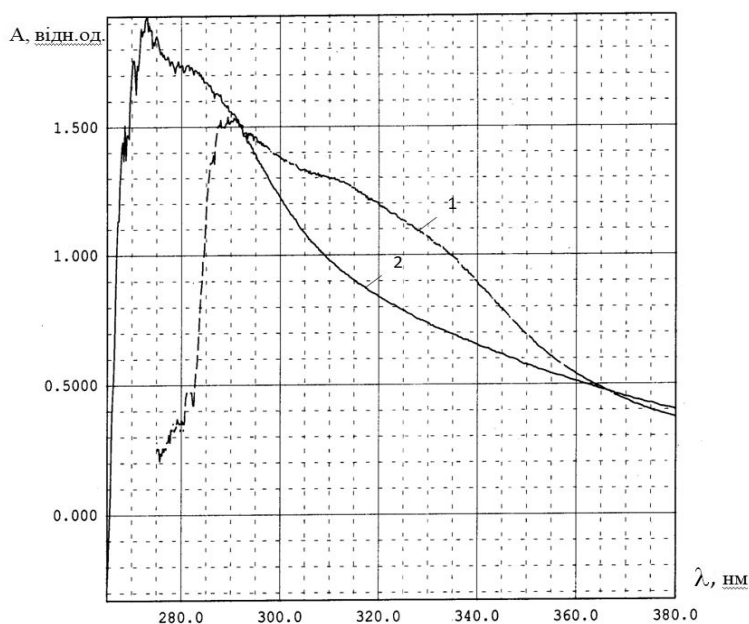
Оптимізація технології синтезу, екстракції і розділення фуллеренів значною мірою залежить від аналітичного забезпечення. Молекулярний спектrophотометричний метод, будучи досить

точним, швидким і доступним методом кількісного аналізу, не знайшов широкого застосування в основному через відсутність точних величин молярних коефіцієнтів поглинання фуллеренів  $C_{60}$  і  $C_{70}$ . Нами на підставі літературних даних і проведених в

лабораторії досліджень молекулярних спектрів поглинання фуллеренів  $C_{60}$  і  $C_{70}$  в толуольних розчинах показана можливість визначення фуллеренів  $C_{60}$  і  $C_{70}$  та ендофуллеренів за допомогою спектрофотометричного методу.



**Рис. 3.** Електронні спектри поглинання ендометалофуллеренів і фуллеренів у диметилформаміді. Спектри 1, 2, 3 виміряні в екстрактах (4), (5), (6), відповідно; спектр 4 виміряно в диметилформамідному порівняльному розчині фуллеренів  $C_{60}$  і  $C_{70}$



**Рис. 4.** Електронні спектри поглинання металоендофуллеренів: спектр 1 виміряно в толуольному екстракті (2), 2 – в диметилформамідному екстракті (5)



## ВИСНОВКИ

Досліджено ендофуллерени, що сформувались при спільному дуговому випаровуванні графіту та металів. Застосована двостадійна екстракція з сажі продуктів дугового синтезу ендометалофуллеренів дозволяє отримувати диметилформамідні розчини практично чистих ендометалофуллеренів. Результати, отримані за допомогою спектрофотометричного методу підтверджують можливість його використання для детектування як фуллеренів, так і ендофуллеренів. Встановлено, що при випаровуванні

графітового анода, модифіко-ваного сумішшю (50 % (Fe+Co), 50 % графіту) порожнисті фуллерени практично не утворюються. Встановлено, що найчистіші фуллерити утворюються при проведенні процесів екстракції і кристалізації за максимально низьких температур (30–40 °C).

На підставі літературних даних і проведених в лабораторії досліджень молекулярних спектрів поглинання фуллеренів C<sub>60</sub> і C<sub>70</sub> в толуольних розчинах показана можливість визначення фуллеренів C<sub>60</sub> і C<sub>70</sub> та ендофуллеренів за допомогою спектро-фотометричного методу.

## Use of absorption spectra for identification of endometallofullerenes

N.Y. Akhanova, D.V. Schur, N.A. Gavrylyuk, M.T. Gabdullin, N.S. Anikina, An.D. Zolotareenko, O.Ya. Krivushchenko, O.I.D. Zolotareenko, B.M. Gorelov, E. Erlanuli, D.G. Batrishev

Kazakhstan-British Technical University  
59 Toleby Str., Almaty, 050000, Kazakhstan  
Al-Farabi Kazakh National University

71 Al-Farabi Str., Almaty, 050040, Kazakhstan

Institute for Problems in Materials Science named I.M. Frantsevich of National Academy of Sciences of Ukraine  
3 Krzhizhanivskoho Str., Kyiv, 03142, Ukraine

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, n\_afanasiyivna@ukr.net

Kh. Dosmukhamedov Atyrau State University  
1 Studenchesky Ave., Atyrau, 050067, Kazakhstan

*Endohedral fullerenes (EEFs) are of particular interest for researchers because their molecules have a unique structure and, so, physicochemical properties. The chemical elements used to alloy the electrodes give new properties to the spherical molecules formed during the synthesis process. In this direction, there are still many unsolved problems related to the understanding of the processes that take place in the carbon plasma containing impurities of different chemical composition, as well as the processes of extraction, isolation, separation and identification of products. The research focused on optimizing the conditions for the synthesis of EEF-containing carbon black (a mixture of products formed during the arc synthesis of endometallofullerenes), the development of new approaches to the synthesis of EEF derivatives and of effective methods for extracting EEF from synthesis products. Quick identification of the resulting product will accelerate research in this area.*

*The aim of the study was to examine the electronic absorption spectra of the extracts obtained by isolating endometallofullerenes and fullerenes from carbon black obtained in the experiments. This is necessary to identify the characteristics of their absorption spectra for further use to determine the synthesized products by spectrophotometric method. Endohedral fullerenes were obtained by the most common and productive method of electric arc synthesis.*

*The paper describes the study of materials formed by the joint arc evaporation of graphite and metals. The scheme of two-stage extraction of EEF from fullerene-containing carbon black was used, which made it possible to obtain dimethylformamide (DMF) solutions of practically pure endometallofullerenes. A possibility of using spectrometry for the identification of endometallofullerenes has been shown and it is proposed to use the spectrophotometric method for their detection. It has been found that the purest fullerites are formed under conditions if extraction and crystallization are carried out at the lowest possible temperatures.*

**Keywords:** electric arc synthesis method, fullerenes, endofullerenes, spectrophotometric method, detection of endometallofullerenes, extraction

## Использование спектров поглощения для идентификации эндометаллофуллеренов

Н.Е. Аханова, Д.В. Щур, Н.А. Гаврылюк, М.Т. Габдуллин, Н.С. Аникина, Ан.Д. Золотаренко,  
А.Я. Кривущенко, Ал.Д. Золотаренко, Б.М. Горелов, Е. Ерланули, Д.Г. Батришев

Казахстанско-Британский технический университет  
ул. Толеби, 59, Алматы, 050000, Казахстан  
Казахский Национальный университет им. аль-Фараби  
ул. Аль-Фараби, 71, Алматы, 050040, Казахстан

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины  
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03142, Украина

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, n\_afanasiyivna@ukr.net

Атырауский государственный университет им. Х. Досмухамедова  
Студенческий пр., 1, Атырау, 050067, Казахстан

Эндоэдральные фуллерены (ЭЭФ) вызывают у исследователей особый интерес, поскольку их молекулы обладают уникальными структурой и соответственно физико-химическими свойствами. Химические элементы, которыми легируют электроды, придают новые свойства сферическим молекулам, образующимся в процессе синтеза. В этом направлении все еще много нерешенных задач, связанных с пониманием процессов, протекающих в углеродной плазме, содержащей примеси различного химического состава, а также с процессами экстракции, извлечения, разделения и идентификации продуктов. При выполнении исследований акцентировали внимание на оптимизации условий синтеза ЭЭФ-содержащей сажи (смеси продуктов, которая образовалась в процессе дугового синтеза эндометаллофуллеренов), развития новых подходов к синтезу производных ЭЭФ и развития эффективных методов экстракции ЭЭФ из продуктов синтеза. Быстрая идентификация полученного продукта будет способствовать развитию исследований в этой области.

Целью работы было исследование электронных спектров поглощения экстрактов, приготовленных извлечением эндометаллофуллеренов и фуллеренов из сажи, полученной в экспериментах. Это необходимо для выявления характеристических особенностей их спектров поглощения, которые в дальнейшем можно использовать для определения синтезированных продуктов спектрофотометрическим методом. Эндоэдральные фуллерены получали наиболее распространенным и продуктивным методом электродугового синтеза.

В работе описано исследование материалов, сформировавшихся при совместном дуговом испарении графита и металлов. Применена схема двухстадийной экстракции ЭЭФ из фуллеренсодержащей сажи, которая дала возможность получить практически чистые растворы эндометаллофуллеренов в диметилформамиде (ДМФА). Показана возможность использования фотоспектрометрии для идентификации эндометаллофуллеренов и предложено использовать спектрофотометрический метод для их детектирования. Установлено, что чистые фуллериты образуются в условиях, проведения экстракции и кристаллизации при максимально возможно низких температурах.

**Ключевые слова:** метод электродугового синтеза, фуллерены, эндофуллерены, спектрофотометрический метод, детектирование эндометаллофуллеренов, экстракция

### ЛІТЕРАТУРА

1. Семенцов Ю.И., Алексеева Т.А., Пятковский М.Л. и др. Деагломерация многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) и получение нанокомпозитов полимер/УНТ // Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов (ICHMS'2009): Расш. тез. докл. IX Междунар. науч. конф. (Ялта, Крым, Украина, 2009). – С. 782–785.
2. Gun'ko G.S., Sementsov Yu.I., Melezhik O.V. et al. CVD-method and equipment for MWCNT obtaining // Clusters and nanostructured materials (CNM-2): Int. Meeting. – (Uzhgorod, Ukraine, 2009). – P. 158.
3. Трефилов В.И., Щур Д.В., Загинайченко С.Ю. Фуллерены – основа материалов будущего. – Киев: АДЕФ-Украина, 2001. – 148 с.
4. Schur D.V., Dubovoy A.G., Zaginaichenko S.Y. et al. Synthesis of carbon nanostructures in gaseous and liquid medium // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. – Springer Netherlands, 2007. – P. 199-212.

5. Гаврилюк Н.А., Шевчук О.М., Приходько Г.П., Картель М.Т. Оксид графену: одержання, властивості, застосування (огляд) // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2015. – Т. 6, № 4. – С. 413–448.
6. Popov A.A. Endohedral Fullerenes: Electron Transfer and Spin // Synthesis and Molecular Structures of Endohedral Fullerenes. – Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2017. – P. 1–34.
7. Елецкий А.В. Эндоэдральные структуры // Успехи физических наук. – 2000. – Т. 170, № 2. – С. 113–142.
8. Аникина Н.С., Кривущенко О.Я., Щур Д.В., Загинайченко С.Ю., Чупров С.С., Мильто К.А., Золотаренко А.Д. Идентификация эндоэдральных металлофуллеренов методом UV-VIS спектроскопии // Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов: Тез. докл. IX Междунар. науч. конф. (Севастополь, Крым, Украина, 2005). – С. 848–849.
9. Аникина Н.С., Щур Д.В., Загинайченко С.Ю., Золотаренко А.Д., Мильто К.А. Определение величины соотношения фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> методом абсорбционной спектроскопии // Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов: Тез. докл. IX Междунар. науч. конф. (Севастополь, Крым, Украина, 2005). – С. 857–858.
10. Stevenson S., Burbank P., Harich K. et al. La<sub>2</sub>@C<sub>72</sub>: metal-mediated stabilization of a carbon cage // J. Phys. Chem. A. – 1998. – V. 102, N 17. – P. 2833–2837.
11. Kareev I.E., Lebedkin S., Bubnov V.P. et al. Trifluoromethylated endohedral metallofullerenes: synthesis and characterization of Y@C<sub>82</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>5</sub> // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – V. 44, N 12. – P. 1846–1849.
12. Dorn H.C., Steveson S., Burbank P. et al. Isolation and structure of Sc<sub>2</sub>@C<sub>74</sub> and Sc<sub>2</sub>@C<sub>78</sub> in // Fullerenes: Recent advances in the chemistry and physics of fullerenes and related materials. V. 6. – NJ: Electrochem. Soc., 1998. – P. 990–1002.
13. McElvany S.W. Production of endohedral yttrium-fullerene cations by direct laser vaporization // J. Phys. Chem. – 1992. – V. 96, N 12. – P. 4935–4937.
14. Кареев И.Е., Бубнов В.П., Федутин Д.Н. Электродуговой высокопроизводительный реактор для синтеза сажи с высоким содержанием эндоэдральных металлофуллеренов. // Журнал технической физики. – 2009. – Т. 79, № 11. – С. 134–137.
15. Lin N., Huang H.J., Yang S.H., Cui N. Scanning tunneling microscopy of ring-shape endohedral metallofullerene (Nd@C<sub>82</sub>)<sub>6,12</sub> clusters // J. Phys. Chem. A. – 1998. – V. 102, N 24. – P. 4411–4413.
16. Бучаченко А.Л. Химия на рубеже веков: свершения и прогнозы // Успехи химии. – 1999. – Т. 68, № 2. – С. 99–118.
17. Kessler B., Bringer A., Cramm S. et al. Evidence for incomplete charge transfer and La-derived states in the valence bands of endohedrally doped La@C<sub>82</sub> // Phys. Rev. Lett. – 1997. – V. 79, N 12. – P. 2289–2292.
18. Poirier D.M., Knupfer M., Weaver J.H. et al. Electronic and geometric structure of La@xC<sub>82</sub> and C<sub>82</sub>: Theory and experiment // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 49. – P. 17403–17412.
19. Pichler T., Knupfer M., Golden M.S. et al. The metallofullerene Tm@C<sub>82</sub>: isomer-selective electronic structure // Appl. Phys. A. – 1998. – V. 66. – P. 281–285.
20. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены // Успехи физических наук. – 1993. – Т. 163, № 2. – С. 33–60.
21. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода // УФН. – 1995. – Т. 165, № 9. – С. 977–1009.
22. John T., Dennis S., Shinohara H. Production, isolation, and characterization of group-2 metal-containing endohedral metallofullerenes // Appl. Phys. A. – 1998. – V. 66. – P. 243–247.
23. Dennis T.J.S., Kai T., Tomiyama T., Shinohara H. Isolation and characterisation of the two major isomers of [84]fullerene (C<sub>84</sub>) // Chem. Commun. – 1998. – N 5. – P. 619–620.
24. Weaver J.H., Chai Y., Kroll G.H. et al. XPS probes of carbon-caged metals // Chem. Phys. Lett. – 1992. – V. 190, N 5. – P. 460–464.
25. Ding J., Yang S. Isolation and characterization of Pr@C<sub>82</sub> and Pr<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – V. 118, N 45. – P. 11254–11257.
26. Ding J.Q., Lin N., Weng L.T. et al. Isolation and characterization of a new metallofullerene Nd@C<sub>82</sub> // Chem. Phys. Lett. – 1996. – V. 261, N 1–2. – P. 92–97.
27. Shinohara H., Takata M., Sakata M. et al. Metallofullerenes: their formation and characterization // Mater. Sci. Forum. – 1996. – V. 232. – P. 207–232.
28. Hoinkis M., Yannoni C.S., Bethune D.S. et al. Multiple species of La@C<sub>82</sub> and Y@C<sub>82</sub>, mass spectrometric and solution EPR studies // Chem. Phys. Lett. – 1992. – V. 198, N 5. – P. 461–465.
29. Матысина З.А., Загинайченко С.Ю., Щур Д.В. Растворимость примесей в металлах, сплавах, интерметаллидах, фуллеритах. Монография. – Днепропетровск: Наука и образование, 2006. – 514 с.
30. Zaginaichenko S.Y., Schur D.V., Matysina Z.A. The peculiarities of carbon interaction with catalysts during the synthesis of carbon nanomaterials // Carbon. – 2003. – V. 41, N 7. – P. 1349–1355.
31. Anikina N.S., Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Zolotarev A.D. The role of chemical and physical properties of C<sub>60</sub> fullerene molecules and benzene derivatives in processes of C<sub>60</sub> dissolving // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials: 10<sup>th</sup> Int. Conf. (Sudak, Crimea, Ukraine, 2007). – P. 680–681.

32. Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Savenko A.F. et al. Experimental evaluation of total hydrogen capacity for fullerite C<sub>60</sub> // *Int. J. Hydrogen Energy*. – V. 36, N 1. – P. 1143–1151.
33. Schur D.V., Dubovoy A.G., Zaginaichenko S.Yu. Method for synthesis of carbon nanotubes in the liquid phase In: *International Conference on Carbon Providence American Carbon Society*. Extended Abstracts. (Rhode Island, USA, 2004). P. 196–198.
34. Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Lysenko E.A. et al. The forming peculiarities of C<sub>60</sub> molecule. // *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*. – Springer, 2008. – P. 53–65.
35. Anikina N.S., Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Zolotareno A.D. On the donor-acceptor mechanism of C<sub>60</sub> fullerene dissolving in aromatic hydrocarbons // *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials: 10th Int. Conf. (Sudak, Crimea, Ukraine, 2007)*. – P. 676–679.
36. Ратайчук Г., Орвилл Х. Молекулярные взаимодействия. – Москва: Мир, 1984. – 600 с.
37. Эндриус Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии. – Москва: Мир, 1967. – 208 с.
38. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. – Москва: Мир, 1974. – 224 с.

#### REFERENCES

1. Sementsov Yu.I.; Alekseeva T.A. Pyatkovsky M.L., Prikhod'ko G.P., Gavrilyuk N.A., Kartel N.T., Grabovsky Yu.E., Gorchev V.F., Chunihin A.Yu. Deagglomeration of multi-walled carbon nanotubes (CNTs) and preparation of polymer / CNT nanocomposites. In: *Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials (ICHMS'2009)*. IX Int. Conf. (Yalta, Crimea, Ukraine, 2009). P. 782–785. [in Russian].
2. Gun'ko G.S., Sementsov Yu.I., Melezhik O.V., Prikhod'ko G.P., Pyatkovskiy M.L., Gavrilyuk N.A., Kartel M.T. CVD-method and equipment for MWCNT obtaining. In: *Clusters and nanostructured materials (CNM-2)*. Int. Meeting. (Uzhgorod, Ukraine, 2009). P. 158.
3. Trefilov V.I., Schur D.V., Zaginaichenko S.Yu. *Fullerenes - the basis of the materials of the future*. (Kyiv: ADEF-Ukraine, 2001). [in Russian].
4. Schur D.V., Dubovoy A.G., Zaginaichenko S.Y., Adejev V.M., Kotko A.V., Bogolepov V.A., Savenko A.F., Zolotareno A.D., Firstov, S.A., Skorokhod V.V. Synthesis of carbon nanostructures in gaseous and liquid medium. In: *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*. (Springer, Dordrecht, Netherlands, 2007). P. 199–212.
5. Havryliuk N.A., Shevchuk O.M., Prikhod'ko G.P., Kartel M.T. Graphene oxide: preparation, properties, applications (review). *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2015. **6**(4): 413. [in Ukrainian].
6. Popov A.A. Endohedral fullerenes: electron transfer and spin. In: *Synthesis and molecular structures of endohedral fullerenes*. (Cham.Chapter, Switzerland: Springer International Publishing, 2017).
7. Elets'kii A.V. Endohedral structures. *Phys. Usp.* 2000. **43**(2): 111. [in Russian].
8. Anikina N.S., Krivushchenko O.Ya., Schur D.V., Zaginaichenko S.Yu., Chuprov S.S., Milto K.A., Zolotareno A.D. Identification of endohedral metallofullerenes by UV-VIS spectroscopy. In: *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*. IX Int. Conf. (Sevastopol, Crimea, Ukraine, 2005). P. 848–849. [in Russian].
9. Anikina N.S., Schur D.V., Zaginaichenko S.Yu., Zolotareno A.D., Milto K.A. Determination of the ratio of fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> by absorption spectroscopy. In: *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*. IX Int. Conf. (Sevastopol, Crimea, Ukraine, 2005). P. 857–858. [in Russian].
10. Stevenson S., Burbank P., Harich K., Sun Z., Dorn H.C., Van Loosdrecht P.H.M., DeVries M.S., Salem J.R., Kiang C.H., Johnson R.D., Bethune D.S. La<sub>2</sub>@C<sub>72</sub>: Metal-mediated stabilization of a carbon cage. *J. Phys. Chem. A*. 1998. **102**(17): 2833.
11. Kareev I.E., Lebedkin S.F., Bubnov V.P., Yagubskii E.B., Ioffe I.N., Khavrel P.A., Kuvychko I.V., Strauss S.H., Boltalina O.V. Trifluoromethylated endohedral metallofullerenes: synthesis and characterization of Y@C<sub>82</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>5</sub>. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. **44**(12): 1846.
12. Dorn H.C., Steveson S., Burbank P., Harrich K. Isolation and structure of Sc<sub>2</sub>@C<sub>74</sub> and Sc<sub>2</sub>@C<sub>78</sub> In: *Fullerenes: Recent advances in the chemistry and physics of fullerenes and related materials*. V. 6. (NJ: Electrochem. Soc., 1998). P. 990–1002.
13. McElvany S.W. Production of endohedral yttrium-fullerene cations by direct laser vaporization. *J. Phys. Chem.* 1992. **96**(12): 4935.
14. Kareev I.E., Bubnov V.P., Fedutin D.N. High-performance electric arc reactor for the synthesis of soot with a high content of endohedral metallofullerenes. *Tech. Phys.* 2009. **79**(11): 134. [in Russian].

15. Lin N., Huang H.J., Yang S.H., Cue N. Scanning tunneling microscopy of ring-shape endohedral metallofullerene (Nd@C<sub>82</sub>)<sub>6,12</sub> clusters. *J. Phys. Chem. A*. 1998. **102**(24): 4411.
16. Buchachenko A.L. Chemistry on the border of two centuries — achievements and prospects. *Russ. Chem. Rev.* 1999. **68**(2): 99.
17. Kessler B., Bringer A., Cramm S., Schlebusch C., Eberhardt W. Evidence for incomplete charge transfer and La-derived states in the valence bands of endohedrally doped La@C<sub>82</sub>. *Phys. Rev. Lett.* 1997. **79**(12): 2289.
18. Poirier D.M., Knupfer M., Weaver J. H., Andreoni W., Laasonen K., Parrinello M., Bethune D.S., Kikuchi K., Achiba Y. Electronic and geometric structure of La@xC<sub>82</sub> and C<sub>82</sub>: Theory and experiment. *Phys. Rev. B*. 1994. **49**(24): 17403.
19. Pichler T., Knupfer M., Golden M.S., Böske T., Fink J., Kirbach U., Kuran P., Dunsch L., Jung C. The metallofullerene Tm@C<sub>82</sub>: isomer-selective electronic structure. *Appl. Phys. A*. 1998. **66**: 281.
20. Elets'kii A.V., Smirnov B.M. Fullerenes. *Phys. Usp.* 1993. **36**(3): 202.
21. Elets'kii A.V., Smirnov B.M. Fullerenes and carbon structures. *Phys. Usp.* 1995. **38**: 935.
22. John T., Dennis S., Shinohara H. Production, isolation, and characterization of group-2 metal-containing endohedral metallofullerenes. *Appl. Phys. A*. 1998. **66**(3): 243.
23. Dennis T.J.S., Kai T., Tomiyama T., Shinohara H. Isolation and characterisation of the two major isomers of [84]fullerene (C<sub>84</sub>). *Chem. Commun.* 1998. **5**: 619.
24. Weaver J.H., Chai Y., Kroll G.H., Jin C., Ohno T.R., Haufler R.E., Guo T., Alford J.M., Conceicao J., Chibante L.P.F., Jain, A. XPS probes of carbon-caged metals. *Chem. Phys. Lett.* 1992. **190**(5): 460.
25. Ding J., Yang S. Isolation and characterization of Pr@C<sub>82</sub> and Pr<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* 1996. **118**(45): 11254.
26. Ding J., Lin N., Weng L.T., Cue N., Yang S. Isolation and characterization of a new metallofullerene Nd@C<sub>82</sub>. *Chem. Phys. Lett.* 1996. **261**(1–2): 92.
27. Shinohara H., Takata M., Sakata M., Hashizume T., Sakurai T. Metallofullerenes: their formation and characterization. *Mater. Sci. Forum*. 1996. **232**: 207.
28. Hoinkis M., Yannoni C.S., Bethune D.S., Salem J.R., Johnson R.D., Crowder M.S., De Vries M.S. Multiple species of La@C<sub>82</sub> and Y@C<sub>82</sub>, mass spectrometric and solution EPR studies. *Chem. Phys. Lett.* 1992. **198**(5): 461.
29. Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Yu., Schur D.V. *Solubility is provided in metal, interhalides, fullerites*. (Dnepropetrovsk: Science and Education, 2006). [in Russian].
30. Zaginaichenko S.Y., Schur D.V., Matysina Z.A. The peculiarities of carbon interaction with catalysts during the synthesis of carbon nanomaterials. *Carbon*. 2003. **41**(7): 1349.
31. Anikina N.S., Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Zolotarev A.D. The role of chemical and physical properties of C<sub>60</sub> fullerene molecules and benzene derivatives in processes of C<sub>60</sub> dissolving. In: *Hydrogen Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*. 10<sup>th</sup> Int. Conf. (Sudak, Crimea, Ukraine, 2007). P. 680–681.
32. Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Savenko A.F., Bogolepov V.A., Anikina N.S., Zolotarev A.D., Matysina Z.A., Veziroglu T.N., Skryabina N.E. Experimental evaluation of total hydrogen capacity for fullerite C<sub>60</sub>. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. **36**(1): 1143.
33. Schur D.V., Dubovoy A.G., Zaginaichenko S.Yu. Method for synthesis of carbon nanotubes in the liquid phase. In: *International Carbon Providence Conference American Carbon Society*. Extended Abstracts. (Rhode, Island, USA, 2004). P. 196–198.
34. Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Lysenko E.A., Golovchenko T.N., Javadov N.F. In: *Features of the formation of the C<sub>60</sub> molecule. Carbon nanomaterials in hydrogen systems of clean energy*. (Springer, 2008).
35. Anikina N.S., Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Zolotarev A.D. On the donor-acceptor mechanism of C<sub>60</sub> fullerene dissolving in aromatic hydrocarbons. In: *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, 10<sup>th</sup> Int. Conf. (Sudak, Crimea, Ukraine, 2007). P. 676–679.
36. Ratajczak H., Orville-Thomas W.J. *Molecular interactions*. V. 2. (Chichester, New York, Brisbane, Toronto: A Wiley-Interscience Publication, 1981). [in Russian].
37. Andrews L.J., Keefer R.M. *Molecular complexes in organic chemistry*. (San Francisco, London, Amsterdam: Holden-Day, Inc., 1964).
38. Gutmann V. *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*. (Wien, New York: Springer – Verlag, 1968).

Надійшла 15.06.2020, прийнята 27.08.2020