

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГЛУБОКОГО ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕЙ САЖИ ПОЛЯРНЫМ РАСТВОРИТЕЛЕМ

© В. П. Седов<sup>1</sup>, А. А. Борисенкова<sup>1,2</sup>, М. В. Суясова<sup>1,3\*</sup>, Д. Н. Орлова<sup>1</sup>,  
А. В. Иванов<sup>3</sup>, С. В. Фомин<sup>1</sup>, А. С. Криворотов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова  
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»  
(НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ),

188300, Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы МЧС России,  
196105, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149

\* E-mail: suyasova\_mv@pnpi.nrcki.ru

Поступила в Редакцию 18 декабря 2019 г.

После доработки 29 января 2020 г.

Принята к публикации 8 февраля 2020 г.

*Предложен способ высокоэффективного извлечения фуллеренов из электродуговой сажи, благодаря которому степень извлечения достигает 86% от массы сажи. Методами ВЭЖХ, ИК- и КР-спектроскопии установлено, что получаемые экстракты состоят из смеси фуллеренов. Показана возможность получения высоководорастворимых производных фуллеренов из выделенных экстрактов методом гидроксирования водным раствором пероксида водорода.*

Ключевые слова: фуллеренсодержащая сажа; экстракция фуллеренов; ВЭЖХ; водорастворимые производные фуллеренов; ИК-спектроскопия производных фуллеренов; КР-спектроскопия производных фуллеренов; УФ-спектроскопия производных фуллеренов

DOI: 10.31857/S0044461820040064

Наиболее распространенными методами синтеза фуллеренов являются резистивное нагревание либо электродуговое испарение графитовых электродов в среде инертного газа [1–3]. Многократной промывкой фуллеренсодержащей сажи, полученной с использованием данных методов, ароматическими растворителями удастся выделить 8–14 мас% фуллеренов.

Эффективность экстракции фуллеренов из сажи напрямую зависит от выбора растворителя, в частности, от его способности растворять фуллерены, а также от соотношения сажа:растворитель [4, 5]. Чаще всего для экстрагирования фуллеренов из сажи используют *o*-ксилол, а полнота экстрагирования достигается при соотношении сажа:растворитель не менее 1:100. Экспериментально установлено [5], что

эффективность экстракции монотонно убывает в ряду *α*-хлорнафталин > *o*-дихлорбензол > *o*-ксилол > толуол > бензол > *n*-гексан. При этом содержание фуллеренов, определенное в одном и том же образце сажи при экстракции *α*-хлорнафталином, почти в 2 раза выше, чем при экстракции *o*-ксилолом или толуолом. Также следует учитывать, что растворимость фуллеренов в вышеуказанных растворителях различна и не всегда коррелирует с размером данных молекул.

При экстракции реализуется сорбционное равновесие между фуллеренами в твердой фазе (саже) и фуллеренами в жидкой фазе (растворе), поскольку фуллереновая сажа характеризуется множеством сорбционных центров с различной активностью. Процессы растворения и сорбции конкурируют между собой и протекают инконгруэнтно, т. е. преиму-

щественно растворяются фуллерены одного вида, а сорбируются фуллерены другого вида [5].

В работе [6] предпринята попытка повысить эффективность экстрагирования фуллеренов из сажи путем использования комбинации полярных и неполярных растворителей. Предложенный способ имеет ряд недостатков. Например, использование неполярных растворителей, в которых фуллерены имеют низкую растворимость, таких как бензол, толуол, приводит к значительному увеличению объемов растворов. В свою очередь применение полярных азотсодержащих растворителей, таких как ацетонитрил, пиридин, анилин, в процессах, связанных с нагреванием, может приводить к образованию химически и термически стабильных аддуктов фуллеренов с такими растворителями [7]. Выделить нативные фуллерены из аддуктов практически не удается.

В работе [8] установлено, что промывка фуллеренсодержащей сажи полярным растворителем диметилформамидом с добавкой гидразин-гидрата приводит к повышению эффективности процесса экстракции, но не определена полнота экстрагирования фуллеренов из сажи.

Цель работы — исследование продуктов глубокого экстрагирования фуллеренсодержащей сажи и их водорастворимых производных.

### Экспериментальная часть

Для исследования была использована сухая фуллеренсодержащая сажа, предоставленная ООО «ЦИР Углерод». Содержание фуллеренов в саже и составы фуллереновых экстрактов определялись методами спектрофотометрического анализа на приборах СФ-2000 и ПЭ-5400УФ и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хроматографе Shimadzu LC-Solution с хроматографической колонкой Buckyprep Waters  $4.6 \times 250$  мм (Nacalai Tesque) (неподвижная фаза — пиренилпропилсиликагель, элюент — толуол).

Определение содержания фуллеренов в саже и состава фуллеренового экстракта проводили спектрофотометрическим методом [9, 10] на приборах СФ-2000 и ПЭ-5400УФ. Метод основан на особенности поглощения света в УФ- и видимой области растворенными фуллеренами  $C_{60}$  и  $C_{70}$  и спектрофотометрическом измерении оптической плотности растворов при длинах волн 330–335 и 471–475 нм. В определенном диапазоне концентраций растворов фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  соблюдается закон Бугера–Ламберта–Бера, согласно которому оптическая плотность раствора  $D_\lambda$  прямо пропорциональна концен-

трации растворенного вещества  $c$ , и эта зависимость выражается уравнением

$$D_\lambda = k_\lambda^{C_{60}}[C_{60}]l + k_\lambda^{C_{70}}[C_{70}]l, \quad (1)$$

где  $l$  — длина оптического пути (1 см),  $k_\lambda$  — коэффициент удельного поглощения (молярная экстинкция).

Для определения содержания фуллеренов 0.2 мл раствора фуллеренов в *o*-ксилоле переносили в мерную колбу емкостью 50 мл, доводили объем раствора до метки четыреххлористым углеродом и перемешивали. Раствор сравнения готовили из 0.2 мл *o*-ксилола, разбавленного до 50 мл чистым четыреххлористым углеродом. Оптическую плотность растворов фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в четыреххлористом углероде определяли в максимумах поглощения  $\lambda = 331$  нм и  $\lambda = 471$  нм. Длины волн были скорректированы исходя из того, что наблюдаемые максимумы поглощения фуллеренов в растворе четыреххлористого углерода смещаются относительно литературных значений  $\lambda = 335.7$  нм и  $\lambda = 472.0$  нм [9–11]. Величины коэффициентов  $k_\lambda^{C_{60}}$  и  $k_\lambda^{C_{70}}$  удельного поглощения растворов фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в смеси четыреххлористый углерод–*o*-ксилол были получены в результате построения градуировочных кривых для чистых фуллеренов и их смеси в интервале концентраций 0.002–0.020 мг·мл<sup>-1</sup>. Для фуллерена  $C_{60}$   $k_{331}$  составил 72.15 мл·мг<sup>-1</sup>,  $k_{471}$  — 0.95 мл·мг<sup>-1</sup>. Для фуллерена  $C_{70}$   $k_{331}$  составил 41.63 мл·мг<sup>-1</sup>,  $k_{471}$  — 24.82 мл·мг<sup>-1</sup>. Точность воспроизведения длины волны составляла  $\Delta\lambda = \pm 0.004$  нм, фотометрическая точность  $\Delta D = \pm 0.0005$  отн. ед., ширина спектрофотометрической кюветы  $l = 1$  см. По суммарной концентрации  $C_{60}$  и  $C_{70}$  рассчитывали концентрацию фуллеренов в растворе экстракта и определяли содержание фуллеренов в саже.

Инфракрасные спектры (ИК) исследуемых порошковых образцов были получены с использованием ИК-Фурье-спектрометра ФСМ-1201 (ООО «Мониторинг») в интервале полос пропускания 400–4000 см<sup>-1</sup> с применением приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения горизонтального типа МНПВОЗБ.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) исследуемых порошковых образцов были получены на приборе Ntegra-Spectra (длина волны лазера — 532 нм, решетка 150/500).

### Обсуждение результатов

Для определения содержания фуллеренов в саже и состава фуллеренового экстракта использовали 4.83 г

сухой фуллеренсодержащей сажи, полученной электродуговым способом. Первичное экстрагирование было проведено с использованием модуля экстракции (ж/т) = 40, объем растворителя 200 мл. Определенное спектрофотометрическим методом содержание фуллеренов в образце сажи составило 9.7%. Из неэкстрагируемого остатка фуллеренсодержащей сажи было проведено еще две экстракции с тем же соотношением ж/т и объемом растворителя (табл. 1). При последующих экстракциях концентрация фильтрата резко падает, т. е. основная часть фуллеренов извлекается на первой стадии экстракции. Увеличение модуля экстракции приводит, как правило, к увеличению продолжительности операции, но не к повышению эффективности.

Состав полученных экстрактов был исследован методом ВЭЖХ (табл. 2). Повторная экстракция образца сажи *o*-ксилолом не приводит к существенному изменению состава экстракта: фуллереновый экстракт характеризуется высоким содержанием примесей высших фуллеренов и оксидов C<sub>60</sub>, среди которых доминирует монооксид C<sub>60</sub>O, димерная форма C<sub>60</sub>-C<sub>120</sub> и ее оксид. Практика показывает, что такие примеси сильно затрудняют выделение чистых фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>.

Исследование экстрагирующей способности N,N-диметилформамида в присутствии добавки гидразин-гидрата было проведено на образцах хроматографически чистых фуллеренов C<sub>60</sub> (99.5%) и C<sub>70</sub> (98.4%) и первичного *o*-ксилольного экстракта фуллеренов (84% C<sub>60</sub>).

Навеску 300 мг первичного *o*-ксилольного экстракта фуллеренов перемешивали в течение 1 ч в 100 мл диметилформамида в присутствии гидразин-гидрата при комнатной температуре, затем смесь разделяли центрифугированием. Растворимую часть упаривали досуха, сухой остаток промывали изопропиловым спиртом и сушили в вакууме в течение 3 ч. Нерастворимый остаток промывали чистым диметилформамидом и ацетоном и сушили в вакууме при 60–80°C для удаления остаточного растворителя и определения растворимости фуллеренового экстрак-

Таблица 1

Результаты экстрагирования сажи *o*-ксилолом по данным спектрофотометрического анализа

Стадия экстракции	Концентрация фильтрата, мг·мл <sup>-1</sup>	Масса экстракта, мг (% от общей массы)
1	2.02	404.0 (84.8)
2	0.24	48.0 (10.1)
3	0.12	24 (5.1)
Итого		476.0 (100.0)

та. Затем высушенный остаток был вторично растворен в *o*-ксилоле для исследования состава методом ВЭЖХ (табл. 3).

Следует отметить, что кристаллы растворимой части, выделенные из диметилформамидного раствора, теряли способность растворяться в *o*-ксилоле и других органических растворителях, что может быть объяснено образованием аддуктов фуллеренов с диметилформамидом. Растворимость нерастворимой части экстракта в свою очередь снижалась незначительно. Исходя из того, что нерастворимая часть фуллереновой смеси частично сохраняла способность растворяться в *o*-ксилоле, можно предположить, что остаток представляет собой либо полностью нефункционализированные, либо слабо функционализированные фуллерены.

С увеличением объемной добавки гидразин-гидрата доля нерастворимой части существенно понижается (табл. 3). При этом в нерастворимой части возрастает содержание фуллерена C<sub>60</sub> за счет того, что в раствор преимущественно переходят фуллерены C<sub>70</sub>, C<sub>72</sub>, C<sub>74</sub>, C<sub>76</sub> и высшие фуллерены. В свою очередь увеличение количества гидразин-гидрата свыше 0.2 об% не приводит к существенным изменениям содержания C<sub>60</sub> в нерастворимом остатке, поэтому дальнейшее увеличение добавки восстановителя нецелесообразно.

Спектры оптического поглощения *o*-ксилольных растворов экстракта существенно отличаются от спектров в диметилформамиде с добавкой гидра-

Таблица 2

Состав фуллереновых экстрактов по данным высокоэффективной жидкостной хроматографии

Стадия экстракции	Содержание фуллеренов в экстракте, %								
	C <sub>60</sub>	C <sub>60</sub> O <sub>n</sub>	C <sub>70</sub>	C <sub>70</sub> O	C <sub>120</sub>	C <sub>120</sub> O	C <sub>76-78</sub>	C <sub>82-84</sub>	≥C <sub>86</sub>
1	78.60	2.41	12.25	0.18	0.37	0.21	2.49	1.38	1.39
2	78.03	2.70	12.14	0.14	0.42	0.34	2.47	1.35	1.85

Таблица 3

Влияние добавки гидразин-гидрата на растворимость фуллереновой смеси в диметилформамиде

Содержание гидразин-гидрата, об%	Нерастворимый остаток, мас%	Растворимость, мг·мл <sup>-1</sup>	Содержание C <sub>60</sub> в нерастворимом остатке, % (по данным ВЭЖХ)
0.01	75.2	0.74	87.6
0.02	70.2	0.89	88.2
0.03	61.9	1.14	88.9
0.05	61.6	1.15	90.0
0.08	55.1	1.35	92.0
0.10	48.5	1.55	93.1
0.20	41.3	1.76	95.6
0.30	27.0	2.19	96.0
0.50	21.3	2.36	96.0

зин-гидрата (рис. 1). В *o*-ксилольных растворах присутствуют характеристические полосы C<sub>60</sub> (331 нм) [11, 12] и C<sub>70</sub> (331, 380 и 471 нм) (рис. 1, *a*) [9, 10]. В спектрах оптического поглощения диметилформамидных растворов при минимальном значении добавки агента-восстановителя также удалось обнаружить полосы, характерные для фуллеренов C<sub>60</sub> (331 нм) и C<sub>70</sub> (380 нм). Но с увеличением добавки гидразин-гидрата вплоть до 0.5 об% характеристические полосы поглощения фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> исчезают, и все спектры принимают схожий вид — практически бесструктурную ниспадающую линию (рис. 1, *б*).

Вероятно, при добавке восстанавливающего агента, такого как гидразин-гидрат, происходит необратимое взаимодействие фуллеренов с диметилформамидом и образуются их анионные формы. Так, авторами

[7, 13] было установлено, что при длительном нагревании эндометаллофуллеренов с аминоксодержащими растворителями происходит взаимодействие с образованием полифункционального производного (аддукта), которое и определяет изменения в оптическом спектре. В случае, когда использовался диметилформамид, наблюдалось образование анионной формы эндометаллофуллерена, который являлся главным продуктом взаимодействия с растворителем.

Для установления числа диметилформамидных групп, присоединяемых к фуллеренам после растворения *o*-ксилольного экстракта в системе диметилформамид–гидразин-гидрат, был проведен термogravиметрический анализ. Кристаллы растворимой части подвергались температурной обработке в течение 1.5 ч в среде гелия при 160 и 560°C. По убыли массы образца после каждой температуры рассчиты-

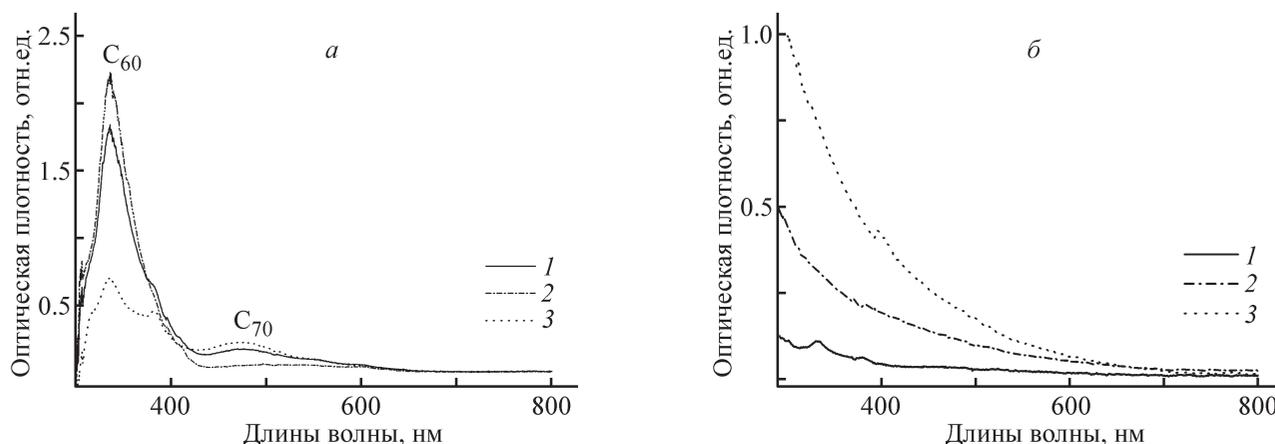


Рис. 1. Спектры оптического поглощения растворов исходного фуллеренового экстракта (1), растворимой части (2) и нерастворимого в диметилформамиде остатка (3) в *o*-ксилоле (*a*); растворов фуллеренового экстракта в диметилформамиде при добавке гидразин-гидрата в количестве 0.01 (1), 0.05 (2), 0.1 об% (3) (*б*).

вали число присоединенных молекул диметилформамида.

Установлено, что при растворении *o*-ксилольного экстракта фуллеренов в диметилформамиде с добавкой гидразин-гидрата к фуллереновой оболочке присоединяется 4–5 диметилформамидных молекул. Аналогичный термический анализ, проведенный для нерастворимого остатка, показал, что число присоединяемых диметилформамидных молекул составляет 3–4. Такие образцы, как уже отмечено выше, обладают пониженной растворимостью в *o*-ксилоле. На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что если при растворении фуллереновой смеси в системе диметилформамид–гидразин-гидрат присоединяется более 4 аддендов, то такой функционализированный фуллерен теряет способность растворяться в *o*-ксилоле.

Нерастворимые в *o*-ксилоле аддукты после термообработки могут быть частично восстановлены до исходного состояния. Так, при проведении термообработки аддуктов фуллеренов в течение 1.5 ч в среде гелия в интервале температур 160–300°C удается восстановить от 15 до 40 мас% от исходного образца. Увеличение продолжительности термообработки до 2.5 ч позволяет достичь степени восстановления аддукта ~55%, а дальнейшее увеличение времени термообработки не приводит к количественным изменениям.

Глубокое экстрагирование фуллеренсодержащей сажи после трехкратной экстракции *o*-ксилолом было проведено с помощью диметилформамида с добавкой 0.2 об% гидразин-гидрата при постоянном значении модуля экстракции  $ж/г = 40$ . Масса сажи после трехкратного экстрагирования *o*-ксилолом и сушки до постоянной массы составила 4.49 г. Масса сажевого остатка после экстракции диметилформамидом и сушки составила 0.63 г (табл. 4). Суммарная убыль массы сажи за счет последовательного экстрагирования фуллеренов *o*-ксилолом и диметилформамидом составила более 86 мас%.

Характеризацию полученных экстрактов проводили путем сравнения ИК- и КР-спектров эталонных образцов  $C_{60}$  (99.5%) и  $C_{70}$  (98%) и  $C_{2n}$  (*o*-ксилольного экстракта фуллеренов), полученных ранее, с диметилформамидными аддуктами, выделенными из исследуемой сажи.

Полученные экстракты (всего 3.68 г) представляют собой кристаллические порошки черного цвета, нерастворимые в ароматических растворителях, ацетоне, спиртах и воде. Сравнение ИК-спектров (рис. 2, табл. 5) эталонных образцов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  и полученных диметилформамидных экстрактов показывает, что последние представляют собой продукты взаимодействия смеси фуллеренов с диметилформамидом. При этом экстрагируемая смесь фуллеренов включает как нормальные фуллерены, так и «дефектные», т. е. не до конца сформированные. Также в этот состав, предположительно, могут входить олигомеры фуллеренов, которые имеют очень низкую растворимость в ароматических растворителях.

О том, что экстракты в основном состоят из продуктов взаимодействия диметилформамида с фуллеренами  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и другими  $C_{2n}$ , свидетельствует наличие полос пропускания в интервале 800–1200  $см^{-1}$ , соответствующих колебаниям связей С–О и С–NH [14–17]. Наличие полосы 1378  $см^{-1}$  свидетельствует о присутствии сорбированного диметилформамида. Следует отметить, что полосы в диапазоне 1428–1434  $см^{-1}$ , соответствующие деформационным колебаниям связи С–С в молекуле фуллерена, не всегда присутствуют в чистых фуллеренах  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Известно, что полоса поглощения 1428  $см^{-1}$  чувствительна к переносу заряда на молекулу фуллерена и характерна для фуллеренов только в нейтральном положении [18]. При переносе заряда на молекулу фуллерена она сдвигается до 1388–1395  $см^{-1}$ . В исследуемых экстрактах на полосу поглощения 1428  $см^{-1}$  накладывается полоса 1439  $см^{-1}$  колебаний связи N–CH<sub>3</sub> в диметилформамиде, поэтому нельзя однозначно сказать, что имеющиеся полосы 1430–

Таблица 4

Результаты экстрагирования сажи диметилформамидом с добавкой гидразин-гидрата

Стадия экстракции	Объем растворителя, мл	Масса экстракта, г	Выход, % от массы сажи
1	200	1.55	33.8
2	120	1.34	29.8
3	90	0.60	13.3
4	65	0.19	4.2
Итого	475	3.68	82.0



Таблица 6

Характеризация полос спектров комбинационного рассеяния диметилформаидных экстрактов фуллеренсодержащей сажи

Характерные полосы, см <sup>-1</sup>	Расшифровка	Литературный источник
324–335	339.1 T <sub>3u</sub> (1) C <sub>60</sub> 325.2 E1'(1) C <sub>70</sub> 336.4 A1''(1) C <sub>70</sub>	[20]
547	553 T <sub>3g</sub> (1) C <sub>60</sub> 547.6 A2'(2) C <sub>70</sub> 549.6 E1''(5) C <sub>70</sub>	[21] [20]
645	645.2 E1'(7) C <sub>70</sub>	[20]
700	708.2 H <sub>g</sub> (3) C <sub>60</sub> 702.2 E2''(9) C <sub>70</sub>	[20]
786–796	776 G <sub>u</sub> (3) C <sub>60</sub> 796 T <sub>3g</sub> (3) C <sub>60</sub> 787.7 E2''(12) C <sub>70</sub>	[21] [20]
1153	1159.6 E1'(14) C <sub>70</sub>	[20]
1296	1289 T <sub>1g</sub> (3) C <sub>60</sub> 1294 E2''(17) C <sub>70</sub> 1298 C <sub>70</sub>	[21] [20] [22]
1407–1417	1425 H <sub>g</sub> (7) C <sub>60</sub> 1417.4 E1'(19) C <sub>70</sub> 1427.4 A2'(9) C <sub>70</sub>	[21] [20]
1496–1516	1495.5 E1''(18) C <sub>70</sub> 1499.9 E2''(21) C <sub>70</sub> 1500.3 E2'(21) C <sub>70</sub>	[20]
1634–1643	1644 H <sub>g</sub> (8) C <sub>60</sub>	[23]
1750	1748.5 A <sub>g</sub> (1) + H <sub>g</sub> (6) обертон C <sub>60</sub>	[24]
1817	1812.0 H <sub>g</sub> (3) + H <sub>g</sub> (5) обертон C <sub>60</sub>	[24]
1931	1924 A <sub>g</sub> (1) + H <sub>g</sub> (7) обертон C <sub>60</sub>	[24]
2043	2041.0 G <sub>u</sub> (3) + H <sub>u</sub> (5) обертон C <sub>60</sub>	[24]
2126	2116.0 F <sub>2g</sub> (5) + H <sub>g</sub> (6) обертон C <sub>60</sub>	[24]
2263–2281	2272.5 F <sub>2u</sub> (5) + H <sub>u</sub> (3) обертон C <sub>60</sub> 2286.0 2A <sub>u</sub> (1) обертон C <sub>60</sub>	[24]
2397	2389.5 F <sub>2g</sub> (2) + G <sub>g</sub> (6) обертон C <sub>60</sub>	[24]
2529	2527.5 H <sub>g</sub> (5) + H <sub>g</sub> (7) обертон C <sub>60</sub>	[24]
2677	2676.5 H <sub>g</sub> (6) + H <sub>g</sub> (7) обертон C <sub>60</sub> 2678.5 H <sub>g</sub> (5) + H <sub>g</sub> (8) обертон C <sub>60</sub>	[24, 25]
2728–2745	2721.0 A <sub>g</sub> (2) + H <sub>g</sub> (6) обертон C <sub>60</sub> 2741.9 F <sub>1u</sub> (3) + H <sub>u</sub> (7) обертон C <sub>60</sub>	[24]
2787	2784.0 F <sub>1g</sub> (3) + H <sub>g</sub> (7) обертон C <sub>60</sub>	[24]
2888–3005	2896.5 A <sub>g</sub> (2) + H <sub>g</sub> (7) обертон C <sub>60</sub> 2940.0 2A <sub>g</sub> (2) обертон C <sub>60</sub> 3004.0 H <sub>g</sub> (7) + H <sub>g</sub> (8) обертон C <sub>60</sub>	[24, 25]
3111	3118.0 2H <sub>u</sub> (7) обертон C <sub>60</sub>	[24]
3143	3135.5 F <sub>2u</sub> (5) + H <sub>u</sub> (3) обертон C <sub>60</sub> 3155.0 2H <sub>g</sub> (8) обертон C <sub>60</sub>	[24, 25]

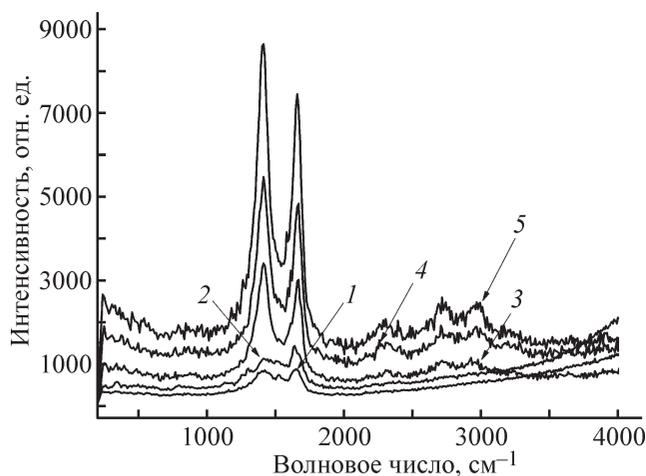


Рис. 3. КР-спектры экстрактов из фуллеренсодержащей сажи и эталонных образцов.

1 —  $C_{60}$ ; 2 —  $C_{70}$ ; 3, 4 — диметилформамидные экстракты; 5 — сажевый остаток.

количества аморфного углерода. Наиболее интенсивные полосы в диапазоне  $1407\text{--}1417\text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к колебательным модам  $H_g(7)$  фуллерена  $C_{60}$ ,  $E1'(19)$  и  $A2'(9)$  фуллерена  $C_{70}$  [20–23]. Помимо основных широких и интенсивных полос были обнаружены слабые полосы, которые могут быть расшифрованы как различные комбинации обертонов фуллерена  $C_{60}$  [24, 25].

Полученные диметилформамидные экстракты практически нерастворимы в воде и растворителях, применяемых в технологии получения фуллеренов. Перевод этих экстрактов в водорастворимую форму осуществлялся посредством гидроксилирования разбавленным раствором перекиси водорода. При гидроксилировании диметилформамидный экстракт перемешивали на магнитной мешалке в  $\sim 10\%$ -ном растворе перекиси водорода при температуре  $60^\circ\text{C}$  в течение 20 ч. Реакционную смесь разделяли центрифугированием, жидкую фазу упаривали до минимального объема и выливали в осадительную

спиртосодержащую смесь. Выпавшую взвесь водорастворимого продукта отделяли центрифугированием и сушили при  $60^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Полученные водорастворимые образцы представляют собой кристаллы черно-коричневого цвета с растворимостью не более  $90\text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$  (табл. 7). Гидроксилирование диметилформамидных экстрактов происходит в основном количественно. Наличие непрореагировавшего остатка свидетельствует либо о недостатке перекиси водорода для завершения реакции, либо о наличии аморфизированной или полимеризованной углеродной фракции, которая не поддается гидроксилированию.

В ИК- и КР-спектрах непрореагировавшего остатка присутствуют полосы, свойственные фуллеренам  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , их димерным и полимерным формам, в том числе орторомбической (O), тетрагональной (T) и ромбоэдрической (R) фазам  $C_{60}$  [20–22, 26]: ИК —  $574, 613, 660, 796, 1321\text{ см}^{-1}$ ; КР —  $96, 204, 215, 238, 264, 284, 295, 306, 340, 351, 374, 385, 396, 418, 430, 452, 462, 496, 529, 551, 562, 573, 628, 639, 660, 682, 693, 704, 714, 725, 736, 758, 768, 779, 800, 811, 822, 843, 854, 907, 938, 980, 1022, 1043, 1064, 1084, 1105, 1115, 1146, 1166, 1178, 1187, 1197, 1207, 1238, 1248, 1279, 1309, 1319, 1329, 1349, 1369, 1399, 1419, 1429, 1439, 1459, 1489, 1499, 1538, 1548, 1577, 1607, 1645, 1675\text{ см}^{-1}$ .

В ИК- (табл. 8) и КР-спектрах (табл. 9) гидроксилированных диметилформамидных экстрактов проявляются основные активные моды фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , а также некоторые замороженные моды. Две наиболее интенсивные и широкие полосы обнаружены в диапазоне  $1407\text{--}1427$  и  $1663\text{--}1673\text{ см}^{-1}$ . В диапазоне  $1407\text{--}1427\text{ см}^{-1}$  проявляется полоса  $H_g(7)$  колебаний фуллерена  $C_{60}$ , а также полосы  $E1'(19)$  и  $A2'(9)$  фуллерена  $C_{70}$ . В диапазоне свыше  $1580\text{ см}^{-1}$  проявляются колебания связи  $C=C$  в молекулах гидроксилированных фуллеренов  $C_{60}(\text{OH})_n$ , где  $n = 16\text{--}24$ . Помимо основных полос, характерных для фуллеренов  $C_{60}$  и

Таблица 7

Результаты процедуры гидроксилирования диметилформамидных экстрактов

Стадия экстракции	Масса, г			Выход водорастворимого продукта, % от массы исходного образца
	исходный образец	водорастворимый продукт	непрореагировавший остаток	
1	1.55	1.35	0.38	87.0
2	1.35	1.25	—	92.6
3	0.5	0.27	0.12	54.0
4	0.16	0.04	0.09	25.0
Итого	3.56	2.91	0.59	81.7

**Таблица 8**  
Характеризация полос ИК-спектров гидроксильрованных диметилформамидных экстрактов фуллеренсодержащей сажи

Частота колебаний, см <sup>-1</sup>	Расшифровка	Литературный источник
575	Колебания связи С–С в С <sub>60</sub> и С <sub>70</sub>	
612	Новые ковалентные связи С <sub>60</sub>	[20]
782	Димерные анионы фуллерена С <sub>60</sub> , С <sub>60</sub> =С <sub>60</sub>	[26]
794	Колебания связи С–С в С <sub>70</sub>	
796	Димер фуллерена С <sub>60</sub> для нейтрального (С <sub>60</sub> ) <sub>2</sub>	[26]
800–1100	Деформационные колебания связи С <sub>60</sub> –NH	[15, 17]
890–955	Внеплоскостные δ-колебания связанной О–Н-группы	[26]
1050–1170	Колебания связей в смеси оксидов, валентные колебания полярной связи в фуллеренолах С–О	[27]
1330–1385	Деформационные колебания ОН в фуллеренолах	[27]
1428	Колебания связи С–С в фуллеренах С <sub>60</sub> и С <sub>70</sub> (в нейтральном состоянии)	[16]
1420	Сдвигается до 1420 в нейтральных координационных комплексах	
1560–1625	Валентные скелетные колебания С–С и С=С ароматического кольца в фуллеренолах	[27]
1650–1870	Колебания связей С=О R <sub>1</sub> –R <sub>2</sub> –С=О; валентные колебания связей С=С–С=О и Ag–С=О при сопряжении π-электронов; колебания связей С=О в карбонилах, образованных на концах разорванных С–С-связей фуллеренов	[16]
1715	Колебания С=О в фуллеренолах	[27]
1750–1850	Обертоны колебаний О–Н; обертоны плоских деформационных колебаний С–Н	[14]
2340–2 360	Хемосорбированный СО <sub>2</sub> углекислый газ, валентные колебания связей С=О=С	
2860–3130	Валентные колебания связей –Н; колебания связей в метиленовых С–Н; валентные колебания С–Н в ароматическом кольце	[14]
3350–3840	Колебания свободной связи О–Н, колебания связей в парах атмосферной воды, колебания связей N–H в первичных и вторичных аминах твердых образцов	[14] [27]

С<sub>70</sub>, в КР-спектрах наблюдались слабые полосы комбинационного рассеяния второго порядка в диапазоне 1500–3400 см<sup>-1</sup>. Для некоторых полос фуллерена С<sub>70</sub> были также рассчитаны обертоновые комбинации, в том числе для полос 2290.3 [обертон 2E1''(12) С<sub>70</sub>] и 3072 см<sup>-1</sup> [обертон 2A1''(9) С<sub>70</sub>].

Следует отметить, что мода, характеризующая валентные колебания связи С=С в фуллеренолах, может смещаться в зависимости от расположения гидроксильных групп на поверхности молекулы С<sub>60</sub> и в присутствии сорбированной воды [28, 29]. Так, в работе [28] было отмечено, что неравномерное рас-

пределение гидроксильных групп на полюсах молекулы С<sub>60</sub>(ОН)<sub>24</sub> приводит к очень сильной вибрации колебания С=С в шестиугольнике при 1584 см<sup>-1</sup>, при этом колебания связи О–Н слабо проявляются при 2970–3400 и 3780 см<sup>-1</sup>. В молекуле С<sub>60</sub>(ОН)<sub>24</sub> с равномерным распределением ОН-групп картина обратная: слабая полоса С=С проявляется при 1670 см<sup>-1</sup>, а интенсивные полоса колебаний связи ОН проявляется при 3708 см<sup>-1</sup>. В работе [28] авторы рассчитали ИК- и КР-спектры четырех изомеров С<sub>60</sub>(ОН)<sub>24</sub>, а также сделали расчет аналогичных изомеров в водном окружении С<sub>60</sub>(ОН)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>57</sub>.

**Таблица 9**  
 Характеризация полос КР-спектров гидроксированных диметилформаидных экстрактов  
 фуллеренсодержащей сажи

Характерные полосы, см <sup>-1</sup>	Расшифровка	Литературный источник
256	253.6 A1'(1) C <sub>70</sub>	[20]
268	260.9 H <sub>g</sub> (1) C <sub>60</sub>	[20]
279	279 H <sub>g</sub> (1) полоса тетрагональной полимерной фазы C <sub>60</sub>	[26]
302	305.7 E2''(1) C <sub>70</sub>	[20]
313	309 E2'' C <sub>70</sub>	[31]
336	336.4 A1''(1) C <sub>70</sub> 339.1 T <sub>3u</sub> (1) C <sub>60</sub>	[20]
347	342 T <sub>3u</sub> (1) C <sub>60</sub>	[20]
369	365 димер (C <sub>60</sub> ) <sub>2</sub> 362 E1' C <sub>70</sub>	[26] [31]
381	383.0 E2''(2) C <sub>70</sub>	[20]
414	416.1 E1'(3) C <sub>70</sub>	[20]
448	450 димер (C <sub>60</sub> ) <sub>2</sub> 448 A1' C <sub>70</sub>	[31] [20]
470	476.9 A <sub>g</sub> (1) C <sub>60</sub>	[20]
492	488.2 A2'(1) C <sub>70</sub>	[20]
503	504.8 E1'(4) C <sub>70</sub>	[20]
525	524.8 E1'(5) C <sub>70</sub>	[20]
547	547.6 A2'(2) C <sub>70</sub> 549.6 E1''(5) C <sub>70</sub>	[20]
580	578.8 E1'(6) C <sub>70</sub>	[20]
602	609 A1'' C <sub>70</sub>	[31]
624	618.0 A1''(3) C <sub>70</sub> 621 A2' C <sub>70</sub>	[20] [31]
635	638.1 A2'(3) C <sub>70</sub> 638.4 E2''(8) C <sub>70</sub>	[20]
667	668.4 E2'(6) C <sub>70</sub> 669.3 H <sub>u</sub> (3) C <sub>60</sub>	[20]
689	687.9 A1'(5) C <sub>70</sub>	[20]
732	733.1 H <sub>u</sub> (4) C <sub>60</sub> 733.2 E2''(11) C <sub>70</sub>	[20]
743	742.6 E1''(9) C <sub>70</sub> 744.0 E2'(10) C <sub>70</sub>	[20]
765	760 E2' C <sub>70</sub> 768 E2' C <sub>70</sub>	[31]
779	776 G <sub>u</sub> (3) C <sub>60</sub>	[20]
818	828 H <sub>u</sub> (4) C <sub>60</sub>	[20]
829	829.1 E1'(11) C <sub>70</sub>	[20]
850	853 полоса орторомбической полимерной фазы C <sub>60</sub>	[20]
882	882.0 A2''(5) C <sub>70</sub>	[20]

Таблица 9 (продолжение)

Характерные полосы, см <sup>-1</sup>	Расшифровка	Литературный источник
893	891.1 E1'(12) C <sub>70</sub> 896.1 A1''(6) C <sub>70</sub>	[20]
925	920 E2'' C <sub>70</sub>	[31]
935	933.5 E2'(13) C <sub>70</sub>	[20]
946	942.1 A2'(6) C <sub>70</sub> 945.4 T <sub>3u</sub> (3) C <sub>60</sub>	[20]
967	961 G <sub>g</sub> (2) C <sub>60</sub> 965 полоса орторомбической полимерной фазы C <sub>60</sub>	[20] [26]
998	995 2A <sub>g</sub> (1) обертона C <sub>60</sub>	[24]
1019	1045 растягивающие колебания C–O молекулы C <sub>60</sub> OH 1012.1 γCH молекулы диметилформаида	[30] [32]
1123	1120.7 A2''(6) C <sub>70</sub>	[20]
1144	1145.1 E1''(12) C <sub>70</sub>	[20]
1164	1161.2 T <sub>1u</sub> (3) C <sub>60</sub> 1160.9 A1'(8) C <sub>70</sub> 1167.7 E2'(15) C <sub>70</sub>	[20]
1185	1183.5 A2''(7) C <sub>70</sub>	[20]
1205	1205.2 A1'(9) C <sub>70</sub>	[20]
1215	1217.5 A1''(7) C <sub>70</sub>	[20]
1276	1273.2 E1''(14) C <sub>70</sub>	[20]
1407–1427	1417.4 E1'(19) C <sub>70</sub> 1425 H <sub>g</sub> (7) C <sub>60</sub> 1427.4 A2'(9) C <sub>70</sub>	[20]
1507	1500.3 E2'(21) C <sub>70</sub>	[20]
1546	1536.0 A1''(9) C <sub>70</sub>	[20]
1556–1576	1556.4 E1''(19) C <sub>70</sub> 1558.1 A1'(12) C <sub>70</sub>	[20]
1663–1673	1640 колебания связи C=C молекулы C <sub>60</sub> (OH) <sub>24</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>57</sub> 1670 колебания связи C=C молекулы C <sub>60</sub> (OH) <sub>24</sub>	[29] [28]
1750	1736 и 1755 колебания связи C=C молекулы C <sub>60</sub> (OH) <sub>24</sub>	[30]
1779	1767 колебания связи C=C молекулы C <sub>60</sub> (OH) <sub>16</sub> 1776.8 F <sub>1u</sub> (2) + F <sub>2u</sub> (4) обертона C <sub>60</sub>	[30] [24]
1798	1790.0 F <sub>1g</sub> (3) + H <sub>g</sub> (2) обертона C <sub>60</sub>	[24]
1817	1812.0 H <sub>g</sub> (3) + H <sub>g</sub> (5) обертона C <sub>60</sub> 1848 C–O-связь молекулы C <sub>60</sub>	[24] [33]
1893	1902.5 A <sub>g</sub> (2) + H <sub>g</sub> (2) обертона C <sub>60</sub>	[24]
1921	1924.0 A <sub>g</sub> (1) + H <sub>g</sub> (7) обертона C <sub>60</sub>	[24]
1940	1958.5 G <sub>u</sub> (1) + H <sub>u</sub> (7) обертона C <sub>60</sub>	[24]
2235	2245.0 A <sub>g</sub> (2) + H <sub>g</sub> (4) обертона C <sub>60</sub>	[24]
2299	2288.5 H <sub>g</sub> (3) + H <sub>g</sub> (8) обертона C <sub>60</sub>	[24]
2308	2290.3 расчетный обертона 2E1''(12) C <sub>70</sub>	
2397	2389.5 F <sub>2g</sub> (2) + G <sub>g</sub> (6) обертона C <sub>60</sub>	[24]

Таблица 9 (продолжение)

Характерные полосы, см <sup>-1</sup>	Расшифровка	Литературный источник
2582–2599	2553.0 F <sub>1g</sub> (2) + H <sub>g</sub> (8) обертон C <sub>60</sub> 2571.0 A <sub>g</sub> (2) + H <sub>g</sub> (5) обертон C <sub>60</sub>	[24]
2711	2721.0 A <sub>g</sub> (2) + H <sub>g</sub> (6) обертон C <sub>60</sub>	[24]
2745	2741.9 F <sub>1u</sub> (3) + H <sub>u</sub> (7) обертон C <sub>60</sub>	[24]
2972	2940.0 2 A <sub>g</sub> (2) обертон C <sub>60</sub> 2970–3400 растягивающие колебания O–H	[24] [30]
	2960 ν <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ' молекулы диметилформамида 2996 ν <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> ' молекулы диметилформамида	[33]
3078	3047.5 A <sub>g</sub> (2) + H <sub>g</sub> (8) обертон C <sub>60</sub> 3072 расчетный обертон 2A <sub>1</sub> '(9) C <sub>70</sub>	[24]
3184	3155.0 2H <sub>g</sub> (8) обертон C <sub>60</sub>	[24, 25]
3430–3698	3300–3700 колебания свободной связи O–H 3686 растягивающие колебания связи O–H 3780 растягивающие колебания связи O–H молекулы C <sub>60</sub> OH	[29] [30]

По результатам расчетов было установлено, что в кластере C<sub>60</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>57</sub> с OH-группами, расположенными на «полосах» молекулы C<sub>60</sub>, колебания связи C=C проявляются при 1640 см<sup>-1</sup>, а в кластере C<sub>60</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>57</sub> с однородным распределением OH-групп — при 1583 см<sup>-1</sup>.

Экспериментально обнаруженное смещение полосы C=C в область 1663–1673 см<sup>-1</sup> (табл. 9) может быть связано как с наличием большого количества OH-групп, так и с присутствием молекул воды в кристаллогидрате. В действительности интерпретация КР-спектров фуллеренов и других углеродных наноструктур не всегда может быть однозначна. Спектры комбинационного рассеяния зависят от структуры, чистоты, соотношения *sp*<sup>3</sup>/*sp*<sup>2</sup> и химического состава поверхности. Расшифровка всех колебательных полос фуллеренолов осложняется также тем, что функционализация способствует проявлению неактивных в КР- или ИК-поглощении мод, а также смещению полос [28–30].

Описание и расшифровка КР-спектров гидроксिलированных диметилформамидных экстрактов фуллереносодержащей сажи представлены в табл. 9.

### Выводы

Получаемая при электродуговом испарении графита фуллереносодержащая сажа более чем на 86% состоит из фуллеренов, в том числе легких фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>. Экстракция сажи слабополярными арома-

тическими растворителями (например, *o*-ксилолом) позволяет извлечь только около 10% фуллеренов от всего количества, содержащегося в электродуговой саже. Остальные фуллерены, по-видимому, находятся в глубине сажевых агрегатов и в силу ряда причин не могут быть извлечены слабополярными растворителями. Экстракция сильнополярным растворителем диметилформамидом с добавкой агента-восстановителя (гидразин-гидрат) значительно повышает эффективность извлечения фуллеренов за счет их химического связывания с молекулами растворителя. Полученные экстракты представляют собой аддукты фуллеренов с диметилформамидом, которые могут быть переведены в водорастворимую форму путем процедуры гидроксирования водным раствором пероксида водорода.

Результаты работы обладают практической значимостью, а также представляют определенный научный интерес для дальнейшего развития экспериментальных и теоретических работ по исследованию физико-химических свойств фуллеренов и эндометаллофуллеренов при взаимодействии с органическими растворителями.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Петербургского института ядерной физики им. Б. П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

**Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

**Информация об авторах**

*Седов Виктор Петрович,*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7993-8856>

*Борисенкова Алина Александровна, к.ф.-м.н.,*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7618-5617>

*Суясова Марина Вадимовна, к.ф.-м.н.,*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1901-9401>

*Орлова Диана Николаевна,*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4917-520X>

*Иванов Алексей Владимирович, к.т.н.,*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4854-9321>

*Фомин Сергей Витальевич,*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2960-8146>

*Криворотов Александр Сергеевич,*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8424-4536>

**Список литературы**

- [1] *Krättschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D. R.* The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: Evidence for the presence of the C<sub>60</sub> molecule // *Chem. Phys. Lett.* 1990. V. 170. N 2–3. P. 167–170. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)87109-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)87109-5)
- [2] *Krättschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R.* Solid C<sub>60</sub>: A new form of carbon // *Nature.* 1990. V. 347. N 6291. P. 354–358. <https://doi.org/10.1038/347354a0>
- [3] *Taylor R., Hare J. P., Abdul-Sada A., Kroto H. J.* Isolation, separation and characterization of the fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>: The third form of carbon // *Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990. V. 2. P. 1423–1425. <https://doi.org/10.1039/C39900001423>
- [4] *Цветкова Л. В., Кескинов В. А., Чарыков Н. А., Алексеев Н. И., Грузинская Е. Г., Семенов К. Н., Постнов В. Н., Крохина О. А.* Экстракция фуллереновой смеси из фуллереновой сажи органическими растворителями // *ЖОХ.* 2011. Т. 81. № 5. С. 832–839 [*Tsvetkova L. V., Keskinov V. A., Charykov N. A., Alekseev N. I., Gruzinskaya E. G., Semenov K. N., Postnov V. N., Krokhtina O. A.* Extraction of fullerene mixture from fullerene soot with organic solvents // *Rus. J. Gen. Chem.* 2011. V. 81. N 5. P. 920–926. <https://doi.org/10.1134/S1070363211050136>].
- [5] *Грузинская Е. А., Кескинов В. А., Кескинова М. В., Семенов К. Н., Чарыков Н. А.* Фуллереновая сажа электродугового синтеза // *Наносистемы: физика, химия, математика.* 2012. Т. 3. № 6. С. 83–906 [*Gruzinskaya E. A., Keskinov V. A., Keskinova M. V., Semenov K. N., Charykov N. A.* Fullerene soot produced by electric arch // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* 2012. V. 3. N 6. P. 83–90].
- [6] *Parker D. H., Wurz P., Chatterjee K., Lykke K. R., Hunt J. E., Pellin M. J., Hemminger J. C., Gruen D. M., Stock L. M.* High-yield synthesis, separation, and mass-spectrometric characterization of fullerenes C<sub>60</sub> to C<sub>266</sub> // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. N 20. P. 7499–7503. <https://doi.org/10.1021/ja00020a008>
- [7] *Солодовников С. П., Туманский Б. Л., Башилов В. В., Лебедин С. Ф., Соколов В. И.* Спектральное исследование взаимодействия La@C<sub>82</sub> и Y@C<sub>82</sub> с аминоксодержащими растворителями // *Изв. АН. Сер. хим.* 2001. № 11. С. 2141–2143 [*Solodovnikov S. P., Tumanskii B. L., Bashilov V. V., Lebedkin S. F., Sokolov V. I.* Spectral study of reactions of La@C<sub>82</sub> and Y@C<sub>82</sub> with amino-containing solvents // *Russ. Chem. Bull.* 2001. V. 50. N 11. P. 2242–2244. <https://doi.org/10.1023/A:1015094527826>].
- [8] Пат. РФ 0002659972 (опубл. 2018). Способ получения водорастворимых гидроксिलированных производных эндометаллофуллеренов лантаноидов.
- [9] *Prylutskyy Y., Prylutskyy Yu I., Durov S. S., Bulavin L. A., Adamenko I. I., Moroz K. O., Graja A., Bogucki A., Scharf P.* Structure, vibrational, and caloric properties of fullerene C<sub>60</sub> in toluene solution // *Fullerene Sci. Technol.* 2001. V. 9. N 2. P. 167–174. <https://doi.org/10.1081/FST-100102964>
- [10] *Семенов К. Н., Чарыков Н. А., Арапов О. В., Проскурина О. В., Тарасов А. О., Строгонова Е. Н., Сафьянников Н. М.* Растворимость легких фуллеренов в некоторых эфирных и растительных маслах // *Химия раст. сырья.* 2010. № 2. P. 147–152.
- [11] *Gallagher S. H., Armstrong R. S., Lay P. A., Reed C. A.* Solvent effects on the electronic spectrum of C<sub>60</sub> // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. N 16. P. 5817–5825. <https://doi.org/10.1021/j100016a015>
- [12] *Andrievsky G. V., Klochkov V. K., Bordyu A. B., Dovbeshko G. I.* Comparative analysis of two aqueous-colloidal solutions of C<sub>60</sub> fullerene with help of FTIR reflectance and UV–Vis spectroscopy // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 364. N 1–2. P. 8–17. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01305-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01305-2)
- [13] *Kareev I. E., Bubnov V. P., Laukhina E. E., Dodonov A. F., Kozlovski V. I., Yagubskii E. B.* Experimental evidence in support of the formation of anionic endohedral metallofullerenes during their extraction with N,N-dimethylformamide // *Fullerenes, Nanotubes, and Carbonnanostructures.* 2004. V. 12. N 1 & 2. P. 65–69. <https://doi.org/10.1081/FST-120027135>
- [14] *Jaο T. C., Scott I., Steele D.* The vibrational spectra of amides–dimethyl formamide // *J. Mol. Spectrosc.* 1982. V. 92. N 1. P. 1–17. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(82\)90077-7](https://doi.org/10.1016/0022-2852(82)90077-7)

- [15] Халиков Ш. Х., Алиева С. В., Шарипова Д. А. Синтез и исследование 1-фенил-2,3-диметил-4-(*n*,*N*-бис)-дис 60-пиразолон-5 // ДАН РТ. 2012. Т. 55. № 8. С. 652–658.
- [16] Ладьянов В. И., Аксенова В. В., Никонова Р. М. Особенности окисления фуллеритов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>, исследованные методом ИК-спектроскопии // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 9. С. 1699–1705 [Ladyanov V. I., Aksenova V. V., Nikonova R. M. Features of the oxidation of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerites as studied by IR spectroscopy // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. N 9. P. 1548–1553. <https://doi.org/10.1134/S0036024410090190>].
- [17] Алексашин В. М., Гуняев Г. М., Ильченко С. И., Лобач А. С., Комарова О. А., Сеницина Н. Г., Антюфеева Н. В. Влияние производных фуллерена C<sub>60</sub> на свойства полимерной матрицы углеродного композита // Нанотехника. 2005. № 4. С. 89–92.
- [18] Конарев Д. В., Любовская Р. Н. Магнитные свойства солей фуллеренов с катионами d и f металлов (Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Eu<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup>). Особенности взаимодействия C<sub>60</sub>•– с катионами металлов // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 9. С. 1909–1919 [Konarev D. V., Lyubovskaya R. N. Magnetic properties of fullerene salts containing d-and f-metal cations (Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Eu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>). Specific features of the interaction between C<sub>60</sub>•– and the metal cations // Russ. Chem. Bull. 2008. V. 57. N 9. P. 1944–1954. <https://doi.org/10.1007/s11172-008-0261-y>].
- [19] Конарев Д. В., Любовская Р. Н. Новые подходы к синтезу координационных соединений фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> с переходными металлами // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 11. С. 1215–1228. <https://doi.org/10.1070/RCR4645> [Konarev D. V., Lyubovskaya R. N. New approaches to the synthesis of transition-metal complexes of fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. N 11. P. 1215–1228. <https://doi.org/10.1070/RCR4645>].
- [20] Тучин А. В. Перестройка и активация колебательных мод фуллерена C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> в электрическом поле // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. № 3. С. 323–336.
- [21] Light Scattering in Solids VIII: Fullerenes, Semiconductor Surfaces, Coherent Phonons / Eds Cardona M., Güntherodt G. Berlin: Springer, 2000. P. 46–47. <https://doi.org/10.1007/BFB0084238>
- [22] Bethune D. S., Meijer G., Tang W. C., Rosen H. J., de Vries M. S. Vibrational Raman and infrared spectra of chromatographically separated C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerene clusters // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 179. N 1–2. P. 181–186. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(91\)90312-W](https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)90312-W)
- [23] Kuzmany H., Pfeiffer R., Hulman M., Kramberger C. Raman spectroscopy of fullerenes and fullerene–nanotube composites // Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A: Math. Phys. Eng. Sci. 2004. V. 362. N 1824. P. 2375–2406. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1446>
- [24] Dong Z. H., Zhou P., Holden J. M., Eklund P. C., Dresselhaus M. S., Dresselhaus G. Observation of higher-order Raman modes in C<sub>60</sub> films // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. N 4. P. 2862–2865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.2862>
- [25] Denisov V. N., Mavrin B. N., Ruani J., Zamboni R., Taliani K. Resonant and preresonant scattering of light in C<sub>60</sub> and KC<sub>60</sub> // JETP. 1992. V. 102. P. 158–164.
- [26] Давыдов В. А., Кашеварова Л. С., Рахманина А. В., Дзябченко А. В., Сенявин В. М., Агафонов В. Н. Полимерные фазы высокого давления фуллерена C<sub>60</sub>: синтез, идентификация, исследование свойств // Рос. хим. журн. 2001. Т. 45. N 4–С. С. 25–34.
- [27] Гончарова Е. А., Исакова В. Г., Томашевич Е. В., Чурилов Г. Н. Получение водорастворимых полигидроксилированных фуллеренов с использованием наночастиц железа в качестве катализатора // Сиб. журн. науки и технологий. 2009. № 1–2. С. 90–93.
- [28] Dawid A., Górny K., Gburski Z. The influence of distribution of hydroxyl groups on vibrational spectra of fulleranol C<sub>60</sub>(OH)<sub>24</sub> isomers: DFT study // Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2015. V. 136. P. 1993–1997. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.08.023>
- [29] Dawid A., Górny K., Gburski Z. Water solvent effect on infrared and raman spectra of C<sub>60</sub>(OH)<sub>24</sub> fulleranol isomers: DFT study // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. N 4. P. 2303–2315. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06484>
- [30] Rivelino R., Malaspina T., Fileti E. E. Structure, stability, depolarized light scattering, and vibrational spectra of fullereneols from all-electron density-functional-theory calculations // Phys. Rev. A. 2009. V. 79. N 1. P. 013201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.79.013201>
- [31] Schettino V., Pagliai M., Cardini G. The infrared and Raman spectra of fullerene C<sub>70</sub>. DFT calculations and correlation with C<sub>60</sub> // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. N 9. P. 1815–1823. <https://doi.org/10.1021/jp012680d>
- [32] Ståkhandske C. M., Mink J., Sandström M., Pápai I., Johansson P. Vibrational spectroscopic and force field studies of N, N-dimethylthioformamide, N,N-dimethylformamide, their deuterated analogues and bis (N,N-dimethylthioformamide) mercury (II) perchlorate // Vib. Spectrosc. 1997. V. 14. N 2. P. 207–227. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(97\)00003-9](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(97)00003-9)
- [33] Denisov V. N., Zakhidova A. A., Ruania G., Zamboni R., Taliana C., Tanaka K., Yoshizawa K., Okahara T., Yamabe T., Achiba Y. Raman scattering in ferromagnetic TDAE-C<sub>60</sub> compared to TDAE-C<sub>70</sub> // Synth. Met. 1993. V. 56. N 2–3. P. 3050–3056. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(93\)90078-B](https://doi.org/10.1016/0379-6779(93)90078-B)