

ФУЛЛЕРЕНОЛ–70-d: СИНТЕЗ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ, ПОЛИТЕРМИЧЕСКАЯ РАСТВОРИМОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

К. Н. Семенов¹, Н. А. Чарыков^{2,3}, А. Е. Пронских¹, В. А. Кескинов^{3,2}

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

²ЗАО «Инновации Ленинградских институтов и предприятий», Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

Разработана методика синтеза водорастворимого производного легкого фуллерена C_{70} — фуллеренола–70-d, полученного методом прямого гомогенно-каталитического окисления C_{70} щелочью. Проведена идентификация фуллеренола–70-d методами электронной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, масс-спектрометрии.

Ключевые слова: фуллеренолы, фазовые равновесия, синтез, идентификация.

1. Введение

Легкие фуллерены (C_{60} и C_{70}) находят в настоящее время широкое применение в самых различных областях науки и техники. Однако, их широкое применение тормозится практически полной несовместимостью легких фуллеренов с водой и водными растворами. Например, истинная растворимость фуллерена C_{60} в воде при 25 °С составляет $1,3 \cdot 10^{-11}$ г/л [1–5], а фуллерена C_{70} в тех же условиях — $1,1 \cdot 10^{-13}$ г/л [5–7]. То же относится и к большинству производных легких фуллеренов [галоген [фтор, хлор, бром и иод], оксо, amino, карбокси и т.п.] — они, как правило, весьма малорастворимы в воде и водных растворах (см., например, [5, 8]). Настоящая работа посвящена разработке методов синтеза и идентификации водорастворимого производного легкого фуллерена C_{70} — названного нами фуллеренолом–70-d. Здесь и далее, под фуллеренолом–70-d будем понимать смешанный фуллеренольный продукт, представляющий собой смесь полигидроксильированных фуллеренов, получаемых прямым гомогенно-каталитическим щелочным окислением второго легкого фуллерена C_{70} , состава $C_{70}(OH)_n$ (индекс «d» в названии «фуллеренол–70-d» означает прямое — «direct» окисление). Как и ранее, для фуллеренолов, получаемых из первого легкого фуллерена C_{60} (см., например, [9]), помимо собственно полигидроксильированных фуллеренов в состав фуллеренола–70-d могут входить и оксогидроксильированные формы типа $C_{70}(OH)_{n1}O_{n2}$.

В отличие от фуллеренолов, отвечающих первому легкому фуллерену C_{60} , в литературе описано значительно меньшее количество методов синтеза фуллеренолов, отвечающих второму легкому фуллерену — C_{70} , (фуллерену–70). Остановимся на них подробнее.

В работе [10] представлен метод синтеза полигидроксильированного производного C_{70} , путем гидролиза полициклосульфированного интермедиата $C_{70}(SO_4)_x$, приводящего к поли-присоединению гидроксильных групп к молекуле C_{70} с образованием фуллеренола $C_{70}(OH)_n$ ($n = 14, 16, 18, 20$). Также авторами работы [10] было сделано предположение, что синтезированные полимеры являются водорастворимыми и могут служить прекурсорами для получения звездообразных полимеров. Недостатком упомянутой работы является

отсутствие данных о стабильности и точной геометрической структуре полученных фуллеренолов, а также отсутствие возможного механизма реакции гидроксילирования.

Авторами работы [11] помощью полуэмпирического метода РМЗ были выявлены возможные геометрические изомеры, оценена стабильность, рассчитаны термодинамические характеристики фуллеренолов $C_{70}(OH)_n$ ($n = 14, 16, 18, 20$), полученных в работе [10], и предложен механизм реакции образования фуллеренолов. Также было установлено [11], что наиболее стабильны те гидроксипроизводные, в которых гидроксильные группы локализованы в «экваториальной области» молекулы C_{70} . Это связано с тем, что длина связи C–C в экваториальной области молекулы фуллерена больше, чем в других областях молекулы. Следовательно, гидроксильные группы испытывают меньшее взаимное отталкивание, что и обуславливает большую стабильность. Таким образом, относительная стабильность фуллеренолов возрастает при увеличении числа гидроксильных групп в экваториальной области молекулы C_{70} , а также, при уменьшении числа гидроксильных групп выше и ниже экваториальной области молекулы C_{70} .

Авторами работы [12] были изучены нанокомпозиты, полученные включением молекул фуллеренолов $C_{60}(OH)_n$ и $C_{70}(OH)_n$ в гели SiO_2 , SiO_2-TiO_2 , GPTMS- SiO_2 , GPTMS-ATPS, посредством золь-гель метода.

В работе [13] была установлена возможность образования термически стабильных твердофазных материалов, содержащих водорастворимый фуллеренол, а также выявлена возможность использования полученных нанокомпозитов в качестве оптических ограничителей. Для синтеза фуллеренола $C_{70}(OH)_n$ был приготовлен раствор индивидуального фуллерена C_{70} в толуоле, после чего реакционную смесь доводили до кипения. После добавления натрия, произошло изменение окраски раствора (раствор стал коричневым), и образовался осадок. После дополнительного кипячения в течение 4 ч, раствор охлаждали и из реакционной смеси удаляли остатки натрия и отгоняли толуол при $600^\circ C$. Полученный осадок гидролизвали и растворяли в дистиллированной воде, в результате образовался коричневый раствор фуллеренола $C_{70}(OH)_{n1}O_{n2}$. Полученный фуллеренол был охарактеризован методами электронной и ИК спектроскопии, а также была изучена его термическая стабильность термогравиметрическим методом.

Авторы работы [14] разработали методику синтеза и охарактеризовали фуллереновые диолы $1,2-C_{70}(OH)_2$ и $5,6-C_{70}(OH)_2$ методами ИК, ЯМР, электронной спектроскопии, а также методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Синтез фуллереновых диолов осуществлялся следующим образом: индивидуальный фуллерен C_{70} растворяли в 1,2,4-трихлорбензоле, затем к раствору прибавляли свежеприготовленный раствор RuO_4 в тетрахлорметане. Полученную суспензию перемешивали в течение 3 ч, осадок отфильтровывали. Полученный осадок несколько раз промывали толуолом для удаления следов непрореагировавшего фуллерена, суспензировали в смеси вода-диоксан и добавляли соляную кислоту. Суспензию подвергали ультразвуковой обработке, добавляли толуол, водный слой отделяли, органический слой высушивали над безводным сульфатом натрия, осушитель отфильтровывали, фильтрат упаривали досуха. Полученный коричневый порошок растворяли в смеси толуол-диоксан и очищали методом жидкостной хроматографии (сорбент силикагель, элюент-смесь толуол-диоксан).

2. Синтез фуллеренола-70-d

Нами для синтеза фуллеренола-70 был выбран метод прямого гомогенно-каталитического окисления, который ранее был успешно использован для синтеза его ближайшего аналога — более легкого фуллеренола-60 (или фуллеренола-d) (см., например, [9, 15, 16]),

как несомненно самый простой и доступный из предлагаемых. Насколько известно авторам, такой метод не использовался ранее для синтеза фуллеренолов-70. Для проведения экспериментов использовали индивидуальный фуллерен C_{70} (чистота 99,9%), полученный по методу Кречмера в ЗАО «Инновации Ленинградских Институтов и предприятий» (Санкт-Петербург), бензол, метанол марки «ч.д.а.» («Вектон», Санкт-Петербург), 40%-й водный раствор тетрабутиламмоний гидроксида марки ч.д.а. (Sigma Aldrich). В рамках данной работы нами была разработана следующая методика синтеза фуллеренола $C_{70}(OH)_x$. Первоначально готовили насыщенный раствор фуллерена C_{70} (1 г) в бензоле (500 мл) методом изотермического насыщения при 200 °С в течение 8–10 ч. Равновесное значение растворимости было получено спектрофотометрическим методом на спектрофотометре spесord M-32 (Carl Zeiss) в соответствии с методиками [17–19] и составляло $\approx 1,30 \pm 0,05$ г/л, что в свою очередь хорошо согласуется с литературными данными [19,20]. Затем раствор отфильтровали для удаления нерастворившегося C_{70} , к фильтрату прибавляли 20 мл 50%-го водного раствора гидроксида натрия. Далее к реакционной смеси добавляли по каплям межфазный катализатор (40%-й раствор тетрабутиламмоний гидроксида в воде) при перемешивании до обесцвечивания раствора. Из реакционной смеси в вакууме (0,1 мм рт.ст.) отгоняли бензол в течение нескольких часов. Оставшийся осадок и раствор щелочи перемешивали с дополнительной порцией воды (100 мл) в течение 10 ч. Далее к реакционной смеси прибавляли 200 мл воды для завершения реакции и полученный красновато-коричневый раствор отделяли от нерастворившегося осадка на фильтре «Зеленая лента». Фильтрат был сконцентрировали на ротаторном испарителе (0,1 мм рт.ст.) до 50 мл, к остатку прибавляли 150 мл метанола для осаждения образовавшегося фуллеренола. Процедуру переосаждения повторяли три раза, полученный фуллеренол высушивали в вакуумном сушильном шкафу при 40 °С (0,1 мм рт.ст.) в течение 4 ч для удаления следов метанола и бензола. Выход смешанного оксигидроксифуллеренола-70 составил 225 мг (из 1000 мг исходного фуллерена C_{70}). Перевести это значение в отн.% от теоретически возможного не удастся, поскольку полученный продукт представляет собой многокомпонентную смесь полизамещенных продуктов общего состава $C_{70}(OH)_{n1}O_{n2}$ ($n1 \neq n2$). В любом случае, этот выход весьма невелик по сравнению с выходом фуллеренола из фуллерена C_{60} [9,16], получаемого аналогичным методом (1000 мг из 1000 мг исходного фуллерена C_{60}).

3. Оптические фотографии фуллеренола-70-d

На рис. 1 представлены оптические фотографии полученных кристаллов фуллеренола-70-d, снятые с помощью поляризационного микроскопа марки MIN-5 при увеличении в 21 р.

4. Электронные спектры фуллеренола-70-d

Спектр получен с помощью спектрофотометра SPECORD M-32 в кварцевых кюветах «КВ-1» шириной 1 см в области длин волн 200–700 нм. Электронный спектр водного раствора фуллеренола-70-d относительно чистой воды в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра 300–900 нм не имеет каких-либо видимых полос поглощения. В частности, отсутствуют столь характерные для легких фуллеренов и многих их производных в ароматических и неароматических растворителях пики поглощения в области ≈ 472 нм (C_{70}), ≈ 335 нм (C_{60} , C_{70}), 320–330 нм ($C_{60}Br_n$, ($n = 6, 8, 24$)) [21,22]. Это доказывает отсутствие в препарате непрореагировавшего исходного легкого фуллерена C_{70} . Полученные электронные спектры фуллеренола-70-d практически идентичны аналогичным спектрам фуллеренола-d, т.е. полигидроксилированным формам более легкого фуллерена — C_{60} (см., например, работу [16]). Электронный спектр представлен на рис. 2(а).

5. Подчинение растворов фуллеренола-70-d закону Бугера–Ламберта–Бера

Для проверки подчинения растворов фуллеренола-70-d закону Бугера–Ламберта–Бера нами на длине волны 330 нм получена зависимость оптической плотности от объемной концентрации водных растворов $D(C)$ — см., для примера рис. 3. Как видно из рис. 3 во всей области изученных концентраций (оптических плотностей) до $D \approx 2,5$ отн.ед. при $l = 1$ см, наблюдается достаточно строгое выполнение указанного закона, что позволяет проводить количественные спектрофотометрические определения концентраций фуллеренола-d в жидких растворах.

6. Инфракрасные спектры фуллеренола-70-d

Для идентификации полученного фуллеренола-70-d нами на приборе Shimadzu FTIR-8400S были получены ИК-спектры поглощения твердых образцов. В таблетках KBr (высушенным в атмосфере аргона), область частот $400\text{--}4400\text{ см}^{-1}$ (рис. 3).

Как видно, некоторые характеристические пики поглощения совпадают для фуллеренола-70-d и фуллерена C_{70} . В частности, пики при 2830 ± 1 , 1616 , $1362 \pm 1\text{ см}^{-1}$, слабо выраженные длинноволновые пики 994 ± 1 , $615 \pm 1\text{ см}^{-1}$, и коротковолновой триплет 3414 ± 5 , 3475 ± 5 , $3550 \pm 5\text{ см}^{-1}$. Любопытно, что наблюдаются очень существенные отличия в ИК спектрах, казалось бы, родственных фуллеренола-70-d и фуллеренола-d. В спектре последнего отсутствуют практически все пики, характеристичные одновременно для фуллеренола-70-d и фуллерена C_{70} , зато появляются новые пики при 1448 , 1591 , 1037 см^{-1} . Длинноволновый пик несколько смещается по отношению к вышеупомянутому триплету, 3421 см^{-1} . В целом, можно утверждать, что ИК спектры фуллеренола-70-d вполне информативны и могут быть использованы для идентификации последнего.

7. Масс-спектры фуллеренола-70-d

По аналогии с более легким фуллеренолом-d (отвечающим производным фуллерена C_{60} [9, 16] и синтезированных аналогично) вполне логично было бы предположить, что окисление C_{70} по указанной методике приводит к сложной смеси продуктов. Например, из C_{60} образуется смесь продуктов — полиспиртов — $C_{60}(OH)_n$, окисполиспиртов $C_{60}(OH)_{n1}O_{n2}$ или их солей $C_{60}(OH)_{n1}O_{n2}(ONa)_{n3}$. Для выяснения указанного вопроса нами был снят масс-спектр образца фуллеренола-70-d.

Рассмотрим для примера типичную масс-спектрограмму фуллеренола-d, представленную на рис. 4 (Bruker MICROTOF, ионизация электронная). На рис. 4 хорошо видны

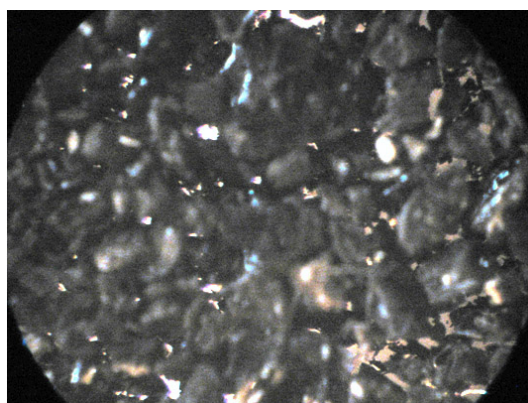


Рис. 1. Фотография кристаллов фуллеренола-70-d (увеличение в 21 раз)

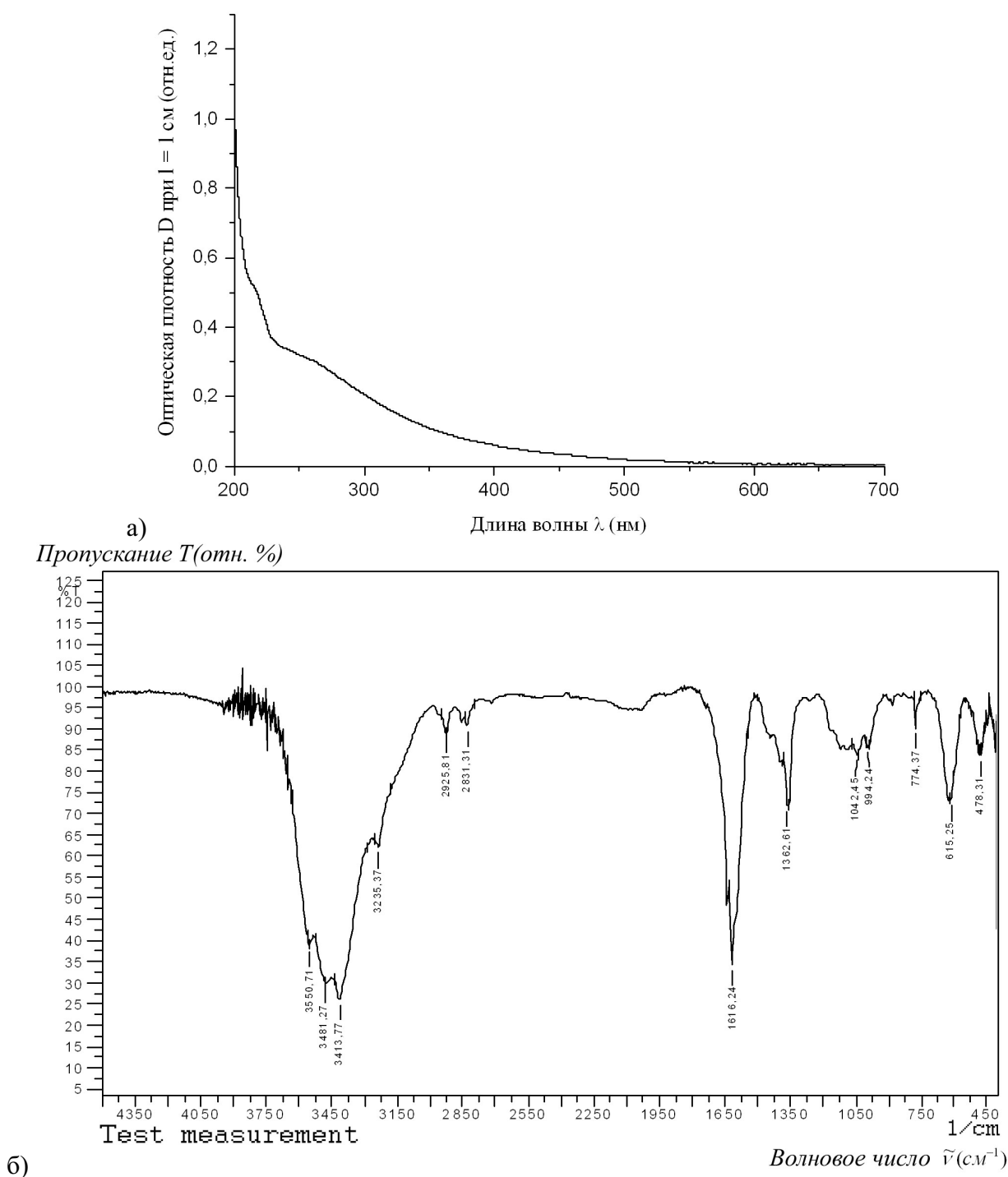


РИС. 2. Электронный — концентрация водного раствора ≈ 77 мг/л (а) и инфракрасный (б) спектры фуллеренола-70-d

масс-спектрометрические пики, отвечающие отношениям образованию «полиспиртов» — $C_{70}(OH)_n$ (причем n варьируется в широких пределах: от $n = 4$ ($m/z = 908$ а.е.), далее к $n = 5$ ($m/z = 925$ а.е.) ... , $n = 10$ ($m/z = 1010$ а.е.) ... , $n = 19$ ($m/z = 1163$ а.е.). На рис. 4 хорошо видны также рефлексы, отвечающие натриевым формам полиспиртов $C_{70}(OH)_{n1}(ONa)_{n2}$, например: $n1 = 7$, $n2 = 1$ ($m/z = 998$ а.е.), $n1 = 8$, $n2 = 2$ ($m/z = 1054$ а.е.) и т.д. Нами сознательно представлен лишь наиболее информативный

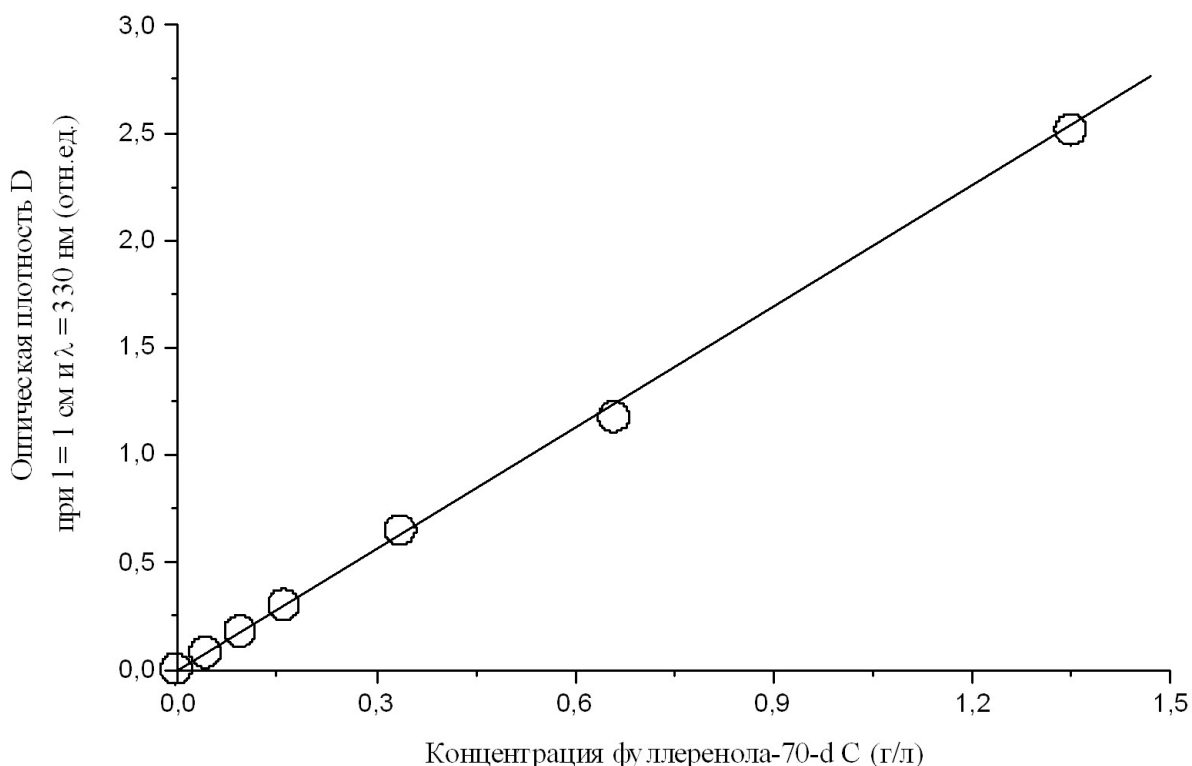


РИС. 3. Подчинение закону Бугера–Ламберта–Бера на длине волны $\lambda = 330$ нм

фрагмент масс спектрограммы $m/z = 900\text{--}1200$ а.е., поскольку при больших значениях m/z пики имеют слабую интенсивность, а меньшие значения m/z соответствуют деструктивной ионизации фуллеренола-70-d. В частности, интенсивности пиков на рис. 4 представлены в процентах от интенсивности основного пика — при $m/z = 847$ а.е., не представленного на рис. 4., этот пик, естественно невозможно соотнести ни с одной недеструктивно ионизированной формой, образующей фуллеренол-70-d. Тем не менее, мы вполне можем качественно описать полученную смесь продуктов гидроксилирования:

1. В продуктах содержатся «полиспирты» — $C_{70}(OH)_n$ и натриевые формы полиспиртов — $C_{70}(OH)_{n1}(ONa)_{n2}$;
2. В продуктах практически не содержатся «оксиполиспирты» — $C_{70}(OH)_{n1}O_{n2}$ или их соли $C_{70}(OH)_{n1}O_{n2}(ONa)_{n3}$, в отличие от продуктов реакции гидроксилирования фуллерена C_{60} [9, 16, 23], в котором содержались подобные формы;
3. Уровень гидроксилирования в реакциях с C_{70} в целом заметно ниже, чем в случае гидроксилирования C_{60} (сравни $\sum_{i=1}^2 n_i \approx 4 \div 19$ для C_{70} и $\sum_{i=1}^3 n_i \approx 12 \div 34$ для C_{60} [9, 16, 23]);
4. Также, в отличие от масс-спектров фуллеренолов-d, масс-спектры фуллеренолов-70-d при электронегативной ионизации не содержат многозарядных ионов и не подвергаются деструкции при ионизации.

В расчетах везде мы принимали условную молекулярную массу фуллеренола-70-d, равную $M/z = 1044$ а.е., т.е. отвечающей условной формуле фуллеренола-70-d $C_{70}(OH)_{12}$ (сравни с молекулярной массой фуллеренола-d, равной $M/z = 1128$ а.е., т.е. отвечающую условной формуле фуллеренола-d $C_{60}(OH)_{24}$ [9, 16, 23]).

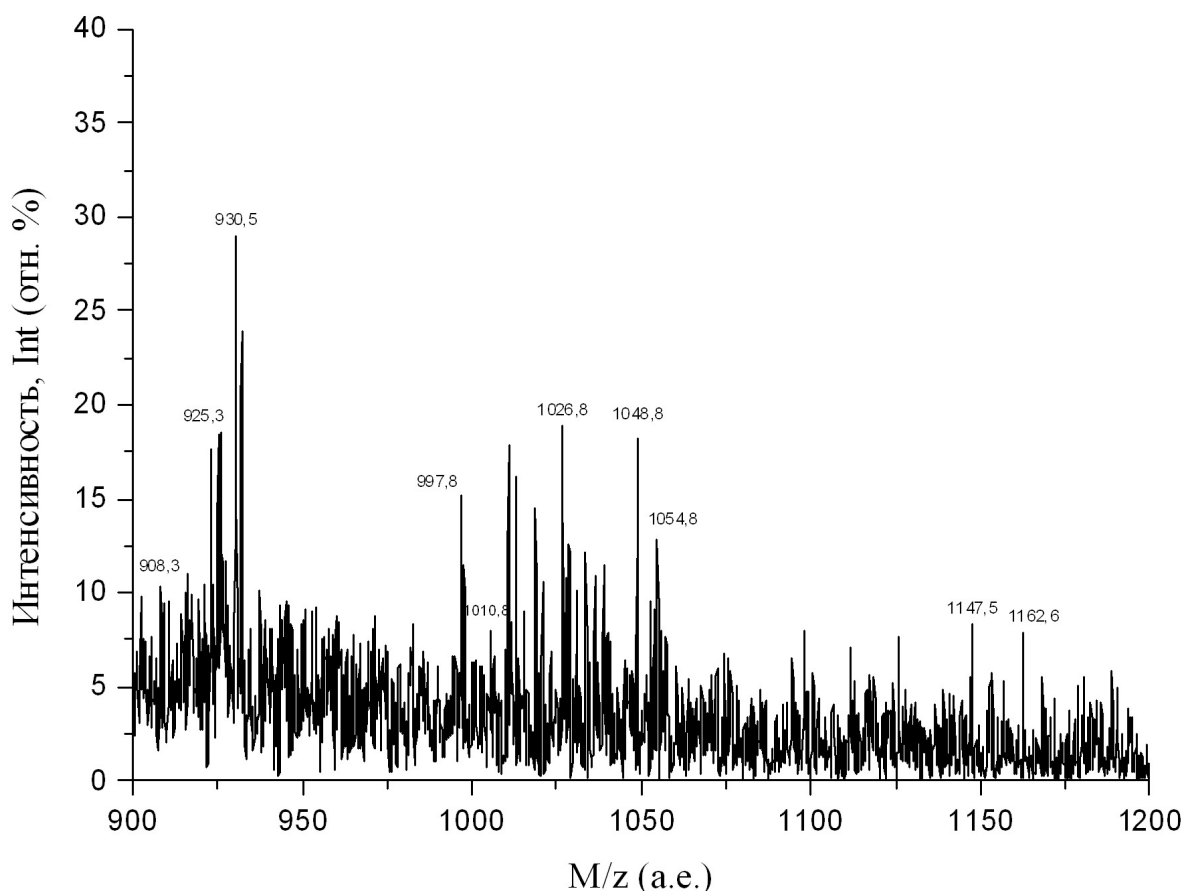


РИС. 4. Масс-спектр фуллеренола–70-d (фрагмент), пояснения в тексте

8. Определение политермической растворимости и плотности растворов фуллеренола–70-d в воде

Методом изотермического насыщения в ампулах нами была изучена растворимость фуллеренола-d в дистиллированной воде при температурах 20–80 °С. Условия насыщения были следующими: время насыщения $t = 120$ мин., температура насыщения поддерживалась с точностью $\pm 0,05$ °С, насыщение производилось в условиях шейкер-термостата при частоте встряхивания $\omega \approx 80$ с⁻¹, анализ на содержание фуллеренола–70-d в водном растворе производился гравиметрическим методом — по изменению массы при упаривании досуха водного раствора фуллеренола при температуре $T \approx 50 \pm 2$ °С и давлении $p = 0,1$ мм.рт.ст.

Полученные в результате экспериментальные данные представлены ниже в Табл. 1 и на Рис. 5.

Измерение зависимости плотности от концентрации водных растворов фуллеренола-d проводилось пикнометрическим методом. В работе использованы кварцевые пикнометры, калибровка объема проведена по дистиллированной воде, точность термостатирования при измерении плотности составляла $\Delta T = \pm 0,1 \div 0,2$ град.

Как видно из рис. 5(а), плотность насыщенных растворов фуллеренола–70-d монотонно возрастает с ростом температуры, причем форма графика зависимости $\rho_{\text{насыщен.}}(T)$ — достаточно сложная — σ -образная. Строго говоря, на вид этой зависимости (с ростом температуры насыщения) одновременно влияют сразу несколько факторов:

— уменьшение плотности растворителя (воды);

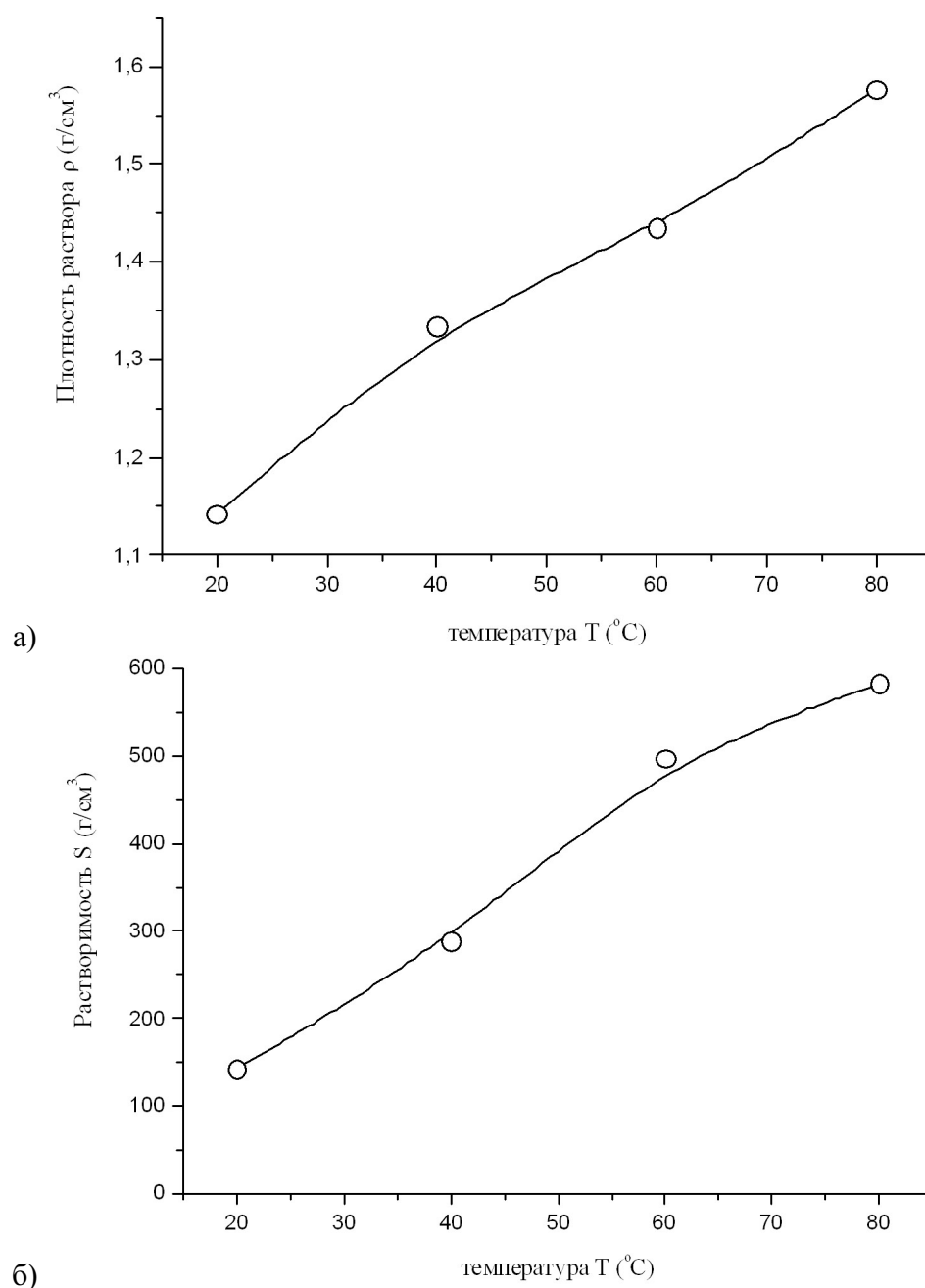


РИС. 5. Зависимость плотности (а) и растворимости (б) насыщенных водных растворов фуллеренола–70-d от температуры

- уменьшение плотности растворенного вещества (фуллеренола–70-d) в любом агрегатном состоянии (каких либо литературных данных о плотности фуллеренола нами не обнаружено, но сам факт отрицательности производной $\partial \rho_{\text{фуллеренол-70-d}} / \partial T$) не вызывает у авторов особых сомнений;
- увеличение растворимости более плотного фуллеренола–70-d в менее плотной воде в значениях массовых концентраций насыщенных растворов (см. рис. 5(б));

ТАБЛИЦА 1. Зависимость растворимости и плотности насыщенных водных растворов фуллеренола-70-d от температуры

Температура, T(°C)	Растворимость S (г/л)	Плотность ρ (г/мл)
20	142,3	1,142
40	287,4	1,334
60	497,0	1,434
80	582,2	1,576

— наконец, ослабление «слабых» физических (в частности, Ван-дер-Ваальсовых) взаимодействий и одновременное усиление химических взаимодействий между молекулами растворителя и растворенного вещества. Так что такой довольно сложный вид зависимости $\rho_{\text{насыщен.}}(T)$ не вызывает у авторов особого удивления.

Как видно из рис. 5(б), растворимость фуллеренола-70-d в воде (S) во всех концентрационных шкалах монотонно возрастает с ростом температуры, причем форма графика зависимости $S(T)$ также сложная — σ -образная. Авторы не видят и в этом факте особенных неожиданностей. Действительно, такой σ -образный температурный ход растворимости на ветви кристаллизации легкого фуллерена (или его сольвата) отнюдь не является уникальным. Например, σ -образный температурный ход растворимости характерен для ветви кристаллизации фуллерена C_{70} в о-ксилоле или для ветвей кристаллизации полуторных сольватов фуллерена C_{60} в α -хлорнафталине и α -бромнафталине (см., например, монографии [24, 25]).

В целом же, можно констатировать, что растворимость фуллеренола-70-d в воде исключительно высока для легких фуллеренов и их производных (например, в шкале г/л она практически соответствует растворимости такой хорошо растворимой соли как галит — NaCl). Более того, растворимость фуллеренола-70-d в воде резко нарастает с ростом температуры выше 60 °C и здесь уже, например, заметно превосходит растворимость галита — NaCl в тех же концентрационных шкалах.

9. Определение показателя преломления (удельной рефракции) водных растворов фуллеренола-d

Зависимость показателя преломления водных растворов фуллеренола-d (n_D^{20}) от концентрации фуллеренола-70-d (C) определялась методом рефрактометрии (см., например, [26]) на рефрактометре Аббе марки ИРФ-454Б2М (пределы измерения в проходящем свете $n_D^{25} = 1,3\text{--}1,7$, точность измерения $\Delta n_D^{20} = \pm 0,0001$, точность термостатирования $\Delta T = \pm 0,2$ К). Полученные данные представлены на Рис. 6. Из рисунка видно, что в области разбавленных растворов (до $C \approx 1$ г/л) наблюдается достаточно аномальный, на взгляд авторов ход зависимости $\Delta n_D^{20}(C)$ — последняя практически не зависит от концентрации. Далее, вплоть до очень высоких концентраций ($C \approx 1 \div 40$ г/л) наблюдается нелинейный вогнутый монотонный рост функции $\Delta n_D^{20}(C)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 11-08-00219-а, 12-03-31380 – mol_a), при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации ФЦП ГК № 16.740.11.0658 от 02.06.2011 г.

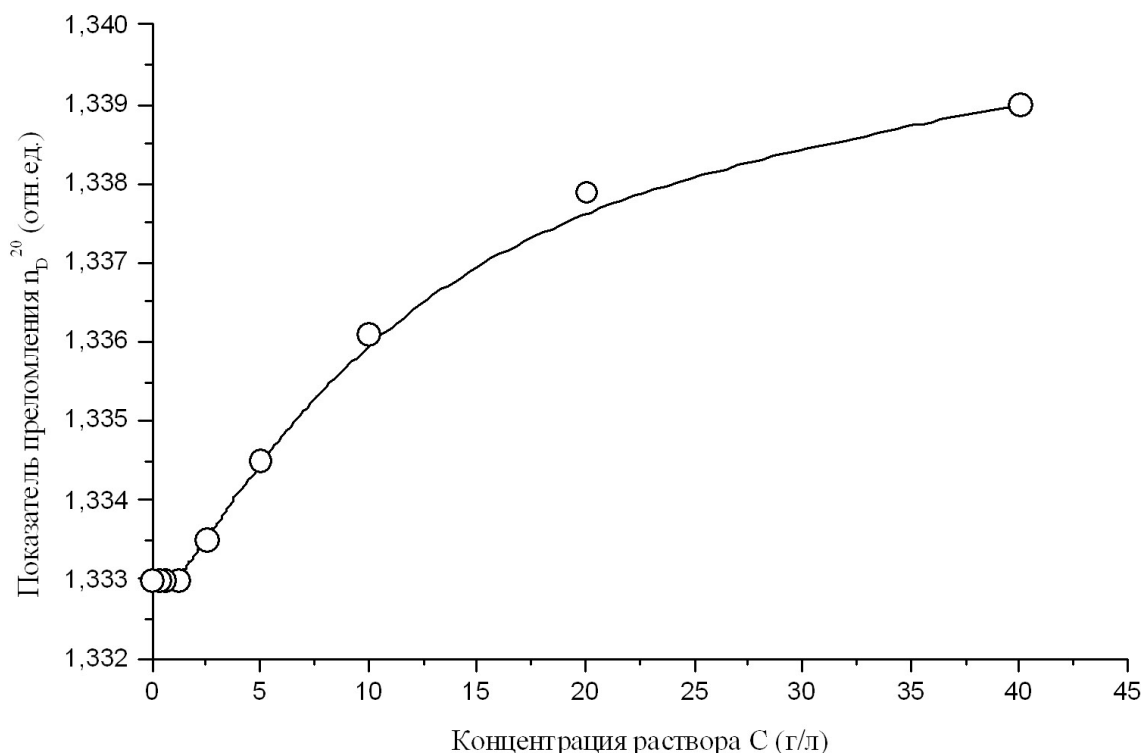


РИС. 6. Зависимость показателя преломления водных растворов n_D^{20} фуллеренола-70-d от концентрации фуллеренола-70-d в водных растворах при 20 °C

Литература

- [1] Piotrovskii L.B., Kiselev O.I. Fullerenes in biology. — Rostok, Saint-Petersburg, 2006. — 334 p.
- [2] Heymann D. Solubility of C_{60} in alcohols and alkanes // Carbon. — 1996. — V. 34, No. 5. — P. 627–631.
- [3] Beck M. T., Mandi G. Solubility of C_{60} // Fullerene Sci. Technol. — 1997. — V. 5, No. 2. — P. 291–310.
- [4] Korobov M. V., Smith A. L. Solubility of fullerenes. — JOHN WILEY & SONS, New York, 2000. — 53 p.
- [5] Semenov K.N., Charykov N.A., et al. Solubility of light fullerenes in organic solvents // J. Chem. Eng. Data. — 2010. — V. 55, No. 1. — P. 13–36.
- [6] Heymann D. Solubility of fullerenes C_{60} and C_{70} in seven normal alcohols and their deduced solubility in water // Fullerene Sci. Technol. — 1996. — V. 4, No. 3. — P. 509–515.
- [7] Heymann D. Solubility of fullerenes C_{60} and C_{70} in water // Lunar and Planetary Science. — 1996. — V. 27. — P. 543–544.
- [8] Semenov K.N., Charykov N.A., et al. Solubility of bromofullerenes $C_{60}Br_n$ ($n = 6, 8, 24$) in aqueous-ethanolic mixtures at 25 °C // Rus. J. Appl. Chem. — 2010. — V. 83, No. 6. — P. 997–1000.
- [9] Gracheva I. E., Moshnikov V. A., et al. Nanostructured materials obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes // J. Non-Crystalline Solids. — 2012. — V. 358, No. 2. — P. 433–439.
- [10] Chen B.H., Huang J.P., et al. Synthesis of octadecahydroxylated C_{70} // Synth. Comm. — 1998. — V. 28, No. 19. — P. 3515–3525.
- [11] Wang B.C., Wang H.W., et al. Theoretical studies of $C_{70}(OH)_n$ ($n = 14, 16, 18$ and 20) fullereneols // J. Mol. Structure (Theochem). — 2002. — V. 581. — P. 177–186.
- [12] Xia H., Jiang Z., et al. Fullereneol-containing materials derived by sol-gel processing // J. Mater. Sci. Technol. — 2004. — V. 20, No. 5. — P. 555–557.
- [13] Chiang L.Y., Wang L.Y., et al. Efficient synthesis of polyhydroxylated fullerene derivatives via hydrolysis of polycyclosulfated precursors // J. Org. Chem. — 1994. — V. 59, No. 14. — P. 3960–3968.
- [14] Meier M.S., Kiegiel J. Preparation and Characterization of the Fullerene Diols 1,2- $C_{60}(OH)_2$, 1,2- $C_{70}(OH)_2$, and 5,6- $C_{70}(OH)_2$ // Org. Lett. — 2001. — V. 3, No. 11. — P. 1717–1719.

- [15] Li J., Takeuchi A., et al. C₆₀ fullerol formation catalysed by quaternary ammonium hydroxides // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1993. — V. 23. — P. 1784–1785.
- [16] Semenov K.N., Keskinov V.A., Charykov N.A. Fullerenol synthesis and identification properties of the fullerenol water solutions // J. Chem. Eng. Data. — 2011. — V. 56, No. 2. — P. 230–239.
- [17] Ponomarev A.N., Yudovich M.E., Charykov N.A. Some features of analysis of solutions of fullerenes C₆₀ and C₇₀ by their absorption spectra // Opt. a. Spectr. — 2000. — V. 88, No. 2. — P. 230–232.
- [18] Semenov K.N., Charykov N.A., Arapov O.V. Temperature dependence of the light fullerenes solubility in natural oils and animal fats // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. — 2009. — V. 17, No. 3. — P. 230–248.
- [19] Semenov K.N., Charykov N.A., et al. Solubility of light fullerenes in organic solvents // J. Chem. Eng. Data. — 2010. — V. 55, No. 1. — P. 13–36.
- [20] Sivaraman N., Dhamodaran R., et al. Solubility of C₇₀ in organic solvents // Fullerene Sci. Technol. — 1994. — V. 2, No. 3. — P. 233–246.
- [21] Semenov K.N., Charykov N.A., Axel'rod B.M. Temperature dependence of solubility of individual light fullerenes and industrial fullerene mixture in 1-chloronaphthalene and 1-bromonaphthalene // J. Chem. Eng. Data. — 2010. — V. 55, No. 7. — P. 2373–2378.
- [22] Semenov K.N., Letenko D.G., et al. Solubility of bromine derivatives of C₆₀Br_n fullerene in α -chloroand α -Bromonaphthalene in the temperature range 10–60 °C // Russ. J. Phys. Chem. A. — 2011. — V. 85, No. 1. — P. 62–67.
- [23] Semenov K.N., Letenko D.G., et al. Synthesis and identification of fullerenol prepared by the direct oxidation route // Russ. J. Appl. Chem. — 2010. — V. 83, No. 12. — P. 2076–2080.
- [24] Semenov K., Charykov N. Solubility of kigth fullerenes and there derivatives — LAMBERT Academic Publishing, Germany, 2011. — 237 p.
- [25] Semenov K.N., Charykov N.A. Chapter in Handbook on Fullerene: Synthesis, Properties and Applications. Phase Equilibria in Fullerene — Containing Systems. — Nova Sciences Publishers, New York, 2011. — 567 p.
- [26] Ioffe B.V. Refractometric methods in chemistry. — Khimiya, Leningrad, 1983. — 243 p.