

СУЧАСНІ МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ЕНДОФУЛЛЕРЕНІВ ЗАЛІЗА

Ол.Д. Золотаренко^{1,2}, Н.Е. Аханова^{4,5}, Ан.Д. Золотаренко^{1,2}, Д.В. Щур², М.Т. Габдуллин⁴, М. Уалханова⁵, Н.А. Гаврилюк¹, О.Д. Золотаренко², М.В. Чимбай^{1,2}, О.П. Рудакова^{1,2}, Мироненко Т.В.², І.В. Загорулько³, О.О. Гаврилюк¹, Ю.О. Тарасенко¹

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, 03164 Київ, Україна, o.d.zolotarenko@gmail.com

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського, 3, 03142 Київ, Україна

³Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36, 03142 Київ, Україна

⁴Казахсько-британський технічний університет (КБТУ), Толі бі 59, пр. Аль-Фарабі, 050040 Алмати, Казахстан

⁵Національна нанотехнологічна лабораторія (NNLOT), Казахський національний університет ім. Аль-Фарабі, д. 71, пр. Аль-Фарабі, 050040 Алмати, Казахстан

В огляді проаналізовані експериментальні й теоретичні дослідження, присвячені методам отримання ендометалофуллеренів (ЕМФ) заліза, а також роботи, що ставлять під сумнів ці результати через вкрай низьку ефективність методик, які застосовували в синтезах. Розглянуто переваги та недоліки методів, а також вказано сфери можливого використання таких продуктів. Показано, що ЕМФ отримують переважно двома способами – дуговим розрядом у середовищі гелію або синтезом із застосуванням методів абляції та імплантації. Незважаючи на малу кількість робіт по залізоендофуллеренам, авторам статті вдалося досягти певного прогресу в аналізі ендоедральних фуллеренів заліза. Так, зафіксовано факт отримання Fe-ендофуллеренів з їх виділенням із суміші продуктів синтезу. Крім того, спрогнозовано вплив магнітного стану атомів металу на стабільність ендоедральних фуллеренів, встановлено зв'язок між виходом ЕМФ і температурою плазми, а також хімічною природою прекурсору атомів заліза. Зокрема, встановлено, що зі збільшенням атомної маси елементів вихід ЕМФ знижується по експоненційній залежності. Зроблено висновок, що магнітні властивості ЕМФ роблять їх перспективними матеріалами у галузі клінічної діагностики (контрастні речовини для Магнітно-резонансної томографії (МРТ)), а також медицини (для магнітокерованої доставки лікарських препаратів безпосередньо до хворих органів).

Ключові слова: метало-ендофуллерени (МЕФ), залізо-ендофуллерен, магнітний стан, абляція, імплантація, дуговий розряд, виділення, синтез, прекурсор, ендофуллерен.

1. Вступ: ендометалофуллерени

На сьогоднішній день проблема зберігання водню є актуальною [1–5]. До того ж, цілком ймовірно, що в майбутньому система «фуллерит-метал-водень» зможе конкурувати з сучасними прогресивними засобами накопичення водню – найчистішого джерела енергії [6–8].

Зараз синтез вуглецевих нанотрубок (ВНТ) та інших наноструктур здійснюється різними методами: лазерним впливом на метало-графітові електроди; електродуговим випаровуванням графіту в газовому середовищі (ЕДВГвГ) [9–12] та в рідких середовищах (ЕДВГвР) за присутності каталізаторів [13]; каталітичним піролізом вуглеводневих структур [14] та ін.

Метод ЕДВГвГ у середовищі інертного газу є відносно поширеним і досить ефективним, оскільки дозволяє отримати як розчинні [15–19], так і нерозчинні вуглецеві наноматеріали (ВНМ). У створенні нових композитів активно використовуються різноманітні вуглецеві наноматеріали [20–26].

Молекули фуллерену здатні інкапсулювати атоми різних елементів, включаючи атоми заліза і навіть невеликі молекули. Фізичні властивості ендометалфуллеренів, утворених різними елементами, визначаються особливостями будови електронних оболонок, а також зарядом і масою ядер металічних атомів, вміщених у фуллеренову оболонку. Використовуючи у синтезі ендометалфуллеренів атоми різних металів (тобто змінюючи фізичні властивості атома, замкненого у фуллерен), синтезують ендометалфуллерени з різними фізичними властивостями, фактично - нові речовини. Таким чином, вивчення впливу фізичних властивостей атомів металів на утворення нового класу речовин (ендометалфуллеренів) є важливим завданням сучасної науки.

Ще однією проблемою у фізиці та хімії фуллеренів є інкорпорація атомів металу в порожнині молекул фуллеренів [27]. Інкапсуляція металів не може бути досягнута простою хімічною взаємодією атомів металу і вже сформованою молекулою фуллерену. Введення атомів металів всередину порожнистої кулі фуллеренів можливе лише під час утворення (побудови) молекули ендодфуллерену. Такі молекули називають ендодричними фуллеренами.

Залізо- ендодфуллерени є перспективними новими матеріалами для науково-прикладних цілей. Як приклад їх використання у науці й техніці, насамперед, слід згадати існуючий клас надтвердих матеріалів на основі фуллеренів та надпровідні сполуки фуллеренів з атомами лужних і лужноземельних металів відомі з 1991 р. [28–33]; тонкі плівки та розчини фуллеренів з нелінійними оптичними характеристиками [34–37]; різноманітні сполуки та полімери на основі фуллеренів з унікальними фізико-хімічними (та механічними) властивостями [35].

В огляді проаналізовано ряд експериментальних робіт [11–13, 31–33, 37] з отримання ендодфуллеренів заліза та теоретичні роботи [6, 15, 17, 18, 27, 25, 30, 34, 35], які потребують критичного перегляду.

Інтерес дослідників до метал-ендодфуллеренів (Fe, Co, Ni та їхні сплави) визначається магнітними властивостями, притаманними атомам самих металів й можливістю застосування в якості контрастних речовин при магнітно-резонансній томографії (МРТ), що дає перспективне використання в області клінічної діагностики, а також для магнітокерованого транспорту ліків безпосередньо до хворих органів.

Ендодфуллерени заліза, як вказувалося, синтезують, двома методами: в дуговому розряді, або за допомогою лазера. Проте, групою авторів роботи [62] показано, що отримання металоендодфуллеренів слабо схильних до комплексоутворення з d-металами, зокрема залізом, є досить неефективним, незважаючи на численні спроби багатьох дослідників. Встановлено, що в усіх ендодричних металофуллеренах стабілізуючий ефект Sc помітно сильніший, ніж Ti, та значно сильніший за Fe. На основі теоретичного аналізу спрогнозовано вплив магнітного стану металу на стабільність ендодричних фуллеренів.

Порожнина у фуллерені C₆₀ діаметром 7 Å є досить великою, щоб бути «господарем» і приймати всередину не лише атоми різних елементів, у тому числі атоми заліза, а й навіть невеликі молекули [38]. Серед перших спроб отримати молекули

фуллеренів з атомами металу всередині була робота Яна Чая та Річарда Е. Смоллі [39] у 1991 році. Вони синтезували фуллерени з атомом лантану всередині каркасу шляхом лазерного випаровування графітового стержня, наповненого сумішшю порошку графіту та оксиду лантану (у потоці аргону при 1200 °C): отримано фуллерени La@C₆₀, La@C₇₀ та найстійкіший – La@C₈₂.

Як відомо [40], основними методами одержання метал-ендофуллеренів (МЕФ) є:

- 1) лазерна абляція (Laser-Furnace synthesis);
- 2) метод дугового розряду постійного струму (DCArc-Discharge Synthesis);
- 3) іонна імплантація (Ion Implantation Technique).

Настільною книгою будь-якого дослідника в галузі металоендофуллеренів є монографія Хісанорі Шиохара «Ендоедричні металофуллерени. Фуллерени з металом у середині» (2015 р.) [40]. У ній наведений повний огляд сучасного стану ендоедричних металічних фуллеренів – від підготовки до функціоналізації, реакційної здатності та застосування. При цьому розглядаються методи синтезу, екстракції, поділу та очищення, а також надається уявлення щодо молекулярної та кристалічної структури фуллеренів; обговорюються різні види ендоедричних фуллеренів на основі інкапсульованих частинок, включаючи карбіди, нітриди, сульфіді, оксиди, неметалічні та неендоєдричні металофуллерени, а також результати скануючої тунельної мікроскопії, досліджень електронними, вібраційними, магнітними та оптичними методами.

2. Експериментальні можливості синтезу ендоедричних залізо-фуллеренів

Початок робіт з експериментального одержання ендоедричних залізо-фуллеренових комплексів припадає на 90-ті роки минулого століття [30]. Крім суто наукового, інтерес до цих сполук, насамперед водорозчинних, мотивується можливістю використання їх в якості контрастних речовин при проведенні МРТ - досліджень [42, 43], а також для магнітно-контрольованої доставки ліків до хворих органів [44].

Мас-спектрометрія використовують для успішної характеристики систем на присутність атомів металу, але такий метод аналізу не відповідає на питання, де саме знаходиться атом металу –внутрішній (рис. 1) або зовнішній стінці каркасу фуллеренової порожнини [45].

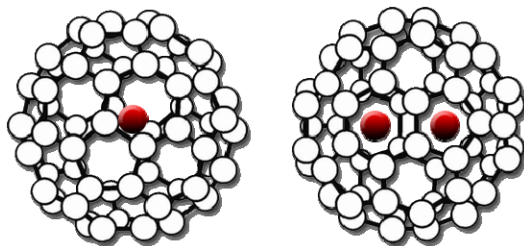


Рис. 1. Зображення ендоедричних фуллеренів, які містять один або два атоми металу в порожнині [27]: ○ – атоми вуглецю; ● – атоми металу.

Одну з перших спроб отримати сполуки заліза з фуллеренами здійснено під керівництвом Б.С. Фрейзера [46, 47], результатом якої стало отримання екзоєдричних сполук металофуллеренів. Відомо, що ароматична природа фуллеренів із 5- та 6-членними кільцями та низькими потенціалами відновлення свідчить, що вони можуть діяти як ліганди (циклопентадієніл або бензол), і утворювати комплекси з атомами металів – донорами електронів. Наприклад, екзоєдричний комплекс FeC₆₀⁺ синтезували у 1991 році за методикою [46] та аналізували на мас-спектрометрі Фур'є «Nicolet FTMS-2000»:

1. Частинки Fe⁺ одержували лазерним випаровуванням Fe-мішені у електромагнітному джерелі;

2. Далі частинки Fe^+ реагують з алкенами при тиску $1 \cdot 10^{-6}$ Торр з утворенням $\text{Fe}-(\text{C}_n\text{H}_{2n})^+$ ($n=2-5$);

3. Потім частинки $\text{Fe}-(\text{C}_n\text{H}_{2n})^+$ піддавали лігандообміну з отриманими раніше C_{60} і C_{70} при 350°C , у результаті чого утворюються FeC_{60}^+ і FeC_{70}^+ , а також інші частинки меншої маси. Складні частинки FeC_{60}^+ і FeC_{70}^+ не вступають у подальшу реакцію з фоновим алкеном.

4. У роботі [47] ендоедральний металофуллерен $\text{Ni}(\text{C}_{60})^{2+}$ отримували у кілька етапів аналогічним методом (у газовій фазі в результаті прямого додавання C_{60} до NiC_{60}^{+6}) і досліджували на мас-спектрометрі Фур'є.

Обрані умови експерименту не сприяли проникненню іонів металу всередину молекул фуллерену: попередньо сформовані молекули фуллерену та низька температура (350°C) дозволяє лише проходження обмінних реакцій.

У 1992 р. Т. Прадіп [45] отримав металофуллерен FeC_{60} електродуговим випарюванням графіту в атмосфері пентакарбонілу заліза $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Реакційну камеру відкачували до вакууму $\approx 10^{-6}$ Торр. Потім у неї через голчастий клапан закачували гелій до тиску ~ 50 Торр. Реагент $\text{Fe}(\text{CO})_5$ і He пропускали з однаковою швидкістю. Отриману в результаті процесу сажу промивали діетиловим ефіром. Залишок екстрагували на апараті Сокслета толуолом протягом 3 годин. Екстракт сушили у вакуумі при 107°C для видалення летких сполук заліза. Мас-спектрометрія екстракту продукту синтезу дає піки з масовими числами 776, 752, 728, які відповідають молекулам FeC_{66} , FeC_{58} , FeC_{56} .

Г.Н. Чурилов та ін. у 1997 році [48] для ідентифікації ендофуллеренів заліза застосували інфрачервону та ультрафіолетову спектроскопію, електронний парамагнітний резонанс та спектроскопію Р. Мессбауера (рис. 2, табл. 1). Для синтезу залізовмісних фуллеренових комплексів автори використали плазмохімічний реактор, робота якого заснована на здатності самофокусуватися у струмені вуглецевої плазми, що проходить крізь конічний отвір у зовнішньому графітовому електроді в охолоджувану водою мідну колону (трубку). Центральним електродом слугує стержень С-3 для спектрального аналізу з осьовим отвором, заповненим порошком карбонілу заліза (ТУ 6-09-3000-78). У струмінь плазми подається гелій зі швидкістю 3-4 л/хв, а на дугу – струм частотою 66 кГц і максимальним значенням сили струму 300 А. Отриману сажу заливали неполярним розчинником, зазвичай бензолом або толуолом. Розчин фільтрували та випарювали, а сухий залишок (фуллеренову суміш) досліджували. Міцний ковалентний зв'язок (або висока локальна симетрія) та наявність додаткової лінії у спектрі ЕПР залізовмісних фуллеренових комплексів, на думку авторів роботи, свідчать, що атоми заліза розташовуються у порожнинах молекул фуллеренів.

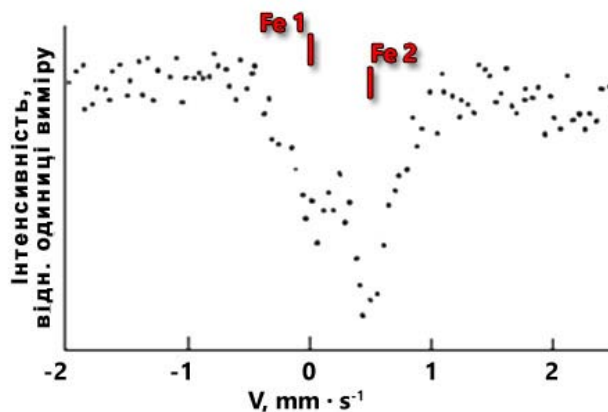


Рис. 2. Мессбауерівський спектр продуктів плазмохімічного синтезу фуллеренів із залізом [48], де виражено наявність двох фаз Fe1 та Fe2: Fe1 – це сполучення, де залізо

розташоване всередині каркасу фуллеренової молекули; Fe2 – це сполучення, де залізо зв'язане з поверхнею фуллерену.

Таблиця 1. Результати розрахунків параметрів продуктів плазмохімічного синтезу комплексів фуллеренів із залізом [48] (ефект Р. Месбауера)

	δ	ε	Γ	S
	$\pm 0.02 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$	$\pm 0.04 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$	$\pm 0.02 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$	$\pm 0.05 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$
Fe1	-0.15	0	0.37	0.34
Fe2	0.36	0	0.38	0.66

Позначення: δ – хімічний зсув відносно α -Fe, ε – квадрупольне розщеплення, Γ – лінії спектру, S – доля вмісту фази заліза.

У статті К. Sueki та ін. (1999 р.) [41] досліджено утворення металофуллеренів для 23 елементів та отримано експериментальні дані для металофуллеренів з Zr, Hf, Nb. Встановлено, що відносні виходи металофуллеренів приблизно такі ж, як і $M@C_{82}$ (M = елементи груп 2 і 3), але експоненційно зменшуються зі збільшенням номера групи металу. Виходи Fe та Co, оцінені у менш ніж одну соту частину виходу для $M@C_{82}$ (M = лантанод).

Окремої уваги заслуговують роботи групи дослідників з Японії Т. Учїда, Х. Мінезаки та ін. [49–55]. Для отримання ендоедричних металофуллеренів вони використали в якості джерела іонів електронний циклотронний резонанс (Anelectroncy - clotron resonance ion source – ECRIS) [49] та метод імплантації ендофуллерену [50–52]. Автори розробили технологію синтезу залізо-ендоедричних фуллеренів $Fe@C_{60}$ методом іонної імплантації – шляхом опромінення тонких плівок C_{60} іонами Fe^+ [53–55]. У цих роботах тонку плівку C_{60} опромінювали низькоенергетичним пучком іонів Fe^+ , отриманим за допомогою системи уповільнення. Енергію потоку іонів заліза змінювали від 50 до 250 еВ. Дозу опромінення регулювали від $6,67 \cdot 10^{12}$ до $6,67 \cdot 10^{14}$ іонів/см². Тонку плівку C_{60} , опромінену Fe^+ , вивчали за допомогою високоефективної рідинної хроматографії та лазерної десорбційної/іонізаційної часопротитної мас-спектрометрії, підтверджуючи наявність піку з відношенням маса/заряд (z/m) 776, який відповідає частинкам Fe^+C_{60} . При цьому максимальна інтенсивність піку з z/m 776 спостерігається при опроміненні потоком іонів заліза з енергією та дозами 50 еВ і $3,30 \cdot 10^{13}$ іонів/см² відповідно. Автори змогли відокремити Fe^+C_{60} від тонкої плівки C_{60} , опроміненої іонами заліза, тобто ідентифікували комплекс Fe^+C_{60} як новий матеріал. Проте вихід був досить низьким, оскільки іонними пучками опромінювали лише поверхні тонких плівок C_{60} (кількість обробленого вихідного матеріалу була дуже малою).

Тому дослідники спробували синтезувати залізо-ендоедричні фуллерени в плазмі за допомогою того ж методу отримання іонів Fe [56]. До цього часу вже можна було отримати $N@C_{60}$ в ECR-плазмі [57, 58]. Але експеримент не мав успіху – більшість молекул фуллерену були зруйновані в плазмі, а вихід продукту був мінімальним. Високотемпературні електрони, ймовірно, пошкодили фуллерени та металоендофуллерени. Справа у тому, що енергія, необхідна для створення плазми заліза, є набагато вищою, ніж потрібна для створення плазми з фуллереном. Оскільки умови плазменного синтезу різних наноструктур суттєво відрізняються, важко створити щільну змішану плазму. Тому дослідникам потрібно було розробити методику, що не ушкоджує металофуллерени при більш високій потужності джерела мікрохвильової енергії. Вони використовували метод змішування газу, для охолодження плазми та зменшення тим самим дисоціації фуллерену. На основі отриманих результатів виявився ефективним метод додавання до плазми газових сумішей гелію – He-Ar та He-Xe, що знижує розкладання фуллерену [56].

Незважаючи на наші спроби знайти підтвердження результатів, отриманих групою дослідників Т. Учїда, Х. Мінезакі та ін., щодо підвищення виходу Fe@C₆₀ в плазмі, позитивного висновку дійти не вдалося. Узагальненням робіт цих авторів стала стаття [52], де повідомляється про матеріалознавчі експерименти, проведені нещодавно з використанням біонаноелектронного циклотронного резонансного джерела іонів (ECRIS) в Університеті Тойо. Вчені дослідили кілька методів синтезу ендоедрального C₆₀ за допомогою процесу зіткнення іонів у ECRIS. Виявилось, що в установку ECRIS можна встановити додаткове обладнання, тож метод Bio-Nano ECRIS підходить для тестування отриманих матеріалів.

Автори колективу В.Т. Лебедєв, М.В. Суясов, А.А. Сжогін [43] синтезували ендофуллерени 3*d*-металів електродуговим методом у гелієвому середовищі (постійний струм 140 А і тиск гелію 380 мм рт.ст.) за допомогою графітових електродів із вмістом піролізних добавок куди входять фталоціаніни 3*d*-металів. Це незвичні прекурсори у синтезі металоендофуллеренів. Зазвичай, у таких процесах використовують оксиди металів, для заліза - пентакарбоніл заліза. Порошок фталоціаніну заліза витримували при 840 °С у потоці гелію протягом 1,5 год. В результаті отримано продукт піролізу з вмістом Fe 30,0% мас. Як випливає з тексту винаходу, хімічний склад піролізату визначено не було. Внаслідок електродугового випаровування графітових електродів утворюється фуллереновмісна сажа, з якої у два етапи виділяли порожні фуллерени та ендофуллерени 3*d*-металів. Спочатку порожні фуллерени виділяли екстракцією о-ксилолом. Після чого ендофуллерени 3*d*-металів екстрагували у вигляді комплексу з розчинником, яким слугує суміш N,N-диметилформамід з гідразингідратом. Встановлено, що таким методом синтезу вдається підвищити вихід ендофуллеренів 3*d*-металів. Новизною у цитованій роботі є те, що для випарювання електричною дугою використовували графітові електроди, що містять піролізну добавку – фталоціаніни 3*d*-металів, а розділення порожніх фуллеренів та ендофуллеренів 3*d*-металів проводили у два етапи.

Слід зазначити, що, незважаючи на багаторічну та досить успішну роботу з синтезу залізо-ендральних фуллеренів, де атоми заліза знаходяться у каркасі фуллерену, утворення таких сполук все ще піддається сумніву як у теоретичних [59], так і в експериментальних дослідженнях [60 та ін.]. Наприклад, автори роботи [59] (2016 р.), у тому числі авторитетний дослідник-теоретик А. А. Попов, стверджують, що ендофуллерени заліза (група 3*d*-металів) не синтезуються в електричній дузі та плазмі через те, що утворені зв'язки Fe-C є слабкими та існують дуже короткий час, якого недостатньо для утворення ендофуллерену.

У 1994 р. [60] Е.М. Brunzman з командою співавторів отримали ендофуллерени 3-*d* металів електродуговим випарюванням графітових електродів, заповнених порошкоподібною сумішшю оксидів Fe, Ni, Co з графітом у молярному співвідношенні метал/вуглець ~0,04. З утвореної сажі методом магнітного градієнтного поля формували магнітні нанокристаліти. У продуктах синтезу залізо-ендоедричних фуллеренів не виявлено. З нашої точки зору, це можливо з двох причин: слабкості Fe-C-зв'язків [59] та експериментально встановленого експоненційного зменшення виходу МЕФ зі збільшенням номеру групи таблиці Менделєєва, де елемент розташований [41].

3. Теоретичні розрахунки моделей ендоедральних залізо-фуллеренових комплексів

У роботі [61] Chun-Mei Tang та ін. застосовано метод, який ґрунтується на теорії функціоналу густини (ТФГ), для порівняння структурних та електронних властивостей Fe@C₆₀ і C₅₉Fe. За результатами розрахунків зроблено висновок, що серед шести можливих оптимізованих геометрій комплексу Fe@C₆₀ найбільш вигідним є ендоедричне

розташування атома Fe під центром гексагонального кільця (Fe@C₆₀-6). Енергетичний зазор Fe@C₆₀-6 є нижчим, ніж у C₅₉Fe і C₆₀, що свідчить про більш високу хімічну реакційну здатність цього комплексу. Магнітний момент атома Fe в Fe@C₆₀-6 певною мірою зберігається, хоча має місце гібридизація між атомом Fe та атомами C каркасу.

У роботі R.E. Estrada-Salas та ін. [62] також вивчали структурні та електронні властивості M@C₆₀ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu або Zn) іншим методом. Для кожного ендоедричного металофуллерену розраховані енергетичні структури (конфігурації), що мають мінімальну енергію. Виявлено гібридизацію між 3d-орбіталями Mn, Fe, Co та Ni та молекулярними орбіталями C₆₀, що свідчить про наявність хімічного зв'язку між атомами металу та атомами вуглецю молекули фуллерену. До того ж, між орбіталями Cu та Zn та орбіталями молекули C₆₀ цього явища не спостерігається. Такі результати отримані у випадку, коли атом металу переважно розташовується всередині фуллеренового каркасу. Ендоедричні металофуллерени – Mn@C₆₀, Fe@C₆₀, Co@C₆₀ і Cu@C₆₀ володіють парамагнітними властивостями.

На основі розрахунків з використанням методу функціоналу густини Guohua Gao з співавторами [63] показали, що молекула C₆₀ може діяти як хімічна комірка Фарадея [63], в яку інкапсульовано металічний кластер з магнітними властивостями та високою реакційною здатністю. Як приклад, автори виявили, що C₆₀ може інкапсульовати кластер Fe₃, однак кластер Fe₂ інкапсульюється набагато рідше. Набір спінових станів (9) Fe₃@C₆₀ дуже великий та порівнянний з (11) вільного кластера Fe₃. Площина трикутника кластера виявляється перпендикулярною до осі S₆ фуллерену.

М.Б. Джаван та ін. [64] (2010 р.) за допомогою того ж методу, що й у [61], розрахували повну енергію ендоедричного та екзоєдричного мікрокаркасів C₆₀, легованого перехідними металами (Fe, Co). Повна оптимізація геометрії біля мінімуму кривих енергії зв'язку показує, що найбільш стабільне положення атома Fe у системі перехідних металів (ПМ) @C₆₀ нижче атома вуглецю, а положення атома Co – нижче середини подвійного зв'язку між атомами вуглецю. Крім того, найстабільніша позиція обох атомів перехідних металів (ПМ) у системах ПМ@C₆₀ – над подвійним зв'язком. Результати розрахунків свідчать, що для всіх досліджених структур атом Co має вищу енергію зв'язку, ніж атом Fe. Також виявлено, що для всіх комплексів додаткові піки, внесені станами ПМ-3d, 4s і 4p, з'являються у найвищій зайнятій молекулярній щільності та найнижчому незайнятому молекулярному орбітальному слоті кластера-господаря, що є цілком логічним. Стани середньої щільності в основному зумовлені гібридизацією між орбіталями ПМ-3d, 4s і 4p та π-орбіталями. Внаслідок взаємодії атома ПМ з каркасом фуллерену заряд орбіталі ПМ-4s зменшується до орбіталей ПМ-3d і 4p, а магнітний момент внесеного ПМ – атома у всіх випадках зменшується. Крім того, зарядовий аналіз Маллікена показує, що загальний перенос заряду відбувається від атома ПМ до каркасу фуллерену.

У теоретичних роботах С.Г. Семенова та ін. [45, 56, 65, 69, 70] стверджується, що виробництво металофуллеренів обмежене малим виходом та труднощами виділення із суміші продуктів синтезу. Все це підкреслює необхідність створення ефективного методу синтезу наноструктур.

У роботі [65] структурні параметри комплексу Fe@C₆₀ визначено з теорії функціоналу густини. Виявлено, що для всіх рівноважних ядерних змін визначено коливальні спектри і параметр зміщення ендоедру (Δ), тобто відстань між ядром атома заліза та центром інерції ізотопно-однорідної вуглецевої оболонки (де величина Δ дорівнює довжині вектора зсуву $(1 + m_M/m_\Omega)r_M$, де Mt – метал, r_M - радіус-вектор ядра Mt в координатній системі центру інерції ендоедру Mt@Ω і m_M/m_Ω - відносно маси ендоедру Mt до маси оболонки Ω) [65]. Тобто стан (A1//C3v)-Fe@C₆₀, який характеризується квадратом спінового моменту електрона 3,07 ат.од., вільною

валентністю 4,15, дипольним моментом 1,15 D і зсувом ядра Fe на 172 пм відносно центру інерції C₆₀ (оболонки порожнини), відповідає мінімуму енергії [65]. Транспозиція Стоуна-Уелса [66] у квазітриpletному стані збільшує енергію ендокмплексу на 1,56 eV і на 0,79 eV – у квазіквiнтетному стані. Цей самий метод автори [66] застосували для дослідження структури ендомолекули Fe@C₆₀(OH)₃₀. Показано, що tripletний стан ендоексу є енергетично найнижчим серед чотирьох його станів, які відповідають різним спіновим наборам і положенням ядра Fe у порожнині фуллерену. Цей стан характеризується зв'язком між атомом заліза та одним з двох бензоїдних циклів вуглецевого каркасу, шістьма міжядерними відстанями Fe–C (208 пм) та електронною конфігурацією 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d^{7.24}s^{0.14}4p^{0.3} для заліза з спиноюю густиною 2.36 [66].

У роботі М.В. Рижкова та ін. [67] 2017 р. розраховані електронні структури ендоедричних форм фуллеренів C₂₈, C₄₀, C₆₀, які містять у внутрішній сферичній порожнині 3d- C₂₈ атоми Sc, Ti і Fe, та C₈₀, який інкапсулює кластери карбиду M₂C₂ (M = Sc, Ti, Fe). Для каркасів C₆₀ і C₈₀ автори вказали на переважне розташування атомів металу та їх вуглецевих кластерів поблизу внутрішньої поверхні фуллеренової оболонки. Встановлено, що в усіх ендоедричних металофуллеренах стабілізуючий ефект Sc помітно сильніший, ніж у Ti та значно сильніший, ніж у Fe. Стійкість комплексів M@C₆₀ і M₂C₂@C₈₀ з Sc стає вищою, ніж у систем з Ti і Fe. У роботі також спрогнозовано вплив магнітного стану атомів металів на стабільність ендоедральних металофуллеренів.

У роботі [68] з позиції теорії функціоналу густини (ТФГ) автори (Tianwei та ін.) вперше передбачена можливість використання ендоедричних металофуллеренів M@C₆₀ (M = Na, K, Rb, Cs, Sc, Ti, M, Fe) в якості каталізаторів перспективної високоефективної реакції (ВЕР) виділення водню. Каталітично активним центром у цьому випадку є C-атом, а характеристики ВЕР M@C₆₀ навіть кращі, ніж у сучасних Pt- і MoS₂ – каталізаторів. Відмінні каталітичні властивості пов'язані з перенесенням заряду між атомом металу та каркасом C₆₀. Оскільки ендоедральні металофуллерени можуть бути застосовані в експерименті, ці результати, на думку авторів, сприятимуть створенню нового класу недорогих та ефективних каталізаторів (ВЕР) для виробництва водню.

4. Препаративне отримання ендофуллеренів заліза

Отримання ендофуллеренів d-металів, зокрема заліза, виявилось недостатньо ефективним, незважаючи на численні спроби багатьох дослідників. Деякі автори взагалі заперечують можливість утворення Fe-ендофуллеренів через надзвичайну слабкість зв'язків між атомами заліза та атомами вуглецю фуллерену [59]. Інші вказують на експоненційне зниження виходу метало- ендофуллеренів (МЕФ) зі збільшенням номеру в таблиці Д.І. Менделєєва, в якій знаходиться метал [41]. Тим не менш, Fe-ендофуллерени все ж отримують, хоча й з дуже малими виходами та великими труднощами їх вилучення із суміші продуктів синтезу (рис. 3, табл. 2), оскільки не забезпечується повнота вилучення ендофуллеренів із сажі (розчинність фуллеренів у толуолі не перевищує 2 мг/мл [71]).

Залізо- ендофуллерени отримують переважно двома традиційними методами: у плазмі, яка генерується електричною дугою, або за допомогою лазера (методи абляції та імплантації). На відміну від отримання та вивчення властивостей МЕФ – речовин інших металів, робіт про залізо- ендофуллерени зустрічається значно менше. Зосередимо увагу на залежності виходу цих МЕФ від температури плазми (насамперед у процесах залучення атомів заліза до утворюючої молекули фуллерену [56-66]). Можна відзначити наявність в реакційному середовищі газів, які не утворюють комплекси з фуллеренами; і ймовірна залежність від хімічної природи вихідного стану атомів заліза (вихідного реагенту синтезу). Наприклад, у роботі [43] для синтезу в електричній дузі використовується піролізат фталоціаніну заліза, а не оксиди заліза (або пентакарбоніл заліза), що не

заперечується у науково-дослідній роботі [72].

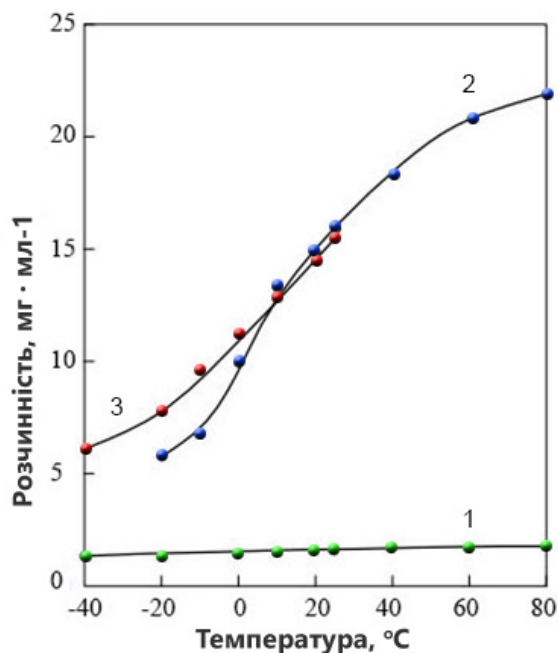


Рис. 3. Температурна залежність розчинності фуллерену C_{70} у толуолі (1-●), ксилолі (2-●) та CS_2 (3-●) [71].

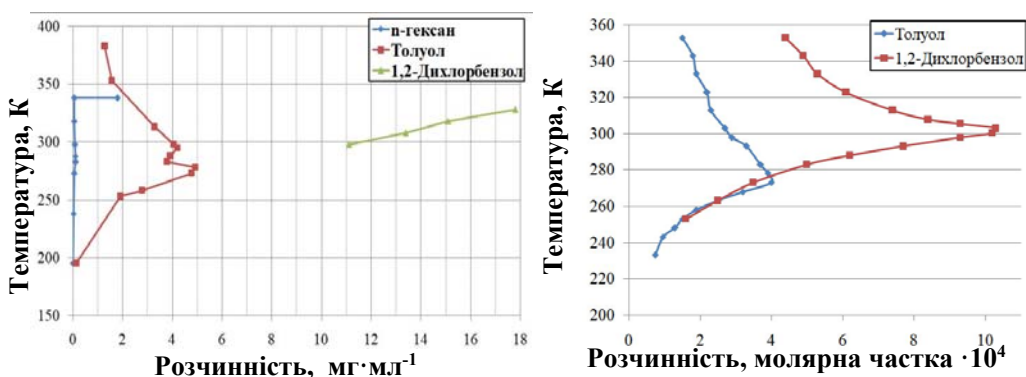


Рис. 4. Діаграми розчинності фуллерену C_{60} при різних температурах (графічне зображення даних таблиці [71]).

5. Висновки: факти й перспективи

1. Показано, що ендодфуллерени заліза синтезуються двома традиційними методами:
 1. Електродугова плазмохімія;
 2. Лазерна абляція та імплантація.
2. Встановлені можливості та умови синтезу ендодфуллеренів заліза. Це дозволяє припинити дискусії про можливість існування його ендоедральних форм.
3. Показано виділення ендодфуллеренів заліза із суміші продуктів.
4. Встановлена залежність продукту синтезу ендодфуллерену заліза від хімічної природи прекурсор (атомів заліза). Важливу роль має хімічний стан атома заліза, який використовується у синтезі.

Відмічено, що зі збільшенням номера групи таблиці Д.І. Менделєєва, в якій знаходиться метал, вихід ендодметалофуллеренів знижується по експоненційній залежності.

5. Показано, що методи отримання ендодфуллеренів, у тому числі заліза, сьогодні є недостатньо ефективним для промислового виробництва. А саме:
 - оптимальні умови синтезу при яких виходи ендодфуллерену заліза будуть значними;
 - труднощі з вилученням ендодфуллерену заліза із суміші продуктів (сажі) синтезу.Це пов'язано з недостатнім вивченням розчинності ендодфуллерену заліза у розчинниках (вторинна обробка – екстракція та кристалізація).
6. Спрогнозовано вплив магнітного стану атомів металу на стабільність ендоедральних фуллеренів, що дозволяє розвивати напрямок щодо створення матеріалів, які реагують на різні довжини хвиль в широкому діапазоні.

Не дивлячись на те, що деякі науковці заперечують теоретичне утворення Fe-ендодфуллеренів, дослідники змогли практично синтезувати ендодфуллерен заліза. Ми вважаємо, що це досягнуто шляхом захоплення атому заліза фуллереном, який формується у парові фазі.
7. Наявність всередині фуллерену атомів заліза надає такій молекулі магнітні властивості, що дозволяє створювати нові матеріали, що реагують на різні довжини хвиль (це нове обладнання, радіаційний захист та багато іншого), а також для медицини, що дозволить створити магнітну адресну доставку ліків до зони захворювання (рак, пухлини, навіть жировики та інш.) або дозволить створити потужні нетоксичні контрасти для МРТ та також інших застосувань.

Література

1. *Schur D.V., Lavrenko V.A.* Studies of titanium-hydrogen plasma interaction // *Vacuum*. – 1993. – V. 4, No. 9. – P. 897–898.
2. *Schur D.V., Veziroglu A., Zaginaychenko S.Y., Matysina Z.A., Veziroglu T.N., Gabdullin M.T., Ramazanov T.S., Zolotareno An.D., Zolotareno Al.D.* Theoretical studies of lithium–aluminum amid and ammonium as perspective hydrogen storage // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44, No. 45. – P. 24810–24820.
3. *Matysina Z.A., Zaginajchenko S.Y., Shhur D.V., Zolotareno A.D., Zolotareno Al.D., Gabdullin T.M.* Alkali and potassium almates are perspective hydrogen substitutes // *Alternativnaya Energetika i Ekologiya (ISJAEE)*. – 2017. – V. 13-15. – P. 37–60.
4. *Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Y., Schur D.V., Veziroglu T.N., Veziroglu A., Gabdullin M.T., Zolotareno Al.D., Zolotareno An.D.* The mixed lithium-magnesium imide $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ a promising and reliable hydrogen storage material // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43, No. 33. – P. 16092–16106.
5. *Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Y., Schur D.V., Zolotareno Al.D., Zolotareno An.D., Gabdullin M.T.* Hydrogen Sorption Properties of Potassium Alanate // *Russian Physics Journal*. – 2018. – V. 61, No. 2. – P. 253–263.
6. *Zolotareno Al.D., Zolotareno An.D., Veziroglu A., Veziroglu T.N., Shvachko N.A., Pomytkin A.P., Schur D.V., Gavrylyuk N.A., Ramazanov T.S., Akhanova N.Y., Gabdullin M.T.* Methods of theoretical calculations and of experimental researches of the system atomic hydrogen – metal // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2022. – V. 47, No. 11. – P. 7310-7327.
7. *Matysina Z.A., Zaginaychenko S.Yu., Schur D.V.* Solubility of Impurities in Metals, Alloys, Intermetallics, Fullerites. – Dnepropetrovsk: Science and education. – 2006. – 514 p.
8. *Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Savenko A.F., Bogolepov V.A., Anikina N.S., Zolotareno A.D., Matysina Z.A., Veziroglu N., Scryabina N.E.* Experimental evaluation of total hydrogen capacity for fullerite C_{60} // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36, No. 1. – P. 1143–1151.
9. *Schur D.V., Zolotareno A.D., Zolotareno A.D., Zolotareno O.P., Chimbai M.V., Akhanova N.Y., Sultangazina M., Zolotareno E.P.* Analysis and identification of platinum-containing nanoproducs of plasma-chemical synthesis in a gaseous medium // *Physical Sciences and Technology*. – 2019. – V. 6, No. 1-2. – P. 46–56.
10. *Володин А.А., Золотаренко А.Д., Бельмесов А.А., Герасимова Е.В., Щур Д.В., Тарасов В.Р., Загинайченко С.Ю., Дорошенко С.В., Золотаренко Ан.Д., Золотаренко Ал.Д.* Электропроводящие композиционные материалы на основе оксидов металлов и углеродных наноструктур // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. – 2014. – Т. 12, № 4. – С. 705–714.
11. *Lavrenko V.A., Podchernyaeva I.A., Shchur D.V., Zolotareno An.D., Zolotareno Al.D.* Features of Physical and Chemical Adsorption During Interaction of Polycrystalline and Nanocrystalline Materials with Gases // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2018. – V. 56, No. 9–10. – P. 504–511.
12. *Akhanova N., Orazbayev S., Ualkhanova M., Perekos A.Y., Dubovoy A.G., Schur D.V., Zolotareno Al.D., Zolotareno An.D., Gavrylyuk N.A., Gabdullin M.T., Ramazanov T.S.* The Influence of Magnetic Field on Synthesis of Iron Nanoparticles // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology Applications*. – 2019. – V. 3, No. 3. – P. 1–9.
13. *Дубовой А.Г., Перекос А.Е., Лавренко В.А., Руденко Ю.М., Ефимова Т.В., Залуцкий В.П., Ружижская Т.В., Котко А.В., Золотаренко Ал.Д., Золотаренко Ан.Д.* Влияние магнитного поля на фазово-структурное состояние и магнитные свойства

- высокодисперсных порошков Fe, полученных электроискровым диспергированием // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2013. – V. 11, No. 1. – P. 131–140.
14. *Zaginajchenko S.Yu., Schur D.V., Gabdullin M.T., Dzhavadov N.F., Zolotareno Al.D., Zolotareno An.D., Zolotareno A.D., Mamedova S.H., Omarova G.D., Mamedova Z.T.* Features of pyrolytic synthesis and certification of carbon nanostructured materials // *Alternativnaya Energetika i Ekologiya (ISJAEE)*. – 2018. – No. 19–21. – С. 72–90.
 15. *Akhanova N.Ye., Shchur D.V., Pomytkin A.P., Zolotareno Al.D., Zolotareno An.D., Gavrylyuk N.A., Ualkhanova M., Bo W., Ang D.* Methods for the Synthesis of Endohedral Fullerenes // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2021. – V. 21, No. 4. – P. 2446–2459.
 16. *Anikina N.S., Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Zolotareno A.D.* Regularity of C₆₀ fullerene dissolving in methyl derivatives of benzene // *Proc. of 10th International Conference “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials” (Sept. 22–28, 2007, Sudak, Crimea, Ukraine)*. – P. 672.
 17. *Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Zolotareno A.D.* Solubility and Transformation of Fullerene C₆₀ Molecule // *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Science Series*. – 2008. – P. 85–95.
 18. *Schur D.V., Zaginaichenko S.Yu., Lysenko E.A., Golovchenko T.N., Javadov N.F.* The Forming Peculiarities of C₆₀ Molecule // *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*. – 2008. – P. 53–65.
 19. *Akhanova N.Y., Shchur D.V., Pomytkin A.P., Zolotareno Al.D., Zolotareno An.D., Gavrylyuk N.A., Ualkhanova M., Bo W., Ang D.* Gadolinium Endofullerenes // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2021. – V. 21(4). – P. 2435–2445.
 20. *Шульга Ю.М., Баскаков С.А., Золотаренко А.Д., Кабачков Е.Н., Мурадян В.Е., Войлов Д.Н., Смирнов В.А., Мартыненко В.М., Щур Д.В., Помяткин А.П.* Окрашивание нанолитов оксида графена и цветные полимерные композиции на их основе // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. – Т. 11, № 1. – С. 161–171.
 21. *Sementsov Y.I., Gavriluk N.A., Prikhod'ko G.P., Aleksyeyeva T.A.* Biocompatibility of Multiwall Cnt and Nanocomposites on the Base of Polymers // *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*. – 2008. – P. 327–334.
 22. *Sementsov Y.I., Gavriluk N.A., Prikhod'ko G.P., Melezhyk A.V.* Properties of PTFE – MWNT composite materials // *Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials*. – 2007. – P. 757.
 23. *Prikhod'ko G.P., Gavriluk N.A., Dijakon L.V., Kulish N.P., Melezhyk A.V., Semencov Yu.I.* Polypropylene composites filled with carbon nanotubes // *Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii*. – 2006. – No. 4. – P. 1081.
 24. *Zolotareno Ol.D., Rudakova E.P., Akhanova N.Y., Zolotareno An.D., Shchur D.V., Gabdullin M.T., Ualkhanova M., Gavrylyuk N.A., Chymbai M.V., Tarasenko Yu.O., Zagorulko I.V., Zolotareno A.D.* Electric Conductive Composites Based on Metal Oxides and Carbon Nanostructures // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* – 2021. – V. 43, No. 10. – P. 1417 – 1430.
 25. *Zolotareno An.D., Zolotareno Al.D., Veziroglu A., Veziroglu T.N., Shvachko N.A., Pomytkin A.P., Gavrylyuk N.A., Schur D.V., Ramazanov T.S., Gabdullin M.T.* The use of ultrapure molecular hydrogen enriched with atomic hydrogen in apparatuses of artificial lung ventilation in the fight against virus COVID-19 // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2022. – V. 47, No. 11. – P. 7281–7288.
 26. *Sementsov Yu., Gavriluk N., Aleksyeyeva T., Lasarenko O.* Polymer nanocomposites filled of multiwall carbon nanotubes for medical application // *Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies*. – 2007. – V. 5, No. 2. – P. 351.
 27. *Zolotareno O.D., Rudakova O.P., Kartel M.T., Kaleniuk H.O., Zolotareno A.D., Schur, D.V., Tarasenko Y.O.* The mechanism of forming carbon nanostructures by electric arc-method // *Surface*. – 2020. – V. 12, No. 27. – P. 263–288.

28. *Hebard A.F., Rosseinsky M.J., Haddon R.C., Murphy D.W., Glarum S.H., Palstra T.T., Ramirez A.P., Kortan A.R.* Superconductivity at 18 K in potassium-doped C₆₀ // *Nature*. – 1991. – V. 350. – P.600–601.
29. *Holczer K., Klein O., Huang Sh., Kaner R.B., Fu K., Whetten R.L., Diederich F.* Alkali-Fulleride Superconductors: Synthesis, Composition, and Diamagnetic Shielding // *Science*. – 1991. – V. 252. – P.1154–1157.
30. *Rosseinsky M.J., Ramirez A.P., Glarum S.H., Murphy D.W., Haddon R.C., Hebard A.F., Palstra T.M., Kortan A.R., Zahurak S.M., Makhija A.V.* Superconductivity at 28 K in Rb_xC₆₀ // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – V. 66. – P. 2830.
31. *Haddon R.C., Hebard A.F., Rosseinsky M.J., Murphy D.W., Duclos S.J., Lyons K.B., Miller B., Rosamilia J.M., Fleming R.M., Kortan A.R., Glarum S.H., Makhija A.V., Muller A.J., Eick R.H., Zahurak S.M., Tycko R., Dabbagh G., Thiel F.A.* Conducting films of C₆₀ and C₇₀ by alkali-metal doping // *Nature*. – 1991. – V. 350. – P. 320–322.
32. *Haddon R.C.* Electronic structure, conductivity and superconductivity of alkali metal doped (C₆₀) // *Acc. Chem. Res.* – 1992. – V. 25. – P. 127–133.
33. *Wang H.H., Kini A.M., Savall B.M., Carlson K.D., Williams J.M., Lykke K.R., Wurz P., Parker D.H., Pellin M.J.* First easily reproduced solution-phase synthesis and confirmation of superconductivity in the fullerene K_xC₆₀ (T_c = 18.0 ± 0.1 K) // *Inorg. Chem.* – 1991. – V. 30, No. 14. – P. 2838–2839.
34. *Akhanova N.Y., Schur D.V., Gavrylyuk N.A., Gabdullin M.T., Anikina N.S., Zolotarev A.D., Krivushchenko O.Ya., Zolotarev O.D., Gorelov B.M., Erlanuli E., Batrishev D.G.* Use of absorption spectra for identification of endometallofullerenes // *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. – 2020. – V. 11, No. 3. – P. 429–441.
35. *Yeletskii A.V., Smirnov B.M.* Fullerenes and carbon structures // *Physics-Uspekhi*. – 1995. – V. 38, No. 9. – P. 935.
36. *Wang Y.* Photoconductivity of fullerene-doped polymers // *Nature*. – 1992. – V. 356. – P. 585–587.
37. *Hoshi H., Nakamura N., Maruyama Y., Nakagawa T., Suzuki Sh., Shiromar H., Achiba Y.* Optical Second- and Third-Harmonic Generations in C₆₀ Film // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1991. – V. 30, No. 8A. – P. L1397.
38. *Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E.* C₆₀: Buckminsterfullerene // *Nature*. – 1985. – V. 318. – P.162–163.
39. *Chai Y., Guo T., Jin C., Haufler R.E., Chibante L.P.F., Fure J., Wang L., Alford J.M., Smalley R.E.* Fullerenes with metals inside // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. 95, No. 20. – P. 7564–7568.
40. *Shinohara H., Tagmatarchis N.* Endohedral metallofullerenes. Fullerenes with Metal Inside // *John Wiley & Sons, Ltd.*, 2015. – P. 296.
41. *Sueki K., Kikuchi K., Akiyama K., Sawa T., Katada M., Ambe S., Ambe F., Nakahara H.* Formation of metallofullerenes with higher group elements // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – V. 300, No. 1–2. – P. 140–144.
42. *Patent: US 20090240042A1.* Endohedral metallofullerene derivatives / Dorn H.C. Iezzi E.B. – *Опубл.* 2006.
43. *Patent RF 2664133 №218.016.7C5D.* The Technology of 3d-metallic endofullerenes / Lebedev V.T., Sujasova M.V., Szhogina A.A., Sedov V.P. – *Опубл.* 2017.
44. *Chen Z., Ma L., Liu Y., Chen C.* Applications of Functionalized Fullerenes in Tumor Theranostics // *Theranostics*. – 2012. – V. 2, No. 3. – P. 238–250.
45. *Pradeep T., Kulkarni G.U., Kannan K.R., Guru Row T.N., Rao C.N. R.* A novel iron fullerene (FeC₆₀) adduct in the solid state // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 11, No. 46. – P. 2272–2273.
46. *Roth L.M., Huang J., Schwedler J.T., Cassady C.J., Ben-Amots D., Kahr B., Freiser B.S.* Evidence for an externally bound iron⁺-buckminsterfullerene complex, FeC₆₀⁺, in the gas

- phase // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113, No. 16. – P. 6298–6299.
47. *Yuang Y., Freiser B.S.* Synthesis of bis (buckminsterfullerene)nickel cation, Ni(C₆₀)₂⁺, in the gas phase // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113. – P. 8186–8187.
 48. *Чурилов Г.Н., Баюков О.А., Петраковская Э.А., Корец А.Я., Исакова В.Г., Титаренко Я.Н.* Получение и исследование железосодержащих комплексов фуллеренов // *Журнал технической физики.* – 1997. – Т. 67, № 9. – С. 142–144.
 49. *Uchida T., Minezaki H., Tanaka K., Muramatsu M., Asaji T., Kato Y., Kitagawa A., Biri S., Yoshida Y.* Bio-Nano ECRIS: An electron cyclotron resonance ion source for new materials production // *Review of Scientific Instruments.* – 2010. – V. 81. – P. 02A306.
 50. *Uchida T., Minezaki H., Yoshida Y., Biri S., Kitagawa A., Kato Y., Asaji T., Tanaka K.* The bio-nano-ecris project: a new ecr ion source at toyo university to produce endohedral fullerenes // *Proc. of ECRIS08 (Sept. 08 – 15, 2008, IL USA: Chicago).* – P. 27-32.
 51. *Minezaki H., Uchida T., Tanaka K., Muramatsu M., Asaji T., Kitagawa A., Kato Y., Racz R., Biri S., Yoshida Y.* Synthesis of Endohedral Fullerene Using ECR Ion Source // *AIP Conf. Proc.* – 2011. – V. 1321. – P. 480.
 52. *Uchida T., Minezaki H., Ishihara S., Muramatsu M., Rocz R., Asaji T., Kitagawa A., Kato Y., Biri S., Drentje A.G., Yoshida Y.* Status of the Bio-Nanoelectron cyclotron resonance ion source at Toyo University // *Review of Scientific Instruments.* – 2014. – V. 85. – P. 02C317.
 53. *Minezaki H., Ishihara S., Uchida T., Muramatsu M., Rocz R., Asaji T., Kitagawa A., Kato Y., Biri S., Yoshida Y.* Synthesis of endohedral iron-fullerenes by ion implantation // *Review of Scientific Instruments.* – 2014. – V. 85. – P. 02A945.
 54. *Minezaki H., Oshima K., Uchida T., Mizuki T., Racz R., Muramatsu M., Asaji T., Kitagawa A., Kato Y., Biri S., Yoshida Y.* Synthesis of endohedral iron-fullerenes by ion implantation // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* – 2013. – V. 310. – P. 18–22.
 55. *Minezaki H., Oshima K., Uchida T., Mizuki T., Racz R., Muramatsu M., Asaji T., Kitagawa A., Kato Y., Biri S., Yoshida Y.* Synthesis of Fe–C₆₀ complex by ion irradiation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* – 2013. – V. 310, No. 1. – P. 18–22.
 56. *Asaji T., Ohba T., Uchida T., Minezaki H., Ishihara S., Racz R., Muramatsu M., Biri S., Kitagawa A., Kato Y., Yoshida Y.* Fullerene-rare gas mixed plasmas in an electron cyclotron resonance ion source // *Rev. Sci. Instrum.* – 2014. – V. 85. – P. 02A936-1.
 57. *Biri S., Valek A., Kenez L., Janossy A., Kitagawa A.* Production of multiply charged fullerene and carbon cluster beams by a 14.5 GHz ECR ion source // *Review of Scientific Instruments.* – 2002. – V. 73. – P. 881.
 58. *Kaneko T., Abe S., Ishida H., Hatakeyama R.* An electron cyclotron resonance plasma configuration for increasing the efficiency in the yield of nitrogen endohedral fullerenes // *Physics of Plasmas.* – 2007. – V. 14. – P. 110705.
 59. *Deng Q., Heine T., Irle S., Popov A.* Self-assembly of endohedral metallofullerenes: a decisive role of cooling gas and metal–carbon bonding // *Nanoscale.* – 2016. – V. 8, No. 6. – P. 3796.
 60. *Brunsmann E.M., Sutton R., Bortz E., Kirkpatrick S., Midelfort K., Williams J., Smith P., McHenry M.E., Majetich S.A., Artman J.O., Graef M., Staley S.W.* Magnetic properties of carbon-coated, ferromagnetic nanoparticles produced by a carbon-arc method // *Journal of Applied Physics.* – 1994. – V. 75, No. 10. – P. 5882.
 61. *Tang C.M., Deng K.M., Yang J.L., Wang X.* Geometric and Electronic Properties of Metallofullerene Fe@C₆₀ // *Chinese Journal of Chemistry.* – 2006. – V. 24. – P. 1133–1136.
 62. *Estrada-Salas R.E., Valladares A.A.* DFT calculations of the structure and electronic properties of late 3d transition metal atoms endohedrally doping C₆₀ // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* – 2008. – V. 869, No. 1-3. – P. 1–5.

63. Gao G., Kang H.S. C₆₀ as a chemical Faraday cage for three ferromagnetic Fe atoms // *Chemical Physics Letters*. – 2008. – V. 462, No. 1–3. – P. 72–74.
64. Javan M.B., Tajabor N., Behdani M., Rokn-Abadi M.R. Influence of 3d transition metals (Fe, Co) on the structural, electrical and magnetic properties of C₆₀ nano-cage // *Physica B: Condensed Matter*. – 2010. – V. 405, No. 24. – P. 4937–4942.
65. Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Макарова М.В., Тумов А.В. Квантово-химическое исследование эндокомплекса Fe@C₆₀ // *Журнал структурной химии*. – 2017. – Т. 58, № 3. – С. 475–479.
66. Semenov S.G., Bedrina M.E. A Quantum Chemical Study of C₆₀Cl₃₀, C₆₀(OH)₃₀ Molecules and Fe@C₆₀(OH)₃₀ Endocomplex // *Journal of Structural Chemistry*. – 2018. – V. 59, No 3. – P. 506–511.
67. Ryzhkov M.V., Medvedeva N.I., Delley B. Electronic structures of endohedral fullerenes with scandium, titanium and iron atoms and metal-carbon clusters // *Polyhedron*. – 2017. – V. 134. – P.376–384.
68. Gao H.T., Kou G., Will L., DuG. Endohedral metallofullerenes (M@C₆₀) as efficient catalysts for highly active hydrogen evolution reaction // *Journal of Catalysis*. – 2017. – V. 354. – P. 231–235.
69. Koltover V.K. Endohedral fullerenes: from chemical physics to nanotechnology and medicine // *Vestn. RFFI (Journal RFBR)*. – 2008. – V.59, No.3. – P.54-71.
70. Popov A. Yang S., Dunsch L. Endohedral Fullerenes // *Chem. Rev.* – 2013. – V. 113, No 8. – P.5989–6113.
71. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. Фуллерены в растворах // *УФН*. – 1998. – Т. 168, № 11. – С. 1195–1220.
72. Зауличный Я.В., Петровская С.С., Грайворонская Е.А., Солонин Ю.М. Углеродные наноматериалы: электронное строение и процессы структурообразования. – К.: Наукова думка. – 2012. – 278 с.

References

1. Schur D.V., Lavrenko V.A. Studies of titanium-hydrogen plasma interaction. *Vacuum*. 1993. **4**(9): 897.
2. Schur D.V., Veziroglu A., Zaginaychenko S.Y., Matysina Z.A., Veziroglu T.N., Gabdullin M.T., Ramazanov T.S., Zolotarenko An.D., Zolotarenko Al.D. Theoretical studies of lithium–aluminum amid and ammonium as perspective hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. **44**(45): 24810.
3. Matysina Z.A., Zaginajchenko S.Y., Shhur D.V., Zolotarenko A.D., Zolotarenko Al.D., Gabdullin T.M. Alkali and potassium almatates are perspective hydrogen substitutes. *Alternativnaya Energetika i Ekologiya (ISJAEE)*. 2017. **13-15**: 37.
4. Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Y., Schur D.V., Veziroglu T.N., Veziroglu A., Gabdullin M.T., Zolotarenko Al.D., Zolotarenko An.D. The mixed lithium-magnesium imide Li₂Mg(NH)₂ a promising and reliable hydrogen storage material. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. **43**(33): 16092.
5. Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Y., Schur D.V., Zolotarenko Al.D., Zolotarenko An.D., Gabdullin M.T. Hydrogen Sorption Properties of Potassium Alanate. *Russian Physics Journal*. 2018. **61**(2): 253.
6. Zolotarenko Al.D., Zolotarenko An.D., Veziroglu A., Veziroglu T.N., Shvachko N.A., Pomytkin A.P., Schur D.V., Gavrylyuk N.A., Ramazanov T.S., Akhanova N.Y., Gabdullin M.T. Methods of theoretical calculations and of experimental researches of the system atomic hydrogen – metal. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022. **47**(11): 7310.
7. Matysina Z.A., Zaginaychenko S.Yu., Schur D.V. *Solubility of Impurities in Metals*,

- Alloys, Intermetallics, Fullerenes.* (Dnepropetrovsk: Science and education. 2006).
8. Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Savenko A.F., Bogolepov V.A., Anikina N.S., Zolotareno A.D., Matysina Z.A., Veziroglu N., Scryabina N.E. Experimental evaluation of total hydrogen capacity for fullerite C₆₀. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. **36**(1): 1143.
 9. Schur D.V., Zolotareno A.D., Zolotareno A.D., Zolotareno O.P., Chimbai M.V., Akhanova N.Y., Sultangazina M., Zolotareno E.P. Analysis and identification of platinum-containing nanoproducts of plasma-chemical synthesis in a gaseous medium. *Physical Sciences and Technology*. 2019. **6**(1-2): 46.
 10. Volodin A.A., Zolotareno A.D., Bel'mesov A.A., Gerasimova E.V., Schur D.V., Tarasov V.R., Zaginaichenko S.Yu., Doroshenko S.V., Zolotareno An.D., Zolotareno Al.D. Conductive Composite Materials Based on Metal Oxides and Carbon Nanostructures. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2014. **12**(4): 705.[in Russian]
 11. Lavrenko V.A., Podchernyaeva I.A., Shchur D.V., Zolotareno An.D., Zolotareno Al.D. Features of Physical and Chemical Adsorption During Interaction of Polycrystalline and Nanocrystalline Materials with Gases. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2018. **56**(9–10): 504.
 12. Akhanova N., Orazbayev S., Ualkhanova M., Perekos A.Y., Dubovoy A.G., Schur D.V., Zolotareno Al.D., Zolotareno An.D., Gavrylyuk N.A., Gabdullin M.T., Ramazanov T.S. The Influence of Magnetic Field on Synthesis of Iron Nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology Applications*. 2019. **3**(3): 1.
 13. Dubovoj A.G., Perekos A.E., Lavrenko V.A., Rudenko Yu.M., Efimova T.V., Zalustkii V.P., Rushitskaya T.V., Kotko A.V., Zolotareno Al.D., Zolotareno An.D. Effect of a Magnetic Field on the Phase-Structural State and Magnetic Properties of Finely Dispersed Fe Powders Obtained by Electrospray Dispersion. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2013. **11**(1): 131. [in Russian].
 14. Zaginaichenko S.Yu., Schur D.V., Gabdullin M.T., Dzhavadov N.F., Zolotareno Al.D., Zolotareno An.D., Zolotareno A.D., Mamedova S.H., Omarova G.D., Mamedova Z.T. Features of pyrolytic synthesis and certification of carbon nanostructured materials. *Alternativnaya Energetika i Ekologiya (ISJAEE)*. 2018. **19–21**: 72.
 15. Akhanova N.Ye., Shchur D.V., Pomytkin A.P., Zolotareno Al.D., Zolotareno An.D., Gavrylyuk N.A., Ualkhanova M., Bo W., Ang D. Methods for the Synthesis of Endohedral Fullerenes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2021.**21**(4):2446.
 16. Anikina N.S., Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Zolotareno A.D. Regularity of C₆₀ fullerene dissolving in methyl derivatives of benzene. In: *Proc. of 10th International Conference "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials"* (Sept. 22 – 28, 2007, Sudak, Crimea, Ukraine). P. 672.
 17. Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Zolotareno A.D. Solubility and Transformation of Fullerene C₆₀ Molecule. *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Science Series*. 2008: 85.
 18. Schur D.V., Zaginaichenko S.Yu., Lysenko E.A., Golovchenko T.N., Javadov N.F. The Forming Peculiarities of C₆₀ Molecule. *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*. 2008: 53.
 19. Akhanova N.Y., Shchur D.V., Pomytkin A.P., Zolotareno Al.D., Zolotareno An.D., Gavrylyuk N.A., Ualkhanova M., Bo W., Ang D. Gadolinium Endofullerenes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2021.**21**(4): 2435.
 20. Shul'ga Y.M., Baskakov S.A., Zolotareno A.D., Kabachkov E.N., Muradjan V.E., Voilov D.N., Smirnov V.A., Martynenko V.M., Schur D.V., Pomytkin A.P., Coloring graphene oxide nanosheets and colored polymer compositions based on them. *Nanosistemi, Nanomateriali,*

- Nanotehnologii*. 2013. **11**(1): 161. [inRussian].
21. Sementsov Y.I., Gavriluk N.A., Prikhod'ko G.P., Aleksyeyeva T.A. Biocompatibility of Multiwall Cnt and Nanocomposites on the Base of Polymers. *Carbon Nanomaterialsin Clean Energy Hydrogen Systems*. 2008: 327.
 22. Sementsov Y.I., Gavrilyuk N.A., Prikhod'ko G.P., Melezhyk A.V. Properties of PTFE – MWNT composite materials. *Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials*. 2007: 757.
 23. Prikhod'ko G.P., Gavriljuk N.A., Dijakon L.V., Kulish N.P., Melezhik A.V., Semencov Yu.I. Polypropylene composites filled with carbon nanotubes *Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii*. 2006. **4**: 1081.
 24. Zolotarenko OI.D., Rudakova E.P., Akhanova N.Y., Zolotarenko An.D., Shchur D.V., Gabdullin M.T., Ualkhanova M., Gavrylyuk N.A., Chymbai M.V., Tarasenko Yu.O., Zagorulko I.V., Zolotarenko A.D. Electric Conductive Composites Based on Metal Oxides and Carbon Nanostructures. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol*. 2021.**43**(10): 1417.
 25. Zolotarenko An.D., Zolotarenko AI.D., Veziroglu A., Veziroglu T.N., Shvachko N.A., Pomytkin A.P., Gavrylyuk N.A., Schur D.V., Ramazanov T.S., Gabdullin M.T. The use of ultrapure molecular hydrogen enriched with atomic hydrogen in apparatuses of artificial lung ventilation in the fight against virus COVID-19. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022. **47**(11): 7281.
 26. Sementsov Yu., Gavriluk N., Aleksyeyeva T. Lasarenko O. Polymer nanocomposites filled of multiwall carbon nanotubes for medical application. *Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies*. 2007. **5**(2): 351.
 27. Zolotarenko O.D., Rudakova O.P., Kartel M.T., Kaleniuk H.O., Zolotarenko A.D., Schur D.V. & Tarasenko Y.O. The mechanism of forming carbon nanostructures by electric arc-method. *Surface*. 2020. **12**(27): 263-288.
 28. Hebard A.F., Rosseinsky M.J., Haddon R.C., Murphy D.W., Glarum S.H., Palstra T.T.M., Ramirez A.P., Kortan A.R. Superconductivity at 18 K in potassium-doped C₆₀. *Nature*. 1991. **350**: 600.
 29. Holczer K., Klein O., Huang Sh., Kaner R.B., Fu K., Whetten R.L., Diederich F. Alkali-Fulleride Superconductors: Synthesis, Composition, and Diamagnetic Shielding. *Science*. 1991. **252**: 1154.
 30. Rosseinsky M.J., Ramirez A.P., Glarum S.H., Murphy D.W., Haddon R.C., Hebard A.F., Palstra T.M., Kortan A.R., Zahurak S.M., Makhija A.V. Superconductivity at 28 K in Rb_xC₆₀. *Phys. Rev. Lett*. 1991. **66**: 2830.
 31. Haddon R.C., Hebard A.F., Rosseinsky M.J., Murphy D.W., Duclos S.J., Lyons K.B., Miller B., Rosamilia J.M., Fleming R.M., Kortan A.R., Glarum S.H., Makhija A.V., Muller A.J., Eick R.H., Zahurak S.M., Tycko R., Dabbagh G., Thiel F.A. Conducting films of C₆₀ and C₇₀ by alkali-metal doping. *Nature*. 1991. **350**: 320.
 32. Haddon R.C. Electronic structure, conductivity and superconductivity of alkali metal doped (C₆₀). *Acc. Chem. Res*. 1992. **25**: 127.
 33. Wang H.H., Kini A.M., Savall B.M., Carlson K.D., Williams J.M., Lykke K.R., Wurz P., Parker D.H., Pellin M.J. First easily reproduced solution-phase synthesis and confirmation of superconductivity in the fullerene K_xC₆₀ (T_c = 18.0 ± 0.1 K). *Inorg. Chem*. 1991. **30**(14): 2838.
 34. Akhanova N.Y., Schur D.V., Gavrylyuk N.A., Gabdullin M.T., Anikina N.S., Zolotarenko An. D., Krivushchenko O.Ya., Zolotarenko OI.D., Gorelov B.M., Erlanuli E., Batrishev D.G. Use of absorption spectra for identification of endometallofullerenes. *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni*. 2020.**11** (3): 429.
 35. Yeletskii A.V., Smirnov B.M. Fullerenes and carbon structures. *Physics-Uspekhi*. 1995.

- 38(9): 935.**
36. Wang Y. Photoconductivity of fullerene-doped polymers. *Nature*.1992. **356**: 585.
 37. Hoshi H., Nakamura N., Maruyama Y., Nakagawa T., Suzuki Sh., Shiromar H., Achiba Y. Optical Second- and Third-Harmonic Generations in C₆₀ Film. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1991. **30(8A)**: L1397.
 38. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*. 1985. **318**: 162.
 39. Chai Y., Guo T., Jin C., Haufler R.E., Chibante L.P.F., Fure J., Wang L., Alford J.M., Smalley R.E. Fullerenes with metals inside. *J. Phys. Chem.*1991. **95(20)**: 7564.
 40. Shinohara H., Tagmatarchis N. *Endohedral metallofullerenes. Fullerenes with Metal Inside* (John Wiley & Sons, Ltd, 2015).
 41. Sueki K., Kikuchi K., Akiyama K., Sawa T., Katada M., Ambe S., Ambe F., Nakahara H. Formation of metallofullerenes with higher group elements. *Chem. Phys. Lett.* 1999. **300(1–2)**: 140.
 42. Patent: US 20090240042A1. Dorn H.C. Iezzi E.B. Endohedral metallofullerene derivatives. 2006.
 43. Patent RF 2664133 №218.016.7C5D. Lebedev V.T., Sujasova M.V., Szhogina A.A., Sedov V.P. The Technology of 3d-metallic endofullerenes. 2017.
 44. Chen Z., Ma L., Liu Y., Chen C. Applications of Functionalized Fullerenes in Tumor Theranostics. *Theranostics*. 2012. **2(3)**: 238.
 45. Pradeep T., Kulkarni G.U., Kannan K. R.,Guru Row T.N., Rao C.N. R. A novel iron fullerene (FeC₆₀) adduct in the solid state. *J. Am. Chem. Soc.*1992. **11(46)**: 2272.
 46. Roth L.M., Huang J., Schwedler J.T., Cassady C.J., Ben-Amots D., Kahr B., Freiser B.S. Evidence for an externally bound iron⁺-buckminsterfullerene complex, FeC₆₀⁺, in the gas phase. *J. Am. Chem. Soc.* 1991. **113(16)**: 6298.
 47. Yuang Y., Freiser B.S. Synthesis of bis(buckminsterfullerene)nickel cation, Ni(C₆₀)₂⁺, in the gas phase. *J. Am. Chem. Soc.* 1991. **113**: 8186.
 48. Churilov G.N. Preparation and study of iron-containing complexes of fullerenes // *Zhurnal tehnikeskoj fiziki*. 1997. **67(9)**:142.
 49. Uchida T., Minezaki H., Tanaka K., Muramatsu M., Asaji T., Kato Y., Kitagawa A., Biri S., Yoshida Y. Bio-Nano ECRIS: An electron cyclotron resonance ion source for new materials production. *Review of Scientific Instruments*.2010. **81**: 02A306.
 50. Uchida T., Minezaki H., Yoshida Y., Biri S., Kitagawa A., Kato Y., Asaji T., Tanaka K. The bio-nano-ecris project: a new ecr ion source at toyo university to produce endohedral fullerenes. *Proc. of ECRIS08* (Sept. 08 – 15), IL USA: Chicago. 2008. 27-32.
 51. Minezaki H., Uchida T., Tanaka K., Muramatsu M., Asaji T., Kitagawa A., Kato Y., Racz R., Biri S., Yoshida Y. Synthesis of Endohedral Fullerene Using ECR Ion Source. *AIP Conf. Proc.*2011. **1321**: 480.
 52. Uchida T., Minezaki H., Ishihara S., Muramatsu M., Rocz R., Asaji T., Kitagawa A., Kato Y., Biri S., Drentje A.G., Yoshida Y. Status of the Bio-Nano electron cyclotron resonance ion source at Toyo University. *Review of Scientific Instruments*. 2014. **85**: 02C317.
 53. Minezaki H., Ishihara S., Uchida T., Muramatsu M., Rocz R., Asaji T., Kitagawa A., Kato Y., Biri S., Yoshida Y. Synthesis of endohedral iron-fullerenes by ion implantation. *Review of Scientific Instruments*. 2014. **85**: 02A945.
 54. Minezaki H., Oshima K., Uchida T., Mizuki T., Racz R., Muramatsu M., Asaji T., Kitagawa A., Kato Y., Biri S., Yoshida Y. Synthesis of endohedral iron-fullerenes by ion implantation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 2013. **310**: 18.
 55. Minezaki H., Oshima K., Uchida T., Mizuki T., Racz R., Muramatsu M., Asaji T., Kitagawa A., Kato Y., Biri S., Yoshida Y. Synthesis of Fe–C₆₀ complex by ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with*

- Materials and Atom s.* 2013. **310**(1): 18.
56. Asaji T., Ohba T., Uchida T., Minezaki H., Ishihara S., Racz R., Muramatsu M., Biri S., Kitagawa A., Kato Y., Yoshida Y. Fullerene-rare gas mixed plasmas in an electron cyclotron resonance ion source. *Rev. Sci. Instrum.* 2014. **85**: 02A936-1.
 57. Biri S., Valek A., Kenez L., Janossy A., Kitagawa A. Production of multiply charged fullerene and carbon cluster beams by a 14.5 GHz ECR ion source. *Review of Scientific Instruments.* 2002. **73**: 881.
 58. Kaneko T., Abe S., Ishida H., Hatakeyama R. An electron cyclotron resonance plasma configuration for increasing the efficiency in the yield of nitrogen endohedral fullerenes. *Physics of Plasmas.* 2007. **14**: 110705.
 59. Deng Q., Heine T., Irle S., Popov A. Self-assembly of endohedral metallofullerenes: a decisive role of cooling gas and metal-carbon bonding. *Nanoscale.* 2016. **8**(6): 3796.
 60. Brunsmann E.M., Sutton R., Bortz E., Kirkpatrick S., Midelfort K., Williams J., Smith P., McHenry M.E., Majetich S.A., Artman J.O., Graef M.De, Staley S.W. Magnetic properties of carbon-coated, ferromagnetic nanoparticles produced by a carbon-arc method. *Journal of Applied Physics.* 1994. **75**(10): 5882.
 61. Tang C.M., Deng K.M., Yang J.L., Wang X. Geometric and Electronic Properties of Metallofullerene Fe@C₆₀. *Chinese Journal of Chemistry.* 2006. **24**: 1133.
 62. Estrada-Salas R.E., Valladares A.A. DFT calculations of the structure and electronic properties of late 3d transition metal atoms endohedrally doping C₆₀. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* 2008. **869**(1-3): 1.
 63. Gao G., Kang H.S. C₆₀ as a chemical Faraday cage for three ferromagnetic Fe atoms. *Chemical Physics Letters.* 2008. **462**(1-3): 72.
 64. Javan M.B., Tajabor N., Behdani M., Rokn-Abadi M.R. Influence of 3d transition metals (Fe, Co) on the structural, electrical and magnetic properties of C₆₀ nano-cage. *Physica B: Condensed Matter.* 2010: **405**(24): 4937.
 65. Semenov S.G., Bedrina M.E., Makarova M.V., Titov A.V. Quantum chemical study of the Fe@C₆₀ endocomplex. *Journal of Structural Chemistry.* 2017. **58**(3): 475.
 66. Semenov S.G., Bedrina M.E. A Quantum Chemical Study of C₆₀Cl₃₀, C₆₀(OH)₃₀ Molecules and Fe@C₆₀(OH)₃₀ Endocomplex. *Journal of Structural Chemistry.* 2018. **59**(3): 506.
 67. Ryzhkov M.V., Medvedeva N.I., Delley B. Electronic structures of endohedral fullerenes with scandium, titanium and iron atoms and metal-carbon clusters. *Polyhedron.* 2017. **134**: 376.
 68. Gao H.T., Kou G., Will L., Du G. Endohedral metallofullerenes (M@C₆₀) as efficient catalysts for highly active hydrogen evolution reaction. *Journal of Catalysis.* 2017. **354**: 231.
 69. Koltover V.K. Endohedral fullerenes: from chemical physics to nanotechnology and medicine. *Vestn. RFFI (Journal RFBR).* 2008. **59**(3): 54.
 70. Popov A. Yang S., Dunsch L. Endohedral Fullerenes. *Chem. Rev.* 2013. **113**(8): 5989.
 71. Bezmelnitsyn V.H., Eleckij A.V., Okun' M.V. Fullerenes in solutions. *Uspehi fizicheskikh nauk.* 1998. **168**(11): 1195 [in Russian].
 72. Zaulichnyy Ya. V., Petrovskaya S. S., Grayvoronskaya Ye. A., Solonin Yu. M. Carbon nanomaterials: electronic structure and structure formation processes. (K.: Naukova dumka, 2012) [in Russian].

MODERN METHODS OF OBTAINING IRON ENDOFULLERENES

OLD. Zolotareno^{1,2}, N.Y. Akhanova^{4,5}, A.P. Pomitkin², An.D. Zolotareno^{1,2}, D.V. Shchur², M.T. Gabdullin⁴, M. Ualkhanova⁵, N.A. Gavrylyuk¹, A.D. Zolotareno², M.V. Chymbai^{1,2}, E.P. Rudakova^{1,2}, T.V. Myronenko², I.V. Zagorulko³, O.O.Havryliuk¹, Yu.O. Tarasenko¹

¹ Chuiko Institute of Surface Chemistry, of the N.A.S. of Ukraine, 17 General Naumov Str., 03164, Kyiv, Ukraine

² Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of N.A.S. of Ukraine, 3, Krzhizhanovskogo Str., 03142, Kyiv, Ukraine

³ G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, 36 Academician Vernadsky Blvd., 03142, Kyiv, Ukraine

⁴ Kazakhstan-British Technical University, 59, Tole bi Str., 050000, Almaty, Kazakhstan

⁵ NNLOT, Al-Farabi Kazakh National University, Al-Farabi, 71, 050040, Almaty, Kazakhstan

The review examines experimental and theoretical works devoted to the description of modern methods for the preparation of iron endometal-fullerenes (EMF), as well as works that dispute such results due to the extremely low efficiency of the used methods. The paper also considers the advantages and disadvantages of synthesis, as well as the areas of possible application of synthesis products. It is shown that EMF is obtained mainly by two methods - arc discharge (plasma) and synthesis using ablation and implantation methods. Despite a very small number of works on iron-endometal-fullerenes, the group of authors managed to achieve some progress in their analysis. Thus, the fact of obtaining Fe-endometal-fullerenes with their isolation from a mixture of synthesis products was proved. In addition, the influence of the magnetic state of metal atoms on the stability of endohedral fullerenes was predicted, a relationship between the EMF output and the plasma temperature, as well as the chemical nature of the precursor of iron atoms, was established. In particular, it was established that with an increase in the atomic mass of the elements, the EMF output decreases exponentially. It was concluded that the magnetic properties of EMF make them perspective materials in the field of clinical diagnostics (for example, as contrast agents in MRI) and medicine (for magnetically controlled delivery of drugs directly to a diseased organ).

Keywords: metal-endofullerene (MEF), iron-endofullerene, magnetic state, ablation, implantation, arc discharge, allocation, synthesis, the precursor, endofullerene.