Санкт-Петербургский Государственный Университет

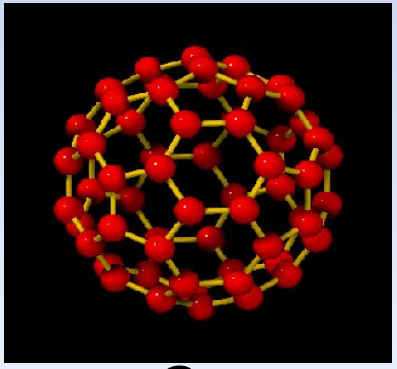
Химический факультет
Кафедра химической термодинамики и кинетики

Семенов Константин Николаевич

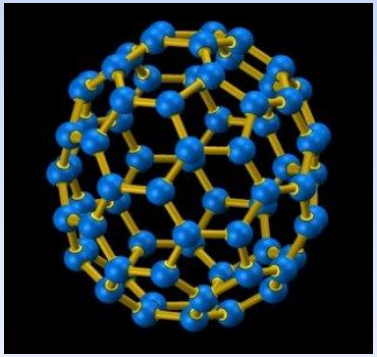
Растворимость легких фуллеренов в органических растворителях

Руководитель: *д.х.н., проф.* **Чарыков Н.А.**

Некоторые физические свойства легких фуллеренов



C_{60}



C_{70}

	C_{60}	C_{70}
Тип симметрии молекулы	Ih	D5h
Тип кристаллической решетки	кубическая гранецентрированная (298 К)	моноклинная (298 К)
Длина связи С-С	0,145 нм	0,146 нм
Длина связи С=С	0,139 нм	0,137 нм
Поляризуемость молекулы	$6{,}4 \cdot 10^{-23}$ см^3	$8{,}0 \cdot 10^{-23}$ см^3
Потенциал ионизации	7,6 эВ	7,2 эВ
Параметр растворимости	18,5 (Дж/см^3)$^{1/2}$	20 (Дж/см^3)$^{1/2}$
Сродство к электрону	2,7 эВ	2,69 эВ

Объекты изучения

Бинарные системы:

1. C_{60} – растворитель

Растворители: о-ксилол (t= -20−80^{0}C) (1);

стирол (t=- 20−80^{0}C) (2);

н-алканолы-1 ($C_nH_{2n+1}OH$, n = 1−11, t = 20−80^{0}C) (3);

н-алкановые карбоновые кислоты ($C_nH_{2n+1}COOH$, n = 1-9, t = 20−80^{0}C) (4).

2. C_{70} – растворитель

Растворители: о-ксилол (t = -20−80^{0}C) (1);

стирол (t=- 20−80^{0}C) (2);

н-алканолы-1 ($C_nH_{2n+1}OH$, n = 1−11, t = 20−80^{0}C) (3);

н-алкановые карбоновые кислоты ($C_nH_{2n+1}COOH$, n = 1-9, t = 20−80^{0}C) (4).

Тройные системы:

1. фуллереновая смесь (≈60% масс. C_{60}, 40% масс. C_{70}) – растворитель

Растворители:

стирол (t = -20−80^{0}C) (1);

н-алканолы-1 ($C_nH_{2n+1}OH$, n = 1−11, t =20−80^{0}C) (2);

н-алкановые карбоновые кислоты ($C_nH_{2n+1}COOH$, n = 1−9, t = 20-80^{0}C) (3);

2. C_{60}− C_{70}− стирол (t = −20, 0, 20^{0}C);

Объекты изучения

Многокомпонентные системы:

I. Легкие фуллерены – высшие изомерные карбоновые кислоты (ВИКК):
C_{60}–ВИКК; C_{70}–ВИКК; C_{60}–C_{70}–ВИКК (t = 20–80^{0}C).

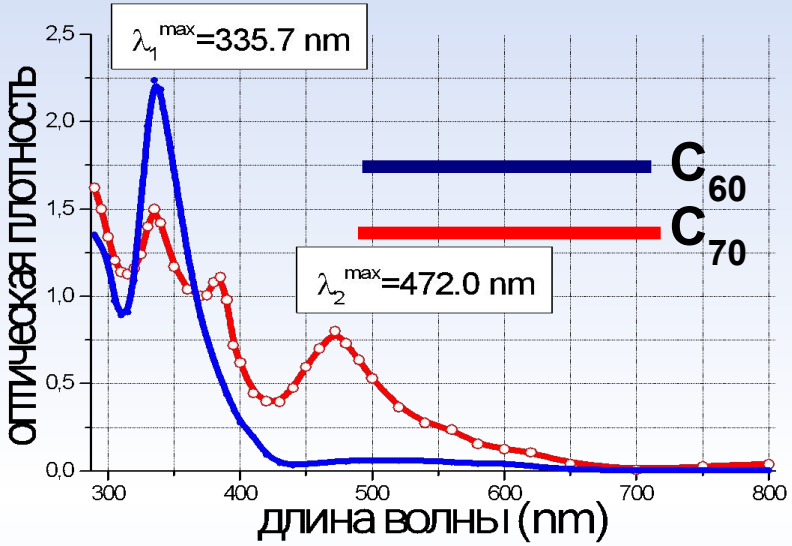
II. C_{60}– растительные масла, C_{70}– растительные масла, C_{60}–C_{70} растительные масла (t = 20–80^{0}C).
Растительные масла: нерафинированное (1) и рафинированное (2) подсолнечное, кукурузное (3), оливковое (4), льняное (5), абрикосовое (6), виноградное (7), масло кедрового (8) и грецкого (9) орехов.

III. C_{60}–животные жиры; C_{70}– животные жиры; C_{60}–C_{70} животные жиры (t = 20–80^{0}C).
Животные жиры: свиной (1), бараний (2), куриный (3), маргарин (4), топленое сливочное масло (5).

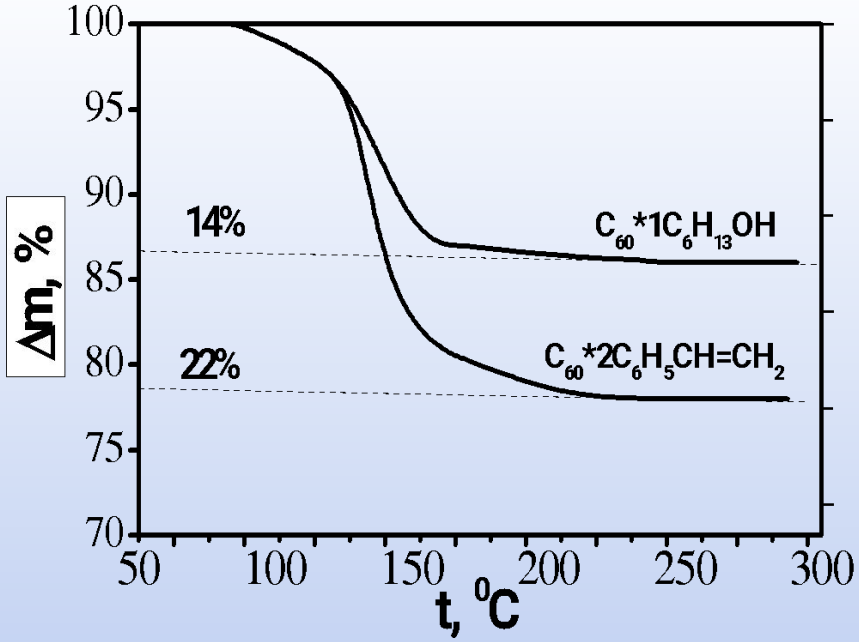
Этапы исследования

I. Насыщение образцов в термостатирующем шейкере в течение 8-10 часов.

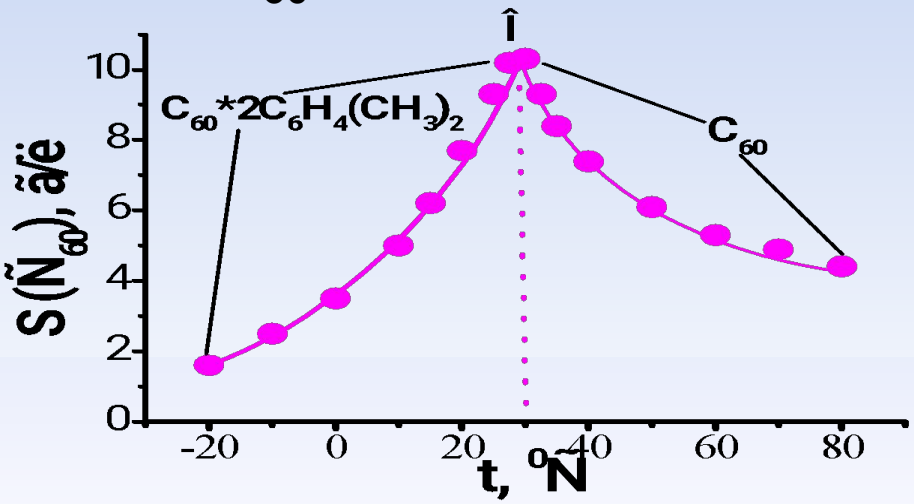
II. Спектрофотометрический анализ жидкой фазы по методу Фирордта (точность анализа ~5%)



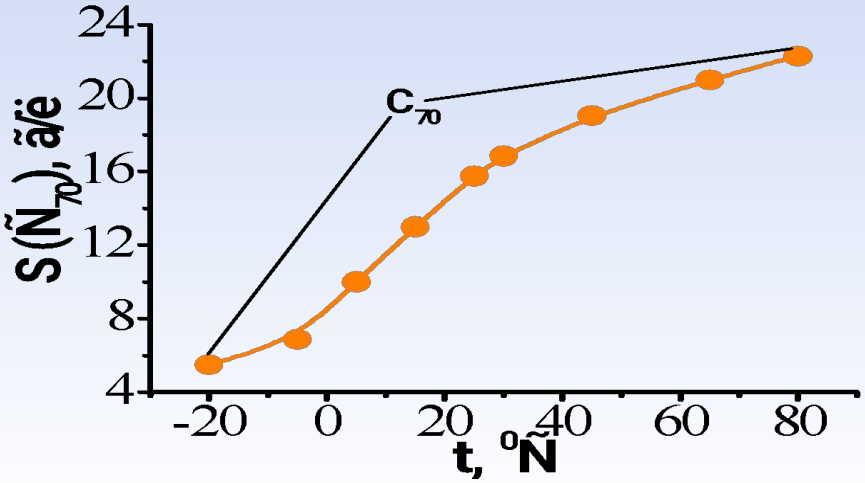
III. Анализ твердой фазы: гравиметрический (основной), термогравиметрический (для проверки) (точн. уст. состава ~5%)



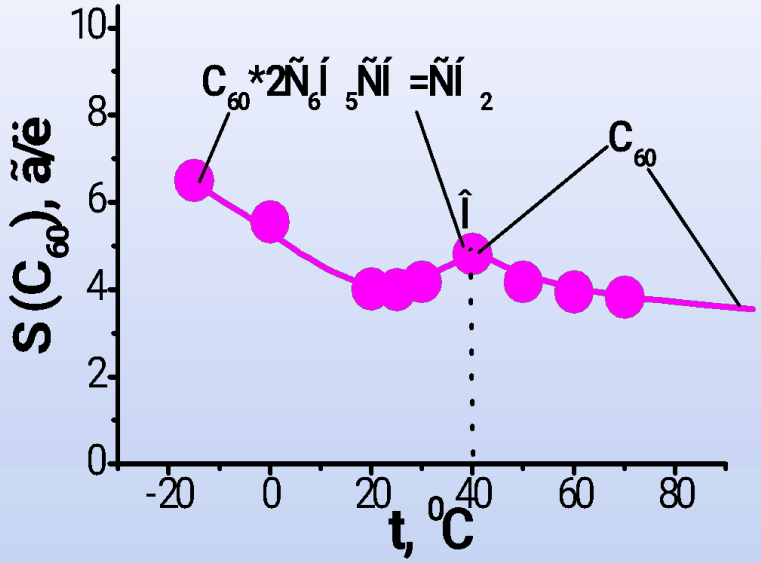
Политерма растворимости C_{60} в о-ксилоле



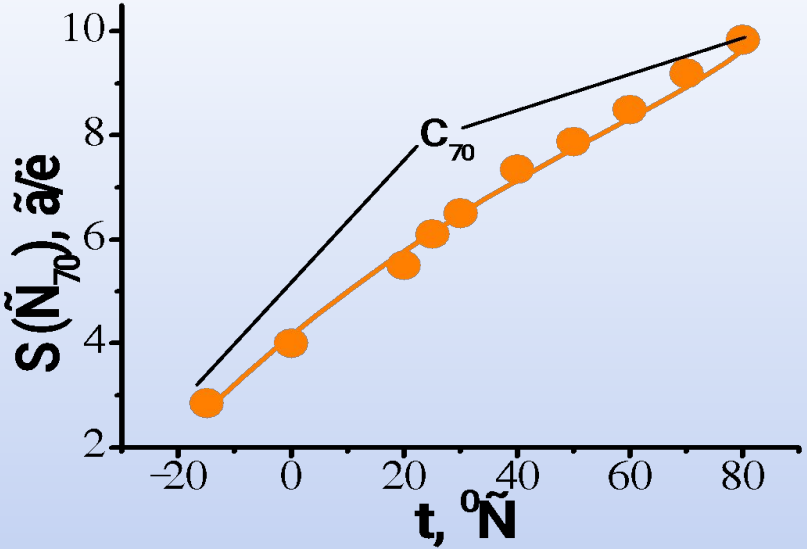
Политерма растворимости C_{70} в о-ксилоле



Политерма растворимости C_{60} в стироле



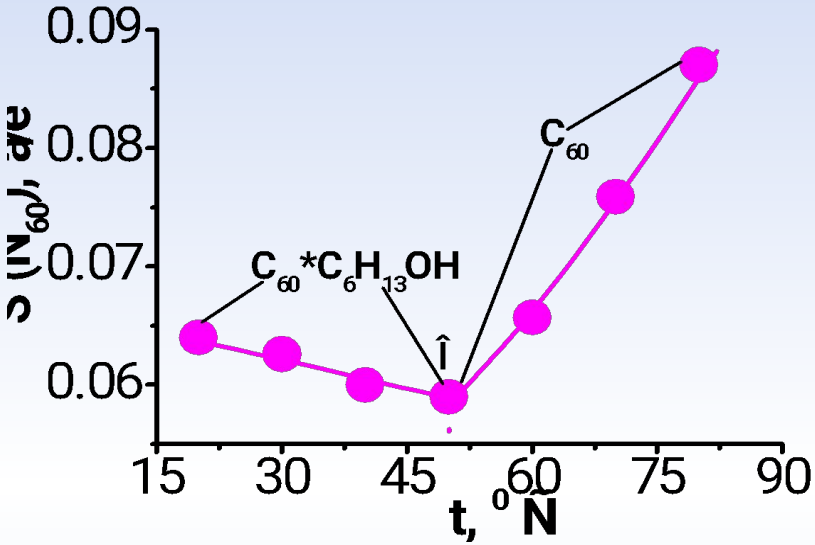
Политерма растворимости C_{70} в стироле



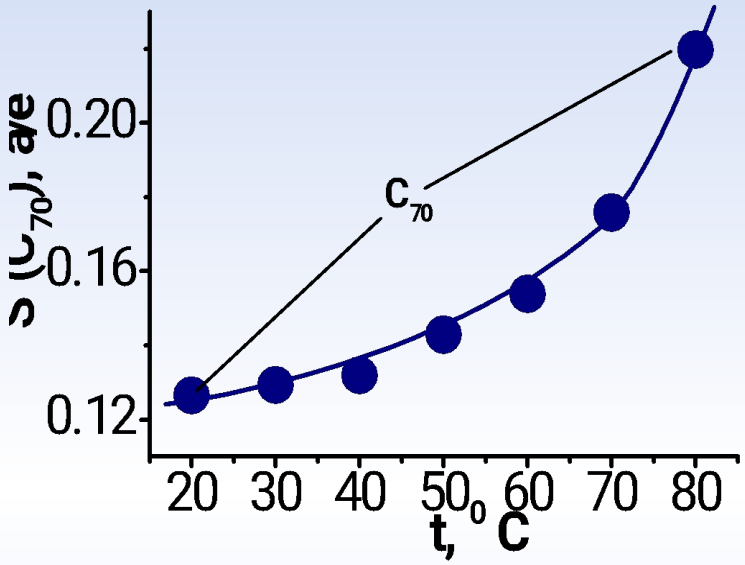
Системы легкие фуллерены–н-алканолы

гексанол

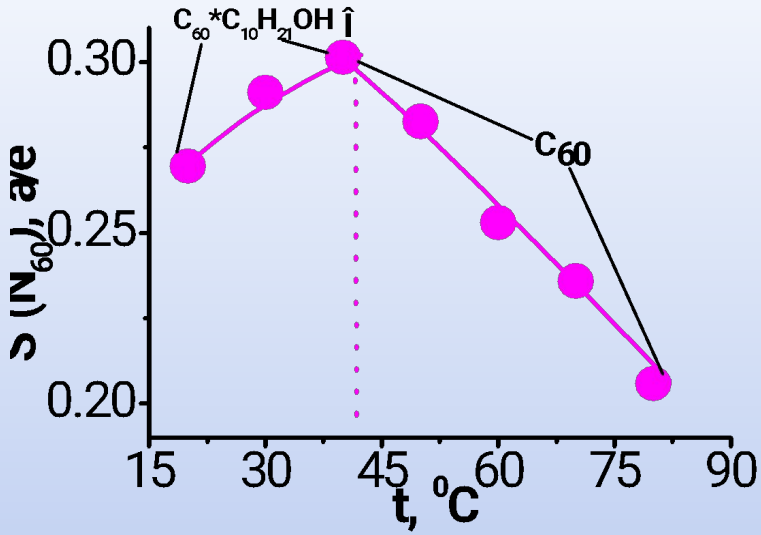
C_{60}

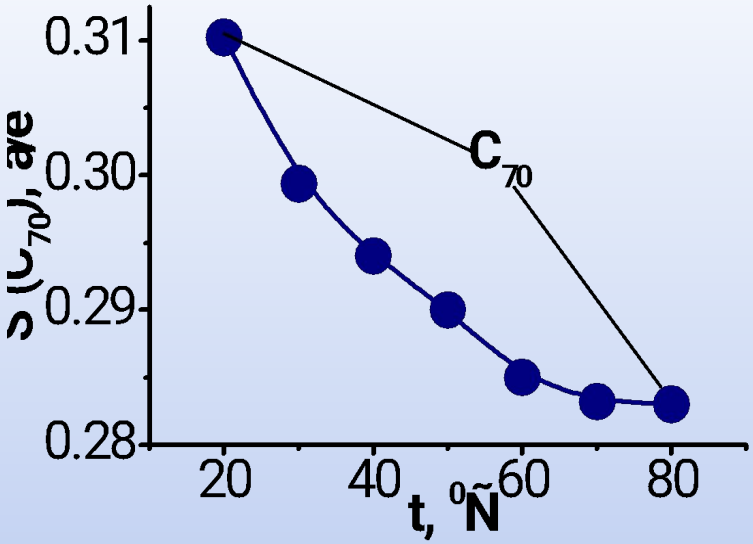


C_{70}



деканол

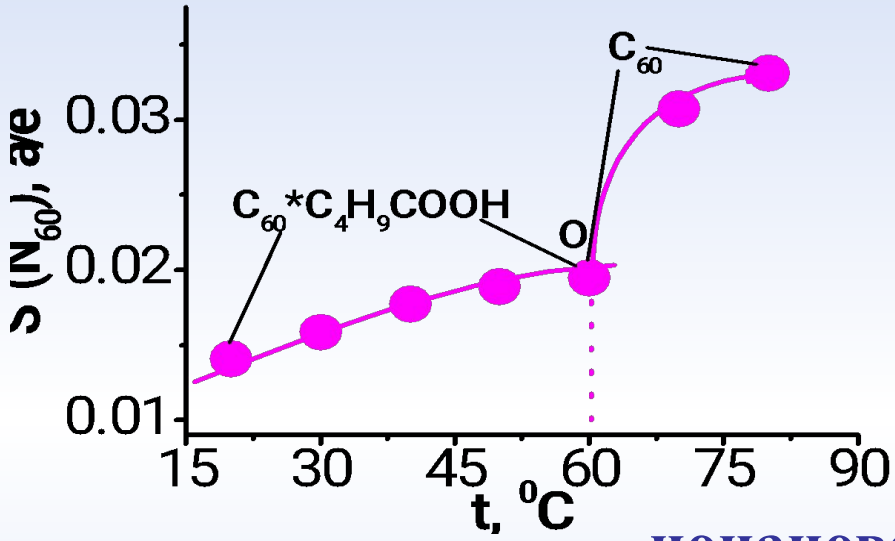




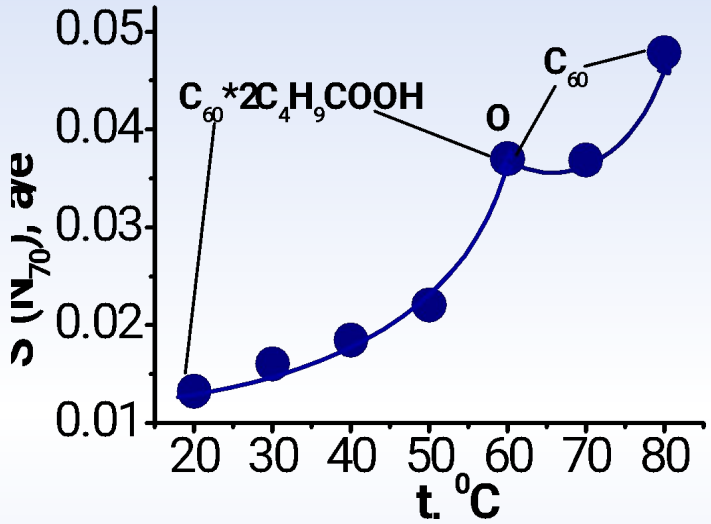
Системы легкие фуллерены–н-алкановые карбоновые кислоты

бутановая кислота

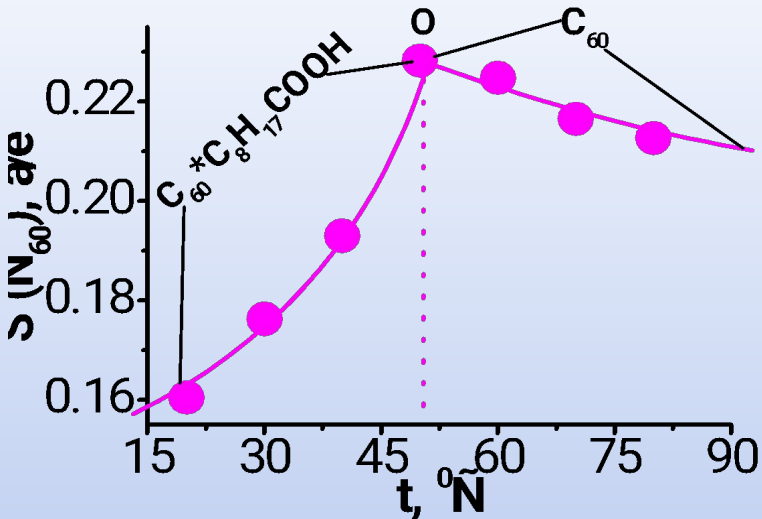
C_{60}

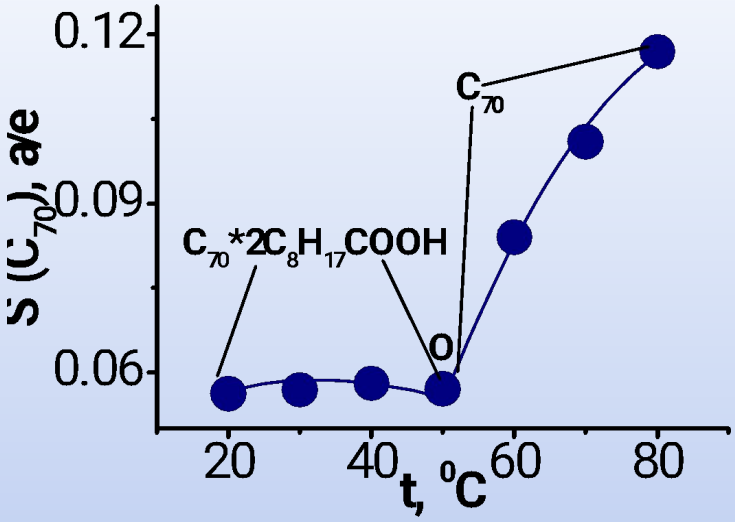


C_{70}

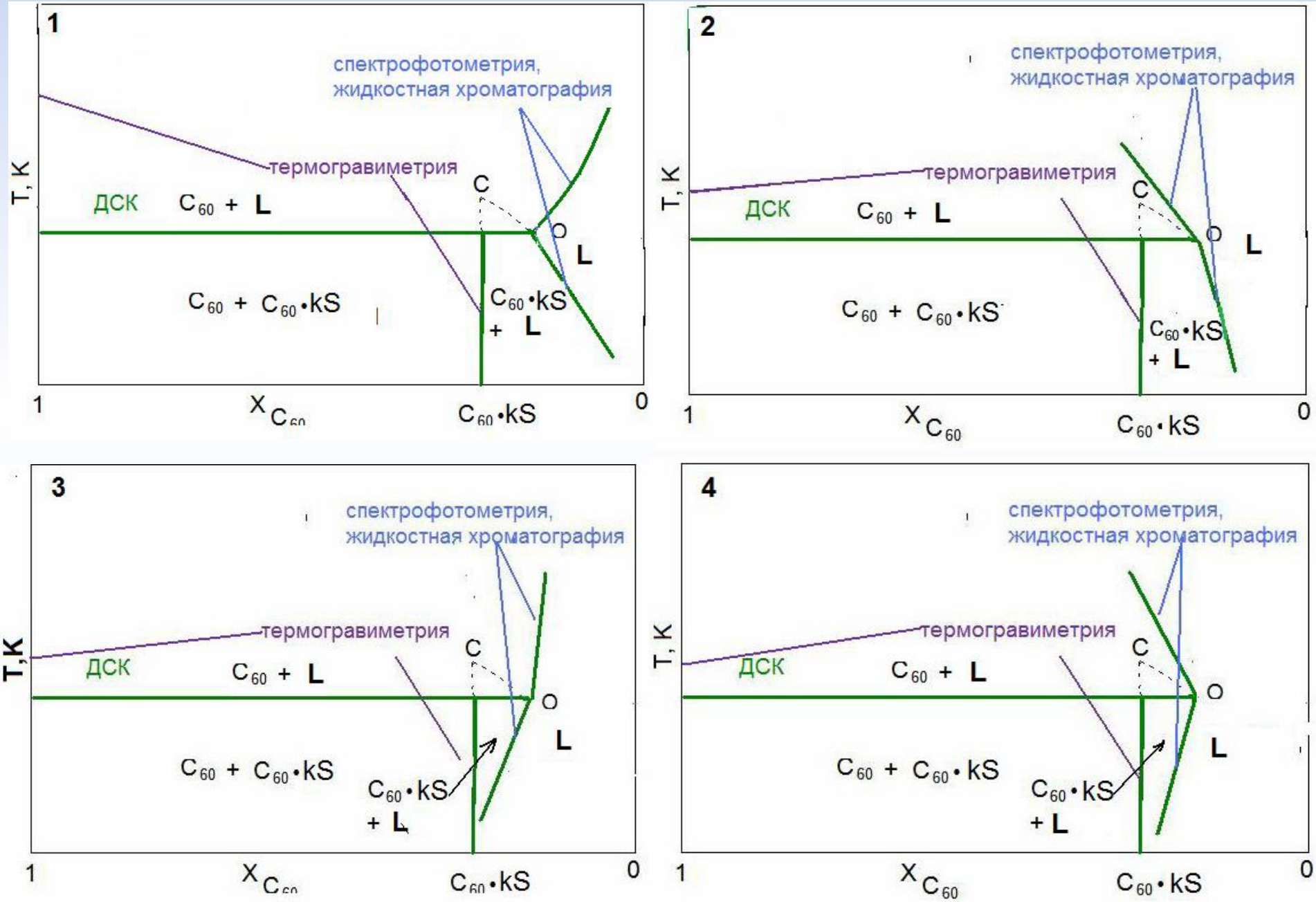


нонановая кислота





Схематичный вид диаграмм растворимости бинарной системы фуллерен –растворители (k=1,2)



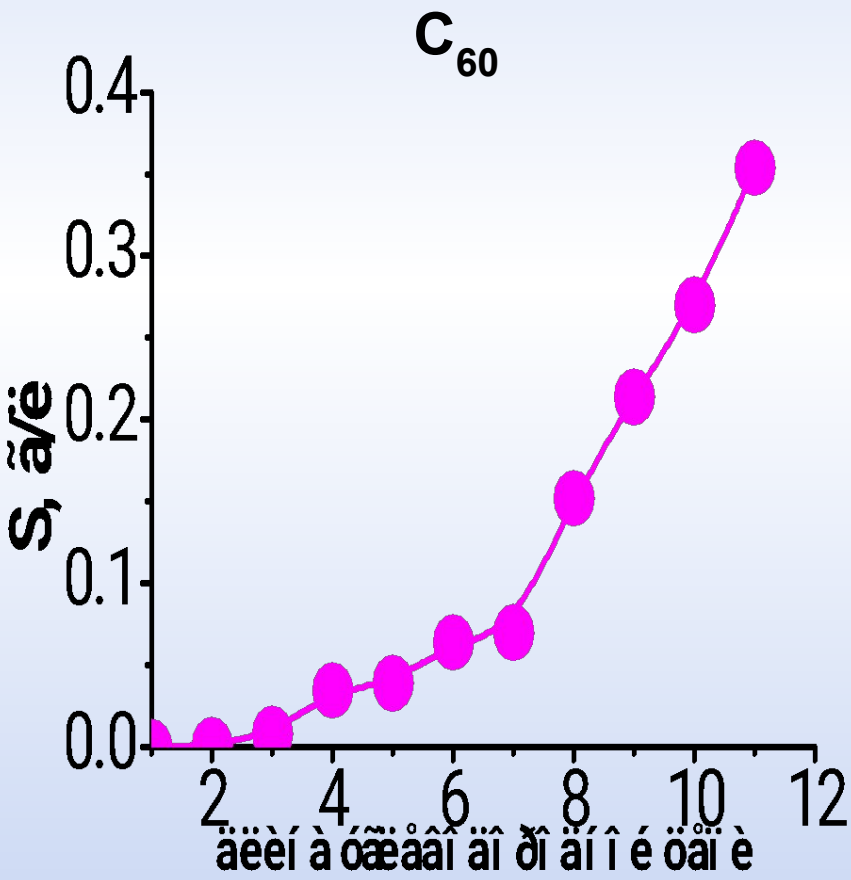
Сводные данные по составам сольватов ($C_{60}kS$) и типам фазовых диаграмм в системах фуллерены – н-алканолы, о-ксилол, стирол

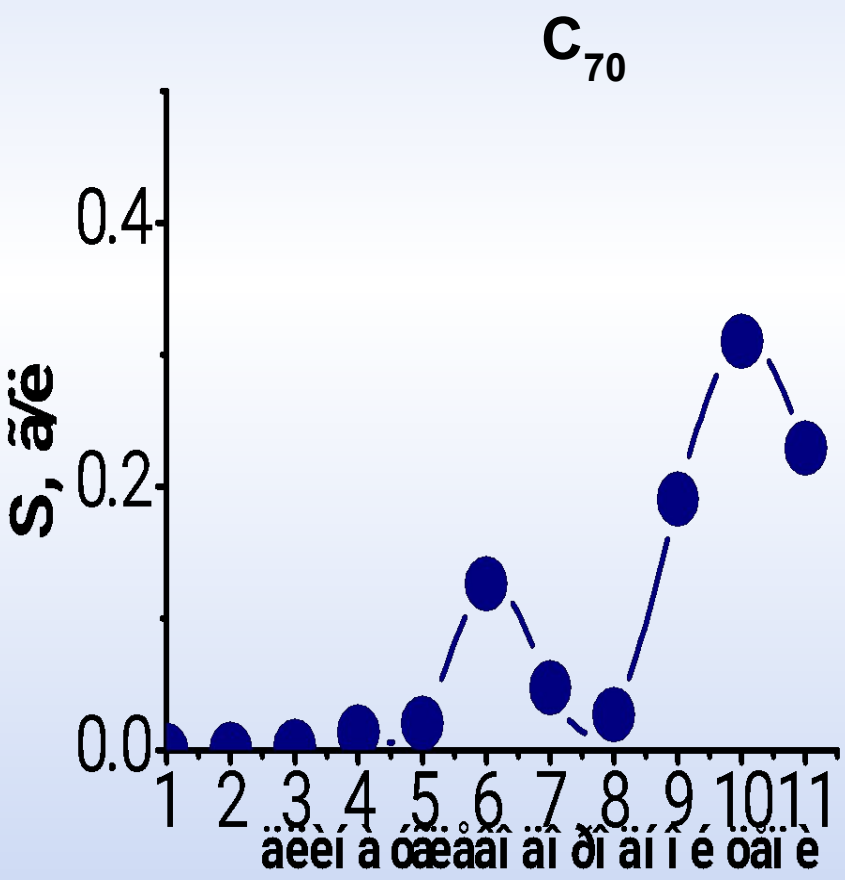
№	Растворитель (S)	Тип фазовой диаграммы в системе C_{60} – S (k=1)	Растворитель (S)	Тип фазовой диаграммы в системе C_{60} – S (k=2)
	пентанол	4	о-ксилол	1
	гексанол	4	стирол	1
	гептанол	4		
	октанол	4		
	нонанол	2		
	деканол	1		
	ундеканол	1		

Сводные данные по составам сольватов ($C_{60}kS$ и $C_{70}kS$) и типам фазовых диаграмм в системах фуллерены – карбоновые кислоты

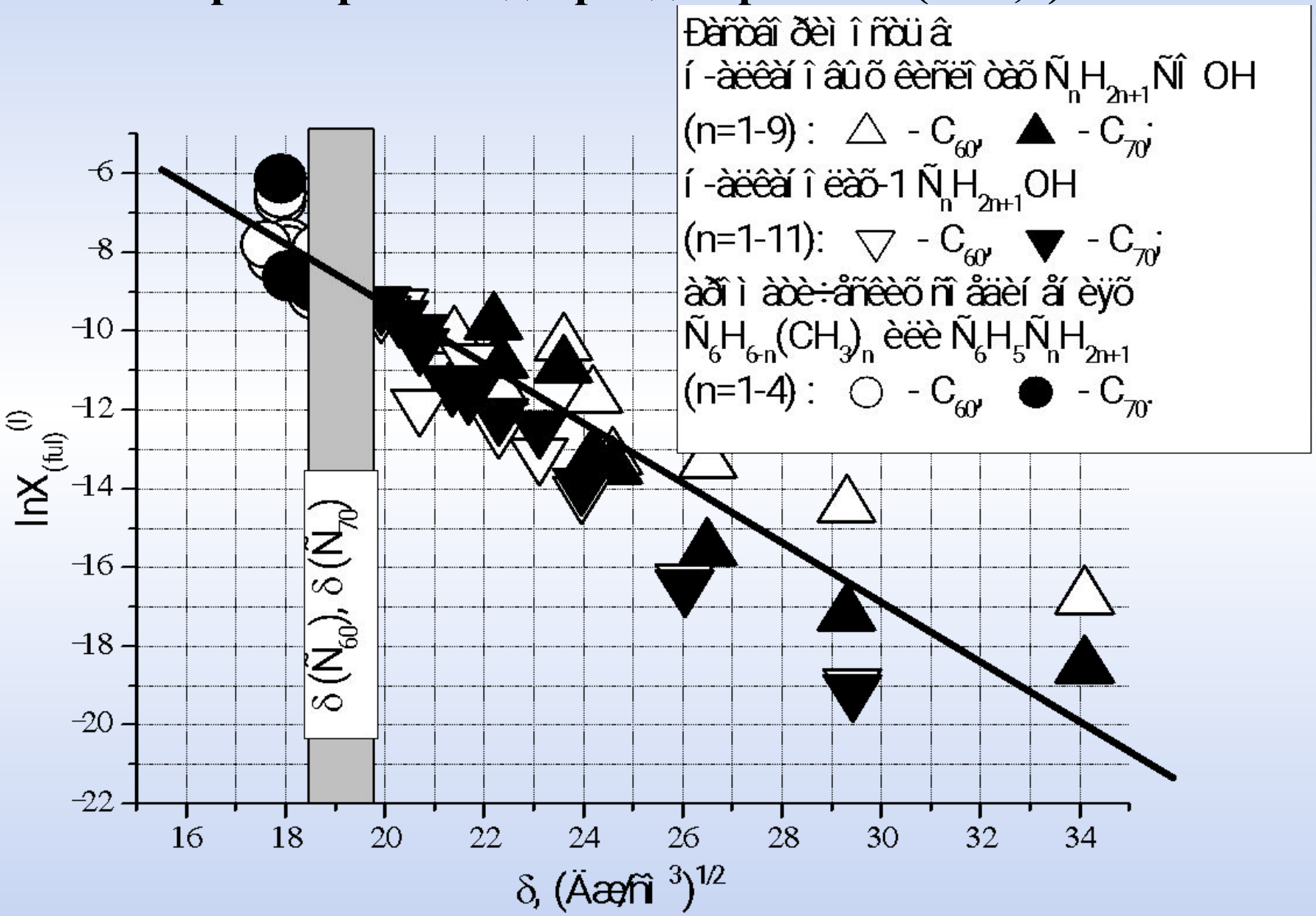
№	Растворитель (S)	Тип фазовой диаграммы в системе C_{60} – S (k=1)	Тип фазовой диаграммы в системе C_{70} – S (k=2)
1	бутановая кислота	2	2
2	пентановая кислота	1	4
3	гексановая кислота	1	4
4	гептановая кислота	4	3
5	октановая кислота	1	4
6	нонановая кислота	1	1

Изотермическая растворимость фуллеренов C_{60} и C_{70} в н-алканолах (t = 20^0C)



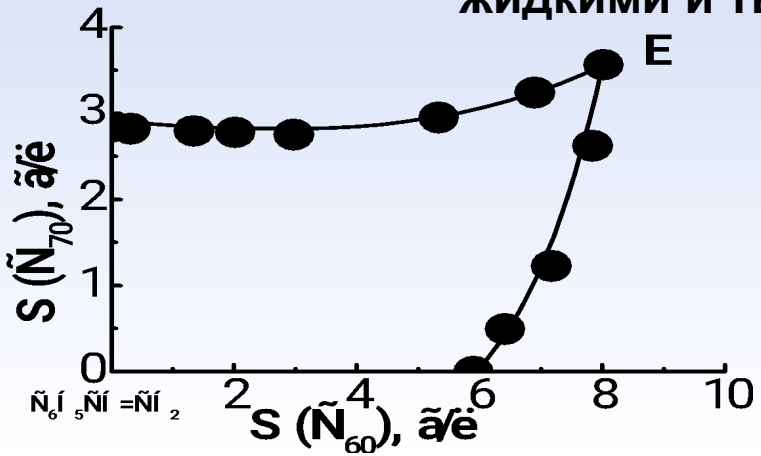


Корреляция растворимости фуллеренов от параметра Гильдебранда при 20^0C (R=0,9)

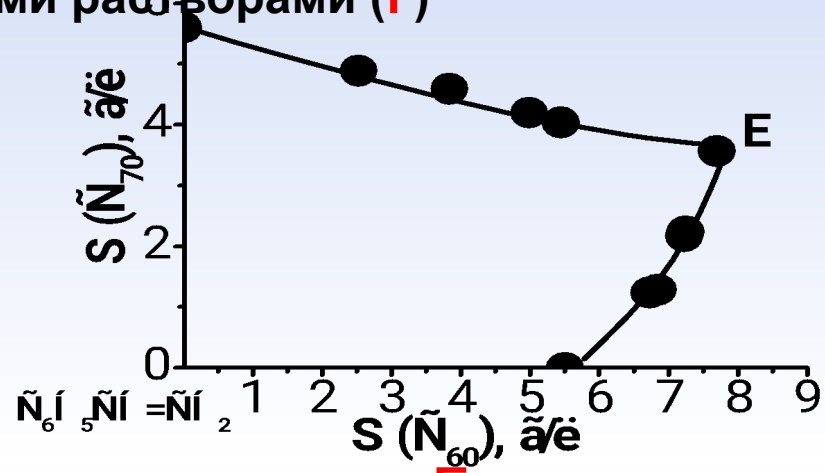


Диаграммы растворимости в тройных системах C_{60} - C_{70} – стирол (А –20^{0}C, Б 0^{0}C, В 20^{0}C)

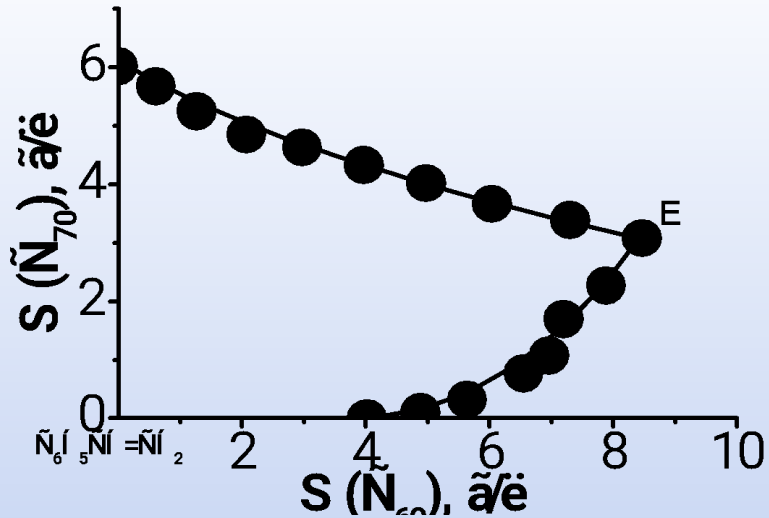
Диаграммы распределения фуллереновых компонентов между жидкими и твердыми растворами (Г)



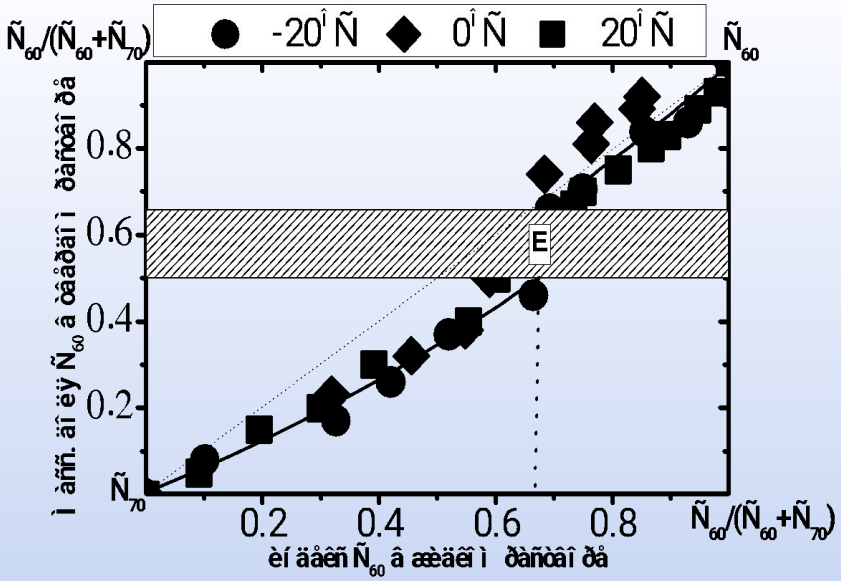
А



Б



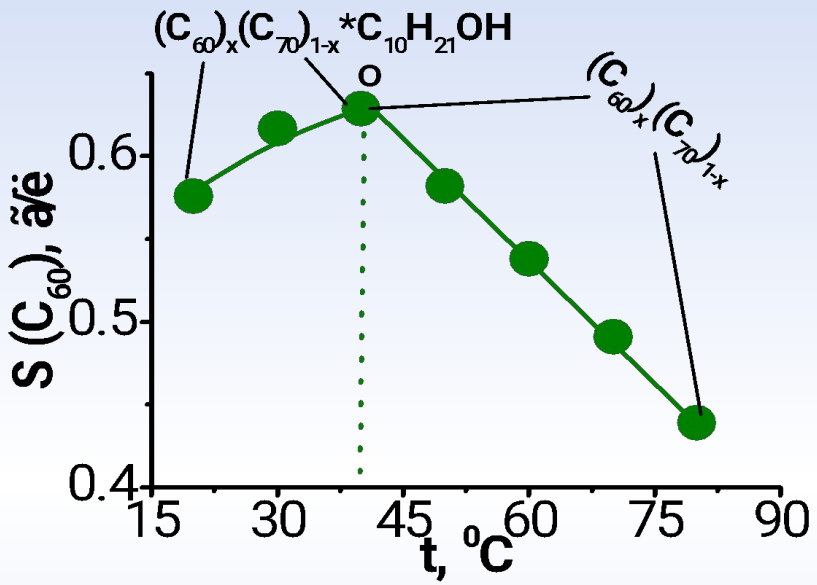
В



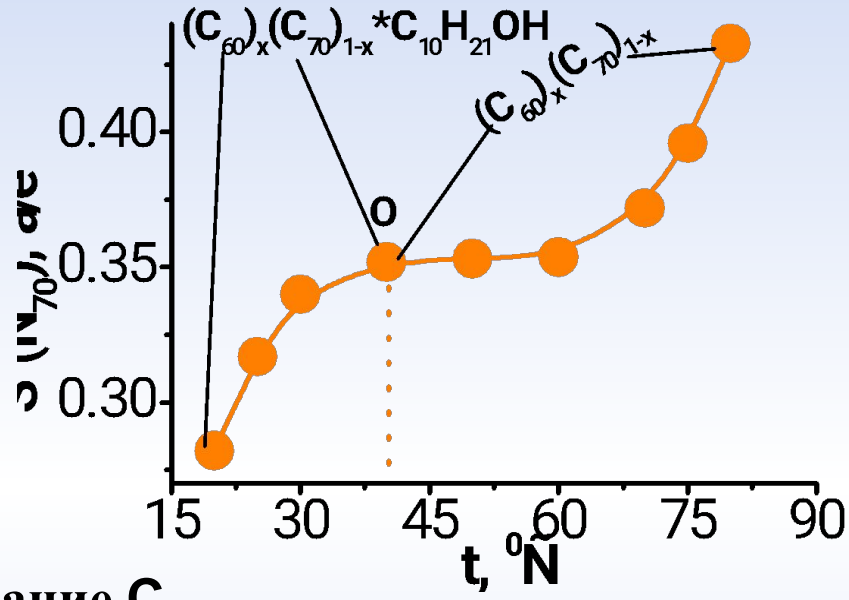
Г

Политермическая растворимость фуллереновой смеси (~60% C_{60} , ~40% C_{70}) в деканоле

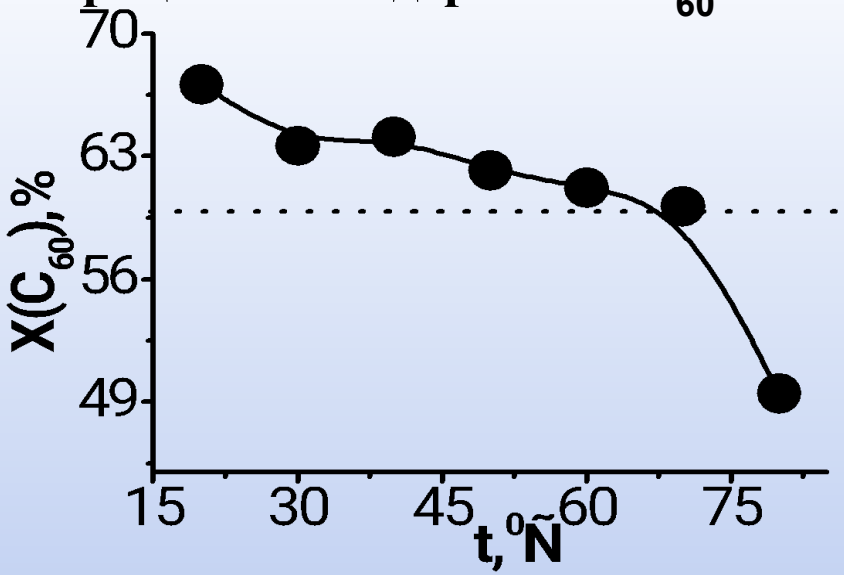
C_{60} из смеси



C_{70} из смеси



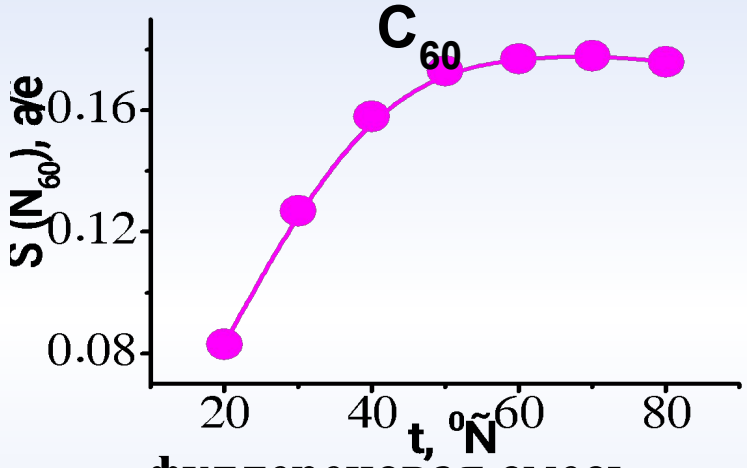
процентное содержание C_{60}

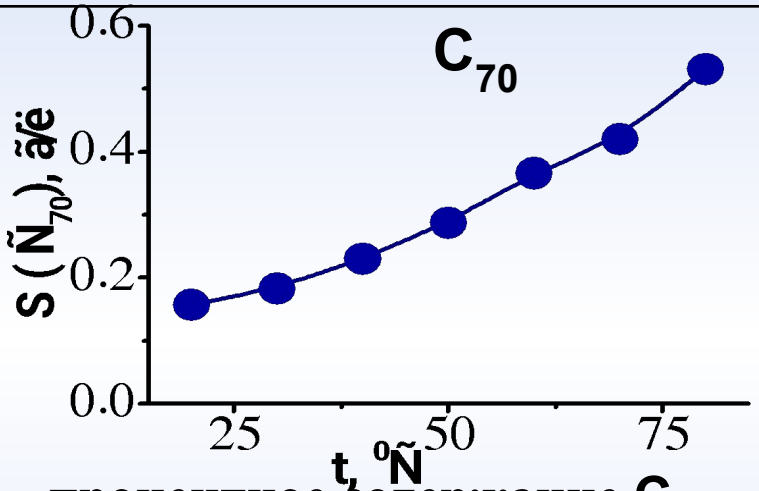


Легкие фуллерены – высшие изомерные карбоновые кислоты (ВИКК)

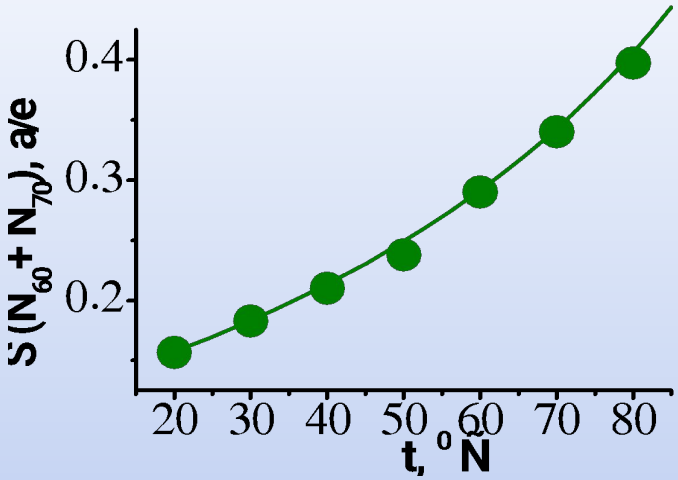
состав ВИКК, % масс.:

$C_{11}H_{23}COOH$	82%
$C_8H_{17}COOH$ – $C_{13}H_{27}COOH$	18%

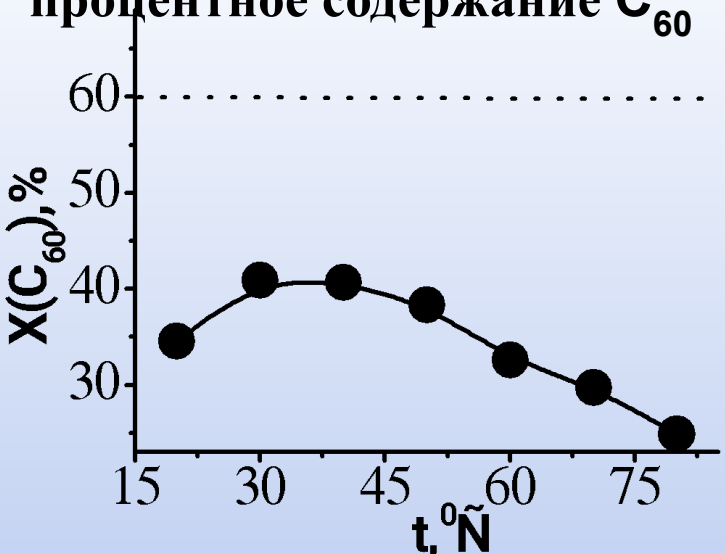




фуллереновая смесь

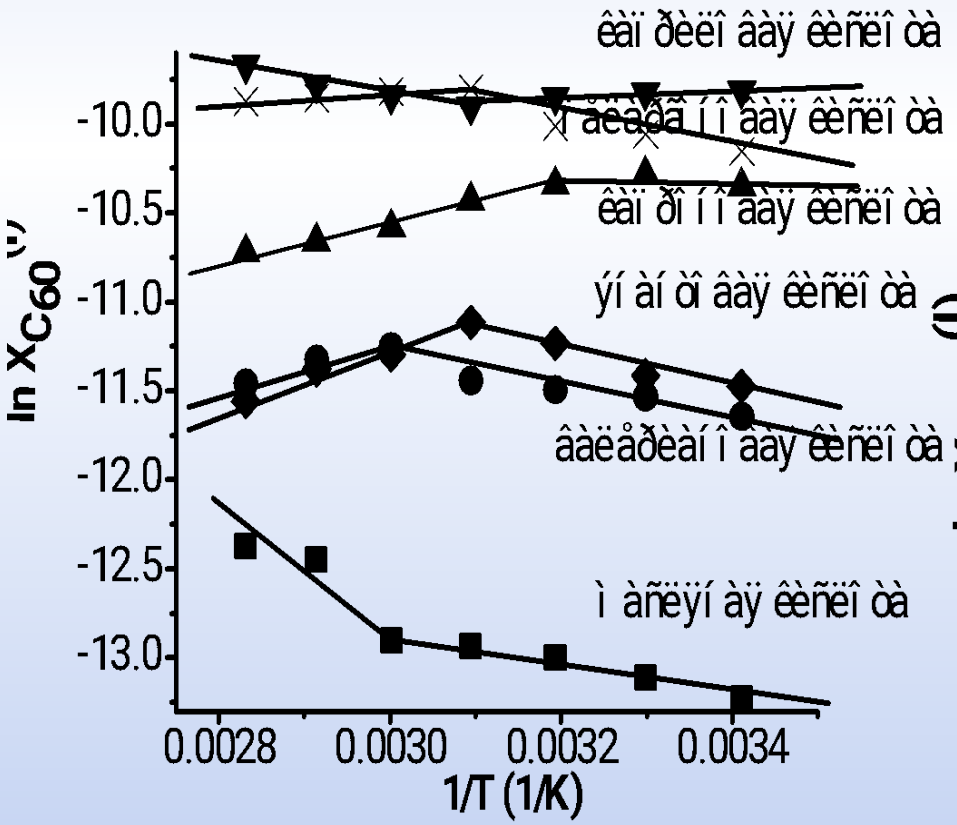


процентное содержание C_{60}

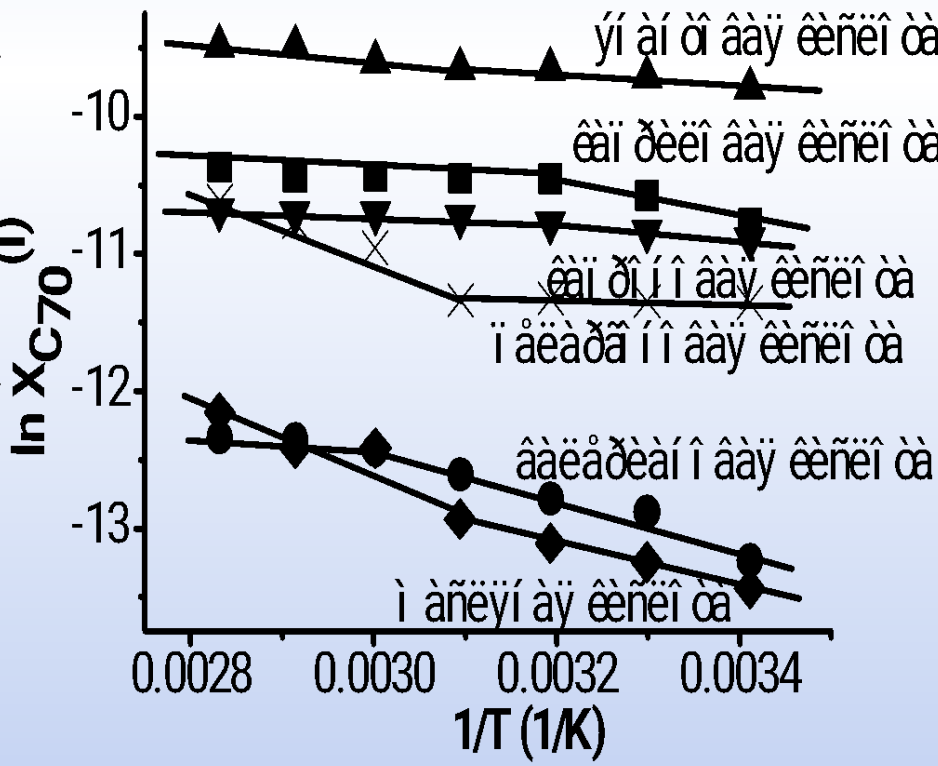


Политермы растворимости в системах легкие фуллерены – н-алкановые карбоновые кислоты (C_4–C_9)

C_{60}

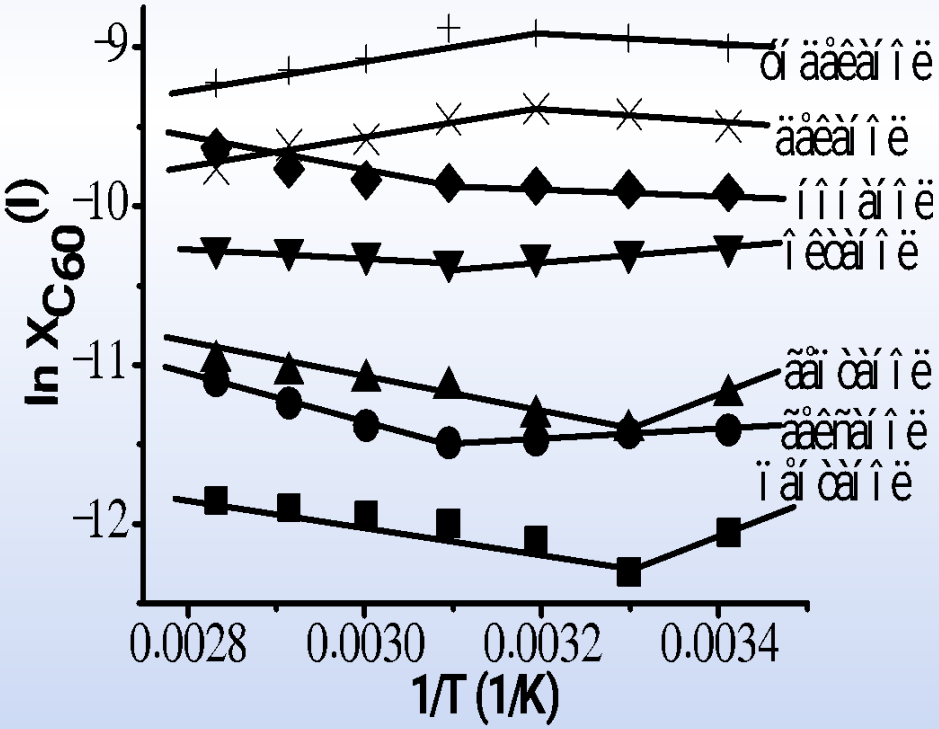


C_{70}

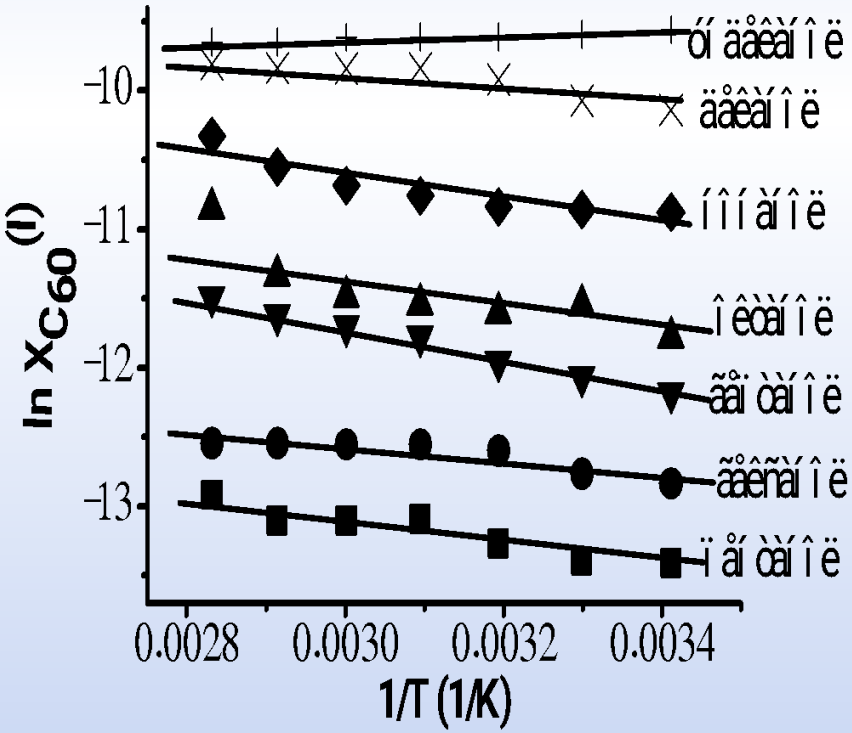


Политермы растворимости в системах легкие фуллерены – н-алканолы (С4−С9)

C_{60}



C_{70}



Энтальпии растворения индивидуальных фуллеренов, а также энтальпии инконгруэнтного растворения сольватов в системах фуллерены – н-алканолы (погрешность ± 20 %)

$$(C_n \cdot kS)^{(s)} \rightarrow C_n^{(l)} + kS$$

	$\Delta H_{298}^{(0)}(раств.)$ (C_n, n=60, 70), кДж/моль	$\Delta H_{298}^{(0)}(раств.)$ ($C_n \cdot ks$, n=60,70), кДж/моль
C_{60} - пентанол	-7,2	18,1
C_{60} – гексанол	-12,1	2,2
C_{60} - гептанол	-7,3	16,1
C_{60} – октанол	-2,4	2,2
C_{60} – нонанол	-7,1	-1,3
C_{60} - деканол	8,2	-4,2
C_{60} - ундеканол	10,1	-3,1
C_{70} - бутанол	-6,1	
C_{70} - пентанол	-4,5	
C_{70} – гексанол	-7,2	
C_{70} - гептанол	-10,1	
C_{70} – октанол	-9,2	
C_{70} – нонанол	-4,3	
C_{70} - деканол	1,2	

Вычисление стандартных термодинамических функций реакций образования сольватов фуллеренов

$$C_{60}(s) + C_nH_{2n+1}OH(l) \rightarrow C_{60} * C_nH_{2n+1}OH(s) \quad (1)$$

$$C_{60}(s) + C_{n-1}H_{2n-1}COOH(l) \rightarrow C_{60} * C_{n-1}H_{2n11}COOH(s) \quad (2)$$

$$C_{70}(s) + 2C_{n-1}H_{2n-1}COOH(l) \rightarrow C_{70} * 2C_{n-1}H_{2n11}COOH(s) \quad (3)$$

Алгоритм расчета термодинамических функций

Рассмотрим реакцию (1):

$$\Delta G^{(0)}(1) = \mu_0^{(s)}(C_{60} * C_nH_{2n+1}OH) - \mu_0^{(s)}(C_{60}) - \mu_0^{(l)}(C_nH_{2n+1}OH), \quad (4)$$

где $\mu_0^{(s)}(C_{60} * C_nH_{2n+1}OH), \mu_0^{(s)}(C_{60}), \mu_0^{(l)}(C_nH_{2n+1}OH)$

-стандартные химические потенциалы моносольвата фуллерена, индивидуального C_{60} (в твердой фазе) и н-алканола-1 (в жидкой фазе).

$$\Delta G^{(0)}(1) = \mu_{satur}^{(l)}{}'(C_{60}) + \mu_{satur}^{(l)}{}'(C_nH_{2n+1}OH) - \mu_{satur}^{(l)}{}''(C_{60}) - \mu_0^{(l)}(C_nH_{2n+1}OH)\ , \quad (5)$$

где $\mu_{satur}^{(l)}{}'(C_{60})$ и $\mu_{satur}^{(l)}{}''(C_{60})$ -химические потенциалы C_{60} на ветви кристаллизации моносольвата $C_{60} * C_nH_{2n+1}OH$ и несольватированного фуллерена,

$\mu_{satur}^{(l)}{}'(C_nH_{2n+1}OH)$ -химический потенциал спирта на ветви кристаллизации моносольвата фуллерена.

$$\mu_{satur}^{(l)}{}'(C_nH_{2n+1}OH) \approx \mu_0^{(l)}(C_nH_{2n+1}OH) \quad (6)$$

$$\Delta G^{(0)}(1) = \mu_{satur}^{(l)}{}'(C_{60}) - \mu_{satur}^{(l)}{}''(C_{60}) \quad (7)$$

$$\Delta G^{(0)}(1) = RT[\ln X_{satur}^{(l)}{}'(C_{60}) + \ln \gamma_{satur}^{(l)}{}'(C_{60}) - \ln X_{satur}^{(l)}{}''(C_{60}) - \ln \gamma_{satur}^{(l)}{}''(C_{60})] \quad (8)$$

С учетом предположения о независимости коэффициента активности от состава и температуры:

$$\Delta G^{(0)}(1) = RT[\ln X_{satur}^{(l)}{}'(C_{60}) - \ln X_{satur}^{(l)}{}''(C_{60})] = RT[\ln \Pi P(C_{60} * C_nH_{2n+1}OH) - \ln \Pi P(C_{60})] \quad (9),$$

где

$$\Pi P(C_{60} * C_nH_{2n+1}OH) = \frac{x_{C_{60}}^{(l)'} * x_{C_nH_{2n+1}OH}^{(l)'}}{x_{C_{60} * C_nH_{2n+1}OH}^{(s)'}} \approx x_{C_{60}}^{(l)'} \quad (10)$$

$$\Pi P(C_{60}) = \frac{x_{C_{60}}^{(l)''}}{x_{C_{60}}^{(s)''}} \approx x_{C_{60}}^{(l)''} \quad (11)$$

Линейная аппроксимация температурных зависимостей растворимости в координатах lnX−1/T:

$$\ln ПР(i) = A(i) + B(i)/T \quad (12)$$

Формулы для расчета изменения термодинамических функций для процесса образования сольватов:

$$\Delta S^{(0)}(1) = -R[A(C_{60} * C_nH_{2n+1}OH) - A(C_{60})] \quad (13)$$

$$\Delta G^{(0)}(1) = RT[A(C_{60} * C_nH_{2n+1}OH) - A(C_{60})] + R[B(C_{60} * C_nH_{2n+1}OH) - B(C_{60})] \quad (14)$$

$$\Delta H^{(0)}(1) = R[B(C_{60} * C_nH_{2n+1}OH) - B(C_{60})] \quad (15)$$

$$T = T^{diss}(1) \leftrightarrow \Delta G^{(0)}(1) = 0 \leftrightarrow \ln ПР(C_{60} * C_nH_{2n+1}OH) = \ln ПР(C_{60}) \quad (16)$$

$$T^{diss}(1) = -[B(C_{60} * C_nH_{2n+1}OH) - B(C_{60})]/[A(C_{60} * C_nH_{2n+1}OH) - A(C_{60})] \quad (17)$$

N п/п	Реакция	Стандартные термодинамические функции			T^{diss} (K)
		$\Delta G^{(0)}{}_{298}$ (кДж/моль)	$\Delta S^{(0)}{}_{298}$ (Дж/мольК)	$\Delta H^{(0)}{}_{298}$ (кДж/моль)	
	$C_{60}(s)$ + н-алканол-1(l)				
1	$C_{60}(s)+C_5H_{11}OH(l)\rightarrow C_{60}*C_5H_{11}OH(s)$	−0.3	87	26	301
2	$C_{60}(s)+C_6H_{13}OH(l)\rightarrow C_{60}*C_6H_{13}OH(s)$	−1.2	45	15	324
3	$C_{60}(s)+C_7H_{15}OH(l)\rightarrow C_{60}*C_7H_{15}OH(s)$	−0.4	80	24	302
4	$C_{60}(s)+C_8H_{17}OH(l)\rightarrow C_{60}*C_8H_{17}OH(s)$	−0.4	15	5	322
5	$C_{60}(s)+C_9H_{19}OH(l)\rightarrow C_{60}*C_9H_{19}OH(s)$	−0.5	17	5	326
6	$C_{60}(s)+C_{10}H_{21}OH(l)\rightarrow C_{60}*C_9H_{21}OH(s)$	-0.7	-40	-12	314
7	$C_{60}(s)+C_{11}H_{23}OH(l)\rightarrow C_{60}*C_{11}H_{23}OH(s)$	-1.0	-43	-14	321

$C_{60}(s)$ + одноосновная карбоновая кислота(l); $C_{70}(s)$ + одноосновная карбоновая кислота(l)					
8	$C_{60}(s) + C_3H_7COOH(l) \rightarrow$ $\rightarrow C_{60} * C_3H_7COOH(s)$	2.0	58	19	331
9	$C_{60}(s) + C_4H_9COOH(l) \rightarrow$ $\rightarrow C_{60} * C_4H_9COOH(s)$	-2.0	-51	-17	336
10	$C_{60}(s) + C_5H_{11}COOH(l) \rightarrow$ $\rightarrow C_{60} * C_5H_{11}COOH(s)$	-0.3	-43	-13	304
11	$C_{60}(s) + C_6H_{13}COOH(l) \rightarrow$ $\rightarrow C_{60} * C_6H_{13}COOH(s)$	0.8	29	10	325
12	$C_{60}(s) + C_7H_{15}COOH(l) \rightarrow$ $\rightarrow C_{60} * C_7H_{15}COOH(s)$	-1.8	-72	-23	323
13	$C_{60}(s) + C_8H_{17}COOH(l) \rightarrow$ $\rightarrow C_{60} * C_8H_{17}COOH(s)$	-1.0	-34	-11	327
14	$C_{70}(s) + 2C_3H_7COOH(l) \rightarrow$ $\rightarrow C_{70} * 2C_3H_7COOH(s)$	0.5	30	9	314
15	$C_{70}(s) + 2C_4H_9COOH(l) \rightarrow$ $\rightarrow C_{70} * 2C_4H_9COOH(s)$	-0.6	-21	-7	325
16	$C_{70}(s) + 2C_5H_{11}COOH(l) \rightarrow$ $\rightarrow C_{70} * 2C_5H_{11}COOH(s)$	-0.2	-9	-3	331
17	$C_{70}(s) + 2C_6H_{13}COOH(l) \rightarrow$ $\rightarrow C_{70} * 2C_6H_{13}COOH(s)$	0.2	6	2	315
18	$C_{70}(s) + 2C_7H_{15}COOH(l) \rightarrow$ $\rightarrow C_{70} * 2C_7H_{15}COOH(s)$	-0.3	-20	-6	321
19	$C_{70}(s) + 2C_8H_{17}COOH(l) \rightarrow$ $\rightarrow C_{70} * 2C_8H_{17}COOH(s)$	1.6	69	22	298

Аналоги правил Гиббса−Розебома для процесса диссоциации сольватированных твердых растворов

Фазовая реакция:

$$\left\{(C_{60})_{Y_1}(C_{70})_{1-Y_1} * q_1 S\right\}^{(S_1)} \leftrightarrow \left\{(C_{60})_{Y_2}(C_{70})_{1-Y_2} * q_2 S\right\}^{(S_2)} + \left\{(Y_1 - Y_2)C_{60} + (Y_2 - Y_1)C_{70} + \Delta q S\right\}^{(l)} \quad (18)$$

($\mathbf{S_1}$)− твердый раствор на основе $\boldsymbol{q_1}$-кристаллосольватов легких фуллеренов,

($\mathbf{S_2}$)−твердый раствор на основе $\boldsymbol{q_2}$-кристаллосольватов легких фуллеренов,

(l) – насыщенный жидкий раствор,

$\boldsymbol{Y_1}$ – доля $C_{60}{*}q_1S$ в твердом растворе S_1,

$\boldsymbol{Y_2}$ – доля $C_{60}{*}q_2S$ в твердом растворе S_2

Правило фаз в изобарических условиях:

$f = n - r + 2 - l$; $n = 3\ (C_{60} - C_{70} - S)$, $r = 3\ (s_1 - s_2 - l)$, $l = 1$ ($dP = 0$, $dT \neq 0$);

$$\boldsymbol{f = 3 - 3 + 2 - l = 1}$$

Обобщенное дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса для равновесия твердых растворов $s_1 - s_2$ в переменных s_1 в сокращенном бессольватном концентрационном пространстве:

$$\widetilde{V}^{(S_1 \to S_2)} dP = 0 = \widetilde{S}^{(S_1 \to S_2)} dT + (Y_2 - Y_1)\widetilde{G}_{11}^{(S_1)} dY_1 - \widetilde{n}_S^{(S_1 \to S_2)} d\mu_S \quad (19)$$

$$X_{C_{60(70)}}^{(насыщ.)} \le 10^{-3} \text{ отн.ед.}, \quad 0.999 \le X_{C_S}^{(насыщ.)} \le 1.0$$

$$d\mu_S \approx (d\mu_S^{(0)}(T))_P = -S_S^{(0)} dT \qquad (20)$$

$S_S^{(0)} > 0$ –молярная энтропия чистого растворителя в жидкой фазе

$$(Y_1 - Y_2)\,\tilde{G}_{11}^{(S_1)}\,dY_1 = \boxed{(\tilde{S}^{(S_1 \to S_2)} - \Delta q S_S^{(0)})}\,dT$$

В переменных Y_2:

$$(Y_2 - Y_1)\,\tilde{G}_{11}^{(S_2)}\,dY_2 = \boxed{(\tilde{S}^{(S_2 \to S_1)} + \Delta q S_S^{(0)})}\,dT$$

$$\boxed{(\tilde{S}^{(S_1 \to S_2)} - \Delta q S_S^{(0)}) > 0} \qquad (21)$$

$(dT)_P = 0$ или $(T)_P = extr \Leftrightarrow Y_2 = Y_1$

$$dY_1 / dT = [(\tilde{S}^{(S_1 \to S_2)} - \Delta q S_S^{(0)}) / (Y_1 - Y_2)] / \tilde{G}_{11}^{(S_1)}$$

$$dY_2 / dT = [(\tilde{S}^{(S_2 \to S_1)} + \Delta q S_S^{(0)}) / (Y_2 - Y_1)] / \tilde{G}_{11}^{(S_2)}$$

$$\Rightarrow \quad (dY_1 / dT)_P > (<) 0 \Leftrightarrow Y_1 > (<) Y_2$$

$$(dY_2 / dT)_P < (>) 0 \Leftrightarrow Y_1 < (>) Y_2$$

(22)

$$dY_1 / dY_2 = -[(\tilde{S}^{(S_1 \to S_2)} - \Delta q S_S^{(0)}) / (\tilde{S}^{(S_2 \to S_1)} + \Delta q S_S^{(0)})][\tilde{G}_{11}^{(S_2)} / \tilde{G}_{11}^{(S_1)}]$$

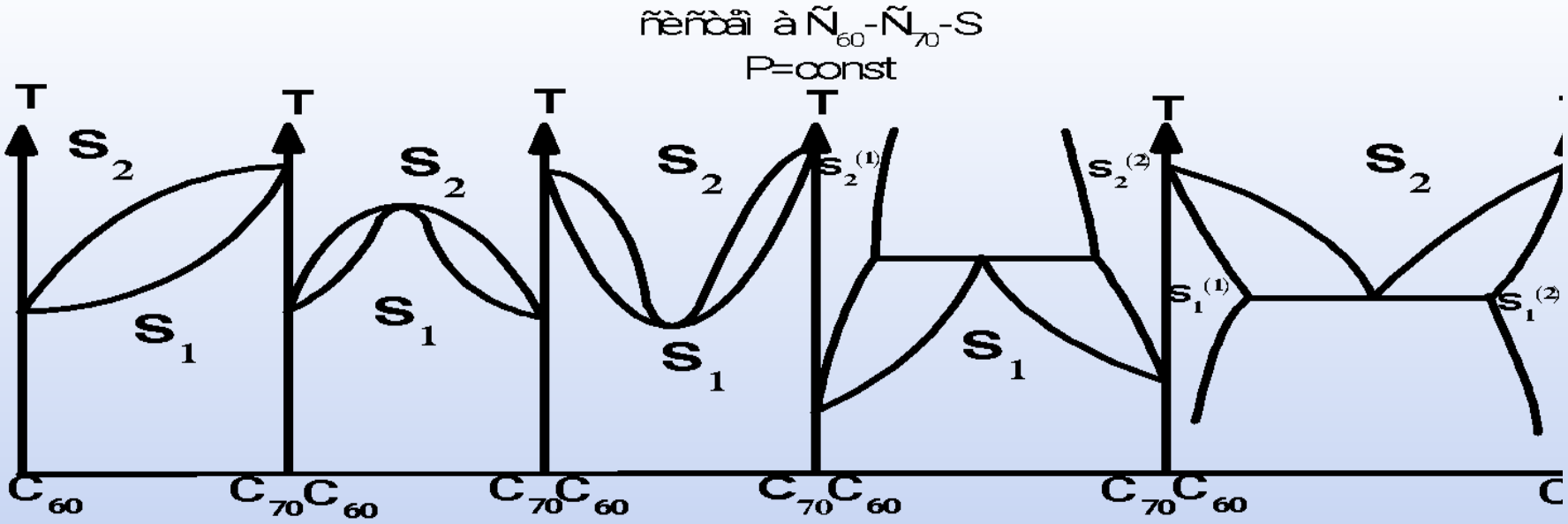
$$(dY_1 / dY_2)_P > 0 \qquad (23)$$

Формулировки аналогов правил Гиббса-Розебома:

I. Температура диссоциации сольватированного твердого раствора возрастает (убывает) при увеличении концентрации того несольватного компонента, концентрация которого в твердом растворе, обогащенном растворителем, больше (меньше), чем в твердом растворе, обедненном растворителем.

II. Если температура сосуществования твердых растворов проходит через экстремум (максимум или минимум), то содержание несольватных компонентов в твердых растворах одинаково.

III. При изобарических условиях составы несольватных компонентов твердых растворов изменяется симбатно.



Выводы

1. На основе данных по растворимости и составам сосуществующих твердых фаз установлены типы фазовых диаграмм в бинарных системах индивидуальные легкие фуллерены (C_{60}, C_{70}) – н-алкановые карбоновые кислоты, н-алканолы, о-ксилол, стирол.
2. Наилучшими растворителями для предхроматографического разделения фуллереновой смеси являются спирты $C_nH_{2n+1}OH$ (n=5-7) и карбоновые кислоты $C_nH_{2n+1}COOH$ (n = 4–7), обогащающие на 15-20% жидкую фазу фуллереном C_{70} относительно исходной твердой фазы. В животных жирах (при 50˚С) а также высших изомерных карбоновых кислотах (в интервале температур 20-80˚С) жидкая фаза на 15-45% обогащена также фуллереном C_{70}; напротив, растительные масла при низких температурах на 10-15% обогащены фуллереном C_{60}.
3. Методами грави- и термогравиметрии определены составы кристаллосольватов фуллеренов в бинарных системах C_{60} – растворитель, C_{70} – растворитель, а также сольватный состав твердых растворов тройных систем C_{60} – C_{70} – растворитель.
4. Установлены диаграммы растворимости и распределения фуллеренов между жидкими и твердыми растворами в тройных системах C_{60} - C_{70} – стирол при -20, 0, 20°С. Диаграммы растворимости состоят их двух ветвей, одна из которых отвечает кристаллизации бисольватированных твердых растворов, обогащенных фуллереном C_{60}, а другая – несольватированных твердых растворов, обогащенных фуллереном C_{70}.
5. Теплоты растворения фуллеренов и их кристаллосольватов характеризуются как эндо-, так и экзотермическими эффектами.
6. На основе данных по политермической растворимости разработан метод расчета изменения термодинамических функций процесса десольватации кристаллосольватов C_{60} и C_{70}; рассчитаны температуры десольватации.
7. Найдена корреляция между растворимостью фуллеренов и параметром растворимости Гильдебранда растворителей. Наибольшая растворимость наблюдается в тех растворителях, параметры Гильдебранда которых близки к соответствующим параметрам Гильдебранда фуллеренов.

Список публикаций

1. Семенов К.Н., Пяртман А.К., Арапов О.В., Чарыков Н.А., Кескинов В.А., Лищук В.В., Алексеев Н.И. Политермическая растворимость легких фуллеренов в технической смеси высокомолекулярных карбоновых кислот (ВИК) // ЖПХ. 2007. Т. 80. N.1. С. 39-42.

2. Семенов К.Н., Пяртман А.К., Чарыков Н.А., Кескинов В.А., Лищук В.В., Арапов О.В., Алексеев Н.И. Растворимость фуллеренов в н-алкановых карбоновых кислотах C_2-C_9 // ЖПХ. 2007. Т. 80. N.3. С. 456-461.

3. Семенов К.Н., Пяртман А.К., Чарыков Н.А., Кескинов В.А., Арапов О.В., Алексеев Н. И., Лищук В.В. Политермическая растворимость фуллеренов в пеларгоновой и каприловой кислотах // ЖПХ. 2007. Т. 80. N.4. С. 557-561.

4. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Арапов О.В., Кескинов В.А., Пяртман А.К., Гутенев М.С., Проскурина О.В., Матузенко М.Ю., Клепиков В.В. Политермическая растворимость легких фуллеренов в валерьяновой и капроновой кислотах в интервале температур 20-80^{0}С // ЖПХ. 2008. Т. 81. N.1. С. 23-25.

5. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Арапов О.В., Кескинов В.А., Пяртман А.К. Стандартные термодинамические функции образования твердых кристаллосольватов легких фуллеренов и н-алкановых карбоновых кислот и одноатомных спиртов нормального строения // Вестник СПбГУ. 2008. Сер. 4. N.1. С. 70-80.

6. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Пяртман А.К., Кескинов В.А., Арапов О.В., Алексеев Н.И., Лищук В.В. Растворимость фуллеренов в масляной и энантовой кислотах в интервале температур 20-80°С // ЖФХ. 2008. А. Т. 80. N.5. С. 843-847.

7. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Арапов О.В., Кескинов В.А., Пяртман А.К., Гутенев М.С., Проскурина О.В., Матузенко М.Ю. Растворимость С70 в ряду н-алканолов-1 (C_1 – C_{11}) в интервале температур 20-80ºС // ЖФХ. А. 2008. Т. 82. N.5. С. 870-874.

8. Семенов К.Н., Арапов О.В., Чарыков Н.А., Кескинов В.А., Пяртман А.К., Гутенев М.С., Проскурина О.В., Матузенко М.Ю., Клепиков В.В. Растворимость фуллерена C_{70} в ряду одноосновных карбоновых кислот $C_{n-1}H_{2n-1}COOH$ (n=1-9) в интервале температур 20-80ºС. // ЖФХ. 2008. А. Т. 82. N.6. С. 1183-1186.

9. Семенов К.Н., Арапов О.В., Чарыков Н.А. Растворимость фуллеренов в ряду н-алкановых спиртов // ЖФХ. А. 2008. Т. 82. N.8. С. 870-874.

10. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Арапов О.В., Трофимова М.А. Растворимость легких фуллеренов в стироле в интервале температур 20–80°С // ЖФХ. А. 2008. Т.82. N 11. С. 2193-2196.

11. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Арапов О.В., Алексеев Н.И., Трофимова М.А. Растворимость смесей фуллерен C_{60} – фуллерен C_{70} в стироле при 25^0С // ЖФХ. А. 2009.Т.83.N1.С.72-75.

12. Semenov K.N., Charykov N.A., Arapov O.V., Alekseev N.I. Solubility of light fullerenes in styrene. J. Chem. Eng. Data. 2009. V. 54. N 1. P. 756-761.

13. Semenov K.N., Charykov N.A., Arapov O.V. Temperature dependence of solubility of light fullerenes in natural oils and animal fats. Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2009. V.17. P. 230-248.

14. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Арапов О.В. Растворимость легких фуллеренов в н-гептане в интервале температур 0 – 800С. Вестник СПбГУ. Сер.4. Вып.1. С. 140-144.
15. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Арапов О.В., Строгонова Е.Н., Сафьянников Н.М. Растворимость легких фуллеренов в масле гвоздики. Вестник СПбГУ. Сер.4. Вып.1. С. 145-148.
16. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Намазбаев В.И., Арапов О.В., Павловец В.В., Кескинов В.А., Пяртман А.К., Строгонова Е.Н., Сафьянников Н.М. Растворимость легких фуллеренов в жирах (маслах) животного происхождения. Вестник СПбГУ. Сер.4. Вып.2. С. 80-87.
17. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Намазбаев В.И., Арапов О.В., Павловец В.В., Кескинов В.А., Пяртман А.К. Растворимость легких фуллеренов в маслах. ЖОХ. 2009. Т.79. N 8. С. 1323-1330.
18. Semenov K.N., Charykov N.A.,Keskinov V.A., Pyartman A.K., Blokhin A.A., Kopyrin A.A. Solubility of Light Fullerenes in Organic Solvents. J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. 13-36.
19. Чарыков Н.А., Намазбаев В.И., Кескинова М.В., Семенов К.Н. Способ фиксации Запахов парфюмерной и косметической продукции (патент) №2009116777/15(02300) от 24.04.2009.
20. Намазбаев В.И., Зуев В.В., Неймарк М.С., Семенов К.Н., Чарыков Н.А. Способ Получения фуллеренсодержащей сажи и устройство для реализации этого способа (патент) № 2009113642/15(018633) от 06.04.2009.