



*Санкт-Петербургский Государственный Университет*

**Химический факультет**

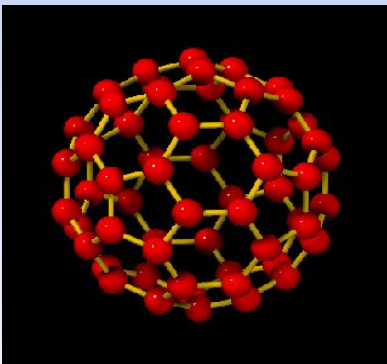
**Кафедра химической термодинамики и кинетики**

**Семенов Константин Николаевич**

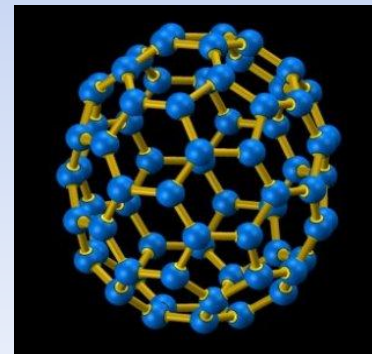
**Растворимость легких фуллеренов в  
органических растворителях**

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

# Некоторые физические свойства легких фуллеренов 2



**C<sub>60</sub>**



**C<sub>70</sub>**

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

## Бинарные системы:

1.  $C_{60}$  – растворитель

Растворители: о-ксилол ( $t = -20-80^{\circ}C$ ) (1);

стирол ( $t = -20-80^{\circ}C$ ) (2);

н-алканола-1 ( $C_n H_{2n+1} OH$ ,  $n = 1-11$ ,  $t = 20-80^{\circ}C$ ) (3);

н-алкановые карбоновые кислоты ( $C_n H_{2n+1} COOH$ ,  $n = 1-9$ ,  $t = 20-80^{\circ}C$ ) (4).

2.  $C_{70}$  – растворитель

Растворители: о-ксилол ( $t = -20-80^{\circ}C$ ) (1);

стирол ( $t = -20-80^{\circ}C$ ) (2);

н-алканола-1 ( $C_n H_{2n+1} OH$ ,  $n = 1-11$ ,  $t = 20-80^{\circ}C$ ) (3);

н-алкановые карбоновые кислоты ( $C_n H_{2n+1} COOH$ ,  $n = 1-9$ ,  $t = 20-80^{\circ}C$ ) (4).

## Тройные системы:

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

Растворители:

стирол ( $t = -20-80^{\circ}C$ ) (1);

н-алканола-1 ( $C_n H_{2n+1} OH$ ,  $n = 1-11$ ,  $t = 20-80^{\circ}C$ ) (2);

н-алкановые карбоновые кислоты ( $C_n H_{2n+1} COOH$ ,  $n = 1-9$ ,  $t = 20-80^{\circ}C$ ) (3);

2.  $C_{60} - C_{70} -$  стирол ( $t = -20, 0, 20^{\circ}C$ );

# Объекты изучения

## Многокомпонентные системы:

I. Легкие фуллерены – высшие изомерные карбоновые кислоты (ВИКК):

$C_{60}$ -ВИКК;  $C_{70}$ -ВИКК;  $C_{60}$ - $C_{70}$ -ВИКК ( $t = 20-80^{\circ}C$ ).

II.  $C_{60}$  – растительные масла,  $C_{70}$  – растительные масла,  $C_{60}$ - $C_{70}$  растительные масла ( $t = 20-80^{\circ}C$ ).

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 ( $t = 20-80^{\circ}C$ ).

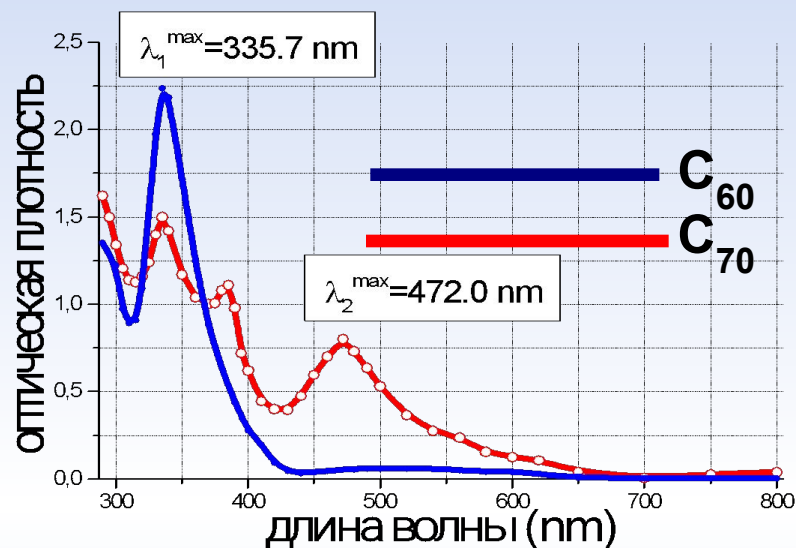
Животные жиры: свиной (1), бараний (2), куриный (3), маргарин (4), топленое сливочное масло (5).

# Этапы исследования

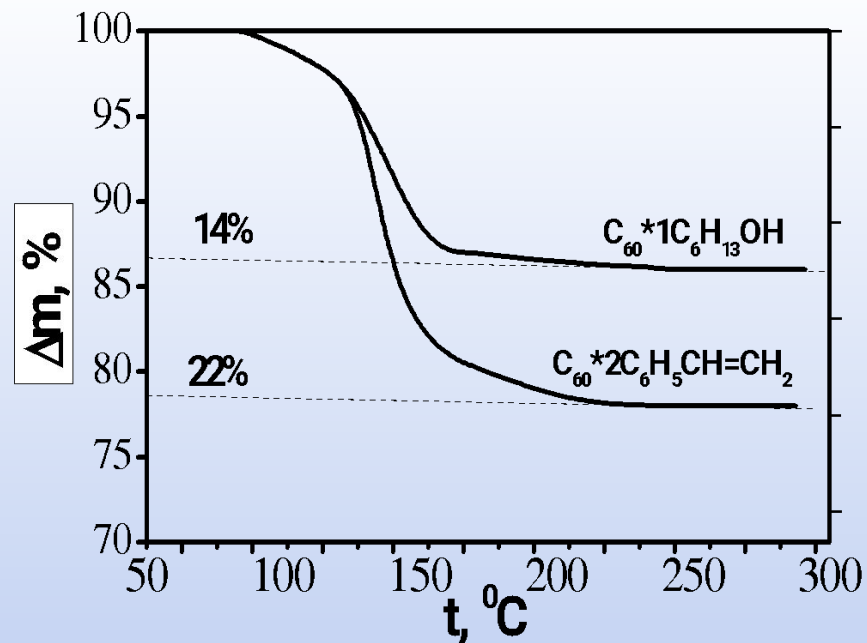
5

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

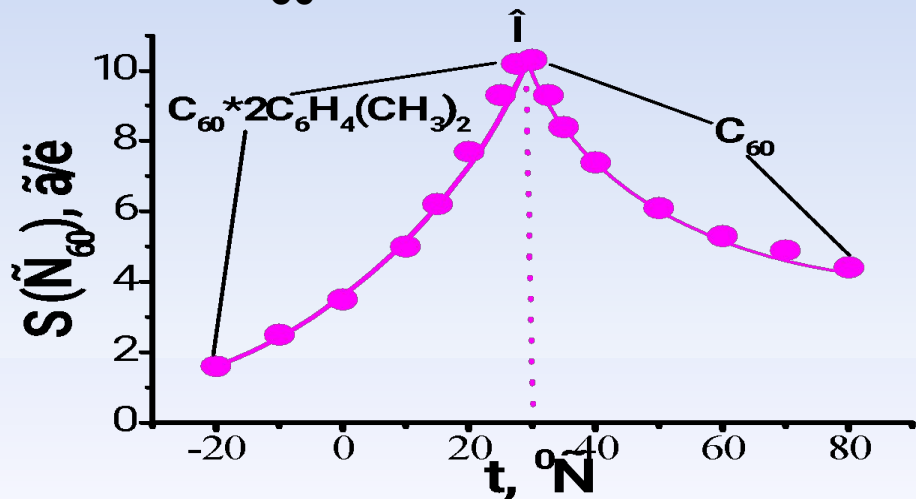
II. Спектрофотометрический анализ жидкой фазы по методу Фирордта (точность анализа ~5%)



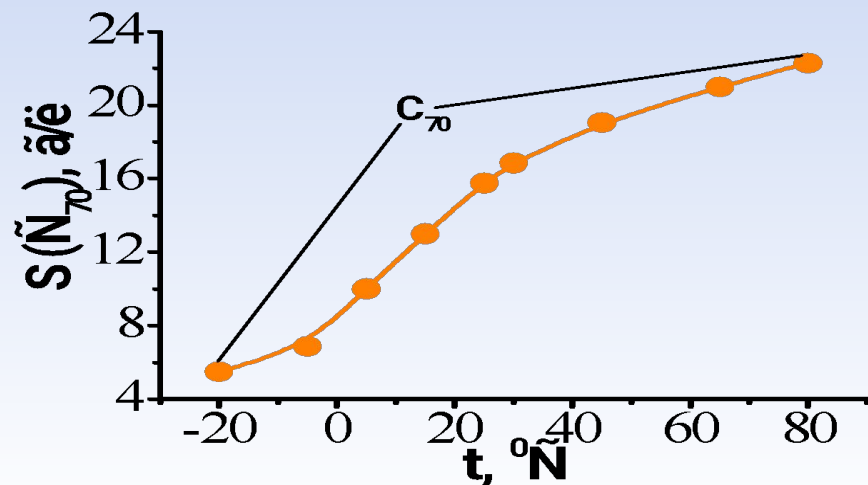
III. Анализ твердой фазы: гравиметрический (основной), термогравиметрический (для проверки) (точн. уст. состава ~5%)



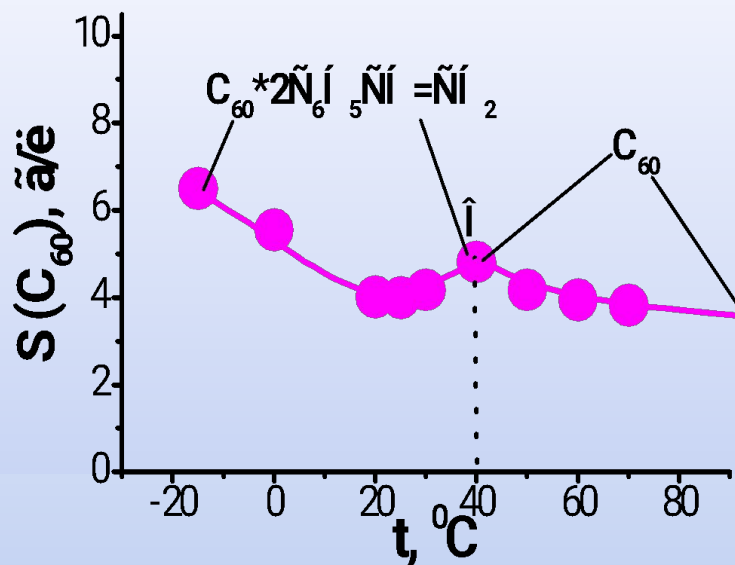
### Политерма растворимости $C_{60}$ в о-ксилоле



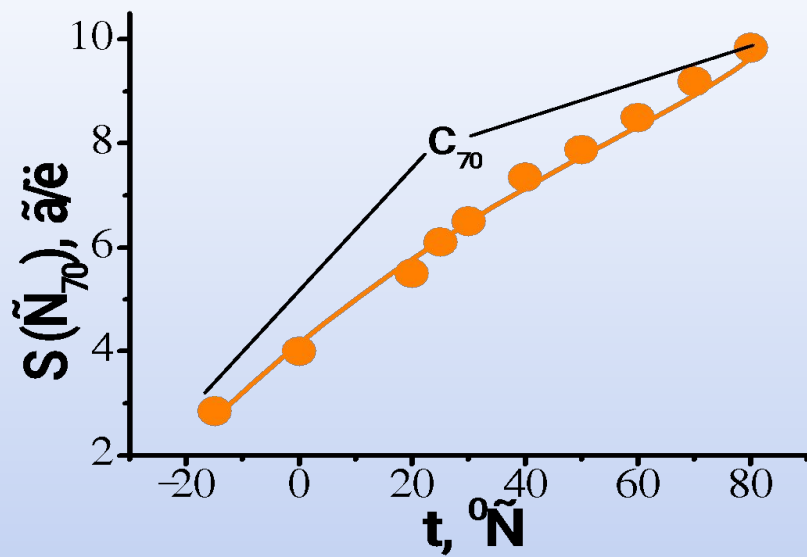
### Политерма растворимости $C_{70}$ в о-ксилоле



### Политерма растворимости $C_{60}$ в стироле



### Политерма растворимости $C_{70}$ в стироле

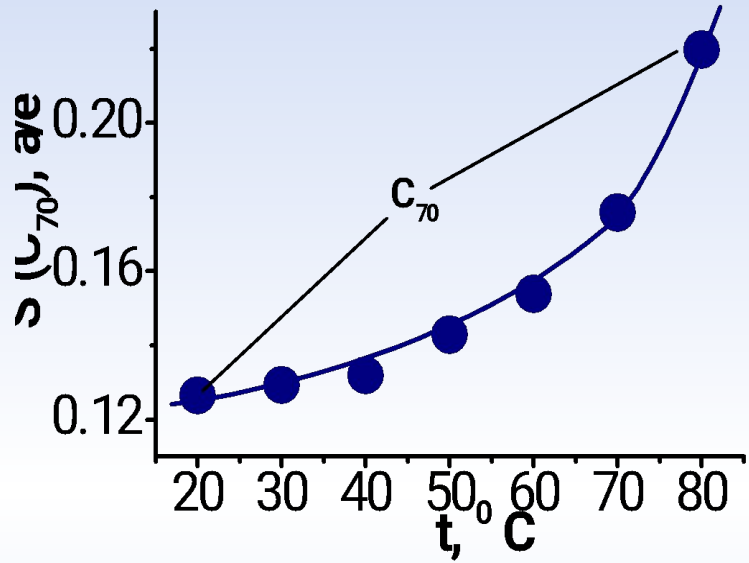
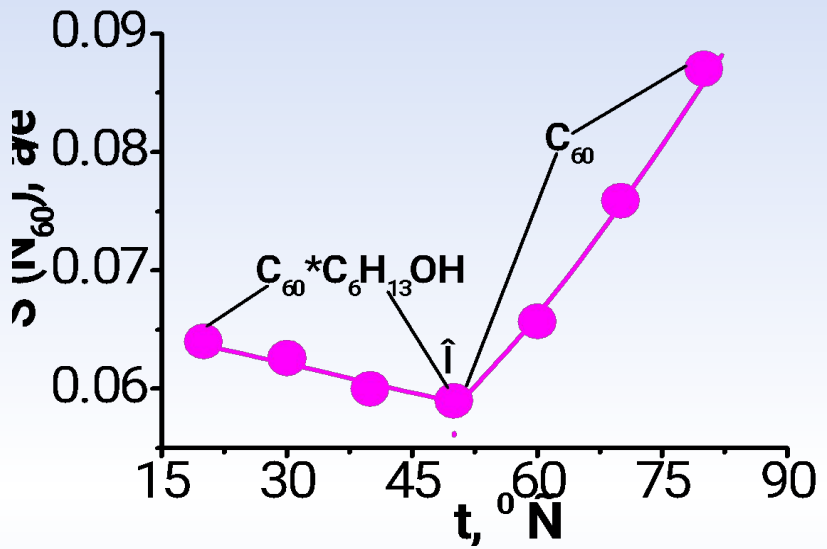


# Системы легкие фуллерены–n-алканола

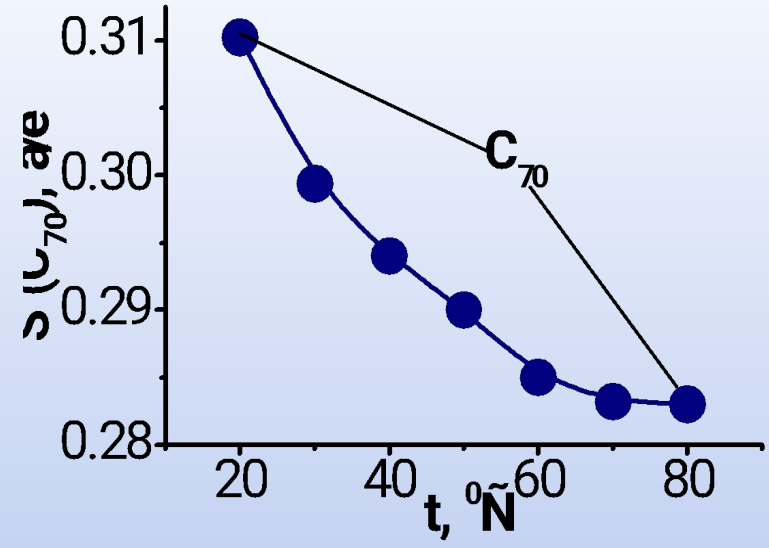
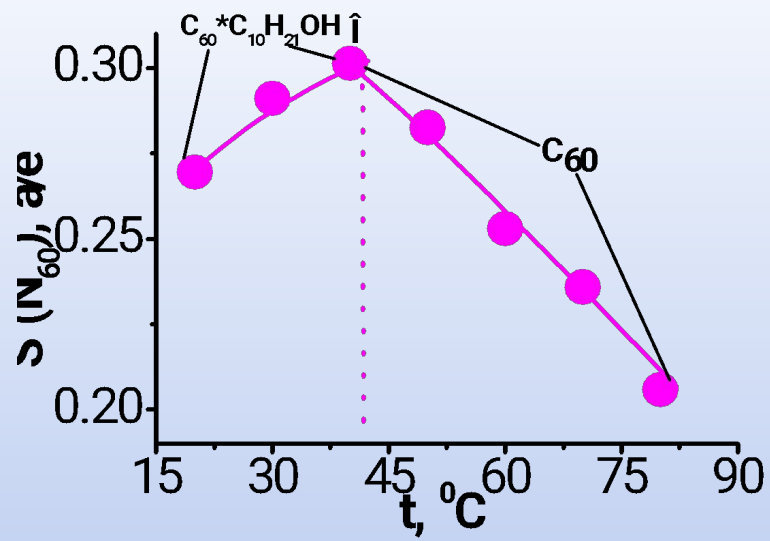
$C_{60}$

гексанол

$C_{70}$



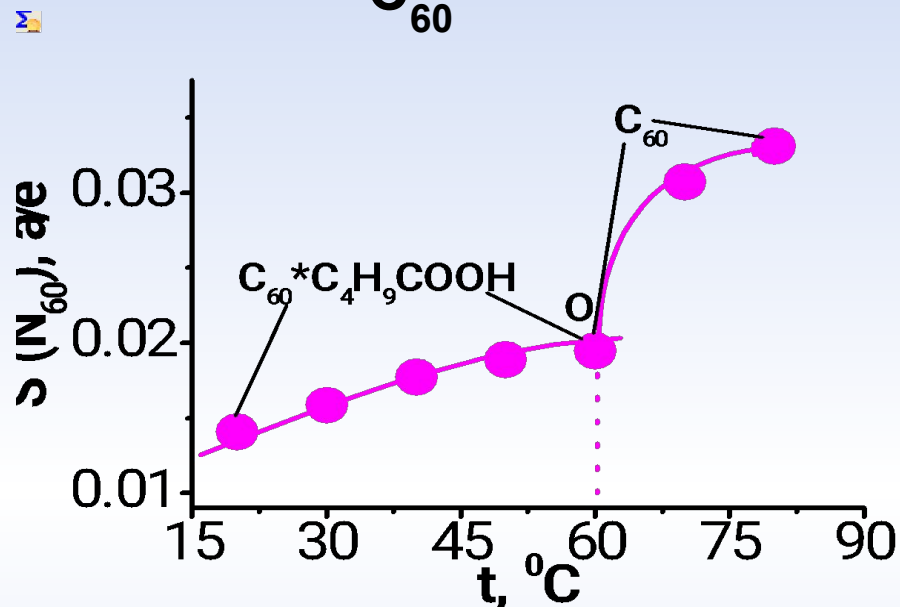
деканол



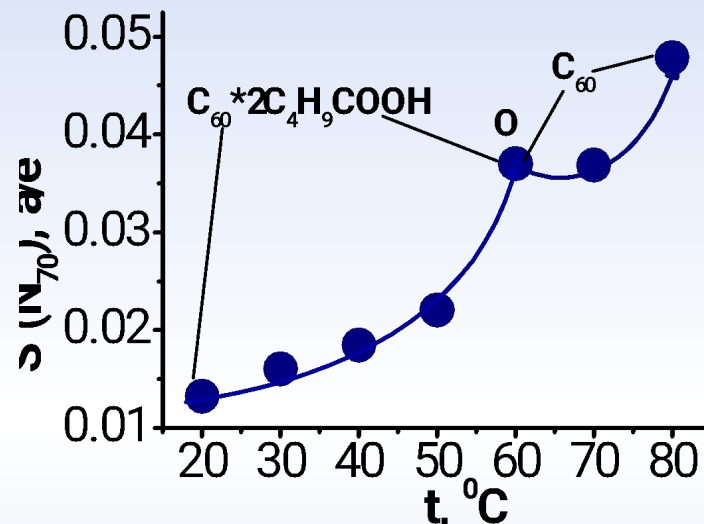
## КИСЛОТЫ

### бутановая кислота

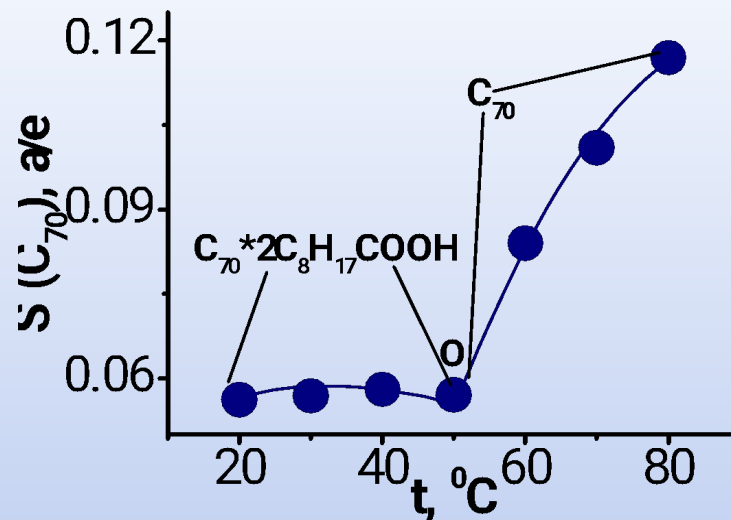
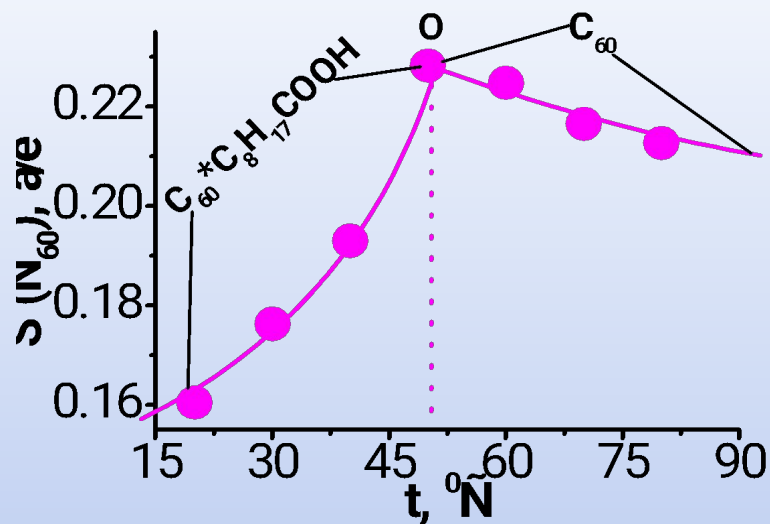
$C_{60}$



$C_{70}$

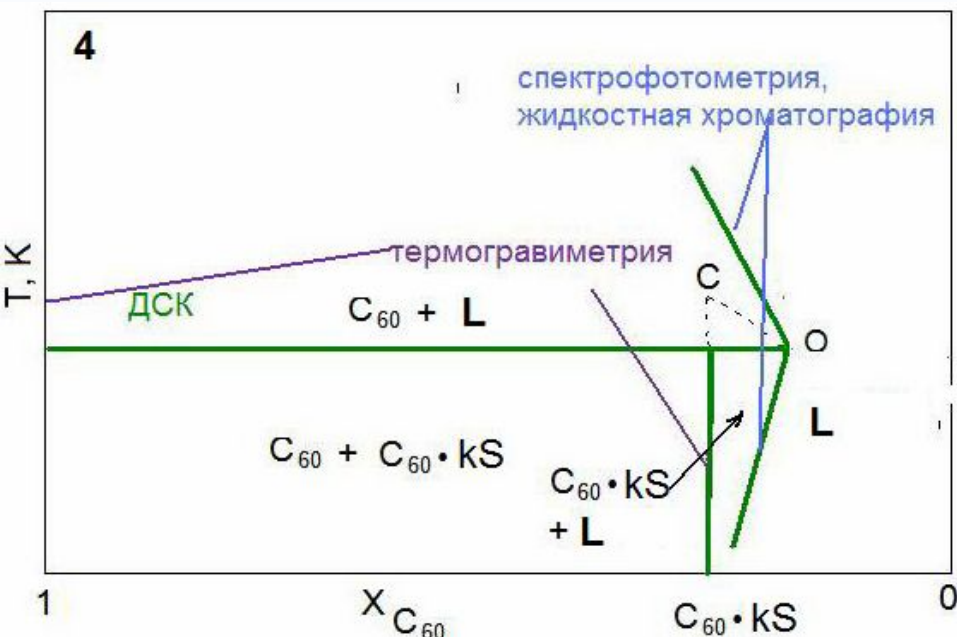
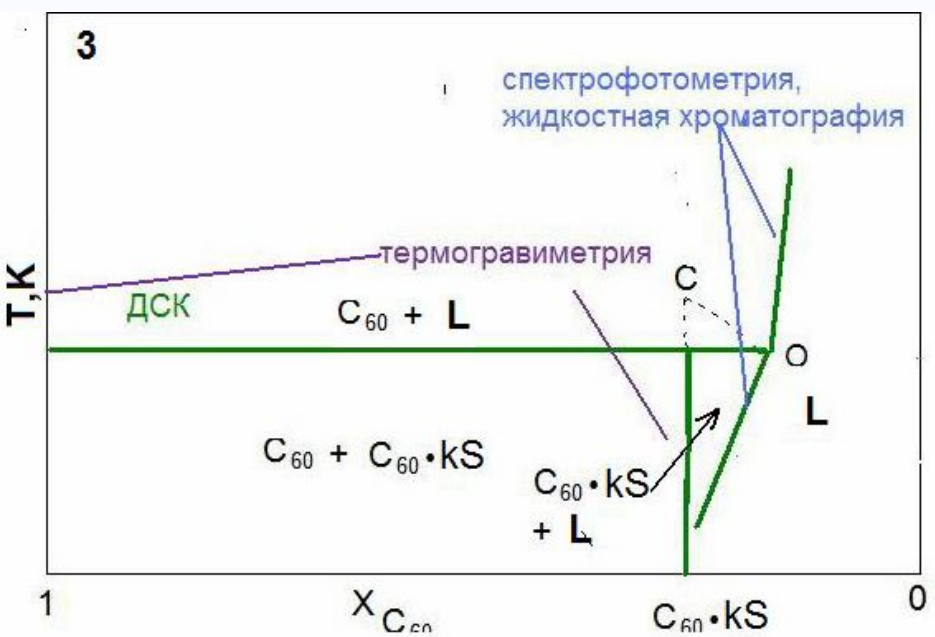
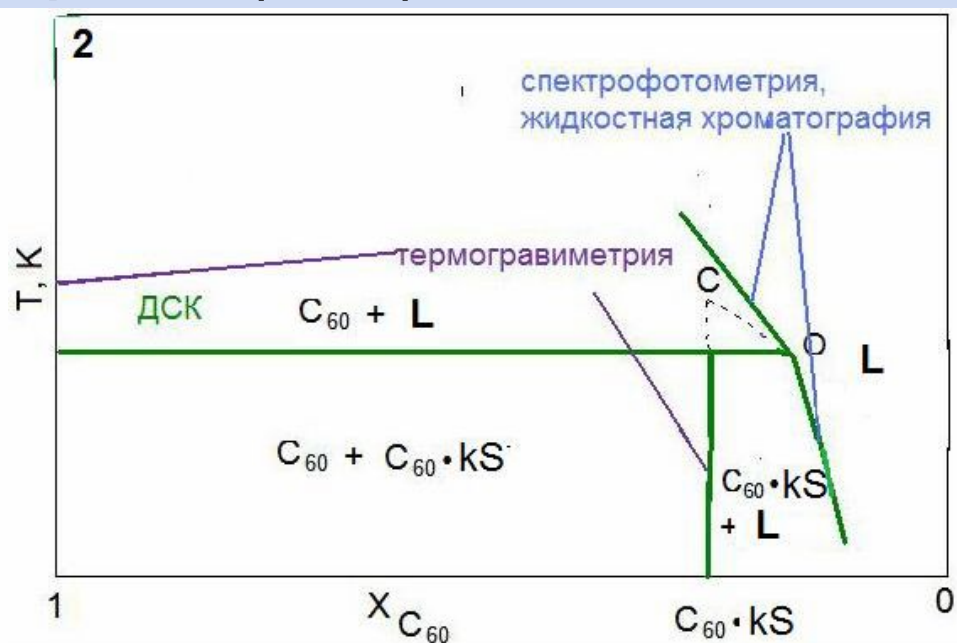
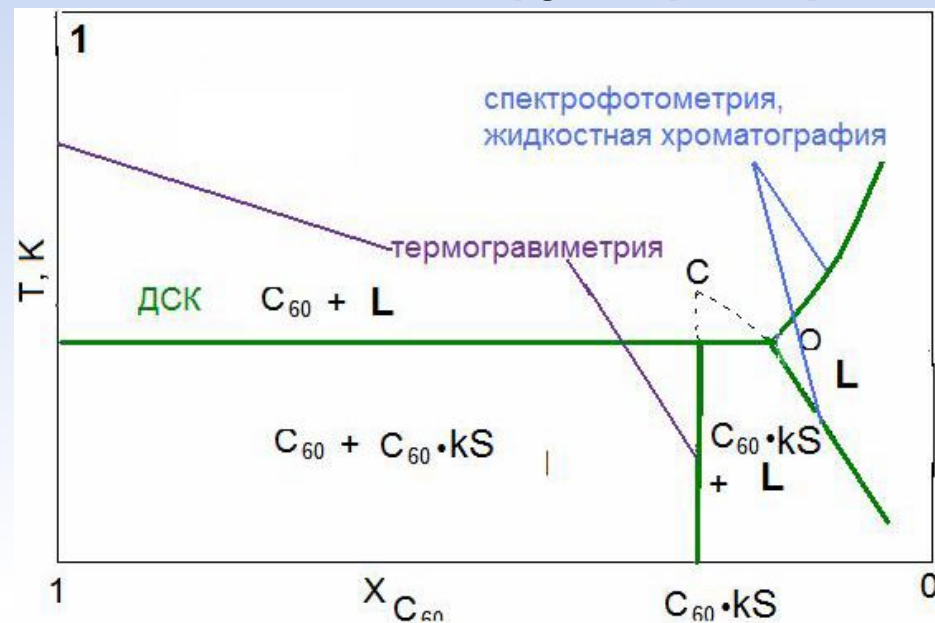


### нонановая кислота





# Схематичный вид диаграмм растворимости бинарной системы 9 фуллерен –растворители (k=1,2)



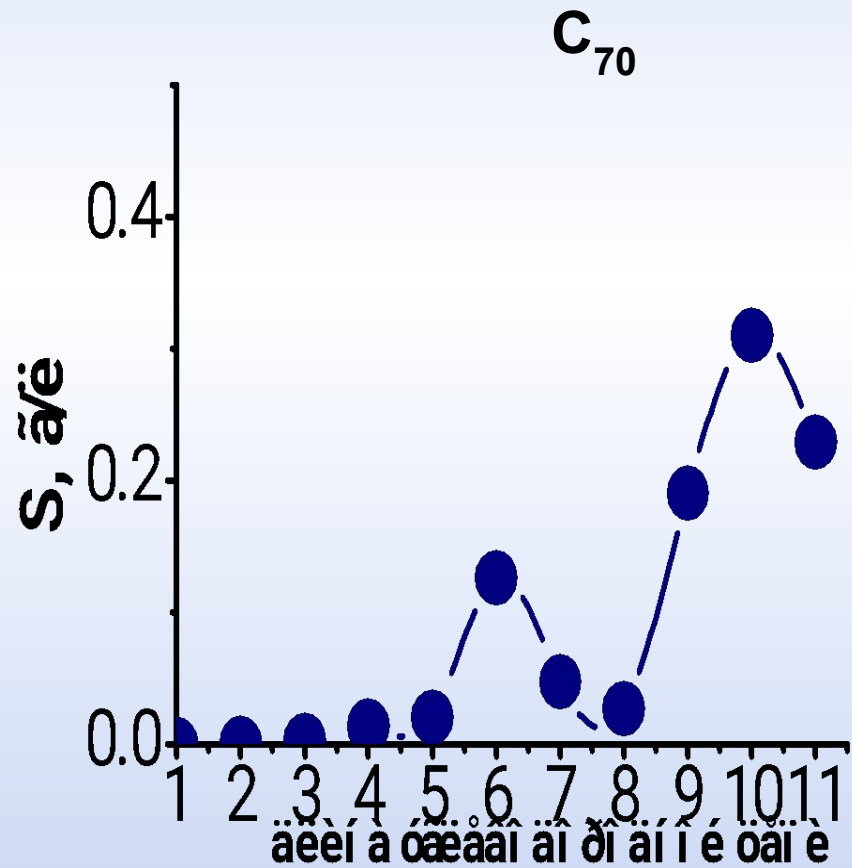
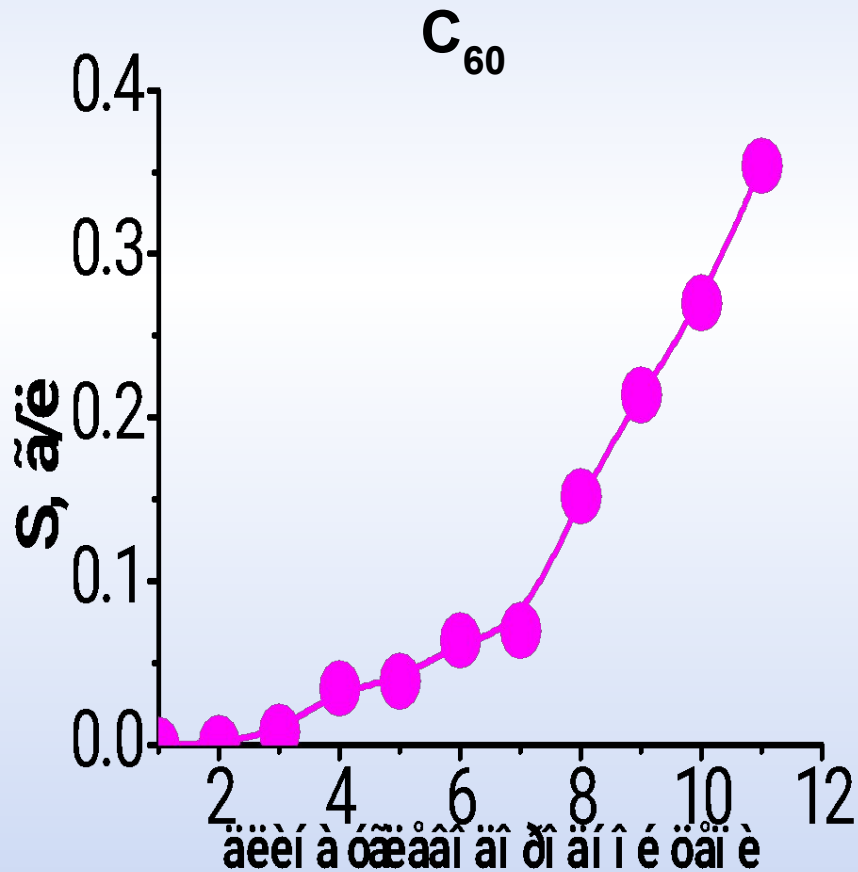
**Сводные данные по составам сольватов ( $C_{60}kS$ ) и типам фазовых диаграмм в системах фуллерены – н-алканола, о-ксилол, стирол**

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

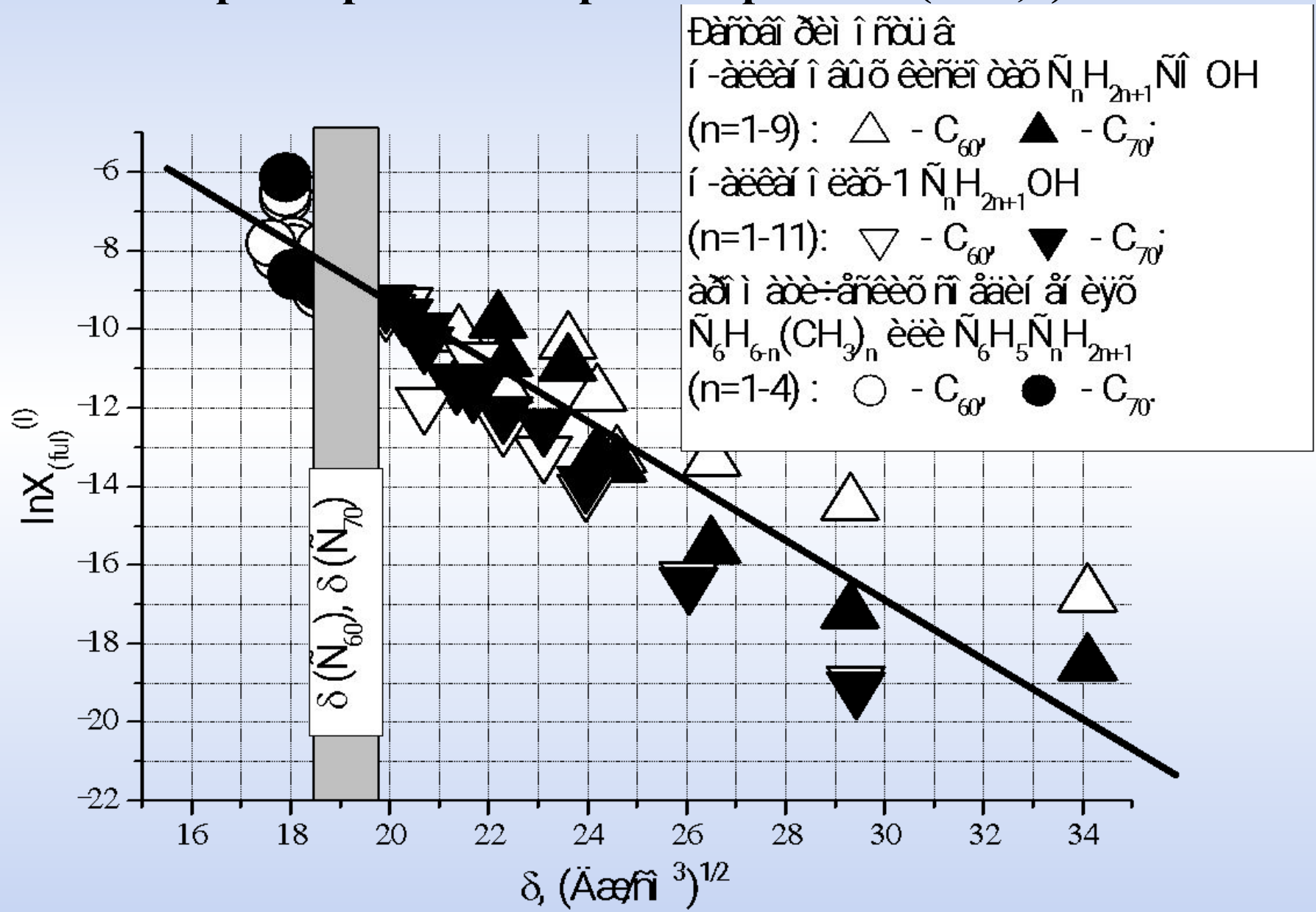
**Сводные данные по составам сольватов ( $C_{60}kS$  и  $C_{70}kS$ ) и  
типам фазовых диаграмм в системах фуллерены –  
карбоновые кислоты**

| № | Растворитель (S)   | Тип фазовой<br>диаграммы в<br>системе | Тип фазовой<br>диаграммы в<br>системе |
|---|--------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
|   |                    | $C_{60} - S$ (k=1)                    | $C_{70} - S$ (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 ( $t = 20^{\circ}\text{C}$ )

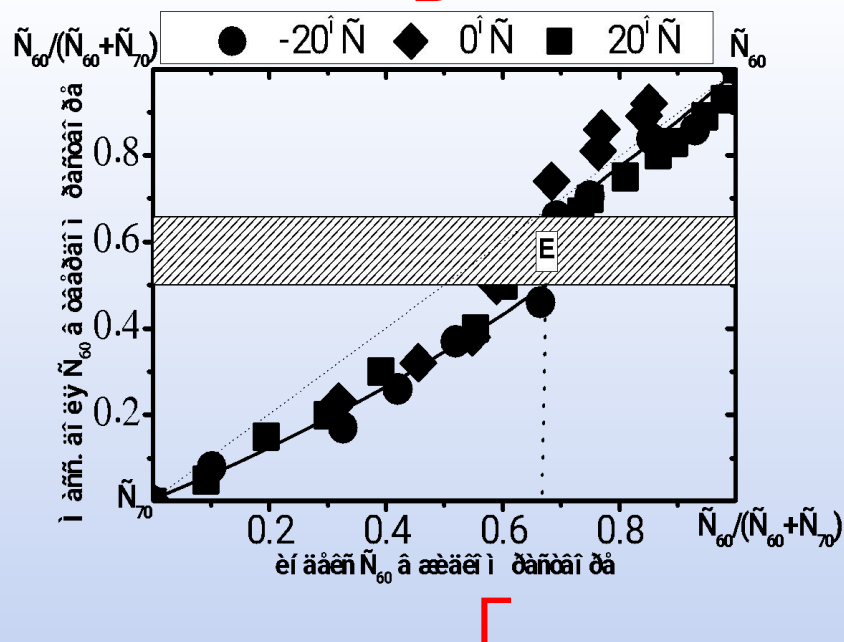
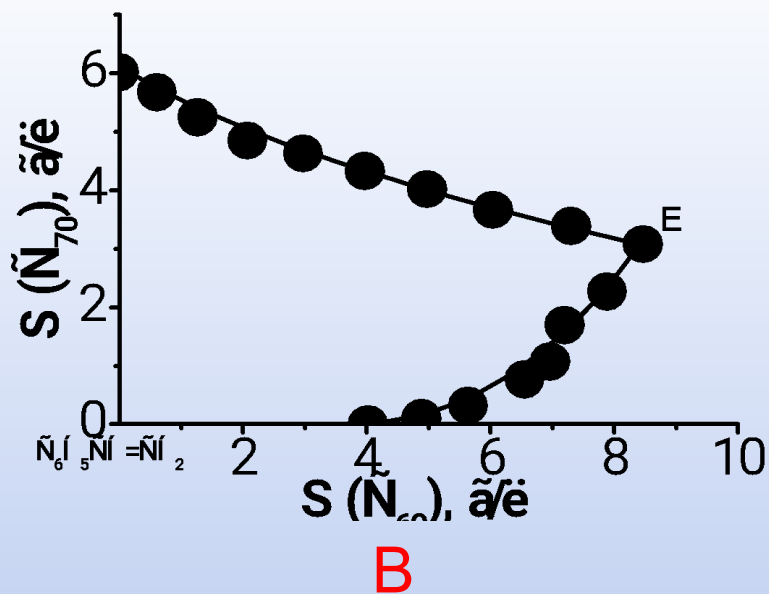
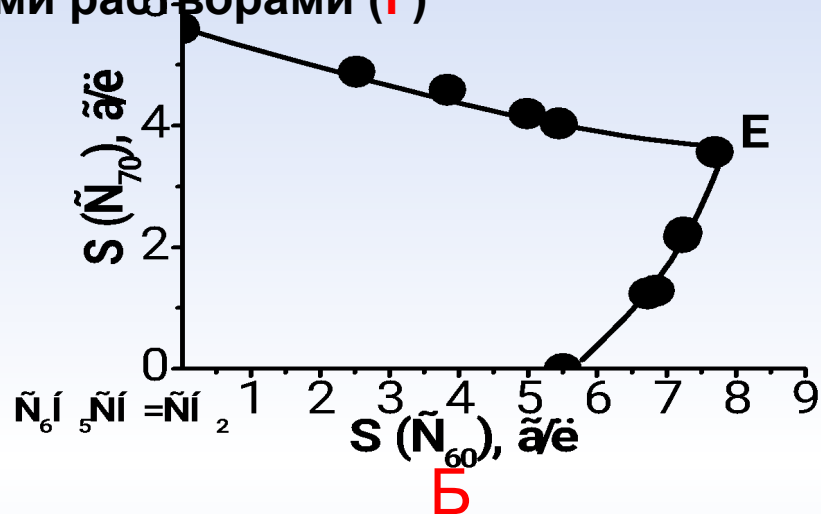
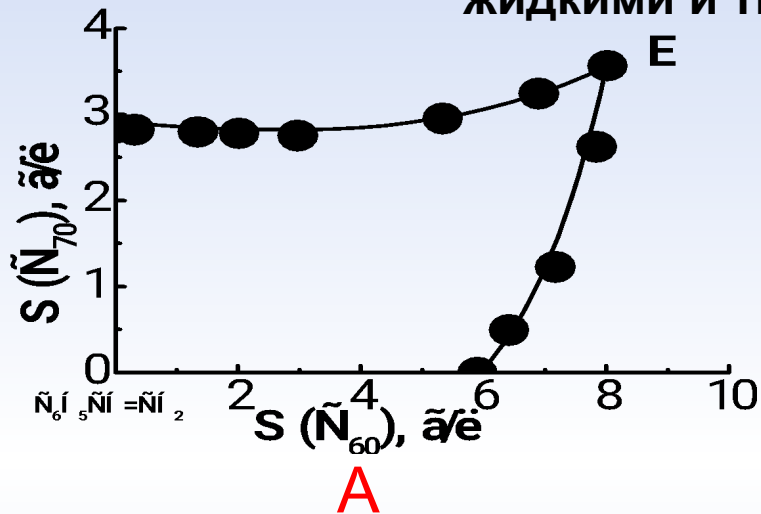


# Корреляция растворимости фуллеренов от параметра Гильдебранда при 20°C (R=0,9)



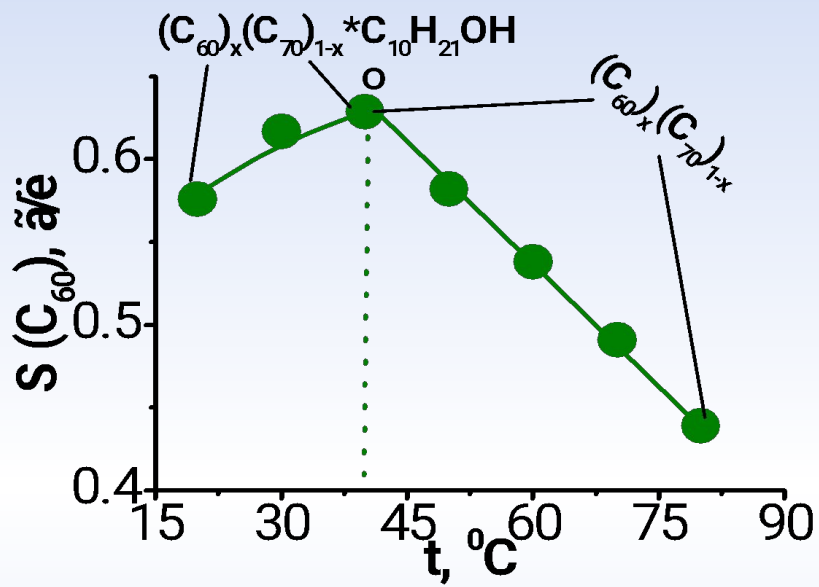
Диаграммы растворимости в тройных системах  $C_{60}$  -  $C_{70}$  - стирол  
(**A**  $-20^{\circ}C$ , **B**  $0^{\circ}C$ , **B**  $20^{\circ}C$ )

Диаграммы распределения фуллереновых компонентов между жидкими и твердыми растворами ( $\Gamma$ )

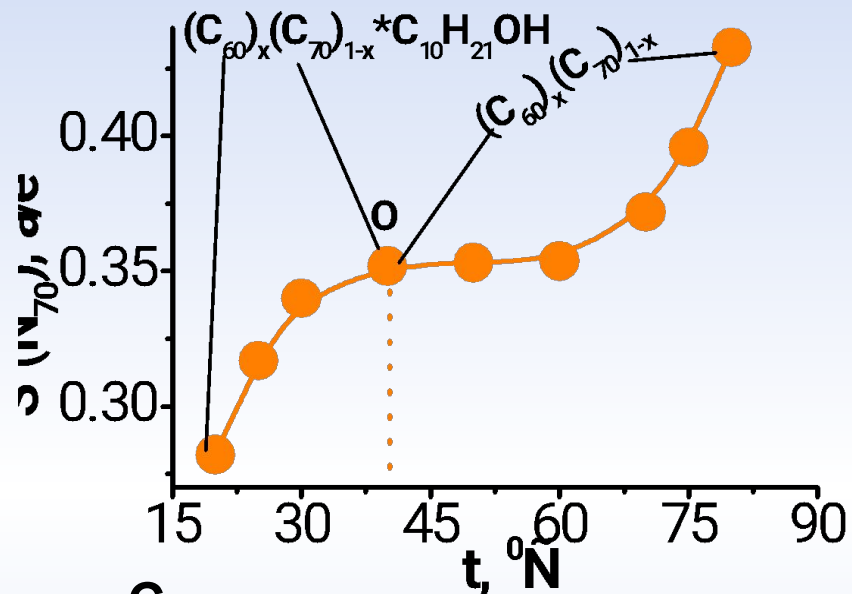


# Политермическая растворимость фуллереновой смеси (~60% C<sub>60</sub>, ~40% C<sub>70</sub>) в деканоле

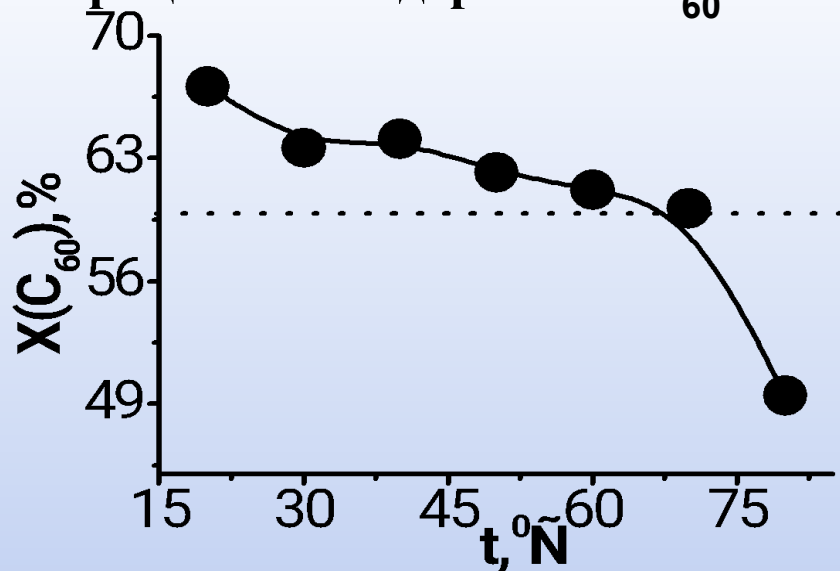
## C<sub>60</sub> из смеси



## C<sub>70</sub> из смеси



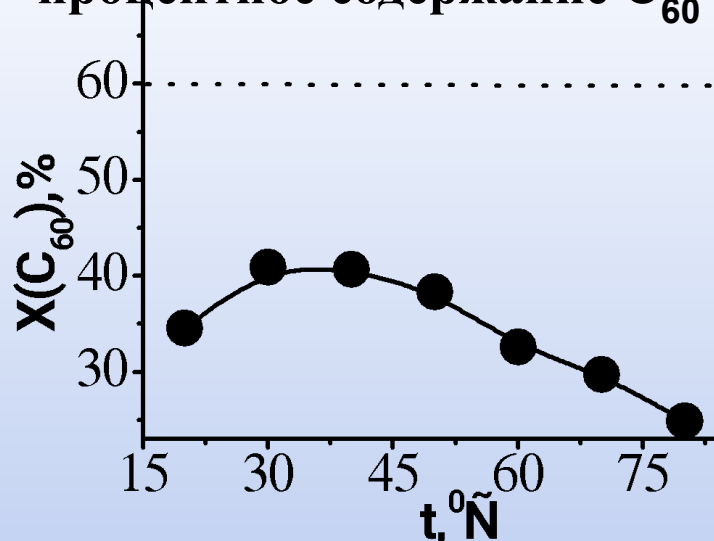
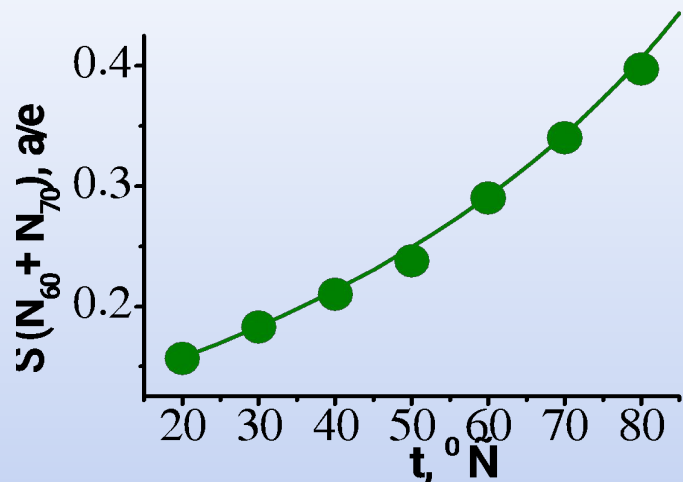
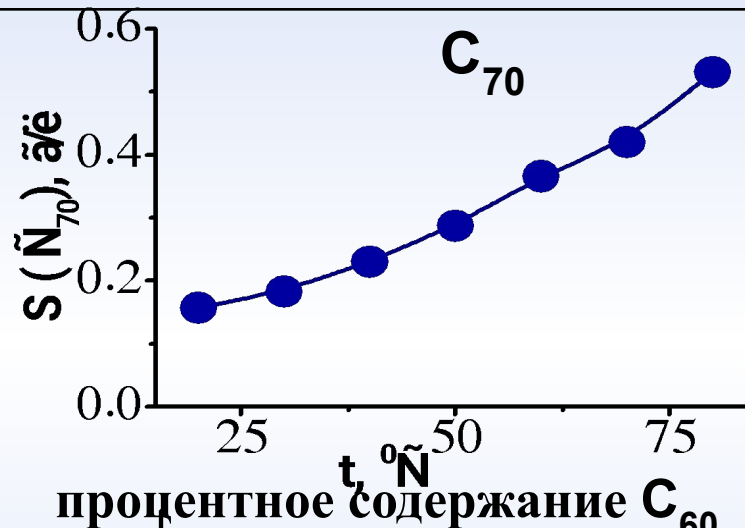
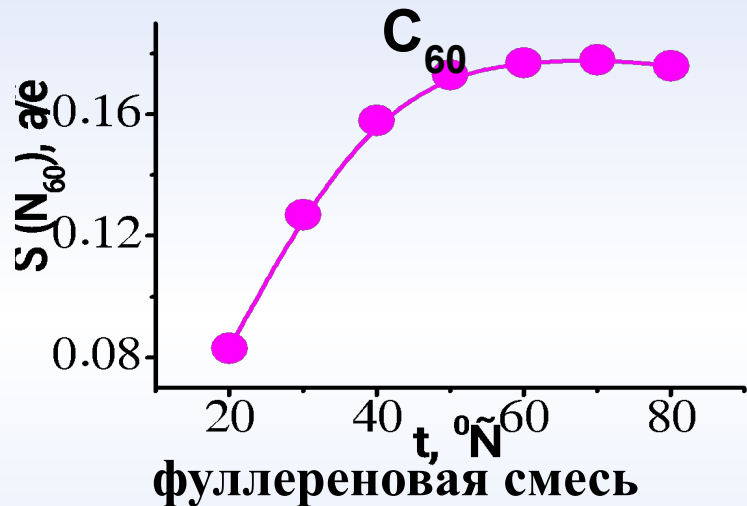
## процентное содержание C<sub>60</sub>



# 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% |

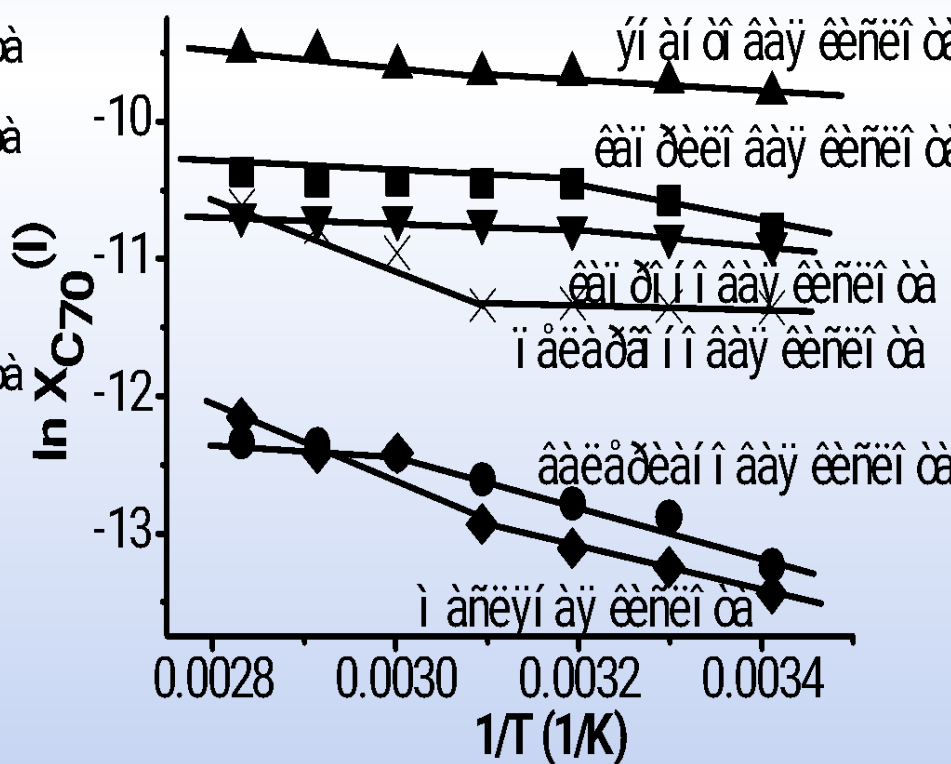
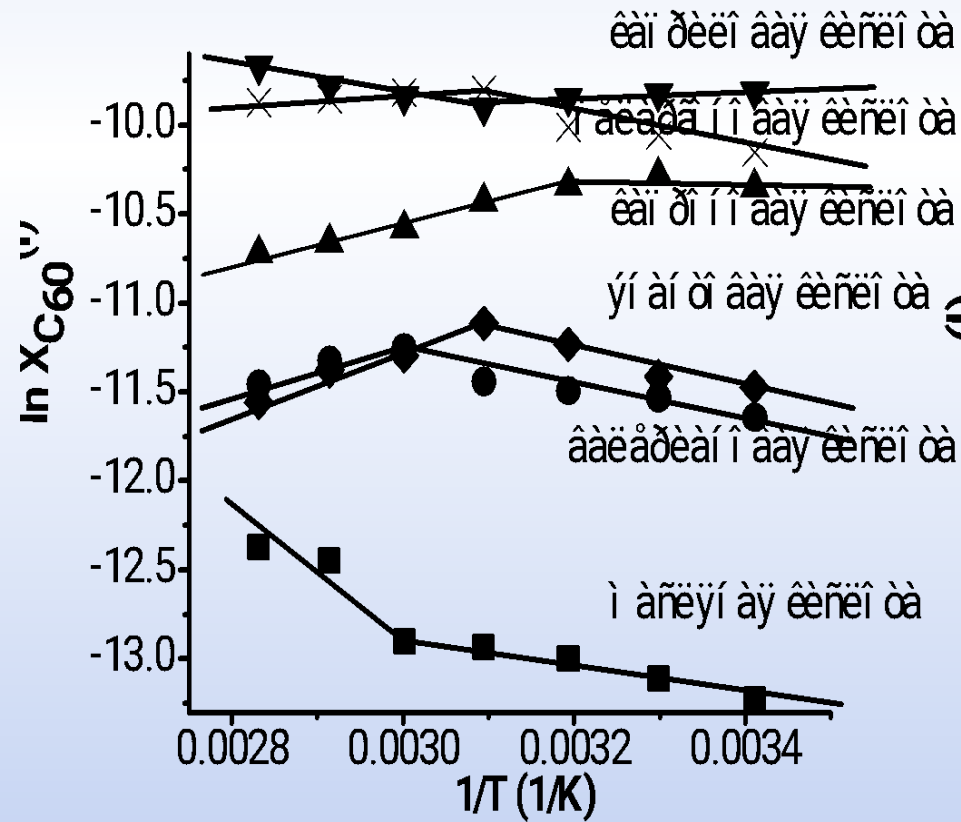




# Политермы растворимости в системах легкие фуллерены – н-алкановые карбоновые кислоты (C<sub>4</sub>–C<sub>9</sub>)

C<sub>60</sub>

C<sub>70</sub>

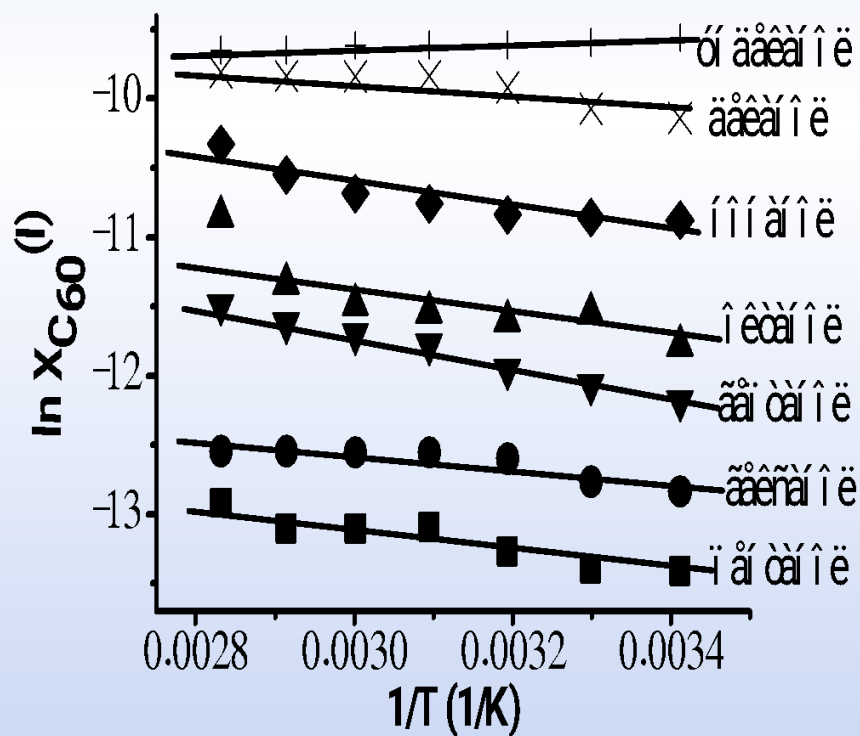
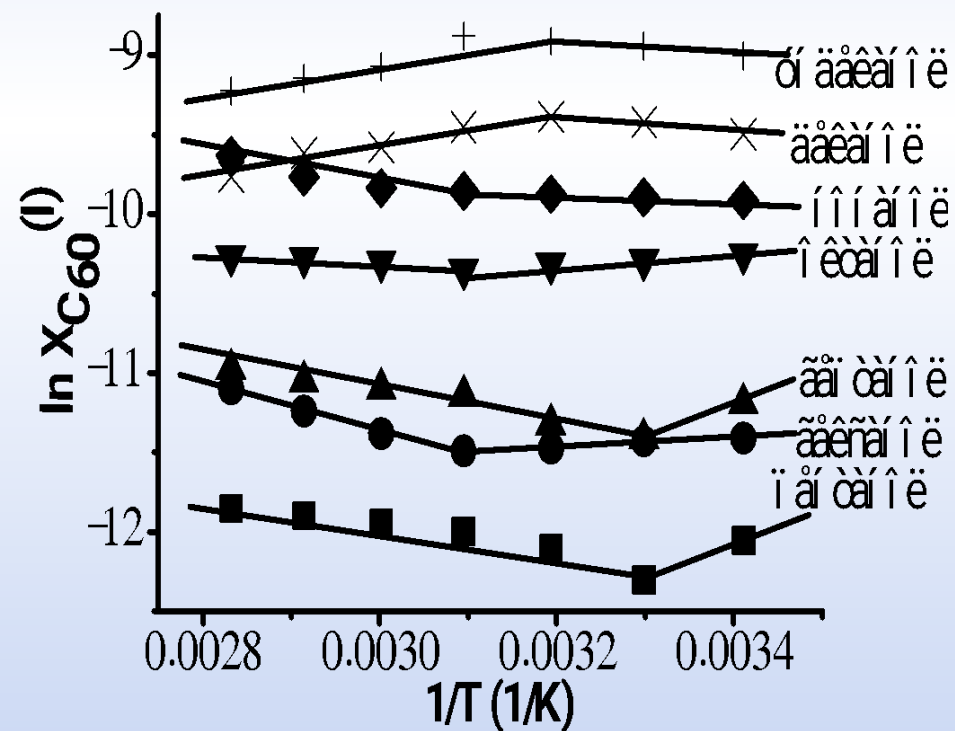
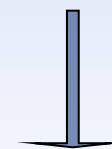


# Полимеры растворимости в системах легкие фуллерены – н-алканола (C4–C9)

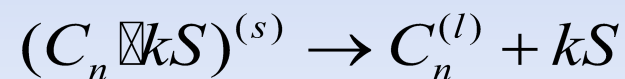
**C<sub>60</sub>**



**C<sub>70</sub>**

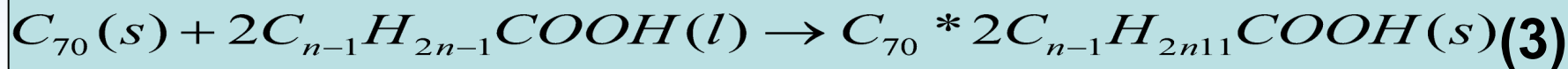
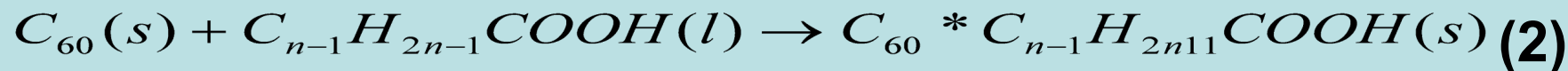
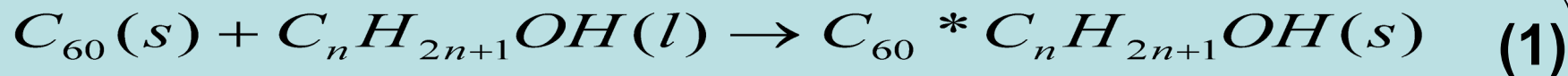


Энтальпии растворения индивидуальных фуллеренов, а также  
энтальпии инконгруэнтного растворения сольватов в системах  
фуллерены – n-алканола (погрешность  $\pm 20\%$ )



|                      | $\Delta H_{298}^{(0)}$ (раств.) ( $C_n$ , n=60, 70),<br>кДж/моль | $\Delta H_{298}^{(0)}$ (раств.) ( $C_n \cdot ks$ ,<br>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



## Алгоритм расчета термодинамических функций

Рассмотрим реакцию (1):

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

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

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

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

где  $\mu_{satur}^{(l)'}(C_{60})$  и  $\mu_{satur}^{(l)''}(C_{60})$  -химические потенциалы  $C_{60}$  на ветви

кристаллизации моносольвата  $C_{60} * C_n H_{2n+1} OH$  и несольватированного фуллерена,

$\mu_{satur}^{(l)'}(C_n H_{2n+1} OH)$  -химический потенциал спирта на ветви кристаллизации

моносольвата фуллерена.

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

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

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

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

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

где

$$PP(C_{60} * C_n H_{2n+1} OH) = \frac{x_{C_{60}}^{(l)'} \cdot x_{C_n H_{2n+1} OH}^{(l)'}}{x_{C_{60}}^{(s)'} \cdot x_{C_n H_{2n+1} OH}^{(s)'}} \approx x_{C_{60}}^{(l)'} \quad (10)$$

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

Линейная аппроксимация температурных зависимостей растворимости в координатах  $\ln X - 1/T$ :

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

**Формулы для расчета изменения термодинамических функций для процесса образования сольватов:**

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

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

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

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

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

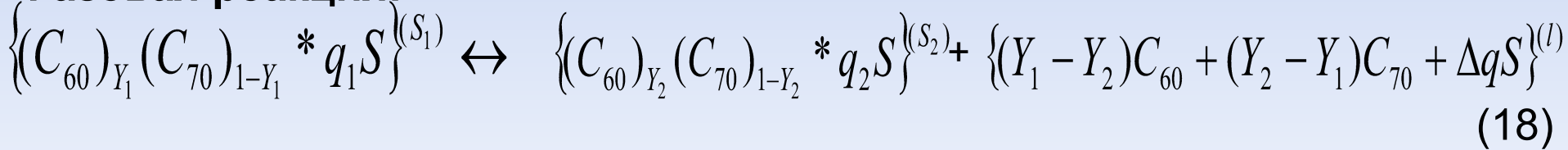
| N<br>п/п                                  | Реакция  | Стандартные термодинамические функции |                                      |                                      | T <sup>diss</sup><br>(K) |
|---|--|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
|   |  | $\Delta G^{(0)}_{298}$<br>(кДж/моль)  | $\Delta S^{(0)}_{298}$<br>(Дж/мольК) | $\Delta H^{(0)}_{298}$<br>(кДж/моль) |                          |
| <b>C<sub>60</sub>(s) + н-алканол-1(l)</b> |  |                                       |                                      |                                      |                          |
| 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                      |

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



## Аналоги правил Гиббса–Розебома для процесса диссоциации сольватированных твердых растворов

**Фазовая реакция:**



$(S_1)$  – твердый раствор на основе  $q_1$ -кристаллосольватов легких фуллеренов,

$(S_2)$  – твердый раствор на основе  $q_2$ -кристаллосольватов легких фуллеренов,

$(l)$  – насыщенный жидкий раствор,

$Y_1$  – доля  $C_{60} * q_1 S$  в твердом растворе  $S_1$ ,

$Y_2$  – доля  $C_{60} * q_2 S$  в твердом растворе  $S_2$

**Правило фаз в изобарических условиях:**

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

$$f = 3 - 3 + 2 - 1 = 1$$

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

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

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

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

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

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

**В переменных  $Y_2$ :**

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

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

$$(\tilde{S}^{(S_1 \rightarrow S_2)} - \Delta q S_S^{(0)}) > 0 \quad (21)$$

$$\begin{aligned} dY_1 / dT &= [(\tilde{S}^{(S_1 \rightarrow S_2)} - \Delta q S_S^{(0)}) / (Y_1 - Y_2)] / \tilde{G}_{11}^{(S_1)} \\ dY_2 / dT &= [(\tilde{S}^{(S_2 \rightarrow S_1)} + \Delta q S_S^{(0)}) / (Y_2 - Y_1)] / \tilde{G}_{11}^{(S_2)} \end{aligned} \quad \longrightarrow \quad \begin{aligned} (dY_1 / dT)_P &> (<) 0 \Leftrightarrow Y_1 > (<) Y_2 \\ (dY_2 / dT)_P &< (>) 0 \Leftrightarrow Y_1 < (>) Y_2 \end{aligned}$$

(22)

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

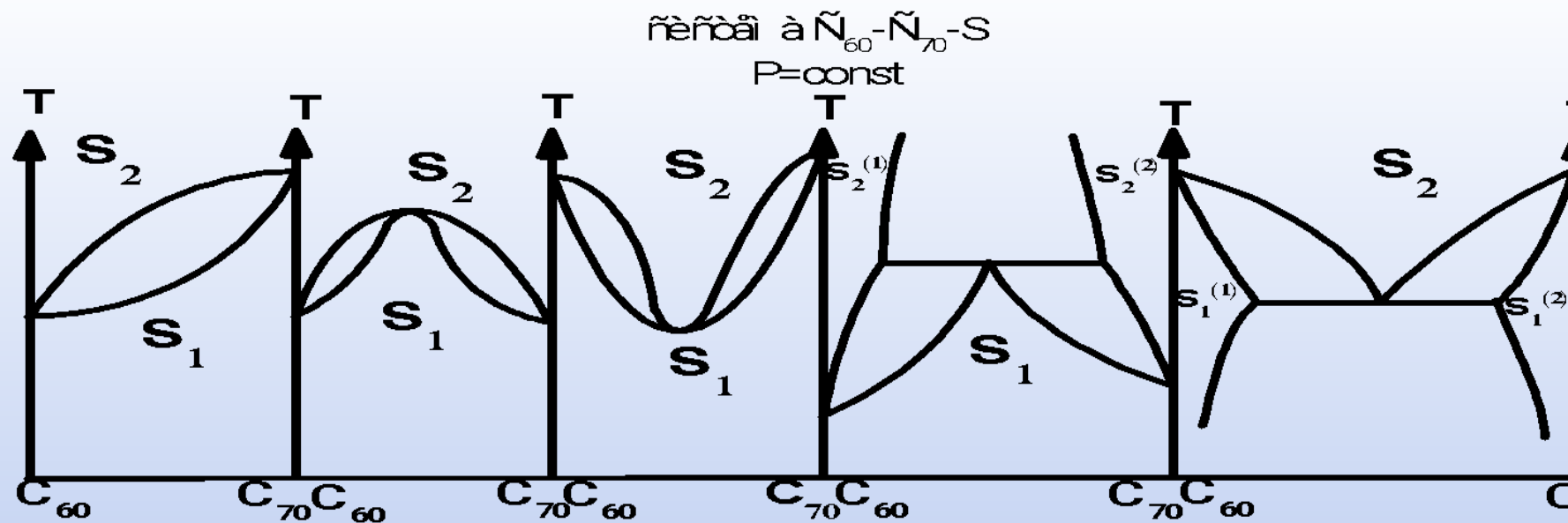
$$(dY_1 / dY_2)_P > 0$$

(23)

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.



1. На основе данных по растворимости и составам сосуществующих твердых фаз установлены типы фазовых диаграмм в бинарных системах индивидуальные легкие фуллерены ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ) – n-алкановые карбоновые кислоты, n-алканолы, оксилон, стирол.
2. Наилучшими растворителями для предхроматографического разделения фуллереновой смеси являются спирты  $C_n H_{2n+1} OH$  ( $n=5-7$ ) и карбоновые кислоты  $C_n H_{2n+1} COOH$  ( $n = 4-7$ ), обогащающие на 15-20% жидкую фазу фуллереном  $C_{70}$  относительно исходной твердой фазы. В животных жирах (при  $50^\circ C$ ) а также высших изомерных карбоновых кислотах (в интервале температур  $20-80^\circ C$ ) 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  $-20, 0, 20^\circ C$ . 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.

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 n-алкановых карбоновых кислотах C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> // 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<sup>0</sup>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 n-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<sup>0</sup>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 C70 в ряду n-алканолов-1 (C<sub>1</sub> – C<sub>11</sub>) в интервале температур 20-80°C // 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<sub>70</sub> в ряду одноосновных карбоновых кислот C<sub>n-1</sub>H<sub>2n-1</sub>COOH (n=1-9) в интервале температур 20-80°C. // ЖФХ. 2008. А. Т. 82. N.6. С. 1183-1186.
9. Семенов К.Н., Арапов О.В., Чарыков Н.А. Растворимость фуллеренов в ряду n-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°C // 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<sub>60</sub> – фуллерен C<sub>70</sub> в стироле при 25<sup>0</sup>С // 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.