

УДК 541.123

РАСТВОРИМОСТЬ ЛЕГКИХ ФУЛЛЕРЕНОВ В НЕКОТОРЫХ ЭФИРНЫХ И РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЛАХ

© *К.Н. Семенов^{1*}, Н.А. Чарыков², О.В. Арапов², О.В. Проскурина², А.О. Тарасов², Е.Н. Строгонова³, Н.М. Сафьянников³*

¹*Санкт-Петербургский государственный университет, пр. Университетский, 26, Санкт-Петербург, 985041 (Россия) e-mail: semenov1986@yandex.ru*

²*ЗАО «Инновации ленинградских институтов и предприятий», ул. Инструментальная, 6, Санкт-Петербург, 197022 (Россия) e-mail: Charykov@ilip.ru*

³*ООО «Фуллерон», ул. Инструментальная, 6, Санкт-Петербург, 197022 (Россия) e-mail: strokate@gmail.com*

Изучена политермическая (в интервале температур 20–80 °С) растворимость фуллереновой смеси (65% C₆₀, 34% C₇₀, 1% C₇₆₋₉₀) в некоторых эфирных маслах и растительных маслах (можжевельном (листья), можжевельном (древесина), гвоздичном, пальмовом); приведены и охарактеризованы соответствующие политермы растворимости.

Ключевые слова: фуллерены, диаграммы растворимости, эфирные масла, растительные масла.

Введение

Несмотря на то, что растворимость легких фуллеренов в широком классе растворителей изучалась многократно, до сих пор этих данных в литературе явно недостаточно. Сравнительно небольшое количество работ посвящено изучению растворимости обоих легких фуллеренов (C₆₀ и C₇₀) в политермических условиях. Исследована растворимость фуллерена C₆₀ в следующих растворителях: гексане [1–3], тетралине [8], дисульфиде углерода [1, 2, 5], четыреххлористом углероде [6, 7], бутиламинe [2, 4]; некоторых ароматических растворителях: бензоле [2–4], толуоле [1–3, 5–7], *o*-ксилоле [2, 3, 5, 9], *o*-дихлорбензоле [1–6, 8], 1,2,4-трихлорбензоле [2, 4], 1,3-дифенилацетоне [8], тиофене [2, 4], тетрагидротиофене [2, 4], тетрагидрофуране [2, 4], высших изомерных карбоновых кислотах [10], одноосновных карбоновых кислотах нормального строения [11–14], оливковом масле [15]; растворимость фуллерена C₇₀ в следующих растворителях: тетралине [8], четыреххлористом углероде [3, 5], ароматических растворителях (толуол [3, 5], *o*-ксилол [3, 5], *o*-дихлорбензол [8], 1,3-дифенилацетон [8]), одноосновных карбоновых кислотах нормального строения [11–14], одноатомных спиртах нормального строения [17]. Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют данные о растворимости сразу двух легких фуллеренов в одном растворителе. В работе [9] изучена растворимость в тройной системе C₆₀–C₇₀–*o*-ксилол при –20, 25, 80 °С, а в работе [16] изучена та же система при 25 °С. Помимо этого, в работе [13] изучена растворимость стандартной фуллереновой смеси (C₆₀ – 60 мас.%, C₇₀ – 39 мас.%, C₇₆₋₉₀ – 1 мас.%) в масляной и энантовой кислотах в интервале температур 20–80 °С. Аналогичная картина вырисовывается и для диаграмм растворимости в системах индивидуальный фуллерен – смешанный растворитель. В работе [10] изучалась растворимость легких фуллеренов в смеси высших изомерных карбоновых кислотах в политермических условиях и в работе [15] изучалась растворимость фуллерена C₆₀ в оливковом масле, представляющем собой, как известно, многокомпонентную смесь триглицеридов различных жирных карбоновых кислот, при 25 °С. Растворимость легких фуллеренов в различных жирах и маслах изучалась также явно недостаточно. Помимо работы [15], в которой найдена растворимость фуллерена C₆₀ в оливковом масле ~ 4÷6 г/л в зависимо-

* Автор, с которым следует вести переписку.

сти от температуры, мы можем отметить лишь набор патентов РФ за 2001–2006 гг. [18–22], в которых исключительно на качественном уровне оценивается растворимость легких фуллеренов в различных жирах растительного и животного происхождения, причем в рассмотрение берутся как истинные, так и микрогетерогенные – кластерные, коллоидные растворы фуллеренов.

В настоящей работе изучалась растворимость стандартной фуллереновой смеси легких фуллеренов (65% C₆₀, 34% C₇₀, 1% C_{76–90}) в некоторых эфирных и растительных маслах, а именно: можжевельном (листья), можжевельном (древесина), гвоздичном, пальмовом в интервале температур 0–80 °С. Как хорошо известно: можжевельник (лат. *Juniperus*) – род вечнозеленых хвойных кустарников и деревьев семейства Кипарисовых (можжевельные эфирные масла получают из ягод, листьев и древесины можжевельника); гвоздика – тропические деревья семейства миртовых, гвоздичное масло – собирательное название эфирных масел, извлекаемых паровой перегонкой из бутонов, а также из листьев и побегов ароматической гвоздики (лат. *Syzygium aromaticum*); масличная пальма (лат. *Elaeis guineensis*) – тропическое дерево, из мясистой части плодов которого получают один из видов тропического масла – пальмовое.

Таким образом, все выбранные нами масла характеризуются общим «древесным» происхождением (усредненные составы растительных и эфирных масел представлены ниже в таблице 1). Насколько нам известно, ранее растворимость каких-либо легких или тяжелых фуллеренов в маслах такого типа никогда не изучалась.

Между тем изучение растворимости легких фуллеренов в маслах растительного происхождения актуально по целому ряду причин. Фуллерены достаточно хорошо растворимы в этих природных растворителях в указанном диапазоне температур – от десятых до единиц г фуллеренов/л раствора (табл. 2); фуллерены образуют с природными растительными маслами устойчивые во времени абсолютно прозрачные истинные растворы; фуллереновые растворы полностью безвредны и совместимы с организмами животных и человека в том случае, если они приготавливаются непосредственно при экстракции фуллереновой смеси из фуллереновой сажи природными растительными маслами, т.е. они не содержат практически никаких вредных примесных компонентов; растворы фуллеренов в маслах обладают выраженными антибактерицидными и антиоксидантными свойствами, также могут поглощать из конденсированных фаз, в которых они присутствуют, свободные радикалы и ион-радикалы, а также фотоны в УФ области спектра (см., например, монографии [23, 24]), что, несомненно, также может быть использовано практически.

Исследование растворимости в эфирных маслах связано прежде всего с изучением вопроса о принципиальной совместимости легких фуллеренов с ароматизирующими маслами. В том случае, если такая совместимость имеется, то это с высокой вероятностью может быть эффективно использовано в парфюмерной промышленности, поскольку модифицирующие добавки фуллеренов к маслам вызывают резкое уменьшение окисляемости (например, растворенным в жидкой фазе и атмосферным кислородом воздуха), увеличение фотостабильности и бактерицидности жидкой фазы. В свою очередь эфирные масла представляют собой одни из наиболее широко используемых ароматизирующих компонентов в парфюмерной промышленности.

Таблица 1. Усредненный состав «древесных масел» по макрокомпонентам

Компонент	Масс. %	Компонент	Масс. %
Эфирное масло можжевельника*			
α-пинен	15–25	Мирцен	4
Сабинен	40–60	Терпинолен	2
Лимонен	2	α-фелландрен	2
n-цимен	4	Гермагрен, терпен-4-ол, γ-терпинен, α-туйен, α-гумулен, β-элемен, β-кариофиллен, β-пинен и т.д. до 150 компонентов	до 20–30
Эфирное масло гвоздики			
Эвгенол	27–33	Метилсалицилат	1
Бензилбензоат	35–45	Гептакозан	15–19
Бензилсалицилат	4–6	Фенилэтиловый спирт	6–8
Пальмовое масло			
Карбоновая кислота в триглицериде	Масс. % в сумме кислот	Карбоновая кислота в триглицериде	Масс. % в сумме кислот
Пальмитиновая	40–48	Стеариновая	4–6
Олеиновая	37–45	Линолевая	9–11

*Состав эфирного масла можжевельника (листья и древесина) соответствует составу эфирного масла можжевельника, приведенному в таблице 1, с учетом разбавления последнего скипидаром (α-пиненом) в различных соотношениях 1/2÷1/10.

Таблица 2. Растворимость фуллереновой смеси (65% C₆₀, 34% C₇₀, 1% C₇₆₋₉₀) в некоторых эфирных и растительных маслах (г/л)

Температура (°С)	20	30	40	50	60	70	80
Масло							
Масло можжевельника (листья)	2,872 3,196	2,956 3,278	3,506 3,682	3,793 4,094	4,136 3,246	4,337 2,654	4,348 2,402
Масло можжевельника (древесина)	3,068 3,223	3,205 3,586	3,520 4,239	4,441 5,022	5,403 5,731	5,530 6,315	5,677 6,458
Масло гвоздики	3,554 1,742	3,544 1,962	3,576 2,108	3,622 2,107	4,057 2,448	4,631 2,463	7,095 2,897
Масло пальмовое	– –	– –	– –	0,646 0,235	0,869 0,532	1,429 0,920	1,830 1,128

*Верхнее значение – растворимость C₆₀, нижнее – растворимость C₇₀.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали фуллерен C₆₀ чистотой 99,9 мас.% с основной определяемой примесью фуллерена C₇₀ (около 0,1 мас.%), фуллерен C₇₀ чистотой 99,5 мас.% с основными определяемыми примесями C₆₀ + C₇₆₋₉₀ (0,5 мас.%), а также фуллереновую смесь, состоящую из 34% C₇₀, 65% C₆₀, 1% C₇₆₋₉₀, *o*-ксилол (ч.д.а.), а также растительные и эфирные масла («Фармацевтическая фабрика Санкт-Петербурга, 2008»), соответствующие установленным срокам хранения. Фуллереновые компоненты производились ЗАО «ИЛИП» (Санкт-Петербург) согласно методикам [25–32].

Экспериментальное изучение зависимости растворимости индивидуальных фуллеренов (C₆₀, C₇₀), а также фуллереновой смеси (34% C₇₀, 65% C₆₀, 1% C₇₆₋₉₀) от температуры проводили методом изотермического насыщения. Первоначально были приготовлены растворы фуллеренов в маслах (во всех случаях был взят значительный избыток фуллеренов 200 мг фуллеренов на 10 мл масла). Затем полученные гетерогенные системы подвергались насыщению в интервале температур 20–80 °С в термостатирующем шейкере (точность термостатирования ± 0,05 °С) в течение 8 ч при каждой температуре. Определение концентраций после каждого этапа насыщения фуллеренами C₆₀ и C₇₀ и смесью проводили спектрофотометрическим методом на двухлучевом спектрофотометре SPECORD M-40 при длинах волн λ = 335,7 и 472,0 нм. Точность фиксации длины волны составляла Δλ = ±0,5 нм, фотометрическая точность ΔD = ±0,005 отн. ед. (при ширине спектрофотометрической кюветы l = 1 см). Расчет концентраций проводили на основании эмпирических формул, которые были получены для растворов смесей фуллеренов в работе [33]:

$$C(C_{60}) = 13,1[D_{335,7} - 1,81D_{472,0}], \quad (1)$$

$$C(C_{70}) = 42,5[D_{472,0} - 0,0081D_{335,7}], \quad (2)$$

где C(C_i) – концентрация фуллерена C_i в растворе в мг/л; D_i – оптическая плотность раствора на длине волны λ = i нм при l = 1 см. Концентрацией высших фуллеренов C_i (i ≥ 76) в растворе в данных определениях пренебрегали. Суммарная ошибка в определении концентраций легких фуллеренов C_i (i = 60, 70) составляла не более 5 отн. %.

Дополнительный анализ осуществляли методом жидкостной хроматографии на хроматографе ЛЮМА-ХРОМ фирмы ЛЮМЕКС, Санкт-Петербург [34]. Детектование проводили спектрофотометрическим методом – по поглощению света на длине волны λ = 254 нм из смешанных метилхлорид-ацетонитрильно-масляных растворов при суммарной концентрации предварительно разбавленных растворов – единицы мг фуллеренов/л. Относительная погрешность в определении концентраций легких фуллеренов C_i (i = 60, 70) составляла не более 3 отн. %.

Содержание растворителя в возможных кристаллосольватах (на примере систем с пальмовым маслом) определяли следующим образом: свежесывавшую из раствора фуллеренов в «древесном» масле твердую фазу двукратно промывали этиловым спиртом, затем высушивали на воздухе при 20–25 °С в течение 30 мин и взвешивали. После этого твердую фазу многократно промывали в аппарате Сокслета этиловым спиртом

(при 78 °С, 1 атм.) и просушивали в вакууме (0,1 мм.рт.ст.) при 200 °С в течение 1 ч, а затем повторно взвешивали. По изменению массы твердой фазы определялось содержание компонентов оливкового масла в исходном кристаллосольвате (или в твердом растворе фуллеренов на его основе).

На рисунке 1 в качестве примера изображены электронные спектры поглощения фуллеренов C_{60} , C_{70} , а также стандартной фуллереновой смеси (34% C_{70} , 65% C_{60} , 1% C_{76-90}) в пальмовом масле. Видно практически полное отсутствие сольватохромных эффектов (не наблюдается резкого изменения оптического спектра при незначительном изменении концентрации раствора или состава растворителя), что позволяет вполне надежно использовать эмпирические формулы расчета концентрации фуллеренов, полученные в работе [33].

Обсуждение результатов

Политермы растворимости суммы фуллеренов $C_{60}+C_{70}$ из фуллереновой смеси (65% C_{60} , 34% C_{70} , 1% C_{76-90}) в «древесных маслах» представлены на рисунке 2 и в таблице 2 (содержанием высших фуллеренов C_{76-90} в указанных фуллереновых смесях мы при анализе пренебрегали). Из рисунка 2 видно, что растворимость суммы фуллеренов $C_{60}+C_{70}$ в целом монотонно возрастает при увеличении температуры от 20 до 80 °С от 1–2 до 5–12 г/л в зависимости от типа древесного масла (за исключением растворимости смеси фуллеренов в можжевельном масле, получаемом из листьев – растворимость в нем проходит через максимум при 50 °С). Из рисунка 2 также видно, что растворимость в можжевельных маслах, как правило, выше, чем растворимость в масле гвоздики, а та в свою очередь выше, чем в пальмовом масле. Пальмовое масло при исследуемых интервалах изменения температуры ($\Delta T = 10$ град.) становится жидким при температуре 50 °С.

Анализ состава кристаллосольватов, образующихся при кристаллизации фуллеренов (на примере пальмового масла), показал, что потеря массы образца кристаллосольвата после многократной промывки этанолом с последующей сушкой в вакуумном сушильном шкафу составляет $\Delta m \leq 15 \pm 5$ отн. мас. %, что соответствует около 0,15 усредненных молекул пальмового масла на 1 молекулу фуллерена C_{60} или фуллерена C_{70} . Аналогичный результат получается и для эфирных (гвоздичного и можжевельного) масел. Следовательно, легкие фуллерены и твердые растворы на их основе образуют с эфирными и растительными маслами кристаллосольваты с весьма низким содержанием растворителя (по сравнению с другими известными кристаллосольватами).

Политермы растворимости индивидуальных фуллеренов C_{60} и C_{70} в гвоздичном и пальмовом маслах представлены на рисунке 3 и в таблице 3 (содержанием высших фуллеренов C_{76-90} в указанных фуллереновых смесях мы при анализе пренебрегали). Из рисунка 3 видно, что качественные закономерности поведения растворимости в случае растворения индивидуальных фуллеренов и их же из фуллереновой смеси в целом совпадают (см. рис. 2).

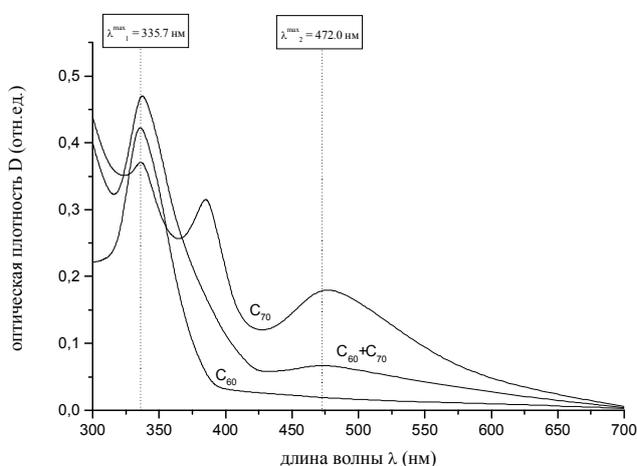


Рис. 1. Спектр поглощения легких фуллеренов в пальмовом масле: фуллереновой смеси $C_{60}+C_{70}$ (C_{60} – 65 мас%, C_{70} – 34 мас%, $C_{76}+C_{78}+C_{84}+C_{90}...$ – 1 мас%), фуллерена C_{60} (99,9 мас%), фуллерена C_{70} (99,5 мас%)

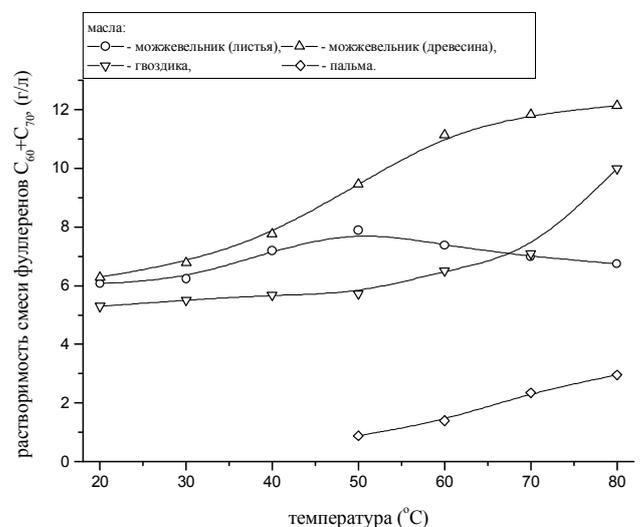


Рис. 2. Политерма растворимости фуллереновой смеси (C_{60} – 65 мас%, C_{70} – 34 мас%, $C_{76}+C_{78}+C_{84}+C_{90}...$ – 1 мас%) в некоторых эфирных и растительных маслах в интервале температур 20 ÷ 80 °С

Рис. 3. Политерма растворимости фуллерена C_{60} и фуллерена C_{70} в гвоздичном и пальмовом маслах в интервале температур $20 \div 80$, и $50 \div 80$ °С соответственно

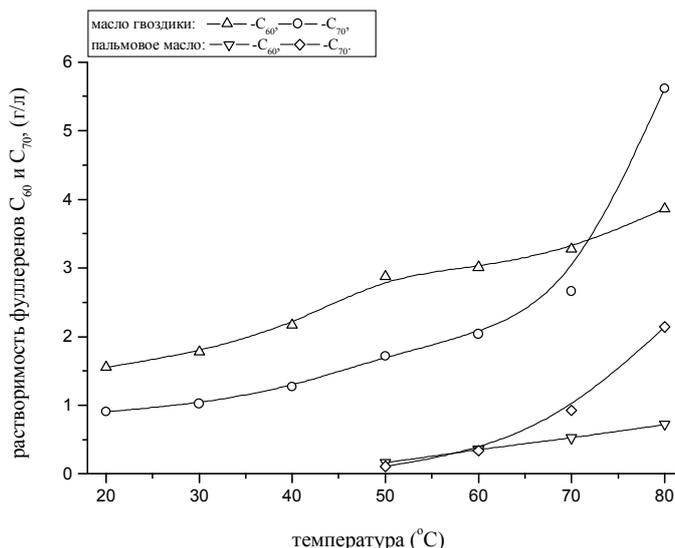


Таблица 3. Растворимость индивидуальных фуллеренов C_{60} и C_{70} в гвоздичном и пальмовом маслах

Растворимость, г/л	Температура, °С						
	20	30	40	50	60	70	80
C_{60} в масле гвоздики	1,551	1,778	2,168	2,880	3,011	3,275	3,864
C_{70} в масле гвоздики	0,906	1,026	1,267	1,715	2,037	2,662	5,619
C_{60} пальмовом масле	—	—	—	0,161	0,358	0,523	0,720
C_{70} в пальмовом масле	—	—	—	0,108	0,337	0,923	2,139

Выводы

1. Получены и охарактеризованы данные по температурной зависимости растворимости легких фуллеренов в «древесных маслах» (масле можжевельника (листья), можжевельника (древесина), масле гвоздики, пальмовом масле).
2. Обсуждена возможность потенциального практического использования растворов фуллеренов в данных растворителях.
3. Определен состав кристаллосольватов, образующихся в системах легкие фуллерены – эфирные масла, растительные масла. Установлено, что легкие фуллерены и твердые растворы на их основе образуют с указанными растворителями кристаллосольваты с весьма низким содержанием растворителя.

Список литературы

1. Ruoff R.S., Malhorta R., Huestis D.L., Lorents D.C. Solubility of fullerene C_{60} in a variety of solvents // Nature. 1993. V. 362. №6416. Pp. 140–141.
2. Beck M.T., Mandi G. Solubility of C_{60} // Fullerene science and technology. 1997. V. 5. №2. Pp. 291–310.
3. Bezmel'nitsyn V.N., Eletsii A.V., Okun' M.V. Fullerenes in solutions // Uspekhi Physicheskikh Nauk. 1998. V. 168. №11. Pp. 1091–1115.
4. Letcher T.M., Domanska U., Goldon A., Mwenesongole E. M. Solubility of buckminsterfullerene in tetrahydrofuran, thiophene, tetrahydrothiophene, 1,2-dichlorobenzene, 1,2,4-trichlorobenzene and n-butylamine // S.-Afr. J. Chem. 1997. V. 50. Pp. 51–53.
5. Zhou X., Liu J., Jin Z., Gu Z., Wu Y., Sun Y. Solubility of fullerene C_{60} and C_{70} in toluene, o-xylene and carbon disulfide at various temperatures // Fullerene Science and Technology. 1997. V. 5. Pp. 285–290.
6. Kolker A.M., Islamova N.I., Avramenko N.V., Kozlov A.V. Thermodynamic properties of C_{60} fullerene solutions in individual and mixed organic solvents // J. Mol. Liq. 2007. V. 131. Pp. 95–100.
7. Колкер А.М., Исламова Н.И., Авраменко Н.В., Козлов А.В. Термодинамические свойства растворов C_{60} в индивидуальных и смешанных органических растворителях // Журнал физической химии. 2006. Т. 80. №10. С. 1825–1829.
8. Doome R.J., Dermaut S., Fonseca A., Hammida M., Nagy J.B. New evidence for the anomalous temperature-dependent solubility of C_{60} and C_{70} fullerenes in various solvents // Fullerene Science and Technology. 1997. V. 5. Pp. 1593–1606.

9. Арапов О.В., Аксельрод Б.М., Пронкин А.А., Чарыков Н.А., Рязанова О.Ю. Растворимость в системе фуллерен C_{60} –фуллерен C_{70} – о-ксилол // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. №1. С. 35–38.
10. 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) // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. №1. С. 39–42.
11. 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_2 – C_9 // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. №3. С. 456–461.
12. 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 // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. №4. С. 557–561.
13. 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 // Журнал физической химии. 2008. Т. 82. №5. С. 843–847.
14. 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 20–80 °С // Журнал физической химии. 2008. Т. 82. №6. С. 1183–1186.
15. Braun T., Mark L., Ohmacht R. Olive oil as a biocompatible solvent for pristine C_{60} // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2007. V. 15. Pp. 311–314.
16. Stukalin E.B., Avramenko N.V., Korobov M.V., Ruoff R. Ternary system of C_{60} and C_{70} with 1,2,-dimethylbenzene // Fullerene science and technology. 2001. V. 9. №1. Pp. 113–130.
17. 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 C_{70} в ряду *n*-алканолов-1 (C_1 – C_{11}) в интервале температур 20–80 °С // Журнал физической химии. 2008. Т. 82. №5. С. 870–874.
18. Патент №2198136 (РФ). Способ получения растворов фуллеренов / Плугин А.И., Погорельый П.А., Бурангулов Н.И., Агафонов Г.И., Слита А.В., Хубатуллин В.Л. 10.02.2003.
19. Патент №2214226 (РФ). Косметический крем / Бурангулов Н.И., Дьячук Г.И., Згонник П.В., Мильруд Э.М., Погорельый П.А., Крылова Л.А., Хубатуллин В.Л. 20.10.2003.
20. Патент №2284293 (РФ). Способ получения фуллеренсодержащей эмульсии / Погорельый П.А., Березин А.Б., Майерс Ф.Э., Рогинский К.М., Слита А.В., Киселев О.И., Александров С.Н., Зарубаев В.В. 27.09.2006.
21. Патент №2283273 (РФ). Способ получения раствора фуллерена / Погорельый П.А., Березин А.Б., Майерс Ф.Э., Рогинский К.М., Слита А.В., Киселев О.И., Александров С.Н., Зарубаев В.В. 10.09.2006.
22. Заявка на патент РФ №2004126663. Способ получения раствора фуллерена / Березин А.Б., Погорельый П.А., Погорельый Ю.П., Майерс Ф.Э., Рогинский К.М., Слита А.В., Киселев О.И., Александров С.Н., Зарубаев В.В. 10.02.2006.
23. Сидоров Л.Н., Юровская М.А. Фуллерены. М., 2005. 688 с.
24. Пиотровский Л.Б., Киселев О.И. Фуллерены в биологии. СПб., 2006. 334 с.
25. Патент №2296707 (РФ). Способ хроматографического разделения фуллеренов / Блохин А.А., Кескинов В.А., Мурашкин Ю.В., Пяртман А.К., Чарыков Н.А., Артемьева М.А. 10.01.2007.
26. Патент №2307068 (РФ). Способ получения наноуглеродного материала / Алексеев Н.И., Алехин О.С., Бодягин Б.О., Герасимов В.И., Некрасов К.В., Арапов О.В., Семенов К.Н., Сироткин А.К., Чарыков Н.А. 27.09.2007.
27. Patent WO 2005/070826 A1. Method for production a fullerene-containing black / Abdugaev R.M., Alekhin O.S., Gerasimov V.I., Losev G.M., Nekrasov K.V., Nikonov Yu.A., Soroka A.I. Charykov N.A. 2005.
28. Patent WO 2005/087662 A1. A device for production a fullerene-containing black / Abdugaev R.M., Alekhin O.S., Gerasimov V.I., Losev G.M., Nekrasov K.V., Nikonov Yu.A., Soroka A.I. Charykov N.A. 2005.
29. Патент №2256608 (РФ). Способ получения фуллеренсодержащей сажи / Абдугаев Р.М., Алехин О.С., Герасимов В.И., Лосев Г.М., Некрасов К.В., Никонов Ю.А., Сорока А.И., Чарыков Н.А. 20.07.2005.
30. Патент на полезную модель №39129 (РФ). Установка для получения фуллеренсодержащей сажи (варианты) / Абдугаев Р.М., Алехин О.С., Герасимов В.И., Лосев Г.М., Некрасов К.В., Никонов Ю.А., Чарыков Н.А. 20.07.2004.
31. Ермилов Н.Н., Чарыков Н.А., Павловец В.А., Кузнецова Е.А. Нанотехнологии – от теории к практике // Инновации. 2007. №12. С. 79–83.
32. Чарыков Н.А., Зуев В.В., Кузнецова Е.А. Высокопроизводительный комплекс по получению фуллеренов // Петербургский журнал электроники. 2007. Т. 53. №4. С. 16–31.
33. Ponomarev A.N., Yudovich M.E., Nikitin V.A., Nikitin D.V., Barchenko V.T., Sobol' V.N., Strel'nikov K.B., Sergeev V.I. Some features of analysis of solutions of fullerenes C_{60} and C_{70} by their absorption spectra // Optika i Spektroskopiya. 2000. V. 88. Pp. 230–232.
34. Бегак О.Ю. Методика выполнения измерений массовой концентрации фуллеренов C_{60} , C_{70} и сверхтяжелых фуллеренов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // ГОСТ 8.563-96. Аттестация МВИ №242/81 2004. ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева. 2004. 20 с.

Поступило в редакцию 4 марта 2009 г.

После переработки 25 февраля 2010 г.