ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия С, 2000, том 42, № 11, с. 1974–1999

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ (ОБЗОРЫ)

УДК 541.64:593.199

ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

© 2000 г. Г. П. Карпачева

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 09.03.2000 г.
Принята в печать 19.04.2000 г.

Обобщены результаты исследований по синтезу различных классов фуллеренсодержащих полимеров за 1991–1999 гг. Рассмотрены полимеры, содержащие звенья фуллерена в основной цепи, имеющие C_{60} в боковых заместителях, и звездообразные полимеры, в которых фуллерен является ядром или концевой группой лучей. Проанализированы методы их получения по реакциям циклоприсоединения, метатезиса, радикальной и ионной полимеризации, поликонденсации и т.д. Описаны свойства фуллеренсодержащих полимеров, представляющие интерес для современных технологий.

ВВЕДЕНИЕ

Фуллерены, открытые в середине 80-х годов прошлого столетия [1], привлекают большое внимание исследователей, благодаря гамме присущих им уникальных свойств. В разных условиях они могут становиться органическими ферромагнетиками [2], сверхпроводниками [3–6], электродными материалами [7, 8], проявлять нелинейные оптические [9, 10] и другие полезные свойства. Различным аспектам химии фуллеренов посвящено много обзоров, например [11–18]. Однако ограниченная растворимость фуллеренов и склонность к агрегации создают большие трудности в поиске их практических приложений. Одним из путей частичного преодоления этих трудностей является функционализация фуллеренов, позволяющая увеличить растворимость, сохранив многие их важные свойства [19].

В последние годы внимание исследователей привлекла проблема создания полимеров, имеющих в своей структуре звенья фуллерена. Предполагалось, что при введении C_{60} в полимерную цепь сохранятся его физико-химические свойства и появится возможность получения пленок. Впервые идею включения C_{60} в полимерные цепи высказал Wudl (по данным работы [20]). Прошедшее неполное десятилетие ознаменовалось широким фронтом исследований, связанных с разработкой методов синтеза фуллеренсодержащих полимеров (**ФП**) и установлением их структуры. При этом опубликовано сравнительно немного работ, связанных с изучением свойств ФП. Это естественно для столь короткого промежутка времени.

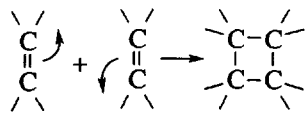
Существующие в настоящее время ФП можно разделить на три класса. Структуры ФП схематически изображены на рис. 1. Это полимеры типа "браслет с подвеской", имеющие C_{60} в боковых заместителях, звездообразные полимеры, в которых C_{60} выполняет роль ядра, к которому присоединены лучи линейных или разветвленных полимеров (число лучей 2–12) и полимеры типа "жемчужное ожерелье", содержащие фуллерен в основной цепи. Последние в свою очередь делятся на два подкласса: полифуллерены – гомополимеры фуллерена и его сополимеры с другими мономерами (например стиролом, ММА и т.д.).

Цель настоящего обзора – проанализировать современное состояние химии ФП и продемонстрировать их некоторые свойства.

ПОЛИФУЛЛЕРЕНЫ

Полифуллерены (**ПФ**) представляют собой ковалентно связанные молекулы C_{60} и в дополнение к графиту и алмазу относятся к классу углеродных полимерных материалов [21].

Образование полимерной структуры, как правило, происходит по механизму [2 + 2] циклоприсоединения между двумя параллельно ориентированными двойными связями соседних молекул C_{60}, когда расстояние между ними становится меньше критического d_c. При этом d_c зависит от условий реакции. Реакция протекает по приведенной ниже схеме, когда происходит разрыв двух параллельно расположенных двойных связей соседних молекул C_{60} с образованием четырехчленного цикла.



Так как реакция [2 + 2] циклоприсоединения для sp^2 углерода в основном состоянии запрещена [22], ее можно осуществить либо в фотовозбужденном состоянии, либо при переносе заряда на незанятую вырожденную молекулярную орбиталь фуллерена, либо при повышенных давлении и температуре.

Под действием внешнего давления решетка C_{60} сжимается и расстояние между углеродными атомами становится $<d_c$. Однако для раскрытия π-связей требуется термическая активация. При комнатной температуре и давлении 20–25 ГПа не наблюдается необратимых структурных изменений в кристаллах C_{60} [23]. Структурные превращения наблюдаются при $p > 25$ ГПа в гидростатических условиях или при $p > 16$–20 ГПа при наличии сильных сдвиговых деформаций [24–28]. Стабильные полимерные структуры можно получить при высокой температуре ($T > 200$°C) и давлении, равном нескольким гигапаскалям. В зависимости от величины давления и температуры образуются одно- и двумерные полимерные структуры [29–36]. При этом решетка линейного полимера имеет орторомбическую структуру, а двумерных полимеров – тетрагональную или ромбоэдрическую, как это показано на рис. 2. При p = = 8 ГПа и T = 300°C образуется линейный полимер орторомбической структуры. При p = 3 ГПа и T = 600°C двумерные полимеры представляют собой смеси ромбоэдрической и тетрагональной структур. При увеличении давления и температуры (p = 4 ГПа и T = 700°C) структура двумерного полимера полностью ромбоэдрическая. При высоком давлении (9.5 и 13 ГПа) и высокой температуре (620–1830 K) получены полимерные материалы, в которых сохраняется структура гранецентрированной решетки фуллерита.

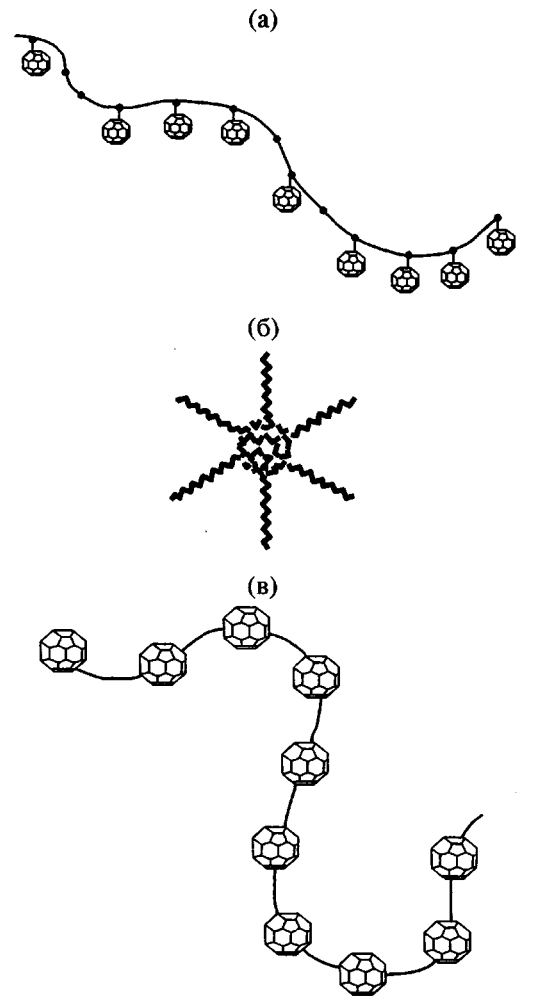


Рис. 1. Схематическое изображение структуры ФП: а – полимеры типа "браслет с подвеской", б – звездообразные полимеры, в – полимеры типа "жемчужное ожерелье".

В условиях твердофазной фотохимической реакции ПФ были впервые получены Rao [37]. При облучении твердых пленок C_{60} УФ- или видимым светом в отсутствие кислорода удалось получить линейные полимерные структуры, в которых молекулы C_{60} связаны между собой ковалентными связями [37–50]. Связывание молекул C_{60} происходит по механизму [2 + 2] циклоприсоединения в триплетном возбужденном состоянии [37, 40, 43]. При этом образуется аморфный полимер, растворимый в кипящем изодуроле. По данным масс-спектроскопии полимер (олигомер) содержит ~21 звено C_{60} [39].

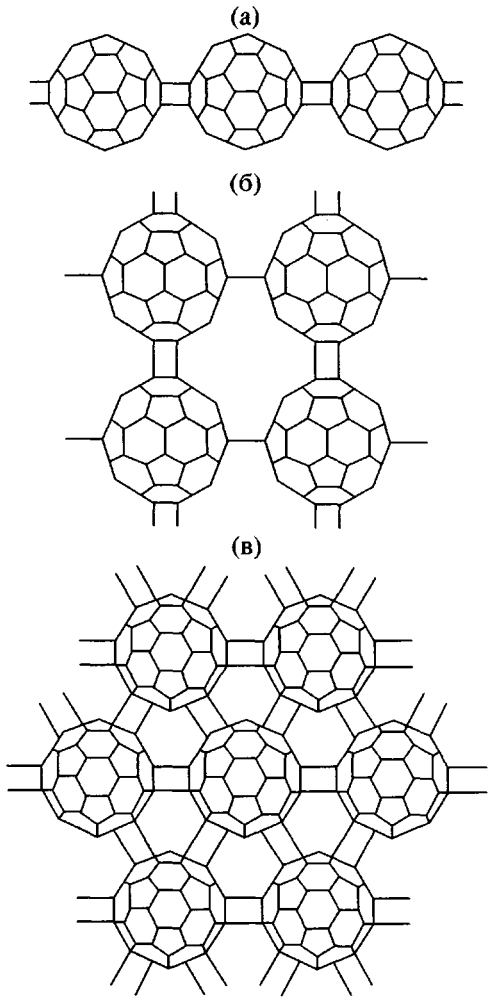


Рис. 2. Схематическое изображение структуры ПФ: а – линейная орторомбическая, б – двумерная тетрагональная, в – ромбоэдрическая.

ПФ в твердой фазе можно также получить облучением пленок C_{60} слабым электронным пучком [51], инициированием раскрытия двойных связей C_{60} и C_{70} высокочастотной плазмой [52], а также при электрохимической полимеризации [53].

C_{70} полимеризуется труднее, чем C_{60} [54]. Спектральные данные указывают на то, что нагревание твердого C_{70} при 750°C и давлении не менее 7.5 ГПа приводит к образованию только димеров. При фотооблучении ПФ на основе C_{70} получают с низким выходом [55, 56], что объясняют стерической затрудненностью реакции [2 + 2] циклоприсоединения с участием двойных связей в экваториальной части эллипсоидального каркаса C_{70} и, как следствие, малым количеством двойных связей C=C, участвующих в реакции.

Высокомолекулярные ПФ можно получить при фотополимеризации кластеров C_{60} и C_{70} в тщательно дегазированной смеси растворителей толуол (66 об. %)–ацетонитрил (34 об. %) при комнатной температуре [57, 58]. Способность образовывать кластеры в смесях растворителей – уникальное свойство фуллеренов. Микроструктура кластеров подобна структуре мицелл [59]. Кластеры фуллерена, образующиеся в смесях растворителей, гораздо более стабильны по отношению к различным физическим воздействиям (например встряхиванию, перемешиванию и т. д.) по сравнению с ассоциатами молекул C_{60} в бензоле [60].

Фотохимическая сшивка кластеров осуществляется так же, как и твердофазная полимеризация, по механизму фотоинициированного [2 + 2] циклоприсоединения. В присутствии кислорода полимер не образуется, что свидетельствует об участии в реакции триплетных состояний фуллерена. Времена жизни возбужденных синглетных состояний C_{60} и C_{70} составляют 1.2 нс и 660 пс соответственно [61]. Столь короткие времена жизни обусловлены эффективной интерконверсией в триплетные состояния, времена жизни которых существенно больше (40–80 мкс) [62]. Подтверждением образования ковалентных связей между соседними молекулами фуллерена служит появление новой полосы в области 118 $см^{-1}$ в спектре КР [57]. Полимеры, полученные при фотохимических превращениях фуллереновых кластеров, имеют существенно большую ММ по сравнению с полимером, полученным при твердофазной полимеризации. Это связано прежде всего с подвижностью C_{60} кластеров в растворе, а упорядоченность молекул C_{60} в кластерах обеспечивает параллельную ориентацию двойных связей соседних молекул на расстоянии d_c = 4.2 Å [56].

Выход ПФ при полимеризации кластера C_{70} составляет ~20%, а при полимеризации разбавленных и концентрированных растворов кластеров C_{60} ~70 и 25% соответственно. Таким образом, даже без дальнейшей оптимизации описанный метод получения ПФ из растворов кластеров фуллеренов может быть использован как относительно простой для приготовления достаточного количества ПФ.

Необходимо отметить, что ПФ и кластеры, из которых они получены, имеют примерно одинаковые размеры. Это позволяет предположить, что на первых стадиях полимеризация обусловлена реакциями внутри кластеров. Полученные полимеры, хотя и не растворимы в толуоле и ацето-

нитриле, не выпадают из раствора даже при центрифугировании со скоростью 3600 об/мин в течение 10 мин.

В 1992 г. впервые были идентифицированы соединения AC_{60}, где A = K, Rb, Cs [63]. Эти соединения получают при высокотемпературном допировании C_{60} щелочными металлами с последующим охлаждением до комнатной температуры. Высокотемпературная фаза имеет гранецентрированную кристаллическую структуру, в которой атомы щелочного металла расположены в октаэдрических узлах решетки. Параметры решетки a = 14.07, 14.08 и 14.13 Å при 473 K для K, Rb и Cs соответственно, что существенно меньше величины a = 14.23 Å для C_{60} [64]. В результате фазового перехода, происходящего при охлаждении, формируется орторомбическая структура с параметрами решетки, например для RbC_{60}: a = 9.12 Å, b = 10.11 Å, c = 14.23 Å [65–68]. Параметр a этой решетки существенно меньше кратчайшего расстояния между центрами молекул в твердом C_{60} (10.04 Å). Это послужило основанием для предположения о полимерной цепной структуре анионов C_{60} в указанных соединениях. Методом электронной микроскопии удалось наблюдать нанодомены полианионов [69].

Линейные полианионы образуются по реакции обратимого [2 + 2] циклоприсоединения ионов фуллерита в твердом состоянии при температуре около 400 K. При этом запрет на реакцию [2 + 2] циклоприсоединения в основном состоянии для нейтральных молекул снимается термически для однозарядных анионов C_{60}. При этой температуре наблюдаются необычные фазовые переходы в оптических [63], ЭПР [70] спектрах и ДСК [64]. Линейная структура полианионов подтверждена также данными ЯМР-спектроскопии [71].

Выращенные крупные монокристаллы полимера KC_{60}, имеющие размеры 0.2 × 0.1 × 0.1 мм, стабильны на воздухе. Однако обработка толуолом на воздухе приводит к разрушению монокристаллов и образованию пучков волокон, имеющих фибриллярную морфологию (рис. 3). При этом отдельные волокна толщиной 2–5 мкм представляют собой монокристаллы. Если предположить, что полимерные цепи параллельны оси волокна, степень полимеризации n может быть выше 100000 [67]. Однако авторы работы [72], вопреки ожиданиям, не обнаружили оптической анизотропии, что подвергает сомнению предположение об ориентации полимерных молекул параллельно оси волокна.

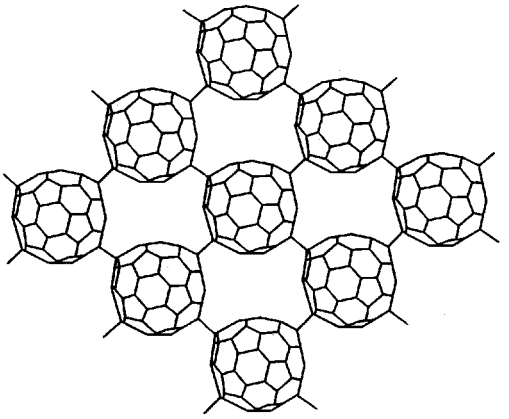
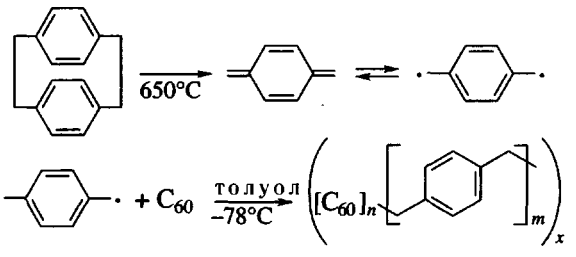


Рис. 3. Схематическое изображение структуры полимера на основе Na_4C_{60}.

Недавно были получены двумерные полимерные структуры на основе Na_4C_{60}, в которых планарно расположенные молекулы C_{60} соединены между собой четырьмя одинарными связями, как это показано на рис. 4 [73]. Такая структура доказана методами ЯМР- и Раман-спектроскопии. Полимер имеет объемно-центрированную моноклинную кристаллическую структуру. Кратчайшее расстояние между C_{60} в плоскости 9.28 Å. Расстояние между плоскостями 9.98 Å. В то же время полимерная структура, полученная на основе Na_2RbC_{60}, представляет собой линейный полимер, в котором молекулы C_{60} связаны между собой одинарными связями [74, 75].

ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ЗВЕНЬЯ ФУЛЛЕРЕНА В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

Для получения ФП, имеющих C_{60} в основной цепи, предлагается два подхода – сополимеризация C_{60} с различными мономерами и полимеризация фуллеренсодержащих мономеров. Первые сополимеры C_{60} были получены по радикальному механизму при взаимодействии C_{60} с n-ксилиленом в толуоле при –78°C [76].



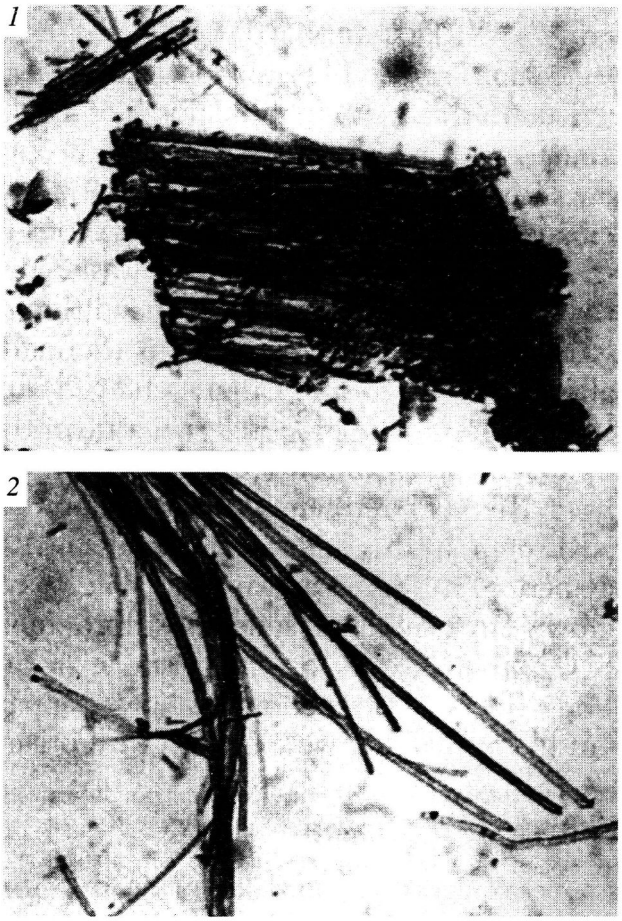
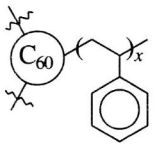


Рис. 4. Оптическая микрофотография в проходящем свете фибриллярной структуры монокристалла частично окисленного полимера K_1C_{60} (размеры 85 × 125 мкм): *1* – параллельные пучки волокон, показывающие контуры исходного полимерного монокристалла; *2* – индивидуальные монокристаллические волокна.

Отношение звеньев *n*-ксилилена к C_{60} = 3.4 : 1.0. Сополимер не растворим и не стабилен на воздухе, о чем свидетельствует уширение полосы валентных колебаний карбонильной группы и появление в ИК-спектрах интенсивной полосы С–О валентных колебаний в области 1098 $см^{-1}$ [77].

Предложенный Cao [78] простой метод сополимеризации C_{60} и C_{70} со стиролом в обычных условиях радикальной полимеризации как в массе, так и в растворе в ароматических углеводородах вызвал очень большой интерес исследователей. Полимеры имеют линейную структуру ПС с концевым звеном C_{60} и растворимы во всех растворителях для ПС.

Разветвленные сополимеры на основе стирола и C_{60} можно получить в твердой фазе при 130°С или в растворе в толуоле в присутствии перекиси бензоила при 65°С [79]. Содержание C_{60} в сополимере 0.4; 1.7 и 17.0 мас. %.



Выход 55% для сополимеров, содержащих 0.4 и 1.7 мас. % C_{60}, понижается до 10% для сополимеров, имеющих 17 мас. % звеньев C_{60}. Сополимеры, полученные в массе и содержащие 0.4 мас. % звеньев C_{60}, имеют $M = 6.2 \times 10^4$ и полидисперсность, равную 4. С увеличением содержания C_{60} до 1.7 мас. % ММ повышается до 7.9×10^4. Полидисперсность при этом увеличивается до 13. Дальнейший рост содержания C_{60} ведет к понижению M до 1.7×10^4 и полидисперсности до 2.6. При этом образуется большое количество олигомеров. Полимеры растворимы в толуоле, хлороформе, дихлорметане.

В присутствии избытка ДАК (соотношение ДАК : C_{60} = 5 или 10) выход сополимеров стирола и ММА с C_{60} 53–97% [80–83]. При этом сополимеры ММА более однородны по составу по сравнению с сополимерами стирола. Реакция имеет небольшой индукционный период. Включение C_{60} в полимерную цепь показано только для высокомолекулярных полимеров. При этом образуется значительное количество низкомолекулярного линейного полимера. С увеличением времени реакции количество линейного полимера растет. Это свидетельствует о том, что весь C_{60} входит в полимерную цепь уже на ранних стадиях конверсии мономера (до 10%). Высокомолекулярный ПС содержит от 10 до 100 звеньев C_{60}, тогда как высокомолекулярный ПММА содержит в среднем одну молекулу C_{60} на полимерную цепь. Все синтезированные полимеры имеют более низкую характеристическую вязкость и более высокую M_w ((1.8–7.4) × 10^4) по сравнению с линейными аналогами, что свидетельствует о разветвленной структуре.

Сополимеры ММА, содержащие 1 мас. % C_{60}, образуют из раствора в ТГФ прозрачную коричневую пленку на стекле. Прозрачные пленки на стекле можно также получить и из раствора в ТГФ смеси (50 : 50) сополимера ММА, содержащего 5 мас. % C_{60}, и сополимера стирола, содер-

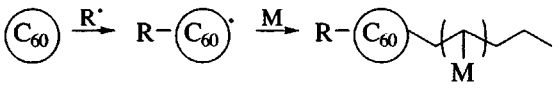
жащего 1 мас. % C_{60}, с более высокомолекулярными ПММА и ПС соответственно.

Радикальная сополимеризация 4-винилбензойной кислоты с C_{60} дает возможность получить фуллеренсодержащие поликарбоновые кислоты [84]. Ковалентное включение C_{60} в полимерную цепь доказано методами УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии. УФ-спектральный анализ фильтрованных растворов полимеров (использовали фильтры с различным размером пор) показал, что они образуют полидисперсный микрогель с микронными и субмикронными размерами частиц. Таким образом, в рассматриваемом полимеризационном процессе C_{60} действует подобно полифункциональному мономеру, ответственному за образование слабо сшитого полимерного геля.

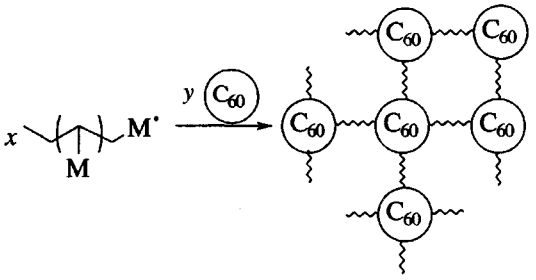
Образующиеся полимерные микрогели сильно сольватированы в метаноле и визуально прозрачны. При добавлении разбавленного NaOH к водной дисперсии впервые получены фуллеренсодержащие полиэлектролиты. Полиэлектролитное поведение ФП доказано по увеличению характеристической вязкости с уменьшением концентрации. Полученные гидрофильные полимеры, содержащие C_{60} звенья в цепи, образуют стабильные монослои на границе раздела воздух–вода.

C_{60} обладает способностью к реакциям полиприсоединения радикалов и нуклеофильных соединений. Именно этой способностью обусловлено его участие в реакциях радикальной сополимеризации с виниловыми мономерами. Однако, сам факт образования полимеров в условиях радикальной полимеризации в присутствии C_{60} не представляется вполне тривиальным, учитывая легкость, с которой C_{60} присоединяет бензильные, метильные, *трет*-бутильные и другие радикалы. Константа скорости присоединения радикалов к C_{60} $k \sim 10^8$–10^9 л/моль с [85–87] в 10^5 раз выше константы скорости роста ПС- и ПММА-радикалов [88], выше константы бимолекулярного обрыва полимеризации стирола и ММА [88] и того же порядка величины, что и константа скорости взаимодействия нитроксильных радикалов с полистирильными [89].

Возможны различные пути включения C_{60} в полимерную цепь. В частности, роль C_{60} в радикальной полимеризации стирола может сводиться к замедлению радикальной реакции стирола, в результате чего образуются полимеры, содержащие стабильные радикалы [90]. C_{60}, в силу упомянутых выше причин, успешно конкурирует с мономером за взаимодействие с инициирующими радикалами. Взаимодействие C_{60} с радикалами инициатора приводит к образованию радикалов C_{60}, которые, реагируя с мономером, обеспечивают рост полимерной цепи:



Взаимодействие C_{60} с растущим макрорадикалом может привести либо к росту, либо к обрыву цепи с включением C_{60} в полимерную цепь в качестве концевой группы. В таком случае среднее число звеньев C_{60} на молекулу полимера должно быть близко к единице, как это получено в работе [78] для ПС и в работе [81] для ПММА. С другой стороны, C_{60} склонен к реакциям полиприсоединения и может легко присоединить более, чем один, растущий макрорадикал с образованием разветвленных полимеров:



При этом, благодаря способности C_{60} присоединять различное число радикалов, как правило, образуются смеси полимеров, отличающихся числом разветвлений.

Ингибирующая роль C_{60} в радикальной полимеризации ряда виниловых мономеров в присутствии ДАК показана в работе [91]. В качестве мономеров были выбраны стирол, метилакрилат, ММА, акрилонитрил, винилацетат, 1-винил-2-пирролидон, 2-цианоэтилакрилат (**ЦАЭ**) и 1-цианвинилацетат (**ЦВА**). Как видно из таблицы, только полимеры ЦВА и ЦЭА получены с хорошим выходом. Для остальных шести мономеров обнаружено ингибирование полимеризации (выход не превышал 15%).

Для выяснения роли C_{60} как ингибитора роста цепи проведена полимеризация ММА под действием ДАК при добавлении C_{60} через различные интервалы времени. Полимеризация ММА полностью ингибируется, если C_{60} добавляют на старте реакции. Если C_{60} вводят в реакцию через 1 ч, выход ПММА составляет 40%, если через 2 ч – 56%. В спектре ЯМР полимера отсутствует сигнал δ = = 143 м.д., что свидетельствует о полноте взаимо-

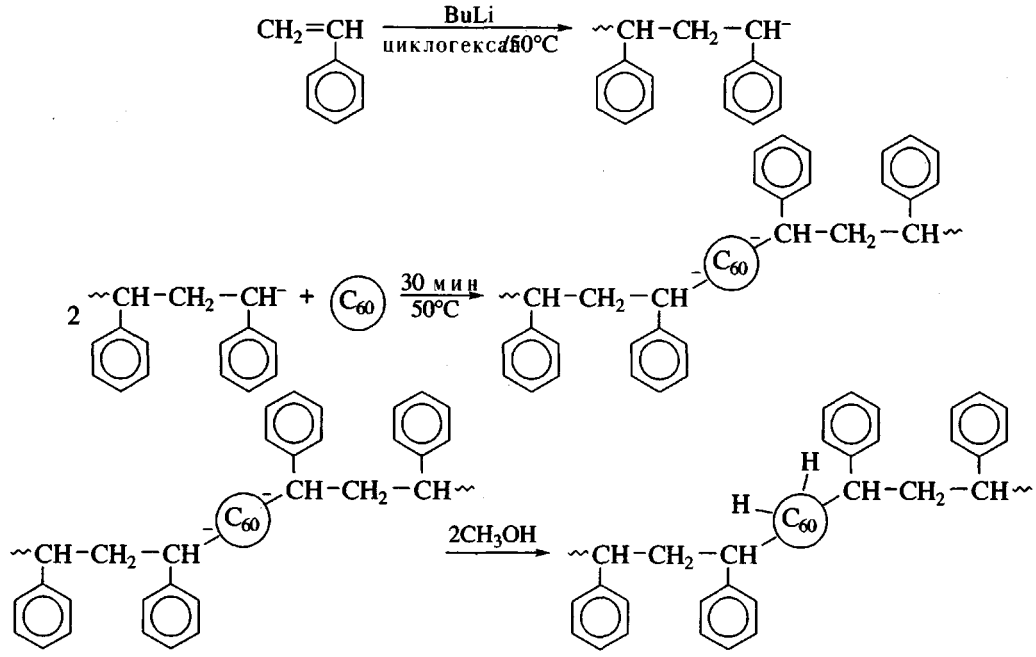
Влияние C_{60} на выход полимера

Мономер	Выход полимера, %	
	с C_{60}	без C_{60}
Метилакрилат	9	97
ММА	14	98
Акрилонитрил	11	76
ЦВА	53	92
Винилацетат	9	75
ЦЭА	65	99
Стирол	15	85
N-винилпирролидон	8	100

действия C_{60} с растущими цепями. Среднечисленная молекулярная масса ПММА-C_{60} составила 8000 и 22000 соответственно. Низкий выход и разница в ММ указывают на то, что C_{60} ингибирует рост цепи.

Однако C_{60} не оказывает столь сильного ингибирующего влияния на полимеризацию ЦВА и ЦЭА. Выход полимера ЦВА составил 18%, если реакцию прекращали немедленно после введения C_{60} (через 1 ч после начала реакции) и 50%, если реакция продолжалась 22 ч. При полимеризации ЦЭА выход полимера составил 83% в первый час и не изменялся при продолжении реакции. Можно предположить, что эти мономеры способны присоединяться к различным радикальным интермедиатам, образующимся при взаимодействии C_{60} с растущей полимерной цепью.

Для получения ФП, имеющих C_{60} в основной цепи, наряду с радикальной применяют и реакцию анионной полимеризации с использованием в качестве инициаторов BuLi, Na-нафталина и т.д. [92–96]. Путем анионной полимеризации получены полимеры ПС–C_{60}–ПС (M_n полистирола 20900) [92]. Методами УФ- и видимой спектроскопии, ДСК и ГПХ доказано, что C_{60} входит в основную полимерную цепь и соединен с двумя ПС-цепями. Сополимеризацию вели в циклогексане при 50°C в присутствии BuLi. Полученные сополимеры оказались хорошими фотопроводниками.

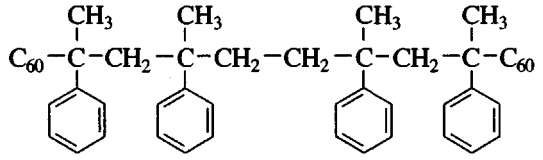


Линейные ФП, в которых C_{60} соединен с двумя полимерными кремнийорганическими цепями

$$(CH_2CH_2CH_2(R)_2Si-)_mC_{60}[(-CH_2CH_2CH_2(R)_2Si-)_n]_m$$

(R = Me, Ph), получены при взаимодействии C_{60} с литий(полисилтриметиленами), образующимися при анионной полимеризации производных 1-силациклобутана [93].

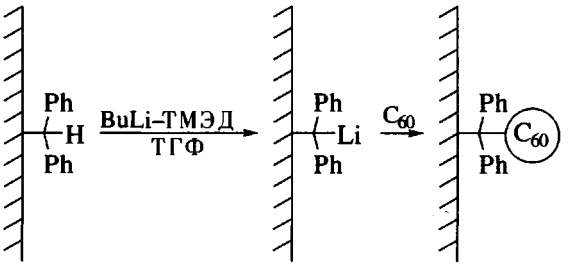
При взаимодействии C_{60} с динатрийтетрамером α-метилстирола образуется олигомерный продукт, в котором молекулы C_{60} сшиты мостиками из тетрамера α-метилстирола (**ТМС**) [94].



Определенный методом поступательной диффузии в толуоле коэффициент диффузии олигомера (1.1×10^{-6} см^2/с) значительно меньше коэффициентов диффузии составляющих его компонентов (11.2×10^{-6} и 7.5×10^{-6} см^2/с для C_{60} и ТМС соответственно), что указывает на заметное увеличение его размеров по сравнению с C_{60} и ТМС. Величина гидродинамического радиуса олигомера R_H = 47.9 Å позволяет сделать вывод о включении C_{60} в полимерную цепочку.

Подобные триадные олигомерные структуры получены путем 1,3-циклоприсоединения дифор-мил-олиго-2,6-нафтиленвинилена к двум молекулам C_{60} [95]. Спектры флуоресценции показывают сильное тушение флуоресценции олигонафтиленвинилена, указывающее на быстрый фотоиндуцированный перенос электрона от возбужденного олигомера на C_{60}.

Способность C_{60} легко реагировать с нейтральными или заряженными нуклеофильными реагентами использована для поверхностной функционализации ПЭ-пленки путем прививки электрофильного C_{60} на предварительно литированную ПЭ-поверхность [96]. Прививка C_{60} осуществляется при взаимодействии ПЭ-пленки с 20 мл раствора C_{60} в смеси гептана и ТГФ (90 : 10) ($c = 4.6 \times \times 10^{-4}$ моль/л) в течение 16 ч при перемешивании. Модификацию ПЭ-поверхности проводили при депротонировании специально введенных в ПЭ концевых дифенилметильных групп, имеющих слабо кислый протон, при взаимодействии с комплексом BuLi–тетраметилэтилендиамин (**ТМЭД**).



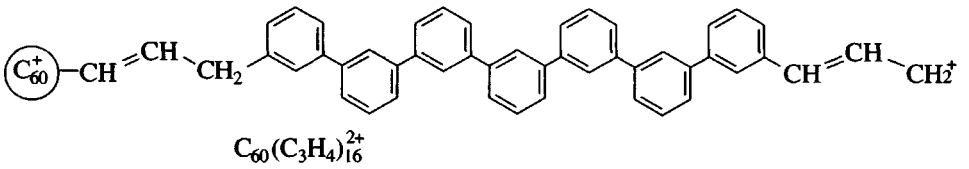
Присоединение C_{60} к ПЭ доказано методами электронной, рентгенофотоэлектронной и флуоресцентной спектроскопии. Показано, что величины контактных углов в воде пленок ПЭ с привитым C_{60} и исходной практически совпадают (110° для ПЭ и 108° для ПЭ–C_{60}). Это означает, что при прививке C_{60} гидрофильность поверхности практически не изменяется, что может быть связано с поверхностными свойствами C_{60}. Механизм прививки C_{60} на ПЭ окончательно не установлен.

Сильно разветвленные сополимеры стирола с различным содержанием C_{60} получены при анионной полимеризации стирола в присутствии C_{60} под действием Na-нафталина [97]. Подобно ПС сополимер хорошо растворяется в обычных растворителях. Данные ГПХ и ЯМР позволяют сделать заключение о ковалентном включении C_{60} в основную полимерную цепь. Значения M_n и M_w не сильно отличаются от ПС при узком ММР (M_w/M_n = 1.38 по сравнению с 1.59 для ПС). С повышением содержания C_{60} увеличивается степень упорядоченности, о чем свидетельствует рост интенсивности и сужение пиков при 2θ = 10.92 и 19.28° в рентгенограммах сополимера. Введение 13 мас. % C_{60} приводит к образованию кристаллических фаз, характеризующихся значениями 2θ = = 14.72, 28.54, 29.84°. ТГА-исследование показало, что в первую очередь при 300–400°C происходит деструкция ПС-фрагментов. При 500–638°C наблюдается отрыв C_{60} от тех ПС-цепей, с которыми они непосредственно связаны.

Важное значение в рассматриваемом процессе имеют протекающие одновременно побочные реакции, например реакция C_{60} и $NaC_{10}H_8$. Образующиеся при этом полианионные соли $C_{60}^{n-}(Mt^+)_n$, (Mt = Li, Na) оказались неэффективными в качестве инициаторов полимеризации таких мономеров, как акрилонитрил, стирол и другие.

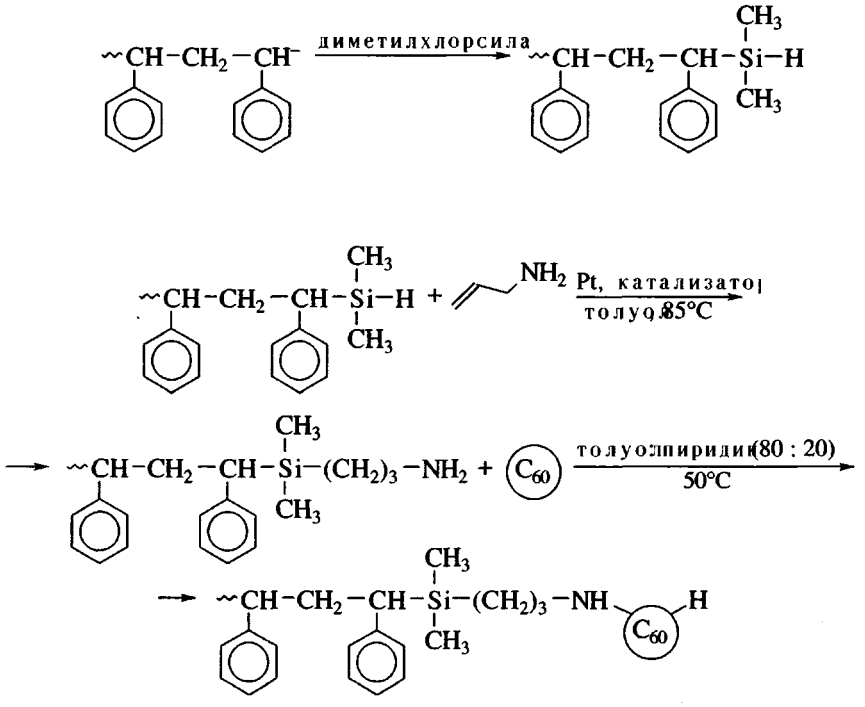
Однако генерируемые в специальном ионном источнике катионы C_{60}^{x+} (x = 1–3) проявляют высокую реакционную способность в газовой фазе. В этих условиях изучена катионная полимеризация аллена и пропина [98, 99]. Оказалось, что однозарядные катионы C_{60}^+ не реагируют с этими мономерами, тогда как катионы C_{60}^{2+} и C_{60}^{3+} инициируют циклоцепную полимеризацию аллена и пропина.

К дикатиону C_{60}^{2+} присоединяется до 16 молекул аллена. Предложен механизм реакции последовательного присоединения C_3H_4 к C_{60}^{2+}, приводящего к образованию цепи из шестичленных колец.



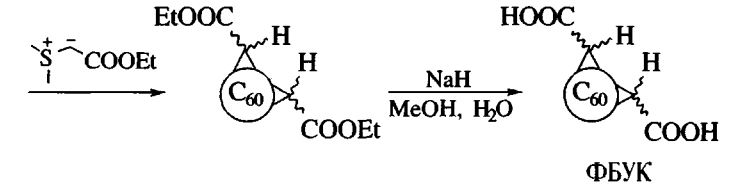
$C_{60}(C_3H_4)_{16}^{2+}$

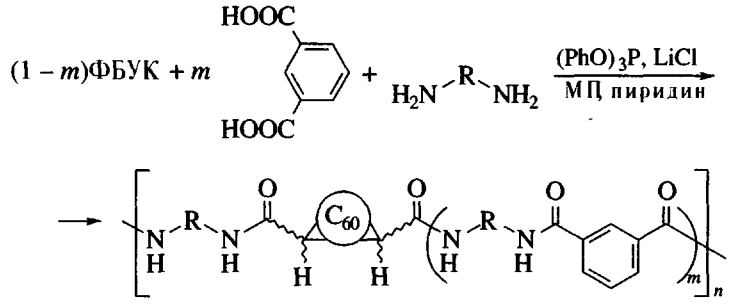
Кроме описанных выше полимеров, полученных при радикальном или ионном инициировании полимеризации различных мономеров в присутствии C_{60}, предложенный в работе [100] метод позволяет синтезировать ПС с концевым C_{60} (ПС–C_{60}), из которого легко получают однородные и прозрачные пленки, содержащие до 27 мас. C_{60}. Реакцию ведут в избытке C_{60} для уменьшения содержания высоко разветвленных фракций. Присоединение C_{60} осуществляется по концевой аминогруппе функционализированного ПС. В отличие от смесей C_{60} с ПС, в рассматриваемом случае не наблюдалось микро- или нанофазового расслоения.

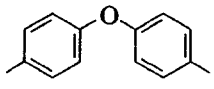


Что касается второго метода получения ФП, предполагающего синтез фуллеренсодержащих мономеров и последующее их участие в реакциях построения полимерных цепей, то по этому пути в настоящее время получают полиэфиры путем поликонденсации фуллеренбисфенола с дихлорангидридами двухосновных кислот при комнатной температуре [101], (со)полиамиды путем прямой поликонденсации в присутствии трифенилфосфита и пиридина фуллерен-*бис*-уксусной кислоты (**ФБУК**) с 4,4'-диаминобензофеноном [102], или смеси ФБУК и изофталевой кислот (**ИФК**) с эквимольным количеством 4,4'-диаминодифенилового эфира [103, 104].

Мольное отношение ФБУК : ИФК = 1 : 50, 1 : 5, 1 : 1 и 1 : 0; выход 90–95%, $M_w = (5–6) \times 10^4$. Полученные сополиамиды растворяются в N-метилпирролидоне (**МП**) и ДММА. В ИК-спектрах полимеров обнаружен сдвиг полосы карбонильной группы от 1720 $см^{-1}$ для ФБУК до 1660 $см^{-1}$ для сополимера, подтверждающий образование амидных групп. Характеристическая вязкость полученных полимеров растет с увеличением количества фуллеренсодержащего компонента. Сополимеры состава ФБУК : ИФК от 1 : 50 до 1 : 5 образуют прозрачные коричневые пленки.





где R = .

ММ полиамидов равна (3–300) × 10^3, и она уменьшается с увеличением содержания C_{60}. Термогравиметрические исследования показали понижение температуры разложения полимера с повышением количества C_{60}.

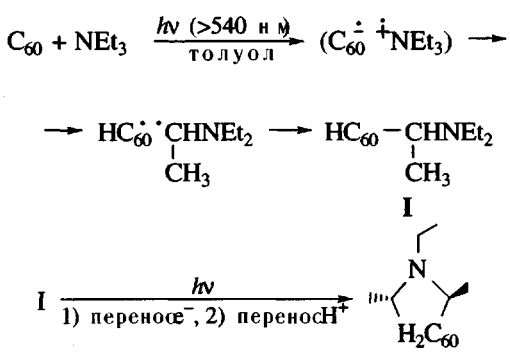
Установлено смещение спектра поглощения в длинноволновую область до 760 нм при введении C_{60}-звеньев, по-видимому, из-за удлинения системы сопряжения основной цепи. Об этом же свидетельствует красный сдвиг в спектрах люминесценции с увеличением содержания C_{60}.

Кроме описанных методов синтеза ФП, получить такие полимеры можно в условиях электрохимической полимеризации эпоксифуллерена [105–109]. При электрохимическом восстановлении $C_{60}O$ на электроде осаждается проводящая пленка, представляющая собой ковалентно связанный редокс-активный полимер $\{C_{60}–O\}_n$, имеющий хорошие механические свойства. Полимеризация осуществляется с участием анион-радикалов $C_{60}O^-$. В противоположность большинству проводящих полимеров, полученных электрохимически [110, 111], эти пленки образуются при катодной реакции.

Наряду с рассмотренными выше (в основном полимеризационными) методами включения фуллерена в основную полимерную цепь, заслуживает внимания способ получения высокомолекулярных фуллеренсодержащих продуктов, использующий сильную акцепторную способность фуллерена [112–114]. В соответствии со своей электронной структурой C_{60} и C_{70} вступают в сильное донорно-акцепторное взаимодействие с ароматическими и алифатическими аминами [115–121]. Благодаря возможности присоединения нескольких аминогрупп к фуллереновому ядру, образуется смесь продуктов [122]. Эффективная при комнатной температуре реакция третичных аминов, таких как триэтиламин (**ТЭА**), с C_{60} зависит от концентрации амина [123]. При фотовозбуждении C_{60} в присутствии низкой концентрации ТЭА взаимодействие с переносом заряда вызывает не только

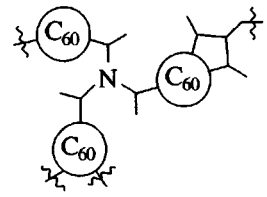
тушение эмиссии C_{60} и C_{70}, но и уменьшение интенсивности их спектров поглощения, вызванное происходящей при этом фотохимической реакцией [121, 123] и приводящей к образованию на основе фуллерена и ТЭА высокомолекулярных продуктов.

Инициирование реакции происходит за счет фотоиндуцированного последовательного переноса электрона и протона [124–126] аналогично тому, как это имеет место при взаимодействии C_{60} с бензолом [124], нафталином [125] и *транс*-стильбеном [126]. Следует заметить, что полимерные продукты невозможно получить при использовании нефуллереновых акцепторов. Образующиеся в результате процессов переноса электрона и протона ион-радикальные пары могут взаимодействовать внутримолекулярно с образованием циклоаддукта N-этил-*транс*-2,5-диметилпирролидино-C_{60} [127], либо межмолекулярно, образуя функционализированный ТЭА, или сшивки с другими молекулами ТЭА через C_{60}-фрагменты.



Теоретические расчеты показали, что ТЭА может присоединить до трех молекул C_{60} (по одному на каждую этильную группу) без серьезных структурных нарушений.

Уникальное свойство C_{60} – его способность сохранять акцепторные свойства после присоединения молекулы ТЭА. Это позволяет C_{60} одновременно взаимодействовать с двумя или более молекулами ТЭА. Отношение C : N в выделенном высокомолекулярном продукте равно 100, что соответствует отношению C_{60} : ТЭА = 1.8. Это означает, что структура образующихся макромолекул отличается от идеальной, в которой каждая молекула ТЭА тризамещена и каждый C_{60} двузамещен и, следовательно, отношение C_{60} : ТЭА = 1.5. Она может быть, например, такой, как показано ниже.

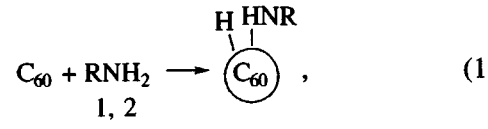


ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ЗВЕНЬЯ ФУЛЛЕРЕНА В БОКОВОЙ ЦЕПИ

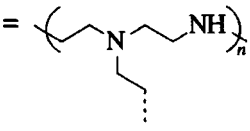
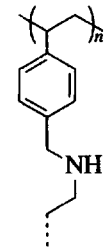
Для получения ФП, содержащих C_{60} в боковых цепях, предложено два подхода – функционализация готовых полимеров и синтез фуллеренсодержащих мономеров с последующей их (со)полимеризацией.

Первые попытки синтезировать ФП, имеющие звенья C_{60} в боковых цепях, оказались не вполне успешными из-за образования сшитых нерастворимых продуктов [128, 129].

Очень удобными объектами для присоединения C_{60} оказались полимеры, содержащие аминогруппу. Первые растворимые полимеры, содержащие C_{60} в боковой цепи, получены при взаимодействии C_{60} с полиаминами (полиэтиленимином и поли(4-[[(2-аминоэтил)имино]метил]стиролом)) [130].



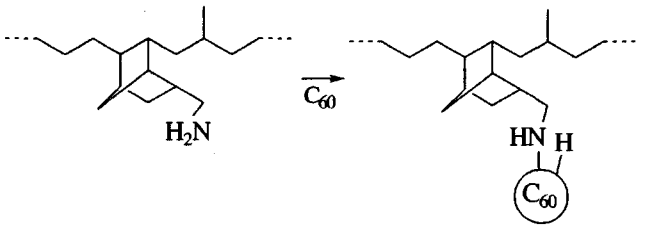
(1)

где R =  (1) и  (2).

Реакцию проводили в толуоле при комнатной температуре. Присоединение C_{60} к полимерной цепи происходит согласно хорошо известной реакции присоединения амина по двойной связи C_{60} [131]. Образующийся полимер выпадал немедленно. Полимер 1 оказался нерастворимым. Полимер 2 растворим в толуоле и сероуглероде. Подтверждением

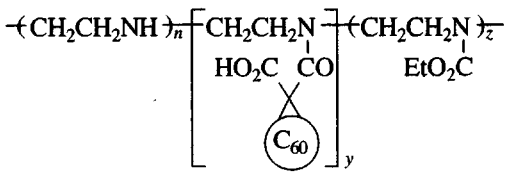
присоединения C_{60} к полимерной цепи является появление в электронных спектрах поглощения раствора в толуоле полос в области 308 (плечо), 326 и 435 нм, а также поглощения в области 580–514 $см^{-1}$ в ИК-спектрах, характерных для монофункционализированных фуллеренов [132, 133].

При взаимодействии терполимера этилена и пропилена (содержание этилена 39 мас. %), функционализированного амином (содержание азота 0.05 мас. %) с эквимольным количеством (по азоту) C_{60} в растворе в толуоле в течение недели при комнатной температуре образуется растворимый полимер следующей структуры [134]:



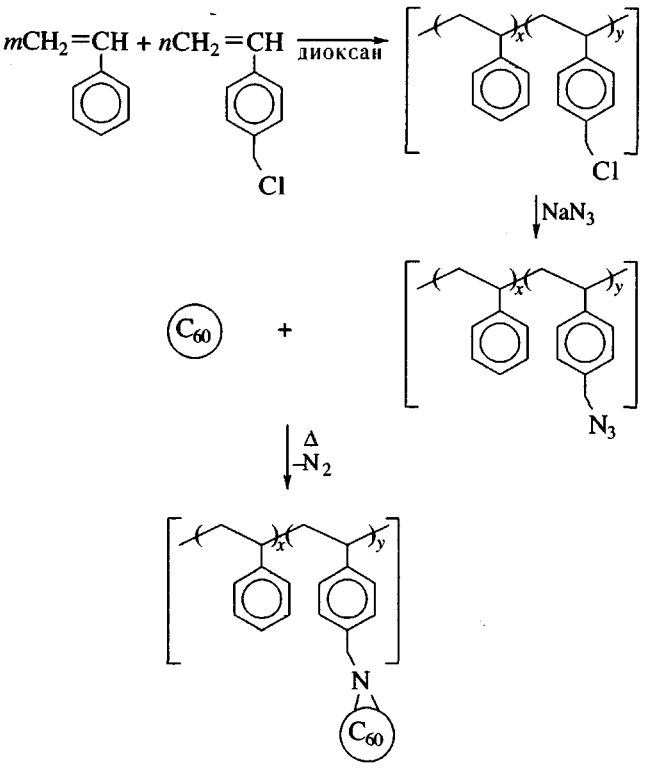
Термогравиметрическое исследование показало увеличение термоокислительной стабильности ФП от 270 до 430°C.

Для получения растворимого в воде ФП использовали реакцию ковалентного присоединения метанофуллерендикарбоновой кислоты к гидрофильному линейному сополимеру этиленимина и пропионилэтиленимина в присутствии 1-этил-3-(диметиламинопропионил)карбодиимида [135]



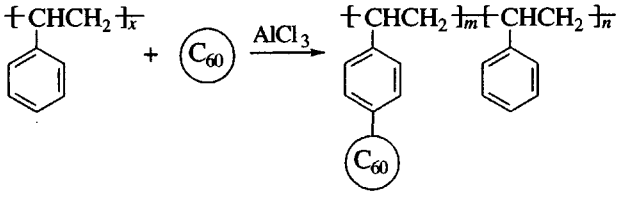
Реакция протекает в хлороформе при 0°C. ММ полимера равна 4.9×10^4, и он содержит около 15% звеньев, включающих C_{60}.

Реакция циклоприсоединения C_{60} к азидозамещенным звеньям сополимеров стирола и азидо-α-метилстирола оказалась весьма эффективной для получения растворимых ФП [136].



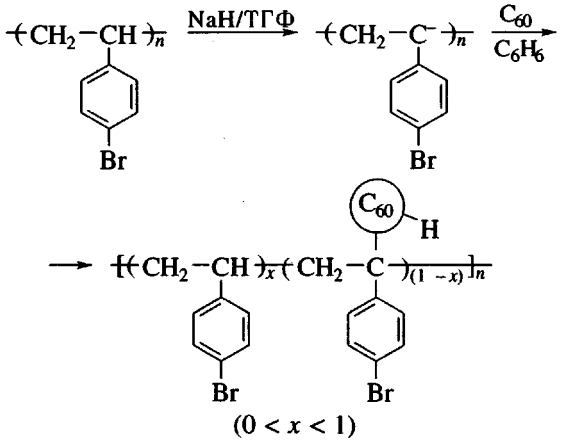
Здесь а: $x = 99$, $y = 1$, 5.5 мас. % C_{60}; б: $x = 94$, $y = 6$, 21 мас. % C_{60}; в: $x = 89$, $y = 11$, 29 мас. % C_{60}. Включение C_{60} в полимерную цепь контролировали методом ИК-спектроскопии. По прошествии 16 ч полностью исчезала полоса в области 2095 $см^{-1}$, ответственная за валентные колебания азидной группы. В реакционной смеси при этом не обнаружено нерастворимых продуктов. Полимеры хорошо растворяются в хлороформе, ТГФ и других растворителях. Показано, что при увеличении содержания C_{60} в сополимере от 5.5 до 29% не происходит фазового расслоения, о чем свидетельствует наличие только одной температуры стеклования. При этом с повышением содержания C_{60} T_c увеличивается от 112 до 142 и 166°C соответственно для полимеров, содержащих 5.5, 21 и 29% C_{60}. Реакцию циклоприсоединения использовали также для ковалентного присоединения C_{60} к циклопентадиеновому производному полипептида [137].

ФП, имеющие C_{60} в боковых подвесках, можно получить, используя реакцию Фриделя–Крафтса [138]



Методом ГПХ показано увеличение M_w от 1.6×10^4 до 4.3×10^4 при присоединении C_{60} с одновременным ростом полидисперсности от 1.8 до 3.6. Свежеприготовленные полимеры прекрасно растворимы в хлороформе.

Другой метод синтеза ФП – реакция карбанионных полимеров с фуллереном [139, 140]. Приведенная ниже схема демонстрирует получение содержащего C_{60} поли-*n*-бромстирола (**ПБС**).



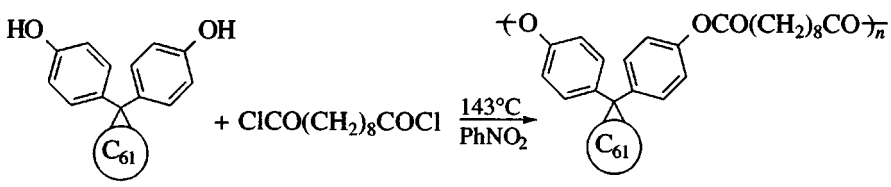
Содержащий в боковом заместителе C_{60} полимер представляет собой желто-коричневый порошок, легко растворимый в органических растворителях (CCl_4, ТГФ, $CHCl_3$, бензол). T_c = 134°C существенно превышает T_c ПБС (83.2°C). По данным ГПХ $M_n = 1.127 \times 10^5$ и $M_w/M_n = 1.48$. При этом полностью отсутствует непрореагировавший C_{60}.

Полимер имеет глобулярную структуру, отличную от структуры C_{60}, ПС и ПБС. Диаметр глобул 4.5–14 мкм. Будучи сильным π-акцептором (E_a = 2.6–2.8 эВ) [111–113] C_{60} вступает в донорно-акцепторное взаимодействие с бромированным бензольным кольцом, о чем свидетельствует появление в электронном спектре поглощения новой полосы в области 330 нм.

Аналогичным путем получены растворимые в органических растворителях поливинилбензилхлорид и поливинилкарбазол, содержащие C_{60} в боковых цепях [141, 142].

Что касается второго подхода к синтезу ФП с C_{60} в боковых заместителях, то до настоящего времени не удалось синтезировать реакционноспособные виниловые или ацетиленовые мономеры с фуллереновыми звеньями в боковых цепях. К настоящему времени известна лишь электрохимическая полимеризация функционализированных фуллереном производных тиофена, дающая возможность получить новые проводящие полисопряженные системы [143–146]. Мономеры синтезировали путем введения C_{60} в структуру 3-алкил-2,2'-дитиофена и 4-диаза-2,1-3,4-дитиофена. Образующиеся ФП имеют развитую систему полисопряжения (максимум в спектре флуоресценции λ = 545 нм) и довольно высокую электропроводность (σ = 40 См/см). Специфической особенностью полученных ФП является склонность к образованию внутримолекулярных комплексов за счет переноса электрона от сопряженной системы к C_{60} подобно тому, как это имеет место для гетерогенных смесей C_{60} и поли(3-алкилтиофенов) [147–151].

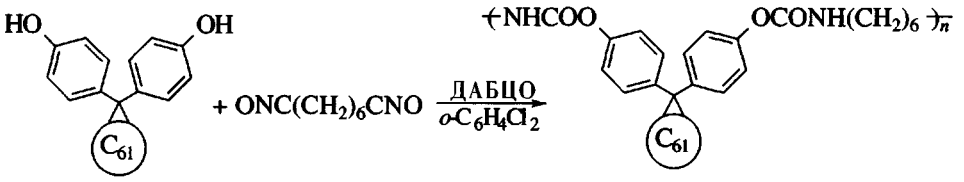
Полимеры на основе полиуретанов и полиэфиров, содержащие подвешенный в боковой цепи дифенил C_{61} довольно просто получают методом поликонденсации [152]. Путем поликонденсации эквимольных количеств дигидроксидифенил-C_{61} и себацилхлорида в сухом нитробензоле при 143°C в течение 22 ч в отсутствие катализатора с выходом 61% образуется поли (4,4'-дифенилфуллеренсебацинат) в виде коричневого порошка, хорошо растворимого в нитробензоле и бензонитриле



Присутствие на циклических вольтамперограммах трех характерных редокс-пиков дифенилфуллерена [133, 153] ясно показывает, что включение в полимерную цепь не изменяет его электронной структуры. Об этом же свидетельствует и присутствие в спектрах поглощения ФП полос в области 690, 475, 430, 330, 275 и 250 нм.

Фуллеренсодержащие полиуретаны получали при нагревании эквимольного количества гексаметилендиизоцианата и дифенил C_{61} в *о*-дихлор-

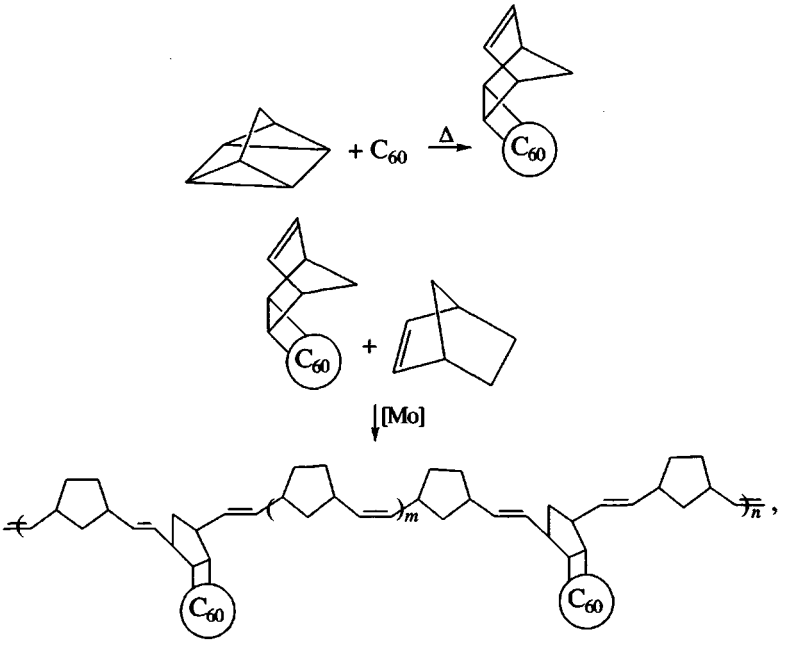
бензоле в присутствии каталитического количества 1,4-диазабицикло[2,2,2]октана (**ДАБЦО**)

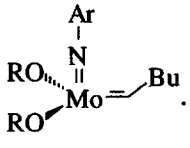


Выход полимера 60%, однако в этом случае полученный полимер нерастворим.

Фуллеренсодержащие растворимые в полярных апротонных растворителях (со)полиимиды можно легко получить путем поликонденсации диаминов и фуллерензамещенных диангидридов либо при поликонденсации C_{60}-диангидрида, 4,4'-(гексафторизопропилиден)дифталевого ангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира. Полученные полимеры имеют $M = (3–5) \times 10^4$. ФП термостабильны, потеря массы 10% наблюдается при 430–520°C [154]. Весьма эффективным для синтеза высокомолекулярных полимеров с C_{60} в боковой цепи оказалось применение реакции сометатезиса норборнена и квадрициклановых производных C_{60} [155]. Фуллеренированный мономер получали по реакции циклоприсоединения квадрициклана к C_{60} [156]. Двойная связь норборненовой части мономера более реакционноспособна по отношению к ряду реагентов по сравнению с двойной связью C_{60}. Из-за низкой растворимости мономера реакцию сометатезиса вели в избытке норборнена в растворе в 1,2-дихлорбензоле в присутствии $Mo(CH\text{-}t\text{-}Bu)(NAr)[OCMe(CF_3)_2]_2$ [157–159].

Сополимер хорошо растворим в хлороформе (M_w = 103360, полидисперсность 5.2). Термостабильность ФП ниже термостабильности полинорборнена: температура разложения 470°C. Химическая структура ФП зависит от количества C_{60} в исходной мономерной смеси. В отсутствие C_{60} соотношение *цис*- и *транс*-звеньев равно 3 : 1:



где [Mo] = .

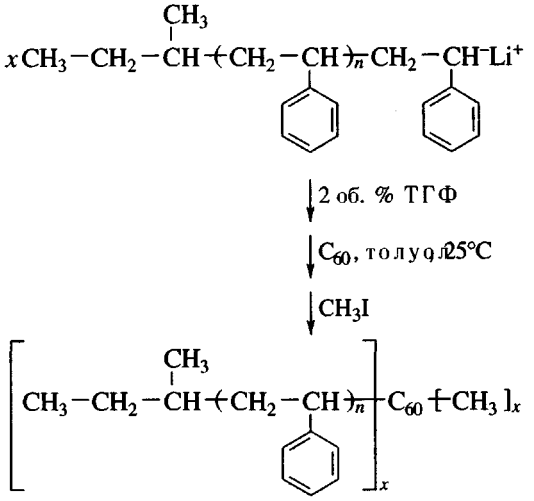
Введение C_{60} приводит к увеличению содержания *цис*-звеньев. Отношение *цис* : *транс* = 4.7 : 1 и 6 : 1 при содержании C_{60} 0.7 и 1.0 мол. % соответственно.

Полимерные пленки, содержащие всего 1 мол. % производного C_{60} обнаруживают электронные и электрохимические свойства, типичные для углеродного кластера. Наличие в электронном спектре поглощения ФП, содержащего 1 мол. %. C_{60} плеча в области 320–340 нм и полос поглощения в области 430 и 700 нм, показывает, что электронная структура C_{60} в ФП сохраняется. Циклические вольтамперограммы ФП также типичны для монозамещенных C_{60}, что свидетельствует об электроактивности полученного полимера. Сохранение электронной структуры C_{60} в полимерной цепи дает основание полагать, что замечательные свойства фуллерена должны сохраняться и в полимерной структуре.

ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

Звездообразные ФП представляют собой уникальные супрамолекулярные структуры. Существует два типа звездообразных ФП. Первый – это такие структуры, в которых подвижные полимерные цепи ковалентно присоединены к фуллереновому ядру. И второй тип – структуры, в которых C_{60} не является ядром звездообразного ФП, но каждый луч имеет концевую фуллереновую группу.

Синтез звездообразных ФП первого типа осуществляют либо с использованием полифункциональных фуллеренов как базовых элементов, либо олигомерных реагентов, содержащих реакционноспособные концевые группы, способные присоединяться к C_{60}. Наиболее перспективным представляется взаимодействие C_{60} с "живущим" полимером. Так, при взаимодействии C_{60} с полистириллитием (**ПСЛ**) получают многокомпонентную смесь фуллеренсодержащих полистиролов $C_{60}(ПС)_x$, где x = 1–10 [94, 160, 161]. Эти полимеры представляют собой хорошо растворимые и плавкие продукты. Из них легко формируют пленки и волокна с высоким содержанием C_{60}. Более того, уникальная топология звездообразных ФП в комбинации с внутренним химическим различием между ПС-цепями и фуллереновым ядром, приводит к нанофазному разделению, подобному тому, которое наблюдается спонтанно в АБ блок-сополимерах, полученных из химически различных мономеров:

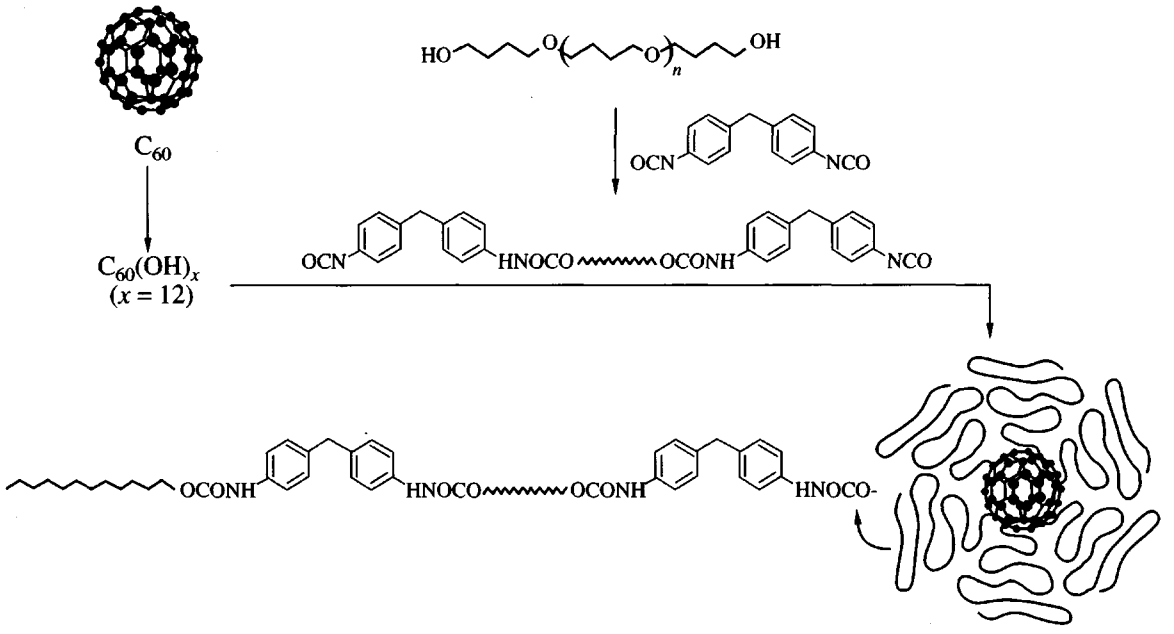


Состав образовавшихся продуктов зависит от порядка смешения реагентов и мольного соотношения ПСЛ : C_{60} (от 2.25 до 30). Показано, что при добавлении раствора C_{60} к ПСЛ образуется продукт, состоящий в основном из двух компонентов, в одном из которых C_{60} соединен с одной ПС цепью, а в другом – не менее, чем с шестью ПС-цепями. При обратном порядке смещения реагентов образуется набор звездообразных ФП с различным числом ПС-цепей. Число лучей в звездообразных ФП можно регулировать путем варьирования мольного соотношения реагентов, а также путем введения комплексообразующего агента, например ТМЭД [162, 163]. Как известно, ТМЭД способен разрушать ассоциаты $(ПСЛ)_2$ и может образовывать комплексы ПСЛ : ТМЭД = 1 : 1 [164]. Эти комплексы имеют природу ионной пары контактного типа и обладают существенно более низкой реакционной способностью по сравнению с активностью незакомплексованной формы ПСЛ. Кроме того, ТМЭД может частично экранировать вакансии на молекулах как свободного, так и ковалентно связанного с ПС-цепями C_{60} за счет взаимодействия π-электронов C_{60} с p-электронами атомов азота ТМЭД. При использовании добавок ТМЭД

были получены полимеры состава $C_{60}(ПС)_2H_2$ и $C_{60}(ПС)H$ [162].

Хорошо растворимые звездообразные ФП на основе C_{60} и поли-*п*-метилстирола (**ПМС**) содержат до четырех привитых на C_{60} лучей ПМС [165]. Звездообразный ФП характеризуется бóльшей термостабильностью по сравнению с ПМС.

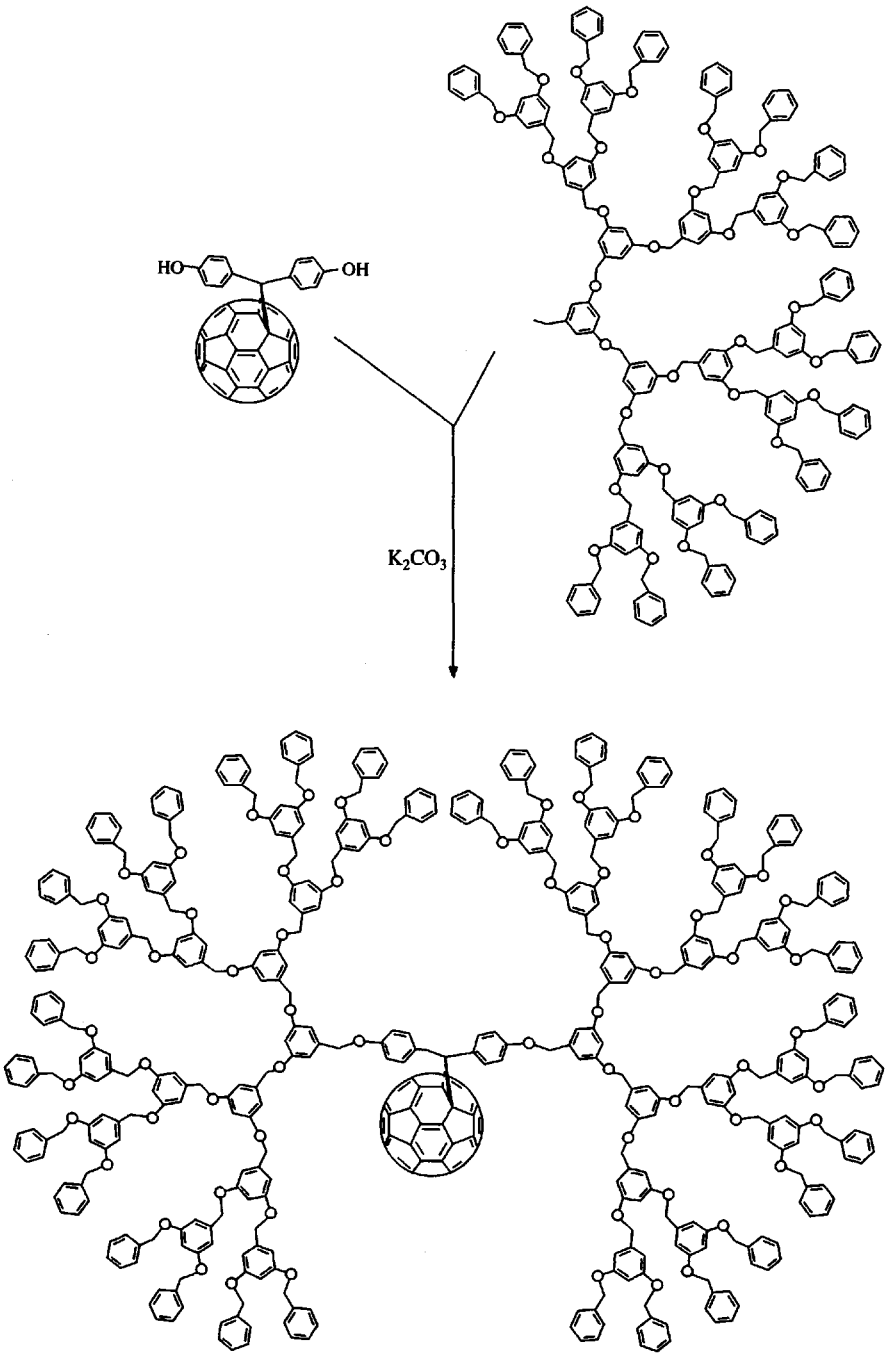
Для получения звездообразных ФП эффективным представляется использование полифункционализированных фуллеренов с гидроксильными или аминогруппами. Новый класс звездообразных полиуретанов получен путем ковалентного присоединения полимерных молекул к ядру C_{60} [166–168]. В качестве полифункционального фуллерена использовали фуллеренол-C_{60}, содержащий 12 гидроксильных групп. Комбинация полифункциональности и сферической формы фуллеренола обусловливают его применение в качестве молекулярного ядра в синтезе звездообразных ФП.



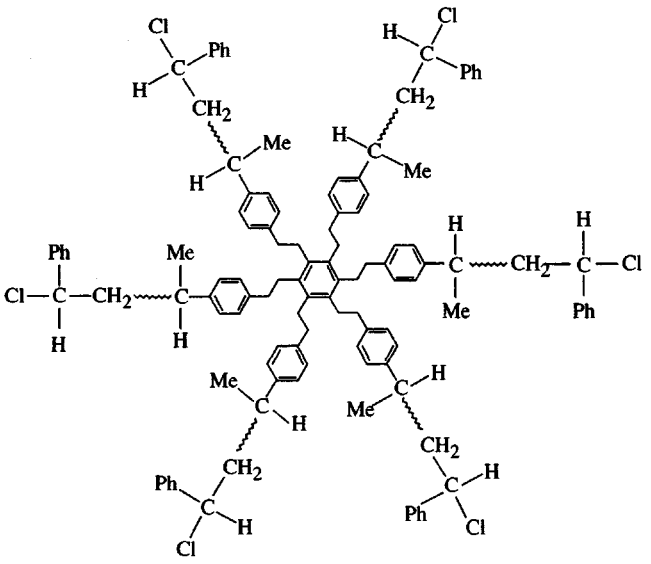
Синтез звездообразных ФП осуществляли путем конденсации фуллеренола с полимером-предшественником, который получали при взаимодействии поли(тетраметиленоксид)гликоля с 4,4'-метандифенилдиизоцианатом. Для предотвращения образования сшивок полимер-предшественник брали в большом избытке (CNO : OH = 10). Звездообразный ФП характеризуется высокой вязкостью, он растворяется в обычных органических растворителях. Молекула имеет шесть линейных полимерных лучей. Этот подход может быть использован для синтеза звездообразных полиэфиров, поликарбонатов, полиангидридов или эпоксиполимеров. Увеличение числа полимерных лучей, а следовательно, ММ звездообразных ФП, не приводит к заметному изменению их термического поведения, что является большим технологическим преимуществом. Эти полимеры можно, например, перерабатывать экструзией, не повышая температуры.

Другой путь получения звездообразных ФП – взаимодействие компактных дендримеров с функционализированным фуллереном. В этом случае реагенты имеют точно определенное количество функциональных групп, что дает возможность контролировать реакцию образования звездообразных ФП. В частности, фуллереносодержащие дендримеры были получены при взаимодействии каждой из двух фенольных групп, локализованных на поверхности функционализиро-

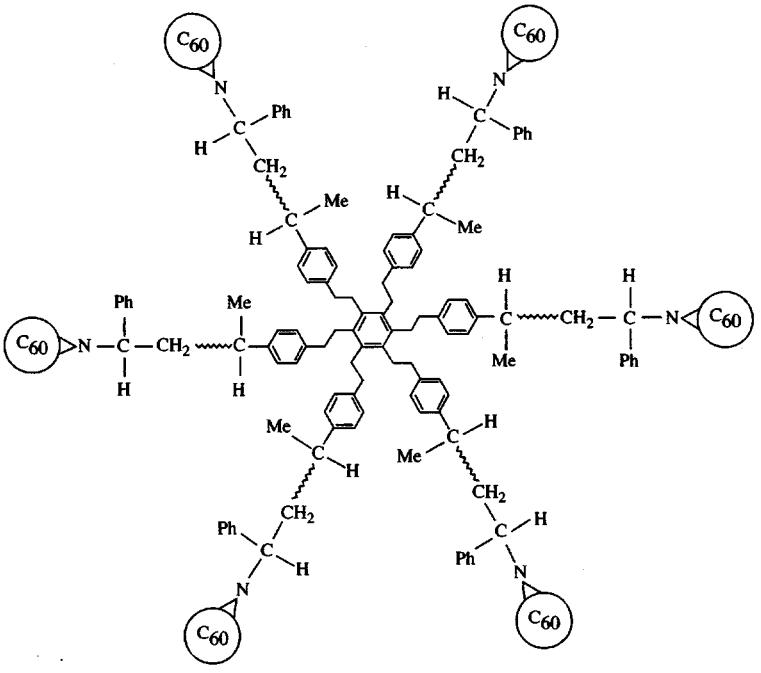
ванного C_{60}, с бромпроизводным полиэфирного дендримера в присутствии K_2CO_3 [169]. Полученный звездообразный ФП имеет хорошую растворимость:



В отличие от описанных полимерных структур в работе [170] описан звездообразный ФП, в котором C_{60} не является ядром, но каждый из шести его лучей имеет концевую C_{60}-группу. В качестве полимерного предшественника был выбран звездообразный гексахлорполистирол ($M = 1.8 \times 10^4$, ~30 звеньев ПС на каждый луч) [171].



При взаимодействии этого полимера с 100-кратным избытком Me_2SiN_3 и 20-кратным избытком $TiCl_4$ в хлористом метилене в течение 12 дней при –15°C происходит полное замещение хлора на азидную группу. При взаимодействии гексаазидополистирола с двукратным избытком (по азидогруппам) C_{60} в хлорбензоле в течение одного дня получали звездообразный ФП.



Вольтамперометрическое исследование показало соответствие характера циклических вольтамперограмм производным C_{60}. ТГА-анализ обнаружил два перехода: при 200–450°C, когда деструктируют ПС-цепи и при 470–570°C, когда происходит деструкция C_{60}. Отношение потери массы при этих температурах (77.3 : 22.7) соответствует отношению масс ПС-лучей и C_{60} (80.6 : 19.4).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Интенсивные работы по созданию ФП связаны главным образом с надеждами на проявление замечательных свойств фуллеренов в полимерном состоянии [172]. Накопленный пока сравнительно небольшой экспериментальный материал свидетельствует о том, что эти надежды в значительной степени оправдались. Более того, обнаружены новые уникальные свойства ФП (в частности, механические), которыми не обладает мономерная форма фуллерена. Далее на нескольких примерах продемонстрированы свойства ФП.

Сополимеры стирола и C_{60} существенно отличаются по спектральным свойствам от ПС и C_{60}. Максимум в спектре флуоресценции лежит в области ~600 нм при возбуждении в видимой области спектра и сдвинут более, чем на 100 нм в коротковолновую область по сравнению со спектром C_{60}. Флуоресценция сополимера не зависит от длины волны возбуждения вплоть до $\lambda = 400$ нм. Однако при возбуждении в видимой области спектр флуоресценции зависит от длины волны возбуждающего света, заметно сужаясь, что указывает на неоднородное распределение излучательных центров [173, 174]. При этом квантовый выход флуоресценции в области 600 нм существенно выше, чем у свободного C_{60} [175–177]. Увеличение квантового выхода флуоресценции C_{60} в сополимере может быть связано с понижением симметрии молекулы C_{60} при включении ее в полимерную цепь.

Для полимера, полученного в массе, отношение квантовых выходов флуоресценции при возбуждении в области 350 нм $\Phi_п/\Phi_{C_{60}} = 23$. При возбуждении в УФ-области спектра имеет место тушение флуоресценции ПС, связанное с процессами внутримолекулярной передачи энергии [174, 178]. C_{60} при этом выполняет роль энергетической ловушки. С увеличением содержания C_{60} тушение флуоресценции происходит более интенсивно.

Затухание флуоресценции сополимера ПС–C_{60} имеет характер, сильно отличающийся от экспоненциального [80]. Определенное из кривой затухания среднее время жизни синглетно возбужденных состояний $t = 1.47$ нс. Сложный характер кривой затухания флуоресценции может быть связан с одновременным существованием множества излучательных центров. Подтверждением этого предположения могли бы быть результаты исследования затухания флуоресценции в зависимости от длины волны возбуждения. К сожалению, такие данные отсутствуют.

Растворы C_{60} обнаруживают нелинейные оптические свойства, что проявляется, в частности, в резком уменьшении прозрачности при превышении интенсивности оптического излучения некоторого критического значения [179].

Однако растворы ПФ в ДМСО обнаруживают гораздо менее интенсивную флуоресценцию, едва детектируемое триплет-триплетное поглощение и слабый оптический отклик при возбуждении наносекундными импульсами лазера $\lambda = 532$ нм [180]. Такое поведение ПФ связывают с наличием в полимерах дополнительных путей дезактивации синглетных возбужденных состояний по сравнению с мономерной и димерной формами C_{60}. Не привело к успеху и введение C_{60} в матрицу ПММА [181]. Однако оказалось, что ФП, полученный при полимеризации стирола в присутствии C_{60} в гипербарических условиях, обнаруживает рекордное понижение прозрачности при увеличении интенсивности падающего излучения [182]. Твердый полимер получали при воздействии на раствор C_{60} в стироле (c = = 2 мас. %) давления 0.1 ГПа при 200°C в течение 5 ч. Включение C_{60} в полимерную цепь доказано методами ГПХ и ЯМР ^{13}C. Полученные продукты имеют $M = (2.2–3.0) \times 10^4$. На рис. 5 сопоставлены зависимости интенсивности прошедшего света от интенсивности падающего излучения для раствора C_{60} в стироле и ФП на основе ПС, имеющего ковалентно встроенные звенья C_{60}, при равных концентрациях C_{60}. Видно пятикратное увеличение эффективности в случае полимерного образца. Эти результаты дают основание предполагать, что ФП могут оказаться полезными для использования в оптических затворах, применяемых для защиты оптических устройств от интенсивного облучения.

Уникальные электрофизические свойства кристаллов C_{60}, легированных парами щелочных металлов, связаны с полимерной природой образующихся низкоразмерных структур. Полимерные кристаллы на основе $(KC_{60})_x$ представляют собой трехмерные металлы. Проводимость медленно увеличивается при понижении температуры вплоть до 4 K. Полимеры $(RbC_{60})_x$ и $(CsC_{60})_x$ являются одномерными металлами и переходят в диэлектрическое состояние при 50 и 40 K соответственно [18, 183–185]. В то же время в работе [186] не обнаружили металлического характера проводимо-

сти $(RbC_{60})_x$ и $(CsC_{60})_x$. Сопротивление растет с уменьшением температуры. Однако такая полупроводниковая температурная зависимость сопротивления легко переходит в металлическую при приложении гидростатического давления.

Показано [187], что полимер, полученный при полимеризации Na_2CsC_{60} под давлением 0.3 ГПа, сохраняет сверхпроводящие свойства, характерные для соединений A_3C_{60} [188–192].

Присущая фуллеренам редокс-активность, как правило, проявляется и в ФП [106–108, 138, 142–144, 152, 156, 193]. Наиболее интересными представляются полученные электрохимически электроактивные полимеры эпоксифуллерена, содержащие C_{60} в основной цепи $+C_{60}O+_n$ [106–108, 193]. Особенностью этого полимера, как уже упомянуто, является то, что он получается электрохимически при катодной реакции. Комбинация катионно проводящего материала с анионно проводящим (например, полипирролом [194]) представляется очень важной с точки зрения использования их в микроэлектронике и для создания аккумуляторных батарей. Максимальное значение емкости 340 мА/г дает основание рассчитывать на использование электроактивных полимеров эпоксифуллерена в качестве электродного материала при создании высокоемких перезаряжаемых литиевых батарей. Для полимерных производных тиофена [143, 144], содержащих C_{60} в боковых заместителях, характерно сохранение электрохимических свойств и полисопряженного полимера, и C_{60}, что дает основание для предположения о возможности проявления новых свойств, благодаря их взаимодействию.

ПФ, полученный в очень жестких термобарических условиях (p = 0.5–13 ГПа и T = 620–2100 K) обладает уникальными механическими свойствами. По твердости он превосходит алмаз [33, 195]. С другой стороны, при взаимодействии C_{60} с диизоцианатным полимером были получены трехмерные эластомерные сетки [167–169]. Для достижения высокой концентрации сшивок используют эквимольное отношение групп NCO и OH. Эластомеры характеризуются улучшенными механическими свойствами. В частности, удлинение на разрыв составляет 580%, что в 16 раз превышает эту величину для линейного полимера. Такие сетки оказались очень удобными для получения композитов с тонким проводящим слоем на поверхности эластомера. Образующийся в результате поверхностной полимеризации анилина взаимопроникающий слой толщиной всего 20 мкм обеспечивает проводимость σ = 2 См/см без ухудшения механических свойств исходного эластомера. Электронные свойства проводящих эластомеров зависят от деформации, обнаруживая увеличение проводимости даже после того, как эластомер растягивали по длине на 500%. Эта синтетическая стратегия иллюстрирует плодотворный подход для придания необходимых электрических свойств эластичным полимерным матрицам и открывает пути для создания новых материалов.

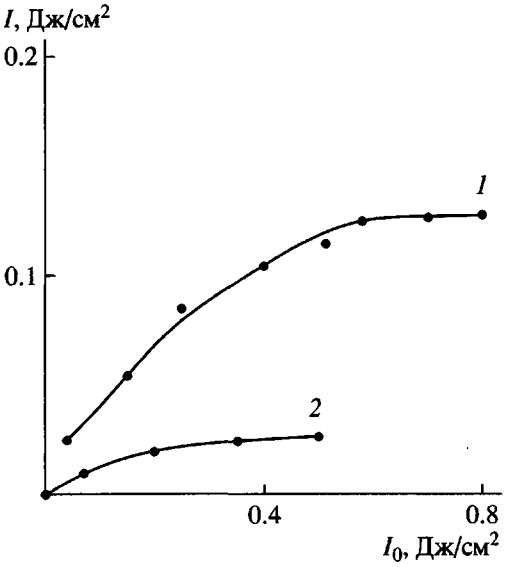


Рис. 5. Зависимость интенсивности прошедшего света от интенсивности падающего излучения для раствора C_{60} в стироле (*1*) и ПС, имеющего звенья C_{60} (*2*). $[C_{60}]$ = 2 мас. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особенности строения и электронной структуры фуллерена (полиэдрическая форма молекулы C_{60}, эквивалентность всех 60 атомов углерода, высокая симметрия и поляризуемость, способность отдавать один и принимать до 12 электронов и т.д.) обусловили многообразие подходов к синтезу ФП. За короткий период времени, не насчитывающий и 10 лет, синтезированы различные классы ФП. Основные из них – это собственно полифуллерены, в которых звенья C_{60} соединены между собой ковалентными связями; полимеры, полученные при полимеризации фуллеренсодержащих мономеров, а также полимеры, полученные путем сополимеризации различных мономеров с фуллереном. Звенья C_{60} могут находиться как в

основной цепи полимера, так и в боковых заместителях, а могут являться ядром в звездообразных полимерах или концевыми группами лучей. Механизмы формирования полимерных структур включают реакции циклоприсоединения, Фриделя–Крафтса, метатезиса, радикальные и ионные реакции полимеризации, поликонденсацию и другие. Полученные ФП, как правило, хорошо растворимы. В ряде случаев удается получить тонкие прозрачные пленки, в том числе и пленки Ленгмюра–Блодже [196].

На пути создания практически важных ФП еще много нерешенных проблем. Тем не менее уже получены полимеры, которые не только сохраняют многие свойства C_{60}, но и существенно их превышают. В первую очередь это относится к рассмотренным в предыдущем разделе ФП, проявляющим электроактивные и нелинейные оптические свойства.

Полученный к настоящему времени экспериментальный материал дает основание надеяться на то, что в ближайшие годы работы в области химии и физики ФП будут интенсивно развиваться и откроются реальные перспективы создания электронных и оптических приборов на их основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E.* // Nature. 1985. V. 318. № 6042. P. 162.
2. *Allemand P.M., Khemani K.C., Koch A., Wudl F., Holczer K., Donovan S., Gruner G., Thompson J.D.* // Science. 1991. V. 253. № 5017. P. 301.
3. *Hebard A.F., Rosseinski M.J., Haddon R.C., Murphy D.W., Glarum S.H., Palstra T.T.M., Ramirez A.P., Kortan A.R.* // Nature. 1991. V. 350. № 6319. P. 600.
4. *Holczer K., Klein O., Huang S.-M., Kaner R.B., Fu K.J., Whetten R.L., Diederich F.* // Science. 1991. V. 252. № 5009. P. 1154.
5. *Haddon R.C.* // Acc. Chem. Res. 1992. V. 25. № 5. P. 127.
6. *Rosseinsky M.J.* // J. Mater. Chem. 1995. V. 5. № 10. P. 1497.
7. *Xie Q., Perez-Cordero E., Echegoyen L.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 10. P. 3978.
8. *Ohsawa J., Saji T.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992. № 10. P. 781.
9. *Tutt L.W., Kost A.* // Nature. 1992. V. 356. № 6366. P. 225.
10. *Kajzar F., Taliani C., Danieli R., Rossini S., Zamboni R.* // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 217. № 4. P. 418.
11. *Соколов В.И., Станкевич И.В.* // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 5. С. 455.
12. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163. № 1. С. 33.
13. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // Успехи физ. наук. 1995. Т. 165. № 9. С. 977.
14. *Туманский Б.Л.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 10. С. 2396.
15. *Diederich F., Thilgen C.* // Science. 1996. V. 271. № 5247. P. 317.
16. *Prato M.* // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. № 7. P. 1097.
17. *Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П.* // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 4. С. 353.
18. *Конарев Д.В., Любовская Р.Н.* // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 1. С. 23.
19. *Караулова Е.Н., Багрий Е.И.* // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 11. С. 979.
20. *Amato I.* // Science. 1991. V. 254. № 5028. P. 30.
21. *Бражкин В.В., Ляпин А.Г.* // Успехи физ. наук. 1996. Т. 166. № 8. С. 893.
22. *Барлтроп Дж., Койл Дж.* Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978.
23. *Blank V., Popov M., Buga S., Davydov V., Denisov V., Ivlev A., Markin B., Agafonov V., Cedin R., Szwarc H., Rassat A.* // Phys. Lett. A. 1994. V. 188. № 3. P. 281.
24. *Duclos S.J., Brister K., Haddon R., Kortan A., Thiel F.* // Nature. 1991. V. 351. № 6324. P. 380.
25. *Reguerro M.N., Moncean P., Hodean J.L.* // Nature. 1992. V. 355. № 6357. P. 237.
26. *Snoke D.W., Raptisys Y.S., Syasen K.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 24. P. 14419.
27. *Hirai H., Kondo K.* // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. № 14. P. 1797.
28. *Yoo C.S., Nellis W.J.* // Science. 1991. V. 254. № 5037. P. 1489.
29. *Yoo C.S., Nellis W.Y.* // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 198. № 3/4. P. 379.
30. *Yamawaki H., Yoshidy M., Kakudate M., Usula S., Yokoi H., Fujimora S., Aoki K., Ruoff R., Malhotra R., Lorents D.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 43. P. 11161.

31. *Iwasa Y., Arima T., Feming R., Siegrist T., Zhou O., Haddon R., Rothberg L., Lyons K., Cartes H., Hebard A., Iycko R., Dabbagh G., Krajewski J.J., Thomas G., Yagi T.* // Science. 1994. V. 264. № 5162. P. 1070.

32. *Bashkin I.O., Rashchupkin V.I., Gurov A.F., Moravsky A.P., Rybchenko O.G., Kobelev N.P., Soifert Ya.M., Ponyatovsky E.G.* // J. Phys., Condens. Matter. 1994. V. 6. № 36. P. 7491.

33. *Blank V., Buga S., Serebryanaya N., Denisov V., Dubitsky G., Ivlev A., Mavrin B., Popov M.* // Phys. Lett. A. 1995. V. 205. № 2/3. P. 208.

34. *Xu C.H., Scuserie G.F.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. № 2. P. 274.

35. *Nunnez-Reguerio M., Marques L., Hodeau J.-L., Bethoux O., Perroux M.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. № 2. P. 278.

36. *Renker B., Schober H., Heid R., P. von Stein* // Solid State Commun. 1997. V. 104. № 9. P. 527.

37. *Premila M., Sundar C.S., Sahu P.C., Bharathi A., Hariharan Y., Muthu D.V.S., Sood A.K.* // Solid State Commun. 1997. V. 104. № 4. P. 237.

38. *Rao A., Zhou P., Wang K., Hager G., Holden J., Wang Y., Lee W., Bi X., Eklund P., Cornett D., Duncan M., Amster I.* // Science. 1993. V. 259. № 5097. P. 955.

39. *Fisher Y.E.* // Science. 1994. V. 264. № 5165. P. 1548.

40. *Cornett D.S., Amster I.J., Duncan M.A., Rao A.M., Eklund P.C.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 19. P. 5036.

41. *Zhou P., Dong Z.-H., Rao A.M., Eklund P.C.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 211. № 4/5. P. 337.

42. *Wang Y., Holden J.M., Dong Z.-H., Bi X.-X., Klund P.E.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 211. № 4/5. P. 341.

43. *Wang Y., Holden J.M., Bi X.-X., Klund P.E.* // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 217. № 4. P. 413.

44. *Adams G.B., Page J.P., Sanhey O.F., Kcefe M.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 23. P. 17471.

45. *Porezag D., Pederson M.R.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. № 20. P. 14963.

46. *Springborg M.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. № 4. P. 2935.

47. *Surjan P.R., Udvardi L., Nemeth K.* // Synth. Met. 1996. V. 77. № 1–3. P. 107.

48. *Rao C.N.R., Govindary A., Aiyer H.N., Seshardi R.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 45. P. 16814.

49. *Sundar C.S., Sahu P.C., Sastry V.S., Rao G.V.N., Shridharam V., Premila M., Bharadi A., Hariharan Y., Radhakrishnan T.S.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. № 13. P. 8180.

50. *Numa-Regueiro M., Margnes L., Hodeao J.L., Bethoux O., Perroux M.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. № 2. P. 278.

51. *Onoe J., Takeuchi K.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 9. P. 6167.

52. *Zhao Y.B., Poirier D.M., Pechman R.J., Weaves J.H.* // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. № 5. P. 577.

53. *Takahashi N., Dock H., Matsuzawa N., Ata M.* // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. № 4. P. 5790.

54. *Моравский А.П., Башкин И.О., Ефимов О.Н., Криничная Е.П., Понятовский Е.Г., Стрелец В.В.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 4. С. 863.

55. *Rao A.M., Menon M., Wang K.-A., Eklund P.C., Subbaswamy K.R., Kornett D.S., Duncan M.A., Amster I.J.* // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 224. № 2. P. 106.

56. *Eklund P.C., Rao A.M., Zhou P., Wang Y., Holden J.* // Thin Solid Films. 1995. V. 257. № 2. P. 185.

57. *Sun Y.-P., Ma B., Bunker C.E., Liu B.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 49. P. 12705.

58. *Ma B., Lowson G.E., Sun Y.-P.* // Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials / Ed. by. Kadish K.M., Ruoff R.S. Pennington, New York: Electrochem. Soc., 1996. V. 3. P. 783.

59. *Sun Y.-P., Bunker C.E.* // Nature. 1993. V. 365. № 6445. P. 398.

60. *Ying Q., Marecek J., Chu B.* // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 219. № 3. P. 214.

61. *Kim D., Lee M., Suh Y., Kim S.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 16. P. 4429.

62. *Arbogast J.W., Darmanyan A.P., Foote C.S., Rubin Y., Diederich F.N., Alvarez M.M., Anz S.J., Whetten R.L.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 1. P. 11.

63. *Winter J., Kuzmany H.* // Solid State Commun. 1992. V. 84. № 11. P. 935.

64. *Zhu Q., Zhou O., Fisher J., McGhie A., Romanov W., Strongin R., Cichly A., Smith A.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 20. P. 13948.

65. *Chauvet O., Oszlanyi G., Forro L., Stephens P.W., Tegze M., Feigel G., Janossy A.* // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. № 17. P. 2721.

66. *Stephens P., Bortel G., Faigel G., Iegze M., Janossy A., Pekker S., Oszlanyi G., Forro L.* // Nature. 1994. V. 370. № 6491. P. 636.

67. *Pekker S., Janossy A., Mihaly L., Chauvet O., Carrard M., Forro L.* // Sience. 1994. V. 265. № 5175. P. 1077.

68. *Pekker S., Forro L., Mihaly L., Janossy A.* // Solid State Commun. 1994. V. 90. № 6. P. 349.

69. *Chopra N.G., Home Y., Zettl A.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. № 13. P. 8155.

70. *Janossy A., Chanvet O., Pekker S., Cooper J., Forro L.* // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71. № 7. P. 1091.

71. *Tycko R., Dabbagh G., Murphy D.W.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. № 12. P. 9097.

72. *Carrard M., Forro L., Michaly L., Pekker S.* // Synth. Met. 1996. V. 80. № 1. P. 29.

73. *Oszlanyi G., Baumgartner G., Faigel G., Forro L.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. № 23. P. 4438.

74. *Bendele G.M., Stephens P.W., Prassides K., Vavekis K., Kordatos K., Tanigaki K.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. № 6. P. 834.

75. *Surjian P.R., Lazar A., Kallay M.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. № 7. P. 3490.

76. *Loy D.A., Assink R.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 10. P. 3977.

77. *Hebard A.F., Rosseinsky M.J., Haddon R.C., Murphy D.W., Glarum S.H., Palstra T.M., Ramirez A.P., Kortun A.B.* // Nature. 1991. V. 350. № 6319. P. 600.

78. *Cao T., Webber S.E.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 10. P. 3741.

79. *Bunker C.E., Lawson C.E., Sun Y.-P.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 10. P. 3744.

80. *Cao T., Weber S.E.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 11. P. 3826.

81. *Camp A.G., Larry A., Ford W.T.* // Macromolecules. 1995. V. 27. № 26. P. 7959.

82. *Ford W.T., Graham T.D., Mourey T.H.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 21. P. 6422.

83. *Sun Y.-P., Lawson G.E., Bunker C.E., Jonson R.A., Ma B., Farmer C., Riggs J.E., Kitaygorodskiy A.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 26. P. 8441.

84. *Nayak P.L., Yang K., Dhal P.K., Alva S., Kumar J., Tripathy S.T.* // Chem. Mater. 1998. V. 10. № 8. P. 2058.

85. *Dimitrijevic N.D., Kamat P.V., Fessender R.W.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 37. № 2. P. 615.

86. *Guldi D.M., Hungerbuhler H., Janata E., Asmus K.D.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993. № 1. P. 84.

87. *Walbiner M., Fischer H.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 19. P. 4880.

88. Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. New York: Wiley, 1989.

89. *Grestzta D., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 24. P. 7661.

90. *Steward D., Imric C.T.* // Chem. Commun. 1996. № 13. P. 1383.

91. *Mehrotra S., Nigam A., Malhotra R.* // Chem. Commun. 1997. № 5. P. 463.

92. *Wang C., Pan B., Fu S., Jiang K., Chen H., Wang M.* // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 11. P. 3783.

93. *Бовина М.А., Беспалова Н.Б., Ходжаева В.Л., Ребров А.И., Семенов О.Б., Теплицкая Г.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 917.

94. *Згонник В.Н., Быкова Е.Н., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С., Киппер А.И., Виноградова Л.В., Терентьева И.В., Новоселова А.В., Кевер Е.Е., Литвинова Л.С., Кленин С.М.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 964.

95. *Segura J.L., Martin V.* // Tetrahedron Lett. 1999. V. 40. № 16. P. 3239.

96. *Bergbreiter D.E., Gray H.N.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993. № 7. P. 645.

97. *Chen Y., Zhao Y., Cai R., Huang Z.-E., Xiao L.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1998. V. 36. № 14. P. 2653.

98. *Baranov V., Wang J., Javahery G., Petrie S., Hopkinson A.P., Bohme D.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 8. P. 2040.

99. *Raksit A.B., Bohma D.K.* // Int. J. Mass Spectrom. Ion. Processes. 1983. V. 55. № 1. P. 69.

100. *Weiss C., Friedrich C., Mulhaupt R., Frey H.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 1. P. 403.

101. *Taki M., Takigami S., Watanabe Y., Nakamura Y., Nishimura J.* // Polym. J. 1996. V. 29. № 12. P. 1020.

102. *Li J., Yoshizawa T., Ikuta M., Ozawa M., Nakahara K., Hasegawa T., Kitazawa K., Hayaashi M., Kinbara K., Nohara M., Saigo K.* // Chem. Lett. 1997. № 10. P. 1037.

103. *Ozawa M., Li J., Nakahara K., Xiao L., Sugawara H., Kitazawa K., Kinbara K., Saigo K.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 17. P. 3139.

104. *Xiao L.X., Shimotani H., Ozawa M., Dragoe N., Saigo K., Kitazawa K.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 18. P. 3632.

105. *Creegan K.M., Robbins J.L., Robbins W.K., Millar J.M., Sherwood R.D., Tindall R.J., Cox D.M., Smith A.B., McCauley J.P., Jones Ir.D.R., Gallagher R.T.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 4. P. 1103.

106. *Elemes Y., Silverman S.K., Shen C., Kao M., Foote C.S., Alvarez M.M., Whetten R.L.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992. V. 31. № 3. P. 351.

107. *Balch A.L., Costa D.A., Lee J.W., Noil B.C., Olmstead M.M.* // Inorg. Chem. 1994. V. 33. № 10. P. 2071.

108. *Winkler K., Costa A.D., Balch A., Fawcett W.R.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 48. P. 17431.

109. *Fedurco M., Costa D.A., Balch A.L., Fawcett R.W.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995. V. 34. № 2. P. 194.

110. *Skotheim T.A.* Handbook of Conducting Polymers. New York: Marcel Dekker, 1986. V. 1, 2.

111. *Diaz A.F., Rubinson J.F., Mark H.B.* // Adv. Polym. Sci. 1998. V. 84. № 1. P. 113.

112. *Saito G., Teramoto T., Otsuka A., Sugita Y., Ban T., Kuzunoki M., Sakaguchi K.-I.* // Synth. Met. 1994. V. 64. № 1–3. P. 359.

113. *Brink C., Andersen L.H., Hvelplund P., Mathur D., Voldstad J.D.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 233. № 1. P. 52.

114. *Bolskar R.D., Mathur R., Reed C.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 50. P. 13093.

115. *Wang Y.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 2. P. 764.

116. *Williams R.M., Verhoeven J.W.* // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 194. № 6. P. 446.

117. *Park J., Kim D., Suh Y.D., Kim S.K.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 48. P. 12715.

118. *Glosh H.N., Pal H., Sapre A.V., Mittal J.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 25. P. 11722.

119. *Sun Y.P., Bunker C.E., Ma B.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 21. P. 9692.

120. *Sun Y.-P., Ma B.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 236. № 3. P. 285.

121. *Kajii Y., Takeda K., Shibuya K.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 204. № 3/4. P. 283.

122. *Wudl F., Hirsh A., Khemani K.C., Suzuki T., Allemand P.M., Koch A., Eckert H., Strdanov G., Webb H.M.* // Buckminsterfullerenes / Ed. by Billups W.E., Cinfolini M.A., Weinhein: VCH Publ., 1993. Ch. 11.

123. *Sun Y.-P., Ma B., Larson G.E.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 233. № 1. P. 57.

124. *Bryce-Smith D., Gillett A.* // Tetrahedron. 1977. V. 33. № 19. P. 2459.

125. *Barltrop J.A.* // Pure Appl. Chem. 1973. V. 33. № 1. P. 179.

126. *Lewis F.D.* // Acc. Chem. Res. 1986. V. 19. № 2. P. 401.

127. *Ma B., Lawson G.E., Bunker C.E., Kitaygorodskyi A., Sun Y.-P.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 247. № 1/2. P. 51.

128. *Olah G.A., Bucsi L., Lambert C., Aniszfeld R., Trivedi N.J., Sensharma D.K., Prakash G.H.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 24. P. 9387.

129. *Loy D.A., Assink R.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 11. P. 3977.

130. *Geckeler K.E., Hirsh A.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 9. P. 3850.

131. *Wudl F.* // Acc. Chem. Res. 1992. V. 25. № 5. P. 157.

132. *Hirsh A., Soi A., Karfunkel H.R.* // Angew. Chem. Engl. 1992. V. 31. № 5. P. 766.

133. *Suzuki T., Li Q., Khemani K.C., Wudl F.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 19. P. 7301.

134. *Patil A.O., Schriver G.W., Carstensen B., Lundberg R.D.* // Polym. Bull. 1993. V. 30. № 2. P. 187.

135. *Sun Y.P., Liu D., Moton D.K.* // Chem. Commun. 1996. № 24. P. 2699.

136. *Hawker C.J.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 17. P. 4836.

137. *Guhr K.I., Greaves M.D., Rotello V.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 13. P. 5997.

138. *Liu B., Bunker C.E., Sun Ya-P.* // Chem. Commun. 1996. № 8. P. 1241.

139. *Chen Y., Cai R.-F., Huang Z.-E., Kong S.-Q.* // Polym. Bull. 1995. V. 35. № 6. P. 705.

140. *Chen Y., Huang Z.-E., Cai R.-F., Kong S.-Q., Chen S., Shao Q., Yan X., Zhao F., Fu D.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 16. P. 3297.

141. *Chen Y., Huang Z.-E., Cai R.-F., Yu B.-C., Ma W.-W.* // Eur. Polym. J. 1997. V. 33. № 2. P. 291.

142. *Chen Y., Cai R.F., Huang Z.E., Bai X., Chen S.M., Yan X.M.* // Solid State Commun. 1996. V. 97. № 2. P. 239.

143. *Yassar A., Horsinene M., Loveday D.C., Ferraris J.P.* // Synth. Met. 1997. V. 84. № 1–3. P. 231.

144. *Benincori T., Brenna E., Sannicolo F., Trimarco L., Zotti G., Sozzani P.* // Angew. Chem. Engl. 1996. V. 35. № 6. P. 648.

145. *Benincori T., Brenna E., Sannicolo F., Trimarco L., Moro G., Pitea D., Pilati T., Zerbi G., Zotti G.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995. № 8. P. 881.

146. *Ferraris J.P., Yassar A., Loveday D.C., Hmyene M.* // Opt. Mater. 1998. V. 9. № 1–4. P. 34.

147. *Sariciftci N.S., Smilowitz L., Heeger A.J., Wudl F.* // Science. 1992. V. 258. № 5087. P. 1474.

148. *Smilowitz L., Sariciftci N.S., Wu R., Gettinger C., Heeger A.J., Wudl F.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 20. P. 13835.

149. *Kraabel B., Lee C.H., MeBranch D., Moses D., Saricifftei N.S., Heeger A.J.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 213. № 2. P. 389.

150. *Kallinger C., Hauder M., Haugeneder A., Lemmer U., Spirkl W., Feldman J., Schert U., Harth E., Gugel A., Mullen K.* // Synth. Met. 1999. V. 101. № 1–3. P. 285.

151. *Lee C.H., Janssen A.J., Sariciffci N.S., Heeger A.J.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 8. P. 5781.

152. *Shi S., Khemani K.C., Li C., Wudl F.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 14. P. 10656.

153. *Suzuki T., Li Q., Khemani K.C., Wudl F., Almarson O.* // Science. 1991. V. 254. № 5035. P. 1186.

154. *Seo Y., Jikei M., Kakimoto M., Imai Y.* // High Perform. Polym. 1997. V. 9. № 3. P. 205.

155. *Zhang N., Schriker S.R., Wudl F., Prato M., Maggini M., Scorrano G.* // Chem. Mater. 1995. V. 7. № 3. P. 441.

156. *Prato M., Maggini M., Scorrano G., Lucchini V.* // J. Org. Chem. 1993. V. 58. № 14. P. 3613.

157. *Shrock R.R., Murdzek J.S., Bazan G.C., Robbins J., DiMare M., O'Regan M.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 10. P. 3875.

158. *Bazan G.C., Oskam J.H., Cho H.N., Park L.Y., Shrock R.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 18. P. 6899.

159. *Fox H.H., Yap K.B., Robbins J., Cai S., Shrock R.R.* // Inorg. Chem. 1992. V. 31. № 11. P. 2287.

160. *Samulski E.T., De Simone J.M., Hunf M.O., Jr., Menceloglu Y.Z., Jarnagin R.C., York G.A., Labat K.B., Wang H.* // Chem. Mater. 1992. V. 4. № 6. P. 1153.

161. *Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Виноградова Л.В., Терентьева И.В.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 203.

162. *Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Быкова Е.Н., Кленин С.И., Згонник В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 247.

163. *Wignall G.D., Affholter K.A., Bunic G.J., Hunt M.O., Menceliglu Y.Z., DeSimone J.M., Samulski Y.T.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 18. P. 6000.

164. *Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н., Денисов В.М., Долинская Э.Р., Калниньш К.К.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2008.

165. *Chen Y., Wang J.X., Yu B.C., Cai R.F., Huang Z.E., Zhang J.M.* // J. Phys. Chem. Solids. 1999. V. 61. № 7. P. 949.

166. *Chiang L.Y., Wang L.Y., Tseng S.-M., Wu J.-S., Hsieh K.-H.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. № 23. P. 2675.

167. *Chiang L.Y., Wang L.Y., Swirczewski J.W., Solid S., Cameron S.* // J. Org. Chem. 1994. V. 59. № 13. P. 3960.

168. *Chiang L.Y., Wang L.Y.* // Trend. Polym. Sci. 1996. V. 4. № 9. P. 298.

169. *Wooly K.L., Hawker C.J., Frechet J.M.J., Wudl F., Srdanov G., Shi S., Li C., Koo M.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 21. P. 9835.

170. *Cloutet E., Gnanon Y., Fillaut J.-L., Astruc D.* // Chem. Commun. 1996. № 14. P. 1565.

171. *Cloutet E., Fillaut J.-L., Gnanou Y., Astruc D.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. № 21. P. 2433.

172. *Hirsh A.* // Adv. Mater. 1993. V. 5. № 6. P. 859.

173. *Miller R.D., Michl J.* // Chem. Rev. 1989. V. 89. № 6. P. 1359.

174. *Sun Y.P., Miller R.D., Sooriyakumaran R., Michl J.* // J. Inorg. Organomet. Polym. 1991. V. 1. № 1. P. 3.

175. *Sun Y.-P., Wang P., Hamilton N.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 14. P. 6378.

176. *Catalan J., Elguero J.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 20. P. 9249.

177. *Kim D., Lee M., Suh Y.D., Kim S.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 12. P. 4429.

178. *Гиллет Дж.* Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Мир, 1988.

179. *Tutt L.W., Kost A.* // Nature. 1992. V. 355. № 6357. P. 237.

180. *Ma B., Riggs J.E., Sun Y.P.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 31. P. 5999.

181. *Kost A., Tutt L., Klein M.V., Dougherty T.K., Elias W.E.* // Opt. Lett. 1993. V. 18. № 5. P. 334.

182. *Kojima Y., Matsuoka T., Takahashi H., Kurauchi T.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 26. P. 8868.

183. *Bommeli F., Degiorgi L., Wachter P., Legeza O., Janossy A., Oszlahyi G., Chauet O., Forro L.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. № 20. P. 14794.

184. *Bommeli F., Degiorgi L., Wachter P., Forro L.* // Proc. Int. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials / Ed. by Kuzmany H., Fink J., Mehring M., Roth S. Singapore: World Scientific, 1995. P. 351.

185. *Kuzmany H., Burger B., Kurti J.* // Optical and Electronic Properties of Fullerenes and Fullerene–based Materials / Ed. by Shinar J., Valyvardeny Z., Kafafi Z.H. New York: Marcel Dekker, 1999. P. 293.

186. *Zettl A.* // Proc. Int. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials / Ed. by Kuzmany H., Fink J., Mehring M., Roth S. Singapore: World Scientific, 1996. P. 14.

187. *Mizuki J., Takai M., Takahashi H., Mori N., Tanigaki N., Hirisawa I., Prasides K.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 5. P. 3466.

188. *Tanigaki K., Prassides K.* // J. Mater. Chem. 1995. V. 5. № 10. P. 1515.

189. *Fleming R.M., Ramirez A.G., Rosseinsky M.J., Murphy D.W., Haddon R.C., Zaharak S.M., Makhijia* // Nature. 1991. V. 352. № 6338. P. 787.

190. *Tanigaki K., Hirosawa I., Ebbesen T.W., Mizuki J., Shimakawa Y., Kubo Y., Tsai J.S., Kuroshima S.* // Nature. 1992. V. 356. № 6368. P. 419.

191. *Tanigaki K., Hirosawa I., Ebbesen T.W., Mizuki J.* // J. Phys. Chem. Solids. 1993. V. 54. № 12. P. 1645.

192. *Palstra T.T.M., Zhou O., Iwasa Y., Sulewski P.E., Fleming R.M., Zegarski B.R.* // Solid State Commun. 1994. V. 92. № 1. P. 71.

193. *Kawabe S., Kawai T., Sugimoto R., Yagasaki E., Yoshino K.* // Jpn. J. Appl. Phys. Pt 2. 1997. V. 36. № 8a. P. L1055.

194. *Diaz A.F., Kanazawa K.K.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1979. № 13–16. P. 635.

195. *Blank V.D., Buga S.G., Serebryanaya N.R.* // Phys. Lett. A. 1996. V. 220. № 2. P. 149.

196. *Голодина С.И., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 633.

Fullerene-Containing Polymers

G. P. Karpacheva

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

Abstract—The review summarizes the data on the synthesis of various classes of fullerene-containing polymers that were reported during a period of 1991–1999. Polymers containing fullerene as a member of the backbone or as a pendant group, as well as star-shaped polymers containing fullerene as a core or as the terminal group of arms, are considered. The synthetic routes to obtaining these polymers based on the reactions of cycloaddition, metathesis, radical and ionic polymerization, and polycondensation are analyzed. The properties of fullerene-containing polymers that show promise for modern technologies are discussed.