

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1997, том 39, № 11, с. 1733–1739

### СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.898

#### СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОВ

© 1997 г. Л. В. Виноградова, Е. Ю. Меленевская, Е. Е. Кевер,  
Л. А. Шибаев, Т. А. Антонова, В. Н. Згонник

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 27.02.97 г.  
Принята в печать 19.03.97 г.

Фуллеренсодержащие полиэтиленоксиды синтезированы реакцией моно- и бифункциональных “живущих” полиэтиленоксидов с фуллереном  $C_{60}$  и полимеризацией этиленоксида под действием фуллеридов калия (продуктов взаимодействия  $C_{60}$  с кумилкалием или *трет*-бутоксидом калия). Методами ВЭЖХ и УФ-спектроскопии подтверждено образование полимеров, содержащих  $C_{60}$  в ковалентно связанном состоянии. Показано, что при использовании фуллеридов калия образуются звездообразные полимеры, а при использовании монофункциональных полиэтиленоксидов – линейные. При взаимодействии бифункциональных полиэтиленоксидов с  $C_{60}$  образуются регулярные сетчатые структуры. Методом масс-спектрометрического анализа обнаружено, что сетчатые структуры обладают повышенной термостабильностью. При хроматографировании обнаружено увеличение уделяемого объема фуллеренсодержащих фракций полимеров при реальном возрастании их ММ.

#### ВВЕДЕНИЕ

В быстро развивающейся химии фуллерена  $C_{60}$  особое место занимают работы по синтезу и исследованию фуллеренсодержащих полимеров. Такие полимеры, в состав которых входит  $C_{60}$  в ковалентно связанном состоянии, обладают рядом уникальных физических и химических свойств, что открывает широкие возможности их практического использования [1, 2]. Значительный интерес, возникший в связи со сравнительно недавно обнаруженной биологической активностью  $C_{60}$  и его производных [3–5], определил новое направление исследований, связанных с получением водорастворимых соединений на основе  $C_{60}$ . Синтез таких веществ, основанный на реакциях  $C_{60}$  с низкомолекулярными агентами, уже осуществлен [6–8]. Не менее перспективным, на наш взгляд, представляется также путь модификации фуллерена  $C_{60}$  полимерными соединениями, обладающими высокой растворимостью в водных средах и при этом являющимися безвредными для живых организмов. К числу известных водорастворимых полимеров, отвечающим этим требованиям, относится ПЭО.

В настоящей работе представлены результаты исследований фуллеренсодержащих полиэтиленоксидов (ФПЭО), синтезированных несколькими способами, основанными на принципах анионной полимеризации.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фуллерен с содержанием  $C_{60}$  более 98% (ФТИ РАН) вакуумировали в специальных цельнопаянных стеклянных системах до остаточного давления  $1.33 \times 10^{-4}$  Па, прогревая его при  $100^\circ\text{C}$ . Растворы  $C_{60}$  в толуоле готовили по методике, описанной в работах [9, 10].

Этиленоксид сушили вначале гидридом кальция, затем концентрированным *n*-бутиллитием.

Кумилкалий синтезировали в гептане по методике [11]. Непосредственно перед использованием производили замену растворителя на ТГФ, переконденсированный из “голубого” раствора [10].

*Трет*-бутоксид калия (*трет*-BuOK) синтезировали в атмосфере аргона по реакции *трет*-бутилового спирта с калием при температуре кипения растворителя. В цельнопаянной вакуумной системе переконденсацией удаляли толуол и следы

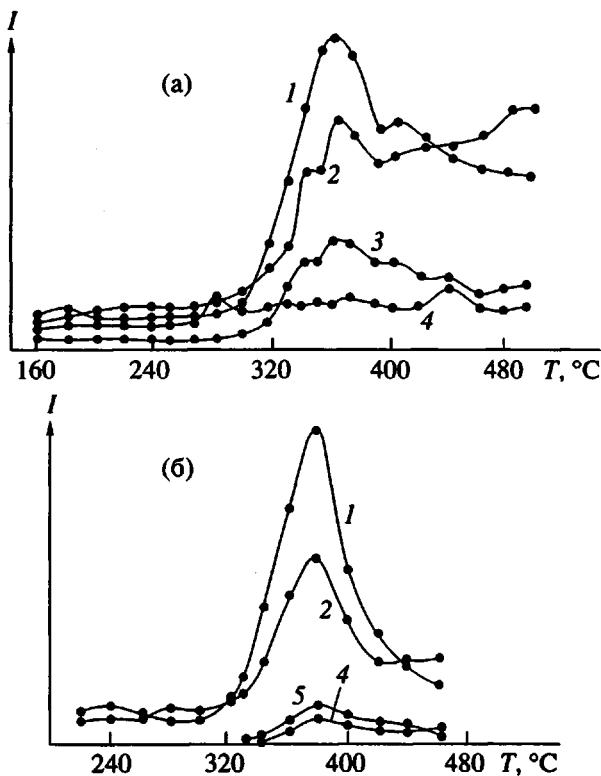


Рис. 1. Масс-термограммы ПЭГ ("Fluka AG") с  $M = 1000$  (а) и ПЭГ ("Merck") с  $M = 20000$  (б). Выход фрагментарных ионов с  $M = 45$  (1), 44 (2), 89 (3), 117 (4) и 103 (5).

непрореагировавшего спирта, после чего много-кратно проводили замену растворителя путем переконденсации последнего из ампулы, содержащей "живущий" олигомер стирола.

Активирование ПЭГ ("Fluka AG") с  $M = 950-1050$  проводили в атмосфере аргона в толуоле при температуре кипения реакционной смеси, постепенно добавляя трехкратный избыток калия по отношению к количеству ОН-групп ПЭГ. Необходимое количество активированного ПЭГ использовали для реакции с фуллереном. Реакцию проводили в течение 20 ч при  $50^\circ\text{C}$ . Соотношение реагентов (в молях) активированный ПЭГ :  $\text{C}_{60} = 3 : 1$ . Реакционные смеси в этом и всех последующих опытах дезактивировали дегазированной водой, не нарушая вакуума в системе.

Монофункциональные "живущие" ПЭО синтезировали в цельнопаянных высоковакуумных системах при  $50^\circ\text{C}$  в течение 20 ч в толуоле. Использовали около 1 г ( $\sim 0.02$  моля) этиленоксида и  $(4.2-4.5) \times 10^{-5}$  моля инициатора (кумилкалия или *трет*-BuOK).

Реакцию  $\text{C}_{60}$  с "живущими" ПЭО проводили в условиях, аналогичных описанным выше; количество реагентов соответствовало мольному отношению активный калий :  $\text{C}_{60} = 3 : 1$ , после чего реакционную смесь дезактивировали.

Реакцию  $\text{C}_{60}$  с кумилкалием осуществляли при комнатной температуре в толуоле в течение 30 мин, а с *трет*-BuOK при  $40^\circ\text{C}$  в течение 20 ч, после чего в реакционные смеси переконденсацией вводили этиленоксид. Полимеризацию проводили в течение 20 ч при  $40^\circ\text{C}$ , затем реакционную смесь дезактивировали.

Полимеры выделяли из реакционных смесей, удаляя летучие компоненты в вакууме. Остаток растворяли в воде, фильтровали и лиофильно высушивали.

УФ-спектры получали на приборе "Specord M-40" (Carl Zeiss, Jena).

ВЭЖХ-анализ осуществляли на микроколонном хроматографе ХЖ-1309 (Научно-техническое объединение РАН) [12, 13], используя два детектора – рефрактометрический и фотометрический ( $\lambda = 330$  нм). В качестве сорбента использовали ультрастирогель  $10^3$  Å, элюента – хлороформ.

Масс-спектрометрический термический анализ полимеров проводили на масс-спектрометре MX-1320 в соответствии с методикой [4]. Навеску полимера нагревали в вакууме ( $10^{-3}-10^{-4}$  Па) со скоростью 5 град/мин. Ионизацию осуществляли пучком электронов низкой энергии (18 эВ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что  $\text{C}_{60}$  в силу своих электронодефицитных свойств способен взаимодействовать с различными анионными агентами (щелочными металлами, металлалкилами, тиолатами, алкоголятами и т.п.) [15, 16]. Некоторые из этих реакций уже используют для синтеза фуллеренсодержащих полимеров. В частности, осуществлен синтез звездообразных фуллеренсодержащих полистиролов и сополимеров на основе  $\alpha$ -метилстирола типа "ожерелье" по реакциям соответствующих "живущих" моно- и бифункциональных полимеров с  $\text{C}_{60}$  [9, 17]. В настоящей работе для синтеза ФПЭО нами была использована способность  $\text{C}_{60}$  к реакциям с алкоголятами щелочных металлов и калийорганическими соединениями.

Один из предложенных нами способов синтеза ФПЭО был основан на применении готовых образцов ПЭГ, в частности ПЭГ ("Fluka AG") с  $M = 950-1050$ . Последний был переведен в активную форму полимерного диалкоголята реакцией с металлическим калием (см. экспериментальную часть). После реакции активированного ПЭГ с  $\text{C}_{60}$  из реакционной смеси были выделены две фракции: основной нерастворимый продукт темно-коричневого цвета и небольшое количество растворимой в воде и хлороформе фракции. По данным ВЭЖХ, растворимая фракция представляла собой в основном непрореагировавший ПЭГ и содержала незначительное количество ковалентно связанного фуллерена. Свободного  $\text{C}_{60}$  в полученном продукте не обнаружено. На основании

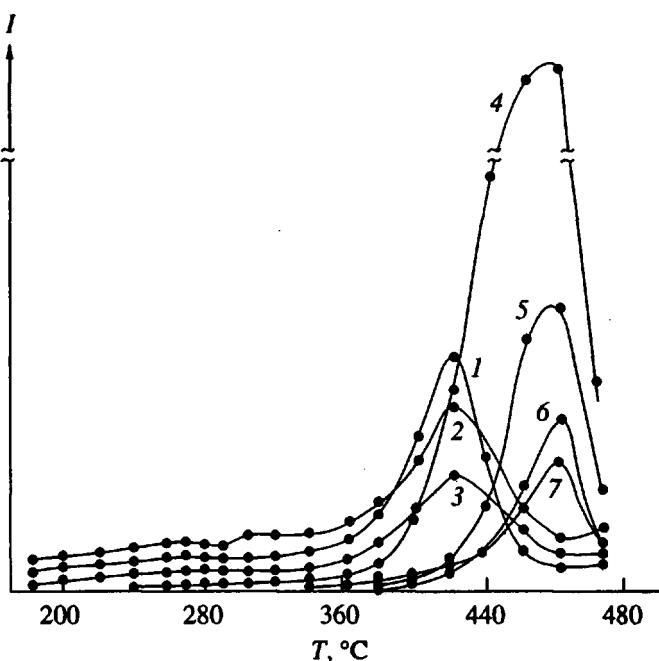


Рис. 2. Масс-термограммы нерастворимого ФПЭО, полученного по реакции активированного ПЭГ ("Fluka AG",  $M = 1000$ ) с  $C_{60}$ . Выход фрагментарных ионов с  $M = 45$  (1), 44 (2), 43 (3), 104 (4), 91 (5), 118 (6) и 117 (7).

этих результатов можно считать, что практически весь фуллерен вошел в состав нерастворимой фракции. Данный продукт был изучен методом масс-спектрометрического термического анализа. Для сравнения были также получены масс-термограммы гомо-ПЭГ (рис. 1). Анализ ПЭГ с  $M = 1000$  оказался затруднительным, что было связано с высокой летучестью полимера. Последний лишь частично деструктировал в зоне нагревания. Значительная часть ПЭГ передвигалась по деструктору в область более низких температур и снова частично деструктировала. Поэтому масс-термограммы (рис. 1а) представлены нечетко выраженным максимумами и отсутствием нисходящих частей кривых. Анализ масс-термограммы позволил провести идентификацию основных продуктов термодеструкции (в порядке убывания интенсивности соответствующих максимумов).

Фрагмент	ММ фрагментарного иона
$CH_2-CH_2-OH$ или $CH_3-CH_2-O$	45
$CH_2-CH_2-O$	44
$CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$ или $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_2-O$	89
$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2$	117

Более четкую картину удалось получить при термодеструкции ПЭГ с  $M = 20000$  ("Merck")

(рис. 1б). Набор выделяющихся продуктов практически совпадал с наблюдаемым для ПЭГ с  $M = 1000$ , однако для высокомолекулярного ПЭГ было отмечено образование еще одного фрагментарного иона с  $M = 103$  ( $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2$ ). Что касается термических характеристик, то за начало термодеструкции обоих образцов ПЭГ можно принять температуру  $T_0 = 280^\circ\text{C}$ . Максимальной скорости выделения продуктов отвечает значение температуры  $T_{\max} = 380^\circ\text{C}$ .

Масс-термограмма нерастворимого ФПЭО существенно отличалась от полученных для образцов ПЭГ. Наблюдали как бы наложение двух термограмм: одной, совпадающей по набору продуктов термодеструкции и их термическим характеристикам с термограммой гомо-ПЭГ, и другой, отличной то тем же показателям (рис. 2). В низкотемпературной области с  $T_{\max} = 380^\circ\text{C}$  присутствовали максимумы, соответствующие, в порядке убывания интенсивностей, ионам с  $M = 45, 44$  и  $43$ . Другие продукты с более высокими ММ проявлялись в незначительных количествах. В высокотемпературной части масс-термограммы наиболее интенсивным являлся максимум ( $T_{\max} = 440^\circ\text{C}$ ), относящийся к иону с  $M = 104$  ( $O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O$ ) (рис. 2), который не характерен для масс-термограмм гомо-ПЭГ. Менее интенсивным пикам в высокотемпературной области отвечают фрагменты ( $O-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$ ,  $M = 91$ ); ( $O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2$ ,  $M = 118$ ) и ( $O-CH_2-CH_2-O-CH-CH_2-O-CH_2$ ,  $M = 117$ ). Сравнение относительной интенсивности максимумов выхода продуктов

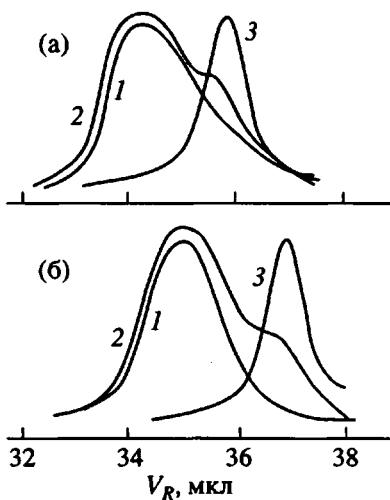


Рис. 3. ВЭЖХ-хроматограммы гомо-ПЭО (1) и ФПЭО (2, 3). ФПЭО получены по реакции  $C_{60}$  с активными монофункциональными ПЭО (инициатор кумилкалий (а) и *trem*-BuOK (б)). Детектирование рефрактометрическое (1, 2) и фотометрическое (3).

термодеструкции ФПЭО при  $T_{\max} = 440^{\circ}\text{C}$  представлено ниже.

Масса фрагментарного иона 104 91 118 117 44 43 45  
Интенсивность пика, отн. ед. 1000 182 114 91 34 25 20

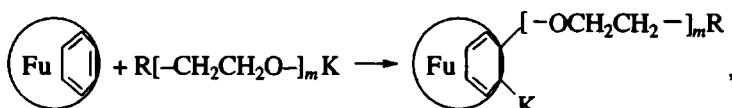
Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что термодеструкция ФПЭО и ПЭГ протекает по различным механизмам. Очевидно, что особенности механизма термодеструкции ФПЭО связаны со строением последнего. В процессе синтеза полимерный диалкоголят имел возможность взаимодействовать с одной или одновременно с двумя молекулами  $C_{60}$ . Принимая во внимание способность  $C_{60}$  многократно участвовать в актах присоединения, можно полагать, что

произошла спшивка полиэтиленоксидных цепей, и большинство из них оказались замкнутыми между молекулами фуллерена. По аналогии с результатами исследований реакций  $C_{60}$  с бифункциональными агентами [10, 17] можно допустить, что полученный нами образец ФПЭО имеет сетчатую структуру.

Известно, что ПЭО деструктируют под действием различных физических и химических факторов с образованием разнообразных продуктов деструкции [18]. Результаты наших исследований позволяют считать, что в используемых нами условиях (см. экспериментальную часть) термодеструкция гомо-ПЭО (ПЭГ) начинается с отрыва протона от концевой гидроксильной группы, как это происходит в случае полиметиленоксида [18]. Это позволяет считать, что основным процессом при термодеструкции является деполимеризация (выделение ионов с  $M = 45$ ). В случае образца ФПЭО, где преобладающее количество концевых протонов замещено молекулами  $C_{60}$ , механизм термодеструкции существенно меняется: выход низкомолекулярных ионов резко понижается. Преобладающим продуктом становится ион с  $M = 104$  (рис. 2). Деполимеризация ФПЭО, по-видимому, затруднена. Таким образом, образование ковалентных связей  $C_{60}$ -ПЭО- $C_{60}$  повышает термостабильность ФПЭО по сравнению с гомо-ПЭГ. В качестве термических характеристик для ФПЭО могут быть приняты значения  $T_0 = 320^{\circ}\text{C}$  и  $T_{\max} = 440^{\circ}\text{C}$ , что на 40 и  $60^{\circ}\text{C}$  выше соответствующих значений для ПЭГ.

Что касается низкотемпературной части масс-термограммы, то она, вероятно, отражает термодеструкцию той части полимерных цепей, которые присоединены к  $C_{60}$  только одним концом, а на втором сохраняется группа OH.

С целью получения водорастворимых ФПЭО нами был предложен метод, основанный на реакции монофункциональных активных ПЭО с  $C_{60}$ :



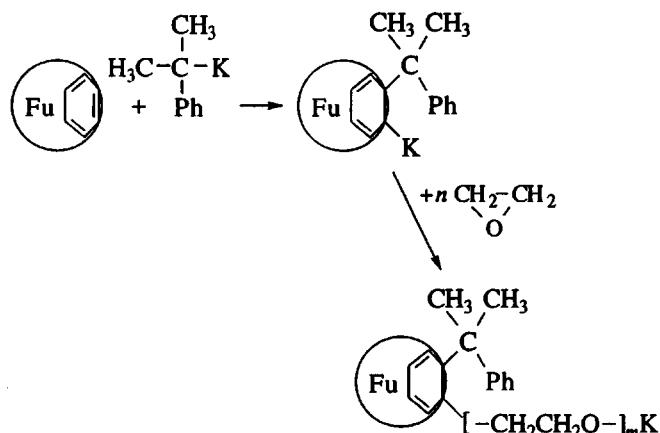
где  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_3, \text{---}, \text{trem}-\text{BuO}; \text{Fu}$  – фуллерен.  
 $\text{C}(\text{Ph})$

Были синтезированы образцы ПЭО с одной концевой группой  $-\text{OK}$  под действием анионных инициаторов – кумилкалия и *trem*-BuOK. В соответствии с данными ВЭЖХ, гомо-ПЭО имели значения  $M \sim 30000$  (инициатор – кумилкалий) и  $\sim 20000$  (инициатор – *trem*-BuOK) (рис. 3). Образцы ФПЭО, полученные по реакции активных ПЭО с  $C_{60}$  отличались от исходных гомо-ПЭО по-

явлением фракций с удруженным объемом  $V_R$ , большим, чем у исходных гомо-ПЭО (плечо на хроматограмме рис. 3). Хроматограммы, полученные при фотометрическом детектировании ( $\lambda = 330$  нм), селективном для фуллеренсодержащей фракции, были представлены узкими единичными пиками, по своему положению совпадающими с плечом на общей хроматограмме (рис. 3). Кажется маловероятным, что при образовании ФПЭО могло произойти уменьшение ММ. Напротив, присоединение двух и более цепей к  $C_{60}$  должно приводить к кратному увеличению ММ

макромолекулы. Еще более удивительным является то обстоятельство, что фуллеренсодержащая фракция может иметь существенно более узкое ММР, чем гомо-ПЭО. Трудно предположить, что  $C_{60}$  из всего количества макромолекул “отбирает” цепи строго определенной ММ. Объяснением таких необычных результатов может служить изменение конформации полимерных цепей, присоединенных к молекуле  $C_{60}$ , за счет взаимодействия  $\pi$ -электронной системы фуллерена с  $n$ -электронами атомов кислорода в ПЭО-цепях. По-видимому, происходит компактизация цепей вокруг многоугольника  $C_{60}$ . Учитывая, что в режиме эксклюзационной хроматографии разделение макромолекул осуществляется не по ММ, а по гидродинамическим размерам ( $V_R$ ), следует допустить, что макромолекулы ФПЭО в растворе имеют меньшие размеры, чем у соответствующих гомо-аналогов. По-видимому, для ФПЭО происходит изменение констант Марка-Куна-Хаувинка и соответственно калибровочной молекулярно-массовой зависимости. Поэтому на основании полученных данных мы не можем сделать даже приблизительную оценку молекулярной массы ФПЭО. Отметим, что такое поведение фуллеренсодержащих полимеров в растворе обнаружено впервые.

Как следует из анализа хроматограмм (рис. 3), значительное количество исходного ПЭГ не участвовало в реакции с  $C_{60}$ . Возможно, что уже после присоединения одной–двух цепей ПЭО к  $C_{60}$  и их компактизации создаются стерические препятствия для дальнейших актов присоединения. Вероятно, следует учитывать и более низкую реакционную способность высокомолекулярных алкоголятов по сравнению с их низкомолекулярными аналогами.



(На схеме для простоты изображено только одно присоединение, однако таких присоединений к молекуле  $C_{60}$  может быть несколько.)

Полученные образцы ФПЭО были интенсивно окрашены и в УФ-спектрах (в воде и хлороформе) имели поглощение при  $\lambda = 259$  и  $330$  нм

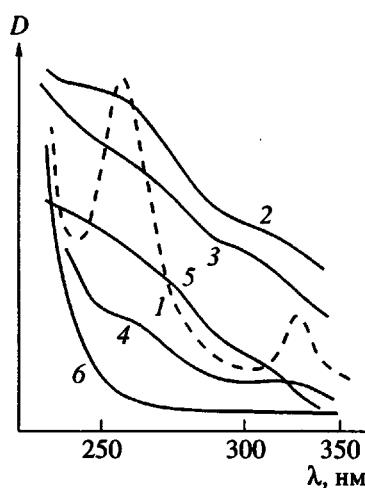
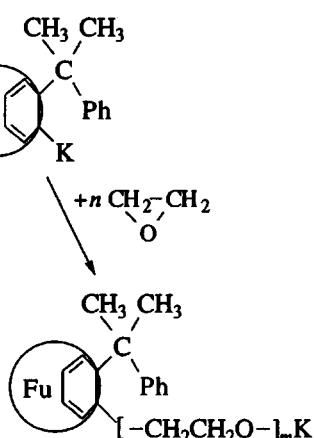
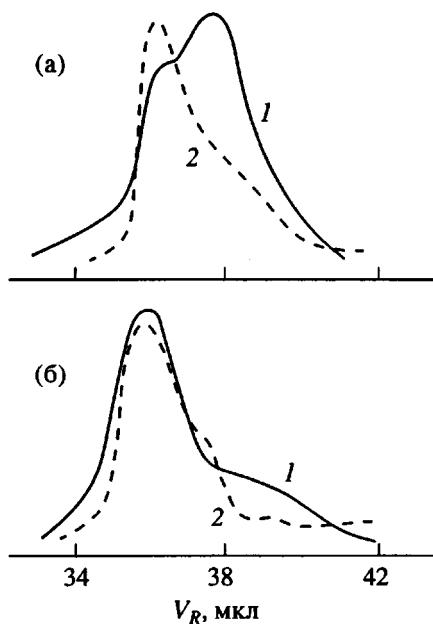


Рис. 4. УФ-спектры растворов в хлороформе (1, 2, 4) и в воде (3, 5, 6). 1 –  $C_{60}$ ; 2–5 – ФПЭО, синтезированных при использовании фуллеридов калия (2, 3 – активирование  $C_{60}$  кумилкалием и 4, 5 – активирование  $C_{60}$  *трет*-БиОК); 6 – гомо-ПЭО, синтезированный под действием *трет*-БиОК.

Возможность получения водорастворимых ФПЭО, практически не содержащих гомо-ПЭО, была реализована нами при использовании еще одного способа синтеза ФПЭО. Последний заключался в образовании на молекуле  $C_{60}$  активных центров С–К (по реакции  $C_{60}$  с кумилкалием или *трет*-БиОК, см. экспериментальную часть) и полимеризации этиленоксида под действием этих центров. Например, при реакции с кумилкалием



(рис. 4). Более низкая интенсивность максимумов по сравнению с соответствующими характеристиками для свободного  $C_{60}$  обусловлена нарушением общей  $\pi$ -электронной системы  $C_{60}$  за счет образования ковалентных связей с полимерными цепями.



**Рис. 5. ВЭЖХ-хроматограммы ФПЭО, полученных при полимеризации этиленоксида под действием фуллеридов калия на основе кумилкалия (а) и *trem*-BuOK (б) при рефрактометрическом (1) и фотометрическом детектировании (2).**

По данных ВЭЖХ полученные образцы были неоднородны, содержали по крайней мере две фракции с различными  $V_R$ . Такая неоднородность образцов обусловлена различием числа активных центров, образованных на молекулах  $C_{60}$ , и неравноценностью этих центров по стерической доступности в процессе полимеризации этиленоксида. Принимая во внимание полученные результаты и условия синтеза, можно допустить, что синтезированные образцы ФПЭО являются звездообразными с различным числом лучей и ММ последних. Как видно из приведенных на рис. 5 хроматограмм (фотометрическое детектирование с  $\lambda = 330$  нм), образцы практически целиком представлены макромолекулами, содержащими  $C_{60}$  в ковалентно связанном состоянии, причем наиболее обогащенными фуллереном являются фракции, относящиеся к области высоких значений ММ. Невысокое содержание  $C_{60}$  в низкомолекулярных фракциях, возможно, обусловлено вкладом некоторого количества гомополимера, образование которого под действием непрореагированного с фуллереном анионного инициатора не удалось проконтролировать. Оценка значений ММ отдельных фракций на основании полученных результатов не может быть корректной в силу указанных выше причин. В случае звездообразных ФПЭО (рис. 5) следует также ожидать изменения калибровочной зависимости  $V_R$  от ММ по сравнению с той же зависимостью для гомополимеров.

Работа выполнена в рамках Межрегиональной научно-технической программы России “Фуллерены и атомные кластеры”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fullerenes and Other Carbon Clusters. (The patent annotation 1988–1995 in Russian) / Ed. by Biryulin Yu. St.-Petersburg, 1995. P. 39, 51, 53, 56, 64, 65, 69, 70, 71, 73, 112.
2. Fullerenes and Other Carbon Clusters. (Bibliography index, second issue) / Ed. by Biryulin Yu. St.-Petersburg, 1995. P. 216.
3. Friedman S.H., DeCamp D.L., Sijbesma R.P., Srđanov G., Wudl F., Kenyon G.L. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 15. P. 6506.
4. Sijbesma R.P., Srđanov G., Wudl F., Castoro J.A., Wilkins C., Friedman S.H., DeCamp D.L. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 15. P. 6510.
5. Boutorine A.S., Toruyama H., Takasugi M., Isobe H., Nakamura E., Heberle C. // Angew. Chem. 1994. B. 23/24. № 16. S. 2526.
6. Романова В.С., Цыряпкин В.А., Ляховский Ю.И., Парнес З.Н., Вольгин М.Е. // Изв. РАН. Сер. хим. 1994. № 6. С. 1154.
7. Prato M., Bianco A., Maggini M., Scorrano G., Tonello V. // J. Org. Chem. 1993. № 21. P. 5578.
8. Hirsch A., Lamparth I., Grosser Th., Karfunkel H.R. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 20. P. 9385.
9. Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Виноградова Л.В., Терентьев И.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 203.
10. Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Хачатуров А.С. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 1. С. 99.
11. Талалаева Т.В., Кочешков К.А. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий. М.: Наука, 1971. Кн. 1.
12. Беленький Б.Г., Готлиб В.А., Кевер Е.Е. // Научное приборостроение. Л.: Наука, 1991. Т. 1. № 1. С. 9.
13. Alexandrov M.L., Belen'kii B.G., Gotlib V.A., Kever J.J. // J. Microcol. Sep. 1992. V. 4. P. 385.
14. Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Федорова Л.А., Кленин С.И., Барановская И.А., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1874.
15. Hirsh A., Kaufman H.R. // Angew. Chem. 1992. B. 31. S. 766.
16. Hammond G.S., Kuck V.S. // Fullerenes. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 1992. V. 481. P. 1309.
17. Згонник В.Н., Быкова Е.Н., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С., Киппер А.И., Виноградова Л.В., Терентьев И.В., Новоселова А.В., Кевер Е.Е., Литвинова Л.С., Кленин С.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 964.
18. Crassie N., Scott D. // Polymer Degradation and Stabilization. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1985.

**Synthesis of Fullerene-containing Poly(ethylene oxide)s**

**L. V. Vinogradova, E. Yu. Melenevskaya, E. E. Kever, L. A. Shibaev,  
T. A. Antonova, and V. N. Zgonnik**

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

**Abstract**—Fullerene-containing poly(ethylene oxide)s were synthesized by the reaction of mono- and bifunctional living poly(ethylene oxide)s with C<sub>60</sub> fullerene and by the polymerization of ethylene oxide under the action of potassium fullerides (the products of the reaction between C<sub>60</sub> and cumylpotassium or potassium *tert*-butoxide). The formation of polymers containing covalently bound C<sub>60</sub> was established by HPLC and UV spectroscopy. It was shown that when potassium fullerides are used, the star-shaped polymers are produced, whereas the use of monofunctional poly(ethylene oxide)s leads to linear products. The reaction of bifunctional poly(ethylene oxide)s with C<sub>60</sub> yields regular network polymers. Using mass spectrometric analysis, it was shown that the network structures exhibit enhanced thermal stability. Chromatographic measurements showed that the retention volumes for the fullerene-containing fractions of the polymers increase with an actual increase in their molecular masses.