

УДК 541(64+49).532.73

## ТВЕРДОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}$ С ПОЛИ-Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

© 2000 г. В. А. Резников, Е. Ю. Меленевская, Л. С. Литвинова, В. Н. Згонник

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

Поступила в редакцию 14.04.99 г.  
Принята в печать 02.08.99 г.

Показано твердофазное взаимодействие фуллерита  $C_{60}$  с полимером при совместном измельчении порошков. С привлечением известных данных по колебательной спектроскопии  $C_{60}$  проведен сравнительный анализ электронных спектров водных и хлороформенных растворов комплексов  $C_{60}$ –полимер, полученных разными методами. Показано, что комплекс фуллерен–полимер, синтезируемый по методике, включающей испарительное концентрирование раствора, характеризуется формированием локальной связи донорно-акцепторного типа. В комплексе того же состава, приготовленного без использования растворителей, связи гидрофобного типа равномерно распределены по поверхности молекулы  $C_{60}$ .

### ВВЕДЕНИЕ

Синтез водорастворимых фуллеренсодержащих полимеров (**ФСП**) выделился в отдельное направление ввиду перспективности их использования, например, как основы биологически активных или антивирусных препаратов [1, 2]. Перевод фуллерена в воду осуществляется за счет адсорбционных свойств полимера. Механизм взаимодействия компонентов на различных стадиях формирования комплекса изучен недостаточно. В ряде работ [3, 4] допускается возможность синтеза производных  $C_{60}$  в результате твердофазного взаимодействия порошков. Прохождение твердофазной реакции между частицами фуллерита и полимера возможно вследствие дефектности молекулярных кристаллов. В частности, полиморфизм, примесь  $C_{70}$  и существенная роль электростатического взаимодействия между надмолекулярными центрами в гранецентрированной кубической решетке фуллерита допускают формирование дискинационных полей [5] и уменьшение энергии кристаллической решетки.

В настоящей работе твердофазное взаимодействие порошков фуллерита  $C_{60}$  и поли-Н-венилпирролидона (**ПВП**) использовано для синтеза водорастворимых **ФСП** и проведен сравнительный анализ электронных спектров комплексов  $C_{60}$ –ПВП, полученных разными методами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердофазное взаимодействие осуществляли механическим измельчением в агатовой ступке смеси фуллерита  $C_{60}$  с фракционным размером частиц 10–50 мкм (произведен фирмой “Фуллереновые технологии” с классификацией 99 мас. %) и порошка ПВП с  $M \sim 10^4$  (фирма “Serva”). Осадки получали лиофильной сушкой в вакууме. Электронные спектры регистрировали на спектрофотометре “Specord M-40” (“Karl Zeiss”, Jena) при 290 К. Спектры люминесценции и возбуждения записывали на спектрофлюориметре фирмы “Hitachi-850”.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При перетирании порошков  $C_{60}$  и ПВП образуется мелкодисперсный композит, растворимый в воде. По мере роста концентрации композита происходит изменение цветности раствора от светло-желтого до светло-коричневого и возрастает светорассеяние вплоть до опалесценции раствора, что указывает на агрегирование частиц комплексных молекулярных центров и взаимодействие между молекулами  $C_{60}$ .

На рис. 1 представлены спектры поглощения композита ПВП– $C_{60}$  в воде непосредственно после получения композита (кривая 1) и раствора, приготовленного после его хранения в сухом виде

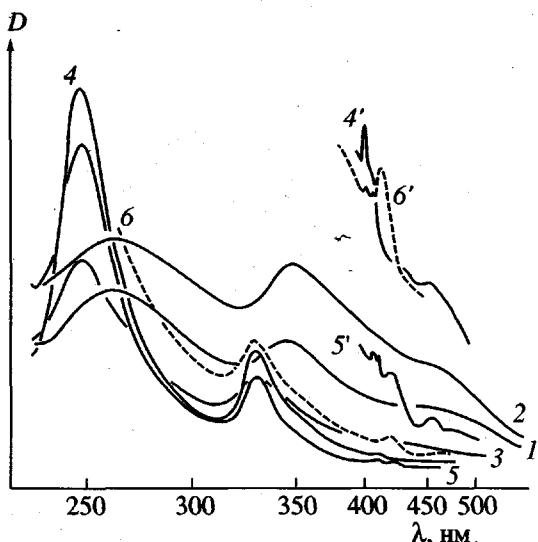


Рис. 1. Электронные спектры композита ПВП- $C_{60}$ -ТФ (твердофазный метод): 1 – в воде непосредственно после растворения, 2 – в воде после хранения в сухом виде в течение 5 суток, 3 – комплекса ПВП- $C_{60}$ -Р (растворный метод) в воде, 4 – композита после хранения в сухом виде в хлороформе, 5 – водорастворимой фракции того же композита в хлороформе, 6 – после хранения водного раствора в течение двух недель (спектр снят в хлороформе); 4', 5', 6' – при десятикратном усилении низкочастотного участка спектров 4, 5 и 6.

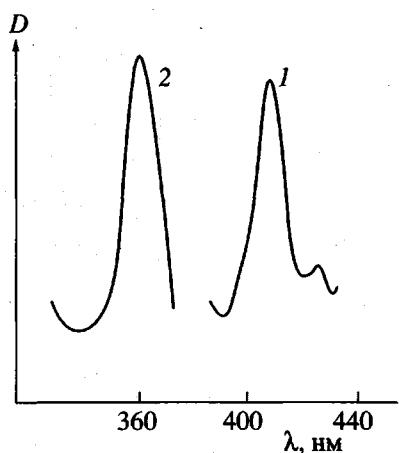


Рис. 2. Спектр люминесценции (1) и возбуждения (2) комплекса ПВП- $C_{60}$ -ТФ в хлороформе.

в течение нескольких суток (кривая 2). Для сравнения приведен спектр поглощения водного раствора комплекса ПВП- $C_{60}$ , полученного по методике, включающей испарение растворителей в вакууме и соосаждение компонентов (кривая 3) [6, 7], обозначаемого в дальнейшем (ПВП- $C_{60}$ -Р). Кроме того, показаны спектры поглощения хлороформенного раствора композита, получаемого

твердофазным взаимодействием (ПВП- $C_{60}$ -ТФ) (кривая 4) и водорастворимой части композита в том же растворителе (кривая 5). На рис. 2 приведены спектры люминесценции  $\lambda_{\text{в}} = 337$  нм и возбуждения на полосе 409 нм водной вытяжки композита ПВП- $C_{60}$ -ТФ в хлороформе.

Спектры поглощения водных растворов ПВП- $C_{60}$ -ТФ и ПВП- $C_{60}$ -Р в целом совпадают, что отвечает взаимодействию компонентов на молекулярном уровне при прохождении твердофазной реакции. За исключением относительно небольшой модификации малоинтенсивных полос в низкоэнергетической области, спектры хлороформенного раствора композита ПВП- $C_{60}$ -ТФ и его водного экстракта совпадают, а относительные интенсивности и полуширина полос в УФ-области спектра коррелируют с аналогичными спектральными особенностями в спектре хлороформенного раствора  $C_{60}$ . Тем самым, вода взаимодействует с полярными группами ПВП и не влияет на структуру комплексного молекулярного центра. Подобная ситуация возможна, например, при формировании упорядоченной водно-сольватной оболочки вокруг комплексного молекулярного центра. Спектры поглощения водных растворов ПВП- $C_{60}$ -ТФ отличаются от спектров хлороформенных растворов того же состава уширением полос в УФ-области, уменьшением их относительной интенсивности и батохромным смещением максимумов на 227 и 255 мэВ (рис. 1, кривая 1). Спектр композита, растворенного в воде через несколько суток после приготовления, отличается гипсохромным смещением тех же полос на 62 мэВ и возрастанием относительной интенсивности высокоэнергетической полосы.

Уменьшение относительной интенсивности и уширение характеристических полос  $C_{60}$  в УФ-области наблюдалось в спектрах тонкопленочных адсорбатов  $C_{60}$  на кварце [1], что позволяет полагать адсорбционный тип взаимодействия фуллерена и ПВП. Энергетическое смещение максимумов полос в спектре водного комплекса ПВП- $C_{60}$ -ТФ, приготовленного через несколько суток после получения композита, совпадает с энергией “дырокольных” колебаний  $C_{60}$  (характеристическая полоса на частоте 496 см<sup>-1</sup> в КР-спектрах [8]). Энергетическое смещение максимумов УФ-полос в спектре водного раствора ПВП- $C_{60}$ -ТФ относительно их положения в спектре хлороформенного раствора отличается на энергию тепловых колебаний. Полоса с максимумом 267.5 нм (рис. 1, кривая 2) в спектре водного раствора ПВП- $C_{60}$ -ТФ смещена относительно полосы с максимумом 257.4 нм в спектрах  $C_{60}$  в неполярных растворителях на 183 мэВ, а полуширина полосы 267.5 нм на

ту же величину превышает полуширину полосы 258.2 нм в спектре хлороформенных растворов. Величина 183 мэВ совпадает с энергией колебаний атомов вдоль граней пентагонов в структуре C<sub>60</sub> (характеристическая полоса на частоте 1469 см<sup>-1</sup> в КР-спектрах фуллерита [8]).

Уменьшение полуширины и гипсохромное смещение высокоэнергетической полосы в спектрах хлороформенного раствора ПВП–C<sub>60</sub>–ТФ по отношению к спектру водного раствора того же комплексного молекулярного центра могут быть связаны с изменением структуры комплексного центра при диффундировании молекул растворителя через оболочку полимера к фуллерену и уменьшением колебательной подвижности фуллерена C<sub>60</sub>. Выявленные типы колебательных состояний относятся к высокосимметричным формам C<sub>60</sub>, которые в комплексном центре определяются геометрией ближайшего координационного окружения фуллерена фрагментами ПВП. Правомерно допустить, что именно с повышением симметрии окружения фуллерена в составе комплекса следует соотнести усиление и батохромное смещение на 3–5 нм широкой полосы с максимумом около 467 нм по сравнению с аналогичной полосой в спектре водорастворимого комплекса ПВП–C<sub>60</sub>–Р (рис. 1, кривая 3), которую связывали с внутрицентровыми переходами с энергией, отвечающей энергии сродства E<sub>a</sub> (C<sub>60</sub>) [9]. Допуская симметрию расположения функциональных групп ПВП вокруг C<sub>60</sub> в комплексе ПВП–C<sub>60</sub>–ТФ, правомерно предположить оболочечную модель комплексного молекулярного центра и, как следствие, самоорганизацию молекул ПВП и C<sub>60</sub> в отсутствие сольватной оболочки неполярного растворителя. Для уточнения подобной модели комплексного молекулярного центра целесообразно рассмотреть взаимосвязь энергетического положения и полуширины π-полосы с энергией взаимодействия C<sub>60</sub>-полимер и симметрией C<sub>60</sub> в составе центра.

Согласно квантово-механическим расчетам [10], энергетическое положение максимума π-полосы неассоциированных молекул C<sub>60</sub> определяется как 3.43 эВ (361 нм). Та же оценка может быть получена в рамках моделирования C<sub>60</sub> сферой с делокализованными π-электронами [11]. В окружении π-электронного облака атомы углерода в составе C<sub>60</sub> могут рассматриваться как (C<sup>+</sup>)e<sup>-</sup>; следовательно в возбужденном состоянии возможны переходы с энергией E<sub>A</sub>(C°) = 1.27 эВ. Энергетический уровень состояний, образующих σ-связь, определен как E<sub>B</sub>(C<sub>60</sub>) = 5.6 эВ [11]. По методике [12] результат взаимодействия возбужденных низко- и высокоэнергетических состояний оценивается как E<sub>π</sub> = E(E<sub>B</sub>(C<sub>60</sub>), E<sub>a</sub>(C°)) = 3.435. Эта ве-

личина совпадает с энергетическим положением максимума полосы в спектре возбуждения люминесценции комплекса ПВП–C<sub>60</sub>–ТФ в растворе хлороформа, когда правомерно допустить уменьшение энергии взаимодействия резонансно возбужденной молекулы C<sub>60</sub> с ПВП и молекулами растворителя.

Величина гипсохромного смещения максимума π-полосы в спектрах растворов C<sub>60</sub> в неполярных растворителях (240–265 мэВ) может быть соотвествана с энергией межмолекулярного взаимодействия [13, 14], а флуктуации ее полуширины и энергетического положения в пределах 30 мэВ – с полярностью растворителя. В многокомпонентном растворе энергия взаимодействия компонентов может незначительно отличаться от энергии взаимодействия двух ассоциированных молекул.

В спектре водного раствора ПВП–C<sub>60</sub>–Р полуширина π-полосы на 34 мэВ меньше полуширины π-полосы в спектре водного раствора комплекса ПВП–C<sub>60</sub>–ТФ и на 26 мэВ превышает полуширину π-полосы в спектре хлороформенного раствора последнего. Следовательно, в молекулярных центрах системы ПВП–C<sub>60</sub>–Р “выморожены” колебания с частотой 273 см<sup>-1</sup> (сфера–эллипс), но сохраняется подвижность C<sub>60</sub> относительно сольватно-полимерного комплекса. В спектрах ПВП–C<sub>60</sub>–Р и ПВП–C<sub>60</sub>–ТФ (рис. 1, кривые 2, 3) π-полосы смещены на 106 мэВ. Суммарная величина уменьшения полуширины (34 мэВ) и энергетического смещения π-полосы (106 мэВ) отличается на 26 мэВ от относительного смещения максимумов полос 258.2 и 267.5 нм (кривые 2, 3), т.е. на величину относительного смещения УФ-полос. Значит, величина смещения максимумов высокоэнергетических полос (166 мэВ) может служить характеристикой взаимодействия ПВП и C<sub>60</sub> в составе комплекса ПВП–C<sub>60</sub>–Р.

В совокупности гипсохромное смещение высоко- и низкоэнергетических полос (258 и 462 нм) в спектре комплекса ПВП–C<sub>60</sub>–Р относительно их положения в спектре водного раствора комплекса ПВП–C<sub>60</sub>–ТФ, подвижность C<sub>60</sub> относительно связанных с ней сольватно-полимерного комплекса и “вымораживание” колебания типа сфера–эллипс указывают на наличие локального взаимодействия полимер–фуллерен с энергией 166 мэВ. Подобное взаимодействие должно приводить к поляризации C<sub>60</sub>. Эти выводы совпадают с полученными из анализа данных ЯМР того же комплекса [6]. Допуская, что смещение максимума π-полосы относительно предполагаемого положения максимума неассоциированной молекулы C<sub>60</sub> характеризует полную энергию взаимодействия ПВП и C<sub>60</sub>, величина энергии физической адсорбции

оценена в 78% мэВ. Правомерно допустить, что адсорбция полярного  $C_{60}$  на поверхности молекулы ПВП является причиной "вымораживания" колебаний сфера-эллипс. Наблюдаемая во времени модификация спектра ПВП- $C_{60}$ -Р в виде роста фонового поглощения, а также уменьшение интенсивности и сужение  $\pi$ -полосы указывает на уменьшение подвижности  $C_{60}$  в составе комплекса за счет взаимодействия с большим числом функциональных групп ПВП. В этой связи относительно небольшое гипсохромное смещение максимума  $\pi$ -полосы фуллерена позволяет предположить перераспределение электронных состояний  $C_{60}$  и ПВП в сторону уменьшения энергии локального взаимодействия.

Аналогично в рамках предполагаемой зависимости положения максимума  $\pi$ -полосы от взаимодействия с другими молекулами, ее гипсохромное смещение в спектре водного раствора ПВП- $C_{60}$ -ТФ на 137 мэВ относительно предполагаемого положения максимума  $\pi$ -полосы неассоциированной молекулы  $C_{60}$  должно отвечать энергии взаимодействия  $C_{60}$ -ПВП. Батохромное смещение максимума  $\pi$ -полосы на ту же величину относительно положения максимума  $\pi$ -полосы в спектре хлороформенного раствора, а также соответствие спектральных значений на полувысоте рассмотренным выше характеристическим значениям 361 и 334 нм предполагает уменьшение энергии взаимодействия между двумя молекулами  $C_{60}$  в составе контактирующих комплексных центров. Тем самым необходимо допустить, что при растворении в воду переходят парные относительно  $C_{60}$  комплексные молекулярные центры, в которых молекула ПВП совместно с сольватной оболочкой выполняет роль экранирующей прокладки.

Представленные модели комплексных молекулярных центров, для комплексов, полученных разными методами, согласованы со спектральными особенностями спектров растворов в УФ-области. Правомерно допустить взаимосвязь особенностей низкоэнергетической области спектров с различиями взаимодействия ПВП и  $C_{60}$  в полярном и слабополярном растворителях.

Низкоэнергетический участок спектра хлороформенного раствора ПВП- $C_{60}$ -ТФ содержит (рис. 1, кривая б) узкую полосу 405.2 нм с фононными повторениями на частотах 273, 776 и 1420–1430 см<sup>-1</sup> (полосы с максимумами 410, 418.5 и 430 нм), спектральные особенности которой совпадают с полосой 407.2 нм, характерной для спектров  $C_{60}$  в неполярных растворителях. Кроме того, наблюдается полоса с максимумом 455 нм с фононным повторением на частоте 776 см<sup>-1</sup>. Модификация структуры фуллеренсодержащих молекулярных центров, выделенных из водной фракции композита, сопровождается усилением полосы 418.5 нм за счет полосы 405.2 нм и уменьшением интенсивностей полос 455 и 472 нм.

Наличие одинакового фононного повторения на частоте 776 см<sup>-1</sup> и одновременность тушения полос 405.2 и 455 нм в пользу полосы 418.5 нм указывает на взаимосвязь этих полос с одним фуллерен-полимерным центром. Соотношение интенсивностей и полуширины полос 405.2 и 455 нм позволяют предположить, что центр, ответственный за полосу 455 нм, входит как составная часть в центр, с которым связана полоса 405.2 нм. В этом контексте тушение полосы 455 нм и усиление полосы 418.5 нм может быть сопоставлено с уменьшением колебательной подвижности в результате формирования единой электронно-колебательной системы  $C_{60}$ -ПВП. Полоса 405.2 нм смещена на 15 мэВ относительно аналогичной полосы в спектрах растворов  $C_{60}$  в неполярных растворителях. Предполагая взаимосвязь полос 405.2 и 455 нм с единственным фуллерен-полимерным центром, правомерно допустить, что полоса 455 нм совместно с фононным повторением (472 нм) также гипсохромно смещены на указанную величину. С учетом предложенной поправки в 15 мэВ величины смещений полос 455 (457) и 462 нм относительно полосы 467 нм в спектре водного раствора ПВП- $C_{60}$ -ТФ отличаются в 2 раза. В комплексах ПВП- $C_{60}$ -Р и ПВП- $C_{60}$ -ТФ (водорастворимая фракция) существует одинаковый тип гидрофобного взаимодействия, однако в комплексе ПВП- $C_{60}$ -ТФ такое взаимодействие симметрично по отношению к функциональным группам ПВП, что согласуется с предполагаемым димерным составом комплексного молекулярного центра. Уменьшение полуширины полосы 455 нм до 26 мэВ в сравнении с полушириной полос с максимумами 462 и 467 нм может быть связано с уменьшением числа функциональных групп ПВП, взаимодействующих с  $C_{60}$ , и в совокупности с отсутствием фононных повторений полосы 418.5 нм указывает на локальный тип взаимодействия.

Наличие полос 418.5 и 455 нм в спектрах хлороформенного раствора комплексов ПВП- $C_{60}$ -ТФ, выделенных из водного раствора, означает, что в результате диффундирования растворителя через оболочку ПВП не происходит полного разрушения фуллерен-полимерного центра, но лишь уменьшается число функциональных групп ПВП, взаимодействующих с  $C_{60}$ . Правомерно допустить, что полосы 405.2, 418.5 и 455 нм отражают симметрию взаимодействия определенных групп ПВП с  $C_{60}$  в фуллерен-полимерном комплексе.

Взаимодействие именно полярных групп ПВП с C<sub>60</sub> в составе водорастворимого комплекса ПВП–C<sub>60</sub>–ТФ, переведенного в хлороформ, подтверждается результатом сравнительного анализа спектров этого комплекса со спектром раствора C<sub>60</sub> в 1-метил-2-пирролидоне (МП), т.е. в растворителе, структура молекулы которого является подобием структуры мономерного звена ПВП.

Спектр комплекса C<sub>60</sub> с МП в ацетонитриле помимо полос в УФ-области содержит полосу с максимумом 420.6 нм, относительная интенсивность и полуширина которой коррелирует с теми же параметрами полосы 405.2 нм. Полоса 420.6 нм смещена относительно характеристической полосы 407.2 в спектрах растворов фуллерена в неполярных растворителях на 97 мэВ (776 см<sup>-1</sup>). Однаковые спектральные особенности полос 418.5 и 420.6 нм указывают и на совпадение состава и структуры фуллеренсодержащих молекулярных центров. Проявление активного в КР-спектрах колебательного состояния 776 см<sup>-1</sup> в смещении полосы 407.2 нм, а также "вымораживание" фононных повторений на частотах 273 и 1424 см<sup>-1</sup> указывает на то, что структура центра, образующегося в МП, включает в его состав молекулы МП. Поэтому незначительное уширение и уменьшение относительной интенсивности полосы 418.5 нм в сравнении с полосой 420.6 нм может быть сопоставлено со снижением добротности электронно-колебательного резонатора вследствие включения в его состав элементов полимерной молекулы, неизбежно взаимодействующих через остальные фрагменты с окружением.

Аномально узкие полосы 405.2 (ПВП–C<sub>60</sub>–ТФ) и 407.2 нм (C<sub>60</sub>–неполярный растворитель) с фоновыми повторениями на частотах, активных в КР-спектрах фуллерита C<sub>60</sub>, можно рассматривать как результат резонансного возбуждения высокосимметричного центра, что соответствует электронному переходу [15]. В этом контексте полоса люминесценции с максимумом 409 нм (рис. 2) характеризует переход на электронно-колебательный уровень возбужденных C<sub>60</sub>, что подтверждает слабый тип взаимодействия в рассматриваемом комплексном молекулярном центре.

В спектрах молекулярных растворов длинноволновые малоинтенсивные полосы обычно связывают с агрегированием молекул. В колебательных спектрах поглощения фуллерита в области 400–900 см<sup>-1</sup>, чувствительной к межмолекулярным взаимодействиям, в результате всестороннего сжатия образцов (квазигидростатическим методом), наблюдается относительное усиление полос 774–800 см<sup>-1</sup>, которое вполне определенно связывают с димеризацией в решетке фуллерита [16].

Тем самым наиболее вероятной моделью центра, удовлетворяющей представленным данным, является димерный фуллереновый комплексный молекулярный центр, обладающий зеркальной симметрией и относительно слабым взаимодействием с окружением, когда можно пренебречь рассеянием энергии при его возбуждении. В комплексном центре C<sub>60</sub>–МП–C<sub>60</sub> следует допустить взаимоортогональную ориентацию молекул растворителя вокруг C<sub>60</sub> и в объеме между парой C<sub>60</sub>. В комплексном центре C<sub>60</sub>–ПВП–C<sub>60</sub> структурные участки циклических фрагментов ПВП должны располагаться симметрично вокруг оси C<sub>60</sub>–C<sub>60</sub> и образовывать единый энергетический уровень с частично поляризованными π-состояниями C<sub>60</sub>.

В рамках модели димерного фуллеренового центра формирование уровня, отвечающего полосам 405 или 407 нм, может быть представлено как суперпозиция π-электронных состояний неассоциированной молекулы и электронных состояний донора, смещенных на низкоэнергетический уровень C<sub>60</sub> как акцептора, что соответствует E<sub>a</sub>(C<sub>60</sub>). Величины E<sub>a</sub>(C<sub>60</sub>) и E<sub>π</sub>(C<sub>60</sub>) эквидistantны относительно энергетического положения максимума полосы, связываемой с димером C<sub>60</sub>, что также позволяет рассматривать энергетический уровень димерного центра как суперпозицию электронных состояний.

Равновесное состояние C<sub>60</sub> в решетке фуллерита и уменьшение межмолекулярного расстояния до 3 Å в сравнении с межслоевым расстоянием в графите – 3.36 Å позволяет рассматривать делокализованные π-электронные состояния одной из молекул фуллерена как смещенные на низкоэнергетический уровень соседней. Равнотенность молекул позволяет говорить о формировании низкоэнергетического уровня, который должен быть одной из фундаментальных характеристик кристалла фуллерита. Рассматривая димер в качестве элементарной структурной единицы для аналогичной энергетической оценки правомерно использовать величину запрещенной зоны E<sub>0</sub>(C<sub>60</sub>) = 1.87 эВ и величину E<sub>π</sub>(C<sub>60</sub>) = 3.43 эВ. Указанные величины также являются эквидistantными относительно E<sub>a</sub>(C<sub>60</sub>).

Согласно изложенному выше, аналогичная энергетическая оценка электронных состояний в центре C<sub>60</sub>–ПВП–C<sub>60</sub> должна проводиться с учетом возбуждения одного из колебательных состояний C<sub>60</sub>. Предполагая поляризацию π-состояний C<sub>60</sub> в составе высокосимметричного комплекса и взаимодействие между C<sub>60</sub> и ПВП в этом центре, можно полагать активными колебания на частоте 1424 см<sup>-1</sup>. Подобному электронно-колебатель-

ному состоянию должна отвечать полоса с максимумом около 382 нм. Максимумы полос 381 и 462 нм, наблюдаемые в спектре, эквидистантны по отношению к максимуму полосы 418.5 нм. Тем самым, результатом суперпозиции электронно-колебательных состояний в высокосимметричном центре может быть электронный переход.

Приведенные данные вполне определенно указывают на взаимосвязь спектральных особенностей в видимой и УФ-областях спектра с одним фуллерен-полимерным центром. Возможность получения одинакового результата при использовании различных моделей взаимодействия составных компонентов комплексного молекулярного центра отвечает энергетическому механизму самоорганизации.

Изложенное выше позволяет предложить следующую модель формирования комплекса ПВП- $C_{60}$ -P. Первоначально происходит кулоновское включение пиrrолидоновых циклов ПВП в межмолекулярный промежуток двух молекул  $C_{60}$  в составе фрактального агрегата. Удаление растворителей и совместное осаждение динамически равновесных комплексных центров приводит к асимметрии взаимодействия ПВП с  $C_{60}$ , преимущественно за счет фуллерен-фуллеренового взаимодействия и адсорбции поляризованных  $C_{60}$  молекулами ПВП. Растворение в воде затронет только  $C_{60}$ , связанные с ПВП, что не исключает перевод в воду агрегатов фуллерена в составе клубка молекулярных комплексов. Твердофазное взаимодействие в отсутствие растворителя не препятствует взаимному удалению надмолекулярных образований.

Причиной разрушения порошкообразных частиц фуллерита до надмолекулярного уровня при механическом измельчении совместно с диэлектриком наиболее вероятно являются электростатические разряды, регистрируемые, например, как электроимпульсная металлизация порошкообразных частиц AgI, в случае введения его в состав порошков. Кроме того, наблюдается зависимость эффективности твердофазного взаимодействия от влажности полимера. Разрушение частиц полимера до молекулярного уровня является вторичным процессом, так как происходит только в присутствии фуллерита. Наиболее вероятной причиной ультрадиспергирования ПВП следует считать известный факт понижения прочности материалов за счет уменьшения поверхностной энергии при адсорбции поверхностно-активных соединений при одновременном механическом воздействии (эффект Ребиндера). В настоящей работе затруднительно дать адекватную картину разрушения полимера при адсорбции молекулярных агрегатов

$C_{60}$ . Однако стадия образования комплексного молекулярного центра в целом совпадает с моделью в растворе с той разницей, что симметрия центра сохраняется. Тем самым, наиболее вероятной реагирующей частицей в обоих методах синтеза является димер  $C_{60}$ , для которого снимаются химические ограничения неполярной молекулы.

Основной отличительной особенностью твердофазного метода является отсутствие растворителя, способного конкурировать за потенциально активные центры и препятствующего поляризации электронных состояний  $C_{60}$ . Следовательно, твердофазный метод синтеза может быть использован в реакциях, которые невозможны в присутствии растворителя.

Работа выполнена в рамках Российской научно-технической программы "Актуальные направления в физике конденсированных сред", направление "Фуллерены и атомные кластеры".

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bensasson R.V., Bienvenue E., Dellinger M., Leach S., Seta P. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 13. P. 3492.
2. Kisilev O.I., Kozeletskay K.N., Melenevskaya E.Yu., Vinogradova L.V., Kever J.J., Klenin S.I., Zgonnik V.N., Dumpis M.A., Piotrovsky L.B. // Molecular Crystals and Liquid Crystals. Science and Technology. Section C. Molecular Materials. 1998. V. 11. № 1/2. Pt. 2. P. 121.
3. Wang G.-W., Komatsu K., Murata Y., Shiro M. // Nature. Letter to Nature. 1997. V. 387. № 5. P. 583.
4. Туманов Л.Л., Волков Г.А., Шаспен А.В., Корсунский Б.Л. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 4. С. 814.
5. Рыбин В.В., Жуковский И.М. // Физика твердого тела. 1978. Т. 20. № 6. С. 1829.
6. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С., Кевер Е.Е., Литвинова Л.С., Новокрецнева А.В., Сушко М.А., Кленин С.И., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1854.
7. Yamakoshi Y.N., Yagami T., Fukuhara K., Sueyoshi S., Miyata N. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. P. 925.
8. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // Успехи физ. наук. 1995. Т. 165. № 9. С. 997.
9. Меленевская Е.Ю., Резников В.А., Литвинова Л.С., Виноградова Л.В., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 5. С. 864.
10. Афросимов В.В., Басалаев А.А., Панов М.Н. // Журн. техн. физики. 1996. Т. 66. № 5. С. 1020.

11. Чистяков А.Л., Станкевич И.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 9. С. 1680.
12. Волл В.А. // Физика и техника полупроводников. 1995. Т. 29. № 10. С. 2071.
13. Козырев С.В., Роткин В.В. // Физика и техника полупроводников. 1993. Т. 27. № 9. С. 1409.
14. Безмельницин В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195.
15. Gallagher S.H., Armstrong R.S., Lay P.A., Reed C.A. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 16. P. 5817.
16. Давыдов В.А., Кащеварова Л.С., Рахманова А.В., Сенявин В.М., Агафонов В., Сеоля Р., Шварк А. // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 68. № 16. С. 881.

## Solid-Phase Interaction of C<sub>60</sub> Fullerene with Poly(N-vinylpyrrolidone)

V. A. Reznikov, E. Yu. Melenevskaya, L. S. Litvinova, and V. N. Zgonnik

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

**Abstract**—It was shown that the solid-phase interaction of C<sub>60</sub> fullerite with a polymer takes place during the joint grinding of powders. A comparative analysis of the absorption electronic spectra of the aqueous and chloroform solutions of C<sub>60</sub>–polymer complexes prepared by various methods was performed using known data for C<sub>60</sub> fullerene obtained by vibrational spectroscopy. It was found that the fullerene–polymer complex synthesized by a method, involving an evaporative concentration of solution, is characterized by the formation of a local bond of the donor–acceptor type. In a complex of the same composition prepared without a solvent, the bonds of the hydrophobic type are uniformly distributed over the surface of the C<sub>60</sub> molecule.