

УДК 541.64:539.2

ГИДРОКСИЛИРОВАННЫЕ ФУЛЛЕРЕНЫ И ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИУРЕТАНЫ¹

© 2007 г. Э. Р. Бадамшина, М. П. Гафурова

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семёнова, 1*

Обобщены и проанализированы методы получения гидроксилированных фуллеренов, в которых гидроксильные группы присоединены как непосредственно к фуллереновому каркасу, так и через разнообразные линкеры. Рассмотрены способы синтеза ПУ на основе гидроксифуллеренов обоих типов, в результате которых получены линейные, сетчатые и звездообразные полимеры с ковалентно связанным фуллереном. Описаны физические, физико-химические и физико-механические свойства фуллеренсодержащих ПУ.

За двадцатилетие, прошедшее со времени открытия аллотропной формы углерода фуллерена, сформировалась и успешно развивается новая область науки – наука о фуллеренах. Еще в начале 90-х годов XX века среди части ученых было мнение, что фуллерены не найдут широкого практического применения и тем более не станут материалами с большим потенциалом применения в самых разнообразных областях (материаловедении, химии, медицине и т.д.) [1]. Однако, как показывает анализ состояния работ по фуллеренам за последние 15 лет, интерес к ним в мировой науке не ослабевает: формируются новые направления исследований, выявляются неожиданные возможности использования фуллеренов и их производных как для решения фундаментальных задач, так и для создания новых материалов, причем в области исследований по фуллеренам Россия находится в четверке мировых лидеров [2, 3].

Одним из успешно развивающихся направлений науки о фуллеренах является изучение способов синтеза, свойств и областей применения фуллеренсодержащих полимеров, которые, как предполагалось, должны совместить уникальные свойства фуллерена с полезными свойствами обычных полимеров. Получен ряд фуллеренсодержащих полимеров, обладающих многими не-

обычными свойствами фуллерена. При этом часто отмечали улучшение свойств исходных полимеров, что связано с влиянием фуллерена как наночастицы на формирование структуры и свойств полимеров и материалов на их основе [4–11]. К настоящему времени установлено, что фуллеренсодержащие полимеры могут найти применение, в частности, в электронике, оптике, сенсорной и телекоммуникационной технологиях, медицине, биологии. Дальнейшее интенсивное развитие работ по получению фуллеренсодержащих полимеров открывает реальные перспективы использования их при создании электронных и оптических приборов, проводящих полимерных композитов, в качестве фото-проводников, полиэлектролитов, электродных материалов, катализаторов, конструкционных материалов, средств индивидуальной защиты и т.д. [5, 12, 13].

Фуллеренсодержащие полимеры можно разделить на два типа: полимеры, в которых фуллерен химически связан с полимерной матрицей, и полимеры, модифицированные добавками фуллерена [5, 14–18]. Первые в свою очередь классифицируют по типу расположения фуллерена: в основной цепи (“жемчужное ожерелье”), на концах цепей, в боковых цепях (“браслет с подвеской”), звездообразные и сверхразветвленные полимеры, в которых фуллерен выступает в роли ядра или находится на концах лучей, трехмерные полимеры с фуллереновыми узлами сшивки.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-97201).

E-mail: badamsh@ictp.ac.ru (Бадамшина Эльмира Раипатовна)

К настоящему времени опубликовано множество статей и ряд обзоров [5, 12, 17], посвященных фуллеренсодержащим полимерам. Среди них мало работ по синтезу фуллеренсодержащих ПУ, еще меньше исследований свойств этих полимеров, несмотря на то, что полиуретановые материалы (пластмассы, синтетический каучук, пенополиуретаны, краски, адгезивы) являются одними из наиболее широко применяемых полимерных материалов.

В принципе, можно представить два пути получения фуллеренсодержащих полимеров, в том числе и фуллеренсодержащих ПУ: включение фуллерена или его функционализированных производных в химическую структуру полимера и диспергирование фуллерена в полимерах без образования химических связей между макромолекулами и молекулами фуллерена.

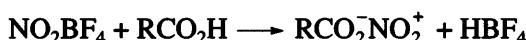
Анализ литературных данных свидетельствует о том, что в первом случае стратегия синтеза фуллеренсодержащих полимеров включает, в качестве начальной стадии, получение функциональных производных фуллерена, для чего используют его способность благодаря акцепторным свойствам выступать в качестве основы для закрепления различных заместителей. Так, получены фуллерены с карбоксильными [19], этоксидиметилсилильными группами [20], карбоксильными и гидроксильными группами в одном аддукте [21], нитрогруппами [22], гидроксильными и другими группами. Функциональные производные фуллерена, используемые в качестве "строительных" элементов в органическом синтезе, в том числе при синтезе фуллеренсодержащих ПУ, одновременно способствуют приданию фуллерену растворимости в органических средах. Для получения фуллеренсодержащих ПУ по классической схеме уретанообразования необходимо наличие фуллерена с гидроксильными группами, способными взаимодействовать с изоцианатными группами сореагента.

В настоящем обзоре рассмотрены работы, касающиеся синтеза и свойств фуллеренсодержащих ПУ, включая получение исходных соединений – гидроксилсодержащих фуллеренов.

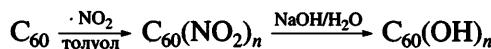
Анализ публикаций по гидроксилсодержащим фуллеренам показал, что эти соединения следует

разделить на два типа: тип А – фуллеренолы, в которых гидроксильные группы присоединены непосредственно к атомам углерода фуллерена; тип Б – соединения, гидроксильные группы которых входят в состав линкеров (алкилы, арилы, амины и другие), присоединенных к фуллерено-вому каркасу.

В работах [22–27] описаны способы синтеза фуллеренолов. По методам, приведенным в статьях [23, 24], сначала были получены полинитроаддукты фуллерена $C_{60}(NO_2)_n$, гидролиз которых привел к образованию фуллеренолов. При этом было использовано известное свойство нитрогрупп, присоединенных к фуллерену, – большая подвижность и, как следствие, возможность их легкого замещения различными нуклеофилами. В работе [23] синтезировали $C_{60}(NO_2)_n$ по реакции фуллерена со смесью серной и азотной кислот при 95°C или с тетрафторборатом нитрония в присутствии органических кислот в метиленхлориде при комнатной температуре в среде инертного газа:



Синтез фуллеренолов по методу [24] через образование $C_{60}(NO_2)_n$ (при взаимодействии фуллерена с нитритом натрия в концентрированной азотной кислоте) был проведен *in situ* и, по мнению авторов, является самым простым и удобным, а выход приемлемым:

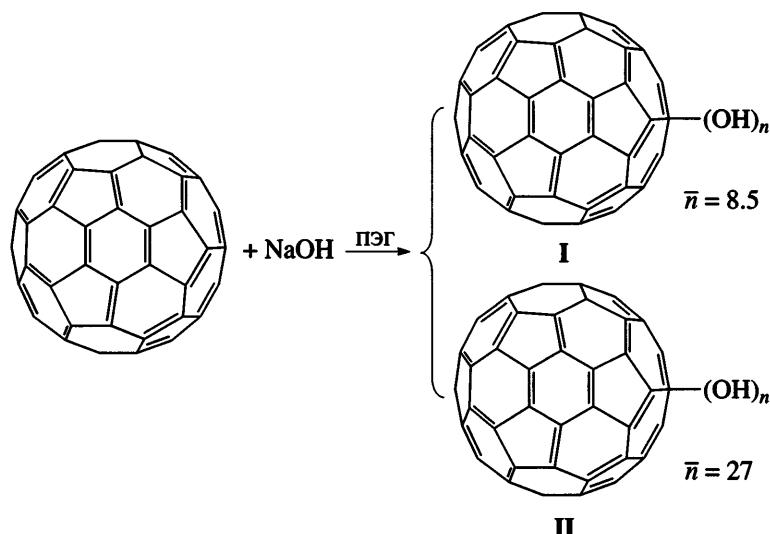


Полученные в работах [23, 24] фуллеренолы "содержали по крайней мере 16 гидроксильных групп".

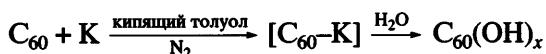
Другой способ синтеза с количественным выходом фуллеренолов, содержащих 10–12 гидроксильных групп, включает циклосульфирование фуллерена дымящейся серной кислотой (55°C, атмосфера инертного газа) с последующим гидролизом полициклосульфированных производных водным раствором щелочи при комнатной температуре или водой при 85–90°C [25].

В работе [26] описан метод получения фуллеренолов при взаимодействии бороводородных производных фуллерена со смесью H_2O_2 и $NaOH$. Последний был также использован для быстрого гидроксилирования фуллерена в двухфазном растворе толуол–вода с использованием в качестве катализатора фазового переноса гидрокситетра-(*n*-бутил)аммония [22]. В

случае, когда катализатором фазового переноса служил ПЭГ молекулярной массы 200 или 400, в зависимости от условий проведения процесса (порядок ввода реагентов, концентрация щелочи) были получены водонерастворимые (I) и водорастворимые (II) фуллеренолы, устойчивые на свету, при нагревании и в основной среде [27]:



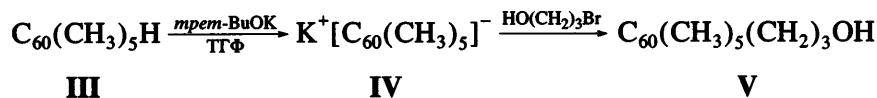
Водонерастворимые фуллеренолы содержат в среднем 8.5, а водорастворимые – 27 гидроксильных групп на одно ядро фуллерена. Авторы работы [27] отмечают, что по своим свойствам полученные $C_{60}(OH)_n$ выгодно отличаются от свойств фуллеренолов, синтезированных по реакции фуллерена с металлическим калием:



В обзоре [22] обобщены многие методы гидроксирования фуллеренов, рассмотрены механизмы реакций полициклосульфирования, полинитрования фуллеренов, приводящих к образова-

нию продуктов, гидролизом которых получали фуллеренолы с различным содержанием гидроксильных групп.

Анализ публикаций по синтезу гидроксилсодержащих фуллеренов типа Б свидетельствует о том, что производные такого рода, где гидроксильные группы входят в состав различных линкеров, присоединенных к фуллереновому каркасу, содержат меньшее количество гидроксильных групп по сравнению с фуллеренолами. Так, в работе [28] приведен синтез моногидроксиметилфуллерена $C_{60}(CH_3)_5(CH_2)_3OH$:



Авторы предложили двухстадийный метод введения гидроксильных групп в продукты пента-

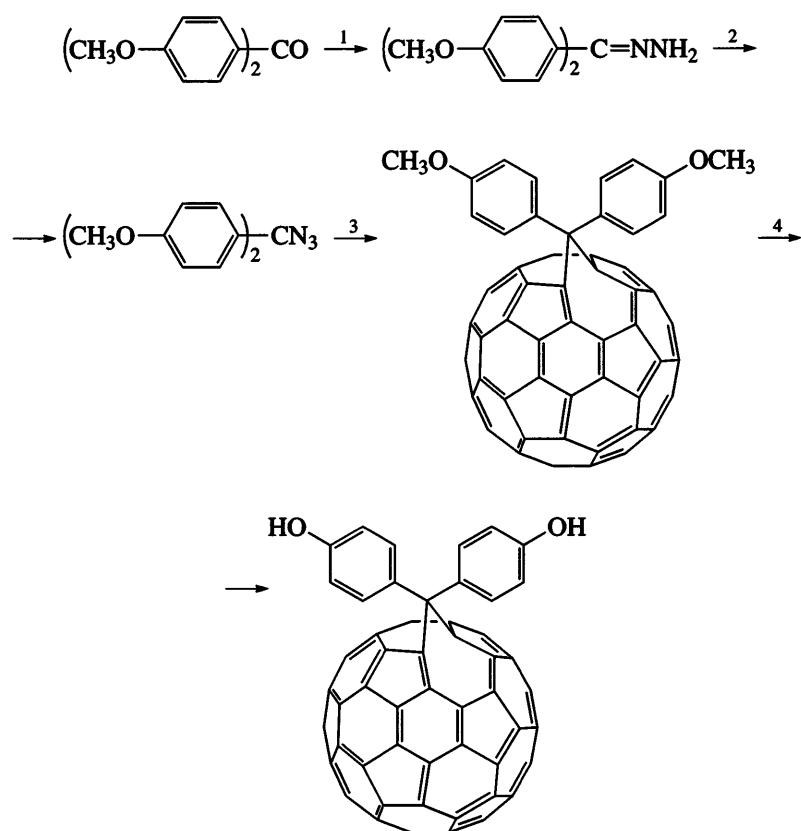
присоединения различных органических радикалов к фуллерену, синтезируемые реакцией фул-

лерена с Cu-органическими соединениями. Образующиеся пентааддукты типа III легко превращаются в циклопентадиениды типа IV, моноалкилирование которых, в частности, гидроксиалкилгалогенидами при стехиометрическом соотношении реагентов в мягких условиях дает OH-производное фуллерена с выходом более 90%.

Этот метод позволяет избежать главной проблемы, возникающей при непосредственном введении функциональной группы в фуллерен – получения смеси продуктов. Однако считать этот

метод двустадийным можно только условно, поскольку предварительно необходимо получить Cu-органический реагент взаимодействием PhMgBr с $\text{CuBr} \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$, затем по его реакции с фуллереном синтезировать циклопентадиенильный металлокомплекс $\text{C}_{60}\text{Ph}_5 \cdot \text{CuPh}$, который под действием NH_4Cl в водной среде превратить в пентааддукт $\text{C}_{60}\text{R}_5\text{H}$ [29, 30].

Функционализированное соединение фуллерена с двумя гидроксильными группами $\text{C}_{61}(\text{PhOH})_2$ было получено следующим образом [31]:



1. NH_2NH_2 /кипящий этанол, 86%.

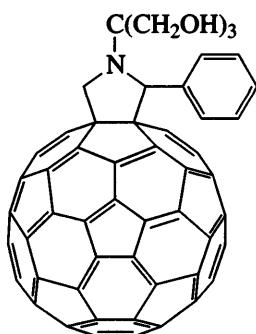
2. HgO /петролейный эфир, комнатная температура.

3. C_{60} /толуол, комнатная температура, 73%.

4. BBr_3 /*o*-дихлорбензол, от 0°C до комнатной температуры, 94%.

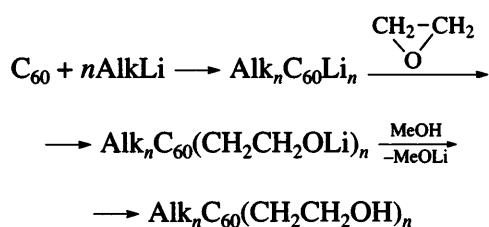
В работе [32] синтезирован функционализированный фуллерен, содержащий три гидроксиль-

ные группы, присоединенные к ядру фуллерена через замещенный пирролидин:



Это соединение, имеющее лучшую растворимость в органических растворителях (ТГФ, толуол, ДМФА) по сравнению с фуллереном, получено с хорошим выходом при взаимодействии фуллерена, трицина ($(\text{HOCH}_2)_3\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) и хроматографически очищенного бензальдегида.

Первые полигидроксиалкилфуллерены (ПГАФ), содержащие в среднем пять гидроксильных групп, синтезированы сочетанием двух известных реакций [33]: алкилирования фуллерена избытком литийалкана [34, 35] и взаимодействия образовавшегося аддукта с избытком окиси этилена [36]. Однако для получения ПГАФ эти реакции использованы впервые:



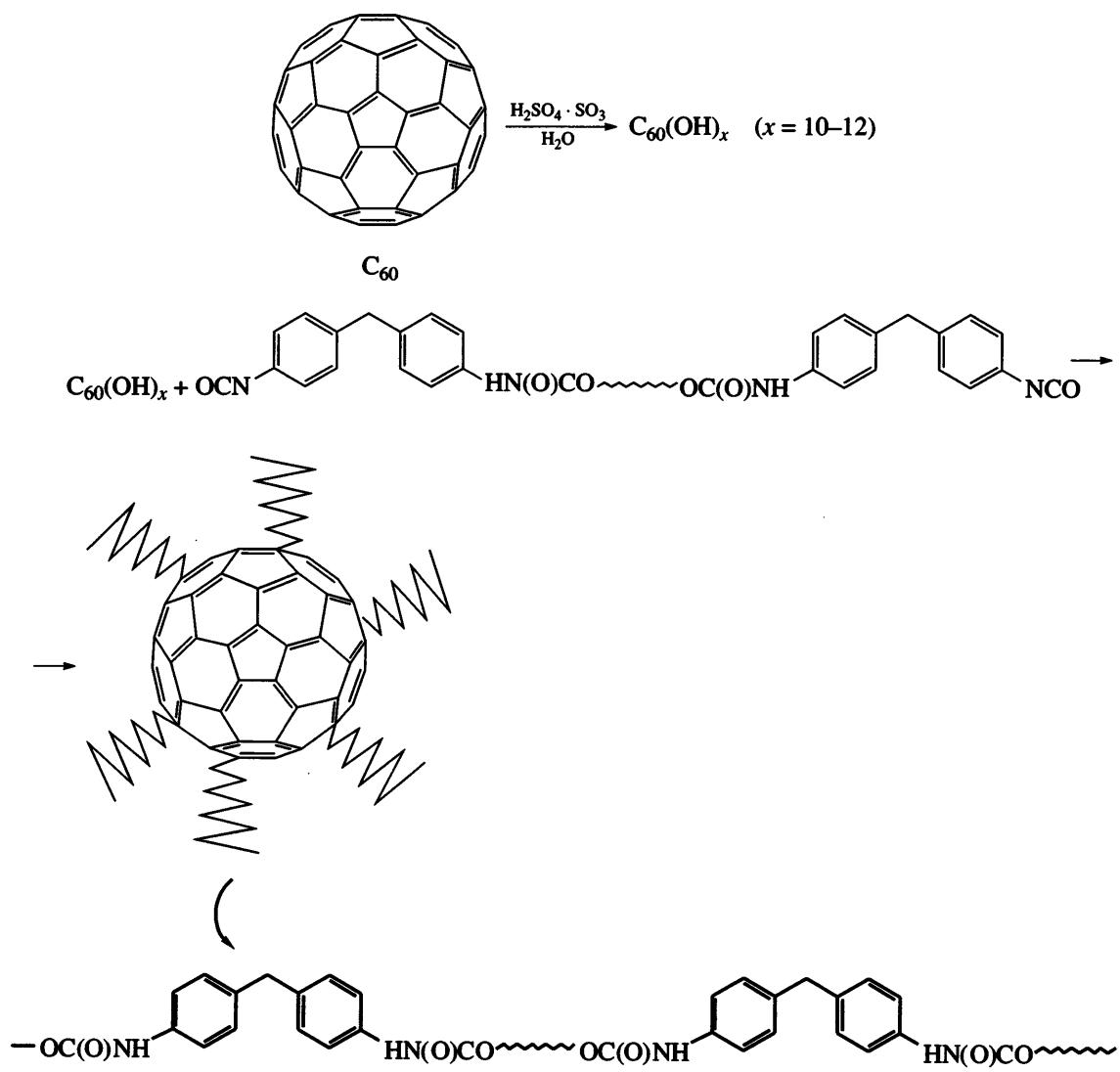
В качестве литийалкана выбран *втор*-BuLi. Для увеличения выхода ПГАФ и полного расходования фуллерена реакцию проводили при мольном соотношении *втор*-BuLi : фуллерен = 16. Полученные ПГАФ хорошо растворимы в полярных и неполярных органических растворителях. Важно, что наличие большого количества алкильных фрагментов в ПГАФ обеспечивает их растворимость в олигомерах различной химической природы [37]. Таким образом, подобная функционализация фуллерена является одним из инструментов преодоления главного препятствия его использования – ограниченной растворимости. Разработанный способ синтеза ПГАФ открывает широкие возможности для получения производных фуллерена с самыми разнообразными заместителями. Этим методом недавно синте-

зирован функционализированный фуллерен, содержащий этоксидиметилсilyльные группы, в которых атомы кремния связаны непосредственно с углеродом фуллерена. Полученные производные могут быть использованы при модификации силоксановых каучуков для создания герметиков нового поколения. Синтезирован также полибутилполихлоридринфуллерен – прекурсор эпоксипроизводных фуллерена, перспективных модификаторов эпоксидных смол [20].

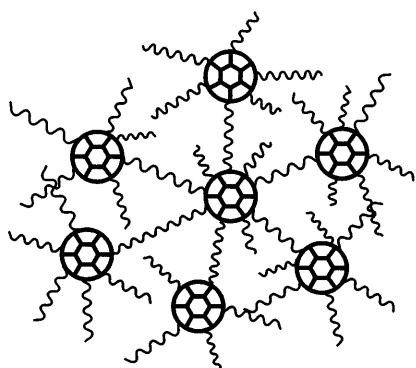
При обилии работ по синтезу гидроксилсодержащих фуллеренов следует отметить недостаток внимания исследователей к анализу функциональности и распределения по типам функциональности указанных соединений, в то время как от этих параметров во многом зависят и структура образующихся фуллеренсодержащих полимеров, в частности фуллеренсодержащего ПУ, и их молекулярно-массовые характеристики.

При немалом количестве методов получения гидроксилсодержащих фуллеренов далеко не все из них могут быть использованы для синтеза фуллеренсодержащих ПУ либо из-за своей сложности, либо в силу нестабильности фуллеренсодержащих продуктов, либо из-за недостаточной совместимости с компонентами уретановых систем.

Первые фуллеренсодержащие ПУ получены на основе фуллеренолов, синтезированных по методу [25], путем ковалентного присоединения к ним полимерных молекул [38]. В качестве прививаемого к фуллеренолу полимера был использован макродиизоцианат – продукт взаимодействия поли(тетраметиленоксид)гликоля с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом. Во избежание сшивок этот преполимер брали в большом избытке по отношению к фуллеренолу, выдерживая соотношение функциональных групп NCO : OH, близкое к 10. Авторы получили высоковязкий, растворяющийся в обычных растворителях звездообразный фуллеренсодержащий ПУ, имеющий шесть полимерных лучей полиэфирной природы:



При соотношении NCO : OH < 10 образуется сетчатый фуллеренсодержащий ПУ, а при эквимольном соотношении функциональных групп – густосшитый полимер, схематически представленный ниже.



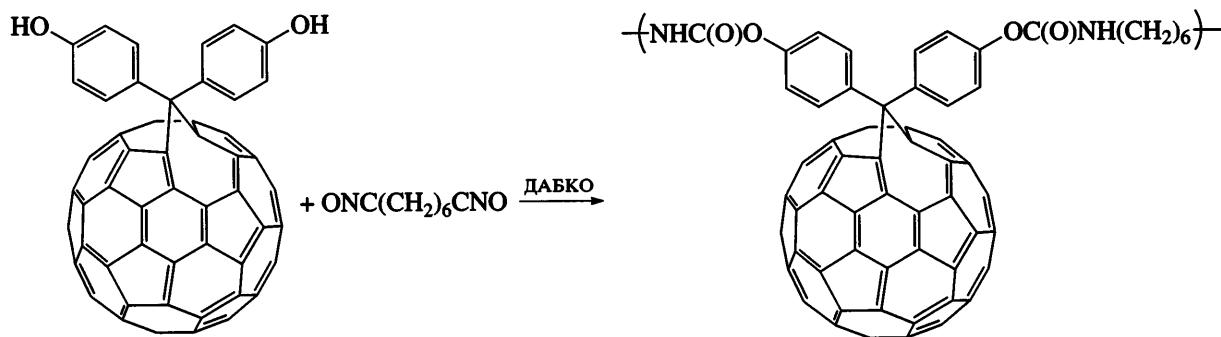
Выяснилось, что физико-механические характеристики у сетчатых фуллеренсодержащих ПУ лучше, чем у модельных линейных аналогов (на основе того же макродиизоцианата и 1,4-бутандиола) и модельных сетчатых ПУ (на основе макродиизоцианата и 1,1,1-три(гидроксиэтил)этана). Так, разрывное удлинение фуллеренсодержащих ПУ (580%) в 16 раз превышает таковое линейных ПУ и в 9 раз – модельного сетчатого полимера. Термомеханический анализ показал, что “порог пенетрации составляет 120, 130 и 190°C для линейного и сетчатого полиуретанов, не содержащих фуллерен, и фуллеренсодержащих ПУ соответственно” [22, 39]. Столь значительное улучшение свойств сетчатых, фуллеренсодержащих ПУ по сравнению с модельными сетчатыми ПУ – очень интересный факт, однако, по нашему мнению

нию, сравнение свойств сетчатых фуллеренсодержащих ПУ со свойствами линейных ПУ вряд ли можно считать корректным.

В работе [17] по реакции преполимеров с фуллеренолом также получили звездообразные полимеры, проявляющие повышенную термостабильность по сравнению с соответствующим линейным ПУ и аналогичными эластомерами, сшитыми 1,1,1-три(гидроксиметил)этаном. Это убедительно свидетельствует о существенном преимуществе использования гидроксилсодержащих фуллеренов в качестве сшивающих агентов в синтезе ПУ-эластомеров для создания материалов с улучшенной термомеханической стабильностью. Сетчатые фуллеренсодержащие ПУ оказа-

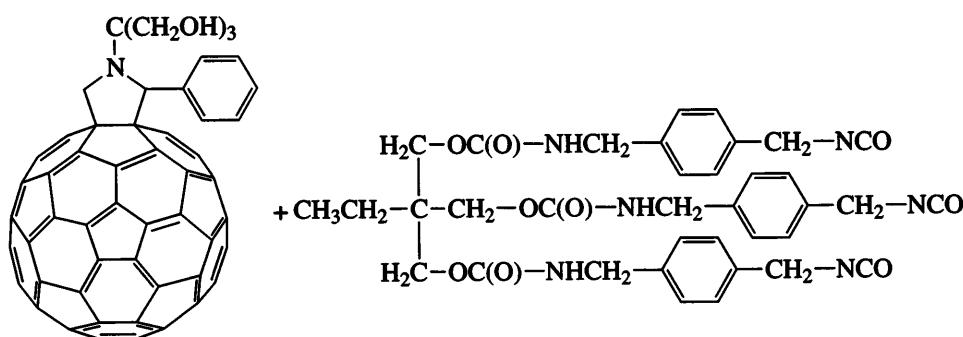
лись удобными для использования в роли поддерживающей полимерной матрицы, на поверхность которой наносили тончайший проводящий слой (полимер анилина 20 мкм). Такой композит, обладая высокой проводимостью, не теряет ее и не изменяет своих механических свойств даже при растяжении 500%.

По реакции бис-(гидроксиарил)фуллерена $C_{61}(PhOH)_2$ с эквимольным количеством гексаметилендиизоцианата при нагревании в присутствии катализатора 1,4-диазабицикло-[2,2,2-октана] (ДАБКО) довольно просто был получен фуллеренсодержащий ПУ с выходом 60% [31]. В нем молекулы фуллерена находятся в боковых цепях (полимер типа “браслет с подвеской”):



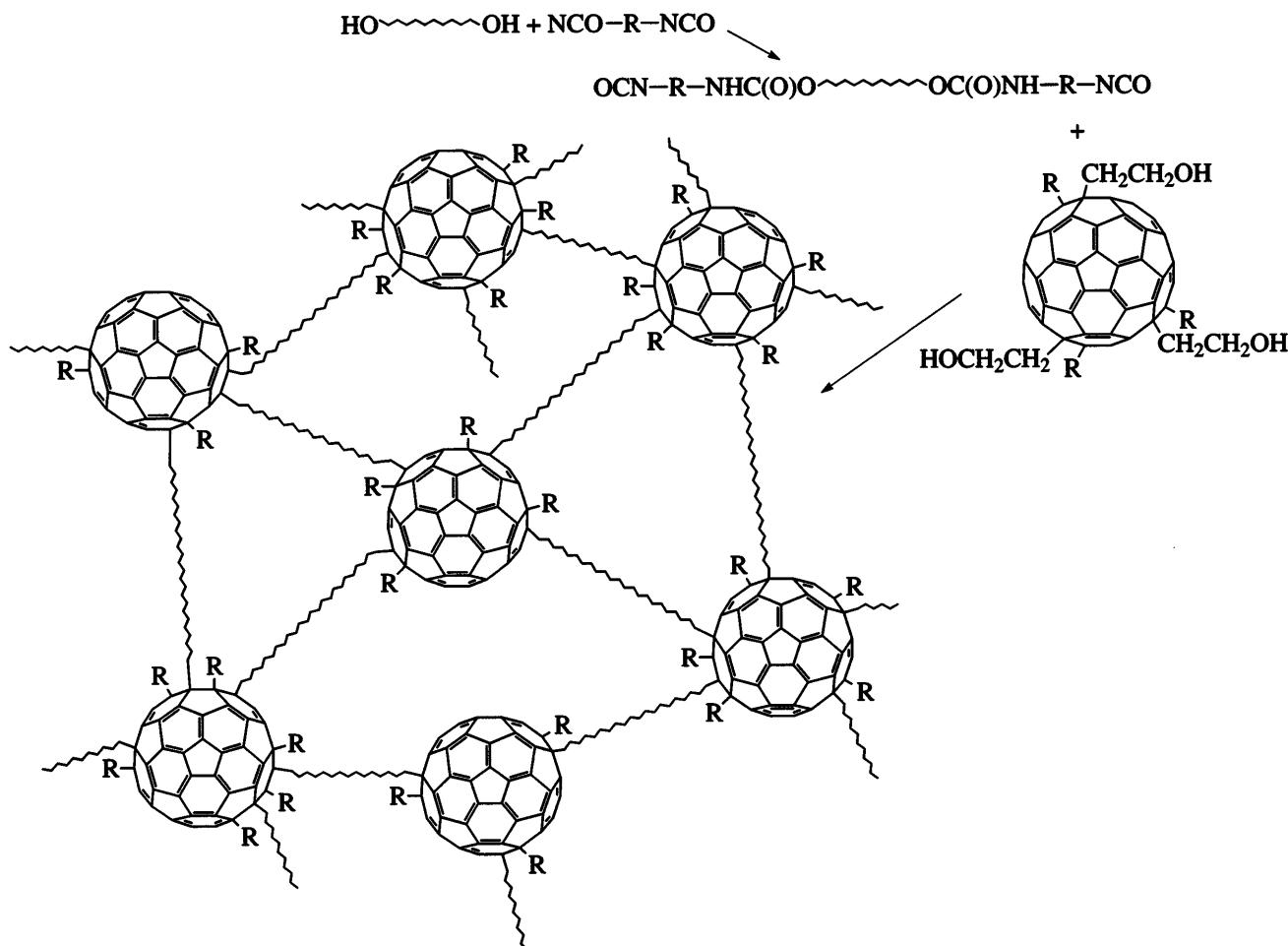
Синтезированный фуллеренсодержащий ПУ авторы исследовали методами спектроскопии в УФ- и видимой областях и циклической вольтамперометрии. Они пришли к следующему выводу: имеет место “замечательный перенос электронной структуры фуллерена, что является обнадеживающим результатом, предвещающим необычные свойства продуктов, полученных из этих полимеров”.

Для синтеза сшитых полиуретановых пленок, обладающих ультрабыстрой нерезонансной оптической нелинейностью третьего порядка на длине волн, используемых в телекоммуникации, был с успехом применен гидроксилсодержащий фуллерен, содержащий три гидроксильные группы [32] в реакции с полифункциональным изоцианатом [32, 40]:



До настоящего времени, как следует из немногочисленных публикаций по фуллеренсодержащим полиуретанам, все они были получены только на основе различных гидроксилсодержащих фуллеренов, т.е. путем ковалентного связывания фуллерена с полимерной матрицей. В работе [37] авторы впервые применили два подхода к синтезу фуллеренсодержащих ПУ – допиривание нативного фуллерена в реакционную смесь и синтез фуллеренсодержащих ПУ с использованием полученных ими производных фуллерена ПГАФ [33].

Предполагалось, что растворимые в органических растворителях и олигомерах различной природы ПГАФ могут представлять интерес в качестве спивающих агентов для синтеза наноматериалов – ПУ с фуллереновыми узлами спивки. С целью исследования свойств таких фуллеренсодержащих ПУ и сравнения их с полимерами, полученными с использованием традиционных спивающих агентов – триолов, был синтезирован спицый фуллеренсодержащий ПУ на основе олигооксипропиленгликоля, 2,4-толуилендиизоцианата и ПГАФ:



Исследование физико-механических свойств полученного фуллеренсодержащего ПУ и сравнение их со свойствами ПУ, синтезированного в тех же условиях, но со стандартным триолом, по-

казалось, что эффективная концентрация узлов сетки при использовании ПГАФ примерно равна расчетной, чего не наблюдается в случае стандартных трифункциональных спиртов. Данный

Физико-механические свойства полиуретанмочевин, полученных при введении фуллерена в реакционную смесь

$[C_{60}] \times 10^7$, моль/см ³	$v_e^* \times 10^4$, моль/см ³	Напряжение при разрыве σ_p , МПа	Модуль E , МПа	Разрывное удлинение ϵ_p , %
0	6.71	26.6	32.8	482
1.03	12.05	32.4	32.2	580
1.99	14.29	35.1	50.0	560
2.85	17.24	32.9	55.5	340
3.99	20.41	30.1	43.4	323

* Эффективная концентрация узлов сшивки.

факт свидетельствует о меньшей внутримолекулярной ассоциации гидроксильных групп в ПГАФ по сравнению с другими полифункциональными спиртами. Возможно, этим же обусловлено и то, что при концентрации ПГАФ в несколько раз меньшей, чем триола, образцы имеют практически равные модули упругости, т.е. "коэффициент полезного действия" ПГАФ как сивающего агента существенно выше, чем в случае стандартных систем.

Интересные результаты были получены [37] и при введении фуллерена (в виде толуольного раствора) в реакционную смесь при синтезе эластомера на основе полиоксипропиленгликоля, 2,4-толуилиндизоцианата и 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана в качестве сивающего агента. После удаления растворителя концентрация фуллерена составляла максимум 4×10^{-7} моль/см³. Влияние фуллерена на физико-механические свойства полиуретанмочевин демонстрирует таблица.

Сопоставление характеристик контрольного образца полимера и образцов, содержащих фуллерен, убедительно демонстрирует усиливающий эффект наночастиц. При максимальном содержании фуллерена в 3 раза возрастает густота сетки при том, что концентрация фуллерена на три порядка меньше концентрации химических узлов разветвлений. Поскольку увеличения концентрации химических узлов разветвлений не обнаружено, следовательно,

присутствие фуллерена приводит к повышению концентрации физических узлов. Зависимость величин разрывной прочности, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости от содержания фуллерена имеет экстремальный характер. Таким образом, варьируя количество сверхмалых добавок фуллерена, можно синтезировать стандартные эластомеры с заданными физико-механическими характеристиками в пределах значений, приведенных в таблице.

Как видно из изложенного выше, существует, по крайней мере, четыре метода получения гидроксилсодержащих фуллеренов, пригодных для синтеза фуллеренсодержащих ПУ [25, 31–33]. На основе гидроксифуллеренов синтезированы линейные, сетчатые, звездообразные ПУ с ковалентно связанным фуллереном и улучшенными по сравнению со стандартными полимерами свойствами. Значительное улучшение физико-механических свойств ПУ отмечено при допировании их малыми добавками фуллерена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prato M. // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. № 7. P. 1097.
2. Терехов А.И., Терехов А.А. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. 50. № 1. С. 114.
3. Terekhov A.I., Efremenkova V.M., Stankevich I.V., Terekhov A.A. // Book of Abstrs 7 Biennial Int. Work-

- shop "Fullerenes and Atomic Clusters". St. Petersburg, 2005. P. 288.
4. Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Kozlov V.V., Krinichnaja E.P., Efimov O.N., Moravsky A.P. // Mol. Mat. 1998. V. 11. P. 107.
 5. Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 1974.
 6. Астапчик С.А., Бондаренко С.Н., Васильев И.И., Кирий Н.Г., Шпилевский Э.М., Шпилевский М.Э., Прокошин В.И., Цхоохуу Х., Шилагарди Г., Белянин А.Ф., Житковский В.Д. // Тез. докл. Междунар. симп. "Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах". Минск: Управление печати Технопринт, 2002. С. 169.
 7. Евлампиева Н.П., Лопатин М.А., Лавренко П.Н. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 1. С. 63.
 8. Троицкий Б.Б., Хохлова Л.В., Конев А.Н., Денисова В.В., Новикова М.А. // Пласт. массы. 2005. № 7. С. 26.
 9. Поталицин М.Г., Бабенко А.А., Алексин О.С., Алексеев Н.И., Арапов О.В., Чариков Н.А., Некрасов К.В., Герасимов В.И., Семенов К.Н. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 2. С. 308.
 10. Гинзбург Б.М., Шибаев Л.А., Киреенко О.Ф., Шепелевский А.А., Меленевская Е.Ю., Угolkов В.Л. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 296.
 11. Окатова Г.П., Свидунович Н.А. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. 50. № 1. С. 68.
 12. Караполова Е.Н., Багрий Е.И. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 11. С. 979.
 13. Трефилов В.И., Шур Д.В., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Черногоренко А.В., Пищук В.К., Загинайченко С.Ю. Фуллерены – основа материалов будущего. Киев: Адеф-Украина, 2001.
 14. Ратникова О.В., Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н., Тарасова Э.В., Евлампиева Н.П. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 11. С. 91.
 15. Konarev D.V., Lyubovskaya R.N., Semkin V.N., Graja A. // Mol. Mat. 1998. № 11. P. 35.
 16. Лавренко П.Н., Евлампиева Н.П., Lechner M.D., Börger L., Виноградова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 10. С. 1743.
 17. Wang C., Guo Z.-X., Fu S., Wu W., Zhu D. // Progr. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 11. P. 1079.
 18. Гинзбург Б.М., Точильникова Д.Г., Бахарева В.Е., Анисимов А.В., Кириенко О.Ф. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 5. С. 705.
 19. Карасёва И.П., Губская В.П., Сибгатуллина Ф.Г., Янилкин В.В., Морозов В.И., Нурутдинов И.А. // Тез. докл. Междунар. симп. "Фуллерены и фуллереновые структуры в конденсированных средах". Минск: Управление печати Технопринт, 2002. С. 49.
 20. Бадамишина Э.Р., Атовмян Е.Г., Гафурова М.П., Грищук А.А., Федотова Т.Н., Эстрин Я.И. // Тез. докл. XIII Всерос. конф. "Структура и динамика молекулярных систем". Уфа: Ин-т физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, 2006. С. 12.
 21. Гунькин И.Ф., Целуйкин В.Н., Логинова Н.Ю. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 6. С. 1011.
 22. Chiang L.Y., Wang L.Y. // Trends Polym. Sci. 1996. V. 4. № 9. P. 298.
 23. Chiang L.Y., Upasani R.B., Swerczewski J.W. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 26. P. 10154.
 24. Chiang L.Y., Bronsle J.B., Wang L., Shu S.F., Chang T.M., Hwu J.R. // Tetrahedron. 1996. V. 52. № 14. P. 4963.
 25. Chiang L.Y., Wang L.Y., Swerczewski J.W., Solid S., Cameron S. // J. Org. Chem. 1994. V. 59. № 14. P. 3960.
 26. Schneider N.S., Darwish A.D., Kroto H.W., Taylor R., Walton D.R.M. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. № 4. P. 463.
 27. Zhang J.-M., Yang W., He P., Zhu S.-Z. // Chin. J. Chem. 2004. V. 22. № 9. P. 1008.
 28. Hamasaki R., Matsuo Y., Nakamura E. // Chem. Lett. 2004. V. 33. № 3. P. 328.
 29. Sawamura M., Iikura H., Nakamura E. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 50. P. 12850.
 30. Iikura H., Mori S., Sawamura M., Nakamura E. // J. Org. Chem. 1997. V. 62. № 23. P. 7912.
 31. Shi S., Khemani K.C., Li Q. "Chan", Wudl F. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 16. P. 10656.
 32. Kuang L., Chen Q., Sargent E.H., Wang Z.Y. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 45. P. 13648.
 33. Атовмян Е.Г., Бадамишина Э.Р., Гафурова М.П., Грищук А.А., Эстрин Я.И. // Докл. РАН. 2005. Т. 402. № 2. С. 201.
 34. Fagan P.J., Krusic P.J., Evans D.H., Lerke S.A., Johnston E. // J. Am. Chem. Soc. 1992. Т. 114. № 24. P. 9697.
 35. Hirsh A., Grösser T., Skiebe A., Soi A. // Chem. Ber. 1993. B. 126. S. 1061.

36. Виноградова Л.В., Амиаров К.Ю., Кевер Е.Е., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1282.
37. Atovmyan E.G., Badamshina E.R., Estrin Ya.I., Gafurova M.P., Grischuk A.A., Olkhov Yu.A. // Abstrs Eur. Polymer Congress 2005. Moscow, 2005. P. 56. (CD-ROM Extended Abstrs. Ref. 4503).
38. Chiang L.Y., Wang L.Y., Tseng S.-M., Wu J.-S., Hsieh K.-H. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. № 23. P. 2675.
39. Chiang L.Y., Wang L.Y., Kuo C.-S. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 22. P. 7574.
40. Chen Q., Kuang L., Sargent E.H., Wang Z.Y. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. № 11. P. 2115.

Hydroxylated Fullerenes and Fullerene-Containing Poly(urethanes)

E. R. Badamshina and M. P. Gafurova

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia
e-mail: badamsh@icp.ac.ru*

Abstract—The methods of preparing hydroxylated fullerenes in which hydroxyl groups are attached either directly to the fullerene framework or via various linkers are generalized and analyzed. The methods of synthesis of poly(urethanes) based on hydroxyfullerenes of both types are considered. The syntheses afford linear, network, and star-shaped polymers containing a covalently bonded fullerene. The physical, physicochemical, and mechanical properties of fullerene-containing poly(urethanes) are described.