

ПОЛИКАРБОНАТНЫЕ ПЛЕНКИ, ДОПИРОВАННЫЕ ЭНДОЭДРАЛЬНЫМИ МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНАМИ

**Бубнов В.П.,^{а*} Кареев И.Е.,^а Лаухина Е.Э.,^б Кольтовер В.К.,^а Гольд И.В.,^с
Ягубский Э.Б.,^а Белоусова И.М.^д**

^а Институт проблем химической физики, Российской Академии Наук, Черноголовка, 142432,
Московская область, Россия

^б Институт наук о материалах, Барселона, Испания

^с Самсунг, исследовательский центр, Москва, Россия

^д Институт лазерной физики, 199034, Санкт-Петербург, Россия

* Fax: +7 (09651) 5 5420 E-mail: bubnov@icp.ac.ru

Введение

Уникальная структура эндоэдральных металлофуллеренов (ЭМФ) и разнообразие их физических и химических свойств в зависимости от металла, внедренного в каркас представляет большой научный интерес. ЭМФ могут послужить основой для создания материалов для современных технологий. Они могут использоваться как молекулярные проводники, магнетики и сегнетоэлектрики, радиофармацевтические препараты и контрастные агенты для ЯМР томографии. Недавние исследования показали, что ЭМФ могут быть эффективно использованы в радио медицине и томографии [1].

Недавно было показано, что перенос заряда от атомов редкоземельного металла Ег в ЭМФ $\text{Eg}_2@\text{C}_{82}$ на углеродный каркас увеличивает нелинейный оптический эффект третьего порядка и имеет большую величину, чем на пустом фуллерене C_{60} [2]. Поэтому, ЭМФ можно рассматривать как перспективные нелинейные оптические системы. Но использование ЭМФ для оптических применений поднимает вопрос разработки новых материалов на основе ЭМФ (соединения, гибридные структуры, мультислои и т.д.), которые могли бы действительно использоваться для изготовления соответствующих устройств. В этом плане полимерные пленки являются наиболее подходящим и универсальным материалом для допирования их ЭМФ. Эти причины послужили мотивом к разработке новых сложных поликарбонатных пленок, содержащих ЭМФ в качестве активных компонентов.

Результаты и обсуждение

В работе рассмотрено приготовление поликарбонатных пленок, которые содержат ~2 % вес. ЭМФ $\text{M}@\text{C}_{2n}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Y}$). Оптические измерения (см. **рис. 1**) показали, что эти композитные пленки могут быть использованы в качестве ограничителей лазерного излучения,

и в то же время сохраняют полезные свойства матрицы поликарбоната, такие, как гибкость, прозрачность и низкую плотность. Мы также сообщаем о температурной зависимости сигнала электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) новых пленок, который определяется подвижностью ЭМФ в матрице поликарбоната. Подвижность ЭМФ значительно увеличивается, когда поликарбонатная пленка переходит в стекловидное состояние, что позволяет определить начало температуры перехода с высокой точностью. Было обнаружено, что оба ЭМФ $\text{La}@\text{C}_{82}$ и $\text{Y}@\text{C}_{82}$ являются химически устойчивыми в твердых полимерных пленках.

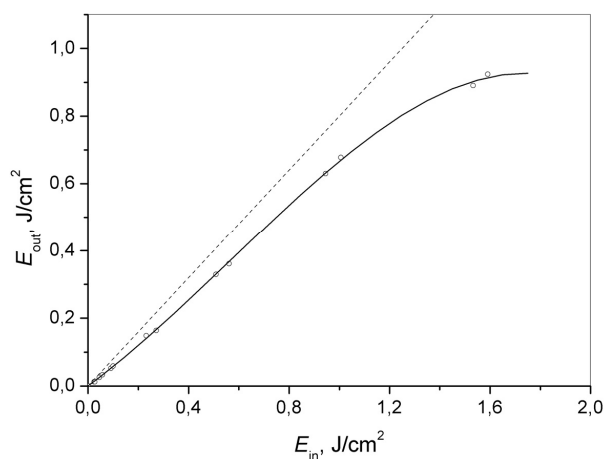


Рис. 1. Оптическое ограничение на длине волны 532 нм поликарбонатной пленки, допированной $\text{La}@\text{C}_{82}$, концентрация 5×10^{-5} моль/л). Пунктирная линия – прямая начального пропускания ($T = 80\%$)

Сигналы ЭПР ЭМФ не подвергаются никаким изменениям ни в интенсивности, ни в объеме и форме после более чем года хранения внутри полимерной пленки на воздухе. Кроме того, показано, что ЭПР сигналы $\text{La}@\text{C}_{82}$ чувствительны (см. **рис. 2**) к сегментальной подвижности полимера, как при переходе

полимера от стекловидного состояния в гиперэластичное состояние, так и наоборот.

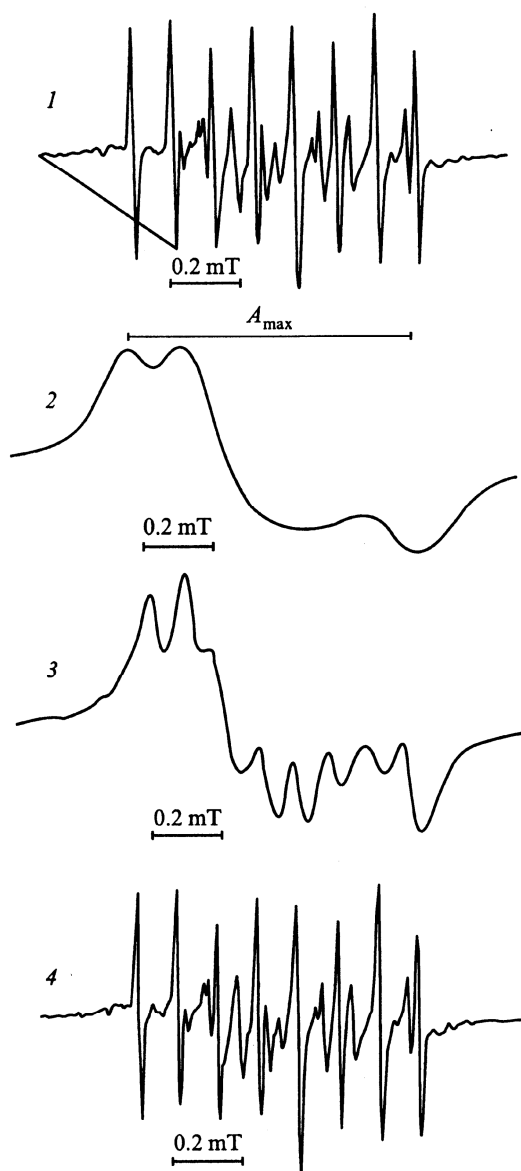


Рис 2. Спектры ЭПР образцов ПК-La@C₈₂: 1-исходный раствор полимера (гель) в ДХБ, 293 К; 2,3-полимерная пленка, 293 и 425 К соответственно; 4-раствор в ДХБ после года хранения пленки на воздухе, 293 К. Спектры регистрировались в отсутствие кислорода при микроволновой мощности $P=0,5$ мВт и амплитуде ВЧ-модуляции $H_m=0,01$ мТ.

Выводы

Показано, что сложные поликарбонатные пленки, содержащие ЭМФ могут быть использованы в качестве ограничителей лазерного излучения и более эффективны, чем подобные пленки с фуллереном C₆₀. Кроме того, внедрение в поликарбонатную пленку, парамагнитного ЭМФ La@C₈₂ показывает исключительную устойчивость ЭМФ к кислороду. Это позволяет использовать поликарбонат для хранения и технологических применений ЭМФ. Чувствительность ЭПР спектра La@C₈₂ к фазовому состоянию полимера предполагает использовать это соединение вместо нитроксильных радикалов в качестве спин-зонда для изучения полимеров и биополимеров.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (Проект No. 05-03-33051-а).

Литература

1. M. Mikawa, H. Kato, M. Okumura et al., *Bioconjugate Chem.*, **2001**, 12, 510.
2. D. Marciu, "Optical Limiting and Degenerate Four-Wave Mixing in Novel Fullerenes", Dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, **1999**, pp.100-104.