

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ НАПРЯЖЕННЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ФУЛЛЕРЕНА C₆₀: ПРИМЕНЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

© 2023 г. А. Р. Ахметов^{1,*}, Р. И. Аминов¹, И. Н. Муллагалиев², Р. Б. Салихов²

¹ *Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, пр. Октября 141, Уфа, 450075 Россия*

² *Уфимский университет науки и технологий, Уфа, 450076 Россия*

**e-mail: ahmetov_arслан@mail.ru*

Поступило в редакцию 23 марта 2023 г.

После доработки 7 июля 2023 г.

Принято к печати 31 июля 2023 г.

Впервые синтезированы гибридные молекулы на основе фуллерена C₆₀ и напряженных полициклических углеводородов с применением реакции Бингеля–Хирша. Получены тонкие пленки на основе синтезированных гибридных соединений и исследована морфология поверхности этих пленок. На основе тонких пленок аддуктов фуллерена C₆₀, содержащих в своем составе фрагменты напряженных полициклических углеводородов, изготовлены органические полевые транзисторы. Измерены вольтамперные характеристики транзисторов и рассчитаны подвижности носителей заряда.

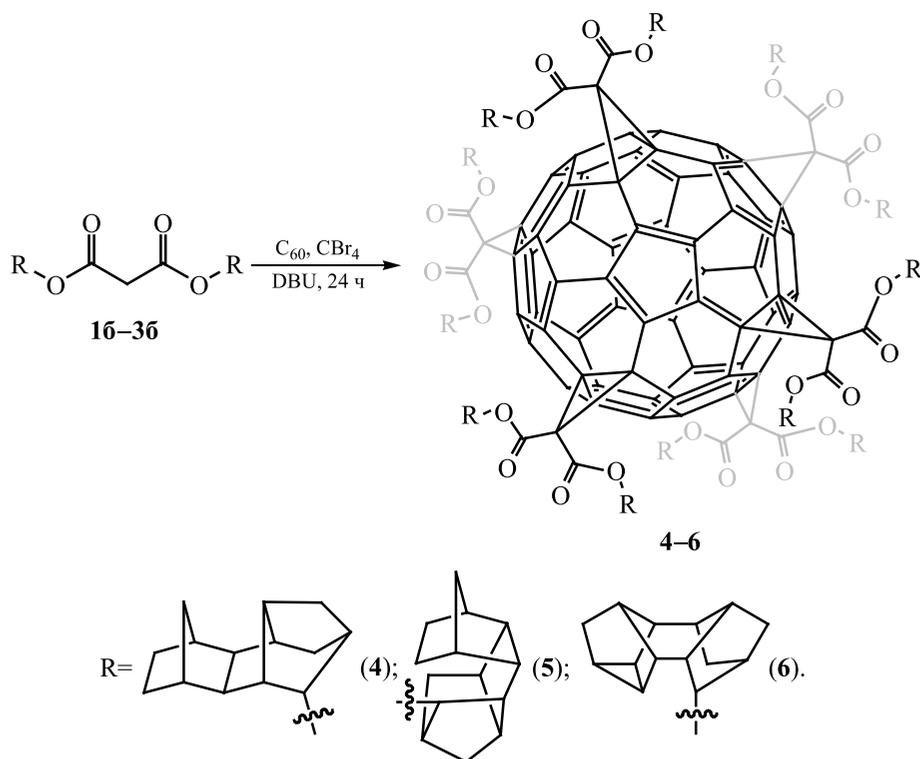
Ключевые слова: фуллерен C₆₀, гексаметанофуллерен, напряженные полициклические углеводороды, органические полевые транзисторы, реакция Бингеля–Хирша

DOI: 10.31857/S0044460X23090019, **EDN:** WXKWSB

В ближайшее время развитие органической электроники может привести к появлению разнообразных новых устройств, таких как дисплеи, интегральные схемы и датчики. Они будут отличаться ультратонкими, легкими, гибкими и прозрачными свойствами, что откроет новые возможности применения, недоступные для традиционной кремниевой электроники. Одним из перспективных устройств в органической электронике является органический полевой транзистор (OFET), который имеет транспортный слой толщиной не более 100 нанометров и управление потоком носителей заряда осуществляется изменением плотности заряда в электрическом поле. Большинство органи-

ческих материалов, используемых для создания электронных устройств, обладают дырочной проводимостью, которая превосходит электронную проводимость. Однако для создания более эффективных устройств требуются OFET как *n*-, так и *p*-типа. Поэтому поиск органических материалов для создания электронных каналов проводимости является актуальной задачей. Фуллерены занимают особое место среди органических полупроводников для OFET, так как они могут действовать как полупроводники *n*-типа. OFET на основе фуллеренов обладают не только высокой подвижностью носителей заряда, но и высокой электрической стабильностью [1–5].

Схема 2.



свою очередь, получены ацетоксилированием по трехуглеродному циклу гидрированных *экзо-экзо/эндо-эндо*-гекса- и гептациклических (бинор-S) димеров норборнадиена. Вторая стадия предполагает последующее введение малоновой кислоты карбодиимидным методом. На всех стадиях выход конечных продуктов составил 85–90%. Синтез ацетатов и спиртов напряженных полициклических углеводородов проводили согласно методу, описанному в работах [31, 32].

Спектральные характеристики соединений **3** и **3a** идентичны литературным данным [33–35]. Сложные эфиры малоновой кислоты **16–36** получены впервые по ранее описанному методу [36].

На следующем этапе, с использованием реакции нуклеофильного присоединения к фуллерену C₆₀ α-галогенкарбанионов, генерируемых *in situ* взаимодействием эфиров **16–36** с CBr₄ в присутствии основания (1,8-дизабицикло[5.4.0]-ундец-7-ена, DBU), взятыми в соотношении 1:10:100:10 соответственно, в подобранных усло-

виях (*орто*-дихлорбензол, 20°C, 24 ч) [13] синтезировали целевые гексааддукты фуллерена **4–6** с выходом ~96% (схема 2).

Структура и состав метанофуллеренов **4–6**, содержащих напряженные полициклические углеводороды, надежно установлена с привлечением современных физико-химических методов анализа (ЯМР, УФ спектроскопия, масс-спектрометрия HRMS-APPI).

На следующем этапе исследований, нами изготовлены и изучены характеристики органических полевых транзисторов (OFET) [37, 38] на основе гибридных молекул **4–6**, в которых слой с гибридной молекулой выполняет функции полупроводника. Структура полевого транзистора представлена на рис. 1.

Типичные вольтамперные характеристики тонкопленочных транзисторов показаны на рис. 2–4. вольтамперные характеристики измерены при комнатной температуре, в условиях обычного атмосферного воздуха без инертной среды.

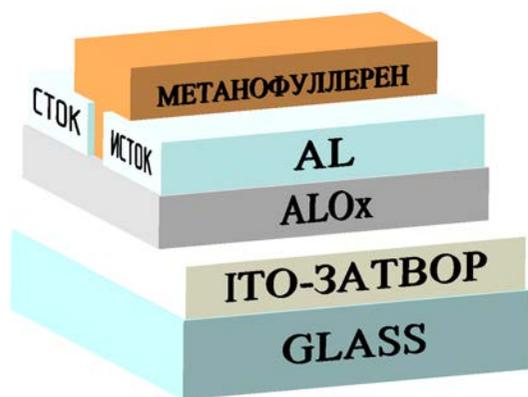


Рис. 1. Структура полевого транзистора.

Исследование вольтамперных характеристик изготовленных транзисторов, с пленками производных фуллерена, показало, что лучшими значениями тока обладают образцы на основе соединений **4** и **6**. Увеличение токов в созданных OFET наблюдается при положительном напряжении на затворе, что соответствует электронному типу проводимости транспортного канала OFET. Зависимости нелинейны. Выходные характеристики показывают, что при больших напряжениях наблюдается переход в область насыщения. Для соединения **5** (рис. 3) зарегистрированы наименьшие значения силы тока. Сравнивая структуры веществ и вольт-

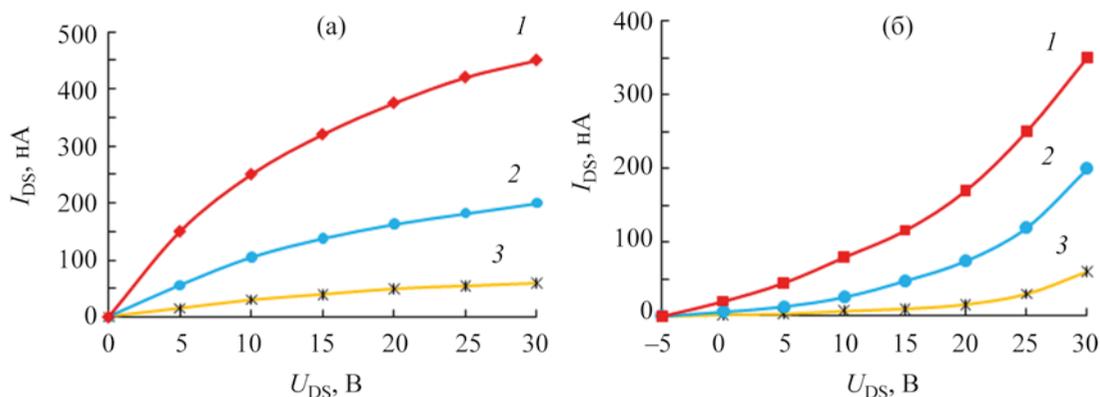


Рис. 2. Семейство выходных (а) и передаточных характеристик (б) полевого транзистора с активным слоем на основе соединения **4**. $U_{G(DS)}$ 10 (1), 20 (2), 30 В (3).

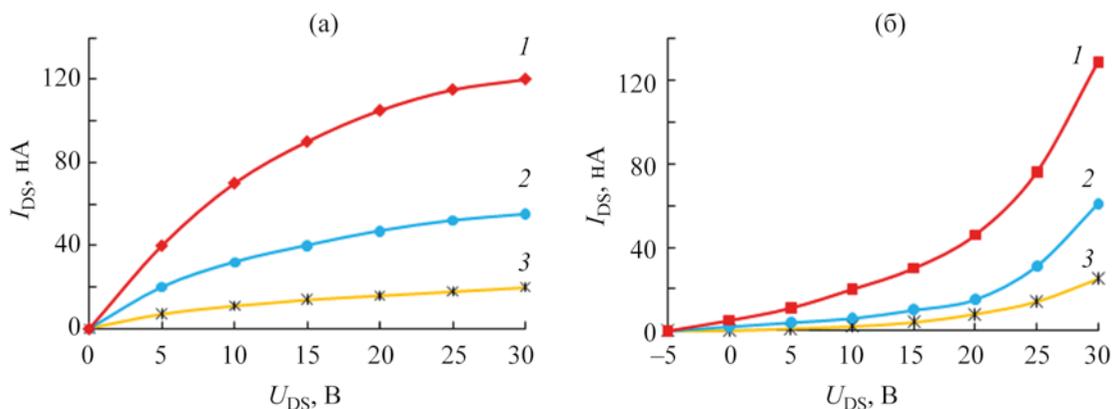


Рис. 3. Семейство выходных (а) и передаточных характеристик (б) полевого транзистора с активным слоем на основе соединения **5**. $U_{G(DS)}$ 10 (1), 20 (2), 30 В (3).

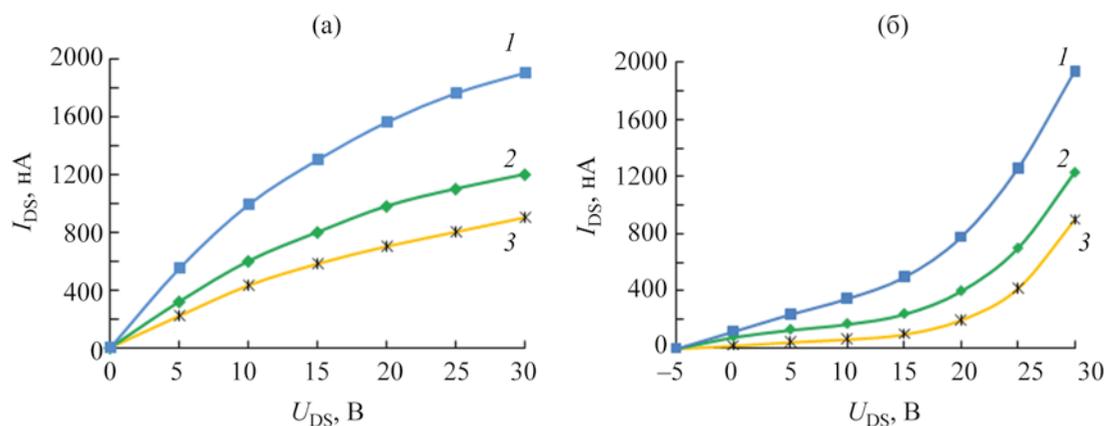


Рис. 4. Семейство выходных (а) и передаточных характеристик (б) полевого транзистора с активным слоем на основе соединения **6**. $U_{G(DS)}$ 10 (1), 20 (2), 30 В (3).

тамперные характеристики, замечено, что органические полевые транзисторы изготовленные на основе соединения **5** показали себя, как не самый лучший вариант для токопроводящей пленки: объемные заместители, расположенные по всей сфере фуллерена C_{60} , влияют так, что уменьшается ток, протекающий через пленку данного вещества, в результате чего наблюдается сильное влияние атомов друг на друга, из-за чего требуется большее электрическое поле, чтобы вырвать носители заряда.

По формуле (1), справедливой для линейного участка изменения вольтамперных характеристик, рассчитаны подвижности носителей заряда активного слоя μ OFETs:

$$I_{DS} = (W/L)\mu C(U_G - U_{th})U_{DS}, \quad (1)$$

где W – ширина канала, L – длина канала, μ – подвижность, C – емкость на квадрат площади подзатворного диэлектрика AlOx (для толщины 400 нм C 8.9 нФ/см²), U_G – напряжение на затворе, U_{DS} – напряжение между стоком и истоком, U_{th} – пороговое напряжение. Суммарная погрешность полученных значений не превышает 10%. Значения подвижности носителей заряда приведены ниже.

Образец	Подвижность, см ² /(В·с)
4	0.001
5	0.0004
6	0.009

Таким образом, измерения подвижностей носителей заряда на органических полевых транзисторах непосредственно доказывают, что химические структуры гибридных молекул **4** и **6** имеют более эффективный механизм переноса заряда по сравнению с метанофуллереном **5**. Значения сопоставимы с аналогичными данными для транзисторов на основе производных фуллерена C_{60} [39, 40].

На сканирующем зондовом микроскопе исследованы поверхности пленок производных фуллерена (рис. 5–7).

С помощью программы Gwyddion определены значения шероховатости образцов по площади 20 мкм на 20 мкм, погрешность расчета программы составляла 10%. Полученные значения приведены ниже.

Образец	S_q , нм
4	8
5	10
6	6

Полученные результаты показывают увеличение шероховатости для соединения **5**, имеющего *эндо-эндо*-гексациклическую конфигурацию димера норборнадиена, ковалентно связанного с молекулой фуллерена C_{60} . Более упорядоченные структуры **4** и **6** имеют лучшую проводимость.

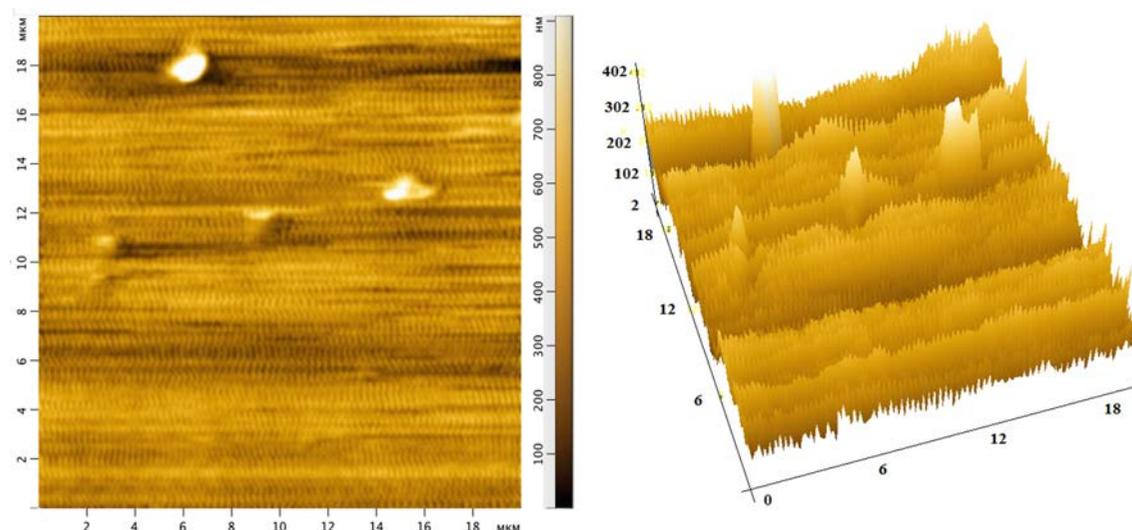


Рис. 5. АСМ-Изображения поверхности пленки вещества 4.

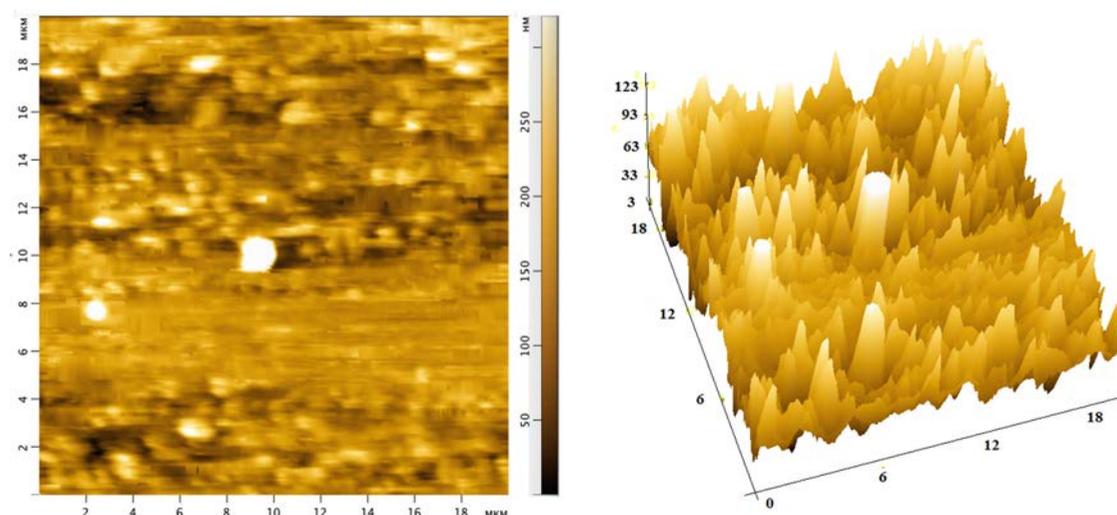


Рис. 6. АСМ-Изображения поверхности пленки вещества 5.

Таким образом, гибридные молекулы фуллеренов **4** и **6**, содержащие двенадцать фрагментов напряженного полициклического углеводорода, показали лучшую подвижность носителей заряда μ в устройстве, представленном на рис. 1. Так, для соединений **4** и **6** она составляет 0.001 и 0.009 $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ по сравнению с гибридной молекулой фуллерена **5** [0.0004 $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$]. Установлена зависимость среднеквадратичной шероховатости поверхности пленок веществ и вольтамперных характеристик. Лучшие вольтамперные характеристики у пленок с меньшим значением шерохова-

тости, а именно у образцов на основе соединений **6** (S_q 6 нм) и **4** (S_q 8 нм), по сравнению с соединением **5** (S_q 10 нм). Аддукты фуллеренов **4–6**, содержащие в своем составе двенадцать фрагментов напряженного полициклического углеводорода, хорошо растворимы, из них получают качественные пленки толщиной 150 нм, имеют токи, протекающие через пленки в транзисторной структуре диапазона единиц микроампер, благодаря чему, данные производные фуллерена перспективны для органической электроники.

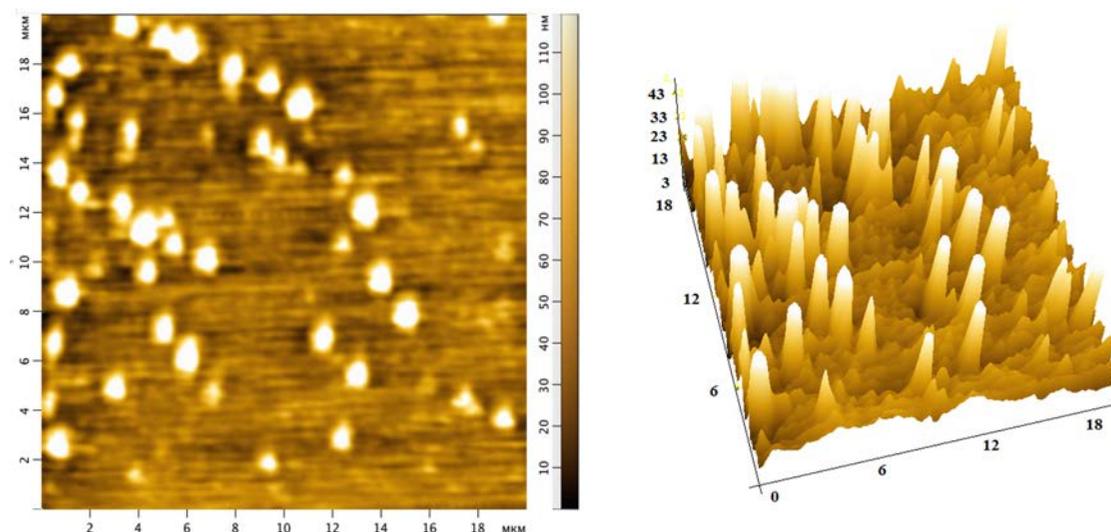


Рис. 7. АСМ-Изображения поверхности пленки вещества 6.

Таким образом, впервые с применением реакции Бингеля–Хирша осуществлен синтез новых метанофуллеренов, содержащих двенадцать напряженных полициклических углеводородных фрагмента. Установлено, что синтезированные гибридные молекулы фуллеренов C_{60} , содержащие фрагменты напряженных полициклических углеводородов *экзо-экзо*-пента- и гептациклических димеров норборнадиена показали лучшие значения подвижности носителей заряда по сравнению с гибридной молекулой фуллерена, имеющего *эндо-эндо*-гексациклическую конфигурацию фрагмента напряженных полициклических углеводородов. Об этом также свидетельствует зависимость подвижности от среднеквадратичной шероховатости поверхности пленок веществ разных типов.

На основе тонких пленок аддуктов фуллерена C_{60} , содержащих в своем составе фрагменты напряженных полициклических углеводородов, изготовлены органические полевые транзисторы методом вращающейся подложки из раствора. Основным преимуществом таких гибридных структур является их высокая электрическая стабильность, проявляющаяся в сохранении значения тока, протекающего через них при повторных измерениях. Все измерения проводили в нормальных условиях – на воздухе, что является неоспо-

рым преимуществом изученных транзисторных структур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции проводили в атмосфере аргона и в безводном растворителе. Растворители и реагенты сушили или очищали в соответствии с известными методиками. Использовали коммерчески доступный [60]фуллерен (чистота 99.5%, Sigma-Aldrich).

Продукты реакции анализировали на ВЭЖХ-хроматографе Shimadzu SPD-20A (Япония) с УФ детектором при 313 или 340 нм. Смеси разделяли на препаративной колонке Cosmosil Buckyprep Waters (250×10 мм) при температуре ~20°C. В качестве элюента использовали толуол, скорость потока – 3.0 мл/мин. Спектры ЯМР 1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker Avance-500 с частотой 500.17 и 125.78 МГц соответственно. В качестве растворителя использовали смесь $CDCl_3$ – CS_2 (1:3) для производных фуллерена C_{60} и $CDCl_3$ для исходных углеводородов. Масс-спектры (HRMS) получали в режиме APPI.

Для создания пленок из растворов применяли центрифугу СМ-М6, для отжига пленок использовали печь СНОЛ. Алюминиевые контакты создавали при помощи вакуумной установки Универсальный вакуумный пост УВП-250. Для измерения

вольтамперных характеристик использовали блок питания MASTECH NY3005D-2, мультиметр в роли амперметра Tektronix DMM4020. Морфологию поверхности исследовали на сканирующем зондовом микроскопе NT MDT Nanoeducator II. Для изготовления транзисторов использовали подложки из стекла с готовой пленкой оксида индия олова (ITO). Поверх ITO методом вращающейся подложки создавали пленку AlO_x толщиной 400 нм при 2000 об/мин в течение 30 с, пленку отжигали в печи при 573.15 К. Поверх диэлектрического слоя AlO_x термическим напылением в вакууме создавали пленки алюминия – контакты сток-исток толщиной 500 нм. Далее методом вращающейся подложки наносили пленки производных фуллера толщиной 150 нм на подложку из стекла, как описано выше, при 600 об/мин в течение 1 мин. Раствор для вращающейся подложки готовили из 5 мг производного фуллера и 200 мкл толуола. Размер одного контакта сток-исток – 2×2 мм, длина канала – 50 мкм, ширина – 2000 мкм. Толщину пленок контролировали с помощью сканирующего зондового микроскопа.

Синтез ацетатов **1–3** и спиртов напряженных полициклических углеводородов **1a–3a** проводили согласно методу, описанному в работах [31, 32]. Сложные эфиры малоновой кислоты **1b–3b** получали по ранее описанному методу [36]. Методика синтеза соединений **4–6** представлена в работе [13].

экзо-экзо-4-экзо-Ацетоксипентацикло-[8.2.1.1^{5,8}.0^{2,9}.0^{3,7}]тетрадекан (1). Выход 90%, бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.75 д (1H, 3J 12.7 Гц), 0.87 д (1H, 3J 10.0 Гц), 1.04–1.09 м (1H), 1.32–1.36 м (2H), 1.52–1.54 м (2H), 1.71–1.74 м (2H), 1.76–1.81 м (2H), 1.88–1.90 м (2H), 1.99 с (3H), 2.03–2.06 м (2H), 2.40 с (1H), 2.49–2.51 м (1H), 4.22 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 21.4, 29.1, 29.3, 34.8, 36.3, 36.8, 39.5, 41.8, 41.8, 43.5, 46.8, 54.0, 54.9, 57.7, 86.9, 170.6.

экзо-экзо-4-экзо-Гидроксипентацикло-[8.2.1.1^{5,8}.0^{2,9}.0^{3,7}]тетрадекан (1a). Выход 90%, белый порошок. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.66 д (1H, 3J 10.0 Гц), 0.89 д (1H, 3J 10.0 Гц), 1.03–1.09 м (2H), 1.31–1.39 м (3H), 1.57 д (1H, 3J 10.0 Гц), 1.66–1.69 м (3H), 1.75–1.83 м (2H), 1.83–1.89 м (1H), 1.92–1.95 м (2H), 2.00 с (1H), 2.07 с (1H), 2.50 с (1H), 3.38 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 29.2, 29.4,

34.9, 36.2, 36.3, 41.7, 41.9, 42.3, 43.3, 46.8, 54.4, 57.6, 57.8, 85.1.

Ди-экзо-экзо-пентацикло-[8.2.1.1^{5,8}.0^{2,9}.0^{3,7}]тетрадецилмалонат (1b). Выход 85%, бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.76 д (1H, 3J 12.0 Гц), 0.83–0.90 м (2H), 1.05–1.12 м (2H), 1.27–1.43 м (4H), 1.73–1.81 м (4H), 1.83–1.89 м (1H), 1.92–2.07 м (5H), 2.51 с (1H), 3.29 с (1H), 4.29 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 29.1, 29.3, 34.8, 36.1, 36.8, 39.5, 41.7, 41.8, 43.5, 46.8, 53.9, 54.7, 54.8, 57.7, 87.9, 166.1.

эндо-эндо-4-экзо-Ацетоксипентацикло-[8.2.1.1^{5,8}.0^{2,9}.0^{3,7}]тетрадекан (2). Выход 85%, бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.73–0.81 м (1H), 0.87–0.89 м (1H), 1.28–1.34 м (4H), 1.41–1.46 м (4H), 1.83–1.85 м (3H), 1.97–2.02 м (3H), 2.10–2.14 м (2H), 2.23 с (3H), 4.22 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 21.4, 23.9, 24.0, 36.6, 36.8, 38.9, 40.6, 41.7, 41.9, 42.3, 46.8, 50.5, 50.7, 54.6, 86.9, 170.6.

эндо-эндо-4-экзо-Гидроксипентацикло-[8.2.1.1^{5,8}.0^{2,9}.0^{3,7}]тетрадекан (2a). Выход 90%, белый порошок. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.66 д (1H, 3J 10.0 Гц), 1.28–1.32 м (3H), 1.39–1.48 м (4H), 1.74 д (2H, 3J 5.0 Гц), 1.78–1.84 м (1H), 1.89–1.94 м (2H), 1.97–1.99 м (1H), 2.05–2.08 м (1H), 2.15 с (1H), 2.21 с (1H), 2.31–2.34 м (1H), 2.49 с (1H), 3.36 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 24.0, 24.0, 36.2, 36.7, 38.7, 41.9, 41.9, 42.4, 43.4, 46.7, 51.1, 52.9, 54.7, 84.9.

Ди-эндо-эндо-пентацикло-[8.2.1.1^{5,8}.0^{2,9}.0^{3,7}]тетрадецилмалонат (2b). Выход 85%, бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.75 д (1H, 3J 12.0 Гц), 0.83–0.87 м (2H), 1.26–1.30 м (4H), 1.39–1.45 м (4H), 1.80–1.88 м (2H), 1.94–1.99 м (2H), 2.10–2.13 м (2H), 2.22 с (1H), 2.43 с (1H), 2.49 с (1H), 3.28 с (1H), 4.26 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 23.9, 24.0, 36.5, 36.8, 38.9, 40.5, 41.7, 41.9, 42.3, 46.8, 50.3, 50.4, 50.7, 54.6, 87.9, 166.1.

Дигексацикло-[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадецилмалонат (3b). Выход 85%, белый порошок. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.00 т (1H, 3J 4.0 Гц), 1.18–1.24 м (2H), 1.28–1.31 м (1H), 1.35 с (2H), 1.42–1.46 м (1H), 1.53–1.65 м (2H), 1.76 с (1H), 1.92 д (1H, 3J 8.0 Гц), 2.02 с (2H), 2.07–2.09 м (2H), 2.26 д (1H, 3J 4.0 Гц), 3.31 с (1H), 4.82 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.8, 15.0, 15.8, 30.3, 32.3, 33.7, 34.5, 35.6, 36.7, 40.1, 41.5, 42.3, 43.2, 44.9, 82.5, 166.5.

Метанофуллерен 4. Выход 455 мг (92%).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.79 д (1H, 3J 12.5 Гц), 0.94 д (1H, 3J 8.0 Гц), 1.07–1.10 м (1H), 1.27–1.38 м (2H), 1.55 м (1H), 1.74–1.79 м (1H), 1.84–1.86 м (1H), 1.93–1.97 м (2H), 2.01–2.02 м (1H), 2.09–2.15 м (2H), 2.37 с (1H), 2.60 м (1H), 4.55 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 29.1, 29.4, 34.9, 36.0, 36.9, 39.5, 39.6, 41.8, 43.6, 46.9, 53.9, 54.2, 54.4, 57.6, 68.1, 91.2, 141.5, 145.5, 163.3. Масс-спектр (APPI), m/z : 3568.4276 $[M]^-$ (вычислено для $\text{C}_{246}\text{H}_{228}\text{O}_{24}$: 3568.4281).

Метанофуллерен 5. Выход 475 мг (96%).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.76–0.81 м (1H), 1.32–1.34 м (1H), 1.42–1.51 м (2H), 1.84–1.85 м (1H), 1.99–2.00 м (1H), 2.13–2.17 м (2H), 2.23–2.27 м (2H), 2.30–2.36 м (1H), 2.45–2.53 м (1H), 4.32 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 24.3, 36.5, 36.9, 39.1, 41.9, 42.2, 42.2, 42.6, 47.0, 49.9, 50.1, 50.8, 54.9, 71.7, 91.0, 141.9, 145.5, 162.1. Масс-спектр (APPI), m/z : 3568.4280 $[M]^-$ (вычислено для $\text{C}_{246}\text{H}_{228}\text{O}_{24}$: 3568.4281).

Метанофуллерен 6. Выход 482 мг (90%).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.01–1.03 м (1H), 1.20–1.22 м (2H), 1.27–1.32 м (1H), 1.36 с (2H), 1.44–1.55 м (2H), 1.62–1.65 м (1H), 1.77 с (2H), 1.87–1.90 м (1H), 1.93–1.95 м (2H), 2.05–2.11 м (2H), 2.30–2.37 м (2H), 4.90 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.9, 15.2, 15.9, 30.3, 32.3, 33.7, 34.6, 35.7, 36.7, 40.1, 41.5, 43.4, 44.7, 69.2, 86.1, 141.5, 145.5, 162.8. Масс-спектр (APPI), m/z : 3856.6860 $[M]^-$ (вычислено для $\text{C}_{270}\text{H}_{228}\text{O}_{24}$: 3856.6849).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Структурные исследования проведены в Региональном центре коллективного пользования «Агидель» Уфимского федерального центра РАН.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено в рамках выполнения государственного задания (FMRS-2022-0075, FMRS-2022-0076) и задания на выполнение научных исследований лабораториями (приказ MN-8/1356 от 20.09.2021 г.).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tuktarov A.R., Salikhov R.B., Khuzin A.A., Popod'ko N.R., Safargalin I.N., Mullagaliev I.N., Dzhemilev U.M. // RSC Adv. 2019. Vol. 9. P. 7505. doi 10.1039/C9RA00939F
2. Robin M., Harnois M., Molard Y., Jacques E. // Org. Electr. 2016. Vol. 39. P. 214. doi 10.1016/j.orgel.2016.10.004
3. Zhou K., Dong H., Zhang H.L., Hu W. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. Vol. 16. P. 22448. doi 10.1039/C4CP01700E
4. Wang C., Dong H., Hu W., Liu Y., Zhu D. // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. P. 2208. doi 10.1021/cr100380z
5. Sadretdinova Z.R., Akhmetov A.R., Salikhov R.B., Mullagaliev I.N., Salikhov T.R. // Mend. Comm. 2023. Vol. 33. P. 320. doi 10.1016/j.mencom.2023.04.007
6. Chen L.-M., Hong Z., Li G., Yang Y. // Adv. Mater. 2009. Vol. 21. P. 1434. doi 10.1002/adma.200802854
7. Brabec C.J., Gowrisanker S., Halls I.I.M., Laird D., Jia S., Williams S.P. // Adv. Mater. 2010. Vol. 22. P. 3839. doi 10.1002/adma.200903697
8. Nelson J. // Mater. Today. 2011. Vol. 14. P. 462. doi 10.1016/S1369-7021(11)70210-3
9. Dang M.T., Hirsch L., Wantz G. // Adv. Mater. 2011. Vol. 23. P. 3597. doi 10.1002/adma.201100792
10. Han S.H., Kim G.M., Oh S.Y. // J. Nanosci. Nanotech. 2015. Vol. 15. P. 5446. doi 10.1166/jnn.2015.10371
11. Брень В.А., Дубоносос А.Д., Минкин В.И., Черноуванов В.А. // Усп. хим. 1991. Т. 60. С. 913; Bren' V.A., Dubonosov A.D., Minkin V.I., Chernouvanov V.A. // Russ. Chem. Rev. 1991. Vol. 60. P. 451. doi 10.1070/RC1991v060n05ABEH001088
12. Дубоносос А.Д., Брень В.А., Черноуванов В.А. // Усп. хим. 2002. Т. 71. С. 1040; Dubonosov A.D., Bren V.A., Chernouvanov V.A. // Russ. Chem. Rev. 2002. Vol. 71. P. 917. doi 10.1070/RC2002v071n11ABEH000745
13. Lorenz P., Hirsch A. // Chem. Eur. J. 2020. Vol. 26. P. 5220. doi 10.1002/chem.201904679
14. Bonfantini E.E., Officer D.L. // J. Chem. Soc. Chem Commun. 1994. P. 1445. doi 10.1039/C39940001445
15. Laine P., Marvaud V., Gourdon A., Launay J.-P., Argazzi R., Bignozzi C.-A. // Inorg. Chem. 1996. Vol. 35. P. 711. doi 10.1021/ic9507225
16. Fraysse S., Coudret C., Launay J.-P. // Eur. J. Inorg. Chem. 2000. P. 1581. doi 10.1002/10990682(200007)2000:7<1581::AIDEJIC1581>3.0.CO;2-2
17. Morino S., Watanabe T., Magaya Y., Yamashita T., Horie K., Nishikubo T. // J. Photopolym. Sci. Technol. 1994. Vol. 7. P. 121. doi 10.2494/photopolymer.7.121
18. Takahashi S., Samata K., Muta H., Machida S., Horie K. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 78. P. 13. doi 10.1063/1.1336164

19. *Herges R., Reif W.* // Lieb. Ann. Chem. 1996. P. 761. doi 10.1002/jlac.199619960519
20. *Starck F., Jones P.G., Herges R.* // Eur. J. Org. Chem. 1998. P. 2533. doi 10.1002/(SICI)10990690(199811)1998:11<2533::AIDEJOC2533>3.0.CO;2-Q
21. *Harada Y., Hatakeyama J., Kawai Y., Sasago M., Endo M., Kishimura S., Maeda K., Ootani M., Komoriya H.* Pat. US 6.824.955.2004.
22. *Myers H.K., Schneider A., Suld G.* Pat. US 4207080 (1980).
23. *Dzhemilev U.M., Khusnutdinov R.I., Aminov R.I., Tomilov Yu.V., Nefedov O.M., Kurbatov V.E., Vinogradova M.E., Tupakhina E.A.* Pat. RU 2640204C2.2017.
24. *Schrauzer G.N.* // Tetrahedron Lett. 1970. P. 543. doi 10.1016/S0040-4039(01)97764-0
25. *Bingel C.* // Chem. Ber. 1993. Vol. 126. P. 1957. doi 10.1002/cber.19931260829
26. *Camps X., Hirsch A.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1997. P. 1595. doi 10.1039/A702055D
27. *Hirsch A., Vostrowsky O.* // Eur. J. Org. Chem. 2001. Vol. 5. P. 829. doi 10.1002/1099-0690(200103)2001:5<829::AID-EJOC829>3.0.CO;2-V
28. *Yan W., Seifermann S.M., Pierrat P., Bräse S.* // Org. Biomol. Chem. 2015. Vol. 13. P. 25. doi 10.1039/C4OB01663G
29. *Palacios-Corella M., Ramos-Soriano J., Souto M., Ananias D., Calbo J., Ortí E., Illescas B.M., Clemente-León M., Martín N., Coronado E.* // Chem. Sci. 2021. Vol. 12. P. 757. doi 10.1039/D0SC05875K
30. *Xing Z., Li S.-H., Hui Y., Wu B.-S., Chen Z.-C., Yun D.-Q., Deng L.-L., Zhang M.-L., Mao B.-W., Xie S.-Y., Huang R.-B., Zheng L.-S.* // Nano Energy. 2020. Vol. 74. P. 104859. doi 10.1016/j.nanoen.2020.104859
31. *Аминов Р.И., Каримова И.М., Хуснутдинов Р.И.* // ЖОрХ. 2020. Т. 56. С. 1431; *Aminov R.I., Karimova I.M., Khusnutdinov R.I.* // Russ. J. Org. Chem. 2020. Vol. 56. P. 1595. doi 10.1134/S1070428020090158
32. *Lin M.-C., Yeh S.-J., Chen I.-R., Lin G.* // Protein J. 2011. Vol. 30. P. 220. doi 10.1007/s10930-011-9323-3
33. *Khusnutdinov R.I., Egorova T.M., Khalilov L.M., Meshcheriakova E.S., Dzhemilev U.M.* // Synthesis. 2018. Vol. 50. P. 1555. doi 10.1055/s-0036-1591881
34. *Hollowood F.S., McKervey M.A., Hamilton R., Rooney J.J.* // J. Org. Chem. 1980. Vol. 45. P. 4954. doi 10.1021/jo01312a026
35. *Хуснутдинов Р.И., Муслимов З.С., Джемилев У.М., Неведов О.М.* // Изв. АН. Сер. хим. 1993. Т. 4. С. 728; *Khusnutdinov R.I., Muslimov Z.S., Dzhemilev U.M., Nefedov O.M.* // Russ. Chem. Bull. 1993. Vol. 42. P. 692. doi 10.1007/BF00704004
36. *Джемилев У.М., Ахметов А.Р., Хузин А.А., Дьяконов В.А., Джемилева Л.У., Юнусбаева М.М., Халилов Л.М., Туктаров А.Р.* // Изв. АН. Сер. хим. 2019. Т. 5. С. 1036; *Dzhemilev U.M., Akhmetov A.R., Khuzin A.A., D'yakonov V.A., Dzhemileva L.U., Yunusbaeva M.M., Khalilov L.M., Tuktarov A.R.* // Russ. Chem. Bull. 2019. Vol.68. P. 1036. doi 10.1007/s11172-019-2516-1
37. *Salikhov R.B., Zilberg R.A., Mullagaliev I.N., Salikhov T.R., Teres Y.B.* // Mendeleev Commun. 2022. Vol.32. P. 520. doi 10.1016/j.mencom.2022.07.029
38. *Tuktarov A.R., Salikhov R.B., Khuzin A.A., Safargalin I.N., Mullagaliev I.N., Venidiktova O.V., Valova T.M., Barachevsky V.A., Dzhemilev U.M.* // Mendeleev Commun. 2019. Vol. 29. P. 160. doi https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.03.014
39. *Dong J., Sami S., Balazs D.M., Alessandri R., Jahan, F., Qiu L., Marrink S.J., Havenith R.W.A., Hummelen J.C., Loi M.A., Portale G.* // J. Mater. Chem. 2021. Vol. 100. P. 16217. doi 10.1039/D1TC02753K
40. *Xing Z., Li S.-H., Hui Y., Wu B.-S., Chen Z.-C., Yun D.-Q., Deng L.-L., Zhang M.-L., Mao B.-W., Xie S.-Y., Huang R.-B., Zheng L.-S.* // Nano Energy. 2020. Vol. 74. P. 104859. doi 10.1016/j.nanoen.2020.104859

Synthesis of Hybrid Molecules Based on Conjugated Polycyclic Hydrocarbons and C₆₀ Fullerene: Application of Thin Films Based on Them in Organic Electronics

A. R. Akhmetov^{a,*}, R. I. Aminov^a, I. N. Mullagaliev^b, and R. B. Salikhov^b

^a *Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450075 Russia*

^b *Ufa University of Science and Technology, Ufa, 450076 Russia*

**e-mail: ahmetov_arслан@mail.ru*

Received March 23, 2023; revised July 7, 2023; accepted July 31, 2023

Hybrid molecules based on C₆₀ fullerene and strained polycyclic hydrocarbons were synthesized for the first time using the Bingel–Hirsch reaction. Thin films based on the synthesized hybrid compounds were obtained, and the surface morphology of these films was studied. Based on thin films of C₆₀ fullerene adducts containing fragments of conjugated polycyclic hydrocarbons, organic field-effect transistors were fabricated. The current-voltage characteristics of transistors were measured and the mobility of charge carriers was calculated.

Keywords: C₆₀ fullerene, hexamethanofullerene, conjugated polycyclic hydrocarbons, organic field-effect transistors, Bingel–Hirsch reaction