



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК
C07C 67/317 (2006.01)
C07C 62/34 (2006.01)
H01L 29/772 (2006.01)
H01L 31/0248 (2006.01)
H01L 29/04 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011121963/04, 01.06.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.06.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 01.06.2011

(43) Дата публикации заявки: 27.12.2012 Бюл. № 36

(45) Опубликовано: 20.06.2014 Бюл. № 17

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO2009062456 A1, 22.05.2009.
WO2009062457 A1, 22.05.2009. RU2287483 C1,
20.11.2006. J.C.HUMMELEN ET AL.,
"Preparation and characterization of fulleroid
and methanofullerene derivatives", The Journal
of Organic Chemistry, 1995, vol.60, pp.532-538

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт
академика Семенова, 1, Учреждение Российской
академии наук Институт проблем химической
физики РАН (ИПХФ РАН), Директору ИПХФ
РАН, академику С.М. Алдошину

(72) Автор(ы):

Трошин Павел Анатольевич (RU),
Горячев Андрей Евгеньевич (RU),
Мумятов Александр Валерьевич (RU),
Разумов Владимир Федорович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Учреждение Российской академии наук
Институт проблем химической физики РАН
(ИПХФ РАН) (RU)

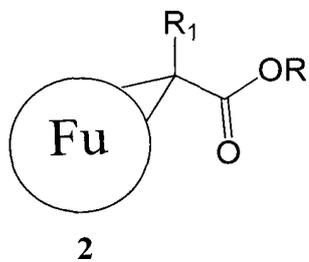
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛОПРОПАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ, ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ УСТРОЙСТВ, ОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛЕВОГО ТРАНЗИСТОРА, ОРГАНИЧЕСКОЙ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ, ОРГАНИЧЕСКИЙ ПОЛЕВОЙ ТРАНЗИСТОР И ОРГАНИЧЕСКАЯ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения циклопропановых производных фуллеренов общей формулы 2 путем нагревания немодифицированного фуллерена с тозилгидразоном в присутствии растворителя и основания. При этом процесс ведут с тозилгидразоном эфира α -кетокислоты о б щ е й ф о р м у л ы 1 ($R_1-C(=N-NH-Ts)COOR$) (1), где в общих формулах 1 и 2 радикал R обозначает линейный или разветвленный алифатический радикал C_n , где n находится в пределах от 1 до 50; радикал R^1

обозначает ароматический радикал C_6 ; Fu представляет собой фуллерен C_{60} или фуллерен C_{70} , или высший фуллерен $C_{>70}$, или смесь фуллеренов C_{60} и C_{70} (суммарное содержание 95.0-99.999% по весу) и высших фуллеренов ($C_{>70}$, содержание 0.001-5.0% по весу). Способ позволяет получать производные фуллеренов, содержащие в своей структуре сложноэфирную группу, непосредственно присоединенную к циклопропановому фрагменту на фуллереновой сфере, используя доступные эфиры α -кетокислоты. Изобретение также

относится к применению циклопропановых производных фуллеренов общей формулы 2 в качестве полупроводниковых материалов для электронных полупроводниковых устройств, материалов для органического полевого транзистора и материалов для органической фотовольтаической ячейки. 6 н.п. ф-лы, 13 ил., 3 пр.



RU 2519782 C2

RU 2519782 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C07C 67/317 (2006.01)*C07C 62/34* (2006.01)*H01L 29/772* (2006.01)*H01L 31/0248* (2006.01)*H01L 29/04* (2006.01)*H01L 51/00* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2011121963/04, 01.06.2011

(24) Effective date for property rights:
01.06.2011

Priority:

(22) Date of filing: 01.06.2011

(43) Application published: 27.12.2012 Bull. № 36

(45) Date of publication: 20.06.2014 Bull. № 17

Mail address:

142432, Moskovskaja obl., g. Chernogolovka, pr-kt
akademika Semenova, 1, Uchrezhdenie Rossijskoj
akademii nauk Institut problem khimicheskoy fiziki
RAN (IPKhF RAN), Direktoru IPKhF RAN,
akademiku S.M. Aldoshinu

(72) Inventor(s):

Troshin Pavel Anatol'evich (RU),
Gorjachev Andrej Evgen'evich (RU),
Mumjatov Aleksandr Valer'evich (RU),
Razumov Vladimir Fedorovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Institut
problem khimicheskoy fiziki RAN (IPKhF
RAN) (RU)

(54) **METHOD OF PRODUCING CYCLOPROPANE FULLERENE DERIVATIVES, USE OF ORGANIC FULLERENE DERIVATIVES AS MATERIALS FOR ELECTRONIC SEMICONDUCTOR DEVICES, ORGANIC FIELD-EFFECT TRANSISTOR, ORGANIC PHOTOVOLTAIC CELL, ORGANIC FIELD-EFFECT TRANSISTOR AND ORGANIC PHOTOVOLTAIC CELL**

(57) Abstract:

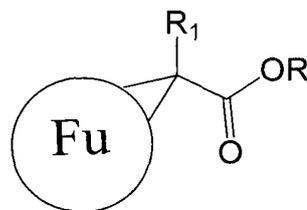
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing cyclopropane fullerene derivatives of general formula 2 by heating a non-modified fullerene with tosylhydrazine in the presence of a solvent and a base. The process is carried out with tosylhydrazine of α -keto acetic ester of general formula $(R_1-C(=N-NH-Ts)COOR)$ (1), $1(R_1-C(=N-NH-Ts)COOR)$ (1), where in general formulae 1 and 2, the radical R denotes a linear or branched C_n aliphatic radical, where n ranges from 1 to 50; radical R^1 denotes a C_6 aromatic radical; Fu is fullerene C_{60} fullerene C_{70} , or a higher fullerene $C_{>70}$, or a mixture of fullerenes C_{60} and C_{70} (total content of 95.0-99.999% by weight) and higher fullerenes ($C_{>70}$, content of 0.001-5.0% by weight). The method enables to obtain fullerene

derivatives having in their structure an ester group which is directly bonded to the cyclopropane moiety in the fullerene sphere, using readily available α -keto acetic esters.

EFFECT: invention relates to use of cyclopropane fullerene derivatives of general formula 2 as semiconductor materials for electronic semiconductor devices, materials for an organic field-effect transistor and materials for an organic photovoltaic cell.

6 cl, 13 dwg, 3 ex



2

Изобретение относится к группе производных фуллеренов, обладающих полупроводниковыми свойствами n-типа (т.е. способных к эффективному электронному транспорту), что позволяет их применять при изготовлении полевых транзисторов и электронных чипов, а также любых других электронных устройств, в которых

целесообразным является применение полупроводниковых материалов.

Органические полупроводники интенсивно исследуются с конца XIX века. Однако первые реальные практические приложения появились лишь в 1985-1987 гг. Тогда было показано, что на основе органических полупроводников могут быть созданы электронные устройства с планарным p-n гетеропереходом, в том числе высокоэффективные светоизлучающие диоды (ОСИДы) и солнечные батареи [1 - C.W. Tang, S.A. VanSlyke, Organic electroluminescent diodes, Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 913; 2 - C.W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell. Appl. Phys. Lett. 1986, 48, 183].

Особое внимание уделяется фуллеренам и их производным как перспективным материалам n-типа. Полевые транзисторы на основе немодифицированного фуллерена C_{60} показали подвижности носителей зарядов около $4-6 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [3 - Th. B. Singh, N.S. Sariciftci, Progress in plastic electronics devices, Annu. Rev. Mater. Res. 2006, 36, 199], а на основе органических производных фуллеренов - в пределах $0.01-0.1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [3 - T.D. Anthopoulos, F.B. Kooistra, H.J. Wondergem, D. Kronholm, J.C. Hummelen, D.M. de Leeuw, Air-stable n-channel organic transistors based on a soluble C-84 fullerene derivative. Adv. Mater. 2006, 18, 1679; 4 - T.D. Anthopoulos, D.M. de Leeuw, E. Cantatore, S. Setayesh, E.J. Meijer, C. Tanase, J.C. Hummelen, P.W.M. Blom, Organic complementary-like inverters employing methanofullerene-based ambipolar field-effect transistors. Appl. Phys. Lett. 2004, 85, 4205; 5 - G. Gelinck, P. Heremans, K. Nomoto, T.D. Anthopoulos, Adv. Mater. 2010, 22, 3778].

Соотношение токов во включенном и выключенном состоянии транзисторов достигает величин 10^6-10^8 , что указывает на перспективы практического использования этих устройств.

Большой прогресс достигнут в разработке фуллерен-содержащих материалов для пластиковых солнечных батарей. В 2010 году были достигнуты к.п.д. преобразования энергии солнечного света около 7-8% на основе органических производных фуллеренов и сопряженных полимеров [6 - F.G. Brunetti, R. Kumar, F. Wudl, Organic electronics from perylene to organic photovoltaics: painting a brief history with a broad brush. J. Mater. Chem., 2010, 20, 2934]. В США в 2009 году запущены первые линии для производства солнечных батарей этого типа [7 - <http://www.konarka.com/index.php/technology/roll-to-roll-manufacturing-process/>].

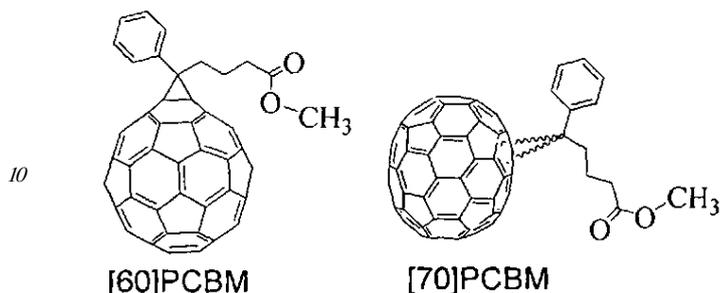
Растет интерес к органическим фотодетекторам на основе фуллерен-содержащих материалов, имеющих широкий спектр возможных применений. На основе органических фотодетекторов созданы первые цифровые камеры и двумерные сканеры, в том числе, предназначенные для целей идентификации личности [8 - T. Someya, Y. Kato, S. Iba, Y. Noguchi, T. Sekitani, H. Kawaguchi, T. Sakurai, Integration of Organic FETs With Organic Photodiodes for a Large Area, Flexible, and Lightweight Sheet Image Scanners. IEEE Trans. Electron. Dev. 2005, 52, 2502].

В последние годы идет непрекращающийся поиск новых фуллерен-содержащих материалов с улучшенными электронными и физико-химическими свойствами. Задачей изобретения является получение органических производных фуллеренов, применение их в качестве фуллерен-содержащих материалов в электронных полупроводниковых устройствах.

В заявляемом изобретении предложен новый способ получения органических

производных фуллерен-содержащих материалов.

Прототипом предлагаемого способа получения производных фуллеренов является описанный ранее способ синтеза фуллерен-содержащих материалов - соединений [60]PCBM и [70]PCBM [8 - Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives].



Указанный способ основан на термическом присоединении к фуллереновому каркасу тозилгидразона, полученного из метилового эфира бензоилмасляной кислоты. Синтез соединения [60]PCBM, который ведут с использованием тозилгидразона, полученного из метилового эфира бензоилмасляной кислоты, представлен на Фиг.1. Способ не позволяет получать производные фуллеренов, содержащие в своей структуре сложноэфирную группу, непосредственно присоединенную к циклопропановому фрагменту на фуллереновой сфере.

Метилловый эфир бензоилмасляной кислоты является известным химическим соединением, отличающимся молекулярной формулой $C_6H_5C(O)(CH_2)_3COOMe$.

Гидразоны - это большой класс органических соединений, отличающихся присутствием в их структуре фрагмента $N=N=C$.

Тозилгидразонами называют гидразоны, отличающиеся наличием в их составе тозильной группы, связанной с атомом азота: $TsNH-N=C$, где Ts - обозначает тозильную группу.

Тозильной принято называть пара-толуолсульфонильную группу $p-C_6H_4SO_2$.

Предлагаемый способ получения производных фуллеренов отличается тем, что в качестве прекурсоров для синтеза используются доступные эфиры α -кетоуксусных кислот общей формулы $R_1C(O)COOR$ (обозначены цифрой «1» на Фиг.2), которые в реакции с тозилгидразидом (соединение состава $C_6H_5SO_2NHNH_2$, обозначено как $TsNHNH_2$ на Фиг.2) образуют тозилгидразоны общей формулы $R_1C(=N-NH-Ts)COOR$ (обозначены как «1'» на Фиг.2). На второй стадии синтеза тозилгидразоны общей формулы $R_1C(=N-NH-Ts)COOR$ взаимодействуют с фуллереном (обозначен как «Fu» на Фиг.2) в органическом растворителе (обозначен как «Solvent» на Фиг.2) в присутствии основания (обозначено как «Base» на Фиг.2) и превращаются в циклопропановые производные фуллеренов, имеющие состав $Fu=C(R_1)COOR$ и общую структурную формулу, обозначенную как «2» на Фиг.2. Расшифровка обозначений R , R_1 , Fu , $Base$ и $Solvent$, использованных в вышеупомянутых формулах, приведено ниже.

В общих формулах эфира α -кетоуксусной кислоты ($R_1C(O)COOR$ или «1»), гидразона эфира α -кетоуксусной кислоты ($R_1C(=N-NH-Ts)COOR$ или «1'»), циклопропанового производного фуллерена ($Fu=C(R_1)COOR$ или «2») радикал R обозначает линейный или разветвленный алифатический радикал C_n , где n находится в пределах от 1 до 50;

В общих формулах эфира α -кетоуксусной кислоты ($R_1C(O)COOR$ или «1»), гидразона

эфира α -кетоуксусной кислоты ($R_1C(=N-NH-T_S)COOR$ или «1»), циклопропанового производного фуллерена ($Fu=C(R_1)COOR$ или «2») радикал R^1 обозначает ароматический радикал C_n , где n находится в пределах от 1 до 12;

5 В общей формуле циклопропанового производного фуллерена ($Fu=C(R_1)COOR$ или «2») фрагмент Fu обозначает:

- углеродный каркас фуллерена C_{60} , образующий циклопропановые фрагменты вместе с аддендами $-(R^1)C(COOR^2)-$;

10 - углеродный каркас фуллерена C_{70} , образующий циклопропановые фрагменты вместе с аддендами $-(R^1)C(COOR^2)-$;

- углеродный каркас высшего фуллерена $C_{>70}$, образующий циклопропановые фрагменты вместе с аддендами $-(R^1)C(COOR^2)-$;

15 - смесь фуллеренов C_{60} и C_{70} (суммарное содержание 95.0-99.999% по весу) и высших фуллеренов ($C_{>70}$, содержание 0.001-5.0% по весу), модифицированная путем аннелирования циклопропановых фрагментов $-(R^1)C(COOR^2)-$.

Обозначение «Solvent» на Фиг.2 подразумевает любой растворитель.

20 Обозначение «Base» на Фиг.2 подразумевает любое органическое или неорганическое основание.

Циклопропановые производные фуллеренов общей формулы $Fu=C(R_1)COOR$

(формула «2» на Фиг.2) обладают рядом важных преимуществ по сравнению с описанным ранее аналогом - соединением [60]PCBM (Фиг.1). В частности, присутствие

25 в соединениях 2 сложноэфирной группы $-COOR$, связанной непосредственно с циклопропановым аддендом на фуллереновом каркасе, позволяет:

- получать фуллеренсодержащие материалы, способные к образованию высокоупорядоченных пленок за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий линейных длинноцепочечных радикалов R и/или R^1 ;

30 - эффективно очищать их методами колоночной хроматографии на силикагеле или аналогичной неподвижной нормальной фазе;

- менять растворимость соединений в органических растворителях в диапазоне от 10 до 200 г/л путем варьирования состава и строения солюбилизирующих радикалов R и R^1 ;

35 Разработанный способ синтеза органических производных фуллеренов, основанный на использовании эфиров α -кетоуксусных кислот в качестве реагентов, позволил получить серию соединений 1a-g, молекулярные формулы которых представлены на Фиг.3. Состав и строение соединений однозначно доказаны методами ЯМР на ядрах 1H и ^{13}C , двумерной корреляционной спектроскопии и масс-спектрометрии. Спектры отдельных соединений представлены на Фиг.4-7. В спектре 1H ЯМР соединения 2b на Фиг.4 символом «*» обозначен сигнал остаточных протонов растворителя (хлороформа), а символом «**» - сигналы воды в растворителе. В спектре ^{13}C ЯМР соединения 2b на Фиг.5 арабскими цифрами показано отнесение наблюдаемых сигналов к определенным атомам углерода в молекуле производного фуллерена. Символом «*» отмечены сигналы растворителя (ацетон-Д6). Спектр ЯМР 1H соединения 2e представлен на Фиг.6. Арабскими цифрами показано отнесение сигналов, наблюдаемых в спектре, к

конкретным функциональным группам в молекуле производного фуллерена. Спектр ЯМР ^{13}C соединения 2e представлен на Фиг.7. Арабскими цифрами показано отнесение сигналов, наблюдаемых в спектре, к конкретным типам атомов углерода в молекуле производного фуллерена.

5 В данном изобретении предложено также применение соединений общей формулы 2 в полупроводниковой технике, полевых транзисторах, электронных схемах, фотодиодах, солнечных батареях. Прототипом указанного применения производных фуллеренов в органических тонкопленочных транзисторах является использование производного фуллерена РСВМ в аналогичных по структуре устройствах (Фиг.8) [10 - T.D. Anthopoulos, C. Tanase, S. Setayesh, E.J. Meijer, J.C. Hummelen, P.W.M. Blom, D.M. de Leeuw, Ambipolar organic field-effect transistors based on a solution-processed methanofullerene, Adv. Mater. 2004, 16, 2174]. Структура полевого транзистора, представленная на Фиг.8, включает нижний электрод-затвор (обозначен как «1» на Фиг.8), в качестве которого выступает допированный кремний, полупроводник затвор (обозначен как «2» на Фиг.8), роль которого играет тонкая пленка двуокиси кремния, верхние электроды сток (обозначены как «3» на Фиг.8) и исток (обозначены как «4» на Фиг.8), образованные напыленным на слой диэлектрика металлом, и полупроводником (обозначен как «5» на Фиг.8), в данном случае, органическим производным фуллерена [60]РСВМ (формула представлена на Фиг.1.

20 Прототипом использования производных фуллеренов в органических фотовольтаических ячейках является работа [11 - G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. Science, 1995, 270, 1789], в которой описывается использование [60]РСВМ в качестве материала n-типа для построения органических фотовольтаических ячеек с объемным гетеропереходом (Фиг.9).

Пример 2 иллюстрирует использование производных фуллеренов общей формулы 2 в полевых транзисторах, схема которых представлена на Фиг.10. Транзистор состоит из подложки (1), в качестве которой можно использовать самые разнообразные органические и неорганические материалы, такие как стекло, бумага, полимерная пленка, пластик, кремний, германий, металлическая фольга и др., с нанесенным поверх нее нижним электродом - затвором (2). Затвор (2) может быть сформирован из любого электропроводящего материала с подходящей работой выхода электрона (менее 5.0 эВ). На затвор наносится слой диэлектрика (3), который может быть сформирован целиком из органического (белок, сахар, поливиниловый спирт, меламина, полианилин, шитый силосан и др.) или неорганического (оксиды алюминия, кремния, магния и др.) материалов, а также любой их комбинации (например оксид алюминия + поливиниловый спирт или оксид кремния + монослой n-октилфосфоновой кислоты).

40 Поверх диэлектрика (3) наносят слой полупроводникового материала (4), роль которого в нашем случае играет циклопропановое производное фуллерена общей формулы $\text{Fu}=\text{C}(\text{R}_1)\text{COOR}$ (формула «2» на Фиг.2). Поверх слоя полупроводника наносят металлические электроды сток (5) и исток (6), сформированные из любого проводящего материала с работой выхода ниже 5 эВ.

Для изготовленных на основе соединения 2b органических полевых транзисторов были измерены проходные и выходные характеристики. Изменение напряжения, приложенного к нижнему электроду устройства (затвору (2) на Фиг.10), позволяет модулировать в широких пределах ток, текущий между двумя верхними электродами (истоком (6) и стоком (5), показанными на Фиг.10). Проходные и выходные характеристики транзисторов на основе соединения 2b представлены на Фиг.11.

Пример 3 иллюстрирует использование соединений общей формулы 2 в качестве материалов для органических фотовольтаических ячеек, которые могут выполнять функцию фотодетекторов и/или солнечных батарей. Расположение слоев материалов в использованной конструкции фотовольтаической ячейки схематически показано на Фиг.12. Нижним слоем устройства является подложка (1), в качестве которой можно использовать самые разнообразные органические и неорганические материалы, такие как стекло, бумага, полимерная пленка, пластик, кремний, германий, металлическая фольга и др., с нанесенным поверх нее прозрачным электродом (2), образованным допированными оксидами металлов (оксид индия-олова ИТО, оксид сурьмы-олова АТО, оксид олова, допированный фтором FTO) или тонкими металлическими слоями (серебро, золото и др.). Для обеспечения селективного сбора лишь одного типа носителей зарядов на прозрачный электрод наносится соответствующий буферный слой (3), проводящий либо дырки, либо электроны. К электрон-транспортным буферным слоям относятся оксиды титана и цинка и тонкие слои металлов с малой работой выхода электрона (Ca, Li, Sm). Дырочно-транспортные буферные слои обычно изготавливают из проводящих полимеров со значительной работой выхода электрона (PEDOT:PSS, допированный полианилин), оксидов металлов в высших степенях окисления (MoO_3 , WO_3 , NiO , V_2O_5) и др. На нижний буферный слой (3) наносят фотоактивный слой (4), представляющий собой смесь сопряженного полимера (в нашем случае - поли(3-пентилтиофена) P3PT) и циклопропанового производного фуллерена общей формулы $\text{Fu}=\text{C}(\text{R}_1)\text{COOR}$ (формула «2» на Фиг.2). Поверх фотоактивного слоя (4) наносят верхний буферный слой (5), комплементарный по своей функции буферному слою (3). Комплементарность подразумевает, что если слой (3) дырочно-проводящий, то слой (5) должен быть электрон-проводящим и наоборот. Последним функциональным слоем фотовольтаической ячейки является верхний электрод (6), который может быть сформирован из любого материала, обладающего электропроводностью не менее 500 См/см.

Вольтамперные характеристики солнечной батареи на основе соединения 2b и коммерчески доступного электронодонорного полимера поли(3-пентилтиофена) представлены на Фиг.13. Рассчитанная эффективность преобразования света для системы 2b/P3PT составляет 3.3%, что больше, чем для реперной системы [60]PCBM/P3PT (3.0%).

Заявляемое изобретение иллюстрируется, но не ограничивается следующими примерами.

Пример 1.

Фуллерен C_{60} (0.500 г, 0.69 ммоль) поместили в двугорлую колбу на 100 мл, снабженную обратным холодильником. Прибавили 70 мл 1,2-дихлорбензола, 1 ммоль гидразона соответствующего α -кетозфира и 68 мг (1.26 ммоль) метилата натрия. После этого систему трижды вакуумировали и заполнили аргоном. Затем в токе аргона прибавили 7 мл пиридина и нагревали смесь при перемешивании на магнитной мешалке в течение 8 часов при температуре 120°C, после чего кипятили ее еще 12 часов с обратным холодильником (температура 175°C). Потом смесь охладили и упарили досуха на роторном испарителе, а остаток растворили в 50 мл хлорбензола и разбавили 600 мл петролейного эфира. Полученный раствор профильтровали и фильтрат нанесли на хроматографическую колонку. Вещество сорбировалось в верхней части колонки. Сначала колонку промыли смесью толуола и петролейного эфира в соотношении 30:170 для отделения непрореагировавшего фуллерена. Затем смесью толуола и

петролейного эфира в варьируемых соотношениях от 50:150 до 70:130 элюировали целевой продукт. Полученной раствор производного фуллерена сконцентрировали в вакууме до объема 30 мл, после чего высадили вещество, добавив 90 мл метанола. Осадок отделили центрифугированием и промыли 3 раза метанолом и 2 раза диэтиловым эфиром, после чего высушили на воздухе. Выходы целевых продуктов 2a-f составляют 20-55%.

Соединение 2b. ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3): 8.14 (д, 2H), 7.59 (м, 3H), 4.40 (т, 2H), 1.74 (м, 2H), 1.39 (м, 2H), 0.94 (т, 3H) м. д. ^{13}C ЯМР (CS_2 -ацетон-D6 10:1, 150 МГц), $\delta=14.18$, 19.8, 31.19, 56.24, 66.47, 75.78, 125.45, 128.63, 128.77, 128.82, 129.4, 132.34, 132.59, 134.84, 137.88, 138.43, 141.04, 141.07, 142.06, 142.23, 142.29, 142.35, 142.99, 143.04, 143.06, 143.13, 143.19, 143.78, 143.98, 144.5, 144.52, 144.63, 144.72, 144.77, 144.83, 145.21, 145.25, 145.3, 145.49, 146.32, 147.68, 165.27 м.д.

Соединение 2e. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 600 МГц): $\delta=8.10$ (д, 2H), 7.51 (м, 3H), 4.10 (д, 2H), 2.05 (м, 1H), 0.95 (д, 6H) м.д. ЯМР ^{13}C (CS_2 -ацетон-D6, 150 МГц): $\delta=19.33$, 21.82, 28.41, 29. сен, 29.22, 29.35, 29.47, 29.60, 29.73, 29.86, 56.21, 72.45, 75.74, 125.54, 128.41, 128.80, 129.13, 129.40, 132.35, 132.66, 137.98, 138.42, 141.04, 142.04, 142.22, 142.28, 142.33, 142.98, 143.02, 143.12, 143.19, 143.77, 143.97, 144.50, 144.62, 144.71, 144.77, 144.83, 145.20, 145.24, 145.30, 145.46, 146.31, 147.61, 165.20 м.д.

Соединение 2f. ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3): 0.98 (т, 3H), 1.49 (м., 2H), 1.70 (м, 2H), 4.10 (т, 2H), 7.46 (т, 1H), 7.58 (т, 2H), 7.93 (уш. д., 2H) м.д.

Пример 2.

На основе фуллерен-содержащих материалов были изготовлены органические тонкопленочные полевые транзисторы, имеющие конструкцию, представленную на Фиг.10. В качестве подложки использовали стеклянные пластины толщиной 2 мм. На подложку в вакууме напыляли серебряный электрод - затвор транзистора. Поверх электрода наносили слой диэлектрика. В частности, из мезитиленового раствора наносили пленку смолы ВСВ (дивинилтетраметилдисилоксан-бис(бензоциклобутена)), которая при нагревании до 150°C полимеризуется с образованием трехмерной сшитой структуры. В качестве альтернативного органического диэлектрика использовали поливиниловый спирт, пленку которого формировали из водного раствора и затем сушили 12 часов при 60°C . Затем в инертной атмосфере наносили слой соединения фуллерена 1b путем полива из раствора в хлорбензоле. Полученные пленки сушили до удаления следов адсорбированного растворителя, после чего в вакууме напыляли серебряные электроды, формирующие канал транзистора - сток и исток.

При измерении проходной характеристики транзисторов (transfer), между электродами сток и исток прикладывалось постоянное напряжение V_{ds} . При измерении проводилась развертка потенциала между стоком и затвором (V_{gs}) и регистрировался ток между истоком и стоком (I_{ds}). Одновременно регистрировался ток утечки между истоком и затвором (I_{gs}). Правильная работа транзистора предполагает его включение при определенном напряжении V_{gs} , что приводит к резкому увеличению I_{ds} (обычно - на несколько порядков) при почти неизменном токе утечки I_{gs} . Именно такое поведение наблюдалось для изготовленных транзисторов на основе соединения фуллерена 1b, о чем свидетельствуют результаты измерений, представленные на Фиг.11.

Пример 3

На основе фуллерен-содержащих материалов были изготовлены органические фотовольтаические ячейки, имеющие конструкцию, представленную на Фиг.12.

Подготовка подложек. В качестве подложек для изготовления фотовольтаических ячеек использовали специальные стеклянные пластины толщиной 1.1 мм, на одну сторону которых нанесен электропроводящий слой оксида индия-олова толщиной 100-200 нм. Коэффициент пропускания для таких подложек в видимом диапазоне составляет 80-87%. Для изготовления солнечных батарей подложки структурировали путем вытравливания слоя ИТО с той стороны, с которой будут расположены контактные площадки верхних электродов.

Слой оксида индия-олова достаточно неравномерный по толщине. Для изготовления гомогенных тонких пленок фотоактивного композита необходимо предварительно устранить неровности подложки, для чего ее покрывали слоем дырочного проводника PEDOT-PSS. Перед нанесением PEDOT-PSS тщательно очищали стекло многократной промывкой в толуоле, ацетоне и изопропанолу под действием ультразвука. В отдельных случаях, для полного устранения загрязнений подложку обрабатывали кислородной плазмой.

Для нанесения слоя дырочного проводника использовали коммерчески доступный водный раствор PEDOT-PSS (Baytron PH, Cleveos PH). Этим раствором покрывали поверхность подложки, после чего основную часть его удаляли путем вращения подложки со скоростью 4000 об./мин. Часть препарата высыхала, образуя на подложке гомогенную пленку толщиной 50-60 нм. Подложки с пленками PEDOT-PSS сушили при температуре 150°C в течение 10 минут.

Нанесение фотоактивного слоя. Готовили рабочий раствор композита сопряженного полимера РЗРТ и соединения фуллерена. Для этого 8 мг соединения фуллерена и 12 мг РЗРТ растворяли в 1 мл хлорбензола при перемешивании в течение 48 часов. Приготовленный раствор фильтровали через мембранные фильтры (материал - PTFE) с размером пор 0.2-0.45 мкм. Это процедура позволяла полностью удалить все взвешенные частицы из раствора.

Для нанесения активного слоя, порцию раствора композита полимер/соединение фуллерена объемом 80 мкл выливали на поверхность пленки PEDOT-PSS, после чего образец вращали со скоростью 700-1000 об./мин в течение 2 минут. Толщина пленок менялась от образца к образцу в пределах 75-85 нм.

Термическая обработка фотоактивного слоя. После нанесения пленки композита РЗРТ/соединение фуллерена прогревали в течение 3 минут при температуре 155°C. В ходе прогрева происходило удаление следов растворителя, а также самоорганизация цепей полимера с образованием высокоупорядоченной кристаллической фазы, отличающейся хорошими зарядово-транспортными свойствами.

Напыление металлического электрода. На фотоактивный слой в вакууме 10^{-6} мм рт.ст. через специальную структурированную маску напыляли металлические электроды. Вначале наносили 10-20 нм кальция (электрон-селективный буферный слой), после чего поверх него напыляли металлическое серебро (80-90 нм). На одной подложке изготавливали 3 или 4 отдельных фотовольтаических элемента, каждый из которых имел площадь 0.5 см^2 .

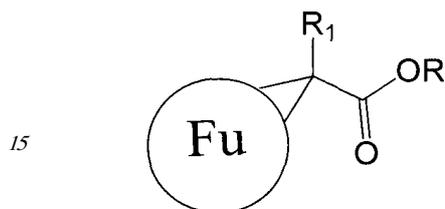
Измерение вольтамперных характеристик. Вольтамперные характеристики измеряли с использованием стандартизованного солнечного симулятора (K.H.STEUERNAGEL Lichttechnik GmbH, SolarCellTest 575) со спектром, приближенным к АМ 1.5G и источника-измерителя Kethley 2400. Световые и темновые вольтамперные кривые, полученные для солнечной батареи на основе 2b/РЗРТ, представлены на Фиг.13. Рассчитанная

эффективность преобразования света для системы 2b/ПЗРТ составляет 3.3%, что больше, чем для реперной системы [60]PCBM/ПЗРТ (3.0%).

Таким образом, заявляемое изобретение позволяет получать органические производные фуллеренов, которые с успехом могут быть использованы как фуллеренсодержащие материалы, способные к образованию высокоупорядоченных пленок. На основе этих материалов возможно создание широкого спектра материалов для электронных полупроводниковых устройств.

Формула изобретения

1. Способ получения циклопропановых производных фуллеренов общей формулы 2



2

путем нагревания немодифицированного фуллерена с тозилгидразоном в присутствии растворителя и основания, отличающийся тем, что процесс ведут с тозилгидразоном эфира α -кетоуксусной кислоты общей формулы 1 ($R_1-C(=N-NH-Ts)COOR$) (1),

- где в общих формулах 1 и 2 радикал R обозначает линейный или разветвленный алифатический радикал C_n , где n находится в пределах от 1 до 50;

- где в общих формулах 1 и 2 радикал R^1 обозначает ароматический радикал C_6 ;

- где в общей формуле 2 Fu представляет собой фуллерен C_{60} или фуллерен C_{70} , или высший фуллерен $C_{>70}$, или смесь фуллеренов C_{60} и C_{70} (суммарное содержание 95.0-99.999% по весу) и высших фуллеренов ($C_{>70}$, содержание 0.001-5.0% по весу).

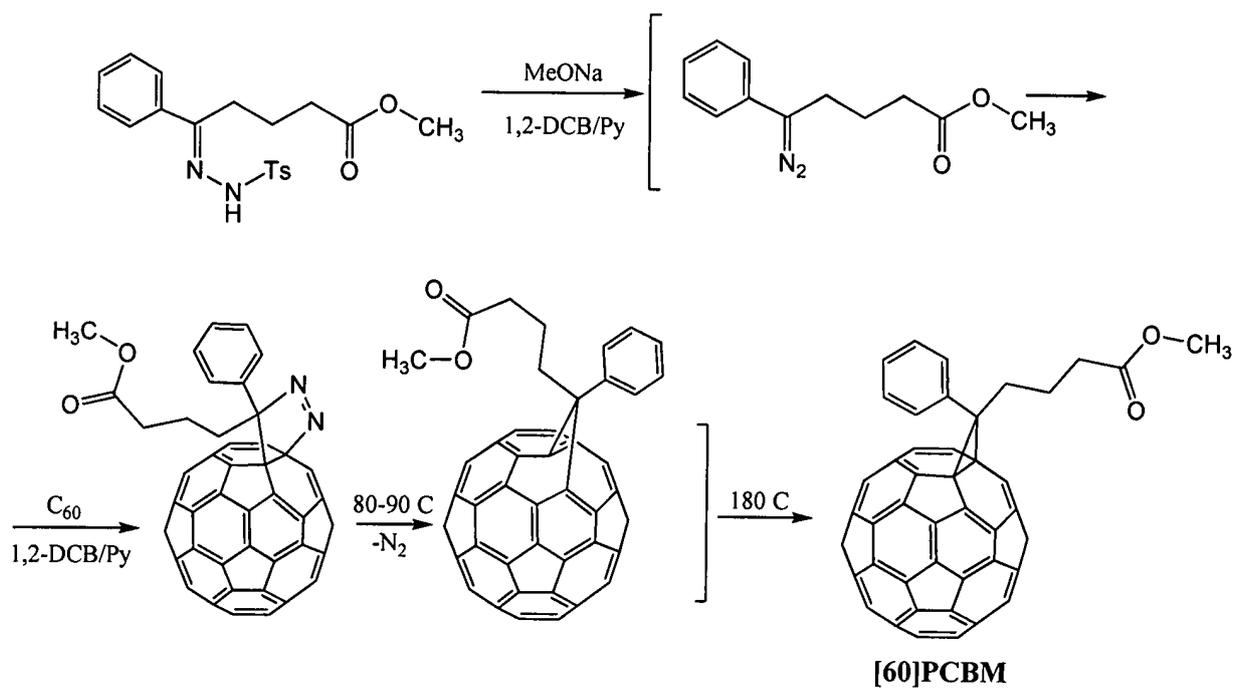
2. Применение циклопропановых производных фуллеренов $Fu=C(R_1)COOR$ общей формулы 2 по п.1 в качестве полупроводниковых материалов для электронных полупроводниковых устройств.

3. Применение циклопропановых производных фуллеренов $Fu=C(R_1)COOR$ общей формулы 2 по п.1 в качестве материалов для органического полевого транзистора.

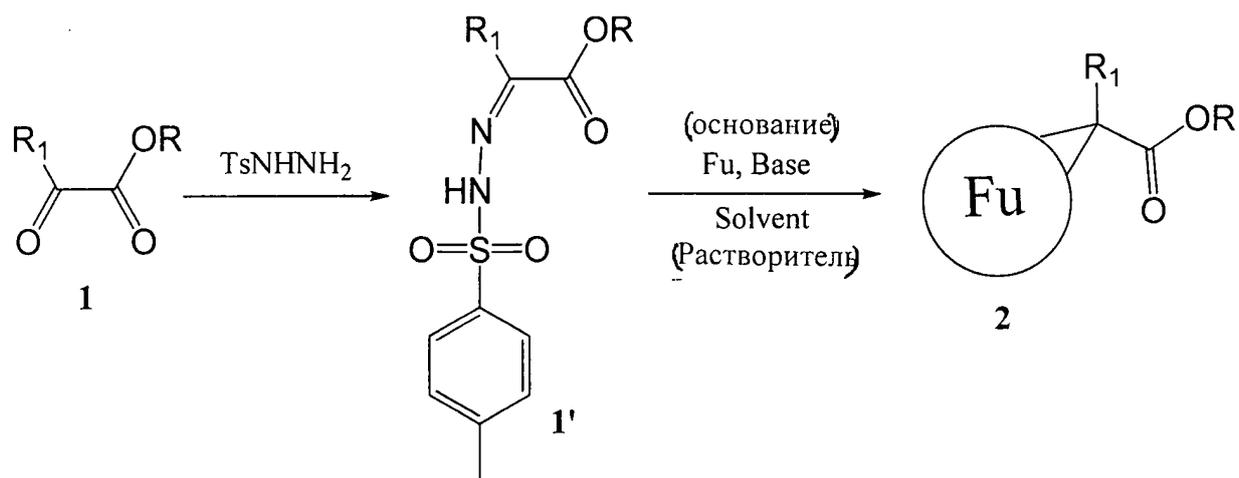
4. Применение циклопропановых производных фуллеренов $Fu=C(R_1)COOR$ общей формулы 2 по п.1 в качестве материалов для органической фотовольтаической ячейки.

5. Органический полевой транзистор, содержащий слои подложки, диэлектрика и полупроводникового материала, а также нижний электрод (затвор) и верхние электроды (сток и исток), отличающийся тем, что в качестве полупроводникового материала используют циклопропановые производные фуллеренов $Fu=C(R_1)COOR$ общей формулы 2 по п.1.

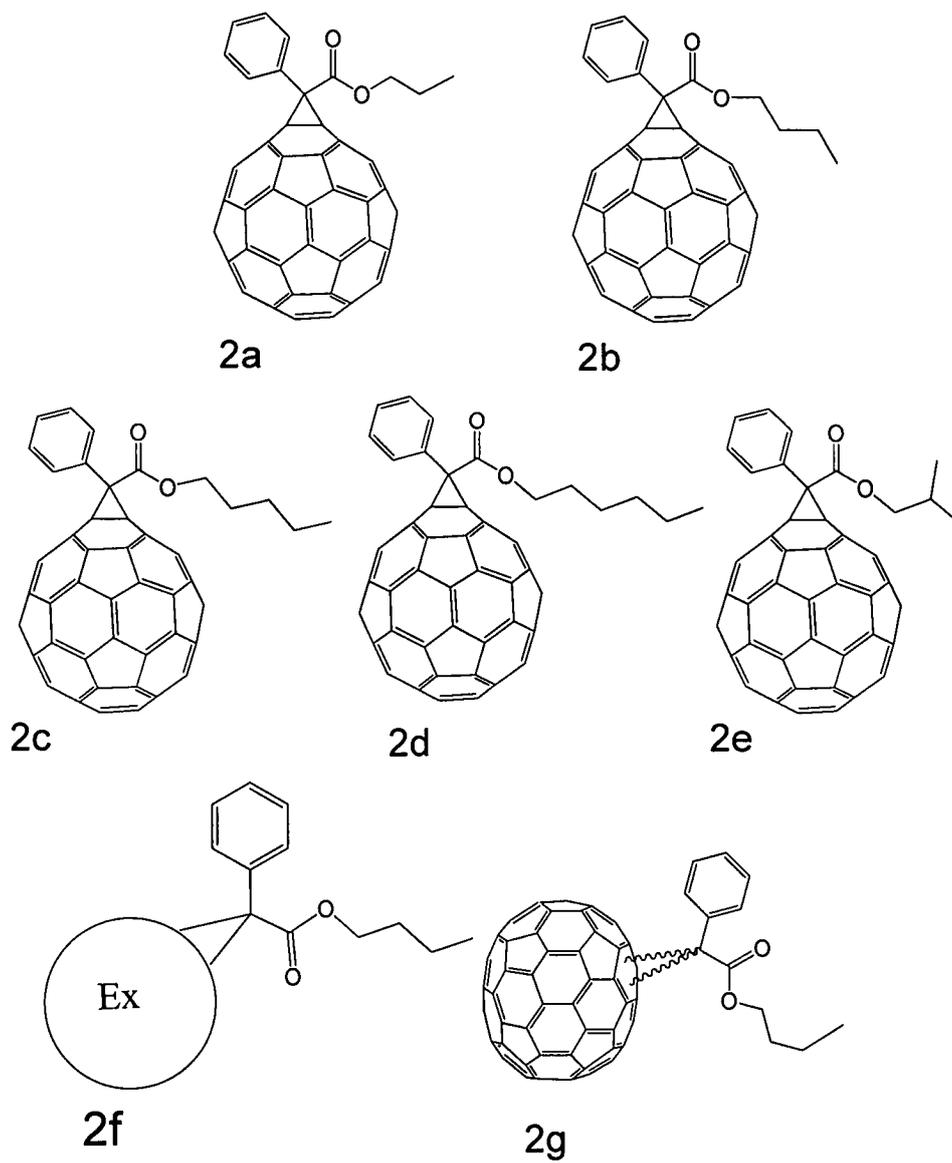
6. Органическая фотовольтаическая ячейка, отличающаяся тем, что в качестве компонента активного слоя используют циклопропановые производные фуллеренов $Fu=C(R_1)COOR$ общей формулы 2 по п.1.



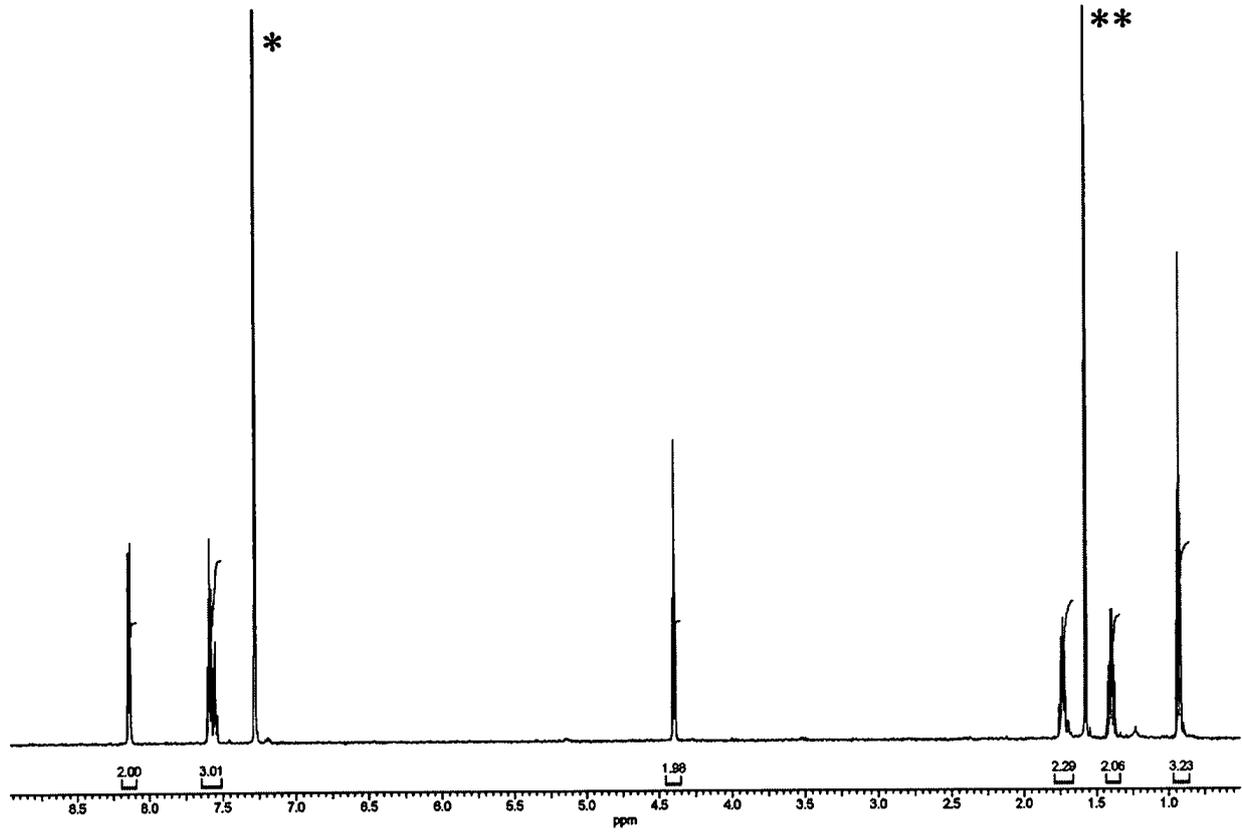
Фиг. 1



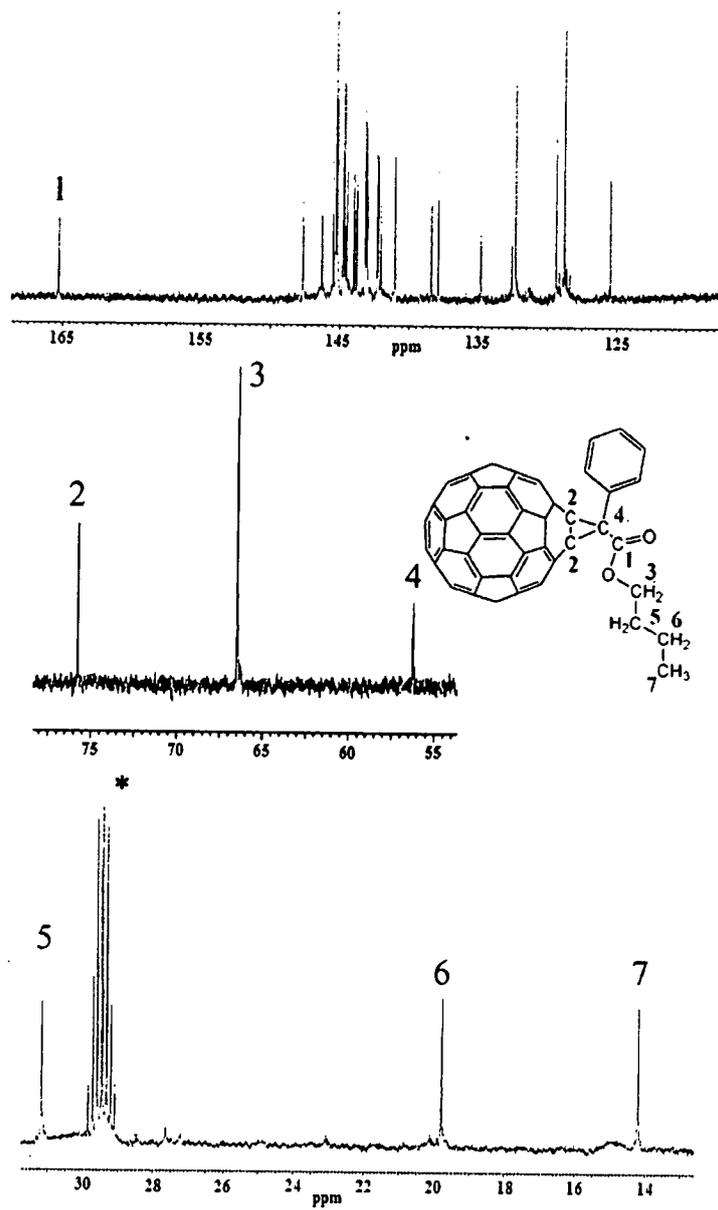
Фиг. 2



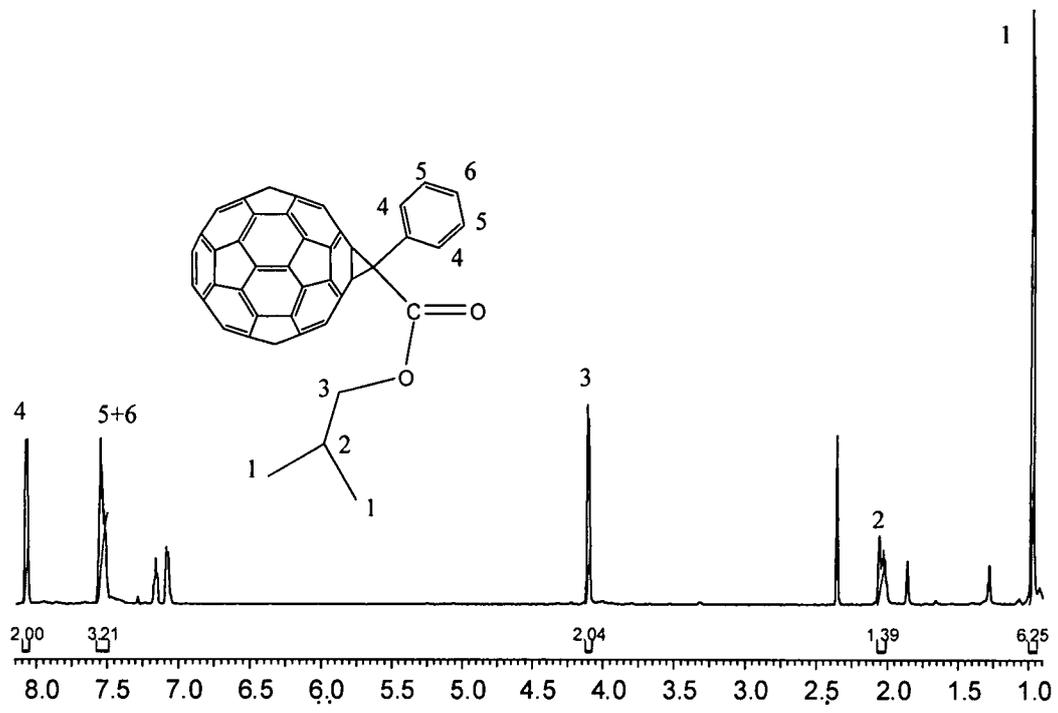
Фиг. 3



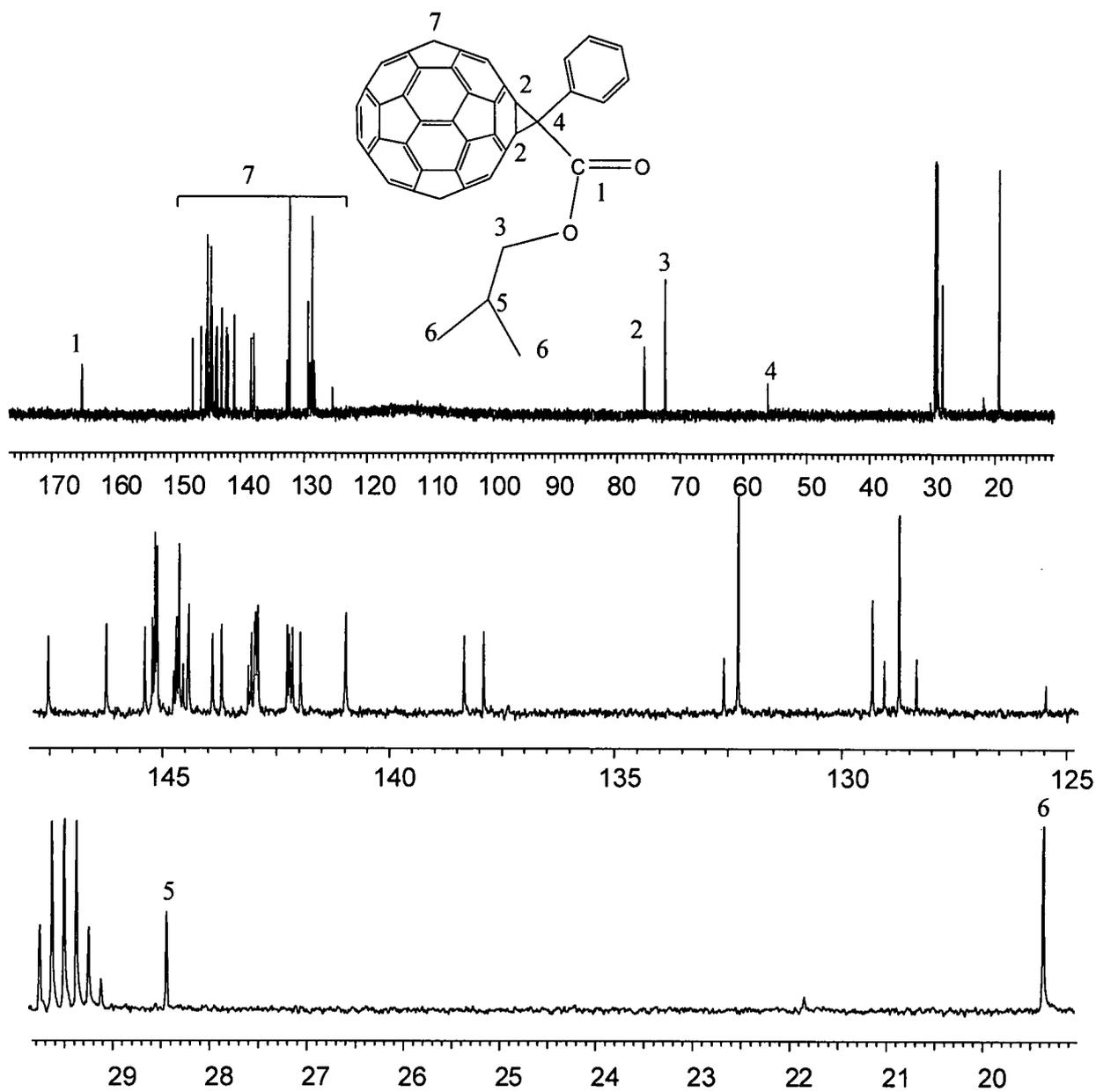
Фиг. 4



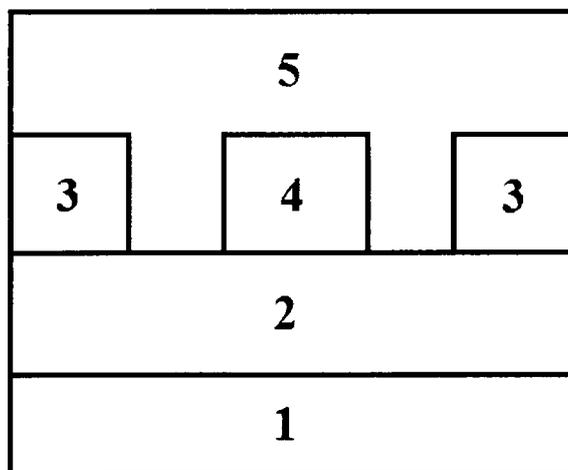
Фиг. 5



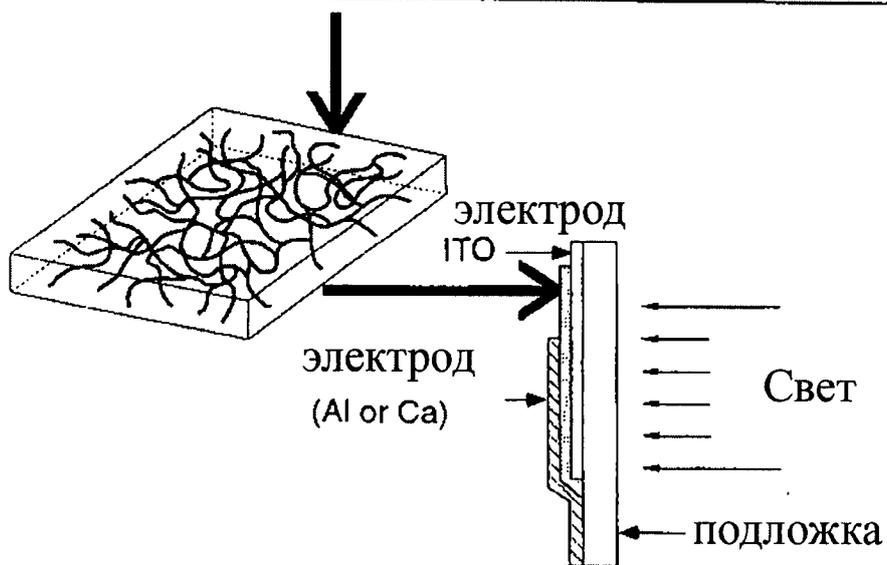
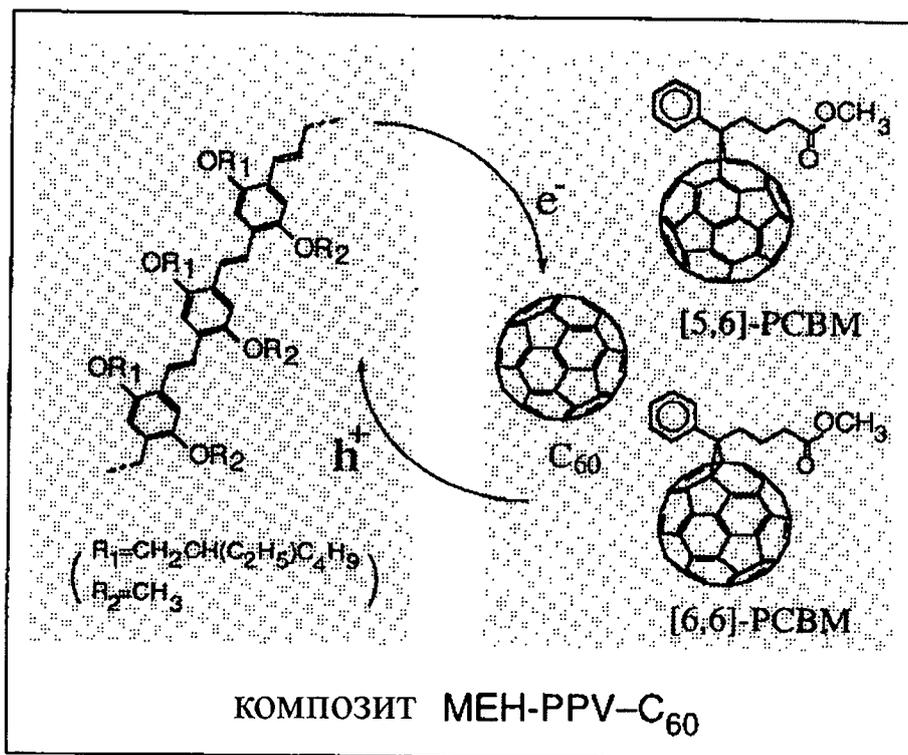
Фиг. 6



Фиг. 7

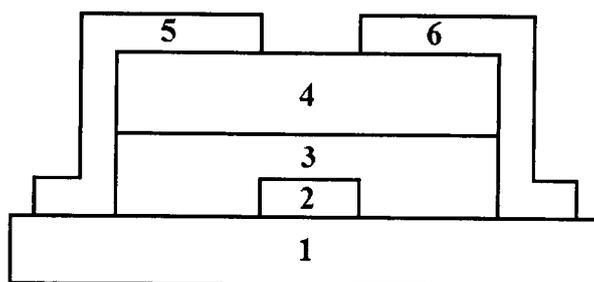


Фиг. 8

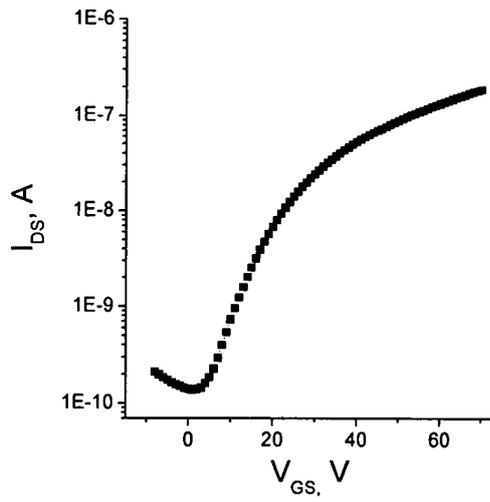


Фиг. 9

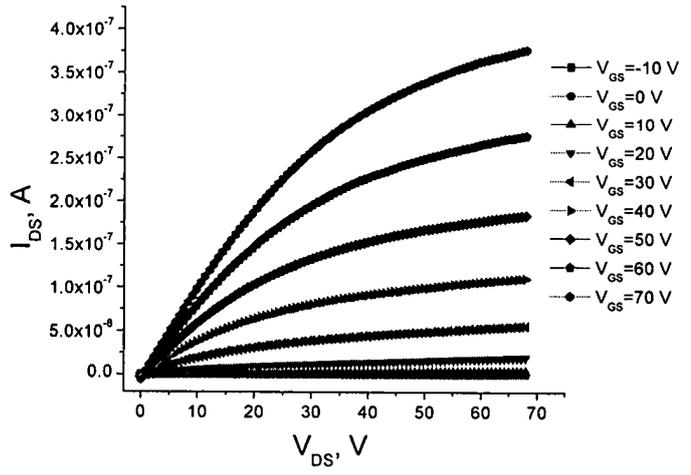
Размер канала:
L= 100 мкм, W= 1 мм



Фиг. 10



а

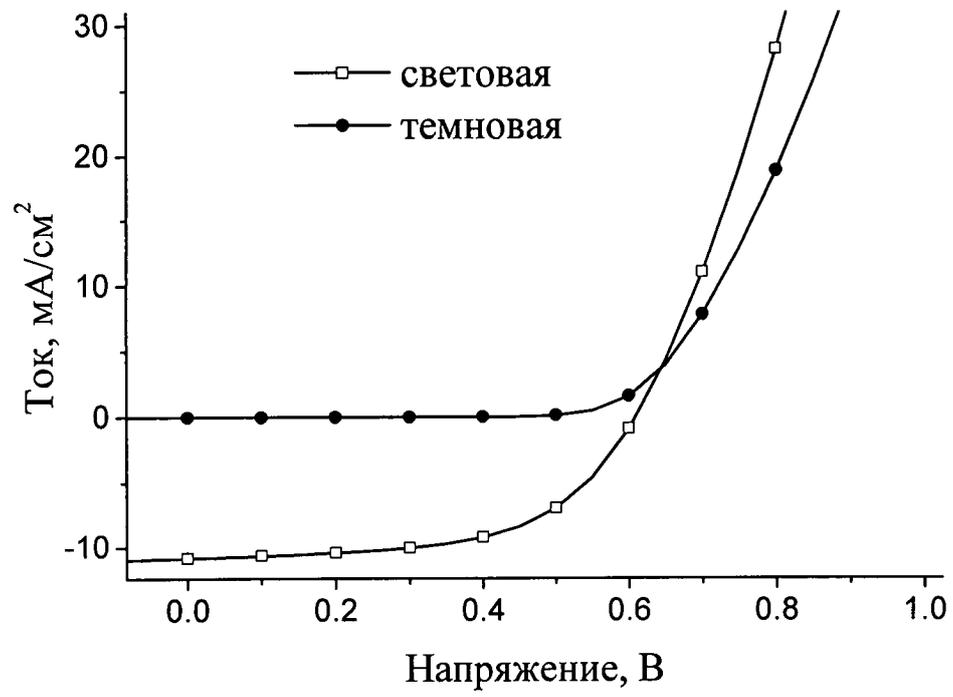


б

Фиг. 11

| |
|----------|
| 6 |
| 5 |
| 4 |
| 3 |
| 2 |
| 1 |

Фиг. 12



Фиг. 13