

**Мономолекулярні нанопровідники і нанонапівпровідники на основі внутрішньо-
допованих діамондоїдів.**

**Мономолекулярные нанопроводники и нанополупроводники на основе внутренне-
допированных диамондоидов.**

Monomolecular nanowires and nanosemiconductors based on dopated diamondoids.

1. **Номер державної реєстрації** 0109U001783
2. **Науковий керівник** д.х.н., проф. Фокин Андрій Артурович, Фокин Андрей Артурович, Fokin Andrey A.
3. **Суть розробки, основні результати**
(укр.)

За допомогою комп'ютерного моделювання було оптимізовано геометрію, розраховано залежність електронних властивостей діамондоїдів від їх розміру; наявності як одного, так і двох різних замісників в молекулі (зовнішнє допування); від заміни атомів вуглецю в певних положеннях діамондоїду (внутрішнє допування) одним та двома гетероатомами. Розроблено методи селективного введення різноманітних функціональних груп в наперед задані положення молекули діамондоїду, а також синтез діамондоїдів із заміною атомів вуглецю в певних положеннях діамондоїду на гетероатоми (O, N), синтезовано функціональні похідні гетеродіамондоїдів. У співдружності з фізиками Стенфорда і Берклі досліджено електрофізичні властивості одержаних таким чином зразків, а саме зроблені рентгенівські та УФ фотоелектронні, раманівські та фотолюмінесцентні спектри. Експериментально виміряно ширину забороненої зони допованих діамондоїдів та інші характеристики отриманих сполук. Вивчено властивості самоорганізуючихся моношарів деяких допованих діамондоїдів на поверхнях золоту та срібла. Це дозволило виявити галузі застосування допованих діамондоїдів в наноелектроніці та знайти залежності їх електрофізичних властивостей від методу допування та характеру допанта. Розроблено концепцію впливу природи і кількості допуючих атомів на електрофізичні властивості нанодіамантів, ефективні методи синтезу допованих діамондоїдів та селективного введення різноманітних функціональних груп в наперед задані положення молекули діамондоїду. Одержані результати дозволили вперше одержати мономолекулярні провідники і напівпровідники з контрольованим розміром забороненої зони.

(рос.)

С помощью компьютерного моделирования было оптимизировано геометрию, рассчитано зависимость электронных свойств диамондоидов от их размера; наличия как одного, так и двух различных заместителей в молекуле (внешнее допирование); от замены атомов углерода в определенных положениях диамондоида (внутреннее допирование) одним и двумя гетероатомами. Разработаны методы селективного введения различных функциональных групп в заранее заданные положения молекулы диамондоида, а также синтез диамондоидов с заменой атомов углерода в определенных положениях диамондоида на гетероатом (O, N), синтезированы функциональные производные гетеродиамондоидов. В содружестве с физиками Стэнфорда и Беркли исследованы электрофизические свойства полученных таким образом образцов, а именно сделаны рентгеновские и УФ фотоэлектронные, рамановское и фотолюминесцентные спектры. Экспериментально измерено ширину запрещенной зоны допированных диамондоидов и другие характеристики полученных соединений. Изучены свойства самоорганизующихся монослоев некоторых допованих диамондоидов на поверхностях золота и срібла. Это позволило выявить области применения допированных диамондоидов в нанoeлектронике и выявить зависимости их электрофизических свойств от метода допування и характера допанта. Разработана концепция влияния природы и количества допуючих атомов на электрофизические свойства нанодіамантів, методы синтеза допованих диамондоидов и селективного введения различных функциональных групп в заранее заданные положения молекулы диамондоида.

Полученные результаты позволили впервые получить мономолекулярные проводники и полупроводники с контролируемым размером запрещенной зоны.

(англ.)

With the help of computer simulation has been optimized geometry, calculated the dependence of electronic properties on the size of diamondoids, having one or two different substituents in the molecule (external doping), the replacement of carbon atoms in certain positions diamondoids (internal doping) one or two heteroatoms. The methods for the selective introduction of different functional groups in a predetermined position of the molecule diamondoids and synthesis diamondoids with the replacement of carbon atoms in certain positions on diamondoid heteroatom (O, N), synthesized functional derivatives heterodiamondoids. In collaboration with physicists of Stanford and Berkeley, studied the electrical properties of the samples thus obtained, namely, made X-ray and UV photoelectron, Raman and photoluminescence spectra. The experimentally measured band gap of doping diamondoids and other characteristics of the obtained compounds. The properties of self-assembled monolayers of some doped diamondoids on surfaces of gold and silver were studied. This allowed the identification of areas of application in nanoelectronics diamondoids doping and reveal the dependence of their electrical properties of the method and nature of the dopant. The concept of influence of the nature and amount of doped atoms on the electrical properties of nanodiamonds, methods of synthesis and selective doped diamondoids introduction of various functional groups in a predetermined position of the molecule of diamondoid. The results obtained allowed for the first time a monomolecular conductors and semiconductors with controlled gap size.

4. **Наявність охоронних документів на об'єкти права інтелектуальної власності.** Немає.
5. **Порівняння зі світовими аналогами.** Немає.
6. **Економічна привабливість для просування на ринок (вартість реалізації проекту, терміни впровадження та окупності, показники).** Немає.
7. **Потенційні користувачі (галузі, міністерства, відомства, підприємства, організації).** Немає.
8. **Стан готовності розробки.** Немає.
9. **Існуючі результати впровадження.** Немає.
10. **Назва підрозділу, телефон, e-mail. Кафедра органічної хімії та технології органічних речовин, e-mail: aaf@xtf.kpi.ua.**

11. Перелік публікацій за матеріалами досліджень за період виконання :

Наукові статті:

1. Clay, W. A.; Liu, Z.; Yang, W.; Fabbri, J. D.; Dahl, J. E.; Carlson, R. M. K.; Sun, Y.; Schreiner, P. R.; Fokin, A. A.; Tkachenko, B. A.; Fokina, N. A.; Pianetta, P. A.; Melosh, N.; Shen Z.-X. Origin of the monochromatic photoemission peak in diamondoid monolayers. *Nano Lett.* 2009, 9, 57–61.
2. Fokin, A. A.; Merz, A.; Fokina, N. A.; Schwertfeger, H.; Liu, S. L.; Dahl, J. E. P.; Carlson, R. M. K.; Schreiner, P. R. Synthetic routes to aminotriamantanes, topological analogues of the neuroprotector memantine. *Synthesis* 2009, 909–912.
3. Fokin, A. A.; Tkachenko, B. A.; Fokina, N. A.; Hausmann, H.; Serafin, M.; Dahl, J. E. P.; Carlson, R. M. K.; Schreiner, P. R. Reactivities of the prism-shaped diamondoids [1(2)3]tetramantane and [12312]hexamantane (cyclohexamantane). *Chem. Eur. J.* 2009, 15, 3851–3862.
4. Fokin, A. A.; Schreiner, P. R. Band gap tuning in nanodiamonds: First principle computational studies. *Molec. Phys.* 2009, 107, 8–12, 823–830.
5. Schwertfeger, H.; Würtele, C.; Hausmann, H.; Dahl, J. E. P.; Carlson, R. M. K.; Fokin, A. A.; Schreiner, P. R. Selective preparation of diamondoid fluorides. *Adv. Synth. Catal.* 2009, 351, 1041–1054.
6. Willey, T. M.; Lee, J. R. I.; Fabbri, J. D.; Wang, D.; Nielsen, M. H.; Randel, J. C.; Schreiner, P. R.; Fokin, A. A.; Tkachenko, B. A.; Fokina, N. A.; Dahl, J. E. P.; Carlson, R. M. K.; Terminello, L. J.; Melosh, N. A.; van Buuren, T. Determining orientational

- structure of diamondoid thiols attached to silver using near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy. *J. Elec. Spectr. Rel. Phen.* 2009, 172, 69–77.
- Gunchenko, P. A.; Makuhina, A. M.; Novikovskiy, A. A.; Yurchenko, A. G.; Serafin, M.; Schreiner, P. R.; Fokin, A. A. Structure and transformations of homoadamantane radical cation. *Theoret. and Experim. Khim.* 2009, 45, 4, 246–251.
 - Fokin, A. A.; Zhuk, T. S.; Pashenko, A. E.; Dral, P. O.; Gunchenko, P. A.; Dahl, J. E. P.; Carlson, R. M. K.; Koso, T. V.; Serafin, M.; Schreiner, P. R. Oxygen-doped nanodiamonds: Synthesis and functionalizations. *Org. Lett.* 2009, 11, 3068–3071.
 - Fokin, A. A.; Gunchenko, P. A.; Novikovskiy, A. A.; Shubina, T. E.; Chernyaev, B. V.; Dahl, J. E. P.; Carlson, R. M. K.; Yurchenko, A. G.; Schreiner, P. R. Photoacetylation of diamondoids: Selectivities and mechanism. *Eur. J. Org. Chem.* 2009, 5153–5161. This work is featured: Cover picture of the *Eur. J. Org. Chem.*, 2009, issue 30.
 - Schreiner, P. R.; Fokin, A. A.; Reisenauer, H. P.; Tkachenko, B. A.; Vass, E.; Olmstead, M. M.; Bläser, D.; Boese, R.; Dahl, J. E. P.; Carlson, R. M. K. [123]Tetramantane: Parent of a new family of σ -helicenes. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 11292–11293.
 - Landt, L.; Staiger, M.; Wolter, D.; Klünder, K.; Zimmermann, P.; Willey, T. M.; van Buuren, T.; Brehmer, D.; Schreiner, P. R.; Tkachenko, B. A.; Fokin, A. A.; Möller, T.; Bostedt, C. The influence of a single thiol group on the electronic and optical properties of the smallest diamondoid adamantane. *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 0247101(7p).
 - Landt, L.; Bostedt, C.; Wolter, D.; Möller, T.; Dahl, J. E. P.; Carlson, R. M. K.; Tkachenko, B. A.; Fokin, A. A.; Schreiner, P. R.; Kulesza, A.; Bonacic-Koutecky, V. Experimental and theoretical studies of the absorption properties of thiolated diamondoids. *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 144305(6p).
 - Roth, S.; Leuenberger, D.; Osterwalder, J.; Dahl, J. E.; Carlson, R. M. K.; Tkachenko, B. A.; Fokin, A. A.; Schreiner, P. R.; Hengsberger, M. Negative-electron-affinity diamondoid monolayers as high-brilliance source for ultrashort electron pulses. *Chem. Phys. Lett.* 2010, 495, 102–108.
 - Zhuk, T. S.; Bratko, E. Y.; Pashenko, A. E.; Gunchenko, P. A.; Yurchenko, A. G.; Schreiner, P. R.; Fokin, A. A. The “green” synthesis of neuroprotecting drug Memantine. *J. Org. Pharm. Chem.* 2010, 8, 62–66
 - Shubina, T. E.; Fokin, A. A. Hydrocarbon s-radical cations. *Comput. Mol. Sci.* 2011, 1, 661–679.
 - Novikovskii, A. A.; Gunchenko P. A.; Prikhodchenko P. G.; Serguchev, Yu. A.; Schreiner P. R.; Fokin A.A. Comparative theoretical and experimental analysis of hydrocarbon σ -radical cations. *Zhurn. Org. Khim.* 2011, 47, 1293–1299.
 - Schreiner, P. R.; Chernish, L. V.; Gunchenko, P. A.; Tikhonchuk, E. Yu.; Heike, Serafin, M.; Schlecht, S.; Dahl, J. E. P.; Carlson, R. M. K.; Fokin, A. A. Overcoming lability of extremely long alkane carbon–carbon bonds through dispersion forces. *Nature*, 2011, 477, 308–311. This paper was featured in *Chemical and Engineering News* 2011 September, 13, 55.
 - Randel, J. C.; Mar, W.; Preiner, M. J.; Harris, R. G.; Fabbri, J. D.; Melosh, N. A.; Khazaei M.; Esfarjani, K.; Dahl, J. E. P.; Carlson, R. M. K.; Tkachenko, B. A.; Fokin, A. A.; Schreiner, P. R.; Manoharan, H. C. Structural and Electronic Hierarchy of Nanoscale Diamondoid Molecules. (*Nat. Mater.*, Submitted 17.03.2011)
 - Gunchenko, P. A.; Fokin, A. A. Механізми СН-активації на каркасних моделях: теорія і експеримент, ТЭХ, передано В.Г. Кошечко 26.09.2011, ref report 10.10.2011)

Дисертації: Жук. Т.С. «С–Н-функціоналізація каркасних вуглеводнів в присутності N-гідроксифталіміду» (02.00.03, захист відбувся 24.03.2011, керівник А.А. Фокін)

Тези доповідей:

1. Zhuk T.S.; Pashchenko A.E.; Koso T.V.; Osipov V.V.; Speka A.S.; Schreyner P.R.; Fokin A.A. Preparation of higher oxydiamonoids. // II Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. м. Київ, 22-24 квітня 2009 р., с. 81.
2. Dral P.O.; Zhuk T.S.; Fokin A.A. Theoretical prediction of the substitution selectivities in oxydiamonoids. // II Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. м. Київ, 22-24 квітня 2009 р., с. 57.
3. Dral P.O.; Fokin A.A. Theoretical modeling of alkane C-H substitution with nitronium cation complexes. // II Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. м. Київ, 22-24 квітня 2009 р., с. 58.
4. Черныш Л.В.; Тихончук Е.Ю. Барьер вращения в 1,1'-диадамантане. // II Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. м. Київ, 22-24 квітня 2009 р., с. 62.
5. Гунченко П.А., Новиковский А.А., Сухова А.Н. Фотоацетилирование диамандоидов: селективности и механизм. //XII Конференція молодих учених та студентів-хіміків Південного регіону України, Одеса, 7-8 грудня 2009, с. 18.
6. Осипов В.В., Speka A.S., Жук Т.С. Новый метод синтеза препарата «Мемантин». //XII Конференція молодих учених та студентів-хіміків Південного регіону України, Одеса, 7-8 грудня 2009, с. 20.
7. Speka A.S., Осипов В.В., Пашенко О.Є. Новый метод синтеза оксакаркасных сполук. //XII Конференція молодих учених та студентів-хіміків Південного регіону України, Одеса, 7-8 грудня 2009, с. 24.
8. Sherbakova Yu. E. Inner-N-Doped diamandoids. //XII Конференція молодих учених та студентів-хіміків Південного регіону України, Одеса, 7-8 грудня 2009, с. 29.
9. Торлак С.О., Новіковський А.О., Сухова А.М. Дослідження структури катіон-радикалу гомоадамантану у газовому та конденсованому середовищах. // III Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, КПІ, 21-23 квітня 2010, с. 72.
10. Нетеса Т.Д., Новіковський А.О., Сухова А.М. Електрохімічне окиснення нижчих діамандоїдів та їх похідних. // III Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, КПІ, 21-23 квітня 2010, с. 73.
11. Сухова А.М., Новіковський А.О. Селективності та механізм реакції фотоацетилювання діамандоїдів. // III Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, КПІ, 21-23 квітня 2010, с. 75.
12. Черныш Л.В., Тихончук Е.Ю., Головчук Б.Ю., Корнієнко В.В. Новый шлях до створення супердовгого зв'язку вуглець-вуглець. // III Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, КПІ, 21-23 квітня 2010, с. 93.
13. Черныш Л.В., Тихончук Е.Ю., Гунченко П.О., Фокін А.А. Синтез та функціоналізація 4,4'-бісдіамантану. IV українська конференція «Домбровські хімічні читання 2010», Львів, 17-20 травня 2010, с. 134.
14. Щербакова Ю.Є., Клімко Ю.Є., Фокін А.А. N-Доповані діамандоїди. IV українська конференція «Домбровські хімічні читання 2010», Львів, 17-20 травня 2010, с. 140.
15. Pashenko A.E., Kostyanij A.V., Fokin A.A. Oxygen-Doped Nanodiamonds. Humboldt Kolleg "Mathematics and Life Sciences: Possibilities, Interlacements and Limits", Kyiv 05-08 August, 2010. p. 78.
16. Zuuk T.S., Fokin A.A. "Green" Synthesis of the Neuroprotective Drug "Memantine". Humboldt Kolleg "Mathematics and Life Sciences: Possibilities, Interlacements and Limits", Kyiv? 05-08 August, 2010. p. 106.
17. Фокин А.А. Селективная СН-функционализация диамандоидов. XXII Українська конференція з органічної хімії, Ужгород, 20-25 вересня 2010 р., с.62.

18. Фокин А.А., Гунченко П.А., Ткаченко Б.А., Фокина Н.А., Хаузманн Х., Серафин М., Даль Д.Е.П., Карлсон Р.К.М., Шрайнер П.Р. Функционализация [1(2)3]тетрамантана и [12312]гексамантана (циклогексамантана). XXII Українська конференція з органічної хімії, Ужгород, 20-25 вересня 2010 р., с.91.
 19. Фокін А.А., Клімко Ю.Є., Щербакова Ю.Є. Синтез окса- та аза-гомодіамантанів. XXII Українська конференція з органічної хімії, Ужгород, 20-25 вересня 2010 р., с.96.
 20. Пашенко А.Е., Жук Т.С., Братко Е.Ю., Гунченко П.А., Юрченко А.Г., Фокин А.А., Шрайнер П.Р. Новый синтез мемантина. XXII Українська конференція з органічної хімії, Ужгород, 20-25 вересня 2010 р., с.114.
 21. Жук Т.С., Костяной М.В., Пашенко А.Е., Драль П.О., Гунченко П.А., Серафин М., Даль Д.Е.П., Карлсон Р.К.М., Косо Т.В., Шрайнер П.Р., Фокин А.А. Функционализация гетеродиамантанов. XXII Українська конференція з органічної хімії, Ужгород, 20-25 вересня 2010 р., с.182.
 22. Фокин А.А., Гунченко П.А., Новиковский А.А., Макухина А.М., Шрайнер П.Р. Структура и превращения катиона гомоадаммантана. XXII Українська конференція з органічної хімії, Ужгород, 20-25 вересня 2010 р., с.294.
 23. Фокин А.А., Гунченко П.А., Новиковский А.А., Шубина Т.Е., Шрайнер П.А. Селективное фотоацетилирование диамантоидов. XXII Українська конференція з органічної хімії, Ужгород, 20-25 вересня 2010 р., с.295.
 24. Фокин А.А., Мерц А., Фокина Н.А., Швертфегер Х., Лю С., Даль Д.Е.П., Карлсон Р.К.М., Шрайнер П.Р. Топологические аналогии нейротекторного препарата «мемантин» на основе триаммантана. XXII Українська конференція з органічної хімії, Ужгород, 20-25 вересня 2010 р., с.322.
 25. Фокин А.А., Шрайнер П.Р., Райзенауэр П., Ткаченко Б.А., Ворс Е., Ольмстед М.М., Блэзер Д., Бёзе Р., Даль Д.Е.П., Карлсон Р.К.М. [123]Тетрамантан – родоначальник нового семейства σ -гелиценов. XXII Українська конференція з органічної хімії, Ужгород, 20-25 вересня 2010 р., с.323.
 26. Фокин А.А., Шрайнер П.Р. Зависимость электронных свойств диамантоидных частиц от их размеров. XXII Українська конференція з органічної хімії, Ужгород, 20-25 вересня 2010 р., с.324.
 27. Черниш Л.В., Тихончук Є.Ю., Гунченко П.О., Хаузманн Х., Шрайнер П.Р., Фокін А.А. Бар'єр обертання в 1,1'-бісдіамантані. XXII Українська конференція з органічної хімії, Ужгород, 20-25 вересня 2010 р., с.325.
 28. Метка О.О., Солов'ян А.А., Спека А.С., Жук Т.С. Функціоналізація 3-оксадіамантану з електрофілами та електрофільними агентами. XIII конференція молодих учених та студентів-хіміків південного регіону України, Одеса, 3-5 листопада 2010, с. 48.
 29. Metka E.A., Khlan D.O., Zhuk T.S. New method of functionalization of 3-oxadimantane. // Львівські хімічні читання – 2011. Львів, 28.05-1.06.2011, с.О33.
- 12. Фото/схема, слайди презентації розробки в електронному вигляді (рекламного характеру) – відсутні.**