

研究论文

MP-C₆₀ (M = Zn, Cu, Co) 化合物的合成、 表征及光电转换性能研究

杨森根 凡素华 刘见永 吴振奕

(厦门大学化学系 厦门 361005)

摘要 采用 1,3-偶极环加成反应,合成了共价键连卟啉-富勒烯配体(H₂P-C₆₀)及配合物 MP-C₆₀ (M = Zn, Cu, Co)。利用红外光谱、元素分析、紫外-可见光谱、核磁共振氢谱及质谱等手段对产物进行表征。同时对产物的光电转换性能进行了研究。光伏效应结果表明,产物具有优良的光电转换性能。尤其在 O₂/H₂O 介质电对中,光生电压值最大可达到 195mV,镀层厚度在 1μm 时,光伏效应值最大。

关键词 卟啉 富勒烯 光伏效应

Synthesis, Characterization and Photovoltaic Effect of Porphyrin-fullerene Compounds MP-C₆₀ (M = Zn, Cu, Co)

Yang Sengen, Fan Suhua, Liu Jianyong, Wu Zhenyi

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The covalently linked porphyrin-fullerene ligand was synthesized through 1,3-dipolar cycloaddition reaction. The metalloporphyrin-fullerene was prepared by metalation of H₂P-C₆₀ and M(Ac)₂·nH₂O (M = Zn, Cu, Co). They were characterized by methods of FT-IR, Uv-Vis, ¹H NMR, ESI-MS and elemental analysis. The photovoltaic of the compounds was studied. The result showed that heterojunction electrode formed by MP-C₆₀/GaAs was good, especially in the O₂/H₂O redox couple, and the greatest value of photovoltaic potential was 195mV. MP-C₆₀/GaAs electrode at 1μm for thickness of MP-C₆₀ film was the best one.

Key words Porphyrin, Fullerene, Photovoltaic effect

卟啉(金属卟啉)不仅是良好的电子给予体,而且还是良好的光敏剂,更重要的是卟啉在紫外可见光区有着非常广泛的吸收,这有利于太阳能的利用。富勒烯由于具有完美的三维空间结构、电子转移过程中较小的重组能及广泛的紫外可见区的电子光谱而成为较好的电子受体^[1]。自 1994 年 Gust 等制备了第一个卟啉-富勒烯化合物以来,近年大量共价键连卟啉-富勒烯 D-A 化合物被合成与研究^[2-5]。通过柔性连接体形成的卟啉-富勒烯化合物将有利于给-受体间电子的流动,使化合物具有优良的光电转换性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

吡咯(C. P.,使用前重蒸),对羟基苯甲醛(C. P.), C₆₀(武汉大学三维碳簇材料有限公司),肌氨酸(上海吉尔生化有限公司),无水碳酸钾(使用前焙烧),中性氧化铝(100~200目,使用前于 180℃活化

杨森根 男,59岁,副教授,从事配位化学研究。E-mail:sgyang@jingxian.xmu.edu.cn

福建省自然科学基金(E0410001)及厦门大学自选课题基金(0040-Y07008)资助项目

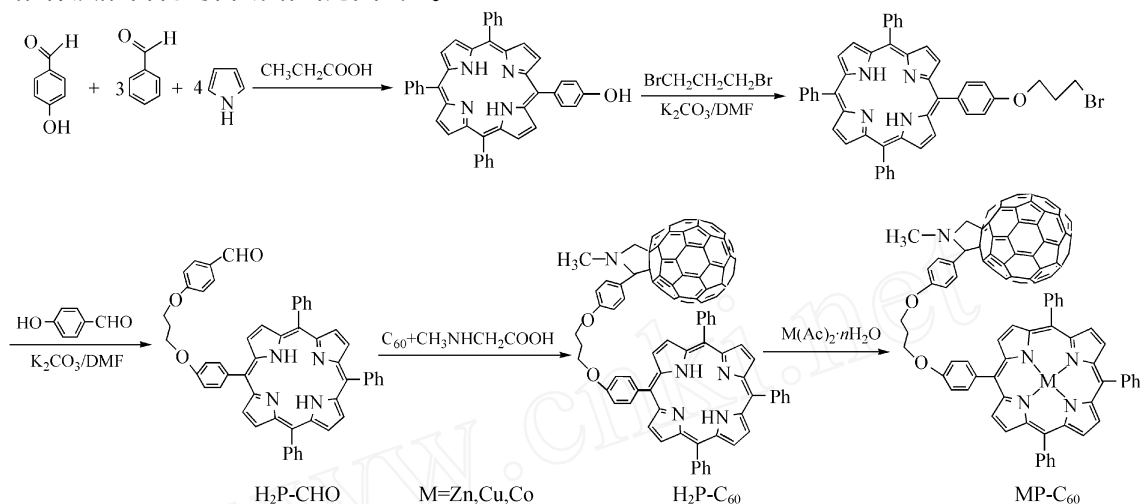
2006-01-11 收稿,2006-04-30 接受

2h), 硅胶(300~400目, 使用前于 105 °C 活化 1h), 其它试剂均为分析纯。

测定红外光谱用 Nicolet 740 型傅里叶红外光谱仪 (KBr 压片法); 元素分析用意大利 Carbo Erba-1110 型元素分析仪; 质谱数据由 Finnigan LCQ 型质谱仪获取 (大气压化学电离 APCI); 紫外-可见吸收光谱在日本岛津 2501PC 型紫外-可见分光光度计上测定; $^1\text{H NMR}$ 在美国 Varian 公司 Unity500MHz 超导核磁共振仪上测得 (以 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标)。

1.2 合成

配体及配合物的合成路线见图式 1。



图式 1 合成路线

Scheme 1 The route of synthesis

5-(4-羟基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉和 5-(4-(3-溴丙氧苯基))-10,15,20-三苯基卟啉的合成、纯化参照文献[6]。

5-(4-(4-醛基苯氧丙氧苯基))-10,15,20-三苯基卟啉($\text{H}_2\text{P-CHO}$)的合成:在氮气氛下,把 24.4mg (0.2mmol)对羟基苯甲醛、75.2mg (0.1mmol)5-(4-(3-溴丙氧苯基))-10,15,20-三苯基卟啉和新灼烧的 300mg 碳酸钾加入 30mL DMF 中, $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 反应 8h; 反应液冷却,加入三氯甲烷和蒸馏水分液,水洗有机层,干燥,减压蒸出溶剂,得粗产品。将粗产品溶于甲苯,用 300~400 目硅胶柱层析,甲苯洗脱,收集第二色带,得 64.2mg 紫色粉末目标产物,产率 81%。元素分析,实测值(计算值)/%:C 81.17(81.81), H 5.48(5.05), N 6.92(7.07)。ESI-MS: 793.4 ($\text{M} + \text{H}^+$)。IR, $/\text{cm}^{-1}$: 3316 (N-H), 2734 [C-H (aldehyde)], 1687 (C=O), 1470 [C=N (pyrrole)], 1001 (P), 965 (N-H)。

$\text{H}_2\text{P-C}_{60}$ 的合成:把 72.0mg (0.1mmol) C_{60} 、39.6mg (0.05mmol) $\text{H}_2\text{P-CHO}$ 、68.5mg (0.75mmol) 肌氨酸加入 100mL 甲苯中,通氮除氧 30min,回流 12h,浓缩反应液,用 300~400 目硅胶柱层析,先用甲苯、石油醚混合溶剂(体积比 2/1),洗脱未反应的 C_{60} ,然后改用甲苯洗脱,收集第二色带,产率 74%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500MHz), H : -2.86 (s, 2H, pyrrole NH), 2.38 (s, 3H, NCH_3), 2.41 (br, 2H, CH_2), 4.59 (s, 1H, pyrrolidine-H), 4.28 (br, 2H, OCH_2), 4.50 (br, 2H, CH_2O), 4.67, 3.91 (dd, $J = 8.0\text{Hz}$, 8.1Hz, 2H, pyrrolidine-H), 8.83 (m, 8H, pyrrole-H), 7.01~8.26 (m, 23H, benzene-H)。元素分析,实测值(计算值)/%:C 89.86 (90.45), H 3.23 (2.92), N 4.21 (4.55)。ESI-MS: 1540.6 ($\text{M} + \text{H}^+$)。IR, $/\text{cm}^{-1}$: 3316 (N-H), 1465 [C=N (pyrrole)], 999 (P), 964 (N-H), 526 (C_{60} 骨架振动)。

ZnP-C_{60} 的合成:将 5mL 饱和的 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 甲醇溶液滴加到 30mg $\text{H}_2\text{P-C}_{60}$ 的氯仿溶液中,回流 1h。冷却,过滤,减压蒸出溶剂,得粗产品。将粗产品溶于甲苯,用硅胶(300~400目)柱层析,甲苯洗脱,得纯品。产率 92%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500MHz), H : 2.40 (s, 3H, NCH_3), 2.42 (br, 2H, CH_2), 4.56 (s, 1H, pyrrolidine-H), 4.27 (br, 2H, OCH_2), 4.48 (br, 2H, CH_2O), 4.66, 3.92 (dd, $J = 8.0\text{Hz}$, 8.0Hz, 2H, pyrrolidine-H), 8.85 (m, 8H, pyrrole-H), 7.04~8.26 (m, 23H, benzene-H)。元素分析,实测值(计算值)/%:C 86.27

(86.89), H 3.04(2.68), N 4.06(4.37)。IR, cm^{-1} : 1464 [$\text{C}=\text{N}(\text{pyrrole})$], 1003 (P), 526 (C_{60} 骨架振动)。CuP-C₆₀和CoP-C₆₀的合成方法同上。

1.3 光电转换性能测试

介质溶液的配制:以二次蒸馏水与AR级的有关试剂分别配制0.1mol/L的KCl($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$)溶液,0.001mol/L的 $\text{I}_2/0.1\text{mol/L I}^-$ 溶液,0.1mol/L的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 溶液和0.01mol/L的BQ(苯醌)/ H_2Q (氢醌)溶液。

研究电极的制作:GaAs单晶片背面以金属铟作欧姆接触,正面用“311”表面处理液(体积比 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}=3/1/1$)溶液进行化学抛光处理,得到光洁表面。然后以溶剂挥发法在GaAs电极表面沉积一层均匀的金属卟啉-富勒烯化合物薄膜。镀膜厚度可由 $d = \frac{cV}{S}$ 计算得到,其中 c 为镀液浓度(mg/mL); V 为镀液体积(mL); ρ 为配合物的密度(g/cm^3),取作 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$; S 为GaAs电极面积(cm^2),本文测试中为 1cm^2 。

光化学电池(PEC):研究电极为MP-C₆₀/GaAs电极,辅助电极为铂片(电极面积 1cm^2),参比电极为饱和甘汞电极。

测量装置与光源:检测装置见文献[7],用HL-35型氙灯作光源,经凸透镜组聚焦到GaAs电极表面,其表面的感光强度约为 $0.05\text{W}/\text{cm}^2$ 。以精密型数字万用表测定电压,以 $\text{C}_{41}-\mu\text{A}$ 微安计测定电流。

测定方法:在暗态和光照条件下分别测定研究电极和参比电极之间的开路暗电位 V_d 和开路光电位 V_{oc} ,研究电极和辅助电极之间短路暗电流 I_d 和短路光电流 I_{sc} ,求出光生电压 $V = V_{oc} - V_d$,光生电流 $I = I_{sc} - I_d$ 。

2 结果与讨论

参照文献[8,9]的方法,对 $\text{H}_2\text{P-CHO}$ 、 $\text{H}_2\text{P-C}_{60}$ 、MP-C₆₀的特征红外吸收谱带进行了指认, $\text{H}_2\text{P-C}_{60}$ 与MP-C₆₀中出现的 526cm^{-1} 强吸收峰为 C_{60} 骨架振动的特征吸收峰^[10],同时 $\text{H}_2\text{P-CHO}$ 中的醛基特征峰 $2734,1687\text{cm}^{-1}$ 消失,表明富勒烯-卟啉化合物的形成。 $\text{H}_2\text{P-C}_{60}$ 与MP-C₆₀红外光谱比较,金属离子嵌入卟啉后, $3316,965\text{cm}^{-1}$ 处的峰消失,而在 1003cm^{-1} 处出现了一强吸收峰,这是由于卟啉孔穴中N-H键上的氢原子被金属取代,生成了M-N键,所以自由碱卟啉N-H键振动消失,而出现 1003cm^{-1} 谱带是卟啉环变形振动增强的结果,这是卟啉配体生成卟啉配合物的红外光谱的主要证据之一^[11]。

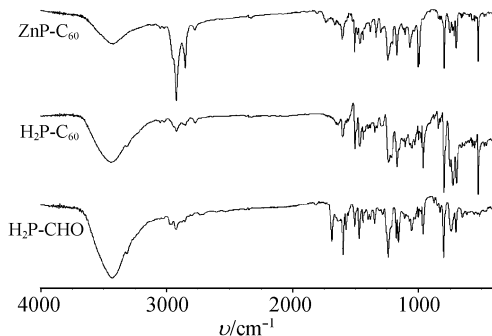


图1 $\text{H}_2\text{P-CHO}$ 、 $\text{H}_2\text{P-C}_{60}$ 、 ZnP-C_{60} 红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of $\text{H}_2\text{P-CHO}$ 、 $\text{H}_2\text{P-C}_{60}$ 、 ZnP-C_{60}

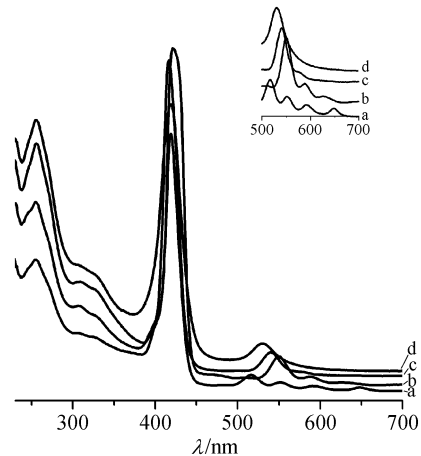


图2 $\text{H}_2\text{P-C}_{60}$ (a)、 ZnP-C_{60} (b)、 CuP-C_{60} (c)和 CoP-C_{60} (d)紫外-可见光谱图

Fig. 2 UV-Vis Spectrum of $\text{H}_2\text{P-C}_{60}$ (a)、 ZnP-C_{60} (b)、 CuP-C_{60} (c)、 CoP-C_{60} (d)

紫外可见吸收光谱数据见表 1。无金属卟啉 H_2P-CHO 、 H_2P-C_{60} 均有一个 Soret 带和四个 Q 带,形成配合物后,锌卟啉-富勒烯的 Q₁、Q₂ 带消失,铜(钴)卟啉-富勒烯的 Q₁、Q₂、Q₃ 消失,这是无金属卟啉形成相应金属配合物的光谱特征^[12]; H_2P-CHO 在 274、368nm 处的吸收带分别为苯甲醛部分 $\pi-\pi^*$ 跃迁与苯环振动的重叠所产生的 B 带及 $n-\pi^*$ 跃迁所产生 R 带^[13],与富勒烯形成卟啉-富勒烯化合物后,该谱带消失,同时在紫外区 256、310nm 左右出现两个谱带,这两个谱带为 C_{60} 在紫外区的特征吸收带^[14]。

表 1 H_2P-CHO 、 H_2P-C_{60} 、 $ZnP-C_{60}$ 、 $CoP-C_{60}$ 、 $CuP-C_{60}$ 的紫外-可见光谱数据

Tab. 1 UV-Vis data of H_2P-CHO , H_2P-C_{60} , $ZnP-C_{60}$, $CoP-C_{60}$, $CuP-C_{60}$

化合物	/nm						
			Soret	Q	Q	Q	Q
H_2P-CHO	274	368	417	515	550	590	646
H_2P-C_{60}	256	306	419	517	552	591	649
$ZnP-C_{60}$	256	310	422		550	588	
$CoP-C_{60}$	256	309	419		531		
$CuP-C_{60}$	255	308	417		540		

从元素分析和质谱数据可以看出:新合成化合物的理论值和实验值基本吻合,表明所合成的是目标产物。核磁共振数据表明,卟啉环中 N—H 上 H 的化学位移为 - 2.86,生成配合物后,由于 N—H 上的氢被金属离子取代, - 2.86 峰消失,其它氢配位前后化学位移变化不大。

从光伏效应测定结果可以看出,金属卟啉-富勒烯化合物与砷化镓组成的复合光电极具有较显著的光伏效应,比单纯的 GaAs 电极的光伏效应大。光伏效应数值大小与介质电对、化合物镀层厚度有关。

产物在 4 种介质电对中的光伏效应值有一定的差别。电极与介质溶液接触达到平衡时的费米能级 E_f (O/R) 在不同的介质电对中的大小是不同的,因此它与 $MP-C_{60}/GaAs$ 光电极在光照后的准费米能级 E_f^* 之间的差距也不相同,其差值越大,则测得的 V 数值也越大。在介质电对 O_2/H_2O 中,光伏效应数值最大,这可能是由于它们的 E_f (O/R) 与 $MP-C_{60}/GaAs$ 光电极在光照后的准费米能级 E_f^* 之间的差距比较大。同时,由于复合电极与介质电对之间的电荷在半导体/介质溶液界面及介质中的传递状况、介质的透光性等对光伏效应都有一定的影响,所以也可能是这两种电对与复合电极能较好的匹配。

表 2 $ZnP-C_{60}$ 、 $CuP-C_{60}$ 、 $CoP-C_{60} \sim GaAs$ 复合光电极的光伏效应

Tab. 2 Photovoltaic effect data of $ZnP-C_{60}$, $CuP-C_{60}$, $CoP-C_{60} \sim GaAs$ electrode

氧化还原电对	PVE	膜厚 / μm					
		0.0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
BQ/H_2Q	V/mV	48	70/68/76	89/83/85	64/80/72	59/71/70.	56/61/56
	I/mA	0.3	2.3/2.0/2.6	3.6/2.9/3.2	2.0/2.7/2.2	1.7/2.2/2.1	1.4/1.6/1.5
O_2/H_2O	V/mV	93	177/169/174	195/191/186	142/138/146	148/131/138	104/88/129
	I/mA	2.2	8.6/7.8/8.4	10.8/10.2/9.7	4.8/4.7/5.2	5.1/3.9/4.3	3.0/2.0/3.4
I_3^-/I_2	V/mV	72	108/96/93	157/136/138	103/89/92	84/76/81	75/65/66
	I/mA	2.4	8.6/7.3/6.9	14.4/12.8/12.7	7.9/6.6/6.5	5.1/4.7/4.8	2.5/2.1/2.0
$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$	V/mV	63	87/84/89	116/115/107	91/89/85	84/84/81	63/58/71
	I/mA	3.5	7.8/8.0/8.2	13.2/13.1/11.9	9.9/8.6/7.4	6.8/7.9/6.3	3.2/3.1/3.7

从表 2 可看出,配合物镀层厚度对光伏效应有显著的影响。当镀层厚度从 0 开始逐渐增大时,光伏效应值迅速增大,各配合物在厚度为 $1\mu m$ 时有最大值;而当配合物镀层厚度继续增加时,光伏效应值又逐渐减小。这可能是因为随着 GaAs 电极上配合物薄膜厚度的增加,产生光生载流子的配合物分子数增多,在空间电荷区电场作用下有较多的电子-空穴对分离,有利于光伏效应的增大;但随着镀膜厚度的进一步增大,薄膜电阻也迅速增加,电子和空穴复合几率也增大,这将导致光电流的下降和光伏效应的减小。所以,当镀层厚度从 0 逐渐增大到 $1\mu m$ 时,有利于光伏效应的因素起主要作用,光伏效应逐渐增大;当镀层厚度继续增加时,不利因素将起主要作用,使光伏效应随着镀层的增厚而逐渐减小。

3 结论

本文合成了新型共价键连卟啉-富勒烯化合物,并研究其光电转换性能。光伏效应结果表明,通过柔性连接体形成的卟啉-富勒烯化合物具有显著的光电转换性能。这将在太阳能电池材料和模拟生物体光合作用方面具有一定的应用前景。

参 考 文 献

- [1] C Luo, D M Guldi, H Imahori et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 22: 6535 ~ 6551.
- [2] F D 'Souza, G R Deviprasad, M E El-Khouly et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123:5 277 ~ 5284.
- [3] K Tamaki, H Imahori, Y Nishimura et al. *Chem. Commun.*, 1999: 625 ~ 626.
- [4] F D 'Souza, S Gadde, M E Zandler et al. *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106: 12393 ~ 12404.
- [5] H Imahori, K Tamaki, Y Araki et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124:5165 ~ 5174.
- [6] 黄素秋,张克凌,陈敏东. *有机化学*. 1989, 9:321.
- [7] 陈再鸿,郑标练,詹梦熊等. *厦门大学学报(自然科学版)*, 1987, 26: 599 ~ 604.
- [8] 师同顺,柳巍. *高等学校化学学报*, 2001, 22(1): 16 ~ 20.
- [9] 柳巍,师宇华,王银杰. *高等学校化学学报*, 2003, 24(2):200 ~ 2004.
- [10] W Krätschmer, K Fostiropoulos, D R Huffman. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, 170(2-3):167 ~ 170.
- [11] 师同顺,张元福. *高等学校化学学报*, 1992, 13(7):977 ~ 980.
- [12] 倪春林,徐吉林,王静秋等. *化学世界*, 2001, 8:423 ~ 425.
- [13] 李润卿,范国梁,渠荣遴. *有机结构波谱分析*. 天津:天津大学出版社, 2002.
- [14] T Da Ros, M Prato, D M Guldi et al. *Chem. Eur. J.*, 2001, 7(4):816 ~ 827.

(上接第 720 页)

会议开幕式中公布和颁发了各种奖励。向二十位学者颁发了中国化学会 2005、2006 两年度青年化学奖;向四位学者颁发了中国化学会-巴斯夫青年创新奖;向两位学者颁发了中国化学会-约翰·威立出版公司青年化学论文奖。这次学术年会还评选出优秀青年报告奖 46 名和优秀组织奖 12 个,在闭幕式上颁发了奖状。

会议期间设立了“成果、产品以及仪器、专业图书展示”。由 55 家企业设置了展台 45 个,13 家企业在各分会作了产品技术介绍,加强了企业界和学术界的沟通和联系。受到大家的欢迎。

会议印刷了论文摘要集,收录论文 2291 篇,同时制作了论文摘要光盘。

学术交流是学会的根本任务之一,是促进学科发展、人才培养和体现会员权利的手段。化学会每两年(逢双年)定期举办一次学术年会。学术年会已经办成了化学界最高水平,内容广泛、成为了解与探索最新学科发展动向,和二级学科之间相互交流、加强合作的场所。

中国化学会第 25 届学术年会由中国化学会主办,吉林大学承办。吉林大学动员众多师生员工为会议的圆满成功承担了大量的组织和服务工作,与会者对盛情好客的吉大师生表示非常满意和感谢。