

学校编码: 10384
学 号: 200425006

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

共价键连富勒烯苯基卟啉化合物的合成、
表征与光电性能研究

Synthesis, Characterization and Photoelectric Property of
covalently linked Fullerene-Phenylporphyrin Compounds

陈 昕

指导教师姓名: 林永生 副教授

专业名称: 无机化学

论文提交日期: 2007年7月

论文答辩日期: 2007年7月

学位授予日期: 2007年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007年7月

Master Dissertation

Synthesis, Characterization and Photoelectric Property of covalently linked Fullerene-Phenylporphyrin Compounds

Xin Chen

Supervisor

Prof. Yong-sheng Lin

Department of Chemistry, Xiamen University,

Xiamen, 361005

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。
本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密（ ），在年解密后适用本授权书。
2. 不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

目 录

| | |
|---------------------------------|----|
| 中文摘要 | i |
| Abstract | ii |
| 第一章 绪 论 | 1 |
| 1.1 富勒烯 | 1 |
| 1.1.1 C ₆₀ 的结构和性质 | 1 |
| 1.2 富勒烯金属化合物 | 2 |
| 1.2.1 富勒烯金属包合物(EMF) | 2 |
| 1.2.2 富勒烯金属盐 | 2 |
| 1.2.3 富勒烯通过 η^2 形式与金属形成配合物 | 3 |
| 1.2.4 以富勒烯衍生物为配体形成的富勒烯金属化合物 | 3 |
| 1.3 卟啉及金属卟啉简介 | 4 |
| 1.3.1 卟啉及金属卟啉的结构和性质 | 4 |
| 1.3.2 卟啉及金属卟啉的应用 | 5 |
| 1.4 富勒烯卟啉化合物 | 6 |
| 1.4.1 共价键连富勒烯卟啉化合物 | 6 |
| 1.4.2 非共价键连富勒烯卟啉化合物 | 8 |
| 1.5 共价键富勒卟啉烯化合物的应用 | 9 |
| 1.6 选题依据和研究内容 | 10 |
| 1.6.1 选题依据 | 10 |
| 1.6.2 本论文研究的主要内容 | 12 |
| 第二章 富勒烯卟啉化合物的合成与表征 | 13 |
| 2.1 实验部分 | 13 |
| 2.1.1 试剂及其处理方法 | 13 |
| 2.1.2 仪器及测试方法 | 13 |
| 2.1.3 合成 | 15 |
| 2.2 表征结果 | 19 |

| | |
|----------------------------------|-----------|
| 2.2.1 红外光谱 | 19 |
| 2.2.2 紫外-可见吸收光谱 | 22 |
| 2.2.3 质谱 | 26 |
| 2.2.4 元素分析 | 26 |
| 2.3 结果与讨论 | 27 |
| 2.3.1 红外光谱 | 27 |
| 2.3.2 紫外-可见吸收光谱 | 28 |
| 2.3.3 质谱 | 29 |
| 2.3.4 元素分析 | 29 |
| 第三章 富勒烯卟啉(锌卟啉)化合物的光化学性能研究 | 30 |
| 3.1 荧光简介 | 30 |
| 3.1.1 荧光产生的基本原理 | 30 |
| 3.1.2 影响荧光的主要因素 | 31 |
| 3.1.3 荧光猝灭 | 32 |
| 3.2 卟啉和金属卟啉的发光性能简介 | 32 |
| 3.3 实验设计 | 33 |
| 3.4 实验 | 33 |
| 3.4.1 试剂及仪器 | 33 |
| 3.4.2 溶液的配制 | 33 |
| 3.5 测定结果 | 34 |
| 3.6 结果讨论 | 38 |
| 第四章 富勒烯苯基卟啉化合物的光电转换性能研究 | 40 |
| 4.1 光伏效应基本原理 | 40 |
| 4.1.1 能带理论及半导体概念 | 40 |
| 4.1.2 光电转化性能原理 | 41 |
| 4.1.3 n型半导体的光伏效应 | 41 |
| 4.1.4 n-n型异质结 | 43 |
| 4.2 光伏效应的测定 | 44 |

| | |
|------------------------------|-----------|
| 4.2.1 介质溶液与光化学电池 | 44 |
| 4.2.2 光伏效应装置与测定 | 44 |
| 4.3 结果与讨论 | 45 |
| 4.3.1 测量结果 | 45 |
| 4.3.2 影响光伏效应的因素 | 52 |
| 全文小结 | 55 |
| 参考文献 | 56 |
| 附录 I 中间物及产物的红外吸收光谱图 | 65 |
| 附录 II 中间物及产物的紫外-可见光谱图 | 73 |
| 附录 III 中间物及配体的质谱图 | 77 |
| 附录 IV 产物的光生电压图 | 80 |
| 硕士阶段发表论文 | 84 |
| 致 谢 | 85 |

Contents

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abstract in Chinese | i |
| Abstract in English | ii |
| 1 Introduction | 1 |
| 1.1 Fullerenes | 1 |
| 1.1.1 Structure and Property of C ₆₀ | 1 |
| 1.2 Fullerene Metal Compounds | 2 |
| 1.2.1 Endohedral Metallofullerenes..... | 2 |
| 1.2.2 Fullerides | 2 |
| 1.2.3 η^2 -Fullerene Metal Complexes | 3 |
| 1.2.4 Metalated bucky-ligands..... | 3 |
| 1.3 Introduction to Porphyrins and Metalloporphyrins | 4 |
| 1.3.1 Structure and Property of Porphyrins and Metalloporphyrins | 4 |
| 1.3.2 Application of Porphyrins and Metalloporphyrins | 5 |
| 1.4 Fullerenes-PorphyrinCompounds | 6 |
| 1.4.1 Covalently linked Porphyrin-Fullerenes Compounds..... | 6 |
| 1.4.2 Noncovalently linked Porphyrin-Fullerenes | 8 |
| 1.5Application of Fullerene-Porphyrin Compounds | 10 |
| 1.6 Bases and Contextes of the Paper | 10 |
| 1.6.1 Bases of the Paper | 10 |
| 1.6.2 Main Contextes of Research | 12 |
| 2 Synthesis and Characterization Fullerenes -Porphyrin Compounds | 13 |
| 2.1 Experimental | 13 |
| 2.1.1 Reagents and Disposal of Reagents | 13 |
| 2.1.2 Instruments and Test Methods | 13 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1.3 Synthesis | 13 |
| 2.2 Results of Characterization | 19 |
| 2.2.1 IR Spectra | 19 |
| 2.2.2 UV-Vis Spectra | 23 |
| 2.2.3 Mass Spectra | 26 |
| 2.2.4 Elemental Analysis | 26 |
| 2.3 Discussion | 27 |
| 2.3.1 IR Spectra | 27 |
| 2.3.2 UV-Vis Spectra | 28 |
| 2.3.3 Mass Spectra | 29 |
| 2.3.4 Elemental Analysis | 29 |
| 3 Photochemical Property of Porphyrin-Fullerenes Compounds | 30 |
| 3.1 Introduction to Fluorescence | 30 |
| 3.1.1 Principle of Fluorescence | 30 |
| 3.1.2 Fluorescence of Influence Factors | 30 |
| 3.1.3 Fluorescence Quenching | 31 |
| 3.2 Luminescence Property of Porphyrins and Metalloporphyrins | 32 |
| 3.3 Designs of Experiment | 33 |
| 3.4 Experiment | 33 |
| 3.4.1 Reagents and Instruments | 33 |
| 3.4.2 Preparation of Solution | 33 |
| 3.5 Results | 34 |
| 3.6 Discussion | 38 |
| 4 Photoelectric Property of Porphyrin-Fullerenes Compounds | 40 |
| 4.1 Theory of Photovoltaic Effect | 40 |
| 4.1.1 Theory of Energy Band and Conception of Semiconductor | 40 |
| 4.1.2 Theory of Photoelectric Transform | 41 |
| 4.1.3 Photovoltaic Effect of n Semiconductor | 41 |

| | |
|-------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.1.4 n+n heterojunction Electrode | 43 |
| 4.2 Experimental Determination of PVE | 44 |
| 4.2.1 Medium solution and Photo-electrochemical Cell | 44 |
| 4.2.2 Experimental Equipment and Determination of PVE | 44 |
| 4.3 Results and Discussion | 45 |
| 4.3.1 Results | 45 |
| 4.3.2 Influence factors of PVE | 52 |
| Conclusions | 55 |
| References | 56 |
| Appendix I IR Spectra | 65 |
| Appendix II UV-Vis Spectra | 73 |
| Appendix III Mass Spectra | 77 |
| Appendix IV Figure of PVE | 80 |
| Publication List during Master Study | 84 |
| Acknowledgement | 85 |

中文摘要

共价键连给-受体(D-A)化合物因在模拟生物体光合作用和构造太阳能电池等方面具有重大应用价值,从而成为当今世界的研究热点。富勒烯具有完美的空间结构,较小的重组能、合适的还原电势等特点,使其成为良好的电子受体;卟啉具有共轭大环结构,在紫外可见光区有着非常广泛的吸收,是理想的电子给予体。

本文先采用1,3偶极环加成反应制备出富勒烯吡咯衍生物,再利用酯化反应合成了14种新型的富勒烯卟啉化合物。采用元素分析、红外吸收光谱、紫外-可见吸收光谱和质谱等多种手段对中间物及产物进行了结构表征。

研究了富勒烯卟啉(锌卟啉)化合物的光化学性质,结果发现:(一)卟啉键合富勒烯后,荧光强度明显减弱,表明卟啉-富勒烯化合物在光照作用下发生了分子内电荷/能量转移;(二)邻位取代的卟啉-富勒烯化合物的荧光猝灭强于对位取代的卟啉-富勒烯化合物;(三)甲氧基苯基卟啉-富勒烯化合物的稳态荧光光谱比苯基卟啉-富勒烯化合物的稳态荧光光谱有明显红移。

测定了该系列化合物在砷化镓(GaAs)电极表面上的光伏效应。并讨论了光伏效应的影响因素,结果发现:(一)在 I_2/I_3 和 O_2/H_2O 介质电对中,镀层厚度在 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 时,该类化合物具有较好的光电转换性能;(二)邻位取代的苯基卟啉(金属卟啉)-富勒烯的光电性能优于对位取代的苯基卟啉(金属卟啉)-富勒烯;(三)相同配体的配合物的光电转换性能按锌、铜和钴的顺序逐渐减小($Zn>Cu>Co$);(四)含有相同中心金属离子的该类化合物,甲氧基苯基卟啉-富勒烯配合物的光电转换性能优于苯基卟啉-富勒烯配合物。并在理论上对这些规律给予了初步的解释。

关键词: 富勒烯; 卟啉; 荧光; 光伏效应

Abstract

Molecular dyads composed of electron donor to a covalently linked acceptor component have been widely studied as mimics of the natural photosynthetic reaction centers and as photochemical molecular devices. Fullerenes have been found to make ideal acceptors in model photosynthetic system, due to their unique three-dimensional structure, the remarkably small reorganization energy, photophysical, electrochemical, and chemical properties. As a kind of special macrocyclic compound, porphyrins are frequently used as donors in artificial photosynthetic systems, owing to porphyrins absorb light much more effectively and wider in UV-Vis region.

Fulleropyrrolidine derivative were synthesized by 1,3 dipolar cycloaddition reaction and through EDC-mediated coupling of it to porphyrin synthon. All new compounds were characterized respectively by IR、MS、UV-Vis and elemental analysis.

The photochemical property of free base porphyrin-fullerene and zinc porphyrin-fullerene dyads were investigated by steady-state fluorescence spectra. The results showed that the porphyrin emission bands were quenched. And such quenching for the ortho-substituted derivatives is stronger than the para-substituted ones; Red shifts in the fluorescence spectra were observed in modified different electronic effects porphyrin-fullerene dyads.

The photovoltaic effect of heterojunction in the photoelectrochemical cell was measured. Influences of various redox couples on the photovoltaic effect were studied. The results showed that: (1) n + n heterojunction electrode formed by porphyrin-fullerene/GaAs was super, especially in the O_2/H_2O and I_2/I_3^- redox couples. (2) The photovoltaic effect of porphyrin-fullerene/GaAs electrode at 1~2 μm for thickness of porphyrin-fullerene film was the best one. The greatest value of photovoltaic potential was 295 mV in the O_2/H_2O redox couple. (3) In addition to the photovoltaic effect of porphyrin-fullerene/GaAs electrode was related with linker and

metal ions. (4) The photovoltaic effect for the ortho-substituted derivatives is stronger than the para-substituted ones.

In conclusion, we synthesized, characterized the porphyrin-fullerene complexes and studied the photochemical property, photovoltaic effect which can provide much convenience for further research of the analogs.

Key words: Fullerene; Porphyrin; Fluorescence; Photovoltaic effect

第一章 绪论

自从1985年W. Kroto、F. Curl和R. E. Smalley 发现 C_{60} ^[1]以来，特别是1990年克拉希姆（Kratschmer）等人^[2]发明了合成克量级 C_{60} 的方法以后，由于其独特的球形分子结构使其具有一些特有的性质，从而引起了各国物理学家，化学家，材料学家的极大关注，开辟了以 C_{60} 为代表的化学研究的新领域。卟啉类化合物具有刚性的大 π 共轭结构，对热、光的良好稳定性等因素，在电化学、光物理与化学等众多领域具有十分广泛的用途。富勒烯是一个良好的电子受体，卟啉是一种良好的电子给体，电子给体通过化学键或者氢键与富勒烯相连并研究其光诱导电子转移性质，模拟光合作用，制作光伏电池是当前富勒烯研究最为热门的领域。本章将从富勒烯金属化合物和富勒烯卟啉化合物两方面作一综述。

1.1 富勒烯

1.1.1 C_{60} 的结构和性质

C_{60} 分子结构是由 12 个五元环和 20 个六元环构成的足球状全碳三十二面体(又称截角二十面体)，是一种中空笼状结构，见图 1.1，它的分子直径约 0.71 nm^[3]，内腔直径约 0.3 nm，可容纳各种原子和小的分子基团。 C_{60} 中包括了两种类型的C-C键，即连接两个六元环的键称为[6,6]键(键长为0.138 nm)，连接六元环和五元环的键称为[6,5]键(键长为 0.145 nm)^[4]，亦即 [6,6] 键具有较多的双键性质。理论和实验均证明，富勒烯有闭壳层的电子结构， π 电子云分布在富勒烯的内外表面，形成三维共轭体系。富勒烯的 60 个 P 轨道构成的大 π 键共轭体系使得它兼具有给电子和受电子的能力，可以发生氢化^[5]、氧化^[6]、卤化^[7]、亲核加成^[8]、自由基加成^[9]、环加成^[10]以及配合^[11,12]等一系列化学反应。

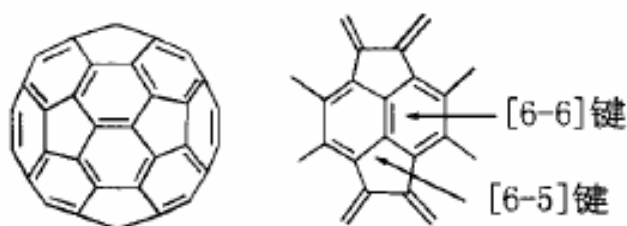


图 1.1 C_{60} 分子的结构及键型示意图

富勒烯独特的三维球状空间结构和众多的双键给与它一些特殊的物理和化学性质。

C_{60} 的红外吸收光谱主要谱峰 (KBr压片) $/\text{cm}^{-1}$: 527.4, 576.4, 1182.4, 1428.6。拉曼光谱的主要谱峰 (薄膜) cm^{-1} : 273(s), 496(s), 1470(vs), 紫外可见吸收光谱 (己烷): 213、257、328、403 nm。从上述数据可知, C_{60} 分子的波谱都很简单, 尤其是它的 ^{13}C NMR在143.2 ppm处呈现单峰, 这是由于 C_{60} 具有完美对称的几何构型(I_h), 所有的 60 个碳原子都是等价的^[13]。

1.2 富勒烯金属化合物

1.2.1 富勒烯金属包合物(EMF)

富勒烯分子具有典型的中空笼状结构, 几乎可以容纳所有的金属元素的阳离子或中性原子, 形成内包型金属富勒烯配合物。最初, Smalley 等人就以石墨和镧的氧化物混合作靶, 采用激光蒸发的方法, 得到了内包金属镧的富勒烯配合物 $\text{La}@C_{60}$, $\text{La}@C_{82}$ 等^[14]。

合成富勒烯金属包合物的方法主要有电弧放电法、激光蒸发法(激光溅射法)和核反应法。其中最常用的是电弧放电法^[15], 这种方法合成出的产物中 EMF 含量很低, 通过不同极性的溶剂萃取后再用 HPLC 法分离才可得到纯物质^[16]。目前已合成出的内包式金属富勒烯配合物^[17]主要有: IIIB 族(Sc、Y、La), 大部分镧系元素(Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu), 碱金属(Li、Na、K、Rb、Cs), 碱土金属(Be、Ca、Sr、Ba)的富勒烯包合物。另外还有金属氮化物的笼内包合物, 如 1999 年 Stenveonson^[18]首次报道了 $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ 的存在, 后来又有 $\text{Y}_3\text{N}@C_{80}$ ^[19]和 $\text{Er}_n\text{Sc}_{3-n}\text{N}@C_{80}(n=0\sim 3)$ ^[20]、 $\text{Tb}_3\text{N}@C_{80}$ ^[21]被制备和分离出来。富勒烯金属包合物具有独特的结构和性质, 如整体电中性、表面积大、金属离子的解离常数为零等。

1.2.2 富勒烯金属盐

富勒烯金属盐是一种三维有机超导体, 具有各向同性的高电导率, 从而引起人们的注意。自 1990 年第一个 K_3C_{60} 超导体由贝尔实验室的 Hebard 等^[22]发现以来, 现已合成了一系列具有超导性质的该类物质, 其中金属主要是碱金属, 碱土金属和部分稀土金属等。它们的一般通式为 $\text{MxM}'_y\text{C}_{60}(x+y=3; \text{M}、\text{M}' \text{ 为不同的金属})$ 且均为面心立方结构。

碱金属富勒烯化合物不仅具有低温超导性，而且还具有低温相变的特性^[29]。ESR 和自旋磁化率研究表明^[23]， MC_{60} 类化合物可在一定条件下发生一维相变聚合反应，生成具有很高聚合度的单晶纤维，且该单晶纤维是典型的准一维金属。Pekker 等发现这种“金属”对可见光是透明的，而一般一维金属材料不具备这种光学特性。此外，富勒烯还可以与某些过渡金属生成外接型金属配合物，如 Ru_3C_{60} ^[24]， C_{60}Pd_n ($n=1-7$)^[25]， C_{60}Eu_n ^[26]， C_{60}Pt_n ^[27]等。这些化合物具有较强氢化、硅氢化、氢氘互换、不对称偶联、催化氨合成及烯烃聚合等催化活性。

1.2.3 富勒烯通过 η^2 形式与金属形成配合物

自 1991 年 Fagan P. J. 等^[28]首次报道了 $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_{60})(\text{PPh}_3)_2]\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 这一富勒烯有机金属配合物并测定了其晶体结构以来，已有大量的 η^2 型富勒烯过渡金属配合物被合成出来。是目前富勒烯金属配合物中为数最多的种类，过渡金属的 IVB-VIIB 和 VIII 族元素中，除了 Ti, Hf, V 等尚未见报道外，几乎都可以和 C_{60} 形成此形式的配合物。合成这类化合物的方法通常有两种：一是置换法(配位取代法)，即富勒烯直接取代有机金属中间体的某些配位基团；二是插入法，即富勒烯作为配体以富电子的 [6, 6] 双键和有机金属中间体的中心金属形成配位键。

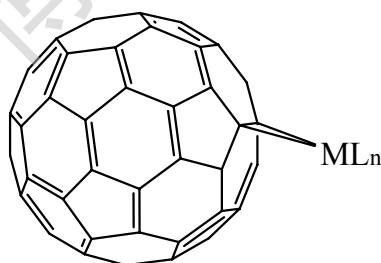


图 1.2 η^2 型富勒烯金属配合物的结构图

本课题组詹梦熊、程大典、林永生、杨森根、吴振奕等较早地深入开展了 η^2 型富勒烯金属配合物方面的研究工作，在惰性气氛中由取代反应合成出富勒烯与 Pd、Pt、Ru、Rh、Os、Co 等一系列过渡金属所形成的配合物^[29-40]，并通过光伏效应和循环伏安，进一步研究它们的光电转换性能和电化学性能。

1.2.4 以富勒烯衍生物为配体形成的富勒烯金属化合物

这类化合物主要通过以下两种方式获得：(一) 首先制备金属化合物，再通过有机化学反应将该金属化合物与富勒烯(或富勒烯衍生物)以共价键连接起来。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库