

1003-7713/2005/05-654-3

快 报

MP-C₆₀ (M = Cu, Co)化合物的 合成、表征及光电性能研究*

杨森根**, 凡素华, 刘见永, 吴振奕, 田 玲, 林永生, 詹梦熊
(厦门大学化学系, 厦门 361005)

关键词: 卟啉; 富勒烯; 光电性能

中图分类号: O641, O644.2 文献标识码: A

Synthesis, Characterization and Photovoltaic Effect of Porphyrin-Fullerene Compounds MP-C₆₀*

Yang Sengen**, Fan Suhua, Liu Jianyong, Wu Zhenyi, Tian Ling, Lin Yongsheng, Zhan Mengxiong
(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The covalently linked porphyrin-fullerene ligand was synthesized by 1,3 dipolar cycloaddition reaction. The ligand and complexes were characterized by means of FT-IR, Uv-Vis, ¹HNMR, ESI-MS and elemental analysis. The photoelectricity transform performance of the compounds was studied. The result indicated that the photovoltaic effect of (n + n) heterojunction electrode formed by MP-C₆₀/GaAs was super, especially in the I₂/I₃⁻ and O₂/H₂O redox couples, and photovoltaic potential was preferable. The photovoltaic performance of a MP-C₆₀/GaAs electrode at 1 – 2 μm thick MP-C₆₀ film of appeared peak value.

Key words Porphyrin, Fullerene, Photovoltaic effect

卟啉和金属卟啉不仅是良好的电子给予体,而且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(C₆₀)由于自身独特的结构而成为较好的电子受体.近年来,大量共价键连卟啉-富勒烯 D-A 化合物被合成与研究^[1-4].通过柔性连接体形成的卟啉-富勒烯化合物有利于增加给-受体间电子的流动性,使化合物具有优良的光电转换性能^[2].

中间体和产物的合成见图 1. **1** 和 **2** 的合成、纯

化参考文献^[2]. **3** 的合成: 在 N₂ 下把 37.2 mg 对羟基苯甲醛、75.2 mg **2**、过量灼烧的无水碳酸钾加入 30 mL DMF 中, 80 °C 反应 8 h 后, 甲苯和蒸馏水分液, 粗产品用硅胶柱层析, 甲苯淋洗, 收集第二色带, 产率 72%. ESI-MS: 793.3 (M + H⁺). **4** 的合成: 把 72.0 mg C₆₀、39.6 mg **3**、68.5 mg 肌氨酸加入 100 mL 甲苯中, 通高纯氮 30 min, 回流 12 h, 粗产品用硅胶柱层析, 甲苯、石油醚(体积比 2:1)后改用甲苯洗脱, 收集第二色带, 产率 76%. ¹HNMR(CDCl₃,

* Project supported by the Nature Science Foundation of Fujian province (E0410001) and Self-select Program of Xiamen University (0040-Y07008).

** Corresponding author, Email: sgyang@jingxian.xmu.edu.cn Received 1 July 2005; in final form 24 August 2005.

500 MHz). δ : -2.77 (s, 2H, pyrrole N-H), 2.24 (s, 3H, N-CH₃), 2.30 (s, 1H, pyrrolidine-H), 3.92 ~ 4.07 (m, 4H, -OCH₂, CH₂O-), 2.71 (m, 2H, -OCH₂CH₂), 3.77, 4.55 (d, d, 2H, pyrrolidine-H), 8.75 (m, 8H, pyrrole-H), 8.28 ~ 7.11 (m, 23H, benzene-H). 元素分析测试值(%): C 89.86, H 3.23, N 4.21. 理论值(%): C 90.45, H 2.92, N 4.55. ESI-MS: 1540.6 (M + H⁺). **5** 的合成: 将 Cu(AC)₂ · H₂O 甲醇饱和溶液加到 **4** 的氯仿溶液中

回流 1 h. 浓缩, 粗产品溶于甲苯, 硅胶柱层析, 甲苯洗脱, 产率 94%. ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz). δ : 2.18 (s, 3H, N-CH₃), 2.28 (s, 1H, pyrrolidine-H), 2.61 (m, 2H, -OCH₂CH₂), 3.90 ~ 4.09 (m, 4H, -OCH₂, CH₂O-), 4.58, 3.82 (CH₂O-), 4.58, 3.28 (d, d, 2H, pyrrolidine-H), 8.85 (m, 8H, pyrrole-H), 8.28 ~ 7.06 (m, 23H, benzene-H). 元素分析测试值(%): C 86.54, H 2.97, N 4.12. 理论值(%): C 86.95, H 2.69, N 4.37. CoP-C₆₀ 的合成方法同上.

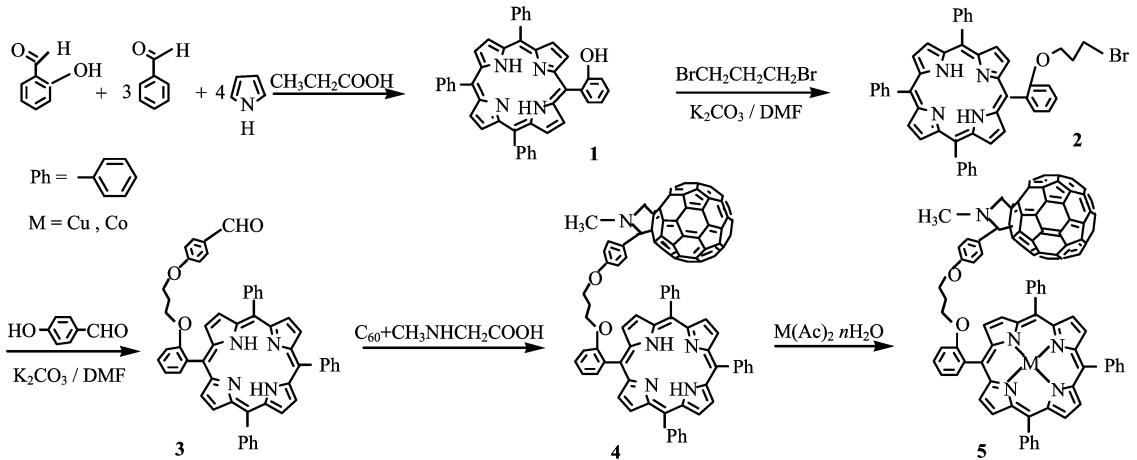


图 1 合成路线

Fig. 1 The route of synthesis

参照文献[6,7]的方法对 **3**、**4**、**5** 的特征红外吸收谱带进行了归属, **5** 与 **4** 红外光谱进行比较, 3317 cm⁻¹ 处的峰消失, 由于卟啉环上 N-H 键的氢被金属离子取代, 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^[8]. 与 **3** 比较, **4** 和 **5** 中出现了 526 cm⁻¹ 强吸收峰 (C₆₀ 骨架振动的特征吸收峰^[9]), 表明富勒烯-卟啉化合物的形成. 紫外可见吸收光谱数据见表 1, 卟啉 **4** 有一个 Soret 带和四个 Q 带, 形成配合物后, Q_I、Q_{IV} 带消失, 这是自由卟啉形成金属配合物的光谱特征^[11]. 同时在紫外区出现了 256、308 cm⁻¹ 两个谱带, 这两个谱带为 C₆₀ 在紫外区的特征吸收带^[10]. 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, 卟啉环穴中 N-H 上 H 的化学位移为 -2.77, 生成配合物后, 由于 N-H 上的氢被金属离子取代, -2.77 消失, 其它氢配位前后化学位移变化不大.

光电转换性能测试: 介质溶液为 0.1 mol/L 的 KCl 溶液, 1 mmol/L 的 I₂/0.1 mol/L 的 I⁻ 溶液, 0.1 mol/L 的 Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ 溶液和 0.01 mol/L 的 BQ(苯醌)/H₂Q(氢醌) 溶液; 研究电极为 H₂P(MP)-C₆₀/GaAs, 制备方法是 GaAs 单晶片背面以金属钢作欧姆接触, 正面用“311”处理液(体积比 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O = 3:1:1) 进行化学抛光处

表 1 H₂P-C₆₀、CoP-C₆₀、CuP-C₆₀ 的紫外-可见光谱数据Table 1 Uv-vis data of H₂P-C₆₀, CoP-C₆₀, CuP-C₆₀

Compounds	Soret	Q _{IV}	Q _{III}	Q _{II}	Q _I		
H ₂ P-C ₆₀	256	306	419	517	552	591	649
CoP-C ₆₀	256	309	419		531		
CuP-C ₆₀	256	308	417		540		

理,然后以溶剂挥发法在 GaAs 电极表面沉积一层均匀的卟啉-富勒烯化合物薄膜,厚度可由 $d = cV/\rho S$ 计算得到, c 为镀液浓度(g/L), V 为镀液体积(mL), ρ 为配合物的密度(g/cm³), S 为 GaAs 电极面积(cm²),辅助电极为铂片电极,参比电极为饱和甘汞电极;检测装置见文献[5];测定方法是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 ΔV ,光生电流 ΔI .

从表2 光伏效应测定结果看出,卟啉(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. 光伏效应数值大小与介质电对、化合物镀层厚度有关. 物质在四种介质电对中光伏效应值都有一定的差别,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,差值越大,测得的 ΔV 数值也越

大,在介质电对 I_2/I_3^- 和 O_2/H_2O 中,光伏效应数值相对较大. 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 1~2 μm 达到一个峰值,当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,复合电极内电子和空穴的浓度上升,光伏效应值增大,而电子和空穴浓度增大将导致电子-空穴复合几率增大,使电子空穴浓度保持在一稳定值,但随着镀膜厚度的进一步增大,薄膜电阻也迅速增加,这将导致光电流的下降和光伏效应数值的减小. 所以,当厚度从 0 逐渐增大到 1~2 μm 时,有利于光伏效应的因素起主要作用,光伏效应值逐渐增大,当镀层厚度继续增加时,不利因素将起主要作用,使光伏效应值随着镀层厚度的增加而逐渐减小^[12].

表2 H_2P-C_{60} 、 $CoP-C_{60}$ 、 $CuP-C_{60}$ ~ GaAs 复合光电极的光伏效应

Table 2 Photovoltaic effect data of H_2P-C_{60} , $CoP-C_{60}$, $CuP-C_{60}$ ~ GaAs electrode

Redox couples	PVE	Film thickness $\delta / \mu\text{m}$					
		0.0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
BQ/H_2Q	$\Delta V/\text{mV}$	48	61/71/71	76/95/79	74/69/78	69/74/72	57/55/63
	$\Delta I/\text{mA}$	0.3	2.0/2.8/2.7	2.9/5.1/3.0	2.7/2.6/2.9	2.5/3.3/2.7	1.7/1.5/2.0
O_2/H_2O	$\Delta V/\text{mV}$	93	139/163/159	164/186/176	146/157/152	137/143/133	126/101/108
	$\Delta I/\text{mA}$	2.2	5.1/8.7/8.1	7.2/11.6/10.2	5.7/8.1/7.3	4.9/6.8/5.5	4.1/4.3/4.1
I_3^-/I_2	$\Delta V/\text{mV}$	72	96/103/96	113/129/124	92/125/129	76/84/98	69/72/77
	$\Delta I/\text{mA}$	2.4	7.9/8.9/8.1	10.5/13.5/12.3	7.2/13.0/13.0	4.8/6.6/8.4	2.2/3.3/3.3
$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$	$\Delta V/\text{mV}$	63	78/86/81	89/106/99	90/118/87	81/95/75	74/71/69
	$\Delta I/\text{mA}$	3.5	7.3/9.0/8.5	8.6/12.8/12.4	8.9/14.3/9.6	7.5/10.2/6.9	6.9/6.2/5.3

参 考 文 献

[1] Imahori H, Sakata Y. *J. Org. Chem.*, 1999, **10**: 2445
 [2] D' Souza F, Deviprasad G R, El-Khouly M E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**: 5277
 [3] Straight S D, Andresson J, Kodis G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **27**: 2717
 [4] Imahori H, Hagiwara K, Aoki M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**: 11771
 [5] Chen Z H (陈再鸿), Zheng B L (郑标练), Zhan M X (詹梦熊). *Journal of Xiamen University Natural Science* (厦门大学学报自然科学版), 1987, **26**: 599
 [6] Shi T S (师同顺), Liu W (柳巍). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2001, **22**: 16

[7] Shi T S (师同顺), Zhang Y F (张元福). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 1992, **18**: 1375
 [8] Oshio H, Ama T, Watanabe T. *Spectrochimica Acta.*, 1984, **40**: 863
 [9] Cox D M, Behal S, Disko M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**: 2940
 [10] Da Ros T, Proto M, Guldi D M, et al. *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**: 816
 [11] Ni C L (倪春林), Xu J L (徐吉林), Wang J Q (王静秋), et al. *Chemical World* (化学世界), 2001, **8**: 423
 [12] Wu Z Y (吴振奕), Yang S G (杨森根), Lin Y S (林永生), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2004, **17**: 741