

富勒烯吡咯金属配合物的合成、表征及光电性能

林永生 陈 昕 田 玲 吴振奕 杨森根* 凡素华 詹梦熊

(厦门大学化学系 厦门 361005)

摘 要 采用肌氨酸甲酯($\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COOMe}$)与 C_{60} 光化学反应制得富勒烯吡咯衍生物(C_{60}Pyr),产率为 67% (基于已反应的 C_{60}),并以其为配体,在 N_2 气氛下利用配体取代法合成了富勒烯吡咯金属配合物(PyrC_{60})- $\text{Pd}(\text{dppe})$,产率为 51% (基于 C_{60} 吡咯衍生物)。采用元素分析、质谱、紫外-可见吸收光谱、红外光谱、X 射线光电子能谱和核磁共振(^31P NMR)等测试技术对中间物及产物进行了表征,同时在光电化学电池中于 GaAs 电极上测量了化合物(PyrC_{60})- $\text{Pd}(\text{dppe})$ 的光伏效应(PVE),研究了介质电对、配合物薄膜厚度对光电性能的影响。研究结果表明, (PyrC_{60})- $\text{Pd}(\text{dppe})/\text{GaAs}$ 电极的值比单纯的 GaAs 电极的 ΔV 和 ΔI 相应值大得多,这种化合物具有优良的光电性能。尤其在 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 介质电对中,光生电压值最大可达 230 mV,光生电流最大可达 8.7 μA 。镀层厚度在 0.5 ~ 1 μm 时,光伏效应值较大。

关键词 吡咯,富勒烯,光电转换

中图分类号:O621.3; O622.6

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2007)02-0157-05

富勒烯金属配合物在催化、超导、非线性光学、生物活性及光电转换性能等方面具有潜在的应用价值^[1~5],由于它在大多数有机溶剂中溶解性很小,限制了富勒烯金属配合物在很多领域的应用。而富勒烯吡咯衍生物具有良好的生物活性^[6~9],如 DNA 的裂解、抗病毒活性、自由基消除活性和药学特性等引起了很多生物学家、药物学家的兴趣。本文合成的富勒烯吡咯金属配合物在传统金属配合物的基础上键合了亲水性的吡咯羧酸酯基团,较大地提高了其在极性溶剂中的溶解度。同时由于产物为 D-A 体系的配合物,具有较好的电子转移能力,因而有优良的光电转换性能。

1 实验部分

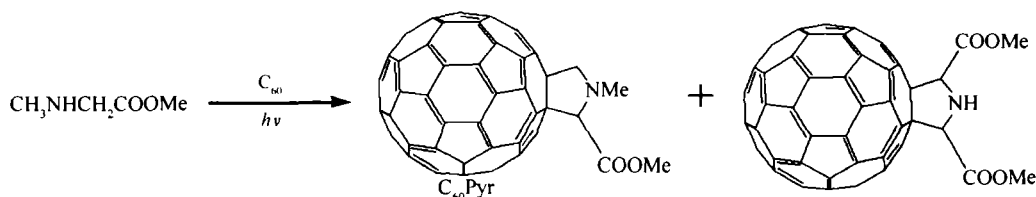
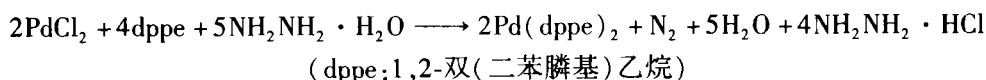
1.1 试剂和仪器

C_{60} (武汉大学三维碳簇材料有限公司),肌氨酸甲酯盐酸盐(上海吉尔生化有限公司),硅胶(柱层析,0.049 ~ 0.037 mm),使用前于 105 $^{\circ}\text{C}$ 活化 1 h,水合肼(50%),其它试剂均为分析纯,高纯 N_2 气。

英国 VG ESCAB MK-II 型能谱仪,甲苯为溶剂;日本岛津 UV-2501PC 型紫外-可见分光光度计,四氢呋喃作溶剂;美国 Nicolet Avatar FT-IR 360 型傅立叶变换红外光谱仪,KBr 压片;Cubic II 型四极质谱仪;美国 Varian 公司 Unity 500 MHz 超导核磁共振仪,TMS 为内标, CHCl_3 为溶剂。

1.2 配合物的合成

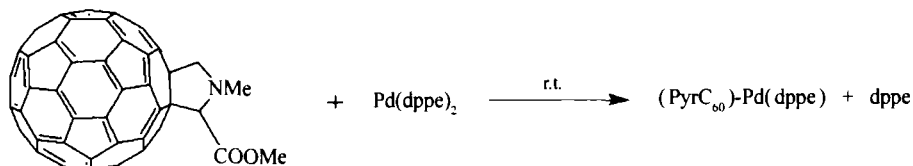
合成按以下反应进行:



2006-03-28 收稿,2006-06-12 修回

福建省自然科学基金(F0210010)和厦门大学校级自选课题基金资助项目

通讯联系人:杨森根,男,副教授; E-mail:sgyang@jingxian.xmu.edu.cn; 研究方向:功能配位化学



dppe 按文献[10]方法合成, C_{60} Pyr 按文献[11]方法合成。

$Pd(dppe)_2$ 的合成: 在 N_2 气氛下, 将 100 mg (0.56 mmol) $PdCl_2$ 、562 mg (1.40 mmol) dppe 和 7 mL DMSO (二甲亚砜) 混合在油浴中加热至 140 $^{\circ}C$ 。当溶液变为黄棕色时, 停止加热, 剧烈搅拌 10 min, 迅速滴加 0.22 mL 50% 的水合肼, 反应激烈进行, 伴有 N_2 气产生, 溶液变为深棕色。冷却后, 析出晶体, 在 N_2 气氛下抽滤, 分别用 5 mL 无水乙醇和 5 mL 无水乙醚各洗涤 2 次, 通 N_2 气抽滤至干, 得到 434 mg 黄色晶体, 产率为 86%。ESI-MS: 863.0 ($M^+ - H^+$), 720.5 (C_{60}^+)。

($PyrC_{60}$)- $Pd(dppe)$ 的合成: N_2 气氛下, 将 30 mg (0.033 mmol) $Pd(dppe)_2$ 加入到 3 mL 含 28 mg (0.033 mmol) C_{60} Pyr 的脱水脱氧甲苯溶液中, 溶液立即呈现翠绿色。室温下搅拌反应 2 h, 加入 30 mL 正己烷, 有沉淀析出。沉淀物用 $V(\text{甲苯}):V(\text{正己烷})=1:1$ 的混合液洗涤 2 次, 用正己烷洗涤 1 次, 通 N_2 气吹干, 得到粗产品。 N_2 气氛下, 将粗产品溶于适量甲苯, 过滤, 滤液减压浓缩至少量, 加入正己烷有沉淀产生, 沉淀通 N_2 气吹干, 得到 21 mg 墨绿色粉末。产率为 51%。

1.3 产物的光电性能的研究

介质溶液的配制: 以二次蒸馏水与分析纯试剂分别配制 0.1 mol/L $KCl(O_2/H_2O)$ 、0.001 mol/L $I_2/0.1 \text{ mol/L } I^- (I_3^-/I_2)$ 、0.1 mol/L $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ 和 0.01 mol/L BQ(苯醌)/ H_2Q (氢醌) 的溶液。

电极的制备: GaAs 单晶片背面以金属钢作欧姆接触, 正面用“311”表面处理液 ($V(H_2SO_4):V(H_2O_2):V(H_2O)=3:1:1$) 溶液进行化学抛光处理, 得到光洁表面。然后以真空溶剂挥发法在 GaAs 电极表面沉积一层均匀的富勒烯金属配合物薄膜, 镀膜厚度可由 $d=cV/\rho S$ 计算得到, 式中, 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), 取作 1.65 g/cm³; S 为 GaAs 电极面积 (cm²)。

光化学电池 (PEC): 以 ($PyrC_{60}$)- $Pd(dppe)/GaAs$ 电极 (电极表面积 1 cm²) 为研究电极, 铂片为辅助电极 (电极面积 1 cm²), 饱和甘汞电极为参比电极。

测量装置与光源: 检测装置见文献[12], 用 FL-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 W/cm²。以精密型数字万用表测定电压, 以 $C_{41}-\mu A$ 微安计测定电流。

光伏效应的测定: 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 $\Delta V = V_{oc} - V_d$, 光生电流 $\Delta I = I_{sc} - I_d$ 。

2 结果与讨论

2.1 元素分析、IR 谱及 UV-Vis 谱

$Pd(dppe)_2$ 的元素分析结果为: Pd:P=1:4.12 与理论值 Pd:P=1:4 基本吻合。($PyrC_{60}$)- $Pd(dppe)$ 分析结果为: Pd:P:O:N=1:2.13:1.98:0.97 与理论值 Pd:P:O:N=1:2:2:1 也基本吻合。

根据实验结果表现出来的规律性, 对产物和中间物的部分红外吸收谱带进行了指认, 列于表 1。由表 1 可见, 产物谱图出现了 C_{60} , C—N 和 C=O 特征吸收峰, 而在 1102 和 553 cm⁻¹ 处出现了 P—Ph 吸收峰, 表明形成了富勒烯金属配合物。但酯基特征吸收峰位置 (1733 和 1752 cm⁻¹) 不变, 从而可以判断金属 Pd 不是与酯基部位发生配位, 而是通过与 C_{60} 球体上的 [6,6] 双键配位而形成 η^2 型的富勒烯金属配合物。与 C_{60} Pyr 和 $Pd(dppe)_2$ 相比, 产物基本保留了所有的特征基团的吸收峰, 且有一定程度的位移。苯环的 C—H 吸收峰和骨架 C=C 伸缩振动均有 3~10 cm⁻¹ 的位移, 此外, 伴有峰的消失和新增。这些结果表明, C_{60} 吡咯金属配合物的生成。

表 1 中间物和产物的部分红外光谱数据

Table 1 Some infrared spectral data of Pd(dppe)₂, C₆₀Pyr and (PyrC₆₀)-Pd(dppe) (KBr, σ/cm^{-1})

Pd(dppe) ₂	C ₆₀ Pyr	(PyrC ₆₀)-Pd(dppe)	Assignment
3 049m		3 053m	ν [C---H(bezenel)]
2 936w	2 922s	2 923m	ν [C—H(aryl)]
	2 954m	2 951w	ν [C—H(aryl)]
2 904w	2 852s	2 851m	ν [C—H(aryl)]
	2 782w	2 787w	ν [C—H(N—CH ₃)]
	1 752s	1 752s	ν (C=O)
	1 735s	1 733s	ν (C=O)
1 481s		1 482w	ν [C=C (bezenel)]
1 435vs		1 435vs	ν (P—Ph)
	1 176s	1 185s	ν (C—O)
	1 125m	1 122m	ν (C—N)
1 091s		1 102s	ν (P—Ph)
	574m	574w	δ (C ₆₀)
532,523s		553m	ν (P—Ph)
	526vs	527s	δ (C ₆₀)

从表 2 中数据可见,中间物 Pd(dppe)₂与 C₆₀吡咯衍生物配位后,产物出现了取代苯环的特征吸收带 B 带^[13](π - π^*)和 E 带(π - π^*),且吸收峰都有一定程度的位移,B 带吸收峰的数目新增 2 个;在 255 nm 处为 C₆₀的特征吸收峰,而在 600 nm 处出现了峰型较宽的中等强度的新峰,309、430 和 700 nm 处的吸收峰减弱或消失。这些变化是由于生成产物后,C₆₀的对称性发生改变造成的。

表 2 中间物和产物的紫外-可见吸收光谱数据(λ/nm)

Table 2 UV-Vis absorption data of Pd(dppe)₂, C₆₀Pyr and (PyrC₆₀)-Pd(dppe)

Compounds	E band	B band	R band
Pd(dppe) ₂	238	271 ~ 294	345
C ₆₀ Pyr	254	328	430 696
(PyrC ₆₀)-Pd(dppe)	238 255	290,293	600

2.2 XPS 谱和³¹P NMR 谱

XPS 测得 Pd(dppe)₂和 (PyrC₆₀)-Pd(dppe) 的中心金属 Pd_{3d_{5/2}}的 XPS 能谱峰值分别为 336.8 和 335.6 eV,产物的中心金属 Pd_{3d_{5/2}}电子结合能比中间物 Pd(dppe)₂降低了 1.2 eV。这是由于分子内超共轭作用的有机基团 Pd(dppe)₂苯环上的 π 电子通过 P 的 *p* 轨道及金属的 *d* 轨道向具有吸电子性的 C₆₀ 转移,电子流动过程中使 P 和 Pd 的电子密度升高,导致对其内层电子的屏蔽作用增强,其内层电子结合能降低。显示产物 Pd 的氧化态介于 0 ~ +1 价,偏向 0 价。而对于 O 和 N 的电子结合能在配位前后几乎没有变化,说明 N、O 原子没有参与 Pd 原子的配位。

分析³¹P NMR 实验谱图数据可知,根据化学位移及积分面积可归属如下: δ 26.5 (m, 2P, (PyrC₆₀)-Pd(dppe)), 27.4 (m, 2P, (PyrC₆₀)-Pd(dppe))。Pd(dppe)₂与 C₆₀吡咯衍生物配位后,产物中苯环的电子通过 P、Pd 向 C₆₀转移,在电子流动过程中使 P 上的电子密度升高,屏蔽效应变大,因此产物的信号向较高磁场移动,表现为化学位移分别降低至 δ 26.5、27.4。由于配位的部位不同,产物可能会有不同的异构体,所以产物出现了 2 个化学位移不同的相邻峰。

2.3 产物的光伏性能

表 3 为 (PyrC₆₀)-Pd(dppe)/GaAs 在不同介质电对中的光伏效应值,在 GaAs 电极沉积上 (PyrC₆₀)-Pd(dppe)后,4 种介质电对的光电压均明显增大。其中在 O₂/H₂O 中的光伏效应值最大,该电对的光生电压最大值达 230 mV,光生电流达 8.7 μ A;其次为 I₂/I₃⁻。不同氧化还原电对对 (PyrC₆₀)-Pd(dppe)/

GaAs 电极光伏效应的影响主要是由介质电对的费米能级高低不同所引起的。当 (PyrC₆₀)-Pd(dppe) 与不同费米能级的介质溶液接触达到平衡时的费米能级 $E_f(\text{O/R})$ 在不同的介质电对中的位置不同,因而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 ΔV 数值也越大。显然电极在 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 电对中的 $E_f(\text{O/R})$ 与光照后电极的 $E_f(\text{O/R})^*$ 的差值比在其它 3 种介质电对中的都大,导致在 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 电对中复合电极具有较大的光电压,因不同介质电对的闭路电阻相同,所以光生电流也较大。

表 3 (PyrC₆₀)-Pd(dppe)/GaAs 复合光电极的光伏效应
Table 3 Photovoltaic effect data of (PyrC₆₀)-Pd(dppe)/GaAs in various couples and in various thickness of (PyrC₆₀)-Pd(dppe)

Redox couples	PVE	Film thickness $\delta/\mu\text{m}$					
		0.0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
I_3^-/I_2	$\Delta V/\text{mV}$	145	190	205	155	158	145
	$\Delta I/\mu\text{A}$	4.0	7.5	7.5	6.0	6.0	5.0
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\Delta V/\text{mV}$	162	230	214	186	178	159
	$\Delta I/\mu\text{A}$	4.5	8.7	7.7	6.5	6.5	5.6
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\Delta V/\text{mV}$	130	176	211	180	159	137
	$\Delta I/\mu\text{A}$	3.0	4.9	6.0	5.8	3.7	3.6
$\text{BQ}/\text{H}_2\text{Q}$	$\Delta V/\text{mV}$	112	135	167	151	126	120
	$\Delta I/\mu\text{A}$	2.8	3.9	6.3	4.2	3.1	3.1

从表 3 可见,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 0.5 ~ 1 μm 范围达到一个峰值,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 0.5 ~ 1 μm 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。

参 考 文 献

1 WU Zhen-Yi(吴振奕),LI Bin(李斌),YANG Sen-Gen(杨森根),LIN Yong-Sheng(林永生),CHENG Da-Dian(程大典),ZHAN Meng-Xiong(詹梦熊). *Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J],2004,21(4):361
2 Ozadas E,Kortan A R,Kopylov N,Ramirez A P,Siegrist T,Rabe K M,Bair H E,Schuppler S,Citrin P H. *Nature*[J],1995,375:126
3 GAO Ya-Chen(高亚臣),ZU Ji-Feng(祖继锋),QU Shi-Liang(曲士良),DU Chi-Min(杜迟敏),FAN Wen-Qi(范文奇),SONG Ying-Lin(宋瑛林). *J Optoelectronics · Laser*(光电子·激光)[J],2002,13(8):857
4 Nakamura E,Tokuyama H,Yamago S,Shiraki T,Sugiura Y. *Bull Chem Soc Jpn*[J],1996,69(8):2 143
5 Imahori H,Kashiwagi Y,Hasobe T,Kimura M,Hanada T,Nishimura Y,Yamazaki I,Araki O I,Fukuzumi S. *Thin Solid Films*[J],2004,451:580
6 YUAN Guo-Zan(袁国赞),ZENG He-Ping(曾和平),ZENG Zhuo(曾卓),ZHOU Ya-Dong(周亚东),OUYANG Xin-Hua(欧阳新华),JING Hui-Lian(靖慧莲). *Fine Chem Intermediates*(精细化工中间体)[J],2005,35(1):8
7 Marcorin G L,Ros T D,Castellano S,Stefancich G,Bonin I,Miertus S,Prato M. *Org Lett*[J],2000,2:3 955
8 LIU Xu-Feng(刘绪峰),GUAN Wen-Chao(官文超),CHENG Zhen-Xian(程珍贤). *Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J],2006,23(1):30
9 Bergamin M,Ros T D,Spalluto G,Parto M,Boutorine A. *Chem Commun*[J],2001,1(1):17
10 YANG Rui-Na(杨瑞娜),XIE Wen-Gang(谢文刚),LIN Kun-Hua(林昆华),XUE Bao-Yu(薛宝玉),JIN Dou-Man(金斗满). *Henan Sci*(河南科学)[J],1994,12(2):99

- 11 Gan L B, Zhou D J, Luo C P, Tan H S, Huang C H, Lü M J, Pan J Q, Wu Y. *J Org Chem*[J], 1996, **61**:1 954
- 12 CHEN Zai-Hong(陈再鸿), ZHENG Biao-Lian(郑标练), ZHAN Meng-Xiong(詹梦熊), GU Xue-Min(顾学民). *J Xiamen Univ*(Nat Sci)(厦门大学学报(自然科学版))[J], 1987, **26**:599
- 13 HONG Shan-Hai(洪山海)Edr(编). *Application of Spectral Analysis in Organic Chemistry*(光谱解析法在有机化学中的应用)[M]. Chapt. 4(第4章). Shanghai(上海):Science Press(科学出版社), 1980

Synthesis, Characterization and Photovoltaic Property of Pyrrolidine Ring-fused Metallo-fullerenes

LIN Yong-Sheng, CHEN Xin, TIAN Ling, WU Zhen-Yi,
YANG Sen-Gen*, FAN Su-Hua, ZHAN Meng-Xiong
(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Pyrrolidine ring-fused fullerene derivative (C_{60} Pyr) was prepared by photolysis *via* the reaction of C_{60} with CH_3NHCH_2COOMe in 67% yield(based on consumed C_{60}). The product ($PyrC_{60}$)-Pd(dppe) was obtained by the method of ligand substitution *via* the reaction of C_{60} Pyr with $Pd(dppe)_2$ in nitrogen atmosphere at room temperature in 51% yield(relative to C_{60} Pyr). The products were characterized by means of elemental analysis, IR, UV-Vis, X-ray photoelectron spectroscopy and ^{31}P NMR. The photovoltaic effect(PVE) of the compound on GaAs electrode in electrochemical photovoltaic cell were measured. Influences of various redox couples and the thickness of the complex film were observed. The results show that the values of ΔV and ΔI for ($PyrC_{60}$)-Pd(dppe)-GaAs electrode are much greater than those for pure GaAs electrode. So that the photoelectric properties for the compound are excellent, especially in the O_2/H_2O redox couple, the greatest value of photovoltaic potential was 230 mV, and the greatest value of photovoltaic current was 8.7 μA . The results showed that ($PyrC_{60}$)-Pd(dppe)/GaAs electrode at 0.5 ~ 1 μm for thickness of ($PyrC_{60}$)-Pd(dppe) film was the best.

Keywords pyrrolidine, fullerene, photovoltaic effect