

双(二苯基膦戊烷)富勒烯合铂配合物的合成及光电性能

杨绳岩^{a, b*} 吴振奕^b

(^a巢湖学院化学与材料科学系 巢湖 238000; ^b厦门大学化学系 厦门 361005)

摘要 采用配体取代法合成了以双二苯基膦戊烷(dpppe)及C₆₀为配体、Pt为中心金属的C₆₀Pt(dpppe)新型富勒烯金属配合物。运用质谱、元素分析、紫外-可见吸收光谱、红外吸收光谱和光电子能谱等测试技术对产物进行了表征,同时采用循环伏安法对目标产物进行氧化还原性能研究。结果表明,C₆₀与金属Pt配位后还原电位发生负移。结合电子光谱数据确定了目标产物的能级结构,其最高占有轨道和最低非占有轨道能级分别为5.635和3.815 eV。还考察了目标产物在光化学电池中的光伏效应,测试结果表明,在BQ/H₂Q介质溶液中镀层厚度为1~2 μm时,具有较好的光电转换性能,光生电压值最高达358 mV。

关键词 富勒烯 双二苯基膦戊烷 金属配合物 光伏效应

中图分类号: O614.8; O613.7; O641.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-0518(2011)03-0272-06

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2011.00380

富勒烯因具有独特的空间及电子结构,使其及衍生物具有特殊的物理化学性质,如超导性^[1]、磁性^[2-3]和非线性光学性质^[4]等,这引起人们极大的关注^[3,5-9],尤其是在光伏电池^[10-11]、超导^[1]、光电子器件^[12-44]、有机铁磁体^[2-3]、半导体^[15]和建构纳米材料等方面的应用研究已成为热点。通过对C₆₀进行芳香基团的修饰,可调整分子长度,从而使其能够有效进行组装,进而提高了异质结电池的性能,光电转化效率达到1.5%^[16]。Nakanishi等^[17]利用1,3-偶极环加成的方法在C₆₀分子上修饰了多烷氧基苯基基团,得到含有C₆₀的介晶材料,其电荷迁移率为 $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$,这种物质具有优良的电化学和光电子性质。而C₆₀的二萘嵌苯衍生物具有很强的光捕捉能力,在光伏电池方面具有潜在的应用^[18]。尽管目前富勒烯衍生物作为光电功能材料的研究已经取得了许多重大突破,但在新型富勒烯材料的设计与合成上还需要做许多更深入的研究工作。而基于各种功能基团对富勒烯的化学修饰仍然是研究的重点、难点和热点之一。富勒烯具有较大的电子亲和势(2.75 eV)^[19],但其溶解度较小,通过对富勒烯进行化学修饰,可增大其在有机溶剂中溶解度,与光敏活性的物质形成异质结后,能有效夺取激子中的电子,从而将大大提高光伏电池的性能。本文以双二苯基膦戊烷(dpppe)及C₆₀为配体,Pt为中心金属,合成出双齿膦富勒烯合铂配合物C₆₀Pt(dpppe),采用质谱、元素分析、红外光谱、紫外可见光谱、循环伏安法及光电子能谱等测试技术对产物进行表征,同时对产物的氧化还原性能和光伏效应进行了研究。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

LCQ DECA XP型电喷雾质谱(ESI-MS)仪(美国Thermo FF-innigan公司);Erba-1110型元素分析仪(意大利Carbo公司);Avatar FT-IR 360型傅里叶变换红外光谱仪(美国Nicolet公司);岛津UV-2501型紫外可见分光光度计(香港兴万电子仪器有限公司);2000 Scanning ESCA Microprobe型能谱仪(美国Quantum Design公司);XHD-II型恒电位仪(南京桑力电子设备厂);LYZ-240型函数记录仪。

双二苯基膦戊烷(dpppe,纯度≥99%);四氯铂酸钾、二甲亚砜(DMSO)、水合肼、正己烷、乙腈、二氯甲烷、氯化钾和甲苯均为分析纯试剂;高纯N₂气;C₆₀(99%,武汉大学三维碳簇材料有限公司);中性氧化铝(柱层析用,48~75 μm)。

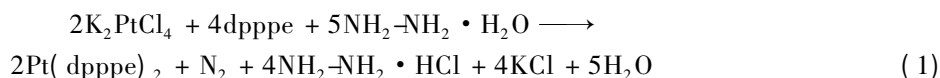
2010-06-29 收稿 2010-09-15 修回

巢湖学院院级项目(XLY-201009)资助

通讯联系人:杨绳岩 助教; E-mail: yangshengyan19822005@126.com; 研究方向: 配位化学

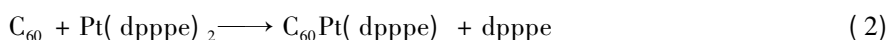
1.2 C₆₀Pt(dpppe)配合物的合成

参考文献[20]方法合成 Pt(dpppe)₂配合物,反应方程式如下:



在 100 mL 三颈瓶中加入 0.25 g dpppe 固体粉末和 0.1 g 的 K₂PtCl₄,用 N₂气吹洗 3 次。在 N₂气氛下,加入 1 mL DMSO 溶液,充分搅拌,油浴加热至 140 °C,溶液变成清澈浅黄色。将 0.10 mL 质量分数 50% 的水合肼慢慢滴加到上述溶液中,10 min 内滴完,滴加过程溶液变为黄色粘稠状。冷却后,加入 10 mL 甲苯,将混合液移到分液漏斗,用除氧蒸馏水萃取 4~5 次,弃去水层,收集有机层,将之旋蒸至干,真空干燥,得黄色粉末(中间物 Pt(dpppe)₂) 102 mg,产率 39.5%。

C₆₀Pt(dpppe)的合成反应方程式如下所示:



在 100 mL 三颈瓶中加入 49.8 mg 的 Pt(dpppe)₂ 固体粉末,用 N₂气吹洗 3 次。在 N₂气氛下,将 15 mL 溶有 36 mg C₆₀的甲苯溶液加入到三颈瓶中,溶液呈墨绿色,继续搅拌 3 h。过柱,收集墨绿色溶液,减压蒸馏,将溶液浓缩至干,得墨绿色固体,真空干燥,得产物 C₆₀Pt(dpppe) 31 mg,产率 45.6%。

1.3 产物的表征

采用质谱(ESI-MS)、元素分析、紫外可见光谱(UV-Vis)、红外光谱(IR)、光电子能谱(XPS)等测试技术对产物的组成与结构进行表征。

1.4 性能测试

1.4.1 循环伏安的研究 采用的溶剂为甲苯和乙腈,二者经重蒸并分别收集 110.6 和 81.5 °C 的馏份;四氟硼酸四丁基胺(TBABF₄,由分析纯氟硼酸和四丁基氢氧化胺中和后经两次重结晶得到);高纯 N₂气。工作电极为 Pt 丝,辅助电极为 Pt 片(1 cm²)。电极使用前先浸泡在新配制的重铬酸钾溶液中 1 h,用二次蒸馏水洗涤并烘干后再用重蒸过的 CH₂Cl₂淋洗,烘干。参比电极为饱和甘汞电极(SCE),电解槽为普通三室电解槽。

在含 0.1 mmol/L 的 TBABF₄ 支持电解质的 V(甲苯):V(乙腈)=3:1 的混合溶剂中通 N₂气除氧 15 min 后进行电位扫描,扫描速度为 100 mV/s。加入被测物(0.1 mmol/L) 6 mL 溶液,电磁搅拌使之充分溶解,通 N₂气除氧 15 min 后再一次进行电位扫描。

1.4.2 光伏效应的测定 以二次蒸馏水与分析纯试剂分别配制 0.1 mol/L 的 KCl(O₂/H₂O)溶液,0.001 mol/L 的 I₃⁻/0.1 mol/L 的 I⁻溶液,0.1 mol/L 的 Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻溶液,0.01 mol/L 的 BQ(苯醌)/H₂Q(氢醌)溶液。

GaAs 单晶片背面以金属铟作欧姆接触,正面用“311”表面处理液(V(H₂SO₄):V(H₂O₂):V(H₂O)=3:1:1)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富勒烯-膦金属配合物薄膜,得到研究电极。以富勒烯配合物/砷化镓为研究电极,铂片为辅助电极(电极面积为 1 cm²),饱和甘汞电极为参比电极所构成的三电极体系。

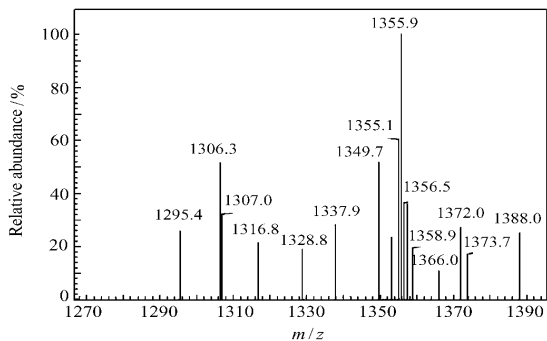
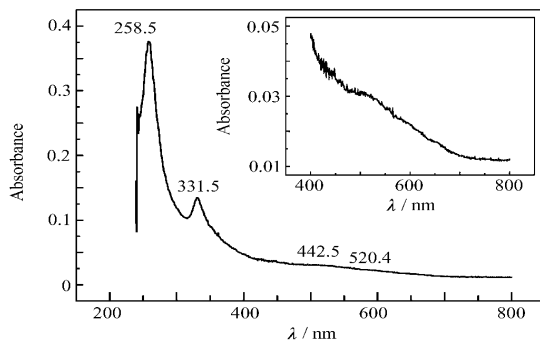
在暗态和光照条件下分别测定研究电极和参比电极之间的开路暗电位 V_d和开路光电位 V_{oc},研究电极和辅助电极之间短路暗电流 I_d和短路光电流 I_{sc},求出光生电压(V=V_{oc}-V_d)和光生电流(I=I_{sc}-I_d)。

2 结果与讨论

2.1 产物的组成与结构

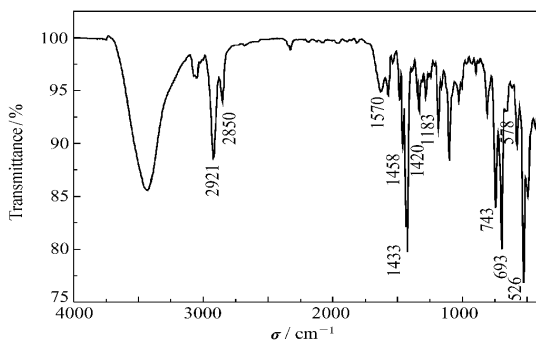
产物的元素分析结果为:C 79.28%,H 2.01%,与理论值(C 78.82%,H 2.21%)基本一致。质谱测试结果如图 1 所示,1355.9 处的强峰为产物的分子离子峰。

由图 2 可知,形成 C₆₀Pt(dpppe)后,紫外可见光谱发生明显变化,如在 331、442 和 520 nm 处出现 3 个新的吸收峰,证明该目标产物已被合成出来,且以 η²-C₆₀的形式键合^[21]。而在 258.5 nm 处的强吸收峰为 C₆₀的特征吸收。520 nm 处吸收峰的带边为 681 nm,从公式 E_g(eV)=1240/λ(nm)可得

图 1 $C_{60}Pt(dpppe)$ 的质谱图Fig. 1 MS spectrum of $C_{60}Pt(dpppe)$ 图 2 $C_{60}Pt(dpppe)$ 的紫外可见光谱图Fig. 2 UV-Vis spectrum of $C_{60}Pt(dpppe)$

$C_{60}Pt(dpppe)$ 能带 (E) 为 1.82 eV, 与所报道^[22]的 C_{60} 的禁带宽度 (1.6 ~ 2.6 eV) 一致。

$C_{60}Pt(dpppe)$ 的红外光谱如图 3 所示。比较产物 $C_{60}Pt(dpppe)$ 、 C_{60} 及中间产物 $Pt(dpppe)_2$ 的红外光谱图可以看出, 形成产物后, 中间产物 $Pt(dpppe)_2$ 原来在 2932 和 2864 cm^{-1} (ν_{CH_2} 伸缩振动), 1590 cm^{-1} (ν_{P-Ar} 芳环骨架振动), 1483、1436、746 (vs) 和 697 cm^{-1} (CH 面外振动) 等处的吸收峰分别向低波数移至产物的 2921、2850、1570、1458、1433、743 (s) 和 693 cm^{-1} , 这是因为 C_{60} 取代一个 dpppe 后, 金属有机基团 $Pt(dpppe)$ 上的电子向 C_{60} 转移, 导致了自身电子密度下降。而 526、578、1183 和 1420 cm^{-1} 处的吸收峰为 C_{60} 特征吸收^[23], 表明 C_{60} 与有机金属配合物发生了反应, 形成了 $C_{60}Pt(dpppe)$ 富勒烯金属配合物。

图 3 $C_{60}Pt(dpppe)$ 的红外光谱图Fig. 3 IR spectrum of $C_{60}Pt(dpppe)$

产物 $C_{60}Pt(dpppe)$ $Pt_{4f_{7/2}}$ 的光电子能谱图与数据如表 1 所示。测得 $C_{60}Pt(dpppe)$ 的 $4f_{7/2}$ 电子结合能为 71.98 eV, 通过与具有相同配位环境的 0 价的 $Pt(PPh_3)_4$ ($4f_{7/2}$ XPS 值为 71.40 eV) 及 +2 价的 $Pt(PPh_3)_2Cl_2$ ($Pt_{4f_{7/2}}$ 的 XPS 值为 72.4 eV) 比较可推知, 产物中心金属为低价态, 预计为 0 ~ +1 价。

表 1 $C_{60}Pt(dpppe)$ $Pt_{4f_{7/2}}$ 的 XPS 数据Table 1 XPS data of $C_{60}Pt(dpppe)$ $Pt_{4f_{7/2}}$ (eV)

	$C_{60}Pt(dpppe)$	$Cl_2Pt(PPh_3)_2$	$PtCl_4$	Pt	$Pt(PPh_3)_4$
$Pt_{4f_{7/2}}$	71.98	73.10	75.50	71.20	71.40

根据以上分析推测产物的中心金属 Pt 为 4 配位, 其中 $Ph_2PCH_2CH_2CH_2CH_2PPh_2$ 的 2 个 P 配位原子占据 2 个配位位置, 并与金属 Pt 形成 8 元环的稳定结构, Pt 以 η^2 形式与 C_{60} 组成配合物, 即 C_{60} 上 C=C 双键 (六员环与六员环之间) 像乙烯那样与 Pt 以 $\sigma-\pi$ 形式键合, C=C 双键 2 个端点占据 2 个配位位置, 整个分子基本上呈 D_{2h} 空间构型。

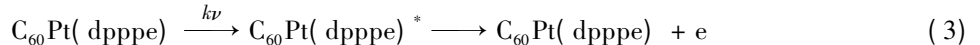
2.2 产物的性能

2.2.1 氧化还原性能 对 $C_{60}Pt(dpppe)$ 及 C_{60} 进行循环伏安扫描, 产物及 C_{60} (含二茂铁) 的循环伏安曲线如图 4 所示。产物在该扫描电位范围内共出现 3 对明显的电位, 3 对还原电位值分别为 -0.40、-0.85 和 -1.40 V, 与纯 C_{60} (还原电位分别为 -0.17、-0.77 和 -1.31 V) 相比, 分别向负电位方向移动了 0.23、0.08 和 0.09 V, 这是因为 C_{60} 与 Pt 形成配合物后, C_{60} 上双键向 Pt 提供了孤电子对, 中心金属 Pt 向 C_{60} 的 π 轨道反馈更多的电子, 从而使产物的 C_{60} 的电子密度较纯 C_{60} 大, 吸引电子能力变小, 还原

电位向负方向移动。3 个氧化还原峰半波电位分别为 -0.328 、 -0.748 和 -1.305 V, 对应于产物被还原为一价、两价及三价阴离子, 第一还原峰电位相对于二茂铁半波电位 (0.814 V) 为 -1.142 V, 根据 $E_{LUMO} = -(E_{1/2, red1} + 4.8)$ [24], 计算得到产物的 LUMO 能级为 3.658 eV, 在相同实验条件下所测得的 C_{60} 的 $E_{1/2, red1} = -0.171 - 0.814 = -0.985$ eV, E_{LUMO} 值为 3.815 eV, 可见由于金属基团 Pt(dppp) 电子的注入, C_{60} 的分子最低非占轨道能级下降了 0.157 eV, 结合紫外测得禁带宽度 $E_g = 1.82$ eV, 可得到产物 HOMO 能级为 5.635 eV。

2.2.2 光伏性能测定 由于 $C_{60}Pt(dpppe)$ 及 GaAs 均为 n 型半导体, 因此 $C_{60}Pt(dpppe)-GaAs$ 形成了

n+n 型异质结复合电极。它在不同介质电对中的光伏效应均比单纯的 GaAs 高(表 2) 这是因为 n 型半导体与介质溶液接触时, 半导体费米能级 $E_{F(SC)}$ 总是高于溶液中的氧化还原电对费米能级 $E_{F(O/R)}$, 因此电子总是从半导体一侧流向溶液, 此时半导体带正电荷而形成耗尽层, 能带向上弯曲, 弯曲的区间即为空间电荷区。n+n 型复合电极置于介质溶液后, $C_{60}Pt(dpppe)/$ 溶液与 $C_{60}Pt(dpppe)/GaAs$ 同时形成两个空间电荷区促使能带向上弯曲量增大, 并导致光照下有更大的光伏效应值, 所以 $C_{60}Pt(dpppe)/GaAs$ 复合电极在 4 种介质电对的光生电压均明显增大。同时对于 n+n 型异质结复合电极, 由于产物的禁带宽度比较大 (>1.5 eV), 在光照条件下首先吸收太阳光谱中波长比较短的光而导致电子跃迁, 产生光生载流子, 其光化学过程如式(3):



而本体的 GaAs 禁带宽度较小 (<1.4 eV), 则吸收太阳光中波长较长的光, 显然这种复合电极更能有效地利用太阳能的光谱带, 复合电极具有更大的光电转换性能。

表 2 在不同氧化还原电对与不同 $C_{60}Pt(dpppe)$ 厚度下 $C_{60}Pt(dpppe)/GaAs$ 的光伏效应(PVE)

Table 2 Photovoltaic effect of $C_{60}Pt(dpppe)/GaAs$ with various couples and various film thickness of $C_{60}Pt(dpppe)$

Redox couples	PVE	Film thickness $\delta/\mu\text{m}$					
		0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
BQ/H ₂ Q	$\Delta V/\text{mV}$	50	238	358	243	232	273
	$\Delta I/\mu\text{A}$	3	17	17.5	15	2.5	2.5
I ₃ ⁻ /I ⁻	$\Delta V/\text{mV}$	147	281	300	264	193	266
	$\Delta I/\mu\text{A}$	20	18	29	24	16	2.5
Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻	$\Delta V/\text{mV}$	31	96	315	273	193	227
	$\Delta I/\mu\text{A}$	10	24	21.5	33	15	2.5
O ₂ /H ₂ O	$\Delta V/\text{mV}$	190	200	276	332	257	211
	$\Delta I/\mu\text{A}$	3.5	1.5	3.5	8	4.5	3.0

$C_{60}Pt(dpppe)/GaAs$ 电极在 4 种不同的介质电对中具有不同的光伏效应值, 其中 BQ/H₂Q 的光伏效应值最大, 该电对的光生电压最大值达到 358 mV, 光生电流 $17.5 \mu\text{A}$, 其次是 O₂/H₂O, 光生电压和光生电流最大值分别为 332 mV 和 $8 \mu\text{A}$, 第三是 I₃⁻/I⁻, ΔV 和 ΔI 的最大值分别为 300 mV 和 $29 \mu\text{A}$, 为此, 对 $C_{60}Pt(dpppe)$ 来说, BQ/H₂Q 是较好的介质电对。不同氧化还原电对对 $C_{60}Pt(dpppe)/GaAs$ 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 $C_{60}Pt(dpppe)$ 与不同费米能级的介质溶液接触时, 达到平衡的电极费米能级 $E_{F(O/R)}$ 在不同介质中的位置不同, 因而与受光后的准费米能级 $E_{F(SC)}$ 的差值 ΔV 也就不同, 显然电极在 BQ/H₂Q 电对中的差值最大, 所以在 BQ/H₂Q 电对中复合电极具有较大的光生电压, 因不同介质电对的闭路电阻相同, 光生电流也较大。

不同氧化还原电对与不同 $C_{60}Pt(dpppe)$ 厚度下的光伏效应(PVE) 数据如表 2 所示。由表 2 可知,

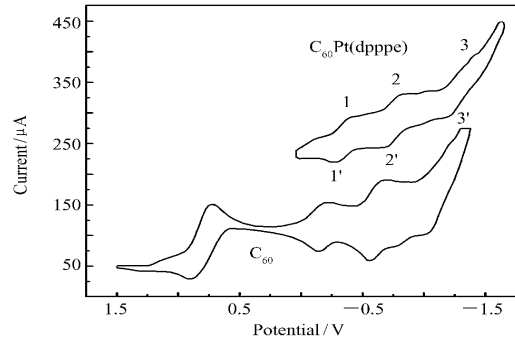


图 4 $C_{60}Pt(dpppe)$ 和 C_{60} 的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammogram of $C_{60}Pt(dpppe)$ and C_{60}
Scan rate: 100 mV/s

复合电极上的 $C_{60}Pt(dpppe)$ 薄膜厚度不同,产生的光生电压 ΔV 和光生电流 ΔI 的数值也不同。以 O_2/H_2O 为例,当薄膜厚度 δ 为 $0 \mu m$ 时的 ΔV 和 ΔI 值较小,分别为 $190 mV$ 和 $3.5 \mu A$ 。随着 δ 的增大, ΔV 和 ΔI 值增大,当 δ 为 $1.0 \mu m$ 时二者的数值达到最大,此后 δ 进一步增大, ΔV 和 ΔI 值迅速减小。显然 $C_{60}Pt(dpppe)$ 薄膜厚度对光伏效应值有显著的影响,当厚度从 0 开始增大时,一方面产生光生载流子的 $C_{60}Pt(dppp)$ 分子增多,复合电极内电子和空穴的浓度上升,光伏效应值增大,另一方面,电子和空穴浓度增大必然导致电子-空穴复合几率增大,使电子空穴浓度保持在一稳定值,然而随着薄膜厚度的增大,无疑将大大增加电极的电阻,导致光电流的下降和光伏效应的减小,当薄膜厚度增加到 $1 \mu m$ 时光伏效应从小达到最大,此时,前一因素起主导作用,当厚度大于 $1 \mu m$ 后,光伏效应随厚度增大而迅速下降,此时后一因素起主导作用。

3 结 论

合成了新型富勒烯金属配合物 $C_{60}Pt(dpppe)$,采用质谱、元素分析、红外光谱、紫外可见光谱、光电子能谱等测试技术进行了表征,表明产物的中心金属 Pt 以 η^2 形式与 C_{60} 组成配合物。该配合物与 GaAs 组成 $C_{60}Pt(dpppe)/GaAs$ 复合电极后能更有效地利用太阳能的光谱带,具有更大的光电转换性能,其光伏效应值主要受介电电对和薄膜厚度的影响,在 BQ/ H_2O 电对中具有较大的光生电压,其最大值达到 $358 mV$,光生电流 $17.5 \mu A$;薄膜厚度 δ 为 $1.0 \mu m$ 时,光生电压和光生电流达到最大值。

参 考 文 献

- [1] Akada M, Hirai T, Takeuchi J *et al.* Superconductivity Pearing from C_{60} Doped with Rare-Earth Metals [J]. *Sci Technol Adv Mater* 2006 **7**(S1): S83-S87.
- [2] Barth A, Müllik K H, Frohnm J *et al.* Magnetic Behaviour of Polycrystalline TDAE- C_{60} [J]. *Synth Met*, 1999, **103**: 2419-2420.
- [3] Arcon D, Ganin A Y, Takabayashi Y. Magnetic Properties and Phase Transitions in $(CH_3NH_2)_3K_3C_{60}$ Fulleride: An 1H and 2H NMR Spectroscopic Study [J]. *Chem Mater* 2008 **20**(13): 4391-4397.
- [4] Mateo-Alonso A, Iliopoulos K, Couris S. Efficient Modulation of the Third Order Nonlinear Optical Properties of Fullerene Derivatives [J]. *J Am Chem Soc* 2008 **130**(5): 1534-1535.
- [5] Zhou M, Guo J D, Guo L P *et al.* Electrochemical Sensing Platform Based on the Highly Ordered Mesoporous Carbon-Fullerene System [J]. *Anal Chem* 2008 **80**(12): 4642-4650.
- [6] Listorti A, Accorsi G, Rio Y. Heteroleptic Copper(I) Complexes Coupled with Methano [60] fullerene: Synthesis, Electrochemistry, and Photophysics [J]. *Inorg Chem* 2008 **47**(14): 6254-6261.
- [7] Marczak R, Wielopolski M, Gayathri S S *et al.* Uniquely Shaped Double-Decker Buckyferrocenes Distinct Electron Donor-Acceptor Interactions [J]. *J Am Chem Soc* 2008 **130**(48): 16207-16215.
- [8] D'Souza F, Chitta R, Ohkubo K *et al.* Corrole-Fullerene Dyads: Formation of Long-Lived Charge-Separated States in Nonpolar Solvents [J]. *J Am Chem Soc* 2008 **130**(43): 14263-14272.
- [9] Matsuo Y, Kanaizuka K, Matsuo K *et al.* Photocurrent-Generating Properties of Organometallic Fullerene Molecules on an Electrode [J]. *J Am Chem Soc* 2008 **130**(15): 5016-5017.
- [10] Günes S, Neugebauer H, Sariciftci N S. Conjugated Polymer - Based Organic Solar Cells [J]. *Chem Rev* 2007 **107**(4): 1324-1338.
- [11] Thompson B C, Jean M J, Fréchet P *et al.* Polymer-Fullerene Composite Solar Cells [J]. *Angew Chem Int Ed* 2008 **47**(1): 58-77.
- [12] Zerza G, Rothler B, Sariciftci N S *et al.* Photophysical Properties and Optoelectronic Device Applications of a Novel Naphthalene-Vinylene Type Conjugated Polymer [J]. *J Phys Chem B* 2001 **105**(19): 4099-4104.
- [13] Kin J Y, Lee K H, Coates N E *et al.* Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing [J]. *Science* 2007 **317**: 222-225.
- [14] Yu Y J, Solomeshch O, Chechik H. P-type Doping in Organic Light Emitting Diodes based on Fluorinated C_{60} [J]. *J Appl Phys* 2008 **104**: 124505-124507.

- [15] Voz C ,Puigdollers J ,Cheylan S *et al.* Photodiodes based on Fullerene Semiconductor [J]. *Thin Solid Films* 2007 **515** (19): 7675-7678.
- [16] Kennedy R D ,Ayzner A L ,Wanger D D. Self-Assembling Fullerenes for Improved Bulk-Heterojunction Photovoltaic Devices [J]. *J Am Chem Soc* 2008 **130**: 17290-17292.
- [17] Nakanishi T ,Shen Y F ,Wang J B. Electron Transport and Electrochemistry of Mesomorphic Fullerenes with Long-Range Ordered Lamellae [J]. *J Am Chem Soc* 2008 **130**: 9236-9237.
- [18] Jérôme Baffreau ,Ordroneau L ,Stéphanie Leroy-Lhez. Synthesis of Perylene-3,4-mono(dicarboximide)-Fullerene C₆₀ Dyads as New Light-Harvesting Systems [J]. *J Org Chem* 2008 **73**: 6142-6147.
- [19] Takahatāb Y ,Hara T ,Narita Susumu. Ionization Energies , Electron Affinities , and Absorption Spectrum of Fullerene C₆₀ Calculated with the Semiempirical HAM/3 and CNDO/S Methods [J]. *J Mol Struct(Theochem)* ,1998 **431**: 219-227.
- [20] YANG Ruina ,XIE Wengang ,LIN Kunhua *et al.* Study of Synthesis on Six Phosphine Compounds [J]. *Henan Sci* ,1994 , **12**(2): 99-104(in Chinese) .
杨瑞娜 谢文刚 林昆华 等. 六种含膦配体的合成研究 [J]. 河南科学 ,1994 **12**(2): 99-104.
- [21] Ishi Y ,Hosh H ,Hamada Y *et al.* Preparation and Characterization of Rhodium C₆₀ Complexes [Rh(acac) (L)₂ (C₆₀)] (L = py , 4-Mepy , 3,5-Me₂py) [J]. *Chem Lett* ,1994 **23**(4): 801-804.
- [22] Vandewal K ,Gadisa A ,Oosterbaan W D. The Relation Between Open-Circuit Voltage and the Onset of Photocurrent Generation by Charge-Transfer Absorption in Polymer: Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells [J]. *Adv Funct Mater* , 2008 **18**: 2064-2070.
- [23] Hare J P ,Dennis T J ,Kroto H W *et al.* The IR Spectra of Fullerene-60 and -70 [J]. *J Chem Soc ,Chem Comm* ,1991 , (6): 412-413.
- [24] Pommerehne J ,Vestweber H ,Guss W *et al.* Efficient Two Layer LEDs on Polymer Blend Basis [J]. *J Adv Mater* ,1995 , **7**: 551-554.

Synthesis and Photoelectric Property of the Bis(diphenylphosphino) Pentane-based Fullerene-platinum Complex

YANG Shengyan^{a,b*} , WU Zhenyi^b

^aDepartment of Chemistry and Material Science ,Chaohu College ,Chaohu 238000;

^bCollege of Chemistry and Chemical Engineering ,Xiamen University ,Xiamen 361005

Abstract A fullerene-phosphine metal complex C₆₀Pt(dppe) was synthesized by ligand substitution method with bis(diphenylphosphino) pentane and C₆₀ as ligand and platinum as central metal. The product was completely characterized by MS , elemental analysis , UV-Vis , IR and XPS. At the same time , the redox properties of the product were studied by cyclic voltammetry. The results showed that the reduction potential was negatively shifted after C₆₀ coordination with platinum. In addition , the energy level structure of the compound was determined by electronic spectrum , and energies of the highest occupied orbital and the lowest unoccupied orbital were 5. 635 eV and 3. 815 eV. In the meantime , the photovoltaic effect of the complex was determined in the photochemistry cell. The results showed that the fullerene-phosphine metal complex exhibited high photoelectric conversion property , especially under the conditions of BQ/H₂Q redox couples , and a maximum value of 358 mV was obtained for the photovoltage when the film thickness was 1 ~ 2 μm.

Keywords fullerene ,bis(diphenylphosphino) pentane ,metal complexes ,photoelectric effect