# 2014 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

- 作品编號 030002
- 参展科別 化學
- 作品名稱 二聚體四牙基合成無鑭螢光材料
- 得獎獎項 大會獎:三等獎

候補作品:1

- 就讀學校 臺北市立麗山高級中學
- 指導教師 張堯卿
- 作者姓名 謝秉勳

關鍵字 孔洞材料、金屬無機骨架、光致發光

# 作者簡介



我是國立清華大學化學系高中生資優化學人才培育計畫的成員,也因此有更 多的機會進入國際上頂尖的化學實驗室,能夠參加國際科展是我的榮幸。從小就 對科學研究與英文充滿興趣,也感謝媽媽送我到民間的科學教育中心接受更進一 步的教育,從此確立化學研究這個目標,在這些科教機構中遇見許多恩師,啟發 了我對化學的興趣;也在當我遇到困難時,能夠適時的給我鼓勵,提供我解決的 方法。我對科學研究從不放棄,也因為有這個堅持,讓我在考完學測的兩天後還 能參加這項大會。圖中是 2013 年高瞻計畫於靜岡參訪與交流的照片。

### 摘要

近年來,螢光材料已經被廣泛用在染料敏化太陽能電池與有機發光二極體的 敏化劑。然而,大多數的螢光材料皆含有鑭系元素以提供能階差供電子在基態與 激發態間躍遷。在這個研究當中,即使不使用鑭矽元素,依然可以合成出具有高 量子產率的光致發光材料。

因為 TPB(1,2,4,5-tetra(4-pyridyl)benzene),有機胺類的一種,我可以不藉由鑭 系元素而合成出各式各樣的螢光材料。本研究所合成的材料不僅較便宜,而且其 放光光譜具有相當的變化性。因為這些化合物用有如此獨特的螢光特性,故這些 材料具有作為感應材料的潛力。

### Abstract

Nowadays, luminescent materials have been widely used to be the sensitizer of Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) or Organic Light Emitting Diode. However, most of luminescent materials consisted of lanthanide series of chemical elements in order to provide energy gaps for electrons to transfer between ground state and excited state. In this study, without lanthanide elements was also enable to synthesize a high quantum yield photo luminescent material.

Because of TPB(1,2,4,5–tetra(4-pyridyl)benzene), a kind of organic amine, I could synthesize various kinds of luminescent material without lanthanide elements. Not only the luminescent material I produced was cheaper, but also the emission spectroscopy of the material in this study was various. Because the compounds we made has such a distinctive luminescent properties, they are potential sensor materials.

ii

# 壹、 前言(含研究動機、目的)

近年來螢光材料的開發在材料科學扮演這重要的角色,不但可以做為太陽能 電池的敏化劑,也可作為顯示器的螢光材料。然而大多數常見的螢光材料使用具 有金屬光學活性中心的有機金屬結構,必須使用高成本的鑭系元素。本次研究將 較少人使用的有機胺二聚體四牙基 TPB (1,2,4,5-tetra(4-pyridyl)benzene)導入孔洞 材料當中,使不具金屬活性的結構可以具有光致發光的特性,預期將有相當的量 子產率。另外,本研究共有以下兩個研究目標:

1. 找出在結構上具有系統性的一系列有機-金屬複合磷酸鹽。

2. 合成出高量子產率的有機-金屬複合磷酸鹽。

# 貳、 研究方法或過程

在實驗過程中所製備的產物皆須經 Single crystal XRD (SXRD) 訂出結構,接 下來再以 Powder XRD 確認產物的純度,再以 photoluminescence (PL)與 UV-Vis 光 譜儀分別測量其螢光光譜與穿透光譜,然後以積分求測量其量子效率,最後以 Thermogravimetric analysis (TGA) 了結其熱分解狀況。

接下來是 TPB 的合成與螢光複合材料的合成步驟與方法。

※以下所有化合物的合成皆使用水熱合成法

1. TPB (1,2,4,5-tetra(4-pyridyl)benzene)的合成:

藥品	用量 (mmol)	反應時間	反應溫度
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	0.4		
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	9.0		
Oxalic acid $\cdot 2H_2O$	1.2	48 hr.	190°C
tmdp	6.4		
H <sub>2</sub> O	10		

%tmdp (C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, 4,4'-Trimethylenedipyridine) °

※若有黑色鐵粉雜質沉澱,則以強力磁鐵將其吸附加以純化。

2. 反應條件:

	А	В	С
$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	1mmol	0.6 mmol	0.6 mmol
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1 mmol	6 mmol	6 mmol
TPB	0.5 mmol	3 mmol	1.5 mmol
$H_3BTC^*$	0 mmol	0.5 mmol	0.25 mmol
H <sub>2</sub> O	10ml	10ml	10ml
LiOH	0.4 mmol	0.2 mmol	0.2
Temperature (°C)	100	210	210
Heating rate	1°C/min		
Cooling rate	0.1°C/min		
Days	1	2	2
Yield	55.67%	82.15%	31.12%

\*1,3,5-Benzenetricarboxylic acid

# 參、 研究結果與討論

1. 外觀:



由上述產物外觀可以看出 Compound B 與 Compound C 都與 TPB 的色 系相差不遠,而僅有 Compound A 有出現較多的變化,這顯示在 Compound A 有較大的能階改變,預期會有大的變化。 2. SXRD 鑑定與分析:

#### (1) $[Zn_4 (HPO_4)_4 (TPB)_2] \cdot 11H_2O$ (Compound A) :

 $(TPB = C_{26}H_{18}N_4, 1, 2, 4, 5-tetra(4-pyridyl) benzene)$ 

化合物 A 為一新穎的三維結構,屬於單斜晶系 (Monoclinic), 空間群為 P21/c。結構中的不對稱單元如圖一所示,包含了四個四配位的 ZnO3N 金屬中心與四個 HPO4 四面體、三個不同結晶學位置的 TPB;在 結構中的結晶水由於非序化情形相當嚴重,經由單晶繞射解析只能定出 八個結晶水,其餘的結晶水可經由熱重分析儀定出。所有原子均位在一 般位置上。



表一、氫鍵作用力表 (需配合圖一使用)

	Donor Acceptor	D A (Å )
1	N2 Ow1	2.99
2	N3 Ow2	2.89
3	N6 Ow3	2.97
4	N8 Ow4	2.88
5	O11 Ow1	2.77
6	O16 Ow2	2.62
7	O4 Ow3	2.61
8	O6 Ow4	2.77
9	O1 Ow5	2.81
10	O5 Ow6	2.87
11	O3 Ow7	2.76

如圖二所示,A是一個三維開放式的骨架結構,此結構是由一維鋅 磷酸鹽無限鏈,透過四牙基有機胺 TPB 分子作為有機配位基相互連結, 所形成的一個三維有機-無機複合金屬磷酸鹽結構,而結晶水穿插在其 中。

在無機部分, ZnO<sub>3</sub>N 四面體與 HPO<sub>4</sub> 四面體以 O 原子共角的連結 方式,形成一個四環無限鏈 (圖二); 四員環無限鏈上的 ZnO<sub>3</sub>N 含 N 端 則分別由不同結晶學位置的有機胺 TPB 向外互相連接,進而形成三維結構(圖三)。

因結構中含有結晶水,所以可以發現A化合物中具有許多氫鍵作用 力,其種類與距離如表一所示。



圖二、化合物 A 沿著 a 軸的投影圖/四環無 限鏈



圖三、ZnO<sub>3</sub>N 含 N 端則分別由不同結晶學 位置的 TPB 向外互相連接

(2)  $[Zn_4(H_2PO_4)_2(HPO_4)_4(TPB)_3] \cdot 2H_2O$  (Compound B) :

 $(TPB = C_{26}H_{18}N_4, 1, 2, 4, 5-tetra(4-pyridyl) benzene)$ 

化合物 B 為一新穎的三維結構,屬於三斜晶系 (Triclinic),空間群為 P-1。結構中的不對稱單元如圖四所示,包含了一個四配位的 ZnO<sub>3</sub>N 與一個五配位的 ZnO<sub>2</sub>N<sub>3</sub> 金屬中心、兩個 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 與一個 HPO<sub>4</sub> 四面體、三 個不同結晶學位置的 TPB 與一個結晶水。所有原子均位在一般位置上。



如圖五所示, B 是一個三維開放式的骨架結構。在無機部分,金屬 與磷的比例為 2/3,在其中四配位的 ZnO<sub>3</sub>N 金屬中心與 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 四面體以 共角的方式形成一四員環團簇,而此四環團簇再以共角的型式與 ZnN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>、 HPO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>相互連接形成一短鏈狀無機團簇,如圖六(a).。無機團簇 間則由不同結晶學位置的四牙基有機胺 TPB 相互連接來形成三維結構。 首先 TPB 先連結無機團簇並形成一維無限鏈,而鏈跟鏈之間再利用另一 結晶位置 TPB 連結,形成二維層狀結構,層與層之間再利用用另一結晶 位置 TPB 相互連結,來形成三維的有機-無機複合金屬磷酸鹽結構(圖 六)。

因結構中含有大量的結晶水,所以可以發現 B 化合物中具有氫鍵作 用力,如上圖四內的表格所示。



六、 Compound B 三維結構分析
(a).無機團簇(標示處為五配位的鋅金屬)
(b).無機團簇藉由 TPB(藍色)組成一為無限鏈
(c).無機鏈與無機鏈之間已 TPB(紅色)連接成二為層狀結構
(d).兩層間用 TPB(橘色)連接成三維結構

#### (3) [Zn<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>TPB)(TPB)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (Compound C) :

 $(TPB = C_{26}H_{18}N_4, 1, 2, 4, 5$ -tetra(4-pyridyl) benzene)

化合物 C 為一新穎的三維結構,屬於單斜晶系 (Monoclinic),空間 群為 P21/n。結構中的不對稱單元如圖七所示,包含了三個 ZnO3N、一 個 ZnO4、兩個 H2PO4、兩個 HPO4、一個 PO4 等九個四面體、0.5 個配位 在 Zn(2)與 Zn(3)上的 TPB、0.5 個配位在 Zn(1)上的 (H2TPB<sup>2+</sup>);所有原 子皆在一般位置上。

如圖八上方所示, C 是一個三維開放式的骨架結構,此結構是由二維層狀鋅磷酸鹽,透過四牙基有機胺 TPB 作為有機配位基相互連結,所形成的一個三維有機-無機複合金屬磷酸鹽結構。在無機層部分,其組成

是由三個 ZnO<sub>3</sub>N 四面體、一個 ZnO<sub>4</sub> 四面體和五個 PO<sub>4</sub> 四面體透過 Zn-O-P 交替共角連接而成,接著再藉 O 原子共角彼此連接形成含有四、 八環的層狀結構(圖八),層間距為 5 Å。層與層之間再藉由兩個不同結 晶學位置的有機胺 TPB 互相連接,進而形成三維結構(圖九)。



圖九、Compound C 三維結構分析



圖  $t^{\pm 1}$ 、Compound C 的 ORTEP 圖

圖八、Compound C 二維結構分析

3. PXRD 鑑定與分析:

取約 25mg 的樣品進行粉末 X 光繞射,再將所測得的圖譜與單晶繞射的圖譜進行比對,便可進一步確立樣品是否含有雜質,是否為純相。

(1) Compound A:



※Compound A 的理論(下)與實測(上)之粉末 X 光繞射圖譜。

(2) Compound B :



※Compound B 的理論(下)與實測(上)之粉末 X 光繞射圖譜

(3) Compound C  $\vdots$ 



※Compound C 的理論(下)與實測(上)之粉末 X 光繞射圖譜。 標星號處為 preferred orientation 的晶面

4. PL 螢光光譜測定與 UV-Visible 穿透光譜測定:

(1) Compound A:

由化合物 A 的全波段放光光譜(圖十),可以發現 A 有兩個放光特 徵峰,以短波長 320 nm 激發則放光在 390 nm 處, C 長波長 455 nm 激發則放光在 550 nm 處,如圖十二。若以 455 nm 激發,化合物呈現黃 綠光為主的光色,在 455 nm 的波源激發下 CIE 座標為(0.36,0.49)(見圖十 一)。A 的光致發光量子效率 (Photoluminescence Quantum Yield) **可達到** 37 % (選取 YAG: Ce<sup>3+</sup>作為標準樣品),此種材料已可與螢光性的複合 材料相比,而這樣的量子效率對於不具任何金屬活化中心的螢光粉 (metal -activator free phosphor) 的系統中,是相當少見的。



圖十、Compound A 全波段

圖十一、Compound A CIE 座標

(以波長 300 nm~ 460 nm 激發) 放光光譜



圖十二: Compound A 激發/放光光譜(a)短波長(b)長波長



圖十三、Compound A 的升温放光光譜

化合物 A 的發光,隨著溫度逐漸升高,其放光波長會有相當顯著的 藍位移變化 (550 nm→500 nm),仔細觀察圖譜可發現,從室溫升溫至 75 ℃,其放光波長並無顯著變化,但是從 75°C 升溫至 150 ℃ 時,可以發 現最大放光波長有劇烈的變化,而從 150 ℃ 繼續往上升溫,但放光波長 可以發現其變化已相當微小 (圖十三)。

#### (2) **Compound B**:

觀察 B 的全波段放光光譜(以波長 300 nm~420 nm 激發),可以發現 B 有兩個放光特徵峰(圖十四),分別為 565 nm 處的長波長放光(以 380 nm 激發)與 380 nm 處的短波長放光(以 340 nm 激發),如圖十六。 若以最佳激發波長 380 nm 處發,則 CIE 座標為(0.46,0.48),呈現黃綠光(圖十五)。化合物 B 在升高溫度的同時,放光也有著藍位移變化(578 nm~551 nm),但不如化合物 A 來的顯著,如右圖十七。



(以波長 300 nm~420 nm 激發) 放光光譜



圖十五、Compound B CIE 座標



圖十六: Compound B 激發/放光光譜(a)短波長(b)長波長



圖十七、Compound B 的升温放光光譜

(3) **Compound C** :

化合物 C 的全波段放光光譜(圖十八),可以發現 C 有兩個放光峰, 以短波長 320 nm 激發則放光在 390 nm 而以長波長 365 nm 激發,放光 在 550 nm 處,如圖二十。若以 365 nm 激發,化合物呈現白光為主的光 色 CIE 座標 (0.34,0.38),如圖十九。化合物 C 經過升溫放光實驗後, 發現並沒有這種特殊的放光現象(圖二十一)。





圖十八、Compound C 全波段 圖十九、Co

(以波長 300 nm~440 nm 激發) 放光光譜

圖十九、Compound C CIE 座標



圖二十: Compound C 激發/放光光譜(a)短波長(b)長波長



圖二十一、Compound C 的升温放光光譜

(4) UV-Visible 光譜測定:



圖二十四、Compound C

5. TGA 熱種分析儀:

(1) Compound A:

化合物 A 的化學式[Zn<sub>4</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(TPB)<sub>2</sub>]·11H<sub>2</sub>O 式量為 1635.64 g/mol, 觀察其重量損失,如圖二十五所示,首先在 100 ℃ 至 150 ℃ 損失的是 客體中的結晶水 (Cal.:12.1%;Obs.:11.5%),接著圖譜顯示加熱至約 300 ℃ 之後結構開始瓦解,加熱至 850 °C 推測其重量損失為結構中有機 官能基部分 (Cal.:47.7%;Obs.:38.5%),其誤差推測應是使用氮氣作 為流通氣體,以致燃燒不完全,仍有少許碳粒未完全離去的緣故。



(2) **Compound B**:

化合物 B 的化學式[Zn<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(TPB)<sub>3</sub>]·2H<sub>2</sub>O 式量為 2034.82 g/mol,觀察顯示其重量損失可以分成兩個階段,如圖二十六所 示,首先在 100 ℃之前損失的是客體中的兩個結晶水 (Cal.:1.77%; Obs.:1.78),接著圖譜顯示結構可以穩至約 300 ℃之後才開始第二階段 的重量損失,其損失推測為結構中有機官能基部分 (Cal.:58.7%;Obs.: 48.3%),其誤差推測應是使用氮氣作為流通氣體,以致燃燒不完全,仍 有少許碳粒未完全離去的緣故。

(3) Compound C  $\vdots$ 

C 的化學式[Zn<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>TPB)(TPB)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]式量為 2145.69 g/mol,觀察顯示其重量損失可以發現如圖二十七所示,結構在 250 ℃之前並不會有重量損失。



6. 結果討論與分析:

三個化合物的維度均不同,且金屬與磷的比例也不盡相同(表三)。在 分子間作用力的部分,可以發現在化合物 B 當中,有兩種微弱的分子間 $\pi$ - $\pi$ 作用力,皆來自於面對面 (Face to Face) 作用力,距離分別是4.09 Å 與4.11 Å, 作用面的二面角 (Dihedral angle) 為 37.10 °與 37.44 °(圖二十八)。在化合物 A 中,分子間 $\pi$ - $\pi$ 作用力主要有三種,兩種來自於面對面 (Face to Face) 作 用力,距離分別是 3.88 Å 與 3.63 Å,一種來自於角對面 (Edge to Face) 作用 力,距離為為 4.01 Å;而分子間作用面的二面角 (Dihedral angle) 分別為 12.61 °、6.49 °與 38.08 °(圖二十九、三十)。在化合物 C 中,分子間 $\pi$ - $\pi$ 作用力 主要來源有二,分別來自於面對面 (Face to Face) 作用力與角對面 (Edge to Face) 作用力,距離分別為 4.00 Å 與 3.82 Å;而在其作用面的二面角 (Dihedral angle) 分別為 41.63 °與 10.95 °(圖三十一~三十三)。B 至 C 分子間作用力 ( $\pi$ - $\pi$ 作用力)與其作用面之二面角(見表二)。由表可發現,化合物 A 的 $\pi$ - $\pi$ 作用力距離較不長且其二面角較小,所以其作用力最強;而化合物 B 與 C 的  $\pi$ - $\pi$ 作用力距離雖然不長,但其二面角相當大,所以其作用較為微弱。

本次研究成功的以少見的四牙基有機胺 TPB 作為配位基來連接不同維度的無機鹽類,進而形成三維的複合式開放性骨架。

17



圖二十八、Compound B 分子間 π-π 作用力(左)作用力兩面角(右)

圖二十九、Compound A分子間π-π作用力







Dihedral angel = 38.08°

圖三十、Compound A 作用力兩面角



Dihedral angel = 12.61°

综合以上討論,化合物都是以文獻上少見的四牙基有機胺作為配位基,連結不同維度的無機建構單元組成三維結構,且其中並無模板的存在,這種

現象在文獻上是尚未被發現的。



Dihedral angel = 10.95°

圖三十一、分子間π-π作用力



圖三十二、作用力兩面角

	А	В	С
Face to Face	3.85	4.09	4.00
Interaction (Å)	3.63	4.01	4.00
Face to Face	12.61	37.10	41.62
Dihedral angle (°)	6.49	37.44	41.05
Edge to Face	4 01		3.87
Interaction (Å)	4.01	-	3.82

表二、分子間π - π作用力比較



圖三十三、作用力兩面角

### 肆、 結論

三個化合物皆具有光致發光的現象,觀察其放光圖譜可發現每個化合物皆有兩個放光特徵峰,皆位於400 nm 與550 nm 附近,但是在放光強度與放光顏色上, 卻有著顯著得差異。而在升溫光致發光方面,A與B皆有著升溫放光藍位移現象, 特別是A,其放光波長可從550 nm 大幅的位移至500 nm 左右。所以在此我們需 更進一步去探討的兩個主要議題是:

- (1) 是什麼原因讓類似組成且放光波長相似的 A、B 與 C 化合物有著不同的 放光強度(化合物 A 的光致發光量子效率可達到 37%)與顏色?
- (2) 什麼原因使 A 化合物升温有著特別的放光性質?

在文獻上鋅磷酸鹽的放光通常是位於 400 nm 左右,大致符合三種化合物短 波長的放光,但是把降溫(室溫至零下一百度)光致發光光譜圖做歸一化處理(圖 三十四),可以發現短波部分受到溫度的影響相當劇烈,代表短波部分主要貢獻不 是結構剛性處(鋅磷酸鹽)的放光。而對於具有螢光性的複合性材料在文獻上把 其發光機制分為:metal-based、linker-based、charge transfer 與 Guest-induced emission 四大項,而在 linker-based 放光中,化合物的螢光性來自結構中具芳香性 的配位基本身,且兩者的激發、放光波長與波型相近,所以我們觀察化合物中有 機配位基的來源 – TPB 的光致發光性質,可以發現其也有兩個放光特徵峰,分別 座落於 370 nm 與 550 nm 附近(圖三十五)與 A 系統化合物放光位置符合,且波 形相似,所以我們可以推測 A 系統放光均來自於有機胺 TPB:短波長為 TPB 本 身放光,而長波長的放光來自於 TPB 與 TPB 間的 π-π放光。

化合物	Α	В	С
化學式	[Zn <sub>4</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (TPB) <sub>2</sub> ] • 11H <sub>2</sub> O	[Zn <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (TP B) <sub>3</sub> ]· 2H <sub>2</sub> O	[Zn <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (PO 4) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> TPB)(TPB)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]
無機單元	196996996 196996995 196996995 19699695096		Jahrszahrszahrsz Verselene estere Jahrszahrszahrsz Verselene estere
維度	1D	0D	2D
鋅/磷	1/1	2/3	4/5
組成單元		e la construcción de la construc	
員環	4R	4R	4R & 8R
晶格常數	<i>a</i> =9.55Å , <i>b</i> =61.26Å , <i>β</i> =93.46°	$a=10.75\text{\AA}, \alpha=92.61^{\circ}$ $b=12.05\text{\AA}, \beta=101.68^{\circ}$	$a=13.57\text{\AA}$ , $b=10.22\text{\AA}$ , $\beta=98.97^{\circ}$
(Z)	$c=25.81\text{\AA}$ , $V=6560.02\text{\AA}^3$ , $Z=4$	$c=16.48\text{\AA}, \gamma=101.11^{\circ}$ $V=2044.31\text{\AA}^{3}, Z=2$	c=11.35Å, V=3569.79Å <sup>3</sup> , Z=4

表三、A、B和C化合物的比較



圖三十四、(a). Compound A 320nm 激發



(b).320nm 激發,低溫放光光譜(經歸一化)



圖三十五、比較各化合物的特徵峰與 TPB 的特徵峰,便可歸納三中化合物的放光皆屬於 文獻上四種放光機制的 Guest-induced emission 放光。

既然 π – π 作用力的改變會導致放光特徵峰有著藍移的現象,那探討作用力 的改變是增加亦或是減少也是重要的,所以我們自行製備了不同濃度的 TPB 乙醇 溶液樣品,在此的目的是希望模擬 TPB 分子間作用力強弱不同時,其特徵放光峰 的位置為何。在固態 TPB 分子間可以有效且近距離的堆疊,使其中的分子間作用 力極為強烈;而在溶液態時,TPB 的分子有溶劑分子的阻隔使作用力較微弱。在 不同濃度的溶液中,TPB 分子間的距離不同,使得分子間作用力也會不同。觀察 其光致發光圖譜(圖三十六),可以發現,固態時 TPB 以 440 nm 激發,最大放光 處在 555 nm;濃度 0.5 M 時以 370 nm 激發,放光在 540 nm 處;而濃度降為 0.005 M 時,以 305 nm 激發,放光在 520 nm 處,而這也證明了當分子間作用力變弱時, 激發波長會降低(亦即所需能量上升),放光會有著藍位移的現象產生,而與 A 的升溫放光光譜有著相同的現象。





所以可以總結以上幾點,對A與B的特殊升溫光致發光性質做個推測:由於 A與B擁有結晶水,而其對於骨架結構與配位官能基有氫鍵作用力,隨著溫度上 升,結晶水逐漸離去,氫鍵作用力逐漸減弱直到消失,使官能基之間的π-π作 用力逐漸減弱,使放光特徵峰有著藍位移的現象,在此,可以用一個模型來模擬 其推測:在溫度上升的同時,結晶水逐漸離去,造成結構中次級作用力改變,而 這也直接或間接的改變了能階,使放光的特徵峰有著藍位移的改變(圖三十七)。



圖三十七、升溫過程中,由於結晶水的離去,使得次級作用力的改變, 進而影響能接分布,使放光光譜藍移。

# 伍、 未來展望與應用

在本次的研究當中所合成的化合物 A,在放光的量子效率高達 37%,在變溫 放光的特性上也有著獨特的放光特性。此種材料不僅可取代價格極高的鑭系螢光 材料,其結構也較為穩定,不易崩解,是適合作為染敏太陽能電池的敏化染劑。 在合成的過程中,僅需可用簡易的「水熱合成法」,便可合成出結構性完整且具有 特殊放光特性的孔洞材料,是當今極具發展性的先進材料。

# 陸、 參考文獻

- Chang Y.C., Wang, S.L., (2012). From Stimuli-Responsive Polymorphic
   Organic Dye Crystals to Photoluminescent Cationic Open-Framework Metal
   Phosphate, J. Am. Chem. Soc., 134, 9848–9851.
- [2] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 2334.
- [3] T. K. Maji, K. Uemura, H. C. Chang, R. Matsuda, S. Kitagawa, Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 3269.
- [4] H. Furukawa, J. Kim, N.W. Ockwig, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 11650
- [5] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1330

## 柒、 附註

1. 氫鍵作用的範圍(donor --- acceptor : 2.4 ~ 3.0 Å)以及角度(約 160℃至 180°),超出則不列出。

本研究是合成金屬有機架構(MOF)材料,以TPB(1,2,4,5,tetra(4-pyridine)benzene)骨架配基,與磷酸根連接配位於鋅離子,形成無機螢光無鑭材料,在無機結構上有新穎性。