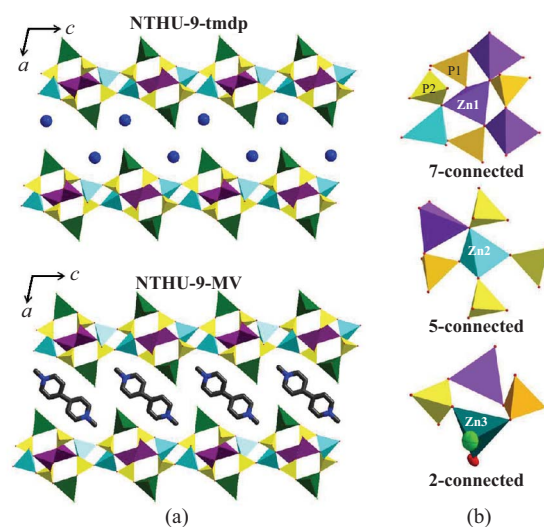


具有光致發光與光致變色性質的層狀材料： 深共熔溶劑中化學反應的新發現

清華大學化學系 黃惠琳 張佩琪 王素蘭

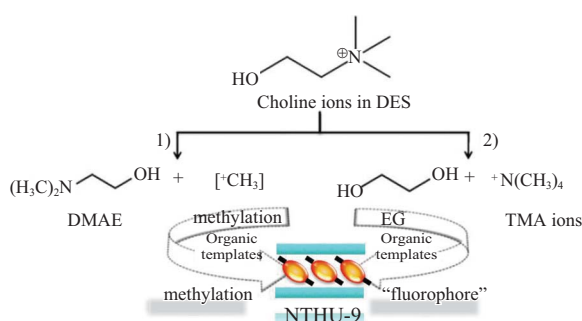
在合成新穎功能性物質的過程中，能夠兼具經濟與有環保效益，讓起始反應物種完全參與反應、避免使用含有毒性或具有揮發性的有機溶劑的反應，是合成化學家嚮往追求的途徑。在此考量下，以便宜的膽鹼 (choline) 為基底的深共熔溶劑 (deep-eutectic solven, DES) [1-4] 勿庸置疑是相當理想的。DES 具有高黏滯性、無揮發性、不具毒性，常被視為是離子液體 (ionic liquid, IL) 的一種，然而 DES 與 IL 本質上並不完全相同，因為 IL 的組成全是離子，DES 中既有離子也有分子，可說是介於一般分子溶劑與 IL 之間。因為 DES 是由兩種高熔點的有機固體形成的低熔點共晶而成—(1)離子性鹽類 (choline chloride；氯化膽鹼) (2)分子化合物 (尿素／尿素衍生物或羧酸) [2]，除了可以溶解許多低溶解度的金屬氧化物、易製備的優點外，價格更較 IL 低廉許多。在離子熱反應 (ionothermal reaction) 中，DES 不僅具生物分解性，還具多種用途 [5-7]。近來，以膽鹼為基底的 DES 在用於創造新穎功能性物質方面，有許多重要的進展 [3-4]。在離子熱反應條件下，常因組成中分子 (尿素或尿素衍生物) 分解，直接成為產物結構的建構單元，而增加了 DES 的用途與提升產物結構的多樣性 [1]。著名的例子包含了不含活化金屬的黃綠光奈米小管結構，及特殊的 MOF 儲氫材料 [3-4]。在以上提到的物質，結構內的橋基或模板等皆來自於 DES 中分子的成分。相較之下，DES 中的膽鹼離子被視為一個穩定成分，在過去的研究中，未曾被懷疑其有分解的可能性。直至今日，在以膽鹼為基底的 DES 中，膽鹼離子 $[I(CH_3)_3NC_2H_5OH]^+$ 的化學活性從未被探討過。

在開放性骨架的金屬磷酸鹽 (MPO) 系統中，我們使用氯化膽鹼與草酸水合物所組成的 DES 作為溶劑製備新穎的螢光粉材料 [4, 8]，於是繼黃綠光螢光粉 NTHU-7 [4] 之後，我們首度



圖一 NTHU-9 無機層的多面體圖。(a) 9-tmdp 層間失序化的膽鹼離子 (只有 N 原子可被定出) (上) 與 9-MV 層間的雙甲基化 bpy 分子。(b) 結構中三種不同連結形式的鋅四面體。藍色、綠色、與紅色圓球分別代表氮、氯與氧原子

合成到不含金屬活化劑的橘光螢光粉 NTHU-9 [9]，為一種含有機模板的層狀鋅磷酸鹽 (圖一)。過去，由羧酸與氯化膽鹼組合而成的 DES 被視為比尿素與氯化膽鹼的組合更穩定，一直不曾懷疑其在反應過程中會分解 [4, 10]。但是在 NTHU-9 結構的模板中，與我們預期的不同，在仔細檢查反應產物與反應後的濾液，我們鑑定出非預期的“成分”，引領我們發現膽鹼離子在離子熱條件下，同步發生兩條路徑的化學反應 (圖二)：(1) 膽鹼離子去甲基化 (demethylation)，成為 methylium (CH_3^+) 離子與 2-(dimethylamino)ethanol (DMAE)；(2) 膽鹼離子水解，形成乙二醇 (ethylene glycol, EG) 以及三甲胺 (trimethylamine)，其中三甲胺會進一步與 CH_3^+ 反應成為四甲基銨 (tetramethylammonium, TMA) 離子。而路徑 (1) 中



圖二 離子熱反應中,DES 中膽鹼離子可同時發生的兩條化學反應路徑: 1)膽鹼離子去甲基化以及有機模板的 N,N' -雙甲基化。2)膽鹼離子水解,形成 EG 分子後進入 NTHU-9 結構中,與有機模板形成螢光團

產生的 CH_3^+ 離子也會與起始物中的有機胺類 4,4'-三亞甲基二吡啶(4,4'-trimethylenedipyridine, tmdp)或 4,4'-聯吡啶(4,4'-bipyridine, bpy)反應,形成 N,N' -dimethylated 模板,意即 $[(CH_3)_2tmdp]^{2+}$ 與 $[(CH_3)_2bpy]^{2+}$, 由於這兩種物質出現,成為 NTHU-9 結構中的模板,讓我們得到第一個兼具光致發光與光致變色雙性質的金屬磷酸鹽,不僅帶領我們在 MPO 系統中朝新穎螢光粉的製備更進一步,還使我們能發現 DES 內未曾被探索過的化學本質。

NTHU-9 是在氯化膽鹼與草酸水合物的 DES 中反應所得到的層狀鋅磷酸鹽,具有獨特的二維結構(圖一)。無機層 $[Zn_3Cl(H_2O)(PO_4)_2]^-$ 的 Zn/P 比例異常高,推測是因為 ZnO 在 DES 中有著較一般分子溶劑還要高的溶解度[2c]。根據文獻報導[11],帶負電荷的 $ZnPO$ 骨架其 Zn/P 的比例分佈於 $(n-1)/n$, 1, $(n+1)/n$ 的範圍($n=2$ 至 6);針對每一項個別比例,分別會有一個至多個化合物相對應,唯獨最高的比例 Zn/P = 3/2 除外,而如今此空缺已可由 NTHU-9 代表[12]。 $[Zn_3Cl(H_2O)(PO_4)_2]^-$ 包含了三個獨立位置的四面體 Zn^{2+} 金屬中心: $Zn(1)O_4$ 為七連結,與四面體 PO_4 連結後再透過 Zn-O-Zn 連接而形成三員環(3R)無限鏈,這是 Zn/P 高比例情形下罕見的一種結構形式[13]。 $Zn(2)O_4$ 為五連結,與 PO_4 相連後形成梯狀的 4R 無限鏈;至於 $Zn(3)O_2Cl(H_2O)$ 則是一種稀有的二連結外吊式四面體,其頂點上的氯離子(Cl⁻)朝向層間,無機層間填充了膽鹼離子(原本 DES 中的離子成分

之一)、EG 分子(直接由膽鹼產生,參見下文)、以及 $[(CH_3)_2tmdp]^{2+}$ 與 $[(CH_3)_2bpy]^{2+}$ 陽離子(有機胺反應物被甲基化),導致出兩種層間成分不同的化合物:NTHU-9-tmdp 與 NTHU-9-MV(此後簡寫為 9-tmdp 與 9-MV)。

在 9-tmdp 結構內,所有位於層間的模板皆失序化,難以從電子雲密度圖中定出,因此它們的存在是經由元素分析、熱重分析、 ^{13}C 固態 NMR 等光譜測量確認。於實驗過程中,當開啓反應容器時,我們注意到一股不尋常的氣味,懷疑是 DMAE,而 DMAE 的存在已於濾液中被偵測到,並且也在後續實驗中證實。反應濾液內 DMAE 的出現,意味著 DES 中的膽鹼離子被去甲基化;此外於 9-tmdp 的電子撞擊質譜(electron-impact mass spectra; EIMS)分析中,我們發現未預期的質量碎片,可對應至甲基化的 tmdp。於是我們假定 tmdp 並非如一般狀況下被僅僅是質子化,而是被反應中直接產生的 CH_3^+ 雙甲基化,形成 $[(CH_3)_2tmdp]^{2+}$ 陽離子,並以次要的客體物種出現在 9-tmdp 內(主體物種/模板是膽鹼離子)。為了驗證此反應機制,我們將 tmdp 置換成 bpy,得到與 9-tmdp 等結構的 9-MV 後,可直接從電子雲密度圖中辨識出雙甲基化的 bpy 分子(圖一)。相對於 9-tmdp, $[(CH_3)_2bpy]^{2+}$ 是 9-MV 中主要的客體離子。因此,圖二的路徑(1),也就是膽鹼離子去甲基化形成 DMAE,以及有機胺試劑的 N,N' -雙甲基化過程就被驗證了。

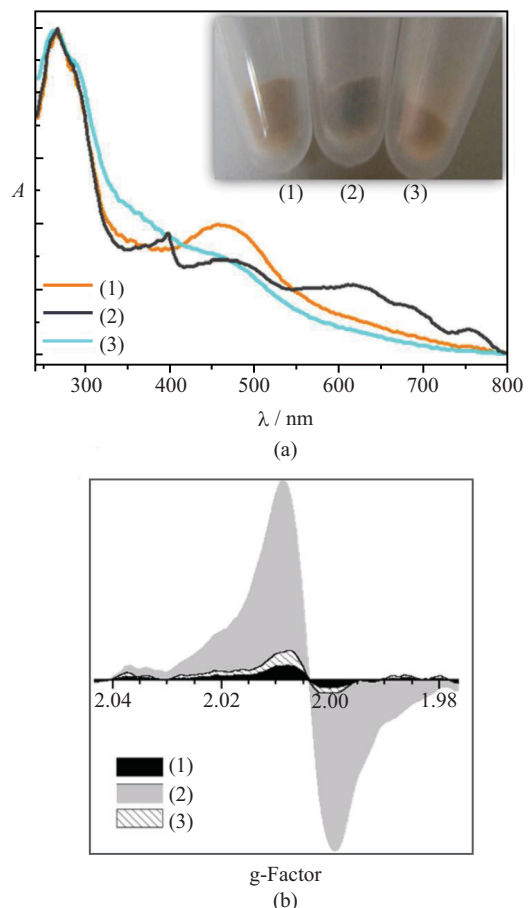
由變溫粉末 X 光繞射實驗顯示,9-tmdp 結構可穩定至 270°C,9-MV 結構則可穩定至 350°C。然而 TGA 測量結果顯示在更低的溫度時,就有重量損失。後來由 ^{13}C 固態 NMR 證實 9-MV 結構中存在著 EG 分子,此現象可假定是 EG 分子的損失(EG 分子也存在於 9-tmdp 與 9-MV 的反應濾液中)。從 TG 曲線中的前段熱重損失可大致決定兩化合物中 EG 分子的量:至 250°C,9-tmdp 中約有 1.5%;至 330°C,9-MV 中約有 4.3%。據此,我們推算:9-tmdp 的化學式中約有 0.15 EG,而 9-MV 的化學式中則約有 0.4 EG。在越高溫下連續的熱重損失可歸因於 $[Zn_3Cl(H_2O)(PO_4)_2]^-$ 層上配位水的除去,接著結構便隨之瓦解。

EG 分子來源是甚麼呢?在考慮氯化膽鹼可進行化學反應的可能性後[14],我們推測:DES

中的水分子（來自於草酸水合物）得以讓膽鹼離子進行水解以產生 EG 分子。而進一步在相似但不含磷來源的離子熱反應中，可證實由 DES 轉變而來的 TMA 離子；此離子熱反應生成了透明的 $(\text{TMA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體[15]，也就是說 TMA 確實是來自於 DES。這些發現相當肯定的驗證了圖二中的路徑(2)，也就是膽鹼離子轉變成為 EG 分子後，部分進入 NTHU-9 結構內、部分則殘留在濾液中。這是首度觀察到以膽鹼為基底的 DES 可產生特殊的有機反應。

化合物 9-MV 是第一個具有 $[(\text{CH}_3)_2\text{bpy}]^{2+}$ 離子的金屬磷酸鹽結構，其中 $[(\text{CH}_3)_2\text{bpy}]^{2+}$ 是眾所周知的甲基紫精(methyl-viologen; MV^{2+})。在大多數含 bpy 的 MPO 結構中，bpy 分子傾向於以架橋基的方式配位至骨架上[16]，作為有機模板的例子則相當少[17]，更遑論 bpy 的 N,N' -雙甲基化。當暴露在 X 光之下（粉末繞射實驗所用 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ），9-MV 原本的橘色會立即轉變為灰色（圖三(a)），也就是說， MV^{2+} 陽離子被還原成為 $\text{MV}^{\cdot+}$ 自由基。9-MV 中出現的自由基可從 UV-Vis 漫反射光譜中證實，光譜中較尖銳的波峰(398 nm)與較寬廣的波峰(620 nm)皆是輻照後產生的 $\text{MV}^{\cdot+}$ 自由基的特徵[18]。將灰色粉末樣品在空氣中於 200°C 下加熱 12 小時可回復成橘色，暗示著 $\text{MV}^{\cdot+}$ 自由基已氧化回到 MV^{2+} 陽離子。此光致變色的逆轉變幾乎完成，可由 EPR 測量得證（圖三(b)）。與其他具有 MV^{2+} 陽離子，卻可以僅由 UV 或可見光便可使 MV^{2+} 還原成 $\text{MV}^{\cdot+}$ 自由基的結構相比，9-MV 有較高的能量門檻，可能的解釋為 9-MV 中有較長的能量傳遞路徑。電荷傳遞路徑假定是在 MV^{2+} 離子與 $[\text{Zn}_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2]^-$ 層間最近的 N^+Cl^- 之間，此距離在 9-MV 中為 $4.83 \text{ \AA}$ ，但在可由 UV 活化的光致變色系統中，此距離卻小於 $3.5 \text{ \AA}$ [19]，顯然在 9-MV 中明顯較長。

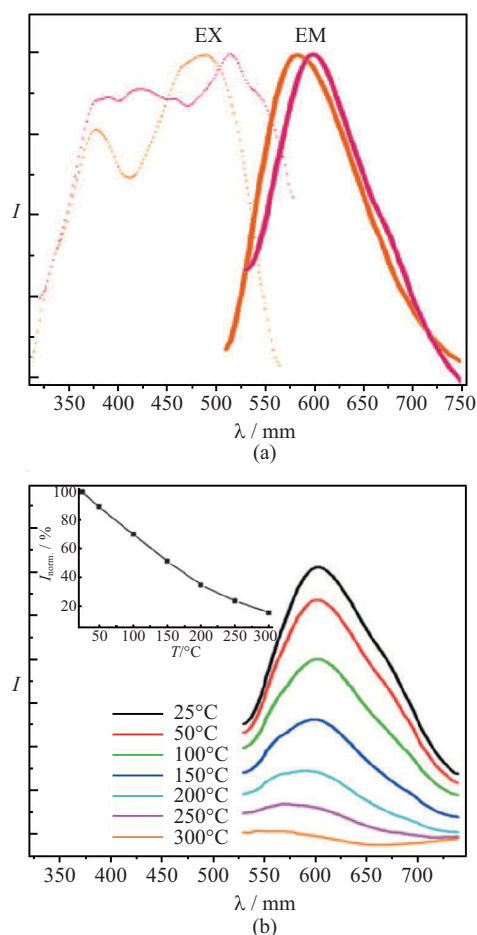
有機模板金屬磷酸鹽層狀化合物 NTHU-9，是第一個無金屬活化劑的橘光螢光粉。其激發光譜異常寬廣，範圍在 $350\sim 550 \text{ nm}$ 。9-tmdp 的放光波峰中心為 600 nm ，9-MV 的放光中心則為 580 nm （圖四(a)）。根據我們先前關於綠光與黃光 MPOs 的研究[4, 8]，當 tmdp 以模板形式侷限於奈米尺寸的孔洞時，將成為敏化劑，於是在 NTHU-9 層間扮演了額外的角色。在我們發現深紅色黏滯的濾液經稀釋後也可放出橘



圖三 9-MV 的 UV/Vis 漫反射光譜與粉末 EPR 光譜。(1)初始樣品。(2) X 光輻照後樣品。(3)輻照樣品加熱後之結果

光，於是我們推測 9-tmdp 與濾液之間應具有相同的放光來源。我們將 EG 與反應起始物混合在一起來模擬濾液，結果發現即使是簡單的 tmdp 與 EG 的組合，在加熱至 180°C 之後也會產生與濾液相同的橘光，類似的現象也同樣發生於 9-MV。根據這些事實，我們推斷 EG 與 tmdp（或 bpy）在模擬的濾液中，會產生交互作用而形成螢光子 (fluorophore)，此種螢光子也在 9-tmdp 中的 EG 與 $[(\text{CH}_3)_2\text{tmdp}]^{2+}$ 或 9-MV 中的 EG 與 $[(\text{CH}_3)_2\text{bpy}]^{2+}$ 之間產生。在固態的 9-tmdp 與 9-MV 中，由於 EG 含量不多，因此隨著加熱此螢光團的量便會迅速減少，這也可解釋為何溫度升高後，放光強度會異常快速的銳減（圖四(b)）。

總結以上，我們展示了以 DES 合成的無金屬活化劑的橘光螢光粉，NTHU-9。它也是金屬磷酸鹽系統中第一個具有雙重光致性質的化合物。此外，DES 的多用途性也被發現可延伸至常



圖四 NTHU-9 的 PL 光譜。(a)激發（虛線）與放光（實線）光譜。紅色表示以 510 nm 激發的 9-tmdp；橘色表示以 490 nm 激發的 9-MV。(b) 9-tmdp 的變溫放光光譜，左上方插圖顯示放光強度隨溫度的衰減

用且穩定的膽鹼離子，其首度被發現可同時進行兩種化學反應路徑：一種路徑是形成 CH_4^+ ，可導致有機胺模板的 N,N' -雙甲基化而使化合物具有光致變色性質；另一種路徑是水解形成 EG 進入 NTHU-9 的結構當中成為螢光團，而導致 NTHU-9 的橘光性質。不僅如此，這項研究，更開發了一項以膽鹼為基底的 DES，作為原位反應中甲基化試劑的來源，有利於未來進行更多關於如何控制製備新穎功能性材料的機會。

參考文獻

- [1] a) E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald and R. E. Morris, *Nature*, **430**, 1012 (2004); b) E. R.

Parnham, E. A. Drylie, P. S. Wheatley, A. Slawin and R. E. Morris, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4962 (2006).

- [2] a) A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed and V. Tambyrajah, *Chem. Commun.*, **71** (2006); b) A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies and R. K. Rasheed, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9142 (2004).
- [3] J. Zhang, T. Wu, S. Chen, P. Feng and X. Bu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 3486 (2009).
- [4] P. C. Jhang, Y. C. Yang, Y. C. Lai, W. R. Liu and S. L. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 742 (2009).
- [5] a) R. E. Morris, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 442 (2008); b) R. E. Morris, *Chem. Commun.*, 2990 (2009).
- [6] Y. P. Xu, Z. J. Tian, S. J. Wang, Y. Hu, L. Wang, B. C. Wang, Y. C. Ma, L. Hou, J. Y. Yu and L. W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3965 (2006).
- [7] J. Zhang, S. Chen and X. Bu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 5434 (2008).
- [8] a) Y. C. Liao, C. H. Lin and S. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9986 (2005); b) Y. C. Yang and S. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 1146 (2008).
- [9] P. C. Jhang, N. T. Chuang and S. L. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4200 (2010).
- [10] M. F. Tang, Y. H. Liu, P. C. Chang, Y. C. Liao, H. M. Kao and K. H. Lii, *Dalton Trans.*, 4523 (2007).
- [11] R. Murugavel, A. Choudhury, M. G. Walawalkar, R. Pothiraja and C. N. R. Rao, *Chem. Rev.*, **108**, 3549 (2008).
- [12] Excluding the neutral compounds $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$.
- [13] a) S. Neeraj, S. Natarajan and C. N. R. Rao, *Chem. Mater.*, **11**, 1390 (1999); b) Y. Xing, Y. Liu, Z. Shi, P. Zhang, Y. Fu, C. Cheng and W. Pang, *J. Solid State Chem.*, **163**, 364 (2002).
- [14] R. A. Kozlovsky, V. F. Shvets and M. G. Makarov, *Org. Process Res. Dev.*, **3**, 357 (1999).

- [15] K. Hasebe, H. Mashiyama, N. Koshiji and S. Tanisaki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **56**, 3543 (1987).
- [16] a) W. K. Chang, R. K. Chiang, Y. C. Jiang, S. L. Wang, S. F. Lee and K. H. Lii, *Inorg. Chem.*, **43**, 2564 (2004); b) C. M. Wang, C. H. Liao, H. M. Kao and K. H. Lii, *Inorg. Chem.*, **44**, 6294 (2005).
- [17] S. H. Huang, C. H. Lin, W. C. Wu and S. L. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 6124 (2009).
- [18] T. M. Bockman and J. K. Kochi, *J. Org. Chem.*, **55**, 4127 (1990).
- [19] G. Xu, G. C. Guo, M. S. Wang, Z. J. Zhang, W. T. Chen and J. S. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 3249 (2007).