

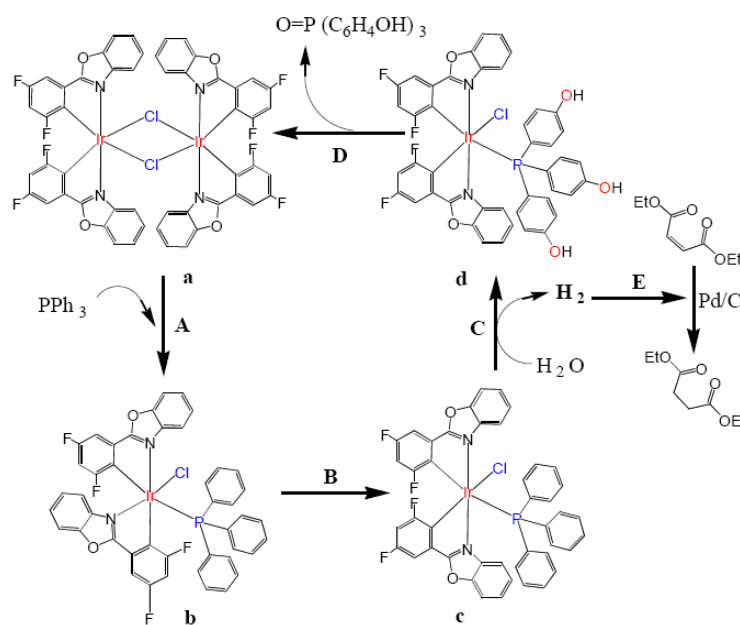
國立屏東教育大學化學生物系

結構化學與應用材料研究室近五年研究內容說明

研究室主持人：陳存仁 教授

本研究室近年來積極投入化學分子學理與應用特性研究，五年內執行三件國科會計畫 (NSC 99-2113-M-153-001、98-2113-M-153-001 與 NSC 95-2113-M-153-001-MY3)、二件教育部計畫(台顧字第09607177778K號)與一件經濟部金屬中心計畫，計畫研究成果發表於*Inorganic Chemistry*等期刊。

國科會計畫 NSC 99-2113-M-153-001 研究內容為應用銥金屬錯合物將水熱裂解釋放氫氣，銥金屬錯合物熱裂解水產氫現象首見於筆者之研究團隊，此計畫已完成在學理研究方面之探索，其中銥金屬錯合物可以促使水分子攻擊反極性芳香烴釋氫(Water Attack Umpolung Aromatic Systems to Release Hydrogen)，此現象之特徵為水在 100°C 以下由觸媒裂解產生氫氣，且不需介入光能；此研究已完成水熱裂解釋放氫氣之催化反應迴圈(圖一)，催化循環圈之路徑包含四個主要步驟，分別為 A：觸媒 **a** 與被氧化物結合形成介穩態中間物 **b**，然後 B：此介穩態中間物自行轉變成穩態中間物 **c**，接著 C：穩態中間物 **c** 受水分子之親核性攻擊轉變成產物 **d** 並釋放出氫氣，最後 D：產物 **d** 釋出被氧化物結合而回到觸媒 **a**；此研究使用理論計算法輔助研究其學理特徵，研究發現水之親核性攻擊現象必須在觸媒與氧化物結合所形成之中間物之分子內電荷分離(intramolecular charge separation (ICS))達到某種臨限值以上，方可引發苯環系統極性逆轉(Umpolung)；相關研究成果已完成論文之撰寫並提交美國化學會會誌(ACS)發表。

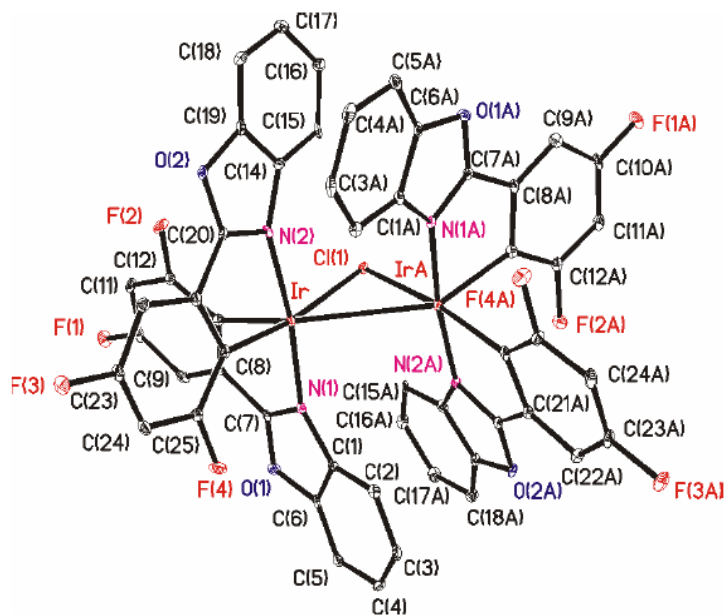


圖一、銥金屬錯合物將水熱裂解釋放氫氣之催化反應迴圈。

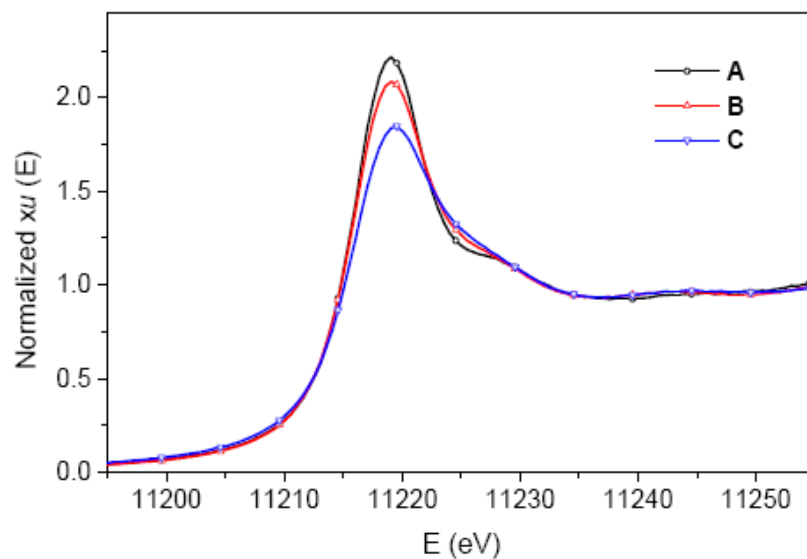
國科會計畫 98-2113-M-153-001、NSC 95-2113-M-153-001-MY3 與相關研究計畫完成多項研究結果並發表於數種論文期刊，分別敘述：

1. **Tsun-Ren Chen***, Hsiu-Pen Lee, Jhy-Der Chen, and Kelvin H.-C. Chen (2010): An $18+\delta$ Iridium Dimer Releasing Metalloradical Spontaneously. *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 9458–9461, (SCI, IF = 4.081)

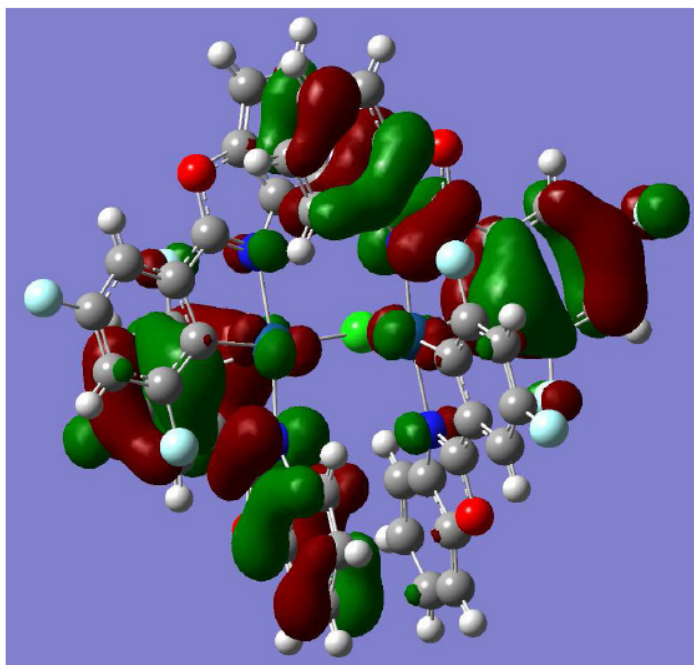
本論文發表一種非典型之雙核銥金屬錯合物(圖二)，其銥金屬價電子數介於 18 與 19 之間($18+\delta$)，中心金屬原子電荷價由規一化銥金屬 K-edge 之 X-Ray 吸收光譜 (the normalized X-Ray absorption near edge structure (XANES) spectra at the Ir K-edge) 所確認(圖三)；理論計算顯示其單電子軌域 (Singly Occupied Molecular Orbital, SOMO) 分佈於配位基上(圖四)，因此其單電子物種之自由基特性傾向有機分子自由基(銥金屬所造成之自旋分裂不明顯) (圖五 a)，此物質於溶液中會發生自解離而形成金屬自由基(metalloradical)，其單電子分佈由有機配位基轉向中心金屬原子，因此單電子受銥金屬之自旋分裂轉為明顯(圖五 b)，此種金屬自由基具有多種特徵，例如活化碳-氫鍵(carbon-hydrogen bond activation, CHA)與活化碳-碳鍵(carbon-carbon bond activation, CCA)，CHA 作用例如將不飽和酮 chalcone 轉變成二酮類 dibenzoylmethane，所形成之二酮類直接經由自由基反應配位到銥金屬上(圖六之結構 4)，CCA 作用例如將醛類 3,5-dibromobenzaldehyde 之碳-碳鍵解離而進行氧化加成與重排插入反應形成重組產物(圖六之結構 5)



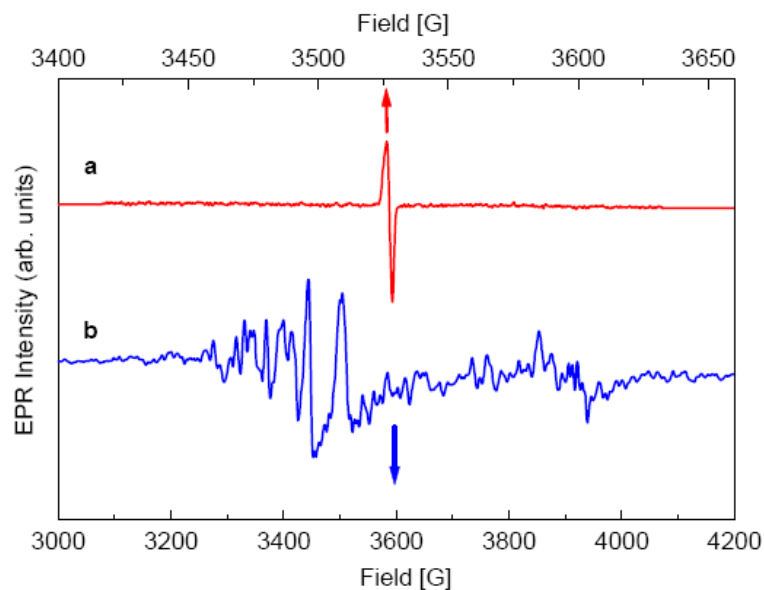
圖二、具有 $18+\delta$ 結構之雙核銥金屬錯合物。



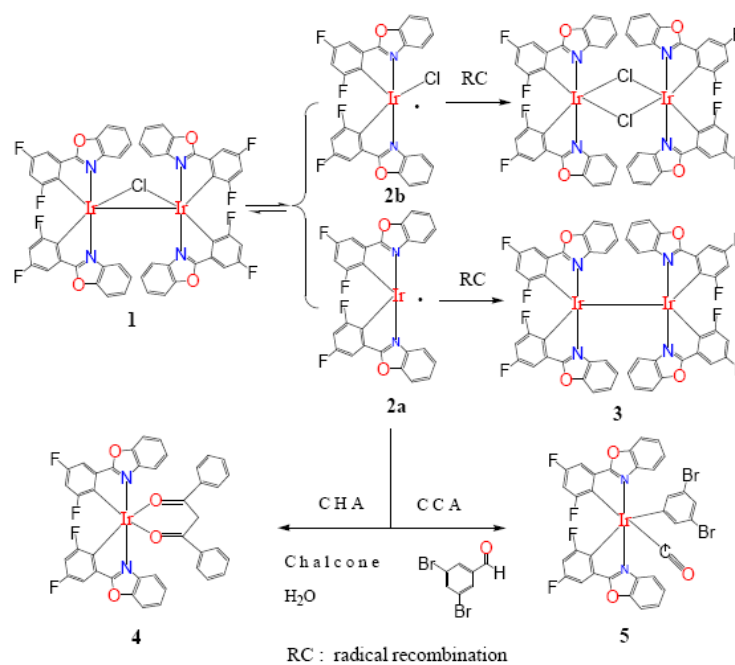
圖三、銜金屬 K-edge 之 X-Ray 吸收光譜，其中 A 為 Ir^{+3} 、C 為 Ir^{+2} 、B 為 $18+\delta \text{Ir}$



圖四、具有 $18+\delta$ 結構之双核銜金屬錯合物之 SOMO。



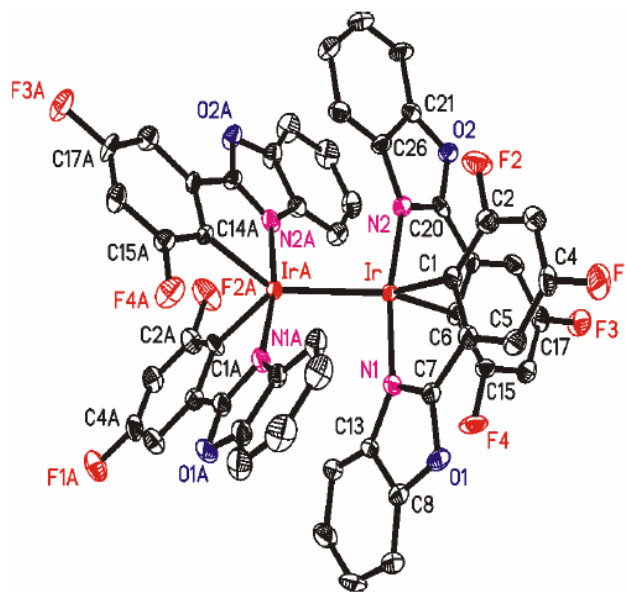
圖五、具有 $18+\delta$ 結構之双核銥金屬錯合物之 EPR 光譜



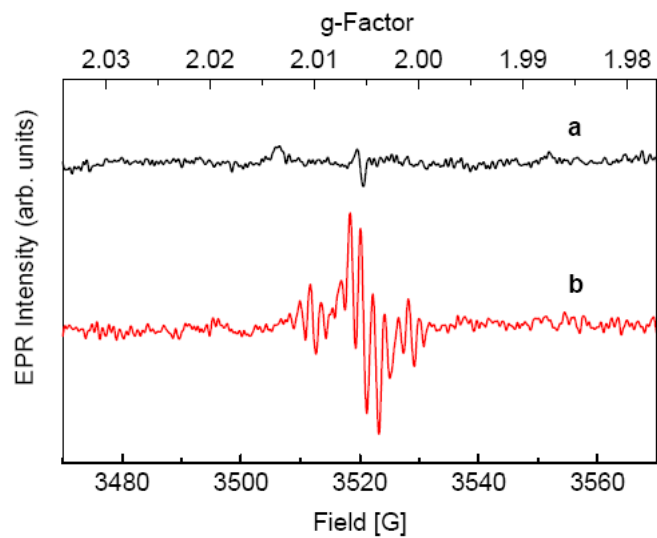
圖六、具有 $18+\delta$ 結構之双核銥金屬錯合物自解離而形成金屬自由基，其金屬自由基發生合併現象(RC)、活化碳-氫鍵(CH A)與活化碳-碳鍵(CCA)。

2. Hsiu-Pen Lee, Yi-Fen Hsu, **Tsun-Ren Chen***, Jhy-Der Chen, Kelvin H.-C. Chen, and Ju-Chun Wang, (2009): A Novel Cyclometalated Dimeric Iridium Complex, $[(dfpbo)_2 Ir]_2$ ($dfpbo = 2-(3,5\text{-difluorophenyl)benzoxazolato-N,C}^{2'}$), Containing Unsupported Iridium(II)-Iridium(II) Bond. *Inorganic Chemistry*, **2009**, 48, 1263–1265. (SCI, IF = 4.657)

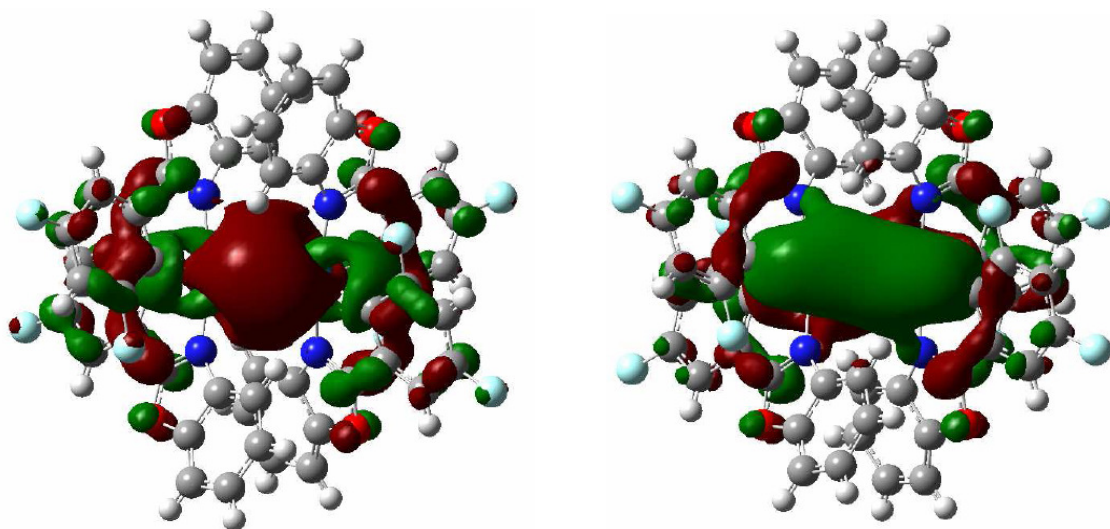
本論文發表一種罕見的無支撐雙核二價銱金屬錯合物 (unsupported iridium(II)-iridium(II) bond) (圖七)，其中無支撐雙核二價銱金屬錯合物在中性常溫溶液系統中會自發解離(spontaneously dissociated)出金屬自由基(metalloradical, $[Ir(dfpbo)_2]^*$)不需光能與電解能之介入(圖八)，此種金屬自由基展現多種反應樣貌，可衍生出多種新型態之結構物質，在觸媒化學與生化機構的探索領域裡具有相當大的發展潛力，在此論文中包括此系列物質之合成、生成機構與反應特定之探討、結構解析探討、金屬自由基產生等相關資料；循環伏安儀資料(cyclic voltammogram, CV)顯示其氧化電位相當低(0.12 V 相對於 Fc/Fc^+)，此意味其外圍電子極易脫離，理論計算模型(DFT)顯示其最高佔有分子軌域(HOMO)組成為 35% $d(Ir)$ +65% π (ligands)，其最低未佔有分子軌域(LUMO)組成為 24% $d(Ir)$ +76% π (ligands)，HOMO 與 LUMO 電子主要分佈於銱金屬雙核之間(圖九)，因此外圍電子易自此脫離而造成銱金屬間之鍵級下降而自解離形成金屬自由基。



圖七、無支撐雙核二價銱金屬錯合物。



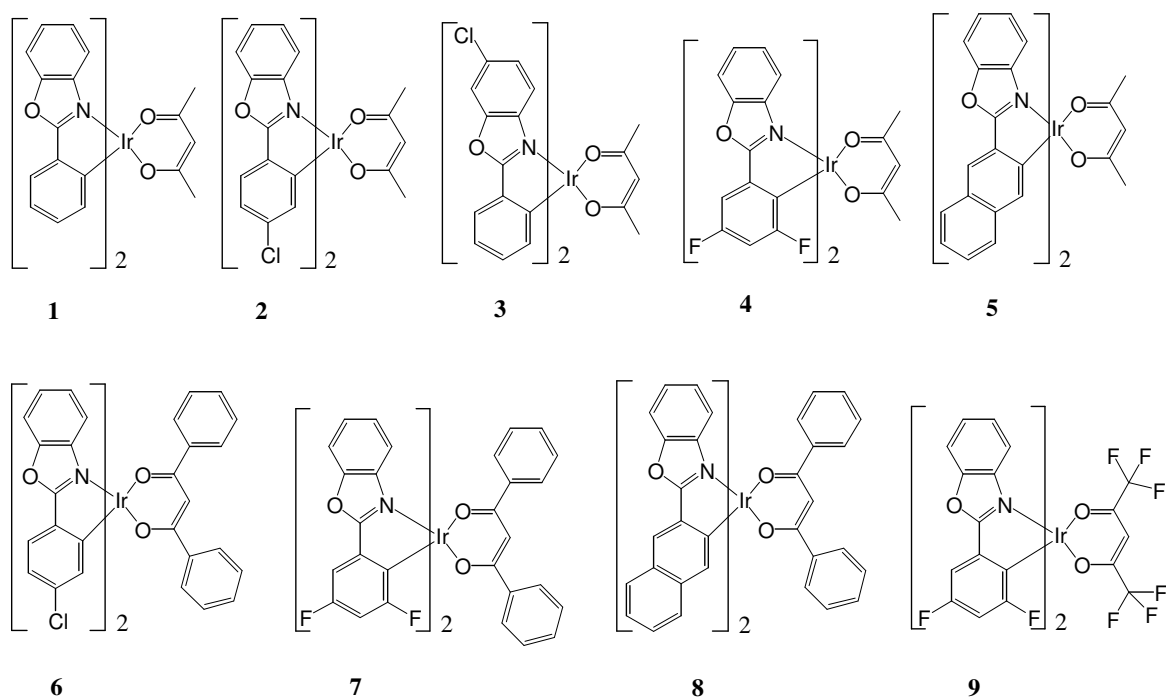
圖八、無支撐雙核二價銦金屬錯合物之 EPR 光譜



圖九、無支撐雙核二價銦金屬錯合物之 HOMO(左)與 LUMO(右)之電子分佈。

3. **Tsun-Ren Chen*** (2008): Synthesis and Characterization of Cyclometalated Iridium(III) Complexes Containing Benzoxazole Derivatives and Different Ancillary Ligands. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2008**, 693, 3117-23130. (SCI, IF = 2.347)

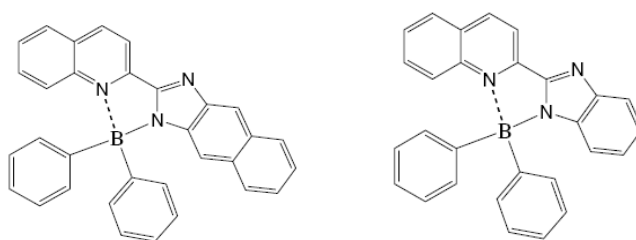
本論文發表五種新型環金屬配位基、五種氯橋接雙核銥金屬錯合物與九種含輔助基團(ancillary Ligands)之單核環銥金屬錯合物(圖十)之研究，包含其合成、結構特徵、分子基本態(ground state)與激發態(excited state)之軌域組態與躍遷型態、環境效應與其他分子特性 (Lifetime, PL, CV, Φ_f)等相關內容；部分錯合物展現強烈之環境依存性，例如磷光量子效率與溶劑極性與溫度有明顯之關聯性，而此關聯性又與分子結構有密切關係；其中輔助基團之特性明顯影響整體分子之電化學、光化學與光物理性質，也會影響分子對溫度與溶劑極性之敏感度；此外，輔助基團會影響分子於受激躍遷時之旋軌耦合程度而造成許多特殊現象，此種環境依存性可應用於環境化學與生化機構的探索。



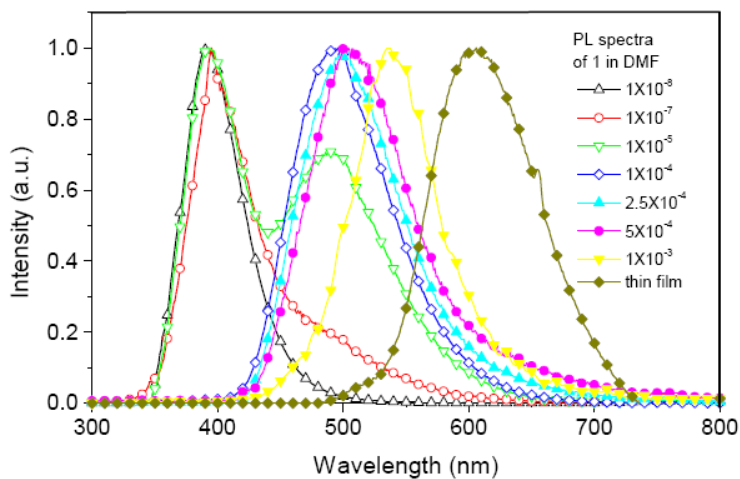
圖十、含有 benzoxazole 衍生物為環金屬配位基之單核環銥金屬錯合物。

4. **Tsun-Ren Chen***, Rong-Hong, Chien, Anchi Yeh, and Jhy-Der Chen
 (2006): Synthesis, characterization and Electroluminescence of B(III) compounds:
 BPh₂(2-(2-quinolyl)naphtho[b]imidazolato) and BPh₂(2-(2-quinolyl)benzimidazolato).
Journal of Organometallic Chemistry, **2006**, 691, 1998-2004. (SCI, IF =
2.347)

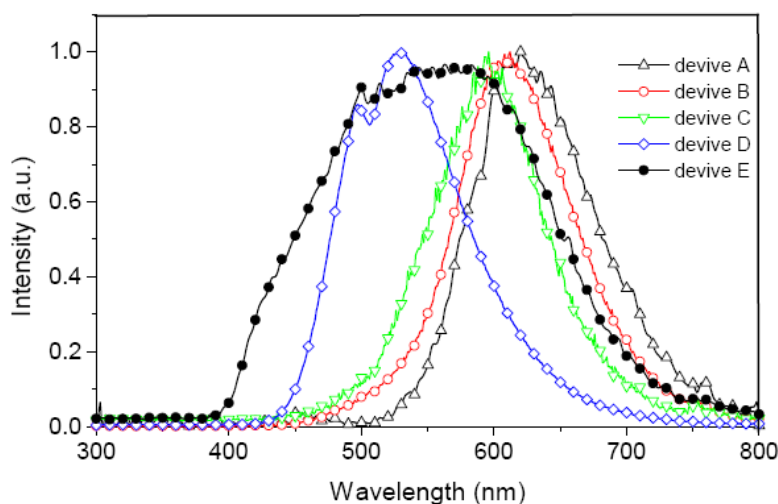
本論文發表數種新型硼化合物的研究(圖十一)，包含其合成、分子結構特徵與光譜特性之探討，此類物質展現明顯之溶劑效應與濃度效應，這些化合物之發光特性相當特殊，其光激發光光譜可涵蓋全部可見光區(圖十二)，此特性可應用為廣範圍之發光標示劑；此材料被成功地應用於有機發光二極體測試面板之製作以探討其光電轉換特性，其電激發光光色涵蓋可見光區之全域波長(圖十三)，可作為紅光、綠光、藍光與白光材料。



圖十一、新型硼化合物



圖十二、新型硼化合物之光激發光光譜



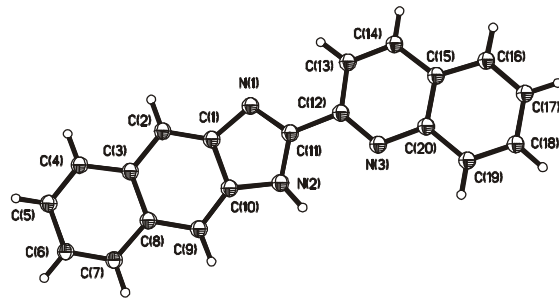
圖十三、含有新型硼化合物之有機發光二極體測試面板之電激發光光譜

5. **Tsun-Ren Chen***, Rong-Hong Chien, Ming-Shiun Jan, Anchi Yeh*, and Jhy-Der Chen* (2006): Syntheses and structures of new luminescent B(III) complexes: BPh₂(2-(2-pyridyl)naphtho[b]imidazole) and BF₂(2-(2-pyridyl)naphtho[b]imidazole). *Journal of Organometallic Chemistry*, **2006**, 691, 799-804. (SCI, IF = 2.347)

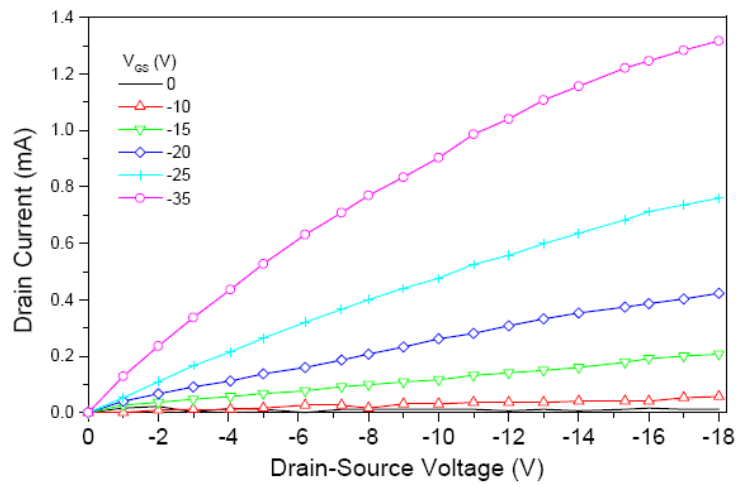
本論文發表數種新型配位基與新型硼化合物 [BPh₂(2-(2-pyridyl)naphtho[b]imidazole) 與 BF₂(2-(2-pyridyl)naphtho[b]imidazole)] 的合成，探討其分子結構特徵與光譜特性，此材料被成功地應用於有機發光二極體測試面板之製作以探討其光電轉換特性，其測試面板光色隨電場變化而轉換，發光波長位於可見光之長波區域，可作為紅光與橘光材料。

6. **Tsun-Ren Chen***, An-Chi Yeh, Jhy-Der Chen (2005): A new imidazolylquinoline for organic thin film transistor. *Tetrahedron Letters*, 46, 1569-1571. (SCI, IF = 2.660)

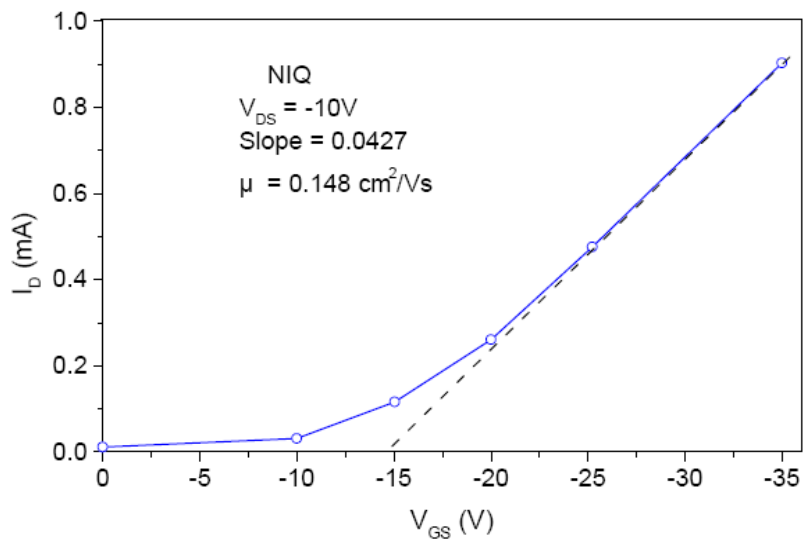
本論文發表新化合物 2-(naphtho[3,4]imidazol-2-yl)quinoline 的合成與分子結構特徵之研究(圖十四)，論文探討晶格分子堆疊與電核傳輸之關聯性，此新化合物被作為有機薄膜電晶體活性材料成功地製成有機薄膜電晶體元件並測試出其場效特性(圖十五)，此分子屬於正型有機半導體材料(p-type)，具有可受電場感應而導致電洞聚集的特性且具有相當高之電洞傳輸特性，其載子移動率(carrier mobility, μ_{FET})為 0.148cm²/V-s(圖十六)，電氣操作特性位於積荷域 (accumulation regime) 或稱加強型操作模式(enhancement mode)，此論文開創新類型之有機薄膜電晶體活性材料。



圖十四、有機薄膜電晶體活性材料分子結構



圖十五、有機薄膜電晶體元件之場效特性



圖十六、有機薄膜電晶體元件之載子移動率

教育部計畫：工程及科技教育精進教學計畫(台顧字第 09607177778K 號)

經由本計畫完成工程及科技教育相關設施之建立，並開設平面顯示器學理與相關背景之課程，包含液晶平面顯示器原理、有機發光二極體平面顯示器原理、電晶體原理與有機薄膜電晶體原理等；在實作課程部份則是訓練學生使其精練於此相關之應用技術，包含材料合成、材料純化技術、基板製作技術、精密洗淨技術、塗佈技術、真空原理與真空鍍膜技術、封裝技術與面測試技術等。

教育部計畫：太陽能教學計畫

經由本計畫完成太陽能教學相關設施之建立，並規劃相關教學課程。

經濟部金屬中心計畫：平面顯示器背光板技術開發

本計畫目標為開發明亮、精簡、輕巧、可曲撓之高效率平面光源作為背光模組之光源，在此目標下設定冷光板材料之改質與研發、高效率薄型冷光板之製作與冷光板最佳化驅動等三項子題，內容包含軟質透明電極之表面改質、介電樹脂介電常數之調控、多色螢光粉之微粒分散技術、冷光板均勻性塗佈與多層膜厚控制、層間界面之電氣特性匹配、層間界面之物理特性匹配、飽和驅動頻率分析與電場均勻性分佈分析等關鍵技術之探索與突破來達到三項子題之目標而完成本計畫之整體總目標，這些關鍵技術之探索與突破是經由現行技術與設備之整合與提升而實現。

其他(學術與技術服務)：

1. 擔任2010、2009、2005年ACS期刊“*Inorganic Chemistry*”論文審稿人。
2. 擔任2008年John Wiley & Sons期刊“*Applied Organometallic Chemistry*”論文審稿人。
3. 擔任2010年國家型能源計畫「我國氫能產業化策略」諮詢專家
4. 擔任2007年經濟部工業局「輔導律勝科技計畫」期末查訪專家
5. 擔任2007年經濟部工業局「輔導新揚科技計畫」期末查訪專家
6. 擔任2010年「公共建築太陽光電系統示範設計應用設置計畫」屏東縣新埤國小委託技術服務案審查委員
7. 擔任2010年「公共建築太陽光電系統示範設計應用設置計畫」屏東縣枋寮國小委託技術服務案審查委員
8. 擔任2010年「公共建築太陽光電系統示範設計應用設置計畫」屏東縣東海國小委託技術服務案審查委員
9. 擔任2010~2013年屏東縣政府公害糾紛調處委員會委員