

2025年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號	030004
參展科別	化學
作品名稱	探究螢光單體分子對激發複合體發光性質的影響及其應用
得獎獎項	一等獎 美國國際科技展覽會 ISEF
就讀學校	臺北市立第一女子高級中學
指導教師	汪根欉 許名智
作者姓名	陳筠臻
關鍵詞	<u>分子內電荷轉移 、 電子能階 、 激發複合體</u>

作者簡介



我是一名熱愛科學的高中生，對於探索生活中的科學現象很有興趣，學校的實驗課，我經常獲得師長稱許，考上科學班後，一直期待自己有機會與世界各國共同愛好科學的同儕交流，為了這一天的到來，我已準備好能自在溝通的英文能力。這是我第一次參加台灣國際科展，也希望能在這次參展過程中收穫滿滿，將我的研究作品介紹給大家！

2025 年臺灣國際科學展覽會

研究報告

區別：北區

科別：化學

作品名稱：探究螢光單體分子對激發複合體發光性質的影響
及其應用

關鍵詞：分子內電荷轉移、電子能階、激發複合體

編號：

中文摘要

本研究設計與合成一系列的電子供體分子，以研究分子單體的化學結構對於所形成的激發複合體光物理性質的影響。五個所設計的供體分子已被成功的合成並確定均具有分子內電子轉移的性質，其躍遷偶級距變化分布範圍在 17.6-28.6 D 之間。將此五個供體分子分別與兩種電子受體分子在溶液聚集在一起，利用在長波長處所新生的螢光發光，推測激發複合體的形成。研究的成果並顯示，具有類似三角形結構的供體分子將更容易形成激發複合體，而具有棒狀結構的分子則較不易形成之。此成果有效的提供有關於單體分子結構的設計對於所需激發複合體光物理性質的影響，形成可快速地提供各式不同發光波長的材料，將可作為在發光二極體發光層材料、螢光感測器、生物成像等領域需求時的分子設計藍圖與指引。

Abstract

This study designs and synthesizes a series of electron-donating monomers in an attempt to form exciplexes with known electron-withdrawing molecules, to investigate the influence of the chemical structure of monomers on the photophysical properties of exciplexes. The five designed electron-donating molecules exhibit intramolecular charge transfer effects. Changes in transition dipole moments were obtained using the Lippert-Mataga model, with values ranging from 17.6 to 28.6 D. Moreover, the electronic energy levels of these five molecules were estimated through molecular simulations and electrochemical potential measurements, providing the ground-state energies of the electron-donating molecules, which lie between the ground and excited-state energies of the electron-withdrawing molecules, thus enabling the formation of exciplexes. Those molecules were aggregated with two acceptor molecules, respectively, resulting in the formation of a new emission band, which indicates the existence of exciplex. We found that molecules with a triangular-like structure are more likely to form exciplex than rod-like molecules. Controlling the electronic energy levels of electron donor molecules can regulate the emission wavelength of the formed exciplexes. This report provides insights into monomer design and its impact on the desired photophysical properties of exciplexes, serving as a blueprint and guidance for molecular design in application-oriented product development.

壹、前言

具有發光性質的物質在人類世界中總是光彩迷人，特別是在發光元件發展如火如荼的今日，維持世界的『光明』似乎已是人們無法失去而渴望更加絢麗的方向。具有發光功能的物質與方法種類繁多，而在此我們將目標專注在有機共軛分子所形成的激發複合體（exciplex）上。過去，當分子處在溶液態時並不容易形成激發複合體，然而，當材料應用在固態發光等元件時，是否形成激發複合體的問題變得重要起來，而利用激發複合體所製造的發光系統也就需要更多深入的研究。因此，著眼於激發複合體所催生的發光系統，本研究將針對不同有機共軛分子單體形成激發複合體進行研究，並系統性的分析單體分子化學結構與激發複合體的發光特性之間的關係。

一、研究目的

發光材料具有廣泛的應用範疇，舉凡：一般光源、顯示器、化學與生物感測器、生物成像等，其功能表現主要受發光材料的光物理性質所控制，特別是，可控的發光波長與發光強度為科研努力的方向。而其中一種很有趣的現象是利用兩個不同的有機共軛分子形成激發複合體後成為具有發光能力的系統，這個系統的發光特性主要取決於激發複合體所包含的兩個不同的單體分子，彼此間的電子能階的關係。因此，透過不同的配對與形成不同程度的激發複合體，得以控制整個發光系統的特性，如何能由兩個分子單體各自的性質，來推測評估激發複合體整體的光物理特性，是發展這個領域研究的重要問題。

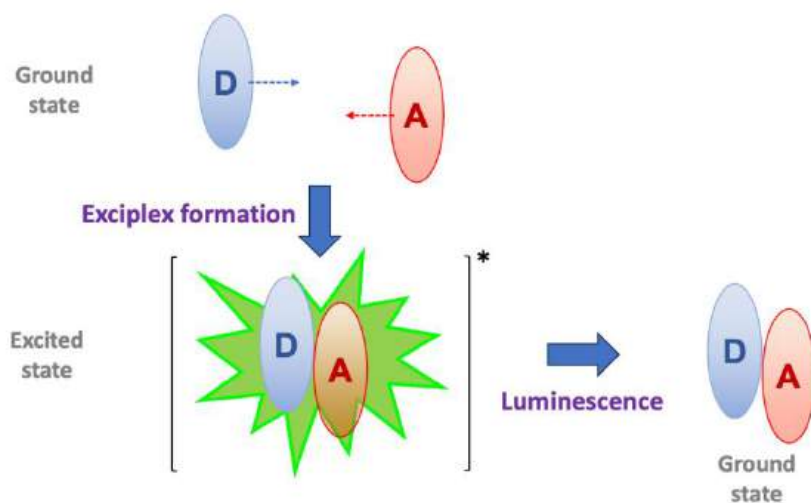
二、研究問題

本計畫所著眼的研究問題可整理為下列三點：

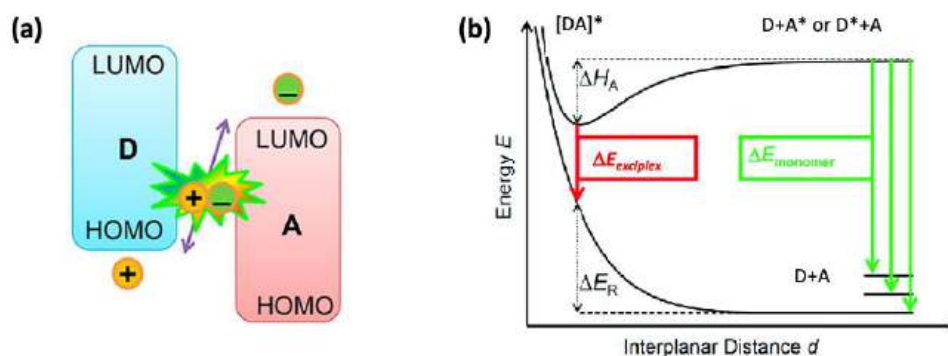
1. 如何設計電子供體分子。
2. 電子供體與受體分子彼此間能否形成激發複合體。
3. 所形成激發複合體的發光波長、發光強度受單體分子光物理性質的影響。

三、激發複合體

所謂的激發複合體是描述兩個相異的分子受光或電激發後，互相作用而形成複合體（complex，處在很小的距離，並有明顯的分子間作用力），並一同進入一個新的激發態（不同於原本兩個相異分子各自的激發態）的系統，其形成的機構與 excimer 相似^[1]。如圖一所示，D 分子與 A 分子互相靠近，並且兩者其一已進入激發態，隨著兩者的結合，產生了一個新的屬於兩者共同的激發態，接著，此激發態可經由放光的方式再回到基態。從能階的角度思考，D、A 分子兩者的電子能階互相作用（如圖二 a）^[2,3]，所形成激發複合體的激發躍遷過程（excitation）可視為由 D 分子的 HOMO（highest occupied molecular orbital）能階，躍遷到 A 分子的 LUMO（lowest unoccupied molecular orbital）能階。另一方面，亦可由 D、A 分子形成一個複合體系統後，整體基態與激發態的位能面（potential surface）的改變來看待這個現象（如圖二 b），激發複合體的存在意味著隨著 D、A 分子在激發態彼此作用力的改變，會存在一個相對能量最低的狀態，再由此處回到基態，此時所呈現的能隙（energy band gap）要小於分子單體所具有的能隙。上述的觀點均顯示，當激發複合體以放光的形式回到基態時，其放光的波長會大於原來各自 D、A 分子的放光波長，因此，通過對於 D、A 分子各自電子能階的控制，得以控制激發複合體可幅射出不同波長的放射光。目前，有關各式產生激發複合體生成機制的研究仍見諸於各知名期刊^[4-6]，相關的研究方興未艾。



圖一 激發複合體的生成與發光（本圖片為第一作者繪製）

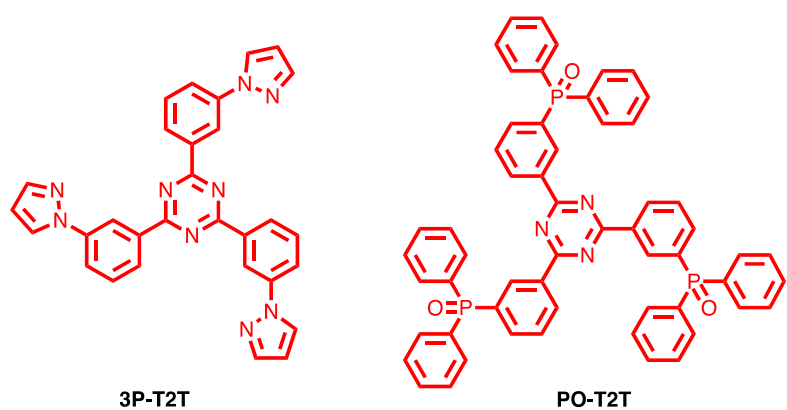


圖二 激發複合體的能量關係^[2,3] (本圖片為第一作者繪製)

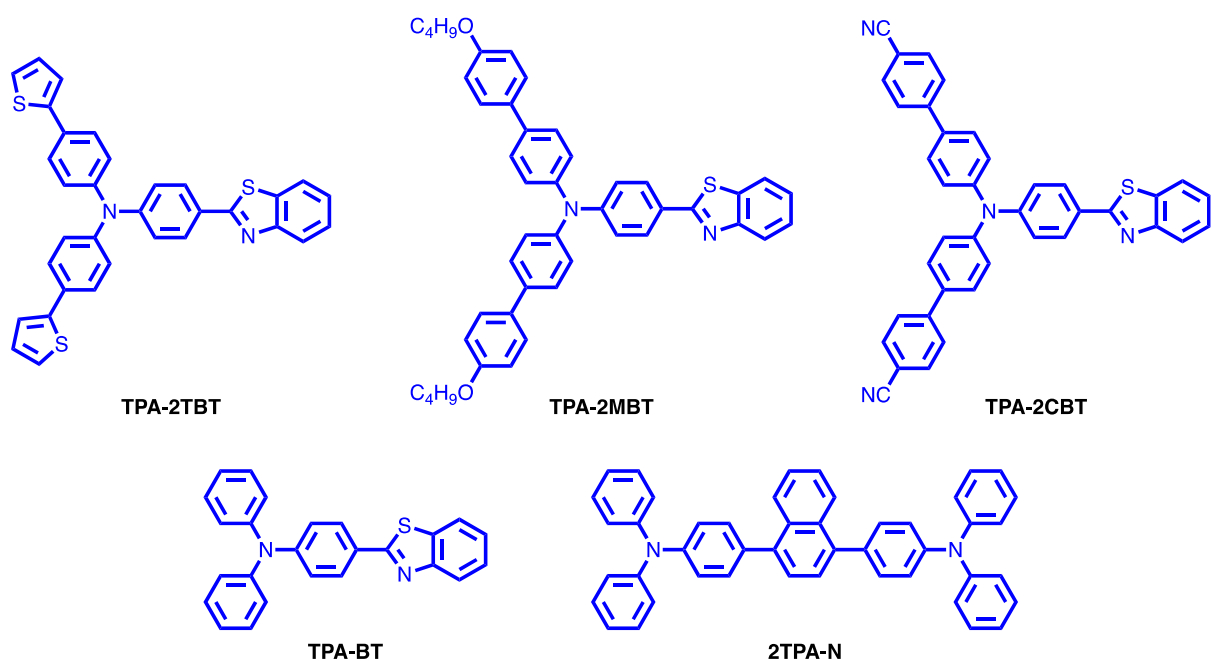
貳、研究方法或過程

一、目標分子設計

本研究主要是利用具有電子供體性質的 donor 分子與具有電子受體性質的 acceptor 分子，兩者互相形成激發複合體，其中，兩種已知的 acceptor 分子 **3P-T2T** 與 **PO-T2T** 已被報導具有產生激發複合體的潛力 (圖三)^[7,8]。本計畫中所設計合成的五個 donor 分子 **TPA-2TBT**、**TPA-2MBT**、**TPA-2CBT**、**TPA-BT**、**2TPA-N** 均具有三苯胺 (triphenylamine) 基團 (如圖四所示)，這樣設計的 donor 分子將具有較高能量的 HOMO 與 LUMO，用以與具有較低電子能階能量的 acceptor 分子互相作用形成激發複合體。此外，這些 donor 分子裡以不同的官能基團與三苯胺連接而得以控制各自的電子能階，例如，當結構由 **TPA-BT** 改變為 **TPA-2TBT** 時，因為噻吩 (thiophene) 基團的加入可能使得整個分子的共軛長度增長而同時降低了 LUMO 能量與增加了 HOMO 能量。這些 donor 分子確切的電子能階能量將由後續的相關實驗來測量決定。透過一系列具有不同電子能階的 donor 分子，我們得以一探激發複合體的生成與其光物理性質是否能有效的被單體分子所控制。值得注意的是，**TPA-2TBT**、**TPA-2MBT**、**TPA-2CBT** 這三個分子的構型更像是平面三角形 (triangle-like structure)，而 **TPA-BT** 與 **2TPA-N** 分子則比較接近棒型 (rod-like structure)，這樣的的不同是否也會左右激發複合體的產生及其發光性質，是值得探究的問題。



圖三 分子 **3P-T2T** 與 **PO-T2T** 的化學結構 (本圖片為第一作者繪製)



圖四 目標 donor 分子的化學結構 (本圖片為第一作者繪製)

二、研究設備與器材

本研究由分子的設計開始，並利用有機化學合成方法，合成五個目標 donor 分子以及所需的中間化合物，以用來進行產生激發複合體的實驗。在獲得所需的目標分子後，將先利用光譜儀針對所得分子進行結構的測定，以確定分子結構是否無誤，接者再針對單體與激發複合體進行相關的光物理或電化學分析，所需的儀器設備與藥品整理於表一。

表一 研究設備與藥品

項目	設備與器材
化合物結構鑑定	核磁共振光譜儀 (Agilent Technologies DD2 600) 質譜儀 (Orbitrap QE Plus) 電化學分析儀 (CHI 600E)
光物理性質測定	紫外光-可見光吸收光譜儀 (Hitachi U-3900) 螢光光譜儀 (Hitachi F-7000) 螢光量子產率積分球
化合物合成	玻璃反應器 減壓蒸餾器材 結晶與層析器材
藥品	Triphenylamine, <i>N</i> -Bromosuccinimide (NBS), <i>n</i> -Butyllithium, Dimethylformamide (DMF), 1,4-Dibromonaphthalene, 4-Bromophenol, 1-Bromobutane, 2-Bromothiophene, 4-Bromobenzonitrile, 2-Aminobenzenethiol, Trimethyltin chloride, Potassium carbonate, Potassium acetate, Potassium iodide, Potassium iodate, Acetic acid, Bis(pinacol)diborane, 2-Aminobenzenethiol, Dimethyl sulfoxide (DMSO), Tetrahydrofuran (THF), Chloroform (CHCl ₃) tetrakis-(triphenylphosphine) palladium ⁽⁰⁾ , [1,1'-Bis(diphenyl-phosphino)-ferrocene]dichloropalladium ^(II) , Magnesium sulfate anhydrous, Dichloromethane, <i>n</i> -Hexane

三、合成方法

本研究所需合成的分子 **TPA-2TBT**、**TPA-2MBT**、**TPA-2CBT**、**TPA-BT**^[9]、**2TPA-N**^[10]其合成程序如步驟一所示。首先，將起始物 **1** 將進行溴化反應，通過溴分子置換掉苯環上的氫原子得到化合物 **2**，接者，利用鈀金屬催化偶和反應獲得化合物 **4**，利用正丁基鋰與二甲基甲醯胺獲得化合物 **6**，將化合物 **6** 在進行碘化反應獲得化合物 **7** 後，再依據步驟二進行一系列的反應獲得起始物 **8**、**9**、**10** 後，使其分別與化合物 **7** 進行鈀金屬催化偶和反應以獲得化合物 **11**、**12**、**13**，最後通過與化合物 **14** 進行環化反應獲得最終五個產物，其詳細合成步驟與化學結構鑑定詳述於實驗結果。

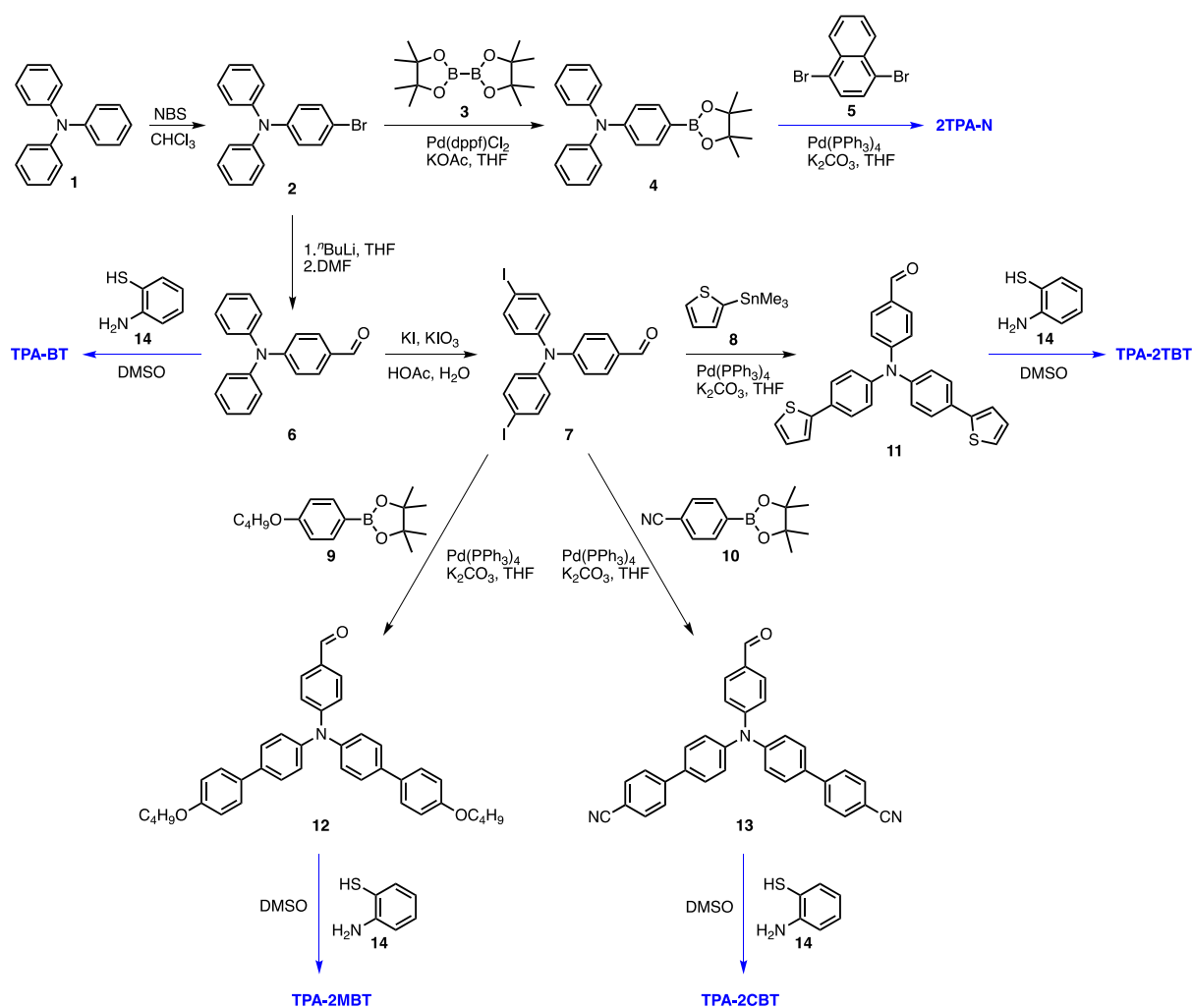
四、電化學性質分析

所得的 donor 分子將利用循環伏安法 (cyclic voltammetry) 量測分子的第一氧化電位 (E_{ox})，其電化學系統利用兩個鉑金電極分別作為工作電極 (working electrode) 與對電極 (counter electrode)，一個參考電極 (reference electrode) 為 Ag/AgNO₃ 電極。在同樣的系統中，同時量測參考物質二茂鐵 (ferrocene) 的氧化電位 ($E_{ox,fc}$)，最後，donor 分子的 HOMO 能量可由方程式一所估計獲得^[11]。

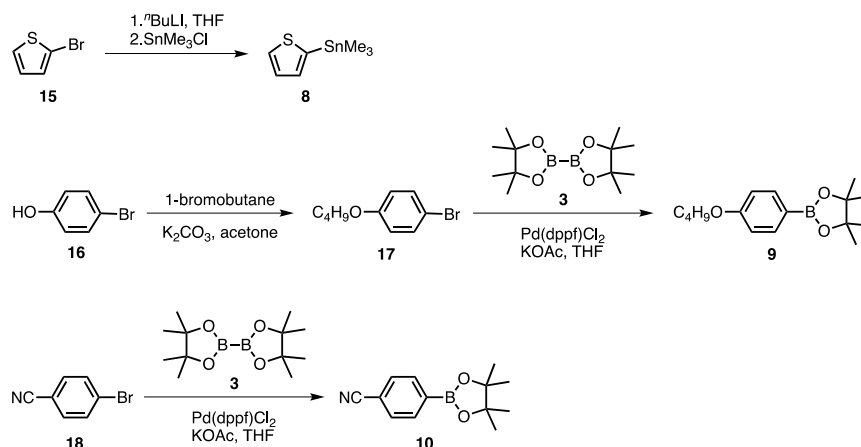
$$\text{HOMO} = -(E_{ox} - E_{ox,fc} + 4.8) \text{ (eV)} \quad \text{方程式一}$$

步驟一 化合物 TPA-2TBT、TPA-2MBT、TPA-2CBT、TPA-BT、2TPA-N 的合成步驟

(本路徑圖為第一作者繪製)



步驟二 化合物 8、9、10 的合成步驟 (本路徑圖為第一作者繪製)



五、光物理性質分析

將分子溶於有機溶劑中配製成適當濃度的溶液 ($1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$) 進行吸光光譜與螢光光譜的量測，同時可改變有機溶劑的種類，測試不同極性的溶劑對於所製備的有機共軛分子的光物理性質是否會產生影響，若會因溶劑的極性不同而產生光譜訊號的位移，則可能顯示該分子具有分子內電荷轉移 (intramolecular charge transfer) 的性質。上述吸收與螢光光譜的結果可使我們獲得分子由基態躍遷到激發態所需的能量 (E_{0-0})，此能量大小與 HOMO、LUMO 之間的能量差相近，因此，我們可透過方程式二獲得分子的 LUMO 能量。

$$\text{LUMO} = \text{HOMO} + E_{0-0} \text{ (eV)} \quad \text{方程式二}$$

除了使用吸收與螢光光譜儀，另可利用螢光量子產率積分球量測當分子與激發複合體進入激發態後，有多少的比例會以發光的方式回到基態，若我們想獲得一個具有高發光效率的物質，則所量得的這個比例應該要越高越好。此外，可能的話，若能使用時間解析螢光光譜則可以更進一步獲得，在入射激發光後，整體發光的行為何時會開始發生，並且維持多久的時間，這將能提供產生激發複合體的動力學結果，有助於更進一步了解激發複合體是如何產生的。

六、激發複合體的製備

激發複合體的製備將根據下列三個步驟來進行，而其光物理性質將參考前述的方法來進行試驗與量測。

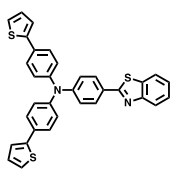
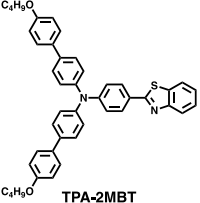
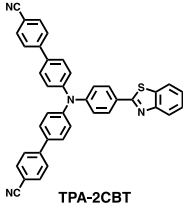
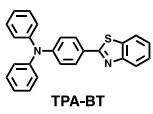
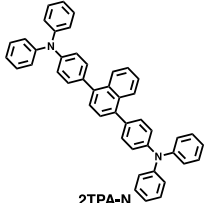
- (一) 選擇單體溶液的溶劑與濃度：將 donor 與 acceptor 分子分別選擇適合的濃度配置為溶液，並考慮使用不同的溶劑，因其與水溶液之間有不同的分子間作用力，將影響有機共軛分子在混合溶液中聚集的狀況而影響激發複合體的產生。
- (二) 選擇混合的比例：針對每一個 donor 與 acceptor 分子的配對控制兩者間的莫耳比，如：1:1，1:2，1:3，以獲得最適的混合比例。
- (三) 生成聚集：將混合溶液快速滴入水溶液中，並同時施予超音波震盪以促使有機溶液與水溶液均勻混合，利用有機分子在整體溶液中溶解度的下降，形成聚集的有機顆粒，在此顆粒中產生激發複合體。

參、研究結果與討論

一、目標 donor 分子的合成與鑑定

目前本研究已完成 TPA-2TBT、TPA-2MBT、TPA-2CBT、TPA-BT、2TPA-N 的合成工作，首先，由起始物三苯胺開始，成功地獲得化合物 2、4、6、7，這四個產物的產率分別為 98%、68%、71%與 90%，接著，反應路徑朝向三個不同的方向前進，第一，化合物 4 與購得的化合物 5 利用 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 作為催化劑進行偶和反應以獲得 2TPA-N。第二，化合物 7 再與另外製備的化合物 8、9、10 同樣地利用 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 作為催化劑進行偶和反應以獲得化合物 11、12、13。第三，化合物 4、11、12、13 分別與化合物 14 進行環化反應獲得另外四個產物 TPA-BT、TPA-2TBT、TPA-2MBT、TPA-2CBT。最終產物的產率與熔點整理如表二，其氫原子核磁共振光譜展示於附錄一，而詳細的各個合成步驟整理於附錄二，並包括五個 donor 分子的結構鑑定結果。

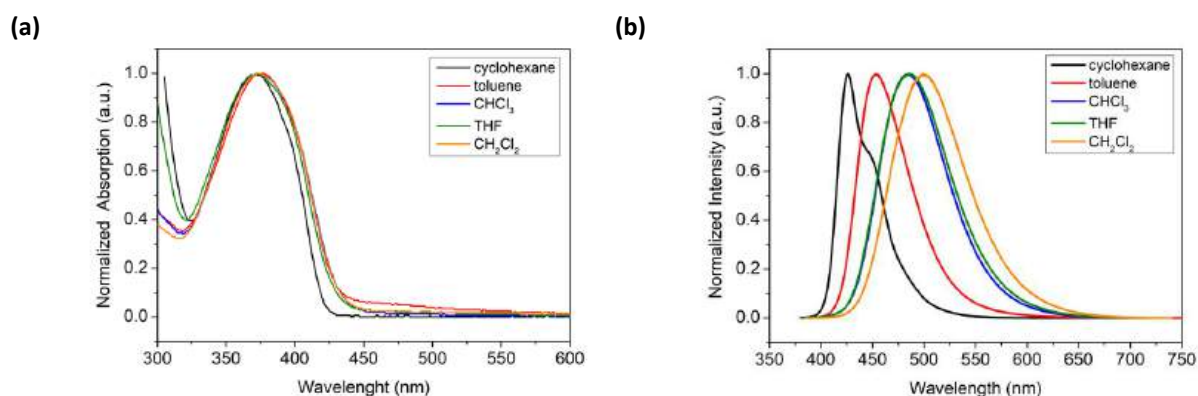
表二 五個 donor 分子的合成產率、熔點與高解析質譜荷質比

					
產率	66%	73%	77%	71 %	69%
熔點	143~145 °C	237~239 °C	326~328 °C	222~224 °C	282~283 °C
荷質比	542.0939	674.2971	580.1728	378.1197	614.2729

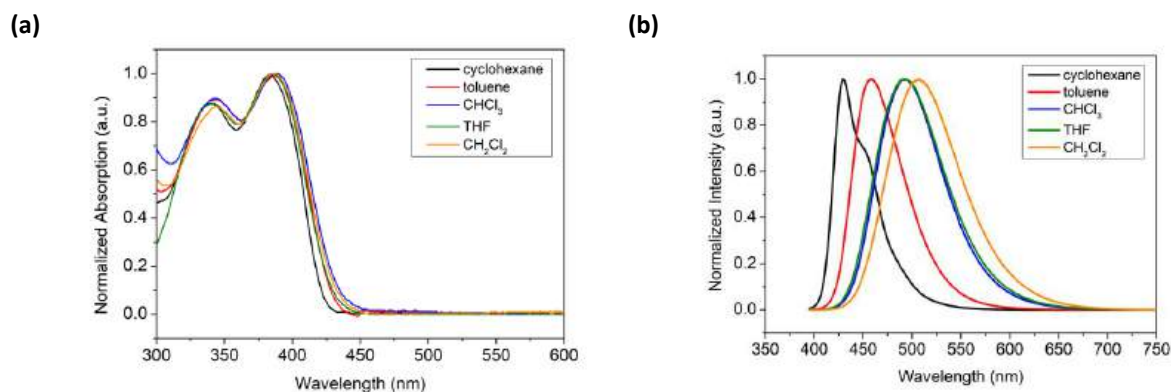
(分子結構為第一作者繪製)

二、五個 donor 分子的吸收、螢光光譜及溶劑效應分析

分別對於化合物 **TPA-2TBT**、**TPA-2MBT**、**TPA-2CBT**、**TPA-BT**、**2TPA-N** 進行吸收與螢光光譜的量測，並使用不同極性的溶劑（環己烷 (cyclohexane)、甲苯 (toluene)、氯仿 (CHCl_3)、四氫呋 (THF)、二氯甲烷 (CH_2Cl_2)) 以檢視待測分子的電子能階是否會受環境極性的影響，其結果分別顯示於圖五-圖九。如圖五 a 所示，**TPA-2TBT** 在不同極性的溶劑中其吸收光譜呈現類似的特徵吸收峰，最大吸收峰的位置約在 375 nm，然而，其螢光光譜（圖五 b）呈現明顯的溶劑效應，當所使用的溶劑極性越高，其螢光發光的波長越往長波長移動，大約由 425 nm（在環己烷中）紅位移至 500 nm（在二氯甲烷中）。

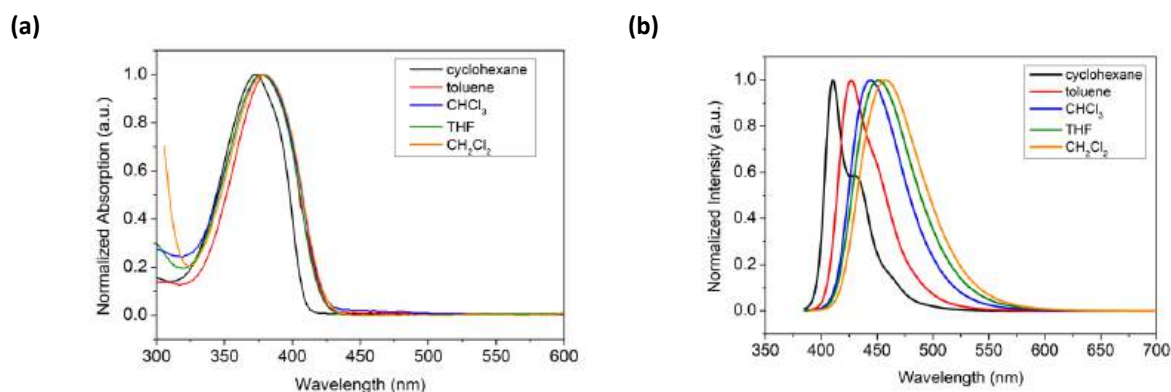


圖五 化合物 **TPA-2TBT** 的(a)吸收光譜與(b)螢光光譜於不同溶劑（黑線：環己烷；紅線：甲苯；藍線：氯仿；綠線：四氫呋；橘線：二氯甲烷）(本圖片為第一作者繪製)

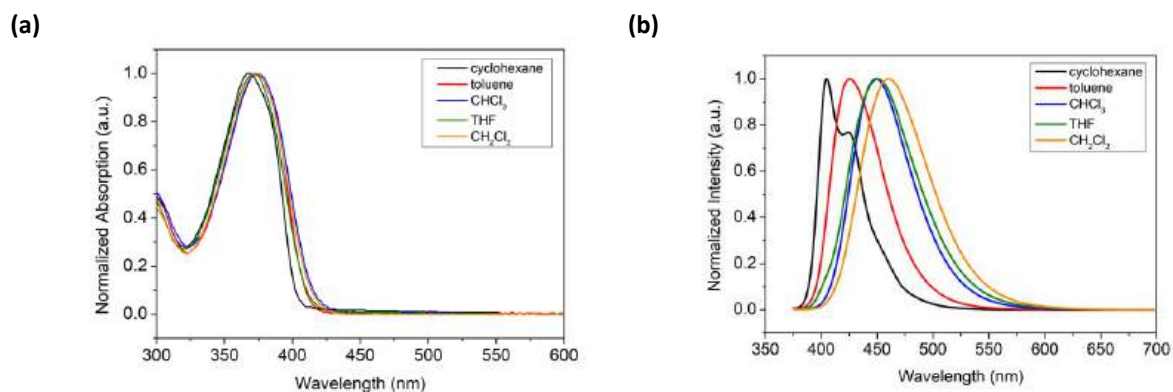


圖六 化合物 **TPA-2MBT** 的(a)吸收光譜與(b)螢光光譜於不同溶劑 (黑線：環己烷; 紅線：甲苯; 藍線：氯仿; 綠線：四氫呋喃; 橘線：二氯甲烷)(本圖片為第一作者繪製)

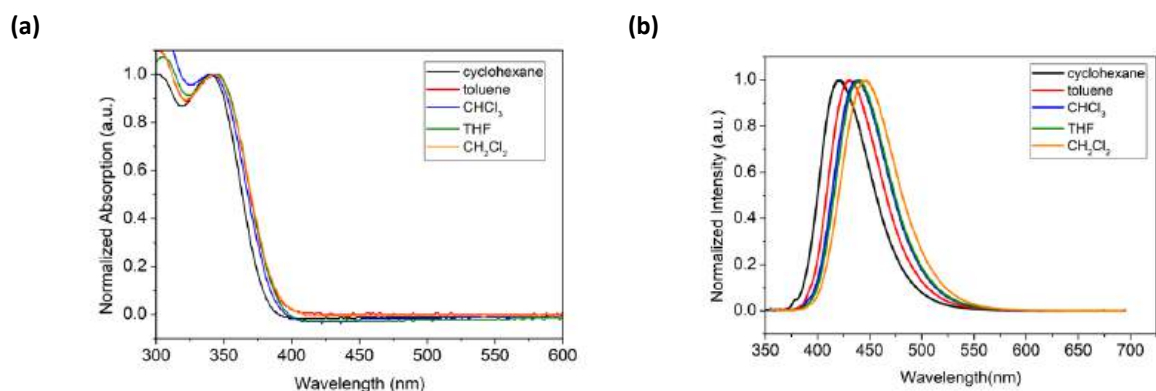
類似的結果也可以在另外四個化合物 **TPA-2MBT**、**TPA-2CBT**、**TPA-BT**、**2TPA-N** 中所觀察到 (圖六-圖九)，同樣地，這四個分子其吸收光譜的特徵吸收峰受溶劑極性不同時的影響很小，且螢光發光的波長則均明顯的隨著極性增加而產生紅位移的現象。而不同處在於，不同的化合物其螢光光譜隨著溶劑極性增加所產生的螢光波長紅位移程度有所不同，例如，在 **2TPA-N** 分子中紅位移的程度相對較小。由上述明顯的溶劑效應，推測這些分子應該均具有分子內電荷轉移的性質，後續我們將進一步的探討這些分子的此項性質。這五個 donor 分子的吸收波長、螢光波長與螢光量子產率等結果整理於表三。



圖七 化合物 **TPA-2CBT** 的 (a)吸收光譜 與 (b)螢光光譜於不同溶劑 (黑線：環己烷; 紅線：甲苯; 藍線：氯仿; 綠線：四氫呋喃; 橘線：二氯甲烷)(本圖片為第一作者繪製)



圖八 化合物 TPA-BT 的(a)吸收光譜與(b)螢光光譜於不同溶劑 (黑線：環己烷；紅線：甲苯；藍線：氯仿；綠線：四氫呋喃；橘線：二氯甲烷) (本圖片為第一作者繪製)



圖九 化合物 2TPA-N 的(a)吸收光譜與(b)螢光光譜於不同溶劑 (黑線：環己烷；紅線：甲苯；藍線：氯仿；綠線：四氫呋喃；橘線：二氯甲烷) (本圖片為第一作者繪製)

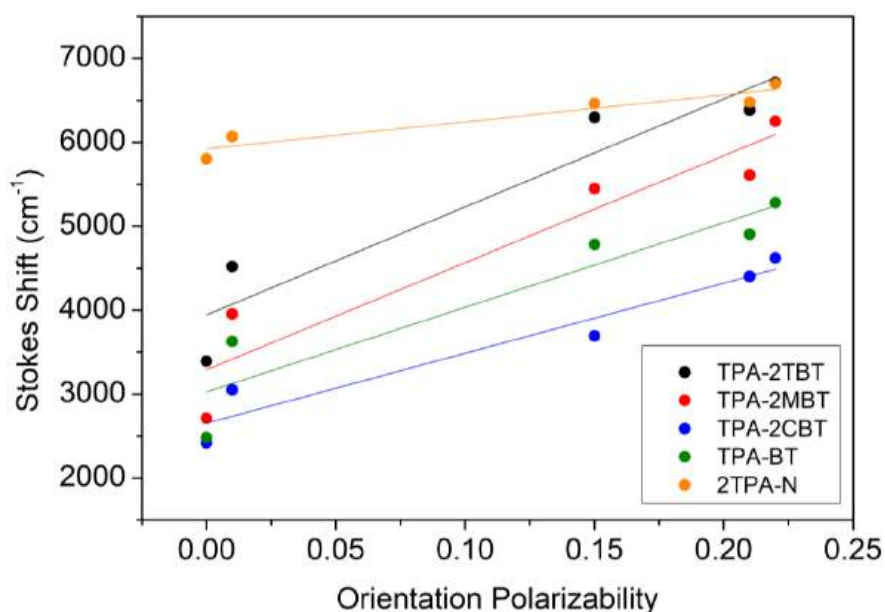
表三 TPA-2TBT、TPA-2MBT、TPA-2CBT、TPA-BT、2TPA-N 在不同溶劑中的最大吸收波長 (λ_{abs})、螢光波長 (λ_{em})、螢光量子產率 (Φ)

	solvent	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ (%)
TPA-2TBT	cyclohexane	372	426	75
	toluene	376	453	59
	CHCl_3	372	485	41
	THF	372	487	36
	CH_2Cl_2	374	499	39
TPA-2MBT	cyclohexane	384	429	65
	toluene	387	457	58
	CHCl_3	388	492	52
	THF	385	491	52
	CH_2Cl_2	385	507	52

TPA-2CBT	cyclohexane	373	410	100
	toluene	377	426	93
	CHCl ₃	377	438	76
	THF	377	452	85
	CH ₂ Cl ₂	378	458	80
TPA-BT	cyclohexane	368	405	76
	toluene	372	430	70
	CHCl ₃	373	454	59
	THF	372	455	58
	CH ₂ Cl ₂	374	466	43
2TPA-N	cyclohexane	341	422	70
	toluene	344	430	69
	CHCl ₃	343	439	79
	THF	340	443	60
	CH ₂ Cl ₂	343	447	55

為了進一步量化這些分子其螢光性質受環境溶劑極性的影響，上述的結果根據 Lippert-Mataga 模型繪製出 Stokes shift 與 orientation polarizability 之間的關係（圖十）^[10]，其中，Stokes shift 代表著最大吸收波長與螢光波長之間的能量差（以波數 cm^{-1} 為單位），orientation polarizability 則代表著溶劑的極性變化，可由溶劑的折射率與介電常數計算獲得。由圖十可發現，當我們使用線性迴歸來獲得 x 軸與 y 軸數據的線性變化時，**TPA-2TBT** 與 **TPA-2MBT** 幾乎具有相同的斜率（**TPA-2TBT**： 12863 cm^{-1} ；**TPA-2MBT**： 12756 cm^{-1} ），這代表著這兩者具有非常類似的分子內電荷轉移效應，這可能是因為兩者的化學結構相似，三苯胺上除了接上 benzothiazole 取代基以外，另外的取代基分別為 thiophene 與 butoxylbenzene，此二者均為推電子基。另一方面，**TPA-2CBT** 的斜率明顯較小（ 8344 cm^{-1} ），這可能是因為在三苯胺上除了 benzothiazole 以外，兩個 benzonitrile 取代基也是拉電子基，相較於 **TPA-2TBT**、**TPA-2MBT** 分子較為不同。此外，**TPA-BT** 的斜率為 10072 cm^{-1} ，**2TPA-N** 的斜率為 3208 cm^{-1} ，**2TPA-N** 顯示相對最小的斜率可能是因為在此分子中，推-拉電子基的分布位置與前述四個分子有最大的不同，其明顯的具有推-拉-推的結構，並且此分子中同時具有兩個三苯胺基團，因此其分子內電子轉移的現象也就與其它分子有更大的不同。後續，這些 donor 分子將再進行分子電子結構分佈的模擬分析與電化學試驗以評估其分子能階的能量位置以及更進一步了解分子內電子

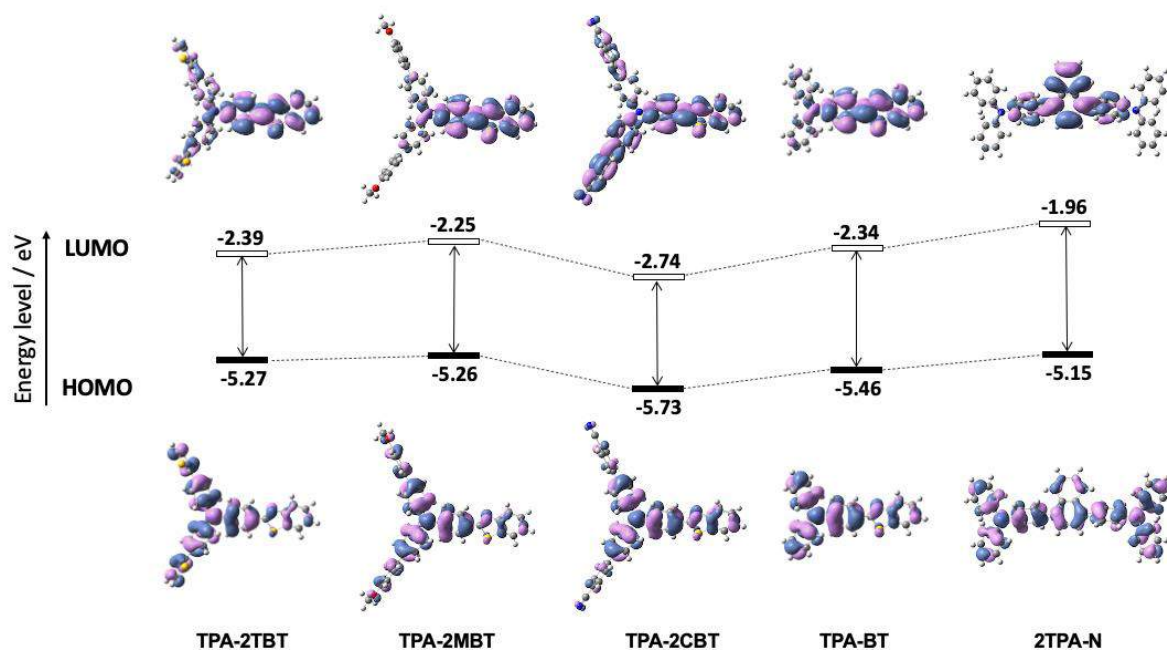
轉移的現象，然後再分別與 3P-T2T、PO-T2T 進行激發複合體的試驗。



圖十 TPA-2TBT (黑色)、TPA-2MBT (紅色)、TPA-2CBT (藍色)、TPA-BT (綠色)、2TPA-N (橘色) 的 Lippert-Mataga 圖 (本圖片為第一作者繪製)

三、電子分佈模擬與激發躍遷偶極距的估計

利用密度泛函理論 (density function theory) 來評估化合物 TPA-2TBT、TPA-2MBT、TPA-2CBT、TPA-BT、2TPA-N 的電子結構，使用 Gaussian09 軟體計算得到上述分子在 HOMO 與 LUMO 時的最佳化電子分佈結構與能階能量。如圖十一所示，在 TPA-2TBT 與 TPA-2MBT，電子在 HOMO 狀態主要分佈在三苯胺的位置，而在 LUMO 狀態電子則會分佈在 benzothiazole 上，其結果顯示了明顯的電荷轉移現象。在 TPA-2CBT 中則有一些不同，HOMO 顯示電子更加集中在三苯胺結構的中心，而在 LUMO 時電子則散佈在 benzothiazole 與 benzonitrile 兩端，這樣的結果也符合我們在 Lippert-Mataga 分析中所見，TPA-2CBT 顯示出相對於 TPA-2TBT 與 TPA-2MBT 較為不同的電荷轉移行為。此外，TPA-BT 所呈現的結果與 TPA-2TBT、TPA-2MBT 較為類似。值得一提的是，2TPA-N 分子中，在 HOMO 狀態電子平均的分佈在整個分子，而在 LUMO 時電子則主要分布



圖十一 分子模擬電子密度分佈圖 (本圖片為第一作者繪製)

在分子中心 naphthalene 的位置，此結果指出 **2TPA-N** 仍應具有分子內電子轉移的現象，但電荷分佈和對稱分子具有相似特性，HOMO 分布在整個結構，顯與上述四個僅具有一個三苯胺基團的分子們不同。由此一系列電子結構的模擬分析，可知道分子內電子轉移確實會存在這些化合物之中，此結果與溶劑效應的測試互相符合。

另一方面，此電子結構的模擬結果同時可以提供分子的最佳化構型，因此得以估計分子的大小尺寸以獲得 Onsager cavity radius (如表四所示)^[12]，其考慮分子在空間中自由行動時可佔據一個球體體積，而 Onsager cavity radius 為此球體的半徑。另外再根據 Lippert-Mataga 的模型可知分子基態與激發態之間的躍遷偶極變化 ($\Delta\mu_{ge}$) 為方程式三的關係^[13,14]：

$$\text{slope} = \frac{2}{hca^3} \Delta\mu_{ge}^2 \quad \text{方程式三}$$

所以可以計算獲得這五個化合物的 $\Delta\mu_{ge}$ (表四)，其結果顯示當三苯胺的三個苯環上均具有其它取代基時，整體的 $\Delta\mu_{ge}$ 較大 (如：**TPA-2TBT**、**TPA-2MBT**、**TPA-2CBT**)，而若

只有一個取代基時， $\Delta\mu_{ge}$ 較小（如：**TPA-BT**、**2TPA-N**）。這個有趣的結果將幫助我們更瞭解當 donor 分子與 acceptor 分子產生激發複合體時，其單體性質對於激發複合體性質的影響為何。

表四 化合物的 Onsager cavity radius (a) 與躍遷偶極變化 ($\Delta\mu_{ge}$)

	$slope\ (cm^{-1})^{[a]}$	$a\ (\text{\AA})^{[b]}$	$\Delta\mu_{ge}\ (\text{Debye})^{[c]}$
TPA-2TBT	12863	7.92	25.2
TPA-2MBT	12756	8.65	28.6
TPA-2CBT	8344	9.16	25.2
TPA-BT	10072	6.56	16.8
2TPA-N	3208	9.92	17.6

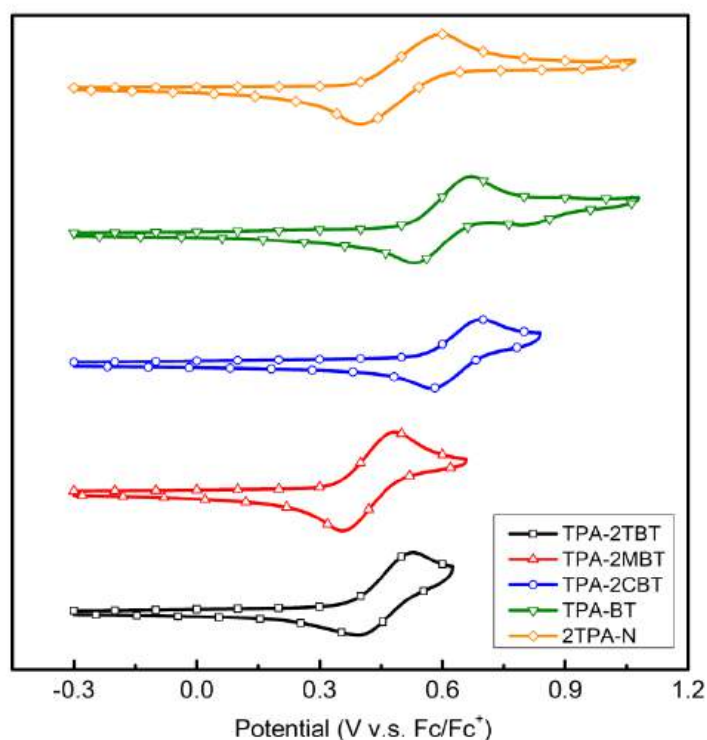
^[a]The slope of linear correlation in Lippert-Mataga plot

^[b]Estimated by optimization of structure in molecular simulation

^[c]Obtained by $slope = \frac{2}{hca^3} \Delta\mu_{ge}^2$, where $h = 6.626 \times 10^{-27}$ erg s and $c = 3.0 \times 10^{10}$ cm s⁻¹

四、電化學分析

利用三極電化學系統，包含一個白金工作電極，一個白金對電極，以及一個 Ag/AgNO₃ 參考電極，進行循環伏安法 (cyclic voltammetry) 以量測試樣的氧化電位，並利用 ferrocene/ferrocenium 氧化還原反應作為本實驗中電化學電位 (E'_{ox}) 的內標，其結果如圖十二所示，氧化電位的大小依次為 0.42 V (**TPA-2MBT**) < 0.47 V (**TPA-2TBT**) < 0.50 V (**2TPA-N**) < 0.60 V (**TPA-BT**) < 0.64 V (**TPA-2CBT**)。利用所獲得的 E'_{ox} ，可進一步地估計分子的 HOMO 能量，其結果整理於表五，雖然根據電化學實驗所推估的 HOMO 能量與利用分子模擬方法所獲的結果並非完全一致，但其值的大小隨著分子結構變化的趨勢則是相同的，例如：**TPA-2TBT** 的氧化電位小於 **TPA-2CBT**，因此根據方程式一所換算出來的 HOMO 能量較高，此變化與圖十一中的電子能階模擬結果有相同類似的趨勢。化合物 **TPA-2TBT** 與 **TPA-2MBT**，因為其各自具有 thiophene 與 butoxylbenzene 兩種推電子基，所以 HOMO 能量較高，而具有兩個三苯胺推電子基的 **2TPA-N**，也因為有



圖十二 化合物 TPA-2TBT (黑色)、TPA-2MBT (紅色)、TPA-2CBT (藍色)、TPA-BT (綠色)、2TPA-N (橘色) 的循環伏安圖 (本圖片為第一作者繪製)

表五 化合物 TPA-2TBT、TPA-2MBT、TPA-2CBT、TPA-BT、2TPA-N 的 E'_{ox} 、 E_{0-0} 、HOMO 與 LUMO

	E'_{ox} (V) ^[a]	HOMO (eV) ^[b]	E_{0-0} (eV) ^[c]	LUMO (eV) ^[d]
TPA-2TBT	0.47	-5.27	2.87	-2.40
TPA-2MBT	0.42	-5.22	2.88	-2.34
TPA-2CBT	0.64	-5.44	2.93	-2.51
TPA-BT	0.60	-5.40	2.97	-2.43
2TPA-N	0.50	-5.30	3.15	-2.15

^[a]Ferrocene/ferrocenium redox couple was used as reference potential

^[b]HOMO = - (4.80 + E'_{ox})

^[c] E_{0-0} was estimated by absorption spectra in the same solvent with electrochemical measurement

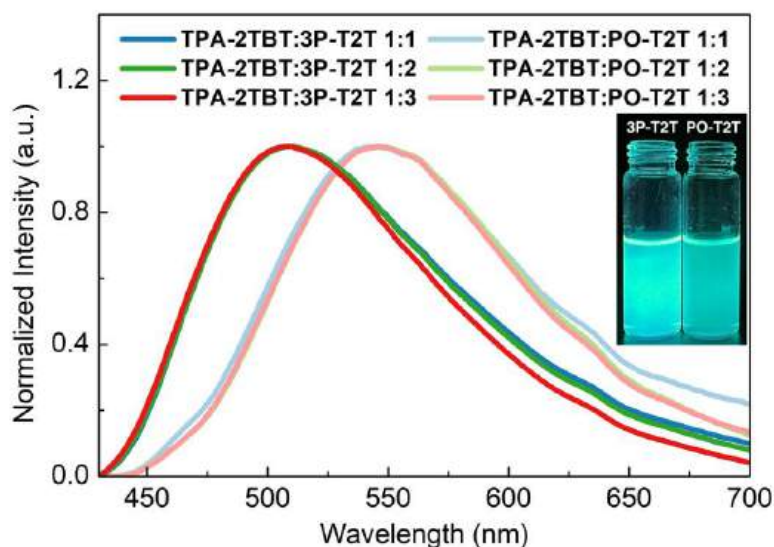
^[d]LUMO = HOMO + E_{0-0}

較多的苯胺取代基，所以 HOMO 能量也較高，相反的，TPA-2CBT 的 HOMO 能量最低，因為此分子中具有最多的拉電子基（一個 benzothiazole 與兩個 benzonitrile 基團）而導致此分子不易被氧化。搭配利用吸收光譜所獲得的分子能隙 (E_{0-0}) 可再估計獲得這些分子的 LUMO 能量，上述的結果被整理在表四之中，至此，我們完整的獲得了所合成的 donor 分子的單體光物理性質與分子能階等訊息，而後續將以此處所獲得的結果來推測所形成的激發複合體，其合理的發光能隙約略為何。

五、激發複合體的發光性質

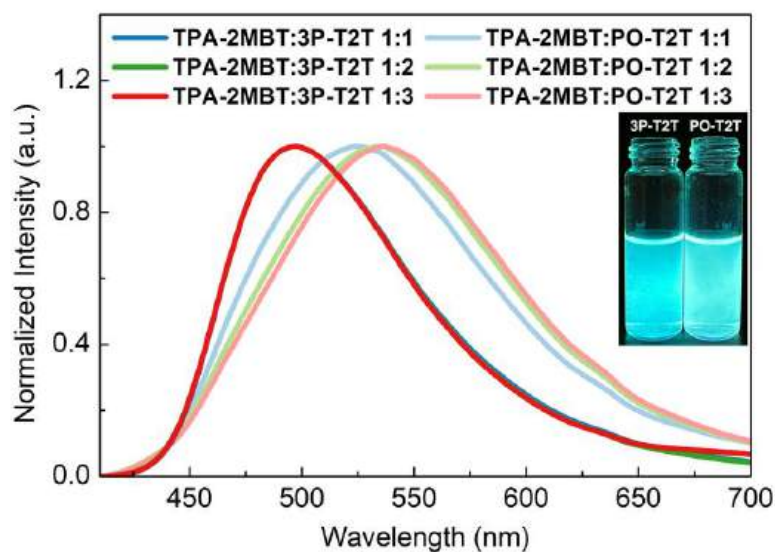
（一）激發複合體的形成與分子單體的關係

將 donor 分子 TPA-2TBT、TPA-2MBT、TPA-2CBT、TPA-BT、2TPA-N 分別與 acceptor 分子 3P-T2T、PO-T2T 在四氫呋喃溶液中以不同的莫耳比混合並固定 donor 分子的濃度，將該溶液滴入水中，利用溶解度的降低使得有機分子在水/四氫呋喃混合溶液中形成奈米顆粒，並選擇 donor 分子的 λ_{abs} 波長作為激發光波長以獲得一系列的發光光譜。如圖十三所示，當 TPA-2TBT 與 3P-T2T 以不同莫耳比形成聚集體時，其發光的波長約在 510 nm，而當 acceptor 分子改為 PO-T2T 時，發光波長則在 550 nm，這兩個波長位置均與 TPA-2TBT 的螢光發光波長不同（如圖五 b 所示），並且具有較長的波長，此結果顯示在這個聚集體溶液中，形成了不同的發光系統，合理的推測可能是 donor 分子與 acceptor 分子形成了激發複合體。TPA-2TBT 的 HOMO 約為 -5.27 eV，而 3P-T2T 與 PO-T2T 的 LUMO 能量則分別為 -2.98 與 -3.50 eV^[4,5]，理論上，當 TPA-2TBT 與 3P-T2T 形成激發複合體，此激發複合體的能隙約在 2.29 eV，同樣的，當 TPA-2TBT 與 PO-T2T 形成激發複合體，該激發複合體的能隙約在 1.77 eV。而 510 nm 與 550 nm 發光波長對應的能量分別為 2.45 eV 與 2.25 eV，均稍大於上述的兩種能隙，此結果顯示位於 510 nm 與 550 nm 發光波長的訊號應是由 donor 分子與 acceptor 分子所形成的激發複合體在進行光激發過程後，由激發態回到基態所產生的。

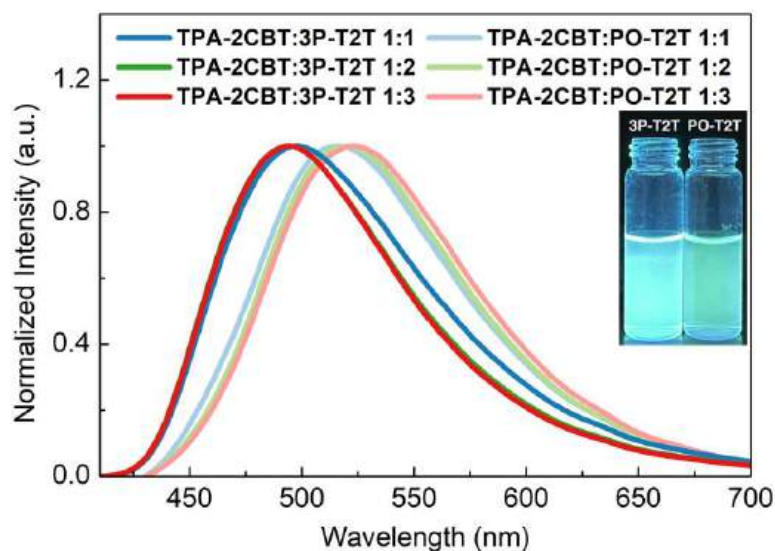


圖十三 TPA-2TBT 與 3P-T2T (深色)、PO-T2T (淺色) 在不同莫耳比 (1:1 藍色; 1:2 綠色; 1:3 紅色) 之下形成聚集體的螢光光譜 (Inset: D:A = 1:1 under 365 nm irradiation) (本圖片與照片為第一作者繪製與拍攝)

利用 TPA-2MBT 與 3P-T2T、PO-T2T 分別形成聚集體，可獲得相似的結果，如圖十四所示，TPA-2MBT 與 3P-T2T 所形成的聚集體，發光波長約在 500 nm，而 TPA-2MBT 與 PO-T2T 所形成的聚集體，發光波長約在 525-540 nm 的範圍，前者形成激發複合體的理論能隙為 2.24 eV，後者為 1.72 eV，因此，實驗上所觀察到的聚集體發光訊號，均分別符合可能形成的激發複合體的光物理特性。值得一提的是，TPA-2MBT 與 PO-T2T 在形成激發複合體時，似乎會受到不同莫耳比的影響，由圖十四可以發現，當莫耳比由 1:1 改變為 1:3 時，發光波長會略微紅位移，此現象在 TPA-2TBT 的系統中則沒有被發現。同樣具有類似平面三角形結構的 TPA-2CBT 也可與 3P-T2T、PO-T2T 形成激發複合體，如圖十五所示，這些發光波長均比 TPA-2CBT 的單體分子位在更長波長的位置，而在這個例子中，donor 與 acceptor 分子不同的莫耳比似乎不影響激發複合體的生成。

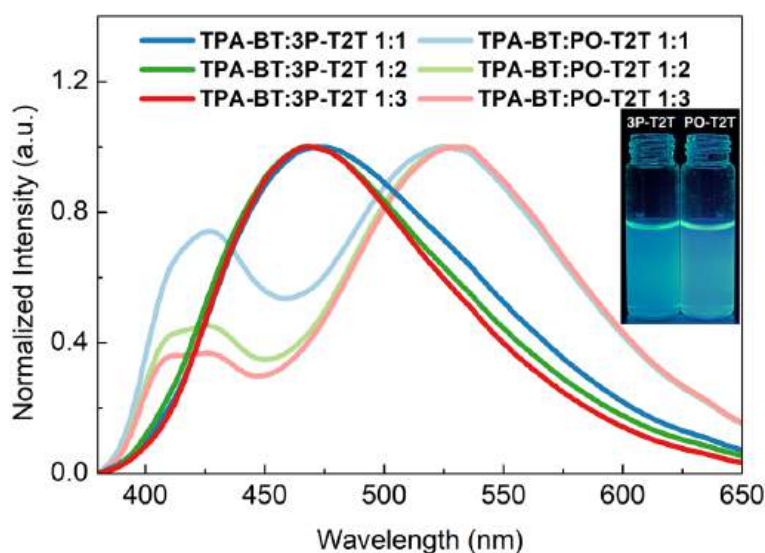


圖十四 TPA-2MBT 與 3P-T2T (深色)、PO-T2T (淺色) 在不同莫耳比 (1:1 藍色; 1:2 綠色; 1:3 紅色) 之下形成聚集體的螢光光譜 (Inset: D:A = 1:1 under 365 nm irradiation) (本圖片與插入照片為第一作者繪製與拍攝)

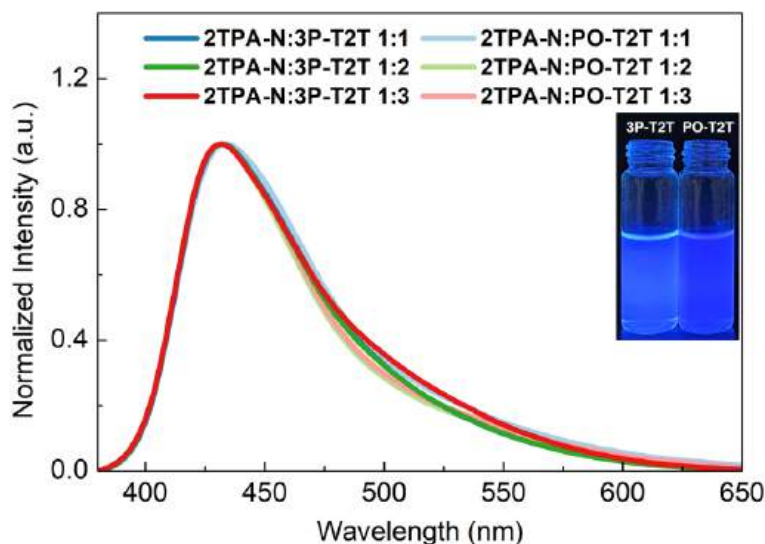


圖十五 TPA-2CBT 與 3P-T2T (深色)、PO-T2T (淺色) 在不同莫耳比 (1:1 藍色; 1:2 綠色; 1:3 紅色) 之下形成聚集體的螢光光譜 (Inset: D:A = 1:1 under 365 nm irradiation) (本圖片與插入照片為第一作者繪製與拍攝)

在 donor 分子為 **TPA-BT** 時，利用這個方法所形成的聚集體，其發光的性質產生了比較大的不同，如圖十六所示，當 **TPA-BT** 與 **PO-T2T** 產生聚集時，除了在 535 nm 位置具有發光的訊號，在 425 nm 位置也具有訊號，此短波長訊號與 **TPA-BT** 在甲苯溶液中具有相近的位置，推測應是由未形成激發複合體的 **TPA-BT** 單體所產生的。此外，在 535 nm 與 425 nm 位置發光訊號的相對大小，隨著 acceptor 分子的莫耳比增加，在 535 nm 位置的訊號強度變得更強，這可能是因為如此的改變有助於激發複合體的產生。另一方面，在 **TPA-BT** 與 **3P-T2T** 產生的聚集體中，則沒有發現這樣的現象，其發光的波長在 475 nm，相等於 2.60 eV 的能量，略大於形成激發複合體後的能隙理論值(2.42 eV)。而當 donor 分子為 **2TPA-N** 時，不論是 **3P-T2T** 抑或是 **PO-T2T** 都無法與之形成激發複合體。如圖十七所示，六種不同配方所形成的溶液均具有相同的發光訊號，其發光波長均位於 432 nm，與 **2TPA-N** 在甲苯溶液中的螢光發光波長(320 nm)幾乎相同，此結果明確地顯示，**2TPA-N** 時無法在此時形成激發複合體。而進一步綜合了 **TPA-BT** 與 **2TPA-N** 的結果，似乎表明了具有棒狀結構型態的分子，相較於具有平面三角形結構型態的分子(**TPA-2TBT**、**TPA-2MBT**、**TPA-2CBT**)，不易於與 **3P-T2T**、**PO-T2T** 形成激發複合體。



圖十六 **TPA-BT** 與 **3P-T2T** (深色)、**PO-T2T** (淺色) 在不同莫耳比 (1:1 藍色; 1:2 綠色; 1:3 紅色) 之下形成聚集體的螢光光譜 (Inset: D:A = 1:1 under 365 nm irradiation) (本圖片與插入照片為第一作者繪製與拍攝)

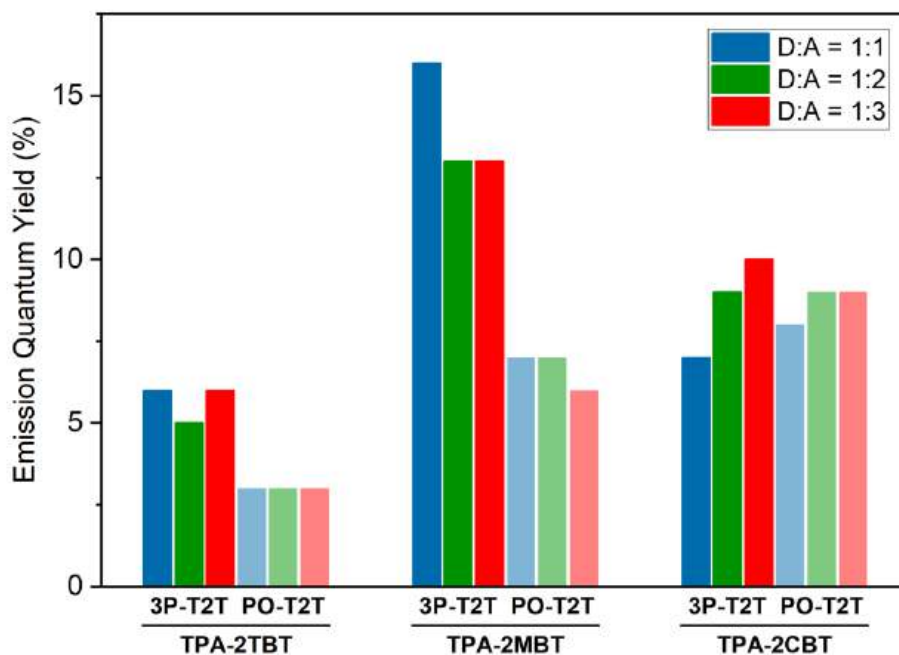


圖十七 2TPA-N 與 3P-T2T（深色）、PO-T2T（淺色）在不同莫耳比（1:1 藍色; 1:2 綠色; 1:3 紅色）之下形成聚集體的螢光光譜 (Inset: D:A = 1:1 under 365 nm irradiation) (本圖片與插入照片為第一作者繪製與拍攝)

（二）激發複合體的螢光量子產率

三個具有類似平面三角形結構的 donor 分子 TPA-2TBT、TPA-2MBT、TPA-2CBT 特別展現出可與 acceptor 分子 3P-T2T、PO-T2T 分別形成激發複合體的性質，因此針對這六種組合，進行螢光量子產率的分析，其結果如圖十八所示。在此，螢光量子產率的大小可反映出在特定溶液配方之下，所產生的激發複合體的多寡，所獲得的結果可以整理為下列數項：

1. 所選擇的三種莫耳比組合對於產生激發複合體的程度似乎影響並不明顯，螢光量子產率的差異小。
2. 當 acceptor 分子為 3P-T2T 時，產生激發複合體的程度由多至少依次為 TPA-2MBT > TPA-2CBT > TPA-2TBT。
3. 當 acceptor 分子為 PO-T2T 時，產生激發複合體的程度由多至少依次為 TPA-2CBT = TPA-2MBT > TPA-2TBT。
4. 平均而言，3P-T2T 的組合比 PO-T2T 的組合更容易產生激發複合體。
5. TPA-2CBT 分子對於 acceptor 的選擇性較不明顯，不論是 3P-T2T 或 PO-T2T 均可形成相同程度的激發複合體。



圖十八 激發複合體的螢光量子產率分佈圖 (本圖片為第一作者繪製)

上述的結果也說明，**TPA-2MBT** 與 **3P-T2T** 所形成的激發複合體螢光量子產率可達 15%，對於這樣一種非穩定性的複合體而言，其在溶液中已具有十分可觀的發光強度，其應用性可期。當然，在溶液中所獲致的光物理特性，並不一定可以全然地反映到製作為薄膜材料時所表現出的性能，但仍極具有指標性質，而仍須努力的地方在於如何能更進一步的了解，當三苯胺上的三個取代基改變時，是如何確切的影響激發複合體的產生，thiophene、butoxylbenzene、benzonitrile 以及其它取代基除了控制電子能階以外，還扮演著什麼角色，尚有待剖析。此外，**TPA-2TBT**、**TPA-2MBT**、**TPA-2CBT** 分子所形成的激發複合體其光致發光的顏色分布在藍綠色至黃綠色，如能再升高電子給體分子的 HOMO 能量，或許可以獲得能提供黃、橘光的發光系統，此部分可能須透過改變 benzothiazole 取代基成為更具推電子能力的其它取代基來達到這個要求。

肆、結論與應用

一、結論

本研究創新設計且成功合成五個 donor 分子，並進行其結構鑑定、光物理性質分析與分子軌域能階的估算。由核磁共振光譜與高解析度質譜確認了產物分子與設計的結構無誤，利用紫外光-可見光吸收光譜與螢光光譜決定了此五個分子的能隙，並發現其均具有分子內電荷轉移的性質。上述性質進一步的由基於密度泛函理論所進行的模擬分析，獲得了 HOMO 與 LUMO 之間電子密度分佈的改變而加以證實，同時，也利用了 Lippert-Mataga 模型來評估，在分子內電荷轉移程序發生時，各個分子的躍遷偶極變化，其結果顯示，具有類似平面三角形結構的 **TPA-2TBT**、**TPA-2MBT**、**TPA-2CBT** 分子具有相對較大的偶極變化(25.2-28.6 D)，而具有類似棒狀結構的 **TPA-BT**、**2TPA-N** 分子則具有相對較小的偶極變化(16.8-17.6 D)。

這五個 donor 分子，分別與兩個 acceptor 分子 **3P-T2T** 與 **PO-T2T**，在不同莫耳數比之下，利用溶解度下降形成聚集體，根據聚集體所呈現的發光光譜我們對於激發複合體的生成獲得了下列四點結果：

1. **TPA-2TBT**、**TPA-2MBT**、**TPA-2CBT** 分子可與 **3P-T2T**、**PO-T2T** 形成激發複合體，且不受分子間莫耳數比的影響。
2. **TPA-BT** 可與 **3P-T2T** 形成激發複合體，而與 **PO-T2T** 形成激發複合體時則會受到 **PO-T2T** 的莫耳數比的控制，當 **PO-T2T** 的莫耳數比越高，可形成越多的激發複合體。
3. **2TPA-N** 無法與 **3P-T2T** 或 **PO-T2T** 形成激發複合體，即使 acceptor 分子的莫耳數已高於 donor 分子三倍。
4. 激發複合體的發光波長可受到 donor 分子的 HOMO 能階能量與 acceptor 分子的 LUMO 能階能量的控制。例如：**TPA-2TBT** 與 **3P-T2T** 形成的激發複合體發光波長較短，偏向綠色，而 **TPA-2TBT** 與 **PO-T2T** 形成的激發複合體發光波長較長，偏向黃綠色。

二、應用與未來展望

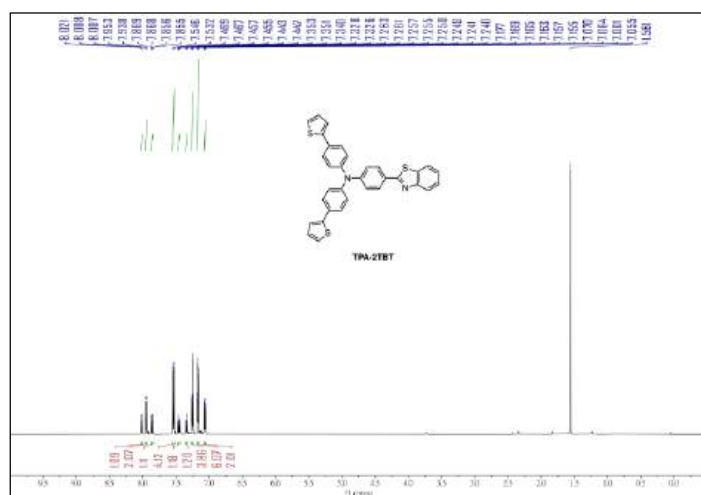
本研究成功的提供如何有效形成激發複合體的方法，建立了單體分子結構對於形成激發複合體所造成的影響，研究成果並顯示具有類似平面三角形形狀的三種電子供體分子 **TPA-2TBT**、**TPA-2MBT**、**TPA-2CBT** 極具有形成激發複合體的潛力，因為其在溶液中容易與電子受體分子形成具有高發光強度的激發複合體，並且三者可提供不同的激發複合體發光顏色，可再進一步的製作成薄膜材料，在形成發光二極體的發光層時，提供有效率的光電轉換效益與不同的色彩需求。此外，近年來有關細胞顯影的研究仍不斷地發展，透過螢光發光分子與胞器特定的結合關係，可利用螢光顯微鏡即時觀察細胞的運作，本研究所獲得的激發複合體可存於水相，適合朝向此研究領域發展，不同的發光波長同時可提供不同的景深觀察，在此領域的應用可獲得有趣且重要的成果。

伍、參考文獻

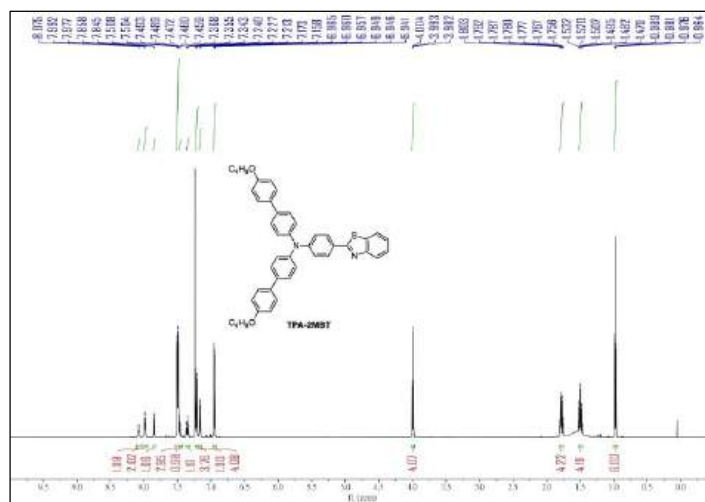
1. M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, Wiley-VCH, Weinheim, 1994.
2. M. Sarma, K.-T. Wong, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 19279-19304.
3. J. Vollbrecht, C. Wiebeler, A. Neuba, H. Bock, S. Schumacher, H. Kitzerow, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 7839-7848.
4. A. Garci, S. Abid, A. H. G. David, L. O. Jones, C. S. Azad, M. Ovalle, P. J. Brown, C. L. Stern, X. Zhao, L. Malaisrie, G. C. Schatz, R. M. Young, M. R. Wasielewski, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 18391-18401.
5. T. Ogoshi, S. Azuma, K. Wada, Y. Tamura, K. Kato, S. Ohtani, T. Kakuta, T.-A. Yamagishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 9828-9835.
6. C.-Y Lin, C.-H. Hsu, C.-M. Hung, C.-C. Wu, Y.-H. Liu, E. H.-C. Shi, T.-H. Lin, Y.-C. Hu, W.-Y. Hung, K.-T. Wong, P.-T. Chou, *Nat. Chem.* **2024**, *16*, 98-106.
7. J.-H. Lee, S.-H. Cheng, S.-J. Yoo, H. Shin, J.-H. Chang, C.-I Wu, K.-T. Wong, J.-J. Kim,

- Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 361-366.
8. C.-J. Shih, C.-C. Lee, Y.-H. Chen, S. Biring, G. Kumar, T.-H. Yeh, S. Sen, S.-W. Liu, K.-T. Wong, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 2151-2157.
 9. H. Liu, R. Bo, H. Liu, N. Li, Q. Xu, H. Li, J. Lu, L. Wang, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 5709-5716.
 10. T. Ishi-I, K. Ikeda, M. Ogawa, Y. Kusakaki, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 89171-89187.
 11. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley, 2000.
 12. M. E. Vázquez, J. B. Blanco, B. Imperiali, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1300-1306.
 13. N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 465-470.
 14. N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1963**, *36*, 654-662.

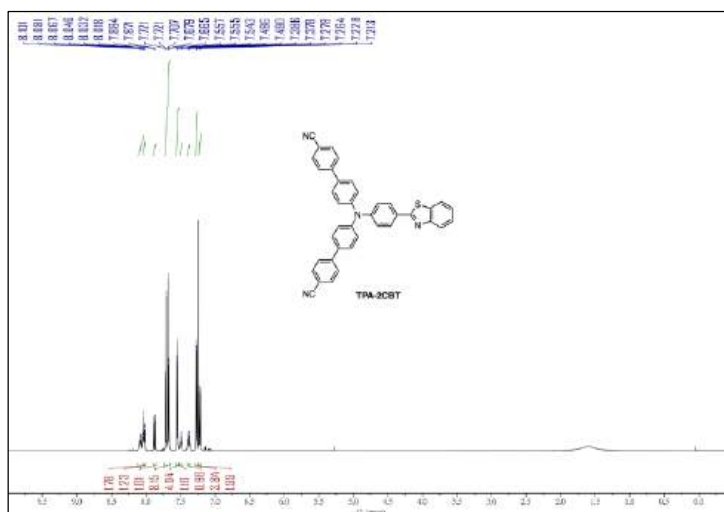
附錄一



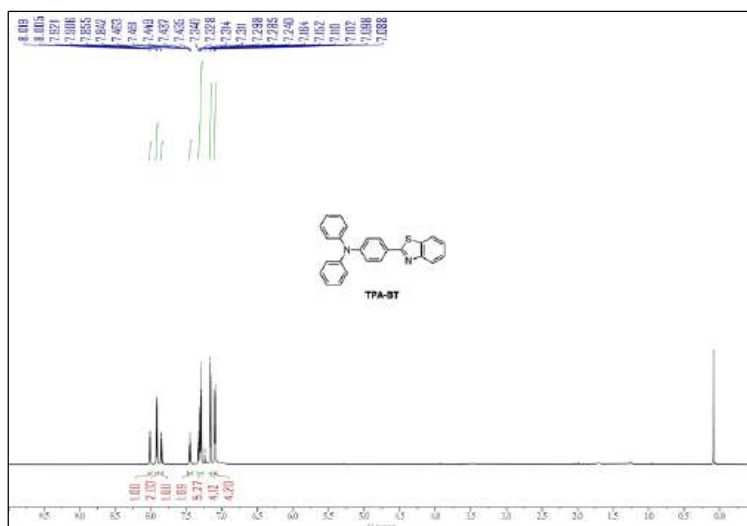
圖十九 化合物 TPA-2TBT 的氫原子核磁共振光譜 (本圖片為第一作者繪製)



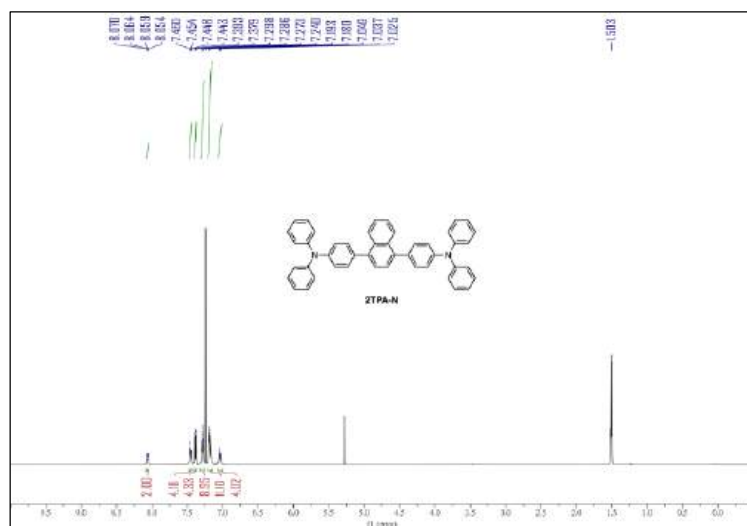
圖二十 化合物 TPA-2MBT 的氫原子核磁共振光譜 (本圖片為第一作者繪製)



圖二十一 化合物 TPA-2CBT 的氫原子核磁共振光譜 (本圖片為第一作者繪製)



圖二十二 化合物 TPA-BT 的氫原子核磁共振光譜 (本圖片為第一作者繪製)



圖二十三 化合物 2TPA-N 的氫原子核磁共振光譜 (本圖片為第一作者繪製)

附錄二

各個反應中間物與產物的合成步驟與產率如下所述，並包含五個最終產物 TPA-2TBT、TPA-2MBT、TPA-2CBT、TPA-BT、2TPA-N 的氫、碳原子核磁共振光譜與高解析質譜分析。

(一) 化合物 2。取 10.0 g (40.80 mmol) 的 Triphenylamine，加入 200 mL 的氯仿，於氮氣系統下降溫至 0 °C，再加入 10.9g (61.10 mmol) 的 NBS 並反應 16 小時後，以 200 mL 的二氯甲烷與水萃取 3 次，萃取完成後取得有機相，再將有機相以無水硫酸鎂進行乾燥並過濾，使用減壓旋轉濃縮儀將溶劑去除，最後利用二氯甲烷與甲醇再結晶得到白色固體 12.0 g，產率 98 %。

(二) 化合物 4。取 1.0 g (3.10 mmol) 的化合物 2，與 1.0 g (4.00 mmol) 的

Bis(pinacol)diborane 於反應器中，並加入 25 mL 的四氫呋喃，再加入 0.65 g (6.67 mmol) 的醋酸鉀與 25 mL 的四氫呋喃，進行冷凍除氧後，迅速加入 0.05 g (1.0 mmol) 的 Pd(dppf)Cl₂，並加熱至 90 °C 反應 5 小時。反應完成後以 60 mL 的二氯甲烷與水萃取 3 次，萃取完成後取得有機相，再將有機相以無水硫酸鎂進行乾燥並過濾，使用減壓旋轉濃縮儀將溶劑去除，再以沖提液(二氯甲烷：正己烷 = 1:1) 進行管柱層析法純化後，得到白色固體。1.77g，產率 65 %。

(三)化合物 6。取 2.0 g (6.20 mmol) 的化合物 **2**，並加入 60 mL 的無水四氫呋喃，將反應置於乾冰丙酮浴中等待溫度冷卻至 -78 °C 後，再加入 0.9 mL 的正丁基鋰溶液 (1.6 M, 0.93 mmol)，經 30 分鐘後，最後加入 0.7 mL 的 DMF 反應 6 小時。反應完成後以 60 mL 的二氯甲烷與水萃取 3 次，萃取完成後取得有機相，再將有機相以無水硫酸鎂進行乾燥並過濾，使用減壓旋轉濃縮儀將溶劑去除，再以沖提液(二氯甲烷:正己烷 = 1:3) 進行管柱層析法純化後，得到黃色固體 1.2 g，產率 51.3 %。

(四)化合物 7。取 1.0 g (3.65 mmol) 化合物 **3** 與 0.16 g (4.76 mmol) 的 Potassium iodide，加入 12 mL 的醋酸與 2 mL 去離子水，待反應混合物加熱至 80 °C 後，再加入 0.78 g (3.65 mmol) 的 Potassium iodate，維持 80 °C 反應 5 小時。反應完成後，等待冷卻至室溫，在攪拌下加入冰的去離子水並利用抽氣過濾法收集黃色固體 1.7 g，產率 80%。

(五)化合物 9。取 2.0 g (11.56 mmol) 的 4-Bromophenol、1.6 g (11.56 mmol) 的 1-Bromobutane 與 4.8 g (34.73 mmol) 的碳酸鉀並加入 140 mL 的 Acetone，反應加熱迴流 24 小時。反應完成後以 140 mL 的二氯甲烷與水萃取 3 次，萃取完成後取得有機相，再將有機相以無水硫酸鎂進行乾燥並過濾，使用減壓旋轉濃縮儀將溶劑去除，再以沖提液(二氯甲烷：正己烷 = 1:3) 進行管柱層析法純化後，得到透明液體化合物 **16** 2.41 g，產率 91 %。接著取 2.0 g (8.72 mmol) 的化合物 **16**、3.3 g (13.08 mmol) 的 bis(pinacol)diborane 與 2.56 g 的醋酸鉀，並加入 80 mL 的四氫呋喃，進行冷凍除氧後，迅速加入 0.38 g (7.62 mmol) 的 Pd(dppf)Cl₂ 並加熱至 90 °C 反應 24 小時。反應完成後以 50 mL 乙醚及水萃取 3 次，萃取完成後取得有機相，再將有機相以無水硫酸鎂進行乾燥並過濾，利用減壓旋轉濃縮儀將有機溶劑去除，再以沖提液 (二氯甲烷：正己烷 = 1:3) 進行管柱層析法純化後，可得白色固體 1.6 g，產率 66 %。

(六)化合物 10。取 2.0 g (10.98 mmol) 的 4-Bromobenzonitrile 與 3.3 g (13.18 mmol) 的 Bis(pinacol)diborane 於反應器中，再加入 2.16 g (22.0 mmol) 的醋酸鉀與 100 mL 的四氫呋喃，進行冷凍除氧後，迅速加入 0.16 g (3.21 mmol) 的 Pd(dppf)Cl₂，並加熱至 90 °C 反應 5 小時。反應完成後以 60 mL 的二氯甲烷與水萃取 3 次，萃取完成後取得有機相，再將有機相以無水硫酸鎂進行乾燥並過濾，使用減壓旋轉濃縮儀將溶劑去除，再以沖提液(二氯甲烷：正己烷 = 1:1) 進行管柱層析法純化後，得到白

色固體。1.63 g，產率 65 %。

(七) 化合物 11。取 0.66 g (4.05 mmol) 的 2-Bromothiophene 加入 30 mL 無水四氫呋喃，將反應置於乾冰丙酮浴中等待溫度冷卻至 -78°C 後，再加入 3.0 mL 的正丁基鋰溶液 (1.6 M, 4.86 mmol)，經 30 分鐘後將 0.97 g (4.86 mmol) 的 Trimethyltin chloride 加入反應中並回到室溫反應 3 小時。反應完成後以 50 mL 二氯甲烷與水萃取 3 次，萃取完成後取得有機相，再將有機相以無水硫酸鈉進行乾燥並過濾，使用減壓旋轉濃縮儀將溶劑去除後殘留固體在高真空系統下放置 3 小時，得到化合物 **8**。在不經過進一步的純化步驟直接將上述的化合物 **8** 與 0.64 g (1.21 mmol) 的化合物 **7**、1.11 g (8.06 mmol) 的碳酸鉀混合加入 20 mL 的四氫呋喃，在進行冷凍除氧後，迅速加入 0.09 g (0.02 mmol) 的 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 並加熱至 90°C 反應 24 小時。反應完成後以 20 mL 二氯甲烷與水萃取 3 次，萃取完成後取得有機相，再將有機相以無水硫酸鎂進行乾燥並過濾，使用減壓旋轉濃縮儀將溶劑去除，再以沖提液 (二氯甲烷：正己烷 = 1 : 1) 進行管柱層析法純化後，得到橙黃色固體 1.3 g，產率 68 %。

(八) 化合物 12 與 13。使用相同的合成步驟，分別取 3.15 g (11.43 mmol) 的化合物 **9** 與 3.05 g (13.33 mmol) 的化合物 **10**，各自加入 2.0 g (3.81 mmol) 的化合物 **7**、1.0 g (7.62 mmol) 的碳酸鉀與 120 mL 的四氫呋喃，進行冷凍除氧後，迅速加入 0.22 g (0.02 mmol) 的 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 並加熱至 90°C 反應 16 小時。反應完成後以 120 mL 二氯甲烷與水萃取 3 次，萃取完成後取得有機相，再將有機相以無水硫酸鎂進行乾燥並過濾，使用減壓旋轉濃縮儀將溶劑去除，分別以沖提液 1 (二氯甲烷：正己烷 = 1 : 3)、沖提液 2 (二氯甲烷：正己烷 = 5 : 1) 進行管柱層析法純化後，得到黃色固體化合物 **12** 1.5 g (產率 64 %) 與黃綠色固體化合物 **13** 1.2 g (產率 67 %)。

(九) 化合物 2TPA-N。取 2.0 g (5.39 mmol) 的化合物 **4**，加入 0.7 g (2.45 mmol) 的 1,4-Dibromonaphthalene、0.7 g (5.40 mmol) 的碳酸鉀與 50 mL 的四氫呋喃，進行冷凍除氧後，迅速加入 0.33 g (0.03 mmol) 的 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 並加熱至 90°C 反應 24 小時。反應完成後以 100 mL 二氯甲烷與水萃取 3 次，萃取完成後取得有機相，再將有機相以無水硫酸鎂進行乾燥並過濾，使用減壓旋轉濃縮儀將溶劑去除，以沖提液 (二氯甲烷：正己烷 = 1 : 1) 進行管柱層析法純化後，得到白色固體 1.0 g，產率 69 %，熔點 $282 \sim 283^{\circ}\text{C}$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.06 (dd, $J = 6.3, 3.6$ Hz, 2H), 7.42-7.50 (m, 4H), 7.39 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.30 (d, $J = 7.2$ Hz, 4H), 7.29 (d, $J = 7.2$ Hz, 4H), 7.12-7.22 (m, 12H), 7.04 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.03 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H)。 ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 147.9, 147.1, 139.4, 134.9, 132.2, 131.0, 129.5, 126.6, 125.9, 124.7, 123.4, 123.2。 HRMS (EI) (M^+) calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{N}_2$ 614.2722, found 614.2729。

(十) 化合物 TPA-2TBT、TPA-2MBT、TPA-2CBT、TPA-BT。使用相同的合成步驟，將 1.5 mmol 的 2-Aminobenzenethiol 與 0.5 mmol 的 benzaldehyde derivatives (**6**、**11**、

12、13)各自混合在 5 mL DMSO 中，並加熱至 160 °C 反應 6 小時，反應完成後以 5 毫升 DCM 與水萃取三次，萃取完成後取得有機相，再將有機相以無水硫酸鎂進行乾燥並過濾，使用減壓旋轉濃縮儀將溶劑去除，經管柱層析法分別獲得產物：

1. 化合物 TPA-2TBT。產率 66%，熔點:143~145°C。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.02 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.85 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.58 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H), 7.51 (m, 2H), 7.45 (m, 1H), 7.34 (m, 1H), 7.27 (m, 4H), 7.22 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H), 7.12 (dd, *J* = 8.5, 0.9 Hz, 4H), 7.05 (m, 4H)。¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 161.4, 153.7, 148.2, 147.2, 135.0, 134.5, 129.6, 129.4, 127.1, 126.7, 126.4, 125.0, 124.9, 124.7, 123.5, 123.0, 122.8, 121.4。HRMS (EI) (*M*⁺) calcd for C₃₃H₂₂N₂S₃ 542.0945, found 542.0939。
2. 化合物 TPA-2MBT。產率 73%，熔點:237~239°C。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 8.08 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.98 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.85 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.50 (dd, *J* = 8.8, 2.3 Hz, 8H), 7.48 – 7.43 (m, 1H), 7.36 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.22 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 7.17 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.98 – 6.92 (m, 4H), 3.99 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H), 1.78 (tt, *J* = 13.0, 6.5 Hz, 4H), 1.50 (dd, *J* = 15.0, 7.5 Hz, 4H), 0.98 (dd, *J* = 8.8, 6.0 Hz, 6H)。¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 168.76, 158.68, 151.38, 144.78, 137.22, 132.60, 129.37, 128.26, 125.93, 125.49, 121.57, 120.97, 114.81, 67.77, 31.34, 19.26, 13.87。HRMS (EI) (*M*⁺) calcd for C₄₅H₄₂N₂O₂S 674.2967, found 674.2971。
3. 化合物 TPA-2CBT。產率 77%，熔點:326~328°C。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 8.07 (dd, *J* = 20.7, 12.3 Hz, 2H), 8.03 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.88 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.74 – 7.65 (m, 8H), 7.58 – 7.53 (m, 4H), 7.49 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 7.38 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H), 7.27 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 7.22 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H)。¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 206.91, 167.45, 149.51, 147.09, 144.62, 134.48, 132.64, 128.90, 128.34, 127.96, 127.19, 126.46, 125.15, 123.40, 122.77, 121.56, 118.91, 110.64。HRMS (EI) (*M*⁺) calcd for C₃₉H₂₄N₄S 580.1722, found 580.1728。
4. 化合物 TPA-BT。產率 71%，熔點 222 ~ 224 °C。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.01 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.91 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 7.85 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.45 (m, *J* = 15.6 Hz, 1H), 7.33 (m, *J* = 15.6 Hz, 5H), 7.16 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H), 7.10 (dd, *J* = 8.0, 5.1 Hz, 4H)。¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 168.0, 153.6, 150.6, 146.8, 134.4, 129.5, 128.7, 126.3, 125.5, 124.8, 124.1, 122.6, 121.5。HRMS (EI) (*M*⁺) calcd for C₂₅H₁₈SN₂ 378.1191, found 378.1197。

【評語】 030004

以研究分子單體的化學結構對於所形成的激發複合體光物理性質的影響。五個所設計的供體分子已被成功的合成並確定均具有分子內電子轉移的性質，具有類似三角形結構的供體分子將更容易形成激發複合體，而具有棒狀結構的分子則較不易形成之。此成果有效的提供有關於單體分子結構的設計對於所需激發複合體光物理性質的影響，形成可快速地提供各式不同發光波長的材料，將可作為在發光二極體發光層材料、螢光感測器、生物成像等領域需求時的分子設計藍圖與指引。本研究具有持續開發的潛力，學生的工作值得鼓勵。