

國立臺灣大學理學院化學所

碩士論文

Department of Chemistry

College of Science

National Taiwan University

Master Thesis



含不同電性與具有咔唑立障結構之芘基衍生物合成、
性質探討以及在藍光有機發光二極體的應用

Synthesis and Characterization of Pyrene Derivatives

Containing Different Electricity and Ortho-linked

Carbazole Substituted and Their Applications in Blue

Light Organic Light Emitting Diodes

張琦琦

Chi-Chi Chang

指導教授：梁文傑 博士

Advisor: Man-kit Leung, Ph. D.

中華民國 111 年 8 月

August, 2022

口試委員會審定書



國立臺灣大學碩士學位論文

口試委員會審定書

NTU Master Thesis

Oral Defense Approval Form

含不同電性與具有吡啶立障結構之芴基衍生物合成、性質探討以及在藍光有機發光二極體的應用

Synthesis and Characterization of Pyrene Derivatives Containing Different Electricity and Ortho-linked Carbazole Substituted and Their Applications in Blue Light Organic Light Emitting Diodes

本論文係 張琦琦 君 (學號 R_09223143) 在國立臺灣大學化學系完成之碩士學位論文，於民國 111 年 9 月 6 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明。

The student 張琦琦 (student no. R09223143) enrolled in the Master Program of the Department of Chemistry, NTU has satisfactorily passed the oral defense on 2022/09/06 with the approval of all committee members as follows.

口試委員 (Committee Members) :

譚利華

(簽名 Signature)

(指導教授 Advisor)

李君浩

邱天浩

梁文傑

系主任、所長

(簽章)

(Dept./Institute Chair's Signature and Seal)

謝辭



碩班的兩年時光飛逝，一路上認識許多過去不曾相遇的人、事、物，雖然好壞參半，但對我這趟旅程意義十足，心中只有滿滿的感謝之情。

非常感謝我的指導教授－梁文傑 博士，提供我們自由的研究風氣與學習環境，除了對研究上的鑽研之外，也給予我們最大的自由讓我們學習自我管理，而梁老師總是能在我遇到困難的時候給予即時的幫助；此外，為人和善又活潑的老師也會適當地指出我在研究過程中的缺失、自我迷茫，梁老師除了是我的碩士班的指導教授之外，也像是人生路上的導師。感謝李君浩老師與邱天隆老師，在百忙之中抽空擔任我的口試委員，口試當天時間緊迫且設備有點狀況人很慌張，謝謝老師們的體諒，最後有驚無險的讓口試落下帷幕。

感謝爸爸媽媽，對我從小到大的學習路上給予極大的支持，在台北讀書的時候，常常幫我洗衣服、收衣服、準備晚餐，我會努力賺錢帶你們出國玩。

我在實驗室的家－Hood 4，謝謝怡蓁學姐一直都很溫柔又耐心的教我各種實驗技巧，真的人美心善又可靠，我常常會耍笨，她總是不厭其煩的一直教我，真的是 Hood4 女神；謝謝司司帶給我實驗之餘的生活快樂，好懷念我們一起做實驗時講的很多秘密，司司很外向活潑是 Hood 4 的氣氛擔當，跟你們一起共事真的十分榮幸。謝謝我的碩班好同學好朋友，郁庭、宸君和阿茹，宸君常常一早就來實驗室，陪我一起做實驗上課，祝你博班順利、準時畢業；跟郁庭一起度過很多碩班之外的時光，讓我的生活不孤單很開心。謝謝詠均學長很常跟我討論實驗，幫助我突破困難；謝謝沛涵學妹體諒我口試前夕太忙，幫我量產東西；感謝一路上遇見的所有學長姐和學弟妹的幫助。

最後，真的很感謝我遇見的每一個人事物，每件大小事情或多或少影響著我，使我成為更好的自己，起勉自己未來繼續努力、永不放棄。

摘要



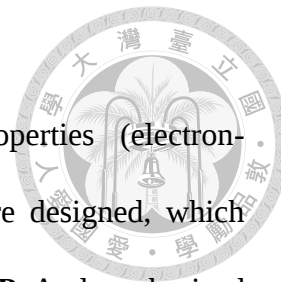
本論文設計不同電性的取代基，分別為具有拉電子性之苯並咪唑 (Benzimidazole, Bz) 和具有推電子性之咔唑 (Carbazole, Cbz)，接在芘 (Pyrene) 的 1 號碳上，合成化合物 **BzP** 和 **CbzP**，以及將咔唑連接在 1-苯基芘 (1-phenyl pyrene) 的苯環兩側鄰位和對位上，合成化合物 **D-CbzP** 和 **T-CbzP**。

由於過往的研究報導中，尚未有相關研究明確指出是哪一原因極大程度影響了芘系統之元件生命期 (Lifetime)，於是本文設計了三項實驗，透過系統化的方式逐一排除可能主導芘基系統在元件壽命耗損的原因，利用化合物 **BzP** 和 **CbzP** 之拉、推電子性質，可穩定或改善在發光二極體工作中可能產生的帶不同電性的自由基(Radical)，期許找出主導芘基系統之元件生命期的關鍵原因，延長元件的使用壽命；化合物 **D-CbzP** 和 **T-CbzP** 則利用扭曲且擁擠的構象，避免分子間的芘環距離過近產生高能量的激發雙體 (Excimer) 造成元件損耗，也預防了 π - π 堆疊 (π - π stacking) 作用，維持深藍色光之發光表現。

元件表現上，材料的光色皆落在深藍色到藍色的範圍，化合物 **T-CbzP** 有最佳的放光表現，最大發光效率為 15.95 cd/A，最大發光功率為 12.55 lm/W，最大外部量子效率 (EQE) 達 12.09%，為一優秀之 doped 深藍色有機發光二極體。化合物 **BzP** 也有不錯的放光表現，最為突出的是極佳的生命期 (T_{50}) 長達 164 分鐘，綜合密度泛函理論 (DFT)、晶體數據、電化學數據等分析後，推測當傳遞電子電洞的芘基之排列為平行且距離適當的情況下，傳遞通道順通無阻將有助於生命期的延長，但引導芘基系統元件獲得高生命期的原因還需要更多的研究討論、包含造成元件耗損的原因與機制等等。

關鍵字：苯並咪唑、咔唑、芘、生命期、深藍色有機發光二極體

Abstract



In this thesis, substituents with different electrical properties (electron-withdrawing benzimidazole and electron-pushing carbazole) were designed, which were attached to the C1-linked to pyrene unit, named **BzP** and **CbzP**. And synthesized **D-CbzP** and **T-CbzP** by connecting carbazole to the ortho and para positions of the 1-phenylpyrene.

Since the previous reports, there is no relevant research that clearly pointed out what dominates the lifetime of the pyrene system components extremely. Therefore, three experiments were designed in this thesis to systematically exclude the possibly dominant lifetime of pyrene groups one by one. The method finding out the components consume the life is that push-pull electronics of **BzP** and **CbzP** can be used to stabilize the radicals with different charges which may be generated in OLED. Hope to find out the key reasons that dominate the life of the components of the pyrene-based system to extend the life of the components. Another method is to use the distorted and crowded **D-CbzP** and **T-CbzP** to avoid the intermolecular pyrene-pyrene too close to generate high-energy unstable excimers, which cause component loss, and steric hindrance prevent π - π stacking to maintain the light color performance of dark blue light.

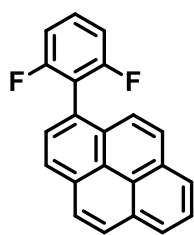
In terms of component performance, the light color of the materials fell in the dark blue to blue range. **T-CbzP** has the best luminous performance, the maximum current efficiency is 15.95 cd/A, the maximum power efficiency is 12.55 lm/W, and the external quantum efficiency is 12.09 %, which is an excellent doped dark blue organic light emitting diode.

BzP also exhibits good performance, most notably an excellent lifetime (T_{50}) of 164 minutes. After comprehensive analysis of density functional theory, single crystal

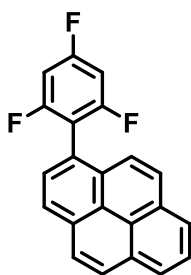
data, electrochemical data, etc., it is speculated that when the pyrene groups that transmit electrons and holes are arranged in parallel and the distance is appropriate, the unobstructed transmission channel will help to prolong the life span. However, the reason that lead the pyrene-based system components to obtain a high lifetime still need more research and discussion, including the causes and mechanisms of component wear and tear, and so on.

Key words: benzimidazole, carbazole, pyrene, lifetime, lifespan, blue organic light emitting diode

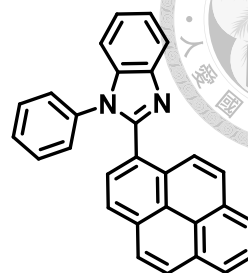
化合物結構與編號



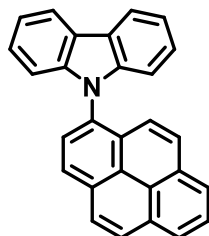
1



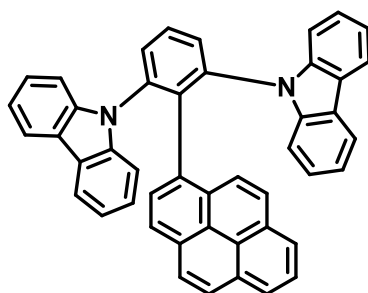
2



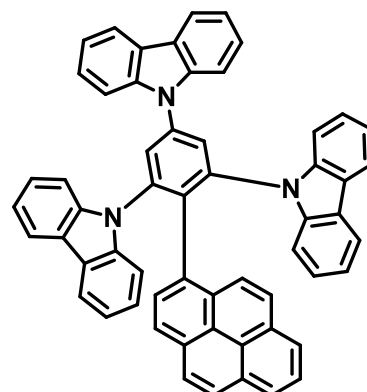
BzP



CbzP

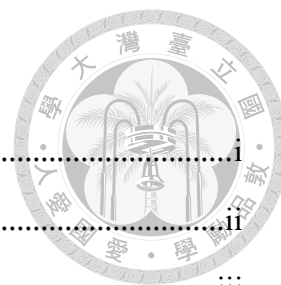


D-CbzP



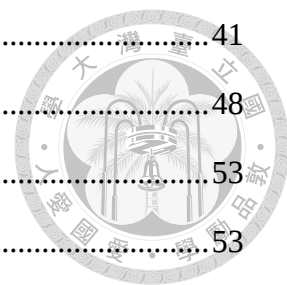
T-CbzP

目錄



口試委員會審定書.....	i
謝辭.....	ii
摘要.....	iii
Abstract.....	iv
化合物結構與編號.....	vi
目錄.....	vii
圖目錄.....	ix
表目錄.....	xii
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 有機發光二極體之發展歷史.....	2
1.3 有機發光二極體之發光.....	3
1.3.1 有機分子之發光機制.....	3
1.3.2 ¹ 有機發光二極體之工作原理.....	5
1.4 螢光&磷光有機發光二極體之發光機制.....	6
1.4.3 三重態-三重態湮滅光子上轉換發光機制 (TTA-UC).....	7
1.4.4 主客摻雜之螢光發光系統.....	9
1.5 有機發光二極體之各層材料介紹.....	13
第二章 研究動機.....	18
2.1 文獻回顧.....	18
2.2 分子設計.....	27
2.3 合成方法.....	30
第三章 結果與討論.....	33
3.1 熱性質分析.....	33
3.2 晶體結構分析.....	35

3.3	光物理性質分析.....	41
3.4	電化學分析.....	48
3.5	藍色有機電致發光元件表現分析.....	53
3.5.1	單層元件分析.....	53
3.5.2	雙層元件分析.....	61
3.6	密度泛函理論分析.....	68
第四章	結論.....	72
第五章	實驗部分.....	73
5.1	實驗儀器及試劑.....	73
5.2	合成步驟.....	75
第六章	參考資料.....	81
附錄一.	化合物之 ^1H 與 ^{13}C 核磁共振光譜.....	92
附錄二.	化合物之 DSC 圖.....	98
附錄三.	化合物 X-Ray 晶體參數表、鍵長與鍵角數據.....	99



圖目錄



圖 1.2.1 (a) 波普等人發表的單層、(b) 鄧清雲團隊發表的多層 OLED 元件架構	3
圖 1.3.1 能量轉移路徑圖 (Jablonski 圖)	4
圖 1.3.2 有機發光二極體元件架構	5
圖 1.3.3 有機發光二極體工作原理	6
圖 1.4.1 TTA-UC 的能量轉移機制	8
圖 1.4.2 輻射能量轉移示意圖	11
圖 1.4.3 Dexter 能量轉移示意圖	11
圖 1.4.4 Förster 能量轉移	11
圖 1.4.5 能量淬熄的 TTA 和 TPQ 機制之能量轉移示意圖	12
圖 1.5.1 常見的電洞注入層之材料	14
圖 1.5.2 常見的電洞傳輸層之材料	15
圖 1.5.3 常見的電子傳輸層之材料	16
圖 1.5.4 常見的客發光體	17
圖 2.1.1 Almq₃ 之結構	19
圖 2.1.2 DMPPP 和 TSTA 結構	19
圖 2.1.3 DMPPP 與 ADN 發光層能量轉移示意圖	21
圖 2.1.4 芴 Pyrene 之結構	22
圖 2.1.5 G1PYR 和 G2PYR 之結構	22
圖 2.1.6 TPE-Pys 化合物之結構	23
圖 2.1.7 配位驅動的自組裝金屬環之結構	23
圖 2.1.8 C-BPyIA 和 N-BPyIA 之結構	24

圖 2.1.9 PyPI 和 PyPI-Py 之結構.....	24
圖 2.1.10 (a) ADN 和 DITBDAP 結構、(b) Top-emitting OLED 架構圖	25
圖 2.2.1 目標化合物.....	28
圖 2.2.2 Pyrene 的 excimer 形成 (Ex: Excitation , Em: Emission)	28
圖 2.2.3 DCbzBz 和 TCbzBz 之結構	29
圖 2.3.1 化合物 BzP 之合成路徑.....	30
圖 2.3.2 化合物 CbzP 之合成路徑	31
圖 2.3.3 化合物 D-CbzP 和 T-CbzP 之合成路徑.....	32
圖 3.1.1 化合物之 TGA 圖譜	34
圖 3.2.1 BzP 的晶體解析及分子排列圖	35
圖 3.2.2 CbzP 的晶體解析及分子排列圖	36
圖 3.2.3 D-CbzP 的晶體解析及分子排列圖	37
圖 3.2.4 T-CbzP 的晶體解析及分子排列圖	39
圖 3.3.1 參考物 Pyr 結構	41
圖 3.3.2 化合物 (a) BzP、(b) CbzP、(c) D-CbzP 和 (d) T-CbzP 溶液態之紫外- 可見光光譜 (UV-vis)、螢光放射光譜 (FL、LTFL) 與 低溫磷光放射光譜 (LTPH)	42
圖 3.3.3 (a) 參考物 Pyr 的溶液態之紫外-可見光光譜 (UV-vis)、螢光放射光譜 (FL、LTFL) 與 低溫磷光放射光譜 (LTPH) 、化合物 (b) BzP、(c) CbzP、(d) D- CbzP 及 (e) T-CbzP 的螢光放射光譜 (FL) 與 低溫磷光放射光譜 (LTPH) 之受 背景值干擾與排除干擾後的對比圖	45
圖 3.3.4 化合物 (a) BzP、(b) CbzP、(c) D-CbzP 及 (d) T-CbzP 的低溫磷光放射 光譜 (LTPH) 之激發模式下光譜疊加比對其放光強度、(e) 儀器量測之容器玻璃 (f) 溶劑 2-MeTHF 之低溫磷光放射光譜 (LTPH) 的空白實驗.....	46

圖 3.3.5 化合物 (a) BzP 、(b) CbzP 、(c) D-CbzP 與 (d) T-CbzP 的溶液態 (soln) 與薄膜態 (film) 之紫外-可見光光譜 (UV-vis)、螢光放射光譜 (FL).....	47
圖 3.4.1 參考物 BImP 和 NPC 結構.....	48
圖 3.4.2 化合物 BzP 、 CbzP 、 D-CbzP 和 T-CbzP 與參考物 Pyr 之溶液態電化學性質分析.....	52
圖 3.5.1 單層元件之各層材料能階.....	53
圖 3.5.2 各層有機材料之結構.....	54
圖 3.5.3 單層元件之 (a) 電流-電壓圖 (J - V 圖) 和 (b) 亮度-電壓圖 (L - V 圖).....	55
圖 3.5.4 單層元件之 (a) 最大發光效率、(b) 最大發光功率、(c) 最大外部量子效率和 (d) 生命期 (T_{50}).....	56
圖 3.5.5 2 單層元件之 (a) CIE 色座標圖、(b) 操作電壓分別在低電壓(實線)和高電壓(虛線)的放射光譜.....	57
圖 3.5.6 單層元件在不同電流密度下與 $J=10$ 時之不同負偏壓下的 TrEL 圖.....	59
圖 3.5.7 DMPPP 與 NPAN 之結構.....	61
圖 3.5.8 雙層元件之各層材料能階.....	61
圖 3.5.9 雙層元件之 (a) 電流-電壓圖 (J - V 圖)、(b) 亮度-電壓圖 (L - V 圖)、(c) 最大發光效率、(d) 最大發光功率、(e) 最大外部量子效率和 (f) 生命期 (T_{50}).....	63
圖 3.5.10 雙層元件之 (a) CIE 色座標圖、(b) 操作電壓分別在低電壓(實線)和高電壓(虛線)的放射光譜.....	65
圖 3.5.11 雙層元件在不同電流密度下與 $J=10$ 時之不同負偏壓下的 TrEL 圖.....	67
圖 3.6.1 (a) BzP 、(b) CbzP 、(c) D-CbzP 和 (d) T-CbzP 之理論計算分子模型.....	69
圖 3.6.2 分子軌域圖.....	70

表目錄

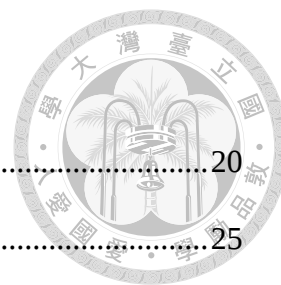


表 2.1.1 DMPPP : 5 % TSTA 之元件數據.....	20
表 2.1.2 PyPI 和 PyPI-Py 之元件數據.....	25
表 2.1.3 ADN : 5 % DITBDAP 之元件數據.....	26
表 2.2.1 DCbzBz 和 TCBzBz 元件數據	29
表 3.1.1 化合物之熱性質數據.....	34
表 3.2.1 化合物之晶體結構數據整理.....	40
表 3.3.1 化合物 BzP、CbzP、D-CbzP、T-CbzP 與參考物 Pyr 之溶劑態的光物理性質數據.....	43
表 3.4.1 化合物與參考物之電化學性質數據.....	50
表 3.5.1 單層元件架構之材料及厚度.....	54
表 3.5.2 單層元件之數據整理.....	55
表 3.5.3 單層元件之 CIE 色光譜圖與放射光譜之數據整理	58
表 3.5.4 雙層元件架構之材料及厚度.....	62
表 3.5.5 雙層元件之數據整理.....	62
表 3.5.6 單層與雙層元件數據比較.....	64
表 3.5.7 雙層元件之 CIE 色光譜圖與放射光譜之數據整理	65

第一章 緒論



1.1 前言

綜觀人類的發展史，知識的傳承代表著一個時代的興盛與否，從遠古時代的口耳相傳到出土文化裡發現文字、符號、圖畫等知識的紀錄方式，人類的學識才開始可以用較為客觀的方式傳承，但仍受限於沒有足夠且便利的方式紀錄下來，直到蔡倫造紙術與活字印刷術的發明及技術的成熟，人類的知識傳播與文化想法得以廣為流傳。隨著科技日新月異，文化的傳播也從靜態文字走向動態影音的形式，各種顯示器的問世使文字與消息在極快的速度下傳遞開來，逐漸取代了原本的紙張與書籍，為人類史又開創新的一頁。

動態影音的起源可以追溯到 1897 年，物理學家約瑟夫·約翰·湯木生 (Joseph John Thomson) 在陰極射線¹ (電子束，electron beam) 實驗中發現電子，後由卡爾·費迪南德·布勞恩 (Karl Ferdinand Braun) 根據該發現為基礎，發明了第一個陰極射線管 (Cathode ray tube, CRT)，為示波器與顯示器的重要部件，後因體積大、高耗電等因素被逐漸取代。1964 年，美國的兩位大學教授 Donald L. Bitzer 和 H. Gene Slottow 發明電漿顯示器² (Plasma display panel)，利用氣體被施加電壓電離後放出紫外光最後可產生出可見光，但會隨著使用時間而亮度衰退、具有體積大且不易散熱等缺點，逐漸被液晶顯示器³ (Liquid crystal display, LCD) 取代，到此，LCD 解決了體積大的問題，卻仍有視角窄、影像殘留與需要背光源等需改善之缺點。二十世紀末，發光二極體⁴ (Light emitting diode, LED) 與有機發光二極體 (OLED) 的崛起受到廣大重視，相對於過往的顯示器它具有自我發光的特性，因此不像液晶顯示器需要背光源，使得體積更輕巧、製作簡單，且有廣視角、高反應效率、高亮度、高色彩飽和度和可捲可撓 (flexible) 等等優點，此技術為人類社會帶來突破性的新光源⁵，掀起新一波顯示器革命。

1.2 有機發光二極體之發展歷史

有機發光二極體為電致發光 (Electroluminescence, EL) 的現象，並於 1963 年由波普⁶ (Pope) 等人提出應施予一外加電壓並使電子和電洞注入，在兩側導入了陰極 (cathode) 和陽極 (anode)，利用有機材料「蒽」(anthracene) 作為發光層，製作出可放出微弱藍光的單層元件，架構如圖 1.2.1 (a) 所示，因發光效率不佳未受到重視，但為後續有機發光二極體奠定基礎。

1987 年，美國柯達公司的鄧青雲博士 (Ching W. Tang) 利用真空蒸鍍的方式將小分子有機材料製成雙層的 OLED 元件⁷，架構如圖 1.2.1 (b) 所示，且在施加電壓小於 10 V 下，得到外部量子效率 (EQE) 達到 1 % 的綠色有機發光二極體，此突破性創舉為 OLED 開創許多未來可能性，鄧青雲博士也被世人喻為 OLED 之父；該架構中引入了電子傳輸層 (Electron transporting layer, ETL) 與電洞傳輸層 (Hole transporting layer, HTL) 可降低各層材料在電子與電洞傳遞的能隙，控制兩者傳遞速率，使再結合區 (Recombination Zone) 能侷限在 ETL 和 HTL 兩介面內，避免因接近電極而發生激子淬熄 (Exciton quenching) 導致發光效率降低，然而利用小分子有機材料製作元件的缺點是薄膜層容易破碎，進而造成元件上的損耗。

1990 年，英國劍橋大學的 J. Burroughes 等人發表了第一個高分子有機發光二極體⁸ (Polymer light emitting diode, PLED)，使用旋轉塗佈 (Spin coating) 技術將 poly(p-phenylene vinylene (PPV) 製成單層元件，EQE 達 0.05 %，因旋轉塗佈的製程簡易而備受注目，目前則轉為利用 IJP (ink-jet printing)⁹ 技術製造，更大幅降低製造成本，至此分別是大、小分子在有機發光二極體的起源。

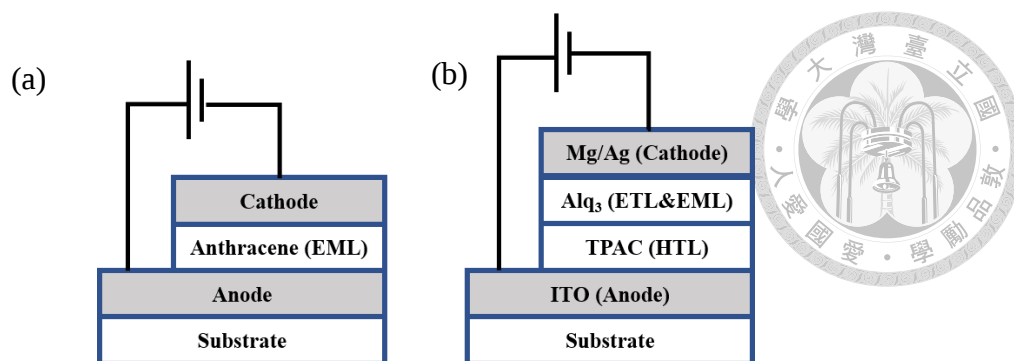


圖 1.2.1 (a) 波普等人發表的單層、(b) 鄧清雲團隊發表的多層 OLED 元件架構

1.3 有機發光二極體之發光

1.3.1 有機分子之發光機制

當化學分子吸收能量後，電子組態會由基態 (ground state, S_0) 躍遷至激發態 (excited state)，根據電子自旋 (electron spin) 方向分為自旋量子數相反，自旋多重度 (spin multiplicity = $2S+1$, S 為總自旋量子數) 為 1 的單重激發態 (Singlet excited state, $S_n, n > 0$)，與自旋量子數相同，自旋多重度為 3 的三重激發態 (Triplet excited state, $T_n, n > 0$)，根據罕得定則 (Hund's rule)，自旋多重度較高者能階較低，即三重態能階能量比單重態低。位於激發態的電子能量不穩定，會經由輻射衰退 (radiative decay) 或非輻射衰退 (non-radiative decay) 兩種方式釋出能量，回到穩定的基態，如圖 1.3.1 所示：

非輻射衰退分為四種路徑：

1. **振動鬆弛 (Vibrational relaxation, VR)**：激發態電子透過分子之間相互碰撞釋放能量，從高能的振動能階落到最低的振動能階之過程，過程約歷時 $10^{-14} \sim 10^{-12}$ 秒。
2. **內轉換 (Internal conversion, IC)**：激發態電子降回相同自旋多重度但能量低的能階。例如 S_1 和 S_2 為相同自旋多重度但不同能階，仍有部分振動能階相同，故電子可以透過振動從高能量的低振動能階傳遞至低能量的高振動能階，過程約歷時 10^{-12} 秒。

3. **外轉換 (External conversion)**：指激發態分子和其他基態分子(如溶劑)碰撞，相互作用產生能量轉移，由較高電子組態回到較低電子組態甚至基態，能量以熱的形式散失。

4. **系統間跨越 (Intersystem crossing, ISC)**：電子在不同自旋多重度的能階間轉移之過程。 $S_1 \rightarrow T_1$ 是最常見的系統間跨越組成，由於振動鬆弛速率極快，所以不同自旋多重度的能階須具備良好的重疊，方能提升系統間跨越的機率。

輻射衰退分為兩種路徑：

1. **螢光 (Fluorescence)**：電子以振動鬆弛方式回到單重激發態 (S_1) 的最低振動能階，再從單重激發態 (S_1) 釋放能量回到基態 (S_0)，此時釋放的為螢光放光。此過程因為遵守電子自旋選擇定則 (selection rule) 所以放光快速、生命期短，過程約歷時 $10^{-9} \sim 10^{-4}$ 秒。

2. **磷光 (Phosphorescence)**：電子由三重激發態 (T_1) 的最低振動能階釋出能量回到基態 (S_0)，此時釋放的能量為磷光放光。此過程因為違反電子自旋選擇定則所以放光時間長、生命期長，過程約歷時 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ 秒。在常溫下，三重態能量多以熱的形式散失且容易被同為三重態的氧氣淬滅，因此須在低溫除氧的環境下才能觀察到磷光。

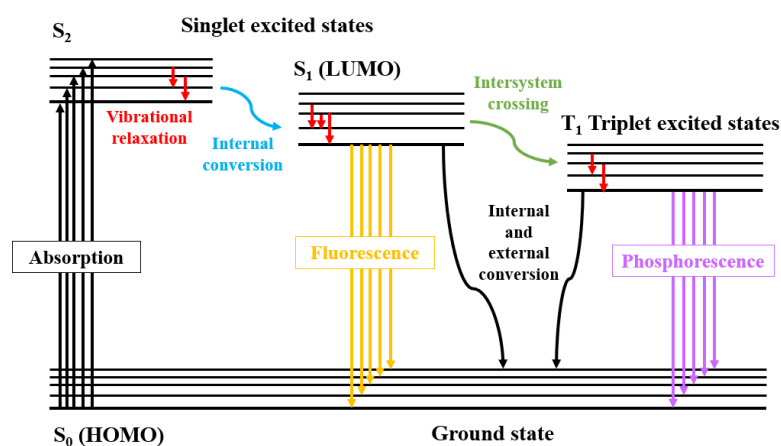


圖 1.3.1 能量轉移路徑圖 (Jablonski 圖)

1.3.2 有機發光二極體之工作原理

最早的元件為單層架構，將單性分子 (unipolar molecular) 的蔥作為發光層夾在陰、陽兩極之間，如圖 1.2.1 (a) 所示，由於電子、電洞傳輸速率不一致會使再結合區偏向某一端的電極，激子靠近電極時會有淬滅 (Quenching) 現象，因此元件效率不佳。隨後，鄧青雲團隊改良後發表了雙層元件，架構如圖 1.2.1 (b) 所示，加入了電洞傳輸層 (HTL) 和電子傳輸層 (ETL) 兼發光層 (EML)，增添多層材料的目的是降低電子、電洞傳輸過程中的各能階差距，調控兩者的傳遞速率，由於電洞傳遞效率快於電子，所以此架構中的電子傳輸層也兼具發光層的功用，使再結合區限制於兩界面之間，大幅降低激子淬滅，使 EQE 提升。

日本九州大學的 Saito 團隊發表¹⁰了三層式元件架構，如圖 1.3.2 (a) 所示，將發光層從電子傳輸層獨立出來，限制激子的再結合位置。此後，為了幫助電子、電洞的注入，又進一步引入了電子注入層 (Electron injection layer, EIL) 和電洞注入層 (Hole injection layer, HIL) 成為現在常見的五層式元件，如圖 1.3.2(b)所示。良好的能階匹配度除了可以提升發光效率之外，還可以降低驅動電壓、延長元件的使用壽命。

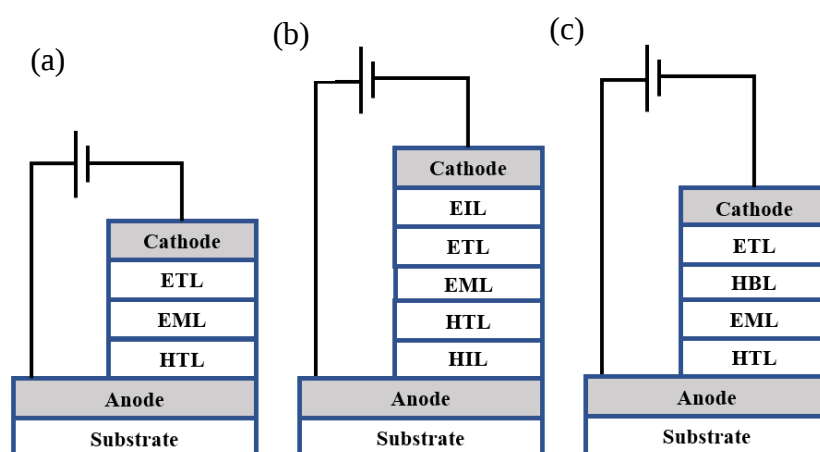


圖 1.3.2 有機發光二極體元件架構

在磷光元件中，上述架構並不適用，由於磷光生命期長，容易發生距離飄移情況，又因為電洞遷移速率較電子快，導致電洞已傳遞至別層材料上，與電子在非發光層結合，發生激子淬滅之現象使效率降低。於是為了避免此情況，美國科學家 Forrest 等人在 1998 年的研究，在架構中加入電洞阻擋層¹¹ (Hole blocking layer, HBL) 如圖 1.3.2 (c) 所示，其 HOMO 能階必須低於發光層，並置於電子傳輸層和發光層中間，使電洞被侷限在發光層不繼續往陰極移動，以提升電子和電洞的結合率。

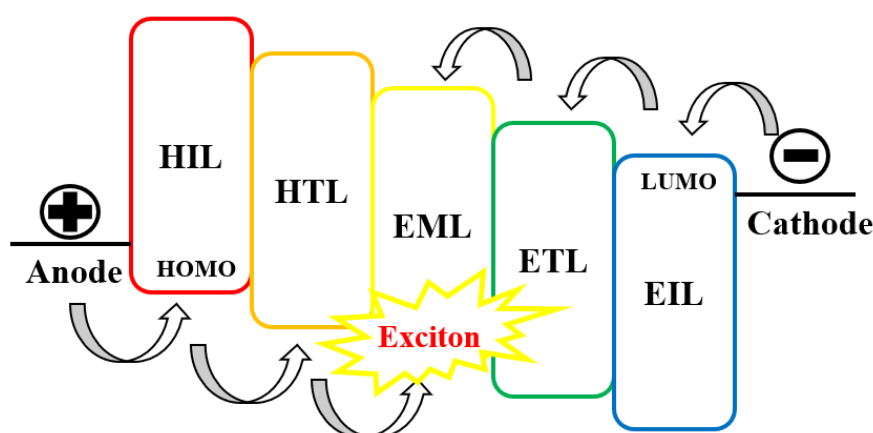


圖 1.3.3 有機發光二極體工作原理

有機發光二極體的工作原理如圖 1.3.3，當施加電壓於元件兩側時，陽極會產生電洞、陰極會產生電子，電子經由電子注入層之最低未填滿電子軌域 (LUMO) 注入元件，電洞則經由電洞注入層之最高填滿電子軌域 (HOMO) 注入，彼此在電壓的驅動下克服各層能障，透過有機分子的 π 共軛系統傳遞，最後於發光層相遇再結合，形成激子 (Exciton) 分為較高能量的單重態激子 (singlet exciton) 和較低能量的三重態激子 (triplet exciton)，後以輻射衰退的方式在發光層中放光釋出能量回到基態，放光之波長根據發光層材料而定。

1.4 螢光&磷光有機發光二極體之發光機制

有機發光二極體的放光機制為電子和電洞再結合後產生的激子，激子以光的形式釋放能量回到基態，根據自旋結果，電子和電洞再結合後會產生 25 % 的自

旋反對稱 (Spin antisymmetric) 之單重態激子和 75 % 的自旋對稱 (Spin symmetric) 之三重態激子，而單重態激子經由輻射衰退以螢光形式釋放能量，三重態激子則以輻射衰退之磷光形式或熱形式散失能量，由於三重態激子放出磷光回到基態的路徑是違反電子自旋選擇定則 (Selection rule)，於是理論上僅會有螢光作為放光來源，其最高內部量子產率 (Internal Quantum Efficiency, IQE) 之定義為受施加電壓之激發電子轉換為輸出之光子的比率，故僅有 25 %，剩餘 75 % 的三重態激子將以熱形式散失。

為了提高元件的發光效率，科學家們相繼提出數種可以有效利用 75 % 的三重態激子的機制，分別為螢光材料的 (1) 三重態-三重態湮滅光子上轉換 (Triplet-triplet annihilation upconversion, TTA-UC)、(2) 熱活化延遲螢光 (Thermally activated delayed fluorescence, TADF)、(3) 混合局部和電荷轉移 Hybridized local and charge-transfer excited state, HLCT) 以及 (4) 磷光材料的重原子效應 (Heavy atom effect)。針對本研究內容，我們將著重討論 TTA-UC 機制。

1.4.3 三重態-三重態湮滅光子上轉換發光機制 (TTA-UC)

三重態-三重態湮滅光子上轉換 (TTA-UC) 的發光機制，是利用位於三重態的兩個激子相互靠近時，其中一個分子會作為供體 (Donor) 將能量提供給另一個作為受體 (Acceptor) 的分子，此時供體釋出能量後回到基態，受體獲得能量會上轉換 (upconversion) 到單重激發態 (S_n)，再藉由振動鬆弛回到最低能階的單重激發態 (S_1)，隨後釋放能量回到基態 (S_0) 並放出螢光，因為是三重態轉換而獲得的螢光放光，故為延遲螢光放光。

此機制應用在藍光有機材料上，材料不須具備可放出藍光的三重態，只要其單重態能階可放出藍光波長，並且該分子的兩個三重態能隙相加後大於一個單重態能隙 ($2T_1 > S_1$) 即可發生上轉換。因此，TTA-UC 材料在分子設計上結構相對簡單，不須像 TADF 材料具備極高的三重態、考量反向系統間轉換 (RISC) 速率

緩慢、低亮度以及效率滾降 (efficiency roll-off) 大等等問題，TTA-UC 機制可謂是提供了延遲螢光發光材料新的設計方向。

現在常用的 TTA-UC 過程可分為三步驟：(1) 作為敏劑 (Sensitizer) 的分子進行系統內轉換 (ISC) 之過程；(2) 敏劑與發光體 (Emitter) 發生三重態-三重態能量轉移 (Triplet-triplet energy transfer, TTET) 之過程；(3) 兩個三重激發態的發光體分子進行碰撞、發生能量湮滅與上轉換之過程。如圖 1.4.1 所示。

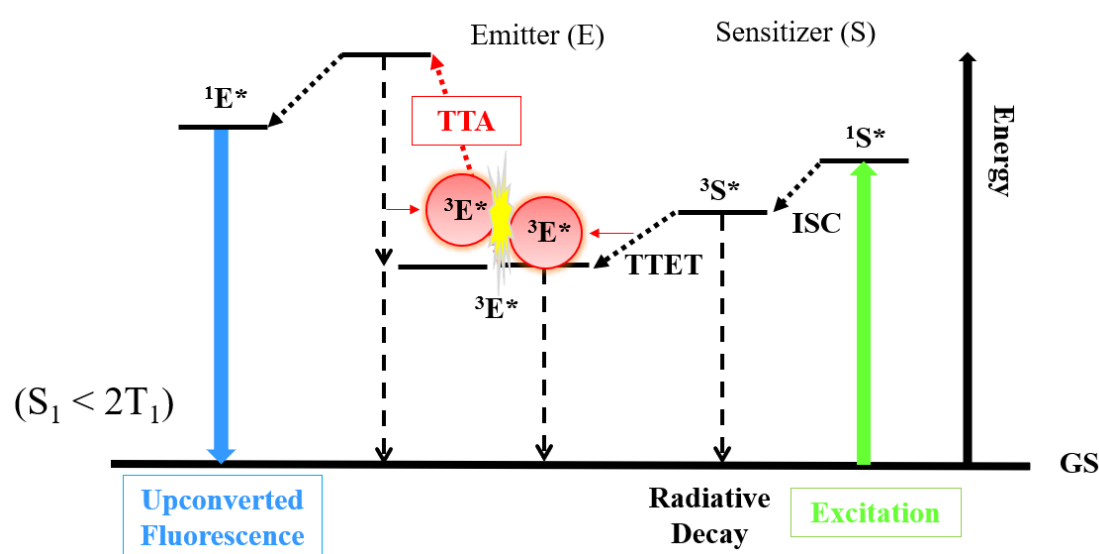


圖 1.4.1 TTA-UC 的能量轉移機制

其中，敏劑多為金屬錯合物 (Complex)，其配位基 (Ligand) 為多環結構，由於金屬內部原子核的高核電容易引發自旋軌道耦合¹² (Spin-orbit coupling) 現象，指電子的自旋角動量和原子核運動時產生的磁場相互作用，而核磁場大小和核電荷成正比，因此原子序大之原子較容易發生自旋軌道耦合，即為重原子效應¹³ (Heavy atom effect)。

此效應會產生強烈的自旋作用，促使單重激發態和三重激發態混合彼此的能階，增加系統間跨越能力，更容易產生具有三重激發態的敏劑分子，接著再經由 TTET、TTA，即可放出高能量的延遲螢光。敏劑的使用不是絕對必須的，但使用敏劑的好處為提高內部量子產率 (IQE) 的同時也可以提升外部量子產率 (EQE)、

降低驅動電壓，節省能源更可以延長元件的使用壽命。

文獻¹⁴指出，若要發生有效的 TTA-UC 現象，兩個發光體的分子距離應在 10 Å 之內，促使分子軌域有效重疊，才有利於 TTA-UC 現象的發生；若要提升 TTA-UC 的效率，敏劑和發光體的三重激發態軌域之重疊性要夠好，且敏劑的三重激發態之生命期 (Lifetime) 夠長，以提升 TTET 的機率。

TTA-UC 的效率 Φ_{UC} 會受下列公式各項參數影響：

$$\Phi_{UC} = \Phi_{S,ISC} \Phi_{TTET} \Phi_{TTA} \Phi_{A,F}$$

$\Phi_{S,ISC}$ 為敏劑本身系統之轉換效率； Φ_{TTET} 為敏劑將三重激發態轉移至發光體之三重激發態的能量轉移效率； Φ_{TTA} 為發光體分子彼此間產生 TTA 的效率； $\Phi_{A,F}$ 為受激發的發光體分子其本身螢光的量子產率。

材料的內部螢光量子產率 IQE 由下列公式說明：

$$IQE = \gamma \Phi_f \eta_s$$

γ 為電子注入後產生光子的比率，理論上最大值可為 1； Φ_f 為單重態激子藉由螢光釋放能量的螢光量子產率，理論上最大值也為 1； η_s 為分子受電激發產生單重態分子的機率，理論量子結果會產生 25 %單重態激子與 75 %三重態激子，而 TTA-UC 的過程中，因兩個三重態激子可能產生一個單重態激子，因此 η_s 的理論最大值為 $(25\% + 75\% / 2) = 62.5\%$ ，故理論上 $IQE^{\max}$ 為 62.5%。

1.4.4 主客摻雜之螢光發光系統

目前的有機發光二極體 (OLED) 多採用主客發光系統¹⁵ (Host-guest system)，其原理是讓能隙 (Band gap) 較大之主發光體 (Host) 將能量傳遞給能隙較小之客發光體 (Goust)，由客發光體進行發光，故選擇不同的客發光體可調控元件之光色，且主客發光體的 HOMO 和 LUMO 需相匹配。以 TTA-UC 螢光材料而言，主發光體的單重態能階要高於客發光體，才能避免能量回傳，此外，由於激子在發光層中的密度減少，可調控三重態-三重態消滅 (TTA) 機制的速度使之減緩以

免發生自我淬熄¹⁶ (Self-quenching)，此系統大幅提升了發光效率。

主客摻雜之螢光發光系統主要分為兩種能量傳遞機制：

1. 載子捕獲 (Carrier trapping)：客發光體的 HOMO 與 LUMO 能階被主發光體的包覆，且主客發光體的能隙差距過大，當電子和電洞注入發光層的瞬間會直接被捕捉 (Trap) 到客發光體上再結合，形成激子，以激發客發光體放光。

2. 能量轉移 (Energy transfer)：又分為輻射轉移與非輻射轉移兩種。

(1) 輻射轉移：主發光體以光的形式釋放能量，而客發光體吸收之，躍遷至激發態再以光的形式放出能量，回到激態，如圖 1.4.2 所示。

(2) 非輻射轉移：透過激發態之主發光體 (D^*) 和基態之客發光體 (A) 之間不放光的方式轉移能量，又分為 Dexter 及 Förster 兩種。

(a) Dexter 能量轉移¹⁷：又稱短程能量轉移 (Short-range energy transfer)。當兩分子的電子雲重疊或是直接接觸時，電子會直接在主客發光體之間進行能量交換，此機制要求兩分子間距離足夠短 (約 $10\sim 15\text{ \AA}$) 才會發生，並遵守 Wigner-Witmer 選擇定則，意即能量交換前後的電子自旋量子數守恆，因此僅限於單重態—單重態或三重態—三重態之間的能量轉移。如圖 1.4.3 所示。

(b) Förster 能量轉移¹⁸：又稱螢光共振能量轉移 (Fluorescence Resonance Energy Transfer, FRET)。主發光體被激發後，經由分子間的偶極—偶極力 (Dipole-dipole interaction) 即為透過共振 (Resonance) 傳遞能量到客發光體。此機制須在光譜上有重疊，指主發光體的放光峰和客發光體的吸收峰要重疊才能發生能量轉移，分子間距離可達 $50\sim 100\text{ \AA}$ 並遵守電子自旋量子數守恆，僅發生在單重態—單重態之間的能量轉移。如圖 1.4.4 所示。

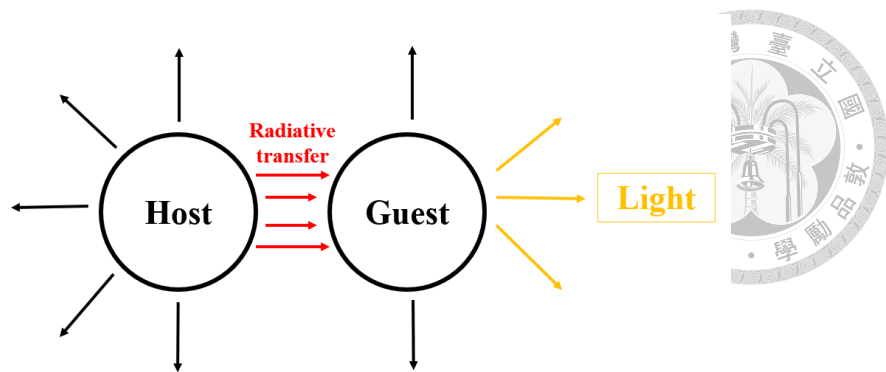


圖 1.4.2 輻射能量轉移示意圖

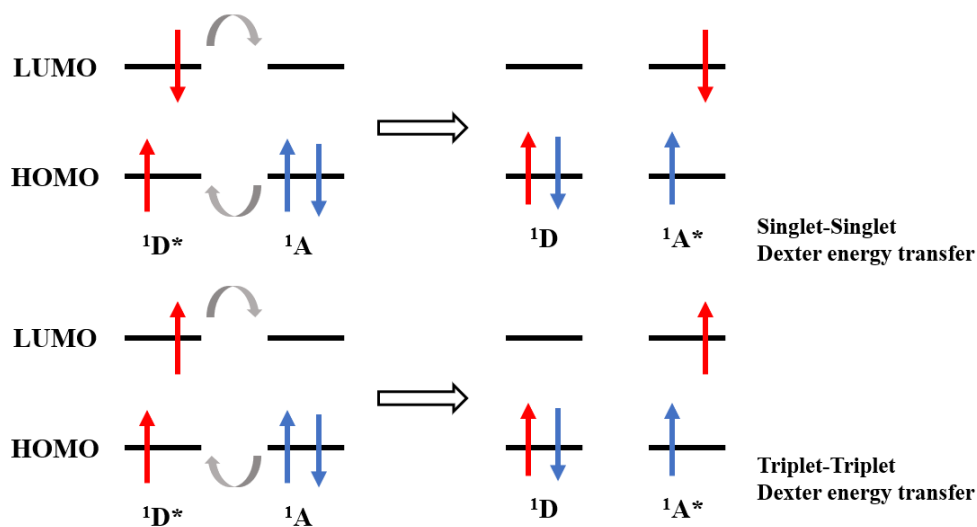


圖 1.4.3 Dexter 能量轉移示意圖

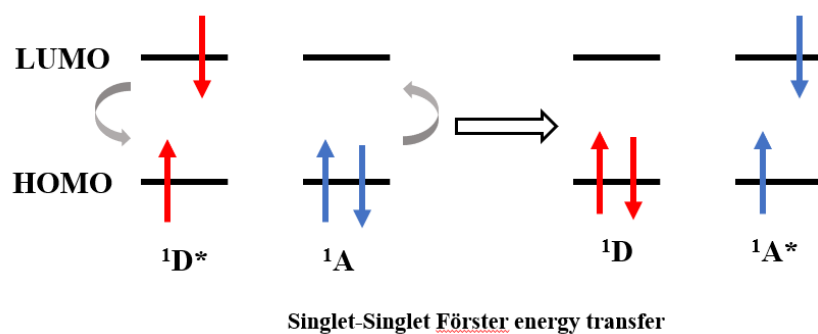


圖 1.4.4 Förster 能量轉移

在主客發光機制中，載子捕獲和能量轉移是同時發生的，但會隨著情況不同而由某一個機制主導，通常在低電流密度和高摻雜濃度下，載子捕獲會是主客發光材料中主要的能量傳遞機制。

能量的淬熄主要分為兩種，三重態-三重態消滅 (Triplet-triplet annihilation, TTA，又稱 triplet-triplet fusion, TTF) 機制和三重態-極化子淬熄 (Triplet-polaron quenching, TPQ) 如圖 1.4.5 所示。三重態-三重態消滅機制 (TTA) 是當兩個三重態激子相互碰撞，其中一個激子將能量傳給另一個激子後回到基態，獲得能量的激子再躍遷到更高的能階，由於能量較高，可能造成鍵結斷裂，容易使元件受損而發光效率降低以及元件壽命減少。而 TTA-UC 發光原理就是受此 TTA 能量淬熄的啟發，進而發展出利用它並轉成放光的機制，然而過程中還是會不可避免的產生 TTA 的淬熄現象。

三重態-極化子淬熄機制¹⁹ (TPQ) 發生在三重態激子和極化子 (Polaron) 之間，極化子為帶電荷的分子 (Charged molecular)，本身就帶有不低的能量 (~3.3 eV)，由於三重態激子的壽命甚長所以有機會和極化子相互碰撞，傳遞能量後產生更高能量²⁰ (> 6 eV) 的激化子 (hot polaron)，此高能量容易造成有機材料的鍵結斷裂，如 C-N 鍵之鍵結能量為 3.04 eV，有可能就被打斷，因此導致元件耗損率上升；激子則釋出能量後回到基態。

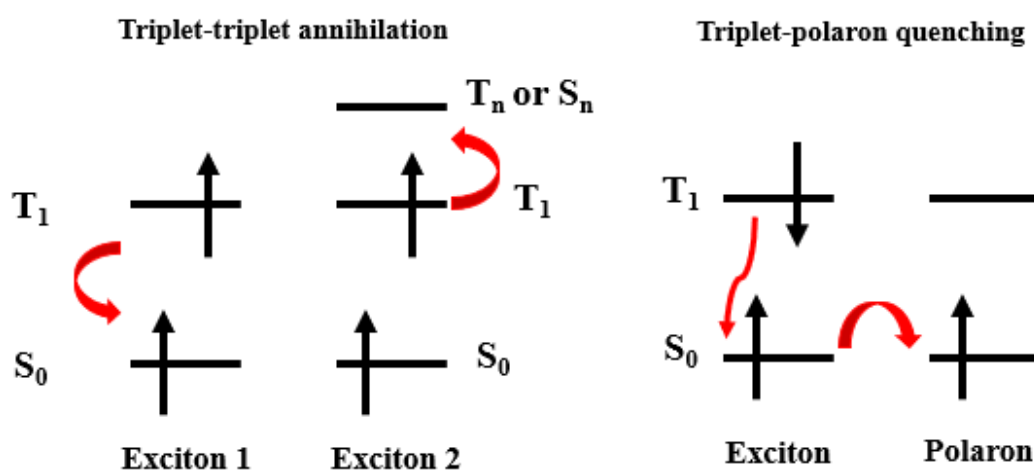


圖 1.4.5 能量淬熄的 TTA 和 TPQ 機制之能量轉移示意圖

1.5 有機發光二極體之各層材料介紹

目前有機發光二極體的元件架構以多層式為主，架構組成大多依序為陽極、電洞注入層、電洞傳輸層、發光層、電子傳輸層、電子注入層、陰極。放光顏色則是根據發光層材料決定，且各層材料能階須相互匹配以提升放光的效率。



1. 陽極 (Anode) 材料

須符合以下幾點特性：

- (1) 良好的化學型態穩定；
- (2) 導電性佳，以利產生電洞；
- (3) 在可見光區的透明性高；
- (4) 高的功函數 (Work function) 與電洞注入層材料之 HOMO 能階相互匹配，通常為 5.0~6.0 eV。

目前研究中常見的陽極導電材料為透明具導電性的氧化銦錫 (Indium tin oxide, ITO)；未處理的 ITO 功函數約為 4.6~4.7 eV²¹，為了提高電洞注入層的能階匹配度、降低驅動電壓，可以用紫外光臭氧²² (UV-Ozone) 或氧電漿來處理杜絕碳氫化合物的汙染，使功函數提高到 5.0 eV 以上²³。

2. 陰極 (Cathode) 材料

須符合以下幾點特性：

- (1) 低的功函數與電子注入層材料之 LUMO 能階相互匹配，以降低電子注入的能障，通常為 2.5~3.5 eV；

- (2) 抗腐蝕性佳，並具備優異的成膜性及穩定性；

因為低功函數的金屬多半具高活性化學特性，比如鋰 (Li)、鈉 (Na)、鉀 (K)，故多會搭配抗腐蝕性的金屬形成金屬合金，常見的合金如鋰/鋁 (Li/Al) 合金、鎂/鋁 (Mg/Al) 合成等等。

3. 電洞注入層 (HIL) 材料

由於修飾後的 ITO (約 5.0 eV) 和電洞傳輸層 (HTL) 依舊有一段能階差異(約 0.4 eV)，所以在兩者中間引入電洞注入層協助電洞注入、降低能障、提升發光效率與元件壽命。故材料之 HOMO 能階要求和陽極與電洞傳輸層相互匹配之外，也會引入富含電子的多芳胺結構用以加強電洞注入，目前常見的電洞注入層材料為 2-TNATA²⁴ (4,4',4''-Tris[2-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine)、DNTPD²⁵ 和 NPB-DPA²⁶(N,N'-Bis[4-(diphenylamino)phenyl]-N,N'-di(1-naphthyl)benzidine)、HAT-CN²⁷ 和 MeO-Spiro-TPD²⁸，如圖 1.5.1 所示。

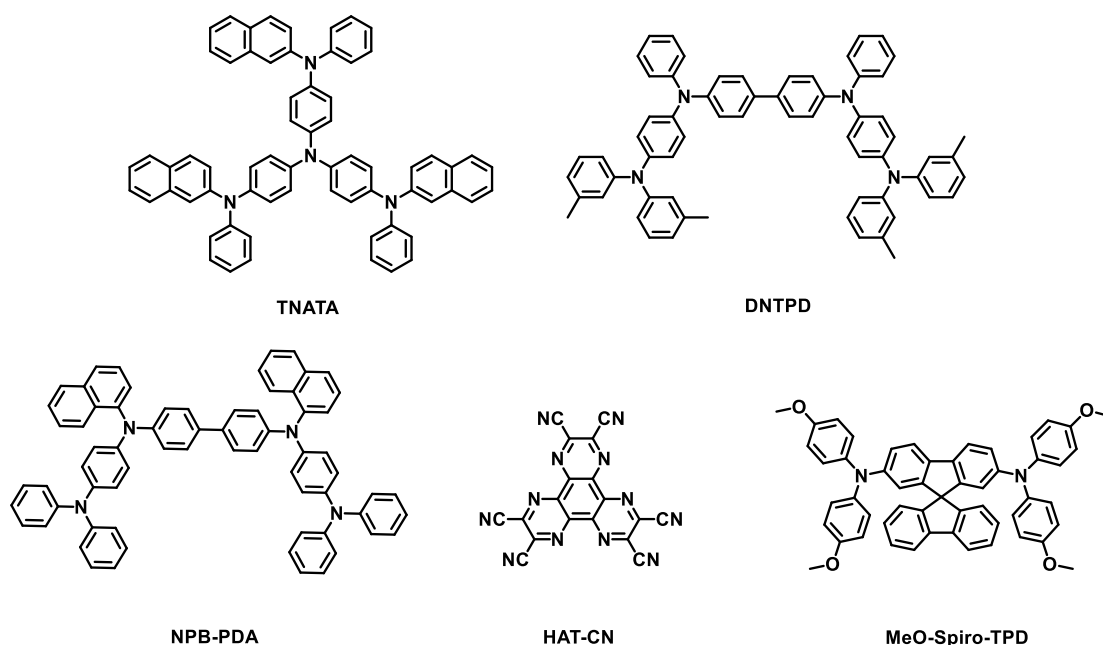


圖 1.5.1 常見的電洞注入層之材料

4. 電子注入層 (EIL) 材料

和電洞注入層之材料目的一樣，為幫助電子從陰極注入元件、再導入更深層的電子傳輸層，故 LUMO 能階要求界於陰極和電子傳輸層中間，並具備抗腐蝕性。常見的材料多為鹼金屬化合物，比如：氧化鋰 (Li_2O)、氧化鋰硼 (LiBO_2)、碳酸銨 (Cs_2CO_3)；或是鹼金屬氟化物，比如：氟化鋰 (LiF)、氟化鈉 (NaF)、氟化鉀 (KF)，又以氟化鋰最常被使用。

5. 電洞傳輸層 (HTL) 材料

須符合以下幾點特性：

- (1) 高玻璃轉換溫度 (T_g) 與良好的熱穩定性，以維持穩定的非結晶型態 (Amorphous)；
- (2) 合適的 HOMO 能階可與陽極和發光層相匹配；
- (3) 優異的電洞移動性 (Hole mobility)，降低介面能障；

常見的材料為三苯胺化合物 (Triphenylamine)，例如：NPB²²、TPD²⁹、CBP³⁰，如圖 1.5.2 (a) 所示，原理是利用結構上的 N 原子具推電子特性來傳遞電洞，但由於其玻璃轉換溫度不高，容易在真空蒸鍍過程發生薄膜態的相變化，因此往後的材料以提高熱穩定性並改善薄膜態穩定性為主。2002 年，Shirota 教授³¹提出幾點非晶型材料結構的設計概念：(a) 增加分子幾何構型，避免平面分子造成晶體產生、(b) 導入高分子量取代基團，增加熱穩定性、(c) 引入剛性 (Rigid) 結構的基團，減少分子間運動，提高熱穩定性，例如：TDAB、BFA-1T、TAPC³²，如圖 1.5.2 (b) 所示。

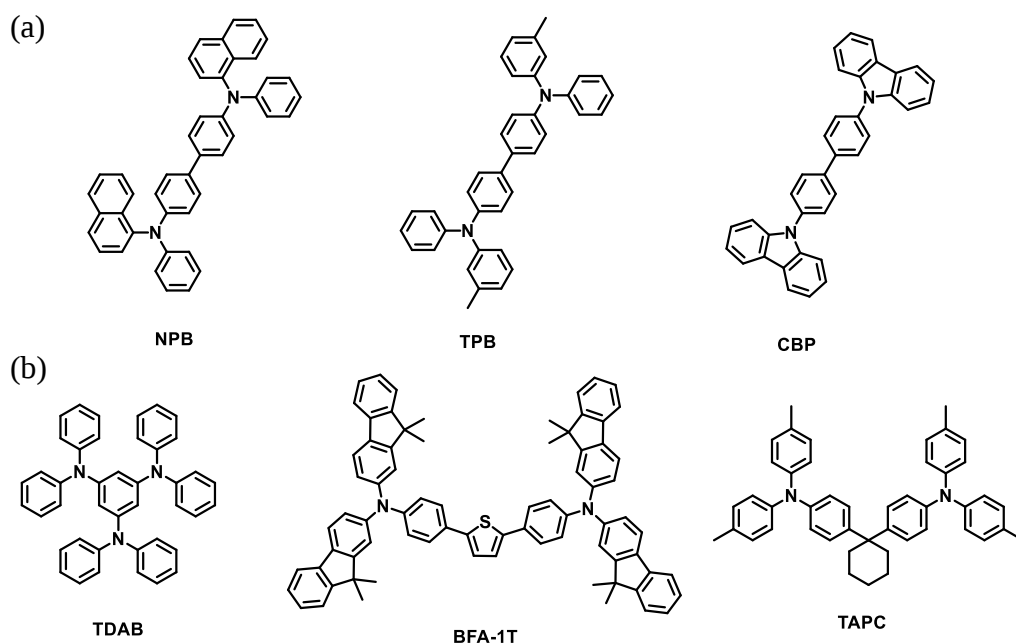


圖 1.5.2 常見的電洞傳輸層之材料

6. 電子傳輸層 (ETL) 材料

須符合以下幾點特性：

(1) 高電子移動性 (Electron mobility)；

(2) 合適的 LUMO 能階，減少電子注入的能障；若同時具有較低的 HOMO

能階 (約 >6.0 eV) 也可以充當電洞阻擋層 (Hole blocking layer, HBL) 的

角色，由於有機分子的電子移動速度是遠小於電洞的，有時會出現電洞

移動太快衝出發光層和電子在非發光層再結合的情況，所以電洞阻擋層

可以使再結合區限制在發光層內，避免靠近陰極而淬熄；

(3) 高玻璃轉換溫度與良好的熱穩定性，以維持穩定的非結晶型態

(Amorphous)；

通常會設計引入拉電子基團，提升電子移動性。目前常見的材料有吡啶

³³(pyridine) 類和唑類 (pyrazole) 化合物，包含噁唑 (Oxadiazole)、咪唑

(Imidazole) 和三唑 (Triazole) 等等，如圖 1.5.3 所示，PBD³⁴ 是最早的電

子傳輸材料，金屬螯合物以 Alq₃³⁵ (Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III))

最常見，因具有優異的熱穩定性與成膜性而被廣泛應用。

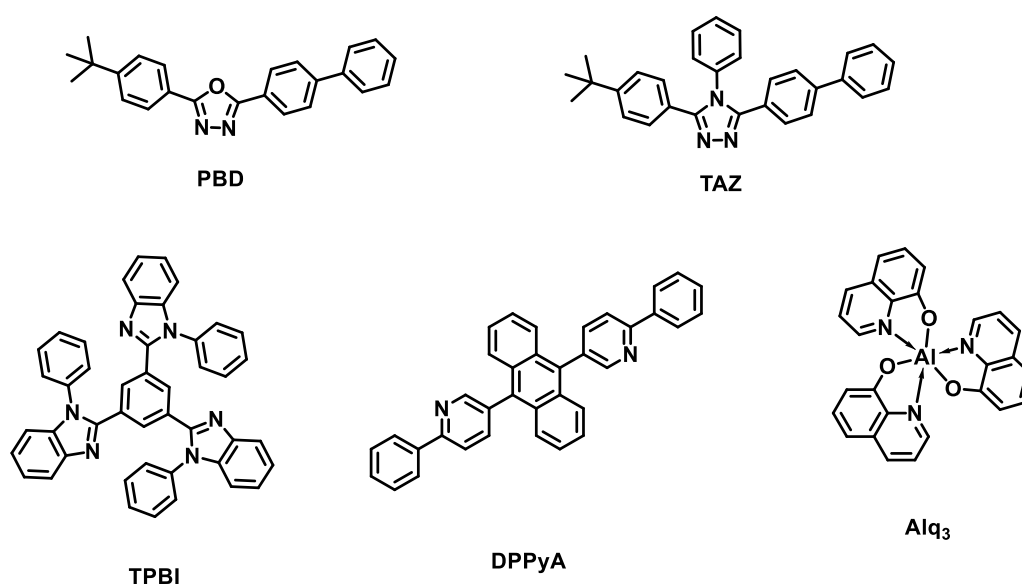


圖 1.5.3 常見的電子傳輸層之材料



7. 發光層 (EML) 之客體材料

有機發光二極體的發光層材料，初期發展以螢光材料為主，螢光具有較低的生命期，作為顯影材料不易留下殘影，但受電致發光自旋限制的影響，有 75 % 的能量會以熱形式散失，故元件效率都不高，後續發展出含重原子效應的磷光材料，具有高效率表現但藍光材料的壽命不佳。目前則以主-客系統材料為主，而有些會利用在客發光體結構中加入重原子金屬，使系統間的跨越效率提升，將激子能量轉移到客發光體上，大幅提高發光效率。比如藍光的客體材料有 FIrpic³⁶、DMAC-DPS³⁷、TBADN³⁸ 和 DCzTRZ³⁹；綠光的有 Ir(ppy)₃⁴⁰、TTPA⁴¹、Zn(BTZ)₂⁴² 和 Ir(npy)₂acac⁴³；與紅光的 Ir(piq)₃⁴⁰、En(dbm)₃(Phen)⁴⁴、PtOEP⁴⁵ 和 DCJTb⁴⁶，如圖 1.5.4 所示。

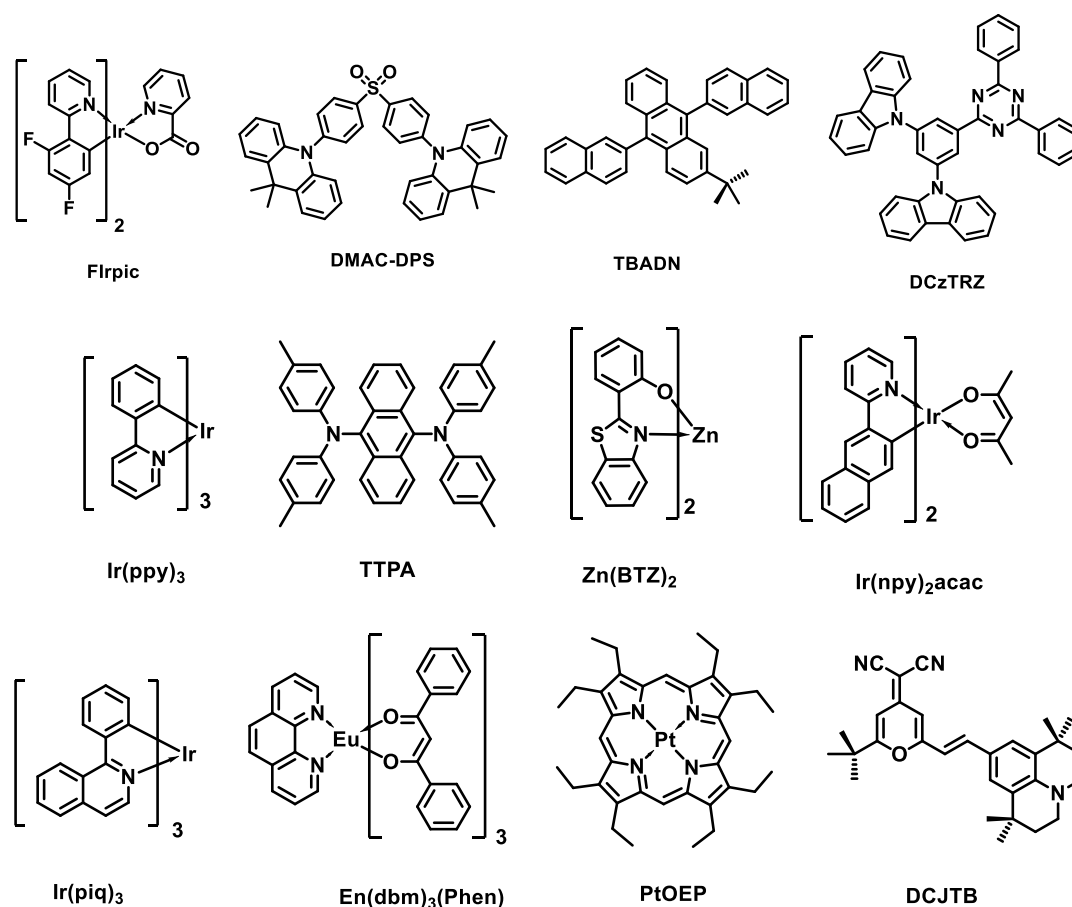


圖 1.5.4 常見的客發光體

第二章 研究動機



有機發光二極體 (OLED) 的發展已有近 40 年的歷史，目前逐漸趨近成熟，並朝著可穩定輸出的全彩色領域邁進，為此，可高效發光的三原色：紅、綠、藍光材料的研究至關重要，尤其是深藍色發光材料，因為深藍色可以大幅降低全彩顯示器的能耗以及提高顏色轉換表現。目前在紅光和綠光有機材料的研究，都已成功獲得高放光效率、長壽命表現並且廣泛商業化了，然而，藍色有機材料⁴⁷面臨的難處是發光效率不佳、光色純度不足與元件壽命不夠長，這些可以歸咎於藍光材料的能隙 (Band gap) 很大，使得分子穩定性不佳、具有較高的驅動電壓以及電子與電洞再結合形成高能之不穩定激子 (Exciton) 等等皆會影響上述表現。

2.1 文獻回顧

TTA-UC 現象是當兩個三重激發態分子相互靠近後，分子間交換、傳遞能量後經由上轉換方式激子躍遷到單重態，放出藍色的延遲螢光，此機制的優勢是有機材料只要單重態能隙落於藍光波長範圍，即使不具備可發出藍光的三重態，只要其分子之兩個三重態能隙相加略大於一個單重態能隙 ($2T_1 > S_1$) 即可，對分子結構設計相對友善。

1962 年，Parker 與 Hatchar⁶ 首次觀測到三重態-三重態湮滅 (Triplet Triplet Annihilation, TTA) 的現象，當初研究中的供體 (Donor) 與受體 (Acceptor) 分別為 Phenanthrene/Naphthalene 和 Proflavine hydrochloride/Anthracene 兩對分子之溶液，他們發現以供體之激發波長去激發供體與受體的混合溶液時，會放出比激發波更短波長的螢光，該藍移 (Blue shift) 現象正是兩個受體量子的吸收 (Two-quantum adsorption) 而使單重態放光，令波長產生藍移。

1998 年，日本山形大學 Kido 和 Iizumi 的團隊以鋁金屬錯合物 tris(4-methyl-8-quinolinolato)Al (III)，Almq₃ 作為綠色螢光材料之發光層⁴⁸，如圖 2.1.1 所示，

其多層元件架構為：ITO/CuPc(150 Å)/ α -NPD(400 Å)/Coumarin 6-doped Alm_{q3}(550 Å)/LiF(5 Å)/Al(1000 Å)，CuPc 作為電洞傳輸層，Coumarin 6 作為客發光體，LiF 作為電子注入層，施加電壓在 12 V 時達到最大發光效率為 24 cd/A、最大亮度為 140000 cd/m² 以及最大外部量子效率 (EQE) 高達 7.1 %。此元件的表現遠超越當時一般螢光材料的最大 EQE 上限 (5 %)，該團隊認為元件工作中發生了 TTA 現象，進而提升發光效率，此研究發表後，TTA 性質開始受到大量科學家的關注。

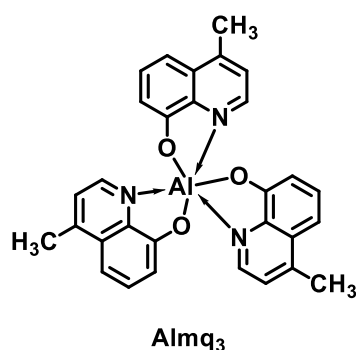


圖 2.1.1 Alm_{q3} 之結構

2014 年，清華大學鄭建鴻教授⁴⁹團隊發表以 DMPPP 為主發光體，TSTA 為客發光體之元件，如圖 2.1.2 與表 2.1.1 所示，架構為：ITO/NPNPB : 10 % MoO₃(5 nm)/NPNPB(80 nm)/NPB(10 nm)/DMPPP : 5 % TSTA (25 nm)/BAIq₂(20 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm) 之 doped 藍色螢光元件，在高電壓下 EQE 達到最大值為 10.2 %，是一高效率深藍色螢光元件。

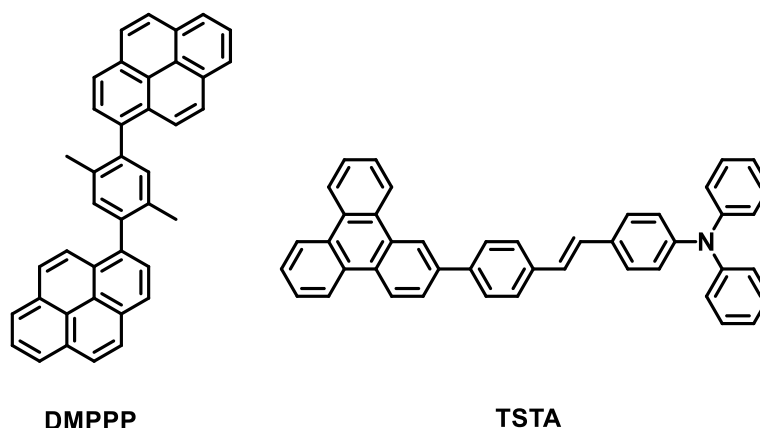


圖 2.1.2 DMPPP 和 TSTA 結構

將此元件進行暫態電激發衰退 (TrEL) 實驗，發現具有延遲螢光現象，且延遲螢光強度之反比和延遲時間作圖後為線性關係，證實此高效率藍色螢光元件確實有 TTA 效應。由於目前已知具有 TTA 性質的螢光發光團甚少，並以含蒽⁵⁰ (Anthracene) 的結構為大宗，故鄭教授發表之 DMPPP 和 TSTA 為目前第一個用在 OLED 中分別具有芘 (Pyrene) 和三亞苯結構的 TTA 分子。

表 2.1.1 DMPPP : 5 % TSTA 之元件數據

Emitter	V _{on} ^a (V)	L _{max} (cd/m ²)	CE ^b (cd/A)	PE ^b (lm/W)	EQE ^b (%)	λ _{EL} (nm)	CIE ^c (x,y)	T ₅₀ ^d (hr)
DMPPP : 5% TSTA	3.8	68670 @18.2V	12.3 @15V	5.7 @3.8V	10.2 @15V	454	(0.14, 0.14)	100

^a 元件亮度在 1 cd/m² 的電壓 ^b 電流效率(CE)、功率效率(PE)和最大外部效率(EQE)之最大值

^c 在 8 V 下之 CIE 座標

^d 固定電流下，亮度從 2000 cd/m² 運作到剩下 50 % 亮度所需的時間

2022 年，臺灣大學李君浩教授團隊⁵¹發表了以 ADN 作為發光層，並將 DMPPP 作為三重態坦克層 (triplet tank layer, TTL)，用以傳遞三重態激子與避免單重態激子猝滅，加強了三重態激子的復合 (triplet-triplet fusion, TTF) 與避免三重態極化子猝滅 (TPQ)，得以產生更多光子進行能量轉移，如圖 2.1.3 所示，其架構為：ITO/TAPC (40 nm)/NPB (10 nm)/DMPPP (5 nm)/ADN (10 nm)/BPhen (55 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 之高效藍色螢光元件，EQE 高達 15.4 %，為 TTA 放光系統提供一個新的元件架構設計思路。

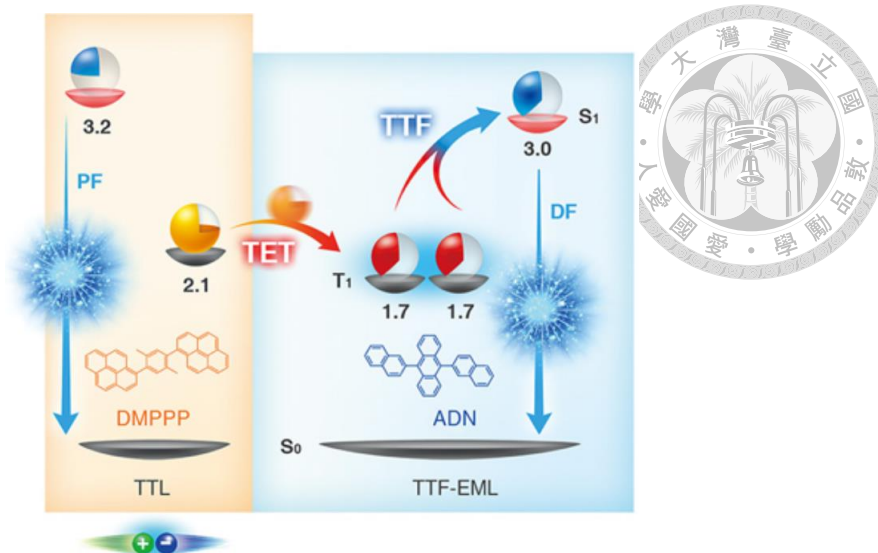
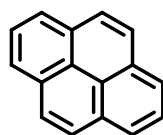


圖 2.1.3 DMPPP 與 ADN 發光層能量轉移示意圖

芘⁵² (Pyrene, Pyr) 之結構為具有 π 共軛系統的多環芳香烴(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH 或 PAHs)，比如萘 (Naphthalene)、蒽 (Anthracene) 和菲 (Phenanthrene) 等等，芘作為備受矚目的螢光發光基團之一，在許多科學領域中被廣泛應用，包括生物、化學、材料科學等，因此，芘已在近二十年來被廣泛研究，如圖 2.1.4 示。

芘之特性是同時擁有推電子和拉電子的功能，在溶液態呈現強烈的藍色螢光且具有極佳的量子產率，剛性平面的結構賦予它良好的 π 電子流動性、高載流子遷移率 (Carrier mobility) 和優異的熱穩定性，結構的可修飾性 (Functionalization) 極高，使之在藍光有機發光二極體上富含巨大潛力，然而，在固態下較大的平面共軛芳烴系統結構也容易發生 π - π 堆疊 (π - π stacking) 和高機率生成激發雙體⁵³ (Excimer)，導致發光被淬滅、螢光產率大幅下降。因此，科學家積極研究如何在保有出色光電性質的同時，又改善結構堆疊的缺陷。



Pyrene



圖 2.1.4 芘 Pyrene 之結構

2014 年，V. Promarak 團隊⁵⁴發表兩個由芘和咔唑組成的化合物 **G1PYR** 和 **G2PYR**，解決了芘分子間的 π - π 堆疊問題，並將其作為發光層，架構為：ITO/PEDOT:PSS/Emitter(40 nm)/BCP(40 nm)/LiF(0.5 nm):Al(150 nm)的 Non-doped 之深藍光元件，具高穩定特性，兩元件的 EQE 最大值分別為 5.11 % 和 6.81 %，如圖 2.1.5 示。

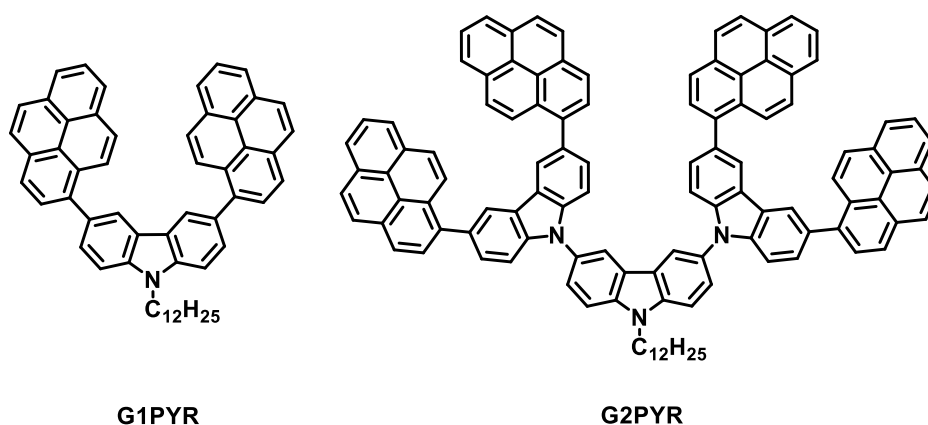


圖 2.1.5 **G1PYR** 和 **G2PYR** 之結構

2018 年，Ben Zhong Tang 團隊⁵⁵發表了含四苯基乙烯 (tetraphenylethylene) 取代的芘化合物 (TPE-Pys)，如圖 2.1.6 所示，透過聚集誘導發射⁵⁶ (aggregation-induced emission, AIE) 效應，分子在溶液和固態中展現從藍色到黃色的可調性之發射波長，兼具高熱穩定性、強螢光表現和高固態量子產率。其中，最特別的是化合物 **2c** 和 **4** 在 THF/水的混合溶液中能放出白色螢光，是使用單一個 AIE 分子利用調控溶劑組成實現白色放光的罕見例子之一，提供了具有白光發射之單分子 AIE 效應一個新的策略設計。

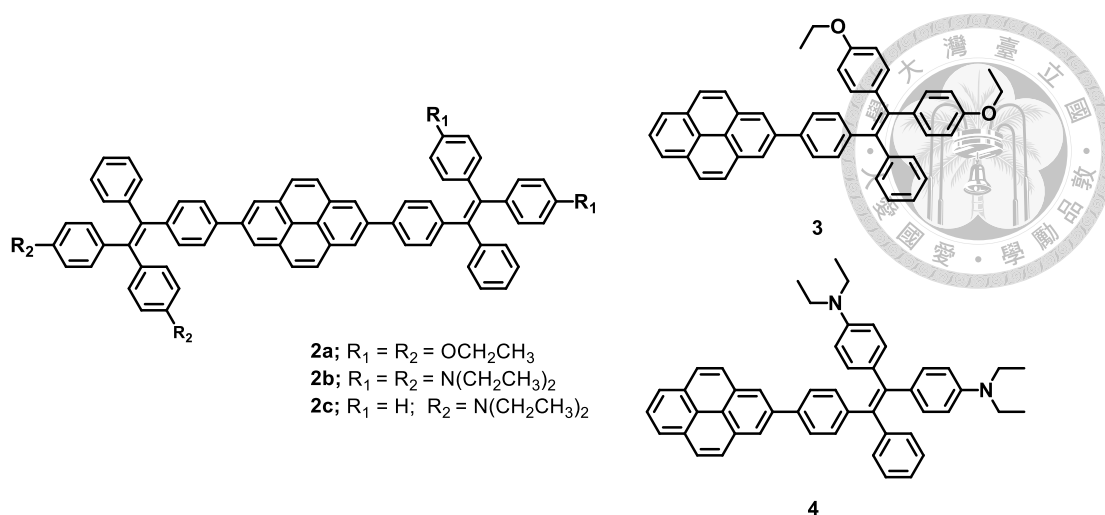


圖 2.1.6 TPE-Pys 化合物之結構

2019 年，Peter J. Stang 和 Yu Fang 團隊⁵⁷發表了一種配位驅動的自組裝金屬環(coordination-driven self-assembled metallacycles)，利用螢光團芘和兩個吡啶(pyridyl) 基團作為上下骨架，再分別用三種不同長度的芳族二羧酸鹽 (aromatic dicarboxylates) 作為左右骨架，以 $90^\circ \text{Pt}(\text{II})$ 金屬受體作為連結四個角落的角色進行配位得到，如圖 2.1.7 所示。該金屬環具有良好的溶解度、複雜但便利的結構模塊化(modularity)、根據濃度與溫度呈現不同的放射波長之螢光可調性和更好的薄膜表現等等，對須要多級能量轉移系統之高性能傳感材料的開發有重要價值。

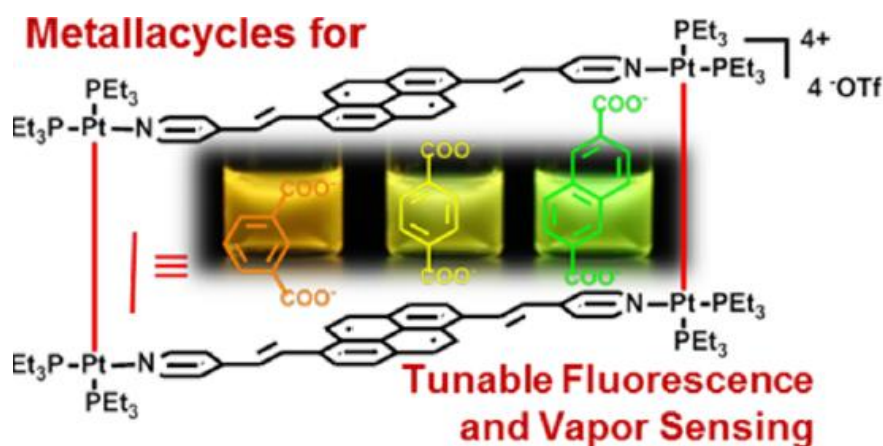


圖 2.1.7 配位驅動的自組裝金屬環之結構

2019 年，Ping Lu 團隊⁵⁸利用咪唑 (Imidazole) 的雙極性特性，並將剛性芳環的芘和蒽三者結合，合成結構異構化合物 **C-BPyIA** 和 **N-BPyIA**，如圖 2.1.8 所

示，有效擴大 π 電子的離域範圍、降低分子的非輻射躍遷和確保固態的高螢光放光表現。以 **N-BPyIA** 為發光層之 non-doped 元件呈現天藍色放光、EQE 值為 5.63 %，其 doped 元件呈現深藍色放光、EQE 值為 7.67 %，作者表明，高效率的發光表現是歸功於 TTA-UC 的能量轉移。

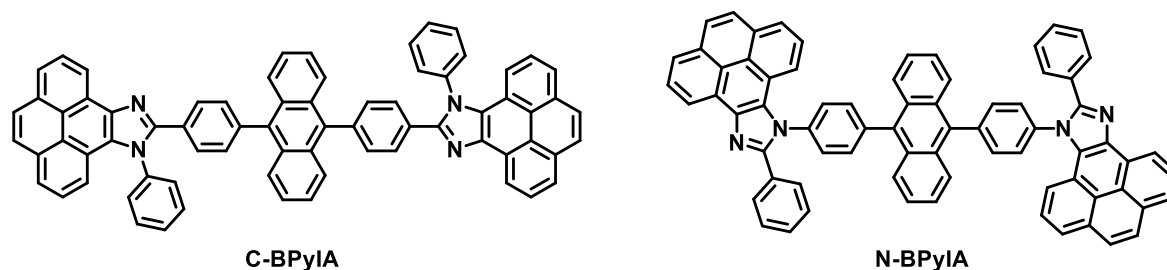


圖 2.1.8 **C-BPyIA** 和 **N-BPyIA** 之結構

2021 年，Yulong Liu 和 Xiaxia Man 團隊⁵⁹發表了兩個以芘為主架構的化合物，如圖 2.1.9 所示，分別由苯、芘和咪唑組成，單晶結構顯示出扭曲的分子構型，表明可以有效抑制分子間的聚集效應 (aggregation effect) 避免 π - π 堆疊，將兩化合物作為發光層，製成架構為 ITO/MoO₃ (10 nm)/TAPC (40 nm)/ Emitter (25 nm) / TPBi(40 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (100 nm) 的 Non-doped 之天藍光和藍光元件，以 **PyPI-Py** 為發光層者 EQE 高達 8.52 %。作者指出，能在 Non-doped 條件下獲得如此高的量子產率，是歸功於在芘同時具備推拉電子特性的基礎上，設計了適度的供體-受體結構，使之具有良好的 HLCT 現象進而提升 EQE 以及其他的光電性質，如表 2.1.2 所示。

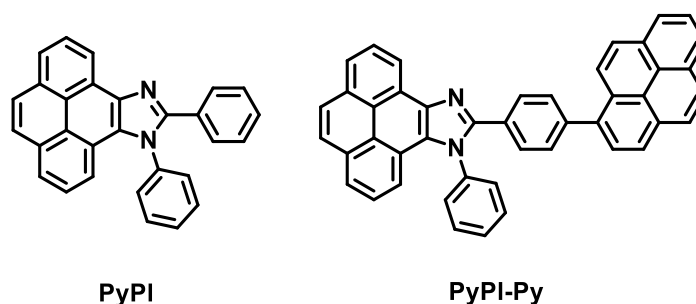


圖 2.1.9 **PyPI** 和 **PyPI-Py** 之結構

表 2.1.2 PyPI 和 PyPI-Py 之元件數據

Emitter	V_{on}^a (V)	L_{max}^b (cd/m ²)	CE^b (mA/cm ²)	PE^b (lm/W)	EQE^b (%)	λ_{EL}^c (nm)	CIE^d (x,y)
PyPI	3.6	4050	4.88	3.84	2.65	485	(0.18, 0.29)
PyPI-Py	3.0	75684	13.38	10.75	8.52	475	(0.15, 0.22)

^a 亮度在 1 cd/m² 的電壓 ^b 亮度(L_{max})、電流效率(CE)、功率效率(PE)和最大外部效率(EQE)之最大值 ^c 在 8 V 下的放射峰 ^d 在 8 V 下之 CIE 座標

2022 年，Wei 教授團隊⁶⁰發表了以 ADN 為主發光體，DITBDAP 為客發光體之 top-emitting⁶¹ 元件，架構為：ITO/Ag (100 nm)/HAT-CN (10 nm)/TAPC (30 nm)/ADN (α -ADN)：5 % DITBDAP(20 nm)/B3PyMPM (30 nm)/Yb(1 nm)/Mg:Ag (20 nm)/CPL (top capping layer, 3,6-(diphenyl) carbazole, 90 nm)，如圖 2.1.10 所示，在低亮度下 (約 700~800 cd/m²) 獲得最大 EQE 高達 20.60 %，壽命 (T_{95}) 長達 100 小時，如表 2.1.3 所示。作者在本篇研究中分別比較了 top-emitting 和 bottom-emitting 架構，推論是由於此 top-emitting 架構有助於 TTA 現象的產生，因此大幅提升了發光效率，雖然亮度低，但是目前少見的高效率長壽命之 doped 深藍光螢光元件，而如此驚人的壽命長度令人好奇，但作者並未對此加以說明。

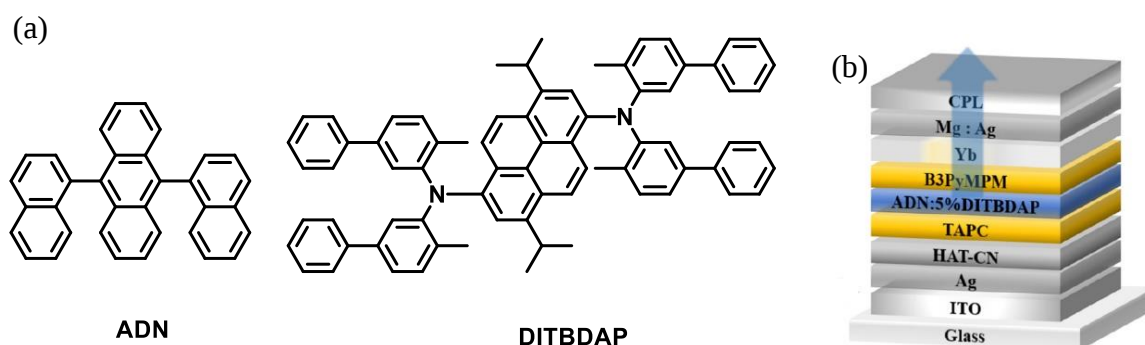
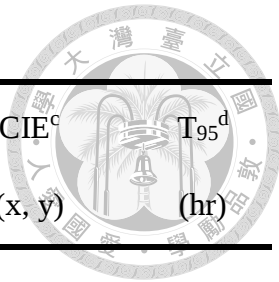


圖 2.1.10 (a) ADN 和 DITBDAP 結構、(b) Top-emitting OLED 架構圖

表 2.1.3 ADN : 5 % DITBDAP 之元件數據



Emitter	V_{on}^a (V)	CE^b (cd/A)	PE^b (lm/W)	EQE^b (%)	λ_{EL} (nm)	CIE^c (x, y)	T_{95}^d (hr)
ADN : 5 % DITBDAP	2.28	11.08	10.32	20.60	461	(0.13, 0.04)	250

^a 元件亮度在 1 cd/m^2 的電壓 ^b 電流效率(CE)、功率效率(PE)和最大外部效率(EQE)之最大值 ^c Y 軸為最小值之 CIE 座標

^d 固定電流下，亮度從 3000 cd/m^2 運作到剩下 95 % 亮度所需的時間

2.2 分子設計

已有多篇報導成功提升藍色螢光發光二極體的發光效率與其設計策略，但多數研究中甚少提及元件生命期 (Lifetime) 與延長的機制方法，表明壽命問題還沒有得到有效的解決辦法。由於發光二極體在運作時有可能會產生數種活性物，分別為帶正電自由基 (Radical)、帶負電自由基、中性自由基以及電子和電洞再結合後產生的激子，而尚未有相關研究明確指出是哪一原因極大程度影響了芘系統之元件生命期。於是，本論文針對芘系統之元件壽命這一大挑戰，設計了三項實驗共四個化合物，結構如圖 2.2.1 所示：

1. 合成具有拉電子性之苯並咪唑 (Benzimidazole, Bz) 的化合物 **BzP**，拉電子基可以分散芘基上的電子雲，並且穩定元件工作中可能產生的帶負電自由基，若壽命不佳的因素是帶負電自由基所主導，得到穩定後應該會延長元件壽命；
2. 合成具有推電子性之咔唑 (Carbazole, Cbz) 的化合物 **CbzP**，在此實驗中芘基團作為拉電子基的角色，推電子基團的咔唑則可以提供更多的電子到芘基上，以穩定帶正電的自由基；

實驗 1 和 2 的分子設計中，為了更直觀、快速且避免其它因素干擾數據的分析，比如結構差異大，我們設計了化合物 **BzP** 和 **CbzP** 進行比較，苯並咪唑和咔唑基團的結構較為相似。由於是相對簡單的結構所以是已被發表的分子⁶²，但討論僅止於發光效率，不影響本論文討論的主旨。

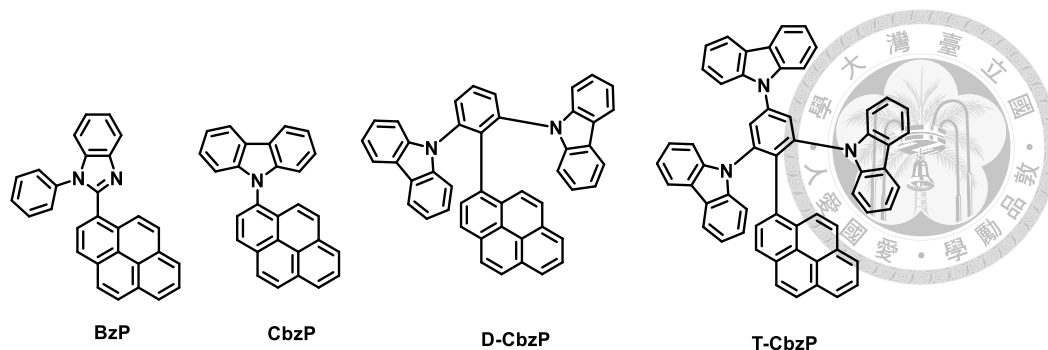


圖 2.2.1 目標化合物

3. 合成含咪唑之立障大的化合物 **D-CbzP** 和 **T-CbzP**；

芘基團由於其平面結構，在固態未經修飾的情況下很容易聚集形成二聚體 (Dimer)，再經由激發生成激發雙體 (Excimer) 後導致放射光譜紅移、無法保持深藍色，元件也會受到高能量的 excimer 影響而損耗壽命，如圖^{53a} 2.2.2 所示。

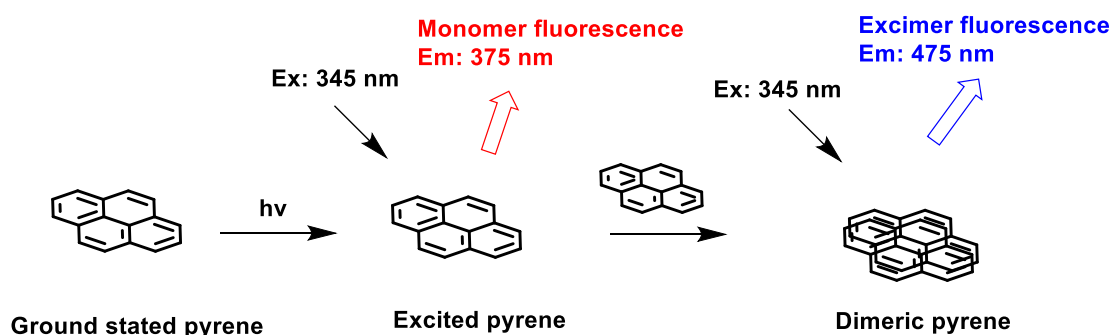


圖 2.2.2 Pyrene 的 excimer 形成 (Ex: Excitation, Em: Emission)

為了解決此問題，我們參考本實驗室黃昭郡學長於 2017 年發表的化合物⁶³**DCbzBz** 和 **TCbzBz**，如圖 2.2.3 所示，作為主發光體其架構為：ITO/TAPC (50 nm)/mCP (10 nm)/Host：6 % FIrpic (30 nm)/DPPS (y nm)/LiF (0.9 nm)/Al (120 nm) 之 doped 藍光元件，EQE 分別高達 27.0 % 和 28.0 %。作者表明，將具有電洞傳輸特性兼具立障的咪唑以苯環鄰位連接，限制苯並咪唑之幾何結構，成功使分子扭曲、減少軌域重疊而避免 TTA 淬熄，透過碳-氮鍵結，也使電子雲有更好的正交分布限制三重態在咪唑基團上，以維持高效率的能量轉移；在 **TCbzBz** 中，對位修飾咪唑形成了連續的電洞和電子傳遞路徑，加以提高發光效率。

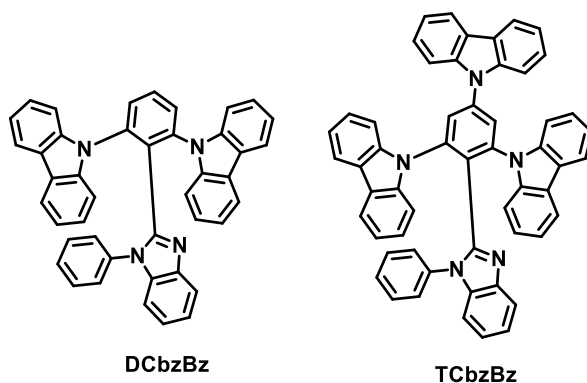


圖 2.2.3 DCbzBz 和 TCbzBz 之結構

表 2.2.1 DCbzBz 和 TCbzBz 元件數據

Emitter	V_{on}^a (V)	L_{max} (cd/m ²)	CE ^b (mA/cm ²)	PE ^b (lm/W)	EQE ^b (%)	CIE ^c (Δx , Δy)
TCbzBz	3.0	14480	58.2	59.4	28.0	(0.003, 0.008)
DCbzBz ^d	3.5	11160	57.5	48.9	27.0	(0.001, 0.004)

^a 亮度在 1 cd/m² 的電壓 ^b 在 1000 cd/m² 時的最大之電流效率(CE)、功率效率(PE)和最大外部效率(EQE) ^c 從亮度最小到 5000 cd/m² 的範圍內 ^d DPPS 為 45 nm

所以我們將芘引入苯環的 C₁ 位置取代苯並咪唑，合成化合物 **D-CbzP** 和 **T-CbzP**，利用嚴峻的立障限制分子之間的幾何結構，預期可避免分子間的芘環聚集、產生 excimer 造成壽命損耗，也降低發生 π - π 堆積能量損失的機率；在 **T-CbzP** 中，提升咔唑基團的數量，除了提供良好的熱穩定性、高螢光放光效率外，更可以促進電洞傳導能力，期許元件效率提升。

透過上述三項實驗和四個化合物，我們預計利用系統化的方式逐一排查可能主導芘基系統在元件壽命耗損的原因，並且對其在藍色螢光有機發光二極體的運作有更進一步的了解。

2.3 合成方法

本篇論文的合成方法主要分兩個部分。第一部分是針對已知化合物 **BzP** 和 **CbzP** 的合成：首先是化合物 **BzP**，混合醛類 (aldehyde) 和 1,2-二胺 (1,2-diamine) 進行脫水合環的縮合反應⁶⁴ (Condensation reaction)，該反應在有機化學合成中十分常見；接著是化合物 **CbzP**，利用銅催化劑進行 C-N 鍵的烏耳曼偶聯反應⁶⁵ (Ullmann-type coupling reactions)，也是被廣泛應用的合成方法之一。第二部分是化合物 **D-CbzP** 和 **T-CbzP** 的合成策略：基於目標物的立體障礙龐大，先將位於中間的芘基 (pyrene unit) 以鈴木反應 (Suzuki coupling reaction) 接上，再進行兩側與對位的芳香親核基取代反應 (Nucleophilic Aromatic Substitution (SNAr) reaction) 得到目標物。

化合物 **BzP** 之合成如圖 2.3.1，參考實驗室梁軒齊學長的作法，取芘-1-甲醛 (pyrene-1-carbaldehyde) 和 N¹-苯基苯-1,2-二胺 (N¹-phenylbenzene-1,2-diamine) 作為反應物，使用未除氧之二甲基甲醯胺和水作為溶劑，1,2-diamine 之 NH₂ 上孤對電子會攻擊 aldehyde 上之偏正電性的 C 進行脫水合環反應；在 80 度 C 下反應一天，得到析出的深紅褐色固體，分離固體和濾液，取固體以管柱層析法進行純化，再用少許試藥級丙酮洗滌固體產物，可得產率 87% 之目標物 **BzP** (熔點 T_m 為 258 °C)。

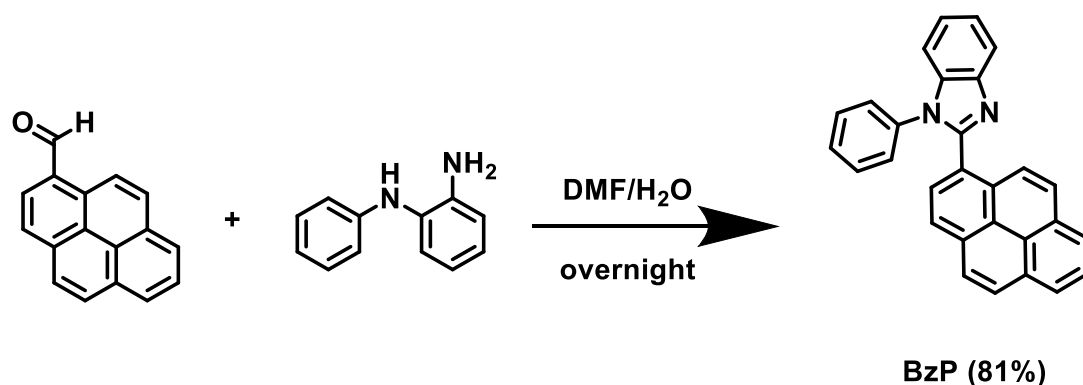


圖 2.3.1 化合物 **BzP** 之合成路徑

化合物 **CbzP** 之合成如圖 2.3.2 所示，參考文獻^{62b} 做法，氧化亞銅作為銅試劑之催化劑要先還原成銅 (Copper(0))，1-溴芘 (1-bromopyrene) 和咪唑作為反應物被進行氧化加成，除水除氧的硝基苯 (Nitrobenzene) 作為溶劑，在氬氣環境下以 250 度 C 回流 42 小時進行 Ullmann-type 偶聯反應。反應結束後，萃取並以管柱層析法純化之，得到產率 40% 之目標物 **CbzP** (熔點 T_m 為 255 °C)。

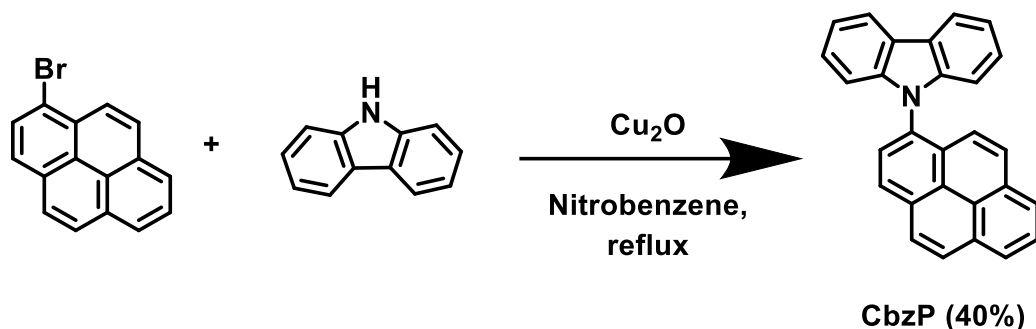


圖 2.3.2 化合物 **CbzP** 之合成路徑

由於目標產物 **D-CbzP** 和 **T-CbzP** 的結構只相差了一個對位的咪唑，僅僅起始物不同但合成方法是一致的，如圖 2.3.3 所示。四(三苯基膦)鉀作為鉀催化劑會對各自的起始物 (2-溴-1,3-二氟苯和 2-溴-1,3,5-三氟苯) 之鹵化物 (alkyl halide) 進行氧化加成，另一反應物 1-芘硼酸 (1-Pyrenylboronic acid) 再加入進行轉移 (Transmetalation) 最後發生還原脫去得到 Suzuki coupling 反應之 C-C 偶聯的中間產物 **1** 和 **2**，以管柱層析法純化，得到產率各為 80 % 和 93 %。

將中間產物 **1** 和 **2** 分別與咪唑進行芳香親核基取代反應，以碳酸銨 (Cesium carbonate) 作為鹼，使咪唑取代氟的位置，因為分子結構的立體障礙龐大在熱力學上具較高的活化能，所以反應條件須高濃度且高溫度；待反應完成後，萃取並將溶劑移除後得到粗產物，因該結構擁擠若使用管柱層析法產物易卡在管柱裡造成低產率，故以試藥級丙酮熱洗純化之，得到產率分別為 75 % 和 71 % 的目標物 **D-CbzP** 和 **T-CbzP**。(熔點 T_m 分別為 349 °C 與未測得)。

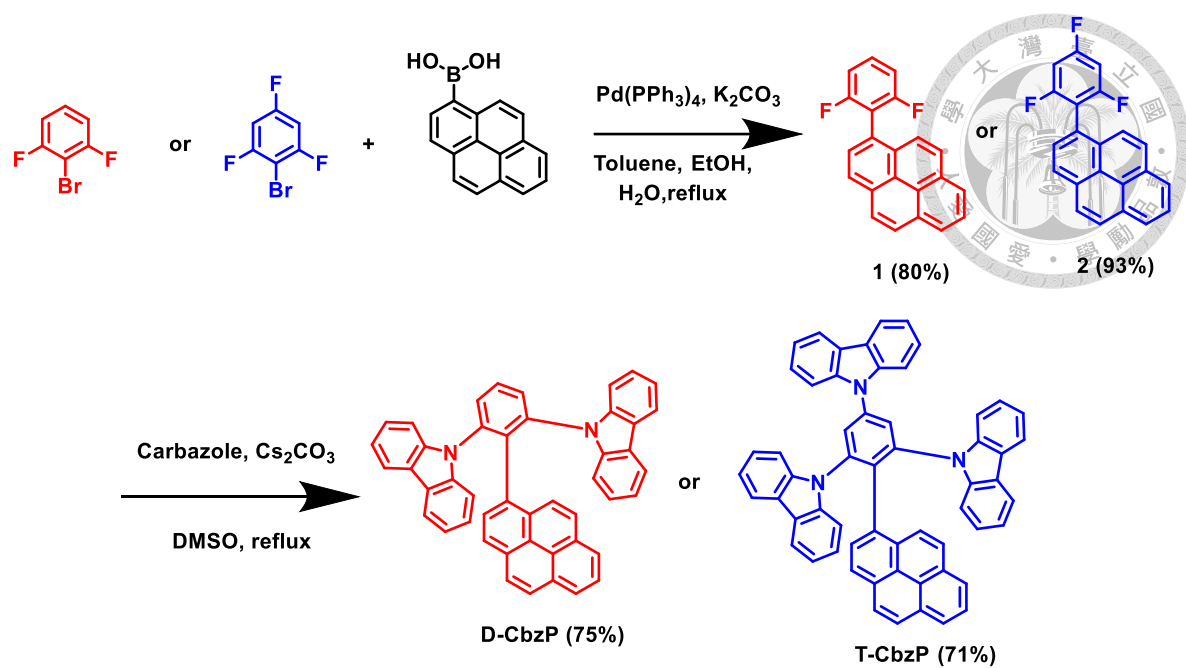


圖 2.3.3 化合物 **D-CbzP** 和 **T-CbzP** 之合成路徑

第三章 結果與討論



3.1 熱性質分析

製作有機發光二極體 (OLED) 元件的過程中，會利用真空蒸鍍的技術將各層材料蒸鍍在 ITO 基板上形成一非晶型薄膜，然而蒸鍍過程產生高溫與熱可能會使材料的非晶型薄膜發生改變或是破壞進而影響元件的效率和壽命。這個過程中影響最重要的因素為玻璃轉化溫度 (Glass transition temperature, T_g)，指分子在低溫時如同玻璃般剛硬不具有延展性，隨著溫度增加分子慢慢獲得動能，當溫度達到特定值，分子之間開始轉動或擺動，由玻璃態 (Glassy state) 轉為橡膠態 (Rubbery state)，分子會發生堆疊產生孔洞，此轉變溫度即為玻璃轉移溫度。當孔洞產生會造成元件驅動電壓上升，發光效率與壽命將明顯下降。

此外，熱裂解溫度 (Decomposition temperature, T_d) 也是一項重要參考數據，即升溫過程待測物的重量損失比例到達 5wt % 之溫度為熱裂解溫度，故在蒸鍍中若材料的熱裂解溫度低於真空蒸鍍所需的溫度，材料會發生熱分解而產出的雜質會污染腔體，材料也沒辦法再用於製作元件。因此在選用適合製作元件的材料時會希望它的 T_g 和 T_d 足夠高。

熱性質分析條件如下：先利用熱重分析儀 (Thermaogravimetric Analyzer, TGA) 測量，在通氫氣的情形下，以每分鐘上升 10°C 的升溫速度由 30°C 加熱至 800°C ，同時量測待測物的重量變化，並記錄待測物損失 5wt % 時的溫度，並以此溫度作為熱裂解溫度 (T_d)。得到 T_d 數據後，利用示差掃描卡計儀 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) 測量待測物之 T_g 、 T_m (melting point, 熔點) 以及 T_c (crystallizing point, 結晶點)。以 30°C 作為初始溫度，以每分鐘上升 10°C 的升溫速度由 30°C 加熱至 350°C (溫度上限不高於待測物之 T_d)，維持 350°C 恆溫一分鐘後，再以每分鐘下降 10°C 的降溫速度回至 30°C ，維持

30 °C 恆溫五分鐘後，再以相同條件重複一次，最後將兩次加熱過程的數據經由繪圖及計算處理後得出化合物的 T_g 、 T_m 和 T_c 。熱重分析委託國立台灣大學高分子所楊皓任同學進行測量。各化合物之熱性質統整於表 3.1.1。

表 3.1.1 化合物之熱性質數據

化合物	M.W.	熔點 T_m (°C)	玻璃轉化溫度 T_g (°C)	結晶點溫度 T_c (°C)	熱裂解溫度 T_d^a (°C)
BzP	394.48	258	82	-*	310
CbzP	367.45	255	71	-*	296
D-CbzP	608.74	349	143	207	368
T-CbzP	773.94	-*	-*	-*	422

^a Decomposition temperature with 5% weight loss * Not Detected

由表 3.1.1 可知，化合物 **D-CbzP** 的熔點高於 300°C、熱裂解溫度高於 300°C、玻璃轉化溫度高於 110°C，對位多修飾上一個呋唑具有更高分子量的化合物 **T-CbzP** 的熱裂解溫度則高達 422 °C，雖然受到示差掃描卡計儀溫度限制 (最高 350 °C) 沒有測得 T_g ，但因它具有更高的分子量所以可以確定具備更高的 T_m 、 T_g 和 T_c 。上述兩個化合物 **D-CbzP** 和 **T-CbzP** 都有符合有機發光二極體製作元件的蒸鍍要求。化合物 **BzP** 和 **CbzP** 在玻璃轉化溫度上略低，可能會於蒸鍍過程在基板上發生晶型堆疊，作為製作元件的材料不夠穩定，成膜性不佳，但為了解析不同電性基團對於芴基的影響，我們依然有嘗試製作成元件，也成功得到相關數據。

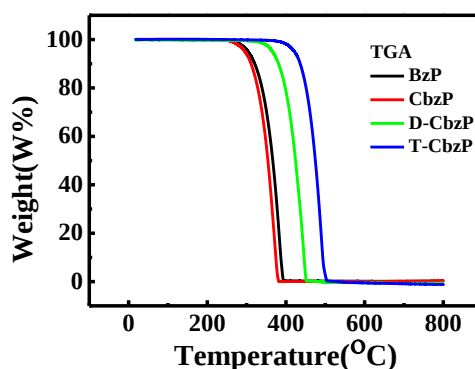


圖 3.1.1 化合物之 TGA 圖譜

3.2 晶體結構分析

將化合物 **BzP** 和 **CbzP** 以最少量之二氯甲烷完全溶解後，加入薄薄一層正己烷於瓶中，靜置在室溫下一段時間，等待溶解度較高之溶劑緩慢揮發，待結晶物之濃度上升緩慢飽和，最後析出單體。化合物 **D-CbzP** 和 **T-CbzP** 以最少量之甲苯加熱回流，靜置後回到室溫再放入 0°C 冰箱，溫度緩慢下降的同時，待結晶物於溶液中濃度達到過飽和，析出單體。除了 **T-CbzP** 單晶交由台師大貴儀中心的郭頂審先生進行 X-ray 單晶繞射晶體分析，其餘化合物由台大貴儀中心的劉怡宏先生操作分析。

BzP 的晶體解析

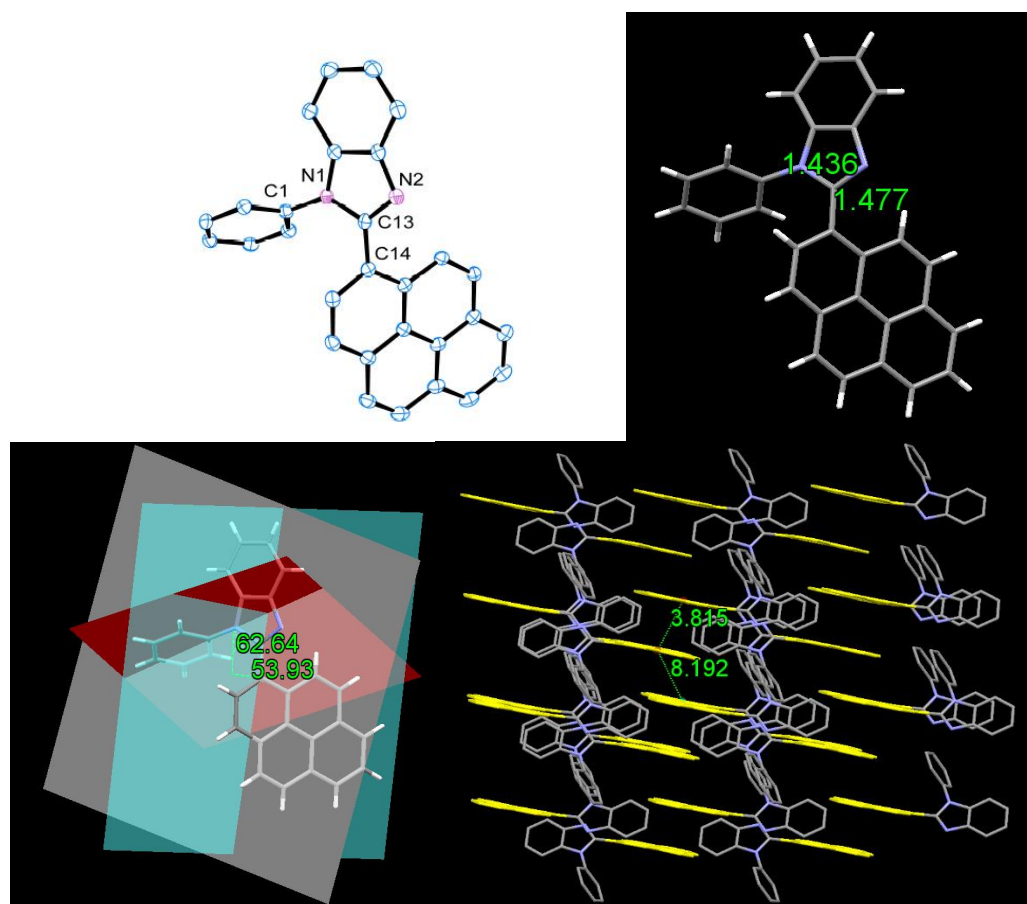


圖 3.2.1 **BzP** 的晶體解析及分子排列圖

由圖 3.2.1 可看出 N1 與 C1 的鍵長為 1.436 Å，C13 與 C14 的鍵長為 1.477 Å；N1 苯環與 C1 苯環的二面角為 62.64°，C13 苯環與 C14 萘環的二面角為

53.93°；化合物 **BzP** 分子間呈平行層狀排列，每層分子之萘環有兩種面對面 (face-to-face) 之不同程度交錯的平行排列方式，每層萘環的質心距離分別為 3.815 Å 和 8.192 Å。



CbzP 的晶體解析

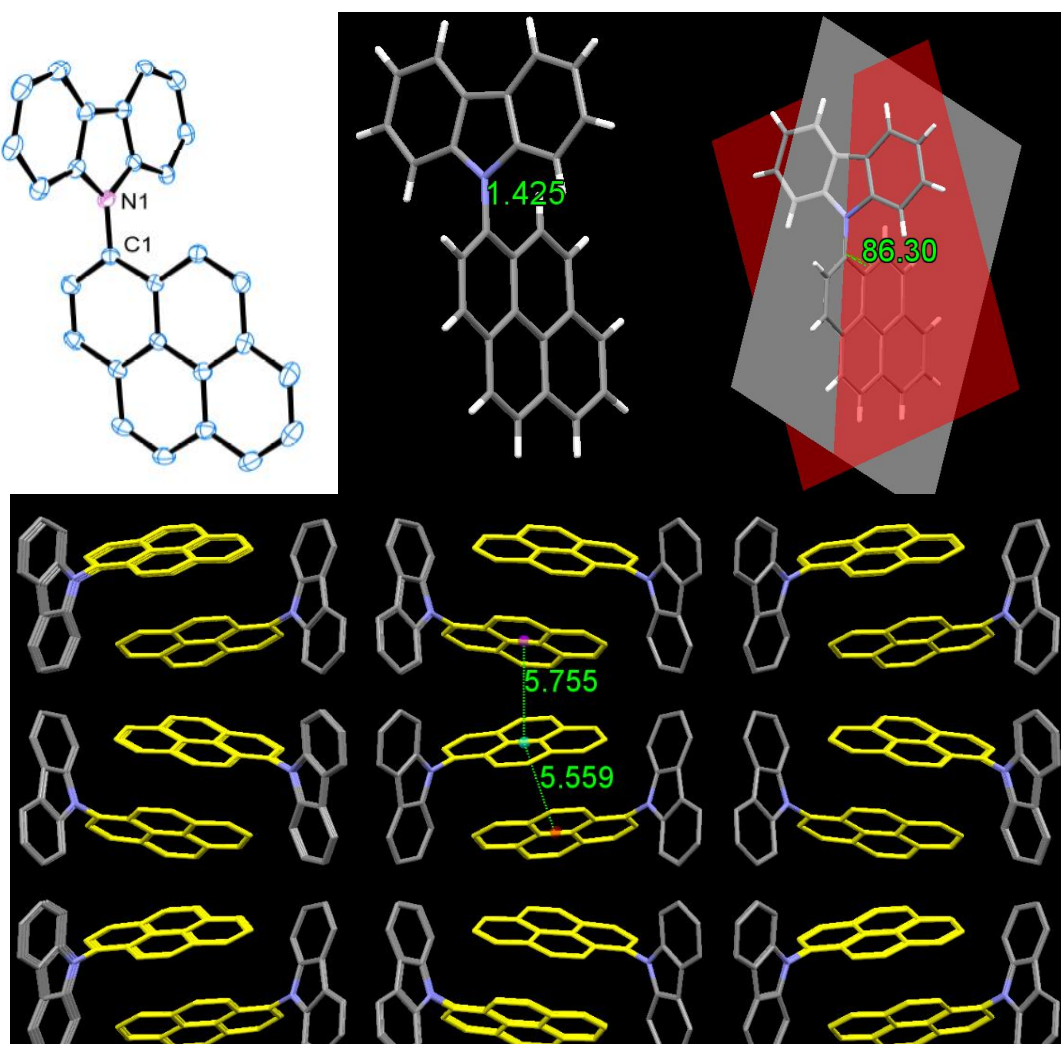


圖 3.2.2 **CbzP** 的晶體解析及分子排列圖

由圖 3.2.2 得知 N1 和 C1 的鍵長為 1.425 Å；N1 苯環與 C1 苯環的二面角為 86.30°；化合物 **CbzP** 分子間呈頭對頭的交錯柱狀排列，萘環的排列交錯但不平行、非面對面，每層萘環的質心距離分別為 5.559 Å 和 5.755 Å。

D-CbzP 的晶體解析

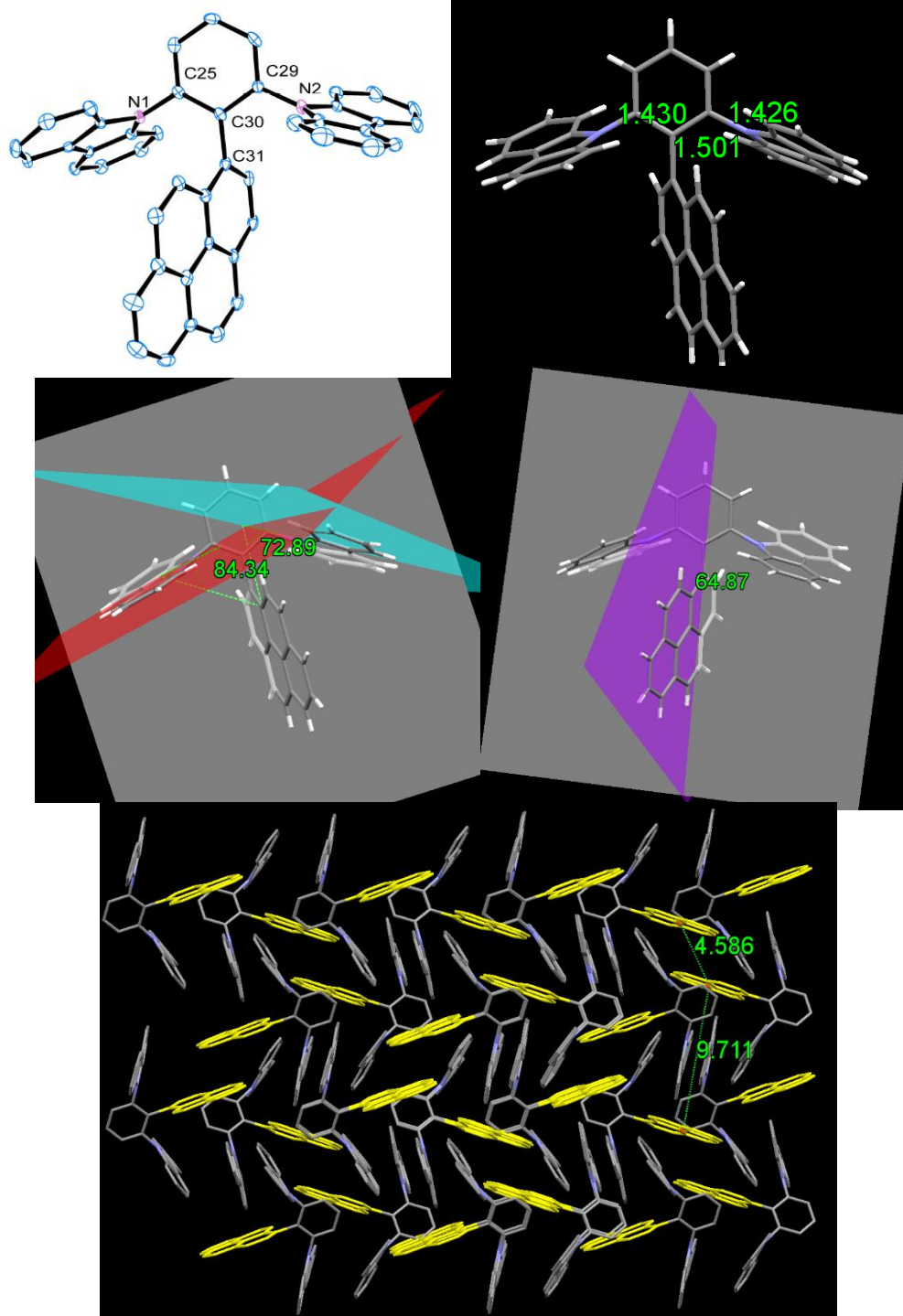
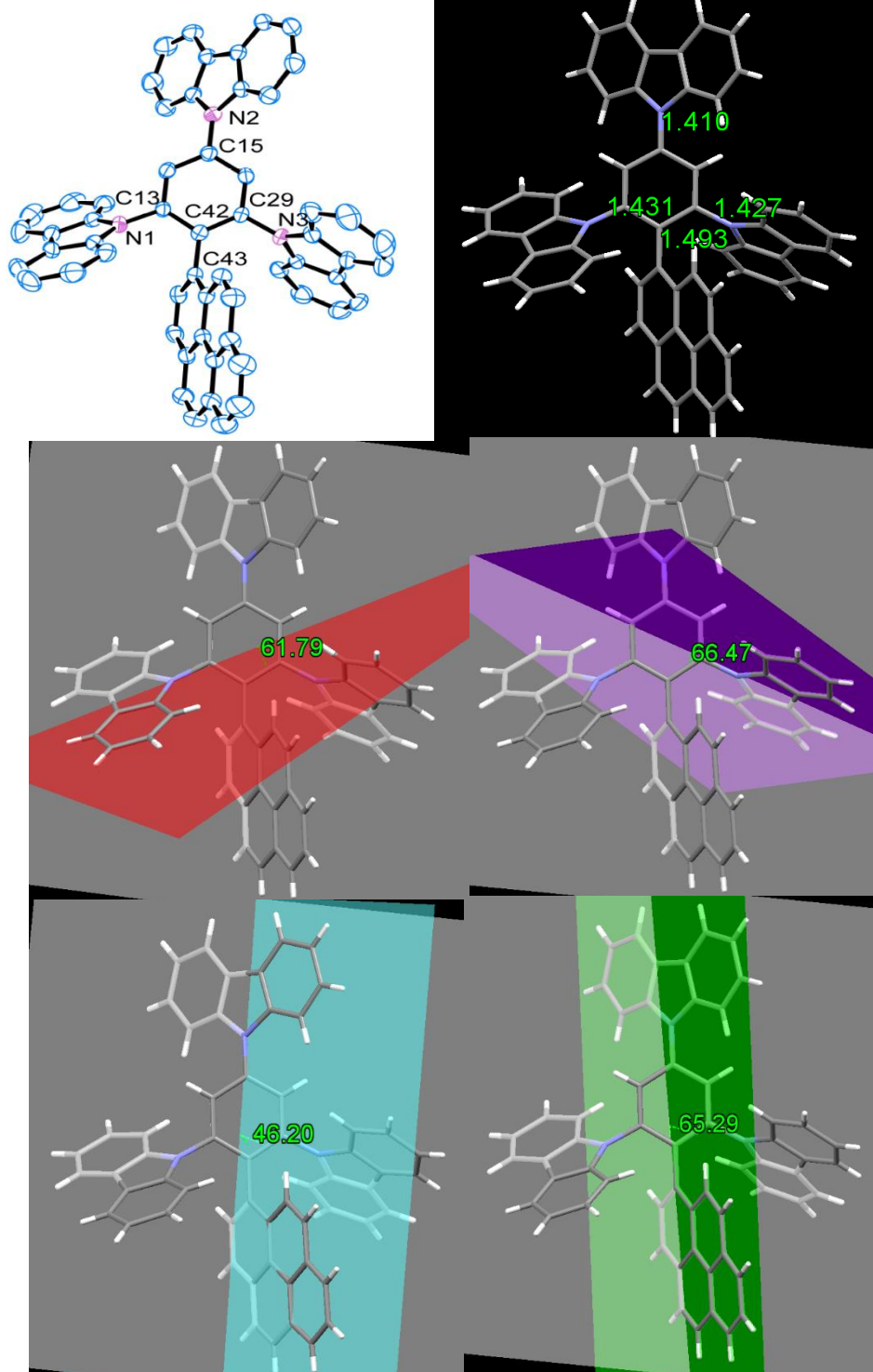


圖 3.2.3 D-CbzP 的晶體解析及分子排列圖

由圖 3.2.3 得知 N1 和 C25 的鍵長為 1.430Å，N2 與 C29 的鍵長為 1.426 Å，C30 和 C31 的鍵長為 1.501 Å；N1 鄰位咔唑和中心苯環的二面角為 84.57°，N2 鄰位咔唑和中心苯環的二面角為 72.95°，C30 中心苯環和 C31 茚環的二面角為

64.87°; 化合物 **D-CbzP** 分子間呈交錯的層狀排列，芘環呈現平行、面對面排列，
每層芘環的質心距離分別為 4.586 Å 和 9.711 Å。

T-CbzP 的晶體解析



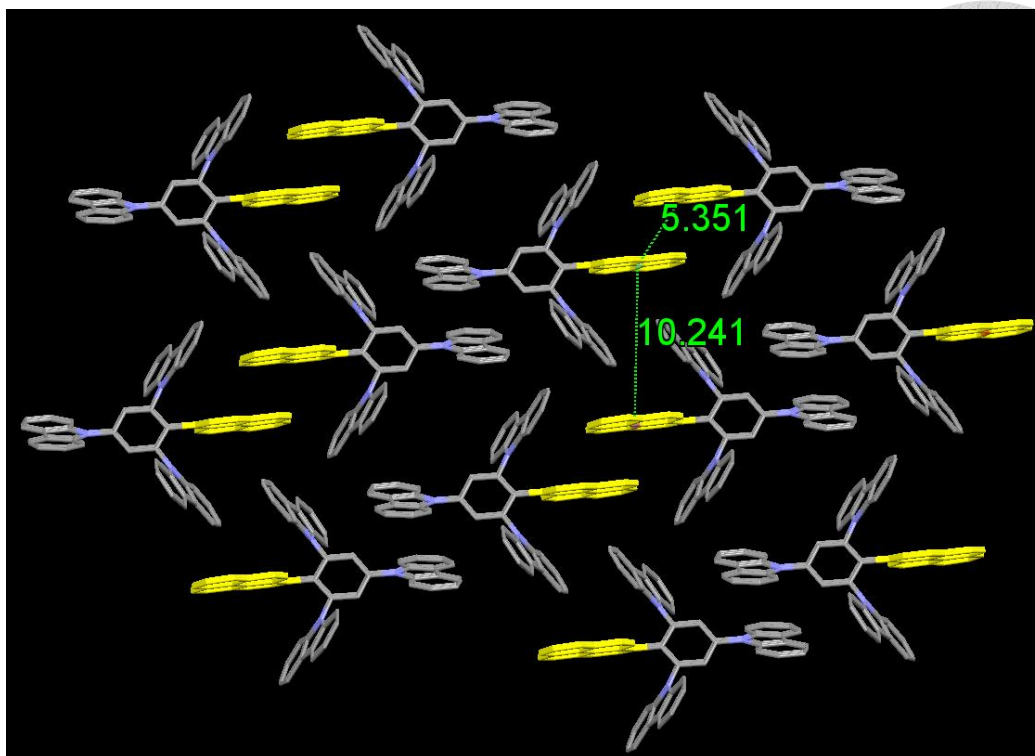


圖 3.2.4 **T-CbzP** 的晶體解析及分子排列圖

由圖 3.2.4 可知，N1 和 C1 鍵長為 1.431 Å，N2 和 C15 的鍵長為 1.410 Å，N3 和 C29 的鍵長為 1.427 Å，C42 和 C43 的鍵長為 1.493 Å；中心苯環和 N1 鄰位咔唑的二面角為 61.79°，中心苯環和 N2 對位咔唑的二面角為 46.2°，中心苯環和 N3 鄰位咔唑苯環的二面角為 66.47°，中心苯環和 C43 萘環的二面角為 65.29°；化合物 **T-CbzP** 分子間呈現頭尾相互交錯的平行層狀排列，以交錯且面對面 (face-to-face) 的萘環通道來傳遞三重態激子，每層萘環的質心距離分別為 5.351 Å 和 10.241 Å (該化合物晶體須要有溶劑填滿晶格內空隙才可以形成)。

四組化合物的二面角都偏大，共平面性不佳，表示萘基不受取代基影響造成共軛延長，應能維持在深藍光範圍。根據文獻¹⁴指出，若分子要發生高效的 TTA-UC 現象，分子間的 Emitter 基團質心距離應該在 10 Å 內，化合物 **BzP** 的兩萘質心距離分別為 3.815 Å 和 8.192 Å，且萘環為平行面對面排列，推測其發生高效 TTA-UC 現象的機率極高；化合物 **CbzP** 的質心距離皆為 5 Å 多，但萘環通道非平行、非面對面排列，會影響三重態激子的傳遞，化合物 **D-CbzP** 的質心距離為

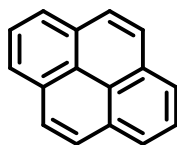
4.586 Å 和 9.711 Å，對位多修飾上一個呋唑基團的化合物 **T-CbzP** 因為立障變大兩側鄰位呋唑的空間被壓縮，二面角扭曲程度沒有 **D-CbzP** 大，但依舊保持足夠的扭曲構型，兩芴的質心距離也延長到 5.351 Å 和 10.241 Å，使 π - π 堆疊作用下降。由上述晶體解析得知，除了 **T-CbzP** 的其中一組質心距離大於 10 Å，其他三組化合物的兩芴質心距離皆在 10Å 內，是有可能產生 TTA-UC 現象的距離。後面會在光物理分析的章節，對 TTA-UC 現象進行更進一步的討論。數據整理於表 3.2.1。

表 3.2.1 化合物之晶體結構數據整理

化合物	晶系	密度(Mg/m ³)	兩芴質心距離(Å)	芴-1 號碳上與苯環之二面角
BzP	Triclinic	1.367	3.815, 8.192	53.93°
CbzP	Orthorhombic	1.310	5.559, 5.755	86.30°
D-CbzP	Monoclinic	1.314	4.586, 9.711	64.87°
T-CbzP	Monoclinic	1.253	5.351, 10.241	65.29°

3.3 光物理性質分析

本節針對化合物 **BzP**、**CbzP**、**D-CbzP** 和 **T-CbzP** 進行溶液態之光物理性質測量，而為了更有效分析化合物的光物理性質，也準備了本論文探討的芘 (Pyrene, **Pyr**) 作為參考物量測比較，參考物結構如圖 3.3.1。



Pyr

圖 3.3.1 參考物 **Pyr** 結構

溶液態光物理性質測量條件如下：

以光譜級四氫呋喃 (Tetrahydrofuran, THF) 作為溶劑將化合物配製成 $1.0 \times 10^{-5} \text{M}$ 之溶液，於室溫下收集紫外-可見光光譜 (UV-visible absorption spectrum, UV-vis) 和螢光放射光譜 (Fluorescence emission spectrum, FL)；以光譜級 2-甲基四氫呋喃 (2-Methyltetrahydrofuran, 2-MeTHF) 作為溶劑將化合物配製成 $1.0 \times 10^{-5} \text{M}$ 之溶液，使用液態氮作為冷凍劑使溫度冷卻至 77K，測量化合物的低溫螢光放射光譜 (Low temperature fluorescence emission spectrum, LTFL)、低溫磷光放射光譜 (Low temperature phosphorescence emission spectrum, LTPH)。測量所得數據進行歸一化 (Normalized) 處理以利比較分析，整理成表 3.3.1 和圖 3.3.2。

化合物 **CbzP**、**D-CbzP** 和 **T-CbzP** 的紫外-可見光光譜 (UV-vis)，在波長 230–280 nm 處有明顯的強吸收峰，屬於吡啶和 Pyr 的 $\pi-\pi^*$ 吸收，而在波長 300–350 nm 處有較弱的吸收峰，應為吡啶基團上的 $n-\pi^*$ 電子躍遷吸收。另一方面，化合物 **BzP** 在波長 278 nm 有一支強烈的吸收峰是苯並咪唑和 Pyr 的定域 (localized) $\pi-\pi^*$ 吸收，較長波長的吸收則是離域 (delocalized) $\pi-\pi^*$ 吸收^{62a}。

在螢光放射光譜 (FL) 中，化合物 **BzP** 相對化合物 **D-CbzP**、**T-CbzP** 和 **CbzP** 的波形有明顯的振動模式，推測是因為苯並咪唑上的 N-phenyl 基團使結構在常溫下振動或轉動受到限制，所以結構較為剛性。從低溫螢光放射光譜 (LTFL) 觀測到化合物 **D-CbzP** 和 **T-CbzP** 因為具有較大的立體障礙結構，低溫環境使分子被凍住，無法透過非輻射的振動鬆弛方式釋放能量所以擁有明顯的振動模式；反觀化合物 **CbzP** 的結構扭曲程度相對低很多，即使低溫下觀測到的波形也與常溫相似。四個化合物都因低溫使分子結凍無法釋放能量，故放出比常溫下具更高能量的放光，即放光藍移；常溫下的螢光放射光譜訊號都落在深藍光到藍光的範圍。

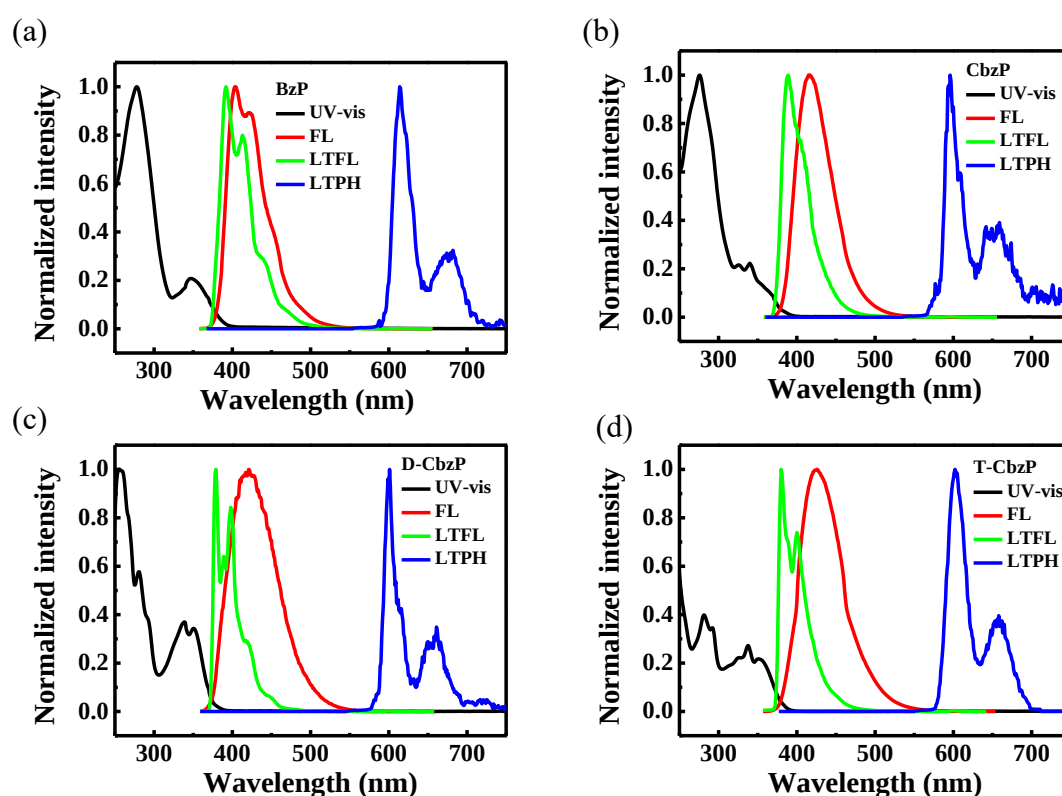


圖 3.3.2 化合物 (a) **BzP**、(b) **CbzP**、(c) **D-CbzP** 和 (d) **T-CbzP** 溶液態之紫外-可見光光譜 (UV-vis)、螢光放射光譜 (FL、LTFL) 與 低溫磷光放射光譜 (LTPH)

表 3.3.1 化合物 **BzP**、**CbzP**、**D-CbzP**、**T-CbzP** 與參考物 **Pyr** 之溶劑態的光物

理性質數據

Compound	$\lambda_{\max}^{\text{Abs, a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{onset}}^{\text{Abs, b}}$ (nm)	$E_{\text{g}}^{\text{sol, f}}$ (eV)	$\lambda_{\max}^{\text{FL, c}} / \lambda_{\max}^{\text{LTFL, d}} / \lambda_{\text{onset}}^{\text{LTPH, e}}$ (nm)	$E_{\text{T}}^{\text{sol, g}}$ (eV)	PLQY ^h (%)
BzP	347	380	3.30	404/392/598	2.07	80
CbzP	340	376	3.34	415/389/584	2.12	78
D-CbzP	339	373	3.29	421/379/585	2.12	57
T-CbzP	337	375	3.33	426/380/590	2.10	79
Pyr	334	345	3.60	391/372(0.99), 393/574	2.16	32

^a 最大紫外-可見光吸收波長值^b 紫外-可見光吸收起始波長值^c 常溫螢光最大放光波長^d 77 K 下之低溫螢光最大放光波長^e 77 K 下之低溫磷光起始波長值^f $E_{\text{g}}^{\text{sol}} (\text{eV}) = 1240.8 / \lambda_{\text{onset}}^{\text{Abs}}$ ^g $E_{\text{T}}^{\text{sol}} (\text{eV}) = 1240.8 / \lambda_{\text{onset}}^{\text{LTPH}}$ ^h Q.Y. 相對量子產率。此系列化合物以 9,10-二苯蒽 (9,10-DPA) 作為參考物，其在甲苯之量子產率⁶⁶ 為 0.70。本系列化合物同在甲苯溶劑下測量。

公式： $Q.Y. = Q_R \times \frac{I}{I_R} \times \frac{OD_R}{OD} \times \left(\frac{n}{n_R}\right)^2$ ，其中 Q_R 為參考物的量子產率， I 與 I_R 分別為待測物及參考物同一激發波長下之螢光放射峰面積， n 和 n_R 分別為待測物及參考物之溶劑折射率。

如圖 3.3.1 所示，低溫磷光放射波長起始值 ($\lambda_{\text{onset}}^{\text{LTPH}}$) 可推算出化合物的三重態能階，且低溫磷光放射光譜 (LTPH) 能提供三重態能量使用的資訊，可以用來判斷分子是否有發生 TTA-UC 現象。所有化合物均在波長 590-620 nm 和 640-680 nm 兩處表現出兩個強的放射峰，兩處均為參考物 **Pyr** 的三重態特徵峰，由於 TTA-UC 現象的原理是兩個激子能量互相淬息後，產生一個較高能量的激子從三重態上轉換到單重態 S_1 再回到基態 S_0 而放出螢光，因此在 LTPH 會觀測到一支放射峰是與 FL 的 λ^{FL} 重疊的延遲螢光，參考物 **Pyr** 即為如此，如圖 3.3.3 (a)所示。

圖 3.3.3 為 LTPH 的初步量測結果，化合物 **BzP**、**CbzP** 和 **D-CbzP** 分別在各自的 λ^{FL} 處有小小的波峰形成，推測有可能發生 TTA-UC 現象；此外，由於參考物 **Pyr** 的平面結構容易聚集形成二聚體 (Dimer)，再經由激發生成激發雙體^{53a, 67} (Excimer) 後則無法保持深藍色，會發生明顯紅移。所有化合物皆在波長 470 nm 附近有一強弱不一的放射峰，猜測有形成 Excimer 的可能性，因此我們將螢光光譜儀的 LTPH 之實驗參數模式改為激發 (Excitation) 進一步確認放光結果。

激發模式的實驗方法如下：透過激發指定範圍波長，可根據 UV-vis 吸收的情況，在本次實驗中選擇激發波長段 300-400 nm 和 300-350 nm，並收集單一波長的吸收強度，分別是 (1) 參考物 **Pyr** 的三重態特徵峰兩處、(2) FL 和 (3) 470 nm 附近，再將光譜結果疊加比對其放光強度趨勢是否一致。由於 TTA-UC 現象產生的延遲螢光和 Excimer 分別對應到 (2) 和 (3)，而他們又是從 (1) 參考物 **Pyr** 的三重態而來，所以上述三者為同源關係，放光強度之趨勢須一致，但比對三者後得知 (圖 3.3.4 (a-d))，(2)、(3) 與 (1) 的放光強度趨勢不同，表示與參考物 **Pyr** 的三重態無關，考慮到磷光訊號過於微弱可能導致其他非分析物之背景值訊號相對放大，分析後得知他們分別為測量所用的玻璃容器訊號和溶劑 2-MeTHF 的訊號 (圖 3.3.4 (e、f))。透過上述討論，排除了溶液態化合物發生 TTA-

UC 現象之延遲螢光和 Excimer 的可能性，於是將圖 3.3.2 的 LTPH 排除背景值訊號干擾後呈現。

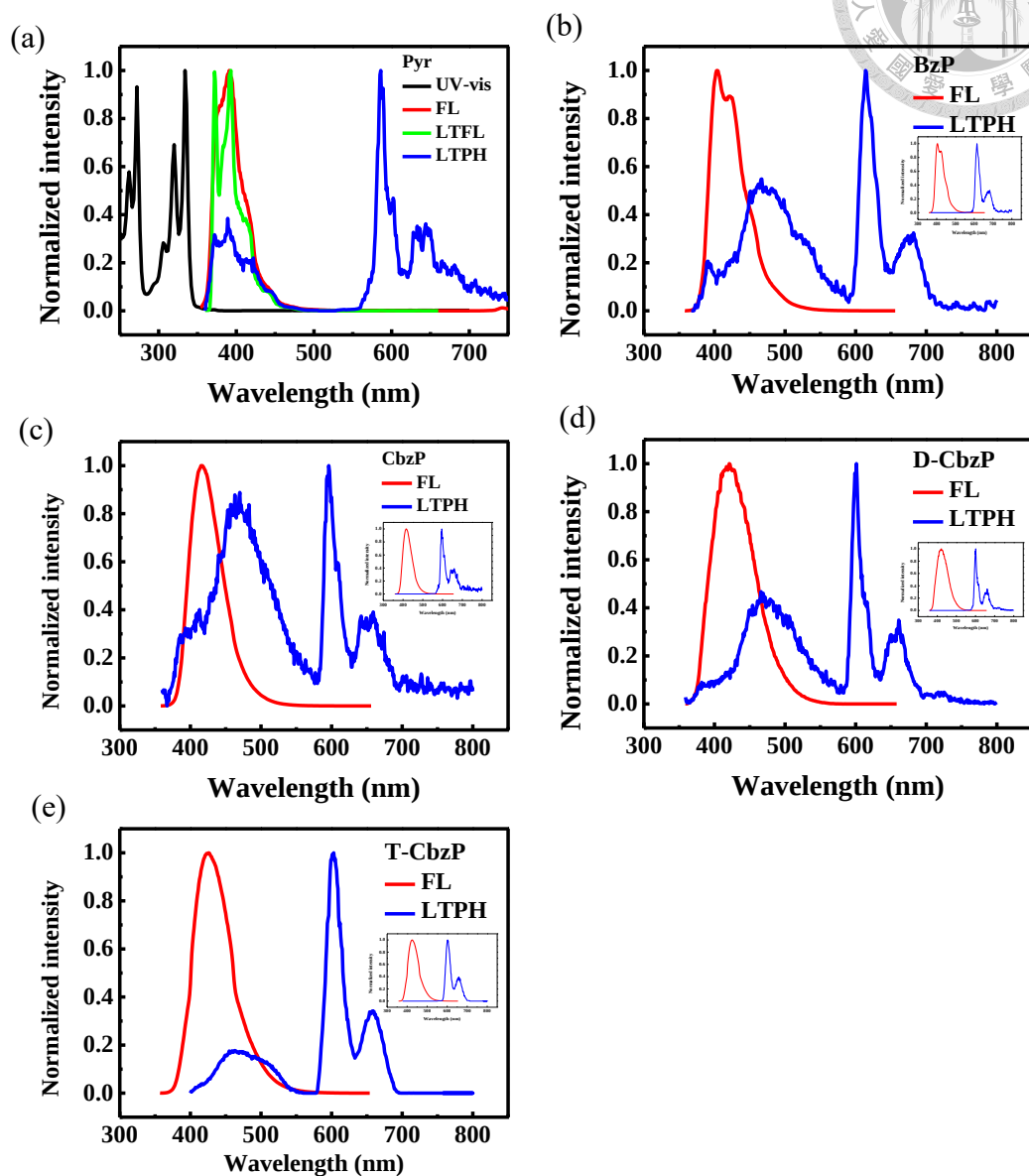


圖 3.3.3 (a) 參考物 **Pyr** 的溶液態之紫外-可見光光譜 (UV-vis)、螢光放射光譜 (FL、LTFL) 與 低溫磷光放射光譜 (LTPH)、化合物 (b) **BzP**、(c) **CbzP**、(d) **D-CbzP** 及 (e) **T-CbzP** 的螢光放射光譜 (FL) 與 低溫磷光放射光譜 (LTPH) 之受背景值干擾與排除干擾後的對比圖

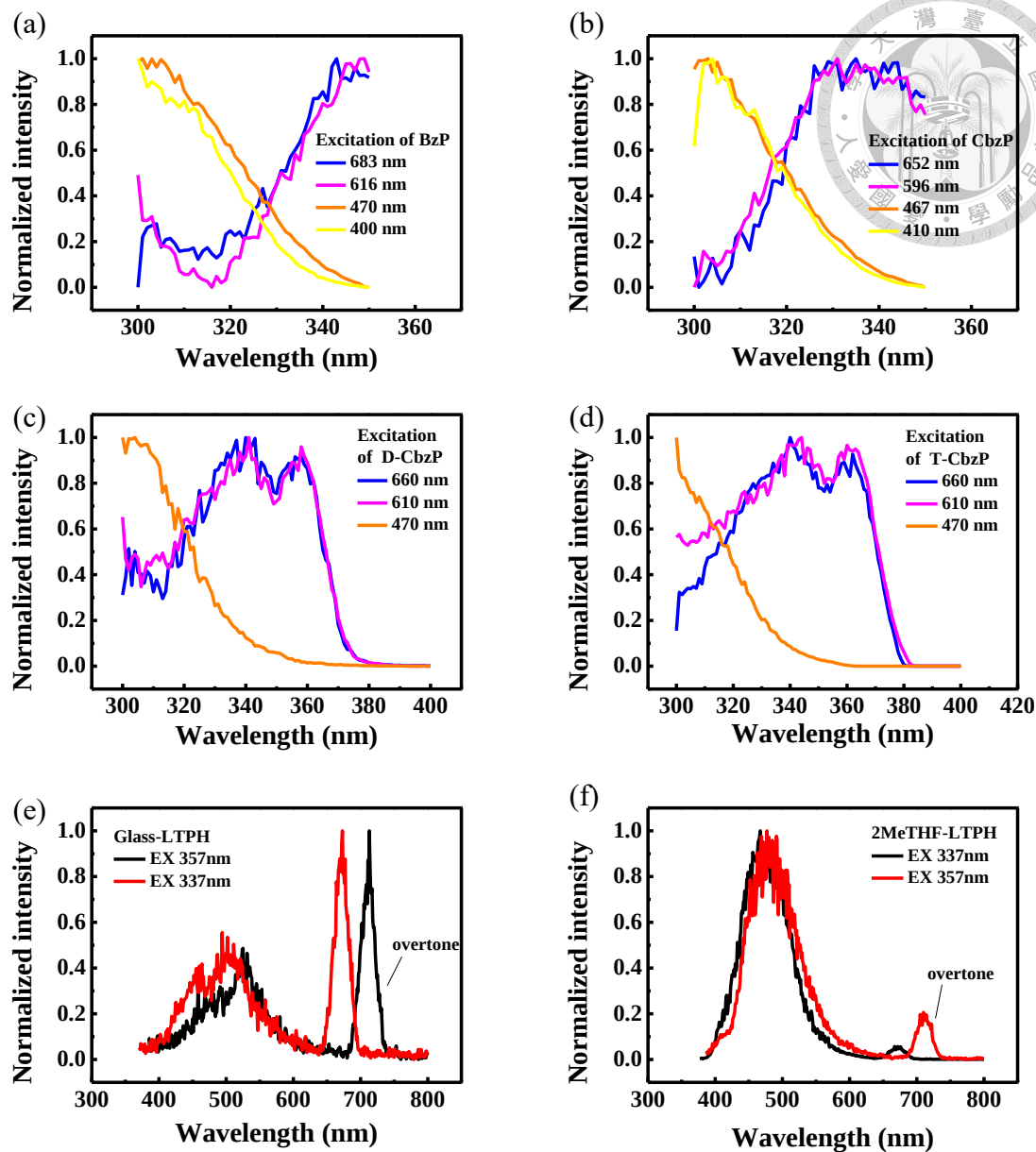


圖 3.3.4 化合物 (a) **BzP**、(b) **CbzP**、(c) **D-CbzP** 及 (d) **T-CbzP** 的低溫磷光放射光譜 (LTPH) 之激發模式下光譜疊加比對其放光強度、(e) 儀器量測之容器玻璃 (f) 溶劑 2-MeTHF 之低溫磷光放射光譜 (LTPH) 的空白實驗

本節亦測量了化合物 **BzP**、**CbzP**、**D-CbzP** 和 **T-CbzP** 的薄膜態之紫外-可見光光譜 (UV-vis) 和螢光放射光譜 (FL)，分別由台大光電所蘇子文、莊元箴同學將化合物以蒸鍍的方式製作成薄膜態，並與溶液態數據一同比對，了解其製成有機發光二極體後的可能放光型態，於圖 3.3.5 呈現。化合物 **BzP** 和 **D-CbzP** 的薄膜態螢光有明顯的紅移趨勢，是由於固態下分子間發生堆疊所導致的結果，分子軌域堆疊程度越高使得能量下降越多，光譜產生紅移現象；化合物 **CbzP** 和 **T-CbzP** 也有小幅度的紅移表現，可能薄膜態下的堆疊程度不高。

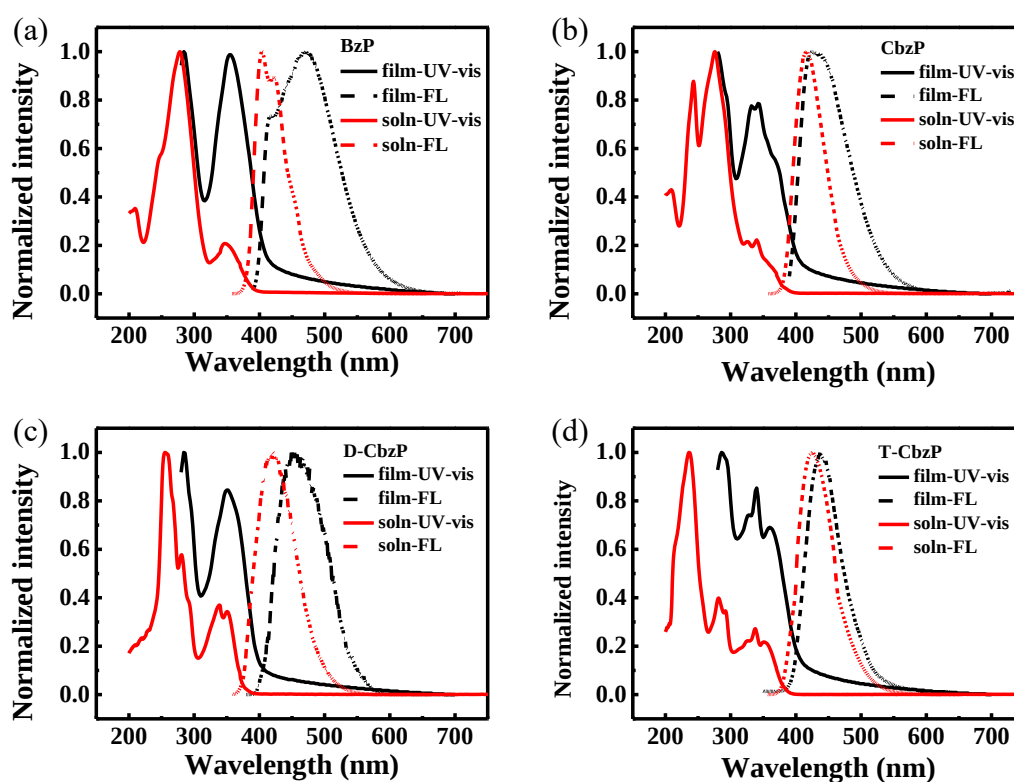


圖 3.3.5 化合物 (a) **BzP**、(b) **CbzP**、(c) **D-CbzP** 與 (d) **T-CbzP** 的溶液態 (soln) 與薄膜態 (film) 之紫外-可見光光譜 (UV-vis)、螢光放射光譜 (FL)

3.4 電化學分析

有機發光二極體元件中各層材料的能階匹配程度會影響電子和電洞的注入、傳輸表現，進而影響元件整體輸出。若各層材料之間的能階不匹配，可能導致能障或是較大的帶能差異 (band offset) 產生，而使元件的效率不佳等問題。此小節會利用電化學性質分析及探討各化合物的最高佔據分子軌域能階 (E_{HOMO}) 和最低未佔據分子軌域能階 (E_{LUMO}) 用以了解與各層材料之匹配度。

針對四個化合物 **BzP**、**CbzP**、**D-CbzP** 和 **T-CbzP** 與參考物 **Pyrene**，進行循環伏安法 (Cyclic voltammetry, CV) 與差式脈波伏安法 (Differential-pulse voltammetry, DPV) 實驗測量化合物之氧化電位 (E^{ox}) 與還原電位 (E^{re})，再利用公式推算化合物之最高佔據分子軌域能階 (E_{HOMO}) 和最低未佔據分子軌域能階 (E_{LUMO})。此小節會引用實驗室鄭雨潔學姊的參考物 **BImP** 和陳雨欣學姊的參考物 **NPC** 進行分析討論，如圖 3.4.1。

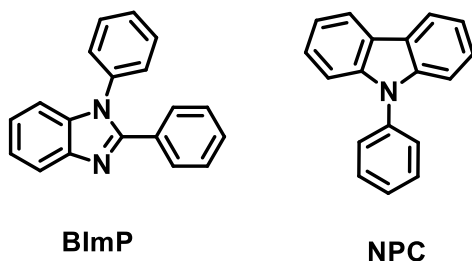


圖 3.4.1 參考物 **BImP** 和 **NPC** 結構

測量條件如下：電位之測量皆使用銀/氯化銀 (Ag/AgCl) 作為參考電極 (Reference electrode, R.E.)，鉑絲 (Pt) 作為輔助電極 (Auxiliary electrode, A.E.)，玻璃碳電極 (Glassy carbon electrode) 作為工作電極 (Working electrode, W.E.) 測量氧化電位 (E^{ox}) 與還原電位 (E^{re})。

實驗之待測溶液配置，氧化電位方面，選擇用五氧化二磷 (Phosphorus pentoxide, P_2O_5) 乾燥過之二氯甲烷 (Dichloromethane, DCM) 作為溶劑；還原電位方面，改用以氫化鈣 (Calcium hydride, CaH_2) 乾燥過之二甲基甲醯胺 (N,N-

dimethylformamide, DMF) 作為溶劑，兩者皆使用再結晶純化後之四丁基過氯酸銨 (Tetrabutylammonium perchlorate, TBAP) 作為電解質，配置成 10^{-1}M 之電解液，再稀釋成 10^{-3}M 之化合物待測溶液進行氧化電位 (E^{ox}) / 還原電位 (E^{re}) 之測量。進行還原電位 (E^{re}) 測量時，為了避免產生氧氣訊號 (-0.6 V 處)，待測溶液須於氮氣除氧後，於氮氣環境下進行測量實驗。

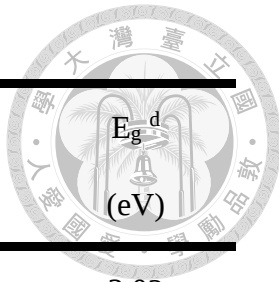
因為測量循環伏安法與差式脈波伏安法之電位數據並非絕對能階值，所以利用已知二茂鐵 (Ferrocene) 作為校正標準，以上述方法分別配置氧化/還原電位所需之溶液，測量相對電位值，再推算化合物之絕對能階值。化合物之最高佔據分子軌域能階 (E_{HOMO}) 和最低未佔據分子軌域能階 (E_{LUMO}) 依據以下公式推算：

$$E_{\text{HOMO}} = \Delta E + E_{\text{HOMO}(\text{Ferrocene})} = -1.2 \times (E_{\text{DPV}}^{\text{ox}} - E^{\text{Fc}^+/\text{Fc}}) + (-4.8) \text{ eV}$$

$$E_{\text{LUMO}} = \Delta E + E_{\text{HOMO}(\text{Ferrocene})} = -0.92 \times (E_{\text{DPV}}^{\text{re}} - E^{\text{Fc}^+/\text{Fc}}) + (-4.8) \text{ eV}$$

E_{DPV} 為差式脈波伏安法的第一個峰之最大值； $E^{\text{Fc}^+/\text{Fc}}$ 為二茂鐵用循環伏安法取 $(E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$ 之值。

表 3.4.1 化合物與參考物之電化學性質數據



Compound	$E_{DPV}^{ox, a}$ (V)	$E_{DPV}^{re, b}$ (V)	$E_{HOMO}/E_{LUMO}^{(sol), c}$ (eV)	E_g^d (eV)
BzP	0.80	-2.24	5.76/2.74	3.02
CbzP	0.81	-2.40	5.77/2.59	3.18
D-CbzP	0.76	-2.41	5.71/2.58	3.13
T-CbzP	0.77	-2.33	5.72/2.66	3.06
Pyr	0.78	-2.49	5.74/2.51	3.22
BImP	1.21	-2.52	6.26/2.48	3.81
NPC	0.82	-*	5.81/-*	-*

^a 以差式脈波伏安法得且二茂鐵校正後得到的第一個氧化峰之電位

^b 以差式脈波伏安法得且二茂鐵校正後得到的第一個還原峰之電位

^c 溶液態之最高佔據分子軌域能階 (E_{HOMO}) 和最低未佔據分子軌域能階 (E_{LUMO})

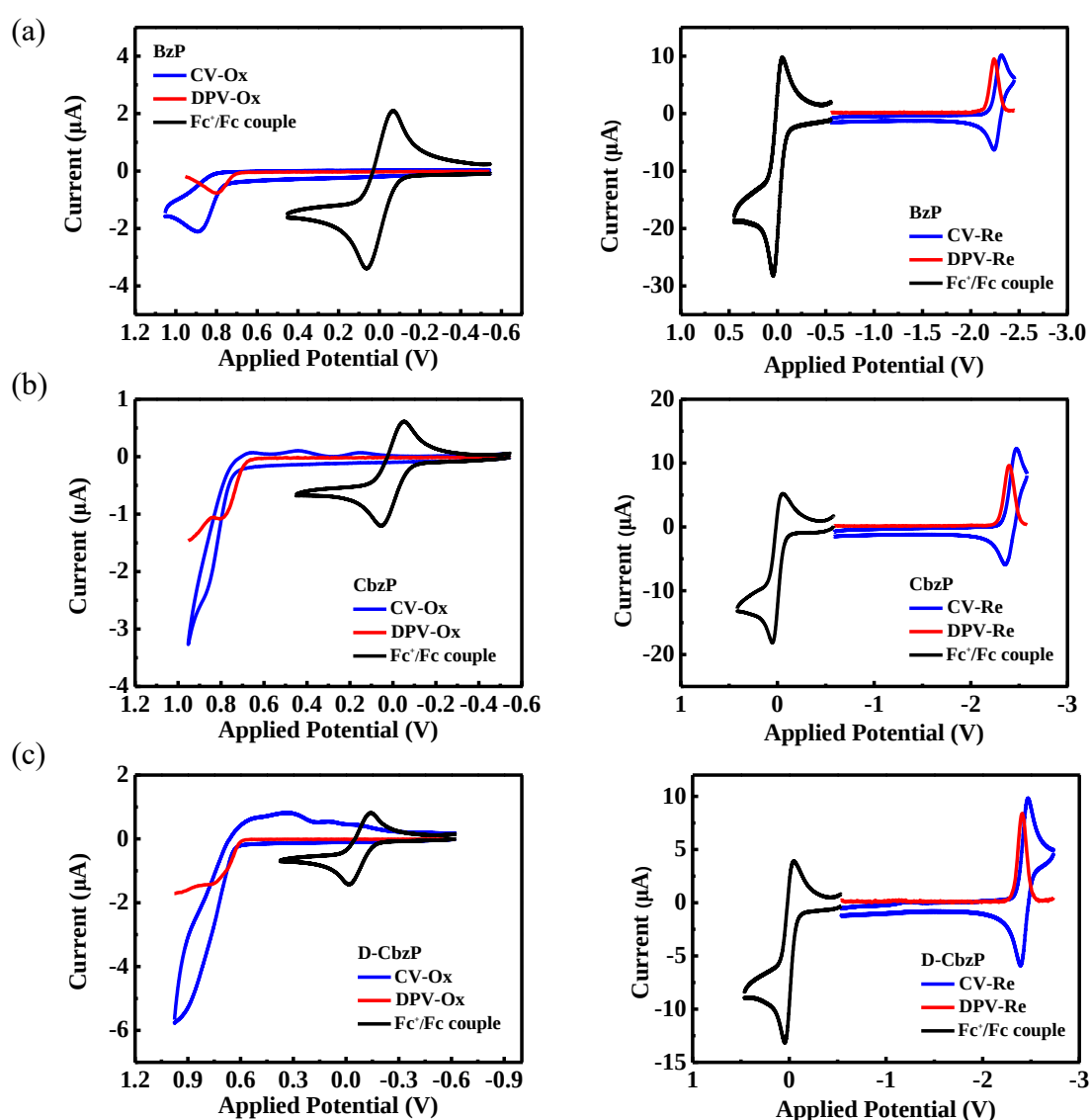
^d 溶液態之能隙 (Band gap)

*未測得

註：應以 AC2 測量薄膜態之能階，但因儀器壞掉無法使用，暫時從缺

由表 3.4.1 和圖 3.4.2 分析得知，四個化合物都具有電化學活性且表現可氧化還原之特性，由於芘基的特性，不同的分子設計使它可以作為拉電子基或是推電子基的角色作用。化合物 **BzP**、**D-CbzP** 和 **T-CbzP** 的氧化電位與還原電位皆與參考物 **Pyr** 相似，表明芘基同時幫助電洞和電子的傳遞；化合物 **CbzP** 的氧化電位與參考物 **NPC** 相似，再透過計算得到 E_{HOMO} 發現，其數值與參考物 **Pyr** 和 **NPC** 都很接近，說明 E_{HOMO} 可能同時受兩者的影響，而還原電位與參考物 **Pyr** 相似。透過上述結果，發現芘基的能隙較低，容易主導電子和電洞的傳遞。

溶液態的能階數據可以初步了解化合物的能階分布表現作為參考依據，但最後元件製作完呈現的是薄膜態，所以測量薄膜態的 HOMO/LUMO 能階也很重要，我們將委託台大光電所同學將化合物蒸鍍成薄膜態，並進行 ACII 實驗將得到紫外-可見光吸收光譜的邊沿波長 (Absorption edge) 進一步去求得能系差 (E_g)，最後由公式 ($E_{LUMO} = E_{HOMO} + E_g$) 推得化合物之 E_{LUMO} 。



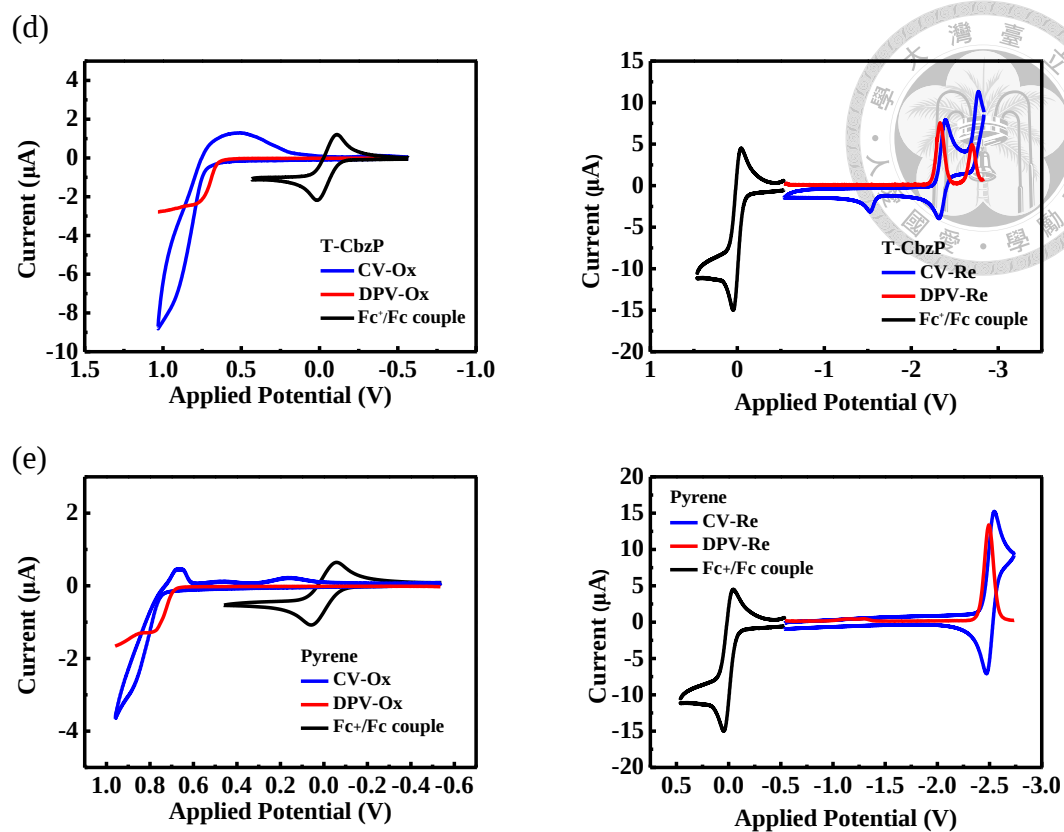


圖 3.4.2 化合物 **BzP**、**CbzP**、**D-CbzP** 和 **T-CbzP** 與參考物 **Pyr** 之溶液態電化

學性質分析

3.5 藍色有機電致發光元件表現分析

本篇論文合成一系列化合物 **BzP**、**CbzP**、**D-CbzP** 和 **T-CbzP**。依據 3.3 節光物理性質分析得知，化合物光色分布有從深藍光到藍光的範圍是不錯的表現；3.4 節光化學性質分析中，因測量薄膜態之儀器暫時無法使用，故先用溶液態代替，四個化合物在溶液態的 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 與元件架構相匹配；根據 3.1 節熱性質分析結果，化合物 **D-CbzP** 和 **T-CbzP** 都具有高玻璃轉換溫度 (T_g) 和熱裂解溫度 (T_d)，理論上是可以在蒸鍍過程中保持材料穩定並製作成元件，此外，雖然化合物 **BzP** 和 **CbzP** 的 T_g 略低且熔點 (T_m) 與蒸鍍所需溫度相近，可能在蒸鍍過程材料不夠穩定而無法順利昇華，但再與教授討論後還是決定先製成元件觀看結果。化合物 **BzP**、**CbzP** 和 **D-CbzP**、**T-CbzP** 之元件分別交由台大光電所蘇子文同學和莊元箴同學負責製作並量測元件各項數據，並分成單層 (single layer) 與雙層 (bilayer) 元件進行討論。

3.5.1 單層元件分析

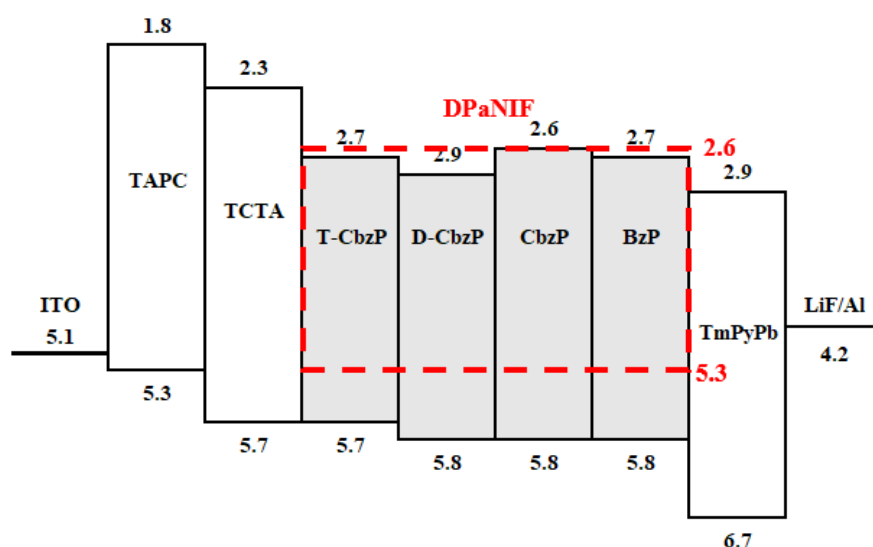


圖 3.5.1 單層元件之各層材料能階

有機發光二極體元件的製作方式如下：以真空蒸鍍方法依序將各層材料蒸鍍在透明可導電的 ITO (Indium tin oxide) 基板上，ITO 作為陽極 (anode)、TAPC 作

為電洞注入層 (HIL)、TCTA 作為電洞傳輸層 (HTL)、TmPyPb 作為電子傳輸層 (ETL)，LiF 作為電子注入層 (EIL)、Al 作為陰極 (cathode)，摻雜不同體積百分比濃度的化合物/DPaNIF 作為發光層 (EML)，各層材料能階與結構如圖 3.5.1 和 3.5.2 所示；化合物能階應以薄膜態呈現，但因儀器限制暫時無法測得故用溶液態能階代替，其與薄膜態能階不相同，僅供參考。

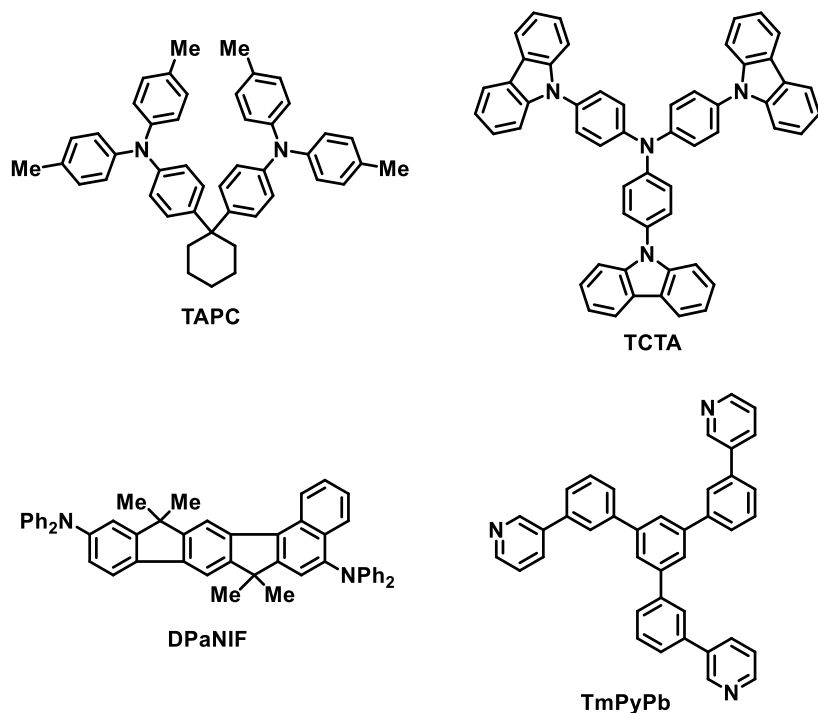


圖 3.5.2 各層有機材料之結構

表 3.5.1 單層元件架構之材料及厚度

Device	TAPC	TCTA	EML: x % DPaNIF		TmPyPb	LiF/Al
BzP	40	10	17.5	5 %	40	0.8/120
CbzP					45	
D-CbzP				3 %	40	1.0/100
T-CbzP					45	
摻雜之 % 為體積百分比；每層材料厚度之單位為 nm						

表 3.5.1 為元件各層材料之厚度與組成，主發光體化合物共四種，分別為 **BzP**、**CbzP**、**D-CbzP** 與 **T-CbzP**，表格中數據均經過摻雜不同客發光體 DPaNIF 之濃度優化、電子傳輸層 (ETL) 和發光層 (EML) 之厚度優化後呈現最佳之最大外部量子產率 (EQE) 數值。LiF/Al 的厚度參數不同，為各蒸鍍機台事先優化出的最佳參數值，故不影響元件的表現。

表 3.5.2 單層元件之數據整理

Device	V_{on}^a/V_D^b (V)	L_{max}/L_{EQE} (cd/m ²)	CE_{max} (cd/A) (V)	PE_{max} (lm/W)	EQE_{max} (%)	T_{50}^c (mins)
BzP	2.70/4.41	32340@9V/150@3.5V	11.82	11.09	7.97	195
CbzP	3.00/4.67	31280@9V/50@3.5V	12.38	9.76	9.13	9
D-CbzP	3.08/4.31	19500@10V/650@4V	10.92	9.10	9.10	21
T-CbzP	2.71/4.22	20100@10V/200@3.5V	15.04	13.53	9.44	26

^a 起始電壓 (Turn on voltage, V_{on}) 定義為照明亮度達 1cd/m² 之操作電壓

^b 驅動電壓 (Driving voltage, V_D) 定義為電流密度達 10mA/cm² 之操作電壓

^c 固定電流下，亮度從 5000 cd/m² 運作到剩下 50 % 亮度所需的時間

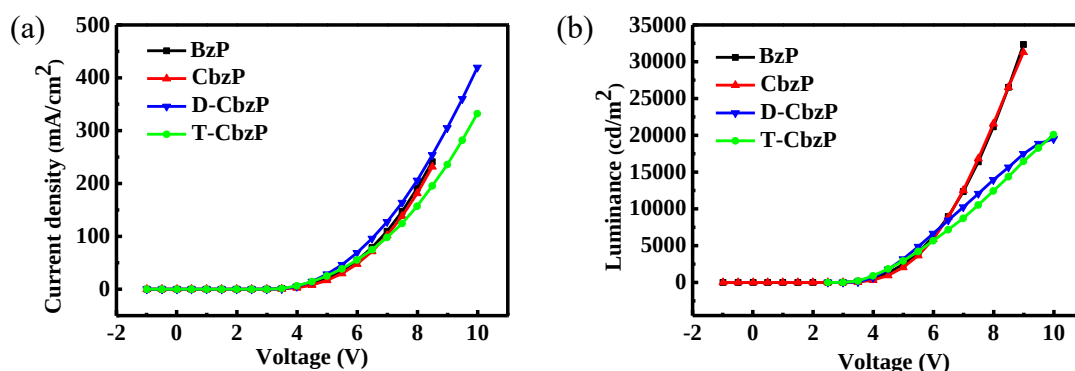


圖 3.5.3 單層元件之 (a) 電流-電壓圖 (J - V 圖) 和 (b) 亮度-電壓圖 (L - V 圖)

元件數據結果整理於表 3.5.2，元件的電流-電壓圖 (J - V 圖) 和亮度-電壓圖 (L - V 圖) 如圖 3.5.3 所示，元件 **D-CbzP** 和 **T-CbzP** 分別都在 10 V 時到達各自的最高電流密度，以元件 **D-CbzP** 的電流密度最高，即代表是四個材料中光子數量最多者，反觀元件 **BzP** 和 **CbzP** 在 8.5 V 時就達到最大電流密度的極限了，推測是因為發光層材料的結構之熱穩定性不足導致的結果；但有趣的是在亮度方面，後者反而有更好的亮度表現，分別在 9 V 時達到 32340 cd/m² 和 31280 cd/m²，前者在 10 V 下才只有約 20000 cd/m² 的亮度。四個元件的驅動電壓 (V_D) 範圍落在 4.22 V ~ 4.41 V，起始電壓 (V_{on}) 則在 2.70 V ~ 3.08 V 的範圍，較低的起始電壓表明材料在低電壓下即可運作並發光，所以元件 **BzP** 和 **T-CbzP** 在能耗上佔據優勢。

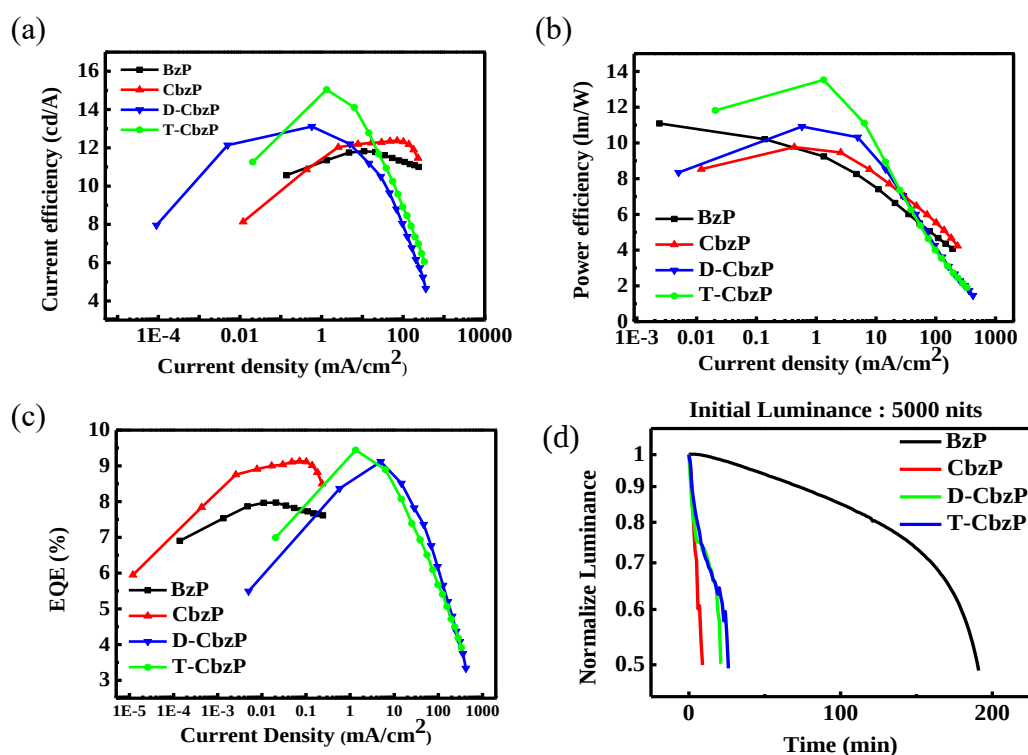


圖 3.5.4 單層元件之 (a) 最大發光效率、(b) 最大發光功率、(c) 最大外部量子效率 和 (d) 生命期 (T_{50})

元件效率與使用生命期如圖所示 3.5.4，其中，元件 **T-CbzP** 有最佳的放光效率，其最大外部量子效率 (EQE) 為 9.44 %、最大發光效率為 15.04 cd/A、最大發光功率為 13.53 lm/W，此結果與一開始的分子設計吻合。另外，在元件 **BzP** 之優化過程，我們發現當架構為 TAPC(40 nm)/TCTA(10 nm)/BzP: 5 % DPaNIF(17.5 nm)/TmPyPb(35/40/45 nm) 時，都具有出色的生命期 (Lifetime)，當電子傳輸層 TmPyPb 厚度為 40 nm 時擁有最佳的放光效率，其最大外部量子效率 (EQE) 為 7.79 %、最大發光效率為 11.82 cd/A、最大發光功率為 11.09 lm/W，雖然放光效率相對其他材料而言不是特別突出，但在目前已發表的系列元件中，化合物 **BzP** 之元件壽命卻意外地擁有極佳的表現。

根據上述結果，我們初步推測相對於推電子基團，拉電子基團是影響芘系統的元件生命期之可能關鍵因素，利用拉電子基將芘上電子雲分散後可能使材料的生命表現更好；在過去發表的報導中時常會討論元件的放光效率，但藍光有機電致發光二極體面臨的另一大難題正是由於高能量的頻繁輸出使元件的耗損率提升，該發現提供一個未來的可能研究方向。

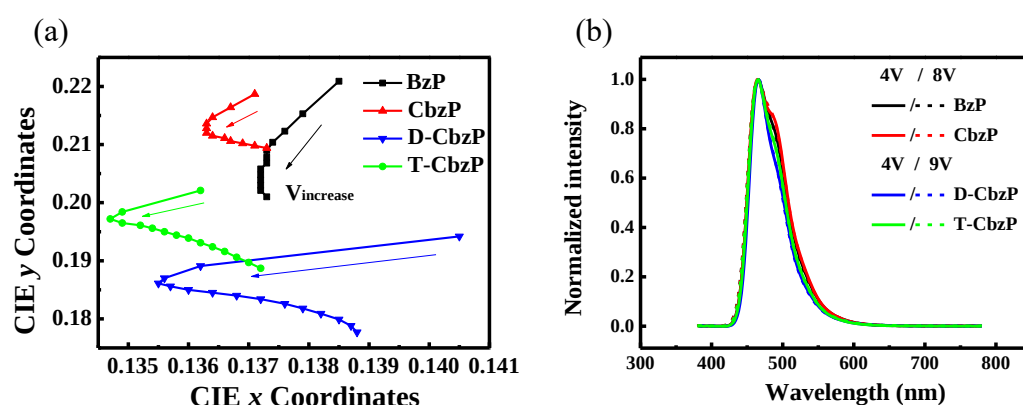


圖 3.5.5 2 單層元件之 (a) CIE 色座標圖、(b) 操作電壓分別在低電壓(實線)和高電壓(虛線)的放射光譜

元件之 CIE 色光譜圖如圖 3.5.5 (a) 所示，元件的放光顏色皆會隨著電壓的

提高先偏向藍光再偏向綠光，說明電子和電洞的再結合區先往陰極偏移，但位於發光層上所以元件光色以發光材料為主，而當電壓提升後再往陽極方面偏移，暗示再結合區可能偏離發光主層來到表面，所以元件光色偏離發光材料的顏色。由 CIE 色座標判斷元件 **BzP** 的光色為藍色，元件 **CbzP** 的光色為綠藍色，元件 **D-CbzP** 和 **T-CbzP** 的光色皆為深藍色。此外，元件光色有可能隨著操作電壓的增加而改變，根據放射光譜圖 3.5.5 (b) 所示，四個元件皆不隨著操作電壓的提高而有明顯的光色改變，光譜波長都在 464 nm 或是 466 nm 處，表示具有藍光特性及穩定的放射波長，會是元件在應用上的一項優勢。數據整理於表 3.5.3。

表 3.5.3 單層元件之 CIE 色光譜圖與放射光譜之數據整理

Device	CIE @ Max.C.E.	4V 下放光波長	8V 或是 9V 下放光波長
BzP	(0.137, 0.210)	466	466 @8V
CbzP	(0.136, 0.212)	464, 466	466 @8V
D-CbzP	(0.136, 0.187)	466	464 @9V
T-CbzP	(0.135, 0.198)	466	466 @9V

基於此系列材料可能具有 TTA-UC 之延遲螢光放光的特性，我們將元件進行暫態螢光 (Transient electroluminescence, TrEL) 之測量並觀察各材料延遲螢光的現象，將 TrEL 結果整理於圖 3.5.6。TrEL 實驗是選用某一段偵測的波長峰值，再利用一穩定脈衝電壓施加於元件一段時間後，停止電流注入，觀察材料的電激發之放光訊號，並以示波器分析紀錄光譜與時間的關係，可藉此研究激子在元件中的物理機制以及能量轉移的過程。若元件具有 TTA 之延遲螢光的特性，會在 TrEL 圖譜中看到兩個明顯不同的斜率，分別為一斜率較大的衰退 (Prompt FL) 與一斜率較小的衰退 (Delayed FL)。

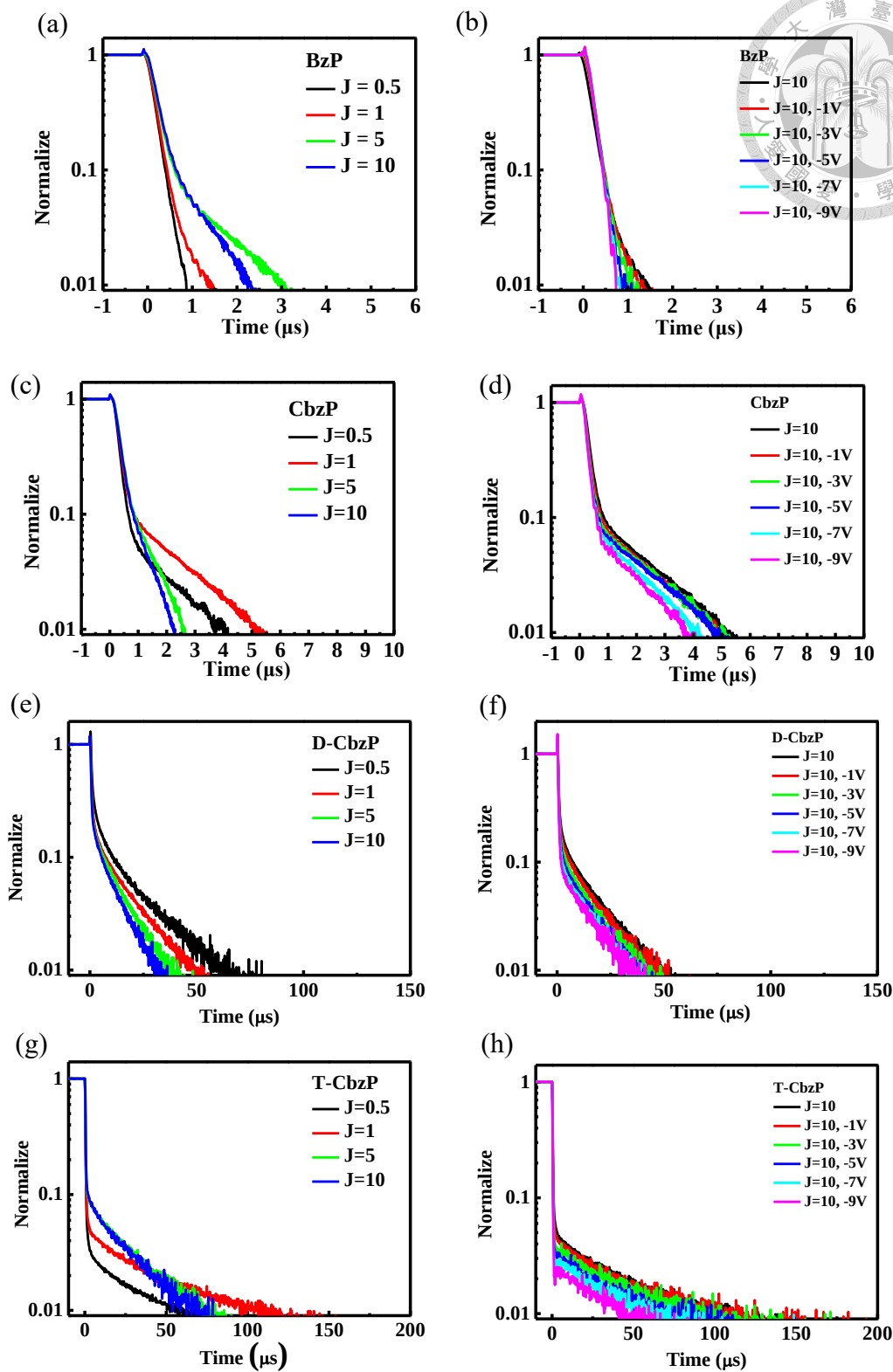


圖 3.5.6 單層元件在不同電流密度下與 $J=10$ 時之不同負偏壓下的 TrEL 圖

由圖 3.5.6 可知，四個元件皆有兩個不同斜率的訊號衰退，說明都具有延遲螢光的表現只是程度不同，以元件 **D-CbzP** 所觀察到的 TTA 現象是最典型且

明顯的，圖譜顯示隨著脈衝電壓的提升，延遲螢光會有內縮的趨勢，是因為隨著電壓增高的同時，元件的 Delayed component ratio 隨之增加，元件會產生更多的三重態激子，有效提高兩個三重態激子碰撞復合的效率、TTA 現象發生變快，所以最後放出的延遲螢光會有內縮的趨勢；元件 **T-CbzP** 也有相似的結果，在低電壓下 ($J=0.5$) 有觀察到延遲螢光但可能尚未觸發 TTA 現象，隨著電壓提升後成功觸發該材料發生 TTA 現象的門檻，所以能觀測到在高電壓下的延遲螢光內縮；反觀元件 **BzP** 在低電壓下的情況，推測是因為三重態激子濃度低且其生命期短，容易受到電荷的影響而淬滅三重態的能量，難以偵測到延遲螢光的訊號，於是有較陡的斜率，雖然隨著電壓提升延遲螢光的比例有提高，但其 TTA 現象很不明顯，傾向螢光放光；元件 **CbzP** 在低電壓可觀測到延遲螢光，但高電壓下的延遲螢光訊號偏低，和元件 **BzP** 相似，也偏向螢光放光。觀察圖譜的 x 軸座標可發現，元件 **D-CbzP** 和 **T-CbzP** 的延遲螢光生命期較長，TTA 現象較明顯。

另外可以發現除了元件 **T-CbzP** 之外，其餘三個元件都在穩定脈衝關掉後開始收集電激發的放光訊號之瞬間，有強度不一的一根凸起向上的訊號產生，代表其電子和電洞的再結合(復合)能力不太好。於是，我們也將元件在固定脈衝下，再額外施加一個負偏壓，再次復合因過度遷移而無法被使用、停留累積在元件的載子，使載子被再次利用，並藉此觀察元件對於載子平衡的調控能力，由於載子累積與能被再結合利用的程度是相對性的，透過圖譜得知，隨著負偏壓的增大，元件 **T-CbzP** 的放光訊號內縮程度最嚴重，說明其載子累積最嚴重，且對於載子平衡的調控能力較不優異，其餘三個元件都有不錯的載子平衡的能力。

3.5.2 雙層元件分析

在雙層 (Bilayer) 元件分析中，增加了 **DMPPP**^{51, 68} 作為參考物和本實驗合成的四個化合物一起進行比較，**DMPPP** 結構如圖 3.5.7 所示。

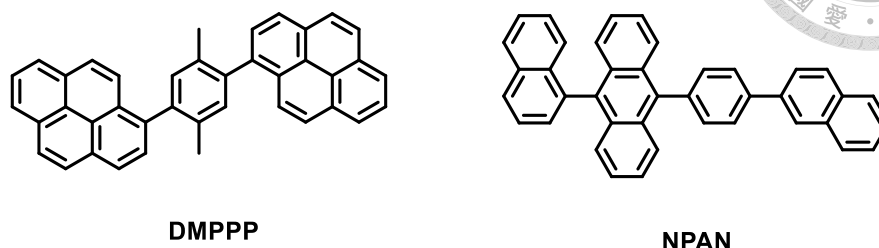


圖 3.5.7 **DMPPP** 與 **NPAN** 之結構

雙層元件的製作方式和材料與單層元件相同，可參考上一小節 3.5.1 的做法，但此小節將發光層設計從單層改為雙層，以 **NPAN**⁶⁹ (9-(naphthalen-1-yl)-10-(4-(naphthalen-2-yl)phenyl)anthracene) 作為第二發光層的主發光體，其發光效率雖佳，但由於能階與電子、電洞傳輸層較不匹配，提高光子的損失，所以在有第一發光層的基礎下，將 **NPAN** 作為第二發光層會有較好的能階匹配幫助電子電洞的傳遞進行載子復合，提升整體元件的發光效率，其結構如圖 3.5.7 所示，摻雜不同體積百分比濃度的 **NPAN**/**DPaNIF** 作為第二發光層，製作雙層元件。各層材料能階如圖 3.5.8、各層材料厚度如表 3.5.4 所示。

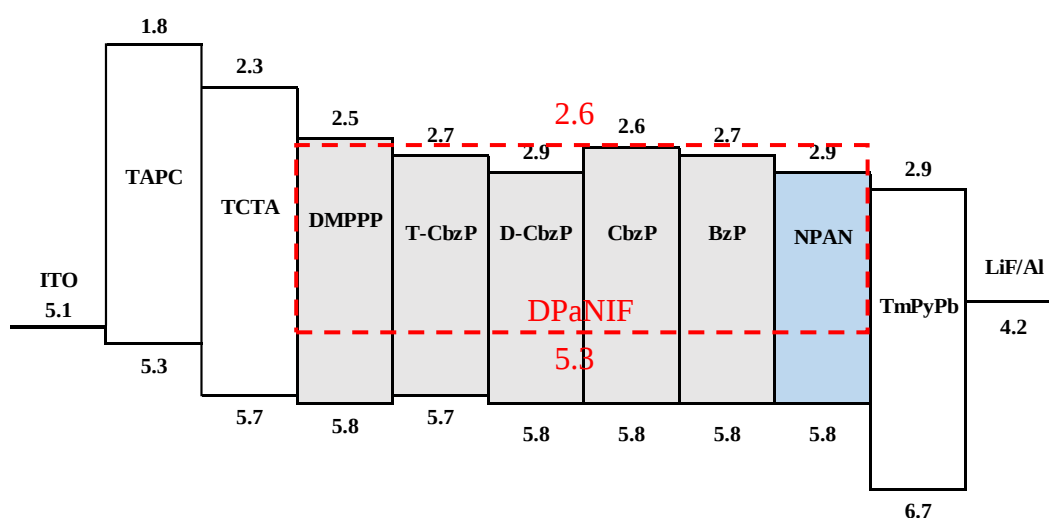


圖 3.5.8 雙層元件之各層材料能階

表 3.5.4 雙層元件架構之材料及厚度

Device	TAPC	TCTA	EML (x%DPaNIF)	NPAN (x%DPaNIF)	TmPyPb	LiF/Al
BzP	40	10	5 (5%)	12.5 (5%)	40	0.8/120
CbzP				12.5 (3%)	45	
D-CbzP			45		40	1.0/100
T-CbzP						
DMPPP						
摻雜之 % 為體積百分比；每層材料厚度之單位為 nm						

元件數據結果整理如表 3.5.5 所示，各項數據如圖 3.5.9 所示，並將單層與雙層元件數據的比較整理於表 3.5.6 中。

表 3.5.5 雙層元件之數據整理

Device	V_{on}^a/V_D^b (V)	$L_{max}@8V/LEQE$ (cd/m ²)	CE_{max} (cd/A) (V)	PE_{max} (lm/W)	EQE_{max} (%)	T_{50}^c (mins)
BzP	2.80/4.53	24330/640@4V	16.85	13.57	11.46	165
CbzP	3.09/5.02	9876/220@4V	13.67	10.76	10.82	27
D-CbzP	3.08/4.46	23960/1600@4.5V	10.92	9.10	12.05	13
T-CbzP	2.71/4.48	20060/620@4V	15.95	12.55	12.09	12
DMPPP	2.97/4.74	25710/1130@4.5V	16.70	12.85	13.51	111

^a 起始電壓 (Turn on voltage, V_{on}) 定義為照明亮度達 1cd/m² 之操作電壓

^b 驅動電壓 (Driving voltage, V_D) 定義為電流密度達 10mA/cm² 之操作電壓

^c 固定電流下，亮度從 5000 cd/m² 運作到剩下 50 % 亮度所需的時間

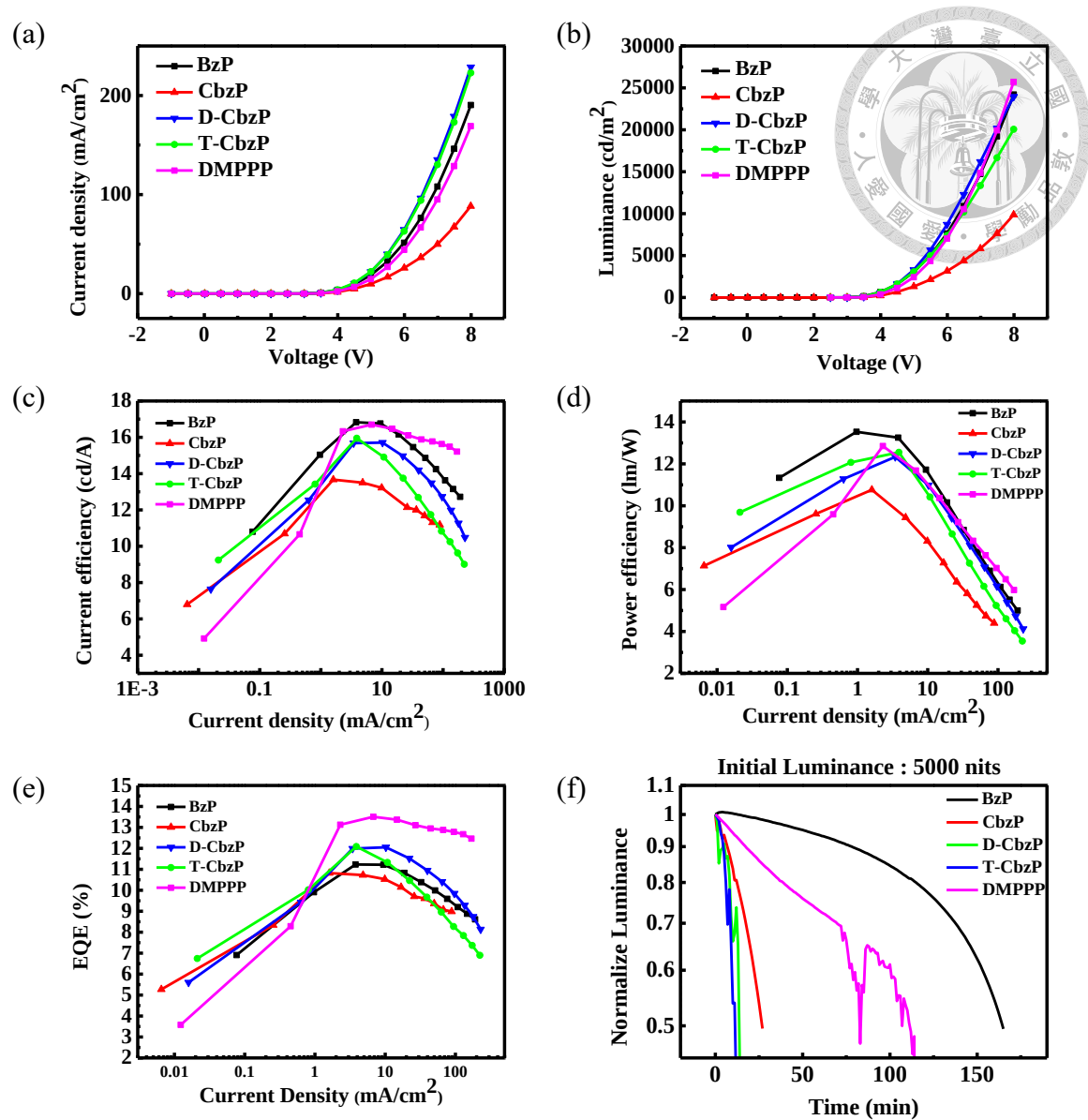
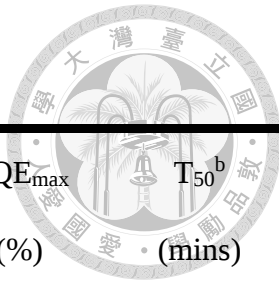


圖 3.5.9 雙層元件之 (a) 電流-電壓圖 (J - V 圖)、(b) 亮度-電壓圖 (L - V 圖)、(c) 最大發光效率、(d) 最大發光功率、(e) 最大外部量子效率 和 (f) 生命期 (T_{50})

表 3.5.6 單層與雙層元件數據比較



Single/Bilayer	V_D^a (V)	CE_{max} (cd/A) (V)	PE_{max} (lm/W)	EQE_{max} (%)	T_{50}^b (mins)
BzP	4.41/4.53	11.82/16.85	11.09/13.57	7.97/11.46	195/164
CbzP	4.68/5.02	12.38/13.67	9.76/10.76	9.13/10.82	9/27
D-CbzP	4.31/4.46	10.92/10.92	9.10/9.10	9.10/12.05	21/13
T-CbzP	4.22/4.48	15.04/15.95	13.53/12.55	9.44/12.09	26/12
DMPPP	*/4.74	*/16.70	*/12.85	*/13.51	*/111

^a 驅動電壓 (Driving voltage, V_D) 定義為電流密度達 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 之操作電壓

^b 固定電流下，亮度從 $5000\text{cd}/\text{m}^2$ 運作到剩下 50 % 亮度所需的時間

*未量測

由表 3.5.6 可知，在單、雙層元件比較中，除了驅動電壓的電壓數值是上升，需要花費更多的能源之外，雙層元件的其他發光數據都獲得更好的表現，EQE 都得到很大的提升，元件 **CbzP**、**D-CbzP** 和 **T-CbzP** 分別增加了 1.69、2.95 和 2.65 %，其中，元件 **BzP** 增加的幅度最大為 3.49 %、EQE 達到 11.46 % 且保有長壽命的一大優勢，其 T_{50} 為 164 分鐘。

四個化合物相比，元件 **T-CbzP** 在單、雙層的表現上都具有最佳的放光效率，EQE 為 12.09 %、最大發光效率為 $15.95\text{cd}/\text{A}$ 、最大發光功率為 $12.55\text{lm}/\text{W}$ ，但與參考物 **DMPPP** 相比，**DMPPP** 的 EQE 高達 13.51 %、最大發光效率為 $16.70\text{cd}/\text{A}$ 、最大發光功率為 $12.85\text{lm}/\text{W}$ ，表現比本研究中的化合物都優異，且 T_{50} 長達 111 分鐘具有良好的長壽命優勢。雖然元件 **BzP** 的生命期表現比 **DMPPP** 優秀，但 EQE 表現不理想，若能進一步分析促使 **BzP** 長壽命之原因，相信可以為藍光材料提供很好的長壽命設計構想。

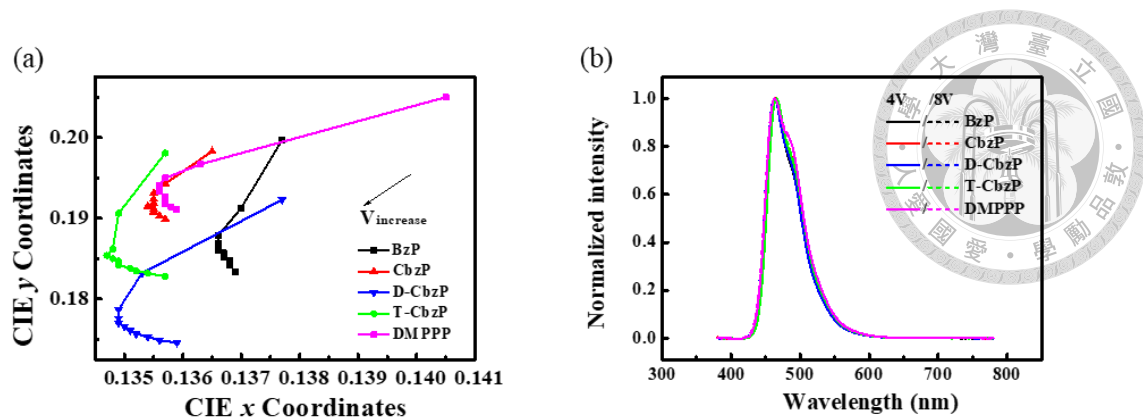


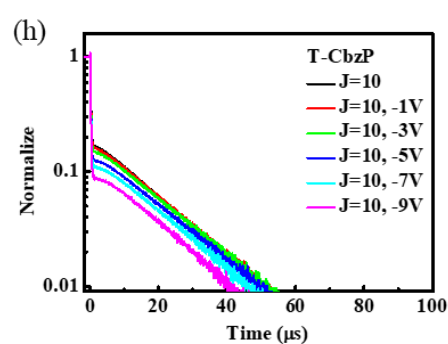
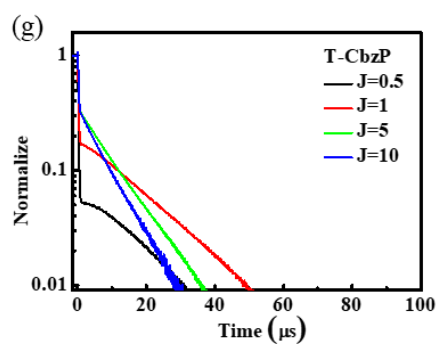
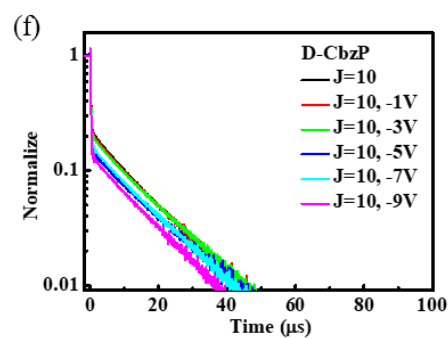
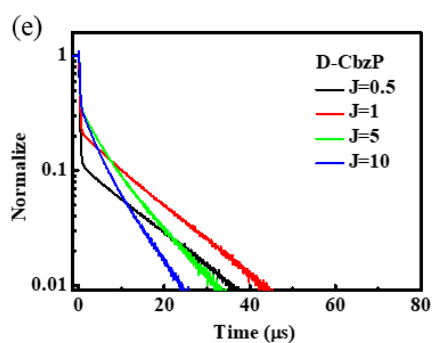
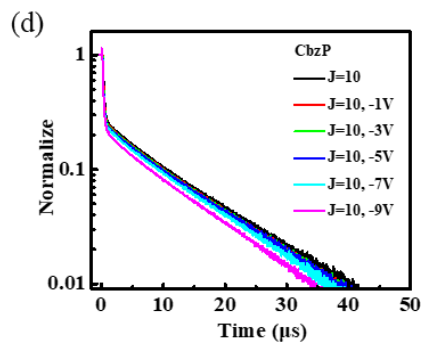
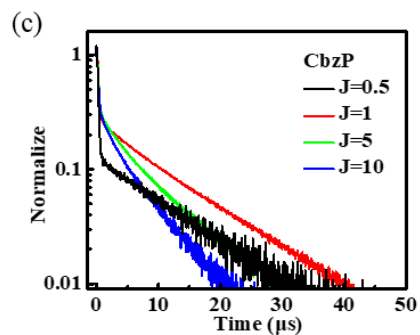
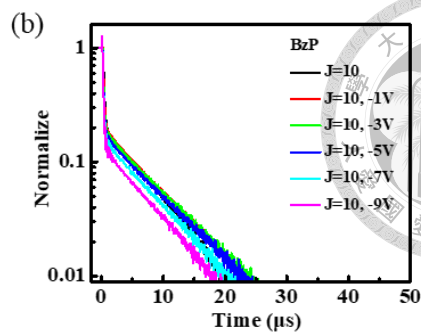
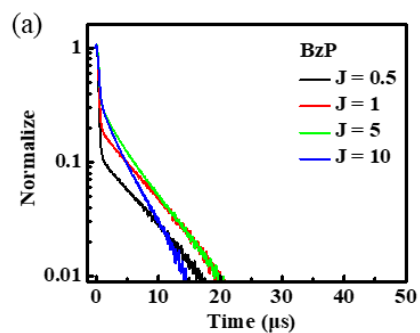
圖 3.5.10 雙層元件之 (a) CIE 色座標圖、(b) 操作電壓分別在低電壓(實線)和高電壓(虛線)的放射光譜

元件之 CIE 色光譜圖如圖 3.5.10 (a) 所示，光色表現和單層元件時相同，放光顏色皆會隨著電壓的提高先偏向藍光再偏向綠光，元件光色分別呈現藍色、藍綠色、深藍色、深藍色以及參考物 **DMPPP** 的藍綠色。根據圖 3.5.10 (b) 的放射光譜圖所示，不因發光層多增加一層變成雙層就隨著電壓提升有光色的改變，說明元件保持穩定的放射波長與藍光特性。數據整理於表 3.5.7。

表 3.5.7 雙層元件之 CIE 色光譜圖與放射光譜之數據整理

Device	CIE (x,y)	4V / 8V 下放光波長 (nm)
BzP	(0.137, 0.193) ^a	464/464
CbzP	(0.136, 0.194) ^a	464/464
D-CbzP	(0.135, 0.178) ^b	462/462
T-CbzP	(0.135, 0.186) ^b	466/466
DMPPP	(0.136, 0.195) ^b	462/462

^a CE_{max} 時的 CIE 座標, ^b EQE_{max} 時的 CIE 座標



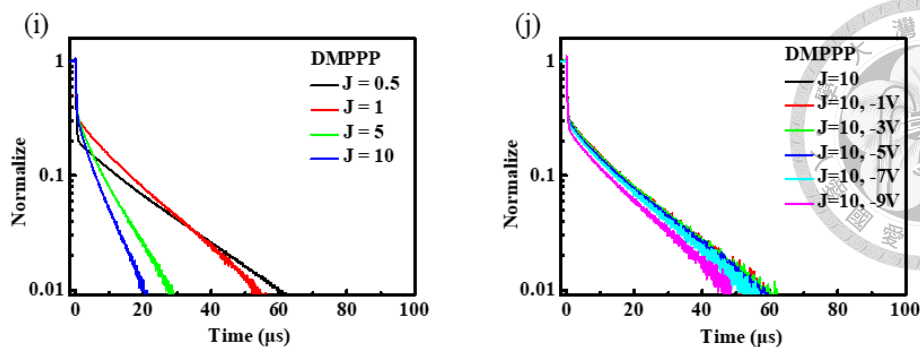


圖 3.5.11 雙層元件在不同電流密度下與 $J=10$ 時之不同負偏壓下的 TrEL 圖

觀察比較單、雙層之延遲螢光放光特性，如圖 3.5.11 所示，五組元件都有兩個明顯不同的斜率，且隨著脈衝電壓的提升，延遲螢光皆有內縮的趨勢，TTA 特性顯著，此外，延遲時間也較為適當 ($10 \sim 50 \mu\text{s}$)，以上皆表明在增添一層發光層 **NPAN** 形成 bilayer 後，原本未被利用的光子透過第二發光層回收再復合，所以最大外部量子效率也有所提升，並且載子的復合情況受到良好的控制，此點也可以透過圖 3.5.11 右半邊的圖得知，在固定脈衝下，再額外施加一個負偏壓，五組元件的放光訊號內縮程度皆不嚴重，說明其載子平衡能力優異。

經過上述的元件測試後，我們發現化合物 **T-CbzP** 在雙層元件下的放光效率有最佳表現，亮度達 20060 cd/m^2 ，最大發光效率為 15.95 cd/A ，最大發光功率為 12.55 lm/W ，最大外部量子效率達 12.09% ，具有深藍色的 CIE 座標與穩定的放光波長，且有良好的延遲螢光現象，有機會成為具有相對應用潛力的 TTA-UC 材料，雖然不及參考物 **DMPPP** 優異。而化合物 **BzP** 也具有不錯的最大外部量子效率為 11.46% 、亮度大與所須電壓低等優勢，最重要的是它擁有極佳的生命期高達 164 分鐘，為芘系統之藍色有機發光二極體提供一個長壽命的研究方向，雖然化合物的分子量略低導致 T_g 低不足所以成膜性不穩定，若對結構進行再修飾有望得到一長生命期且放光效率優異的藍光材料。

3.6 密度泛函理論分析

密度泛函理論 (Density functional theory, DFT) 是一門運用量子力學，使用交換相關泛函數 (exchange - correlation functional) 計算電子雲密度，描述分子中單一粒子的多體效應 (Many-body effects) 之理論計算學問。DFT 的計算委託實驗室張詠昀學長，以 Gaussian 計算軟體計算出結構最佳化 (geometry optimization) 以及分子軌域 (molecular orbital, MO)。透過理論計算結合前面的各項數據分析，可以更加了解電子、電洞和三重態激子的活動情況，各化合物之理論計算分子模型如圖 3.6.1 所示，電化學數據如小節 3.4 的表 3.4.1 所示。

由圖 3.6.1 (a) 可知，化合物 **BzP** 與原先之假設不同：苯並咪唑基團會分散芘基上的電子雲的假設不同。HOMO 和 LUMO 的電子雲絕大部分都分布在芘基上，這與電化學分析結果吻合，芘基主導了電子、電洞的傳遞，HOMO 的芘基與苯並咪唑連結之 C-C 鍵結的電子雲混成為反鍵軌域 (anti-bonding orbital，用*表示)，LUMO 則為成鍵軌域 (bonding orbital)，再結合電化學數據推測化合物 **BzP** 混成後之分子軌域如圖 3.6.2 所示，其 HOMO、LUMO 由芘基主導，且混成後的能隙變小更加穩定，結合晶體數據如圖 3.2.1 得知，分子間呈平行層狀堆疊且芘環是 face-to-face 的排列，其質心距離短，分別為 3.815 Å 和 8.192 Å，形成一條可供電子、電洞良好傳遞的三重態長通道。推測是由於電子和電洞通過混成後更穩定的芘通道傳遞能量，且芘環的排列與質心距離適當，所以使元件生命期拉長。

由圖 3.6.1 (b) 可知化合物 **CbzP** 的 HOMO 和 HOMO-1 之電子雲是均勻分布在兩能階上，相對而言 HOMO 的電子雲由咪唑主導，HOMO-1 由芘基主導，但兩能階差值為 0.356 eV (約 8 kcal/mol)，該能階差值小，說明分子在激發態時電子雲會均勻混合在一起，而連接芘基和咪唑的 C-N 鍵是利用 N 上的孤對電子進行鍵結，呈現強烈的電子雲均勻分布狀態，LUMO 則分布在芘基作為電子傳遞的角色；在理論計算的基礎上又結合電化學數據進行參考，雖然參考物 **NPC** 之

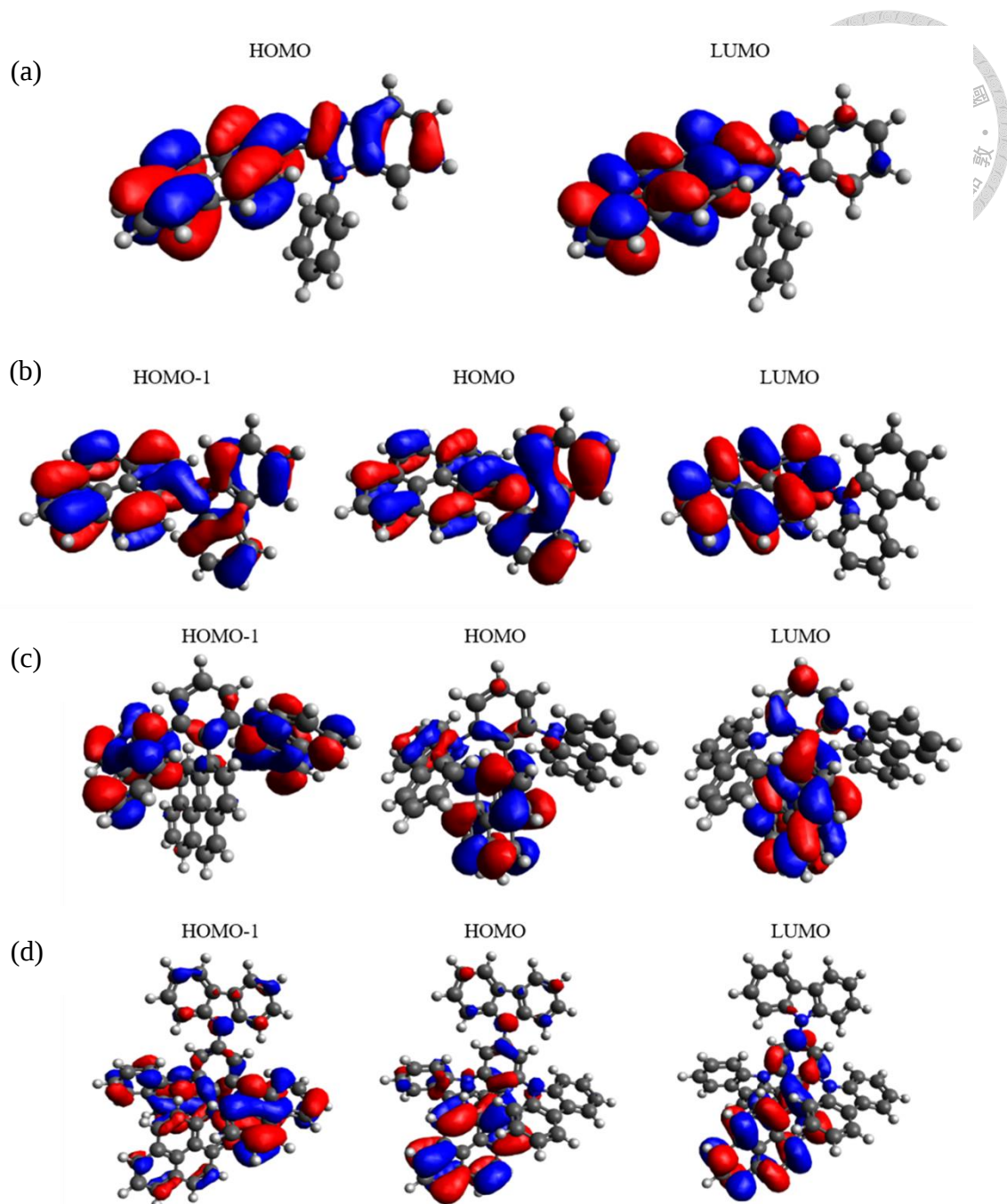


圖 3.6.1 (a) BzP、(b) CbzP、(c) D-CbzP 和 (d) T-CbzP 之理論計算分子模型

HOMO 能階比 **Pyr** 低，但實際上還有其他很多作用因素是需要考慮進去，比如分子間的 π - π 堆疊、N 原子的作用力和晶體結構等等，DFT 在計算時將這些因素盡可能還原，故其能階差數值參考度較準確，綜合上述討論，推測化合物 **CbzP** 混成後之分子軌域如圖 3.6.2 所示；晶體數據如圖 3.2.2 得知，分子間呈頭對頭的交錯柱狀排列，芴環的排列交錯但不平行、非面對面，其質心距離短，分別為 5.755

Å 和 5.559 Å，應可以形成一條供應電子、電洞良好傳遞的三重態長通道，推論由於芘環非平行且化合物能階差較大，相對其他化合物沒有更穩定，使生命期沒有獲得穩定。

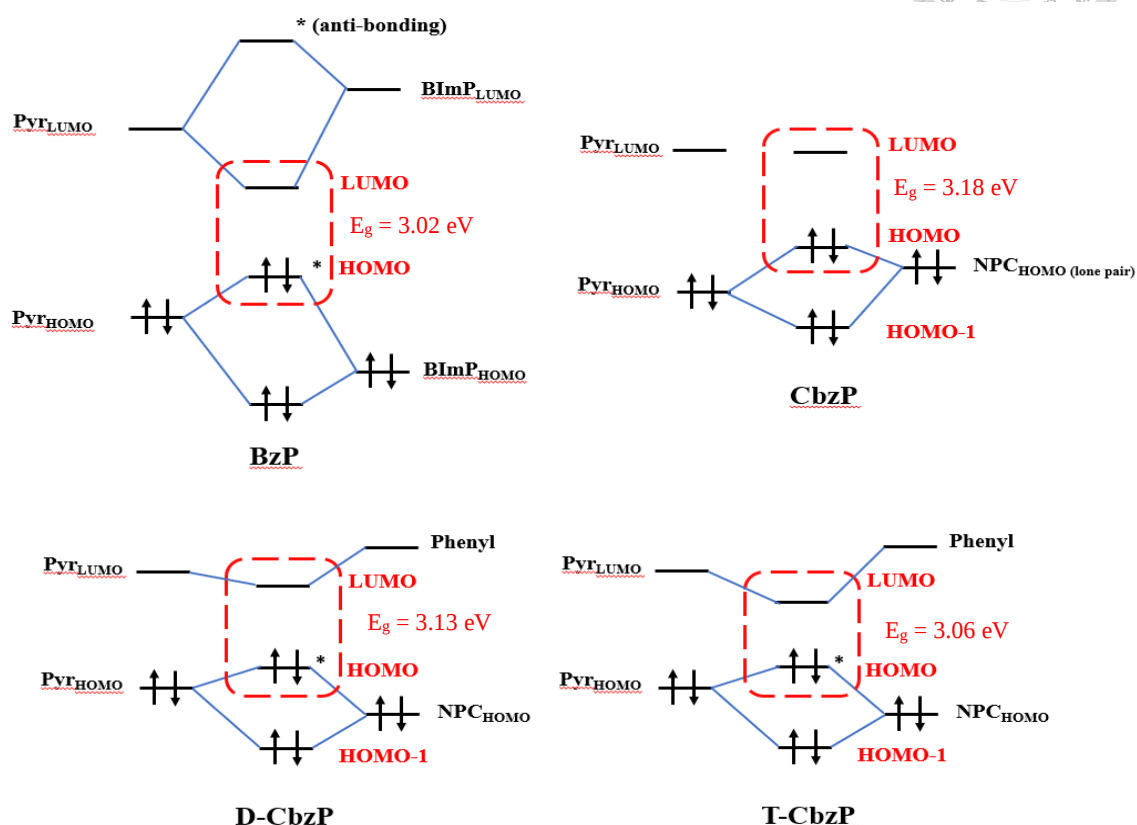


圖 3.6.2 分子軌域圖

化合物 **D-CbzP** 和 **T-CbzP** 的理論計算分子模型結果相似，如圖 3.6.1(c-d)所示，其 HOMO 和 HOMO-1 的能階差值小 (**D-CbzP** 為 0.203 eV、**T-CbzP** 為 0.232 eV)，可視為電子雲均勻分散在芘基和呋唑上，所以電洞傳遞表現會很好，由於電洞可在兩種基團之間自由跳躍，LUMO 主要分布在芘基並部分延伸到中心苯環，歸功於連接在中心苯環上的呋唑令苯環能階下降，進一步幫助 LUMO 能階穩定，為成鍵軌域；結合電化學數據推測化合物 **D-CbzP** 和 **T-CbzP** 混成後之分子軌域如圖 3.6.3 所示，其 HOMO 由芘基和呋唑共同主導但以芘基的貢獻度較多，LUMO 由芘基主導但部分電子雲延伸到穩定的中心苯環上，混成後的能隙變小更穩定，對位多一個呋唑的化合物 **T-CbzP** 除了增加熱穩定性外，也比化合物

D-CbzP 更加穩定 LUMO 能階 ($E_g^{D-CbzP} = 3.13 \text{ eV}$ 、 $E_g^{T-CbP} = 3.06 \text{ eV}$)；晶體數據如圖 3.2.3 和 3.2.4 所示，兩化合物的芘環通道排列皆為平行，但化合物 **T-CbzP** 因為立障大所以芘環通道的質心距離也延長到 5.351 Å 和 10.241 Å。

透過上述結果與討論，我們發現四個化合物的 HOMO 和 LUMO 能階大多都分布在芘基或是有高度相關性，所以芘環與芘環的質心距離和排列方式會大幅影響載子在化合物中的傳遞表現。化合物 **BzP** 的元件生命期有明顯的延長，推測當發光團之排列為平行且距離適當的情況下，載子傳遞通道順通無阻，有助於生命期的延長，但引導芘系統元件獲得高生命期的原因還需要更多的研究討論、包含造成元件耗損的原因與機制等等。

第四章 結論



本論文合成一系列具有不同電性的取代基以及具鄰位連結之立障芘基衍生物，用於探討不同推拉電子基團以及結構對芘基系統的影響。分別將具有拉電子性之苯並咪唑 (Benzimidazole, Bz) 和具有推電子性之咔唑 (Carbazole, Cbz) 接在芘 (Pyrene) 的 1 號碳上，合成化合物 **BzP** 和 **CbzP**；將咔唑接在 1-苯基芘 (1-phenyl pyrene) 的苯環兩側鄰位和對位上，合成化合物 **D-CbzP** 和 **T-CbzP**。

針對化合物的各項性質分析，化合物 **BzP** 和 **CbzP** 的玻璃轉化溫度略低，在元件蒸鍍過程的成膜性較不優，化合物 **D-CbzP** 和 **T-CbzP** 具備良好熱穩定性；光物理性質方面，四個化合物都沒有激發雙體 (Excimer) 形成，成功修飾芘環結構避免高能量的激發雙體生成並維持光色在深藍色到藍色範圍；將化合物製成 doped 的藍色發光層元件，以化合物 **T-CbzP** 有最佳的放光表現，最大發光效率為 15.95 cd/A，最大發光功率為 12.55 lm/W，最大外部量子效率 (EQE) 達 12.09 %，為一優秀之深藍色有機發光二極體。

化合物 **BzP** 也有不錯的放光表現，最為突出的是極佳的生命期 (T_{50}) 長達 164 分鐘，綜合密度泛函理論分子模型、X-ray 單晶繞射的晶體結果、電化學數據分析，由於電子電洞傳遞通道位於芘基，鍵結後的能隙變小能量更穩定，所以當芘基呈平行排列、形成距離適當的通道時，透過芘基移動的電子電洞會順通無阻，有助於生命期的延長，但引導芘基系統元件獲得高生命期的原因還需要更多的研究討論、包含造成元件耗損的原因與機制等等。

本文推測出針對芘基系統之藍色有機發光二極體之生命期延長的可能原因，雖然還需要更多的研究探討，但成功提供一個可能的研究方向；也期許對化合物 **BzP** 的結構再修飾，提高熱穩定性後，有望得到一生命期長且放光效率優異的藍光材料。

第五章 實驗部分



5.1 實驗儀器及試劑

1. 核磁共振光譜儀 (Nuclear magnetic resonance spectrum, NMR)：使用 Varian Unity Plus (400 MHz) 型儀器所測定。測定氫核磁共振光譜 (^1H NMR) 與碳核磁共振光譜 (^{13}C NMR) 時以 δ 值表示化學位移 (Chemical shift)，單位是 ppm。使用氘代三氯甲烷 (CDCl_3)。當以 CDCl_3 測定核磁共振光譜時，以 CDCl_3 作為內標，於氫核磁共振光譜中定義其化學位移為 7.24 ppm；於碳核磁共振光譜定義其化學位移為 77.16 ppm。分裂形式 (splitting pattern) 的定義如下：s 表示單峰 (singlet)；d 表示雙重峰 (Doublet)；t 表示三重峰 (Triplet)；q 表示四重峰 (Quartet)；m 表示多重峰 (Multiplet)，耦合常數 (Coupling constant) 以 J 表示。
2. 紫外－可見光譜 (Ultraviolet-visible spectroscopy, UV-vis)：由 Shimadzu UV-1601PC 型儀器所測定。
3. 螢光光譜儀 (Spectrofluorophotometer)：由 Hitachi F-4500 型螢光光譜儀所測定。
4. 循環伏安儀 (Cyclic voltammetry instrument, CV)：由 CH Instruments CHI 1405 型循環伏安儀所測定。
5. 熱重分析儀 (Thermogravimetric analyser, TGA)：由 TA Q500 熱重分析儀測定。
6. 示差掃描卡計儀 (Differential scanning calorimeter, DSC)：由 Perkin-Elmer Pyris 示差掃描卡計儀所測定。

所有試劑皆為試藥級或是 ACS 級。

溶劑：

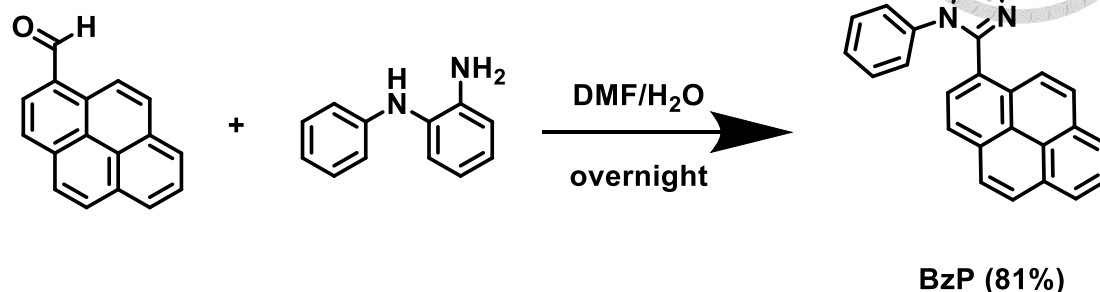
正己烷 (n-hexane) 為試藥級；乙醇 (Ethanol) 為試藥級；丙酮 (Acetone) 為試藥級；二甲基甲醯胺 (Dimethylformamide, DMF) 為試藥級；去離子水 (Deionized water, H₂O)；二氯甲烷 (Dichloromethane) 為試藥級 – 以五氧化二磷 (Phosphoric anhydride) 乾燥；甲苯 (Toluene) 為試藥級 – 以氫化鈣 (Calcium hydride) 乾燥；二甲基亞砜 (Dimethyl sulfoxide, DMSO) 為試藥級 – 以氫化鈣 (Calcium hydride) 乾燥。

以上所有溶劑皆以蒸餾方式取得。



5.2 合成步驟

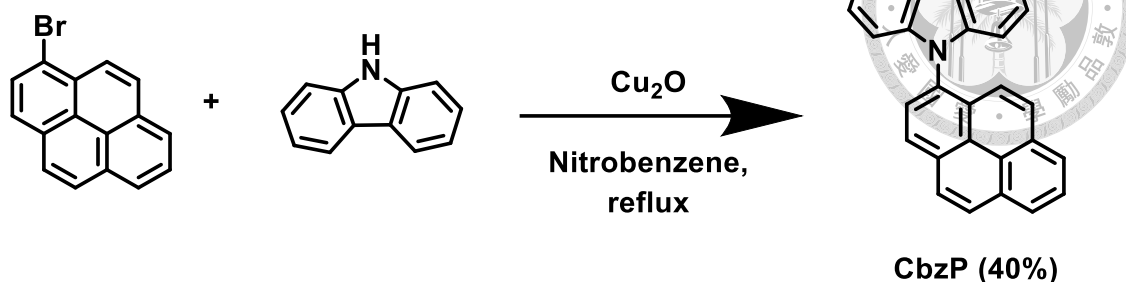
1-phenyl-2-(pyren-1-yl)-1H-benzo[d]imidazole (**BzP**)



取芴-1-甲醛 (pyrene-1-carbaldehyde, 1.00 克, 4.34 毫莫耳) 和 N^1 -苯基苯-1,2-二胺 (N^1 -phenylbenzene-1,2-diamine, 0.840 克, 4.56 毫莫耳) 加入溶劑 (8.68 毫升, 0.5M, 二甲基甲醯胺/水 = 9 : 1) 在 80 度 C 下反應一天, 得到析出的深紅褐色固體, 分離固體和濾液, 取固體以管柱層析法 (SiO_2 , DCM) 進行純化, 旋轉濃縮抽乾後, 用少許試藥級丙酮洗滌固體, 抽氣過濾分離紅棕色濾液和固體, 得到化合物 **BzP** 產率 87% 的淡黃色粉末。

結構鑑定數據如下: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.42 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 8.20 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 8.09 (dd, $J = 13.1, 8.8$ Hz, 2H), 8.04 – 8.00 (m, 4H), 7.87 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.47 – 7.41 (m, 2H), 7.39 – 7.34 (m, 1H), 7.22 – 7.19 (m, 5H), ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 152.47, 143.54, 136.64, 136.39, 132.14, 131.31, 130.94, 130.65, 129.60, 128.76, 128.70, 128.61, 128.09, 127.39, 126.90, 126.38, 125.84, 125.78, 125.10, 124.86, 124.73, 124.53, 124.19, 123.66, 123.22, 120.34, 110.76.

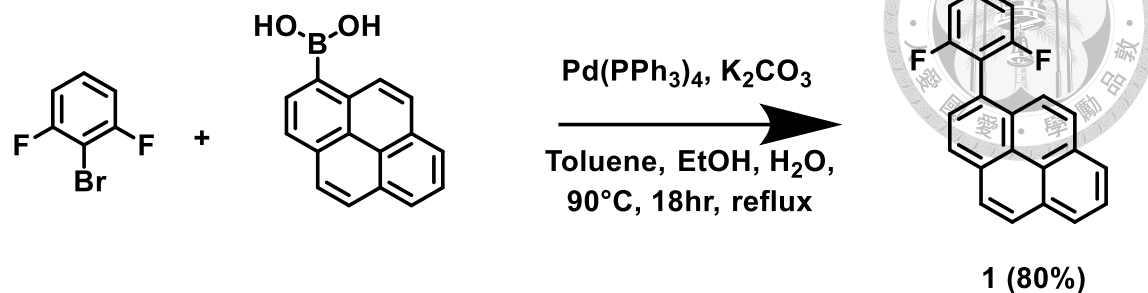
9-(pyren-1-yl)-9H-carbazole (**CbzP**)



參考文獻^{62b}做法，先取氧化亞銅 (Copper (I) oxide, Cu_2O , 0.534 克, 3.74 毫莫耳) 置於雙頸瓶中，在真空下用 300 度 C 乾燒 30 分鐘，使氧化亞銅還原成金屬銅 (Copper(0))，再加入 1-溴芘 (1-bromopyrene, 1.00 克, 3.56 毫莫耳)、卡唑 (9H-carbazole, 0.624 克, 3.74 毫莫耳) 和硝基苯 (Nitrobenzene, 3.5 毫升) 以氫氣和真空抽換三次，在氫氣環境下 250 度 C 反應回流 42 小時進行烏耳曼反應 (Ullmann condensation)。反應結束後，將溶劑抽乾，用二氯甲烷和水萃取有機層，加入無水硫酸鎂乾燥之，將濾液收集旋轉濃縮，再以管柱層析法 (SiO_2 , Hexane/DCM = 4:1) 將其純化，得到化合物 **CbzP** 產率 40% 白色粉末。

結構鑑定數據如下： ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.35 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.28 – 8.24 (m, 3H), 8.20 – 8.17 (m, 3H), 8.10 – 8.03 (m, 2H), 7.93 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 7.45 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 7.35 – 7.30 (m, 4H), 7.03 – 7.01 (m, 2H), ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 198.53, 142.62, 131.57, 131.29, 131.17, 131.13, 128.85, 128.77, 128.40, 127.34, 126.72, 126.64, 126.17, 125.96, 125.88, 125.69, 124.75, 123.49, 122.78, 120.53, 120.04, 110.39.

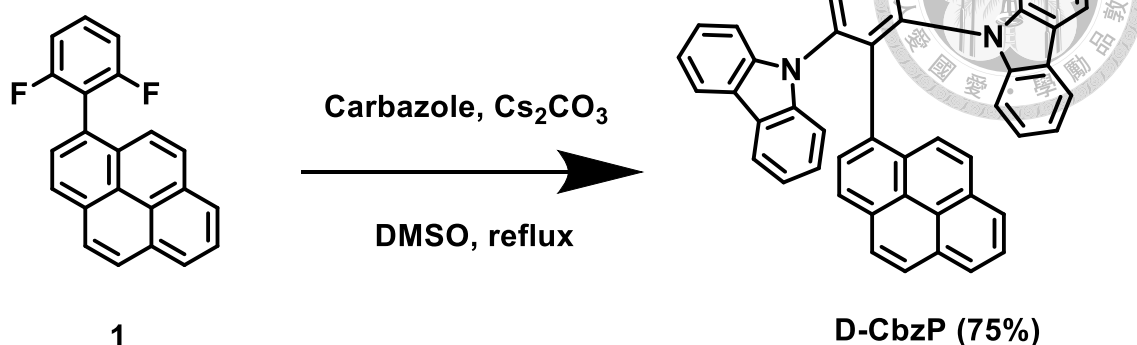
1-(2,6-difluorophenyl)pyrene (1)



在雙頸圓底瓶中，加入 2-溴-1,3-二氟苯 (2-Bromo-1,3-difluorobenzene，1.00 克，5.18 毫莫耳)、1-芘硼酸 (1-Pyrenylboronic acid，1.40 克，5.70 毫莫耳)、四(三苯基膦)鈀 (Tetrakis(triphenylphosphine)palladium，Pd(PPh₃)₄，0.180 克，0.1554 毫莫耳)、碳酸鉀 (Potassium carbonate，K₂CO₃，0.357 克，2.59 毫莫耳) 和溶劑 (10.4 毫升，0.5M，甲苯/乙醇/水 = 10:1:2)，以氬氣在 90 度 C 反應回流 18 小時。反應結束後，將溶劑抽乾，用二氯甲烷和水萃取有機層，加入無水硫酸鎂乾燥之並通過矽藻土過濾掉 Pd(PPh₃)₄ 多餘的金屬，將濾液收集旋轉濃縮，再以管柱層析法 (SiO₂, Hexane/DCM = 9:1) 將其純化，得到化合物 **1** 產率 80% 白色粉末。

結構鑑定數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.27 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.22 – 8.17 (m, 2H), 8.11 (d, *J* = 0.7 Hz, 2H), 8.07 – 7.98 (m, 3H), 7.82 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 7.49 – 7.42 (m, 1H), 7.16 – 7.09 (m, 2H)；¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 160.94 (dd, *J*_{C-F} = 246.8, 6.9 Hz), 131.74, 131.37, 130.98, 129.94, 129.84, 129.81, 129.74, 128.58, 128.18, 128.12, 127.45, 126.21, 125.62, 125.47, 124.96, 124.84, 124.75, 124.66, 124.19, 117.61, (t, *J*_{C-F} = 20.8 Hz), 111.7635 (dd, *J*_{C-F} = 19.5, 6.6 Hz).

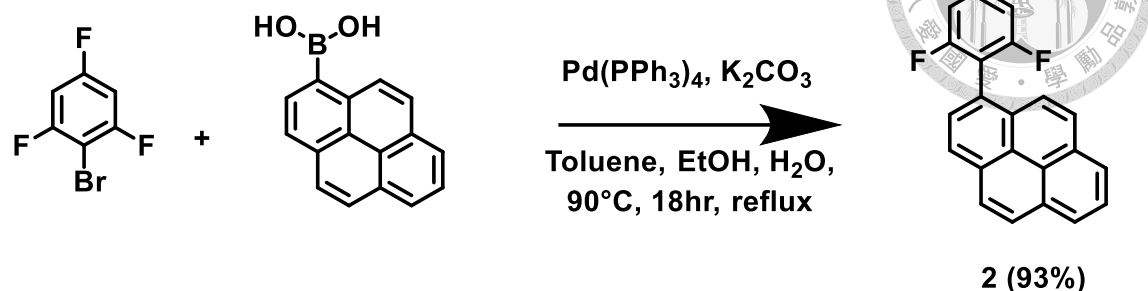
9,9'-(2-(pyren-1-yl)-1,3-phenylene)bis(9H-carbazole) (**D-CbzP**)



取化合物 **1** (0.500 克, 1.59 毫莫耳)、咔唑 (9H-carbazole, 0.617 克, 3.65 毫莫耳) 和碳酸銫 (Caesium carbonate, Cs_2CO_3 , 1.20 克, 3.65 毫莫耳), 加入二甲基亞砜 (Dimethyl sulfoxide, DMSO, 0.795 毫升, 2M) 在 170 度 C 反應回流 18 小時。反應完成後, 抽乾溶劑用二氯甲烷和水萃取有機層, 加入無水硫酸鎂乾燥過濾, 將濾液收集旋轉濃縮, 再加入試藥級丙酮加熱洗滌三次, 直到固體呈現白色, 抽氣過濾分離深黃色濾液和白色粉末固體, 在固體中加入甲苯加熱回流至過飽和狀態, 靜置冷卻到室溫, 稀出得到產物 **D-CbzP** 產率 75% 白色粉末晶體。

結構鑑定數據如下: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.98 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 7.91 – 7.81 (m, 5H), 7.77 – 7.69 (m, 5H), 7.65 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.56 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.48 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.42 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H), 7.36 – 7.31 (m, 3H), 7.27 – 7.26 (m, 4H) 7.07 – 7.02 (m, 4H), 6.91 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 141.35, 141.07, 140.32, 139.48, 130.85, 130.65, 130.53, 130.48, 130.46, 128.92, 128.52, 127.37, 127.10, 126.36, 125.50, 125.43, 125.09, 124.87, 124.85, 123.83, 123.75, 123.22, 123.15, 120.09, 119.99, 119.67, 119.61, 110.30, 110.23.

1-(2,4,6-trifluorophenyl)pyrene (2)

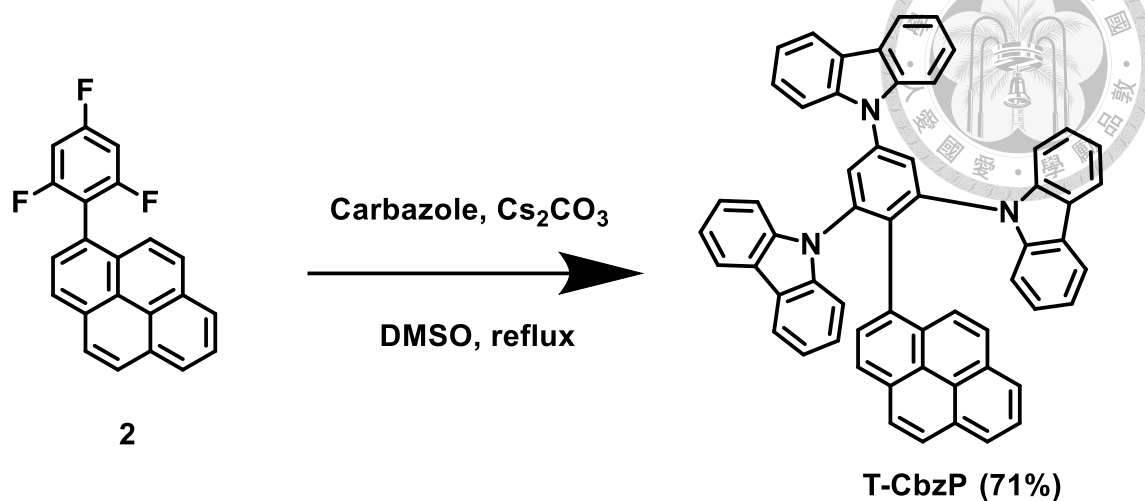


同化合物 **1** 的合成方法。

取 2-溴-1,3,5-三氟苯 (2-Bromo-1,3,5-trifluorobenzene, 1.09 克, 5.18 毫莫耳)、1-萘硼酸 (1-Pyrenylboronic acid, 1.40 克, 5.70 毫莫耳)、四(三苯基膦)鈀 (Tetrakis(triphenylphosphine)palladium, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 0.180 克, 0.1554 毫莫耳)、碳酸鉀 (K_2CO_3 , 0.357 克, 2.59 毫莫耳) 和溶劑 (10.4 毫升, 0.5M, 甲苯/乙醇/水 = 10:1:2), 氬氣下 90 度 C 反應回流 18 小時。反應結束後, 將溶劑抽乾, 用二氯甲烷和水萃取有機層, 加入無水硫酸鎂乾燥之並通過矽藻土過濾, 將濾液收集旋轉濃縮, 再以管柱層析法 (SiO_2 , Hexane/DCM = 9:1) 將其純化, 得到化合物 **2** 產率 93% 白色粉末。

結構鑑定數據如下: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.25 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 8.22 – 8.18 (m, 2H), 8.11 (d, $J = 2.8$ Hz, 2H), 8.07 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 8.02 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.94 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.78 – 7.76 (m, 1H), 6.94 – 6.86 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 163.88 (t, $J_{\text{C-F}} = 15.3$ Hz), 162.30 (dd, $J_{\text{C-F}} = 14.8, 9.9$ Hz, 1C), 161.40 (t, $J_{\text{C-F}} = 15.6$ Hz, 1C), 159.82 (dd, $J_{\text{C-F}} = 14.9, 9.7$ Hz, 1C), 131.87, 131.37, 130.94, 129.92, 128.66, 128.35, 128.27, 127.43, 126.30, 125.75, 125.58, 124.98, 124.70, 124.53, 123.18, 113.88 (dd, $J_{\text{C-F}} = 21.2, 4.7$ Hz, 1C), 110.96 – 100.39 (m, 1C).

9,9'-(2-(pyren-1-yl)-1,3-phenylene)bis(9H-carbazole) (**T-CbzP**)



同化合物 **D-CbzP** 的合成方法。

取化合物 **2** (0.500 克, 1.50 毫莫耳)、咔唑 (9H-carbazole, 0.972 克, 4.96 毫莫耳) 和碳酸銫 (Cs₂CO₃, 1.63 克, 4.96 毫莫耳), 加入二甲基亞砜 (DMSO, 1.25 毫升, 1.2M) 在 170 度 C 反應回流 18 小時。反應完成後, 抽乾溶劑用二氯甲烷和水萃取有機層, 加入無水硫酸鎂乾燥過濾, 將濾液收集旋轉濃縮, 再加入試藥級丙酮加熱洗滌三次, 直到固體呈現白色, 抽氣過濾分離深黃色濾液和白色粉末固體, 在固體中加入甲苯加熱回流至過飽和狀態, 靜置冷卻到室溫, 稀出得到產物 **T-CbzP** 產率 71% 白色粉末晶體。

結構鑑定數據如下: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.15 – 8.12 (m, 5H), 7.87 (dd, *J* = 7.4, 2.7 Hz, 2H), 7.79 – 7.72 (m, 7H), 7.69 – 7.65 (m, 2H), 7.52 – 7.41 (m, 9H), 7.34 – 7.30 (m, 4H), 7.12 – 7.06 (m, 4H), 6.95 (t, *J* = 7.5Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 141.16, 140.91, 140.89, 140.16, 139.82, 138.58, 130.85, 130.74, 130.50, 128.68, 128.31, 127.95, 127.49, 127.33, 127.06, 126.67, 126.59, 125.76, 125.70, 125.52, 125.04, 125.02, 124.91, 124.24, 124.15, 123.98, 123.95, 123.46, 123.38, 121.08, 120.77, 120.28, 120.19, 120.04, 119.99, 110.22, 110.11, 109.89.

第六章 參考資料



- (1) Smith, G. E. J. J. Thomson and The Electron: 1897–1899 An Introduction. *The Chemical Educator* **1997**, 2 (2).
- (2) Boeuf, J. P. Plasma display panels: physics, recent developments and key issues. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36, R53–R79.
- (3) Chen, H. W.; Lee, J. H.; Lin, B. Y.; Chen, S.; Wu, S. T. Liquid crystal display and organic light-emitting diode display: present status and future perspectives. *Light Sci Appl* **2018**, 7, 17168. DOI: 10.1038/lsa.2017.168 From NLM PubMed-not-MEDLINE.
- (4) Schulze, P. S.; Barreira, L. A.; Pereira, H. G.; Perales, J. A.; Varela, J. C. Light emitting diodes (LEDs) applied to microalgal production. *Trends Biotechnol* **2014**, 32 (8), 422-430. DOI: 10.1016/j.tibtech.2014.06.001 From NLM Medline.
- (5) 陳金鑫, 黃孝文. OLED：夢幻顯示器 Materials and Devices-OLED 材料與元件. 2012.
- (6) Parker, C. A. H. C. G. Delayed Fluorescence from Solutions of Anthracene and Phenanthrene. *Proc. R. Soc. A* **1962**, 269, 574-584.
- (7) Tang, C.-W. V., S.A. . Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.
- (8) Burroughes, J. H. B., D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* **1990**, 347, 539–541.
- (9) Yang, Y. C., S.-C.; Bharathan, J.; Liu, J. Organic/polymeric electroluminescent devices processed by hybrid ink-jet printing. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2000**, 11,

89-96.

(10) Adachi, C. T., S.; Tsutsui, T.; Saito, S. Organic electroluminescent device with a three-layer structure. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, 27 (4A).

(11) Baldo, M. A. O. B., D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature* **1998**, 395, 151–154.

(12) Terenin, A.; Ermilaev, V. Sensitized phosphorescence in organic solutions at low temperature. Energy transfer between triplet states. *Trans. Faraday Soc.* **1956**.

(13) O'Brien, D. F. B., M. A. Improved energy transfer in electrophosphorescent devices. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 442.

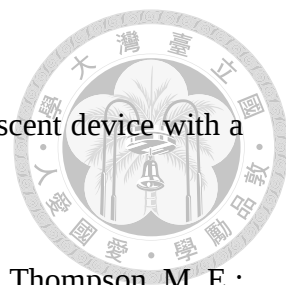
(14) Mahato, P.; Monguzzi, A.; Yanai, N.; Yamada, T.; Kimizuka, N. Fast and long-range triplet exciton diffusion in metal-organic frameworks for photon upconversion at ultralow excitation power. *Nat. Mater.* **2015**, 14 (9), 924-930. DOI: 10.1038/nmat4366 From NLM PubMed-not-MEDLINE.

(15) (a) SikJeon, W. J., T.; Kim, S. Y.; Pode, R.; Jang, J.; Kwon, J. K. Ideal host and guest system in phosphorescent OLEDs. *Org. Electron.* **2009**, 10 (2), 240-246. (b) Holmes, R. J. F., S. R. Blue organic electrophosphorescence using exothermic host–guest energy transfe. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 2422.

(16) Hamann, S. K., J. F.; Litman, T.; Alvarez-Leefmans, F. J.; Winther, B. R.; Zeuthen, T. . Measurement of Cell Volume Changes by Fluorescence Self-Quenching. *J. Fluoresc.* **2002**, 12.

(17) Dexter, D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21 (5), 836-850. DOI: 10.1063/1.1699044.

(18) Forster, T. 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic



excitation. *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, 27, 7-17.

(19) Song, D.; Zhao, S.; Luo, Y.; Aziz, H. Causes of efficiency roll-off in phosphorescent organic light emitting devices: Triplet-triplet annihilation versus triplet-polaron quenching. *Applied Physics Letters* **2010**, 97 (24). DOI: 10.1063/1.3527085.

(20) 李明哲; 彭玉容; 李君浩; 曾柏宸; 林伯彥; 林奇鋒; 邱天隆. 有機發光二極體和白光有機發光二極體. TW I611612B, 2018.

(21) (a) Parker, I. D. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **1994**, 75 (3), 1656-1666. DOI: 10.1063/1.356350. (b) Balasubramanian, N. S., A. . Studies on Evaporated Indium Tin Oxide (ITO)/Silicon Junctions and an Estimation of ITO Work Function. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, 138, 322.

(22) Kim, J. S.; Granström, M.; Friend, R. H.; Johansson, N.; Salaneck, W. R.; Daik, R.; Feast, W. J.; Cacialli, F. Indium–tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance. *J. Appl. Phys.* **1998**, 84 (12), 6859-6870. DOI: 10.1063/1.368981.

(23) Mason, M. G.; Hung, L. S.; Tang, C. W.; Lee, S. T.; Wong, K. W.; Wang, M. Characterization of treated indium–tin–oxide surfaces used in electroluminescent devices. *J. Appl. Phys.* **1999**, 86 (3), 1688-1692. DOI: 10.1063/1.370948.

(24) Kim, M. S.; Jeong, C. H.; Lim, J. T.; Yeom, G. Y. White top-emitting organic light-emitting diodes using one-emissive layer of the DCJTb doped DPVBi layer. *Thin Solid Films* **2008**, 516 (11), 3590-3594. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.08.078.

(25) Jeon, S. O.; Jang, S. E.; Son, H. S.; Lee, J. Y. External quantum efficiency above

- 20% in deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (12), 1436-1441. DOI: 10.1002/adma.201004372 From NLM Medline.
- (26) (a) Cha, J. R.; Lee, C. W.; Gong, M. S. New spiro[benzotetraphene-fluorene] derivatives: synthesis and application in sky-blue fluorescent host materials. *J Fluoresc* **2014**, *24* (4), 1215-1224. DOI: 10.1007/s10895-014-1403-2 From NLM Medline. (b) Kim, M.-J.; Lee, C.-W.; Gong, M.-S. New spirobenzoanthracene derivatives with naphthylanthracene core: Synthesis and application in sky-blue fluorescent host materials. *Dyes Pigm.* **2014**, *105*, 202-207. DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.02.005.
- (27) Lin, H.-W.; Lin, W.-C.; Chang, J.-H.; Wu, C.-I. Solution-processed hexaazatriphenylene hexacarbonitrile as a universal hole-injection layer for organic light-emitting diodes. *Org. Electron.* **2013**, *14* (4), 1204-1210. DOI: 10.1016/j.orgel.2013.02.011.
- (28) Jain, N.; Sinha, O. P.; Pandey, S. Optimization of organic light emitting diode for HAT-CN based nano-structured device by study of injection characteristics at anode/organic interface. *Front. Optoelectron.* **2019**, *12* (3), 268-275. DOI: 10.1007/s12200-019-0848-y.
- (29) (a) Okumoto, K.; Shirota, Y. Development of high-performance blue-violet-emitting organic electroluminescent devices. *Applied Physics Letters* **2001**, *79* (9), 1231-1233. DOI: 10.1063/1.1398325. (b) Maglione, M. G.; Minarini, C.; Miscioscia, R.; Nenna, G.; Romanelli, E.; Tassini, P. Efficiency and Aging Comparison Between N,N'-Bis (3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine (TPD) and N,N'-Di-[(1-naphthalenyl)-N,N'-diphenyl]-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (NPD) Based OLED Devices. *Macromolecular Symposia* **2007**, *247* (1), 311-317. DOI: 10.1002/masy.200750135.

(30) Baldo, M. A. A., C.; Forrest, S. R. . Transient analysis of organic electrophosphorescence. II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation. *Phys. Rev. B* **2000**, 62.

(31) Shirota, Y. Organic materials for electronic and optoelectronic devices. *J. Mater. Chem. C*, **2000**, 10, 1-25.

(32) Chang, C.-H.; Wu, S.-W.; Huang, C.-W.; Hsieh, C.-T.; Lin, S.-E.; Chen, N.-P.; Chang, H.-H. Efficient red, green, blue and white organic light-emitting diodes with same exciplex host. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2017**, 55 (12). DOI: 10.7567/jjap.56.129209.

(33) Liu, Z.; Li, X.; Lu, Y.; Zhang, C.; Zhang, Y.; Huang, T.; Zhang, D.; Duan, L. In situ-formed tetrahedrally coordinated double-helical metal complexes for improved coordination-activated n-doping. *Nat. Commun.* **2022**, 13 (1), 1215. DOI: 10.1038/s41467-022-28921-5 From NLM PubMed-not-MEDLINE.

(34) Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. Organic electroluminescent device having a hole conductor as an emitting layer. *Appl. Phys. Lett.* **1989**, 55 (15), 1489-1491. DOI: 10.1063/1.101586.

(35) Guo, F.; Ma, D.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. High efficiency white organic light-emitting devices by effectively controlling exciton recombination region. *Semicond. Sci. Technol.* **2005**, 20 (3), 310-313. DOI: 10.1088/0268-1242/20/3/010.

(36) Adachi, C.; Kwong, R. C.; Djurovich, P.; Adamovich, V.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. Endothermic energy transfer: A mechanism for generating very efficient high-energy phosphorescent emission in organic materials. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79 (13), 2082-2084. DOI: 10.1063/1.1400076.

(37) Yang, H.; Liang, Q.; Han, C.; Zhang, J.; Xu, H. A Phosphanthrene Oxide Host with Close Sphere Packing for Ultralow-Voltage-Driven Efficient Blue Thermally

Activated Delayed Fluorescence Diodes. *Adv. Mater.* **2017**, 29 (38). DOI: 10.1002/adma.201700553 From NLM PubMed-not-MEDLINE.

(38) Tsai, Y.-C.; Jou, J.-H. Long-lifetime, high-efficiency white organic light-emitting diodes with mixed host composing double emission layers. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89 (24). DOI: 10.1063/1.2408663.

(39) Lee, D. R.; Kim, M.; Jeon, S. K.; Hwang, S. H.; Lee, C. W.; Lee, J. Y. Design strategy for 25% external quantum efficiency in green and blue thermally activated delayed fluorescent devices. *Adv. Mater.* **2015**, 27 (39), 5861-5867. DOI: 10.1002/adma.201502053 From NLM PubMed-not-MEDLINE.

(40) Lee, J.-H.; Huang, C.-L.; Hsiao, C.-H.; Leung, M.-K.; Yang, C.-C.; Chao, C.-C. Blue phosphorescent organic light-emitting device with double emitting layer. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94 (22). DOI: 10.1063/1.3147866.

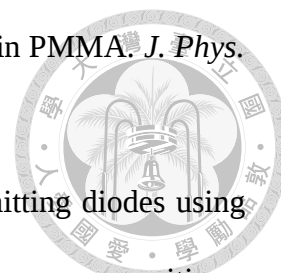
(41) Higuchi, T.; Nakanotani, H.; Adachi, C. High-efficiency white organic light-emitting diodes based on a blue thermally activated delayed fluorescent emitter combined with green and red fluorescent emitters. *Adv. Mater.* **2015**, 27 (12), 2019-2023. DOI: 10.1002/adma.201404967 From NLM PubMed-not-MEDLINE.

(42) Gondre-Lewis, T. A.; Hartmann, C. B.; Caffrey, R. E.; McCoy, K. L. Gallium arsenide exposure impairs splenic B cell accessory function. *Int. Immunopharmacol.* **2003**, 3 (3), 403-415. DOI: 10.1016/s1567-5769(03)00007-9.

(43) Lai, S. L.; Tao, S. L.; Chan, M. Y.; Ng, T. W.; Lo, M. F.; Lee, C. S.; Zhang, X. H.; Lee, S. T. Efficient white organic light-emitting devices based on phosphorescent iridium complexes. *Org. Electron.* **2010**, 11 (9), 1511-1515. DOI: 10.1016/j.orgel.2010.06.011.

(44) Singh, A. K.; Singh, S. K.; Mishra, H.; Prakash, R.; Rai, S. B. Structural, Thermal,

and Fluorescence Properties of Eu(DBM)3Phenx Complex Doped in PMMA. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 13042–13051.



(45) Li, D.; Liao, L.-S. Highly efficient deep-red organic light-emitting diodes using exciplex-forming co-hosts and thermally activated delayed fluorescence sensitizers with extended lifetime. *J. Mater. Chem. C*, **2019**, *7* (31), 9531-9536. DOI: 10.1039/c9tc02834j.

(46) Zhang, Z.; Wang, Q.; Dai, Y.; Liu, Y.; Wang, L.; Ma, D. High efficiency fluorescent white organic light-emitting diodes with red, green and blue separately monochromatic emission layers. *Org. Electron.* **2009**, *10* (3), 491-495. DOI: 10.1016/j.orgel.2009.02.006.

(47) Lee, J.-H.; Chen, C.-H.; Lee, P.-H.; Lin, H.-Y.; Leung, M.-k.; Chiu, T.-L.; Lin, C.-F. Blue organic light-emitting diodes: current status, challenges, and future outlook. *J. Mater. Chem. C*, **2019**, *7* (20), 5874-5888. DOI: 10.1039/c9tc00204a.

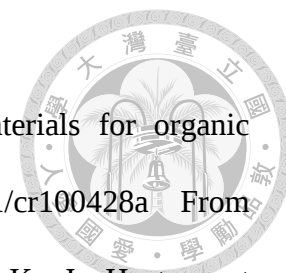
(48) Kido, J. L., Y. Fabrication of highly efficient organic electroluminescent devices. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2721. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.122570>.

(49) Chou, P. Y.; Chou, H. H.; Chen, Y. H.; Su, T. H.; Liao, C. Y.; Lin, H. W.; Lin, W. C.; Yen, H. Y.; Chen, I. C.; Cheng, C. H. Efficient delayed fluorescence via triplet-triplet annihilation for deep-blue electroluminescence. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (52), 6869-6871. DOI: 10.1039/c4cc01851f From NLM PubMed-not-MEDLINE.

(50) Kepler, R. G.; Caris, J. C.; Avakian, P.; Abramson, E. Triplet excitons and Delayed Fluorescence in Anthracene Crystals. *Phys. Rev. Lett.* **1963**, *10* (9), 400-402. DOI: 10.1103/PhysRevLett.10.400.

(51) Chen, C. H.; Lee, P.-H.; Lin, H.-Y.; Lin, B.-Y.; Leung, M.-k.; Chiu, T.-L.; Lee, J.-H. Hyper Triplet-Triplet Fusion Blue Fluorescent Organic Light-Emitting Diode.

Research Square **2022**. DOI: 10.21203/rs.3.rs-994123/v1.



(52) (a) Figueira-Duarte, T. M.; Mullen, K. Pyrene-based materials for organic electronics. *Chem Rev* **2011**, *111* (11), 7260-7314. DOI: 10.1021/cr100428a From NLM PubMed-not-MEDLINE. (b) Manandhar, E.; Wallace, K. J. Host-guest chemistry of pyrene-based molecular receptors. *Inorg. Chim. Acta*. **2012**, *381*, 15-43. DOI: 10.1016/j.ica.2011.09.021.

(53) (a) Uddin, M. G. Z. A., A.T.M. . A novel oligo-DNA probe carrying non-nucleosidic silylated pyrene derivatives: Synthesis and excimer forming ability. *Am. J. Biochem. Mol. Biol.* **2013**, *3* (1), 175-181. (b) Hoche, J.; Schmitt, H. C.; Humeniuk, A.; Fischer, I.; Mitric, R.; Rohr, M. I. S. The mechanism of excimer formation: an experimental and theoretical study on the pyrene dimer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (36), 25002-25015. DOI: 10.1039/c7cp03990e From NLM PubMed-not-MEDLINE.

(54) Keawin, T.; Prachumrak, N.; Namuangruk, S.; Pansay, S.; Kungwan, N.; Maensiri, S.; Jungsuttiwong, S.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V. Efficient bifunctional materials based on pyrene- and triphenylamine-functionalized dendrimers for electroluminescent devices. *RSC Adv.* **2015**, *5* (90), 73481-73489. DOI: 10.1039/c5ra07161e.

(55) Feng, X.; Qi, C.; Feng, H. T.; Zhao, Z.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Qin, A.; Tang, B. Z. Dual fluorescence of tetraphenylethylene-substituted pyrenes with aggregation-induced emission characteristics for white-light emission. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (25), 5679-5687. DOI: 10.1039/c8sc01709c From NLM PubMed-not-MEDLINE.

(56) (a) Goswami, N.; Yao, Q.; Luo, Z.; Li, J.; Chen, T.; Xie, J. Luminescent Metal Nanoclusters with Aggregation-Induced Emission. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (6),

962-975. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.5b02765 From NLM PubMed-not-MEDLINE. (b)

Zhao, Z.; Zhang, H.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. Aggregation-Induced Emission: New Vistas at the Aggregate Level. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2020**, 59 (25), 9888-9907.

DOI: 10.1002/anie.201916729 From NLM PubMed-not-MEDLINE. (c) Chen, Y.;

Lam, J. W. Y.; Kwok, R. T. K.; Liu, B.; Tang, B. Z. Aggregation-induced emission: fundamental understanding and future developments. *Mater. Horiz.* **2019**, 6 (3), 428-433. DOI: 10.1039/c8mh01331d.

(57) Chang, X.; Zhou, Z.; Shang, C.; Wang, G.; Wang, Z.; Qi, Y.; Li, Z. Y.; Wang, H.; Cao, L.; Li, X.; et al. Coordination-Driven Self-Assembled Metallacycles Incorporating Pyrene: Fluorescence Mutability, Tunability, and Aromatic Amine Sensing. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141 (4), 1757-1765. DOI: 10.1021/jacs.8b12749 From NLM Medline.

(58) Liu, H.; Kang, L.; Li, J.; Liu, F.; He, X.; Ren, S.; Tang, X.; Lv, C.; Lu, P. Highly efficient deep-blue organic light-emitting diodes based on pyreno[4,5-d]imidazole-anthracene structural isomers. *J. Mater. Chem. C.* **2019**, 7 (33), 10273-10280. DOI: 10.1039/c9tc02990g.

(59) Liu, Y. M., X.; Bai, Q.; Liu, H.; Liu, P.; Fu, Y.; Hu, D.; Lu, P.; Ma, Y. . Highly Efficient Blue Organic Light-Emitting Diode Based on a Pyrene[4,5-d]Imidazole-Pyrene Molecule. *CCS Chem.* **2021**, 3, 545–558.

(60) Hu, S. T., Y.; Lin, Y.; Shi, W.; Pang, Y.; Pan, S.; Wei, B.,. High-efficiency and long-lifetime deep-blue organic light-emitting diode with a maximum external quantum efficiency of 20.6% and CIEy of 0.04. *Dyes Pigm.* **2022**, 205. DOI: 10.1016/j.dyepig.2022.110548.

(61) Chen, S.; Deng, L.; Xie, J.; Peng, L.; Xie, L.; Fan, Q.; Huang, W. Recent

developments in top-emitting organic light-emitting diodes. *Adv Mater* **2010**, *22* (46), 5227-5239. DOI: 10.1002/adma.201001167 From NLM Medline.

(62) (a) Karthik, D. T., K. R. J.; Jou, J.-H.; Kumar, S.; Chenb, Y.-L. ; Jou, Y.-C. . Deep-blue emitting pyrene–benzimidazole conjugates for solution processed organic lightemitting diodes. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 8727. (b) Ouyang, X.-h. Z., H.-p. High Brightness Blue Luminescent Material with Hole-Transporting Ability of 9-(pyren-1-yl)-9H-Carbazole. *Chin. J. Chem. Phys.* **2011**, *24* (1), 40-46. DOI: 10.1088/1674-0068/24/01/40-46.

(63) Huang, J.-J.; Yun, L.-K.; Kung, T.-J.; Chen, C.-L.; Lee, J.-H.; Wu, Y.-R.; Chiu, T.-L.; Chou, P.-T.; Leung, M.-k. Networking hole and electron hopping paths by Y-shaped host molecules: promoting blue phosphorescent organic light emitting diodes. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (14), 3600-3608. DOI: 10.1039/c6tc05538a.

(64) Lee, Y.-S. C., Y.-H.; Lee, S.J.; Bin, J.-K.; Yang, J.H.; Chae, G.S.; Cheon, C.-H. Significant facilitation of metal-free aerobic oxidative cyclization of imines with water in synthesis of benzimidazoles. *Tetrahedron* **2015**, *71* (4), 532-538. DOI: 10.1016/j.tet.2014.12.043.

(65) Sambiagio, C. M., S. P.; Blacker, A. J.; McGowan, P. C. Copper catalysed Ullmann type chemistry: from mechanistic aspects to modern development. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3525.

(66) Kubin, R. F.; Flrtcher, A. N. Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes. *J. Lumin.* **1982**, *27*, 455—462.

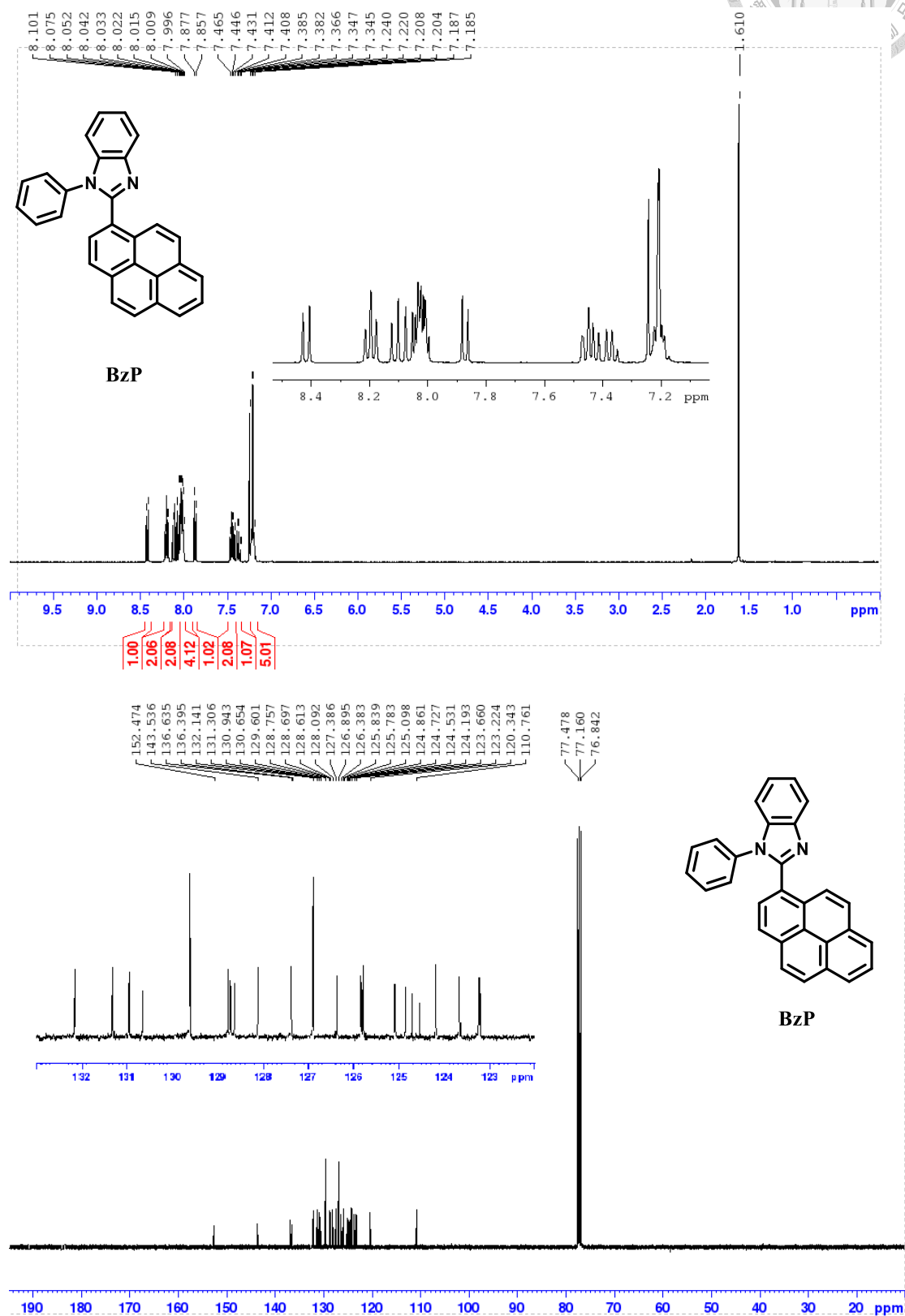
(67) Hoche, J. S., H.-C.; Humeniuk, A.; Fischer, I.; Mitric', R.; Ro`hr, M. I. S. The mechanism of excimer formation: an experimental and theoretical study on the pyrene dimer. *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2017**, *19*, 25002.

(68) Wu, K.-C. K., P.-J.; Lin, C.-S.; Shih, H.-T.; Wu, F.-I.; Huang, M.-J.; Lin, J.-J.; Chen, I.-C.; Cheng, C.-H. The Photophysical Properties of Dipyrenylbenzenes and Their Application as Exceedingly Efficient Blue Emitters for Electroluminescent Devices. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 67–75. DOI: 10.1002/adfm.200700803.

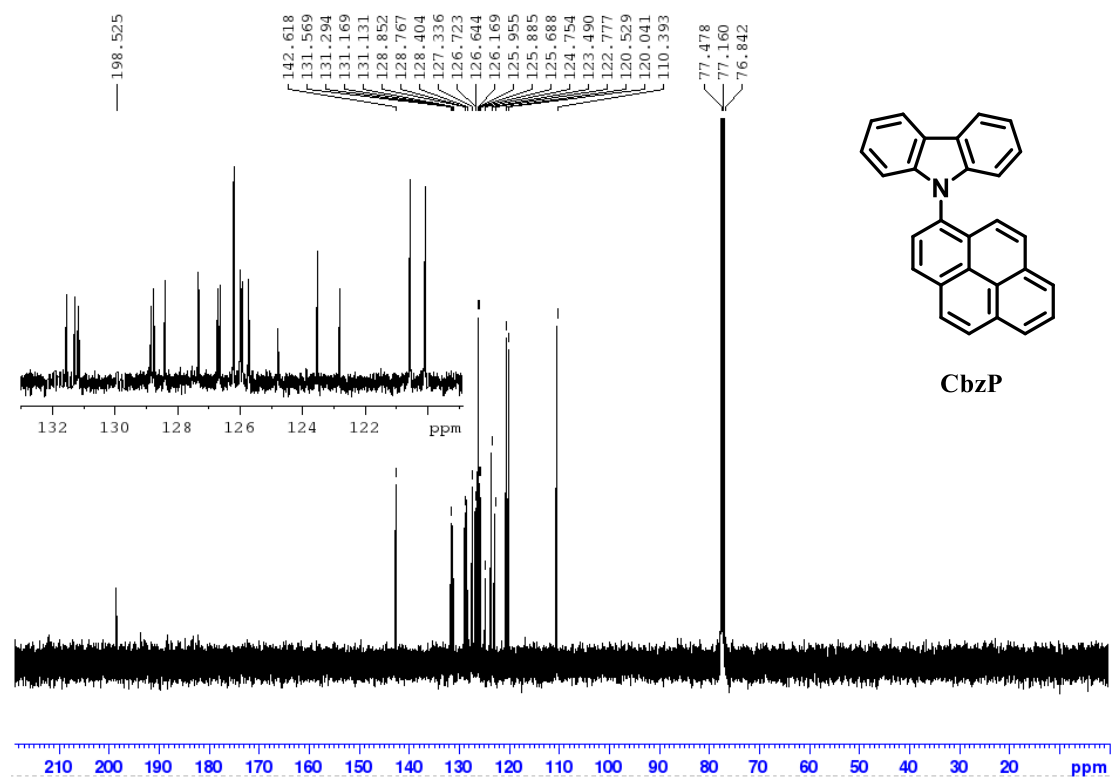
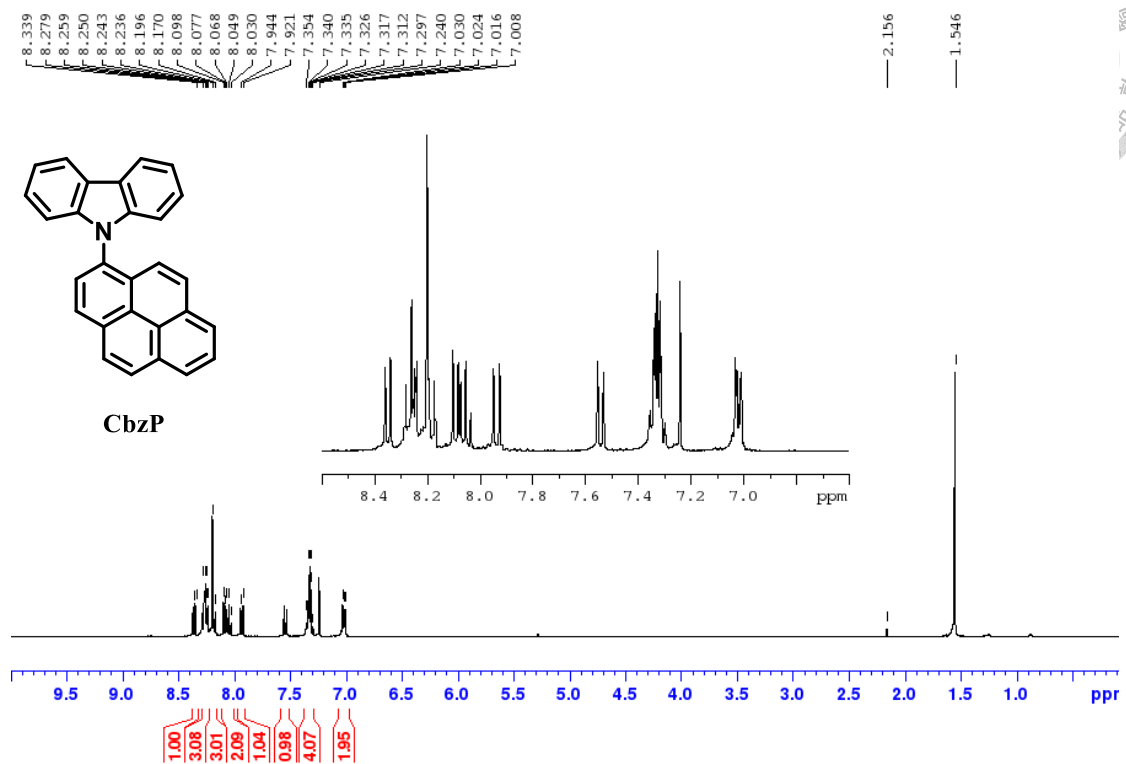
(69) Tomoya, S.; Takayuki, M.; Hiroshi, O.; Tetsuo, T. Direct observations of the charge behavior of a high-efficiency blue organic light-emitting diode under operating conditions using electric-field-induced doubly resonant sum-frequency-generation vibrational spectroscopy. *Org. Electron.* **2019**, *74*, 118-125. DOI: 10.1016/j.orgel.2019.07.008.

附錄一. 化合物之 ^1H 與 ^{13}C 核磁共振光譜

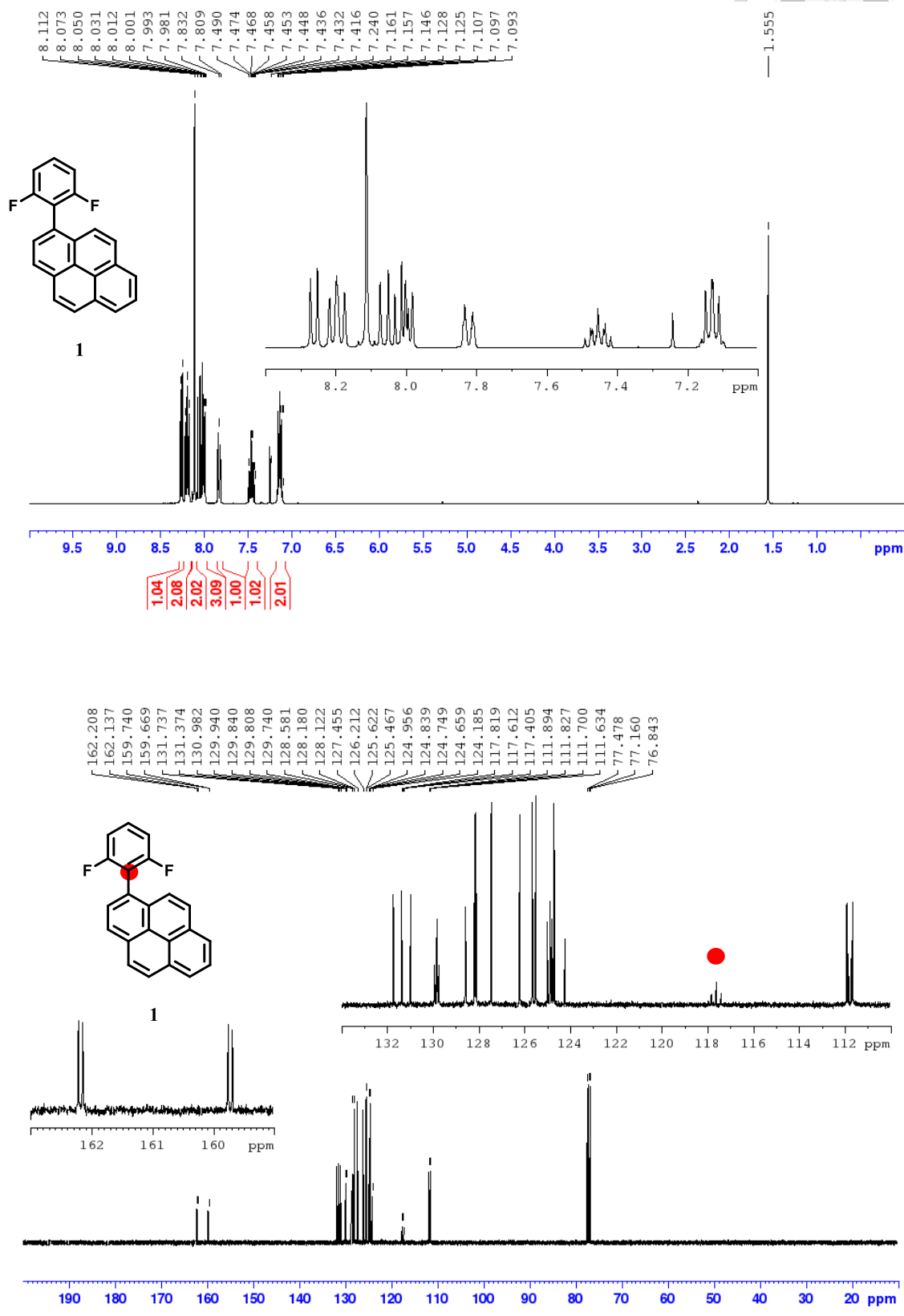
化合物 **BzP** 的 ^1H 和 ^{13}C NMR 圖譜



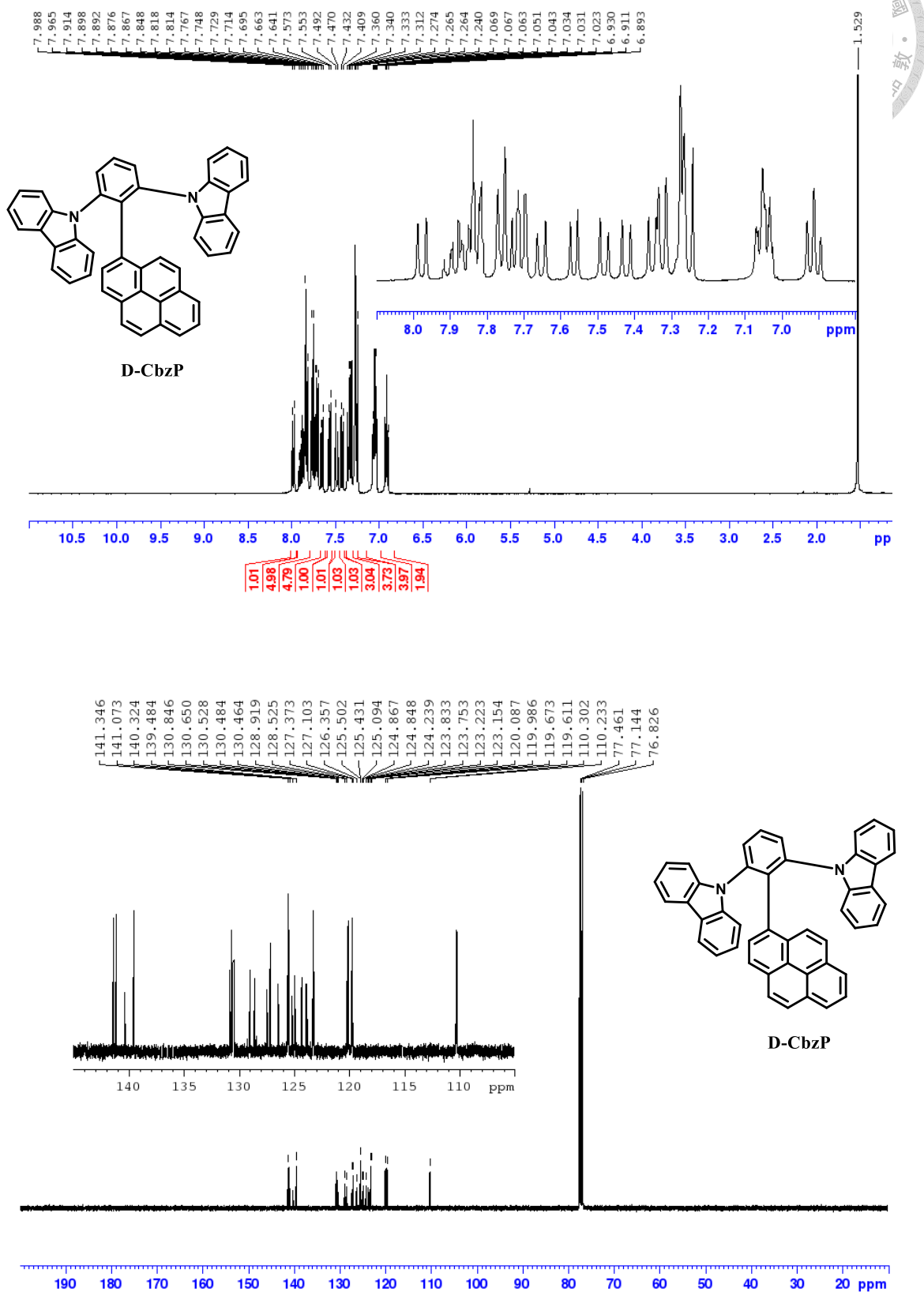
化合物 **CbzP** 的 ^1H 和 ^{13}C NMR 圖譜



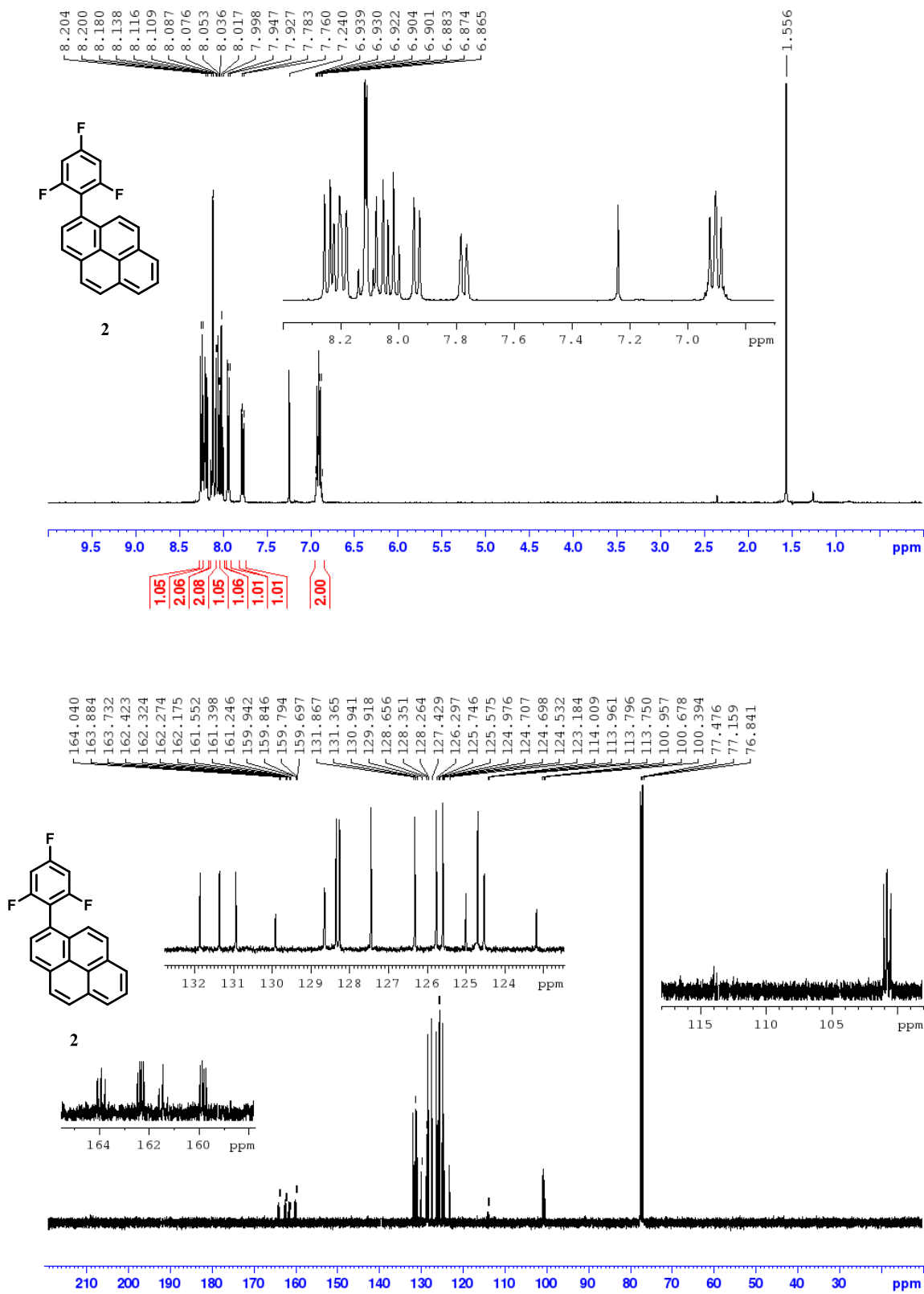
化合物 1 的 ^1H 和 ^{13}C NMR 圖譜



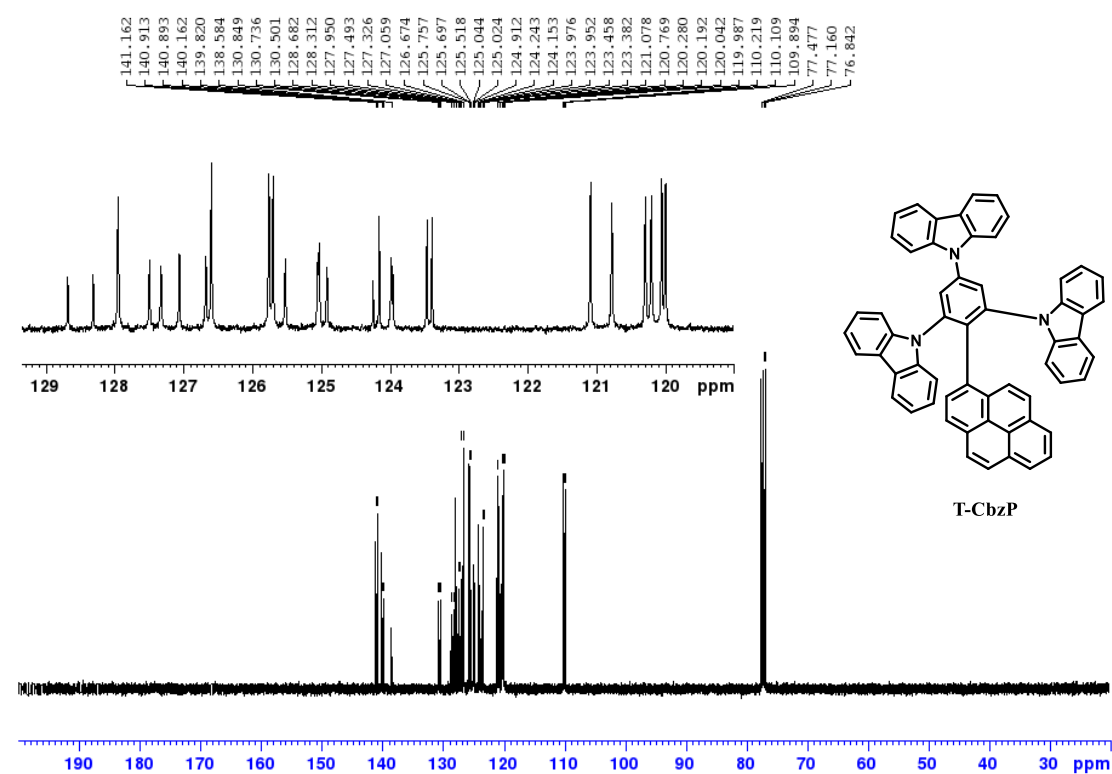
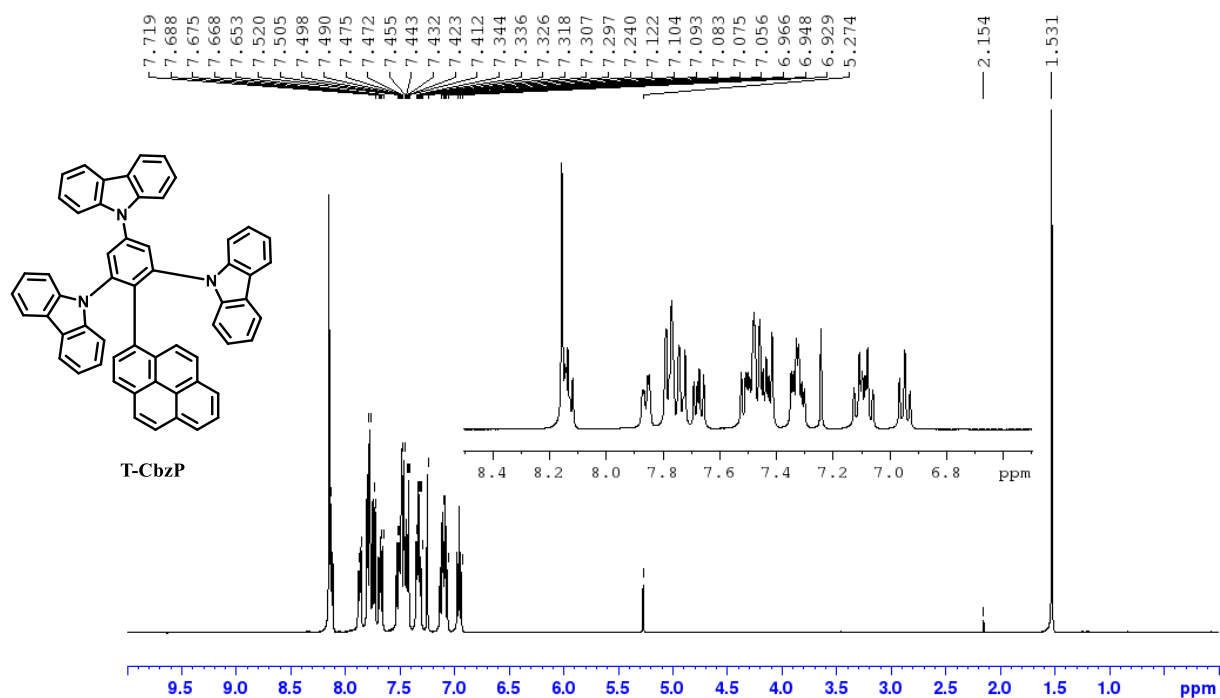
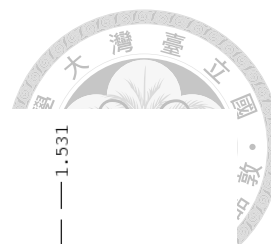
化合物 **D-CbzP** 的 ^1H 和 ^{13}C NMR 圖譜



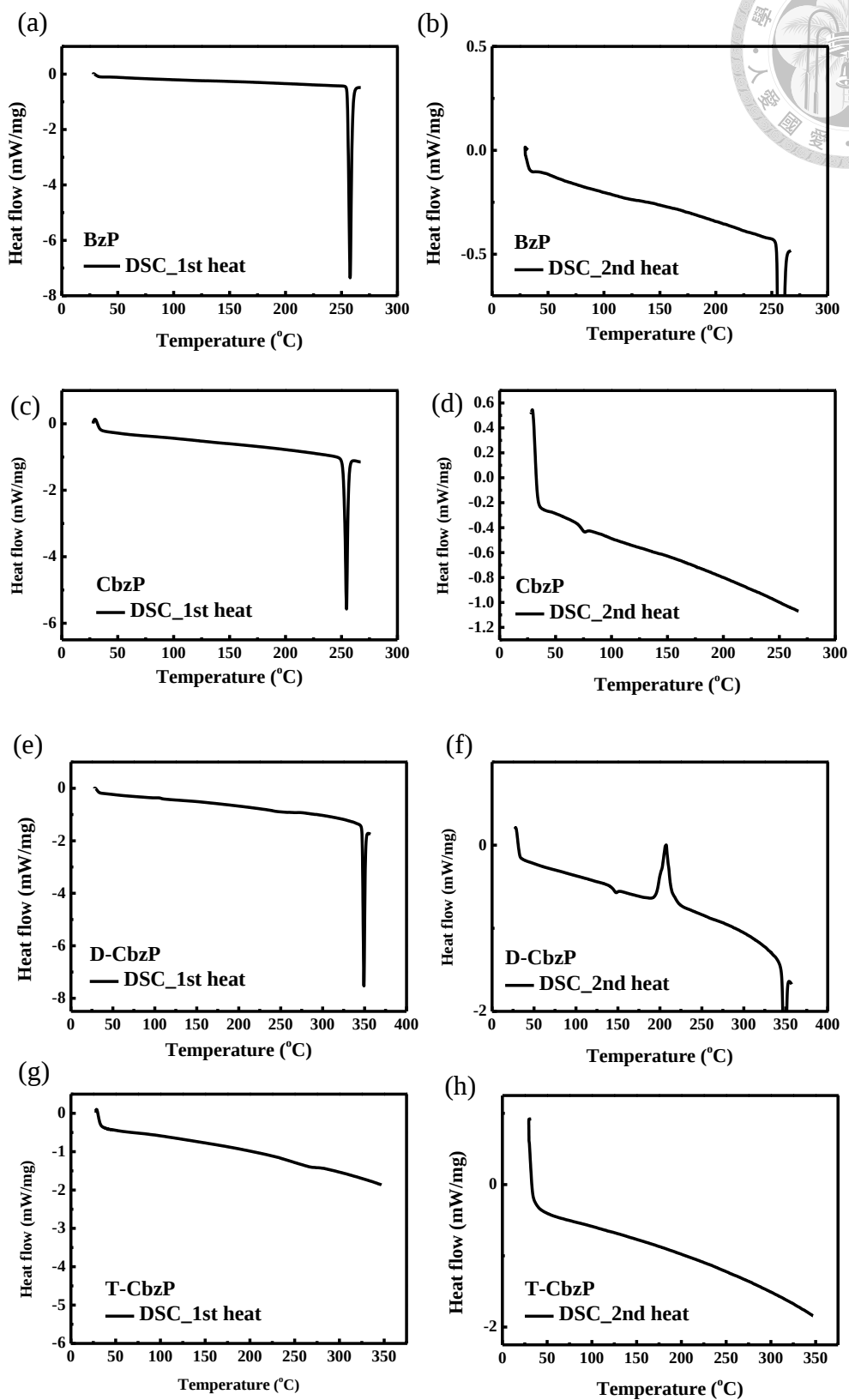
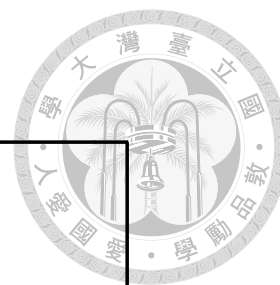
化合物 2 的 ^1H 和 ^{13}C NMR 圖譜



化合物 T-CbzP 的 ^1H 和 ^{13}C NMR 圖譜



附錄二. 化合物之 DSC 圖



附錄三. 化合物 X-Ray 晶體參數表、鍵長與鍵角數據



化合物 BzP 之 ORTEP 圖

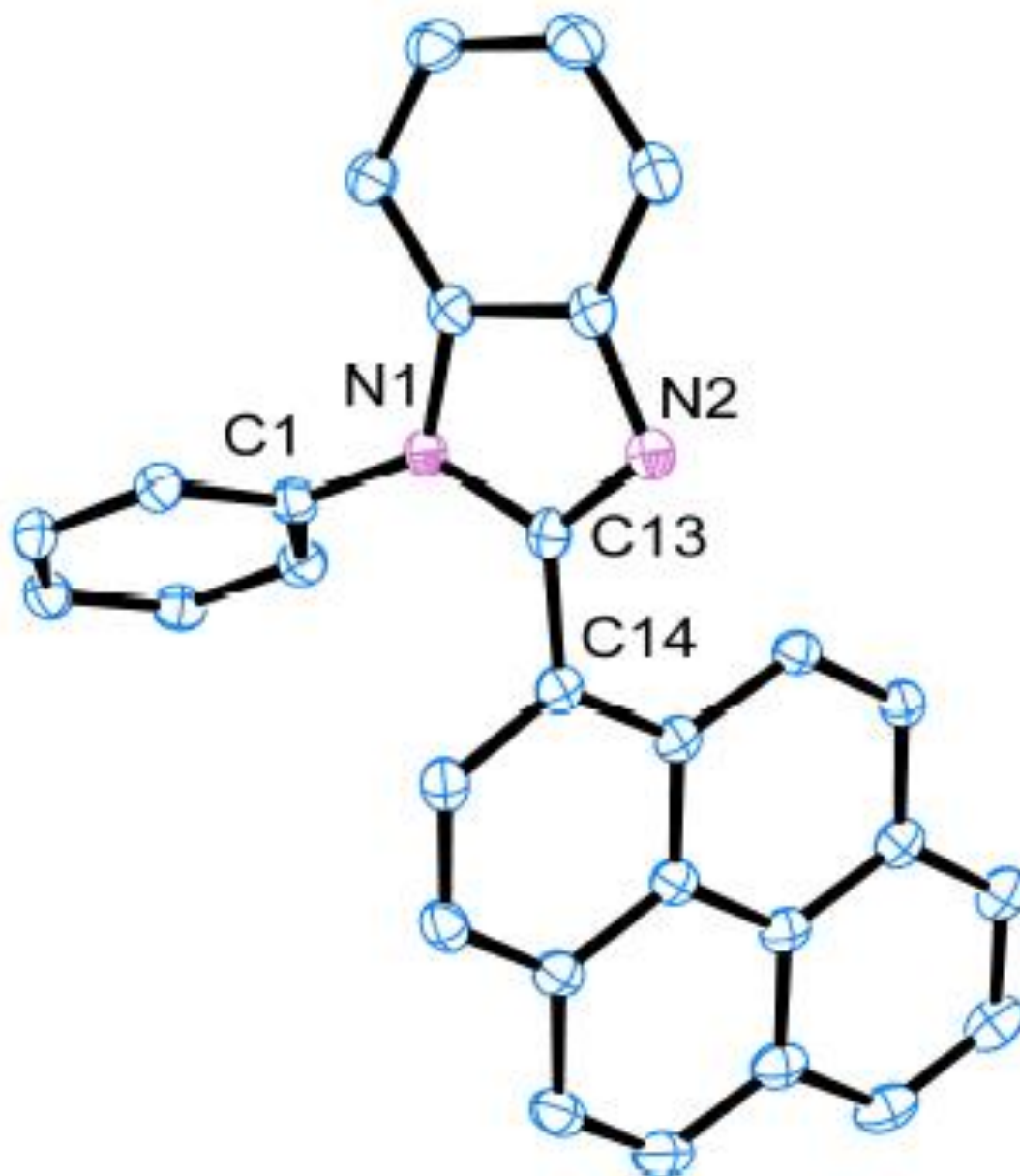
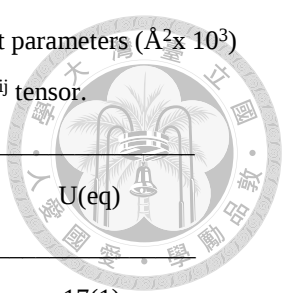


Table 1. Crystal data and experimental details for ic21345.



Crystal data		
Empirical formula	C ₂₉ H ₁₈ N ₂	
Formula weight	394.45	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.8196(4) Å	$\alpha = 107.7984(13)^\circ$.
	b = 9.7199(4) Å	$\beta = 105.2000(13)^\circ$.
	c = 12.2229(5) Å	$\gamma = 90.4678(14)^\circ$.
Volume	958.31(7) Å ³	
Z	2	
F(000)	412	
Density (calculated)	1.367 Mg/m ³	
Wavelength	1.54178 Å	
Cell parameters reflections used	9510	
Theta range for Cell parameters	3.95 to 71.89°.	
Absorption coefficient	0.619 mm ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Crystal size	0.250 x 0.250 x 0.100 mm ³	
Data collection		
Diffractometer	Bruker D8 VENTURE	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.8496	
No. of measured reflections	24406	
No. of independent reflections	3491 [R(int) = 0.0581]	
No. of observed [I>2 σ (I)]	3210	
Completeness to theta = 67.679°	99.6 %	
Theta range for data collection	3.954 to 67.995°.	
Refinement		
Final R indices [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0409, wR2 = 0.1098	
R indices (all data)	R1 = 0.0441, wR2 = 0.1135	
Goodness-of-fit on F ²	1.055	
No. of reflections	3491	
No. of parameters	280	
No. of restraints	0	
Largest diff. peak and hole	0.202 and -0.280 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ic21345. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.



	x	y	z	$U(\text{eq})$
N(1)	2425(1)	4925(1)	4675(1)	17(1)
N(2)	2199(1)	7308(1)	4985(1)	20(1)
C(1)	2631(1)	3558(1)	4893(1)	17(1)
C(2)	4062(1)	3316(1)	5582(1)	19(1)
C(3)	4220(1)	1988(1)	5785(1)	22(1)
C(4)	2961(2)	913(1)	5304(1)	23(1)
C(5)	1536(1)	1176(1)	4622(1)	23(1)
C(6)	1363(1)	2497(1)	4411(1)	20(1)
C(7)	1996(1)	5096(1)	3553(1)	18(1)
C(8)	1841(1)	4119(1)	2414(1)	22(1)
C(9)	1492(1)	4685(1)	1478(1)	26(1)
C(10)	1276(2)	6164(2)	1665(1)	27(1)
C(11)	1446(1)	7127(1)	2798(1)	24(1)
C(12)	1845(1)	6584(1)	3763(1)	19(1)
C(13)	2548(1)	6300(1)	5499(1)	18(1)
C(14)	3048(1)	6524(1)	6798(1)	19(1)
C(15)	2286(1)	5652(1)	7256(1)	21(1)
C(16)	2778(1)	5739(1)	8448(1)	23(1)
C(17)	4075(1)	6696(1)	9234(1)	21(1)
C(18)	4665(2)	6770(1)	10467(1)	26(1)
C(19)	5912(2)	7694(1)	11211(1)	28(1)
C(20)	6697(2)	8665(1)	10812(1)	24(1)
C(21)	6154(1)	8617(1)	9598(1)	20(1)
C(22)	4848(1)	7620(1)	8797(1)	19(1)
C(23)	4325(1)	7548(1)	7573(1)	18(1)
C(24)	5150(1)	8508(1)	7179(1)	19(1)
C(25)	6367(1)	9474(1)	7951(1)	20(1)
C(26)	6923(1)	9572(1)	9187(1)	20(1)
C(27)	8181(1)	10558(1)	9994(1)	25(1)
C(28)	8698(2)	10604(2)	11179(1)	28(1)
C(29)	7969(2)	9669(2)	11586(1)	28(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for ic21345.

N(1)-C(7)	1.3864(15)
N(1)-C(13)	1.3893(14)
N(1)-C(1)	1.4364(14)
N(2)-C(13)	1.3152(15)
N(2)-C(12)	1.3912(15)
C(1)-C(6)	1.3874(16)
C(1)-C(2)	1.3876(16)
C(2)-C(3)	1.3887(16)
C(3)-C(4)	1.3908(18)
C(4)-C(5)	1.3875(18)
C(5)-C(6)	1.3880(17)
C(7)-C(8)	1.3953(17)
C(7)-C(12)	1.4032(16)
C(8)-C(9)	1.3814(17)
C(9)-C(10)	1.4073(19)
C(10)-C(11)	1.3832(18)
C(11)-C(12)	1.3994(17)
C(13)-C(14)	1.4768(16)
C(14)-C(15)	1.4015(17)
C(14)-C(23)	1.4151(17)
C(15)-C(16)	1.3815(17)
C(16)-C(17)	1.3985(18)
C(17)-C(22)	1.4256(17)
C(17)-C(18)	1.4392(17)
C(18)-C(19)	1.343(2)
C(19)-C(20)	1.4334(19)
C(20)-C(29)	1.4024(19)
C(20)-C(21)	1.4214(17)
C(21)-C(26)	1.4232(17)
C(21)-C(22)	1.4264(17)
C(22)-C(23)	1.4248(17)
C(23)-C(24)	1.4409(16)
C(24)-C(25)	1.3544(17)
C(25)-C(26)	1.4333(17)



C(26)-C(27)	1.3977(18)
C(27)-C(28)	1.3865(18)
C(28)-C(29)	1.386(2)
C(7)-N(1)-C(13)	106.56(9)
C(7)-N(1)-C(1)	124.84(9)
C(13)-N(1)-C(1)	128.57(10)
C(13)-N(2)-C(12)	105.39(10)
C(6)-C(1)-C(2)	120.97(10)
C(6)-C(1)-N(1)	118.48(10)
C(2)-C(1)-N(1)	120.54(10)
C(1)-C(2)-C(3)	119.21(10)
C(2)-C(3)-C(4)	120.44(11)
C(5)-C(4)-C(3)	119.62(11)
C(4)-C(5)-C(6)	120.50(11)
C(1)-C(6)-C(5)	119.27(11)
N(1)-C(7)-C(8)	131.68(11)
N(1)-C(7)-C(12)	105.31(10)
C(8)-C(7)-C(12)	122.82(11)
C(9)-C(8)-C(7)	116.45(11)
C(8)-C(9)-C(10)	121.57(12)
C(11)-C(10)-C(9)	121.57(11)
C(10)-C(11)-C(12)	117.75(11)
N(2)-C(12)-C(11)	130.02(11)
N(2)-C(12)-C(7)	110.18(10)
C(11)-C(12)-C(7)	119.76(11)
N(2)-C(13)-N(1)	112.54(10)
N(2)-C(13)-C(14)	126.52(10)
N(1)-C(13)-C(14)	120.94(10)
C(15)-C(14)-C(23)	119.65(11)
C(15)-C(14)-C(13)	118.94(10)
C(23)-C(14)-C(13)	121.35(10)
C(16)-C(15)-C(14)	121.49(11)
C(15)-C(16)-C(17)	120.67(11)
C(16)-C(17)-C(22)	118.95(11)
C(16)-C(17)-C(18)	122.23(11)



C(22)-C(17)-C(18)	118.82(12)
C(19)-C(18)-C(17)	121.51(12)
C(18)-C(19)-C(20)	121.30(12)
C(29)-C(20)-C(21)	119.17(12)
C(29)-C(20)-C(19)	122.02(12)
C(21)-C(20)-C(19)	118.81(12)
C(20)-C(21)-C(26)	119.51(11)
C(20)-C(21)-C(22)	120.22(11)
C(26)-C(21)-C(22)	120.27(11)
C(23)-C(22)-C(17)	120.41(11)
C(23)-C(22)-C(21)	120.28(11)
C(17)-C(22)-C(21)	119.31(11)
C(14)-C(23)-C(22)	118.75(11)
C(14)-C(23)-C(24)	123.17(11)
C(22)-C(23)-C(24)	118.07(11)
C(25)-C(24)-C(23)	121.30(11)
C(24)-C(25)-C(26)	121.98(11)
C(27)-C(26)-C(21)	119.19(11)
C(27)-C(26)-C(25)	122.74(11)
C(21)-C(26)-C(25)	118.06(11)
C(28)-C(27)-C(26)	120.96(12)
C(29)-C(28)-C(27)	120.36(12)
C(28)-C(29)-C(20)	120.81(12)



Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ic21345. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
N(1)	16(1)	17(1)	20(1)	6(1)	4(1)	1(1)
N(2)	16(1)	20(1)	24(1)	8(1)	4(1)	1(1)
C(1)	17(1)	17(1)	18(1)	6(1)	8(1)	2(1)
C(2)	16(1)	21(1)	20(1)	5(1)	6(1)	1(1)
C(3)	21(1)	26(1)	20(1)	10(1)	6(1)	6(1)
C(4)	30(1)	19(1)	23(1)	8(1)	10(1)	4(1)
C(5)	24(1)	20(1)	23(1)	4(1)	7(1)	-4(1)
C(6)	16(1)	22(1)	20(1)	5(1)	5(1)	1(1)
C(7)	12(1)	21(1)	21(1)	8(1)	3(1)	-1(1)
C(8)	17(1)	23(1)	22(1)	6(1)	3(1)	-1(1)
C(9)	22(1)	31(1)	20(1)	6(1)	1(1)	-3(1)
C(10)	23(1)	34(1)	25(1)	15(1)	-1(1)	-3(1)
C(11)	20(1)	24(1)	29(1)	12(1)	2(1)	0(1)
C(12)	13(1)	21(1)	24(1)	8(1)	3(1)	0(1)
C(13)	13(1)	17(1)	22(1)	5(1)	5(1)	0(1)
C(14)	18(1)	18(1)	22(1)	6(1)	8(1)	6(1)
C(15)	19(1)	19(1)	27(1)	7(1)	10(1)	3(1)
C(16)	25(1)	21(1)	29(1)	10(1)	16(1)	6(1)
C(17)	24(1)	20(1)	23(1)	8(1)	12(1)	9(1)
C(18)	34(1)	26(1)	27(1)	13(1)	17(1)	11(1)
C(19)	35(1)	32(1)	20(1)	11(1)	12(1)	13(1)
C(20)	25(1)	27(1)	21(1)	7(1)	9(1)	11(1)
C(21)	19(1)	20(1)	21(1)	5(1)	8(1)	9(1)
C(22)	19(1)	18(1)	22(1)	6(1)	10(1)	8(1)
C(23)	17(1)	17(1)	21(1)	6(1)	8(1)	6(1)
C(24)	20(1)	20(1)	19(1)	7(1)	8(1)	6(1)
C(25)	20(1)	19(1)	24(1)	6(1)	10(1)	4(1)
C(26)	16(1)	21(1)	23(1)	4(1)	8(1)	6(1)
C(27)	19(1)	24(1)	28(1)	3(1)	8(1)	4(1)
C(28)	20(1)	32(1)	26(1)	1(1)	4(1)	4(1)
C(29)	25(1)	36(1)	19(1)	4(1)	3(1)	10(1)

化合物 CbzP 之 ORTEP 圖

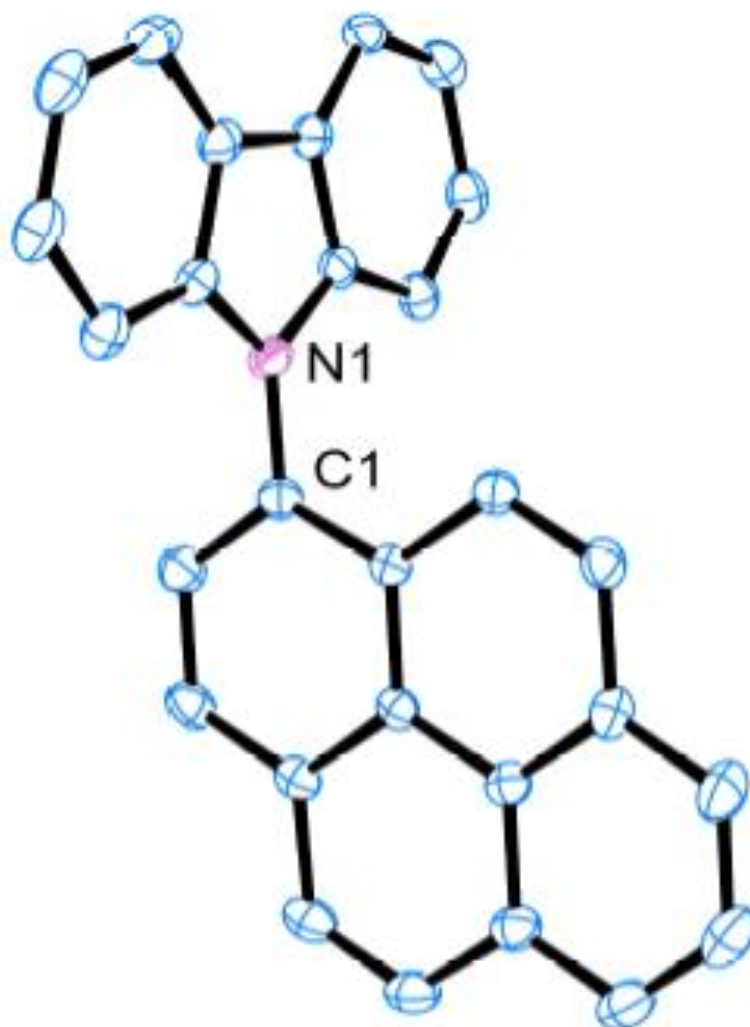


Table 1. Crystal data and experimental details for ic21388.



Crystal data		
Empirical formula	C ₂₈ H ₁₇ N	
Formula weight	367.42	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Iba2	
Unit cell dimensions	a = 16.0611(6) Å	α = 90°.
	b = 29.9726(11) Å	β = 90°.
	c = 7.7379(9) Å	γ = 90°.
Volume	3725.0(5) Å ³	
Z	8	
F(000)	1536	
Density (calculated)	1.310 Mg/m ³	
Wavelength	0.71073 Å	
Cell parameters reflections used	9932	
Theta range for Cell parameters	2.40 to 30.48°.	
Absorption coefficient	0.076 mm ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.15 mm ³	
Data collection		
Diffractometer	Bruker D8 VENTURE	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9671	
No. of measured reflections	37416	
No. of independent reflections	3906 [R(int) = 0.0427]	
No. of observed [I>2_igma(I)]	3822	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Theta range for data collection	2.401 to 27.497°.	
Refinement		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0323, wR2 = 0.1029	
R indices (all data)	R1 = 0.0330, wR2 = 0.1060	
Goodness-of-fit on F ²	1.004	
No. of reflections	3906	
No. of parameters	262	
No. of restraints	1	
Absolute structure parameter	-0.7(9)	

Largest diff. peak and hole

0.206 and -0.236 e.Å⁻³



Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ic21388. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
N(1)	2931(1)	4028(1)	5319(2)	20(1)
C(1)	3263(1)	3710(1)	4134(2)	18(1)
C(2)	3499(1)	3848(1)	2493(2)	22(1)
C(3)	3831(1)	3542(1)	1320(2)	23(1)
C(4)	3926(1)	3093(1)	1774(2)	20(1)
C(5)	4269(1)	2768(1)	602(2)	25(1)
C(6)	4322(1)	2332(1)	1048(2)	26(1)
C(7)	4042(1)	2176(1)	2697(2)	22(1)
C(8)	3725(1)	2491(1)	3903(2)	19(1)
C(9)	3669(1)	2950(1)	3439(2)	17(1)
C(10)	3336(1)	3262(1)	4654(2)	17(1)
C(11)	3076(1)	3109(1)	6323(2)	20(1)
C(12)	3126(1)	2671(1)	6744(2)	22(1)
C(13)	3434(1)	2346(1)	5536(2)	22(1)
C(14)	3450(1)	1890(1)	5940(3)	30(1)
C(15)	3755(1)	1584(1)	4752(3)	32(1)
C(16)	4058(1)	1723(1)	3162(2)	29(1)
C(17)	3360(1)	4232(1)	6657(2)	18(1)
C(18)	4204(1)	4201(1)	7066(2)	20(1)
C(19)	4487(1)	4454(1)	8443(2)	23(1)
C(20)	3950(1)	4724(1)	9418(2)	25(1)
C(21)	3107(1)	4747(1)	9019(2)	22(1)
C(22)	2806(1)	4496(1)	7630(2)	19(1)
C(23)	1994(1)	4444(1)	6840(2)	20(1)
C(24)	1200(1)	4614(1)	7203(2)	26(1)
C(25)	544(1)	4486(1)	6155(3)	29(1)
C(26)	660(1)	4198(1)	4752(3)	28(1)
C(27)	1443(1)	4028(1)	4354(2)	24(1)
C(28)	2101(1)	4154(1)	5419(2)	19(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for ic21388.

N(1)-C(17)	1.3852(19)
N(1)-C(28)	1.3888(16)
N(1)-C(1)	1.4253(18)
C(1)-C(2)	1.387(2)
C(1)-C(10)	1.4068(17)
C(2)-C(3)	1.395(2)
C(3)-C(4)	1.4013(19)
C(4)-C(9)	1.418(2)
C(4)-C(5)	1.439(2)
C(5)-C(6)	1.357(2)
C(6)-C(7)	1.431(2)
C(7)-C(16)	1.405(2)
C(7)-C(8)	1.4231(19)
C(8)-C(13)	1.415(2)
C(8)-C(9)	1.4246(18)
C(9)-C(10)	1.4301(19)
C(10)-C(11)	1.433(2)
C(11)-C(12)	1.3566(19)
C(12)-C(13)	1.437(2)
C(13)-C(14)	1.4019(19)
C(14)-C(15)	1.389(3)
C(15)-C(16)	1.387(3)
C(17)-C(18)	1.3959(19)
C(17)-C(22)	1.4091(19)
C(18)-C(19)	1.385(2)
C(19)-C(20)	1.403(2)
C(20)-C(21)	1.3901(19)
C(21)-C(22)	1.397(2)
C(22)-C(23)	1.448(2)
C(23)-C(24)	1.4027(19)
C(23)-C(28)	1.412(2)
C(24)-C(25)	1.383(3)
C(25)-C(26)	1.401(3)
C(26)-C(27)	1.390(2)



C(27)-C(28)	1.392(2)
C(17)-N(1)-C(28)	108.42(12)
C(17)-N(1)-C(1)	126.12(11)
C(28)-N(1)-C(1)	125.22(12)
C(2)-C(1)-C(10)	121.46(13)
C(2)-C(1)-N(1)	119.53(12)
C(10)-C(1)-N(1)	119.01(13)
C(1)-C(2)-C(3)	120.41(13)
C(2)-C(3)-C(4)	120.58(14)
C(3)-C(4)-C(9)	119.07(13)
C(3)-C(4)-C(5)	122.22(15)
C(9)-C(4)-C(5)	118.71(13)
C(6)-C(5)-C(4)	121.03(15)
C(5)-C(6)-C(7)	121.47(14)
C(16)-C(7)-C(8)	118.73(15)
C(16)-C(7)-C(6)	122.55(14)
C(8)-C(7)-C(6)	118.72(13)
C(13)-C(8)-C(7)	119.98(13)
C(13)-C(8)-C(9)	120.06(12)
C(7)-C(8)-C(9)	119.91(14)
C(4)-C(9)-C(8)	120.10(13)
C(4)-C(9)-C(10)	120.59(13)
C(8)-C(9)-C(10)	119.29(13)
C(1)-C(10)-C(9)	117.87(13)
C(1)-C(10)-C(11)	122.61(12)
C(9)-C(10)-C(11)	119.51(12)
C(12)-C(11)-C(10)	120.61(14)
C(11)-C(12)-C(13)	121.33(15)
C(14)-C(13)-C(8)	119.49(14)
C(14)-C(13)-C(12)	121.38(15)
C(8)-C(13)-C(12)	119.12(12)
C(15)-C(14)-C(13)	120.24(17)
C(16)-C(15)-C(14)	120.82(14)
C(15)-C(16)-C(7)	120.71(15)
N(1)-C(17)-C(18)	128.55(13)



N(1)-C(17)-C(22)	109.46(12)
C(18)-C(17)-C(22)	121.99(14)
C(19)-C(18)-C(17)	117.15(14)
C(18)-C(19)-C(20)	121.91(13)
C(21)-C(20)-C(19)	120.48(14)
C(20)-C(21)-C(22)	118.80(13)
C(21)-C(22)-C(17)	119.64(13)
C(21)-C(22)-C(23)	133.94(13)
C(17)-C(22)-C(23)	106.39(13)
C(24)-C(23)-C(28)	119.28(14)
C(24)-C(23)-C(22)	134.07(15)
C(28)-C(23)-C(22)	106.65(12)
C(25)-C(24)-C(23)	118.38(16)
C(24)-C(25)-C(26)	121.56(14)
C(27)-C(26)-C(25)	121.21(15)
C(26)-C(27)-C(28)	117.11(15)
N(1)-C(28)-C(27)	128.48(14)
N(1)-C(28)-C(23)	109.07(13)
C(27)-C(28)-C(23)	122.45(13)



Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ic21388. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
N(1)	19(1)	17(1)	22(1)	-2(1)	-1(1)	3(1)
C(1)	19(1)	17(1)	19(1)	-2(1)	0(1)	-1(1)
C(2)	28(1)	17(1)	21(1)	2(1)	-1(1)	-2(1)
C(3)	28(1)	25(1)	16(1)	2(1)	3(1)	-4(1)
C(4)	19(1)	24(1)	17(1)	-2(1)	1(1)	-1(1)
C(5)	23(1)	32(1)	19(1)	-5(1)	4(1)	-1(1)
C(6)	24(1)	29(1)	25(1)	-9(1)	2(1)	5(1)
C(7)	19(1)	23(1)	26(1)	-6(1)	-3(1)	3(1)
C(8)	14(1)	20(1)	22(1)	-3(1)	-2(1)	1(1)
C(9)	14(1)	20(1)	16(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
C(10)	16(1)	18(1)	17(1)	0(1)	0(1)	0(1)
C(11)	20(1)	22(1)	19(1)	0(1)	3(1)	3(1)
C(12)	23(1)	23(1)	20(1)	4(1)	3(1)	0(1)
C(13)	19(1)	21(1)	25(1)	4(1)	0(1)	1(1)
C(14)	32(1)	22(1)	35(1)	7(1)	2(1)	3(1)
C(15)	35(1)	18(1)	44(1)	3(1)	-3(1)	4(1)
C(16)	27(1)	23(1)	36(1)	-7(1)	-4(1)	6(1)
C(17)	23(1)	14(1)	17(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)
C(18)	21(1)	20(1)	20(1)	2(1)	-2(1)	-2(1)
C(19)	24(1)	22(1)	23(1)	5(1)	-3(1)	-5(1)
C(20)	34(1)	21(1)	21(1)	0(1)	-2(1)	-7(1)
C(21)	31(1)	17(1)	19(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
C(22)	24(1)	15(1)	19(1)	3(1)	2(1)	-1(1)
C(23)	23(1)	16(1)	22(1)	3(1)	3(1)	0(1)
C(24)	26(1)	22(1)	29(1)	4(1)	6(1)	4(1)
C(25)	20(1)	26(1)	41(1)	9(1)	4(1)	4(1)
C(26)	21(1)	22(1)	40(1)	6(1)	-5(1)	-1(1)
C(27)	23(1)	19(1)	31(1)	0(1)	-5(1)	-1(1)
C(28)	19(1)	16(1)	23(1)	2(1)	0(1)	1(1)

化合物 D-CbzP 之 ORTEP 圖

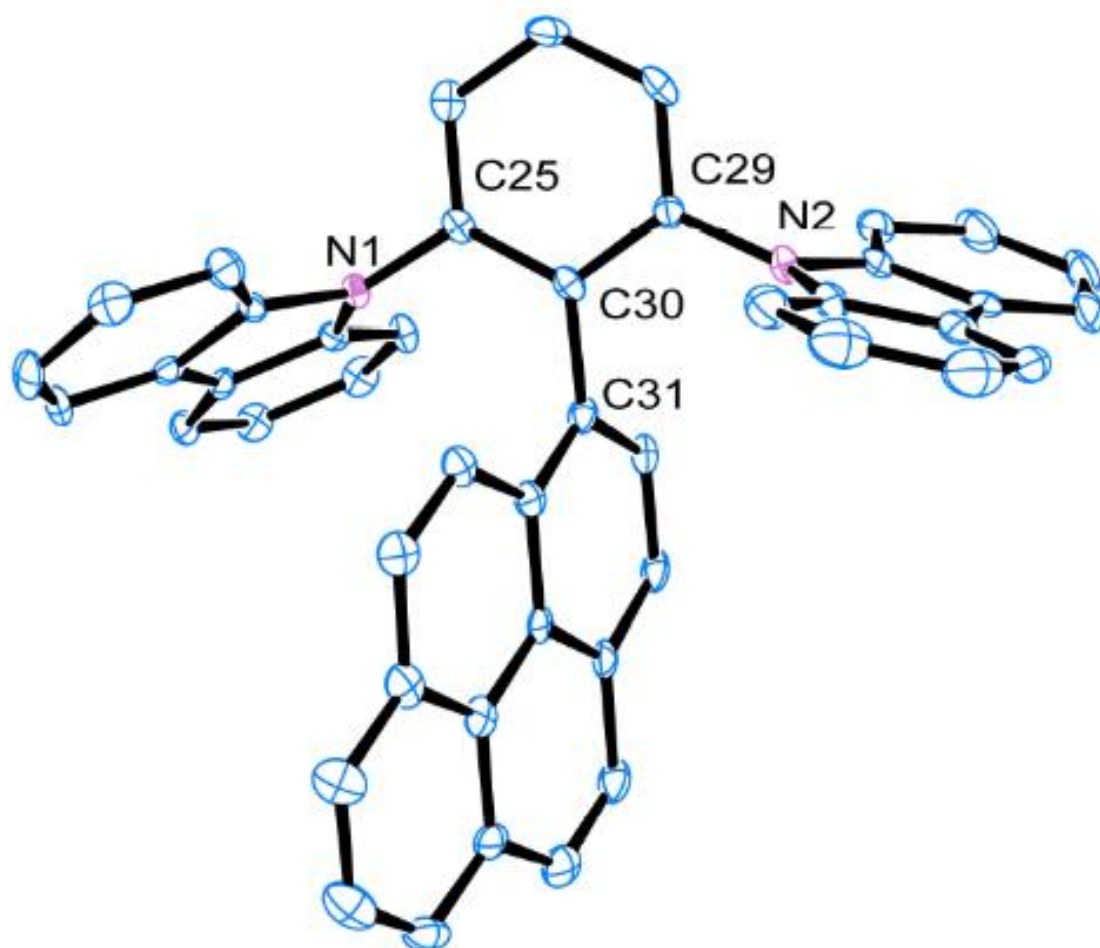
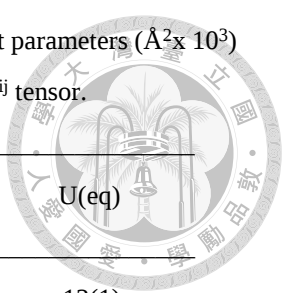


Table 1. Crystal data and experimental details for ic21266.



Crystal data		
Empirical formula	C ₄₆ H ₂₈ N ₂	
Formula weight	608.70	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 14.9970(10) Å	α = 90°.
	b = 13.6302(8) Å	β = 107.941(3)°.
	c = 15.8210(10) Å	γ = 90°.
Volume	3076.8(3) Å ³	
Z	4	
F(000)	1272	
Density (calculated)	1.314 Mg/m ³	
Wavelength	0.71073 Å	
Cell parameters reflections used	9934	
Theta range for Cell parameters	2.22 to 29.35°.	
Absorption coefficient	0.076 mm ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Crystal size	0.15 x 0.15 x 0.10 mm ³	
Data collection		
Diffractometer	Bruker D8 VENTURE	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.8580	
No. of measured reflections	63428	
No. of independent reflections	7071 [R(int) = 0.1002]	
No. of observed [I>2_igma(I)]	5910	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Theta range for data collection	2.016 to 27.500°.	
Refinement		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1110, wR2 = 0.2369	
R indices (all data)	R1 = 0.1313, wR2 = 0.2465	
Goodness-of-fit on F ²	1.294	
No. of reflections	7071	
No. of parameters	433	
No. of restraints	0	
Largest diff. peak and hole	0.458 and -0.423 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ic21266. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.



	x	y	z	$U(\text{eq})$
N(1)	2165(2)	5853(2)	6610(2)	12(1)
N(2)	1383(2)	8858(2)	4823(2)	18(1)
C(1)	1917(2)	4981(2)	6138(2)	13(1)
C(2)	1208(2)	4805(2)	5346(2)	15(1)
C(3)	1080(3)	3848(3)	5034(2)	19(1)
C(4)	1656(3)	3085(3)	5490(2)	18(1)
C(5)	2366(2)	3265(2)	6270(2)	16(1)
C(6)	2501(2)	4219(2)	6607(2)	13(1)
C(7)	3136(2)	4662(2)	7399(2)	12(1)
C(8)	3889(2)	4307(3)	8093(2)	16(1)
C(9)	4343(3)	4937(3)	8769(2)	20(1)
C(10)	4047(3)	5906(3)	8778(2)	21(1)
C(11)	3313(2)	6277(3)	8097(2)	18(1)
C(12)	2877(2)	5652(2)	7394(2)	13(1)
C(13)	730(3)	9007(3)	3994(2)	20(1)
C(14)	-84(3)	8496(3)	3586(2)	24(1)
C(15)	-633(3)	8809(3)	2758(3)	31(1)
C(16)	-348(3)	9619(3)	2338(3)	35(1)
C(17)	469(3)	10120(3)	2744(3)	30(1)
C(18)	1015(3)	9841(3)	3596(3)	23(1)
C(19)	1845(3)	10224(3)	4238(3)	24(1)
C(20)	2410(3)	11053(3)	4269(3)	28(1)
C(21)	3129(3)	11239(3)	5022(3)	36(1)
C(22)	3322(3)	10631(3)	5768(3)	32(1)
C(23)	2777(3)	9798(3)	5755(3)	25(1)
C(24)	2049(3)	9610(2)	4986(3)	19(1)
C(25)	1683(2)	6764(2)	6385(2)	12(1)
C(26)	1111(2)	7064(2)	6878(2)	15(1)
C(27)	610(3)	7926(3)	6671(2)	19(1)
C(28)	688(2)	8497(3)	5974(2)	19(1)
C(29)	1268(2)	8208(2)	5491(2)	14(1)

C(30)	1779(2)	7325(2)	5674(2)	13(1)
C(31)	2370(2)	7000(2)	5113(2)	15(1)
C(32)	1949(2)	6734(2)	4231(2)	16(1)
C(33)	2459(3)	6396(3)	3700(2)	19(1)
C(34)	3445(3)	6321(2)	4040(2)	17(1)
C(35)	3888(2)	6592(2)	4939(2)	14(1)
C(36)	3345(2)	6945(2)	5472(2)	15(1)
C(37)	3847(2)	7213(2)	6378(2)	16(1)
C(38)	4778(3)	7086(3)	6720(3)	20(1)
C(39)	5342(2)	6711(3)	6211(3)	19(1)
C(40)	4883(2)	6489(2)	5308(2)	17(1)
C(41)	4007(3)	5975(3)	3514(2)	22(1)
C(42)	4936(3)	5883(3)	3862(3)	22(1)
C(43)	5419(3)	6123(3)	4767(2)	18(1)
C(44)	6380(3)	5983(3)	5146(3)	23(1)
C(45)	6816(3)	6205(3)	6038(3)	27(1)
C(46)	6309(3)	6567(3)	6561(3)	24(1)

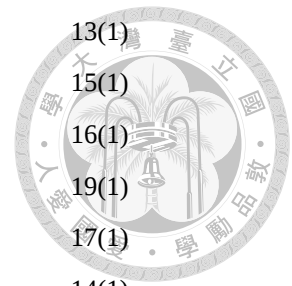


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for ic21266.

N(1)-C(1)	1.392(4)
N(1)-C(12)	1.393(4)
N(1)-C(25)	1.426(4)
N(2)-C(13)	1.389(5)
N(2)-C(24)	1.398(5)
N(2)-C(29)	1.430(4)
C(1)-C(2)	1.391(5)
C(1)-C(6)	1.413(5)
C(2)-C(3)	1.387(5)
C(3)-C(4)	1.401(5)
C(4)-C(5)	1.381(5)
C(5)-C(6)	1.396(5)
C(6)-C(7)	1.452(5)
C(7)-C(8)	1.397(5)
C(7)-C(12)	1.404(5)
C(8)-C(9)	1.377(5)
C(9)-C(10)	1.394(5)
C(10)-C(11)	1.377(5)
C(11)-C(12)	1.393(5)
C(13)-C(14)	1.382(6)
C(13)-C(18)	1.428(5)
C(14)-C(15)	1.382(5)
C(15)-C(16)	1.420(7)
C(16)-C(17)	1.377(7)
C(17)-C(18)	1.397(6)
C(18)-C(19)	1.440(6)
C(19)-C(24)	1.404(5)
C(19)-C(20)	1.405(6)
C(20)-C(21)	1.361(7)
C(21)-C(22)	1.397(7)
C(22)-C(23)	1.395(6)
C(23)-C(24)	1.385(6)
C(25)-C(26)	1.386(5)
C(25)-C(30)	1.405(5)



C(26)-C(27)	1.379(5)
C(27)-C(28)	1.384(5)
C(28)-C(29)	1.379(5)
C(29)-C(30)	1.408(5)
C(30)-C(31)	1.500(5)
C(31)-C(32)	1.391(5)
C(31)-C(36)	1.398(5)
C(32)-C(33)	1.378(5)
C(33)-C(34)	1.413(5)
C(34)-C(35)	1.420(5)
C(34)-C(41)	1.433(5)
C(35)-C(36)	1.425(5)
C(35)-C(40)	1.432(5)
C(36)-C(37)	1.446(5)
C(37)-C(38)	1.344(5)
C(38)-C(39)	1.430(5)
C(39)-C(46)	1.398(5)
C(39)-C(40)	1.414(5)
C(40)-C(43)	1.433(5)
C(41)-C(42)	1.337(6)
C(42)-C(43)	1.430(5)
C(43)-C(44)	1.392(5)
C(44)-C(45)	1.394(6)
C(45)-C(46)	1.377(6)

C(1)-N(1)-C(12)	108.4(3)
C(1)-N(1)-C(25)	125.4(3)
C(12)-N(1)-C(25)	125.8(3)
C(13)-N(2)-C(24)	108.9(3)
C(13)-N(2)-C(29)	125.3(3)
C(24)-N(2)-C(29)	124.1(3)
C(2)-C(1)-N(1)	129.4(3)
C(2)-C(1)-C(6)	121.6(3)
N(1)-C(1)-C(6)	109.1(3)
C(3)-C(2)-C(1)	117.8(3)
C(2)-C(3)-C(4)	121.3(3)



C(5)-C(4)-C(3)	120.8(3)
C(4)-C(5)-C(6)	119.2(3)
C(5)-C(6)-C(1)	119.4(3)
C(5)-C(6)-C(7)	134.1(3)
C(1)-C(6)-C(7)	106.4(3)
C(8)-C(7)-C(12)	119.5(3)
C(8)-C(7)-C(6)	133.7(3)
C(12)-C(7)-C(6)	106.8(3)
C(9)-C(8)-C(7)	118.7(3)
C(8)-C(9)-C(10)	121.1(3)
C(11)-C(10)-C(9)	121.3(3)
C(10)-C(11)-C(12)	117.7(3)
N(1)-C(12)-C(11)	129.3(3)
N(1)-C(12)-C(7)	109.2(3)
C(11)-C(12)-C(7)	121.5(3)
C(14)-C(13)-N(2)	129.3(3)
C(14)-C(13)-C(18)	122.5(4)
N(2)-C(13)-C(18)	108.3(3)
C(13)-C(14)-C(15)	118.0(4)
C(14)-C(15)-C(16)	120.5(4)
C(17)-C(16)-C(15)	121.3(4)
C(16)-C(17)-C(18)	119.2(4)
C(17)-C(18)-C(13)	118.4(4)
C(17)-C(18)-C(19)	134.8(4)
C(13)-C(18)-C(19)	106.7(3)
C(24)-C(19)-C(20)	118.5(4)
C(24)-C(19)-C(18)	107.2(3)
C(20)-C(19)-C(18)	134.2(4)
C(21)-C(20)-C(19)	119.1(4)
C(20)-C(21)-C(22)	122.1(4)
C(23)-C(22)-C(21)	120.1(4)
C(24)-C(23)-C(22)	117.6(4)
C(23)-C(24)-N(2)	128.5(3)
C(23)-C(24)-C(19)	122.6(4)
N(2)-C(24)-C(19)	108.8(3)
C(26)-C(25)-C(30)	121.6(3)



C(26)-C(25)-N(1)	118.1(3)
C(30)-C(25)-N(1)	120.3(3)
C(27)-C(26)-C(25)	120.3(3)
C(26)-C(27)-C(28)	119.6(3)
C(29)-C(28)-C(27)	120.2(3)
C(28)-C(29)-C(30)	121.8(3)
C(28)-C(29)-N(2)	118.2(3)
C(30)-C(29)-N(2)	119.9(3)
C(25)-C(30)-C(29)	116.4(3)
C(25)-C(30)-C(31)	122.5(3)
C(29)-C(30)-C(31)	121.0(3)
C(32)-C(31)-C(36)	119.1(3)
C(32)-C(31)-C(30)	120.2(3)
C(36)-C(31)-C(30)	120.7(3)
C(33)-C(32)-C(31)	122.3(3)
C(32)-C(33)-C(34)	120.3(3)
C(33)-C(34)-C(35)	118.3(3)
C(33)-C(34)-C(41)	122.4(3)
C(35)-C(34)-C(41)	119.3(3)
C(34)-C(35)-C(36)	120.3(3)
C(34)-C(35)-C(40)	119.3(3)
C(36)-C(35)-C(40)	120.4(3)
C(31)-C(36)-C(35)	119.7(3)
C(31)-C(36)-C(37)	123.3(3)
C(35)-C(36)-C(37)	117.0(3)
C(38)-C(37)-C(36)	121.8(3)
C(37)-C(38)-C(39)	122.7(4)
C(46)-C(39)-C(40)	119.5(3)
C(46)-C(39)-C(38)	123.3(4)
C(40)-C(39)-C(38)	117.2(3)
C(39)-C(40)-C(35)	120.9(3)
C(39)-C(40)-C(43)	119.4(3)
C(35)-C(40)-C(43)	119.7(3)
C(42)-C(41)-C(34)	121.1(4)
C(41)-C(42)-C(43)	122.1(4)
C(44)-C(43)-C(42)	122.5(3)



C(44)-C(43)-C(40)	119.1(4)
C(42)-C(43)-C(40)	118.3(3)
C(43)-C(44)-C(45)	120.5(4)
C(46)-C(45)-C(44)	120.8(4)
C(45)-C(46)-C(39)	120.7(4)

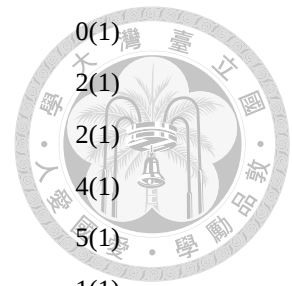


Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ic21266. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
N(1)	10(1)	11(1)	12(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
N(2)	21(2)	12(1)	21(2)	5(1)	8(1)	5(1)
C(1)	12(2)	10(2)	18(2)	1(1)	7(1)	-2(1)
C(2)	14(2)	11(2)	18(2)	3(1)	1(1)	0(1)
C(3)	19(2)	21(2)	16(2)	-2(1)	2(1)	-6(1)
C(4)	24(2)	13(2)	18(2)	-4(1)	6(2)	-3(1)
C(5)	21(2)	9(2)	18(2)	2(1)	7(1)	3(1)
C(6)	16(2)	11(2)	12(2)	2(1)	6(1)	0(1)
C(7)	13(2)	13(2)	14(2)	1(1)	8(1)	-1(1)
C(8)	16(2)	14(2)	17(2)	5(1)	2(1)	4(1)
C(9)	16(2)	25(2)	14(2)	5(1)	-4(1)	0(1)
C(10)	20(2)	24(2)	16(2)	-5(1)	3(2)	-4(1)
C(11)	19(2)	14(2)	20(2)	-1(1)	5(1)	1(1)
C(12)	8(2)	16(2)	16(2)	5(1)	4(1)	2(1)
C(13)	28(2)	16(2)	21(2)	4(1)	14(2)	12(1)
C(14)	28(2)	29(2)	18(2)	4(2)	10(2)	13(2)
C(15)	28(2)	38(2)	23(2)	3(2)	3(2)	17(2)
C(16)	51(3)	37(2)	18(2)	10(2)	10(2)	31(2)
C(17)	53(3)	19(2)	25(2)	8(2)	21(2)	21(2)
C(18)	34(2)	16(2)	28(2)	6(2)	23(2)	14(2)
C(19)	39(2)	11(2)	33(2)	1(2)	25(2)	9(2)
C(20)	44(2)	11(2)	42(2)	7(2)	33(2)	8(2)
C(21)	42(3)	19(2)	60(3)	-4(2)	32(2)	-4(2)
C(22)	32(2)	23(2)	46(3)	-10(2)	18(2)	-5(2)
C(23)	24(2)	20(2)	32(2)	1(2)	12(2)	2(2)
C(24)	27(2)	8(2)	28(2)	1(1)	15(2)	4(1)
C(25)	8(2)	10(2)	15(2)	-3(1)	0(1)	-3(1)
C(26)	17(2)	11(2)	15(2)	-2(1)	1(1)	-5(1)
C(27)	20(2)	17(2)	24(2)	-4(1)	12(2)	1(1)
C(28)	18(2)	11(2)	26(2)	0(1)	5(2)	6(1)
C(29)	13(2)	13(2)	14(2)	2(1)	4(1)	1(1)

C(30)	9(2)	13(2)	15(2)	-1(1)	0(1)	0(1)
C(31)	22(2)	13(2)	10(2)	0(1)	4(1)	2(1)
C(32)	19(2)	14(2)	13(2)	4(1)	1(1)	2(1)
C(33)	31(2)	16(2)	8(2)	1(1)	4(1)	4(1)
C(34)	26(2)	10(2)	15(2)	5(1)	7(1)	5(1)
C(35)	20(2)	6(1)	18(2)	5(1)	8(1)	1(1)
C(36)	20(2)	7(2)	19(2)	2(1)	8(1)	1(1)
C(37)	14(2)	14(2)	19(2)	1(1)	3(1)	-1(1)
C(38)	20(2)	15(2)	22(2)	-1(1)	5(2)	-4(1)
C(39)	18(2)	11(2)	25(2)	1(1)	5(2)	-4(1)
C(40)	22(2)	6(2)	23(2)	3(1)	8(2)	-2(1)
C(41)	33(2)	20(2)	11(2)	2(1)	7(2)	4(2)
C(42)	30(2)	13(2)	28(2)	3(2)	15(2)	-2(1)
C(43)	24(2)	11(2)	24(2)	5(1)	14(2)	1(1)
C(44)	23(2)	15(2)	37(2)	1(2)	19(2)	0(1)
C(45)	16(2)	20(2)	42(2)	-4(2)	5(2)	-2(2)
C(46)	17(2)	23(2)	29(2)	-7(2)	4(2)	-6(2)



化合物 T-CbzP 之 ORTEP 圖

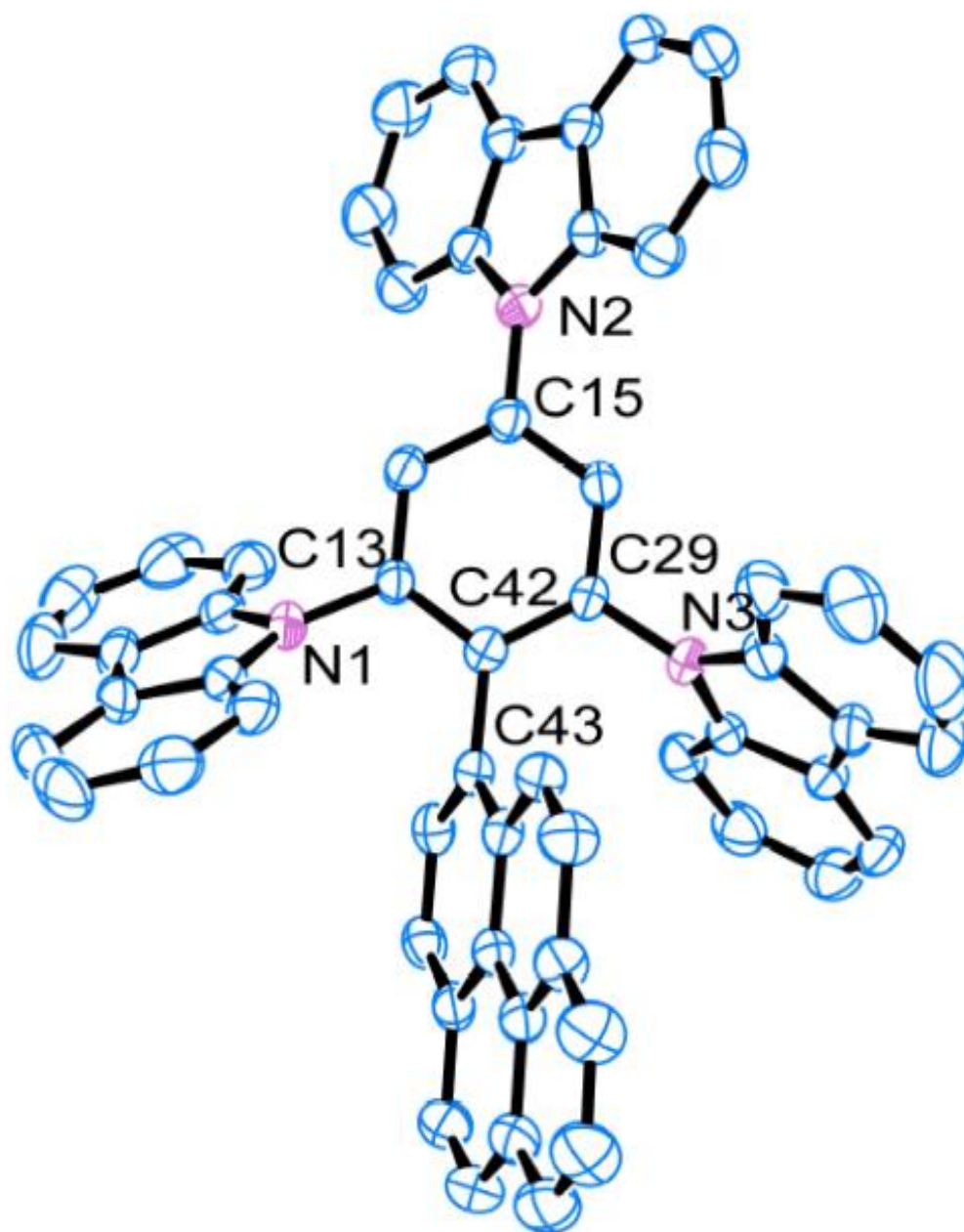
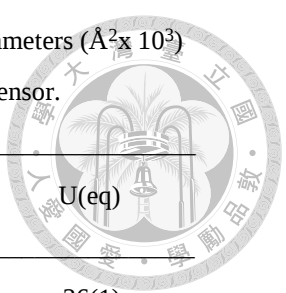


Table 1. Crystal data and structure refinement for d23965.

Identification code	d23965	
Empirical formula	C ₁₂₃ H ₇₈ N ₆	
Formula weight	1639.91	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 9.7694(4) Å b = 12.0960(6) Å c = 18.4523(10) Å	$\alpha = 88.783(2)^\circ$. $\beta = 85.964(2)^\circ$. $\gamma = 87.705(2)^\circ$.
Volume	2173.00(18) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.253 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.073 mm ⁻¹	
F(000)	858	
Crystal size	0.78 x 0.07 x 0.02 mm ³	
Theta range for data collection	2.00 to 25.20°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	53282	
Independent reflections	7773 [R(int) = 0.0877]	
Completeness to theta = 25.20°	99.3 %	
Absorption correction	multi-scan	
Max. and min. transmission	0.9985 and 0.9454	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7773 / 1 / 566	
Goodness-of-fit on F ²	1.027	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0726, wR2 = 0.1773	
R indices (all data)	R1 = 0.1045, wR2 = 0.2007	
Largest diff. peak and hole	1.117 and -0.554 e.Å ⁻³	



Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for d23965. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.



	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	4839(3)	308(2)	8384(2)	36(1)
C(2)	3447(4)	264(3)	8573(2)	43(1)
C(3)	3043(4)	-430(3)	9150(2)	56(1)
C(4)	4006(5)	-1066(3)	9521(2)	63(1)
C(5)	5372(5)	-1046(3)	9319(2)	59(1)
C(6)	5819(4)	-358(3)	8738(2)	44(1)
C(7)	7150(4)	-143(3)	8383(2)	44(1)
C(8)	8492(4)	-557(3)	8467(2)	63(1)
C(9)	9559(4)	-174(4)	8025(3)	67(1)
C(10)	9324(4)	638(3)	7495(2)	57(1)
C(11)	8019(3)	1073(3)	7394(2)	44(1)
C(12)	6940(3)	659(3)	7839(2)	37(1)
C(13)	4923(3)	1640(2)	7311(2)	30(1)
C(14)	5110(3)	1329(2)	6592(2)	32(1)
C(15)	4566(3)	1977(2)	6045(2)	30(1)
C(16)	6073(3)	1337(2)	4976(2)	33(1)
C(17)	7345(3)	1212(3)	5268(2)	41(1)
C(18)	8464(4)	914(3)	4807(2)	51(1)
C(19)	8334(4)	744(3)	4072(2)	53(1)
C(20)	7076(4)	870(3)	3778(2)	45(1)
C(21)	5925(3)	1181(2)	4234(2)	35(1)
C(22)	4504(3)	1437(2)	4109(2)	34(1)
C(23)	3761(4)	1437(3)	3491(2)	40(1)
C(24)	2381(4)	1721(3)	3554(2)	46(1)
C(25)	1740(3)	2017(3)	4222(2)	45(1)
C(26)	2444(3)	2023(3)	4843(2)	39(1)
C(27)	3834(3)	1739(2)	4780(2)	32(1)
C(28)	3826(3)	2951(2)	6230(2)	30(1)
C(29)	3610(3)	3239(2)	6951(2)	29(1)
C(30)	1489(3)	4479(3)	6974(2)	37(1)
C(31)	545(4)	3803(3)	6703(2)	49(1)

C(32)	-785(4)	4237(4)	6653(2)	65(1)
C(33)	-1146(4)	5319(4)	6866(2)	68(1)
C(34)	-199(4)	5982(3)	7127(2)	57(1)
C(35)	1142(3)	5576(3)	7183(2)	41(1)
C(36)	2358(3)	6036(3)	7429(2)	37(1)
C(37)	2670(4)	7073(3)	7683(2)	49(1)
C(38)	3983(4)	7252(3)	7854(2)	53(1)
C(39)	5009(4)	6430(3)	7776(2)	48(1)
C(40)	4739(3)	5384(3)	7533(2)	38(1)
C(41)	3400(3)	5203(2)	7373(2)	33(1)
C(42)	4152(3)	2601(2)	7520(2)	30(1)
C(43)	3941(3)	2934(2)	8296(2)	30(1)
C(44)	2624(3)	2999(2)	8656(2)	29(1)
C(45)	1411(3)	2691(3)	8321(2)	36(1)
C(46)	155(3)	2739(3)	8680(2)	41(1)
C(47)	-32(3)	3110(3)	9412(2)	39(1)
C(48)	1141(3)	3414(2)	9763(2)	35(1)
C(49)	2466(3)	3348(2)	9388(2)	30(1)
C(50)	3628(3)	3621(2)	9757(2)	33(1)
C(51)	4918(3)	3521(3)	9389(2)	36(1)
C(52)	5079(3)	3179(2)	8672(2)	34(1)
C(53)	3442(3)	3980(3)	10493(2)	41(1)
C(54)	2177(4)	4068(3)	10841(2)	46(1)
C(55)	974(3)	3783(3)	10491(2)	41(1)
C(56)	-346(4)	3858(3)	10835(2)	54(1)
C(57)	-1473(4)	3558(4)	10491(2)	57(1)
C(58)	-1315(4)	3178(3)	9790(2)	52(1)
C(59)	7682(14)	4189(13)	4802(8)	154(6)
C(60)	6365(7)	4605(6)	4944(4)	116(2)
C(61)	5403(6)	4262(5)	4469(3)	101(2)
C(62)	4189(6)	4626(5)	4536(3)	89(2)
N(1)	5536(3)	938(2)	7843(1)	34(1)
N(2)	4796(2)	1670(2)	5313(1)	32(1)
N(3)	2857(2)	4251(2)	7108(1)	33(1)

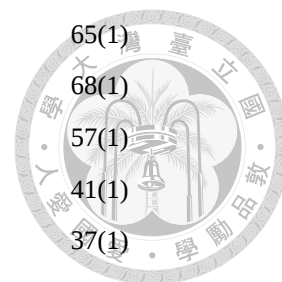


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for d23965.

C(1)-C(2)	1.382(5)
C(1)-N(1)	1.399(4)
C(1)-C(6)	1.412(4)
C(2)-C(3)	1.387(5)
C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(4)	1.398(6)
C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.361(6)
C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.400(5)
C(5)-H(5)	0.9500
C(6)-C(7)	1.445(5)
C(7)-C(12)	1.401(5)
C(7)-C(8)	1.402(5)
C(8)-C(9)	1.366(6)
C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(10)	1.396(6)
C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(11)	1.383(5)
C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-C(12)	1.393(5)
C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-N(1)	1.398(4)
C(13)-C(14)	1.384(4)
C(13)-C(42)	1.405(4)
C(13)-N(1)	1.431(4)
C(14)-C(15)	1.387(4)
C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-C(28)	1.394(4)
C(15)-N(2)	1.410(4)
C(16)-C(17)	1.391(4)
C(16)-C(21)	1.403(4)
C(16)-N(2)	1.402(4)
C(17)-C(18)	1.378(5)



C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-C(19)	1.391(5)
C(18)-H(18)	0.9500
C(19)-C(20)	1.379(5)
C(19)-H(19)	0.9500
C(20)-C(21)	1.401(4)
C(20)-H(20)	0.9500
C(21)-C(22)	1.444(4)
C(22)-C(23)	1.394(4)
C(22)-C(27)	1.408(4)
C(23)-C(24)	1.376(5)
C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(25)	1.391(5)
C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-C(26)	1.378(5)
C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-C(27)	1.384(4)
C(26)-H(26)	0.9500
C(27)-N(2)	1.406(4)
C(28)-C(29)	1.382(4)
C(28)-H(28)	0.9500
C(29)-C(42)	1.411(4)
C(29)-N(3)	1.427(4)
C(30)-C(31)	1.382(5)
C(30)-N(3)	1.392(4)
C(30)-C(35)	1.412(4)
C(31)-C(32)	1.389(5)
C(31)-H(31)	0.9500
C(32)-C(33)	1.398(6)
C(32)-H(32)	0.9500
C(33)-C(34)	1.368(6)
C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.391(5)
C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(36)	1.437(5)
C(36)-C(37)	1.401(5)



C(36)-C(41)	1.403(4)
C(37)-C(38)	1.369(5)
C(37)-H(37)	0.9500
C(38)-C(39)	1.386(5)
C(38)-H(38)	0.9500
C(39)-C(40)	1.392(5)
C(39)-H(39)	0.9500
C(40)-C(41)	1.388(4)
C(40)-H(40)	0.9500
C(41)-N(3)	1.399(4)
C(42)-C(43)	1.494(4)
C(43)-C(52)	1.396(4)
C(43)-C(44)	1.406(4)
C(44)-C(49)	1.421(4)
C(44)-C(45)	1.440(4)
C(45)-C(46)	1.352(4)
C(45)-H(45)	0.9500
C(46)-C(47)	1.429(4)
C(46)-H(46)	0.9500
C(47)-C(58)	1.391(4)
C(47)-C(48)	1.420(4)
C(48)-C(55)	1.421(4)
C(48)-C(49)	1.424(4)
C(49)-C(50)	1.417(4)
C(50)-C(51)	1.390(4)
C(50)-C(53)	1.432(4)
C(51)-C(52)	1.392(4)
C(51)-H(51)	0.9500
C(52)-H(52)	0.9500
C(53)-C(54)	1.353(5)
C(53)-H(53)	0.9500
C(54)-C(55)	1.438(5)
C(54)-H(54)	0.9500
C(55)-C(56)	1.397(5)
C(56)-C(57)	1.373(5)
C(56)-H(56)	0.9500



C(57)-C(58)	1.378(5)
C(57)-H(57)	0.9500
C(58)-H(58)	0.9500
C(59)-C(60)	1.372(12)
C(59)-H(60')	0.4825
C(59)-H(59A)	0.9800
C(59)-H(59B)	0.9800
C(59)-H(59C)	0.9800
C(60)-C(61)	1.409(8)
C(60)-C(62)#1	1.416(8)
C(60)-H(60')	0.8970
C(61)-C(62)	1.248(7)
C(61)-H(61)	0.9500
C(62)-C(60)#1	1.416(8)
C(62)-H(62)	0.9500

C(2)-C(1)-N(1)	129.8(3)
C(2)-C(1)-C(6)	122.0(3)
N(1)-C(1)-C(6)	108.1(3)
C(1)-C(2)-C(3)	117.3(3)
C(1)-C(2)-H(2)	121.3
C(3)-C(2)-H(2)	121.3
C(2)-C(3)-C(4)	121.2(4)
C(2)-C(3)-H(3)	119.4
C(4)-C(3)-H(3)	119.4
C(5)-C(4)-C(3)	121.3(4)
C(5)-C(4)-H(4)	119.4
C(3)-C(4)-H(4)	119.4
C(4)-C(5)-C(6)	119.2(4)
C(4)-C(5)-H(5)	120.4
C(6)-C(5)-H(5)	120.4
C(5)-C(6)-C(1)	118.9(4)
C(5)-C(6)-C(7)	133.7(3)
C(1)-C(6)-C(7)	107.3(3)
C(12)-C(7)-C(8)	118.5(4)
C(12)-C(7)-C(6)	106.9(3)



C(8)-C(7)-C(6)	134.6(4)
C(9)-C(8)-C(7)	120.0(4)
C(9)-C(8)-H(8)	120.0
C(7)-C(8)-H(8)	120.0
C(8)-C(9)-C(10)	120.4(4)
C(8)-C(9)-H(9)	119.8
C(10)-C(9)-H(9)	119.8
C(11)-C(10)-C(9)	121.7(4)
C(11)-C(10)-H(10)	119.2
C(9)-C(10)-H(10)	119.2
C(10)-C(11)-C(12)	117.3(4)
C(10)-C(11)-H(11)	121.4
C(12)-C(11)-H(11)	121.4
C(11)-C(12)-N(1)	128.8(3)
C(11)-C(12)-C(7)	122.2(3)
N(1)-C(12)-C(7)	108.9(3)
C(14)-C(13)-C(42)	121.9(3)
C(14)-C(13)-N(1)	117.5(2)
C(42)-C(13)-N(1)	120.6(3)
C(13)-C(14)-C(15)	120.8(3)
C(13)-C(14)-H(14)	119.6
C(15)-C(14)-H(14)	119.6
C(14)-C(15)-C(28)	119.0(3)
C(14)-C(15)-N(2)	120.3(3)
C(28)-C(15)-N(2)	120.7(3)
C(17)-C(16)-C(21)	121.5(3)
C(17)-C(16)-N(2)	129.4(3)
C(21)-C(16)-N(2)	109.0(3)
C(18)-C(17)-C(16)	117.9(3)
C(18)-C(17)-H(17)	121.1
C(16)-C(17)-H(17)	121.1
C(17)-C(18)-C(19)	121.4(3)
C(17)-C(18)-H(18)	119.3
C(19)-C(18)-H(18)	119.3
C(20)-C(19)-C(18)	121.0(3)
C(20)-C(19)-H(19)	119.5



C(18)-C(19)-H(19)	119.5
C(19)-C(20)-C(21)	118.7(3)
C(19)-C(20)-H(20)	120.7
C(21)-C(20)-H(20)	120.7
C(20)-C(21)-C(16)	119.5(3)
C(20)-C(21)-C(22)	133.4(3)
C(16)-C(21)-C(22)	107.1(3)
C(23)-C(22)-C(27)	119.5(3)
C(23)-C(22)-C(21)	133.2(3)
C(27)-C(22)-C(21)	107.3(3)
C(24)-C(23)-C(22)	119.1(3)
C(24)-C(23)-H(23)	120.5
C(22)-C(23)-H(23)	120.5
C(23)-C(24)-C(25)	120.4(3)
C(23)-C(24)-H(24)	119.8
C(25)-C(24)-H(24)	119.8
C(26)-C(25)-C(24)	122.0(3)
C(26)-C(25)-H(25)	119.0
C(24)-C(25)-H(25)	119.0
C(25)-C(26)-C(27)	117.6(3)
C(25)-C(26)-H(26)	121.2
C(27)-C(26)-H(26)	121.2
C(26)-C(27)-C(22)	121.4(3)
C(26)-C(27)-N(2)	130.1(3)
C(22)-C(27)-N(2)	108.5(3)
C(29)-C(28)-C(15)	119.9(3)
C(29)-C(28)-H(28)	120.1
C(15)-C(28)-H(28)	120.1
C(28)-C(29)-C(42)	122.6(3)
C(28)-C(29)-N(3)	117.5(2)
C(42)-C(29)-N(3)	119.9(3)
C(31)-C(30)-N(3)	129.7(3)
C(31)-C(30)-C(35)	122.1(3)
N(3)-C(30)-C(35)	108.2(3)
C(30)-C(31)-C(32)	117.5(4)
C(30)-C(31)-H(31)	121.3



C(32)-C(31)-H(31)	121.3
C(31)-C(32)-C(33)	121.0(4)
C(31)-C(32)-H(32)	119.5
C(33)-C(32)-H(32)	119.5
C(34)-C(33)-C(32)	121.0(4)
C(34)-C(33)-H(33)	119.5
C(32)-C(33)-H(33)	119.5
C(33)-C(34)-C(35)	119.6(4)
C(33)-C(34)-H(34)	120.2
C(35)-C(34)-H(34)	120.2
C(34)-C(35)-C(30)	118.9(3)
C(34)-C(35)-C(36)	133.7(3)
C(30)-C(35)-C(36)	107.4(3)
C(37)-C(36)-C(41)	118.8(3)
C(37)-C(36)-C(35)	134.3(3)
C(41)-C(36)-C(35)	107.0(3)
C(38)-C(37)-C(36)	119.2(3)
C(38)-C(37)-H(37)	120.4
C(36)-C(37)-H(37)	120.4
C(37)-C(38)-C(39)	121.3(3)
C(37)-C(38)-H(38)	119.4
C(39)-C(38)-H(38)	119.4
C(38)-C(39)-C(40)	121.3(3)
C(38)-C(39)-H(39)	119.3
C(40)-C(39)-H(39)	119.3
C(41)-C(40)-C(39)	117.1(3)
C(41)-C(40)-H(40)	121.5
C(39)-C(40)-H(40)	121.5
C(40)-C(41)-N(3)	128.9(3)
C(40)-C(41)-C(36)	122.3(3)
N(3)-C(41)-C(36)	108.7(3)
C(13)-C(42)-C(29)	115.9(3)
C(13)-C(42)-C(43)	122.0(3)
C(29)-C(42)-C(43)	122.2(3)
C(52)-C(43)-C(44)	119.4(3)
C(52)-C(43)-C(42)	119.2(3)



C(44)-C(43)-C(42)	121.4(3)
C(43)-C(44)-C(49)	119.6(3)
C(43)-C(44)-C(45)	122.8(3)
C(49)-C(44)-C(45)	117.6(3)
C(46)-C(45)-C(44)	122.0(3)
C(46)-C(45)-H(45)	119.0
C(44)-C(45)-H(45)	119.0
C(45)-C(46)-C(47)	121.3(3)
C(45)-C(46)-H(46)	119.3
C(47)-C(46)-H(46)	119.3
C(58)-C(47)-C(48)	119.2(3)
C(58)-C(47)-C(46)	122.5(3)
C(48)-C(47)-C(46)	118.4(3)
C(47)-C(48)-C(55)	119.1(3)
C(47)-C(48)-C(49)	120.3(3)
C(55)-C(48)-C(49)	120.6(3)
C(50)-C(49)-C(44)	120.3(3)
C(50)-C(49)-C(48)	119.3(3)
C(44)-C(49)-C(48)	120.4(3)
C(51)-C(50)-C(49)	118.5(3)
C(51)-C(50)-C(53)	122.2(3)
C(49)-C(50)-C(53)	119.3(3)
C(50)-C(51)-C(52)	121.4(3)
C(50)-C(51)-H(51)	119.3
C(52)-C(51)-H(51)	119.3
C(51)-C(52)-C(43)	120.7(3)
C(51)-C(52)-H(52)	119.6
C(43)-C(52)-H(52)	119.6
C(54)-C(53)-C(50)	121.2(3)
C(54)-C(53)-H(53)	119.4
C(50)-C(53)-H(53)	119.4
C(53)-C(54)-C(55)	121.3(3)
C(53)-C(54)-H(54)	119.3
C(55)-C(54)-H(54)	119.3
C(56)-C(55)-C(48)	118.9(3)
C(56)-C(55)-C(54)	122.8(3)



C(48)-C(55)-C(54)	118.3(3)
C(57)-C(56)-C(55)	121.5(3)
C(57)-C(56)-H(56)	119.3
C(55)-C(56)-H(56)	119.3
C(56)-C(57)-C(58)	119.9(3)
C(56)-C(57)-H(57)	120.0
C(58)-C(57)-H(57)	120.0
C(57)-C(58)-C(47)	121.4(3)
C(57)-C(58)-H(58)	119.3
C(47)-C(58)-H(58)	119.3
C(60)-C(59)-H(60')	7.9
C(60)-C(59)-H(59A)	109.3
H(60')-C(59)-H(59A)	112.5
C(60)-C(59)-H(59B)	110.5
H(60')-C(59)-H(59B)	114.8
H(59A)-C(59)-H(59B)	109.5
C(60)-C(59)-H(59C)	108.6
H(60')-C(59)-H(59C)	100.7
H(59A)-C(59)-H(59C)	109.5
H(59B)-C(59)-H(59C)	109.5
C(59)-C(60)-C(61)	115.2(9)
C(59)-C(60)-C(62)#1	131.0(9)
C(61)-C(60)-C(62)#1	113.7(6)
C(59)-C(60)-H(60')	4.3
C(61)-C(60)-H(60')	118.2
C(62)#1-C(60)-H(60')	128.1
C(62)-C(61)-C(60)	120.1(6)
C(62)-C(61)-H(61)	119.9
C(60)-C(61)-H(61)	119.9
C(61)-C(62)-C(60)#1	126.2(6)
C(61)-C(62)-H(62)	116.9
C(60)#1-C(62)-H(62)	116.9
C(12)-N(1)-C(1)	108.7(3)
C(12)-N(1)-C(13)	124.5(3)
C(1)-N(1)-C(13)	126.3(3)
C(16)-N(2)-C(27)	108.2(2)



C(16)-N(2)-C(15)	125.1(2)
C(27)-N(2)-C(15)	126.5(2)
C(30)-N(3)-C(41)	108.8(2)
C(30)-N(3)-C(29)	125.6(3)
C(41)-N(3)-C(29)	125.5(2)



Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+1,-z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for d23965. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	54(2)	24(2)	31(2)	-2(1)	-5(1)	0(1)
C(2)	57(2)	30(2)	43(2)	0(1)	2(2)	-4(2)
C(3)	77(3)	41(2)	49(2)	-2(2)	9(2)	-16(2)
C(4)	109(4)	41(2)	41(2)	14(2)	-12(2)	-23(2)
C(5)	98(3)	36(2)	47(2)	9(2)	-28(2)	-10(2)
C(6)	72(2)	26(2)	36(2)	-1(1)	-20(2)	3(2)
C(7)	57(2)	28(2)	49(2)	-7(2)	-23(2)	7(2)
C(8)	70(3)	44(2)	78(3)	-7(2)	-42(2)	15(2)
C(9)	48(2)	60(3)	97(3)	-21(2)	-32(2)	13(2)
C(10)	42(2)	62(3)	70(3)	-27(2)	-14(2)	4(2)
C(11)	42(2)	46(2)	44(2)	-9(2)	-8(2)	2(2)
C(12)	41(2)	33(2)	38(2)	-10(1)	-11(1)	7(1)
C(13)	33(2)	24(2)	31(2)	4(1)	-1(1)	2(1)
C(14)	34(2)	26(2)	36(2)	-1(1)	-1(1)	4(1)
C(15)	32(2)	27(2)	30(2)	1(1)	1(1)	0(1)
C(16)	39(2)	25(2)	34(2)	0(1)	3(1)	3(1)
C(17)	39(2)	46(2)	38(2)	1(2)	-1(1)	4(2)
C(18)	39(2)	59(2)	54(2)	2(2)	3(2)	11(2)
C(19)	47(2)	59(2)	51(2)	-2(2)	14(2)	9(2)
C(20)	54(2)	44(2)	35(2)	-2(2)	8(2)	4(2)
C(21)	44(2)	28(2)	32(2)	2(1)	1(1)	1(1)
C(22)	46(2)	23(2)	32(2)	1(1)	-1(1)	1(1)
C(23)	61(2)	29(2)	31(2)	2(1)	-5(2)	2(2)
C(24)	60(2)	37(2)	42(2)	2(2)	-19(2)	0(2)
C(25)	40(2)	42(2)	53(2)	2(2)	-11(2)	2(2)
C(26)	39(2)	40(2)	39(2)	-2(1)	-2(1)	0(1)
C(27)	40(2)	25(2)	30(2)	3(1)	-4(1)	0(1)
C(28)	32(2)	29(2)	30(2)	4(1)	-3(1)	3(1)
C(29)	31(2)	23(1)	34(2)	0(1)	-3(1)	4(1)
C(30)	38(2)	40(2)	32(2)	3(1)	-5(1)	7(1)
C(31)	47(2)	49(2)	52(2)	2(2)	-14(2)	2(2)

C(32)	48(2)	76(3)	74(3)	8(2)	-24(2)	-4(2)
C(33)	43(2)	79(3)	80(3)	10(2)	-13(2)	22(2)
C(34)	51(2)	57(2)	62(2)	4(2)	-5(2)	22(2)
C(35)	45(2)	40(2)	36(2)	5(1)	1(1)	16(2)
C(36)	49(2)	31(2)	29(2)	1(1)	3(1)	9(1)
C(37)	74(3)	29(2)	40(2)	-1(1)	7(2)	12(2)
C(38)	80(3)	34(2)	44(2)	-4(2)	0(2)	-9(2)
C(39)	62(2)	42(2)	40(2)	5(2)	-7(2)	-11(2)
C(40)	45(2)	36(2)	32(2)	4(1)	-4(1)	-1(1)
C(41)	46(2)	26(2)	24(2)	4(1)	0(1)	4(1)
C(42)	29(2)	27(2)	33(2)	-1(1)	-1(1)	0(1)
C(43)	33(2)	23(1)	32(2)	1(1)	-3(1)	2(1)
C(44)	30(2)	25(2)	34(2)	0(1)	-4(1)	1(1)
C(45)	37(2)	36(2)	34(2)	-2(1)	-4(1)	-1(1)
C(46)	31(2)	52(2)	41(2)	-6(2)	-7(1)	-5(1)
C(47)	33(2)	44(2)	39(2)	2(2)	0(1)	-1(1)
C(48)	37(2)	33(2)	33(2)	2(1)	-1(1)	2(1)
C(49)	33(2)	27(2)	31(2)	3(1)	-3(1)	0(1)
C(50)	37(2)	29(2)	33(2)	3(1)	-7(1)	1(1)
C(51)	35(2)	34(2)	39(2)	3(1)	-12(1)	-2(1)
C(52)	30(2)	33(2)	38(2)	4(1)	-4(1)	2(1)
C(53)	44(2)	45(2)	35(2)	-4(2)	-9(2)	-2(2)
C(54)	55(2)	52(2)	31(2)	-3(2)	-3(2)	0(2)
C(55)	45(2)	43(2)	33(2)	4(1)	2(1)	4(2)
C(56)	51(2)	68(3)	40(2)	-1(2)	10(2)	6(2)
C(57)	40(2)	79(3)	48(2)	6(2)	11(2)	2(2)
C(58)	35(2)	69(3)	50(2)	1(2)	4(2)	-4(2)
N(1)	40(2)	29(1)	33(1)	3(1)	-3(1)	7(1)
N(2)	34(1)	33(1)	30(1)	-2(1)	0(1)	4(1)
N(3)	36(1)	26(1)	36(1)	-2(1)	-4(1)	7(1)

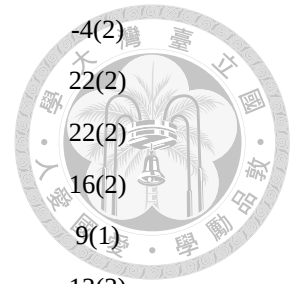


Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for d23965.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	2794	691	8317	52
H(3)	2095	-474	9296	67
H(4)	3701	-1520	9921	76
H(5)	6014	-1493	9569	71
H(8)	8660	-1104	8830	75
H(9)	10465	-463	8079	80
H(10)	10079	899	7196	69
H(11)	7865	1631	7035	52
H(14)	5615	663	6472	39
H(17)	7440	1329	5769	50
H(18)	9342	822	4995	62
H(19)	9124	538	3768	64
H(20)	6993	748	3277	54
H(23)	4201	1243	3033	48
H(24)	1862	1716	3137	55
H(25)	788	2220	4252	54
H(26)	1992	2216	5299	47
H(28)	3470	3417	5861	36
H(31)	795	3070	6557	59
H(32)	-1459	3792	6472	78
H(33)	-2062	5596	6829	82
H(34)	-456	6716	7270	69
H(37)	1978	7646	7736	58
H(38)	4195	7953	8029	63
H(39)	5914	6583	7890	57
H(40)	5441	4819	7479	45
H(45)	1495	2447	7834	43
H(46)	-619	2523	8441	49
H(51)	5706	3689	9633	43
H(52)	5973	3112	8435	40

H(53)	4220	4159	10742	49
H(54)	2083	4323	11326	55
H(56)	-467	4122	11317	65
H(57)	-2361	3612	10736	68
H(58)	-2098	2958	9561	62
H(60')	7228	4323	4887	185
H(59A)	8262	4785	4609	185
H(59B)	7703	3596	4448	185
H(59C)	8027	3897	5257	185
H(61)	5680	3752	4097	121
H(62)	3578	4362	4206	107



