

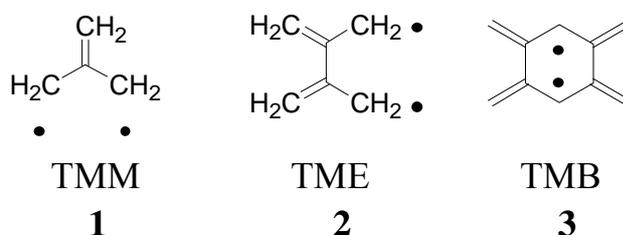
# 第一章 緒論

## 1-1 研究動機與相關文獻

本實驗的基本目的在於研究一系列含 *N*-tosyl-pyrrole 之 non-Kekulé 雙自由基分子其基態 (ground state) 時的電子組態。經由合成此類分子安定的前驅物 sultine，利用電子順磁共振光譜 (Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy) 探討其在照光之後所產生的電子自旋狀態。此外，由於前驅物 sultine 於加熱後可與親雙烯試劑(dienophiles) 進行 Diels-Alder 環化加成反應，因此亦嘗試將其與 C<sub>60</sub> 進行衍生化，並探討此類衍生物電化學特性。

### 1-1-1 non-Kekulé 雙自由基

所謂 non-Kekulé 分子是指完全共軛 (fully conjugated) 的分子，其 Kekulé 結構上至少有兩個未以  $\pi$  鍵鍵結的原子<sup>1</sup>。如 trimethylenemethane (TMM, **1**)，tetramethylenethane (TME, **2**)，1,2,4,5-tetramethylenebenzene (TMB, **3**)皆為此類型的雙自由基分子，如圖一所示：



圖一、 non-KeKulé 雙自由基分子

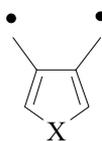
1950 年，Longuet-Higgins 證明了非四員環 non-Kekulé 的碳氫化合物，不以  $\pi$  鍵鍵結的電子數目與其未鍵結分子軌域 (Non-Bonding Molecular Orbitals, NBMOs) 數目以及其所容納的電子數相同<sup>2</sup>。以圖一所示之 non-Kekulé 分子為例，各具有二個 NBMOs，且共含有二個未成對電子。

此外，Longuet-Higgins 以罕德定則 (Hund's Rule) 為根據，預測若  $n$  個 NBMOs 就有  $n$  個自由電子，處於基態時的自旋量子數  $S = n/2$ 。根據此公式，則圖一所示的 non-Kekulé 雙自由基分子其上二個未鍵結電子會在不同的 NBMOs 上，且擁有相同的自旋方向。因此這類分子之基態皆應為參態 (triplet)，其  $S = 1$ 。但此種預測是否正確，需要利用理論計算以及合成此類的分子進行相關的實驗來驗證。直到 1966 年時，Dowd 成功的合成出 TMM 的前驅物，並得到參態的電子自旋共振光譜後，才得到更進一步的確認<sup>3</sup>。

在 1986 年 Dowd<sup>4</sup> 對於 TME 分子做了低溫 EPR 實驗研究，經由線性的 Curie-Weiss plot 推論 TME 分子的基態應是參態，或是其參態與單態 (singlet) 幾乎為同能階態 (degenerate states)。但由於低溫 EPR 光譜無法區分  $\pm 0.1$  kcal/mol 的能量差，所以在此能量差範圍之內的雙自由基分子，其基態究竟為何者仍無法釐清。

對於 TME 及其衍生物的相關研究，Berson 則利用理論計算提出 TME 的  $\Delta E_{T-S}$  為 1-2 kcal/mol ( $\Delta E_{T-S} = E_T - E_S$ )，如表一。亦即其基態應為單態<sup>5</sup>。但 Berson 所採用的計算無法區別  $\pm 1$  kcal/mol 的能階差，在此能量差範圍

之內的 non-Kekulé 雙自由基分子其基態究竟為參態或是單態也無法利用理論計算來推斷，因此在理論以及實驗方面出現了不同的結論。



4: X = O      5: X = S      6a: X = NH

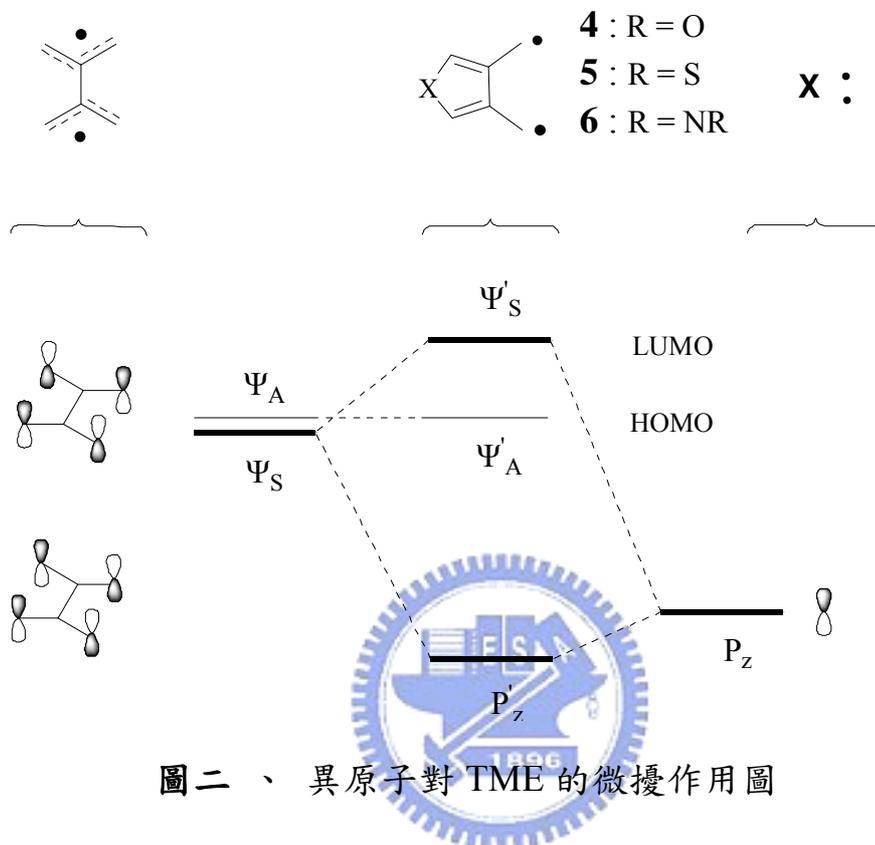
表一、雙自由基分子參態與單態能量差的計算值 (kcal/mol)

Compound	$E_T - E_S$ , kcal/mol		
	INDO/S-CI	AM/CI	SVP, SD-CI
<b>2</b>	0.5	1.5	1.7
<b>4</b>	0.5, 0.6	4.8	2.3
<b>5</b>	0.4	4.8	Not calculated
<b>6a</b>	4.3	9.8	6.8

1997 年 Iwamura 等人利用 SQUID 實驗解決了以上的分歧，在其實驗中，參態與單態間的能階差僅僅 2 J (1.5 cal/mol) 的差異，也就是參態與單態的能階幾乎相同<sup>6</sup>。

Berson 教授在這時間內，為了更了解其中的疑惑，便設計變換不同異原子之 TME 衍生物，藉由異原子之  $P_z$  軌域對 TME NBMOs 產生的微擾作用 (perturbative interaction)，使得分子的參態與單態能階差變大，以利於研究的進行。Berson 教授選用異原子環化分子 **4**、**5** 及 **6** 來進行研究，其軌域

圖如圖二：

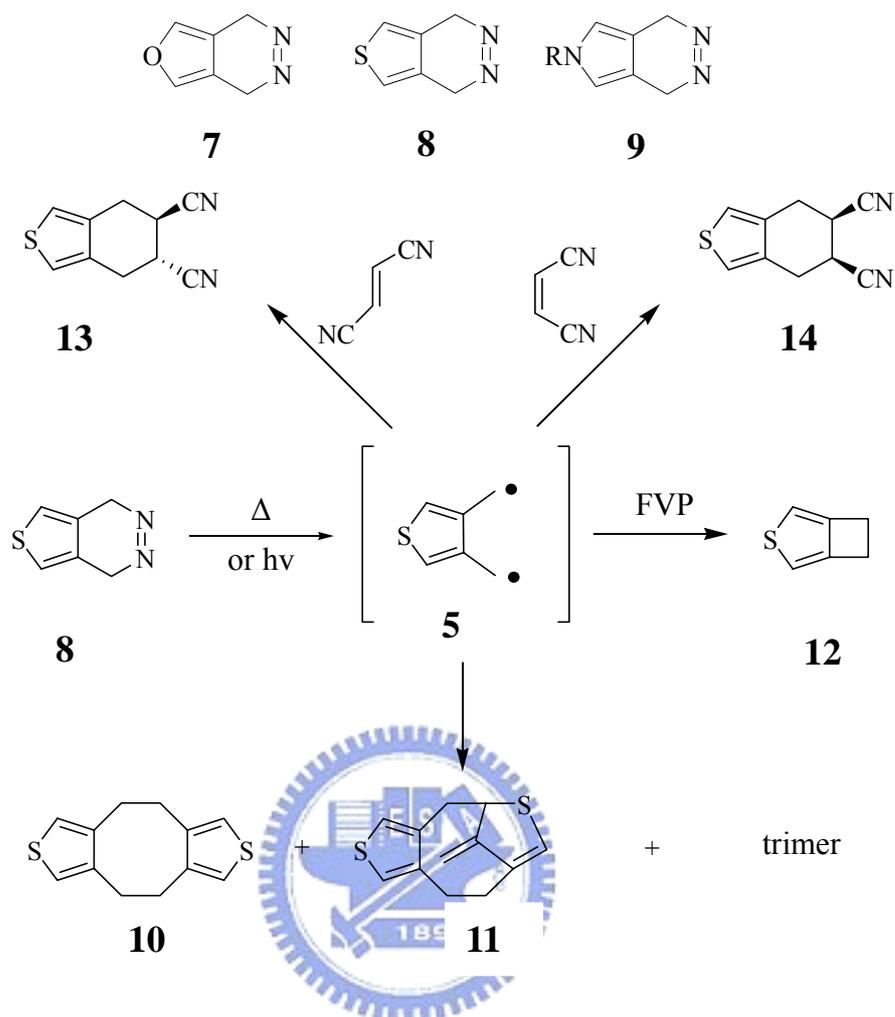


圖二、異原子對 TME 的微擾作用圖

圖摘自 Greenberg, M. M.; Blackstock, S. C.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3671.

如圖二所示，當異原子的電負度變大，造成  $P_z$  能階降低，使得  $\Psi'_S$  與  $\Psi'_A$  的能階接近，這時電子組態趨近於參態。相反的，當  $P_z$  能階升高，會與  $\Psi_S$  產生較大的作用，而拉大了  $\Psi'_S$  與  $\Psi'_A$  的能階，這時則較趨向於單態。

此外，Berson 亦合成異原子環化分子 **4**、**5** 及 **6** 之前驅物 diazene **7**、**8**、**9**，對其進行熱化學及光化學等研究<sup>7</sup>。其中 Thiophenediazene **8** 的熱化學及光化學反應如式圖一所示：

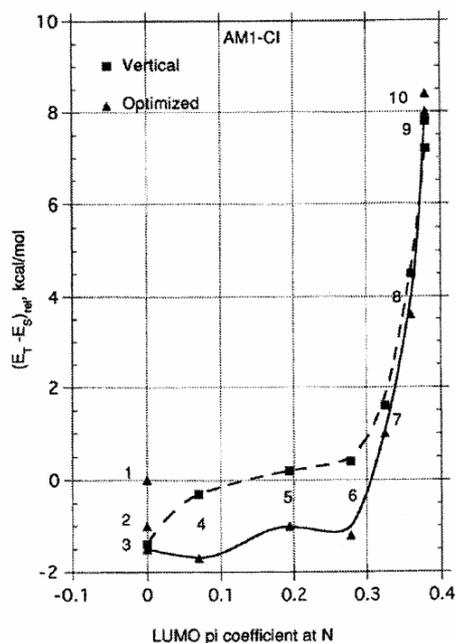
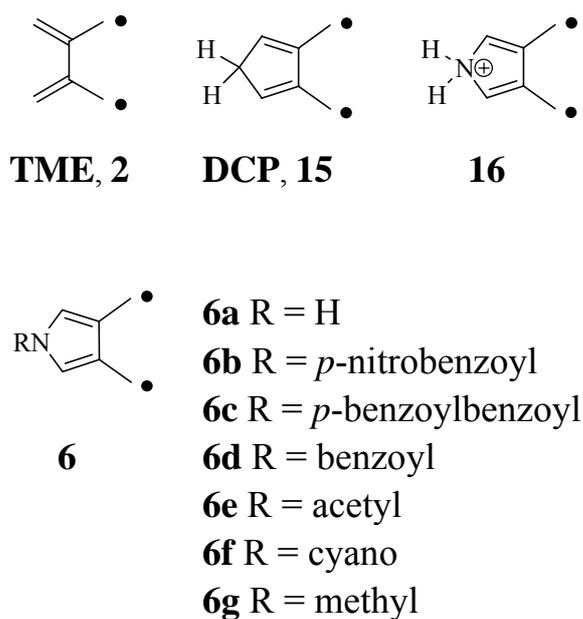


式圖一、 Thiophenediazene **8** 的熱化學及光化學反應

Thiophenediazene **8** 在經過照光或加熱後會產生雙自由基分子 **5**，在不加入任何 quencher 時，會形成 dimer **10** 及 **11** 和少量的 trimer。經由瞬態真空裂解 (Flash Vacuum Pyrolysis, FVP) 可得到雙自由基自我環化的環丁烯產物 **12**；而當加入 dienophiles 時會得到 fused 產物 **13** 及 **14**。對於中間體 **5** 的研究，則利用了低溫 UV-vis 光譜<sup>8</sup>、NMR 光譜<sup>9</sup> 加以分析，產物 **13** 及 **14** 會保有 dienophiles 原有的立體化學，並且因為未見到訊號的 EPR 光譜，而證明此單態自由基中間體的存在。

除了改變不同的異原子外，Berson 教授認為若在異原子上接上不同的推拉電子性的取代基，也會影響 TME 叁態與單態間的能階差<sup>10</sup>。如圖二，當 3,4-dimethylenepyrrole biradical **6**,其氮上的氫被一強推電子基所取代，如 **6a**、**6g** 時，則氮上  $P_z$  軌域能量會提高而產生更大的微擾作用，使得  $\Delta E_{T-S}$  變大，進而使此自由基的基態變為單態。反之，當取代基改為一強拉電子基，如芳磺基 (arenesulfonyl group) 時，減少了異原子對 TME 所產生的微擾作用，導致叁態為此自由基之基態，但叁態與單態能階相當接近。

圖三即為 Berson 教授利用 AM1/CI 的方法來計算一系列氮上具有不同取代基之 pyrrole TME 分子之叁態與單態能階差的大小。由圖三可知，夠強的拉電子基應能造成叁態與單態的能階差類似於 TME 的現象。藉由改變不同取代基的特性，因而可以達到調整叁態與單態自由基能階差的目的。



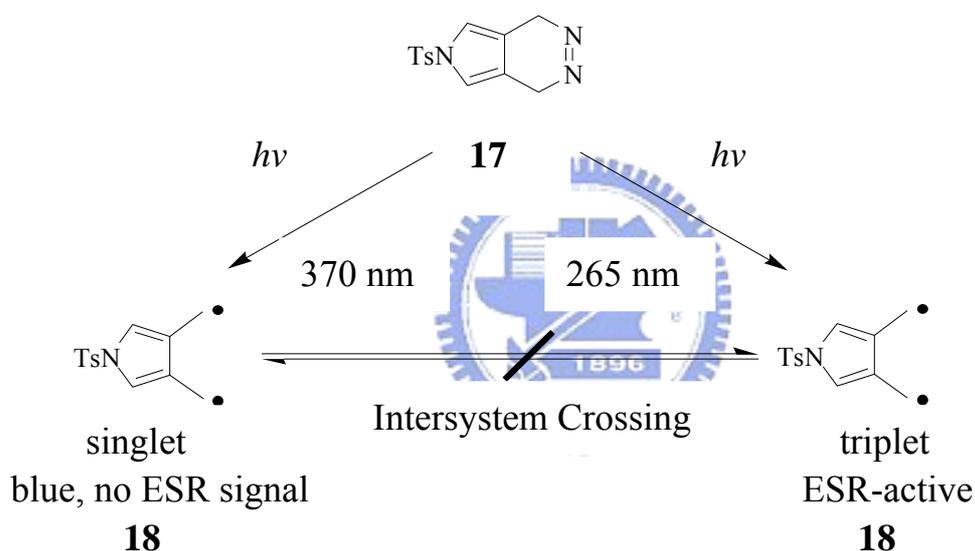
圖三、各種不同取代基 pyrrole 的衍生物參態與單態能階差圖。

圖上的點 (1) - (10) 分別代表：(1) TME **2**, (2) **15**, (3) **16**, (4) **6b**, (5) **6c**, (6) **6d**, (7) **6e**, (8) **6f**, (9) **6g**, (10) **6a**。

圖摘自 Bush, L. C.; Heath, R. B.; Feng, X. W.; Wang, P. A.; Maksimovic, L.; Song, A. I.; Chung, W.-S.; Berinstain, A. B.; Scaiano, J. C.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1406

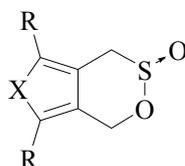
Berson 教授在 1993-1997 年間報導了一系列有關 pyrrolediazene 之合成與研究<sup>10,11</sup>。藉由 EPR 實驗發現，當氮上含有強拉電子基時，所產生的雙自由基，無論為參態或單態，皆可發現他們的存在。首先，當 Berson 教授將 *N*-tosyl-pyrrolediazene **17** 在 77 K 溫度下，以 265 nm 的光源照射時，所生成的雙自由基 **18** 可得 EPR 訊號，表示在此條件下所產生的雙自由基為參

態。但當以 370 nm 的光源照射下，卻沒有得到 EPR 訊號，且與 dienophiles 反應的產物也保留著起始物的立體化學，這表示在 370 nm 的光源下，產生的雙自由基卻是單態。如式圖二所示。其中令人不解的是，這兩個單態與參態雙自由基之間能量非常接近，得自同一個低溫介質，只是照光波長不同，卻不會進行系間交絡 (Intersystem Crossing)。



式圖二、化合物 **17** 的照光反應

藉由不同波長照射相同化合物卻可得到不同的自由基狀態，此便為一相當有趣而值得詳加研究之現象。但由於偶氮類的 TME 前驅物在室溫下相當不穩定，1995 年本實驗室合成了 furanosultine **19**、thienosultine **20** 以及 pyrrolosultine **21**，並與一系列 dienophiles 進行 Diels-Alder 反應。這些 sultine 分子和 dienophiles 加成反應的可能機制有兩種<sup>12</sup>，如式圖三所示：

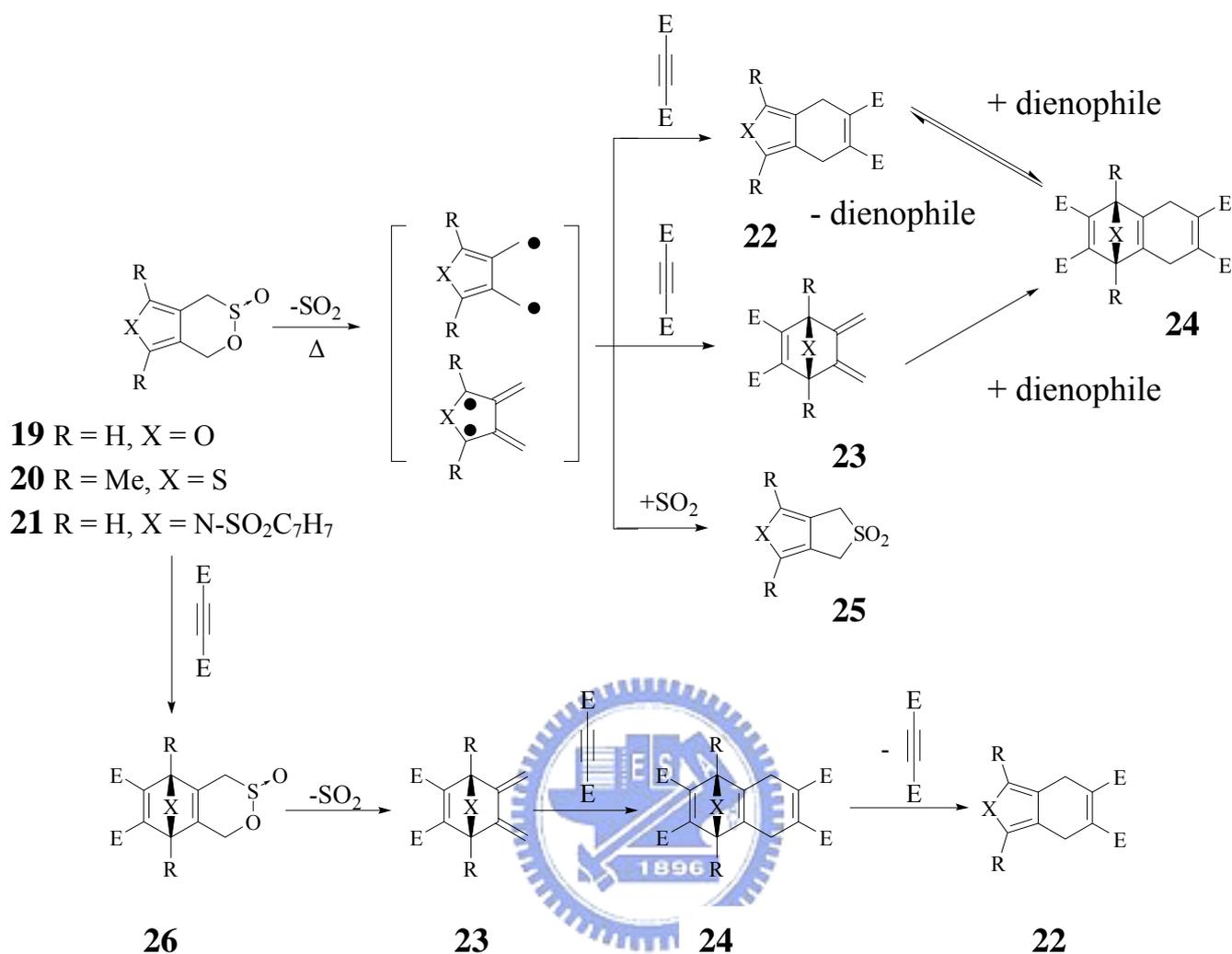


**19** R = H, X = O

**20** R = Me, X = S

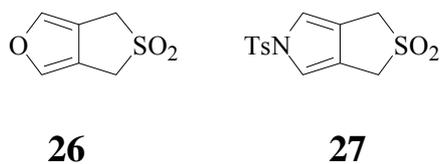
**21** R = H, X = N-SO<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>

其中以脫去 SO<sub>2</sub> 形成 non-Kekulé 雙自由基分子的機制最為可能。當雙自由基分子與 dienophile 反應則形成 fused 的產物 **22** 或 bridged **23** 的產物，若再加入一當量的 dienophile，則這兩種產物皆可形成雙加成的產物 **24**。假使沒有 dienophile 存在時，SO<sub>2</sub> 會被雙自由基分子再捕捉，而形成 sulfones 分子 **25**。另一種可能機制則為 dienophile 與 pyrrole 先進行 Diels-Alder 反應生成產物 **26**，脫去 SO<sub>2</sub> 生成產物 **23**，再進行第二次 Diels-Alder 反應生成產物 **24**，最後進行 retro-Diels-Alder 反應脫去一當量 dienophile 而得產物 **22**。亦即此機制的進行為 Diels-Alder 與 retro-Diels-Alder 反應的交互進行。

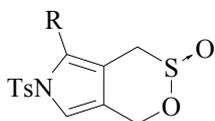


式圖三、sultine 分子與 dienophile 的加成反應機構

Takayama 等人於 1990 年起，也利用 furansulfolene **26** 及 *N*-tosyl-pyrrolosulfolene **27** 發表了類似的反應機制<sup>13</sup>。



此外，本實驗室亦合成了一系列 pyrrolisultine **28**、**29**、**30** 和 **31**。其結構上擁有一個強拉電子基 tosyl-group (Ts)，並在 pyrrole 的  $\alpha$  位置上引入不同取代基的苯環。藉由熱化學以及光化學等研究，探討苯環的立體效應，並期望可經由共振來安定自由基，以得到較穩定的雙自由基，進而更加了解此類 non-Kekulé 雙自由基分子的特性<sup>14,15</sup>。

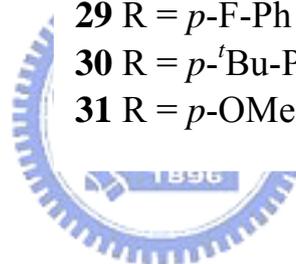


**28** R = Ph

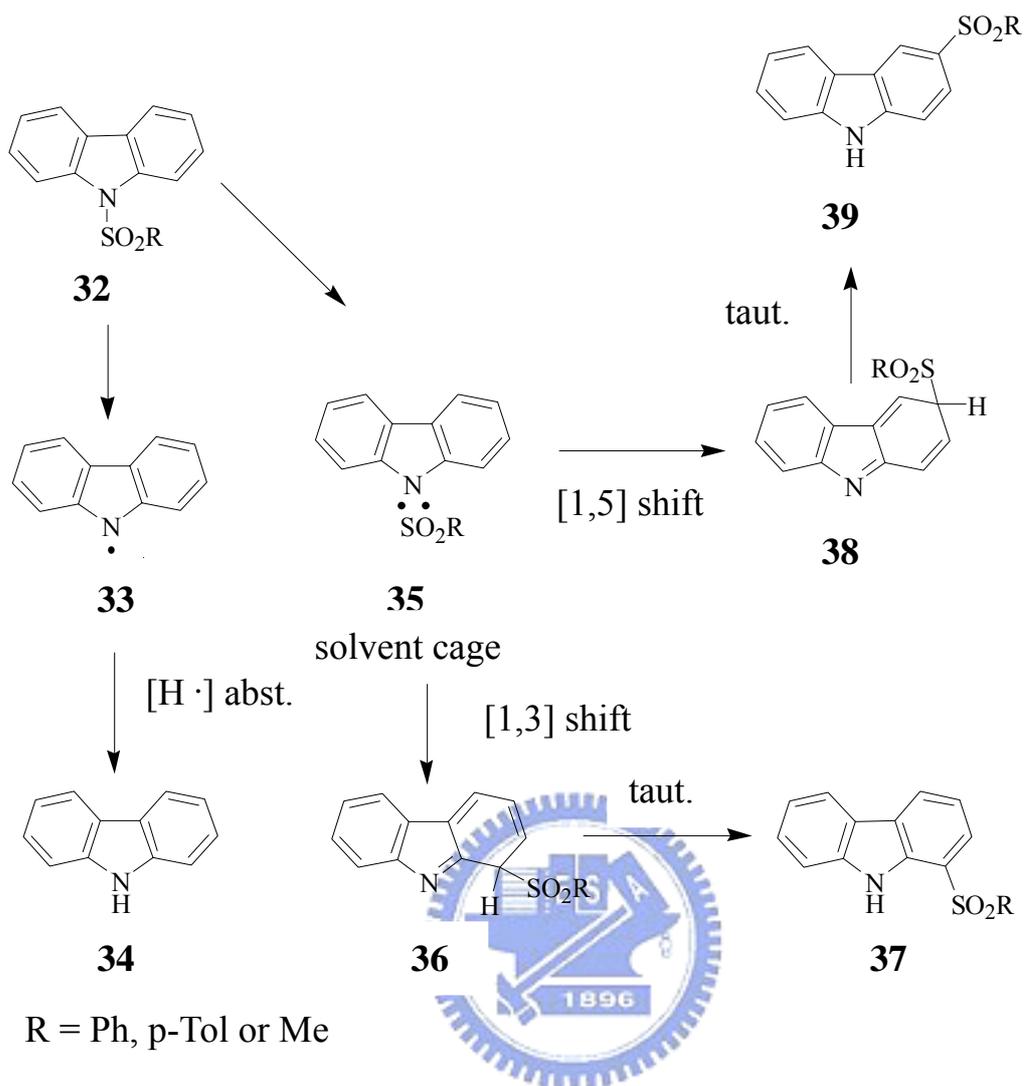
**29** R = *p*-F-Ph

**30** R = *p*-<sup>t</sup>Bu-Ph

**31** R = *p*-OMe-Ph



1989 年 Chakraborty 等人將一系列 *N*-sulphenyl carbazoles **32** 以 254 nm 的光源照射，生成了 sulphones **37**、**39** 及 carbazole **34**，且提出了反應機制如式圖四所示<sup>16</sup>：



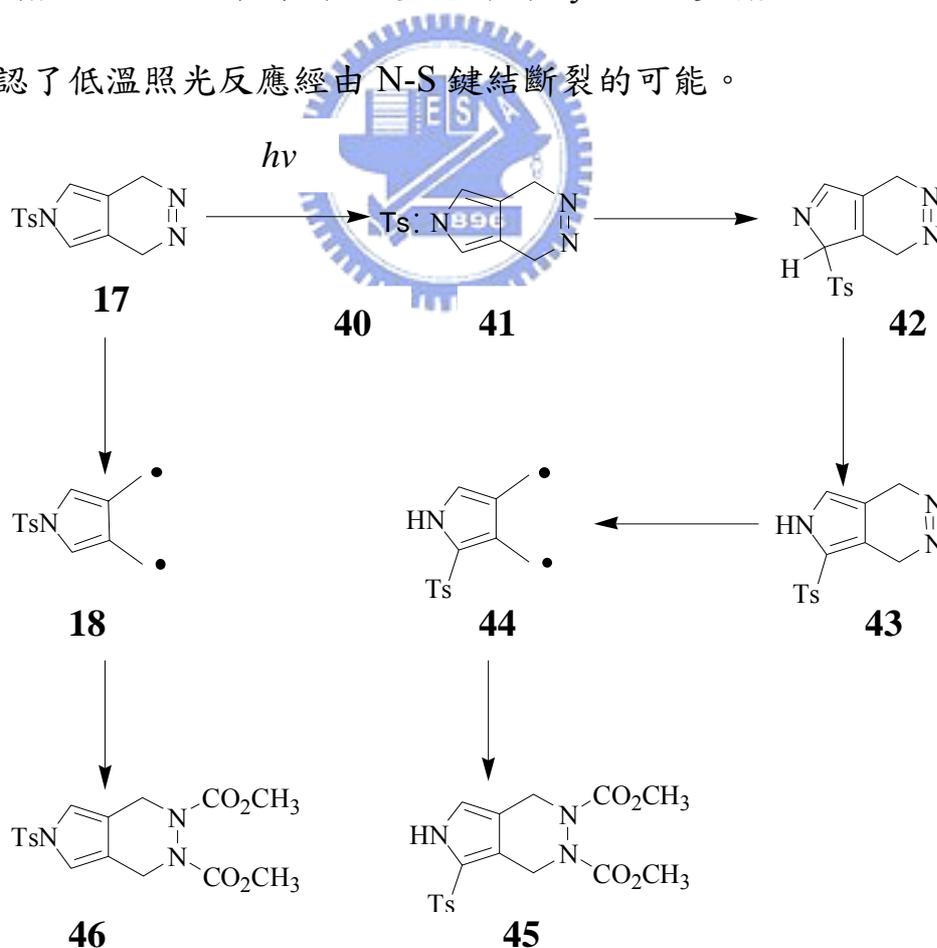
式圖四、N-Sulphonyl carbazoles **32** 的 Photo-Fries rearrangement 機構

Chakraborty 發現，經由照光後 N-S 共價鍵會以 homolytic 的方式斷裂，生成自由基 **33** 和自由基對 **35**。中間體 **35** 經由 1,3 和 1,5 shift 個別生成 **36** 和 **38**，而後再經由 1,3 和 1,5-H shift 個別生成 sulphones **37**、**39**。另外自由基 **33** 亦可以單獨由溶劑中抓取氫原子，生成 carbazole **34**。

其中所謂自由基對是指經由照光或是施予其他外力於一化合物時，原

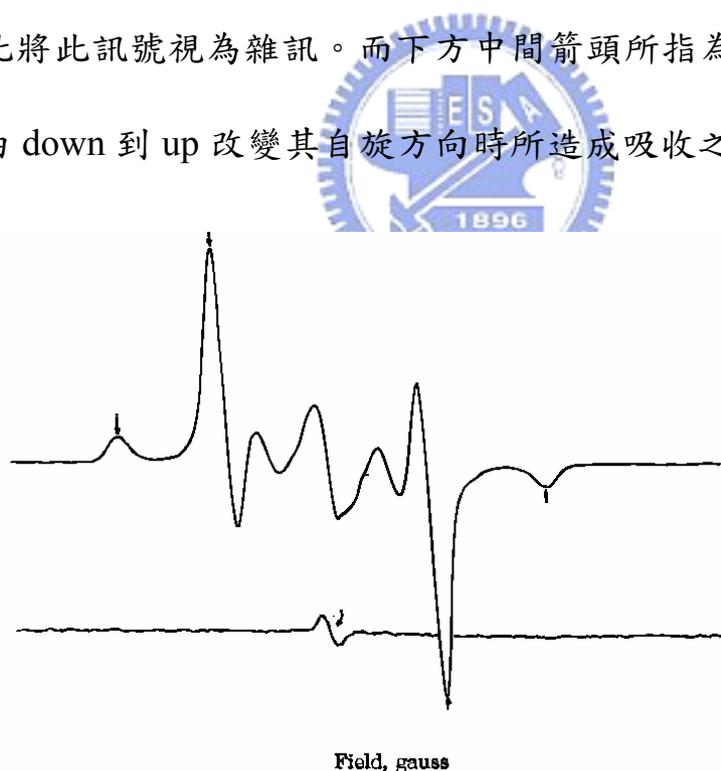
本成對電子所形成的化學鍵斷裂，而形成未共用之兩個自由電子，此時這兩個自由基間僅存著磁化耦合的作用力。

1997 年 Berson 教授也提出了相似的反應機制，如式圖五<sup>17</sup>。Berson 假設 diazene **17** 於 77 K 的低溫介質 (matrix) 條件下經由照光後，其 S-N 鍵斷裂生成自由基對 **40** 和 **41**，此對自由基分子經由重組 (recombination) 後生成 isopyrrole **42**，之後再由 1,5-H shift 生成 **43**，**43** 經過 deazetation 得到雙自由基分子 **44**。但當他們以 dimethyl azodicarboxylate (DMAD) 為捕捉試劑時僅得到產物 **46**，而未得到 Ts 基重排到 Pyrrole C<sub>5</sub> 的產物 **45**。因此 Berson 教授否認了低溫照光反應經由 N-S 鍵結斷裂的可能。



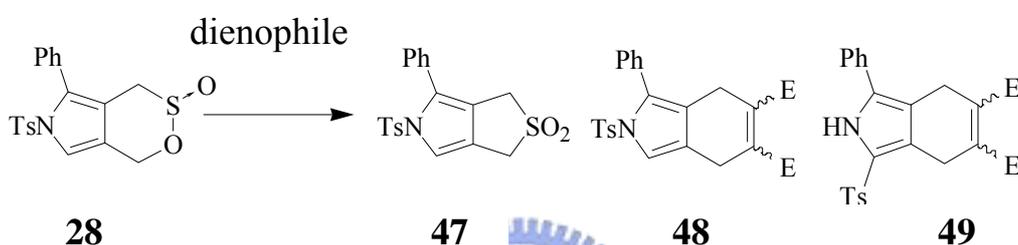
式圖五、Diazene **17** 於低溫 77 K 經由照光，可能的重排反應機構

為了更進一步的研究此類雙自由基分子的電子結構，Berson 教授也對 diazene **17** 做了 EPR 的研究<sup>17</sup>。在低溫 77 K 下利用 265 nm 波長對 diazene **17** 照射 1.5 min，使用共振頻率為 9.296 GHz，所測得之 EPR 光譜如圖四所示。在圖四裡，左右兩邊箭頭所指的訊號為  $\Delta m_s = 1$  所產生的訊號，明顯的顯示出此分子具有兩個未成對且自旋方向相同的電子，彼此間亦具有相互作用力 (interaction) 之影響。Berson 教授則解釋這樣的情形為 diazene **17** 在照光之後產生 biradical **18** 分子。而在訊號正中間的 doublet 吸收訊號，Berson 認為這是起因於照光後不純物所造成或是脫去 Ts 基後的單自由基所產生的訊號，因此將此訊號視為雜訊。而下方中間箭頭所指為兩個電子在進行躍遷時同時由 down 到 up 改變其自旋方向時所造成吸收之  $\Delta m_s = 2$  訊號。



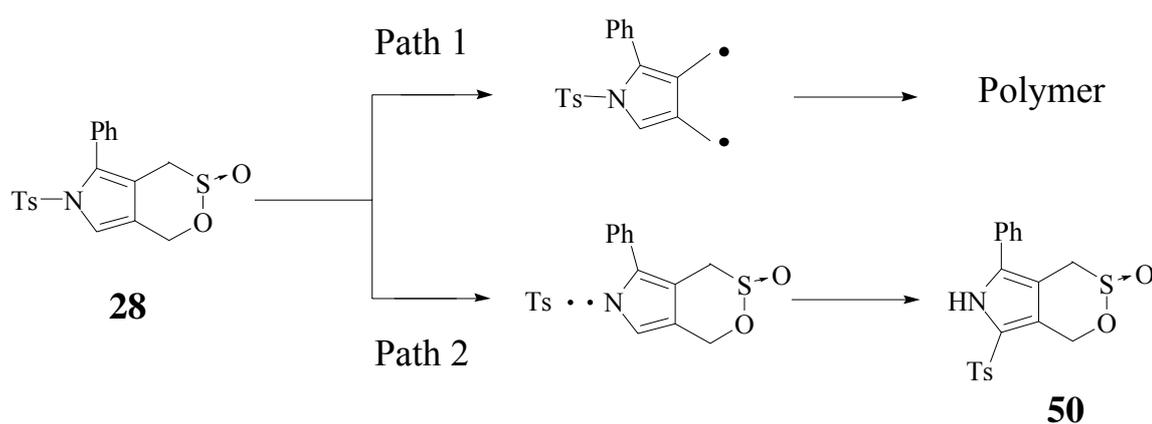
圖四、 diazene **17** 在低溫 77 K 下照射 265 nm 波長所得之 EPR 光譜

類似的反應在本實驗室結構相似的體系中也發現，假使不加入任何的 quencher，只以  $\alpha$ -phenyl-*N*-tosyl-pyrrolosultine **28** 單獨加熱時，僅會產生由 sultine 異構化而成的 sulfolene 產物 **47**。但是當加入 dienophile 後，藉由  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、DEPT 實驗和質譜判斷，很明顯可得到 dienophile 以 fused 方式單加成的產物 **48** 以及 Ts 基重排的的產物 **49**，<sup>14</sup> 如式圖六：



式圖六、sultine **28** 的熱化學反應

本實驗室亦曾利用照光反應，以  $^1\text{H-NMR}$  來進行追蹤反應，並取得照光後的產物。我們認為其照光之反應路徑如式圖七所示：<sup>15</sup>



式圖七、化合物 **28** 在  $\text{CDCl}_3$  中， $25\text{ }^\circ\text{C}$  下，以  $254\text{ nm}$  波長的 Rayonet 照射下可能之反應路徑

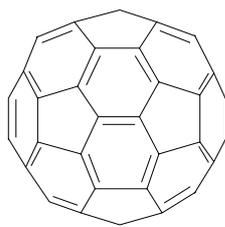
由於照光反應所生成的中間體相當不穩定，僅能在 77 K 的溫度下測得。但經由所得部分不溶解物及未知物，似乎可間接證明由自由基聚合反應所導致的結果。而以 Ts 重排產生的主產物 **50** 推論，此類化合物在照光之後，亦容易造成 Ts-N 斷裂而產生自由基對。

由於先前本實驗室在無論光化學亦或熱化學實驗上，均可成功得到 tosyl group 重排的產物 **49** 及 **50**，更加上 Chakraborty 等人的研究<sup>16</sup>，使得對於 Berson 的推論產生疑惑。為了釐清以上實驗結果的分歧，我們希望能由 EPR 光譜來鑑定自由基的電子自旋狀態，以研究在照光過程中所產生的中間體。因此合成了一系列具有 Ts 基取代的 pyrrolosultine 分子，包含在 pyrrole 的兩個  $\alpha$  位置上引入苯環，希望能藉由更多苯環的共振效應以及苯環所產生之立體阻礙來達到穩定自由基的功能，以利於 EPR 的量測。

### 1-1-2 碳六十的簡介及其衍生化

1985 年 Kroto、Curl 和 Smalley 等人利用脈衝雷射打到石墨片上使其汽化，藉由質譜儀發現在分子量 720 處有很大的訊號，而第一次發現到 C<sub>60</sub> 分子的存在<sup>18</sup>。

由於初期 C<sub>60</sub> 的製備相當困難，直到 1990 年由 Krätschmer 和 Huffman 等人發展出大量製備 C<sub>60</sub> 的方法後，C<sub>60</sub> 的研究才開始有了很大的進展<sup>19</sup>。



**C<sub>60</sub>**

C<sub>60</sub> 為一球型對稱分子，在室溫下為面心立方(face-centered-cubic)構造，其密度為 1.68 g/cm<sup>3</sup>，直徑 7.1Å，具有三十個雙鍵，對稱性為 I<sub>h</sub>。它的 UV 吸收光譜顯示在 190-410 間有很強的吸收，在 IR 光譜上有四個吸收值分別為 528、577、1183 及 1429 cm<sup>-1</sup>，在 <sup>13</sup>C-NMR 光譜上只有 143.2 ppm 單一訊號。<sup>20</sup>

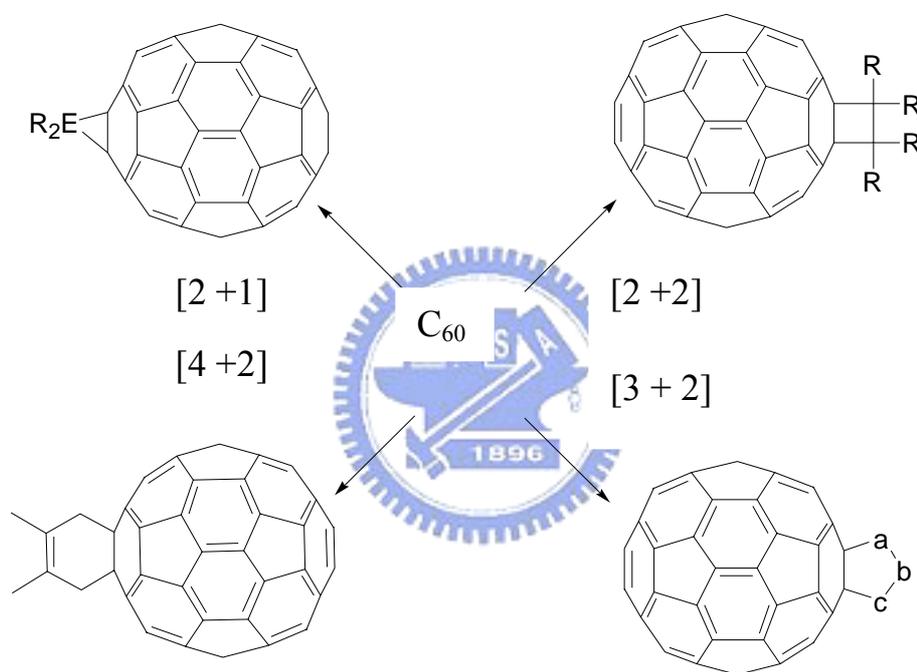


相對於其他碳簇團如鑽石或石墨等，C<sub>60</sub> 展現了較好的溶解度。例如甲苯、四氯化碳及二硫化碳等有機溶劑，皆對 C<sub>60</sub> 有不錯的溶解度。因此 C<sub>60</sub> 具有很大的研究潛力，可用來探討一些常見反應如:親核基加成反應、環化加成反應、自由基加成反應、氧化還原反應、鹵化反應及金屬的配位反應等，均被報導用於 C<sub>60</sub> 的衍生化，而其衍生物無論在催化劑、光電材料、填充劑及生化藥劑上的應用亦與日俱增。<sup>20,21</sup>

經由理論計算發現，C<sub>60</sub> 的 LUMO (t<sub>1u</sub>)軌域為 triply degenerate，因此可將其視為可接受六個電子的缺電子烯類。當 C<sub>60</sub> 與具有雙烯類的分子進行環化加成反應時，無論是[2+1]，[2+2]，[3+2]或[4+2]環化加成反應均是較常見的衍生化反應。此外，在 C<sub>60</sub> 的整個結構中，發現其 6-6 junction 的鍵長

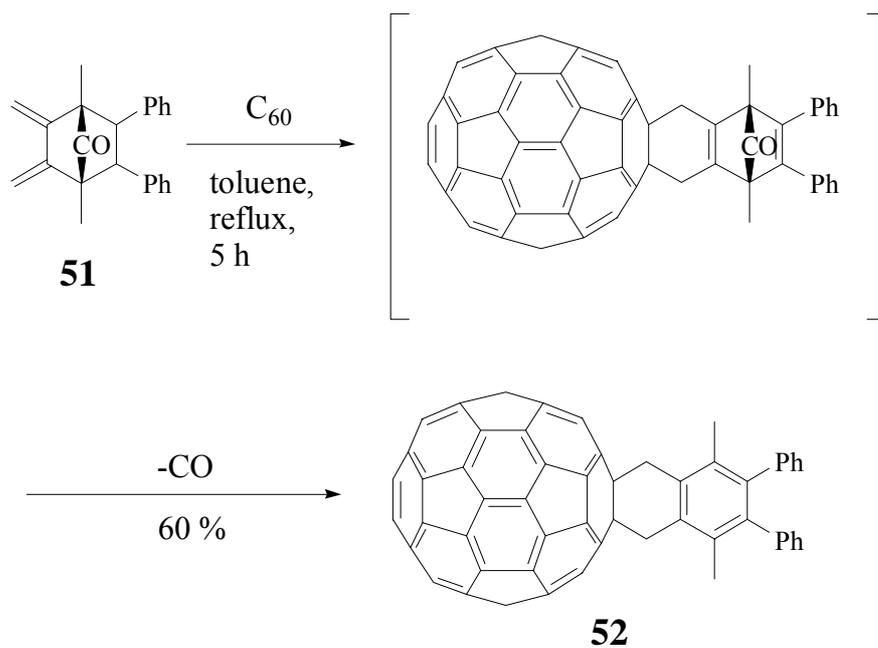
(1.38 Å) 比 5-6 junction 的鍵長 (1.45 Å) 短，而更接近雙鍵特性，因此反應通常發生在  $C_{60}$  的 6-6 junction 間。<sup>20a</sup> 如式圖八所示：

1993 年，Rubin 等人利用化合物 **51** 和  $C_{60}$  在甲苯當溶劑下進行 Diels-Alder 環化加成反應，此產物在脫去一分子的 CO 後，會產生具有芳香性的苯環而形成相當穩定的化合物 **52**。<sup>22</sup> 如式圖九所示：

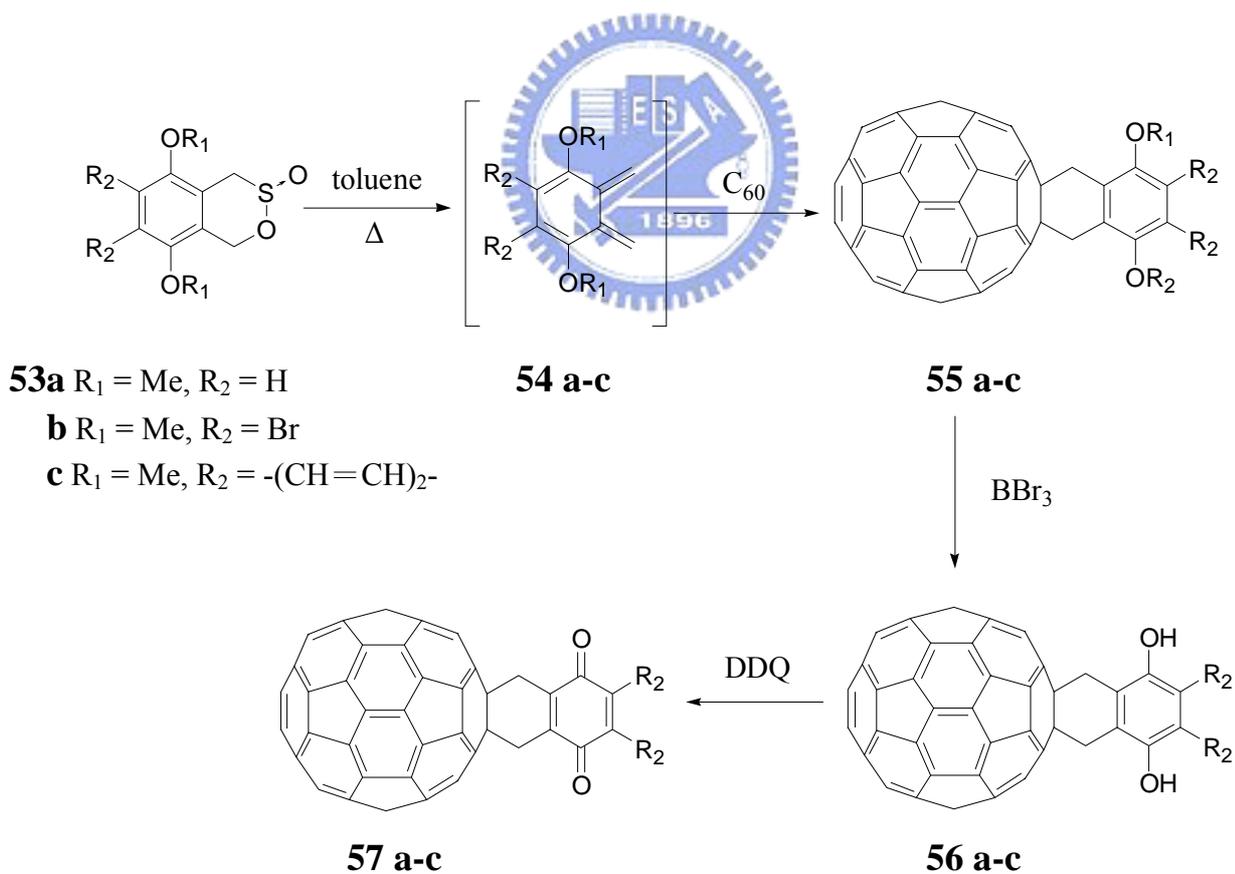


式圖八、 $C_{60}$  的各種環化加成反應

1997 年，Martin 等人利用 sultine 分子，合成具有不同取代基的 sultine **53**，再與  $C_{60}$  進行 Diels-Alder 環化加成反應，不但有不錯的產率，也由  $^1\text{H-NMR}$  變溫實驗求出六員環的 boat-to-boat 構形轉換所需能量<sup>23</sup>，如式圖十所示：

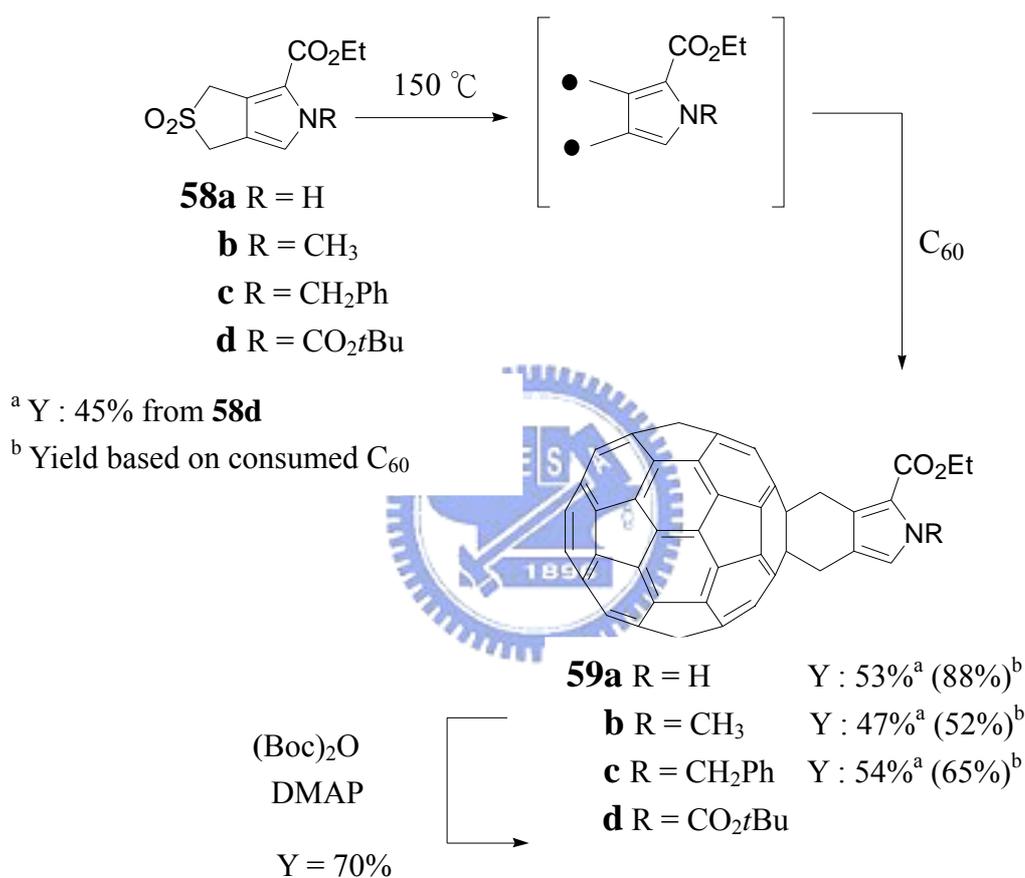


式圖九、化合物 **51** 和  $\text{C}_{60}$  之環化加成反應



式圖十、化合物 **53** 和  $\text{C}_{60}$  進行 Diels-Alder 環化加成反應

2001 年，Ohno 等人則進一步利用 non-Kekulé 雙自由基分子與 C<sub>60</sub> 做衍生化的反應。以 sulfolene 作為 non-Kekulé 雙自由基的前驅物，合成一系列不同取代基的 sulfolene，經由加熱產生雙自由基，再與 C<sub>60</sub> 進行環化加成反應，可得單一加成產物<sup>24</sup>，如式圖十一所示：



式圖十一、sulfolenes **58a-d** 與 C<sub>60</sub> 衍生化反應

圖引自 Ishida, H.; Itoh, K.; Ito, S.; Ono, N.; Ohno, M. *Synlett*. 2001, 296

藉由 C<sub>60</sub> 衍生物的改變，可將 C<sub>60</sub> 的特性做進一步的修飾。例如增加 C<sub>60</sub> 的溶解度或是將 C<sub>60</sub> 的特性與這些衍生化的結構做結合。由於 C<sub>60</sub> 本身在化

學反應性上可視為一缺電子之烯類，在溶液中最多可以接受六個電子，若能經由接上不同官能基，使其在電化學方面的特性產生改變，亦是非常值得研究之主題。

Martin 等人在 1998 年時將一系列  $C_{60}$  之衍生物做整理。利用不同推拉電子性之官能基在  $C_{60}$  上做修飾，進而討論  $C_{60}$  衍生物之電化學特性<sup>25</sup>。設計一系列以強推電子性分子與  $C_{60}$  做結合，以研究了解此類衍生物因本身所具有之電子轉移 (electron-transfer) 特性，所表現出的非線性光學性質 (nonlinear optical properties)，而有利於作為電子元件 (electronic devices) 的發展<sup>26,27</sup>。

另外若以拉電子基在  $C_{60}$  上為修飾是較少被人所提及的方向。設計與合成此類化合物可提供比  $C_{60}$  更佳的還原特性，而發展成為一個光學以及電子的應用。利用合成這類  $C_{60}$ -electron acceptor 系統分子來與可提供電子的分子做結合，進而達到分子間的電荷轉換是相當有趣的，<sup>28</sup> 例如，將此類修飾後的  $C_{60}$  衍生物與具半導體特性的聚合物做混合，可用以製備光電電池<sup>29</sup>。

基於本實驗室對 sultine 熱化學研究經驗，亦希望能將一系列不同 non-Kekulé 雙自由基前驅物的 *N*-tosyl-pyrolsultine 分子應用在  $C_{60}$  的衍生化，提供一個良好的衍生化路徑。除此之外，更希望利用電化學實驗，對所合成之衍生物其氧化還原特性做進一步的研究與了解。

## 1-2 研究構想

本實驗的主要方向在於合成 pyrrole 環上的  $\alpha$ 、 $\alpha'$  位置上具有不同苯環取代數目的 sultine 分子，希望藉由苯環的共振影響及其立體障礙，用以穩定此類分子上的自由基。

對於 Berson 教授其 *N*-tosyl-pyrrole-diazene 偶氮系列及本實驗室所合成出的 *N*-tosyl-pyrrolosultine 系列，在照光的過程中，究竟會先進行 N-S 鍵結的斷裂而形成自由基對，或是先脫去  $\text{SO}_2$  形成雙自由基，希望能利用 EPR 光譜做一系列探討，來釐清兩者經由照光後所產生自由基之電子狀態。



$\text{C}_{60}$  衍生物無論在光電材料、生化藥劑或是填充劑上的應用與日俱增，因此我們將此類雙自由基前驅物 sultine 分子與  $\text{C}_{60}$  做環化加成反應，改變  $\text{C}_{60}$  衍生化。並經由循環伏安法 (Cyclic voltammetry) 的測量，以了解此類衍生化對於  $\text{C}_{60}$  在氧化還原特性上所產生的改變。