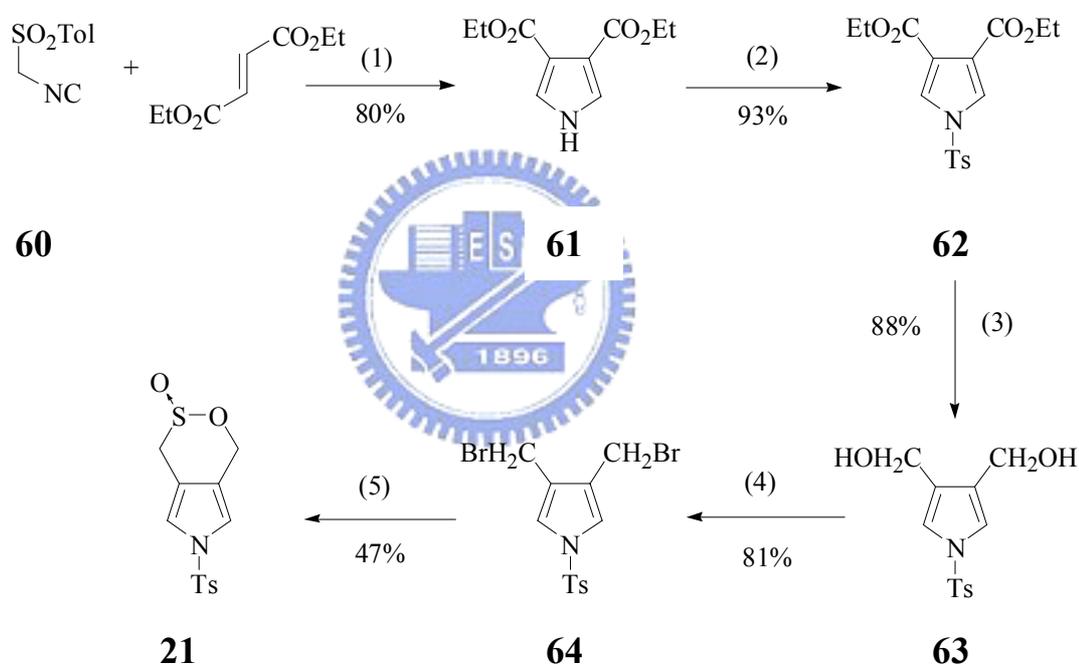


第二章 結果與討論

2-1 合成部份

2-1-1、6-[(4-Methylphenyl)sulfonyl]-pyrrolo[3,4-d]-1,4-dihydro-3 λ^4 -[2,3]-oxathiin-3-oxide **21** 之合成³⁰

首先合成 pyrrole 環上 2,5-位置無取代基的 sultine 分子 **21**，其合成步驟如式圖十二所示：



Methods :

(1) KO t Bu, 18-Crown-6, THF; (2) TsCl, Bu₄NHSO₄, KOH, CH₂Cl₂; (3) LAH, THF; (4) PPh₃Br₂, CH₂Cl₂; (5) NaSO₂CH₂OH, TBAB, DMF.

式圖十二、化合物 **21** 的合成

將 TosMIC (Tosylmethylisocyanide) 和 diethyl fumarate 在無水 THF 中於 0 °C 下攪拌，進行環化反應，得化合物 **61** 黃色固體產物，產率 80%。再

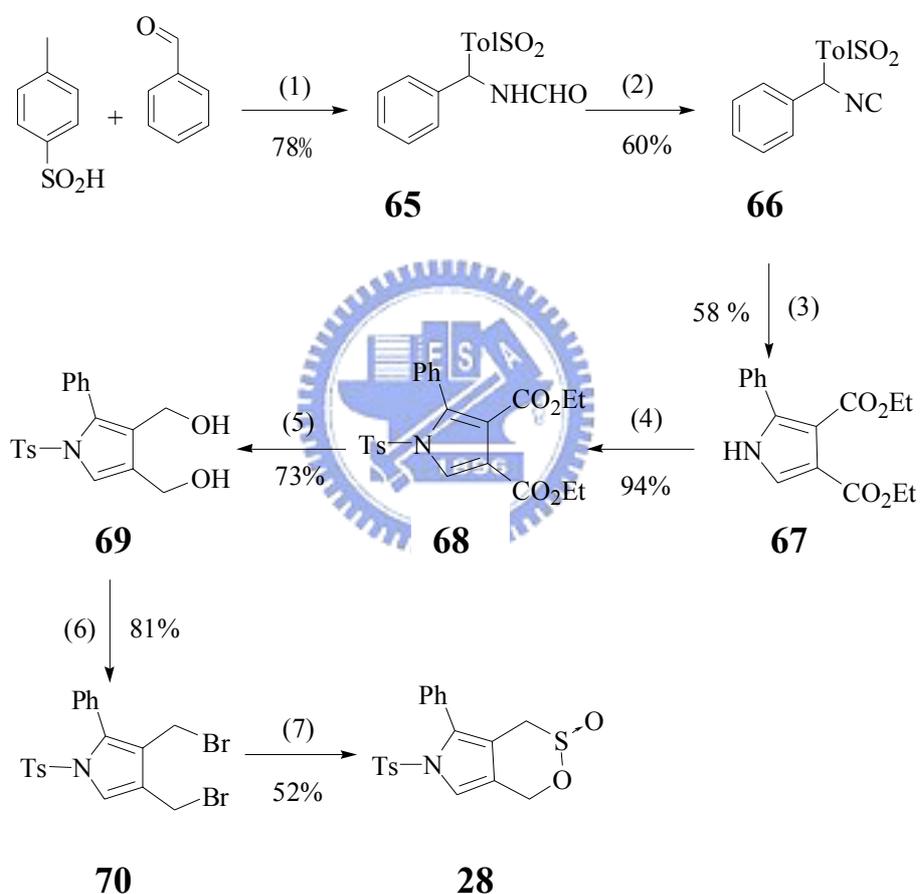
將產物利用 TsCl 將 pyrrole 環上的氮以甲基苯磺醯基做保護化，得化合物 **62** 白色固體，產率 93%。接著利用 LiAlH₄ 在無水 THF 中於 0 °C 下進行還原反應，得化合物 **63** 白色固體，產率 88%。再用 PPh₃Br₂ (dibromotriphenylphosphorane) 進行溴化反應，得化合物 **64** 白色固體，產率 81%。最後以 Rongalite (sodium formaldehyde sulfoxylate) 和 TBAB (tetrabutylammonium bromide) 與化合物 **64** 進行反應得目標產物 **21**，為白色固體，產率約 47%。

2-1-2 、 6-[(4-Methylphenyl)sulfonyl]-5-phenyl-pyrrolo[3,4-d]-1,4-dihydro-3 λ^4 -[2,3]-oxathiin-3-oxide **28** 之合成^{14,15}

希望能夠藉由苯環的共振來增加分子的穩定性，本實驗亦合成出 pyrrole 環上具有單苯取代基的 sultine 分子 **28**，其合成流程，如式圖十三所示：

先取苯甲醛 benzaldehyde、三甲基矽烷氯 chlorotrimethylsilane (TMSCl)、甲醯胺 formamide 與對甲苯磺酸 *p*-toluenesulfonic acid 溶於甲苯 toluene 和乙腈 acetonitrile 混溶劑中，於 50 °C 下反應五小時，可得白色固體 **65**，³⁰ 產率 78% 再利用 POCl₃ 與 Et₃N 進行脫水反應，可得黃色固體 **66**，³¹ 產率 60%。將此具有芳基取代的 TosMIC 和 diethyl fumarate 於無水 THF 中，於室溫下進行環化反應，得到化合物 **67** 白色固體，產率 58%。接著利用甲

基磺醯基將 pyrrole 環上的氮進行保護，得化合物 **68** 白色固體，產率 94%。
 以 LiAlH_4 在無水 THF 中，於 0°C 下進行還原反應，則可得到化合物 **69** 白色固體，產率 73%。利用 PPh_3Br_2 (dibromotriphenylphosphorane) 進行溴化反應，得化合物 **70** 白色固體，產率 81%。最後以 Rongalite 以及 TBAB 與化合物 **70** 進行反應，可得目標產物 **28**，為白色固體，產率 52%。



Methods :

- (1) TMSCl , H_2NCHO , Toluene, Acetonitrile; (2) POCl_3 , Et_3N , DME;
- (3) $\text{KO-}t\text{-Bu}$, 18-Crown-6, THF; (4) TsCl , Bu_4NHSO_4 , KOH , CH_2Cl_2 ; (5) LAH , THF;
- (6) PPh_3Br_2 , CH_2Cl_2 ; (7) $\text{NaSO}_2\text{CH}_2\text{OH}$, TBAB, DMF.

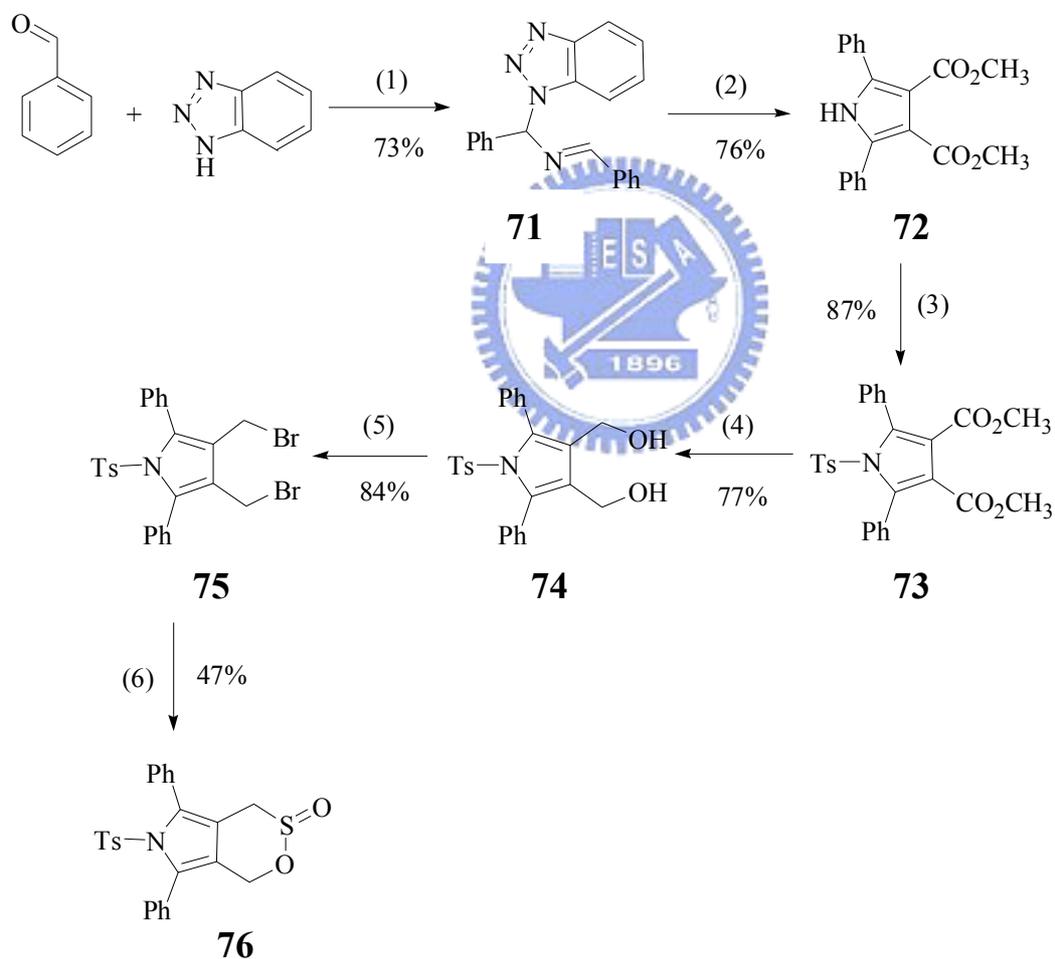
式圖十三、化合物 **28** 之合成

2-1-3 、 5,7-diphenyl-6-[(4-Methylphenyl)sulfonyl]-pyrrolo[3,4-d]-1,4-

dihydro-3 λ^4 -[2,3]-oxathiin-3-oxide **76** 之合成¹⁵

為了探討一系列不同苯環取代的 sultine 分子，所產生的影響，因此合成在 pyrrole 環上 2,5 位置上具有芳基取代的 sultine 分子 **76**，如式圖十四所示：

示：



Methods :

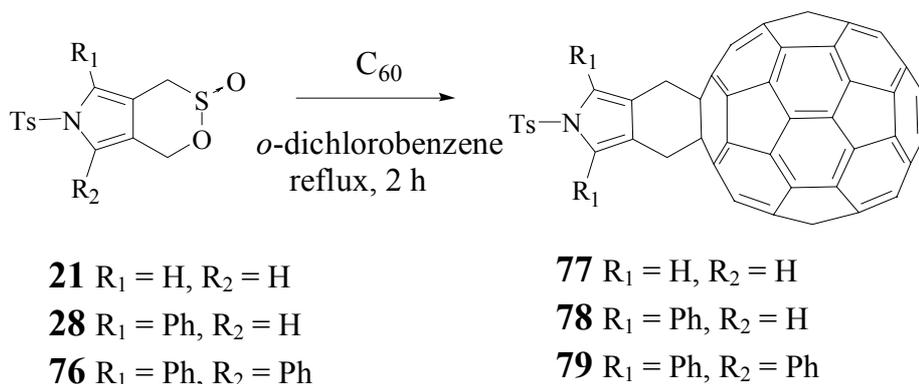
- (1) NH_3/EtOH ; (2) DMAD, *n*-BuLi, THF; (3) TsCl, TBAB, KOH, CH_2Cl_2 ;
(4) LAH, THF; (5) PPh_3Br_2 , CH_2Cl_2 ; (6) $\text{NaSO}_2\text{CH}_2\text{OH}$, TBAB, DMF.

式圖十四 、 化合物 **76** 之合成

取苯甲醛 benzaldehyde 及 benzotriazole 溶於無水氫乙醇溶液中，於室溫下攪拌反應，可得化合物 **71** 白色固體，產率 73%。將化合物 **71** 在 -78 °C 下加入 *n*-BuLi 攪拌一段時間後，緩慢加入 DMAD (dimethyl acetylene dicarboxylate) 反應約四小時後可得化合物 **72**，為黃色油狀物，產率 76%。接著將 pyrrole 環上的氮以 Tosyl 基保護，由於化合物 **72** 上有兩個苯基取代，造成較大的立體障礙，因此這步驟需要在二氯甲烷溶液中加熱迴流以利進行保護，可得白色固體 **73**，產率 87%。接著以 LiAlH₄ 在無水 THF 中，於 0 °C 下進行還原反應，可得白色固體 **74**，產率 77%。利用 dibromotriphenylphosphorane 進行溴化反應，得化合物 **75** 白色固體，產率 84%。最後以 Rongalite 以及 TBAB 與化合物 **75** 進行反應，可得目標產物 **76**，為白色固體，產率 47%。

2-1-4、Sultine 分子與 C₆₀ 之 Diels-Alder 衍生化反應

由於 C₆₀ 之衍生化產物無論在光電材料、生化藥劑或是填充劑上的應用廣泛，而本實驗室對於 sultine 分子之熱化學反應也相當熟悉，因此本實驗中利用上述所合成之一系列雙自由基前驅物 sultine 分子與 C₆₀ 進行衍生化的合成，以便進一步探討其應用與性質，其合成方式如式圖十五所示：



式圖十五、 Sultine 分子與 C₆₀ 之衍生化反應

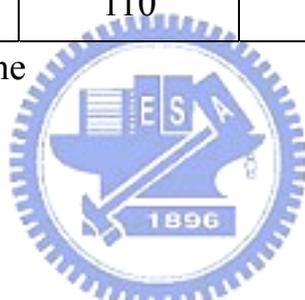
如式圖十五所示，由於考慮到 C₆₀ 的溶解度，在此選用的溶劑為 *o*-dichlorobenzene (ODCB)。在通氮氣的環境下，將 sultine 分子與 C₆₀ 加熱迴流約兩小時，可得棕色產物，產率約 25-35%。以及少量的二次加成產物。其中，在合成化合物 **79** 時，由於化合物 **76** 在 pyrrole 環上具有兩個苯基，增加其立體障礙，使得 Tosyl 基在加熱後容易脫去而形成自由基，而 C₆₀ 本身又是一良好捕捉自由基的分子，因此在我們嘗試了許多不同反應條件下，如表二所示，皆發現會得到過於雜亂的產物，而無法得到原先所預期的產物 **79**。

表二、Sultine 分子與 C₆₀ 衍生化之反應條件

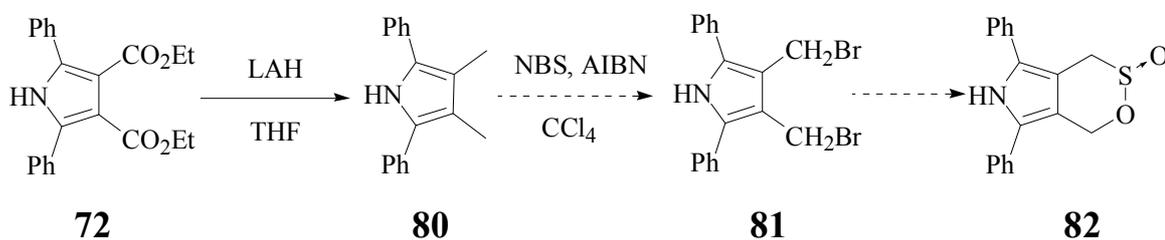
Sultine	Solvent	Temp.(°C)	Time (h)	Yield (%)
21	ODCB ^a	180	24	77 (32)
21	ODCB ^a	180	2	77 (27)
28	ODCB ^a	180	24	78 (29)
28	ODCB ^a	180	2	78 (26)
76	ODCB ^a	180	24	79 (n.d.) ^b
76	OCDB ^a	180	2	79 (n.d.) ^b
76	Chlorobenzene	130	2	79 (n.d.) ^b
76	Toluene	110	2	79 (n.d.) ^b

^a ODCB : *o*-dichlorobenzene

^b n.d. : not detected



礙於 Tosyl 基對於此反應的干擾，因此我們嘗試合成未有 Tosyl 保護之 pyrrolosultine 分子，如式圖十六所示：



式圖十六、pyrrolosultine 分子 82 之合成

如式圖十六所示，利用化合物 **72** 在無水 THF 中加入 LiAlH_4 進行還原反應，可得化合物 **80** 白色固體，產率 32%。希望化合物 **80** 在以 CCl_4 為溶劑下，2,2'-Azobis-isobutyronitrile (AIBN) 作為催化劑，加入 *N*-Bromosuccinimide (NBS) 而能達到溴化反應生成化合物 **81**。進而反應得到我們目標產物 **82**。假如可得化合物 **82**，便可消除 Tosyl 基在 C_{60} 衍生化反應中所造成的影響。但由於合成化合物 **81** 時產物過於雜亂且在室溫下不安定，因此反應未能成功。

2-2 EPR 實驗分析



對於 sultine 分子的研究，本實驗室曾經證明五員雜環之 non-Kekulé 雙自由基前驅物，在與 dienophile 進行光化學及熱化學之環化加成反應後，除了產生預期的加成產物外，亦發現到 Tosyl 基重排到 pyrrole 環上的產物^{14,15}。但此 Tosyl 基重排的產物卻被 Berson 教授排除在 EPR 光譜的可能物種之外¹⁷。

為了釐清其中的分歧，利用合成出的一系列具有 Tosyl 基取代的 pyrrolosultine 分子，藉由 EPR 實驗可得到其電子自旋狀態之資訊，以期能更清楚的釐清照光後所有的疑點。一般而言，低溫 EPR 光譜可用以決定參態雙自由基的幾何構造³³、自旋分布³⁴、基態的多重性³⁵ 及熱力學特性³⁶。

由於電子自旋能階約在 $3 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-4}$ kcal/mole，而核自旋能階約在 $3 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-6}$ kcal/mole，因此電子順磁共振光譜之靈敏度遠大於核磁共振光譜，可應用於偵測具有未成對電子之分子。其原理與核磁共振實驗類似，當施與一外加磁場時，電子會受到鄰近原子核的影響，產生 Hyperfine coupling，使得原本的能階分裂為 $2nI+1$ 個能階差相近的能階，其中 n 為相鄰原子核其核種的數目， I 為相鄰原子核之核自旋，若所施予的磁場越大則能階差也會越大。此外，若此分子具有兩個未成對電子，則兩個電子間會產生所謂的 Dipolar coupling，造成 Zero-Field Splitting (ZFS)。亦即表示 degenerate 能階中的 $m_s = 0$ 會造成 $m_s = \pm 1$ 的兩個能階產生分裂，而能階差以 D 值表示。由於 Dipolar coupling 所產生的影響遠大於 Hyperfine coupling 的影響，在雙自由基系統下，EPR 光譜往往無法發現由 Hyperfine coupling 所產生的分裂。

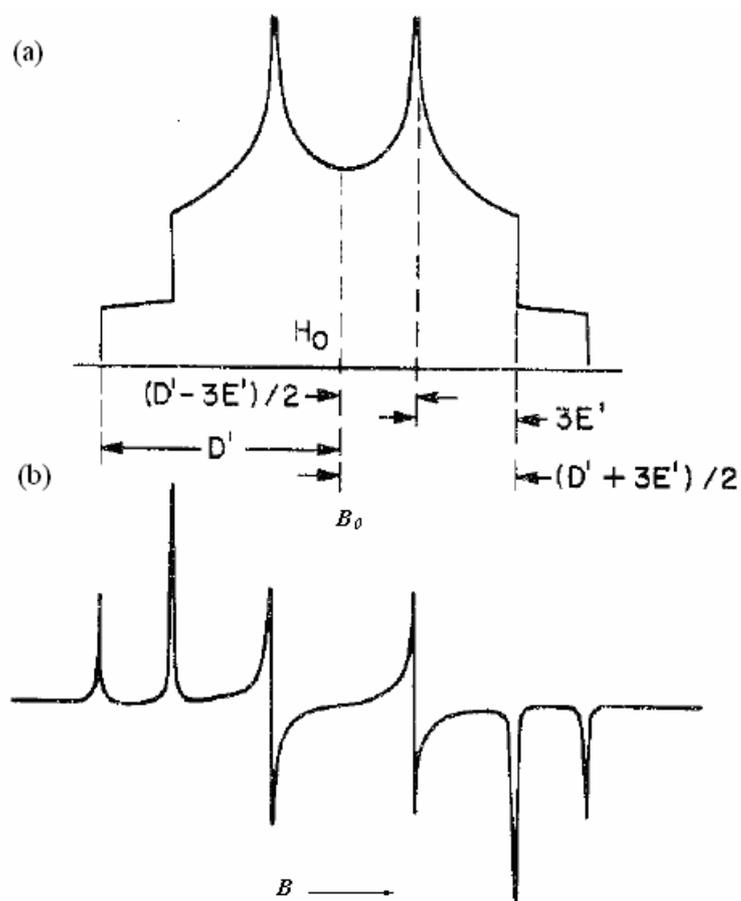
當對同一個物種施予更高的外加磁場時，在測量上會具有更高的靈敏度及準確度。一般而言，量測頻率在 9 GHz 時，磁場為 0.33 T 最常被使用，在此範圍 (X-band) 中大多數具有未成對電子且自旋方向相同的物種均有訊號而可獲得足夠的資訊。而 EPR 最佳的量測濃度約在 5 mM，亦可量測固體，若是溶液狀態在有單態氧 (1O_2) 的存在下，容易使得訊號變寬或是消失。

對於雙自由基分子而言，由 EPR 光譜可求得 Zero-Field Splitting

Parameters D' 與 E' value 以及 g value，如圖五所示³⁷，在 EPR 光譜外圍的低強度訊號間距離可用 $2 D'$ 來表示，由 D' value 可算出未成對電子間的距離 R_{av} ，即 D' value 和未成對電子間的距離成反比關係，而此未成對電子間的距離乃是建立於將電子視為靜止不動，點與點間的平均距離之上，如下所示：

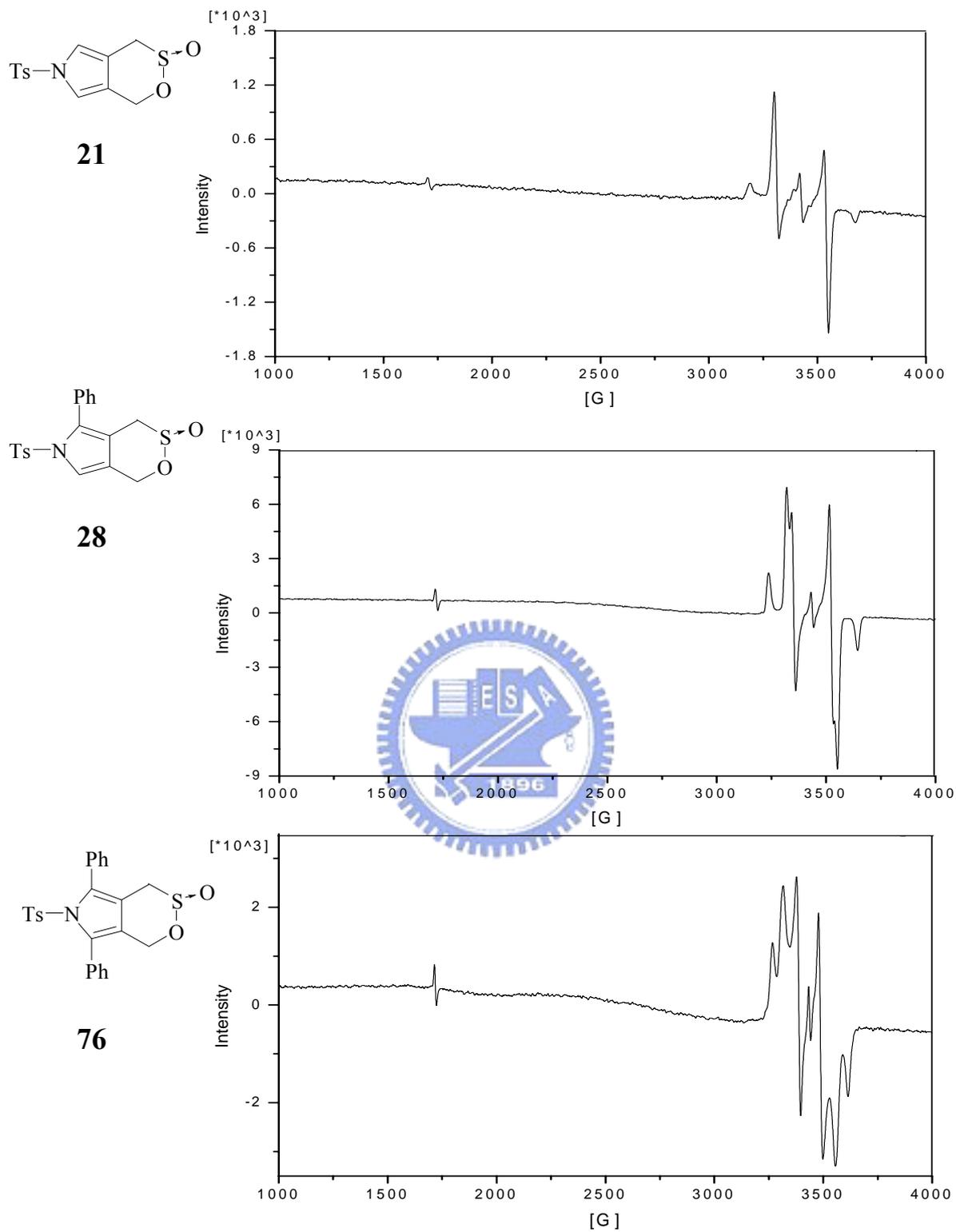
$$R_{av} = 0.138 \times [D'(\text{cm}^{-1})]^{-1/3} \text{-----equation (1)}$$

未成對電子的對稱性則是用 E' value 來表示。 E' value 越小則對稱性越高，亦即在 EPR 光譜上分裂峰數目越少。一般而言，單一電子的共振吸收($\Delta m_s = 1$ 的躍遷)不能完全解釋一個參態的光譜，一般在 1600 高斯左右通常會有微弱且 forbidden 的吸收，此吸收表示兩個電子在進行躍遷時同時由 down 到 up 或 up 到 down 改變其自旋方向時所造成的吸收($\Delta m_s = 2$ 的躍遷)。



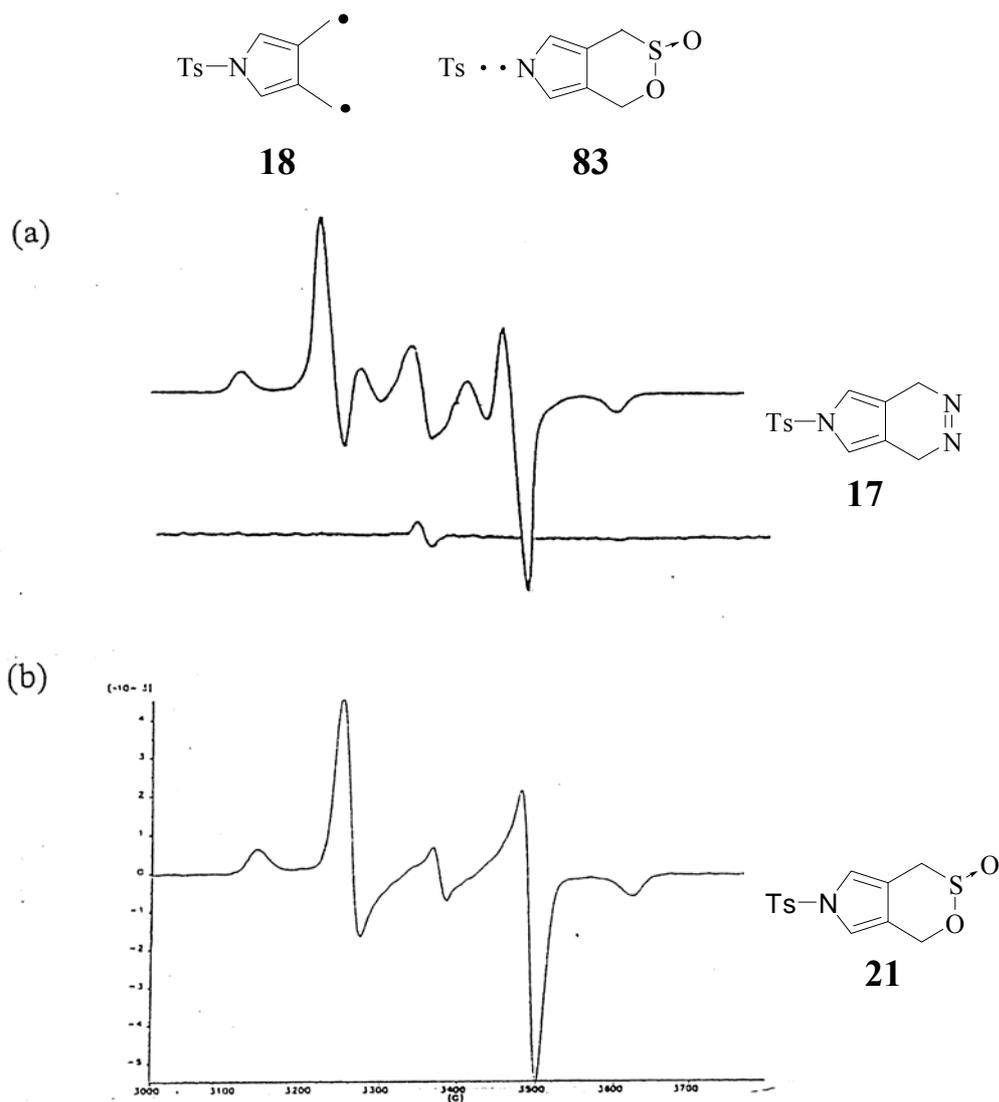
圖五、(a) Theoretical EPR absorption spectrum (centered at a field B_0) of a randomly oriented triplet system for given values of D' , E' and ν (and $g = g_e$). A zero linewidth is assumed. (b) First-derivative curve computed from (a) after assuming a nonzero linewidth. Only the transition corresponding to $\Delta m_s = \pm 1$ are shown. [After Wasserman, E.; Snyder, L. C.; Yager, W. A. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1763.]

首先將一系列 sultine 分子溶於 2-methyltetrahydrofuran (MTHF) 的溶劑中，利用冷凍-抽氣-解凍 (freeze-pump-thraw) 的方法去除溶劑中的氧氣，利用 400 W 高壓汞燈 (NiSO₄-filtered, 235-325 nm)，於 77 K 的溫度下照射，可得到一系列清晰的 EPR 光譜。如圖六所示。



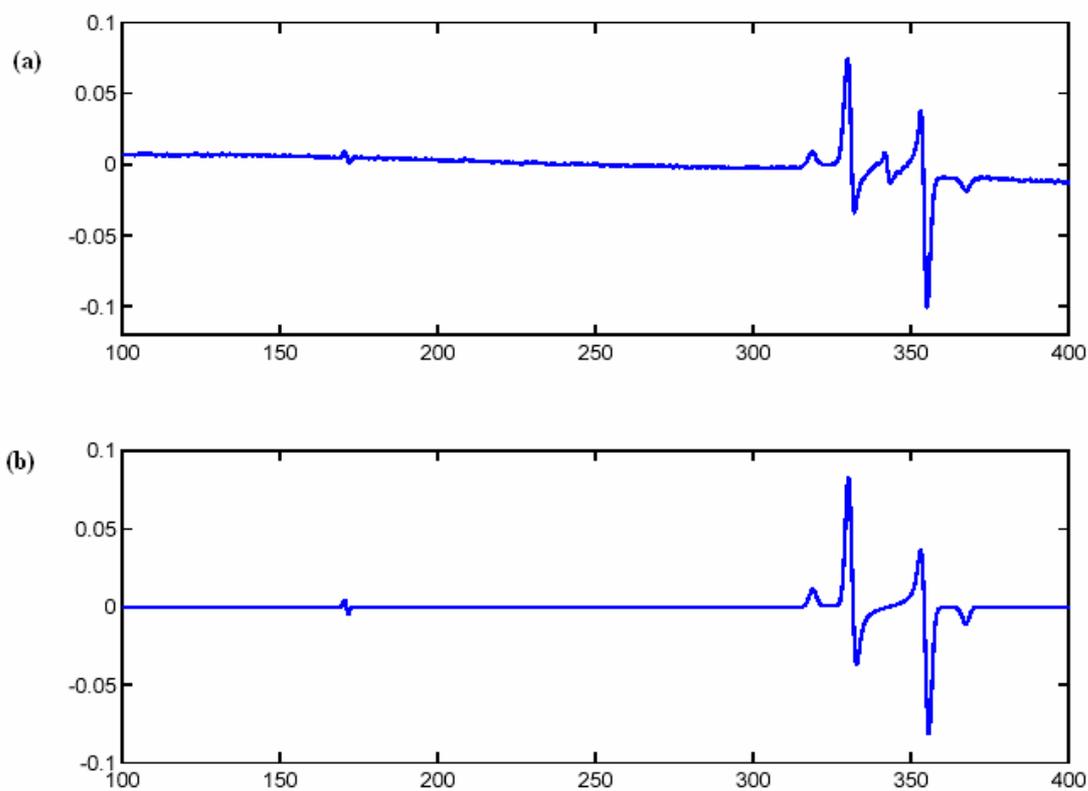
圖六、 pyrrolosultine 分子 **21**、**28** 及 **76** 以 MTHF 低溫 77 K 下為介質，
以 230-325 nm 高壓汞燈，照射五分鐘後的 EPR 光譜

若將化合物 **sultine 21** 與 Berson 等人發表的類似化合物 **17** 做比較，如圖七。發覺結果相當接近，因此可以初步認定此中間體之自由基是屬於同一物種，但造成此訊號的吸收物種究竟是自由基對 **83** 或是 Berson 教授所認為的雙自由基 **18**，則後續將以變溫 EPR 實驗以及 Curie plot 加以釐清。

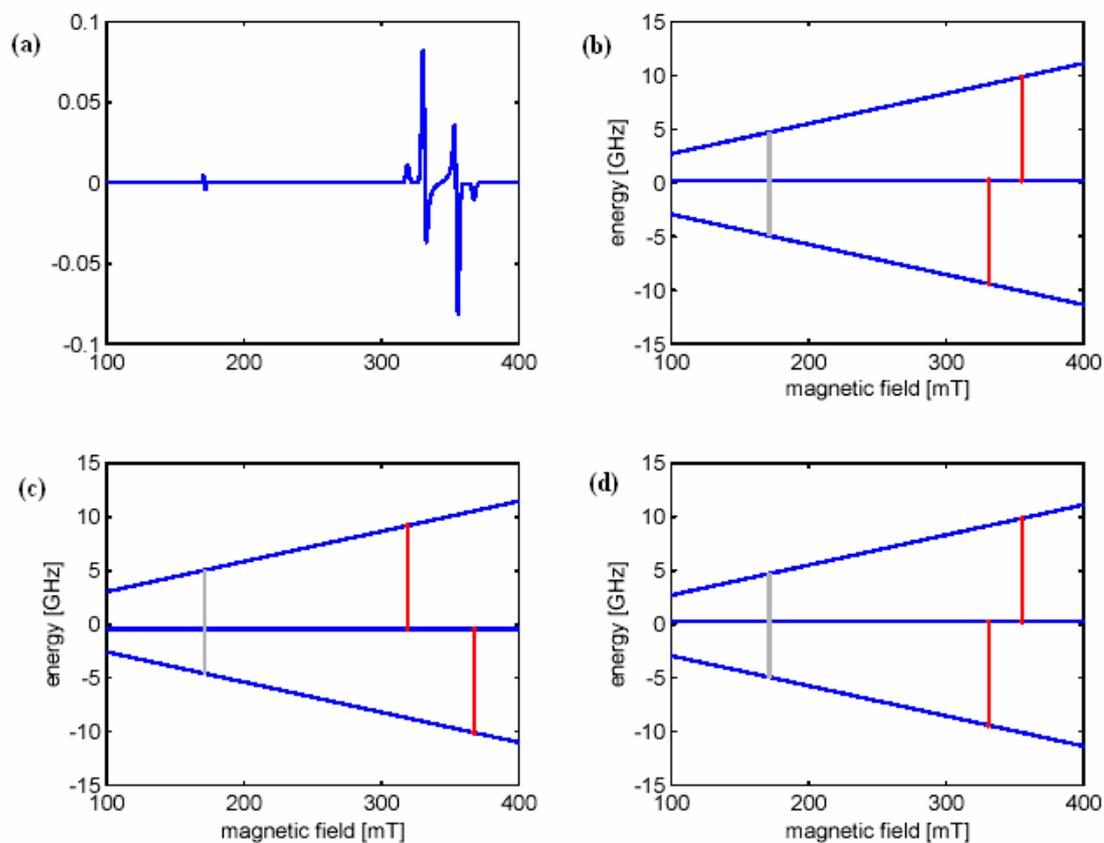


圖七、(a)偶氮化合物 **17** (b)化合物 **21** 以 MTHF 低溫 77 K 下為介質，以 230-325 nm 高壓汞燈，照射後的 EPR 光譜之比較

為了確切求得 EPR 光譜上 Zero-Field Splitting Parameters，因此我們委託中研院陳長謙教授實驗室博士後研究員陳炳宇學長代測 EPR 光譜的模擬計算 (simulation)，利用 EPR 軟體 (easyspin)，以求得更精準的 Zero-Field Splitting Parameters。如圖八以及圖九所示：



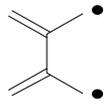
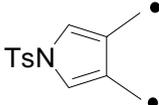
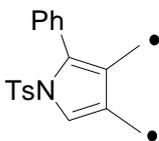
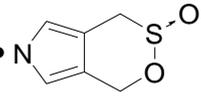
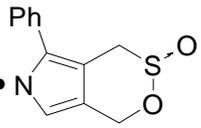
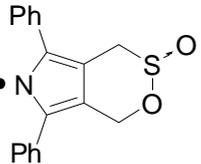
圖八、(a) 化合物 **21** 於 MTHF 低溫 77 K 下為介質，以 230-325 nm 高壓汞燈，照射後的 EPR 光譜 (b) 化合物 **21** 之 simulation 光譜



圖九、(a) 化合物 21 之 simulation 光譜 (b) X 軸方向的躍遷吸收(c) Z 軸方向的躍遷吸收 (d) Y 軸方向的躍遷吸收

Berson 教授於 1993-1997 年間報導了一系列 TME 的衍生物之合成與其相關研究，皆認定照光後的中間體是以雙自由基存在，也藉由 EPR 實驗求得 Zero-Field Splitting Parameters。將此類化合物與化合物 21、28 以及 76 分別做 simulation 後所得之參數做一比較，如表三所示：

表三、TME 衍生物其叁態自由基與其對應的 Zero-Field Splitting 參數 D' 值和 E' 值與自由基之間距離的影響^a

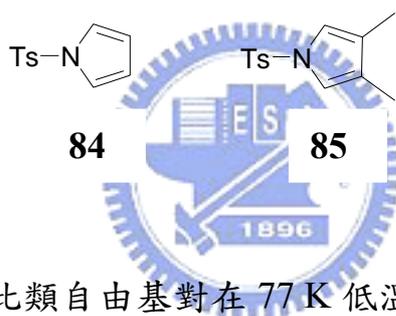
Radical precursor	D' (cm ⁻¹)	E' (cm ⁻¹)	g -factor	R_{av} (Å)
	0.025 ^b	—	—	4.7
	0.0226 ^c	—	—	4.9
	0.0187 ^c	—	—	5.2
Ts • 	0.0227 ^d (0.0228) ^e	0.0000 (0.00031) ^e	2.00255 (2.00269) ^e	4.9
Ts • 	0.0191 ^d (0.0190) ^e	0.0007 (0.0009) ^e	2.00306 (2.00406) ^e	4.9
Ts • 	0.0162 ^d	0.0019	2.00264	5.5

^a. Generated by photolysis in MTHF matrix at 77 K.

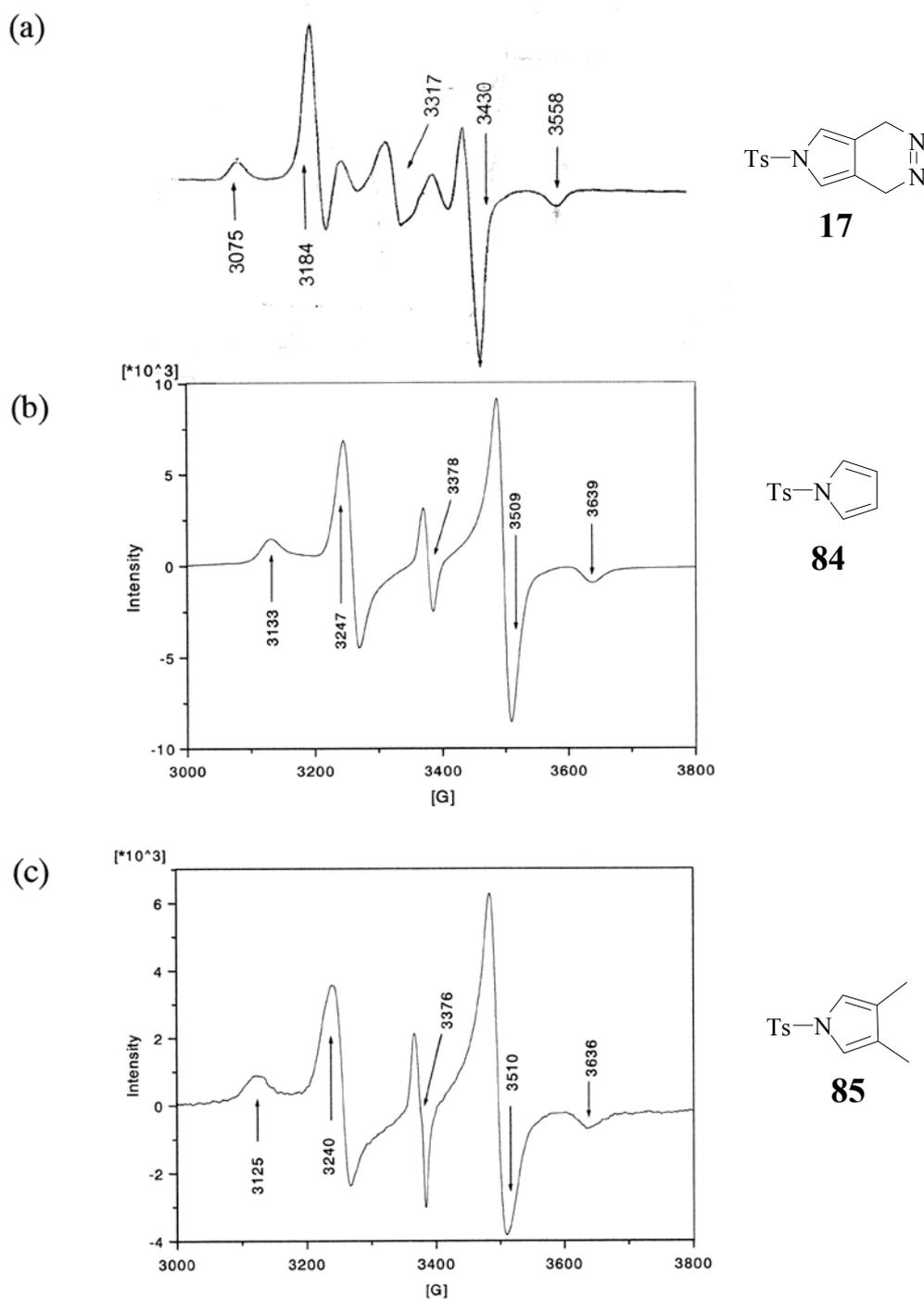
^b. ref 4. ^c. ref 11b. ^d. This work. ^e. ref 15

如表三所示，藉由 simulation 計算所得之 D' 值和 E' 值，皆與 Berson 所提出化合物之 D' 值和 E' 值相同，由此可以更相信此類化合物之叁態光譜皆產生於相同之叁態自由基中間體。此外，由上表可發現，當 pyrrole 環上具有苯環取代時， D' 值明顯的變小，亦代表兩電子經由苯環的影響而更加穩定，使得彼此間的距離變大。

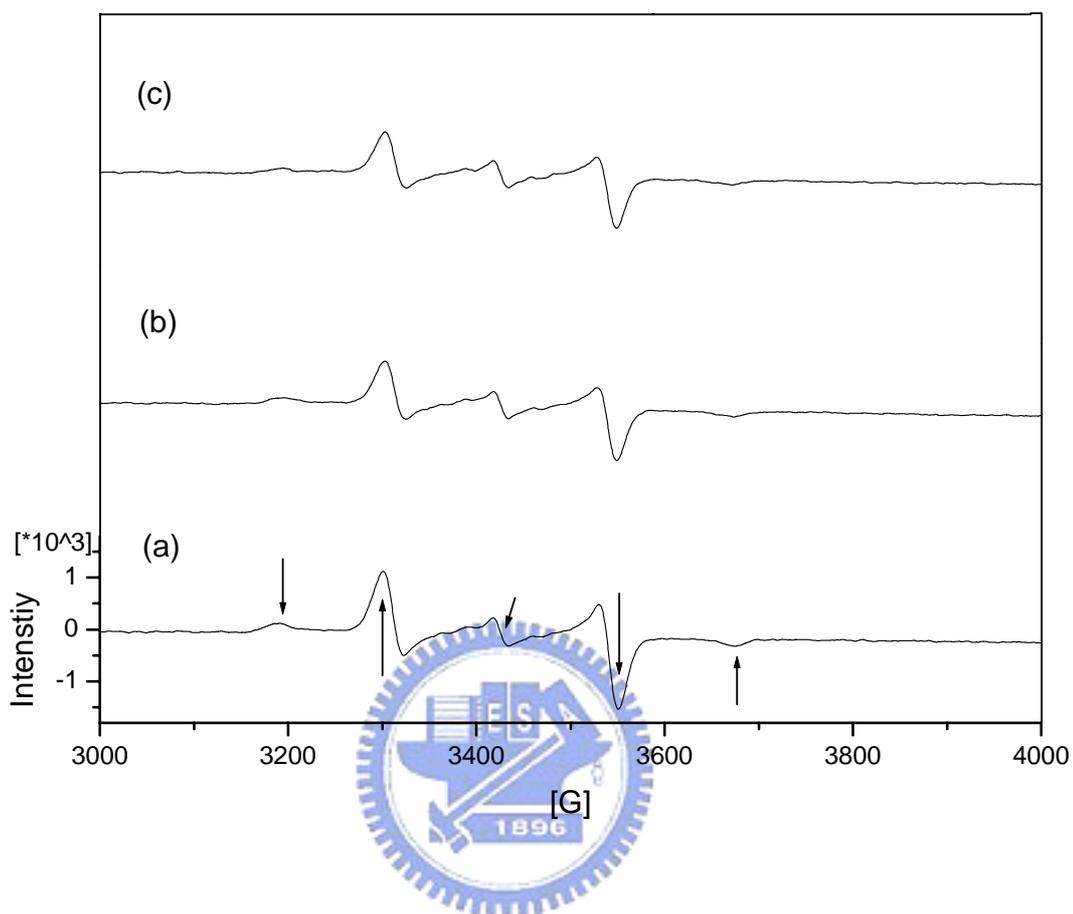
由於化合物 **17** 以及 **21** 在加熱過程中，若與 dienophile 反應，皆會得到 D.A. 產物，因此為了以最直接方法了解圖七的光譜究竟為自由基對或是雙自由基所形成，本實驗室曾利用含有 Tosyl 基的 pyrrole 分子 **84** 以及 3,4 號位置上有甲基取代之 pyrrole 分子 **85**，對其做 EPR 照光實驗³⁸。將兩者與化合物 **17** 之 EPR 光譜做比較，如圖十所示。若以此類分子做研究，在照光後由於不可能有雙自由基的產生，因此所得的光譜結果可證明在照光後，產生的參態自由基應為自由基對。



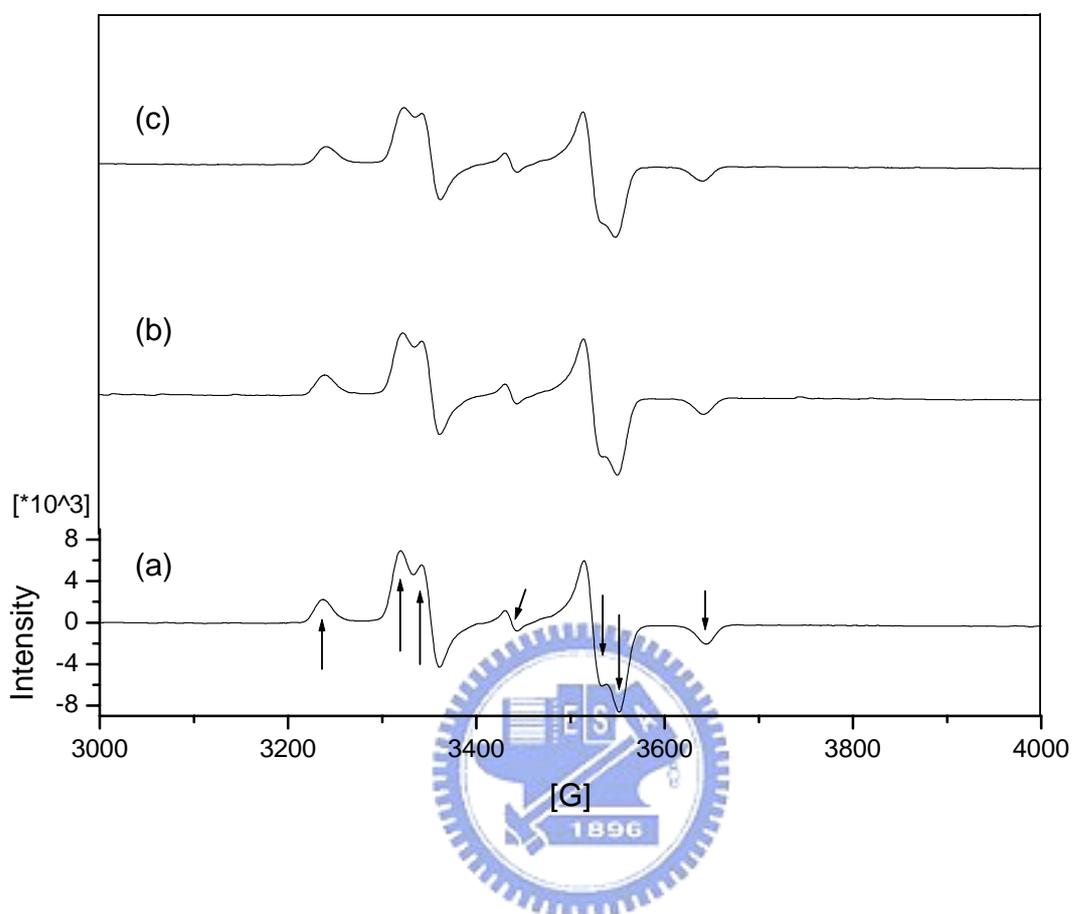
此外，為了解此類自由基對在 77 K 低溫下的生命期，我們也將三種化合物在照光五分鐘後便將光源關閉，每隔一段時間取一次光譜，直到一小時後發現訊號仍然存在，如圖十一、十二及十三所示。表示此類自由基對在低溫下是相當安定的。



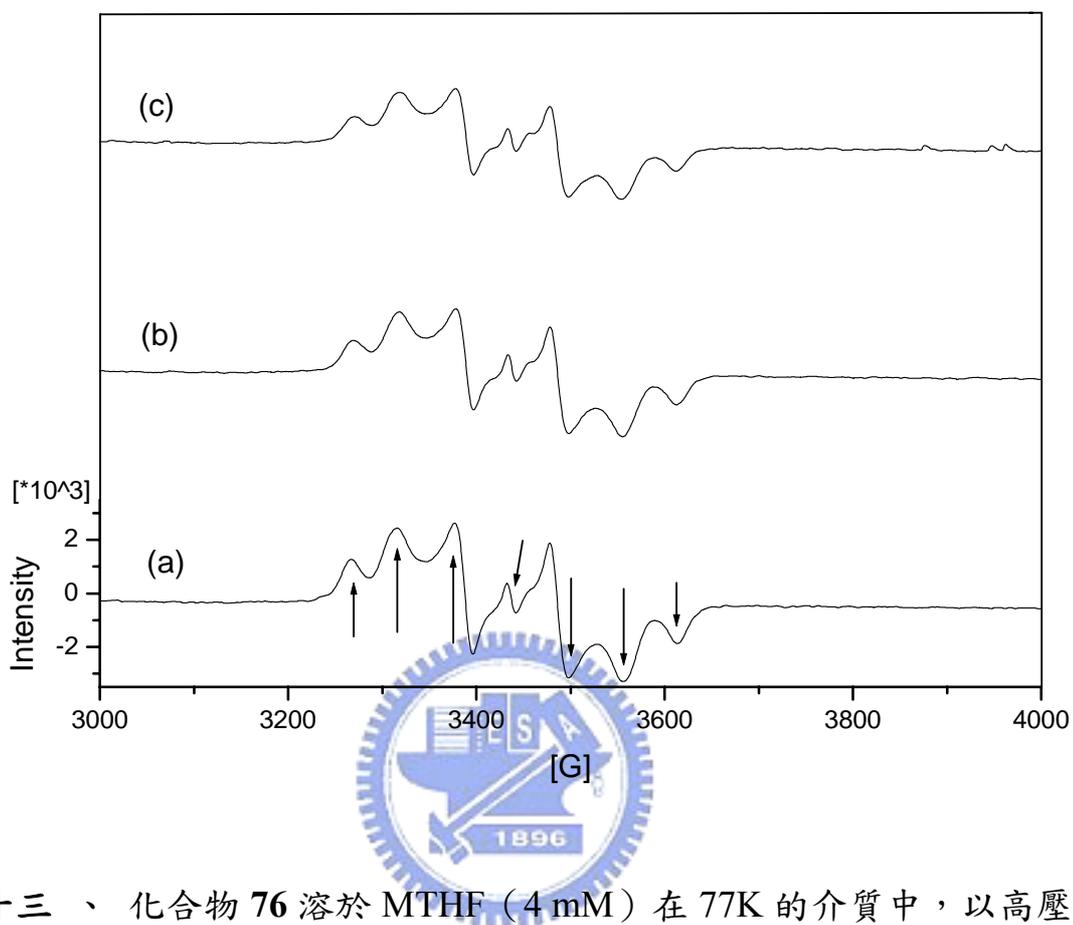
圖十、(a)偶氮化合物 17 於 EIA 低溫介質中在 77 K，以 265 nm 的波長照射 (b)化合物 84 (3.8 mM)與 (c)化合物 85 (4.5 mM)於 MTHF 低溫介質中在 4 K，以 230-325 nm (NiSO₄-filtered)的波長照射。圖(a)摘自 J. A. Berson. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1416. 圖(b) (c)摘自 ref 38.



圖十一、化合物 **21** 溶於 MTHF (4 mM) 在 77K 的介質中，以高壓汞燈(400 W)加上 NiSO_4 的濾光液 (230-325 nm 的波長)，照射 5 min 後，停止照光隨時間增長的 EPR 變化圖 (a) 0 min (b) 20 min (c) 60 min；所使用之儀器頻率為 9.603 GHz；箭頭所指由左至右分別為 3189、3300、3425、3550、3647 G，另外有一微弱 $\Delta m_s = 2$ 的訊號中心在 1713 G。



圖十二、化合物 **28** 溶於 MTHF (6 mM) 在 77K 的介質中，以高壓汞燈(400 W)加上 NiSO₄ 的濾光液 (230-325 nm 的波長)，照射 5 min 後，停止照光隨時間增長的 EPR 變化圖 (a) 0 min (b) 20 min (c) 60 min；所使用之儀器頻率為 9.633 GHz；箭頭所指由左至右分別為 3238、3321、3342、3438、3534、3552、3644 G，另外有一微弱 $\Delta m_s = 2$ 的訊號中心在 1720 G。



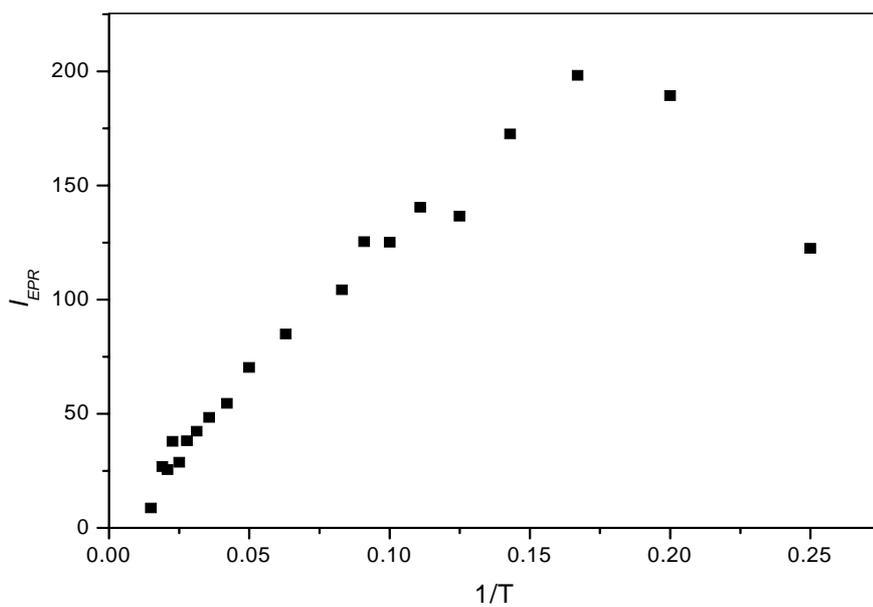
圖十三、化合物 76 溶於 MTHF (4 mM) 在 77K 的介質中，以高壓汞燈(400 W)加上 NiSO_4 的濾光液(230-325 nm 的波長)，照射 5 min 後，停止照光隨時間增長的 EPR 變化圖 (a) 0 min (b) 30 min (c) 63 min；所使用之儀器頻率為 9.632 GHz；箭頭所指由左至右分別為 3267、3316、3377、3438、3499、3557、3614 G，另外有一微弱 $\Delta m_s = 2$ 的訊號中心在 1720 G。

為了決定此一叁態自由基的基態，我們也對此叁態的 EPR 訊號做溫度效應。藉由溫度的改變，若強度會隨著溫度改變而呈現線性關係，便可說此自由基的基態為叁態 (triplet ground state);若此叁態自由基的訊號強度與溫度變化不會呈現線性關係，則表示此叁態自由基為激發態 (triplet excited state)。但是這有一個假設那就是此單態及叁態在此溫度下是快速轉換的，此 Curie law 如下列式子所示：

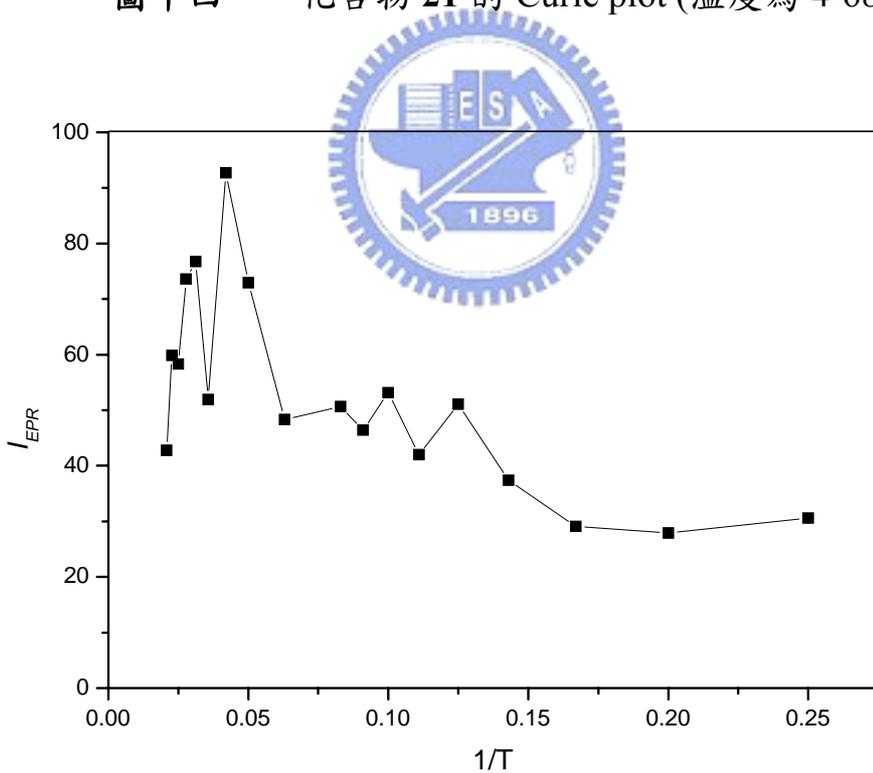
$$IT = \frac{3 \times \exp(-\Delta E / RT)}{1 + 3 \times \exp(-\Delta E / RT)} \times 3 \quad \text{equation 2}$$

I 為訊號強度，*T* 為絕對溫度， ΔE 為單態與叁態的能階差。理論上訊號強度是利用雙重積分而得;但若訊號的寬度及位置不隨溫度而改變，則可利用 peak-to-peak 的高度求得。一般而言 Curie law 僅適用於 ΔE 非常小的雙自由基物種，即 $IT = \text{constant}$ 或是若此雙自由基在高溫時亦保持穩定狀況也可適用。在分析上最好使用低 microwave power 量測，否則叁重態的共振吸收易 saturated，因而導致在低溫界線下，產生非線性的 Curie law 行為。

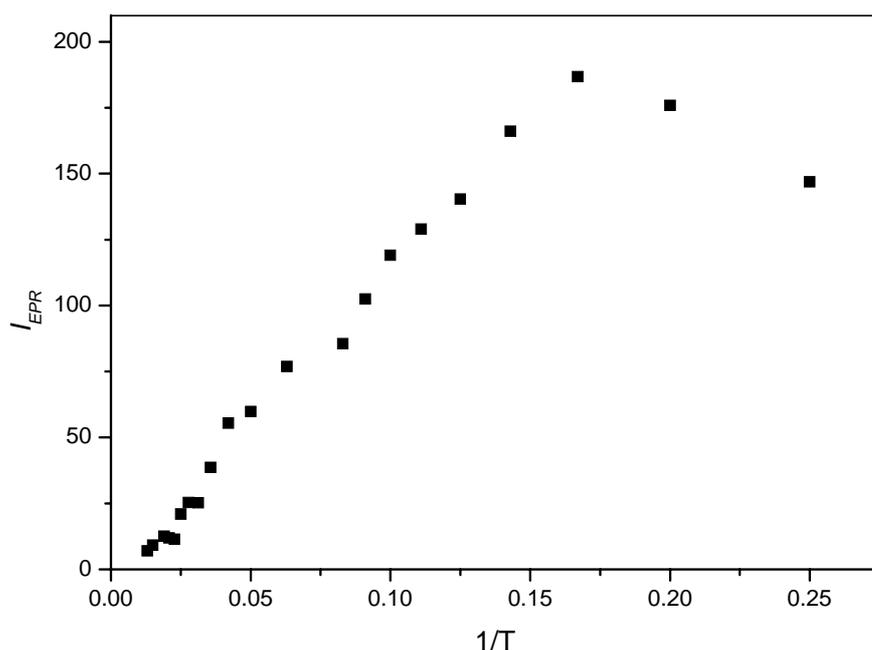
圖十四、十五以及十六分別為化合物 **21**、**28** 以及 **76** 由變溫 EPR 光譜所求得的 Curie plot。



圖十四、化合物 **21** 的 Curie plot (溫度為 4-68 K)



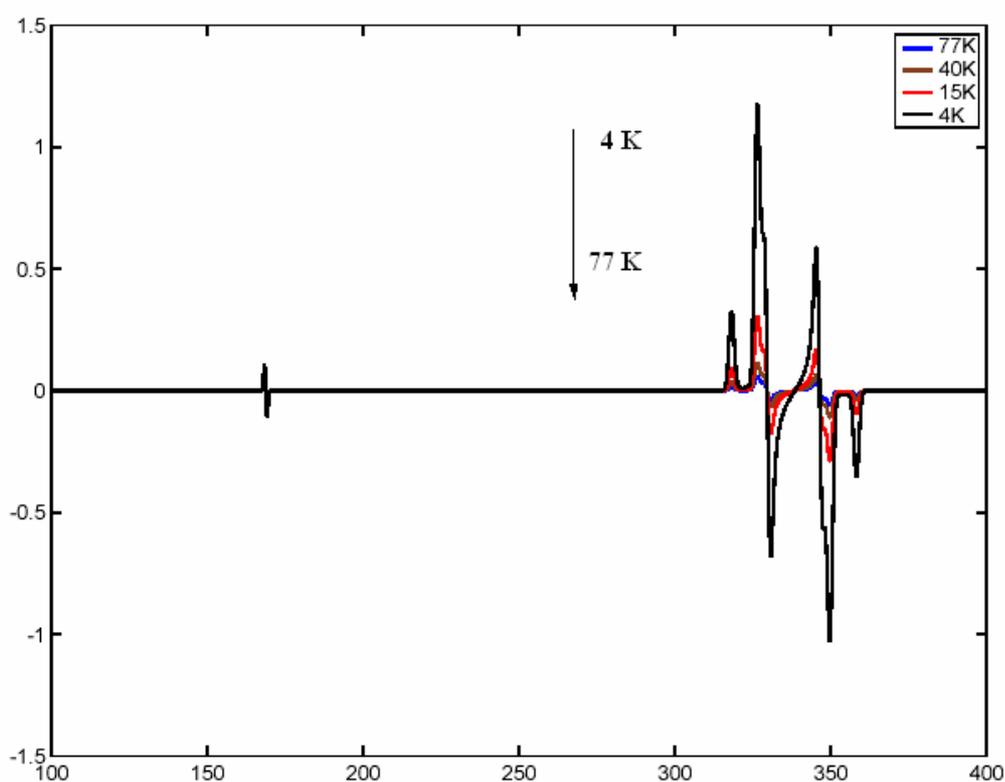
圖十五、化合物 **28** 的 Curie plot (溫度為 4-48 K)



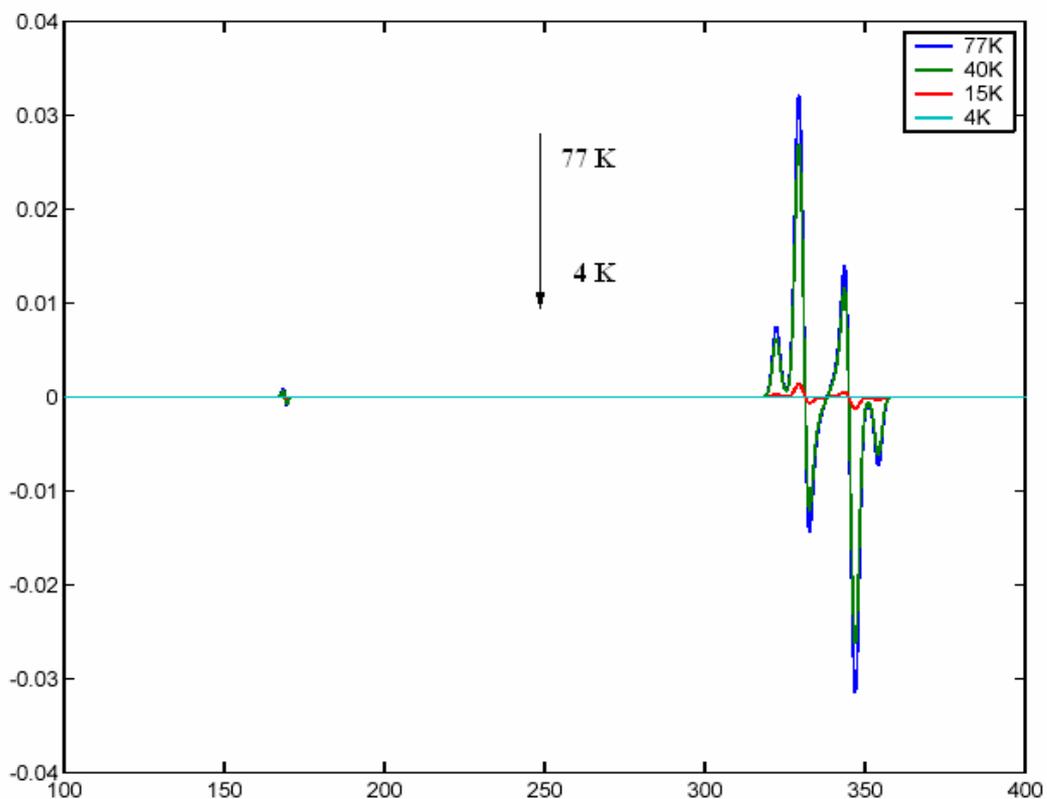
圖十六、化合物 76 的 Curie plot (溫度為 4-77 K)

由以上三個圖可發現，化合物 21 以及 77 雖然在極低溫(4-5 K)左右因為參態的共振吸收易 saturated，使得其中兩點未坐落在直線上，其餘的各點幾乎成為一直線，且訊號強度隨著溫度的增加而減少。代表了此自由基對的基態為參態。至於化合物 28 雖然各點強度可能因為在低溫環境下，因儀器強度容易改變使得訊號不穩，因而未成為一直線，但整體而言可發現依然隨著溫度的上升，而訊號有增強的趨勢，直到轉折點 24 K 時強度開始有減少的趨勢，因此我們可以推論，化合物 28 其自由基對基態為單態，而溫度到達 24 K 時應該就是參態與單態的轉換點。

若以 EPR simulation 對變溫實驗做圖，在 simulation 時改變代表參態與單態能量差($\Delta E_{T,S}$)之 J 值其正負號，便可將基態由參態改為單態，而所得之變溫 EPR 光譜如圖十七以及十八所示。由圖中可發現，當參態為此分子之基態時，訊號的強度會隨著溫度的增加而減弱。反之，當分子基態為單態時，則訊號的強度會隨著溫度的增加而增強。此結果與經由 Curie plot 所得結果相同。

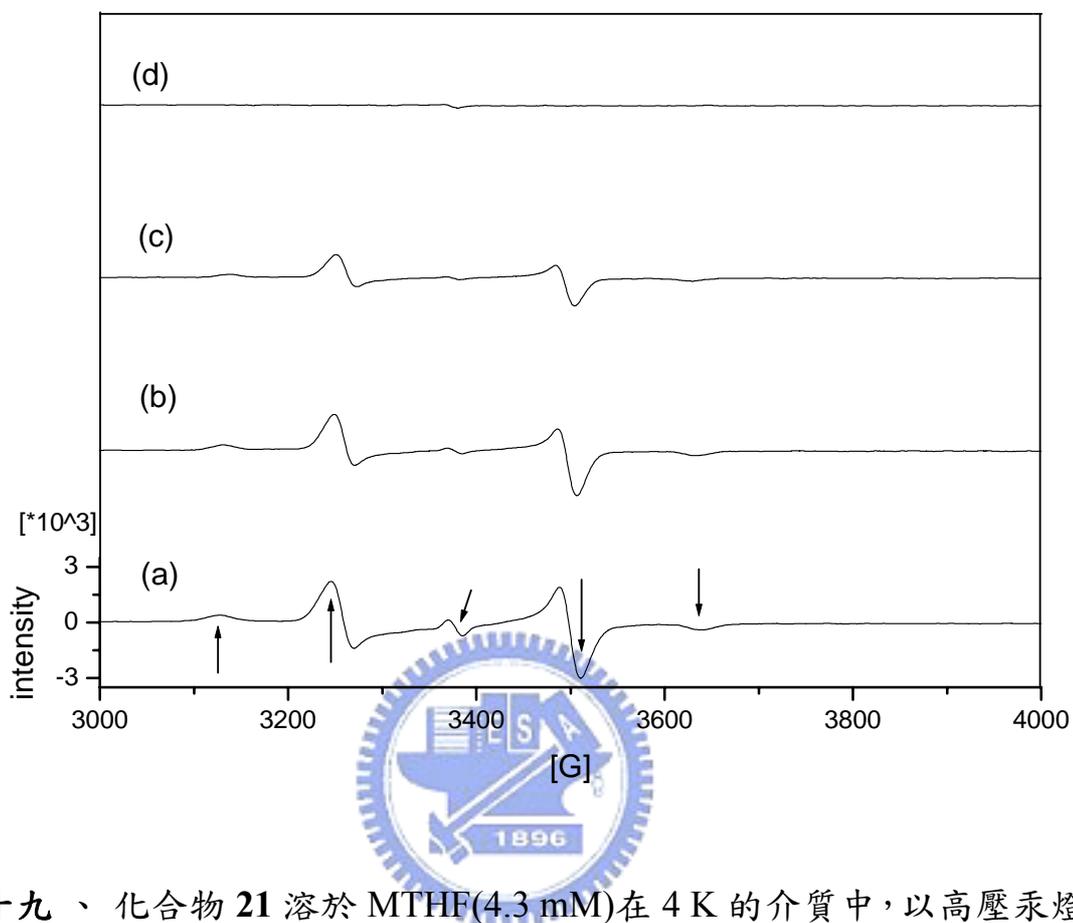


圖十七、基態為參態之 EPR 變溫 simulation 圖

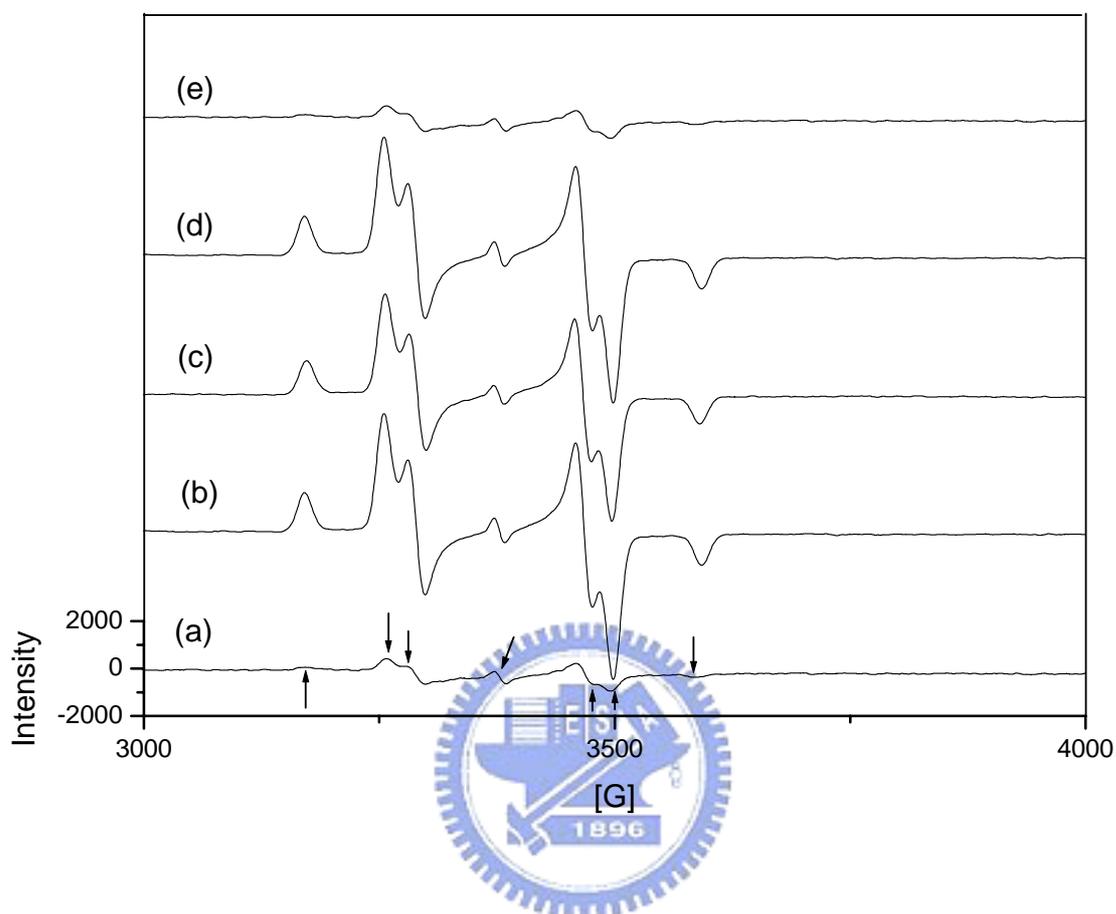


圖十八、基態為單態之 EPR 變溫 simulation 圖

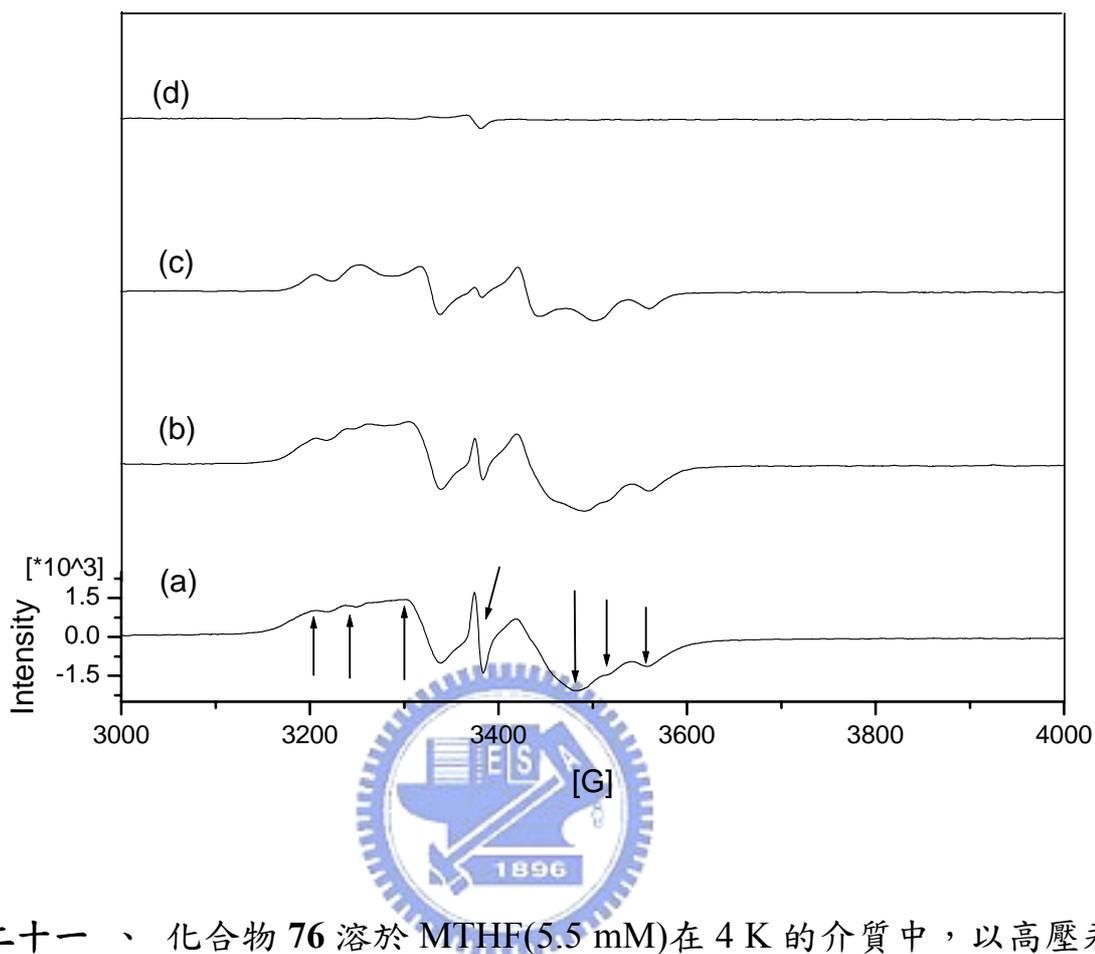
此外，將此一系列變溫 EPR 光譜做研究，亦可以發現當溫度改變時，與電子間距離相關的 D' value 也有所改變。圖十九、二十以及二十一分別代表化合物 **21**、**28** 以及 **76** 在選取的溫度下所做的 EPR 疊圖。



圖十九、化合物 21 溶於 MTHF(4.3 mM)在 4 K 的介質中，以高壓汞燈(400 W)加上 NiSO_4 的濾光液(230-325 nm 的波長)，照射 5 min 後停止照光，然後開始昇溫之 EPR 變化圖 (a) 4 K (b) 40 K (c) 60 K (d) 77K；所使用之儀器頻率為 9.469 GHz；箭頭所指由左至右分別為 3128、3246、3378、3511、3640 G，另外 $\Delta m_s = 2$ 的訊號中心在 1688G。



圖二十、化合物 **28** 溶於 MTHF(5.5 mM) 在 4 K 的介質中，以高壓汞燈(400 W)加上 NiSO₄ 的濾光液(230-325 nm 的波長)，照射 5 min 後停止照光，然後由 4 K 開始昇溫至 48 K 再回到 4 K 之 EPR 變化圖 (a) 4 K (b) 28 K (c) 48 K (d) 回到 28 K (e) 回到 4 K；所使用之儀器頻率為 9.468 GHz；箭頭所指由左至右分別為 3171、3257、3279、3378、3478、3499、3592 G，另外 $\Delta m_s = 2$ 的訊號中心在 1689G。



圖二十一、化合物 **76** 溶於 MTHF(5.5 mM) 在 4 K 的介質中，以高壓汞燈 (400 W) 加上 NiSO_4 的濾光液(230-325 nm 的波長)，照射 5 min 後停止照光，然後開始昇溫之 EPR 變化圖 (a) 4 K (b) 20 K (c) 52 K (d) 68K；所使用之儀器頻率為 9.469 GHz；箭頭所指由左至右分別為 3207、3303、3239、3379、3484、3515、3559 G，另外 $\Delta m_s = 2$ 的訊號中心在 1690G。

以上變溫實驗可得到在不同溫度下的 D' 值，以化合物 **21** 而言，當溫度升高時， D' 值隨之變小，如表四所示。即表示當溫度增加使得介質產生些微溶解，而原先被固定緊密的自由基對因而開始有可移動的空間，且溫度

升高亦會促使自由基對動能增加，所以兩個自由基電子距離增加，而造成 D' 值減少。以化合物 **21**、**28** 以及 **76** 做比較，亦可發現，當分子結構上苯環取代數增加，於變溫過程中 D' 值的變化量也相對的減少。證明經由苯環共振影響以及立體障礙，可使得自由基更為穩定。唯有以自由基對所形成的叁態自由基，當溫度改變才會造成兩自由基間距離的改變。若此叁態自由基為雙自由基所產生，並不會有此現象。

1997 年 Berson 教授也曾將化合物 **17** 在 MTHF 中以 265 nm 的波長照射下，作 EPR 變溫實驗¹¹。在 5 K 到 80 K 的升溫過程中，發現到 D' 值明顯的從 0.00234 cm^{-1} 下降到 0.00226 cm^{-1} 。由此可知，無論為 diazene 分子 **17** 或是 sultine 分子，在低溫照光過程中，皆應產生由 N-S 鍵斷裂所產生的自由基對，而非雙自由基的形式。



表四、化合物 **21**、**28** 及 **76** 於不同溫度下，EPR 光譜之 Zero-Field Splitting 參數 D' 值

	21 之 D' 值 (cm^{-1})	28 之 D' 值 (cm^{-1})	76 之 D' 值 (cm^{-1})
4 K	0.0239	0.0197	0.0165
24 K	0.0236	0.0197	0.0164
48 K	0.0236	0.0195	0.0164
60 K	0.0228	0.0193	0.0164
68 K	0.0227	0.0191	0.0164
77 K ^a	0.0227	0.0190	0.0162

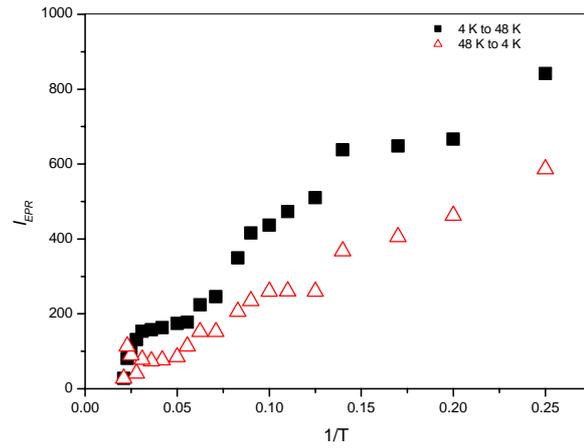
^a 於 77 K 下直接照光五分鐘所得訊號

由變溫光譜中可發現，溫度的升高使得叁態自由基的總數(populations) 減少，造成訊號強度的減弱。更深入研究，可在變溫過程到達一定溫度時，再轉而降低溫度。將化合物 **21**、**28** 以及 **76**，在 EPR 變溫實驗過程中，由 4 K 升溫到達 48 K，再由 48 K 降溫到達 4 K。將不同溫度下 EPR 訊號強度關係做圖，可得圖二十二：

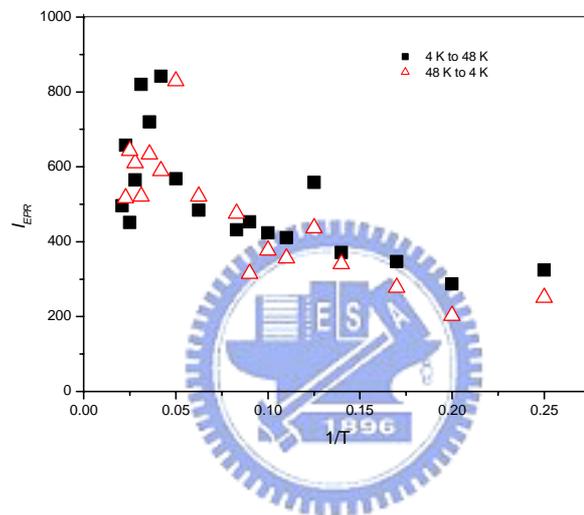
由圖二十二 (a) 中可發現，當溫度由 4 K 升溫至 48 K 過程中，由於部份叁態自由基對因升溫影響而改變為單態自由基，或是本身自由基的衰退，使得再降溫時訊號強度皆較升溫過程中之相同溫度時訊號強度弱。若以三組化合物做比較，可發現經由增加苯環影響，亦可穩定自由基對，使得升溫過程中自由基對強度的衰退率降低。甚至在圖二十二 (c) 中，當降回低溫時，由於衰退率太低使得因實驗誤差而造成訊號強度強於最初照光後所產生訊號的強度。

經由變溫過程中 D' 值會隨著溫度的增加而減少的現象，以及再降溫的實驗可發現訊號強度會有所衰退。可更進一步佐證，此叁態自由基為自由基對所產生，而非雙自由基所產生。

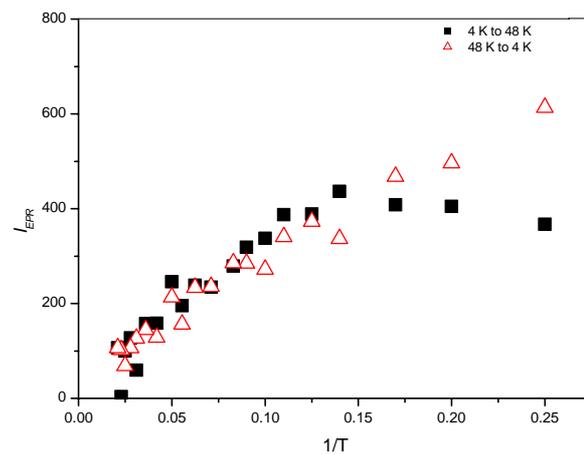
(a)



(b)



(c)



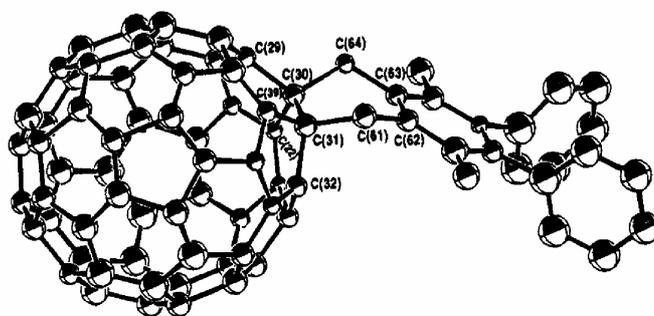
圖二十二、(a) 化合物 21 (b) 化合物 28 (c) 化合物 76 由 4 K 升溫達 48 K，再由 48 K 降溫到 4 K 之 Curie plot

2-3 C₆₀ 衍生物之研究

2-3-1 C₆₀ 衍生物之 NMR 變溫實驗

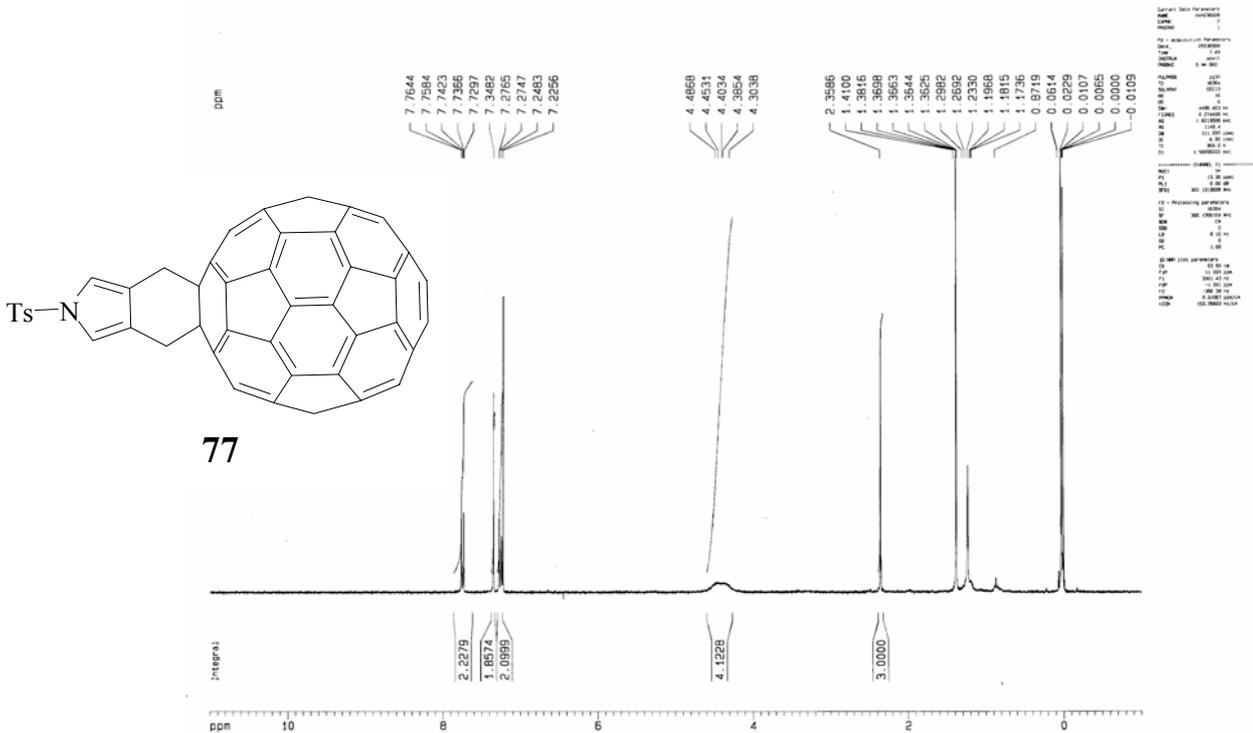
1993 年 Rubin 等人利用單晶 X-ray 繞射定出化合物 **52** 之結構，證實此穩定結構上的六員環為 boat 構形，利用 ¹H-NMR 的變溫實驗對化合物 **52** 做研究可發現，當溫度到達 35°C (303 K) 時，分子中六員環上兩組亞甲基的構形變化會使得 ¹H-NMR 訊號偶合成單一的一組訊號，代表在此溫度下已超越了 boat-to-boat 構形間轉換的能障，使得其上四個 H 原子能快速翻轉。由變溫 ¹H-NMR 亦可推算出其活化能 (ΔG_c^\ddagger) 約為 14.6 ± 0.1 kcal/mol。

22



由 ¹H-NMR 光譜圖二十三顯示，在室溫 (298 K) 下 C₆₀ 衍生物 **78** 其六員環上的兩組亞甲基趨近於偶合成為一組單重峰 (singlet)，亦即表示在此溫度下六員環 boat-to-boat 構形容易交換，當溫度逐漸高於此溫度後，構形的翻轉將會更加快速，使得兩組亞甲基會形成尖銳的單重峰。當溫度降低時，

六員環翻轉的現象逐漸減少，此時預期將會看到一組 AB quartet，而這一切的預測都必須藉由 $^1\text{H-NMR}$ 變溫實驗加以證實。

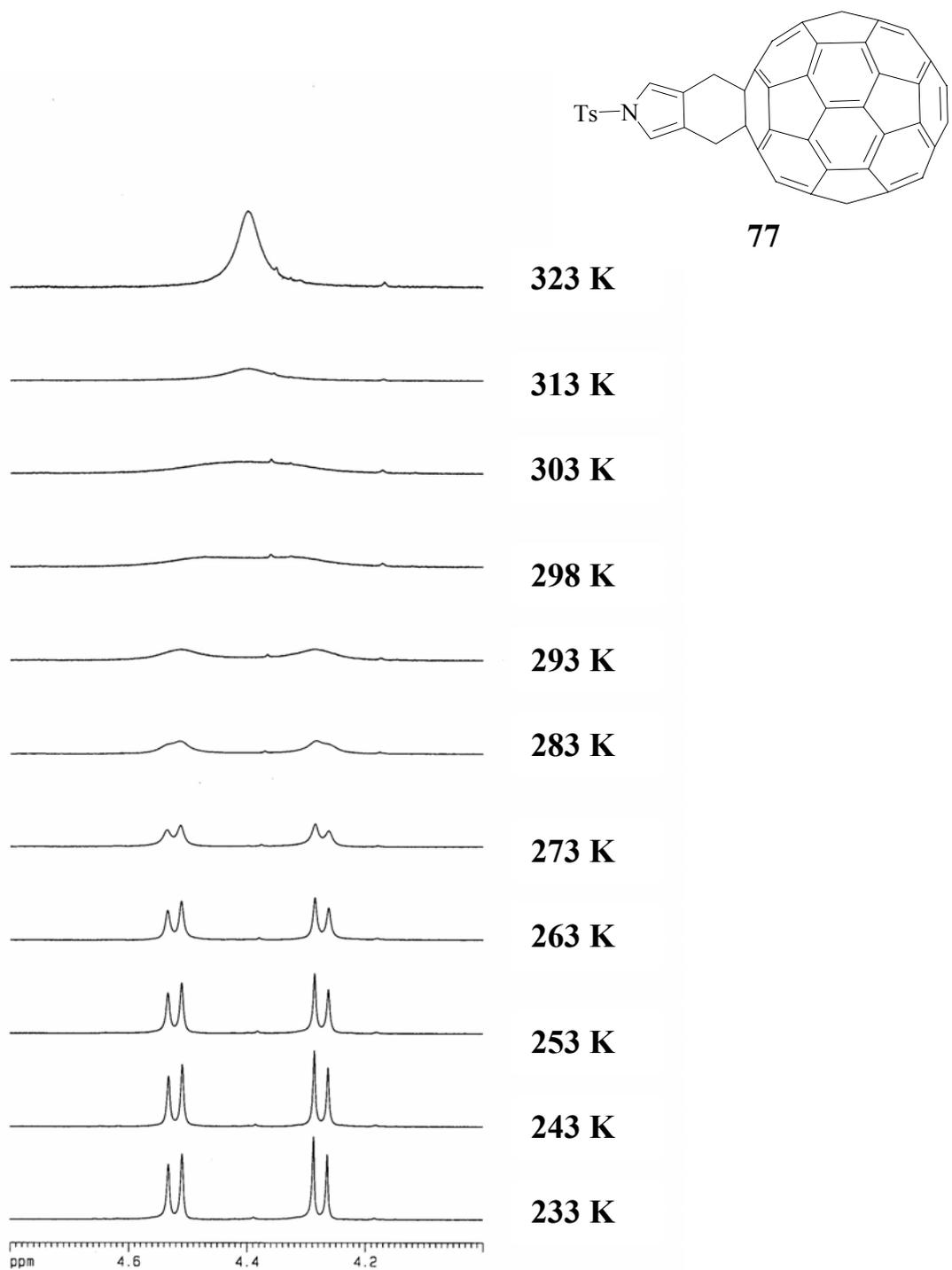


圖二十三、 C_{60} 衍生物 **77** 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜 (600 MHz in $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ at 298 K)

由 $^1\text{H-NMR}$ 變溫實驗的結果發現，如圖二十四所示，當溫度高於 30°C (303 K) 時，兩組訊號逐漸偶合為一組單重峰，當到達 50°C (323 K) 時，明顯的形成一根訊號，代表在此溫度下，構形的翻轉迅速，使得兩組亞甲基上的氫變為相同環境，而無法辨識。當溫度低於 293 K 時，則訊號開始

轉換為兩組，代表在此溫度之下，boat-to-boat 構形的翻轉將趨近緩慢。最後溫度下降至 -40°C 時，由圖上可以很明顯的看到，兩組亞甲基的訊號則會形成一組 AB quartet。其中在溫度為 30°C (303 K)時，此溫度剛好為構形翻轉快慢的臨界溫度，亦即往上升溫則訊號逐漸尖銳，溫度下降，則訊號逐漸分裂。因此我們稱此溫度為所謂的 coalescence temperature (T_c)。藉由 coalescence 溫度以及計算公式³⁸，可得交換的活化能 ΔG^{\ddagger} 約為 14.3 ± 0.2 Kcal/mol。

在 40°C (313 K) 溫度下，由於溫度高於 coalescence 溫度，因此所測得的 ^{13}C -NMR 光譜為六員環構形翻轉快速下的結構，訊號較簡化，屬於 C_{2v} 對稱性。故在 ^{13}C -NMR 光譜上我們應該觀察到 25 個訊號，實際觀測到 25 個訊號，其中 17 個訊號屬於 C_{60} 。光譜資料整理於表五。



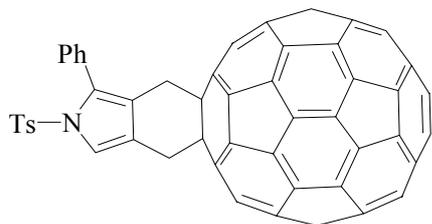
圖二十四、C₆₀ 衍生物 **77** 之 ¹H-NMR 光譜 (600 MHz) 變溫光譜圖(in CDCl₃/CS₂)

表五、C₆₀ 衍生物 77 之光譜資料

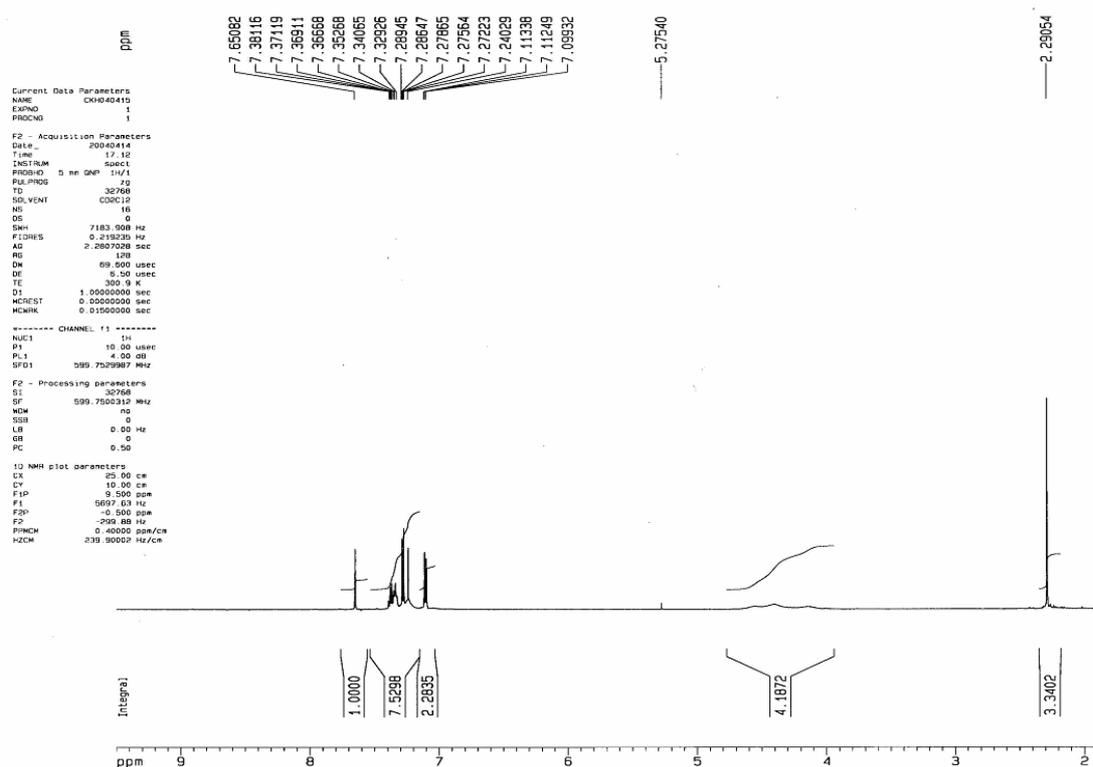
m.p.	>495°C。
¹ H-NMR ^a	δ 2.38 (s, 3H), 4.45 (s, 4H), 7.18 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 2H), 7.36 (s, 2H), 7.76 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz, 2H)。
¹ H-NMR ^b	Δ 2.35 (s, 3H), 4.40 (bs, 4H), 7.26 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 2H), 7.35 (s, 2H), 7.74 (d, <i>J</i> = 7.9 Hz, 2H)。
¹ H-NMR ^c	δ 2.38 (s, 3H), 4.29 (AB, <i>J</i> = 13.9 Hz, 2H), 4.53 (AB, <i>J</i> = 13.9 Hz, 2H), 7.28 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 2H), 7.35 (s, 2H), 7.76 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 2H)。
¹³ C-NMR ^d	Δ 21.62 (CH ₃), 37.90 (CH ₂), 65.41 (aliph. C of C ₆₀), 117.31 (CH), 126.23 (Cq), 126.51 (CH), 129.67 (CH), 135.26 (Cq), 156.35 (Cq), 136.58, 140.07, 141.44, 141.89, 141.93, 142.48, 143.01, 144.26, 144.54, 144.95, 145.28, 145.32, 145.50, 146.12, 146.33, 147.55。
UV ^e	435 (log ε 3.44), 257 (log ε 5.13) nm。
FAB-MS ^f	967 (M ⁺ , 0.12), 721 (1.04)。

^a 600 MHz in CDCl₃/CS₂ (v/v = 1/3) at 323 K ^b 600 MHz in CDCl₃/CS₂ (v/v = 1/3) at 298 K ^c 600 MHz in CDCl₃/CS₂ (v/v = 1/3) at 233 K ^d 150 MHz in CDCl₃/CS₂ (v/v = 1/3) at 313 K ^e Concentration of solution : 5×10⁻⁶ M ^f matrix : *m*-nitrobenzylalcohol.

另外，由 sultine **28** 與 C₆₀ 衍生化而得到的產物 **78**，其六員環的兩組亞甲基在室溫下的 ¹H-NMR 光譜 (圖二十五) 發現此時的溫度與 coalescence 溫度相當接近。



78



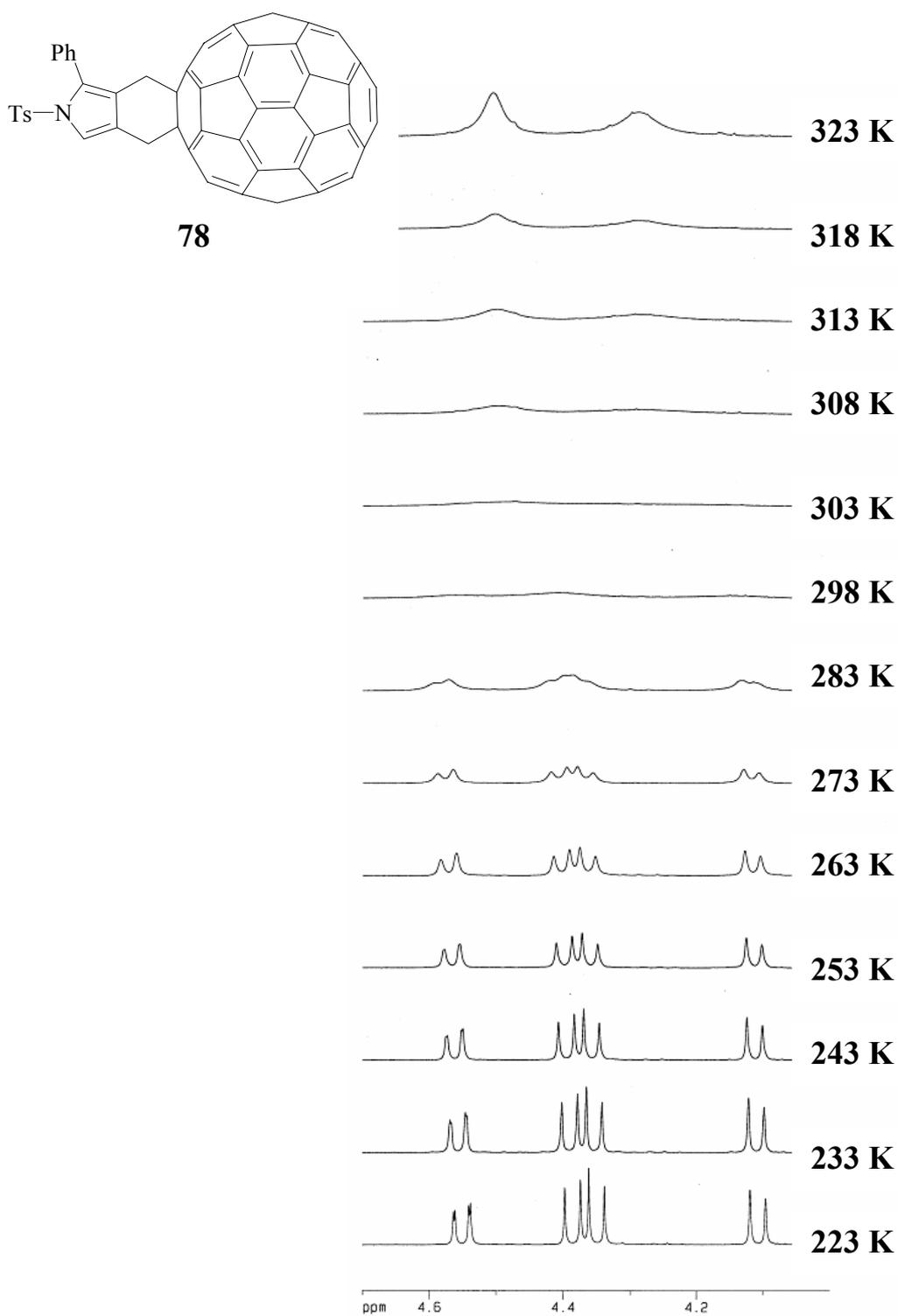
圖二十五、 C_{60} 衍生物 78 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜 (600 MHz in $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ at 298 K)

由 $^1\text{H-NMR}$ 變溫實驗的結果發現，如圖二十六所示，當溫到升到 30°C (303 K) 以上時，這兩組亞甲基會偶合為一組單重峰，此時溫度即為 coalescence 溫度，藉此，可算出其六圓環構形交換的活化能 ΔG^\ddagger 約為 $14.4 \pm$

0.2 Kcal/mol。此外，當溫度降至 -50°C (223 K)時，位於 δ 4.55 的六圓環上亞甲基的氫，除了受同一個碳上另一個氫偶合之外 (germinal coupling, $^2J_{\text{AB}} = 14.0$ Hz)，還受到另一組亞甲基氫其中一個氫的偶合， 5J 大約為 1.6 Hz，這說明在低溫下此化合物的六員環的 boat 構形會有某種角度的改變，以致於發生遠距離的偶合。

C_{60} 衍生物 **78** 在高溫時，因為其 boat 構形的快速轉換，所觀測到的 NMR 訊號會是兩種構形的平均值，因此在 50°C (323 K) 溫度下預測 ^{13}C -NMR 光譜應有 47 個吸收峰，其中有 32 個吸收峰屬於 C_{60} ，而我們卻只發現 40 個吸收峰，且有幾個是屬於寬峰 (broad peaks)，主要原因在於本身化合物的不對稱影響，以及 C_{60} 皆是四級碳，重疊的可能性相當高，因此結果較為複雜。光譜資料整理於表六。





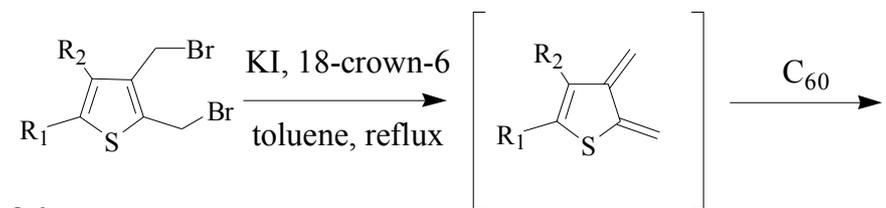
圖二十六、C₆₀ 衍生物 **78** 之 ¹H-NMR 光譜 (600 MHz) 變溫光譜圖(in CDCl₃/CS₂)

表六、C₆₀ 衍生物 78 的光譜資料

m.p.	>495°C
¹ H-NMR ^a	δ 2.30 (s, 3H), 4.29 (bs, 2H), 4.50 (bs, 2 H), 7.39-7.10 (m, 9 H), 7.67 (s, 1H) ◦
¹ H-NMR ^b	δ 2.29 (s, 3H), 4.41 (bs, 4H), 7.38-7.10 (m, 9H), 7.65 (s, 1H) ◦
¹ H-NMR ^c	Δ 2.27 (s, 3H), 4.11 (AB, <i>J</i> = 14.0 Hz, 1H), 4.35 (A' B' , <i>J</i> = 13.9 Hz, 1H), 4.38 (AB, <i>J</i> = 14.0 Hz, 1H), 4.55 (A' B' , <i>J</i> = 13.9 Hz, 1H), 7.61-7.10 (m, 9H), 7.61 (s, 1H) ◦
¹³ C-NMR ^d	δ 21.69 (CH ₃), 37.29 (CH ₂), 38.10 (CH ₂), 65.48 (aliph. C of C ₆₀), 65.61 (aliph. C of C ₆₀), 119.48 (CH), 126.80 (CH), 127.50 (CH), 129.19 (CH), 130.97 (CH), 124.98, 126.14, 129.70, 131.82, 135.16, 135.25, 135.84, 140.07, 140.11, 141.40 (br), 141.46, 141.80, 141.89, 141.96, 142.47, 142.49, 143.02, 144.11, 144.51, 144.58, 145.06, 145.21, 145.31, 145.46, 146.11, 146.32, 147.55, 156.35 (br) ◦
UV ^e	435 (log ε 3.38), 257 (log ε 5.21) nm ◦
FAB-MS	1043 (M ⁺ , 0.11), 720 (1.04) ◦

^a 600 MHz in CDCl₃/CS₂ (v/v = 1/3) at 323 K ^b 600 MHz in CDCl₃/CS₂ (v/v = 1/3) at 298 K ^c 600 MHz in CDCl₃/CS₂ (v/v = 1/3) at 233 K ^d 150 MHz in CDCl₃/CS₂ (v/v = 1/3) at 313 K ^e Concentration of solution : 3×10⁻⁶ M

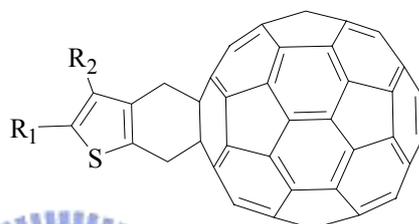
C_{60} 衍生物的研究相當多，Martin 等人曾經利用 thieno-、pyrazino-*o*-QDMs 為中間體，與 C_{60} 進行環化加成反應，均可得到單一加成產物，⁴⁰ 如式圖十七、十八所示，且利用 $^1\text{H-NMR}$ 變溫實驗也求出其活化能。



86a : $R_1 = R_2 = \text{H}$

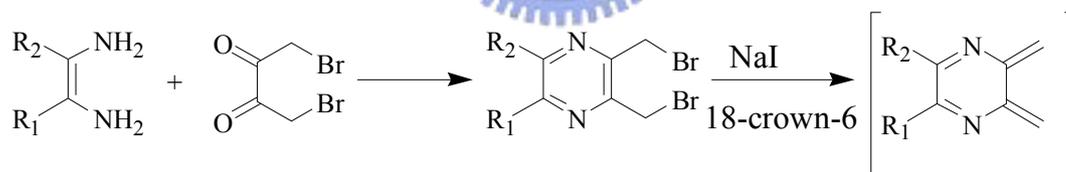
b : $R_1 = \text{CO}_2\text{Me}$, $R_2 = \text{H}$

c : $R_1, R_2 = -(\text{CH}=\text{CH})_2-$



87a-c

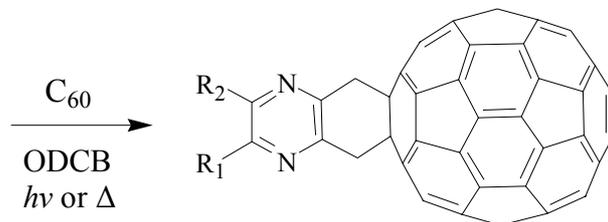
式圖十七、化合物 **86a-c** 與 C_{60} 之環化加成反應



88a : $R_1, R_2 = -(\text{CH}=\text{CH})_2-$

b : $R_1, R_2 =$

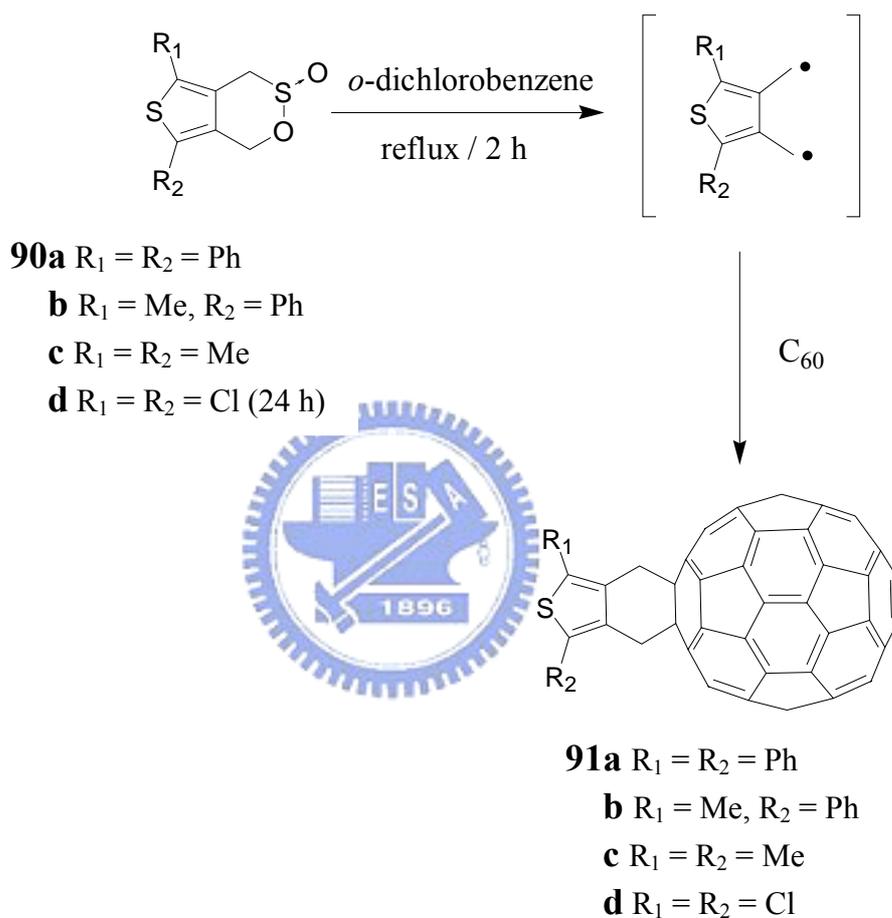
c : $R_1 = R_2 = \text{CN}$



89a-c

式圖十八、化合物 **88a-c** 與 C_{60} 之環化加成反應

此外，本實驗室也曾利用 thienosultine 與 C_{60} 進行環化加成反應，^{41,42} 如式圖十九所示。將以上結果與我們合成的化合物 **77**、**78** 做一比較，整理如表七所示。



式圖十九、thienosultine 與 C_{60} 之環化加成反應

表七、不同 C₆₀ 衍生物的活化能 (ΔG^\ddagger) 比較

Compound	δ_H (ppm) ^a	T_c (K)	$\Delta\nu$ (Hz)	J_{AB} (Hz)	ΔG^\ddagger (kcal mol ⁻¹) ^b	ref
87b	4.76	245	26.2	14.7	12.0 ± 0.2	40
87b	4.61	241	14.8	13.9	11.9 ± 0.2	40
87c	4.89	223	51.0	15.4	10.7 ± 0.2	40
87c	4.84	231	86.7	15.4	11.0 ± 0.2	40
89a	5.12	323	104.4	14.4	15.4 ± 0.2	40
89b	5.15	333	126.1	14.4	15.8 ± 0.2	40
91a	4.73	304	59.1	14.1	14.9 ± 0.2	41
91b	4.66	290	48.7	14.1	14.3 ± 0.2	41
91b	4.52	290	42.6	14.0	14.9 ± 0.2	41
91c	4.43	288	53.8	14.0	14.0 ± 0.2	42
91d	4.49	286	95.6	14.1	13.5 ± 0.2	42
77	4.45	303	147.0	13.9	14.3 ± 0.2	this work
78	4.50	303	119.9	13.9	14.4 ± 0.2	this work
78	4.29	303	159.8	14.0	14.2 ± 0.2	this work

^aThe peaks of the methylene protons at high temperatures.

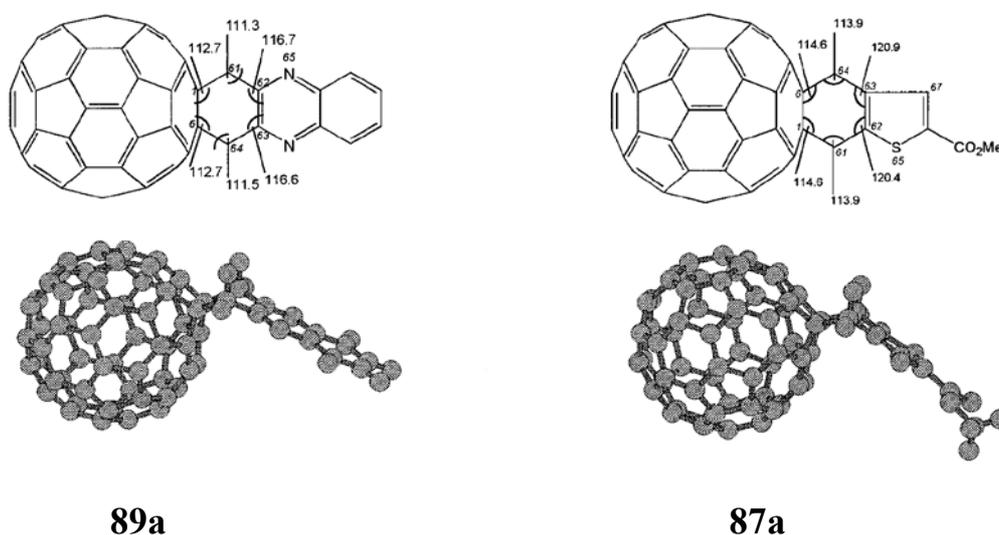
^bActivation free energies at the coalescence temperature according to

$$\Delta G^\ddagger = 4.58T_c [10.32 + \log (T_c/K_c)] \times 10^{-3} \text{ kcal/mol}, K_c = 2.22 \times (\Delta\nu^2 + 6J_{AB}^2)^{1/2}.$$

如表七中所示，六員環 pyrazine 衍生物 **89a,b** 之 T_c 和 ΔG^\ddagger 值都與文獻記載的碳環 (carbocyclic) 衍生物之值相當接近，²² 而五員環 thiophene 衍生物 **87b,c** 之 T_c 和 ΔG^\ddagger 值卻皆小了許多，表示 **87b,c** 的構形較其他衍生物更易翻轉。Martin 則利用理論計算來解釋，認為六員環的扭曲張力 (torsional strain) 以及角張力 (angular strain) 為影響活化能大小的重要原因。

理論計算的結果發現 thiophene 的外角(120.4° 和 120.9°)較 pyrazine (116.6°)大，且其構形也較趨近於平面。化合物 **87a** 之 torsional angle :C(1)-C(61)-C(62)-S(65)為 148.1° 及 C(6)-C(64)-C(63)-C(67)為 149.3° ，而化合物 **89a** 之 torsional angle : C(1)-C(61)-C(62)-N(65)為 131.5° 較接近於 Rubin 於碳環系統中所得之值 (135°)，此文獻值由單晶 X-ray 繞射得知。

22



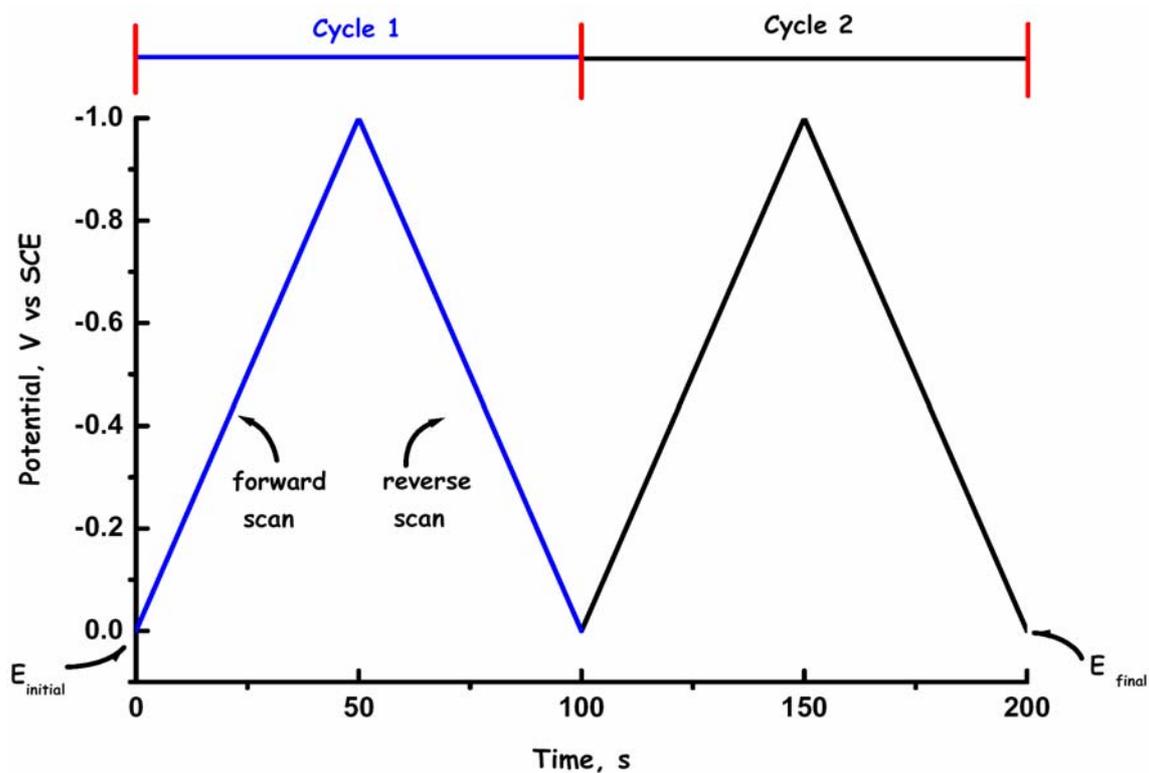
如欲產生構形交換，在過渡態時必須有部分程度的平面化，由於化合物 **89a** 在結構上有較高度的扭曲及角張力，因此需要較高的能量才可轉換到另一個構形，而化合物 **87a** 的活化能低也正是因為在安定結構下已屬於高度平面的狀態，故較容易轉換其構形。由表五所做之整理發現，化合物 **77** 及 **78** 活化能介於化合物 **87a** 與 **89a** 間，是否能用相同理論解釋，則需後續以理論計算或單晶 X-ray 繞射才能得知了。

2-3-2 C₆₀ 衍生物之電化學研究

對於C₆₀衍生物的研究，在近十幾年來迅速發展，除了對其結構上的研究外，於電化學方面的研究也是有相當的多。由於C₆₀本身三個 degenerate 的LUMO軌域使得其最高可接受六個電子，形成一好的電子接受者(electron acceptor)。1991年Wudl等人指出當以不同有機官能基團對C₆₀做衍生化的修飾後，仍然可以保留其本身獨特的電子特性⁴³。另一方面，Fagan等人則是對於以金屬作為C₆₀衍生化的研究，並發現此種擁有提供電子的金屬衍生物，會使得C₆₀本身電負度(electronegativity)大幅的減少，即表示此類衍生物擁有較差的電子接受能力⁴⁴。

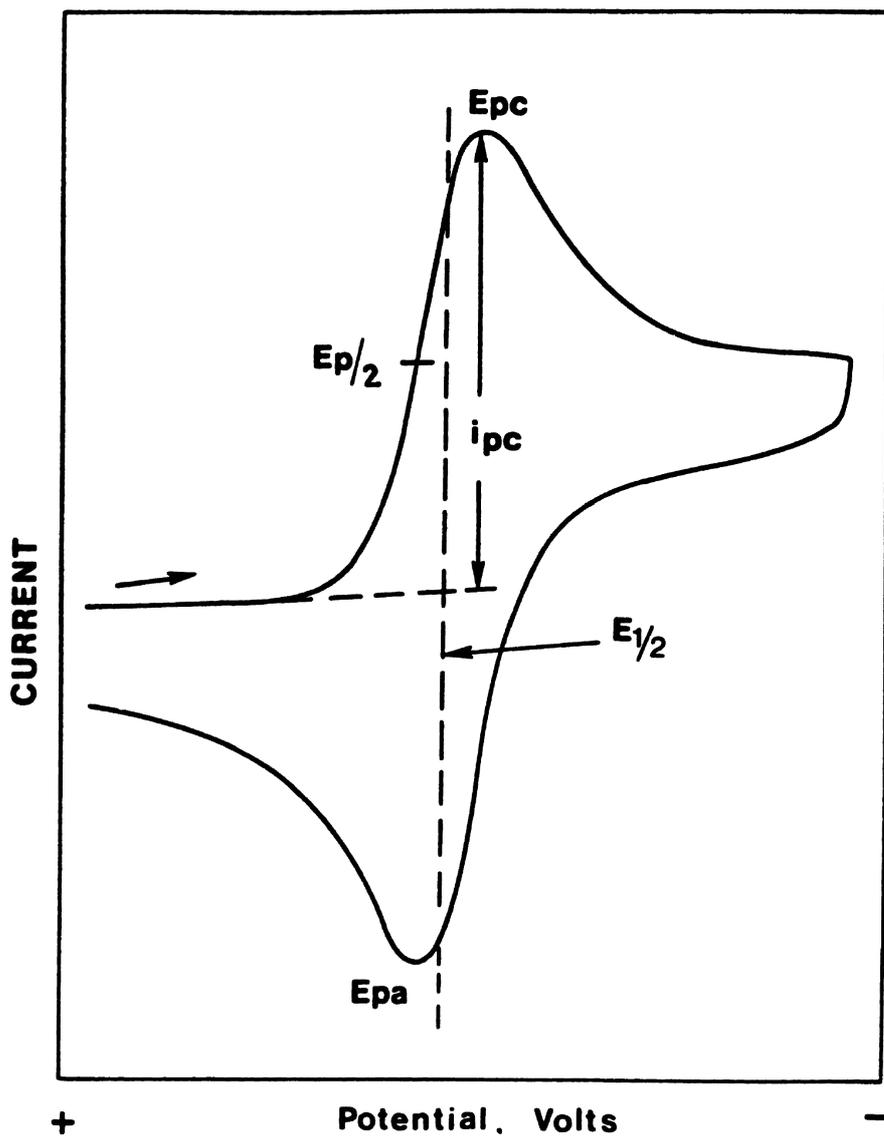
為了設計與合成不同取代基之C₆₀衍生物，以利於更廣泛的運用在不論是材料科學或是生物化學等方面。研究與了解不同官能基對於C₆₀氧化還原特性之影響，則顯得相當重要。因此希望利用循環伏特安培法Cyclic voltammetry (CV), 對合成出的化合物**77**、**78**做電位的測量，藉此了解在衍生化之後對C₆₀所產生的影響。

所謂線性掃描式循環伏特安培法是以特定的速度 (mv/s)，來回線性式掃描固定的電位範圍，如圖二十七。



圖二十七、Cyclic voltammetric excitation signal. 圖摘自 Heineman, W. R.; Kissinger, P. T. *American Laboratory* **1982**, *11*, 29.

一般最常使用的電極系統為三電極系統，包括了工作電極（working electrode）、輔助電極（counter electrode）及參考電極（reference electrode）。當進行掃描時，電極表面周圍發生氧化還原。給予的正或（負電位）越來越大時，溶液中反應物質擴散的速率比氧化（或還原）速率慢，造成電極表面濃度極化，電流因此而下降，所得到的伏特安培圖（cyclic voltammogram）為波的形狀。如圖二十八：



圖二十八、典型之可逆循環伏安圖

E_{pa} ：陽極波峰電位

E_{pc} ：陰極波峰電位

i_{pa} ：陽極波峰電流

i_{pc} ：陰極波峰電流

E_p ：氧化或還原的波峰電位

$E_{p/2}$ ：電流為一半波峰電流時的電位

$$E^{\circ} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

$$E_{1/2} = E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \log \left(\frac{D_r}{D_o} \right)^{\frac{1}{2}}$$

E° ：標準氧化還原電位 (standard reduction potential, V)

$E_{1/2}$ ：半波電位

R：理想氣體常數

T：溫度 (K)

n：傳遞的電子數(the number of electrons transferred, n = 1)

F：法拉第常數 (Faraday constant)

D_o ：物質為氧化狀態的擴散係數 (diffusion coefficient, cm²/sec)

D_r ：物質為還原狀態的擴散係數 (diffusion coefficient, cm²/sec)



由於在有機溶劑的系統裡，溶劑低電導度存在著高電阻，即所謂電位降 (IR drop) 或是歐姆效應的問題。

$$E_{\text{working}} = E_{\text{applied}} - i \cdot R_u \dots \dots \dots (3)$$

E_{working} ：實際有效工作電位

E_{applied} ：外加電位

R_u ：溶劑電阻

外加電位受到溶劑中電阻的影響造成了電位降，使得伏特安培圖失真。我們藉由使用 CHI 環電位偵測儀，內建 IR compensation 功能，則可減

少歐姆效應的影響。

對於循環伏特安培圖的分析要考慮下列因素：

1. 波峰形狀
2. 波峰電位 (ΔE_p)
3. 最大波峰電流 (和掃描速度有關)。

濃度太低波峰電流埋在雜訊下會影響偵測誤差。濃度高，歐姆效應也隨之提高。濃度的選擇要考慮這兩項因素。在適當濃度下，首先量測其氧化還原電位，找到待測電位範圍。最後測試掃描速率範圍使 ΔE_p 落在 59 mV ~ 250 mV，同時必須注意的是在此掃描速率範圍內要選擇固定的靈敏度，使電流偵測極限落在合理範圍。



實驗中所使用的電極、溶劑及輔助電解質如下：

工作電極：白金電極 (1.6 mm)

輔助電極：白金絲輔助電極

參考電極：飽和甘汞電極 (SCE)

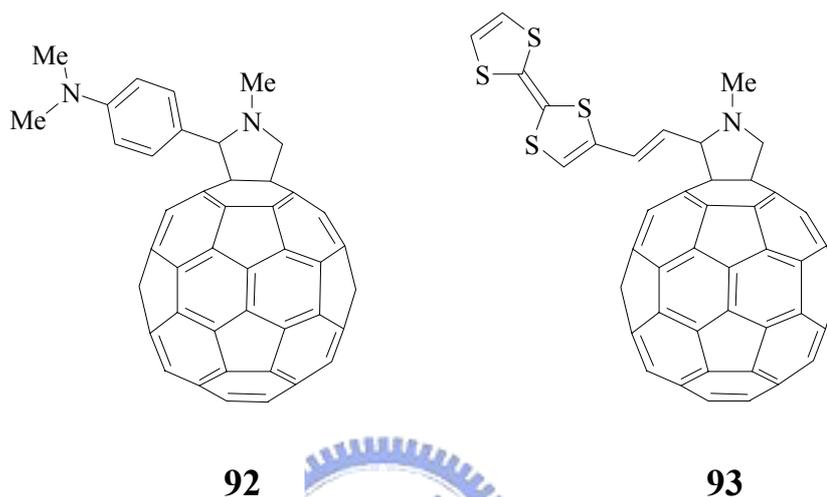
溶劑：*o*-dichlorobenzene

輔助電解質：0.1 M TBAP (tetrabutylammonium perchlorate)

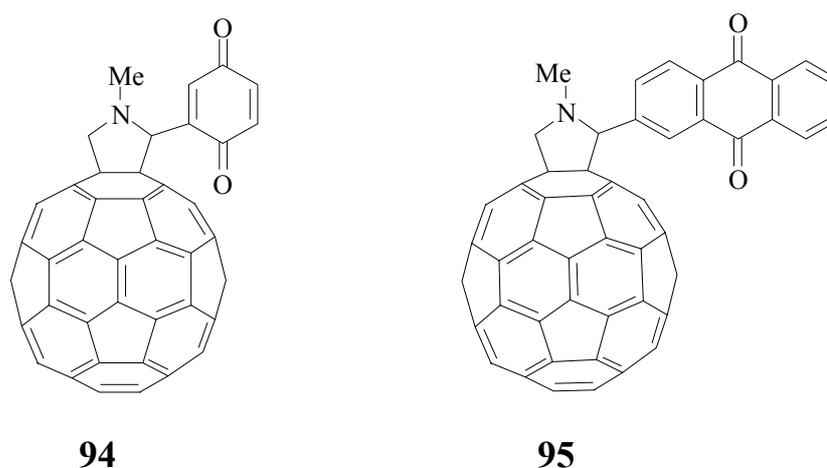
工作電極的前處理，以 0.05 μm 或 1 μm 的鑽石粉依 8 字型的方式研磨，以確保受力的均勻。再以超音波震盪器，震盪 2 min，超純水沖洗後使用。

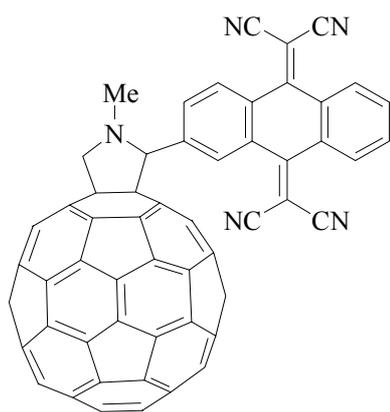
所有實驗的量測，在室溫下進行，並以 IR compensation 校正電位降的影響。

1996 年 Martín 等人利用飽和的雜環分子作為架橋，連結了提供電子的分子以及 C₆₀，合成得到含有 Donor-Acceptor (D-A) 系統分子⁴⁵。

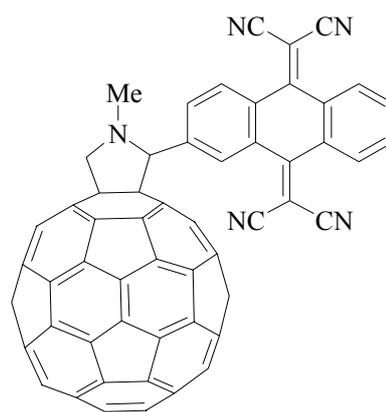


此外，1997 年 Martín 等人也利用了相同的架橋，將 C₆₀ 以及接受電子之分子做結合，形成 Acceptor-Acceptor (A-A) 系統分子⁴⁶。並探討和 D-A 系統在電子氧化還原性質上的不同。如表八所示：





96



97

表八、一系列 C₆₀ 衍生物以及 C₆₀ 還原電位比較

Compound	Condition ^a	E^1_{red}	E^2_{red}	E^3_{red}	E^4_{red}
C ₆₀	A	-0.65	-1.06	-1.52	-1.79
C ₆₀	B	-0.60	-1.00	-1.52	-2.04
92	A	-0.71	-1.09	-1.67	-2.04
93	B	-0.67	-1.04	-1.53	-2.05
94	B	-0.40	-0.64	-0.91	-1.07
95	B	-0.64	-0.95	-1.05	-1.40
96	B	-0.38	-0.65	-1.06	-1.67
97	B	-0.32	-0.64	-0.98	-1.07

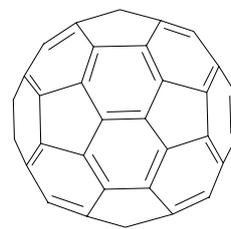
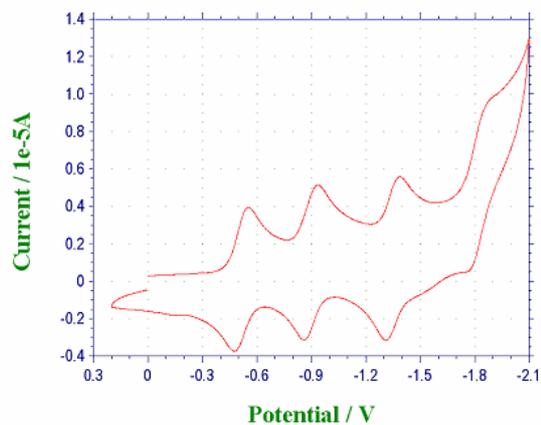
^a A: ODCB; SCE vs Pt; Bu₄NClO₄; 200 mv/s.

B: Toluene/MeCN 4:1; SCE vs Pt; Bu₄NClO₄; 200 mv/s.

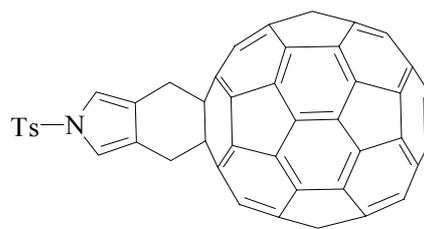
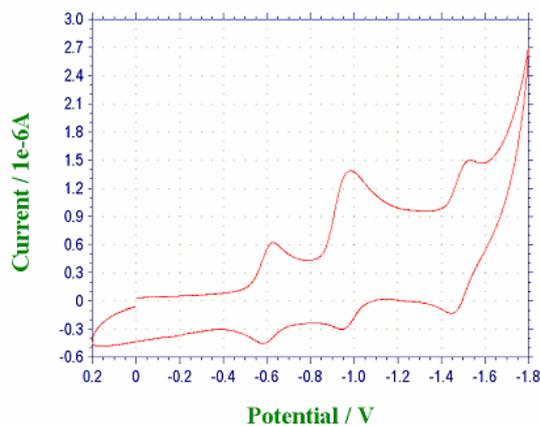
表八中可發現在 D-A 系統下，C₆₀ 衍生物的還原電位皆較 C₆₀ 往更負的方向偏移。即表示當 C₆₀ 接上提供電子的分子後，會使得衍生物較 C₆₀ 不易於接受電子。而當衍生物形成 A-A 系統時，還原電位會往正的方向偏移，使得衍生物易於得到電子而被還原。

將 C_{60} 及化合物 **77**、**78** 分別在室溫下，以 0.1 M TBAP 作為輔助電解

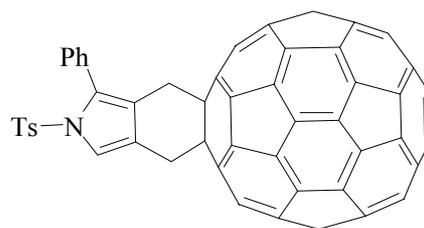
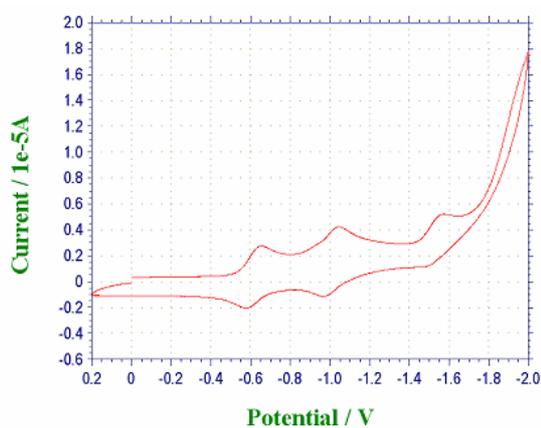
質，測得伏特安培圖如圖二十九所示：



C₆₀



77



78

圖二十九、(a) C_{60} (b) 化合物 **77** (c) 化合物 **78** 之伏特安培圖。掃描速

率為 200 mv/s。

由於水氣或是 solvent 本身的影響，使得 C₆₀ 的環電位實驗中僅發現三組較明顯的還原電位。將三組化合物與文獻值做比較，可得表九：

表九、C₆₀ 及化合物 77、78 之還原電位^a

Compound	Half-wave reduction potentials ($E^{1/2}$)			
	E^1_{red}	E^2_{red}	E^3_{red}	E^4_{red}
C ₆₀ ^b	-0.65	-1.06	-1.52	-1.79
C ₆₀	-0.50	-0.90	-1.36	—
77	-0.62	-0.96	-1.49	—
78	-0.61	-1.00	-1.53	—

^a ODCB; SCE vs Pt; Bu₄NClO₄ (0.1 M); 200 mv/s;

^b ref : Martin, N.; Sanchez, L.; Lillescas, B.; Perez, L. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2517

溫度或電極表面大小不同等，皆可能影響所測量之電位。但經由文獻以及實驗所得 C₆₀ 之電位做比較，可發現在每個還原電位間的電位差是相當接近的。以化合物 77 及 78 對 C₆₀ 做比較可發現，此類 C₆₀ 衍生物在電化學特性上擁有較 C₆₀ 本身之還原電位更負的值，亦代表較不易於接受電子。而以化合物 77 與 78 作比較可知，在 pyrrole 環上增加苯環數目，對於衍生物的還原電位並不會有太大的影響。

由於 C₆₀ 衍生化的研究相當廣泛，單純以循環伏特安培法僅能了解其中氧化還原之特性，若希望能更深入的了解此類化合物之特性，仍需輔以其他實驗探討，如偵測其螢光、磷光之生命期等⁴⁷，以探討其中之奧妙。

第三章 結論

在本研究中，經由合成出 2,5 位置含有不同苯環數目取代之 *N*-tosyl-pyrolol-sultine，將其應用在電子順磁共振光譜 (EPR) 上，以及與 C_{60} 衍生化之研究，由研究成果得知：

1. 藉由(1) *N*-tosyl-pyrolol-sultine 之光化學研究結果 (2) *N*-tosyl-pyrolol-sultine 之低溫 77 K 及 4-77 K 變溫 EPR 研究 (3) 一系列無 sultine 官能基干擾之化合物其低溫 EPR 實驗；可對於 *N*-tosyl-pyrole diazene **17** 及 *N*-tosyl-pyrolol-sultine **21** 衍生物於 230-325 nm 照光過程中，產生相同之中間體，且此中間體為自由基對而非雙自由基提出有力之證據。
2. *N*-tosyl-pyrolol-sultine 衍生物經由苯環的共振影響以及其立體障礙，可穩定照光所產生之自由基。當苯環數目增加時，其 D' 值有下降的趨勢，亦表示自由基對間的距離增加。
3. 經由變溫 EPR 實驗可得知，當苯環數目增加時，*N*-tosyl-pyrolol-sultine 衍生物在升溫過程中，其 D' 值變化量將隨之減少，亦可證明經由苯環可穩定自由基對。若以 Curie law 為理論基礎，更可得知 *N*-tosyl-pyrolol-sultine 衍生物 **21** 及 **76** 在照光過程中，所產生之自由基對其基態為參態。而化合物 **28** 在照光後所產生之自由基對其基態為單態。
4. 當變溫 EPR 實驗由 4 K 升溫至 48 K 後，再轉而由 48 K 降溫到 4 K，可發現在升溫過程中，參態自由基的總數 (populations) 會部分衰退，使得再

降溫時訊號強度皆較升溫過程中之相同溫度時訊號強度弱。而分子上若苯環數目增加，則可減少叁態自由基在升溫過程中的衰退率。

5. Sultine **21** 及 **28** 與 C_{60} 反應能成功得到單一加成產物 **77** 及 **78**。且經由變溫 $^1\text{H-NMR}$ 實驗研究發現，單一加成產物 **77** 及 **78** 其上六員環構形交換的之活化能 (ΔG^\ddagger) 分別為 14.2 ± 0.2 及 14.4 ± 0.2 kcal/mol。
6. 以循環伏安法 (CV) 對化合物 **77** 及 **78** 做電位測量，發現在此類衍生物中，擁有比 C_{60} 更高的還原電位，表示其較不易於接受電子。



第四章 實驗

4-1 一般敘述

1. 氫核磁共振光譜及碳核磁共振光譜之測定係使用 Varian Unity 300- MHz 型及 Bruker DRX -300 MHz 型核磁共振光譜儀。所使用之溶劑為氯仿- d_1 ($CDCl_3$)，化學位移是以 δ 7.24 ppm 或以四甲基矽烷(tetramethyl silane，簡稱 TMS) 0 ppm 為內標準。化學位移單位為 ppm，偶合常數單位為 Hz。氫核磁共振光譜: s 表單峰 (singlet)，d 表二重峰 (doublet)，t 表三重峰 (triplet)，q 表四重峰 (quartet)，m 表多重峰 (multiplet)，b 表寬峰 (broad peak)。碳核磁共振光譜 (BB-decoupling) 以及 DEPT (90) 和 DEPT (135) 使用 77.45 MHz： CH_3 表一級碳， CH_2 表二級碳，CH 表三級碳， C_q 表四級碳。
2. C_{60} 衍生化之 ^{13}C -NMR 光譜及 1H -NMR 光譜係利用國科會新竹貴儀中心 Bruker DRX-600 核磁共振光譜測定。
3. 電子自旋共振光譜儀係使用 Bruker EMX-10 電子順磁共振光譜儀。所使用溶劑為 2-Methyl tetrahydrofuran (MTHF); EPR 光譜測定均使用 400 W 汞燈，230-325 nm ($NiSO_4$ -filter) 之波長照射。
4. 環電位 (Cyclic voltammetry) 測量係使用 CHI 611a 環電位儀。Faraday cage 使用 C2 Cell Stand。電極方面: 工作電極為 BAS MF-2013 1.6 mm diameter Platinum Electrode (PTE) 白金電極，輔助電極為 BAS MW-1032 Platinum

Wire Auxiliary Electrode (5 cm), with gold-plated connector (白金絲輔助電極), 參考電極為 CHI 150 Calomel reference electrode 飽和甘汞電極。輔助電解質使用 Fluka Tetrabutylammonium perchlorate (TBAP)。所使用的溶劑為 *o*-Dichlorobenzene。

5. 低解析質譜儀係以交通大學 TRI0-2000 測定。
6. 減壓濃縮係使用 Büchi Rotavapor R-100 型旋轉濃縮儀。
7. 熔點測定係使用 Yanaco MP-500D 熔點測定儀，溫度未經校正。
8. 色層分析法 (a) 薄層分析法 (TLC) 係使用 Merk Art.13973 PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F254 矽膠片 (b) 重力式管柱色層分析係使用 Merk Art. 9358 Kieselgel 60 (230-400 mesh ASTM) 型矽膠為填充物。
9. 使用藥品為 Merck、Aldrich、TCI、Janssen 及 Fluka 公司出品之試藥級藥品。
10. 反應用之有機溶劑為 Merck 公司出品; 反應用水為蒸餾水或去離子水。沖提液 (eluent)、展開液 (developing solvent) 及萃取液皆由聯工公司出品的工業級溶液經蒸餾後使用。

4-2 EPR 實驗

4-2-1 77 K 之 EPR 實驗

1. 取適量的化合物加入 0.3 mL 的 MTHF 溶解，置於 4 mm 的 EPR 試管中。
2. 置於液氮下利用冷凍-抽氣-冷凍(freeze-pump-thaw)的方式，至少三次以上以去除溶劑中的氧氣。
3. 利用 500 W 高壓汞燈 (NiSO₄-filtered, 230-325 nm)，於 77 K 的溫度下照射，在得到明顯的 EPR 光譜後遮掉燈源，每隔適當之時間距離取一次數據，直到訊號消失或不再有明顯變化。

4-2-2 變溫之 EPR 實驗

1. 取適量的化合物加入 0.3 mL 的 MTHF 溶解，置於 4 mm 的 EPR 試管中。
2. 置於液氮中利用冷凍-抽氣-解凍(freeze-pump-thaw)的方式，至少三次以上以除去溶劑中的氧氣。
3. 利用 500 W 高壓汞燈(NiSO₄-filtered, 230-325 nm)，於 4 K 的溫度下照射，在得到明顯的光源後遮掉燈源，接著每升高 1 K 的溫度取一次數據，到達 10 K 後每升高 4 K 的溫度取一次數據，直到 44 K 後再降低溫度，每降低 4 k 的溫度取一次數據，直到回到 4 K 的溫度後為止。
4. 將所得之數據彙整成溫度對訊號的關係圖。

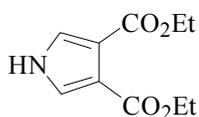
4-3 Cyclic voltammetry 實驗

1. 將工作電極於 Alumina Polish Pads 上以”8“字型的方向摩約 2 min 再以超純水沖洗。
2. 將工作電極以及輔助電極置於超音波器中震動約 1 min 後，以超純水沖洗，並用氮氣吹乾。
3. 取約 0.34 g 的 TBAP 以及待測物溶於 10 mL ODCB 中，利用氮氣 degas 約 5 min。
4. 調整掃描速率並接上電極進行掃描。所有的實驗測量皆在室溫下進行，並利用 IR compensation 校正電位降的影響。



4-4 合成實驗步驟

Diethyl 1*H*-3,4-pyrroledicarboxylate 61 之合成³⁰



將 Tosylmethyloisocyanide (0.39 g, 2.0 mmole) 置於 50 mL 的圓底瓶中，加入 18-crown-6 (0.21 g, 0.80 mmole)，以 15 mL Dry THF 溶解，於 -78 °C 下加入 KO-*t*Bu (0.56 g, 5.0 mmole) 攪拌二十分鐘，之後緩慢加入 diethyl fumarate (2.3 g, 2.4 mmole)，反應 30 min 後回至室溫。在室溫下反應 6-8 小時後抽乾 THF，加入 2 M NH₄Cl 水溶液以及 CH₂Cl₂ 萃取，合併有機層並以無水 MgSO₄ 除水，過濾抽乾溶劑後，以正己烷：乙酸乙酯 = 5：1 為沖提液進行管柱層析，得淡黃色固體(0.32 g, 80%)。

R_f = 0.27 (Hx / EA = 3 : 1)

熔點：146-148°C (文獻值³⁰ 146°C)

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CDCl₃)

δ 1.34 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H), 4.31 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 7.37 (d, *J* = 2.8 Hz, 2H), 9.48 (bs, 1H)

碳核磁共振光譜 (75 MHz, CDCl₃)

δ 14.29 (CH₃), 60.28 (CH₂), 115.98 (C_q), 125.60 (CH), 164.03 (C_q)

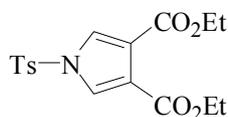
低解析質譜 (EI)

m/z 211 (M⁺, 51), 166 (63), 138 (100), 66 (26), 32 (43)

高解析質譜 (EI)

C₁₀H₁₃NO₄ 計算值：211.0845 實驗值：211.0848

Diethyl 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1*H*-3,4-pyrroledicarboxylate **62** 之合成³⁰



取化合物 **61** (0.51 g, 2.4 mmole), KOH (0.34 g, 6.0 mmole) 及 *tetra-N*-butyl ammonium hydrogen sulfate (0.08 g, 0.24 mmole) 溶於 20 mL Dry CH₂Cl₂ 中, 攪拌 10 min。利用 addition funnel 逐滴加入溶有 *p*-toluenesulfonyl-chloride (0.55 g, 0.29 mmole) 的 5 mL CH₂Cl₂。於室溫下反應 6 小時, 以去離子水洗去鹽類以及用 CH₂Cl₂ 萃取, 合併有機層, 用無水 MgSO₄ 除水, 過濾濃縮後, 以正己烷: 乙酸乙酯 = 6:1 為沖提液進行管柱層析, 得白色固體 (0.81 g, 93%)。

R_f = 0.63 (Hx / EA = 3 : 1)

熔點: 66-67°C (文獻值³⁰ 66°C)

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CDCl₃)

δ 1.22 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H), 2.31 (s, 3H), 4.18 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 7.25 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.56 (s, 2H), 7.73 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H)

碳核磁共振光譜 (75 MHz, CDCl₃)

δ 13.92 (CH₃), 21.42 (CH₃), 60.66 (CH₂), 119.57 (Cq), 125.22 (CH), 127.27 (CH), 130.27 (CH), 134.10 (Cq), 146.35 (Cq), 162.01 (Cq)

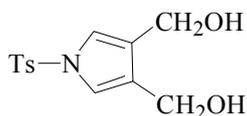
低解析質譜 (EI)

m/z 365 (M⁺, 97), 320 (100), 91 (35)

高解析質譜 (EI)

C₁₇H₁₉NO₆S 計算值 : 365.0933 實驗值 : 365.0937

1-[(4-Methylphenyl)sulfonyl]-1*H*-3,4-pyrroledimethanol **63** 之合成³⁰



取化合物 **62** (1.0 g, 2.96 mmole) 以 50 mL 無水 THF 溶於 250 mL 單頸圓底瓶中，於冰浴下加入 LAH (0.25 g, 6.54 mmole) 在 0 °C 下攪拌半小時，室溫 1 小時後，逐滴加入適量的飽和 Na₂SO₄ 水溶液終止反應，以矽藻土減壓抽氣漏斗過濾，濾液以飽和食鹽水清洗，再以無水 MgSO₄ 除水，濃縮抽乾溶劑，以正己烷 : 乙酸乙酯 = 2 : 1 為沖提液進行管柱層析，得白色固體 (0.73 g, 88 %)。

R_f = 0.12 (H_x / EA = 3 : 1)

熔點 : 104-105 °C (文獻值³⁰ 104 °C)

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CDCl₃)

δ 2.4 (s, 3H), 2.27 (s, 2H), 4.50 (d, 4H), 7.08 (s, 2H), 7.27 (d, 2H), 7.75 (d, 2H)

碳核磁共振光譜 (75 MHz, CDCl₃)

δ 21.62 (CH₃), 56.89 (CH₂), 119.32 (CH), 127.00 (CH), 127.38 (C_q), 130.09 (CH), 135.75 (C_q), 145.25 (C_q)

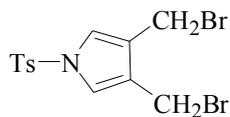
低解析質譜 (EI)

m/z 281 (M⁺, 100), 264 (43), 155 (61), 108 (87), 91 (94)

高解析質譜 (EI)

C₁₃H₁₅NO₄S 計算值 : 281.0722 實驗值 : 281.0725

3,4-di(Bromomethyl)-1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1*H*-pyrrole 64 之合成³⁰



取化合物 **63** (5.134 g, 0.018 mole) 及 dibromotriphenylphosphorane (2.12 g, 0.045 mole) 置於 250 mL 單頸圓底瓶中，於室溫下加入 60 mL 無水 CH₂Cl₂ 溶解攪拌 12 小時。用飽和碳酸氫鈉 (sodium bicarbonate) 水溶液中中和過量酸，分開水層以及有機層，水層再以 CH₂Cl₂ 萃取，合併有機層以無水 MgSO₄ 除水，濃縮抽乾溶劑。以正己烷：乙酸乙酯 = 6：1 為沖提液進行管柱層析，得白色固體 (4.6 g, 81 %)。

R_f = 0.68 (Hx / EA = 5 : 1)

熔點：107-108°C (文獻值³⁰ 107°C)

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CDCl₃)

δ 2.43 (s, 3H), 4.44 (s, 4H), 7.18 (s, 2H), 7.73 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.76 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H)

碳核磁共振光譜 (75 MHz, CDCl₃)

δ 21.66 (CH₃), 23.39 (CH₂), 120.86 (CH), 123.94 (Cq), 127.08 (CH), 130.24 (CH), 135.25 (Cq), 145.68 (Cq)

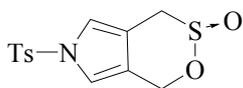
低解析質譜 (EI)

m/z 407 (M⁺, 9), 328 (87), 326 (77), 92 (100)

高解析質譜 (EI)

C₁₃H₁₃Br₂NO₂S 計算值：404.9034 實驗值：404.9032

6-[(4-Methylphenyl)sulfonyl]-pyrrolo[3,4-d]-1,4-dihydro-3 λ^4 -[2,3]-oxathiin-3-oxide 21 之合成³⁰



取化合物 **64** (0.25 g, 0.614 mmole), Rongalit (0.75 g, 4.88 mmole) 以及 TBAB (1.02 g, 3.70 mmole) 置於 100 mL 圓底瓶中, 於室溫下加入無水 DMF 20 mL 攪拌 40 分鐘。以真空 pump 加熱抽乾 DMF, 加入 CH₂Cl₂ 溶解產物, 並以去離子水萃去掉未反應的 rongalite 及 TBAB, 分離有機層以及水層, 利用無水 MgSO₄ 除去有機層中的水, 過濾濃縮抽乾溶劑。以正己烷 : 乙酸乙酯 = 3 : 1 為沖提液進行管柱層析, 得白色固體 (0.09 g, 47%)。

R_f = 0.45 (H_x / EA = 3 : 1)

熔點 : 150-152°C

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CDCl₃)

δ 2.42 (s, 3H), 3.56 (d, *J* = 15.6 Hz, 1H), 3.88 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 4.91 (d, *J* = 14.2 Hz, 1H), 5.20 (d, *J* = 14.1 Hz, 1H), 7.01 (s, 1H), 7.013 (s, 1H), 7.31 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.75 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H)

碳核磁共振光譜 (75 MHz, CDCl₃)

δ 21.63 (CH₃), 48.20 (CH₂), 55.98 (CH₂), 110.97 (Cq), 114.43 (CH), 117.11 (Cq), 119.17 (CH), 127.02 (CH), 130.15 (CH), 135.51 (Cq), 145.49 (Cq)

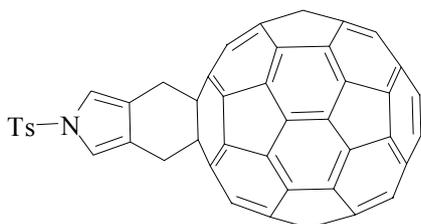
低解析質譜 (EI)

m/z 339 (M⁺, 2), 247 (46), 91 (100)

高解析質譜 (EI)

C₁₃H₁₃NO₄S₂ 計算值 : 311.0286 實驗值 : 311.0283

化合物 77 之合成



取化合物 **21** (21.4 mg, 0.067 mmole) 與 C₆₀ (30.4 mg, 0.042 mmole) 加入 20 mL *o*-dichlorobenzene 當溶劑，在通氮氣下加熱迴流 (約 180 °C) 2 小時，以減壓蒸餾方式除去溶劑，得到的固體以環己烷以及甲苯進行管柱層析，回收 C₆₀ 8.1 mg，得 18.4 mg 單一加成產物，產率 27.6%，為棕色固體。

R_f = 0.66 (cyclohexane / toluene = 3 : 1)

熔點 : > 495°C

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CDCl₃)

δ 2.35 (s, 3H), 4.40 (bs, 4H), 7.26 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.35 (s, 2H), 7.74 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H)

碳核磁共振光譜 (75 MHz, CDCl₃)

δ 21.62 (CH₃), 37.90 (CH₂), 65.41 (aliph. C of C₆₀), 117.31 (CH), 126.23 (Cq), 126.51 (CH), 129.67 (CH), 135.26 (Cq), 156.35 (Cq), 136.58, 140.07, 141.44, 141.89, 141.93, 142.48, 143.01, 144.26, 144.54, 144.95, 145.28, 145.32, 145.50, 146.12, 146.33, 147.55

低解析質譜 (EI)

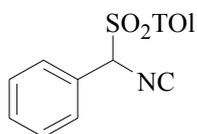
m/z 967 (M⁺, 0.12), 721 (1.04), 443 (2.33), 366 (1.94)

高解析質譜 (EI)

C₇₃H₁₃NO₂S 計算值 : 967.0679 實驗值 : 967.0677

Methyldyen[[[4-methylphenyl)sulfonyl](phenyl)methyl]ammonium 66 之合

成³²



於 250 mL 的圓底瓶中加入 *N*- (α -tosylbenzyl) - formamide 0.5 g (1.74 mmole) 加入 8 mL 的 DME 溶解，在 -10°C 下加入 0.8 mL (5.21 mmole) 的 POCl_3 ，攪拌 10 分鐘後加入 2 mL (14.45 mmole) 的 Et_3N ，反應 30 分鐘後溶液呈現黃棕色，倒入飽和的 NaHCO_3 溶液，持續攪拌 40 分鐘後，過濾，將固體收集溶於 CH_2Cl_2 中，以去離子水萃取，合併有機層後用無水 MgSO_4 除水，抽乾溶劑後，以 CH_2Cl_2 以及正己烷再結晶，得黃色固體 (0.46 g 60%)。 $R_f = 0.41$ ($\text{Hx} / \text{EA} = 3 : 1$)

熔點： $107-109^{\circ}\text{C}$

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CDCl_3)

δ 2.47 (s, 3H), 5.61 (s, 1H), 7.61-7.26 (m, 9H)

碳核磁共振光譜 (75 MHz, CDCl_3)

δ 21.81 (CH_3), 126.55 (Cq), 128.39 (CH), 128.74 (Cq), 129.76 (Cq), 129.99 (Cq), 130.53 (CH), 130.70 (CH), 146.62 (Cq), 166.04 (Cq)

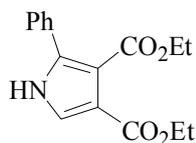
低解析質譜 (EI)

m/z 271 (M^+ , 271), 116 (100), 39 (32)

高解析質譜 (EI)

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{S}$ 計算值：271.0667 實驗值：271.0666

Diethyl 2-phenyl-1*H*-3,4-pyrroledicarboxylate **67** 之合成¹⁵



於 250 mL 的圓底瓶中加入化合物 **66** (1 g, 3.7 mmole), KO-tBu (1.04 g, 9.25 mmole)、18-crown-6 (0.6 g, 0.73 mmole) 溶於 15 mL dry THF 中，於 0 °C 下加入 diethyl fumarate (0.8 mL, 4.44 mmole)，在室溫下反應 6-8 小時後，抽乾溶劑，以飽和食鹽水以及 CH₂Cl₂ 做萃取，合併有機層，用無水 MgSO₄ 除水後過濾抽乾溶劑，以正己烷：乙酸乙酯 = 3：1 為沖提液進行管柱層析，得黃色固體 (0.54 g, 50%)。

R_f = 0.10 (Hx / EA = 3 : 1)

熔點：129-130 °C (文獻值¹⁵ 128-129 °C)

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CDCl₃)

δ 1.24-1.35 (m, 6H), 4.25-4.32 (m, 4H), 7.34-7.49 (m, 6H), 8.80 (br, 1H)

碳核磁共振光譜 (75 MHz, CDCl₃)

δ 13.92 (CH₃), 14.26 (CH₃), 60.17 (CH₂), 61.21 (CH₂), 113.86 (Cq), 116.27 (Cq), 124.08 (CH), 127.17 (CH), 128.09 (CH), 128.57 (CH), 130.77 (Cq), 133.60 (Cq), 163.95 (Cq), 166.86 (Cq)

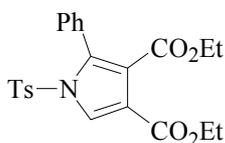
低解析質譜 (EI)

m/z 287 (M⁺, 85), 242 (54), 214 (100), 65 (31)

高解析質譜 (EI)

C₁₆H₁₇NO₄ 計算值：287.1158 實驗值：287.1156

Diethyl 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-phenyl-1*H*-3,4-pyrrole-dicarboxylate **68** 之合成¹⁵



取化合物 **67** (0.5 g, 1.75 mmole), KOH (0.22 g, 3.94 mmole) 及 *tetra-N*-butyl ammonium hydrogen sulfate (0.06 g, 0.75 mmole) 溶於 20 mL Dry CH₂Cl₂ 中, 攪拌 10 min。利用 addition funnel 逐滴加入溶有 *p*-toluenesulfonyl-chloride (0.48 g, 2.27 mmole) 的 5 mL CH₂Cl₂。於室溫下反應 6 小時, 以去離子水洗去鹽類以及用 CH₂Cl₂ 萃取, 合併有機層, 用無水 MgSO₄ 除水, 過濾濃縮後, 以正己烷 : 乙酸乙酯 = 6 : 1 為沖提液進行管柱層析, 得白色固體 (0.71 g, 94 %)。

R_f = 0.58 (Hx / EA = 3 : 1)

熔點 : 77-78°C (文獻值¹⁵ 74-76°C)

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CDCl₃)

δ 0.97 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.35 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 2.39 (s, 3H), 4.03 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 4.32 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 7.09-7.30 (m, 9H), 8.03 (s, 1H)

碳核磁共振光譜 (75 MHz, CDCl₃)

δ 13.57 (CH₃), 14.14 (CH₃), 21.58 (CH₃), 60.73 (CH₂), 60.89 (CH₂), 116.55 (Cq), 120.57 (Cq), 126.40 (CH), 127.21 (CH), 127.83 (CH), 128.02 (CH), 129.25 (CH), 129.61 (CH), 131.61 (CH), 134.06 (Cq), 135.29 (Cq), 145.90 (Cq), 162.42 (Cq), 163.68 (Cq)

低解析質譜 (EI)

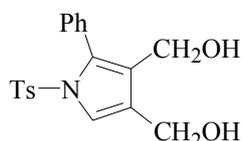
m/z 441 (M⁺, 62), 396 (11), 286 (31), 212 (49), 83 (100), 85 (93)

高解析質譜 (EI)

C₂₃H₂₃NO₆S 計算值 : 441.1246 實驗值 : 441.1244

1-[(4-Methylphenyl)sulfonyl]-5-phenyl-1*H*-3,4-pyrroledimethanol **69**

之合成¹⁵



取化合物 **68** (2.06 g, 4.68 mmole) 以 100 mL 無水 THF 溶於 250 mL 單頸圓底瓶中，於冰浴下加入 LiAlH₄ (0.15 g, 3.92 mmole) 在 0 °C 下攪拌半小時，室溫 1 小時後，逐滴加入適量的飽和 Na₂SO₄ 水溶液終止反應，以矽藻土減壓抽氣漏斗過濾，濾液以飽和食鹽水清洗，再以無水 MgSO₄ 除水，濃縮抽乾溶劑，以正己烷 : 乙酸乙酯 = 2 : 1 為沖提液進行管柱層析，得白色固體 (1.25 g, 73%)。

R_f = 0.15 (Hx / EA = 2 : 1)

熔點 : 127-129°C (文獻值¹⁵ 126-127°C)

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CDCl₃)

δ 2.29 (s, 3H), 4.20 (s, 2H), 4.55 (s, 2H), 6.99-7.35 (m, 10H)

碳核磁共振光譜 (75 MHz, CDCl₃)

δ 21.59 (CH₃), 56.04 (CH₂), 57.20 (CH₂), 120.73 (CH), 125.27 (Cq), 126.31 (Cq), 127.39 (CH), 127.46 (CH), 128.78 (CH), 129.26 (Cq), 129.45 (CH), 131.96 (CH), 133.19 (Cq), 135.47 (Cq), 144.88 (Cq)

低解析質譜 (EI)

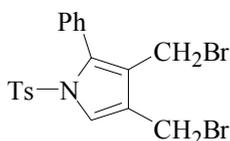
m/z 357 (M⁺, 35), 184 (34), 156 (100)

高解析質譜 (EI)

C₁₉H₁₉NO₄S 計算值 : 357.1035 實驗值 : 357.1037

3,4-di(Bromomethyl)-1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-phenyl-1*H*-pyrrole 70

之合成¹⁵



取化合物 **69** (2 g, 5.59 mmole) 以及 dibromotriphenylphosphorane (5.19 g, 12.3 mmole) 置於 250 mL 單頸圓底瓶中，於室溫下加入 100 mL 無水 CH₂Cl₂ 溶解攪拌 12 小時。用飽和碳酸氫鈉 (sodium bicarbonate) 水溶液中中和過量酸，分開水層以及有機層，水層再以 CH₂Cl₂ 萃取，合併有機層以無水 MgSO₄ 除水，濃縮抽乾溶劑。以正己烷：乙酸乙酯 = 6：1 為沖提液進行管柱層析，得白色固體 (2.2 g, 81%)。

R_f = 0.75 (Hx / EA = 6 : 1)

熔點 : 122-123°C

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CDCl₃)

δ 2.38 (s, 3H), 4.22 (s, 2H), 4.56 (s, 2H), 7.09-7.52 (m, 10H)

碳核磁共振光譜 (75 MHz, CDCl₃)

δ 21.63 (CH₃), 23.88 (CH₂), 23.95 (CH₂), 121.67 (Cq), 122.34 (CH), 122.83 (Cq), 127.48 (CH), 127.67 (CH), 128.38 (Cq), 129.23 (CH), 129.56 (CH), 131.55 (CH), 134.37 (Cq), 135.00 (Cq), 145.50 (Cq)

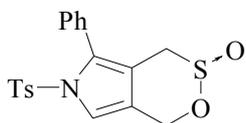
低解析質譜 (EI)

m/z 483 (M⁺, 0.26), 404 (20), 168 (100)

高解析質譜 (EI)

C₁₉H₁₇Br₂NO₂S 計算值 : 480.9347 實驗值 : 480.9350

6-[(4-Methylphenyl)sulfonyl]-5-phenyl-pyrrolo[3,4-d]-1,4-dihydro-3 λ^4 -[2,3]-oxathiin-3-oxide 28 之合成¹⁵



取化合物 **70** (0.25 g, 0.52 mmole), Rongalit (0.64 g, 4.14 mmole) 以及 TBAB (8.34 g, 2.60 mmole) 置於 100 mL 圓底瓶中, 於室溫下加入無水 DMF 20 mL 攪拌 40 分鐘。以真空 pump 加熱抽乾 DMF, 加入 CH₂Cl₂ 溶解產物, 並以去離子水萃去掉未反應的 Rongalite 及 TBAB, 分離有機層以及水層, 利用無水 MgSO₄ 除去有機層中的水, 過濾濃縮抽乾溶劑。以正己烷 : 乙酸乙酯 = 3 : 1 為沖提液進行管柱層析, 得白色固體 (0.11 g, 52%)。

R_f = 0.47 (H_x / EA = 3 : 1)

熔點 : 114-115°C (文獻值¹⁵ 113-115°C)

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CDCl₃)

δ 2.37 (s, 3H), 3.25 (AB, *J* = 15.7 Hz, 1H), 3.67 (AB, *J* = 15.7 Hz, 1H), 4.97 (A'B', *J* = 14.7 Hz, 1H), 5.28 (A'B', *J* = 14.7 Hz, 1H), 7.07-7.42 (m, 10H)

碳核磁共振光譜 (75 MHz, CDCl₃)

δ 21.56 (CH₃), 48.34 (CH₂), 56.13 (CH₂), 110.87 (C_q), 115.38 (C_q), 116.41 (CH), 127.33 (CH), 127.73 (CH), 128.72 (C_q), 128.93 (CH), 129.51 (CH), 131.42 (CH), 132.99 (C_q), 135.18 (C_q), 145.11 (C_q)

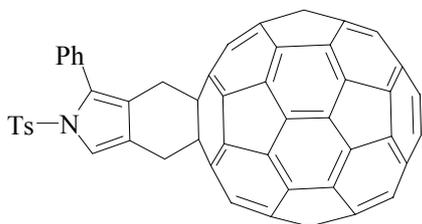
低解析質譜 (EI)

m/z 387 (M⁺, 0.18), 323 (23), 168 (100), 167 (50)

高解析質譜 (EI)

C₁₉H₁₇NO₄S₂ 計算值 : 387.0599 實驗值 : 387.0605

化合物 78 之合成



取化合物 **28** (50 mg, 0.13 mmole) 與 C₆₀ (61.9 mg, 0.086 mmole) 加入 40 mL *o*-dichlorobenzene 當溶劑，在通氮氣下加熱迴流 (約 180 °C) 2 小時，以減壓蒸餾方式除去溶劑，得到的固體以環己烷以及甲苯進行管柱層析，回收 C₆₀ 16.8 mg，得 32.3 mg 單一加成產物，產率 24%，為棕色固體。

R_f = 0.73 (cyclohexane / toluene = 3 : 1)

熔點 : > 495°C

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CDCl₃)

δ 2.29 (s, 3H), 4.41 (bs, 4H), 7.38-7.10 (m, 9H), 7.65 (s, 1H)

碳核磁共振光譜 (75 MHz, CDCl₃)

δ 21.69 (CH₃), 37.29 (CH₂), 38.10 (CH₂), 65.48 (aliph. C of C₆₀), 65.61 (aliph. C of C₆₀), 119.48 (CH), 126.80 (CH), 127.50 (CH), 129.19 (CH), 130.97 (CH), 124.98, 126.14, 129.70, 131.82, 135.16, 135.25, 135.84, 140.07, 140.11, 141.40 (br), 141.46, 141.80, 141.89, 141.96, 142.47, 142.49, 143.02, 144.11, 144.51, 144.58, 145.06, 145.21, 145.31, 145.46, 146.11, 146.32, 147.55, 156.35 (br)。

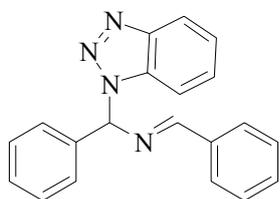
低解析質譜 (EI)

m/z 1043 (M⁺, 0.11), 720 (1.04)

高解析質譜 (EI)

C₇₉H₁₇NO₂S 計算值 : 1043.0981 實驗值 : 1043.0986

N-[(E)-1-phenylmethyldene]-1H-1,2,3-benzotriazol-1-yl(phenyl)methan-amine 71 之合成¹⁵



取 benzaldehyde (7.05 mL, 66 mmole) 及 benzotriazole (6.0 g, 55 mmole) 溶於無水乙醇氨溶液中 (40 mL, 2 mol dm⁻³)，並於室溫下反應 18 小時後藉由減壓濃縮將溶劑抽乾後可得黃色油狀物，以正己烷：乙酸乙酯 = 5：1 為沖提液進行管柱層析，可得白色固體 (11.5 g, 73 %)。

Rf = 0.51 (Hx / EA = 3 : 1)

熔點：122-124°C

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CDCl₃)

δ 1.72 (s, 1H), 7.30-8.07 (m, 14H), 8.37 (s, 1H)

碳核磁共振光譜 (75 MHz, CDCl₃)

δ 83.75 (CH), 112.09 (CH), 119.86 (CH), 124.02 (CH), 126.91 (CH), 127.32 (CH), 128.76 (CH), 128.78 (CH), 128.93 (CH), 128.98 (CH), 131.85 (Cq), 131.98 (CH), 134.87 (Cq), 137.62 (Cq), 146.84 (Cq), 164.01 (CH)

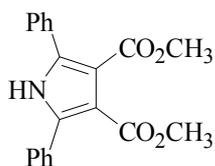
低解析質譜 (EI)

m/z 312 (M⁺, 18), 194 (100), 180 (30), 152 (16)

高解析質譜 (EI)

C₂₀H₁₆N₄ 計算值：312.1375 實驗值：312.1382

Dimethyl 2,5-diphenyl-1H-3,4-pyrroledicarboxylate 72 之合成



取化合物 71 (0.9 g, 2.91 mmole) 溶於無水 THF (50 mL) 中，並於 -78 °C 下逐滴加入 2.5 M 的 *n*-BuLi (2.1 mL, 5.25 mmole)，反應 25 分鐘後逐滴加入含有 Dimethylacetylenedicarboxylate (0.67 mL, 4.27 mmole) 的 THF (10 mL) 溶液。反應在 -78 °C 下攪拌 5 小時後，回到室溫繼續反應 10 小時。使用 2 M aq NH₄Cl (100 mL) 終止反應分離有機層，以 CH₂Cl₂ 萃取，合併有機層，以無水 MgSO₄ 除水後過濾濃，縮抽乾溶劑，以正己烷：乙酸乙酯 = 5：1 為沖提液進行管柱層析，可得黃色固體 (0.74 g, 76%)。

R_f = 0.51 (Hx / EA = 3 : 1)

熔點：145-146°C

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CDCl₃)

δ 3.74 (s, 6H), 7.25-7.53 (m, 10H), 8.82 (bs, 1H)

碳核磁共振光譜 (75 MHz, CDCl₃)

δ 51.83 (CH₃), 114.01 (C_q), 128.04 (CH), 128.49 (CH), 128.52 (CH), 130.68 (C_q), 134.47 (C_q), 165.74 (C_q)

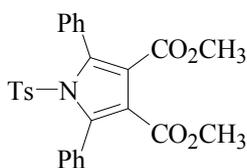
低解析質譜 (EI)

m/z 335 (M⁺, 100), 304 (86), 272 (18)

高解析質譜 (EI)

C₂₀H₁₇NO₄ 計算值：335.1158 實驗值：335.1151

Dimethyl 2,5-diphenyl-1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1H-3,4-pyrrole-dicarboxylate **73** 之合成



取化合物 **72** (0.8 g, 2.38 mmole), KOH (0.27 g, 4.76 mmole) 及 *tetra-N*-butyl ammonium hydrogen sulfate (0.1 g, 0.39 mmole) 溶於 30 mL Dry CH₂Cl₂ 中, 攪拌 10 min。利用 addition funnel 逐滴加入溶有 *p*-toluenesulfonyl-chloride (0.68 g, 3.57 mmole) 的 10 mL CH₂Cl₂ 溶液。於室溫下反應 6 小時, 以去離子水洗去鹽類以及用 CH₂Cl₂ 萃取, 合併有機層, 用無水 MgSO₄ 除水, 過濾濃縮後, 以正己烷 : 乙酸乙酯 = 6 : 1 為沖提液進行管柱層析, 得白色固體 (1.02 g, 87%)。

R_f = 0.42 (Hx / EA = 3 : 1)

熔點 : 156-157°C

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CDCl₃)

δ 2.37 (s, 3H), 3.59 (s, 6H), 7.15 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.07 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.35-7.43 (m, 10H)

碳核磁共振光譜 (75 MHz, CDCl₃)

δ 21.62 (CH₃), 51.96 (CH₂), 118.59 (C_q), 127.23 (CH), 127.52 (CH), 129.07 (CH), 129.41 (CH), 129.99 (C_q), 131.22 (CH), 135.25 (C_q), 138.05 (C_q), 145.48 (C_q), 164.10 (C_q)

低解析質譜 (EI)

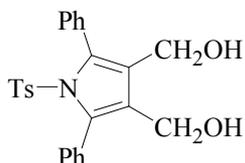
m/z 489 (M⁺, 10), 334 (100), 333 (45)

高解析質譜 (EI)

C₂₇H₂₃NO₆S 計算值 : 489.1246 實驗值 : 489.1248

2,5-di(Phenyl)-1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1*H*-3,4-pyrroledimethanol 74

之合成



取化合物 **73** (2.0 g, 4.06 mmole) 以 100 mL 無水 THF 溶於 250 mL 單頸圓底瓶中，於冰浴下加入 LAH (0.51 g, 13.1 mmole) 在 0 °C 下攪拌半小時，室溫 1 小時後，逐滴加入適量的飽和 Na₂SO₄ 水溶液終止反應，以矽藻土減壓抽氣漏斗過濾，濾液以飽和食鹽水清洗，再以無水 MgSO₄ 除水，濃縮抽乾溶劑，以正己烷 : 乙酸乙酯 = 2 : 1 為沖提液進行管柱層析，得白色固體 (1.41 g, 77 %)
R_f = 0.16 (Hx / EA = 2 : 1)
熔點 : 137-138°C

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CDCl₃)

δ 2.35 (s, 3H), 4.37 (s, 4H), 7.02 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.07 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.33-7.42 (m, 10H)

碳核磁共振光譜 (75 MHz, CDCl₃)

δ 21.67 (CH₃), 56.27 (CH₂), 126.44 (Cq), 127.17 (CH), 127.60 (CH), 128.54 (CH), 129.23 (CH), 131.17 (Cq), 131.49 (CH), 135.49 (Cq), 135.90 (Cq), 144.62 (Cq)

低解析質譜 (EI)

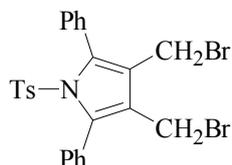
m/z 433 (M⁺, 8), 278 (12), 259 (18), 231 (31)

高解析質譜 (EI)

C₂₅H₂₃NO₄S 計算值 : 433.1348 實驗值 : 433.1342

3,4-di(Bromomethyl)-2,5-diphenyl-1*H*-pyrrolyl-(4-methylphenyl) sulfone 75

之合成



取化合物 74 (2.0 g, 4.62 mmole) 以及 dibromotriphenylphosphorane (4.28 g, 10.16 mmole) 置於 250 mL 單頸圓底瓶中，於室溫下加入 100 mL 無水 CH₂Cl₂ 溶解攪拌 12 小時。用飽和碳酸氫鈉 (sodium bicarbonate) 水溶液中
和過量酸，分開水層以及有機層，水層再以 CH₂Cl₂ 萃取，合併有機層以無水 MgSO₄ 除水，濃縮抽乾溶劑。以正己烷 : 乙酸乙酯 = 6 : 1 為沖提液進行管柱層析，得白色固體 (2.17 g, 84 %)。

R_f = 0.73 (Hx / EA = 5 : 1)

熔點 : 163-164°C

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CDCl₃)

δ 2.30 (s, 3H), 4.26 (s, 4H), 6.95 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.03 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.31-7.39 (m, 10H)

碳核磁共振光譜 (75 MHz, CDCl₃)

δ 21.63 (CH₃), 24.09 (CH₂), 122.79 (C_q), 127.02 (CH), 127.75 (CH), 128.91 (CH), 129.29 (CH), 130.35 (C_q), 130.97 (CH), 135.58 (C_q), 136.79 (C_q), 144.92 (C_q)

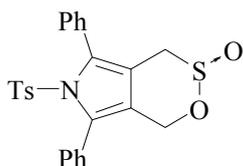
低解析質譜 (EI)

m/z 556 (M⁺, 0.41), 480 (15), 244 (100)

高解析質譜 (EI)

C₂₅H₂₁Br₂NO₂S 計算值 : 556.9660 實驗值 : 556.9662

5,7-di(Phenyl)-6-[(4-Methylphenyl)sulfonyl]-pyrrolo[3,4-d]-1,4-dihydro-3λ⁴-[2,3]-oxathiin-3-oxide 76 之合成



取化合物 **75** (0.25 g, 0.045 mmole), Rongalit (0.55 g, 3.58 mmole) 以及 TBAB (0.72 g, 2.23 mmole) 置於 100 mL 圓底瓶中, 於室溫下加入無水 DMF 30 mL 攪拌 40 分鐘。以真空 pump 加熱抽乾 DMF, 加入 CH₂Cl₂ 溶解產物, 並以去離子水萃去掉未反應的 Rongalite 及 TBAB, 分離有機層以及水層, 利用無水 MgSO₄ 除去有機層中的水, 過濾濃縮抽乾溶劑。以正己烷 : 乙酸乙酯 = 3 : 1 為沖提液進行管柱層析, 得白色固體 (0.095 g, 46%)。

R_f = 0.36 (H_x / EA = 3 : 1)

熔點 : 142-144°C

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CDCl₃)

δ 2.37 (s, 3H), 3.39 (AB, *J* = 15.9 Hz, 1H), 3.77 (AB, *J* = 15.9 Hz, 1H), 4.70 (A'B', *J* = 14.3 Hz, 1H), 5.08 (A'B', *J* = 14.4 Hz, 1H), 7.02-7.46 (m, 14H)

碳核磁共振光譜 (75 MHz, CDCl₃)

δ 21.60 (CH₃), 49.71 (CH₂), 56.47 (CH₂), 112.50 (C_q), 118.30 (C_q), 127.01 (CH), 127.80 (CH), 128.59 (CH), 129.16 (CH), 130.49 (CH), 130.69 (C_q), 130.89 (CH), 132.94 (C_q), 134.89 (C_q), 136.69 (C_q), 144.87 (C_q)

低解析質譜 (EI)

m/z 463 (M^+ ,0.01), 399 (0.16), 275 (0.18), 274 (0.31), 260 (0.34), 244 (100)

高解析質普 (EI)

$C_{25}H_{21}NO_4S_2$ 計算值 : 463.0912 實驗值 : 462.0912



第五章 參考文獻

1. Borden, W. T.; Iwamura, H.; Berson, J. A. *Acc.Chem. Res.* **1994**, 27, 109.
2. Longuet-Higgins, H. C. *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 265.
3. Dowd, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 2587.
4. Dowd, P.; Chang, W.; Paik, Y. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7416.
5. Berson, J. A. *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 238.
6. Matsuda, K.; Iwamura, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7412.
7. Stone, K. J.; Greenberg, M. M.; Blackstock, S. C.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 3659.
8. (a) Greenberg, M. M.; Blackstock, S. C.; Stone, K. J.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3671. (b) Stone, K. J.; Greenberg, M. M.; Goodman, J. L.; Peter, K. S.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 8088.
9. (a) Greenberg, M. M.; Blackstock, S. C.; Berson, J. A.; Merrill, R. A.; Duchamp, J. C.; Zilm, K. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2318. (b) Zilm, K. W.; Merrill, R. A.; Greenberg, M. M.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1567.
10. 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. and Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1406.
- 11.(a) Bush, L. C.; Heath, R. B.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9830. (b) Bush, L. C.; Maksimovic, L. X.; Feng, W.; Lu, H. S. M.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1416.
- 12.Lin, W.-J.; Liu, W.-D.; Chen, L. G.; Chung, W. -S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2537.

- 13.(a) Suzuki, K.; Kubimura, K.; Fuchii, H.; Takayama, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1687. (b) Ando, K.; Kankake, M.; Suzuki, T.; Takayama, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1100. (c) Hayashi, T.; Kawakami, Y.; Konno, K.; Takayama, H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1993**, 2387.
- 14.張勇志碩士論文,2000年,國立交通大學。
- 15.吳安台博士論文 2001年,國立交通大學。
- 16.Chakrabarti, A.; Biswas, G. K.; Chakraborty, D. P. *Tetrahedron* **1989**, 45, 5059.
- 17.Bush, L. C.; Maksimovic, L.; Feng, X. W.; Lu, H. S. M. and Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1416.
- 18.Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. O.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, 318, 166.
- 19.Kratschmer, W.; Lamb, L. D.; Fortiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* **1990**, 347, 354.
- 20.(a) Hirsh, A. *Synthesis*, **1995**, 895. (b) Diederich, F.; Thilgen, C. *Science* **1996**, 271, 317.
- 21.(a) Wilson, S. R.; Wu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10334. (b) Zhang, S.; Brown, T. L.; Du, Y.; Shaoley, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6705. (c) Bausch, J. W.; Prakash, G. K. S.; Tse, D. S.; Lorents, D. C.; Bae, Y. K.; Malhorta, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3205. (d) Buffinger, D. R.; Ziebarth, R. P.; Stenger, V. A.; Recchia, C.; Pennington, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9267.
- 22.Rubin, Y.; Khan, S.; Freeberg, D. I.; Yeretian, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 344.

23. Illescas, B. M.; Martin, N.; Seoane, C. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 758.
24. Ishida, H.; Itoh, K.; Ito, S.; Ono, N.; Ohno, M. *Synlett.* **2001**, 296.
25. Martin, N.; Sánchez, L.; Illescas, B.; Pérez, L. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2527.
26. (a) Scheib, S.; Cava, M. P.; Baldwin, J. W.; Metzger, R. M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1198. (b) Segura, J. L.; Martín, N.; Seoane, C.; Hanack, M. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2503.
27. Long, N. J. *Angew. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 21.
28. Bryce, M. R. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1481.
29. Janssen, R. A. J.; Hummelen, J. C.; Lee, K.; Pakbaz, K.; Saricifti, N. S.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 788.
30. 林文珠碩士論文, 1994年, 國立交通大學。
31. Sisko, J.; Mellinger, M.; Sheldrake, P. W.; Baine, N. H. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8113.
32. Leusen, A. M.; Wildeman, J.; Oldenzial, O. H. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1153.
33. Dowd, P. *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 242.
34. (a) Closs, G. L.; Kaplan, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2168. (b) Closs, G. L.; Kaplan, L. R.; Bendall, V. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3376.
35. Platz, M. S.; McBride, J. M.; Little, R. D.; Harrison, J. J.; Shaw, A.; Potter, S. E.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5725.
36. (a) Buchwalter, S. L.; Closs, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3857. (b) Dowd, P.; Chow, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6538.
37. Wasserman, E.; Snyder, L. C.; Yager, W. A. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1763.
38. 陳俞臻碩士論文, 2002年, 國立交通大學。
39. Gügel, A.; Kraus, A.; Spikerman, J.; Belik, P.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int.*

Ed. Engl. **1994**, *33*, 559.

40. Fernández-Paniagua, U. M.; Illescas, B.; Martín, N.; Seoane, C.; de la Cruz, P.; de la Hoz, A.; Langa, F. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3705.

41. 紀志欽碩士論文, 2001 年, 國立交通大學。

42. 白易芳碩士論文, 2002 年, 國立交通大學。

43. Suzuki, T.; Li, Q.; Khemani, K. C.; Wudl, F.; Almarsson, Ö. *Science* **1991**, *254*, 1186.

44. (a) Lerke, S. A.; Parkinson, B. A.; Evans, D. H.; Fagan, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7807. (b) Fagan, P. J.; Krusic, P. J.; Evans, D. H.; Lerke, S. A.; Johnston, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9697.

45. (a) de Lucas, A. I.; Martín, N.; Sánchez, L.; Seoane, C. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 9391. (b) Martín, N.; Sánchez, L.; Seoane, C. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5979.

46. Illescas, B.; Martín, N.; Sánchez, L.; Seoane, C. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2015.

47. Williams, R. M.; Zwier, J. M.; Verhoeven, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4093.