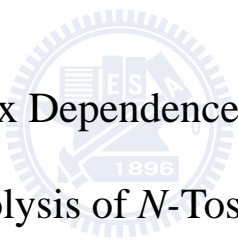


國立交通大學
應用化學研究所
博士論文

- (I) 溫度和基質效應對於氮-對甲苯磺醯基取代之吡咯衍生物
光解後所產生的參重態自由基對之影響
- (II) 芳香環駢 Δ^2 -1,2,3-三唑啉衍生物之光化學反應研究及
- (III) 含四唑基團之芳杯衍生物在金屬離子感測上的應用

- 
- (1) Temperature and Matrix Dependence on the Triplet Radical Pairs
Generated from Photolysis of *N*-Tosylpyrrole Derivatives,
- (2) Photochemistry of Heteroaromatic Fused Δ^2 -1,2,3-Triazolines
Derivative,
- (3) Application of Tetrazole Modified Calix[4]arenes for Metal Ion
Recognition

研究生：陳俞臻

指導教授：鍾文聖 博士

中華民國九十八年十一月

(I) 溫度和基質效應對於氮-對甲苯磺醯基取代之吡咯衍生物
光解後所產生的參重態自由基對之影響

(II) 芳香環駢 Δ^2 -1,2,3-三唑啉衍生物之光化學反應研究及

(III) 含四唑基團之芳杯衍生物在金屬離子感測上的應用

(1) Temperature and Matrix Effects Dependence on the Triplet Radical Pairs
Generated from Photolysis of *N*-Tosylpyrrole Derivatives,

(2) Photochemistry of Heteroaromatic Fused Δ^2 -1,2,3-Triazoline Derivatives,

(3) Application of Tetrazole Modified Calix[4]arenes for Metal Ion Recognition

學生：陳俞臻

Student: Yu-Jen Chen

指導教授：鍾文聖 博士

Advisor: Dr. Wen-Sheng Chung



國立交通大學

應用化學研究所

博士論文

A Thesis

Submitted to Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of

Doctor of Science

In

Applied Chemistry

June 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年十一月

(I) 溫度和基質效應對於氮-對甲苯磺醯基取代之吡咯衍生物

光解後所產生的參重態自由基對之影響

(II) 芳香環駢 Δ^2 -1,2,3-三唑啉衍生物之光化學反應研究及

(III) 含四唑基團之芳杯衍生物在金屬離子感測上的應用

學生：陳俞臻

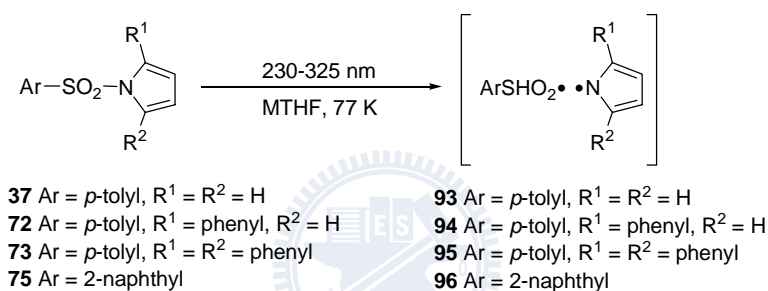
指導教授：鍾文聖 博士

交通大學應用化學研究所

摘要

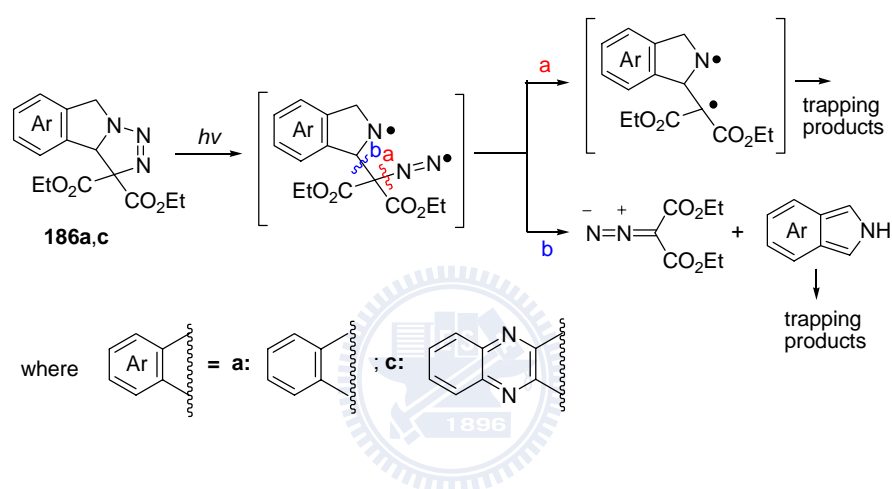
在第一部份的研究，主要是針對一系列含有氮-對甲苯磺醯基取代之吡咯衍生物光解，利用溫度與低溫介質的變換進行電子順磁共振光譜的研究，釐清 sultine 分子 **24** 與文獻報導結構極為相似的氮-對甲苯磺醯基取代偶氮 **12**，在相同溫度與介質光解後所產生的為自由基對或是雙自由基。控制實驗化合物氮-對甲苯磺醯基取代之吡咯 **37**、**72-73**、**75** 在 4 K 的 MTHF 介質下，以 230–325 nm 光解後可以得到參重態自由基對 **93**、**94**、**95** 與 **96** 的電子順磁共振光譜，其零場分裂參數 D' 值分別是 0.0239、0.0190、0.0174 與 0.0241 cm^{-1} 。若是將 **37** 在室溫下光解，將可以得到氮-對甲苯磺醯基斷裂後的重排產物 **38** 與 **39** 以及聚合物。而 sultine 分子

24 與其熱裂解後的環化產物 58 在 77 K 的溫度下光解所得到的自由基對 97 和 98，至少可以穩定存活十小時以上。此一系列氮-對甲苯磺醯基取代吡咯衍生物之 D' 值不僅會隨著所採用的介質而有所變動，亦會隨著量測的溫度而有所不同，證實氮-對甲苯磺醯基之鍵結會因為光解斷裂產生自由基對。除此之外，更進一步利用 X-ray 單晶繞射實驗成功的獲得自由基對 95 存在的直接證據。



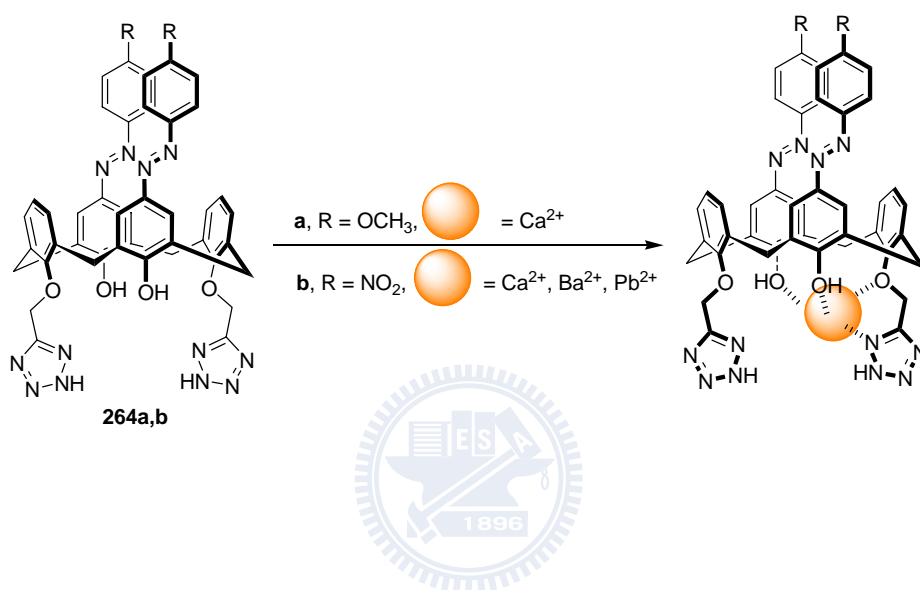
第二部份則是重複文獻報導的方式，以可努夫拿哥縮合反應和 1,3-偶極環化加成反應為關鍵步驟，有效率且快速的合成一系列芳香環駢 Δ^2 -1,2,3-三唑啉衍生物來進行光化學反應機制的探討。 Δ^2 -1,2,3-三唑啉 186a 或 186c 在乙腈中以 254 nm 的波長光解，將以均勻性的斷裂方式脫去氮氣，產生重氮丙二酸 189 與高活性的氮丙啶中間體 188a,c 和芳香環駢吡咯 B，再個別重排成 187a,c 或是聚合成高分子；當加入親二烯體進行捕捉，則可以成功捕捉這些活性中間體與親二烯體進行環化加成反應之產物。喹啉駢三唑啉 186c 光解後，與親二烯體進行環化所得的產物將會進行氮

架橋的開環反應而得到 6% 的 **192c** 與 9% 的 **195c**；而苯駢三唑啉 **186a** 光解後，和反丁烯二腈進行環化的加成產物 **196a** 仍會保有原本反丁烯二腈的立體化學。**186c** 在苯中進行熱裂解後，所得的產物類型與光解的相似，推測喹啉駢三唑啉 **186c** 在熱裂解的過程中極有可能經過兩性物種的機制進行反應。



第三部份的研究，則是以上緣具有推與拉電子基團且下緣具有雙乙腈基團的偶氮芳杯 **263a,b**，與疊氮三烷基矽進行 1,3-偶極環化加成反應，在偶氮芳杯中引入四唑基團，並以紫外-可見吸收光譜快速的進行 **264a,b** 對金屬離子之辨識能力探討。在十四種所篩檢之金屬離子中，偶氮部份含有甲氧基之四唑偶氮芳杯 **264a** 顯示出對 Ca^{2+} 的高度選擇性，而偶氮部份含有硝基之四唑偶氮芳杯 **264b** 則是展現出對 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、和 Pb^{2+} 的良好辨識能力；並且由 Job plot 可以得知此兩個發色基團感應器 **264a,b** 與金屬離子是利用 1:1 的化學計量比進行錯合。由 Benesi-Hildebrand plots

可以求得 $264a \cdot Ca^{2+}$ 、 $264b \cdot Ca^{2+}$ 、 $264b \cdot Ba^{2+}$ 和 $264b \cdot Pb^{2+}$ 之錯合常數分別是 9.1×10^4 、 3.1×10^5 、 1.1×10^5 與 $1.6 \times 10^5 M^{-1}$ 。利用氫核磁共振光譜的滴定實驗得知，**264a** 與 **264b** 分別是利用芳杯下緣的兩個部份去質子化的苯酚基團與一個四唑甲氧基基團共同協助來對 Ca^{2+} 進行錯合。



(1) Temperature and Matrix Effects Dependence on the Triplet Radical Pairs Generated from Photolysis of *N*-Tosylpyrrole Derivatives,
(2) Photochemistry of Heteroaromatic Fused Δ^2 -1,2,3-Triazoline Derivatives,
(3) Application of Tetrazole Modified Calix[4]arenes for Metal Ion Recognition

Student: Yu-Jen Chen

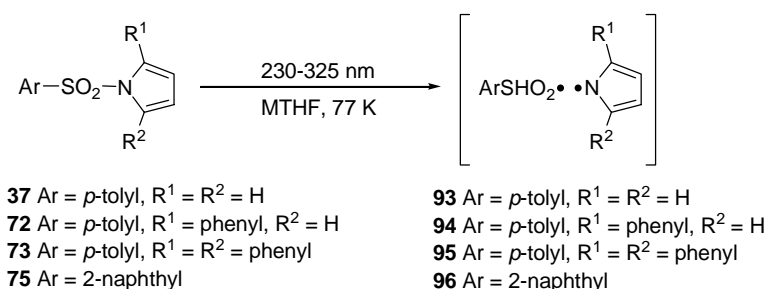
Advisor: Dr. Wen-Sheng Chung

Department of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

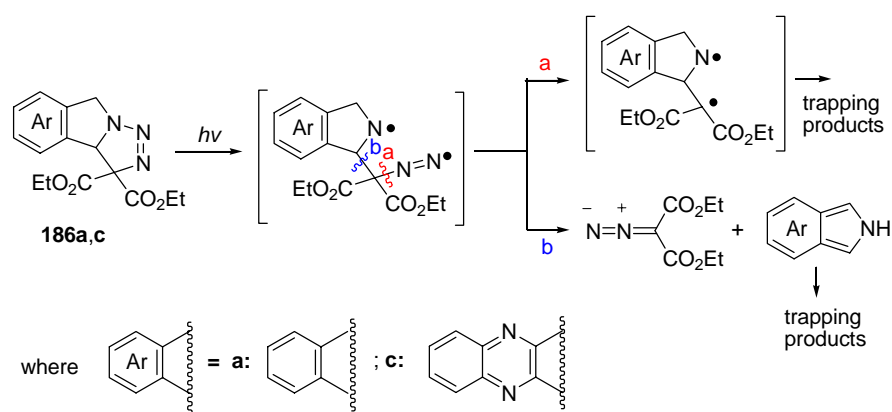


In part 1, the photolysis (230-325 nm) of *N*-tosyl pyrrole **37**, 2-phenyl-*N*-tosyl pyrrole **72**, 2,5-diphenyl-*N*-tosyl pyrrole **73**, and *N*-(2-naphthyl)-sulfonyl pyrrole **75** in a 2-methyltetrahydrofuran glassy matrix at 4 K gives electron paramagnetic resonance (EPR) spectra with triplet characteristics; the zero-field-splitting (zfs) parameters D' for the corresponding radical pairs (RPs) **93**, **94**, **95**, and **96** are 0.0239, 0.0190, 0.0174, and 0.0241 cm^{-1} , respectively. Irradiation of **37** at RT allows the isolation of two rearranged products **38** and **39** and a polymeric material, which is consistent with cleavage of the N-S bond followed by recombination of RP **93**. Triplet RPs **97**, **98** obtained from the photolysis of *N*-tosylpyrrolosultine **24** and *N*-tosylpyrroloadduct **58**, are stable at 77 K for at least 10 h. It is note worthy that the zfs parameters of triplet RPs **93-98** as well as their temperature and

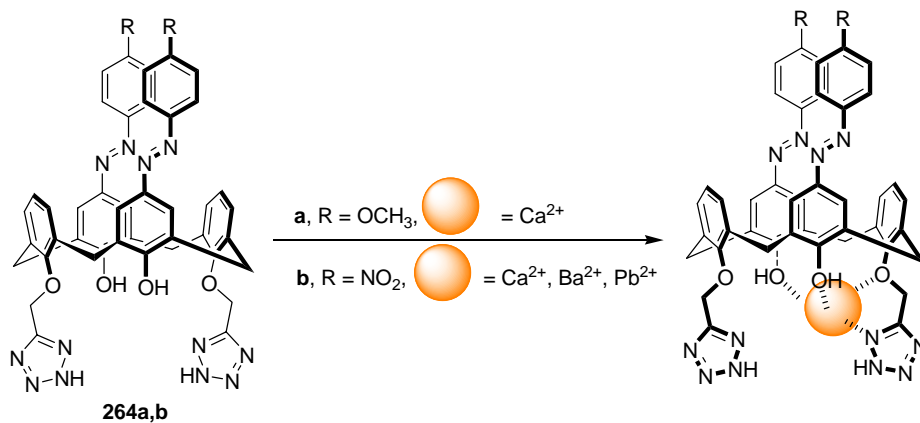
matrix dependencies are strikingly similar to those reported for triplet 3,4-dimethylene-*N*-tosylpyrrole biradicals **18**, which possess same core structure. Furthermore, the X-ray crystallography also success proved the existence of RRs **95**.



In part 2, the phenyl and quinoxaline fused Δ^2 -1,2,3-triazolines **186a** and **186c** were synthesized in good yields using Knoevenagel condensation and intramolecular 1,3-dipolar cycloaddition as two of the key reactions. Photolysis (254 nm light) of Δ^2 -1,2,3-triazolines **186a** or **186c** in acetonitrile led to the homolytic cleavage of nitrogen that generated diethyl diazomalonate **189**, highly reactive intermediates aziridines **188a,c**, and isoindoles **B**. The latter two species subsequently underwent rearrangement to give the nitrogen extrusion product **187a,c**, and polymers. Furthermore, the reactive intermediates were trapped by dienophiles to give the corresponding cycloadducts. Subsequent rearrangement of the *N*-bridged cycloadducts gave *N*-substituted pyrrolo[3,4-*b*]quinoxaline **192c** and **195c** in 6% and 9% yields, respectively. Irradiation of **186a** with fumaronitrile led to the isolation of cycloadduct **196a** with retention of stereochemistry. Thermal reaction of **186c** gave more nitrogen extruded product **187c** than the photolysis did, which implied that zwitterionic intermediate might be involved in the former.



In part 3, calix[4]arenes **264a** (R = OMe) and **264b** (R = NO₂) with 5,17-bis-*p*-substituted-phenylazo and 25,27-bis-oxymethyltetrazole groups were synthesized using the 1,3-dipolar cycloaddition of oxyacetonitrile azocalix[4]arenes **263a** and **263b** activated with trimethylsilyl azide, respectively. UV-vis screening of calix[4]arenes **264a** and **264b** with 14 metal ions showed that **264a** (with *p*-methoxyphenylazo substituent) was a highly chromogenic sensor to Ca²⁺, while **264b** (with *p*-nitrophenylazo substituent) showed color changes toward Ca²⁺, Ba²⁺, and Pb²⁺. Job plot experiments revealed a 1:1 binding stoichiometry for each of the complexes. The association constants for **264a**·Ca²⁺, **264b**·Ca²⁺, **264b**·Ba²⁺, and **264b**·Pb²⁺ were determined by Benesi-Hildebrand plots to be 9.1×10^4 , 3.1×10^5 , 1.1×10^5 , and 1.6×10^5 M⁻¹, respectively. Based on ¹H NMR titration results, Ca²⁺ was bound to the two partially deprotonated hydroxyl azophenol groups and one of the two tetrazole groups of **264a** and **264b**.



謝 誌

歲月流轉，昔日生澀的青春已不復見，在交大度過的多年，有著我一生無法忘懷的回憶。非常感謝我的指導老師鍾文聖教授，除了給予我良好且氣氛和樂的研究環境之外，更可每每在與老師深談後有所獲得，也在生活上不乏關懷與孜孜不倦的教誨，當我不懂事時耐心的引領我更加成熟，在此由衷的感謝您。同時也要感謝特意抽空前來給予我論文指導的孫仲銘教授、林振東教授、周大新教授、廖俊成教授以及江素玉老師，由於您們慷慨的提供精闢的見解與指正，讓我有所啟發，也在思慮不夠縝密之處得以改善，使論文更加完整。

感謝共同合作的游靜惠教授、沙晉康教授、王瑜教授和李之釗學長，使我的研究成果更加豐富。很感謝清大貴儀陳若琪小姐給予的莫大協助，以及交大張秋景小姐、李蘊明小姐、中興許麗梅小姐、中央陳秀巒、台大孫姝雲小姐在實驗上給予的幫忙。

感謝羅鈞學長的真誠相待、乃珍學姐、見和學長、豪志、怡婷，以及實驗室裡這些年來來去去的每個伙伴一同走過歡笑與低潮。感謝我的好友子議、旻霓、妤芳、碧珠、明珊、鈺婷不論路程的艱辛，總是陪在身旁分享悲喜替我加油打氣。也很謝謝有癸林相伴的日子，豐富了我的生活，也讓我嘗試以不同層面去看待事物，更加的有勇氣去面對一切。

非常感謝敬愛的施敏慧老師是師長也像朋友更像家人般的疼愛與關懷，離開您身旁後總讓您擔心，卻也無論起起落落，總是陪著我努力走過，一同等待雨後的虹彩。

最要感謝的是我摯愛的父親、母親與俞達，總是無怨無尤的放手讓我恣意翱翔，對我極盡的付出。在我累了時，溫暖的等著我；在我遇挫時比我難過，而在我快樂時比我更加欣喜。這一路鼓勵、扶持著我走來的點滴，無法向外人道盡，謝謝您們！！

僅將此論文獻予我最親愛的父母、俞達以及敏慧老師。

目 錄

	頁次
中文摘要	i
英文摘要	v
謝誌	ix
目錄	x
圖目錄	xiii
式圖目錄	xxi
表目錄	xxv
附圖目錄	xxvi
分子對照表	xxxix
第一章 溫度和基質效應對於氮-對甲苯磺醯基取代之吡咯衍生物光解後所產生的參重態自由基對之影響	
1.1 緒論	1
1.1.1 與研究相關之文獻介紹	1
1.1.2 研究動機與目的	18
1.2 結果與討論	20
1.2.1 自由基對前驅物的合成	20
1.2.2 自由基對之 EPR 研究	27

1.2.2.1	溫度對自由基對的影響.....	27
1.2.2.2	介質對自由基對的影響與固態的 EPR 實驗.....	38
1.2.3	理論計算.....	45
1.2.4	Argon-matrix isolated FT-IR 實驗.....	47
1.2.5	X-ray 單晶繞射實驗.....	48
1.3	結論.....	51
第二章 芳香環駢Δ^2-1,2,3 -三唑啉衍生物之光化學反應研究		
2.1	緒論.....	53
2.1.1	與研究相關之文獻介紹.....	53
2.1.2	研究動機與目的.....	68
2.2	結果與討論.....	69
2.2.1	芳香環駢 Δ^2 -1,2,3-三唑啉 186 之合成.....	69
2.2.2	芳香環駢 Δ^2 -1,2,3-三唑啉 186 之光化學反應探討.....	72
2.2.3	芳香環駢 Δ^2 -1,2,3-三唑啉 186 之熱化學反應探討.....	89
2.3	結論.....	93
第三章 含四唑基團之芳杯衍生物在金屬離子感測上的應用		
3.1	緒論.....	95
3.1.1	芳杯的簡介.....	96
3.1.2	化學感測器之設計原理與芳杯在化學感測器上應用.....	103
3.1.2.1	螢光化學感應器.....	104

3.1.2.2	發色基團化學感應器.....	117
3.1.3	四唑的簡介.....	134
3.1.4	研究動機與目的.....	139
3.2	結果與討論.....	141
3.2.1	含螢光基團之四唑芳杯在離子辨識上的研究.....	141
3.2.2	含發色基團之四唑芳杯在離子辨識上的研究.....	158
3.2.3	含發色基團之芳杯衍生物在陰離子篩選上的研究.....	190
3.3	結論.....	197
第四章	實驗部份.....	199
第五章	參考文獻.....	253
附圖	269
附錄	473
簡歷	481



圖目錄

	頁次
圖一	TME、TMM、TMB 及 MBQDM 之 non-Kekulé 雙自由 基分子及其 NBMOs..... 2
圖二	異原子對 TME 的 NBMOs 之微擾..... 4
圖三	氮上具有各種不同取代基之吡咯衍生物其參重態與單 重態能階差圖..... 5
圖四	Sultine 24 於室溫下以 254 nm 光解之氫核磁共振光譜 追蹤圖..... 11
圖五	氮-對甲苯磺醯取代吡咯 37 在 77 K 光解之 EPR 光譜.... 13
圖六	12 與 24 在 77 K 和 37 在 4 K 光解後所得之 EPR 光譜 圖..... 14
圖七	<i>o</i> -Cl-HABI 與其光解後所產生的自由基對之經 X 光繞 射光譜解析出的結構圖..... 17
圖八	氮-磺醯基吡咯及其衍生物在 77 K 的 MTHF 中光解所 測得的參重態自由基對之 EPR 光譜圖..... 29
圖九	24 與 58 在 77 K 的 MTHF 中光解所測得的參重態自 由基對之 EPR 光譜圖..... 30
圖十	37 與 75 在 4 K 的 MTHF 中光解所測得的 EPR 光譜圖 與其 Curie plot..... 32
圖十一	自由基對 93 與 97 在昇溫過程中的 EPR 光譜疊圖..... 33
圖十二	自由基對 93 先昇溫而後降溫的 EPR 訊號強度變化圖... 34
圖十三	78 在 77 K 的 MTHF 中光解所產生的兩組參重態自由 基 99 與 18 35
圖十四	自由基對 99 在 4 K 與昇溫至 44 K 後所測得的 EPR 光 譜疊圖..... 36
圖十五	78 在 77 K 照光前後與 100 的氫核磁共振光譜..... 37

圖十六	88 與 89 在 4 K 的 MTHF 中光解所得的自由基對 101 和 102 的 EPR 光譜.....	38
圖十七	自由基對 93 在 4 K 不同介質下所測得的 EPR 光譜圖....	39
圖十八	24 、 37 、 72 、 73 與 75 直接以粉末狀態在 77 K 光解所得的 EPR 光譜.....	40
圖十九	37 、 73 與 75 直接以粉末狀態在 4 K 光解所得參重態自由基對之 EPR 光譜.....	42
圖二十	89 與 74b 直接以粉末狀態在 4 K 光解所得參重態自由基對之 EPR 光譜.....	42
圖二十一	藉由 B3LYP/6-31+G*所算出之單態基態 78 和參重態基態自由基對 99 之氮和硫間的距離.....	45
圖二十二	藉由 B3LYP/6-31+G*所算出之 37 、 72 和 73 在單態基態參重態基態自由基對之氮和硫間的距離.....	46
圖二十三	37 之 Argon-matrix isolated FT-IR 光譜.....	47
圖二十四	73 和其光解後所產生的自由基對 95 之單晶結構疊圖.....	50
圖二十五	三唑啉 176 在氘化乙醇/氘化甲醇中光解於 5 K 下所測得之 EPR 光譜圖.....	66
圖二十六	三唑啉 176 在氘化乙醇/氘化甲醇中光解所求得之 Curie's plot.....	67
圖二十七	苯駢三唑啉 186a 在不同溶劑下光解前後的氫核磁共振光譜.....	73
圖二十八	186a 在 CD ₃ CN 光解前後之氫核磁共振光譜圖.....	75
圖二十九	186a 在 d ₈ -THF 光解前後之氫核磁共振光譜圖.....	76
圖三十	苯駢三唑啉 186a 在不同溶劑中光解之產物與照光時間的關係圖.....	77
圖三十一	苯駢三唑啉 186a 於乙腈中加入 NPM 光解之產物與照光時間的關係圖.....	78

圖三十二	苯駢三唑啉 186a 於乙腈中加入 DMAD 光解之產物與照光時間的關係圖.....	78
圖三十三	苯駢三唑啉 186a 在 77 K 不同低溫介質中光解之 EPR 光譜圖.....	83
圖三十四	喹啉駢三唑啉 186c 在 77 K 之 MTHF 下光解之 EPR 光譜圖.....	84
圖三十五	三唑 204 與 205 在乙腈溶劑中之紫外-可見光吸收光譜圖.....	87
圖三十六	三唑 204 在乙腈溶劑下以不同波長光解後之氫核磁共振光譜圖.....	88
圖三十七	三唑 205 在乙腈溶劑下以不同波長光解後之氫核磁共振光譜圖.....	88
圖三十八	芳杯示意圖.....	96
圖三十九	芳杯衍生物可能具有的四種構形.....	98
圖四十	calix[4]arene.....	99
圖四十一	芳杯之立體示意圖.....	100
圖四十二	芳杯之亞甲基架橋的氫與碳核磁共振光譜與構形之相對關係.....	100
圖四十三	芳杯解離一個質子後所形成之芳杯陰離子.....	102
圖四十四	化學感應器之組成與其功能之示意圖.....	104
圖四十五	光誘導電子轉移機制之示意圖.....	105
圖四十六	化合物 210 與不同當量之銅離子在乙腈溶劑中的螢光放射光譜變化圖.....	106
圖四十七	化合物 211·H⁺ 與不同當量之鉀離子在乙腈與水混溶劑中之螢光放射光譜變化圖.....	107
圖四十八	以 Pb ²⁺ 與 K ⁺ 調控化合物 212 螢光開關的錯和模式示意圖.....	108
圖四十九	光誘導電荷轉移機制示意圖.....	109

圖五十	含芘基之芳杯與不同陰離子之銨鹽在乙晴溶劑中的吸收光譜與放射光譜圖.....	110
圖五十一	化合物 213 與銅離子可能的錯和模型.....	111
圖五十二	螢光共振能量轉移機制與造成此機制之 donor 和 acceptor 能量重疊關係之示意圖.....	112
圖五十三	化合物 214 與汞離子和鋁離子錯合模式之示意圖.....	113
圖五十四	化合物 215 與氟離子和銻離子錯合模式之示意圖.....	114
圖五十五	單體和激態複體之放射波長比較與激發態之能階圖.....	115
圖五十六	化合物 216 與不同金屬離子錯合模式示意圖.....	116
圖五十七	化合物 217 與氯離子錯合模式之示意圖.....	116
圖五十八	化合物 218 於 CH ₂ Cl ₂ 中加入鹼金屬離子其紫外-可見光吸收光譜圖.....	117
圖五十九	化合物 219 萃取不同金屬離子水溶液後之紫外-可見光吸收光譜圖.....	118
圖六十	化合物 220 在 CH ₃ CN 中加入時當量不同離子後之紫外-可見光吸收光譜圖.....	120
圖六十一	化合物 221 在 CH ₃ CN 中加入不同當量之 Ca(ClO ₄) ₂ 其紫外-可見光吸收光譜變化圖.....	120
圖六十二	化合物 222 在 CH ₃ CN 中加入不同當量之 Ca(ClO ₄) ₂ 其紫外-可見光吸收光譜變化圖.....	121
圖六十三	化合物 224 在 CHCl ₃ 中加入胺類之紫外-可見光吸收光譜與在 567 nm 吸收峰強度改變圖.....	122
圖六十四	化合物 226 在 MeOH/CHCl ₃ 中加入鹼金屬與鹼土金屬與過渡金屬離子之紫外-可見光吸收光譜圖.....	123
圖六十五	化合物 226 與 Hg ²⁺ 可能的錯合模式.....	124
圖六十六	化合物 228 在 MeOH/CHCl ₃ 中加入不同金屬離子之紫外-可見光吸收光譜圖.....	125
圖六十七	化合物 228 與 Hg ²⁺ 可能的錯合模式.....	126

圖六十八	化合物 229 與過渡金屬離子在 CH_3CN 中可能的錯合模式圖.....	127
圖六十九	化合物 230 與 231 在 CH_3CN 中加入金屬離子之紫外-可見吸收光譜圖.....	128
圖七十	化合物 230 、 231 、 232 與 223 在 CH_3CN 中加入金屬離子之微分脈衝伏安圖.....	128
圖七十一	化合物 233 在 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$ 中加入不同金屬離子之紫外-可見光吸收光譜圖.....	129
圖七十二	化合物 233 與 Ca^{2+} 和 Pb^{2+} 的錯合模式示意圖.....	130
圖七十三	化合物 234 在 CH_3CN 中加入不同金屬離子之紫外-可見光吸收光譜圖.....	130
圖七十四	化合物 234 與 Ca^{2+} 和 F^- 離子三者可能的錯合模式.....	131
圖七十五	238 與 239 和 F^- 離子錯合之紫外-可見光吸收光譜圖....	133
圖七十六	化合物 238 與 F^- 離子錯合模式示意圖.....	134
圖七十七	羧酸與其生物電等排物體四唑.....	135
圖七十八	疊氮三烷基矽在錫氧化物催化下合成四唑之兩種可能的機制.....	135
圖七十九	藉由 1,3-偶極環化加成反應合成四唑之示意圖.....	136
圖八十	藉由腈化物和無機之疊氮化合物於水溶液中反應合成四唑.....	136
圖八十一	乙脘與四唑或甲酸之錯合物其單晶結構.....	137
圖八十二	以 $\text{HF}/6\text{-}31+\text{G}^*$ 預測之 240 與 241 和氯離子的錯合模式..	138
圖八十三	四唑芳杯 243 與二價鉑金屬離子的 2:2 錯合之單晶結構解析及其所形成之有機配位高分子.....	139
圖八十四	含蔥甲基之 1,5-雙取代四唑 246b 在 CH_3CN 中加入各 15 種金屬離子之紫外-可見光吸收光譜圖.....	148
圖八十五	1,5-雙取代四唑蔥 246b 在 CH_3CN 中加入各 15 種金屬離子之螢光放射改變圖及螢光強度變化百分率.....	149

圖八十六	含蔥甲基之 2,5-雙取代四唑 247b 在 CH_3CN 中加入各 15 種金屬離子之紫外-可見光吸收光譜圖.....	150
圖八十七	2,5-雙取代四唑蔥 247b 在 CH_3CN 中加入各 15 種金屬離子之螢光放射改變圖及螢光強度變化百分率.....	150
圖八十八	含蔥甲基之 1,5-雙取代四唑芳杯 254b 在 CH_3CN 中加入各 15 種金屬離子之紫外-可見光吸收光譜圖.....	151
圖八十九	1,5-雙取代四唑蔥芳杯 254b 在 CH_3CN 中加入各 15 種金屬離子之螢光放射改變圖及螢光強度變化百分率....	151
圖九十	含蔥甲基之 2,5-雙取代四唑芳杯 255b 在 CH_3CN 中加入各 15 種金屬離子之紫外-可見光吸收光譜圖.....	152
圖九十一	2,5-雙取代四唑蔥芳杯 255b 在 CH_3CN 中加入 15 種金屬離子之螢光放射改變圖及螢光強度變化百分率.....	153
圖九十二	246b 、 247b 、 254b 與 255b 在 CH_3CN 中加入 15 種金屬離子後之螢光強度變化百分率比較圖.....	154
圖九十三	1,5-雙取代四唑蔥 246b 在 CH_3CN 中加入不同當量的 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 之螢光滴定放射光譜圖.....	155
圖九十四	1,5-雙取代四唑蔥 246b 與 Cu^{2+} 的 Stern-Volmer plot.....	156
圖九十五	1,5-雙取代四唑蔥芳杯 254b 在 CH_3CN 中加入不同當量的 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 之螢光滴定放射光譜圖.....	157
圖九十六	1,5-雙取代四唑蔥芳杯 254b 與 Cu^{2+} 的 Stern-Volmer plot.....	157
圖九十七	1,5-雙取代四唑蔥芳杯 254b 與 Cu^{2+} 以 2:1 的比例錯合之 Job plot.....	158
圖九十八	對硝基苯偶氮化二甲基酚 265 在 CH_3CN 加入 15 種不同金屬離子之紫外-可見光變化光譜圖.....	161
圖九十九	266 在 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$ 中，加入 15 種不同金屬離子之紫外-可見光變化光譜圖.....	161
圖一〇〇	偶氮芳杯 263a 、 263b 、 254a 與 264b 在 CH_3CN 中，加入十四種金屬離子之紫外-可見光吸收光譜.....	162
圖一〇一	偶氮芳杯 264a 在 CH_3CN 中 Ca^{2+} 離子後之顏色變化...	163

圖一〇二	偶氮芳杯 264a 在 CH_3CN 中，加入不同當量的 Ca^{2+} 、 Cr^{3+} 與 Pb^{2+} 之紫外-可見光吸收光譜.....	165
圖一〇三	偶氮芳杯 264a 在 CH_3CN 中，加入 Ca^{2+} 、 Cr^{3+} 與 Pb^{2+} 之 Benesi-Hildebrand plot.....	166
圖一〇四	偶氮芳杯 264a 在 CH_3CN 中，加入 Ca^{2+} 、 Cr^{3+} 與 Pb^{2+} 之 Job plot.....	167
圖一〇五	偶氮芳杯 264a 在 CD_3CN 中加入 Ca^{2+} 前後的氫核磁共振光譜.....	169
圖一〇六	偶氮芳杯 264a 在 CD_3CN 中加入不同當量的 Ca^{2+} ，其氫核磁共振光譜訊號位移變化圖.....	170
圖一〇七	C_5 -單取代四唑 245 在 CD_3CN 中，加入不同當量 Ca^{2+} 之氫核磁共振光譜.....	171
圖一〇八	下緣雙四唑芳杯 257 在 CD_3CN 中，加入不同當量 Ca^{2+} 之氫核磁共振光譜.....	171
圖一〇九	偶氮芳杯 264a 在 CD_3CN 中，加入不同當量的 Cr^{3+} 之氫核磁共振光譜.....	172
圖一一〇	偶氮芳杯 264a 在 CD_3CN 中，加入不同當量的 Cr^{3+} ，其氫核磁共振光譜訊號位移變化圖.....	173
圖一一一	偶氮芳杯 264a 在 CD_3CN 中加入 Cr^{3+} ，在不同溫度時的氫核磁共振光譜圖.....	174
圖一一二	偶氮芳杯 264a 在不同溶劑中，加入 10 當量不同金屬離子之紫外-可見光吸收光譜.....	175
圖一一三	偶氮芳杯 264b 在 CH_3CN 中，加入不同當量的 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 與 Pb^{2+} 之紫外-可見光吸收光譜.....	177
圖一一四	偶氮芳杯 264b 在 CH_3CN 中，加入 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 與 Pb^{2+} 之 Benesi-Hildebrand plot.....	178
圖一一五	偶氮芳杯 264b 在 CH_3CN 中，加入 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 與 Pb^{2+} 之 Job plot.....	179
圖一一六	偶氮芳杯 264b 在 CD_3CN 中加入 Ca^{2+} 前後的氫核磁共振光譜.....	181

圖一一七	偶氮芳杯 264b 在 CD_3CN 中，加入 Ba^{2+} 和 Pb^{2+} 之氫核磁共振光譜.....	182
圖一一八	263a 在 CH_3CN 中，加入 Cr^{3+} 之紫外-可見光吸收光譜 詳細滴定和 Benesi-Hildebrand plot 以及 Job plot.....	183
圖一一九	263b 在 CH_3CN 中，加入 Ca^{2+} 之紫外-可見光吸收光譜 詳細滴定和 Benesi-Hildebrand plot 以及 Job plot.....	184
圖一二〇	263b 在 CH_3CN 中，加入 Ba^{2+} 之紫外-可見光吸收光譜 詳細滴定和 Benesi-Hildebrand plot 以及 Job plot.....	185
圖一二一	偶氮芳杯 263a 在 CD_3CN 中，與加入不同當量的 Cr^{3+} 之氫核磁共振光譜.....	186
圖一二二	偶氮芳杯 263a 在 CD_3CN 中加入不同當量的 Cr^{3+} ，其 氫核磁共振光譜訊號位移變化圖.....	187
圖一二三	偶氮芳杯 263b 在 CD_3CN 中，加入 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Pb^{2+} 後的氫核磁共振光譜.....	187
圖一二四	對硝基苯偶氮化二甲基酚 265 在 CH_3CN 中，加入 7 種 不同陰離子之紫外-可見光變化光譜圖.....	190
圖一二五	偶氮芳杯 223 及 267 於 CH_3CN 中，加入不同的陰離子 之紫外-可見光吸收光譜圖.....	191
圖一二六	偶氮芳杯 263a 、 263b 、 264a 與 264b 在 CH_3CN 中，加 入 9 種陰離子銨鹽後之紫外-可見光吸收光譜.....	192
圖一二七	偶氮芳杯 234 在乙腈中，加入 9 種不同陰離子之紫外- 可見光變化光譜圖.....	193
圖一二八	對硝基苯炔基偶氮芳杯 268 在乙腈中，加入 9 種不同 陰離子之紫外-可見光變化光譜圖.....	193
圖一二九	偶氮芳杯 263b 在 CD_3CN 中，加入不同當量的 TBAF 之氫核磁共振光譜.....	194
圖一三〇	偶氮芳杯 264b 在 CD_3CN 中，加入不同當量的 TBAF 之氫核磁共振光譜.....	196

式圖目錄

		頁次
式圖一	TME 異原子偶氮前趨物 10 與 11 之熱化學與光化學反應.....	7
式圖二	對甲苯磺醯基取代吡咯偶氮 12 光解後的 EPR 訊號示意圖.....	8
式圖三	吡咯環上 α 位置具有芳基取代的 sultine 25 其熱化學反應.....	9
式圖四	偶氮 12 於 77 K 下光解可能的重排反應機制.....	9
式圖五	環化加成產物 35 在不同溫度下光解的結果.....	10
式圖六	Sultine 分子 25a 在室溫氣仿中，以 254 nm 光解可能之反應路徑.....	11
式圖七	氮-對甲苯磺醯取代吡咯 37 以 254 nm 光解後之產物分析.....	12
式圖八	<i>o</i> -Cl-HABI 與兩個 lophyl radicals 之之間經光解或加熱的可逆反應.....	17
式圖九	利用分子間的多重氫鍵而自組裝所產生的異自旋自由基對.....	18
式圖十	氮-對甲苯磺醯取代 sultine 24 之合成.....	21
式圖十一	2-芳基-氮-對甲苯磺醯取代 sultine 25a 和 25c 之合成.....	22
式圖十二	氮-芳基取代 sultine 69 之合成.....	23
式圖十三	具有苯基之氮-對甲苯磺醯基吡咯 72 與 73 之合成.....	24
式圖十四	氮-(2-萘磺醯基)吡咯 75 與其衍生物 77 之合成.....	25
式圖十五	具有氮架橋之芳杯分子 84 之合成路徑.....	26
式圖十六	氮架橋上具有對甲苯磺醯基取代的之芳杯 92 之合成.....	27

式圖十七	氮-磺醯基之吡咯與其光解後所產生的自由基對..	29
式圖十八	異吡啶之互變異構現象.....	53
式圖十九	芳香環駢吡咯與鄰-醯二烯和親二烯體化合物環化加成反應.....	53
式圖二十	沙晉康教授所發展出合成芳香環駢吡咯的三種方法.....	54
式圖二十一	112 熱裂解脫去氮氣後，可能產生的雙自由基反應途徑.....	56
式圖二十二	苯駢三氮唑 118 在氣態熱裂解後，產生 121 和 122 的可能機制.....	57
式圖二十三	123 利用加熱進行環化反應，經由兩性物種 125 脫去氮氣生成異吡啶衍生物 127 可能的機制.....	57
式圖二十四	三唑啉 129 藉由兩性物種脫去氮氣的機制而形成異喹啉衍生物 132	58
式圖二十五	推測含氟取代的疊氮化合物和過量缺電子的烯類反應，形成吡啶 136 可能的機制.....	58
式圖二十六	疊氮-烯酮 137 在 80 °C 的甲醇與水中反應之產物分析.....	60
式圖二十七	疊氮-烯酮 140 在甲苯中迴流反應之產物分析.....	60
式圖二十八	疊氮-烯酮 137 和 140 在二甲苯中迴流反應之產物分析.....	60
式圖二十九	疊氮-烯酮 144 在二甲苯中迴流反應得到 149 可能的機制.....	60
式圖三十	由丙二烯基酯 150 與疊氮化鈉反應，合成吡咯衍生物 152 的可能機制.....	61
式圖三十一	三唑啉 157 和 158 進行光解產生 161 、 162 和 163 的可能機制.....	63
式圖三十二	三唑啉 165 在甲醇溶劑下進行光解產生 169 的可能機制.....	64

式圖三十三	三唑啉 171 在不同溶劑下光解的產物差異.....	65
式圖三十四	芳香環駢 Δ^2 -1,2,3-三唑啉 186 之合成.....	69
式圖三十五	芳香環駢三唑啉 186 光解後可能形成的氮丙啶中間體 188	74
式圖三十六	芳香環駢三唑啉 186 於乙腈中，以 254 nm 光解之產物分析.....	75
式圖三十七	芳香環駢三唑啉 186a-c 於乙腈中，加入三當量之親二烯體，以 254 nm 光解兩小時後之產物分析....	79
式圖三十八	186c 與親二烯體環化加成，產生的氮架橋上具有取代基之中間體所進行的開環反應.....	81
式圖三十九	噻吩駢吡咯衍生物 197 與 200 的熱化學反應探討.....	82
式圖四十	芳香環駢三唑啉 186 加入親二烯體，在室溫的乙腈下以 254 nm 光解後的產物類型.....	84
式圖四十一	推測芳香環駢三唑啉 186 可能的光化學反應機制	86
式圖四十二	苯駢三唑啉 186a 在苯為溶劑下之熱化學反應...	89
式圖四十三	芳香環駢三唑啉 186a 與 186b 在不同溶劑下之熱化學反應.....	90
式圖四十四	喹啉駢三唑啉 186c 在苯為溶劑下之熱化學產物分析.....	91
式圖四十五	喹啉駢三唑啉 186c 在苯為溶劑下加熱可能的反應機制.....	92
式圖四十六	Azophenol 與 quinone-hydrazone 之互變異構現象..	124
式圖四十七	雙取代之四唑甲氧基二甲苯 246 、 247 之合成.....	142
式圖四十八	下緣三烷基取代之四唑芳杯 253 之合成.....	144
式圖四十九	下緣 1,5-與 2,5-雙取代四唑芳杯 254 、 255 之合成...	144
式圖五十	下緣具有雙螢光四唑基團之芳杯的合成.....	146
式圖五十一	下緣具有雙丙基雙螢光四唑基團之芳杯的合成....	147

式圖五十二	下緣雙四唑偶氮芳杯 264 的合成.....	159
式圖五十三	偶氮苯對位取代之下緣雙四唑偶氮芳杯 264a,b 與金屬離子之可能的錯合模式.....	182



表目錄

	頁次
表一	78 於不同介質中光解所得的兩組參重態自由基及其對應的 zfs 參數..... 35
表二	Zero-field-splitting Parameters for Triplet Radical Pairs and non-Kekulé biradicals..... 44
表三	73 與其在 30 K 下光解所產生的自由基對 95 其單晶結構解析..... 49
表四	反應溫度與時間和溶劑對三唑啉 186b 產率的影響..... 72
表五	芳杯之酚醛單體數目與對應之芳杯孔洞大小..... 99
表六	偶氮芳杯 263、264 與其控制實驗化合物 245、257 在乙腈中最大吸收波長與莫耳吸收係數..... 160
表七	利用 1:1 化學計量比錯合之偶氮芳杯與金屬離子之錯合常數與錯合物之吸收波長及其最大吸收波長變化..... 189



附圖目錄

	頁次
Figure S-1 The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 93 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 37 in MTHF at 4 K for 5 min.....	269
Figure S-2 The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 93 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 37 in MTHF at 4 K for 5 min.....	269
Figure S-3 The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 93 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 37 in triacetin at 4 K for 5 min.....	270
Figure S-4 The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 93 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 37 in triacetin at 4 K for 5 min.....	270
Figure S-5 The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 93 was obtained by the photolysis of the powder of 37 at 4 K for 10 min.....	271
Figure S-6 The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 93 was obtained by the photolysis of the powder of 37 at 4 K for 10 min.....	271
Figure S-7 The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 93 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 37 in MTHF at 77 K for 5 min.....	272
Figure S-8 The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 93 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 37 in MTHF at 77 K for 5 min.....	272
Figure S-9 The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 93 was obtained by the photolysis of the powder of 37 at 77 K for 10 min....	273
Figure S-10 The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 93 was obtained by the photolysis of the powder of 37 at 77 K for 10 min...	273
Figure S-11 The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 94 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 72 in MTHF at 4 K for 5 min.....	274

Figure S-12	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 94 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 72 in MTHF at 4 K for 5 min.....	274
Figure S-13	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 94 was obtained by the photolysis of the powder of 72 at 4 K for 10 min.....	275
Figure S-14	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 94 was obtained by the photolysis of the powder of 72 at 4 K for 10 min.....	275
Figure S-15	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 94 was obtained by the photolysis of the crystalline of 72 at 4 K for 10 min..	276
Figure S-16	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 94 was obtained by the photolysis of the crystalline of 72 at 4 K for 10 min..	276
Figure S-17	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 94 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 72 in MTHF at 77 K for 5 min.....	277
Figure S-18	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 94 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 72 in MTHF at 77 K for 5 min.....	277
Figure S-19	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 94 was obtained by the photolysis of the powder of 72 at 77 K for 10 min...	278
Figure S-20	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 94 was obtained by the photolysis of the powder of 72 at 77 K for 10 min...	278
Figure S-21	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 95 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 73 in MTHF at 4 K for 5 min.....	279
Figure S-22	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 95 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 73 in MTHF at 4 K for 5 min.....	279
Figure S-23	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 95 was obtained by the photolysis of the powder of 73 at 4 K for 10 min.....	280
Figure S-24	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 95 was obtained by the photolysis of the powder of 73 at 4 K for 10 min.....	280

Figure S-25	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 95 was obtained by the photolysis of the crystalline of 73 at 4 K for 10 min..	281
Figure S-26	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 95 was obtained by the photolysis of the crystalline of 73 at 4 K for 10 min..	281
Figure S-27	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 95 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 73 in MTHF at 77 K for 5 min.....	282
Figure S-28	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 95 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 73 in MTHF at 77 K for 5 min.....	282
Figure S-29	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 95 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 73 in triacetin at 77 K for 5 min.....	283
Figure S-30	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 95 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 73 in triacetin at 77 K for 5 min.....	283
Figure S-31	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 95 was obtained by the photolysis of the powder of 73 at 77 K for 10 min...	284
Figure S-32	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 95 was obtained by the photolysis of the powder of 73 at 77 K for 10 min...	284
Figure S-33	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 96 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 75 in MTHF at 4 K for 5 min.....	285
Figure S-34	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 96 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 75 in MTHF at 4 K for 5 min.....	285
Figure S-35	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 96 was obtained by the photolysis of the powder of 75 at 4 K for 10 min.....	286
Figure S-36	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 96 was obtained by the photolysis of the powder of 75 at 4 K for 10 min.....	286
Figure S-37	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 96 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 75 in MTHF at 77 K for 5 min.....	287

Figure S-38	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 96 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 75 in MTHF at 77 K for 5 min.....	287
Figure S-39	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 96 was obtained by the photolysis of powder of 75 at 77 K for 10 min.....	288
Figure S-40	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 96 was obtained by the photolysis of powder of 75 at 77 K for 10 min.....	288
Figure S-41	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 97 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 24 in MTHF at 4 K for 5 min.....	289
Figure S-42	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 97 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 24 in MTHF at 4 K for 5 min.....	289
Figure S-43	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 97 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 24 in MTHF at 77 K for 5 min.....	290
Figure S-44	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 97 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 24 in MTHF at 77 K for 5 min.....	290
Figure S-45	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 97 was obtained by the photolysis of the powder of 24 at 77 K for 10 min...	291
Figure S-46	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 97 was obtained by the photolysis of the powder of 24 at 77 K for 10 min...	291
Figure S-47	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 98 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 58 in MTHF at 77 K for 5 min.....	292
Figure S-48	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 98 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 58 in MTHF at 77 K for 5 min.....	292
Figure S-49	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 99 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 78 in MTHF at 4 K for 5 min.....	293

Figure S-50	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 99 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 78 in MTHF at 4 K for 5 min.....	293
Figure S-51	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 101 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 88 in MTHF at 4 K for 5 min.....	294
Figure S-52	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 101 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 88 in MTHF at 4 K for 5 min.....	294
Figure S-53	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 102 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 89 in MTHF at 4 K for 5 min.....	295
Figure S-54	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 102 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 89 in MTHF at 4 K for 5 min.....	295
Figure S-55	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 102 was obtained by the photolysis of powder of 89 at 4 K for 10 min....	296
Figure S-56	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 102 was obtained by the photolysis of powder of 89 at 4 K for 10 min....	296
Figure S-57	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 103 was obtained by the photolysis of powder of 74b at 4 K for 10 min...	297
Figure S-58	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 103 was obtained by the photolysis of powder of 74b at 4 K for 10 min...	297
Figure S-59	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 104 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 25a in MTHF at 4 K for 5 min.....	298
Figure S-60	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 104 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 25a in MTHF at 4 K for 5 min.....	298
Figure S-61	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 104 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 25a in MTHF at 77 K for 5 min.....	299

Figure S-62	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 104 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 25a in MTHF at 77 K for 5 min.....	299
Figure S-63	The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP 105 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 25c in MTHF at 77 K for 5 min.....	300
Figure S-64	The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP 105 was obtained by the photolysis of a glassy matrix of 25c in MTHF at 77 K for 5 min.....	300
Figure S-65	¹ H NMR spectra of triazoline 186a in CDCl ₃ and after irradiated for different time.....	301
Figure S-66	¹ H NMR spectra of triazoline 186a in CD ₃ CN and after irradiated for different time.....	301
Figure S-67	¹ H NMR spectra of triazoline 186a in <i>d</i> ₈ -THF and after irradiated for different time.....	302
Figure S-68	¹ H NMR spectra of triazoline 186a in CD ₃ CN/MeOD and after irradiated for different time.....	302
Figure S-69	¹ H NMR spectra of triazoline 186b in CD ₃ CN and after irradiated for different time.....	303
Figure S-70	¹ H NMR spectra of triazoline 186b in <i>d</i> ₈ -THF and after irradiated for different time.....	303
Figure S-71	¹ H NMR spectra of triazoline 186c in CD ₃ CN and after irradiated for different time.....	304
Figure S-72	¹ H NMR spectra of triazoline 186c in <i>d</i> ₈ -THF and after irradiated for different time.....	304
Figure S-73	¹ H NMR spectra of triazoline 186d in CD ₃ CN and after irradiated for different time.....	305
Figure S-74	¹ H NMR spectra of triazoline 186d in <i>d</i> ₈ -THF and after irradiated for different time.....	305
Figure S-75	NOE spectrum of 246a	306
Figure S-76	NOE spectrum of 247a	306

Figure S-77	NOE spectrum of 246b	307
Figure S-78	NOE spectrum of 247b	307
Figure S-79	NOE spectrum of 254a	308
Figure S-80	NOE spectrum of 255a	308
Figure S-81	NOE spectrum of 254b	309
Figure S-82	NOE spectrum of 255b	309
Figure S-83	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spectrum of 24	311
Figure S-84	¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spectrum of 24	312
Figure S-85	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spectrum of 58	313
Figure S-86	¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spectrum of 58	314
Figure S-87	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spectrum of 25a	315
Figure S-88	¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spectrum of 25a	316
Figure S-89	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spectrum of 25c	317
Figure S-90	¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spectrum of 25c	318
Figure S-91	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spectrum of 65	319
Figure S-92	¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spectrum of 65	320
Figure S-93	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spectrum of 66a	321
Figure S-94	¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spectrum of 66a	322
Figure S-95	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spectrum of 66b	323
Figure S-96	¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spectrum of 66b	324
Figure S-97	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spectrum of 67a	325
Figure S-98	¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spectrum of 67a	326
Figure S-99	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spectrum of 67b	327
Figure S-100	¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spectrum of 67a	328
Figure S-101	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spectrum of 72	329

Figure S-102	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 72	330
Figure S-103	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 73	331
Figure S-104	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 73	332
Figure S-105	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 74a	333
Figure S-106	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 74a	334
Figure S-107	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 74b	335
Figure S-108	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 74b	336
Figure S-109	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 75	337
Figure S-110	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 75	338
Figure S-111	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 76	339
Figure S-112	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 76	340
Figure S-113	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 77	341
Figure S-114	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 77	342
Figure S-115	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 85	343
Figure S-116	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 85	344
Figure S-117	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 86	345
Figure S-118	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 86	346
Figure S-119	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 87	347
Figure S-120	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 87	348
Figure S-121	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 89	349
Figure S-122	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 89	350
Figure S-123	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 88	351
Figure S-124	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 88	352
Figure S-125	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 100	353
Figure S-126	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 100	354

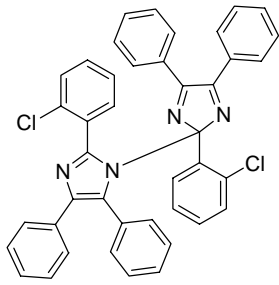
Figure S-127	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 181c	355
Figure S-128	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 181c	356
Figure S-129	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 181d	357
Figure S-130	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 181d	358
Figure S-131	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 182c	359
Figure S-132	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 182c	360
Figure S-133	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 182d	361
Figure S-134	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 182d	362
Figure S-135	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 183a	363
Figure S-136	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 183a	364
Figure S-137	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 183b	365
Figure S-138	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 183b	366
Figure S-139	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 183c	367
Figure S-140	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 183c	368
Figure S-141	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 183d	369
Figure S-142	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 183d	370
Figure S-143	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 184a	371
Figure S-144	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 184a	372
Figure S-145	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 184b	373
Figure S-146	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 184b	374
Figure S-147	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 184c	375
Figure S-148	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 184c	376
Figure S-149	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 184d	377
Figure S-150	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 184d	378
Figure S-151	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 185b	379

Figure S-152	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 185b	380
Figure S-153	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 186a	381
Figure S-154	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 186a	382
Figure S-155	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 186c	383
Figure S-156	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 186c	384
Figure S-157	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 186d	385
Figure S-158	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 186d	386
Figure S-159	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 186b	387
Figure S-160	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 186b	388
Figure S-161	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 187a	389
Figure S-162	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 187a	390
Figure S-163	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 187b	391
Figure S-164	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 187b	392
Figure S-165	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 187c	393
Figure S-166	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 187c	394
Figure S-167	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 189	395
Figure S-168	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 189	396
Figure S-169	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 190a	397
Figure S-170	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 190a	398
Figure S-171	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 190b	399
Figure S-172	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 190b	400
Figure S-173	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 190c	401
Figure S-174	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 190c	402
Figure S-175	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 191a	403
Figure S-176	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 191a	404

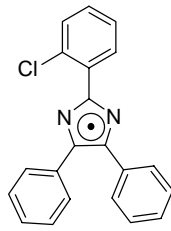
Figure S-177	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 191b	405
Figure S-178	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 191b	406
Figure S-179	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 192c	407
Figure S-180	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 192c	408
Figure S-181	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 193a	409
Figure S-182	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 193a	410
Figure S-183	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 194a	411
Figure S-184	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 194a	412
Figure S-185	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 194b	413
Figure S-186	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 194b	414
Figure S-187	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 195c	415
Figure S-188	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 195c	416
Figure S-189	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 196a	417
Figure S-190	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 196a	418
Figure S-191	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 244	419
Figure S-192	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 244	420
Figure S-193	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 245	421
Figure S-194	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 245	422
Figure S-195	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 246a	423
Figure S-196	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 246a	424
Figure S-197	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 246b	425
Figure S-198	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 246b	426
Figure S-199	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 247a	427
Figure S-200	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 247a	428
Figure S-201	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 247b	429

Figure S-202	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 247b	430
Figure S-203	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 251a	431
Figure S-204	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 251a	432
Figure S-205	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 251b	433
Figure S-206	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 251b	434
Figure S-207	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 252a	435
Figure S-208	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 252a	436
Figure S-209	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 252b	437
Figure S-210	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 252b	438
Figure S-211	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 253a	439
Figure S-212	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 253a	440
Figure S-213	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 253b	441
Figure S-214	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 253b	442
Figure S-215	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 254a	443
Figure S-216	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 254a	444
Figure S-217	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 254b	445
Figure S-218	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 254b	446
Figure S-219	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 255a	447
Figure S-220	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 255a	448
Figure S-221	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 255b	449
Figure S-222	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 255b	450
Figure S-223	^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) spectrum of 256	451
Figure S-224	^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) spectrum of 256	452
Figure S-225	^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) spectrum of 257	453
Figure S-226	^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) spectrum of 257	454

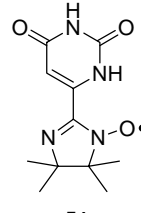
Figure S-227	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 258a	455
Figure S-228	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 258a	456
Figure S-229	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 259	457
Figure S-230	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 259	458
Figure S-231	^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spectrum of 260	459
Figure S-232	^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spectrum of 260	460
Figure S-233	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 261	461
Figure S-234	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 261	462
Figure S-235	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 262	463
Figure S-236	^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 262	464
Figure S-237	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 263a	465
Figure S-238	^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spectrum of 263a	466
Figure S-239	^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of 263b	467
Figure S-240	^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spectrum of 263b	468
Figure S-241	^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) spectrum of 264a	469
Figure S-242	^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spectrum of 264a	470
Figure S-243	^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) spectrum of 264b	471
Figure S-244	^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spectrum of 264b	472
Figure S-245	Reflections monitored for excitation: (a) before the irradiation; (b) after the irradiation of 73	474



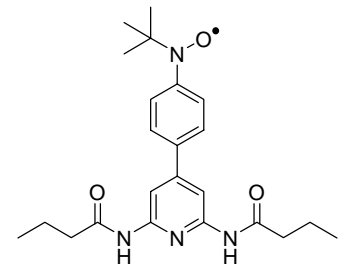
49



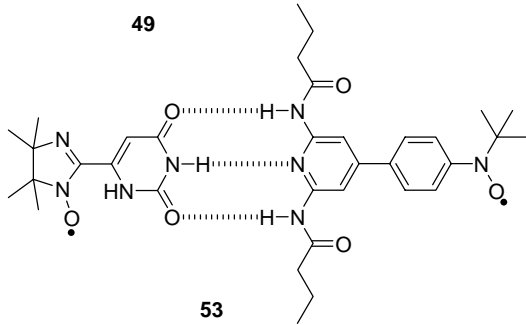
50



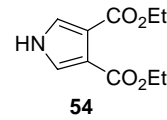
51



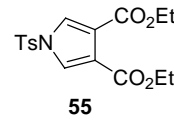
52



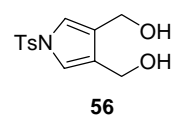
53



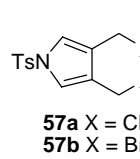
54



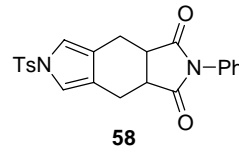
55



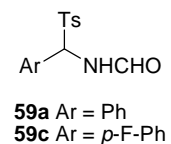
56



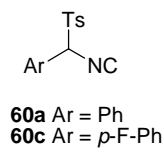
57a X = Cl
57b X = Br



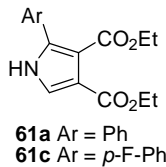
58



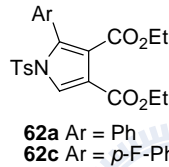
59a Ar = Ph
59c Ar = *p*-F-Ph



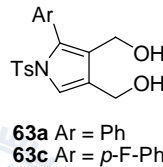
60a Ar = Ph
60c Ar = *p*-F-Ph



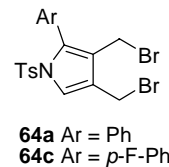
61a Ar = Ph
61c Ar = *p*-F-Ph



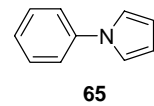
62a Ar = Ph
62c Ar = *p*-F-Ph



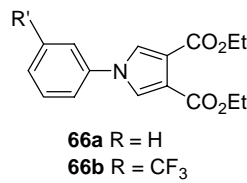
63a Ar = Ph
63c Ar = *p*-F-Ph



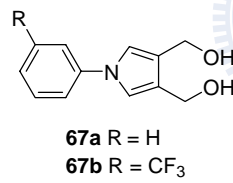
64a Ar = Ph
64c Ar = *p*-F-Ph



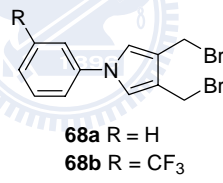
65



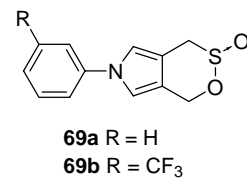
66a R = H
66b R = CF₃



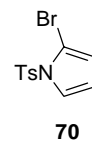
67a R = H
67b R = CF₃



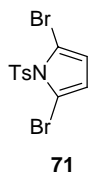
68a R = H
68b R = CF₃



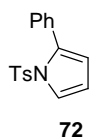
69a R = H
69b R = CF₃



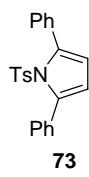
70



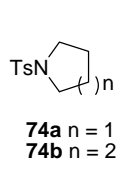
71



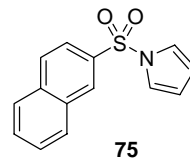
72



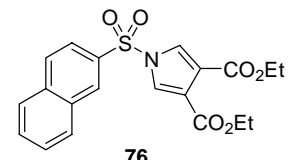
73



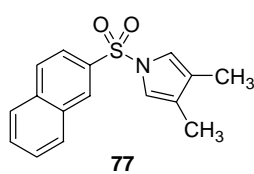
74a n = 1
74b n = 2



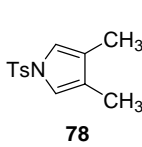
75



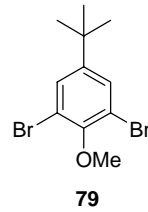
76



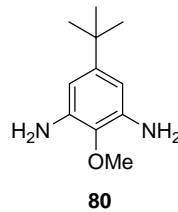
77



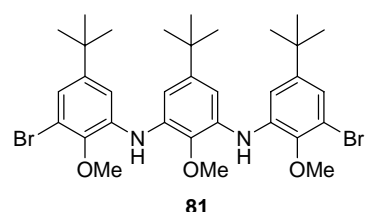
78



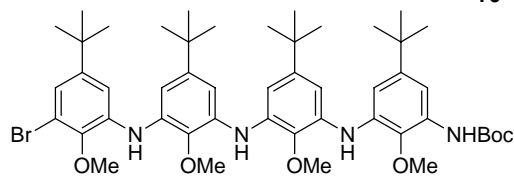
79



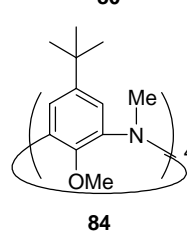
80



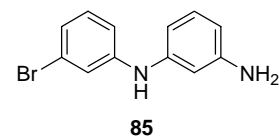
81



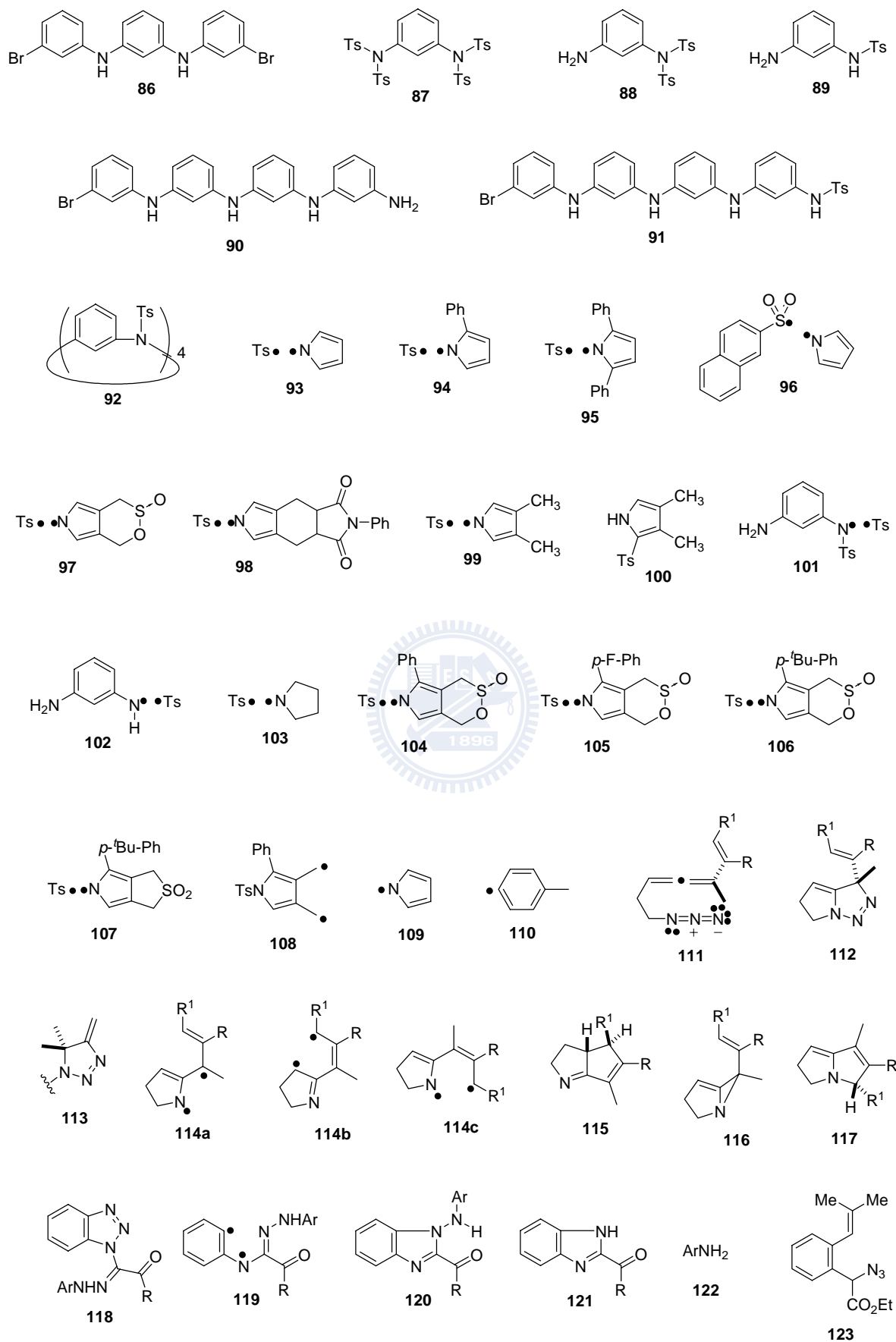
82 R¹ = H, R² = Boc
83 R¹ = Me, R² = H

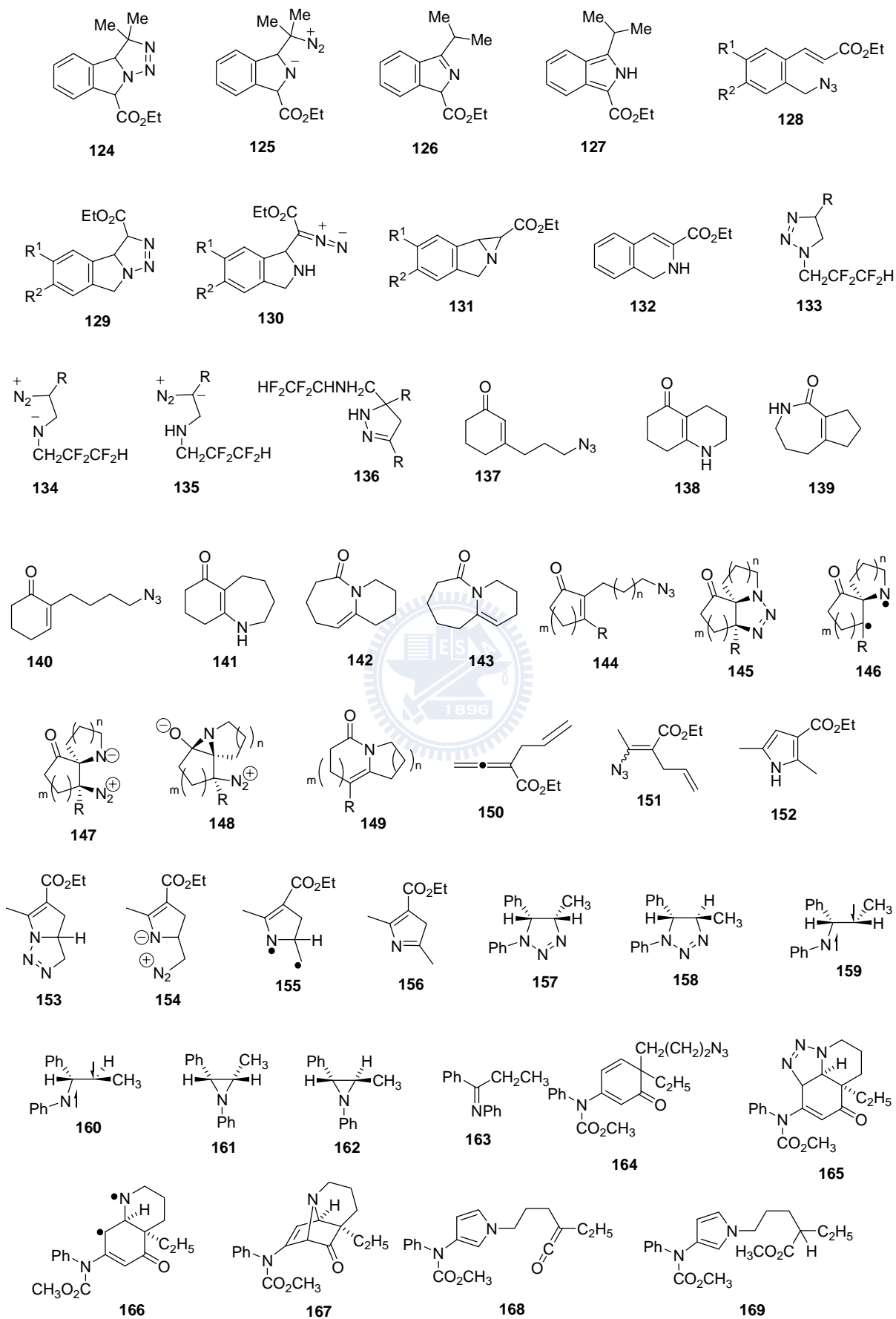


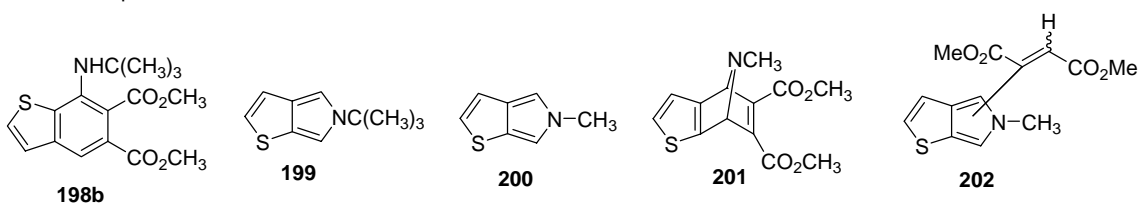
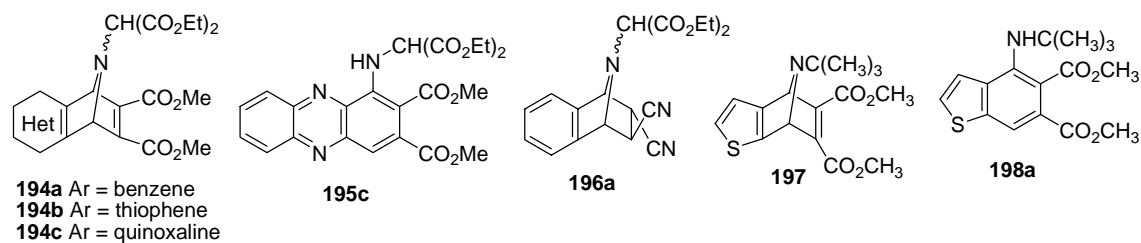
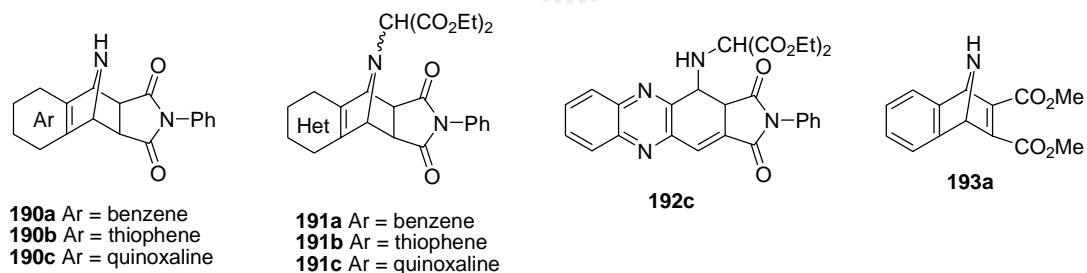
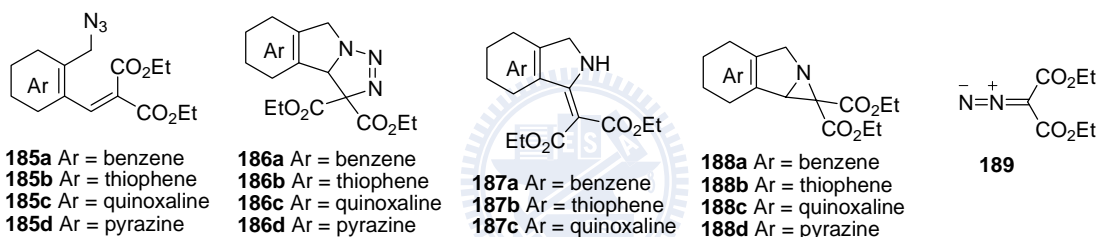
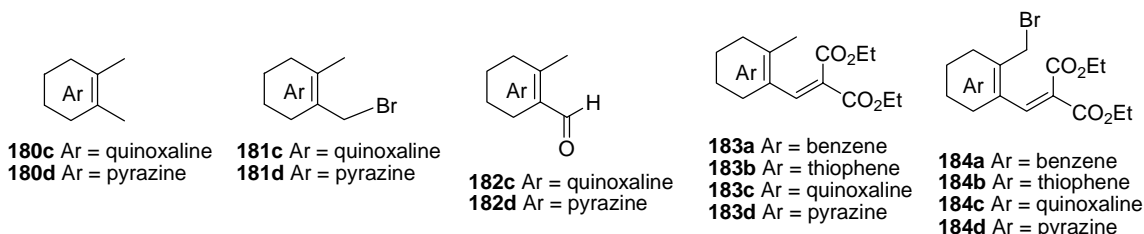
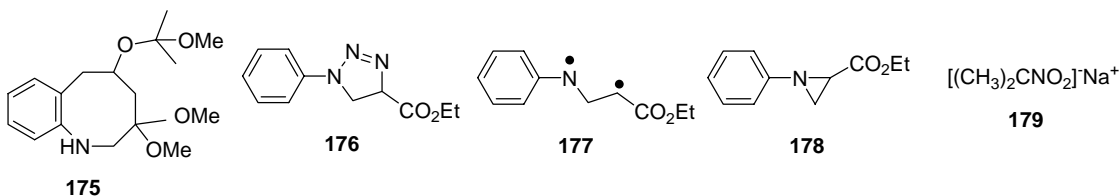
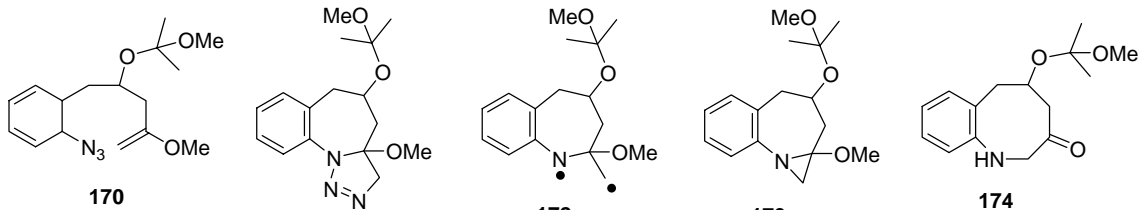
84

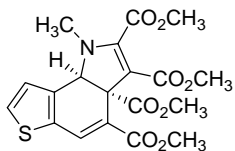


85

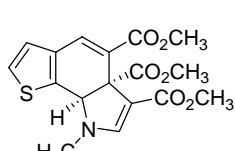




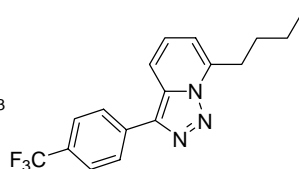




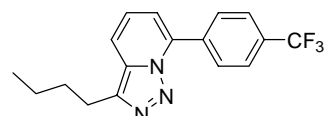
203a



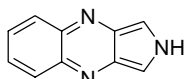
203b



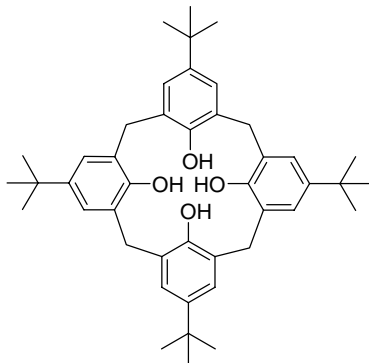
204



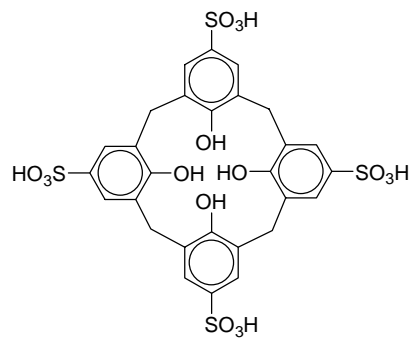
205



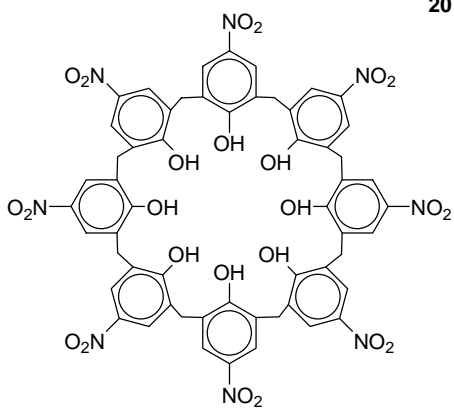
206c



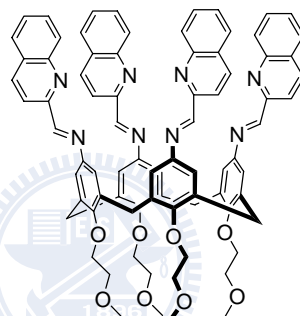
207



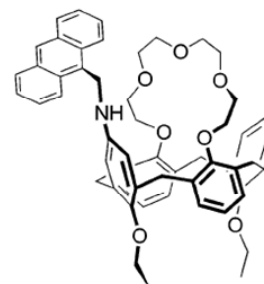
208



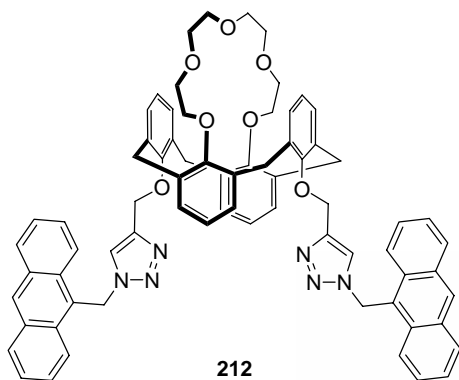
209



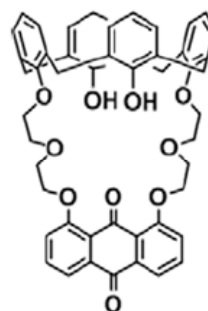
210



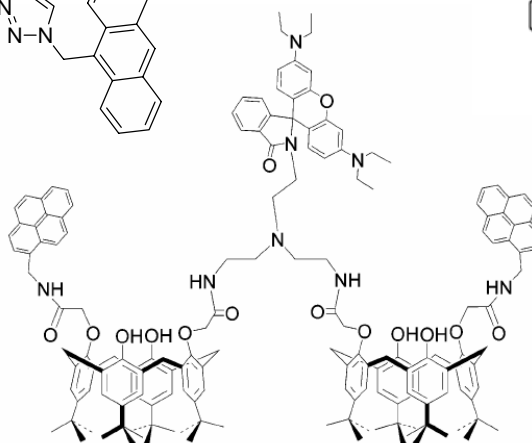
211



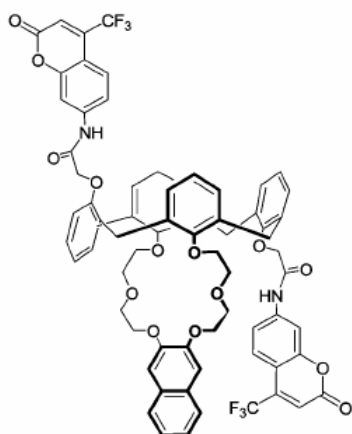
212



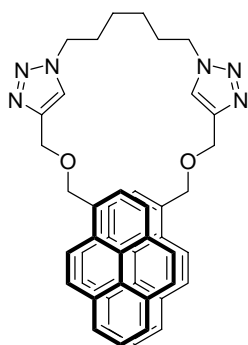
213



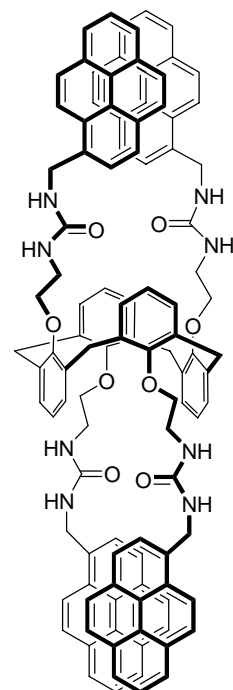
214



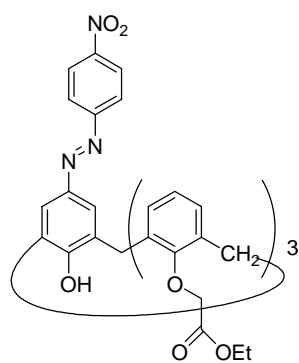
215



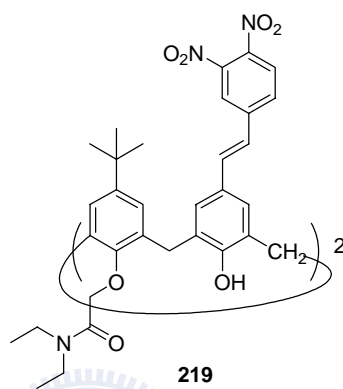
216



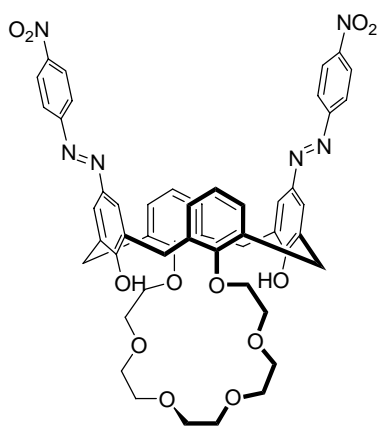
217



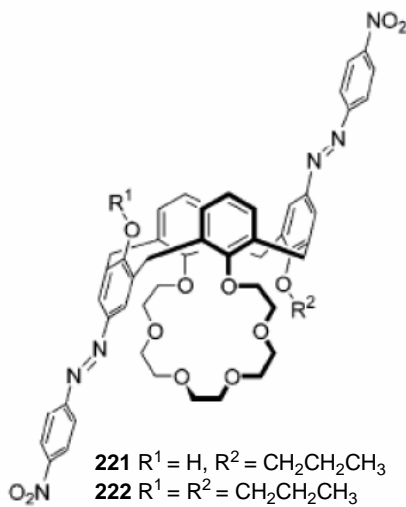
218



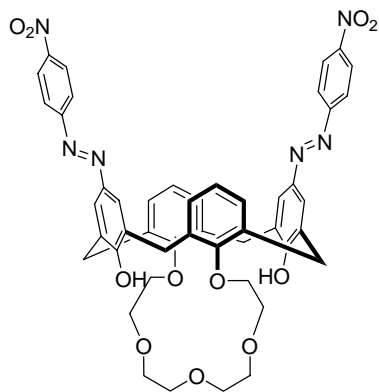
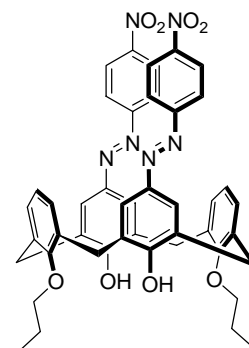
219



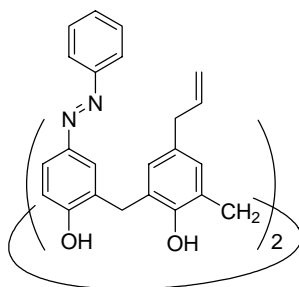
220



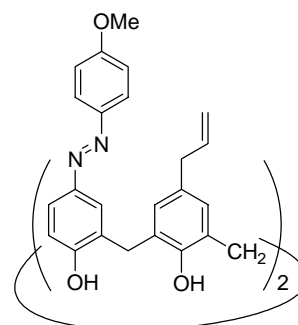
223



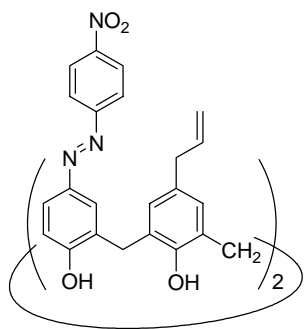
224



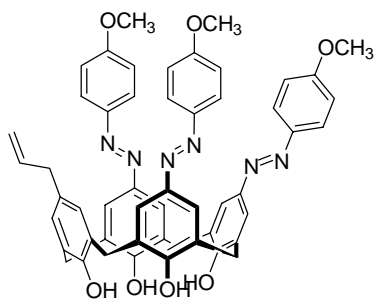
225



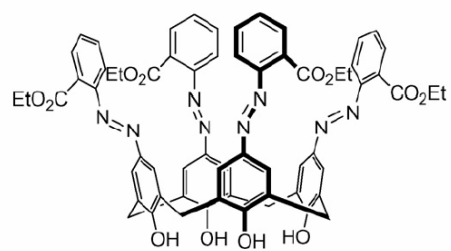
226



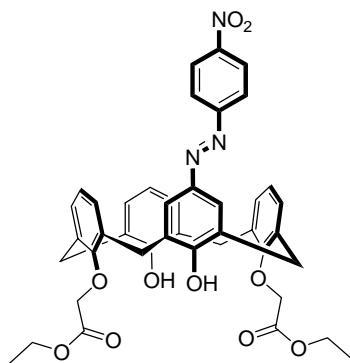
227



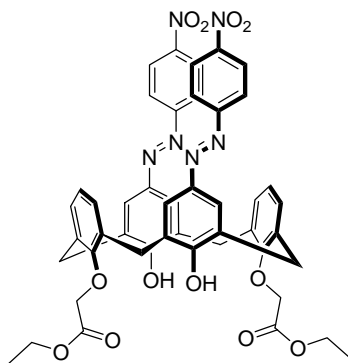
228



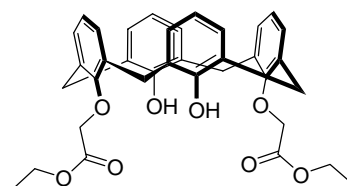
229



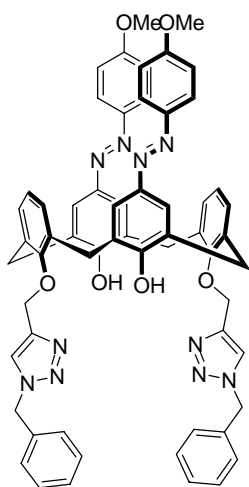
230



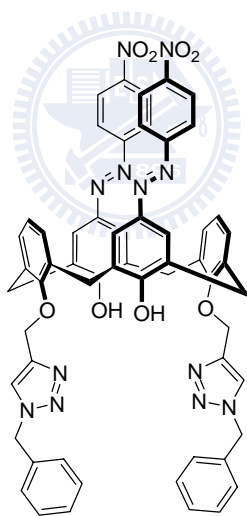
231



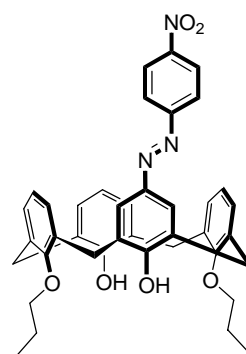
232



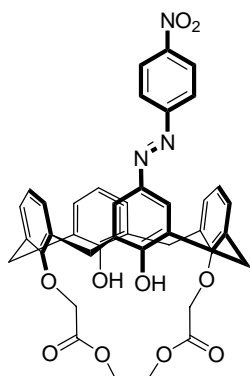
233



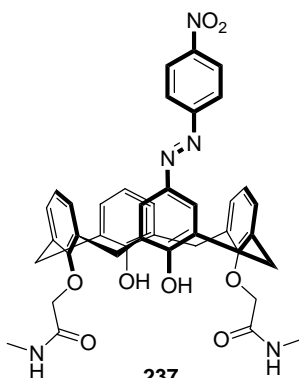
234



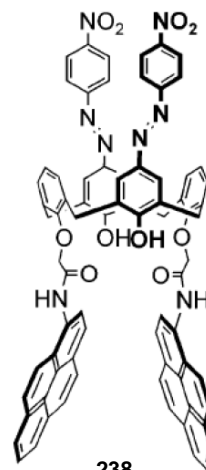
235



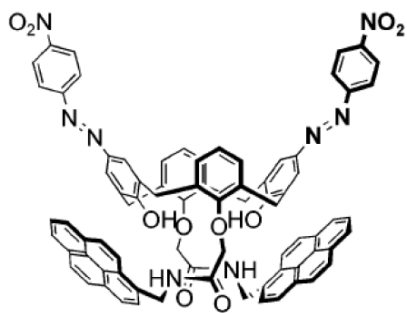
236



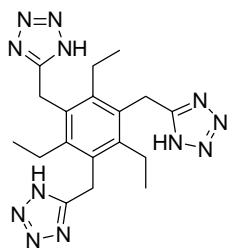
237



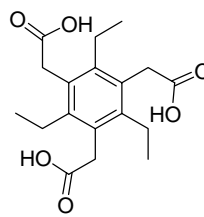
238



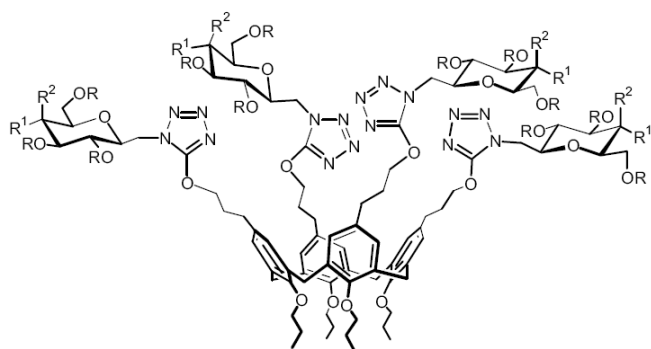
239



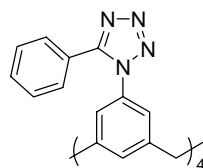
240



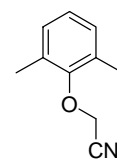
241



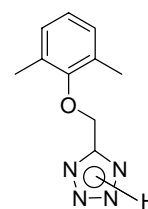
242



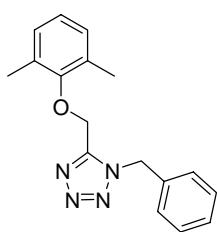
243



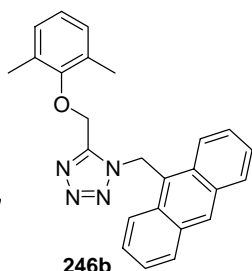
244



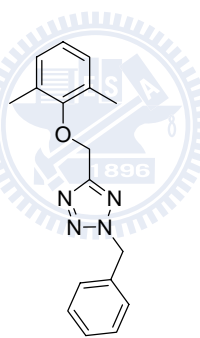
245



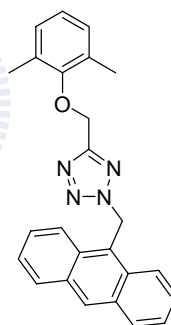
246a



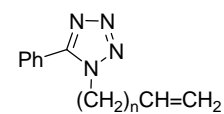
246b



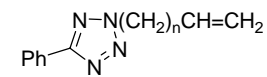
247a



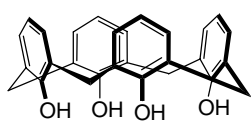
247b



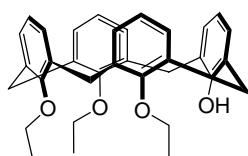
248



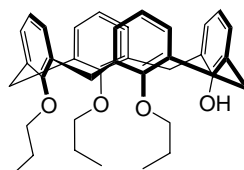
249



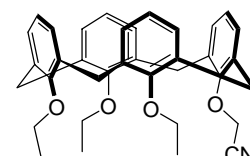
250



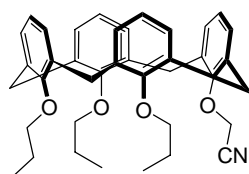
251a



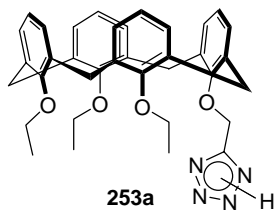
251b



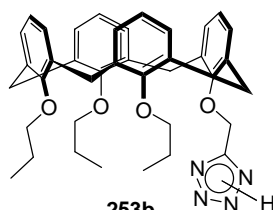
252a



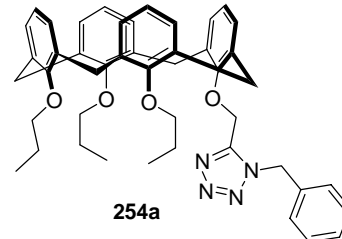
252b



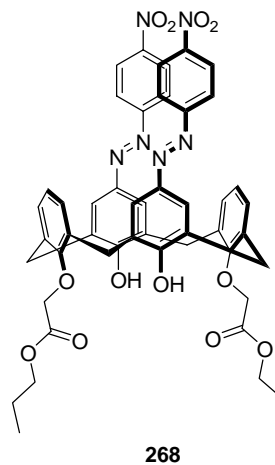
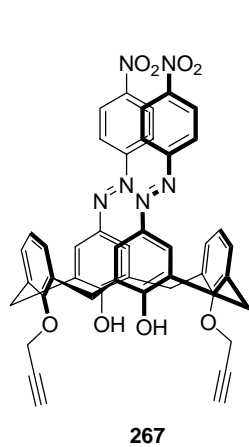
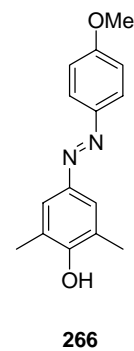
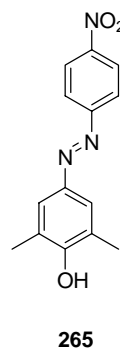
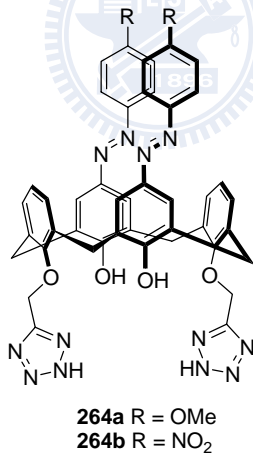
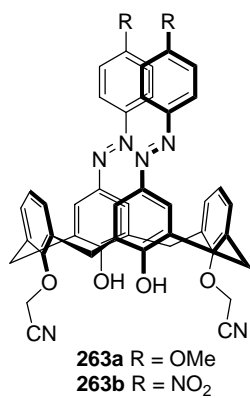
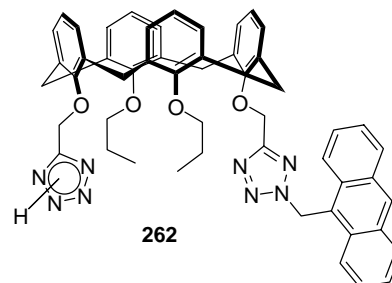
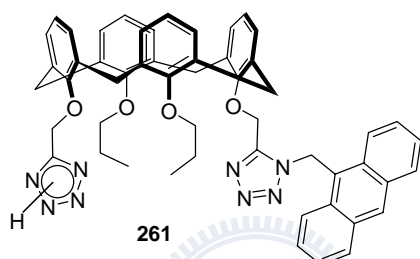
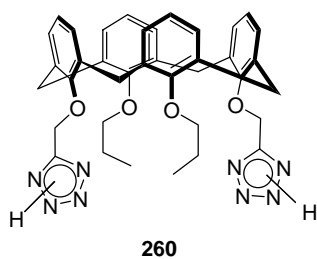
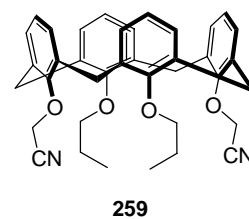
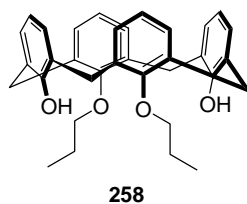
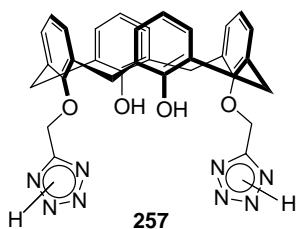
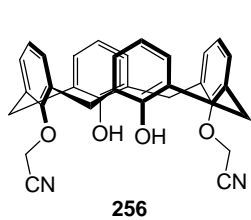
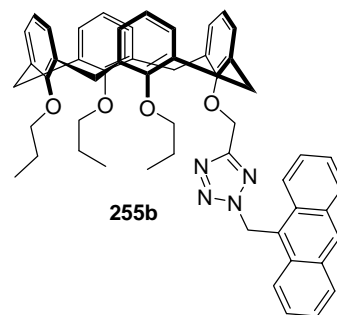
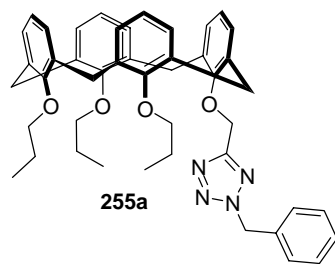
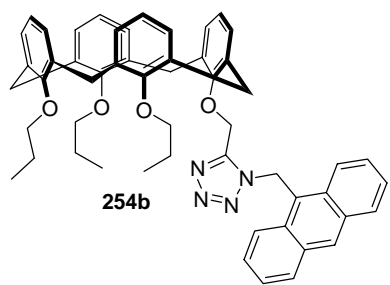
253a



253b



254a



第一章

溫度和基質效應對於氮-對甲苯磺醯基取代之吡咯衍生物

光解後所產生的三重態自由基對之影響

(Temperature and Matrix Effects Dependence on the

Triplet Radical Pairs Generated from Photolysis of

N-Tosylpyrrole Derivatives)

第一章

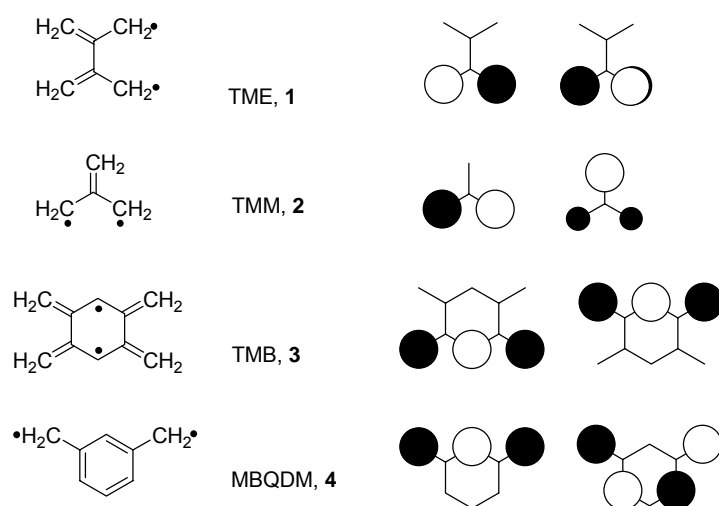
溫度和基質效應對於氮-對甲苯磺醯基取代之吡咯衍生物 光解後所產生的參重態自由基對之影響

1.1 緒論

1.1.1 與文獻相關之文獻介紹

藉由 *m*-phenylene 連接 non-Kekulé 雙自由基分子衍生物所聚合而成的化合物，因其電子間的交互作用可使此類聚合體具有鐵電磁性 (ferromagnetism) 或導電性，有利於新穎材料的開發，常可在共軛的 π 系統分子中隱約的看見其架構。¹

所謂的 non-Kekulé 分子乃是指完全共軛的分子，在其結構中至少包含了兩個以上未以 π 鍵鍵結而形成自由基的原子，且其未鍵結分子軌域 (non-bonding molecular orbitals, NBMOs) 上的電子組態將會以半填滿帶 (half-filled band) 的方式來表現。例如 tetramethylethane (TME, **1**)、trimethylenemethane (TMM, **2**)、1,2,4,5-tetramethylenebenzene (TMB, **3**) 以及 *m*-benzoquinodimethane (MBQDM, **4**) 均隸屬於 non-Kekulé 雙自由基分子，如圖一所示。然而此類分子因為具有高度的反應性，在室溫之下容易分解或是反應，因此在早期瞭解 non-Kekulé 分子其基態 (ground state) 時的電子組態與其特性並加以穩定，拓展在實質上的應用價值一直是科學家們重要的課題之一，也已被多方面的討論。²⁻⁵



圖一、TME、TMM、TMB 及 MBQDM 之 non-Kekulé 雙自由基分子及其 NBMOs。^{1b}

早在 1950 年時，Longuete-Higgins⁵ 便證明非四員環 non-Kekulé 之碳氫化合物，不以 π 鍵鍵結的電子數目與其未鍵結之分子軌域數目和其所容納之電子數相等。Longuete-Higgins 並以洪德定則 (Hund's rule) 為基礎，預測當 n 個未鍵結之分子軌域中有 n 個電子時，處於基態時之自旋量子數 $S = n/2$ ，因此這一類的 non-Kekulé 分子其基態應為參重態 (triplet ground state)，如 TME 及 TMB 等。1966 年時，Dowd 成功的合成出 TMM 的前驅物，並藉由電子順磁共振 (electron paramagnetic resonance, EPR) 實驗所得到的參重態電子順磁共振光譜，才初步證實 TMM 的基態為參重態雙自由基。^{3a}

Dowd 在 1970 年時亦合成 TME 的前驅物，並證實 TME 參重態雙自由基的存在。^{3b-c} 於 1986 年時，Dowd 更進一步對 TME 分子做了變溫

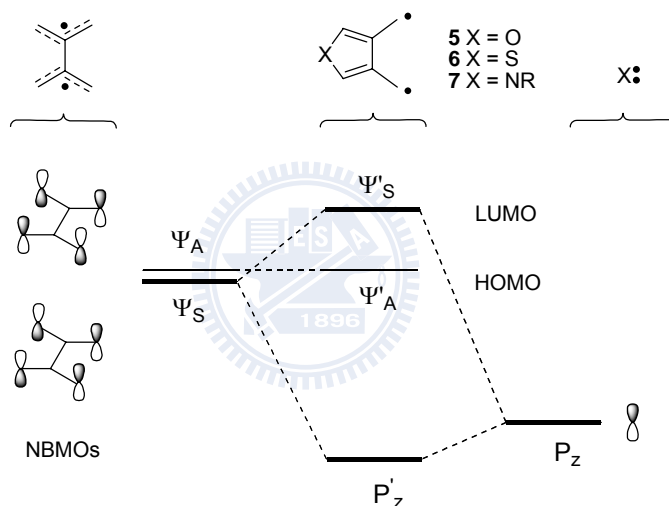
的 EPR 實驗來探討 TME 的電子基態。經由所獲得的線性 Curie-Weiss plot, Dowd 推斷 TME 應是參重態基態, 或者 TME 的單態和參重態為簡併狀態 (degenerate states)。^{3e-f} 但由於低溫的 EPR 光譜有無法區分 ± 0.1 kcal/mol 能階差大小的限制, 亦即在此能量差距範圍內的雙自由基分子, 其基態究竟為參重態或是單態仍無法釐清。

Berson 則利用理論計算對 TME 及其衍生物做研究, 得知 ΔE_{T-S} 的大小為 1-2 kcal/mol ($\Delta E_{T-S} = E_T - E_S$), 顯示 TME 的基態應為單態 (singlet ground state)。⁶ 然而 Berson 所採用的 AM1-CI 理論計算無法區別 ± 1 kcal/mol 的能階差, 亦即在此能量差範圍內之 non-Kekulé 雙自由基分子其基態究竟為參重態或是單態亦無法由理論計算來推斷, 因此在 TME 電子組態的研究上, 理論計算和實驗結果產生了分歧。

此問題已在 1997 年時由 Iwamura 等人利用超導量子干涉元件 (superconducting quantum interference devices, SQUID) 的實驗解決。⁷ Iwamura 的實驗證明了 TME 之參重態及單態間的能階僅有 1.5 cal/mol 的差異, 即參重態和單態為簡併狀態。而在 1999 年時, Filatov 等人利用 REKS 型密度泛函理論 (REKS-type density functional theory), 針對 TME 在參重態和單態時電子與分子結構間的關係做研究; Filatov 指出 TME 在氣態時為單態基態, 而 TME 的單態和參重態間自旋-軌域間的耦合 (spin-orbital coupling) 非常小, 莫約為 $<0.05 \text{ cm}^{-1}$, 因此在低溫時以參重態

之幾何構造較有可能存在，⁸ 進一步解釋了 Berson 的理論計算和 Dowd 低溫 EPR 實驗歧異的原因。

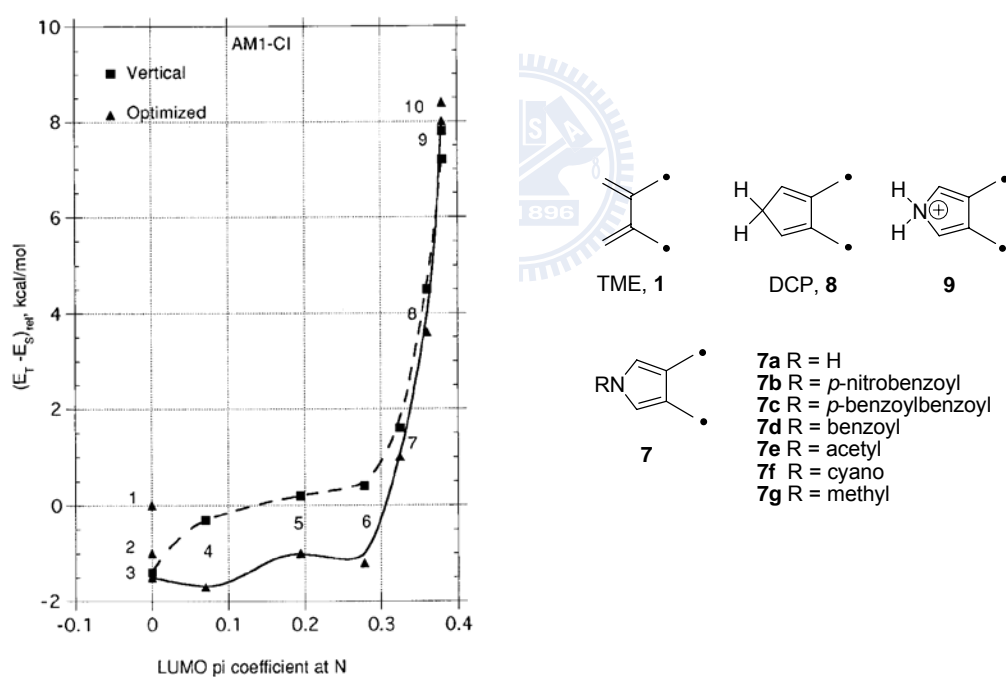
在此期間 Berson 曾預測藉由變換不同陰電性之異原子，會使異原子之 P_z 軌域對 TME 未鍵結之分子軌域產生微擾作用 (perturbation)，可用來調整參重態與單態間的能階差。^{6c,9} TME 之異原子衍生物 5、6 及 7 對 TME 的未鍵結分子軌域之微擾如圖二所示。



圖二、異原子對 TME 的 NBMOs 之微擾。^{9a}

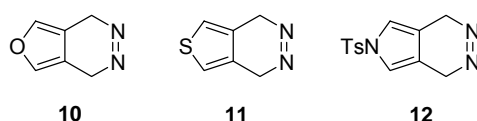
Berson 認為當 P_z 能階升高，會與 Ψ_S 產生較大的作用，拉大了 Ψ'_S 與 Ψ'_A 的能階，此時參重態與單態的能量差 (ΔE_{T-S}) 加大，則這些 TME 衍生物的基態將會是單態，例如當此異原子為氧或硫時。Berson 也預期當氮上具有強推電子基例如 NH 基的存在時，則此 TME 衍生物將會比咪喃環上的氧或是噻吩環上的硫具有更強的微擾效應。若是當此氮原子上具有

強拉電子基團存在，將造成 P_z 能階降低，使得 Ψ'_S 與 Ψ'_A 的能階接近，單態雙自由基的特性便會減少而趨向於參重態雙自由基，或是造成參重態與單態雙自由基能階幾乎相等。另外，Berson 也由理論計算所得的結果得知，加入異原子對 TME 進行微擾作用的衍生物 **5**、**6** 及 **7** 其參重態與單態的能階差將比原本的 TME 分子大。Berson 亦利用 AM1/CI 的方式，計算一系列吡咯環上之氮原子具有不同取代基時對 TME 衍生物其參重態和單態能階差的影響，如圖三所示。^{9b}

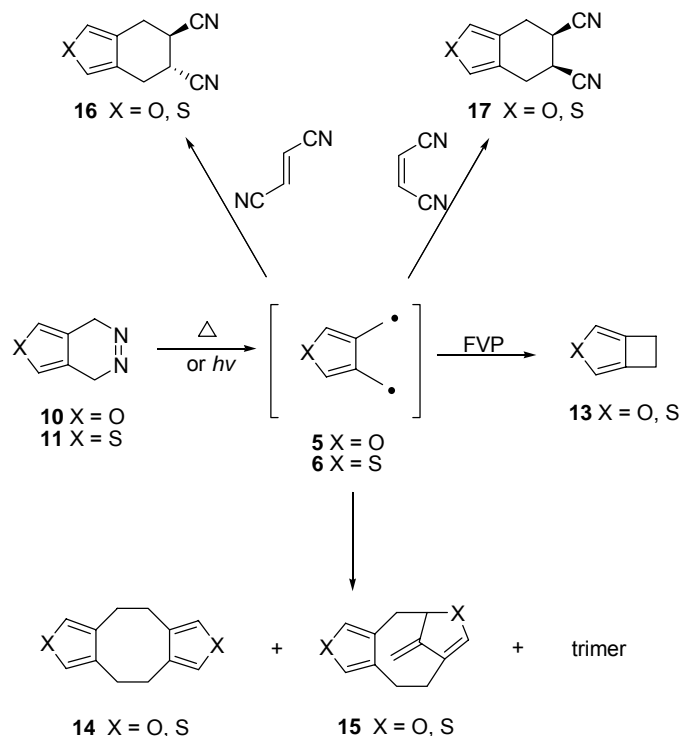


圖三、氮上具有各種不同取代基之吡咯衍生物，其參重態與單重態能階差圖；圖上的點 (1)–(10) 分別代表：(1) TME **1**, (2) **8**, (3) **9**, (4) **7b**, (5) **7c**, (6) **7d**, (7) **7e**, (8) **7f**, (9) **7g**, (10) **7a**。^{9b}

Berson 推測當氮上具有夠強的拉電子基團時，應能夠造成參重態與單態的能階差類似於 TME 的現象。因此 Berson 認為藉由變換吡咯環其氮上的取代基可以用來調控參重態與單態雙自由基能階差，便合成 TME 異原子偶氮前趨物 **10**、**11** 與 **12**，著手進行熱化學及光化學等研究來驗證其推論。

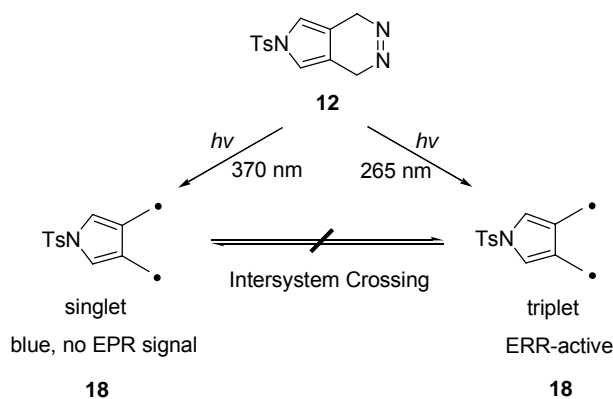


Berson 將偶氮化合物 **10** 和 **11** 進行加熱或是光解反應，使其產生雙自由基 **5** 與 **6**。在不加入任何淬滅體 (quencher) 時，可以得到雙聚體 **14**、**15** 與少量的三聚體；若是加入親二烯體 (dienophiles)，則會獲得保留烯類原有立體化學之駢式 (fused) 產物 **16** 與 **17**。而化合物 **10** 和 **11** 經過瞬態真空熱裂解 (flash vacuum pyrolysis, FVP)，將可以得到自我環化產物 **13**，如式圖一所示。¹⁰ 並且因為在低溫光解 **10** 和 **11** 後之 UV-Vis 各別在 560 nm 與 568–572 nm 有新生成的吸收峰，^{10d} 以及分別在固態碳核磁共振光譜上 100 ppm^{10b} 與 105 ppm^{10g} 所產生的新共振峰，和未能觀測到電子順磁共振光譜訊號，成功證實單態雙自由中間體 **5** 與 **6** 的存在。

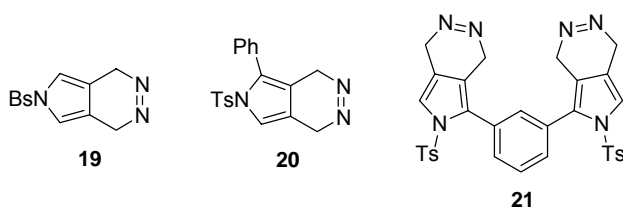


式圖一、TME 異原子偶氮前趨物 **10** 與 **11** 之熱化學與光化學反應。^{10e}

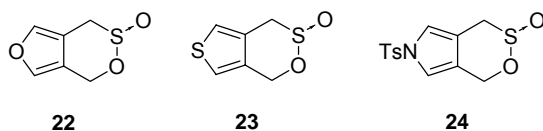
因為 Berson 在實驗上的成果和其理論計算的推測吻合，大幅拓展了此類分子的應用性。⁹⁻¹¹ 但是當 Berson 對具有對甲苯磺醯基 (tosyl, Ts) 取代之偶氮化合物 **12** 進行光化學研究時，發現可以利用照光的波長不同，產生兩種具有長生命期但不同電子組態的雙自由基 **18**，^{9b, 11a, 11c} 如式圖二所示，並且此參重態與單態的雙自由基彼此間無法進行系間轉換 (intersystem crossing)。Berson 將此結構相同卻無法進行系間轉換具有不同電子組態的雙自由基稱為自旋異構物 (spin isomer)。另外，氮-取代吡咯偶氮化合物 **19**、**20**、**21** 也有類似化合物 **12** 的性質，會因所照射的波長不同，產生自旋異構物。^{9a, 10h, 11a-b}



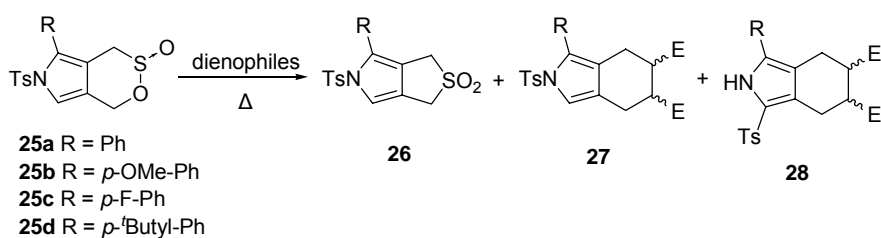
式圖二、對甲苯磺醯基取代吡咯偶氮 **12** 光解後的 EPR 訊號示意圖。^{11a}



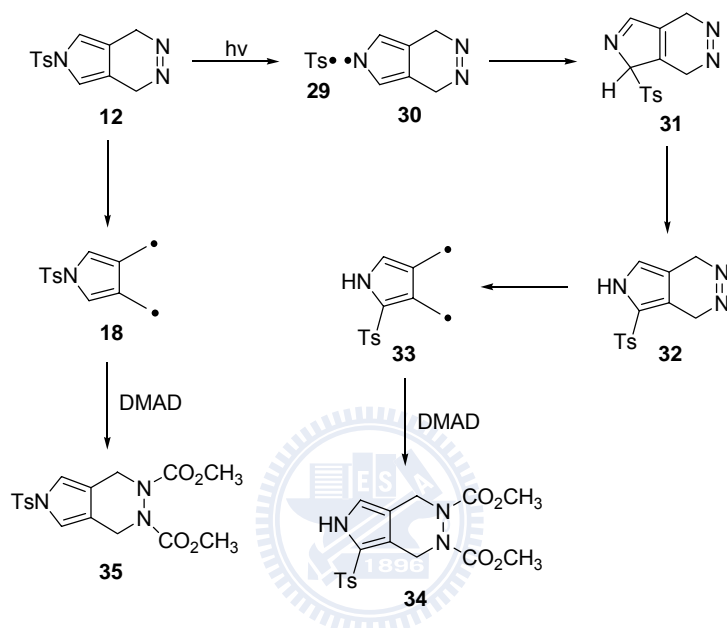
本實驗室曾延續 Berson 對 TME 衍生物的探討，改良以室溫安定且相對於 TME 偶氮前驅物容易合成，但結構相似的雜環 sultine 分子 **22**、**23** 及 **24** 進行此類的研究，並且部分結果也與 Berson 的實驗吻合。¹²



但是在本實驗室針對含有氮-硫鍵結的 sultine 分子 **25** 進行熱化學研究時，除了可以分離到 sulfolene **26**、環化加成產物 **27**，而且所加入的親二烯體之立體化學有順反異構化的現象，另外亦有對甲苯磺醯基重排至吡咯環 α 位置的產物 **28** 存在，如式圖三所示。^{12f-g} 其中獲得重排產物 **28** 的機制，類似於 Berson 在 1997 年時所提出對偶氮 **12** 的光解機制，如式圖四所示。^{11a}



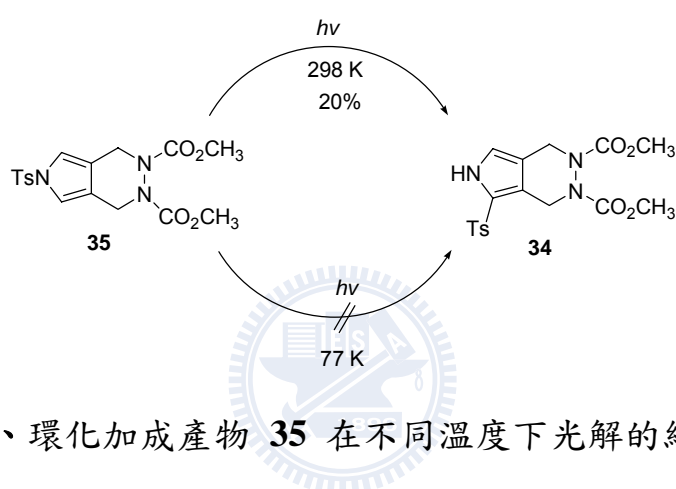
式圖三、吡咯環上 α 位置具有芳基取代的 sultine **25** 其熱化學反應。^{12f-g}



式圖四、偶氮 **12** 於 77 K 下光解可能的重排反應機制。^{11a}

Berson 假設偶氮 **12** 在 77 K 的低溫介質下以 230–325 nm 光解，會造成氮-硫間的鍵斷裂生，形成自由基對 (radical pairs, RPs) **29** 和 **30**；此對自由基分子經由重組 (recombination) 生成 **31**，然後經過 1,5-hydrogen shift 形成 **32**，之後再脫去氮氣產生雙自由基分子 **33**。Berson 嘗試以偶氮二羧酸二甲酯 (dimethyl azodicarboxylate, DMAD) 做為捕捉試劑時，僅得到環化加成產物 **35**，而沒有得到對甲苯磺醯基重排產物 **34**。另外 Berson 也將 **35** 在室溫下以 230–325 nm 進行照光，發現可以獲得約

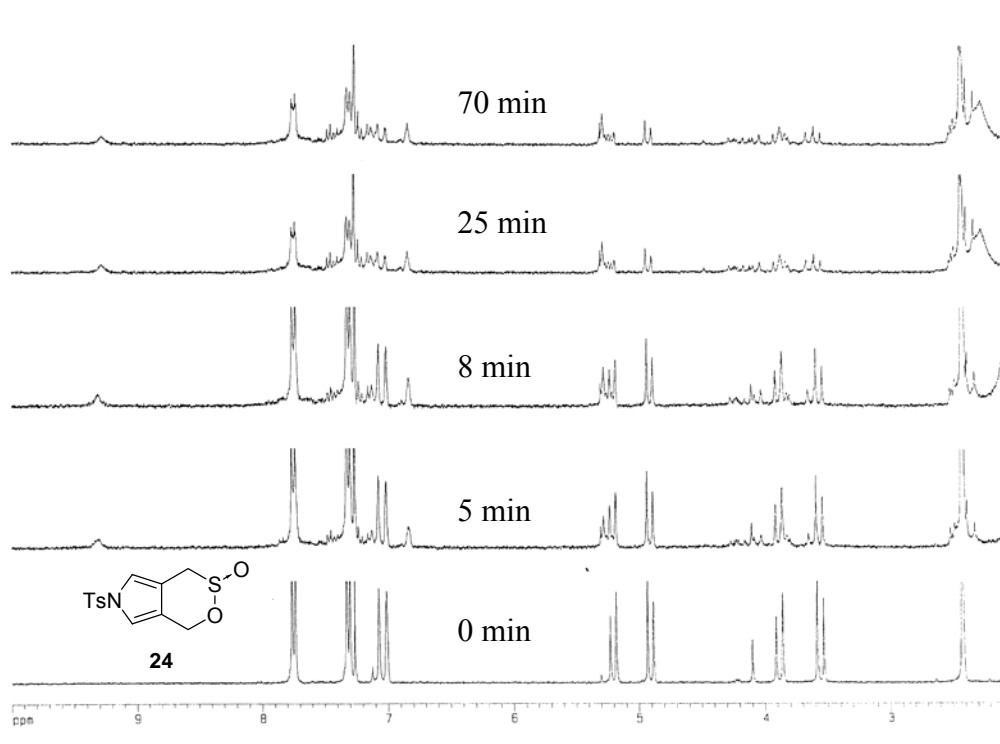
20% 的 **34**，如式圖五所示；但是當改在 77 K 的低溫介質 2-甲基四氫呋喃 (2-methyl tetrahydrofuran, MTHF) 下光解，仍無法得到 **34**。因此 Berson 認為在低溫的條件下，將不會發生對甲苯磺醯基的重排反應，否定了 **12** 在低溫照光下形成自由基對 **29** 與 **30** 的可能，認為 **12** 是經過雙自由基 **18** 的途徑與 DMAD 進行反應。



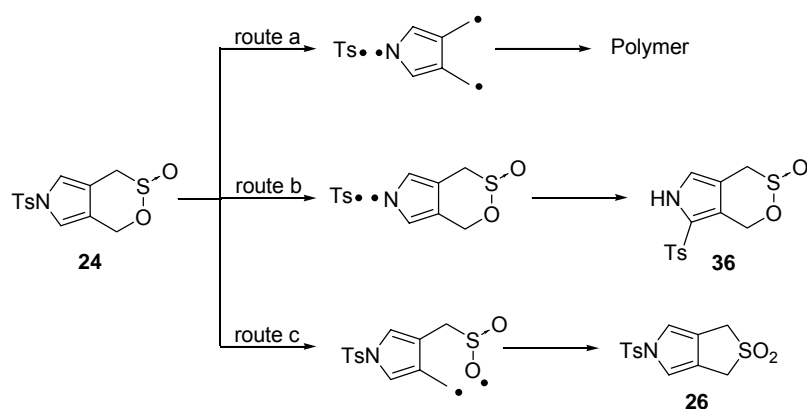
式圖五、環化加成產物 **35** 在不同溫度下光解的結果。^{11a}

然而本實驗室曾經將 sultine 分子 **24** 與 **25** 以 254 nm 進行光解，除了有大量未知且無法溶解之聚合物生成外，亦可單離到類似熱化學反應中對甲苯磺醯基重排至吡咯環 α 位置，但 sultine 官能基尚保留未被光解的化合物 **36**，且產物相當複雜。^{12g} 若利用氫核磁共振光譜進行 **24** 光解過程的追蹤，可以發現在 9.2 ppm 左右會有一共振峰生成，如圖四所示，¹³ 判斷應該為氮-硫鍵結斷裂產生自由基對，再經過 1,2-hydrogen shift 產生氮-氫鍵結所致。根據實驗結果，隱含著此類的氮-對甲苯磺醯基取代之 sultine

分子為自由基對前驅物的可能，推測 sultine 分子 **24** 其光解的可能反應路徑如式圖六所示。^{12g, h}

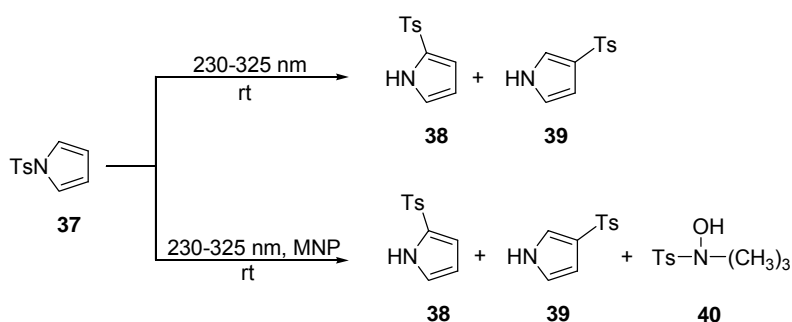


圖四、Sultine **24** 於室溫下以 254 nm 光解之氫核磁共振光譜追蹤圖。¹³



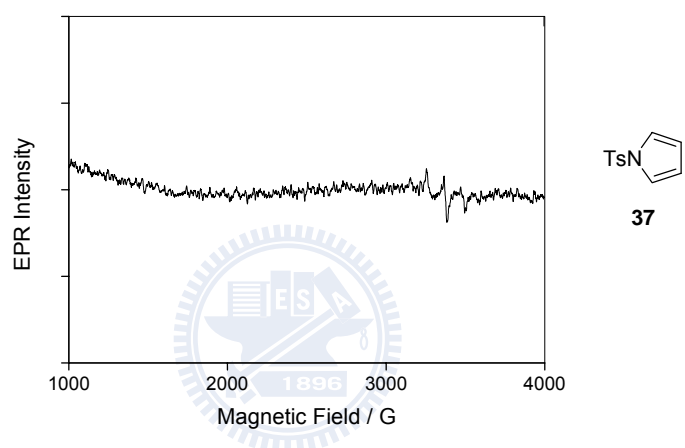
式圖六、Sultine 分子 **24** 在室溫氣仿中，以 254 nm 光解可能之反應路徑。^{12g, h, 13}

因為在本實驗室所研究的一系列氮-對甲苯磺醯基取代吡咯之 sultine 分子，在光解後可以單離到類似化合物 **36** 之對甲苯磺醯基重排至吡咯環 α 位置，而 sultine 官能基還存在的結構，而且無論是在光化學或是熱化學研究中，均可以獲得 Berson 教授無法在低溫下獲得的重排產物。為了進一步釐清偶氮 **12** 與 sultine **24** 光解後的自由基物種來源，因此，本實驗室便保留整個大致結構而去除 sultine 基團，合成控制實驗化合物 **37** 進行光解實驗。¹³ 氮-對甲苯磺醯基取代吡咯 **37** 在室溫下以 254 nm 光解，並利用 2-甲基-2-亞硝基 (2-methyl-2-nitrosopropane, MNP) 進行自由基捕捉等實驗，¹⁴ 不僅可以單離到對甲苯磺醯基重排至吡咯環 2- 和 3- 位置之產物 **38** 與 **39**，也可以得到對甲苯磺醯基加成至 MNP 上的產物 **40**，如式圖七所示。若是改在 77 K 下將 **37** 進行光解，則除了起始物之外，僅有約 2% 的 **38** 可以被察覺。

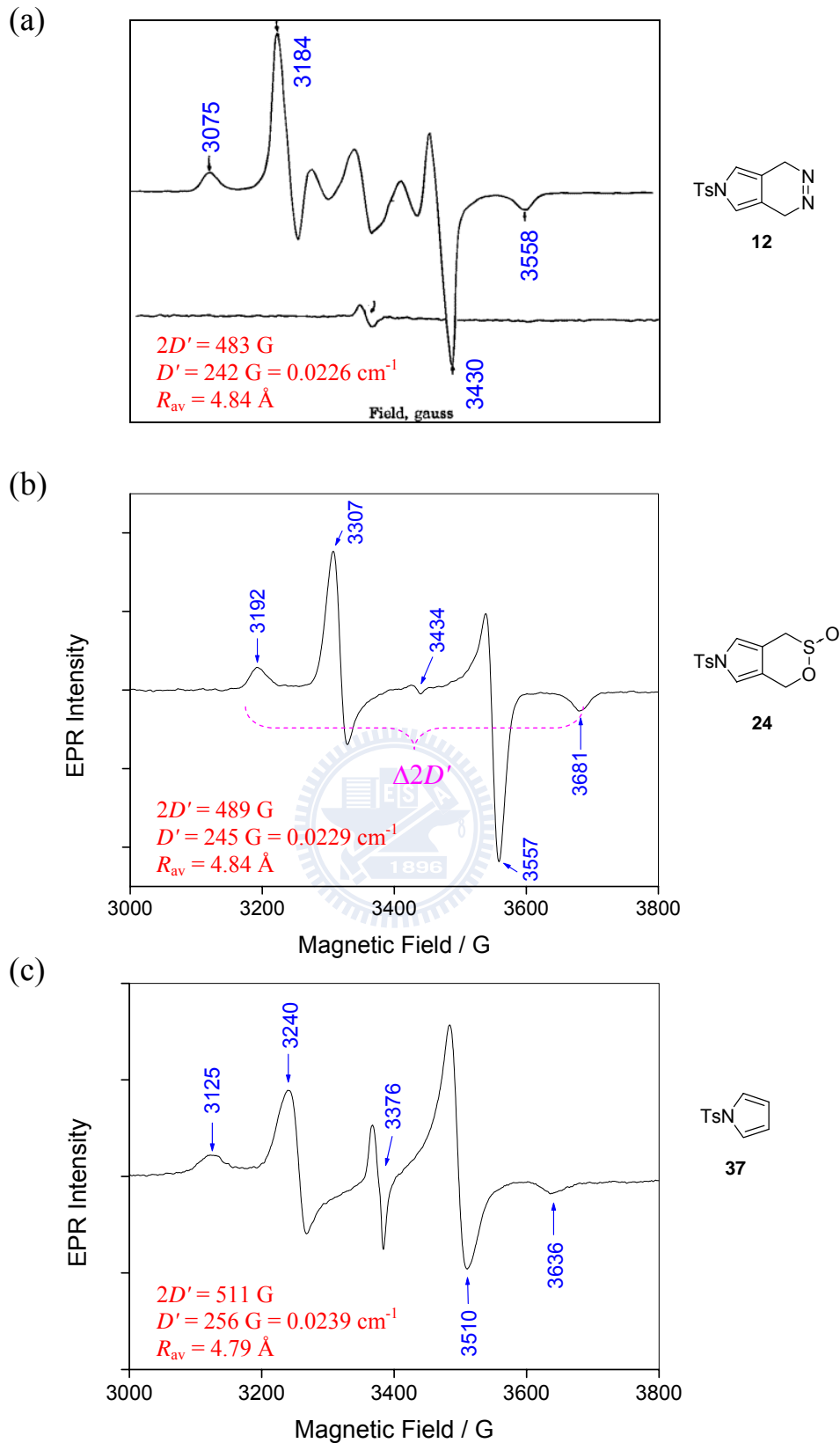


式圖七、氮-對甲苯磺醯基取代吡咯 **37** 以 254 nm 光解後之產物分析。¹³

雖然氮-對甲苯磺醯取代吡咯 **37** 在 77 K 下以 230–325 nm 光解後所測得的 EPR 光譜訊號非常微弱，如圖五所示，但改在 4 K 時則可以得到非常明顯的共振光譜，如圖六所示，而且與 sultine **24** 在相同條件下測得的零場分裂參數 (zero-field splitting parameter, ZFS)¹⁵ 中的 D' 均是 0.0239 cm^{-1} 。¹³

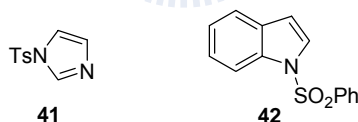


圖五、氮-對甲苯磺醯取代吡咯 **37** 在 77 K 以 MTHF 為介質，利用 400 W 高壓汞燈，以 230-325 nm 的波長光解 5 min 後測得之 EPR 光譜。¹³



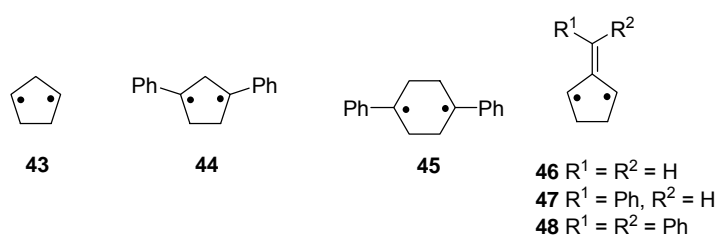
圖六、(a) 12^{11a} 與 (b) $24^{12g, 13}$ 分別在 77 K 和 (c) 37^{13} 在 4 K，以 230-325 nm 光解後所得之 EPR 光譜圖。

同樣在 77 K 下，**24** 與偶氮衍生物 **12** 以 230–325 nm 光解之產物的 EPR 光譜也有非常接近的 D' 與 E' 參數，兩者 D' 分別是 0.0229 cm^{-1} 與 0.0226 cm^{-1} 。不過，在 Berson 一系列化合物 **12** 的偶氮衍生物其 EPR 光譜中，約在 3300 G 附近皆有額外的吸收峰夾雜在主要吸收峰的現象產生，此現象僅可能在 2,5-雙芳基取代之 sulfone 會被觀測到。因此我們認為 **12**、**24** 與 **37** 在以波長 230–325 nm 光解的過程中，牽涉到氮-硫間鍵的斷裂，產生之自由基中間體是屬於同一物種，是參重態自由基對而非參重態雙自由基。除了氮-對甲苯磺醯取代吡咯 **37** 之外，其他還有氮-對甲苯磺醯取代的咪唑 (imidazole) **41** 與氮-苯磺醯取代的吲哚 (indole) **42**，也會在光解過程中進行氮-硫鍵的斷裂，產生參重態的自由基對。¹³

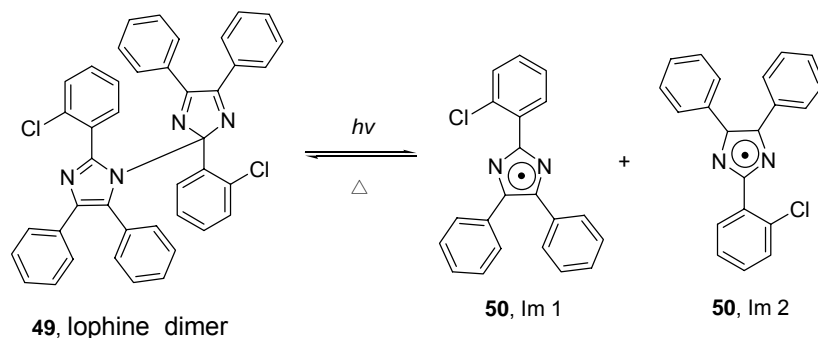


通常高度活性的自由基對可以在低溫下被發現，因上升的溫度將導致它們進行反應、重組或是再重新結合，造成偵測的困難不利於應用。一般常用來穩定活性自由基對的方法不外乎利用微胞 (micelles)¹⁶、沸石 (zeolites)¹⁷ 與介質¹⁸ 等加以限制其移動，或是將前驅物固定在分子薄膜後，再利用加熱或是照光產生自由基對。¹⁹ 除此之外，亦可藉由結構的修飾來穩定這一類的活性物種，繼而探討其實際上的應用價值。

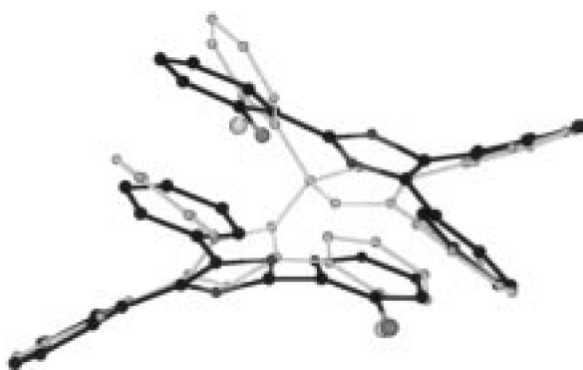
Dougherty 曾經將僅在溫度低於 20 K 下得以安定存活的 1,3-環戊烷雙自由基 **43** (1,3-cyclopentandiyl biradical)，利用苯環置換成 1,3-二苯基-1,3-環戊烷雙自由基 **44** (1,3-diphenyl-1,3-cyclopentandiyl biradical)，大幅提高此類雙自由基的穩定度，使得在 77 K 下即可偵測到其存在。²⁰ Adam 也利用生命期的量測，解釋苯環的取代對雙自由基 **44** 與 1,4-二苯基-1,4-環己烷雙自由基 **45** (1,4-diphenyl-1,4-cyclohexandiyl biradical) 的安定度具有一定的影響。²¹ Berson 和 Platz 的工作團隊亦針對一系列具有不同苯環取代的 TMM 衍生物 **46-48** 進行 EPR 實驗；由所得的 D' 參數與苯環取代基數目成反比關係，證實苯基取代數目的增加會造成此系列 TMM 衍生物的兩自由基間的距離變遠，可藉由苯基所提供的立體效應，來安定此系列雙自由基。²²



J. Abe 在 1999 年首次以 X 光繞射技術 (X-ray diffraction)，直接偵測到六芳基咪唑雙聚體衍生物 (hexaarylbiimidazolyl derivatives, HABIs) **49** 的單晶在光解後，所產生的 lophyl 自由基對之存在，如式圖八與圖七所示，並且陸續的對一系列的 HABIs 進行光化學研究。²³

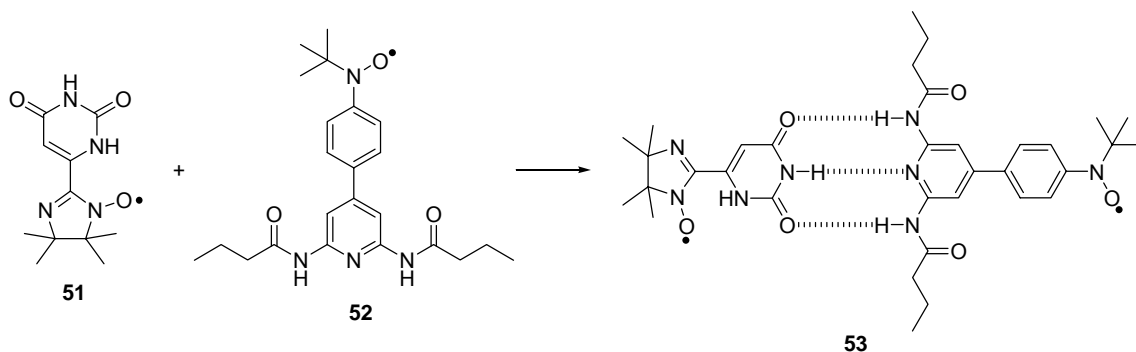


式圖八、*o*-Cl-HABI 與兩個 lophyl radicals 之間經光解或加熱的可逆反應。^{23a}



圖七、*o*-Cl-HABI (灰色線) 與其光解後所產生的自由基對 (黑色線) 經 X 光繞射光譜解析出的結構圖。^{23b}

另一方面，由兩個不同的自由基部份所組成的自由基對目前在文獻上的探討僅有少數。由於生物體內含有許多氫鍵，而且含有氮氧形式的自由基常做為自旋標記用來針對核苷酸做研究；因此 Lahti 在 2008 年利用結構的設計，將兩個包含氮氧自由基的分子 **51** 和 **52**，利用分子間的多重氫鍵以自組裝 (self-assembly) 的方式彼此連接，來穩定由不同自由基分子所構成的自由基對，並對具有異自旋 (heterospin) 的自由基對 **53** 在溶液與固體狀態下進行 EPR 的研究，期望可以將之應用於生物化學的研究上，如式圖九所示。²⁴



式圖九、利用分子間的多重氫鍵而自組裝所產生的異自旋自由基對。²⁴

1.1.2 研究動機與目的

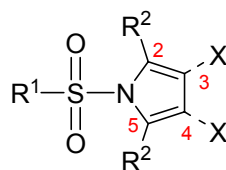
本實驗室長久以來一直以雜環 sultine 分子為 non-Kekulé 雙自由基前驅物，進行其光化學和熱化學探討為研究的方向之一，在針對一系列含咪喃與噻吩的 sultine 分子的研究上已有不錯的成果。¹² 但是在對含有吡咯之 sultine 分子的研究中，卻因為氮上取代的對甲苯磺醯基有重排的現象，使得此部份的反應機制仍有爭議。由於 sultine **24** 具有光解後會脫去 SO₂ 的可能性，卻在 77 K 下所測得的 EPR 光譜與偶氮 **12** 光解後的非常類似，並且氮-對甲苯磺醯基吡咯 **37** 在 77 K 的 EPR 光譜過於微弱；因此 Berson 教授對我們提出的 **12**、**24** 與 **37** 在光解過程中，產生的是參重態自由基對而非參重態雙自由基的論點無法認同。^{2d}

而雖然由相同分子所組成自由基對已經被多方面探討（例如前述的 lophyl radicals, 式圖八），但是對於形成自由基對時的最初狀態是由不同種類的分子片段所建構而成的自由基對之研究卻仍僅有少數，因此許多關於

此類自由基對的特性尚未被深入瞭解，而引發我們的研究興趣。在此將延續先前的研究，提出更多實驗證據來證明此系列化合物在光化學反應中將產生參重態自由基對，並對此自由基對進行物理性質與化學性質的探討，期望能更進一步拓展自由基對在目前學術研究中的認知，是為本研究的中心。

在本研究中將以吡咯為主架構，預計探討的有：(1) 吡咯環上之 2- 與 5- 位置置入苯環後對自由基對穩定度的影響；(2) 吡咯環上氮之取代基所造成的影響；(3) 吡咯環上之 3- 與 4- 位置造成的效應；(4) 溫度與光解時所使用的介質對自由基對在 EPR 光譜上的特徵所造成的影響；(5) 如何直接獲得自由基對存在的證據。

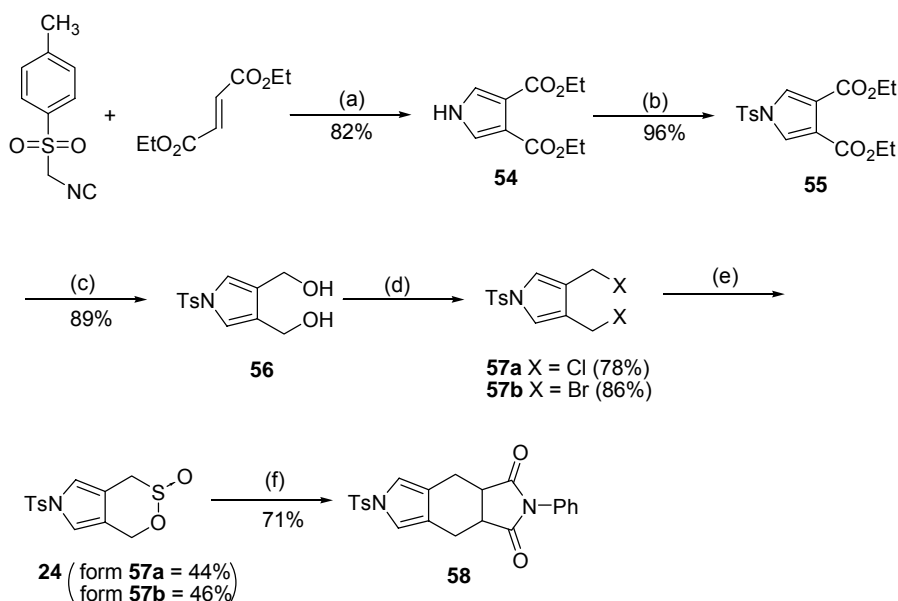
在另一方面，因為在之前的研究工作當中，均是以通入氮氣或是除氧再黏封的方式對 sulfone 進行一系列的 EPR 研究；為了避免光解過程中氧氣或水氣進入樣品中帶來干擾，在此將改為真空封管的方式重複先前的研究工作，期盼能在有系統的實驗條件下獲得低溫介質中兩個自由基對之間的資訊。



1.2 結果與討論

1.2.1 自由基對前驅物的合成

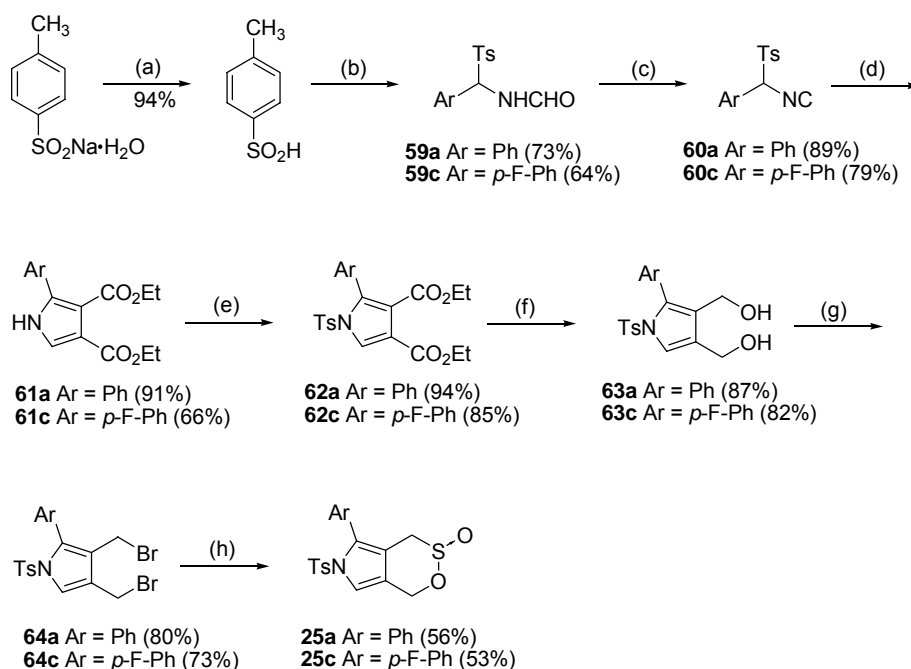
先將 TosMIC (Tosylmethylisocyanide) 在 0 °C 下與冠醚和強鹼反應，再以 van Leusen 所發展出來的方式與反丁烯二酸二乙酯 (diethyl fumarate, DEF) 進行環化反應，²⁵ 之後利用無機鹼搭配相轉移催化劑 (phase transfer agent) 在有機溶液中，將吡咯環其氮上的氫以對甲苯磺醯基進行取代，接著進行還原後再鹵化可得到 **57**。最後 **57** 再和在四丁基溴化銨 (tetrabutylammonium bromide, TBAB) 作用，並和甲醛次硫酸氫鈉 (sodium formaldehyde sulfoxylate, Rongalite) 於 *N,N*-二甲基甲醯胺 (dimethylformamide, DMF) 下反應，可得到氮-對甲苯磺醯取代之 **sultine 24**，如式圖十所示。當 **57** 與 TBAB 和 Rongalite 當量比為 1:4:7，且所使用的溶劑體積大於 100 倍反應物重量時，除了可由原本的 14% 產率大幅提升至約 40–50%，亦可將反應時間由十九小時縮短至約四十分鐘內完成。**24** 和 **24** 與氮-苯基馬來亞胺 (*N*-phenylmaleimide, NPM) 在真空封管下加熱脫去 SO₂ 進行 Diels–Alder 反應將可得到 **58**。^{12a, 26a}



Reagents and conditions: (a) t BuOK, 18-crown-6, THF, 0 °C, 30 min, then to rt, 8 h; (b) TsCl, KOH, Bu₄NHSO₄, CH₂Cl₂, rt, 6 h; (c) LiAlH₄, THF, rt, 45 min; (d) PPh₃Cl₂ or PPh₃Br₂, CH₂Cl₂, rt, 8h; (e) Rongalite, TBAB, DMF, rt, 40 min; (f) NPM, toluene, 160 °C, 24 h.

式圖十、氮-對甲苯磺醯取代 sultine **24**^{12a, 26a} 之合成。

一系列吡咯環之 2- 位置具有芳基取代的 sultine **25a-d** 合成步驟如式圖十一所示。先製備前驅物磺酸，再利用 Sisko²⁷ 等人的方法將酸與具有欲引入之芳基結構的醛類反應，可得到不同芳基取代的醯胺基化合物 **59**。再將 **59** 進行脫水即可獲得不同芳基取代的 TosMIC **60**，接著 **60** 再與親二烯體進行環化反應，便可在吡咯環之 2- 位置引入不同芳基，之後再利用與合成 sultine **24** 類似的方式進行一連串的反应，即可得到 2-芳基-氮-對甲苯磺醯基取代之 sultine **25a** 與 sultine **25c**。

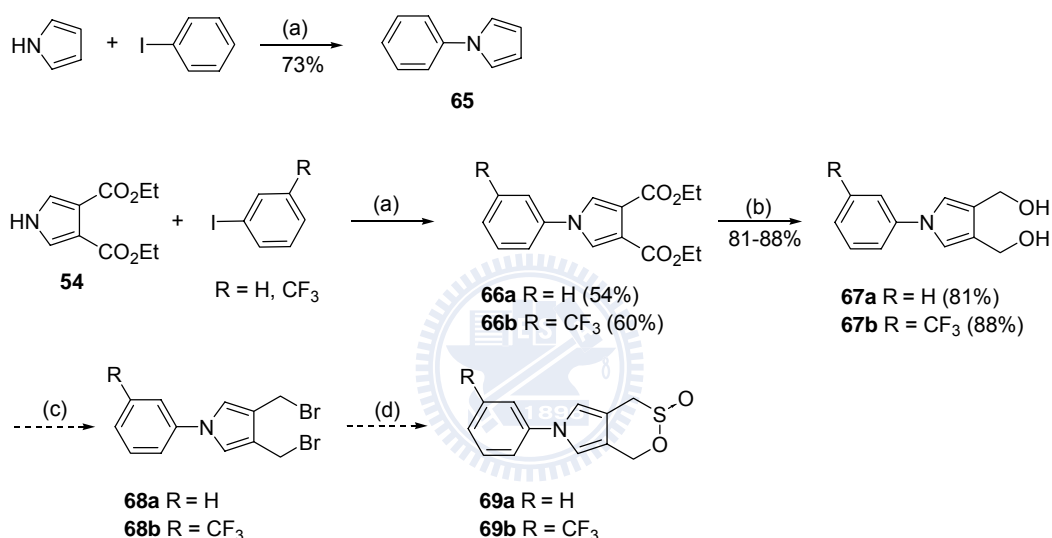


Reagents and conditions: (a) HCl, H₂O, 0 °C, 15 min; (b) ArCHO, H₂NCHO, TMSCl, CH₃CN, toluene, 55 °C, 5 h; (c) POCl₃, NEt₃, -10 °C, 50 min; (d) ^tBuOK, 18-crown-6, DEF, THF, 0 °C, 30 min, then to rt, 8 h; (e) TsCl, KOH, Bu₄NHSO₄, CH₂Cl₂, rt, 6 h; (f) LiAlH₄, THF, rt, 45 min; (g) PPh₃Br₂, CH₂Cl₂, rt, 8 h; (h) Rongalite, TBAB, DMF, rt, 1 h.

式圖十一、2-芳基-氮-對甲苯磺醯取代 sultine **25a**^{12g} 和 **25c**^{12f} 之合成。

由於氮上的對甲苯磺醯基會在加熱或是照光過程中斷裂而導致重排反應，但在先前的研究工作中，曾嘗試合成氮上未有取代基團的吡咯 sultine，皆未能成功。^{12g, 13} 因此若是能尋找一恰當不受熱裂解或是光解又可以穩定吡咯 sultine 的保護基，便可進一步探究含吡咯環的 sultine 是否能夠成功的藉由異原子的微擾造用形成 non-Kekulé 雙自由基前驅物；故在本研究當中進行氮-芳基取代 sultine **69** 的合成嘗試，如式圖十二所示。首先利用雙酯 **54** 和銅離子與反式-環己烷-1,2-二胺 (*trans*-cyclohexane-1,2-diamine) 進行配位，並在鹼性條件下與碘苯進行耦合反應 (coupling reaction) 形成新的碳-氮鍵，引入苯基作為保護基，²⁸ 之後再將酯基進行還原，即可得到雙

醇 **67a**。但 **67a** 在室溫下並無法久置，若隨即進行溴化反應，所得產物會分解產生大量無法溶解之物質。嘗試以相同的方式將碘苯改成具有較強拉電子能力的 1-碘-3-三氟甲基苯 (1-iodo-3-(trifluoromethyl)benzene) 進行保護後再進一步還原，但所得到的 **67b** 仍是室溫下不安定，也在溴化過程中進一步分解，因此並未得到標的化合物 **69**。

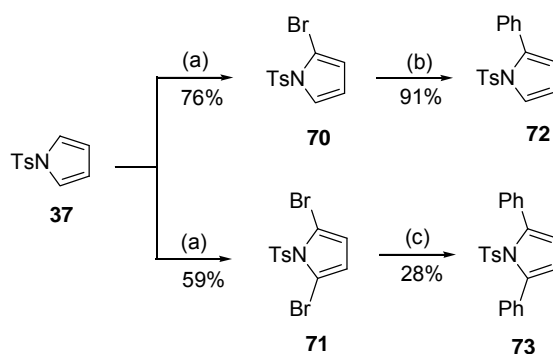


Reagents and conditions: (a) 5 mol% CuI, 20 mol % *trans*-cyclohexane-1,2-diamine, K₂CO₃, dioxane, 110 °C, 12 h; (b) LiAlH₄, THF, rt, 1 h.

式圖十二、氮-芳基取代 sultine **69** 之合成。

為了深入探討吡咯環上之 2- 與 5- 位置置入苯環後對自由基對的穩定度是否會造成影響，利用不同當量的氮-溴代琥珀醯亞胺 (*N*-bromosuccinimide, NBS) 與 **37** 反應，可在吡咯環的 2,5- 位置直接溴化，¹³ 並分別以 Suzuki coupling²⁹ 或是 Stille coupling³⁰ 進行碳-碳鍵的耦

合，得到不同苯環取代數目的氮-對甲苯磺醯基吡咯 **72** 和 **73**，如式圖十三所示。

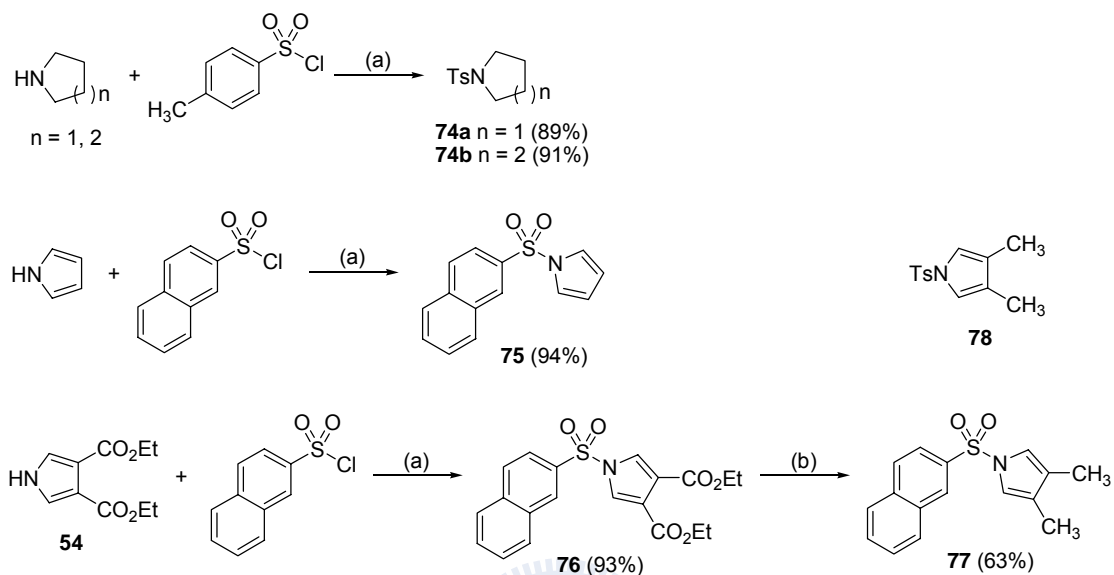


Reagents and conditions: (a) NBS, THF, -78°C , 6 h; (b) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , phenylboronic acid, 1,4-dioxane, reflux, 24 h; (c) (i) *n*-BuLi, SnMe_3Cl , THF, -78°C , 12 h; (ii) iodobenzene, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$, 1-methyl-2-pyrrolidinone, rt, 48 h.

式圖十三、具有苯基之氮-對甲苯磺醯基吡咯 **72** 與 **73** 之合成。

欲探究是否一定得是吡咯環上的氮具有磺醯基取代時才會在光解過程中形成自由基對之中間體，在此將吡咯環置換成咯啉 (pyrrolidine) 與哌啉 (piperidine)，合成化合物 **74a** 與 **74b**。另一方面，除了吡咯環上的苯環取代極有可能藉著共振或是立體構造來穩定自由基對外，磺醯基的部份亦提供了我們尋求用來安定自由基對的著眼點；在此選用的是相較之下具有較大結構卻又不失具有芳香性的 2-萘磺醯基 (2-naphthylsulfonyl) 來取代原本的對甲苯磺醯基，繼而合成 **75**。而本研究中也將延續之前的工作，繼續探討造成吡咯環上 3,4-位置具有甲基取代的 **78** 特別的 EPR 光譜訊號來源，¹³ 因此也將所合成出的 **76** 利用路易斯酸催化以叔丁胺硼烷

(*tert*-butylamine-borane) 進行過度還原反應，使酯基還原成甲基，³¹ 合成 3,4-雙甲基-氮-(2-萘磺醯基)吡咯 **77**，如式圖十四所示。

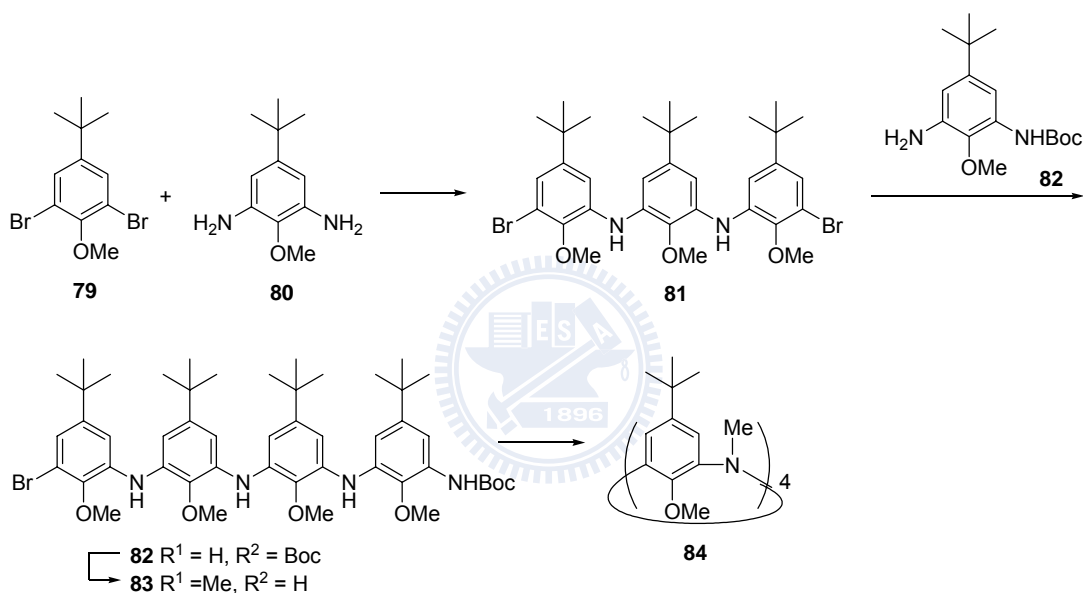


Reagents and conditions: (a) $\text{Bu}_4\text{NH}\text{SO}_4$, KOH, CH_2Cl_2 , rt, 4–6 h; (b) (i) AlCl_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2\cdot\text{BH}_3$, CH_2Cl_2 , rt, 8 h, (ii) H_3O^+ .

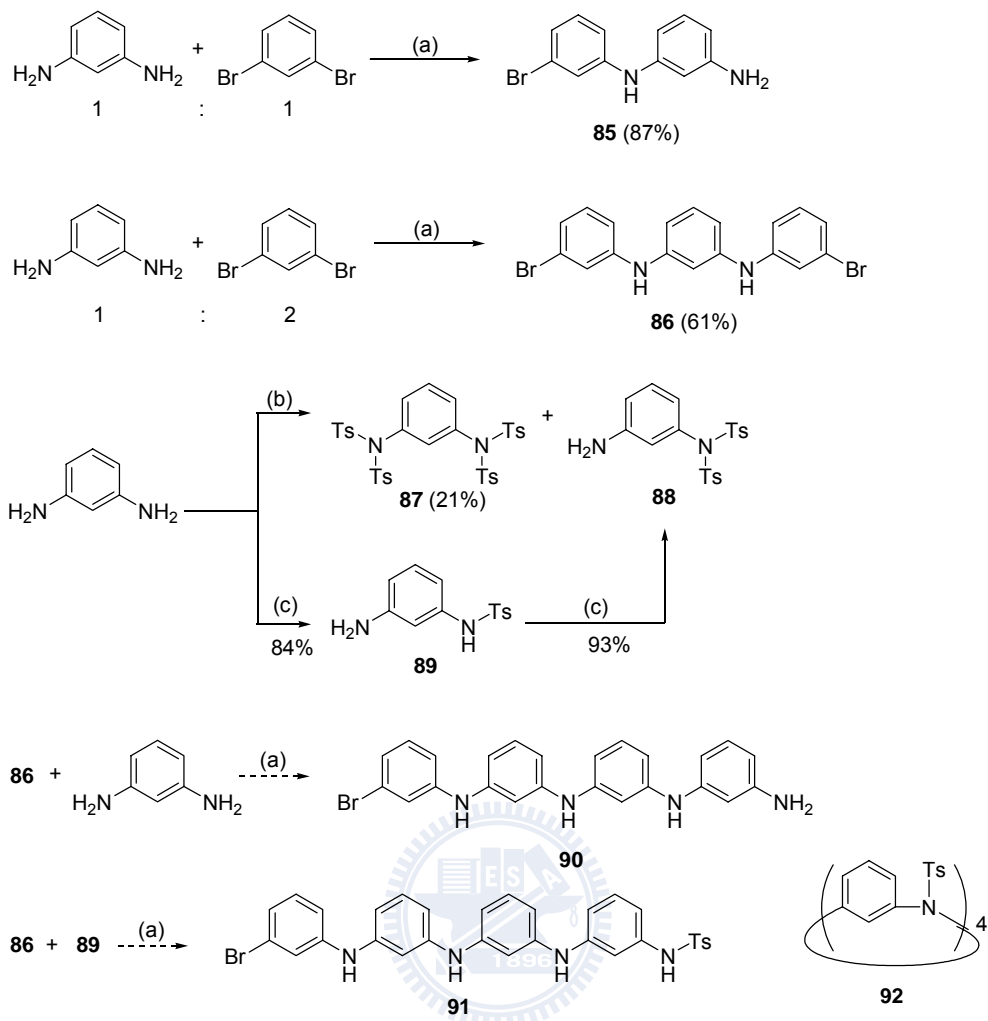
式圖十四、氮-(2-萘磺醯基)吡咯 **75** 與其衍生物 **77** 之合成。

Tsue 曾在 2005 年對含氮架橋的芳杯 **84** 進行在溶液中的構型與晶體的探討，其合成的路徑設計如式圖十五所示。³² 引發我們利用此類超分子的結構保護自由基對的構想。因此，我們也嘗試合成氮架橋上具有對甲苯磺醯基的芳杯衍生物 **92**，如式圖十六所示。鄰-二胺苯與鄰-二溴苯分別以不同當量進行耦合反應時可得到 **85** 與 **86**。^{33a} 而鄰-二胺苯在使用不同強度的鹼時，將會獲得不同對甲苯磺醯基取代的鄰-二胺苯 **87-89**；其中單取代的 **89** 再次以弱鹼性的碳酸鉀進行反應，仍會在原本具有對甲苯磺醯

基取代的胺基上進行第二次的取代，反應成 **88**。雖然 **86** 與 **89** 沿用上述的耦合條件並沒有成功獲得 **91**，此合成沒有再繼續嘗試較恰當的反應條件，但所獲得的氮-對甲苯磺醯基-鄰-二胺苯 **88** 與 **89**，在後續的實驗中亦可當作用來研究是否僅含氮芳香性雜環上的氮具有磺醯基取代時，才會容易造成氮硫鍵在光解過程中斷裂形成自由基對的題材，此部份將於後敘述。



式圖十五、具有氮架橋之芳杯分子 **84** 之合成路徑。³²



Reagents and conditions: (a) Pd(OAc)₂, ^tBuOK, DPEphos, toluene, 80 °C, 20 h; (b) TsCl, ^tBuOK, or KOH, THF, rt, 6 h; (c) TsCl, K₂CO₃, CH₃CN, reflux, 12 h.

式圖十六、氮架橋上具有對甲苯磺醯基取代之芳杯 **92** 之合成。

1.2.2 自由基對之 EPR 研究

1.2.2.1 溫度對自由基對的影響

由於 sultine 容易光解脫去 SO₂ 的緣故，因此 Berson 教授曾經對本實驗室所合成的 sultine **24** 光解後產生的 EPR 訊號來源感到質疑。^{2d} 在本論文中遂將已無 sultine 官能基的一系列含氮-磺醯基之吡咯在 77 K 的

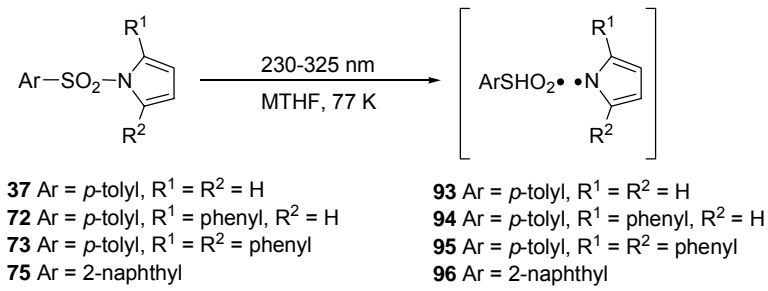
MTHF 介質中，以 400 W 的光源搭配 NiSO₄ filtered (230–325 nm) 光解五分鐘，進行控制實驗產生自由基對 **93-96**，如式圖十七與圖八所列。

雖然已無 sultine 官能基的存在，但是自由基對 **94** 和 **95** 分別可以在 1686 G 與 1716 G 發現有一明顯且為參重態自由基特徵的 $\Delta Ms = \pm 2$ 電子共振訊號，且在停止光解後 2 小時仍可觀測到訊號的存在，證實了參重態自由基對存在。但就算延長照光時間，自由基對 **93** 和 **96** 在 77 K 下的光譜仍然非常微弱。經過 $\Delta Ms = \pm 1$ 區域之最外圍兩共振峰之距離 ($\Delta 2D'$) 計算出的結果顯示，隨著吡咯環上 2,5-位置苯環數目增加， D' 有減少的趨勢，分別為 0.0190 cm⁻¹ 與 0.0176 cm⁻¹，類似於 Dougherty 等人的研究結果，²⁰⁻²² 可造成自由基之間的平均距離上昇，如式 1 與式 2 所示。

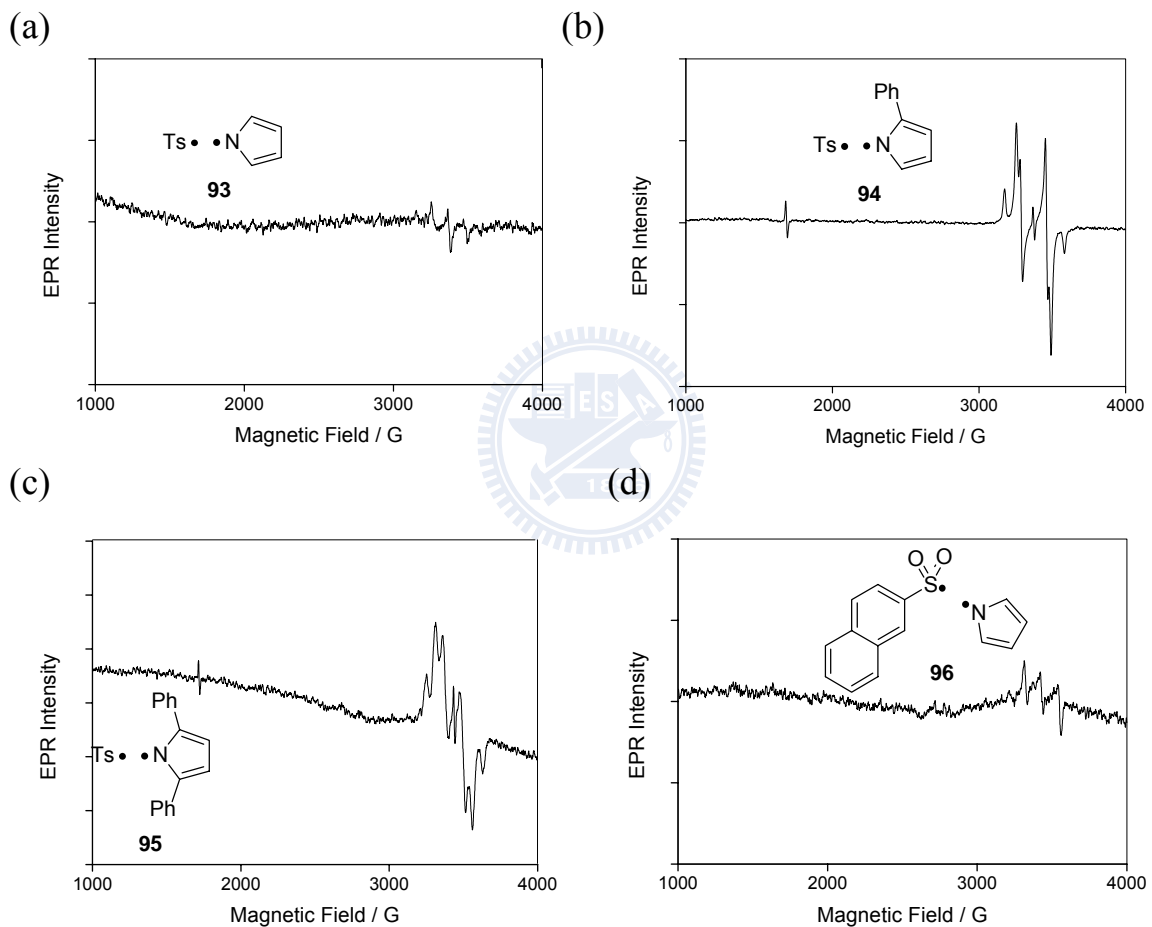
$$R_{av} = 0.138 \times [D'(\text{cm}^{-1})]^{1/3} \dots(1)^{15e}$$

$$R_{av}^3 = 27800 / D'(\text{Gauss}) \dots(2)^{15e}$$

由 EPR 的實驗結果推測除了自由基可能共振至苯環內，苯環取代基也在低溫介質中提供了立體阻礙，使得自由基對之間減少發生重組或是重新結合的現象，繼而增加此類的自由基對的穩定度，使得在 77 K 下便可以觀測到參重態的自由基對的 EPR 訊號。而 2-萘磺醯基雖然比對甲苯磺醯基擁有更大的立體結構，但在此溫度下穩定自由基對的效果並不顯著。

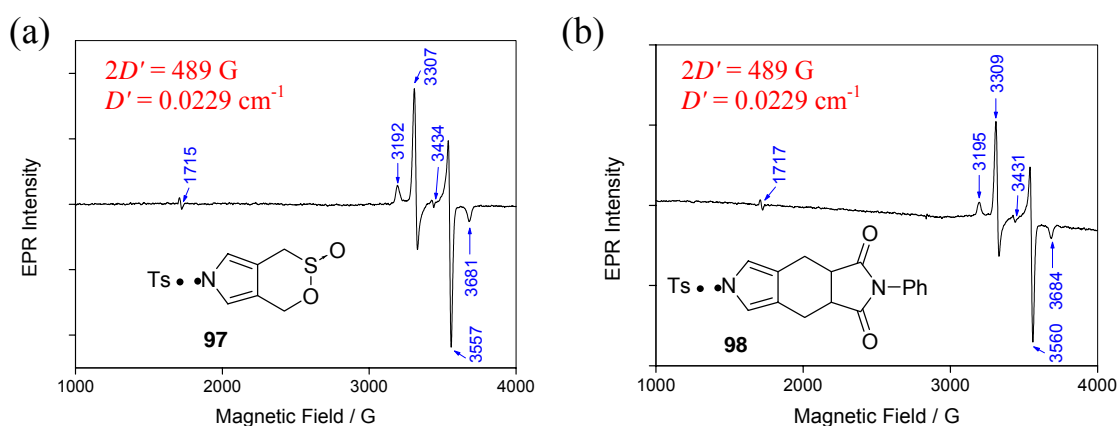


式圖十七、氮-磺醯基之吡咯與其光解後所產生的自由基對。



圖八、氮-磺醯基吡咯及其衍生物在 77 K 的 MTHF 中，經過 400 W 之 230–325 nm 光解五分鐘後所測得的參重態自由基對 (a) **93** (b) **94** (c) **95** 與 (d) **96** 之 EPR 光譜圖。

因為在 77 K 相同條件下所測得的 sultine **24** 光解後之明顯的參重態自由基對的光譜 (詳見圖六與附圖 Figure S-43 及 Figure S-44), 我們推測吡咯之 3,4-位置上的取代基或許也提供了立體阻礙來安定自由基對。因此除了再次重新檢測 **24** 在 77 K 光解後的 EPR 光解, 也將 sultine **24** 與 NPM 經過熱裂解所得的環化產物 **58** 也一併進行光解實驗, 如圖九所示。自由基對 **97** 和 **98** 在 3431–3434 G 附近的 $\Delta Ms = \pm 1$ 的四個吸收峰為 x, y band 結合在一起所致; 經由 spin Hamiltonian 所計算出的 $E' \leq 0.0003 \text{ cm}^{-1}$, 指出此兩組自由基對具有高度對稱性, 且 D' 同樣都是 0.0239 cm^{-1} , 並和 Berson 所研究的參重態雙自由基 **18** 的 D' 數值極為相近 ($D' = 0.0226 \text{ cm}^{-1}$)。而自由基對 **97** 和 **98** 可以在停止光解後 10 小時以上仍能觀察到其參重態 EPR 的訊號存在, 表示吡咯的 3,4-位置上有除了氫以外的基團存在時也限制了自由基對間相對的移動而有安定的作用。



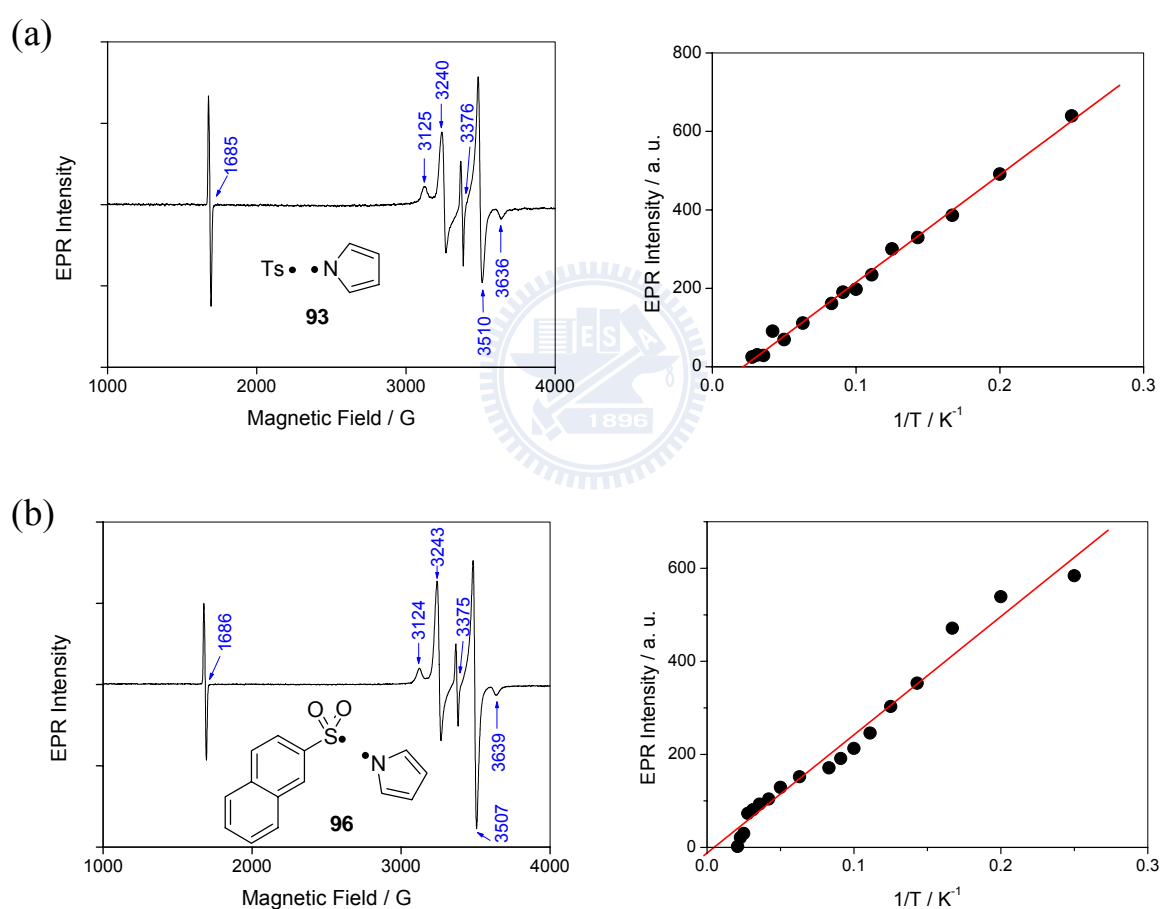
圖九、**24** 與 **58** 在 77 K 的 MTHF 中, 經過 400 W 之 230–325 nm 光解五分鐘後所測得的參重態自由基對 (a) **97** 與 (b) **98** 之 EPR 光譜圖。

假設參重態和單態的能階差在某一溫度下可快速轉換，Curie Law 中的 I 與 T 之乘積將為常數可，如式 3 所示。^{15, 34} 其中 I 代表的是 EPR 訊號強度，通常以 $\Delta Ms = \pm 2$ 的訊號進行雙重積分而得；T 是指絕對溫度， ΔE 代表了參重態與單態間的能階差，而 C 則是 Curie constant。當絕對溫度和 EPR 的訊號強度遵守 Curie Law 是為常數關係時，則此自由基的參重態將會是基態，或是參重態與單態為簡併狀態；若是在低溫時偏離線性關係，則代表此自由基的參重態是處於激發態 (triplet excited state)。

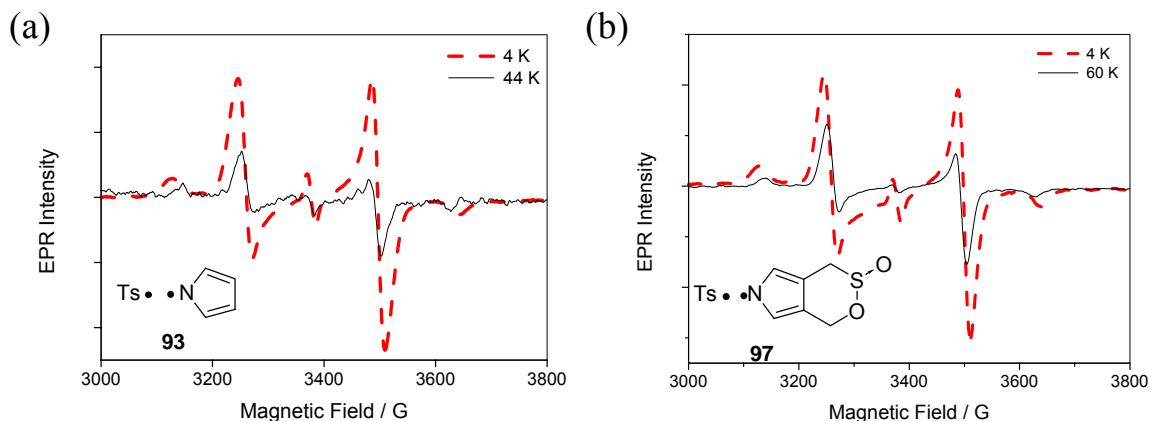
$$IT = \frac{Ce^{-\Delta E/RT}}{1 + 3e^{-\Delta E/RT}} = (\alpha)C \dots (3)^{15b}$$

由 Curie Law 所顯示出的訊號強度將會與絕對溫度呈現反比的關係，因此我們便嘗試降低溫度，希望可以獲得在 77 K 時不易觀測的自由基對 **93** 和 **96** 的資訊。當 **37** 與 **75** 在接近 4 K 的極低溫之下光解，確實如 Curie Law 所預期的得到了非常明顯的參重態自由基對之 EPR 訊號，但其 Curie plot 中的線性關係具有截距並未回歸至零點，如圖十所示。比較特別的是，自由基對 **93** 在 1685 G 附近 $\Delta Ms = \pm 2$ 相對機率較小的電子躍遷 (forbidden transition) 訊號格外的強大。但是 **93** 在 4 K 下所得 $\Delta Ms = \pm 2$ 的訊號強度並不是在 44 K 下所得訊號的 11 倍，而是 27 倍 (639/24)；而且 **96** 在 4 K 下的訊號強度為 40 K 時的 20 倍 (584/30)，並未嚴格遵循 Curie Law。而 **93** 在昇溫至 44 K 時，如圖十一所示，其 $\Delta D'$

比在 4 K 時小了約 17 G；而苯環取代的自由基對 **94** 和 **95** 也可以在 4 K 到 77 K 的溫度範圍中移動 14-19 G。值得注意的是，sultine **24** 光解後所形成的自由基對 **97**，亦在 4 K 昇溫到 60 K 的範圍內進行相對性的移動，前後差了約 11 G；雖然這樣的數值並不大，卻是在 Berson 所認為兩自由基之間距離固定的參重態雙自由基上不應發生的現象。

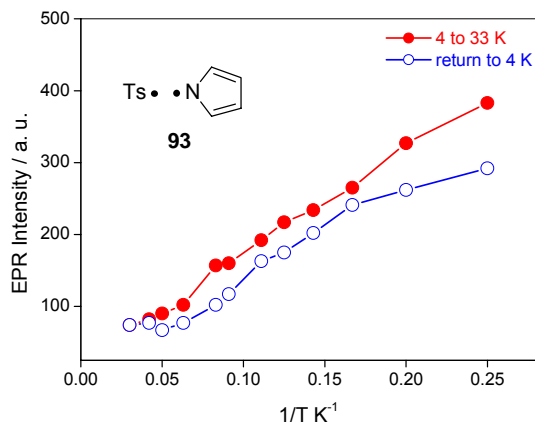


圖十、**37** 與 **75** 在 MTHF 中，經過 400 W 之 230–325 nm 光解五分鐘後所測得的 (a) **93** 與 (b) **96** 之 EPR 光譜圖與其 Curie plot。



圖十一、自由基對 (a) **93** 在 4 K 與昇溫到 44 K 和 (b) **97** 在 4 K 與昇溫到 60 K 所測得的 EPR 光譜疊圖。

我們亦嘗試將自由基對 **93** 進行從 77 K 降至 4 K，再回溫到 72 K 的 EPR 實驗，但是在 $\Delta M_s = \pm 1$ 區域的訊號強度並沒有明顯的增加，也在此降溫後昇溫的循環中依然無法明顯發現 $\Delta M_s = \pm 2$ 的訊號。若是改成先昇溫而後降溫的程序，當由 33 K 再降回最初的 4 K 時，**93** 的 EPR 其 $\Delta M_s = \pm 2$ 訊號強度將會減少了約 24%，如圖十二所示。而且從 4 K 昇溫至 33 K 再降回 4 K 時， D' 減少了約 9 G；這顯示了昇溫過程中逐漸遠離的自由基間有變遠的趨勢且訊號減弱表示有所消耗（代表可能發生重排或其他反應）並且在降溫時介質也一併變堅硬卡在兩自由基間，致使自由基對無法回到最初在 4 K 光解下的距離。

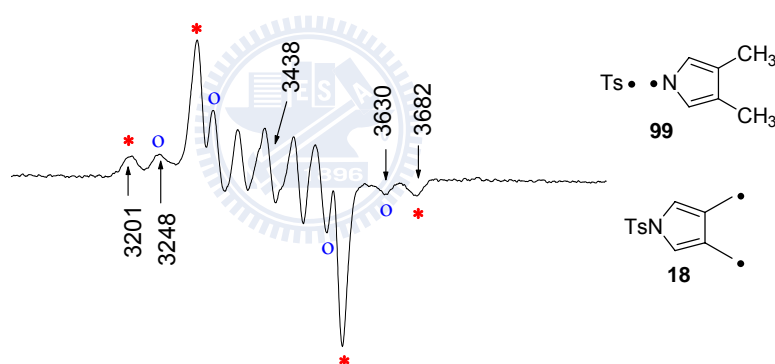


圖十二、自由基對 **93** 由 4 K 昇溫至 33 K (實心點) 再降回 4 K (空心點) 的 EPR 訊號強度變化圖。

由昇溫的 EPR 實驗 (圖十) 和更進一步的昇降溫循環變溫實驗 (圖十二) 結果，我們認為自由基對的訊號強度除了受到溫度影響，在昇溫的過程中也會因為低溫介質的鬆動，³⁵ 導致自由基對彼此再重新結合成原本未光解前的氮-磺醯基吡咯衍生物，或是發生重排甚至是其他的反應，使得訊號比預期的來得小，與我們在低溫下照光也可以單離到重排產物吻合。由上述之變溫實驗結果顯示，利用 Curie Law 來預測自由基對的基態與激發態變得毫無意義。另外經過多次的實驗結果，我們亦發現在昇溫過程中，因為所選擇的待測溫度間隔影響了儀器的校調時間；若是等待昇溫的時間拉長，將會導致自由基對的訊號在尚未昇到較高的溫度時快速衰減甚至瞬間消逝。

在之前的研究中，3,4-雙甲基-氮-對甲苯磺醯基吡咯 **78**，在 MTHF 介質下的 77 K 光譜可觀測到有兩組明顯的參重態自由基的訊號並存，如圖

十三所示，和在 4 K 時所獲得的 EPR 光譜有明顯的不同。並且在其他不同低溫介質如氘化甲苯 (d_8 -toluene)、甲基乙基醚 (methyl butyl ether) 和乙醇 (ethanol) 中均有相同情形產生。然而其中有一組自由基間的距離會隨所使用的介質有所變動，另一組則是不受介質更換而改變，如表一所示。¹³ 推測 **78** 在 77 K 的照光過程中除了牽涉到氮硫鍵斷裂，也可能與 Platz 等人將間-二甲苯 (*m*-xylylene) 光解產生雙自由基的結果一樣，³⁶ 在吡咯環 3,4-位置上的雙甲基亦隨之光解，而同時造成自由基對 **99** 與 TME 異原子雙自由基 **18** 的訊號。



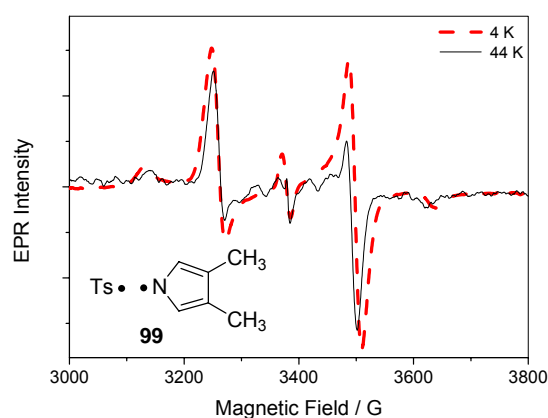
圖十三、**78** 在 77 K 的 MTHF 中光解產生的兩組參重態自由基 **99** 與 **18**。¹³

表一、**78** 於不同介質中光解所得兩組參重態自由基及其對應的 zfs 參數。

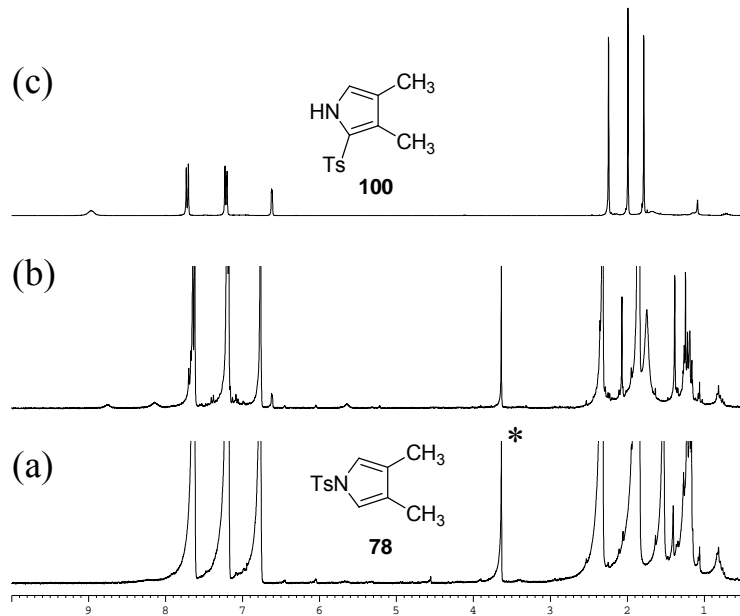
13

Matrix	Temp (K)	D'_{99} (cm ⁻¹)	D'_{18} (cm ⁻¹)	$R_{av}(99)$ (Å)	$R_{av}(18)$ (Å)
MTHF	4	0.0237	-	4.8	-
MTHF	77	0.0225	0.0179	4.9	5.3
d_8 -toluene	77	0.0219	0.0175	4.9	5.3
butyl methyl ether	77	0.0225	0.0174	4.9	5.3
ethanol	77	0.0223	0.0181	4.9	5.3

為了驗證上述推論，將 **78** 在 4 K 光解，僅會得到一組參重態自由基的訊號，而且在變溫的過程中僅伴隨訊號強弱的改變以及訊號位移的現象，並沒有發現另一組參重態自由基的存在，如圖十四所示。當昇至 44 K 時， D' 會減少了 14 G (即 $2D'$ 由 509 G 變成 481 G)，指出此參重態自由基的來源應該是自由基對 **99**；且再次回到 4 K 時，訊號強度則是比原本少了約 36%。將 **78** 以 254 nm 在 77 K 下進行八小時的光解實驗，結果與氮-甲基磺醯基取代之吡咯 **37** 相同，也可以單離到對甲苯磺醯基重排到吡咯環之 2-位置產率為 92% 的 **100**，如圖十五所示；證實了在 77 K 時所觀測到的兩組參重態自由基，其中一組之來源確實為自由基對 **99**。但因為轉換率僅 12%，且有無法溶解的聚合物產生，因此目前還沒有辦法確切的提供另一組自由基訊號的來源為參重態雙自由基 **18** 的證據。

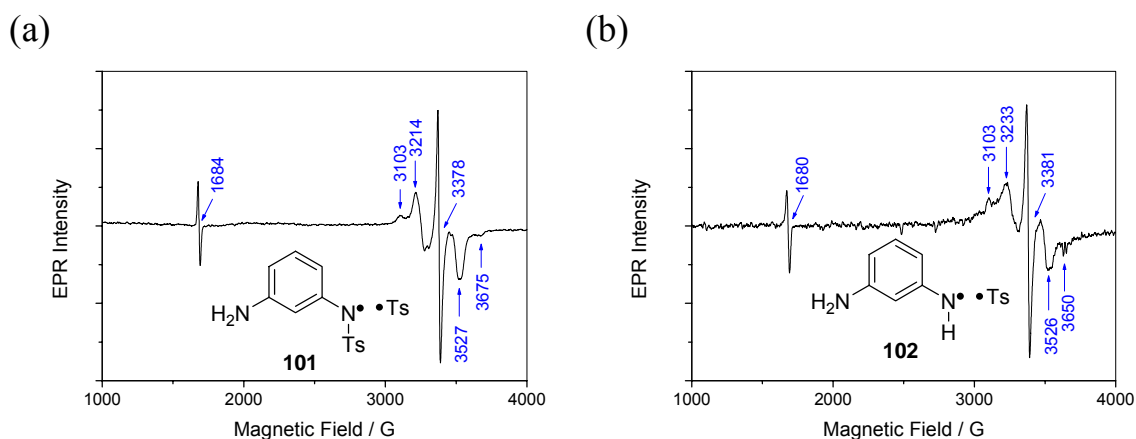


圖十四、自由基對 **99** 在 4 K 與昇溫至 44 K 所測得的 EPR 光譜疊圖。



圖十五、78 在 77 K (a) 照光前與 (b) 照光八小時後和 (c) 100 的氫核磁共振光譜；* 代表內標準品 1,4-二氧陸園的訊號。

而氮-對甲苯磺醯基-鄰-二胺苯 **88** 與 **89**，也在 4 K 下光解五分鐘後得到了 $\Delta Ms = \pm 2$ 約在 1680 G 的參重態自由基對 **101** 和 **102** 的光譜，如圖十六所示，其 D' 個別是 0.0267 cm^{-1} 與 0.0256 cm^{-1} ，這樣的結果說明了並非一定得在含氮芳香性雜環氮上具有對甲苯磺醯基取代時，才會造成氮硫鍵的光解形成自由基對。



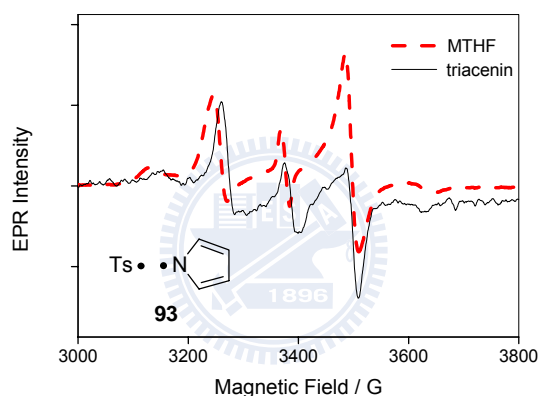
圖十六、具有不同數目氫-對甲苯磺醯基取代 **88** 與 **89**，在 4 K 的 MTHF 中光解所得的自由基對 (a) **101** 和 (b) **102** 的 EPR 光譜。

1.2.2.2 介質對自由基對的影響與固態的 EPR 實驗

Eastman 曾經將二苄基酮 (dibenzyl ketone) 及其衍生物光解，藉由產生 Norrish type I 的過程形成參重態的自由基對，發現除了在不同黏度的溶劑中脫去 CO 的速率不同，並且也影響自由基進行系間轉換後重新結合的速率。^{37a}

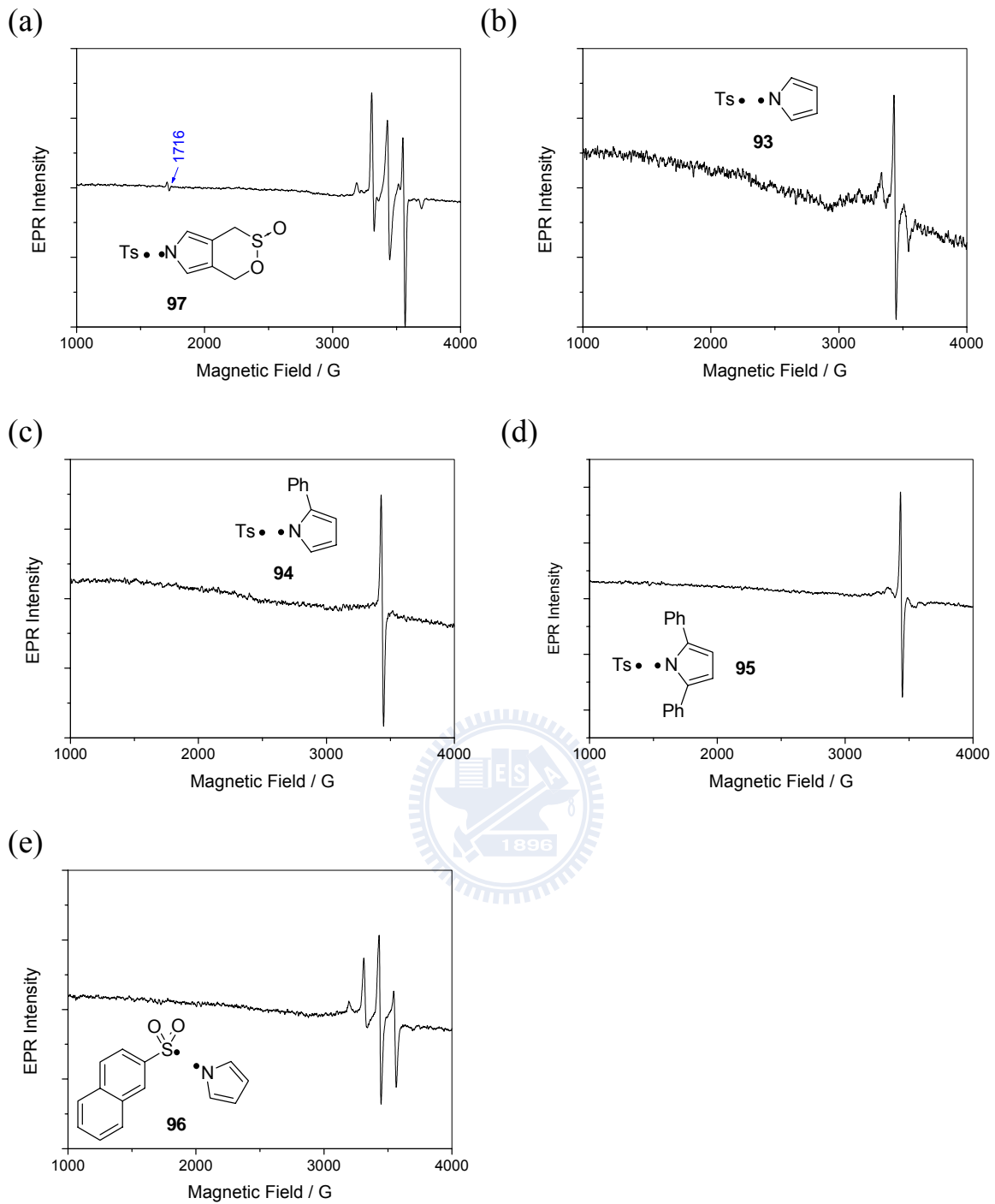
我們也嘗試探討不同的介質對自由基對運動的影響：在 77 K 下，當 2,5-為苯環取代之氫-對甲苯磺醯吡咯 **73** 在黏滯性較大的三醋酸甘油酯 (triacetin) 中光解，雖然產生的自由基對 **95** 其 D' 與在 MTHF 中無明顯差異，但 **37** 在 4 K 的三醋酸甘油酯中所產生的自由基對 **93** 其 D' 則是比在 MTHF 中小了約 18 G，如圖十七所示；但相較於在 MTHF 中所測得的 $\Delta Ms = \pm 2$ 的訊號則是顯得非常微弱。由實驗結果顯示，除了低溫的環境限制住了自由基對的移動，另外高黏滯性的低溫介質也可以在產生自

由基對的當下形成屏蔽，有效的將兩自由基拉遠；並且隨著溫度上昇，自由基對會受到因為處在黏度較大環境中，而有相對於在 MTHF 中較小的移動距離。例如同樣都是昇溫至 28 K，自由基對 **93** 在 MTHF 中 D' 下降了 10 G，在 triacetin 中則是幾乎沒有變動。但礙於此系列化合物對三醋酸甘油酯的溶解度不佳，因此引起我們嘗試在固態下觀測自由基對特性的想法。



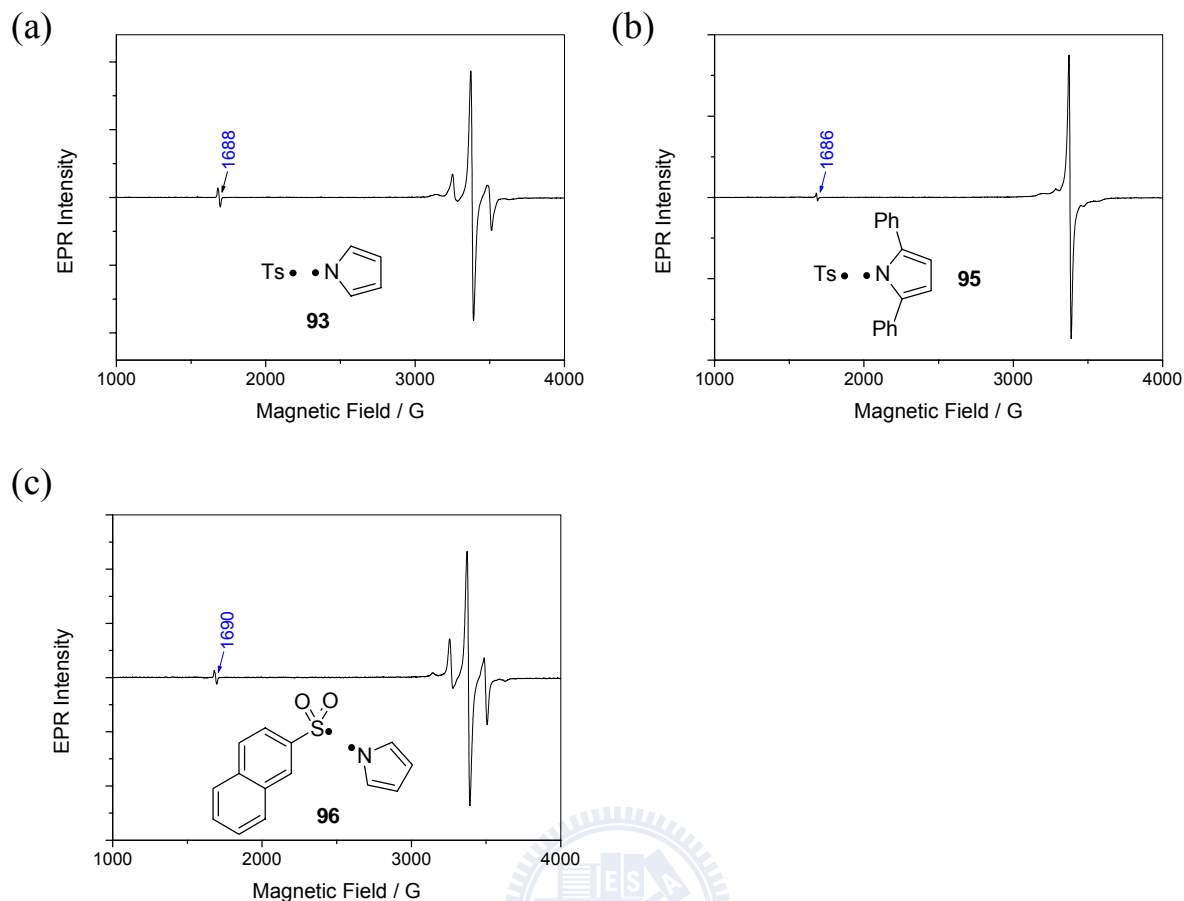
圖十七、自由基對 **93** 在 4 K 的不同介質下所測得的 EPR 光譜圖;訊號強弱未經過等比縮放。

我們利用粉末狀態與結晶性的化合物來進行固態的 EPR 實驗；在此部份考慮到樣品不如在介質中容易經過光穿透，因此將此部份的固態下光解時間延長至十分鐘來進行探討。將粉末狀態之下的 **24**、**37**、**72**、**73** 與 **75** 直接在 77 K 進行光解後，所測得的 EPR 光譜如圖十八所示。

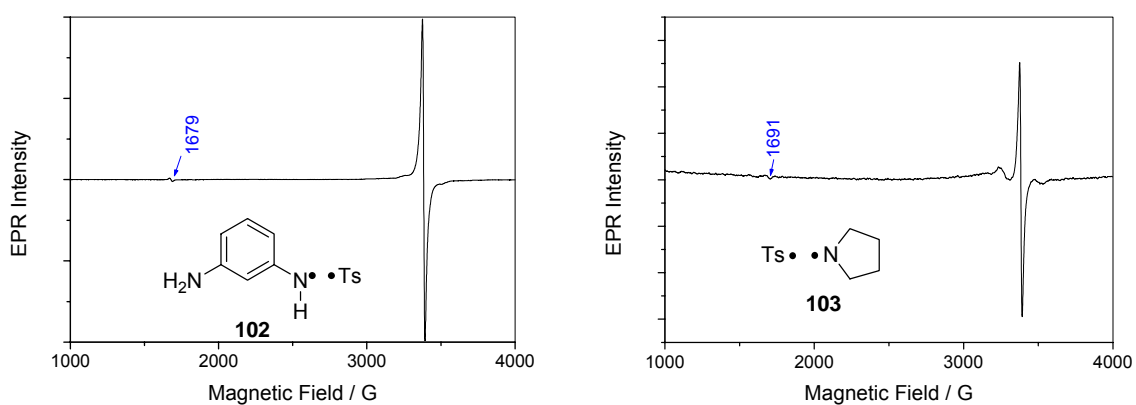


圖十八、24、37、72、73 與 75 直接以粉末狀態在 77 K 進行光解，所得的自由基對或自由基對遠離形成的單自由基其 EPR 光譜；(a) 97 (b) 93 (c) 94 (d) 95 (e) 96。

由圖可觀察到 **93** 的光譜比 **96** 來得不易觀測，但是吡咯環之 3,4- 位置具有 sulfone 官能基的 **97** 則是可以得到非常明顯的參重態自由基對的譜圖，顯示我們所提出的磺醯基上與吡咯環其 3,4- 位置具有適當大小的基團存在時，可以穩定自由基對的推論，同樣也適用在粉末狀態下所形成的自由基對。而這些由粉末光解所產生的自由基訊號在 77 K 停留一段時間後，強度變化並不明顯。另一方面，雖然也具有大基團苯環的取代，但在 **94** 和 **95** 卻幾乎僅能在 $g = 2.0055$ 和 $g = 2.0036$ 的區域得到單自由基光譜，也說明了當吡咯上具有苯環取代的時，電子會經由共振導致兩自由基的距離拉遠而交互作用減少。然而原本在 77 K 時無法順利觀察到的 $\Delta Ms = \pm 2$ 共振訊號，也因為將溫度改為在 4 K 進行實驗而得以觀察到，如圖十九所示。但礙於單自由基的訊號過於強大，其他訊號反而不如在低溫介質中那樣容易察覺，而後隨著溫度的上升 $g = 2$ 的區域有非常微弱的訊號生成。粗略估算以粉末狀態存在的自由基對 **93** 和 **96** 與在 4 K 之 D' 相當接近，分別是為 0.0227 cm^{-1} 和 0.0226 cm^{-1} 。類似的現象也可以在 **89** 與 **74a** 光解後所產生的自由基對 **102** 與 **103** 上觀察到，如圖二十。



圖十九、37、73 與 75 直接以粉末狀態在 4 K 進行光解，所得參重態自由基對 (a) 93 (b) 95 (c) 96 之 EPR 光譜。

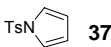
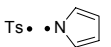
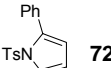
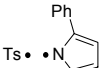
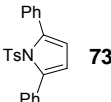
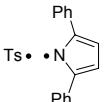
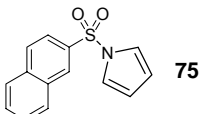
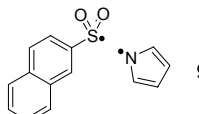
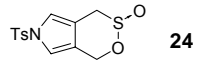
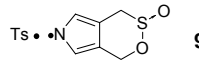
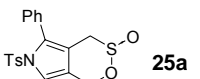
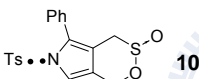
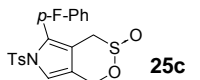
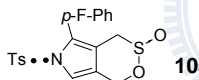
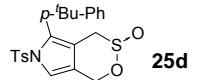
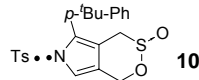
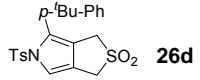
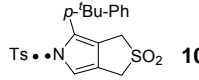
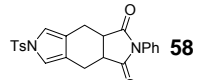
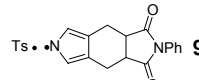
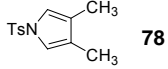
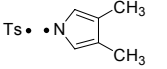
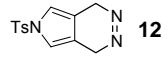
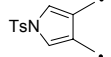
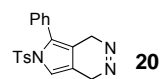
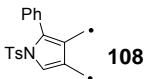


圖二十、89 與 74b 直接以粉末狀態在 4 K 進行光解，所得參重態自由基對 (a) 102 與 (b) 103 之 EPR 光譜。

我們預期在排列緊密而且整齊的晶格中所產生的自由基對，將會比粉末狀態下偵測時更不容易有電子間的交互作用。將結晶性的 **72** 與 **73** 在 4 K 下光解，僅可以看到單自由基的訊號，無法如在粉末狀態下在 $\Delta Ms = \pm 2$ 區域觀測參重態自由基對的特徵共振，與我們的推測吻合。

僅將本研究所進行具有再現性並且與文獻研究的 TME 衍生物相關的 EPR 實驗結果彙整於表二。經過本研究所進行的一連的控制實驗及變溫的 EPR 實驗，證實 Berson 所認定光解後會產生參重態雙自由基的氮-對甲苯磺醯基取代偶氮 **24** 與其衍生物，其實是氮-硫斷裂產生的參重態自由基對；也解釋了 Berson 因為利用了不同波長導致選擇性的照光所產生的自旋異構物無法進行系間轉換的原因，^{11a} 即 Berson 在低溫下以 370 nm 光解偶氮 **12** 時，獲得的是 **12** 脫去氮氣而產生的單態的雙自由基，而以 265 nm 照射時，所偵測到的則是氮和硫之間鍵結斷裂所形成的參重態自由基對。而單就以穩定參重態自由基對為目的來說，立體結構的大小與自由基是否會經過共振，決定了空間上參重態自由基對之間的交互作用仍否會存在；而在介質中因為自由基可以比在固態粉末中較自由的移動，可進行重組等反應，容易造成自由基對訊號的衰減。

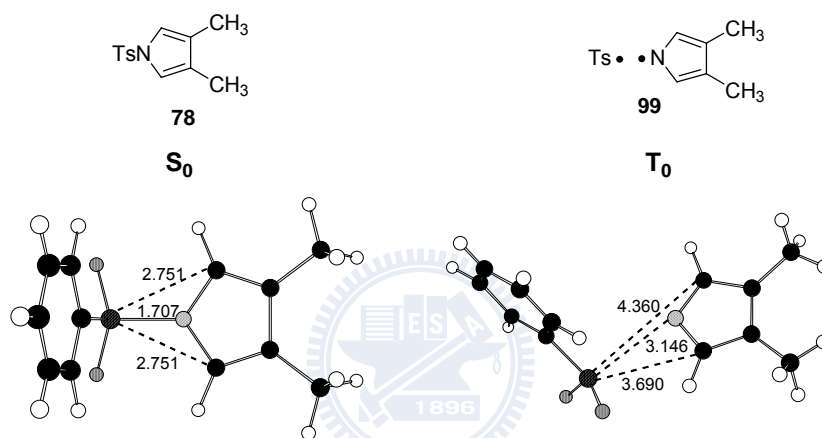
表二、Zero-field-splitting Parameters for Triplet Radical Pairs and non-Kekulé biradicals.^a

Precursor	Radical Species	D' (cm ⁻¹)	E' (cm ⁻¹)	Temp. (K)	R_{av} , ^e (Å)
 37	 93	0.0239	≤ 0.0003	4	4.79
		0.0222 ^b	≤ 0.0003	4	4.91
		0.0227 ^c	≤ 0.0003	4	4.88
		0.0203 ^d	≤ 0.0003	77	5.06
 72	 94	0.0190	0.0007	4	5.17
		0.0190	0.0007	77	5.17
 73	 95	0.0174	0.0014	4	5.33
		0.0177	0.0015	77	5.30
		0.0179 ^b	0.0017	77	5.28
 75	 96	0.0241	≤ 0.0003	4	4.78
		0.0226 ^c	≤ 0.0003	4	4.88
		0.0219 ^d	≤ 0.0003	77	4.93
		0.0233 ^c	≤ 0.0003	77	4.83
 24	 97	0.0239	≤ 0.0003	4	4.79
		0.0229	≤ 0.0003	77	4.86
		0.0236 ^c	≤ 0.0003	77	4.81
 25a	 104	0.0196	0.0007	4	5.12
		0.0192	0.0006	77	5.15
 25c	 105	0.0192	0.0006	77	5.16
 25d	 106	0.0190 ^f	0.0006	77	5.17
 26d	 107	0.0188 ^f	0.0006	4	5.19
 58	 98	0.0229	≤ 0.0003	77	4.86
 78	 99	0.0237	≤ 0.0003	4	4.80
		0.0225 ^f	≤ 0.0003	77	4.89
 12	 18	0.0226 ^g	0.0005	77	4.86
 20	 108	0.0187 ^g	0.0005	77	5.18

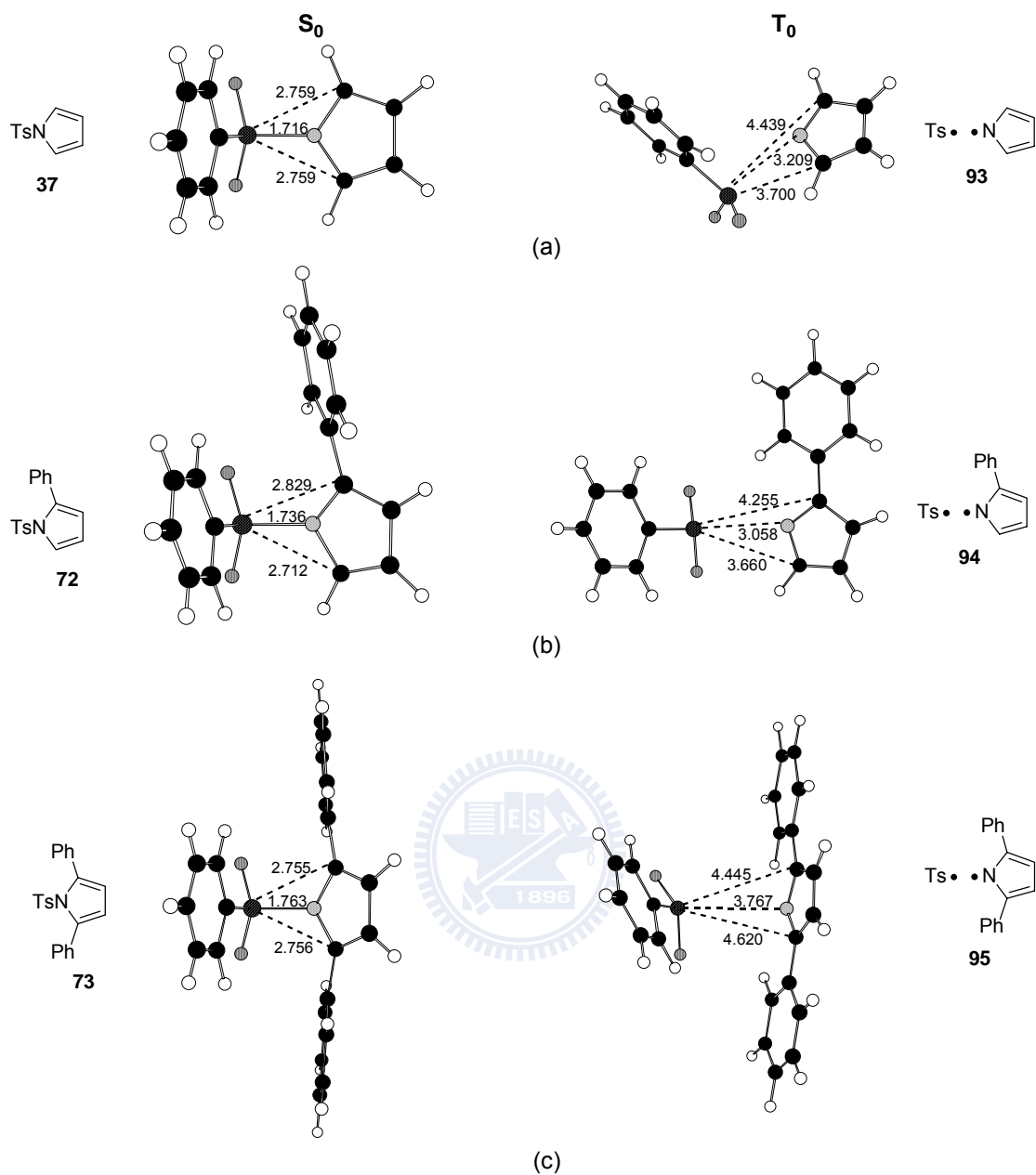
^a All the zfs values were obtained from the photolysis (400 W Hg Lamp with a NiSO₄ (aq) filter) of precursors in MTHF glassy matrix. ^b In triacetin glassy matrix. ^c In solid state of powder. ^d The EPR signals too weak to indicated. ^e Calculated according to a point dipole approximations ($R_{av}^3 = 0.138 \times [D' \text{ (cm}^{-1})]^{1/3}$), see ref. 15e. ^f See ref. 13. ^g See ref. 11a.

1.2.3 理論計算^{38a}

藉由 B3LYP/6-31+G* 所算出的結果顯示，當 37、72、73 和 78 產生參重態自由基對時，氮和對甲苯磺醯基的硫之間的距離會由原本的 1.7-1.8 Å，增長至 3.1-3.8 Å，相當於氮原子與硫原子凡得瓦爾半徑 (van der Waals radius) 的總和，如圖二十一與圖二十二所示。



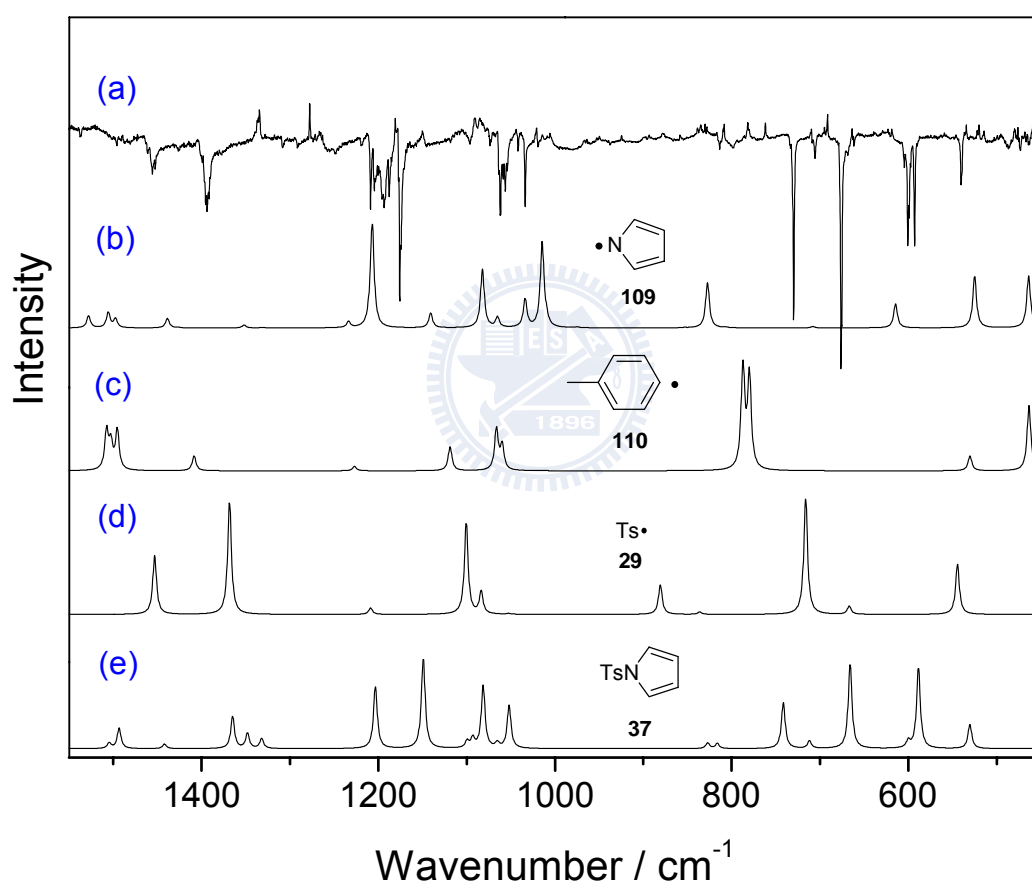
圖二十一、藉由 B3LYP/6-31+G* 所算出之單態基態 78 和參重態基態自由基對 99 之氮和硫間的距離 (Å)。^{38a}



圖二十二、藉由 B3LYP/6-31+G* 所算出之 (a) **37** (b) **72** 和 (c) **73** 在單態基態與其所產生的參重態自由基對處於基態時之氮和硫間的距離 (Å)。^{38a}

1.2.4 Argon-matrix isolated FT-IR 實驗^{38b}

本研究亦希望藉由 Argon-matrix isolated FT-IR 來證明偶氮 **12** 和 sultine **24** 與控制實驗化合物 **37**，在光解後所觀測到的參重態 EPR 光譜均為氮-對甲苯磺醯基斷裂所造成，但因為此 Argon-matrix isolated FT-IR 實驗的訊號過於微弱，如圖二十三所示，截至目前為止仍未有較具體成果。



圖二十三、(e) **37** 未光解前之光譜 (a) **37** 利用氬氣作為介質，於 10 K 下以 250 nm 光解 6-10 分鐘後測得的光譜減去未光解前 (圖 e) 所得之差式光譜；(b) 吡咯自由基 (pyrrolyl radical) **109**、(c) 對-甲苯基自由基 (*p*-tolyl radical) **110**、以及 (d) 對甲苯磺醯基自由基 **29** 之吸收光譜則是以 B3LYP/6-31G(d) 的計算方式所模擬出。^{38b}

1.2.5 X-ray 單晶繞射實驗^{39c}

在 30 K 下利用汞氙燈 (xenon arc lamp) 直接對 **73** 的單晶進行光解，以 X 光繞射的技術進行結構的解析，結果如表三所示。

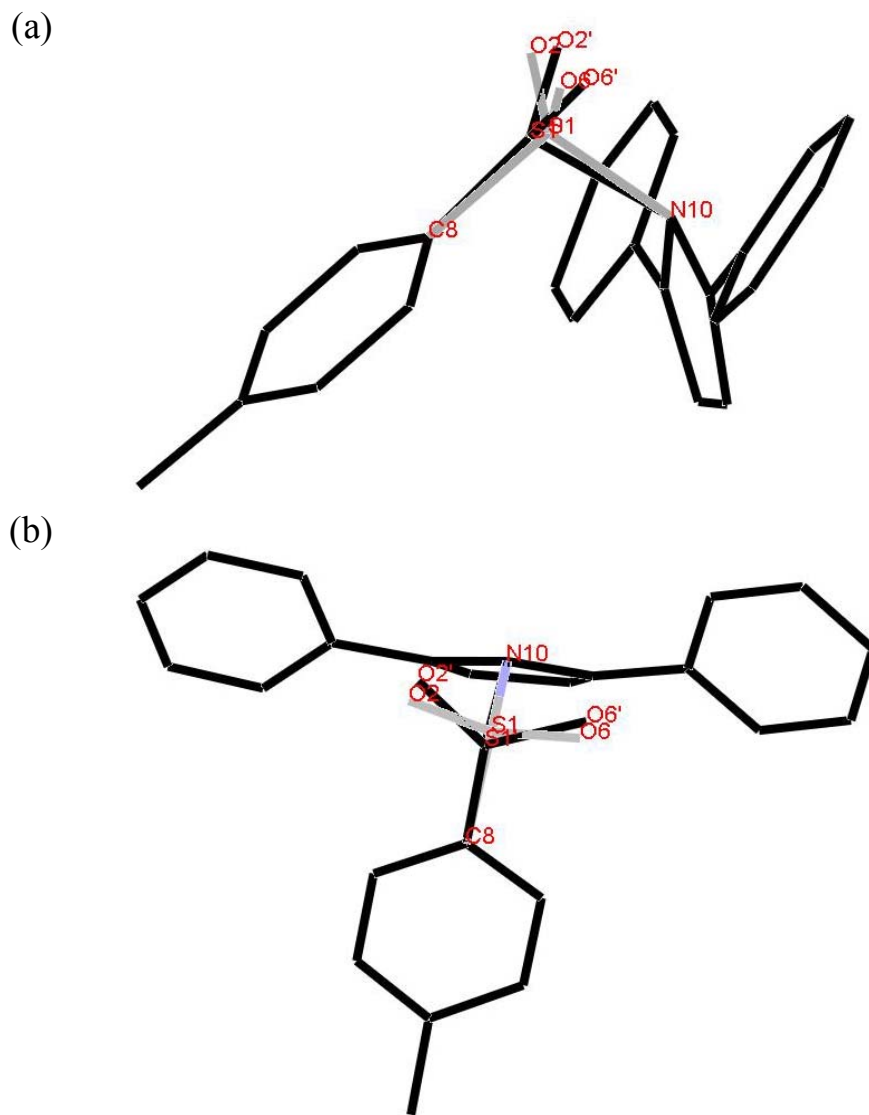
表三、**73** 與其在 30 K 下光解所產生的自由基對 **95** 其單晶結構解析。^{39c}

	Bond distance (Å)		Bond angle	
Before irradi. (81%), 73	S1-C8	1.77	∠N10-S1-O2	108.0
	S1-N10	1.69	∠O2-S1-O6	120.6
	S1-O6	1.43	∠O6-S1-C8	108.3
	S1-O2	1.44	∠N10-S1-O6	107.6
			∠O2-S1-C8	107.7
After irradi. (19%), 95			∠N10-S1-C8	103.4
	S1'-C8	1.59	∠N10-S1'-O2'	92.6
	S1'-N10	1.83	∠O2'-S1'-O6'	105.1
	S1'-O6'	1.62	∠O6'-S1'-C8	120.9
	S1'-O2'	1.48	∠N10-S1'-O6'	90.3
		∠O2'-S1'-C8	129.7	
		∠N10-S1'-C8	105.4	

由實驗結果可以發現，以氮-對甲苯磺醯基-2,5-雙苯基吡咯 **73** 結構中的硫為中心，硫和所鍵結的兩個氧原子 (O2, O6) 與對甲苯和吡咯形成了四面體的結構 (tetrahedron)，使得吡咯上 2,5-位置的苯環和磺醯基上的甲基苯基團有著類似“船錨”的結構，如圖二十四所示。但在經過光解之後，硫和氧的距離從 S1-N10 = 1.69 Å 增加了約 0.14 Å，轉變為 1.83 Å；並且由原先的 ∠N10-S1-O2 = 108.0° 與 ∠N10-S1-O6 = 107.6°，變成了 ∠N10-S1'-O2' = 92.6° 與 ∠N10-S1'-O6' = 90.3°，即兩個氧原子在光解後都

往吡咯的方向位移導致鍵角壓縮。利用劍橋結構數據庫 (Cambridge structure databank) 搜尋的結果顯示，截至 2006 年為止，以共價鍵鍵結的氮-硫鍵結最長的為 1.69 Å，最大的 $\angle\text{N-S-O}$ 為 101.8° 。雖然由 EPR 實驗 (5.3 Å, 4 K, MTHF matrix) 和理論計算 (3.8 Å) 所得到氮和硫間鍵結斷裂形成自由基對後兩自由基之間的距離，與利用 X 光繞射的技術實驗所得光解後氮和硫之間的距離有所差異，但由此 X 光繞射的實驗可以得知，**73** 光解後所產生的自由基對 **95**，或是 **73** 在光解後氮和硫之間鍵結未真正斷裂而造成的 distortion 分佈約佔 19%，其餘的 81% 為未光解的 **73**，證明 **73** 之氮與對甲苯磺醯基間的鍵結較弱，在 30 K 下以汞氬燈光解的過程中會使此鍵結產生改變。





圖二十四、(a) 藉由 X 光繞射的技術所得的 **73** (灰色線) 和其光解後所產生的自由基對 **95** (黑色線) 其側面與 (b) 俯視之單晶結構疊圖。^{39c}

1.3 結論

1. 經過控制實驗化合物 **37**、**58** 與 **72-75** 的自由基捕捉實驗、光解後產物分析、低溫和變溫的 EPR 實驗、在不同低溫介質或是變換溫度時的 D' 值的改變，與理論計算的輔助以及 X 光繞射技術直接偵測到自由基對或是由 **73** 在光解後造成的 distortion 之證據，證實了本實驗室之 sultine 分子 **24** 及其衍生物，在光解時將會造成氮-對甲苯磺醯基的斷裂，形成參重態自由基對而非參重態雙自由基。此結果與 **12** 低溫光解產生的 EPR 訊號以及特性極為類似，獲得 Berson 教授之自旋異構物無法進行系間轉換的解答。
2. 氮-對甲苯磺醯基-鄰-二胺苯 **89** 與氮-對甲苯磺醯基吡咯烷 **74b** 亦可得到參重態自由基對 **102** 和 **103** 的光譜，說明了並非一定得在含氮芳香性雜環氮上具有對甲苯磺醯基取代時，才容易造成氮硫鍵的光解形成自由基對。
3. 在變溫或是更換低溫介質的 EPR 實驗可以得知，吡咯環上氮取代的磺醯基基團大小，或是吡咯環上 3.4-位置的取代基，可以藉由立體的效應阻礙重排或是重新結合的發生機率，來穩定所產生的自由基對。而當吡咯環上的 2.5-位置具有苯基取代時，除了可以提供立體屏障外，更可以藉由共振達到穩定自由基對的目的。因此具有適當基團存在的氮-磺醯基取代之吡咯衍生物，例如 sultine **24** 以及其熱裂解後的環化產物

58，在光解後所產生的自由基對，可以在 77 K 的低溫介質中經過 10 小時以上仍能在電子順磁共振光譜上獲得訊號。

4. 自由基對 93-97 以 MTHF 為介質時，在 4-77 K 的溫度範圍中，將會有約 11-19 G (即 $\Delta D' = 1.14-1.37 \text{ \AA}$) 的相對移動；並且在黏度較大環境中，自由基對會有相對於在 MTHF 中較小的移動距離。而循環變溫的 EPR 實驗顯示了雖然降低溫度有助於訊號的觀測，但自由基對的訊號強度與溫度之間的關係並未依循 Curie Law；因此 Curie Law 並不適用在會發生重組、再結合與容易發生其他反應的自由基對上。
5. 除了結構本身的影響，高黏滯性及堅固的環境將限制自由基對間的相對移動，繼而影響了兩自由基之間在空間上的交互作用強弱；因此，在晶格的緊密排列的狀態下所形成的自由基對行為將會趨向於單自由基。

第二章

芳香環駢 Δ^2 -1,2,3-三唑啉衍生物之光化學反應研究

(Photochemistry of Heteroaromatic Fused

Δ^2 -1,2,3-Triazoline Derivatives)

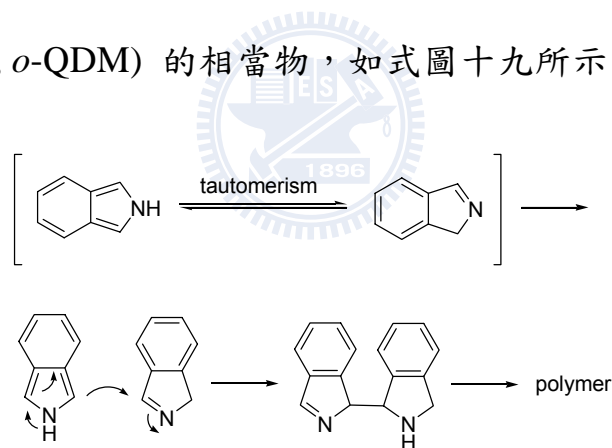
第二章

芳香環駢 Δ^2 -1,2,3-三唑啉衍生物之光化學反應研究

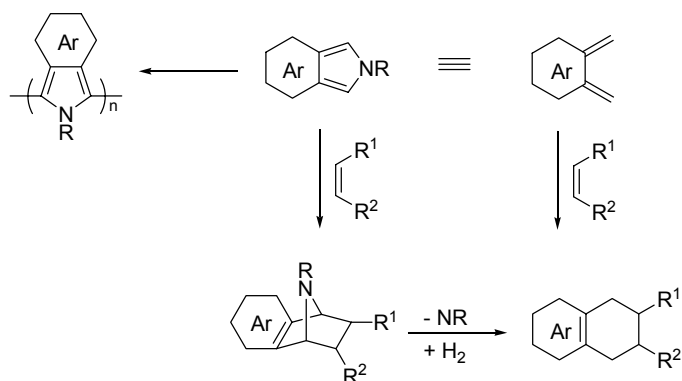
2.1 緒論

2.1.1 與研究相關之文獻介紹

異吲哚 (isoindole)³⁹ 以及異-芳香性雜環駢吡咯 (iso-condensed heteroaromatic pyrrole)⁴⁰ 因為具有高度活性，除了會如式圖十八所示有互變異構現象 (tautomerism) 外，亦能做為雙烯與親二烯體化合物進行 Diels-Alder 環化加成反應並脫去氮架橋，可視為是鄰-醌二烯 (*o*-quinodimethane, *o*-QDM) 的相當物，如式圖十九所示。



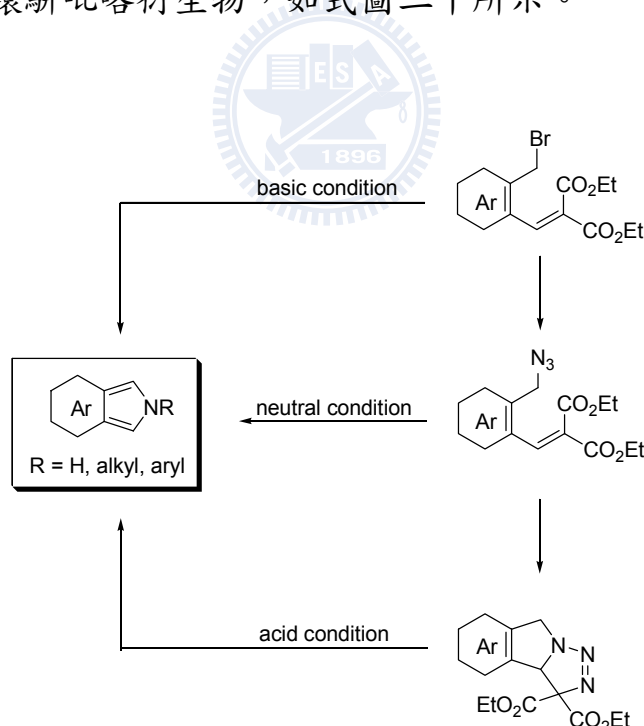
式圖十八、異吲哚之互變異構現象。^{40a}



式圖十九、芳香環駢吡咯與鄰-醌二烯和親二烯體化合物環化加成反應。^{40b}

在現今，由此類異吡啶衍生物為架構所發展出的化合物已被廣泛應用於導電高分子、有機發光二極體、有機場效應晶體、金屬離子的篩選感應器、與生物化學等的研究上。⁴¹

由於高活性的異吡啶與異-芳香性雜環吡咯，在酸性條件下極不穩定，容易聚合成高分子，在早期此系統的合成研究，具有相當的困難度與挑戰性。沙晉康教授便曾致力投注於此項研究，發展出利用具有芳香環之溴化物、芳香環之疊氮化物 (azide)、與芳香環駢三唑啉 (aromatic fused triazoline) 等三種前驅物，分別在鹼性、中性、與酸性條件中，有效率的合成出一系列芳香環駢吡咯衍生物，如式圖二十所示。^{40, 42}

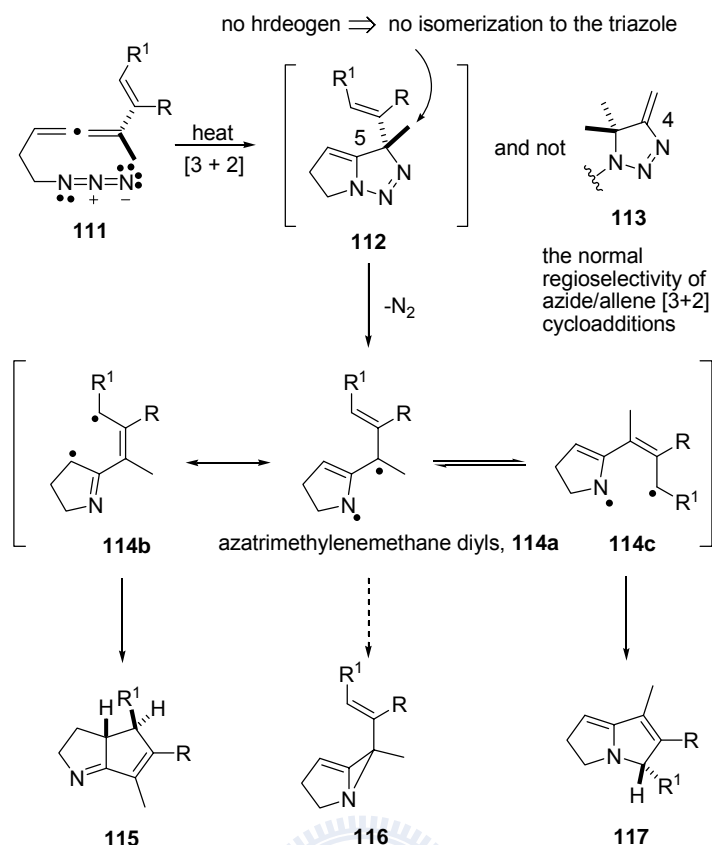


式圖二十、沙晉康教授所發展出合成芳香環駢吡咯的三種方法。^{40b}

另外，1,3-偶極環化加成反應，為一個很重要且有效可合成含有氮原子之五員雜環的反應之一。若將含芳香環結構的疊氮化合物與烯類進行分子內的 1,3-偶極環化加成反應，可形成芳香環駢三唑啉衍生物。⁴³ 芳香環駢三唑啉在經過加熱裂解時，會形成氮丙啶 (aziridine) 中間體並伴隨氮氣的脫去，可作為合成生物鹼等天然物的方法。⁴⁴

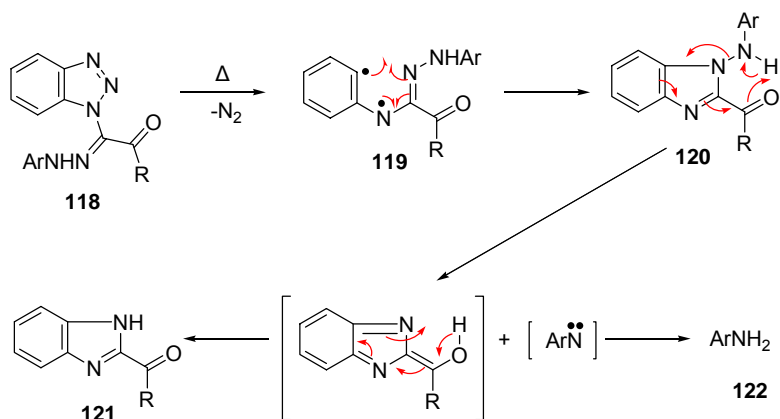
然而雖然已有幾篇文章探討 Δ^2 -1,2,3-三唑啉藉由加熱而脫去氮氣的機制，但目前有 Δ^2 -1,2,3-三唑啉熱烈解脫去氮氣時會以均勻性的斷裂 (homolytic cleavage)，產生雙自由基中間體，^{45, 47, 55-56} 或是將以非均勻性斷裂 (heterolytic cleavage) 的方式脫去氮氣，產生兩性離子物種 (zwitterionic species) 此兩種說法，且截至目前為止仍未有定論。⁴⁸⁻⁵⁶

Feldman⁴⁵ 等人利用直接將化合物 **111** 加熱，可以得到化合物 **115** 與 **117**。Feldman 以密度泛函理論計算 (density functional theory calculation) 輔助，推測疊氮化合物 **111** 會進行具有立體選擇性之分子內環化反應得到三唑啉 **112**；由於 **112** 不穩定，會以均勻性的斷裂方式脫去氮氣，形成類似 TMM^{3c, 46} 雙自由基的 azatrimethylenemethane (ATMM) diyls **114a**，如式圖二十一所示。雙自由基 **114a** 可共振成為 **114b** 的形式，因此可以得到化合物 **115**，但因為形成 **116** 所需跨越的能量障礙較高，所以實驗結果並沒有得到化合物 **116**。另一方面，**114a** 也可以利用重排的方式形成雙自由基 **114c**，再反應成 **117**。



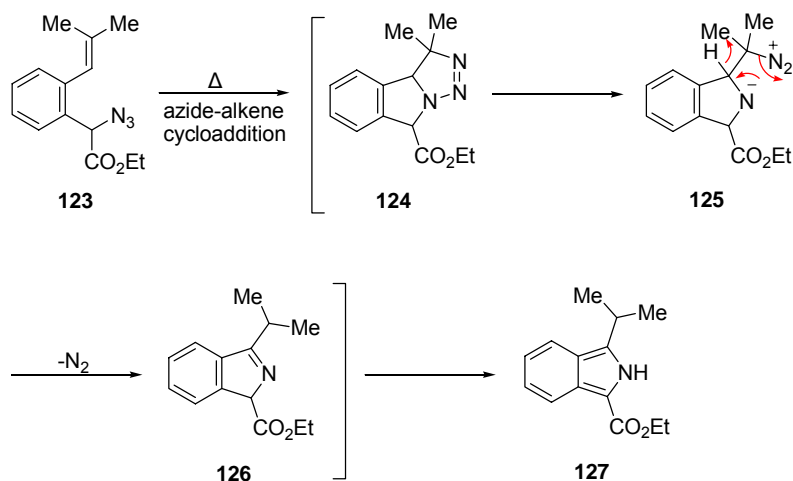
式圖二十一、112 熱裂解脫去氮氣後，可能產生的雙自由基反應途徑。^{45a}

Al-Awadi 則是在 420–530 K 的溫度範圍，將苯駢三氮唑 **118** 在氣態下裂解，利用速率係數 (rate coefficient) 對溫度之倒數作圖所求得之線性的阿瑞尼斯圖 (Arrhenius Plot)，認為化合物 **118** 裂解的過程為一級的動力學反應，並會經由 1,3-雙自由基的中間體 **119**，後續反應產生苯駢咪唑 **121** 和苯胺 **122**，如式圖二十二所示。⁴⁷



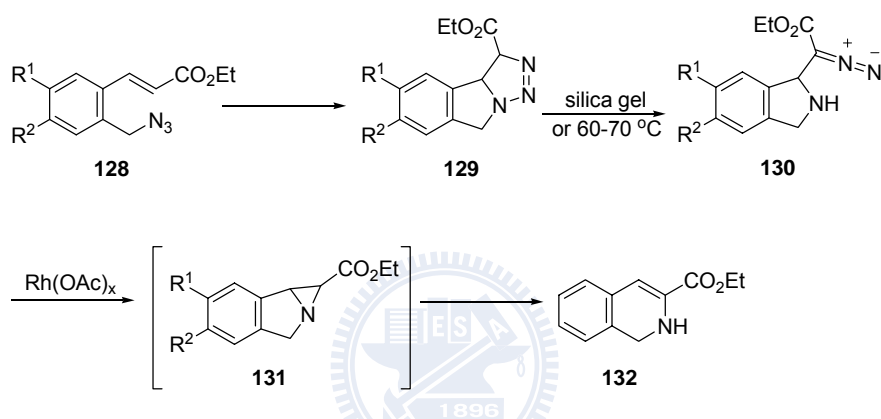
式圖二十二、苯駢三氮唑 **118** 在氣態熱裂解後，產生 **121** 和 **122** 的可能機制。⁴⁷

Chiba 則利用一系列配置成濃度 0.1 M 之不同取代的化合物 **123**，在 100 °C 的甲苯或是 *N,N*-二甲基甲醯胺中，以分子內 1,3-偶極環化反應合成中間體 Δ^2 -1,2,3-三唑啉 **124**，隨即脫去氮氣，用來合成一系列的異吲哚衍生物 **127**，如式圖二十三所示。⁴⁸

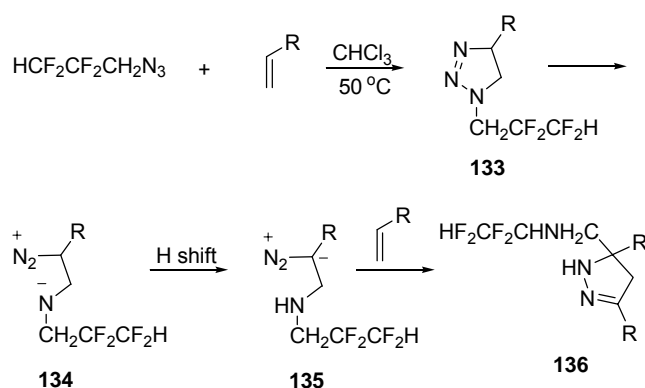


式圖二十三、疊氮 **123** 在利用加熱進行環化反應後，經由兩性離子物種 **125** 脫去氮氣生成異吲哚衍生物 **127** 可能的機制。⁴⁸

Chiba 認為三唑啉 **124** 在此加熱過程為會造成非均勻性斷裂而產生 **125** 再脫去氮氣，和文獻發表的用來合成 1,2-二氫化異喹啉 (1,2-dihydroisoquinoline) **132**，^{49a} 或是以疊氮-烯酮進行 1,3-偶極環化加成，針對三唑啉重排反應中間體探討的文章有相同的見解，^{49b-c} 認為會牽涉到兩性離子物種的生成，如式圖二十四所示。



式圖二十四、三唑啉 **129** 藉由兩性離子物種脫去氮氣的機制而形成異喹啉衍生物 **132**。^{49a, d}



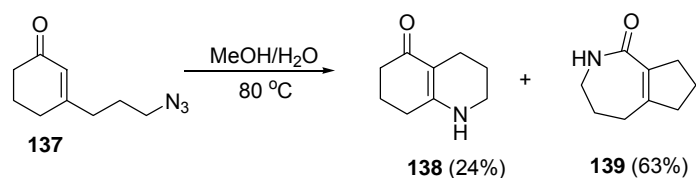
式圖二十五、推測含氟取代的疊氮化合物和過量缺電子的烯類反應，形成吡唑啉 **136** 可能的機制。⁵⁰

Wu 和 Tian 的工作團隊以一系列氟取代的疊氮化合物和過當量具有缺電子基團取代的烯類在不同溫度的溶劑下反應，可得到不同比例的三唑啉 **133** 和吡唑啉 (pyrazoline) **136**。Wu 和 Tian 提出當第一當量的烯類加形成三唑啉 **133** 後，**133** 會經過兩性離子物種中間體 **134** 或是 **135** 的反應機制，再與另一當量的烯類反應而得到 **136**，如式圖二十五所示。⁵⁰

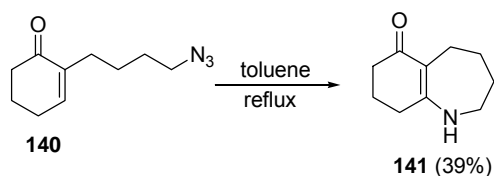
除此之外，Smith⁵¹ 也在不同介電常數 (dielectric constant) 的溶劑下進行實驗，由產物的分佈推斷 Δ^2 -1,2,3-三唑啉熱裂解後將會產生兩性離子物種而非雙自由基。Wladkowsk 和 Michejda⁵² 的研究團隊與 Shea⁵³ 則是依照分別利用 ab initio 分子軌域理論計算 (ab initio molecular orbital calculations) 和分子力學計算 (Molecular mechanics calculations, MM-2) 的結果，支持著 Δ^2 -1,2,3-三唑啉在利用加熱的方式時，脫去氮氣的過程是經過非均勻性斷裂的論點。

而 Molander⁵⁵ 將一系列 0.1 M 的疊氮-烯酮衍生物在二甲苯下迴流反應，發現在紅外線光譜儀上原本在 2100 cm^{-1} 的疊氮吸收峰逐漸消失，在約 1620 cm^{-1} 發現瞬態的三唑啉的振動吸收，隨後在約 1660 cm^{-1} 發現醯胺基的伸縮共振逐漸生成。Molander 並將文獻曾經報導過的 **137**^{49b} 和 **140**^{49c} 在上述條件下反應並比較產物的異同 (見式圖二十六到二十八)，提出此類疊氮-烯酮 **144** 進行分子內環化反應後，可能形成雙自由基中間體 **146**，再藉由醯基自由基的移動形成化合物 **149** 的機制，或是進行非均勻

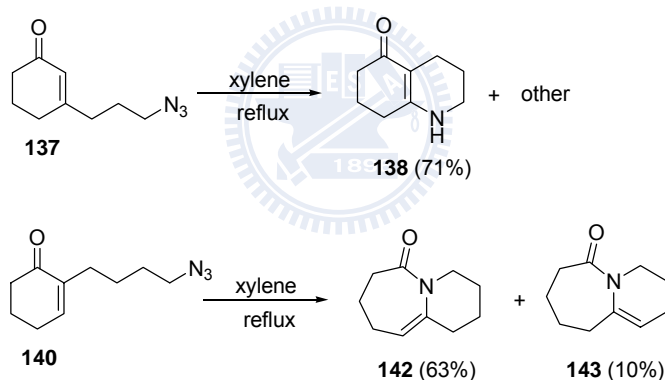
性斷裂後形成兩性離子物種 **147** 和 **148** 再脫去氮氣，如式圖二十九所示。



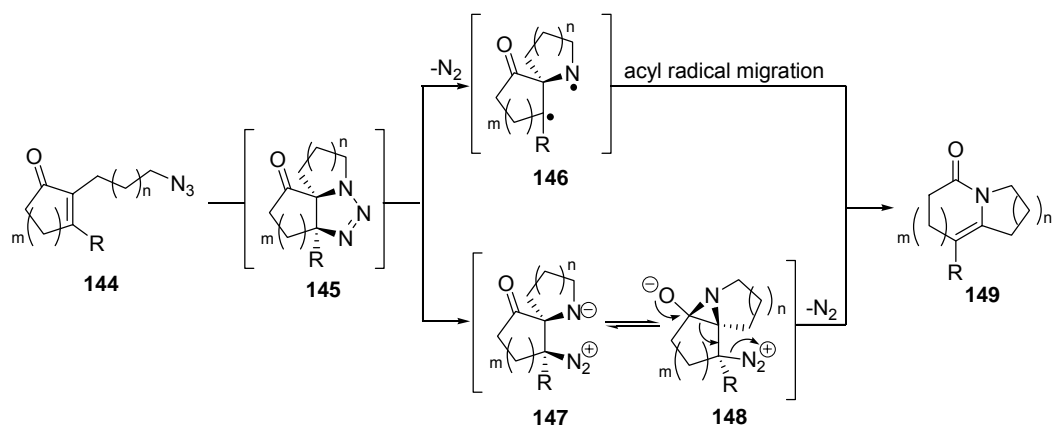
式圖二十六、疊氮-烯酮 **137** 在 80 °C 的甲醇與水中反應之產物分析。^{49b}



式圖二十七、疊氮-烯酮 **140** 在甲苯中迴流反應之產物分析。^{49c}

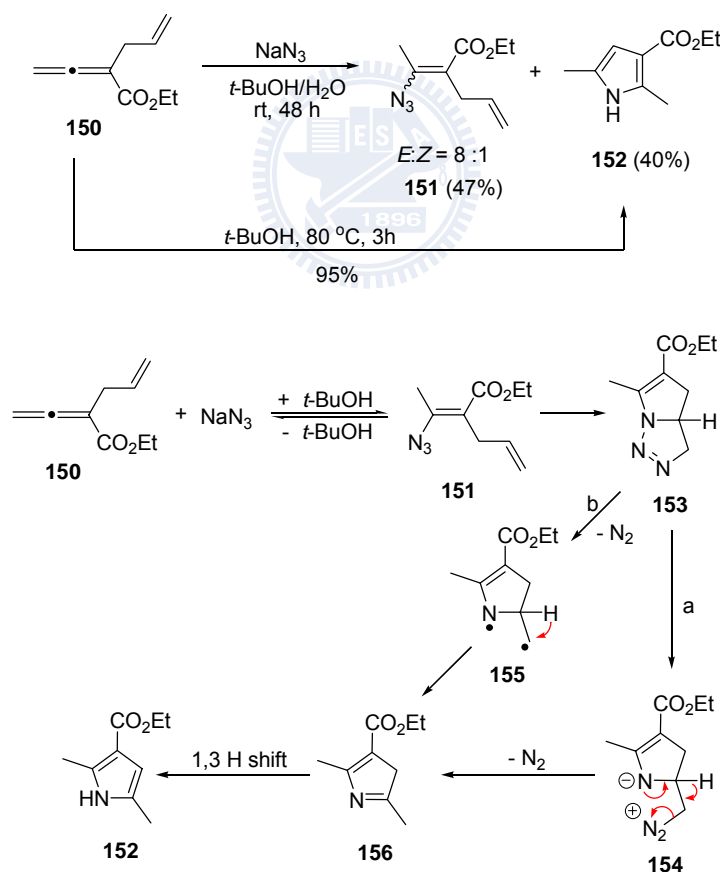


式圖二十八、疊氮-烯酮 **137** 和 **140** 在二甲苯中迴流反應之產物分析。⁵⁵



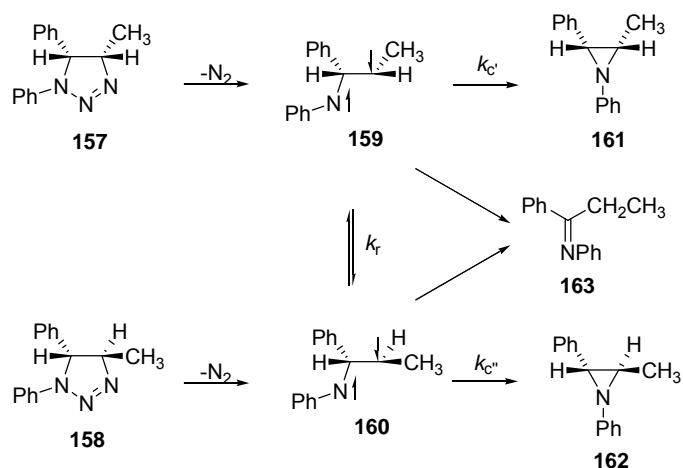
式圖二十九、疊氮-烯酮 **144** 在二甲苯中迴流得到 **149** 可能的機制。⁵⁵

Huang⁵⁶ 將丙二烯基酯 **150** 與疊氮化鈉在室溫下反應可得到乙烯基疊氮化合物 **151** 與吡咯 **152**；若是將反應溫度提高至 80 °C 則是得到高產率的 **152**。因此 Huang 推測此反應會先得到化合物 **151**，**151** 再進行分子內環化反應而產生三唑啉 **153**。然而在高於室溫的反應條件下便足以使 **153** 經由非均勻性或是均勻性斷裂的方式導致氮氣脫去，導致可分離到化合物 **152**，如式圖三十所示，Huang 認為若將反應控制得當，可做為用來合成吡咯衍生物的方法。



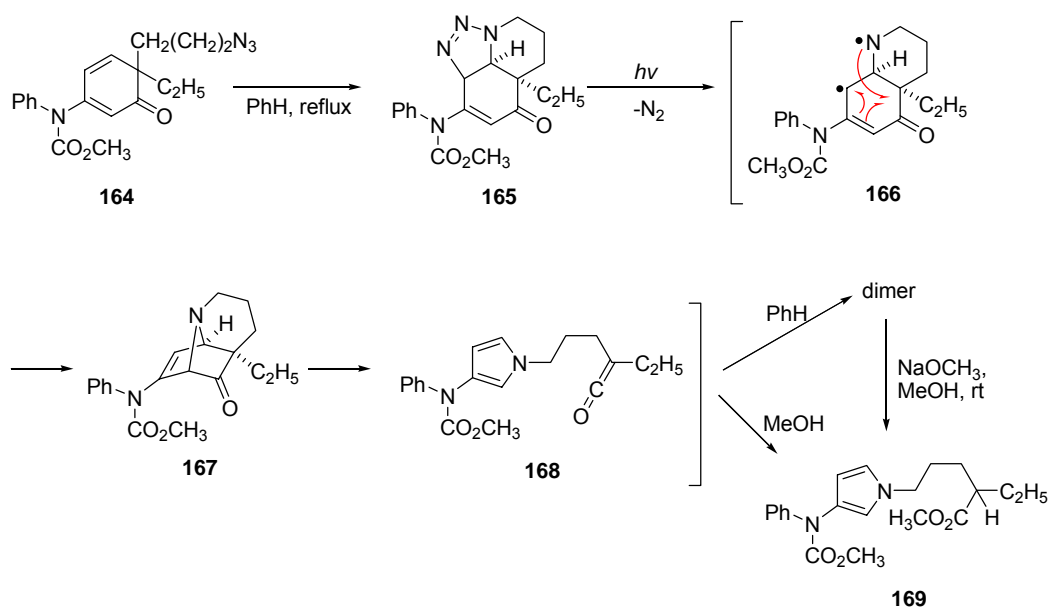
式圖三十、由丙二烯基酯 **150** 與疊氮化鈉反應，合成吡咯衍生物 **152** 的可能機制。⁵⁶

與熱化學反應不同的是，至今 Δ^2 -1,2,3-三唑啉的光化學研究報告仍僅有少數。⁵⁷⁻⁶¹ 例如在 1968 年，Scheiner⁵⁷ 分別將具有不同立體化學的三唑啉 **157** 和 **158** 進行一連串的光解實驗，均可以得到氮丙啶 **161**、**162**，以及亞胺 **163**，並且個別的光解產物其產率分佈不受溫度與反應濃度影響。Scheiner 進一步在環己烷、鄰-二氯苯、乙腈溶劑下，將 **157** 和 **158** 分別以除氧狀態或是加入氧氣與 1,3-戊二烯 (1,3-pentadiene, piperylene) 做為激發參重態淬滅體 (triplet excited state quencher) 進行光解實驗，另一方面也加入二苯甲酮、苯乙酮和三苯胺等具有參重態傳遞能量的參重態敏化劑 (triplet sensitizer)，但是並沒有造成產物的產率分佈有太大的變化。因此，依照產物結構與光解實驗的結果，Scheiner 推測三唑啉 **157** 和 **158** 光解後將會脫去氮氣，形成具有短暫生命期的單重激發態 1,3-雙自由基中間體 **159** 和 **160**，如式圖三十一所示。單態 1,3-雙自由基 **159** 和 **160** 除了可以藉由氫原子的轉移而生成 **163**，也可以藉著鍵結的旋轉形成平衡狀態 (反應速率為 k_r)，或是個別重新結合 (反應速率為 k_c) 形成氮丙啶 **161**、**162** 而保留其立體化學。由於重新結合的反應速率 k_c 比平衡的速率 k_r 大，因此並未明顯表現在產物的產率變化量上。



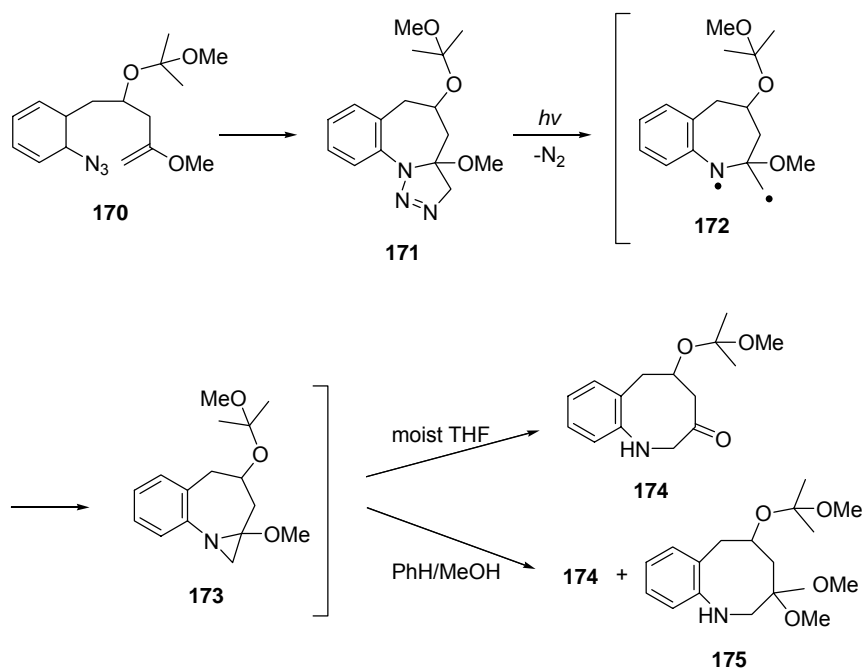
式圖三十一、三唑啉 **157** 和 **158** 進行光解產生 **161**、**162** 和 **163** 的可能機制。⁵⁷

Schultz⁵⁸ 利用化合物 **164** 在苯中迴流進行疊氮-烯烴環化加成反應，可以得到三唑啉 **165**。當 **165** 在甲醇溶劑下照光，會得到產率約 75% 的吡咯衍生物 **169**；如果將溶劑更換為非親核性的苯，則可以得到烯酮之二聚體。而此二聚體在甲醇鈉的存在下，在室溫的甲醇溶液中反應時，將可以再轉換成 **169**。因此，Schultz 推測三唑啉 **165** 在光解後，將藉由氮氣的脫去形成 1,3-雙自由基中間體 **166**，此中間體會重新結合成三環化合物 **167**，然後再進行 retro-Diels-Alder 形成烯酮 **168**，而 **168** 會與做為溶劑的甲醇反應，導致 **169** 的生成，如式圖三十二所示。



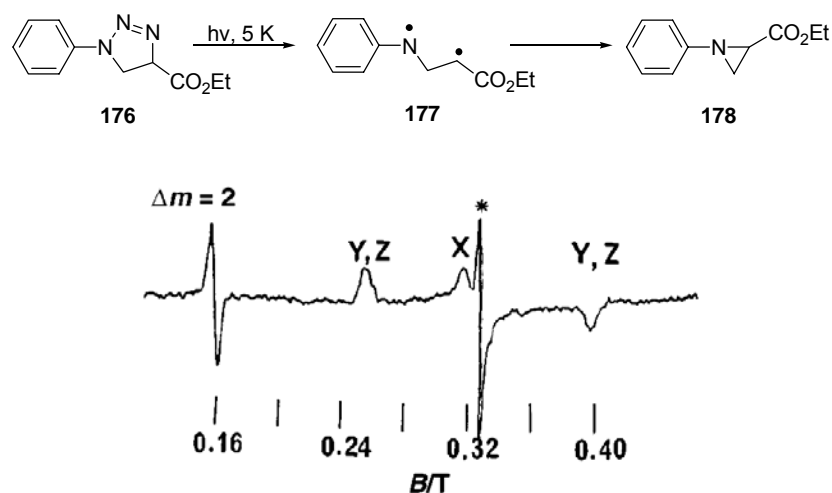
式圖三十二、三唑啉 165 在甲醇溶劑下進行光解產生 169 的可能機制⁵⁸

Ciufolini⁵⁹ 也利用化合物 170 環化加成所得之 *anti:syn* 為 7:1 的異構物 171，在未經過除水的四氫呋喃下，以碳酸鉀催化光解得到化合物 174；和在苯-甲醇的混溶劑中光解得到的化合物 174 與縮醛 175，推斷出 171 光解後會經過雙自由基中間體 172 並形成氮丙啶 173 的反應機制。爾後氮丙啶會被環境中所存在的水進行水解產生 174，或是可與甲醇反應生成 175，如式圖三十三所示。



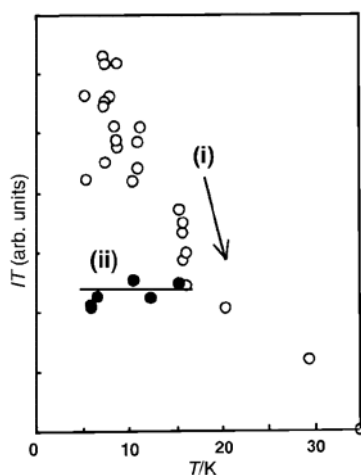
式圖三十三、三唑啉 **171** 在不同溶劑下光解的產物差異。⁵⁹

Tukada⁶⁰ 在 5 K 的極低溫下，以 1:1 體積比混合的氘化乙醇和氘化甲醇或是 2-甲基四氫呋喃做為介質，利用 330 nm 的高壓汞燈將三唑啉 **176** 光解，以 X-band 的電子順磁共振光譜儀進行偵測，可以成功的得到明顯是為參重態自由基特徵 $\Delta Ms = \pm 2$ 的躍遷之雙自由基 **177** 的共振訊號，如圖二十五所示；與由 UB3LYP/6-13G* 之密度泛函理論計算出的參重態能階比單重態能階的能量小了約 13 kJ/mol 結果相符。



圖二十五、三唑啉 **176** 以 330 nm 光解五分鐘，在氘化乙醇/氘化甲醇 (1:1) 為低溫介質，於 5 K 下所測得之 EPR 光譜圖；* 代表單自由基雜質。⁶⁰

Tukada 由零場分裂參數其 $D' = 0.0672 \text{ cm}^{-1}$ 與 $E' = 0.0224 \text{ cm}^{-1}$ ，可知此 1,3-雙自由基間的平均距離約為 3.4 \AA 。若是由 5 K 昇溫至 50 K 後再降回至 5 K，EPR 訊號並沒有辦法回復至原先的強度，如圖二十六所示。另一方面，在昇溫的過程中，其 $\Delta Ms = \pm 2$ 的訊號強度對溫度之倒數所求得的 Curie's plot 並非直線 (圖二十六，(i))，但在降溫過程的 Curie's plot 是為直線 (圖二十六，(ii))，因此 **177** 為參重態為基態之雙自由基 (triplet ground state)。Tukada 也推測在昇溫過程中將會與在室溫光解過程相同產生化合物 **178**，使得參重態雙自由基 **177** 的訊號強度減弱；而且 $\Delta Ms = \pm 1$ 區域的訊號中心強度不變也沒有新訊號的生成，排除由低溫介質中吸收氫原子，產生其他反應的可能。

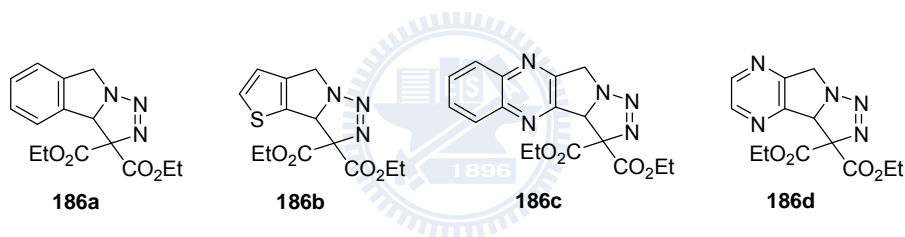


圖二十六、三唑啉 **176** 以 330 nm 光解五分鐘，在氘化乙醇/氘化甲醇 (1:1) 為低溫介質由 5 K 昇溫至 50 K 再降回 5K 所求得之 Curie's plot；(i) 代表由 5 K 昇溫至 35 K，(ii) 代表由 18 K 降溫至 5 K。⁶⁰

但我們認為在 Tukada 的變溫 EPR 實驗中，極有可能在較低溫時所偵測到的其實是 1,5-雙自由基而非 1,3-雙自由基的訊號。當溫度較高時，因為此 1,5-雙自由基將脫去氘氣變成 1,3-雙自由基，並且此 1,3-雙自由基形成化合物 **178** 導致訊號強度有所耗損，此時再降回較低的溫度所測得的仍會 1,3-雙自由基的光譜，因此得到不同結果的 Curie's plot。

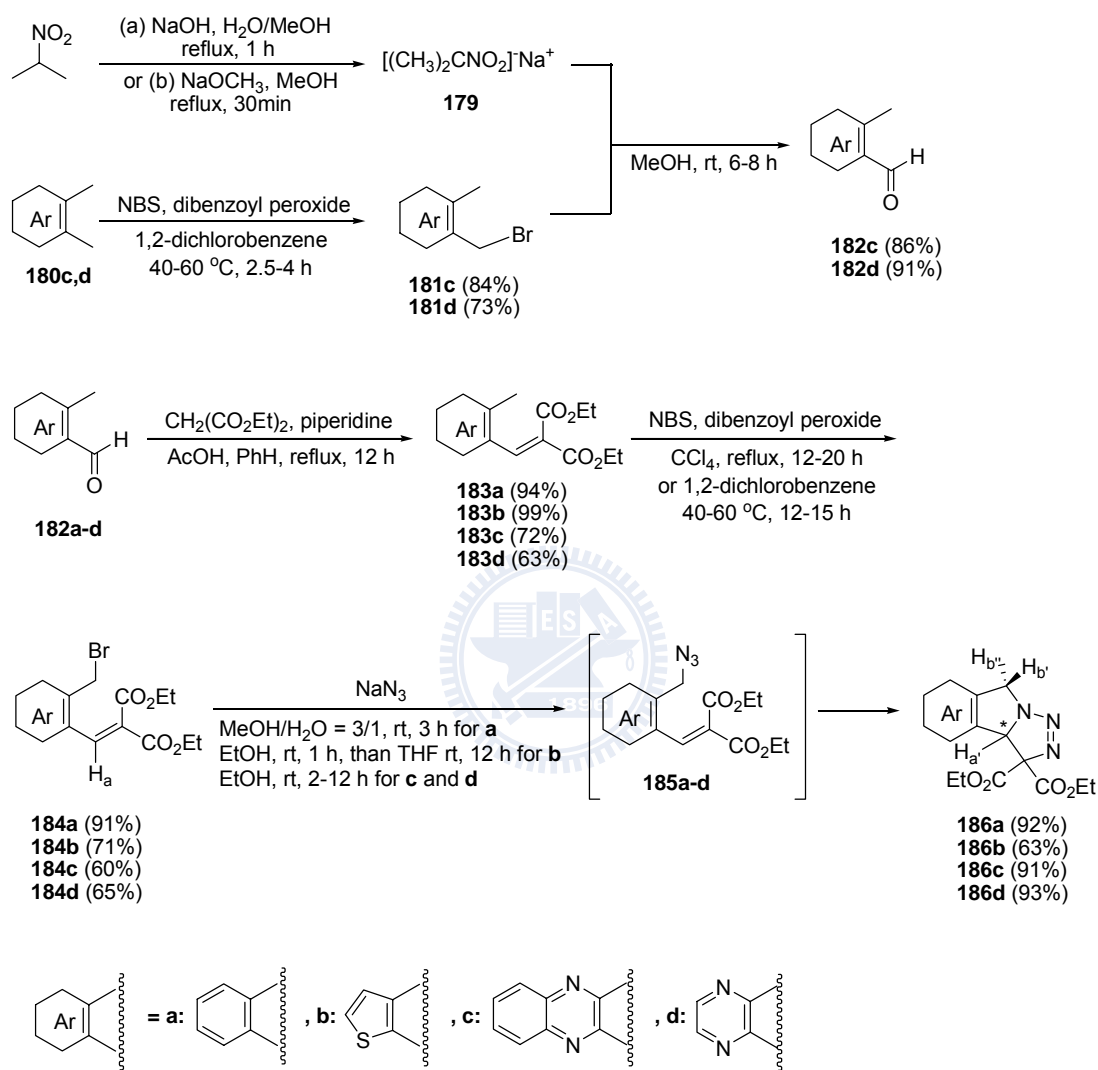
2.1.2 研究動機與目的

由於目前 Δ^2 -1,2,3-三唑啉光化學反應機制的報導仍僅有少數，也尚未被徹底研究，而藉由熱裂解脫去氮氣的機制也有產生雙自由基中間體或是兩性離子物種兩種爭議。在文獻研究中，曾經報導過高效率合成一系列芳香環駢 Δ^2 -1,2,3-三唑啉的方法，但是此系列芳香環駢 Δ^2 -1,2,3-三唑啉之光化學與熱化學目前還沒有被深入研究。因此在這個工作，我們將利用三唑啉**186**為主軸，探討這一類化合物的光化學反應，並嘗試捕捉反應過程的活性中間體，釐清此類化合物之光化學反應途徑與機制。



2.2 結果與討論

2.2.1 芳香環駢 Δ^2 -1,2,3-三唑啉 186 之合成



式圖三十四、芳香環駢 Δ^2 -1,2,3-三唑啉 186 之合成。

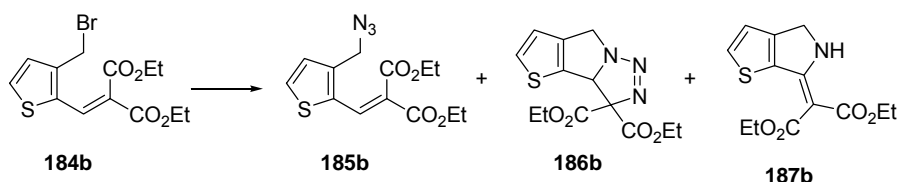
除了參考文獻方法合成苯駢三唑啉 **186a**⁶² 和噻吩 (thiophene) 駢三唑啉 **186b**^{42a,d}、喹喏啉 (quinoxaline) 駢三唑啉 **186c** 與吡嗪 (pyrazine) 駢三唑啉 **186d**^{40c}，在本研究中，也嘗試改變反應條件來合成標的化合物，

如式圖三十四所示。

首先以鄰-二氯苯替代不再進口的列管毒物四氯化碳，並在較溫和的溫度下，將化合物 **180c,d** 利用過氧化二苯甲醯 (dibenzoyl peroxide) 催化，以氯-溴代琥珀醯亞胺進行溴化反應可以成功的得到化合物 **181c,d**。⁶³ 由於 **180d** 不安定，若沒有即刻往下一步驟進行，需冷藏保存。將溴化物 **181c,d** 在甲醇中和硝基丙烷之鈉鹽反應，即可將溴化亞甲基氧化成甲醛官能基團。⁶⁴ 以喹啉 **181c** 為例，原本在 4.8 ppm 亞甲基的氫核磁共振光譜訊號消失，在約 10.3 ppm 出現醛類之氫的共振吸收，且在碳核磁共振光譜上 194 ppm 出現羰基的共振特徵，可證實 **182c** 的生成。利用可購得之 **182a,b** 與所合成之 **182c,d** 在哌啶 (piperidine) 和催化量冰醋酸作用下，與丙二酸二乙酯 (diethyl malonate) 進行可努夫拿哥縮合反應反應 (Knoevenagel condensation)，可合成出產率約 63-99% 的化合物 **183a-d**。將再一次進行溴化所得的溴化物 **184a-d**，在不同溶劑與反應條件下，利用疊氮化鈉可以將溴進行取代形成疊氮化物中間體 **185a-d**，隨後進行分子內的 1,3-偶極環化加成，便可成功的合成出芳香環駢 Δ^2 -1,2,3-三唑啉 **186a-d**，產率約 63-93%。原本為單峰在約 4.8 ppm 的喹啉溴化物 **184c** 之溴化亞甲基訊號，在與疊氮化鈉反應並進行環化後會消失，受到環境不同的影響，將會分裂成兩組雙峰 H_b 和 $H_{b'}$ ，分別出現在 4.9 ppm 與 5.6 ppm，且耦合常數為 17 Hz；另外溴化亞甲基的碳會從 30 ppm 往低磁場區

位移至 54 ppm。除此之外，**184c** 上烯類的 H_a 也會由原先的 8.1 ppm 消失，並在 5.9 ppm 有新的甲基 H_a 訊號生成；由高解析質譜亦證實了三唑啉 **186a-d** 的生成。比較特別的是，因為受到掌性中心 (chiral center) 的影響，會導致 **186c** 之酯類上的 $-OCH_2-$ 其氫核磁共振光譜吸收複雜，此現象同樣也可以在 **186a,b** 和 **186d** 上察覺。

然而由於文獻曾經嘗試多種條件來合成噻吩駢三唑啉 **186b**，如表四所示。^{42a} 本研究也嘗試更換在 50 °C 的甲醇溶劑下將 **184b** 與疊氮化鈉進行反應，結果和文獻報導相同，除了還有 **185b**、**186b** 外，尚有脫去氮氣的 **187b** 生成。因此為了較有效率的得到 **186b** 以供後續研究，目前所嘗試較佳化的條件為先合成出 **185b** 後隨即終結反應，再改用四氫呋喃 (tetrahydrofuran, THF) 為溶劑於室溫下進行分子內環化，可由原本文獻以 **184b** 做為起始物在乙醇中加入疊氮化鈉反應 72 小時所獲得產率 34% 的 **186b** 提升至 60%，並將時間縮短至 13 小時完成。但以此條件下仍會有部份的 **185b** 殘留和 **187b** 生成，因此造成三唑啉 **186b** 的產率比 **186a,c,d** 來得低；而中間體 **185a**、**185c** 和 **185d** 因為會快速進行分子內環化，無法成功分離。

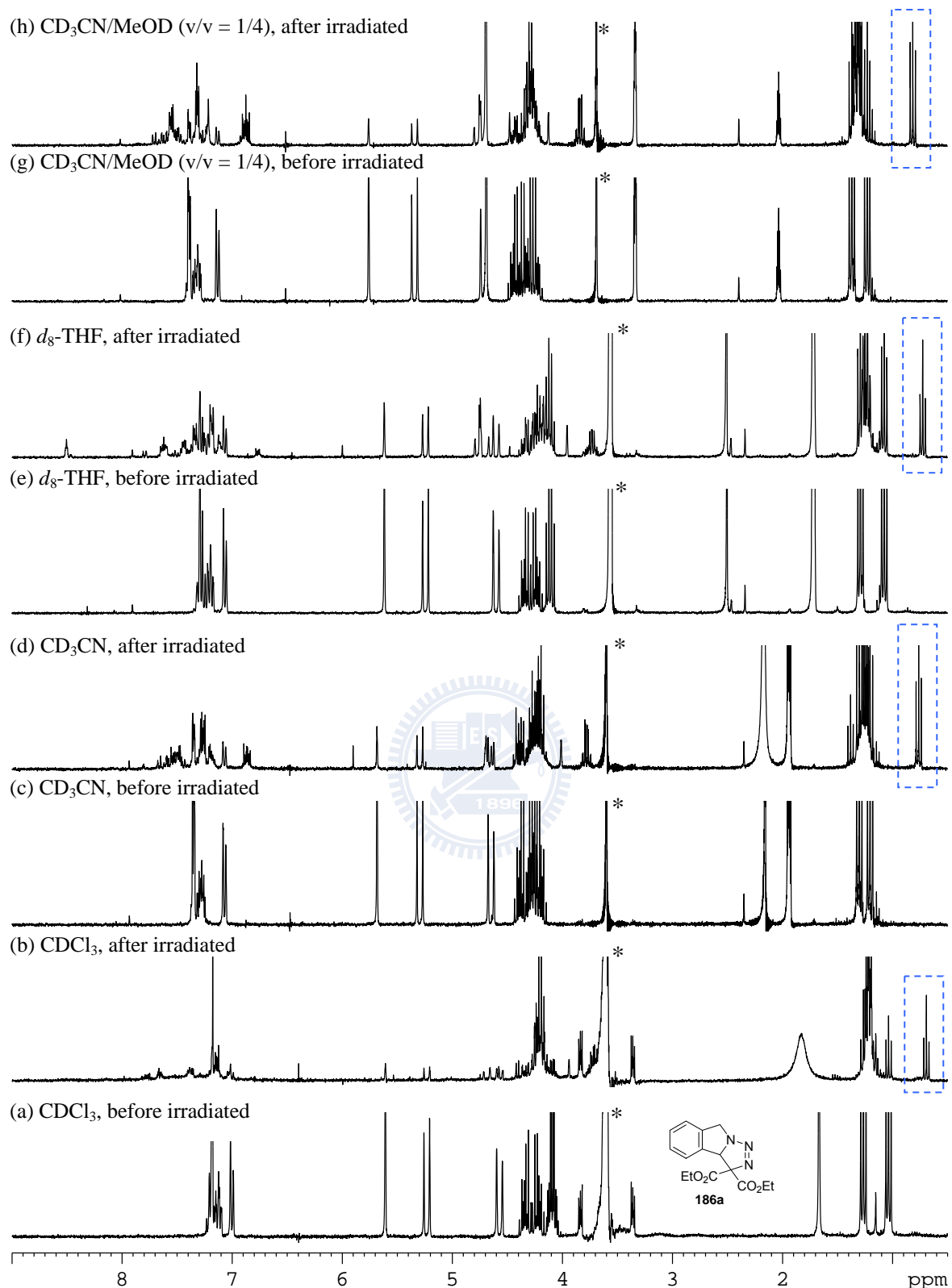


表四、反應溫度與時間和溶劑對三唑啉 **186b** 產率的影響。^{42a}

Reactant	Reaction condition			Yield (%)		
	Solvent	Temp (°C)	Time (h)	185b	186b	187b
184b + NaN ₃	EtOH	23	1	99	0	0
184b + NaN ₃	EtOH	33	3.5	92	4	0
184b + NaN ₃	EtOH	32	72	49	34	0
185b	PhH	reflux	3	57	9	16
185b	PhH	reflux	36	13	0	71

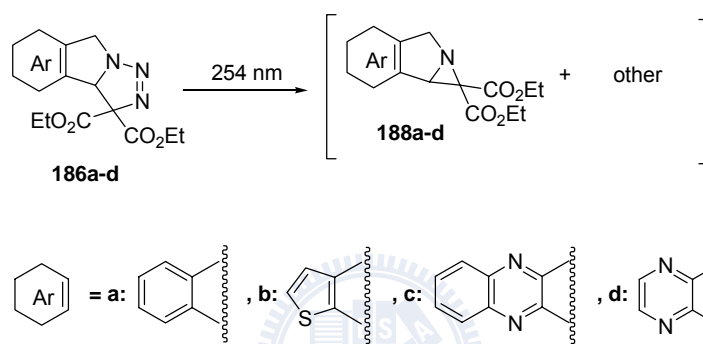
2.2.2 芳香環駢 Δ^2 -1,2,3-三唑啉 **186** 之光化學反應探討

三唑啉 **186a,c** 在乙腈中的最大吸收波長 λ_{\max} 分別為 249 nm ($\epsilon = 6.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 與 239 nm ($\epsilon = 2.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)。由於物質本身的特性、濃度、照光時間、溫度、選用的光解波長、光徑和溶劑等因素均會影響光化學反應；因此在本研究中將先以 3 mm 寬的圓管柱容器並進行除氧的動作，利用 254 nm 光解，以 1,4-二氧陸園 (1,4-dioxane) 做為內插標準品，在室溫的不同溶劑系統中進行氫核磁共振光譜的追蹤實驗，如圖二十七所示。



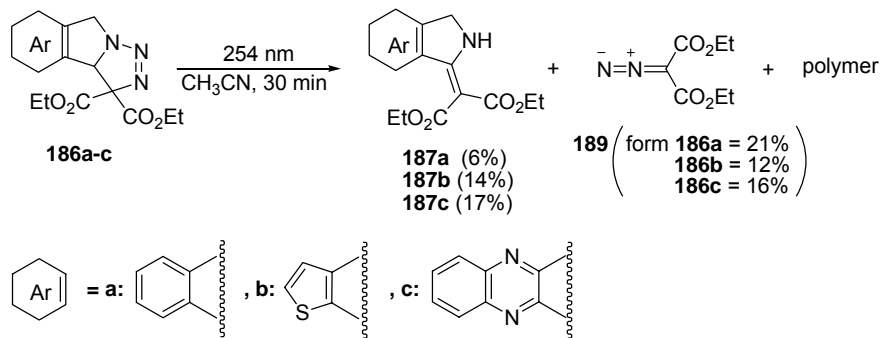
圖二十七、苯駢三唑啉 **186a** (0.025 M) 在不同溶劑下光解前，與利用 254 nm 光解十五分鐘後的氫核磁共振光譜；* 為內插標準品 1,4-二氧陸園的訊號。

由追蹤實驗可以發現，許多新生成的訊號與起始物夾雜在一起。但在此實驗的四種溶劑體系中，甚至包含在質子性的甲醇中，光解三分鐘後在約 0.6-0.7 ppm 即會產生一組參重峰，類似的情形也發生在 **188b-d** 的光解追蹤實驗中，藉由文獻收尋，^{57, 59, 60} 極有可能三唑啉在光解過程中會產生氮丙啶中間體，如式圖三十五所示，但此參重峰的來源目前尚無法確定。

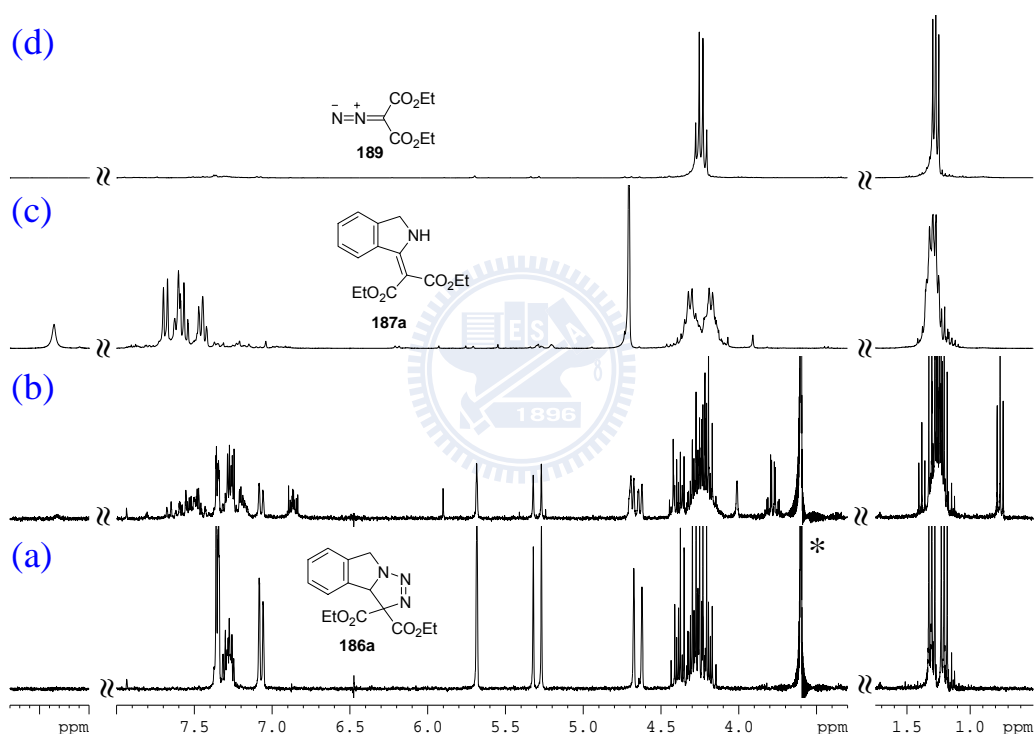


式圖三十五、芳香環駢三唑啉 **186** 光解後可能形成的氮丙啶中間體 **188**。

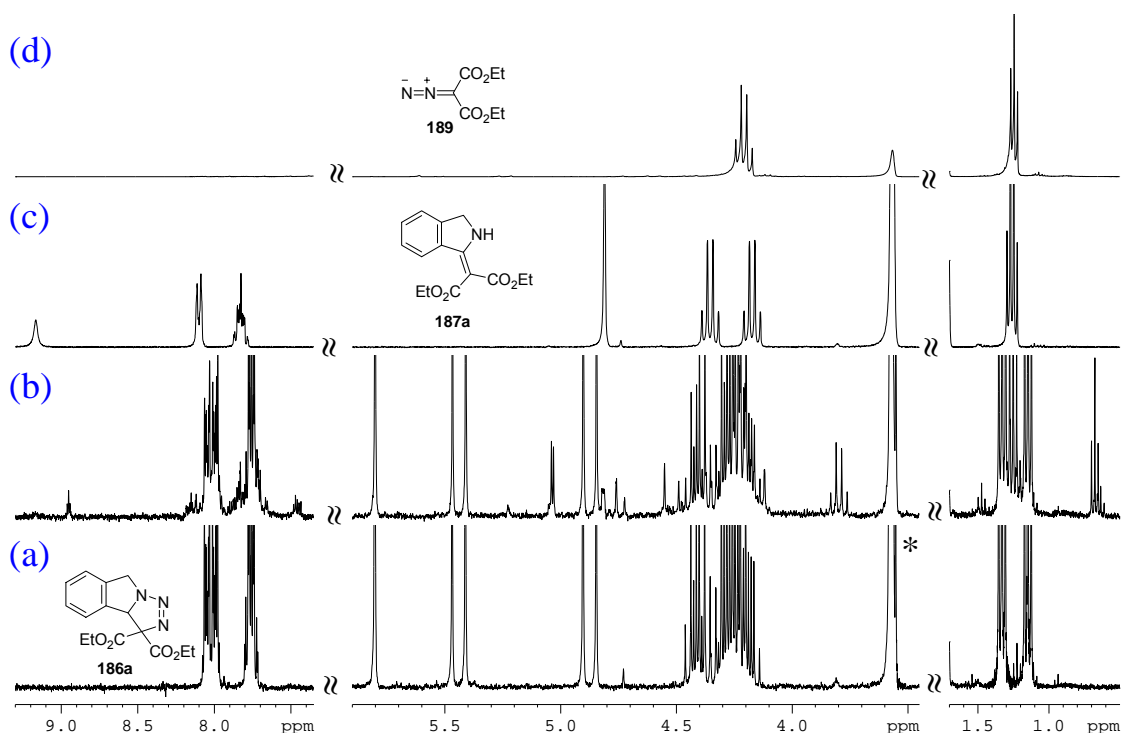
在實際進行分離時，可發現在氯仿溶劑下將會得到大量無法溶解的物質，推測可能由於氯仿偏酸性，將導致光解後的活性中間體進行聚合反應。⁴⁰ 然而所推測具有三環結構且有兩個拉電子之具有強環張力的氮丙啶中間體 **188**，在後續多次將 **186** 以相同條件光解，經過管柱層析時仍無法順利得到，卻可分離到脫去氮氣的化合物 **187a**⁶³、**187b**^{42a,b}、**187c** 和重氮丙二酸乙二酯 **189**⁶⁵，以及伴隨斷裂 **189** 後可能產生的芳香環駢吡咯所聚合而成的高分子，如式圖三十六所示。而 **187a-c** 在溶劑中尤其是含氯溶劑下不穩定，需去除溶劑並冷藏保存。



式圖三十六、芳香環駢三唑啉 **186** 於乙腈中，以 254 nm 光解之產物分析。

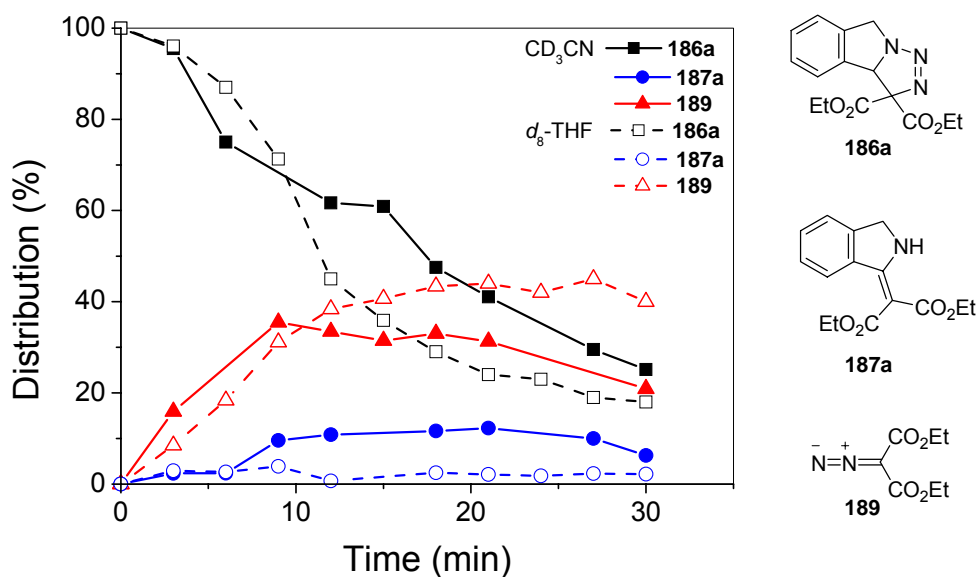


圖二十八、(a) **186a** (0.025 M, CD_3CN) 利用 254 nm 光解前之氫核磁共振光譜圖 (b) 光解十五分鐘後 (c) **187a** (CD_3CN) 與 (d) **189** (CD_3CN)；* 代表為內插標準品 1,4-二氧陸圓的訊號。



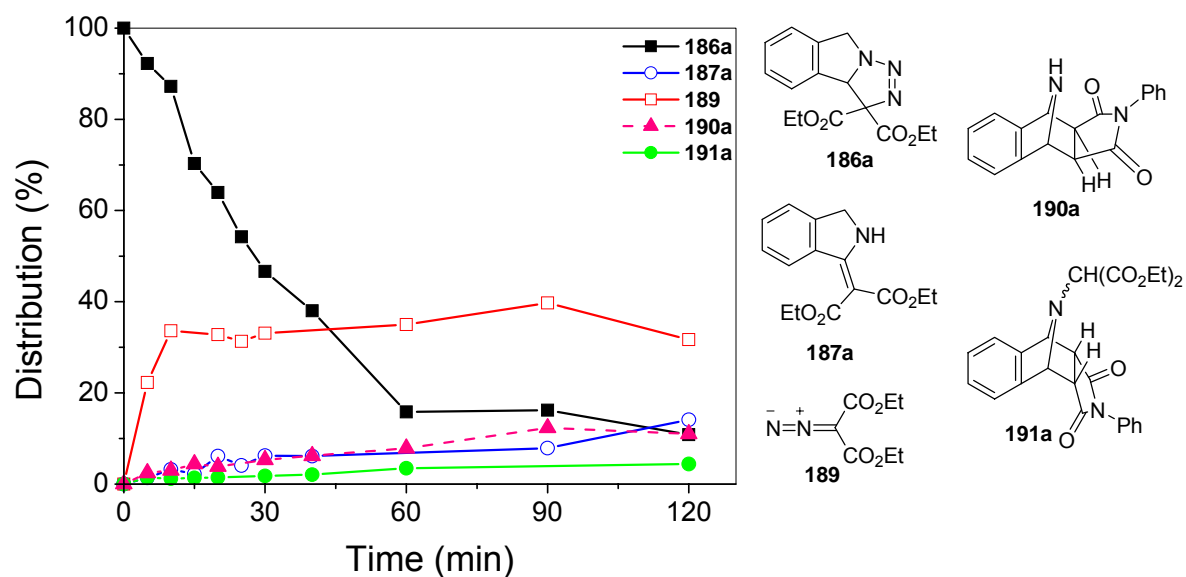
圖二十九、(a) **186a** (0.025 M, d_8 -THF) 利用 254 nm 光解前之氫核磁共振光譜圖 (b) 光解十五分鐘後 (c) **187a** (d_8 -THF) 與 (d) **189** (d_8 -THF)；* 代表為內插標準品 1,4-二氧陸園的訊號。

更進一步比對相同條件下，**186a** 在 CD_3CN 或是 d_8 -THF 中光解前後與產物 **187a** 和 **189** 的氫核磁共振光譜圖，證實此苯駢三唑啉 **186a** 確實會受到溶劑所影響其光化學反應，如圖二十八和圖二十九所示（其他關於 **186a-d** 的氫核磁共振光譜的追蹤實驗請詳見附圖 Figure S-65 至 Figure S-74）。另一 **186a** 會受溶劑影響其光解反應的證據，是由 HPLC 進行定性與定量的追蹤分析時，可明顯得知 **186a** 在 CD_3CN 或是 d_8 -THF 中光解的速率與產物分佈的不同，如圖三十所示，因此下列的實驗將主要在乙腈溶劑系統內進行探討。

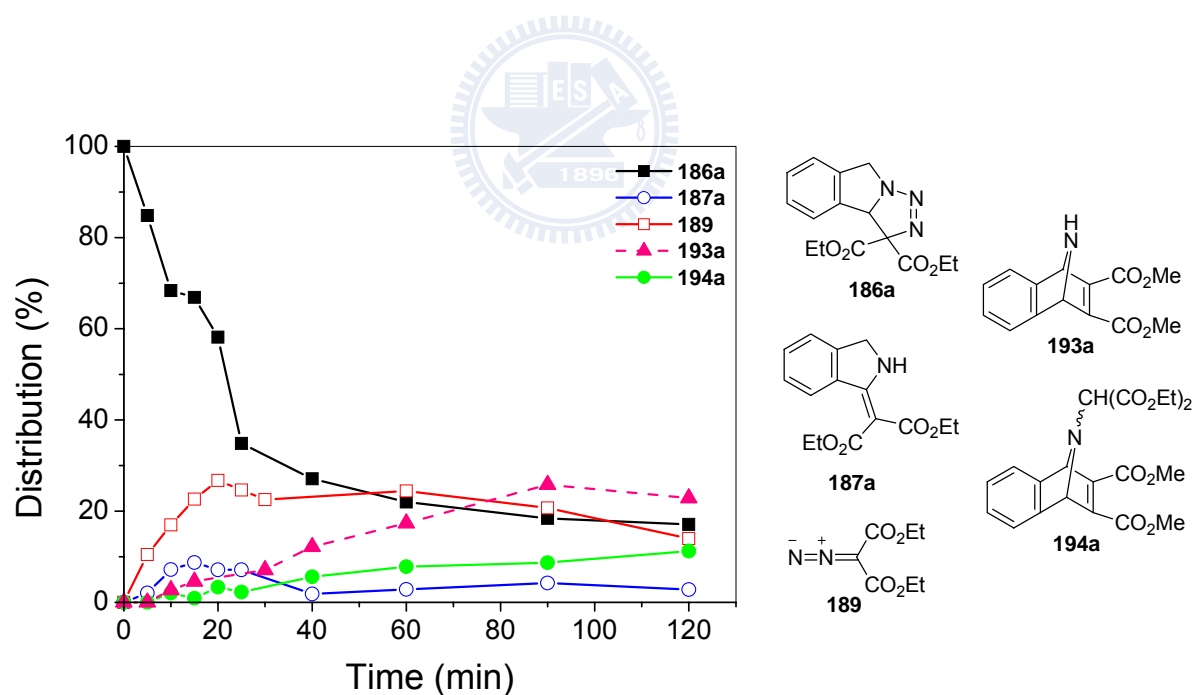


圖三十、苯駢三唑啉 **186a** (0.025 M) 利用 254 nm 光解，在室溫下不同溶劑中，經 HPLC 分析之產物與照光時間的關係圖。

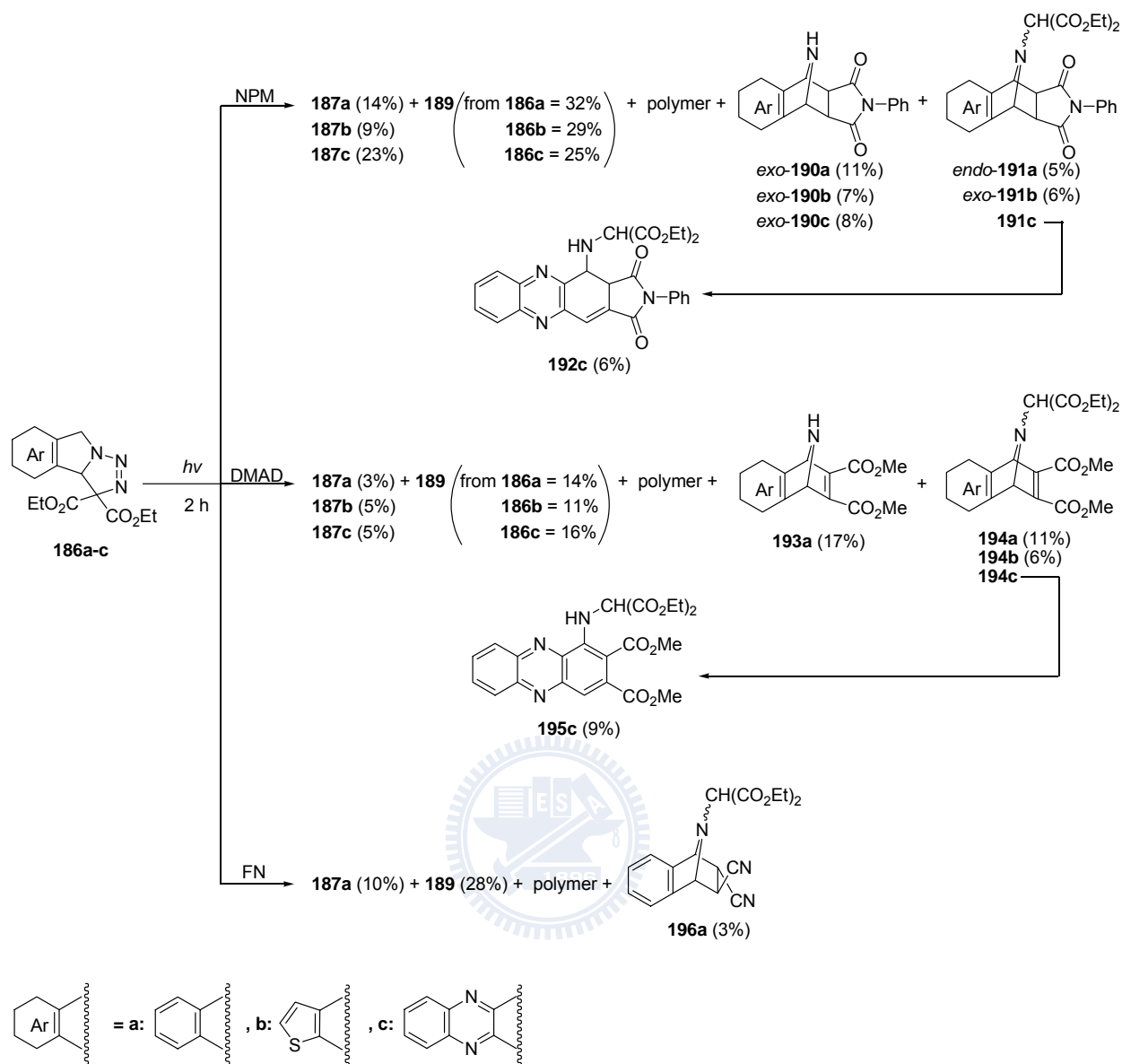
本研究曾嘗試加入十倍當量的 2-甲基-2-亞硝基丙烷 (2-methyl-2-nitrosopropane, MNP)、三丁基錫氫化物 (tributyltin hydride)，或是更改為在乙腈混合甲醇或丁醇的混溶劑 (v/v = 1/1-1/4) 進行實驗，來嘗試捕捉這些活性中間體，但效果不彰。由於實驗結果可分離到 **189**，推測必伴隨著芳香環駢吡咯的生成，因此，退而求其次加入親二烯體來進行實驗。將 **186a** 在乙腈溶劑下加入三當量的 NPM、丁炔二酸二甲酯 (dimethyl acetylenedicarboxylate, DMAD)，或是反丁烯二腈 (fumaronitrile, FN) 進行光解，利用 HPLC 分析之產物與照光時間的關係圖如圖三十一與圖三十二所示，而其光解兩小時後的產物分析結果如式圖三十七所示。



圖三十一、苯駢三唑啉 **186a** (0.025 M) 於乙腈中，加入三當量之 NPM，利用 254 nm 光解，經 HPLC 分析之產物與照光時間的關係圖。



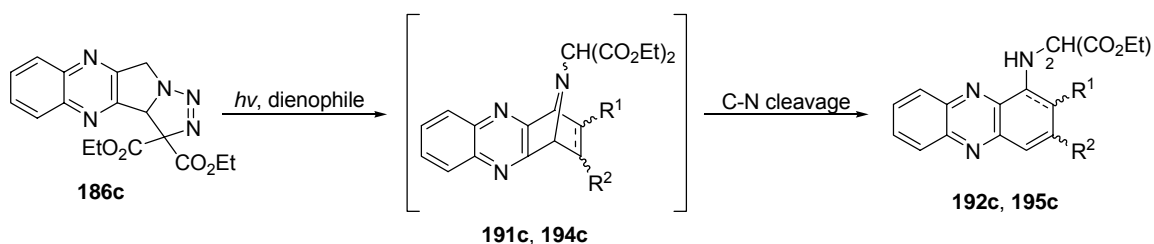
圖三十二、苯駢三唑啉 **186a** (0.025 M) 於乙腈中，加入三當量之 DMAD，利用 254 nm 光解，經 HPLC 分析之產物與照光時間的關係圖。



式圖三十七、芳香環駢三唑啉 **186a-c** 於乙腈中，加入三當量之親二烯體，以 254 nm 光解兩小時後之產物分析。

當 **186a** 光解後利用親二烯體 NPM 進行捕捉，不僅可以分離到脫去氮氣的化合物 **187a** (14%)、重氮丙二酸乙二酯 **189** (32%)、*exo-N-H* 環化加成產物 **190a**⁶⁶ (11%)、*endo-N-substituted* 環化加成產物 **191a** (5%)，與其他因反應的複雜性而未加以定性與定量之物質。在文獻的研究中曾以模型推測，當立體構型為 *exo-* 時，氮架橋之橋下的氫，因與和其相鄰的氫兩者間的角度約呈 90°，因此不會有耦合的現象；而 *endo-* 其氮架橋之橋下的氫和與其相鄰的氫兩者間的角度 $\ll 90^\circ$ ，會使得耦合現象明顯。^{42a} 由於文獻報導在不同芳香族系列中所合成的異吲哚衍生物之環化加成產物也有類似的現象，可以做為本研究判斷立體構造時的參考。^{42d-f}

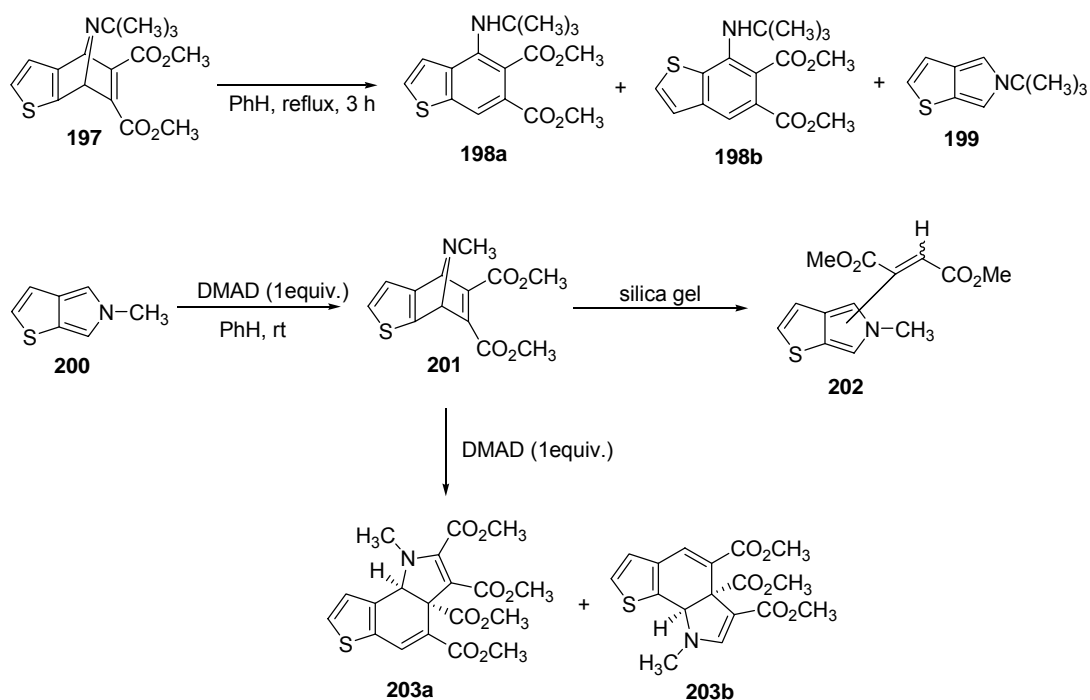
若是加入的親二烯體為 DMAD 時，除了 **187a** (3%)、**189** (14%) 之外，也可獲得環化加成產物 *N-H* **193a** (17%) 與 *N-substituted* **194a** (11%)；而以 FN 為親二烯體時則可以得到保留 FN 立體化學之 *N-substituted* **196a**。由於此類形反應太過複雜，造成在分離上具有相當的困難度，但雖然部份產物之光譜並不漂亮，仍可由氫核磁共振光譜的特徵吸收峰證實加成產物的存在。在噻吩駢三唑啉 **186b** 與喹啶駢三唑啉 **186c** 系統中，也可以發現極為類似的反應。而無論喹啶駢三唑啉 **186c** 在與 NPM 或是 DMAD 反應時，會得到 **191c** 和 **194c** 之氮架橋開環的產物 **192c** 與 **195c**，如式圖三十八所示。推測為在喹啶系列中，當氮架橋上具有取代基的 **191c** 和 **194c** 不穩定所導致。



式圖三十八、喹啉駢三唑啉 **186c** 與親二烯體環化加成，產生的氮架橋上具有取代基之 **191c** 和 **194c** 中間體所進行的開環反應。

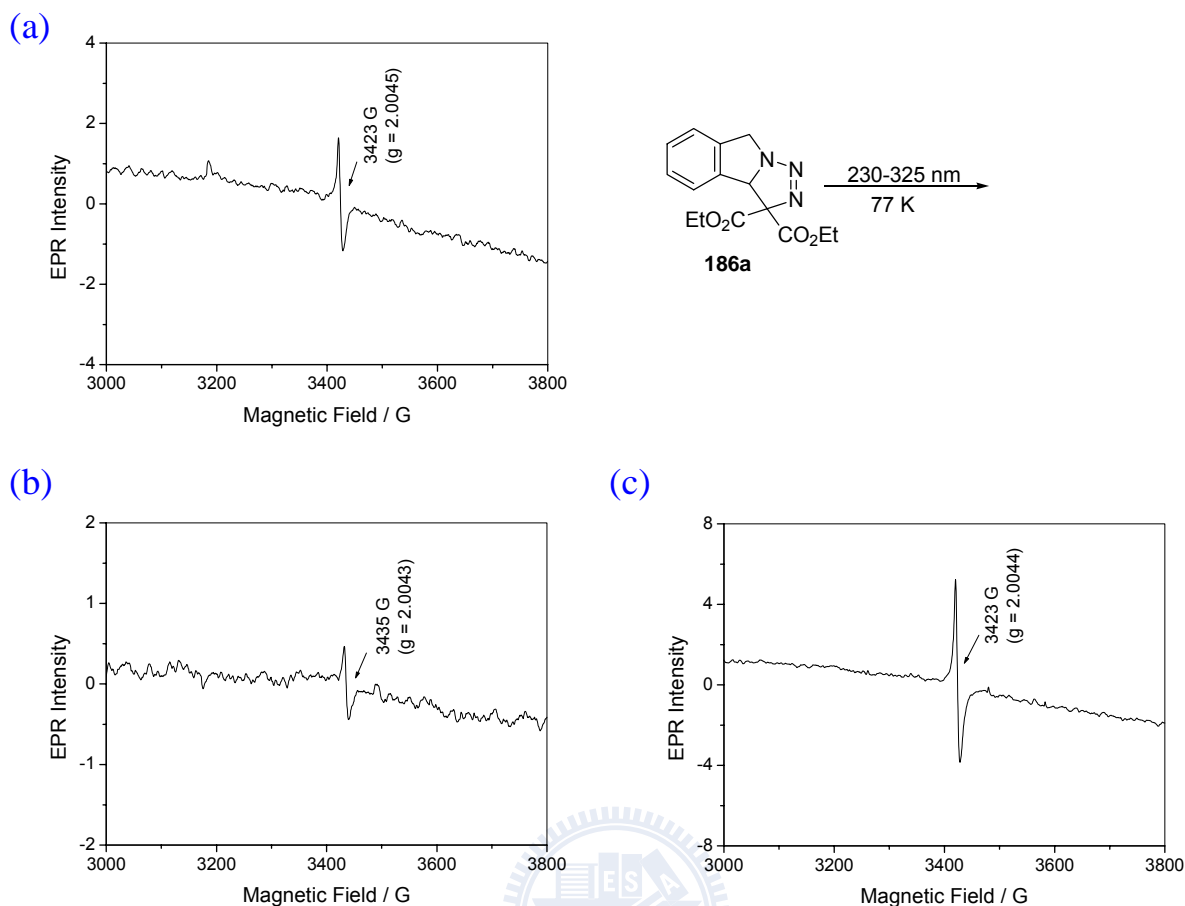
由於此部份的研究是利用光來進行，但與本研究非常相似的是，在文獻報導針對噻吩駢吡咯衍生物的熱化學研究中發現，**197** 在以苯為溶劑下迴流反應三小時，除了得到逆向的 Diels-Alder 產物 **199** 外，也可以得到開環的 **198a,b** 混合物。另外，**201** 在矽膠中停留太久，將會產生噻吩駢吡咯衍生物 **202**；或是 **201** 在第二當量的 DMAD 存在下，會發生雙重的 Michael addition，得到無法分離的 **203a,b** 異構物，如式圖三十九所示。^{42b}

因此雖然在我們的研究過程中並沒有分離到雙重的加成產物，但也不排除 **186c** 光解後進行開環再與過量的 DMAD 發生雙重的 Michael addition 的可能。



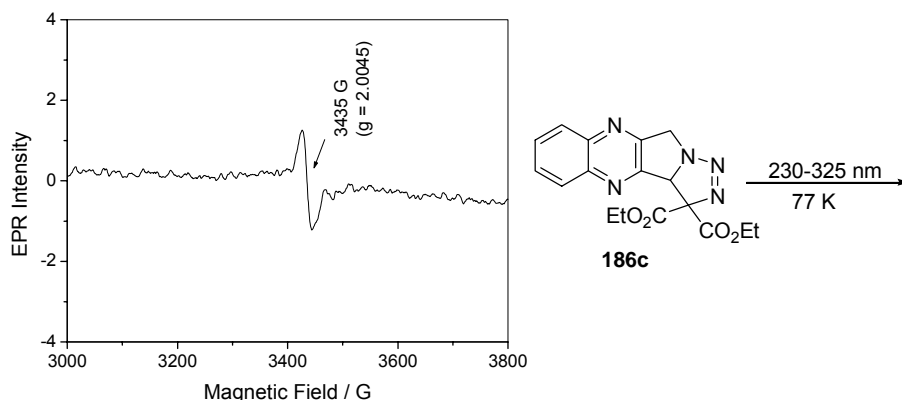
式圖三十九、噻吩駢吡咯衍生物 **197** 與 **200** 的熱化學反應探討。^{42b}

由於 **186** 光解後可以分離到脫去氮氣的化合物 **187**，因此本研究亦嘗試將 **186** 光解進行 EPR¹⁵ 實驗，來釐清此脫去氮氣的過程是經由均勻性或是非均勻性的斷裂。苯駢三唑啉 **186a** 在 77 K 下，在不同低溫介質甚至直接將粉末狀態，利用 230–325 nm 光解後，在約 3423–3435 G 區域可以得到單自由基的 EPR 共振訊號，如圖三十三所示。



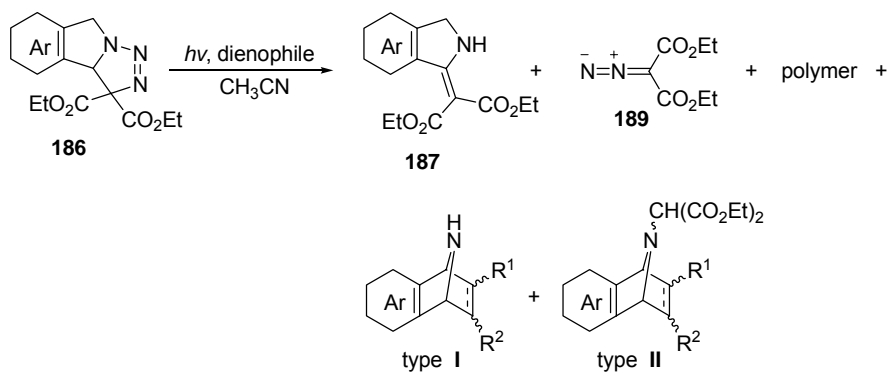
圖三十三、苯駢三唑啉 **186a** 在 77 K 之 (a) MTHF 低溫介質 (3.2 mM) (b) triacetin 低溫介質與 (c) 粉末狀態下，以 230-325 nm 光解 5-10 min 後的 EPR 光譜圖。

186c 在以三醋酸甘油酯為低溫介質，或是直接在粉末狀態下進行光解並無法順利得到光解後的自由基共振訊號，如圖三十四所示的僅可在 MTHF 介質中可測得 3435 G 的訊號存在；但由 EPR 實驗可證實 **186** 在照光過程中將會產生自由基中間體，且此訊號的來源可能為兩個距離過於遙遠的自由基物種導致自由基間的交互作用力減少，在 EPR 光譜中呈現單自由基的訊號。



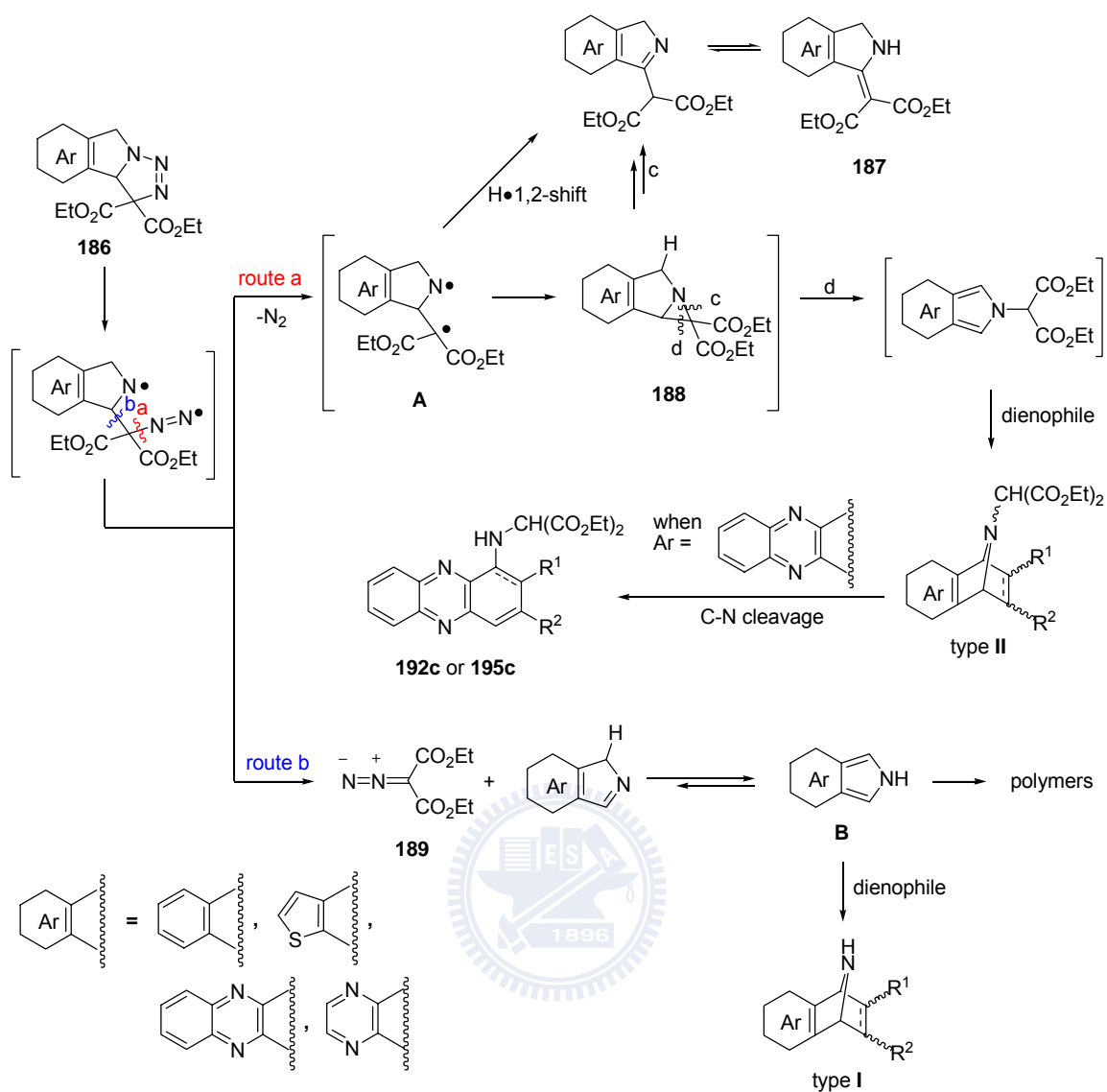
圖三十四、喹啉駢三唑啉 **186c** (3.7 mM) 在 77 K 之 MTHF 低溫介質下，以 230-325 nm 光解 5 min 後的 EPR 光譜圖。

雖然 EPR 實驗是在 77 K 下所進行，可以證實此光解過程在低溫下會有自由基中間體的產生。而芳香環駢三唑啉 **186** 在室溫下光解與親二烯體反應，大致上可歸納出至少會有脫去氮氣的化合物 **187**、重氮丙二酸乙二酯 **189**、*N*-H 環化加成產物 I 與 *N*-substituted 環化加成產物 II 和聚合物的生成，如式圖四十所示。因此，本研究推測此類芳香環駢三唑啉光解後的反應機制如式圖四十一所示。



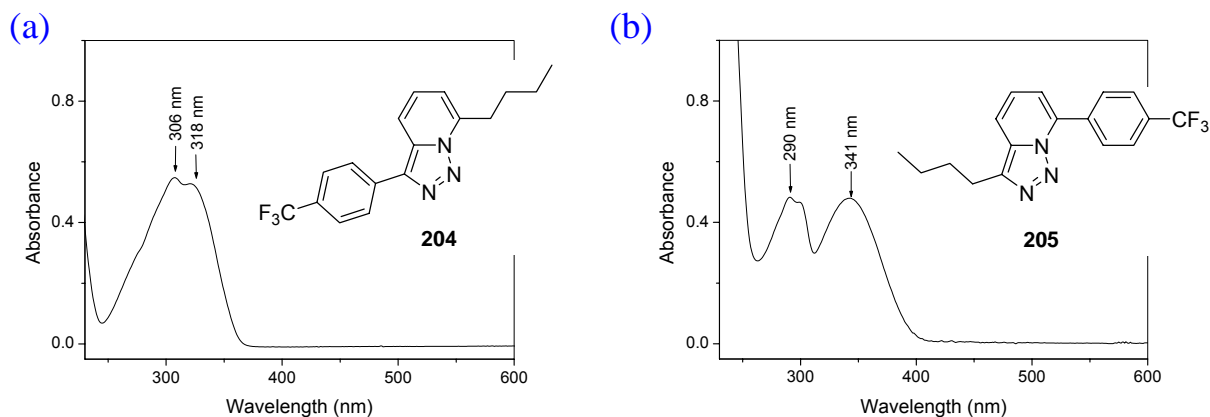
式圖四十、芳香環駢三唑啉 **186** 加入親二烯體，在室溫的乙腈下以 254 nm 光解後的產物類型。

將 **186** 照光會先行以均勻性的方式打斷氮-氮鍵結形成 1,5-雙自由基，且此 1,5-雙自由基因距離過遠而無法相互耦合導致 EPR 上顯現出類似單自由基的特徵。接著此高活性的 1,5-雙自由基可經由路徑 a 脫去氮氣形成 1,3-雙自由基中間體 **A**，或是藉著路徑 b 斷裂成重氮丙二酸乙二酯 **189** 與芳香環駢吡咯 **B**。由 1,3-雙自由基中間體 **A** 所環合具有極高環張力的不穩定氮丙啶 **188**，會經過路徑 c 進行開環，或是可能直接從 **A** 進行氫的轉移產生脫去氮氣的化合物 **187**；或是可行經路徑 d 開環後與親二烯體反應，而得到 *N*-substituted 環化加成產物 **II**。另一方面，由 1,5-雙自由基中間體更進一步斷裂成的高活性中間體芳香環駢吡咯 **B**，除了可與親二烯體進行 Diels-Alder 反應形成 *N*-H 環化加成產物 **I**，亦會自身聚合形成高分子。不同於文獻多是簡略的以同時鍵結斷裂而脫去氮氣產生 1,3-雙自由基來表達三唑啉光解的機制，本研究所提出三唑啉光解機制乃是逐步脫去氮氣的過程，並且由於光解過程中將會得到高活性的異吡啶衍生物，導致比其他文獻的研究對象之光解反應其過程更為複雜使產率略低。



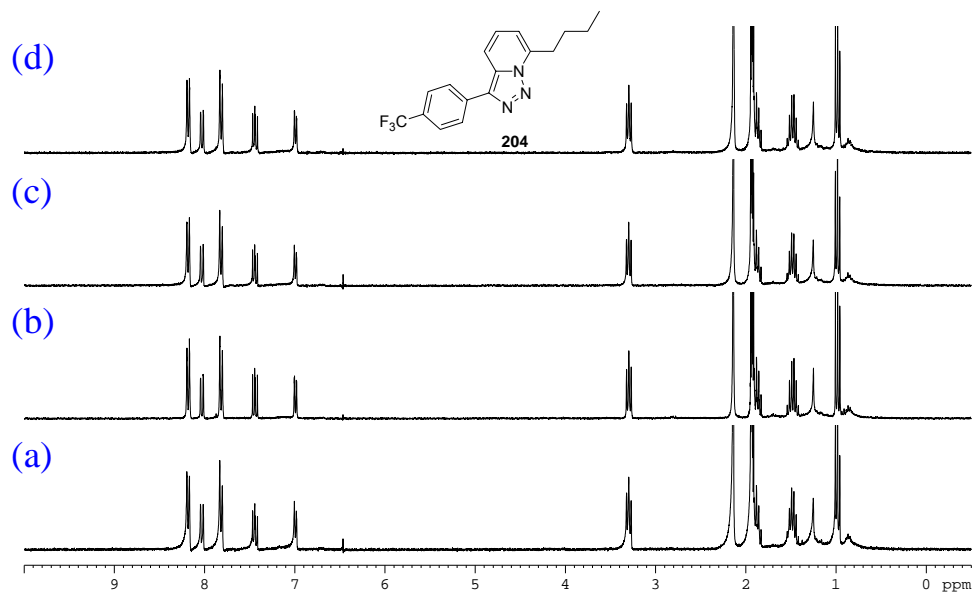
式圖四十一、推測芳香環駢三唑啉 **186** 可能的光化學反應機制。

雖然三唑 **204**⁶⁷ 和 **205**⁶⁷ 與本研究所探討的芳香環駢三唑啉 **186** 在結構上大不相同，但由於三唑啉環與三唑環 (triazole) 在結構上極為相似僅有一個雙鍵的差別，且 **186** 極容易受到光解而造成氮-氮間鍵結的斷裂，因此本研究也嘗試將 **204** 和 **205** 進行光解的初步研究，探討此類化合物利用光解衍生化的可能性。

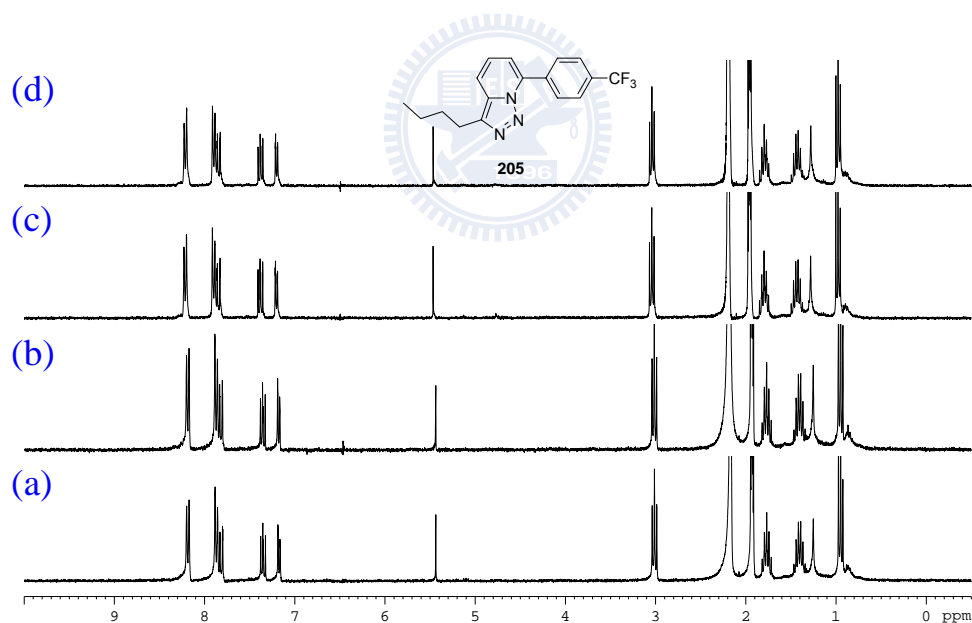


圖三十五、三唑 (a) **204** 與 (b) **205** 在乙腈溶劑中之紫外-可見光吸收光譜圖。

化合物 **204** 和 **205** 的紫外-可見光吸收光譜如圖三十五所示。當在乙腈溶液下，無論是以 254 nm、300 nm、或是 350 nm 的光源照射三唑 **204** 和 **205** 約二十分鐘，可以發現其氫核磁共振光譜並未發生任何變化，分別如圖三十六與圖三十七所示；更進一步利用 HPLC 進行分析也沒有任何新產物產生。由實驗結果推測，可能三唑 **204** 和 **205** 鍵結斷裂所需跨越的能量障礙過高，因此此類三唑衍生物 無法用這樣的光解方式加以衍生利用。



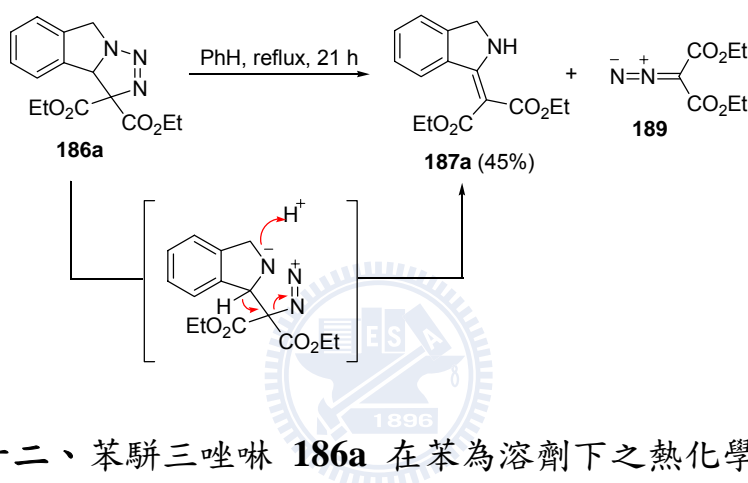
圖三十六、三唑 (a) **204** (0.025 M) 在乙腈溶劑下，分別以 (b) 254 nm (c) 300 nm 與 (c) 350 nm 的波長照射 20 min 後之氫核磁共振光譜圖。



圖三十七、三唑 (a) **205** (0.025 M) 在乙腈溶劑下，分別以 (b) 254 nm (c) 300 nm 與 (c) 350 nm 的波長照射 20 min 後之氫核磁共振光譜圖。

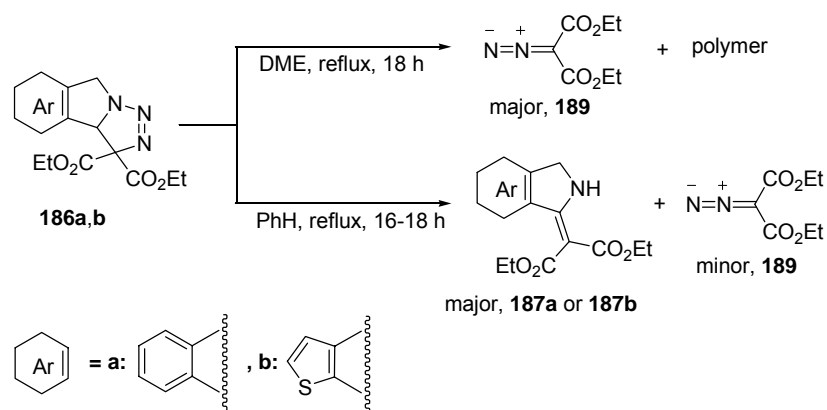
2.2.3 芳香環駢 Δ^2 -1,2,3-三唑啉 **186** 之熱化學反應探討

除了由文獻所報導 **186a** 在苯中迴流可得到 **189** 與約 45% 的 **187a**，如式圖四十二所示，⁶² 此系列芳香環駢三唑啉 **186** 在熱化學研究上的反應機制尚未被進一步的深入討論，也引發了本研究對此類化合物的熱反應過程之興趣。



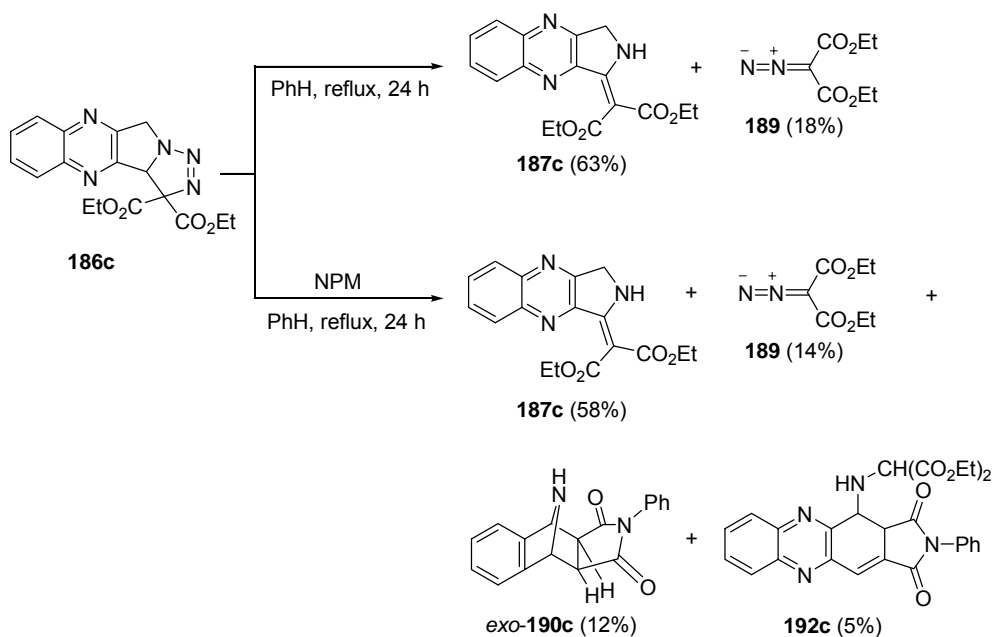
式圖四十二、苯駢三唑啉 **186a** 在苯為溶劑下之熱化學反應。⁶²

在黑暗中或是以棕色反應瓶進行反應並通入氮氣，將芳香環駢三唑啉 **186a** 與 **186b** 進行加熱後，以薄層層析法進行粗略的分析，在以乙二醇二甲醚 (ethylene glycol dimethyl ether, DME) 做為溶劑時，幾乎得到無法溶解之聚合物與大量的重氮丙二酸乙二酯 **189**，如式圖四十三所示。若是改換成在苯下反應，則可以得到以脫去氮氣之 **187a** 或 **187b** 為主的產物，以及副產物 **189**。由此可知，此加熱反應將會受到溶劑的影響而得到不同的結果。



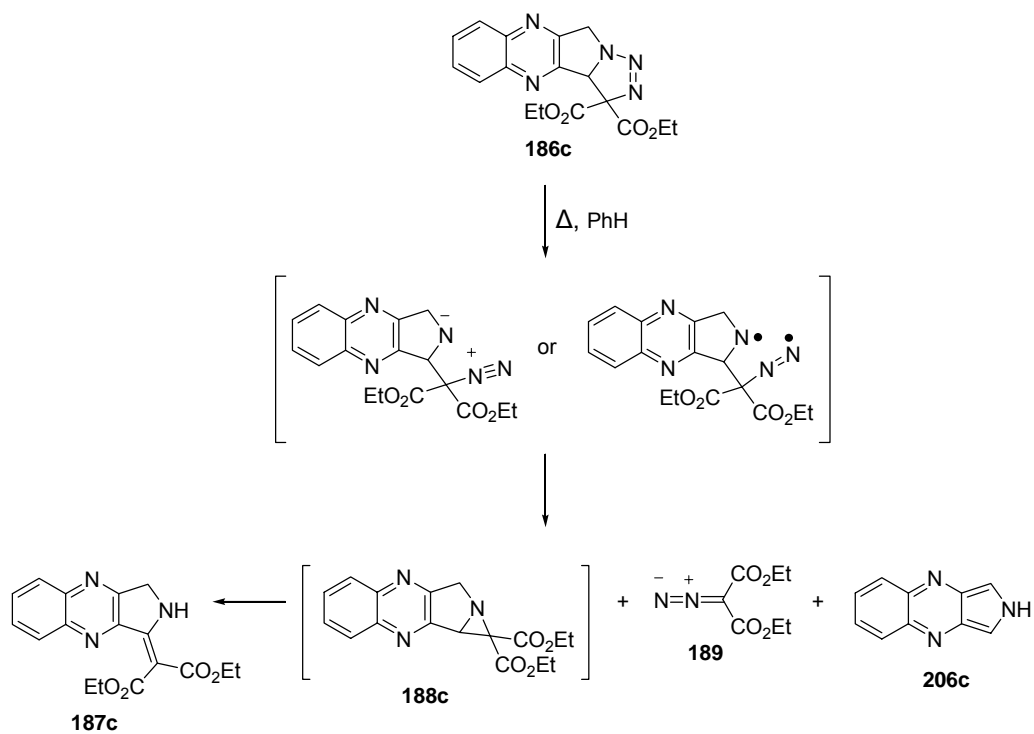
式圖四十三、芳香環駢三唑啉 **186a** 與 **186b** 在不同溶劑下之熱化學反應。

由於在乙二醇二甲醚中所進行的熱化學反應，似乎是以形成高活性之異吡啶以及異-芳香性雜環駢吡咯為主，導致聚合物大幅生成；因此，在本工作的熱化學研究中，選擇以苯為溶劑來進行熱化學反應的探討。當 **186c** 在苯中迴流約二十四小時後，所得到的產物將以脫去氮氣的化合物 **187c** 為主產物 (63%)，另外還有副產物重氮丙二酸乙二酯 **189** (18%) 生成。當加入三當量的 NPM 與 **186c** 一同在苯中迴流，則除了 **187c** (58%)、**189** (14%) 之外，尚有 *exo-N-H* 環化加成產物 **190c** (12%) 與開環後的 *N*-substituted 環化加成產物 **192c** (5%)，如式圖四十四所示。



式圖四十四、喹啉駢三唑啉 **186c** 在苯為溶劑下之熱化學產物分析。

喹啉駢三唑啉 **186c** 在苯下與 NPM 所進行的熱化學反應結果，與在乙腈溶劑下光解的實驗除了產率的分佈不同外，所得到的產物類型如出一轍，不似其他文獻所報導的僅會脫去氮氣如此單純，但反應性質卻比在光解反應中相對的簡單；即喹啉駢三唑啉 **186c** 在苯為溶劑時，加熱過程以獲得脫去氮氣的 **187c** 為主要產物，亦可得到少部份的 **189** 以及異-芳香性雜環駢吡咯和 NPM 環化加成的產物。根據實驗結果反推，**186c** 最初熱裂解時是以非均勻性斷裂產生兩性離子，如式圖四十五所示，隨後此兩性離子再以脫去氮氣產生氮丙啶中間體 **188c** 為主要途徑，但也不敢完全摒除是以均勻性斷裂產生 1,5-雙自由基的可能。



式圖四十五、喹啉駢三唑啉 **186c** 在苯為溶劑下加熱可能的反應機制。



2.3 結論

1. 參考文獻研究，以可努夫拿哥縮合反應和分子內 1,3-偶極環化加成反應為關鍵步驟，可以快速且具有高效率的合成出芳香環駢 Δ^2 -1,2,3-三唑啉 **186a-d** 做為研究對象，釐清此系列化合物光解後是以均勻性或是非均勻性的過程來脫去氮氣為反應機制。而採取將溴化物 **184b** 先與疊氮化鈉在乙醇中反應得到 **185b** 後，再更換於 THF 中進行環化的步驟，將會比文獻^{42a} 所報導的直接在乙醇中反應，將反應時間由 72 小時縮短至 13 小時，並且 **186b** 的產率可以從 34% 提升至 60%。
2. 雖然芳香環駢 Δ^2 -1,2,3-三唑啉 **186a-d** 在光解過程中會受到不同溶劑所影響，在較偏酸性的氯仿溶劑中會獲得大量的聚合物存在，而在 THF 溶劑中則是以重氮丙二酸乙二酯為主要產物。
3. 芳香環駢 Δ^2 -1,2,3-三唑啉 **186** 光解並以親二烯體進行活性中間體的捕捉，除了會有脫去氮氣的化合物 **187**、重氮丙二酸乙二酯 **189**、尚有 *N*-H 環化加成產物與 *N*-substituted 環化加成產物生成；而在喹啉駢三唑啉 **186c** 系統下，*N*-substituted 環化加成產物非常容易進行開環反應而得到 **192c** 和 **195c**。
4. 由光解後的產物分析與 77 K 的 EPR 實驗可以證實，**186** 在低溫光解過程會有自由基中間體的產生。而由本研究在室溫下加入親二烯體一同光解所得到的產物加以分析，推測 **186** 照光會極有可能先以均勻性的

方式打斷氮-氮鍵結形成 1,5-雙自由基，之後會有兩種反應途徑同時存在：一是脫去氮氣形成 1,3-雙自由基中間體，另一則是 1,5-雙自由基斷裂成重氮丙二酸乙二酯 **189** 和芳香環駢吡咯衍生物。此逐步脫去氮氣的機制與文獻所報導三唑啉光解會同時造成鍵結斷裂而脫去氮氣產生 1,3-雙自由基的機制不同。

5. 芳香環駢 Δ^2 -1,2,3-三唑啉 **186** 在乙二醇二甲醚與和在苯中進行的熱化學反應不同。在乙二醇二甲醚下加熱反應將會得到大量的重氮丙二酸乙二酯 **189** 與由高活性的異吲哚以及異-芳香性雜環駢吡咯聚合而成的高分子；在苯中則是以脫去氮氣的 **187** 為主產物。
6. 喹啉駢 Δ^2 -1,2,3-三唑啉 **186c** 以 NPM 進行捕捉在苯下加熱，與在乙腈溶劑下光解所得到的產物類型相同。推測喹啉駢三唑啉 **186c** 在苯為溶劑時，除了會產生不穩定之喹啉駢吡咯 **206c**，也會產生氮丙啶中間體 **188c**；但熱裂解時是以非均勻性斷裂產生兩性離子中間體，或是以均勻性斷裂產生 1,5-雙自由基中間體，目前尚未釐清。

第三章

含四唑基團之芳杯衍生物在金屬離子感測上的應用
(Application of Tetrazole Modified Calix[4]arenes for
Metal Ion Recognition)



第三章

含四氮唑基團之芳杯衍生物在金屬離子感測上的應用

3.1 緒論

3.1.1 芳杯的簡介

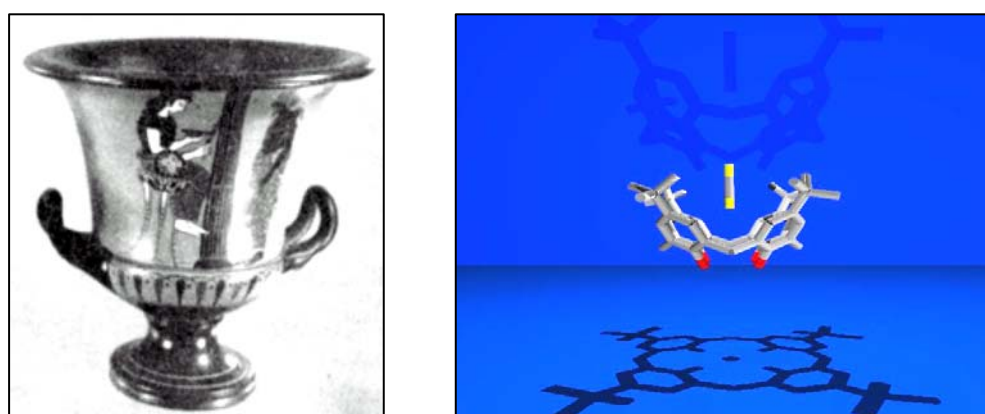
超分子化學 (supramolecular chemistry) 其涵蓋的範疇超越單一分子所建構的化學，為一新興且快速崛起與發展，具多方應用性的科學。由 C. J. Pedersen、^{68a} D. J. Cram、^{68b} 和 J.-M. Lehn^{68c} 分別發現冠醚 (crown ether)、研究分子主體-客體 (host-guest) 與錯合物 (complex) 之間的關係、和開創超分子化學，為化學研究開創出一門新穎且富有應用價值的領域，因其傑出的貢獻，在 1987 共同榮獲諾貝爾化學獎的肯定。

超分子化學一詞乃是由 Lehn 所定義，為分子組合與分子之間鍵結的化學，亦即指藉由組合兩種或是以上的分子，所建構出具有特定構造與特殊功能之完整形式的一類化學。^{68d} 1977 年時 Cram 將超分子中的主體、客體、與錯合物加以定義：舉凡利用氫鍵 (hydrogen bonding)、凡得瓦力 (van der Waals forces)、金屬配位 (metal to ligand)、或離子配位 (ion pairing) 等非共價鍵之靜電引力結合的兩個甚至是多個分子或離子之聚集體，並至少包含一個主體與一客體，即為錯合物。除了冠醚、紫質 (porphyrin)、環糊精 (cyclodextrin)、車輪烷 (rotaxane)、沸石、樹枝狀化合物 (dendrimer) 等外，此論文所研究的芳杯 (calixarene) 亦隸屬於超分子中的重要一類。^{68e}

近年來科學家更利用超分子化學的觀念衍生出主客化學 (host-guest chemistry)、分子自組裝 (molecular self-assembly)、分子辨識 (molecular recognition)、分子機械 (molecular machine) 等創新的概念，不僅多方面擴展了在生物醫學材料、奈米元件、綠色化學等方面的應用性，使超分子化學儼然成為現代化學的熱門研究領域之一。以下將就本論文所研究之芳杯之性質與目前的發展，及在實際上的應用做一簡單的介紹。

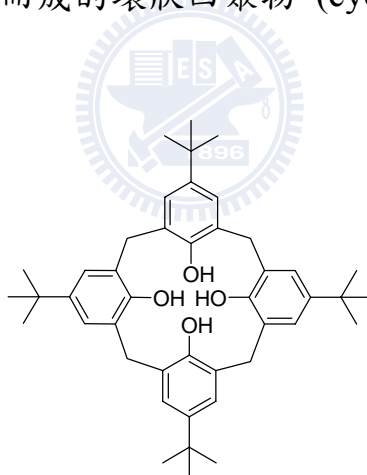
芳杯的發展

在希臘文中 calix 代表著花瓶或是水壺，arene 則表示芳香環；因此 calixarene 為具有類似杯狀構造的苯酚所衍生的環狀寡聚物，如圖三十八所示；⁶⁹ 而其中文譯名則稱之為芳杯。



圖三十八、芳杯示意圖：左圖的 calix crater 為一種希臘式水壺；右圖為 *p*-tert-butylcalix[4]arene 之側面圖與投影圖。⁶⁹

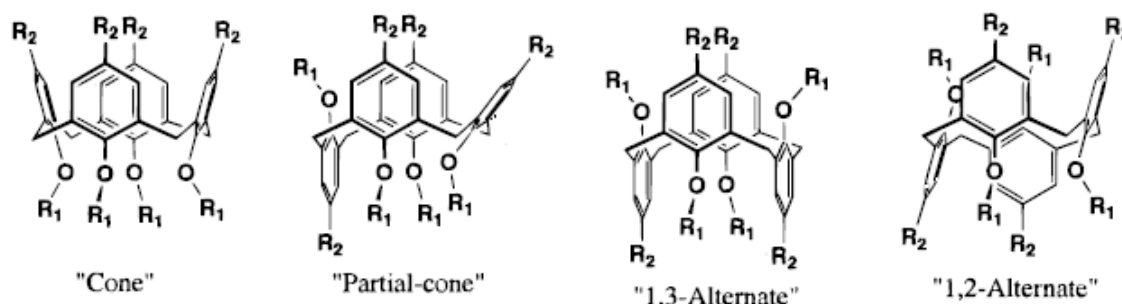
芳杯之發展與演進需追塑至 1872 年，當時 Baeyer^{70a} 將苯酚與甲醛水溶液與酸反應，結果得到焦油狀之黏稠物質；礙於當時儀器不若現代先進，而無法對此物質做進一步的鑑定。在 1902，Baekeland^{70b} 藉由調整鹼的比例，得到具有高度交聯性的絕緣材料，即為現今俗稱為電木 (bakelite) 的酚甲醛樹脂。Zinke^{70c} 在 1944 年時將具有對位第三丁基 (*p*-*tert*-butyl-) 取代之苯酚和甲醛在氫氧化鈉下反應，得到實驗式為 C₁₁H₁₄O 之結晶狀產物。由於對位取代之苯酚僅有鄰位位置具有反應活性，因此並不會有發生交聯而聚合的現象；因此 Zinke 認為此實驗式為 C₁₁H₁₄O 的物質，極有可能是苯環藉著亞甲基連接而成的環狀四聚物 (cyclotetramer) **207**。



207

1955 年 Cornforth^{70d} 利用與 Zinke 相同的方法進行實驗卻單離出兩個熔點不同之化合物，藉由 X 光單晶繞射和元素分析，得知其中之一確實為環狀四聚物。同時也利用 Corey 等人發展出的 CPK 模型進行輔助，預測此環狀四聚物應該具有兩種不同的構形。Gutsche 等人則歸納出此類環

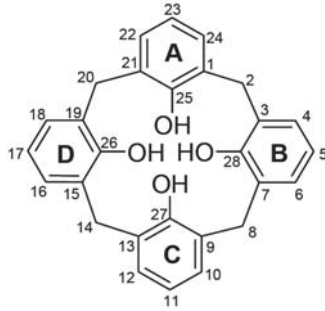
狀四聚物可能具有 cone、partial cone、1,2-alternate 以及 1,3-alternate 等四種可能的構形，如圖三十九所示。⁷¹



圖三十九、芳杯衍生物可能具有的四種構形。⁷¹

芳杯的命名

芳杯及其衍生物的命名因結構特殊而冗長且複雜；未經修飾之芳杯依 IUPAC 的命名法則來命名應為 pentacyclo[19.3.1.1^{3,7}1^{9,13}1^{15,19}]octacos-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-dodecaene-25,26,27,28-tetraol，如圖四十所示。按照 Gutsche 原始的定義可寫成 calix[4]arene-25,26,27,28-tetraol 或 25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene。為了方便敘述，Gutsche 統一命名為 calix[4]arene，而其中的 [4] 代表著由四個苯酚所主成的主體，其他常見的亦有 calix[6]arene、calix[8]arene 等，如表五所示。此外，若修飾有取代基，則依取代基所在之位置加以編號。由於本研究主要以 calix[4]arene 為主結構，故皆以 calixarene 代表 calix[4]arene。



圖四十、calix[4]arene。

表五、芳杯之酚醛單體數目與對應之芳杯孔洞大小。

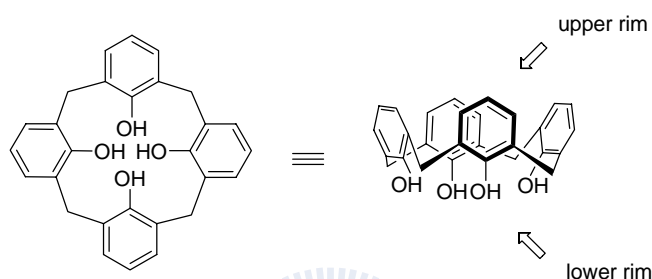
芳杯種類	酚類單體數 (n)	分子量 (g/mol)	內徑寬 (Å)
Calix[4]arene	4	424	6.0-8.0
Calix[6]arene	6	636	8.0-10.0
Calix[8]arene	8	848	10.0-12.0

芳杯構形之鑑定

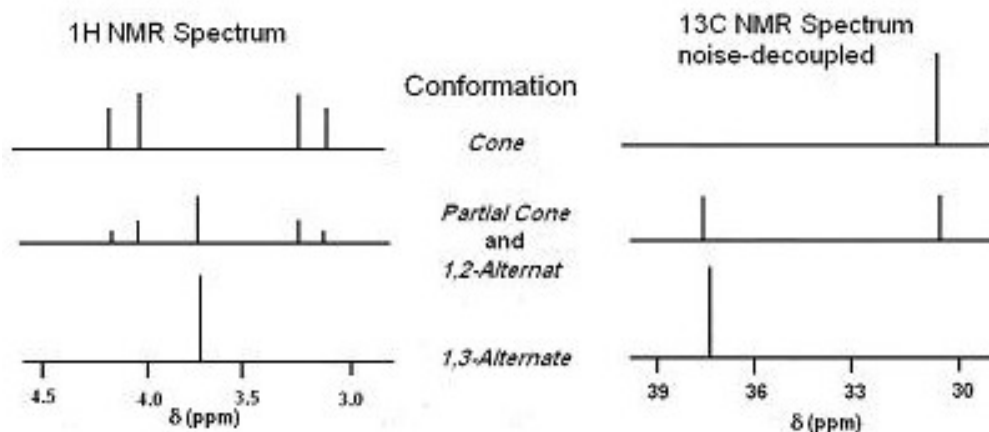
若將芳杯分成兩個區域來表示，上緣部份 (upper rim) 為苯酚羥基的對位部份；下緣部份 (lower rim) 則為苯酚的羥基端，如圖四十一所示。因 calixarene 以亞甲基為架橋，故芳香環會因為單鍵的架橋翻轉，導致可能如前述的四構形存在；而藉由氫核磁共振光譜及碳核磁共振光譜，即可判別出構形的種類，如圖四十二所示。⁷²

當芳杯為 cone 構形時，在氫核磁共振光譜中亞甲基架橋將呈現一組 AB 四重峰 (AB quartet)；若為 partial cone 或是 1,2-alternate 時，則為一組 AB 四重峰 (AB quartet) 與一個單峰 (singlet)；而 1,3-alternate 構形僅

會出現一個單峰。如欲辨識 partial cone 與 1,2-alternate，可藉由苯環上的氫來辨識其構形。在碳核磁共振光譜中： δ 31 ppm 有一個二級碳的訊號是為 cone 構形；若在 δ 31 及 δ 37 ppm 附近各有一個二級碳訊號則為 partial cone 或是 1,2-alternate；然而若是僅有一個訊號出現在 δ 37 ppm 附近，則為 1,3-alternate 構形。



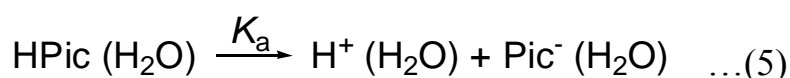
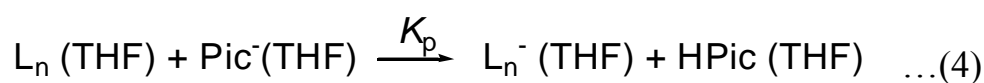
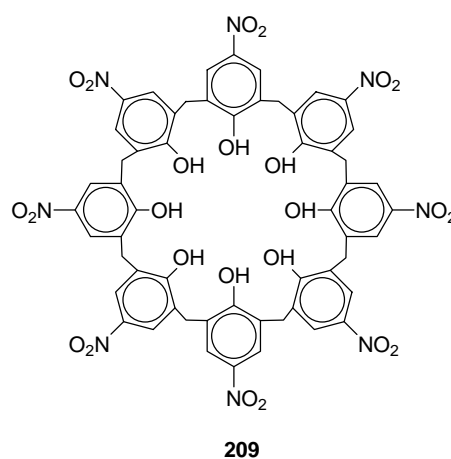
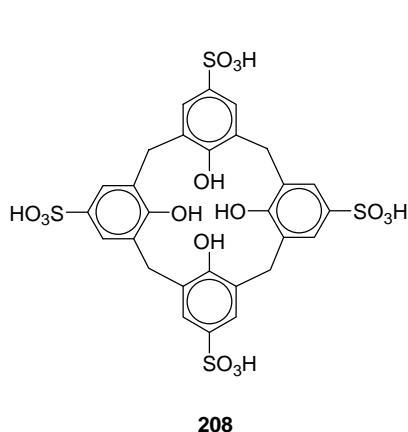
圖四十一、芳杯之立體示意圖。



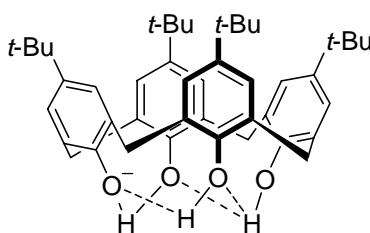
圖四十二、芳杯之亞甲基架橋的氫與碳核磁共振光譜及其構形之相對關係。⁷²

芳杯之性質

通常芳杯比其合成所用的苯酚化合物具有更高的酸性，但準確的測量其解離常數卻不容易。如水溶性的芳杯 *p*-sulfonatocalixarene **208**，在測量其解離常數時，必須謹慎分辨解離的質子是由苯酚的羥基提供，或是由磺酸根所貢獻。另一方面，非水溶性的芳杯，只能在四氫呋喃或是乙腈等溶液中滴定，間接求出類似於水相中的解離常數。在非水溶液解離常數計算式如式 4 及式 5，⁷³ 其中 L_n 在此表示芳杯， Pic^- 則是當作光譜指示劑的苦味酸鹽 (picrate)，HPic 是指苦味酸 (picric acid)。例如 *p*-nitrocalix[8]arene **209**，在 25 °C 水和四氫呋喃以 70 比 30 之體積比的條件下，所求得下緣羥基之解離常數值分別為 $\text{p}K_1 < 0$ 、 $\text{p}K_2 = 2.6$ 、 $\text{p}K_3 = 7.2$ 、 $\text{p}K_4 = 10.2$ 、以及 $\text{p}K_{5-8} > 12$ 。⁷⁴



一般而言，當芳杯解離一個質子時，苯酚的羥基可以形成氫鍵，對於芳杯在溶劑中的穩定度有極大的幫助，且對於分子之構形亦有影響，如圖四十三所示。因此，芳杯的第一解離常數值 (pK_1) 通常都很小，大約是 0.8–2.9 左右。



圖四十三、芳杯解離一個質子後所形成之芳杯陰離子。

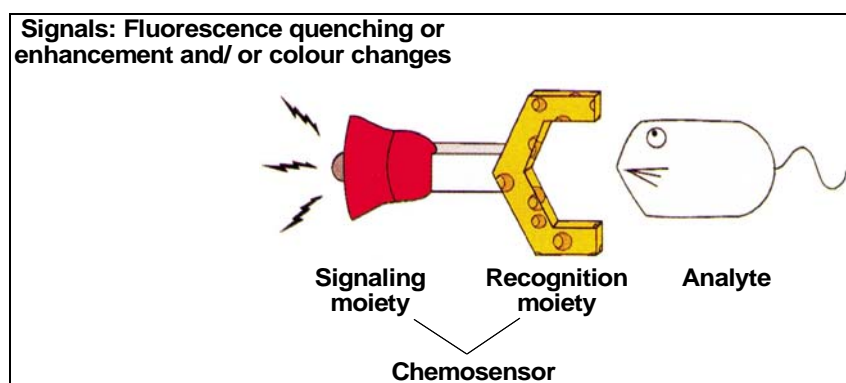
芳杯衍生化之概述與其構形之控制

由於芳杯具有四種構形異構物，當構形之立體阻礙較小或是提高溫度會不停的轉變，因此固定其構形的翻轉方能增加其應用性。根據文獻的研究結果顯示，將芳杯下緣的羥基以正丙基保護為有效抑制構形翻轉的最小基團。⁷⁵ 且因芳杯所能容納的客體分子大小有限，故需要藉由修飾芳杯的方法來擴充孔洞大小。芳杯之衍生化反應大致可分類為：下緣官能基化、上緣官能基化、分子內架橋合成、分子間架橋合成等反應。在芳杯下緣修飾的原則上是以鹼拔除羥基上的氫，再與鹵素化合物進行取代，是為典型的 S_N2 反應；而上緣修飾則較無規則性，必須根據所需的取代基來決定反應方式。

值得一提的是，當在芳杯下緣進行取代時，除了取代基的大小，所選用的鹼其共軛金屬離子之大小、鹼性的強弱、溶劑的選擇等，均會對所產生的芳杯構形與產率造成影響。其中，所選用的鹼之共軛金屬離子的大小對構形的影響稱為模版效應 (metal template effect)。例如當選用的為具有鈉或鉀離子之鹼時，多半會生成 cone 構形的衍生物；若是改以用金屬離子半徑較大之銻離子，則以 partial cone 為主。^{76a} 而下緣單取代的芳杯多半是利用甲醇鈉來進行反應、雙取代則是選用碳酸鉀、三取代則需用氫化鈣，若需將下緣的四個羥基全部進行取代則需利用氫化鈉，或改以第三丁基甲醇鈉在苯為溶劑下反應，但以此法所產生的將為 1,2-alternate 構形。^{76b}

3.1.2 化學感測器之設計原理與芳杯在化學感測器上應用

化學感測器的設計具有兩個主要的部分：一個為分子辨識單元 (recognition unit)，另一則是訊號傳遞單元 (signaling unit)，如圖四十四。⁷⁷ 理想的化學感測器應具有辨識元件與特定辨識單元高度選擇性 (selectivity) 錯合的條件，並促使訊號傳遞元件發生物理化學上的能量變化，釋放出容易區分的光學或是電化學訊號，如紫外-可見光吸收光譜 (UV-visible absorption spectrometry)、螢光放射光譜 (fluorescence emission spectrometry)、導電度 (conductivity)、或是電位 (electric potential) 上的變化，簡易的達到辨識的效果。



圖四十四、化學感應器之組成與其功能之示意圖。⁷⁷

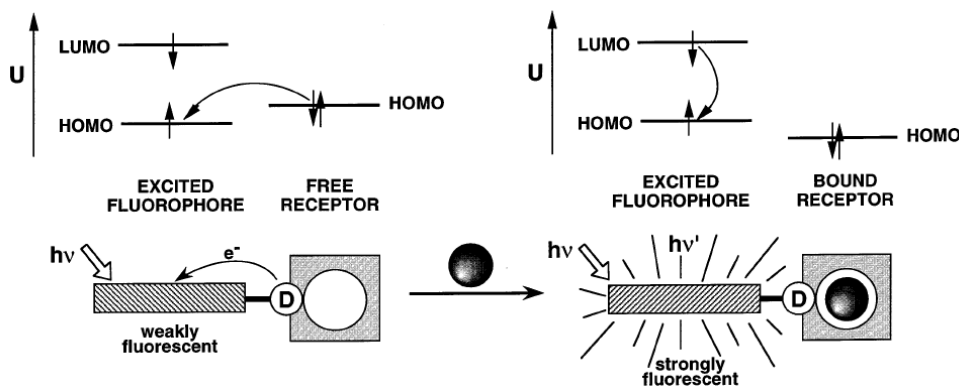
一優良的化學感測器除了需具備與待辨識物質有高度選擇性之特點外，尚需具有高靈敏度 (sensitivity)、高重複使用性、使用上簡便、符合綠化學，同時也具有容易進行定性 (qualitative) 與定量 (quantitative) 分析等特質。目前在離子感測器的設計上，常將螢光基團 (fluorophore) 或發色基團 (chromophore) 作為光學訊號的傳遞元件。以下將分別以具有螢光基團與發色基團之芳杯化學感應器的應用及其光學機制做一基本介紹。

3.1.2.1 螢光化學感應器 (fluorogenic chemosensor)

當待辨識物與螢光化學感應器錯合後，將可以藉由光誘導電子轉移、光誘導電荷轉移、分子內電荷轉移、螢光共振能量轉移、或者是單體-激態複體形成等機制，導致波長變化、螢光增強或淬熄、激發態生命期等的改變。⁷⁸

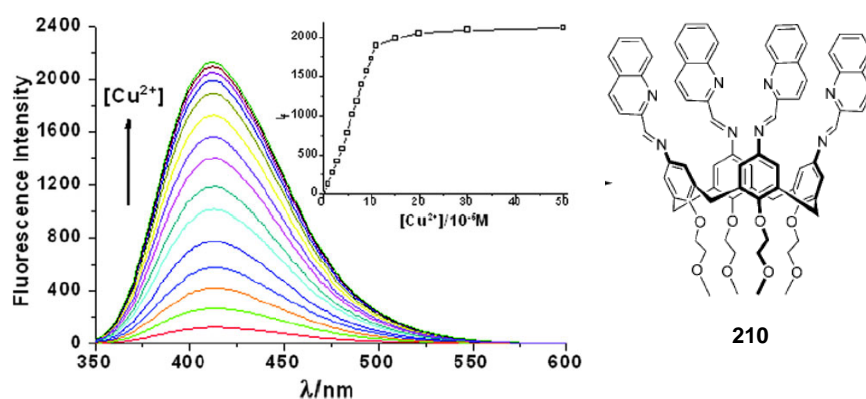
光誘導電子轉移 (photoinduced electron transfer, PET)

光誘導電子轉移所造成之螢光的淬熄，為最常見的螢光感測機制。當辨識區之螢光基團的電子被激發至最低未填滿分子軌域 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能階，且未錯合之待辨識物之最高未填滿分子軌域 (highest unoccupied molecular orbital, HOMO)，恰好介於螢光基團的 LUMO 與 HOMO 能階之間，此時此待辨識物之 HOMO 能階上的電子將傾向躍遷至螢光基團的 HOMO 能階，因而造成螢光基團 LUMO 能階上的電子無法以放光的形式回到 HOMO 能階而使螢光放射淬熄，如圖四十五所示。^{78b} 反之，當辨識區與待辨識物結合，造成辨識區的 HOMO 能階較穩定，使其能階低於螢光基團之 HOMO 能階，此時受激發的螢光基團其 LUMO 能階上的電子，就能夠以放光形式回至螢光基團 HOMO 能階。此機制僅造成螢光強度強弱的改變，並不會造成螢光放射波長位置的變化。



圖四十五、光誘導電子轉移機制之示意圖。^{78b}

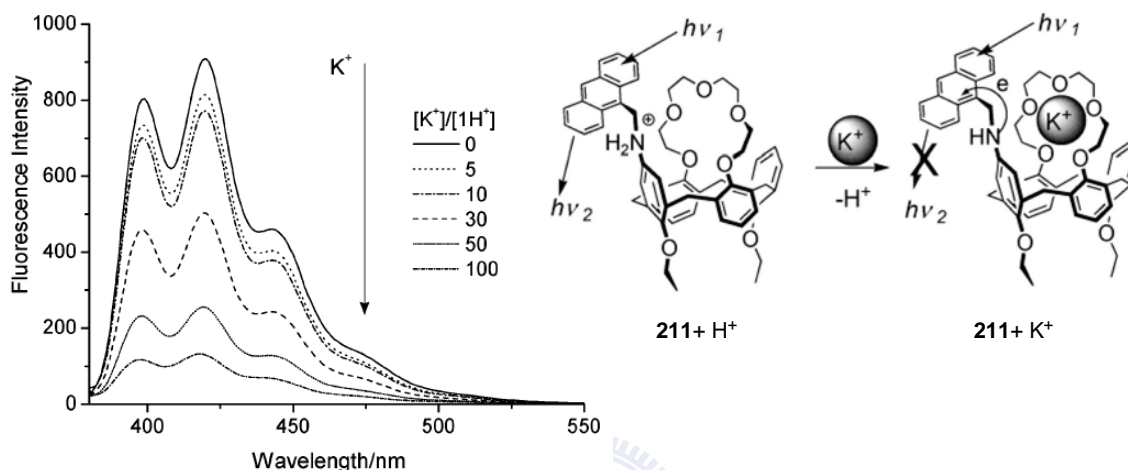
Huang 教授在去年所發表於芳杯上緣修飾上四個含有喹啉基團 (quinoline) 的偶氮芳杯 **210**，除了對銅離子有高度選擇性外，在較低的銅離子濃度時，因亞胺上的未共用電子對受到激發，將藉由 PET 機制從喹啉的 $n-\pi^*$ 放光至基態，此時螢光強度並未有顯著的增加；但在高銅離子濃度時，銅離子會和亞胺及喹啉上之氮原子的未共用電子進行配位，使得 $n-\pi^*$ 能階上升，此時喹啉的 $\pi-\pi^*$ 能階將為最低激發態，而導致螢光增強，如圖四十六所示。^{79a}



圖四十六、芳杯 **210** ($10 \mu M$) 與不同當量之銅離子在乙晴溶劑中的螢光放射光譜變化圖；插圖為螢光強度變化對銅離子之變化量作圖。^{79a}

Huang 教授也曾在 2004 年發表利用芳杯結合冠醚並在芳杯上修飾上蒽基團 (anthracene)，在酸性條件下，胺基上之氮原子將被質子化形成銨離子，而無法進行光誘導性電子轉移，使得蒽能釋放出螢光，如圖四十七所示。但在加入鉀或是鈷離子後，因冠醚與鹼金屬離子有較好的錯合能力，且因靜電排斥而促使銨離子脫去質子，由鹼金屬離子誘導進行去質子化而

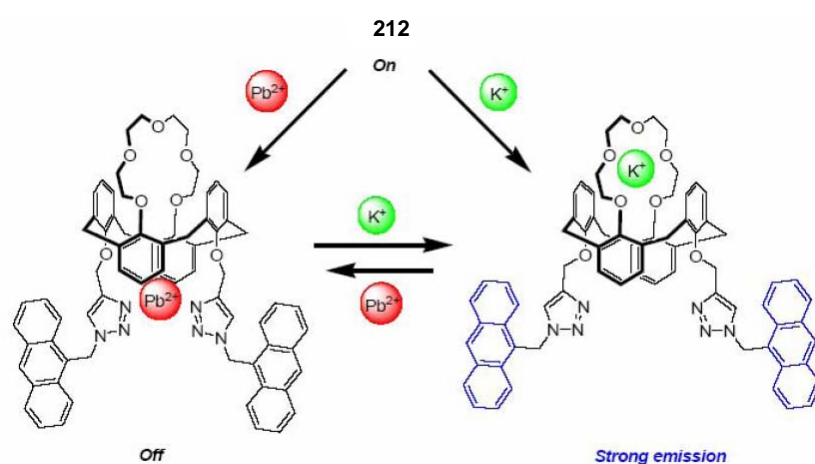
回復為胺基並產生 PET 機制，使得蔥之螢光被淬熄。而 Huang 教授稱此可用來控制螢光的 On/Off 的去質子化的過程為鹼金屬離子誘導去質子化。^{79b}



圖四十七、化合物 $211 \cdot H^+$ ($2.5 \mu M$) 與不同當量之鉀離子在乙晴與水體積比為 99:1 的混溶劑中之螢光放射光譜變化圖。^{79b}

本實驗室亦曾在 2007 年發表上緣修飾冠醚而下緣為具有蔥基取代的三唑芳杯 **212**，將可在不同位置錯合兩種不同的陽離子，發展出新型螢光化學感應器。^{80a} 當芳杯 **212** 對 15 種不同金屬離子做螢光篩選時，在 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 或 Pb^{2+} 存在時將會造成螢光淬熄；若加入的為 Li^+ 、 K^+ 、 Ba^{2+} 或是 Zn^{2+} 則有螢光增強的情形。本實驗室亦使用螢光及氫核磁共振光譜滴定的技術，證明芳杯 **212** 是利用三唑的部份對 Pb^{2+} 錯合，而蔥基團和三唑產生 reverse PET 機制造成螢光淬熄。若此時在待測系統中加入過量的 K^+ ，因為 K^+ 和冠醚具有良好錯合能力，會使原本的 $212 \cdot Pb^{2+}$ 因

靜電排斥產生「分子跆拳道」現象 (或是 Allosteric 效應),^{80b-c} 因而將 Pb^{2+} 踢除而回復螢光。若進行反向實驗, 將 $212 \cdot \text{K}^+$ 系統中加入過量的 Pb^{2+} , 亦可將原有的 K^+ 移除形成 $212 \cdot \text{Pb}^{2+}$, 使得螢光淬熄; 成功的藉由加入不同的離子來做為一個螢光 On-Off 化學感應器, 如圖四十八所示。

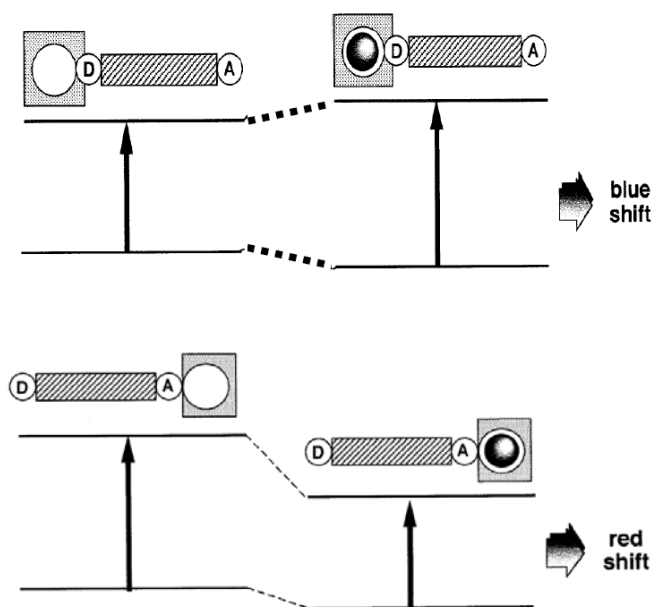


圖四十八、以 Pb^{2+} 與 K^+ 調控芳杯 212 螢光開關的錯和模式示意圖。^{80a}

光誘導電荷轉移 (photoinduced charge transfer, PCT)

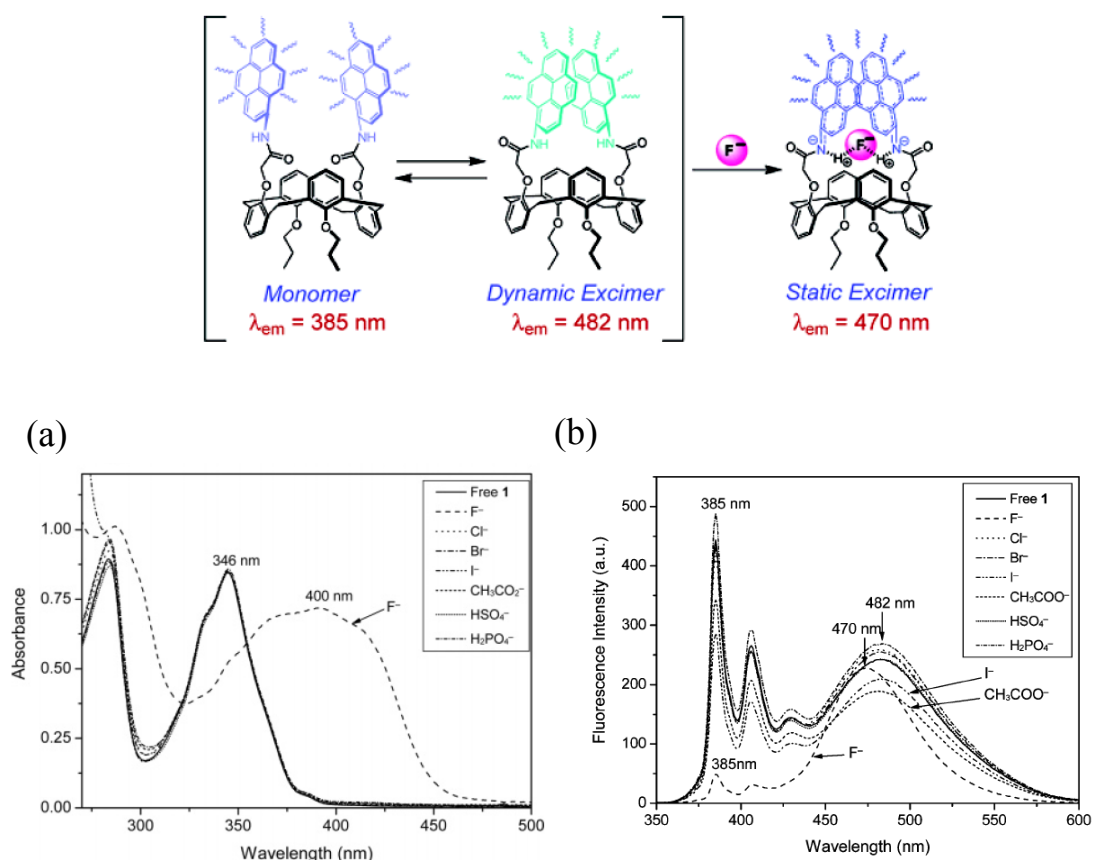
當一共軛 (conjugate) 系統同時含有電子之予體 (electron-donor) 與電子受體 (electron-acceptor), 將造成此感測器分子內電荷分離而具有較高的極性, 且此種情形在激發態時更加明顯, 也使得分子內的偶極矩 (dipole moment) 變大, 因此對於不同極性的溶劑環境就會很敏感, 此現象稱為 PCT。若是此光誘導的電荷轉移機制發生在分子內, 則亦可稱之為分子內電荷轉移機制 (internal charge transfer, ICP)。當螢光基團中的辨識區為推電子基團在與金屬離子錯合後, 將降低電子予體提供電子的能力, 使此感測

器分子內共振的減少，造成激發態相較之下較不穩定，使激發態與基態間能階差加大，造成紫外-可見光吸收光譜或螢光放射光譜波長發生藍位移 (blue shift) 的現象。反之，若螢光基團中的拉電子基團為辨識區時，當辨識區與金屬離子錯合後，將增加電子受體接受電子的能力，使此感測器分子內共振的增加，造成激發態相較之下較穩定，而使激發態與基態間能階差縮減，導致波長紅位移 (red shift)，如圖四十九所示。^{78b}

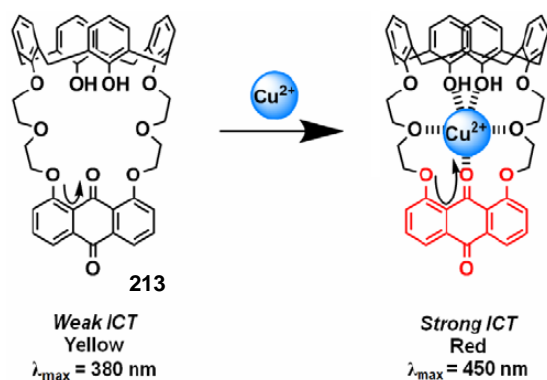


圖四十九、光誘導電荷轉移機制示意圖。^{78b}

在 2005 年, Kim 以芳杯下緣修飾上具有螢光的芘基 (pyrene) 做為離子辨識平台, 並對氟離子具有良好的選擇性。^{81a} 當加入氟離子錯合會進行 PCT 機制, 除了造成分子的螢光強度改變且放射波長由原有的 482 nm 藍位移至 470 nm, 其吸收波長也由原本的 346 nm 紅位移至 400 nm, 如圖五十所示。 Kim 也在今年發表在芳杯下緣對位修飾上含有蒽醌基團 (anthraquinone) 之冠醚化合物 **213**, 藉由進行分子內電荷轉移的機致使吸收波長由 380 nm 位移至 450 nm, 達到辨識金屬離子的目的, 如圖五十一。^{81b}



圖五十、含芘基之芳杯 (0.20 mM) 與不同陰離子之銨鹽 (60 mM) 在乙晴溶劑中的(a) 吸收光譜與 (b) 放射光譜圖。^{81a}



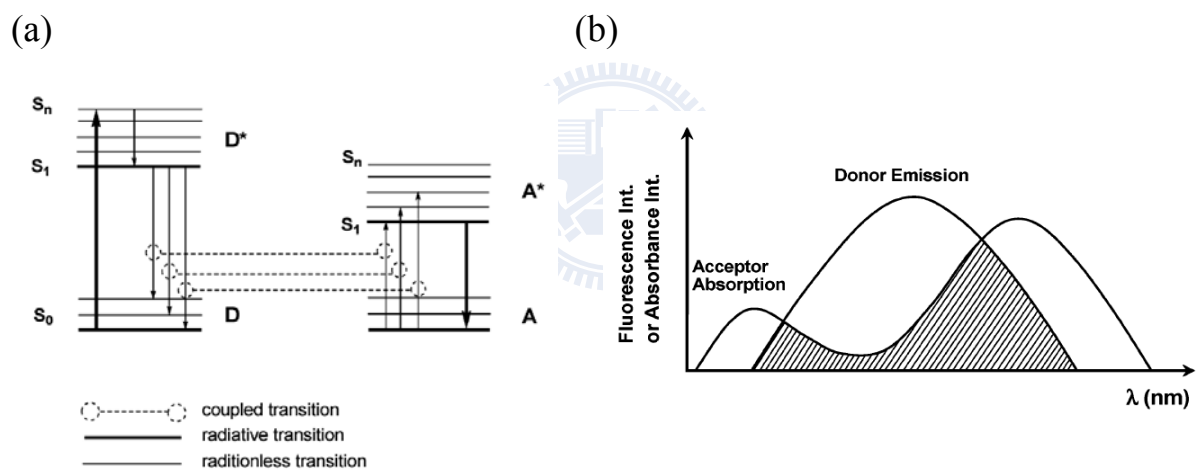
圖五十一、芳杯 213 與銅離子可能的錯和模型。^{81b}

螢光共振能量轉移 (fluorescence resonance energy transfer, FRET)

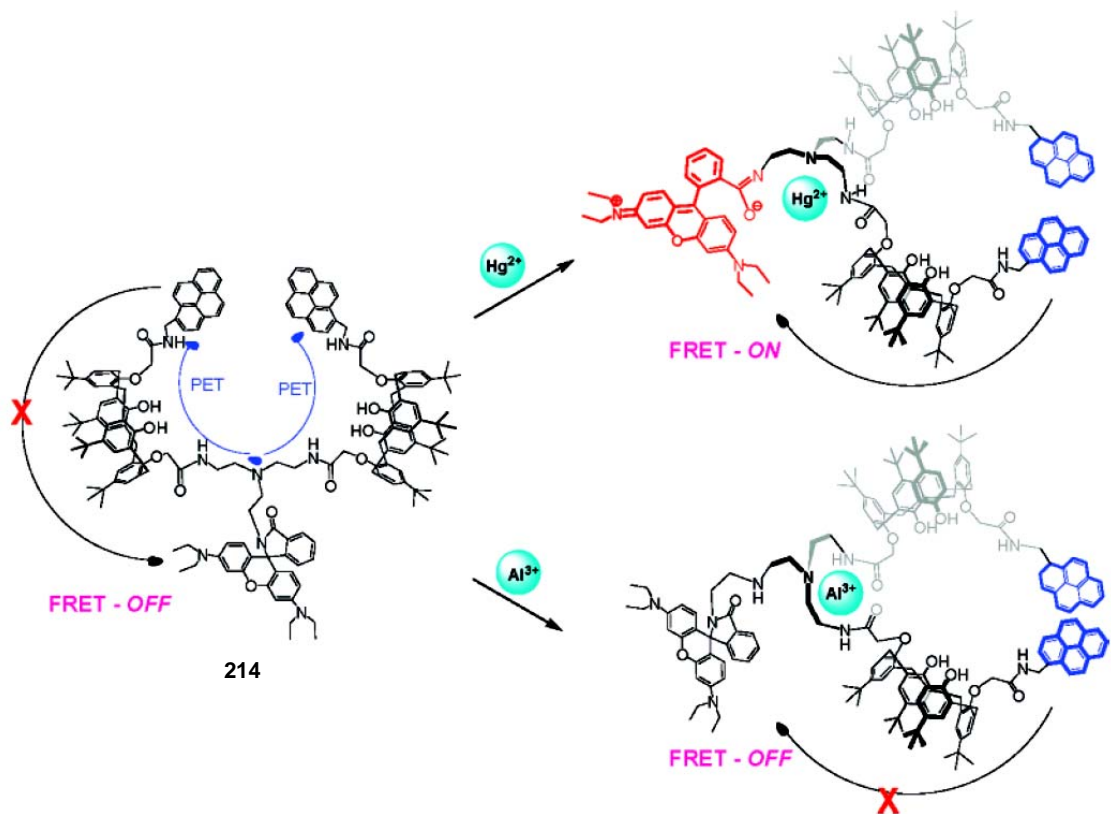
分子中同時具有提供電子與接受電子的螢光基團，當此分子受到光激發後，將使此分子的提供電子基團與接受電子基團產生了偶極-偶極的作用力，透過電子雲的重疊而進行分子內螢光之能量轉移，於是能量便從激發態的提供電子基團轉移至接受電子基團的基態。此機制將受到 donor 和 acceptor 之間的距離、donor 的放射光譜與 acceptor 吸收光譜的重疊區域大小、donor 和 acceptor 之間的偶極距方向影響，如圖五十二所示。^{78c}

Kim 於 2007 年發表的芳杯 214 在尚未加入離子時，因結構並未固定，且芘基與 rhodamine 距離過遠因此會進行 PET 機制；但在加入汞離子後，可限制住分子的結構使芘基可有效的進行 FRET 機制將能量傳給 rhodamine，並使兩個芘基空間距離靠近，在 475 nm 產生激態雙體的放射。但因為錯合模式的不同，在加入鋁離子時，雖然仍可在 475 nm 發現芘基激態雙體的放射，但此時芘基與 rhodamine 距離較遠而無法進行 FRET 機

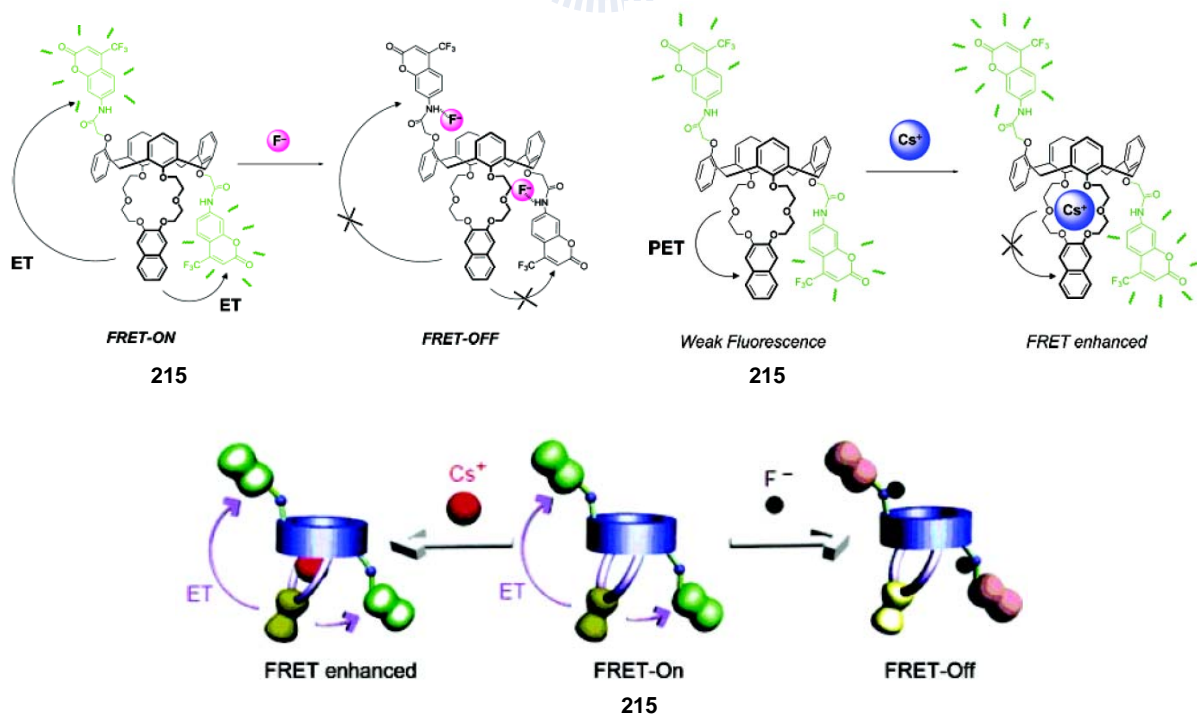
制，如圖五十三所示。^{82a} 同年 Kim 也利用芳杯下緣修飾上的萘 (naphthalene) 取代的冠醚及兩個香豆素基團 (coumarin)，形成 partical-cone 構形的芳杯分子 **215** 如圖五十四所示。^{82b} **215** 尚未和離子錯合時可進行 FRET 機制，但加入氟離子後，因氟離子會和香豆素上的 N-H 產生氫鍵繼而去質子化，轉而進行 PCT 機制，造成分子吸收波長由 344 nm 位移至 435 nm；若加入的為鉍離子時，因鉍離子會和冠醚錯合，抑制 PET 機制，使萘基藉由 FRET 機制將能量轉移至香豆素基團，造成螢光放射增強。^{82b}



圖五十二、(a) 螢光共振能量轉移機制與 (b) 造成此機制之 donor 和 acceptor 能量重疊關係之示意圖。^{78c}



圖五十三、芳杯 214 與汞離子和鋁離子錯合模式之示意圖。^{82a}

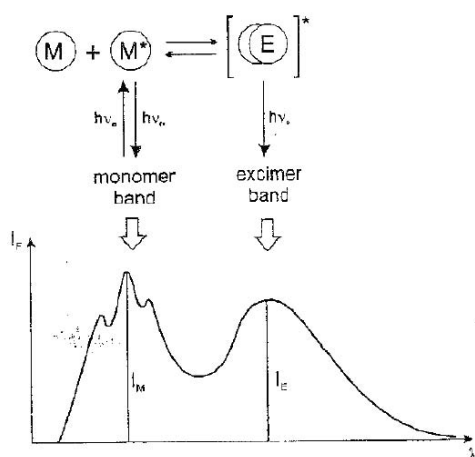


圖五十四、芳杯 215 與氟離子和銫離子錯合模式之示意圖。^{82b}

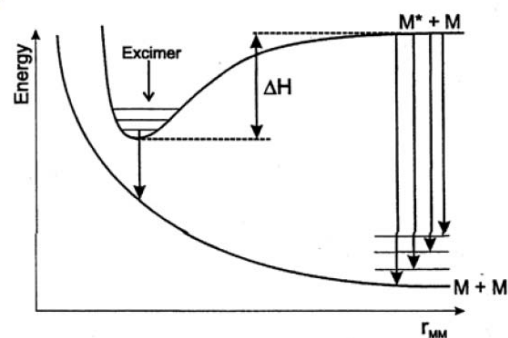
單體-激態複體之形成 (formation of monomer-excimer)

單體 (monomer) 指單獨的螢光基團，為單純的訊號傳遞單元部分；而激態複體 (excimer) 為 excited dimer 的縮寫，代表激發態螢光基團的二聚體；激態複體的形成，可由凡得瓦爾距離靠近之兩螢光基團堆疊而得。以芘為例，形成激態複體的機制可分為動態與靜態兩種：當單一個芘被激發至激發態，由於分子間的作用力，受激發的芘會吸引另一個位於基態的芘，此時這兩個芘基團的 π 軌域重疊將可產生動態的激態複體 (dynamic excimer)。若是兩個芘基團在基態時靠近，在受到激發後同時躍遷至激發態，因為此激態複體能階較高，將會進行結構重組而轉變成能階較低的激態複體，此種方式稱為靜態的激態複體 (static excimer)。而激態複體的激發態與其基態間的能階差比單體小，因此其放射波長會比單體的長，如圖五十五。^{78c, 83} 在動態的激態複體機制中，激發態的螢光基團必須在其生命期 (excited-state lifetime) 內，才能和另一位於基態的螢光基團作用形成激態複體，因此，生命期越長的螢光基團將有利於動態的激態複體的形成。

(a)

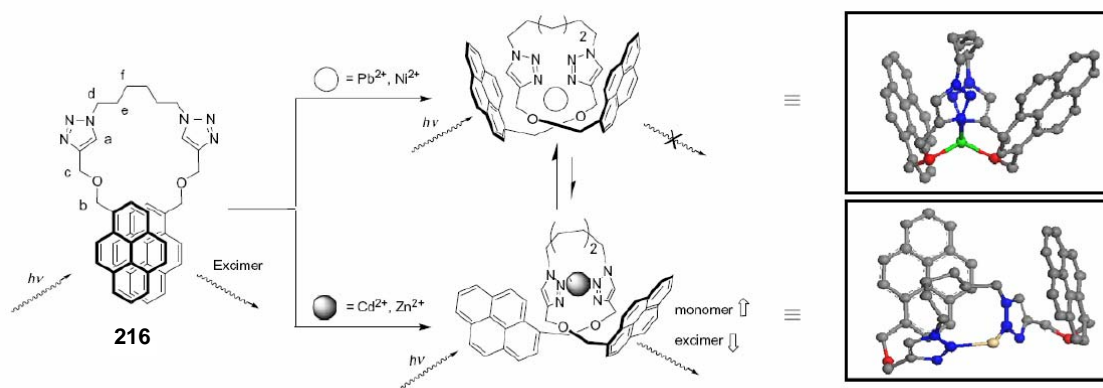


(b)



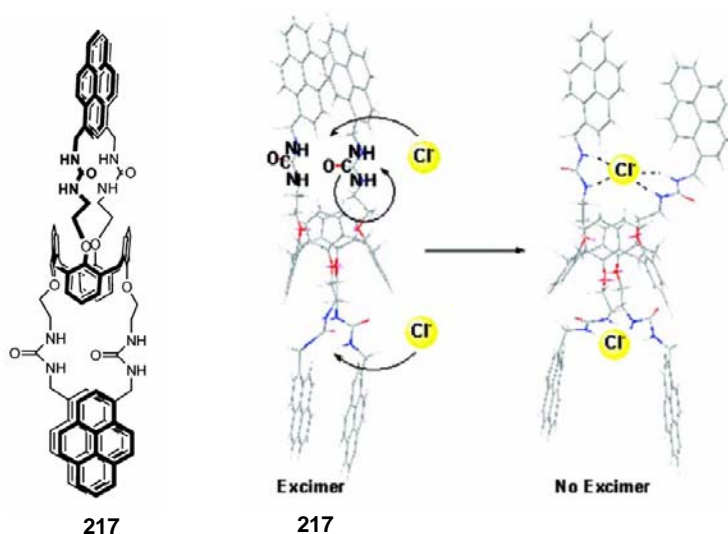
圖五十五、單體和激態複體之 (a) 放射波長的比較與 (b) 激發態之能階圖。⁸³

本實驗室在今年也發表合成一系列利用不同碳鏈長度連接具有芘基團取代的三唑 (triazole) 衍生物。當具有六個碳的鏈之化合物 **216** 對金屬離子進行篩選時，若所加入的為鎳或鉛離子時，將會在靠近芘的位置利用三唑上的氮和醚基上的氧原子進行錯合，造成原有的單體與激態複體的螢光淬熄；若是加入的為鎘或是鋅離子，則會利用兩個三唑基團與金屬離子進行錯合，使得單體螢光變強而激態複體螢光變弱，如圖五十六所示。^{84a}



圖五十六、化合物 **216** 與不同金屬離子錯合模式示意圖。^{84a}

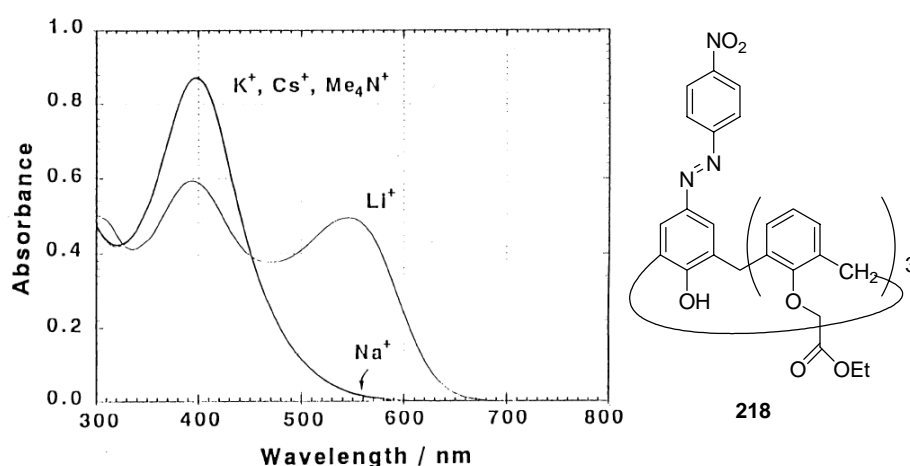
2006 年 Diamond 在芳杯上緣及下緣修飾上具有芘基取代的尿素衍生物 **217**，此化合物可藉由尿素上的氫與陰離子作用產生氫鍵，可選擇性的辨識氯離子，如圖五十七所示。當未和氯離子錯合時，**217** 具有強烈的芘基激態複體放光；若是加入氯離子則會導致氫鍵致使兩個芘基無法靠近，使得激態複體放光減弱而單體的螢光增強。^{84b}



圖五十七、芳杯 **217** 與氯離子錯合模式之示意圖。^{84b}

3.1.2.2 發色基團化學感應器 (chromogenic chemosensor)

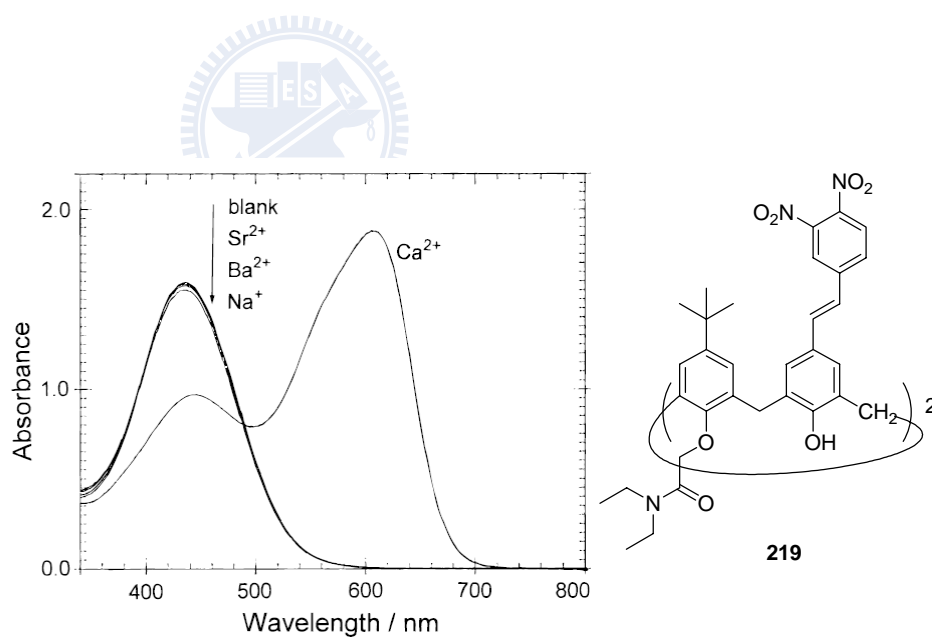
發色基團感應器係使用吸收波長座落於可見光範圍內之主體，藉由加入客體後所產生的顏色變化，來辨識是否與客體進行錯合。此類型的感應器通常具有電子予體與電子受體存在於結構的兩端，並由共軛鍵連接此兩部份。發色基團感應器若是以電子予體做為離子的辨識區，將在與離子錯合後進行分子內電荷轉移機制，使得錯合物的激發態與基態間的能階差比未錯合前大，可造成吸收波長藍位移。反之，當辨識區為電子受體時，在錯合後會增加此感測器分子內共振的程度，使得錯合後的激發態與基態間能階差變小，會有吸收波長紅位移的現象。偶氮衍生物因製備簡易且容易因所在之環境改變而有明顯的顏色變化，常被作為光學上的發色團，因此以下將主要針對偶氮基團銜接在芳杯上的應用進行討論。



圖五十八、芳杯 218 (50 μM) 於 CH_2Cl_2 中，加入鹼金屬離子 (200 μM) 其紫外-可見光吸收光譜圖。^{85a}

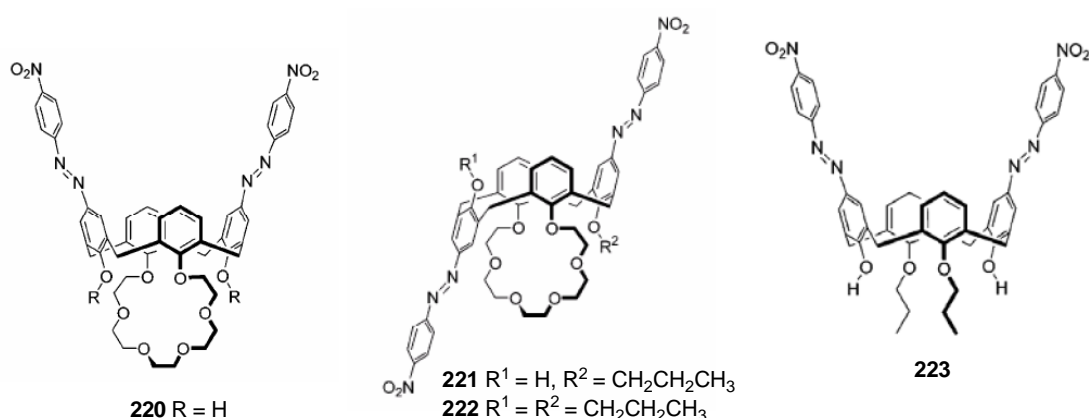
1991 年 Shinkai 在芳杯上引入對位硝基偶氮，並於芳杯下緣修飾上三個酯基形成芳杯 **218**，將之應用於鹼金屬與四甲基銨鹽離子的辨識；此化合物顯示在二氯甲烷溶劑中對鋰離子有良好的錯合能力，如圖五十八所示，且所使用的共軛鹼為氯離子將會比過氯酸鹽 (perchlorate) 來得有選擇性。^{85a}

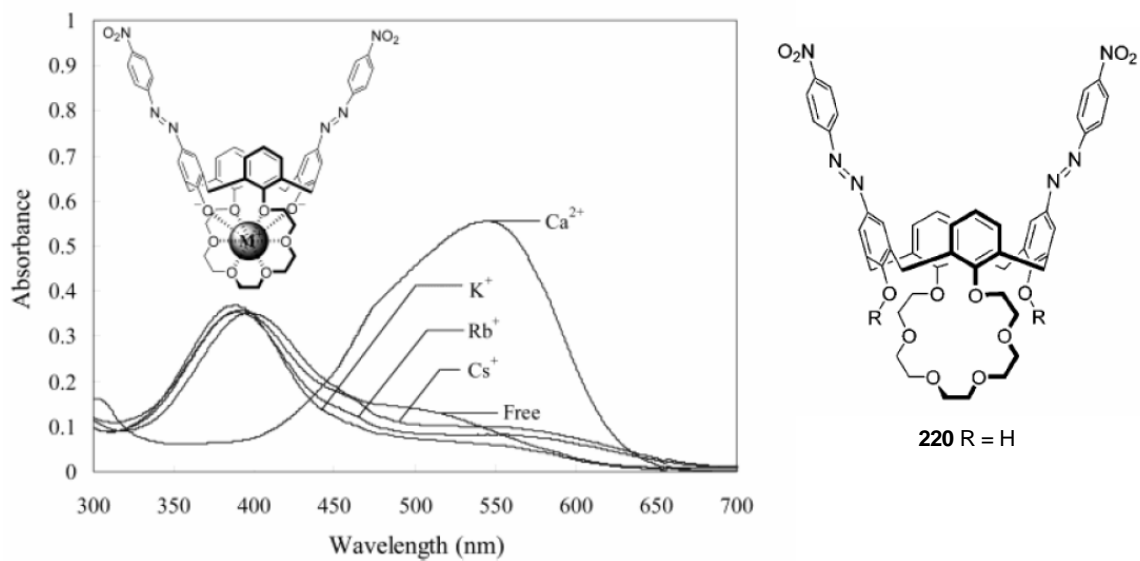
Chang 於 1998 年發表利用在偶氮苯部份含有雙硝基芳杯 **219**，以芳杯下緣修飾的醯胺基對 Ca^{2+} 進行錯合，使原本 437 nm 的吸收，因錯合金屬離子導致偶氮酚 (azophenol) 的去質子化，吸收峰位移至 605 nm，如圖五十九所示。^{85b}



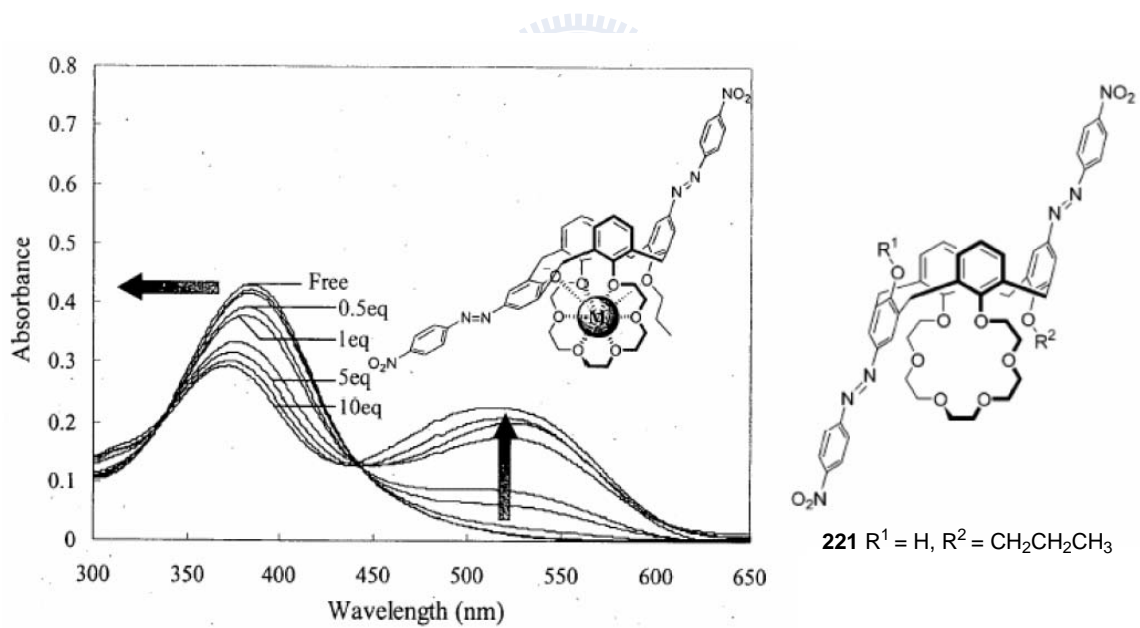
圖五十九、芳杯 **219** (30 μM , CHCl_3) 萃取含有不同金屬離子的水溶液後 (0.1 M, pH = 7) 其紫外-可見光吸收光譜圖。^{85b}

Kim 在 2003 年所發表的一系列具有雙取代硝基偶氮與冠醚修飾的芳杯 **220-222**，對於鈣離子的偵測皆有不錯的選擇性與靈敏度；但此系列雖然均在冠醚孔洞的位置上進行錯合，在錯合後表現出的吸收光譜卻有明顯不同。如圖六十，cone 構形化合物 **220** 為下緣無修飾的羥基，利用鈣離子誘導下緣羥基在中性溶劑中去質子化，使得電荷密度往偶氮基團上的拉電子基 (NO₂) 方向傳遞，增加其共軛性使其吸收光譜由原本的 398 nm 紅位移至 548 nm；而下緣分別為單丙氧基及雙丙氧基取代且皆為 partial cone 的 **221** 和 **222**，在與鈣離子錯合時光譜皆同時具有紅位移與藍位移的現象發生，如圖六十一與六十二。錯合物 **221**·Ca²⁺ 及 **222**·Ca²⁺ 藍位移的原因，為丙氧基上的氧受金屬影響而產生正偶極化 (positively polarized)，使 HOMO 能階下降造成整個分子偶極矩減少，產生藍位移現象。而錯合物 **221**·Ca²⁺ 紅位移的原因與 **220**·Ca²⁺ 相同，但 **222**·Ca²⁺ 之紅位移現象則為翻轉的苯環與金屬產生 π-metal 的錯合作用力導致。另外，控制實驗的化合物 **223** 因未修飾上冠醚官能基缺乏辨識單元，即使加入十當量的金屬離子依然無辨識的效果。^{85c}

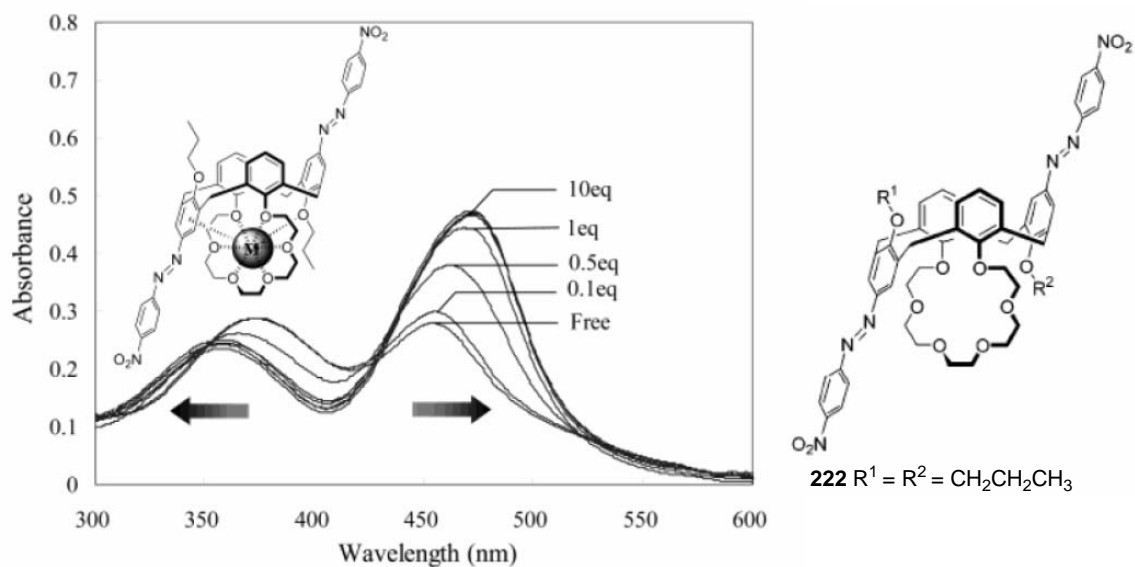




圖六十、芳杯 **220** ($10 \mu\text{M}$) 在 CH_3CN 中，加入 10 當量不同離子後之紫外-可見光吸收光譜圖。^{85c}

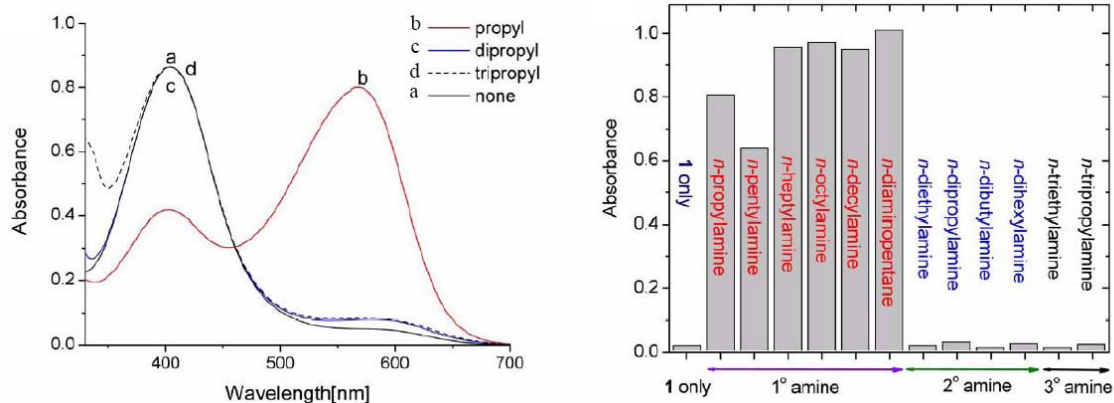
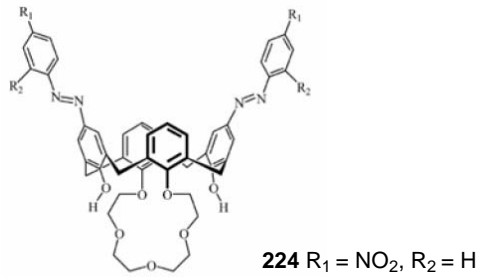


圖六十一、芳杯 **221** ($10 \mu\text{M}$) 在 CH_3CN 中，加入不同當量 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 之紫外-可見光吸收光譜變化圖。^{85c}



圖六十二、芳杯 **222** ($10 \mu\text{M}$) 在 CH_3CN 中，加入不同當量 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 之紫外-可見光吸收光譜變化圖。^{85c}

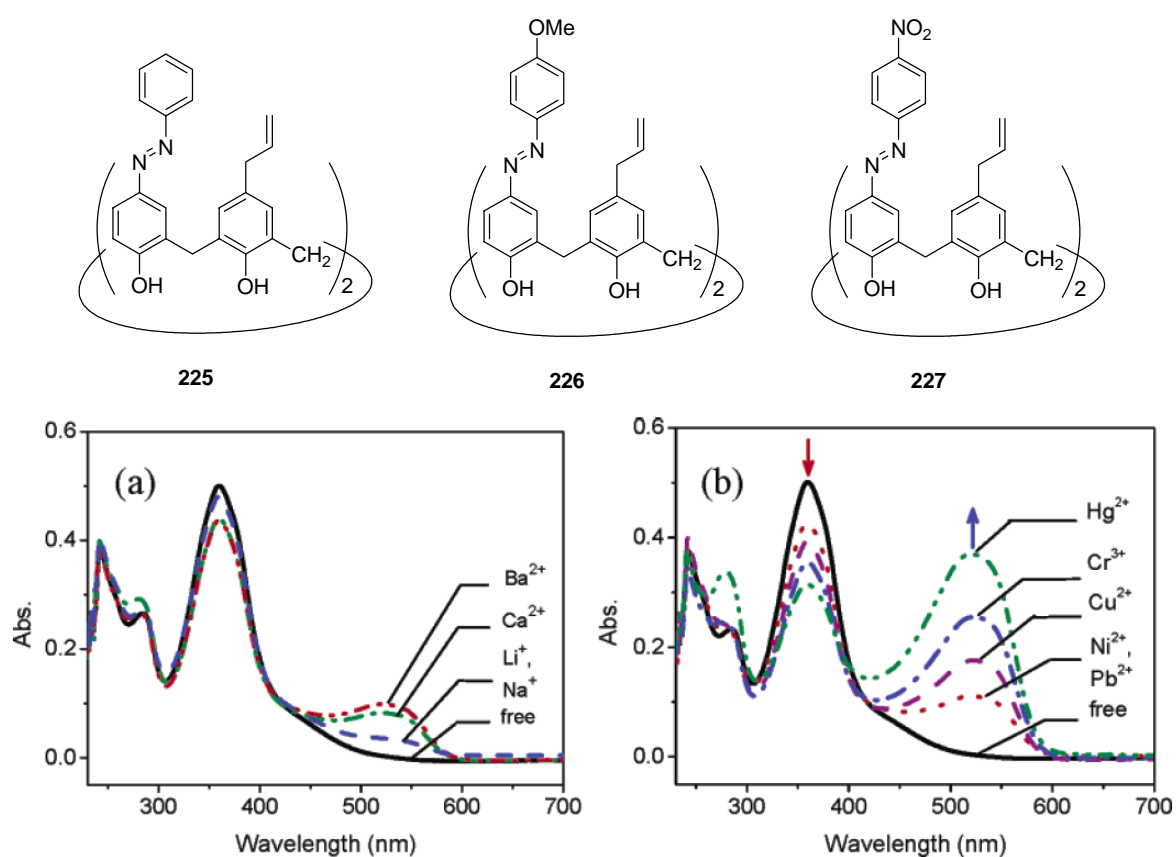
Kim 在 2007 年利用所合成出的芳杯 **224** 對一系列的一級、二級與三級胺類在氯仿中進行篩選，發現此化合物加入一級胺類時會因偶氮酚上的氫解離而形成銨鹽，此銨鹽將可藉由與冠醚上的氧原子形成氫鍵來穩定。另一方面，因在去質子化過程將導致極化的現象，利於偶氮基團共振而大幅穩定激發態，使波長由原本的 401 nm 位移至 567 nm ，且溶液由原本的橘色轉為更利於肉眼觀察的深藍色，如圖六十三所示；若是加入的為二或三級胺類則不會有去質子化共振並形成氫鍵的情形產生。此化合物將可與欣思柏試驗法 (Hinsberg test) 並用，應用於檢驗待測系統中所存在胺的種類。^{85d}



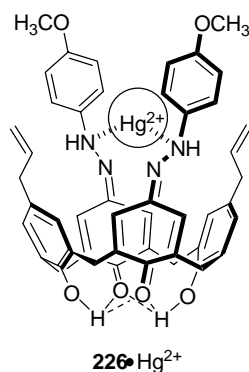
圖六十三、芳杯 **224** ($10 \mu\text{M}$) 在 CHCl_3 中，加入一萬當量胺類之紫外-可見光吸收光譜，與加入胺類在後在 567 nm 吸收峰強度改變圖。^{85d}

本實驗室在 2005 年所發表合成的一系列偶氮芳杯 **225-227** 中，對位為甲氧基取代的偶氮芳杯 **226** 對於過渡金屬之汞、鉻、與銅離子離子會產生約 160 nm 的紅位移，尤其對二價汞金屬離子有特別良好的錯合能力，如圖六十四所示；然而對位為硝基取代的偶氮芳杯 **227** 卻無此現象。本實驗室亦進一步將化合物 **226** 以過氯酸汞利用氫核磁共振光譜的技術進行滴定，經由其化學位移的改變推測金屬錯合型態如圖六十五，推測在鹼或金屬離子的誘導下，偶氮芳杯會進行 azophenol 與 quinone-hydrazone 的互變異構化。當偶氮基團對位取代為推電子基例如為甲氧基時，易使電子

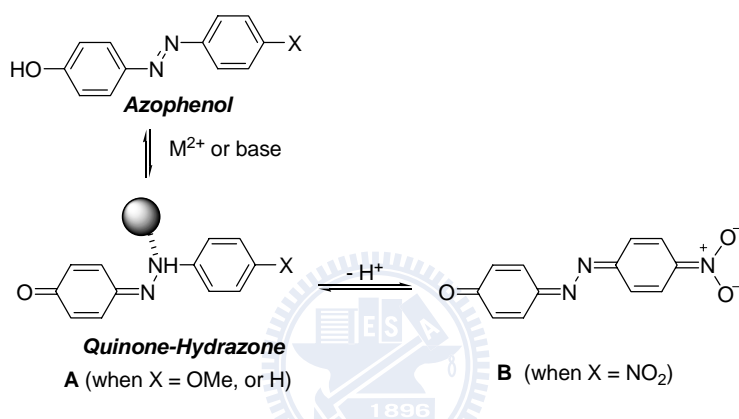
停留在氮原子上，而形成 hydrazone 的形式；反之，若為拉電子基如硝基，則會形成良好的共振系統，無法形成 hydrazone，如式圖四十六。^{85e}



圖六十四、芳杯 226 (10 μ M) 在 MeOH/CHCl₃ 中 (v/v = 1/399)，加入 5 當量之 (a) 鹼金屬與鹼土金屬離子與 (b) 過渡金屬離子之紫外-可見光吸收光譜圖。^{85e}



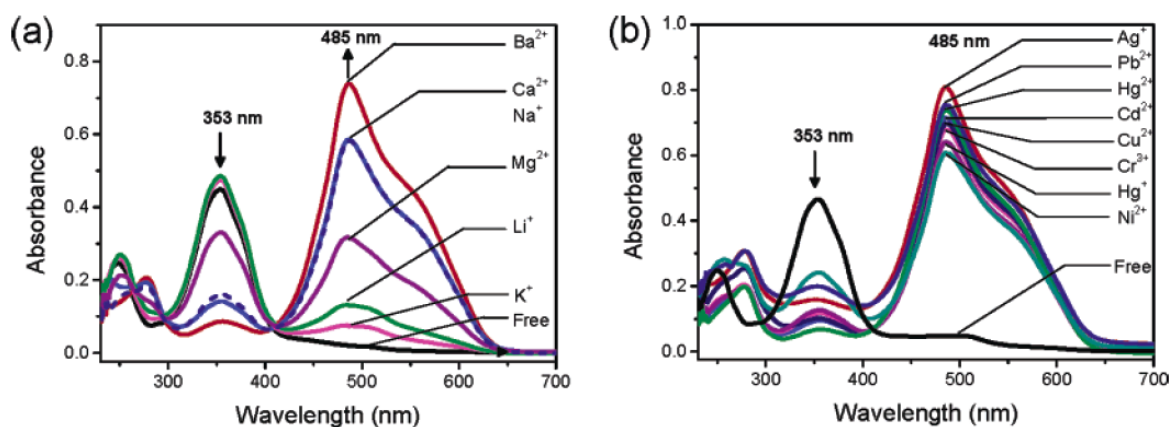
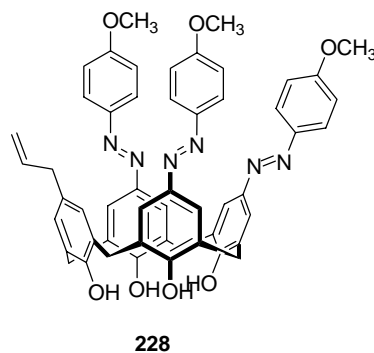
圖六十五、芳杯 **226** 與 Hg²⁺ 可能的錯合模式。^{85e}



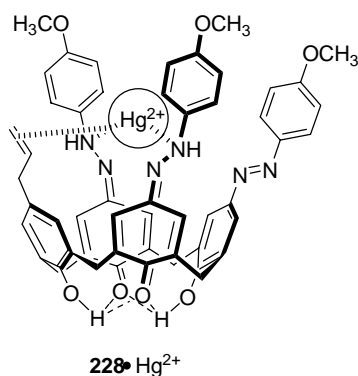
式圖四十六、Azophenol 與 quinone-hydrazone 之互變異構現象。^{85e}

在 2007 年本實驗室所發表的上緣修飾三個偶氮及一個丙烯基的芳杯 **228** 對於鹼金族、鹼土族及過渡金屬離子並無特殊的選擇性，如圖六十六。^{85f} 另外，化合物 **228** 和二價汞的錯合常數為 $8.35 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ，而 **226** 和二價汞的錯合常數為 $23.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ，由此可見對位雙偶氮的化合物 **226** 對二價汞的錯合能力優於三偶氮化合物 **228**。但因 **228** 其結構和上述的化合物 **226** 僅有稍微的差異，而化合物 **226** 卻對二價汞有較好的選擇性，因此推測化合物 **228** 可能並不只是單靠偶氮基團來對金屬離子作線性的

錯合。^{85f} 而藉由化合物 **228** 以過氧酸汞進行的氫核磁共振光譜滴定後其化學位移的改變，推測除了對位偶氮外，丙烯基亦參與和二價汞的錯合如圖六十七所示。

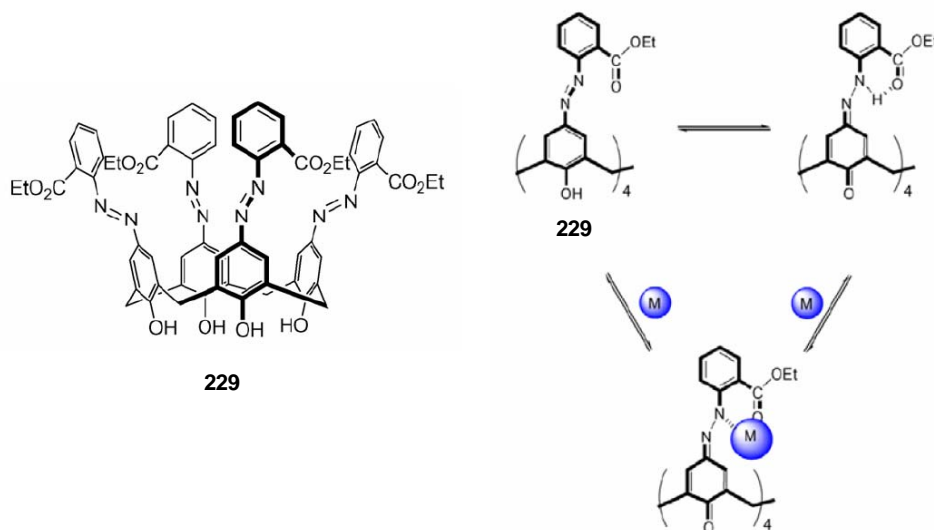


圖六十六、芳杯 **228** ($7 \mu\text{M}$) 在 $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$ 中 ($v/v = 1/399$)，加入九當量不同金屬離子之紫外-可見光吸收光譜圖。^{85f}



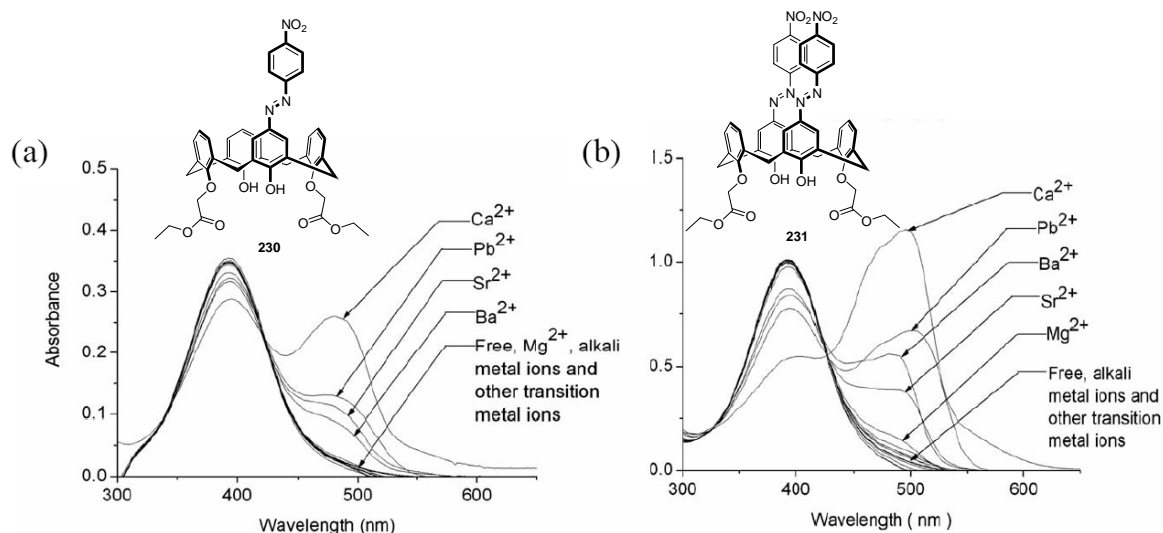
圖六十七、芳杯 **228** 與 Hg²⁺ 可能的錯合模式。^{85f}

Kim 也在 2007 年發表利用在偶氮苯的鄰位 (*ortho*-) 引入酯基取代，合成四偶氮的芳杯 **229**。^{85g-h} **229** 之可見光吸收座落於 345 nm (π - π^* transition) 和 487 nm (n - π^* transition)，在加入鹼金屬和鹼土金屬後並未造成改變；但加入鉛、鉻、鐵、鈷和鎳離子後，487 nm 的吸收峰強度將會增強，345 nm 則會減弱，且 Job plot 可得知錯合比例為 1:1。Kim 推測化合物 **229** 在加入金屬離子後將誘導偶氮酚去質子化，並藉由鄰位的酯基可以穩定所形成的 quinone-hydrazone，因此造成 345 nm 吸收下降而 487 nm 的吸收上升。且由於形成 quinone-hydrazone 可能導致下緣會產生分子內的氫鍵，無法與金屬離子產生作用，因此錯合的位置會位於偶氮苯的氮原子與其鄰位的酯基之氧原子間，如圖六十八。^{85g} 雖然 Kim 的實驗結果顯示為 1:1 錯合，但實際上是否會依圖六十八所表示，構成此芳杯的四個偶氮酚在加入金屬離子後同時形成 quinone-hydrazone 仍有待商榷。

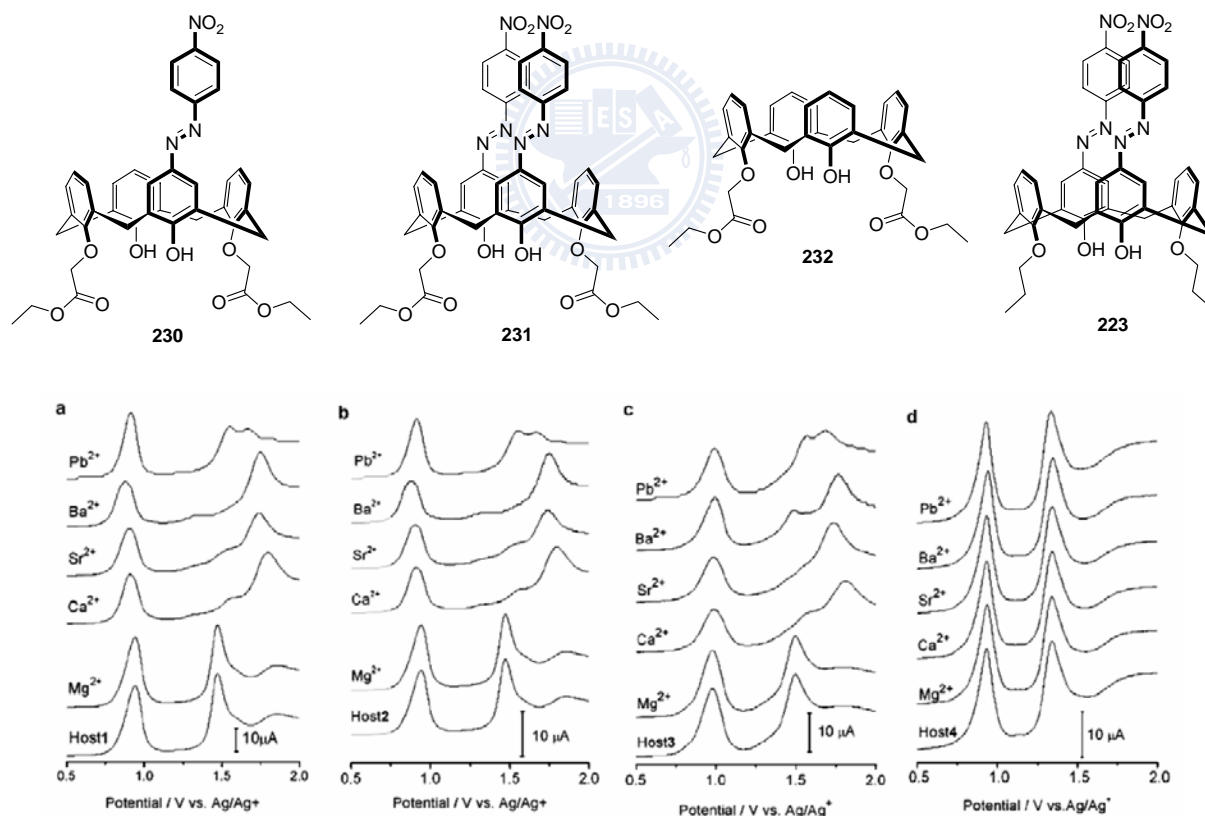


圖六十八、芳杯 **229** 與過渡金屬離子在 CH_3CN 中可能的錯合模式圖。^{85g}

Kim 在今年亦發表了利用電化學的方式來探討下緣雙酯基修飾的偶氮芳杯 **230** 和 **231**，與其控制實驗化合物 **232**、**223** 對於金屬離子的篩選成果。**230** 與 **231** 加入金屬離子後的吸收光譜如圖六十九所示。Kim 進一步將芳杯加入金屬離子後利用微分脈衝伏安法 (differential-pulse voltammetry, DPV) 來量測電位與電流的改變，如圖七十。由於 **232** 並無發色基團，其吸收光譜並無明顯的變化，但由 DPV 圖中可看出其實 **232** 對鉛、鋇、鋇、鈣離子亦有錯合的能力；而下緣羥基已利用正丙基保護住的雙偶氮芳杯 **232** 加入金屬離子後並未造成吸收強度的變化與波峰的位移，在 DPV 圖上也沒有變化，因此 **230** 與 **231** 是利用下緣之雙酯基與偶氮相互協助來錯合金屬離子；⁸⁵ⁱ 此方法可廣泛應用於研究無發色基團存在的主體對於離子客體的研究。

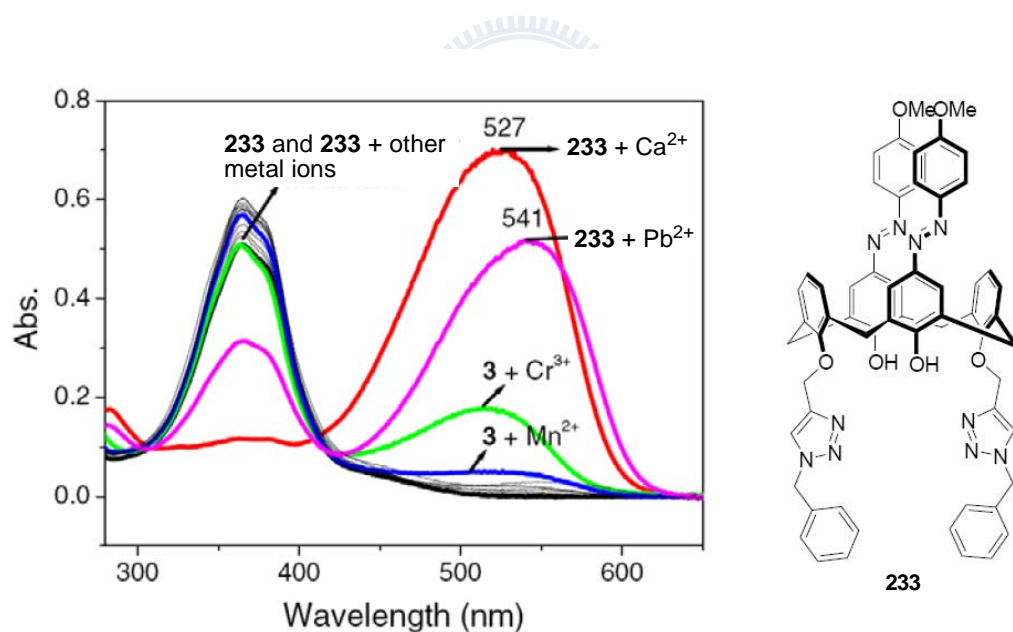


圖六十九、芳杯 (20 μM) (a) **230** 與 (b) **231** 在 CH_3CN 中，加入一當量金屬離子之紫外-可見吸收光譜圖。⁸⁵ⁱ

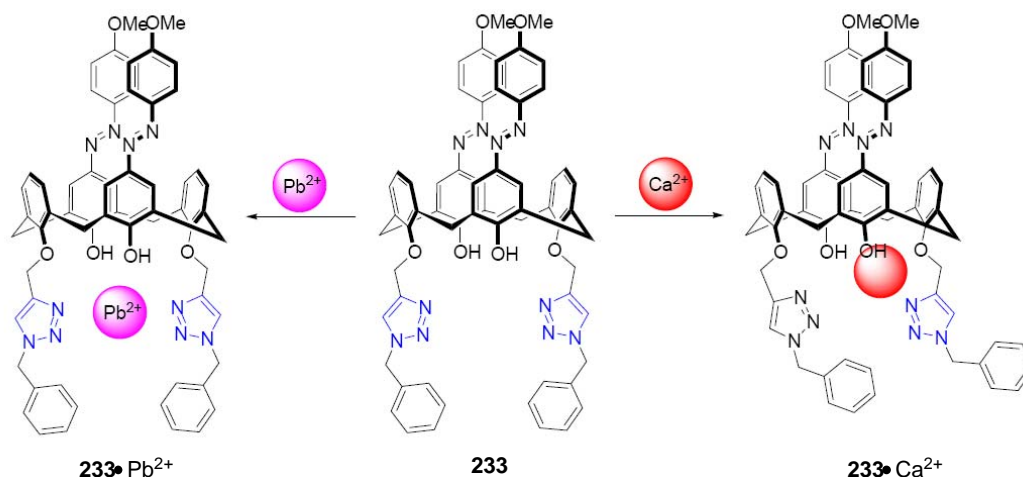


圖七十、芳杯 (0.5 mM) (a) **230** (b) **231** (c) **232** 與 (d) **223** 在 CH_3CN 中，加入一當量金屬離子之微分脈衝伏安圖。⁸⁵ⁱ

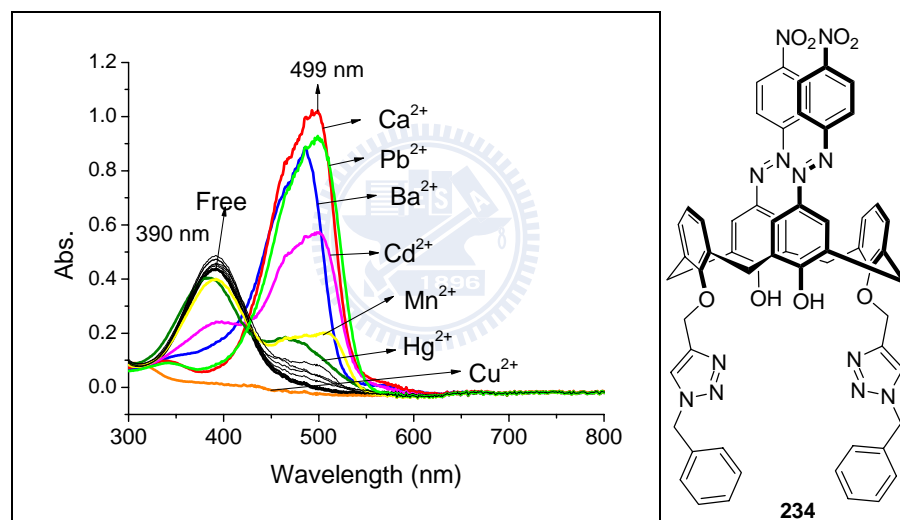
本實驗室在 2007 年發表利用即合化學 (click chemistry) 在芳杯下緣接上三唑衍生物，並在芳杯上緣引入對位甲氧基取代之偶氮合成化合物 **233**。偶氮芳杯 **233** 對於與鈣或鉛離子具有良好的選擇性，在錯合後原本的 365 nm 吸收會下降而在 527 nm 或 541 nm 生成新的吸收訊號，如圖七十一，^{85j} 顏色也由淺黃色轉為紅色。深入研究後發現，**233** 是利用一個三唑及兩個偶氮酚的羥基與鈣金屬離子進行錯合；而 **233** 則是同時利用兩個三唑及兩個偶氮酚的羥基相互協助來對鉛離子進行錯合，如圖七十二所示。



圖七十一、芳杯 **233** (10 μ M) 在 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$ 中 ($v/v = 1000/4$)，加入十當量不同金屬離子之紫外-可見光吸收光譜圖。^{85j}



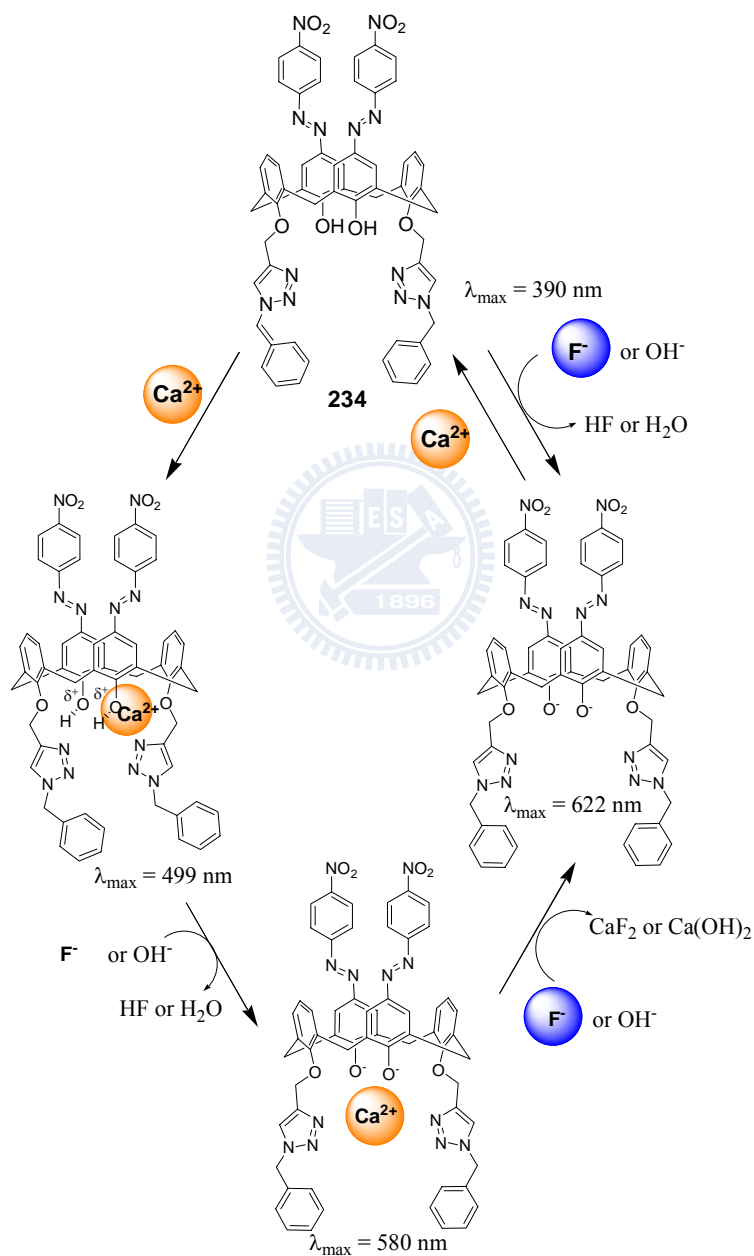
圖七十二、芳杯 **233** 與 Ca^{2+} 和 Pb^{2+} 的錯合模式示意圖。^{85j}



圖七十三、芳杯 **234** ($20 \mu\text{M}$) 在 CH_3CN 中，加入 10 當量不同金屬離子之紫外-可見光吸收光譜圖。^{85k}

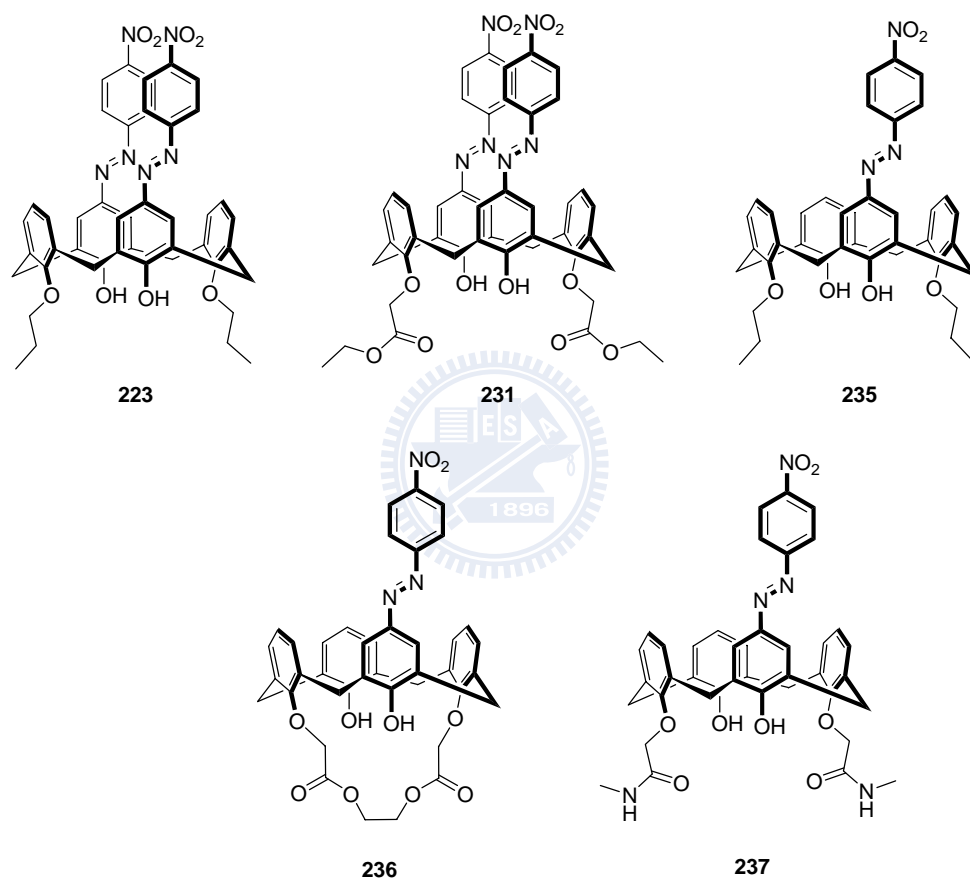
本實驗室也利用相同的方式合成出對位為硝基取代之偶氮芳杯 **234**。化合物 **234** 加入鈣、鉛和鋇離子均會造成吸收峰紅位移，選擇性相較於對位甲氧基取代的 **233** 差，如圖七十三所示。化合物 **234** 在氟、醋酸根、或磷酸根等陰離子後可使吸收峰由 390 nm 位移至 622 nm ；且 **234**

與陰離子和陽離子三者間，存在著競爭錯合的關係。過量的陽離子可取代錯合物 $234 \cdot \text{anion}$ 中的陰離子，而過量的陰離子也可取代錯合物 $234 \cdot \text{Ca}^{2+}$ 中的陽離子，如圖七十四所示。^{85k}



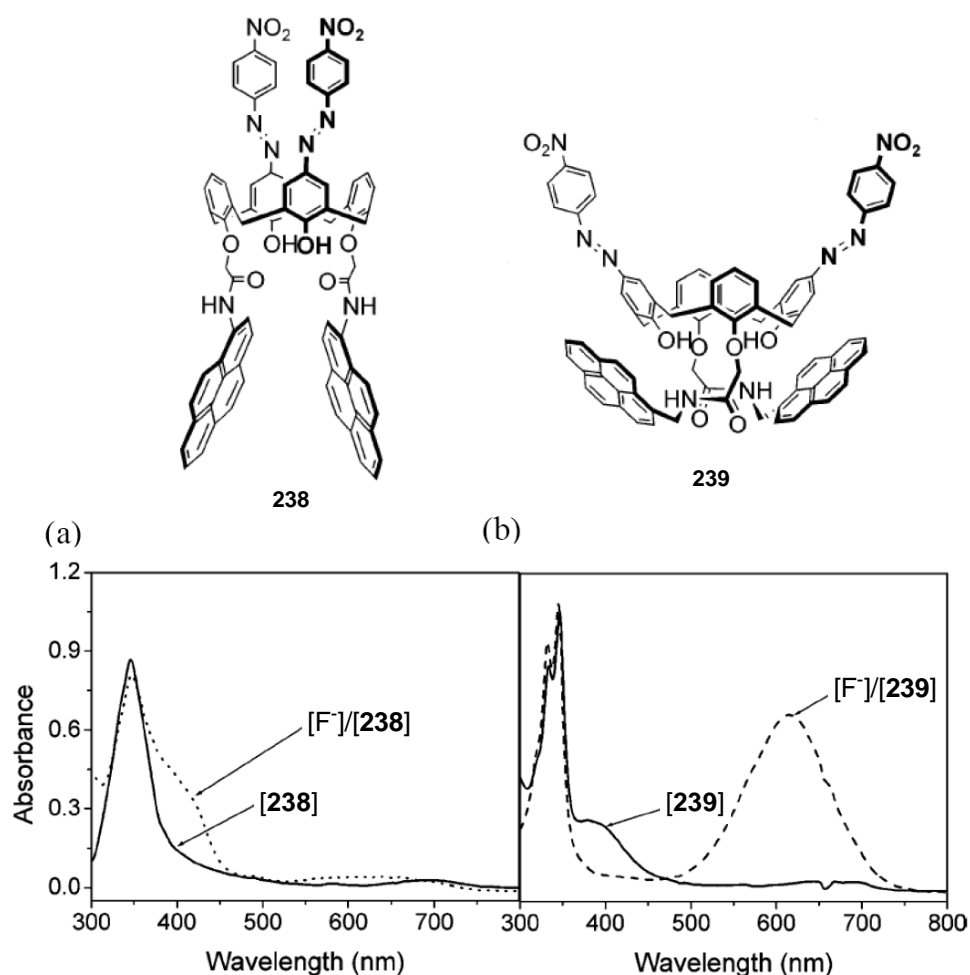
圖七十四、芳杯 **234** 與 Ca^{2+} 和 F^- 離子三者可能的錯合模式。^{85k}

Chen 在 2006 年利用了一系列的化合物 **223**、**231**、**235-237** 對陰離子進行研究。這些偶氮芳杯可以藉由加入陰離子而形成氫鍵，使得偶氮酚去質子化變成苯酚陰離子 (phenolate) 造成波長紅位移，並且在乙腈、二甲基亞砜 (DMSO)、氯仿、二氯甲烷為溶劑時均可進行陰離子的偵測。⁸⁵¹

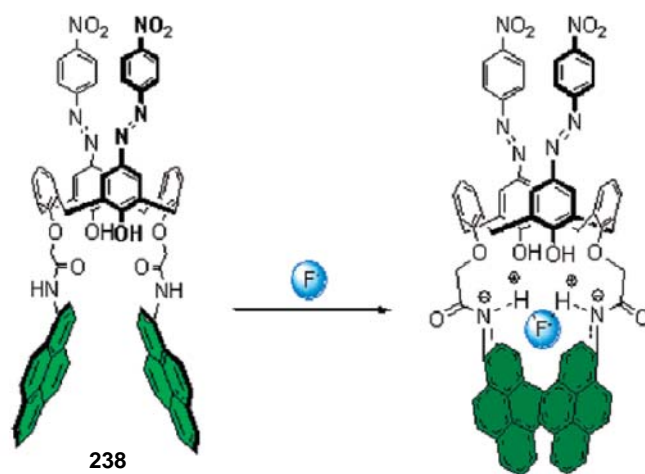


同年 Kim 也利用偶氮芳杯為台平，在下緣以醯胺鍵引入不同碳數所連接的螢光發射基團芘，合成感測器分子 **238** 與 **239**。從理論計算的結果發現兩化合物的分子構形並不相同，因此加入氟離子後，會導致 **239** 其偶氮酚之羥基解離形成苯酚陰離子，造成吸收峰大幅位移至 600 nm 附近，

如圖七十五所示。而芳杯 **238** 之所以未觀察到此現象，乃因 **238** 連接芘的碳鏈長度較短，加上芘分子間的 π - π 作用力，使芳杯下緣垂吊的官能基團較為平行；因此當陰離子進入之後，醯胺鍵上的胺基參與錯合，提供氫鍵使氮原子的電子密度增加，穩定推電子基的電子激發態，經由 PCT 機制造成吸收光譜的紅位移幅度較小，如圖七十六所示。^{85m}



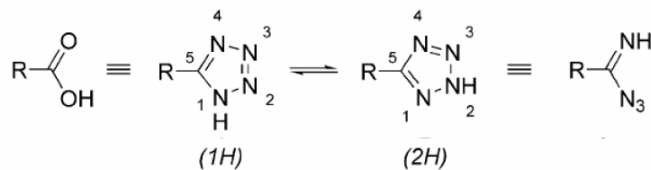
圖七十五、(a) **238** 與 (b) **239** 和 F^- 離子錯合之紫外-可見光吸收光譜圖。^{85m}



圖七十六、芳杯 238 與 F^- 離子錯合模式示意圖。^{85m}

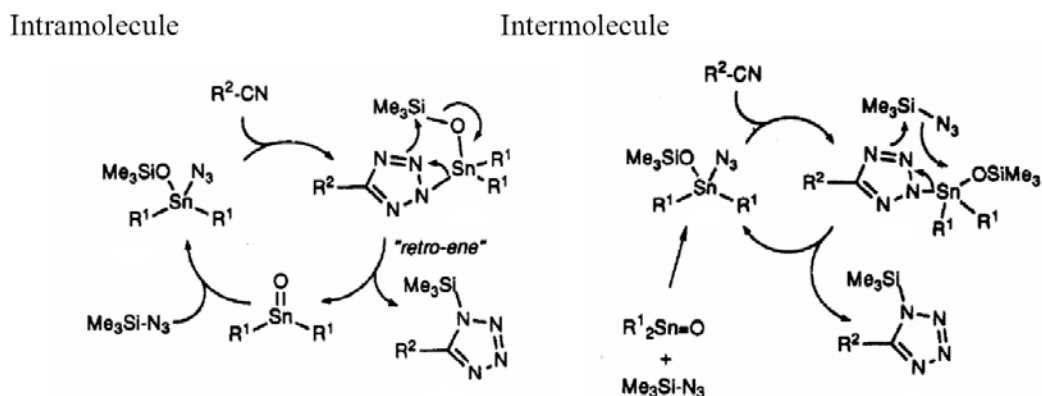
3.1.3 四唑 (tetrazole) 的簡介

四唑為四個氮原子與一碳原子所構成之四氮五環二烯基 (tetrazolyl)，常被用以製作安全氣囊之填充物、顯影劑、興奮劑、抗消炎、抗菌劑等。依照生物電子等排體 (bioisostere) 的概念，不但可設計出具有與原藥物相同藥理作用的擬似藥，也可能因化學結構高度近似的藥物與同一受體或酶結合產生抑制的作用，而發展出該受體或酶的拮抗藥。因此，近年來四唑因其 pK_a 約為 8.2 (DMSO, 25 °C 下測得) 與羧酸類似，⁸⁶ 可視為羧酸的生物電等排物體，如圖七十七所示，四唑衍生物也被廣泛設計用來研發新藥物，⁸⁷ 例如現今常用來降血壓之氯沙坦 (Losartan) 其結構中便包含了四唑。而四唑在僅有 C_5 上具有取代基或是為氫時，1*H*- 和 2*H*-tetrazole 將會形成平衡的狀態。

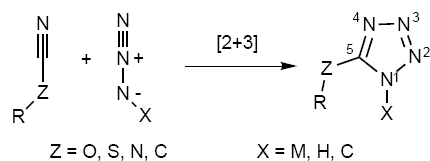


圖七十七、羧酸與其生物電等排物體四唑。^{87f}

一般用來製備四唑的方法可利用疊氮化鈉 (sodium azide) 在強路易斯酸 (Lewis acid)、⁸⁸ 路易斯鹼 (Lewis base)、^{88b-c} 或是以疊氮三烷基矽 (trialkylsilyl azide) 在錫試劑催化下，與腈化物在有機溶劑中反應而得，⁸⁹⁻⁹⁰ 此類反應可於四唑之 C₅-位置進行單一取代。其中，Wittenberger 利用 ¹¹⁹Sn-核磁共振光譜偵測到 (氧-三甲基矽烷)-疊氮二丁基錫 (dibutyl (O-trimethylsilyl) azidostannyl-hydrin) 在 7.67 ppm 的訊號，因此推測加入氧化二丁基錫 (dibutyltin oxide) 進行催化，可能經由分子內或是分子間兩種機制來合成四唑，如圖七十八所示。^{90b}

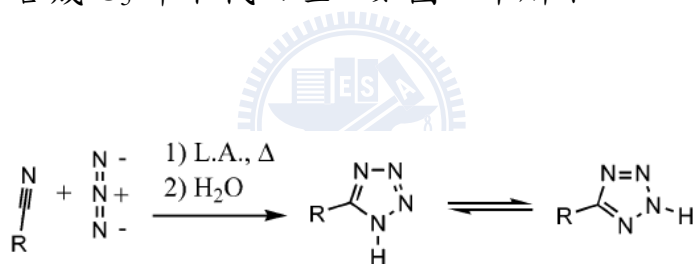


圖七十八、疊氮三烷基矽在錫氧化物催化下合成四唑之兩種可能的機制。^{90b}



圖七十九、藉由 1,3-偶極環化加成反應合成四唑之示意圖。^{91a}

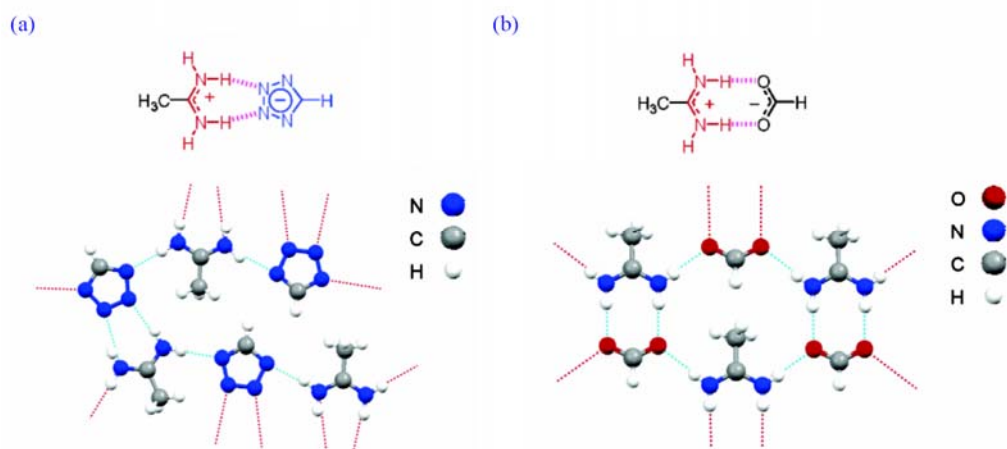
Sharpless 在 2002 年則是利用具有推電子基團的疊氮化物，與缺電子之腈化物進行 1,3-偶極環化加成反應，高效率的直接合成 1,5-雙取代之四唑，如圖七十九所示。⁹¹ 隔年，Sharpless 更因環保的議題，發展出利用溴化鋅做為路易斯酸進行催化，將腈化物和無機之疊氮化合物反應，有效地在水溶液系統中合成 C₅-單取代四唑，如圖八十所示。⁹²



圖八十、藉由腈化物和無機之疊氮化合物在溴化鋅催化下，於水溶液中進行 1,3-偶極環化加成反應合成四唑之示意圖。⁹²

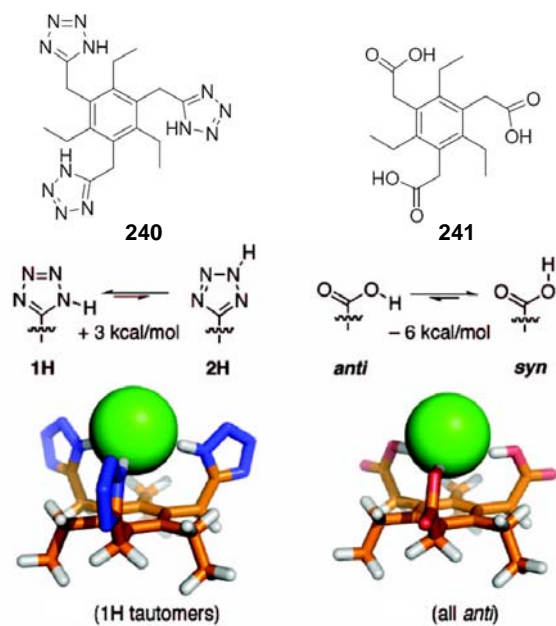
四唑除了上述可用以發展藥物之外，應用於有機配位聚合物上將可具有特別的螢光、熱釋電性 (pyroelectricity)、鐵電磁性和壓電性 (piezoelectricity) 等性質，有利於新穎複合材料的研發。⁹³ 此外，Kraft 在 2006 年亦利用四唑衍生物對胺類進行錯合，並成功得到錯合物晶體證實乙脘 (acetamidine) 與四唑或是羧酸利用產生氫鍵的方式進行錯合，如圖八十

一所示。^{94a}

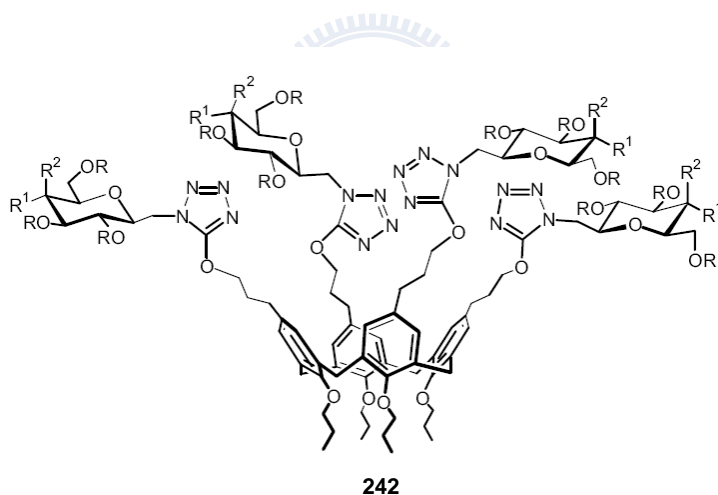


圖八十一、乙脛與 (a) 四唑或 (b) 甲酸之錯合物其單晶結構。^{94a}

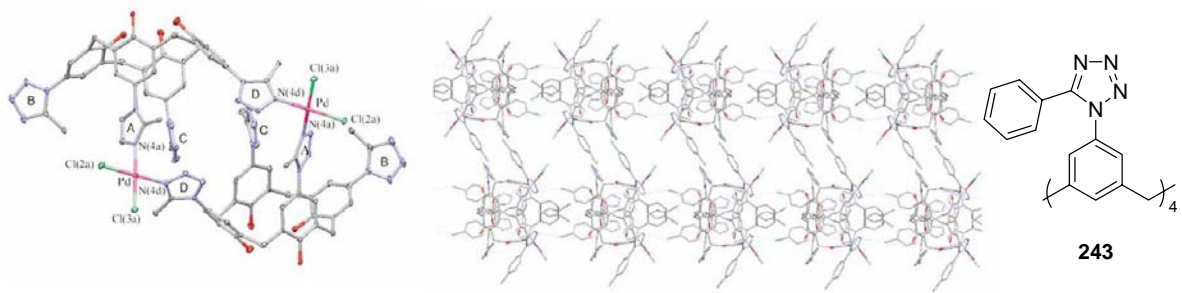
在 2007 時，Hof 將四唑衍生物 **240** 和陰離子進行錯合，發現 **240** 在乙腈中對氯和溴離子有極佳的錯合能力，並由理論計算 (HF/6-31+G*)，解釋 **240** 偏好互變異構化成 *1H-* 的形式，且結構類似的羧酸 **241** 必須由原本能量較低的 *syn-* 構形轉變為較高能量的 *anti-* 構形後，才能藉由形成氫鍵來錯合陰離子，如圖八十二，因此造成 **240** 對氯離子的錯合常數比 **241** 大了約五萬倍以上的現象。^{95a} 2007 年 Dondoni 和 Marra 也將四唑引入芳杯內，合成一系列利用四唑連接醣類分子的芳杯 **242**，期望此類分子可應用於錯合特定分子的研究上。^{96a}



圖八十二、以 HF/6-31+G* 預測之 **240** 與 **241** 和氯離子的錯合模式。^{95a}



縱使四唑已廣泛的應用在陰離子的篩選、與有機配位聚合物的研究上，但目前利用四唑與芳杯做結合，應用於陽離子的錯合上，僅有 2005 年由 Kalchenko 所報導的在芳杯上緣修飾兩個或四個四唑基團，利用四唑芳杯 **243** 與二價鉑金屬離子以 2:2 模式進行錯合，形成有機配位高分子，如圖八十三所示。⁹⁷



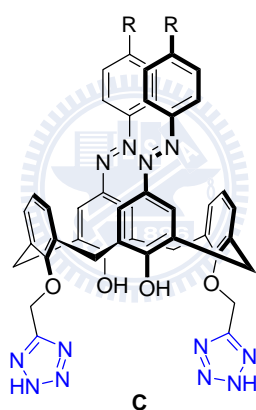
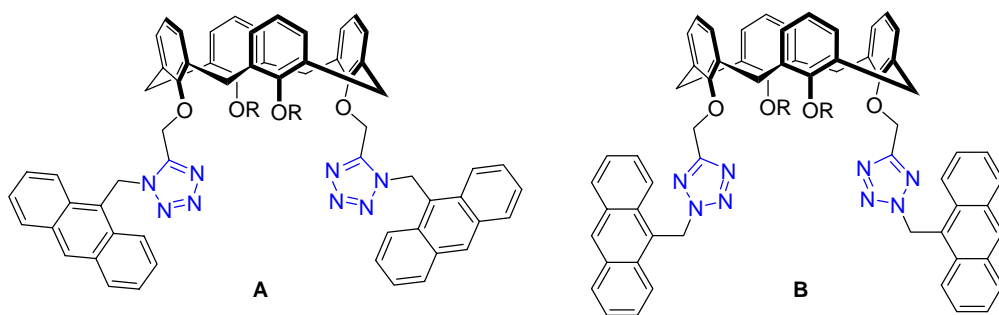
圖八十三、四唑芳杯 **243** 與二價鉑金屬離子的 2:2 錯合之單晶結構解析及其所形成之有機配位高分子。⁹⁷

3.1.4 研究動機與目的

在本實驗室的研究領域分支中，常以結構具有彈性且下緣具有四個容易進行衍生化的羥基之芳杯做為平台，修飾予適當之離子辨識基團並藉此改變芳杯孔洞的大小，探討芳杯在離子辨識上的應用，也已有許多不錯的成果，但仍期望可尋找出具有更高效率、與具有選擇性之螯合基可供篩選陰陽離子或特定分子之芳杯衍生物。

由前述之文獻回顧，C₅-單取代四唑因具有易解離的氫，且此基團已多方面的利用在藥物研究與陰離子的篩選上，但實際上進行陽離子的篩選仍未被報導；另外，四唑基團與性質獨特之芳杯結合，無論是在陰離子或陽離子甚至是藥理或材料的發展上，應具有一定的潛力存在。而 2,5-雙取代之四唑可藉由照光的方式脫去氮氣後，⁹⁸ 與親偶極分子 (dipolarophile) 進行 1,3-偶極環化加成反應產生吡唑啉，不失為提供芳杯衍生化一良好的途徑。因此，本論文將在芳杯下緣引入含有螢光基團的四唑，用以初步瞭解

1,5-雙取代四唑芳杯 **A** 或是 2,5-雙取代四唑芳杯 **B** 會在辨識離子上具有較好的效果；並在偶氮芳杯之下緣修飾上四唑 **C**，探討以含有四唑基團之芳杯為基礎，應用在陽離子篩選上的可能。



3.2 結果與討論

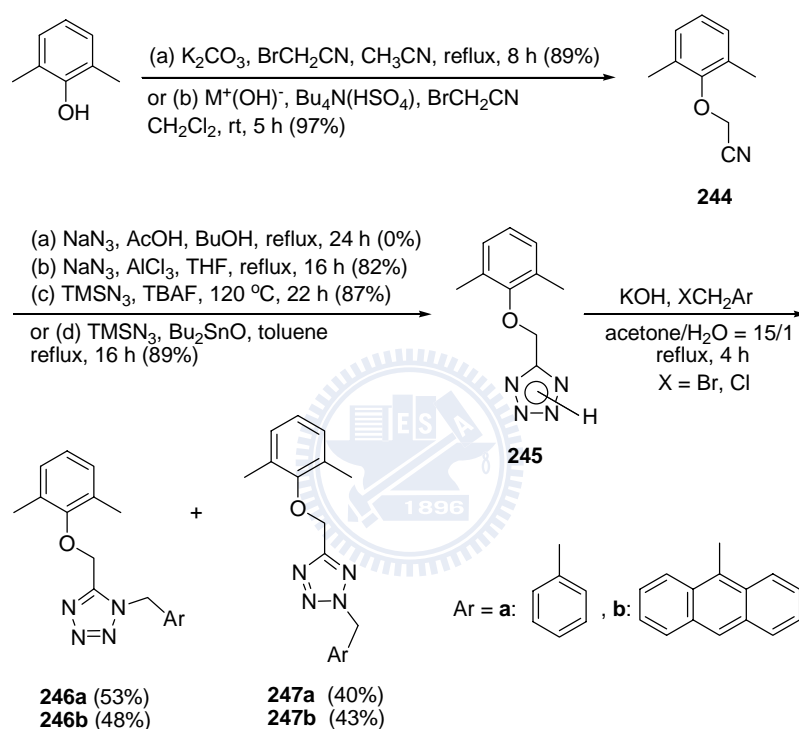
3.2.1 含螢基團之四唑芳杯在離子辨識上的研究

含螢光基團之四唑芳杯其合成

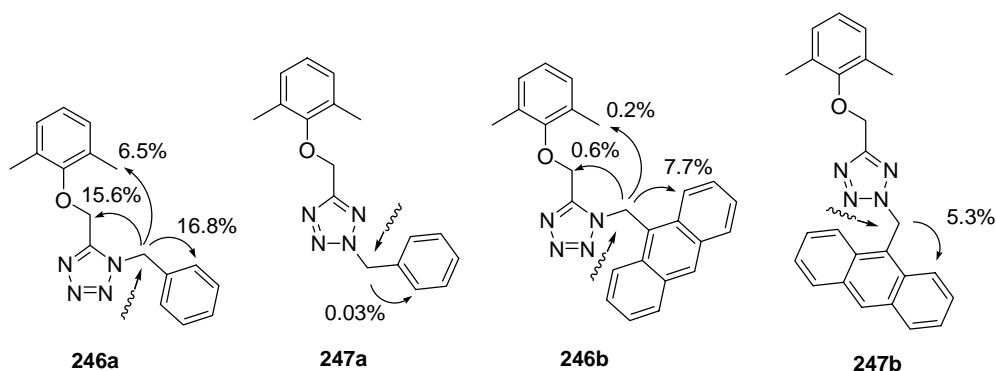
1,5-雙取代四唑可利用 Sharpless 所發展之方法，快速且高產率的將推電子基團的疊氮化物與缺電子之腈化物進行 1,3-偶極環化加成反應而得，在合成路徑上較具有優勢。但由於預計在芳杯下緣引入具有發光基團之四唑，尚不知此種構想的所延展出的四唑，將是 1,5- 或是 2,5-雙取代四唑會在辨識離子上具有較好的效果；因此，除了合成控制實驗之化合物 **246**、**247** 外，亦利用下緣三個羥基已受保護之芳杯來合成 1,5- 和 2,5-雙取代四唑，再對金屬離子進行篩選，先有初步的瞭解奠定基礎，爾後再進行相關的修飾。

在鹼下將 2,6-雙甲基酚去質子化再進行取代反應，可得到高產率具有乙腈取代的化合物 **244**。其中，以四丁基銨鹽當相轉移催化劑，促使無機鹼容於有機溶劑中利於反應進行，除了在室溫下即可進行反應並稍微縮短反應時間外，亦可避免使用列管毒物之乙腈做為溶劑。接著利用文獻報導的方法將 **244** 之乙腈基團轉換成四唑，^{88-90,99} 產率約可達 82–89%；但以醋酸來進行催化此反應時並不能有效的合成 C₅-單取代四唑 **245**，歸因於可能是反應 24 小時仍不夠久所致。^{88d-e} 而 **245** 在以氘化氯仿為溶劑的氫核磁共振光譜中，約 14.2 ppm 有一相對積分為一之寬峰，是為單取代四

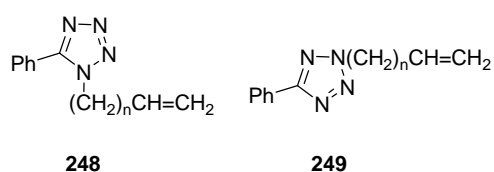
唑環上酸性的氫之共振訊號。之後再將 **245** 於鹼性條件下反應拔除四唑環上的氫，進行 S_N2 取代反應，合成出 1,5-雙取代四唑 **246** 和 2,5-雙取代四唑 **247**，如式圖四十七所示，而取代基所在的位置乃是憑藉著 COSY 與 NOE 光譜的技術來決定。



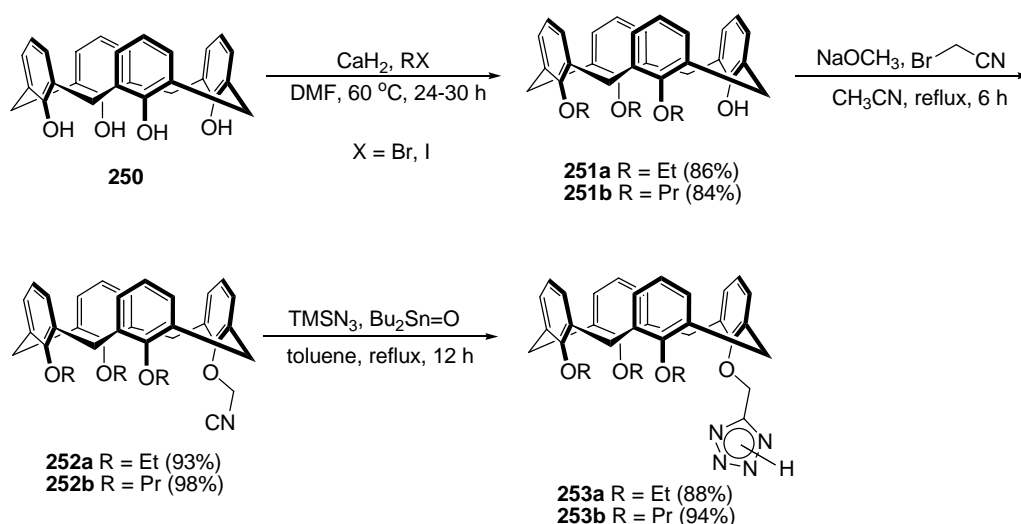
式圖四十七、雙取代之四唑甲氧基二甲苯 **246**、**247** 之合成。



另外 Padwa 所合成的 1,5-雙取代四唑 **248**，在 95% 的乙醇中其最大吸收波長約為 232 nm，會略小於 2,5-雙取代四唑 **249** 的 239 nm。^{98b} 而本研究所合成出之化合物 **246a** 在乙腈或是四氫呋喃中測得之吸收波長約為 257 nm，**247a** 則是為 264 nm，和 Padwa 所報導的結果有類似的現象。

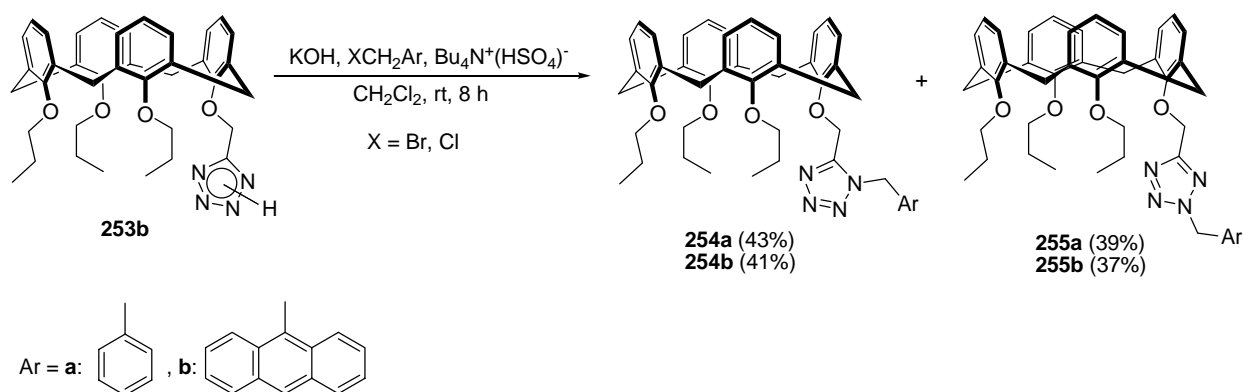


將芳杯 **250** 與氫化鈣和鹵烷以 1:4:3.5 的當量比例在二甲基甲醯胺中反應，可得到下緣三取代之芳杯 **251**；**251** 在甲醇鈉與溴乙腈 1:1.5:1.5 當量下反應，即可在羥基上進行乙腈基團之取代。隨之將 **252** 的乙腈基團在氧化二丁基錫的催化下與疊氮三甲基矽進行反應，即可環化加成為四唑環，成功的獲得四唑芳杯 **253**，如式圖四十八所示。但芳杯 **252** 在氯化鋁或四丁基銨鹽等其他在式圖四十七中用來合成控制實驗四唑 **245** 的方式進行反應，皆無法有效的獲得 C₅-單取代四唑芳杯 **253**。而化合物 **252** 其乙腈基團上的亞甲基訊號在變為 C₅-單取代四唑芳杯 **253** 後，其氫核磁共振光譜將由原本約 5.1 ppm 位移至約 5.6 ppm，且在約 15 ppm 附近可發覺四唑環上的氫之共振訊號。

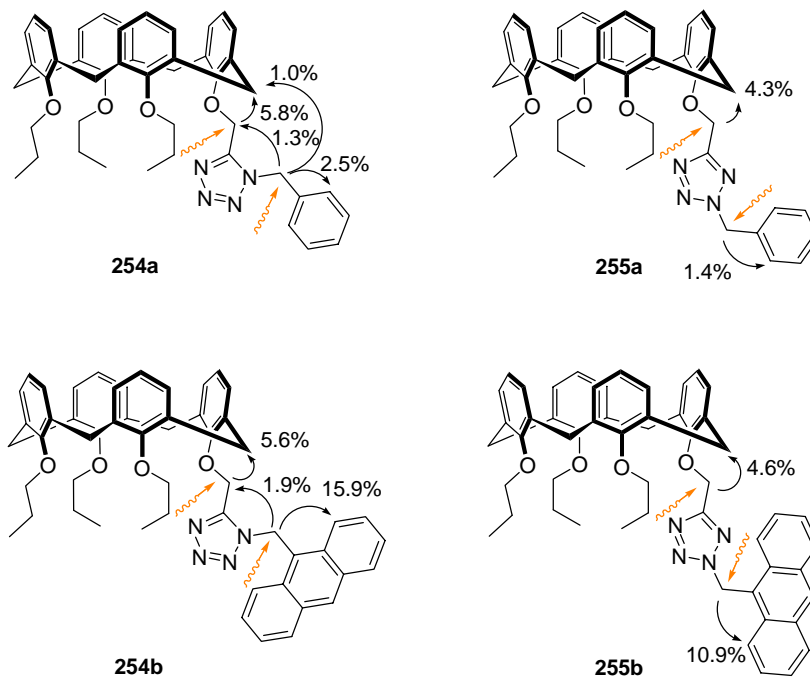


式圖四十八、下緣三烷基取代之四唑芳杯 **253** 之合成。

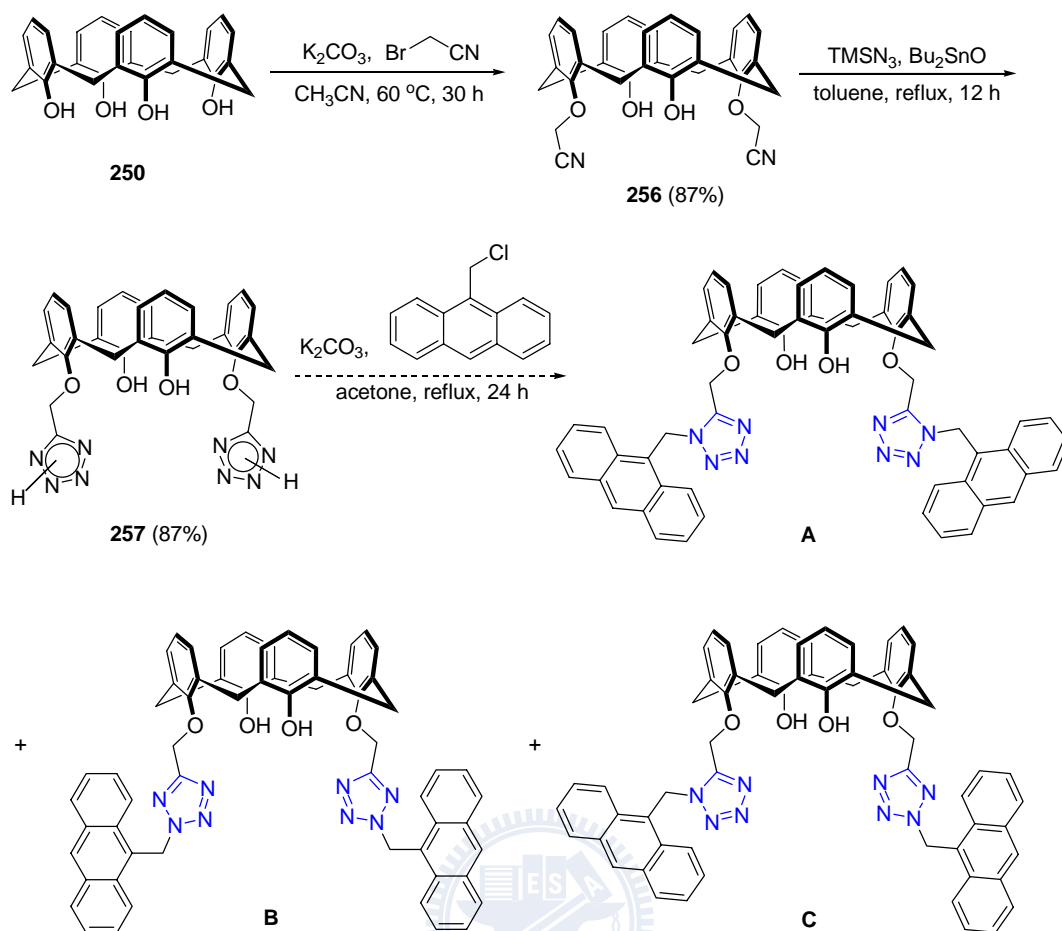
C_5 -單取代四唑芳杯 **253** 以氫氧化鉀將四唑環上的氫去質子化，與鹵化甲基苯或鹵化甲基萘進行反應，即可在四唑環上引入苯甲基或萘甲基基團，合成出 1,5-雙取代四唑芳杯 **254** 和 2,5-雙取代四唑芳杯 **255**，如式圖四十九所示，仍是利用 COSY 來確定下緣四唑相鄰的兩個亞甲基訊號的位置外，亦利用 NOE 鑑定結構在空間上的位向。



式圖四十九、下緣 1,5-與 2,5-雙取代四唑芳杯 **254**、**255** 之合成。



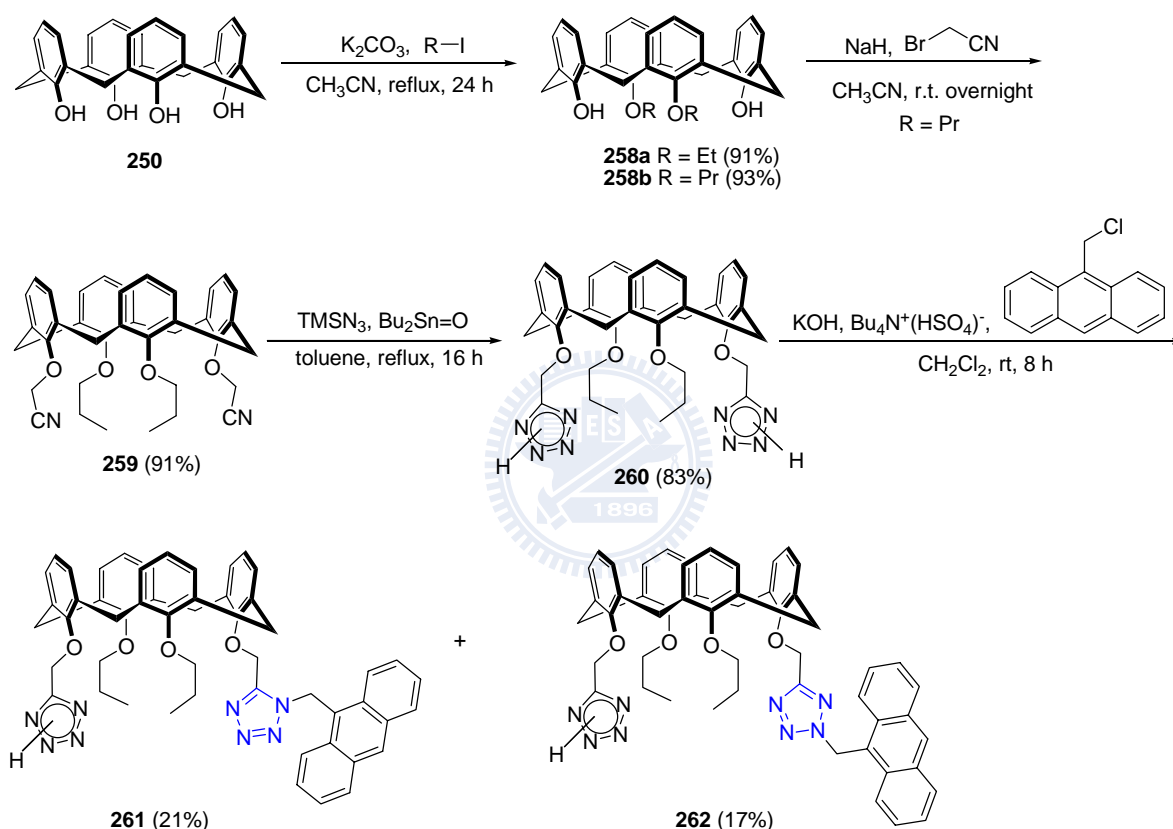
將芳杯 **250** 與碳酸鉀和溴乙腈以 1:2.5:3 當量比在 60 °C 的乙腈中反應，即可得到下緣雙乙腈基團取代之芳杯 **256**，¹⁰⁰ 並利用前述已建立可在芳杯上合成四唑的方法，即可成功的得到下緣雙四唑並保留兩個羥基的芳杯 **257**。而此化合物在氯仿中溶解度不佳，改用乙腈為溶劑測氫核磁共振光譜，除了原本 **256** 之乙腈基團上的亞甲基訊號在變為四唑芳杯 **257** 後，由原本約 5.0 ppm 位移至約 5.5 ppm，在 15 ppm 附近並無法發覺四唑環上的氫之共振訊號。以 **257** 為基礎，欲合成出下緣雙螢光四唑基團之芳杯，預計以此方式來合成時，將會有 1,5- 和 2,5-位置取代所組合成的三種產物 **A-C** 存在，如式圖五十所示；但利用弱鹼性之碳酸鉀與 **257** 進行反應時，由於反應非常紊亂導致分離實行上的困難，推測下緣的羥基亦進行反應，因此改變途徑，先將下緣的兩個羥以正丙基行保護再進行反應。



式圖五十、下緣具有雙螢光四唑基團之芳杯的合成。

芳杯 **250** 與碳酸鉀和溴烷以當量比為 1:2.5:2.5 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的乙腈中反應，即可得到下緣雙烷基保護之芳杯 **258**；隨後 **258** 與氫化鈉和溴乙腈以 1:5:4 的比例在室溫下反應，可在芳杯上引入第三與第四個取代基合成 **259**。**259** 在氧化二丁基錫的催化下與疊氮三甲基矽進行反應則可得到下緣雙丙基雙四唑芳杯 **260**，如式圖五十一所示。但 **260** 與氯化甲基蔥進行反應時，並未成功的在 **260** 上引入兩個蔥甲基基團，只得到單螢光基團取代之化合物 **261** 與 **262**，且尚有其他難以分離之物質。雖然此種合成方式若

再加以改進反應條件，應該可以一次獲得 1,5- 和 2,5-雙取代四唑，但若由篩選實驗結果可以窺知 1,5- 或是 2,5-雙取代四唑在辨識離子上具有較好的效果，應採用其他專門合成 1,5- 或是 2,5-雙取代四唑的方式來合成所需之化合物，以下則開始著手於雙取代四唑在金屬離子篩選能力上研究。



式圖五十一、下緣具有雙丙基雙螢光四唑基團之芳杯的合成。

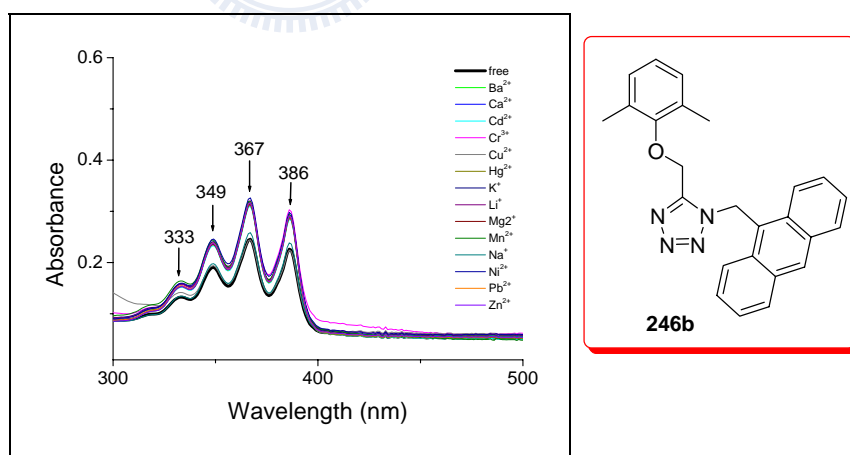
含螢光基團之四唑衍生物在金屬離子篩選上的研究

在本章節的研究中，將對所合成之一系列含有四唑之化合物 **246b**、**247b**、**254b**、及 **255b** 在乙腈為溶劑下，利用恆溫循環水槽控溫在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ ，分別針對鹼金屬 (Li^+ 、 Na^+ 和 K^+)、鹼土金屬 (Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Ba^{2+}) 與過

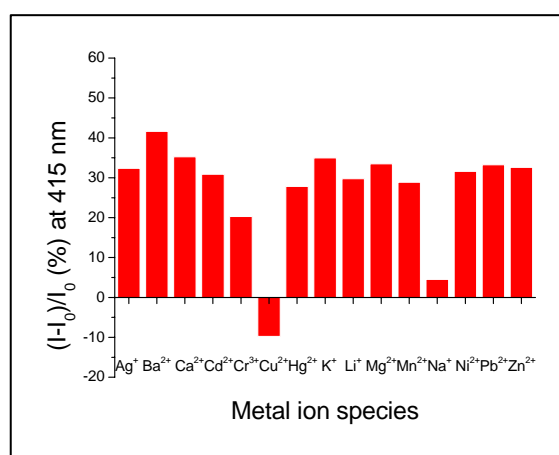
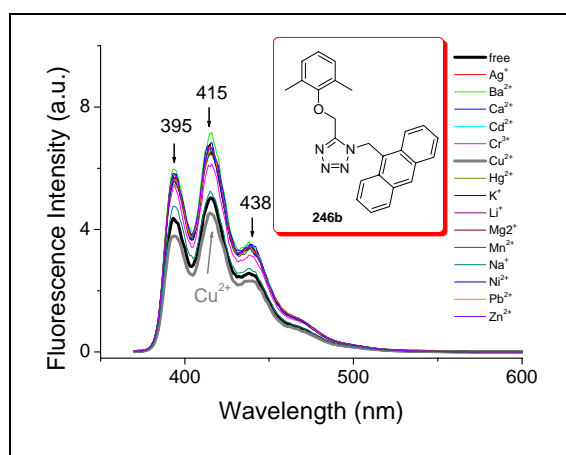
渡金屬 (Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+}) 等十五種過氯酸鹽金屬離子，以紫外-可見光吸收光譜與螢光放射光譜進行粗略的篩選。

含蔥甲基之 1,5-雙取代四唑 246b 對金屬離子篩選能力的研究

將 1,5-雙取代四唑蔥 246b 以乙腈溶解，濃度配置為 $30\ \mu\text{M}$ ，分別加入十五種各十當量的過氯酸鹽金屬離子，在紫外-可見光吸收光譜上並無特出變化，如圖八十四所示。利用螢光光譜偵測其螢光變化，如圖八十五，由圖可看出 Cu^{2+} 對化合物 246b 僅造成約 10% 螢光淬息，其餘的十四種金屬離子則在螢光光譜中造成強度有不同程度上的增強效果。



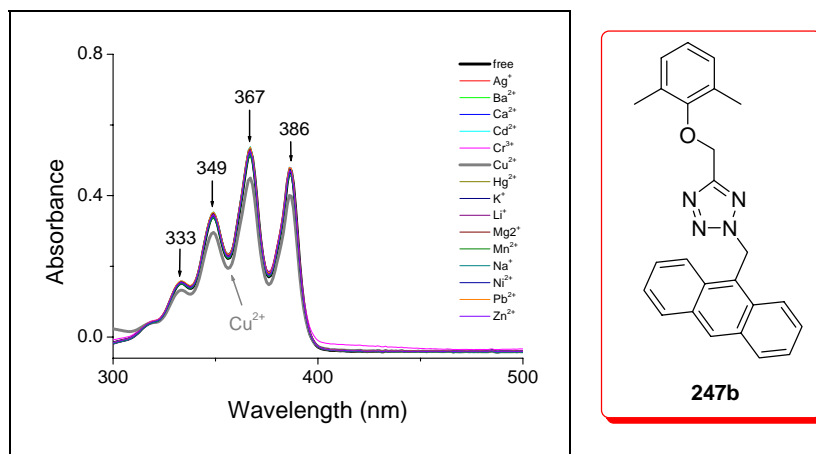
圖八十四、含蔥甲基之 1,5-雙取代四唑 246b ($30\ \mu\text{M}$) 在 CH_3CN 中，加入各 10 當量的 15 種金屬離子之紫外-可見光吸收光譜圖。



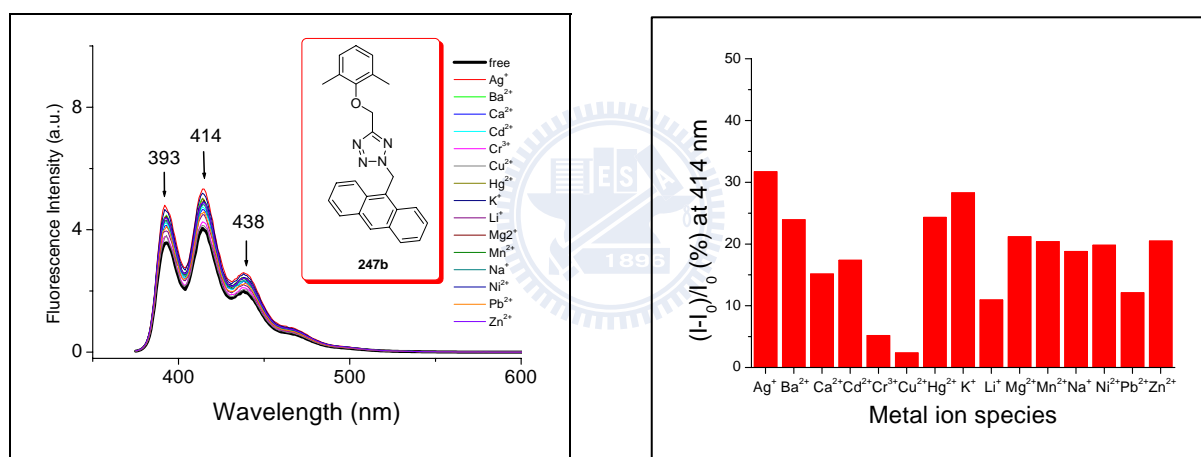
圖八十五、含蔥甲基之 1,5-雙取代四唑 **246b** (30 μM) 在 CH_3CN 中，加入 10 當量的 15 種金屬離子之螢光放射改變圖及螢光強度變化百分率。

含蔥甲基之 2,5-雙取代四唑 **247b** 對金屬離子篩選能力的研究

2,5-雙取代四唑蔥 **247b** 在乙腈中，濃度配置成 40 μM ，分別加入十五種各十當量的過氧酸鹽金屬離子後，在紫外-可見光吸收光譜圖的表現上，僅有加入 Cu^{2+} 會造成非常微小的吸收強度減弱，如圖八十六所示；但在螢光放射光譜上，則是對所加入的十五種金屬離子均有螢光增強的現象，如圖八十七所示。



圖八十六、含蔥甲基之 2,5-雙取代四唑 **247b** (40 μM) 在 CH_3CN 中，加入各 10 當量的 15 種金屬離子之紫外-可見光吸收光譜圖。

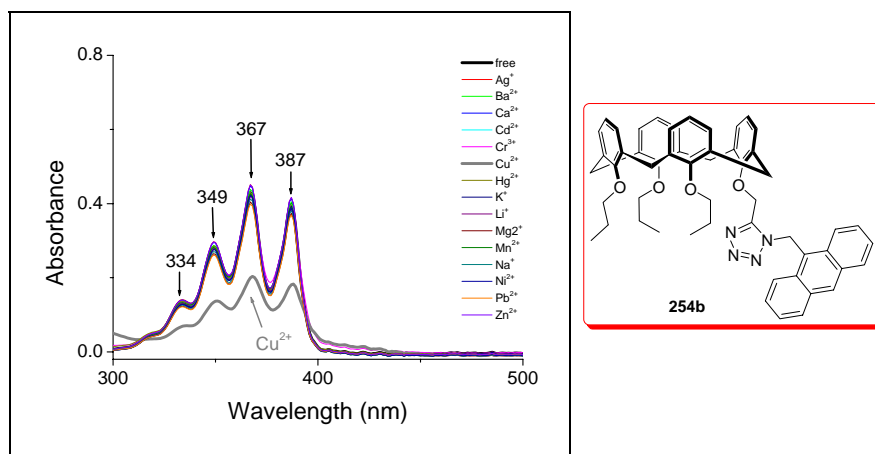


圖八十七、含蔥甲基之 2,5-雙取代四唑 **247b** (40 μM) 在 CH_3CN 中，加入 10 當量的 15 種金屬離子之螢光放射改變圖及螢光強度變化百分率。

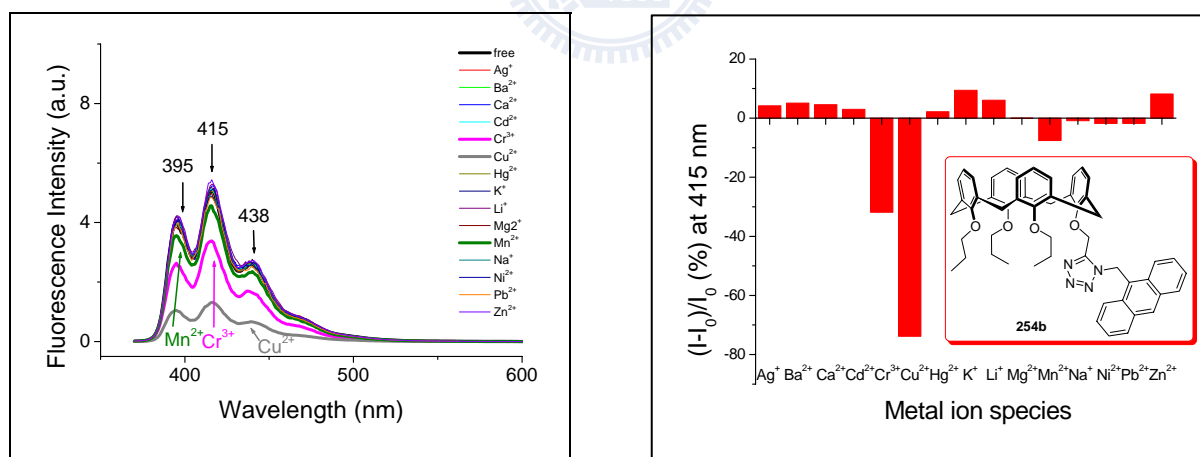
含蔥甲基之 1,5-雙取代四唑芳杯 **254b** 對金屬離子篩選能力的研究

當含有蔥基團取代之 1,5-雙取代四唑芳杯 **254b** 在加入 Cu^{2+} 離子後，有別於控制實驗化合物 **246b** 與 **247b**，在紫外-可見光吸收光譜上有比較明顯的強度減弱，如圖八十八所示。藉由觀察螢光強度變化的百分率

可以發現，加入 Cr^{3+} 或 Cu^{2+} 均會有明顯螢光淬息的現象，其中以 Cu^{2+} 所造成的效應最為顯著，約可達 73%，如圖八十九所示。



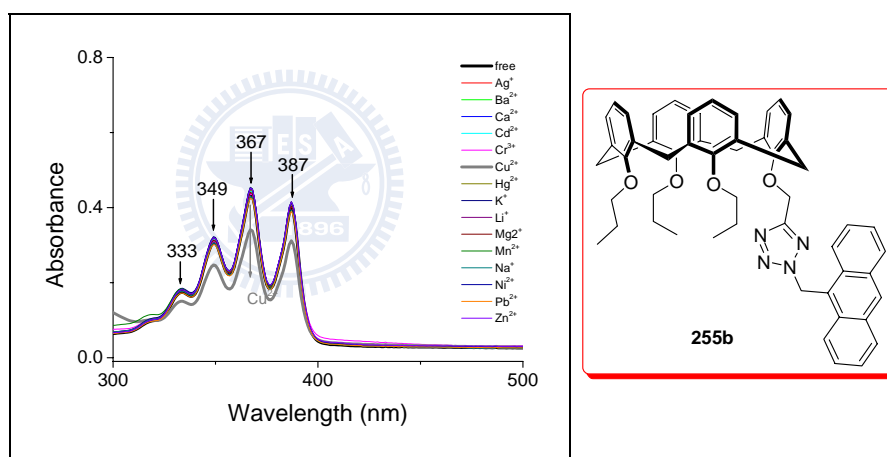
圖八十八、含蔥甲基之 1,5-雙取代四唑芳杯 **254b** (40 μM) 在 CH_3CN 中，加入各 10 當量的 15 種金屬離子之紫外-可見光吸收光譜圖。



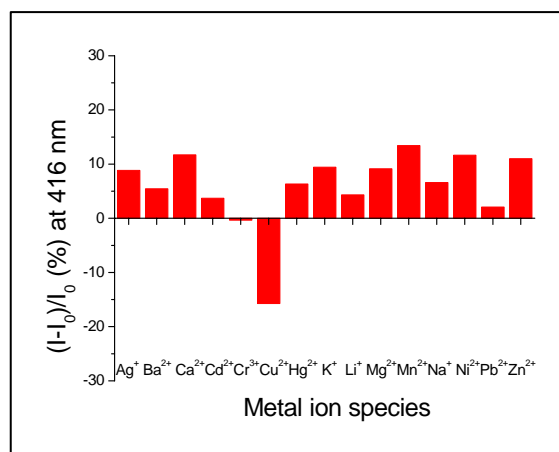
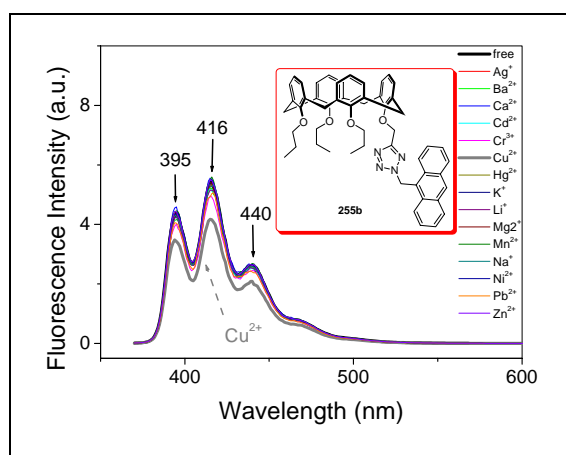
圖八十九、含蔥甲基之 1,5-雙取代四唑芳杯 **254b** (40 μM) 在 CH_3CN 中，加入各 10 當量的 15 種金屬離子之螢光放射改變圖及螢光強度變化百分率。

含蔥甲基之 2,5-雙取代四唑芳杯 255b 對金屬離子篩選能力的研究

蔥取代之 2,5-雙取代四唑芳杯 255b 在加入 Cu^{2+} 離子後，無論是在紫外-可見光吸收光譜或是螢光放射光譜中，均只會造成非常微弱的吸收或是放射強度的減弱，如圖九十與九十一。但觀察其螢光變化的百分率圖形，在與其相對應的控制實驗化合物 2,5-雙取代四唑蔥 247b 中，是所有的金屬離子均有螢光增強的效果；而 255b 則會對 Cu^{2+} 離子有專一性而螢光淬息，但效果並不顯著僅有 16% 的減弱程度，其餘的金屬則是螢光增強。



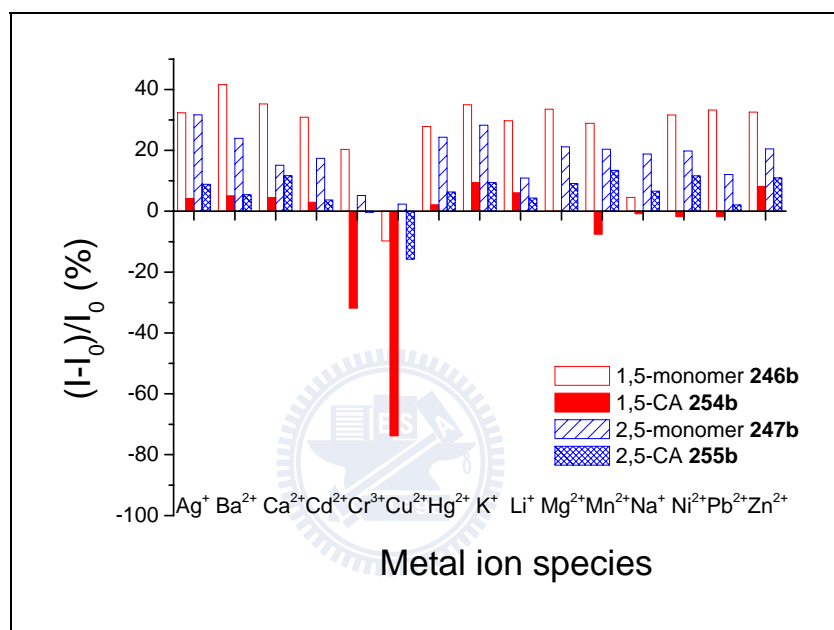
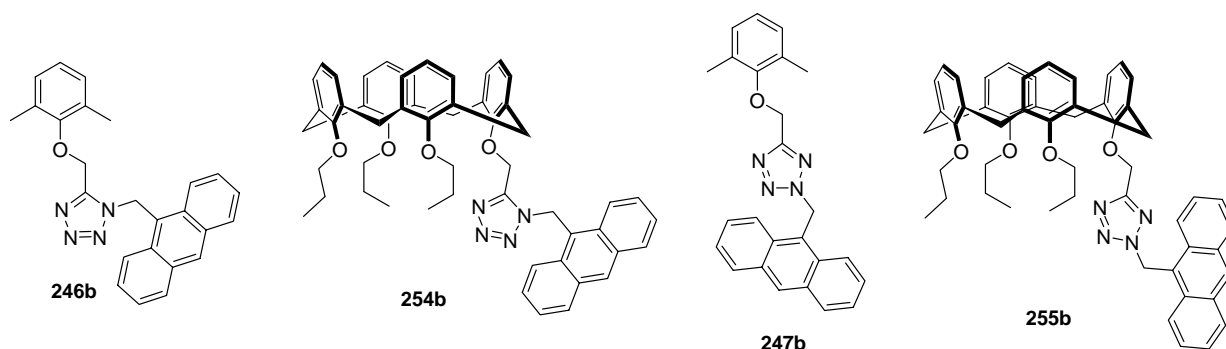
圖九十、含蔥甲基之 2,5-雙取代四唑芳杯 255b (40 μM) 在 CH_3CN 中，加入各 10 當量的 15 種金屬離子之紫外-可見光吸收光譜圖。



圖九十一、含蔥甲基之 2,5-雙取代四唑芳杯 **255b** (40 μM) 在 CH_3CN 中，加入 10 當量 15 種金屬離子之螢光放射改變圖及螢光強度變化百分率。

含螢光基團之四唑芳杯與其控制實驗化合物對於辨識金屬離子能力的比較

茲將控制實驗化合物雙取代四唑蔥 **246b**、**247b** 與雙取代四唑蔥芳杯 **254b**、**255b** 以乙腈為溶劑加入十五種不同金屬離子後所造成的螢光放射強度變化彙整於圖九十二。由圖可發現，除了未以芳杯為架構的控制實驗化合物 2,5-雙取代四唑蔥 **247b** 外，其餘的 **246b**、**254b** 與 **255b** 均會在 Cu^{2+} 離子加入後有螢光淬息的現象，且淬息效果為 $\mathbf{254b} > \mathbf{255b} \geq \mathbf{246b}$ ，但 Cr^{3+} 對 **254b** 亦會造成螢光淬息。雖然 **254b** 不像 **246b**、**255b** 對金屬離子有較好的選擇性，但由於 **254b** 對 Cu^{2+} 離子的靈敏度比 **246b**、**247b** 與 **255b** 來得特出，因此以 1,5-雙取代四唑蔥為取代基團引入於芳杯骨架，應用在離子篩選上具有較大的潛力存在。



圖九十二、雙取代四唑蔥 **246b**、**247b** 與雙取代四唑蔥芳杯 **254b**、**255b** 在 CH_3CN 中，加入各 10 當量的 15 種金屬離子之螢光強度變化百分率比較圖。

1,5-雙取代四唑蔥 **246b** 與 1,5-雙取代四唑蔥芳杯 **254b** 對 Cu^{2+} 離子之 詳細螢光滴定研究

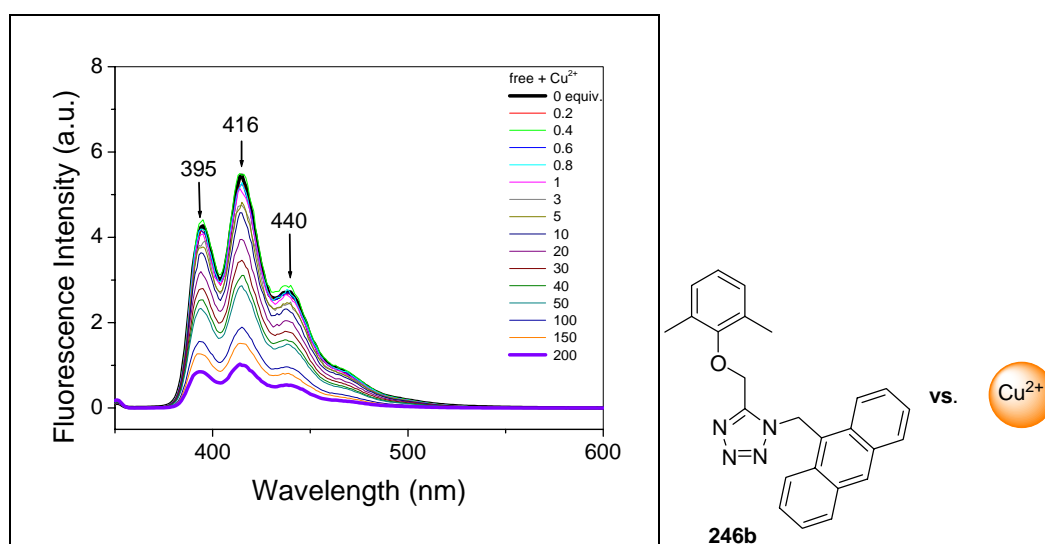
由上一節之實驗結果得知 1,5-雙取代四唑蔥芳杯 **254b** 可從十五種金屬離子中篩選出 Cu^{2+} 離子，為了進一步瞭解 **254b** 對 Cu^{2+} 的錯合能力

大小，在此節中將進行螢光光譜的詳細滴定實驗，與 1,5-雙取代四唑蔥 **246b** 進行比較，並利用 Stern-Volmer plot^{78a-b} 來測定化合物 **254b** 與 Cu^{2+} 的結合常數，如式 6 所示。其中 I_0 為未加入金屬離子前之螢光強度， I 則是加入金屬離子後的螢光強度， K_{sv} 為結合常數， $[Q]$ 代表不同濃度的金屬離子。

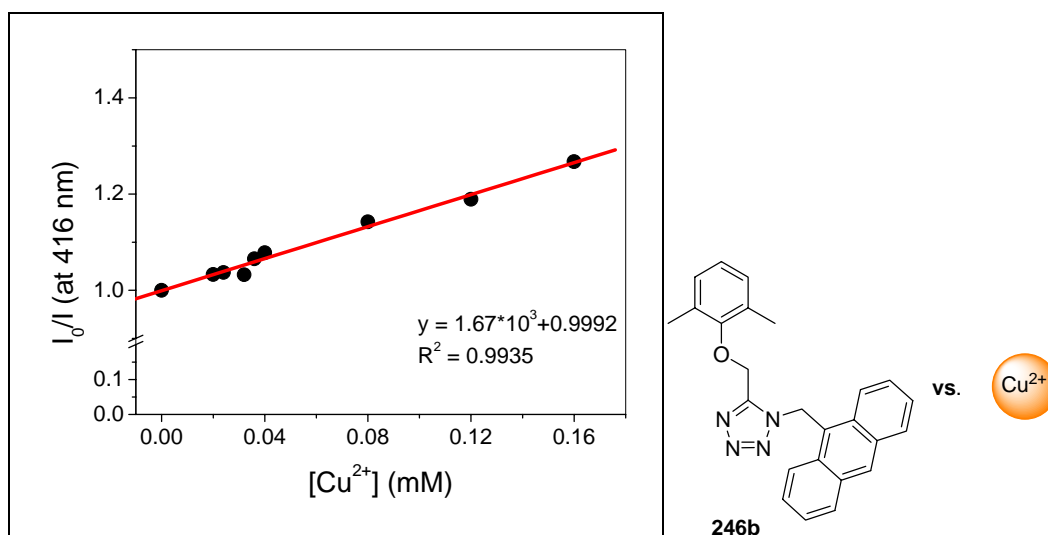
$$I_0/I = 1 + K_{sv} \times [Q] \quad \dots(6)^{78a}$$

1,5-雙取代四唑蔥 **246b** 對 Cu^{2+} 的螢光滴定實驗

化合物 **246b** 以乙腈配製為 $40 \mu\text{M}$ 分別加入不同當量的 Cu^{2+} ，依其螢光放射強度的變化，以 Stern-Volmer plot 作線性迴歸可得到 $\text{246b} \cdot \text{Cu}^{2+}$ 的結合常數約為 $1.7 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ ，如圖九十三與圖九十四所示。



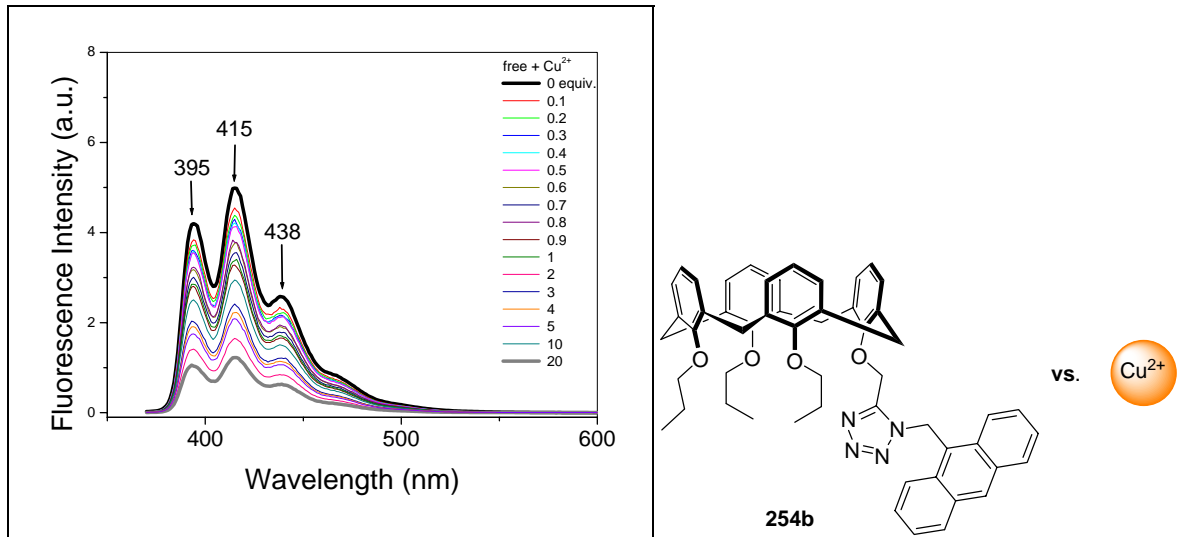
圖九十三、1,5-雙取代四唑蔥 **246b** ($40 \mu\text{M}$) 在 CH_3CN 中，加入不同當量的 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 之螢光滴定放射光譜圖。



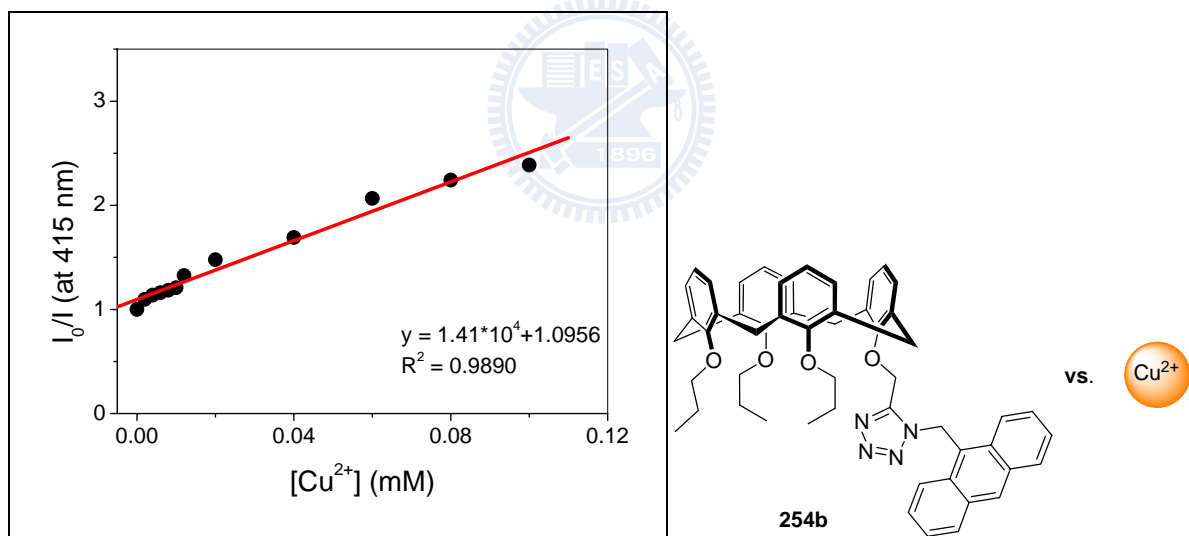
圖九十四、1,5-雙取代四唑蔥 **246b** 與 Cu²⁺ 的 Stern-Volmer plot。

1,5-雙取代四唑蔥芳杯 **254b** 對 Cu²⁺ 的螢光滴定實驗

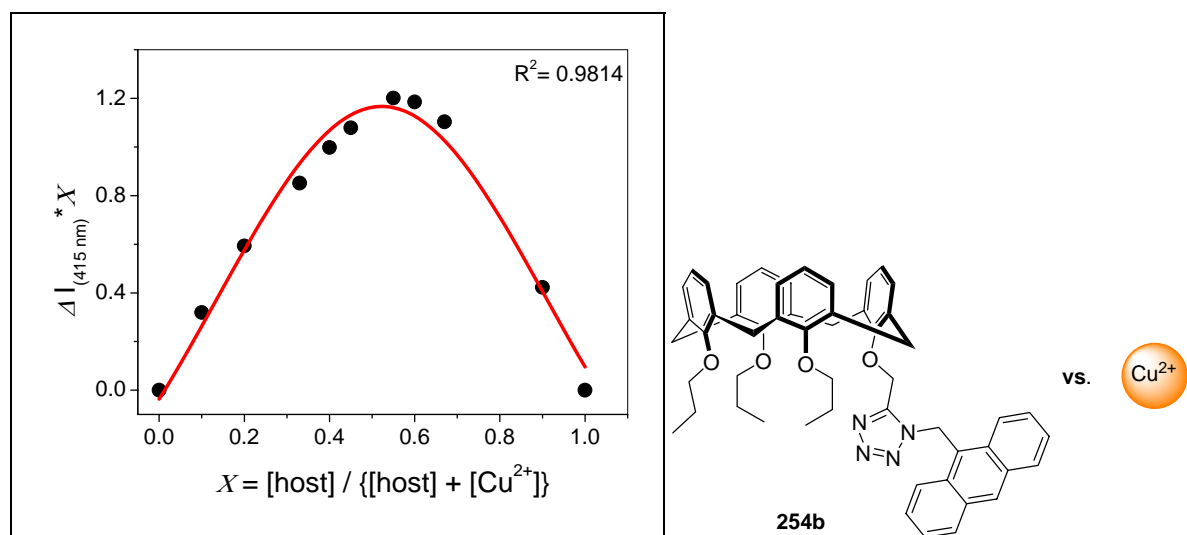
1,5-雙取代四唑蔥芳杯 **254b** 配製成 20 μM 在加入不同當量的 Cu²⁺ 離子後，其螢光放射強度變化如圖九十五所示。對其螢光強度的變化進行 Stern-Volmer plot 分析如圖九十六，則可得到 **254b**·Cu²⁺ 的結合常數約為 $1.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ，比 **246b**·Cu²⁺ 的結合常數大了約八倍左右；推測 cone 構形的芳杯加上下緣的三個正丙基基團存在，導致 **254b** 下緣具有蔥甲基的四唑因空間受限而結構固定不易旋轉，因此比未修飾在芳杯上類似結構的 **246b** 更有利於錯合金屬離子。由圖九十七的 Job Plot¹⁰¹ 實驗可得知化合物 **254b** 與 Cu²⁺ 的錯合比例為 2:1，亦即由兩個 1,5-雙取代四唑蔥芳杯 **254b** 來與 Cu²⁺ 離子進行螯合。



圖九十五、1,5-雙取代四唑萸芳杯 **254b** (20 μM) 在 CH_3CN 中，加入不同當量的 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 之螢光滴定放射光譜圖。



圖九十六、1,5-雙取代四唑萸芳杯 **254b** 與 Cu^{2+} 的 Stern-Volmer plot。



圖九十七、1,5-雙取代四唑萸芳杯 **254b** 與 Cu^{2+} 以 2:1 的比例錯合之 Job plot。

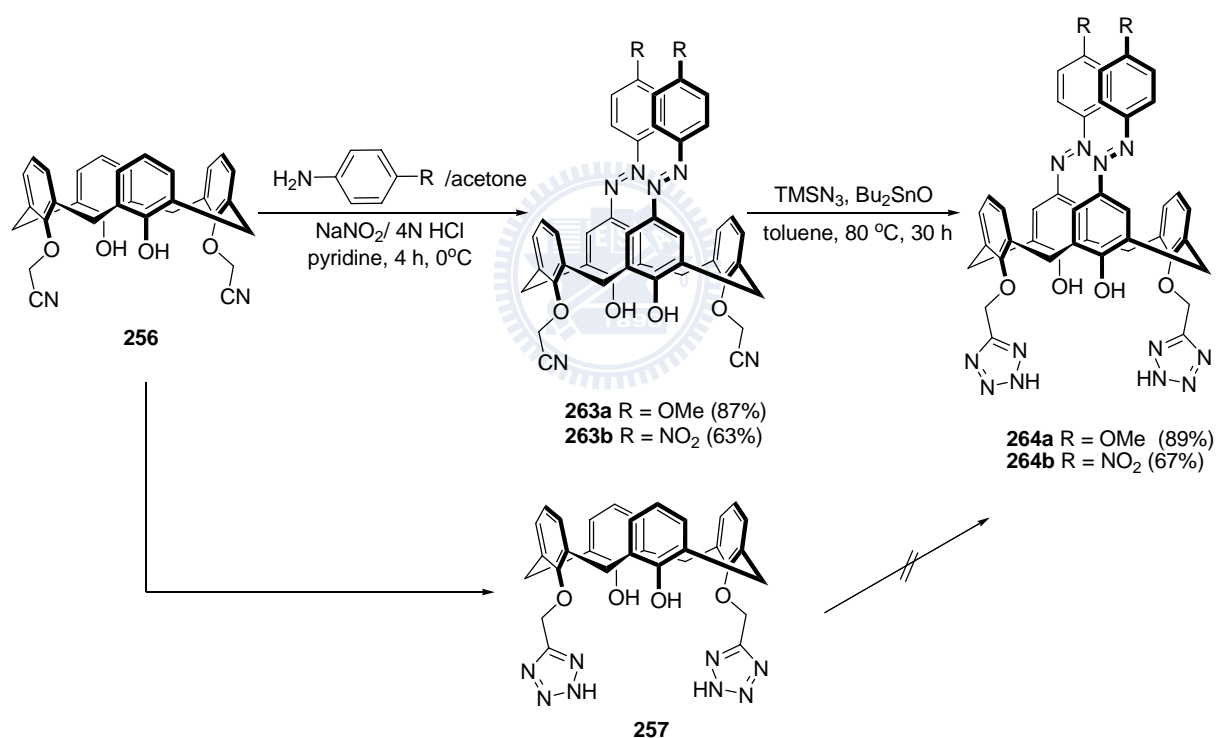
3.2.2 含發色基團之四唑芳杯在離子辨識上的研究

含發色基團之四唑芳杯其合成

由於 C_5 -單取代之四唑環上具有一酸性容易解離的氫，已應用於胺類分子及陰離子的篩選上，⁹⁴⁻⁹⁵ 在此節研究中，將嘗試以偶氮芳杯與 C_5 -單取代四唑結合，探討四唑偶氮芳杯在金屬離子篩選上的能力。

以下緣為雙乙腈基團之芳杯 **256** 為起始物，利用本實驗室合成偶氮的方式將 **256** 進行偶氮化反應，^{85e-f, j} 可以合成出在偶氮苯的對位具有推電子之甲氧基或是拉電子之硝基的下緣雙乙腈偶氮芳杯 **263**，隨後再將下緣雙乙腈基團反應成四唑即可得到下緣雙四唑偶氮芳杯 **264** 如式圖五十二所示。但根據實驗結果，若是先將雙乙腈基團反應成四唑 **257** 之後再進行偶氮化反應，將會得到大量無法溶解之黏稠物質；推測可能因為 **257** 上的

兩個 C₅-單取代四唑基團上的酸性氫，會受到偶氮化反應時環境的酸鹼影響，導致其他反應發生。利用氫核磁共振光譜觀察，在下緣雙乙腈之偶氮芳杯 **263a,b** 上的乙腈基團之亞甲基訊號，在轉變成下緣雙四唑偶氮芳杯 **264a,b** 時，將會從約 4.9 ppm 往低磁場區位移至約 6.3 ppm，且在碳核磁共振光譜中，會由約 62 ppm 移至 67 ppm；而以氘化乙腈為溶劑時，並未發現雙四唑偶氮芳杯 **264a,b** 其四唑環上的氫之共振訊號。



式圖五十二、下緣雙四唑偶氮芳杯 **264** 的合成。

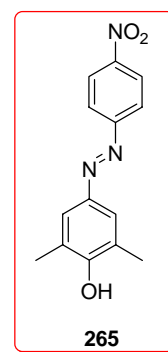
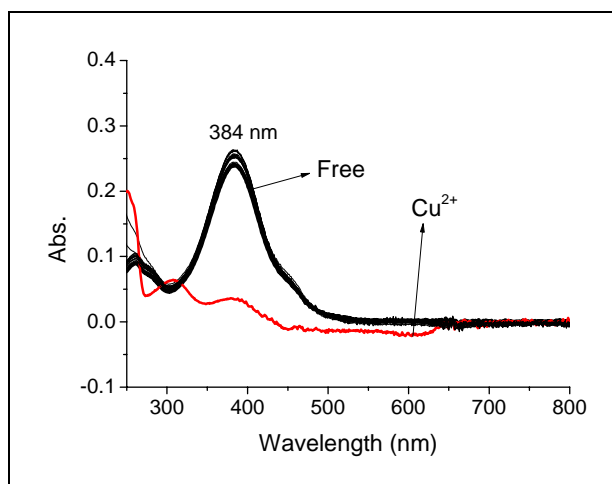
含發色基團之芳杯衍生物在金屬離子篩選上的研究

依照 Beer-Lambert Law 將一系列不同濃度之偶氮芳杯 **263**、**264** 與做為控制實驗的 C₅-單取代四唑 **245** 和 C₅-單取代四唑芳杯 **257**，利用紫外-可見光吸收光譜量測其最大吸收波長 (λ_{\max}) 的變化，在乙腈中所求得之莫耳吸收係數 (extinction coefficient, ϵ) 彙整於表六。由表六可知，化合物 **245**、與 **257** 因缺乏發色基團，因此其莫耳吸收係數並不高；另外，當偶氮苯的對位為拉電子時，如 **263b**、**264b** 則最大吸收波長將會比為推電子的 **263a**、**264a** 長，約紅位移 23 nm 左右。

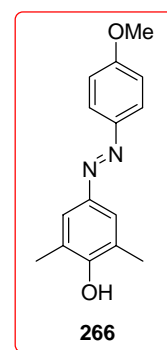
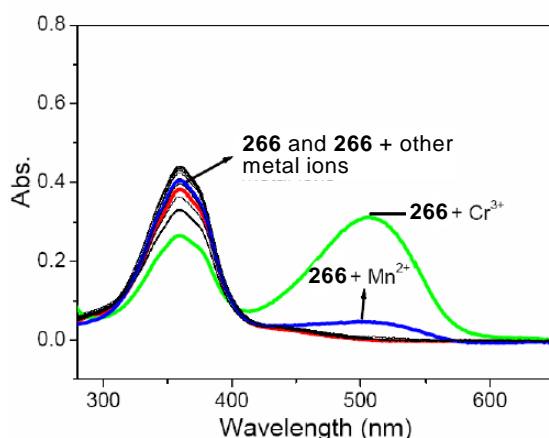
表六、一系列偶氮芳杯 **263**、**264** 與其控制實驗化合物 **245**、**257**，在 25 °C 乙腈中之最大吸收波長與莫耳吸收係數。

Compound	λ_{\max} (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)
245	262	290
257	277	6,700
263a	362	88,000
263b	385	73,000
264a	363	86,000
264b	386	95,000

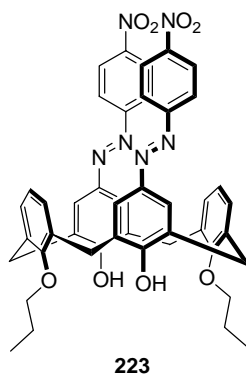
由文獻報導與本研究極為相關結構類似之 **223**^{85c, i}、**265**^{85k} 對於加入鹼金屬 (Li⁺、Na⁺ 和 K⁺)、鹼土金屬 (Mg²⁺、Ca²⁺ 和 Ba²⁺) 與過渡金屬 (Pb²⁺、Cr³⁺、Mn²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Ag⁺、Cd²⁺ 與 Hg²⁺) 等十四種過氧酸鹽金屬離子後，紫外-可見光吸收光譜並無變化，而 **266**^{85j} 則是對 Cr³⁺ 有些微的選擇性，如圖九十八和圖九十九所示。

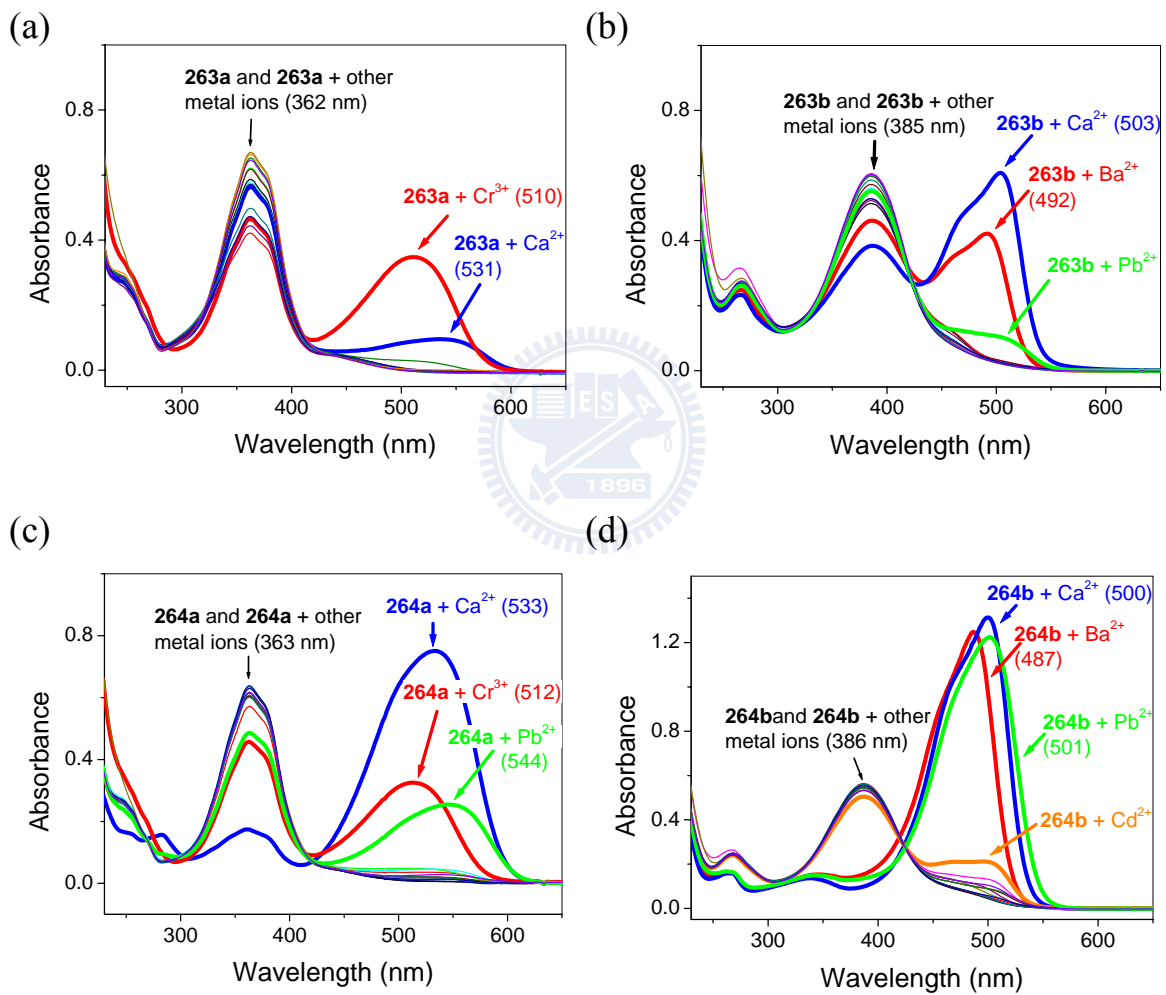
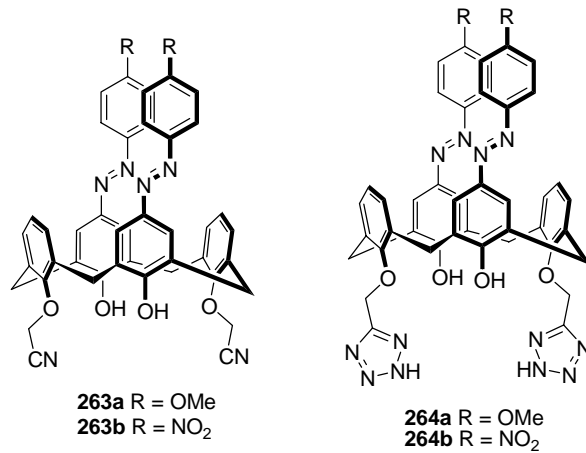


圖九十八、對硝基苯偶氮化二甲基酚 **265** 在 CH_3CN 中，加入 10 當量 15 種不同金屬離子之紫外-可見光變化光譜圖。^{85k}



圖九十九、對甲氧基苯偶氮化二甲基酚 **266** 在 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$ ($v/v = 1000/4$) 中，各加入 10 當量 13 種不同金屬離子之紫外-可見光變化光譜圖。^{85j}





圖一〇〇、一系列的偶氮芳杯 (10 μM) (a) **263a** (b) **263b** (c) **264a** 與 (d) **264b** 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 的 CH_3CN 中，加入各 10 當量的 14 種金屬離子之紫外-可見光吸收光譜。

偶氮芳杯 **263a**、**263b**、**264a**、及 **264b** 在乙腈中對此十四種金屬離子的粗略篩選如圖一〇〇所示。偶氮苯的對位為推電子之甲氧基的下緣雙四唑偶氮芳杯 **264a** 對於 Ca^{2+} 有良好的選擇性；具有拉電子基團的下緣雙四唑偶氮芳杯 **264b** 則是對於 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Pb^{2+} 的偵測有較佳的靈敏度。而控制實驗化合物 **245**、**257** 在加入金屬離子後，於紫外-可見光吸收光譜上並無變化。

偶氮苯的對位為推電子之甲氧基的下緣雙四唑偶氮芳杯 **264a** 對於金屬離子之錯合能力的研究

對位甲氧基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264a** 在加入 Ca^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 後，在紫外-可見光吸收光譜中會由原本的 363 nm 分別紅位移至 533 nm、512 nm 與 544 nm，溶液可由原本的淡黃色轉為利用肉眼可觀察的紅色或紫紅色，如圖一〇一。



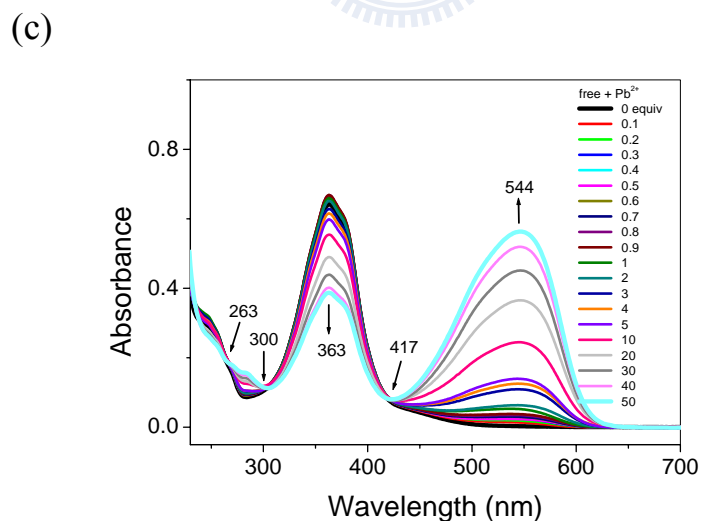
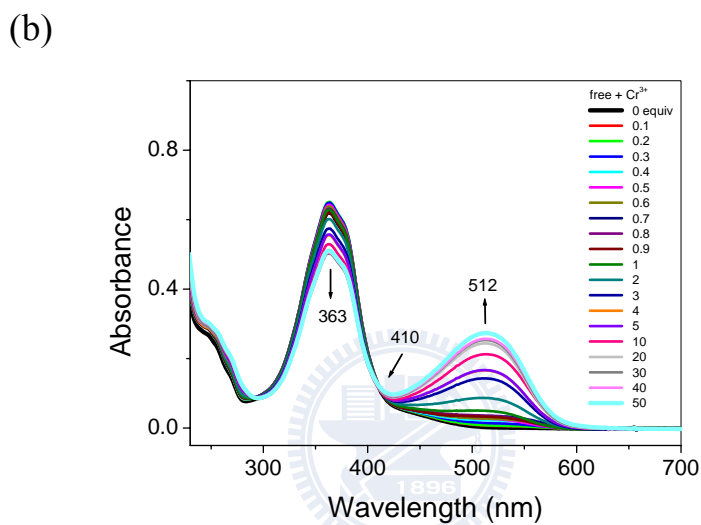
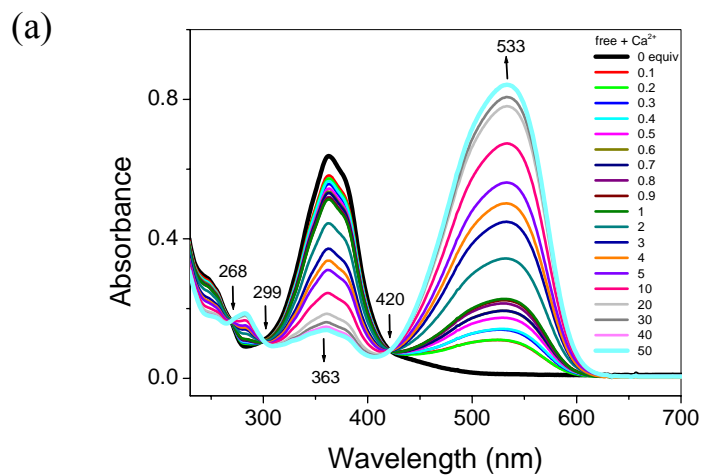
圖一〇一、(a) 對位甲氧基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264a** ($10 \mu\text{M}$) 在 CH_3CN 中，與 (b) 加入 5 當量的 Ca^{2+} 離子之顏色變化。

利用紫外-可見光吸收光譜進行 **264a** 對 Ca^{2+} 詳細滴定的結果為例，當逐漸提高 Ca^{2+} 的濃度時，原本 **264a** 在 363 nm 的吸收峰強度會逐漸下降，並伴隨著 533 nm 的新吸收峰逐漸生成，其最大波長紅位移了約 170 nm，如圖一〇二所示，且分別在 268 nm、299 nm 與 420 nm 三處出現等吸收點 (isosbestic point)，表示有兩種平衡的物種同時存在於溶液中，亦即未和 Ca^{2+} 錯合的 **264a** 與已錯合的 $\text{264}\cdot\text{Ca}^{2+}$ 。

利用 Benesi-Hildebrand plot¹⁰² 的公式，如式 7 所示，藉由吸收值之變化量的倒數 ($1/\Delta A$) 對金屬離子濃度的倒數 ($1/[\text{Guest}]$) 作圖，如圖一〇三，由求得線性關係式之截距除以斜率，可算出 **264a** 對 Ca^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 的錯合常數 K_a 分別是 $9.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ 、 $1.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ 和 $8.4 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ 。由 Job plot 的實驗可得知，**264a** 對 Ca^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 傾向於利用 1:1 的化學計量比進行錯合，如圖一〇四所示。

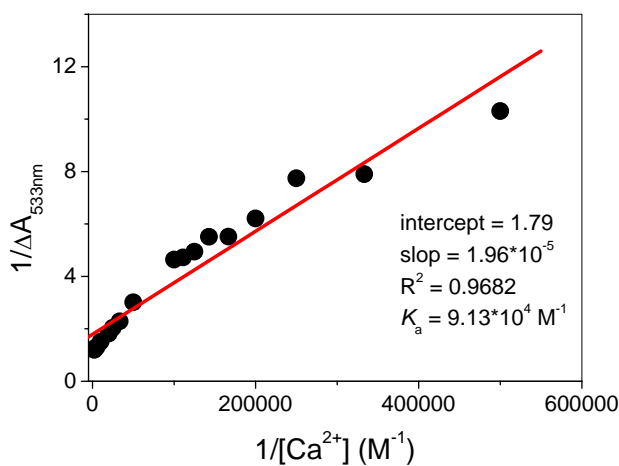
$$1/\Delta A = 1/(\Delta A_{\text{sat.}}) + 1/(\Delta A_{\text{sat.}} \times K_a \times [\text{Guest}]) \quad \dots(7)^{102}$$

$$\Delta A = A_{\text{complex}} - A_{\text{host}} ; \Delta A_{\text{sat.}} = A_{\text{sat.}} - A_{\text{host}}$$

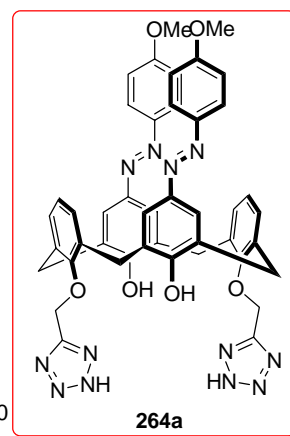
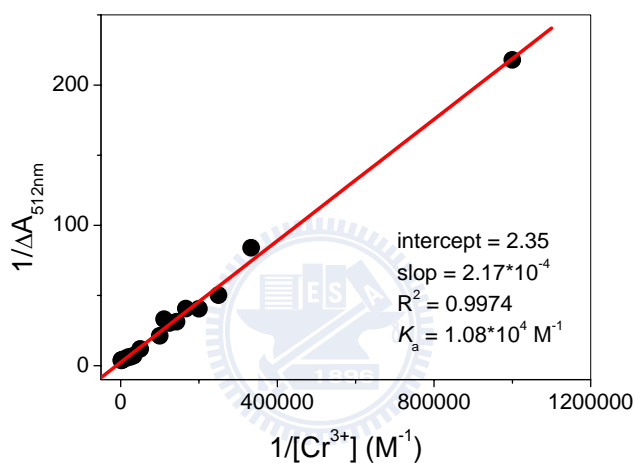


圖一〇二、對位甲氧基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264a** ($10 \mu\text{M}$) 在 25°C 的 CH_3CN 中，加入不同當量的 (a) Ca^{2+} (b) Cr^{3+} 與 (c) Pb^{2+} 之紫外-可見光吸收光譜。

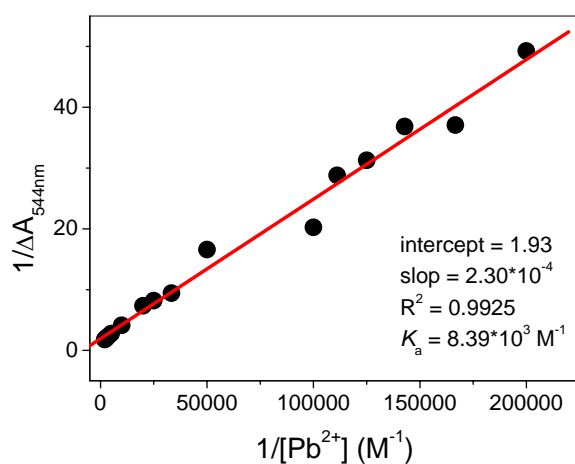
(a)



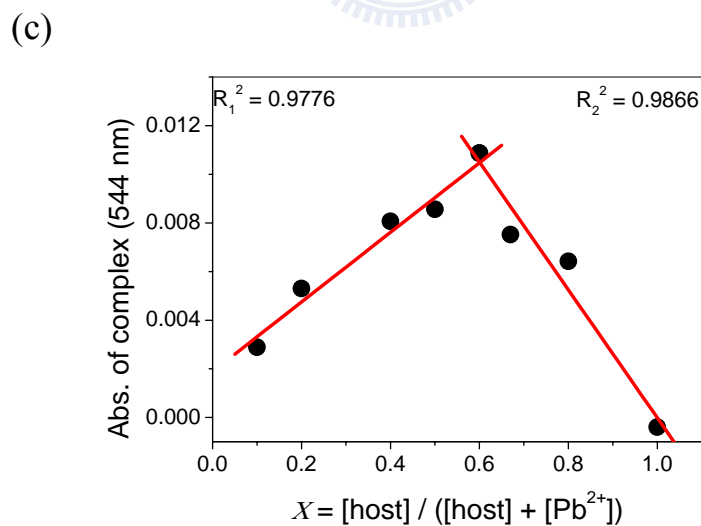
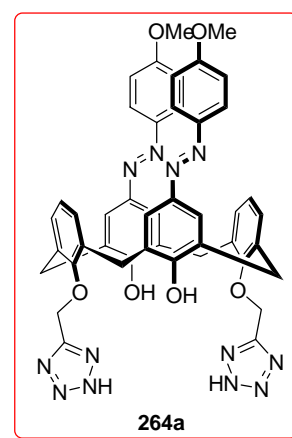
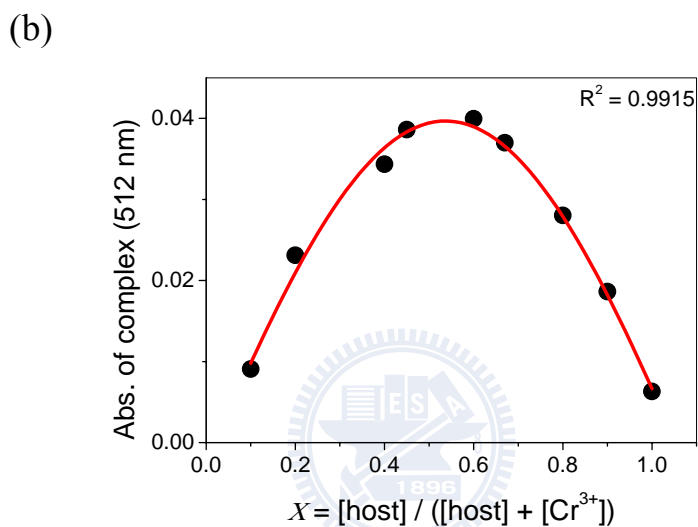
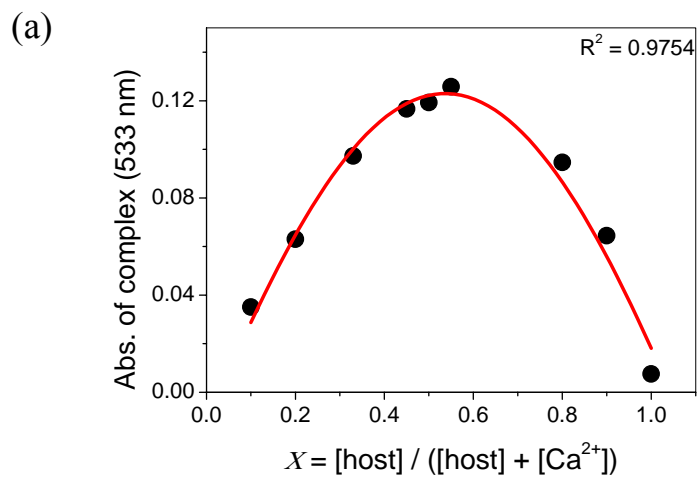
(b)



(c)



圖一〇三、對位甲氧基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264a** 在 25 °C 的 CH₃CN 中，加入 (a) Ca²⁺ (b) Cr³⁺ 與 (c) Pb²⁺ 之 Benesi-Hildebrand plot。



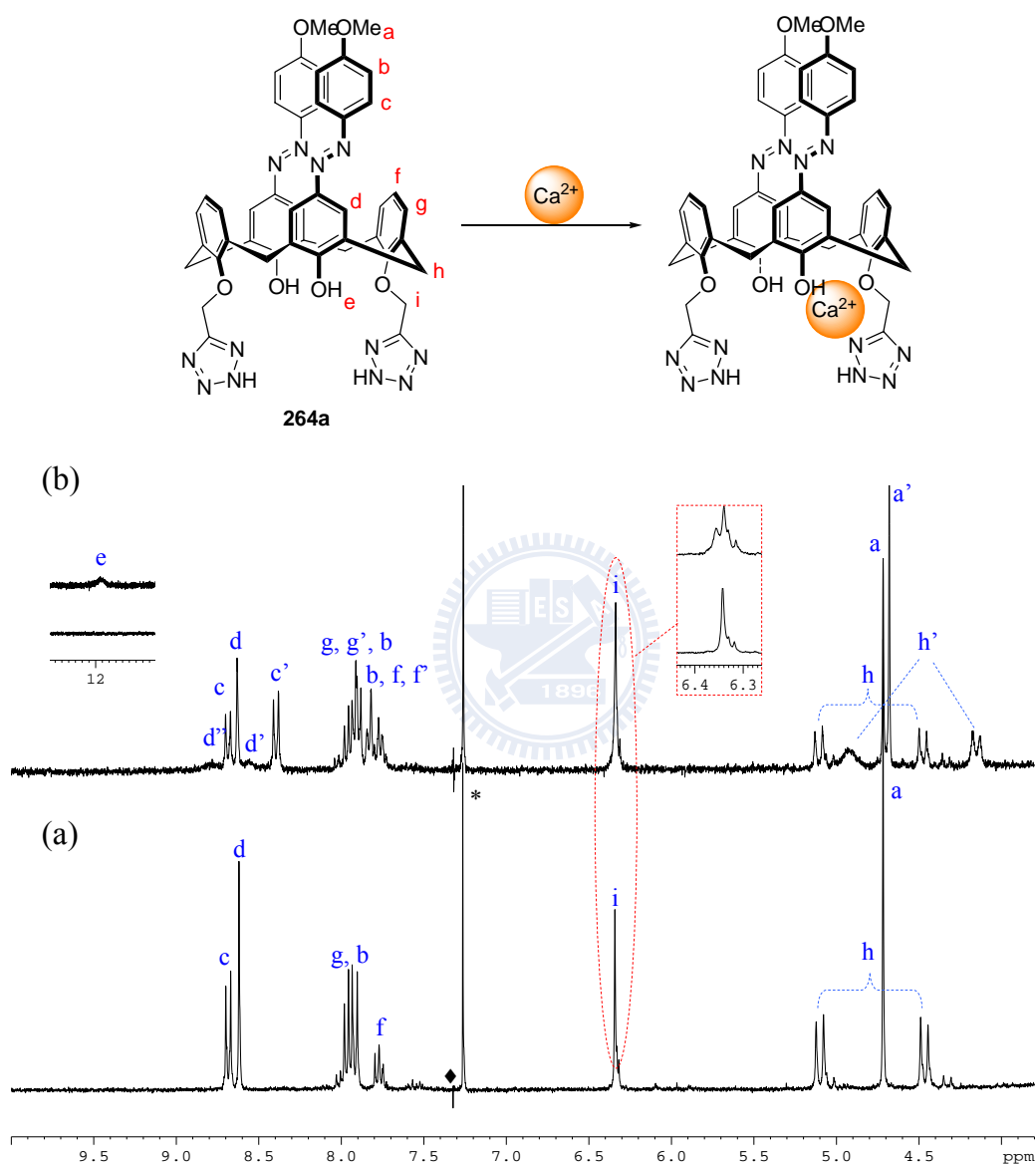
圖一〇四、對位甲氧基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264a** 在 25 °C 的 CH_3CN 中，加入 (a) Ca^{2+} (b) Cr^{3+} 與 (c) Pb^{2+} 之 Job plot。

為了釐清 **264a** 對 Ca^{2+} 的錯合模式，選用與進行紫外-可見光吸收光譜實驗相同的溶劑系統，利用氫核磁共振光譜以固定濃度之 **264a** 對不同濃度之 Ca^{2+} 進行滴定實驗，結果如圖一〇五與圖一〇六所示。

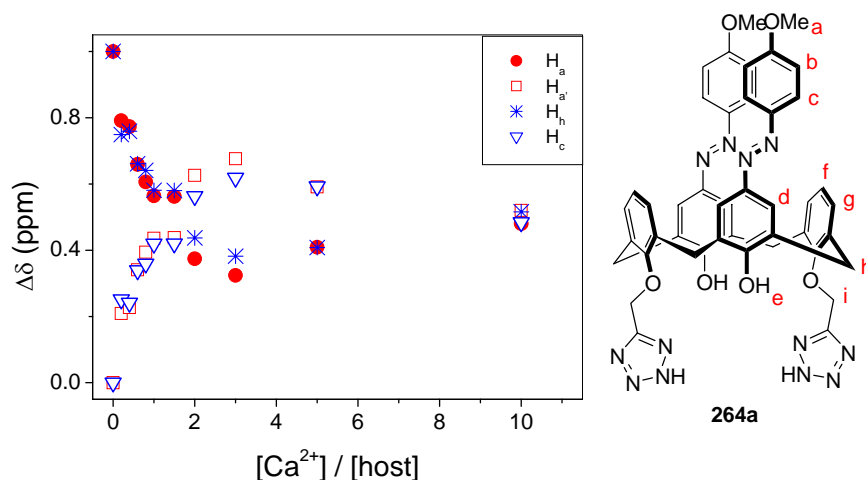
藉由氫核磁共振光譜滴定實驗可以發現幾個現象：當加入 Ca^{2+} 後，甲氧基的訊號 H_a 會往高磁場區位移約 0.04 ppm，對位甲氧基取代的偶氮苯之苯環上的 H_b 和 H_c ，會因和與其相對的芳香環發生反磁性遮蔽的交互作用而往高磁場區位移約 0.11–0.28 ppm；特別的是苯酚上的 H_d 會分裂成兩個訊號，一個往高磁場區位移 0.08 ppm，另一則是往低磁場區位移約 0.20 ppm。然而亞甲基架橋的訊號亦分裂往高磁場區位移約 0.19–0.33 ppm。由錯合後所造成的分子結構之不對稱性，加上原本無法觀測到的苯酚上的氫 H_e 會出現在約 11.9 ppm 且相對積分值為 2，推測對位甲氧基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264a**，是藉由下緣兩個偶氮酚上的羥基與一個四唑甲氧基基團相互協助對 Ca^{2+} 進行錯合。另外，原本亞甲基架橋的軸上氫與水平的氫的訊號 (H_h) 差距為 0.63 ppm，錯合後則差距為 0.77 ppm (H_h')，顯示未錯合的 **264a** 原本為 flattened cone，^{71a, 103} 在與 Ca^{2+} 錯合後會使構形產生變化，使得結構比較趨向於 cone 構形。

由氫核磁共振光譜滴定實驗結果所得到之錯合常數為 $2.5\text{--}4.2 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ ，遠比利用紫外-可見吸收光光譜求得之 $9.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ 小了約 20–36 倍，可能是由於在紫外-可見吸收光光譜中所配置的溶液為 μM ，而氫核磁

共振光譜滴定實驗中因使用的為 mM，造成量測過程中產生少許沈澱而導致此差異。¹⁰⁴

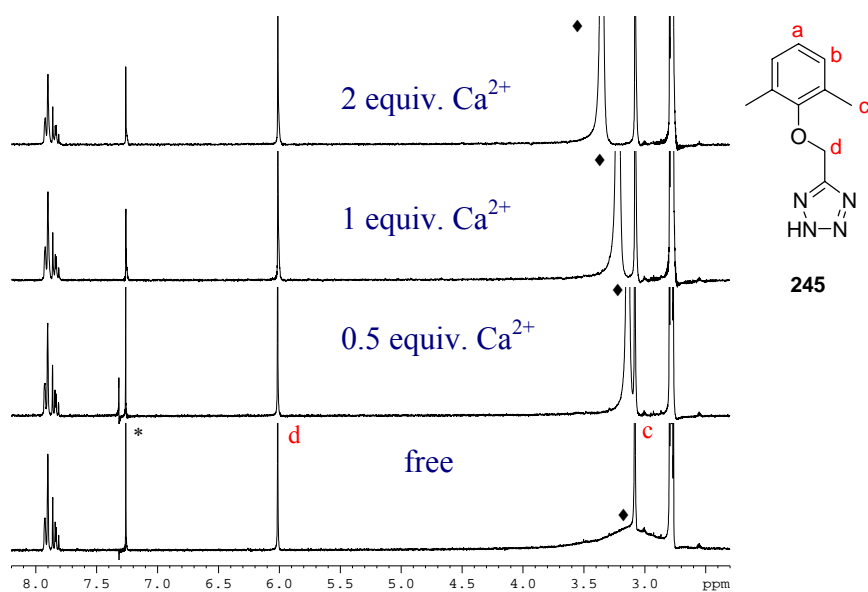


圖一〇五、(a) 對位甲氧基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264a** (1.25 mM) 在 CD_3CN 中，與 (b) 加入 1.00 當量 Ca^{2+} (1.25 mM) 之氫核磁共振光譜；* 為外插標準品 CDCl_3 的訊號，◆ 則為儀器的掃瞄範圍之雜訊 (sweeping noise)。

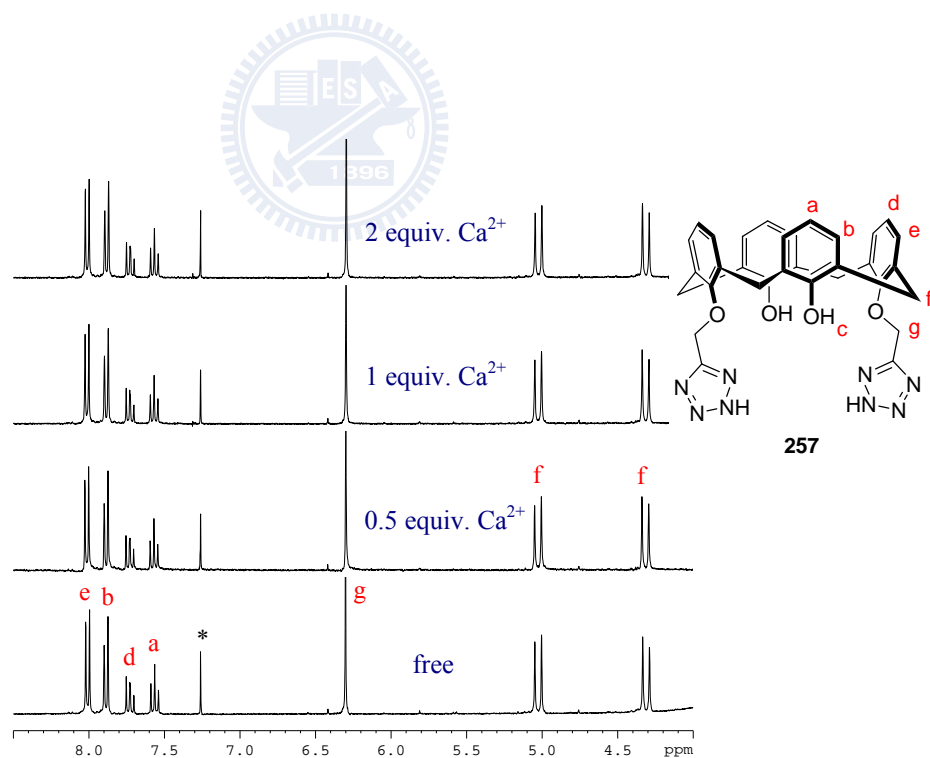


圖一〇六、對位甲氧基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264a** (1.25 mM) 在 CD_3CN 中，加入不同當量的 Ca^{2+} 其氫核磁共振光譜訊號位移變化圖。

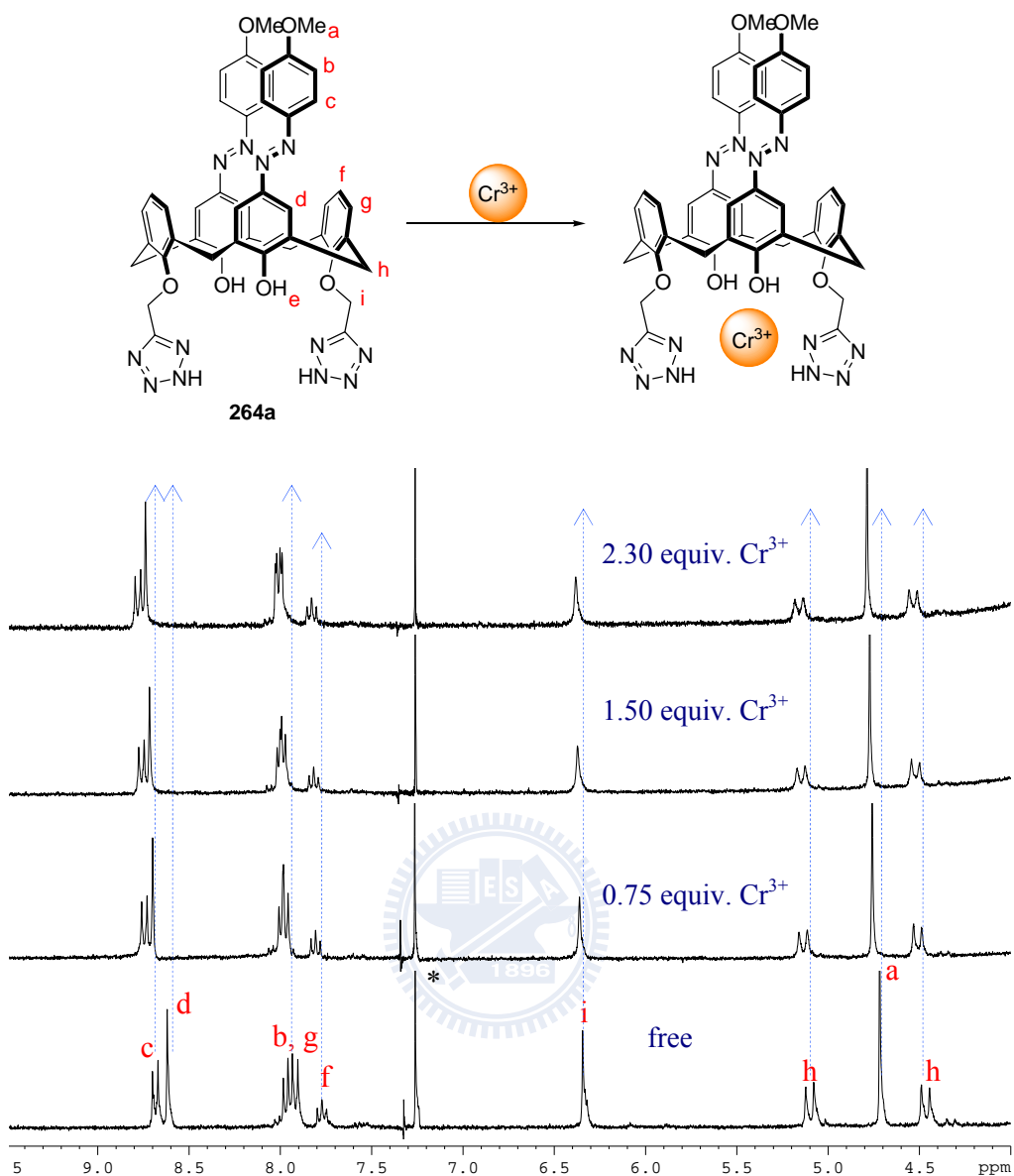
由於本實驗室所報導的對位硝基偶氮苯 **265**^{85k}，或是 Kim 報告過的下緣雙丙基之硝基偶氮芳杯 **223**^{85c,l} 對於金屬離子並無篩選能力（見圖九十八），但對位甲氧基偶氮苯 **266**^{85j} 會對 Cr^{3+} 有些微的選擇性（見圖九十九）。在本研究中合成的 C_5 -單取代四唑 **245** 與下緣雙四唑芳杯 **257**，因為缺乏發光基團，無法利用紫外-可見光吸收光譜有效的進行對金屬離子篩選能力的判別，在此研究中，亦將 **245** 和 **257** 進行對 Ca^{2+} 的氫核磁共振光譜滴定實驗。由實驗結果發現， C_5 -單取代的四唑 **245**，或是將 C_5 -單取代四唑修飾在芳杯上的化合物 **257**，並無法在加入 Ca^{2+} 後造成光譜的任何改變如圖一〇七和圖一〇八所示。由此實驗結果可知，四唑偶氮芳杯 **264a** 必須同時由四唑基團與偶氮酚上的羥基進行相互的補助，才能錯合金屬離子，與前述所推測的錯合模式吻合。



圖一〇七、 C_5 -單取代四唑 **245** (5 mM) 在 CD_3CN 中，加入不同當量 Ca^{2+} 之氫核磁共振光譜；* 為外插標準品 CDCl_3 的訊號，◆ 則為 H_2O 的訊號。

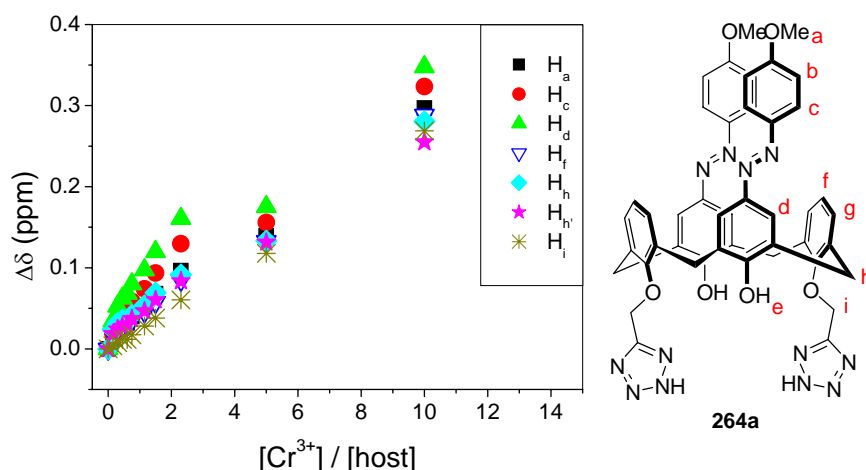


圖一〇八、下緣雙四唑芳杯 **257** (5 mM) 在 CD_3CN 中，加入不同當量 Ca^{2+} 之氫核磁共振光譜；* 為外插標準品 CDCl_3 的訊號。

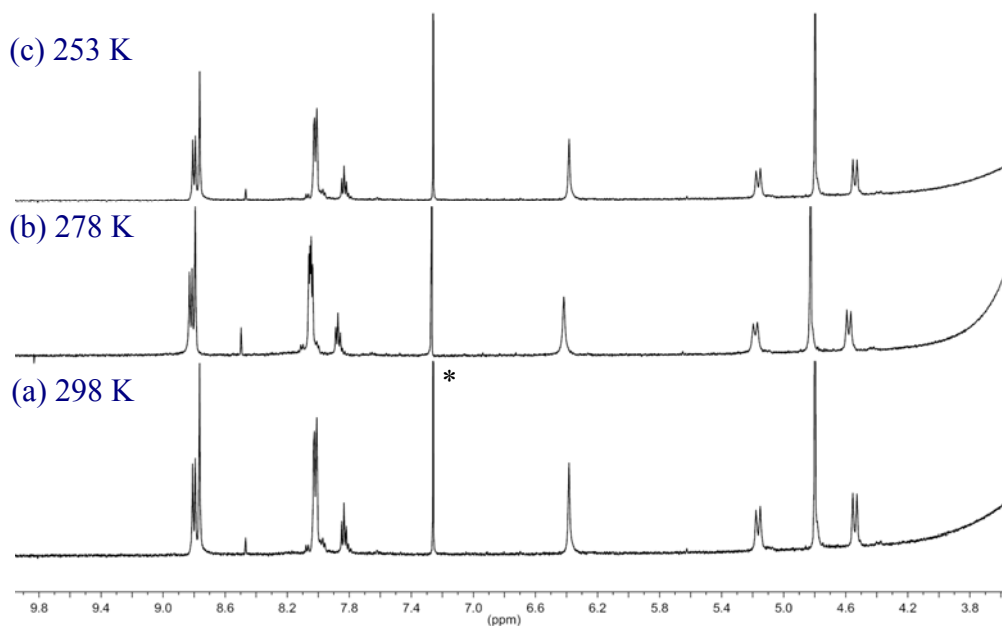


圖一〇九、對位甲氧基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264a** (1.25 mM) 在 CD_3CN 中，加入不同當量的 Cr^{3+} 之氫核磁共振光譜；* 為外插標準品 CDCl_3 的訊號。

264a 對不同濃度之 Cr^{3+} 進行氫核磁共振光譜滴定實驗的結果則如圖一〇九與圖一一〇所示。在先前紫外-可見光吸收光譜的詳細滴定實驗已得知 $264a \cdot \text{Cr}^{3+}$ 其 $K_a = 1.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ，雖然在加入 2.3 當量或是更高當量的 Cr^{3+} 後，並未造成氫核磁共振光譜中訊號的分裂，僅訊號同時往低磁場做相對的移動並且由於光譜分裂仍然清晰，因此排除 Cr^{3+} ($3d^3$) 高自旋造成此位移現象的可能。另外將 **264a** 與 2 當量的 Cr^{3+} 進行降溫實驗，在 298 K–253 K 的溫度範圍內，訊號亦無任何變化如圖一一一所示。根據實驗的結果，推測 **264a** 是藉由兩個偶氮酚下緣的羥基與兩個甲氧四唑基團對 Cr^{3+} 進行錯合，而保持分子結構的對稱性造成光譜往低磁場位移的現象，或是 **264a** 與 Cr^{3+} 在 298 K–253 K 的溫度範圍內的錯合平衡極為快速，遠超過氫核磁共振光譜儀所能偵測的極限。

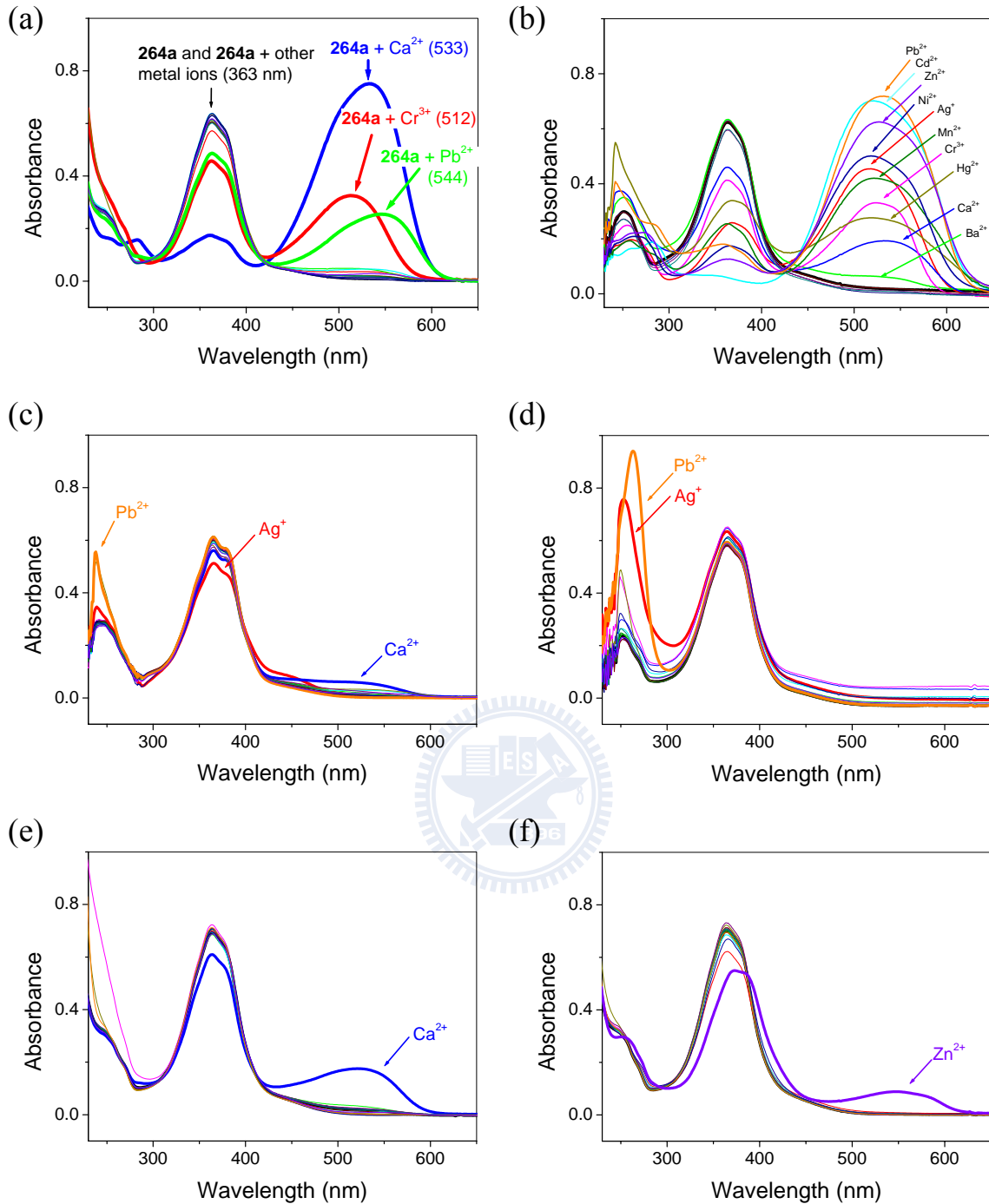


圖一一〇、對位甲氧基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264a** (1.25 mM) 在 CD_3CN 中，加入不同當量的 Cr^{3+} 其氫核磁共振光譜訊號位移變化圖。



圖一一一、對位甲氧基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264a** (1.25 mM) 在 CD_3CN 中，加入 2 當量的 Cr^{3+} ，在 (a) 298 K (b) 278 K 與 (c) 253 K 時的氫核磁共振光譜圖；* 為外插標準品 CDCl_3 的訊號。

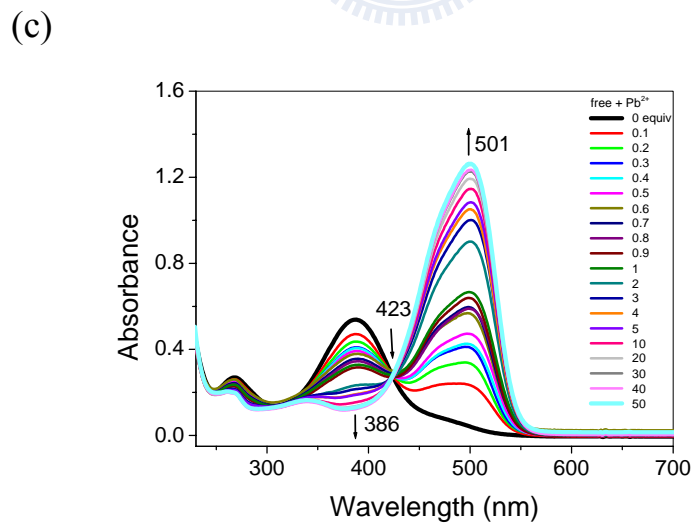
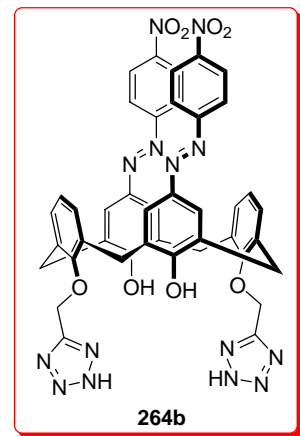
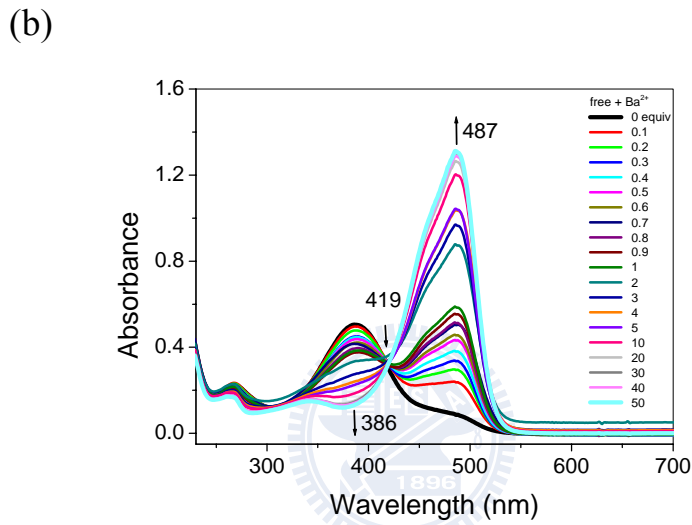
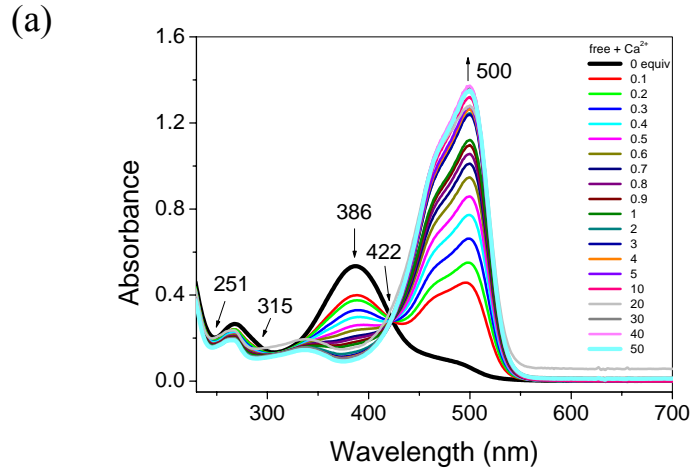
在本實驗室先前的研究中，常可發現乙腈與芳杯下緣羥基的結合的晶體結構，推測乙腈溶劑可做為一個螯合基團，協助芳杯對金屬離子進行錯合。因此除了研究 **264a** 在乙腈中對金屬的選擇性外，本論文亦嘗試更換溶劑系統，觀察 **264a** 於不同溶劑中對於金屬離子篩選能力的變化，其結果如圖一一二所示。下緣雙四唑偶氮芳杯 **264a** 在 CHCl_3 中，對絕大部分所篩選的離子具有辨識效果而選擇性極差；而在高極性的質子性溶劑中，雖然效應不顯著，但卻有良好的選擇性，且對不同的離子具有篩選的效果。例如，在 $\text{CD}_3\text{CN}/\text{MeOH}$ (v/v = 9:1) 中是對 Ca^{2+} ，而在 $\text{CD}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (v/v = 9:1) 中則是進行選擇性的錯合 Zn^{2+} 。



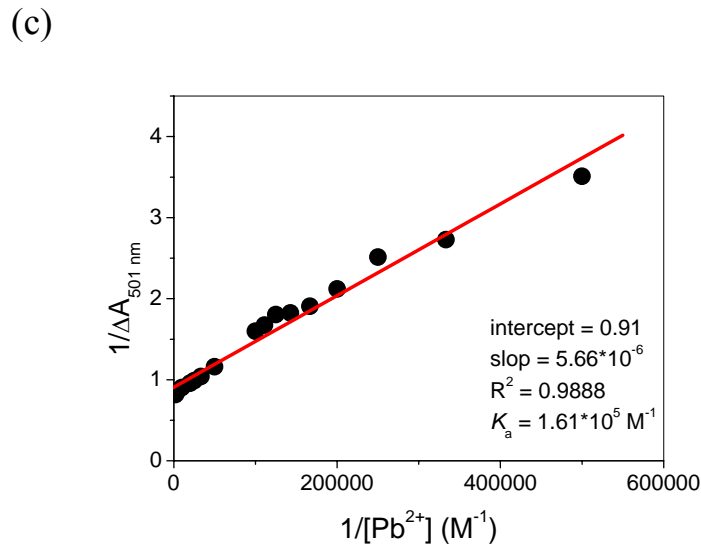
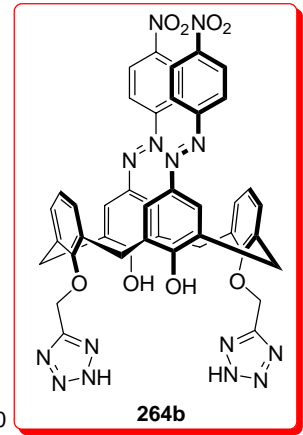
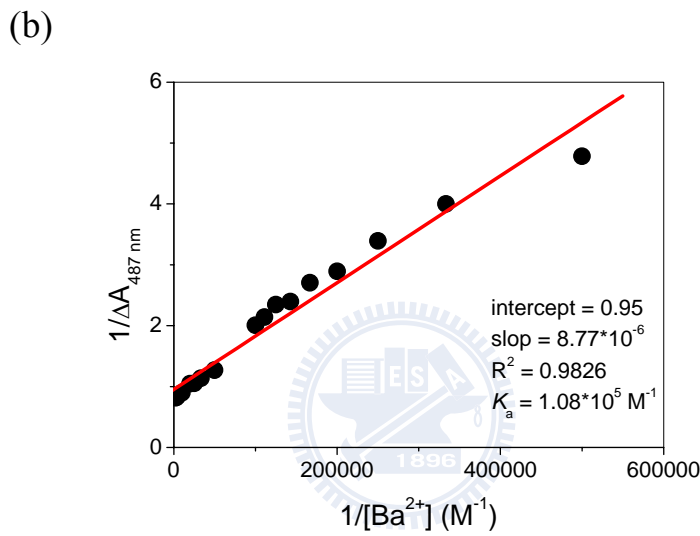
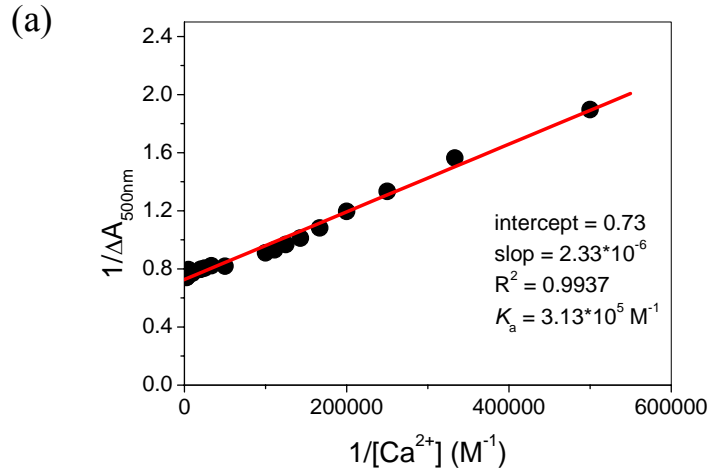
圖一—二、對位甲氧基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264a** ($10 \mu\text{M}$) 分別在 (a) CH_3CN (b) $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ ($v/v = 199:1$) (c) $\text{THF}/\text{CH}_3\text{CN}$ ($v/v = 199:1$) (d) $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DMSO}$ ($v/v = 9:1$) (e) $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MeOH}$ ($v/v = 9:1$) 與 (f) $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ ($v/v = 9:1$) 中，加入 14 種各 10 當量金屬離子之紫外-可見光吸收光譜。

偶氮苯的對位為推電子之硝基的下緣雙四唑偶氮芳杯 **264b** 對於金屬離子之錯合能力的研究

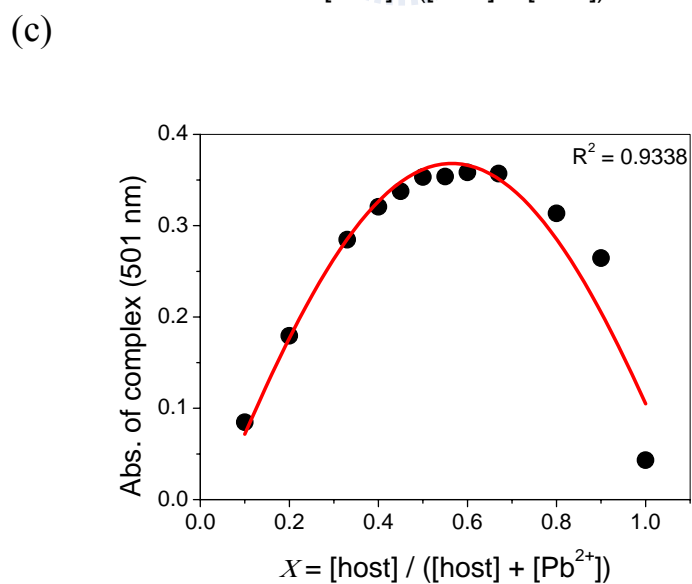
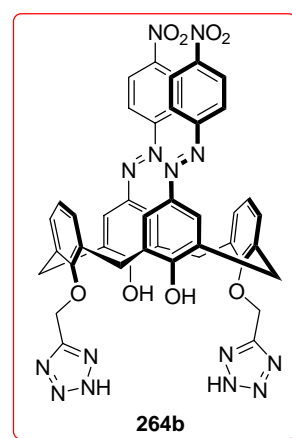
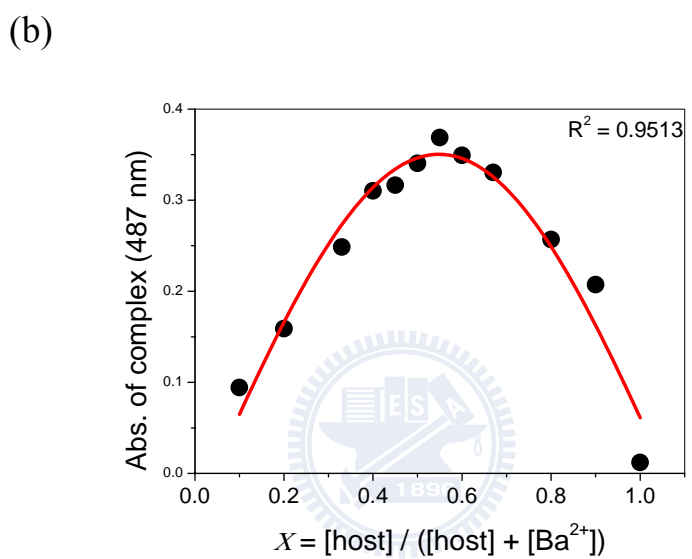
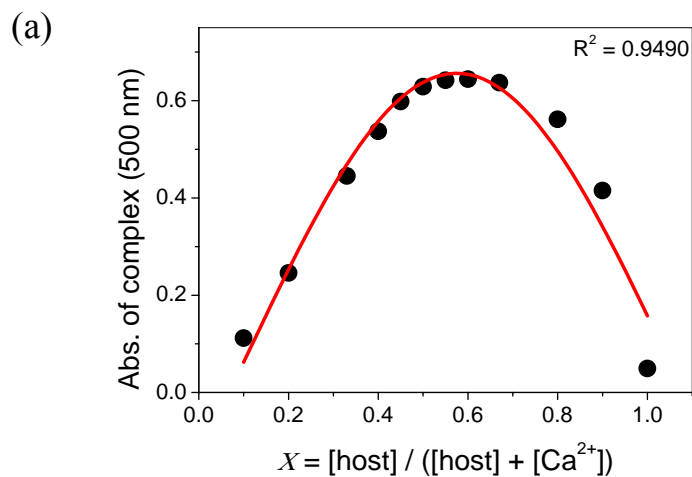
在圖一〇〇對金屬離子的粗略篩選結果中，可以得知對位硝基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264b** 對於 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Pb^{2+} 有良好的錯合能力，在加入不同鹼度的金屬離子後會誘導偶氮酚之羥基部份解離形成苯酚陰離子，使偶氮芳杯會進行 quinone-hydrazone 的互變異構化，導致紫外-可見光吸收光譜中會由原本的 386 nm 分別紅位移至 500 nm、487 nm 與 501 nm，溶液則會由原本的淡黃色轉為深黃色。將 **264b** 對 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Pb^{2+} 進行詳細的滴定研究，如圖一一三所示。**264b** 在 Ca^{2+} 的存在下，原本在 386 nm 的吸收峰強度會隨著 Ca^{2+} 濃度的增加而減弱，並在 500 nm 逐漸生成新的吸收峰，約紅位移了 114 nm，並會在 251 nm、315 nm、與 422 nm 三處出現等吸收點；而 **264b** 在加入 Ba^{2+} 或是 Pb^{2+} 後所形成的錯合物，將會比原本未錯合的 **264b** 紅位移約 101 nm 或是 114 nm。利用 Benesi-Hildebrand plot 計算出 **265b** 對 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Pb^{2+} 的錯合常數 K_a 分別是 $3.1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ 、 $1.1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ 和 $1.6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ ，如圖一一四所示。由 Job plot 的實驗顯示 **264b** 對 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Pb^{2+} 均傾向以化學計量 1:1 的方式進行錯合，如圖一一五所示。



圖一一三、對位硝基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264b** ($10 \mu\text{M}$) 在 25°C 的 CH_3CN 中，加入不同當量的 (a) Ca^{2+} (b) Ba^{2+} 與 (c) Pb^{2+} 之紫外-可見光吸收光譜。



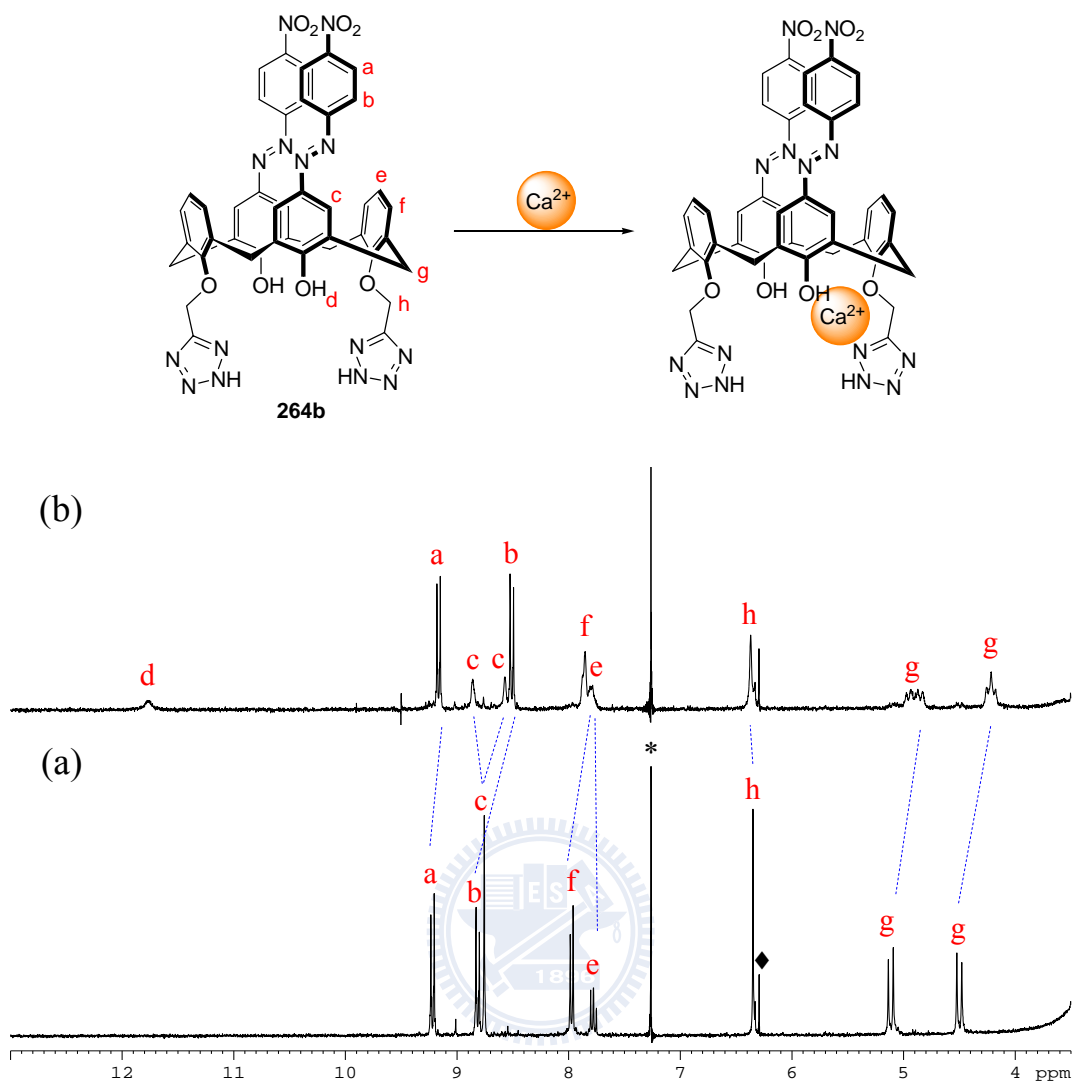
圖一一四、對位硝基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264b** 在 25 °C 的 CH_3CN 中，加入 (a) Ca^{2+} (b) Ba^{2+} 與 (c) Pb^{2+} 之 Benesi-Hildebrand plot。



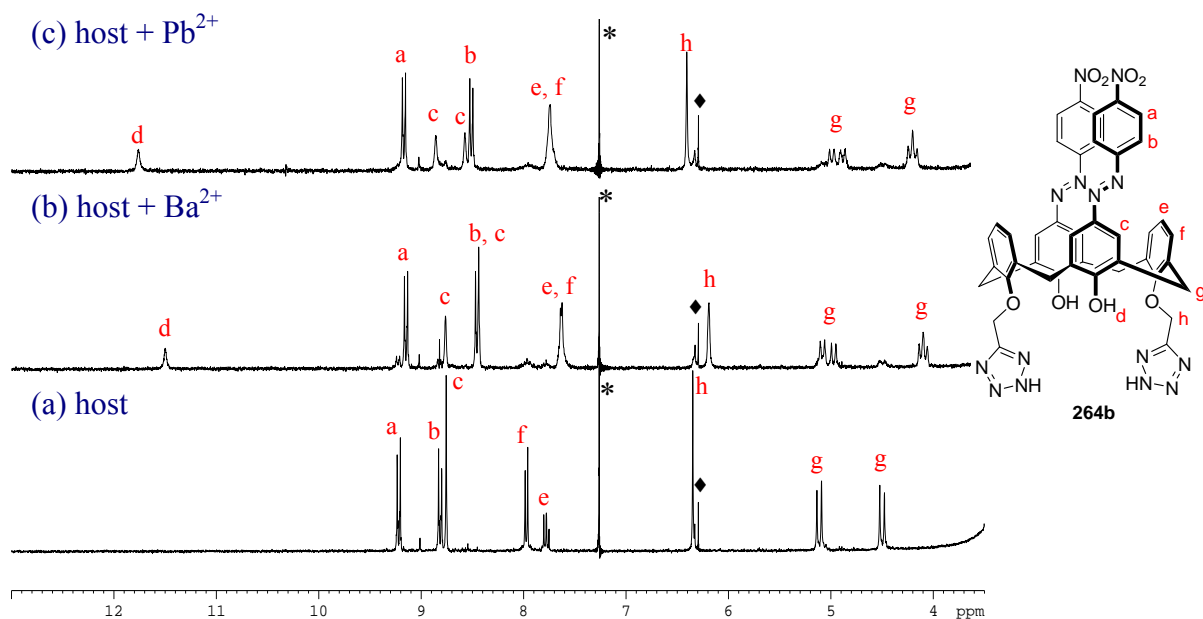
圖一一五、對位硝基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264b** 在 25 °C 的 CH₃CN 中，加入 (a) Ca²⁺ (b) Ba²⁺ 與 (c) Pb²⁺ 之 Job plot。

比較偶氮苯對位不同推拉電子取代基之下緣雙四唑偶氮芳杯對金屬的錯合能力，具有拉電子硝基之 **264b** 對 Ca^{2+} 的錯合常數約比具有推電子甲氧基之 **264a** 大了約 3.5 倍左右 ($\text{264a}\cdot\text{Ca}^{2+}$ 其 $K_a = 9.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$)，且 **264b** 對 Pb^{2+} 的錯合能力則遠優於 **264a** 對 Pb^{2+} 將近 20 倍 ($\text{264a}\cdot\text{Pb}^{2+}$ 其 $K_a = 8.4 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$)。由實驗結果可以推知，當偶氮苯上具有拉電子基團存在時，將可藉著 azophenol 與 quinone-hydrazone 之互變異構化，^{85e} 使得 **264b** 對金屬有優異的錯合能力，卻也導致 **264b** 對金屬的選擇性比偶氮苯上具有甲氧基之 **264a** 來得差。

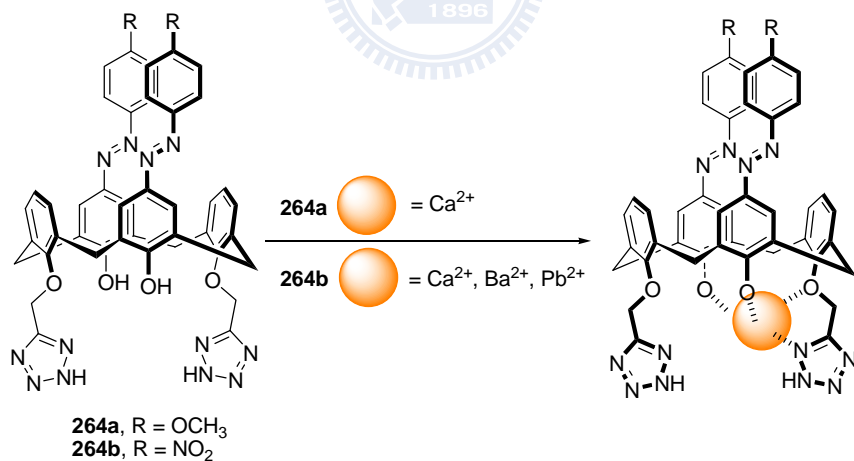
當 **264b** 加入不同濃度 Ca^{2+} 後，原本無法觀測到苯酚上的氫 H_d 在加入 Ca^{2+} 後，會出現在約 11.8 ppm 且相對積分值為 2。而對位硝基取代的偶氮苯之苯環上的 H_a 和 H_b 會往高磁場區各位移約 0.06 ppm 與 0.31 ppm；並且苯酚上的 H_c 會分裂成兩個訊號，一個往低磁場區位移約 0.19 ppm，一個往高磁場區位移 0.09 ppm，造成的分子結構之不對稱性。然而亞甲基架橋 H_g 的訊號亦會分裂往高磁場區位移約 0.1–0.3 ppm，如圖一一六所示。另外，**264b** 在加入不同濃度的 Ba^{2+} 和 Pb^{2+} 之後也有極為類似的改變，如圖一一七所示。推測對位硝基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264b**，是藉由下緣兩個偶氮酚上的羥基與一個四唑甲氧基基團相互協助來對 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Pb^{2+} 進行錯合，與 **264a** 對 Ca^{2+} 的錯合模式相同，如式圖五十三所示。



圖一一六、(a) 對位硝基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264b** (1.25 mM) 在 CD_3CN 中，與 (b) 加入 1.5 當量 Ca^{2+} (1.88 mM) 之氫核磁共振光譜；* 為外插標準品 CDCl_3 的訊號，◆ 為殘留之 CH_2Cl_2 訊號。



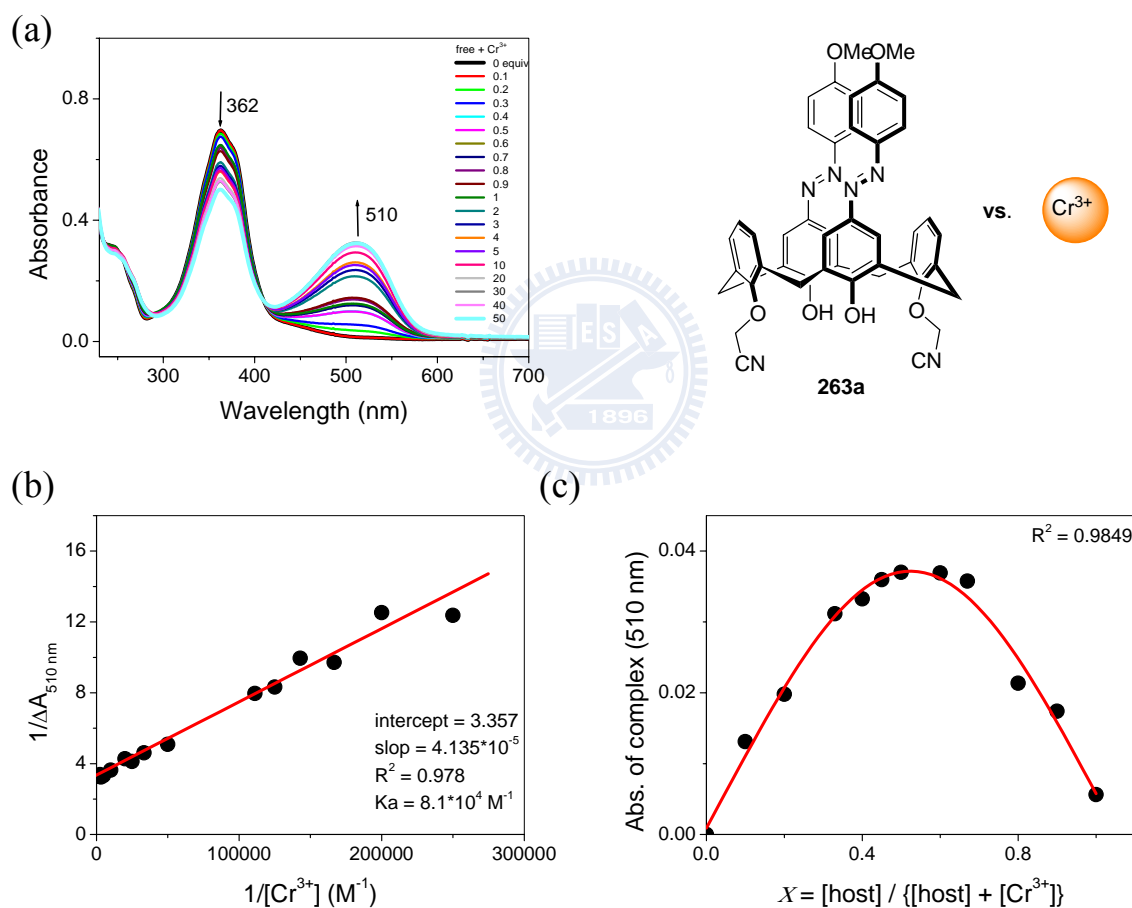
圖一一七、(a) 對位硝基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264b** (1.25 mM) 在 CD_3CN 中，與加入各 1.00 當量的 (b) Ba^{2+} 和 (c) Pb^{2+} 之氫核磁共振光譜；* 為外插標準品 CDCl_3 的訊號，◆ 為殘留之 CH_2Cl_2 訊號。



式圖五十三、偶氮苯對位取代之下緣雙四唑偶氮芳杯 **264a,b** 與金屬離子之可能的錯合模式。

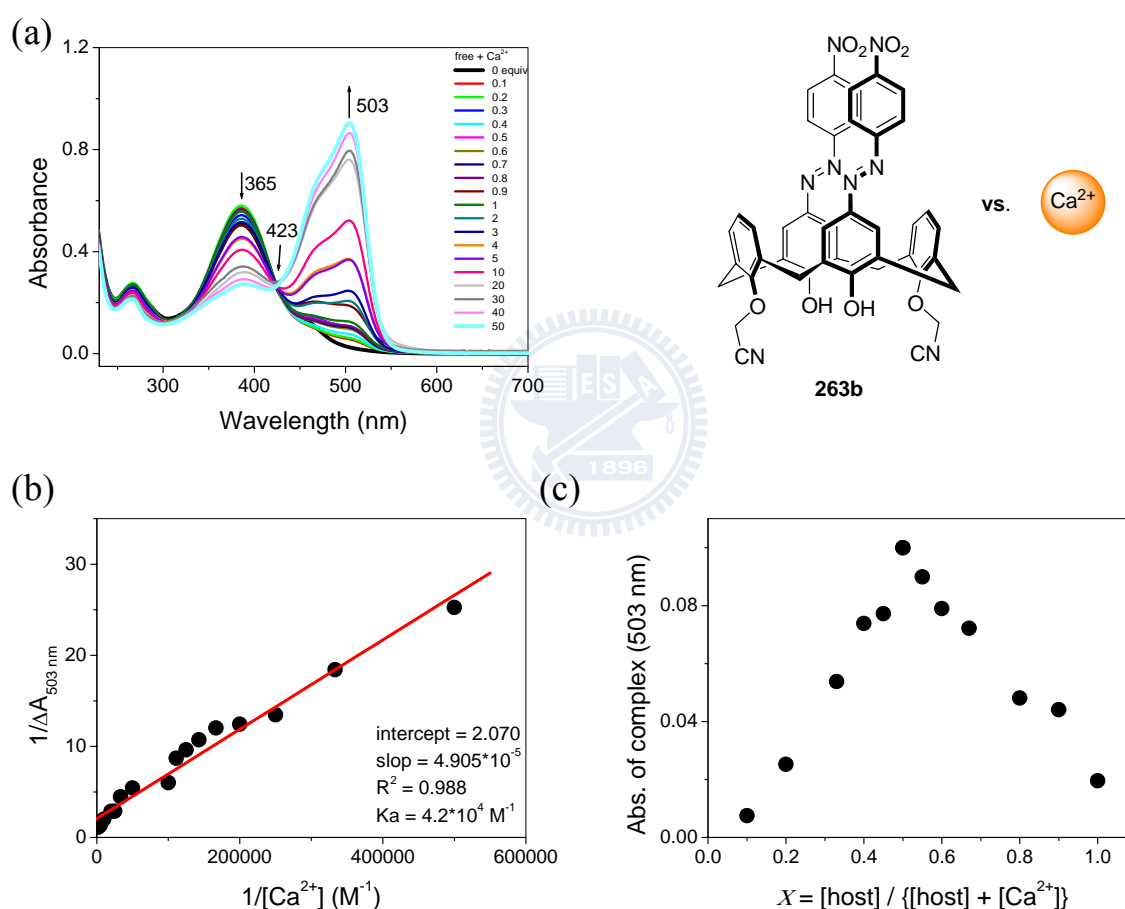
偶氮苯的對位為拉電子之甲氧基的下緣雙乙腈偶氮芳杯 **263a** 對於金屬離子之錯合能力的研究

由於圖一〇〇可知偶氮苯的對位含有甲氧基之下緣雙乙腈偶氮芳杯 **263a** 對於 Cr^{3+} 有選擇性，而含硝基之 **263b** 則是對 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 有效應，本研究亦對乙腈基團應用於錯合金屬離子的可能性與潛力感到興趣。

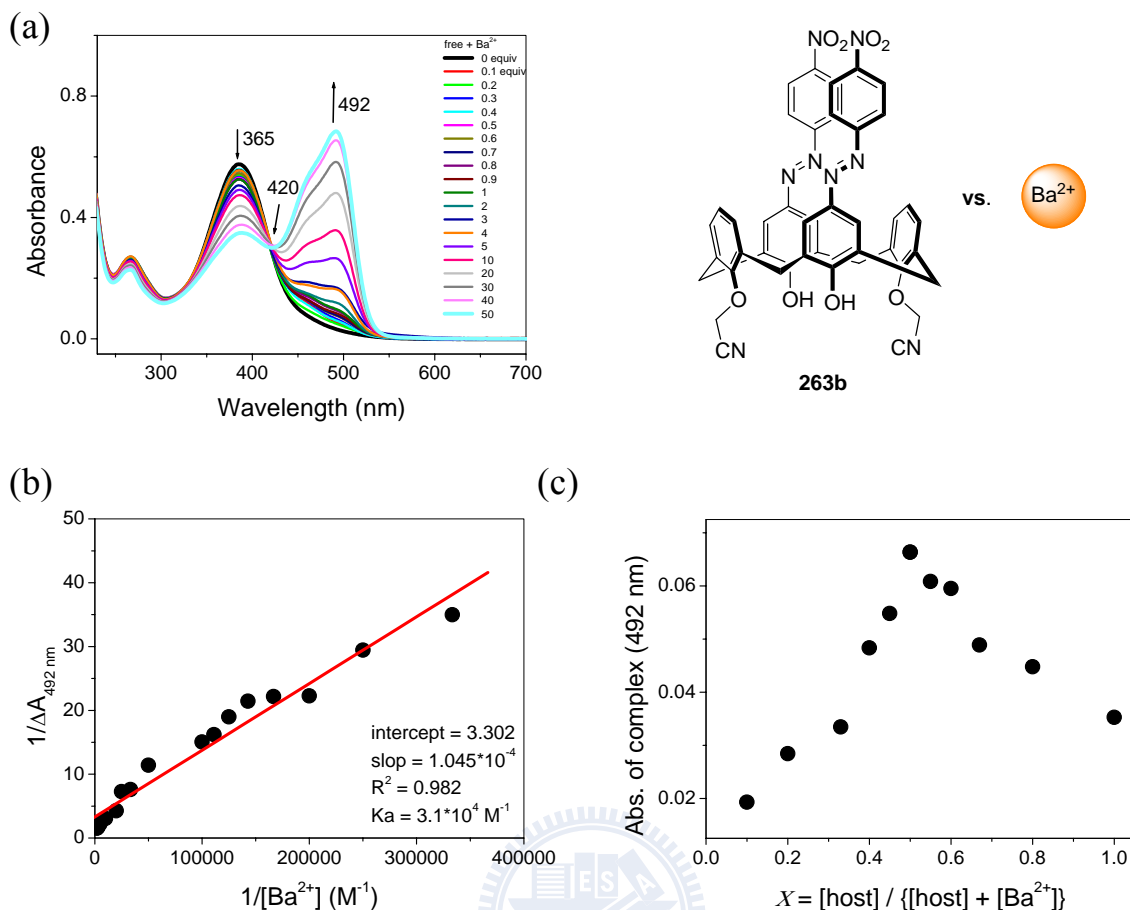


圖一一八、(a) 對位甲氧基偶氮苯下緣雙乙腈芳杯 **263a** ($10 \mu\text{M}$) 在 CH_3CN 中，加入不同當量的 Cr^{3+} 之紫外-可見光吸收光譜詳細滴定 (b) **263a**· Cr^{3+} 之 Benesi-Hildebrand plot (c) **263a** 與 Cr^{3+} 之 Job plot。

經由紫外-可見光吸收光譜所進行的詳細滴定實驗結果可得知，**263a**·Cr³⁺ 的吸收位於 510 nm，而 **263b**·Ca²⁺ 與 **263b**·Ba²⁺ 則分別是座落於 503 nm 與 492 nm，*K_a* 則是分別為 8.1 × 10⁴ M⁻¹、4.2 × 10⁴ M⁻¹ 和 3.1 × 10⁴ M⁻¹，且均為利用 1:1 的模式進行錯合，如圖一一八至圖一二〇所示。

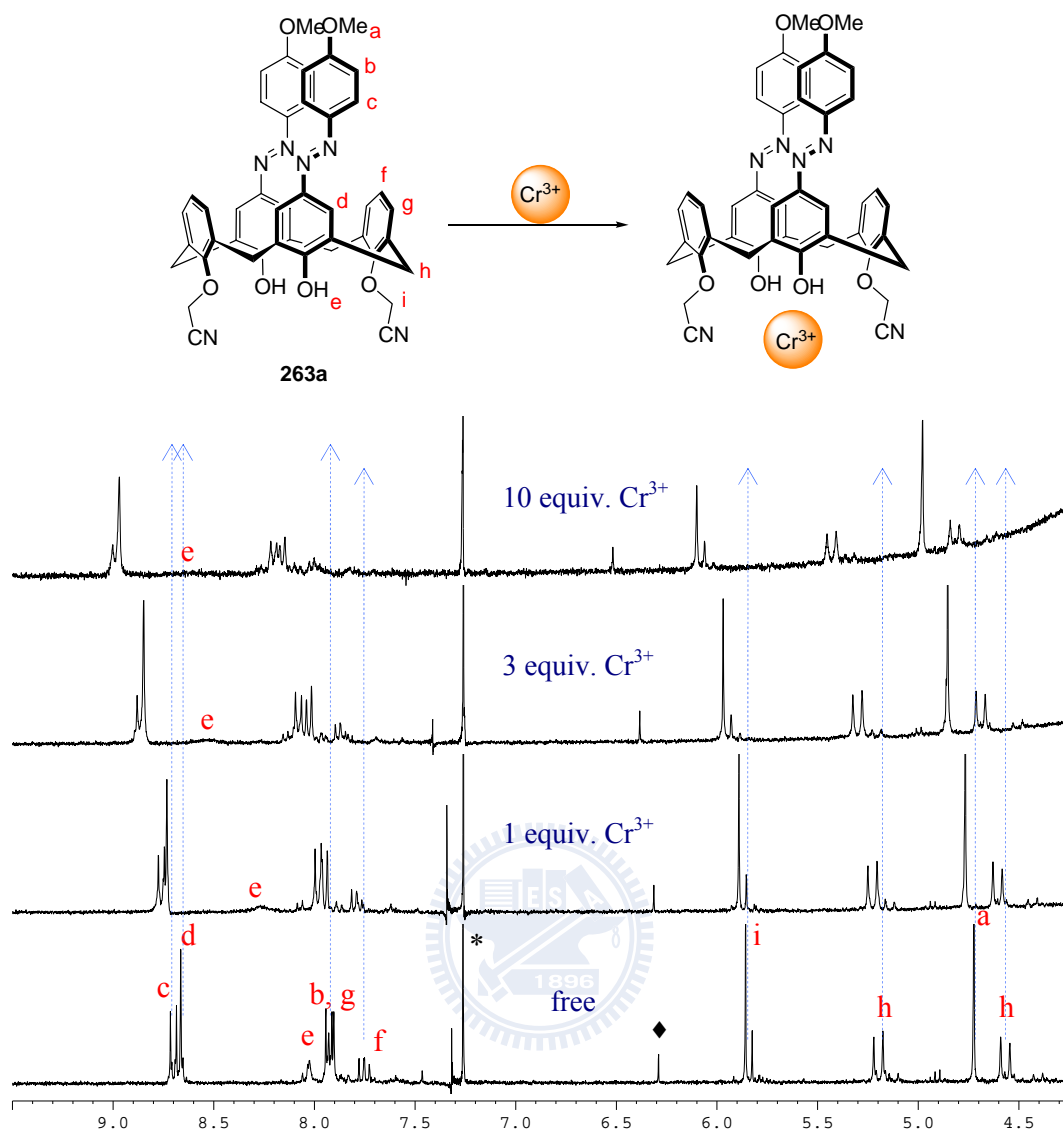


圖一一九、(a) 對位硝基偶氮苯下緣雙乙腈芳杯 **263b** (10 μM) 在 25 °C 的 CH₃CN 中，加入不同當量的 Ca²⁺ 之紫外-可見光吸收光譜詳細滴定 (b) **263b**·Ca²⁺ 之 Benesi-Hildebrand plot (c) **263b** 與 Ca²⁺ 之 Job plot。

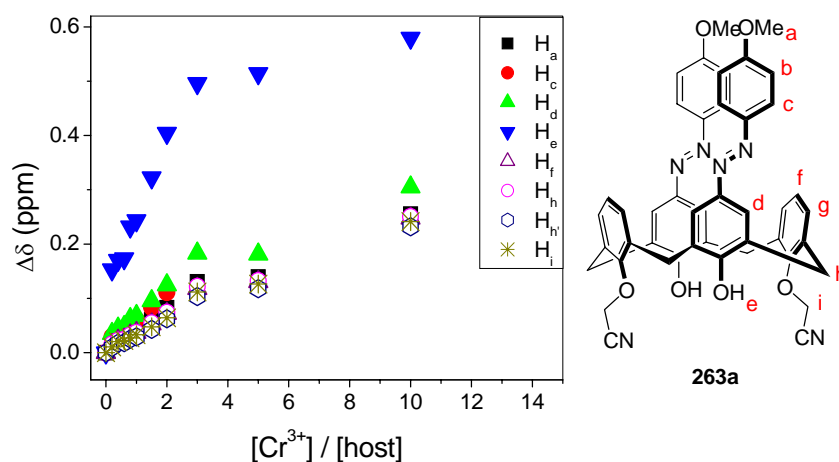


圖一二〇、(a) 對位硝基偶氮苯下緣雙乙腈芳杯 **263b** ($10 \mu\text{M}$) 在 25°C 的 CH_3CN 中，加入不同當量的 Ba^{2+} 之紫外-可見光吸收光譜詳細滴定 (b) $263\text{b} \cdot \text{Ba}^{2+}$ 之 Benesi-Hildebrand plot (c) 263b 與 Ba^{2+} 之 Job plot。

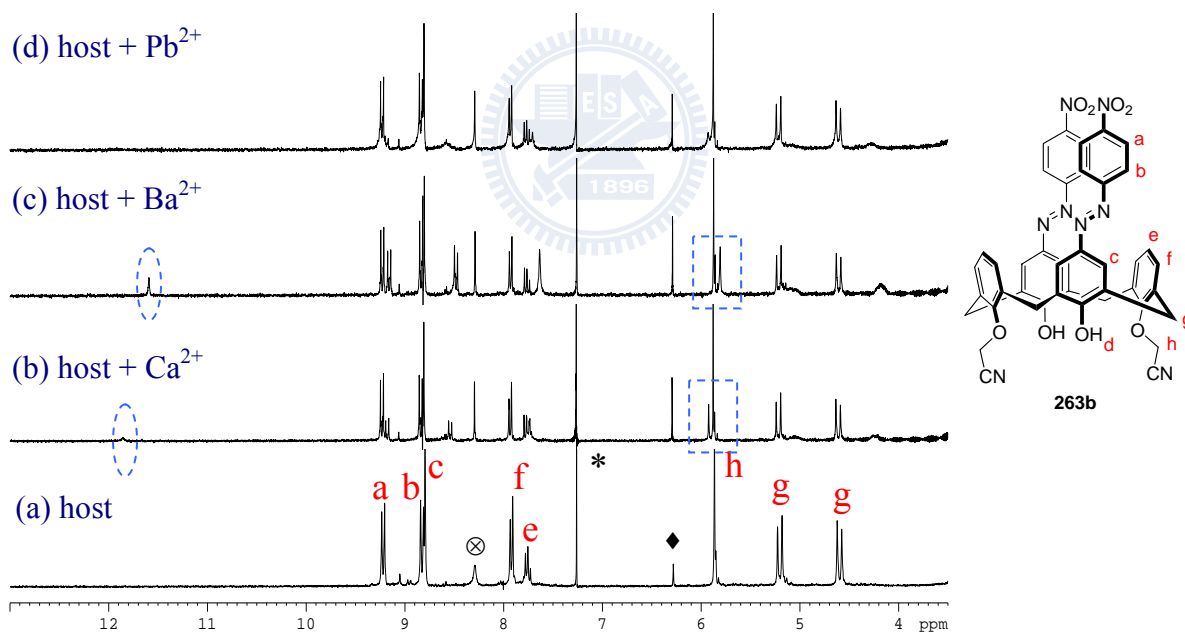
將對位甲氧基偶氮苯下緣雙乙腈芳杯 **263a** 與不同當量的 Cr^{3+} 進行氫核磁共振光譜的滴定實驗，結果與下緣雙四唑偶氮芳杯 **264a** 對 Cr^{3+} 類似，同樣都是訊號往低磁場區位移且沒有新的共振訊號生成，如圖一二一與圖一二二所示，故對位甲氧基偶氮苯下緣雙乙腈芳杯 **263a**，是藉由下緣兩個偶氮酚上的羥基與兩個乙腈基團對 Cr^{3+} 進行錯合。



圖一二一、對位甲氧基偶氮苯下緣雙乙腈芳杯 **263a** (1.25 mM) 在 CD_3CN 中，與加入不同當量的 Cr^{3+} 之氫核磁共振光譜；* 為外插標準品 CDCl_3 的訊號，◆ 為殘留之 CH_2Cl_2 訊號。



圖一二二、對位甲氧基偶氮苯下緣雙乙腈芳杯 **263a** (1.25 mM) 在 CD_3CN 中，加入不同當量的 Cr^{3+} 其氫核磁共振光譜訊號位移變化圖。



圖一二三、(a) 對位硝基偶氮苯下緣雙乙腈芳杯 **263b** (1.25 mM) 在 CD_3CN 中，與各加入 1.00 當量的 (b) Ca^{2+} (c) Ba^{2+} 和 (d) Pb^{2+} 之氫核磁共振光譜；* 為外插標準品 CDCl_3 的訊號，◆ 為殘留之 CH_2Cl_2 訊號，⊗ 則是殘留之 CHCl_3 訊號。

當具有硝基取代的下緣雙乙腈偶氮芳杯 **263b** 對於 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 的滴定，初步推斷此光譜含有錯合物與未錯合的 **263b** 同時並存。比較明顯的變化是原本無法觀測到的 H_d 分別出現在約 11.9 ppm 和 11.5 ppm，而乙腈基團的 H_h 發生位移的現象，並且產生另一組新的亞甲基架橋，由此結果可作為 **263b** 與 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 進行錯合的證據，如圖一二三所示。而 **263b** 與不同當量的 Pb^{2+} 進行滴定时，其氫核磁共振光譜變化不大，與利用紫外-可見吸收光光譜進行滴定的結果一致。

茲將偶氮苯對位為不同推拉電子取代基之下緣雙乙腈偶氮芳杯 **263** 與下緣雙四唑偶氮芳杯 **264** 對金屬的錯合能力彙整於表七中。除了之前提及的具有拉電子硝基之 **264b** 對 Ca^{2+} 的錯合常數約比具有推電子甲氧基之 **264a** 大了約 3.5 倍左右，且 **264b** 比 **264a** 對 Pb^{2+} 的錯合能力大了近 20 倍外；**264b** 對 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 的錯合能力比 **263b** 來得強，意味著下緣之四唑基團比乙腈基團更有利於對金屬離子進行螯合。雖然 **264a** 與結構相似的下緣雙三唑偶氮芳杯 **233** 對 Pb^{2+} 錯合能力差不多，四唑偶氮芳杯 **264a** 對 Cr^{3+} 的錯合能力則是比三唑偶氮芳杯 **233** 優良。綜觀而言，**264a** 對 Ca^{2+} 有較好的選擇性，**264b** 則是對 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 的偵測則是具有相當的靈敏度。以錯合 Ca^{2+} 為目的，偶氮對位的取代基將是 $-\text{NO}_2 > -\text{OMe}$ ；而偶氮芳杯的下緣取代基之優異性則是以四唑 > 三唑 > 乙腈基團。

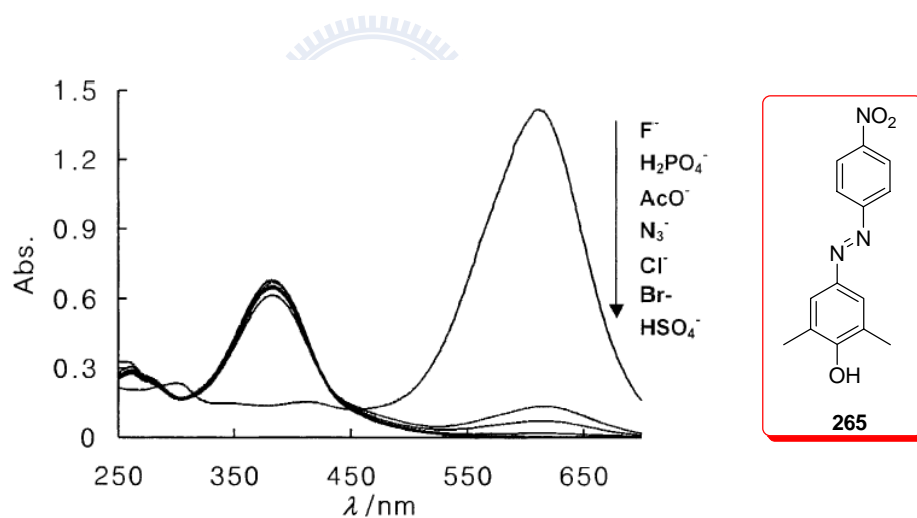
表七、一系列在乙腈溶劑中，利用 1:1 化學計量比錯合之偶氮芳杯與金屬離子之錯合常數，與錯合物之吸收波長及其最大吸收波長變化。¹⁰⁵

compound	metal ion	$\lambda_{\max} (\Delta\lambda)$, nm. ^a	K_a (M ⁻¹) ^b
263a	Ca ²⁺	531 (169)	^c -
263a	Cr ³⁺	510 (148)	8.1×10^4
263b	Ca ²⁺	503 (118)	4.2×10^4
263b	Ba ²⁺	492 (107)	3.1×10^4
264a	Ca ²⁺	533 (170)	9.1×10^4
264a	Cr ³⁺	512 (149)	1.1×10^4
264a	Pb ²⁺	544 (181)	8.4×10^3
264b	Ca ²⁺	500 (114)	3.1×10^5
264b	Ba ²⁺	487 (101)	1.1×10^5
264b	Pb ²⁺	501 (115)	1.6×10^5
233 ^d	Ca ²⁺	527 (162)	7.1×10^4
233 ^d	Pb ²⁺	541 (176)	8.6×10^3
234 ^e	Ca ²⁺	499 (109)	1.0×10^5
234 ^e	Pb ²⁺	499 (109)	1.1×10^5

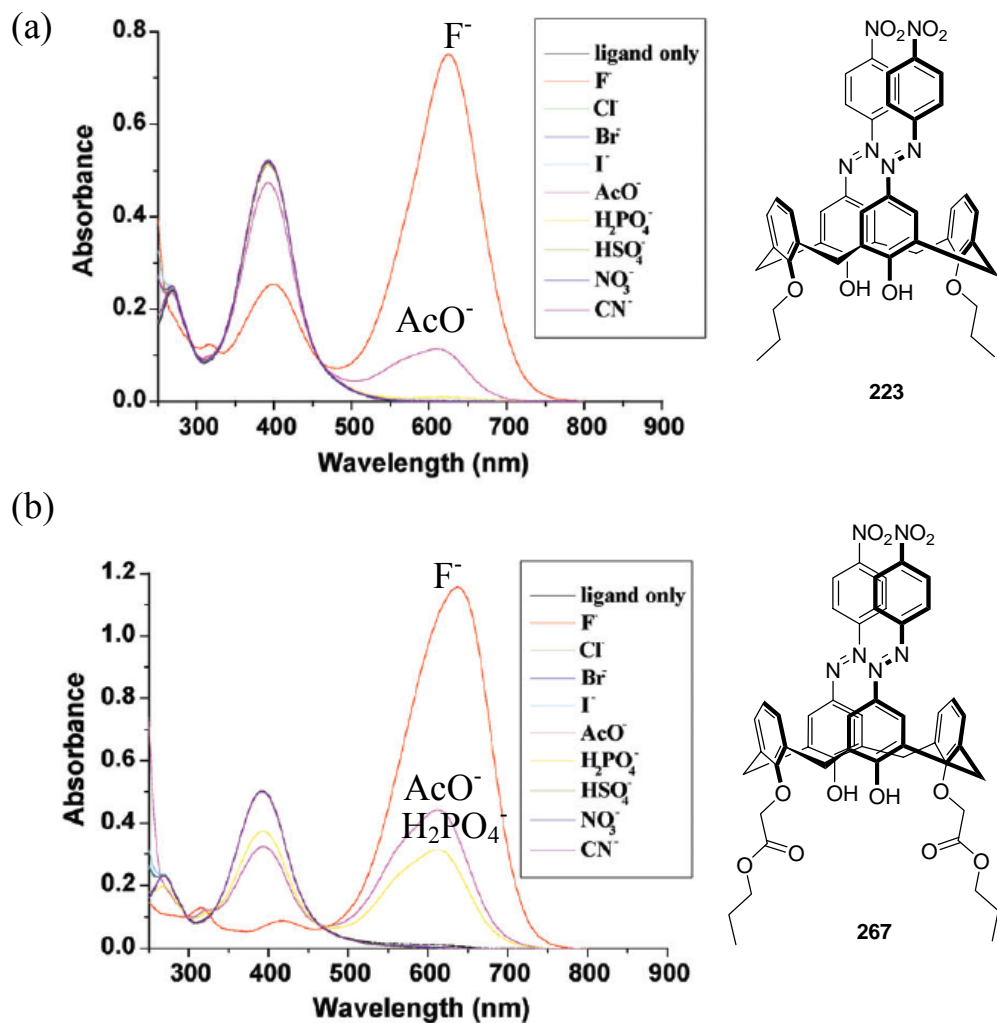
^a $\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\text{complex}} - \lambda_{\text{host}}$. ^b Calculated by Benesi-Hildebrand plots. ^c K_a was not determined, because the absorbance difference at low metal ion concentration was too small to be evaluated. ^d ref. 85j. ^e ref. 85k.

3.2.3 含發色基團之芳杯衍生物在陰離子篩選上的研究

除了四唑應用在陰離子辨識上的探討，⁹⁴⁻⁹⁵ 文獻上也不乏利用偶氮化合物對於陰離子研究的報導。例如，2001 年 Hong 將對硝基苯偶氮化二甲基酚 **265** 對 1 當量的陰離子在氯仿中進行篩選，結果發現化合物 **265** 對 F^- 具有選擇性，溶液由黃色轉為藍色，且吸收峰由原本的 386 nm 紅位移至 615 nm，如圖一二四所示。¹⁰⁶ 根據 Hong 的解釋，偶氮化合物對陰離子的選擇性取決於離子本身形成氫鍵的能力與鹼度，615 nm 附近的吸收應為酚之羥基的質子加入 F^- 後解離生成酚根陰離子所造成。



圖一二四、對硝基苯偶氮化二甲基酚 **265** 在 CH_3CN 中，各加入 1 當量 7 種不同陰離子之紫外-可見光變化光譜圖。¹⁰⁶

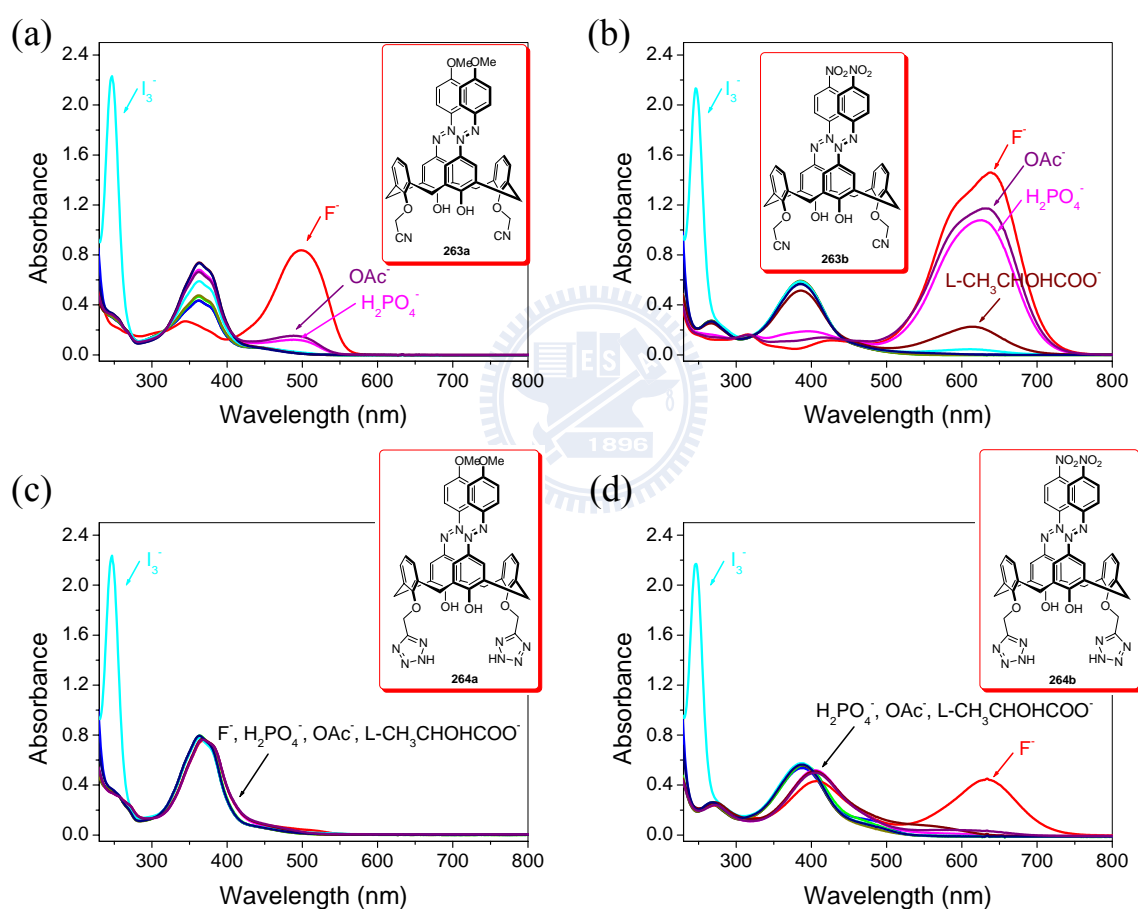


圖一二五、偶氮芳杯 (a) 223 及 (b) 267 於 CH₃CN 中，各加入 8 當量不同的陰離子之紫外-可見光吸收光譜圖。¹⁰⁷

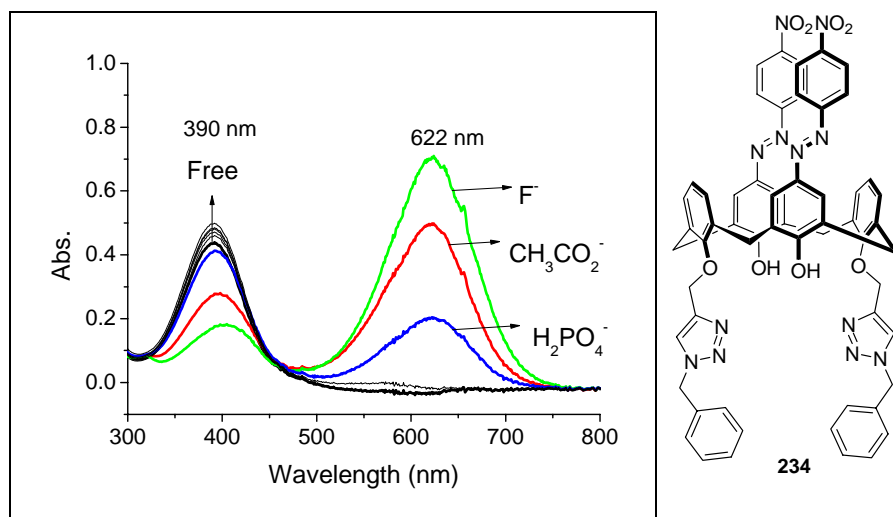
在 2006 年，Chen 教授合成一系列偶氮化芳杯衍生物，用以辨識陰離子，結果皆是對 F⁻ 有最強的影響，而對 CH₃CO₂⁻ 與 H₂PO₄⁻ 的辨識則是依下緣修飾之官能基的不同而有所差異，如圖一二五所示。¹⁰⁷ Chen 指出，除了所篩選之陰離子本身的鹼性強弱，芳杯下緣所修飾的取代基不同，可造成芳杯本身的孔洞的具有立體位向選擇，導致離子大小與形狀不同的 F⁻、CH₃CO₂⁻ 及 H₂PO₄⁻ 離子在和偶氮芳杯下緣的羥基產生氫鍵時，造成

作用力的強弱有所不同。

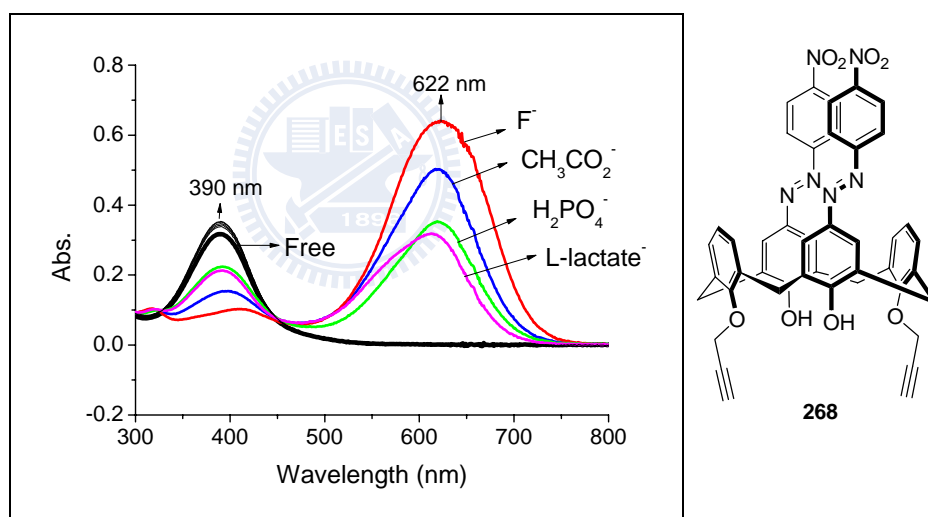
本研究亦嘗試將化合物 **263**、**264** 對九種陰離子 (F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 HSO_4^- 、 NO_3^- 、 $CH_3CO_2^-$ 、L-lactate) 之四丁基銨鹽，進行紫外-可見光吸收光譜的分析，探討此系列偶氮芳杯對陰離子的辨識效果，如圖一二六所示。



圖一二六、一系列偶氮芳杯 (10 μ M) 在 25 $^\circ$ C 的 CH_3CN 中，加入各 10 當量的 9 種陰離子銨鹽之紫外-可見光吸收光譜 (a) **263a** (b) **263b** (c) **264a** 與 (d) **264b**。

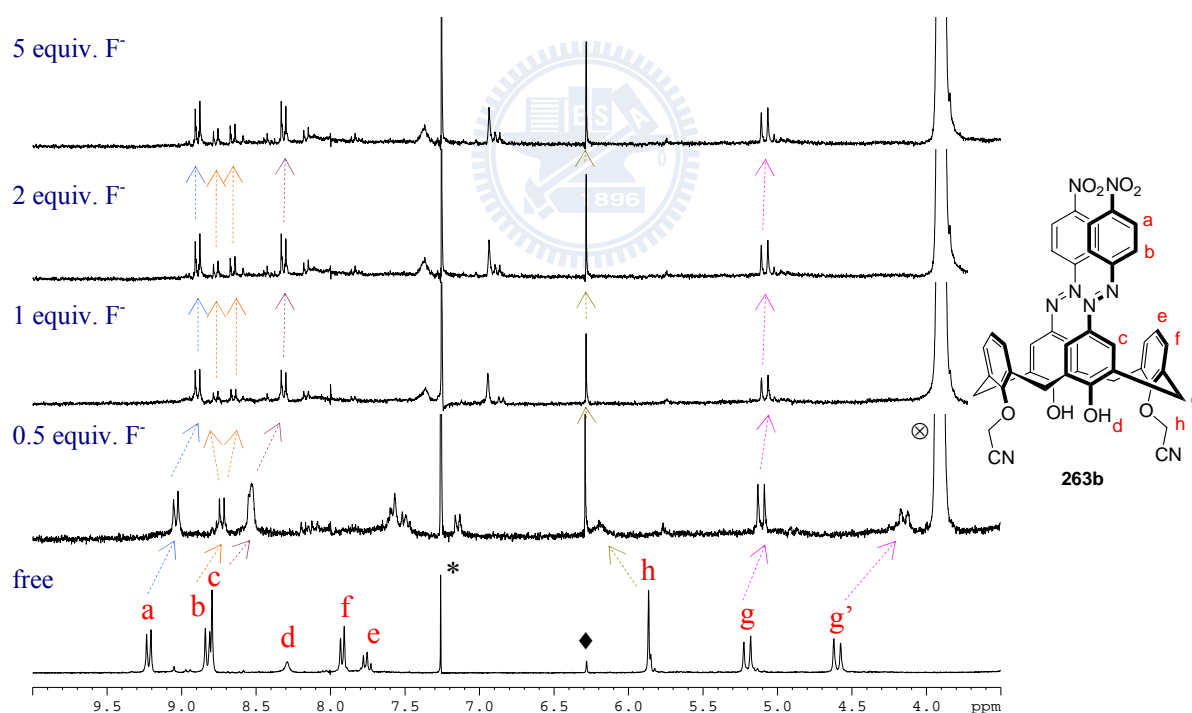


圖一二七、對硝基苯三唑偶氮芳杯 **234** 在乙腈中，各加入 10 當量 9 種不同陰離子之紫外-可見光變化光譜圖。^{85k}



圖一二八、對硝基苯炔基偶氮芳杯 **268** 在乙腈中，各加入 10 當量 9 種不同陰離子之紫外-可見光變化光譜圖。^{85k}

由圖一二六可知，**263a**、**263b** 和 **264b** 在 F^- 的加入後，會分別在約 501 nm、640 nm 與 632 nm 生成新的吸收峰。其中，**263a** 和 **264b** 在所偵測的 9 種陰離子內對 F^- 有較理想的辨識效果，比三唑偶氮芳杯 **234** 對陰離子的選擇性高（見圖一二七）。^{85k} 而 **263b** 則是除了 F^- 外，也對 $H_2PO_4^-$ 與 $CH_3CO_2^-$ 有辨識能力，與結構極為相似的下緣雙炔基偶氮芳杯 **268** 類似（見圖一二八）；^{85k} 然而 **264a** 則是在加入陰離子後，並未造成吸收光譜太大的改變。

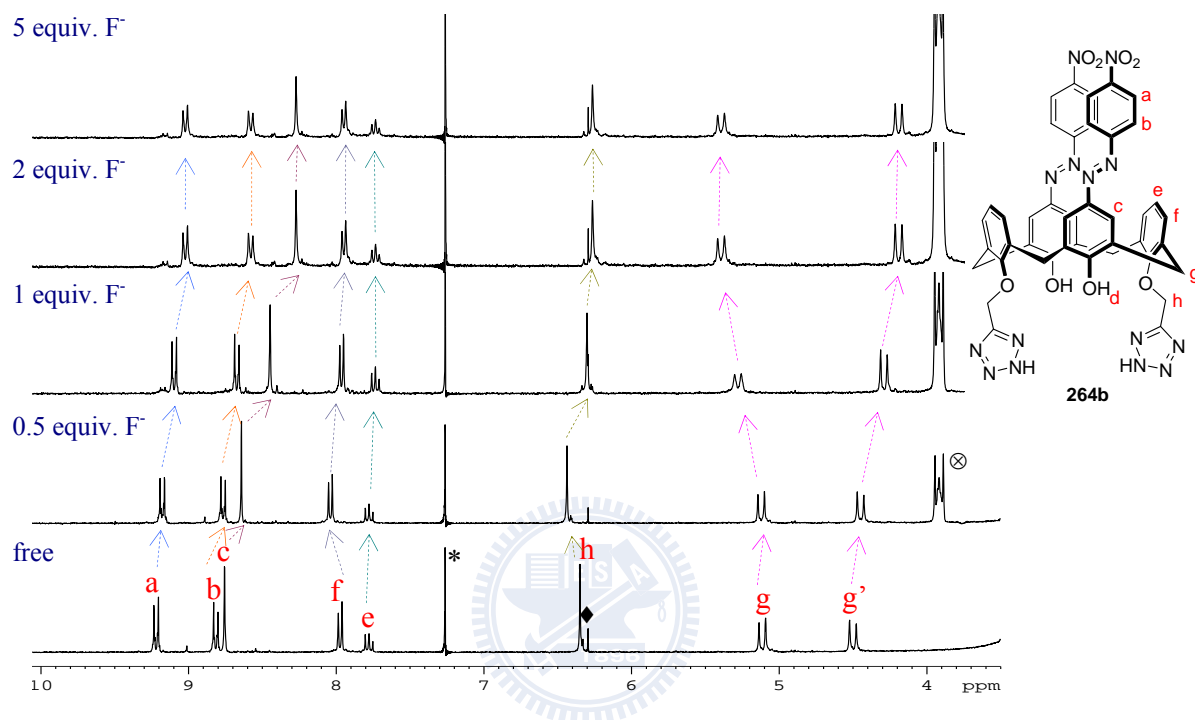


圖一二九、對位硝基偶氮苯下緣雙乙腈芳杯 **263b** (1.25 mM) 在 CD_3CN 中，與各加入不同當量的 TBAF 之氫核磁共振光譜；* 為外插標準品 $CDCl_3$ 的訊號，◆ 為殘留之 CH_2Cl_2 訊號，⊗ 為 TBA^+ 的訊號。

將 **263b** 加入不同濃度之 F^- 後以氫核磁共振光譜偵測其光譜變化可知，在加入約 0.5 當量 F^- 後即可使羥基去質子化，導致原本可觀測到的苯酚上的氫 H_d 消失。而對位硝基取代的偶氮苯之苯環上的 H_a 、 H_b 和苯酚上的 H_c 與亞甲基架橋 H_g 、 H_g' 的訊號均會往高磁場區位移，且乙腈基團上的 H_h 會往低磁場區移動，如圖一二九所示。此時再增加 F^- 的濃度， H_h 、 H_g 並不會造成改變，但 H_a 、 H_b 和 H_g' 的訊號仍然持續往高磁場區位移，直至加入 1 當量以上的 F^- 時，光譜訊號便不會再發生變化，且此時 H_b 會分裂成兩組相對積分值約 1:1 的訊號。

對位硝基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264b** 加入不同濃度之 F^- 的氫核磁共振光譜則如圖一三〇所示。在約 0.5 當量的 F^- 存在下，除了 H_f 、 H_h 往低磁場區位移外， H_a 、 H_b 、 H_c 、 H_e 分別會往高磁場區有不同程度的位移現象，而亞甲基架橋的訊號 H_g 、 H_g' 則是分別往低磁場區與高磁場區位移。當加入大於 0.5 當量的 F^- 時， H_f 、 H_h 開始往高磁場區位移，約在加入 2 當量 F^- 後光譜不再產生變動。除了 **264b** 因加入的 F^- 濃度不同造成氫核磁共振光譜訊號的位移現象外，並沒有發現新訊號的生成。由於下緣雙四唑偶氮芳杯 **264b** 除了有可以去質子化的羥基，其四唑基團上也具有極為酸性的氫可與陰離子形成氫鍵；推測當陰離子加入後，不僅會使羥基去質子化造成紫外-可見光吸收光譜上的波長位移，同樣也可能使四唑去質子化。因此 **264b** 和 F^- 兩者間的錯合模式除了與化合物 **264b** 之羥基和四

唑的解離常數有關之外，所篩選的陰離子其鹼性的強弱亦會造成影響，增加錯合的複雜性。



圖一三〇、對位硝基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264b** (1.25 mM) 在 CD₃CN 中，與各加入不同當量的 TBAF 之氫核磁共振光譜；* 為外插標準品 CDCl₃ 的訊號，◆ 為殘留之 CH₂Cl₂ 訊號，⊗ 為 TBA⁺ 的訊號。

3.3 結論

1. 本研究利用乙腈芳杯在氧化二丁基錫的催化下與疊氮三甲基矽進行反應，可簡易且有效合成 C₅-單取代四唑芳杯 **253**，並藉由引入蔥甲基螢光基團可合成出 1,5-雙取代四唑蔥芳杯 **254b** 和 2,5-雙取代四唑蔥芳杯 **255b**。
2. 經由螢光放射光譜滴定實驗得知，2,5-雙取代四唑蔥芳杯 **255b** 對金屬離子有較好的選擇性但效應並不明顯，而 1,5-雙取代四唑蔥芳杯 **254b** 對 Cu²⁺ 離子的靈敏度比 **255b** 來得特出；因此以 1,5-雙取代四唑蔥芳杯，應用在離子篩選上比 2,5-雙取代四唑蔥芳杯具有較大的潛力。
3. 對位甲氧基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264a** 在 CHCl₃ 中，對絕大部分所篩選的金屬離子具有辨識效果，在可幫助錯合的 CH₃CN 中則是對 Ca²⁺ 有不錯的辨識能力。而在高極性的質子性溶劑中，則有良好的選擇性；例如，**264a** 在 MeOH 中是對 Ca²⁺ 具有良好的辨識效果，而在 H₂O 中則是可以進行選擇性的錯合 Zn²⁺。
4. 在非質子性且極性的 CH₃CN 中，偶氮苯的對位為推電子之甲氧基的下緣雙四唑偶氮芳杯 **264a** 對於 Ca²⁺ 有良好的選擇性，可藉由金屬離子誘導使偶氮酚之羥基部份解離形成苯酚陰離子，進行 quinone-hydrazone 的互變異構化，使溶液原本的淡黃色轉為用肉眼即可觀察的紫紅色，對 Cr³⁺ 和 Pb²⁺ 的選擇性則不若像 Ca²⁺ 那麼明

顯；而偶氮苯的對位具有拉電子之硝基的 **264b** 則是對於 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Pb^{2+} 的偵測有較佳的靈敏度與錯合能力。

5. 對位甲氧基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264a** 與結構相似的對位甲氧基偶氮苯下緣雙三唑芳杯 **233** 對 Pb^{2+} 錯合能力差不多，但 **233** 對 Cr^{3+} 僅有些微的效應，而對位硝基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264b** 則是對 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Pb^{2+} 的錯合能力比結構相似的對位硝基偶氮苯下緣雙三唑芳杯 **234** 好。由實驗結果得知利用四唑基團合成芳杯衍生物或許比乙腈基團，或是三唑基團更有利於應用在金屬離子辨識的研究發展上。
6. 經由氫核磁共振光譜的滴定實驗可知，對位甲氧基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264a** 是藉由下緣兩個偶氮酚上的羥基與一個四唑甲氧基基團相互協助對 Ca^{2+} 進行錯合，使得原本的 flattened cone ($\Delta\delta = 0.63$) 轉為較趨向於 cone 構形 ($\Delta\delta = 0.77$)；對位硝基偶氮苯下緣雙四唑芳杯 **264b** 也是依類似的模式，以 1:1 的比例來錯合 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Pb^{2+} 。而 **264a** 乃是藉由下緣兩個偶氮酚上的羥基與兩個四唑甲氧基基團對 Cr^{3+} 進行錯合，而保持分子結構的對稱性；亦不排除 **264a** 與 Cr^{3+} 在 298 K–253 K 的溫度範圍內的錯合平衡極為快速，遠超過氫核磁共振光譜儀所能偵測的極限，導致光譜訊號往低磁場區位移。
7. **264a** 與 **264b** 對陰離子的篩選能力除了與篩選的陰離子其鹼性的強弱有關之外，易受芳杯下緣的羥基與四唑的解離常數影響。

第四章 實驗部份

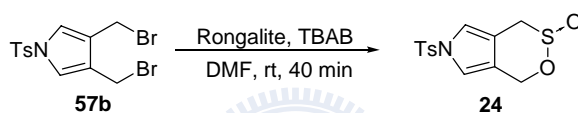
General

All chemicals and reagents were purchased from Aldrich, TCI, Merck, and Acros and used without further purification. All reactions were monitored with thin layer chromatography (TLC) on silica gel on alumina foil (Merck Art. 10554 PSC-Fertigplatten Kieselgel₆₀ F₂₅₄). Flash column chromatography was carried out on silica gel from Merck Art. 7734 Kieselgel₆₀ (230-400 mesh). All ¹H NMR spectra were measured on a 300, 500 or 600 MHz spectrometer. ¹³C and DEPT NMR spectra were measured on a 75.4, 125, or 150 MHz. Chemical shifts (δ) are given in parts per million (ppm) and coupling constants J in hertz (Hz), with the solvent (usually CDCl₃, (δ 7.26) peak or tetramethylsilane (TMS, δ 0.00) as an internal standard. The reference peak for ¹H is δ 7.26 of CHCl₃, and for ¹³C it is the central peak at δ 77. The following abbreviations were used for description of the ¹H and ¹³C NMR signals: s-singlet, d-doublet, dd-doublet of a doublet, t-triplet, q-quartet, m-multiplet, br-broad signal, CH₃-primary, CH₂-secondary, CH-tertiary, and C_q-quaternary carbon. UV-vis spectra were recorded by using HP-8453 spectrophotometer with a diode array detector, and the resolution was set at 1 nm. Fluorescence spectra were measured with an Aminco Bowman Series-2-type spectrofluorometer. HPLC analysis were measured with a Gilson Uv/Vis-155 spectrophotometer and 321 pump. Low-/ high-resolution mass spectra were obtained at electron ionization, Q-TOF LC/MS/MS, or FAB mode using *m*-nitrobenzyl alcohol (NBA) as the matrix by Finnigan/Thermo Quest MAT 95XL mass spectrometer in the Instrumentation Center of National Chung-Hsing University, JMS-700 in the Instrumentation Center of National Central University, or Finnigan MAT 95s mass spectrometer in the Instrumentation Center of National Taiwan University. Melting points were determined on a Yanaco MP500D apparatus and are uncorrected. EPR experiments were recorded on a Bruker EMX-10 electron paramagnetic resonance spectrometer. EPR

spectra obtained by mercury arc through a NiSO₄ filtered solution (230–325 nm) for 5 or 10 min on X-band spectrophotometer with microwave frequency is 9.633 GHz, and using MTHF, triacetin as matrix with 3.1–4.8 mM or in powder and crystalline state. Photolysis experiments were irradiated with 254 nm in a Rayonet reactor. All of the EPR and photolysis experiments were degassed with three cycles of freeze-pump-thaw methods under reduced pressure and then sealed the quartz tube.

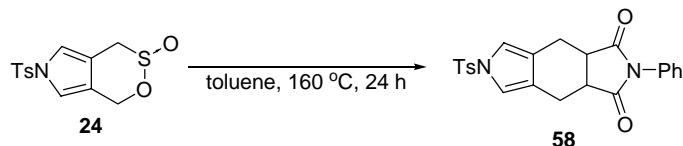
Experimental section

4.1.1 Preparation of 6-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-4,6-dihydro-1*H*-[1,2]oxathiino-[4,5-*c*]pyrrole 3-oxide, **24**.^{26a}



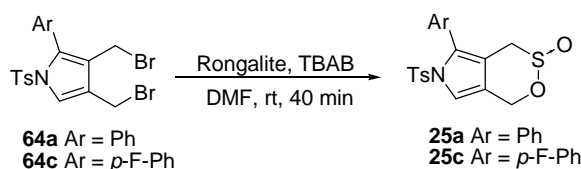
Dibromide **57b** (0.30 g, 0.74 mmol), Rongalite (0.43 g, 2.81 mmol) and TBAB (0.79 g, 2.44 mmol) in 30 mL anhydrous DMF was stirred at room temperature for 40 min. The solvent was removed by vacuum pump with heated then treated with water (45 mL) and CH₂Cl₂ (3 × 15 mL). The extract was dried over MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. The residue was column chromatographed using hexane/ethyl acetate (3:1) as eluent to give the 0.11 g of **24** (46%) as a white solid; mp 151-152 °C; *R_f* = 0.43 (hexane/ethyl acetate = 3:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-75) δ 2.42 (s, 3H), 3.41 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 3.89 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 4.91 (d, *J* = 14.2 Hz, 1H), 5.20 (d, *J* = 14.2 Hz, 1H), 7.01 (s, 1H), 7.10 (s, 1H), 7.31 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.75 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H); ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃, Figure S-76) δ 21.6 (CH₃), 48.2 (CH₂), 56.0 (CH₂), 110.9 (C_q), 114.4 (CH), 117.1 (C_q), 119.2 (CH), 127.0 (CH), 130.2 (CH), 135.5 (C_q), 145.5 (C_q); EI-MS *m/z* 311 (*M*⁺, 16), 247 (18), 91 (100); HR-EIMS calcd for C₁₃H₁₃NO₄S₂ 311.0286, found 311.0283.

4.1.2 Preparation of 6-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-phenyl-4,6,8,8a-tetrahydropyrrolo-[3,4-*f*]isoindole-1,3(2*H*,3*aH*)-dione, **58**.^{26a}



Sultine **24** (50.0 mg, 0.16 mmol) and NPM (83.4 mg, 0.48 mmol) was dissolved in 3 mL anhydrous toluene. The reaction mixture treated with degassed via three cycles of freeze-pump-thaw under reduced pressure and sealed the tube. The tube was under 160 °C for 24 h. After cooling to the room temperature, removed solvent and residue was column chromatographed using hexane/ethyl acetate (2:1) as eluent to give the 49.3 mg of **58** (71%) as a white solid; mp 171-173 °C; $R_f = 0.23$ (hexane/ethyl acetate = 2:1); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-77) δ 2.39 (s, 3H), 2.73-2.78 (m, 2H), 3.19 (d, $J = 15.0$ Hz, 2H), 3.38-3.40 (m, 2H), 6.79-6.82 (m, 2H), 6.96 (s, 2H), 7.22-7.33 (m, 5H), 7.68 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.4 MHz, CDCl_3 , Figure S-78) δ 21.6 (CH_3), 22.0 (CH_2), 39.9 (CH), 116.3 (CH), 122.6 (Cq), 126.2 (CH), 126.7 (CH), 128.5 (CH), 128.9 (CH), 129.9 (CH), 131.6 (Cq), 136.0 (Cq), 144.7 (Cq), 178.4 (Cq); EI-MS m/z 311 (M^+ , 20), 265 (17), 118 (100), 91 (81); HR-EI-MS calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ 420.1145, found 420.1145.

4.1.3 General procedures for the preparation of aryl-substituted sultines **25a**^{12g} and **25c**^{12f}.



A solution of **64a** or **64c** (0.41 mmol), sodium formaldehyde sulfoxylate (Rongalite) (0.44 g, 2.87 mmol) and tetra butylammonium bromide (0.53 g, 1.64 mmol) in DMF (25 mL) was

stirred at rt for 40 min. The reaction mixture was treated with H₂O (60 mL) and CH₂Cl₂ (4 × 10 mL). After this, the extract was passed through a short silica gel column and EA was used as the eluent. After concentration under reduced pressure, the residue was column chromatographed using hexane/ethyl acetate (4:1–2:1 gradient) as eluent to give the corresponding products **25a** and **25c**.

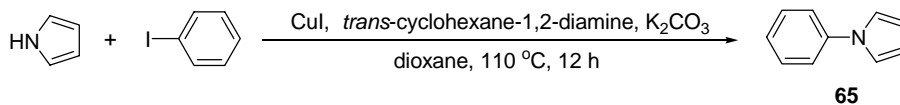
4.1.3.1 Data for 6-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-5-phenyl-4,6-dihydro-1*H*-cyclopenta-

[d][1,2]-oxa-thiine 3-oxide, 25a.^{12g} Yield 56%; white solid; mp 114–115 °C (ref.^{12g} 113–115 °C); *R*_f = 0.45 (hexane/ethyl acetate = 3:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-79) δ 2.37 (s, 3H), 3.25 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H), 3.67 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H), 4.99 (d, *J* = 14.7 Hz, 1H), 5.27 (d, *J* = 14.7 Hz, 1H), 7.07-7.40 (m, 10H); ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃, Figure S-80) δ 21.6 (CH₃), 48.4 (CH₂), 56.2 (CH₂), 110.9 (Cq), 115.5 (Cq), 116.5 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (CH), 128.4 (Cq), 128.9 (CH), 129.5 (CH), 131.0 (CH), 133.0 (Cq), 135.3 (Cq), 145.1 (Cq).

4.1.3.2 Data for 5-(4-fluorophenyl)-6-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-4,6-dihydro-1*H*-

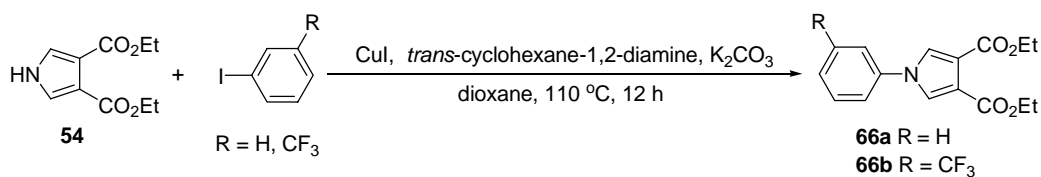
cyclopenta-[d][1,2]oxathiine 3-oxide, 25c.^{12f} Yield 53%; pink solid; mp 142–143 °C (ref.^{12f} 164–165 °C); *R*_f = 0.37 (hexane/ethyl acetate = 3:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-81) δ 2.38 (s, 3H), 3.22 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H), 3.65 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H), 4.99 (d, *J* = 14.1 Hz, 1H), 5.27 (d, *J* = 14.1 Hz, 1H), 6.99-7.24 (m, 8H), 7.33 (s, 1H); ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃, Figure S-82) δ 21.6 (CH₃), 48.2 (CH₂), 56.1 (CH₂), 111.2 (Cq), 114.9 (CH, *J*_{CF} = 21.5 Hz), 115.4 (Cq), 116.6 (CH), 124.7 (Cq), 127.3 (CH), 129.6 (CH), 131.8 (Cq), 133.4 (CH, *J*_{CF} = 8.2 Hz), 135.2 (Cq), 145.3 (Cq), 163.1 (Cq, *J*_{CF} = 248.1 Hz).

4.1.4 Preparation of 1-phenyl-1H-pyrrole, **65**.



A mixture of pyrrole (0.60 g, 8.96 mmol), potassium dicarbonate (1.48 g, 10.8 mmol), iodobenzene (2.19 g, 10.8 mmol), *trans*-cyclohexane-1,2-diamine (0.20 g, 1.79 mmol), and copper iodide (85.0 mg, 0.45 mmol) in 40 mL dioxane was stirred at 110 °C for 12 h under nitrogen, and then cooled to room temperature. After removal of the solvent under reduced pressure, the residue was filtered with celite and washed with CH₂Cl₂, and column chromatographed using hexane/ethyl acetate (6:1) as eluent to give 0.93 g of **65** (73%) as a colorless solid; mp 57-58 °C; *R*_f = 0.71 (hexane/ethyl acetate = 4:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-83) δ 6.34 (s, 2H), 7.08 (s, 2H), 7.20-7.24 (m, 1H), 7.38-7.43 (m, 4H); ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃, Figure S-84) δ 101.4 (CH), 119.3 (CH), 120.5 (CH), 125.6 (CH), 129.5 (CH), 140.7 (Cq); EI-MS *m/z* 143 (M⁺, 100), 116 (33), 115 (80), 91 (37); HR-EI-MS calcd for C₁₀H₉N 143.0735, found 143.0737.

4.1.5 General procedures for the preparation of diethyl 1-aryl-1H-pyrrole-3,4-dicarboxylate, **66**.



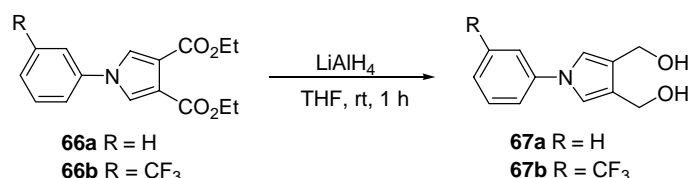
A mixture of **54** (0.25 g, 1.18 mmol), potassium dicarbonate (0.20 g, 1.42 mmol), aryl iodide (1.42 mmol), *trans*-cyclohexane-1,2-diamine (0.03 g, 0.24 mmol), and copper iodide (11.3 mg, 0.06 mmol) in 20 mL dioxane was stirred at 110 °C for 12 h under nitrogen, and then cooled to room temperature. After removal of the solvent under reduced pressure, the residue was filtered with celite and washed with CH₂Cl₂, and column chromatographed using

hexane/ethyl acetate (3:1–2:1 gradient) as eluent to give corresponding products **66a** and **66b**.

4.1.5.1 Data for diethyl 1-phenyl-1*H*-pyrrole-3,4-dicarboxylate, 66a. Yield 54%; yellow oil; $R_f = 0.45$ (hexane/ethyl acetate = 3:1); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-85) δ 1.36 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H), 4.33 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H), 7.36–7.50 (m, 5H), 7.60 (s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.4 MHz, CDCl_3 , Figure S-86) δ 14.2 (CH_3), 60.3 (CH_2), 117.6 (C_q), 121.0 (CH), 125.9 (CH), 127.5 (CH), 129.8 (CH), 138.8 (C_q), 163.3 (C_q); EI-MS m/z 287 (M^+ , 35), 242 (100), 214 (100), 191 (30), 91 (46); HR-EIMS calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ 287.1158, found 287.1156.

4.1.5.2 Data for diethyl 1-(3-(trifluoromethyl)phenyl)-1*H*-pyrrole-3,4-dicarboxylate, 66b. Yield 60%; yellow oil; $R_f = 0.48$ (hexane/ethyl acetate = 3:1); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-87) δ 1.38 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H), 4.35 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H), 7.64–7.65 (m, 5H), 7.70 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.4 MHz, CDCl_3 , Figure S-88) δ 14.2 (CH_3), 60.5 (CH_2), 117.9 (CH , $J_{\text{CF}} = 3.8$ Hz), 118.5 (C_q), 121.4 (C_q), 124.2 (CH), 124.2 (CH), 125.0 (C_q), 125.7 (CH), 130.7 (CH), 132.5 (CF , $J_{\text{CF}} = 32.9$ Hz), 139.3 (C_q), 160.1 (C_q); HR-EIMS calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{FNO}_4$ 305.1063, found 305.1058.

4.1.6 General procedures for the preparation of (1-aryl-1*H*-pyrrole-3,4-diyl)dimethanol, 67.



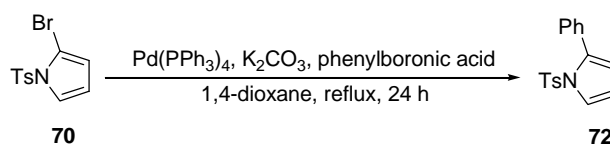
The diester **66** (1.13 mmol) in 3 mL dry THF was added dropwise to another ice cold solution of LiAlH_4 (81.0 mg, 2.13 mmol) in the 10 mL dry THF under nitrogen. After this, the

reaction mixture was warmed to room temperature and stirred for 1 h. The saturated aqueous Na₂SO₄ was added dropwise to the reaction mixture until the color of solution changed to clarify, then the solution was filtered with celite and washed with CH₂Cl₂. The solution was dried with Na₂SO₄ and concentrated under reduced pressure. The residue was column chromatographed using hexane/ethyl acetate (3:1) as eluent to give the corresponding products **67a** and **67b**.

4.1.6.1 Data for (1-phenyl-1*H*-pyrrole-3,4-diyl)dimethanol, 67a. Yield 81%; yellow oil; *R_f* = 0.65 (hexane/ethyl acetate = 3:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-89) δ 4.66 (s, 4H), 7.05 (s, 2H), 7.05-7.44 (m, 5H); ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃, Figure S-90) δ 57.3 (CH₂), 118.9 (CH), 120.4 (CH), 124.7 (Cq), 125.9 (CH), 126.6 (Cq), 129.7 (CH).

4.1.6.2 Data for (1-(3-(trifluoromethyl)phenyl)-1*H*-pyrrole-3,4-diyl)dimethanol, 67b. Yield 88%; yellow oil; *R_f* = 0.13 (hexane/ethyl acetate = 3:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-91) δ 4.56 (s, 4H), 6.99 (s, 2H), 7.40-7.48 (m, 3H), 7.49 (s, 1H); ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃, Figure S-92) δ 56.4 (CH₂), 116.4 (CH, *J*_{CF} = 3.8 Hz), 118.4 (CH), 121.7 (Cq), 121.9 (CH, *J*_{CF} = 3.7 Hz), 122.8 (CH), 125.1 (Cq), 130.1 (CH), 131.8 (CF, *J*_{CF} = 32.5 Hz), 140.3 (Cq).

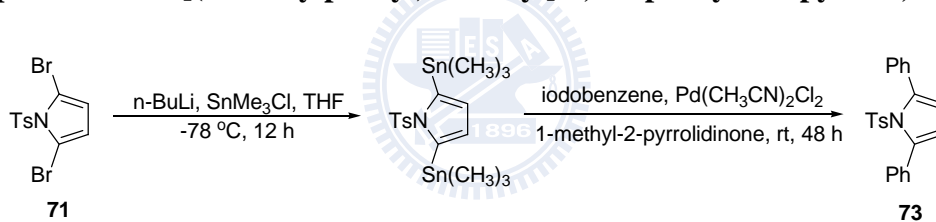
4.1.7 Preparation of 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-phenyl-1*H*-pyrrole, 72.



The bromide **70** (0.45 g, 1.51 mmol), K₂CO₃ (0.25g, 1.81 mmol), phenylboronic acid (0.22 g, 1.81 mmol), and tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0.09 g, 0.08 mmol) was stirred in the 45 mL 1,4-dioxane at 110 °C for 24 h. After cooling to the room temperature, removed

solvent and filtered via celite and washed with CH₂Cl₂ then concentrated under reduced pressure. The residue was column chromatographed using hexane/ethyl acetate (7:1) as eluent to give the g of **72** (91%) as a white solid, mp 117-118 °C; *R*_f = 0.0.65 (hexane/ethyl acetate = 6:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-93) δ 2.39 (s, 3H), 6.59-6.61 (m, 1H), 7.19-7.49 (m, 9H), 7.78 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H); ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃, Figure S-94) δ 21.6 (CH₃), 112.1 (CH), 116.3 (CH), 121.6 (CH), 125.5 (CH), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 128.6 (CH), 129.5 (Cq), 130.0 (CH), 133.4 (Cq), 135.9 (Cq), 145.1 (Cq); MS (EI) *m/z* 297 (M⁺, 32) 142 (100), 141 (80), 115 (51); EI-MS *m/z* 297 (M⁺, 85), 221 (39), 155 (54), 142 (72), 115 (40), 91 (100); HR-EI-MS calcd for C₁₇H₁₅NO₂S 297.0829, found 297.0823. Analysis calcd for C₁₇H₁₅NO₄S: C, 68.66; H, 5.08; N, 4.71%. Analysis found: C, 68.76; H, 5.08; N, 4.93%.

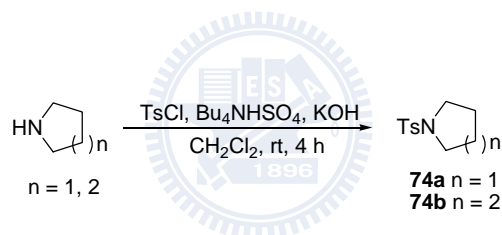
4.1.8 Preparation of 1-[(4-methylphenyl)-sulfonyl]-2,5-diphenyl-1*H*-pyrrole, **73**.



The dibromide **71** (0.3 g, 0.80 mmol) was dissolved in 25 mL anhydrous THF under nitrogen and cooled to -78 °C. *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 0.90 mL, 2.25 mmol) was added dropwise via injector. The reaction mixture was stirred for 15 min then the solution of trimethyltin chloride (0.45 g, 2.26 mmol) in 7 mL anhydrous THF was added at -78 °C and allowed to warm to room temperature for 12 h. The solvent was removed then treated with water (30 mL) and CH₂Cl₂ (3 × 10 mL). The extract was dried over MgSO₄ and concentrated under reduced pressure to give 1-[(4-methylphenyl)-sulfonyl]-2,5-bis(trimethyl tin)-1*H*-pyrrole. The crude 2,5-bis(trimethyltin)-*N*-tosylpyrrole with iodobenzene (0.47 g, 2.30 mmol) in the presence of bis(acetonitrile)palladium chloride catalyst (0.03 g, 0.12 mmol) under nitrogen in the 15 mL anhydrous 1-methyl-2-pyrrolidinone was stirred at room temperature for 48 h. The

reaction mixture treated with saturated aqueous NaHCO_3 (30 mL) and CH_2Cl_2 (3×15 mL). The extract was dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The residue was column chromatographed using hexane/ethyl acetate (7:1) as eluent to give the 0.10 g of **73** (28%, overall yield for two steps) as a white solid; mp 161-163 °C; $R_f = 0.60$ (hexane/ethyl acetate = 6:1); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-95) δ 2.33 (s, 3H), 6.23 (s, 2H), 7.04 (s, 4H), 7.36-7.42 (m, 6H), 7.48-7.51 (m, 4H); ^{13}C NMR (75.4 MHz, CDCl_3 , Figure S-96) δ 21.5 (CH_3), 117.4 (CH), 127.0 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (CH), 128.7 (CH), 129.6 (CH), 133.3 (Cq), 134.6 (Cq), 141.2 (Cq), 144.3 (Cq); EI-MS m/z 373 (M^+ , 2), 297 (45), 142 (100); HR-EI-MS calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ 373.1145, found 373.1137.

4.1.9 General procedures for the preparation of 1-tosylpyrrolidine **74a** and 1-tosylpiperidine **74b**.

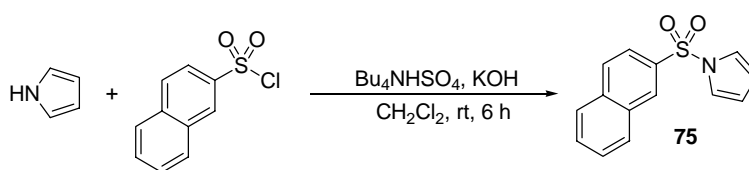


Pyrrolidine or piperidine (4.23 mmol) and KOH powder (0.28 g, 5.07 mmol) was added to a solution of tetrabutylammonium hydrogen sulfate (0.17 g, 0.42 mmol) in 25 mL CH_2Cl_2 . The reaction mixture was stirred for 15 min then the solution of toluenesulfonyl chloride (0.92 g, 4.86 mmol) in 5 mL CH_2Cl_2 was added dropwise via injector and stirred at room temperature for 4 h. The solvent was removed then treated with water (30 mL) and CH_2Cl_2 (3×10 mL). The extract was dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The residue was column chromatographed using hexane/ethyl acetate (3:1) as eluent to give the corresponding products **74a** and **74b**.

4.1.9.1 Data for 1-tosylpyrrolidine, 74a. Yield 89%; white solid; mp 112–113 °C; $R_f = 0.53$ (hexane/ethyl acetate = 3:1); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-97) δ 1.69-1.77 (m, 4H), 2.43 (s, 3H), 3.23 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 7.32 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.72 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (75.4 MHz, CDCl_3 , Figure S-98) δ 21.5 (CH_3), 25.1 (CH_2), 47.9 (CH_2), 127.5 (CH), 129.6 (CH), 133.8 (Cq), 143.4 (Cq); EI-MS m/z 225 (M^+ , 39), 91 (68), 77 (100); HR-EIMS calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$ 225.0823, found 225.0818.

4.1.9.2 Data for 1-tosylpiperidine, 74b. Yield 91%; white solid; mp 93–95 °C; $R_f = 0.45$ (hexane/ethyl acetate = 3:1); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-99) δ 1.39-1.45 (m, 2H), 1.56-1.67 (m, 4H), 2.43 (s, 3H), 2.97 (t, $J = 5.4$ Hz, 4H), 7.32 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.57 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (75.4 MHz, CDCl_3 , Figure S-100) δ 21.5 (CH_3), 23.5 (CH_2), 25.1 (CH_2), 46.9 (CH_2), 127.7 (CH), 129.5 (CH), 133.1 (Cq), 143.3 (Cq); EI-MS m/z 239 (M^+ , 45), 174 (32), 155 (75), 91 (95), 84 (100); HR-EIMS calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$ 239.0980, found 239.0967.

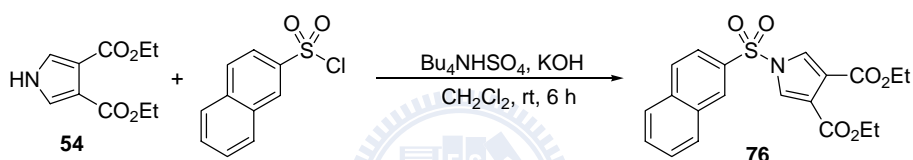
4.1.10 Preparation of 1-(2-naphthylsulfonyl)-1H-pyrrole, 75.



Pyrrole (0.35 g, 5.22 mmol) and KOH powder (0.44 g, 7.83 mmol) was added to a solution of tetrabutylammonium hydrogen sulfate (0.21 g, 0.53 mmol) in 20 mL CH_2Cl_2 . The reaction mixture was stirred for 15 min then the solution of naphthalene-2-sulfonyl chloride (1.30 g, 5.74 mmol) in 7 mL CH_2Cl_2 was added dropwise via injector and stirred at room temperature for 6 h. The solvent was removed then treated with water (30 mL) and CH_2Cl_2 (3×10 mL). The extract was dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The residue was

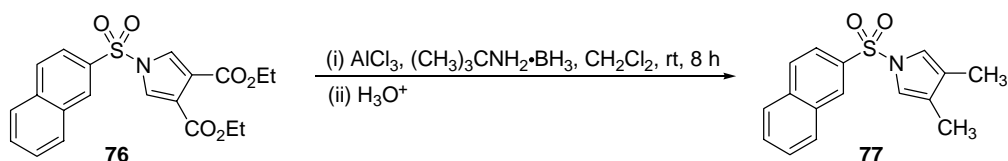
column chromatographed using hexane/ethyl acetate (8:1) as eluent to give the 1.26 g of **75** (94%) as a white solid; mp 126-127 °C; $R_f = 0.93$ (hexane/ethyl acetate = 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-101) δ 6.28 (t, $J = 2.4$ Hz, 2H), 7.24 (t, $J = 2.3$ Hz, 2H), 7.55-7.61 (m, 2H), 7.92-7.74 (m, 4H), 8.46 (d, $J = 1.2$, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.4 MHz, CDCl_3 , Figure S-102) δ 113.6 (CH), 120.7 (CH), 121.3 (CH), 127.8 (CH), 127.8 (CH), 128.4 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 129.7 (CH), 131.8 (Cq), 135.0 (Cq), 135.7 (Cq); EI-MS m/z 257 (M^+ , 41), 191 (31), 127 (100); HR-EI-MS calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ 257.0510, found 257.0513.

4.1.11 Preparation of diethyl 1-(naphthalen-2-ylsulfonyl)-1H-pyrrole-3,4-dicarboxylate, **76**.



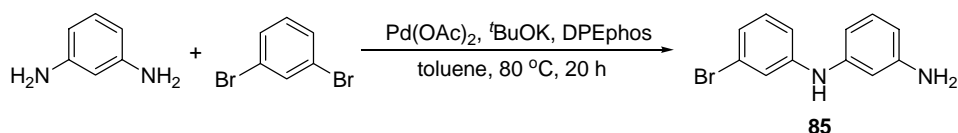
Diester **54** (0.40 g, 1.90 mmol) and KOH powder (0.13 g, 2.28 mmol) was added to a solution of tetrabutylammonium hydrogen sulfate (75.8 mg, 0.19 mmol) in 35 mL CH_2Cl_2 . The reaction mixture was stirred for 15 min then the solution of naphthalene-2-sulfonyl chloride (0.52 g, 2.28 mmol) in 8 mL CH_2Cl_2 was added dropwise via injector and stirred at room temperature for 6 h. The solvent was removed then treated with water (30 mL) and CH_2Cl_2 (3 \times 10 mL). The extract was dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The residue was column chromatographed using hexane/ethyl acetate (2:1) as eluent to give the 0.71 g of **76** (93%) as a white solid; mp 78-80 °C; $R_f = 0.38$ (hexane/ethyl acetate = 3:1); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-103) δ 1.32 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 4.29 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H), 7.63-8.00 (m, 8H), 8.57 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (75.4 MHz, CDCl_3 , Figure S-104) δ 14.0 (CH_3), 60.8 (CH_2), 119.8 (CH), 121.2 (Cq), 125.4 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 129.6 (Cq), 130.1 (CH), 130.3 (CH), 131.7 (Cq), 133.8 (Cq), 135.4 (Cq), 162.1 (Cq); EI-MS m/z 401 (M^+ , 8), 191 (23), 127 (100); HR-EI-MS calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_6\text{S}$ 401.0933, found 401.0931.

4.1.12 Preparation of 3,4-dimethyl-1-(naphthalen-2-ylsulfonyl)-1H-pyrrole, 77.



The aluminum chloride (1.65 g, 12.5 mmol) in 20 mL dry CH_2Cl_2 was added dropwise to another ice cold solution of *tert*-butylamine-borane (1.09 g, 12.5 mmol) in the 15 mL dry CH_2Cl_2 under nitrogen and the mixture was stirred for 10 min. The diester **76** (0.50 g, 1.25 mmol) was dissolved in 5 mL dry CH_2Cl_2 and added dropwise to the reaction mixture, and then warmed to room temperature and stirred for 8 h. The reaction mixture treated with ice cold 10% aqueous HCl (30 mL) and CH_2Cl_2 (3×10 mL). The extract was dried with MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The residue was column chromatographed using hexane/ethyl acetate (4:1) as eluent to give the 0.22 g of **77** (63%) as a white solid; mp 66-68 °C; $R_f = 0.43$ (hexane/ethyl acetate = 4:1); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-105) δ 1.90 (s, 6H), 6.91 (s, 2H), 7.59-7.64 (m, 2H), 7.74-7.78 (m, 1H), 7.85-7.97 (m, 3H), 8.44 (s, 1H); ^{13}C NMR (75.4 MHz, CDCl_3 , Figure S-106) δ 10.9 (CH_3), 117.9 (CH), 121.6 (CH), 125.7 (Cq), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 129.2 (CH), 129.4 (CH), 129.5 (CH), 132.0 (Cq), 135.0 (Cq), 136.2 (Cq); EI-MS m/z 285 (M^+ , 24), 127 (100); HR-EI-MS calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$ 285.0823, found 285.0825.

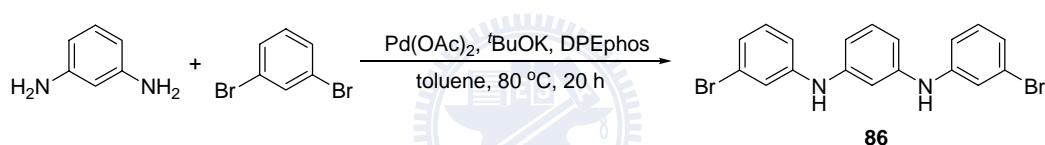
4.1.13 Preparation of *N*¹-(3-bromophenyl)benzene-1,3-diamine, 85.



A mixture of benzene-1,3-diamine (0.25 g, 2.31 mmol), 1,3-dibromobenzene (0.54 g, 2.31 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (26.9 mg, 0.12 mmol), 2,2'-oxybis(2,1-phenylene)bis(diphenylphosphine) (DPEphos, 0.13 g, 0.24 mmol), and $t\text{BuONa}$ (0.31 g, 2.77 mmol) in 35 mL toluene was

stirred at 80 °C for 20 h under nitrogen, and then cooling to room temperature. After removal of the solvent under reduced pressure, the residue was filtered with celite and washed with CH₂Cl₂, and column chromatographed using hexane/ethyl acetate (4:1) as eluent to give 0.53 g of **85** (87%) as a black oil; *R_f* = 0.43 (hexane/ethyl acetate = 4:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-107) δ 5.36 (br, 2H), 5.61 (br, 1H), 6.29-6.47 (m, 3H), 6.89-7.20 (m, 5H); ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃, Figure S-108) δ 105.2 (CH), 109.1 (CH), 109.3 (CH), 115.9 (CH), 119.9 (CH), 123.0 (Cq), 123.2 (CH), 130.3 (CH), 130.5 (CH), 143.0 (Cq), 144.9 (Cq), 147.4 (Cq), 147.5 (Cq); EI-MS *m/z* 362/264 (M⁺, 100/98), 182 (97); HR-EI-MS calcd for C₁₂H₁₁⁷⁹BrN₂ 262.0106, found 262.0099.

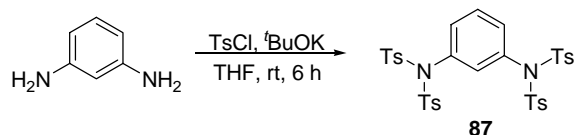
4.1.14 Preparation of *N*¹,*N*³-bis(3-bromophenyl)benzene-1,3-diamine, **86**.



A mixture of benzene-1,3-diamine (0.20 g, 1.85 mmol), 1,3-dibromobenzene (0.95 g, 4.07 mmol), Pd(OAc)₂ (44.8 mg, 0.20 mmol), 2,2'-oxybis(2,1-phenylene)bis(diphenylphosphine) (0.22 g, 0.41 mmol), and ^tBuONa (0.46 g, 4.07 mmol) in 30 mL toluene was stirred at 80 °C for 20 h under nitrogen, and then cooling to room temperature. After removal of the solvent under reduced pressure, the residue was filtered with celite and washed with CH₂Cl₂, and column chromatographed using hexane/ethyl acetate (4:1) as eluent to give 0.47 g of **86** (61%) as a black oil; *R_f* = 0.37 (hexane/ethyl acetate = 4:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-109) δ 5.59 (br, 2H), 6.59 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 6.62 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 6.67 (s, 1H), 6.89 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 6.98 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.03-7.15 (m, 5H); ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃, Figure S-110) δ 108.1 (CH), 112.1 (CH), 116.2 (CH), 120.3 (CH), 123.2 (Cq), 123.8 (CH), 130.6 (Cq), 130.8 (CH), 143.4 (Cq), 144.6 (Cq); EI-MS *m/z* 416/418/420 (M⁺, 51/100/48), 340 (32), 338 (63), 336 (34), 178 (96), 161 (49), 129 (37); HR-EI-MS calcd for

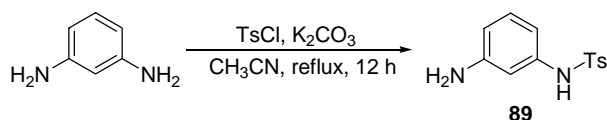
C₁₈H₁₄⁷⁹Br₂N₂ 415.9524, found 415.9526.

4.1.15 Preparation of *N,N'*-(1,3-phenylene)-bis(4-methyl-*N*-tosyl benzenesulfonamide), **87**.



Diamine (0.30 g, 2.78 mmol) and ^tBuONa (0.65 g, 5.84 mmol) was dissolved in 30 mL dry THF and stirred for 15 min. The solution of toluenesulfonyl chloride (1.16 g, 6.12 mmol) in 3 mL CH₂Cl₂ was added dropwise via injector and stirred at room temperature for 6 h. After removal of the solvent under reduced pressure, the residue treated with water (30 mL) and CH₂Cl₂ (3 × 10 mL). The extract was dried over MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. The residue was column chromatographed using hexane/ethyl acetate (4:1) as eluent to give the 0.42 g of **87** (21%) as a white solid; mp 261-262 °C; *R*_f = 0.41 (hexane/ethyl acetate = 3:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-111) δ 2.36 (s, 12H), 6.81-6.82 (m, 1H), 7.15-7.18 (m, 2H), 7.33 (s, 1H), 7.34 (d, *J* = 8.4 Hz, 8H), 7.79 (d, *J* = 8.4 Hz, 8H); ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃, Figure S-112) δ 21.7 (CH₃), 128.5 (CH), 129.2 (CH), 129.8 (CH), 133.3 (CH), 135.0 (CH), 135.0 (Cq), 136.4 (Cq), 145.1 (Cq); EI-MS *m/z* 724 (M⁺, 7), 139 (37), 91 (100); HR-EI-MS calcd for C₃₄H₃₂N₂O₈S₄ 724.1041, found 724.1027.

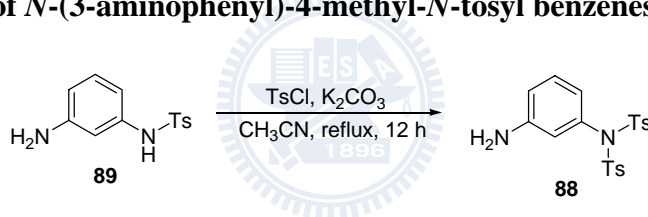
4.1.16 Preparation of *N*-(3-aminophenyl)-4-methylbenzene sulfonamide, **89**.



A mixture of diamine (0.15 g, 1.39 mmol), toluenesulfonyl chloride (0.29 g, 1.53 mmol), and K₂CO₃ (0.23 g, 1.67 mmol) in 45 mL CH₃CN was heated to reflux for 12 h, and then cooling

to room temperature. After removal of the solvent under reduced pressure, the residue treated with water (30 mL) and CH₂Cl₂ (3 × 10 mL). The extract was dried over MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. The residue was column chromatographed using hexane/ethyl acetate (2:1) as eluent to give the 0.31 g of **89** (84%) as a white solid; mp 132-133 °C; *R_f* = 0.13 (hexane/ethyl acetate = 3:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-113) δ 2.35 (s, 3H), 3.41 (br, 2H), 6.38-6.41 (m, 2H), 6.51 (s, 1H), 6.93-6.98 (m, 2H), 7.20 (d, *J* = 8.1, 2H), 7.68 (d, *J* = 8.1, 2H); ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃, Figure S-114) δ 21.6 (CH₃), 107.7 (CH), 111.1 (CH), 112.0 (CH), 127.3 (CH), 129.7 (CH), 130.1 (CH), 136.2 (Cq), 137.7 (Cq), 143.8 (Cq), 147.4 (Cq); EI-MS *m/z* 262 (M⁺, 21), 199 (43), 198 (97), 197 (100), 80 (68); HR-EI-MS calcd for C₁₃H₁₄N₂O₂S 262.0776, found 262.0768.

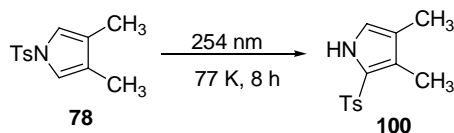
4.1.17 Preparation of *N*-(3-aminophenyl)-4-methyl-*N*-tosyl benzenesulfonamide, **88**.



A mixture of **89** (0.20 g, 0.76 mmol), toluenesulfonyl chloride (0.16 g, 0.84 mmol), and K₂CO₃ (0.13 g, 0.91 mmol) in 45 mL CH₃CN was heated to reflux for 12 h, and then cooling to room temperature. After removal of the solvent under reduced pressure, the residue treated with water (30 mL) and CH₂Cl₂ (3 × 10 mL). The extract was dried over MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. The residue was column chromatographed using hexane/ethyl acetate (2:1) as eluent to give the 0.30 g of **88** (93%) as a white solid; mp 202-203 °C; *R_f* = 0.21 (hexane/ethyl acetate = 3:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-115) δ 2.45 (s, 6H), 3.49 (br, 2H), 6.37-6.39 (m, 2H), 6.71-6.75 (m, 1H), 7.09 (t, *J* = 8.1, 1H), 7.32 (d, *J* = 8.1, 4H), 7.83 (d, *J* = 8.1, 4H); ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃, Figure S-116) δ 21.7 (CH₃), 116.9 (CH), 118.0 (CH), 121.6 (CH), 128.6 (CH), 129.5 (CH), 129.6 (Cq), 135.1 (Cq), 136.7 (Cq), 144.8 (Cq), 146.8 (Cq); EI-MS *m/z* 416 (M⁺, 8), 217 (100), 197 (81), 139 (37), 91

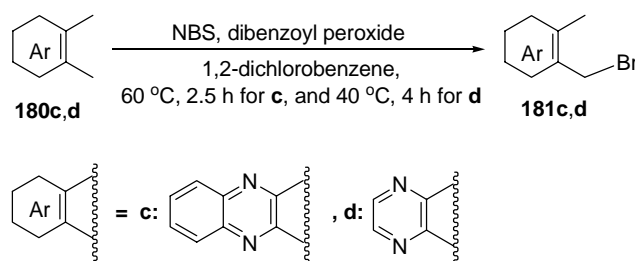
(69); HR-EI-MS calcd for C₂₀H₂₀N₂O₄S₂ 416.0864, found 416.0860.

4.1.18 Preparation of 3,4-dimethyl-2-tosyl-1*H*-pyrrole, **100**.



A solution of **78** (25 mM) in chloroform was degassed with three cycles of freeze-pump-thaw methods under reduced pressure then sealed the quartz tube. The solution was irradiated with 254 nm UV light in a Rayonet reactor at 77 K for 8 h. The solvent was removed in vacuo and the residue was dissolved and purified and column chromatographed using hexane/ethyl acetate (4:1) as eluent to give the **100** (92%) as a white solid, and recovered 88% of **78**. The yields determination basic on tracked of ¹H NMR experiments. *R_f* = 0.63 (hexane/ethyl acetate = 3:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-117) δ 1.94 (s, 3H), 2.14 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 6.68 (s, 1H), 7.26 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.76 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 9.02 (br, 1H); ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃, Figure S-118) δ 9.2 (CH₃), 9.9 (CH₃), 21.5 (CH₃), 120.6 (CH), 121.3 (Cq), 123.6 (Cq), 124.7 (Cq), 126.7 (CH), 129.9 (CH), 139.9 (Cq), 143.4 (Cq).

4.2.1 General procedures for the preparation of 2-(bromomethyl)-3-methylquinoxaline **181c**^{40c} and 1-(bromomethyl)-2-methylbenzene **181d**.^{40c}



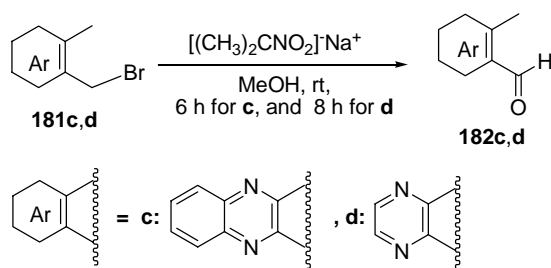
2,3-Dimethylquinoxaline **180c** or 2,3-dimethylpyrazine **180d** (2.53 mmol), *N*-bromosuccinimide (0.60 g, 3.33 mmol) and dibenzoyl peroxide (0.01 g, 0.04 mmol) was

dissolved in 30 mL of 1,2-dichlorobenzene under nitrogen. The reaction mixture was heated to 40–60 °C and stirred for 2.5–4 h. After cooling to room temperature, the reaction mixture was passed through a short silica gel column and washed with hexane to remove 1,2-dichlorobenzene. After this, dichloromethane was used as the eluent. After concentration under reduced pressure, the residue was column chromatographed using hexane/ethyl acetate (7:1–6:1 gradient) as eluent to give the corresponding products **181c** and **181d**.

4.2.1.1 Data for 2-(bromomethyl)-3-methylquinoxaline, 181c.^{40c} Yield 84%; white solid; mp 120–122 °C (ref.^{40c} 120 °C); R_f = 0.30 (hexane/ethyl acetate = 6:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-119) δ 2.89 (s, 3H), 4.76 (s, 2H), 7.69–7.78 (m, 2H), 8.01–8.05 (m, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, Figure S-120) δ 22.4 (CH₃), 31.8 (CH₂), 128.4 (CH), 129.0 (CH), 129.4 (CH), 130.4 (CH), 140.8 (Cq), 141.9 (Cq), 150.8 (Cq), 153.1 (Cq); EI-MS m/z 328/326 (M^+ , 24/24), 157 (100); HR-EI-MS m/z calcd for C₁₀H₉⁷⁹BrN₂ 235.9949, found 235.9956.

4.2.1.2 Data for 1-(bromomethyl)-2-methylbenzene, 181d.^{40c} Yield 73%; black oil; R_f = 0.29 (hexane/ethyl acetate = 4:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-121) δ 2.68 (s, 3H), 4.60 (s, 2H), 8.38 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 8.42 (d, J = 2.4 Hz, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, Figure S-122) δ 21.2 (CH₃), 31.1 (CH₂), 141.6 (CH), 143.4 (CH), 150.4 (Cq), 153.0 (Cq); EI-MS m/z 187/185 (M^+ , 12/2), 107 (100), 108 (85), 82 (50), 80 (90), 79 (40); HR-EI-MS m/z calcd for C₆H₇⁷⁹BrN₂ 185.9793, found 185.9788.

4.2.2 General procedures for the preparation of 3-methylquinoxaline-2-carbaldehyde **182c**^{40c} and 3-methylpyrazine-2-carbaldehyde **182d**.^{40c}

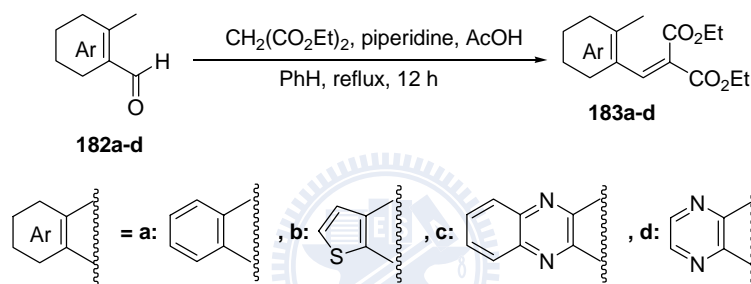


A mixture of 2-nitropropane (0.11 g, 1.24 mmol) and sodium methoxide (0.09 g, 1.67 mmol) in 10 mL of methanol was heated to reflux for 30 min and then cooled to room temperature. Compound **181c** or **181d** (0.89 mmol) was added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 6–8 h. After removal of the solvent under reduced pressure, the residue was partitioned between water (45 mL) and dichloromethane (3 × 15 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. The residue was column chromatographed using hexane/ethyl acetate (8:1–6:1 gradient) as eluent to give the corresponding products **182c** and **182d**.

4.2.2.1 Data for 3-methylquinoxaline-2-carbaldehyde, 182c.^{40c} Yield 86%; yellow solid; mp 128–130 °C (ref.^{40c} 134 °C); *R*_f = 0.35 (hexane/ethyl acetate = 6:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-123) δ 3.05 (s, 3H), 7.79–7.94 (m, 2H), 8.09–8.23 (m, 2H), 10.3 (s, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, Figure S-124) δ 23.2 (CH₃), 128.6 (CH), 130.0 (CH), 130.0 (CH), 133.0 (CH), 140.8 (Cq), 142.7 (Cq), 145.2 (Cq), 153.5 (Cq), 194.0 (Cq); EI-MS *m/z* 172 (M⁺, 90), 144 (79), 143 (100), 102 (62); HR-EI-MS *m/z* calcd for C₁₀H₈N₂O 172.0637, found 172.0632.

4.2.2.2 Data for 3-methylpyrazine-2-carbaldehyde, 182d.^{40c} Yield 91%; black oil (ref.^{40c} 67 °C); $R_f = 0.36$ (hexane/ethyl acetate = 3:1); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-125) δ 2.90 (s, 3H), 8.65 (s, 2H), 10.21 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-126) δ 22.2 (CH_3), 142.2 (CH), 145.0 (Cq), 146.5 (CH), 155.3 (Cq), 194.1 (Cq); EI-MS m/z 122 (M^+ , 25), 121 (100), 119 (40), 93 (68), 55 (45); HR-EI-MS m/z calcd for $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ 122.0480, found 122.0489.

4.2.3 General procedures for the preparation of diethyl 2-((methylaryl)methylene)-malonates 183a-d.^{40c, 42a, 62}



A stirred mixture of aldehyde **182a-d** (8.78 mmol), diethyl malonate (1.90 g, 11.9 mmol), piperidine (172 mg, 2.02 mmol) and glacial acetic acid (89.0 mg, 1.48 mmol) in 40 mL of dry benzene was heated to reflux for 12 h using a Dean-Stark trap. The solvent was removed by rotary evaporator and the crude products were column chromatographed using hexane/ethyl acetate (6:1–3:1 gradient) as eluent to give the corresponding products **183a-d**.

4.2.3.1 Data for diethyl 2-(2-methylbenzylidene)malonate, 183a.⁶² Yield 94%; colorless oil (ref.⁶² 114–116 °C); $R_f = 0.63$ (hexane/ethyl acetate = 3:1); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-127) δ 1.16 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.34 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 2.37 (s, 3H), 4.21 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 4.31 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 7.12–7.34 (m, 4H), 7.97 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-128) δ 13.7 (CH_3), 14.1 (CH_3), 19.8 (CH_3), 61.4 (CH_2), 61.5 (CH_2), 125.9 (CH), 127.8 (CH), 129.9 (CH), 130.3 (CH), 132.6 (Cq), 137.5 (Cq), 141.7 (CH), 164.0 (Cq),

166.2 (Cq); EI-MS m/z 262 (M^+ , 2), 217 (71), 171 (51), 144 (100), 116 (40), 115 (65); HR-EI-MS m/z calcd for $C_{15}H_{18}O_4$ 262.1205, found 262.1206.

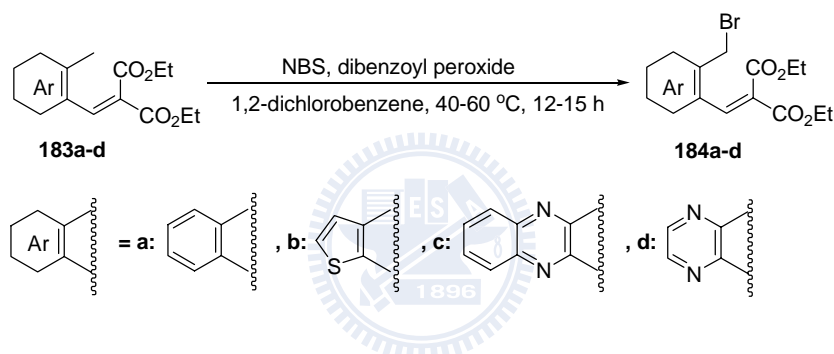
4.2.3.2 Data for diethyl 2-((3-methylthiophen-2-yl)methylene)malonate, 183b.^{42a} Yield 99%; white solid; mp 55–56 °C (ref.^{42a} 67–68 °C); R_f = 0.60 (hexane/ethyl acetate = 3:1); 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, Figure S-129) δ 1.32 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 1.38 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 2.39 (s, 3H), 4.29 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 4.40 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 6.91 (d, J = 5.1 Hz, 1H), 7.41 (d, J = 5.1 Hz, 1H), 7.93 (s, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, Figure S-130) δ 13.9 (CH_3), 14.1 (CH_3), 14.5 (CH_3), 61.4 (CH_2), 61.8 (CH_2), 121.4 (Cq), 129.9 (CH), 130.1 (Cq), 130.4 (CH), 132.6 (CH), 144.7 (Cq), 164.6 (Cq), 166.6 (Cq); EI-MS m/z 268 (M^+ , 31), 223 (47), 222 (40), 177 (33), 150 (100), 122 (39), 121 (32); HR-EI-MS m/z calcd for $C_{13}H_{16}SO_4$ 268.0769, found 268.0767.

4.2.3.3 Data for diethyl 2-((3-methylquinoxalin-2-yl)methylene)malonate, 183c.^{40c} Yield 72%; yellow solid; mp 105–107 °C (ref.^{40c} 104 °C); R_f = 0.28 (hexane/ethyl acetate = 3:1); 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, Figure S-131) δ 1.32 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 1.38 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 2.89 (s, 3H), 4.38 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 4.45 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 7.68–7.80 (m, 2H), 7.92–8.00 (m, 2H), 8.03 (s, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, Figure S-132) δ 14.1 (CH_3), 22.6 (CH_3), 61.4 (CH_2), 62.1 (CH_2), 128.4 (CH), 129.3 (CH), 129.6 (CH), 131.1 (CH), 132.4 (Cq), 134.8 (CH), 140.7 (Cq), 141.9 (Cq), 145.8 (Cq), 153.1 (Cq), 163.5 (Cq), 166.0 (Cq); EI-MS m/z 314 (M^+ , 53), 285 (33), 269 (38), 241 (100); HR-EI-MS m/z calcd for $C_{17}H_{17}N_2O_4$ 314.1267, found 314.1265.

4.2.3.4 Data for diethyl 2-((3-methylpyrazin-2-yl)methylene)malonate, 183d.^{40c} Yield 63%; white solid; mp 61–62 °C (ref.^{40c} 67 °C); R_f = 0.19 (hexane/ethyl acetate = 3:1); 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, Figure S-133) δ 1.32 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 1.35 (t, J = 7.2 Hz, 3H),

2.72 (s, 3H), 4.33 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 4.38 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.86 (s, 1H), 8.39-8.43 (m, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-134) δ 13.8 (CH_3), 13.9 (CH_3), 21.4 (CH_3), 61.3 (CH_2), 61.9 (CH_2), 131.3 (Cq), 134.4 (CH), 141.5 (CH), 144.3 (CH), 145.3 (Cq), 153.7 (Cq), 163.4 (Cq), 166.0 (Cq); EI-MS m/z 264 (M^+ , 36), 219 (100), 218 (87), 191 (53), 147 (59), 146 (71), 119 (52), 118 (48); HR-EI-MS m/z calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ 264.1110, found 264.1114.

4.2.4 General procedures for the preparation of diethyl 2-((bromomethylaryl)-methylene)-malonates **184a-d**.^{40c, 42a, 62}



A mixture of **183a-d** (2.01 mmol), *N*-bromosuccinimide (0.47 g, 2.49 mmol) and dibenzoyl peroxide (78.0 mg, 0.03 mmol) was dissolved in 35 mL of 1,2-dichlorobenzene under nitrogen. The reaction mixture was stirred at 40–60 °C for 12–15 h and then cooled to room temperature. The reaction mixture was passed through a short silica gel column and washed with hexane to remove 1,2-dichlorobenzene, then eluted with dichloromethane. After removal of the solvent under reduced pressure, the residue was column chromatographed using hexane/ethyl acetate (8:1–6:1 gradient) as eluent to give the corresponding products **184a-d**.

4.2.4.1 Data for diethyl 2-(2-(bromomethyl)benzylidene)malonate, 184a.⁶² Yield 91%; black liquid; $R_f = 0.38$ (hexane/ethyl acetate = 4:1); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-135) δ 1.12 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.35 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 4.18 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 4.33 (q, J

= 7.1 Hz, 2H), 4.51 (s, 2H), 7.30-7.40 (m, 4H), 8.13 (s, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-136) δ 13.6 (CH_3), 14.0 (CH_3), 30.7 (CH_2), 61.4 (CH_2), 61.7 (CH_2), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 129.5 (Cq), 130.1 (CH), 130.2 (CH), 133.1 (Cq), 136.2 (Cq), 139.9 (CH), 163.5 (Cq), 165.6 (Cq); EI-MS m/z 277 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 32), 133 (54), 132 (32), 131 (95), 115 (61), 105 (58), 87 (100), 60 (67), 55 (52); HR-EI-MS m/z calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{17}^{79}\text{BrO}_4$ 340.0310, found 340.0119.

4.2.4.2 Data for diethyl 2-((3-(bromomethyl)thiophen-2-yl)methylene)malonate, 184b.^{42a}

Yield 71%; white solid; mp 48–49 °C (ref.^{42a} 58–59 °C); R_f = 0.56 (hexane/ethyl acetate = 4:1); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-137) δ 1.33 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 1.37 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 4.31 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 4.40 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 4.59 (s, 2H), 7.11 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 7.45 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 7.94 (s, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-128) δ 13.8 (CH_3), 14.1 (CH_3), 23.6 (CH_2), 61.7 (CH_2), 62.0 (CH_2), 123.7 (Cq), 129.6 (CH), 130.2 (CH), 130.6 (CH), 132.7 (Cq), 142.5 (Cq), 164.0 (Cq), 166.0 (Cq); EI-MS m/z 346/345 (M^+ , 10/2), 267 (59), 221 (32), 193 (100), 167 (36), 149 (37), 121 (66); HR-EI-MS m/z calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{15}^{79}\text{BrSO}_4$ 349.9874, found 349.9869.

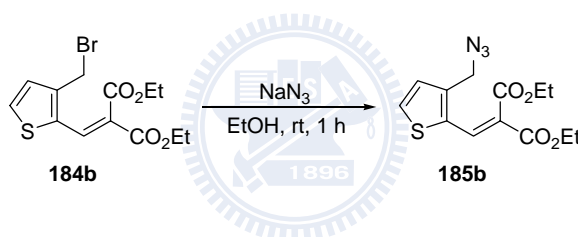
4.2.4.3 Data for diethyl 2-((3-(bromomethyl)quinoxalin-2-yl)methylene)malonate, 184c.^{40c}

Yield 60%; black solid; mp 101–103 °C; R_f = 0.23 (hexane/ethyl acetate = 6:1); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-139) δ 1.33 (t, J = 6.9 Hz, 3H), 1.39 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 4.39 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 4.46 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 4.85 (s, 2H), 7.76-7.81 (m, 2H), 7.95-8.05 (m, 2H), 8.12 (s, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-140) δ 14.0 (CH_3), 14.0 (CH_3), 30.3 (CH_2), 61.4 (CH_2), 62.1 (CH_2), 129.0 (CH), 129.2 (CH), 131.0 (CH), 131.5 (CH), 132.6 (Cq), 133.7 (CH), 141.3 (Cq), 141.4 (Cq), 145.4 (Cq), 150.7 (Cq), 163.3 (Cq), 165.8 (Cq); EI-MS m/z 394/392 (M^+ , 19/19), 321 (100), 319 (100), 240 (45), 239 (48), 196 (31), 195 (61), 168 (52), 167 (54); HR-EI-MS m/z calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{17}^{79}\text{BrN}_2\text{O}_4$ 392.0372, found 392.0381.

4.2.4.4 Data for diethyl 2-((3-(bromomethyl)pyrazin-2-yl)methylene)malonate, **184d**.^{40c}

Yield 65%; white solid; mp 82–83 °C; $R_f = 0.20$ (hexane/ethyl acetate = 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-141) δ 1.33 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.37 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 4.36 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 4.37 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 4.68 (s, 2H), 7.91 (s, 1H), 8.49 (s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-142) δ 13.9(CH₃), 14.0 (CH₃), 29.3 (CH₂), 61.5 (CH₂), 62.2 (CH₂), 134.4 (Cq), 133.1 (CH), 143.6 (CH), 144.5 (CH), 145.7 (Cq), 151.8 (Cq), 163.3 (Cq), 165.8 (Cq); EI-MS m/z 344/342 (M^+ , 14/14), 299 (56), 298 (72), 297 (56), 296 (68), 249 (100), 189 (77), 117 (64); HR-EI-MS m/z calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{15}^{79}\text{BrN}_2\text{O}_4$ 342.0215, found 342.0210.

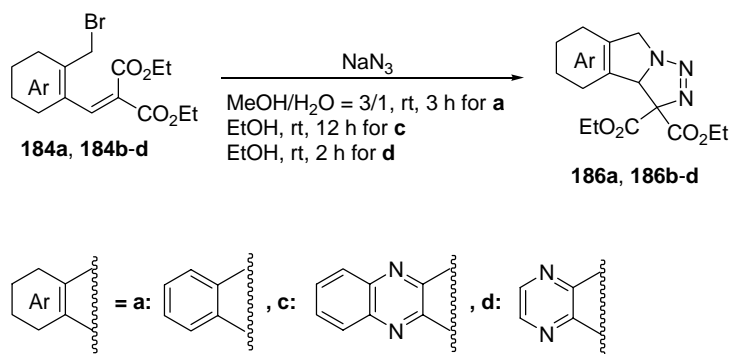
4.2.5 Preparation of diethyl 2-((3-(azidomethyl)thiophen-2-yl) methylene)malonate, **185b**.^{42a}



A mixture of **184b** (0.25 g, 0.72 mmol) and sodium azide (0.11 g, 1.69 mmol) in 12 mL of 95% ethanol was stirred at room temperature for 1 h. The solvent was removed and the residue was treated with water (25 mL) and dichloromethane (3×10 mL). The extract was dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The residue was column chromatographed using hexane/ethyl acetate (4:1) as eluent to give **185b** (0.21 g, 94%) as a red oil; $R_f = 0.54$ (ethyl acetate/methanol = 3:1); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-143) δ 1.32 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.37 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 4.30 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 4.40 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 4.48 (s, 2H), 7.10 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 7.51 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 7.89 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-144) δ 13.6 (CH₃), 13.9 (CH₃), 47.0 (CH₂), 61.5 (CH₂), 61.8 (CH₂), 123.5 (Cq), 128.9 (CH), 130.4 (CH), 130.6 (CH), 132.5 (Cq), 140.8 (Cq), 163.8 (Cq), 165.8 (Cq); EI-MS m/z 309 (M^+ , 1), 208 (64), 162 (100), 136 (51), 135 (57), 134 (80);

HR-EI-MS m/z calcd for $C_{13}H_{15}SN_3O_4$ 309.0783, found 309.0781.

4.2.6 General procedures for the preparation of heteroaromatic fused Δ^2 -1,2,3-triazolines **186a**,⁶² **186c**^{40c}, and **186d**.^{40c}



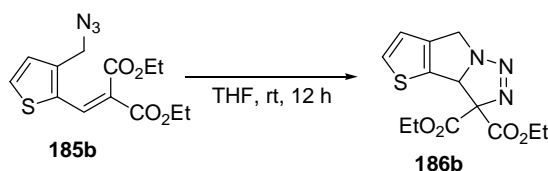
A mixture of **184a**, **184c**, or **184d** (1.05 mmol) and sodium azide (0.17 g, 2.61 mmol) in 12–15 mL of methanol/water (v/v = 3/1) or 95% ethanol was stirred at room temperature for 2–12 h. The solvent was removed and the residue was treated with water (25 mL) and dichloromethane (3×10 mL). The extract was dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The residue was column chromatographed using hexane/ethyl acetate (4:1–1:1 gradient) as eluent to give the corresponding products **186a**, **186c**, and **186d**.

4.2.6.1 Data for benzene fused Δ^2 -1,2,3-triazoline, **186a.**⁶² Yield 92%; a white solid; mp 99–101 °C (ref.⁶² 99–101 °C); $R_f = 0.58$ (hexane/ethyl acetate = 2:1); 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, Figure S-145) δ 1.14 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 1.37 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 4.15–4.48 (m, 4H), 4.68 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H), 5.34 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H), 5.72 (s, 1H), 7.11 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.20–7.40 (m, 4H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, Figure S-146) δ 13.7 (CH_3), 13.9 (CH_3), 55.0 (CH_2), 62.4 (CH_2), 63.3 (CH_2), 68.1 (CH), 95.0 (Cq), 123.0 (CH), 123.3 (CH), 127.7 (CH), 129.1 (CH), 135.9 (Cq), 137.5 (Cq), 164.4 (Cq), 164.9 (Cq); FAB-MS m/z 304 ($M + H^+$); HR-FAB-MS ($M + H^+$) m/z calcd for $C_{15}H_{18}N_3O_4$ 304.1292, found 304.1301.

4.2.6.2 Data quinoxaline fused Δ^2 -1,2,3-triazoline, 186c.^{40c} Yield 91%; a white solid; mp 125–126 °C; R_f = 0.65 (hexane/ethyl acetate = 1:1); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-147) δ 1.23 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 1.40 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 4.29-4.38 (m, 3H), 4.46-4.54 (m, 1H), 4.93 (d, J = 17.4 Hz, 1H), 5.55 (d, J = 17.4 Hz, 1H), 5.86 (s, 1H), 7.72-7.82 (m, 2H), 7.90-8.10 (m, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-148) δ 13.8 (CH_3), 13.9 (CH_3), 53.8 (CH_2), 62.7 (CH_2), 63.6 (CH_2), 65.6 (CH), 95.9 (Cq), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 130.2 (CH), 130.6 (CH), 142.0 (Cq), 142.4 (Cq), 152.4 (Cq), 153.3 (Cq), 163.6 (Cq), 164.2 (Cq); EI-MS m/z 355 (M^+ , 1), 255 (39), 210 (50), 209 (47), 183 (100), 181 (63), 169 (45), 142 (36), 102 (46); HR-EI-MS m/z calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_4$ 355.1281, found 355.1282.

4.2.6.3 Data for pyrazine fused Δ^2 -1,2,3-triazoline, 186d.^{40c} Yield 93%; black solid; decomposition when higher than 35 °C; R_f = 0.18 (hexane/ethyl acetate = 4:1); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-149) δ 1.25 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 1.38 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 4.24-4.50 (m, 4H), 4.78 (d, J = 16.9 Hz, 1H), 5.40 (d, J = 16.9 Hz, 1H), 5.73 (s, 1H), 8.40 (s, 1H), 8.60 (s, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-150) δ 13.7 (CH_3), 13.9 (CH_3), 53.6 (CH_2), 62.7 (CH_2), 63.5 (CH_2), 65.7 (CH), 95.0 (Cq), 143.8 (CH), 144.8 (CH), 151.9 (Cq), 153.3 (Cq), 163.5 (Cq), 164.1 (Cq); EI-MS m/z 277 (M^+ -28, 14), 204 (40), 160 (62), 159 (78158 (66); 133 (83), 132 (81), 131 (100).

4.2.7 Preparation of thiophene fused Δ^2 -1,2,3-triazoline, 186b.

^{42a}


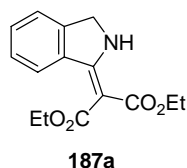
The **185b** (0.12 g, 0.39 mmol) in 10 mL of tetrahydrofuran was stirred at room temperature for 12 h. The solvent was removed and the residue was treated with water (20 mL) and

dichloromethane (3×10 mL). The extract was dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The residue was column chromatographed using hexane/ethyl acetate (6:1) as eluent to give **186b** (0.76 mg, 63%) as a red solid; mp 45–46 °C; $R_f = 0.32$ (ethyl acetate/methanol = 4:1); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-151) δ 1.34 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.35 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 4.24–4.45 (m, 4H), 4.56 (dd, $J = 14.9, 2.1$ Hz, 1H), 5.17 (dd, $J = 14.9, 1.1$ Hz, 1H), 5.67 (s, 1H), 6.82 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 3.36 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-152) δ 13.7 (CH_3), 13.8 (CH_3), 53.0 (CH_2), 62.6 (CH_2), 63.3 (CH_2), 66.9 (CH), 93.6 (Cq), 120.1 (CH), 132.7 (CH), 135.1 (Cq), 142.3 (Cq), 164.1 (Cq), 164.3 (Cq); EI-MS m/z 281 ($\text{M}^+ - 28, 19$), 208 (59), 180 (75), 162 (100), 137 (65), 136 (83), 135 (50), 134 (57).

Photolysis experiments of 186a, 186b, and 186c by UV light (254 nm) in CH_3CN at room temperature.

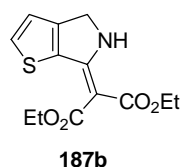
Compounds **186a**, **186b**, and **186c** (25 mM) in CH_3CN without dienophiles were irradiated in a Rayonet photoreactor with 254 nm at room temperature for 30 min using 3 mm sealed quartz tubes, respectively. In the presence of various dienophiles (75 mM), the irradiation period is 2 h. Yields were determined using 1,4-dioxane as an internal standard and analyzed by HPLC.

4.2.8 Data for diethyl 2-(isoindolin-1-ylidene)malonate, 187a.⁶²



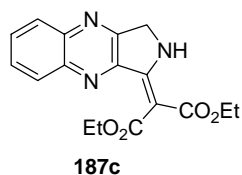
Yield 3–14%; white solid; mp 93–94 °C; $R_f = 0.25$ (hexane/ethyl acetate = 4:1); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-153) δ 1.31 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.37 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 4.22 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 4.38 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 4.68 (s, 2H), 7.38–7.42 (m, 1H), 7.49 (s, 2H), 7.76 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 9.49 (s, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-154) δ 14.1 (CH_3), 14.4 (CH_3), 50.9 (CH_2), 59.7 (CH_2), 61.0 (CH_2), 88.0 (Cq), 122.6 (CH), 125.2 (CH), 127.7 (CH), 130.7 (CH), 133.5 (Cq), 142.7 (Cq), 161.3 (Cq), 168.7 (Cq), 168.9 (Cq); EI-MS m/z 275 (M^+ , 38), 230 (43), 202 (39), 156 (43), 1311 (100), 129 (32); HR-EI-MS m/z calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ 275.1158, found 275.1158.

4.2.9 Data for diethyl 2-(4,5-dihydrothieno[2,3-*c*]pyrrol-6-ylidene)malonate, 187b.^{42a}



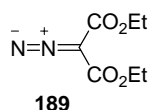
Yield 5–14%; red solid; mp 86–87 °C; $R_f = 0.31$ (hexane/ethyl acetate = 3:1); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-155) δ 1.34 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.35 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 4.25 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 4.31 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 4.56 (s, 2H), 7.07 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 7.67 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 10.06 (s, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-156) δ 14.3 (CH_3), 14.4 (CH_3), 48.6 (CH_2), 59.9 (CH_2), 60.0 (CH_2), 85.8 (Cq), 119.5 (CH), 137.1 (Cq), 137.4 (CH), 152.3 (Cq), 163.5 (Cq), 168.1 (Cq), 170.2 (Cq); EI-MS m/z 281 (M^+ , 91), 209 (52), 208 (78), 162 (100), 137 (88); HR-EI-MS m/z calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{SNO}_4$ 281.0722, found 281.0725.

4.2.10 Data for diethyl 2-(2,3-dihydropyrrolo[3,4-*b*]quinoxalin-1-ylidene)malonate, 187c.



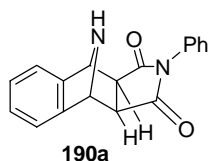
Yield 5–23%; yellow solid; mp 182–183 °C; $R_f = 0.35$ (hexane/ethyl acetate = 1:1); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-157) δ 1.35 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.38 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 4.29 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.51 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.88 (s, 2H), 7.80-7.90 (m, 2H), 8.11-8.16 (m, 2H), 9.00 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-158) δ 14.1 (CH_3), 14.4 (CH_3), 29.7 (Cq), 49.3 (CH_2), 60.3 (CH_2), 61.3 (CH_2), 129.0 (CH), 130.3 (CH), 130.4 (CH), 131.5 (CH), 142.3 (Cq), 142.5 (Cq), 147.3 (Cq), 154.7 (Cq), 155.0 (Cq), 166.9 (Cq), 167.9 (Cq); EI-MS m/z 327 (M^+ , 26), 282 (33), 255 (43), 210 (56), 183 (100), 102 (20); HR-EI-MS m/z calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$ 327.1219, found 327.1210.

4.2.11 Data for diethyl 2-diazomalonate, 189.^{62, 65}



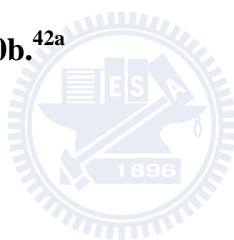
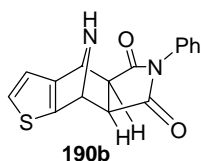
Yield 11–32%; red liquid; $R_f = 0.41$ (hexane/ethyl acetate = 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-159) δ 1.32 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H), 4.31 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-160) δ 14.2 (CH_3), 61.5 (CH_2), 161.0 (Cq); EI-MS m/z 186 (M^+ , 98), 178 (62), 141 (100), 69 (70); HR-EI-MS m/z calcd for $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ 186.0641, found 186.0640.

4.2.12 Data for cycloadduct *exo*-190a.⁶⁶



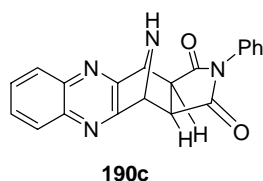
Yield 11%; white solid; mp 203–205 °C; $R_f = 0.58$ (hexane/ethyl acetate = 1:1); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-161) δ 2.56 (s, 1H), 2.98 (s, 2H), 4.96 (s, 2H), 7.17–7.51 (m, 9H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-162) δ 48.7 (CH), 64.4 (CH), 120.5 (CH), 126.6 (CH), 127.1 (CH), 128.7 (CH), 129.2 (CH), 132.0 (Cq), 147.3 (Cq), 176.4 (Cq); EI-MS m/z 290 (M^+ , 1), 173 (34), 117 (100); HR-EI-MS m/z calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ 290.1055, found 290.1056.

4.2.13 Data for cycloadduct *exo*-190b.^{42a}



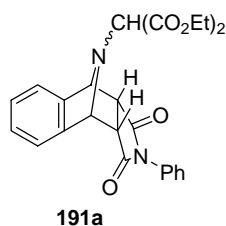
Yield 7%; white solid; mp 158–159 °C (ref.^{42a} 173–176 °C); $R_f = 0.22$ (hexane/ethyl acetate = 3:1); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-163) δ 1.78 (s, 1H), 2.88 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H), 2.92 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H), 5.00 (s, 1H), 5.07 (s, 1H), 6.93 (d, $J = 4.7$ Hz, 1H), 7.25–7.52 (m, 6H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-164) δ 50.0 (CH), 50.3 (CH), 63.3 (CH), 63.9 (CH), 119.5 (CH), 127.0 (CH), 129.2 (CH), 129.6 (CH), 130.3 (CH), 132.4 (Cq), 149.9 (Cq), 155.6 (Cq), 176.1 (Cq), 176.4 (Cq); EI-MS m/z 296 (M^+ , 3), 130 (49), 112 (54), 99 (100), 56 (87), 55 (53); HR-EI-MS m/z calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{SN}_2\text{O}_2$ 296.0619, found 296.0610.

4.2.14 Data for cycloadduct *exo*-190c.



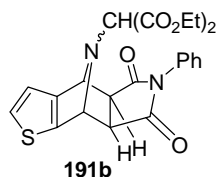
Yield 8%; white solid; mp 228–229 °C; $R_f = 0.38$ (hexane/ethyl acetate = 1:1); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-165) δ 3.06 (s, 1H), 3.26 (s, 2H), 5.11 (s, 2H), 7.35 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.42–7.52 (m, 3H), 7.76–7.80 (m, 2H), 8.04–8.07 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-166) δ 46.9 (CH), 63.7 (CH), 126.5 (CH), 128.9 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 130.0 (CH), 132.0 (Cq), 140.6 (Cq), 160.8 (Cq), 174.7 (Cq); EI-MS m/z 342 (M^+ , 2), 169 (100); HR-EI-MS m/z calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ 342.1117, found 342.1113.

4.2.15 Data for cycloadduct *endo*-191a.

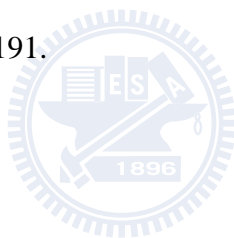


Yield 5%; red solid; mp 125–126 °C; $R_f = 0.43$ (hexane/ethyl acetate = 1:1); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-167) δ 1.27 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 3.58 (s, 1H), 4.03 (dd, $J = 3.3, 1.8$ Hz, 2H), 4.20–4.28 (m, 4H), 4.98 (dd, $J = 3.5, 1.8$ Hz, 2H), 6.38–6.41 (m, 2H), 7.24–7.26 (m, 3H), 7.33–7.37 (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-168) δ 13.9 (CH_3), 46.9 (CH), 62.1 (CH_2), 64.2 (CH), 66.6 (CH), 124.0 (CH), 126.2 (CH), 126.3 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 130.9 (Cq), 139.0 (Cq), 166.2 (Cq), 174.2 (Cq); EI-MS m/z 448 (M^+ , 2), 275 (100), 173 (47), 131 (38), 130 (60); HR-EI-MS m/z calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$ 448.1634, found 448.1631.

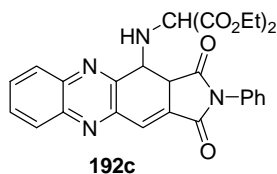
4.2.16 Data for cycloadduct *exo*-191b.



Yield 6%; red solid; mp 65–66 °C; $R_f = 0.31$ (hexane/ethyl acetate = 3:1); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-169) δ 1.31-1.37 (m, 6H), 4.24 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 4.31 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 4.52 (s, 2H), 6.82 (s, 2H), 7.05 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 7.30-7.50 (m, 5H), 7.65 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 10.04 (s, 1H), ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-170) δ 14.2 (CH_3), 14.3 (CH_3), 48.5 (CH_2), 59.9 (CH_2), 85.7 (Cq), 119.5 (CH), 125.9 (CH), 127.8 (CH), 129.0 (CH), 134.0 (CH), 137.3 (CH), 152.3 (Cq), 163.4 (Cq), 168.1 (Cq), 169.4 (Cq), 170.2 (Cq); EI-MS m/z 454 (M^+ , 1), 281 (73), 208 (98), 173 (83), 162 (100), 137 (57); HR-EI-MS m/z calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{SN}_2\text{O}_6$ 454.1199, found 454.1191.



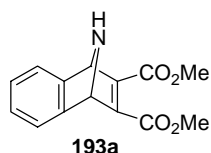
4.2.17 Data for cycloadduct 192c.



Yield 6%; yellow solid; mp 172–173 °C; $R_f = 0.49$ (hexane/ethyl acetate = 1:1); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-171) δ 1.21 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.26 (s, 1H), 1.40 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 3.32 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 3.75 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 4.15 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 4.41-4.49 (m, 2H), 4.46 (s, 1H), 5.07 (s, 1H), 7.33-7.52 (m, 5H), 7.71-7.79 (m, 2H), 8.02-8.05 (m, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-172) δ 13.9 (CH_3), 14.1 (CH_3), 47.8 (CH), 48.3 (CH), 51.3 (CH), 61.9 (CH_2), 62.1 (CH_2), 62.4 (CH), 70.9 (Cq), 126.5 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 129.2 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 129.9 (CH), 131.8 (Cq), 140.3 (Cq), 140.6 (Cq), 160.1 (Cq), 160.3 (Cq), 166.6 (Cq), 168.0 (Cq), 173.9 (Cq), 174.4 (Cq); EI-MS m/z 500 (M^+ , 2),

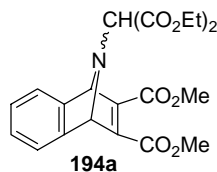
327 (100), 255 (60), 254 (80), 210 (51), 209 (40), 208 (87), 127 (94), 173 (87); HR-EI-MS m/z calcd for $C_{27}H_{24}N_4O_6$ 500.1696, found 500.1694.

4.2.18 Data for cycloadduct 193a.



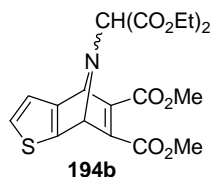
Yield 17%; red liquid; $R_f = 0.73$ (hexane/ethyl acetate = 1:1); 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, Figure S-173) δ 1.62 (s, 1H), 3.96 (s, 6H), 7.63 (dd, $J = 6.3, 3.3$ Hz, 2H), 7.93 (dd, $J = 6.3, 3.3$ Hz, 2H), 8.26 (s, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, Figure S-174) δ 52.7 (CH_3), 128.4 (Cq), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 130.1 (CH), 133.4 (Cq), 168.2 (Cq); EI-MS m/z 259 (M^+ , 1), 244 (35), 213 (100); HR-EI-MS m/z calcd for $C_{14}H_{13}NO_4$ 259.0845, found 259.0837.

4.2.19 Data for cycloadduct 194a.



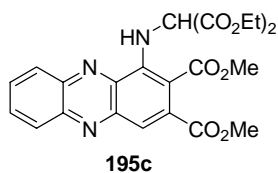
Yield 11%; red solid; mp 91–92 °C; $R_f = 0.48$ (hexane/ethyl acetate = 1:1); 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, Figure S-175) δ 1.28 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 3.79 (s, 6H), 4.25 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H), 5.26 (s, 2H), 7.08 (dd, $J = 5.1, 3.0$ Hz, 2H), 7.41 (dd, $J = 5.1, 3.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, Figure S-176) δ 13.9 (CH_3), 52.3 (CH_3), 62.0 (CH_2), 64.8 (CH), 72.3 (CH), 123.3 (CH), 126.2 (CH), 144.7 (Cq), 149.4 (Cq), 163.3 (Cq), 166.2 (Cq); EI-MS m/z 417 (M^+ , 3), 344 (19), 312 (100), 275 (20), 224 (21), 213 (32); HR-EI-MS m/z calcd for $C_{21}H_{23}NO_8$ 417.1424, found 417.1421.

4.2.20 Data for cycloadduct 194b.



Yield 6%; yellow solid; mp 83–84 °C; $R_f = 0.11$ (hexane/ethyl acetate = 3:1); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-177) δ 1.24 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H), 3.81 (s, 1H), 3.86 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 3.95 (s, 1H), 7.32 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H), 4.96 (s, 1H), 7.32 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 7.45 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-178) δ 14.4 (CH_3), 55.1 (CH), 62.4 (CH_2), 120.0 (CH), 127.4 (CH), 130.1 (Cq), 133.1 (Cq), 144.9 (Cq), 146.2 (Cq), 167.8 (Cq), 168.3 (Cq), 170.0 (Cq); EI-MS m/z 423 (M^+ , 29), 351 (41), 278 (47), 272 (89), 241 (100), 59 (65); HR-EI-MS m/z calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{SNO}_8$ 423.0988, found 423.0987.

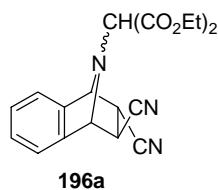
4.2.21 Data for cycloadduct 195c.



Yield 9%; red solid; mp 157–158 °C; $R_f = 0.53$ (hexane/ethyl acetate = 1:1); ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , Figure S-179) δ 1.17 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 3.72 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H), 3.90 (s, 3H), 3.96 (s, 3H), 4.18–4.25 (m, 4H), 7.81–7.86 (m, 4H), 8.12–8.14 (m, 1H), 8.18–8.19 (m, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3 , Figure S-180) δ 14.1 (CH_3), 52.0 (CH), 52.1 (CH_3), 52.5 (CH_3), 61.4 (CH_2), 117.0 (Cq), 129.5 (CH), 130.8 (CH), 131.8 (CH), 134.8 (Cq), 136.8 (Cq), 141.0 (Cq), 142.8 (Cq), 143.8 (Cq), 150.2 (Cq), 167.3 (Cq), 168.3 (Cq), 169.0 (Cq); EI-MS m/z 469 (M^+ , 100), 423 (85), 396 (49), 368 (46), 351 (32), 308 (95), 276 (45); HR-EI-MS m/z calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_8$ 469.1483, found 469.1485.

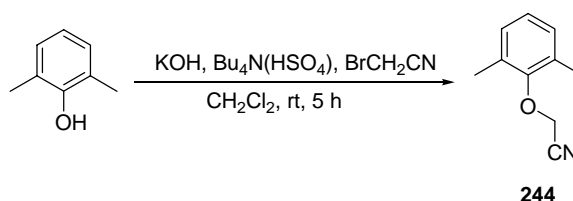


4.2.22 Data for cycloadduct 196a.



Yield 3%; white solid; mp 117–119 °C; $R_f = 0.58$ (hexane/ethyl acetate = 1:1); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-181) δ 1.19-1.27 (m, 6H), 2.65 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 3.63 (s, 1H), 3.70 (t, $J = 4.5$ Hz, 1H), 4.05-4.20 (m, 4H), 4.93 (s, 1H), 5.05 (d, $J = 4.2$, 1H), 7.35-7.49 (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-182) δ 13.9 (CH_3), 35.4 (CH), 36.3 (CH), 62.0 (CH_2), 62.1 (CH_2), 63.4 (CH), 66.3 (CH), 68.4 (CH), 117.0 (Cq), 118.3 (Cq), 122.5 (CH), 124.4 (CH), 129.2 (CH), 129.2 (CH), 138.3 (Cq), 140.1 (Cq), 166.0 (Cq), 166.0 (Cq); EI-MS m/z 353 (M^+ , 1), 275 (100), 131 (32), 130 (64); HR-EI-MS m/z calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$ 353.1736, found 353.1743.

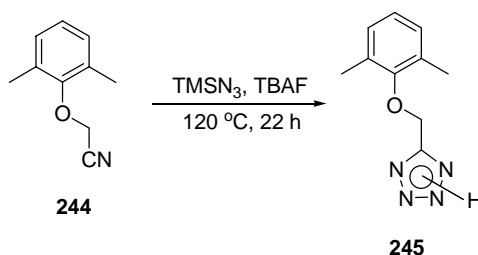
4.3.1 Preparation of 2-(2,6-dimethylphenoxy)acetonitrile, 244.



A mixture of 2,6-dimethylphenol (3.00 g, 24.6 mmol), potassium hydroxide (1.80 g, 32.1 mmol), and tetrabutylammonium sulfate (0.42 g, 1.24 mmol), in 50 mL CH_2Cl_2 was stirred for 20 min. The bromoacetonitrile (3.80 g, 31.9 mmol) was added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 5 h. The crude products were treated with H_2O (40 mL) and CH_2Cl_2 (3×15 mL). The extract was dried with MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The residue was column chromatographed hexane/ethyl acetate (6:1) as eluent to give 3.84 g (97%) **244** as a yellow liquid; $R_f = 0.55$ (hexane/ethyl acetate = 6:1); $^1\text{H NMR}$

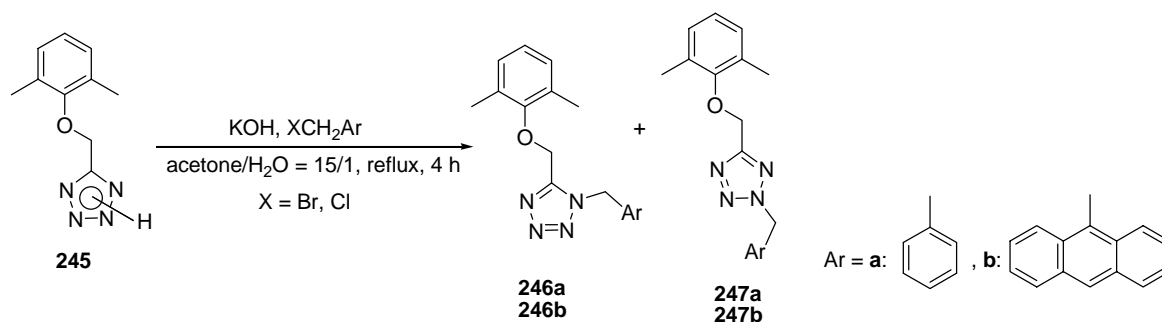
(300 MHz, CDCl₃, Figure S-183) δ 2.32 (s, 6H), 4.58 (s, 2H), 6.95-7.05 (m, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, Figure S-184) δ 16.3 (CH₃), 57.0 (CH₂), 115.7 (Cq), 125.4 (CH), 129.3 (CH), 130.6 (CH), 154.4 (Cq); EI-MS m/z 161 (M⁺, 30), 121 (100), 77 (59); HR-EI-MS (M⁺) m/z calcd for C₁₀H₁₁NO 161.0841, found 161.0842.

4.3.2 Preparation of 5-((2,6-dimethylphenoxy)methyl)-2H-tetrazole, **245**.



The mixture of 2-(2,6-dimethylphenoxy)acetonitrile **244** (0.65 g, 4.04 mmol), tetrabutylammonium fluoride (0.50 g, 2.02 mmol) and trimethylsilyl azide (0.70 g, 6.06 mmol) was stirred at 120 °C for 22 h and then cooled to room temperature. The crude products were treated with 10% aqueous HCl (30 mL) and CH₂Cl₂ (3 × 10 mL). The extract was dried with Na₂SO₄ and concentrated under reduced pressure. The residue subjected to column chromatography (CH₂Cl₂/ethyl acetate, gradient) to give 0.72 g (87%) **245** as a white solid; mp 107–109 °C; R_f = 0.31 (hexane/ethyl acetate = 1:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-185) δ 2.21 (s, 6H), 5.24 (s, 2H), 6.90-7.03 (m, 3H), 14.21 (s, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, Figure S-186) δ 16.1 (CH₃), 63.5 (CH₂), 125.2 (CH), 129.2 (CH), 130.5 (Cq), 154.3 (Cq); EI-MS m/z 204 (M⁺, 55), 122 (100), 121 (92), 77 (54), 91 (53); HR-EI-MS (M⁺) m/z calcd for C₁₀H₁₂N₄O 204.1011, found 204.1013.

4.3.3 General procedures for the preparation of 5-((2,6-dimethylphenoxy)methyl)-1-aryl-methyl-1*H*-tetrazole **246** and 5-((2,6-dimethylphenoxy)methyl)-2-arylmethyl-2*H*-tetrazole **247**.



A mixture of **245** (2.45 mmol), potassium hydroxide (3.19 mmol) and bromomethyl benzene or 10-(chloromethyl)anthracene (2.70 mmol) in 32 mL acetone/ H₂O (v/v = 15/1) was refluxed for 4 h and then cooled to room temperature. The acetone was removed under reduced pressure, and crude products were treated with H₂O (20 mL) and CH₂Cl₂ (3 × 10 mL). The extract was dried with MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. The residue was column chromatographed using hexane/ethyl acetate (7:1–5:1 gradient) as eluent to give the corresponding products.

4.3.3.1 Data for 5-((2,6-dimethylphenoxy)methyl)-1-benzyl-1*H*-tetrazole, **246a.** Yield 53%; white solid; mp 84–85 °C; $R_f = 0.40$ (hexane/ethyl acetate = 3:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-187) δ 2.16 (s, 6H), 5.05 (s, 2H), 5.74 (s, 2H), 6.95–7.05 (m, 3H), 7.28–7.38 (m, 5H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, Figure S-188) δ 16.3 (CH₃), 51.5 (CH₂), 62.4 (CH₂), 125.1 (CH), 126.9 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 128.5 (CH), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 130.5 (Cq), 133.3 (Cq), 151.3 (Cq), 155.0 (Cq); EI-MS m/z 294 (M⁺, 23), 91 (100), 86 (49), 84 (77), 51 (49); HR-EI-MS (M⁺) m/z calcd for C₁₇H₁₈N₄O 294.1481, found 294.1481.

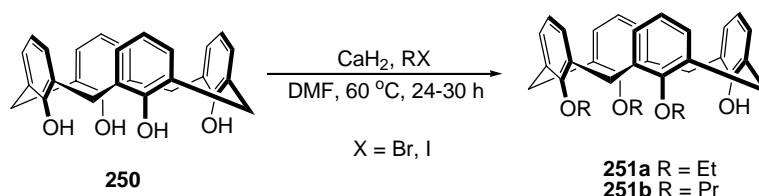
4.3.3.2 Data for 5-((2,6-dimethylphenoxy)methyl)-1-((anthracen-10-yl)methyl)-1H-tetrazole, 246b. Yield 48%; yellow solid; mp 138–139 °C; $R_f = 0.13$ (hexane/ethyl acetate = 6:1); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-189) δ 2.11 (s, 6H), 5.04 (s, 2H), 6.65 (s, 2H), 6.90-6.95 (m, 3H), 7.47-7.54 (m, 4H), 8.02 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 8.34 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 8.53 (s, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-190) δ 16.4 (CH_3), 44.8 (CH_2), 62.7 (CH_2), 122.4 (Cq), 123.0 (CH), 125.0 (CH), 125.2 (CH), 127.5 (CH), 129.2 (CH), 129.4 (CH), 130.3 (CH), 130.4 (Cq), 131.0 (Cq), 131.3 (Cq), 151.3 (Cq), 155.4 (Cq); EI-MS m/z 394 (M^+ , 15), 192 (47), 190 (100); HR-EI-MS (M^+) m/z calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}$ 394.1794, found 394.1797.

4.3.3.3 Data for 5-((2,6-dimethylphenoxy)methyl)-2-benzyl-2H-tetrazole, 247a. Yield 40%; yellow oil; $R_f = 0.63$ (hexane/ethyl acetate = 3:1); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-191) δ 2.26 (s, 6H), 5.04 (s, 2H), 5.73 (s, 2H), 6.92-6.99 (m, 3H), 7.31-7.33 (m, 5H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-192) δ 16.1 (CH_3), 56.6 (CH_2), 64.0 (CH_2), 124.3 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 128.1 (CH), 130.8 (Cq), 133.0 (Cq), 155.1 (Cq), 163.0 (Cq); EI-MS m/z 294 (M^+ , 4), 91 (100); HR-EI-MS (M^+) m/z calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$ 294.1481, found 294.1483.

4.3.3.4 Data for 5-((2,6-dimethylphenoxy)methyl)-2-((anthracen-10-yl)methyl)-2H-tetrazole, 247b. Yield 43%; yellow solid; mp 134–135 °C; $R_f = 0.35$ (hexane/ethyl acetate = 6:1); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-193) δ 2.17 (s, 6H), 4.95 (s, 2H), 6.66 (s, 2H), 6.80-6.95 (m, 3H), 7.44-7.49 (m, 2H), 7.56-7.61 (m, 2H), 7.97 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 8.46 (s, 1H), 8.53 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-194) δ 16.2 (CH_3), 49.2 (CH_2), 64.3 (CH_2), 122.9 (Cq), 123.5 (CH), 124.3 (CH), 125.2 (CH), 127.3 (CH), 128.8 (CH), 129.2 (CH), 130.0 (CH), 130.8 (Cq), 130.9 (Cq), 131.2 (Cq), 155.3 (Cq), 162.7 (Cq); EI-MS m/z 394 (M^+ , 12), 191 (100); HR-EI-MS (M^+) m/z calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}$ 394.1794, found 394.1790. Analysis calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}$: C, 76.12; H, 5.62; N, 14.20%. Analysis

found: C, 75.88; H, 5.73; N, 13.88%.

4.3.4 General procedures for the preparation of 25,26,27-trialkyloxy-28-hydroxy-calix[4]arene **251a** and **251b**.

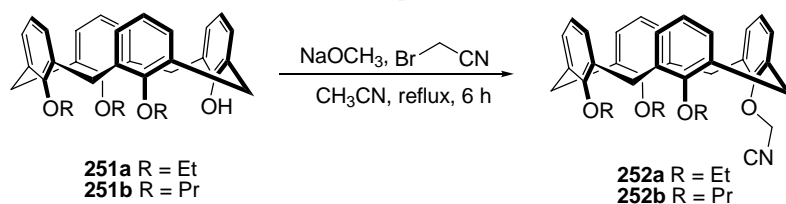


A mixture of **250** (2.36 mmol), calcium hydride (9.05 mmol) and bromoethane or *n*-iodopropane (8.26 mmol) in 8 mL DMF was stirred at 60 °C for 24-30 h and then cooled to room temperature. The reaction mixture was filtered with celite, and then treated with H₂O (30 mL) and CH₂Cl₂ (3 × 10 mL). The extract was dried with MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. The residue was column chromatographed using hexane/ethyl acetate (30:1–10:1 gradient) as eluent to give the **251a** or **251b**.

4.3.4.1 Data for 25,26,27-triethyloxy-28-hydroxy-calix[4]arene, 251a. Yield 86%; white solid; mp 153–154 °C; *R_f* = 0.70 (hexane/ethyl acetate = 6:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-195) δ 1.48 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H), 1.69 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H), 3.21 (d, *J* = 12.9 Hz, 2H), 3.30 (d, *J* = 13.8 Hz, 2H), 3.85-3.92 (m, 4H), 4.03 (q, *J* = 6.9 Hz, 2H), 4.37 (d, *J* = 11.7 Hz, 2H), 4.41 (d, *J* = 11.4 Hz, 2H), 4.97 (s, 1H), 6.30-6.50 (m, 6H), 6.76 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.96 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.09 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.17 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, Figure S-196) δ 15.5 (CH₃), 15.6 (CH₃), 30.7 (CH₂), 69.9 (CH₂), 71.2 (CH₂), 119.2 (CH), 123.0 (CH), 123.0 (CH), 127.8 (CH), 127.8 (CH), 128.3 (CH), 129.1 (CH), 130.9 (C_q), 132.8 (C_q), 133.5 (C_q), 137.2 (C_q), 153.3 (C_q), 154.1 (C_q), 156.8 (C_q); FAB-MS *m/z* 508 (M⁺); HR-FAB-MS (M⁺) *m/z* calcd for C₃₄H₃₆O₄ 508.2614, found 508.2606.

4.3.4.2 Data for 25,26,27-tripropoxy-28-hydroxy-calix[4]arene, 251b. Yield 84%; white solid; mp 114–115 °C; $R_f = 0.75$ (hexane/ethyl acetate = 6:1); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-197) δ 0.93 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.10 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.80-1.93 (m, 4H), 2.20-2.33 (m, 2H), 3.19 (d, $J = 13.2$ Hz, 2H), 3.27 (d, $J = 13.8$ Hz, 2H), 3.65-3.75 (m, 4H), 3.80-3.90 (m, 2H), 4.37 (d, $J = 11.4$ Hz, 2H), 4.41 (d, $J = 10.8$ Hz, 2H), 4.68 (s, 1H), 6.30-6.40 (m, 6H), 6.75 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 6.94 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.07 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.15 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-198) δ 9.5 (CH_3), 10.8 (CH_3), 22.2 (CH_2), 23.4 (CH_2), 30.8 (CH_2), 76.5 (CH_2), 77.4 (CH_2), 119.2 (CH), 122.9 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 128.3 (CH), 129.1 (CH), 131.1 (Cq), 132.5 (Cq), 133.3 (Cq), 137.1 (Cq), 153.2 (Cq), 154.3 (Cq), 156.8 (Cq); FAB-MS m/z 550 (M^+); HR-FAB-MS (M^+) m/z calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{O}_4$ 550.3083, found 550.3081.

4.3.5 General procedures for the preparation of 25,26,27-trialkyloxy-28-oxyacetonitrile-calix-[4]arenes 252a and 252b.

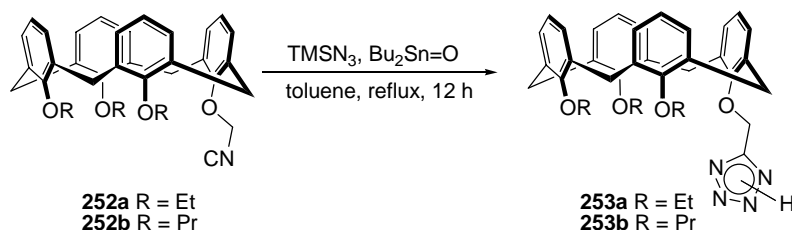


A mixture of **251** (1.27 mmol) and sodium methoxide (1.90 mmol) in 35 mL CH_3CN was stirred at 60 °C for 30 min. The bromoacetonitrile (1.90 mmol) was added and refluxed for 6 h and then cooled to room temperature. The CH_3CN was removed under reduced pressure, and crude products were treated with H_2O (25 mL) and CH_2Cl_2 (3×10 mL). The extract was dried with MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The residue was column chromatographed using dichloromethane as eluent to give the **252a** or **252b**.

4.3.5.1 Data for 25,26,27-triethoxy-28-oxyacetonitrile-calix[4]arene, 252a. Yield 93%; white solid; mp 259–261 °C; $R_f = 0.60$ (hexane/ethyl acetate = 6:1); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-199) δ 1.45-1.55 (m, 9H), 3.18 (d, $J = 12.9$ Hz, 2H), 3.27 (d, $J = 13.8$ Hz, 2H), 3.80-3.90 (m, 4H), 4.18 (q, $J = 13.5$ Hz, 2H), 4.40-4.50 (m, 4H), 5.07 (s, 2H), 6.20-6.25 (m, 2H), 6.30 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H), 6.90-7.05 (m, 2H), 7.10-7.20 (m, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-200) δ 15.7 (CH_3), 16.1 (CH_3), 30.7 (CH_2), 31.5 (CH_2), 57.1 (CH_2), 70.5 (CH_2), 70.9 (CH_2), 117.4 (Cq), 122.4 (CH), 122.6 (CH), 124.4 (CH), 127.3 (CH), 127.8 (CH), 128.8 (CH), 129.4 (CH), 132.9 (Cq), 133.1 (Cq), 136.9 (Cq), 137.1 (Cq), 154.5 (Cq), 154.8 (Cq), 157.2 (Cq); FAB-MS m/z 547 (M^+); HR-FAB-MS (M^+) m/z calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{NO}_4$ 547.2723, found 547.2728.

4.3.5.2 Data for 25,26,27-tripropoxy-28-oxyacetonitrile-calix[4]arene, 252b. Yield 98%; white solid; mp 178–179 °C; $R_f = 0.65$ (hexane/ethyl acetate = 6:1); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-201) δ 0.96 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.07 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H), 1.85-1.98 (m, 6H), 3.18 (d, $J = 12.9$ Hz, 2H), 3.27 (d, $J = 14.1$ Hz, 2H), 3.70-3.75 (m, 4H), 3.97-4.00 (m, 2H), 4.44 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H), 4.48 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H), 5.03 (s, 2H), 6.15-6.20 (m, 2H), 6.21-6.30 (m, 4H), 6.92-7.02 (m, 2H), 7.12-7.16 (m, 4H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-202) δ 10.0 (CH_3), 10.7 (CH_3), 23.3 (CH_2), 23.3 (CH_2), 30.5 (CH_2), 31.3 (CH_2), 56.9 (CH_2), 77.1 (CH_2), 77.3 (CH_2), 117.1 (Cq), 122.3 (CH), 124.3 (CH), 127.2 (CH), 127.7 (CH), 128.9 (CH), 129.3 (CH), 132.7 (Cq), 132.8 (Cq), 136.6 (Cq), 137.1 (Cq), 154.4 (Cq), 154.9 (Cq), 157.5 (Cq); FAB-MS m/z 589 (M^+); HR-FAB-MS (M^+) m/z calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{43}\text{NO}_4$ 589.3192, found 589.3185.

4.3.6 General procedures for the preparation of 25,26,27-trialkyloxy-28-[5-(oxymethyl)]-2*H*-tetrazole-calix[4]arenes **253a** and **253b**.



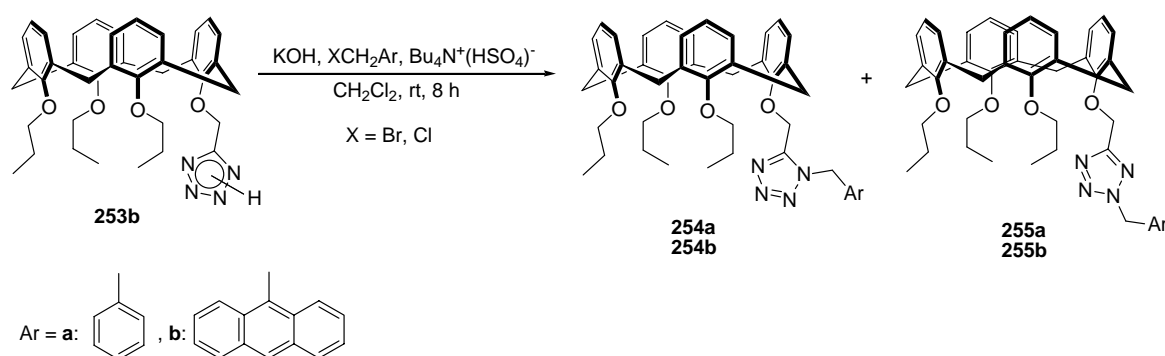
Dibutyltin oxide (0.33 mmol) and trimethylsilyl azide (5.08 mmol) were added to the solution of **252** (1.69 mmol) in anhydrous toluene (20 mL). The reaction mixture was refluxed for 12 h and then cooled to room temperature. The solvent was removed then treated with 10% aqueous HCl (30 mL) and CH₂Cl₂ (3 × 15 mL). The extract was dried with Na₂SO₄ and concentrated under reduced pressure. The residue was applied to flash chromatography and eluted with dichloromethane/ethyl acetate (1:0–0:1 gradient) to give the **253a** or **253b**.

4.3.6.1 Data for 25,26,27-triethyloxy-28-[5-(oxymethyl)]-2*H*-tetrazole-calix[4]arene, **253a.** Yield 88%; white solid; mp 248–249 °C; R_f = 0.30 (hexane/ethyl acetate = 3:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-203) δ 1.20-1.30 (m, 9H), 3.25 (d, J = 13.2 Hz, 2H), 3.32 (d, J = 13.5 Hz, 2H), 3.70-3.80 (m, 4H), 3.98 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 4.28 (d, J = 13.2 Hz, 2H), 4.47 (d, J = 12.9 Hz, 2H), 5.63 (s, 2H), 6.30-6.45 (m, 6H), 6.90-7.10 (m, 2H), 7.18 (dd, J = 5.4, 1.8 Hz, 4H), 15.35 (s, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, Figure S-204) δ 14.8 (CH₃), 15.1 (CH₃), 30.5 (CH₂), 31.0 (CH₂), 66.3 (CH₂), 70.9 (CH₂), 71.6 (CH₂), 122.9 (CH), 123.3 (CH), 124.0 (CH), 127.8 (CH), 128.2 (CH), 128.8 (CH), 129.5 (CH), 132.3 (Cq), 133.7 (Cq), 135.4 (Cq), 136.7 (Cq), 153.0 (Cq), 154.3 (Cq), 155.8 (Cq), 156.2 (Cq); FAB-MS m/z 591 (M + H⁺); HR-FAB-MS (M + H⁺) m/z calcd for C₃₆H₃₉N₄O₄ 591.2966, found 591.2978.

4.3.6.2 Data for 25,26,27-tripropoxy-28-[5-(oxymethyl)]-2H-tetrazole-calix[4]arene,

253b. Yield 94%; white solid; mp 174–175 °C; $R_f = 0.20$ (hexane/ethyl acetate = 6:1); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-205) δ 0.62 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 0.96 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H), 1.60-1.85 (m, 6H), 3.23 (d, $J = 13.2$ Hz, 2H), 3.33 (d, $J = 13.5$ Hz, 2H), 3.60-3.70 (m, 2H), 3.71-3.80 (m, 4H), 4.30 (d, $J = 13.5$ Hz, 2H), 4.47 (d, $J = 12.9$ Hz, 2H), 5.67 (s, 2H), 6.20-6.40 (m, 6H), 6.94-7.04 (m, 2H), 7.16-7.20 (m, 4H), 15.44 (s, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-206) δ 9.3 (CH_3), 10.4 (CH_3), 22.2 (CH_2), 22.6 (CH_2), 30.7 (CH_2), 31.4 (CH_2), 66.6 (CH_2), 77.2 (CH_2), 78.2 (CH_2), 122.7 (CH), 123.3 (CH), 123.8 (CH), 127.8 (CH), 128.2 (CH), 129.1 (CH), 129.7 (CH), 132.2 (Cq), 133.5 (Cq), 135.4 (Cq), 136.7 (Cq), 153.4 (Cq), 154.5 (Cq), 156.7 (Cq), 156.8 (Cq); FAB-MS m/z 633 ($\text{M} + \text{H}^+$); HR-FAB-MS ($\text{M} + \text{H}^+$) m/z calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{N}_4\text{O}_4$ 633.3435, found 633.3448. . Analysis calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{N}_4\text{O}_4$: C, 74.02; H, 7.01; N, 8.85%. Analysis found: C, 74.11; H, 7.17; N, 9.08%.

4.3.7 General procedures for the preparation of 25,26,27-tripropoxy-28-[5-(oxymethyl)-1-aryl-methyl]-1H-tetrazole-calix[4]arene **254** and 25,26,27-tripropoxy-28-[5-(oxymethyl)-2-aryl-methyl]-2H-tetrazole-calix[4]arene **255**.



A mixture of **253b** (0.82 g, 4.02 mmol), potassium hydroxide (0.23 g, 4.11 mmol), tetrabutylammonium sulfate (0.27 g, 0.80 mmol), in 35 mL CH_2Cl_2 was stirred for 20 min. The bromomethyl benzene or 10-(chloromethyl)anthracene (0.38 mmol) was added and the reaction mixture was stirred at to room temperature for 8 h. The reaction mixture was treated

with water (30 mL) and dichloromethane (3 × 10 mL). The organic layer was dried with MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. The residue was column chromatographed using hexane/ethyl acetate (15:1) as eluent to give the corresponding products.

4.3.7.1 Data for 25,26,27-tripropoxy-28-[5-(oxymethyl)-1-benzyl]-1H-tetrazole-

calix[4]arene, 254a. Yield 43%; white solid; mp 127–128 °C; *R_f* = 0.45 (hexane/ethyl acetate = 6:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-207) δ 0.93 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H), 1.00 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H), 1.82 (q, *J* = 7.5 Hz, 4H), 1.97 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H), 3.08 (d, *J* = 13.5 Hz, 2H), 3.15 (d, *J* = 13.5 Hz, 2H), 3.69-3.80 (m, 4H), 3.97 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 4.08 (d, *J* = 13.5 Hz, 2H), 4.45 (d, *J* = 13.5 Hz, 2H), 4.89 (s, 2H), 5.15 (s, 2H), 6.45-6.54 (m, 6H), 6.60-6.95 (m, 8H), 7.31-7.33 (m, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, Figure S-208) δ 10.3 (CH₃), 10.4 (CH₃), 23.1 (CH₂), 23.3 (CH₂), 30.8 (CH₂), 31.0 (CH₂), 50.7 (CH₂), 61.9 (CH₂), 76.7 (CH₂), 76.9 (CH₂), 121.9 (CH), 122.1 (CH), 123.9 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 133.5 (Cq), 133.7 (Cq), 134.9 (Cq), 135.5 (Cq), 135.9 (Cq), 151.6 (Cq), 154.6 (Cq), 156.1 (Cq), 156.7 (Cq); FAB-MS *m/z* 723 (M + H⁺); HR-FAB-MS (M⁺) *m/z* calcd for C₄₆H₅₀N₄O₄ 722.3832, found 722.3834.

4.3.7.2 Data for 25,26,27-tripropoxy-28-[5-(oxymethyl)-1-(anthracen-10-yl)methyl]-

1H-tetrazole-calix[4]arene, 254b. Yield 41%; yellow solid; mp 152–153 °C; *R_f* = 0.35 (hexane/ethyl acetate = 6:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-209) δ 0.85-1.07 (m, 9H), 1.80-2.10 (m, 6H), 3.03 (d, *J* = 13.5 Hz, 2H), 3.18 (d, *J* = 13.4 Hz, 2H), 3.80-3.88 (m, 4H), 3.97 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 4.27 (d, *J* = 13.5 Hz, 2H), 4.49 (d, *J* = 13.4 Hz, 2H), 5.48 (s, 2H), 5.79 (s, 2H), 6.56-6.72 (m, 12H), 7.47-7.57 (m, 4H), 7.93 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.04 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 8.54 (s, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, Figure S-210) δ 10.4 (CH₃), 23.2 (CH₂), 23.4 (CH₂), 30.9 (CH₂), 31.0 (CH₂), 43.9 (CH₂), 62.2 (CH₂), 76.8 (CH₂), 76.7 (CH₂), 122.0 (CH), 122.1 (CH), 122.6 (Cq), 122.8 (CH), 124.0 (CH), 125.2 (CH), 127.4 (CH), 127.9 (CH),

128.2 (CH), 128.5 (CH), 128.9 (CH), 129.5 (CH), 130.2 (CH), 130.7 (Cq), 131.1 (Cq), 134.1 (Cq), 135.2 (Cq), 135.7 (Cq), 151.4 (Cq), 154.2 (Cq), 156.4 (Cq), 156.6 (Cq); FAB-MS m/z 823 ($M + H^+$); HR-FAB-MS ($M + H^+$) m/z calcd for $C_{54}H_{55}N_4O_4$ 823.4218, found 823.4223.

4.3.7.3 Data for 25,26,27-tripropoxy-28-[5-(oxymethyl)-2-benzyl]-2H-tetrazole-

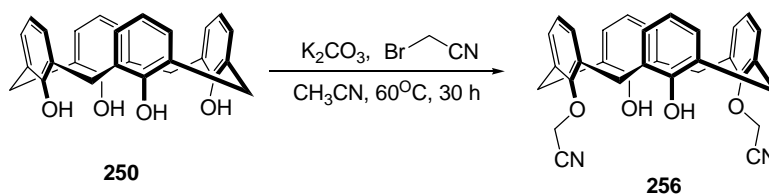
calix[4]arene, 255a. Yield 39%; colorless oil; $R_f = 0.55$ (hexane/ethyl acetate = 6:1); 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, Figure S-211) δ 0.92 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H), 0.99 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.82 (q, $J = 7.5$ Hz, 4H), 1.97 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.98 (d, $J = 13.2$ Hz, 2H), 3.14 (d, $J = 13.2$ Hz, 2H), 3.65-3.75 (m, 4H), 3.94 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 4.30 (d, $J = 13.2$ Hz, 2H), 4.46 (d, $J = 13.2$ Hz, 2H), 5.38 (s, 2H), 5.71 (s, 2H), 6.40-6.52 (m, 6H), 6.67-6.74 (m, 6H), 7.20-7.36 (m, 5H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, Figure S-212) δ 10.3 (CH_3), 10.4 (CH_3), 23.1 (CH_2), 23.3 (CH_2), 30.9 (CH_2), 31.4 (CH_2), 56.5 (CH_2), 64.5 (CH_2), 76.7 (CH_2), 76.8 (CH_2), 121.9 (CH), 122.7 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 133.3 (CH), 134.5 (CH), 134.6 (Cq), 135.5 (Cq), 135.9 (Cq), 154.5 (Cq), 156.3 (Cq), 156.8 (Cq), 163.5 (Cq); FAB-MS m/z 723 ($M + H^+$); HR-FAB-MS ($M + H^+$) m/z calcd for $C_{46}H_{51}N_4O_4$ 723.3905, found 723.3892.

4.3.7.4 Data for 25,26,27-tripropoxy-28-[5-(oxymethyl)-2-(anthracen-10-yl)methyl]-

2H-tetrazole-calix[4]arene, 255b. Yield 37%; yellow solid; mp 134–135 °C; $R_f = 0.50$ (hexane/ethyl acetate = 6:1); 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, Figure S-213) δ 0.81 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H), 0.92 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.64 (q, $J = 7.4$ Hz, 4H), 1.93 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.62 (d, $J = 13.6$ Hz, 2H), 3.08 (d, $J = 13.4$ Hz, 2H), 3.44-3.54 (m, 4H), 3.92 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H), 4.02 (d, $J = 13.6$ Hz, 2H), 4.39 (d, $J = 13.4$ Hz, 2H), 5.37 (s, 2H), 6.17-6.49 (m, 8H), 6.60-6.80 (m, 6H), 7.51 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 7.60 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 8.04 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.50-8.60 (m, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, Figure S-214) δ 10.2 (CH_3), 10.4 (CH_3), 23.0 (CH_2), 23.2 (CH_2), 30.8 (CH_2), 31.0 (CH_2), 48.9 (CH_2), 64.1 (CH_2), 76.7 (CH_2), 121.8 (CH), 121.8 (CH),

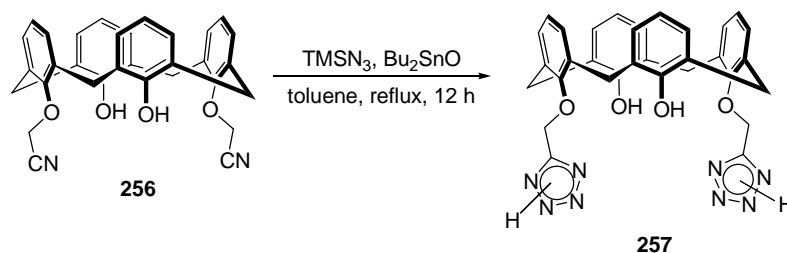
122.4 (CH), 123.2 (Cq), 123.7 (CH), 125.2 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 129.2 (CH), 129.9 (CH), 130.9 (Cq), 131.3 (Cq), 134.1 (Cq), 134.1 (Cq), 135.8 (Cq), 136.1 (Cq), 154.4 (Cq), 155.9 (Cq), 157.0 (Cq), 163.1 (Cq); FAB-MS m/z 823 ($M + H^+$); HR-FAB-MS ($M + H^+$) m/z calcd for $C_{54}H_{55}N_4O_4$ 823.4218, found 823.4225.

4.3.8 Preparation of 25,27-dioxyacetonitrile-26,28-dihydroxy-calix[4]arene, **256**.¹⁰⁰



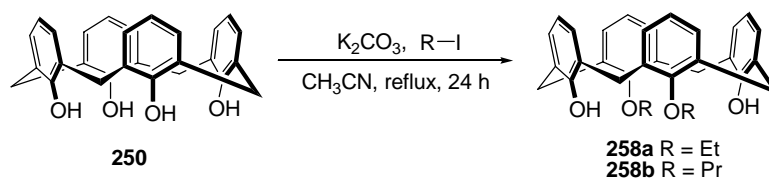
A mixture of **250** (1.00 g, 2.36 mmol), potassium dicarbonate (0.81 g, 5.87 mmol) and bromoacetonitrile (0.84 g, 7.06 mmol) in 40 mL acetonitrile was stirred at 60 °C for 30 h, and then cooled to room temperature. After removal of the solvent under reduced pressure, the residue was partitioned between H_2O (30 mL) and CH_2Cl_2 (3×10 mL). The organic layer was dried with $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The residue was applied to flash chromatography and eluted with hexane/dichloromethane (3:1) then dichloromethane/ethyl acetate (1:1) to give 1.00 g of **256** (87%) as a white solid; mp 198–199 °C; R_f = 0.23 (hexane/ethyl acetate = 3:1); 1H NMR (300 MHz, CD_3CN , Figure S-215) δ 3.57 (d, J = 13.5 Hz, 4H), 4.29 (d, J = 13.5 Hz, 4H), 4.97 (s, 4H), 6.61 (s, 2H), 6.78 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 6.80 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 6.96 (d, J = 7.5 Hz, 4H), 7.33 (d, J = 7.5 Hz, 4H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN , Figure S-216) δ 32.2 (CH_2), 62.3 (CH_2), 117.0 (Cq), 121.3 (CH), 127.8 (Cq), 129.1 (CH), 130.4 (CH), 130.8 (CH), 134.9 (Cq), 153.2 (Cq), 154.0 (Cq); FAB-MS m/z 503 ($M + H^+$); HR-FAB-MS (M^+) m/z calcd for $C_{32}H_{27}N_2O_4$ 503.1965, found 503.1974.

4.3.9 Preparation of 25,27-bis-[(oxymethyl)-2H-tetrazole]-26,28-dihydroxy-calix[4]arene, **257**.



To a solution of **256** (0.45 g, 0.90 mmol) in anhydrous toluene (20 mL) was added dibutyltin oxide (0.09 g, 0.36 mmol) and trimethylsilyl azide (0.52 g, 4.50 mmol). The reaction mixture was stirred at 100 °C for 16 h and then cooled to room temperature. The solvent was removed, and residue was then treated with 10% aqueous HCl (30 mL) and CH₂Cl₂ (3 × 10 mL). The extract was dried with Na₂SO₄ and concentrated under reduced pressure. The residue was subjected to flash chromatography (hexane/ethyl acetate, 2:1; then ethyl acetate/methanol, 1:0–5:1 gradient) to give 0.46 g of **257** (87%) as a white solid; mp 239–241 °C; *R_f* = 0.20 (ethyl acetate/methanol = 5:1); ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN, Figure S-217) δ 3.50 (d, *J* = 13.5 Hz, 4H), 4.21 (d, *J* = 13.5 Hz, 4H), 5.48 (s, 4H), 6.75 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.91 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.07 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H), 7.19 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN, Figure S-218) δ 32.2 (CH₂), 68.6 (CH₂), 121.8 (CH), 127.8 (CH), 129.2 (Cq), 130.4 (CH), 130.8 (CH), 135.2 (Cq), 152.7 (Cq), 153.5 (Cq), 155.4 (Cq); FAB-MS *m/z* 889 (M + H⁺); HR-FAB-MS (M⁺) *m/z* calcd for C₃₂H₂₈N₈O₄ 588.2234, found 588.2238.

4.3.10 General procedure for the preparation of 25,27-dialkyloxy-26,28-dihydroxy-calix[4]arene, **258**.

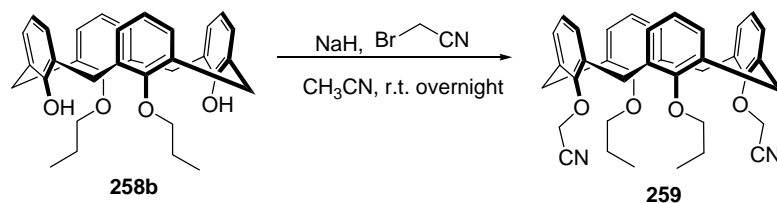


A mixture of **250** (1.00g, 2.36 mmol), potassium dicarbonate (0.81g, 5.87 mmol) and iodoethane or *n*-iodopropane (5.87 mmol) in 35 mL acetonitrile was heated to reflux for 24 h, and then cooled to room temperature. After removal of the solvent under reduced pressure, the reaction mixture was past through a short silica gel column and washed with dichloromethane to give corresponding product **258**.

4.3.10.1 Data for 25,27-diethyloxy-26,28-dihydroxy-calix[4]-arene, 258a. Yield 93%; white solid; mp 153–154 °C; $R_f = 0.70$ (hexane/ethyl acetate = 6:1); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Figure S-219) δ 1.64 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H), 3.38 (d, $J = 12.9$ Hz, 4H), 4.10 (q, $J = 6.9$ Hz, 4H), 4.33 (d, $J = 12.9$ Hz, 4H), 6.64 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 6.72 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 6.91 (d, $J = 7.5$ Hz, 4H), 7.04 (d, $J = 7.5$ Hz, 4H), 8.21 (s, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-220) δ 15.2 (CH_3), 31.5 (CH_2), 72.1 (CH_2), 119.1 (CH), 125.2 (CH), 128.4 (CH), 128.4 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 133.7 (Cq), 151.9 (Cq), 153.1 (Cq); FAB-MS m/z 480 (M^+); HR-FAB-MS (M^+) m/z calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_4$ 480.2301, found 480.2302.

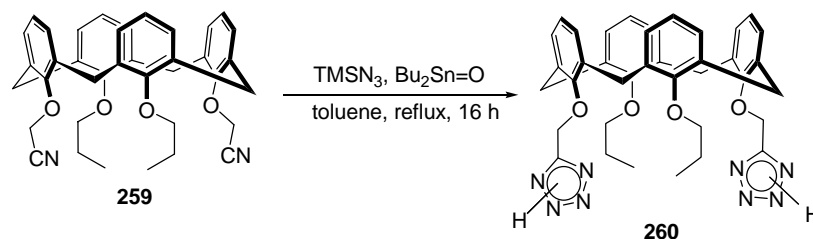
4.3.10.2 Data for 25,27-dipropyloxy-26,28-dihydroxy-calix[4]-arene, 258b. Yield 91%; white solid; mp 114–115 °C; $R_f = 0.75$ (hexane/ethyl acetate = 6:1); FAB-MS m/z 508 (M^+); HR-FAB-MS (M^+) m/z calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_4$ 508.2614, found 508.2606.

4.3.11 Preparation of 25,27-dipropoxy-26,28-dioxyacetonitrile-calix[4]arene, **259**.



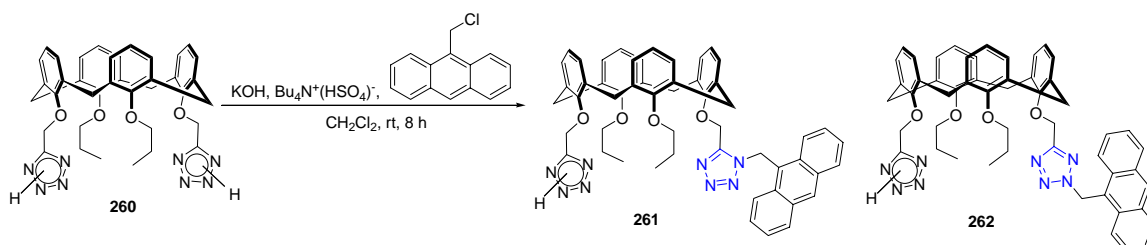
A mixture of **258b** (2.00g, 3.98 mmol), sodium hydride (0.08g, 19.9 mmol, of a 60% dispersion in oil) and bromoacetonitrile (1.90g, 15.9 mmol) in 45 mL acetonitrile was stirred at room temperature for overnight. After removal of the solvent under reduced pressure, the reaction mixture was filtered with celite and washed with dichloromethane. The residue was column chromatographed using hexane/ethyl acetate (8:1) as eluent to give the 2.12 g of **259** (91%) as a white solid; mp 238–239 °C; $R_f = 0.50$ (ethyl acetate/methanol = 6:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-221) δ 1.06 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H), 1.98 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H), 3.29 (d, $J = 13.8$ Hz, 4H), 3.75 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 4.45 (d, $J = 13.8$ Hz, 4H), 4.99 (s, 4H), 6.20–6.35 (m, 6H), 7.07 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 7.20 (d, $J = 7.2$ Hz, 4H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, Figure S-222) δ 10.7 (CH₃), 23.4 (CH₂), 31.1 (CH₂), 58.2 (CH₂), 77.4 (CH₂), 116.7 (Cq), 122.6 (CH), 124.8 (CH), 127.7 (CH), 129.5 (CH), 132.5 (Cq), 136.8 (Cq), 154.8 (Cq), 155.1 (Cq); FAB-MS m/z 586 (M + H⁺); HR-FAB-MS (M⁺) m/z calcd for C₃₈H₃₇N₂O₄ 585.2753, found 585.2749.

4.3.12 Preparation of 25,27-dipropoxy-26,28-bis-[(oxymethyl)-2H-tetrazole]-calix[4]arene, **260**.



Dibutyltin oxide (0.13g, 0.50 mmol) and trimethylsilyl azide (0.72 g, 6.23 mmol) were added to the solution of **259** (0.73 g, 1.25 mmol) in 15 mL anhydrous toluene was heated to reflux for 16 h, and then cooled to room temperature. The solvent was removed then treated with 10% aqueous HCl (30 mL) and CH₂Cl₂ (3 × 10 mL). The extract was dried with Na₂SO₄ and concentrated under reduced pressure. The residue was applied to flash chromatography and eluted with hexane/ethyl acetate (4/1) then dichloromethane/ethyl acetate (6:1–4:1 gradient) to give 0.79 g of **260** (83%) as a white solid; mp 247–249 °C; *R*_f = 0.10 (hexane/ethyl acetate = 1:1); ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, Figure S-223) δ 0.80 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H), 1.62 (q, *J* = 7.5 Hz, 4H), 3.17 (d, *J* = 12.9 Hz, 4H), 3.60 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 4.23 (d, *J* = 12.9 Hz, 4H), 5.47 (s, 4H), 6.48-6.53 (m, 2H), 6.60 (d, *J* = 7.3 Hz, 4H), 6.75 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.89 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆, Figure S-224) δ 11.0 (CH₃), 23.2 (CH₂), 31.3 (CH₂), 64.4 (CH₂), 78.7 (CH₂), 123.1 (CH), 124.2 (CH), 128.9 (CH), 129.5 (CH), 134.8 (Cq), 136.3 (Cq), 155.5 (Cq), 156.4 (Cq); FAB-MS *m/z* 673 (M + H⁺); HR-FAB-MS (M + H⁺) *m/z* calcd for C₃₈H₄₁N₈O₄ 673.3245, found 672.3256.

4.3.13 General procedures for the preparation of 25,27-dipropoxy-26-[5-(oxymethyl)-1-(anthracen-10-yl)methyl]-1*H*-tetrazole-28-[(oxymethyl)-2*H*-tetrazole]calix[4]arene **261 and 25,27-dipropoxy-26-[5-(oxymethyl)-2-(anthracen-10-yl)methyl]-2*H*-tetrazole-28-[(oxymethyl)-2*H*-tetrazole]calix[4]arene **262**.**



A mixture of **260** (0.32 g, 0.47 mmol), potassium hydroxide (0.06 g, 1.08 mmol), tetrabutylammonium sulfate (0.27 g, 0.09 mmol), in 25 mL CH₂Cl₂ was stirred for 20 min.

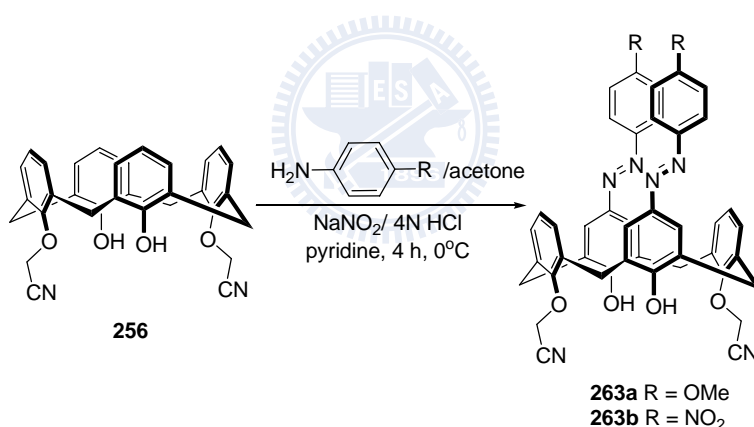
The 10-(chloromethyl)anthracene (31.9 mg, 0.87 mmol) was added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 8 h. The reaction mixture was treated with water (20 mL) and dichloromethane (3 × 10 mL). The organic layer was dried with MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. The residue was column chromatographed using hexane/ethyl acetate (30:1) as eluent to give the corresponding products **261** and **262**.

4.3.13.1 Data for 25,27-dipropoxy-26-[5-(oxymethyl)-1-(anthracen-10-yl)methyl]-1H-tetrazole-28-[(oxymethyl)-2H-tetrazole]calix[4]arene, 261. Yield 21%; yellow solid; mp 113–114 °C; *R_f* = 0.08 (hexane/ethyl acetate = 1:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-225) δ 0.92 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H), 1.70-1.80 (m, 4H), 3.14 (d, *J* = 13.5 Hz, 2H), 3.24 (d, *J* = 13.5 Hz, 2H), 3.60-3.80 (m, 4H), 4.08 (d, *J* = 13.5 Hz, 2H), 4.11 (d, *J* = 13.5 Hz, 2H), 5.29 (s, 2H), 5.58 (s, 2H), 5.84 (s, 2H), 6.21 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 6.31 (q, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.00-7.25 (m, 6H), 7.50-7.62 (m, 4H), 7.91 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.07 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.57 (s, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, Figure S-226) δ 10.2 (CH₃), 10.4 (CH₃), 22.8 (CH₂), 30.6 (CH₂), 31.0 (CH₂), 44.3 (CH₂), 62.8 (CH), 65.3 (CH), 122.7 (CH), 122.9 (CH), 124.0 (CH), 124.7 (CH), 125.2 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 128.0 (CH), 129.6 (CH), 129.6 (Cq), 129.8 (CH), 130.4 (CH), 130.6 (Cq), 131.3 (Cq), 132.3 (Cq), 132.8 (Cq), 136.0 (Cq), 137.0 (Cq), 151.6 (Cq), 153.2 (Cq), 153.8 (Cq), 155.3 (Cq), 156.7 (Cq); FAB-MS *m/z* 863 (M + H⁺); HR-FAB-MS (M + H⁺) *m/z* calcd for C₅₃H₅₁N₈O₄ 863.0428, found 863.4031.

4.3.13.2 Data for 25,27-dipropoxy-26-[5-(oxymethyl)-2-(anthracen-10-yl)methyl]-2H-tetrazole-28-[(oxymethyl)-2H-tetrazole]calix[4]arene, 262. Yield 17%; yellow solid; mp 150–151 °C; *R_f* = 0.15 (hexane/ethyl acetate = 6:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-227) δ 0.81 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H), 1.50-1.65 (m, 4H), 2.14 (d, *J* = 13.6 Hz, 2H), 3.18 (d, *J* = 13.8 Hz, 2H), 3.35-3.54 (m, 4H), 3.18 (d, *J* = 13.6 Hz, 2H), 4.09 (d, *J* = 13.8 Hz, 2H), 5.16 (s, 2H), 5.64 (s, 2H), 6.00 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.09 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H), 6.20 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H),

6.65-6.70 (m, 4H), 6.96 (t, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.11 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.53 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.61-7.70 (m, 2H), 8.05 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.54 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Figure S-228) δ 10.4 (CH_3), 22.6 (CH_2), 30.5 (CH_2), 31.1 (CH_2), 49.1 (CH_2), 65.1 (CH), 66.1 (CH), 122.8 (CH), 123.2 (CH), 123.2 (CH), 123.6 (CH), 123.8 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (CH), 128.8 (Cq), 129.2 (CH), 129.7 (CH), 129.9 (CH), 130.8 (Cq), 131.3 (Cq), 132.3 (Cq), 133.0 (Cq), 135.6 (Cq), 136.5 (Cq), 153.6 (Cq), 154.1 (Cq), 155.1 (Cq), 157.0 (Cq), 162.2 (Cq); FAB-MS m/z 863 ($\text{M} + \text{H}^+$); HR-FAB-MS (M^+) m/z calcd for $\text{C}_{53}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{O}_4$ 862.3955, found 862.3945.

4.3.14 General procedures for the preparation of 5,17-bis-[(*para*-substituted-phenyl)azo]-25,27-dioxyacetonitrile-26,28-dihydroxycalix[4]arenes **263a** and **263b**.



To an ice cold solution of NaNO_2 (7.50 mmol) in 4 N HCl (6.00 mL) was added a solution of *para*-substituted-aniline (4.00 mmol) in acetone (8.00 mL), and the mixture was stirred for 1 min. The combined solution was added dropwise to another ice cold solution of 25,27-dioxyacetonitrile-26,28-dihydroxycalix[4]arene **256** (1.00 mmol) in pyridine (12.00 mL) to produce an ox-blood-red solution. The reaction mixture was stirred at 0°C for 4 h and treated with 60 mL of 4 N HCl to give a colored precipitate. The separated precipitate was dissolved in CH_2Cl_2 (20 mL) and added H_2O (40 mL) then extracted with CH_2Cl_2 (2×10 mL). The organic layers were combined and concentrated, and the residue was recrystallized

with CH₂Cl₂/MeOH to give the corresponding products **263a** and **263b**.

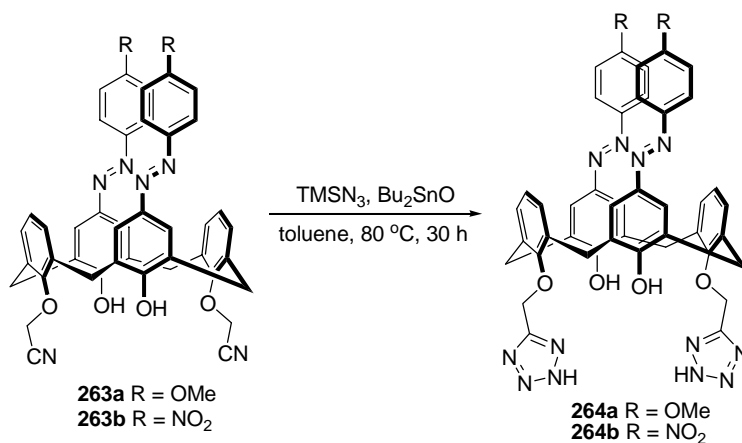
4.3.14.1 Data for 5,17-bis-[(4-(4-methoxyphenyl)azo)-25,27-dioxy-acetonitrile-26,28-

dihydroxy-calix[4]-arene, 263a. Yield 87%; yellow solid; mp 217–219 °C; *R_f* = 0.42 (hexane/ethyl acetate = 3:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-229) δ 3.67 (d, *J* = 13.8 Hz, 4H), 3.90 (s, 6H), 4.32 (d, *J* = 13.8 Hz, 4H), 4.91 (s, 4H), 6.57 (s, 2H), 6.81 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.96 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H), 7.02 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H), 7.76 (s, 4H), 7.89 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆, Figure S-230) δ 31.8 (CH₂), 56.5 (CH₃), 61.6 (CH₂), 115.5 (CH), 117.4 (Cq), 124.3 (CH), 124.9 (CH), 127.1 (CH), 129.5 (CH), 130.6 (Cq), 133.7 (Cq), 146.2 (Cq), 147.4 (Cq), 152.4 (Cq), 156.3 (Cq), 162.2 (Cq); FAB-MS *m/z* 771 (M + H⁺); HR-FAB-MS (M + H⁺) *m/z* calcd for C₄₆H₃₉N₆O₆ 771.2926, found 771.2927.

4.3.14.2 Data for 5,17-bis-[(4-(4-nitrophenyl)azo)-25,27-dioxy-acetonitrile-26,28-

dihydroxy-calix[4]arene, 263b. Yield 63%; red solid; mp 218–219 °C; *R_f* = 0.51 (CH₂Cl₂); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Figure S-231) δ 3.73 (d, *J* = 13.5 Hz, 4H), 4.36 (d, *J* = 13.5 Hz, 4H), 4.96 (s, 4H), 6.89 (t, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.01 (d, *J* = 6.0 Hz, 6H), 7.89 (s, 4H), 8.02 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H), 8.40 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆, Figure S-232) δ 31.8 (CH₂), 61.4 (CH₂), 117.5 (Cq), 123.9 (CH), 125.6 (CH), 126.0 (CH), 127.0 (CH), 130.0 (Cq), 130.7 (CH), 133.6 (Cq), 146.3 (Cq), 148.7 (Cq), 152.7 (Cq), 156.6 (Cq), 158.4 (Cq); ESI-MS *m/z* 801.4 (M + H⁺); HR-FAB-MS (M + H⁺) *m/z* calcd for C₄₄H₃₃N₈O₈ 801.2416, found 801.2417.

4.3.15 General procedures for the preparation of 5,17-bis-[(*para*-substituted-phenyl)azo]-25,27-bis-[(oxymethyl)-2*H*-tetrazole]-26,28-dihydroxycalix[4]arenes **264a and **264b**.**

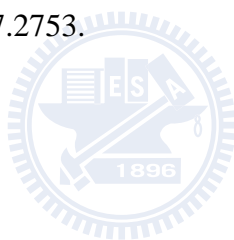


Dibutyltin oxide (0.18 mmol) and trimethylsilyl azide (3.68 mmol) were added to a solution of **263a** or **263b** (0.92 mmol) in anhydrous toluene (15 mL). The reaction mixture was stirred at 100 °C for 36 h and then cooled to room temperature. The solvent was removed, and the residue was then treated with 10% aqueous HCl (30 mL) and CH₂Cl₂ (3 × 10 mL). The extract was dried with Na₂SO₄ and concentrated under reduced pressure. The residue was subjected to flash chromatography (CH₂Cl₂/ethyl acetate, 2:1; then ethyl acetate/methanol, 1:0–1:1 gradient) to give the corresponding products **264a** and **264b**.

4.3.15.1 Data for 5,17-bis-[4-(4-methoxyphenyl)azo]-25,27-bis-[(oxymethyl)-2*H*-tetrazole]-26,28-dihydroxycalix[4]arene, **264a.** Yield 89%; yellow solid; mp 237–239 °C; *R*_f = 0.34 (ethyl acetate/methanol = 1:1); ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN, Figure S-233) δ 4.47 (d, *J* = 13.4 Hz, 4H), 4.72 (s, 6H), 5.10 (d, *J* = 13.4 Hz, 4H), 6.34 (s, 4H), 7.77 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.92 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H), 7.97 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H), 8.62 (s, 4H), 8.69 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆, Figure S-234) δ 31.4 (CH₂), 56.7 (CH₃), 67.0 (CH₂), 115.6 (CH), 124.4 (CH), 125.1 (CH), 126.9 (CH), 129.5 (C_q), 130.5 (CH), 130.7 (C_q), 146.2 (C_q),

147.4 (Cq), 152.8 (Cq), 154.4 (Cq), 156.5 (Cq), 162.3 (Cq); FAB-MS m/z 857 ($M + H^+$); HR-FAB-MS ($M + H^+$) m/z calcd for $C_{46}H_{41}N_{12}O_6$ 857.3267, found 857.3276.

4.3.15.2 Data for 5,17-bis-[4-(4-nitrophenyl)azo]-25,27-bis-[(oxy-methyl)-2*H*-tetrazole]-26,28-dihydroxy-calix[4]arene, 264b. Yield 67%; yellow solid; mp 236–237 °C; R_f = 0.33 (ethyl acetate/methanol = 1:1); 1H NMR (300 MHz, CD_3CN , Figure S-235) δ 4.50 (d, J = 13.5 Hz, 4H), 5.12 (d, J = 13.5 Hz, 4H), 6.35 (s, 4H), 7.78 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.98 (d, J = 7.5 Hz, 4H), 8.76 (s, 4H), 8.82 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 9.22 (d, J = 9.0 Hz, 4H); ^{13}C NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$, Figure S-236) δ 31.2 (CH_2), 66.8 (CH_2), 123.9 (CH), 125.5 (CH), 126.0 (CH), 126.5 (CH), 129.9 (Cq), 130.4 (CH), 133.2 (Cq), 146.2 (Cq), 148.6 (Cq), 153.0 (Cq), 154.4 (Cq), 156.6 (Cq), 158.5 (Cq); FAB-MS m/z 887 ($M + H^+$); HR-FAB-MS ($M + H^+$) m/z calcd for $C_{44}H_{35}N_{14}O_8$ 887.2757, found 887.2753.



第五章 參考文獻

- (a) Miller, J. S.; Epstein, A. J.; Reiff, W. M. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 201. (b) Dougherty, D. A. *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 88. (c) Rajica, A. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 871. (d) Fang, S.; Lee, M.-S.; Hrovat, D. A.; Borden, W. T. *J. Am. Soc. Chem.* **1995**, *117*, 6727. (e) Iwamura, H. *J. Phy. Org. Chem.* **1998**, *11*, 299. (f) Rajca, S.; Rajca, A.; Wongsriratanakul, J.; Butler, P.; Chio, S.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6972. (g) Rajca, A.; Mukherjee, S.; Pink, M.; Rajca, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13497. (h) Ito, S.; Miura, J.; Morita, N.; Yoshifuji, M.; Arduengo III, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6418. (i) Ishibashi, K.; Tsue, H.; Sakai, N.; Tokita, S.; Matsui, K.; Yamauchi, J.; Tamura, R. *Chem. Commun.* **2008**, 2812. (j) Hatanaka, M.; Shiba, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 460.
- (a) Borden, W. T.; Iwamura, H.; Berson, J. A. *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 109. (b) Hrovat, D. A.; Murcko, M. A.; Lahit, P. M.; Borden, W.T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 1037. (c) Minkin, V. I. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1919. (d) Moss, R. A.; Platz, M. S.; Jones Jr, M. *Reactive Intermediate Chemistry*, Chapter 5; John Wiley: New Jersey, 2004.
- (a) Dowd, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2587. (b) Dowd, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1066. (c) Dowd, P. *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 242. (d) Berson, J. A. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 446. (e) Dowd, P.; Chang, W.; Paik, Y. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7416. (f) Dowd, P.; Chang, W.; Paik, Y. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5284. (g) Reynolds, J. H.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 763. (h) Nguyen, H. M. T.; Gopakumar, G.; Peeters, J.; Nguyen, M. T. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8411.

4. (a) Dowd, P.; Chang, W.; Partian, C.; Zhang, W. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13408. (b) Prasad, B. L. V.; Radhkrishnan, T. P. *Theochem* **1996**, *361*, 175. (c) Rodriguez, E.; Reguero, M.; Caballol, R. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6253. (d) Ikeda, T.; Ikeda, H.; Takahashi, Y.; Yamada, M.; Mizuno, K.; Tero-Kubota, S.; Yamauchi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2466.
5. Longuete-Hoggins, H. C. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 265.
6. (a) Lahti, P. M.; Rossis, A. R.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2273. (b) Lahti, P. M.; Ichimura, A. S.; Berson, J. A. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 958. (c) Greenberg, M. M.; Blackstock, S. C.; Stone, K. J.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3671.
7. (a) Matsuda, K.; Iwamura, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7412. (b) Matsuda, K.; Iwamura, H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* **1998**, 1023.
8. Filatoy, M.; Shaik, S. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 8885.
9. (a) 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. (b) Berson, J. A. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 238.
10. (a) Stone, K. J.; Greenberg, M. M.; Goodman, J. L.; Peters, K. S.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8088. (b) Zilm, K. W.; Merrill, R. A.; Greenberg, M. M.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1567. (c) Scaiano, J. C.; Wintgens, V.; Bedell, A.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4050. (d) Zilm, K. W.; Merrill, R. A.; Webb, G. G.; Greenberg, M. M.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1533. (e) Stone, K. J.; Greenberg, M. M.; Blackstock, S. C.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3659. (f) Scaiano, J. C.; Wintgens, V.; Haider, K.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8732. (g) 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. (h) Heath, R. B.; Bush, L. C.; Feng, X.-W.; Berson, J. A.; Scaiano, J. C.; Berinstain, A. B. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13355.
11. (a) Bush, L. C.; Maksimovic, L.; Feng, X. W.; Lu, Helen S. M.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1416. (b) Lu, Helen S. M.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1428. (c) Berson, J. A. *Theochem* **1998**, *424*, 11. (d) Bush, L. C.; Heath, R. B.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9830.
12. (a) Chung, W.-S.; Lin, W.-J.; Liu, W.-D.; Chen, L.-G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2537. (b) Liu, W.-D.; Chi, C.-C.; Pai, I.-F.; Wu, A.-T.; Chung, W.-S. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9267. (c) Chi, C.-C.; Pai, I.-F.; Chung, W.-S. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 10869. (d) 紀志欽，交通大學應用化學所，碩士論文，2001年。 (e) 白易芳，交通大學應用化學所，碩士論文，2002年。 (f) 張勇志，交通大學應用化學所，碩士論文，2000年。 (g) 吳安台，交通大學應用化學所，博士論文，2001年。 (h) 紀志欽，交通大學應用化學所，博士論文，2005年。
13. 陳俞臻，交通大學應用化學所，碩士論文，2002年。
14. (a) Riesz, P.; Rosenthal, I. *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 1474. (b) Rosenthal, I.; Mossoba, M. M.; Riesz, P. *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 1486. (c) Bartosz, G. *Clin. Chim. Acta* **2006**, *36*, 53.
15. (a) Wiersma, D. A.; Kommandeur, J. *Mole. Phys.* **1967**, *13*, 241. (b) Breslow, R.; Chang, H. W.; Hill, R.; Wasserman, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1112. (c) Wasserman, E. W.; Hutton, R. S. *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 27. (d) Kinoshi, S.; Hoshino, M.; Imamura, M. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *82*,

217. (e) Eaton, S. S.; More, K. M.; Sawant, B. M.; Eaton, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6560. (f) Parish, V. R. *NMR, NQR, EPR, and Mossbaure spectroscopy in inorganic chemistry*; Prentice Hall: New York, 1990. (g) Weil, J. A. *Electron Paramagnetic Resonance*; Wiley: New York, 1994.
16. (a) Turro, N. J.; Kleiman, M. H.; Karatekin, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4436. (b) Turro, N. J.; Kleiman, M. H.; Karatekin, E. *Angew. Chem.* **200**, *112*, 4608. (c) Chaney, E. E.; Forbes, M. D. E. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4464. (d) Woodward, J. R.; Foster, T. J.; Salaoru, A. T.; Vink, C. B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 4020. (e) Miura, T.; Murai, H. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 2526. (f) Ruthstein, S.; Raitsimring, A. M.; Bitton, R.; Frydman, V.; Godt, A.; Goldfarb, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 148.
17. (a) Turro, N. J. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 637. (b) Turro, N. J.; Lei, X.-G.; Li, W.; Liu, Z.; McDermott, A.; Ottaviani, M. F.; Abrams, L. J. *Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11649. (c) Chrétien, M. N. *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 1.
18. (a) Arimitsu, S.; Tsubomura, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1357. (b) Konishi, S.; Hoshino, M.; Imamura, M. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1701. (c) Muria, H.; Safarik, I.; Torres, M.; Strausz, O. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1025. (d) Hatton, W. G.; Hacker, N. P.; Kasai, P. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 227. (e) Duvernay, F.; Chiavassa, T.; Borget, F.; Aycard, J.-P. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6008.
19. (a) Caspar, J. V.; Khudyakov, I. V.; Turro, N. J.; Weed, G. C. *Macromolecules* **1995**, *28*, 636. (b) Gu, W.; Weiss, R. G. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6913. (c) Xu, J.; Weiss, R. G. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3077. (d) Hong, K. H.; Sun, G. *J. Poly. Sci. Part B Poly. Phys.* **2008**, *46*, 2423.

20. Coms, F. D.; Dougherty, D. A. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3753.
21. (a) Adam, W.; Grabowski, S.; Wilson, M.; Hannemann, K.; Wirz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7513. (b) Adam, W.; Grabowski, S.; Platsch, H.; Hannemann, K.; Wirz, J.; Wilson, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 751.
22. 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.
23. (a) Kawano, M.; Sano, T.; Abe, J.; Ohashi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8106. (b) Abe, J.; Sano, T.; Kawano, M.; Ohashi, Y.; Matsushita, M. M.; Iyoda, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 580. (c) Kikuchi, A.; Iyoda, T.; Abe, J. *Chem. Commun.* **2002**, 1484. (d) Kikuchi, A.; Iwahori, F.; Abe, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6526. (e) Kishimoto, Y.; Abe, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4227.
24. Murata, H.; Lahti, P. M.; Aboaku, S. *Chem. Commun.* **2008**, 3441.
25. (a) van Leusen, A. M.; Wildeman, J.; Oldenziel, O. H. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1153. (b) Oldenziel, O. H.; van Leusen, D.; van Leusen, A. M. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3114. (c) van Leusen, D.; van Echten, E.; van Leusen, A. M. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2445. (d) Dijkstra, H. P.; ten Have, R.; van Leusen, A. M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5332.
26. (a) 林文珠，交通大學應用化學所，碩士論文，1994 年。 (b) 劉文達，交通大學應用化學所，碩士論文，1996 年。
27. Sisko, J.; Mellinger, M.; Sheldrake, P. W.; Baine, N. H. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8113.
28. (a) Klapars, A.; Antilla, J. C.; Huang, X.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7727. (b) Yu, S.; Sanez, J.; Srirangam, J. K. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1699. (c) Antilla, J. C.; Klapars, A.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.*

- 2002, 124, 11684. (d) Antilla, J. C.; Baskin, J. M.; Barder, T. E.; Buchwald, S. L. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5578.
29. (a) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457. (b) Haddach, M.; McCarthy, J. R. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 3109. (c) Chowdhury, S.; Georghiou, P. E. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7599.
30. (a) Riesz, P.; Rosenthal, I. *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 1474. (b) Rosenthal, I.; Mossoba, M. M.; Riesz, P. *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 1486. (c) Bartosz, G. *Clin. Chim. Acta* **2006**, 36, 53.
31. (a) Lau, C. L.; Tardif, S.; Dufresen, C.; Scheigetz, J. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 491. (b) Ketcha, D. M.; Carpenter, K. P.; Atkinson, S. T.; Rajagopalan, H. R. *Synth. Commun.* **1990**, 20, 1647.
32. Tsue, H.; Ishibashi, K.; Takahashi, H.; Tamura, R. *Org. Lett.* **2005**, 7, 2165.
33. (a) Kranenburg, M.; van der Burgt, Yuri E. M.; Kamer, Paul C. J.; van Leeuwen, Piet W. N. M.; Goubitz, K. Fraanje, J. *Organometallics* **1995**, 14, 3081. (b) Bengü, S.; Dalibor, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5274.
34. Minato, M.; Lahti, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2187.
35. Quast, H.; Nüdling, W.; Klemm, G.; Kirschfeld, A.; Neuhaus, P.; Sander, W.; Hrovat, D. A.; Borden, W. T. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4956.
36. (a) Migirdicyan, E.; Baudet, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 7400. (b) Haider, K.; Platz, M. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2318. (c) Haider, K. W.; Migirdicyan, E.; Platz, M. S.; Soundararajin, N.; Despres, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 733.
37. (a) Robbins, W. K.; Eastman, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6076. (b) Grissom, C. B. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 3. (c) Xu, J.; Weiss, R. G. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 1243. (d) Hamasaki, A.; Yago, T.; Wakasa, M. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 14185.

38. (a) 與清華大學化學所游靜惠教授共同合作，由張怡雅博士進行。 (b) 與清華大學化學所李遠鵬教授共同合作，由陳慧芬博士進行。 (c) 與台灣大學化學所王瑜教授及同步輻射研究中心李之釗助研究員共同合作。
39. (a) Remy, D. E.; Bissett, F. H. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4469. (b) Babichev, F. S.; Kovtunenکو, V. K.; Tyltin, A. K. *Russ. Chem. Rev.* **1981**, *50*, 1087. (c) Kovtunenکو, V. A.; Voitenko, Z. V. *Russ. Chem. Rev.* **1994**, *63*, 997. (d) Gabbutt, C. D.; Hepworth, J. D.; Heron, B. M.; Pugh, S. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2002**, 2799.
40. (a) Sha, C.-K. *Advances in Nitrogen Heterocycles, Vol 2: Synthesis and Cycloaddition Reactions of Iso-condensed Heteroaromatic Pyrroles*; JAI Press Inc, 1996. (b) Sha, C.-K.; Tsou, C.-P.; Tasi-C.-Y.; Liu, J.-M.; Lee, R.-S.; Li, Y.-C.; Tasi, F.-Y.; Way, S.-J.; Young, J.-J.; Chuan, K.-S.; Yeh, R.H. *J. Chin. Chem. Soc.* **1992**, *39*, 635. (c) 李瑜章，清華大學化學所，碩士論文，**1987** 年。
41. (a) Gallego-Gómez, F.; Quintana, J. A.; Villalvilla, J. M.; Díaz-García, M. A.; Gomis, L. M.; Fernández-Lázaro, F.; Sastre-Santos, A. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2714. (b) Mi, B.-X.; Wang, P.-F.; Liu, M.-W.; Kwong, H.-L.; Wong, N.-B.; Lee, C.-S.; Lee, S. T. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3148. (c) Chen, Z.; Müller, P.; Swager, T. M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 273. (d) Faridbod, F.; Ganjali, M. R.; Dinarvand, R.; Norouzi, P. *Sensors* **2008**, *8*, 2331. (e) Manna, S.; Colliandre, L.; Labesse, G.; Ploux, O. *Biochimie* **2009**, *91*, 826.

42. (a) 鄒秋鵬，清華大學化學所，碩士論文，**1986** 年. (b) 鄒秋鵬，清華大學化學所，博士論文，**1990** 年. (c) Sha, C.-K.; Tsou, C.-P.; Li, Y.-C.; Lee, R.-S.; Tsai, F.-Y.; Yeh, R.-H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1081. (d) Sha, C.-K.; Tsou, C. P. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2446. (e) Sha, C.-K.; Tsou, C. P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1994**, 3065. (f) Sha, C.-K.; Hsu, H.-Y.; Cheng, S.-Y.; Kuo, Y.-L. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1477, and references therein.
43. Bräse, S.; Friedrich, A.; Gartner, M.; Schröder, T. *Heterocycl. Chem.* **2008**, *12*, 45.
44. (a) Singh, G. S.; D'hooghe, M.; Kimpe, N.D. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2080. (b) Kim, S.; Lee, Y. M.; Lee, J.; Lee, T.; Fu, Y.; Song, Y.; Cho, T.; Kim, D. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4886. (c) Naira, V.; Suja, T. D. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 12247.
45. (a) Feldman, K. S.; Iyer, M. R.; López, C. S.; Faza, O. N. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5090. (b) Feldman, K. S.; Iyer, M. R.; Hester, D. K. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3113. (c) Feldman, K. S.; Iyer, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4590.
46. (a) Little, R. D. *Chem. Rev.* **1988**, *86*, 875. (b) Little, R. D. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 93. (c) Allan, A. K.; Carroll, G. L.; Little, R. D. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *1*. (d) Risi, F.; Pizzala, L.; Carles, M.; Verlaque, P.; Aycard, J.-P. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 666. (e) Gilchrist, T.; rees, C.W.; Thomas, C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1975**, 12.
47. Dib, H. H.; Al-Awadi, N. A.; Ibrahim, Y. A.; El-Dusouqui, Osman M. E. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 9455.
48. Hui, Q.-A. B.; Chiba, S. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 729.

49. (a) Liu, J.-M.; Young, J.-J.; Li, Y. J.; Sha, C.-K. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1120. (b) Sha, C.-K.; Quyang, S.-L.; Hsieh, D.-Y.; Hseu, T.-H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 492. (c) Sha, C.-K.; Quyang, S.-L.; Hsieh, D.-Y.; Chang, R.-C.; Chang, S.-C. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1490. (d) Kotha, S.; Sreenivasachary, N. *J. Indian Inst. Sci.* **2001**, *81*, 277.
50. Sun, Q.-R.; Chen, Z.-X.; Li, S.; Wu, Y.-M.; Tian, W.-S. *Chin. J. Chem.* **2008**, *26*, 1887.
51. Smith, P. A. S.; Chou, S.-S. P. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3970.
52. Wladkowski, B. D.; Smith, R. H.; Michejda, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7893.
53. Shea, K. J.; Kim, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4846.
54. Deroose, F. D.; De Clercq, P. J. *J. Org. Chem.* **1996**, *60*, 321.
55. Molander, G. A.; Bibeau, C. T. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5385.
56. Huang, X.; Shen, R.; Zhang, T. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1534.
57. Scheiner, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 988.
58. (a) Schultz, A. G.; Sha, C.-K. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2040. (b) Schultz, A. G.; Dittami, J. P.; Myong, S. O.; Sha, C.-K. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3273.
59. Ciufolini, M. A.; Chen, M.; Lovett, D. P.; Deaton, M. V. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4355.
60. Tukada, H. *Chem. Commun.* **2000**, 63.
61. (a) Edwards, O. E.; Elder, J. W.; Lesage, M.; Rtallack, R. W. *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 1019. (b) Perrocheau, J.; Carrié, R.; Fleury, J.-P. *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 2458.
62. 楊震中，清華大學化學所，碩士論文，**1983** 年。

63. (a) Li, X.; Jain, N.; Russell, R. K.; Ma, R.; Branum, S.; Xu, J.; Sui, Z. *Org. Proce. Res. Develop.* **2006**, *10*, 354. (b) Wen, J.-F.; Hong, W.; Yuan, K.; Mak, T. C. W.; Wong, H. N. C. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8918.
64. (a) Has, H. B.; Bender, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1767. (b) Lieberman, S. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *77*, 1114. (c) Mohanakrishnan, A. K.; Balamurugan, R.; Ramesh, N. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8189.
65. (a) Romming, C.; Kosaker, P. *Acta Chem. Scand.* B32 **1978**, 679. (b) Kolsaker, P.; Ellingsen, P. O.; WØien, G. *Acta Chem. Scand.* B32 **1978**, 683.
66. Bonnrrtt, R.; Brown, R. F. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 393.
67. Chen, Z.-Y.; Wu, M.-J. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 475.
68. (a) Pedersen, C. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1021. (b) Cram. D. *J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1009. (c) Lehn. J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 90. (d) Lehn. J.-M. *Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules: Supramolecules, Molecular Devices*, Nobel Lecture, **1987**. (e) Chiang, P.-C.; Chung, W.-S. *Chemistry* **2003**, *61*, 551.
69. Gutsche, C. D. *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 161.
70. (a) Baeyer, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1872**, 280. (b) Baekeland, L. H. *Int.Eng. Chem.* **1913**, *77*, 264. (c) Zinke, A.; Ziegler, E. *Ber.* **1944**. *77*, 264. (d) Cornforth, J. W.; D'Arcy Hart, P.; Nicholles, G. A.; Rees, R. J. W.; Stock, J. A. *Br. J. Pharmacol.* **1955**, *10*, 73.
71. (a) Gutsche, C. D. *Calixarenes*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1992. (b) Mandolini, L.; Ungaro, R. *Calixarenes in Action*, Imperial College Press: London, 2000.
72. (a) Böhmer, V. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 713. (b) Araki, K.; Shinkai, S.; Matsuda, T. *Chem. Lett.* **1989**, 581. (c) Shinkai, S.; Araki, K.;

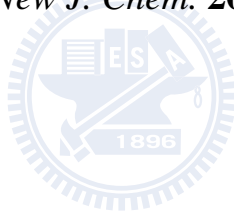
- Matsuda, T.; Manabe, O. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 3856.
73. de Namor, A. F. D.; Cleverley, R. M.; Zepata-Ormachea, M. L. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2495.
74. Bunzli, J. C. G.; Ihringer F. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 246, 195.
75. (a) Gutsche, C. D.; Dhawan, B.; Levine, J. A.; No, K. H.; Baure, L. J. *Tetrahedron* **1983**, 39, 409. (b) Boocchi, V.; Foina, D.; Pochini, A.; Ungaro, R. *Tetrahedron* **1982**, 38, 373.
76. (a) Shinkai, S.; Arkai, K.; Iwamoto, K. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4955. (b) Shinkai, S.; Moriyama, A.; Kito, K.; sasaki, Y. *J. Org. Chem.* **2002**, 68, 2187.
77. (a) Fabbrizzi, L.; Poggi, A. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 197. (b) Martínez-Máñez, R.; Sancenón, F. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4419. (c) Valeur, B.; Leray, I. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 205, 3.
78. (a) Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH: Weinheim, 2001. (b) Valeur, B.; Leray, I. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 205, 3. (c) Kim, J. S.; Quang, D. T. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3780.
79. (a) Li, G.-K.; Xu, Z.-X.; Chen, C.-F.; Huang, Z.-T. *Chem. Commun.* **2008**, 1774. (b) Bu, J.-H.; Zheng, Q.-Y.; Chen, C.-F.; Huang, Z.-T. *Org. Lett.* **2004**, 6, 3301.
80. (a) Chang, K.-C.; Su, I.-H.; Senthilvelan, A.; Chung, W.-S. *Org. Lett.* **2007**, 9, 3363. (b) Kim, J. S.; Shon, O. J.; Rim, J. A.; Kim, S. K.; Yoon, J. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 2348. (c) Kim, J. S.; Noh, K. H.; Lee, S. H.; Kim, S. K.; Kim, S. K.; Yoon, J. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 597.
81. (a) Kim, S. K.; Bok, J. H.; Bartsch, R. A.; Lee, J. Y.; Kim, J. S. *Org. Lett.* **2005**, 7, 4839. (b) Kim, H. J.; Kim, S. H.; Kim, J. H.; Anh, L. N.; Lee, J. H.; Lee, C.-H.; Kim, J. S. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 2782.

82. (a) Othman, A. B.; Lee, J. W.; Wu, J.-S.; Kim, J. S.; Abidi, R.; Thuéry, P.; Strub, J. M.; Dorsselaer, A. V.; Vicens, J. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7634. (b) Lee, M. H.; Quang, D. T.; Jung, H. S.; Yoon, J.; Lee, C.-H.; Kim, J. S. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4242.
83. (a) Roberts, R. M.; Baylis, E. K.; Fonken, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3454. (b) Tashiro, M.; Fukata, G. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1208.
84. (a) Hung, H.-C.; Cheng, C.-W.; Ho, I.-T.; Chung, W. S. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 302. (b) Schazmann, B.; Alhashimy, N.; Diamond, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8607.
85. (a) Shimizu, H.; Ieamono, K.; Fujimoto, K.; Shinkai, S. *Chem. Lett.* **1991**, 2147. (b) Kim, N. Y.; Chang, S.-K. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2362. (c) Kim, J. Y.; Kim, G.; Kim, C. R.; Lee, S. H.; Lee, J. H.; Kim, J. S. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1933. (d) Cho, E. J.; Jeong, Y.; Lee, S. J.; Seo, J.; Kim, H. J.; Kim, E.; Lee, S. S.; Kang, J. K.; Kim, J. S.; Jung, J. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 2519. (e) Kao, T.-L.; Wang, C.-C.; Pan, Y.-T.; Shiao, Y.-J.; Yen, J.-Y.; Shu, C.-M.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Chung, W.-S. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2912. (f) Ho, I.-T.; Lee, G.-H.; Chung, W.-S. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2434. (g) Kim, T. H.; Kim, S. H.; Tana, L. V.; Seo, Y. J.; Park, S. Y.; Kim, H.; Kim, J. S. *Talanta* **2007**, *71*, 1294. (h) Tan, L. V.; Quang, D. T.; Lee, M. H.; Kim, T. H.; Kim, H.; Kim, J. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 791. (i) Dong, T.; Kim, T. H.; Kim, H. J.; Lee, M. H.; Lee, S. Y.; Mahajan, R. K.; Kim, H.; Kim, J. S. *J. Electroanal. Chem.* **2009**, *628*, 119. (j) Chang, K.-C.; Su, I.-H.; Lee, G.-H.; Chung, W.-S. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7274. (k) 蘇盈豪, 交通大學應用化學所, 碩士論文, 2007 年. (l) Chen, Q.-Y.; Chen, C.-F. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 143.

86. Bordwell, F. G. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456.
87. (a) Koyama, M.; Ohtani, N.; Kai, F.; Moriguchi, I.; Inouye, S. *J. Med. Chem.* **1987**, *30*, 552. (b) Alabaster, C. T.; Bell, A. S.; Campbell, S. F.; Ellis, P.; Henderson, C. G.; Morris, D. S.; Roberts, D. A.; Ruddock, K. S.; Samuels, G. M. R.; Stefaniak, M. H. *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 575. (c) Herron, D. K.; Goodson, T.; Bollinger, N. G.; Swanson-Bean, D.; Wright, I. G.; Staten, G. S.; Thompson, A. R.; Froelich, L. L.; Jackson, W. T. *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 1818. (d) Sofia, M. J.; Nelson, K.; Herron, D. K.; Goodson, T.; Froelich, L. L.; Spaethe, S. M.; Marder, P.; Roman, C. R.; Fleisch, J. H. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1995**, *5*, 1995. (e) Bauer, M.; Harris, R. K.; Rao, R. C.; Apperley, D. C.; Roger, C.A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 475. (f) Herr, R. J. *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, *10*, 3379. (g) Desforges, G.; Bombrun, A.; Quattropiani, A. *J. Comb. Chem.* **2008**, *10*, 671.
88. (a) Russell, R.; Murray, W. V. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5023. (b) Moltzen, E. K.; Klaus, H. P.; Bøgesø, K. P.; Meier, E.; Frederiksen, K.; Sánchez, C.; Lembøl, H. L. *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 4085. (c) O'Brien, P. M.; Sliskovic, D. R.; Picard, J. A.; Lee, H.-T.; Purchase II, C. F.; Roth, B. D.; White, A. D.; Anderson, M.; Mueller, S. B.; Bocan, T.; Bousley, R.; Hamelshle, K. L.; Homan, R.; Lee, P.; Krause, B. R.; Reindel, J. F.; Stanfield, R. L.; Turluck, D. *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 2354. (d) Herbst, R. M.; Wilson, K. R. *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1142. (e) McManus, J. M.; Herbst, R. M. *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 1462. (f) Bräse, S.; Friedrich, A.; Gartner, M.; Schröder, T. *Heterocycl. Chem.* **2008**, *12*, 45.
89. Lukyanov, S. M.; Bliznets, I. V.; Shorshnev, S. V.; Aleksandrov, G. G.; Stepanov, A. E.; Vasil'ev, A. A. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 1849.
90. (a) Duncia, J. V.; Pierce, M. E.; Santella III, J. B. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*,

2395. (b) Wittenberger, S. J. ; Donner, B. G. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4139.
- (c) Ek, F.; Manner, S.; Wistrand, L.-G.; Frejd, T. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1346.
91. (a) Demko, Z. P.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2110. (b) Demko, Z. P.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2113.
92. Himo, F.; Demko, Z. P.; Noodleman, L.; Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9983.
93. (a) Xiong, R.-G.; Xue, X.; Zhao, H. ; You, X.-Z.; Abrahams, B. F.; Xue, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3800. (b) Liu, P.-P. ; Cheng, A.-L. ; Yue, Q. ; Liu, N. ; Sun, W.-W.; Gao, E.-Q. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8* , 1668. (c) Zhao, H.; Qu, Z.-R.; Ye, H.-Y.; Xiong, R.-G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 84.
94. (a) Tominey, A. F.; Docherty, P. H.; Rosair, G. M.; Quenardelle, R.; Kraft, A. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1279. (b) Tominey, A.; Andrew, D.; Oliphant, L.; Rosair, G. M.; Dupre, J.; Kraft, A. *Chem. Commun.* **2006**, 2492. (c) Peters, L.; Froehlich, R.; Boyd, A. S. F.; Kraft, A. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3291.
95. (a) McKie, A. H.; Friedland, S. ; Hof, F. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4653. (b) Mahnke, D. J.; McDonald, R.; Hof, F. *Chem. Commun.* **2007**, 3738.
96. (a) Dondoni, A.; Marra, A. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6339. (b) Marra, A.; Moni, L.; Pazzi, D.; Corallini, A.; Bridi, D.; Dondoni, A. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1396.
97. Boyko, V.; Rodik, R.; Danylyuk, O.; Tsymbal, L.; Lampeka, Y.; Suwinska, K.; Lipkowski, J.; Kalchenko, V. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 12282.
98. (a) Wang, Y.; Rivera Vera, C. I.; Lin, Q. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4155. (b) Padwa, A.; Nahm, S.; Sato, E. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1664.
99. Amantini, D.; Beleggia, R.; Fringuelli, F.; Pizzo, F.; Vaccaro, L. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2896.

100. Halouani, H.; Dumazet-Bonnamour, I.; Perrin, M.; Lamartine, R. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6521.
101. (a) Job, P. *Ann. Chim. Appl.* **1928**, *9*, 113. (b) Connors, K. A. *Binding Constants*; Wiley: New York, 1987.
102. Benesi, H. A.; Hildebrand, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2703.
103. (a) Sverker Högberg, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6046. (b) Fransen, J. R.; Dutton, P. J. *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 2217.
104. J.-H. Liao, C.-T. Chen, J.-M. Fang, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 561.
105. Chen, Y.-J.; Chung, W.-S. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 4770.
106. Lee, K. H.; Lee, H.-Y.; Lee, D. H.; Hong, J.-I. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *41*, 5447.
107. Chen, C.-F.; Chen, Q.-Y. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 143.





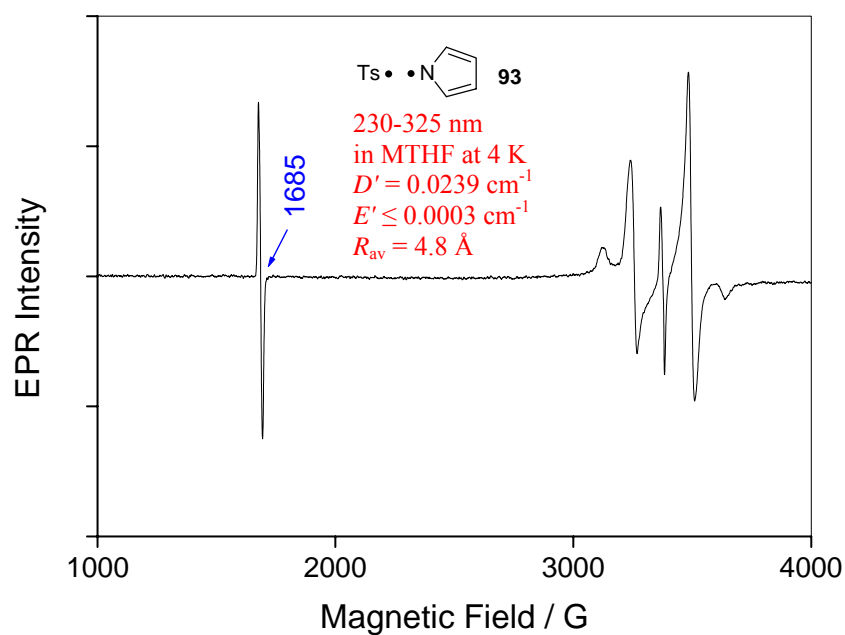


Figure S-1. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **93** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **37** in MTHF at 4 K for 5 min.

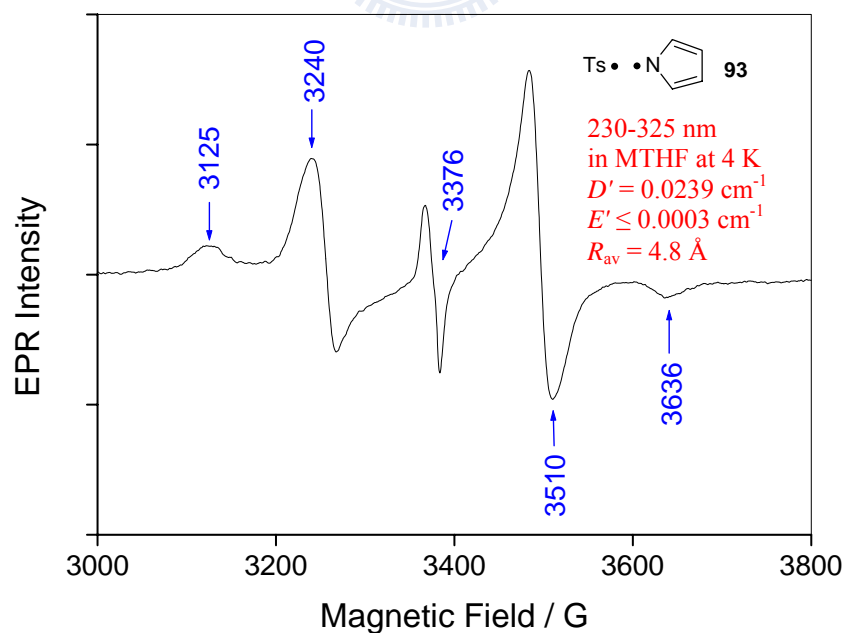


Figure S-2. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **93** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **37** in MTHF at 4 K for 5 min.

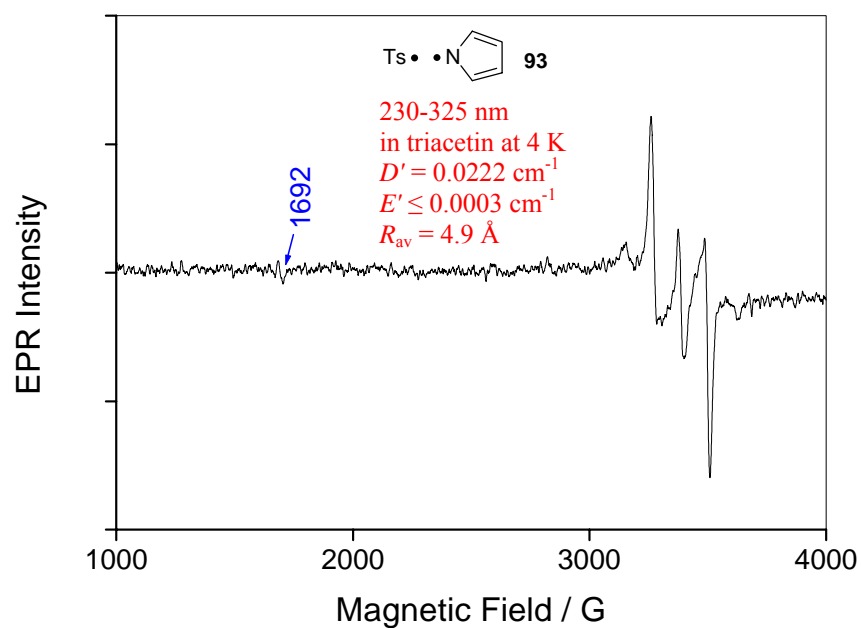


Figure S-3. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **93** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **37** in triacetin at 4 K for 5 min.

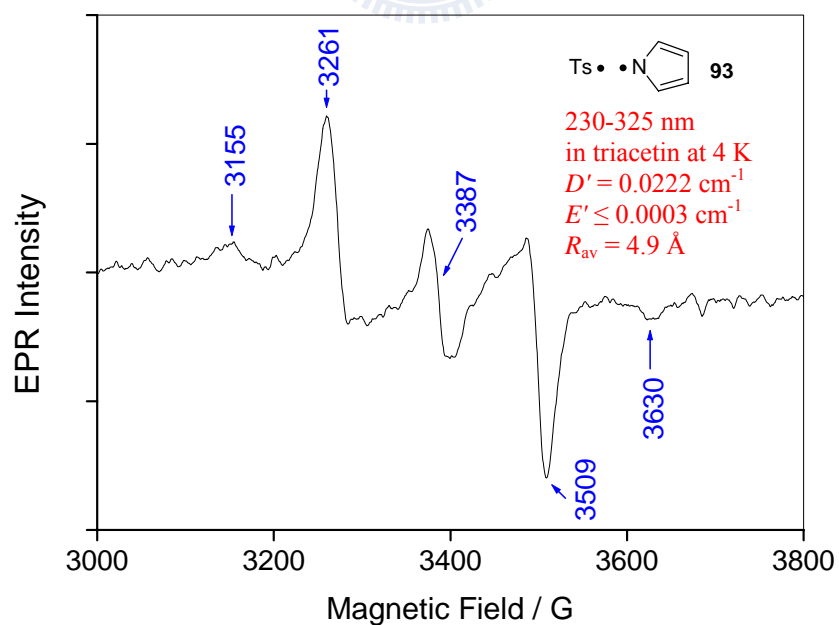


Figure S-4. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **93** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **37** in triacetin at 4 K for 5 min.

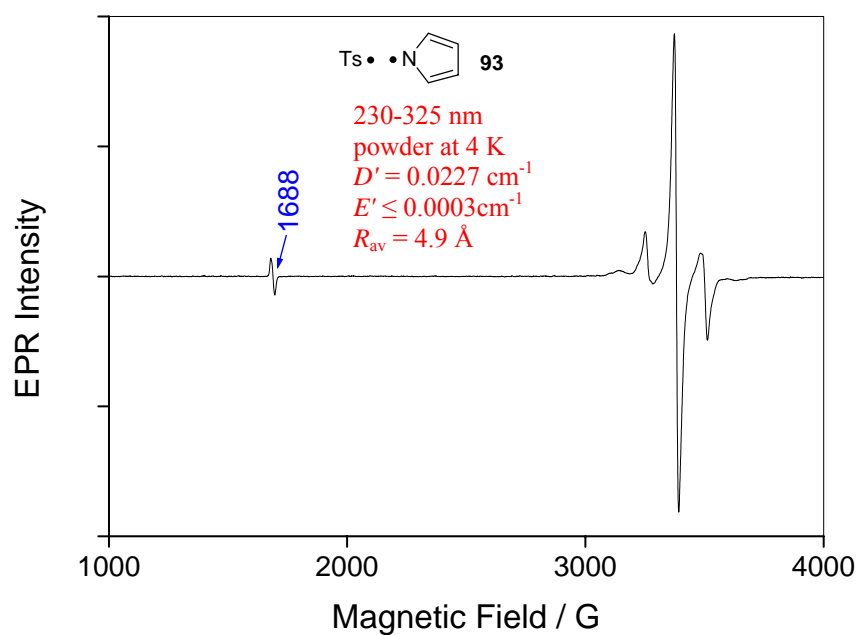


Figure S-5. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **93** was obtained by the photolysis of the powder of **37** at 4 K for 10 min.

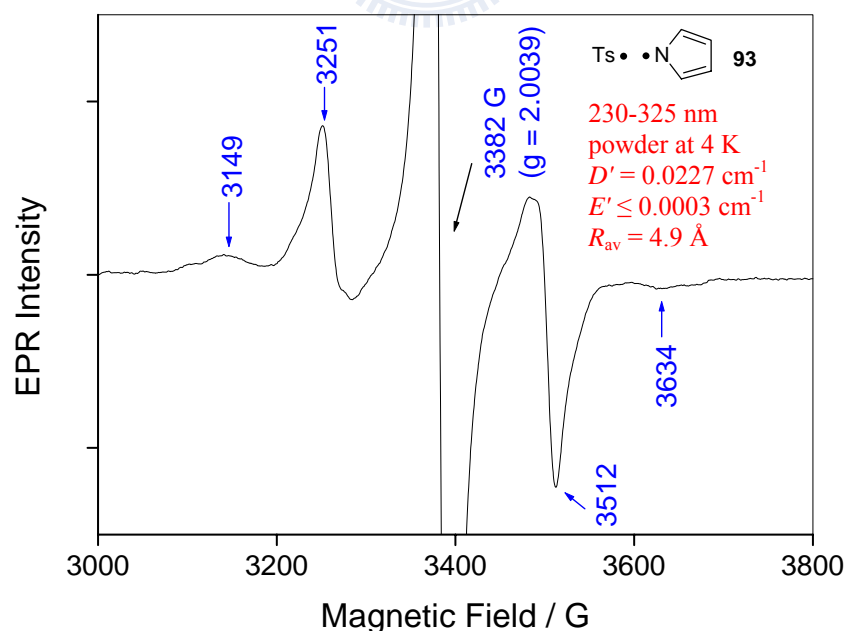


Figure S-6. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **93** was obtained by the photolysis of the powder of **37** at 4 K for 10 min.

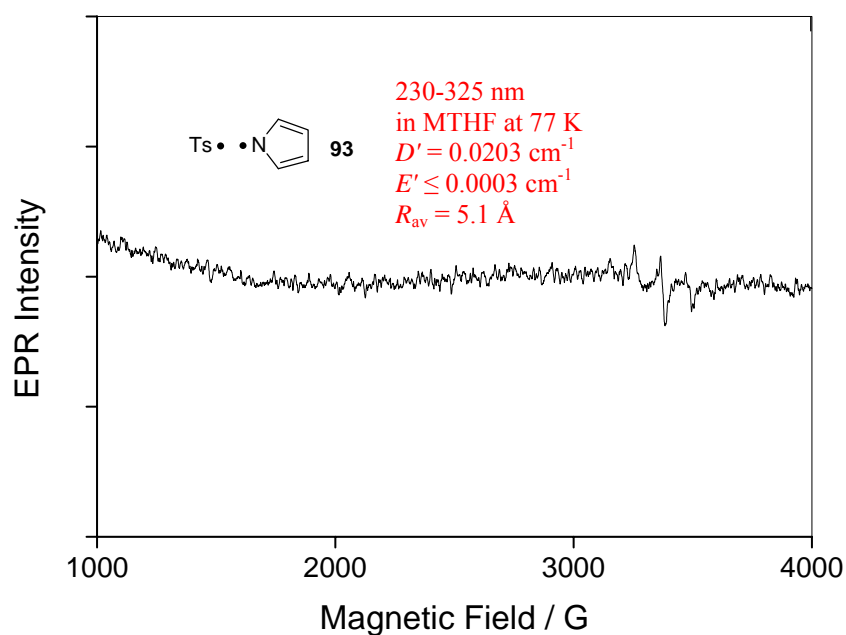


Figure S-7. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **93** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **37** in MTHF at 77 K for 5 min.

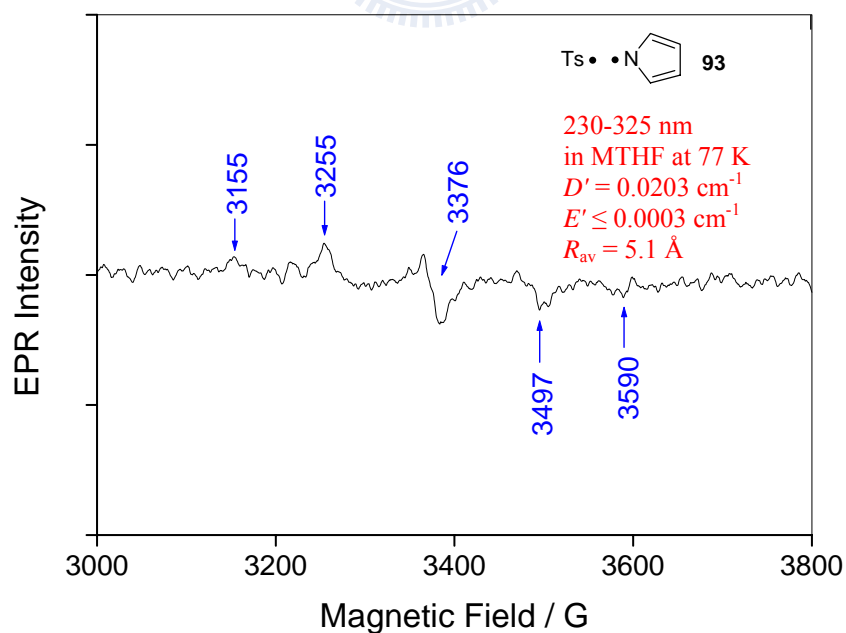


Figure S-8. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **93** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **37** in MTHF at 77 K for 5 min.

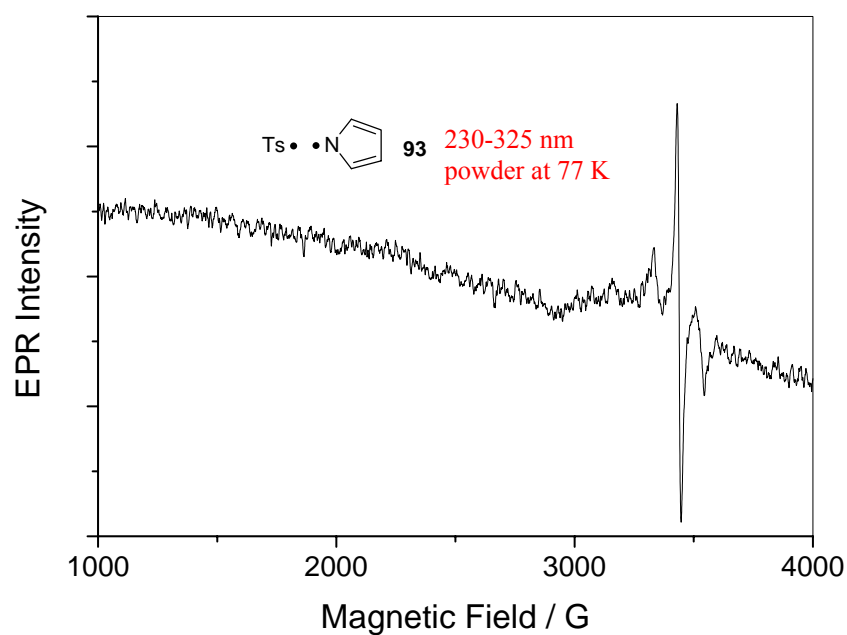


Figure S-9. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **93** was obtained by the photolysis of the powder of **37** at 77 K for 10 min.

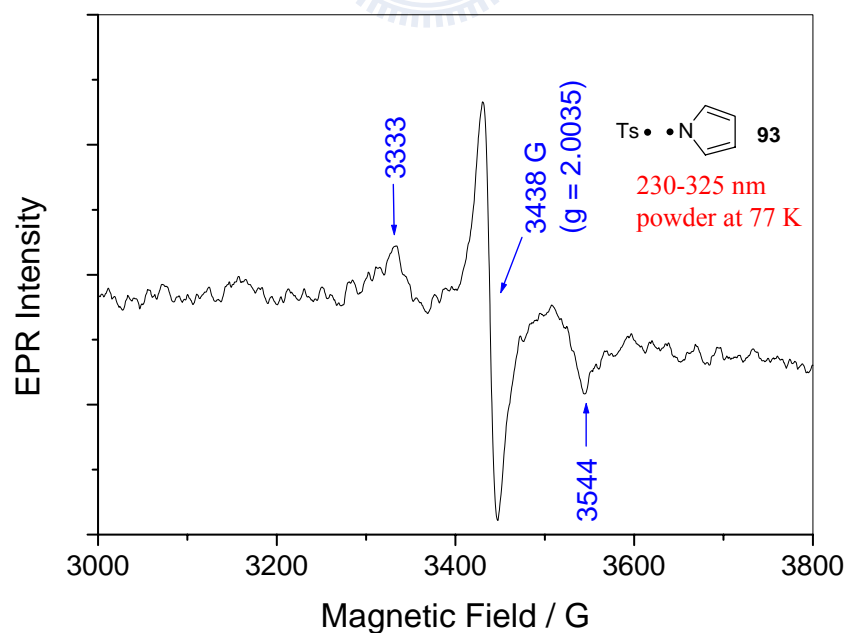


Figure S-10. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **93** was obtained by the photolysis of the powder of **37** at 77 K for 10 min.

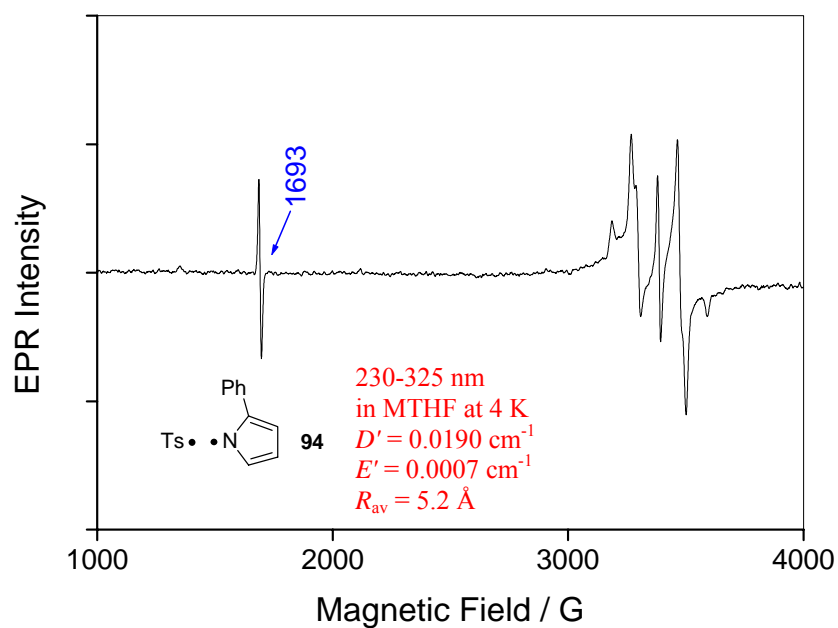


Figure S-11. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **94** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **72** in MTHF at 4 K for 5 min.

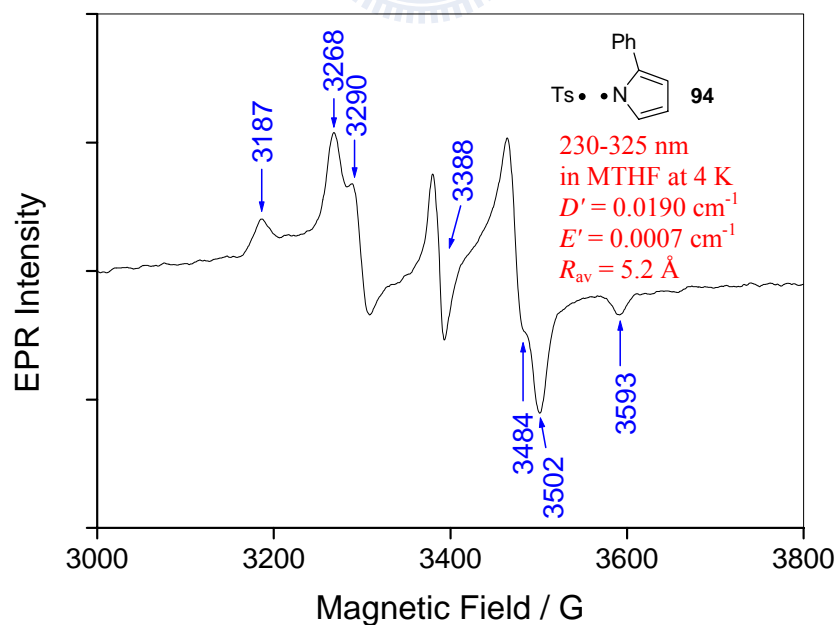


Figure S-12. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **94** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **72** in MTHF at 4 K for 5 min.

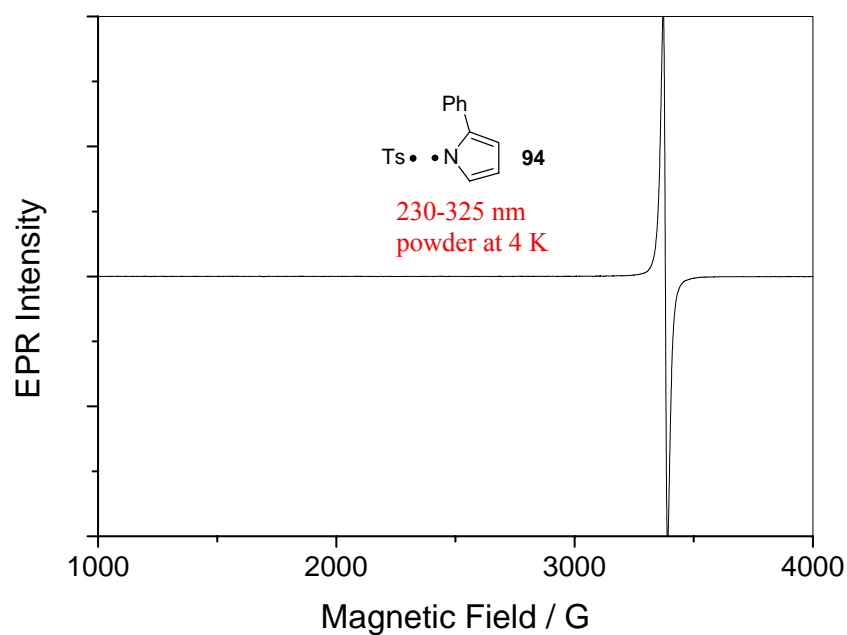


Figure S-13. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **94** was obtained by the photolysis of the powder of **72** at 4 K for 10 min.

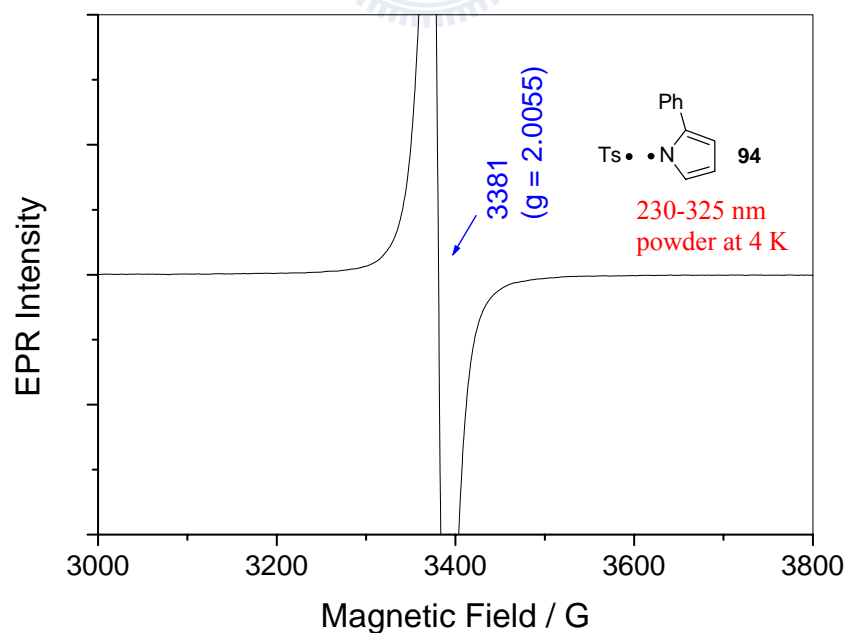


Figure S-14. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **94** was obtained by the photolysis of the powder of **72** at 4 K for 10 min.

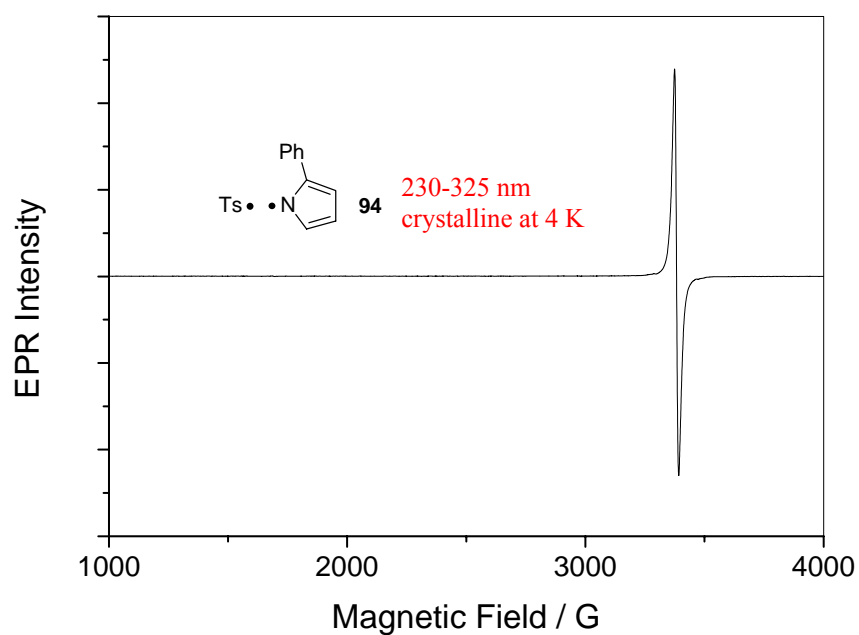


Figure S-15. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **94** was obtained by the photolysis of the crystalline of **72** at 4 K for 10 min.

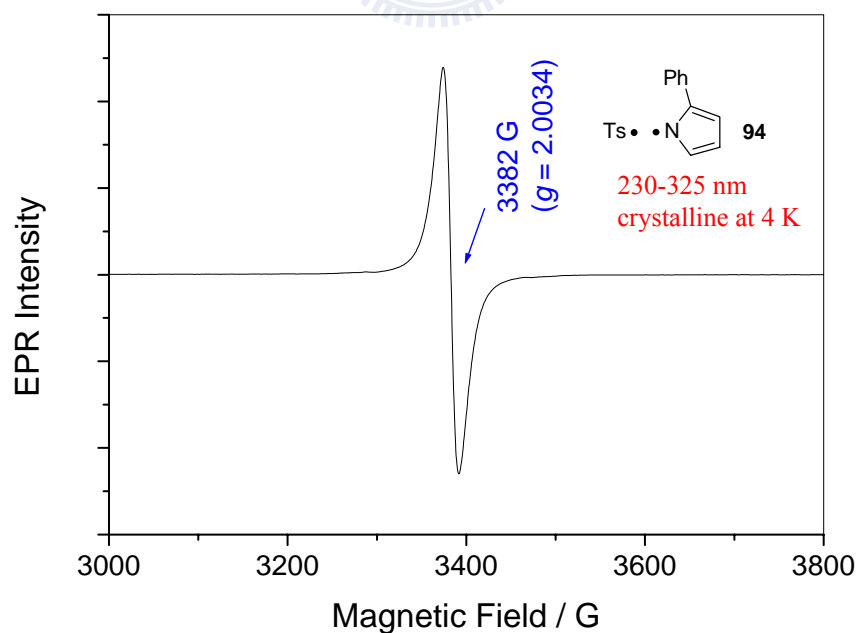


Figure S-16. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **94** was obtained by the photolysis of the crystalline of **72** at 4 K for 10 min.

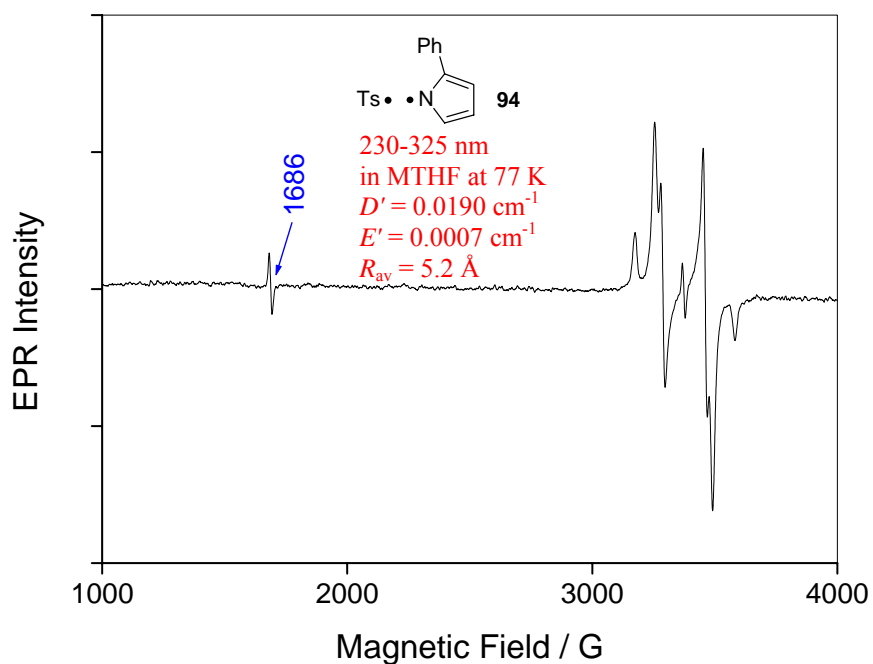


Figure S-17. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **94** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **72** in MTHF at 77 K for 5 min.

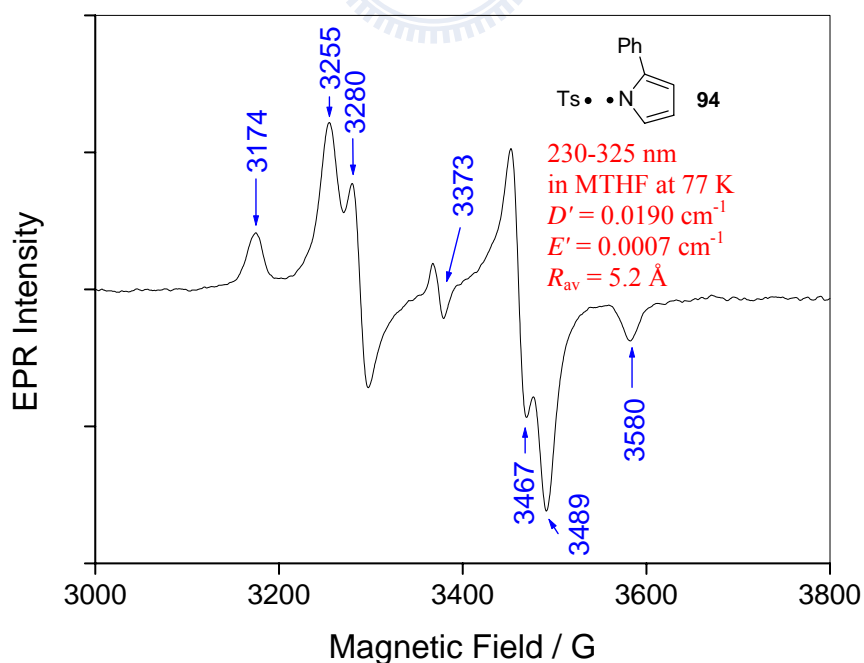


Figure S-18. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **94** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **72** in MTHF at 77 K for 5 min.

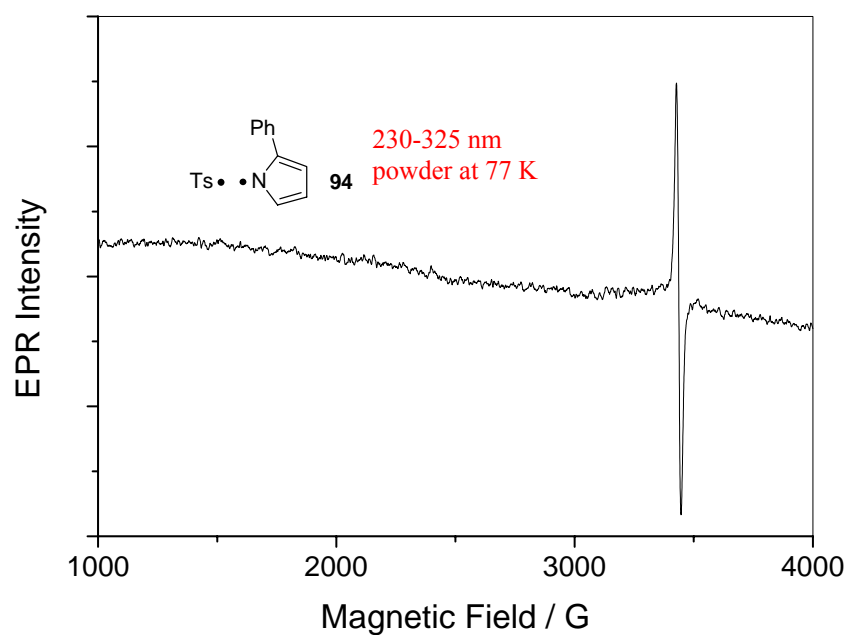


Figure S-19. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **94** was obtained by the photolysis of the powder of **72** at 77 K for 10 min.

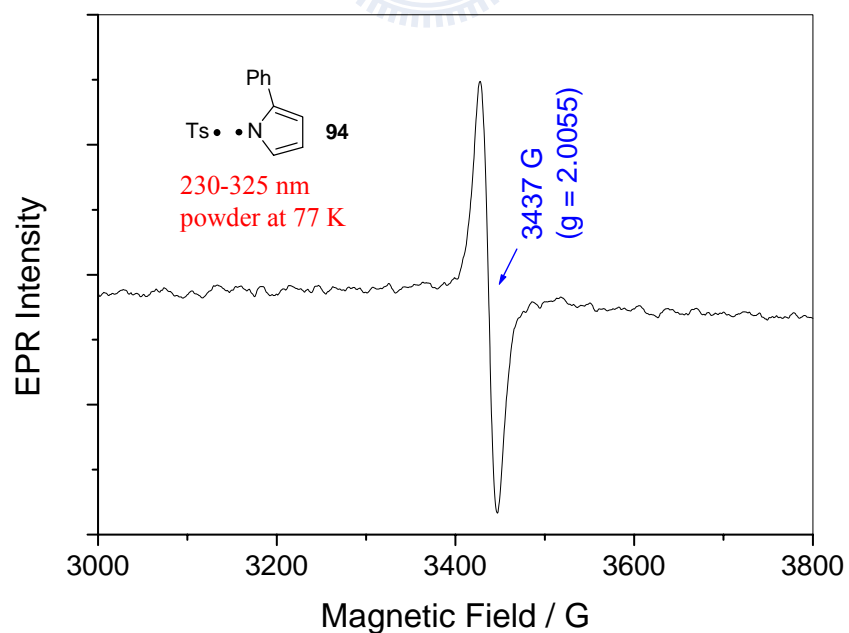


Figure S-20. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **94** was obtained by the photolysis of the powder of **72** at 77 K for 10 min.

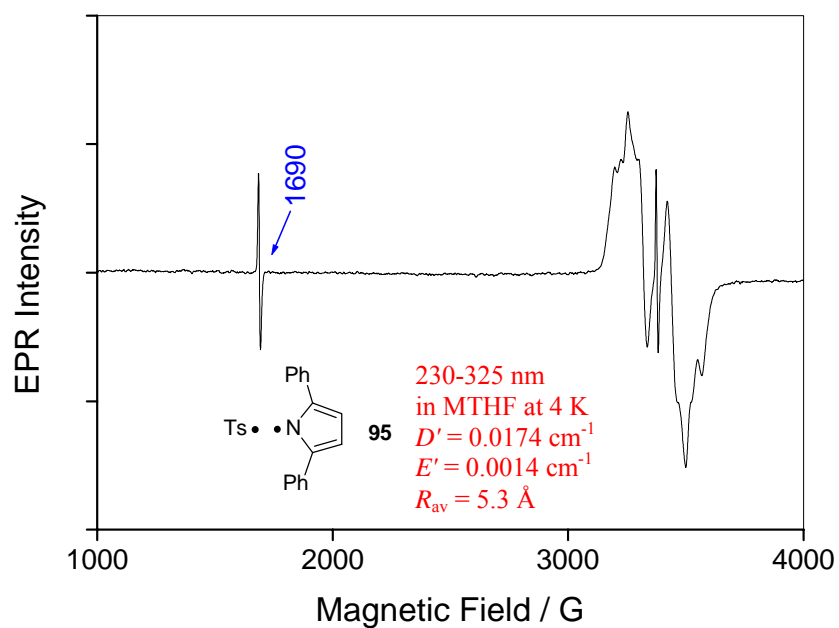


Figure S-21. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **95** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **73** in MTHF at 4 K for 5 min.

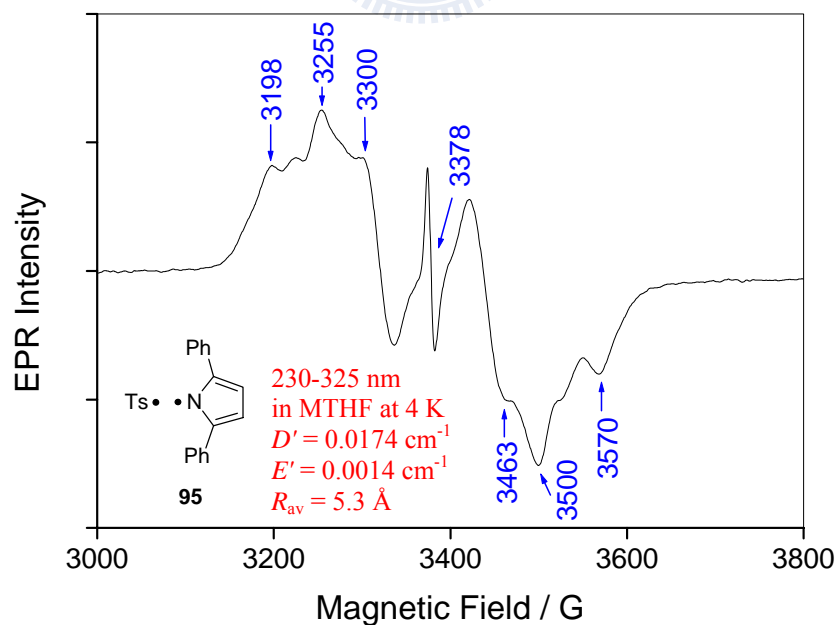


Figure S-22. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **95** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **73** in MTHF at 4 K for 5 min.

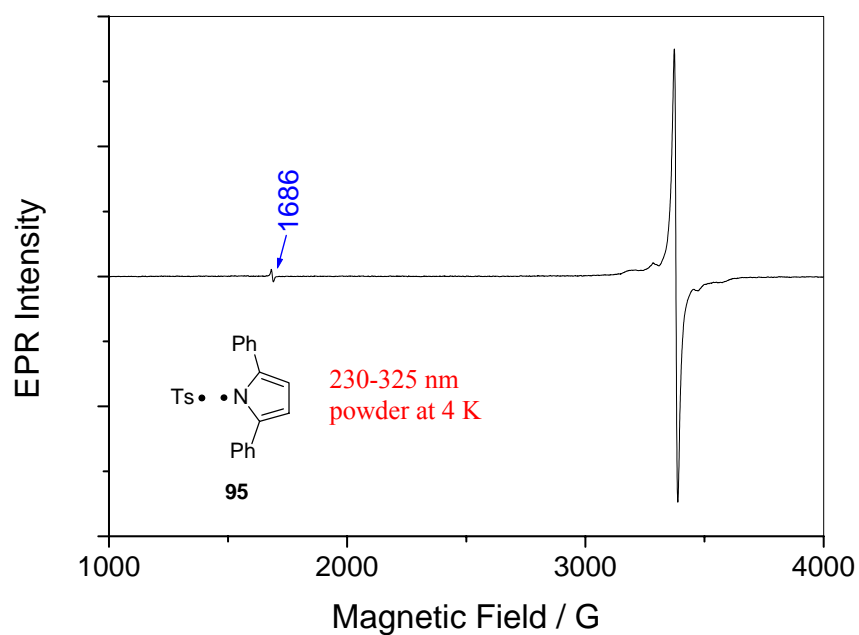


Figure S-23. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **95** was obtained by the photolysis of the powder of **73** at 4 K for 10 min.

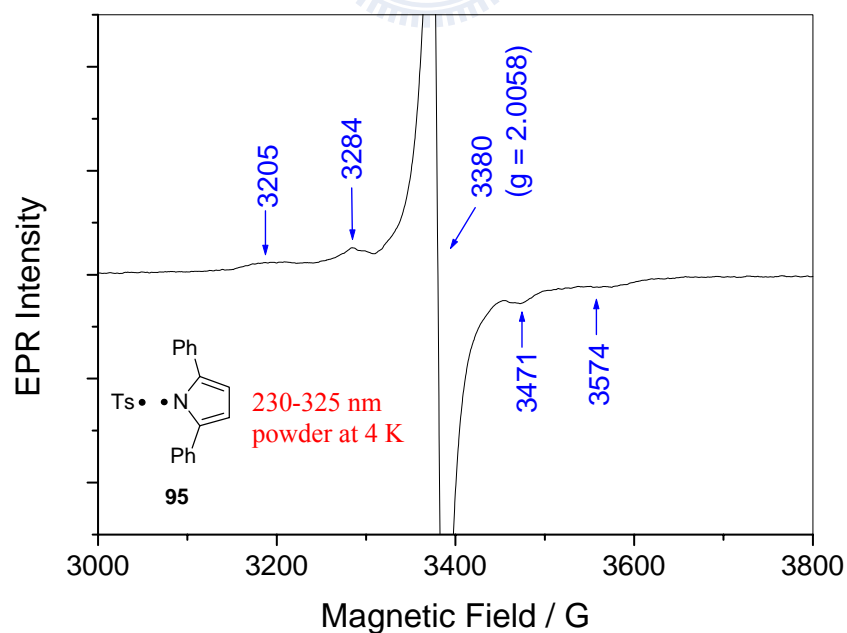


Figure S-24. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **95** was obtained by the photolysis of the powder of **73** at 4 K for 10 min.

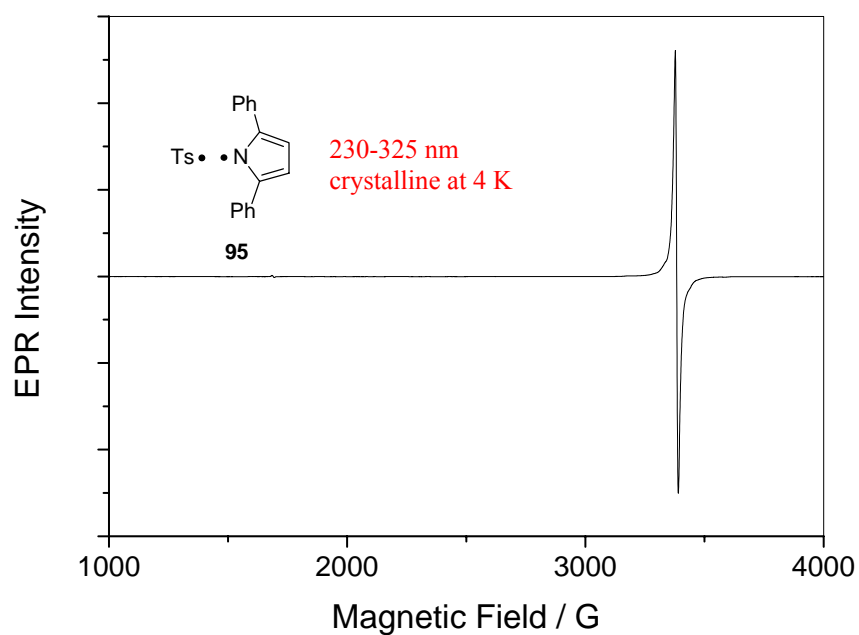


Figure S-25. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **95** was obtained by the photolysis of the crystalline of **73** at 4 K for 10 min.

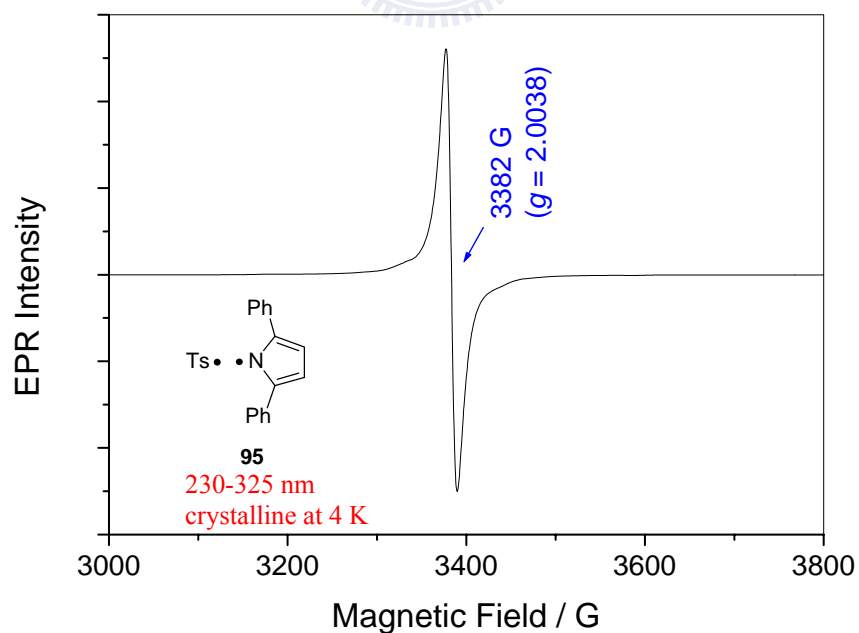


Figure S-26. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **95** was obtained by the photolysis of the crystalline of **73** at 4 K for 10 min.

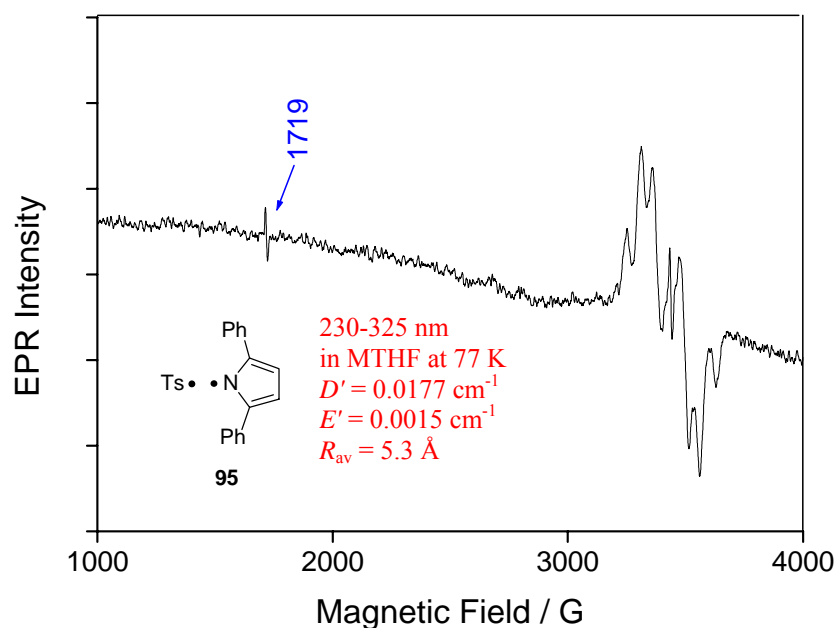


Figure S-27. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 gauss region for RP **95** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **73** in MTHF at 77 K for 5 min.

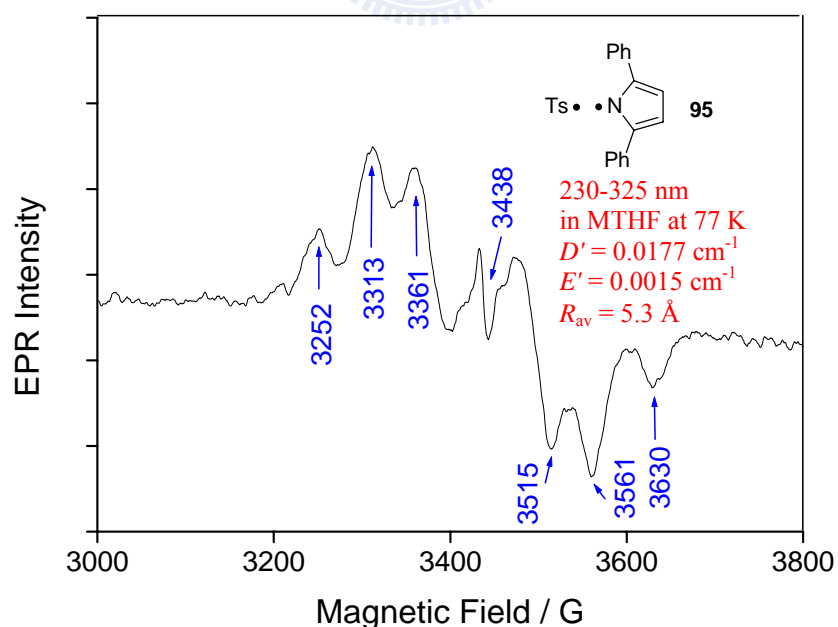


Figure S-28. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 gauss region for RP **95** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **73** in MTHF at 77 K for 5 min.

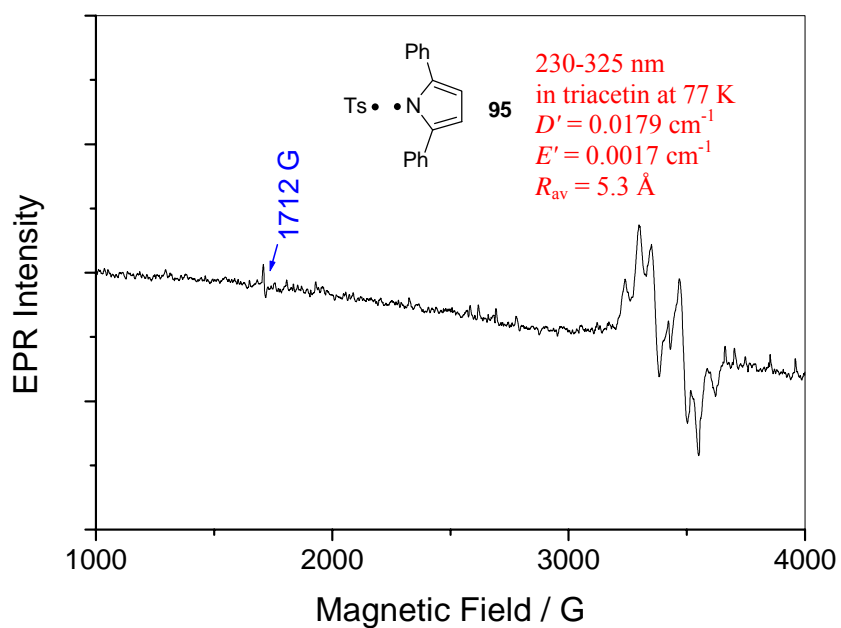


Figure S-29. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **95** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **73** in triacetin at 77 K for 5 min.

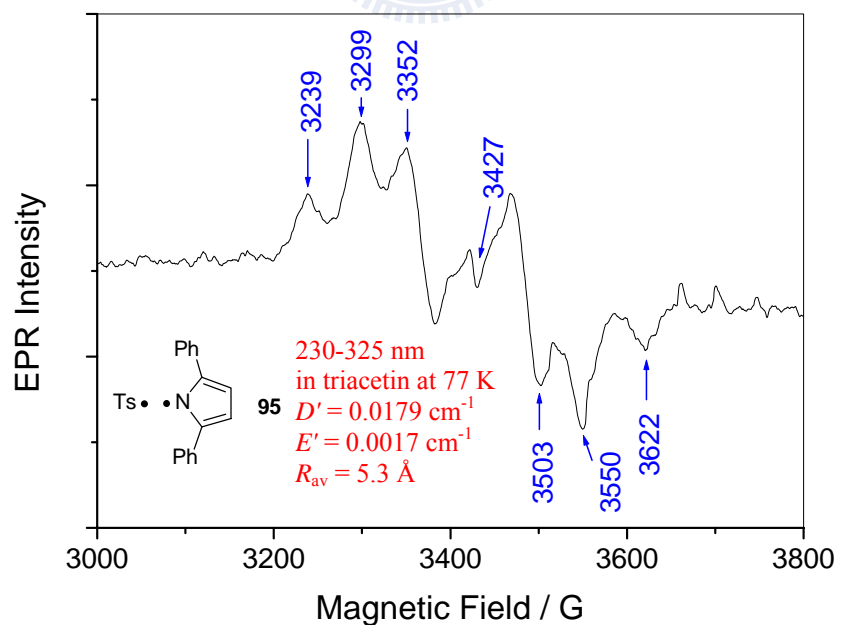


Figure S-30. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **95** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **73** in triacetin at 77 K for 5 min.

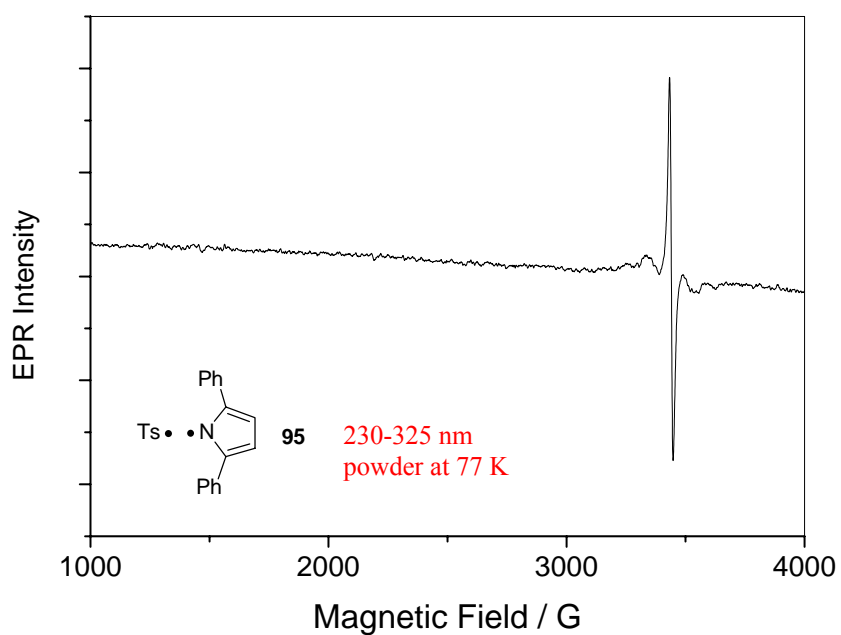


Figure S-31. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **95** was obtained by the photolysis of the powder of **73** at 77 K for 10 min.

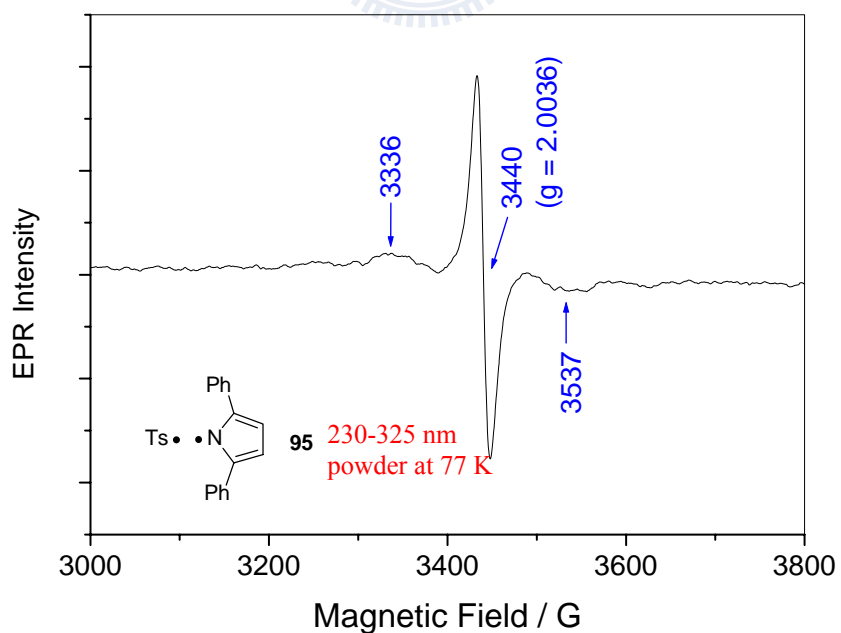


Figure S-32. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **95** was obtained by the photolysis of the powder of **73** at 77 K for 10 min.

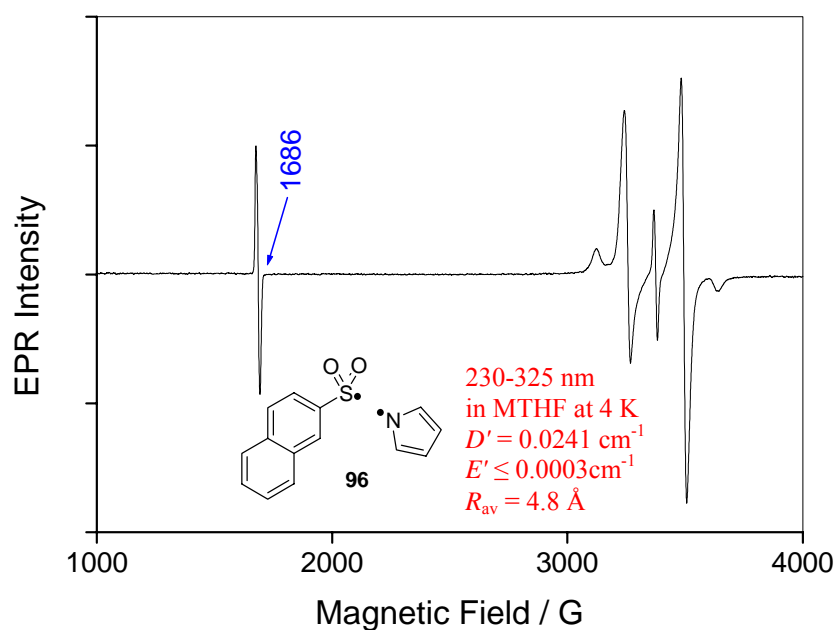


Figure S-33. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **96** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **75** in MTHF at 4 K for 5 min.

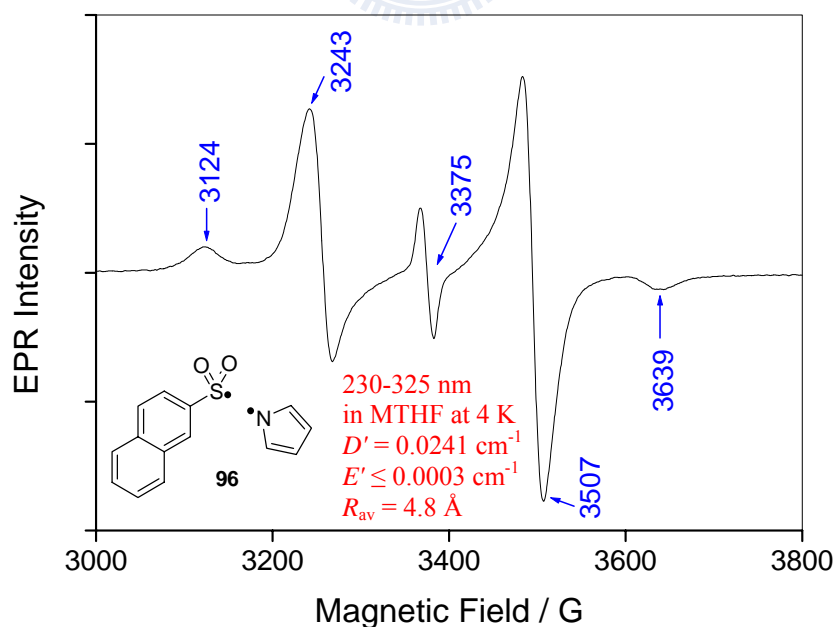


Figure S-34. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **96** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **75** in MTHF at 4 K for 5 min.

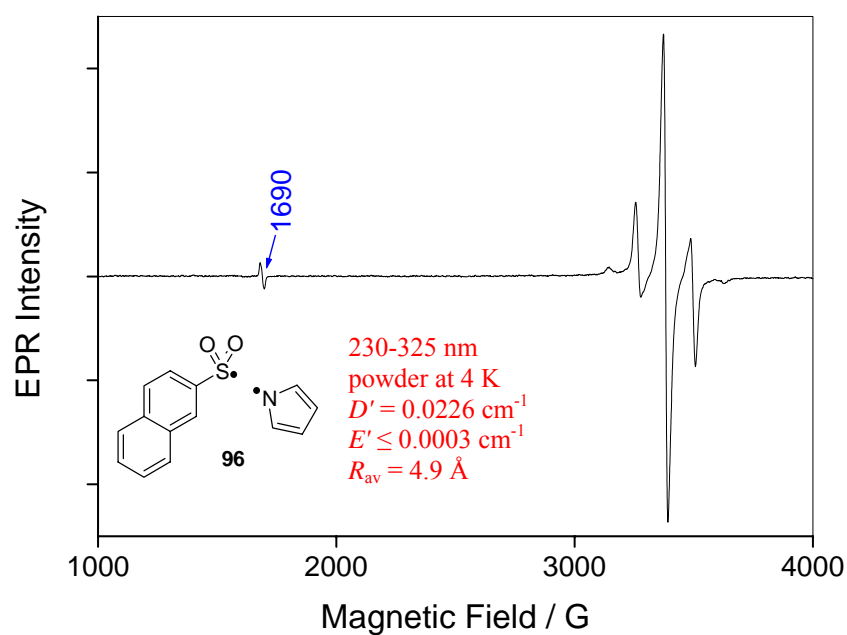


Figure S-35. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **96** was obtained by the photolysis of the powder of **75** at 4 K for 10 min.

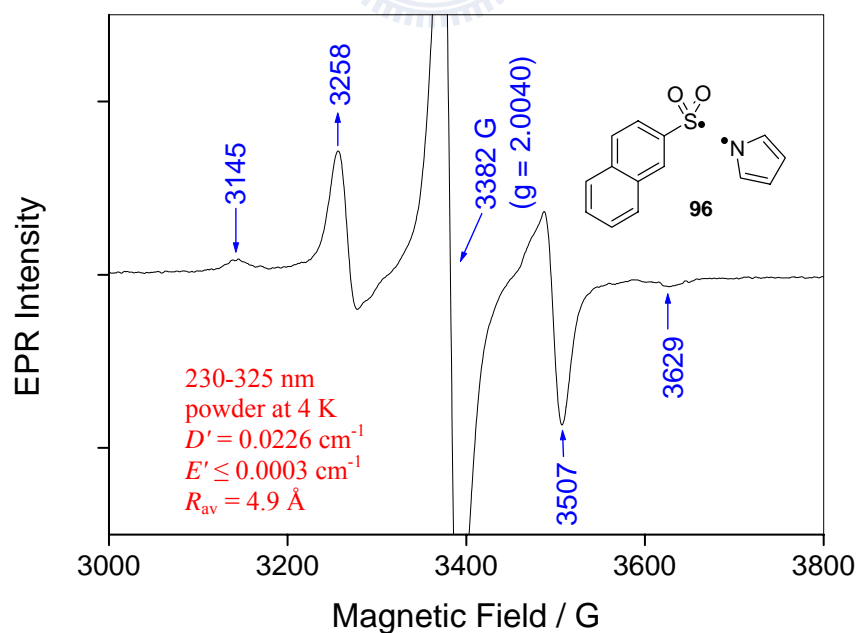


Figure S-36. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **96** was obtained by the photolysis of the powder of **75** at 4 K for 10 min.

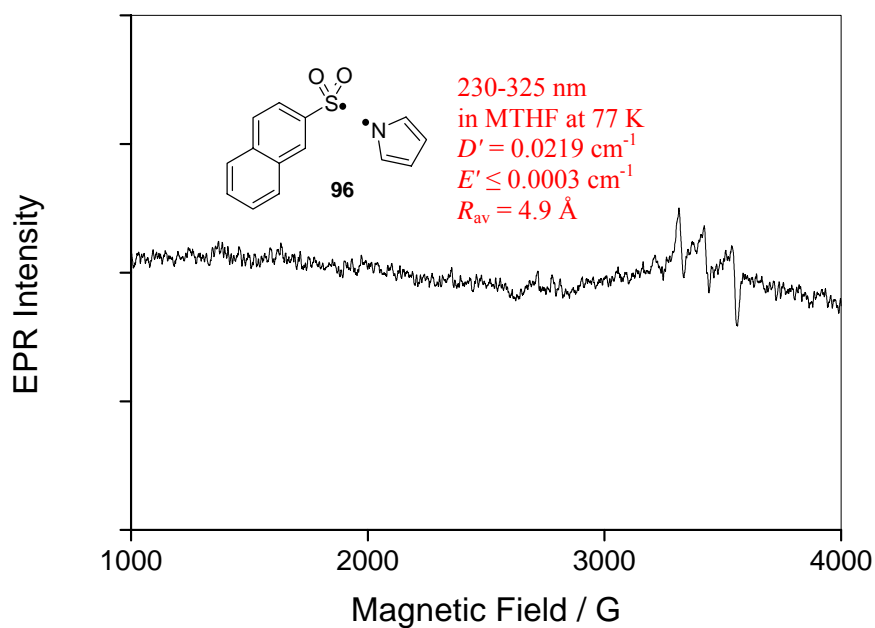


Figure S-37. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **96** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **75** in MTHF at 77 K for 5 min.

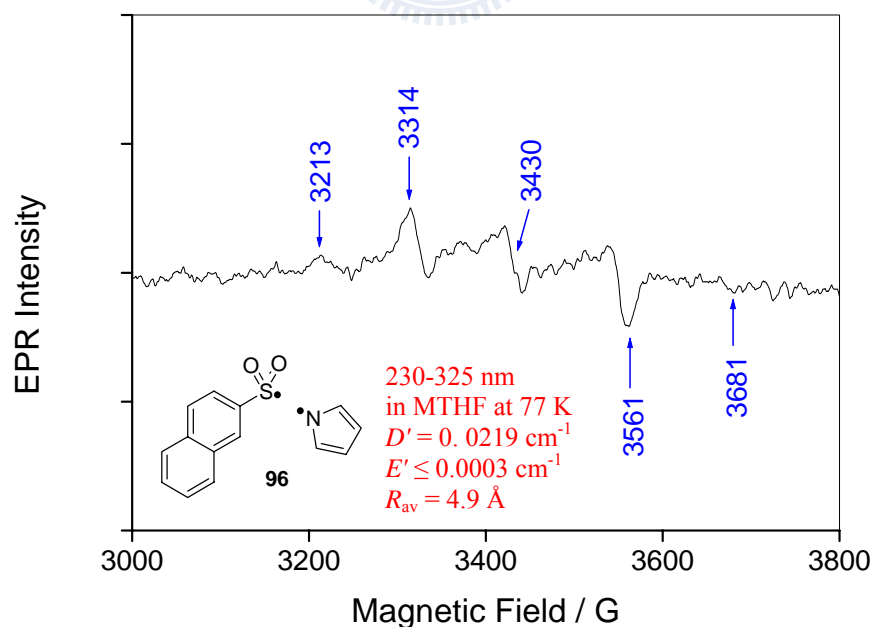


Figure S-38. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **96** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **75** in MTHF at 77 K for 5 min.

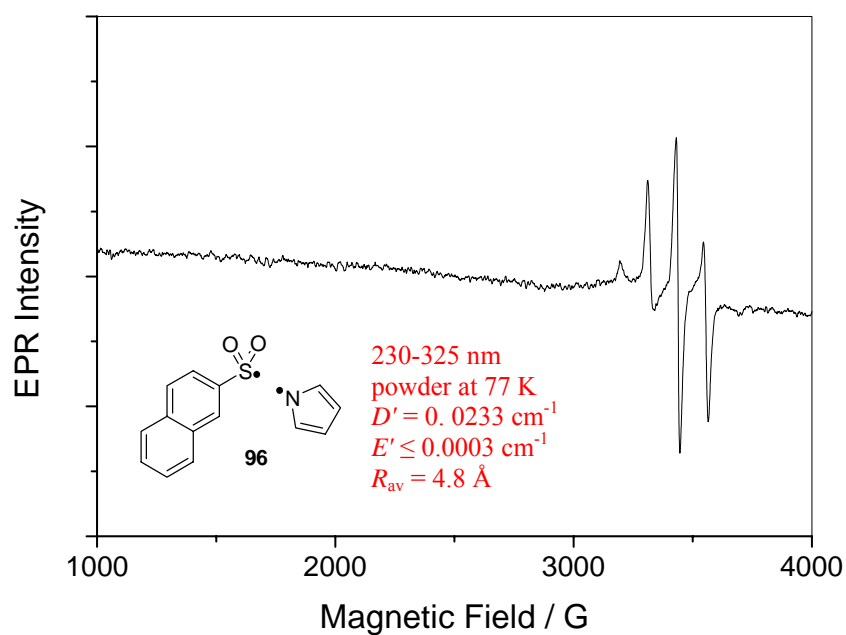


Figure S-39. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 gauss region for RP **96** was obtained by the photolysis of powder of **75** at 77 K for 10 min.

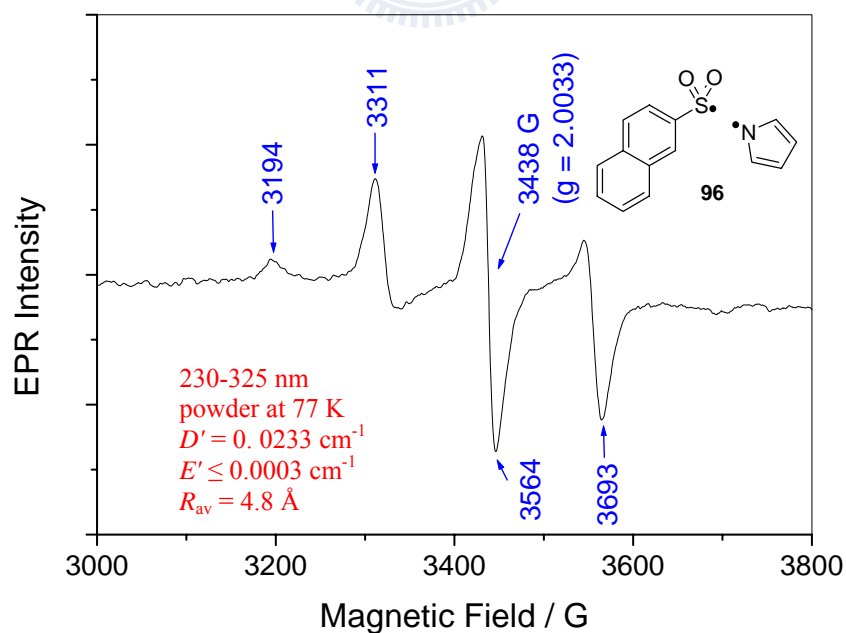


Figure S-40. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 gauss region for RP **96** was obtained by the photolysis of powder of **75** at 77 K for 10 min.

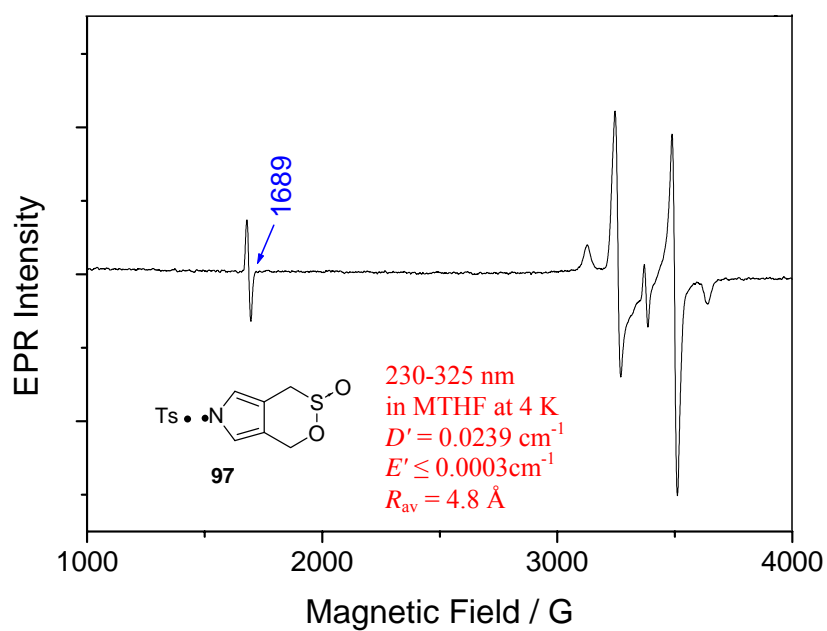


Figure S-41. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **97** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **24** in MTHF at 4 K for 5 min.

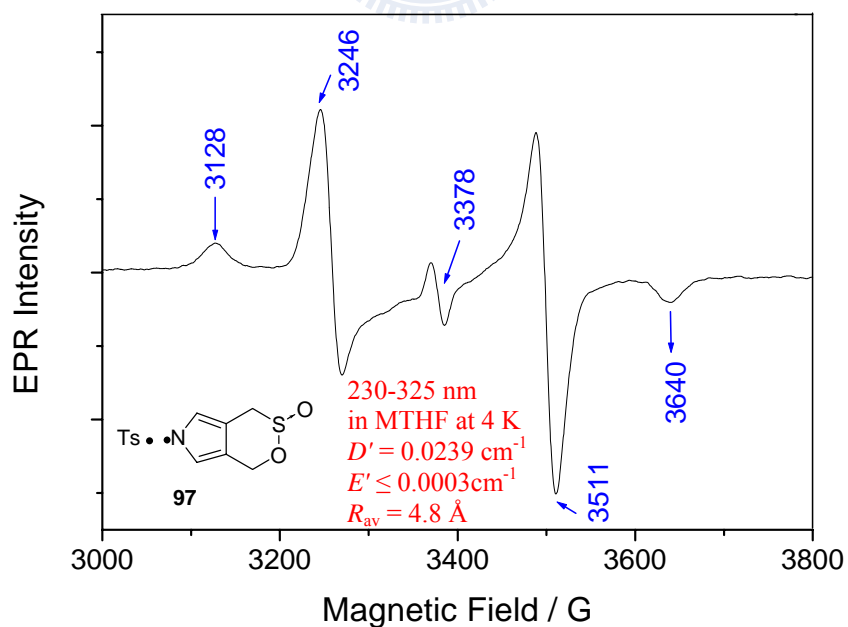


Figure S-42. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **97** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **24** in MTHF at 4 K for 5 min.

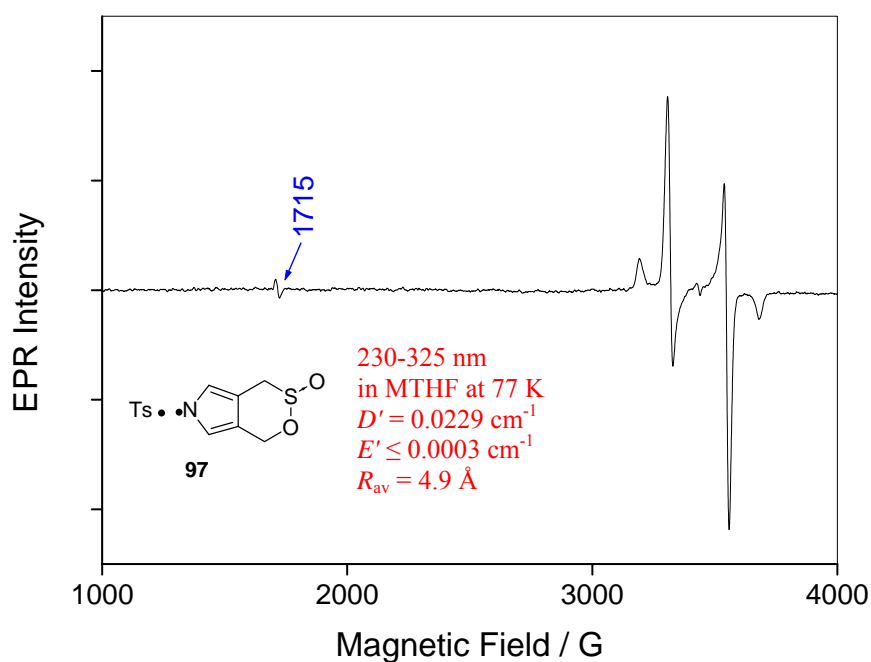


Figure S-43. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **97** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **24** in MTHF at 77 K for 5 min.

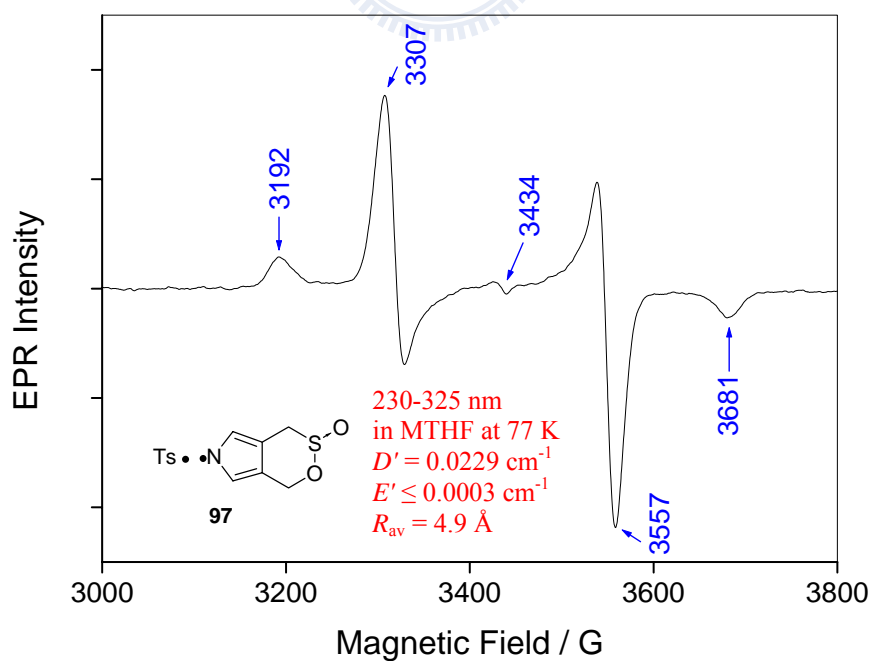


Figure S-44. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **97** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **24** in MTHF at 77 K for 5 min.

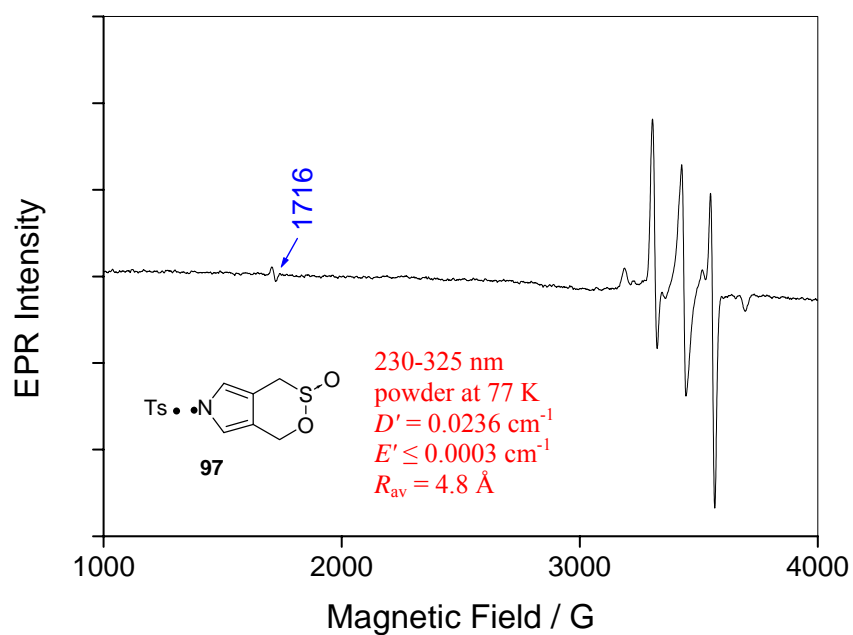


Figure S-45. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **97** was obtained by the photolysis of the powder of **24** at 77 K for 10 min.

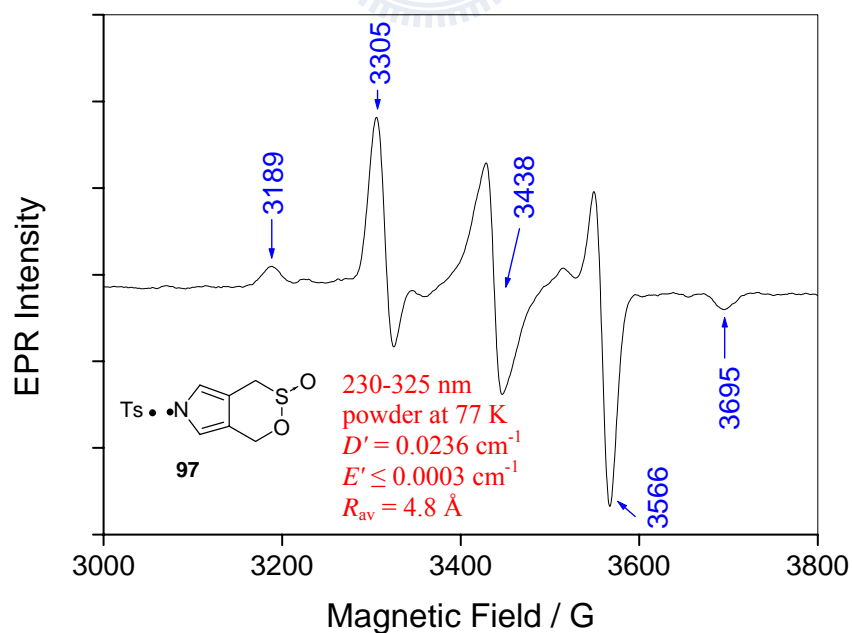


Figure S-46. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **97** was obtained by the photolysis of the powder of **24** at 77 K for 10 min.

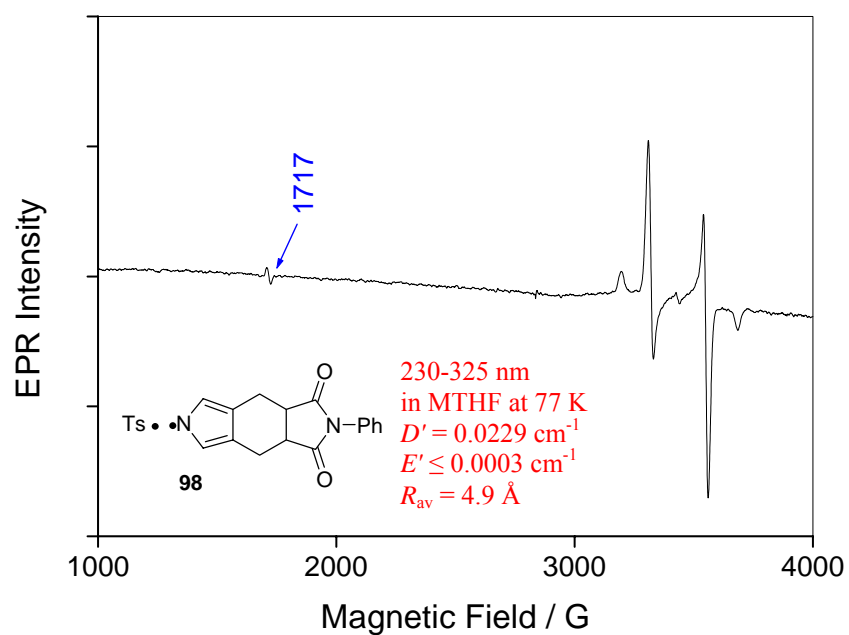


Figure S-47. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **98** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **58** in MTHF at 77 K for 5 min.

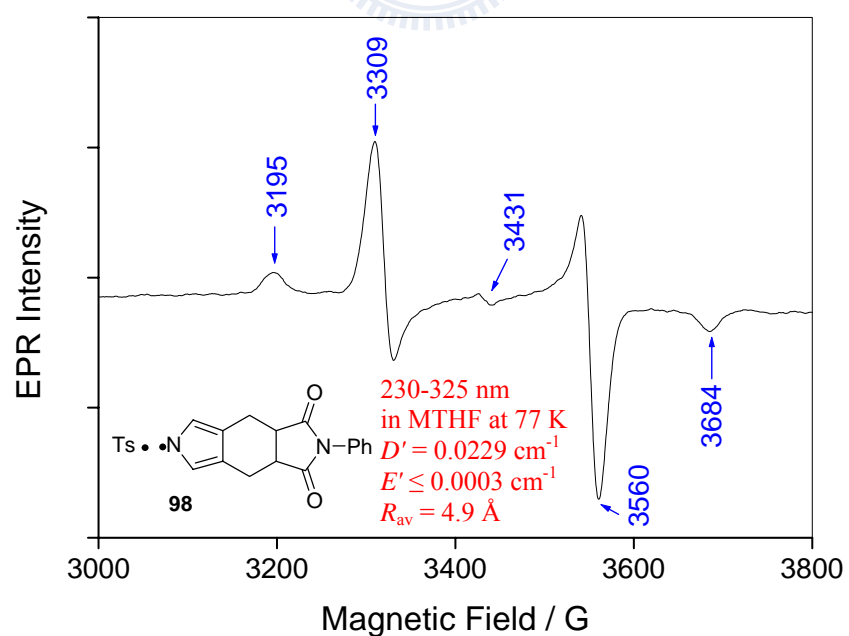


Figure S-48. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **98** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **58** in MTHF at 77 K for 5 min.

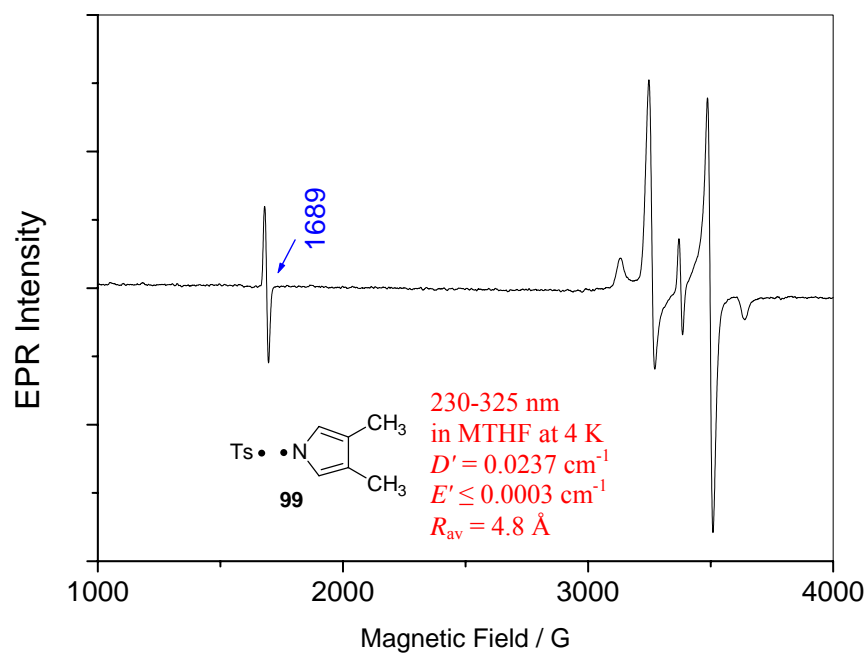


Figure S-49. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **99** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **78** in MTHF at 4 K for 5 min.

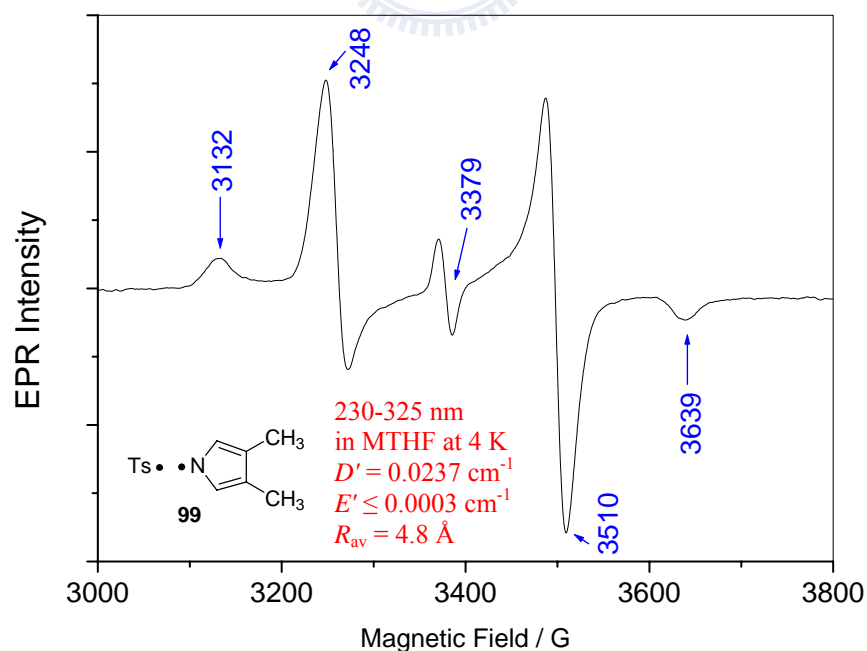


Figure S-50. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **99** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **78** in MTHF at 4 K for 5 min.

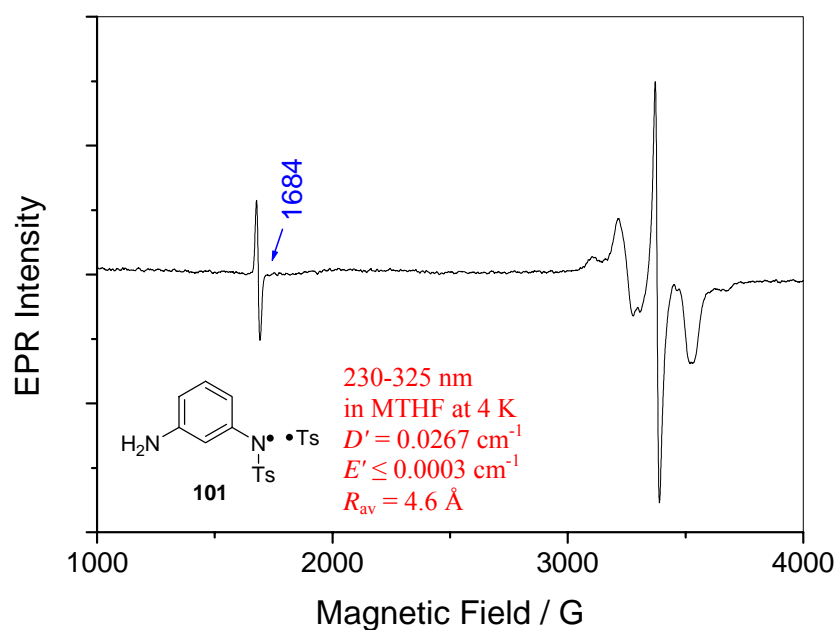


Figure S-51. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **101** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **88** in MTHF at 4 K for 5 min.

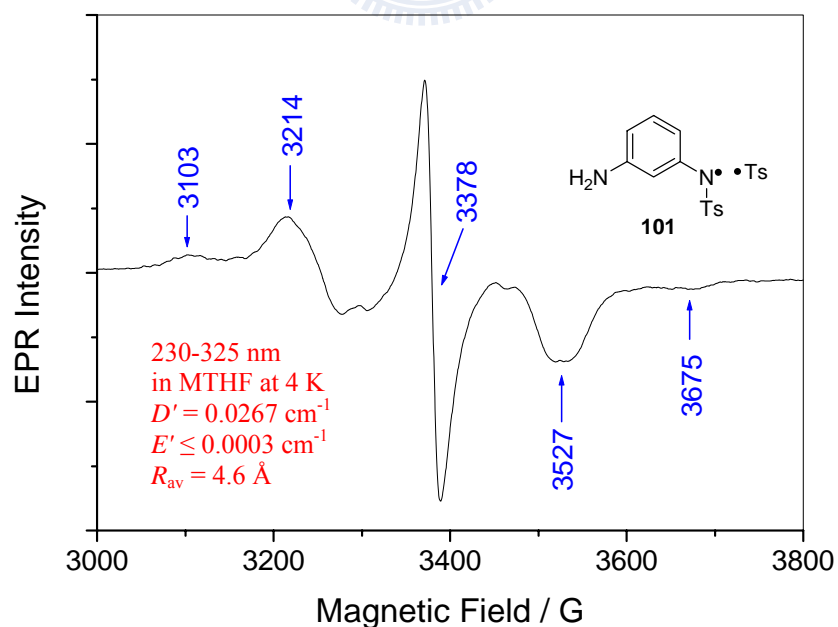


Figure S-52. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **101** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **88** in MTHF at 4 K for 5 min.

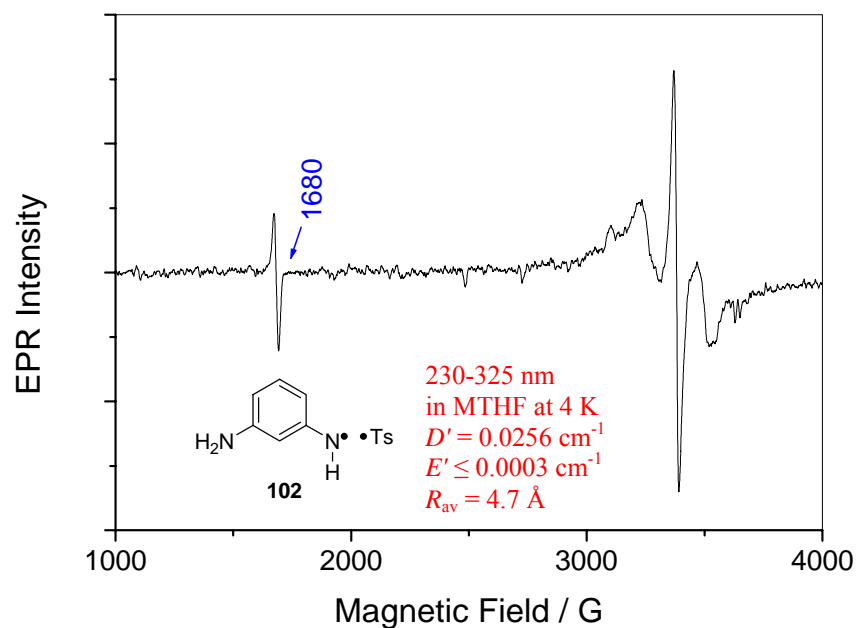


Figure S-53. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **102** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **89** in MTHF at 4 K for 5 min.

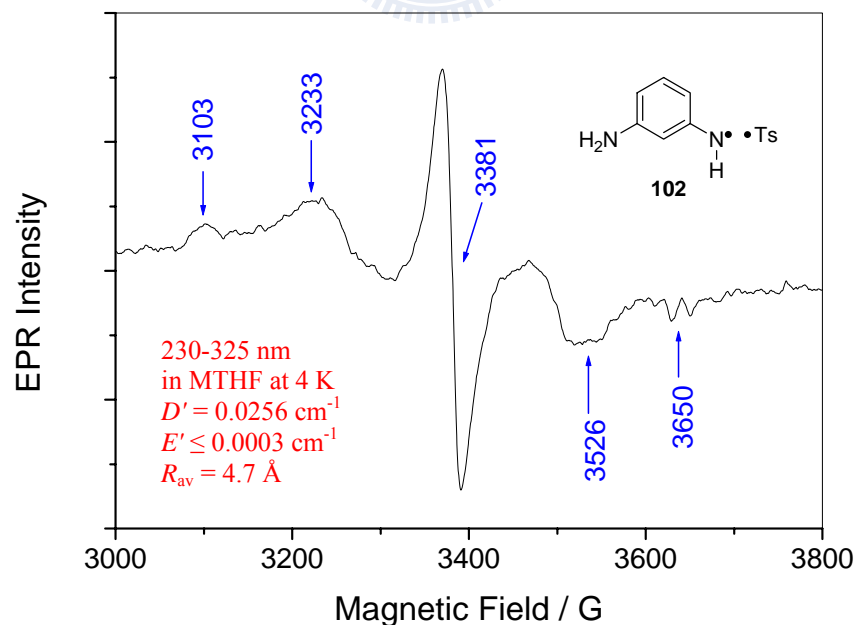


Figure S-54. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **102** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **89** in MTHF at 4 K for 5 min.

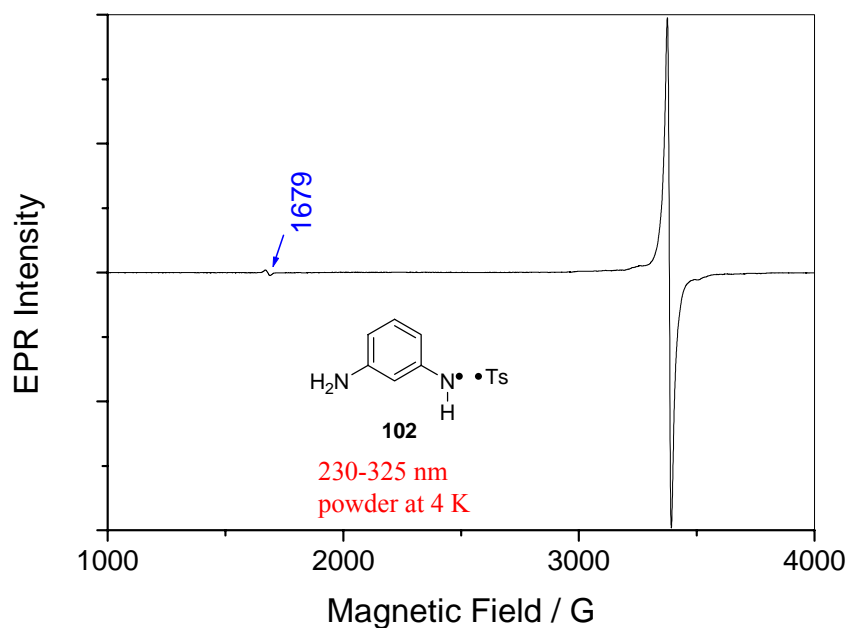


Figure S-55. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **102** was obtained by the photolysis of powder of **89** at 4 K for 10 min.

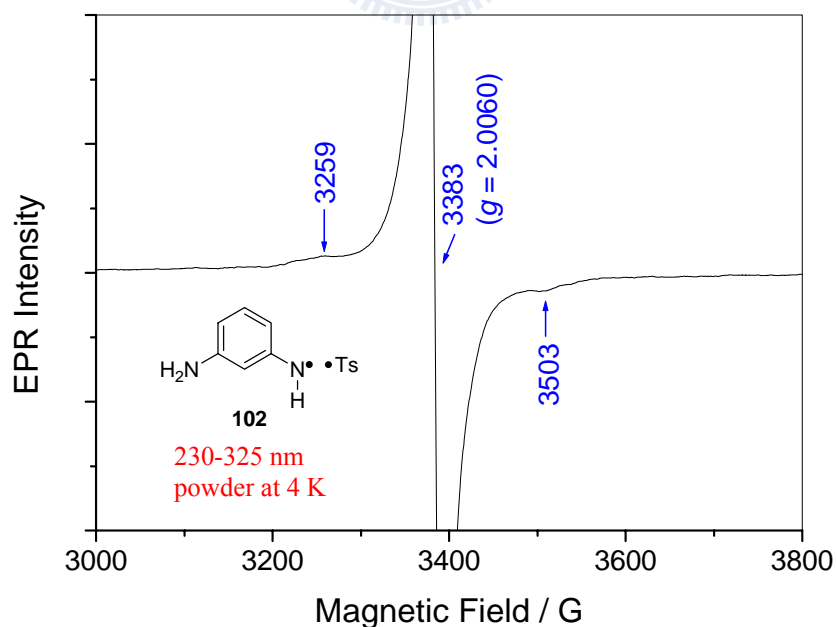


Figure S-56. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **102** was obtained by the photolysis of a powder of **89** at 4 K for 10 min.

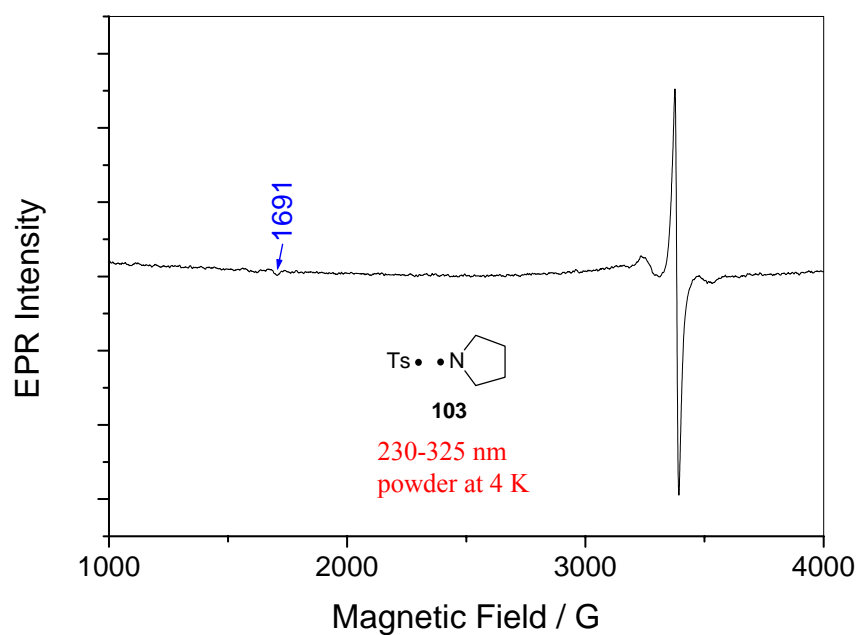


Figure S-57. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **103** was obtained by the photolysis of powder of **74b** at 4 K for 10 min.

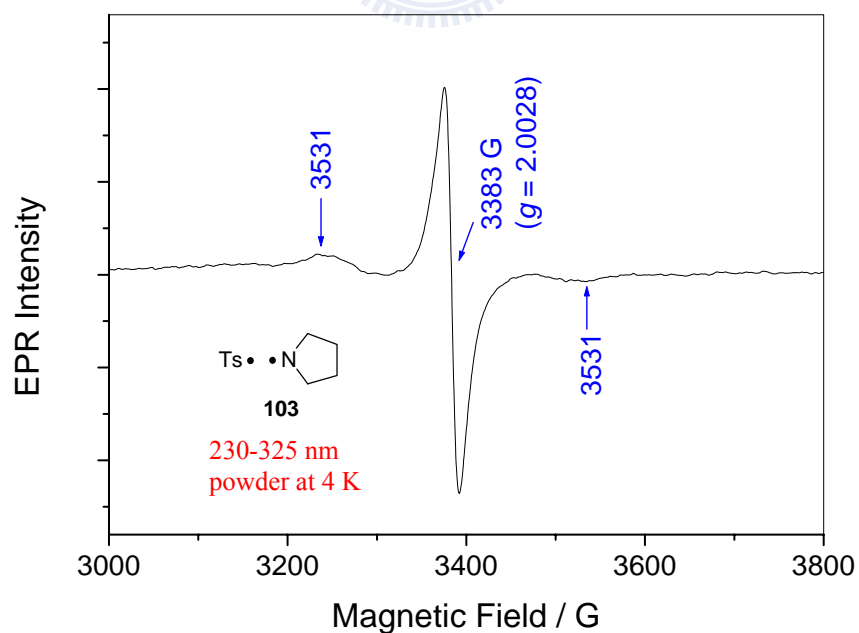


Figure S-58. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **103** was obtained by the photolysis of a powder of **74b** at 4 K for 10 min.

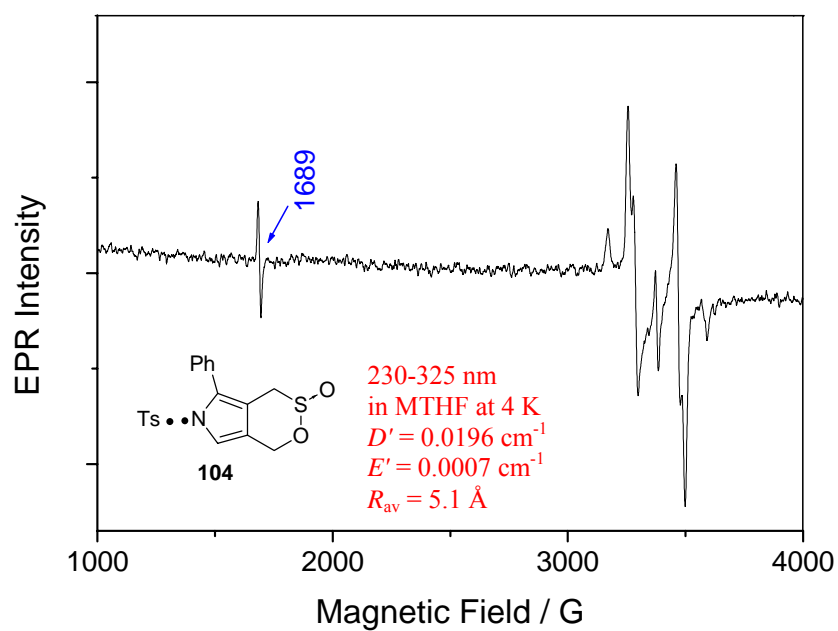


Figure S-59. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **104** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **25a** in MTHF at 4 K for 5 min.

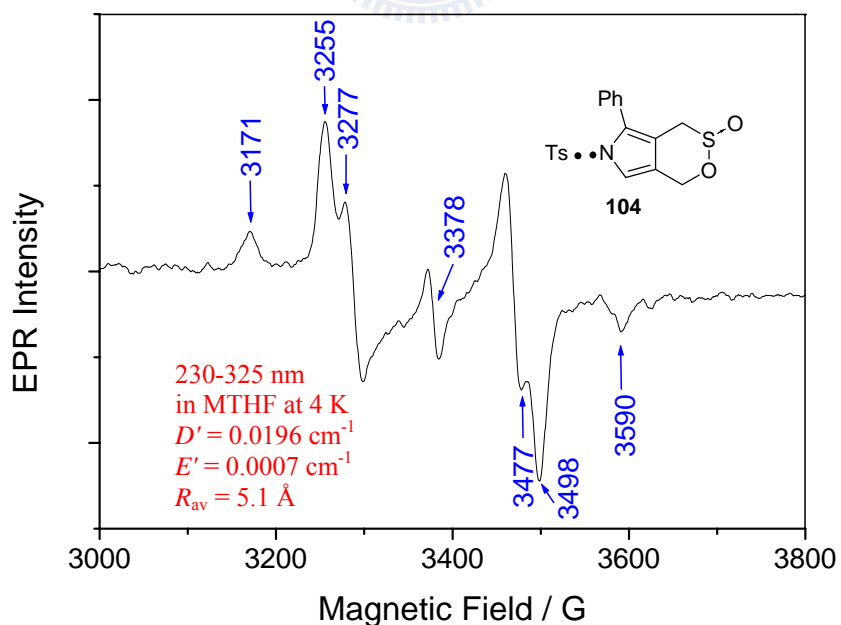


Figure S-60. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **104** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **25a** in MTHF at 4 K for 5 min.

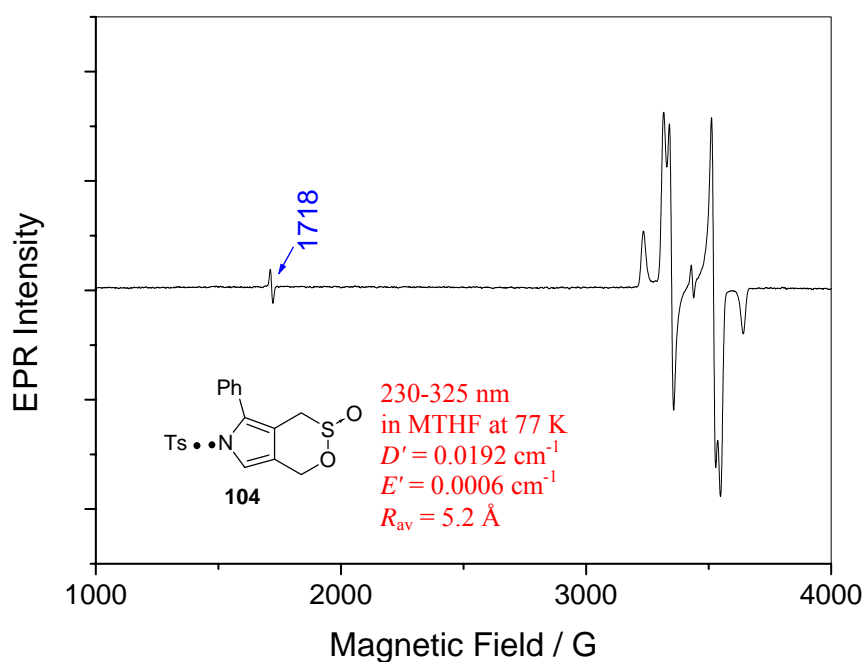


Figure S-61. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **104** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **25a** in MTHF at 77 K for 5 min.

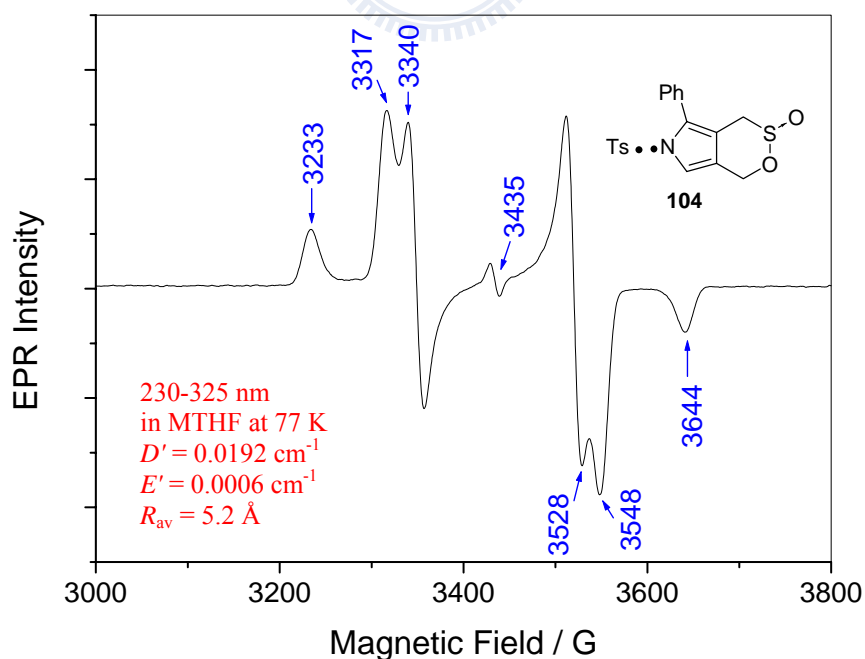


Figure S-62. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **104** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **25a** in MTHF at 77 K for 5 min.

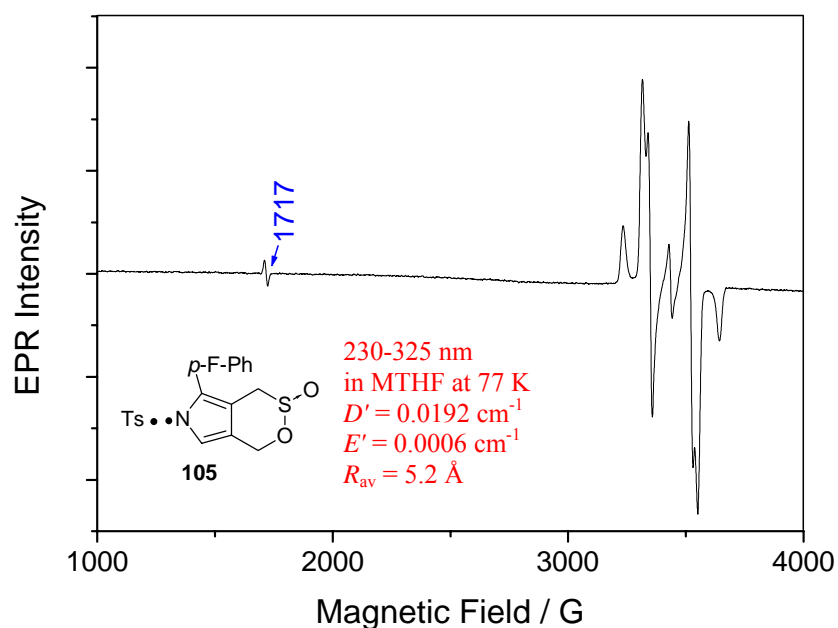


Figure S-63. The triplet EPR spectrum in 1000–4000 guess region for RP **105** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **25c** in MTHF at 77 K for 5 min.

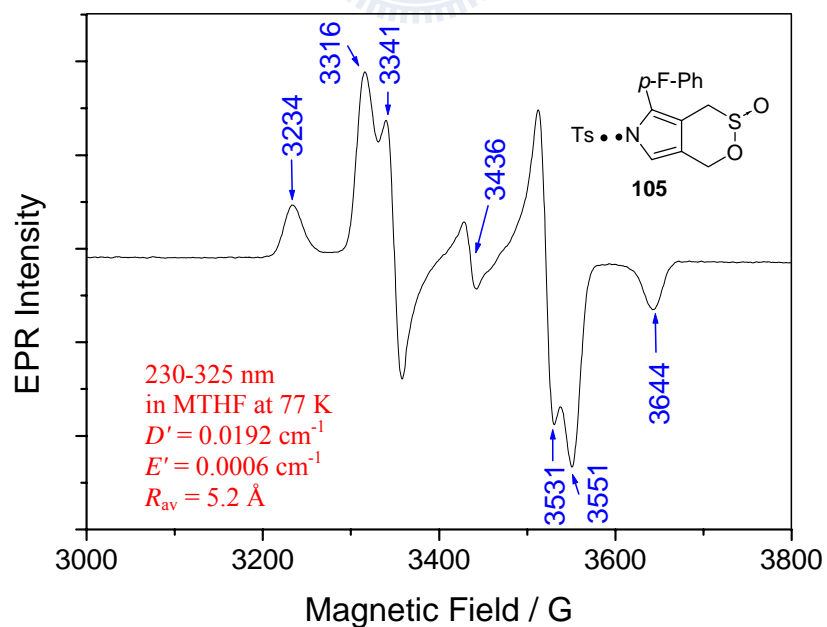


Figure S-64. The triplet EPR spectrum in 3000–3800 guess region for RP **105** was obtained by the photolysis of a glassy matrix of **25c** in MTHF at 77 K for 5 min.

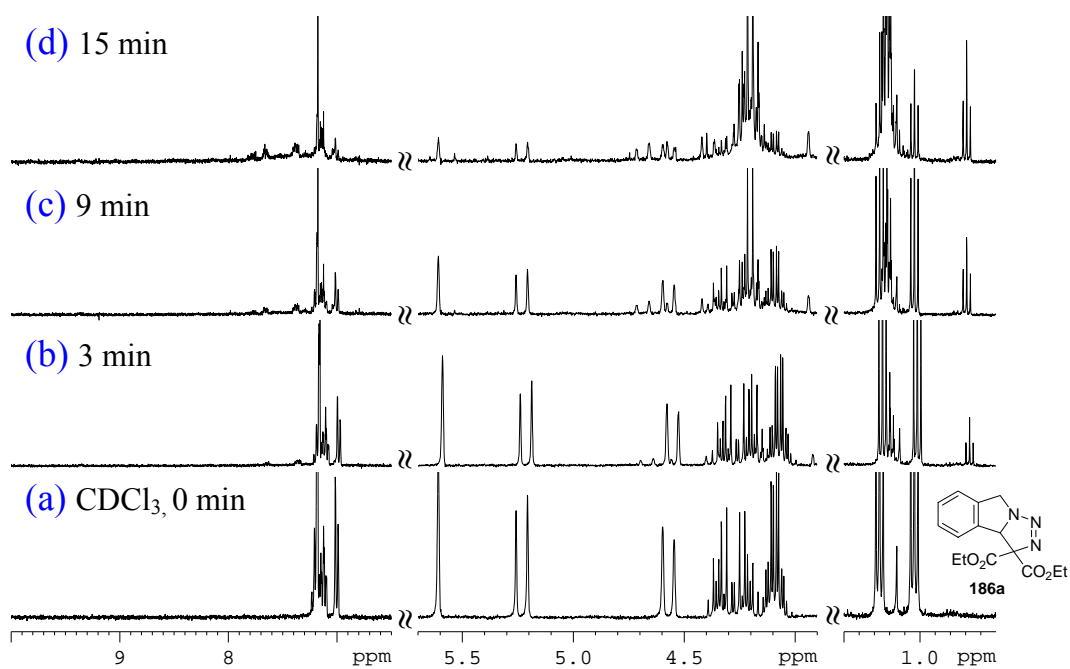


Figure S-65. ^1H NMR spectra of (a) triazolone **186a** (0.025 M) in CDCl_3 , and (b) **186a** after irradiated (254 nm) for 3 min, (c) 9 min , and (d) 15 min.

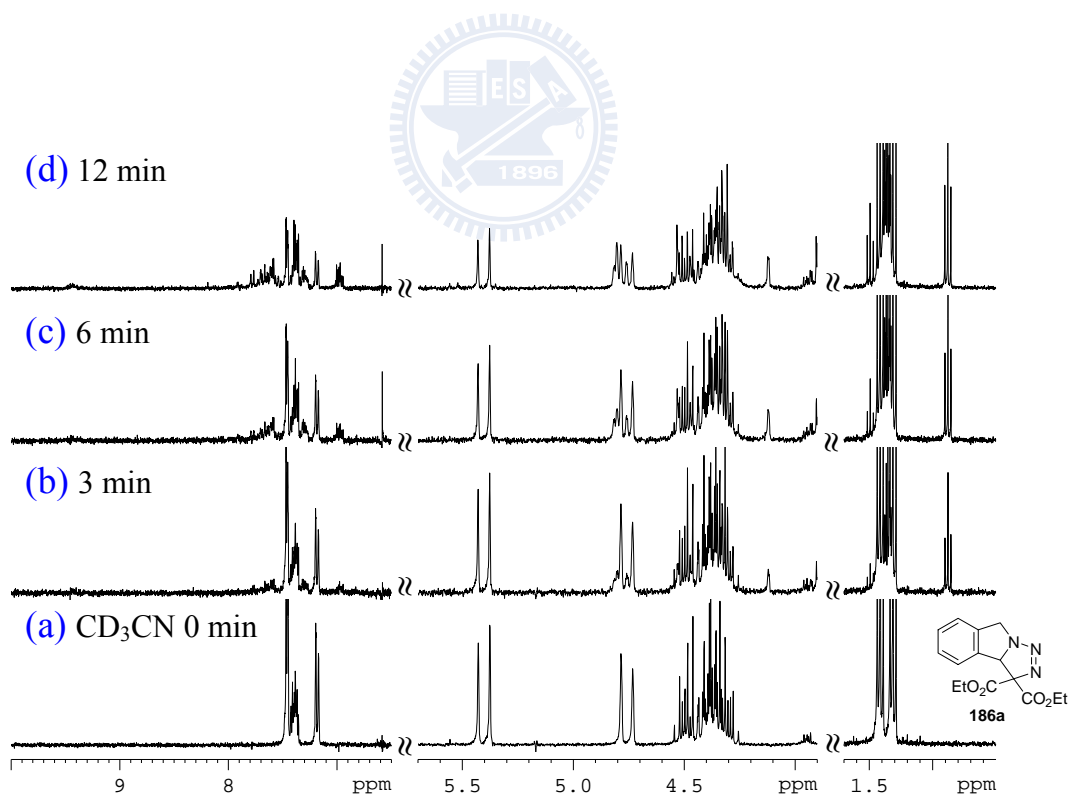


Figure S-66. ^1H NMR spectra of (a) triazolone **186a** (0.025 M) in CD_3CN , and (b) **186a** after irradiated (254 nm) for 3 min, (c) 6 min , and (d) 15 min.

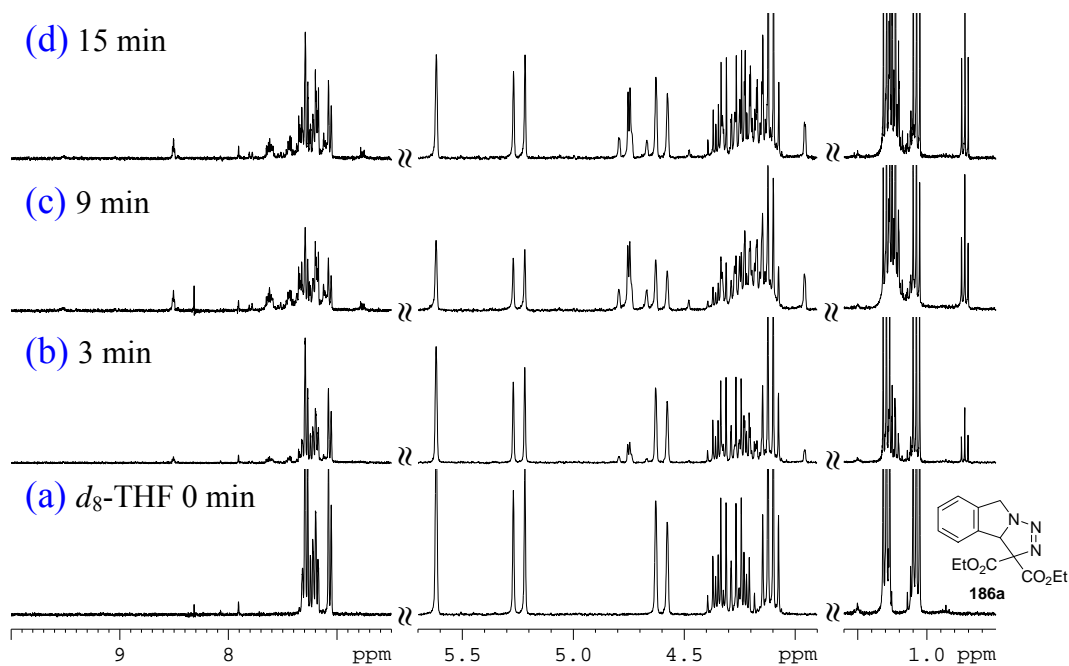


Figure S-67. ¹H NMR spectra of (a) triazolone **186a** (0.025 M) in *d*₈-THF, and (b) **186a** after irradiated (254 nm) for 3 min, (c) 9 min, and (d) 15 min.

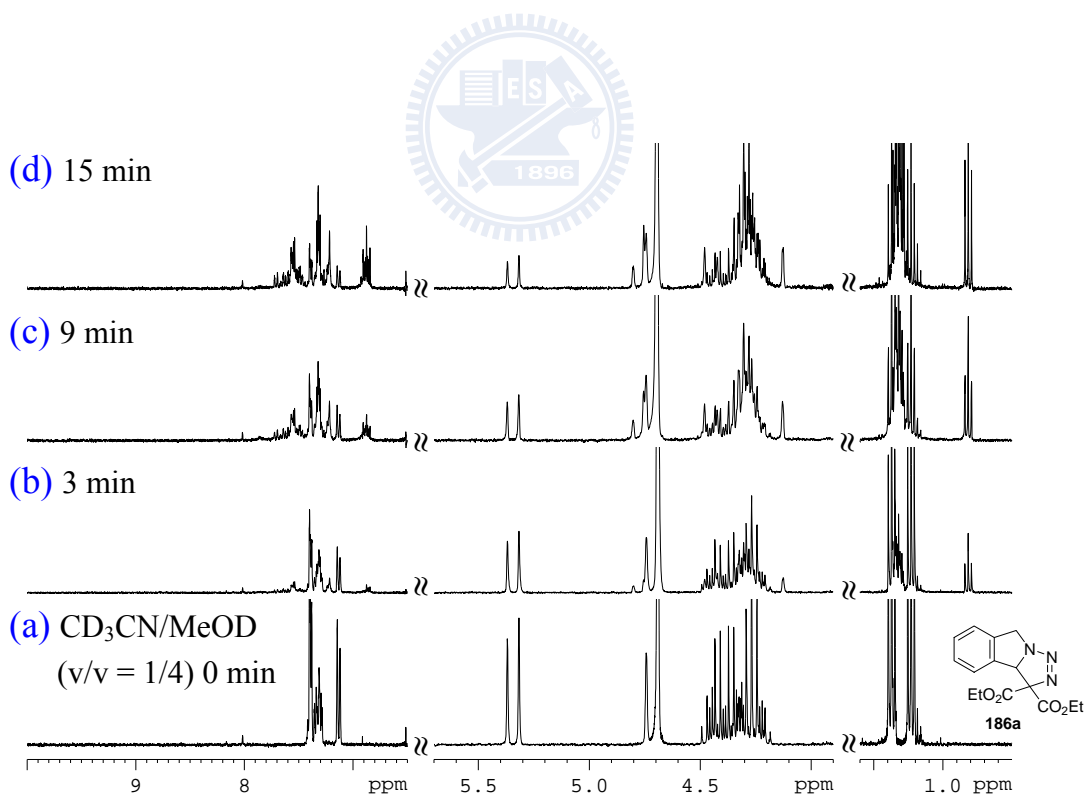


Figure S-68. ¹H NMR spectra of (a) triazolone **186a** (0.025 M) in CD₃CN/MeOD (v/v = 1/4), and (b) **186a** after irradiated (254 nm) for 3 min, (c) 9 min, and (d) 15 min.

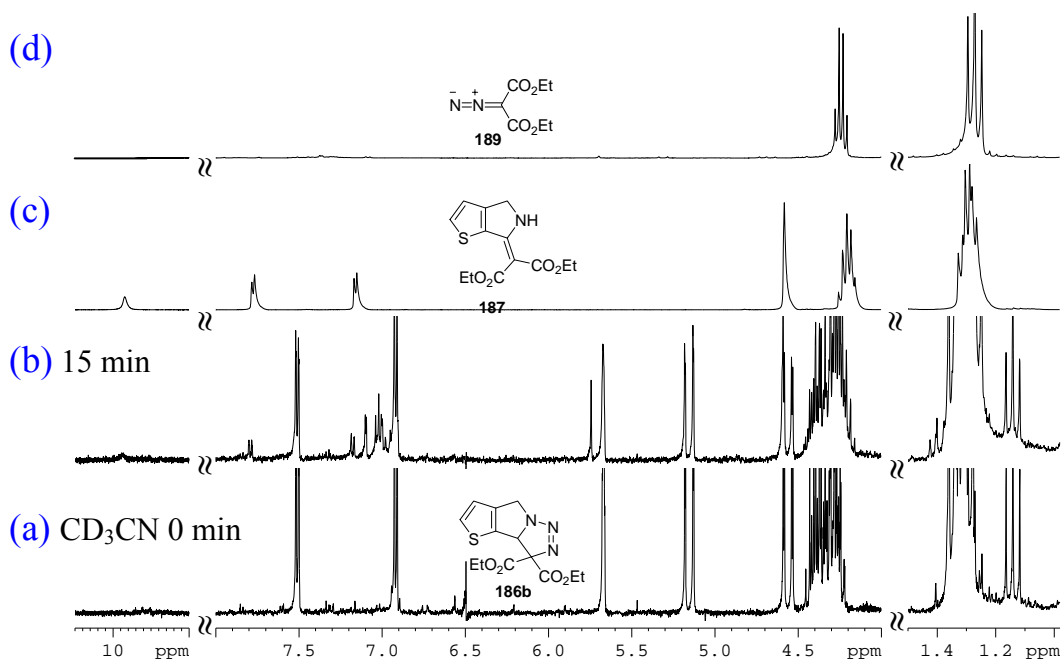


Figure S-69. ^1H NMR spectra of (a) triazoline **186b** (0.025 M) in CD_3CN , and (b) **186b** after irradiated (254 nm) for 15 min, (c) **187b** (in CD_3CN), and (d) **189** (in CD_3CN).

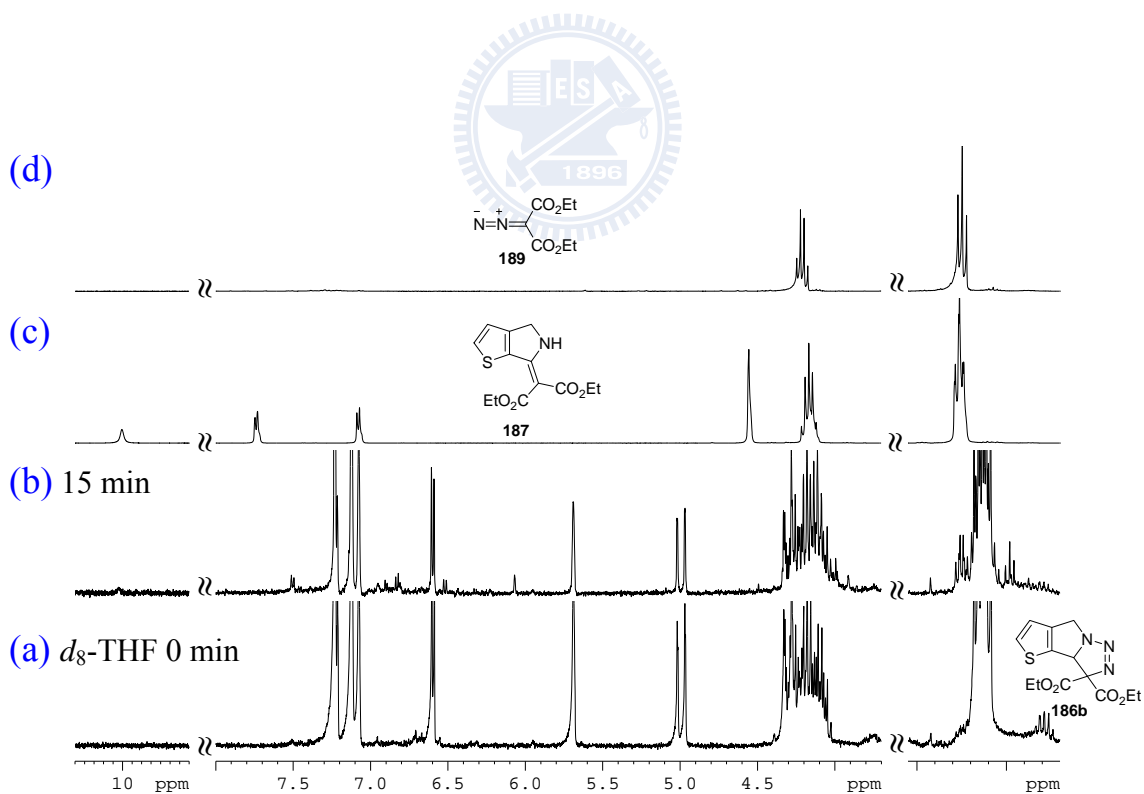


Figure S-70. ^1H NMR spectra of (a) triazoline **186b** (0.025 M) in $d_8\text{-THF}$, and (b) **186b** after irradiated (254 nm) for 15 min, (c) **187b** (in $d_8\text{-THF}$), and (d) **189** (in $d_8\text{-THF}$).

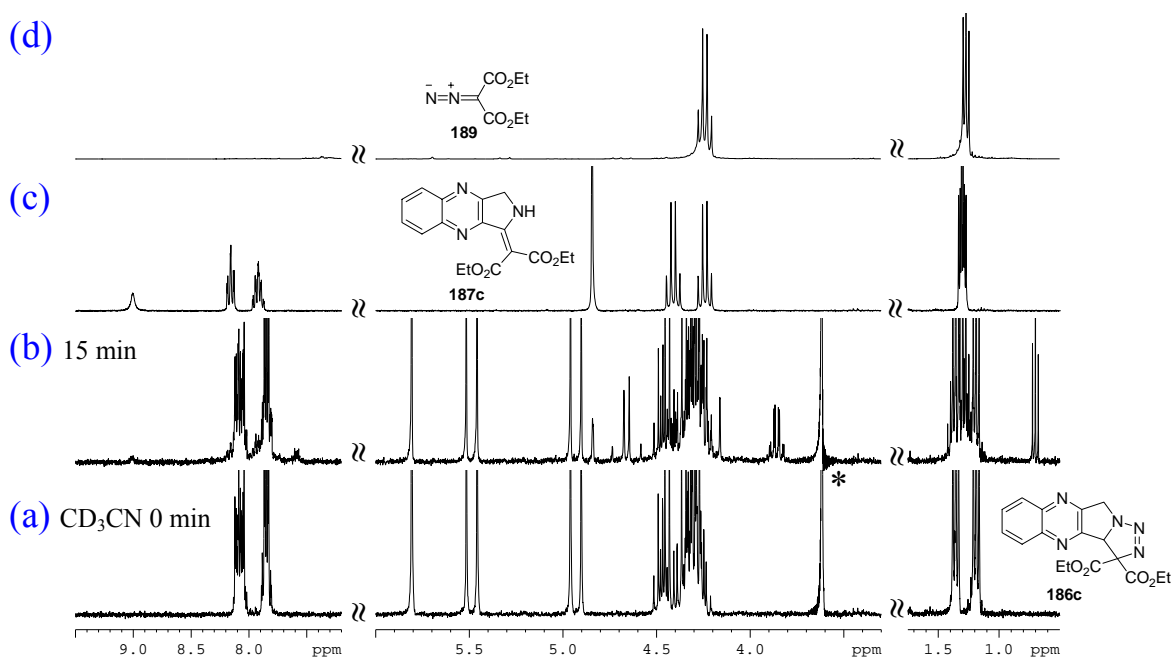


Figure S-71. ^1H NMR spectra of (a) triazolone **186c** (0.025 M) in CD_3CN , and (b) **186c** after irradiated (254 nm) for 15 min, (c) **187c** (in CD_3CN), and (d) **189** (in CD_3CN); where * denotes an internal standard 1,4-dioxane.

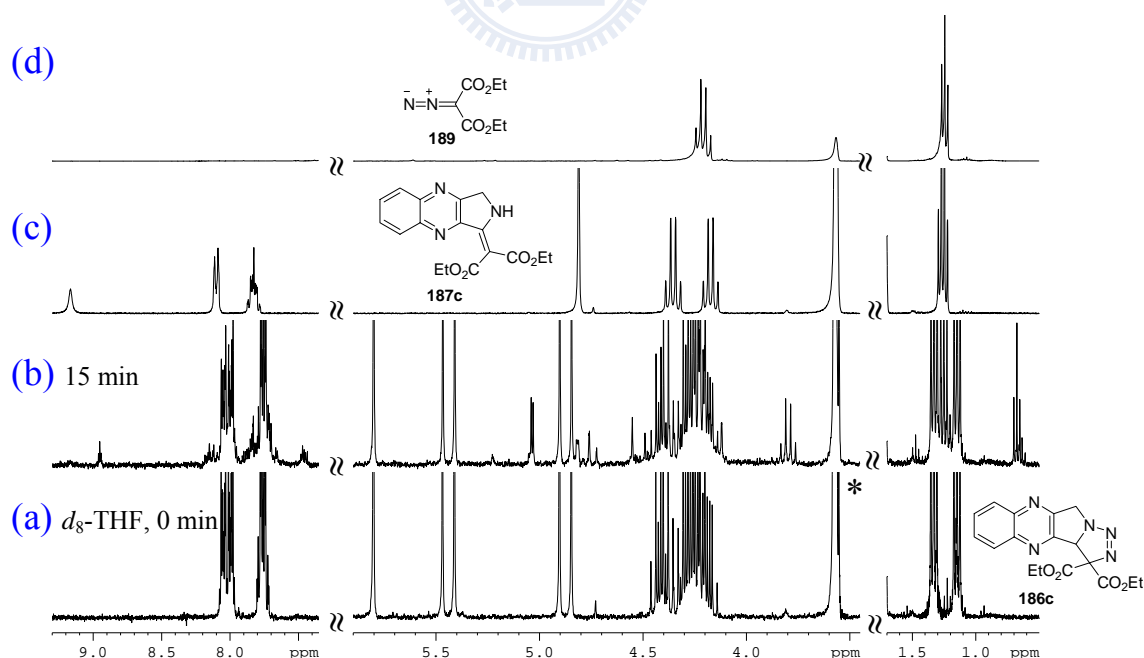


Figure S-72. ^1H NMR spectra of (a) triazolone **186c** (0.025 M) in $d_8\text{-THF}$, and (b) **186c** after irradiated (254 nm) for 15 min, (c) **187c** (in $d_8\text{-THF}$), and (d) **189** (in $d_8\text{-THF}$); where * denotes an internal standard 1,4-dioxane.

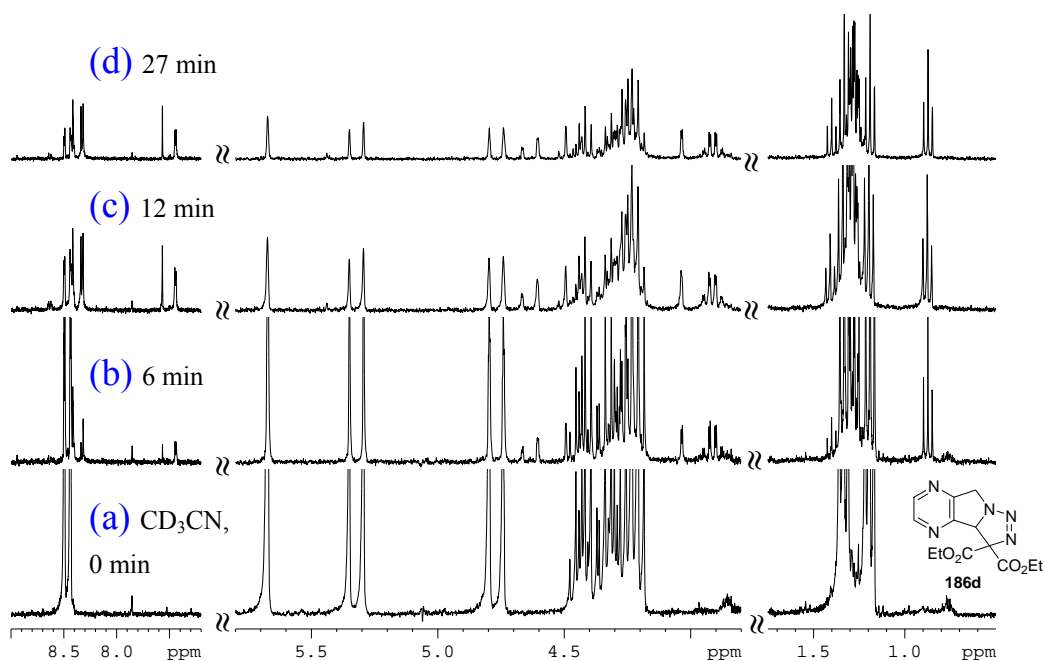


Figure S-73. ¹H NMR spectra of (a) triazolone **186d** (0.025 M) in CD₃CN, and (b) **186d** after irradiated (254 nm) for 6 min, (c) 12 min , and (d) 27 min.

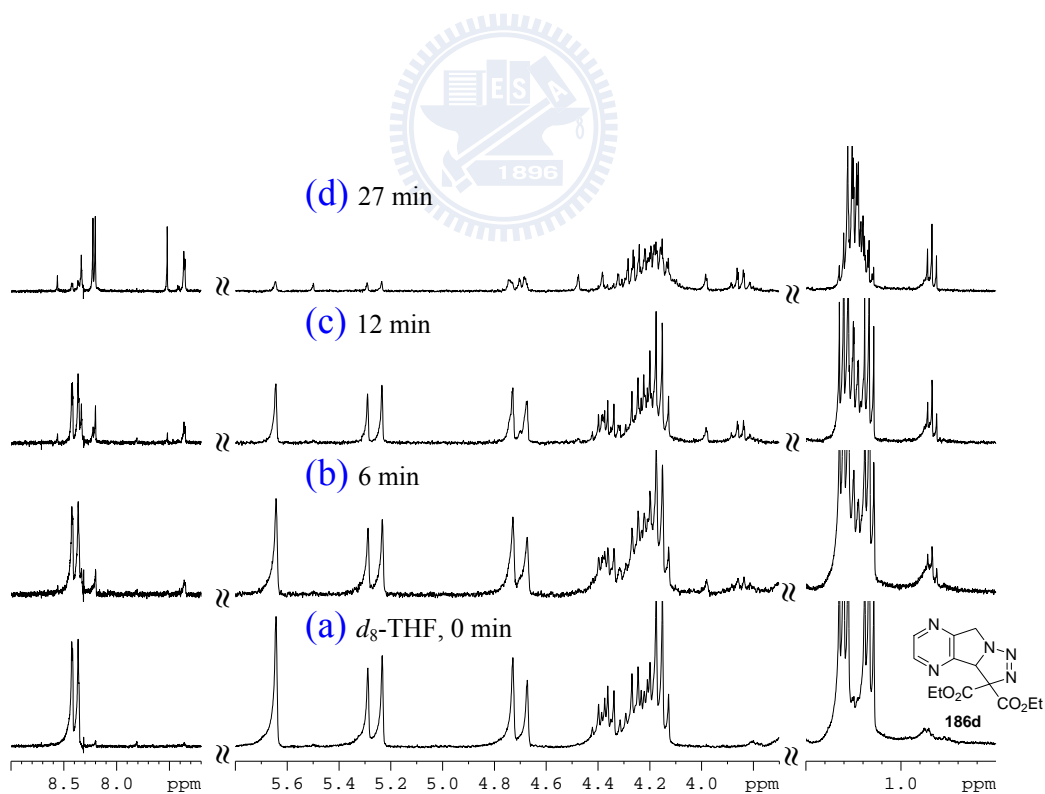


Figure S-74. ¹H NMR spectra of (a) triazolone **186d** (0.025 M) in d₈-THF, and (b) **186d** after irradiated (254 nm) for 6 min, (c) 12 min , and (d) 27 min.

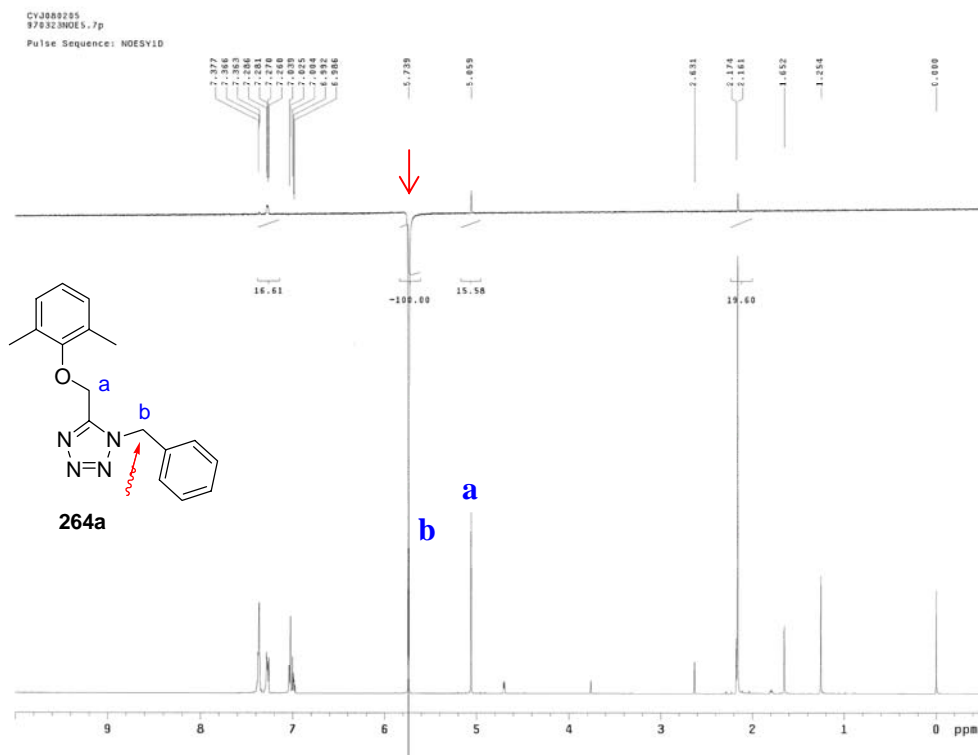


Figure S-75. NOE spectrum of **246a**.

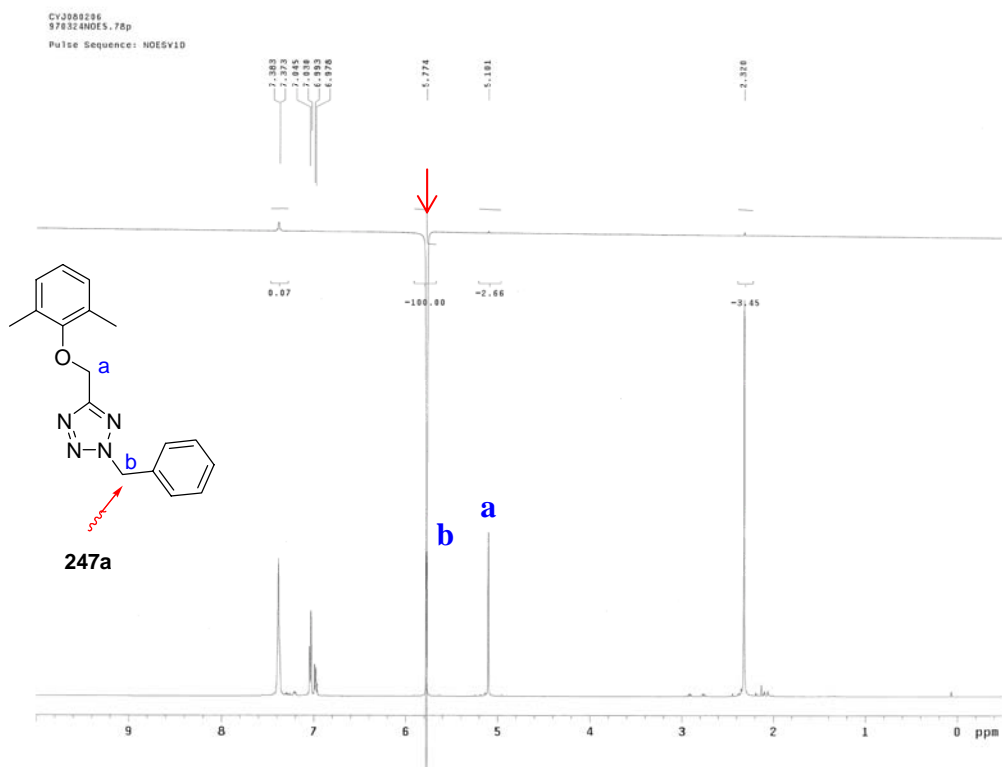


Figure S-76. NOE spectrum of **247a**.

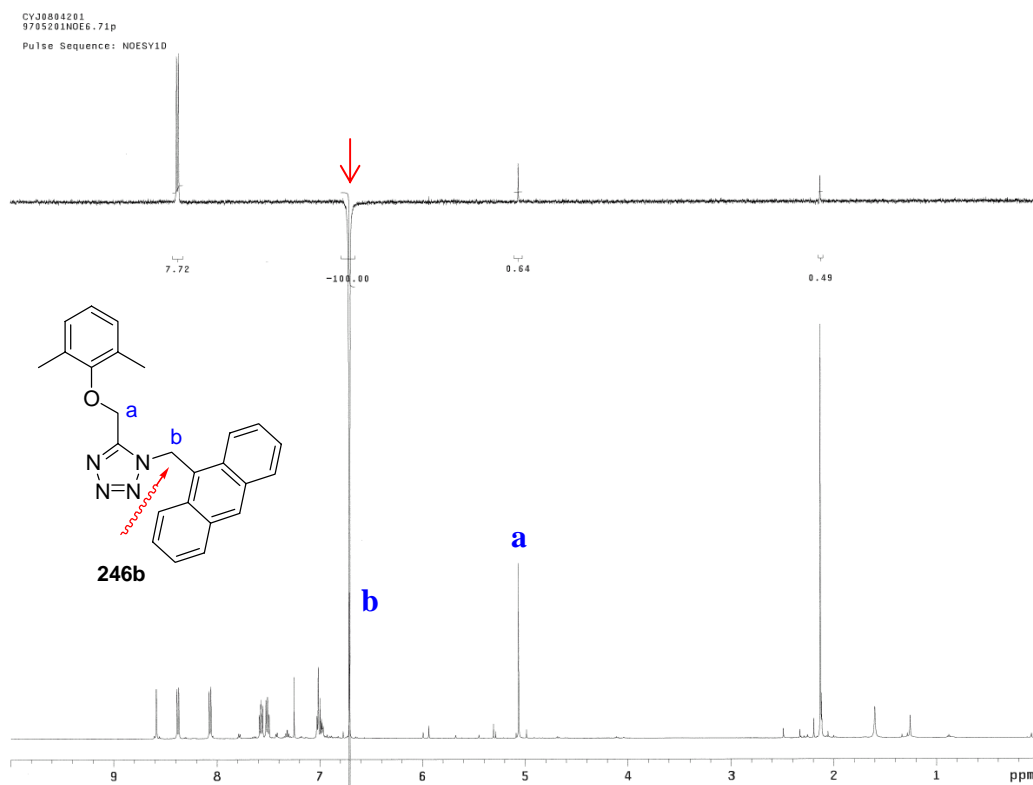


Figure S-77. NOE spectrum of **246b**.

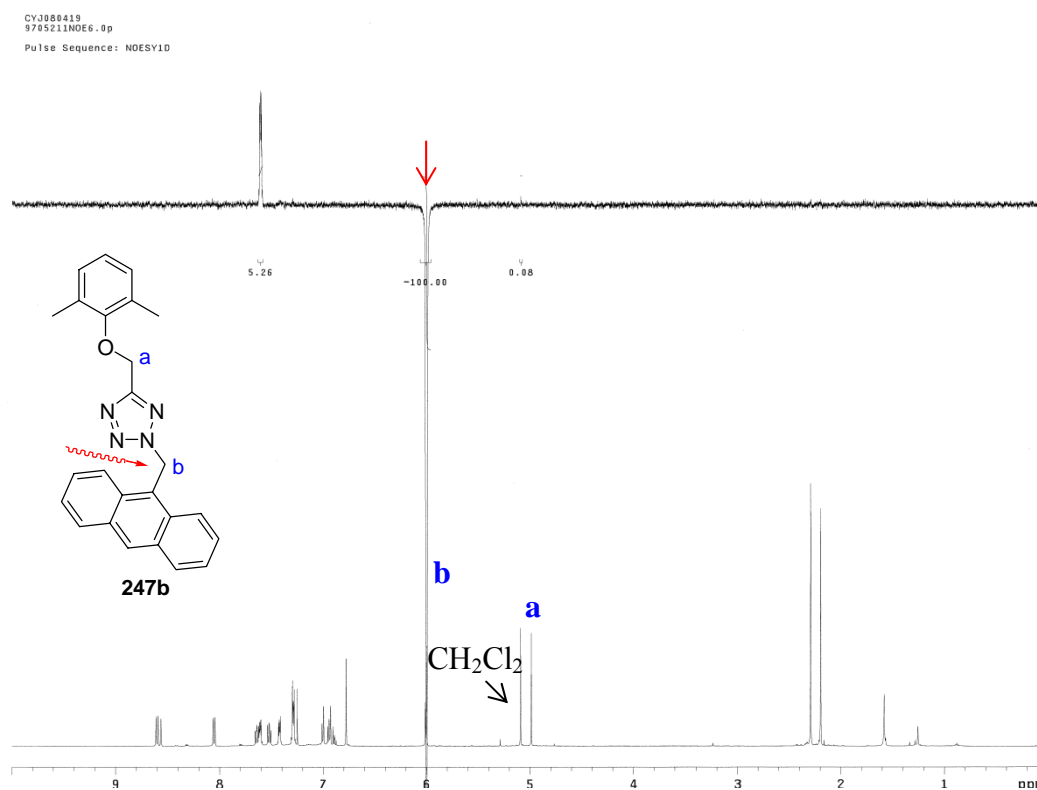


Figure S-78. NOE spectrum of **247b**.

CY088824
976528DE4_9p
Pulse Sequence: NOESY1D

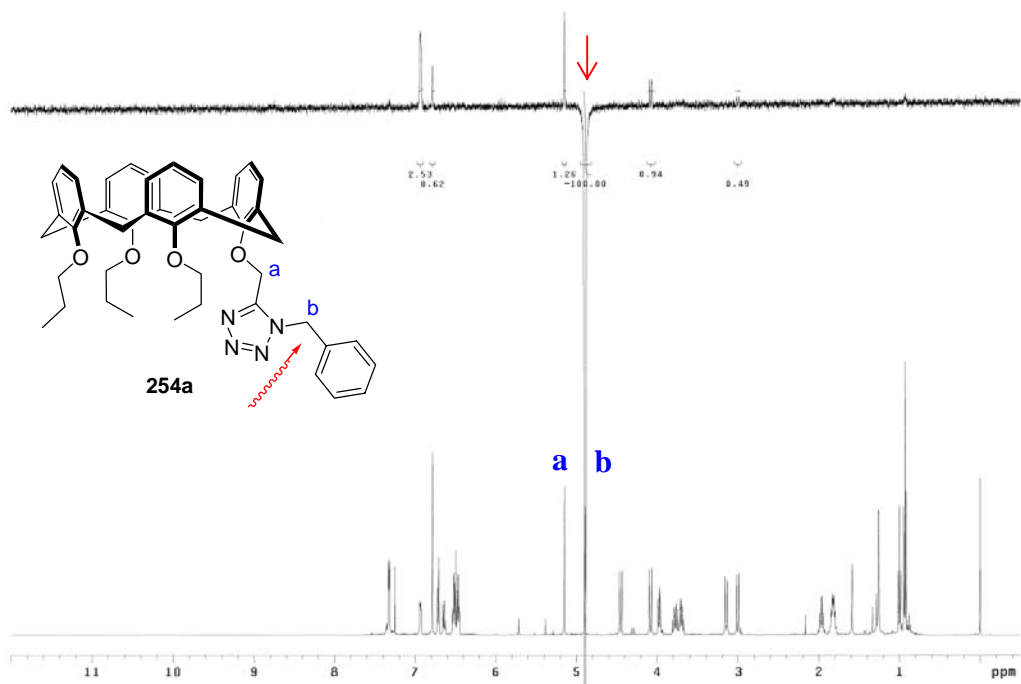


Figure S-79. NOE spectrum of 254a.

CY3980423
970527NOE5_71p
Pulse Sequence: NOESY1D

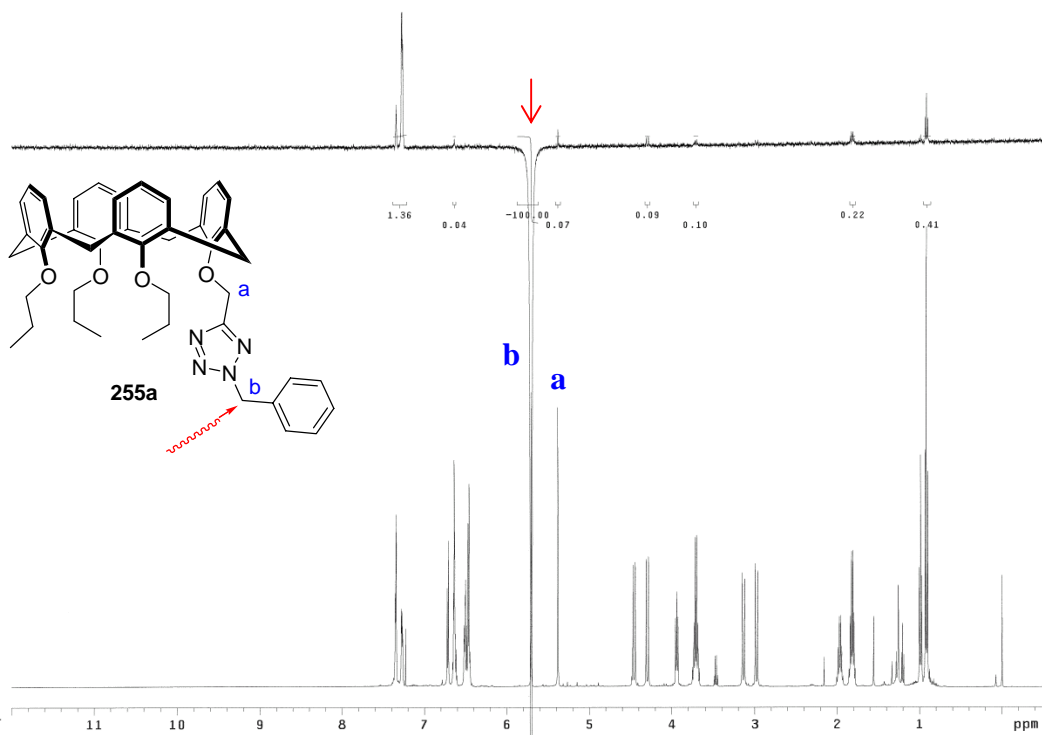


Figure S-80. NOE spectrum of 255a.

CY3080426
970602NOES.48p
Pulse Sequence: NOESY10

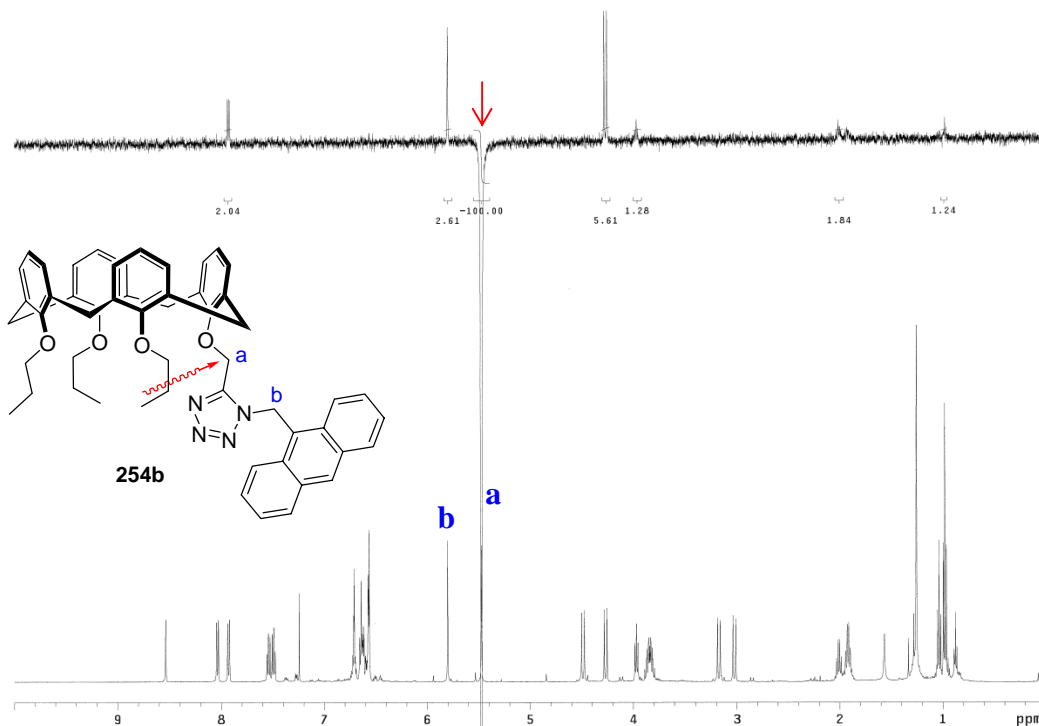


Figure S-81. NOE spectrum of 254b.

CY3080521
970601NOES.67p
Pulse Sequence: NOESY10

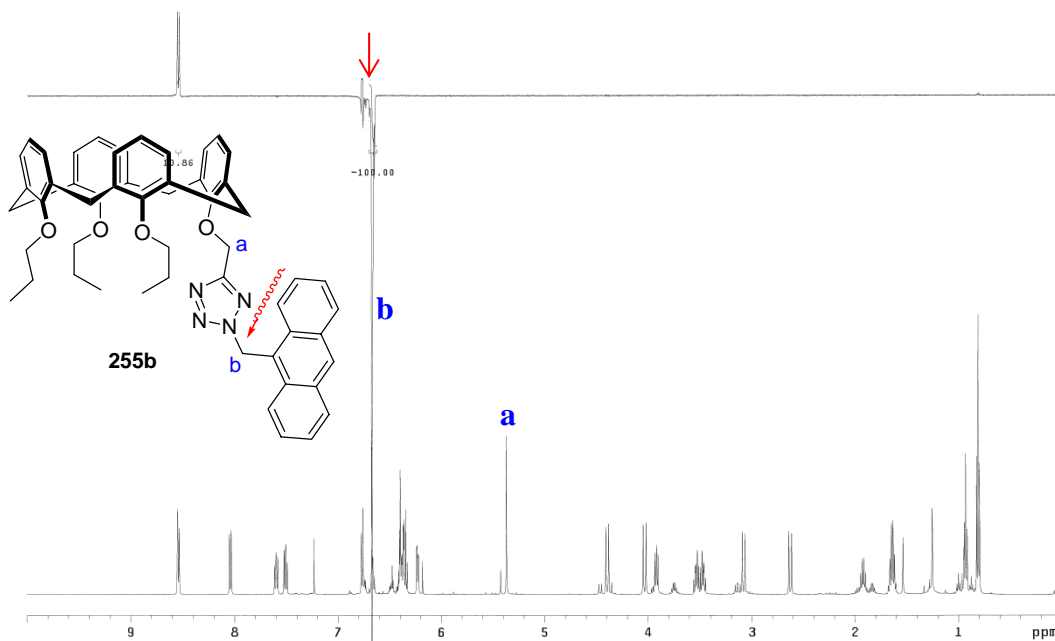


Figure S-82. NOE spectrum of 255b.

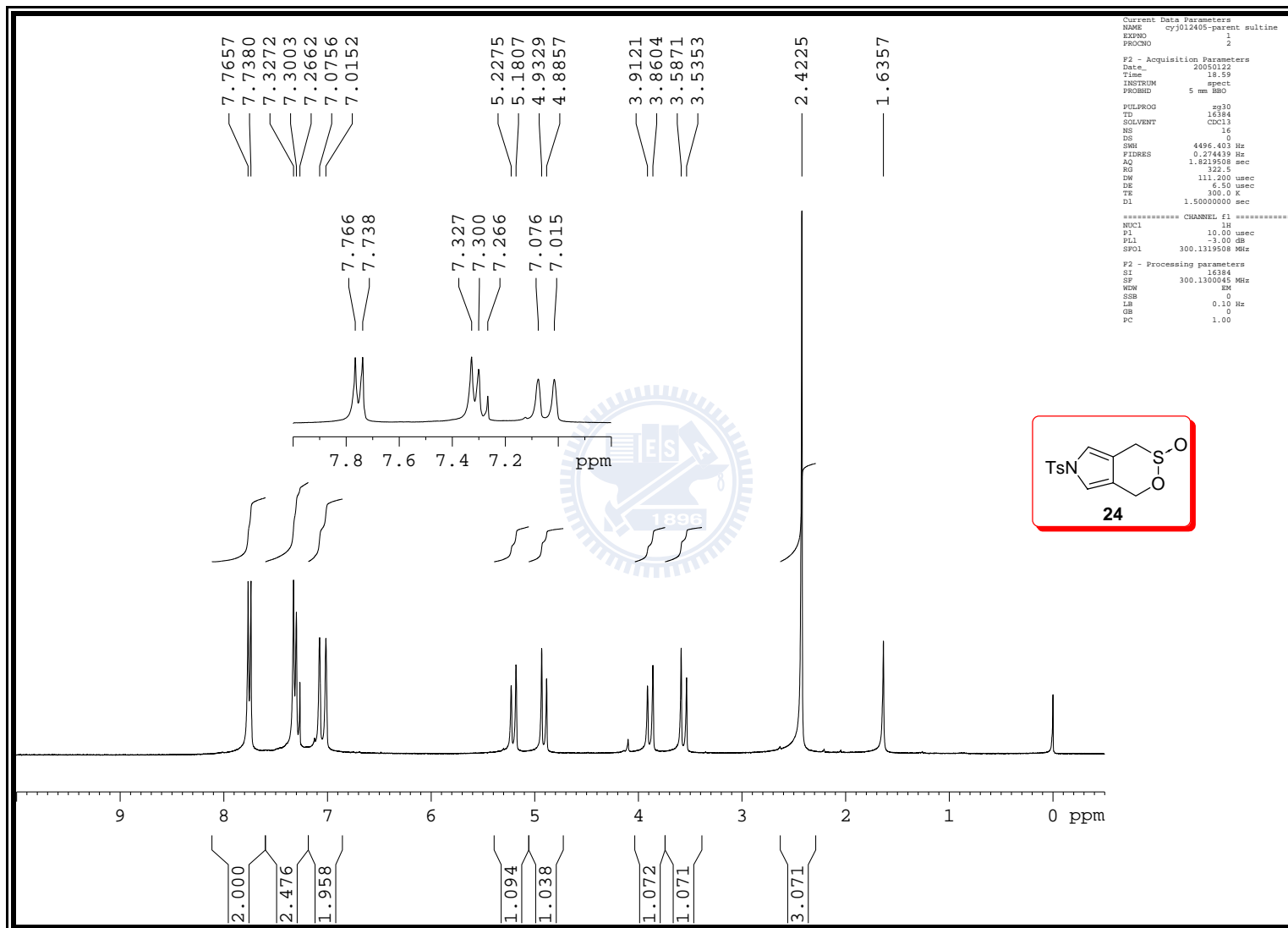


Figure S-83. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **24**

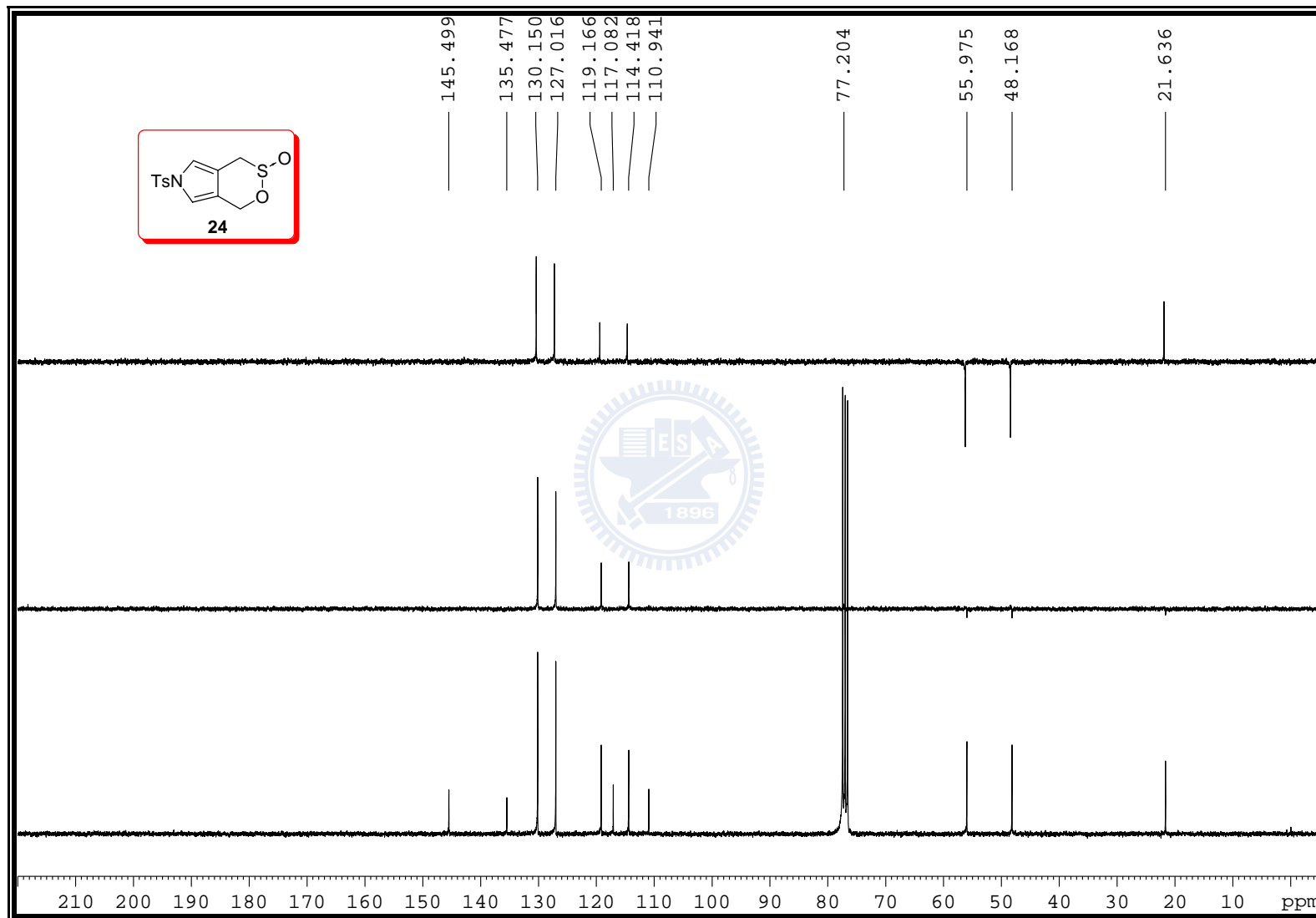


Figure S-84. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **24**

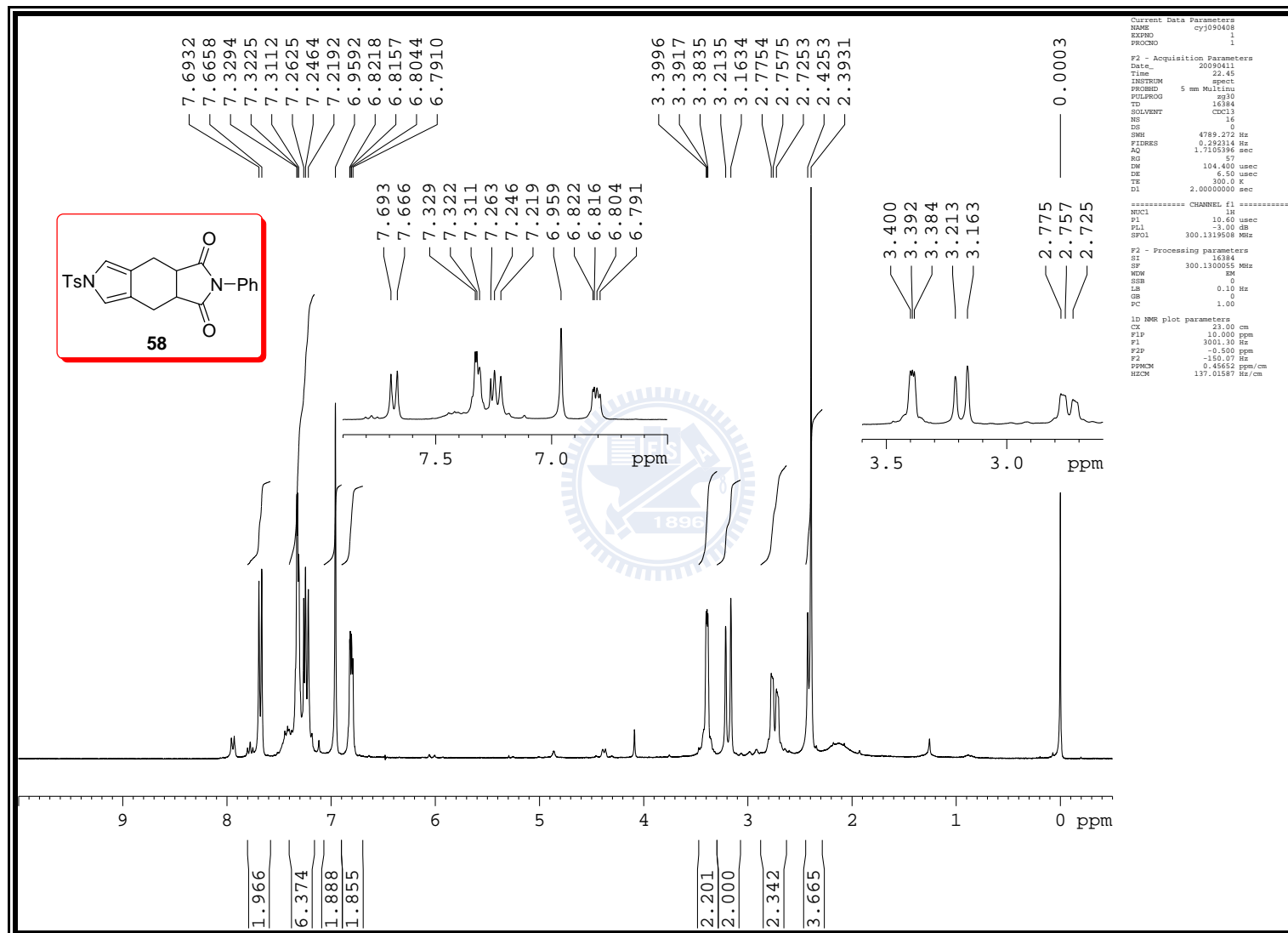


Figure S-85. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **58**

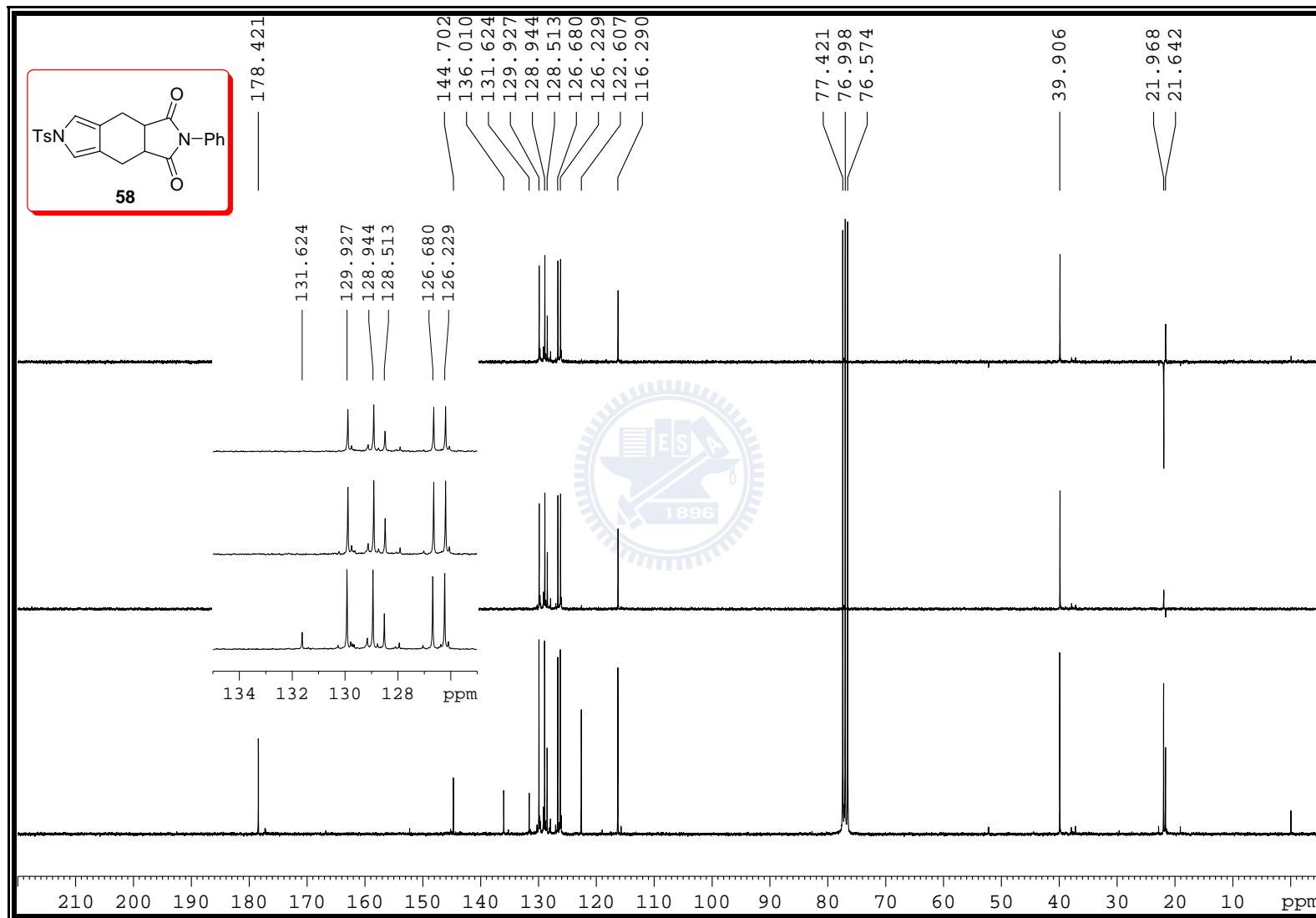


Figure S-86. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **58**

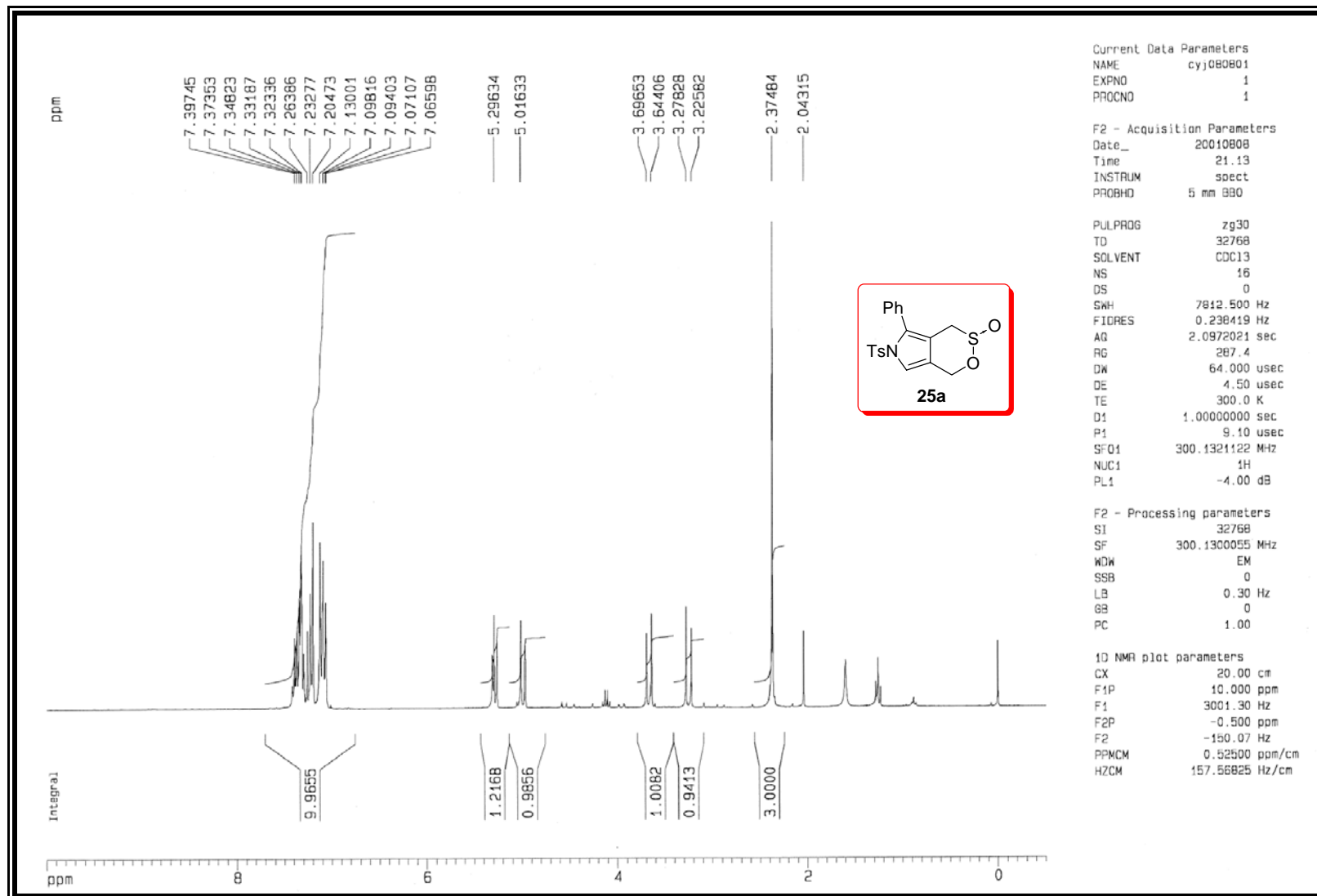


Figure S-87. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **25a**

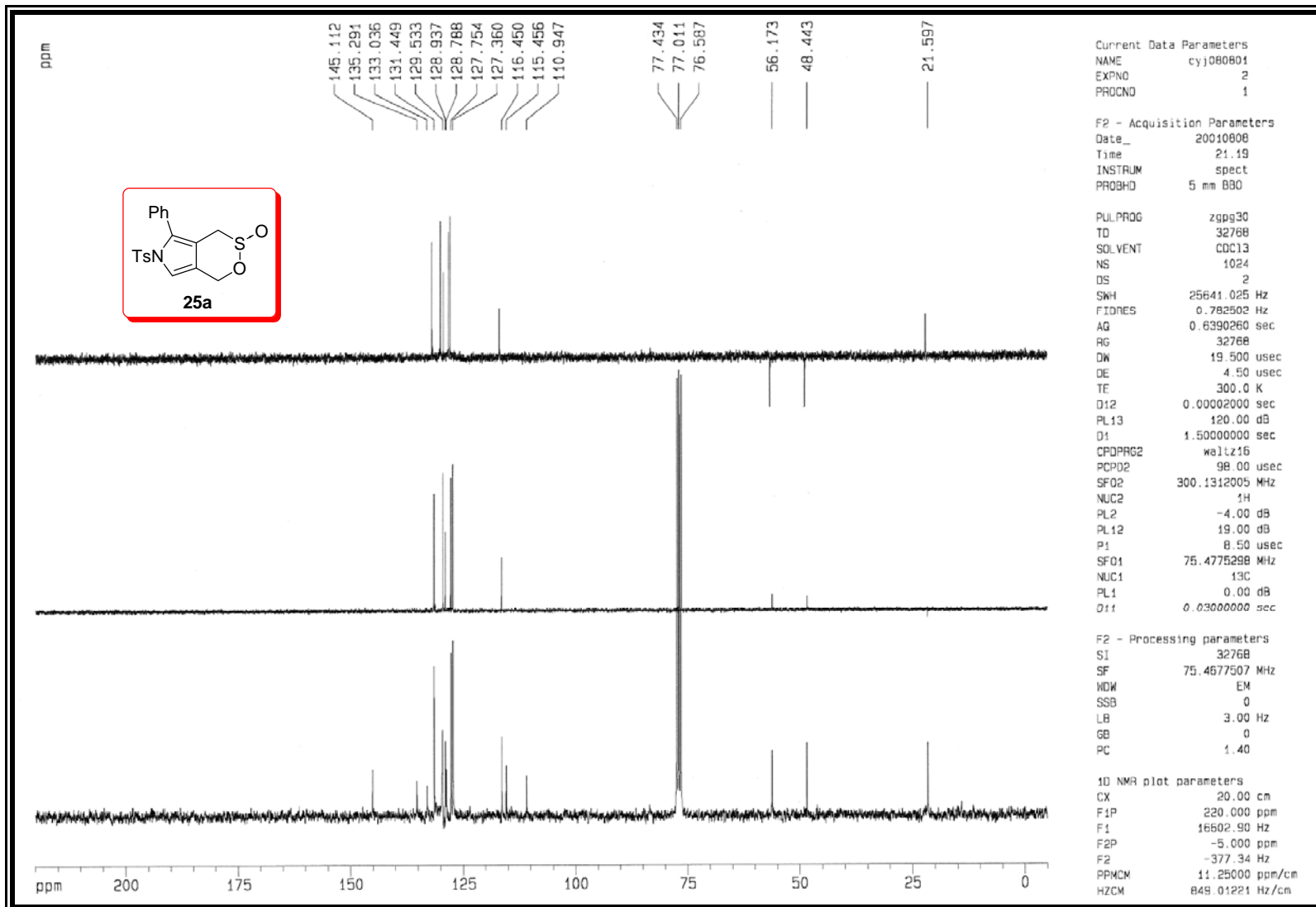


Figure S-88. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) spectrum of **25a**

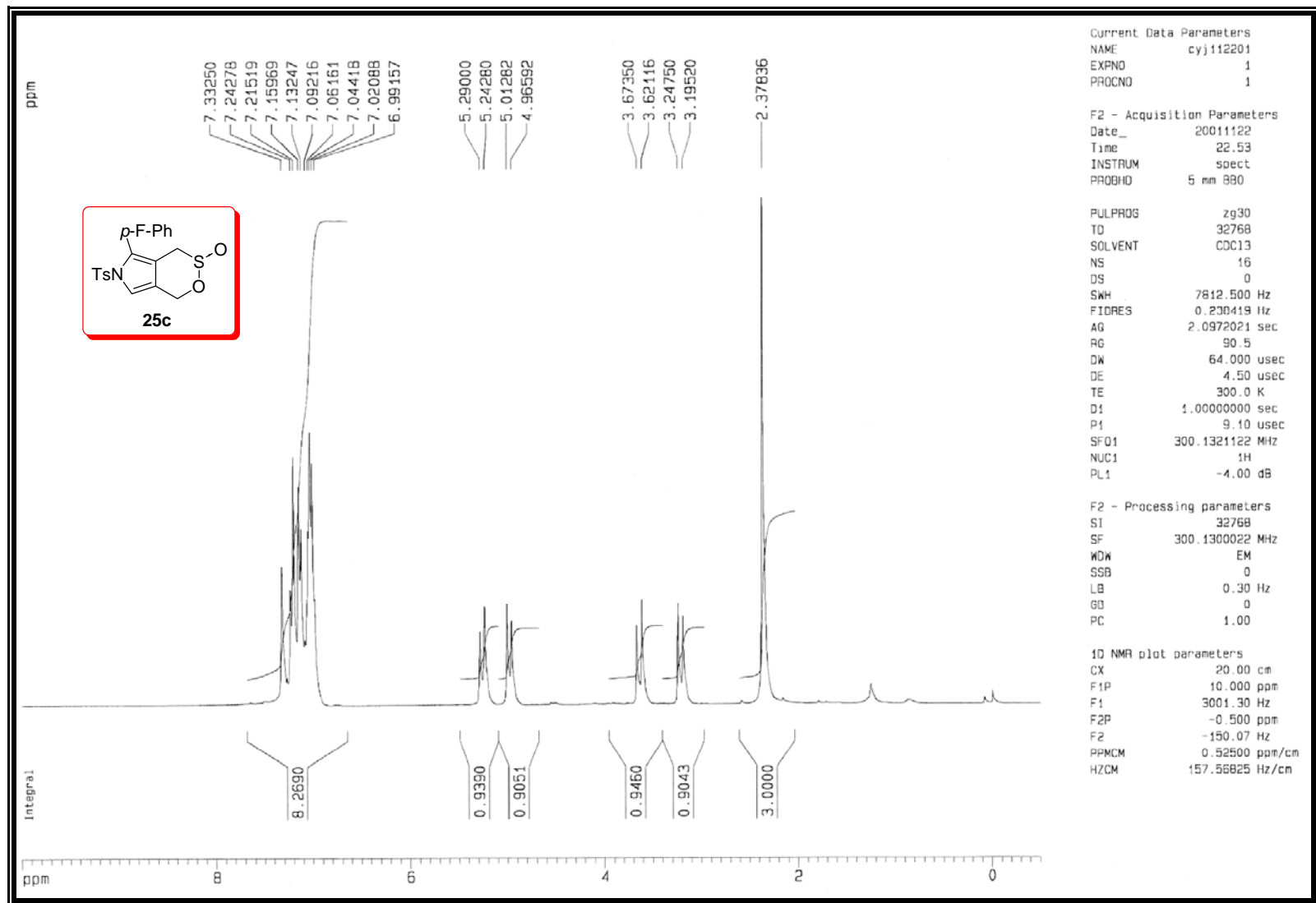


Figure S-89. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **25c**

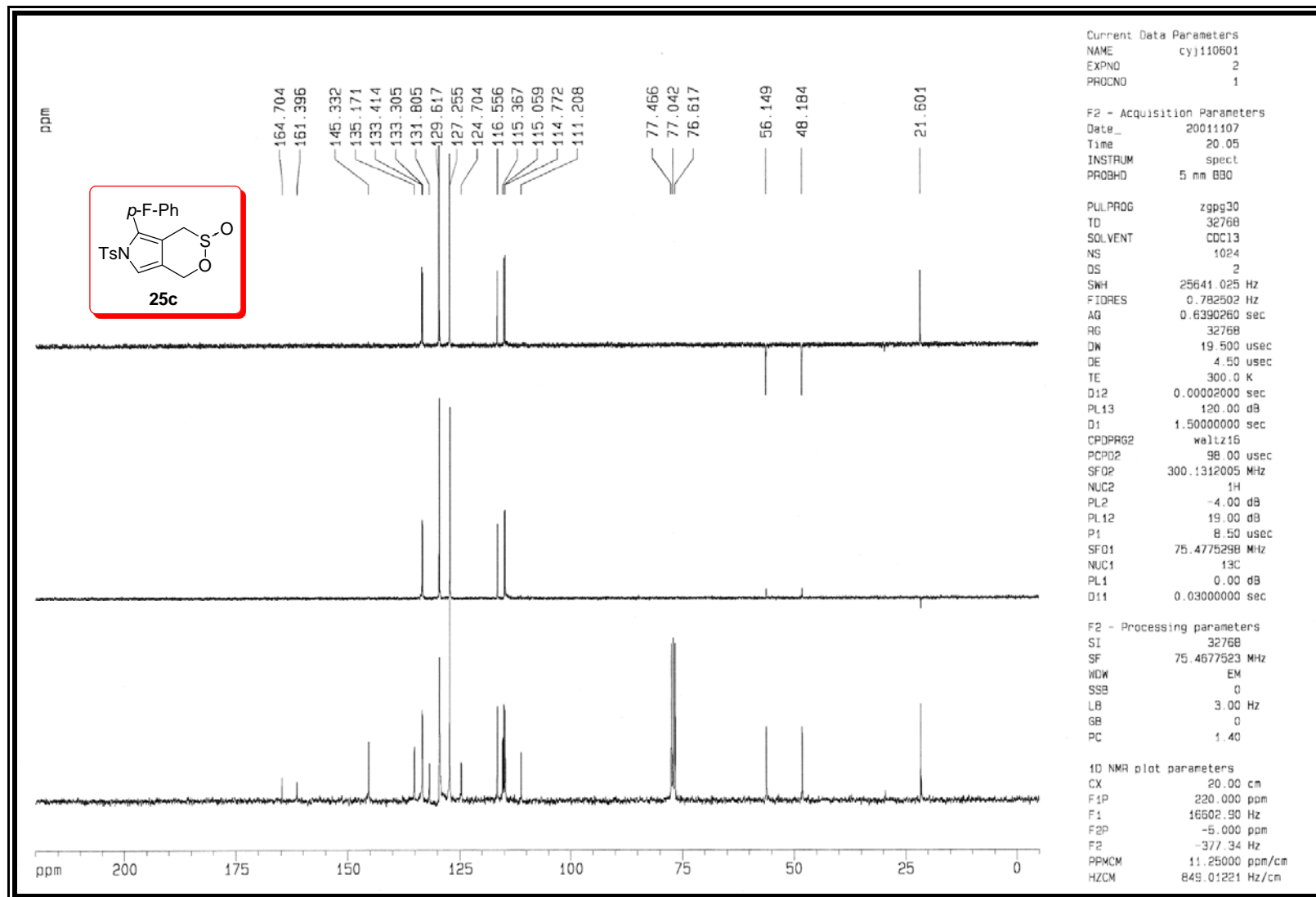


Figure S-90. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) spectrum of **25c**

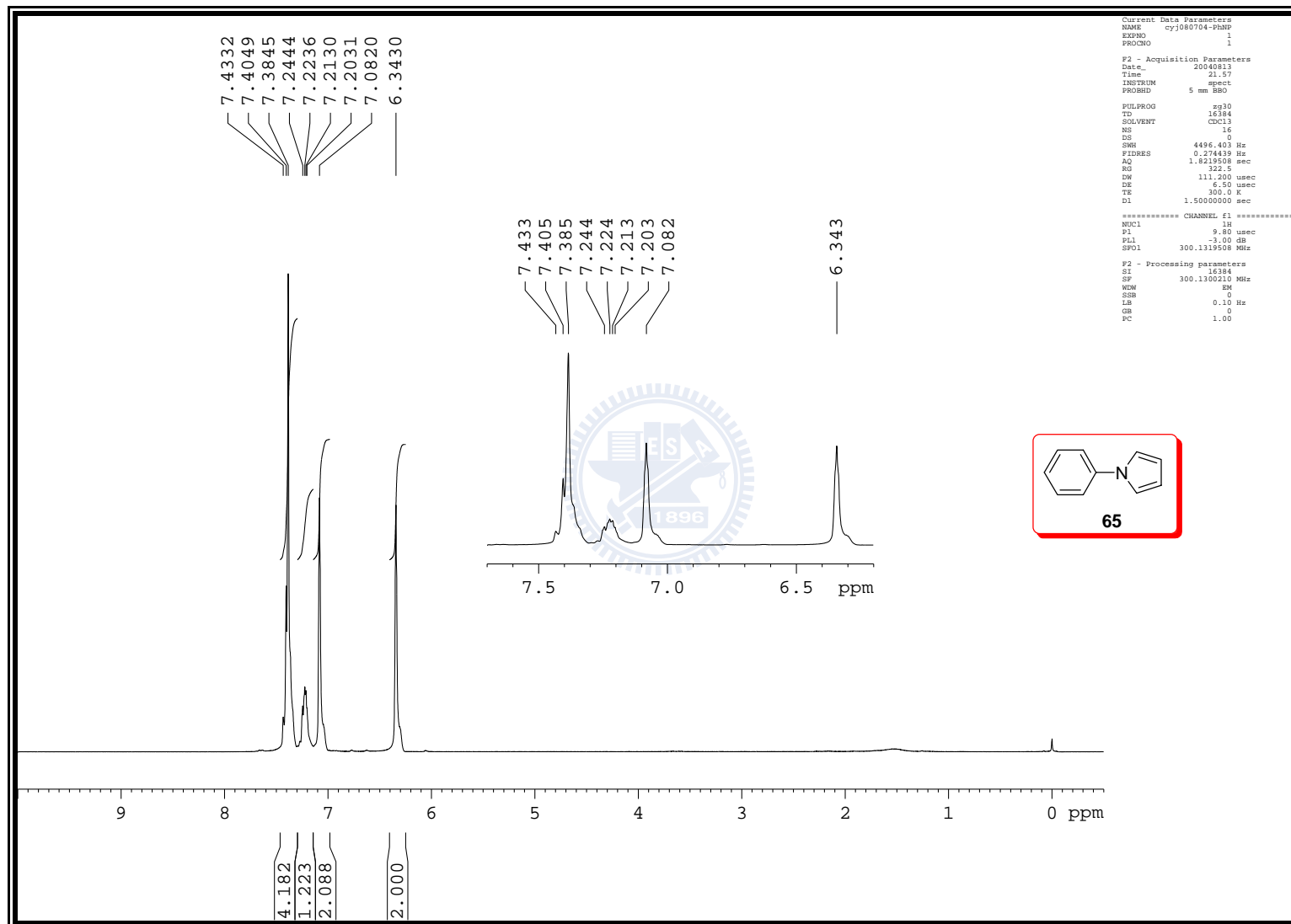


Figure S-91. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **65**

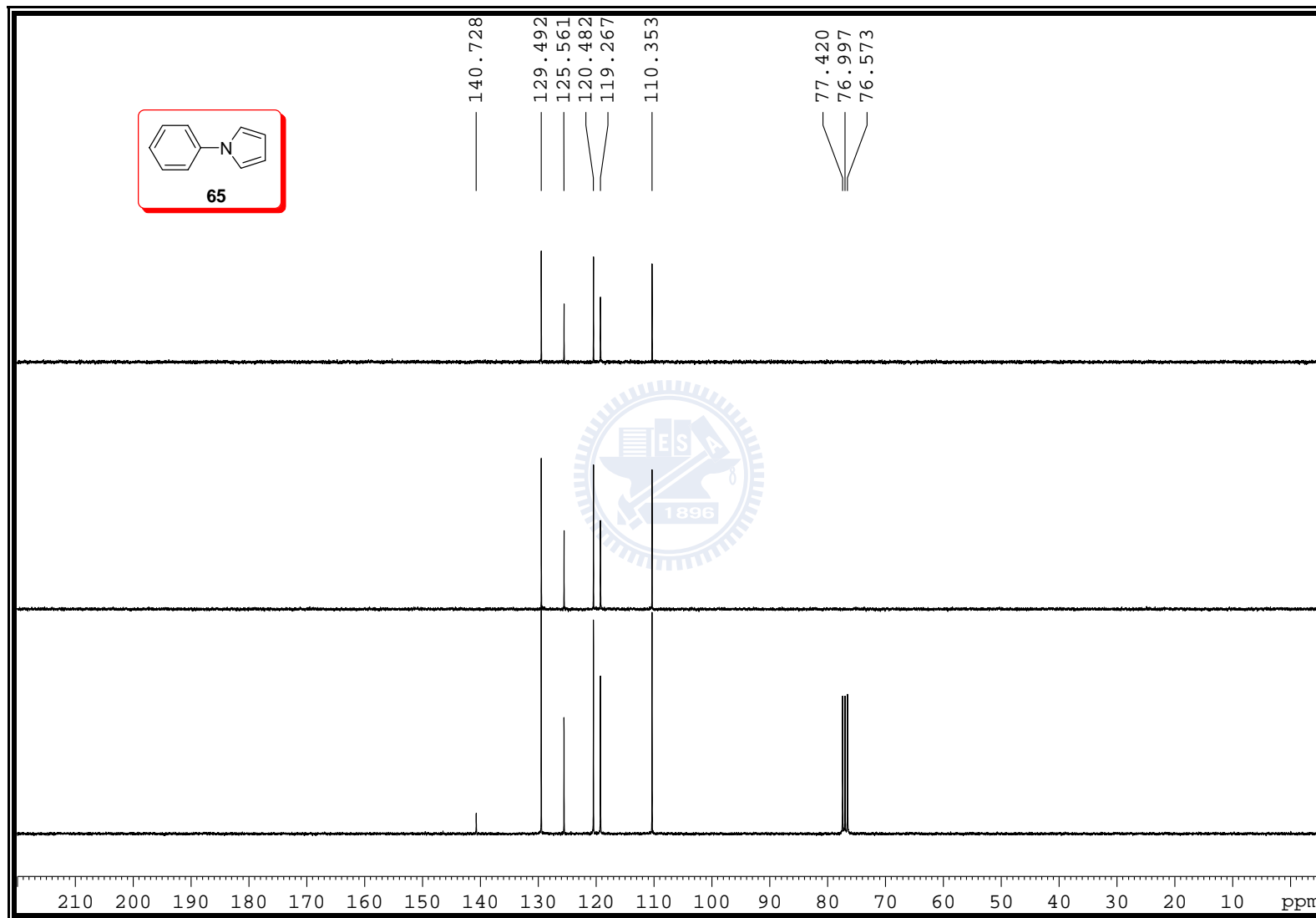


Figure S-92. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **65**

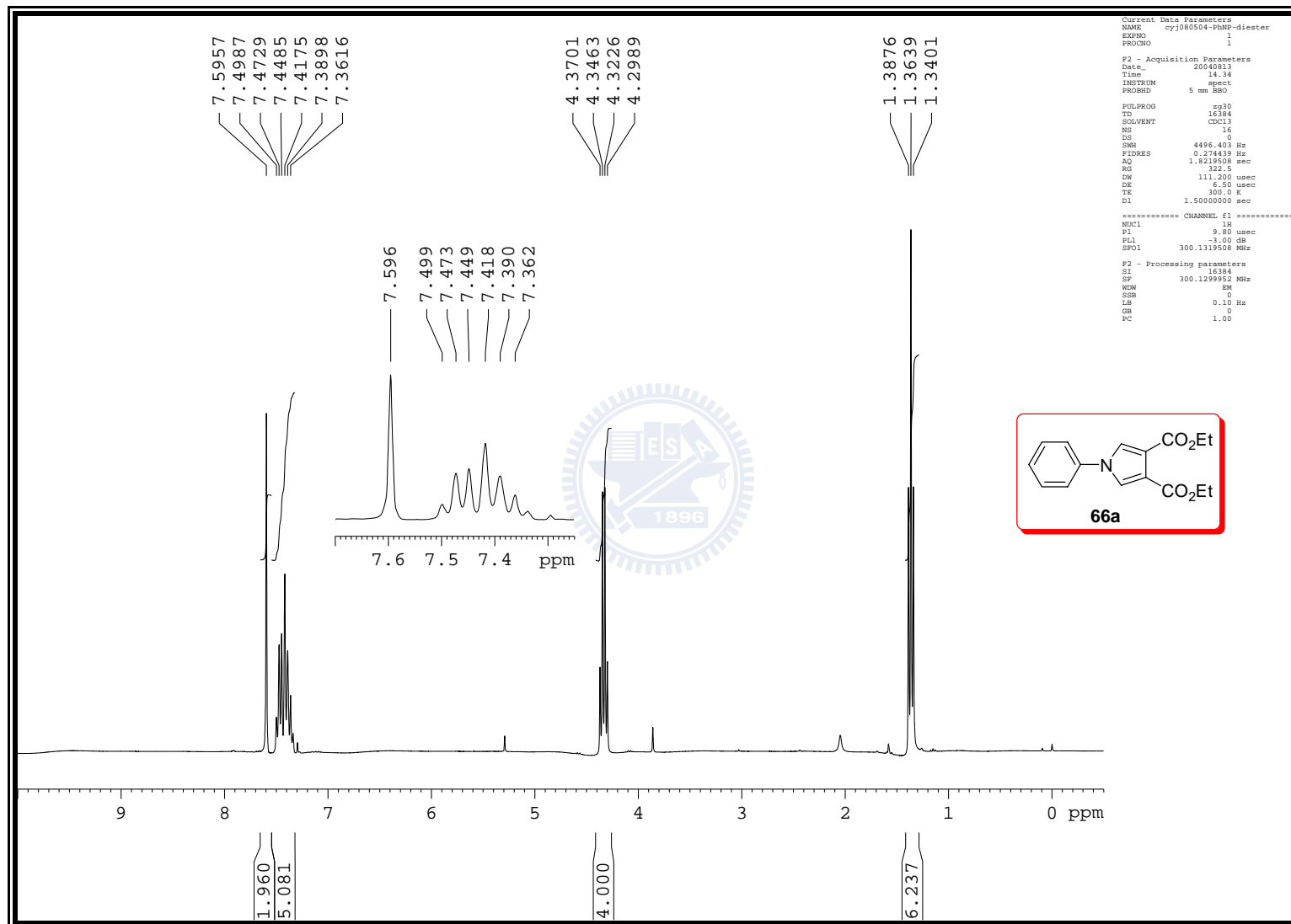


Figure S-93. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **66a**

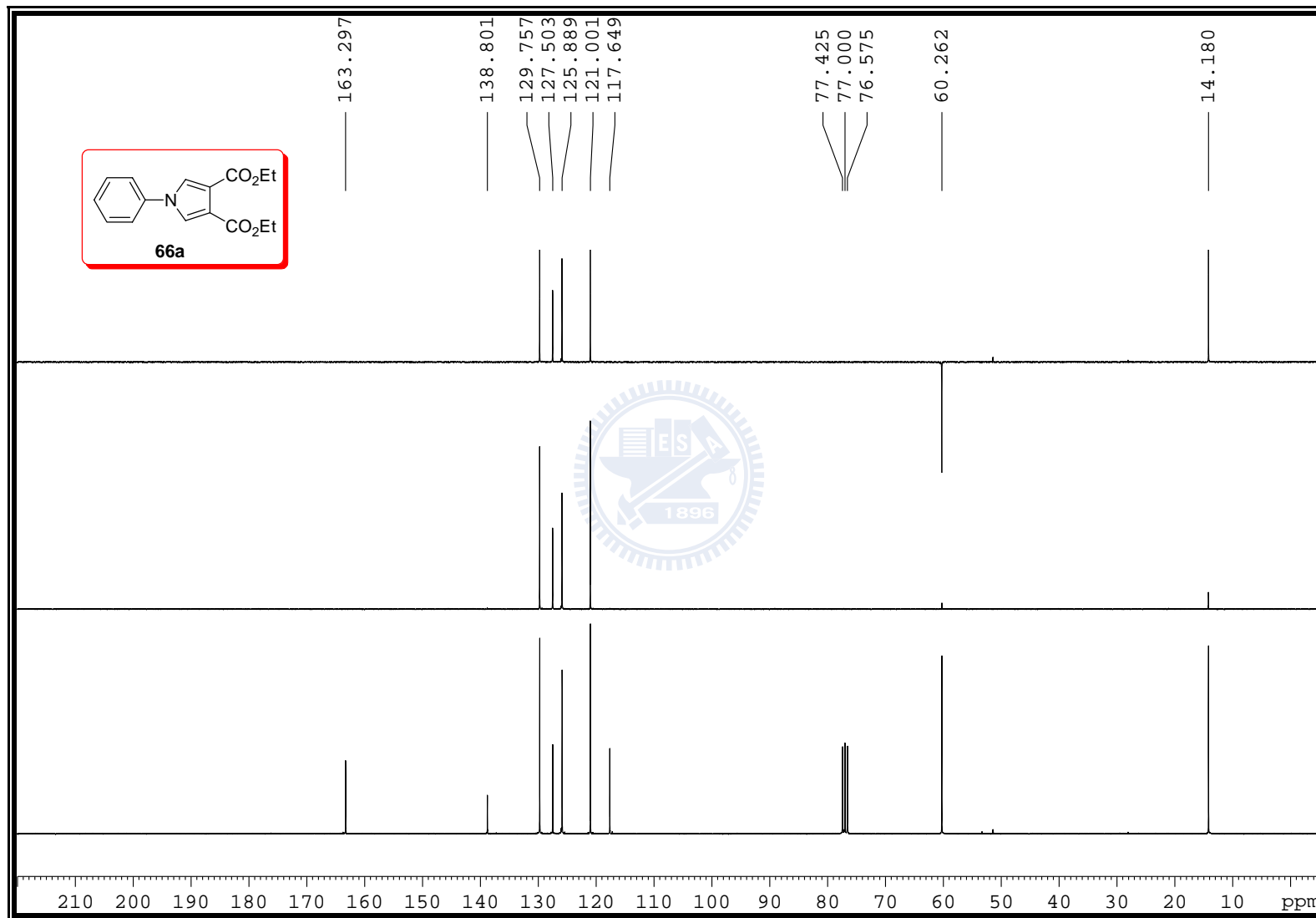


Figure S-94. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) spectrum of **66a**

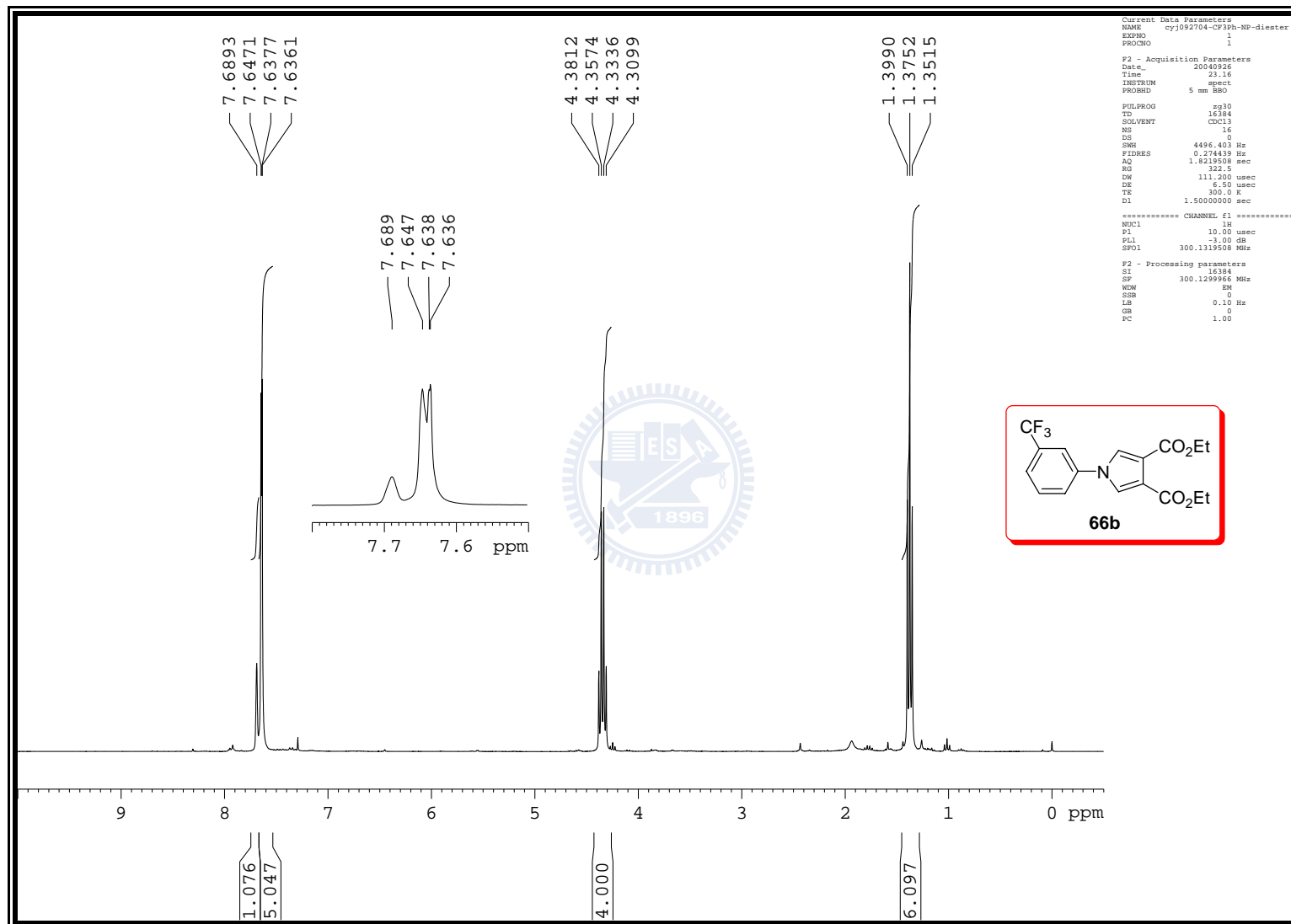


Figure S-95. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of **66b**

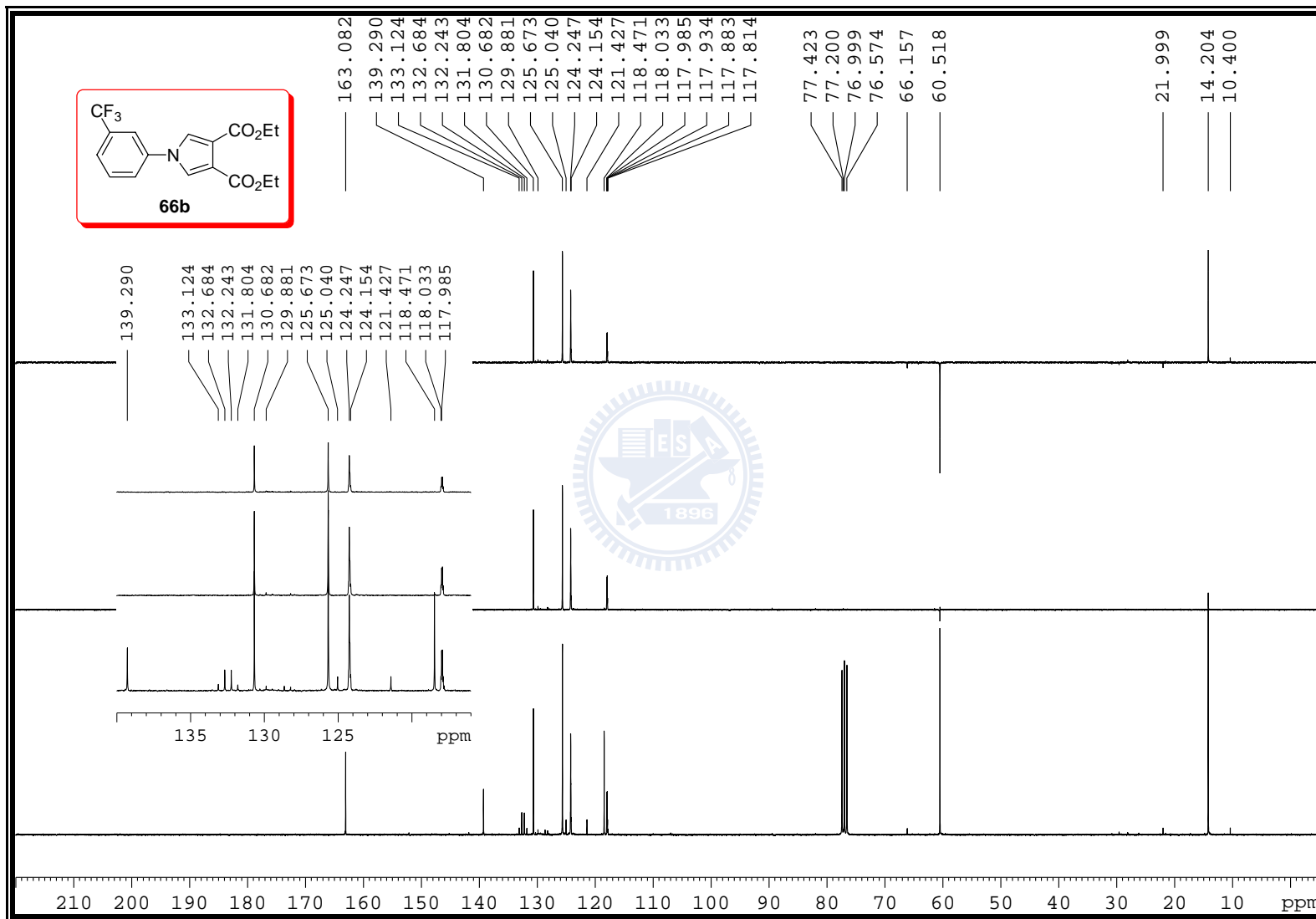


Figure S-96. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **66b**

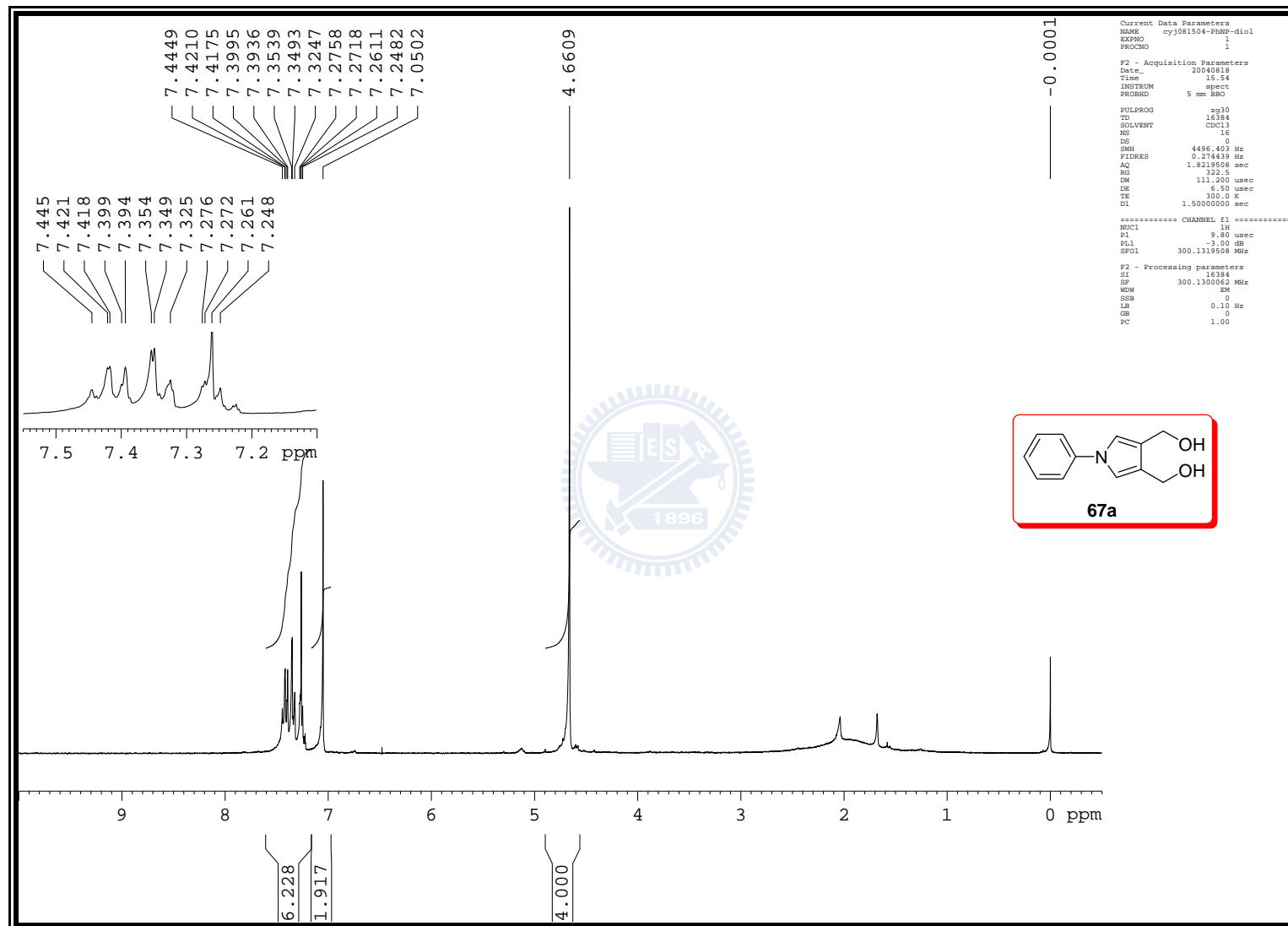


Figure S-97. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **67a**

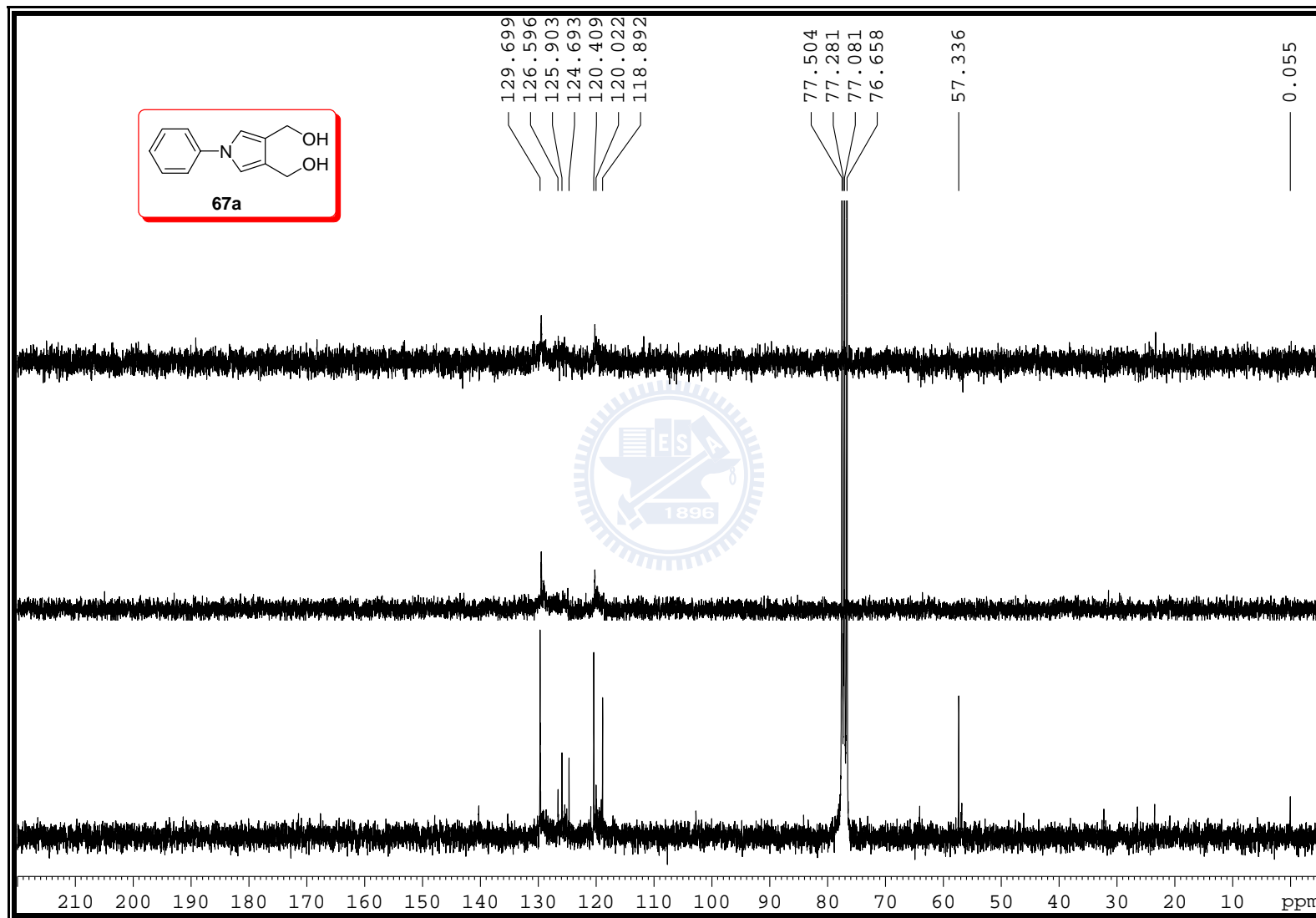


Figure S-98. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **67a**

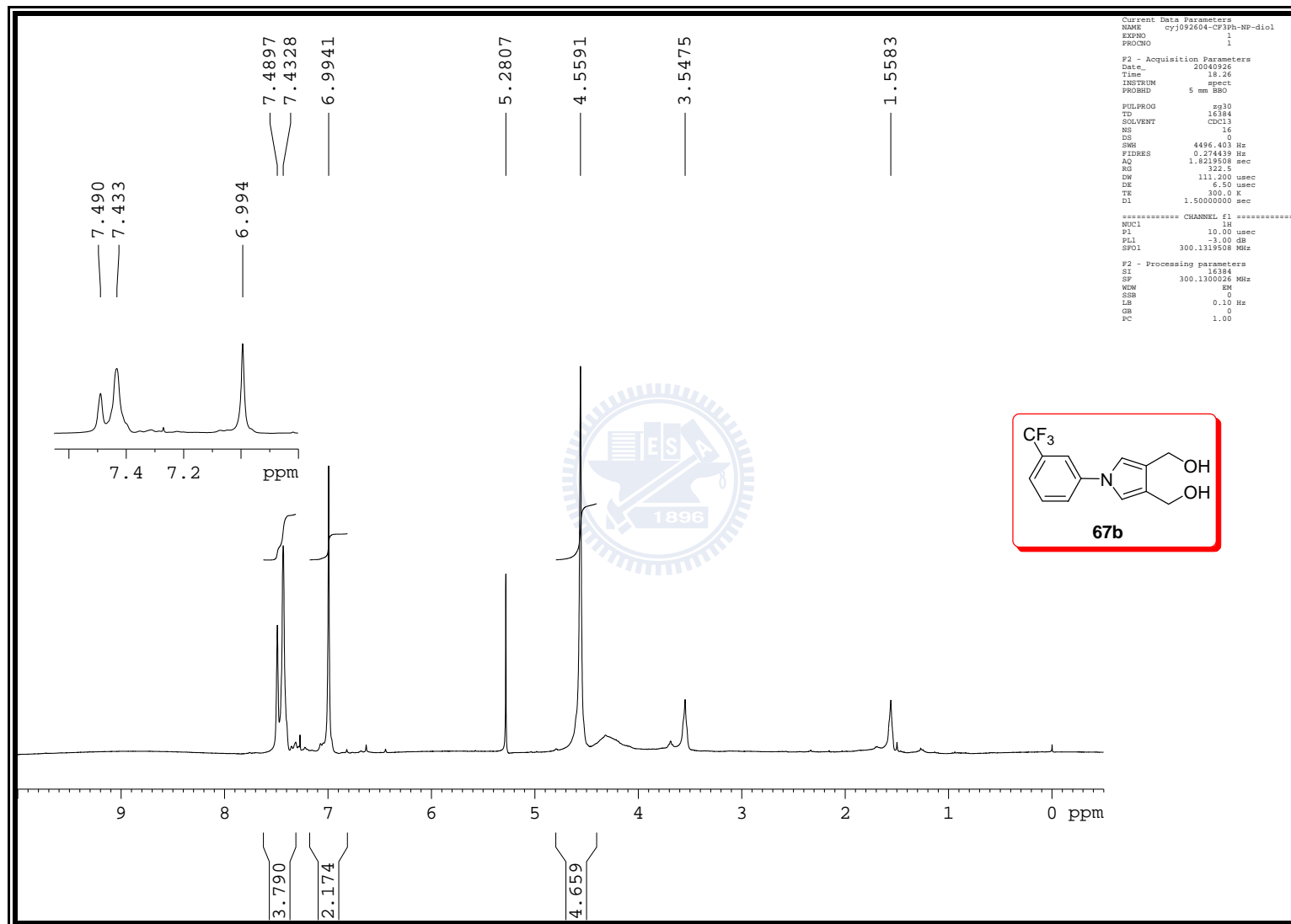


Figure S-99. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of **67b**

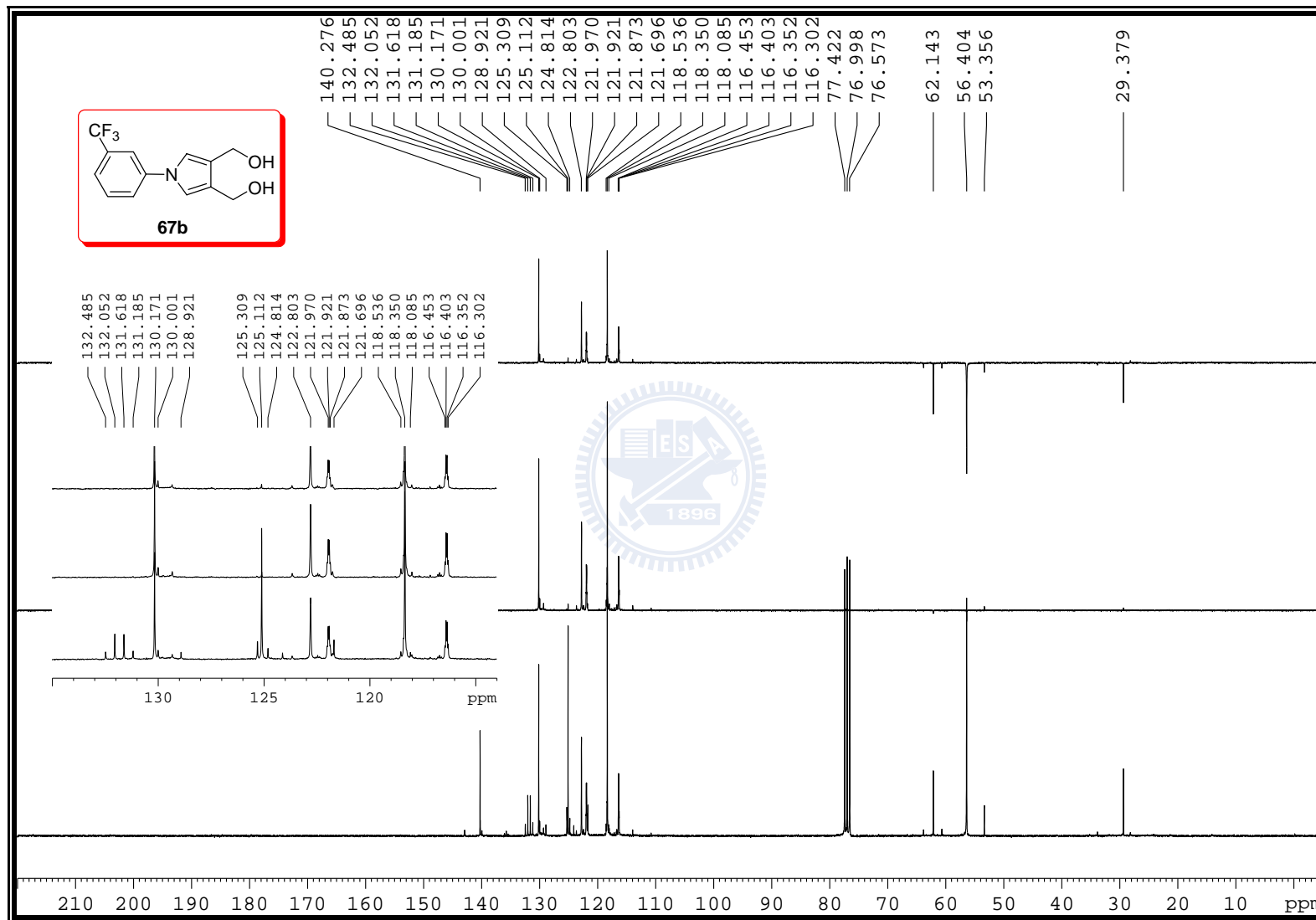


Figure S-100. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **67b**

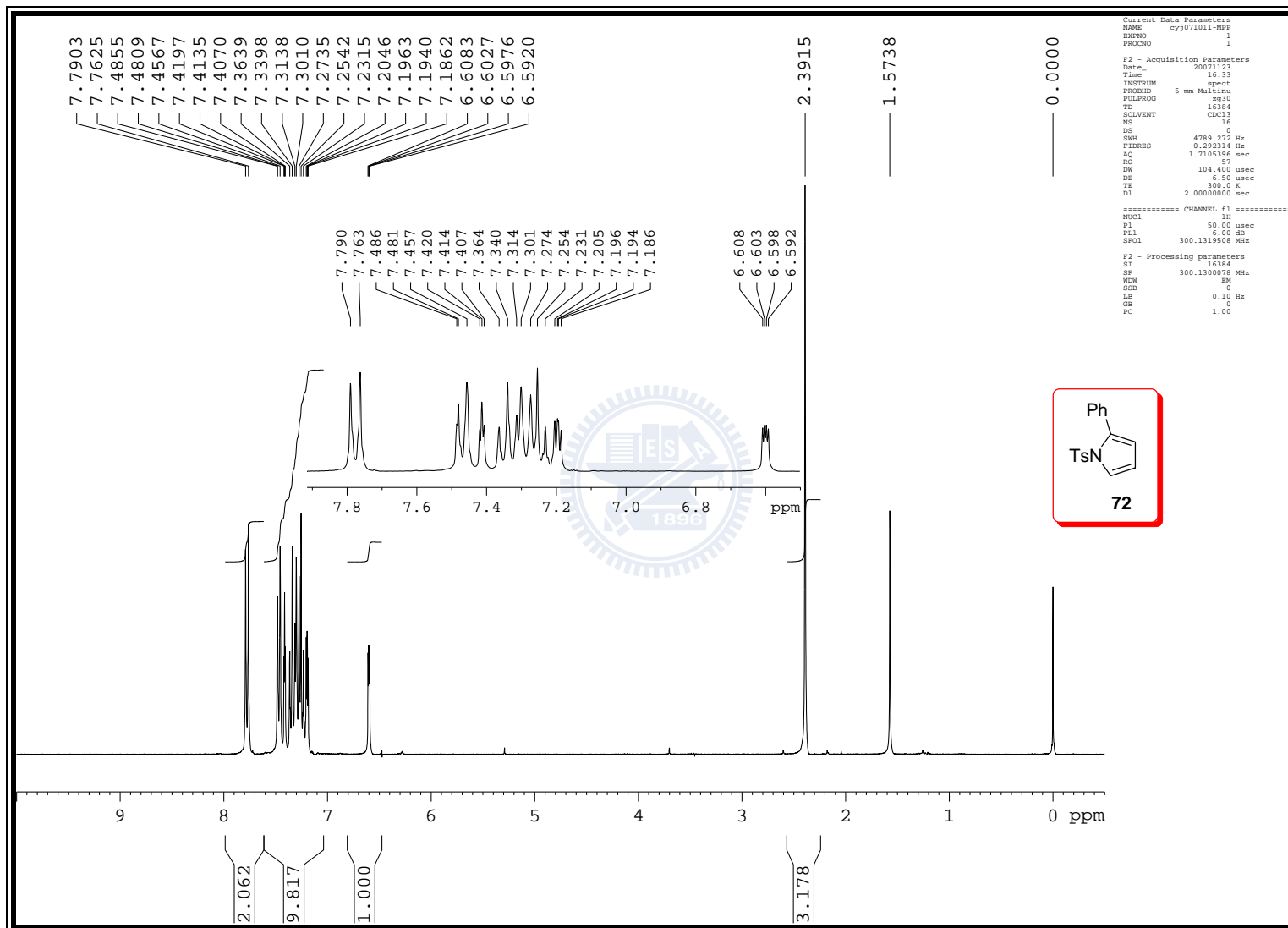


Figure S-101. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **72**

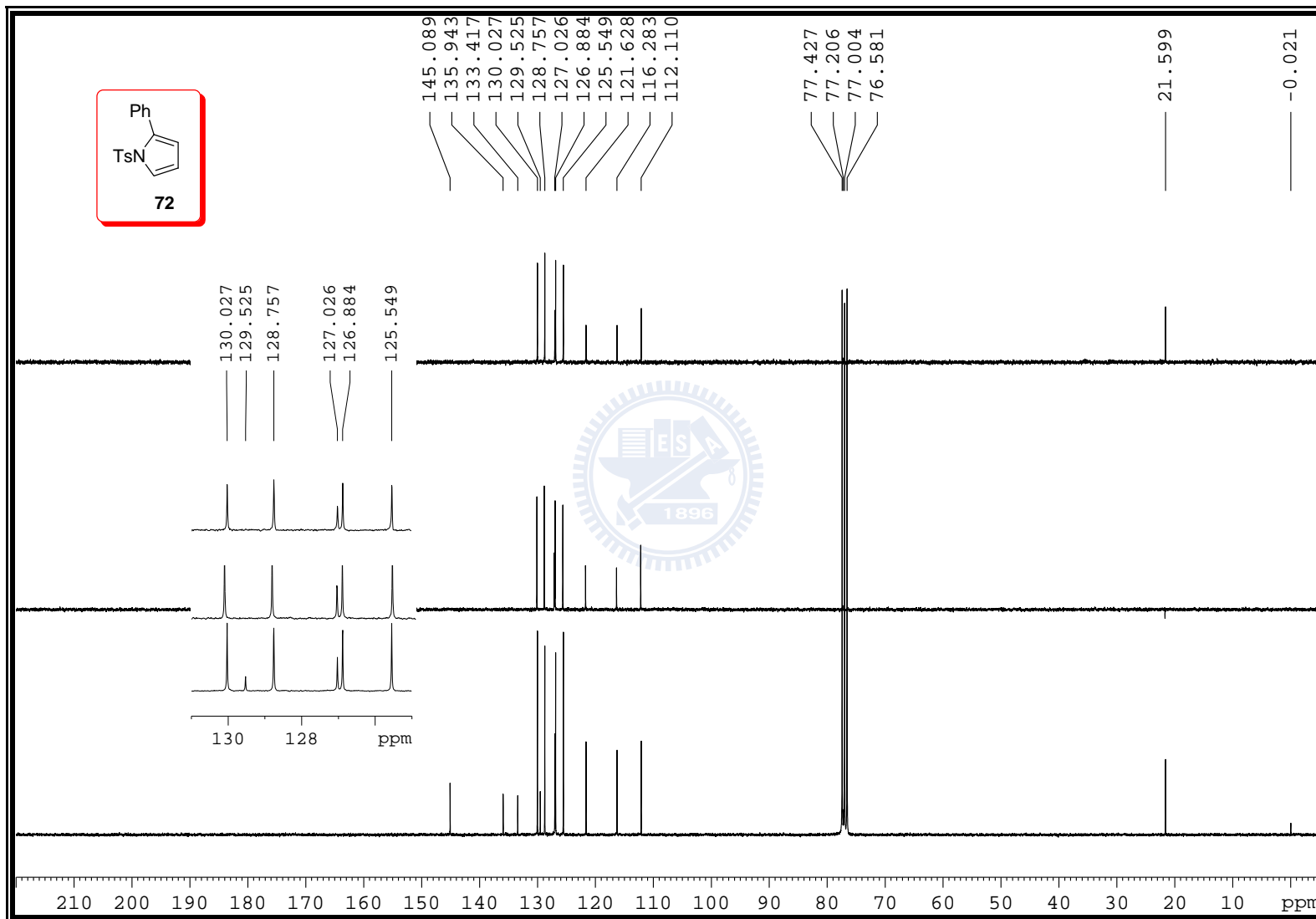


Figure S-102. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **72**

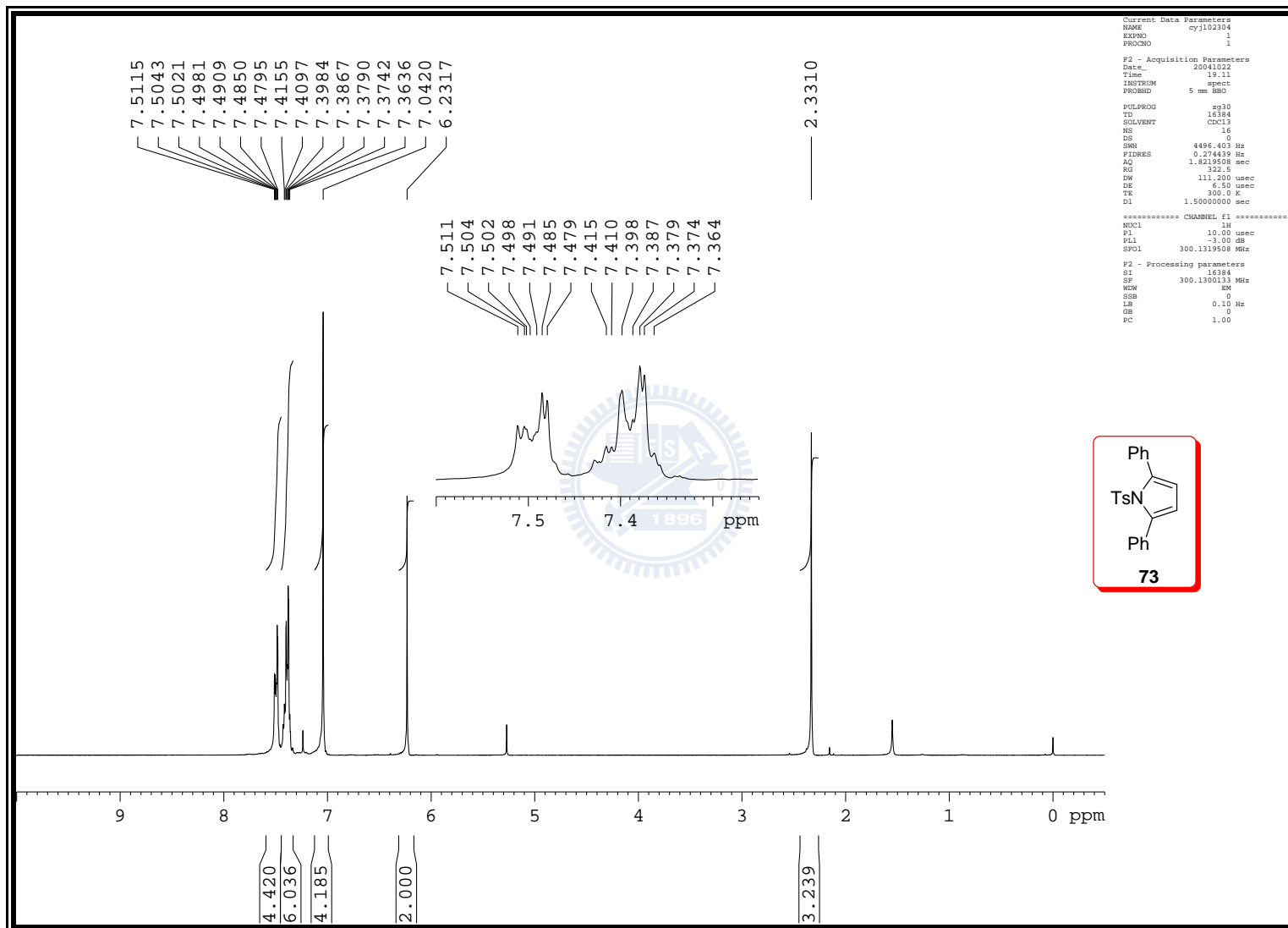


Figure S-103. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **73**

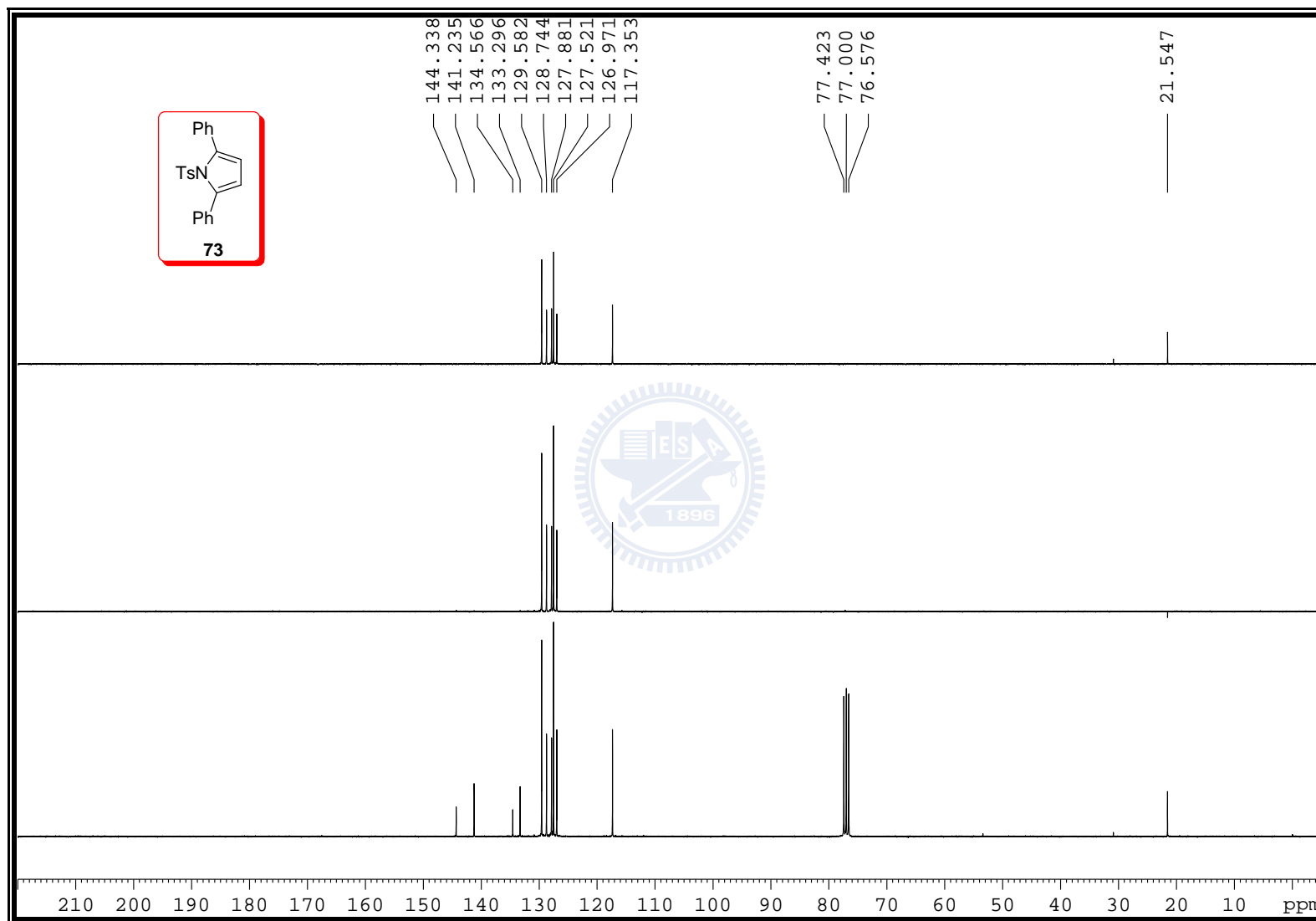


Figure S-104. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **73**

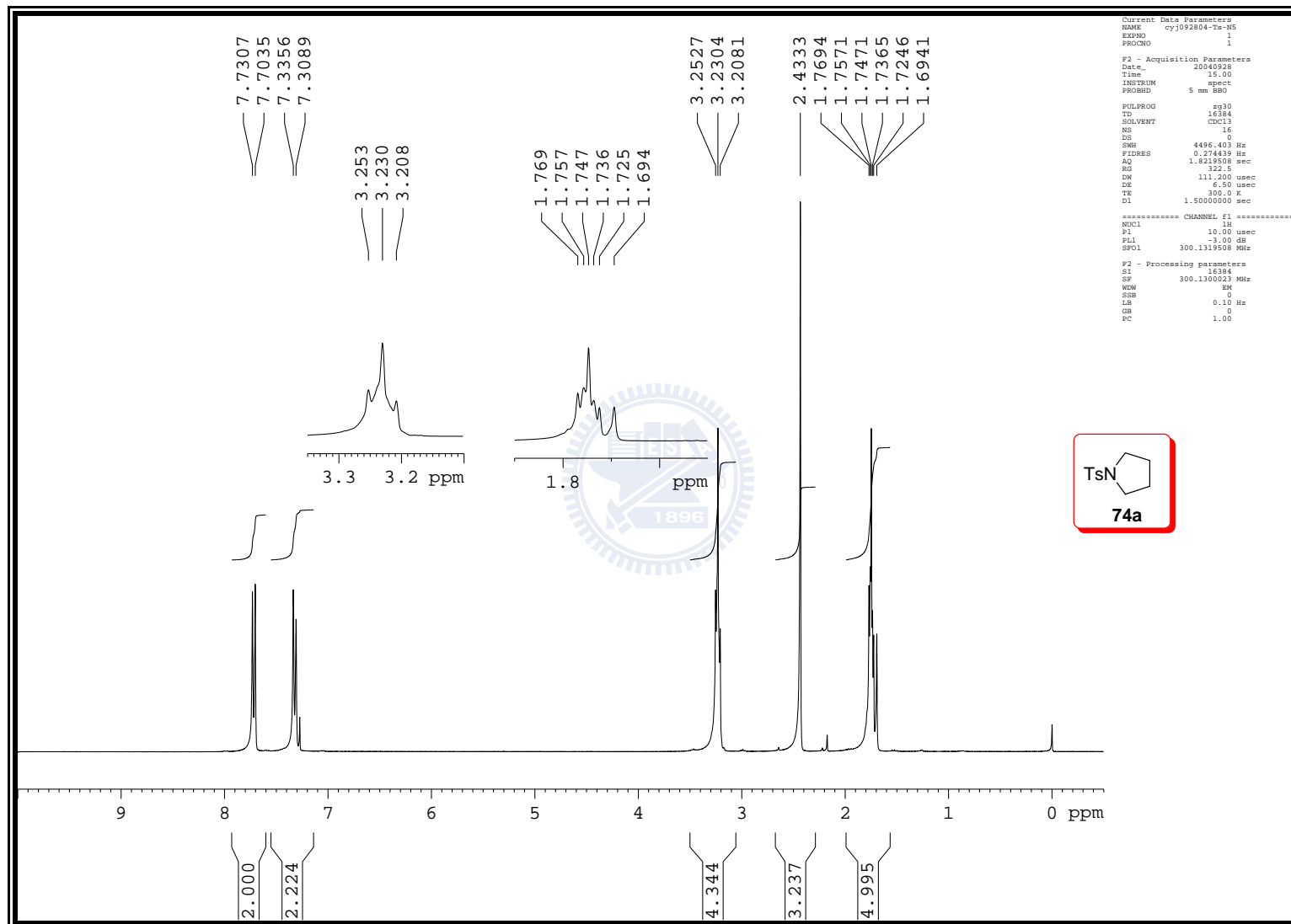


Figure S-105. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **74a**

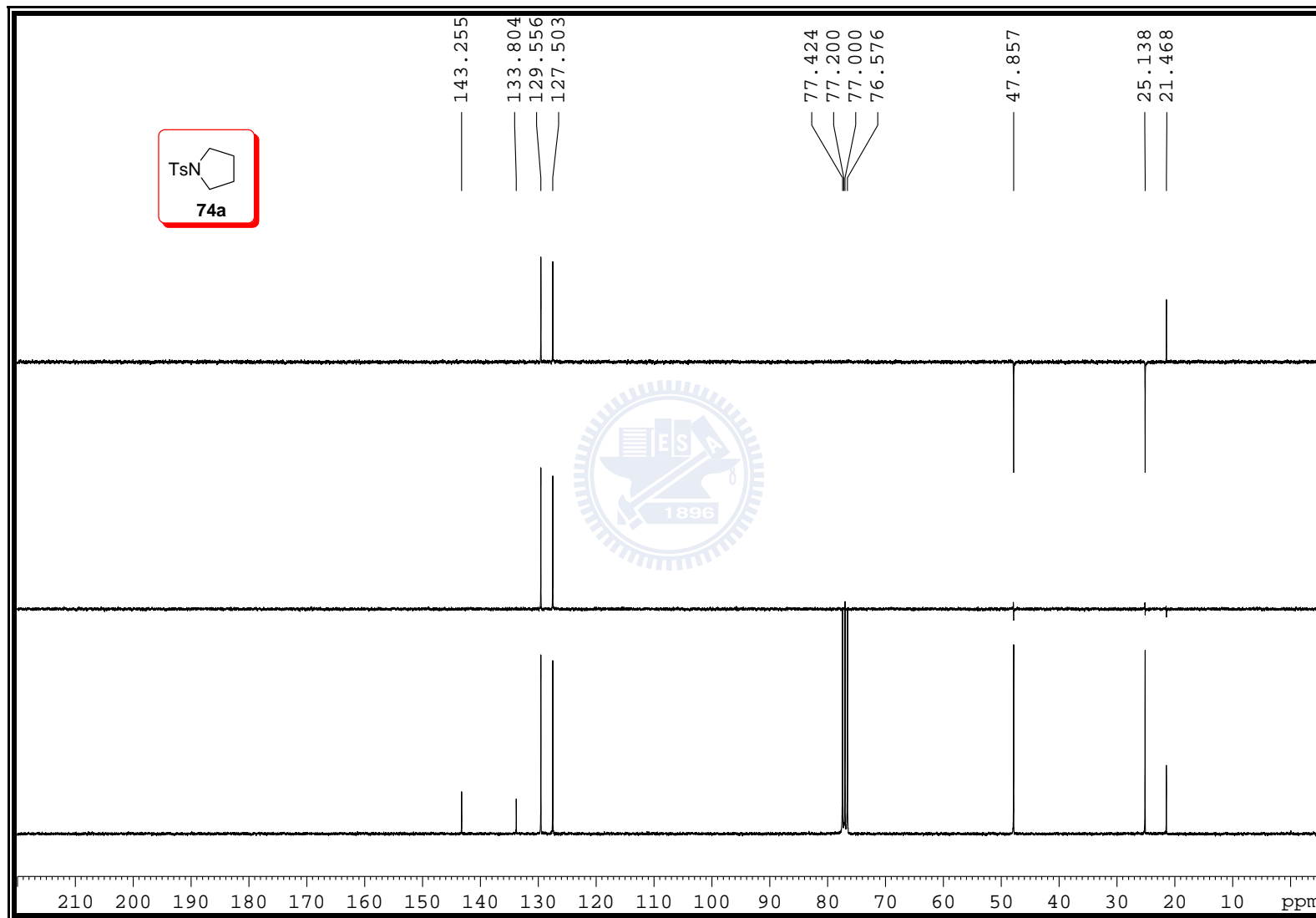


Figure S-106. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **74a**

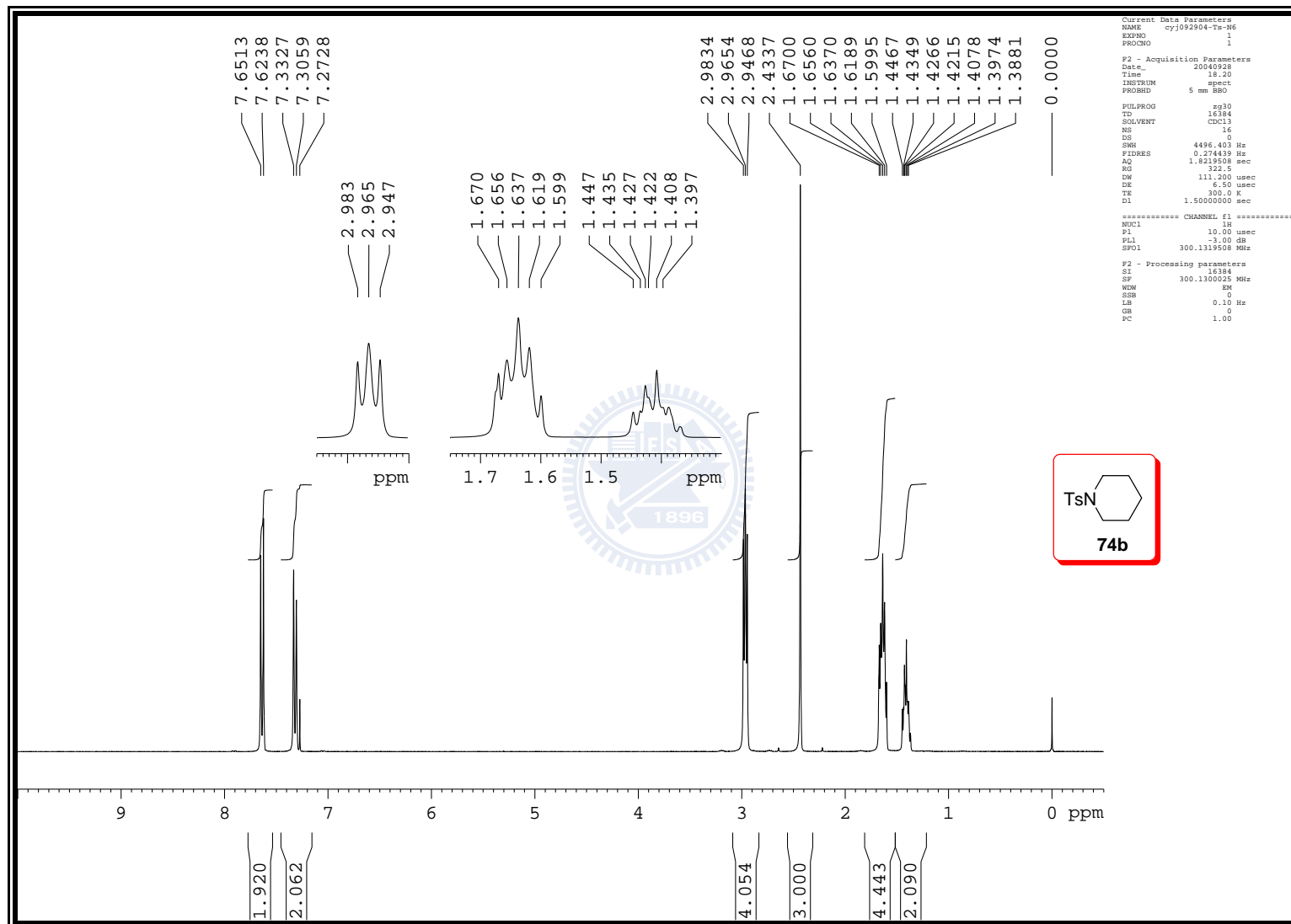


Figure S-107. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **74b**

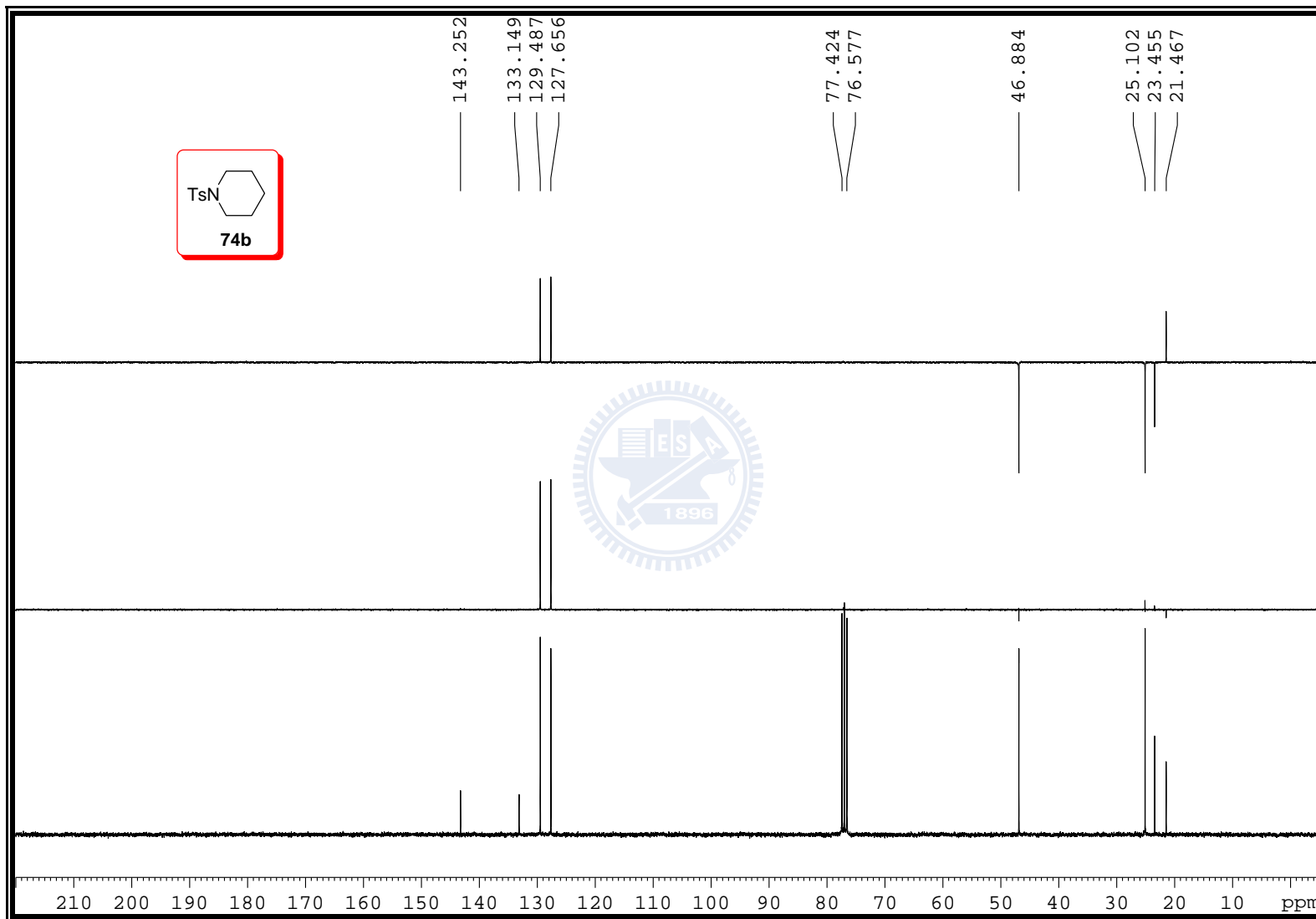


Figure S-108. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **74b**

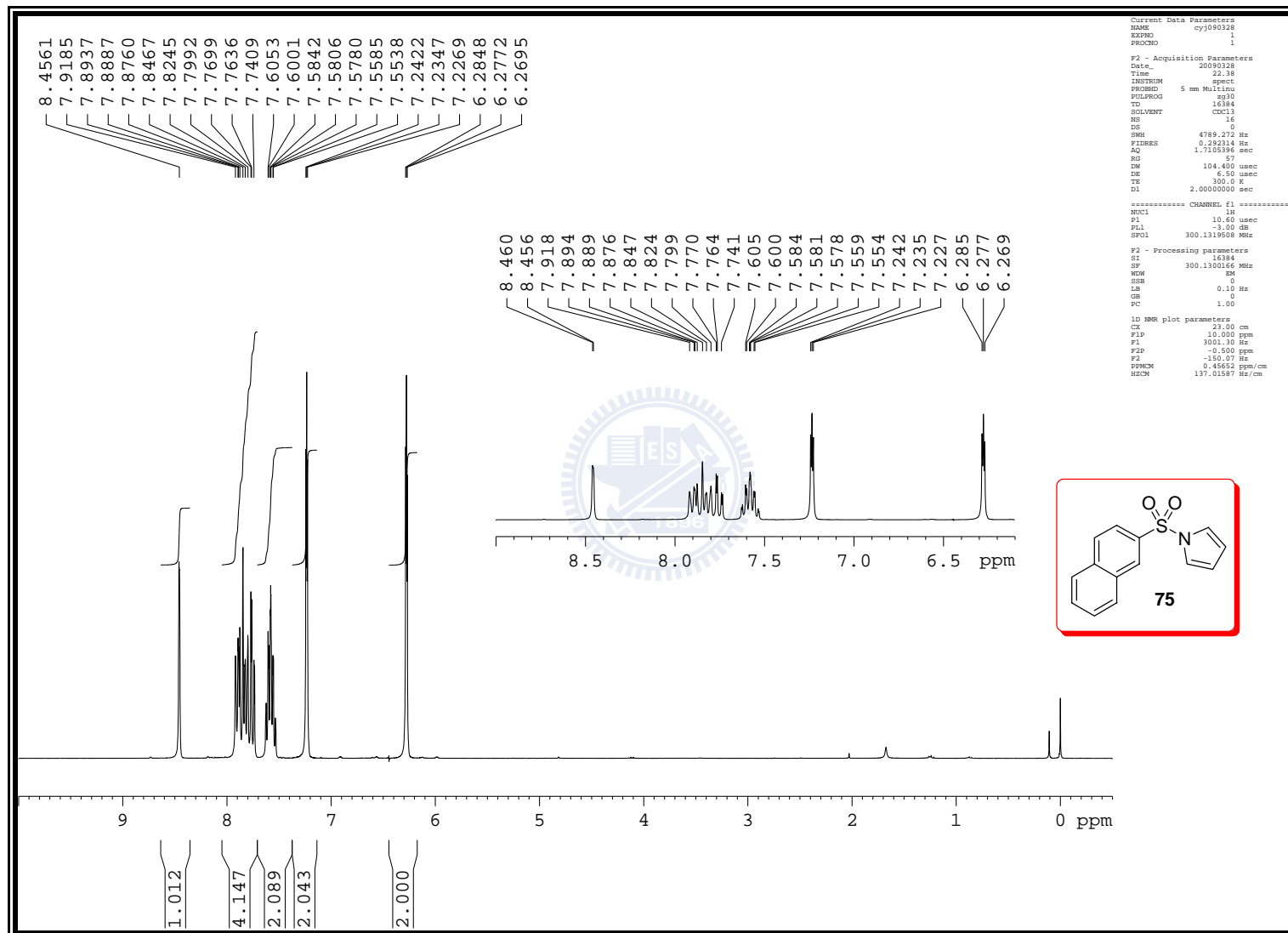


Figure S-109. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **75**

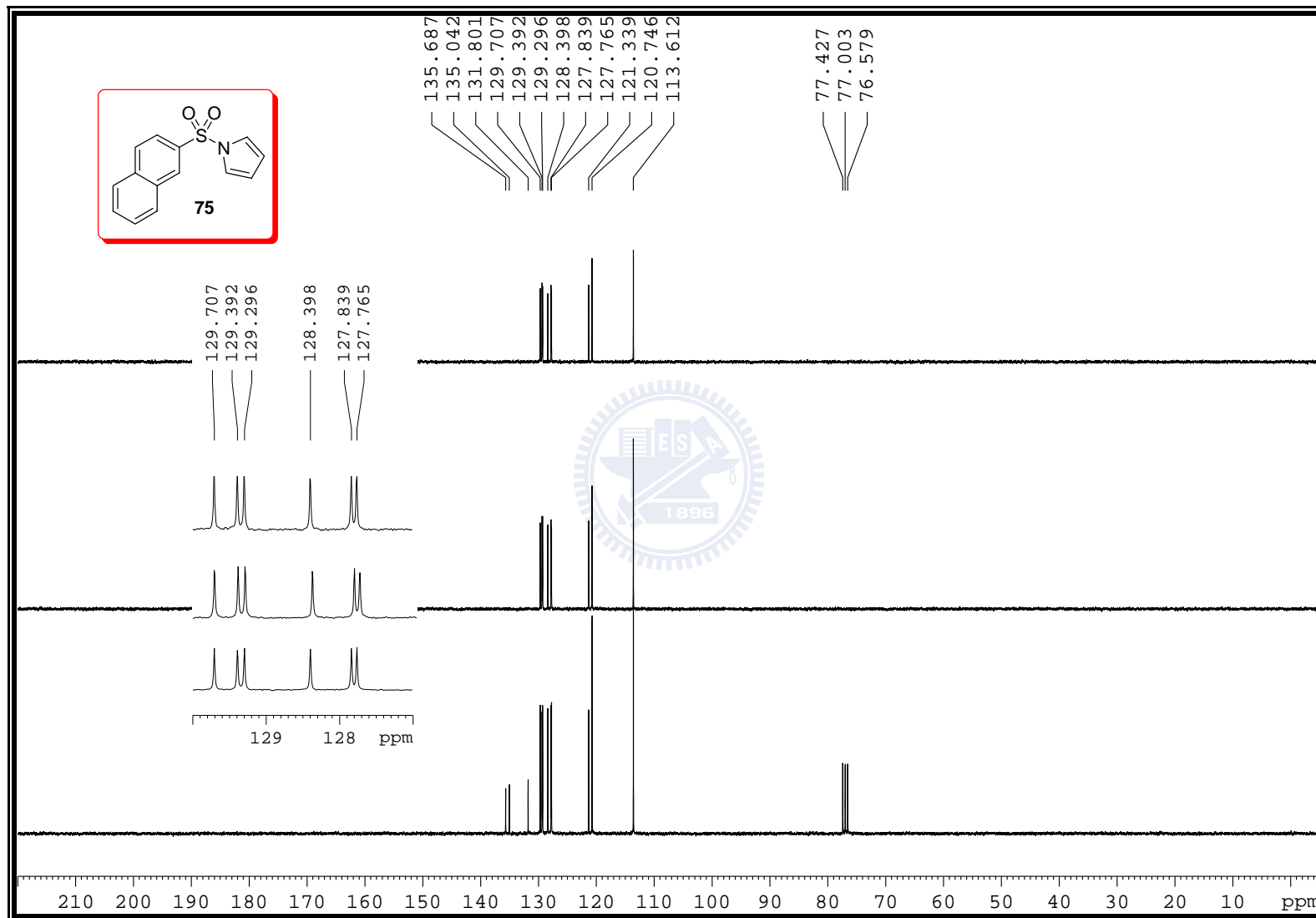


Figure S-110. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **75**

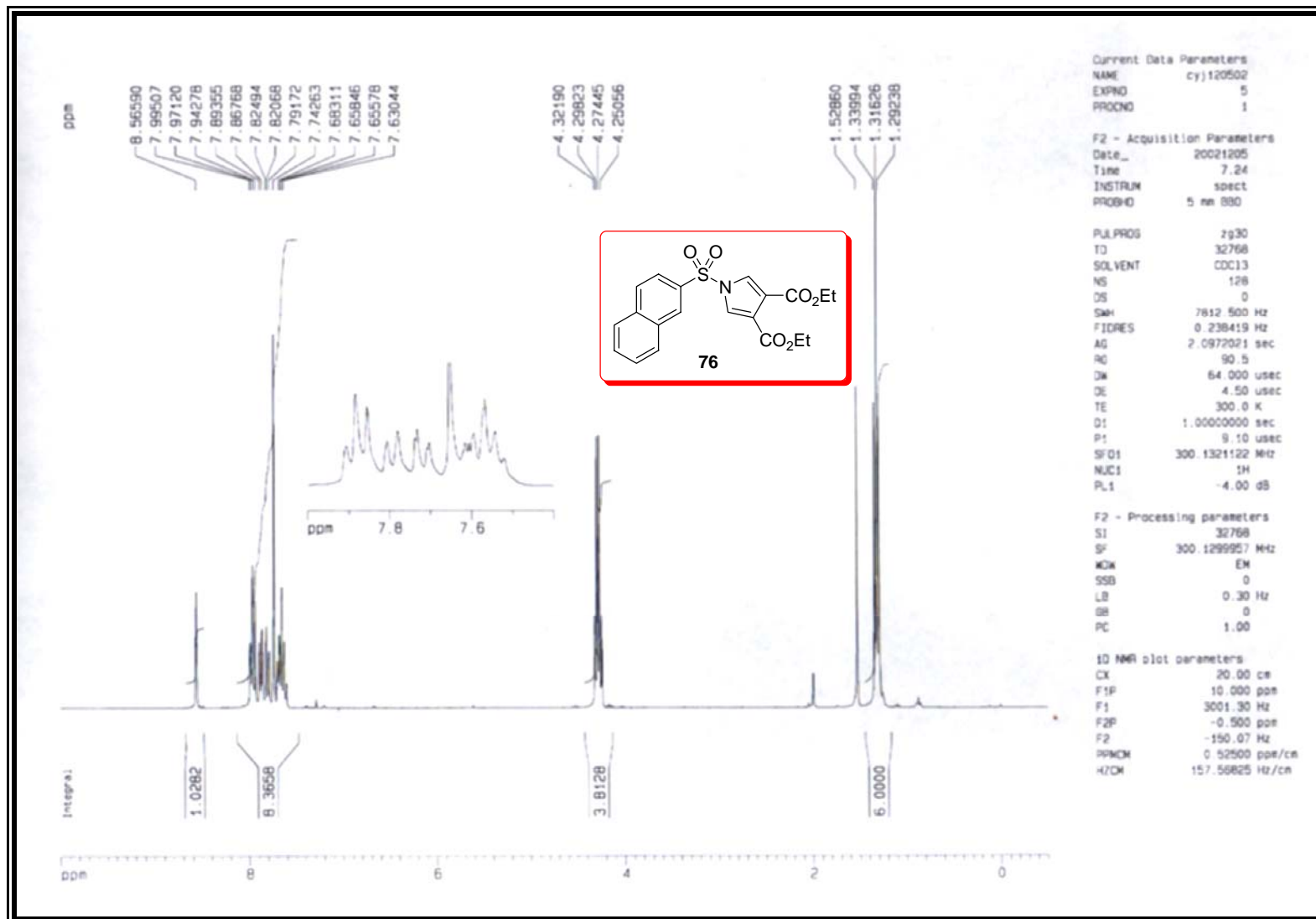


Figure S-111. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **76**

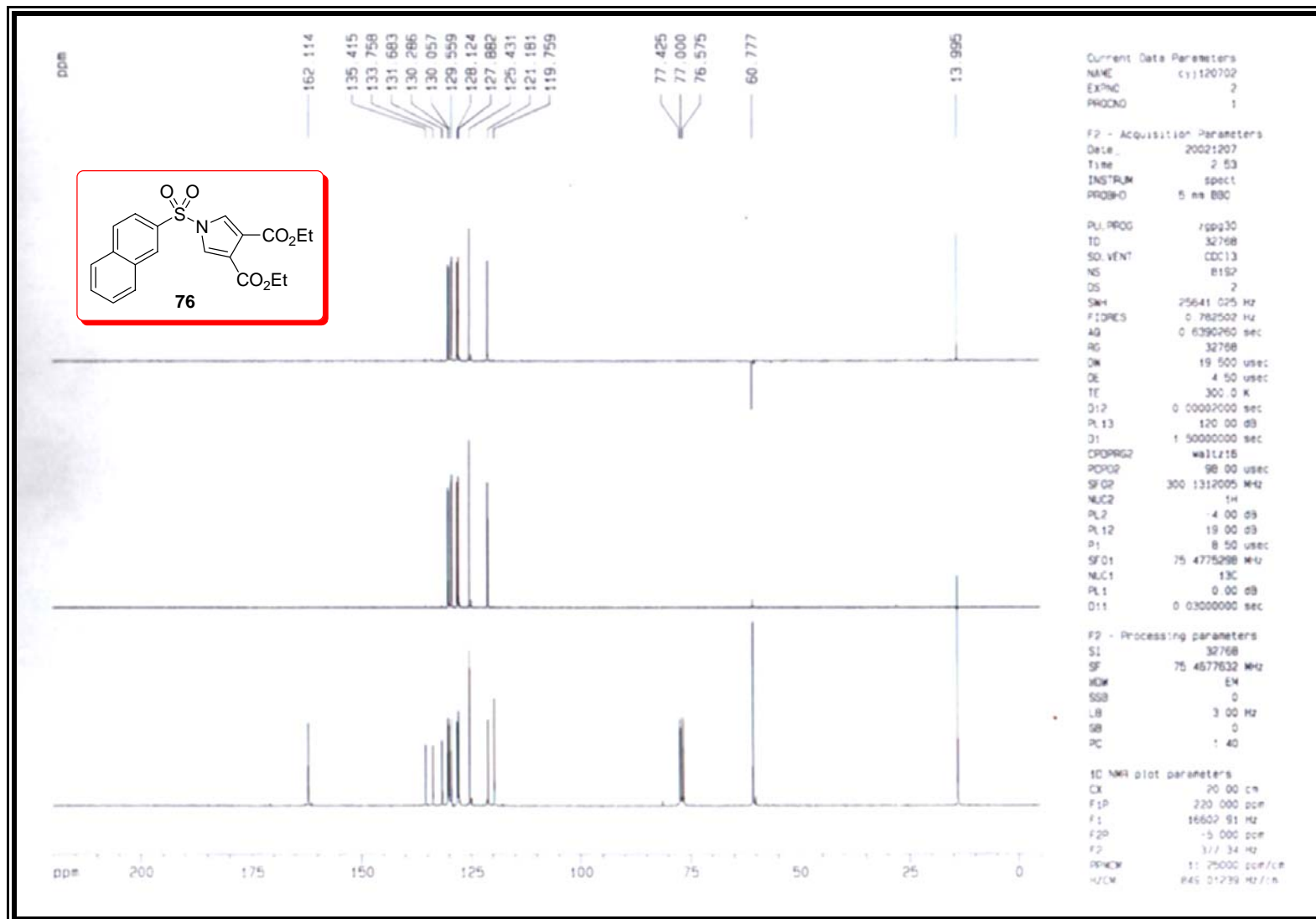


Figure S-112. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 76

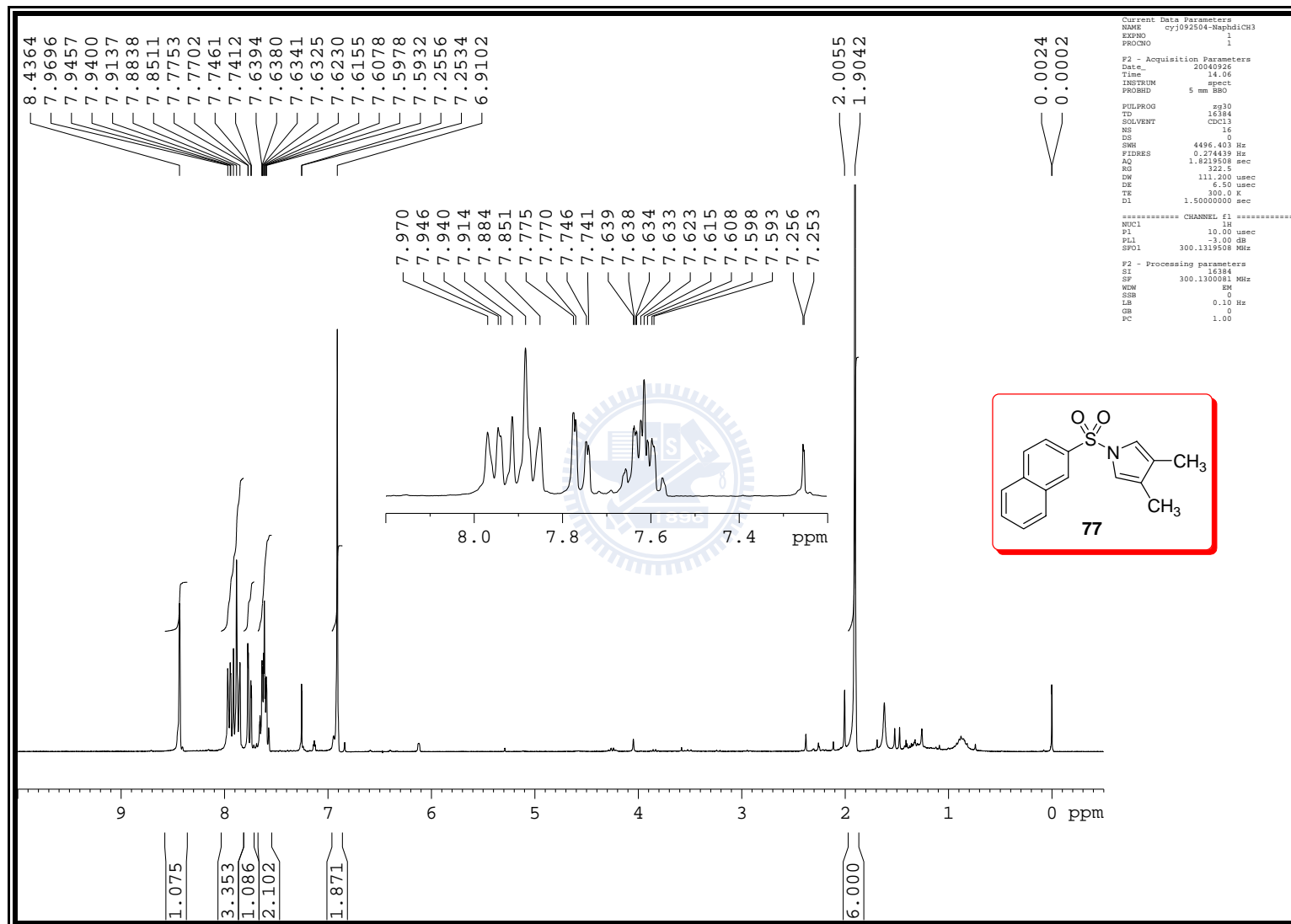


Figure S-113. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **77**

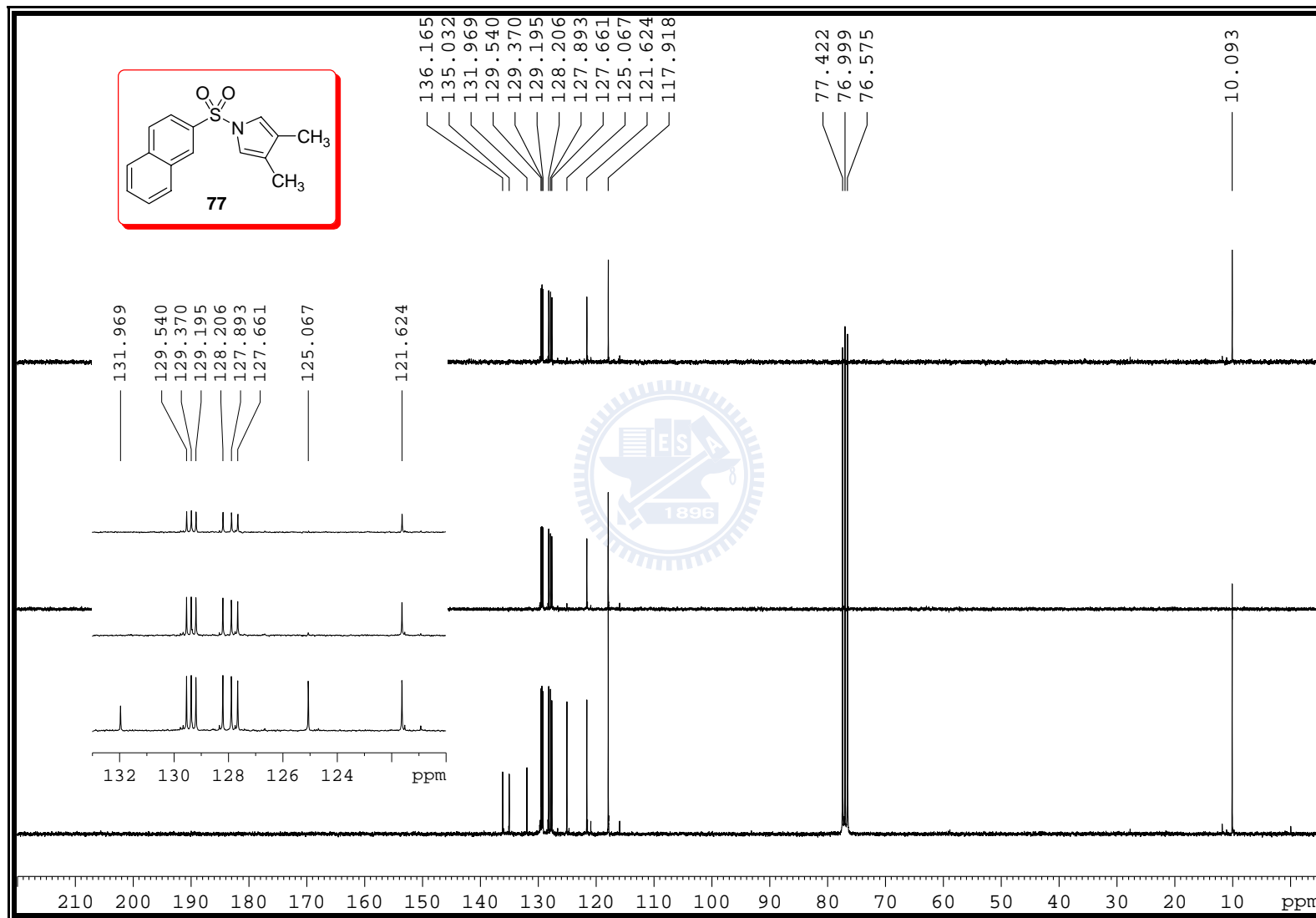


Figure S-114. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **77**

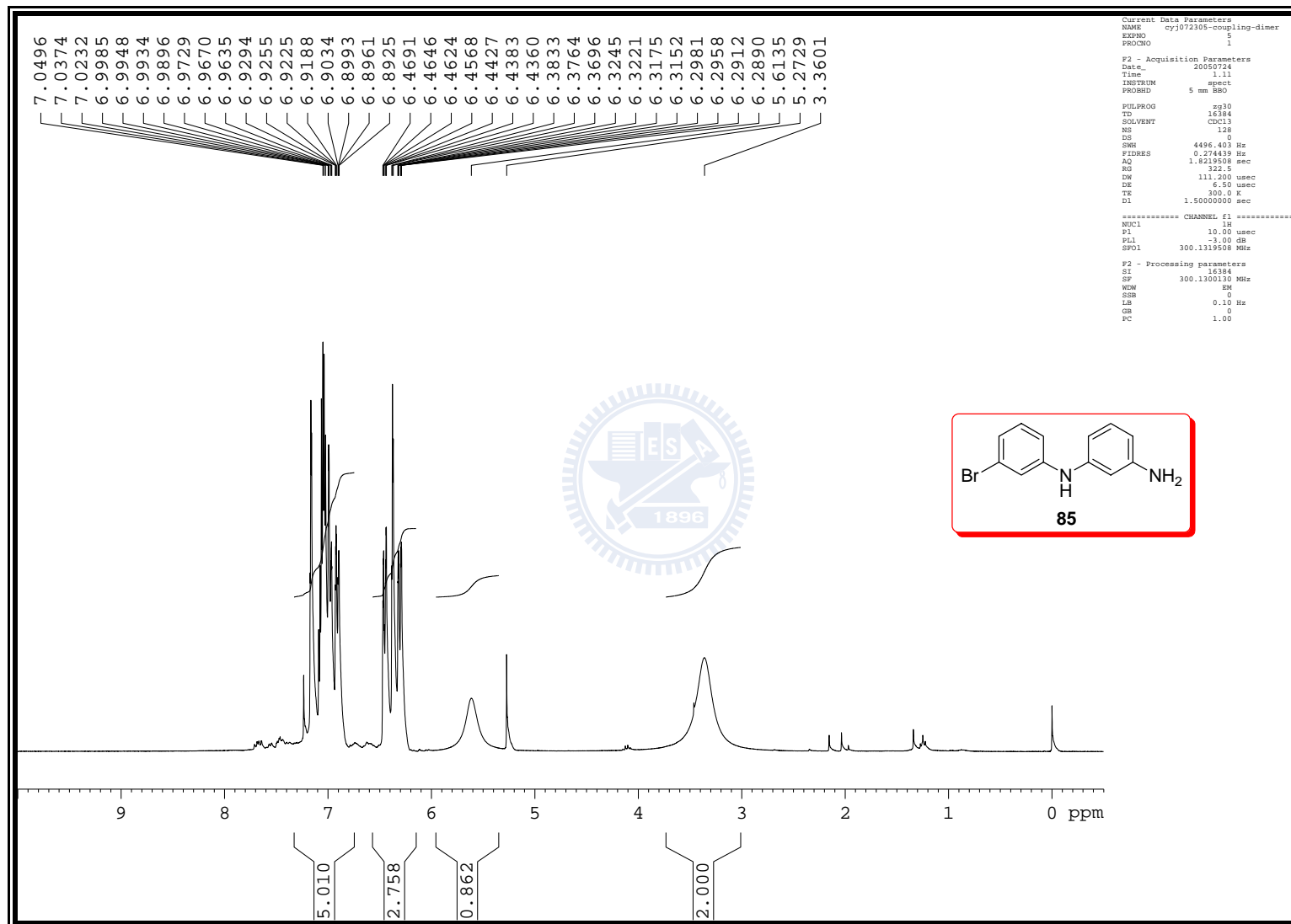


Figure S-115. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **85**

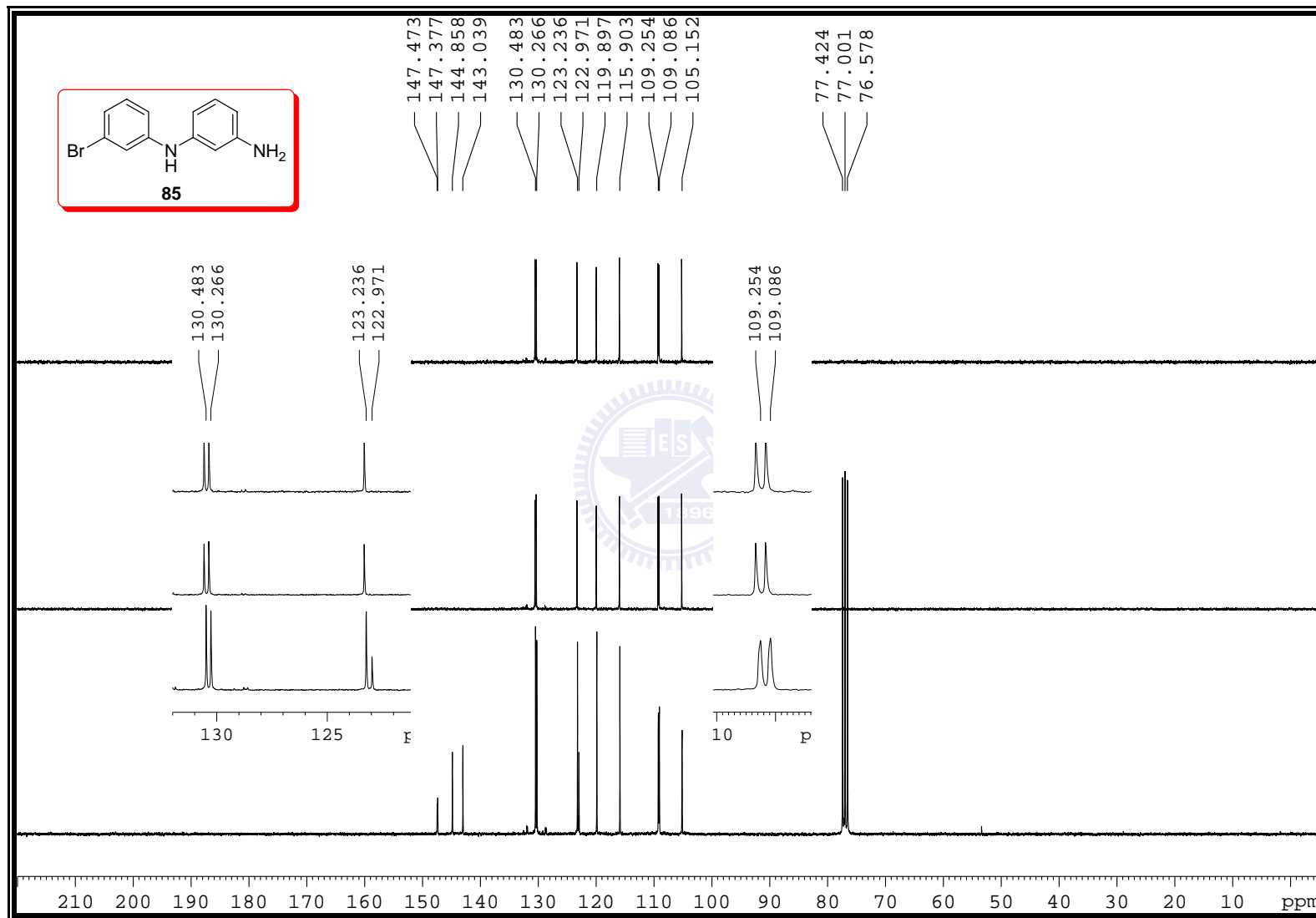


Figure S-116. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **85**

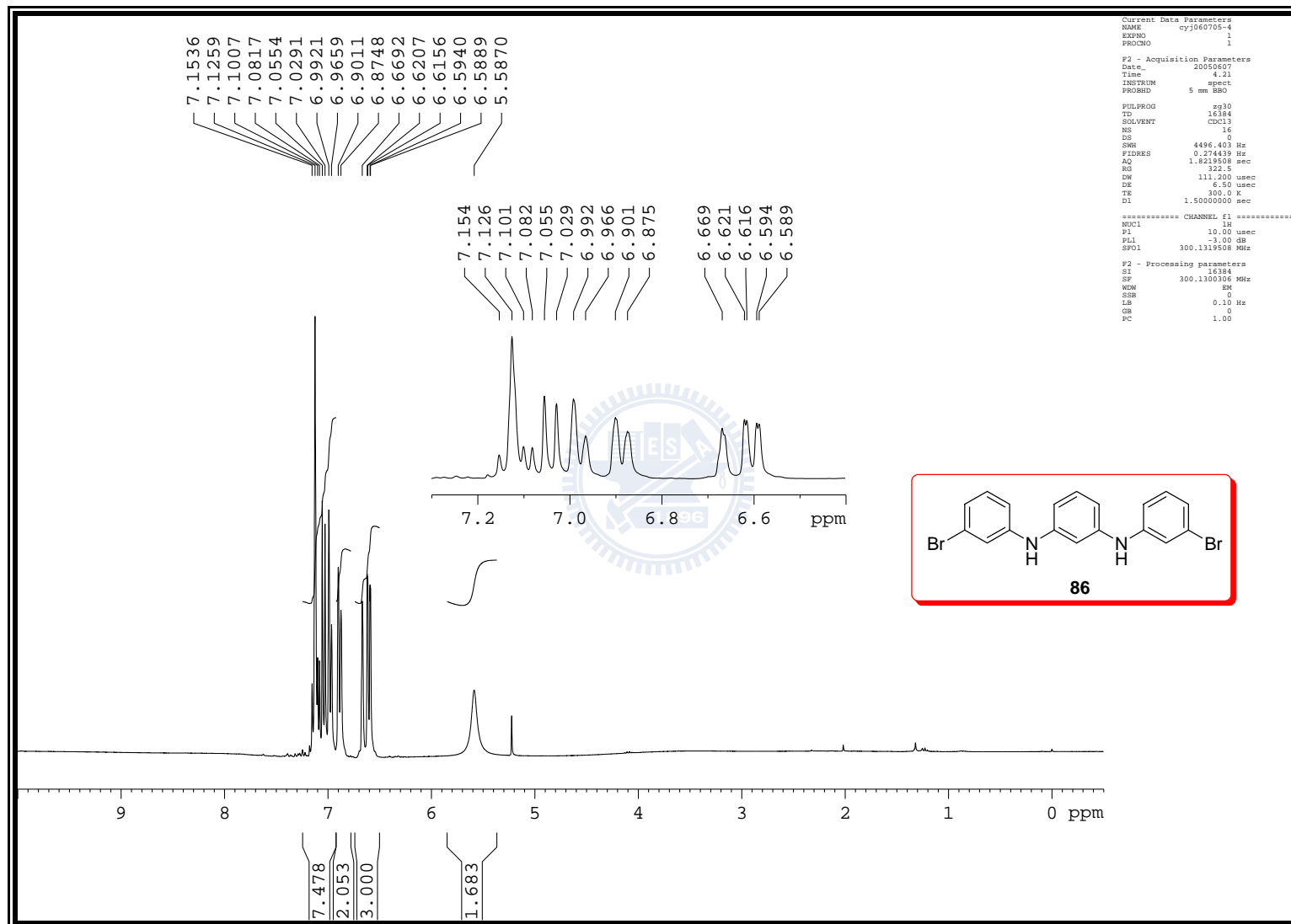


Figure S-117. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **86**

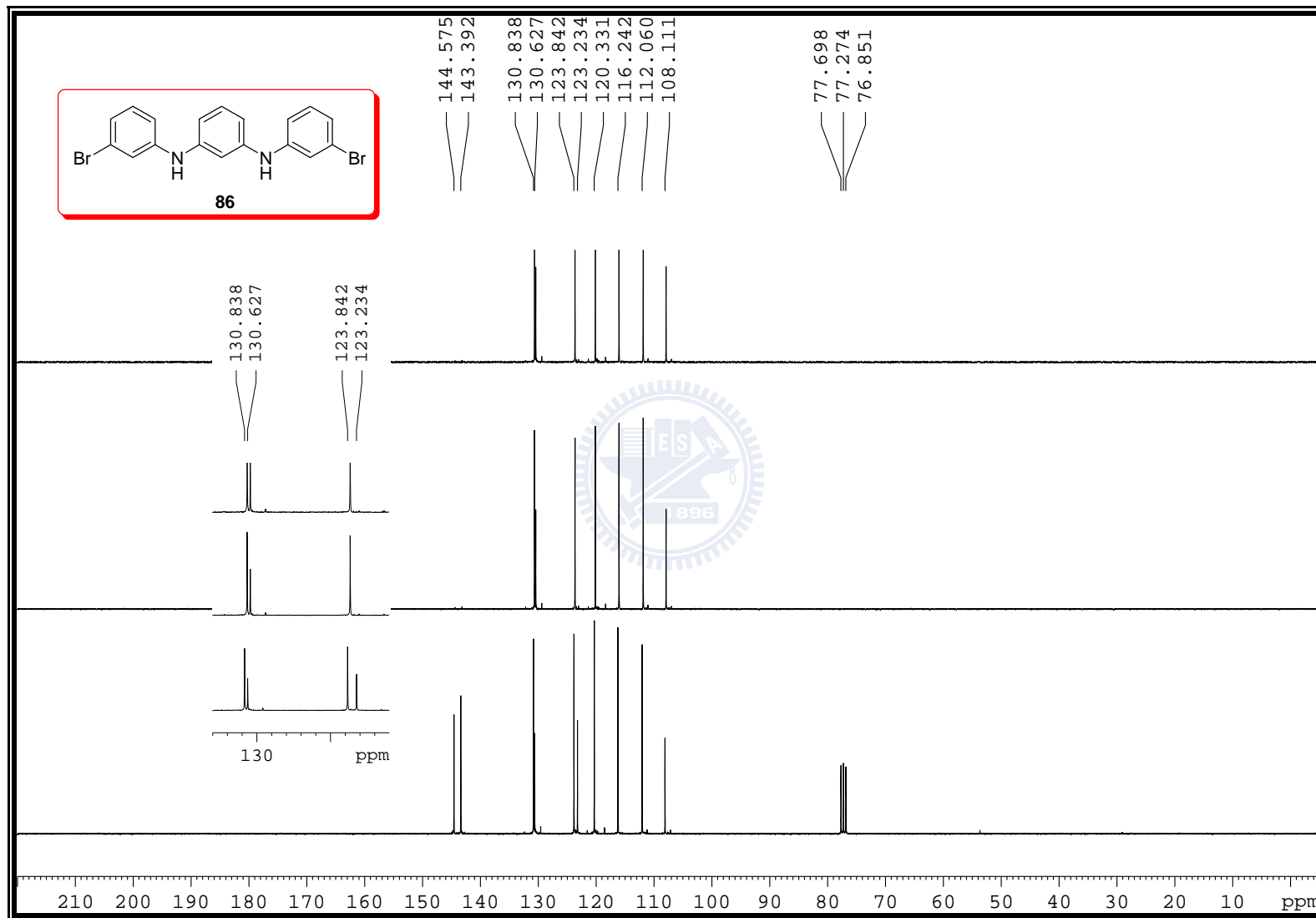


Figure S-118. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **86**

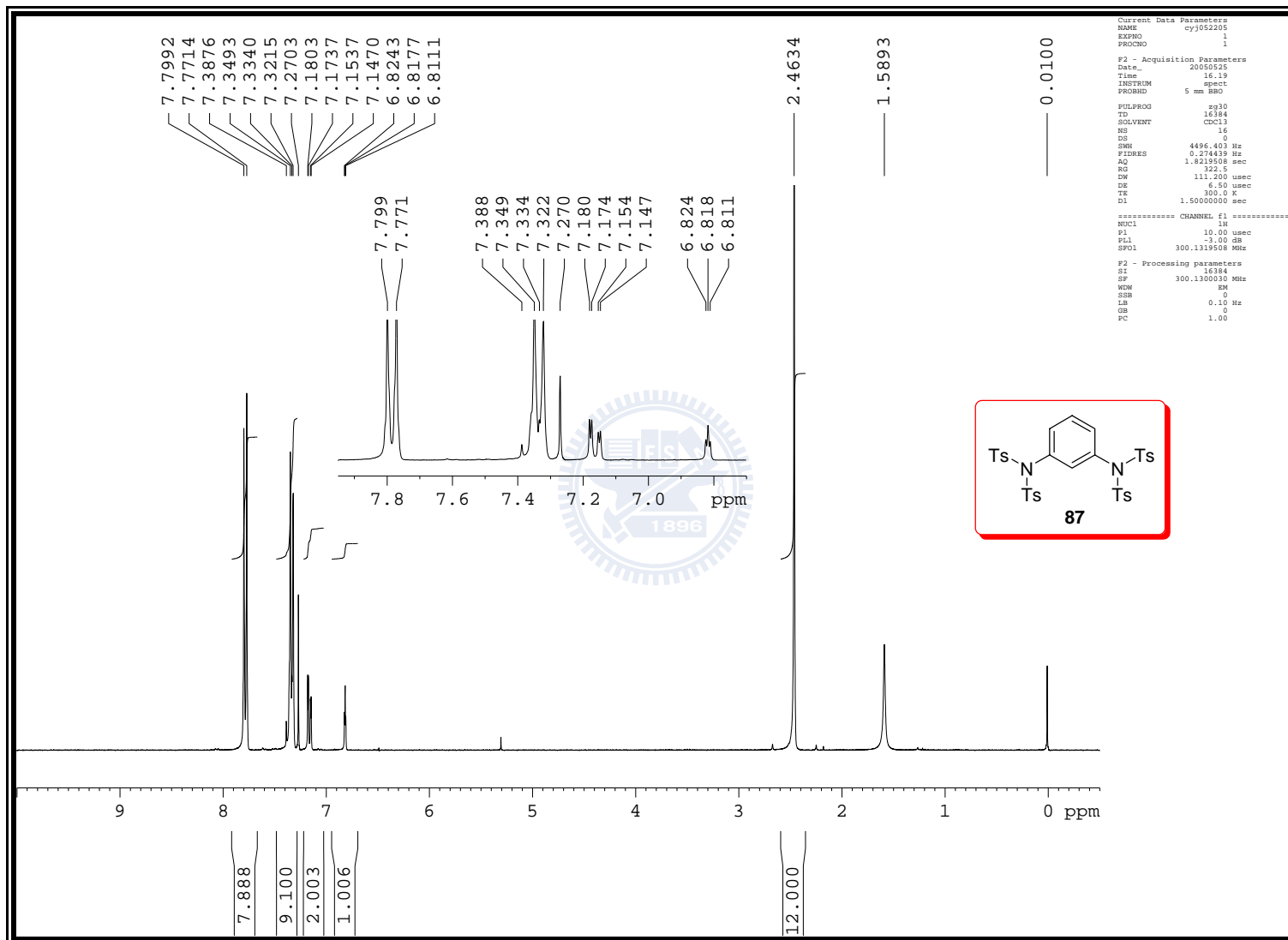


Figure S-119. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **87**

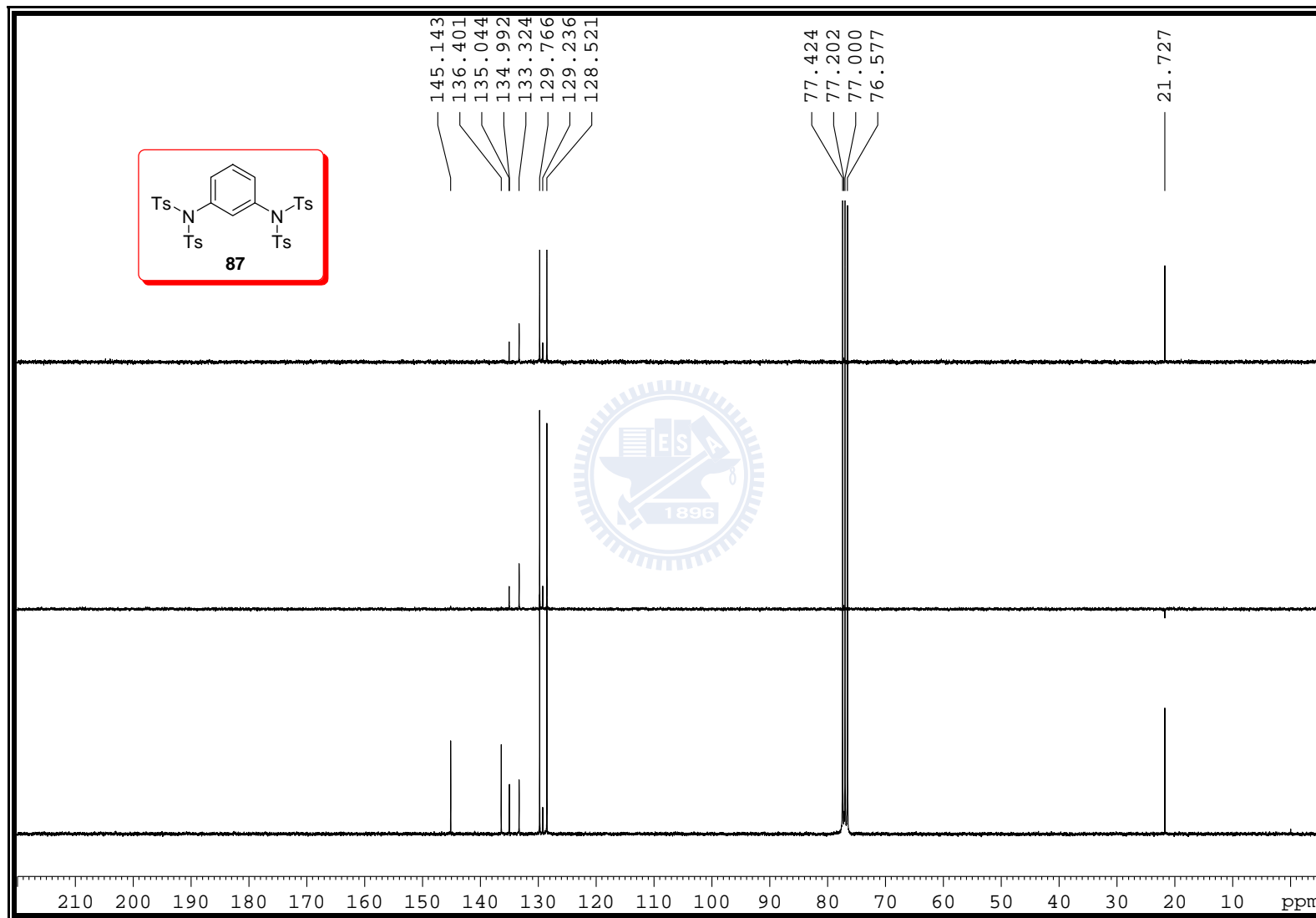


Figure S-120. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **87**

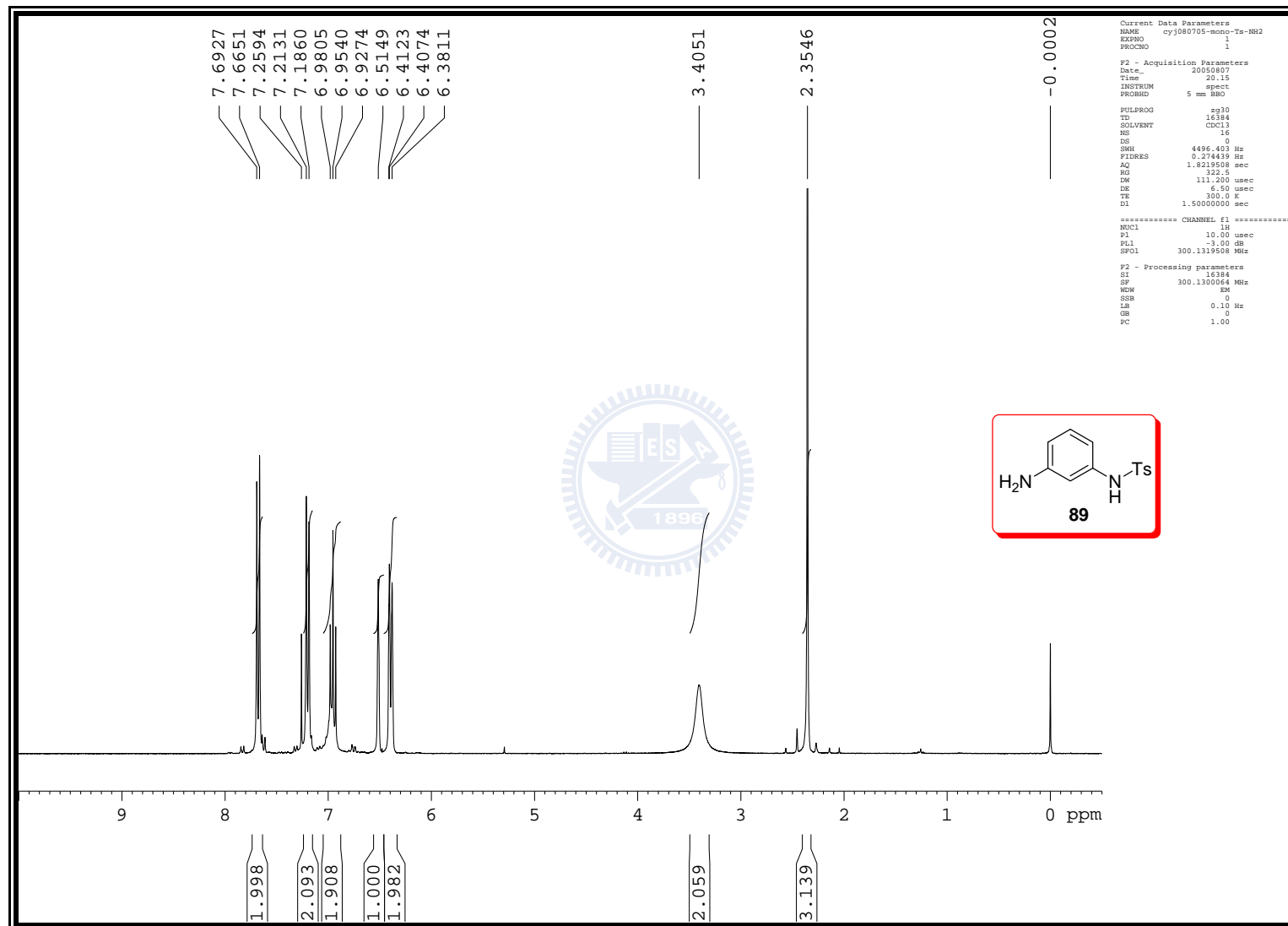


Figure S-121. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **89**

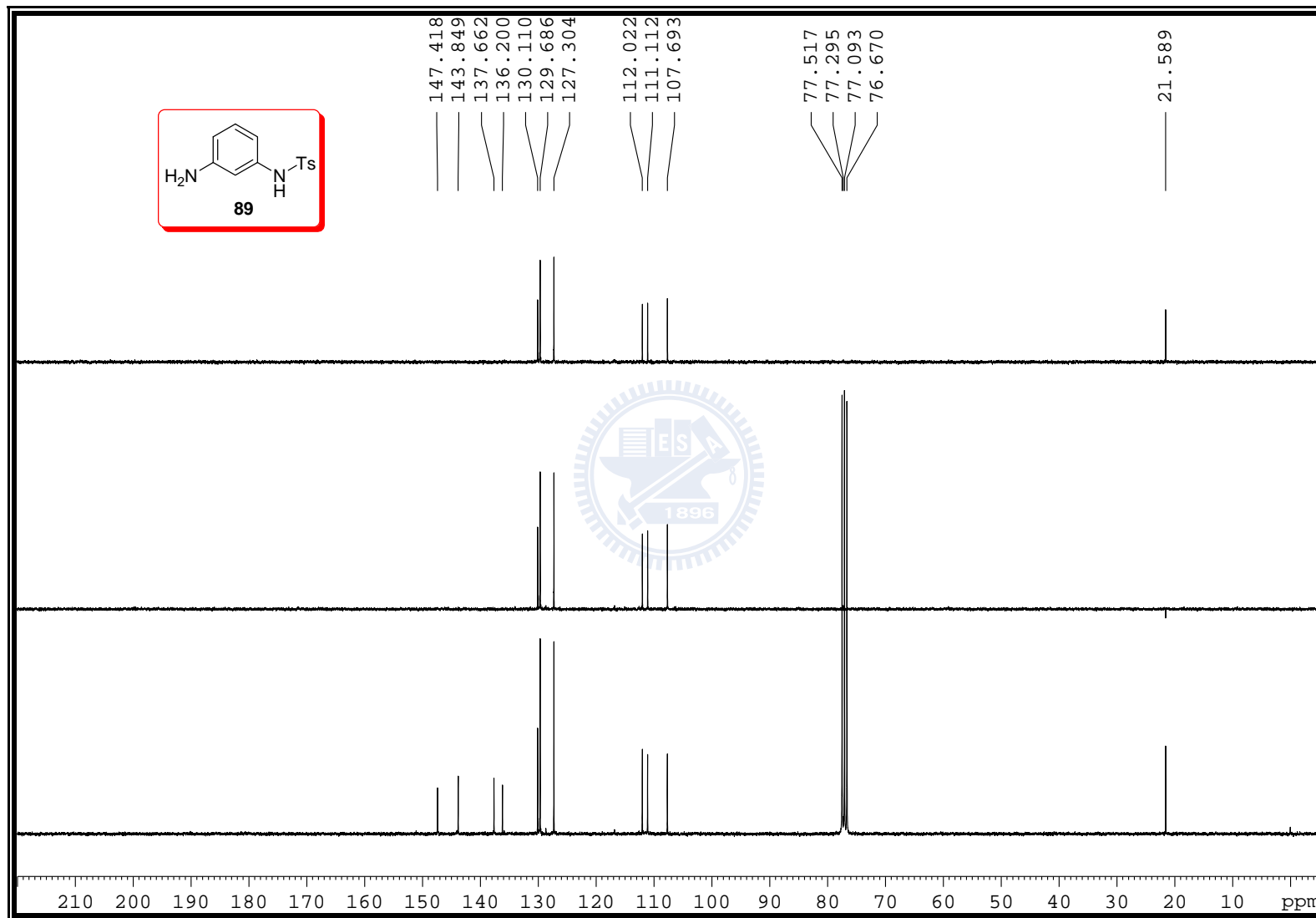


Figure S-122. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **89**

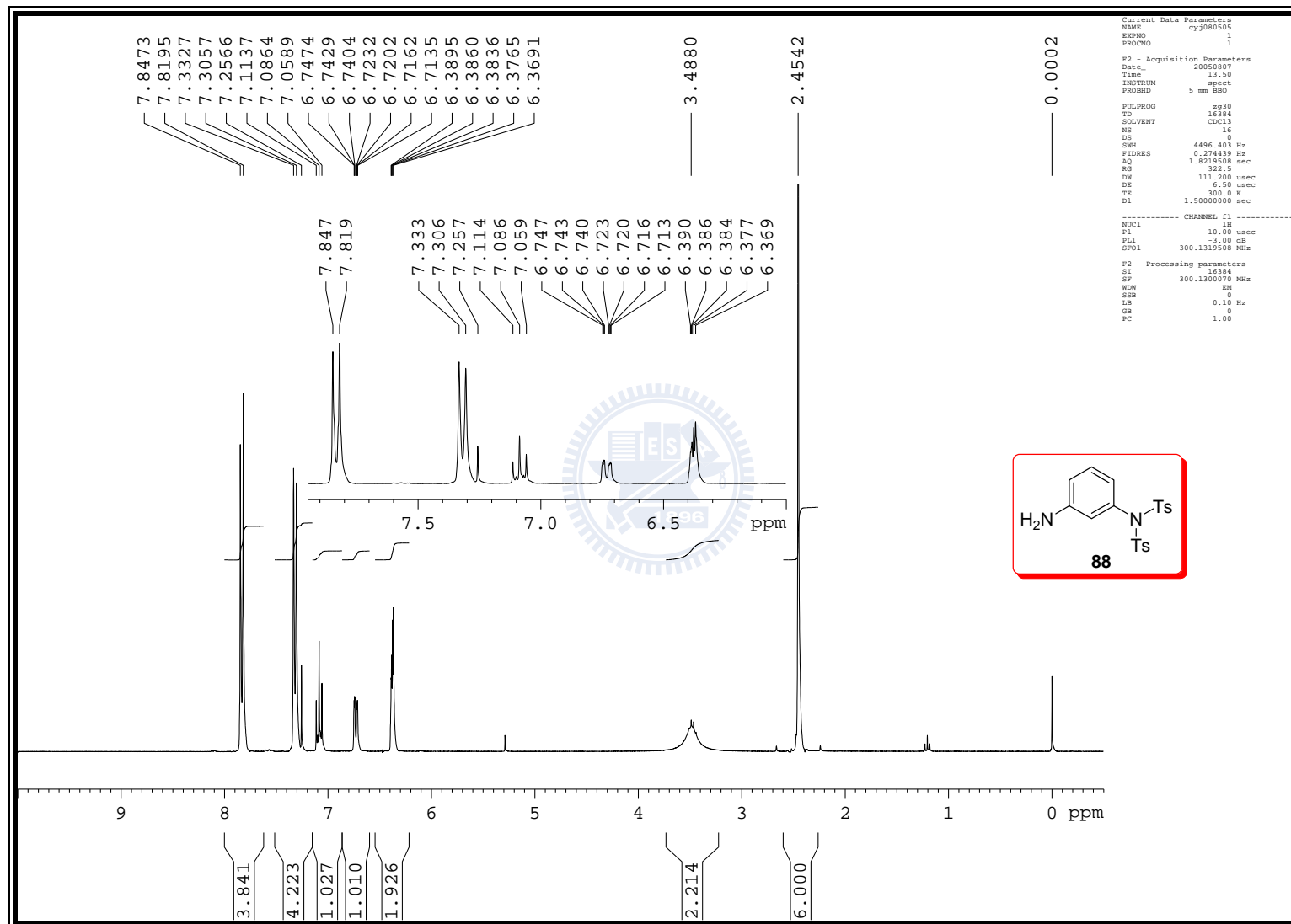


Figure S-123. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **88**

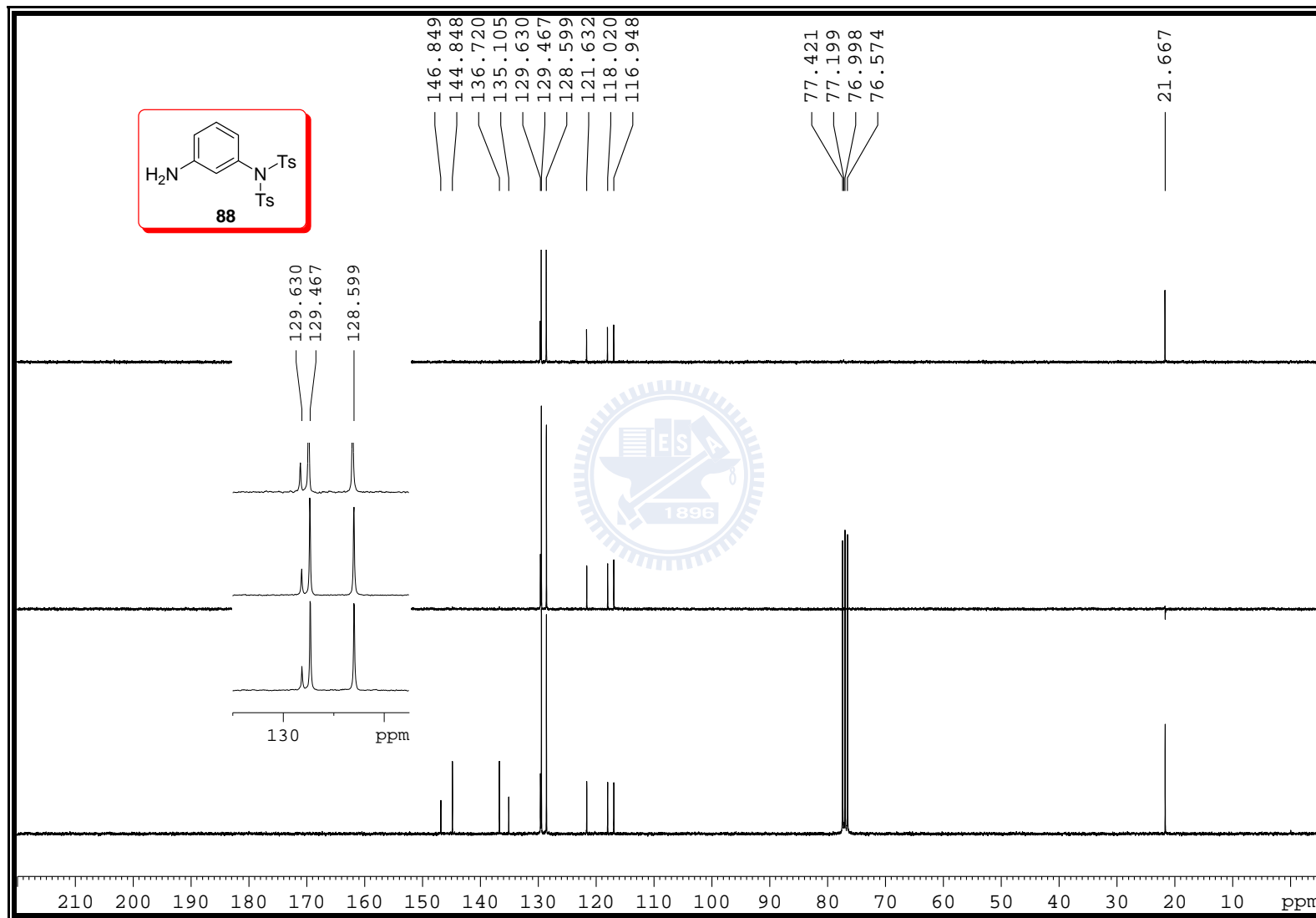


Figure S-124. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **88**

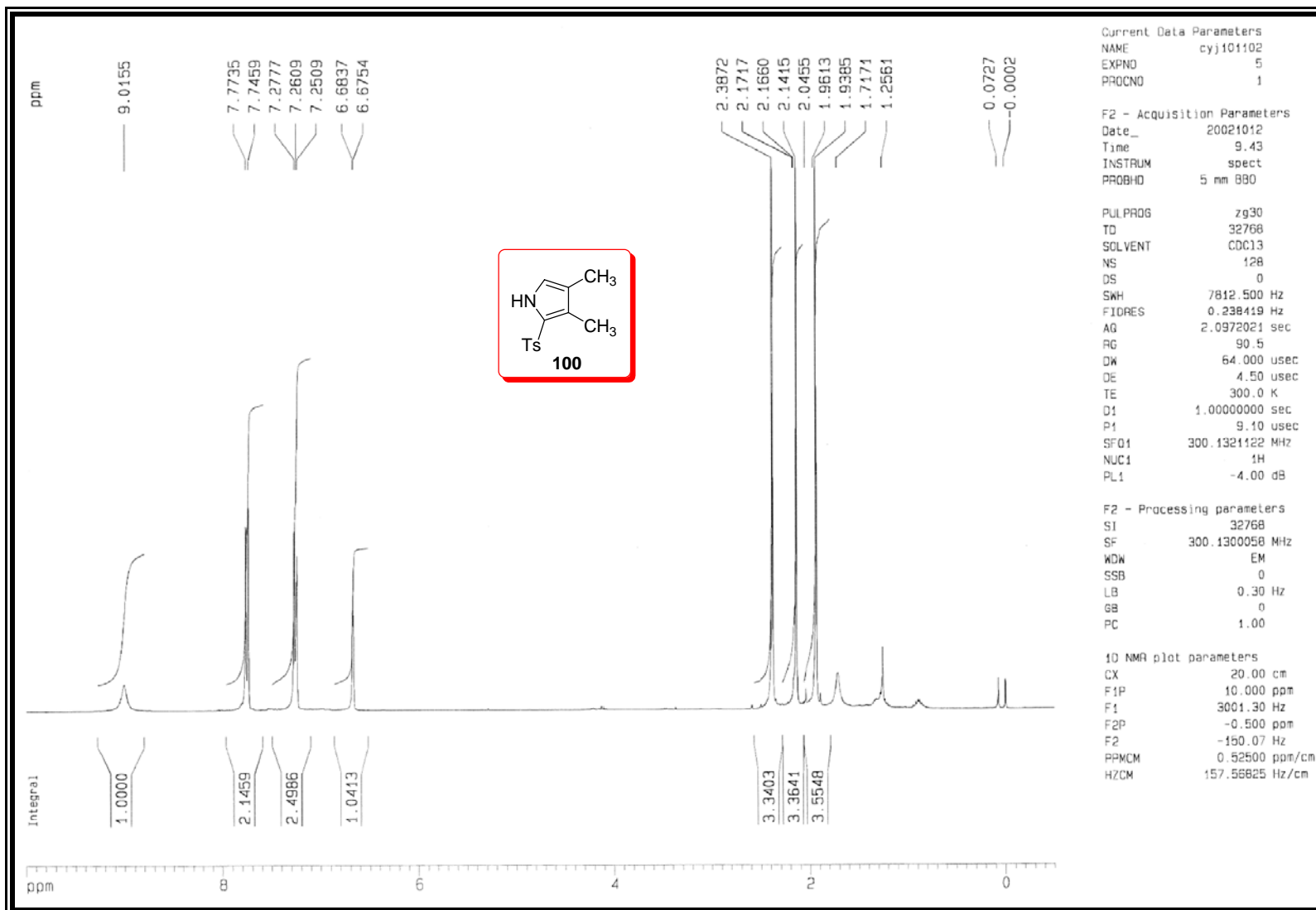


Figure S-125. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **100**

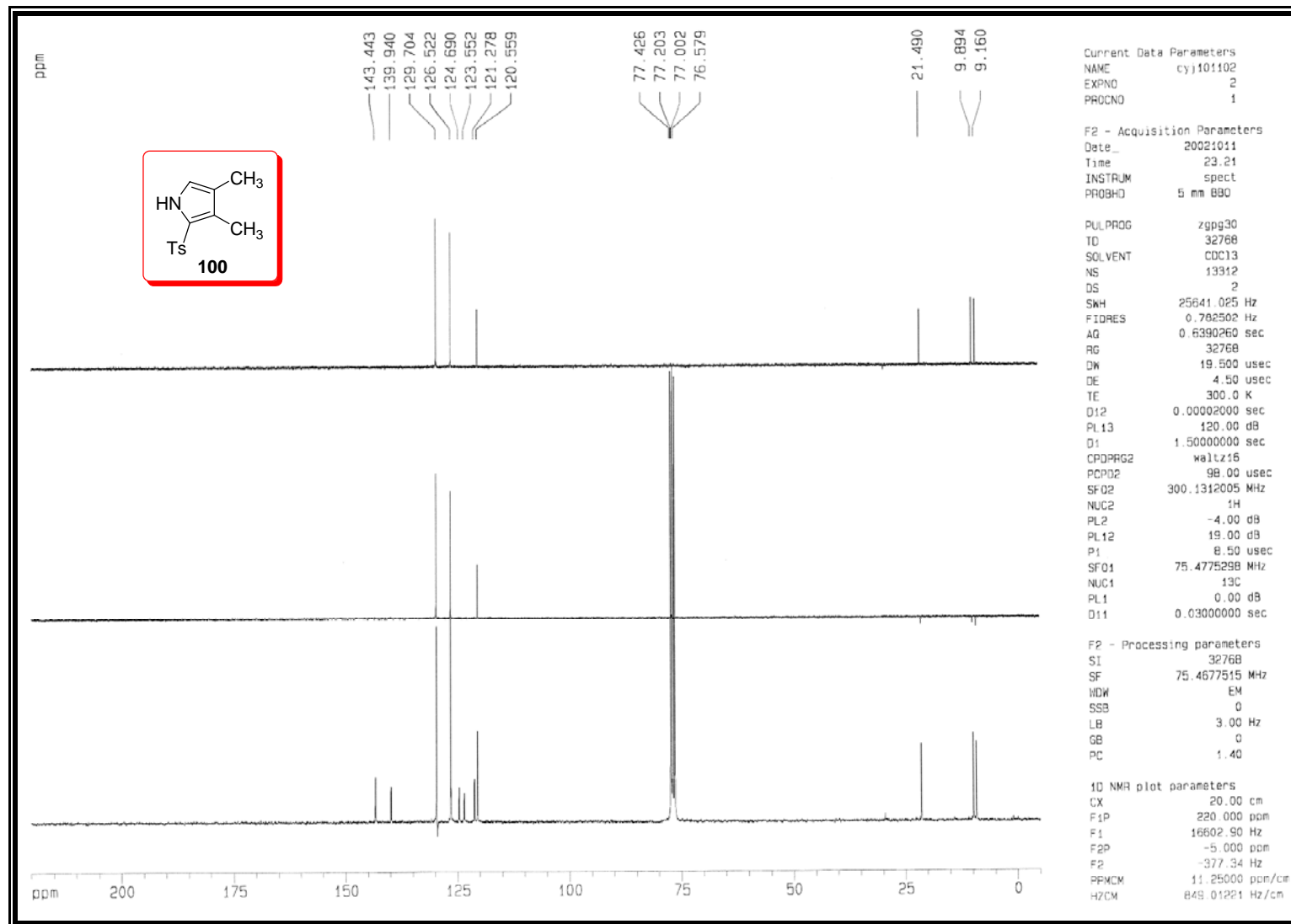


Figure S-126. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **100**

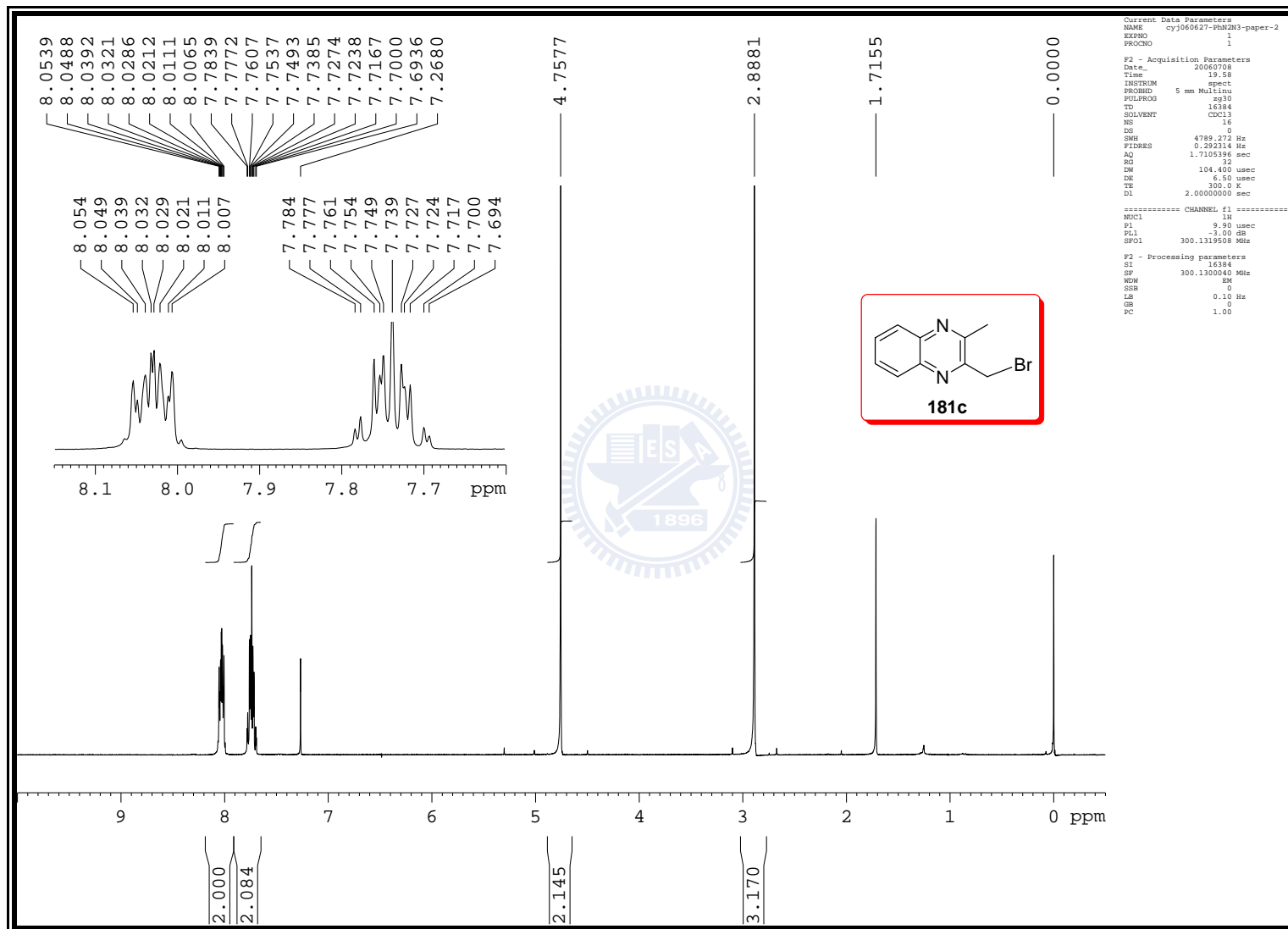


Figure S-127. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **181c**

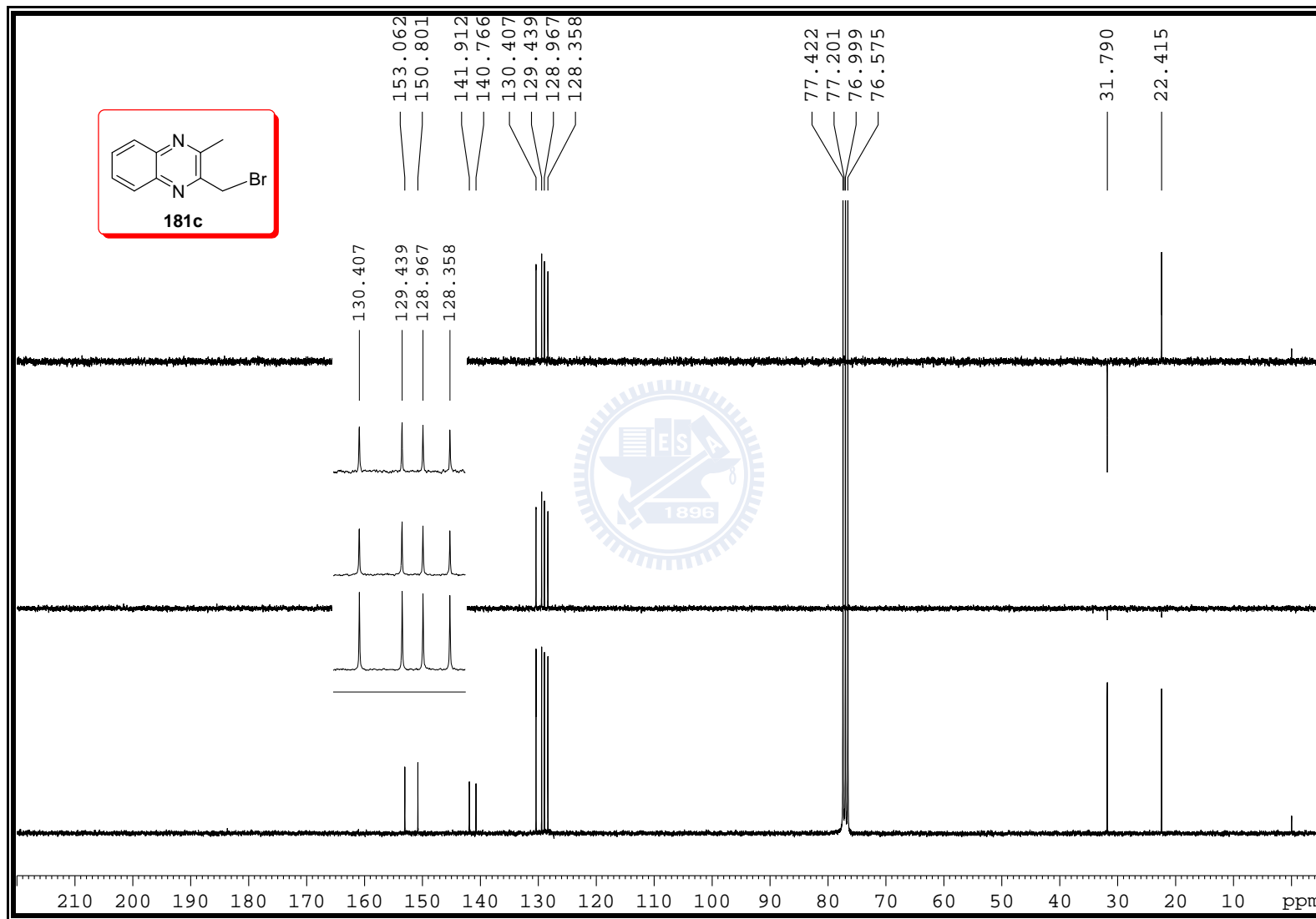


Figure S-128. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **181c**

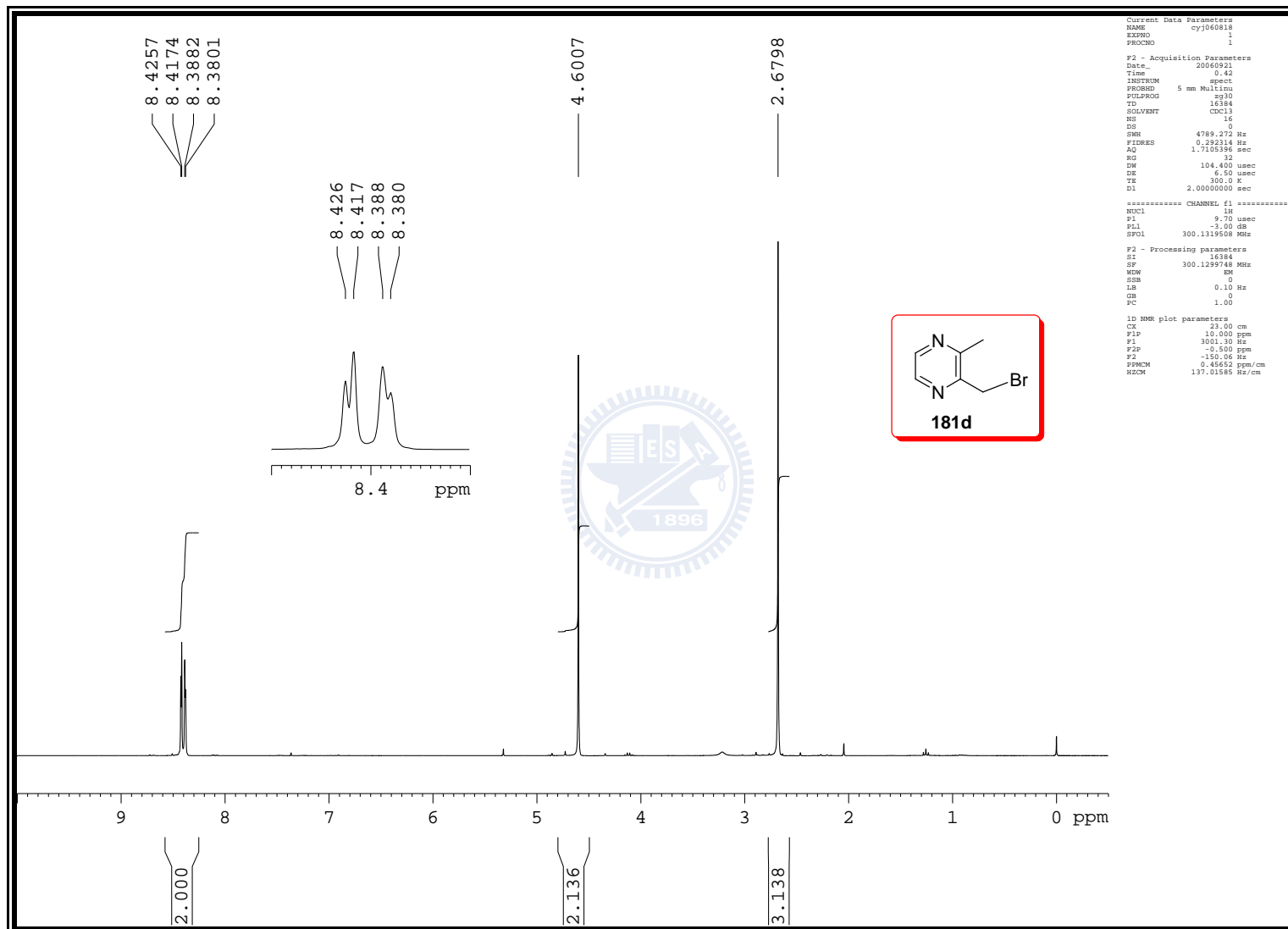


Figure S-129. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **181d**

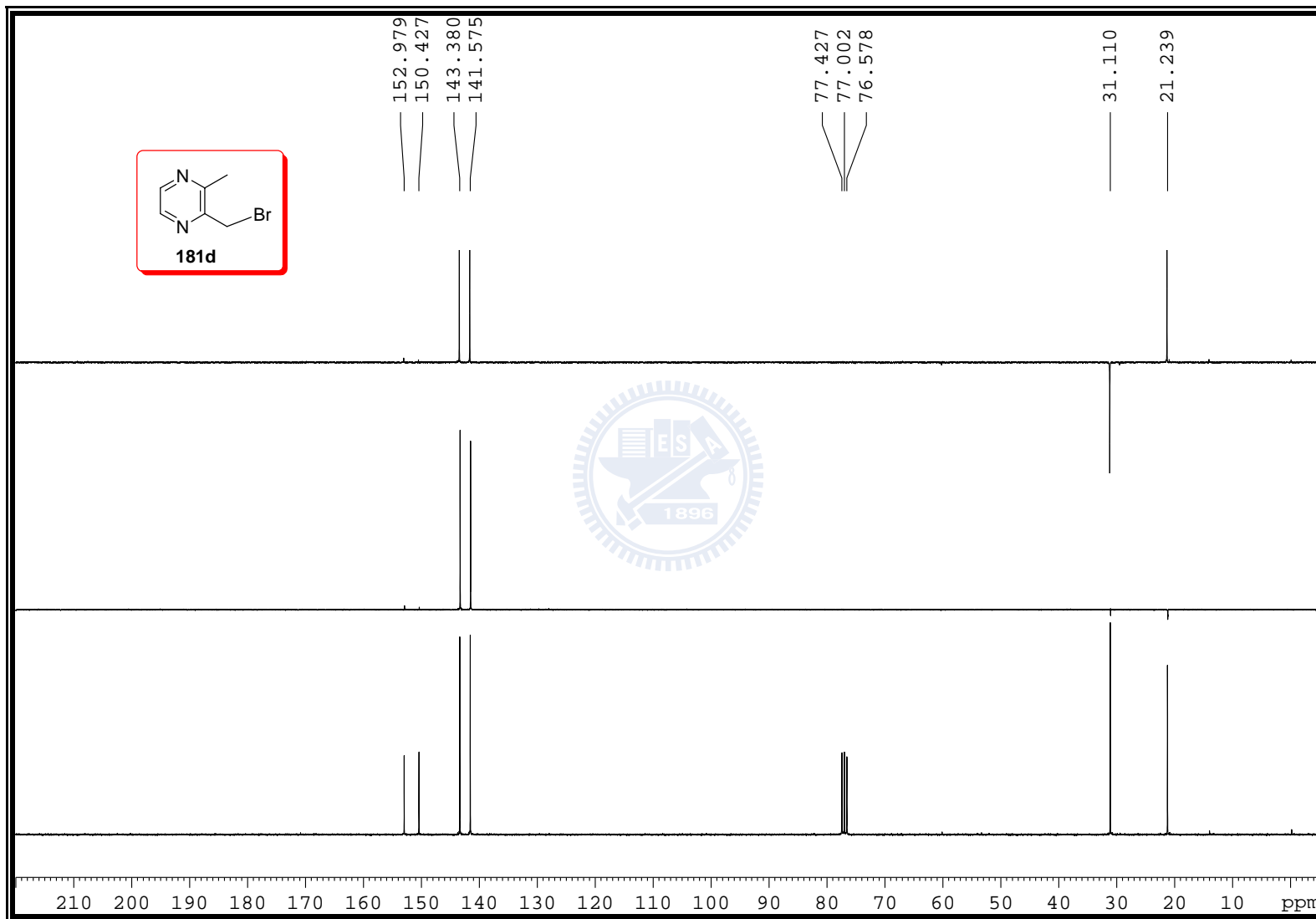


Figure S-130. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **181d**

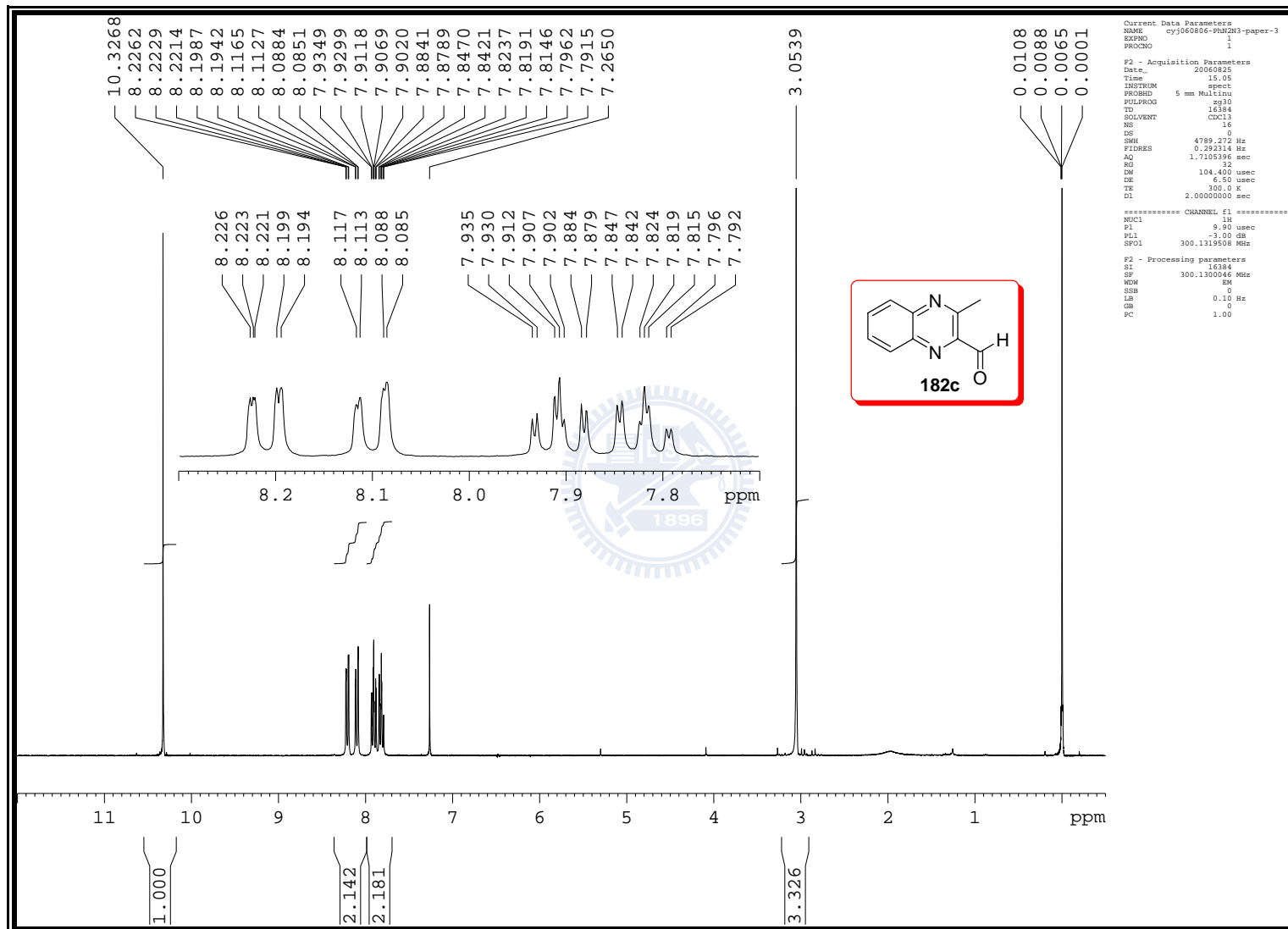


Figure S-131. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **182c**

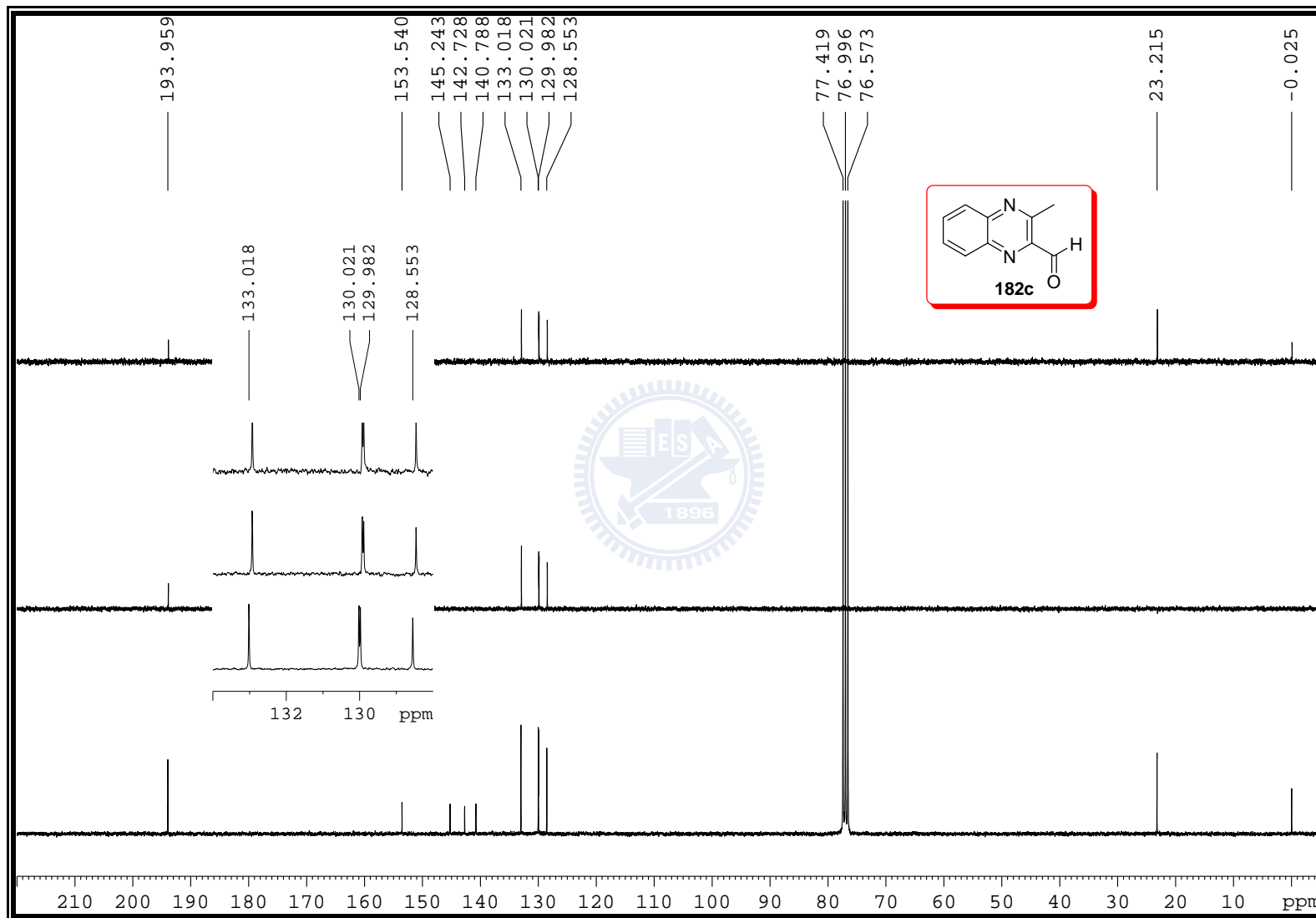


Figure S-132. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **182c**

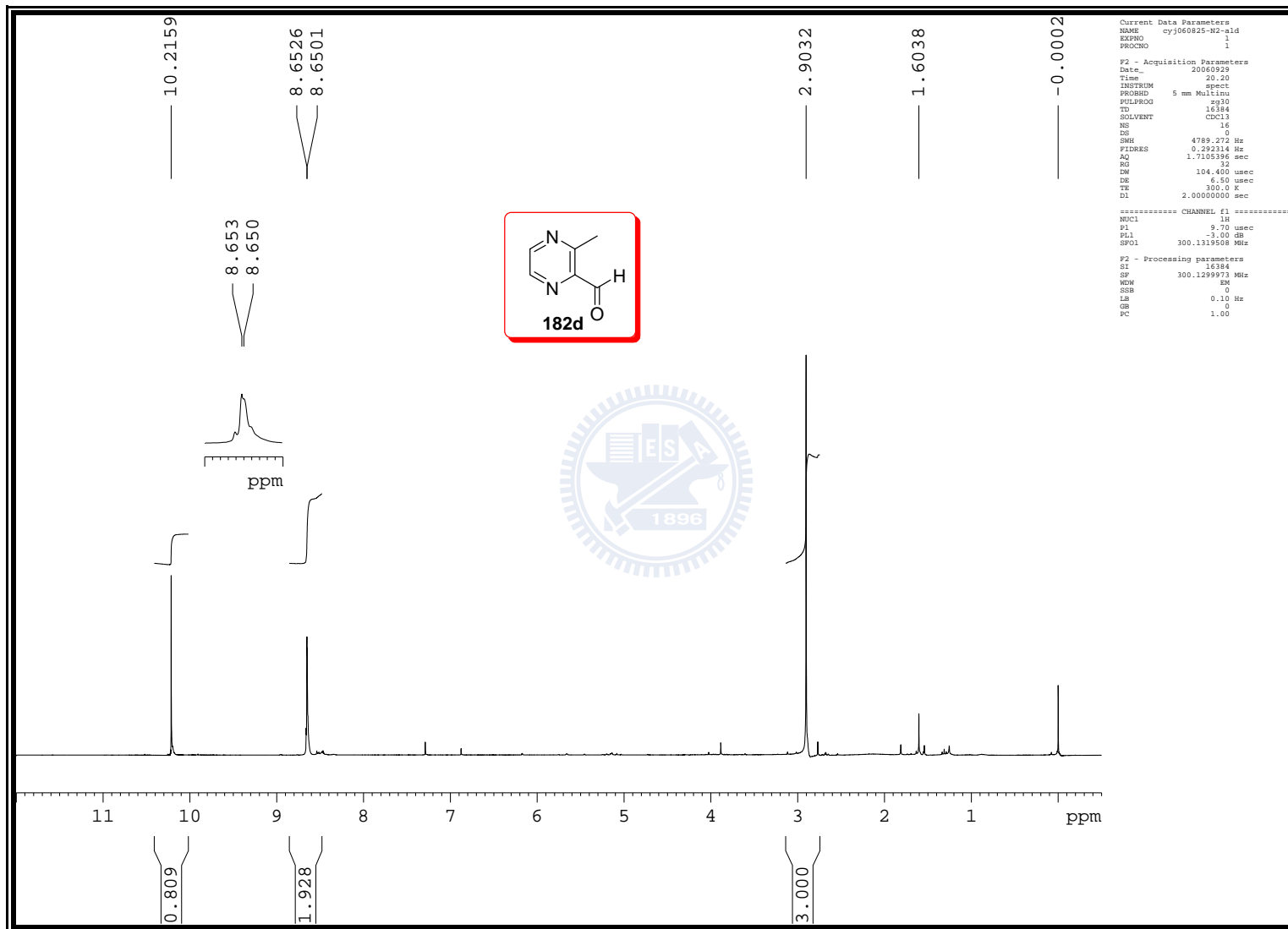


Figure S-133. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **182d**

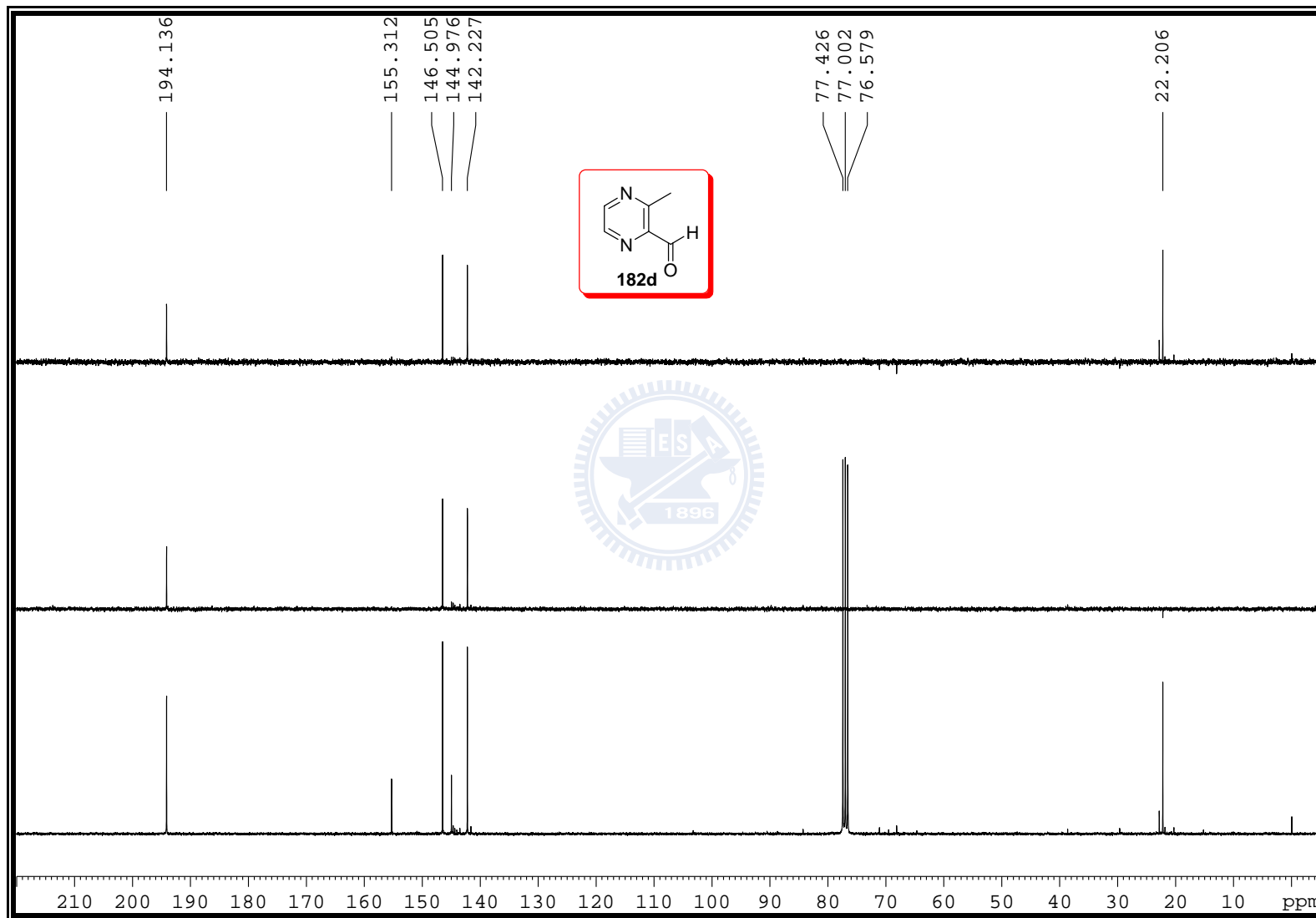


Figure S-134. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **182d**

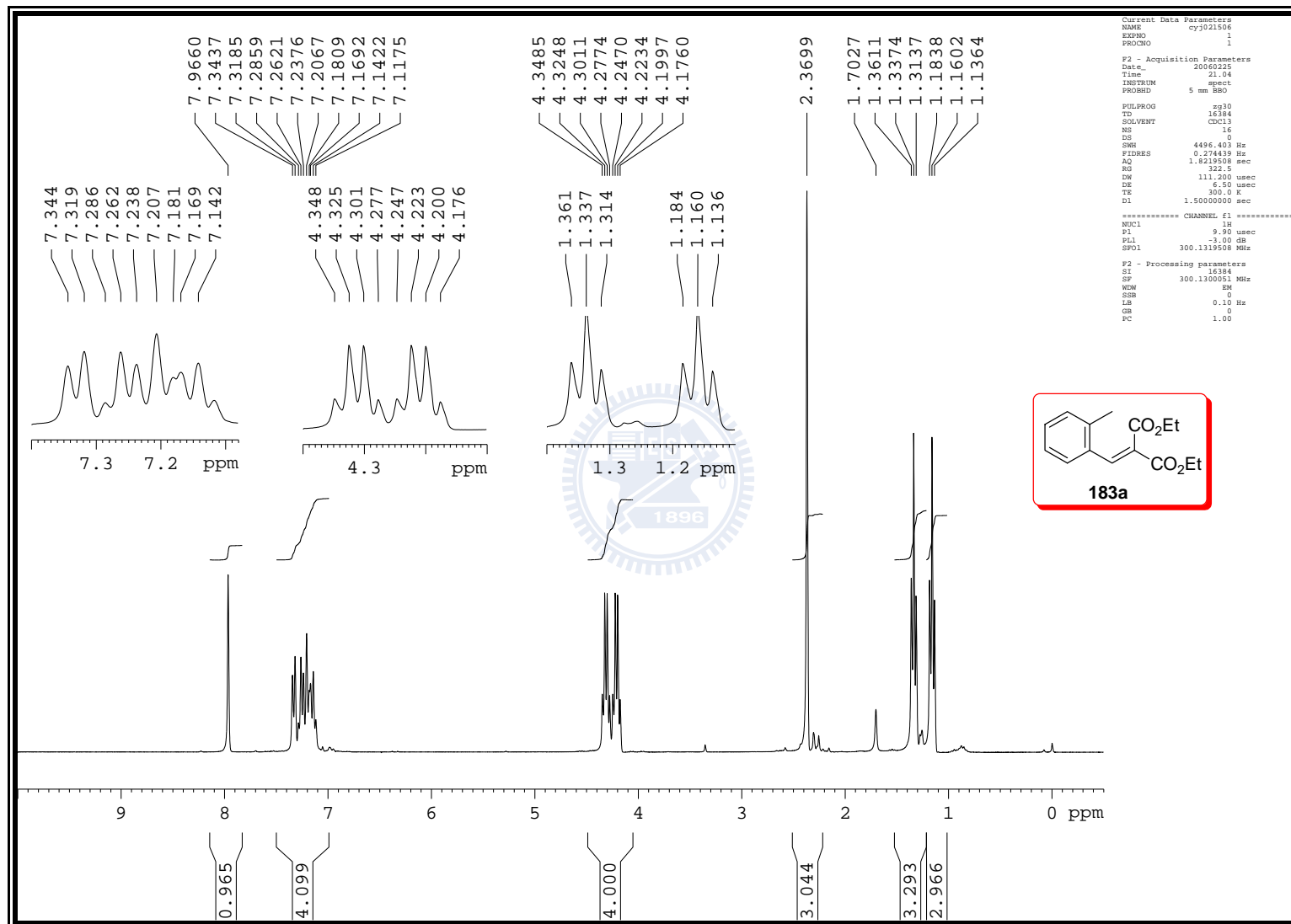


Figure S-135. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **183a**

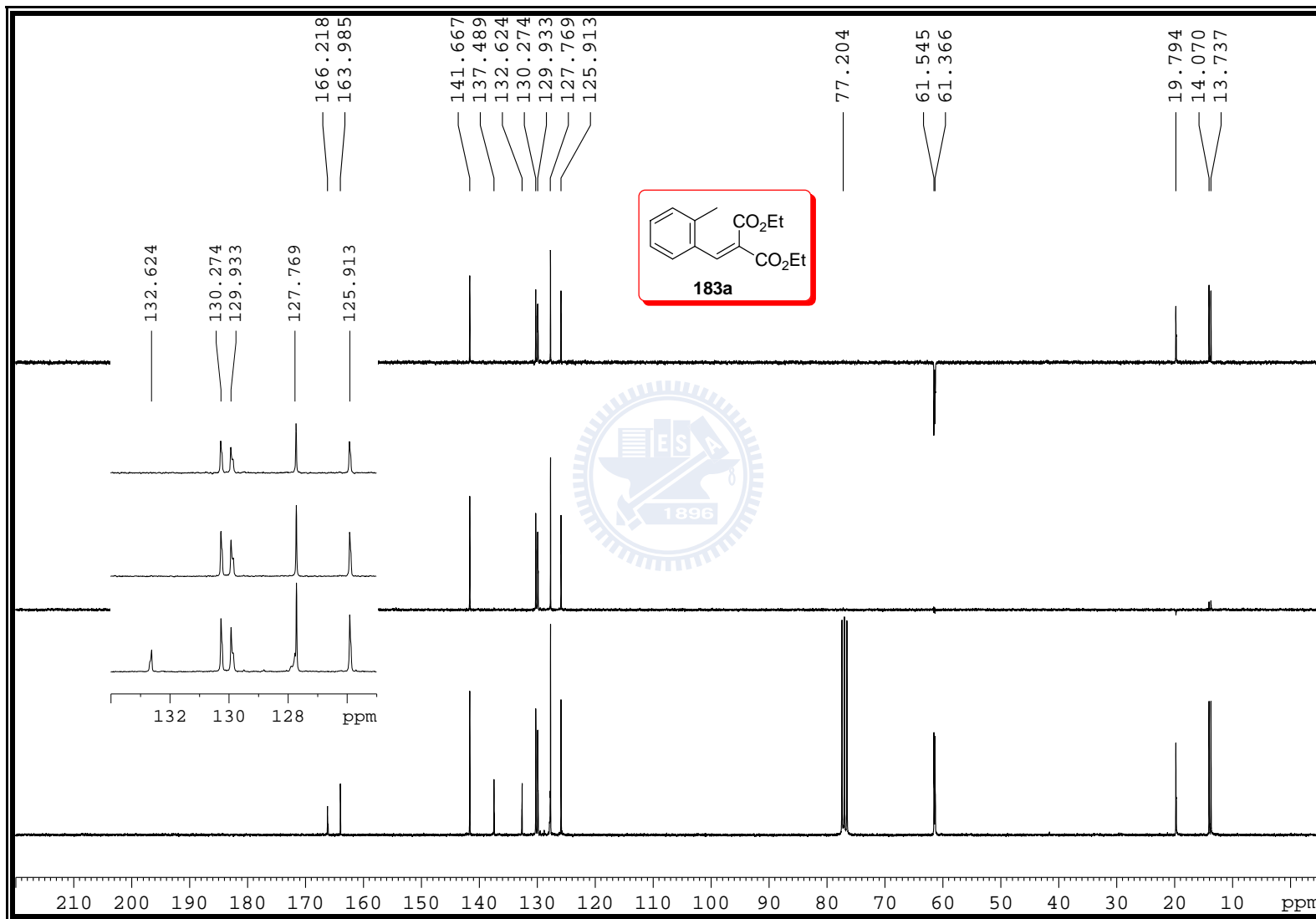


Figure S-136. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **183a**

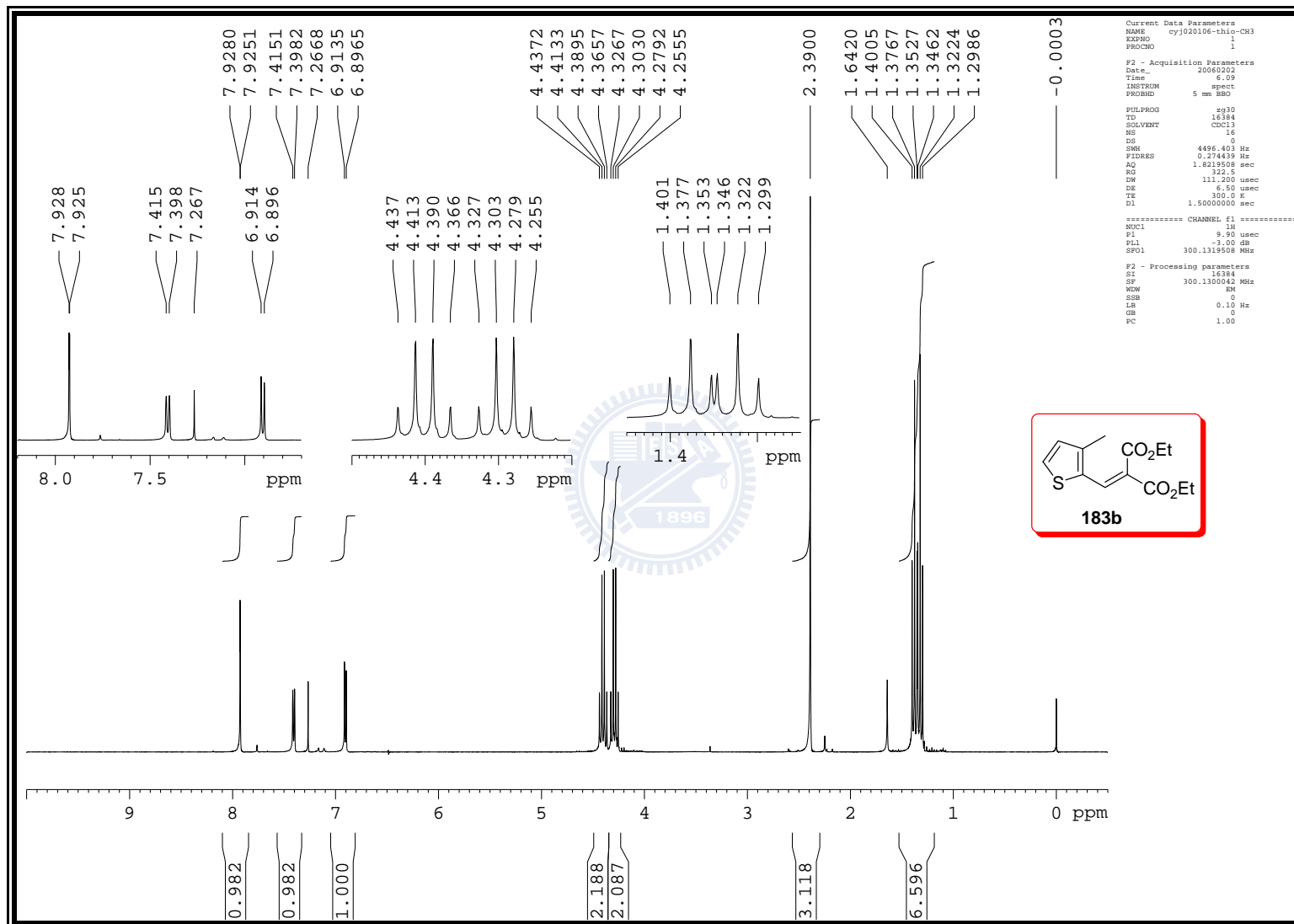


Figure S-137. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **183b**

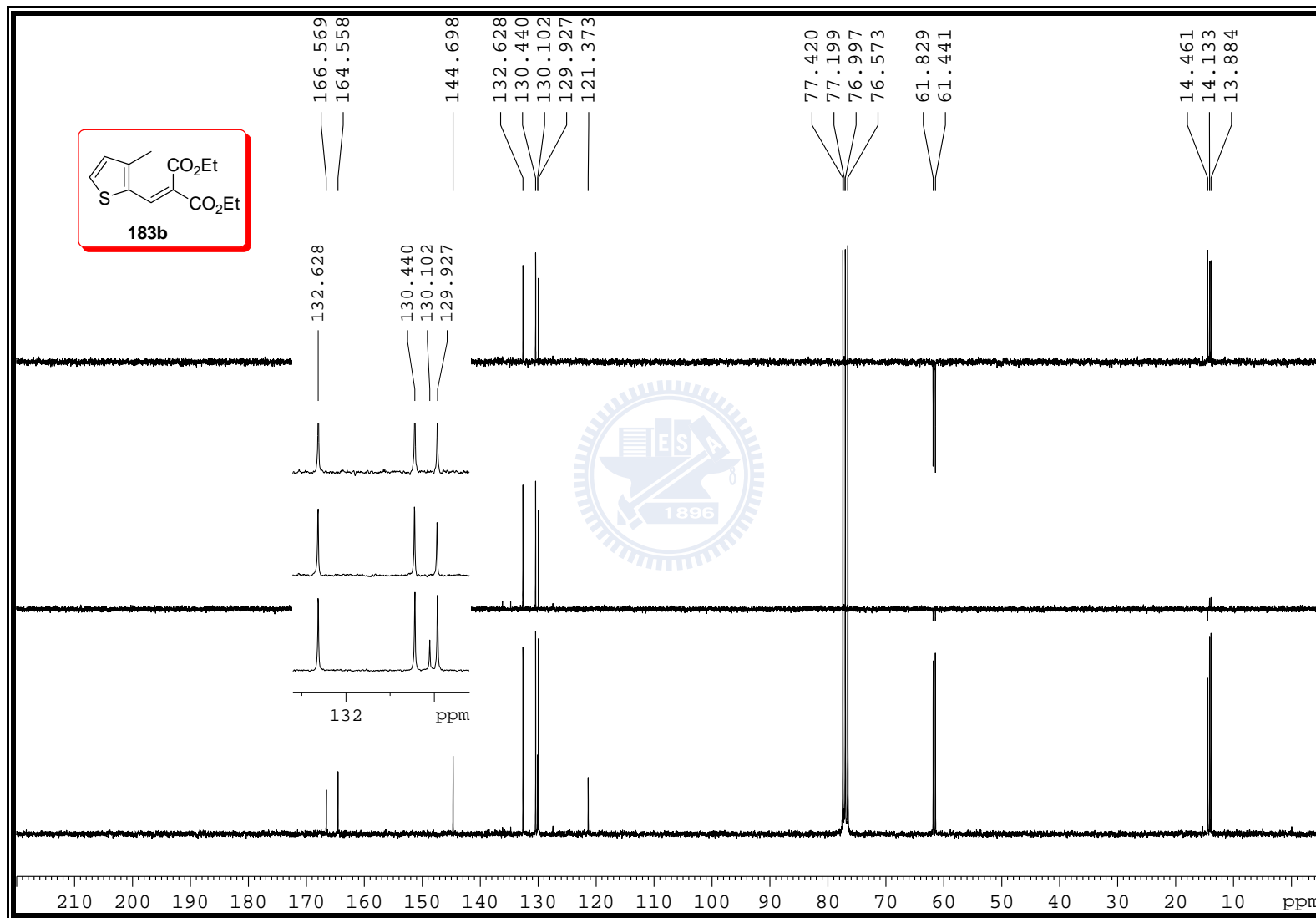


Figure S-138. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **183b**

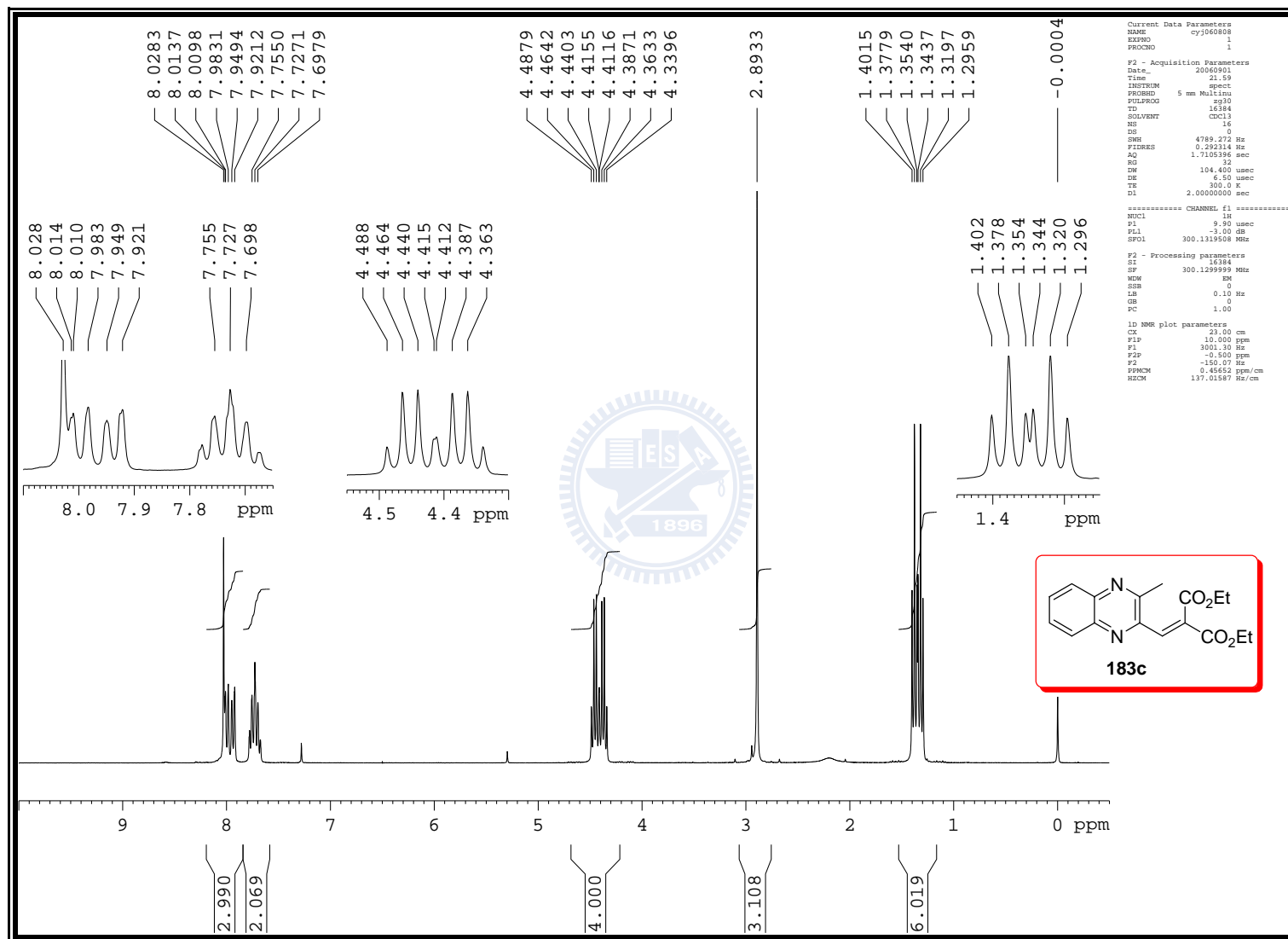


Figure S-139. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **183c**

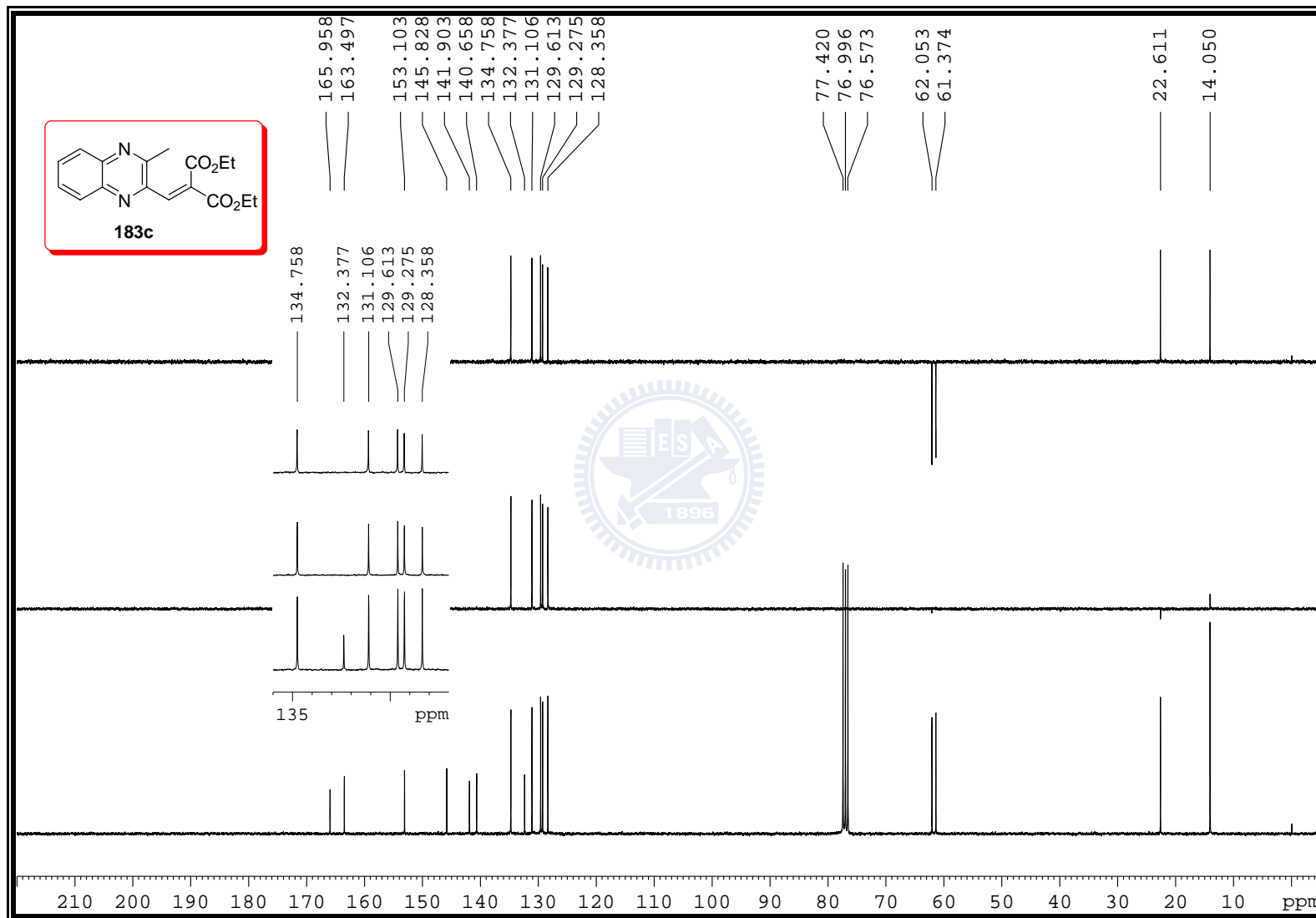


Figure S-140. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **183c**

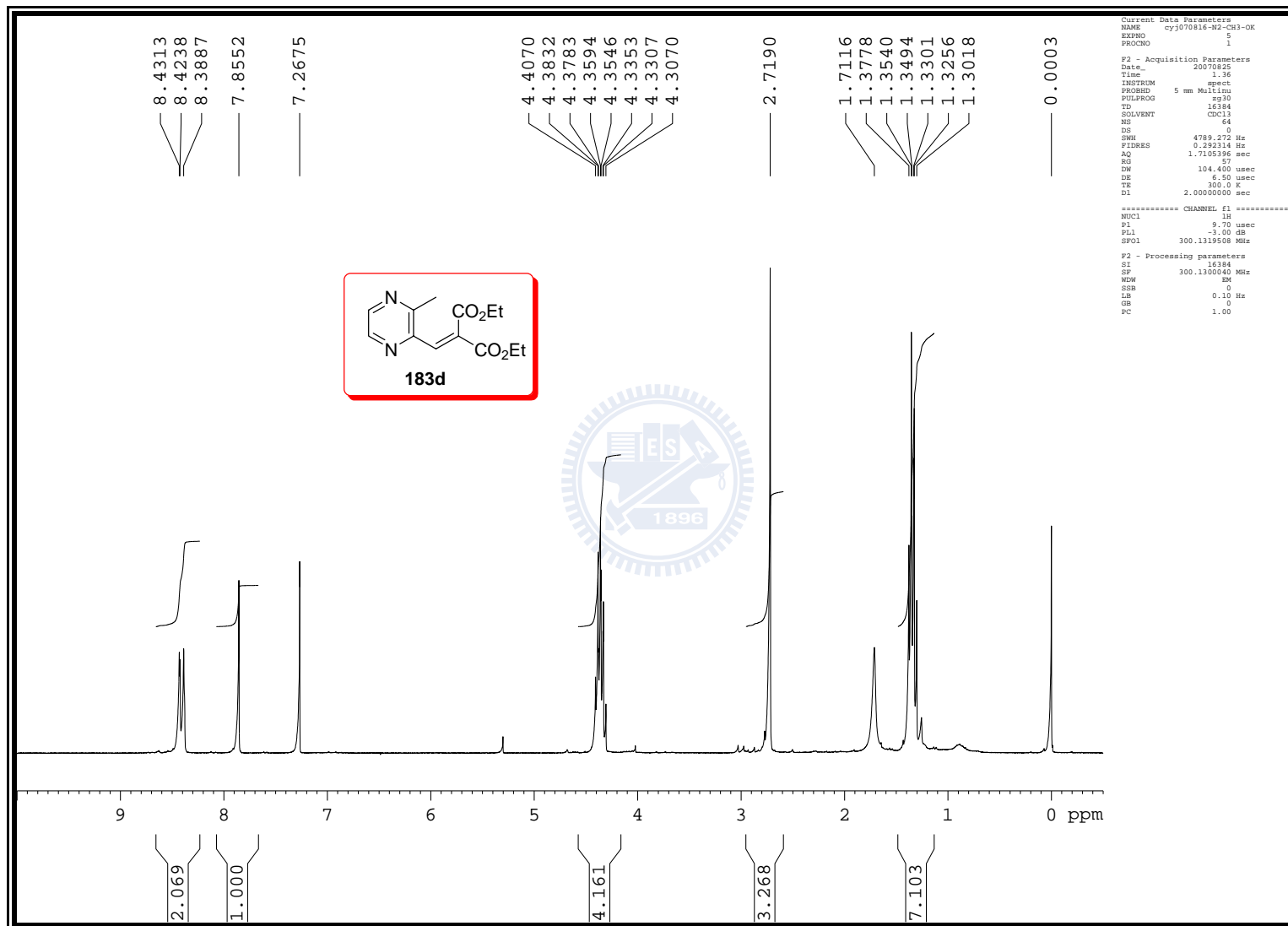


Figure S-141. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **183d**

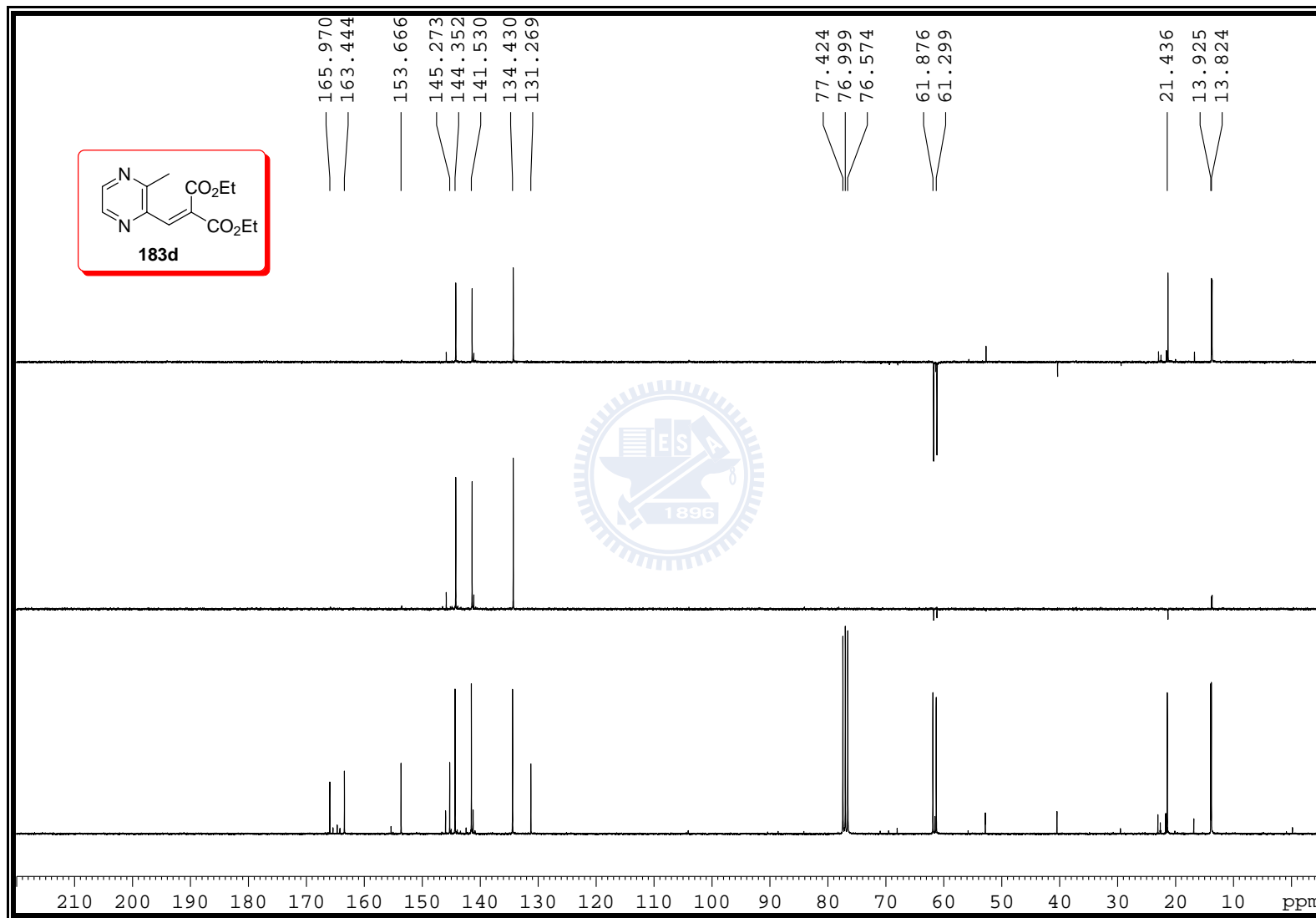


Figure S-142. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **183d**

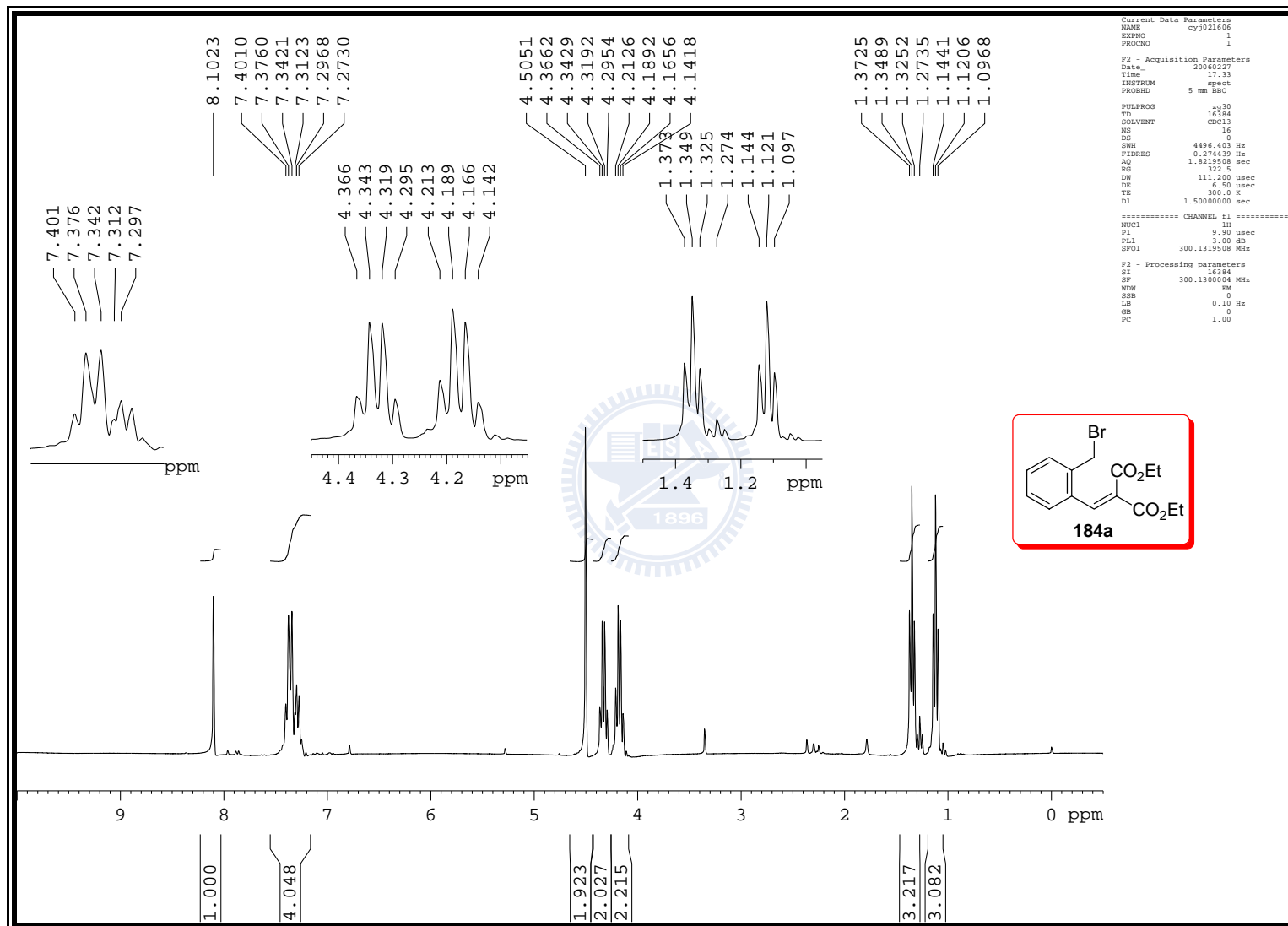


Figure S-143. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **184a**

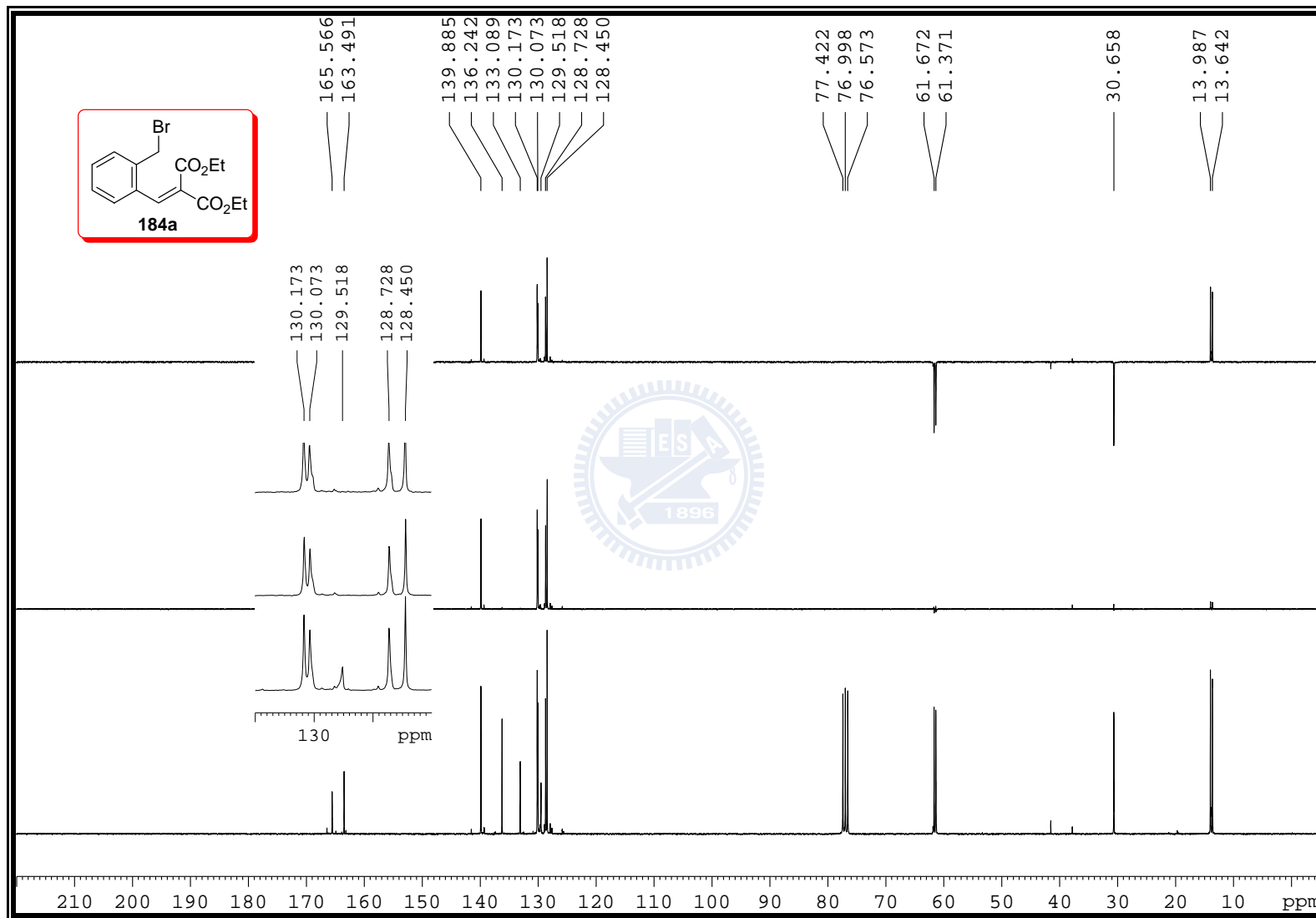


Figure S-144. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **184a**

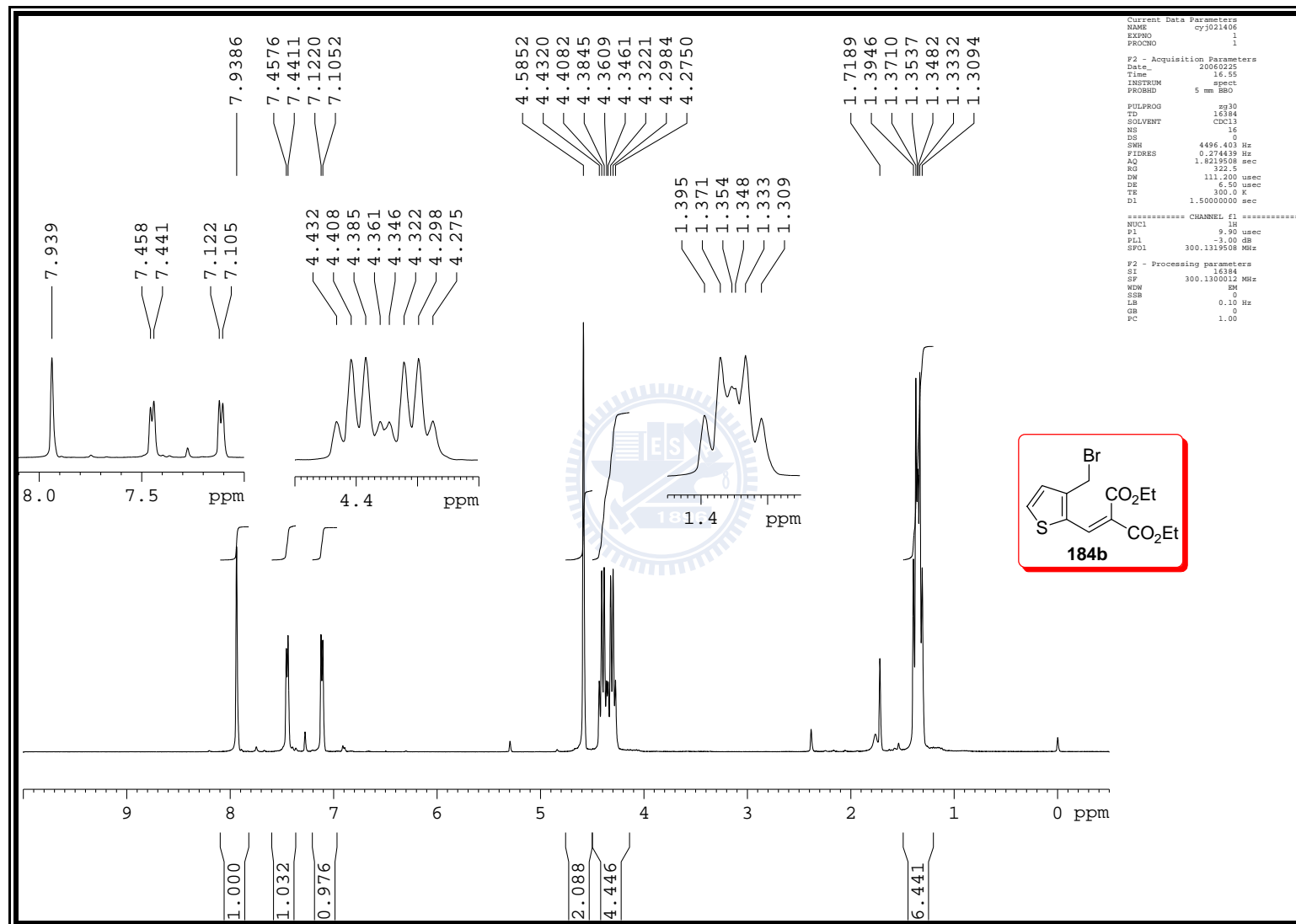


Figure S-145. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of **184b**

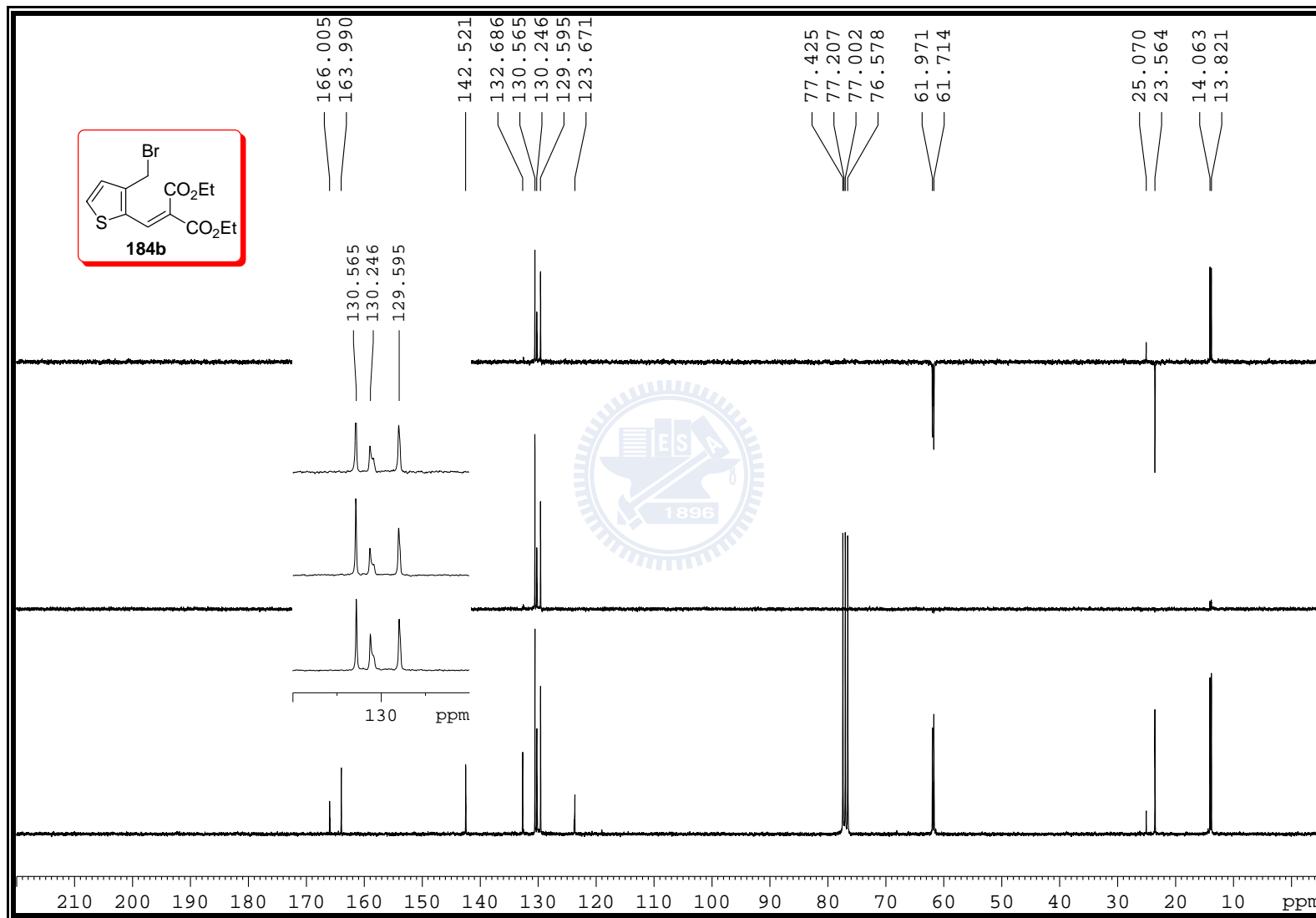


Figure S-146. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) spectrum of **184b**

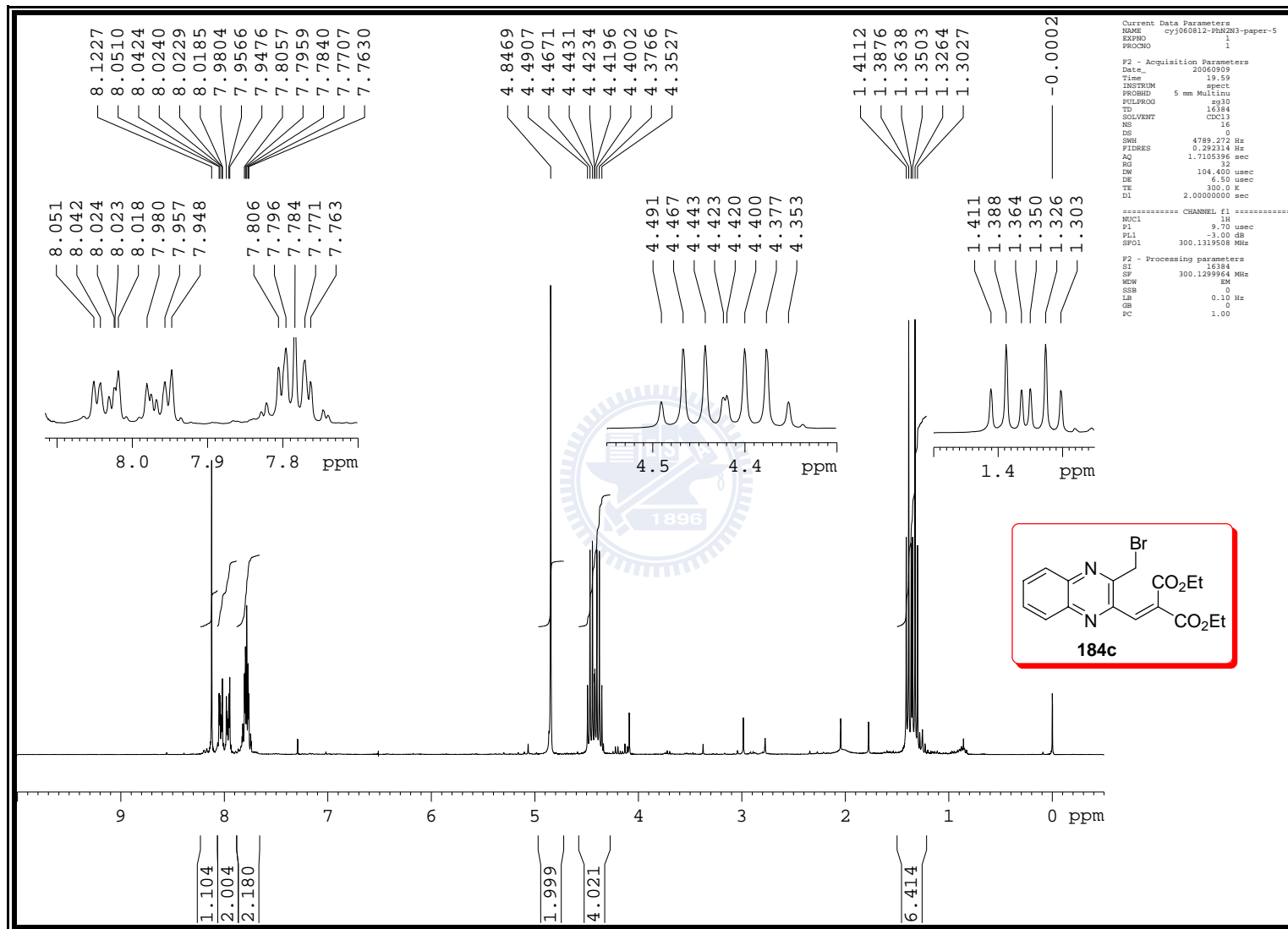


Figure S-147. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **184c**

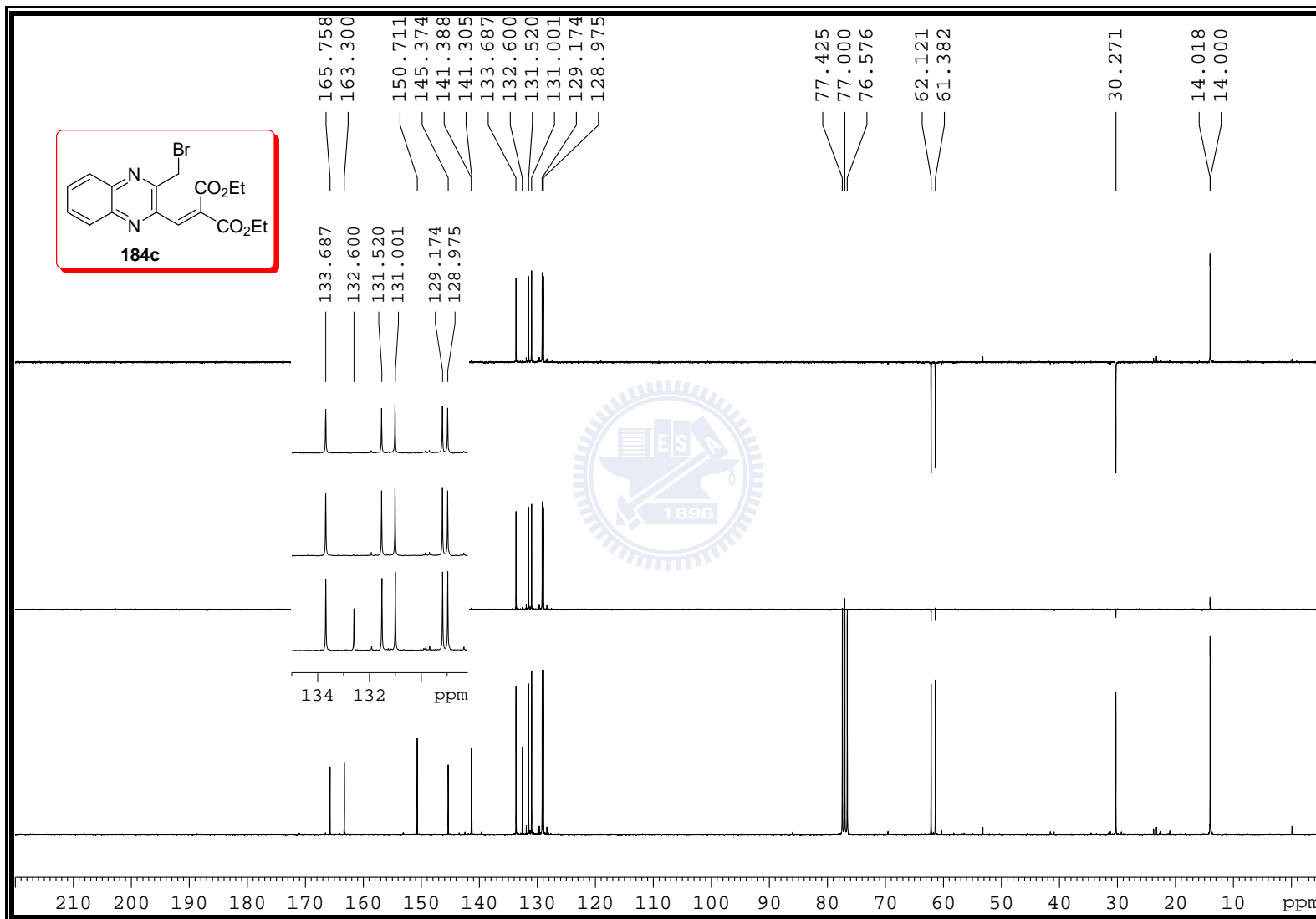


Figure S-148. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **184c**

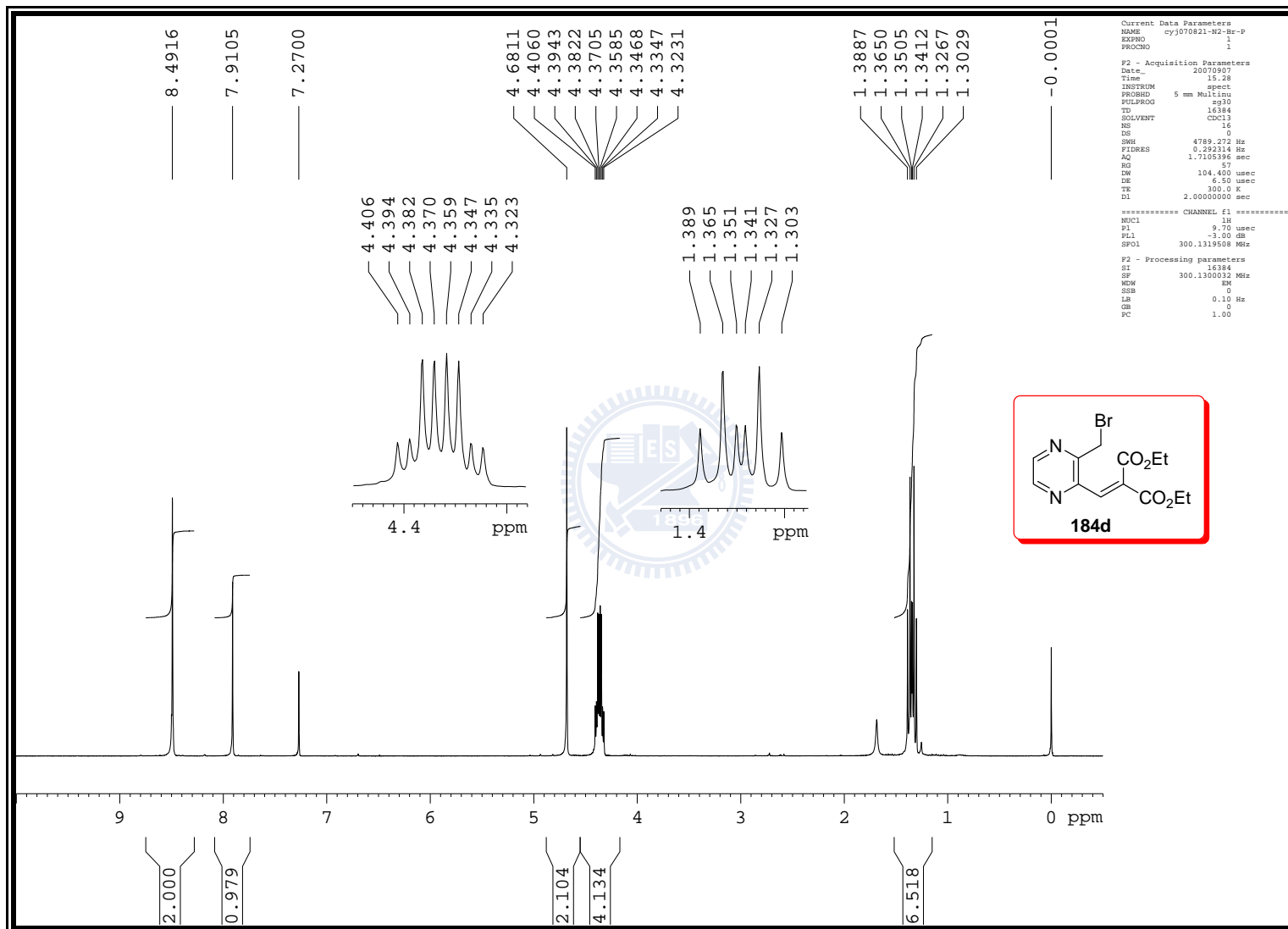


Figure S-149. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **184d**

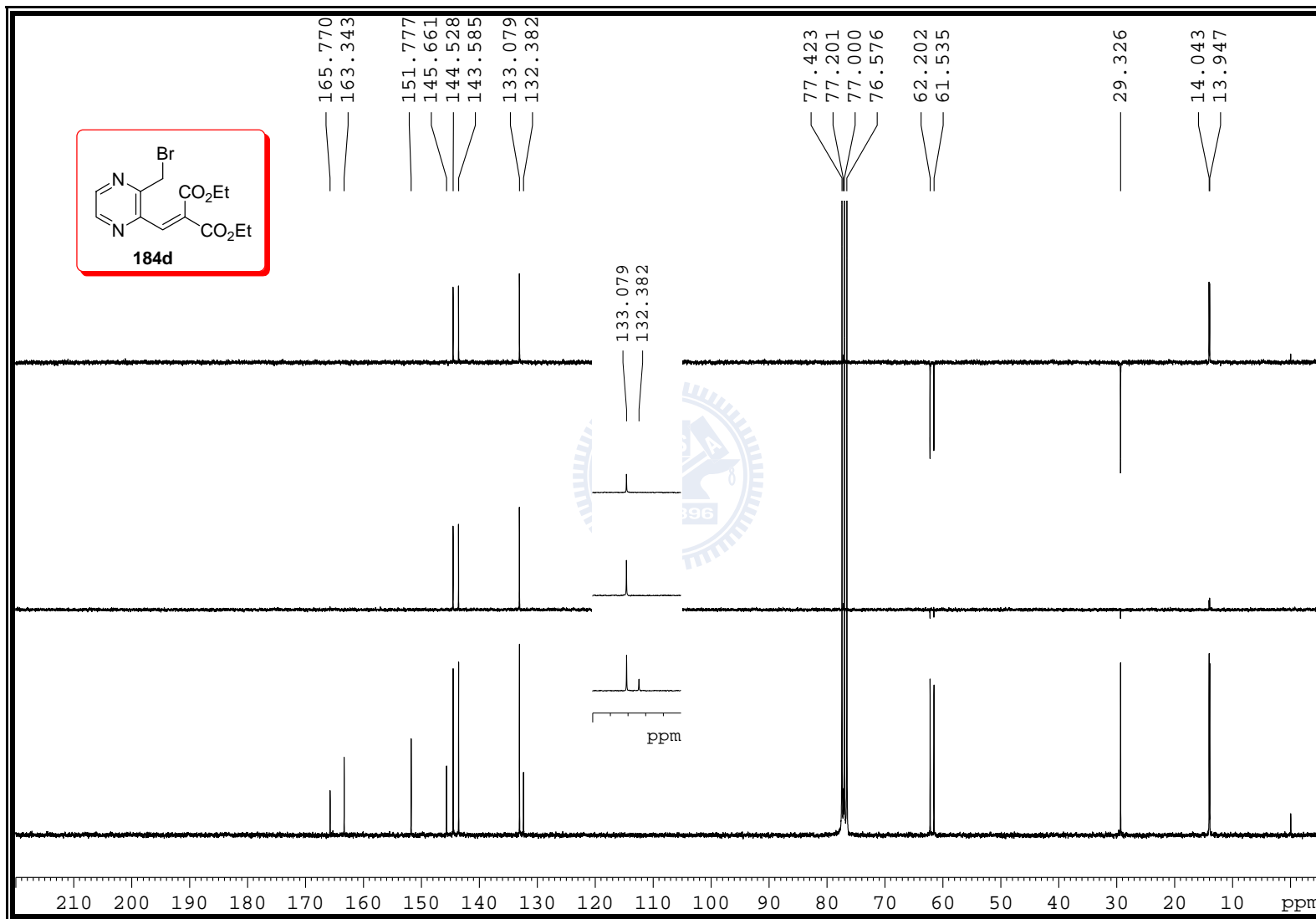


Figure S-150. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **184d**

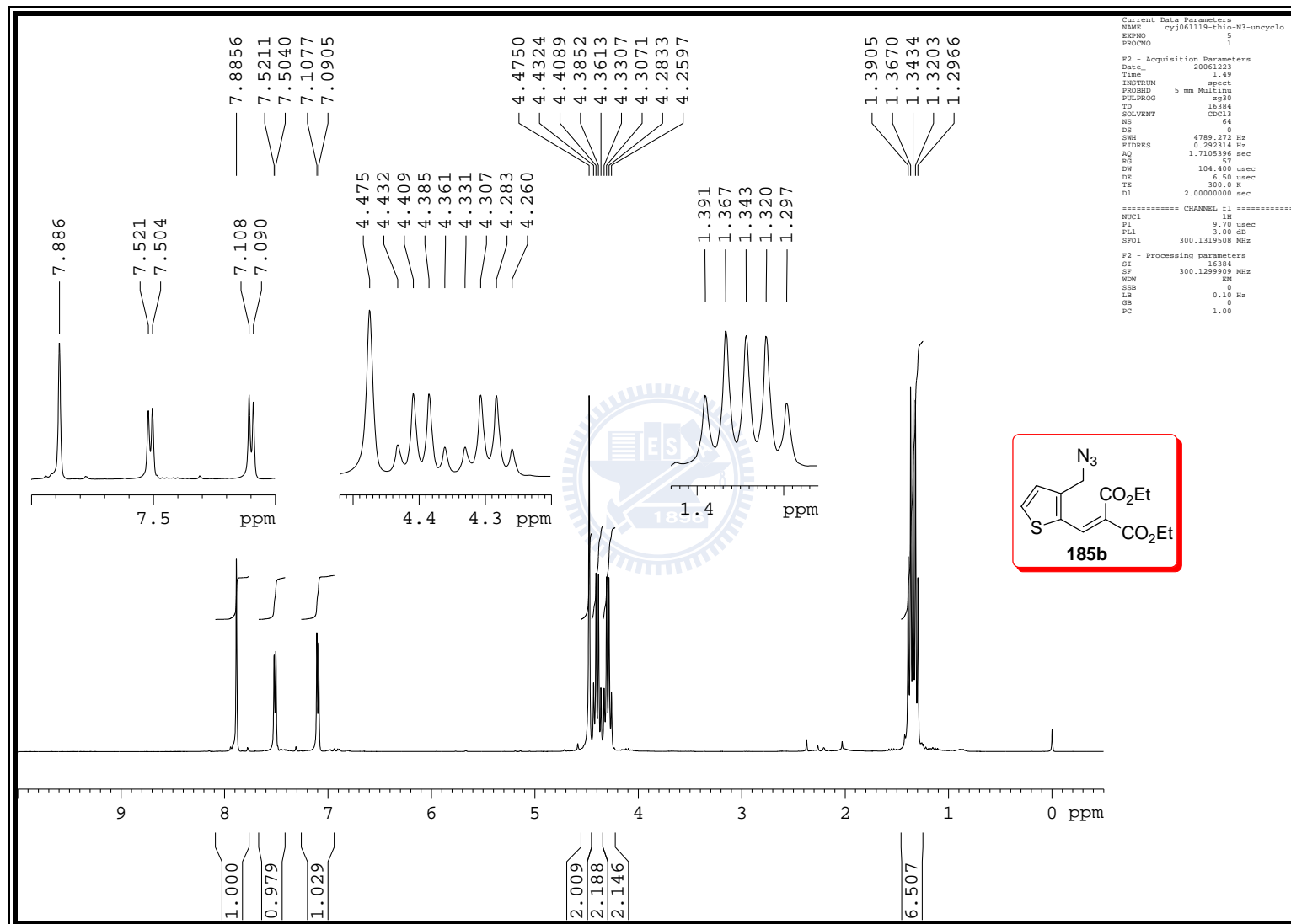


Figure S-151. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **185b**

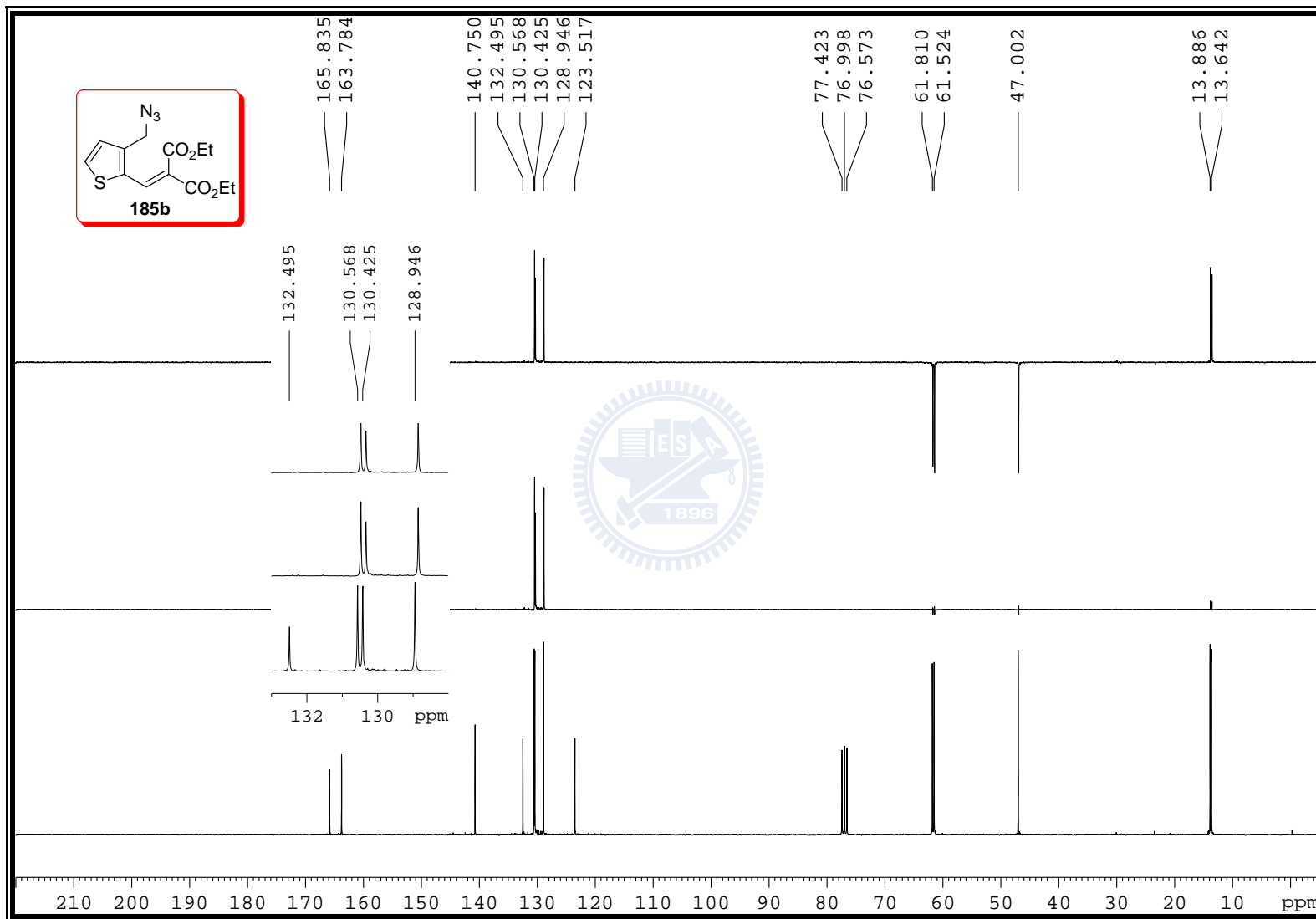


Figure S-152. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **185b**

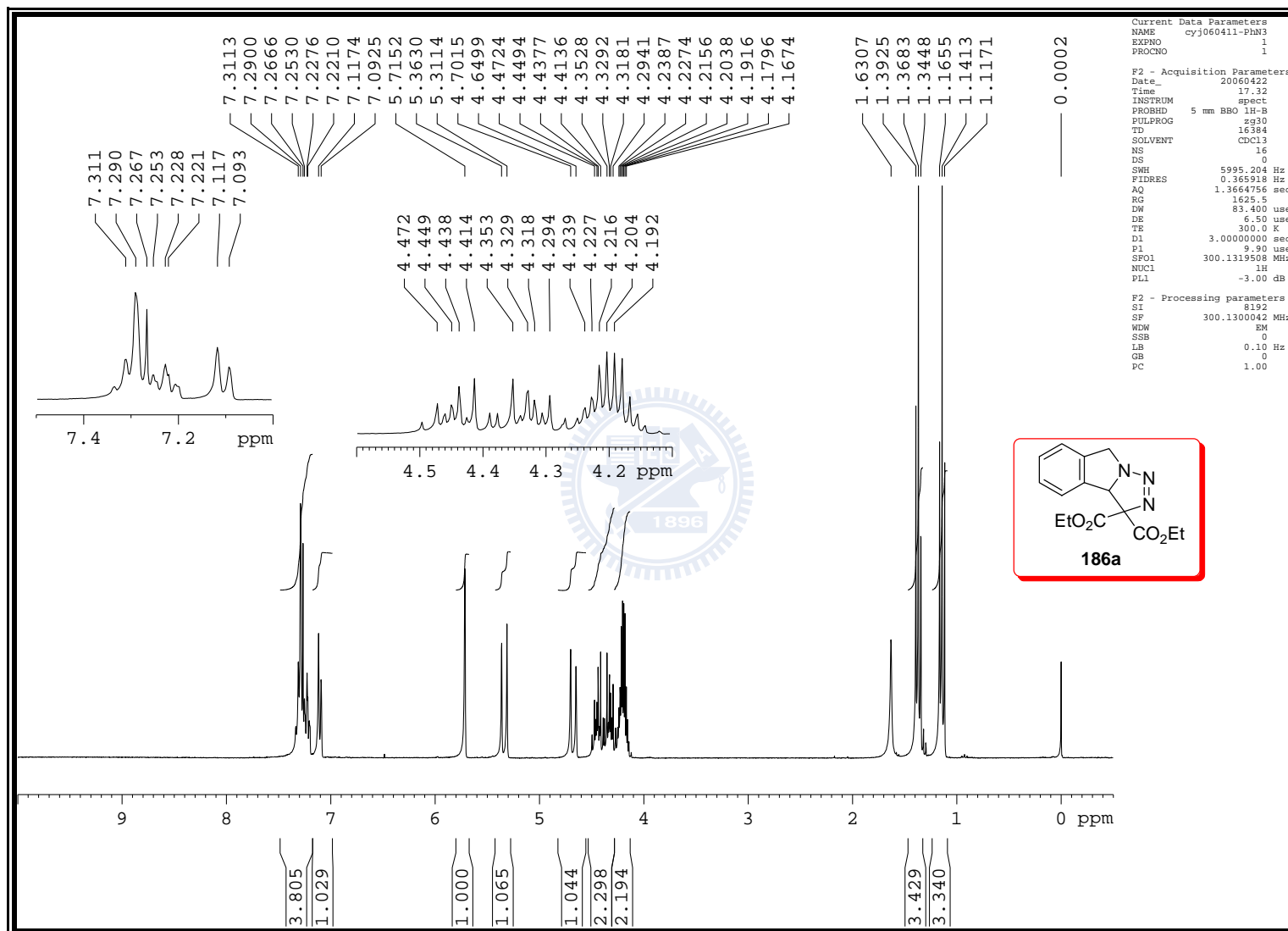


Figure S-153. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **186a**

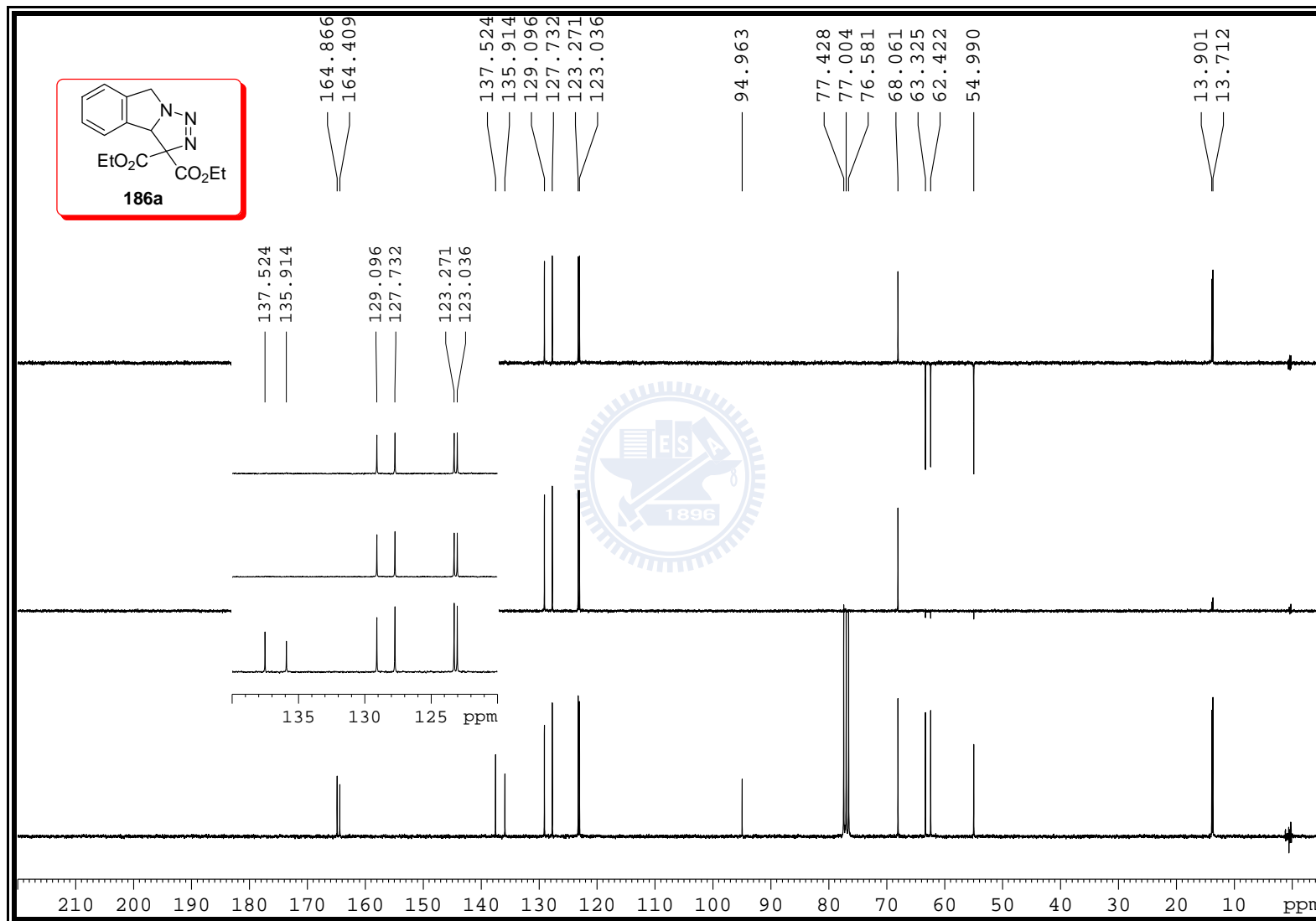


Figure S-154. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **186a**

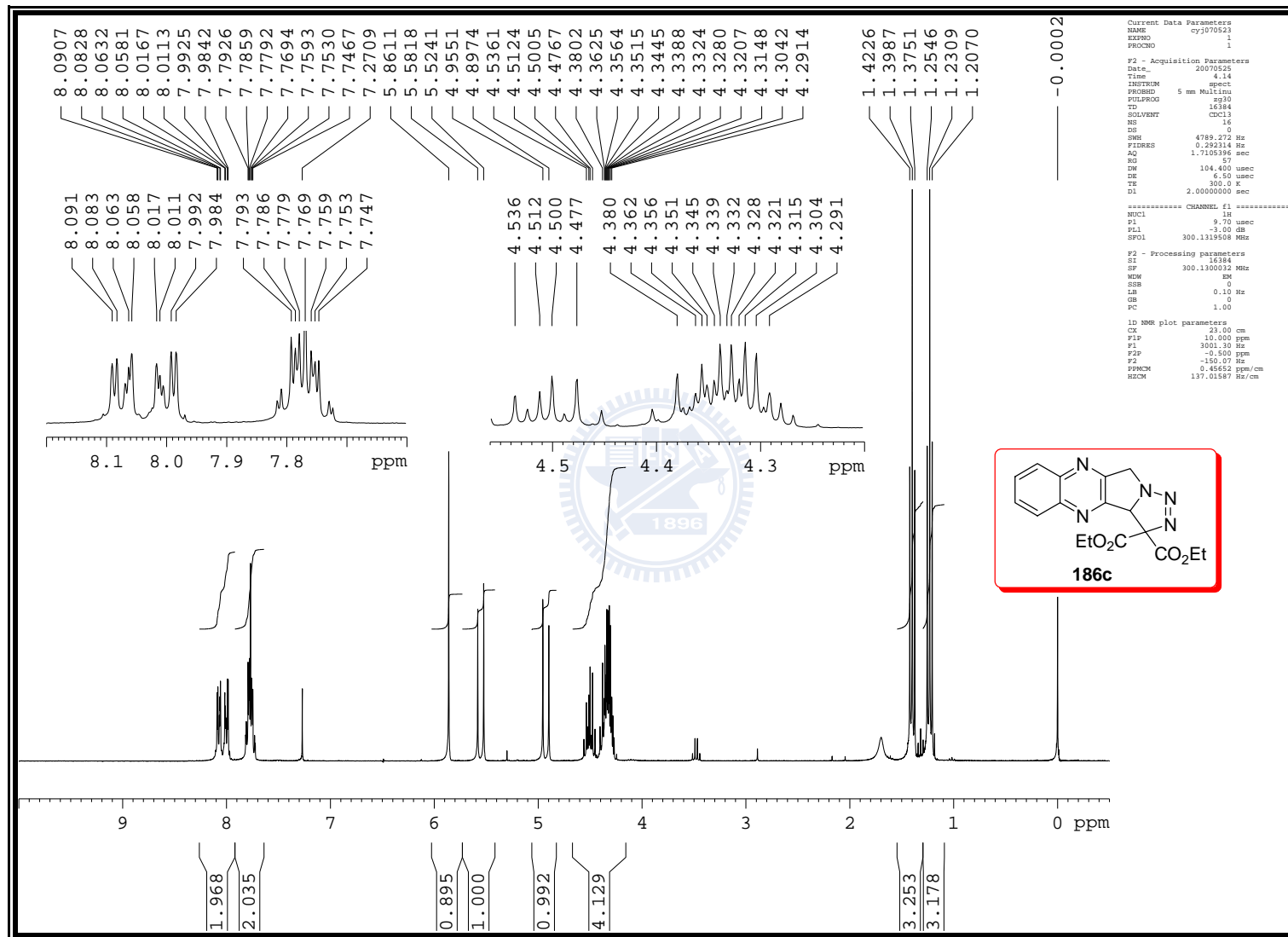


Figure S-155. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **186c**

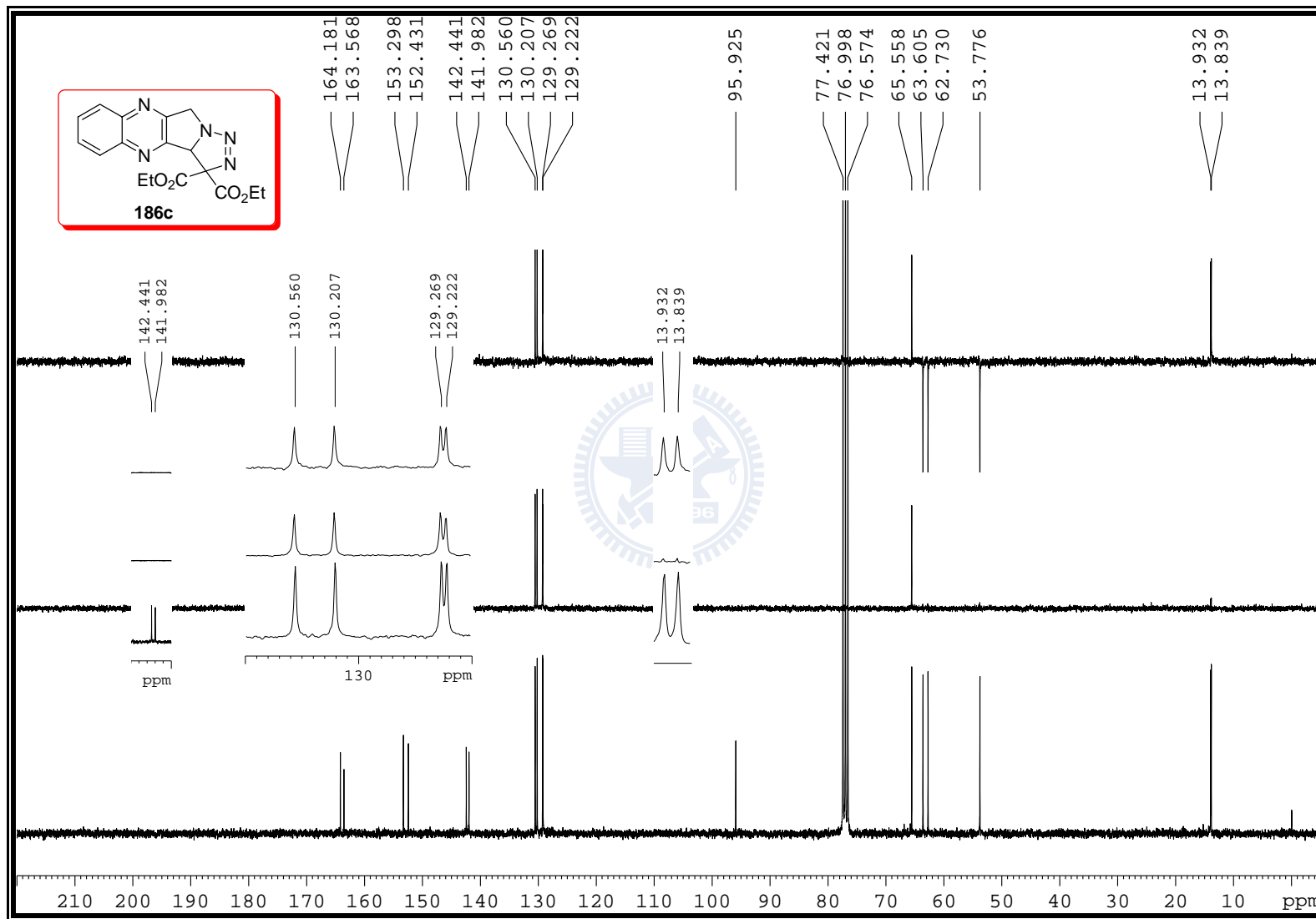


Figure S-156. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **186c**

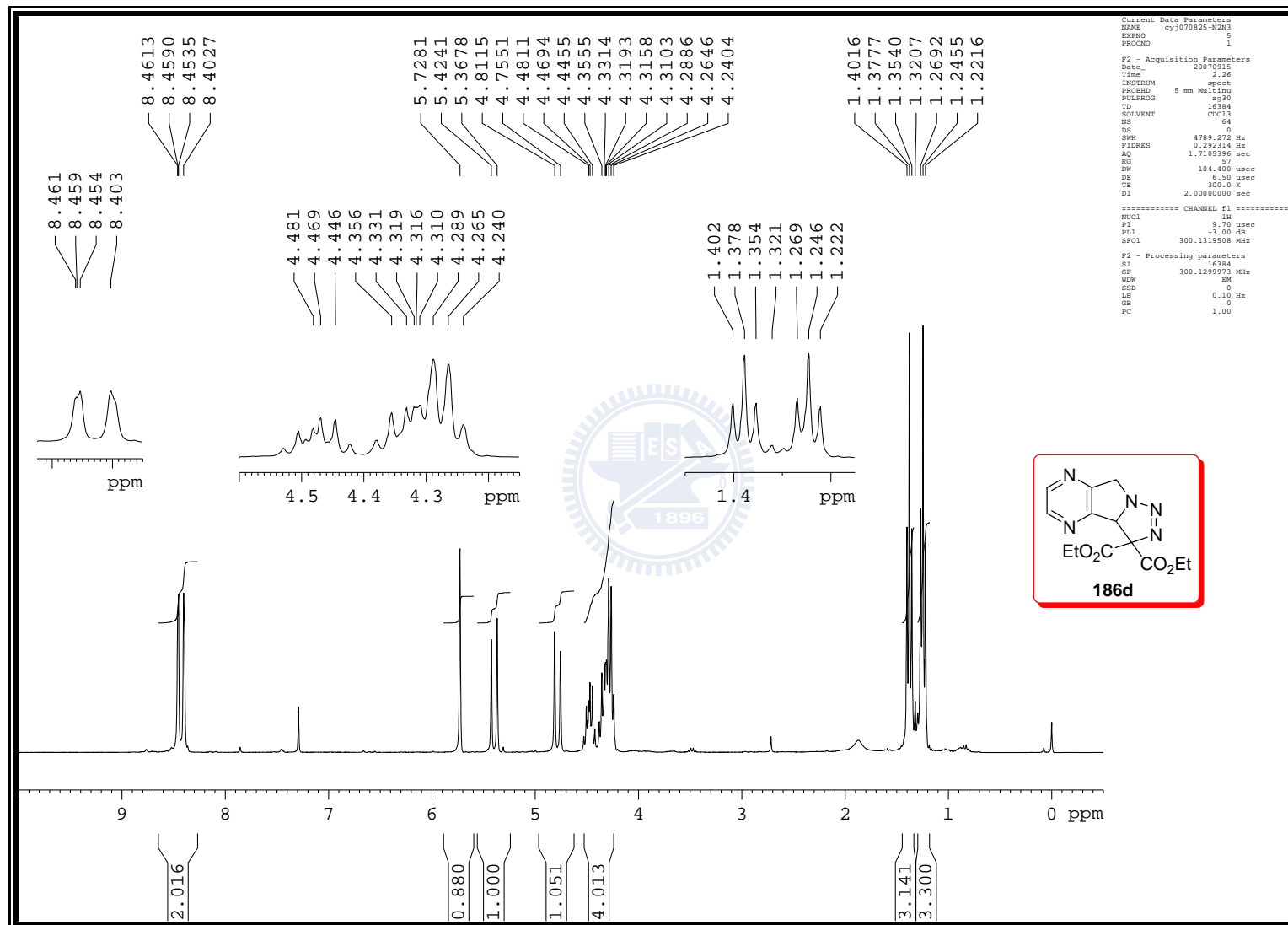


Figure S-157. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **186d**

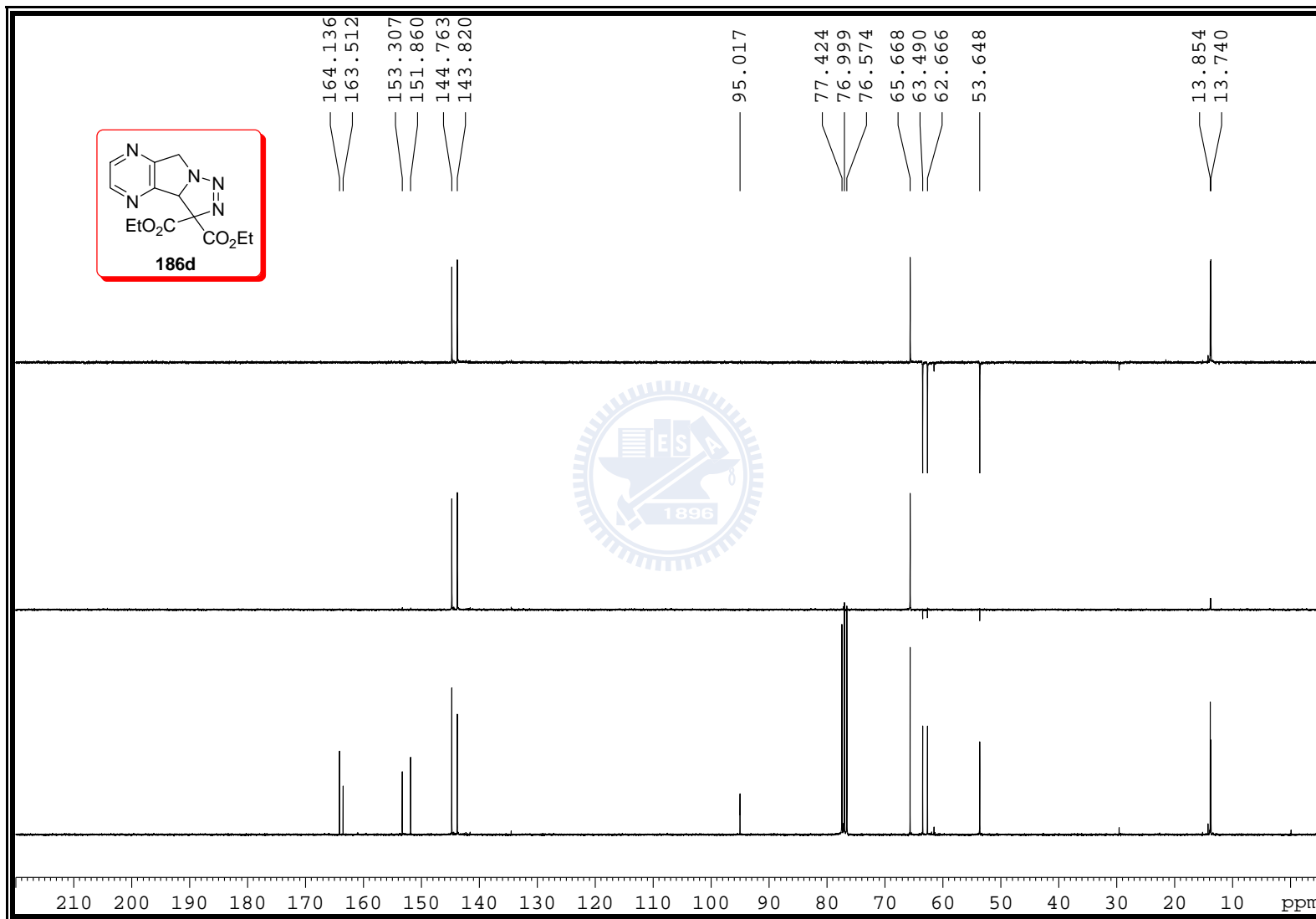


Figure S-158. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **186d**

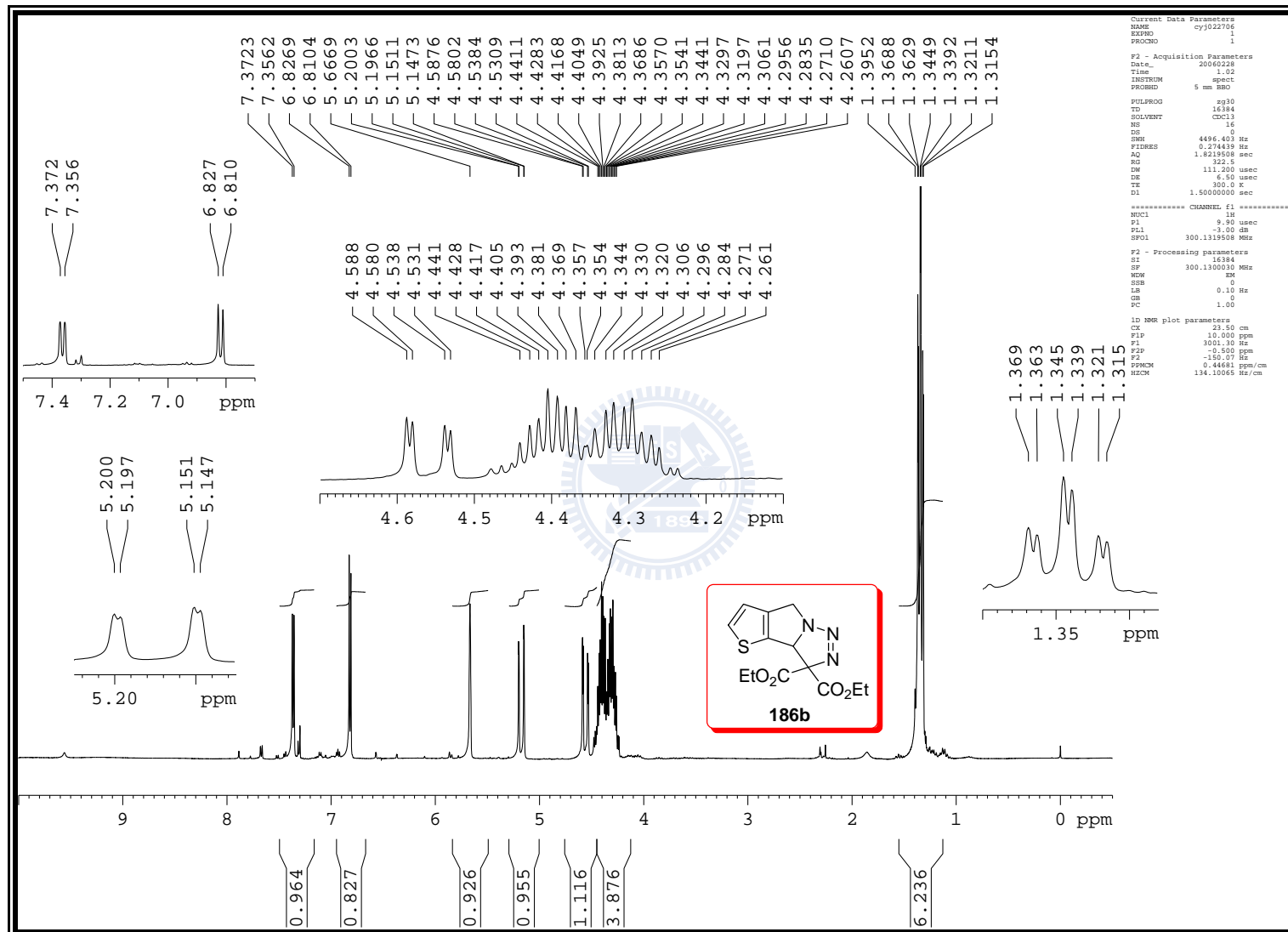


Figure S-159. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of **186b**

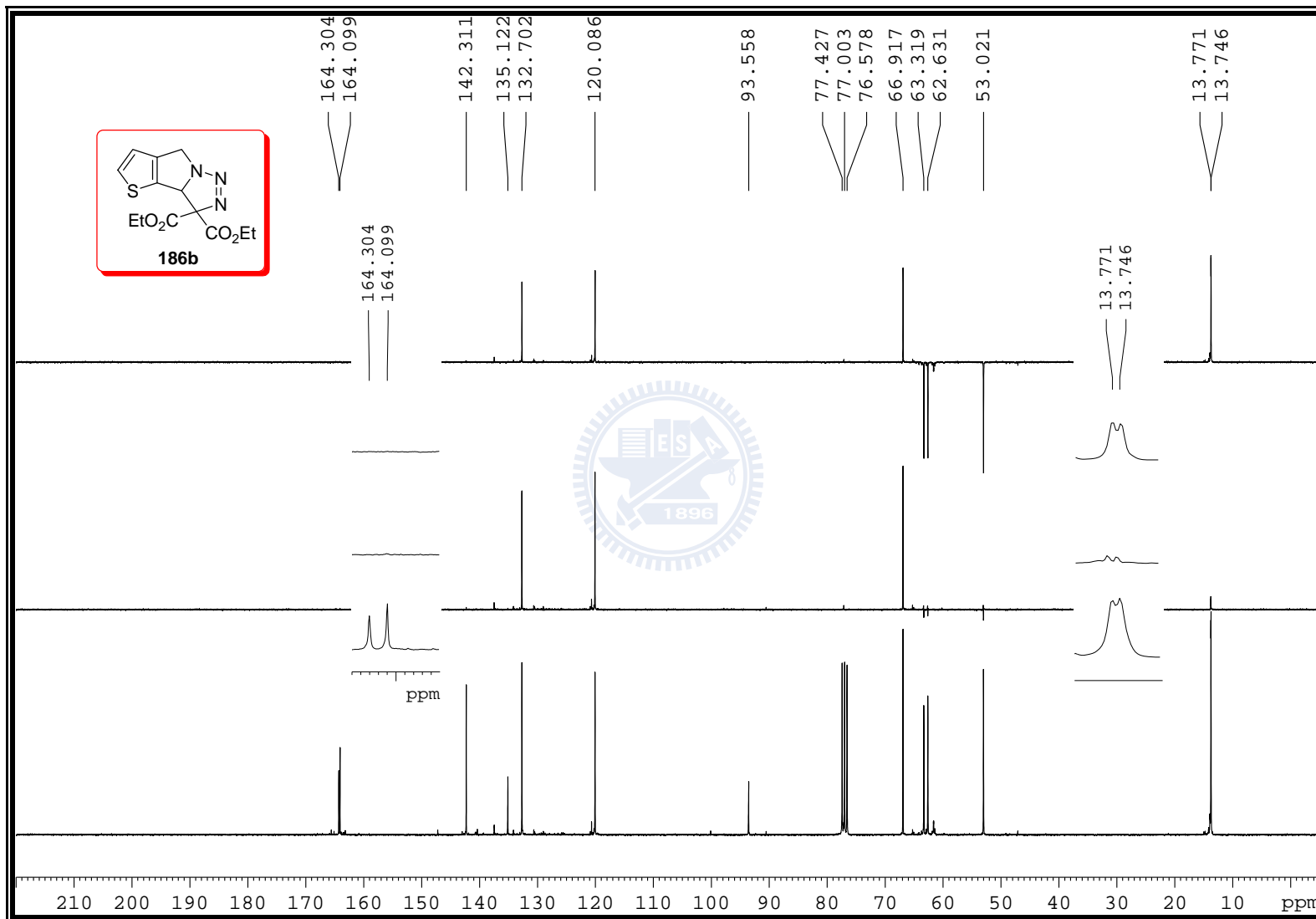


Figure S-160. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **186b**

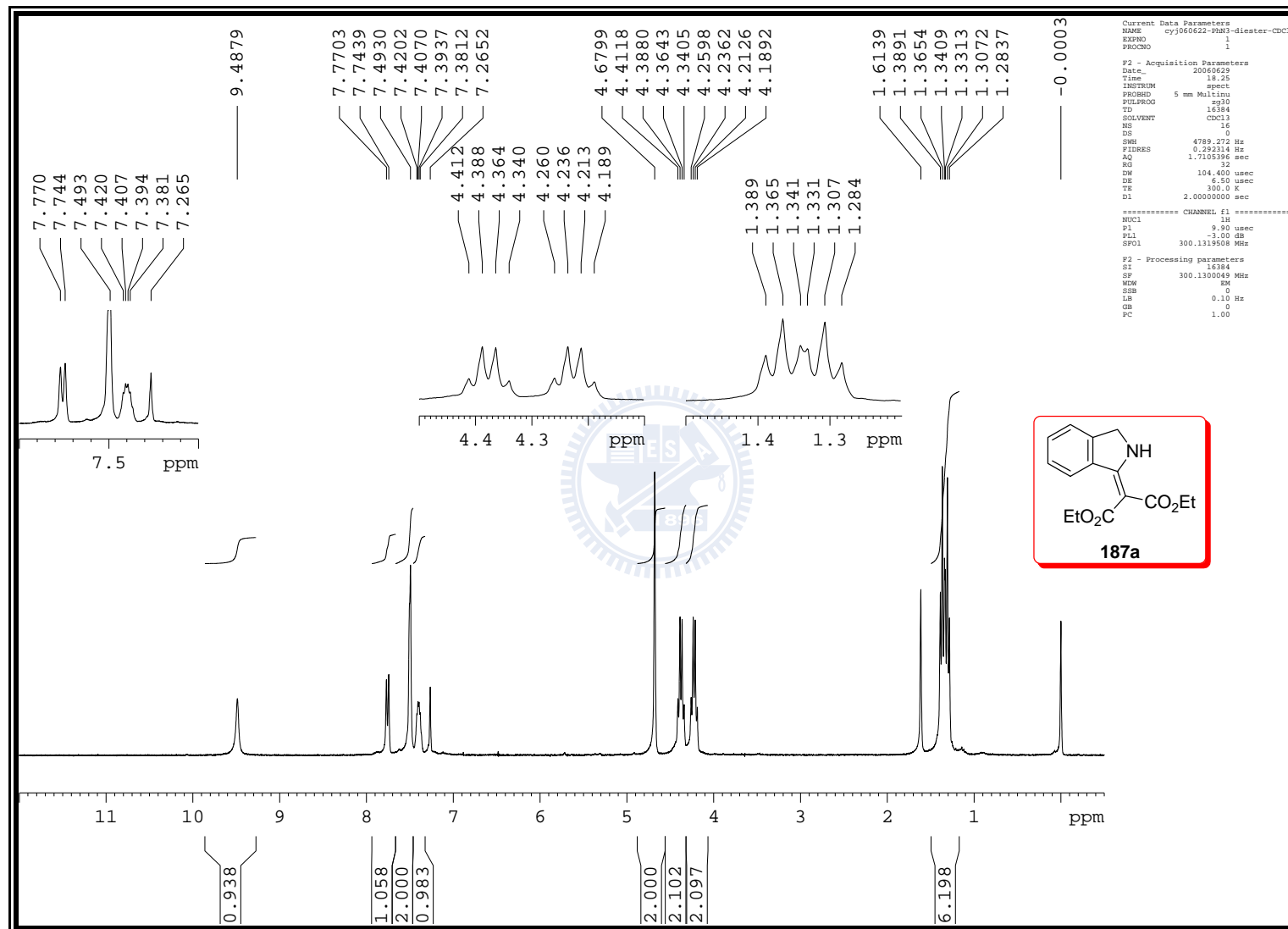


Figure S-161. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **187a**

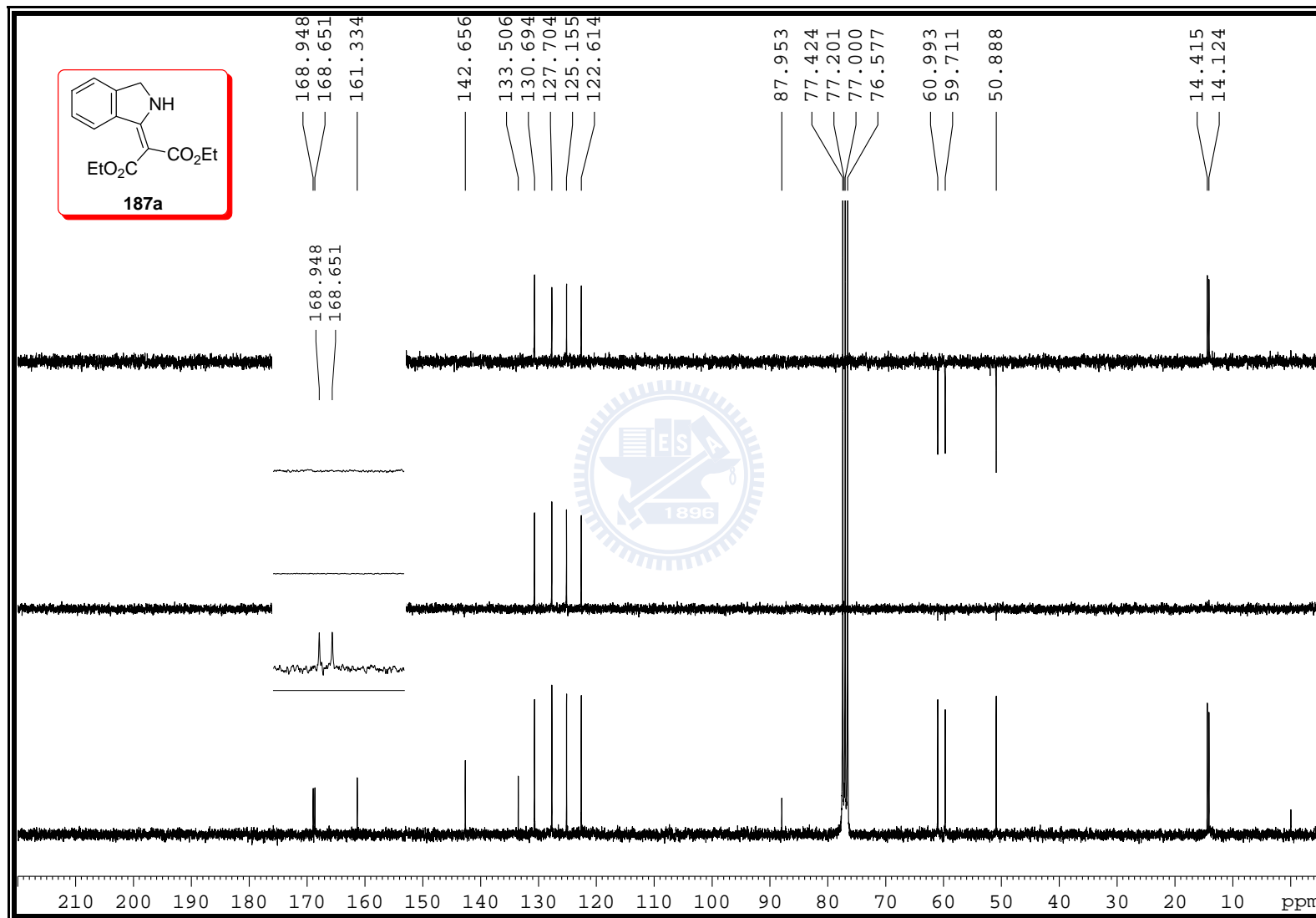


Figure S-162. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **187a**

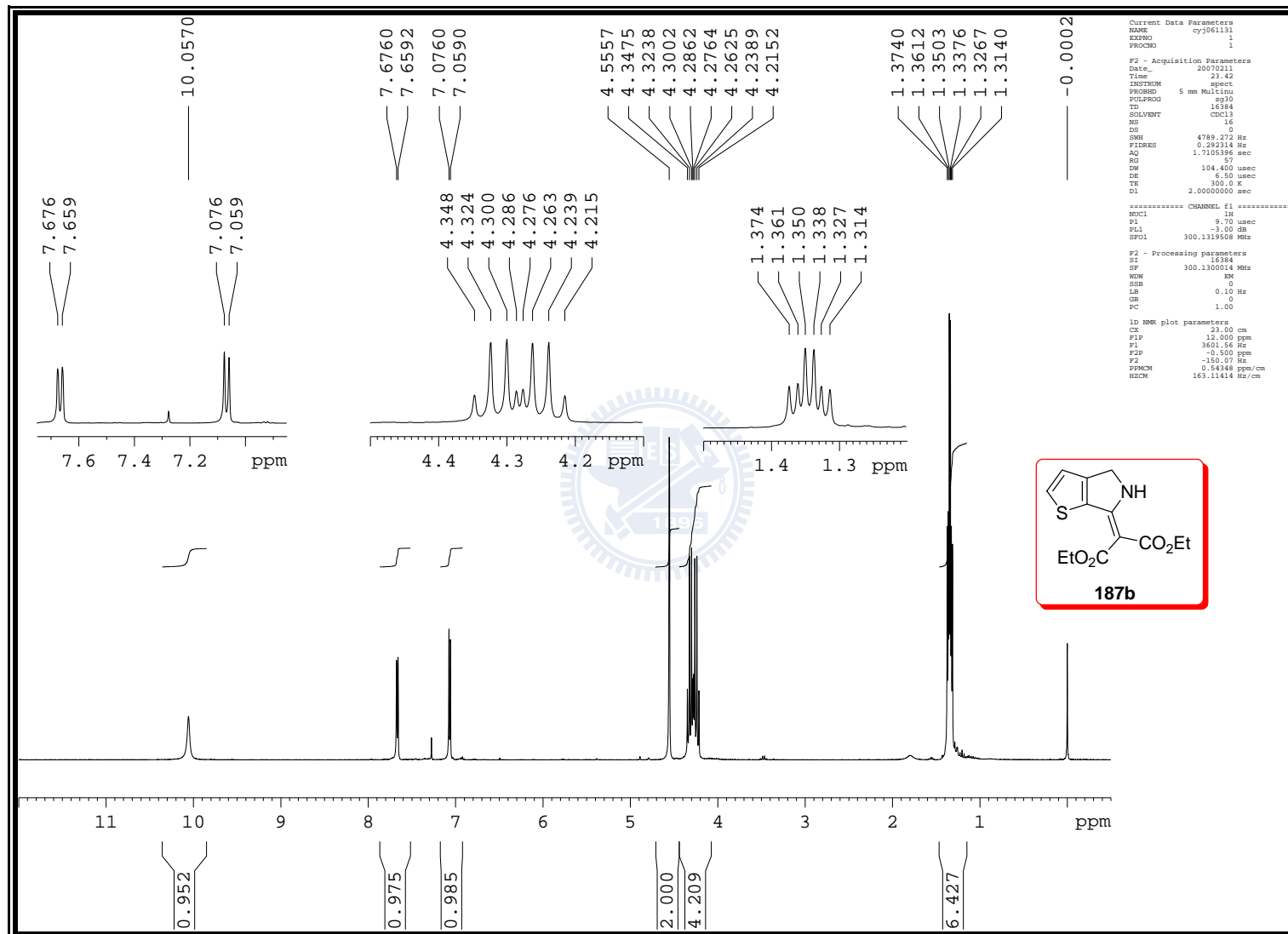


Figure S-163. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **187b**

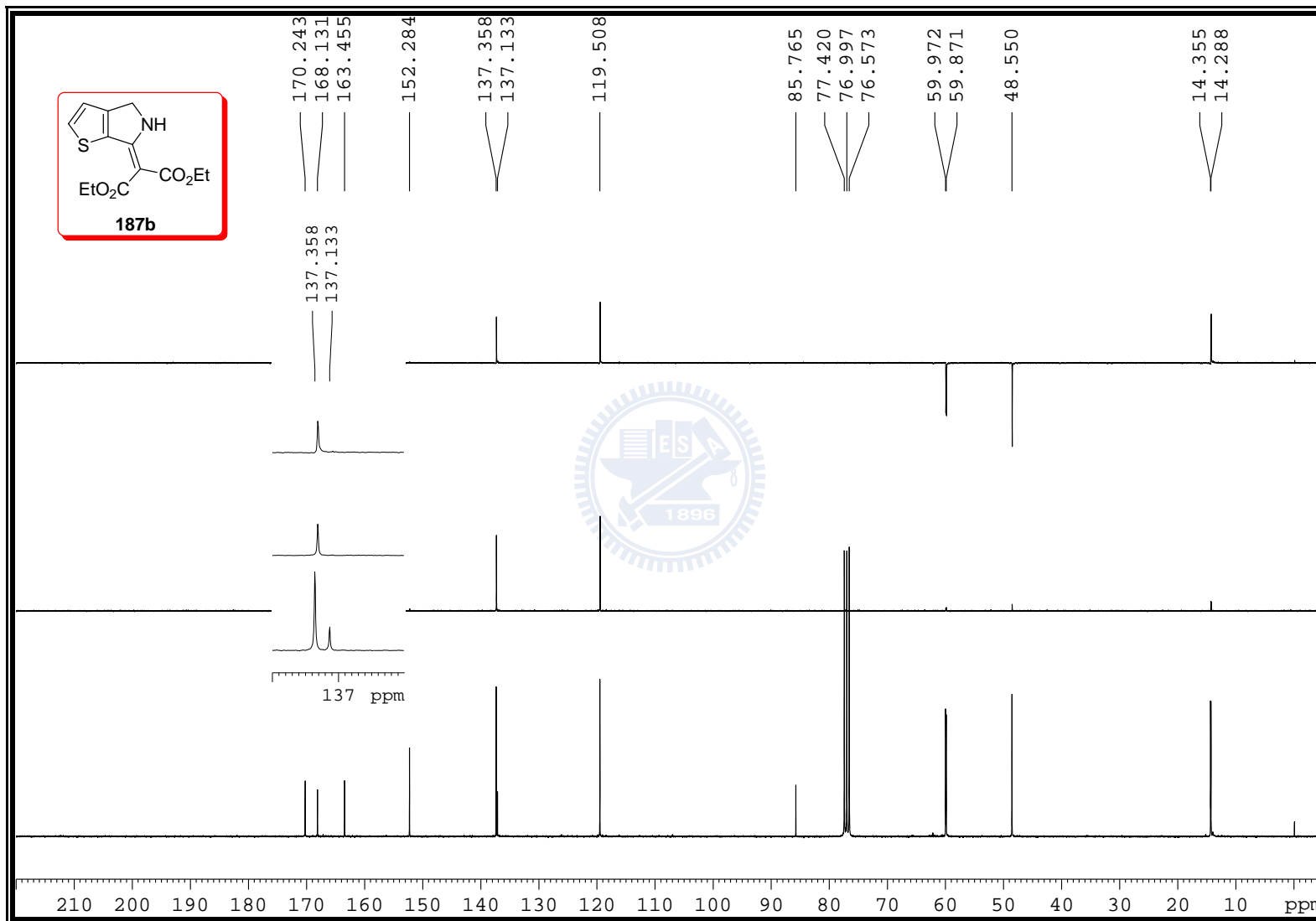


Figure S-164. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **187b**

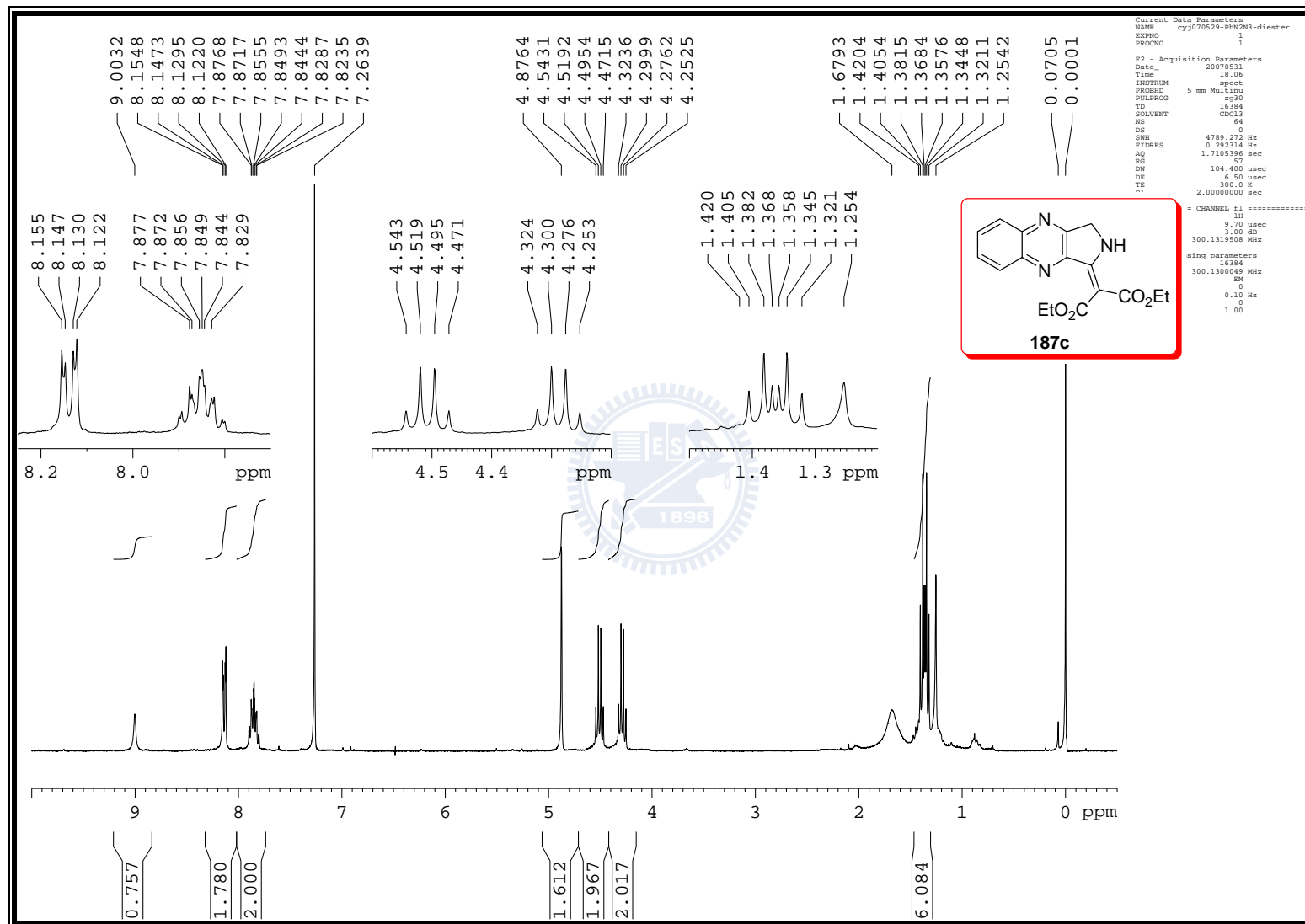


Figure S-165. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **187c**



Figure S-166. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **187c**

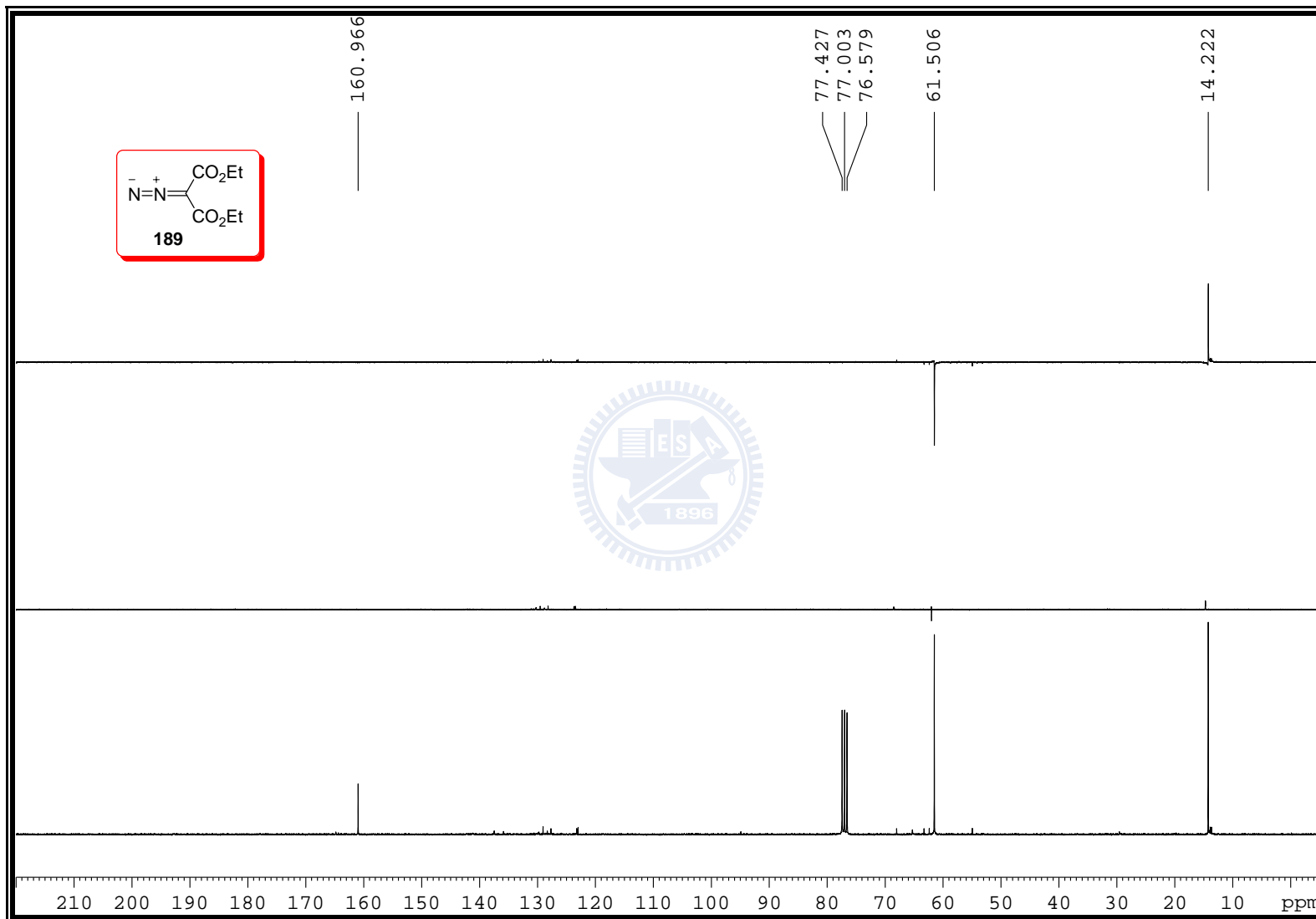


Figure S-168. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **189**

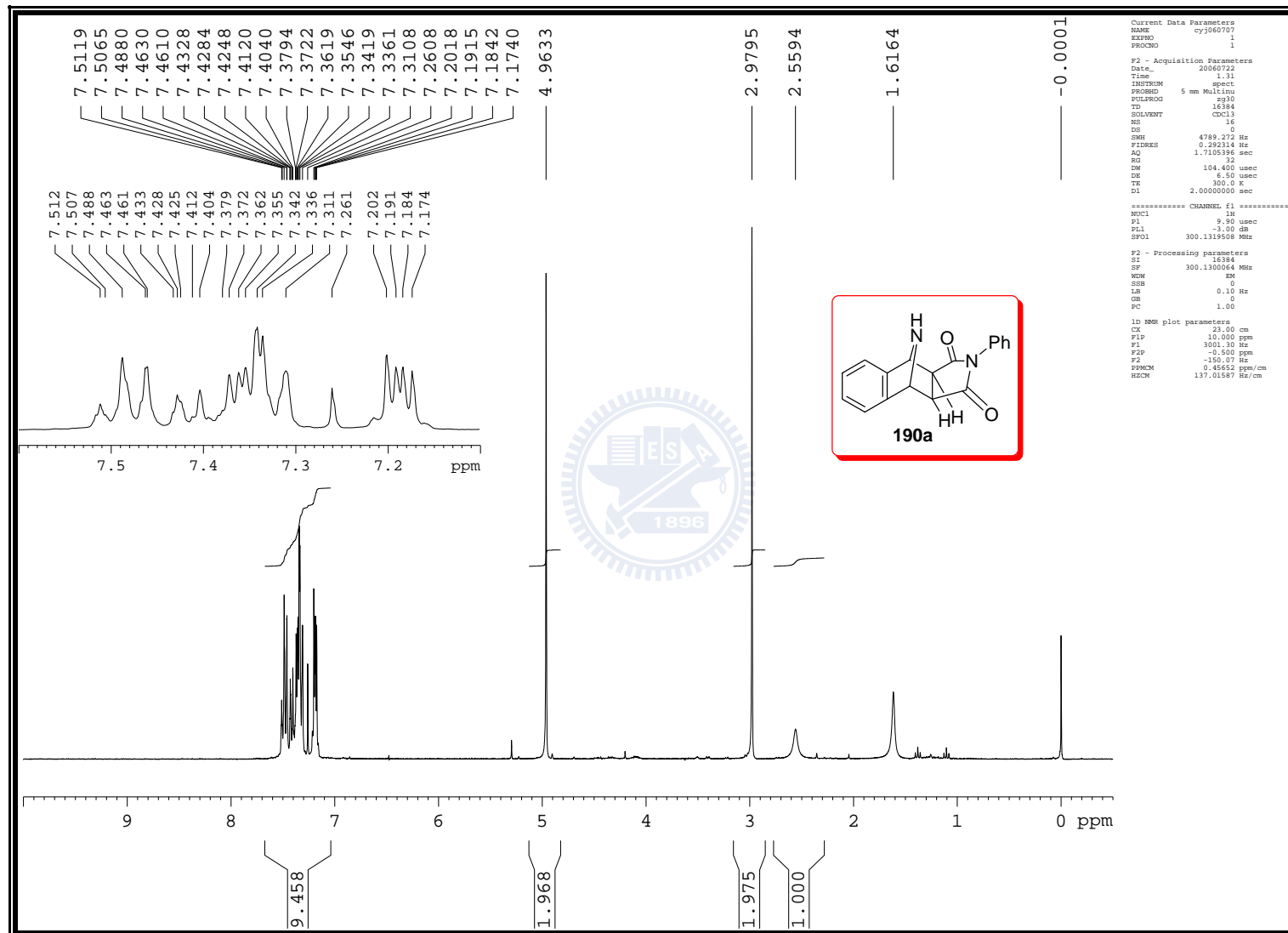


Figure S-169. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of *exo*-190a

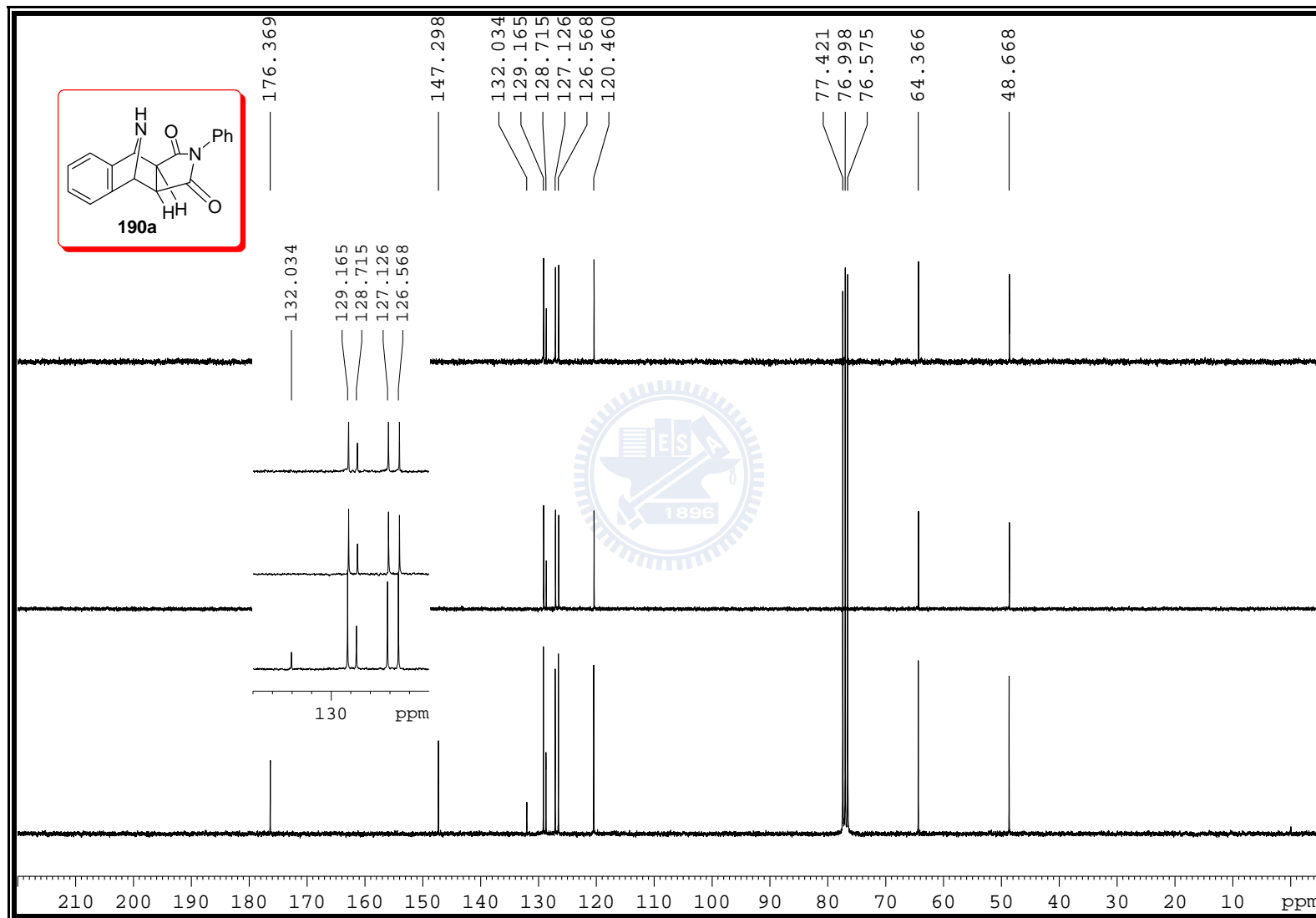


Figure S-170. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of *exo*-190a

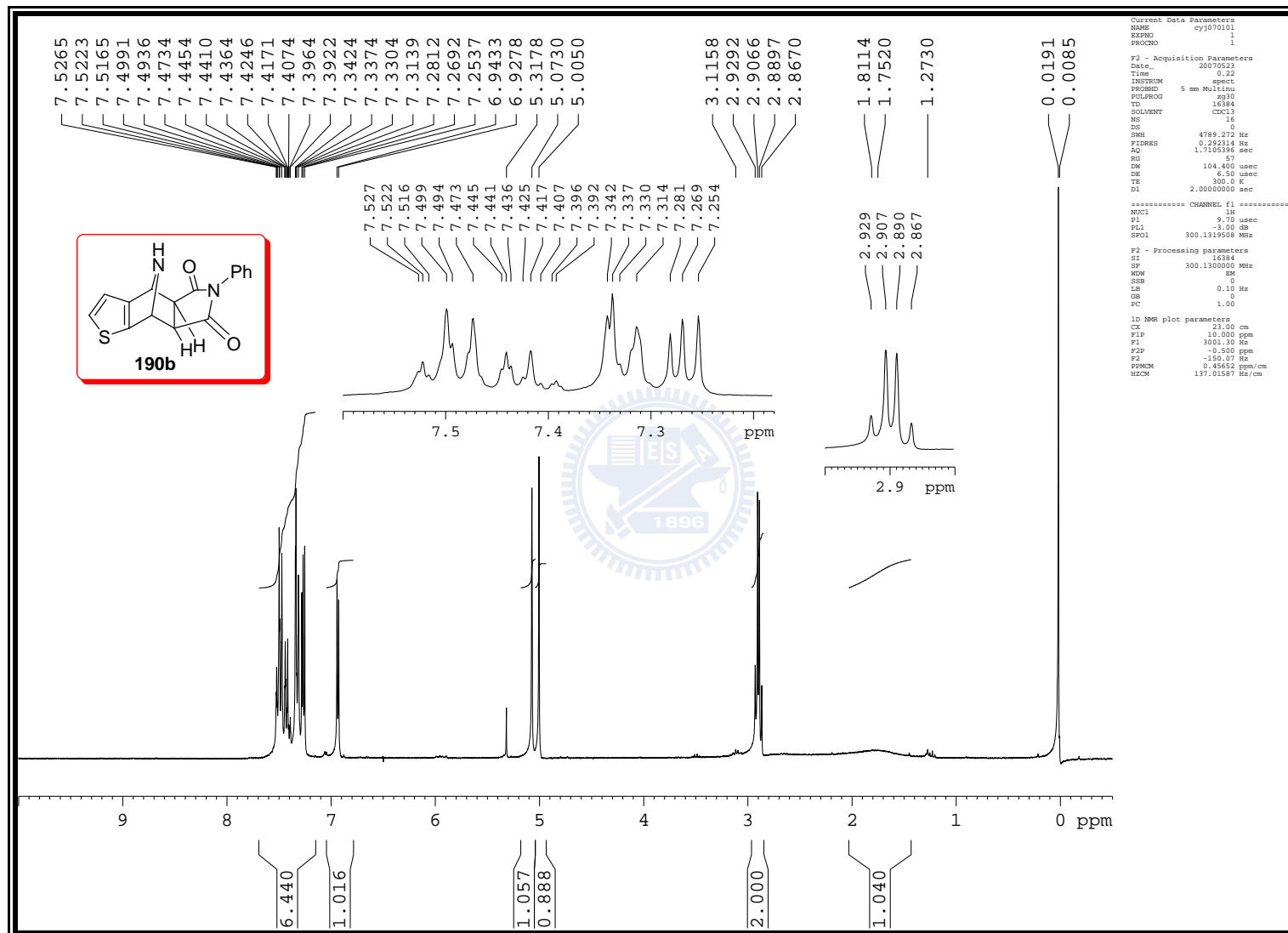


Figure S-171. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of *exo*-190b

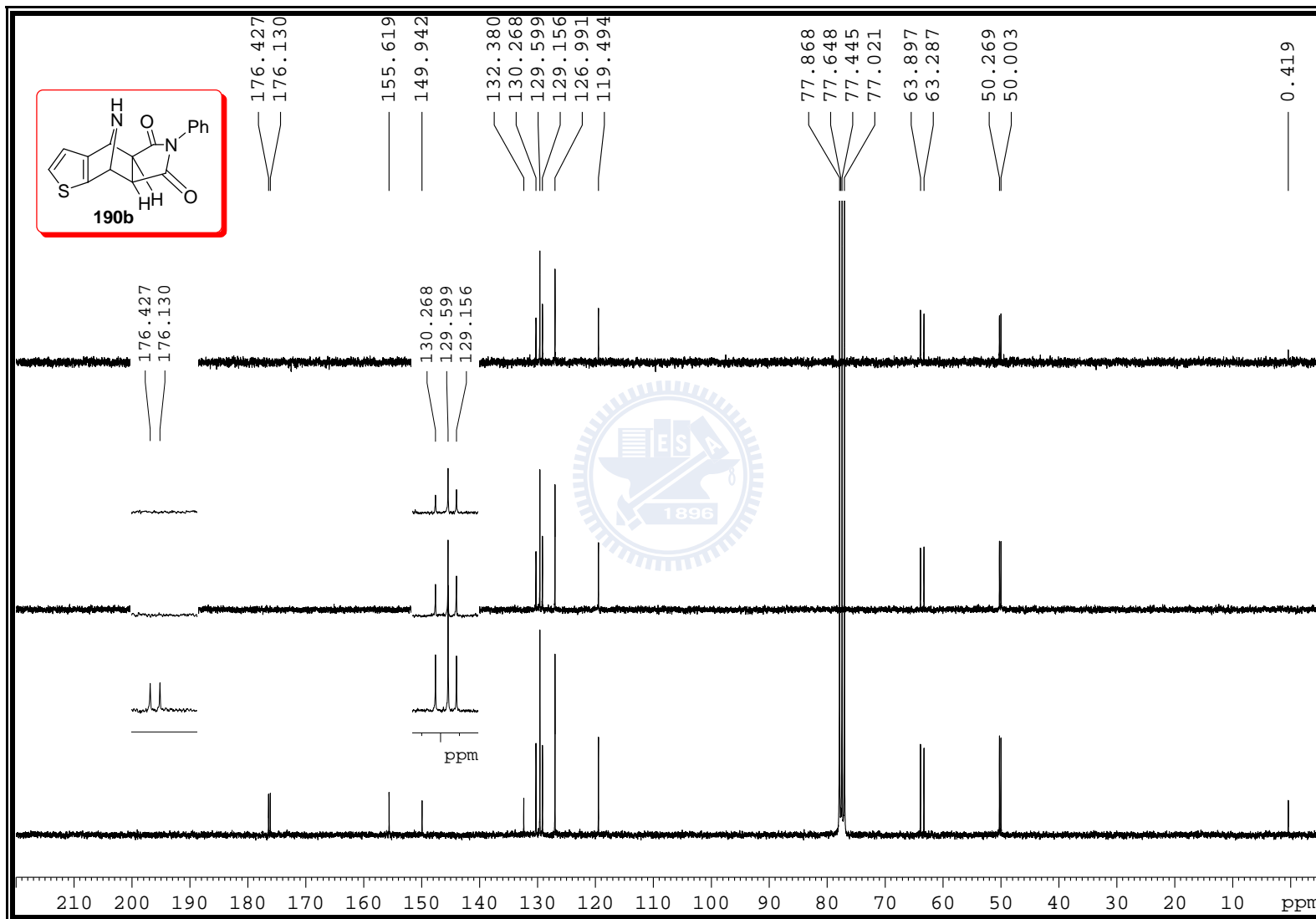


Figure S-172. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of *exo*-190b

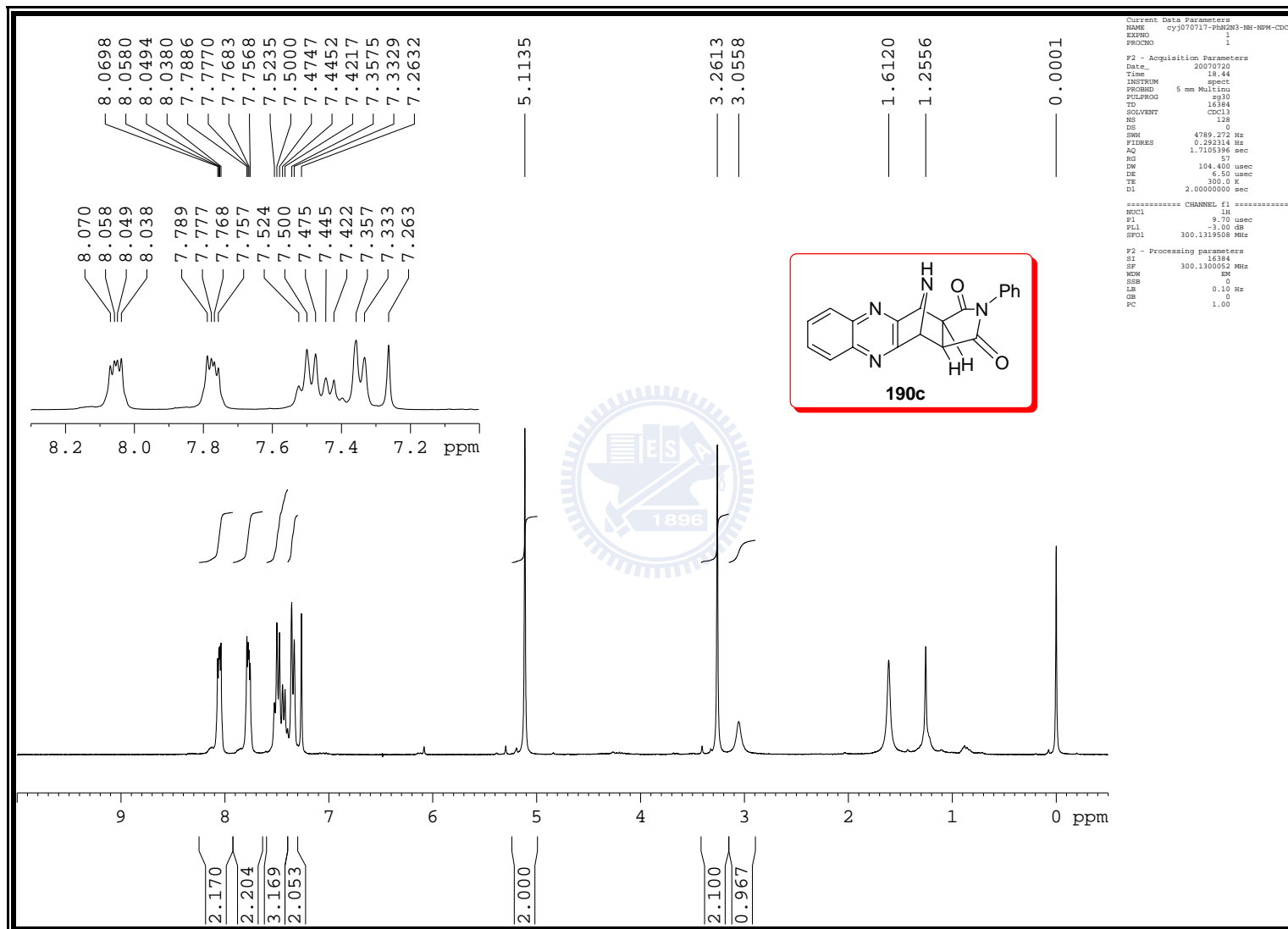


Figure S-173. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of *exo*-190c

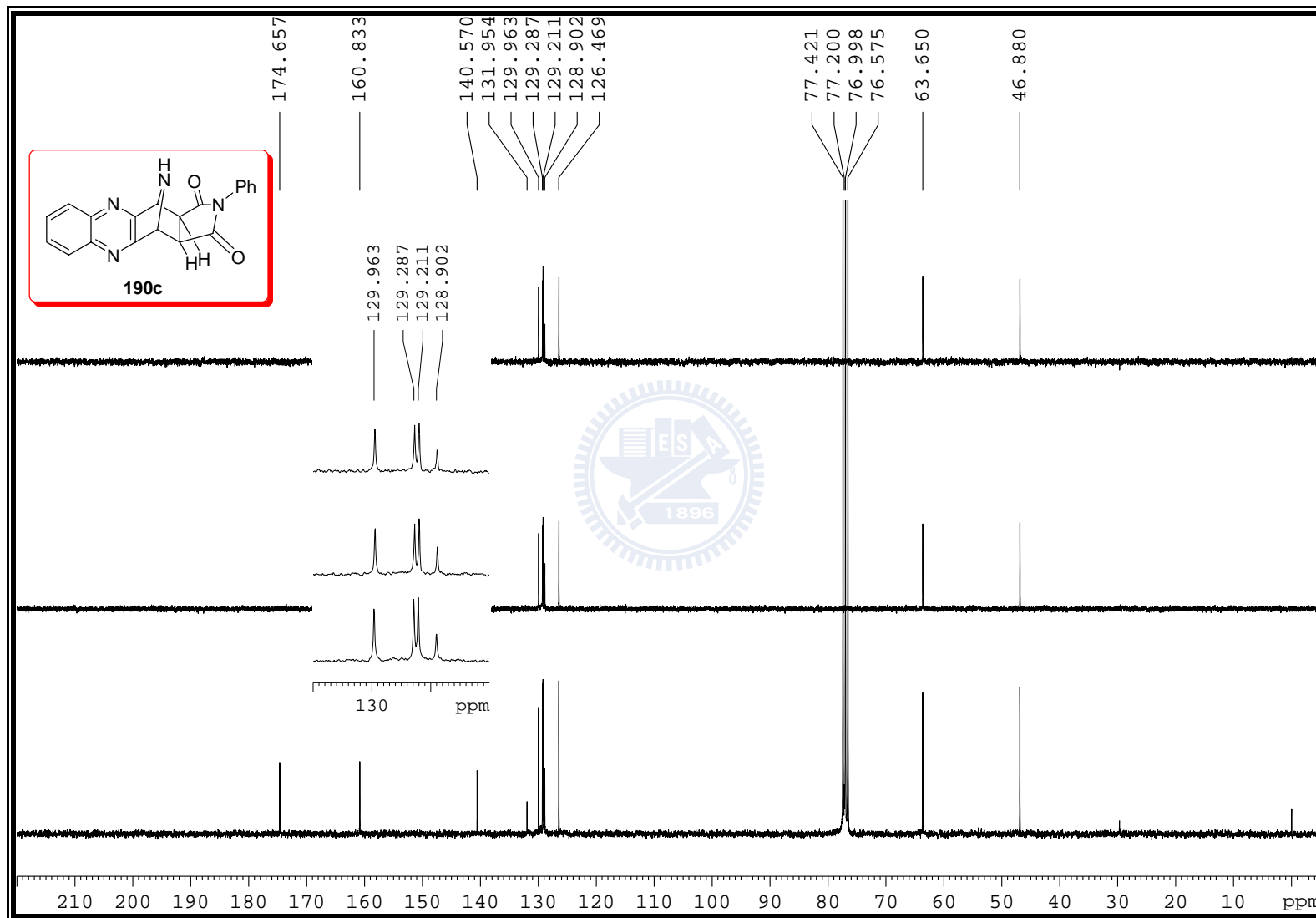


Figure S-174. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of *exo*-190c

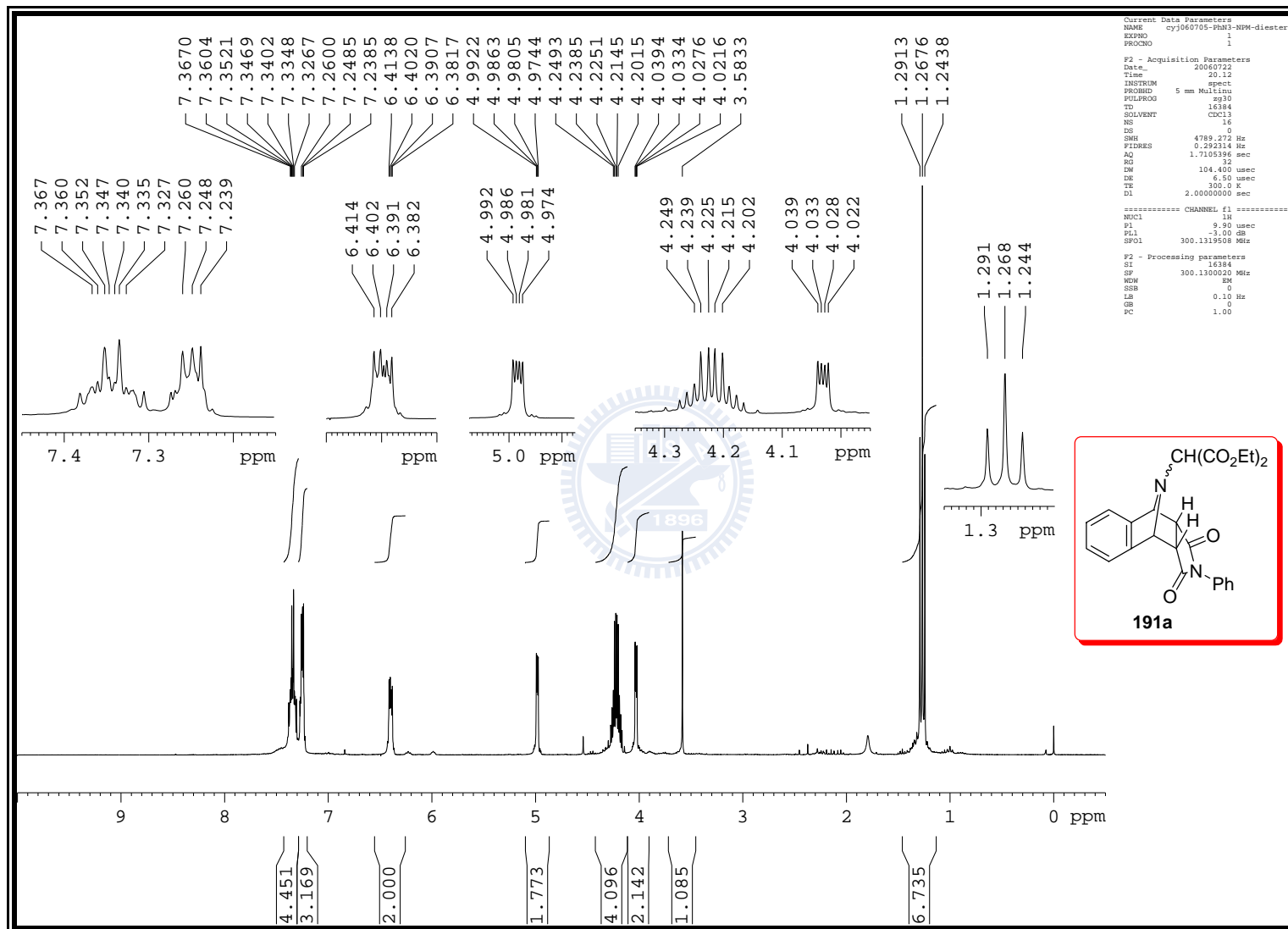


Figure S-175. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of *endo*-191a

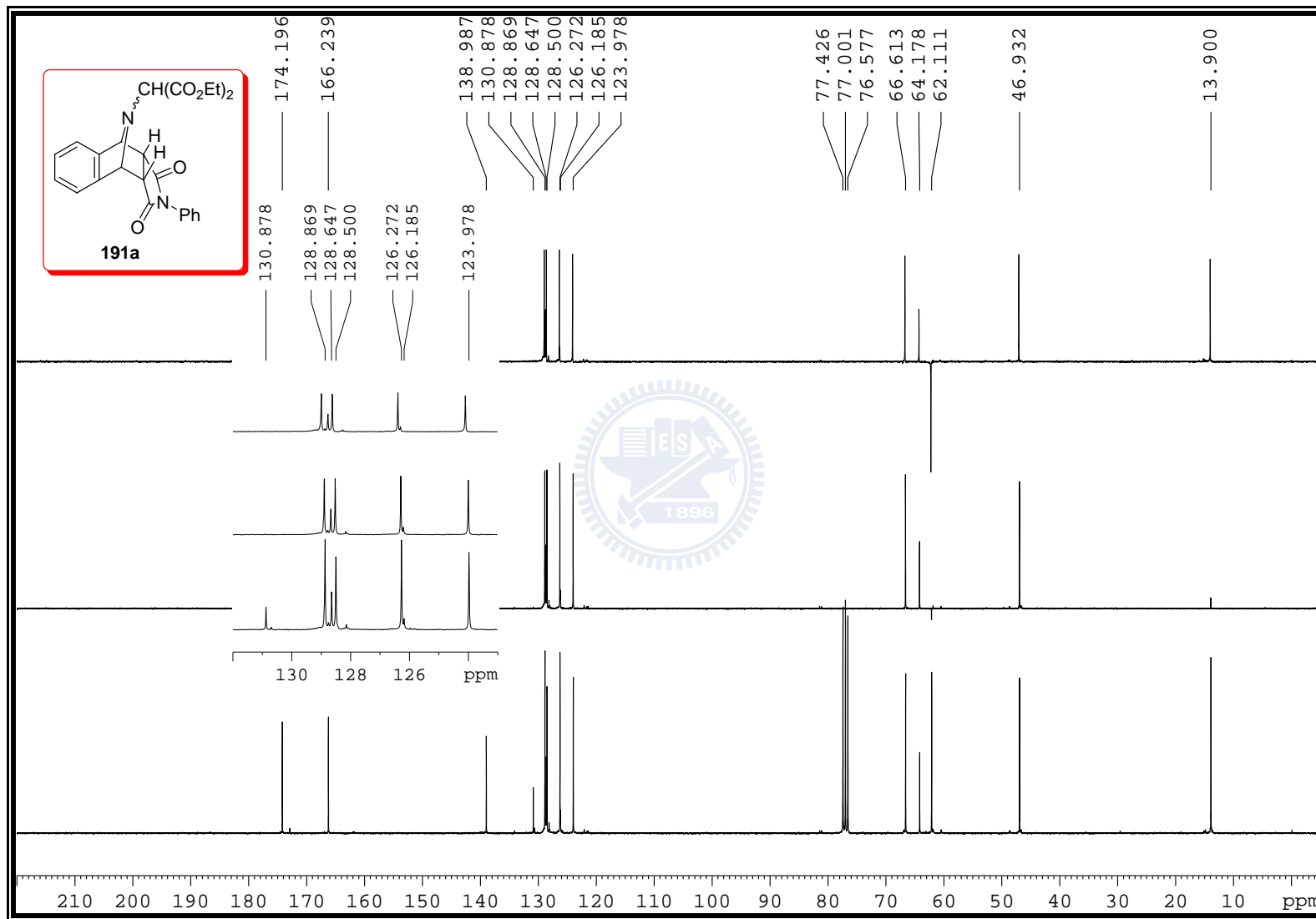


Figure S-176. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of *endo*-191a

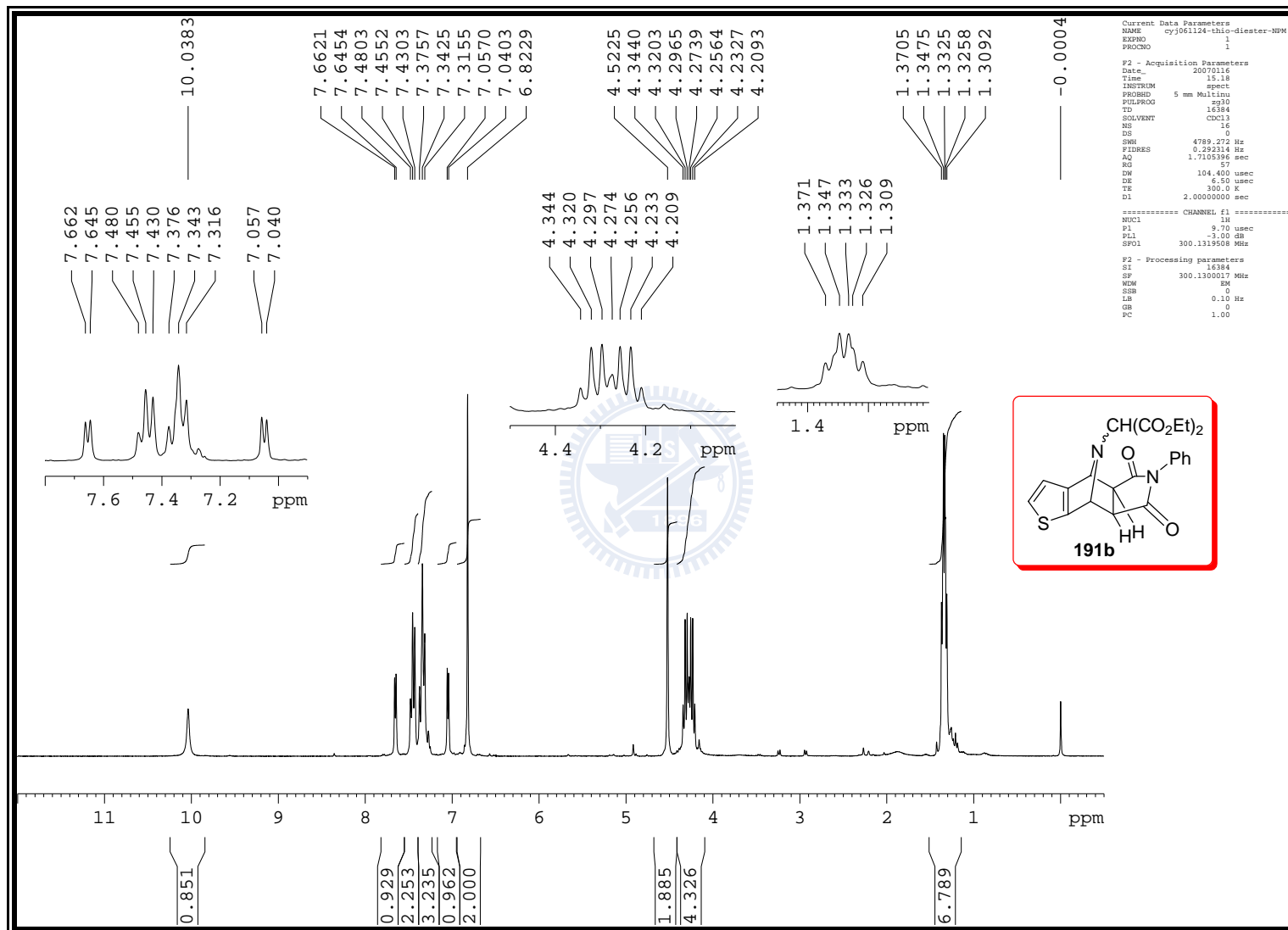


Figure S-177. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of *exo*-191b

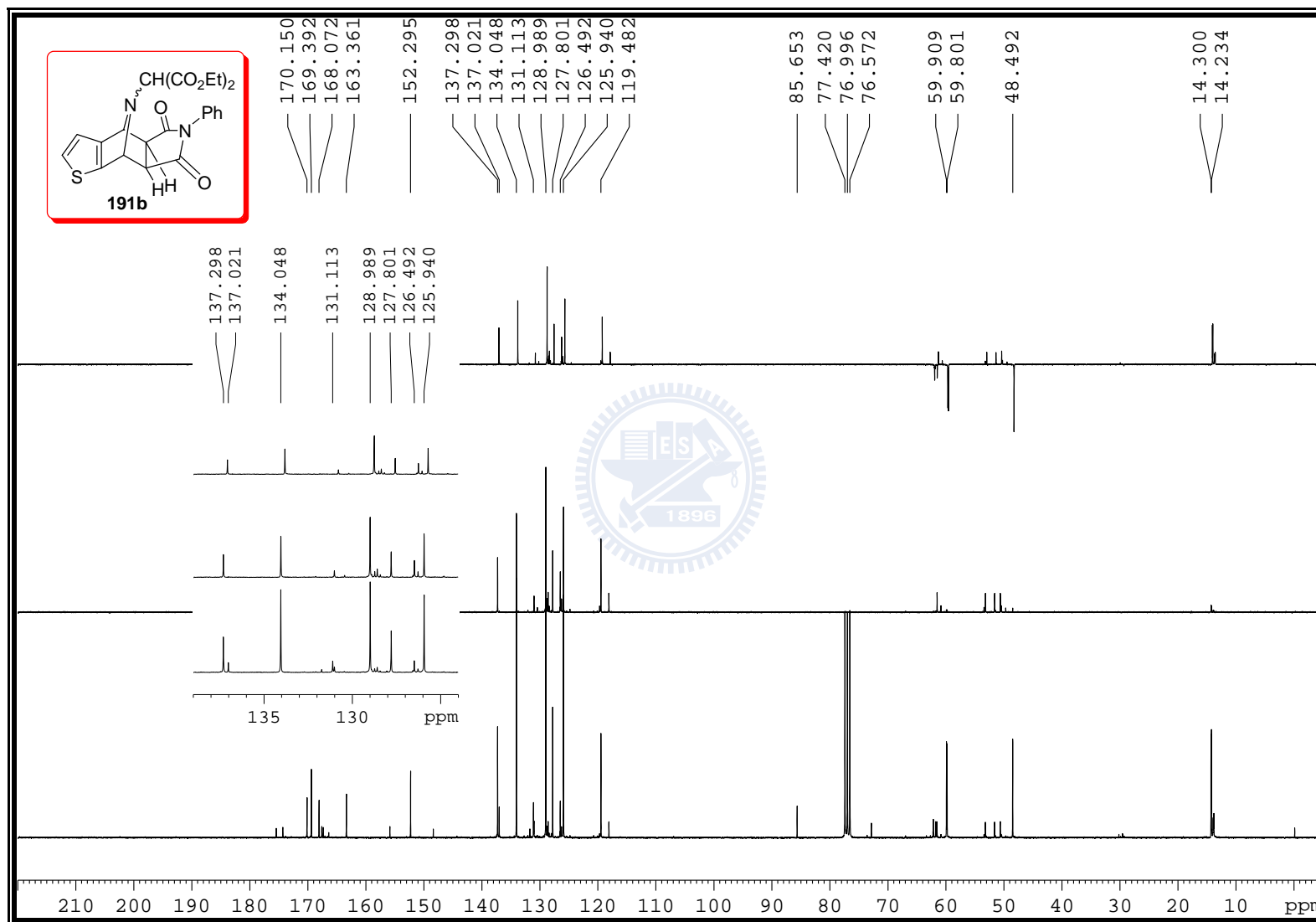


Figure S-178. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of *exo*-**191b**

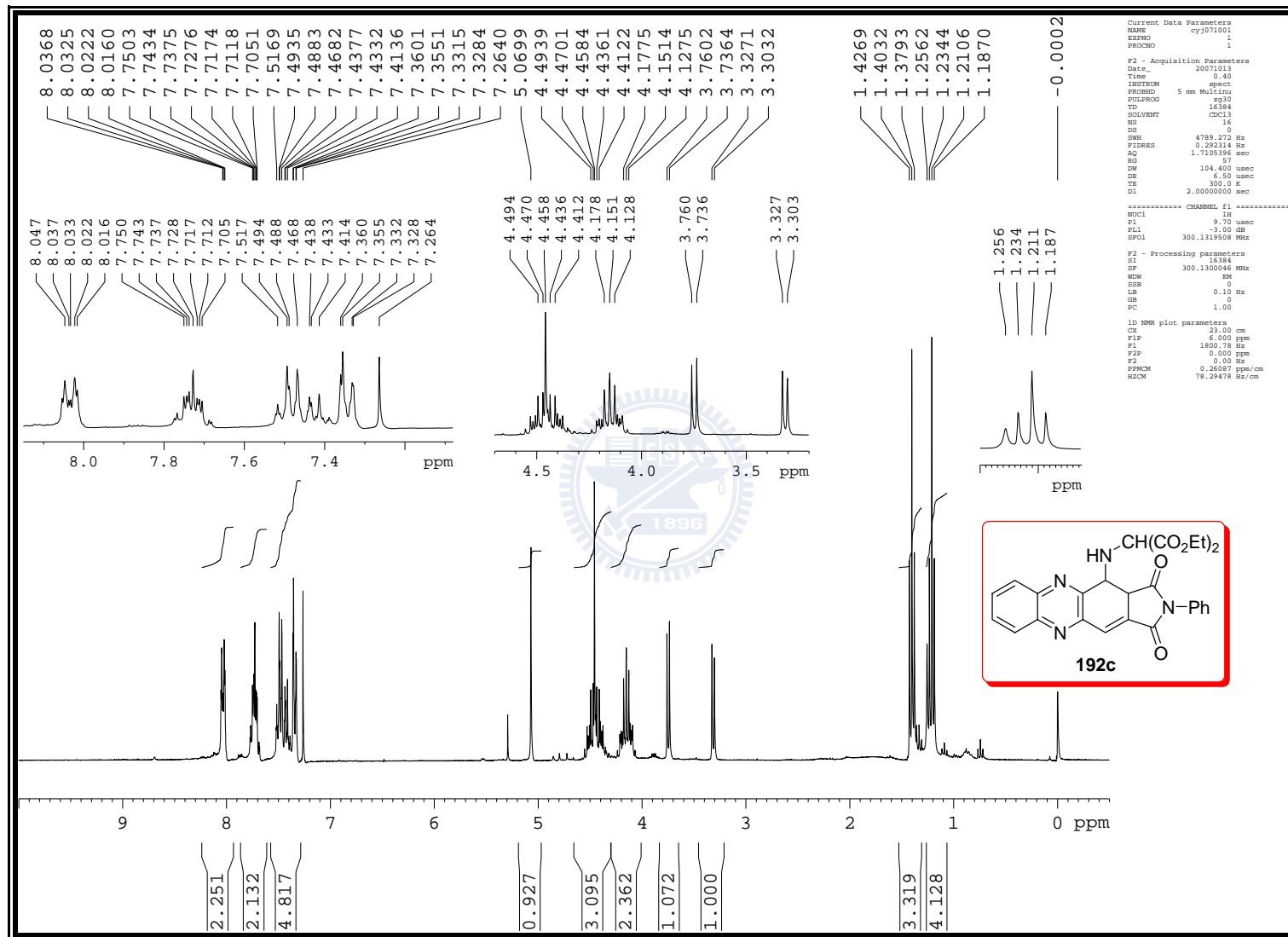


Figure S-179. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of **192c**

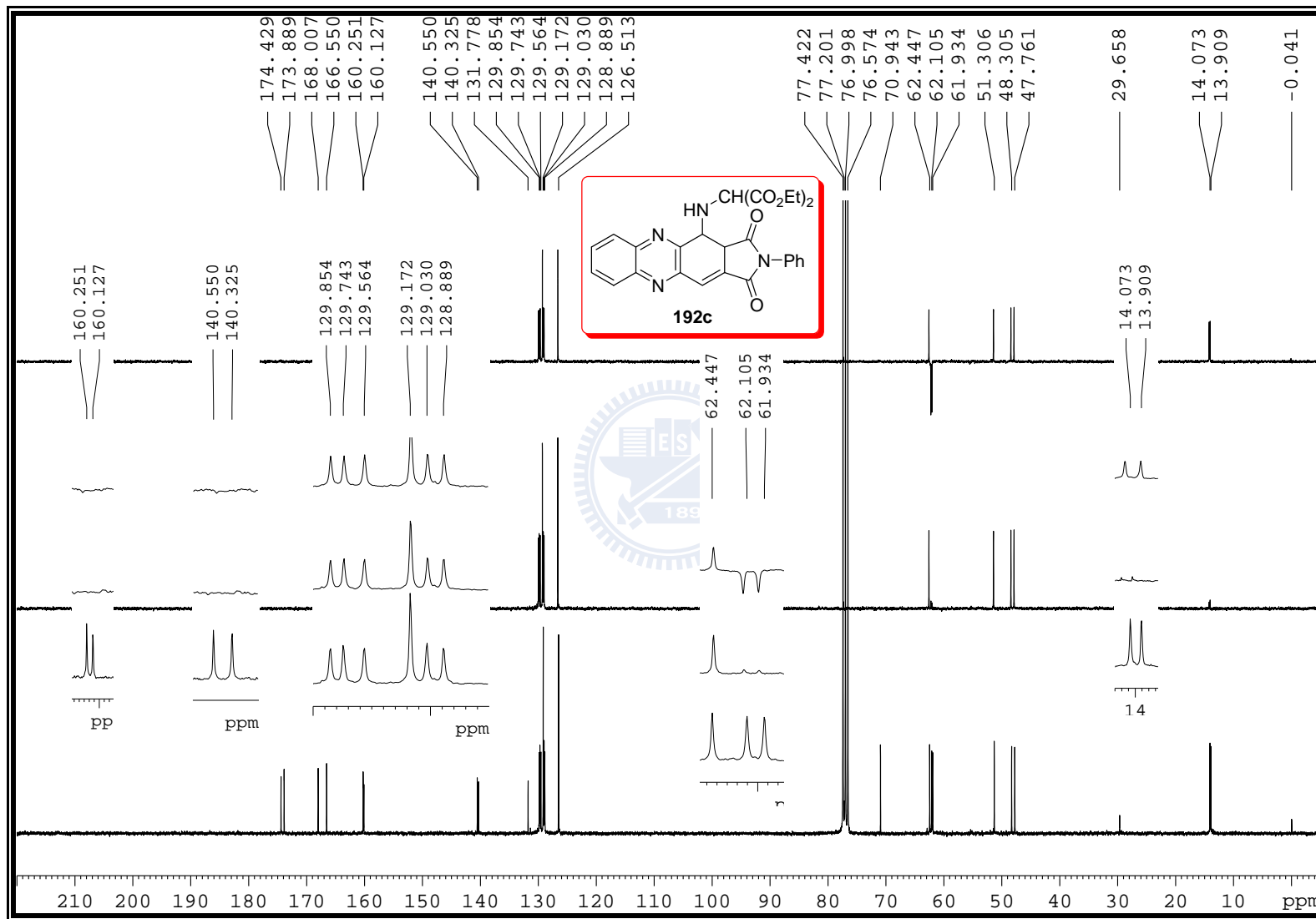


Figure S-180. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) spectrum of **192c**

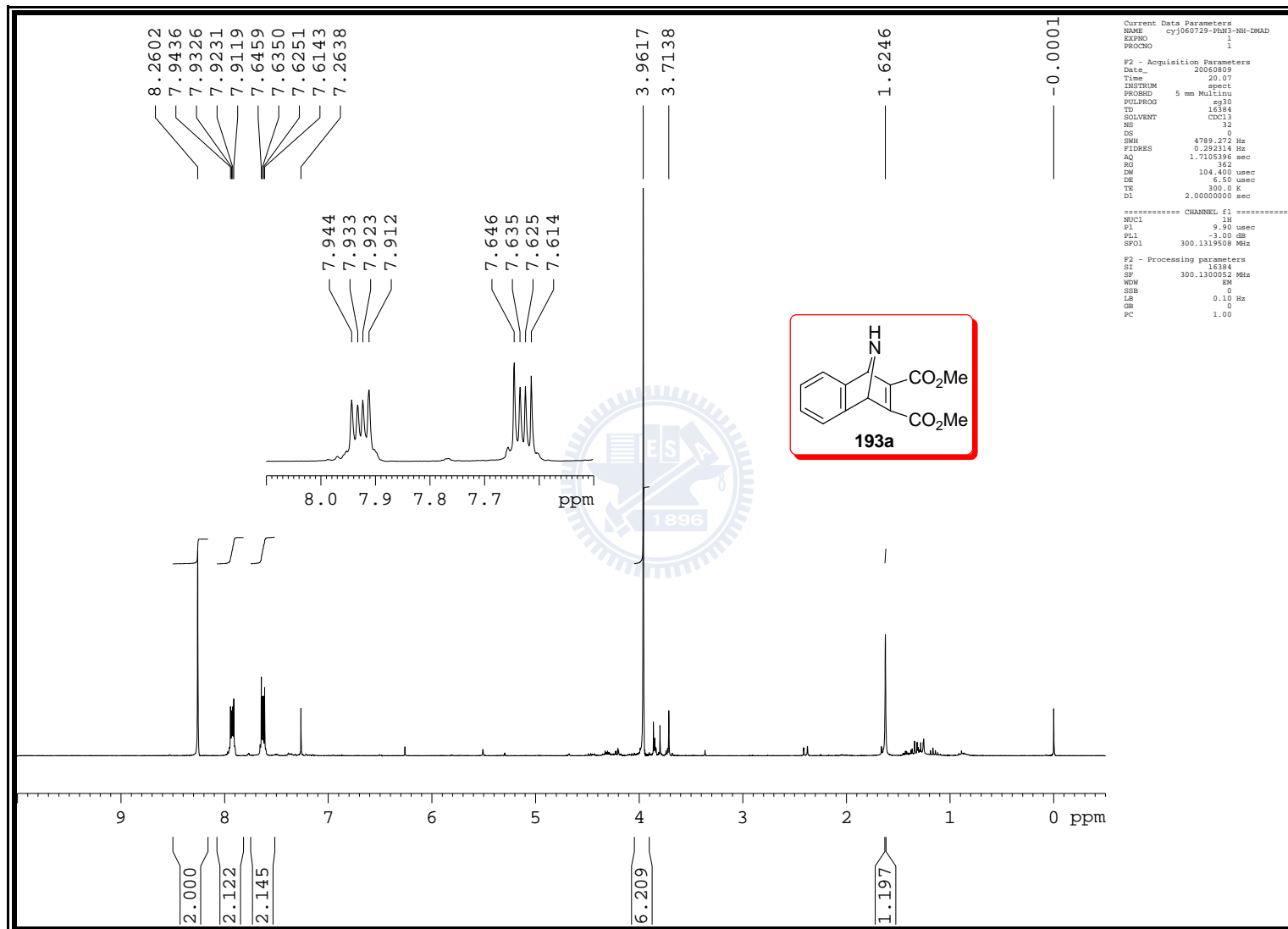


Figure S-181. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **193a**

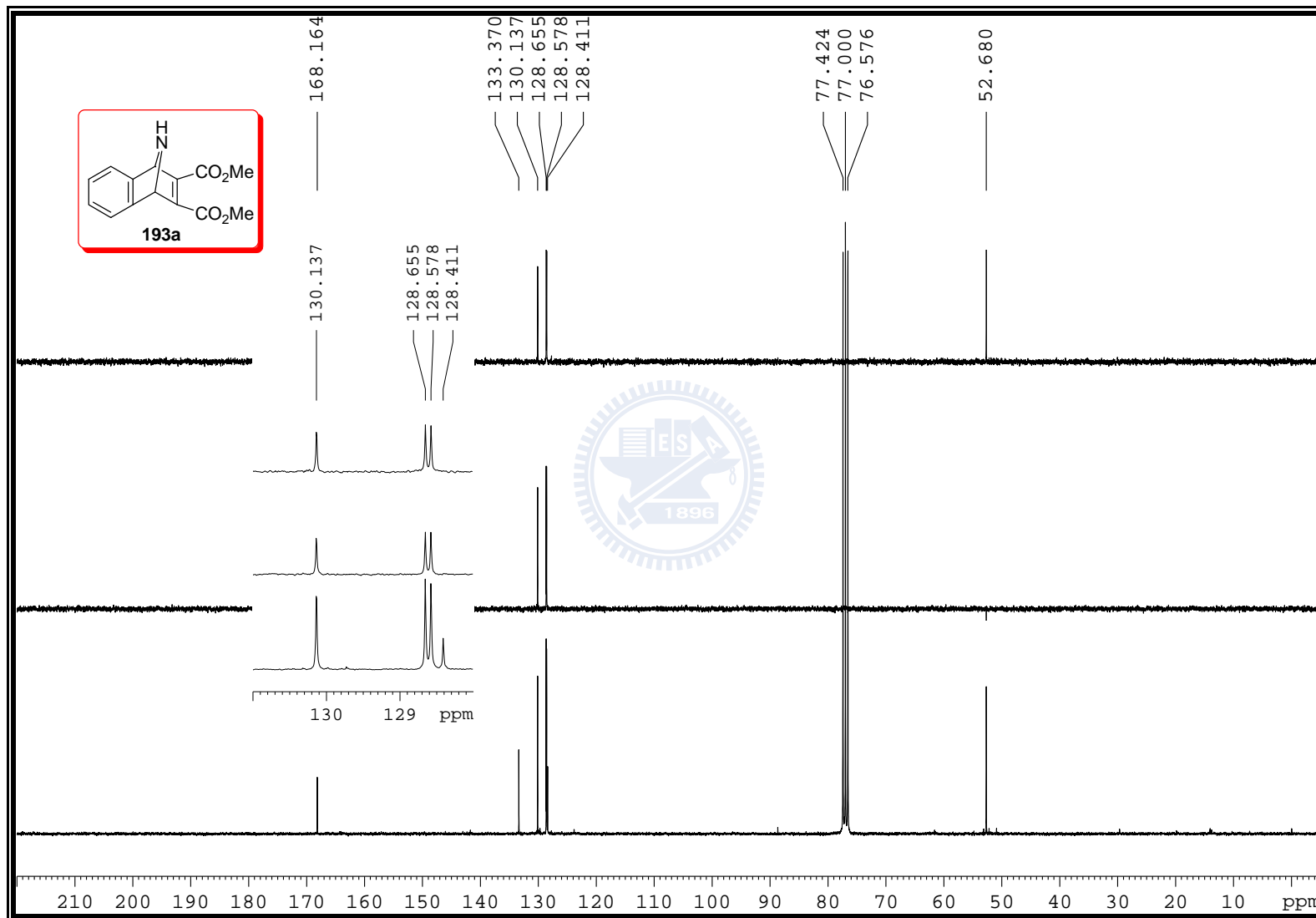


Figure S-182. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **193a**

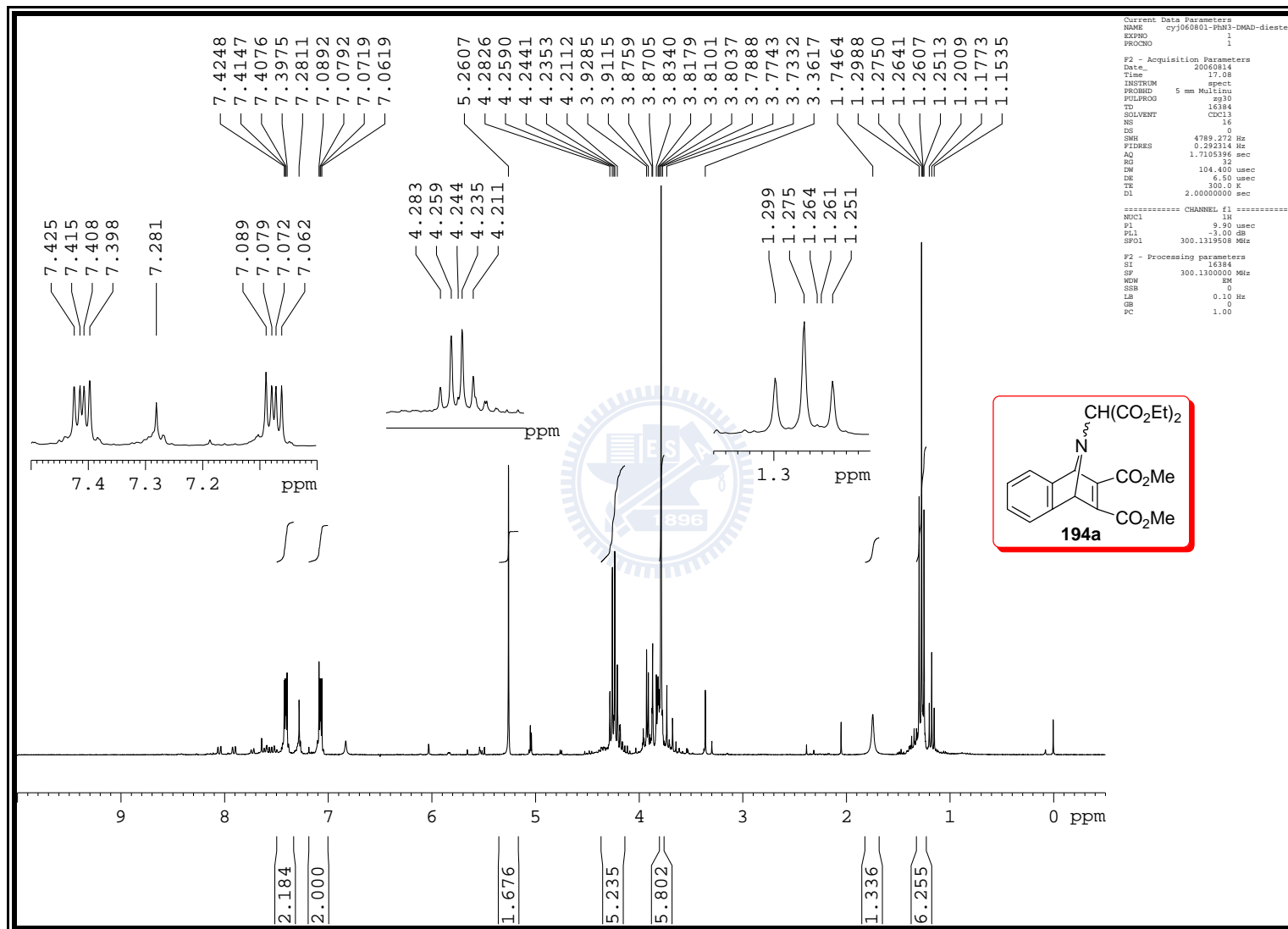


Figure S-183. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **194a**

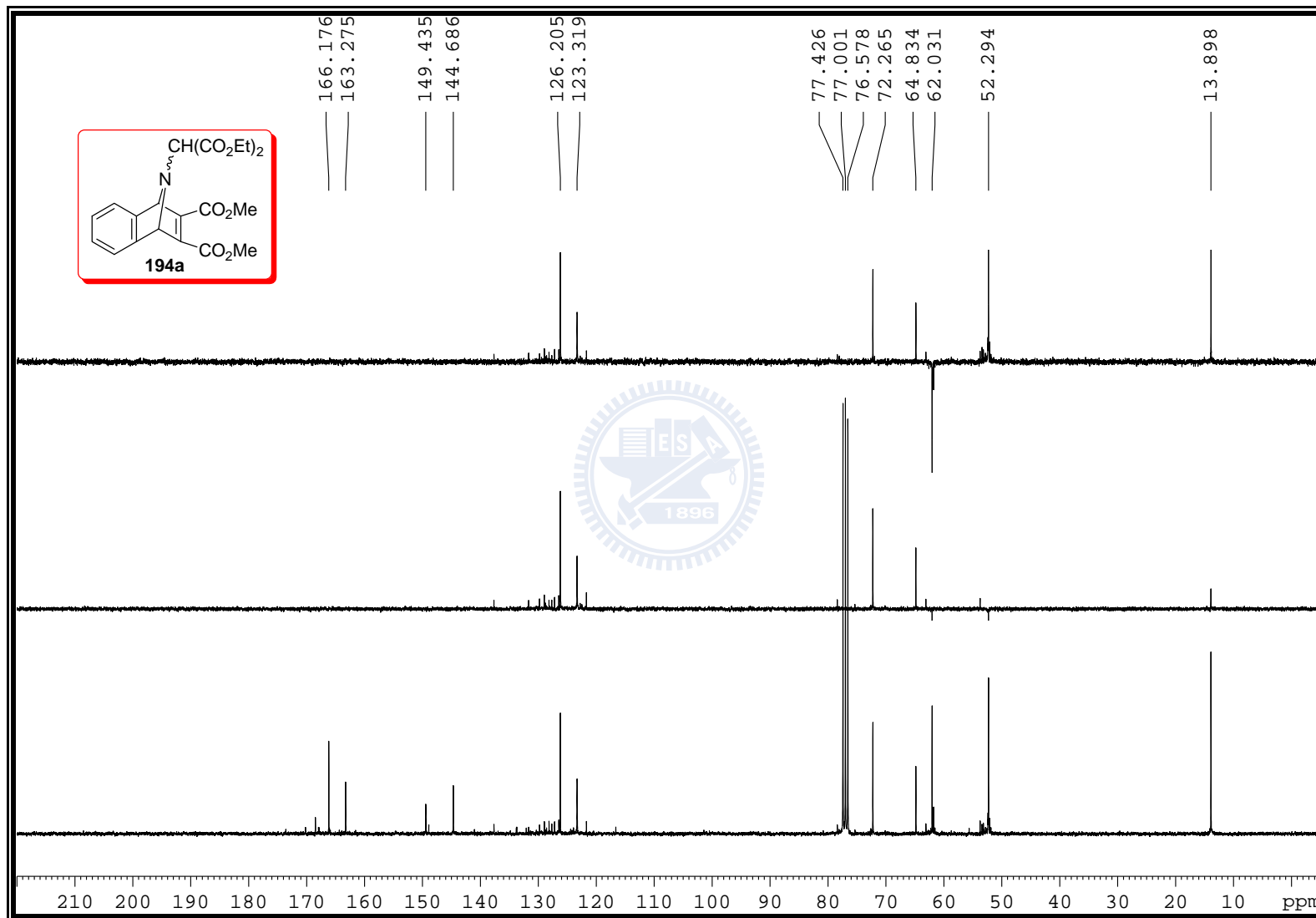


Figure S-184. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) spectrum of **194a**

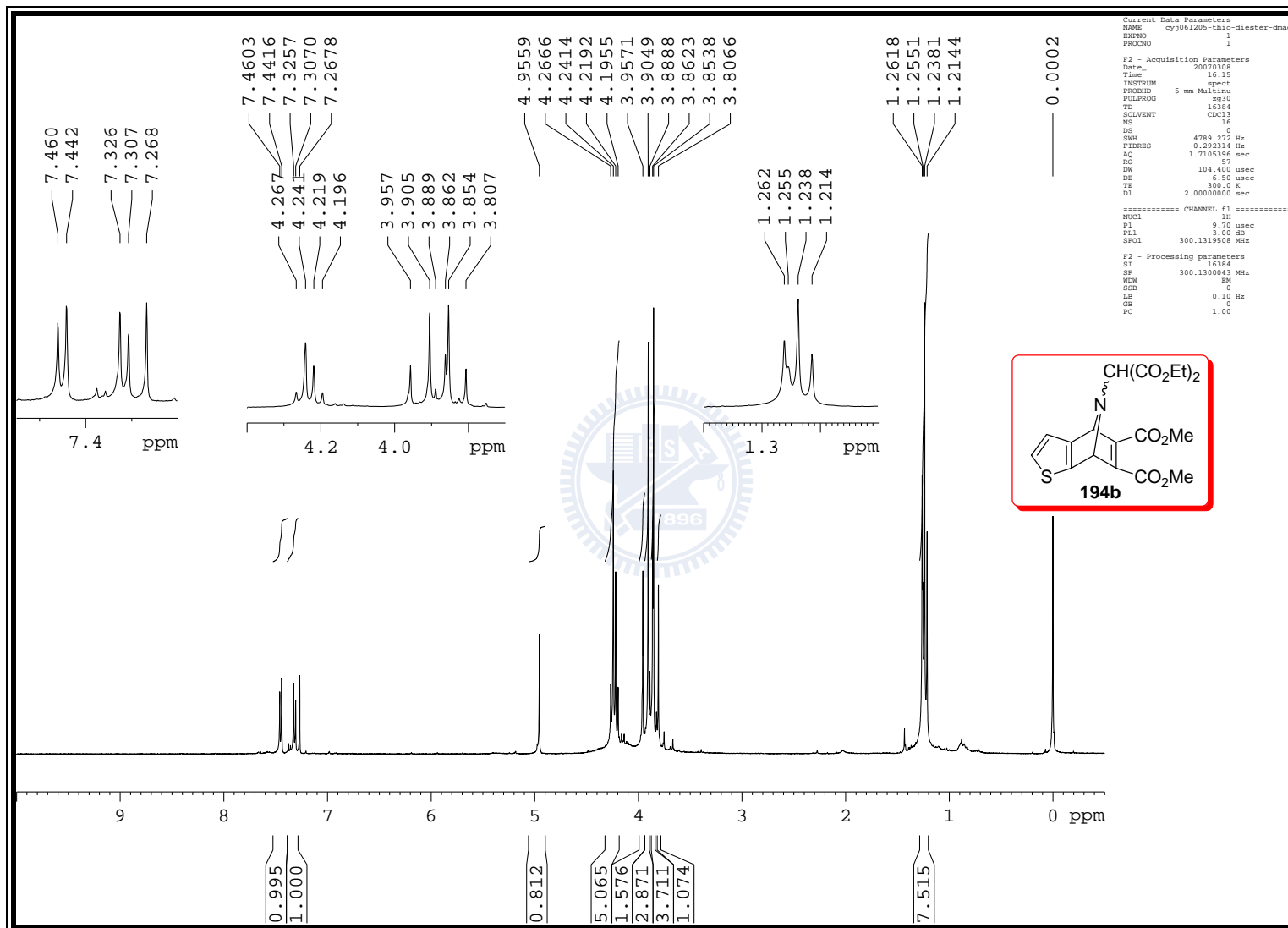


Figure S-185. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of **194b**

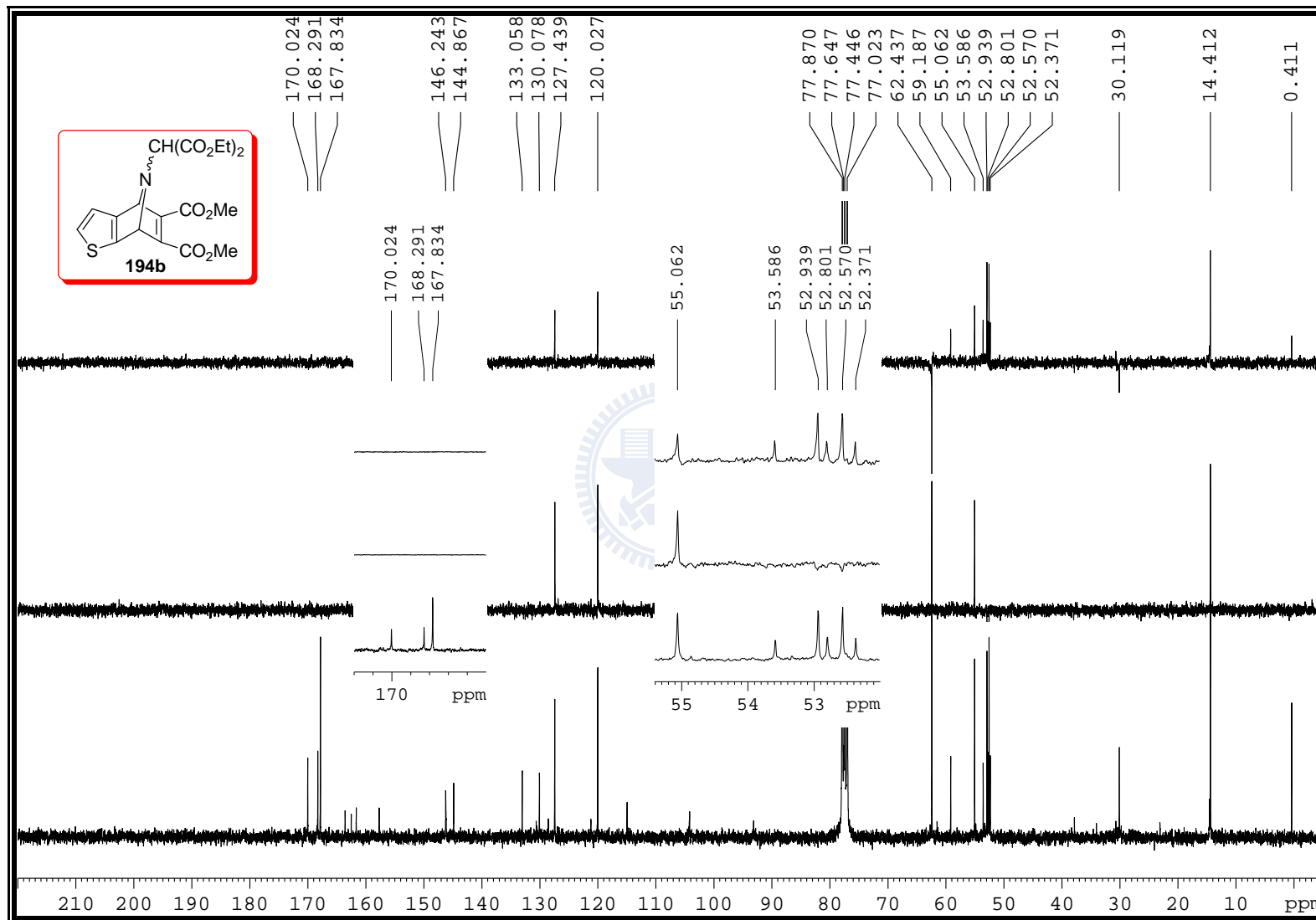


Figure S-186. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **194b**

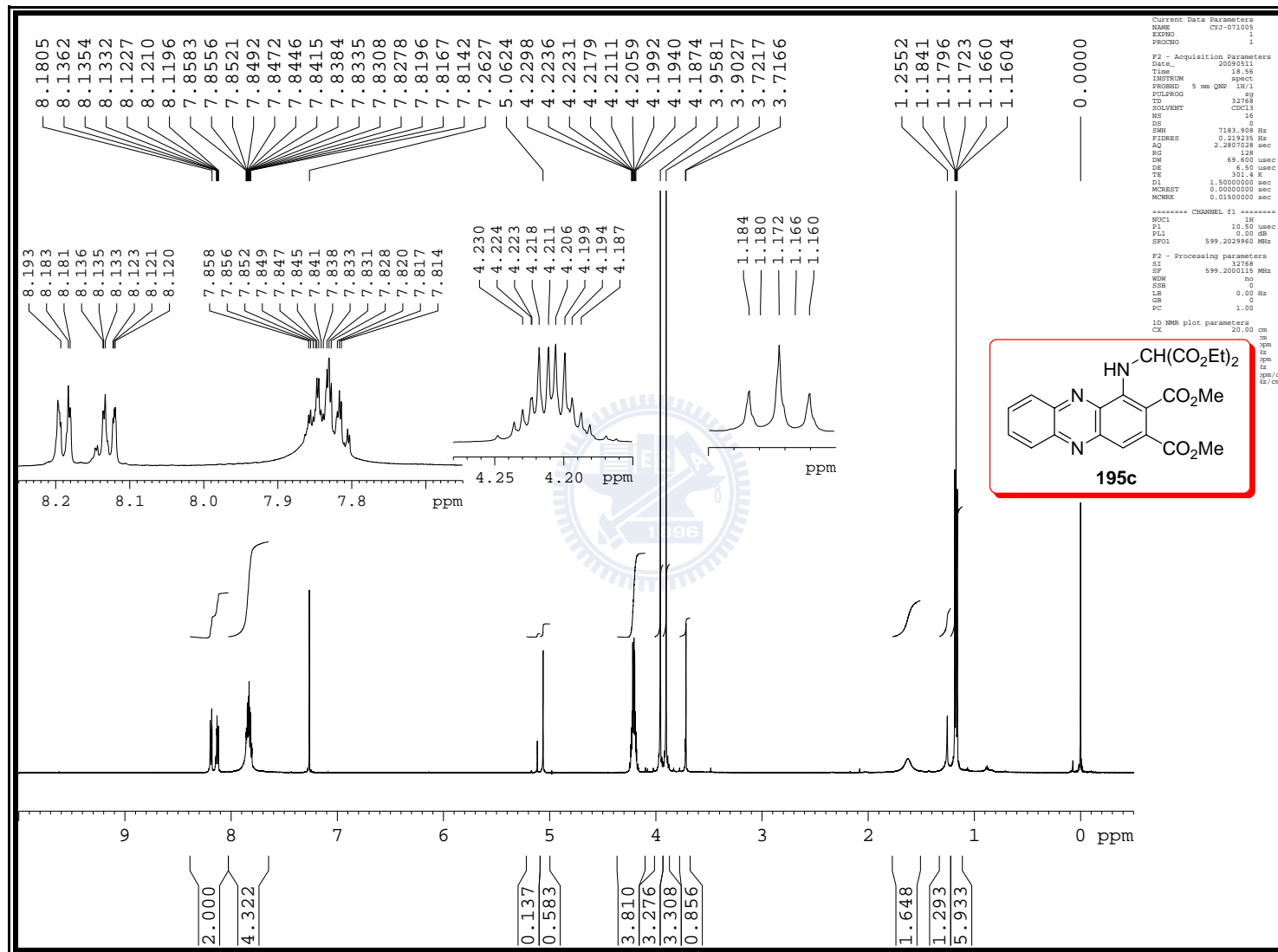


Figure S-187. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) spectrum of **195c**

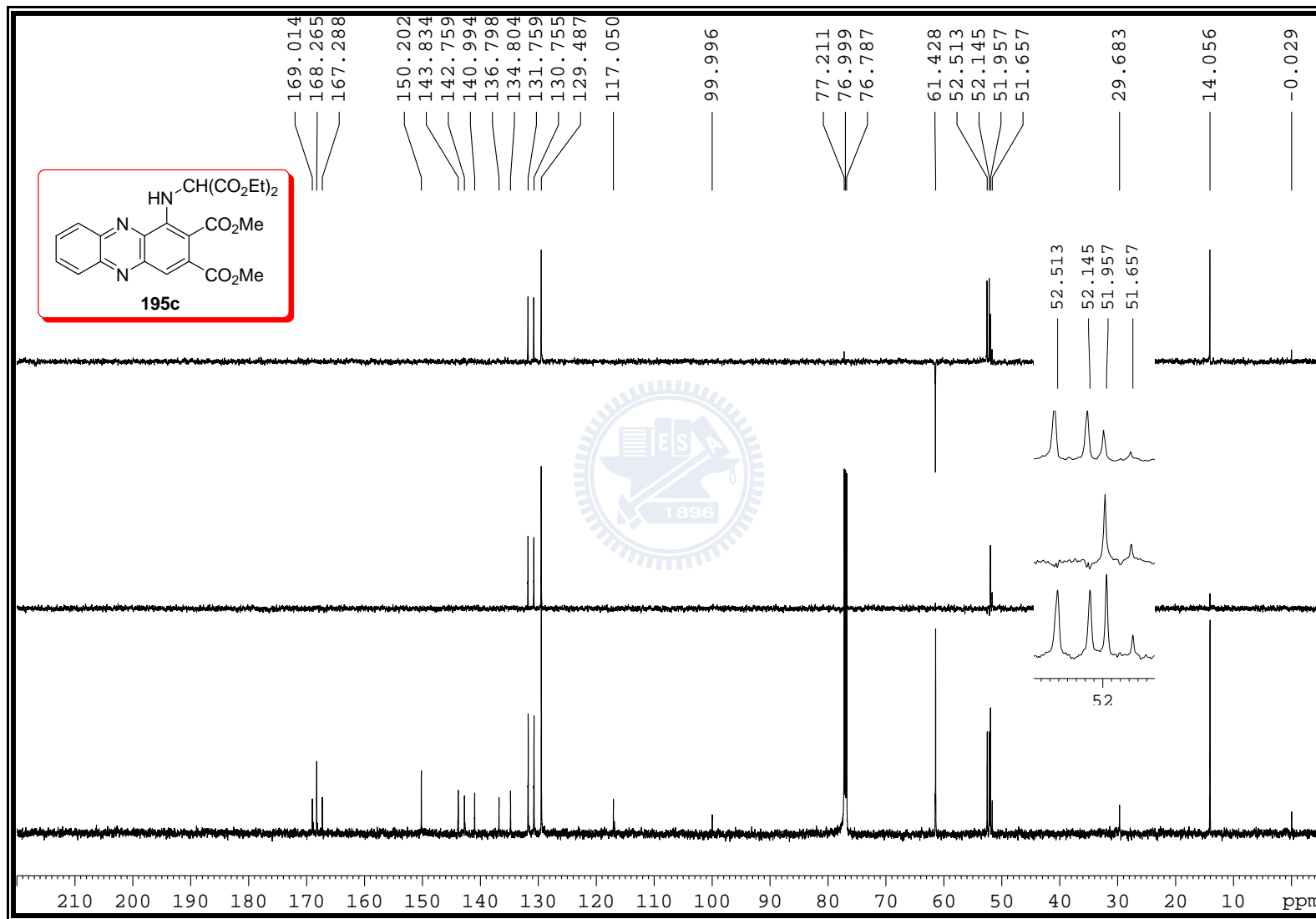


Figure S-188. ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) spectrum of **195c**

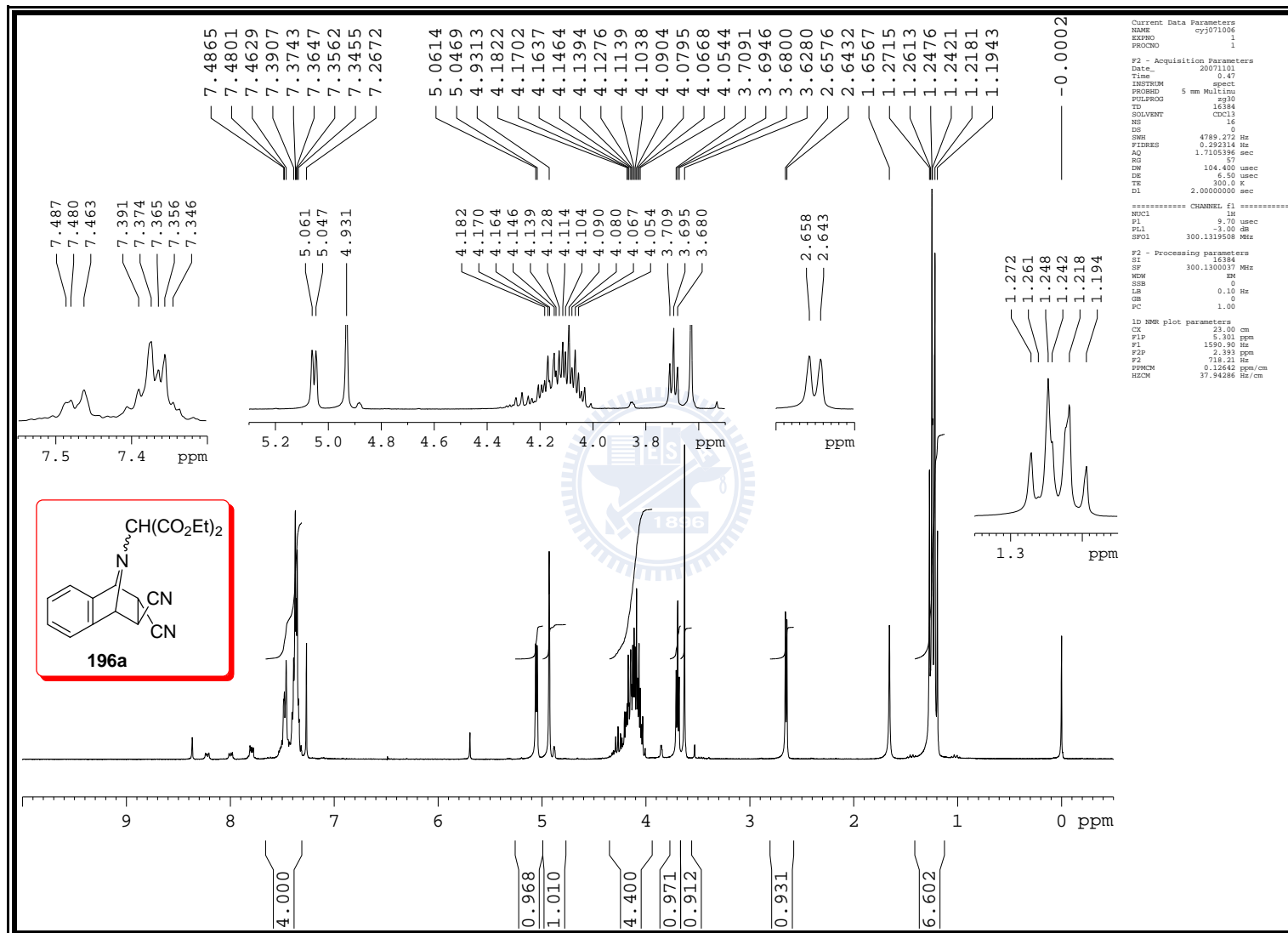


Figure S-189. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **196a**

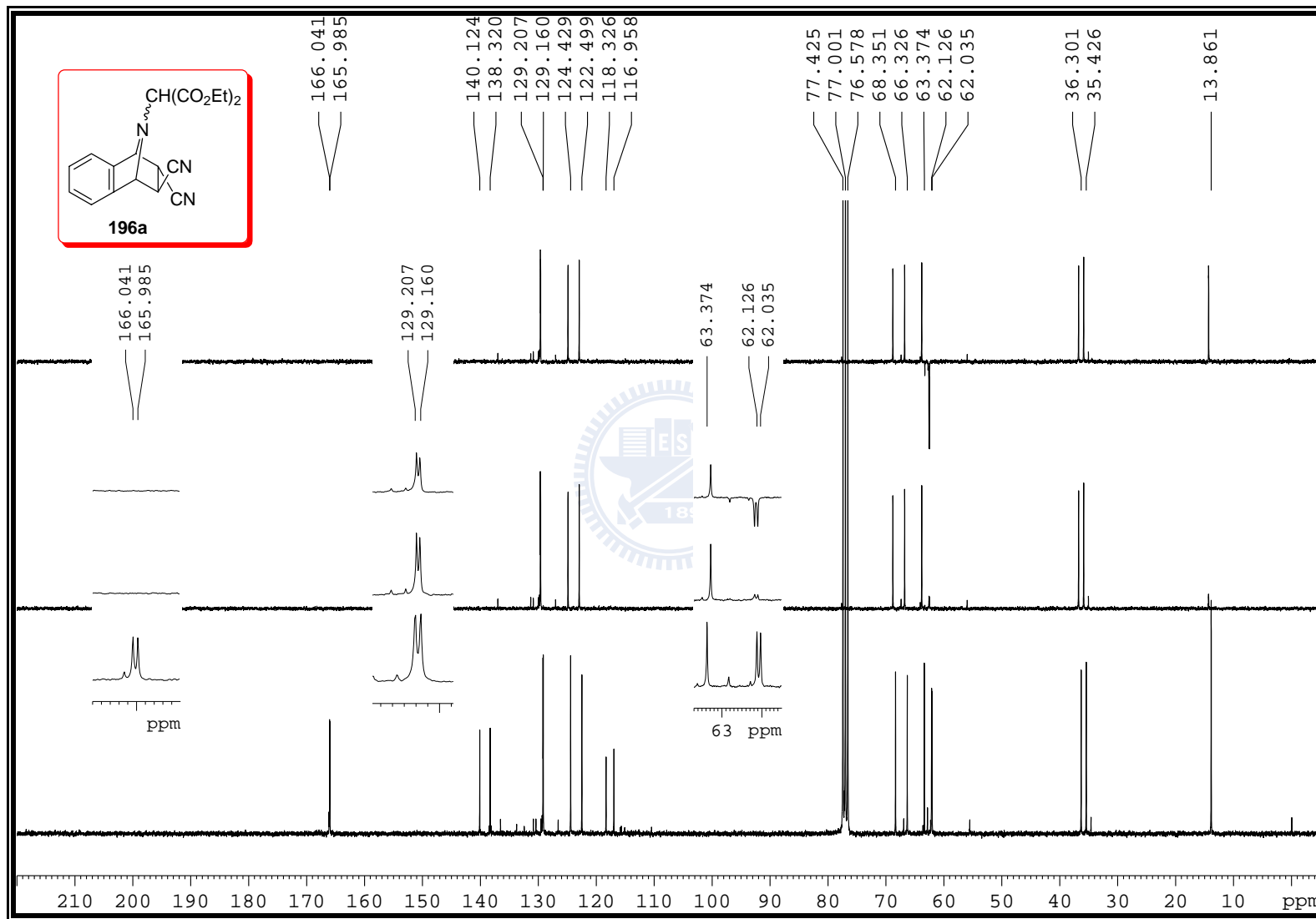


Figure S-190. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **196a**

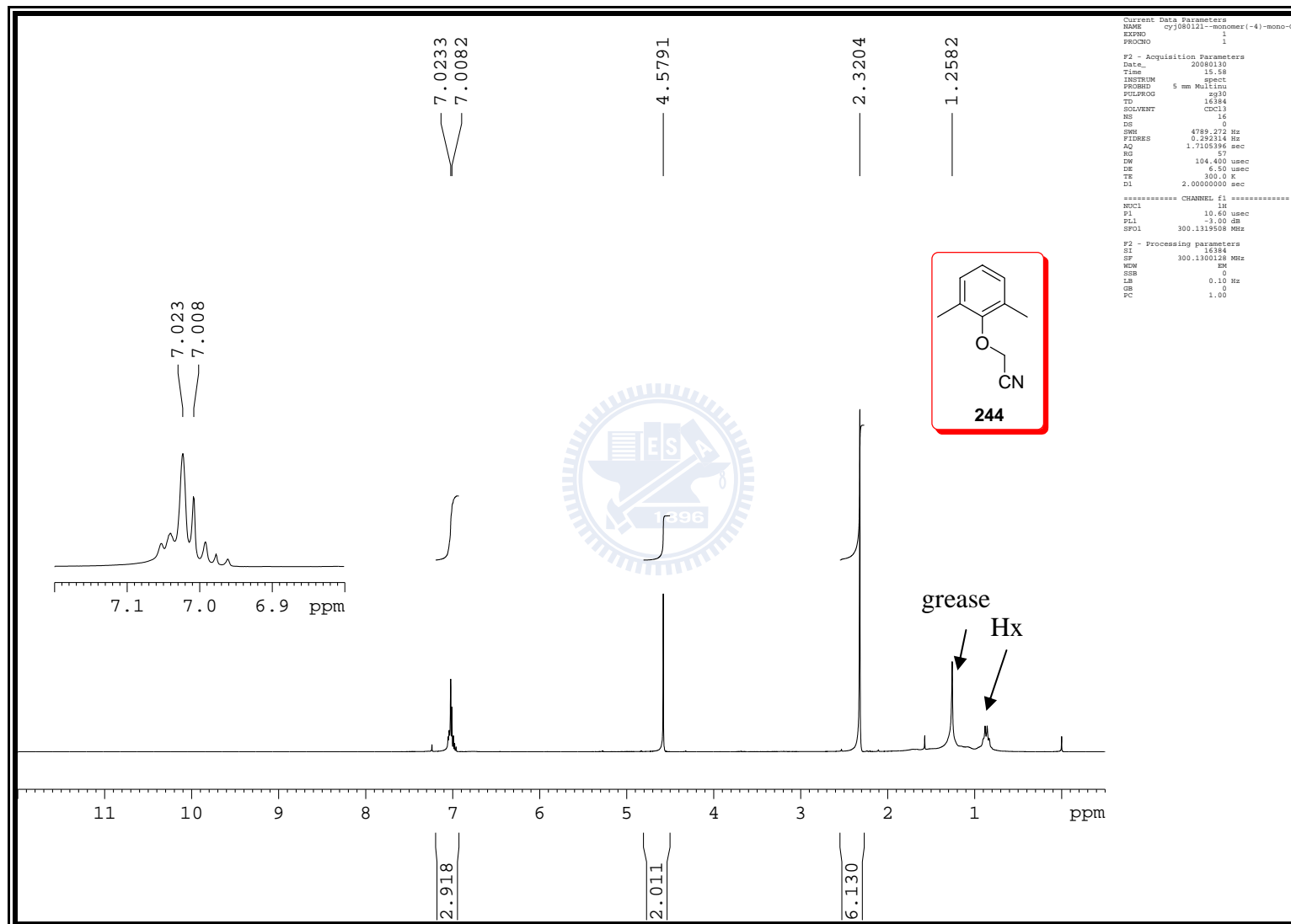


Figure S-191. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **244**

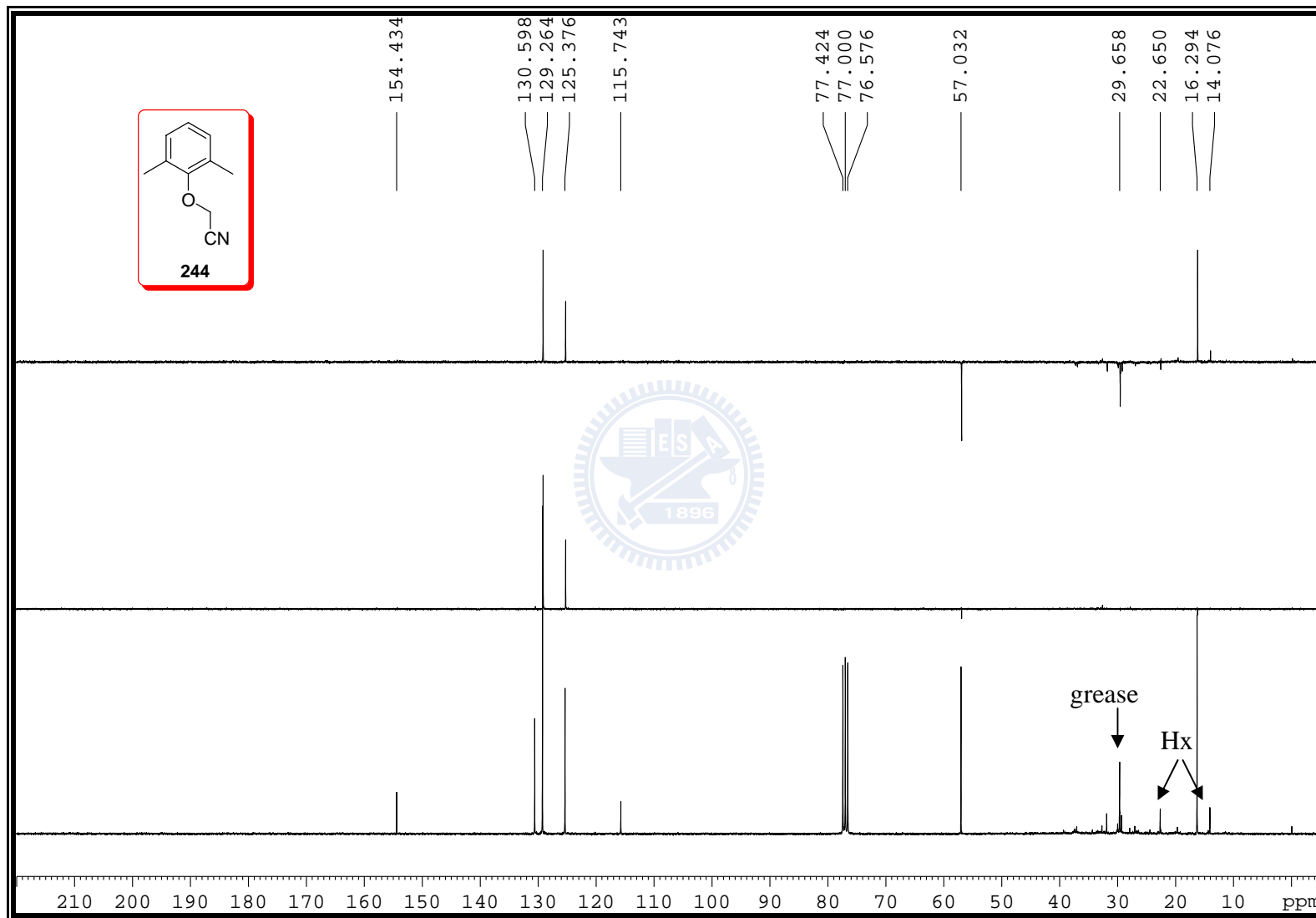


Figure S-192. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **244**

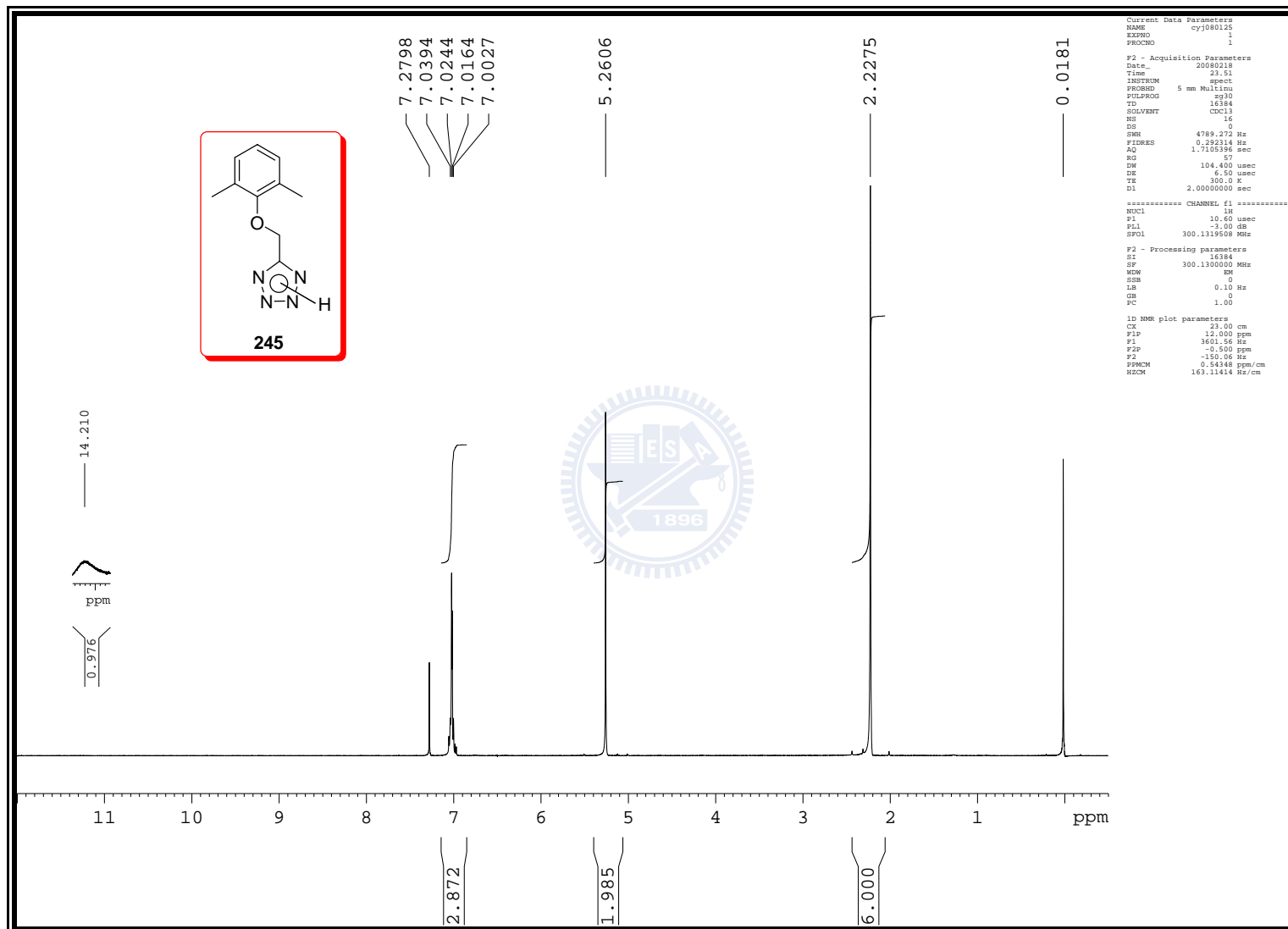


Figure S-193. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **245**

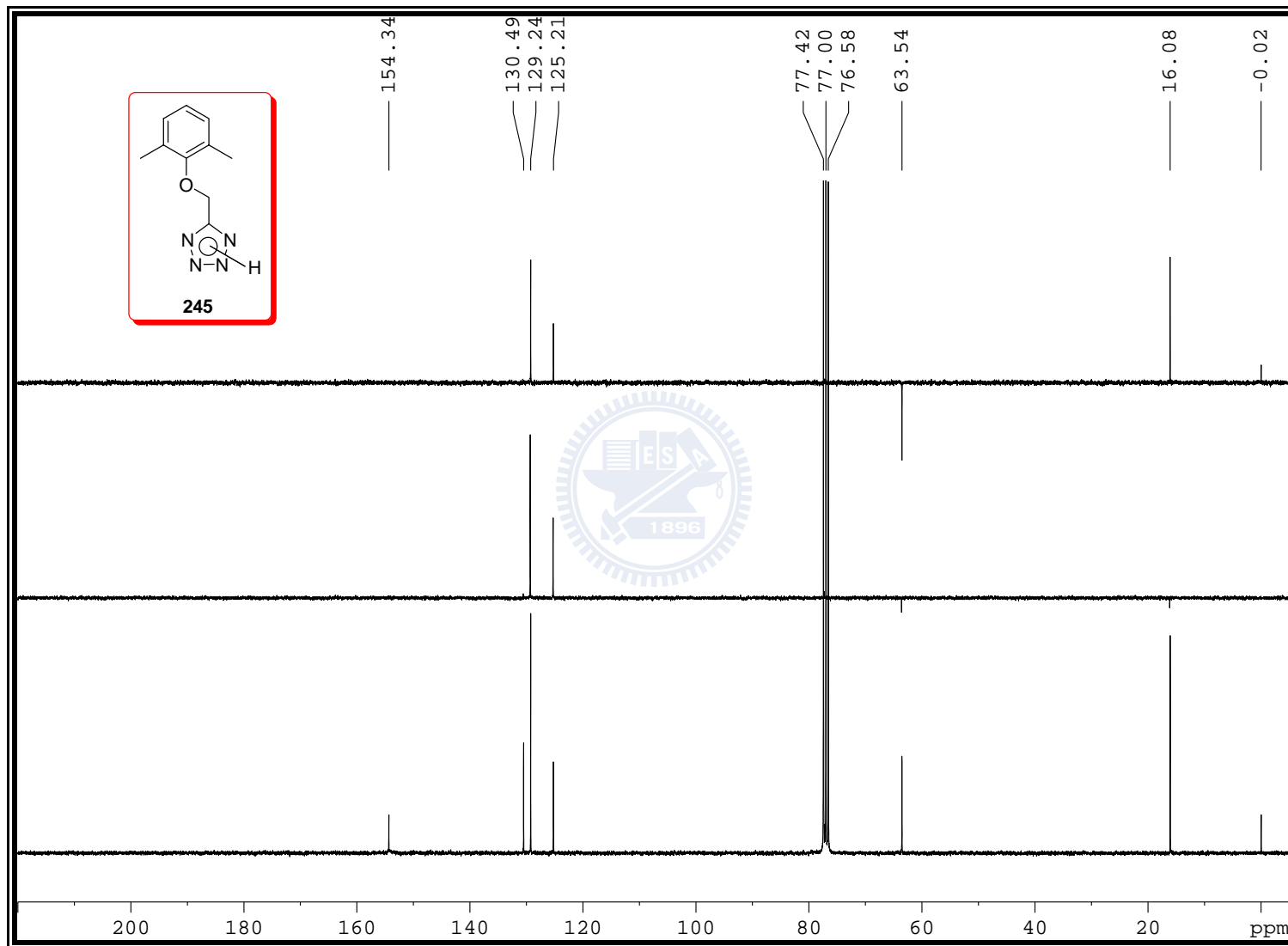


Figure S-194. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **245**

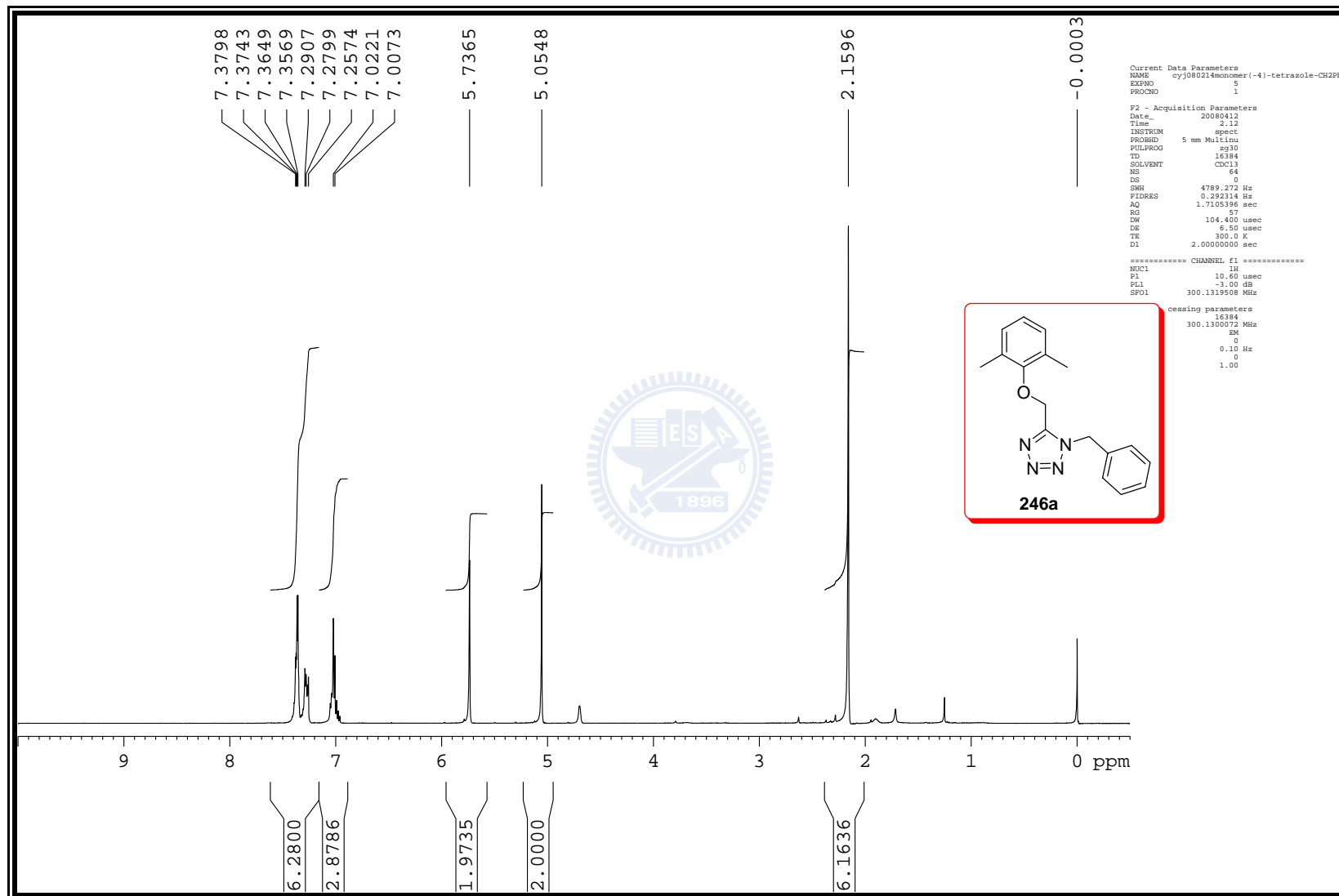


Figure S-195. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **246a**

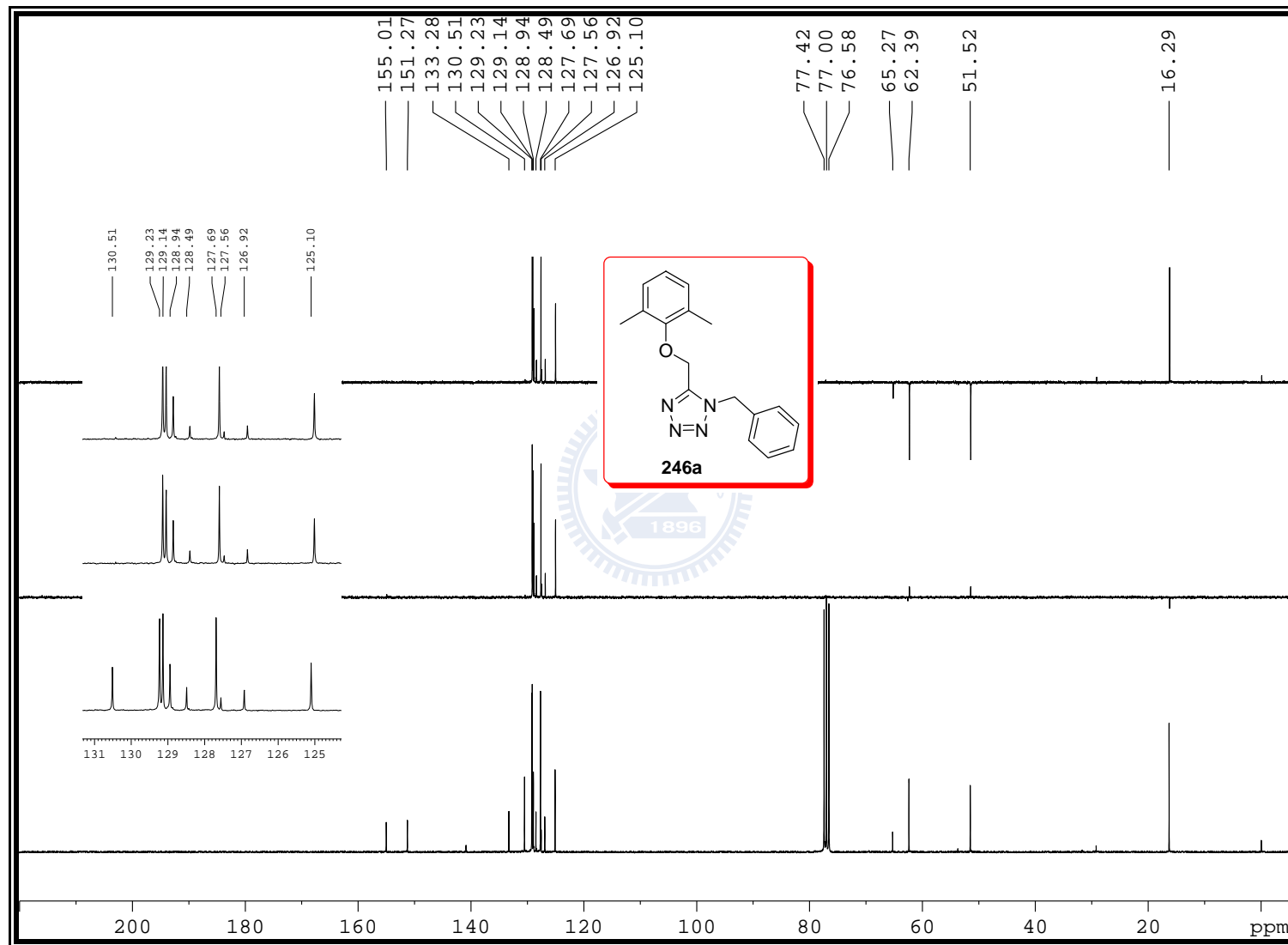


Figure S-196. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **246a**

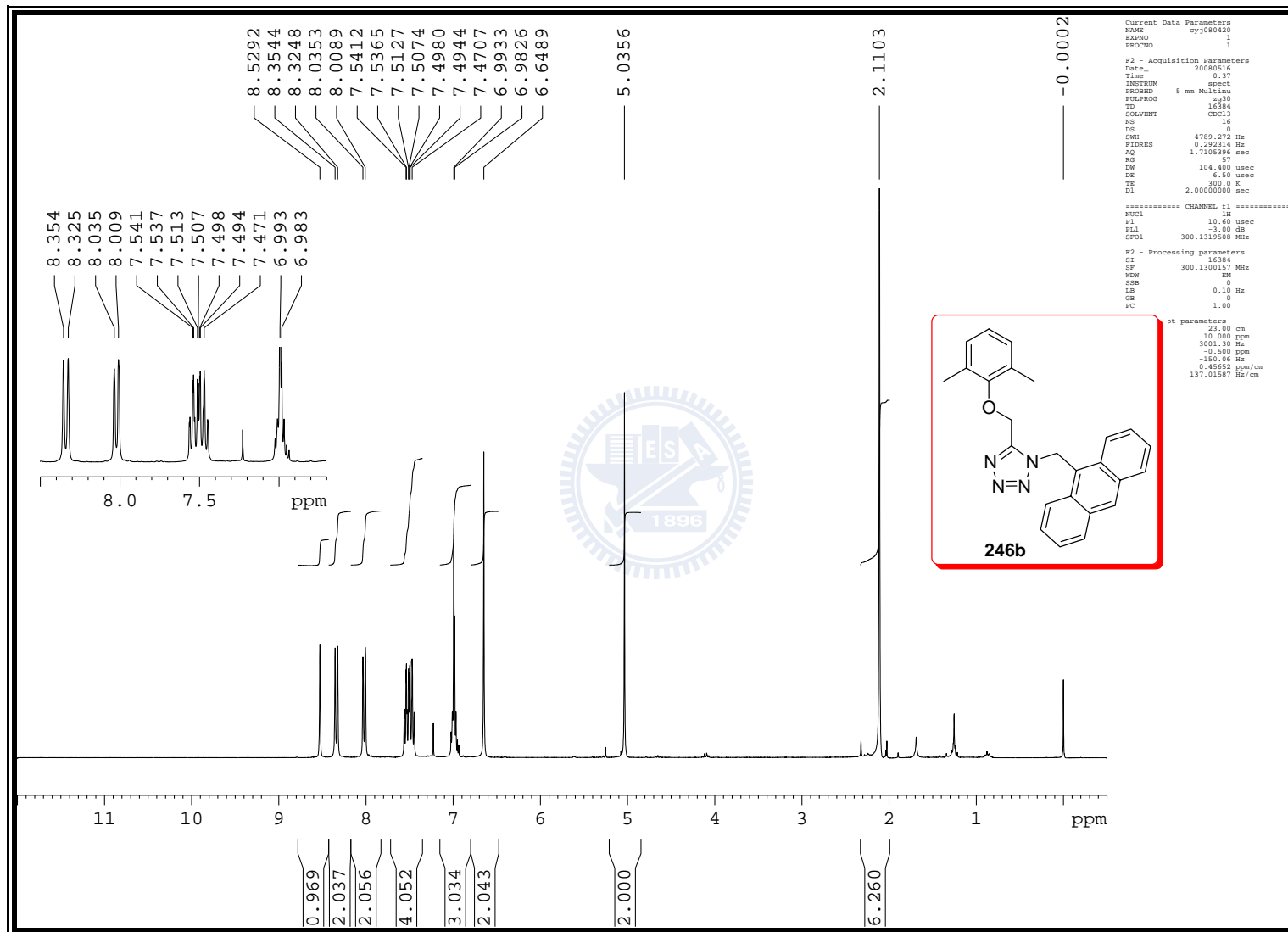


Figure S-197. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of **246b**

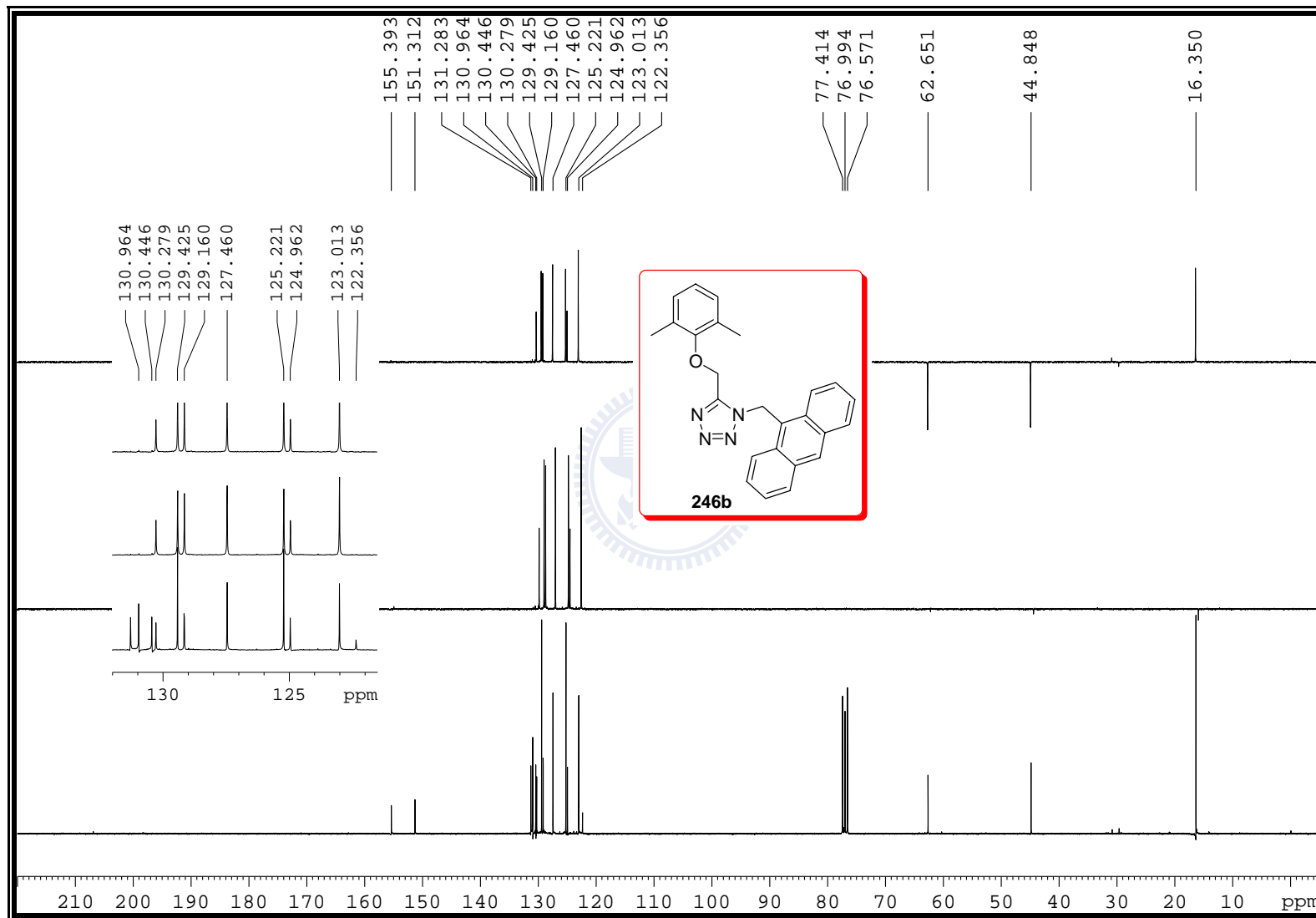


Figure S-198. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **246b**

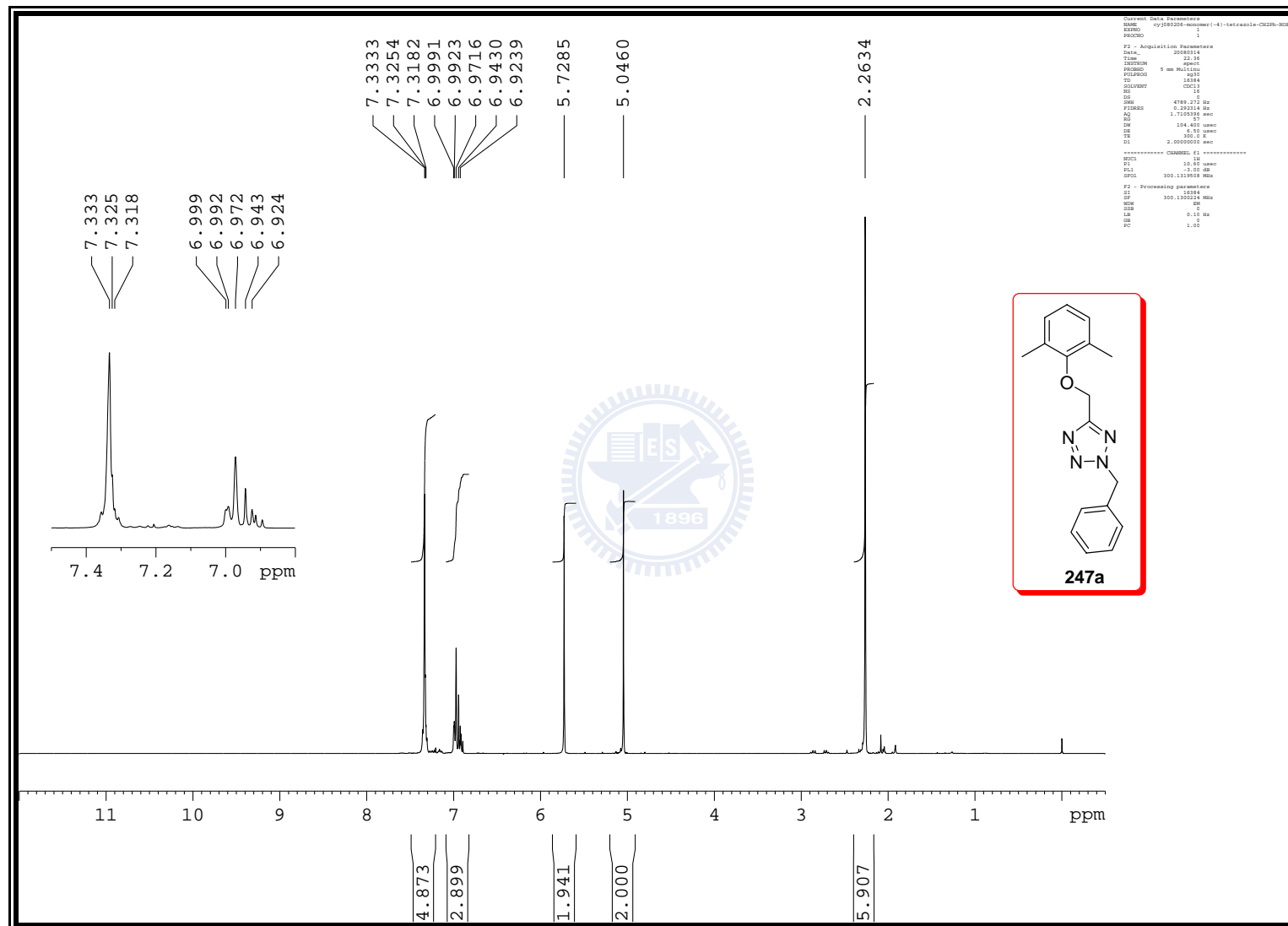


Figure S-199. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **247a**

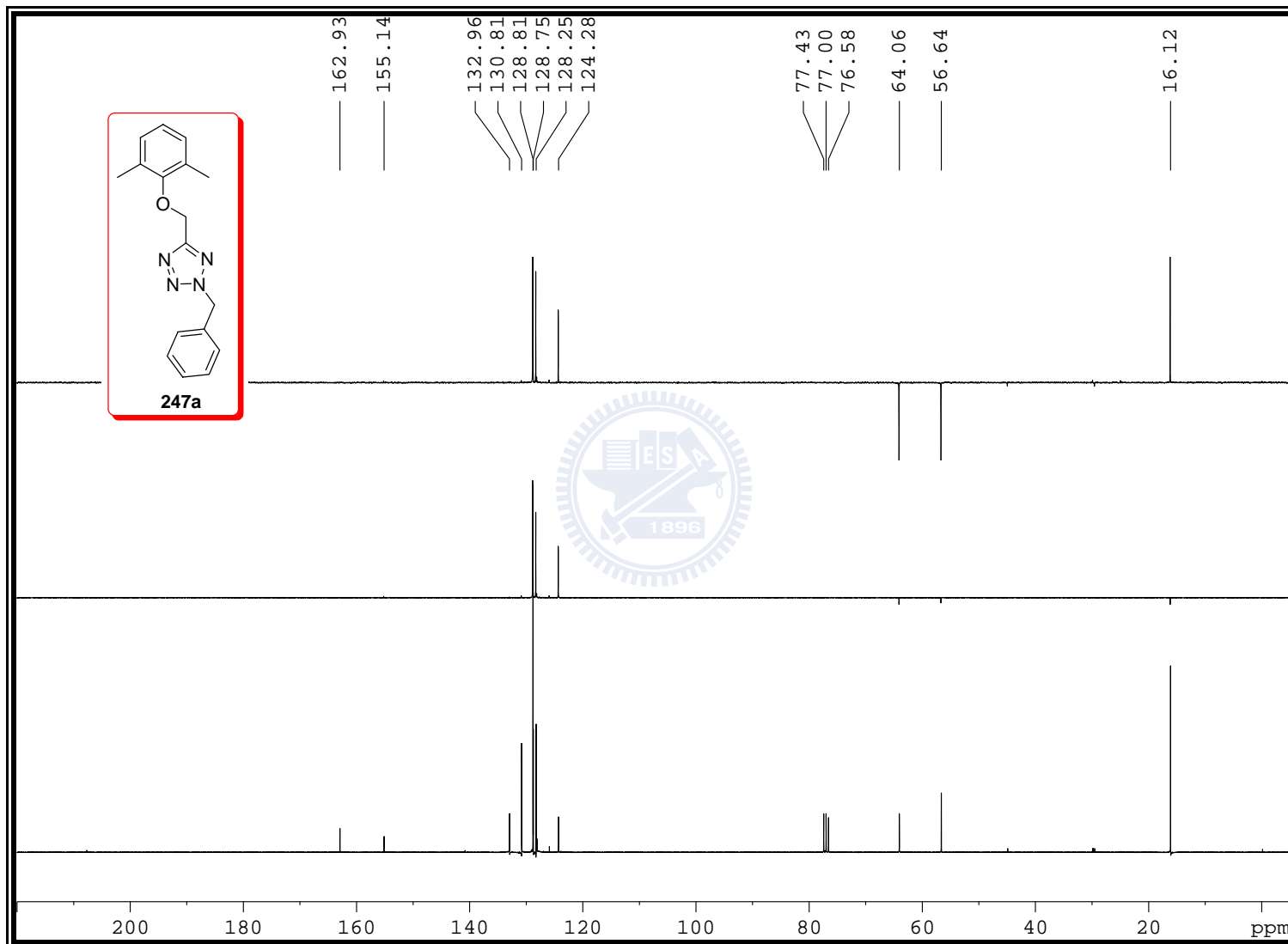


Figure S-200. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **247a**

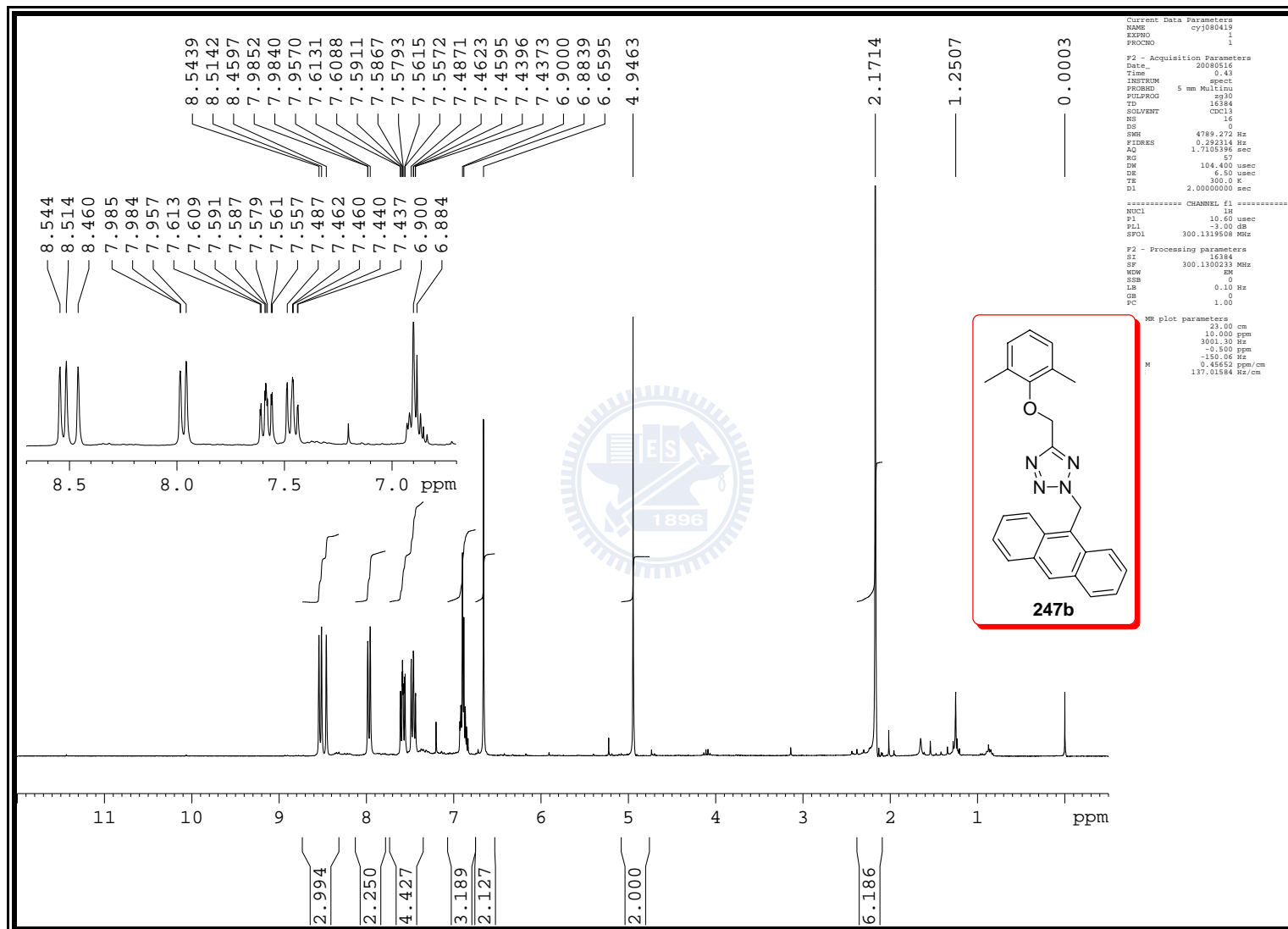


Figure S-201. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **247b**

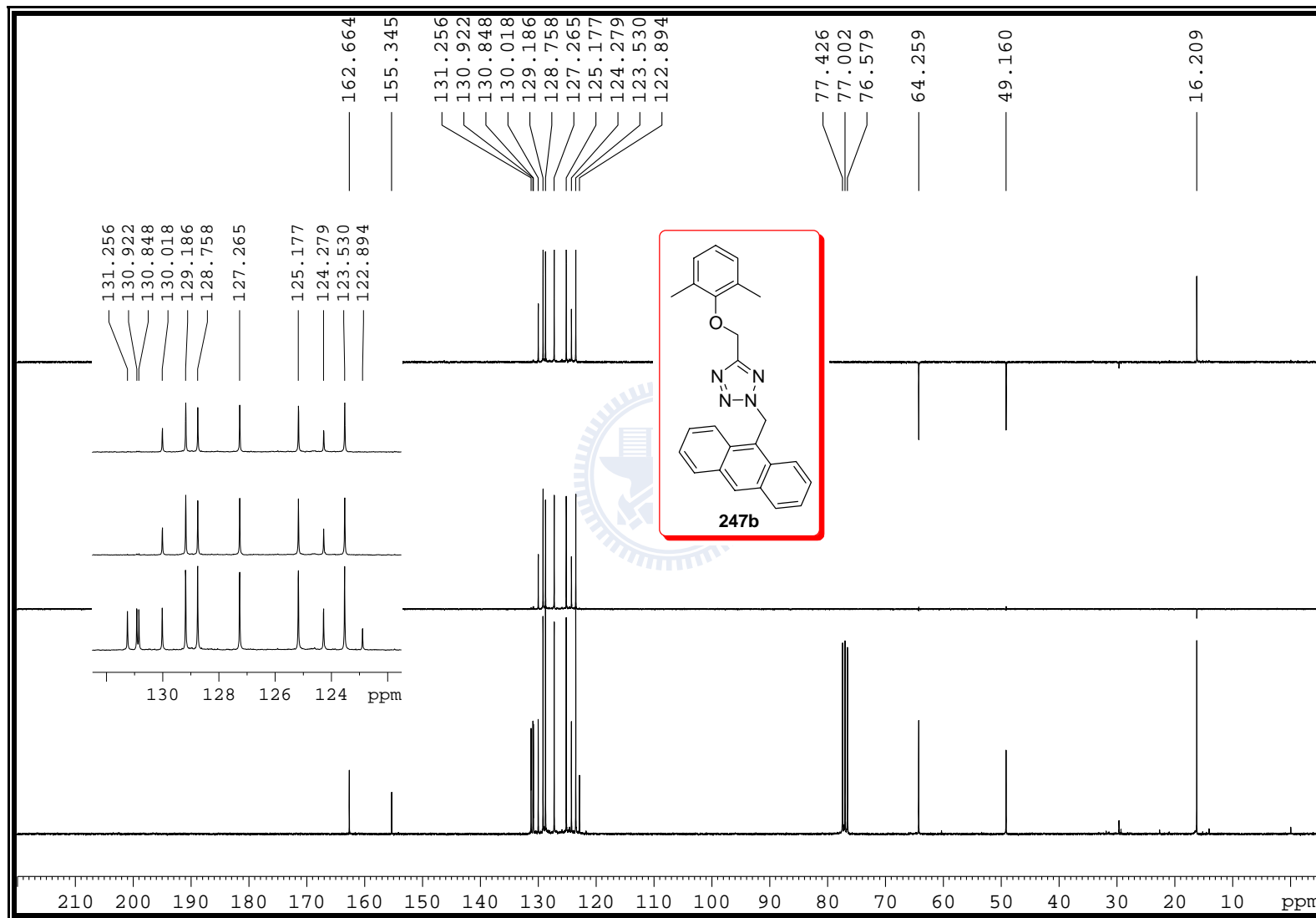


Figure S-202. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **247b**

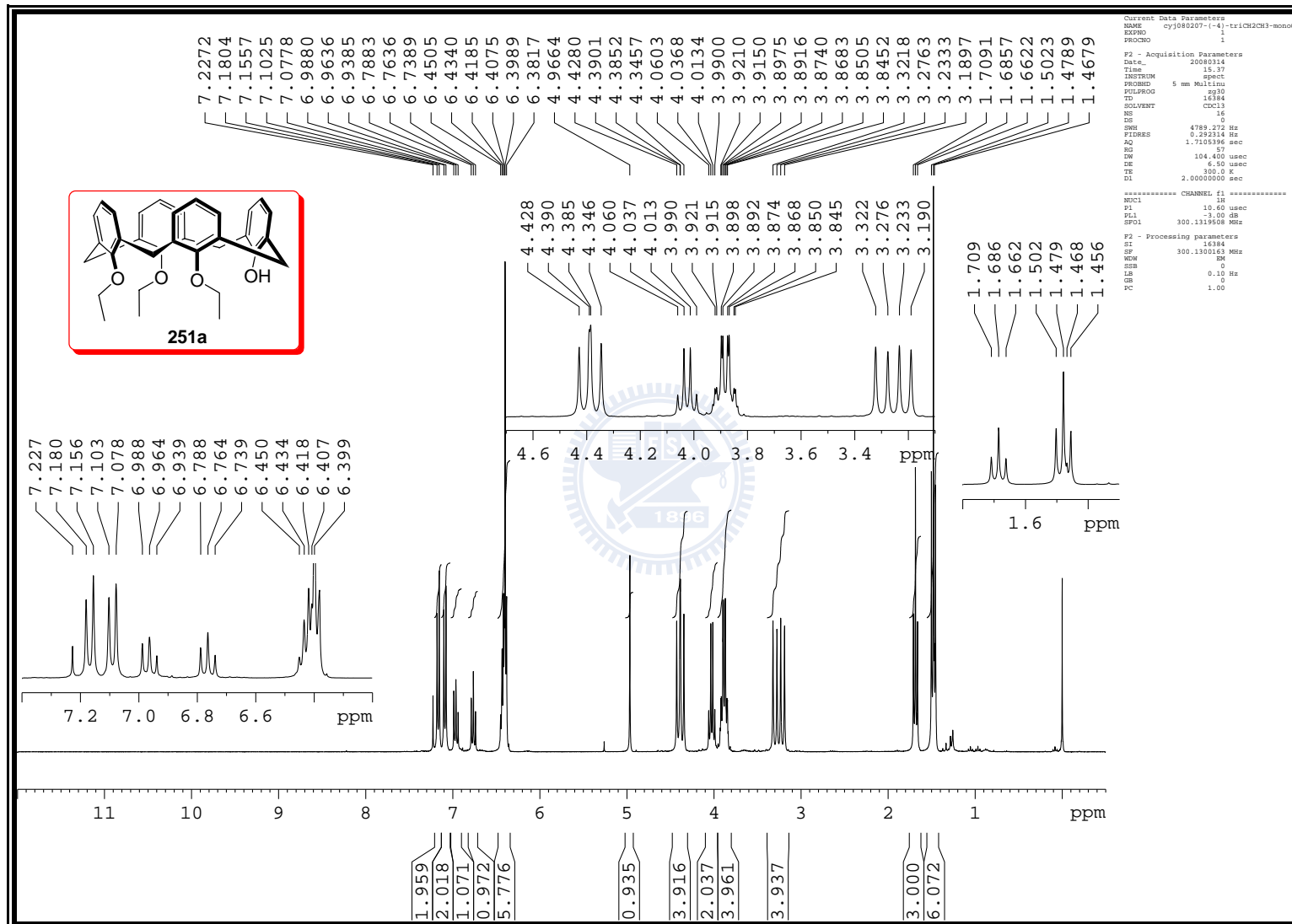


Figure S-203. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **251a**

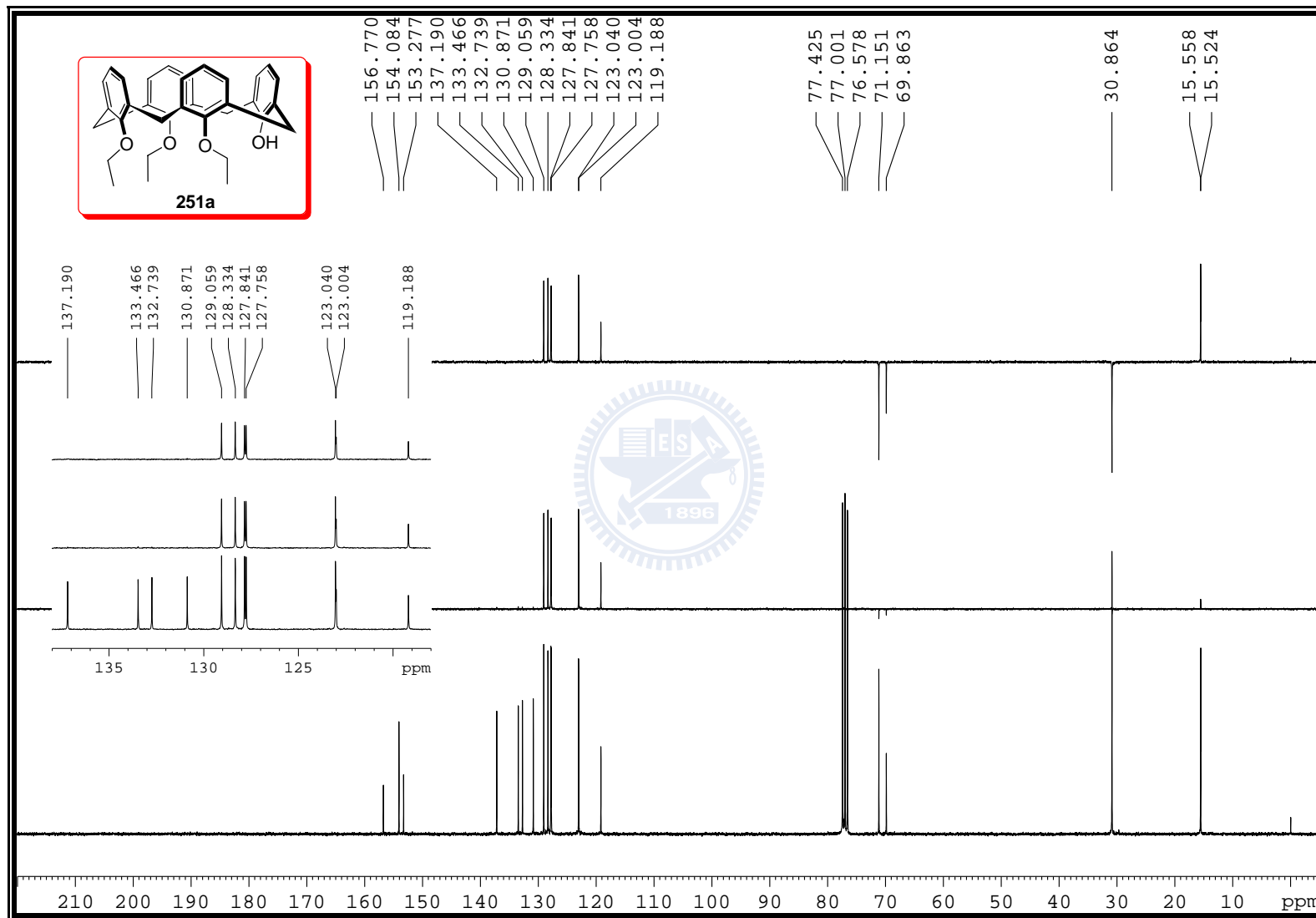


Figure S-204. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **251a**

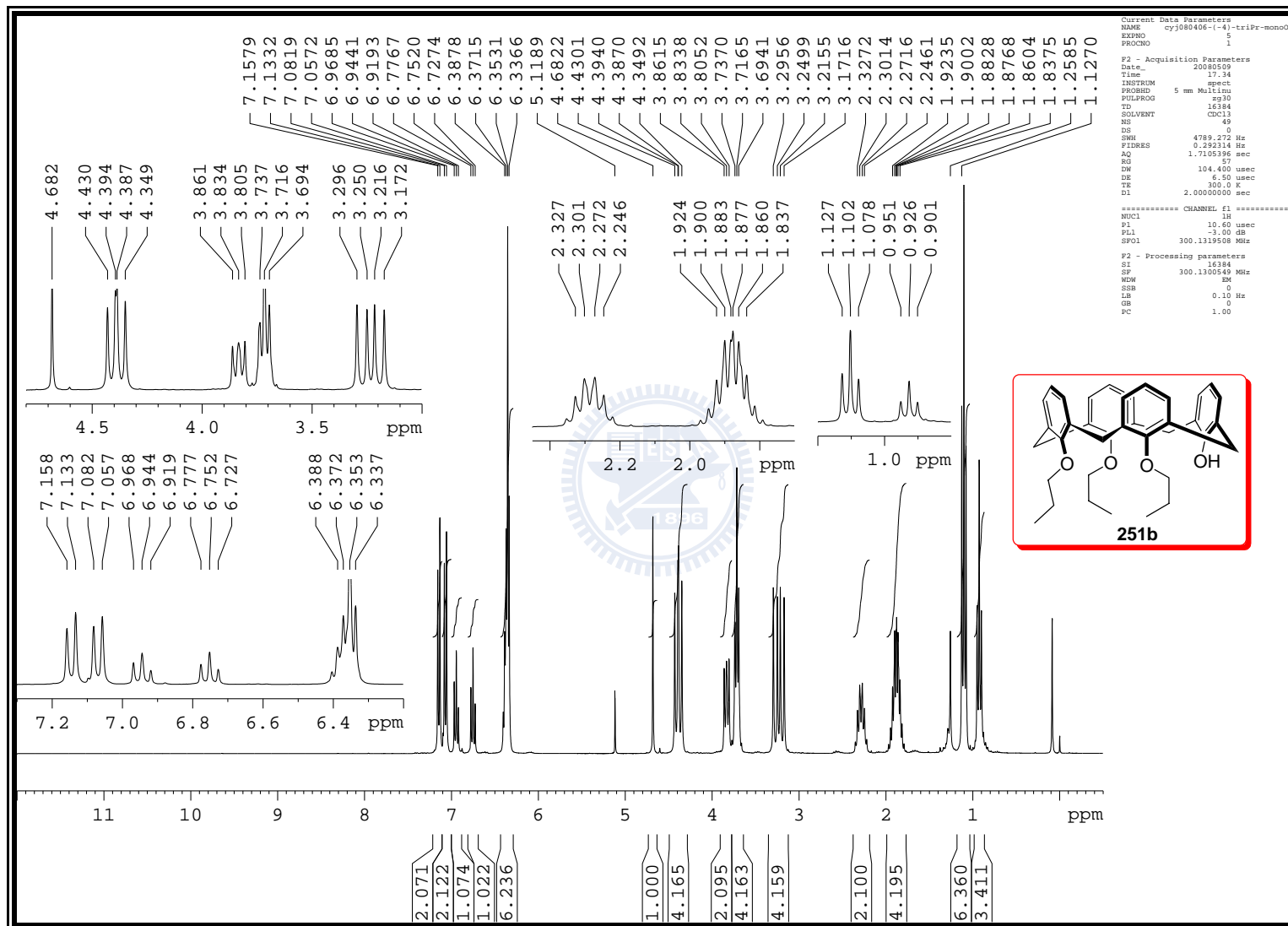


Figure S-205. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **251b**

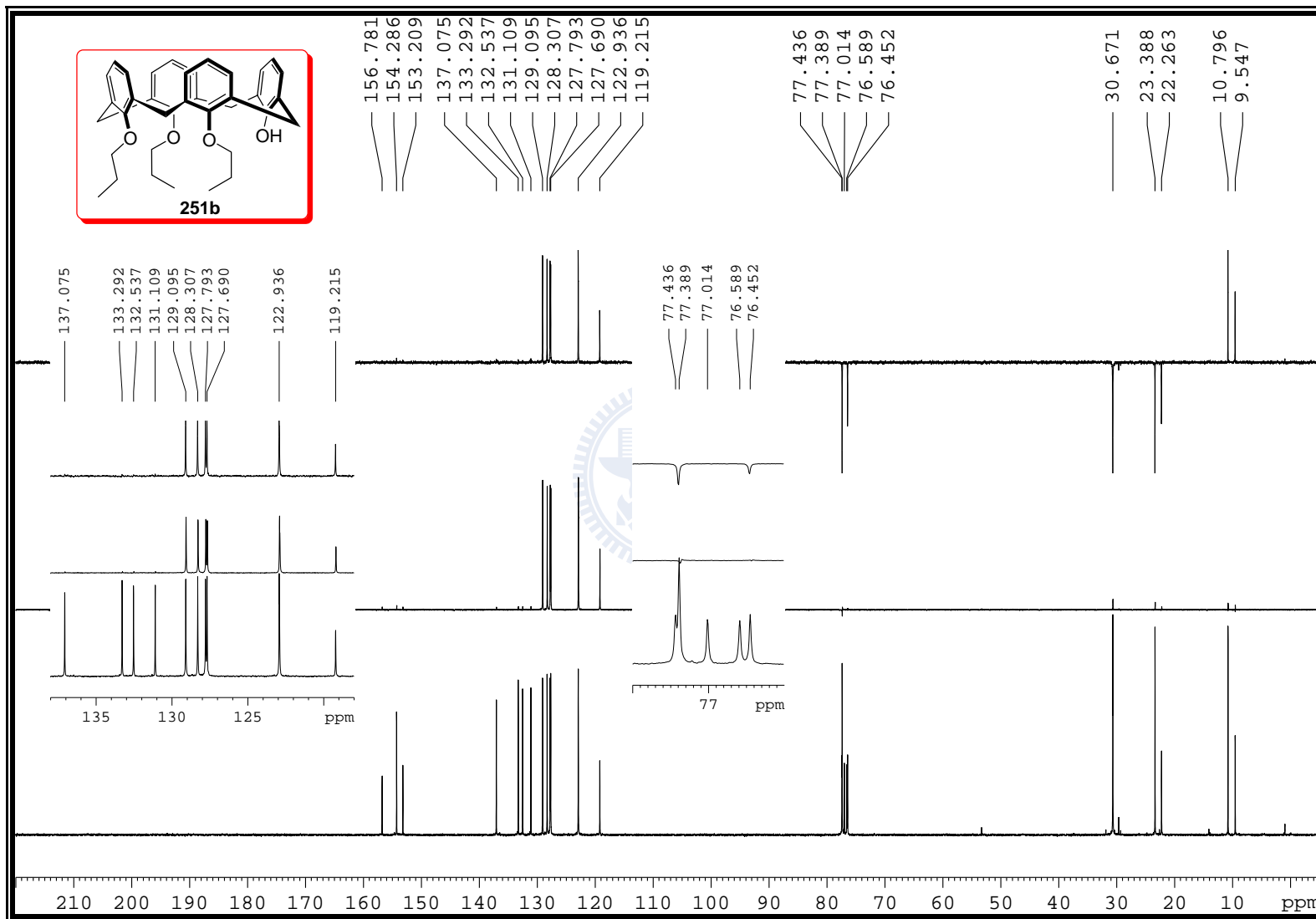


Figure S-206. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) spectrum of **251b**

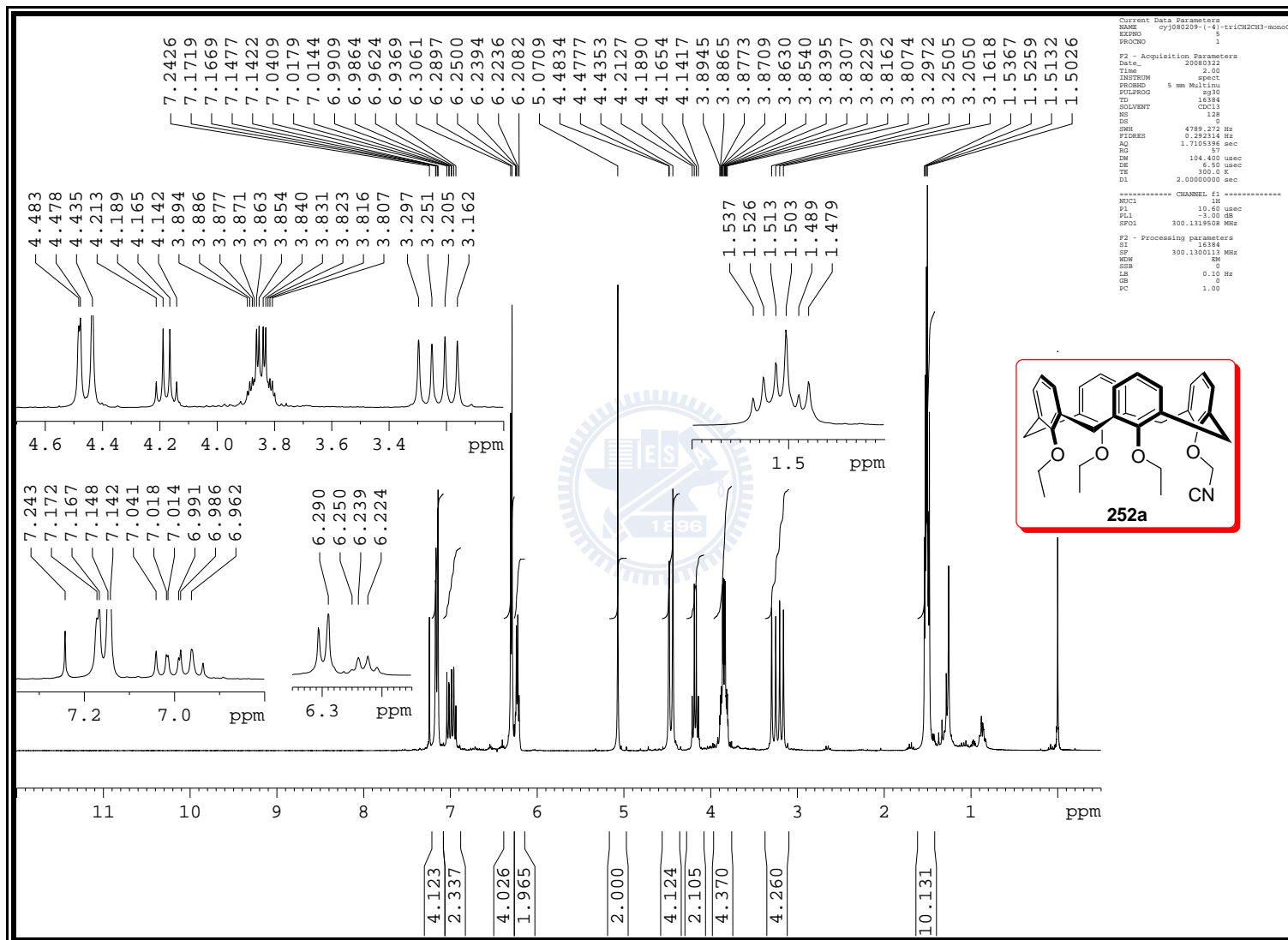


Figure S-207. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **252a**

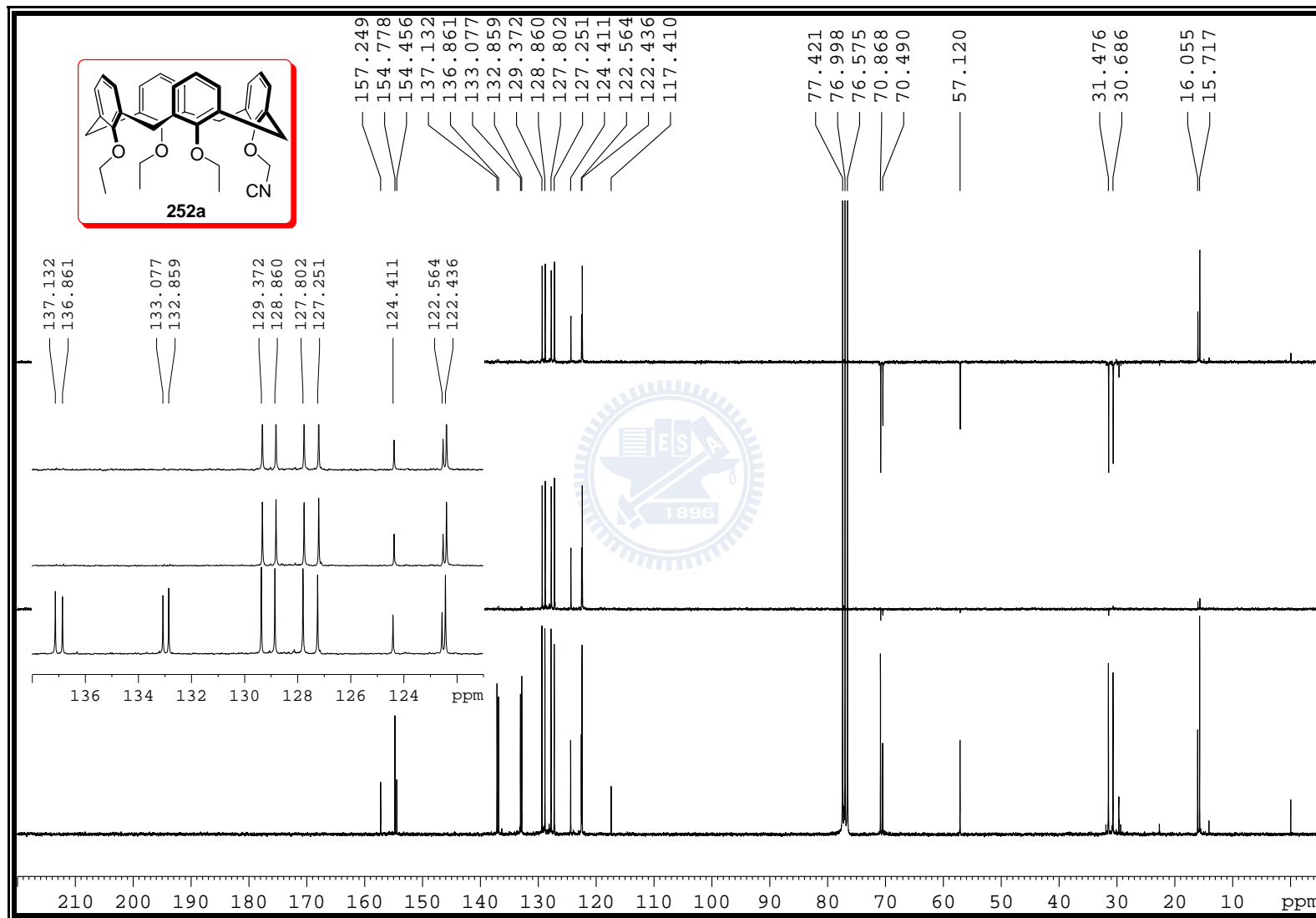


Figure S-208. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of 252a

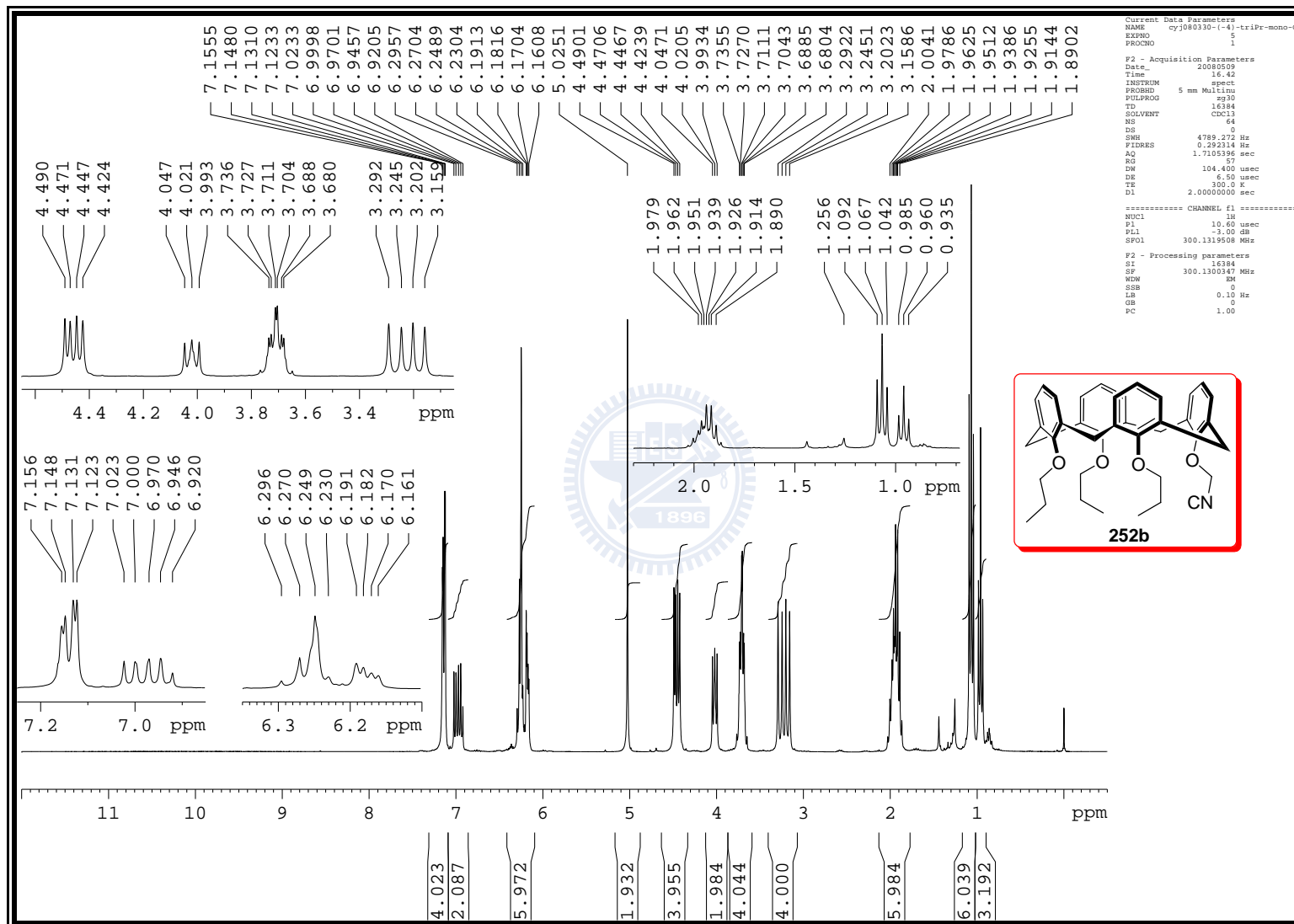


Figure S-209. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **252b**

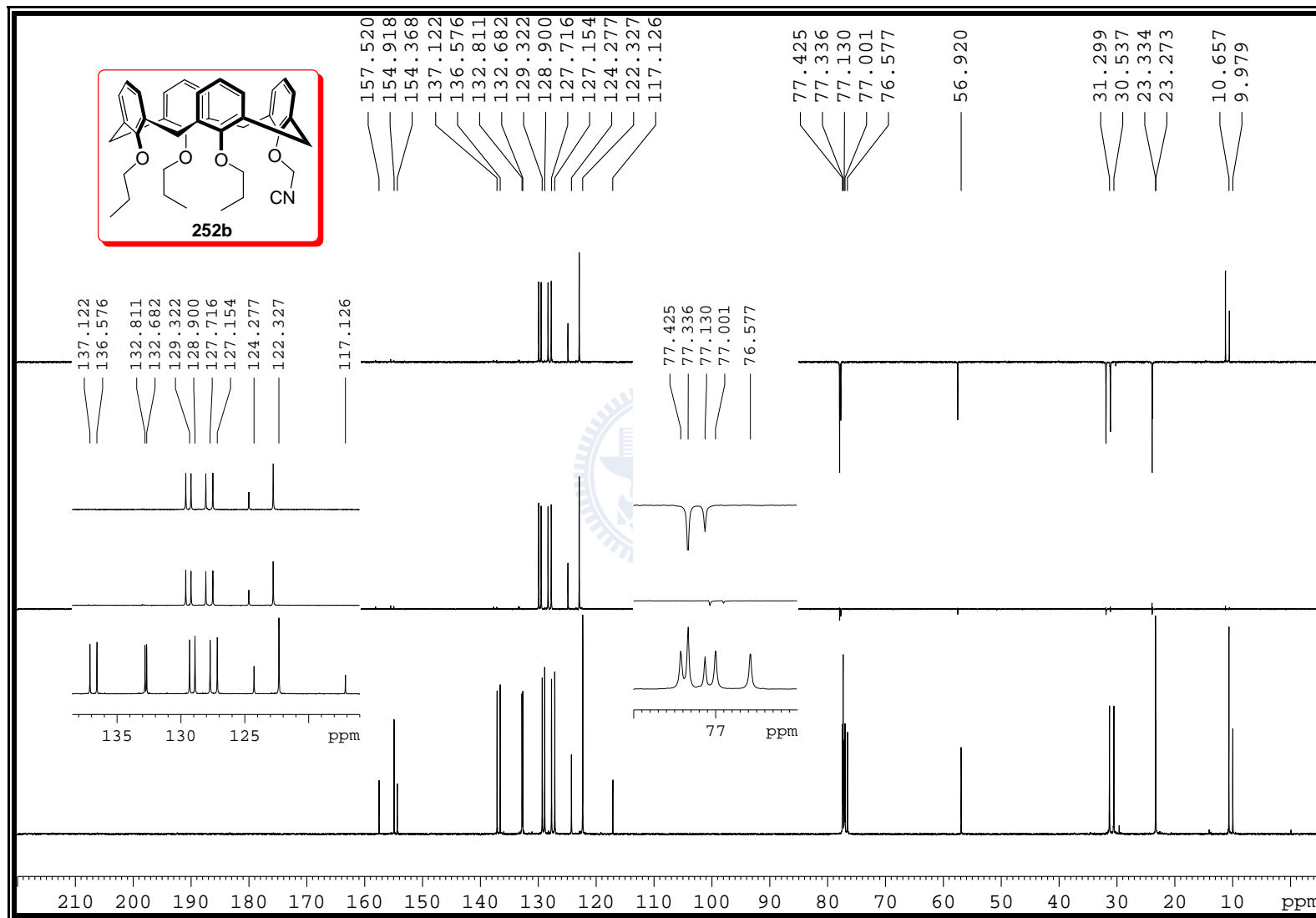


Figure S-210. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **252b**

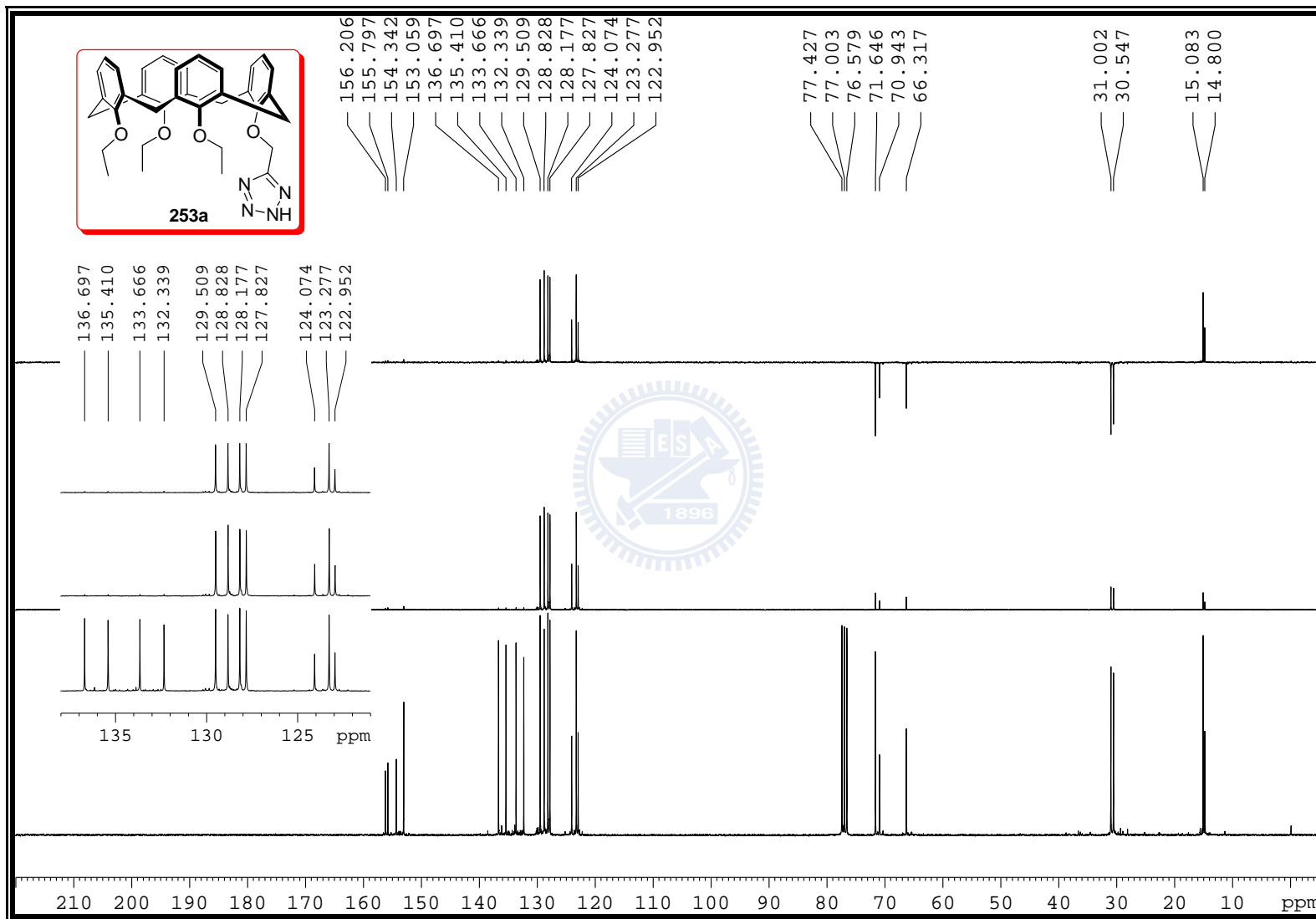


Figure S-212. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **253a**

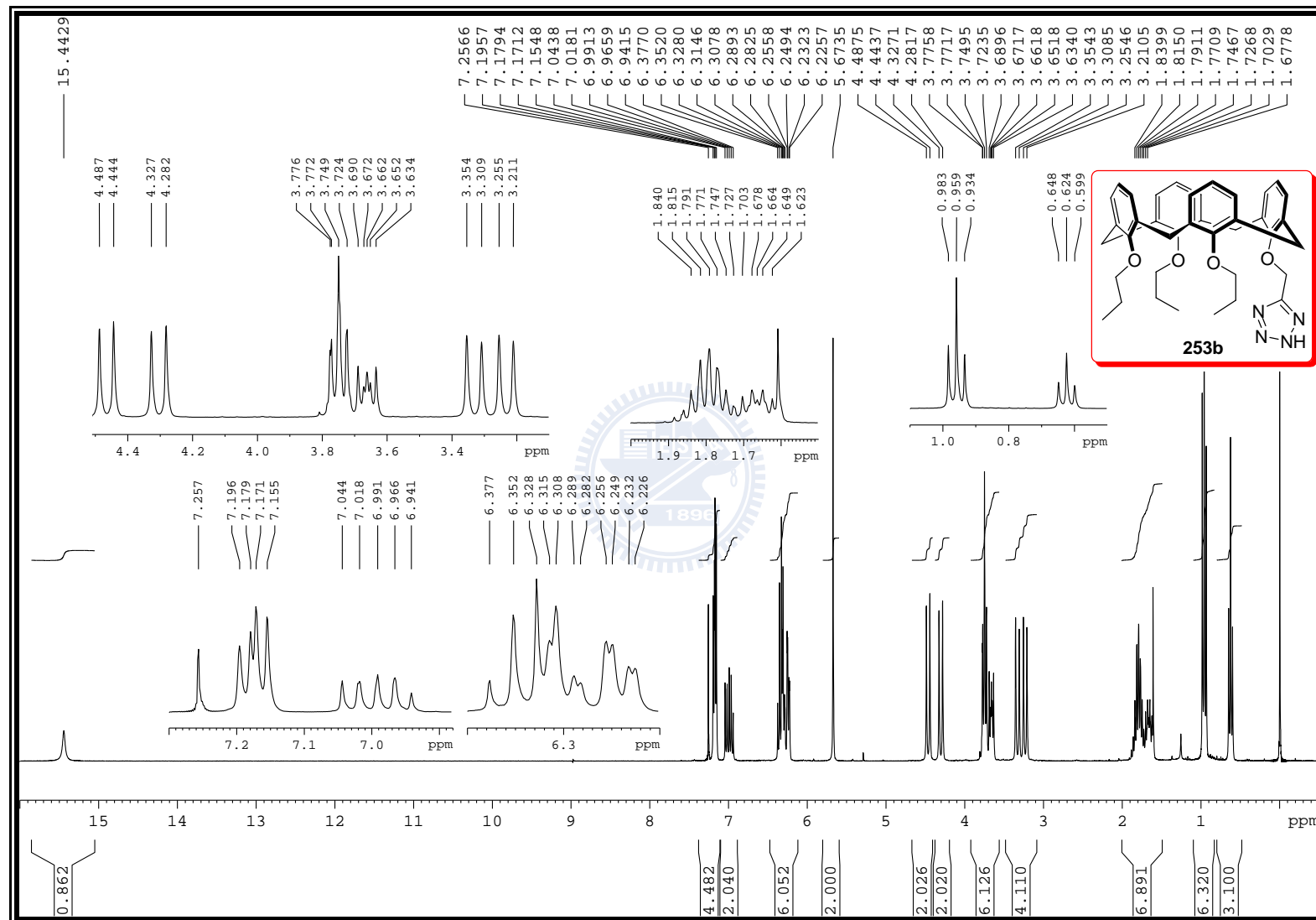


Figure S-213. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **253b**

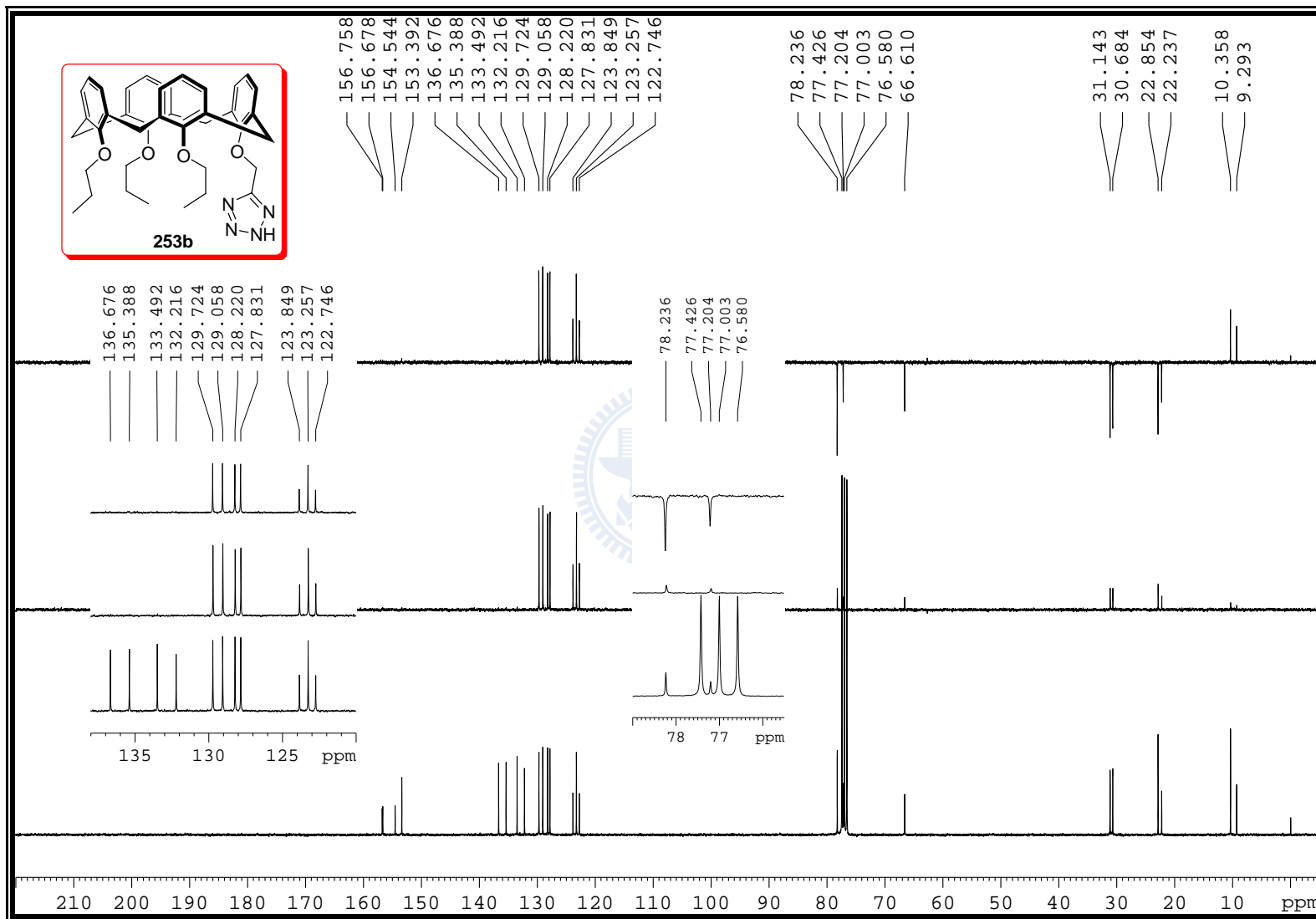


Figure S-214. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **253b**

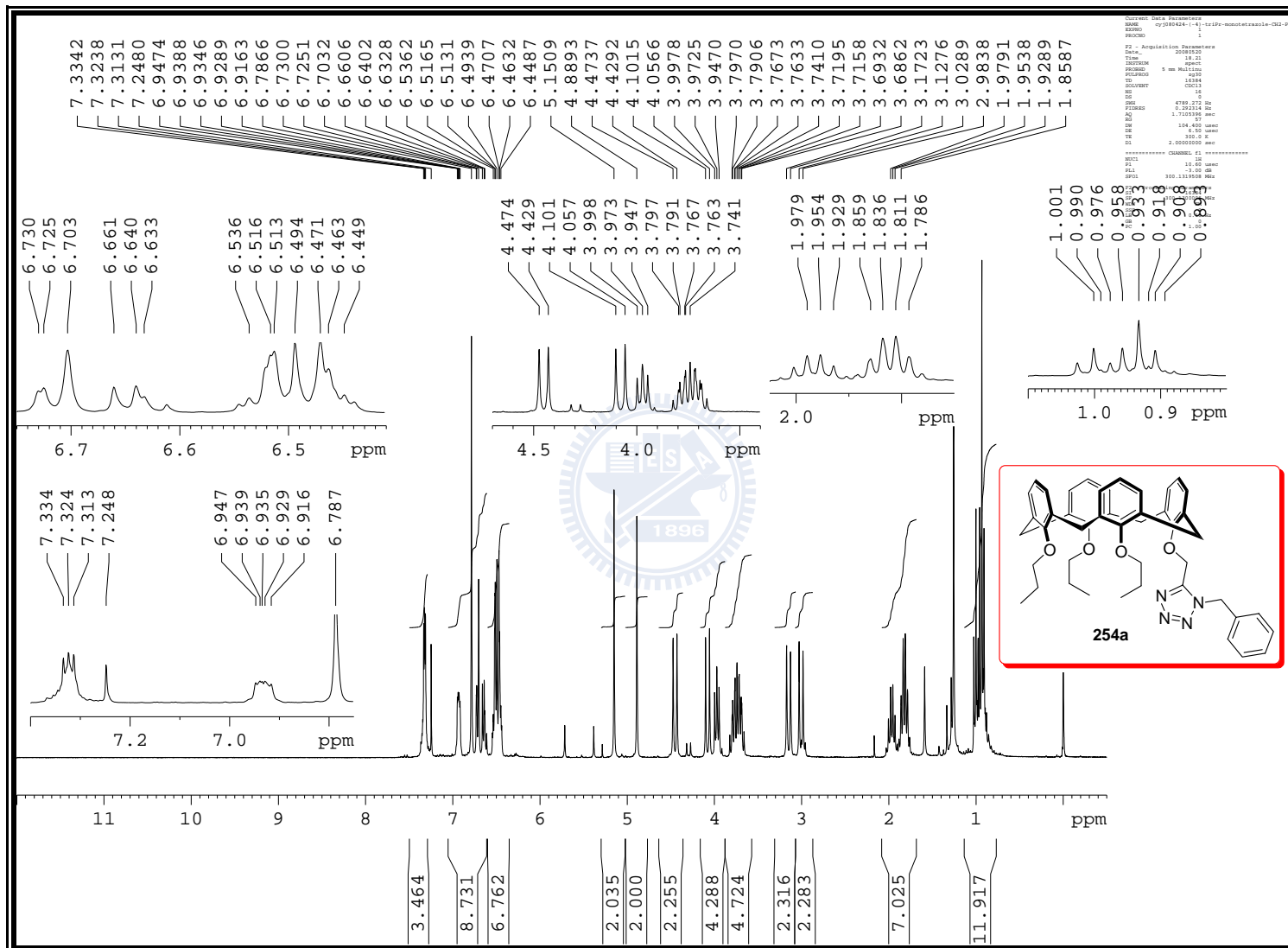


Figure S-215. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **254a**

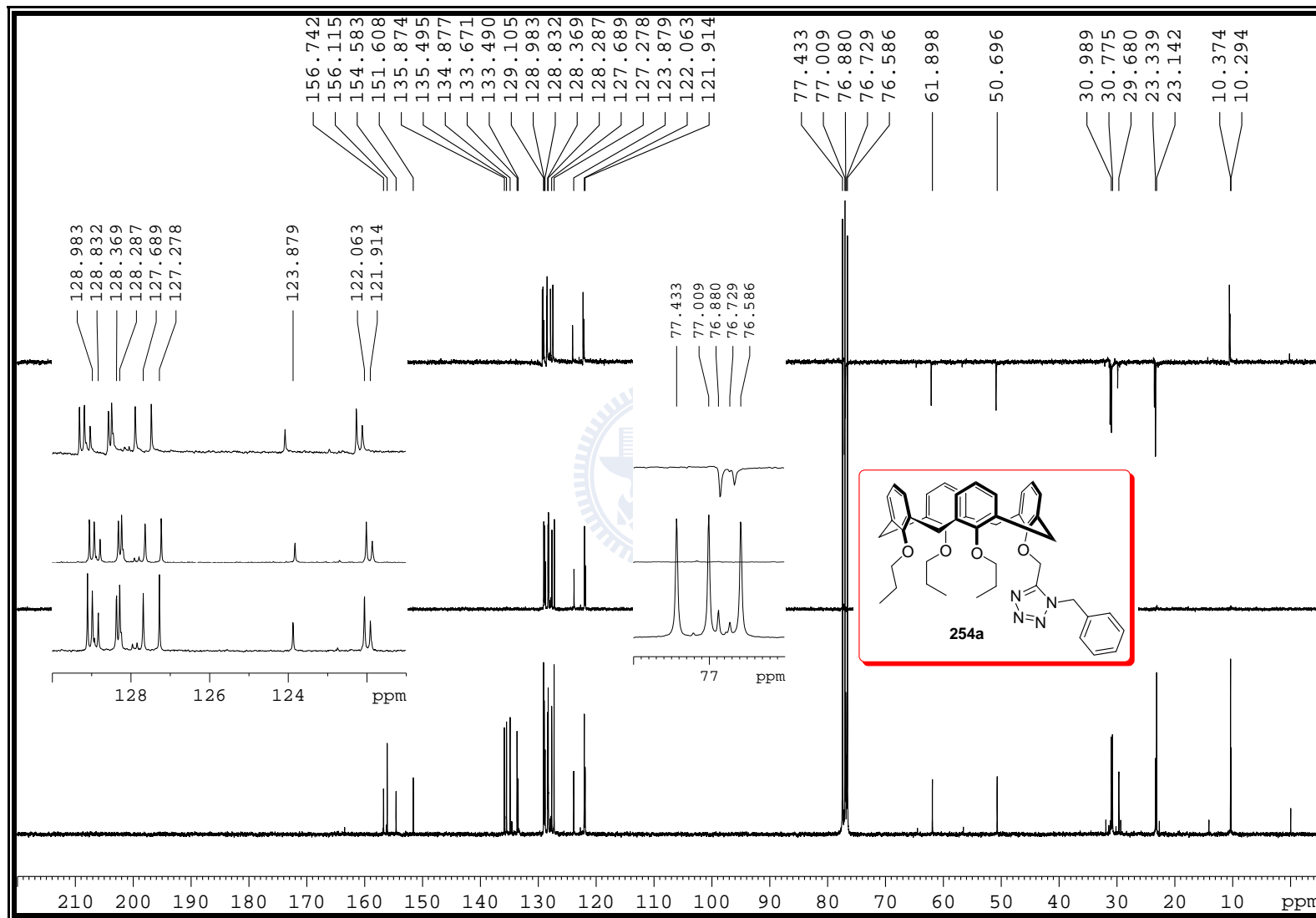


Figure S-216. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) spectrum of **254a**

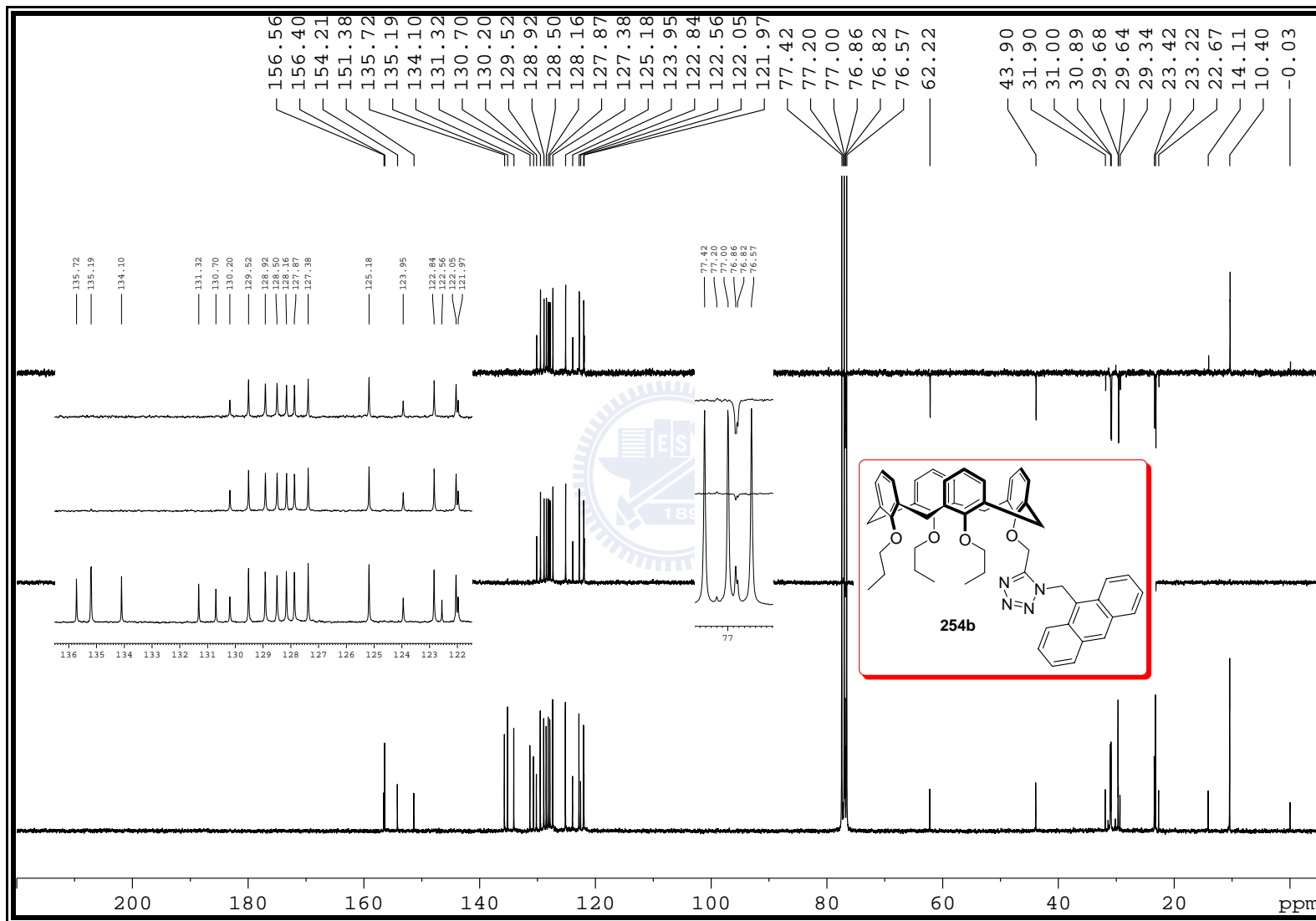


Figure S-218. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **254b**

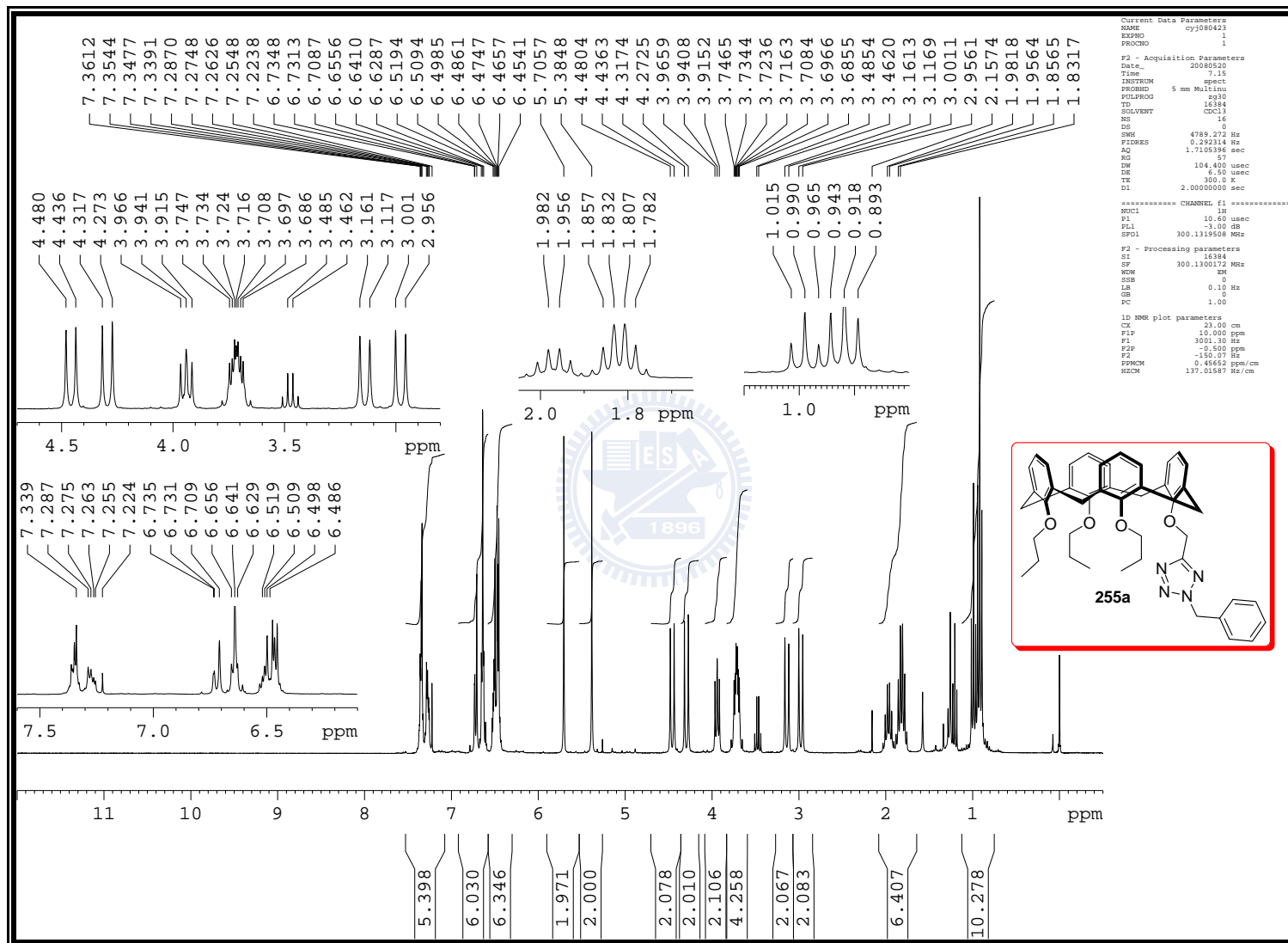


Figure S-219. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **255a**

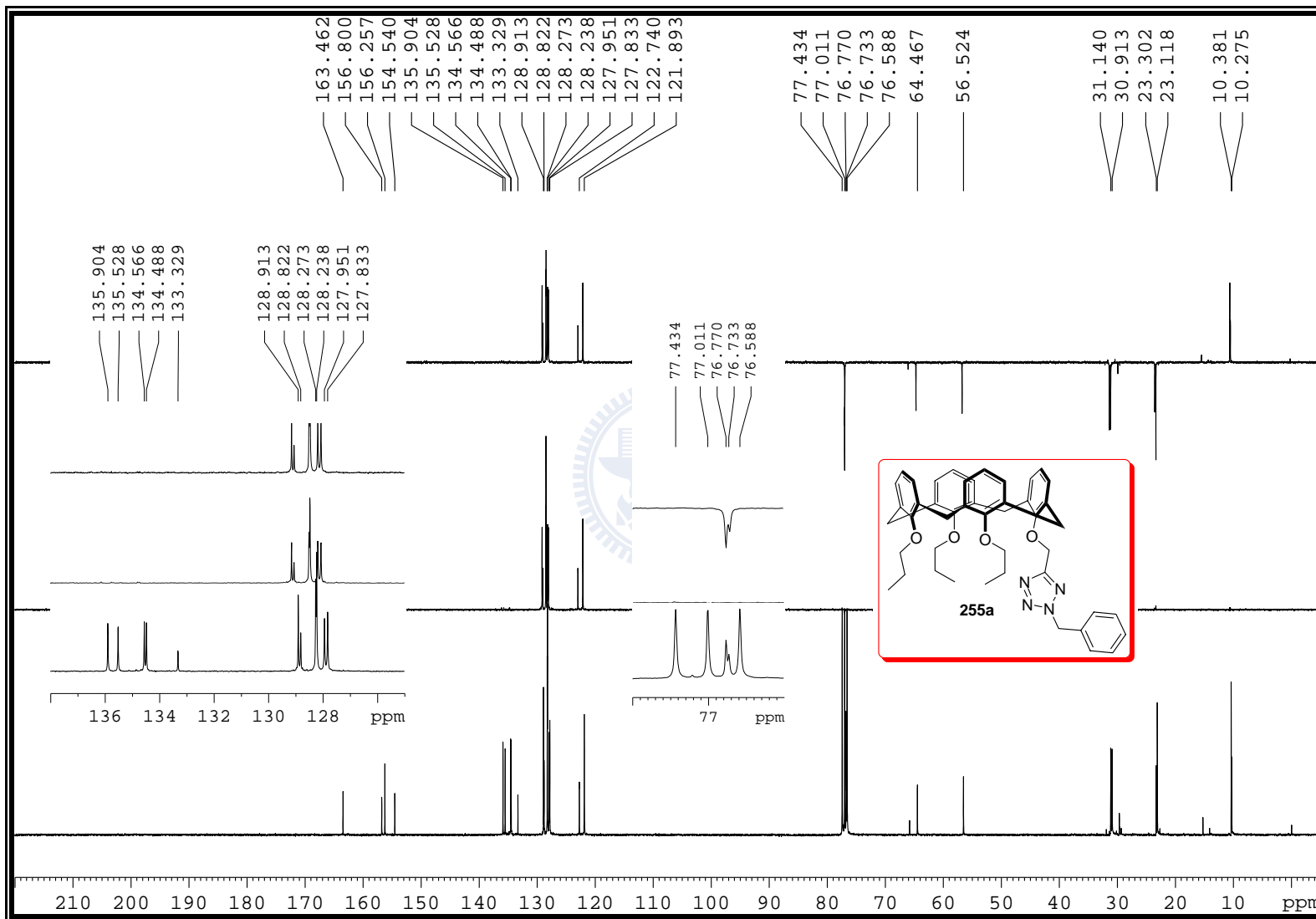
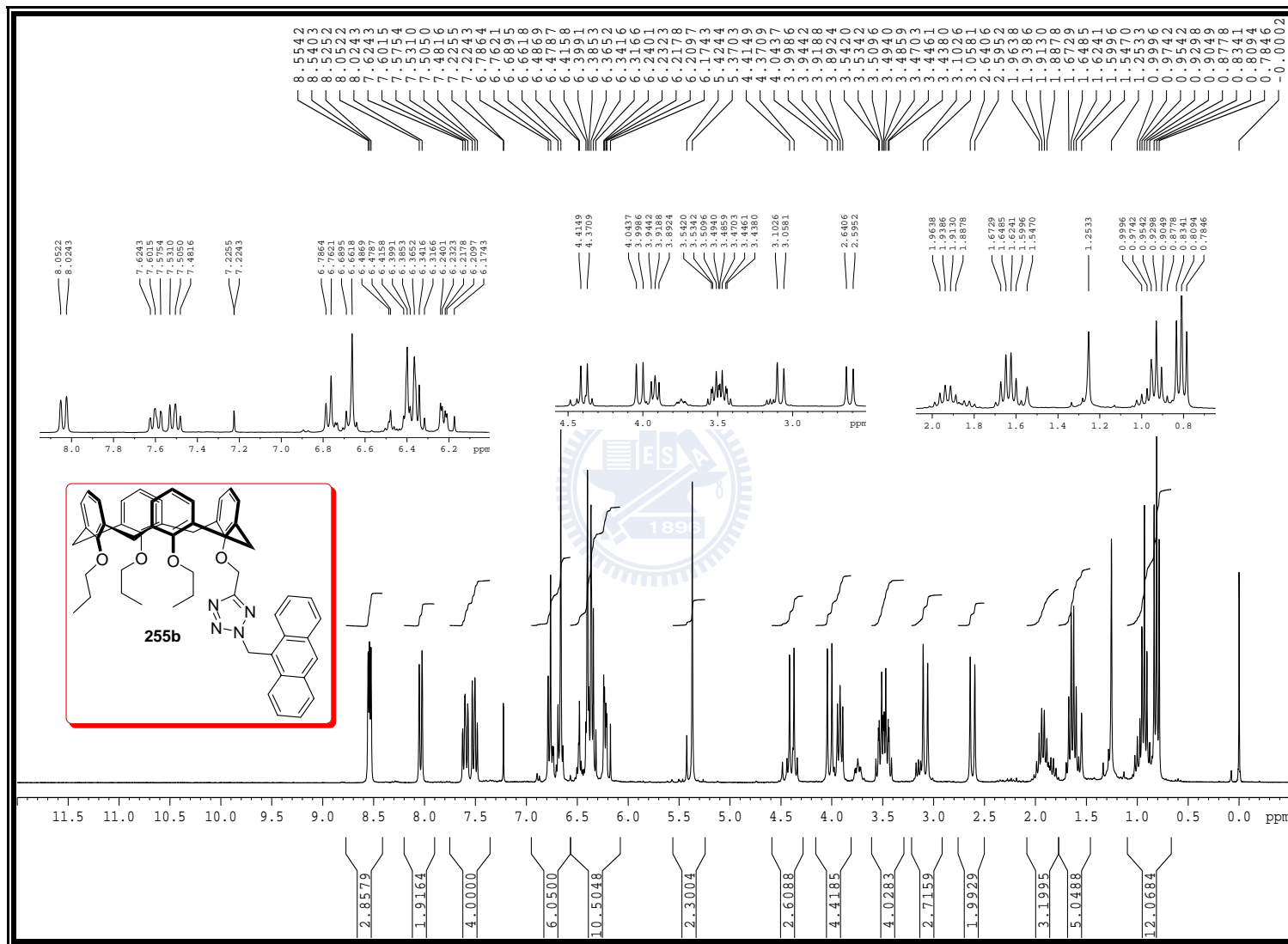


Figure S-220. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **255a**



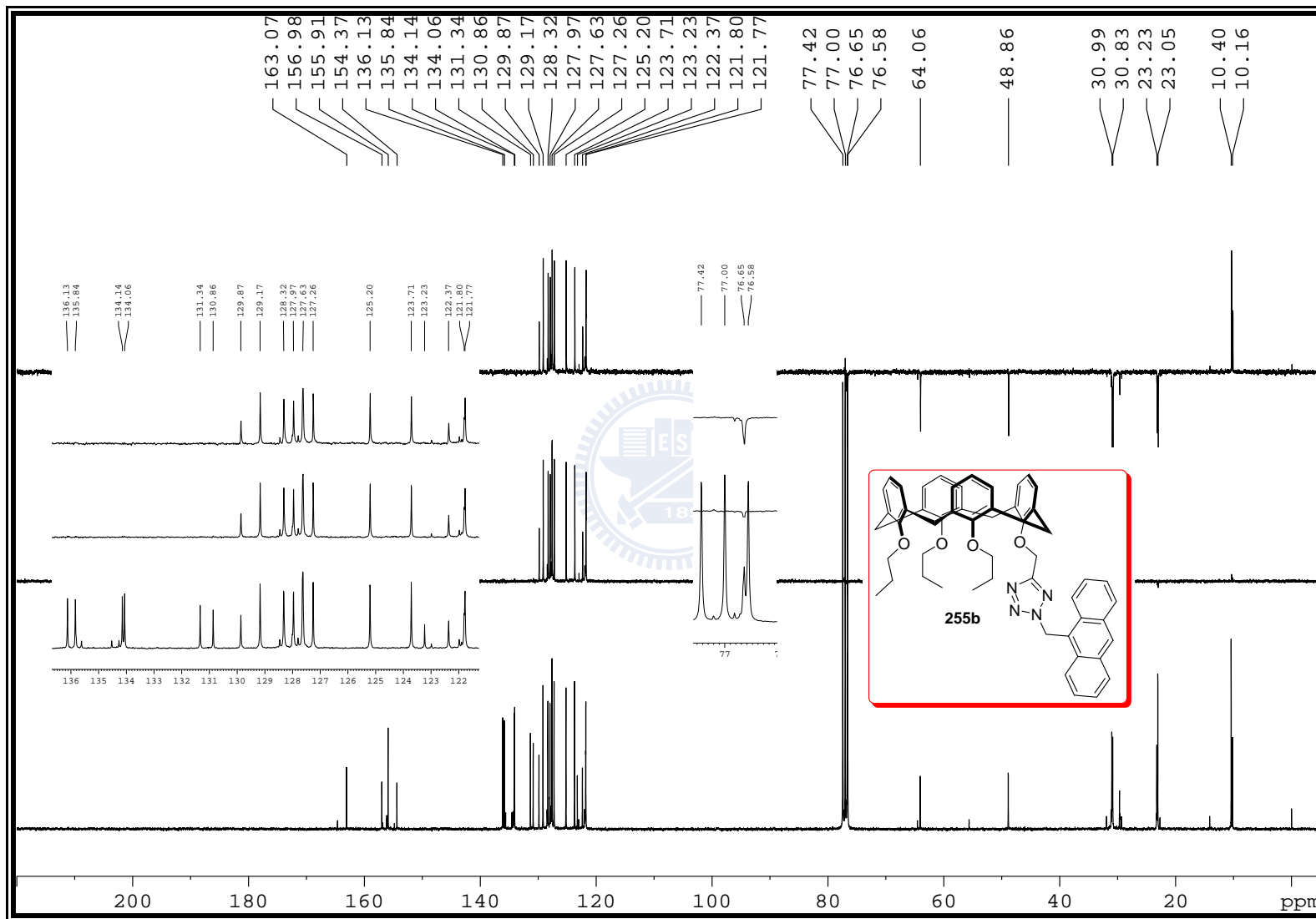


Figure S-222. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **255b**

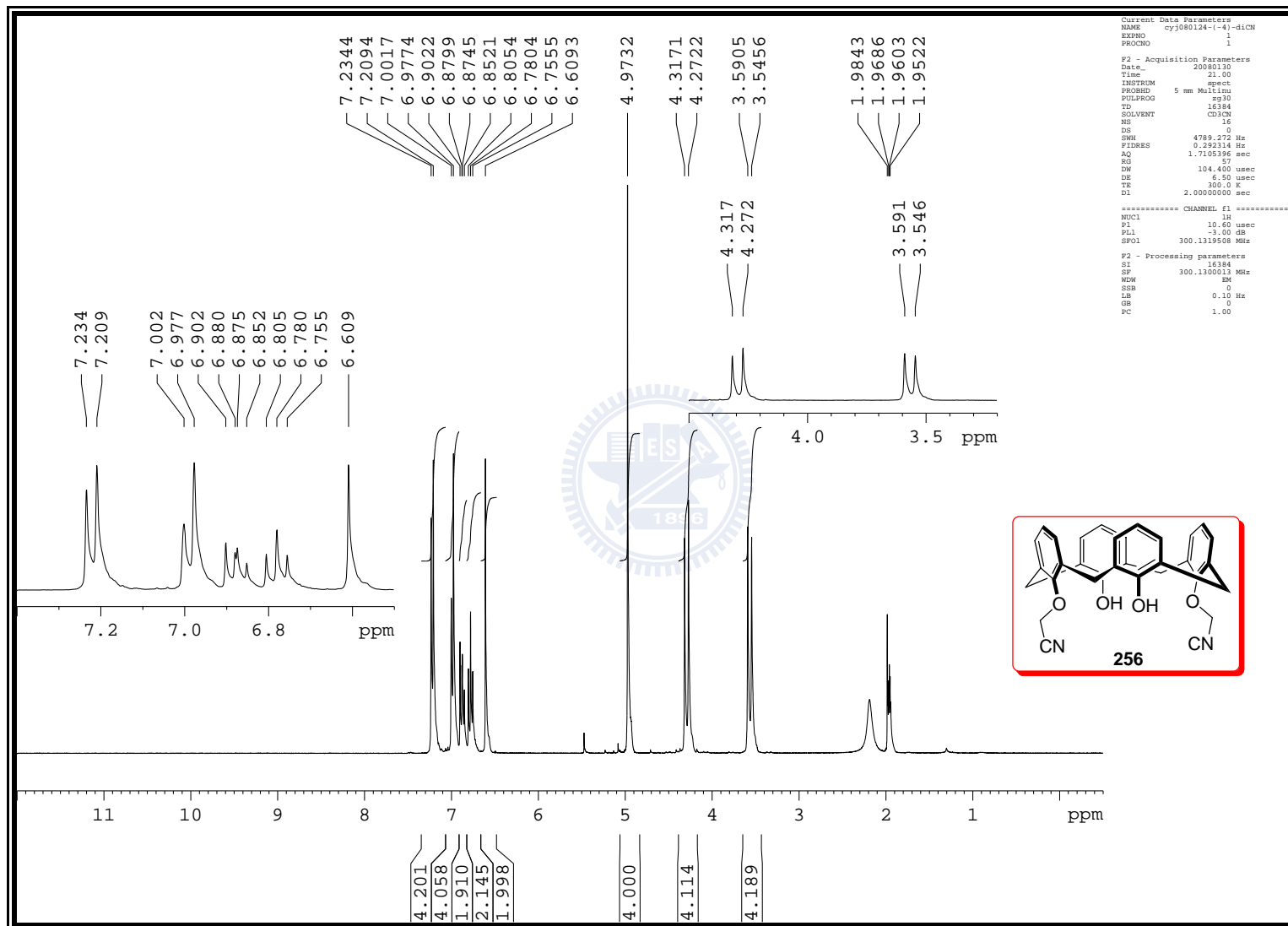


Figure S-223. ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) spectrum of 256

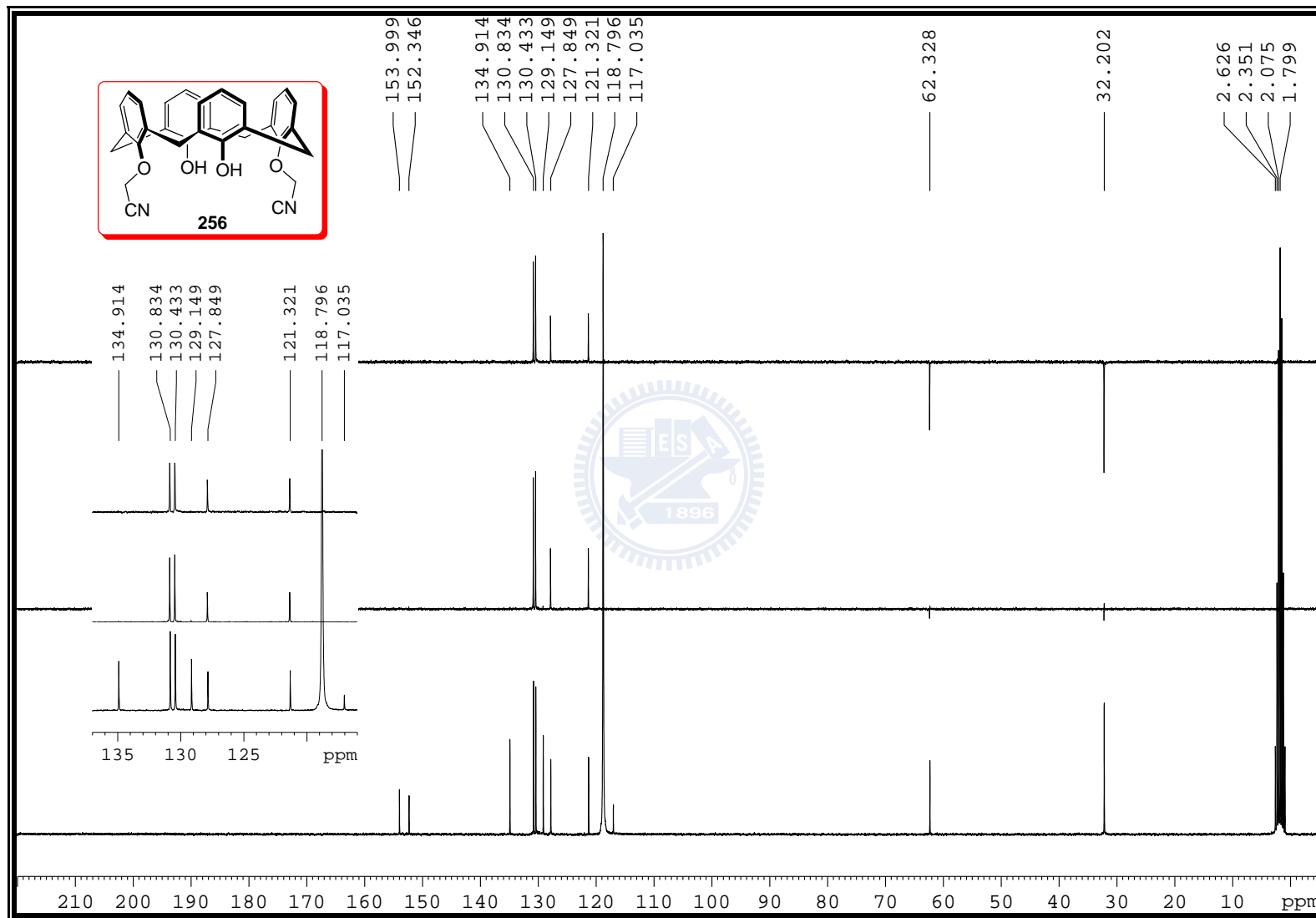


Figure S-224. ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) spectrum of **256**

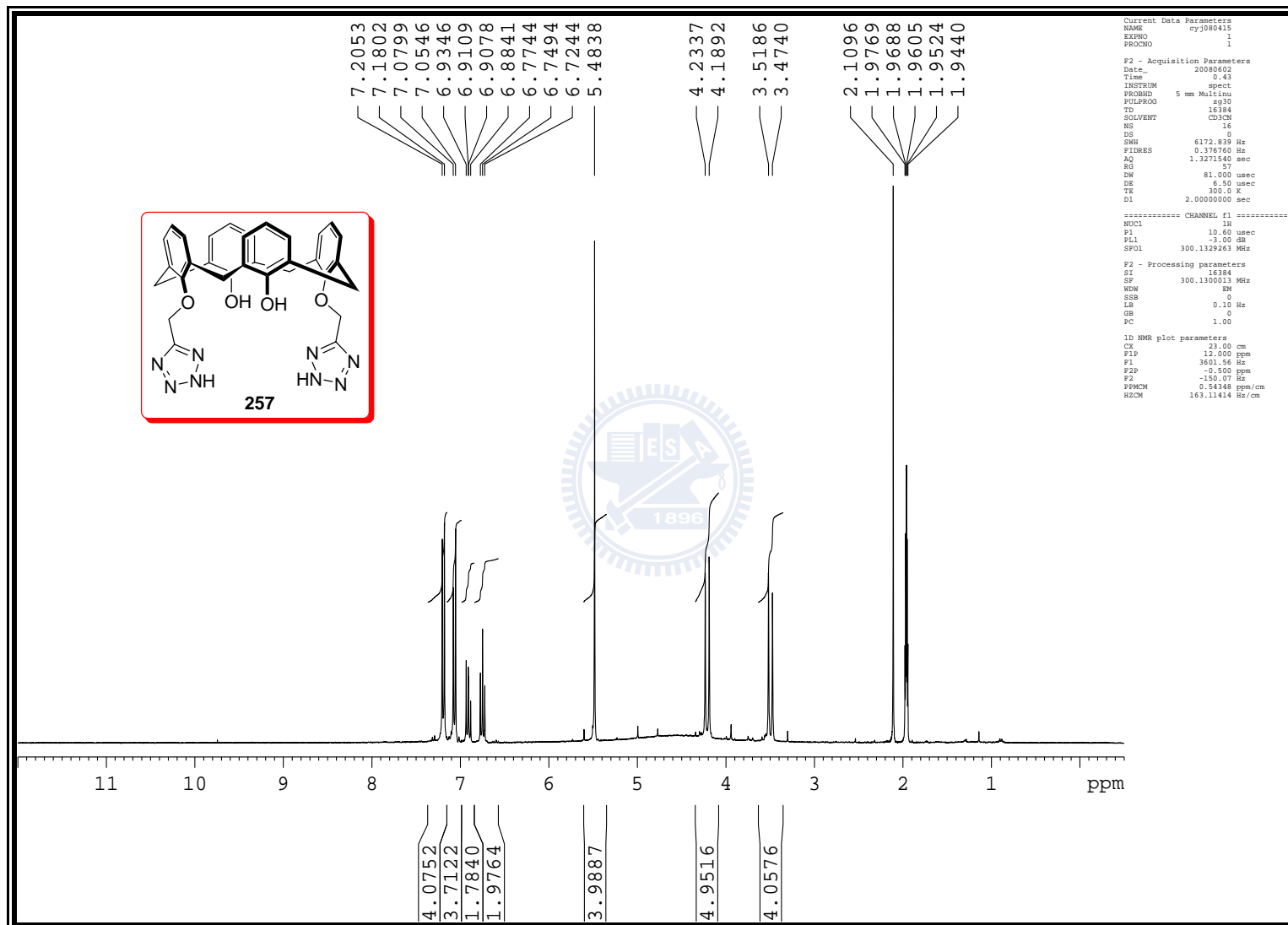


Figure S-225. ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) spectrum of **257**

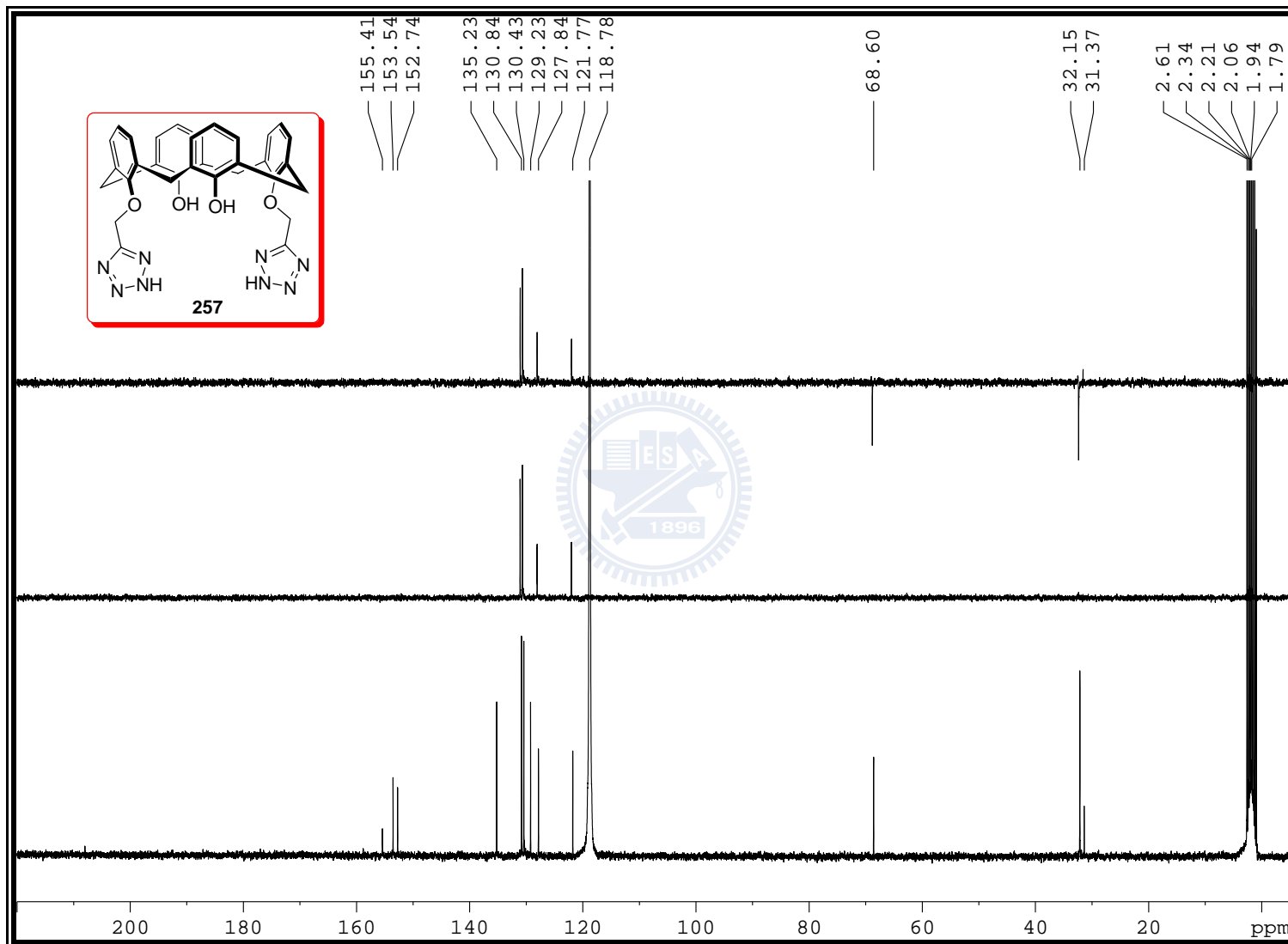


Figure S-226. ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) spectrum of **257**

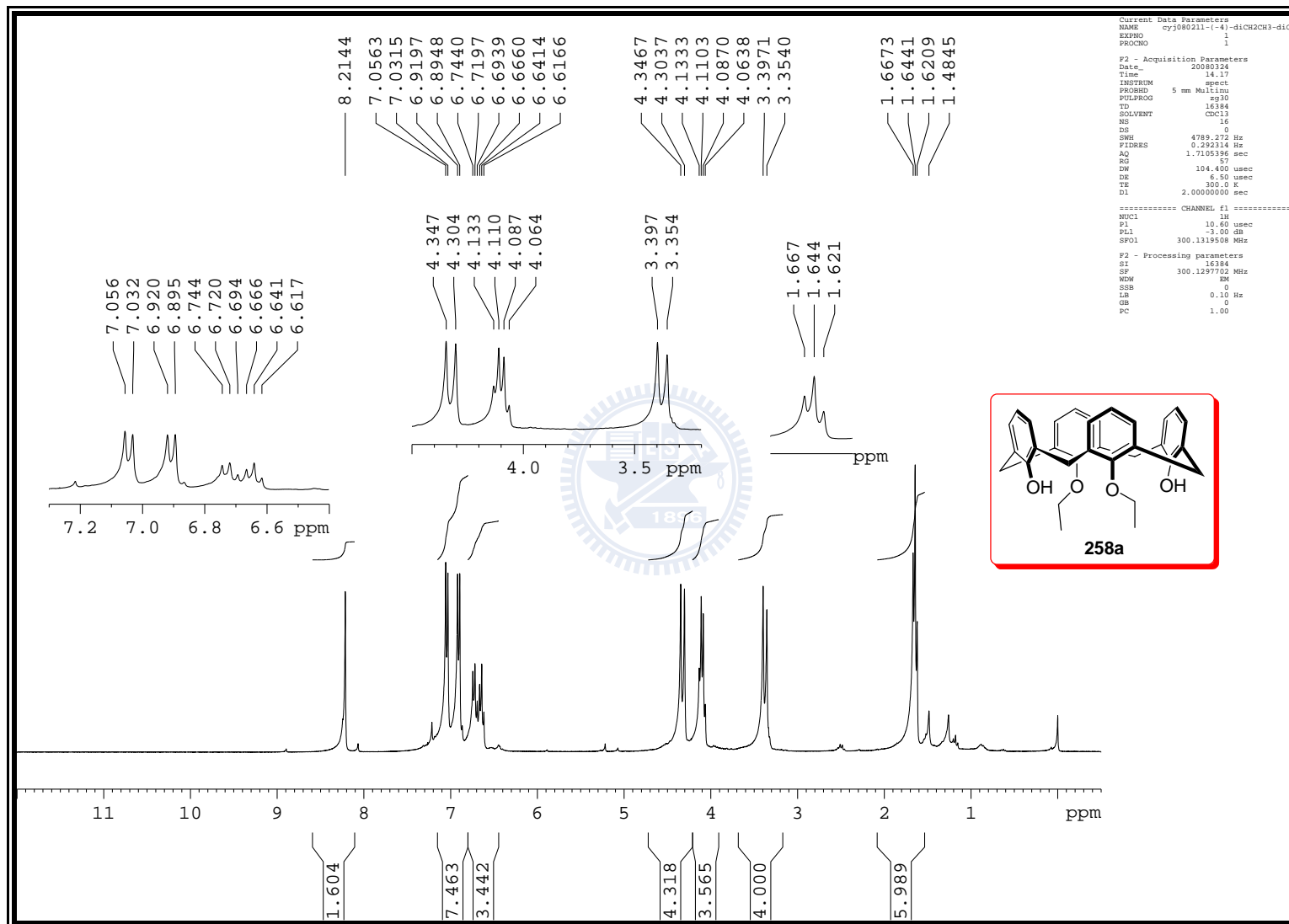


Figure S-227. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **258a**

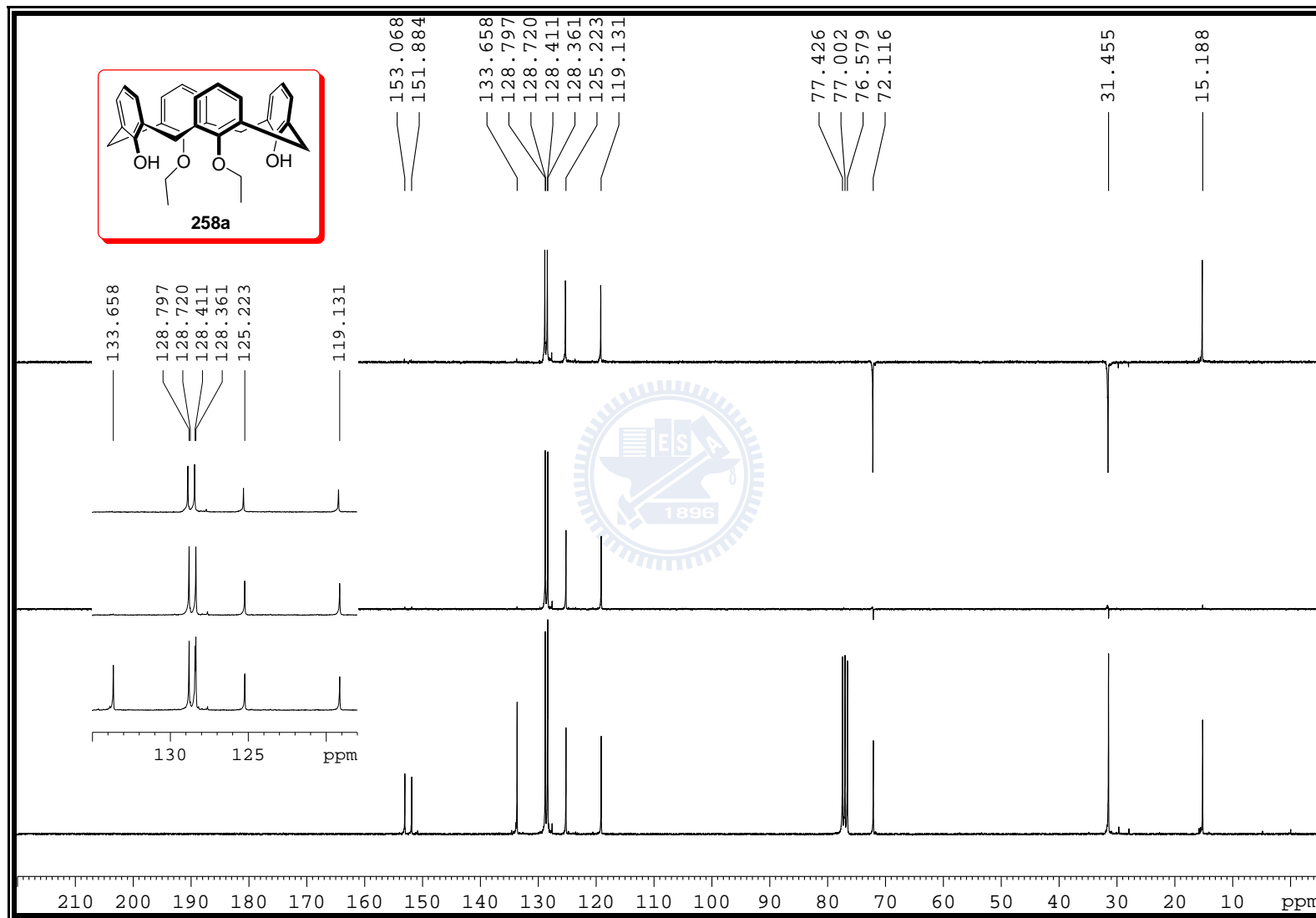


Figure S-228. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) spectrum of **258a**

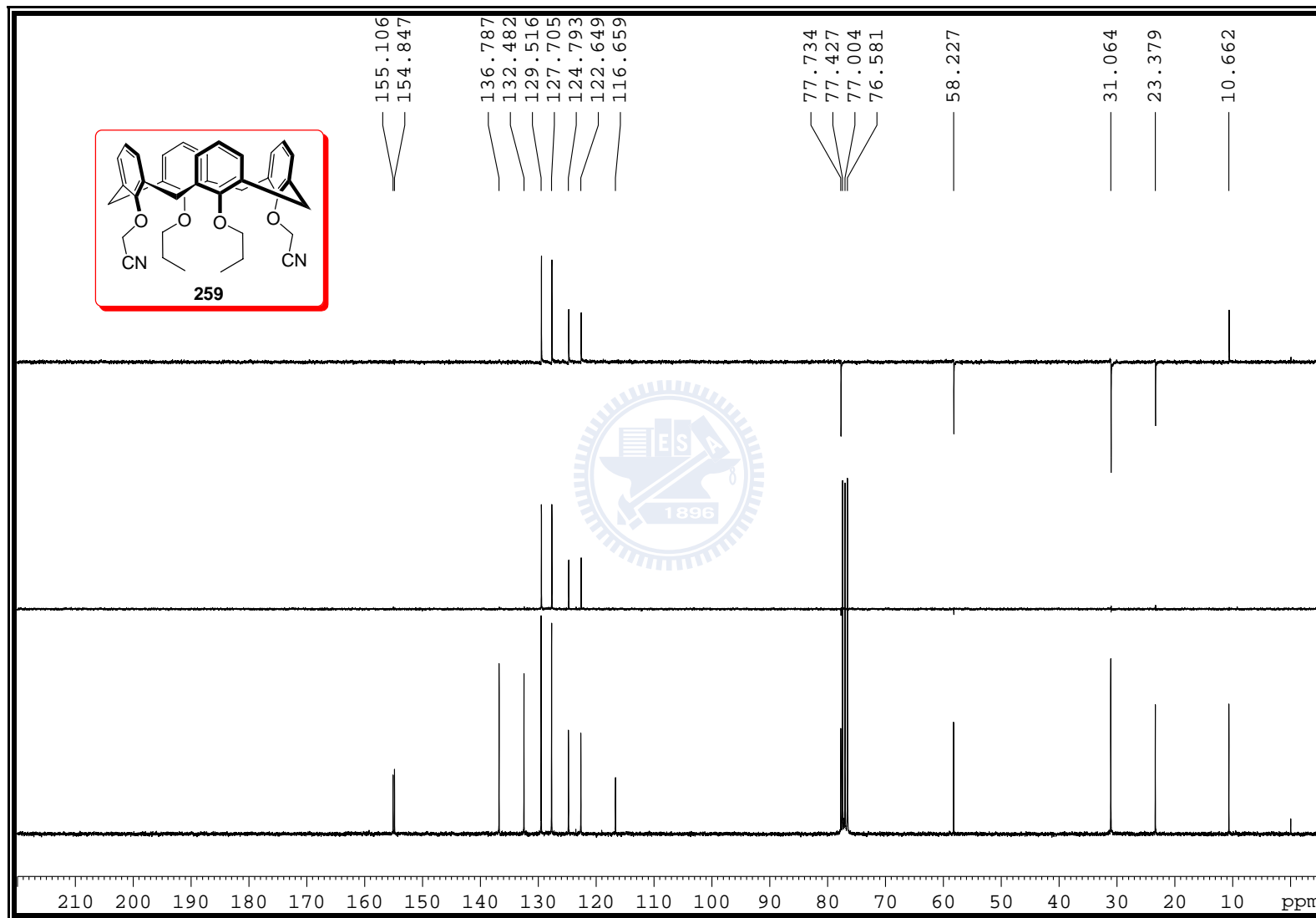


Figure S-230. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **259**

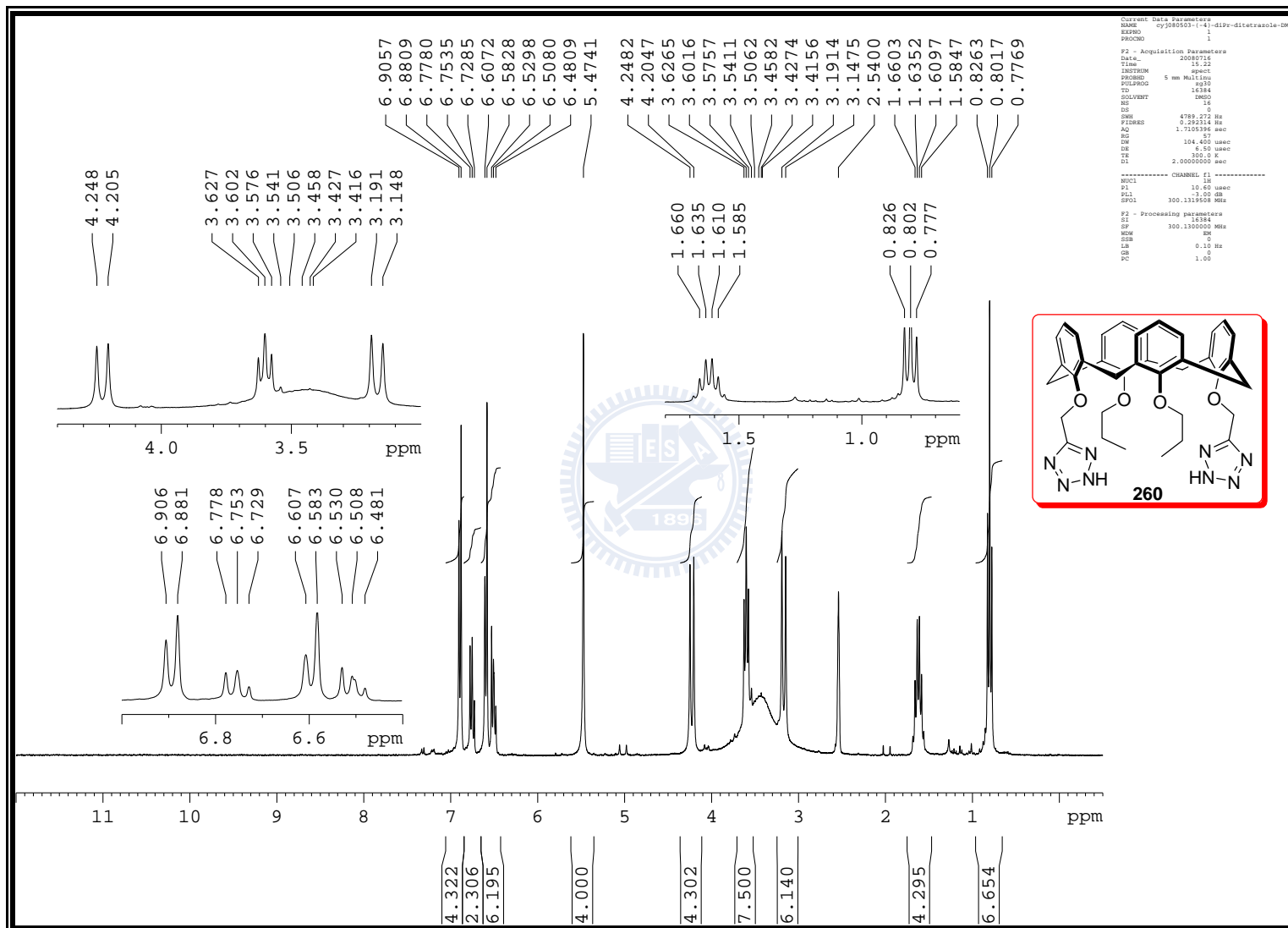


Figure S-231. ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spectrum of **260**

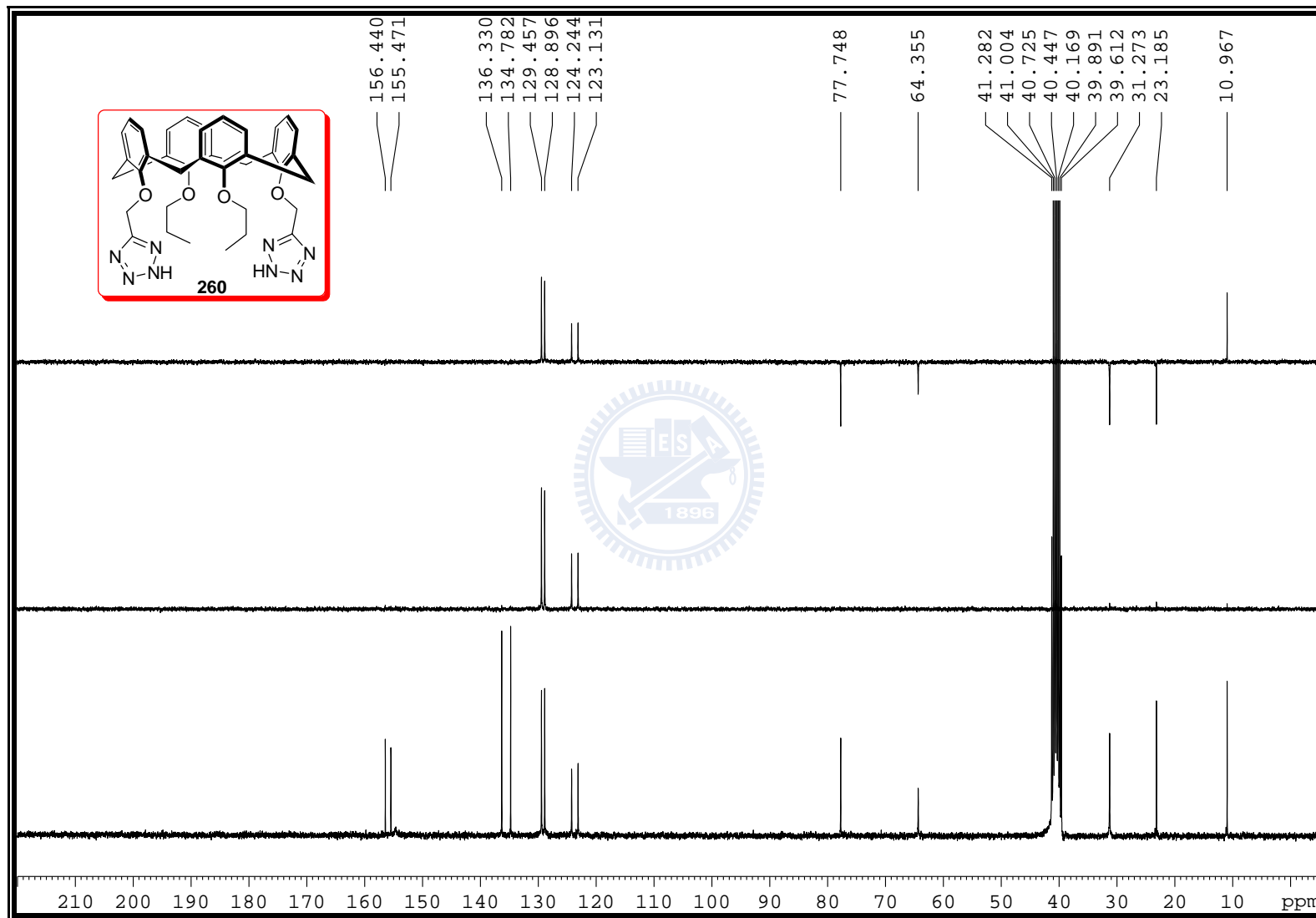


Figure S-232. ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spectrum of **260**

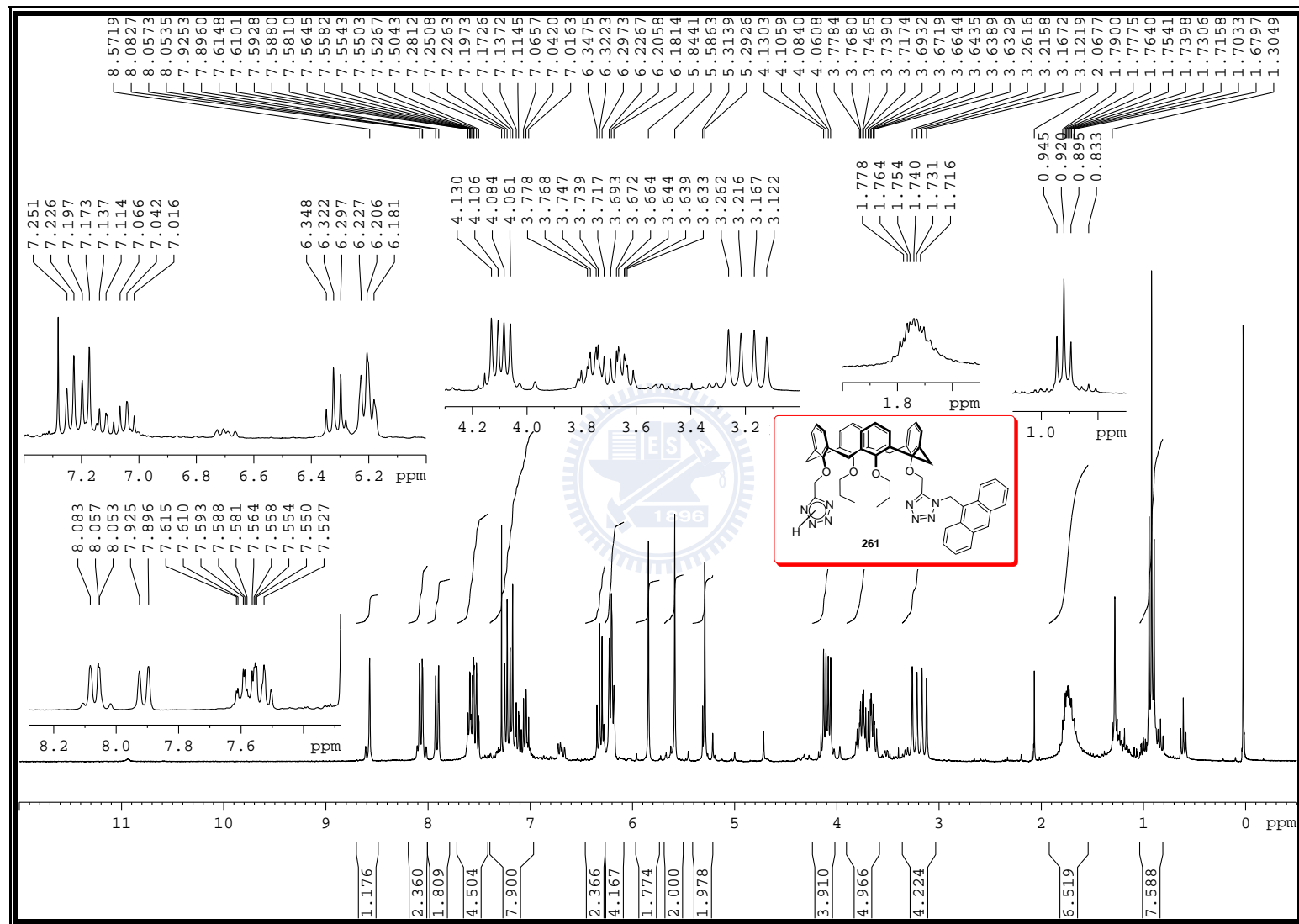


Figure S-233. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **261**

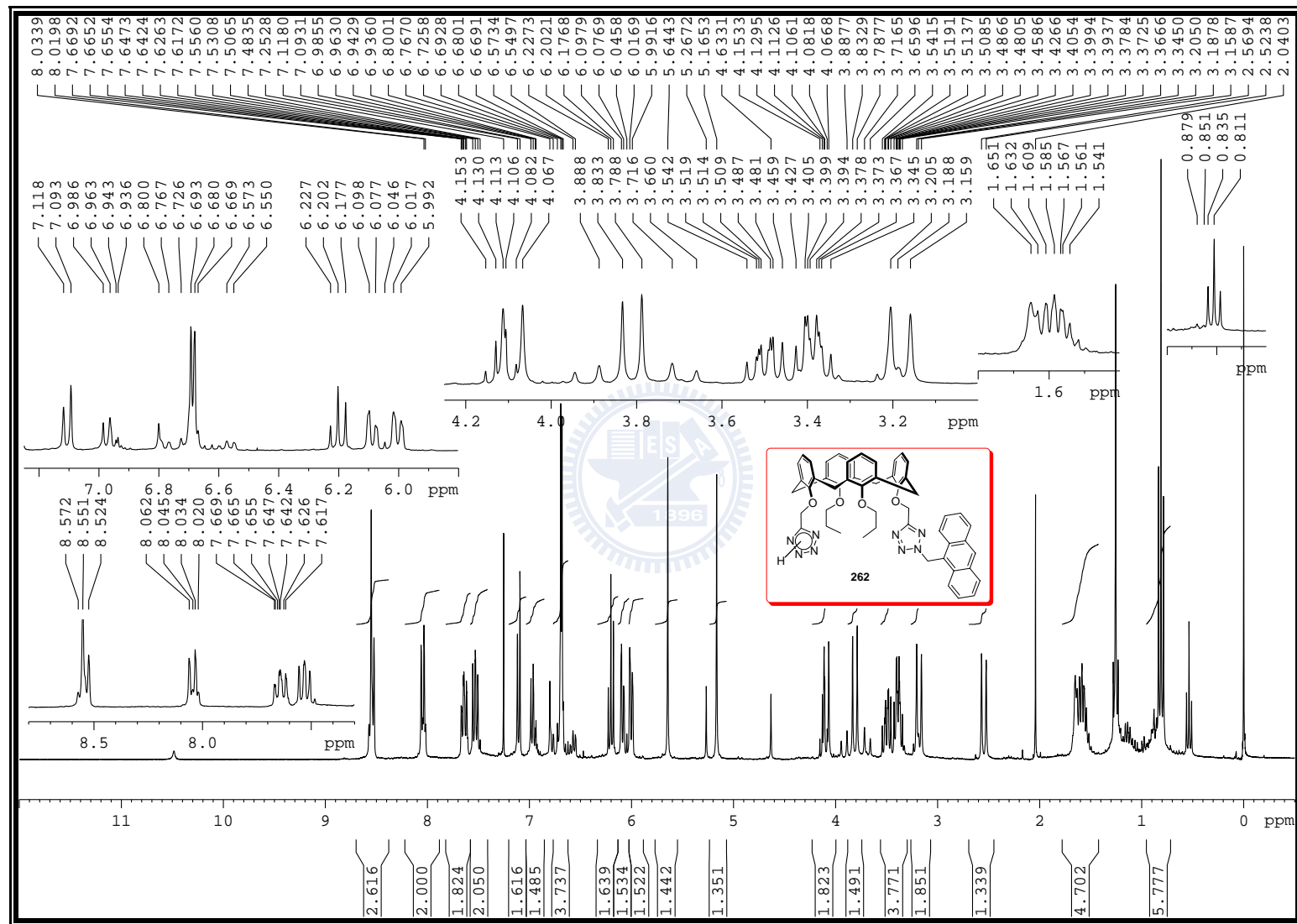


Figure S-235. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **262**

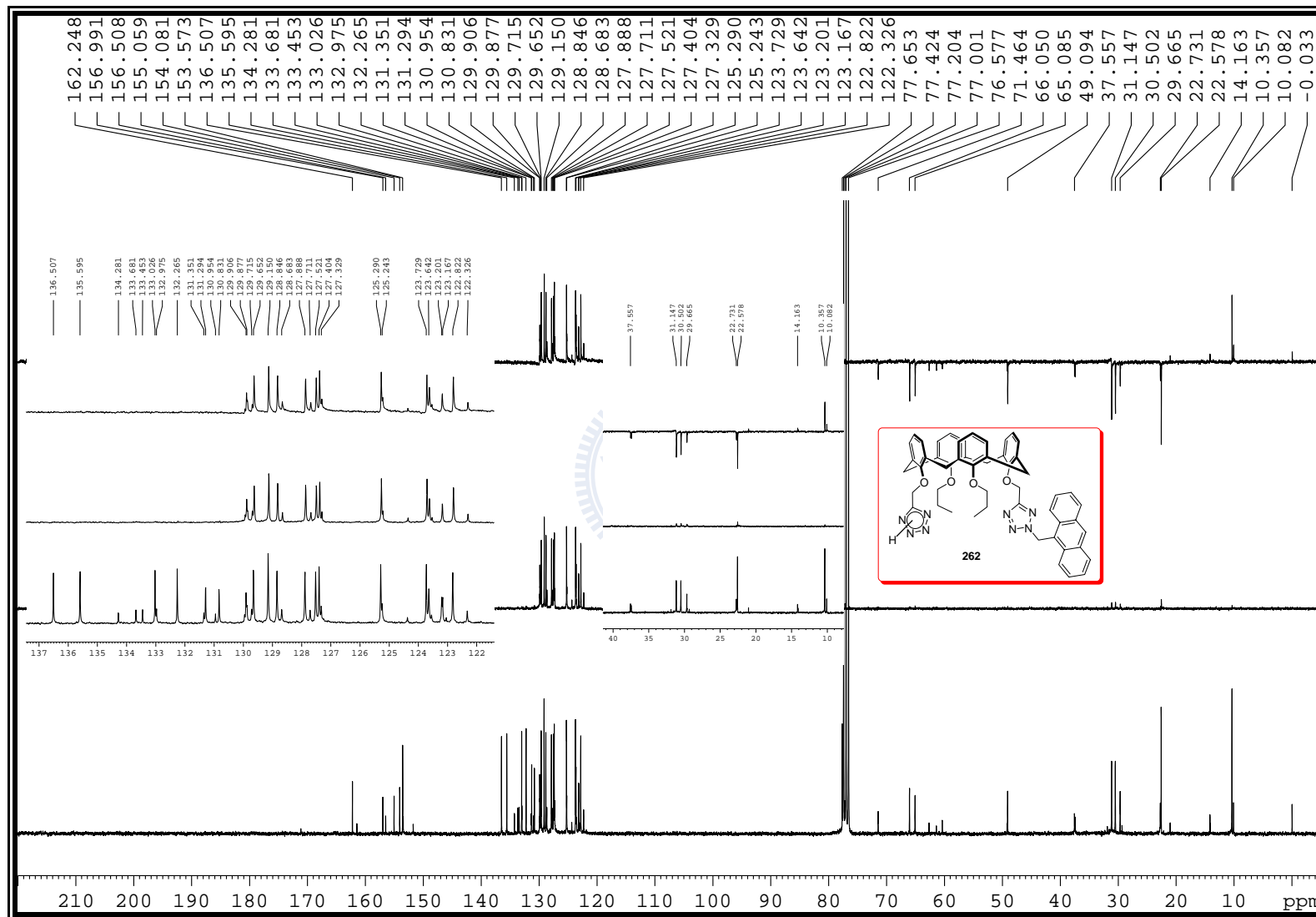


Figure S-236. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spectrum of **262**

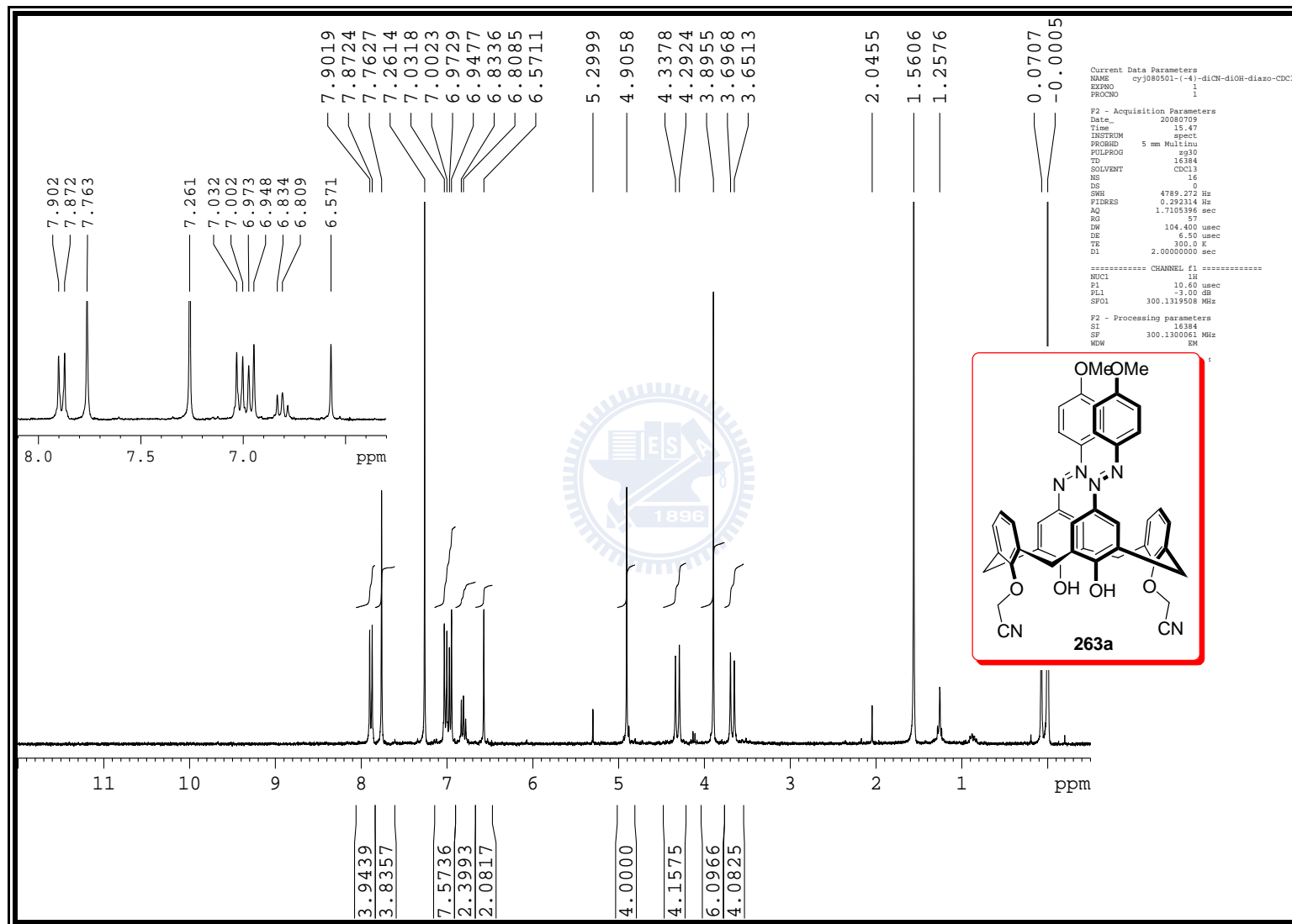


Figure S-237. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spectrum of **263a**

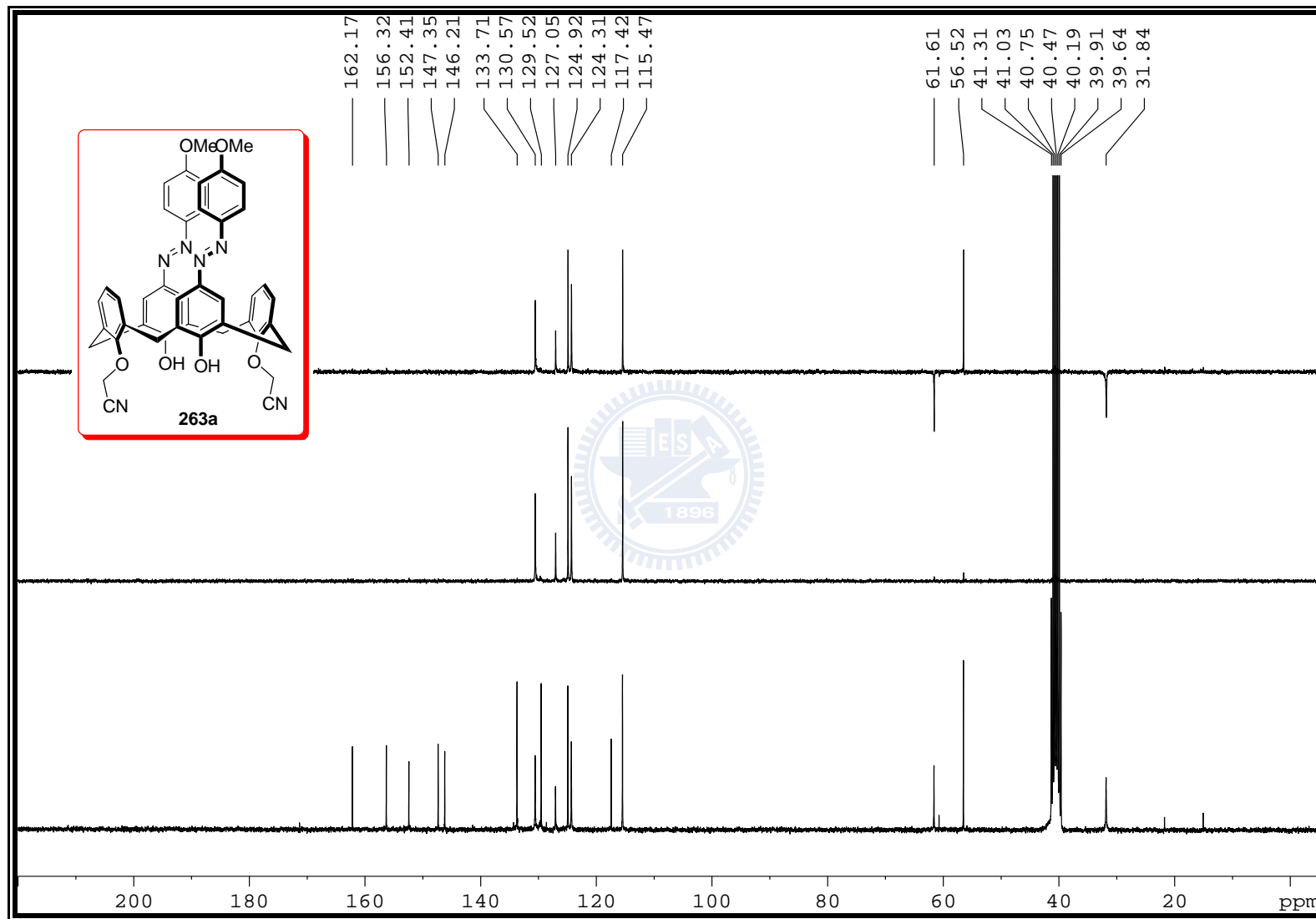


Figure S-238. ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spectrum of **263a**

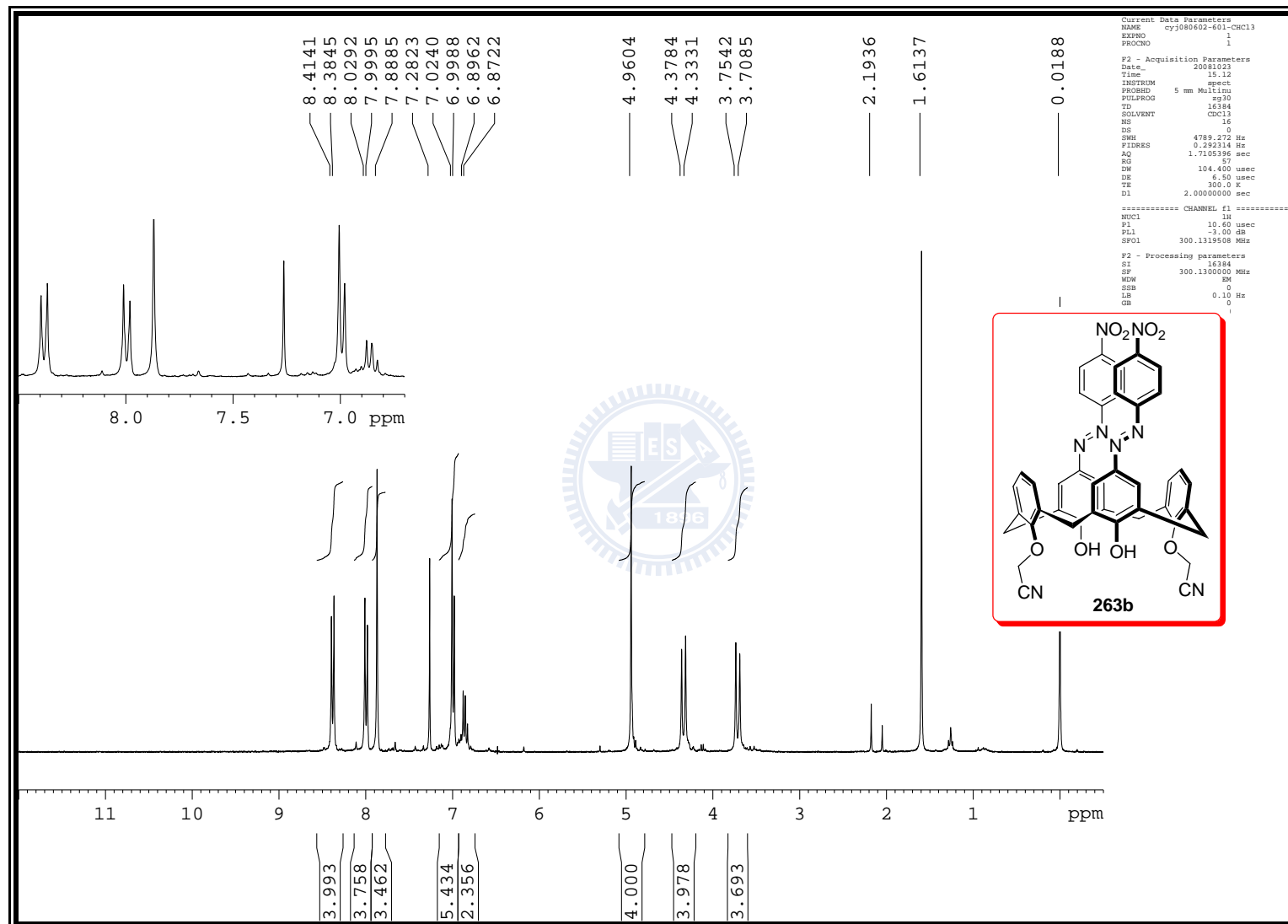


Figure S-239. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of 263b

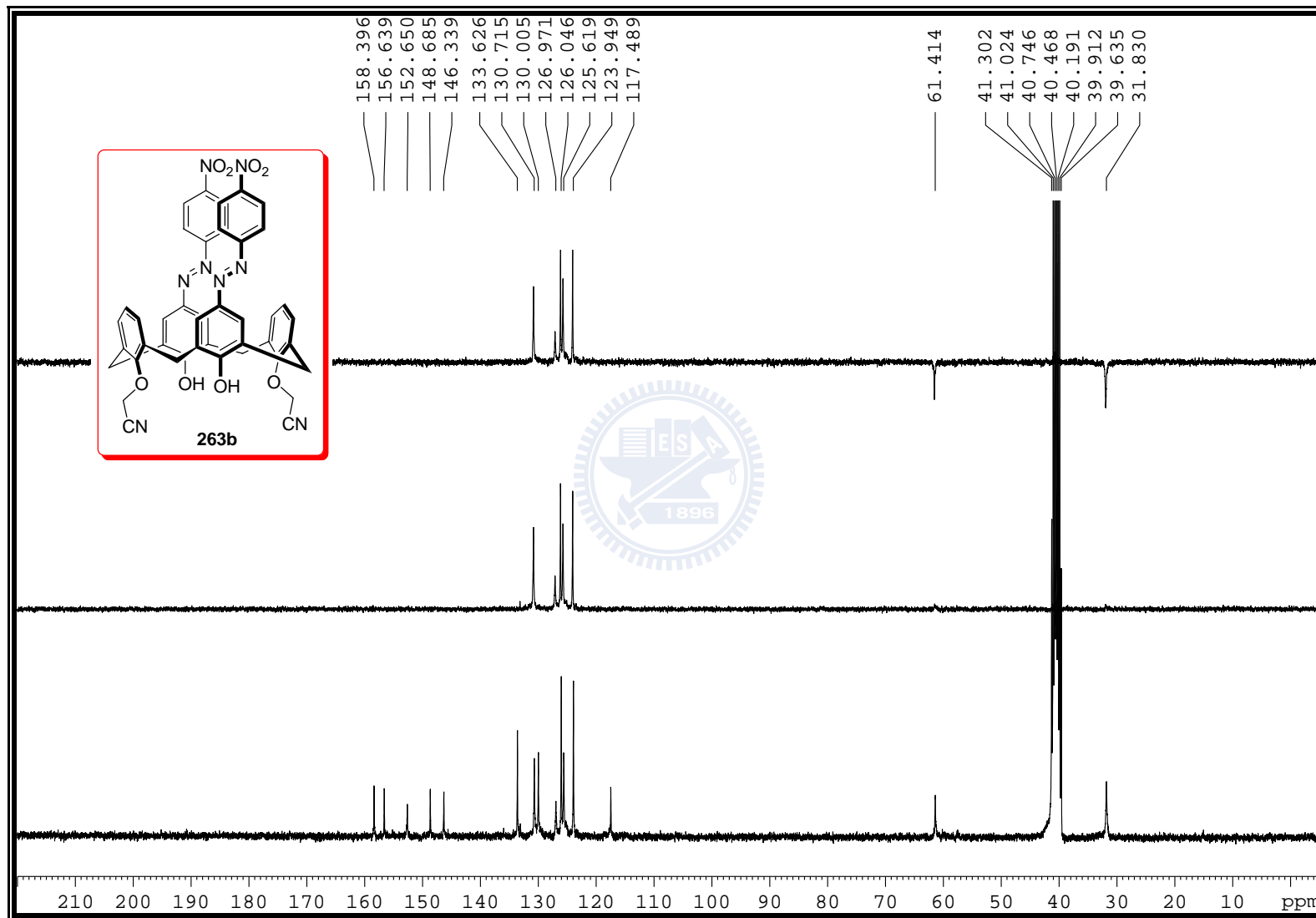


Figure S-240. ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) spectrum of **263b**

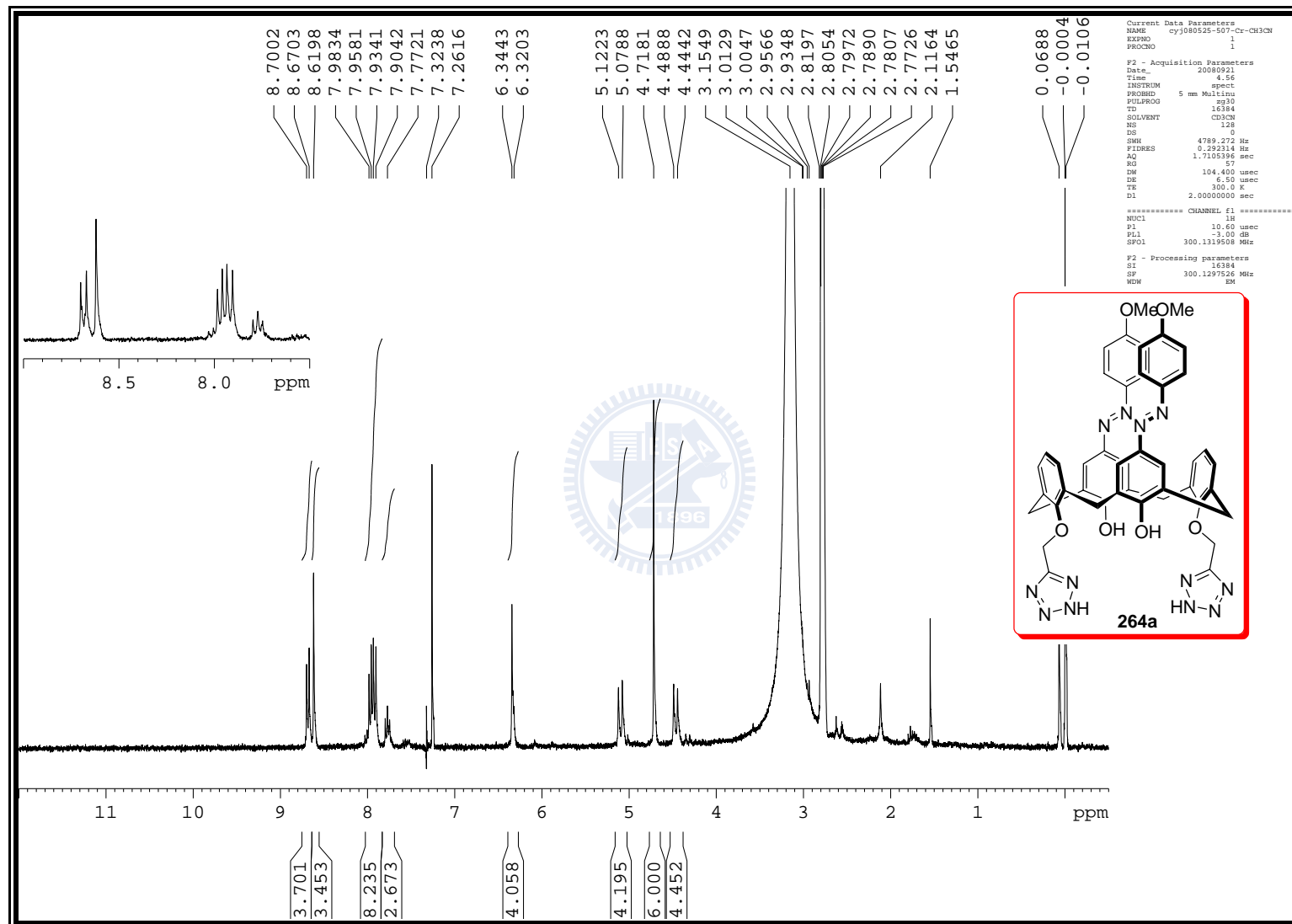


Figure S-241. ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) spectrum of **264a**

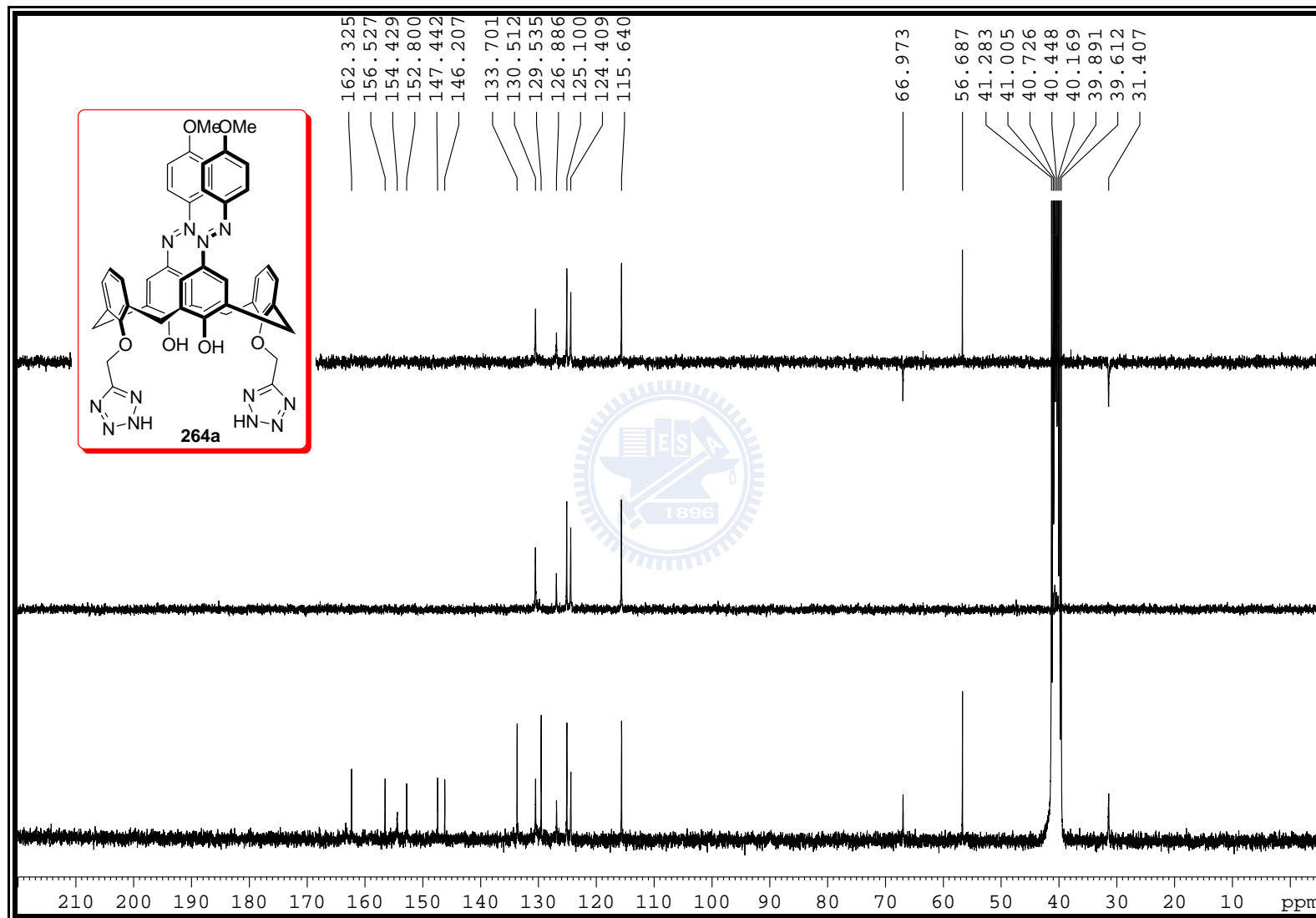


Figure S-242. ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) spectrum of **264a**

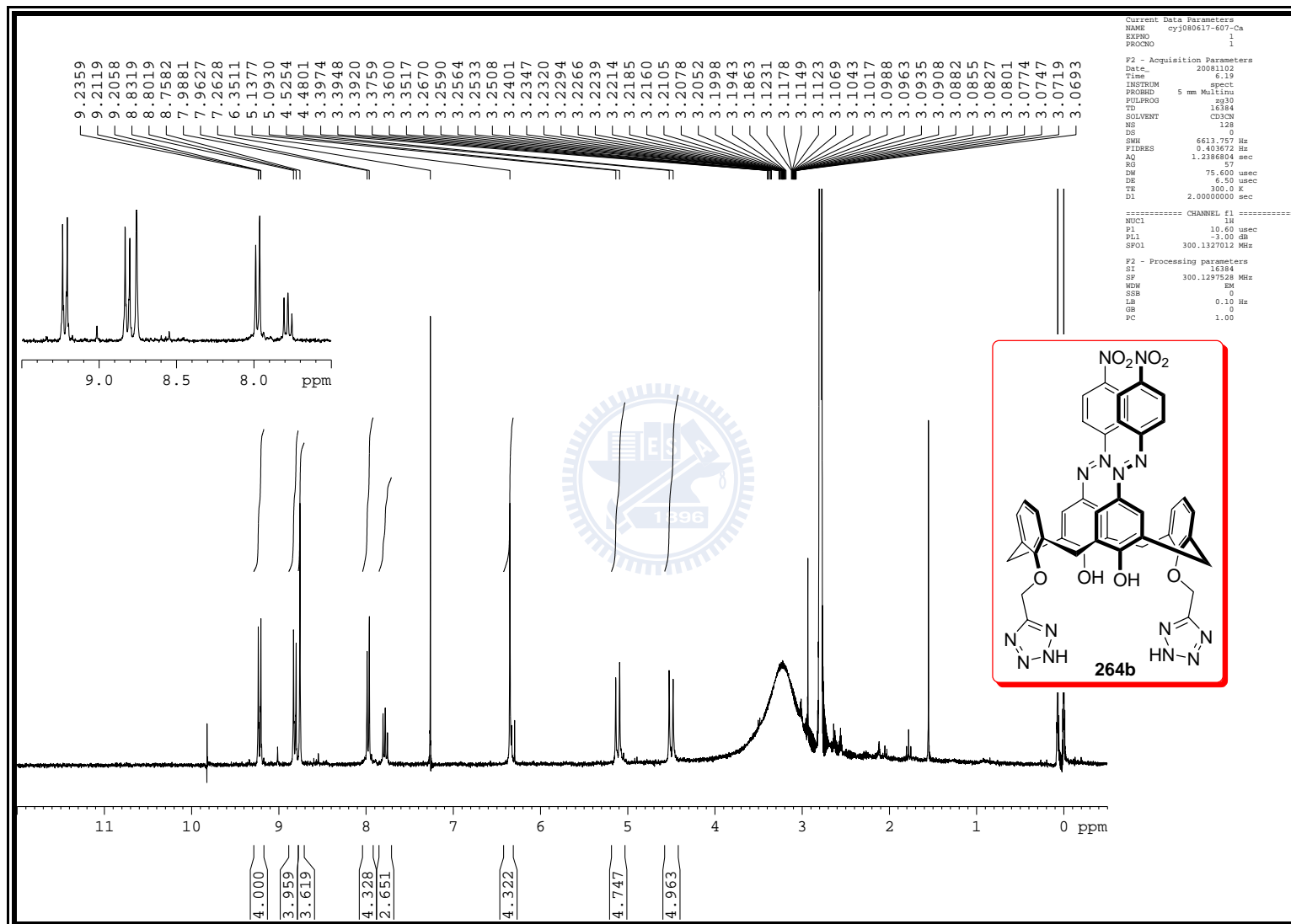


Figure S-243. ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) spectrum of 264b

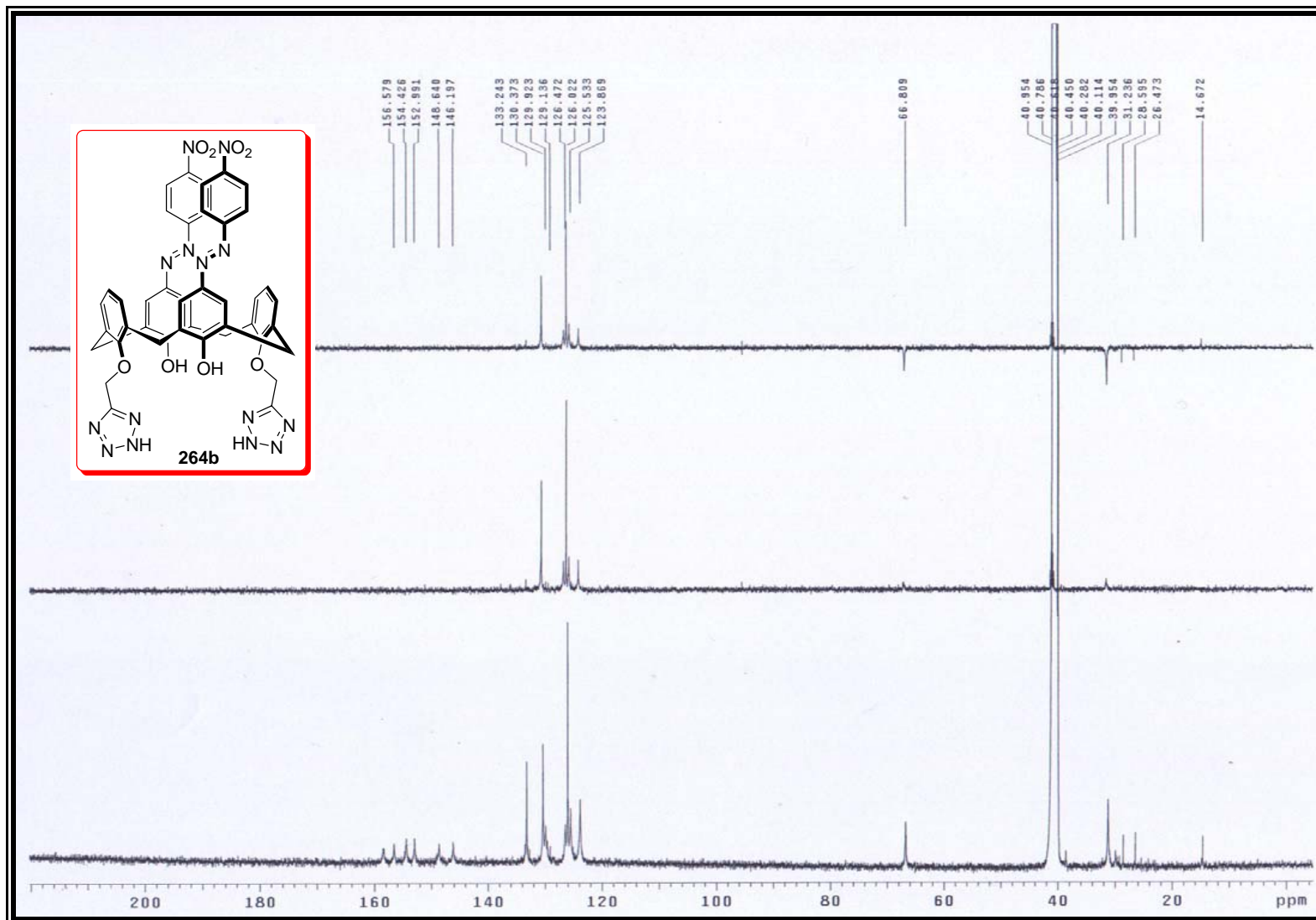


Figure S-244. ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) spectrum of **264b**



X-ray diffraction experiment by photolysis the single crystal of 2,5-diphenyl-*N*-tosyl pyrrole 73.

The single crystal X-ray diffraction data were collected at 25 K using a KappaCCD diffractometer with graphite monochromatic MoK α radiation ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$). The low temperature was achieved by liquid He with Oxford helix system. The unit cell parameters were determined from 16 frames with chi-phi scan method. Intensity of reflections were derived by HKL Denzo and Scalepack (Otwinowski & Minor, 1997). Relative intensities were corrected for Lorentz and polarization effects; an absorption correction was applied based on the normalization of equivalent reflections (Blessing, 1995). The structure was solved by direct method using SIR92 (Altomare et al., 1994) included in DENZO-SMN package. Details of the unit cell parameters; conditions of data collection and the agreement indices of refinements are given in Table S-1.

The photo induced chemical interaction in solid state was detected by the x-ray diffraction data with the single crystal in a liq. He stream under the irradiation. The photo excitation was achieved by a Xeon lamp of 150 W focusing onto 0.8 mm^2 without any filter. However two crystals were tried such way at 25 K and failed due to the cracking of the crystal when applied the irradiation. Eventually a crystal irradiated at 30 K was successful without suffering too much damage on the crystal

In order to monitor the changes occurred on the diffraction data due to the irradiation, the same 16 frames used in the cell parameter determination were collected once every ten minutes; interestingly the color of the crystal also changed from colorless to pale yellow after the irradiation; some diffraction peaks became observable (see Figure S-237) after ten minute exposure of such UV-irradiation. Therefore the intensities of these reflections were used to judge whether the changes due to the irradiation were completed. It took about 30 minutes to reach the equilibrium state; the data collection was then started with the light off and was finished within 4 hours. At the end of data collection, the same reflections were again

measured to be certain that the status remained the same as that at the beginning of the data collection. Data reduction and analyses were the same as mentioned above.

From the pre-knowledge on the ESR experiment, the production of the excited di-radical species due to irradiation only took place partially; we expect that we would encounter the disorder problem in the solid state. A model was built with two structures existed in the same lattice. The structural amplitudes were then defined as the sum of two parts: one contributed from the original structure not perturbed by the irradiation, the other from the excited di-radical species. It is not trivial to do the structural determination under the circumstance; the structural determination was started with the original structure and the structure of the excited species was then gradually constructed using alternate refinement (in terms of F_{total} given above) and Fourier transform analyses. The excited di-radical structure was finally established with the fraction, k , of 19%.

$$F_{total}^2 = (1 - k)F_{original}^2 + kF_{excited}^2, k \text{ the fraction of the excited species}$$

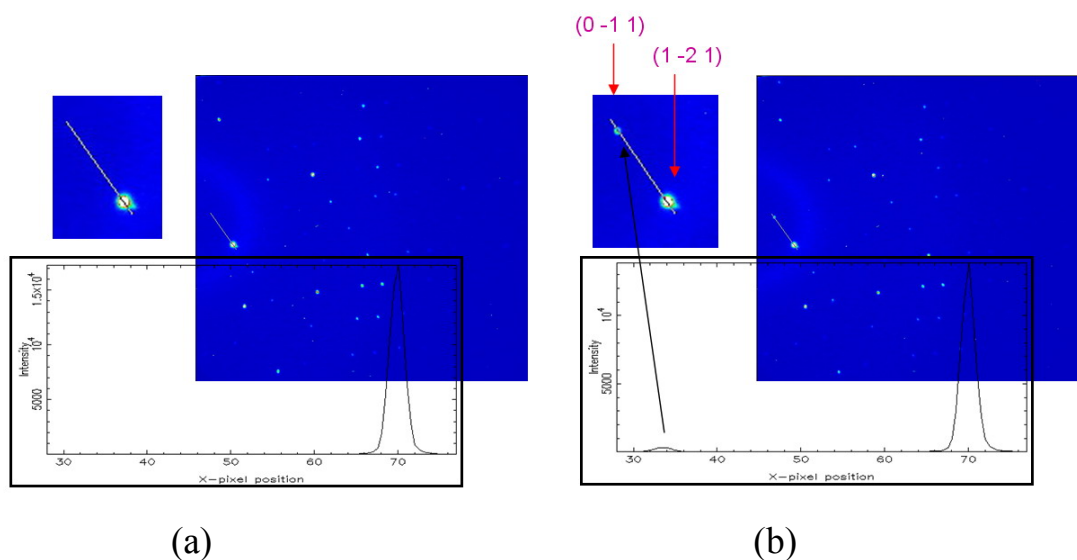


Figure S-245. Reflections monitored for excitation: (a) before the irradiation; (b) after the irradiation of 73.

Table S-1. Crystal data and conditions of with and without irradiation of **73**.

Formula	C ₂₃ H ₁₉ N O ₂ S	C ₂₃ H ₁₉ N O ₂ S
Formula Weight	373.55	373.55
Diffractometer used	KappaCCD	KappaCCD
Space Group	Triclinic P -1	Triclinic P -1
a; Å	7.799 (2)	7.790 (1)
b; Å	11.055 (2)	11.091 (4)
c; Å	11.399 (3)	11.516 (3)
Alpha	102.28 (2)	102.49 (2)
Beta	100.42 (2)	100.30 (2)
Gamma	105.05 (2)	104.98 (2)
V (Å ³)	898 (1)	909 (1)
Z	2	2
Dcalc; g.cm ⁻³	1.38	1.38
λ; Mo Kα (Å)	0.7107	0.7107
F (000)	392	392
Scan type	ω & φ -scan	ω & φ -scan
2 θ _{max} ; (deg)	55	59.6
μ (MoKα;(cm ⁻¹))	19.90	19.90
Crystal size (mm)	0.20 × 0.30 × 0.30	0.20 × 0.30 × 0.30
Temperature; K	25	30
no of meas. reflns	15849	14904
no of unique reflns	4042	4339
no of obs reflns (I > 2σ (I))	2186	3246
R ₁ ; R _{1w}	0.051; 0.113	0.060; 0.125
Rint ^a	0.061	0.042
S	0.99	1.014
g (2nd. ext. coeff.) × 10 ⁴	0.1 (1)	0.1 (1)
(Δρ) min.; max. e/Å ³	-0.46; 0.32	-0.48; 1.76
Minimize function	Σ(w Fo-Fc ²)	Σ(w Fo-Fc ²)
Weights scheme	w=1/[s ² (Fo ²)+(0.04P) ²] where P = (((Fo ² + 2 × Fc ²))) / 3	w=1/[s ² (Fo ²)+(0.0685P) ² +1.60P] where P = (((Fo ² + 2 × Fc ²))) / 3
Refinement program	Shelxl-97	Shelxl-97

^aRint = Σ(I- \bar{I})/ΣI

DFT Calculations for 37, 72 and 73

The molecular structures were fully optimized at the B3LYP/6-31+G(d) level of theory. The total SCF energies and S^2 for the triplet state are summarized in Tables S-2, S-3 and S-4. The optimized geometries are summarized in Tables S-5 to S-10.

Table S-2. B3LYP/6-31+G(d) SCF energies and S^2 for the *closed-shell singlet* and *open-shell triplet* states of **37**.

state	SCF Energy [Hartree]	S^2
<i>closed-shell singlet</i>	-989.8046805 (RB3LYP)	0.0
<i>open-shell triplet</i>	-989.7412359 (UB3LYP)	2.019177

Table S-3. B3LYP/6-31+G(d) SCF energies and S^2 for the *closed-shell singlet* and *open-shell triplet* states of **72**.

state	SCF Energy [Hartree]	S^2
<i>closed-shell singlet</i>	-1220.8647779 (RB3LYP)	0.0
<i>open-shell triplet</i>	-1220.8213517 (UB3LYP)	2.02446

Table S-4. B3LYP/6-31+G(d) SCF energies and S^2 for the *closed-shell singlet* and *open-shell triplet* states of **73**.

state	SCF Energy [Hartree]	S^2
<i>closed-shell singlet</i>	-1451.9219569 (RB3LYP)	0.0
<i>open-shell triplet</i>	-1451.8970354 (UB3LYP)	2.028013

Table S-5. The optimized Cartesian coordinates for the *closed-shell singlet state* of **37**.

S	-1.286610	-0.074734	0.000000		O	-1.982238	-0.023090	-1.284576
N	-0.439027	-1.566370	0.000000		C	0.484973	1.653335	1.220979
C	0.000000	1.177895	0.000000		C	0.484973	1.653335	-1.220979
C	0.058981	-2.197539	1.137388		C	1.490153	2.622268	1.213090
C	0.058981	-2.197539	-1.137388		C	1.490153	2.622268	-1.213090
C	0.842409	-3.242392	0.716744		C	1.993406	3.102536	0.000000
C	0.842409	-3.242392	-0.716744		H	0.070069	1.283957	2.153000
H	-0.230221	-1.859952	2.120947		H	0.070069	1.283957	-2.153000
H	-0.230221	-1.859952	-2.120947		H	1.874191	3.005269	2.154412
H	1.346718	-3.948696	1.363300		H	1.874191	3.005269	-2.154412
H	1.346718	-3.948696	-1.363300		H	2.774596	3.857963	0.000000
O	-1.982238	-0.023090	1.284576					

Table S-6. The optimized Cartesian coordinates for the *open-shell triplet state* of **37**.

S	0.421753	1.559423	-0.047688		O	1.122425	2.672064	-0.756650
N	-2.105703	-0.396386	-0.339998		C	1.357056	-0.845134	0.976535
C	1.590469	0.169024	0.046605		C	2.652750	0.120921	-0.857906
C	-2.947138	0.155636	0.559478		C	2.241090	-1.925118	1.019874
C	-2.876819	-1.230284	-1.066664		C	3.526784	-0.967631	-0.801714
C	-4.312527	-0.340368	0.413307		C	3.321498	-1.987020	0.133275
C	-4.267981	-1.225837	-0.625854		H	0.512652	-0.781504	1.653885
H	-2.583602	0.882381	1.279018		H	2.800574	0.926433	-1.569645
H	-2.454654	-1.815240	-1.877976		H	2.084230	-2.718141	1.746042
H	-5.164290	-0.048964	1.014918		H	4.369109	-1.015088	-1.486590
H	-5.075044	-1.809435	-1.050765		H	4.004164	-2.831859	0.170881
O	-0.148970	1.764213	1.316852					

Table S-7. The optimized Cartesian coordinates for the *closed-shell singlet state* of **72**.

S	1.080916	-0.785812	1.225516		H	0.453476	-3.707217	-2.576230
N	0.233522	-1.695836	0.013698		H	-1.716382	-2.061448	-2.597621
C	1.665270	0.672469	0.358448		C	2.586725	2.923201	-0.965901
O	2.229120	-1.624456	1.570176		H	4.199182	1.665014	-1.662966
O	0.107746	-0.374265	2.232089		H	0.882305	3.935639	-0.109270
C	0.915217	-2.684888	-0.702995		C	-2.313071	0.670718	-1.271905
C	-0.903064	-1.294729	-0.726079		C	-2.541761	-0.306816	0.928365
C	2.833870	0.580784	-0.403343		H	2.949483	3.806984	-1.484031
C	0.951495	1.867071	0.476788		C	-3.326782	1.583910	-0.975368
C	0.207327	-2.949680	-1.843630		C	-3.547602	0.613337	1.225668
C	-0.923478	-2.077938	-1.860729		H	-1.820704	0.701025	-2.240294
H	1.822148	-3.108924	-0.301651		H	-2.251291	-1.045498	1.666583
C	3.290621	1.718466	-1.069686		C	-3.945581	1.561301	0.277507
C	1.423627	2.997554	-0.194297		H	-3.626526	2.316414	-1.720837
H	3.378810	-0.355890	-0.458981		H	-4.028843	0.581917	2.199911
H	0.054848	1.908062	1.085548		H	-4.732861	2.273118	0.512615
C	-1.904125	-0.287357	-0.325347					

Table S-8. The optimized Cartesian coordinates for the *open-shell triplet state* for **72**.

S	-1.514165	0.410555	1.092959		H	2.256535	4.363056	-1.104363
N	1.221552	1.484672	0.246754		H	3.978545	2.330626	-1.492594
C	-2.912007	-0.214576	0.104776		C	-4.956087	-1.153381	-1.510111
O	-1.924376	1.735660	1.640510		H	-5.554556	0.914140	-1.691424
O	-1.082444	-0.699991	1.990488		H	-4.137174	-3.117900	-1.141504
C	1.050234	2.774514	-0.015270		C	4.170459	-0.556310	-0.864966
C	2.431536	1.143439	-0.320832		C	2.301624	-1.163985	0.574757
C	-3.806528	0.700781	-0.454284		H	-5.760732	-1.522129	-2.140707
C	-3.002861	-1.586161	-0.142214		C	4.680502	-1.844127	-0.743599
C	2.157887	3.335241	-0.776887		C	2.821797	-2.447759	0.693800
C	3.029223	2.299621	-0.974270		H	4.697696	0.171936	-1.473653
H	0.163860	3.298560	0.329523		H	1.387819	-0.888786	1.090159
C	-4.839751	0.218059	-1.260826		C	4.009700	-2.795967	0.036267
C	-4.041829	-2.052317	-0.950988		H	5.601916	-2.110657	-1.254695
H	-3.706339	1.760321	-0.242209		H	2.303164	-3.181637	1.305048
H	-2.289701	-2.269802	0.306839		H	4.412358	-3.801021	0.132712

C	2.968926	-0.189348	-0.209640					
---	----------	-----------	-----------	--	--	--	--	--

Table S-9. The optimized Cartesian coordinates for the *closed-shell singlet state* for **73**.

S	-0.004037	0.182511	-1.313951		C	3.546760	-0.357595	1.168823
N	-0.010586	-0.880671	0.092213		C	2.914164	-1.939757	-0.546810
C	0.019721	1.834999	-0.610198		C	-2.944050	-1.912713	-0.548322
O	-1.280880	-0.018611	-1.990847		C	-3.564161	-0.323697	1.165481
O	1.261138	-0.049814	-2.002695		H	0.071289	5.401190	0.854519
C	-1.163986	-0.916609	0.930898		C	4.892567	-0.539352	0.843035
C	1.141733	-0.928652	0.931736		C	4.257389	-2.115915	-0.873739
C	-1.193244	2.474739	-0.342931		H	3.268463	0.337243	1.957384
C	1.250791	2.448267	-0.364210		H	2.149484	-2.490871	-1.084014
C	-0.724148	-0.995169	2.230232		C	-4.288475	-2.077611	-0.876100
C	0.700153	-1.002452	2.230752		C	-4.911247	-0.494129	0.838815
C	-1.165771	3.765390	0.189165		H	-2.183766	-2.470982	-1.084424
C	1.260720	3.739085	0.167986		H	-3.280504	0.369304	1.953743
H	-2.131842	1.975817	-0.560613		C	5.253110	-1.417816	-0.181750
H	2.174427	1.929370	-0.598444		H	5.657024	0.011145	1.386001
C	2.537977	-1.054598	0.479575		H	4.528533	-2.803591	-1.670753
C	-2.560958	-1.029992	0.477596		C	-5.278635	-1.370400	-0.185412
H	-1.367322	-1.145368	3.087958		H	-4.564943	-2.763673	-1.672682
H	1.341148	-1.158802	3.089011		H	-5.671346	0.063375	1.380741
C	0.056767	4.394636	0.444724		H	6.299633	-1.557970	-0.440034
H	-2.099819	4.280217	0.396780		H	-6.326147	-1.501865	-0.444256
H	2.209256	4.233423	0.359072					

Table S-10. The optimized Cartesian coordinates for the *open-shell triplet state* for **73**.

S	0.479058	1.911670	-1.534544		C	2.621053	-1.347309	-1.142063
N	-0.089780	-1.552754	-0.170001		C	4.723384	-1.980340	0.590900
C	0.160281	2.555142	0.135190		C	3.938143	-1.198844	-1.563690
C	-1.213189	-1.865184	0.518020		C	4.995994	-1.513495	-0.700353
C	0.950575	-1.962816	0.591810		H	-3.609494	-2.401013	1.701659
C	-0.882691	-2.505220	1.788621		H	-1.809946	-0.678050	-1.817516
C	0.479472	-2.562980	1.836925		H	-4.063158	-0.164907	-2.711033
C	-1.114420	2.399804	0.683324		H	-5.849700	-1.895866	0.808610
C	1.218632	3.117289	0.851867		H	-1.578007	-2.866135	2.535414
C	-1.338314	2.856914	1.983698		H	-6.094858	-0.775226	-1.401526
C	0.975943	3.568767	2.151041		H	1.088319	-2.983235	2.626933
C	-0.297429	3.438665	2.714865		H	3.209923	-2.487419	2.024323
O	-0.811514	1.933046	-2.282663		H	1.795560	-1.117785	-1.806976
O	1.689353	2.609802	-2.059421		H	4.144373	-0.836319	-2.567208
C	-2.539421	-1.576318	0.003521		H	5.539967	-2.226092	1.264933
C	-3.700974	-1.912868	0.736147		H	-1.910286	1.945989	0.102093
C	-2.695540	-0.943893	-1.251853		H	2.197981	3.214668	0.394996
C	-3.963563	-0.657741	-1.747595		H	6.024427	-1.396443	-1.031993
C	-4.967610	-1.627636	0.232787		H	1.782149	4.023585	2.720114
C	-5.105491	-0.998241	-1.010404		H	-2.326711	2.756755	2.423749
C	2.328643	-1.813550	0.160292		H	-0.478531	3.789297	3.727455
C	3.406324	-2.130487	1.017842					

簡 歷

姓名：陳俞臻

生日：民國 67 年 4 月 20 日

籍貫：台灣省彰化縣

學經歷：

民國 87 年私立嘉南藥理學院應用化學科畢業

民國 89 年私立東海大學化學系畢業

民國 91 年國立交通大學應用化學研究所碩士畢業

民國 98 年國立交通大學應用化學研究所博士畢業

