

目錄

	頁次
中文摘要	i
英文摘要	iv
目錄	vii
圖目錄	x
式圖目錄	xiv
表目錄	xvi
附圖目錄	xvii
附錄目錄	xxii
化合物對照表	xxiii
第一部分 自由基對前驅物 1-對甲苯磺醯基-苯咪唑及其衍生物之合成與光化學研究	
第一章 緒論.....	1
1.1 簡介.....	1
1.2 相關文獻.....	2
1.3 研究構想.....	20
第二章 結果與討論.....	25
2.1 合成部分.....	25
2.1.1 苯咪唑基團的合成.....	25
2.1.2 1-對甲苯磺醯基-苯咪唑化合物之合成.....	30
2.2 光譜分析.....	36
2.2.1 氫核磁共振光譜.....	36
2.2.2 Two Dimensional Homonuclear (H,H)-correlated NMR spectroscopy (H,H-COSY) 光譜.....	37
2.2.3 碳核磁共振光譜.....	42

2.3	照光實驗.....	46
2.3.1	化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-phenyl-1 <i>H</i> -benzo- [<i>d</i>]-imidazole, 55 之照光反應.....	46
2.3.2	化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-(3-{1-[(4-methyl phenyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-2-yl}phenyl)-1 <i>H</i> - benzo[<i>d</i>]imidazole, 56 之照光反應.....	64
2.3.3	化合物 2-(3,5-di{1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]- imidazol-2-yl}-phenyl)-1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> - benzo[<i>d</i>]imidazole, 57 之照光反應.....	66
2.4	EPR 實驗.....	69
2.4.1	EPR 光譜簡介.....	69
2.4.2	化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-phenyl-1 <i>H</i> -benzo- [<i>d</i>]-imidazole, 55 之 EPR 實驗.....	72
2.4.3	化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-(3-{1-[(4-methyl- phenyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-2-yl}phenyl)-1 <i>H</i> - benzo[<i>d</i>]imidazole, 56 之 EPR 實驗.....	81
2.4.4	化合物 2-(3,5-di{1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> -benzo- [<i>d</i>]imidazol-2-yl}-phenyl)-1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> - benzo[<i>d</i>]imidazole, 57 之 EPR 實驗.....	92
第三章	結論.....	99
第四章	實驗部份.....	101
4.1	一般敘述.....	101
4.2	EPR 實驗操作.....	104
4.2.1	77 K 之 EPR 實驗.....	104
4.2.2	EPR 變溫實驗 (T = 4 - 77 K).....	104
4.3	實驗步驟及光譜資料.....	106
4.3.1	具苯咪唑 (Benzimidazole) 基團化合物之合成.....	106

4.3.2	1-對甲苯磺醯基-苯咪唑基團化合物之合成方法.....	113
4.3.3	化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]2-phenyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 55 之照光反應.....	121
第二部分 4,4'-二羧基聯吡啶鈦錯合物之合成及其太陽能電池之應用		
第五章	研究動機與相關文獻.....	124
第六章	結果與討論.....	128
6.1	合成部分.....	128
6.1.1	化合物 <i>cis</i> -di(thiocynato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium(II), 91 的合成嘗試.....	128
6.1.2	化合物 <i>cis</i> -di(thiocynato)bis(4,7-dicarboxy-1,10-phenanthroline) ruthenium(II), 92 的合成嘗試.....	129
第七章	結論.....	131
第八章	實驗部分.....	132
8.1	一般敘述.....	132
8.2	實驗步驟及光譜資料.....	134
8.2.1	配位基與染料的合成.....	134
8.2.2	TiO ₂ 膠態溶液的製備.....	138
8.2.3	TiO ₂ 薄膜的製備.....	138
8.2.4	TiO ₂ 薄膜吸附染料.....	139
第九章	參考文獻.....	140
附圖	144
附錄	199

圖目錄

	頁次
圖一	典型的 Jablonski 圖..... 2
圖二	異原子對 TME 的微擾作用圖..... 6
圖三	不同取代基 pyrrole 衍生物的三重態與單態能階差圖..... 8
圖四	化合物 20 在 MTHF 低溫介質 (matrix) 與 77 K 溫度條件下經 265 nm 波長照射後之 EPR 光譜..... 11
圖五	(a) 偶氮衍生物 12 (b) 化合物 48 分別在 77 K 及 MTHF 低溫介質裡，以 230-325 nm 波長照射之 EPR 光譜圖..... 18
圖六	<i>o</i> -Cl-HABI 粉末固體樣品於 365 nm 光源照射 1 分鐘後之 EPR 光譜圖..... 22
圖七	苯咪唑基團縮合反應反應機制..... 27
圖八	<i>o</i> -Cl-HABI (灰色線) 及其自由基對 (黑色線) 的 X-ray 單晶繞射圖..... 32
圖九	化合物 55 之 X-ray 單晶繞射光譜圖..... 33
圖十	化合物 56 之 X-ray 單晶繞射光譜圖..... 34
圖十一	化合物 65 之 X-ray 單晶繞射光譜圖..... 35
圖十二	化合物 55 在 CHCl ₃ 溶液中之 UV/vis 吸收光譜圖..... 47
圖十三	化合物 55 在室溫下 (0.025 M) 溶於 CDCl ₃ 中，以 254 nm 波長照射之追蹤圖..... 49
圖十四	化合物 55 在室溫下 (0.05 M) 溶於 CDCl ₃ 中，以 254 nm 波長照射之追蹤圖..... 50
圖十五	化合物 55 在室溫下 (0.025 M) 溶於 CDCl ₃ 中，以 254 nm 波長照射之追蹤圖..... 51
圖十六	化合物 55 在室溫下 (0.025 M) 溶於 CDCl ₃ 中，以 254 nm 波長照射之 ¹ H-NMR 追蹤積分圖..... 53

圖十七	化合物 55 (0.025 M) 在室溫下，於 CHCl_3 溶液中，以 254 nm 波長光源照射，反應物和產物間隨時間變化之相對比例分佈圖.....	54
圖十八	化合物 55 (0.05 M) 在室溫下，於 CHCl_3 溶液中，以 254 nm 波長光源照射，反應物和產物間隨時間變化之相對比例分佈圖.....	54
圖十九	化合物 55 (0.025 M) 與 Ts-MNP (0.0375 M) 在室溫下，溶於 CDCl_3 中，以 254 nm 波長照射之追蹤圖.....	56
圖二十	化合物 55 (0.05 M) 與 Ts-MNP (0.075 M) 在室溫下，溶於 CDCl_3 中，以 254 nm 波長照射之追蹤圖.....	57
圖二十一	化合物 55 (0.025 M) 與 Ts-MNP (0.0375 M) 在室溫下，溶於 CDCl_3 中，以 254 nm 波長照射之追蹤圖.....	58
圖二十二	化合物 55 (0.025 M) 與 MNP (0.0375 M) 在室溫下，溶於 CDCl_3 中，以 254 nm 波長照射之 $^1\text{H-NMR}$ 追蹤積分圖....	60
圖二十三	化合物 55 (0.025 M) 與 MNP (0.0375 M) 在室溫下，於 CDCl_3 溶液中，以 254 nm 波長光源照射，反應物和產物間隨時間變化之相對比例分佈圖.....	61
圖二十四	化合物 55 (0.05 M) 與 MNP (0.075 M) 在室溫下，於 CDCl_3 溶液中，以 254 nm 波長光源照射，反應物和產物間隨時間變化之相對比例分佈圖.....	61
圖二十五	化合物 64 在室溫下 (0.025 M) 溶於 CDCl_3 中，以 254 nm 波長照射之追蹤圖.....	62
圖二十六	化合物 56 在 CHCl_3 溶液中之 UV/vis 吸收光譜圖.....	64
圖二十七	化合物 56 在室溫下 (0.025 M) 溶於 CDCl_3 中，以 254 nm 波長照射之追蹤圖.....	65
圖二十八	化合物 57 在 CHCl_3 溶液中之 UV/vis 吸收光譜圖.....	66
圖二十九	化合物 57 在室溫下 (0.025 M) 溶於 CDCl_3 中，以 254 nm 波長照射之追蹤圖.....	67
圖三十	由 EPR 光譜求得 zero-field splitting (zfs) parameters D' 與 E' value 以及 g value 之原理圖.....	71

圖三十一	2-Cl-HABI (3 % 的重量) / poly(vinyl acetate) 於 UV 光照射後之 EPR 光譜圖.....	73
圖三十二	化合物 55 溶於 MTHF (1.7×10^{-2} M) 低溫介質，在 77 K 的溫度中，以高壓汞燈 (400 W) 加上 NiSO ₄ 的濾光液 (230-325 nm 的波長) 照射 5 分鐘後之 EPR 光譜圖.....	75
圖三十三	化合物 55 溶於 MTHF (1.7×10^{-2} M) 低溫介質，在 77 K 的溫度中，以高壓汞燈 (400 W) 加上 NiSO ₄ 的濾光液 (230-325 nm 的波長) 照射 5 分鐘後之 EPR 光譜放大圖.....	76
圖三十四	化合物 55 溶於 MTHF (1.7×10^{-2} M) 低溫介質，在 77 K 的溫度中，以高壓汞燈 (400 W) 加上 NiSO ₄ 的濾光液 (230-325 nm 的波長)，其光解之 EPR 變化圖.....	77
圖三十五	化合物 55 溶於 MTHF (2.5×10^{-2} M) 低溫介質，在 4 K 的溫度中，以高壓汞燈 (400 W) 加上 NiSO ₄ 的濾光液 (230-325 nm 的波長) 照射 5 分鐘後之 EPR 光譜圖.....	78
圖三十六	化合物 55 溶於 MTHF (2.5×10^{-2} M) 低溫介質，在 4 K 的溫度中，以高壓汞燈 (400 W) 加上 NiSO ₄ 的濾光液 (230-325 nm 的波長) 照射 5 分鐘後之 EPR 光譜放大圖.....	79
圖三十七	化合物 55 溶於 MTHF (2.5×10^{-2} M) 低溫介質，在 4 K 的溫度中，以高壓汞燈 (400 W) 加上 NiSO ₄ 的濾光液 (230-325 nm 的波長) 照射 5 分鐘後之 EPR 升溫變化圖.....	80
圖三十八	77 K 下， 76 與 77a,b 分別於甲苯低溫介質中所測得之 EPR 光譜圖。.....	83
圖三十九	77 K 下， 77a,b 分別於甲苯基質中所測得之 EPR 光譜圖...	84

圖四十	化合物 56 溶於 MTHF (5.00×10^{-3} M) 低溫介質，在 77 K 的溫度中，以高壓汞燈 (400 W) 加上 NiSO ₄ 的濾光液 (230-325 nm 的波長) 照射 1 分鐘後之 EPR 變化圖.....	88
圖四十一	化合物 56 溶於 MTHF (2.70×10^{-3} M) 低溫介質，在 6 K 的溫度中，以高壓汞燈 (400 W) 加上 NiSO ₄ 的濾光液 (230-325 nm 的波長) 照射 5 分鐘後，停止照光開始升溫之 EPR 變化圖.....	89
圖四十二	化合物 56 溶於 MTHF (2.5×10^{-2} M) 低溫介質，在 77 K 的溫度中，以高壓汞燈 (400 W) 加上 NiSO ₄ 的濾光液 (230-325 nm 的波長) 照射後之 EPR 變化圖.....	91
圖四十三	理論計算之四重態分子 EPR 光譜.....	94
圖四十四	化合物 90 於 93 K、甲苯低溫介質下之 EPR 光譜.....	95
圖四十五	化合物 57 溶於 MTHF (3.70×10^{-3} M) 低溫介質，在 77 K 的溫度中，以高壓汞燈 (400 W) 加上 NiSO ₄ 的濾光液 (230-325 nm 的波長) 照射 5 分鐘後之 EPR 光譜圖.....	96
圖四十六	化合物 57 溶於 MTHF (3.70×10^{-3} M) 低溫介質，在 4 K 的溫度中，以高壓汞燈 (400 W) 加上 NiSO ₄ 的濾光液 (230-325 nm 的波長) 照射 5 分鐘後之 EPR 光譜圖.....	97
圖四十七	化合物 57 溶於 MTHF (2.5×10^{-2} M) 低溫介質，在 77 K 的溫度中，以高壓汞燈 (400 W) 加上 NiSO ₄ 的濾光液 (230-325 nm 的波長) 照射後之 EPR 變化圖.....	98
圖四十八	染料敏化太陽能電池發電機制示意圖.....	125

式圖目錄

	頁次
式圖一	TMM、TME 及 TMB 之 non-KeKulé 雙自由基分子..... 3
式圖二	化合物 12 的照光反應..... 9
式圖三	偶氮四自由基..... 10
式圖四	四自由基前驅物..... 10
式圖五	四自由基 19 的形成過程..... 12
式圖六	<i>N</i> -tosylpyrrolediazene 12 於 77 K 下，經由照光可能的重排反應機構..... 13
式圖七	<i>N</i> -Sulphonyl carbazoles 35 的 Photo-Fries rearrangement 機構..... 15
式圖八	<i>N</i> -tosyl-pyrrolosultine 43 的熱化學反應..... 16
式圖九	化合物 43 在 CDCl ₃ 中，25 °C 下，以 254 nm 波長的 Rayonet 照射下可能之反應路徑..... 16
式圖十	<i>N</i> -tosylpyrroles 系列化合物..... 19
式圖十一	<i>o</i> -Cl-HABI 光解時所產生的兩個 triarylimidazolyl radicals. 21
式圖十二	2-arylbenzimidazole, 58 的製備方法..... 26
式圖十三	1,2-diphenyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 64 的製備方法..... 29
式圖十四	自由基對前驅物 1-對甲苯磺醯基-苯咪唑合成方法..... 30
式圖十五	化合物 68 之 Photo-Fries rearrangement 反應..... 46
式圖十六	化合物 54 (0.05 M, CHCl ₃) 以 254 nm 波長照射 7 小時之光化學反應..... 47
式圖十七	化合物 55 (0.025 M, CHCl ₃) 以 254 nm 波長照射 20 分鐘之光化學反應..... 48
式圖十八	化合物 55 (0.025 M, CHCl ₃) 與 MNP (0.0375 M) 於室溫下，以 254 nm 波長照射 60 分鐘之光化學反應..... 55

式圖十九	1,3-cyclopentanediyI 系列之化合物及自由基型態.....	82
式圖二十	化合物 91 的合成方法.....	129
式圖二十一	化合物 92 的合成方法.....	130



表目錄

	頁次
表一	雙自由基分子三重態與單態能量差的計算值..... 5
表二	苯咪唑基團化合物種類..... 27
表三	自由基對前驅物種類..... 31
表四	1-aryl-2-(2,6-difluorophenyl)benzimidazoles, 67 衍生物氫核磁共振光譜資料..... 37
表五	1,3-cyclobutanediyl 系列化合物之二自由基、四自由基與六自由基 zfs 參數值..... 85
表六	化合物 55 、 56 溶於 MTHF 低溫介質，在 77 K 的溫度中，以高壓汞燈 (400 W) 加上 NiSO ₄ 的濾光液 (230-325 nm 的波長) 照射後之 <i>D'</i> 值..... 90



附圖目錄

	頁次
附圖 1	化合物 2-phenyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 58 之 ¹ H-NMR (300 MHz, <i>d</i> ₄ -methanol) 光譜圖..... 144
附圖 2	化合物 2-phenyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 58 之 DEPT- ¹³ C-NMR (75 MHz, <i>d</i> ₄ -methanol) 光譜圖..... 145
附圖 3	化合物 2-phenyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 58 之 EI 質譜圖... 146
附圖 4	化合物 2-[3-(1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-2-yl)phenyl]-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]-imidazole, 59 之 ¹ H-NMR (300 MHz, <i>d</i> ₄ -methanol) 光譜圖..... 147
附圖 5	化合物 2-[3-(1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-2-yl)phenyl]-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]-imidazole, 59 之 DEPT- ¹³ C-NMR (75 MHz, <i>d</i> ₄ -methanol) 光譜圖..... 148
附圖 6	化合物 2-[3-(1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-2-yl)phenyl]-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]-imidazole, 59 之 EI 質譜圖..... 149
附圖 7	化合物 2-[3,5-di(1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-2-yl)phenyl]-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]-imidazole, 60 之 ¹ H-NMR (300 MHz, <i>d</i> ₆ -DMSO) 光譜圖..... 150
附圖 8	化合物 2-[3,5-di(1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-2-yl)phenyl]-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]-imidazole, 60 之 DEPT- ¹³ C-NMR (75 MHz, <i>d</i> ₆ -DMSO) 光譜圖..... 151
附圖 9	化合物 2-[3,5-di(1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-2-yl)phenyl]-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]-imidazole, 60 之 FAB 質譜圖..... 152
附圖 10	化合物 2-(1-naphthyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 61 之 ¹ H-NMR (300 MHz, <i>d</i> ₆ -DMSO) 光譜圖..... 153
附圖 11	化合物 2-(1-naphthyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 61 之 DEPT- ¹³ C-NMR (75 MHz, <i>d</i> ₆ -DMSO) 光譜圖..... 154
附圖 12	化合物 2-(1-naphthyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 61 之 EI 質譜圖..... 155

附圖 13	化合物 2-(2-naphthyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 62 之 ¹ H-NMR (300 MHz, d ₆ -DMSO) 光譜圖.....	156
附圖 14	化合物 2-(2-naphthyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 62 之 DEPT- ¹³ C-NMR (75 MHz, d ₆ -DMSO) 光譜圖.....	157
附圖 15	化合物 2-(2-naphthyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 62 之 EI 質譜圖.....	158
附圖 16	2-phenyl-1 <i>H</i> -naphtho[2,3- <i>d</i>]imidazole, 63 之 ¹ H-NMR (300 MHz, d ₆ -DMSO) 光譜圖.....	159
附圖 17	2-phenyl-1 <i>H</i> -naphtho[2,3- <i>d</i>]imidazole, 63 之 DEPT- ¹³ C-NMR (75 MHz, d ₆ -DMSO) 光譜圖.....	160
附圖 18	2-phenyl-1 <i>H</i> -naphtho[2,3- <i>d</i>]imidazole, 63 之 EI 質譜圖.....	161
附圖 19	化合物 1,2-diphenyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 64 之 ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃) 光譜圖.....	162
附圖 20	化合物 1,2-diphenyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 64 之 DEPT- ¹³ C-NMR (75 MHz, CDCl ₃) 光譜圖.....	163
附圖 21	化合物 1,2-diphenyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol, 64 之 EI 質譜圖.....	164
附圖 22	化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]2-phenyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 55 之 ¹ H-NMR (300 MHz, d ₄ -methanol) 光譜圖.....	165
附圖 23	化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]2-phenyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 55 之 H,H-COSY-NMR (300 MHz, d ₄ -methanol) 光譜圖.....	166
附圖 24	化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]2-phenyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 55 之 DEPT- ¹³ C-NMR (75 MHz, d ₄ -methanol) 光譜圖.....	167
附圖 25	化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]2-phenyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 55 之 EI 質譜圖.....	168

附圖 26	化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-(3-{1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-2-yl}phenyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 56 之 ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃) 光譜圖.....	169
附圖 27	化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-(3-{1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-2-yl}phenyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 56 之 H,H-COSY-NMR (300 MHz, CDCl ₃)光譜圖.....	170
附圖 28	化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-(3-{1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-2-yl}phenyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 56 之 DEPT- ¹³ C-NMR (75 MHz, CDCl ₃) 光譜圖.....	171
附圖 29	化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-(3-{1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-2-yl}phenyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 56 之 FAB 質譜圖.....	172
附圖 30	化合物 2-(3,5-di{1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-2-yl}-phenyl)-1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 57 之 ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃) 光譜圖.....	173
附圖 31	化合物 2-(3,5-di{1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-2-yl}-phenyl)-1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 57 之 H,H-COSY-NMR (300 MHz, CDCl ₃) 光譜圖.....	174
附圖 32	化合物 2-(3,5-di{1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-2-yl}-phenyl)-1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 57 之 DEPT- ¹³ C-NMR (75 MHz, CDCl ₃) 光譜圖.....	175
附圖 33	化合物 2-(3,5-di{1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-2-yl}-phenyl)-1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 57 之 FAB 質譜圖.....	176

附圖 34	化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-(1-naphthyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 65 之 ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃) 光譜圖.....	177
附圖 35	化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-(1-naphthyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 65 之 DEPT- ¹³ C-NMR (75 MHz, CDCl ₃) 光譜圖.....	178
附圖 36	化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-(1-naphthyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 65 之 EI 質譜圖.....	179
附圖 37	化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-(2-naphthyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 66 之 ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃) 光譜圖.....	180
附圖 38	化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-(2-naphthyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 66 之 H,H-COSY-NMR (300 MHz, CDCl ₃)光譜圖.....	181
附圖 39	化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-(2-naphthyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 66 之 DEPT- ¹³ C-NMR (75 MHz, CDCl ₃) 光譜圖.....	182
附圖 40	化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-(2-naphthyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 66 之 EI 質譜圖.....	183
附圖 41	化合物 7-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-phenyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 72 之 ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃) 光譜圖....	184
附圖 42	化合物 7-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-phenyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 72 之 EI 質譜圖.....	185
附圖 43	化合物 5-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-phenyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 73 之 ¹ H-NMR (300 MHz, <i>d</i> ₆ -DMSO) 光譜圖.....	186

附圖 44	化合物 5-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-phenyl-1 <i>H</i> -benzo- [<i>d</i>]imidazole, 73 之 H,H-COSY-NMR (300 MHz, <i>d</i> ₆ -DMSO) 光譜圖.....	187
附圖 45	化合物 5-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-phenyl-1 <i>H</i> -benzo- [<i>d</i>]imidazole, 73 之 EI 質譜圖.....	188
附圖 46	化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]- <i>N</i> -(<i>tert</i> -butyl)hydroxyl amine, Ts-MNP 之 ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃) 光譜圖....	189
附圖 47	化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]- <i>N</i> -(<i>tert</i> -butyl) hydroxyl amine, Ts-MNP 之 DEPT- ¹³ C-NMR (75 MHz, CDCl ₃) 光譜 圖.....	190
附圖 48	化合物 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine, 94 之 EI 質譜圖.....	191
附圖 49	化合物 <i>cis</i> -dicyanobis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium (II), 91 之 ¹ H-NMR (300 MHz, CD ₃ CN)光譜圖..	192
附圖 50	化合物 <i>cis</i> -dicyanobis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium (II), 91 之 IR 光譜圖.....	193
附圖 51	化合物 4,7-diformyl-1,10-phenanthroline, 97 之 ¹ H-NMR (300MHz,CDCl ₃) 譜圖.....	194
附圖 52	化合物 4,7-diformyl-1,10-phenanthroline, 97 之 DEPT- ¹³ C- NMR(75 MHz, CDCl ₃) 光譜圖.....	195
附圖 53	化合物 4,7-diformyl-1,10-phenanthroline, 97 之 EI 質譜圖	196
附圖 54	化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]2-phenyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>] imidazole, 55 之 77 K EPR 光譜全圖.....	197
附圖 55	化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]2-phenyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>] imidazole, 55 之 77 K EPR 光譜放大圖.....	198

附錄目錄

	頁次
附錄一 化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-phenyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]-imidazole, 55 之 X 光繞射光譜.....	199
附錄二 化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-(3-{1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazol-2-yl}phenyl)-1 <i>H</i> -benzo[<i>d</i>]imidazole, 56 之 X 光繞射光譜.....	202
附錄三 化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-(1-naphthyl)-1 <i>H</i> -benzo-[<i>d</i>]imidazole, 65 之 X 光繞射光譜.....	206

