

第一部份 自由基對前驅物 1-對甲苯磺醯基-苯咪唑及其衍生物之 合成與光化學之研究

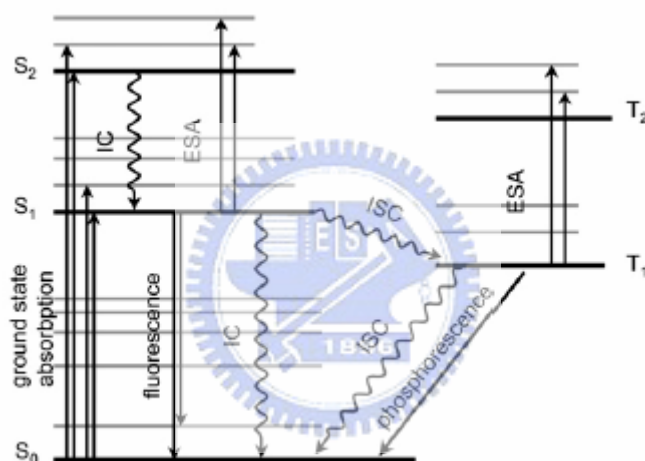
第一章 緒論

1.1 簡介

人類自很久以前就已發現到當太陽光照射到物體後，物體表面及外觀會產生變化，例如顏色的改變，且物體在曝曬一段時間後，更會有裂解、破壞的現象發生，這些都是太陽光和物體之間產生反應所造成的可能結果。然而，直到 60 年代末期，科學家們才開始有系統性地瞭解到光化學發生的過程，並且進一步地藉由建立能量量子化觀念，建構出存在於光與物體彼此之間的作用力邏輯圖樣。一般常使用下列三種符號來描述光化學反應： S_0 = 基態； S_1 = 單態第一激發態； T_1 = 三重態第一激發態，藉由 Jablonski 圖，¹ 如圖一所示，可以更清楚知道三者間的關係。

而在分子的光化學反應發生過程裡，總是存在著中間體 (intermediate)，這些中間體包含了自由原子與自由基 (free radical) 的型態，有著高反應性與生命期短等性質，且此自由基中間體之自旋狀態亦會主導反應的進行，不同的電子自旋狀態常會產生相異的產物，如圖一所示的 S_1 至 T_1 與 T_1 至 S_0 之間電子的躍遷，稱為系間交絡；但此自由基中間體極不容易偵測，因此也增加了研究的困難度；後來，

隨著電子順磁共振 (Electron Paramagnetic Resonance, EPR) 又稱電子自旋共振 (Electron Spin Resonance, ESR) 光譜儀器的建立，對於許多反應的中間體研究便有了很大的幫助。藉助 EPR 光譜儀器也開拓了下列幾項主要的研究範圍：(1) 有機反應中，自由基中間體的研究；(2) 反應動力學；(3) 表面化學；(4) 輻射破壞；(5) 高分子自由基聚合反應；(6) 低溫自由基捕捉 (trapping)。²

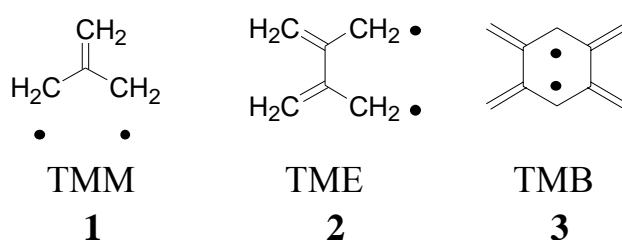


圖一 典型的 Jablonski 圖：IC (internal conversion)：系內轉換；ESA (excited state absorption)：激發態吸收；ISC (intersystem crossing)：系間交絡。圖引自 Jörg, Z.; Andre, Z.; Beate, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 2964.

1.2 相關文獻

non-Kekulé 雙自由基分子³的相關熱化學與光化學等研究，一直以來都是熱門的研究主題之一。所謂的 non-Kekulé 分子是指完全共

軌的分子，其 Kekulé 結構上至少有兩個未以 π 鍵鍵結的原子稱之。
 如 trimethylenemethane (TMM, 1), tetramethyleneethane (TME, 2),
 1,2,4,5-tetramethylene benzene (TMB, 3) 皆為此類型的雙自由基分子，
 如式圖一所示：



式圖一 TMM、TME 及 TMB 之 non-Kekulé 雙自由基分子。

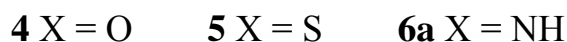
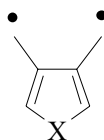
1950 年，Longuet-Higgins 證明了非四員環 non-Kekulé 的碳氫化合物，不以 π 鍵鍵結的電子數目與其未鍵結分子軌域 (Non-Bonding Molecular Orbitals, NBMOs) 數目以及其所容納的電子數相同。⁴ 以式圖一所示之 non-Kekulé 分子為例，各具有二個 NBMOs，且共含有二個電子。

此外，Longuet-Higgins 根據罕德定則 (Hund's Rule)，預測若 n 個 NBMOs 就有 n 個自由電子，處於基態時的自旋量子數 $S = n/2$ 。根據此公式，式圖一所示的 non-Kekulé 雙自由基分子其上的二個未鍵結電子會在不同的 NBMOs 上，且擁有相同的自旋方向。因此這類分子之基態皆應為三重態 (triplet state)，其 $S = 1$ 。但此種預測是否正確，需要利用理論計算以及合成此類的分子進行相關的實驗來驗證。

直到 1966 年時，Dowd 成功合成出 TMM 的前驅物，並得到三重態的電子自旋共振光譜後，才得到更進一步的確認。⁵

在 1986 年 Dowd 對於 TME 分子做了低溫 EPR 實驗研究，經由線性的 Curie-Weiss plot 推論 TME 分子的基態 (ground state) 應是三重態，或是其三重態與單態 (singlet state) 幾乎為同能階態 (degenerate states)。⁶ 但由於低溫 EPR 光譜無法區分 ± 0.1 kcal/mol 的能量差，所以在此能量差範圍之內的雙自由基分子，其基態究竟為何者仍無法釐清。

對於 TME 2 及其衍生物 4、5、6a 的相關研究，Berson 教授則利用 semiempirical 及 *ab initio* 理論計算提出 TME 的 ΔE_{T-S} 為 1-2 kcal/mol ($\Delta E_{T-S} = E_T - E_S$)，如表一，亦即其基態應為單態 (singlet ground state)。⁷ 但 Berson 教授所採用的計算方式無法區別 ± 1 kcal/mol 的能階差，在此能量差範圍內的 non-Kekulé 雙自由基分子，其基態究竟為三重態或是單態也無法利用理論計算來推斷，因此在 TME 電子組態的研究上出現了理論以及實驗方面兩者不同的結論。

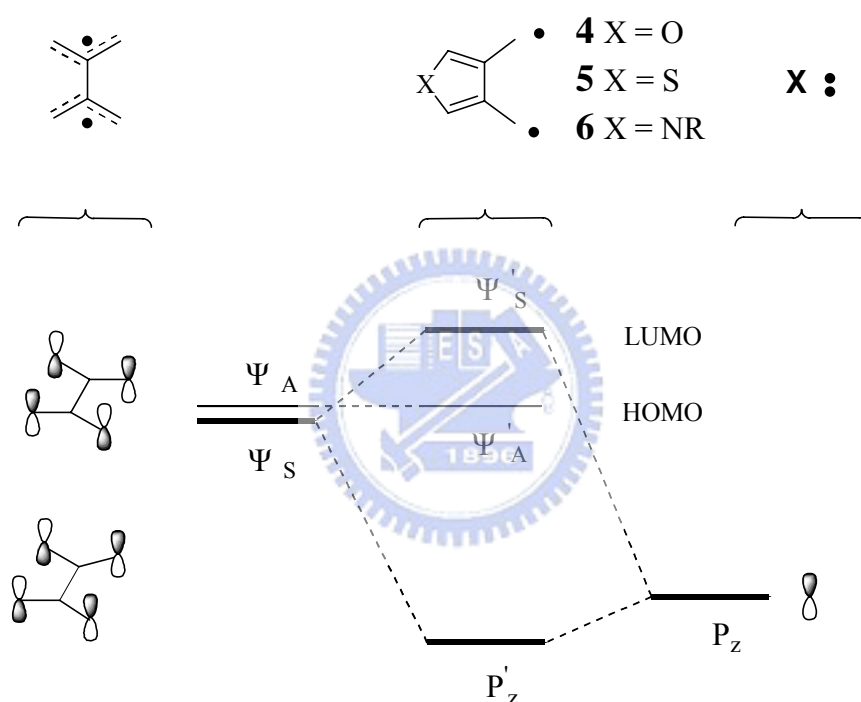


表一 雙自由基分子三重態與單態能量差的計算值 (kcal/mol)

Compound	E _T - E _S , kcal/mol		
	INDO/S-CI	AM1/CI	SVP, SD-CI
2	0.5	1.5	1.7
4	0.5,0.6	4.8	2.3
5	0.4	4.8	Not calculated
6a	4.3	9.8	6.8

上述問題首先於 1997 年由 Iwamura 等人利用 SQUID (superconducting quantum interference device) 實驗結果表示，三重態與單態間的能階差為 2 J (1.5 cal/mol) 的差異，即三重態與單態的能階幾乎為同能階態。^{8a} 1999 年時，Filatov 等人則以 REKS-type density functional theory，研究 TME 在三重態和單態時電子與分子結構間的關係。Filatov 指出 TME 究竟為三重態或單態，須取決於當時所存在之幾何構形；^{8b} 經由理論計算的結果 TME 在氣態時為單態基態，且單態和三重態間 spin-orbital coupling 非常小 (< 0.05 cm⁻¹)；低溫時三重態幾何結構較有可能存在，更進一步解釋了 Berson 教授的理论計算與 Dowd 低溫 EPR 實驗間相異的原因。

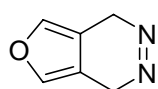
然而 Berson 教授在這時間內，為了釐清其中的疑惑，便設計變換不同異原子之 TME 衍生物 **4**、**5**、**6**，希望藉由異原子間的陰電性差異對 TME 的 NBMOs (non-bonding molecule orbitals) 產生微擾作用 (perturbative interaction)，使得分子的 NBMOs 能階差變大，達到調節其基態為單態或三重態的目的，如圖二所示。⁹



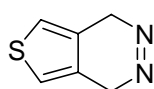
圖二 異原子對 TME 的微擾作用圖。圖引自 Greenberg, M. M.; Blackstock, S. C.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3671.

Berson 教授由理論計算結果得知，當以異原子對 TME 的 NBMOs 進行微擾作用時，若三重態與單態的能量差 (ΔE_{T-S}) 大於零，這些衍生物將是單態基態，且其三重態與單態能階差較 TME 為大。除此之外，Berson 教授亦合成出其他 TME 異原子環化分子 **4**、**5** 及 **6** 之前

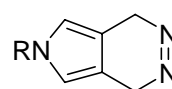
驅物，咪喃偶氮化合物 **7**、噻吩偶氮化合物 **8** 與氮-取代吡咯偶氮化合物 **9** 對其進行光化學及熱化學等研究，¹⁰ 其中化合物 **8** 藉由低溫 UV/vis 光譜¹¹ 與固態 NMR 實驗¹² 證實確有單態雙自由基中間體的形
成，且由 EPR 實驗並未得到三重態的訊號結果也判斷此中間體並非
三重態雙自由基中間體。



7



8

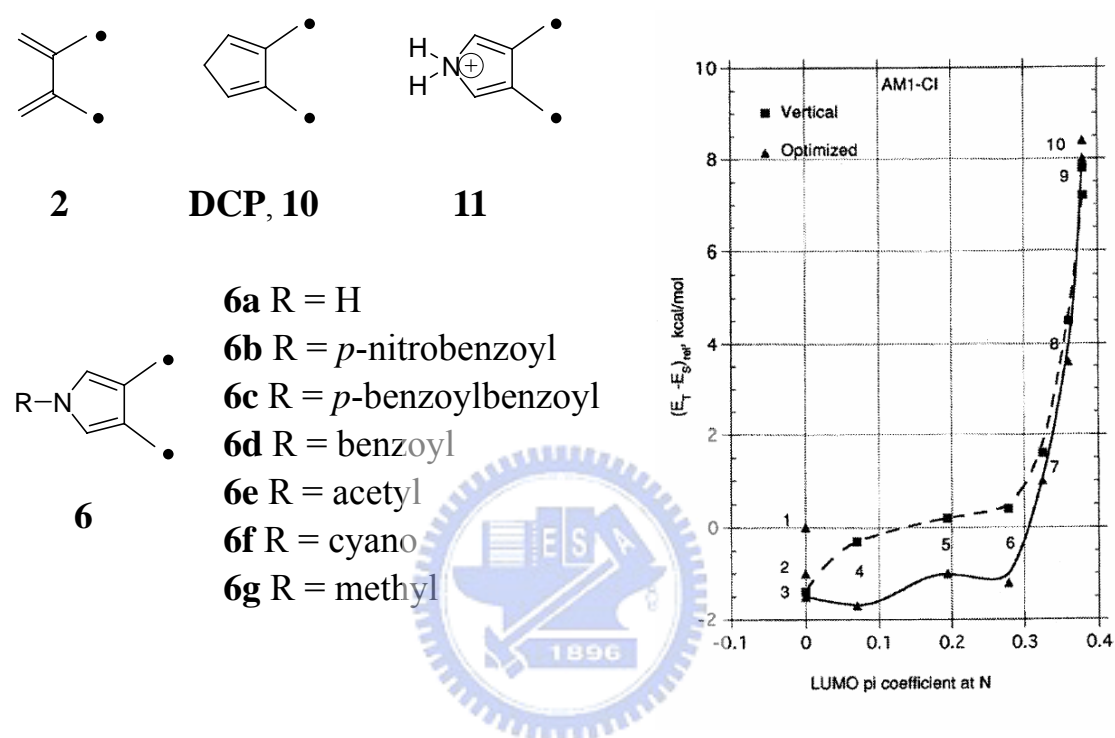


9

除了改變不同的異原子對 TME 的 NBMOs 進行微擾作用外，
Berson 教授認為若在異原子上接上不同的推拉電子性的取代基，也會
影響 TME 三重態與單態間的能階差。¹³ 因此，當 3,4-dimethylene-
pyrrole biradical **6**，其氮上的氫若被一強推電子基所取代，如 **6a**、**6g**，
此時異原子對 TME 產生較大的微擾作用，造成氮上 P_z 軌域能量提
高， ΔE_{T-S} 能量差變大，使得自由基的基態變為單態。反之，當取代
基改為一強拉電子基，如芳磺醯基 (arenesulfonyl group) 時，則減少
了異原子對 TME 所產生的微擾作用，導致三重態與單態能階差相當
小，因此有形成三重態為此自由基之基態的可能。

所以 Berson 教授利用 AM1/CI 的理論計算方法，計算出一系列
氮上具有不同取代基之 pyrrole TME 分子之三重態與單態能階差值，

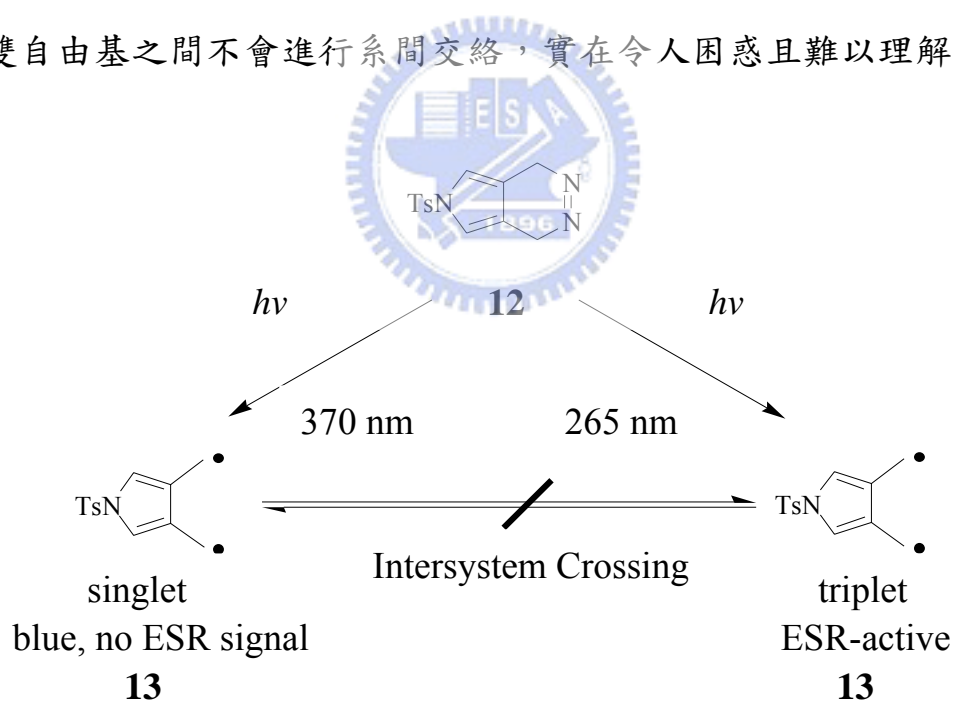
如圖三所示。其計算的結果發現部分強的拉電子基會造成三重態與單態能階差變小，且其能階差值和 TME 相近甚至更低，如化合物 **10**、**11**、**6b**、**6c** 及 **6d**。



圖三 不同取代基 pyrrole 衍生物的三重態與單態能階差圖。圖上的點 (1) - (10) 分別代表：(1) TME **2**, (2) **10**, (3) **11**, (4) **6b**, (5) **6c**, (6) **6d**, (7) **6e**, (8) **6f**, (9) **6g**, (10) **6a**。圖引自 Bush, L. C.; Heath, R. B.; Feng, X. W.; Wang, P. A.; Maksimovic, L.; Song, A. I.; Chung, W. S.; Berinstain, A. B.; Scaiano, J. C.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1406.

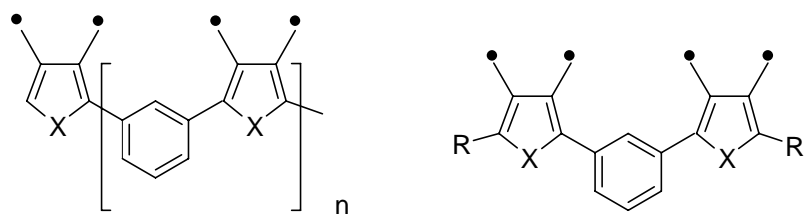
藉由圖三理論計算的結果，Berson 教授在 1993-1997 年間報導了一系列有關氮-取代吡咯偶氮化合物 **9** 之合成與研究，^{13,14} 其中又以化合物 *N*-tosyl-pyrrolediazene **12** 為主要的研究對象。首先，Berson 教授

於 77 K 溫度時，以 265 nm 的光源照射 **12**，生成的雙自由基 **13** 可得 EPR 訊號，表示在此條件下所產生的雙自由基為三重態。但換以 370 nm 的光源照射，卻沒有得到 EPR 訊號，且與 dienophiles 反應的產物為保留著起始物的立體化學，加上在低溫 UV/vis 光譜實驗中測得如 **4**、**5**、**6a** 及 **6g** 等單態分子相似的光譜圖，⁷ 這表示在 370 nm 的光源下，產生的雙自由基是單態，如式圖二所示。其中令人不解的是經由同一個前驅物在同一個低溫介質中 (77 K, MTHF)，只是利用不同波長所產生的單態及三重態皆個別存活超過一個月，也就是單態與三重態雙自由基之間不會進行系間交絡，實在令人困惑且難以理解。



式圖二 化合物 **12** 的照光反應。

另一方面，Berson 教授等人近年來將 pyrrole、furan 及 thiophen 的偶氮雙自由基，延伸至四自由基的研究，¹⁵ 如式圖三所示。



14 X = O

15 X = S

16 X = NTs

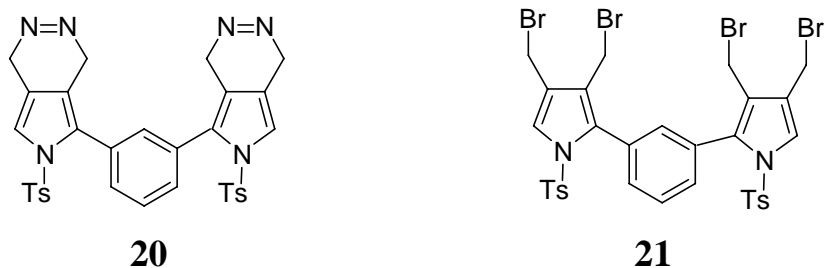
17 X = O, R = H

18 X = S, R = CH₃

19 X = NTs, R = H

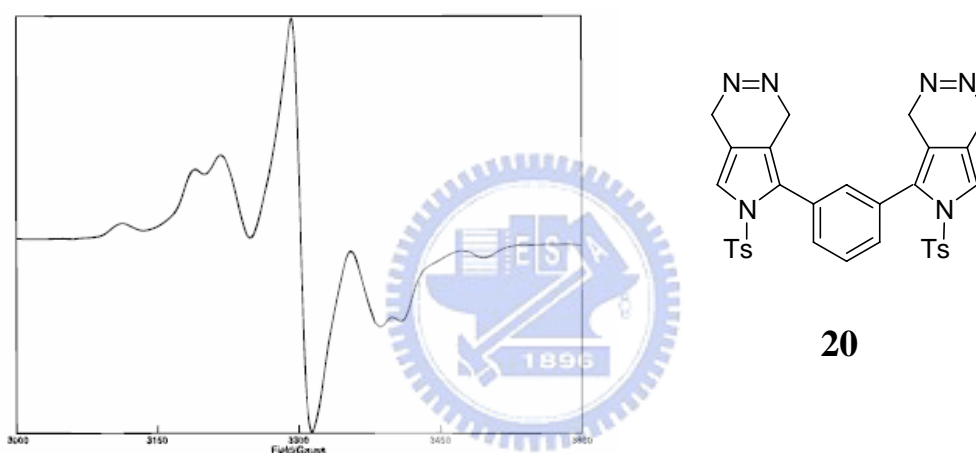
式圖三 偶氮四自由基。

Berson 教授認為聚合物在照光後若是形成三重態或更高的奇重態電子自旋組態，那此聚合物將會具有鐵磁性 (ferromagnetic) 性質；反之，若是形成單態則無。因此 Berson 教授便藉由不同的取代基企圖調整聚合物能階，使其具有金屬導電性質，且具有鐵磁性性質。其中三重態雙自由基的聚合體 **16** 是 Berson 教授認為較可能具有鐵磁性性質之聚合物，於是便合成出聚合單體四自由基前驅物，分別為 bis-diazene **20** 與 tetrabromide **21**。

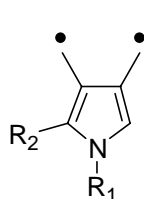


式圖四 四自由基前驅物。

Berson 教授在 265 nm 光源照射的實驗中，發現 **20** 在照射 1 分鐘後，其 EPR 光譜在 $\Delta m_s = 1$ 區域呈現 six-line 吸收強度，如圖四，且 $\Delta m_s = 2$ 出現在 1643 G，是典型的三重態訊號，此一結果也與單一偶氮前驅物 (**25**, **26**, **27**) 所形成的雙自由基 (**22**, **23**, **24**) 一樣，其 zero field splitting, zfs 參數值為 $|D/hc| = 0.0197\text{cm}^{-1}$ 與 $|E/hc| \sim 0.00090\text{cm}^{-1}$ 。



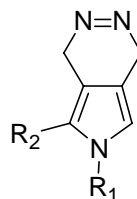
圖四 化合物 **20** 在 MTHF 低溫介質 (matrix) 與 77 K 溫度條件下經 265 nm 波長照射後之 EPR 光譜。圖引自 Lu, H. S. M.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1428.



22 $R_1 = \text{Ts}, R_2 = \text{H}$

23 $R_1 = \text{Ts}, R_2 = \text{Ph}$

24 $R_1 = \text{Bs}, R_2 = \text{H}$

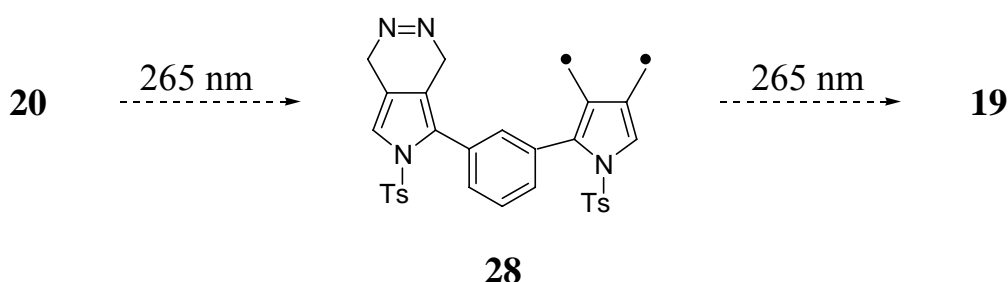


25 $R_1 = \text{Ts}, R_2 = \text{H}$

26 $R_1 = \text{Ts}, R_2 = \text{Ph}$

27 $R_1 = \text{Bs}, R_2 = \text{H}$

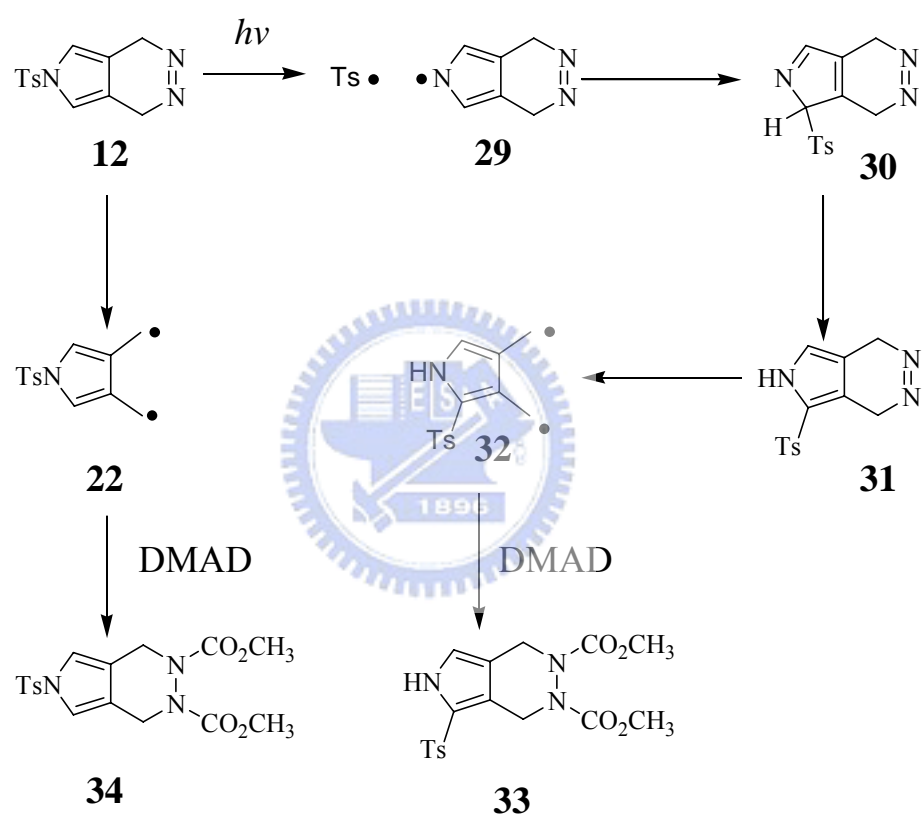
然而由圖四的 EPR 圖譜結果，Berson 教授認為自己所得到的是 triplet monodeazetated biradical **28**，因此便嘗試拉長照光時間，期望獲得四自由基 **19**，如式圖五所示。不過在持續相同光源 265 nm 波長照射 30-45 分鐘後，其 EPR 圖譜和圖四比對的結果中，並沒有發現額外的訊號出現在 $\Delta m_s = 1$ 與 $\Delta m_s = 2$ 區域附近，整個 EPR 圖譜只有中心區域大約 3300 G 強度會改變，此一實驗的結果和原先預期 **20** 在 265 nm 波長光源持續的照光之下，會經由逐步的脫去氮氣而先後產生三重態自由基 **28** 與四自由基 **19** 的結果相違，因此頗令 Berson 教授感到驚訝，因為四自由基 **19** 的基態應該是五重態 (quintet state)，出現的將會是 12-line 的 EPR 光譜訊號而非三重態 **28** 的 six-line EPR 光譜訊號。¹⁶ 正因為 Berson 教授無法如預期的觀測到五重態之 EPR 光譜，所以進一步地利用 spin count experiments 結果解釋四自由基 **19** 之所以無法獲得五重態 EPR 光譜的原因是由於濃度太低所導致。



式圖五 四自由基 **19** 的形成過程。

因此，Berson 教授認為圖四中的 EPR 光譜應是來自單一脫去氮

氣的結果，且在 *N*-tosylpyrrolediazene **12** 低溫自由基捕捉的實驗裡，當他們以 dimethyl azodicarboxylate (DMAD) 作為捕捉試劑時，並沒有得到 Ts 重排產物 **33**，使他們排除三重態自由基對為 EPR 訊號由來的可能性，如式圖六所示。¹⁴



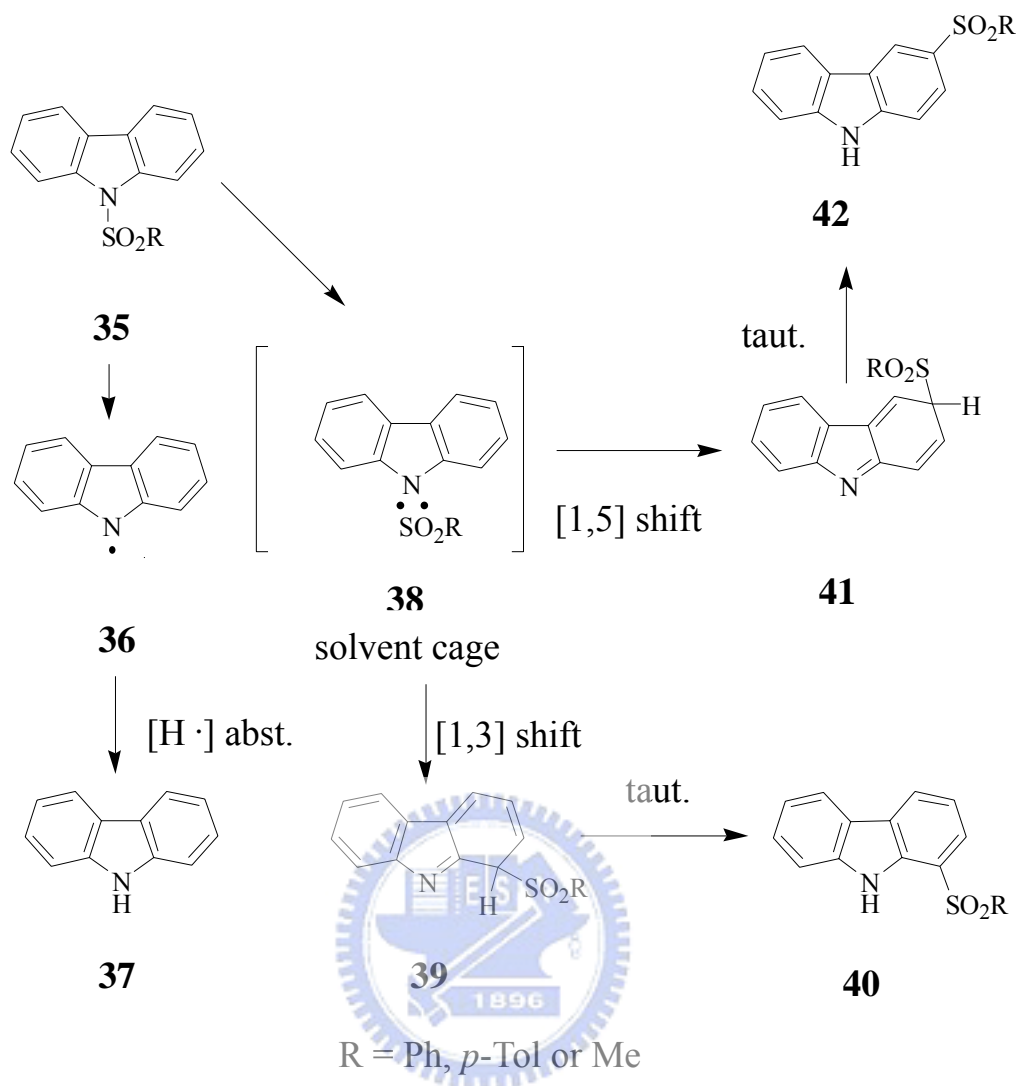
式圖六 *N*-tosylpyrrolediazene **12** 於 77 K 下，經由照光可能的重排反應機構。

Berson 教授認為假設 **12** 於 77 K 的低溫介質 (matrix) 條件下經由照光後，若有 N-Ts 鍵斷裂而生成自由基對 **29**，此對自由基分子經

由重組 (recombination) 後生成 isopyrrole **30**，之後再由 1,5-H shift 生成 **31**，**31** 經過脫去氮氣得到雙自由基分子 **32**，經由捕捉應該得到 Ts 重排之產物。但當他們以 DMAD 作為捕捉試劑時僅得到產物 **34**，而未得到 Ts 基重排到 Pyrrole C₅ 的產物 **33**。因此 Berson 教授否認了低溫照光下 N-Ts 鍵結斷裂的可能，也就是排除了自由基對有可能是 EPR 訊號由來的可能性。

不過有關於 N-Ts 鍵究竟是否會因照光而斷裂的問題，於 1989 年 Chakraborty 等人的實驗可獲得部分佐證，Chakraborty 將一系列 N-sulphonyl carbazoles **35** 以 254 nm 的光源照射，生成了 sulphones **40**、**42** 及 carbazole **37**，且提出了反應機制如式圖七所示。¹⁷

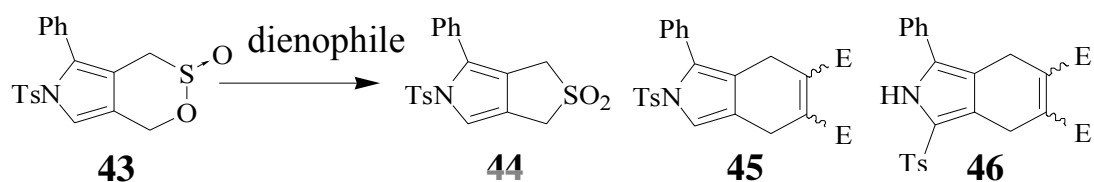
Chakraborty 發現，經由照光後 N-S 共價鍵會以 homolytic 的方式斷裂，生成自由基 **36** 和自由基對 **38**。中間體 **38** 經由 1,3 和 1,5-H shift 個別生成 **39** 和 **41**，而後再經由 1,3 和 1,5-H shift 個別生成 sulphones **40**、**42**。另外自由基 **36** 亦可以單獨由溶劑中抓取氫原子，生成 carbazole **37**。



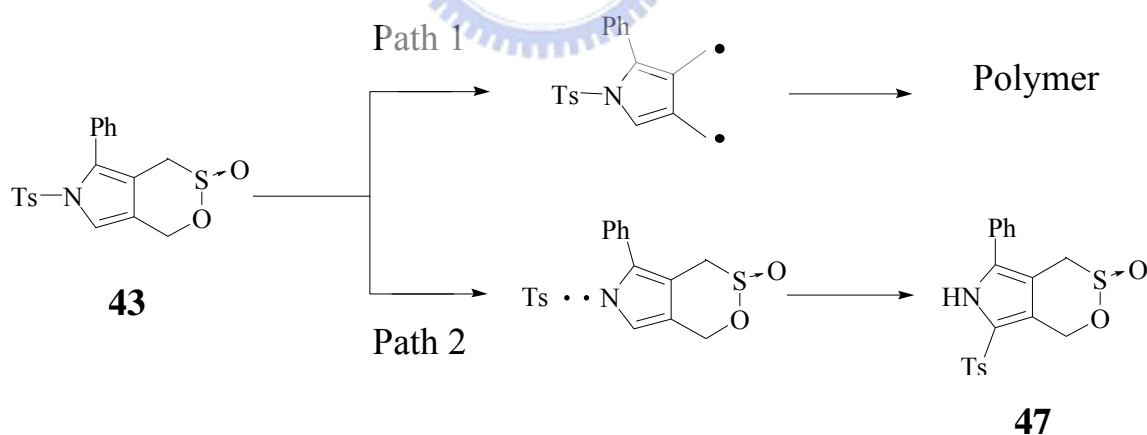
式圖七 *N*-sulphonyl carbazoles **35** 的 Photo-Fries rearrangement 機構。¹⁷

然而 Chakraborty 的研究是屬於 *N*-sulphonyl carbazoles 系列，和 Berson 教授的偶氮 TME 衍生物 *N*-tosyl-pyrrolediazene **12** 畢竟不同，因此本實驗室先提出五員雜環之 sultines 雙自由基前驅物，進行熱化學及光化學反應時，發現 sultine 系列分子於照光條件下會脫去 SO_2

(photoextrusion) 形成雙自由基中間體，¹⁸ 後來也嘗試以常溫下穩定、加熱或照光下能提供雙自由基且結構與 Berson 教授的偶氮 TME 衍生物 **12** 結構類似的 *N*-tosyl-pyrrolosultine **43** 系列分子進行一系列的熱化學與光化學反應研究，如式圖八、九，其結果均可成功得到 tosyl 基重排的產物，**46** 及 **47**。¹⁸



式圖八 *N*-tosyl-pyrrolosultine **43** 的熱化學反應。



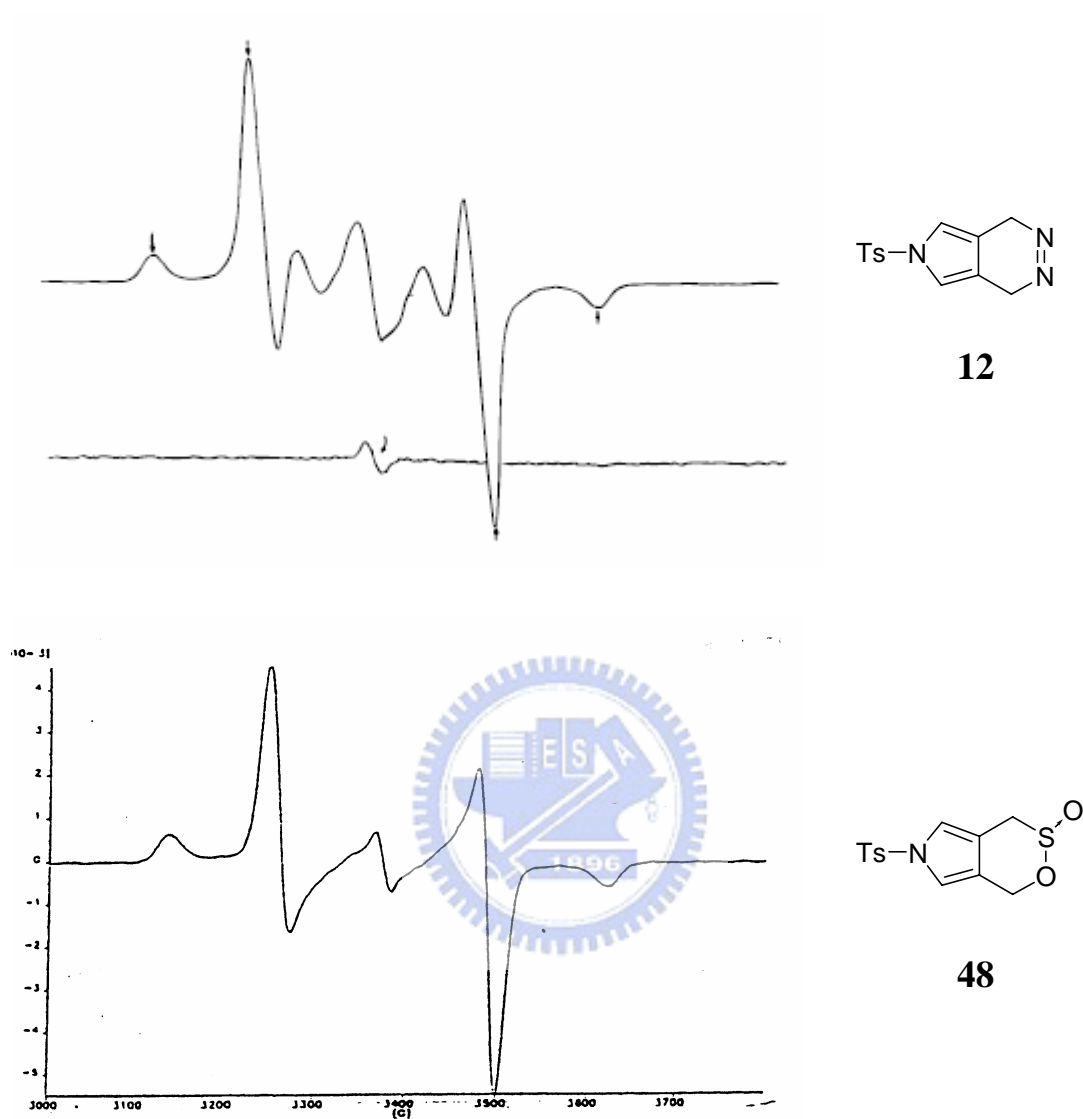
式圖九 化合物 **43** 在 CDCl_3 中， 25°C 下，以 254 nm 波長的 Rayonet 照射下可能之反應路徑。

在熱化學反應研究中發現假使不加入任何的 quencher，只以 *N*-tosyl-

pyrrolosultine **43** 單獨加熱時，僅會產生由 sultine 異構化而成的 sulfolene 產物 **44**。但是當加入 dienophile 後，藉由 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、DEPT 實驗和質譜判斷，很明顯可得到 dienophile 以 fused 方式單加成的產物 **45** 及 Ts 基重排的的產物 **46**。而照光反應中，所生成的中間體相當不穩定，僅能在 77 K 的溫度下測得，不過經由所得部分不溶解物及未知物，可間接證明應是由自由基聚合反應所導致出的結果，且以 Ts 重排產生的主產物 **47** 推論，此類化合物在照光之後，亦容易造成 N-Ts 鍵斷裂而產生自由基對。

除了對 *N*-tosyl-pyrrolosultine **43** 系列分子作熱化學與光化學的反應機制研究外，在本實驗室先前的研究中也利用 EPR 實驗進一步得到電子自旋狀態的資訊，^{18,19,20} 其中偶氮 TME 衍生物 **12** 與 **48** 兩者低溫下所得的 EPR 光譜，其 zfs 參數 D' 與 E' 值幾乎一樣， $|D'/hc|$ 分別為 0.0226 cm^{-1} 及 0.0228 cm^{-1} ，因此我們初步認定 **12** 與 **48** 兩個化合物在照光過程中，產生的自由基中間體是屬於同一物種，如圖五所示。在圖五 (a) 中，左右兩邊箭頭所指的訊號為 $\Delta m_s = 1$ 所產生的訊號。Berson 教授解釋圖五 (a) 的情形為 **12** 在照光之後產生雙自由基 **22** 分子，而在正中間的吸收訊號，是起因於照光後所產生的其他單自由基 (monoradical) 物種所造成，因此將此訊號視為雜訊，而下方中間箭頭所指為兩個電子在進行躍遷時同時由 down 到 up 改變其自

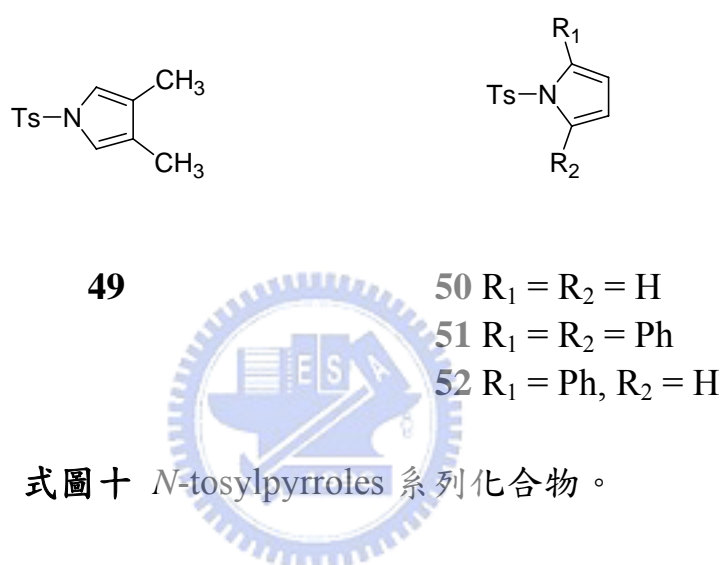
旋方向時所造成吸收之 $\Delta m_s = 2$ 訊號。



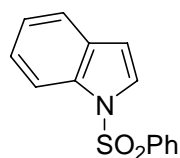
圖五 (a) 偶氮衍生物 **12**^{14(b), 21} (b) 化合物 **48** 分別在 77 K 及 MTHF 低溫介質裡，以 230-325 nm 波長照射之 EPR 光譜圖。圖 (a) 摘錄自 Bush, L. C.; Maksimovic, L.; Feng, X. W.; Lu, H. S. M.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1416.

然而正如圖五結果顯示，為了證實 **12** 與 **48** 兩個化合物在照光過

程中，產生的自由基中間體是因為 N-Ts 鍵斷裂所產生的自由基對所造成，但是因為 sultine 官能基也可能是雙自由基前驅物，因此我們也嘗試合成去除此官能基的 *N*-tosylpyrroles 化合物 **49**、**50**、**51** 及 **52** 等，如式圖十，經由 EPR 及自由基捕捉實驗，幫助我們釐清了 **12** 與 **48** 兩者的中間體自由基應該是同屬自由基對的形式而非雙自由基。¹⁹



後來，本實驗室也尋找文獻上已知經照光後會形成自由基對，其結構和 *N*-tosylpyrroles 化合物相似並且化合物的氮原子上一樣皆有 tosyl 基的化合物 **53** 進行相似的 EPR 與自由基捕捉實驗，¹⁹ 藉由比對先前本實驗室 *N*-tosylpyrroles 及 Berson 教授的實驗結果，更能夠支持 N-Ts 鍵經照光而斷裂的論點。

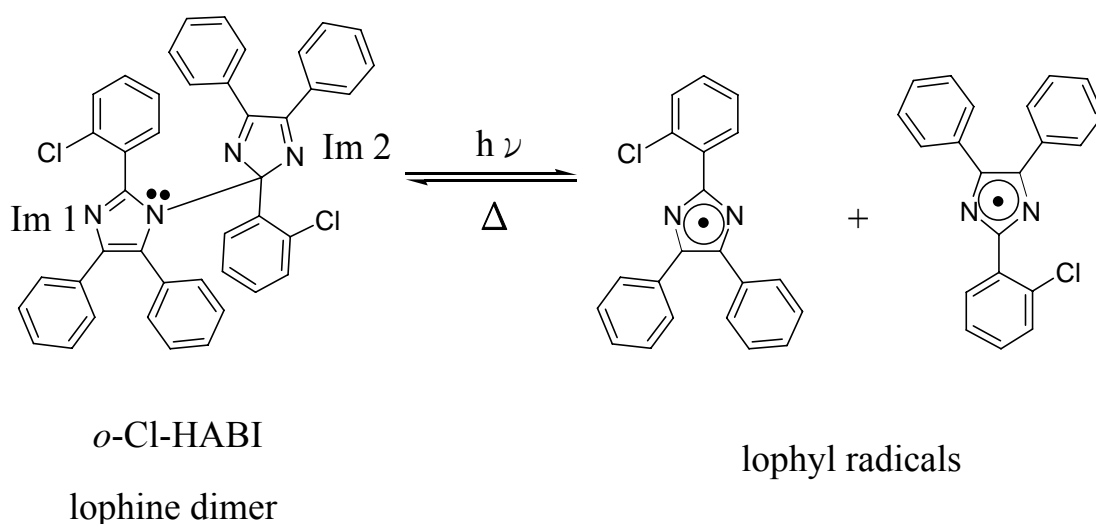


53

綜觀而論，Berson 教授單純就式圖六中化合物 **12** 無法於低溫 77 K 下獲得 tosyl 基團的重排產物，便下了 N-Ts 鍵於低溫下不會斷鍵的結論，導致之後有些論點特別是式圖二中的結果非常難以理解因此有待吾人進行其他實驗加以釐清。

1.3 研究構想

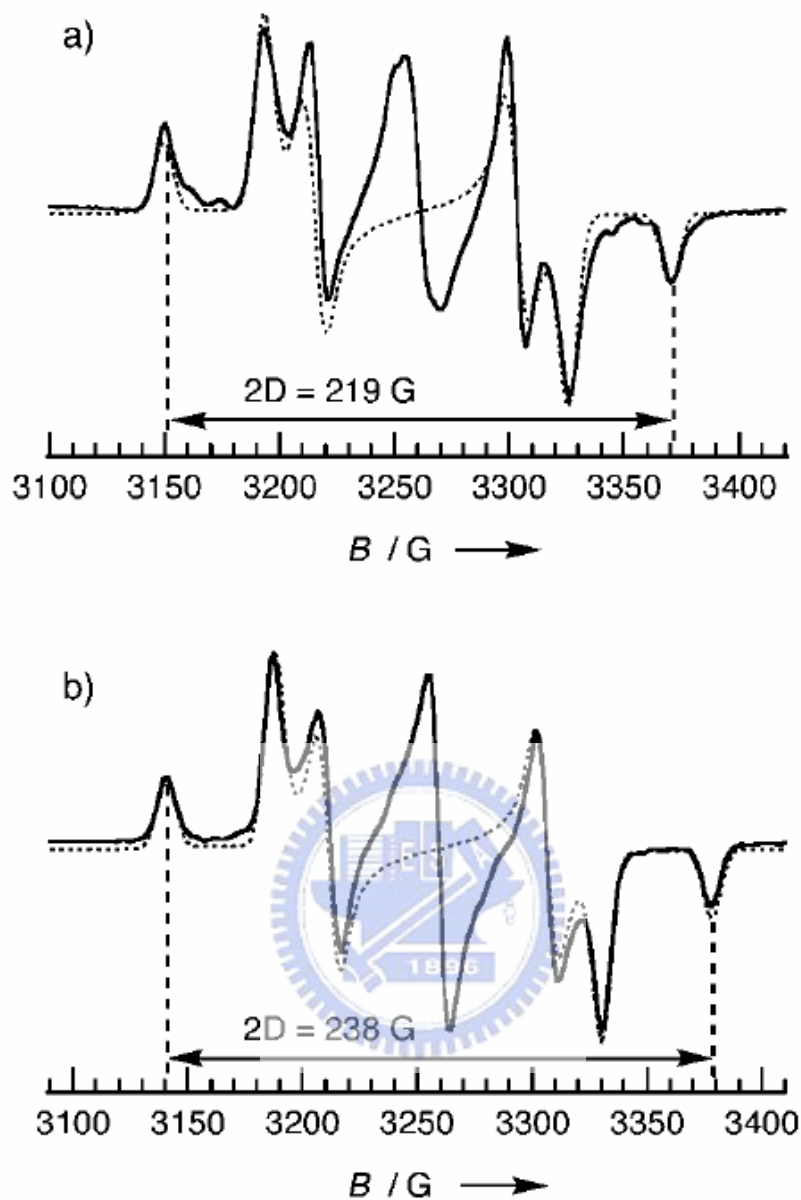
1999 年時，Abe 教授等人發表了有關 Hexaarylbisimidazole (HABI) 單晶之光解研究。²² 其研究中利用 HABI 的衍生物 2,2'-di(ortho-chlorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbisimidazole (*o*-Cl-HABI) 之單晶晶體，藉由低溫 X-ray 繞射實驗可直接觀測到經光誘導所形成的自由基對情形。*o*-Cl-HABI 包含兩種咪唑 (imidazole) 環，Im 1 與 Im 2。
Im 1 為一共振平面結構屬於 6π 電子系統，Im 2 則有兩個 C=N 雙鍵以及一個 sp^3 碳連結 Im 1 屬於 4π 電子系統。當連結 Im 1 與 Im 2 的 C-N 鍵斷裂後，便產生出兩個平面且緊密靠近的自由基定域在晶格之中，形成自由基對形式，如式圖十一所示。



式圖十一 *o*-Cl-HABI 光解時所產生的兩個 triarylimidazolyl radicals。

Abe 教授等人也藉由將 *o*-Cl-HABI 的粉末固體進行一連串固態 EPR 的研究，成功的獲得三重態訊號，如圖六所示。

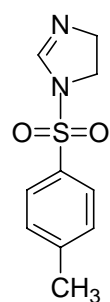
在圖六中，Abe 教授分別於 3.6 K 及 50 K 下，得到兩種 EPR 光譜，並將此兩種自由基型態定義為自由基對 A 與自由基對 B，兩者的差別只在於照光後所形成之 lophyl radicals 於空間排列上的不同，其 zfs 參數分別為 $|D/hc| = 0.0111\text{ cm}^{-1}$ 、 $|E/hc| \leq 0.0008\text{ cm}^{-1}$ 及 $|D/hc| = 0.0103\text{ cm}^{-1}$ 、 $|E/hc| \leq 0.0007\text{ cm}^{-1}$ ，且發現當溫度由 2 K 升溫至 140 K 後自由基對 A 則完全消失，即使再由 140 K 降溫回 20 K 也無法獲得自由基對 A 的訊號，不過自由基對 B 則於 20 K 後強度持續隨溫度升高而增強，可看出自由基對 A 經由熱轉換為自由基 B 的結果。²³



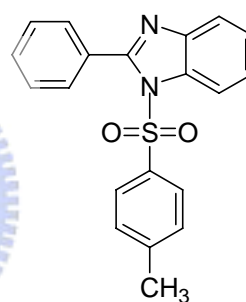
圖六 *o*-Cl-HABI 粉末固體樣品於 365 nm 光源照射 1 分鐘後之 EPR 光譜圖。(a) 3.6 K, (b) 50 K。虛線曲線代表模擬之 EPR 光譜結果。圖引自 Abe, J.; Sano, T.; Kawano, M.; Ohashi, Y.; Matsushita, M. M.; Iyoda, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 580.

然而 Abe 教授所研究的 HABI 衍生物體系，其照光後所形成的

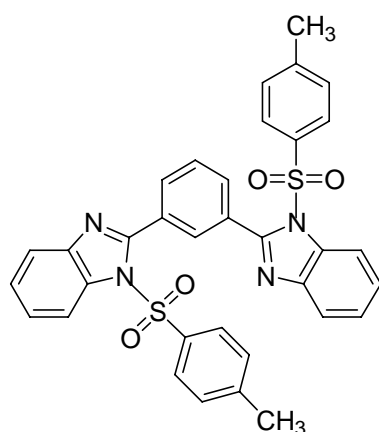
lophyl 自由基可藉由中間咪唑環結構的共振效應及外接的三個苯環基團所形成的立體結構效應而穩定，因此，lophyl 自由基在低溫下可長時間存活，更方便於研究；正由於 Abe 教授對咪唑基團研究的新發現，也相對引起我們對此一化合物在光化學上的研究興趣。根據 Abe 教授的設計觀念，加上先前本實驗室已證實過化合物 **54** 的 N-Ts 鍵會因照光而斷裂形成自由基對的情形，¹⁹ 因此在此篇研究中主要合成出 1-tosylbenzimidazole 基團化合物 **55**、**56**、**57**。



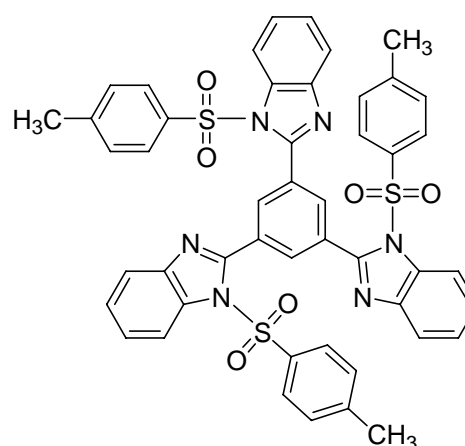
54



55



56



57

和 Abe 教授研究的 HABI 衍生物不同處在於，**55**、**56**、**57** 化合

物是將苯基 (phenyl) 連結到咪唑環上，形成苯咪唑 (benzimidazole) 基團化合物，所以當 N-Ts 鍵斷裂後形成的自由基對，期望會受到苯咪唑基團共振效應的影響而更加穩定。除此之外，針對 Berson 教授四自由基研究當中，藉由結構 **56** 亦可形成另一有力之佐據支持在圖四中所示的 EPR 圖譜，並非是 Berson 教授認為的脫去氮氣而是 N-Ts 鍵斷裂生成三重態自由基對的結果；另外，結構 **56**、**57** 期望能夠得到多重態的 EPR 光譜訊號以及探討相關的鐵電磁性性質。

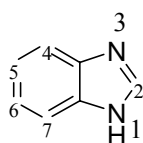


第二章 結果與討論

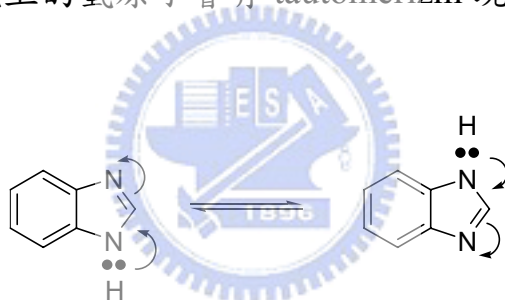
2.1 合成部分

2.1.1 苯咪唑基團的合成

歷史上，苯咪唑基團最早是由 Hoebrecker 於 1872 年所率先合成出，²⁴ 其結構與命名順序如下：



另外，位於 1 號氮上的氫原子會有 tautomerism 現象發生：

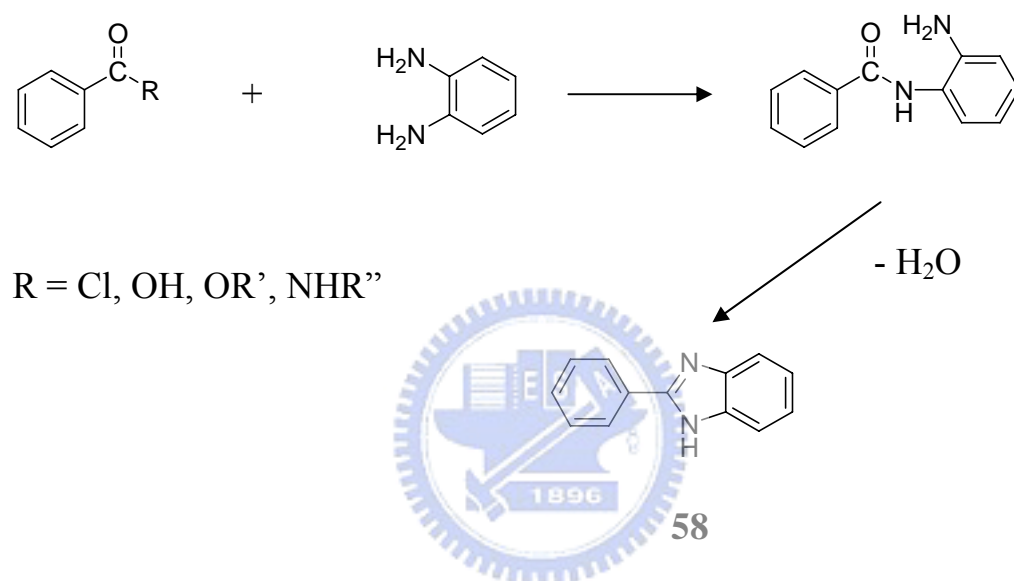


不過，當位於 1 號氮上的氫原子被其他基團取代後 tautomerism 現象便不會發生。

苯咪唑基團常出現在許多天然化合物中，例如維他命 B₁₂ 及其衍生物，也經常被用來當作藥物使用，例如強心劑、抗腫瘤試劑、抗胃潰瘍試劑以及 HIV-1 RT (Human Immunodeficiency Virus type 1 Reverse Transcriptase) 抑制劑，²⁵ 再加上本身具有的高溫熱穩定性性質，因此也常用來做為高分子主鏈的骨架，由此可知，苯咪唑基團應

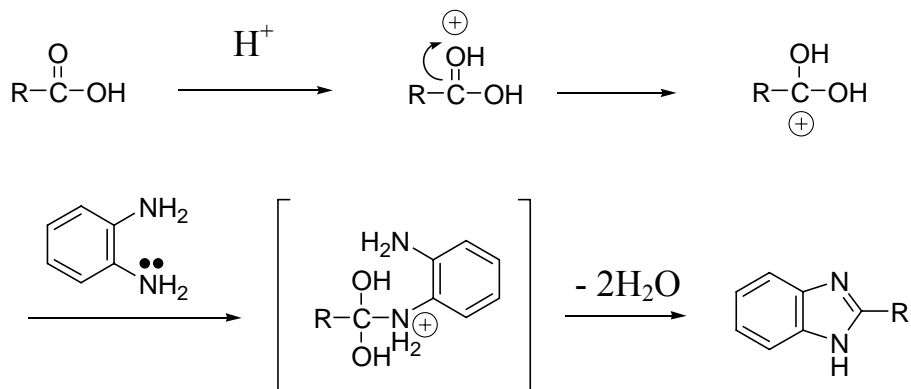
用性之廣泛。

傳統的合成方法上，2-arylbenzimidazole, **58** 的製備是利用苯甲酸衍生物與鄰-苯二胺 (*o*-phenylenediamine) 進行縮合反應後得出，如式圖十二所示。



式圖十二 2-Arylbenzimidazole, **58** 的製備方法。

後來 Burke 利用無機酸溶液 (4*N* 鹽酸) 以及高溫反應條件 (180-185°C)，得到高產率產物的實驗結果，並提供了反應機制，如圖七所示。²⁶

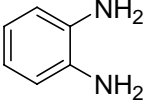
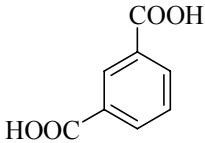
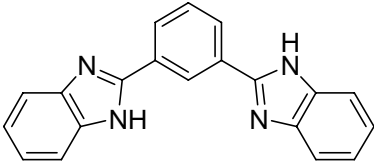
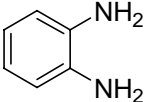
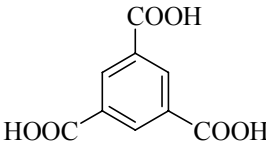
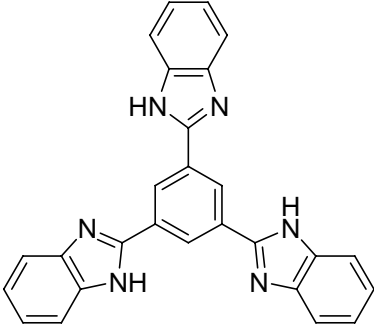
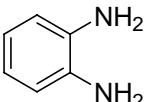
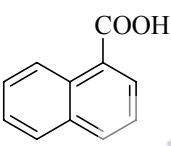
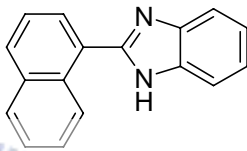
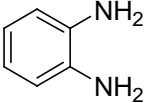
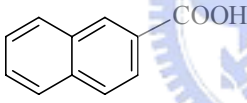
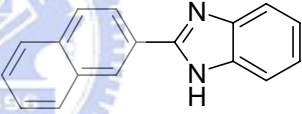
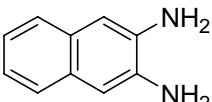
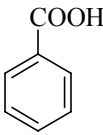
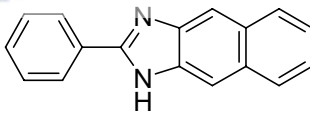
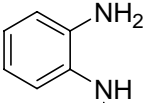
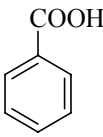
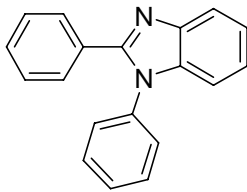


圖七 苯咪唑基團縮合反應反應機制。圖引自 Wright, J. B. *Chem. Rev.*, **1951**, 48, 397.

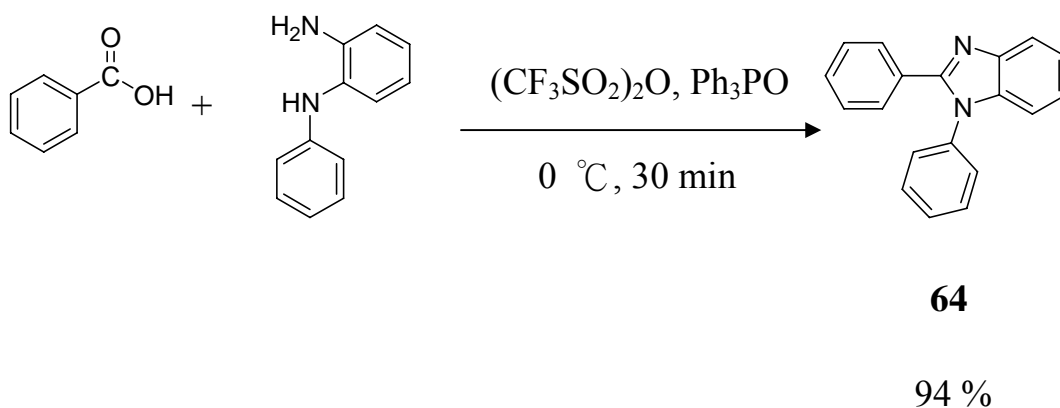
鹽酸在反應中屬於催化劑的角色，作為活化羧基之用，在氧上加成一個質子 (proton) 後，形成的碳陽離子再與鄰-苯二胺其中一個氮上的孤對電子進行加成，之後脫去兩分子的水便能得到苯咪唑基團化合物。根據 Burke 教授的方法，我們嘗試將鹽酸催化劑改變為磷酸並提高反應溫度在 230 °C 迴流反應條件下搭配各種鄰-苯二胺與苯甲酸衍生物，合成出各種含苯咪唑基團化合物，如表二所示。²⁷

表二 苯咪唑基團化合物種類

反應物種類		苯咪唑基團產物	產率, %
diamine	Acid		
		58	84

			69 (lit. ²⁷ : 66)
			21
			70
			50
			< 1%
			< 1%

根據表二的結果發現，化合物 **63** 與 **64** 兩者的產率很低，因此嘗試改變合成方法，如式圖十三所示。

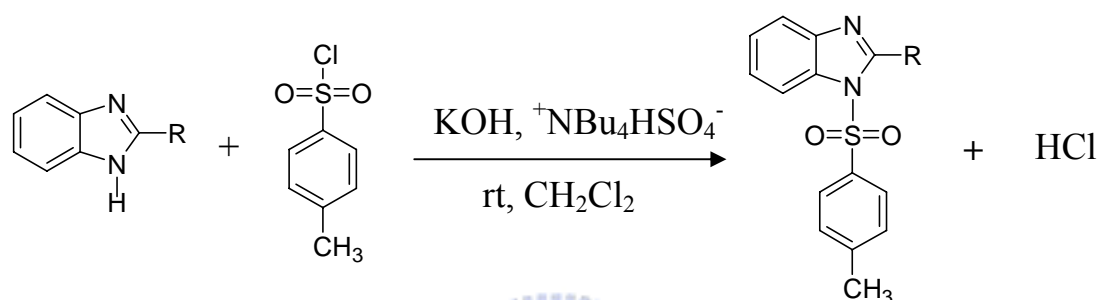


式圖十三 1,2-diphenyl-1*H*-benzo[*d*]imidazole, **64** 的製備方法。²⁸

利用氧化三苯基磷 (Ph_3PO) 和三氟甲磺酸酐 ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$) 所形成的 $(\text{Ph}_3\text{P}^+)_2\text{O} \cdot 2\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$ 作為脫水劑，在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 或室溫下達到高產率苯咪唑基團化合物的結果，和 Burke 教授所用的鹽酸以及高溫反應條件有所不同。以合成化合物 **58** 與 **64** 為例，可分別得到產率 25 % 和 28 %，在製備化合物 **58** 的過程中曾利用二氯乙烷、二氯甲烷和氯仿做為溶劑，不過在氯仿溶劑中並沒有反應發生，主要的原因可能在於反應過程中並沒有沈澱物產生，即代表沒有鹽類脫水劑的生成，因此無法生成所欲得的苯咪唑化合物，由此可見溶劑對反應物的溶解度存在一重要因素，相對地限制了應用此種合成方法在製備苯咪唑基團上的廣泛性。

2.1.2 1-對甲苯磺醯基-苯咪唑 (1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-benzimidazole) 化合物之合成

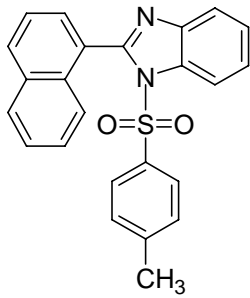
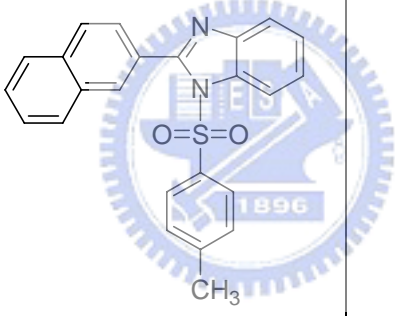
自由基對前驅物 1-對甲苯磺醯基-苯咪唑及其衍生物的合成方法如式圖十四所示：



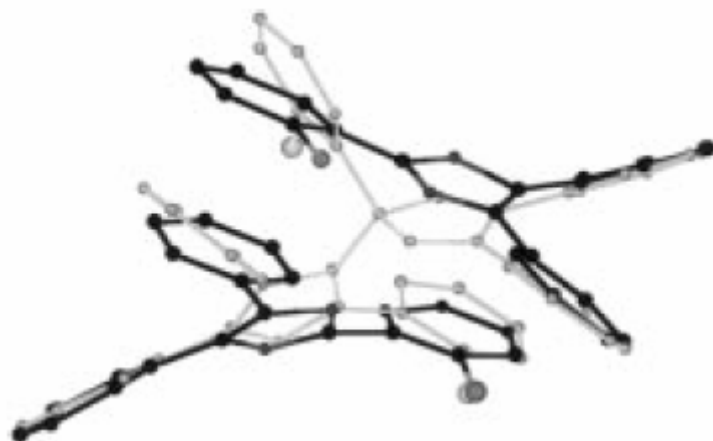
式圖十四 自由基對前驅物 1-對甲苯磺醯基-苯咪唑合成方法。

由於氫氧化鉀無法溶解於有機溶劑二氯甲烷中，因此需利用相轉移催化劑四正丁基硫酸氫銨 (${}^+\text{NBu}_4\text{HSO}_4^-$)，使得氫氧化鉀固體能夠溶入二氯甲烷中，以達到 tosylation 的結果，藉由此種合成方法，可將先前所合成出的苯咪唑化合物在搭配適當莫耳比例之對-甲苯磺醯氯後，製備出所欲得的自由基對前驅物，其結果如表三所示。

表三 自由基對前驅物種類

苯咪唑化合物	自由基對前驅物	熔點, °C	產率, %
58	55	109-111	86
59	56	204-205	30
60	57	待測中	16
61	 <p>65</p>	待測中	25
62	 <p>66</p>	待測中	37

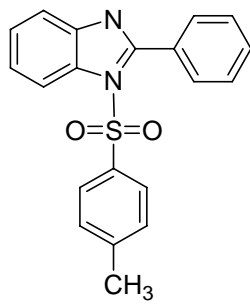
如同前面所提到的，Abe 教授在研究中利用 *o*-Cl-HABI 的低溫 X-ray 單晶繞射實驗，提供了最直接的證據證實 *o*-Cl-HABI 照光後所形成的自由基對型態，如圖八所示。²³



圖八 *o*-Cl-HABI (灰色線) 及其自由基對 (黑色線) 的 X-ray 單晶繞射圖。圖引自 Abe, J.; Sano, T.; Kawano, M.; Ohashi, Y.; Matsushita, M. M.; Iyoda, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 580.

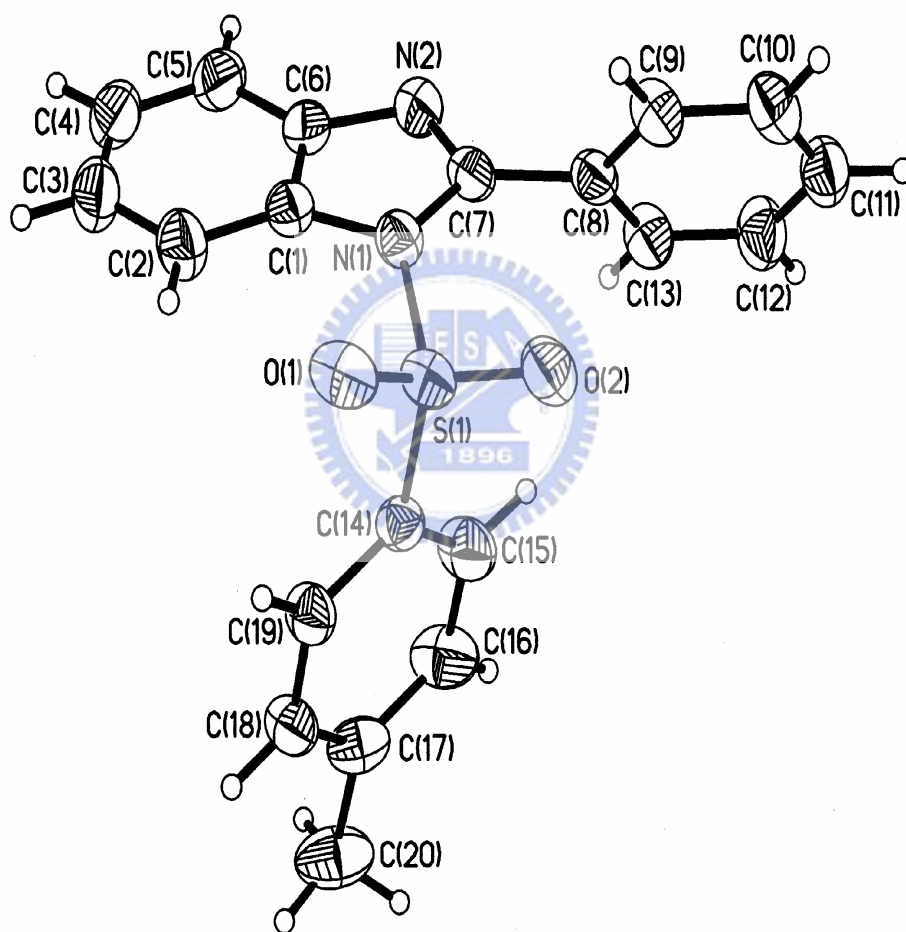
圖八為 *o*-Cl-HABI 於 103 K 下照射 20 分鐘後所測得之結果，可以明顯的發現到 *o*-Cl-HABI 由原本的灰色線結晶結構經照光後轉為 lophyl radicals 如黑色線所示結晶結構。

依據 Abe 教授的研究結果，我們也嘗試將所合成出的自由基對前驅物製備出單晶晶體以備進行低溫 X-ray 繞射實驗。

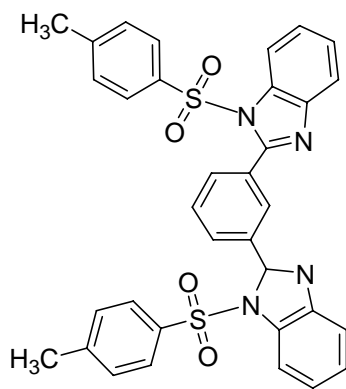


55

|||

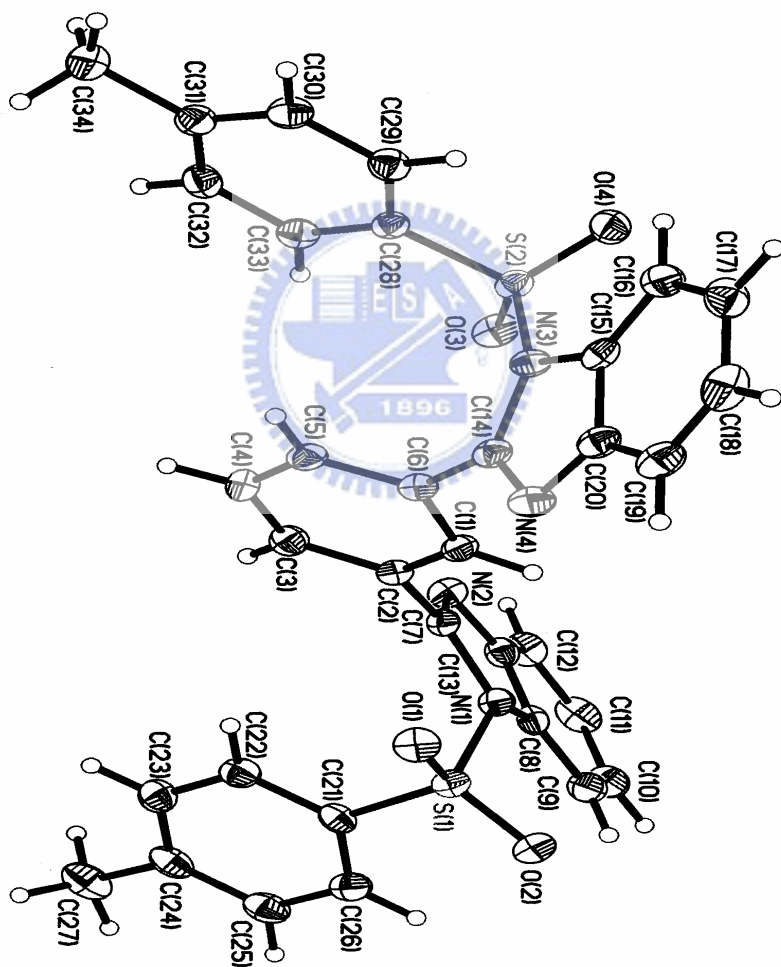


圖九 化合物 55 之 X-ray 單晶繞射光譜圖，詳見附錄一。

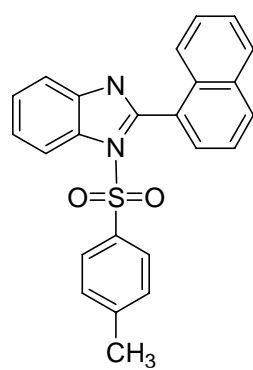


56

|||

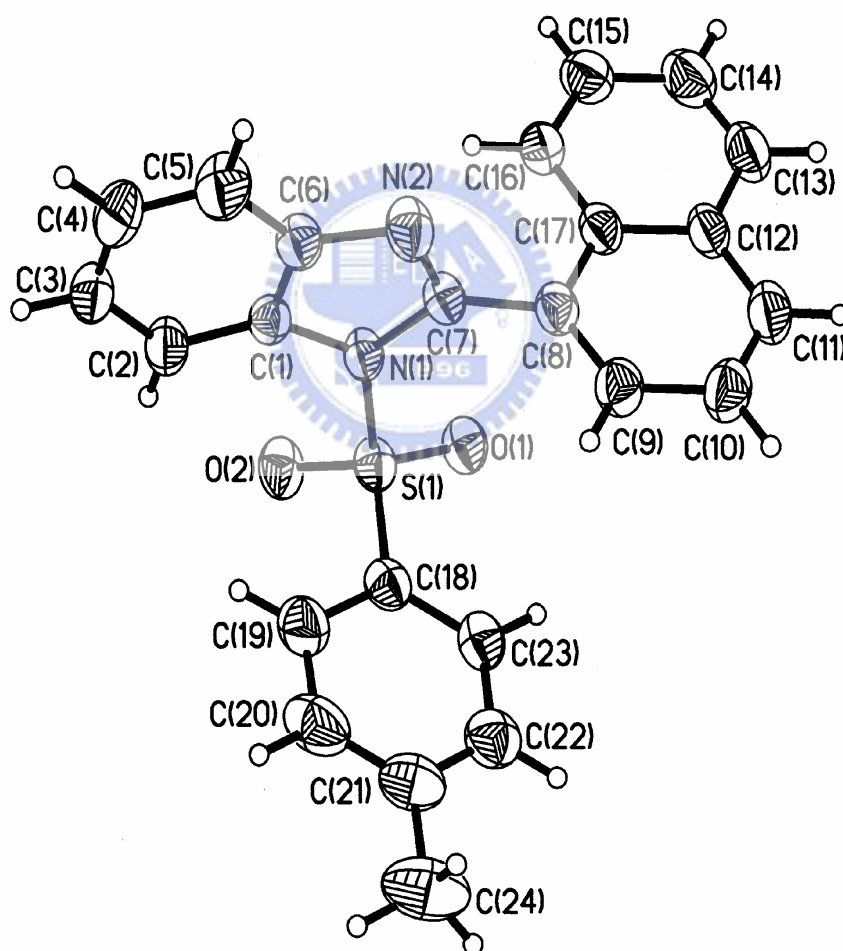


圖十 化合物 56 之 X-ray 單晶繞射光譜圖，詳見附錄二。



65

|||

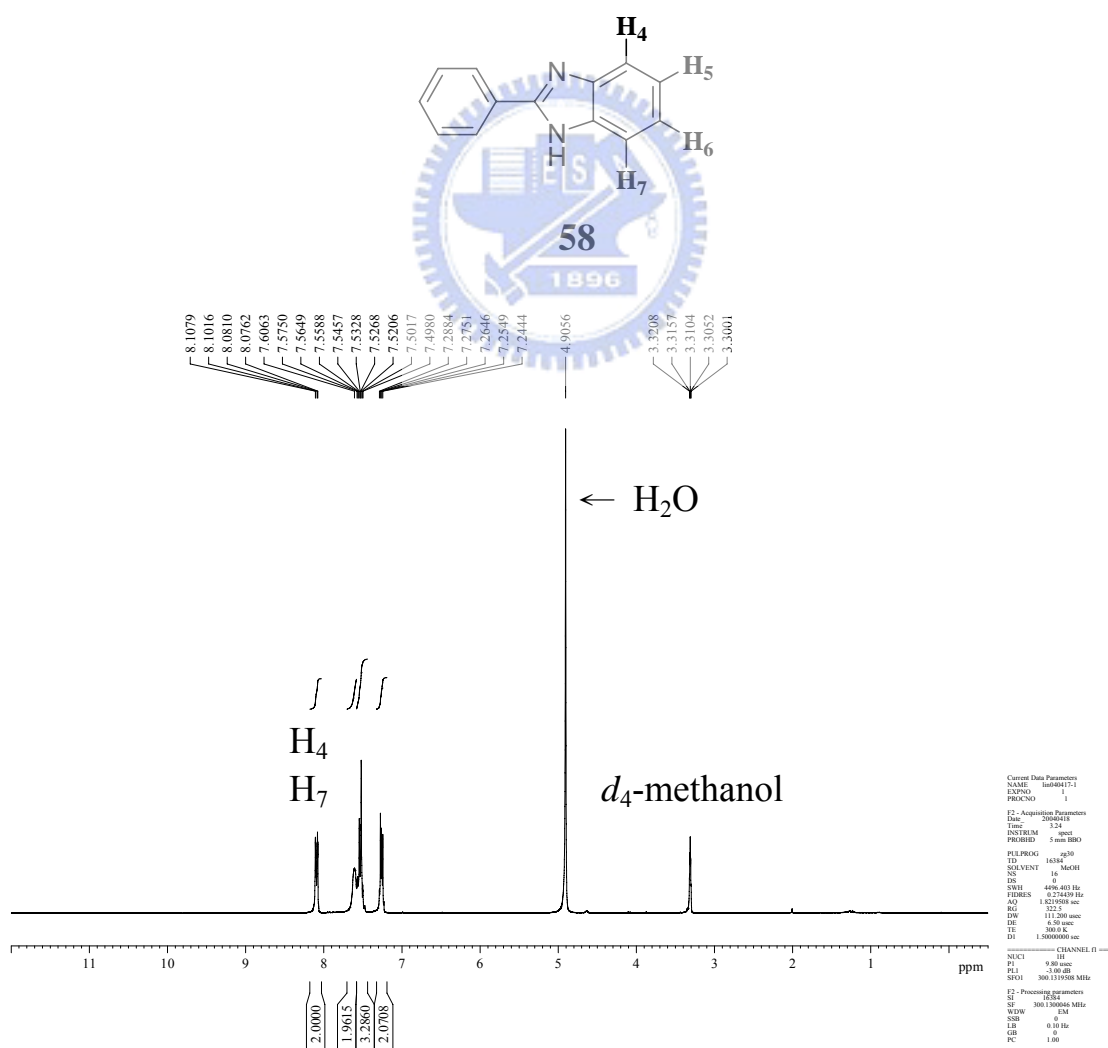


圖十一 化合物 65 之 X-ray 單晶繞射光譜圖，詳見附錄三。

2.2 光譜分析

2.2.1 氫核磁共振光譜

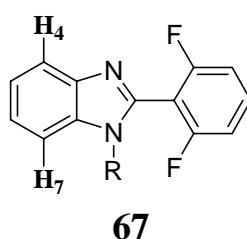
如同前面的敘述，苯咪唑基團 1 號氮上的氫原子會 tautomerize 至 3 號氮上，因此 H₄、H₇ 之間及 H₅、H₆ 之間化學環境幾近相同，另外藉由文獻的報導得知 H₄、H₇ 此組的化學位移較為低磁場 (downfield)，以化合物 **58** 的氫譜為例 H₄、H₇ 化學位移為 8.11-8.08 (m, 2H) 如附圖 1 所示。



附圖 1 化合物 **58** 的氫核磁共振光譜。

然而，當位於 1 號氮上的氫原子被其他基團取代後 tautomerism 現象便不會發生，所以此時 H₄ 與 H₇ 的化學位移將會有所不同，藉由參考類似苯咪唑結構的文獻報導，如表四，認為 H₄ 會較 H₇ 低磁場。²⁵

表四 1-Aryl-2-(2,6-difluorophenyl)benzimidazoles, 67 衍生物氫核磁共振光譜資料

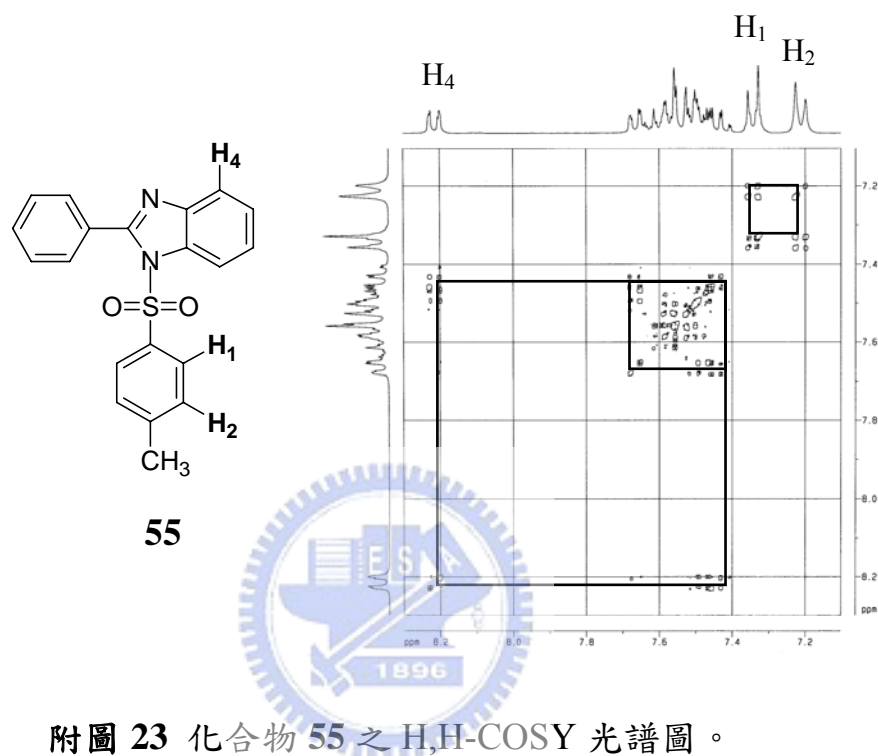


R	¹ H-NMR (300 MHz, CD ₂ Cl ₂) δ	R	¹ H-NMR (200 MHz, CD ₂ Cl ₂) δ
	H ₄ : 7.77 ppm (m) H ₇ : 7.49 ppm (m)		H ₄ : 7.81 ppm (m) H ₇ : 7.34-7.19 ppm (m)
R	¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ	R	¹ H-NMR (300 MHz, CD ₂ Cl ₂) δ
	H ₄ : 8.14 ppm (m) H ₇ : 7.89 ppm (m)		H ₄ 、H ₇ : 7.66-7.53 ppm (m)

2.2.2 Two Dimensional Homonuclear (H,H)-correlated NMR spectroscopy (H,H-COSY) 光譜

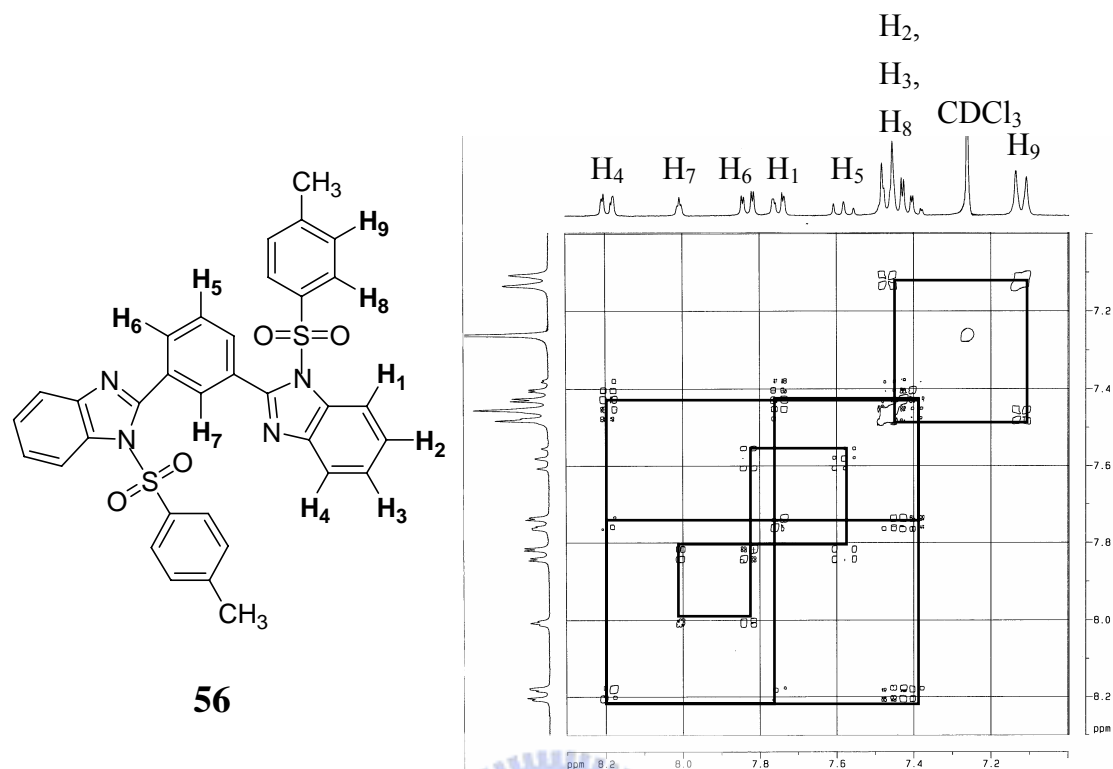
在氫核磁共振光譜分析時，我們已瞭解到當 1 號氮上氫被其他原子取代後 H₄ 會較低磁場，因此我們嘗試將所合成出的自由基對前驅

物利用 H,H -COSY 光譜找出氫原子間耦合關係，並搭配每個訊號的積分值，標定出位於芳香環與苯咪唑基團上每個氫原子的化學位移值，其分析結果如下：



附圖 23 化合物 **55** 之 H,H -COSY 光譜圖。

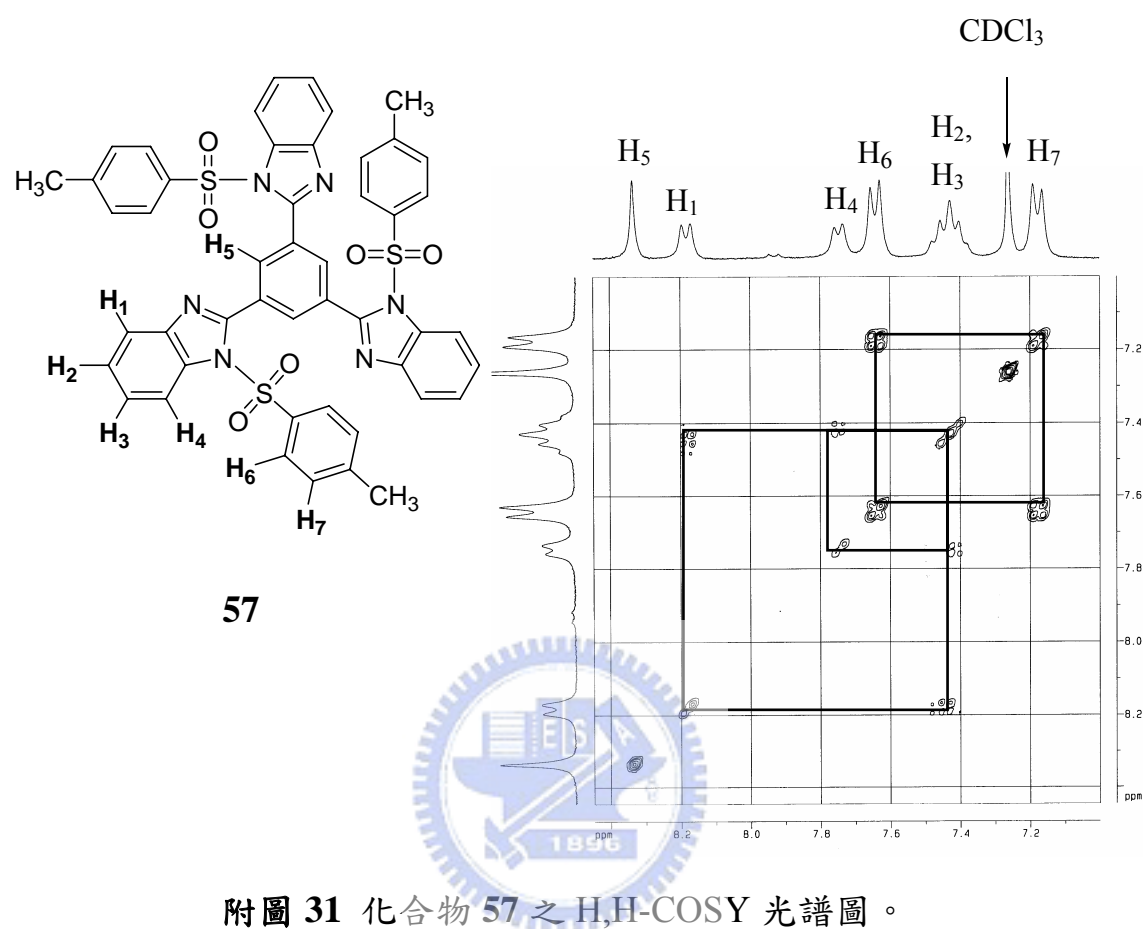
附圖 23 為化合物 **55** 之 H,H -COSY 光譜圖，可明顯的看出最高磁場 (upfield) 的兩組氫原子互相出現正交關係 (如正方形框框)，代表著互相存有耦合關係，加上與其他位置並無正交關係，因此判斷為 tosyl 基團上的 H_1 : 7.34 ppm (d, $J = 8.4$ Hz, 2H) 及 H_2 : 7.22 ppm (d, $J = 8.4$ Hz, 2H) 兩種氫原子的化學位移，雖然已知 H_4 : 8.21 ppm (d, $J = 8.2$ Hz, 1H)，但根據附圖 23 的結果並無法判斷出與其鄰近和其他氫原子的訊號位置。



附圖 27 化合物 56 之 $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY 光譜圖。

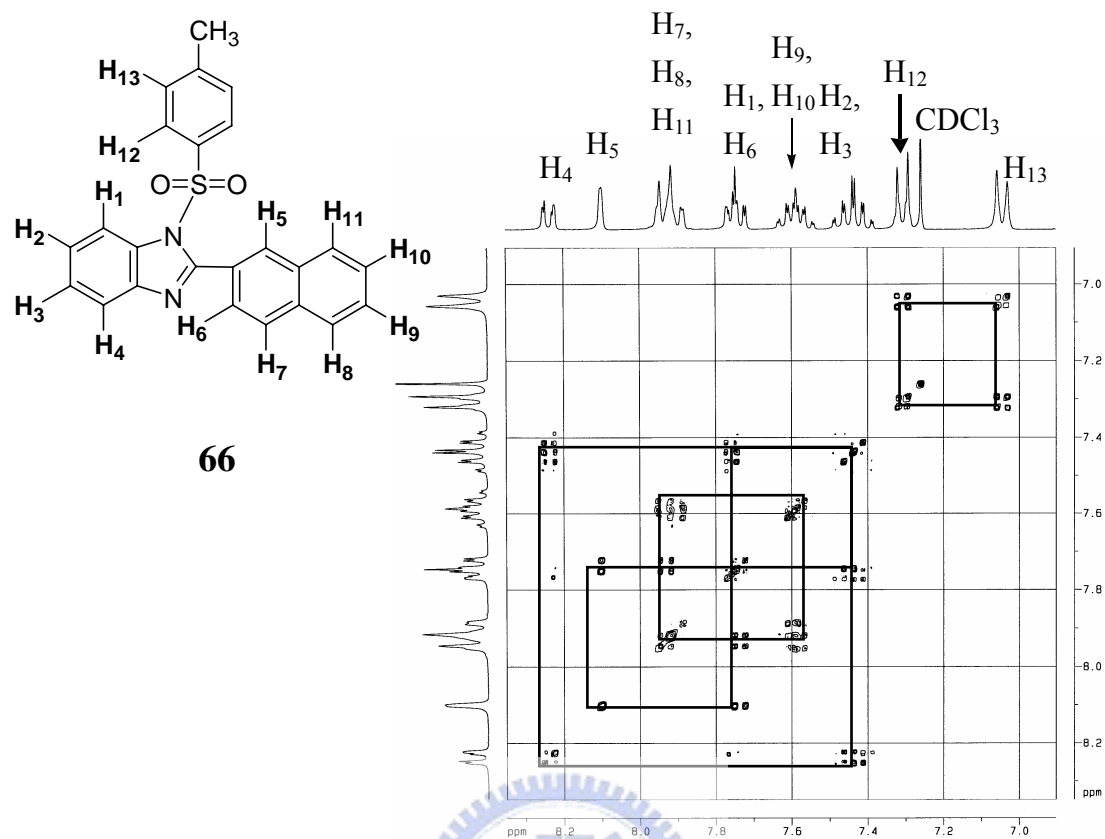
附圖 27 為化合物 56 之 $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY 光譜圖，一開始可由氫核磁共振光譜判斷出 H_4 : 8.19 ppm (dd, $J = 5.7, 1.4$ Hz, 2H)、 H_5 : 7.58 ppm (t, $J = 7.8$ Hz, 1H) 及 H_7 : 8.01 ppm (t, $J = 1.6$ Hz, 1H) 的化學位移，藉由 $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY 光譜，可先判斷出 tosyl 上的 H_8 : 7.47 ppm (d, $J = 8.2$ Hz, 4H) 及 H_9 : 7.12 ppm (d, $J = 8.2$ Hz, 4H) 的化學位移，再由和 H_5 有正交關係者標定出 H_6 : 7.83 ppm (dd, $J = 7.8, 1.6$ Hz, 2H) 的化學位移，最後由 H_4 又可陸續標定出 H_2, H_3 : 7.48-7.38 ppm (m, 4H) 及 H_1 : 7.75 ppm (dd, $J = 5.2, 1.4$ Hz, 2H) 的化學位移，其中也發現 H_6 亦會受到遠端 H_7 的耦合，屬於 long-range W coupling，使得 H_6 形成 dd (doublet of

doublet) 的分裂形式，而非 doublet。



附圖 31 化合物 **57** 之 ¹H, ¹H-COSY 光譜圖。

附圖 31 為化合物 **57** 之 ¹H, ¹H-COSY 光譜圖，同樣地一開始可先由氫核磁共振光譜判斷出 H₁: 8.18 ppm (d, $J = 7.8$ Hz, 3H) 及 H₅: 8.34 ppm (s, 3H)，藉由 ¹H, ¹H-COSY 光譜結果，判斷出 tosyl 上的 H₆: 7.64 ppm (d, $J = 8.2$ Hz, 6H) 及 H₇: 7.17 ppm (d, $J = 8.2$ Hz, 6H) 的化學位移，再由 H₁ 又可陸續標定出 H₂、H₃: 7.48-7.38 ppm (m, 6H) 及 H₄: 7.75 ppm (d, $J = 7.4$ Hz, 3H) 的化學位移。



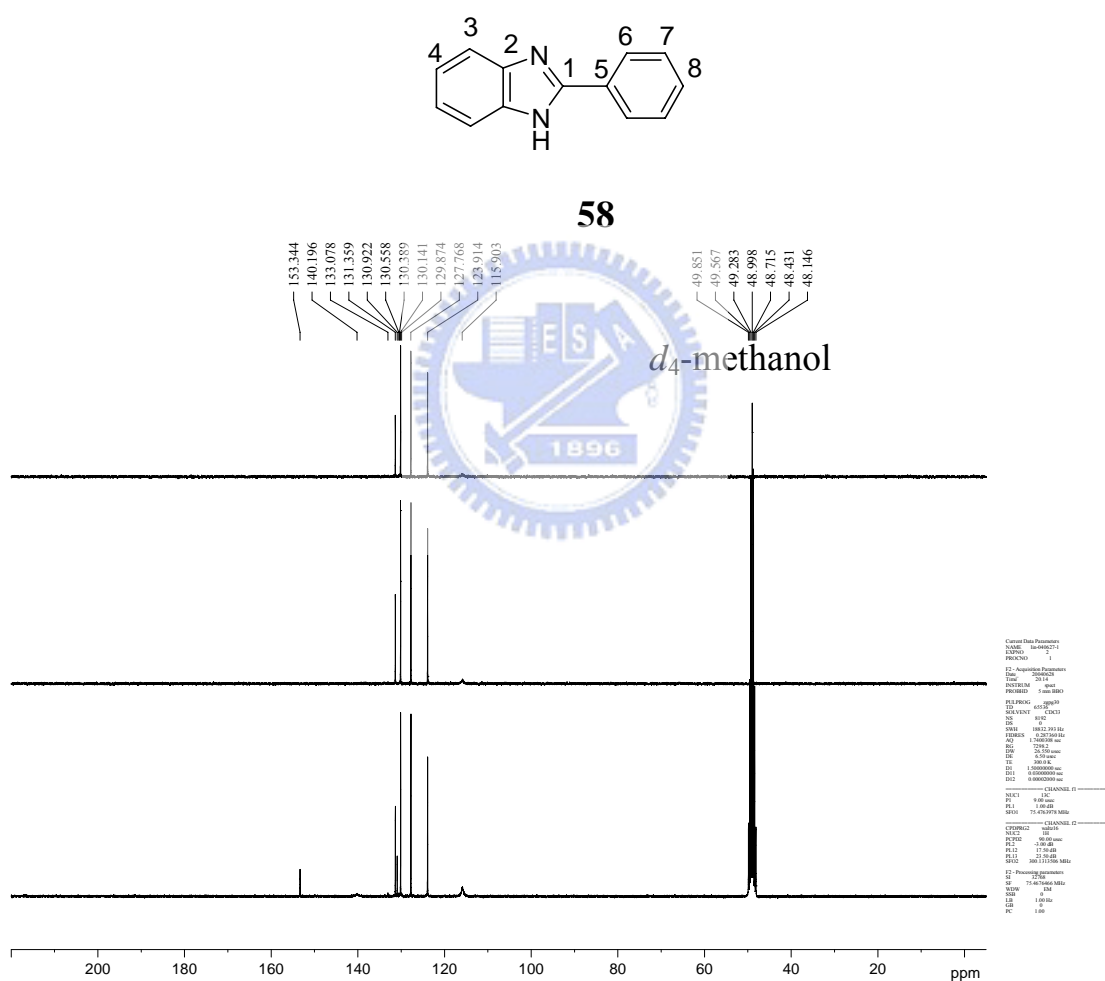
附圖 38 化合物 66 之 ^1H , ^1H -COSY 光譜圖。

附圖 38 為化合物 66 之 ^1H , ^1H -COSY 光譜圖，同樣地一開始可先由氫核磁共振光譜判斷出 H_4 : 8.25-8.22 ppm (m, 1H) 及 H_5 : 8.10 ppm (s, 1H)，藉由 ^1H , ^1H -COSY 光譜，可判斷出 tosyl 上的 H_{12} : 7.31 ppm (d, $J = 8.4$ Hz, 2H) 及 H_{13} : 7.04 ppm (d, $J = 8.4$ Hz, 2H) 的化學位移，再由 H_4 又可接續標定出 H_2 、 H_3 : 7.49-7.38 ppm (m, 2H) 及 H_1 : 7.77-7.72 ppm (m, 2H) 的化學位移，然而 H_5 理論上有機會受到遠端 H_6 : 7.77-7.72 ppm (m, 2H) 的耦合，因此將與 H_5 正交者標定為 H_6 的化學位移，再由 H_6 可標定出 H_7 : 7.95-7.88 ppm (m, 3H) 的化學位移，最後由訊號的分裂的情形判斷出 H_8 、 H_{11} : 7.95-7.88 ppm (m, 3H) 及

H₉、H₁₀：7.63-7.54 ppm (m, 2H) 的化學位移。

2.2.3 碳核磁共振光譜

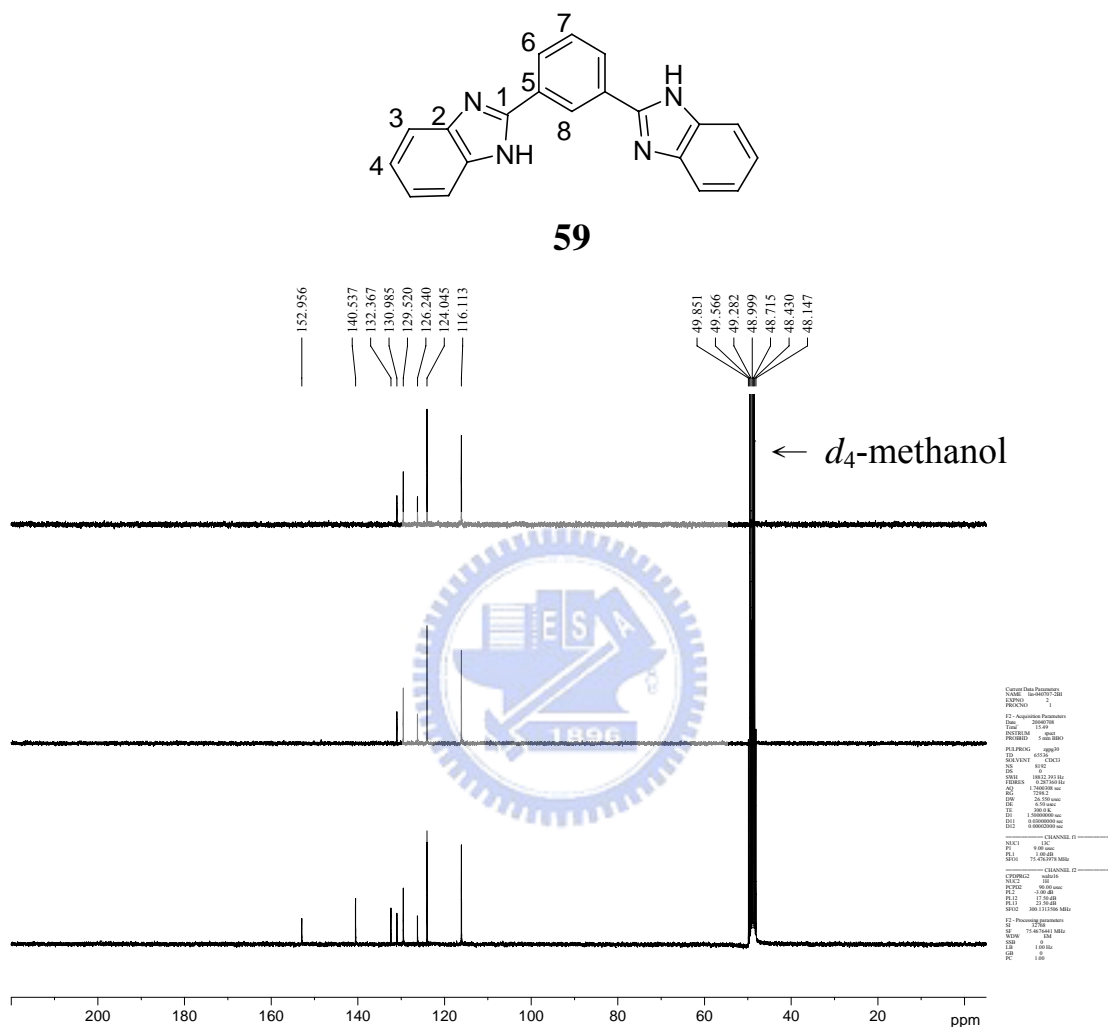
和氫核磁共振光譜一樣，由於苯咪唑基團 1 號氮上的氫原子會 tautomerize 至 3 號氮上，所以會有對稱面的形成，使得許多訊號會有重疊的現象發生，以化合物 **58** 為例，如附圖 2 所示。



附圖 2 化合物 **58** 的碳核磁共振光譜。

附圖 2 為化合物 **58** 的碳核磁共振光譜，理論上我們應可觀察到 5 根 CH 的訊號，如附圖中有 4 根訊號較高的 CH 訊號，判斷應為 C₃、

C₄、C₆ 或 C₇ 的訊號，而在 115.9 ppm 的 CH 訊號則可能為 C₅；C_q 的訊號則如預期的出現 3 根訊號。

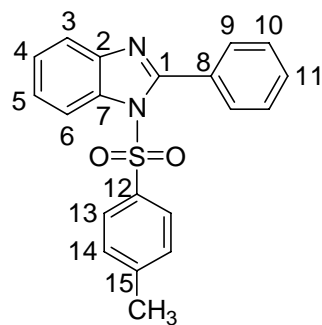


附圖 5 化合物 **59** 的碳核磁共振光譜。

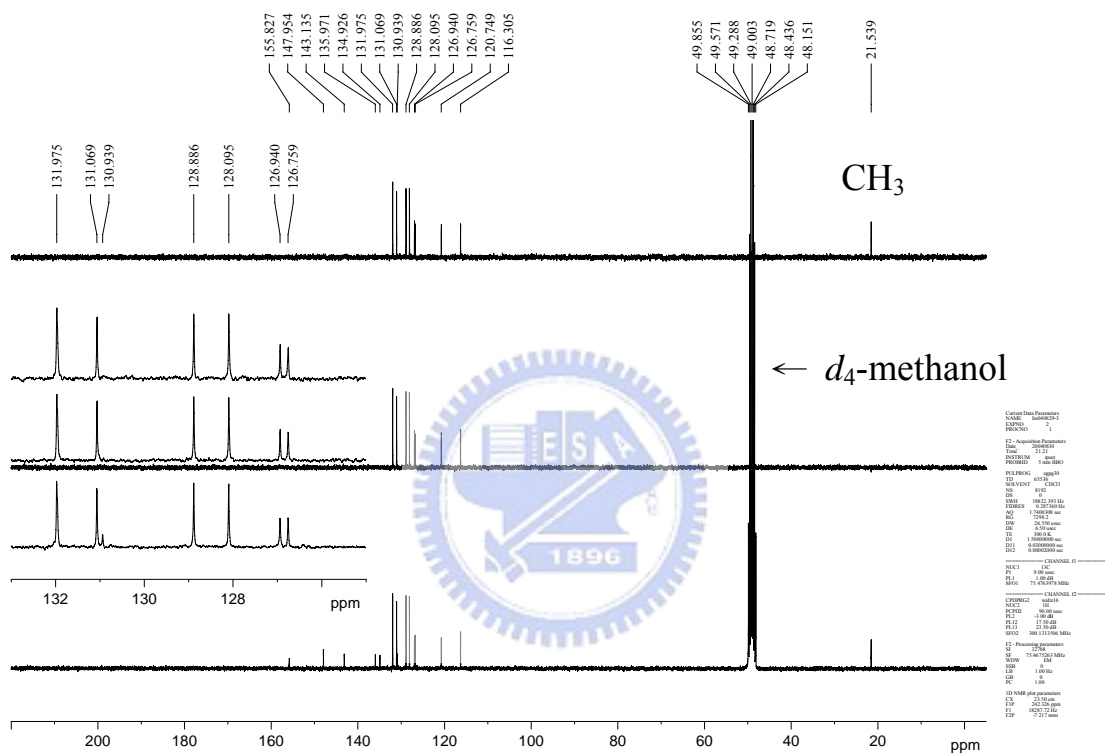
附圖 5 為化合物 **59** 的碳核磁共振光譜。依其對稱面來看，應該可觀察到 5 根 CH 及 3 根 C_q 訊號，在 CH 訊號中最低的兩根訊號代表 C₇ 或 C₈，次高為 C₆，最高的兩根為 C₃ 或 C₄，而 C_q 也如預期有 3 根訊號出現，分別為 153.0、140.5 及 132.4 ppm，其中 140.5 ppm 的訊號明顯較其他兩根來的高，判斷為 C₂ 的可能性很大。

另外，當位於 1 號氮上的氫原子被 tosyl 基團取代後 tautomerism 現象便不會發生，因此也失了部分的對稱性，以化合物 **55** 為例，如附圖 24 所示。我們預期會有 9 根 CH 及 6 根 Cq 的訊號，其中有 4 根較高的 CH 訊號預期應為 C₉、C₁₀、C₁₃ 及 C₁₄，另外有少掉 1 根 CH 訊號的情形發生，推測為重疊於 4 根強度較高的訊號之中，會有這樣的解釋是來自於化合物 **55** 是屬於芳香環結構，化學環境都很相似，因此不難想像會有訊號重疊的現象發生。Cq 則如預期地出現 6 根訊號。

其他的苯咪唑基團化合物藉由上述的判圖方式都可獲得解釋，至於如要更進一步地判斷每個訊號各代表那個位置的碳原子，則需藉由 two dimensional heteronuclear (H,C)-correlated NMR spectroscopy (H,C-COSY) 光譜資訊才可清楚標定出。



55

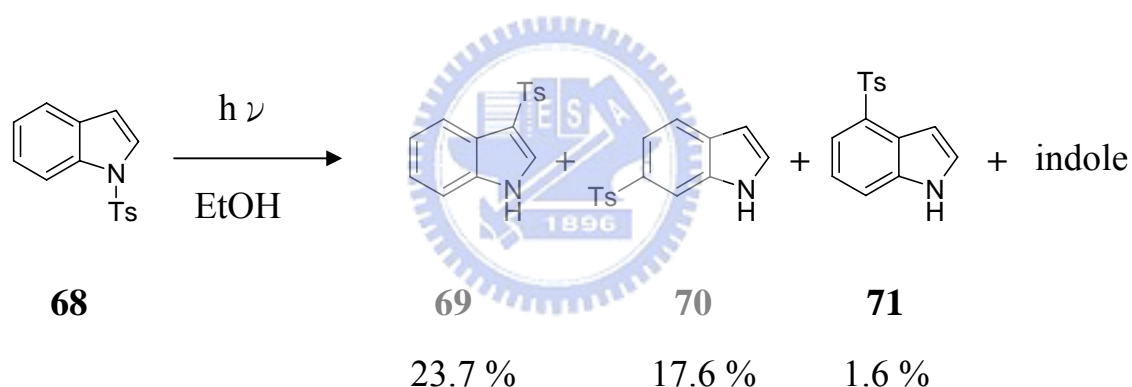


附圖 24 化合物 55 的碳核磁共振光譜。

2.3 照光實驗

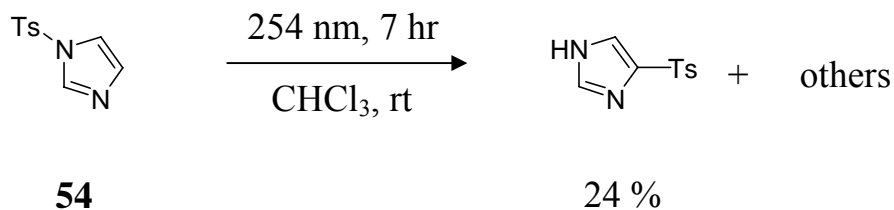
2.3.1 化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-phenyl-1*H*-benzo[*d*]-imidazole, **55** 之照光反應

在 1973 年時 Somei 等人將一系列 1-substituted indoles 化合物於 450 W 高壓汞燈、乙醇溶劑條件下進行照光反應，藉由 Fries type 光化學重排反應成功的得到吲哚 (indole) 環上 3、4 及 6 號位置取代之光化學產物及少量吲哚與未知物。²⁹ 其中 Somei 將 1-tosylindole **68** 化合物進行光化學反應後，得到如式圖十五的結果。



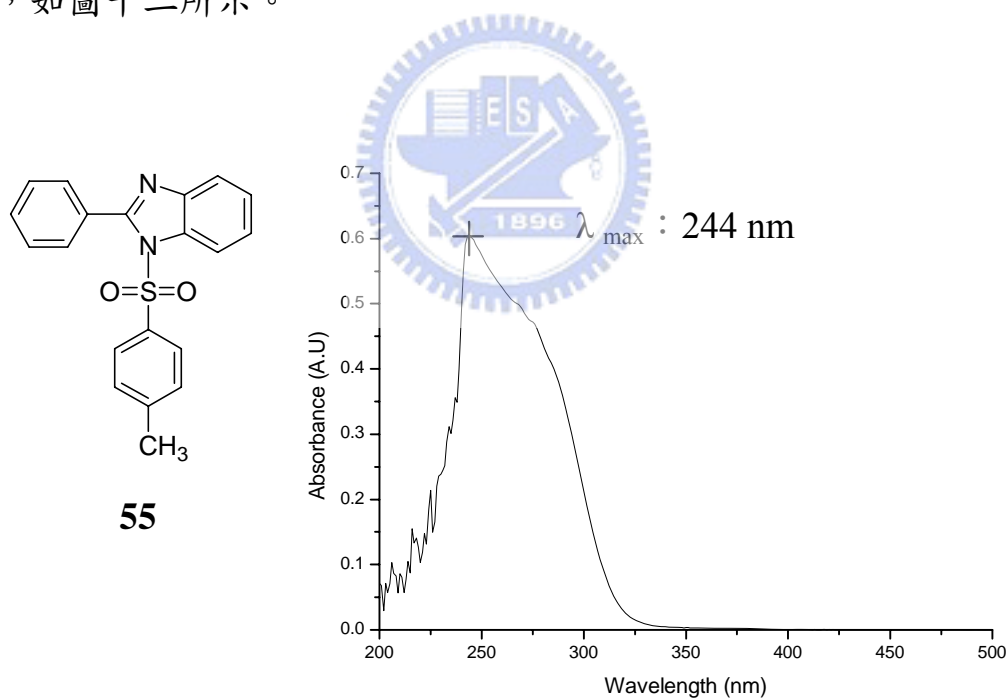
式圖十五 化合物 **68** 之 Photo-Fries rearrangement 反應

根據 Somei 教授的研究，可知此一化合物經由照光可產生自由基對，由於吲哚結構相似於先前之 *N*-tosyl-pyrrolosultine **48**，對我們在釐清 **48** 的自由基中間體物種有所幫助，因此本實驗室先前也將化合物 **54** 進行類似的照光反應，其結果如式圖十六。¹⁹



式圖十六 化合物 **54** (0.05 M, CHCl₃) 於室溫下，以 254 nm 波長照射 7 小時之光化學反應。¹⁹

由以上的結果，我們也預期 **55** 會進行相同的光化學反應機制，因此我們先利用 UV/vis 光譜儀找出 **55** 的最大吸收波長， λ_{max} ，及吸收範圍，如圖十二所示。

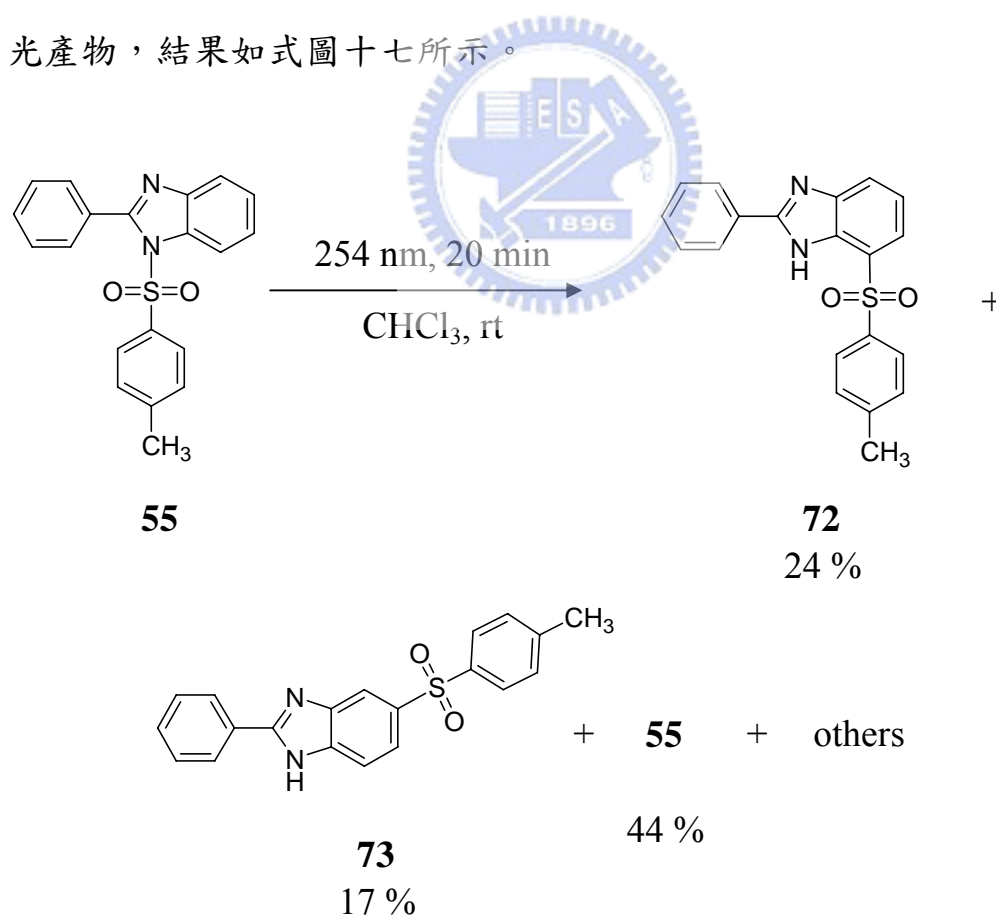


圖十二 化合物 **55** 在 CHCl₃ 溶液中之 UV/vis 吸收光譜圖。

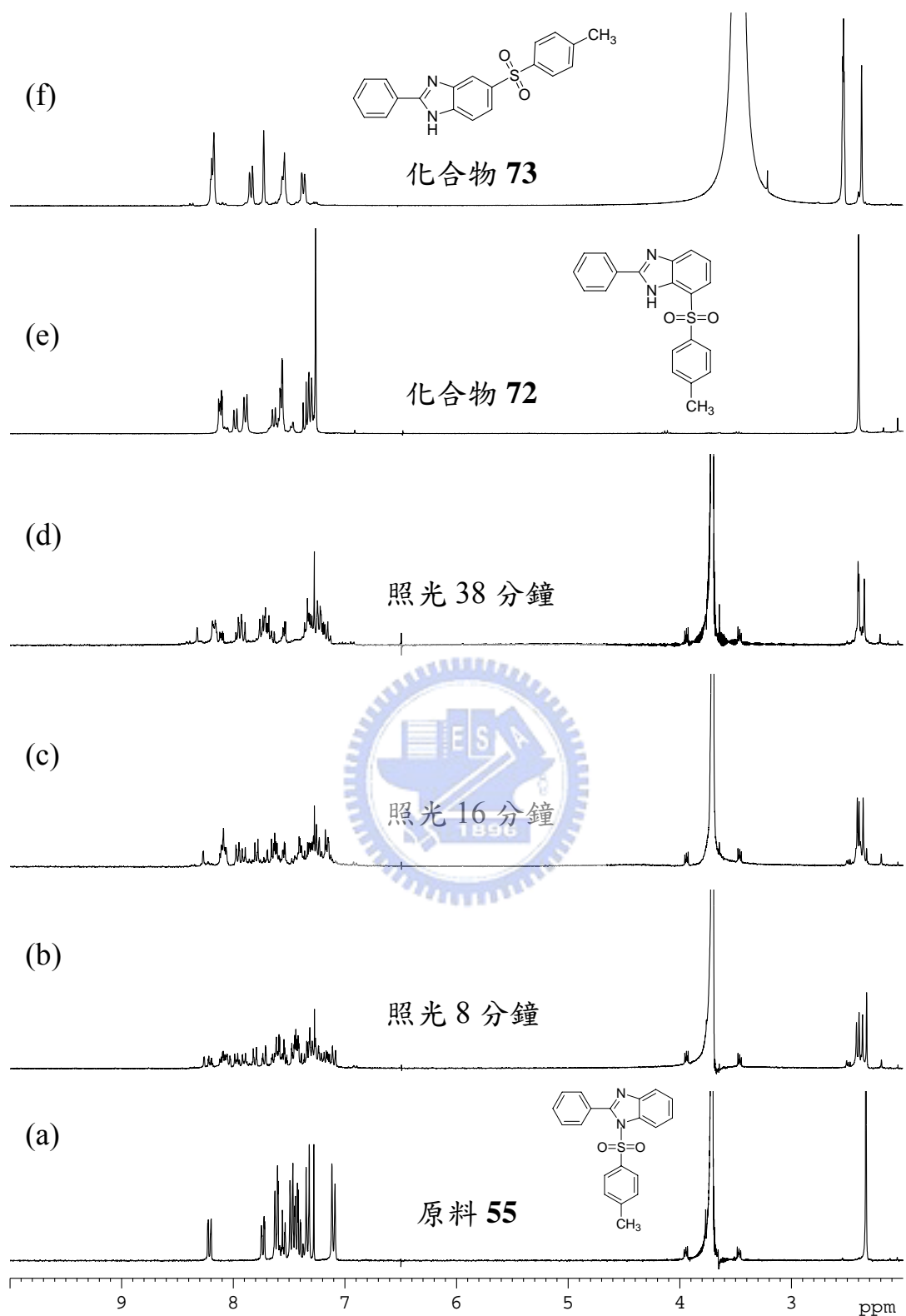
由圖十二可知化合物 **55** 之 λ_{max} 為 244 nm，吸收波長範圍包含 Rayonet-100 型照光器所產生之 254 nm 波長光源且 **55** 在 254 nm 的

吸收強度並不弱，因此我們分別在室溫、 CDCl_3 溶劑與 1,4-二氧陸園 (1,4-dioxane) 作為內標準物等條件之下以 Rayonet-100 型照光器照射化合物 **55**，分別嘗試 0.025 M 及 0.05 M 兩種濃度，進行 $^1\text{H-NMR}$ 追蹤實驗，如圖十三、十四、十五所示，試圖找出隨照光時間增長，是否會有新的產物生成的結果。

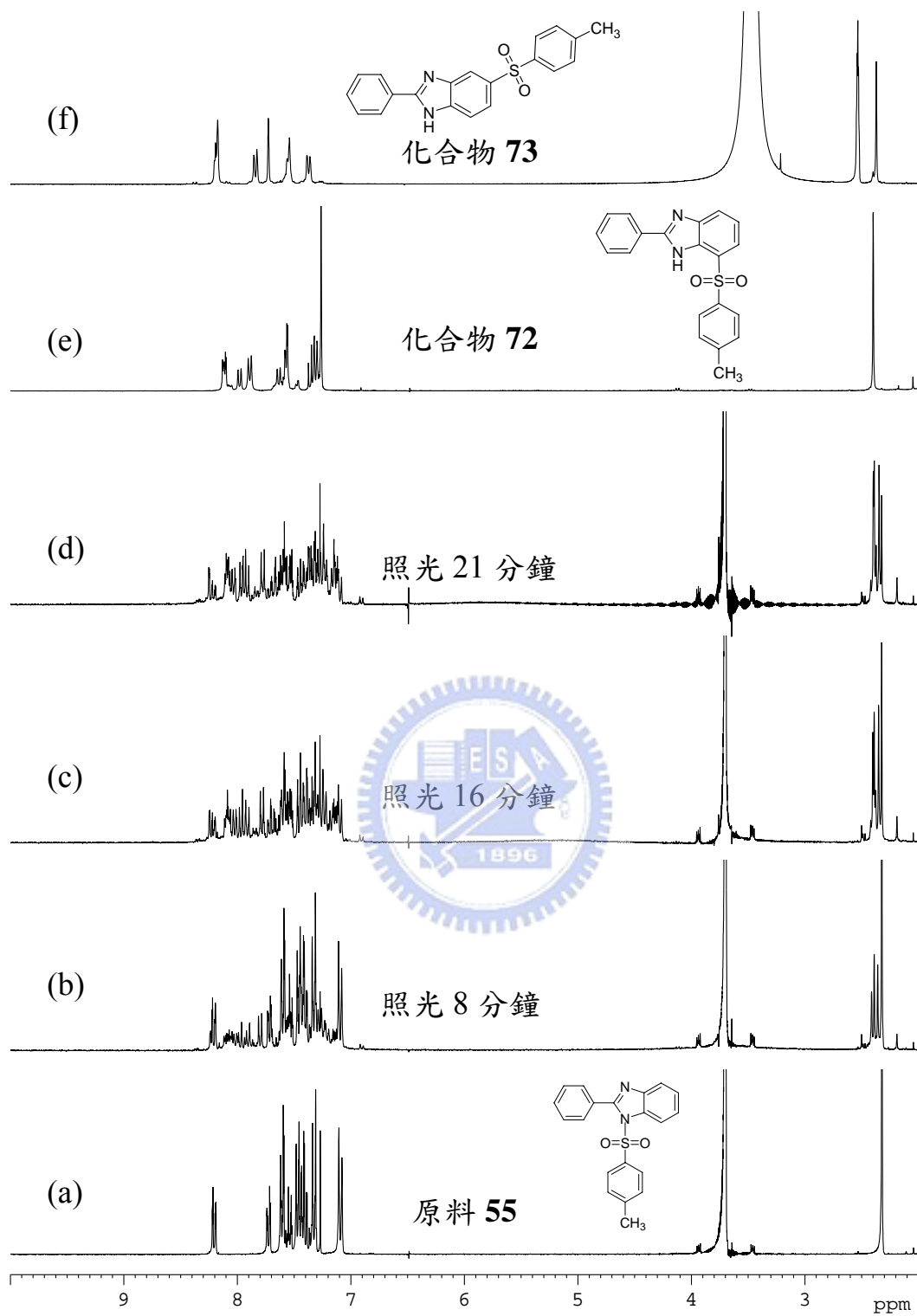
由圖十四發現，苯環附近的訊號顯的雜亂不易觀察，而 tosyl 基團上 CH_3 訊號附近多出 3 根較為明顯的訊號，代表有新的產物生成，因此嘗試在 0.025 M 濃度下將照光時間設為 20 分鐘，嘗試單離出照光產物，結果如式圖十七所示。



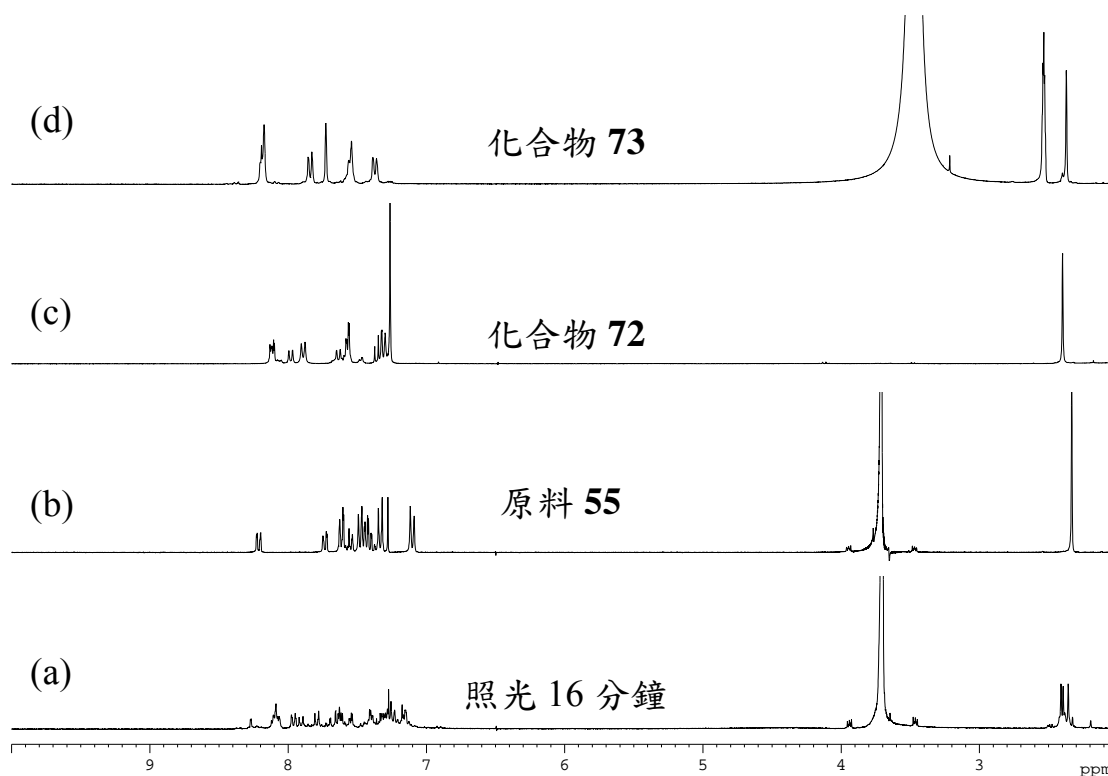
式圖十七 化合物 **55** (0.025 M, CHCl_3) 以 254 nm 波長照射 20 分鐘之光化學反應。



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 (a) 照光前 (b) 照光 8 分鐘 (c) 照光 16 分鐘 (d) 照光 38 分鐘 (e) 化合物 72 (in CDCl_3) (f) 化合物 73 (in d_6 -DMSO)。



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 (a) 照光前 (b) 照光 8 分鐘 (c) 照光 16 分鐘 (d) 照光 21 分鐘 (e) 化合物 72 (in CDCl_3) (f) 化合物 73 (in d_6 -DMSO)。

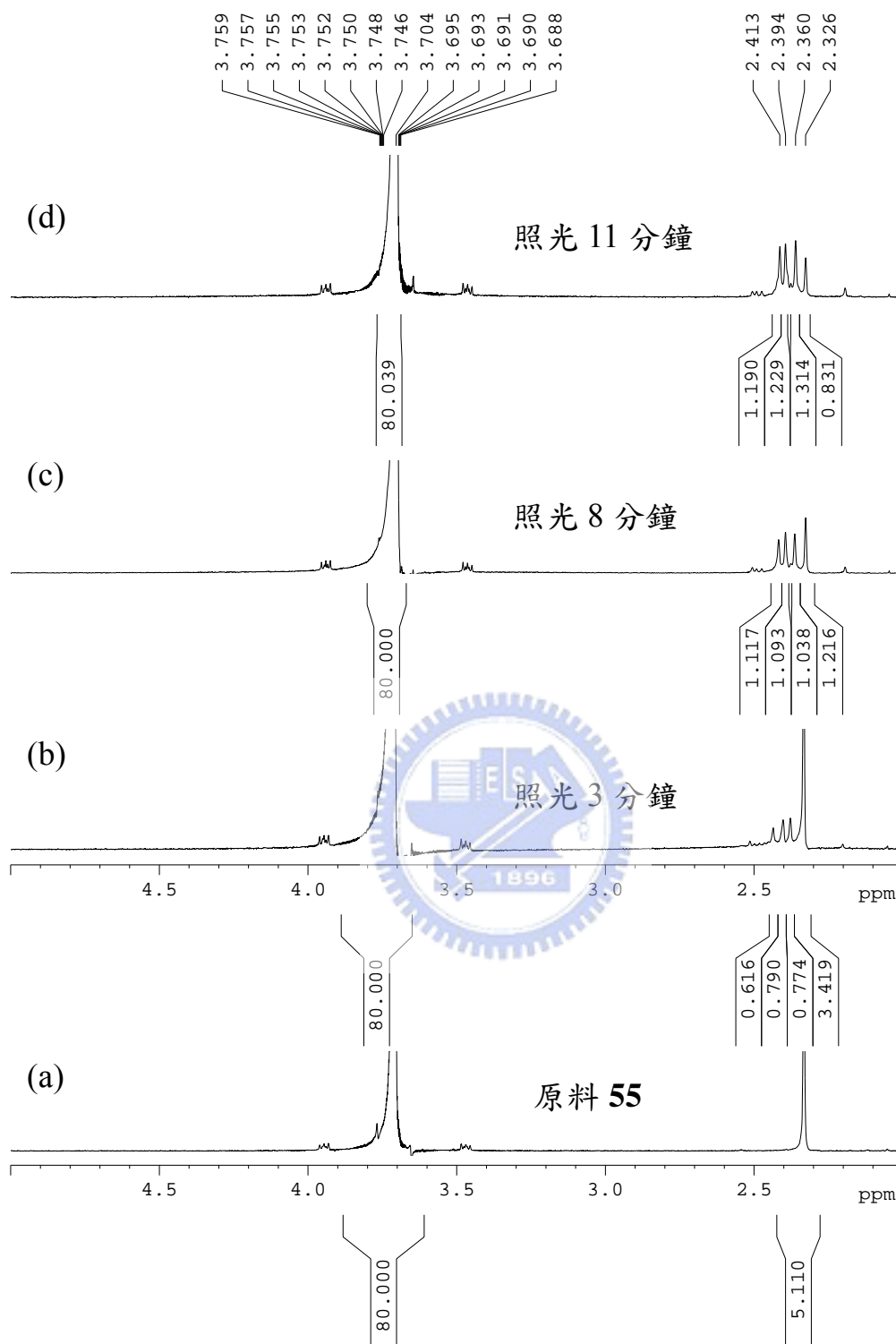


圖十五 化合物 **55** 在室溫下 (0.025 M) 溶於 CDCl_3 中，以 254 nm 波長照射之追蹤圖 (a) 照光 16 分鐘 (b) 原料 **55** (in CDCl_3) (c) 化合物 **72** (in CDCl_3) (d) 化合物 **73** (in d_6 -DMSO)。

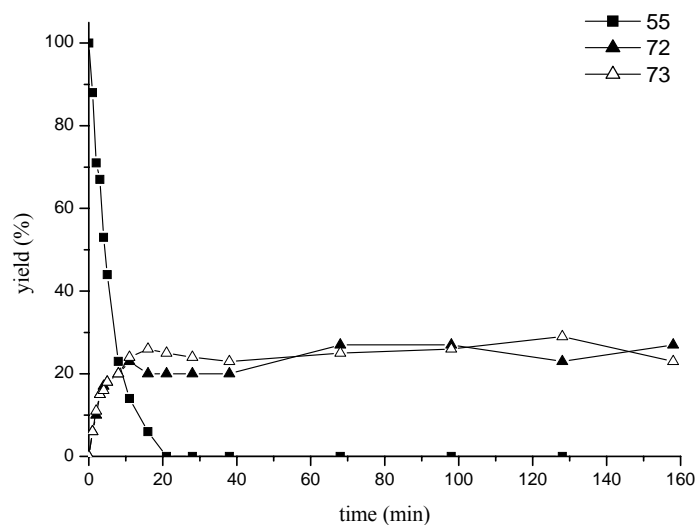
將照光完之樣品以管柱色層分析法單離到三種產物，由氫核磁共振光譜與低解析質譜判斷為起始物 **55**、**72** 及 **73** 三種化合物，另發現黃色固體不溶物，判斷應為聚合物分子。另一方面，藉由我們已測得之 **55**、**72** 及 **73** 三種化合物的氫核磁共振光譜圖，利用先前所測得之原料 **55** (0.025 M 與 0.05 M) $^1\text{H-NMR}$ 追蹤圖，並以內標準物 1,4-二氧陸園作為積分基準下，依照化合物 **55**、**72** 及 **73** tosyl 基團上 CH_3 之 $^1\text{H-NMR}$ 訊號積分值訂出其個別的產率，以圖十六 (原料 **55**，0.025M) 為例，可分別作出於 0.025 及 0.05 M 兩種濃度中，反應物和

產物間隨照光時間變化的相對比例關係圖，如圖十七、十八。

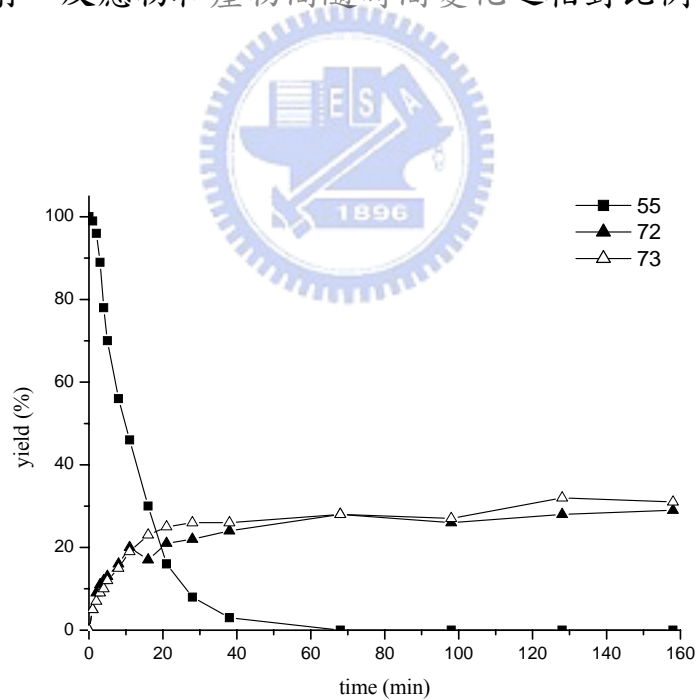
由圖十七、十八的結果可以發現，濃度效應對產物 **72** 及 **73** 之間的產率並無太大的影響，兩者於初期照光階段皆約維持在 1:1 的產率比且在起始物 **55** 消失後兩者達到平衡，不再增加。在低濃度時，因為 **55** 的每個分子接受到光源能量的機會較為均等，因此產物生成速率較高濃度來的快，因此低濃度時 **55** 的消耗速率會比在高濃度時快，然而，並沒有出現因低濃度所造成的分子間距離遠而趨向生成化合物 **73** 的情形，這代表著當 tosyl 基團因照光斷裂後苯咪唑基團分子又回復原來對稱性的原因外，似乎也意味著，此類分子在照光後位於苯咪唑基團氮原子上的自由基，會快速的共振到苯環當中，才使得化合物 **72** 及 **73** 的生成比例非常接近。



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 $^1\text{H-NMR}$ 追蹤積分圖 (a) 原料 **55** (b) 照光 3 分鐘 (c) 照光 8 分鐘 (d) 照光 11 分鐘。



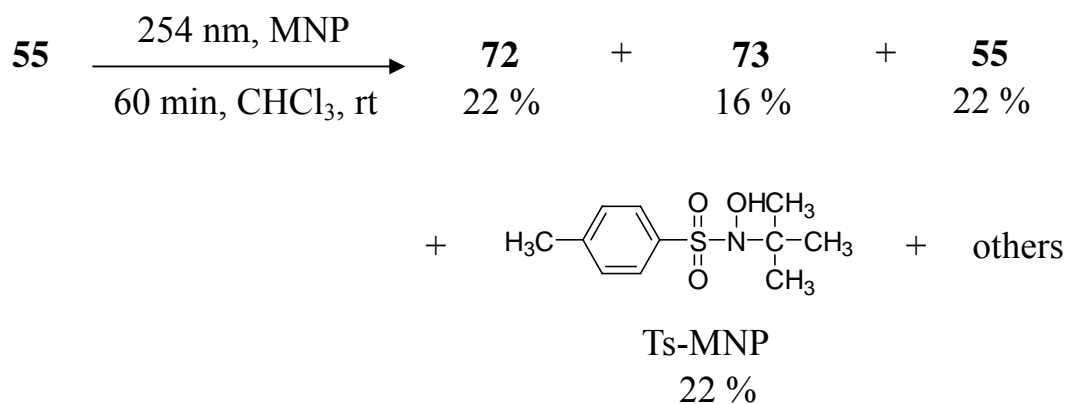
圖十七 化合物 **55** (0.025 M) 在室溫下，於 CDCl_3 溶液中，以 254 nm 波長光源照射，反應物和產物間隨時間變化之相對比例分佈圖。



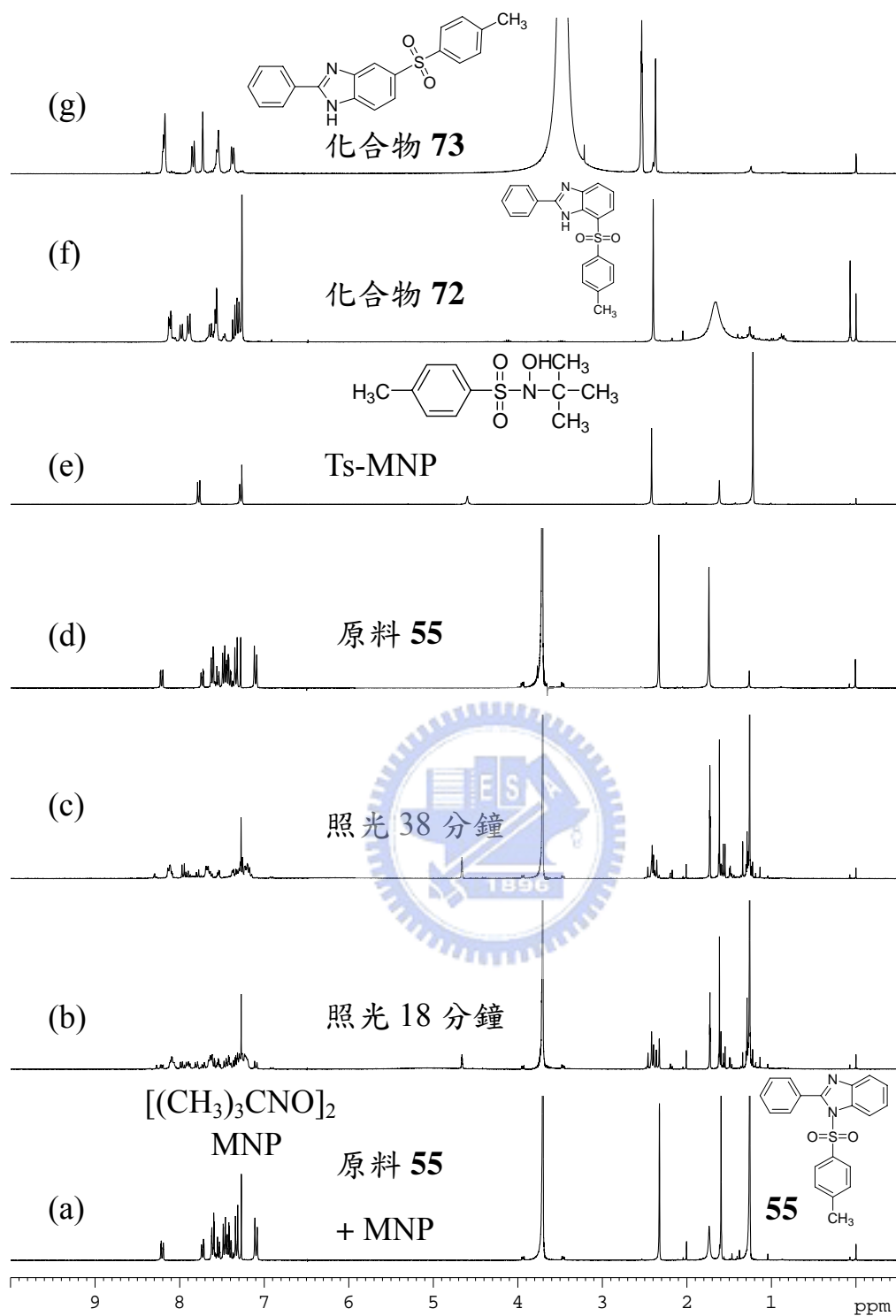
圖十八 化合物 **55** (0.05 M) 在室溫下，於 CDCl_3 溶液中，以 254 nm 波長光源照射，反應物和產物間隨時間變化之相對比例分佈圖。

另外，在之前的 0.025 M 照光反應中，如式圖十七，雖然照光時間已拉長為 20 分鐘，但還是有很高比例的起始物未反應，這或許是因為在 $^1\text{H-NMR}$ 追蹤實驗中所選用的石英試管為 4 毫米管徑，與實際在照光反應中所用的 1.5 公分管徑之石英試管之間的管徑並不同，根據 Beer's law ($A = \epsilon \times b \times c$) 的結果，如今 ϵ 及 c 已為常數，所以 b 越大時 A 也越大，且濃度高相對光的穿透率低，因此在相同的照光時間下，管徑短的反應較為完全。其中 A 為吸收度； ϵ 為吸收係數，單位 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ； b 為管徑，單位 cm ； c 為濃度，單位 M 。

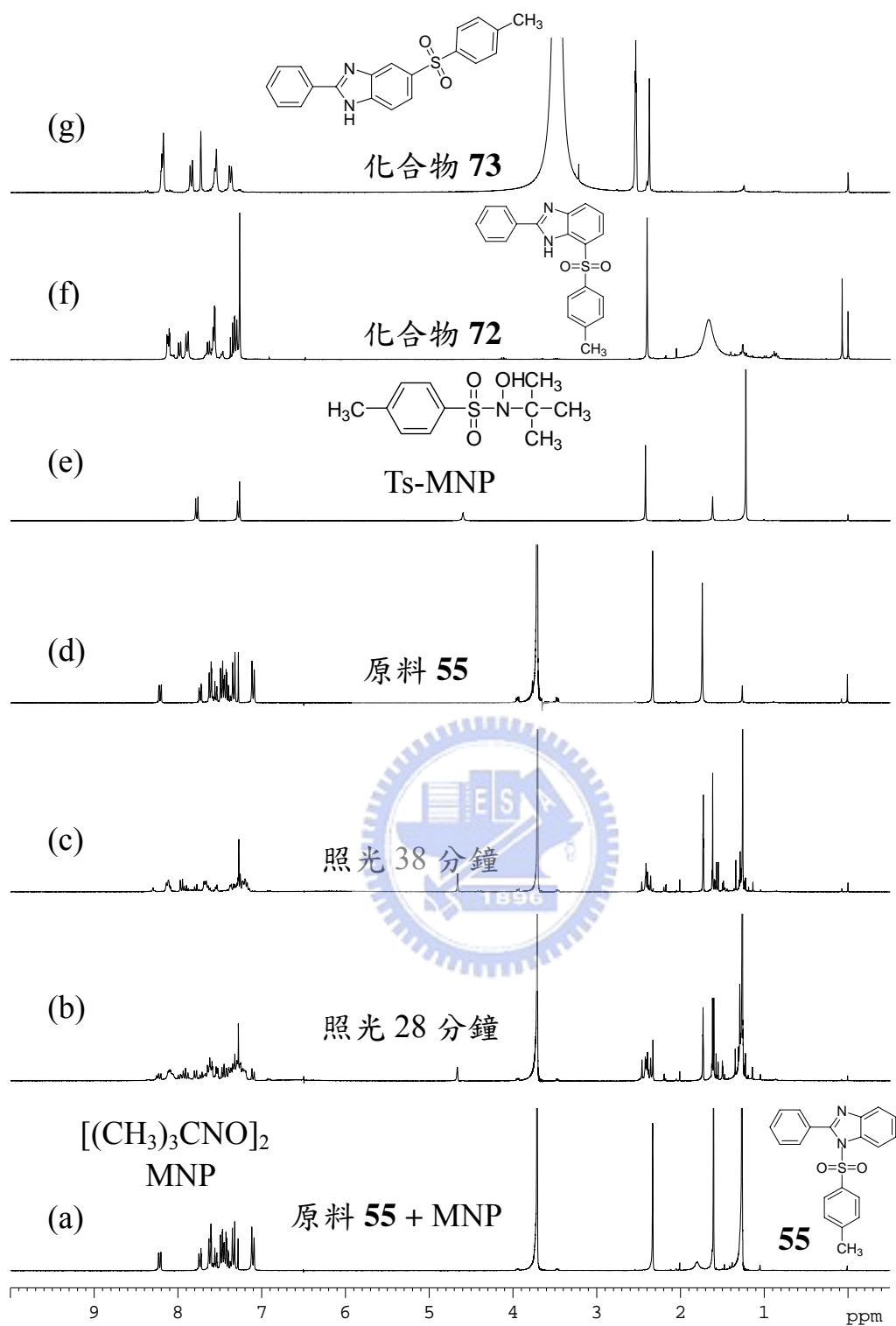
至此我們已然獲得 tosyl 基團的重排產物 **72**、**73**，為了更進一步證實 **55** 於照光後，為藉由產生 tosyl 自由基而獲得重排產物的假設，因此嘗試加入自由基捕捉試劑 2-methyl-2-nitrosopropane, MNP，藉以捕捉自由基中間體產物，其結果如式圖十八；圖十九、圖二十及圖二十一則分別為化合物 **55** 及 MNP 之 $^1\text{H-NMR}$ 追蹤實驗結果。



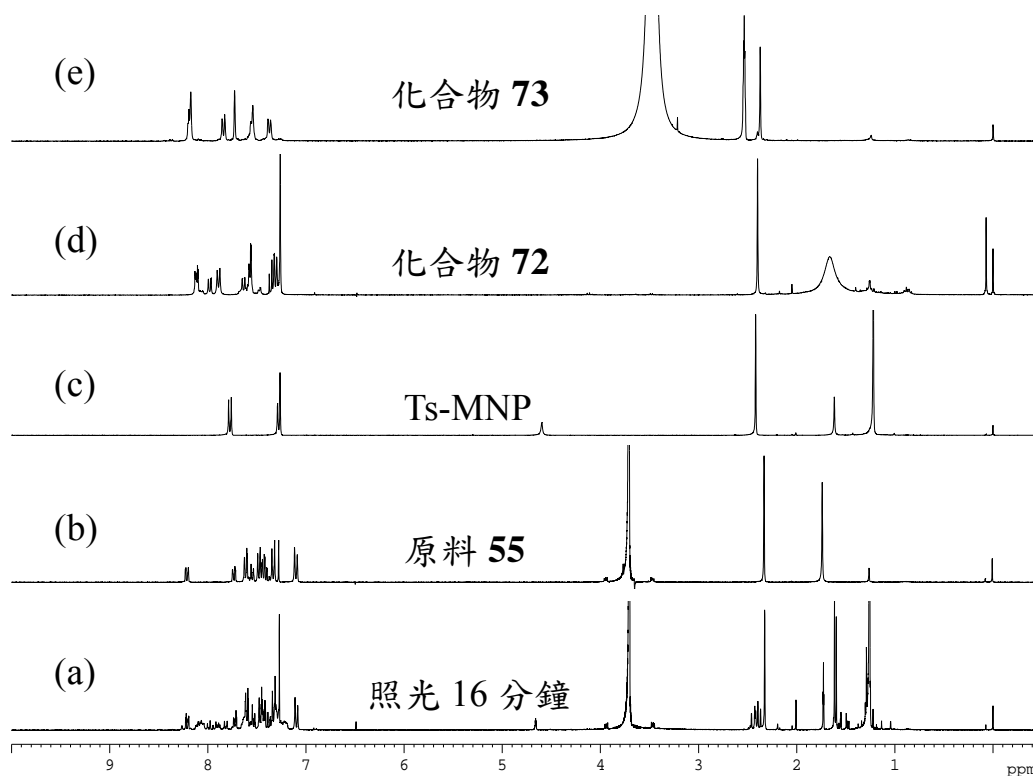
式圖十八 化合物 **55** (0.025 M, CHCl_3) 與 MNP (0.0375 M) 於室溫下，以 254 nm 波長照射 60 分鐘之光化學反應。



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 (a) 照光前 (b) 照光 18 分鐘 (c) 照光 38 分鐘 (d) 原料 55 (in CDCl_3) (e) Ts-MNP (in CDCl_3) (f) 化合物 72 (in CDCl_3) (g) 化合物 73 (in d_6 -DMSO)。



圖二十 化合物 55 (0.05 M) 與 Ts-MNP (0.075 M) 在室溫下，溶於 CDCl₃ 中，以 254 nm 波長照射之追蹤圖 (a) 照光前 (b) 照光 28 分鐘 (c) 照光 38 分鐘 (d) 原料 55 (in CDCl₃) (e) Ts-MNP (in CDCl₃) (f) 化合物 72 (in CDCl₃) (g) 化合物 73 (in d₆-DMSO)。



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 (a) 照光 16 分鐘 (b) 原料 **55** (c) Ts-MNP (in CDCl_3) (d) 化合物 **72** (in CDCl_3) (e) 化合物 **73** (in d_6 -DMSO)。

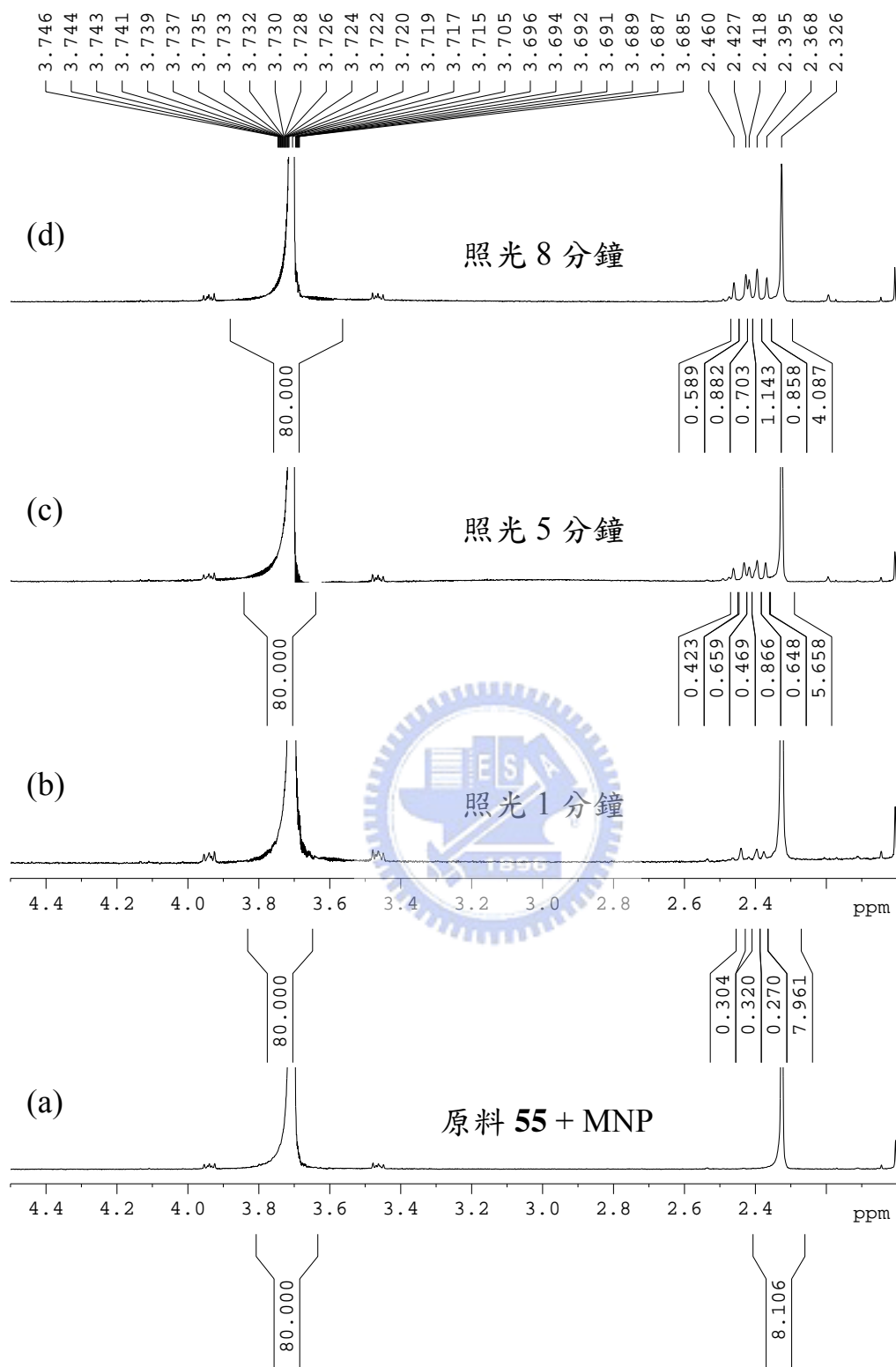
將照光完之樣品以管柱色層分析法可單離到自由基捕捉產物 Ts-MNP，其中仍可發現黃色固體不溶物的存在，判斷應為聚合物分子。另外藉由我們已測得之 **55**、**72**、**73** 及 Ts-MNP 四種化合物的氫核磁共振光譜圖，利用同樣的方法，由化合物 **55** 與 Ts-MNP 於兩種濃度下之 $^1\text{H-NMR}$ 追蹤積分圖，以圖二十二 (原料 **55**，0.025 M 與 MNP，0.0375 M) 為例，分別作出於 0.025 及 0.05 M 兩種濃度中，反應物和產物間隨照光時間變化的相對比例關係圖，如圖二十三、二十

四。

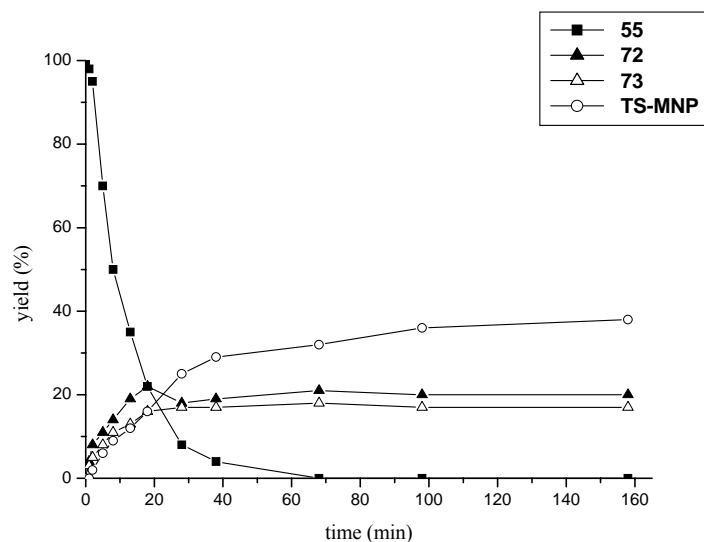
由圖二十三、二十四的結果可以發現，加入 MNP 後，產物 **72** 及 **73** 之間的生成比例約略維持在 1:1 的產率比，且在起始物 **55** 消失後兩者達到平衡，不再增加，這樣的現象則和未加入 MNP 時相似；另外，產物 **72**、**73** 與 Ts-MNP 三者的初期生成比例值在低濃度及高濃度時皆約略相同，原料 **55** 的消耗速率則是低濃度較高濃度來的快。

除了實際單離化合物 **55** 之 tosyl 基團重排產物 **72** 與 **73** 以及自由基捕捉產物 Ts-MNP 外，我們也嘗試將氮原子上的 tosyl 基團改變為苯環基團之化合物 **64**，利用和原料 **55** 之相同照光反應條件，進行 $^1\text{H-NMR}$ 追蹤實驗，藉此間接的方式更進一步地提供氮-硫鍵結斷裂的資訊，其結果如圖二十五所示。

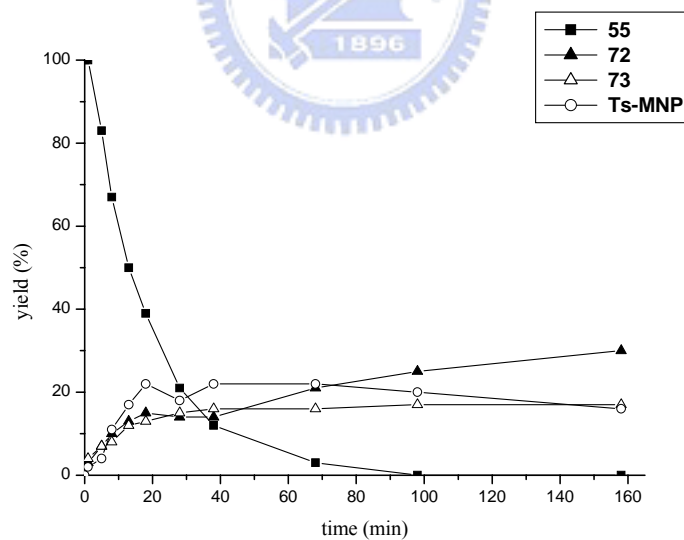
由圖二十五的 $^1\text{H-NMR}$ 追蹤實驗結果可發現，化合物 **64** 在照光過程中訊號皆未有改變且期間也沒有新的訊號產生，即使照光時間長達 60 分鐘之久尚未見圖譜有所變化，和化合物 **55** 截然不同，因此間接地說明了化合物 **55** 之光化學反應是來自於氮-硫鍵斷裂的結果。



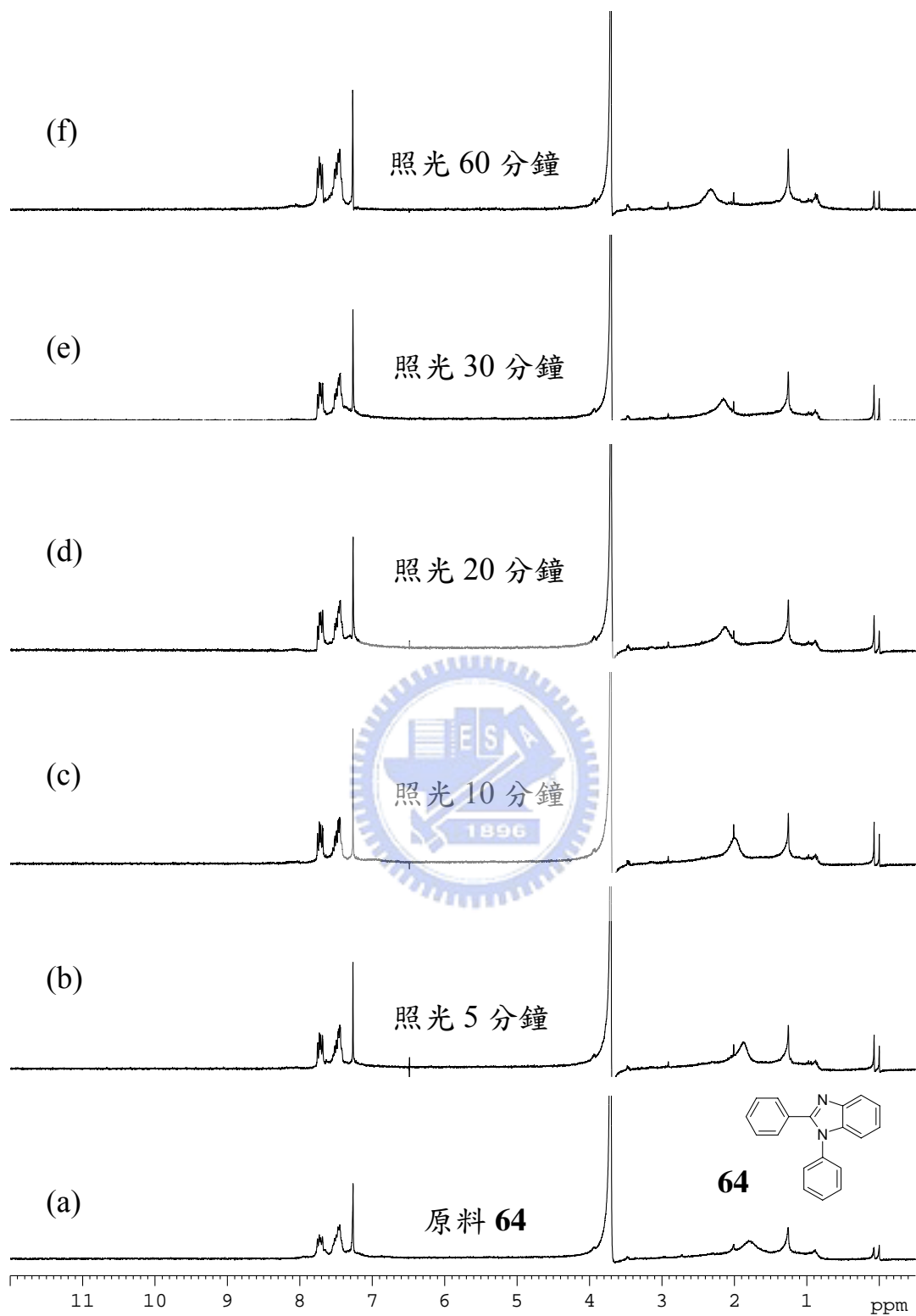
圖二十二 化合物 **55** (0.025 M) 與 MNP (0.0375 M) 在室溫下，溶於 CDCl_3 中，以 254 nm 波長照射之 $^1\text{H-NMR}$ 追蹤積分圖 (a) 照光前 (b) 照光 1 分鐘 (c) 照光 5 分鐘 (d) 照光 8 分鐘。



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。



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。



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 (a) 照光前 (b) 照光 5 分鐘 (c) 照光 10 分鐘 (d) 照光 20 分鐘 (e) 照光 30 分鐘 (f) 照光 60 分鐘。

由於化合物 **55** 在室溫下氯仿溶劑中，以 Rayonet 光反應器在 254 nm 波長光之下照射，進行光化學反應已經是可以確定的結果，因此我們嘗試計算其化學量子產率，計算方式如下：³⁰

步驟一：以化學光量計 (chemical actinometer) trans-stilbene 作為標準樣品，其 $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$ ，溶劑為環己烷 (cyclohexane)，量子產率 (trans-stilbene to cis-stilbene) 為 0.79。

步驟二：調整光量計標準樣品以及化合物 **55** 在 254 nm 波長的 UV/vis 吸收度為一致，並可得知濃度；溶劑體系皆為環己烷。

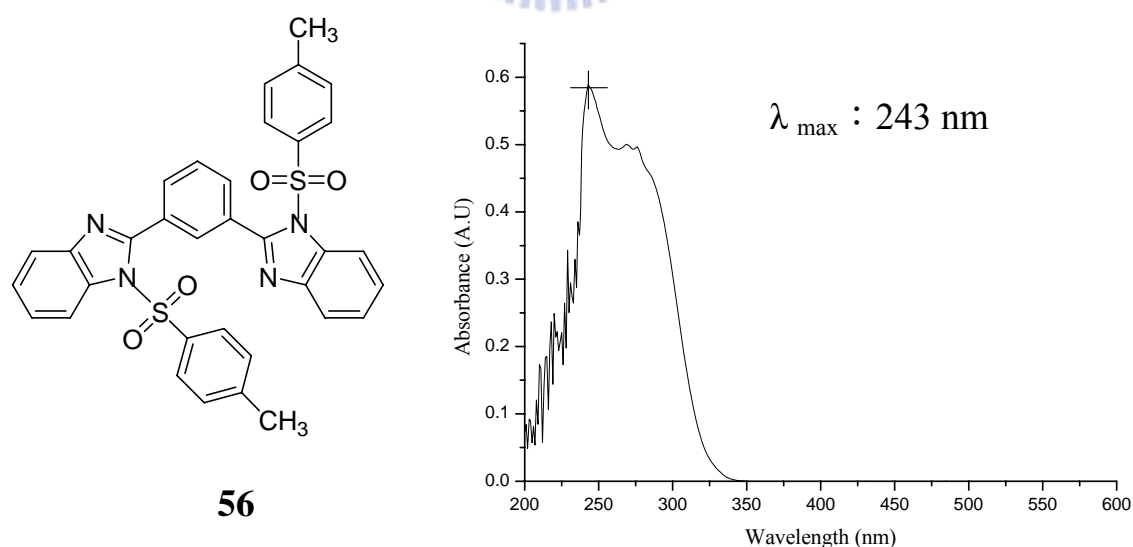
步驟三：取已知量的內標準物 1,4-二氧陸園分別加入光量計標準樣品以及化合物 **55** 中，之後同時以 Rayonet 光反應器在 254 nm 波長光照光，並以 $^1\text{H-NMR}$ 追蹤原料變化情形。

步驟四：由化合物 **55** 與光量計標準樣品兩者量子產率的比值 = 化合物 **55** 與光量計標準樣品兩者原料消耗率 (莫耳轉換率) 的比值，可以計算出化合物 **55** 的化學量子產率。其中原料的莫耳消耗率值以內標準物決定出化合物 **55** 與光量計標準樣品兩者的莫耳數值代表之。

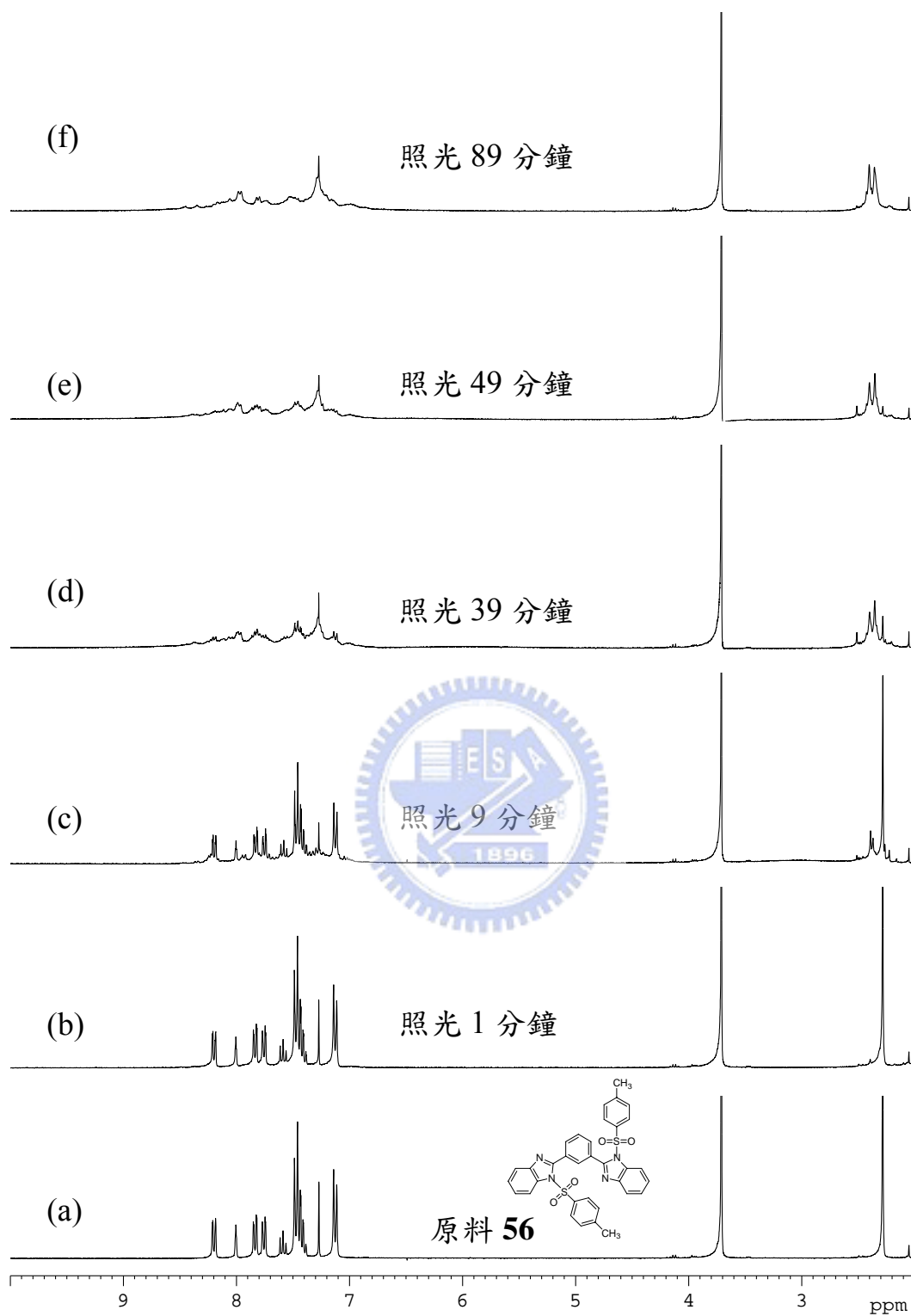
經由以上步驟，計算出化合物 **55** 的量子產率為 0.24 ± 0.07 。

2.3.2 化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-(3-{1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl}phenyl)-1*H*-benzo[*d*]imidazole, **56** 之照光反應

在上述之化合物 **55** 的照光反應中，我們已經可以清楚的觀察到 N-Ts 鍵於室溫下，以 254 nm 波長照射後，會斷裂進行光化學反應，因此在化合物 **56** 的照光反應實驗中，則是期望能獲得 **56** 之 2 個 N-Ts 鍵斷裂的資訊，意即此 2 個 N-Ts 鍵是否會在某段時間的照光後，於同一時間點形成斷裂，亦或受到本身立體結構影響而會在不同的照光時間點斷裂，這些都是值得釐清的部分；另外，單離照光後的產物也是一嘗試的方向。圖二十六與圖二十七分別為化合物 **56** 之 UV/vis 光譜圖與 ¹H-NMR 追蹤圖。



圖二十六 化合物 **56** 在 CHCl₃ 溶液中之 UV/vis 吸收光譜圖。

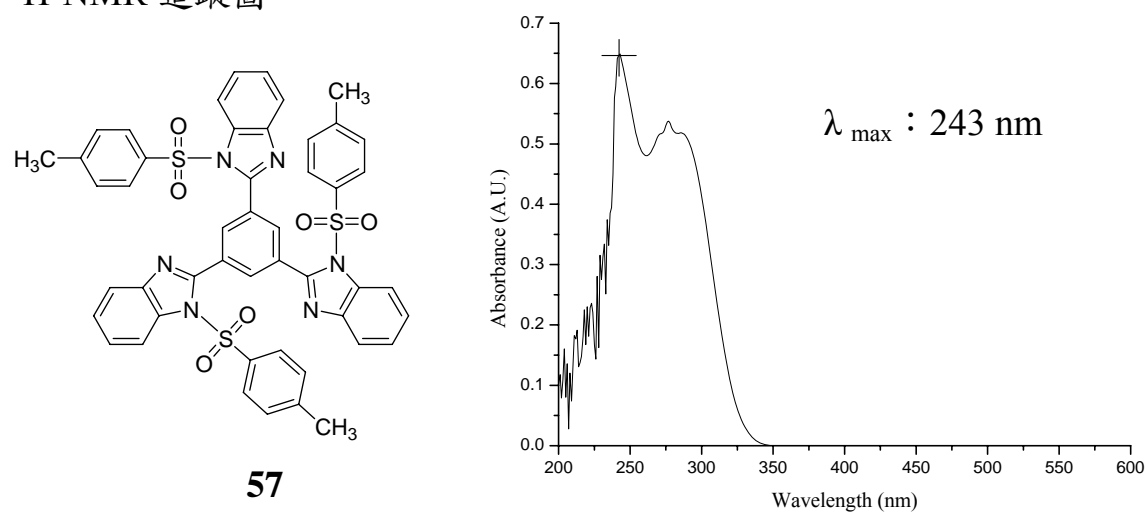


圖二十七 化合物 **56** 在室溫下 (0.025 M) 溶於 CDCl_3 中，以 254 nm 波長照射之追蹤圖 (a) 照光前 (b) 照光 1 分鐘 (c) 照光 9 分鐘 (d) 照光 39 分鐘 (e) 照光 49 分鐘 (f) 照光 89 分鐘。

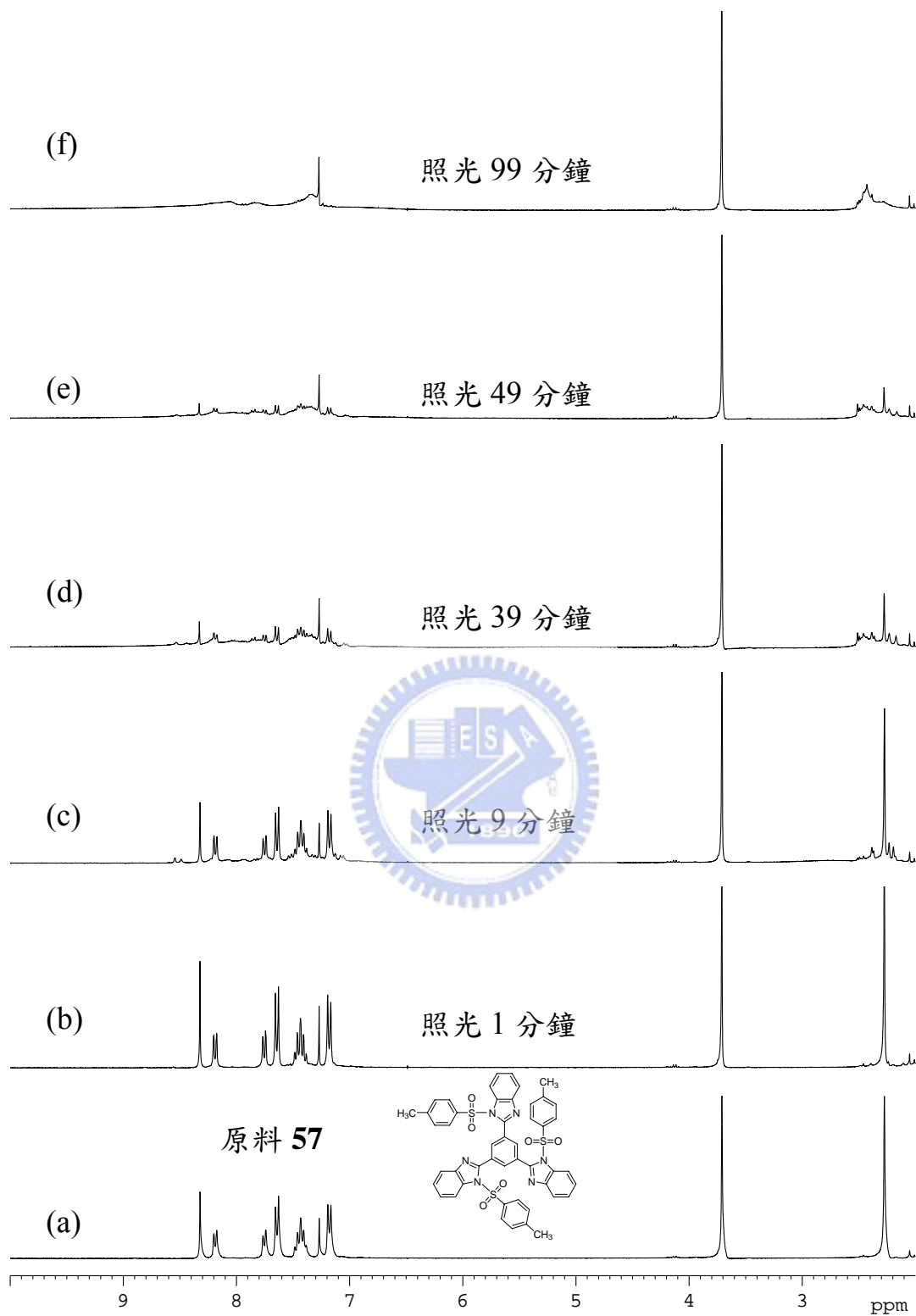
由圖二十七的 $^1\text{H-NMR}$ 追蹤結果可知，化合物 **56** 於室溫下，254 nm 光源照光 1 分鐘後，有一微弱的 tosyl 基團上屬於 CH_3 的新訊號產生；照光達 4 分鐘後，則有 4 根 tosyl 基團上屬於 CH_3 的訊號，因此判斷 **56** 結構上的 2 個 N-Ts 鍵於照光 1 分鐘時後先有 1 個 N-Ts 鍵斷裂，照光 4 分鐘後則另一個 N-Ts 也會斷裂，顯然 N-Ts 鍵會受化合物 **56** 本身立體結構的影響，形成逐步斷裂的結果。另外，也嘗試實際單離出照光後的產物，但由於產物過於複雜，因此不易單離出單一產物。

2.3.3 化合物 2-(3,5-di{1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1H-benzo[d]-imidazol-2-yl}-phenyl)-1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1H-benzo[d]imidazole, **57** 之照光反應

和化合物 **56** 的目的相同，期望能獲得 3 個 N-Ts 鍵斷裂的相關資訊，圖二十八與圖二十九分別為化合物 **57** 之 UV/vis 光譜圖與 $^1\text{H-NMR}$ 追蹤圖。



圖二十八 化合物 **57** 在 CHCl_3 溶液中之 UV/vis 吸收光譜圖。



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 (a) 照光前 (b) 照光 1 分鐘 (c) 照光 9 分鐘 (d) 照光 39 分鐘 (e) 照光 49 分鐘 (f) 照光 99 分鐘。

由圖二十九的 $^1\text{H-NMR}$ 追蹤結果可知，化合物 **57** 於室溫下，254 nm 光源照光 9 分鐘後，其結構上的 3 個 N-Ts 鍵皆會斷裂，然而逐步斷裂的照光時間點，在此則難以判斷出；另外，照光後的產物過於複雜，不易單離出單一產物。



2.4 EPR 實驗

2.4.1 EPR 光譜簡介

由於電子自旋能階約在 $3 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-4}$ kcal/mole，而核自旋能階約在 $3 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-6}$ kcal/mole，因此電子順磁共振光譜之靈敏度遠大於核磁共振光譜；可應用於偵測具有未成對電子之分子。其原理與核磁共振實驗類似，當施與一外加磁場時，電子會受到鄰近原子核的影響，產生 hyperfine coupling，使得原本的能階分裂為 $2nI + 1$ 個能階差相近的能階，其中 n 為相鄰原子核其核種的數目， I 為相鄰原子核之核自旋，若所施予的外加磁場越強，則被分裂的能階差也會越大，所以同一物種在越高的外加磁場下測量將具有更高的靈敏度與準確度，9 GHz 的測量頻率及 0.33 T 磁場是最常被使用的測量條件，在此範圍中 (X-band) 大多數具有未成對電子的物種均會有訊號產生，因此可獲得足夠的資訊；其中也有少數系列需要使用到 1.4 T 磁場 (Q-band)，但此範圍內，能階差較小，容易造成解析度差而不易量測的情形。EPR 最佳的量測濃度約在 5 mM，亦可用於量測固體及溶液，在溶液態中，若有單態氧的存在，易使訊號變寬或消失。低溫的 EPR 亦常被使用，原因在於可減緩電子鬆弛的過程，使得原本相近的兩條光譜線變的較清晰，一般而言，低溫 EPR 光譜可用以決定三重態雙自由基的幾何構造、^{31a} 自旋分布、^{31b,c} 基態的多重性³² 及熱

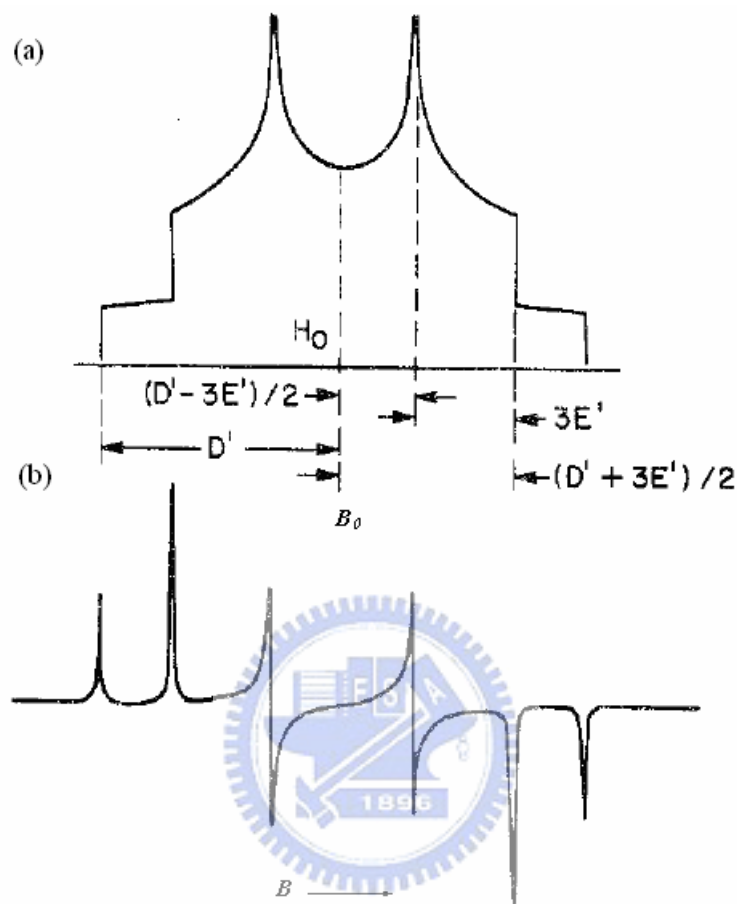
力學特性。³³

此外，由 EPR 光譜可求得 zero-field splitting (zfs) 參數 D' 與 E' 值以及 g 值，如圖三十所示，在 EPR 光譜外圍的低強度訊號間距離可用 $2D'$ 來表示，由 D' 值可算出未成對電子間的距離 R_{av} ，即 D' 值和未成對電子間的距離成反比關係，而此未成對電子間的距離乃是建立於將電子視為靜止不動，點與點間的平均距離之上，如式子 (1) 所示：

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

而未定域化的 π 電子、核電荷大小等均會影響 D' 值，除了電子間的距離之外，spin-orbital coupling 亦會對 D' 值造成影響。另外，未成對電子的對稱性則是用 E' 值來表示。 E' 值越小則對稱性越高，亦即在 EPR 光譜上分裂峰數目越少。對 two-spin 系統而言，波函數和躍遷機率隨著磁場而改變，但在固定電磁波頻率中則有一定值的共振磁場，可用 g 值來代表。一般而言，單一電子的共振吸收 ($\Delta m_s = 1$ 的躍遷，allowed) 不能完全解釋一個三重態的光譜；在 1600 高斯左右通常會有微弱吸收，此吸收表示兩個電子同時從 down 到 up 或 up 到 down 亦或 down up 變成 up down，皆因改變其自旋方向時所造成的吸收 ($\Delta m_s = 2$ 的躍遷)，此種轉移一般屬於 forbidden，不過受到偶

極引力影響之下，為被允許的一種躍遷，對自由電子而言，其 g value 為 2.00023。



圖三十 (a) Theoretical EPR absorption spectrum (centered at a field B_0) of a randomly oriented triplet system for given values of D' , E' and ν (and $g = g_c$). A zero linewidth is assumed. (b) First-derivative curve computed from (a) after assuming a nonzero linewidth. Only the transition corresponding to $\Delta m_s = \pm 1$ are shown. The points marked \times correspond to resonant-field values at which the magnetic field is oriented along one of the principal axes of D of the system. [After Wasserman, E.; Snyder, L. C.; Yager, W. A. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1763.]

除了利用 EPR 光譜求得 zfs 參數 D' 與 E' 值以及 g 值外，為了決定此一三重態自由基的基態，亦嘗試對所測得的三重態自由基作 EPR 訊號的溫度效應，藉由溫度的改變，若強度會隨著溫度改變而呈現線性

關係，即遵守 Curie law，便可判斷此自由基的基態為三重態；反之，若此三重態自由基的訊號強度與溫度變化呈現拋物線關係，即不遵守 Curie law，則表示此三重態自由基為激發態，因此假設單態及三重態在此溫度下是快速轉換的，則 Curie law 修正如下列式子 (2) 所示：

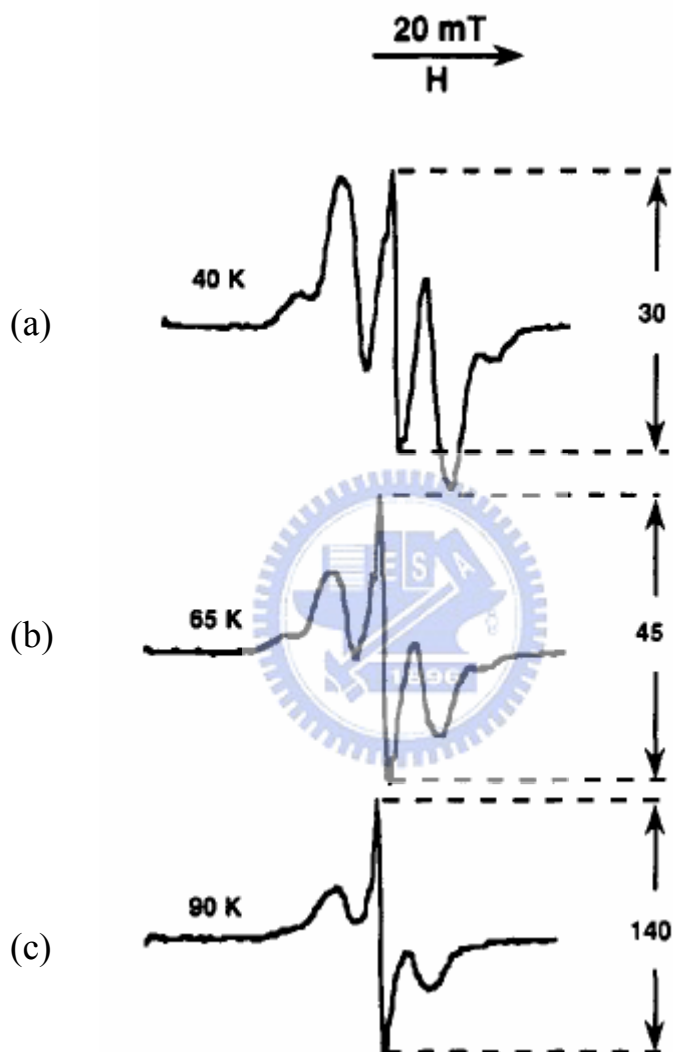
$$IT = \frac{3 \times \exp(-\Delta E/RT)}{1 + 3 \times \exp(-\Delta E/RT)} \times 3 \text{ ----- 式子 (2)}$$

其中 I 為訊號強度，T 為絕對溫度， ΔE 為單態與三重態的能階差。理論上訊號強度是利用雙重積分而得；但若訊號的寬度及位置不隨溫度而改變，則可利用 peak-to-peak 的高度求得。一般而言 Curie law 僅適用於 ΔE 非常小的雙自由基物種，即 $IT = \text{constant}$ 或是此自由基在高溫時亦保持穩定狀況也可適用。在分析上最好使用低 microwave power 量測，否則會因三重態的共振吸收而容易飽和，導致在低溫界線下，產生非線性的 Curie law 行為。另外在所偵測的 EPR 訊號之物種會發生化學變化時，Curie plot 雖然呈現線性關係，但卻與其基態沒有關連。

2.4.2 化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-phenyl-1H-benzo[d]-imidazole, 55 之 EPR 實驗

1991 年時 Trifunac 等人曾將 2-chloro-hexaarylbiimidazole

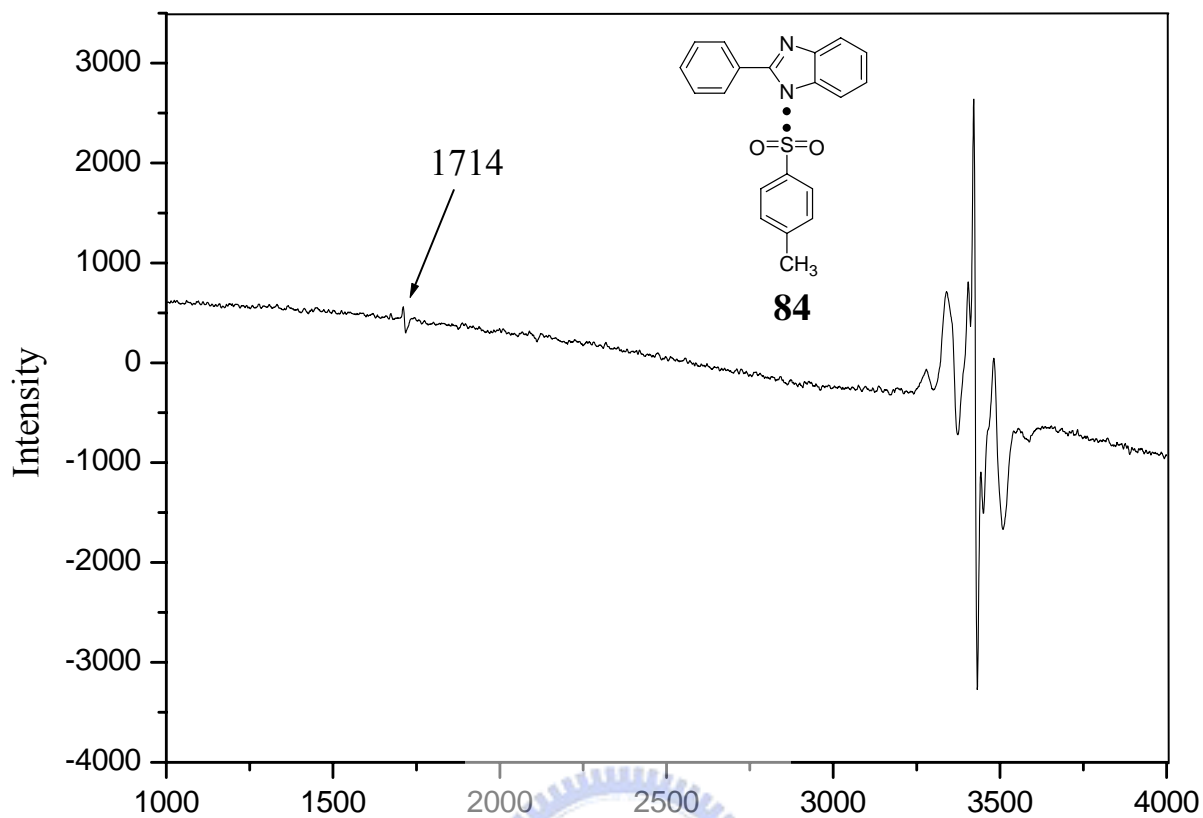
(2-Cl-HABI) 以 3% 的重量比混合在聚醋酸乙烯中，利用紫外光照射測得 EPR 光譜，並在不同溫度時得到 HABI 形成 lophyl 自由基對的強度，如圖三十一所示。³⁴



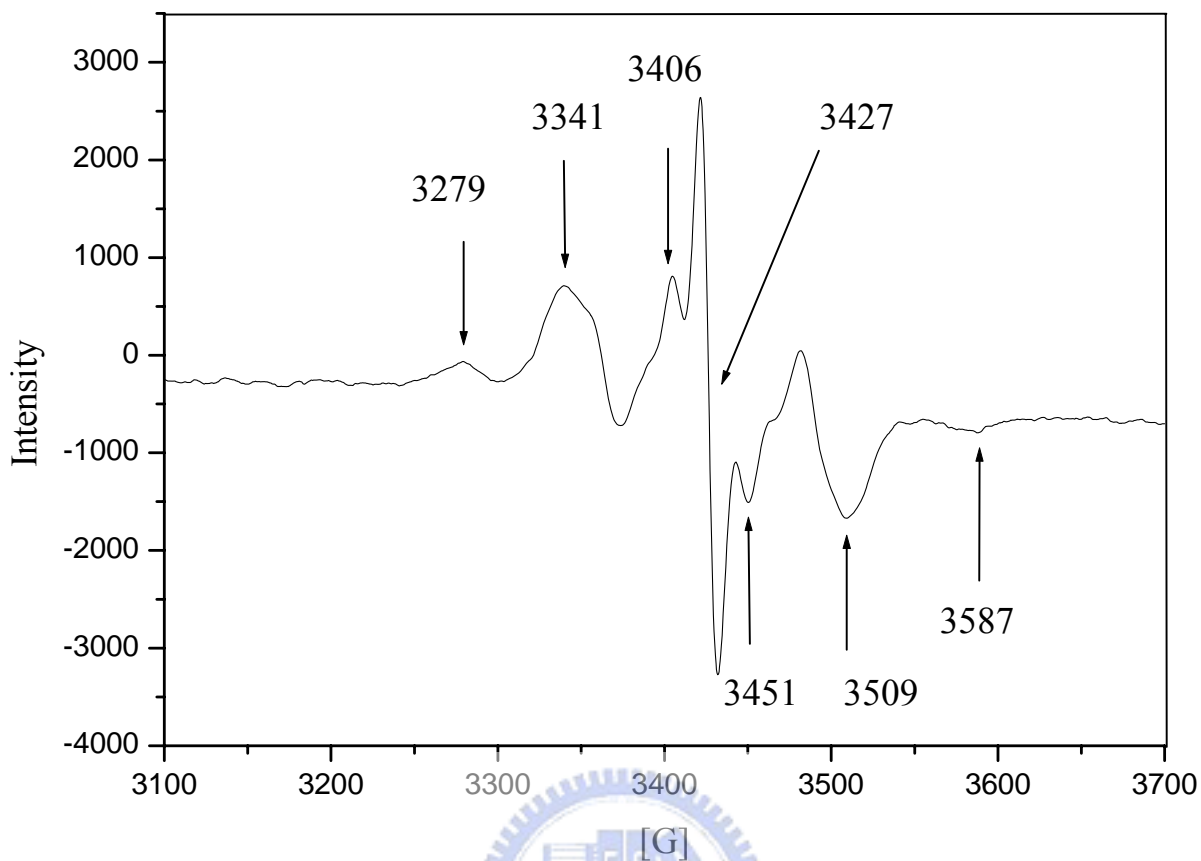
圖三十一 2-Cl-HABI (3% 的重量) / poly(vinyl acetate) 於 UV 光照射後之 EPR 光譜圖 (a) 40 K (b) 65 K (c) 90 K；右邊箭頭所標示者為 lophyl 自由基的相對強度。圖引自 Qin, X. Z.; Liu, A.; Trifunac, A. D. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5822.

Trifunac 教授指出，在 2-Cl-HABI 升溫的過程中，自由基對的訊號會逐漸衰減，而 lophyl 自由基的訊號 (3320 G) 則會逐漸增強；由此可知，當 HABI 照光後所產生的自由基確實較一般的自由基對來的穩定。先前化合物 **55** 已經由單獨照光實驗得到 tosyl 基團重排後的產物 **72** 與 **73** 以及自由基捕捉產物 Ts-MNP，已可認定此類苯咪唑化合物和 Abe 教授所研究的 HABI 系列分子一樣，均為自由基對前驅物物種，即化合物 **55** 照光後產生出苯咪唑及 tosyl 自由基對 **84**。為了取得此三重態自由基對的資訊，我們也對 **55** 進行 EPR 實驗，其 EPR 訊號於 77 K 之變化情形如圖三十二、圖三十三與圖三十四所示。

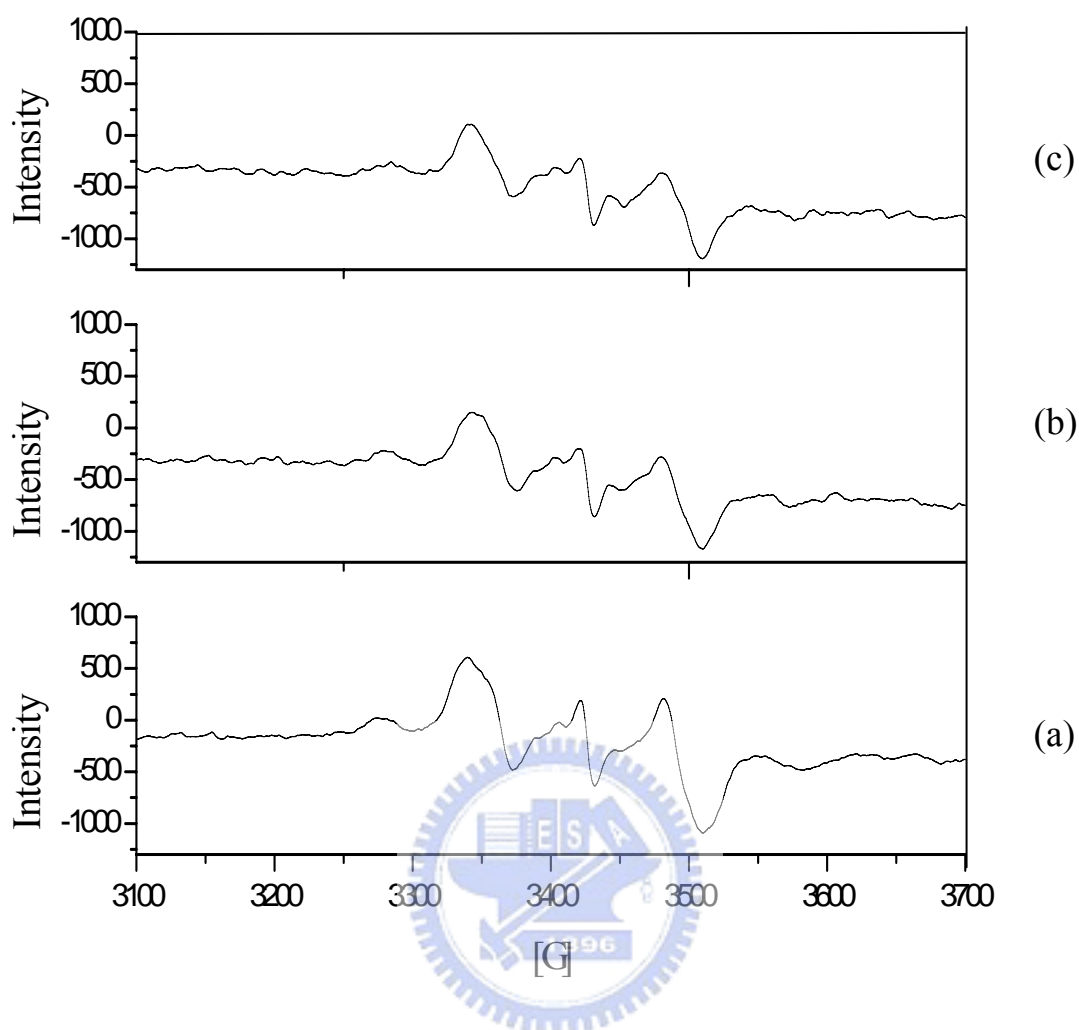
由 77 K 的 EPR 實驗結果可知，化合物 **84** 的 $2D' = 308 \text{ G}$ ， $|D/hc| = 0.0144 \text{ cm}^{-1}$ 、 $|E/hc| = 0.0020 \text{ cm}^{-1}$ ，自由基對的距離為 5.7 Å，且於照光 5 分鐘遮蔽光源後 90 分鐘尚可觀測到訊號，推測所形成的自由基對在 77 K 下可以穩定的存在。另外，化合物 **84** 由 4 K – 77 K 之變溫 EPR 實驗結果如圖三十五、圖三十六與圖三十七所示，可發現到在升溫過程中訊號強度呈現減弱的趨勢，約升溫至 48 K 時，只剩中間的單自由基 (monoradical) 訊號，在 4 K 時的 $2D' = 339 \text{ G}$ ， $|D/hc| = 0.0158 \text{ cm}^{-1}$ ，自由基對的距離為 5.5 Å，其距離相較於 77 K 時來的小，主要原因在於 4 K 下的低溫介質較 77 K 時 rigid，使得照光後的自由基對更不易移動，因此相對產生更近距離的結果。



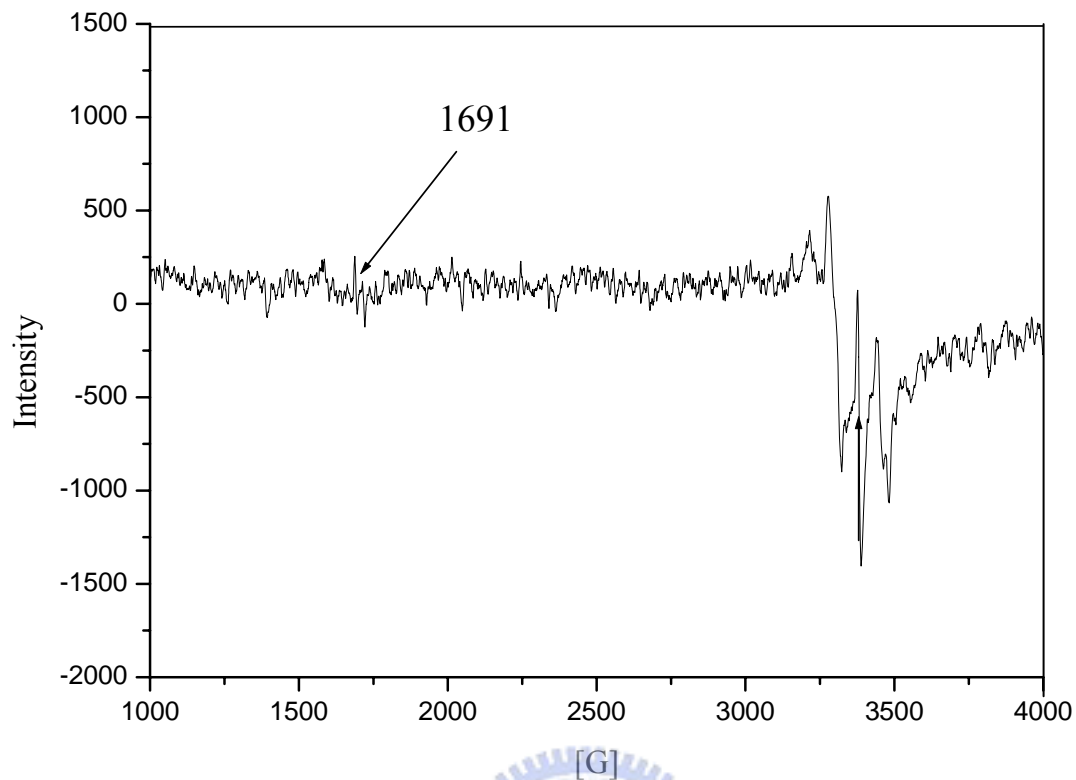
圖三十二 化合物 **55** 溶於 MTHF (1.7×10^{-2} M) 低溫介質，在 77 K 的溫度中，以高壓汞燈 (400 W) 加上 NiSO₄ 的濾光液 (230-325 nm 的波長) 照射 5 分鐘後之 EPR 光譜圖。所使用之 EPR 儀器頻率為 9.603 GHz; 另外 $\Delta m_s = 2$ 的訊號中心在 1714 G。



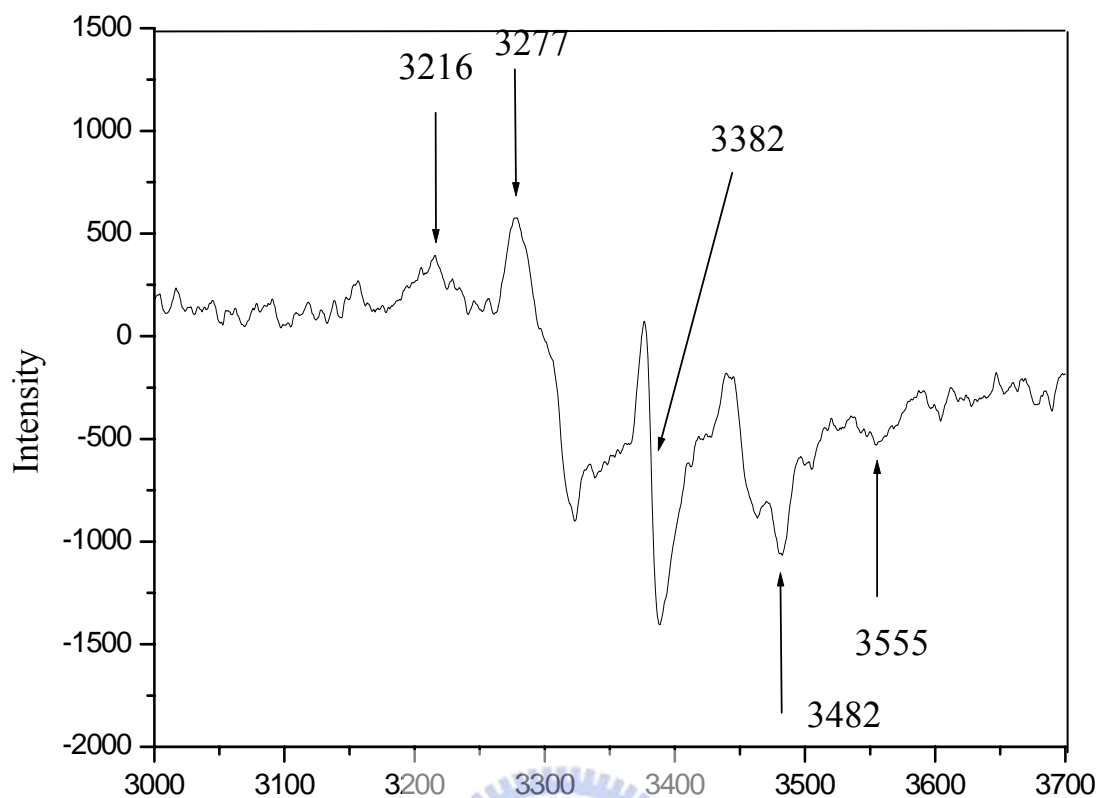
圖三十三 化合物 **55** 溶於 MTHF (1.7×10^{-2} M) 低溫介質，在 77 K 的溫度中，以高壓汞燈 (400 W) 加上 NiSO₄ 的濾光液 (230-325 nm 的波長) 照射 5 分鐘後之 EPR 光譜放大圖，放大區域為 3100-3700 G。所使用之 EPR 儀器頻率為 9.603 GHz; 箭頭所指由左至右分別為 3279、3341、3406、3427、3451、3509、3587 G。



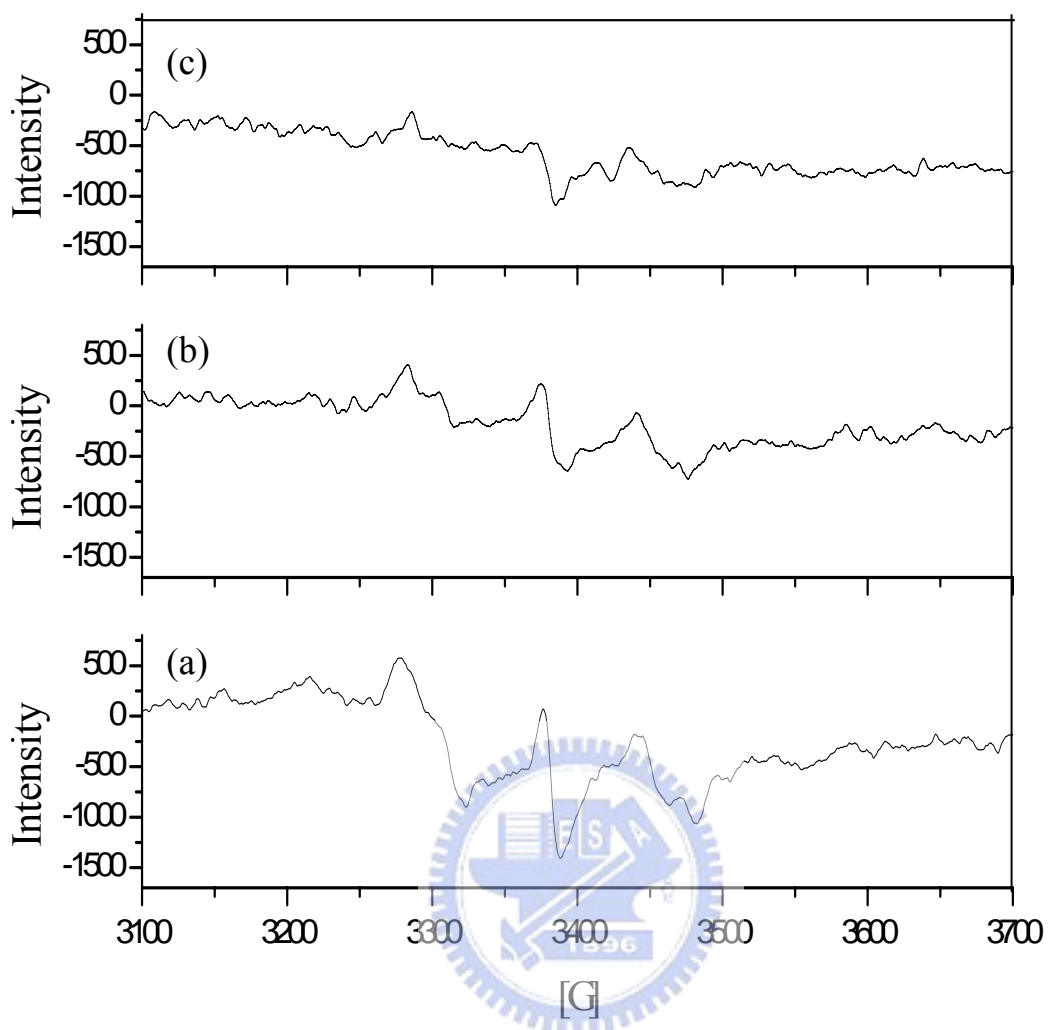
圖三十四 化合物 **55** 溶於 MTHF (1.7×10^{-2} M) 低溫介質，在 77 K 的溫度中，以高壓汞燈 (400 W) 加上 NiSO₄ 的濾光液 (230-325 nm 的波長)，其光解之 EPR 變化圖，放大區域皆為 3100-3700 G 與 -1300-1000 訊號強度。(a) 照光 5 min (b) 照光 5 min 遮蔽光源後 40 min (c) 照光 5 min 遮蔽光源後 90 min；所使用之儀器頻率為 9.605 GHz。



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。所使用之 EPR 儀器頻率為 9.477 GHz; 另外 $\Delta m_s = 2$ 的訊號中心在 1691 G。



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 NiSO₄ 的濾光液 (230-325 nm 的波長) 照射 5 分鐘後之 EPR 光譜放大圖，放大區域為 3000-3700 G。所使用之 EPR 儀器頻率為 9.477 GHz; 箭頭所指由左至右分別為 3216、3277、3382、3482、3555 G。



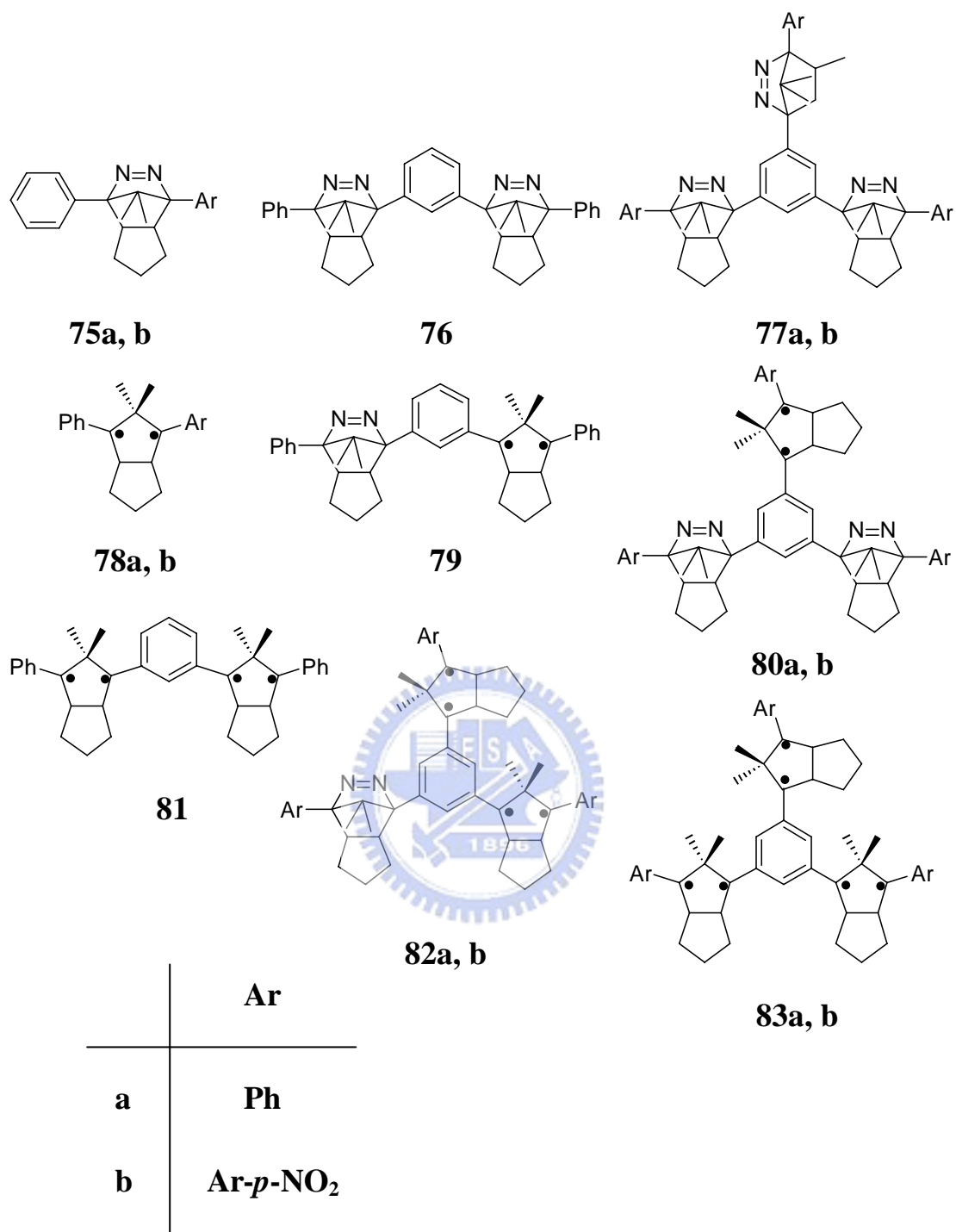
圖三十七 化合物 **55** 溶於 MTHF (2.5×10^{-2} M) 低溫介質，在 4 K 的溫度中，以高壓汞燈 (400 W) 加上 NiSO_4 的濾光液 (230-325 nm 的波長) 照射 5 分鐘後之 EPR 升溫變化圖，放大區域皆為 3100-3700 G 與 -1700-800 訊號強度。(a) 4 k (b) 24 K (c) 48 K；所使用之儀器頻率為 9.477 GHz。

2.4.3 化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-(3-{1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl}phenyl)-1*H*-benzo[*d*]imidazole, 56 之 EPR 實驗

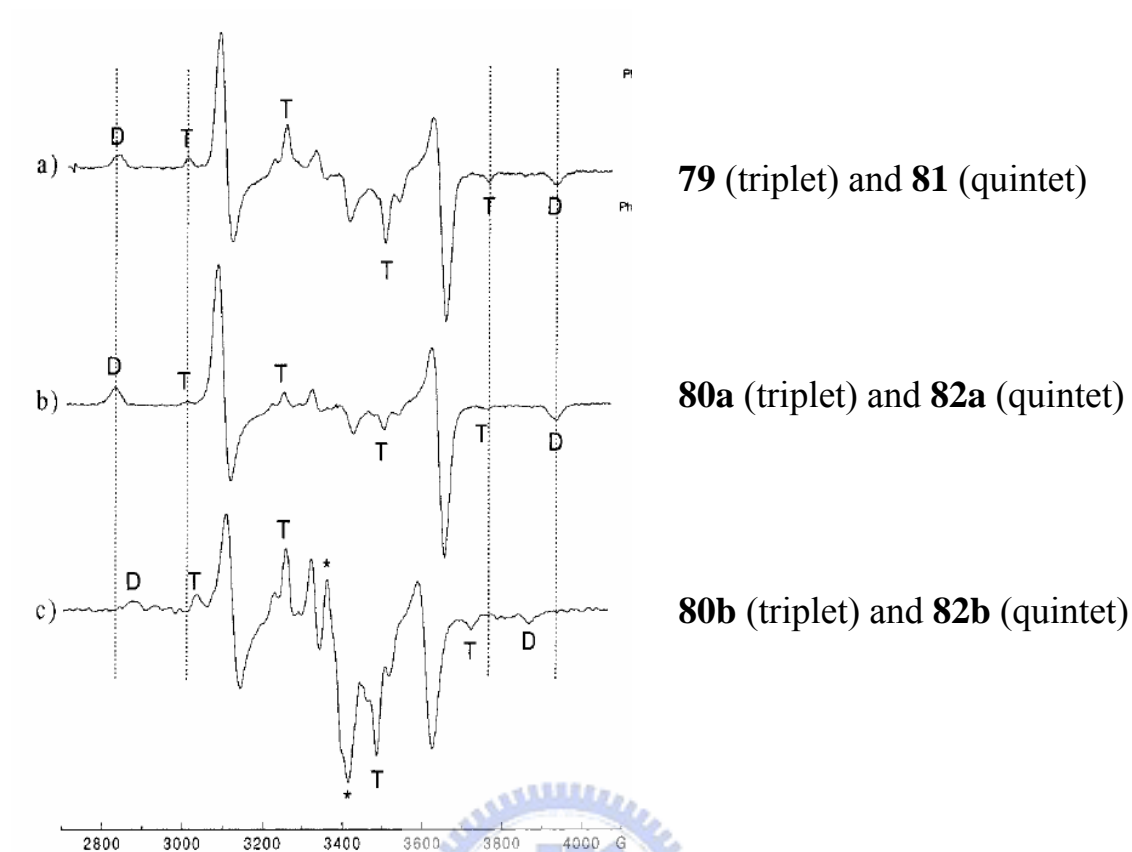
雖然 Berson 教授並未如期獲得四自由基的 EPR 圖譜，但有關多自由基 (polyradical) 及高自旋電子的研究，都是相當令人感興趣的領域，化合物 **74** 是文獻當中四自由基的第一個例子，為 1,3-cyclobutanediyl biradical 單位藉由乙烯基 spacer 作為連結，且利用 *m*-phenylene 作為 ferromagnetic coupler，在 4 K 的溫度條件下可得到五重態 (quintet) EPR 訊號。³⁵



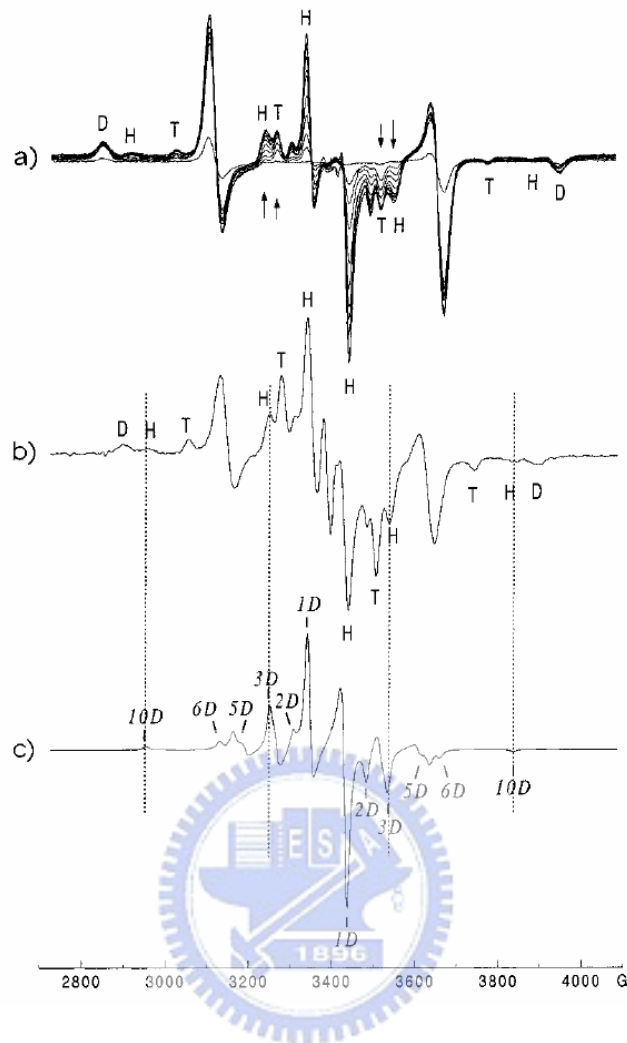
後來，Adam 教授等人於 2000 年時合成一系列 1,3-cyclopentanediyli biradical **78a** 單位，如式圖十九，先後成功的得出五重態 (quintet) 與七重態 (septet) 的 EPR 光譜圖，如圖三十八、圖三十九所示，表五為其 zfs 參數值。³⁶



式圖十九 1,3-cyclopentenediyl 系列之化合物及自由基型態。³⁶

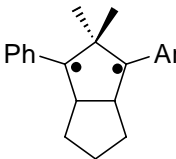
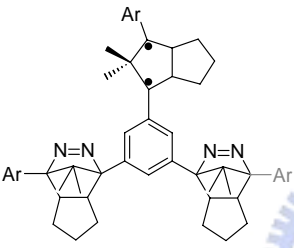
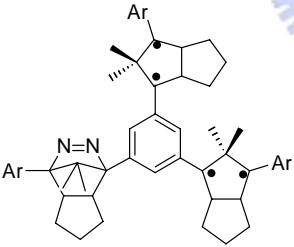
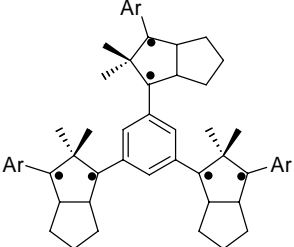


圖三十八 77 K 下，**76** 與 **77a,b** 分別於甲苯低溫介質中所測得之 EPR 光譜圖。圖上 D 與 T 的符號分別代表雙自由基與四自由基訊號。(a) **76** 照光後之 EPR 光譜圖，分析為三重態雙自由基 **79** 與五重態四自由基 **81** 之混合物；(b) **77a** 照光後之 EPR 光譜圖，分析為三重態雙自由基 **80a** 與五重態四自由基 **82a** 之混合物；(c) **77b** 照光後之 EPR 光譜圖，分析為三重態雙自由基 **80b** 與五重態四自由基 **82b** 之混合物。（* 代表二重態不純物）。圖引自 Adam, W.; Maas, W. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7650.



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。圖上 D、T 與 H 的符號分別代表雙自由基、四自由基與六自由基 (hexaradical) 訊號。(a) **77a** 以照光時間為函數之 EPR 光譜疊圖，(b) **77b** 照光後之 EPR 光譜圖；(c) **83b** 之 septet 自旋態電腦模擬 EPR 光譜圖。圖引自 Adam, W.; Maas, W. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7650.

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

Entry	Polyradicals	D/hc (cm ⁻¹)		E/hc (cm ⁻¹)	
		Ar = C ₆ H ₅ (a)	Ar = C ₆ H ₅ -NO ₂ - <i>p</i> (b)	Ar = C ₆ H ₅ (a)	Ar = C ₆ H ₅ -NO ₂ - <i>p</i> (b)
1	 78	0.0507	0.0455	0.0005	0.0005
2	 80	0.0508	0.0463	0.0005	0.0005
3	 82	0.0116	0.0107	0.0022	0.0022
4	 83	0.0091	0.0082	0.0002	0.0002

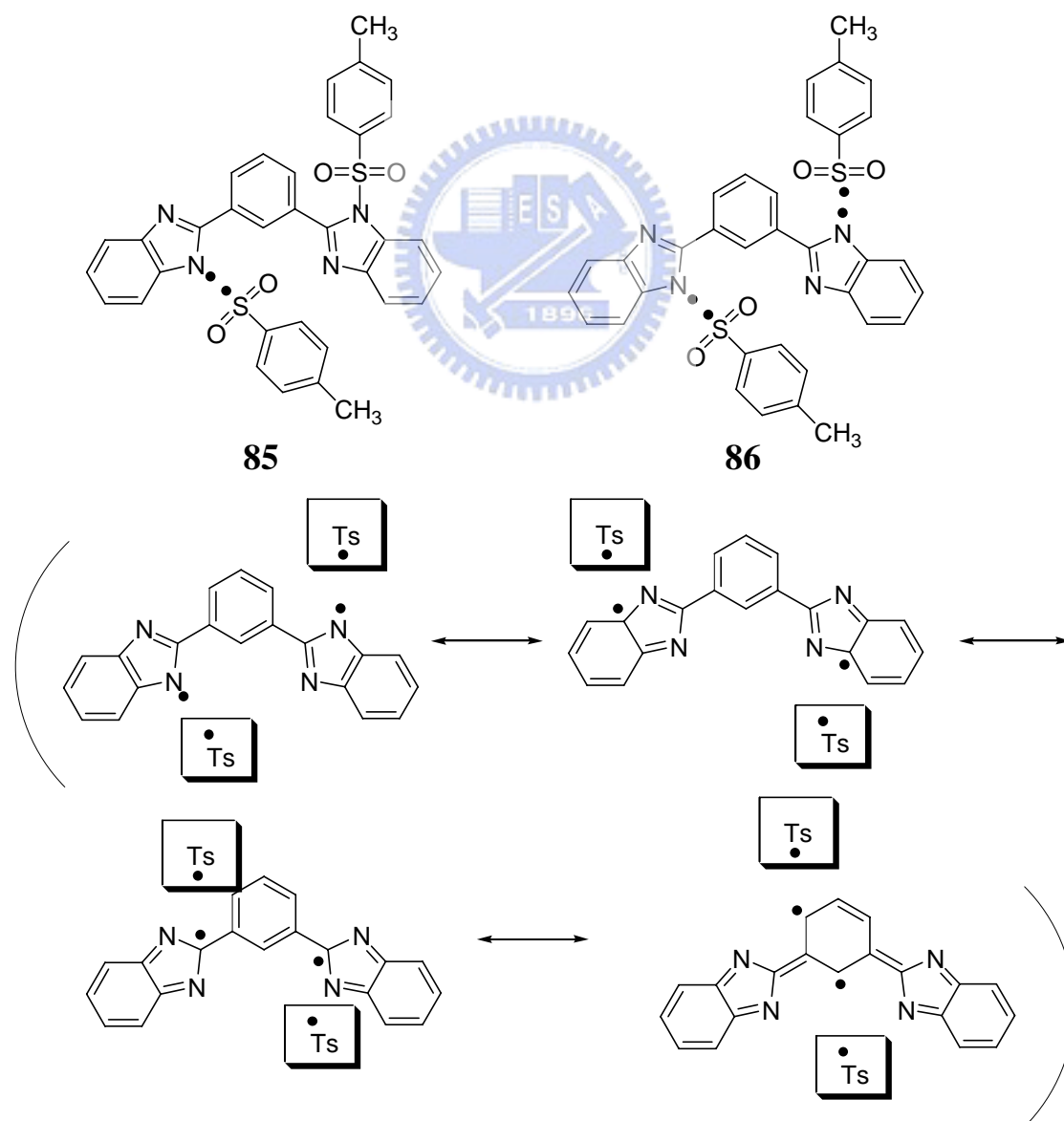
Adam 教授認為 **78a** 本身屬於三重態基態 (triplet ground state) 且

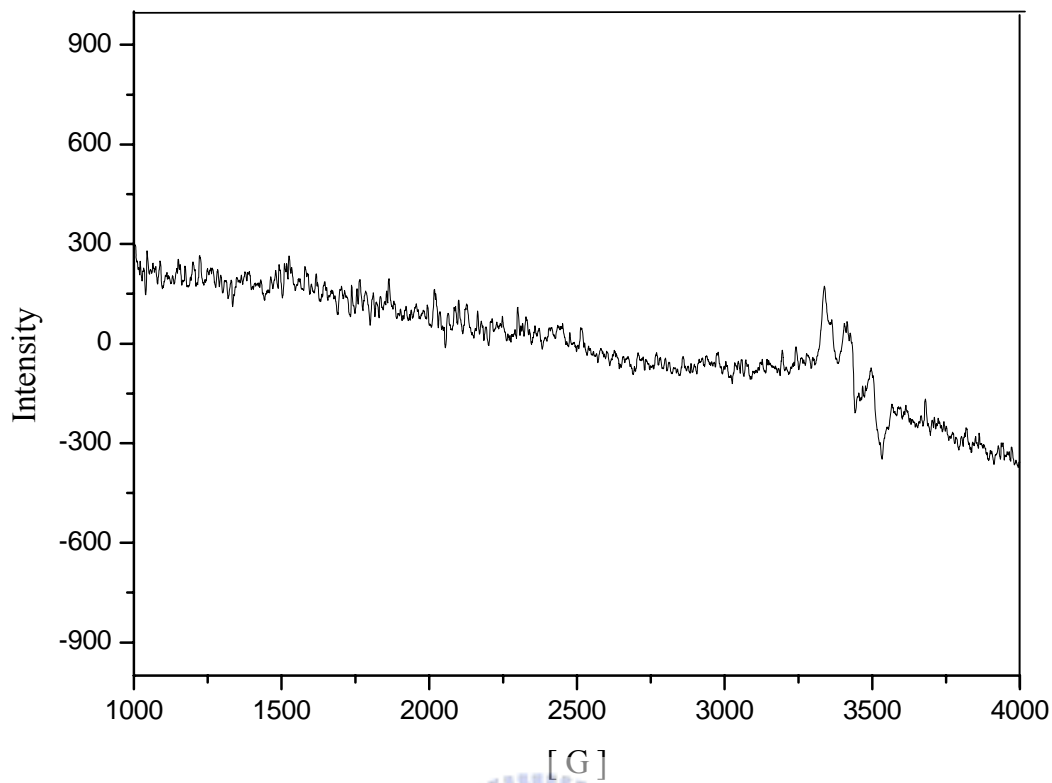
自由基存活時間長 (在 77 K 下可存活數月)，另外方便合成，因此將會是一個很好的 spin carrier。一般在設計有機多自由基的策略上都會藉由 ferromagnetic coupler 來連結 spin-carrying 片段，因為 ferromagnetic coupler 會誘導分子上所有的自旋電子使之位於同一平行直線上，如此便可成為所謂的 open-shell 有機分子。對於一有效的 ferromagnetic coupling 存在著一重要的條件，即 coupler 與 spin carrier 之間並不會因為扭轉而失去了共軛平面性，所以 ferromagnetic coupler 的選擇是相當受限的，而 spin carrier 的選擇性相對來說則較為廣泛。以 Adam 教授所合成出的化合物系列來說，選擇的 ferromagnetic couplers 為 1,3-dimethylenebenzene 與 1,3,5-trimethylenebenzene；spin-carrying 單位為 1,3-cyclopentadiyl。

根據 Adam 教授的實驗結果，也期望化合物 **56** 及 **57** 能夠觀測到高自旋與多自由基的 EPR 訊號。化合物 **56** 照光後的自由基型式如 **85**、**86**，其 EPR 訊號於 77 K 及 6 K 溫度下，變化情形如圖四十、圖四十一所示。

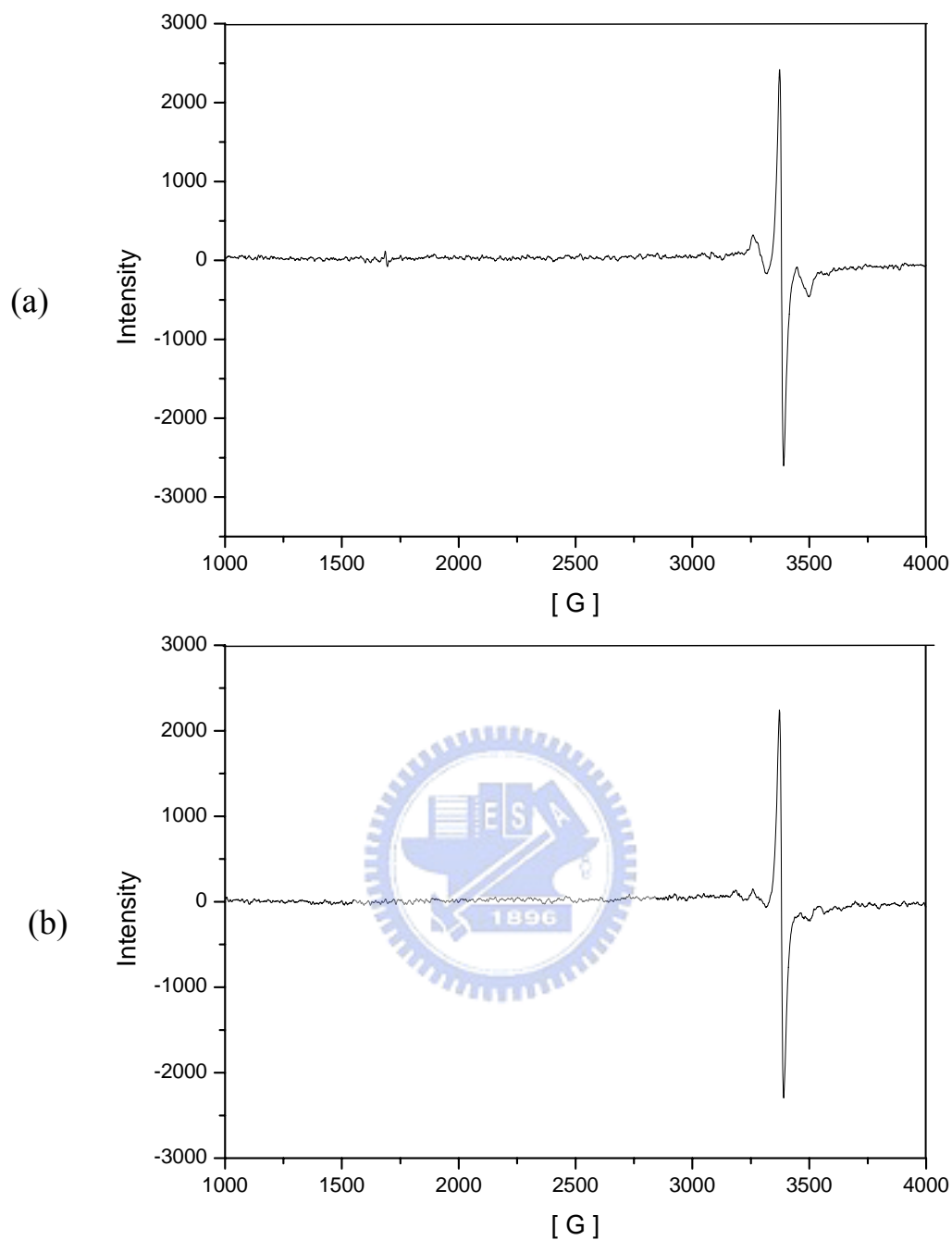
由圖四十、四十一的結果可知，化合物 **56** 不論是在 77 K 或 6 K 溫度之下，訊號皆很微弱不易觀察，不過在 6 K 時可發現 $\Delta m_s = 2$ 的訊號，且在 6 K 升溫過程中，於 10 K 時可隱約發現新的訊號生成，其 $|D/hc| = 0.0177 \text{ cm}^{-1}$ ， 5.3 \AA ，不排除為 **56** 於照光後的其中一種自

由基共振式，或是只有一個 N-Ts 鍵斷裂的結果 **85**，另外也發現到，其中間自由電子訊號較化合物 **84** 來的高，一般中間自由電子訊號認為是 tosyl 基團上的自由電子，此實驗結果可以確定的是，沒有觀測到如四自由基、五重態的訊號，這與 Berson 教授於 1997 年 JACS 發表的四自由基前驅物 **20** (p. 11) 於照光後的 EPR 結果類似，皆無法在以 *m*-phenylene 作為 ferromagnetic coupler 策略之上，獲得四自由基的 EPR 光譜訊號。





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; 所使用之 EPR 儀器頻率為 9.633 GHz。



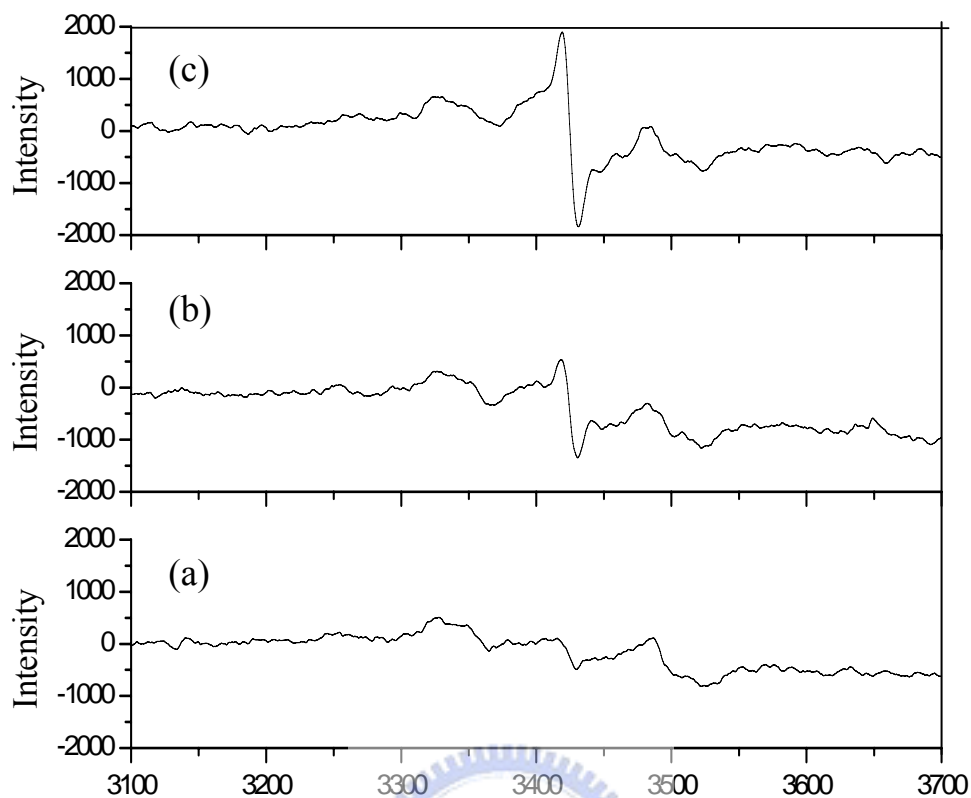
圖四十一 化合物 **56** 溶於 MTHF (2.70×10^{-3} M) 低溫介質，在 6 K 的溫度中，以高壓汞燈 (400 W) 加上 NiSO_4 的濾光液 (230-325 nm 的波長) 照射 5 分鐘後，停止照光開始升溫之 EPR 變化圖 (a) 6 K (b) 10 K; 所使用之 EPR 儀器頻率為 9.476 GHz; 另外，在圖 (a) 中有 $\Delta m_s = 2$ 的訊號中心在 1690 G。

另外也嘗試增長化合物 **56** 的照光時間，觀察其 EPR 光譜變化情形與訊號的消長，如圖四十二所示；其 D' 值的變化如表六。

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 NiSO₄ 的濾光液 (230-325 nm 的波長) 照射後之 D' 值

化合物	照光時間	D' 值(G)	D' 值(cm ⁻¹)	R _{av} (Å)
56	1 分鐘	359	0.0168	5.4
56	21 分鐘	356	0.0166	5.4
56	50 分鐘	346	0.0162	5.5
55	5 分鐘	308	0.0144	5.7

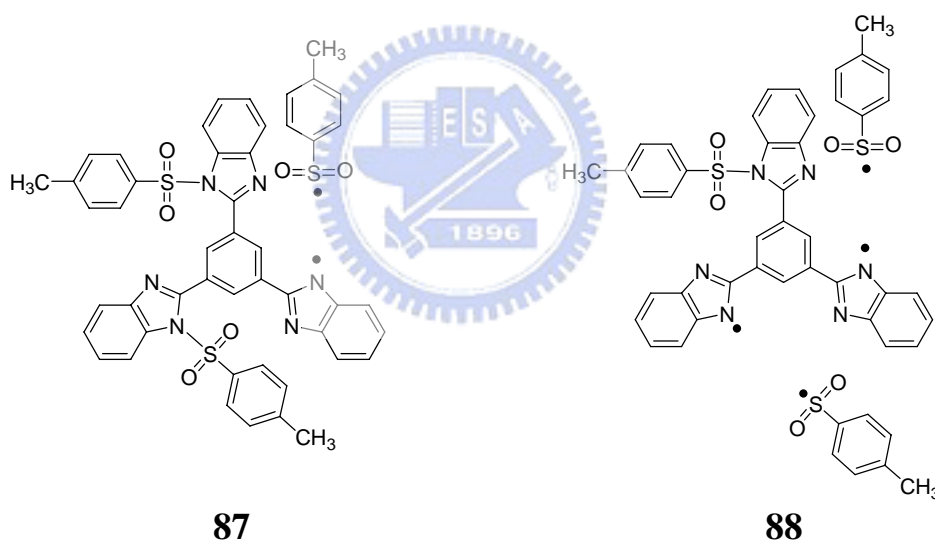
由圖四十二可明顯發現，化合物 **56** 於照光後的 EPR 訊號強度會隨著照光時間增長而增加，其 D' 值隨照光時間的拉長而變小，代表持續 77 K 照光下自由基對是持續的在移動，另外，將 **56** 和之前化合物 **55** 同樣在 77 K 溫度下，照光後形成之自由基對的 D' 值比較之，可發現 **56** 照光後形成之自由基對 **85** 及 **86** 的 D' 值較 **84** 的來的大，所形成的自由基對距離較小，表示在 **56** 的立體結構影響之下，tosyl 自由基可移動的空間相對的較小。



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 NiSO₄ 的濾光液 (230-325 nm 的波長) 照射後之 EPR 變化圖，放大區域皆為 3100-3700 G 與 -2000-2000 訊號強度。(a) 照光 1 分鐘 (b) 照光 21 分鐘 (c) 照光 50 分鐘；所使用之儀器頻率為 9.600 GHz。另外，有 $\Delta m_s = 2$ 的訊號中心在 1615 G。

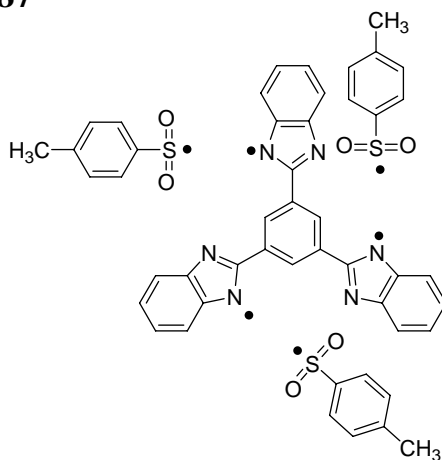
2.4.4 化合物 2-(3,5-di{1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1*H*-benzo[*d*]-imidazol-2-yl}-phenyl)-1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1*H*-benzo[*d*]imidazole, 57 之 EPR 實驗

由化合物 **56** 於照光後沒有得到四自由基訊號的 EPR 實驗結果可推測，位於 tosyl 基團上的自由基和苯咪唑基團上的自由基並不屬於同一系統，所以沒有五重態的訊號出現，而化合物 **57** 在照光後，可能的自由基形式為 **88**、**89**、**90** 之逐步 N-Ts 斷裂形式，最終可能會出現三組三重態與一組三自由基，四重態 (quartet) 的形式。



87

88

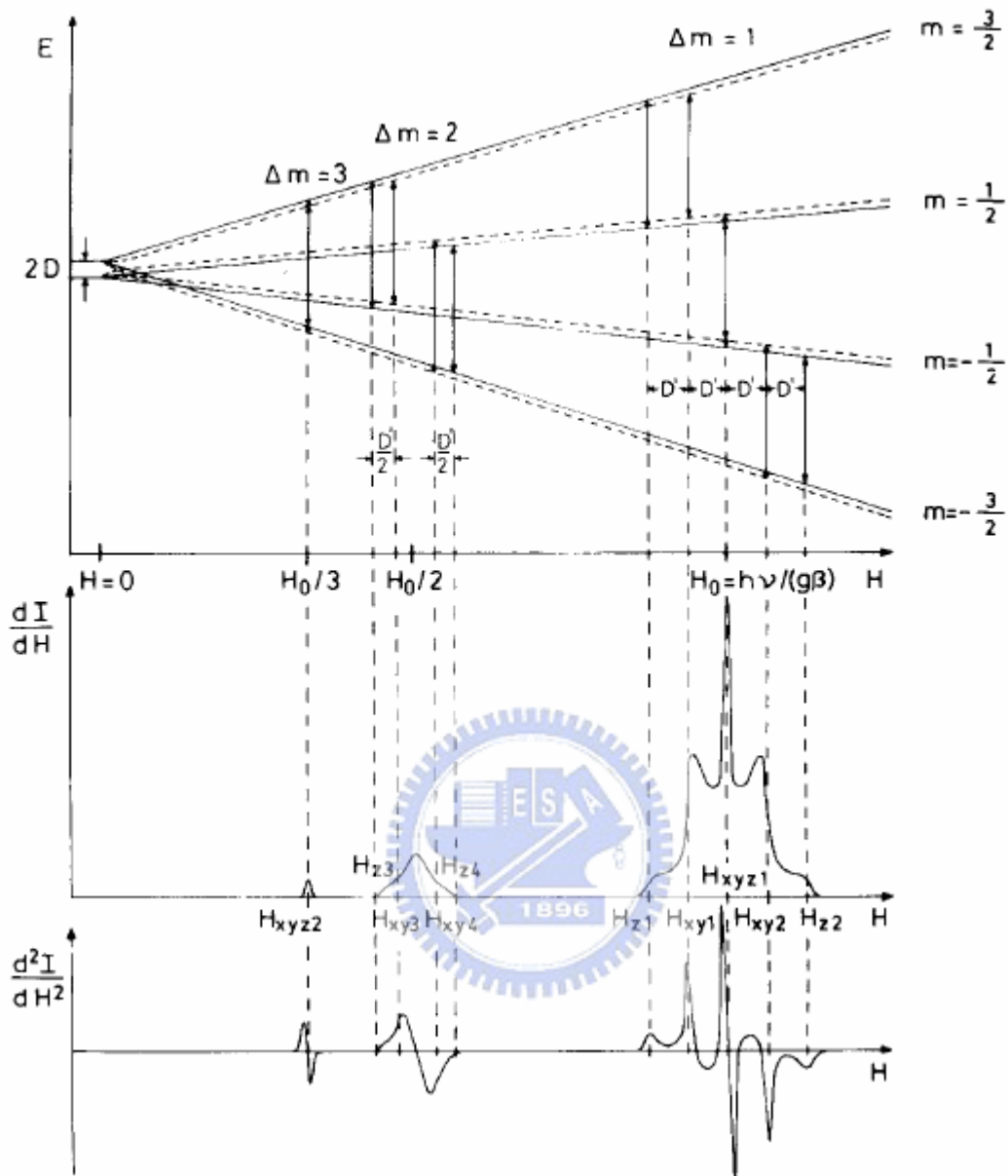


89

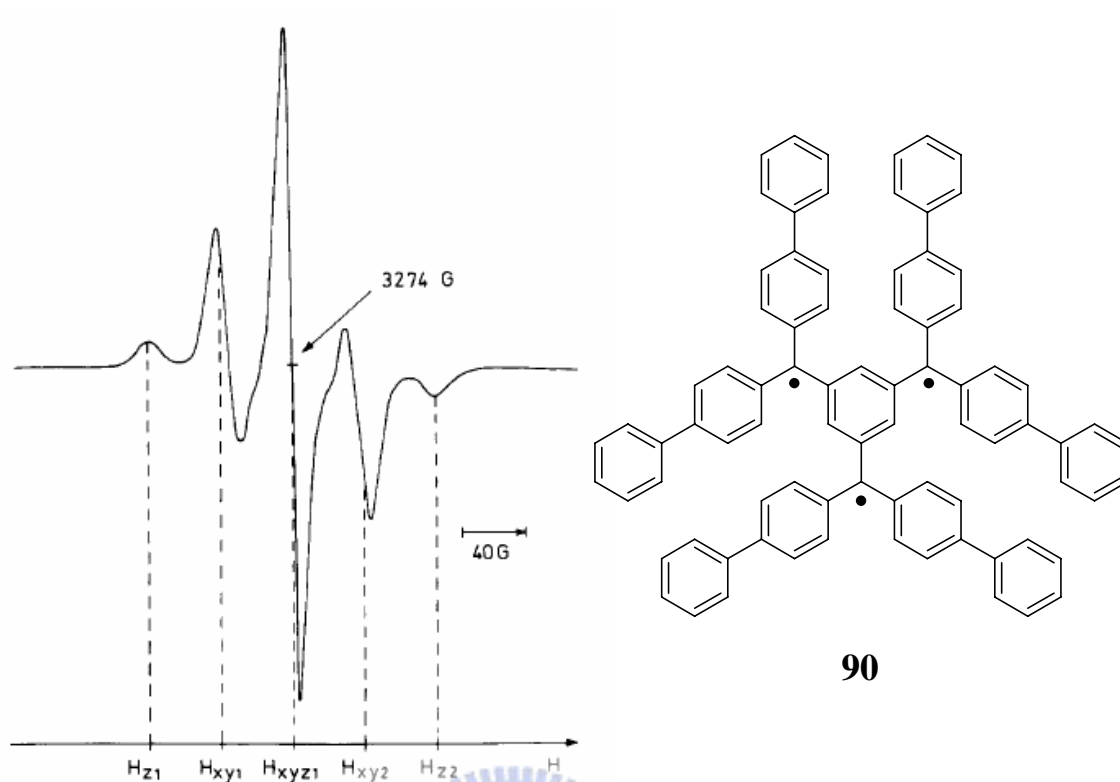
有關四重態的 EPR 光譜，Kothe 等人曾發表過相關文獻，利用理論計算方式得到四重態分子 EPR 光譜，如圖四十三，並且實際以實驗觀察到四重態 EPR 光譜結果，如圖四十四。³⁷

由圖四十三理論計算結果可知，四重態分子其電子在 $\Delta m_s = 1$ 及 $\Delta m_s = 2$ 的躍遷，所顯示的 EPR 光譜和三重態分子之間並無太大差別，不同處僅在於四重態分子會多了一微弱的 $\Delta m_s = 3$ 吸收，另外，和五重態與七重態 EPR 光譜相比，也顯的較為單純。





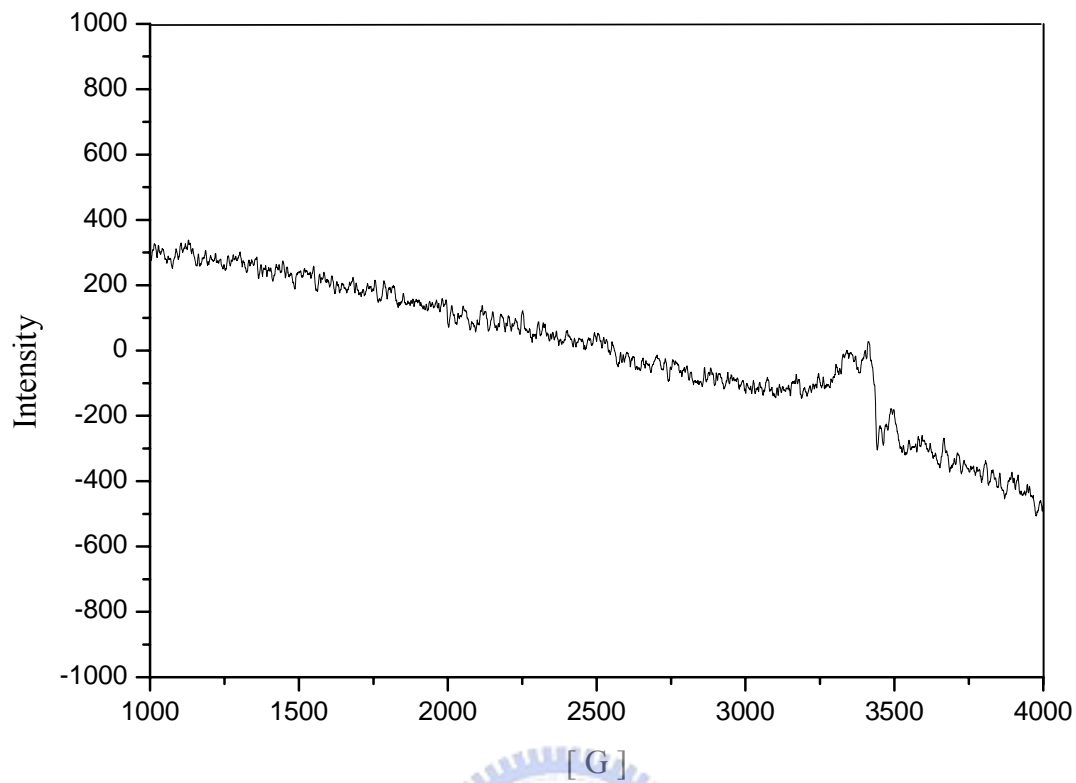
圖四十三 (a) Term diagram of quartet molecules with axial symmetry and magnetic dipole coupling of the electrons as a function of the applied field H (schematically). The full line corresponds to a field parallel to the rotational axis z , the dotted line to a field perpendicular to z . Transitions are pictured for $\Delta m_s = 1$, $\Delta m_s = 2$ and $\Delta m_s = 3$. E is energy, D' is the zero-field parameter. (b) ESR absorption dI/dH for the quartet molecule in an isotropic solid matrix. (c) First derivative d^2I/dH^2 with respect to the field. 圖引自 Brickmann, J.; Kothe, G. *J. Chem. Phys.*, **1973**, 59, 2807.



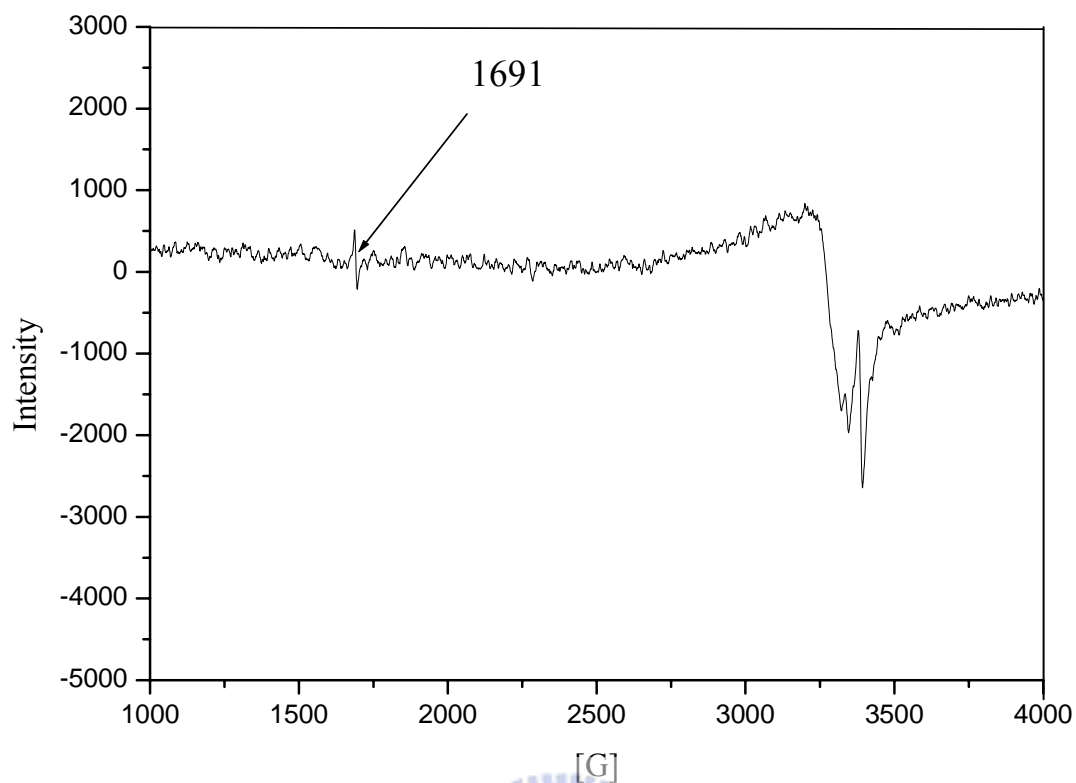
圖四十四 化合物 **90** 於 93 K、甲苯低溫介質下之 EPR 光譜。圖引自 Brickmann, J.; Kothe, G. *J. Chem. Phys.*, 1973, 59, 2807.

在得到四自由基 EPR 光譜資訊後，便將化合物 **57** 於 77 K 及 4 K 溫度下，進行 EPR 光譜實驗，如圖四十五、圖四十六與圖四十七所示。

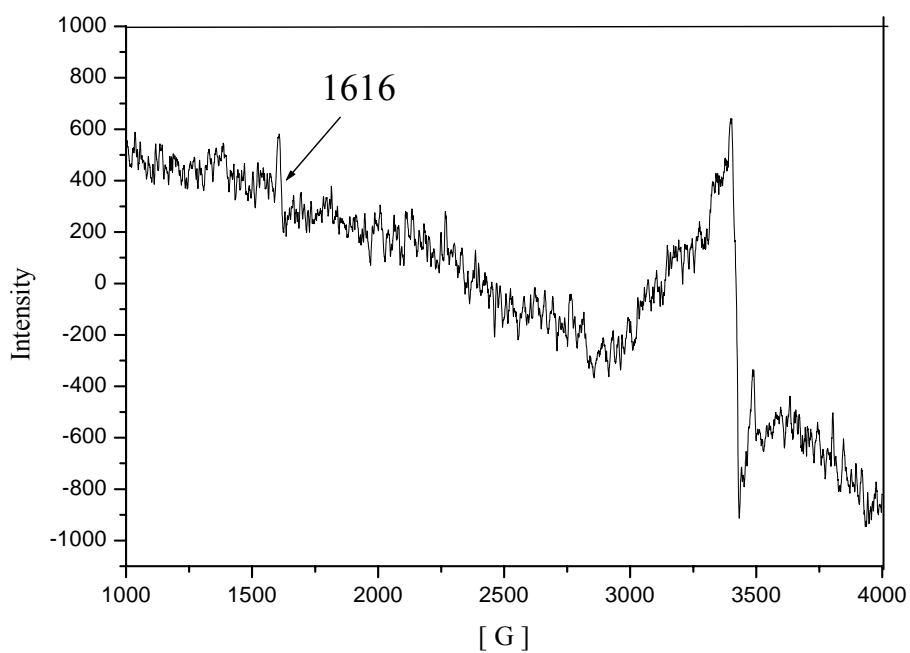
由圖四十五、四十六的結果，由於升溫過程中雜訊太多，以致無法獲得照光後自由基的資訊。圖四十七亦嘗試增長照光時間至 50 分鐘，不過在整個的照光過程中，皆不見其訊號的變化，判斷可能原因為，化合物 **57** 在低溫 77 K 下，N-Ts 鍵結並不會有斷裂的現象發生。



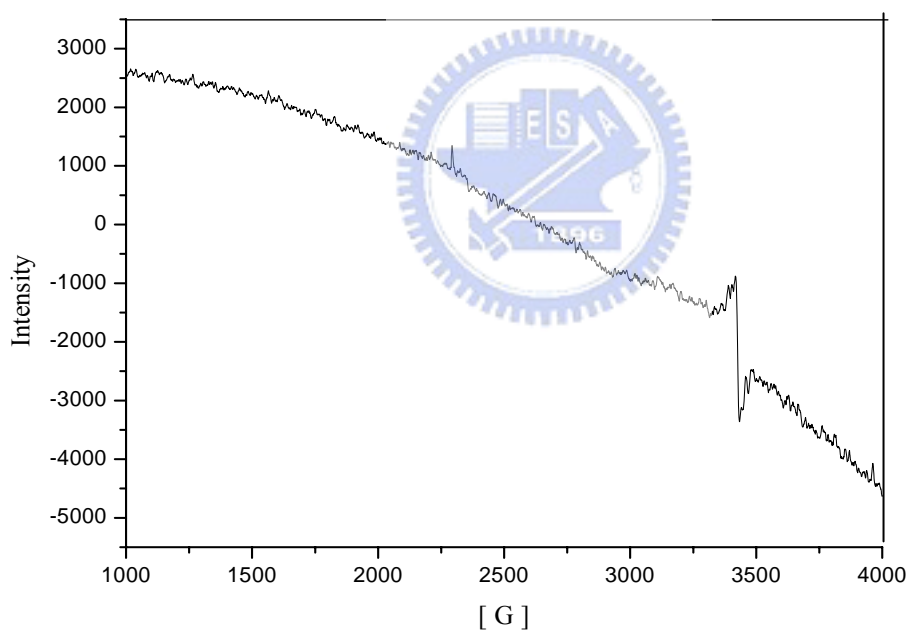
圖四十五 化合物 **57** 溶於 MTHF (3.70×10^{-3} M) 低溫介質，在 77 K 的溫度中，以高壓汞燈 (400 W) 加上 NiSO_4 濾光液 (230-325 nm 的波長) 照射 5 分鐘後之 EPR 光譜圖; 所使用之 EPR 儀器頻率為 9.633 GHz。



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 NiSO₄ 濾光液 (230-325 nm 的波長) 照射 5 分鐘後之 EPR 光譜圖; 所使用之 EPR 儀器頻率為 9.484 GHz。



(a)

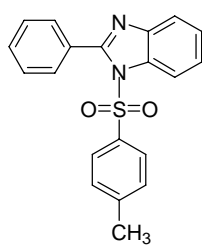


(b)

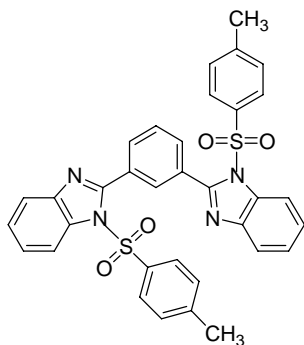
圖四十七 化合物 **57** 溶於 MTHF (2.5×10^{-2} M) 低溫介質，在 77 K 的溫度中，以高壓汞燈 (400 W) 加上 NiSO_4 濾光液 (230-325 nm 的波長) 照射後之 EPR 變化圖。(a) 照光 1 分鐘 (b) 照光 50 分鐘；所用之儀器頻率為 9.602 GHz。

第三章 結論

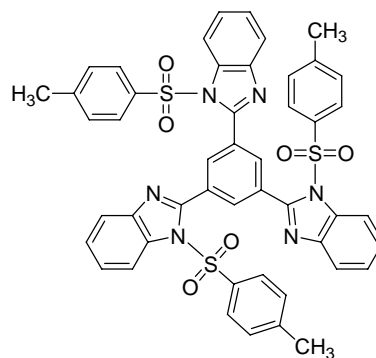
1. 在合成方面，利用改良後的 Burke 反應，可成功地將鄰二胺類化合物與苯甲酸衍生物製備出高產率的苯咪唑基團化合物 **58**、**59** 及 **61** 及 **62**。
2. 藉由化合物 **55** 的照光實驗，成功地獲得 Photo-Fries 重排產物 **72**、**73** 以及自由基捕捉實驗中所單離出的產物 Ts-MNP，此外，我們也經由光量計求出其化學量子產率為 0.24 ± 0.07 。化合物 **64** 的 $^1\text{H-NMR}$ 追蹤反應結果所提供的間接證據，說明了化合物 **55** 是屬於自由基對前驅物物種。
3. 在 EPR 實驗部分，化合物 **55** 照光後形成的自由基對 **84**，於 77 K 下，其 zfs 參數值為 $|D/hc| = 0.0144 \text{ cm}^{-1}$ 、 $|E/hc| = 0.0020 \text{ cm}^{-1}$ ，自由基對的距離為 5.7 Å，存活時間可達 1.5 小時以上。化合物 **56** 於 77 K 下照光後所形成之自由基對 **85** 及 **86** 距離為 5.3 Å，由於立體阻礙因素，相較於化合物 **84** 為小。化合物 **57** 的 N-Ts 鍵結則可能於低溫 77 K 不會有斷裂的現象產生，此一部分仍待進一步確認。
4. 雖然化合物 **56** 和 Berson 教授於 1997 年 JACS 所發表之四自由基化合物 **20** 分屬自由基對與雙自由基前驅物物種，但由 EPR 實驗結果顯示兩者皆未能以 *m*-phenylene 作為 ferromagnetic coupler 策略之下，獲得五重態 EPR 光譜訊號。



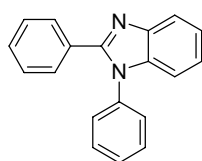
55



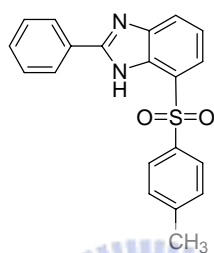
56



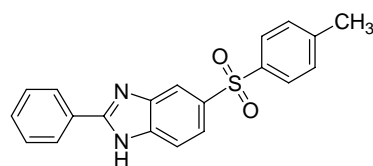
57



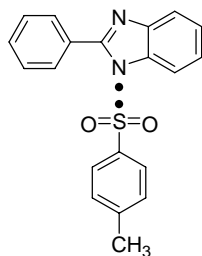
64



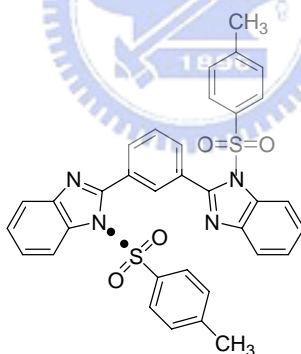
72



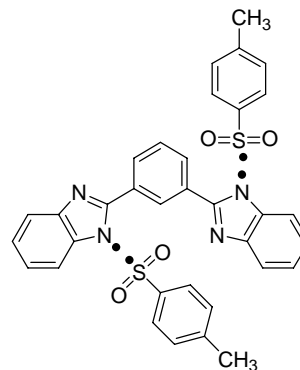
73



84



85



86

第四章 實驗部分

4.1 一般敘述

1. 核磁共振光譜分析法

(1) ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、DEPT、H,H-COSY 光譜使用交通大學Varian Unity 300 型與 Bruker DRX-300 型核磁共振光譜儀。

(2) 氫核磁共振光譜以四甲基矽 (tetramethyl silane, 簡稱為 TMS) 化學位移為0 ppm、氘-氯仿 (CDCl_3) 化學位移7.26 ppm、氘-甲醇 (CD_3OD) 化學位移3.31 ppm或以氘-二甲亞砜 (d_6 -DMSO) 化學位移2.50 ppm為標準。碳核磁共振光譜以氘-氯仿 (CDCl_3) 化學位移77.0 ppm、氘-甲醇 (CD_3OD) 化學位移49.0 ppm或以氘二甲亞砜 (d_6 -DMSO) 化學位移單位為 39.5 ppm，耦合常數 (J) 單位為 Hz。

(3) ^1H -NMR 光譜分析：s 表示單重峰 (singlet)、d 表示二重峰 (doublet)、t 表示三重峰 (triplet)、q 表示四重峰 (quartet)、m 表示多重峰 (multiplet)。

(4) ^{13}C -NMR光譜 (BB-decoupling) 以DEPT (90) 和DEPT (135) 區分碳的級數， CH_3 表示一級碳、 CH_2 表示二級碳、 CH 表示三級碳、 Cq 表示四級碳。

2. 電子順磁共振光譜分析法

EPR光譜之測定係使用清華大學 Bruker EMX-10 電子順磁共振光譜儀，其 X-band 微波頻率為9.63 GHz。所使用之溶劑如未特別標示者，則為2-甲基四氫呋喃 (MTHF)；EPR光譜測定均使用400 W汞燈，搭配硫酸鎳濾光液 (NiSO₄-filtered)，230-325 nm之波長照射，micropower 約為20 mW，modulation amplitude 為1.60 G，溫度誤差值為±1 K。

3. 氬氣液化系統

氬氣液化係使用清華大學美國 P.S.I, MODEL1410 廠牌型號，每瓶氬氣鋼瓶可生產6公升液氬。

4. 質譜分析法

(1) 低解析 EI及FAB 質譜使用交通大學 Micromass Trio-2000 型氣相層析質譜儀。

(2) 高解析 EI及FAB 質譜使用中央大學 JMS-700 型高解析質譜儀。

5. X 光單晶繞射分析儀

化合物單晶結構分析係使用台灣大學 X光單晶繞射分析儀：

(1) Nonius, KappaCCD Single Crystal XRD 機型。

(2) Bruker-axs, SMART APEX CCD Single Crystal XRD 機型。

6. 色層分析法

(1) 薄層分析法 (Thin-Layer Chromatography, 簡稱 TLC) 使用

Merck 87 Art. 10554 PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F254 矽膠片。

(2) 重力式管柱色層分析使用 Merck Art. 9358 Kieselgel 60 之矽

膠 (230-400 mesh ASTM)。

7. 照光反應係使用 The Southern New England Ultraviolet Company

所生產之 Rayonet-100 型照光器，其照光波長除特別註明外，均使用 254 nm，反應溫度為室溫。

8. 使用試藥為 Merck、Aldrich、Fluka、Lancaster、TCI 及聯工公司出品。

9. 試藥級溶劑為 Merck、Tedia 出品；反應用水為去離子水；沖提液、展開液及萃取液為景明、友和公司出品工業級溶劑，經蒸餾後使用。

10. 減壓濃縮係使用 Buchi Rotarvapor R-100 型旋轉濃縮儀。

11. 熔點測定係使用 Yanaco MP-500D 熔點測定儀，溫度未經校正。

4.2 EPR實驗操作

4.2.1 77 K 之 EPR 實驗

1. 取適量的化合物加入 0.30 毫升的 MTHF 溶解，並置於 4 毫米的 EPR 試管中。
2. 將 EPR 試管置於液氮下進行封管，利用冷凍-抽氣-解凍 (freeze-pump-thaw) 的方式，循環操作三次以上以去除溶劑中的氧氣。
3. 利用液氮冷卻樣品至 77 K，以 400 W 高壓汞燈，搭配硫酸鎳濾光液 (NiSO₄-filtered)，230-325 nm 之波長，於 77 K 的溫度下照射樣品 1 分鐘至數分鐘，在得到明顯的 EPR 光譜後遮掉燈源，每隔適當之時間截取數據一次，直至訊號消失或不再有明顯變化為止。

4.2.2 EPR 變溫實驗 (T = 4-77 K)

1. 取適量的化合物加入 0.30 毫升的 MTHF 溶解，並置於 4 毫米的 EPR 試管中。
2. 將 EPR 試管置於液氮下進行封管，利用冷凍-抽氣-解凍 (freeze-pump-thaw) 的方式，循環三次以上以去除溶劑中的氧氣。
3. 利用液氮將樣品冷卻至 4 K，以 400 W 高壓汞燈，搭配硫酸鎳濾光液 (NiSO₄-filtered)，230-325 nm 之波長，於 4 K 的溫度下照射樣品 1 分鐘至數分鐘，在得到明顯的 EPR 光譜後遮掉燈源，每升高至一

定溫度截取數據一次，直至訊號消失或達 77 K 為止。

4. 將所得之數據彙整成溫度對訊號強度的關係圖 (Curie-Weiss Plot)。



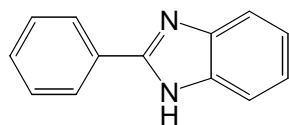
4.3 實驗步驟及光譜資料

4.3.1 具苯咪唑 (Benzimidazole) 基團化合物之合成

一般合成步驟：

取適當當量數比的反應物溶於 40 毫升的磷酸 (H_3PO_4) 中，於 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 下，迴流反應 4 小時後，趁熱將反應物倒入冰水中並持續攪拌，待沈澱產生再將其過濾，將過濾後之泥狀濾物置入已預熱過的 300 毫升 10 % 碳酸鈉 (Na_2CO_3) 水溶液中，待一段時間或固體顏色改變後再將其過濾，接著將過濾完的濾物經自然乾燥後，以再結晶或管柱色層分析方法純化得苯咪唑化合物。

化合物 2-phenyl-1H-benzo[d]imidazole, 58 之合成



58

取反應物 1.00 克 (9 毫莫耳) 的鄰-苯二胺與 1.13 克 (9 毫莫耳) 的苯甲酸，經一般合成步驟後，以甲醇再結晶得黃色固體化合物 58 1.47 克，產率 84 %。

熔點： $299\text{-}301\text{ }^\circ\text{C}$

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CD_3OD): (見附圖 1)

δ 8.11-8.08 (m, 2H), 7.61-7.50 (m, 5H), 7.28-7.24 (m, 2H).

碳核磁共振光譜 (75 MHz, CD₃OD) : (見附圖 2)

δ 153.3 (C_q), 140.2 (C_q), 131.4 (CH), 130.9 (C_q), 130.1 (CH), 127.8 (CH), 123.9 (CH), 115.9 (CH).

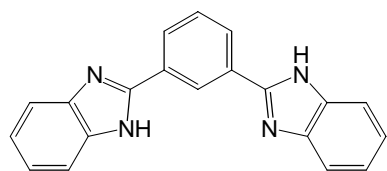
低解析質譜 (EI) : (見附圖 3)

194 (M⁺, 100).

高解析質譜 (EI-HRMS) :

C₁₃H₁₀N₂ 理論值 : 194.0844 , 實驗值 : 194.0844

化 合 物 2-[3-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)phenyl]-1*H*-benzo[*d*]-
imidazole, **59** 之合成



59



取反應物 1.00 克 (9 毫莫耳) 的鄰-苯二胺與 0.75 克 (4.5 毫莫耳) 的間-苯二甲酸，經一般合成步驟後，以甲醇再結晶得粉紅色固體化合物 **59** 1.93 克，產率 69 % (lit. 66 %)。

熔點 : 178-180 °C 。

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CD₃OD) : (見附圖 4)

δ 8.75 (s, 1H), 8.22 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.76 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H),

7.69-7.65 (m, 5H), 7.33-7.29 (m, 5H).

碳核磁共振光譜 (75 MHz, CD₃OD) : (見附圖 5)

δ 153.0 (C_q), 140.5 (C_q), 132.4 (C_q), 131.0 (CH), 129.5 (CH) 126.2 (CH), 124.0 (CH), 116.1 (CH).

低解析質譜 (EI) : (見附圖 6)

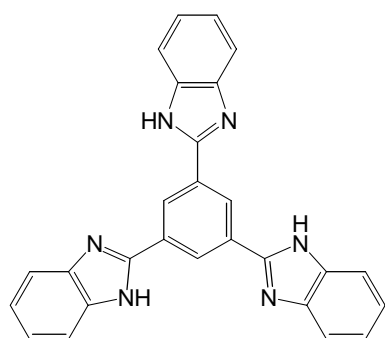
310 (M⁺, 100).

高解析質譜 (EI-HRMS) :

C₂₀H₁₄N₄ 理論值 : 310.1219 , 實驗值 : 310.1222

化 合 物 2-[3,5-di(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)phenyl]-1*H*-benzo[*d*]-

imidazole, **60** 之合成



60



取反應物 1.00 克 (9 毫莫耳) 的鄰-苯二胺與 0.63 克 (3 毫莫耳) 的 1,3,5-苯三甲酸，經一般合成步驟後，以甲醇再結晶得白色棉絮狀固體化合物 **60** 0.27 克，產率 21 %。

熔點 : > 350 °C 。

氫核磁共振光譜 (300 MHz, *d*₆-DMSO) : (見附圖 7)

δ 13.39 (s, 3H, NH), 9.11 (s, 3H), 7.76 (dd, $J = 6.5, 1.8$ Hz, 3H), 7.61 (dd, $J = 6.5, 1.8$ Hz, 3H), 7.33-7.24 (m, 6H).

碳核磁共振光譜 (75 MHz, d_6 -DMSO) : (見附圖 8)

δ 150.8 (C_q), 132.2 (C_q), 126.2 (CH) 123.3 (CH).

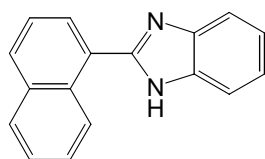
低解析質譜 (FAB) : (見附圖 9)

427 ($M+H^+$, 100), 154 (41), 136 (29).

高解析質譜 (FAB-HRMS) :

$C_{27}H_{18}N_6$ 理論值 : 426.1593 , 實驗值 : 426.1597

化合物 2-(1-naphthyl)-1H-benzo[d]imidazole, 61 之合成



61



取反應物 1.00 克 (9 毫莫耳) 的鄰-苯二胺與 1.55 克 (9 毫莫耳) 的 1-萘甲酸，經一般合成步驟後，以甲醇再結晶得白色固體化合物 **61** 1.54 克，產率 70 %。

熔點 : 272-274 °C 。

氫核磁共振光譜 (300 MHz, d_6 -DMSO) : (見附圖 10)

δ 9.09 (d, $J = 7.8$ Hz 1H), 8.12-8.01 (m, 3H), 7.72-7.61 (m, 6H), 7.30-7.26 (m, 2H).

碳核磁共振光譜 (75 MHz, d_6 -DMSO) : (見附圖 11)

δ 151.4 (C_q), 139.2 (C_q), 133.6 (C_q), 130.5 (C_q), 130.2 (CH), 128.4 (CH), 127.9 (CH), 127.5 (C_q), 127.1 (CH), 126.4 (CH) 125.3 (CH), 122.2 (CH), 115.2 (CH).

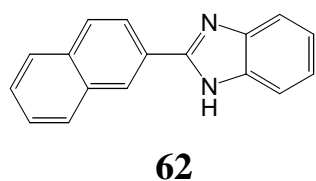
低解析質譜 (EI) : (見附圖 12)

245 (M+H⁺, 6), 244 (M⁺, 39/100), 242 (M⁺-2, 99).

高解析質譜 (EI-HRMS) :

C₁₇H₁₂N₂ 理論值 : 244.1001 , 實驗值 : 244.0997

化合物 2-(2-naphthyl)-1H-benzo[d]imidazole, **62** 之合成



取反應物 1.00 克 (9 毫莫耳) 的鄰-苯二胺與 0.75 克 (4.5 毫莫耳) 的 2-萘甲酸，經一般合成步驟後，以管柱色層分析法得白色固體化合物 **62** 1.10 克，產率 50 %。

R_f = 0.3 (正己烷/乙酸乙酯 = 3/1)

熔點 : 220-221 °C。

氫核磁共振光譜 (300 MHz, d_6 -DMSO) : (見附圖 13)

δ 8.74 (s, 1H), 8.32 (dd, $J = 7.3, 1.3$ Hz, 1H), 8.09-7.97 (m, 3H), 7.66-7.58 (m, 4H), 7.25-7.22 (m, 2H).

碳核磁共振光譜 (75 MHz, d_6 -DMSO) : (見附圖 14)

δ 151.3 (C_q), 139.7 (C_q), 133.5 (C_q), 132.8 (C_q), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 127.8 (CH), 127.6 (C_q), 127.1 (CH), 126.9 (CH), 125.9 (CH), 124.0 (CH), 122.3 (CH), 115.2 (CH).

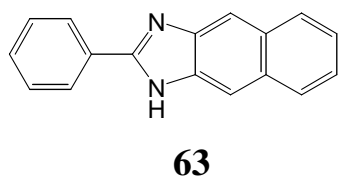
低解析質譜 (EI) : (見附圖 15)

245 ($M+H^+$, 79), 244 (M^+ , 47), 243 ($M^+ -1$, 100).

高解析質譜 (EI-HRMS) :

$C_{17}H_{12}N_2$ 理論值 : 244.1001 , 實驗值 : 244.1003

化合物 **2-phenyl-1H-naphtho[2,3-*d*]imidazole, 63** 之合成



取反應物 1.00 克 (6 毫莫耳) 的 2,3-萘二胺與 0.73 克 (6 毫莫耳) 的苯甲酸，經一般實驗步驟後，以管柱色層分析法得出綠色固體化合物 **63**。

$R_f = 0.3$ (正己烷/乙酸乙酯 = 3/1)

熔點 : 181-183 °C。

氫核磁共振光譜 (300 MHz, d_6 -DMSO) : (見附圖 16)

δ 8.31-8.28 (m, 2H), 8.12 (s, 2H), 8.03-8.00 (m, 2H), 7.62-7.59 (m, 3H), 7.40-7.37 (m, 2H).

碳核磁共振光譜 (75 MHz, d_6 -DMSO) : (見附圖 17)

δ 155.3 (C_q), 130.8 (CH), 130.1 (C_q), 129.6 (C_q), 129.1 (CH), 127.8 (CH), 127.1 (CH), 123.5 (CH), 111.5 (C_q).

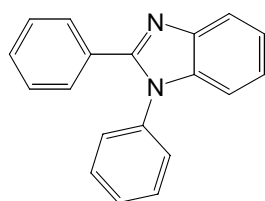
低解析質譜 (EI) : (見附圖 18)

245 (M+H⁺, 6/7), 244 (M⁺, 100), 243 (M⁺-1, 22), 140 (13), 122 (12) .

高解析質譜 (EI-HRMS) :

C₁₇H₁₂N₂ 理論值 : 244.1001 , 實驗值 : 244.1003

化合物 **1,2-diphenyl-1H-benzo[d]imidazole, 64** 之合成



64



取 5.56 克 (20 毫莫耳) 的氧化三苯基磷置入 150 毫升單頸圓底瓶中並注入 30 毫升之二氯甲烷溶液溶解且恆溫於 0 °C 下，再取 1.57 毫升 (10 毫莫耳) 的三氟甲磺酸酐溶於 30 毫升的二氯甲烷溶液並置入加液漏斗中，然後逐滴滴入單頸圓底瓶內，直到單頸圓底瓶內產生沈澱後 (約 15 分鐘)，接著逐滴滴入含 0.74 克 (4 毫莫耳) 氮-苯基鄰-苯二胺與 0.61 克 (5 毫莫耳) 苯甲酸的 10 毫升的二氯甲烷溶液，期間並持續低溫攪拌 30 分鐘，然後將單頸圓底瓶內的溶液分別以 5 % 碳酸氫鈉水溶液與去離子水萃取 3 次，再將有機層以硫酸鎂除水後，

過濾並利用旋轉濃縮機抽乾有機溶劑，接著以管柱色層分析法得出咖啡色固體化合物 **64** 0.23 克，產率 28 %。

$R_f = 0.6$ (正己烷/乙酸乙酯 = 3/1)

熔點：95-98 °C。

氫核磁共振光譜 (300 MHz, $CDCl_3$) : (見附圖 19)
 δ 7.76-7.68 (m, 6H), 7.54-7.42 (m, 8H).

碳核磁共振光譜 (75 MHz, $CDCl_3$) : (見附圖 20)
 δ 133.4 (C_q), 132.3 (CH), 132.2 (CH), 131.6 (CH), 131.5 (CH), 128.6 (CH), 128.4 (CH), 127.1 (CH).

低解析質譜 (EI) : (見附圖 21)
272 ($M^+ + 2$, 4), 271 ($M + H^+$, 20), 270 (M^+ , 100).

高解析質譜 (EI-HRMS) :

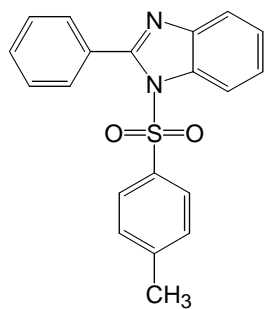
$C_{17}H_{12}N_2$ 理論值：270.1157，實驗值：270.1154

4.3.2 1-對甲苯磺醯基-苯咪唑 (1-toluene sulfonyl benzimidazole)

基團化合物之合成方法

化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-phenyl-1*H*-benzo[*d*]imidazole,

55 之合成



55

取化合物 **58** 1.00 克 (5 毫莫耳)、氫氧化鉀 0.50 克 (9 毫莫耳) 與四正丁基硫酸氫銨 1.00 克 (3 毫莫耳) 一同置入 250 毫升的單頸圓底瓶中並注入 50 毫升二氯甲烷溶劑，再將 1.50 克 (8 毫莫耳) 對-甲苯磺醯氯溶於 50 毫升二氯甲烷並置入加液漏斗中，在室溫下逐滴滴入單頸圓底瓶內，待滴完後持續室溫反應 12 小時，之後加入去離子水終止反應，接著分別以二氯甲烷、飽和食鹽水與去離子水萃取 3 次，再將有機層以無水硫酸鎂除水，過濾後利用旋轉濃縮機抽乾溶劑，接著進行管柱色層分析，可純化得出白色固體化合物 **55** 1.50 克，產率 86 %。

$R_f = 0.3$ (正己烷/乙酸乙酯 = 2/1)

熔點：109-111 °C

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CD₃OD) : (見附圖 22)

δ 8.21 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.69-7.44 (m, 8H), 7.34 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 2.34 (s, 3H).

碳核磁共振光譜(75 MHz, CD₃OD) : (見附圖 24)

δ 155.8 (C_q), 148.0 (C_q), 143.1 (C_q), 136.0 (C_q), 134.9 (C_q), 132.0 (CH), 131.1 (CH), 130.9 (C_q), 128.9 (CH), 128.1 (CH), 127.0 (CH), 126.8 (CH), 120.7 (CH), 116.3 (CH), 21.5 (CH₃).

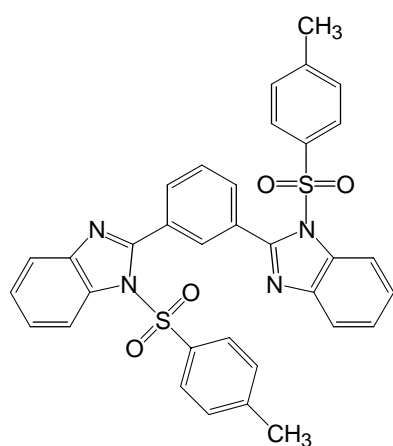
低解析質譜 (EI) : (見附圖 25)

349 (M+H⁺, 5), 348 (M⁺, 28), 193 (M⁺-C₇H₇O₂S, 100).

高解析質譜 (EI-HRMS) :

C₂₀H₁₆N₂O₂S 理論值 : 348.0933 , 實驗值 : 348.0936

化 合 物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-(3-{1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl}phenyl)-1*H*-benzo[*d*]imidazole, 56 之合成



56

取化合物 **59** 1.55 克 (5 毫莫耳)、氫氧化鉀 1.00 克 (18 毫莫耳) 與四正丁基硫酸氫銨 2.00 克 (6 毫莫耳) 一同置入 250 毫升的單頸圓底瓶中並注入 100 毫升二氯甲烷溶劑，再取 3.00 克 (16 毫莫耳) 對-甲苯磺醯氯溶於 100 毫升二氯甲烷並置入加液漏斗中，在室溫下逐滴滴

入單頸圓底瓶內，待滴完後持續迴流反應 24 小時，之後加入去離子水終止反應，接著分別以二氯甲烷、飽和食鹽水與去離子水萃取 3 次，再將有機層以無水硫酸鎂除水，過濾後利用旋轉濃縮機抽乾溶劑，接著進行管柱色層分析，可純化得出白色固體化合物 **56** 0.93 克，產率 30 %。

$R_f = 0.6$ (正己烷/乙酸乙酯 = 1/1)

熔點：204-205 °C

氫核磁共振光譜 (300 MHz, $CDCl_3$) : (見附圖 26)

δ 8.19 (dd, $J = 5.7, 1.4$ Hz, 2H), 8.01 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 7.83 (dd, $J = 7.8, 1.6$ Hz, 2H), 7.75 (dd, $J = 5.2, 1.4$ Hz, 2H), 7.58 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.48-7.38 (m, 4H), 7.47 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H), 7.12 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H), 2.28 (s, 6H).

碳核磁共振光譜(75 MHz, $CDCl_3$) : (見附圖 28)

δ 153.1 (C_q), 145.8 (C_q), 142.7 (C_q), 134.6 (C_q), 133.8 (C_q), 133.1 (CH), 132.9 (CH), 129.9 (CH), 129.8 (C_q), 127.1 (CH), 125.6 (CH), 125.4 (CH), 120.5 (CH), 115.1 (CH), 21.6 (CH_3).

低解析質譜 (FAB) : (見附圖 29)

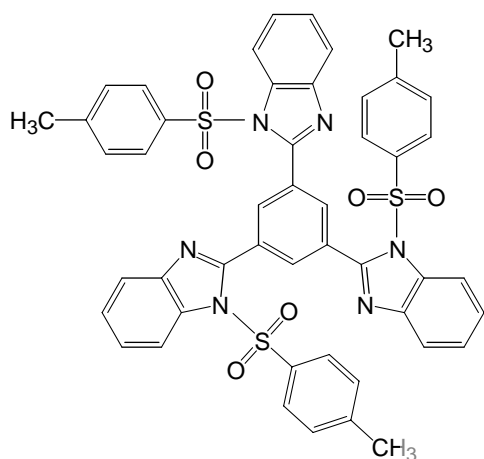
620 ($M^+ + 2$, 25), 619 ($M + H^+$, 23), 402 (36), 401 (39), 400 (38), 356 (30), 342 (45/44), 328(89), 327 (100).

高解析質譜 (FAB-HRMS) :

$C_{34}H_{27}N_4O_4S_2$ ($M + H^+$) 理論值：619.1474，實驗值：619.1469

$C_{34}H_{26}N_4O_4S_2$ (M^+) 理論值：618.1395，實驗值：618.1392

化合物 2-(3,5-di{1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl }-phenyl)-1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1*H*-benzo[*d*]imidazole, **57** 之合成



57

取化合物 **60** 0.43 克 (1 毫莫耳)、氫氧化鉀 0.56 克 (10 毫莫耳) 與四正丁基硫酸氫銨 1.02 克 (3 毫莫耳) 一同置入 500 毫升的單頸圓底瓶中並注入 100 毫升二氯甲烷溶劑，再將 0.95 克 (5 毫莫耳) 對-甲苯磺醯氯溶於 100 毫升二氯甲烷並置入加液漏斗中，在室溫下逐滴滴入單頸圓底瓶內，待滴完後持續迴流反應 24 小時，之後加入去離子水終止反應，接著分別以二氯甲烷、飽和食鹽水與去離子水萃取 3 次，再將有機層以無水硫酸鎂除水，過濾後利用旋轉濃縮機抽乾溶劑，接著進行管柱色層分析，可純化得出白色固體化合物 **57** 0.14 克，產率 16%。

$R_f = 0.6$ (正己烷/乙酸乙酯 = 2/3)

熔點：270 °C (decomp.)。

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CDCl_3) : (見附圖 30)

δ 8.34 (s, 3H), 8.18 (d, $J = 7.8$ Hz, 3H), 7.75 (d, $J = 7.4$ Hz, 3H), 7.64 (d, $J = 8.2$ Hz, 6H), 7.48-7.38 (m, 6H), 7.17 (d, $J = 8.2$ Hz, 6H), 2.27 (s, 9H).

碳核磁共振光譜(75 MHz, CDCl_3) : (見附圖 32)

δ 152.6 (C_q), 145.9 (C_q), 143.0 (C_q), 135.1 (CH), 134.2 (C_q), 133.7 (C_q), 130.2 (CH), 129.7 (C_q), 127.2 (CH), 125.7 (CH), 125.5 (CH), 120.7 (CH), 115.1 (CH), 21.6 (CH_3).

低解析質譜 (FAB) : (見附圖 33)

894 ($\text{M}^+ + 6$, 5), 892 ($\text{M}^+ + 4$, 9), 891 ($\text{M}^+ + 3$, 11/15), 890 ($\text{M}^+ + 2$, 26), 889 ($\text{M} + \text{H}^+$, 27/26), 888 (M^+ , 25/20), 886 (14/7), 460 (100).

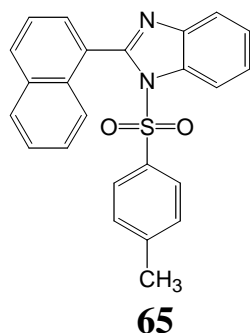
高解析質譜 (FAB-HRMS) :

$\text{C}_{48}\text{H}_{37}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_3$ ($\text{M} + \text{H}^+$) 理論值：889.1936，實驗值：889.1937

$\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_3$ (M^+) 理論值：888.1858，實驗值：888.1837

化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-(1-naphthyl)-1H-benzo[d]

imidazole 之合成



取化合物 **61** 0.48 克 (2 毫莫耳)、氫氧化鉀 0.16 克 (3 毫莫耳) 與四正丁基硫酸氫銨 0.67 克 (2 毫莫耳) 一同置入 250 毫升的單頸圓底瓶中並注入 50 毫升二氯甲烷溶劑，再將 0.57 克 (3 毫莫耳) 對-甲苯磺醯氯溶於 50 毫升二氯甲烷並置入加液漏斗中，在室溫下逐滴滴入單頸圓底瓶內，待滴完後持續室溫反應 12 小時，然後直接將單頸瓶內的溶液過濾並將過濾後之濾液以無水硫酸鎂除水，再利用旋轉濃縮機抽乾溶劑，接著進行管柱色層分析，可純化得出白色固體化合物 **65** 0.20 克，產率 25 %。

$R_f = 0.4$ (正己烷/乙酸乙酯 = 3/1)



熔點：108-110 °C。

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CDCl₃) : (見附圖 34)

δ 8.30 (dd, $J = 6.1, 1.1$ Hz, 1H), 8.03 (dd, $J = 6.3, 1.5$ Hz, 1H), 7.89-7.81 (m, 2H), 7.63-7.42 (m, 5H), 7.28-7.22 (m, 2H), 7.19 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.88 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 2.23 (s, 3H).

碳核磁共振光譜 (75 MHz, CDCl₃) : (見附圖 35)

δ 151.4 (C_q), 145.6 (C_q), 142.3 (C_q), 134.7 (C_q), 133.5 (C_q), 133.0 (C_q), 132.4 (C_q), 130.8 (CH), 129.9 (CH), 129.4 (C_q), 128.1 (CH), 127.2 (CH), 126.7 (CH), 125.9 (CH), 125.5 (CH), 125.2 (CH), 125.0 (CH), 124.2 (CH), 120.5 (CH), 114.6 (CH), 21.5 (CH₃).

低解析質譜 (EI) : (見附圖 36)

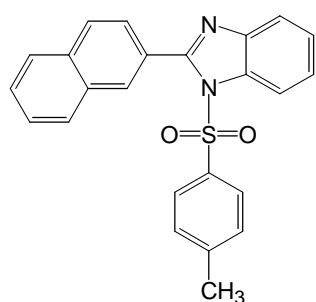
399 (M+H⁺, 4), 398 (M⁺, 12), 397 (M⁺ -1, 3), 244 (14), 243 (M⁺

-C₇H₇O₂S, 100).

高解析質譜 (EI-HRMS) :

C₂₄H₁₈N₂O₂S 理論值 : 398.1089 , 實驗值 : 398.1092

化 合 物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-(2-naphthyl)-1*H*-benzo[*d*]
imidazole, **66** 之合成



66

取化合物 **62** 0.48 克 (2 毫莫耳)、氫氧化鉀 0.16 克 (3 毫莫耳) 與四正丁基硫酸氫銨 0.67 克 (2 毫莫耳) 一同置入 250 毫升的單頸圓底瓶中並注入 50 毫升二氯甲烷溶劑，再將 0.57 克 (3 毫莫耳) 對-甲苯磺醯氯溶於 50 毫升二氯甲烷並置入加液漏斗中，在室溫下逐滴滴入單頸圓底瓶內，待滴完後持續室溫反應 12 小時，然後直接將單頸瓶內的溶液過濾並以無水硫酸鎂除水，再利用旋轉濃縮機抽乾溶劑，接著進行管柱色層分析，可純化得出白色固體化合物 **66** 0.29 克，產率 37 %。

R_f = 0.5 (正己烷/乙酸乙酯 = 2/1)

熔點：145-147 °C。

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CDCl₃) : (見附圖 37)

δ 8.25-8.22 (m, 1H), 8.10 (s, 1H), 7.95-7.88 (m, 3H), 7.77-7.72 (m, 2H), 7.63-7.54 (m, 2H), 7.49-7.38 (m, 2H), 7.31 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.04 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 2.30 (s, 3H).

碳核磁共振光譜(75 MHz, CDCl₃) : (見附圖 39)

δ 154.2 (C_q), 145.7 (C_q), 142.6 (C_q), 134.9 (C_q), 133.1 (C_q), 133.9 (C_q), 132.2 (C_q), 131.1 (CH), 129.7 (CH), 128.7 (CH), 127.8 (CH), 127.5 (CH), 127.4 (C_q), 127.2 (CH), 127.0 (CH), 126.6 (CH), 125.5 (CH), 125.4 (CH), 120.4 (CH), 115.2 (CH), 21.6 (CH₃).

低解析質譜 (EI) : (見附圖 40)

399 (M+H⁺, 3), 398 (M⁺, 12), 244 (16), 243 (M⁺ -C₇H₇O₂S, 100).

高解析質譜 (EI-HRMS) :

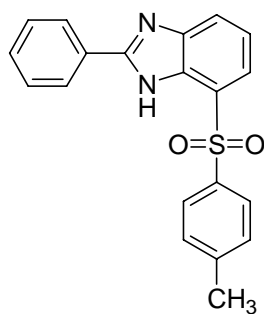
C₂₄H₁₈N₂O₂S 理論值：398.1089，實驗值：398.1084

4.3.3 化合物 1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]2-phenyl-1*H*-benzo[*d*]imidazole, 55 之照光反應

取適量化合物以氬-氯仿溶解，加入微量 1,4-二氧陸園 (1,4-dioxane) 為內標準物，置於石英製之 NMR 試管中，並在液氮下利用冷凍-抽氣-解凍 (freeze-pump-thaw) 的方式三次以上去除溶劑中的氧氣，在室溫下利用 254 nm 波長的 Rayonet 光源器照射 NMR 試管，每隔一段適當時間偵測一次 ¹H-NMR 來追蹤反應的進行，取

得最佳照光時間及濃度，之後取與追蹤反應相同濃度之化合物改以氯仿溶解，置於石英管中，內置磁石並在液氮下利用冷凍-抽氣-解凍 (freeze-pump-thaw) 的方式三次以上去除溶劑中的氧氣，最後一次於回溫後攪拌 5 分鐘。在室溫下利用 254 nm 波長的 Rayonet 光源器照射，可單離出以下的光化學產物：

7-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-phenyl-1*H*-benzo[*d*]imidazole, 72



72



$R_f = 0.5$ (正己烷/乙酸乙酯 = 1/1)

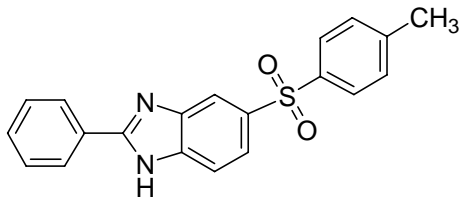
氫核磁共振光譜 (300 MHz, CDCl_3): (見附圖 41)

δ 10.67 (s, 1H), 8.13-8.10 (m, 2H), 7.98 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.89 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.64 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.60-7.56 (m, 3H), 7.35 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.31 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 2.40 (s, 3H).

低解析質譜 (EI): (見附圖 42)

349 ($\text{M}+\text{H}^+$, 29), 348 (M^+ , 100), 283 (31).

5-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-2-phenyl-1*H*-benzo[*d*]imidazole, 73



73

$R_f = 0.4$ (正己烷/乙酸乙酯 = 1/1)

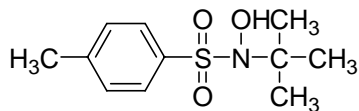
氫核磁共振光譜 (300 MHz, $CDCl_3$): (見附圖 43)

δ 8.20-8.17 (m, 3H), 7.84 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.73 (s, 2H), 7.56-7.54 (m, 3H), 7.38 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 2.37 (s, 3H).

低解析質譜 (EI): (見附圖 45)

349 ($M+H^+$, 16), 348 (M^+ , 100), 209 (54), 193 ($M^+ - C_7H_7O_2S$, 30).

1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-*N*-(*tert*-butyl) hydroxylamine, Ts-MNP



$R_f = 0.9$ (正己烷/乙酸乙酯 = 3/1)

氫核磁共振光譜 (300 MHz, $CDCl_3$): (見附圖 46)

δ 7.77 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.28 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 4.60 (s, 1H), 2.42 (s, 3H), 1.22 (s, 9H).

碳核磁共振光譜 (75 MHz, $CDCl_3$): (見附圖 47)

δ 142.8 (C_q), 140.4 (C_q), 129.4 (CH), 127.0 (CH), 54.6 (C_q), 30.1 (CH_3), 21.5 (CH_3).

第二部份 4,4'-二羧基聯吡啶鈣錯合物之合成及其太陽能電池之應用

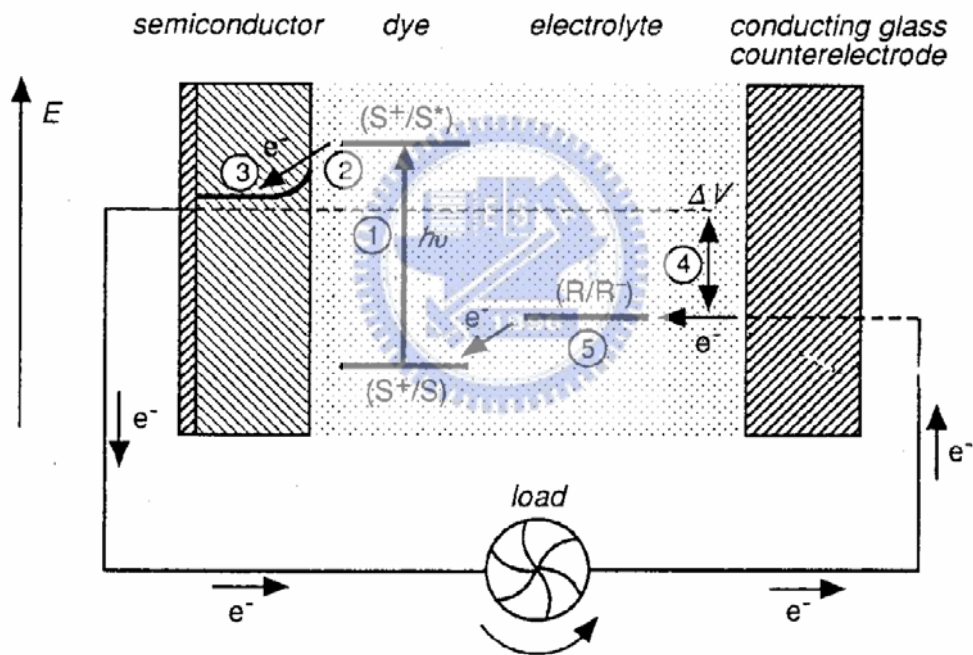
第五章 研究動機與相關文獻

自從工業革命以來，人類的經濟活動大量使用化石燃料，已造成大氣中二氧化碳等溫室氣體的濃度急速增加，產生愈來愈明顯的全球增溫、海平面上升及全球氣候變遷加劇的現象，對水資源、農作物、自然生態系統及人類健康等各層面造成日益明顯的負面衝擊。為了抑制人為溫室氣體的排放，防制氣候變遷，聯合國於 2005 年 2 月 16 日施行京都議定書公約，其內容明訂全球各發達國家溫室氣體排放量限制，台灣雖然不是聯合國之會員，無法簽署京都議定書，且目前並無減量責任，但依國際環保公約之經驗，我國既使不簽署公約及享受權利，但相關義務，卻仍需履行，因此政府積極的經營永續能源計畫，太陽能是其中的項目之一。

目前利用陽光轉換成電能的太陽能電池產品，大多是屬於矽系列太陽能電池，主要是利用矽半導體的性質將光轉成電，但因大多吸收能量較弱的長波長陽光 (500~900 nm) 相對於能量較強的短波長陽光 (400 nm 以下) 的吸收度卻相當低，因此其光能轉化率並不高。現今矽系列太陽能電池的種類，大致上可分成單晶矽太陽能電池、多晶矽太陽能電池以及非晶矽薄膜等三種，³⁸ 然而不論是單晶、多晶或非

晶矽，在整個半導體的製作過程當中，所需耗費的成本與能源相當大，因此，矽太陽能電池並不受到普遍應用。

除此之外，現今也正在發展另一種太陽能電池基材，利用氧化半導體 TiO_2 製成太陽能電池，此類的太陽能電池以瑞士的 Grätzel 教授於 1991 年所發表的染料敏化 TiO_2 太陽能電池 (dye-sensitized TiO_2 solar cells, DSCs) 最為有名，其發電機制如圖四十八所示。³⁹



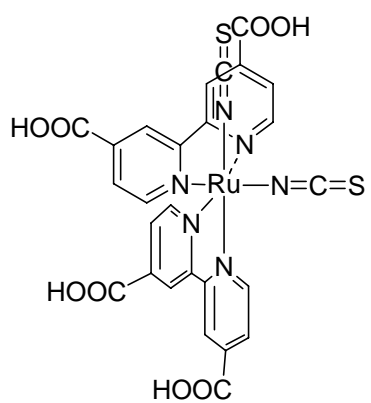
圖四十八 DSCs 發電機制示意圖。其中 S: 敏化劑; S^* : 激發態敏化劑; S^+ : 氧化態敏化劑; R/R-: 氧化還原電解質; ΔV : 開路電壓。(1)照光後，敏化劑或染料分子吸收光子能量， $S + hv \rightarrow S^*$ ，由基態(S)轉變為激發態 (S^*)。(2)激發態染料在半導體顆粒中被氧化而釋出電子， $S^* \rightarrow S^+ + e^-$ 。(3)電子經由陰極 (Cathode) 流出至陽極 (Anode)。

(於上段文末) (4) 氧化態染料與電解質還原劑反應，使染料分子變回基態，而電解質還原劑變為氧化態。(5) 氧化態的還原劑再被對電極 (counterelectrode) 上的電子再次還原為還原劑。³⁹

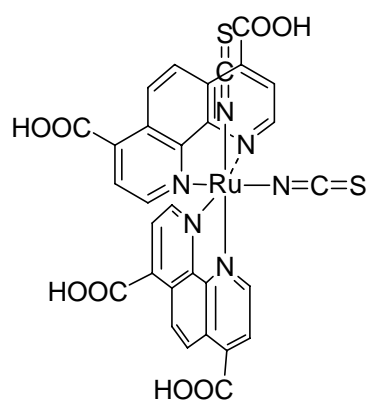
TiO₂ 材料本身的化學性質並無毒性，且價格便宜以及具有不錯的光能轉換效率等優點；然而由於能階分佈位置的關係 TiO₂ 主要是吸收紫外光區，是屬於能量較高的光線，⁴⁰ 理論上可以獲得不錯的光能轉換率；可惜的是，大氣當中的臭氧層也會吸收部份的紫外光，使得從太陽照射至地表的紫外光減少許多，因此需要染料分子輔助吸收其他太陽光波長以增強光電轉換效率，其中 *cis*-di(thiocynato)-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II)，通稱 N3 dye, **91** 是最佳的敏化劑，可以使整個 DSCs 的能量轉換效率達到 10-12%。³⁹

選擇染料分子 **91** 的原因在於，鈦金屬原子本身易於激發，且氧化態穩定，激發態能階高於 TiO₂ 導帶，可提高激發態電子注入導帶的機率，另外，結構上的羧基可以和 TiO₂ 表面進行接合，使得激發態電子能快速的注入 TiO₂ 中，NCS 配位基則是能加快捕捉電解質上的電子，讓已氧化的染料還原至基態。⁴¹

由於染料分子在 DSCs 元件中扮演一關鍵性角色，因此本篇論文研究的目的，在於合成此一染料類型的分子 **91**、**92**，並學習 DSCs 元件的製作，以備研究其電子轉移的情形。



91



92

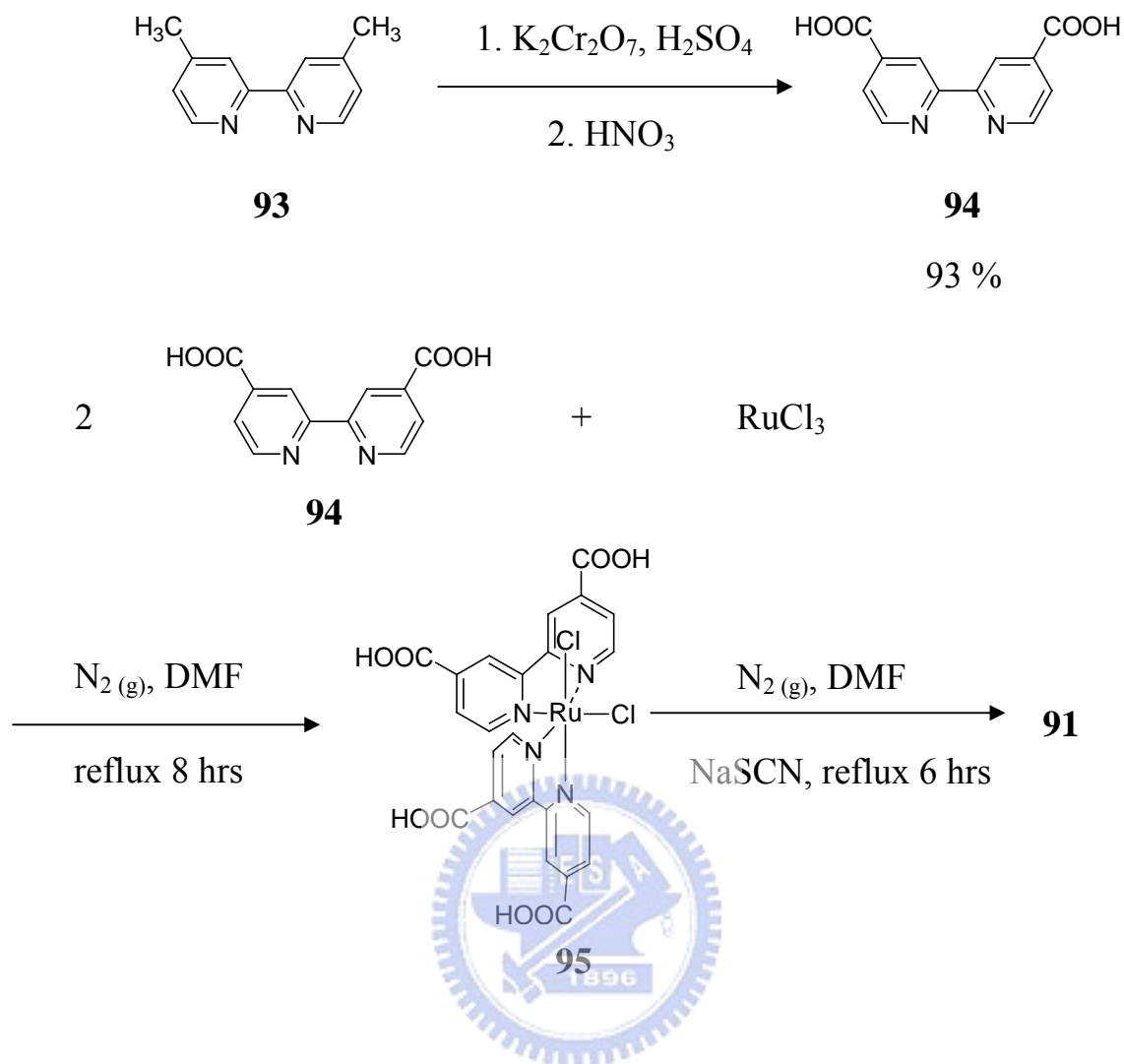


第六章 結果與討論

6.1 合成部分

6.1.1 化合物 *cis*-di(thiocynato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)-ruthenium(II), **91** 的合成

N3 dye, **91** 的合成方法如式圖二十所示，首先利用重鉻酸鉀 ($K_2Cr_2O_7$) 及 98 % 硫酸 (H_2SO_4) 溶液將化合物 **93** 吡啶環上的甲基氧化為羧酸基，可得到黃色固體，此時尚有 15 % 的甲基未完全酸化，再藉由 63 % 的硝酸溶液可將其酸化完成並得到白色固體化合物 **94**，產率為 93 %。⁴² 之後化合物 **94** 再與無水三氯化鈦 ($RuCl_3$) 於二甲基甲醯胺 (DMF) 溶劑中迴流 8 小時，可得到鈦金屬錯合物 **95**，⁴³ 最後先利用 10 % 氫氧化鈉水溶液將 **95** 去質子化，並以 10 倍當量以上的硫氰酸鈉 ($NaSCN$)，在二甲基甲醯胺溶劑中與去質子化後的化合物 **95** 迴流 6 小時，可將氯離子置換為硫氰酸根離子，⁴⁴ 由 1H -NMR 及 IR 光譜結果判斷其結構為化合物 **91**。

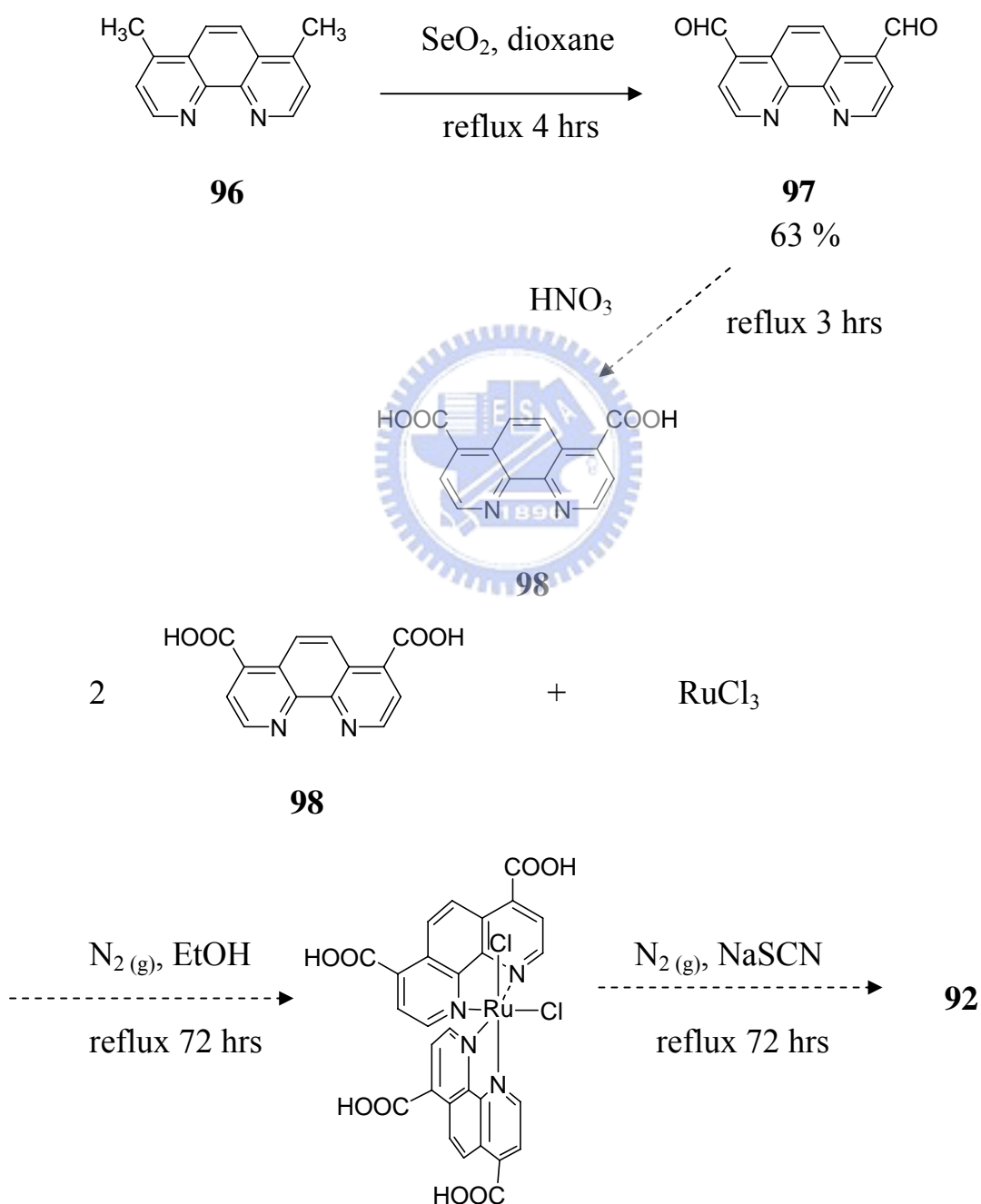


式圖二十 化合物 **91** 的合成方法。⁴⁴

6.1.2 化合物 *cis*-di(thiocynato)bis(4,7-dicarboxy-1,10-phenanthroline) ruthenium(II), **92** 的合成嘗試

化合物 **92** 的合成方法如式圖二十一所示，⁴⁵ 首先利用配位基 **96** 在氧化劑二氧化硒 (SeO₂) 及 1,4-二氧陸園 (dioxane) 溶劑中迴流 2 小時後，可將 **96** 上的甲基氧化成甲醛並得到黃色固體 **97**，產率 63%，不過再進一步將其氧化為羧酸根時，卻發現沒有沈澱物的生成，可能

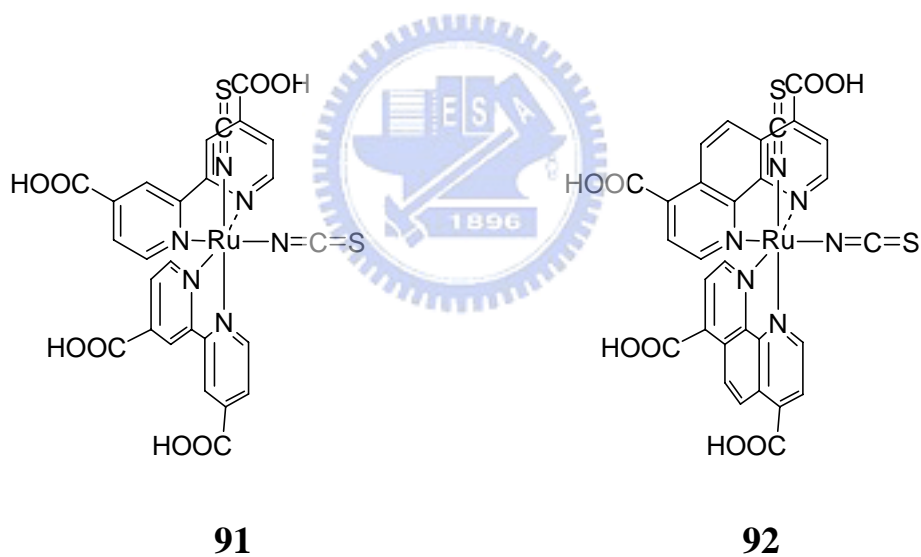
是化合物 **98** 本身對水溶解度並不差，在最後純化處理時，欲以冰水強迫結晶的方式無法成功，亦曾嘗試利用各種有機溶劑萃取，結果皆無法獲得目標化合物 **98**，現以參考其他有關醛基氧化為酸基的合成方法再嘗試之。



式圖二十一 化合物 **92** 的合成方法。⁴⁵

第七章 結論

1. 在合成 N3 dye, **91** 的部分，配位基的合成皆可獲得高產率的結果，利用稀鹼溶液將含酸根之配位基去質子化亦可成功獲得鈦金屬錯合物 **91** 的結果，並有待進一步製成 DSCs 元件，探討其光電轉換效率與電子轉移的研究。
2. 在合成錯合物 **92** 的部分，可成功的利用弱氧化劑二氧化硒將配位基 **96** 的甲基氧化為醛基，不過在醛基欲進一步氧化為酸基的步驟上，仍須另尋其他合成方法。



第八章 實驗部分

8.1 一般敘述

1. 核磁共振光譜分析法

(1) ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、DEPT、H,H-COSY 光譜使用交通大學Varian Unity 300 型與 Bruker DRX-300 型核磁共振光譜儀。

(2) 氫核磁共振光譜以四甲基矽 (tetramethyl silane, 簡稱為 TMS) 化學位移為0 ppm、氘-氯仿 (CDCl_3) 化學位移7.26 ppm、氘-甲醇 (CD_3OD) 化學位移3.31 ppm或以氘-二甲亞砜 (d_6 -DMSO) 化學位移2.50 ppm為標準。碳核磁共振光譜以氘-氯仿 (CDCl_3) 化學位移77.0 ppm、氘-甲醇 (CD_3OD) 化學位移49.0 ppm或以氘二甲亞砜 (d_6 -DMSO) 化學位移單位為 39.5 ppm，耦合常數 (J) 單位為 Hz。

(3) ^1H -NMR 光譜分析：s 表示單重峰 (singlet)、d 表示二重峰 (doublet)、t 表示三重峰 (triplet)、q 表示四重峰 (quartet)、m 表示多重峰 (multiplet)。

(4) ^{13}C -NMR 光譜 (BB-decoupling) 以 DEPT (90) 和 DEPT (135) 區分碳的級數， CH_3 表示一級碳、 CH_2 表示二級碳、 CH 表示三級碳、 Cq 表示四級碳。

2. 質譜分析法

(1) 低解析 EI及FAB 質譜使用交通大學 Micromass Trio-2000 型氣相層析質譜儀。

(2) 高解析 EI 及 FAB 質譜使用中央大學 JMS-700 型高解析質譜儀。

3. 使用試藥為 Merck、Aldrich、Fluka、Lancaster、TCI 及聯工公司出品。

4. 試藥級溶劑為 Merck、Tedia 出品；反應用水為去離子水；沖提液、展開液及萃取液為景明、友和公司出品工業級溶劑，經蒸餾後使用。

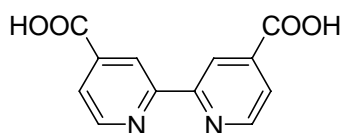
5. 減壓濃縮係使用 Buchi Rotarvapor R-100 型旋轉濃縮儀。

6. 熔點測定係使用 Yanaco MP-500D 熔點測定儀，溫度未經校正。

8.2 實驗步驟及光譜資料

8.2.1 配位基與染料的合成

化合物 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine, **94** 之合成



94

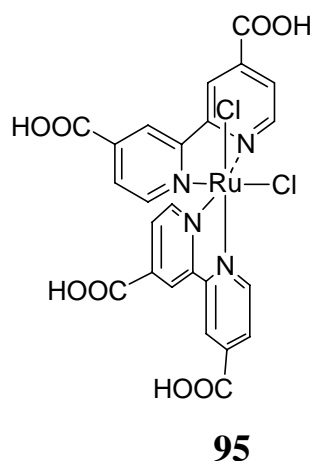
室溫下，取 98 % 硫酸 (H_2SO_4) 溶液 125 毫升置於 250 毫升燒杯內且持續以磁石攪拌，將 5.00 克 (20.5 mmol) 的化合物 **93** 加入燒杯內，待 **93** 完全溶解後，緩慢加入 24.00 克 (81.5 mmol) 重鉻酸鉀，期間溫度會逐漸上升，須控制溫度於 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 以下，待加完後以水浴將溫度降回至 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 以下並將燒杯中的溶液倒入 800 毫升的冰水中，待沈澱產生過濾之，可得到黃色固體，進一步地，將黃色固體與 170 毫升 69 % 的硝酸溶液，共同置入 250 毫升單頸圓底瓶內，持續迴流反應 4 小時，之後將單頸瓶內溶液趁熱倒入 1 升的冰水中，並維持溫度於 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 持續攪拌，待沈澱產生將其重力過濾，濾物分別以去離子水、丙酮溶液洗之，自然乾燥後可得白色固體化合物 **94** 6.13 克，產率 93 %。

熔點： $> 250\text{ }^\circ\text{C}$

低解析質譜 (EI) : (見附圖 48)

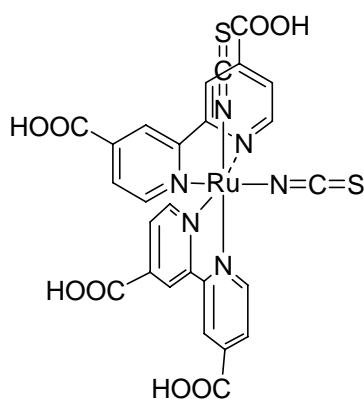
244 (M^+ , 15), 200 ($M^+ - CO_2$, 100), 155 ($M^+ - C_2O_4$, 30).

化合物 *cis*-di(chloro)-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid), **95** 之
合成



取 1.00 克 (4 mmol) 的化合物 **94** 與 0.42 克 (2 mmol) 的三氯化鈦 ($RuCl_3$) 一同置於 50 毫升單頸圓底瓶中，並維持氮氣狀態，然後注入 20 毫升二甲基甲醯胺溶劑，持續迴流反應 8 小時，之後將單頸圓底瓶內的溶液過濾，利用真空蒸餾方式去除二甲基甲醯胺溶劑，最後以丙酮溶液再結晶可得化合物 **95**。

化 合 物 *cis*-di(thiocynato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)-
ruthenium (II), **91** 之合成



91

取 0.28 克 (0.43 mmol) 的化合物 **97** 置入 100 毫升單頸圓底瓶中，注入 30 毫升二甲基甲醯胺溶劑，再注入 0.1 M 的氫氧化鈉水溶液 20 毫升，接著取 0.35 克 (4.52 mmol) 的硫氰酸鈉溶於 2 毫升水中，待溶解後注入單頸圓底瓶中，在氮氣環境下加熱迴流 6 小時並持續磁石劇烈攪拌，之後將反應瓶冷卻至室溫，利用真空蒸餾方式去除二甲基甲醯胺溶劑，殘餘固體以水溶解並過濾之，將濾液以 1 % 的三氟甲基磺酸 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) 調 $\text{pH} = 2.5$ ，置入冰箱約一整晚，待沈澱產生將其過濾，濾物先後以混合液水/丙酮 (1: 10) 與無水乙醚洗之，經自然乾燥後可得化合物 **91**。

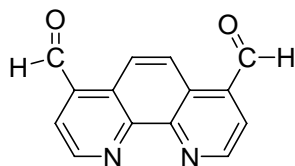
氫核磁共振光譜 (300 MHz, CD_3CN): (見附圖 49)
 δ 9.59 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 8.99 (s, 2H), 8.82 (s, 2H), 8.32 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.74 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.55 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H).

紅外線光譜 (IR): (見附圖 50)

ν (OH) = 3385 cm^{-1} , ν (*cis*-Ru-N) = 2115 cm^{-1} , ν (C=O) = 1714 cm^{-1} ,

$\nu(\text{N}=\text{C}=\text{S}) = 763 \text{ cm}^{-1}$.

化合物 4,7-diformyl-1,10-phenanthroline, **97** 之合成



97

取 2.67 克 (24 mmol) 的二氧化硒 (SeO_2) 固體置於 250 毫升雙頸瓶中，注入 100 毫升含 4 % 水體積比 (v/v) 的 1,4-二氧陸園溶液，待溶解後，取 1.00 克 (5 mmol) 的化合物 **96** 溶於 50 毫升含 4 % 水體積比 (v/v) 的 1,4-二氧陸園溶液中並置入 100 毫升的加液漏斗內緩慢滴入雙頸瓶中，待滴完後，持續迴流反應 4 小時，之後趁熱將雙頸瓶內的溶液以矽藻土 (celite) 過濾，以 10 % 氫氧化鈉溶液調濾液的 pH = 9-10，將鹼性濾液以氯仿溶劑萃取之，取有機層並以硫酸鎂乾燥，重力過濾硫酸鎂後，以旋轉濃縮儀抽乾溶劑，可得黃色固體 **97** 0.74 克，產率 63 %。

熔點：230 °C (decomp.)。

氫核磁共振光譜 (300 MHz, CDCl_3) : (見附圖 51)

δ 10.57 (s, 2H), 9.47 (d, $J = 4.4$ Hz, 2H), 9.16 (s, 2H), 8.03 (d, $J = 4.3$ Hz, 2H).

碳核磁共振光譜(75 MHz, CDCl_3) : (見附圖 52)

δ 192.4 (CH), 151.2 (CH), 146.8 (C_q), 136.8 (C_q), 127.1 (CH), 125.3 (CH), 124.9 (C_q).

低解析質譜 (EI) : (見附圖 53)

237 (MH⁺, 14), 236 (M⁺, 100), 208 (M⁺-CO, 32), 179 (M⁺-C₂HO₂, 100).

高解析質譜 (EI-HRMS) :

C₁₄H₈N₂O₂ 理論值 : 236.0586 , 實驗值 : 236.0586

8.2.2 TiO₂ 膠態溶液的製備

在氮氣下，將 125 毫升 Ti[OCH(CH₃)₂]₄ (titanium isopropoxide) 加入 20 毫升的異丙醇 (isopropanol) 中，接著在 10 分鐘內將上述的混合物以 dropping funnel 緩慢滴入 750 毫升的去離子水中，同時在此 10 分鐘之內另滴入 5 毫升 70 % 的硝酸，在此過程中會產生白色沈澱物，所以必須不停的以磁石攪拌，接著將此混合物加熱保持在 80 °C 以下約 8 小時，此時溶液中部分的異丙醇及去離子水會揮發，最後產生約 700 毫升的 TiO₂ 膠態懸浮液。

8.2.3 TiO₂ 薄膜的製備

取一部份的 TiO₂ 懸浮液真空抽乾至溶液呈現黏稠狀，適當的黏度應為每升溶液中有 150-200 克的 TiO₂，接著加入適量的 polyethylene glycol 400，增加溶液的黏滯性，再將此黏稠液利用旋轉塗佈 (spin coating) 方式在導電玻璃 (Asahi TCO glass, fluorine-doped SnO₂, resistance 7-8 Ω/square) 上形成一層均勻薄膜，在 450 °C 下燒烤約 30

分鐘，經過 7-10 次重複的旋轉塗佈 (4000 r.p.m) 與鍛燒後形成的 TiO_2 薄膜，其理想厚度應為 10 微米左右。

8.2.4 TiO_2 薄膜吸附染料

在 TiO_2 薄膜製備製程過程中，於最後一次 450 °C 高溫鍛燒取出時，趁熱迅速將薄膜浸泡入已配製好的染料溶液裡，避免水氣與 TiO_2 產生附著，經過約 8 小時的浸泡，取出並反覆用溶劑沖洗後在氮氣下吹乾，可將染上染料的薄膜保存於無水溶劑中。

