

(C405 縱橫之間)

$n, \pi^* \text{ to } \pi^*, \pi$

知往鑑來

方泰山教授
C405 化學實驗室

有機光化學
Organic Photochemistry

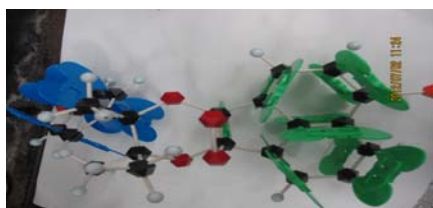
化學教育
Chemical Education

光物理與光化學

周良建(ANQ)
李維義(ANQ)
溫旺盛(秋水仙)
李仁雄(AAQ)
郭麗玲(ANQ)
蔡麗蓉(AAQ)
蘇泳霖(ANQ)
廖靜宜(AAQ)
陳順基(BZ、BP)
潘東慶(BIBZ)
簡森乙(ANQ、PNQ、AAQ)

氧化化學發光

吳素慧(草酸酯)
梅望平(ANQ)
吳連宗(光敏靈、ANQ)
莊慧玲(ANQ)
詹敬文(ANQ)
林水從(ANQ)
鄒秋玲(PNQ)
江秋米(PNQ)
詹聖慶(AAQ)
張宏彰(ANQ、PNQ)



陳順基(Exciplex)(Ph.D.)

鄧昌蔚(Ph.D. Candidate, ANQ-derivatives Gave Up)

孫崇文(Dioxetanes, Ph.D. candidate, ANQs, $n\pi^* \text{ To } \pi^*\pi \text{ CL}$)

陳昭錦(化學平衡)
陳珊珊(酸鹼概念)
曹淇峰(選題策略)
鄭銘泉(解題脈絡)
方家慶(測驗統計)
余瑞虔(創造力)
楊文貴(解題研究)
劉哲淵(實作風格)
李景智(試算表)
陳玉玲(IChO 實作三大層級)
趙潤隆(理論試題與選手表現)
康素瑜(創造力與 IChO)
陳定惠(平衡與迷思概念)
羅焜榮(POE 與合作學習)

黃彥銘(IChO Catalyzers)
吳美瑩(粒子發展史)
吳佳儒(37th 實作競試)
鄭嘉華(37th 理論競試)
陳穩仁(IRT)
宋秀芬(趣味科學)
詹慧玲(閱讀科學)
楊惠如(科學史融入)
林嘉祺(選訓制度)
(黃子真, STS 洪志明老師委託)
陳逸祥 (男女平權 in SE)

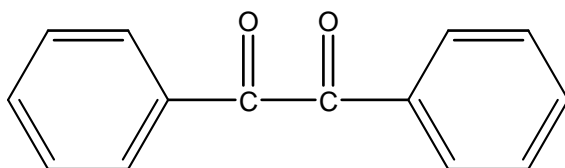
Key Points:(1). 有機芳香酮激合體的光物理與光化學。(2). 有機化合物的氧化化學發光。(3). 國際化學奧林匹亞理論與實作準備題與競賽題命題的研究。(4). 主辦 37th 2005 (July 16-25, 2005) 國際化學奧林匹亞競賽。(5). 台灣參加 24-34 屆、38-43 屆國際化學奧林匹亞競賽計畫主持人 (6). 化學課程、教材、評量與資優教育

壹、知往

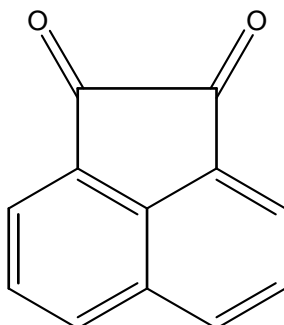
橫觀(空間軸)

(一) BZ (Benzil)：陳順基(BZ 與 BP 系列)

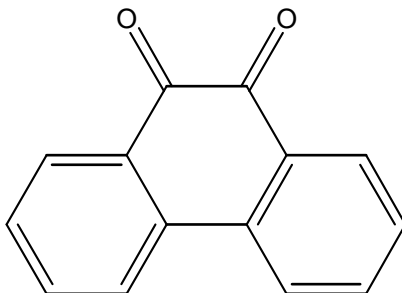
二苯乙二酮(二苯基乙二醛或苯偶醌)， $C_6H_5COCOC_6H_5$ ，分子量 210.23，黃色針狀晶體或粉末，熔點 $95^{\circ}C$ ，沸點 $346\sim 348^{\circ}C$ 。可溶於乙醇、乙醚、氯仿、醋酸乙酯、苯、甲苯、硝基苯，不溶於水。由硝酸氧化 α -萘基- α 苯基苯乙酮而得，在乙醇中結晶之，可作為有機合成試劑。



(二) ANQ (Acenaphthenequinone)：梅望平、莊慧玲、詹敬文、林水從、張宏彰、簡森乙
萘并乙二酮(西昆或 萘西昆)， $C_{10}H_6(CO)_2$ ，分子量 182.18，一種三環化合物，黃色針晶，熔點 $261\sim 263^{\circ}C$ ，不溶於水，可溶於熱苯和熱甲苯，微溶於乙醇和醋酸。能昇華，可由冰醋酸及重鉻酸鈉或重鉻酸鉀氧化 (acenaphthene) 而得，可作染料。

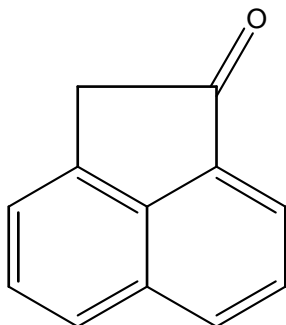


(三) PNQ (Phenanthrenequinone)：鄒秋玲、江秋米、張宏彰、蘇泳霖、簡森乙
菲西昆， $C_{14}H_8O_2$ ，分子量 208.22，黃橘色針似晶體，比重 1.4045，熔點 $206\sim 207^{\circ}C$ ，沸點昇華於 $360^{\circ}C$ ，可溶於硫酸、苯、冰乙酸及熱乙醇，稍溶於乙醚，不溶於水。可由菲(phenanthrene)於冰乙酸之煮沸溶液與鉻酸在亞硫酸氫鈉溶液起氧化作用後，加鹽酸發生沈澱，乃重結晶而得，供有機合成、染料製造之用。

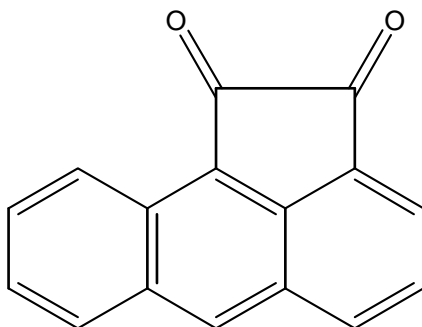


(四) (Acenaphthenone)：周良建、李維義、吳連宗(衍生物)、郭麗玲(衍生物)

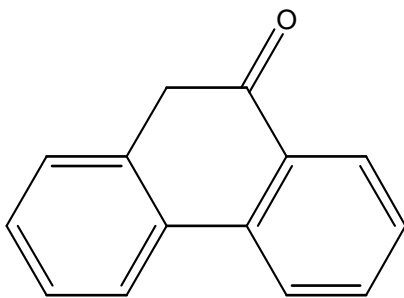
酮或 萘酮， $C_{10}H_6COCH_2$ ，分子量 168.19，無色片晶，熔點 $121^{\circ}C$ ，可溶於乙醇、氯仿及苯。可由 α 萘乙酸之鹵衍生物和氯化鋁於溶劑中共作用而得，供染料合成用。



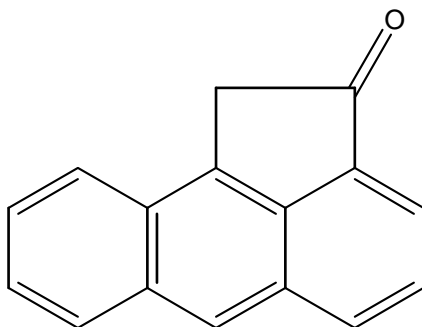
(五) AAQ (Aceanthrenequinone or Anthracenequinone)：李仁雄(合成)、詹聖慶、蔡麗蓉、廖靜宜(類似蘇泳霖)、簡森乙
1,2- 蒽酮，橘紅色， $C_{16}H_8O_2$ ，分子量 232，熔點 $270\sim 271^{\circ}C$ 。



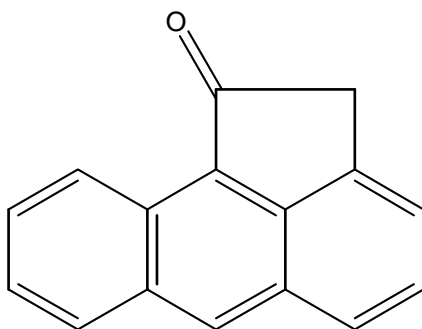
(六)：鄒秋玲(類似)



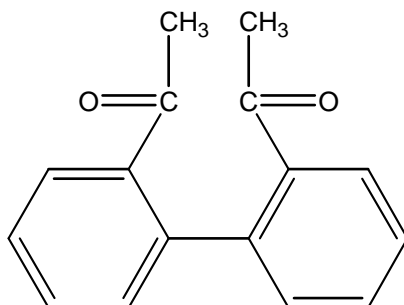
(七) 2-Aceanthronone：李維義、李仁雄、蔡麗蓉
2- 蒽酮。



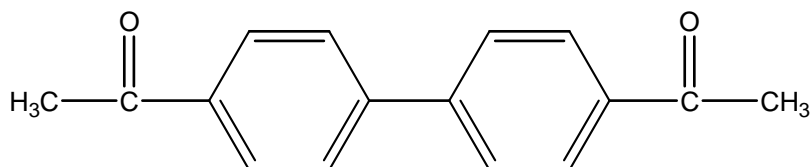
(八) 1-Aceanthreneone：李維義、李仁雄、蔡麗蓉
1- 蒽酮。



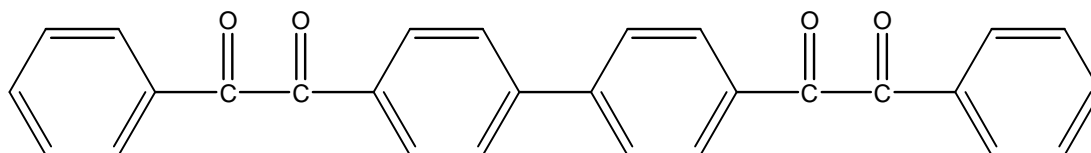
(九) 2,2'-雙羧酯連苯系列化合物 2(類似多 2 個氧)：蘇泳霖



(十) BIAP：陳順基



(十一) $(BZ)^2 = BIBZ$ ：陳順基、潘東慶



縱觀(時間軸)

序號	學年	學生姓	論文題目	現況	電話

		名			
1	70	吳素慧	(1)過氧草酸酯化合物的化學發光研究 (2)教具製作:能階量子化淺釋-光激螢光與化學螢光 (3)原油之螢光光譜分析與其對比	中油探採中心	(037)356150 轉 201 (03)5720841
2	75	梅望平	8,9-飽和-乙烯駢萘基 [1,2-b]-[1,4]-雙氧醚化合物的合成與氧化化學發光	道康寧之技術服務與開發部門	2465319
3	76	吳連宗	(1)光敏靈化學發光系統分子間與分子內能量傳遞的研究:螢光劑鍵入光敏靈模式化合物的合成與化學發光 (2)d1-8-酮基-2,2,3,3-四甲基-9,10,11-萘基 (1',8',9')-1,4,6,7-四氧螺[4,6]十一烷的光分解反應	工業技術研究院應用化學研究組 R800 Rm06523	035-724648 035-714648
4	77	莊慧玲	線形與環形-1,2-雙氧烷烯萘單態氧加成物的研究	長庚醫院副研究員	
5	77	詹敬文	線形與環形-1,2-雙氧烷烯萘的臭氧化研究	赴美留學	
6	78	周良建	鄰接羰基的萘環環形化合物的光物理及化學性質的研究	金屬公司(新莊)	22066203, 8120352 ericchou@ficnet.net
7	78	林水從	(1)鹵取代萘并乙二酮磷光研究 (2)8,8,9,9-四甲基-鹵取代-乙烯并萘基-[1,2-b]-[1,4]-雙氧醚的合成與氧化化學發光的研究	私立徐匯中學教務主任	7333417
8	78	鄒秋玲	10,10,11,11-四甲基并菲基[9,10-b]-[1,4]-雙氧醚臭氧化與單態氧氧化的研究	高雄煉油廠	
9	79	李維義	鄰接羰基的芳香族環形化合物的合成與光物理性質的研究	私立徐匯中學教師	
10	79	溫旺盛	秋水仙素與甲硫秋水仙素之光化學與光物理性質的研究	私立恆毅中學教師	
11	81	江秋	芳香連萘取代乙烯基雙氧醚之合成與氧化反應研究	北市士林高商,	28313114 轉 217 電 02-28852380

		米		僑大先修班兼課	
12	81	李仁雄	鄰接羰基的萸環環形化合物之合成及光物理性質之研究	中國化纖	2583079 cti545@www.textilenet.org.tw
13	81	詹聖慶	5,5,6,6-四甲基-2,3-(1,2-乙烯并萸基)-1,4-雙氧醚化合物的合成與氧化化學發光之研究 email: scchan@ccsun.tajen.edu.tw	大仁技術學院 講師 高雄醫學大學 博士班 博五進修	08-7384141 7624002 ext 186 07-3316325 0931726579
14	81	張宏彰	芳香性-取代乙烯基雙氧醚氧化反應的研究	興農	
15	82	郭麗玲	δ -過氧內酯化合物之光化學性質的研究	復興高中教師	8964788
16	82	蔡麗蓉	1,2- 恩酮於凝相中之光物理性質及與四甲基乙烯光加成反應之研究	景興國中教師	9234175 84/4/24 日訂婚及結婚
17	82	陳昭錦	高三資優生「水溶液中的化學平衡」解題之個案研究	師大附中教師 師大科教所 博士班博一進修	3677805 配偶蔡曉信(永春高中教師) 師大化研所 博士班博五進修
18	82	陳珊珊	我國國三學生酸鹼概念之研究	景美女中教師	9368847 轉 205
19	83	蘇泳霖	2,2'-雙羧酯連苯系列的合成與光物理性質之研究	竹南高中教師	04-5268129
20	83	曹淇峰	選題策略應用在編製酸鹼概念測驗之比較研究	建國中學教師	6826055
21	84	廖靜宜	芳香酮敏化 1,9-雙酞萸的光物理研究及光化學的初步探討	師大附中 中國中部 教教師	配偶黃秉沂 師大化研所 博士班博二進修
22	86	陳順基	二苯乙二酮及二苯甲酮衍生物的合成及其在凝相中之光物理	明志技術學院 化工系 講師 師大化研	07-7922057, 02-9025252 轉 4263 scchen@ccsun.mit.edu.tw

				所博士 班博三 進修	
23	86	鄭銘泉	從解題脈絡網路探討命題 層次與解題能力的關係	新店安 康中學 教師	mailto:8y391674@ms23.tisnet.net.tw
24	85	孫崇文	休學(重新考進師大化研所 碩士班)	商品檢 驗局技 士	O-(02)23431881, (02)23431866 H-(02)23967589 John.Sun@bsmi.gov.tw
25	88	方家慶	利用測驗理論統計分析及 了解化學學習進展	桃園永 豐高中	lonkisi@yahoo.com.tw 0938223229
26	88	余瑞虔	具創造性的國中理化教學 法對學生創造力之影響與 研究	臺中縣 光榮國 中訓育 組長	yunyea@saturn.seed.net.tw 中市中清東一街 21-2 號
27	89	楊文貴	主修科學之生手在無機配 位化合物之立體化學解題 研究	衛理高 中	(東方工商綜合科)
28	89	劉哲淵	國際化學奧林匹亞競賽 (IChO)原命題建構與我國 學生實作風格之研究	北縣江 翠國中 教育服 替代役 中	手機:0926-356992 cheyuanliu@yahoo.com.tw
29	90	潘東慶	4-苯基二苯甲酮和烷基胺 的參重態激合體的研究	服兵役	0935337981 tonypan7112001@yahoo.com.tw
30	88	邱文輝	休學(於彰師修教育學分)		台中市北區天祥街 228-27 號 2F
31	90	簡森乙	芳香族雙醌烯類化合物的 臭氧化反應與其化學發光 之機制研究	服少尉 預官役	0912583660
32	91	李景智	利用試算表平衡化學反應的教學研究 (教碩研)		雲林縣古坑鄉華山村 98 之 1 號 mkf99@ms17.hinet.net (雲縣斗六國中教師) (05) 590-1408;0953-271189 ;0937782428
33	91	徐增錦	教研四(基隆市中正國中老師)		0939861929
34	93	鄧昌蔚	博四	臺北縣 三和國 中理化 老師	0935183052

35	94	陳順基	博三	明志技術學院 化工系 講師	0937099056
36	92	陳玉玲	研三		0918342987
37	92	趙潤隆	研三		0952267092
38	92	孫崇文	研二(商品檢驗局技士)		0922968565
39	94	吳美瑩	教研二(臺北市麗山國中老師)		0922492292
40	94	徐家騏	教研二(臺北縣義學國中老師)		0920651340
41	94	羅焜榮	教研二(桃園縣楊明國中老師)		0915346321
42	94	陳定惠	教研二(桃園縣復旦中學老師)		0918168037
43	93	康素瑜	研一(台北市大理高中設備組長)		0918334445
44	95	陳婉妤	博一(休學)		0919564001

(一)70 年吳素慧 (Wu, Su-Hui)：中油探採中心

一、過氧草酸酯化合物的化學發光研究

本研究分析美國氫胺公司發光棒(Cyalume)的成分，其由二部份組成：一為含有反應劑之一的 TCCPO [bis-(2,4,5-trichloro-6-carbopentoxy phenyl) oxalate]， $5 \times 10^{-3} M$ 螢光劑 BPEA [9,10-bis-(phenylethynyl) anthracene] 與 $> 95\%$ 溶劑柳酸丁酯(dibutyl phthalate)；另一為含有反應劑之二的過氧化氫 4.5%，尚待確定的催化劑水楊酸鈉鹽(sodium salicylate)，以及由 $\sim 82\%$ 柳酸甲酯(dimethyl phthalate) 與 18% 的第三丁醇(t-butyl alcohol) 混合而成的溶劑。

合成螢光劑 BPEA。對其固體為橘紅色，有機溶液為綠色特異現象，予以進一步研究。螢光發光譜與激發光譜，在不同濃度與不同溫度研究結果。推測苯乙炔基(phenylethynyl group) 與蒽環(anthracene) 在固體時可能為平面狀，而在有機溶劑中時為互相垂直狀。

嚐試合成發光棒中的反應劑之一 TCCPO。如由水楊酸(salicylic acid) 開始，即使加入催化劑，亦無法取代上第三個氯，結果只能得到兩個氯的草酸酯 DCCPO [bis-(2,4-dichloro-6-carbobutoxy phenyl) oxalate]。由發光實驗顯示，此化合物亦是良好的發光

劑。

合成一系列的對位取代苯草酸酯，進而研究此系統於室溫下化學發光的動力論。結果取代基為推電子基者(R=-OCH₃, -CH₃)，即使在催化劑存在下，亦無法觀察到化學發光現象，而其為拉電子基者，則可見到發光現象。同時實驗結果顯示，反應速率隨催化劑濃度增加而增加；同時反應速率亦隨著取代基σ值的增加而增加。σ值對log K_{obsd}作圖結果約略為線性關係，反應速率決定步驟為步驟 1：二反應劑反應的速率。此可能造成難以捕捉到負責發光之可能的高能分子 1,2-二氧烷二酮基(1,2-dioxanedione)的最大原因。因而利用反應速率較快的氯化乙二醯基(oxalyl chloride)，可得到一種導致發光的氣體(可能為 1,2-二氧烷二酮基)，此有待進一步確證。

二、教具製作 能階量子化淺釋-光激螢光與化學螢光

本教具係利用化學螢光與光激螢光來淺釋能階量子化的基本概念。本裝置由五個螢光劑(染料)分別溶於草酸酯溶液，置於玻璃管內，按照各種螢光劑能量的高低，排列於一三夾板上，利用化學反應或紫外燈的照射，使產生螢光而成。前者稱為化學螢光，後者稱為光激螢光。染料產生螢光與否，要視過氧化氫溶液(化學發光)或紫外燈(光激螢光)移動的位置而定；只有當過氧化氫溶液和紫外燈的位置，被移到和染料溶液等高時，螢光才會產生，如此能階量子化的觀念就很容易予以闡釋。

三、原油之螢光光譜分析與其對比

螢光方法，為一非常靈敏的分析方法，只要含有微量(可低至 ppb)發螢光之物質即可使用此法。利用四個已知聯苯碳氫化合物(9,10-diphenylanthracene, perylene, tetracene 與 rubrene)做“激發-發光同步螢光光譜(The Synchronous Excitation Fluorescence Spectrum; 簡稱 SEF)”。與其特殊之 $\Delta\lambda=0\text{nm}$ SERF 兩種方法的評估。SERF 方法可用以約略判定聯苯碳氫化合物的數目及可能的種類。於低濃度時，SERF 方法可能遭到激發光干擾現象，SEF($\Delta\lambda>0\text{nm}$)方法則無此顧慮。但後者無法真正判斷到實際所含的螢光化合物數目。

樣品的取樣與處理方法是在生油岩與原油之比對應用上，決定螢光分析成敗的關鍵。由實驗發現，經由瑣碎之分離過程與簡單萃取方式所得的樣品，予以測得螢光光譜，比對結果是一致的。因而省時又省事的“直接萃取-螢光”法，在比對生油岩上是一快速便捷的有效方法。

不論是 SERF 或 SEF 方法，所得結果為同地層具有類似圖形(唯獨相對量上有所不同)，而不同地層則具有不同圖形。因此螢光光譜分析很可能有助於地質學上地層的分辨。

在油的比對上，海 A 地區五口井的油可能來自同一油源，而陸上某地區之原油則可能來自附近地區的甲地層。實際上的原油與原油之間，以及原油與生油岩之間的比對，因受到原油游移時地層可能被污染的因素，以及地質上的種種環境因素，而必須配合實際地質學上的資料討論，方能予以評估。

(二)75 年梅望平 (MEI, WANG-PING)：道康寧之技術服務與開發部門

8,9-飽和-乙炔并萘基[1,2-b]-[1,4]-雙氧醚化合物的合成與氧化化學發光

橘紅色的 8,9-飽和-乙炔并萘基[1,2-b]-[1,4]-雙氧醚化合物 1 可由萘并乙二酮 10 和相關烯類之光-狄爾斯-阿得反應合成之，其產率為 70% ~90%，和所用烯類有關。產物業經各種光譜及 X-射線鑑定其特性與結構。

這些標題化合物溶在二氯甲烷或甲醇中，在-78°C 與臭氧反應，溫度升至室溫時得到接近全量的臭氧化化合物 3，當加熱超過室溫，不論有沒有螢光劑，均可看到化學發光現象。

證據顯示致光物質為環雙氧烷化合物 2，和標題化合物與單態氧反應所得到的產物相同。化合物 2(a)及 2(b)的分解活化能為 20~25kcal/mole。

不會產生化學發光的化合物 3 溶於苯中和三苯磷反應得到全量的高螢光化合物 4。

本論文將報告標題化合物單態氧氧化及臭氧氧化後所產生之各種中間體與產物的光譜數據及化學發光的反應機構。整個流程見圖 1。

一、光敏靈化學發光系統分子間與分子內能量傳遞的研究：螢光劑鍵入光敏靈模式化合物的合成與化學發光

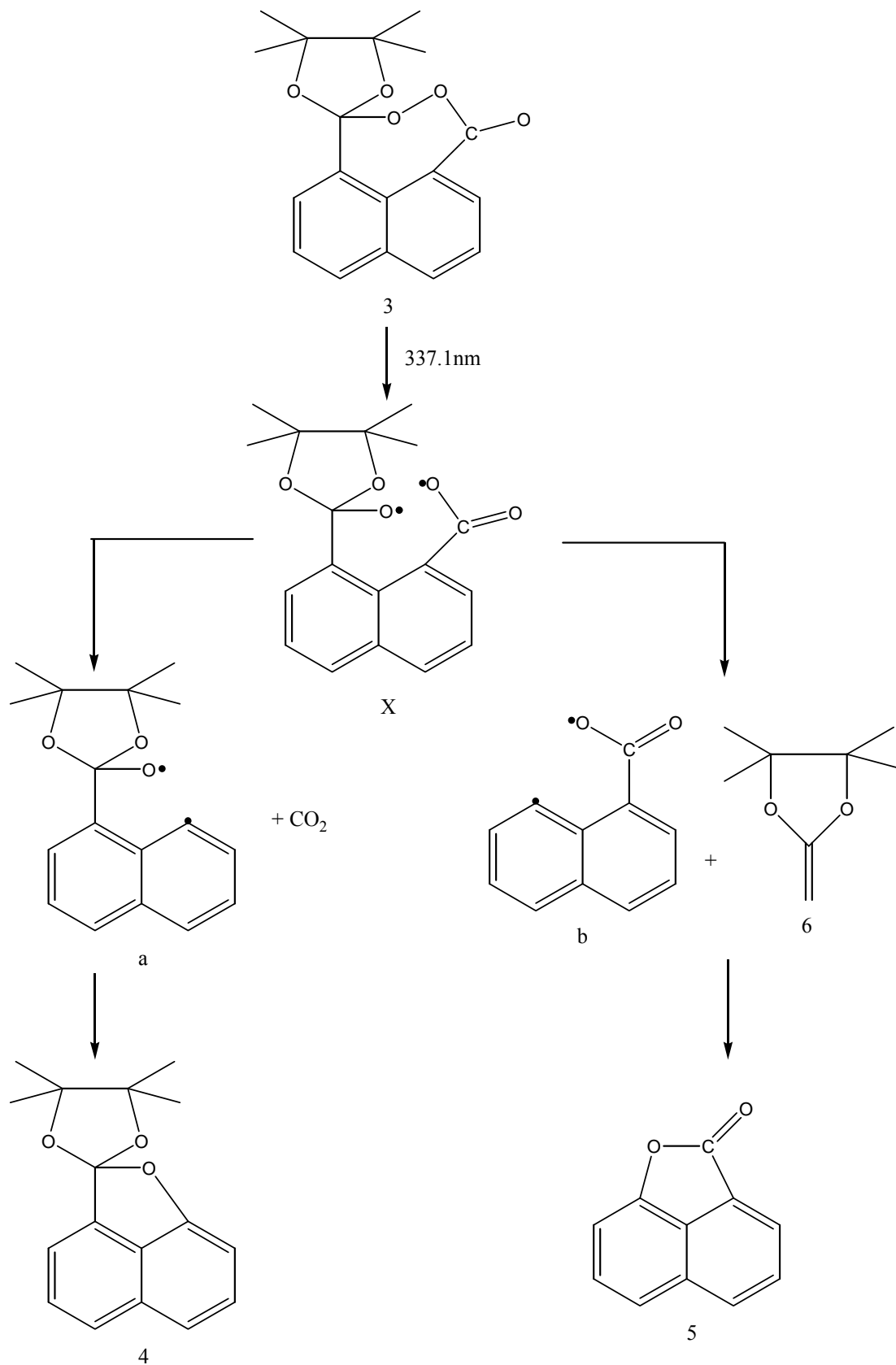
光敏靈(Lumionl)1，在放入能量低於其化學激發中間體的螢光劑，如 BPEA，BPEA_{Br}，及螢光劑 Fluorescein、Rubrene，皆能看到由於能量傳遞，由螢光劑所放出的化學螢光，然而高能的 DPA、DBA，則無可見的化學螢光。初步比較 BPEA 及 BPEA_{Br} 加入光敏靈在過量的 (N(Me)₄OH)；(0.022M)和過量飽和的溶氧(2×10^{-3} M)，BPEA($\sim 10^{-6}$ M)，所得化學螢光約只有 BPEA_{Br} ($\sim 10^{-6}$ M)的 1/2 螢光效應。

利用能鑑別高能量單態-參態電子能量傳遞的 9(a)及 9(b)，和低能量的單態-參態電子能量傳遞的 10(a)10(b)研究光敏靈分子間能量傳遞的情形。

並嘗試合成將 BPEA 及 BPEA_{Br} 分別鍵入光敏靈化合物，以求能細知高能中間體的進一步結構，由於步驟繁複，總產率不高，目前只合成至化合物 45。

二、d1-8-酮基-2,2,3,3-四甲基-9,10,11-萘基(1',8',9')-1,4,6,7-四氧螺[4,6]十一烷的光分解反應

d1-8-酮基-2,2,3,3-四甲基-9,10,11-萘基(1',8',9')-1,4,6,7-四氧螺[4,6]十一烷 3 於苯中以脈衝氮雷射(337.1nm)照光，可完全得到 1:2 的產物 4 及 5。推測反應是先形成氧-萘雙自由基 x 中間體，再分兩步驟；經 a 中間體可得化合物 4，經 b 中間體可得化合物 5。

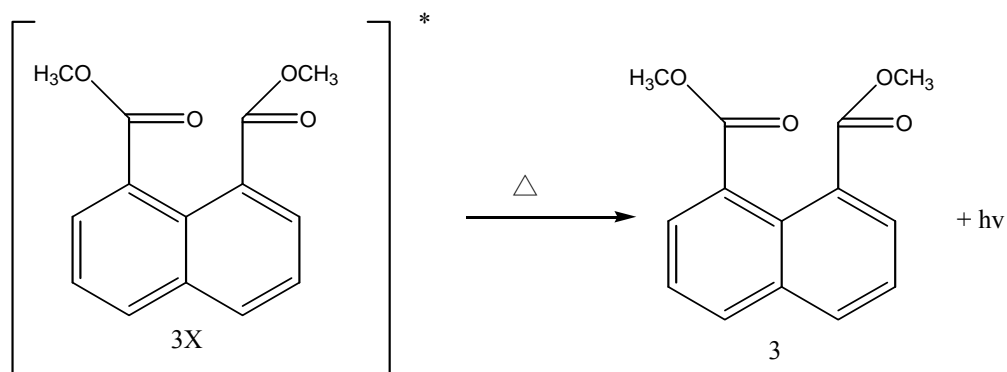
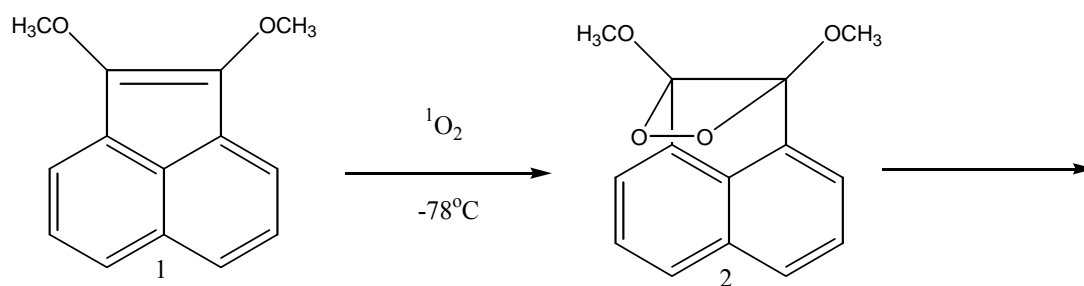
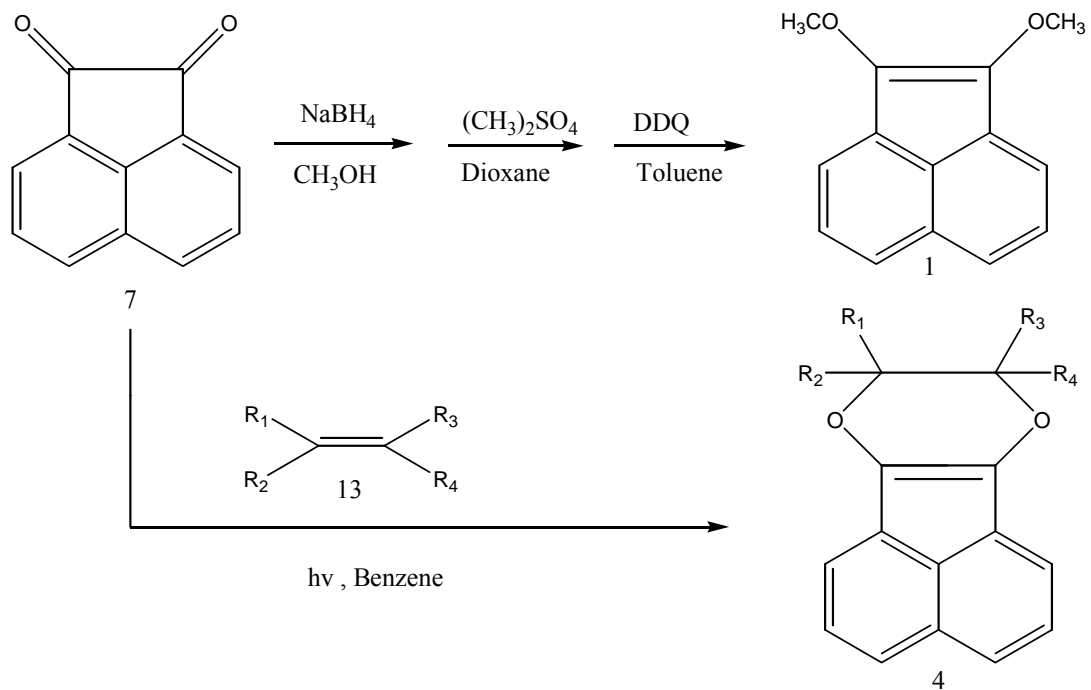


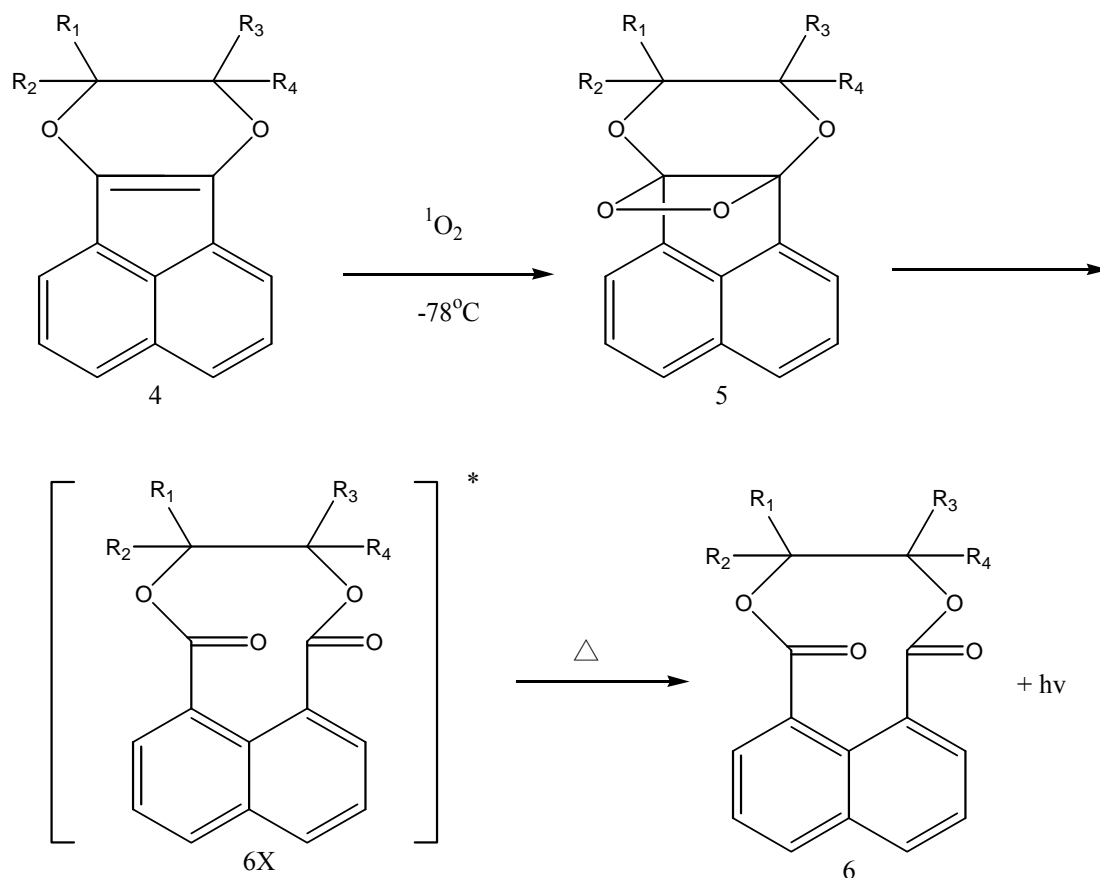
(四)77年莊慧玲 (ZHUANG, HUI-LING)：長庚醫院副研究員
線形與環形-1,2-雙氧烷 烯萘單態氧加成物的研究

紅色線形標題化合物 1-1,2-雙甲氧烷 烯萘可由 西昆 7 經還原反應、甲基化反應、及脫氫反應而生成，產率約為 20%。環形 1,2-雙氧烷 烯萘-標題化合物 4 則可利用 西昆 7 和相關烯類之光-狄爾斯-阿得反應合成之，隨著烯類不同，其產率約為 10~90%。

標題化合物 1 或 4 在-78°C 與單態氧反應可分離得到發光體，證據顯示此為 1,2-雙氧烷化合物 2,5。致光物衰變的速率隨著溫度的升高而增快。相同溫度下，線形化合物 2 的衰變速率最快，環形化合物 5(a)最慢，其分解活化能約為 20kcal/mol，且亂度效應，線形約為環形的 1.5 倍，但在環形化合物的取代基上加一個苯環，則可彌補這個差距。

本論文亦將報告化合物 4 的相對化學螢光量子產率以及化合物 3 及 6 的光激螢光量子產率，及由此推算出的相對化學激態 3X, 6X 產率。





- (a) $R_1=R_2=R_3=R_4=\text{CH}_3$
 (b) $R_1=R_2=R_3=\text{CH}_3$, $R_4=\text{Ph-X}$, X: $-\text{OCH}$ 、 $-\text{CH}$ 、 $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$
 (c) $R_1=R_2=\text{CH}_3$, $R_3=\text{H}$, $R_4=\text{Ph}$
 (d) $R_1=\text{CH}_3$, $R_2=R_3=\text{H}$, $R_4=\text{Ph}$
 (e) $R_1=\text{CH}_3$, $R_2=R_3=\text{H}$, $R_4=\text{Ph-OCH}$

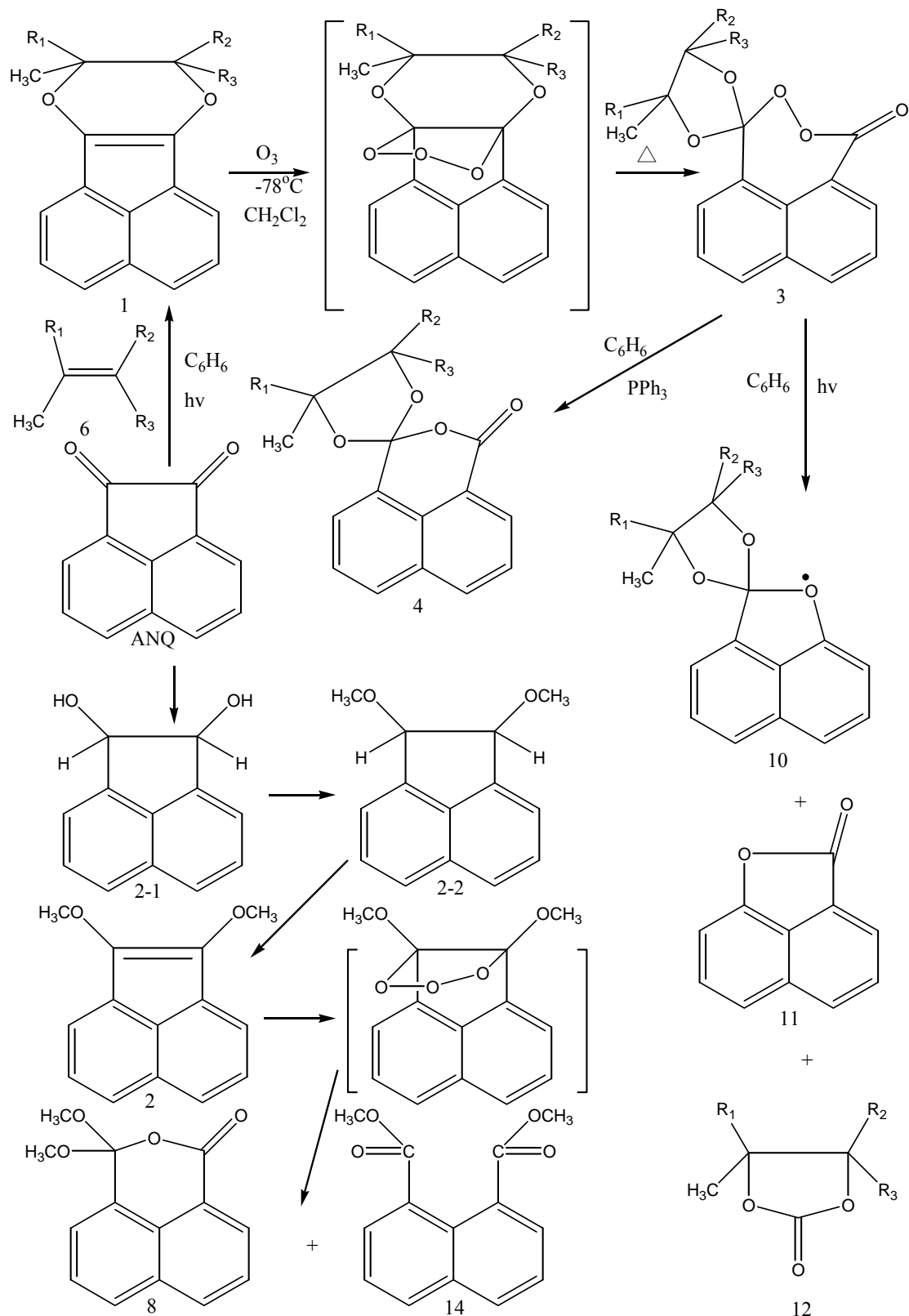
(五)77年詹敬文 (ZHAN, JING-WEN): 赴美留學

線形與環形-1,2-雙氧烷-烯萘的臭氧化研究

橘紅色的環形 1,2-雙氧烷-烯萘(1), 可由萘并乙二酮(ANQ)和相關烯類, 進行光-狄爾斯-阿得反應合成之, 其產率為 10% ~90% (與烯類有關), 產物業經各種光譜, 光分解反應及 X-光射線鑑定其特性與結構。而另一標題化合物-橘紅色線形 1,2-雙氧烷-烯萘(2)亦可以萘并乙二酮做為起始物, 進行還原反應得到, 產率約 20%。

標題化合物 1 溶於二氯甲烷或甲醇中, 在 -78°C 與臭氧反應, 溫度升至室溫時得到接近全量的臭氧化產物 3, 標題化合物 2 進行類似臭氧化反應, 可得到兩種兩個氧的加成物 8, 14; 其分別有 20% 與 80% 的產率。本論文將就化合物 3 的重排機構, 加以討論研究。

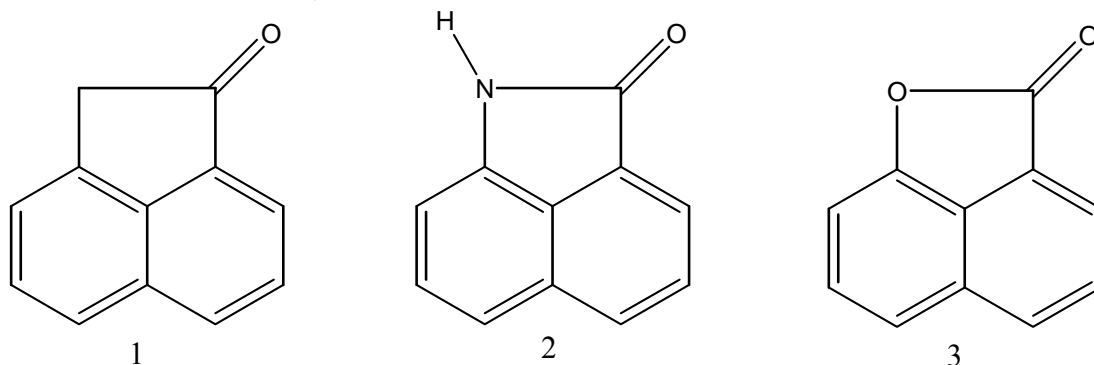
不會產生化學發光的化合物 3 溶於苯中, 和三苯磷反應, 得到全量的高螢光物 4。



(六)78年周良建 (CHOU, LIANG-CHIEN)：金屬公司(新莊)
 鄰接羰基的萘環環形化合物的光物理及化學性質的研究

本研究針對下列三個主題化合物 1、2、3 研究銜接於萘環 1-位羰基與 8-位間的異核原子對分子狀態能量的影響。此系列化合物的 $^1(n, \pi^*)$, $^1(\pi, \pi^*)$ 狀態能量差很小，但是只有化

化合物 1 的 $^1(n, \pi^*)$ 狀態能量低於 $^1(\pi, \pi^*)$ 狀態，並有光量子效率為 0.0003，波長在 576nm 的磷光，77K 下的磷光壽命為 1.0×10^2 ms，而化合物 2、3 的最低單態激發狀態為 $^1(\pi, \pi^*)$ 狀態，無磷光放射，化合物 2 的螢光效率為 0.39 相對於 9,10-diphenylanthracene，化合物 3 則為零。受質子性極性溶劑的影響，化合物 1 的 $^1(\pi, \pi^*)$ 狀態的能量會降低，使得其為最低能量的單態激發狀態，並有螢光效率為 0.185，波長在 446nm 的螢光，利用鹼性條件下螢光強度的減弱可計算出化合物 1 在水溶液中的 pKa 值為 12.5 ± 0.4 ，而化合物 1 在硫酸溶液中產生的螢光效率為 0.097，波長在 538nm 的螢光以激發態分子的 keto-enol tautomerism 機構來解釋。



為研究螢光、磷光衰變，使用脈波式示波器組合成單光束自身觸發的螢光、磷光衰變追蹤裝置用來測量波長分離後的螢光、磷光衰變生命期，在 $10^{-7} \sim 10^0$ 秒的範圍內，並討論電路系統本身的電壓衰變對測量的干擾。在 77K 下的甲基環己烷中化合物 1 的磷光壽命為 1.0×10^2 ms，在室溫下的苯中 2.63×10^{-4} M 的化合物 1 的磷光壽命為 490 μ s。

(七)78 年林水從 (Lin, Shui-Zong)：徐匯中學教務主任

一、鹵取代萘并乙二酮磷光研究

二、8,8,9,9-四甲基-鹵取代-乙炔并萘基-[1,2-b]-[1,4]-雙氧醚的合成與氧化化學發光的研究

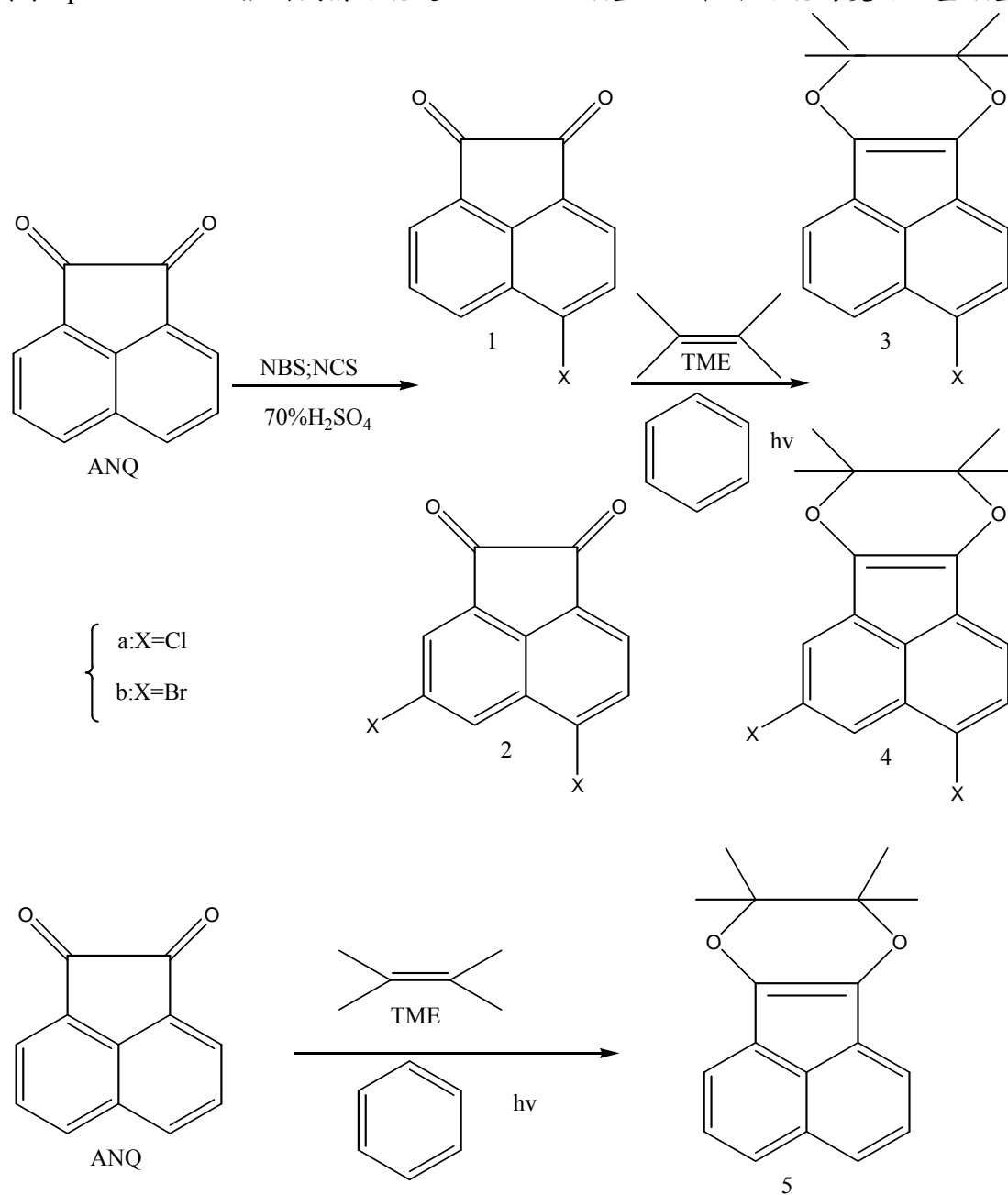
萘并乙二酮 (ANQ) 分別和氮-氯琥珀醯亞胺 (NCS) 或氮-溴琥珀醯亞胺 (NBS) 合成單、雙鹵取代萘并乙二酮 1a 及 2a；或單、雙溴取代萘并乙二酮 1b 及 2b。光譜分析知化合物 1a 及 1b 為 5-鹵取代-萘并乙二酮；化合物 2a 及 2b 為 5,7-雙鹵取代-萘并乙二酮。以氮雷射及 FP-770 螢光儀對化合物 1a、1b、2a、2b 及 ANQ 溶於苯中的 $n \rightarrow \pi^*$ 磷光研究，化合物 1a、1b、2a、2b 及 ANQ 於 UV 吸收值皆 0.1 時的磷光壽命分別為 19.1 μ s、13.5 μ s、10.2 μ s、6.5 μ s；其磷光量子產率分別為 0.72、0.66、0.35、0.30。結果顯示磷光壽命及磷光量子產率隨鹵取代基數目增加或分子量增加而漸減，是由於有 $n \rightarrow \pi^*$ 分子內重原子效應。以四甲基乙烯 (TME) 對磷光的 Stern-Volmer 熄滅研究知熄滅常數 (k_p) 幾近於擴散控制 (diffusion controlled) 的速率常數 (k_{diff})， 10^9 l mole $^{-1}$ s $^{-1}$ 約為四甲基乙烯和 ANQ 光化學反應速率的 10~100 倍快。

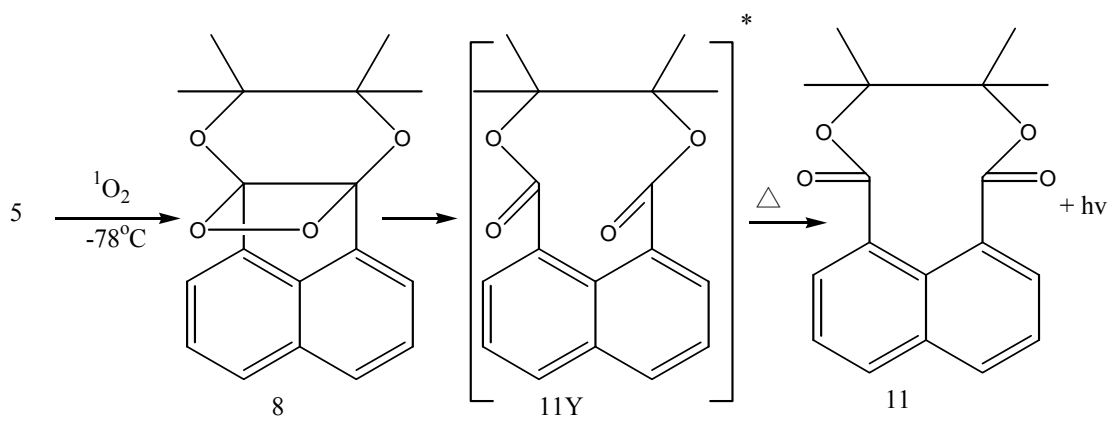
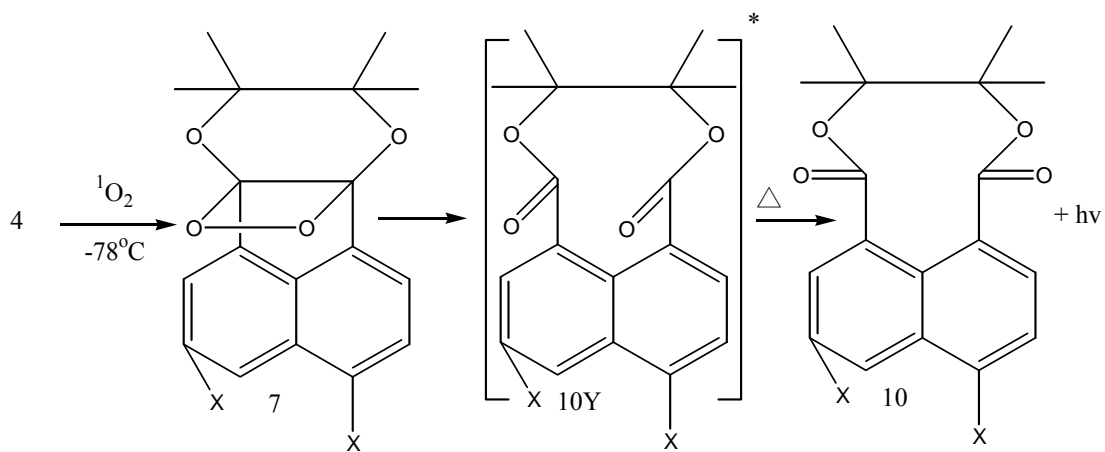
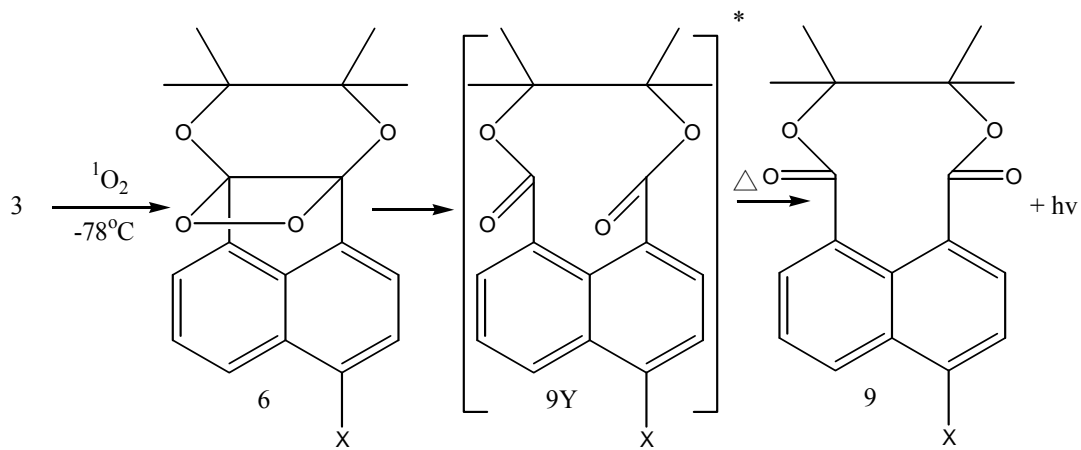
化合物 3a、3b、4a、4b 及 5 由化合物 1a、1b、2a、2b 及 ANQ 與四甲基乙烯之光-狄爾斯-阿得反應合成，產率約為 90%。

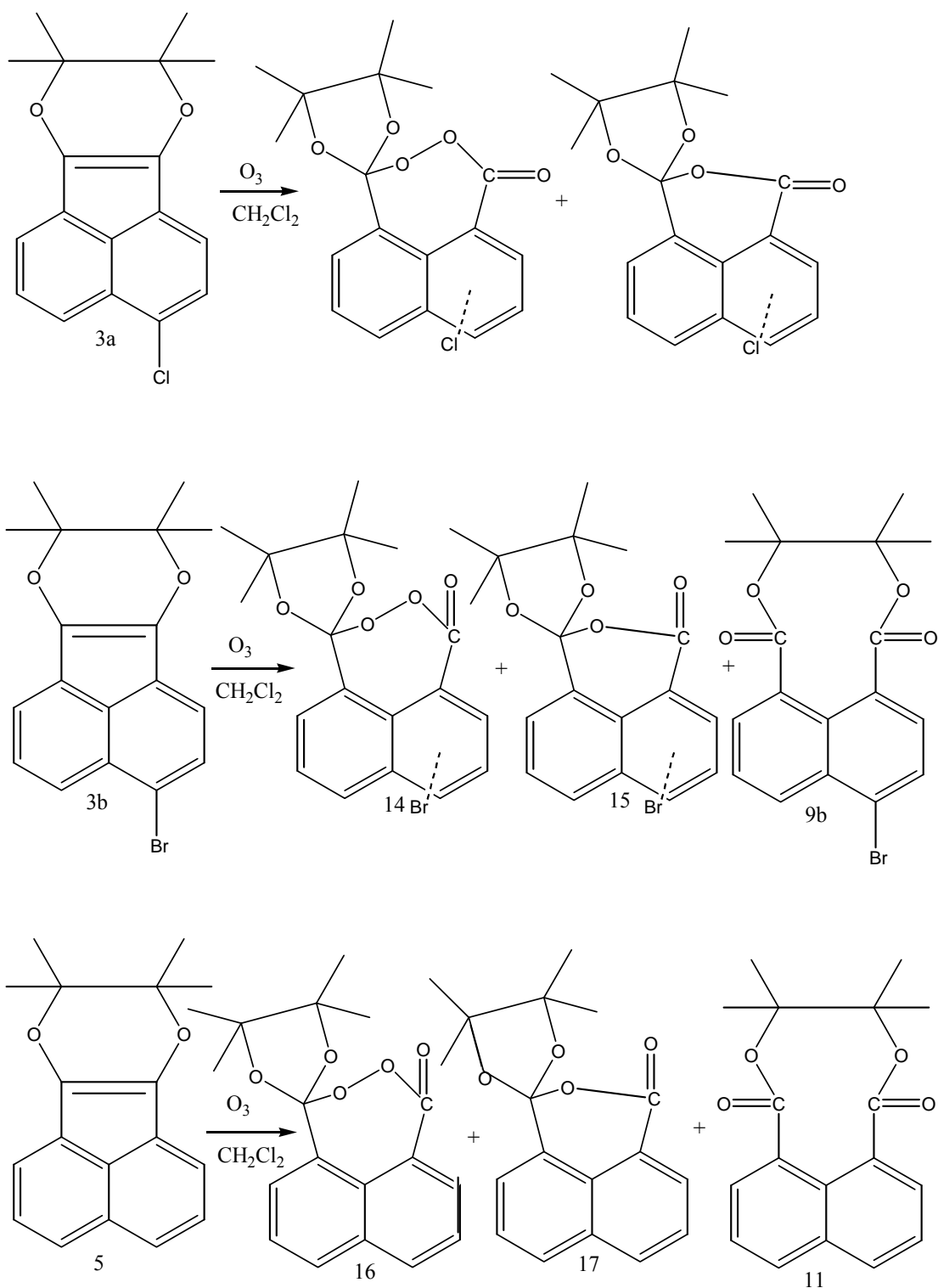
化合物 3a、3b、4a、4b 及 5 在 -78°C 與單態氧反應，可分離得到發光體，證據顯示此為 1,2-雙氧烷 6a、6b、7a、7b 及 8。致光物衰變的速率隨溫度升高而增快；就電子效應，氣、溴的拉電子效應是決定衰變速率的快慢。就熱力學常數分析，化合物 6a、6b 及 8 由阿崙尼亞斯方程式 (Arrhenius equation) 所求得的活化能約為 22 kcal/mole，但引人注意的是化合物 7a 及 7b 受拉電子效應的影響，活化能由 22 kcal/mole 降至 16 kcal/mole。A 因素由 $10^{11} \sim 10^{12}$ 於化合物 6a 及 6b 降為 $10^7 \sim 10^8$ 於化合物 7a 及 7b，表示分解化合物 7a 及 7b 需要相當大的過渡狀態。

分別將化合物 3a、3b、4a、4b 及 5 於二氯甲烷中，在 -78°C 下通臭氧，只有化合物 3a 及 5 有化學發光及少量的雙酯化合物 9b 及 11 可被分離。化合物 3a、3b、4a、4b 及 5 單態氧

化的化學螢光量子產率分別是 1.31、0.17、1.26、0.07、1。化合物 5、3a 及 4a 有較高的化學螢光量子產率，但臭氧化結果只有化合物 5 及 3b 有化學發光及雙酯化合物 9b 及 11 被分離，因此推測臭氧化化學發光來自臭氧本身分解的少量單態氧，和雙鍵化合物形成 1,2-雙氧烷所致。由臭氧反應主要產物分析結果，得知為 cis 和 trans 七員環 spiro peroxide lactone 及 cis 及 trans 六員環 spiro lactone，推測機構可能是 Zwitterion 類型，而較不可能為雙自由基類型。







(八)78 年鄒秋玲 (ZOU, GIU-LING)：高雄煉油廠

10,10,11,11-四甲基并菲基[9,10-b]-[1,4]-雙氧醚臭氧化與單態氧氧化的研究

PNQ(phenanthrenequinone)和 TME(Tetramethylethylene)於苯中通氮照光可得螢光效應良好($\Phi_f=1$)，產率極高(85%)的 4+2 產物[1]，即 10,10,11,11-四甲基并菲基[9,10-b]-[1,4]-雙氧醚。

化合物[1]在-78°C通臭氧加熱至室溫沒有化學發光，經分離可得約 40~50% 的雙酯化合物[2]，及 10~20% 化合物[3]與 5~10% 化合物[4]，而並未得到加入三個氧的產物。其雙酯化

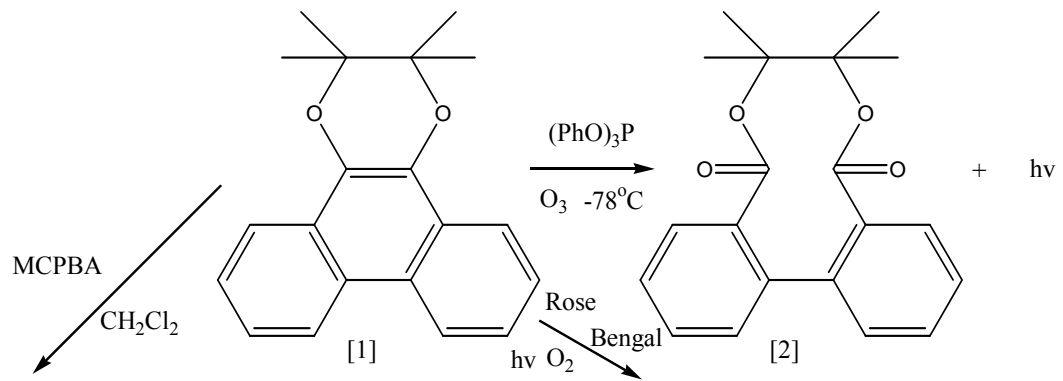
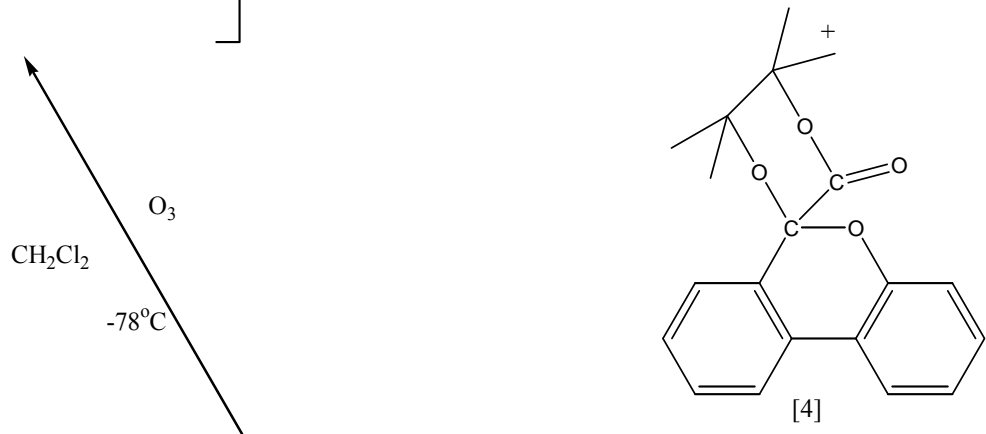
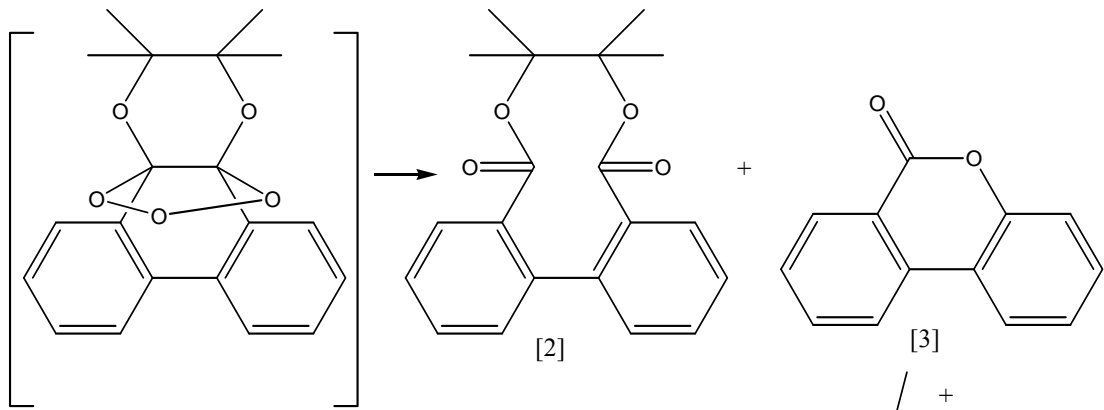
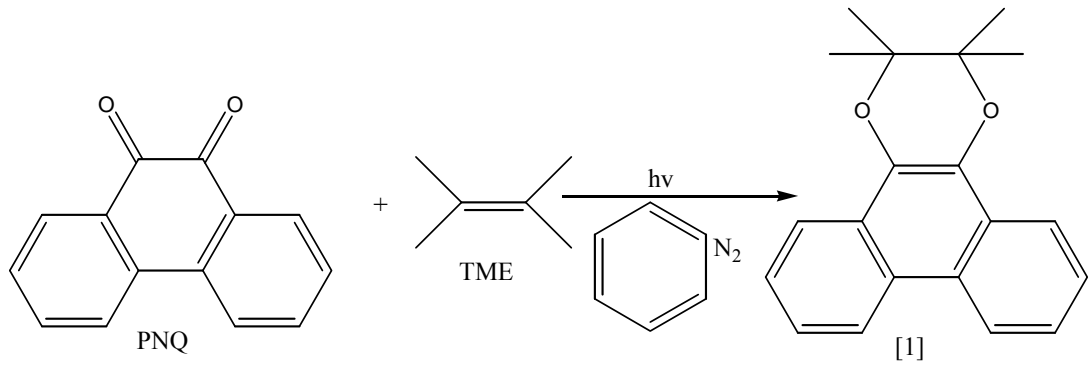
合物[2]於溶液中測的螢光是屬於延遲螢光，生命期為 $1.3 \mu\text{s}$ 。於固態晶體中具有光激磷光，生命期為 2.6s 。又其雙酯化合物[2]的相對螢光量子產率約為 ANQ 系統中雙酯化合物 d 的一半。

若以 Rose Bengal 光敏氧化化合物[1]可得主要產物[2]及有重排化合物[4]。將化合物[1]在 -78°C 置於臭氧化的 Triphenyl Phosphite 中，將其加熱 -35°C 左右，有雙酯化物產生，並有微弱的化學發光。

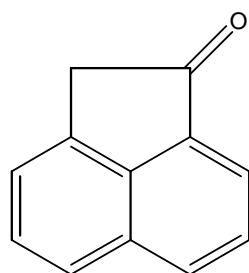
化合物[1]利用 MCPBA 進行環氧化反應，可得主產物為化合物[4]，其產率約為 75%，及少量 PNQ。

利用 PNQ 和 NBS 於 70% 硫酸中反應，合成化合物[5]產率為 60%，將化合物[5]與 TME 於苯中通氮照光可得螢光效應極弱 ($\Phi_f=0.035$) 產率為 70% 的化合物[6]。

本系統的各種氧化反應結果和已知 ANQ 系統異同之處也在本論文探討。

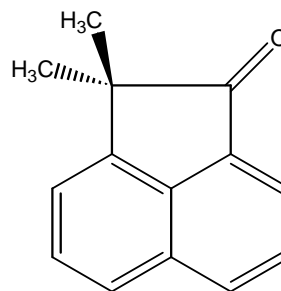


12.68，化合物(2)之 pK_a 值為 13.48。至於化合物(3)、(4)在質子性溶劑中， $^1(\pi, \pi^*)$ 能階有較強的螢光放射。化合物(3)在水溶液中有 480nm 的螢光，但於酸中則新產生 525nm 的螢光。而化合物(4)在水溶液中共存著兩種螢光，當有鹼存在時，437nm 的螢光較為明顯。若在水溶液中加入酸後，437nm 的螢光逐漸減弱而 575nm 的螢光逐漸增強。此類現象以激發後的 keto-enol tautomerism 機構來解釋。依同法可計算出化合物(3)的 pK_a 值為 13.03，而化合物(4)之 pK_a 值為 13.32。



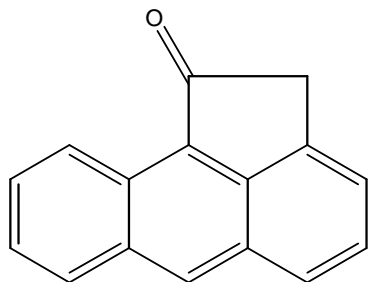
Acenaphthenone

[1]



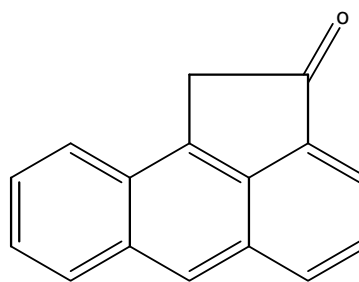
2,2-Dimethyl-1-Acenaphthenone

[2]



1-Aceanthronone

[3]



2-Aceanthronone

[4]

(十)79 年溫旺盛 (WEN, WANG-CHENG)：私立恆毅中學教師

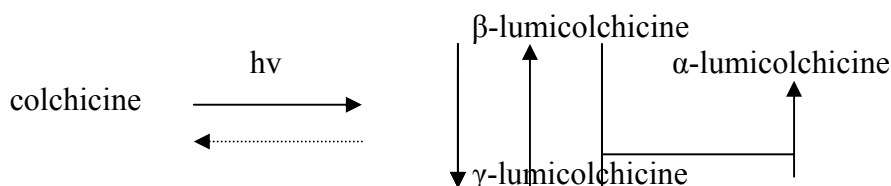
秋水仙素與甲硫秋水仙素之光化學與光物理性質的研究

本研究針對 "tropolone compound" 秋水仙素 (colchicine) 及甲硫秋水仙素 (methylthiocolchicine)，研究其特性 "tropolone" 環上之光化學及光物理性質。

秋水仙素 (colchicine) <1> 及甲硫秋水仙素 (methylthiocolchicine) <5> 於甲醇中照光，分別可得兩種產物，其為 β -lumicolchicine <2>、 γ -lumicolchicine <3> 及 β -lumithiocolchicine <6>、 γ -lumithiocolchicine <7>。而其中將 β -lumicolchicine <2> 繼續照光，可得 α -lumicolchicine <4>，此二主題化合物之 β 、 γ -isomer 互為順反異構物，而 α -lumicolchicine <4> 則為 β -lumicolchicine <2> 之 head-to-head dimer。

秋水仙素為黃白色針狀晶體，甲硫秋水仙素為黃色針狀晶體，二化合物於甲醇中照光，溶液顏色漸深，利用 UV，螢光儀及 HPLC，進行此二化合物照光反應的動力分析，結果顯示二者之 UV 光譜中，主要吸收波長之吸收強度 ($\lambda_{col} = 350\text{nm}$ ， $\lambda_{thiocol} = 380\text{nm}$)，隨著照光時間增加而遞減，螢光光譜中之強度則遞增，此乃因本身不具螢光之秋水仙素及甲硫秋水仙素，照光後，"tropolone" 環產生異構化，生成有螢光性的 β, γ -isomer，二化合物彼此的 β, γ -isomer，其 UV 光譜、螢光光譜及 MS 光譜幾乎完全相同，而 NMR 光譜中， β -isomer 因有分子內氫鍵，所以其 N-H 吸收峰之化學位移 (chemical shift) 偏向低磁場，其他質子 (proton) 的化學位移幾乎與 γ -isomer 之情形相同；此外由 2D-NMR 更進一步證明 α -isomer 之立體結構是正確的。

由 HPLC 的動力分析結果，推測秋水仙素光異構化反應之可能途徑如下：



甲硫秋水仙素之反應情形與之類似，但其中 β -lumithiocolchicine^{<6>} 繼續照光後，並沒有得到預期中的“ α -lumithiocolchicine”。而二者之 β, γ -isomer 之光量產率分別為：

$$\Phi(\beta\text{-lumicol.}) = 3.8 \times 10^{-2}$$

$$\Phi(\gamma\text{-lumicol.}) = 4.2 \times 10^{-3}$$

$$\Phi(\beta\text{-lumithiocol.}) = 4.1 \times 10^{-5}$$

$$\Phi(\gamma\text{-lumithiocol.}) = 3.3 \times 10^{-5}$$

由此可知，甲硫秋水仙素之光化學甚小於秋水仙素，約為 $1/10^2 \sim 1/10^3$ 的數量級。此外秋水仙素於甲醇及四氯化碳溶劑中，其光量子消失效率分別為 0.053 及 0.098。

在 UV 光譜溶劑效應中，各項化合物之電子跳動情形為 $\pi \rightarrow \pi^*$ ，而於螢光探討部分，進行各項光照產物常溫下溶氧與去氧之螢光光譜比較，結果顯示均為螢光放射，溶劑中的氧對其光化學與光物理並無多大影響，且與 DPA 螢光劑比對結果得知，螢光量子效率 (fluorescence quantum yield) 大小為：

$$\text{秋水仙素：}\Phi_f(\gamma) > \Phi_f(\beta) > \Phi_f(\alpha)$$

$$\text{甲硫秋水仙素：}\Phi_f(\gamma) > \Phi_f(\beta)$$

不同的溶劑會影響其螢光量子效率，但大小傾向是一致的。此外低溫下(液態 N_2 , 77K)、EPA 溶劑中，各項化合物螢光強度增加，並無磷光產生。

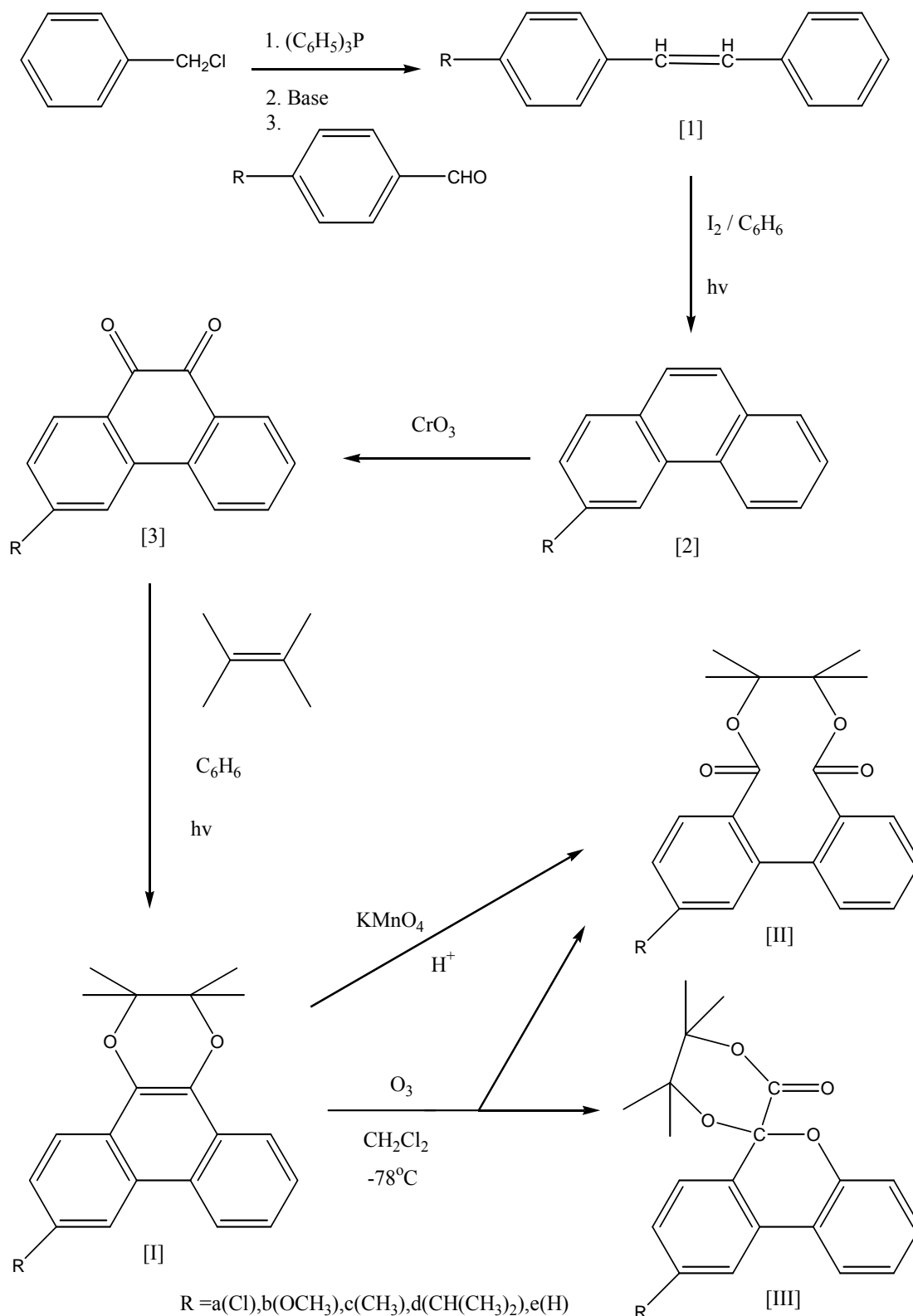
HPLC 偵測中，以螢光檢測器取代 UV 檢測器，結果顯示主題化合物之螢光性產物 β, γ -isomer，螢光量子效率不大($10^{-3} \sim 10^{-4}$ 之間)，因此將此光照產物稱之為“lumicolchicine”或“lumithiocolchicine”，似乎是有待商榷的。

(十一)81 年江秋米 (JIANG, QIU-MI)：北市士林高商教師、僑大先修班兼課

芳香連苯取代乙烯基雙氧醚之合成與氧化反應研究

螢光量子產率很高的芳香連苯取代乙烯基-雙氧醚 [I]，是 4-取代基-苯甲醛的 Wittig 反應產物 4-取代基-對-1,2-二苯乙烯 [1]，經特定時間光轉化為 3-取代基-菲 [2] 後，再以三氧化鉻氧化成 3-取代基-菲酮 [3]，最後再與四甲基乙烯(TME)在通氮氣之苯溶液中照光的 Diels-Alder 反應產物。

配製 [I] 的丙酮溶液，在稀硫酸的催化之下，使用高錳酸鉀進行氧化反應，即會生成連苯-取代基-雙酯 [II]；另外又進行 [I] 的臭氧氧化反應，同樣可以得到產物 [II]，而且隨著連苯上不同的取代基，將直接影響到臭氧化是否會有化學發光伴隨發生，結果是只有 [Ia] 與 [Id] 有可偵測到的化學發光，推測其原因，可能是因為系統在由 -78°C 升溫到室溫的加熱過程，臭氧化所形成的臭氧化物因為不夠穩定，以致於有可能會發生斷裂、重排或是再結合，而且以化學發光的形式，釋出多餘的能量，最後造成有機會生成 [II] 與 [III] 的最終產物。



(十二)81 年李仁雄 (LI, REN-XIONG)：中國化纖

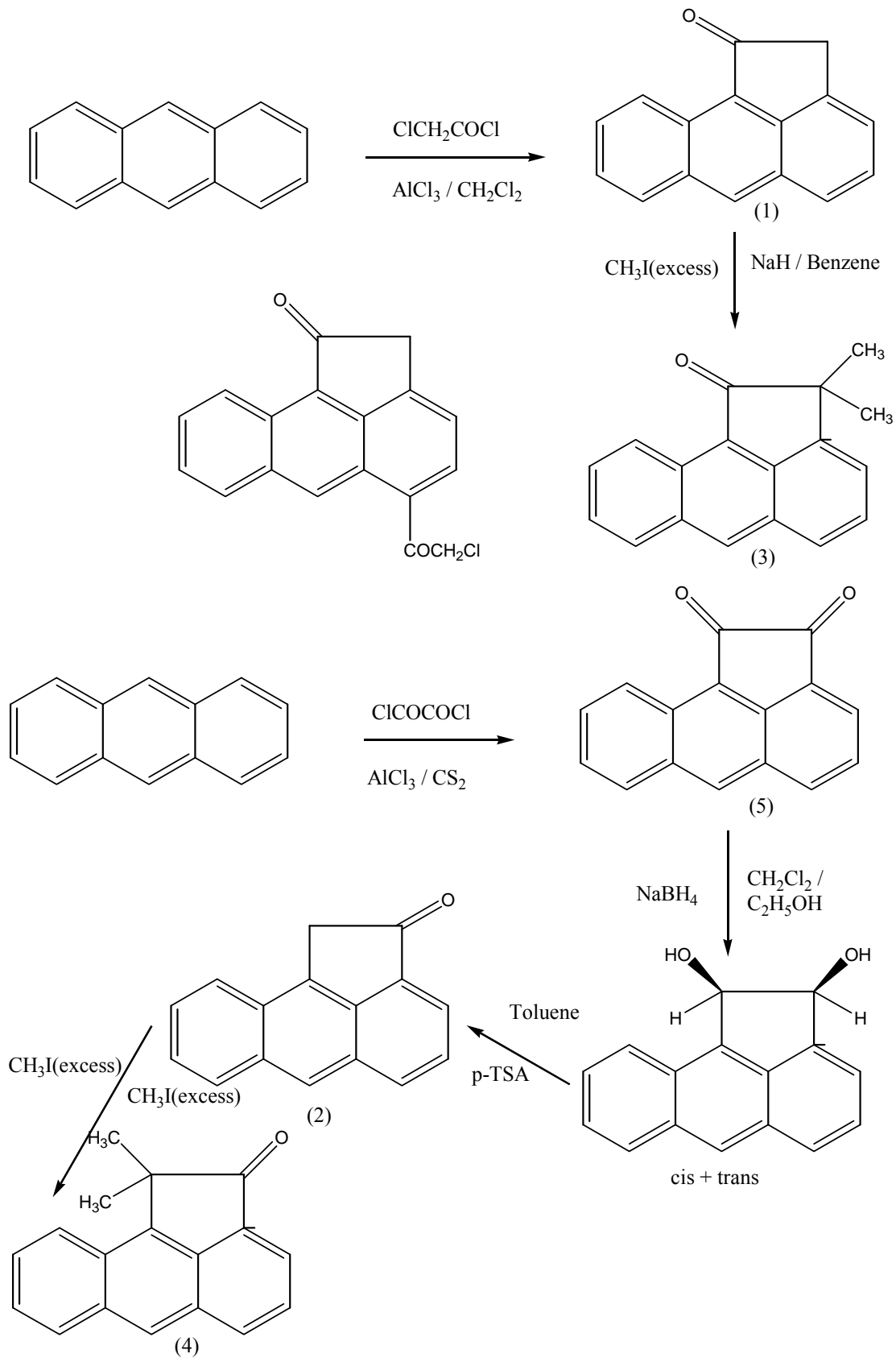
鄰接羰基的蔥環環形化合物之合成及光物理性質之研究

本研究針對下列幾個主題化合物[1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6]研究羰基鄰接碳原子，且跨在蔥環上 1,9 位上及羰基鄰接碳上，有無甲基取代下對分子能階之影響。

化合物[1]和[2]與 CH_3I (過量)及 NaH 反應合成新化合物[3]、[4]，產率約為 74%。此類

羰基蔥環環形化合物，有接近的 $^1(n, \pi^*)$, $^1(\pi, \pi^*)$ 最低激發能階狀態，而此系列化合物的 $^1(\pi, \pi^*)$ 狀態，於有機及水溶液皆低於 $^1(n, \pi^*)$ ，異於 酮系列，測得化合物[1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6] 螢光效率分別為 0.13、0.27、0.037、0.34、0.0049、0.022 相對於蔥，而無可觀察到的磷光。

此系列化合物在 1,4-dioxane 和水的混合溶劑，隨著水的比例增加，化合物[1]、[3]、[5]、[6]和[2]、[4]分別有不同影響，前者是螢光強度漸增，而後者則反之。在鹼性水溶液中，其吸收大致不變，利用鹼性條件下螢光強度的減弱，可計算出水溶液中化合物[1]-[4]基態 pK_a 值分別為 13.10、12.60、13.31、12.38。在酸性中推得化合物[1]、[3]激態 pK_a 分別為 1.22、0.29。



(十三)81年詹聖慶 (ZHAN, SHENG-QING)

5,5,6,6-四甲基-2,3-(1,2-乙烯并蒽基)-1,4-雙氧醚化合物的合成與氧化化學發光之研究

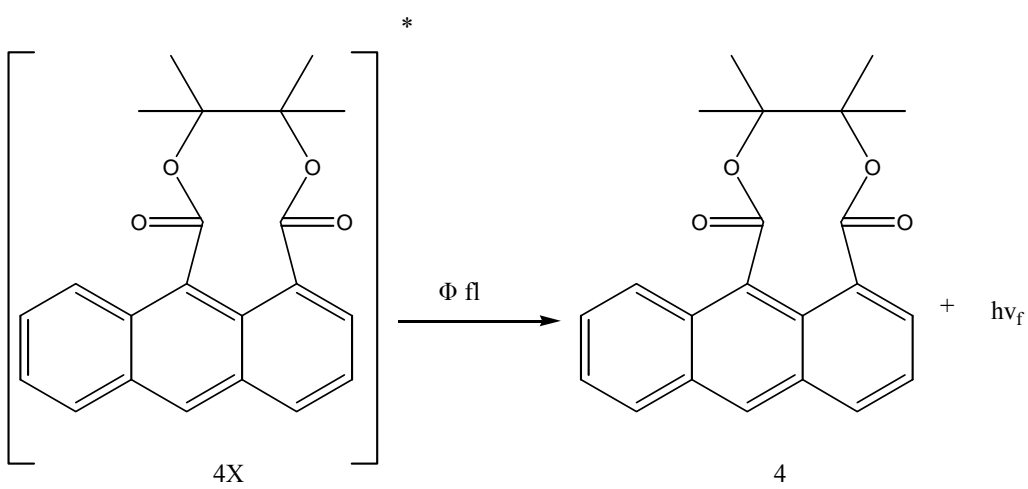
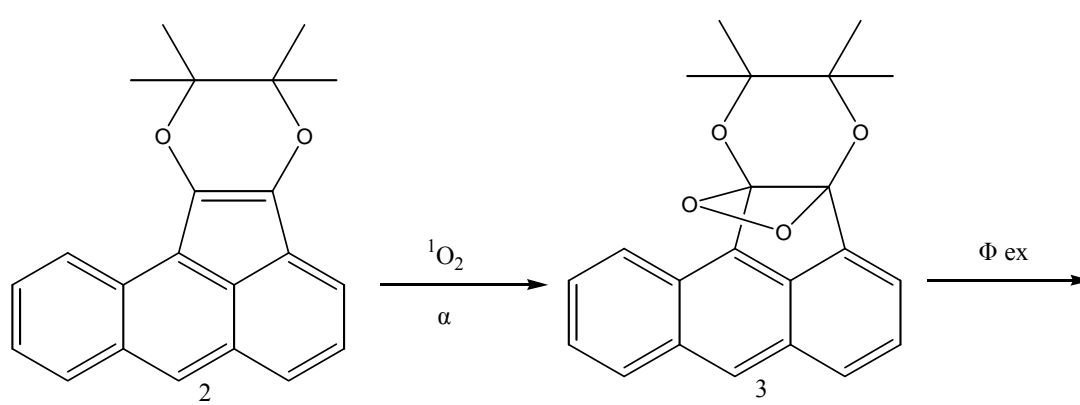
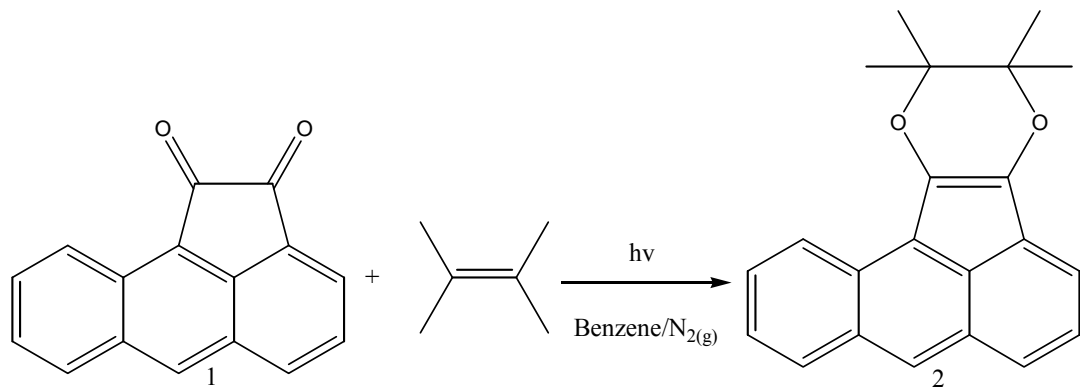
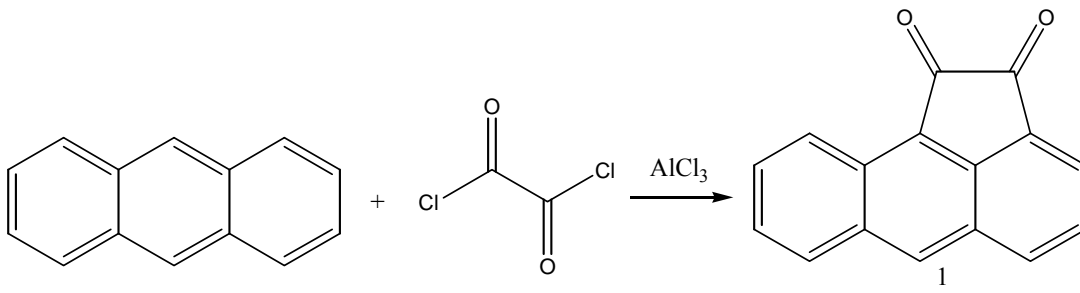
橘紅色的 蒽醌(Aceanthrenequinone)化合物 1，係由蒽和氯化乙二醯在三氯化鋁催化下所產生，經色層分析法純化成螢、磷光譜級化合物，產率約 46%。

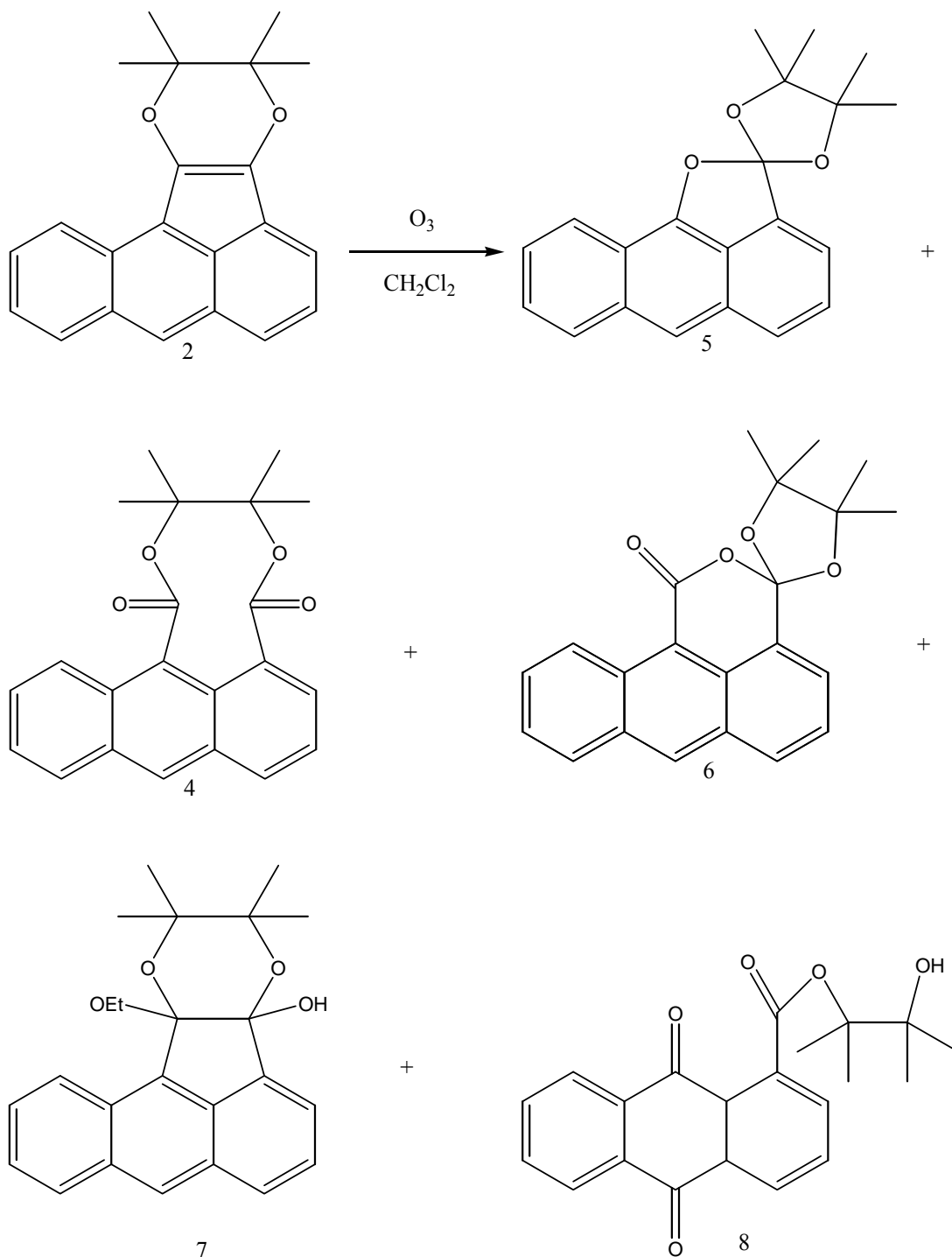
紫黑色的 5,5,6,6-四甲基-2,3-(1,2-乙烯并蒽基)-1,4-雙氧醚 [5,5,6,6-tetramethyl-2,3-(Aceantno)-1,4-dioxin] 化合物 2，則可由 1,2-蒽醌 1 和 2,3-二甲基-2-丁烯之光-狄爾斯-阿得反應(Photo Diels-Alder reaction)合成之，產率約 5%，其結構業經各種光譜鑑定。

紫黑色化合物 2 溶在二氯甲烷中，在-78°C 下與臭氧反應，待溫度升至室溫時，可看到化學發光現象，及少量的雙酯化合物 4 可被分離，產率約 4%。證據顯示，致光物質 1,2-雙氧烷(1,2-dioxetane)化合物 3 是由紫黑色化合物 2 與單態氧反應所得到產物相同。

化合物 3 衰變的速率隨溫度的升高而增快，就熱力學常數分析的結果，利用阿崙尼亞斯方程式(Arrhenius equation)求得其分解活化能約為 18kcal/mol。

本論文亦將報告紫黑色化合物臭氧與單態氧氧化後所產生之中間體化合物 3 與產物 4、5、6、7、8 的光譜數據及臭氧氧化化學發光的反應機構。





(十四)81年張宏彰 (ZHANG, HONG-ZHANG)：興農

芳香性-取代乙烯基雙氧醚氧化反應的研究

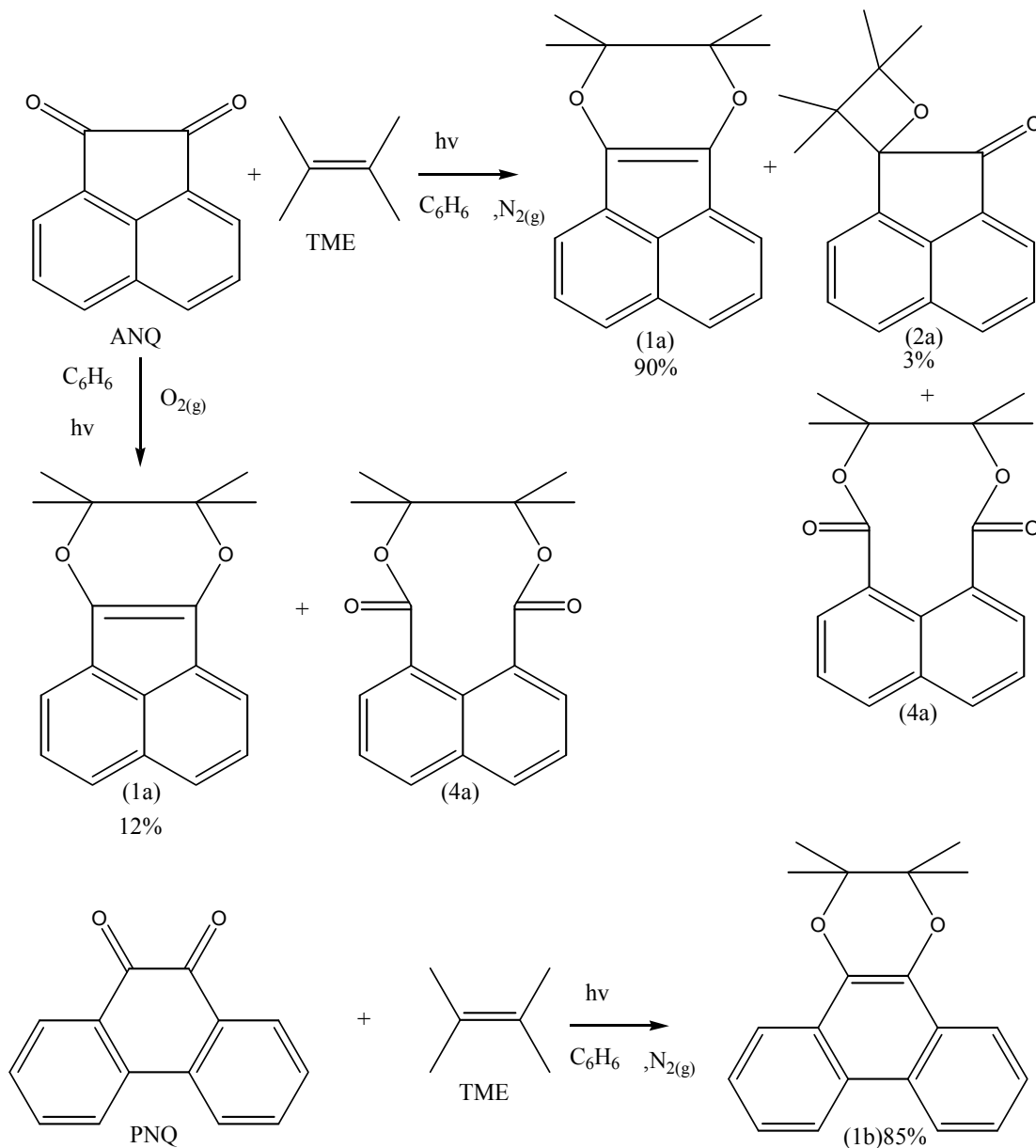
本論文是化合物(1a)與(1b)利用幾種氧化反應所得產物的探討，並比較其雙鑑的活性。

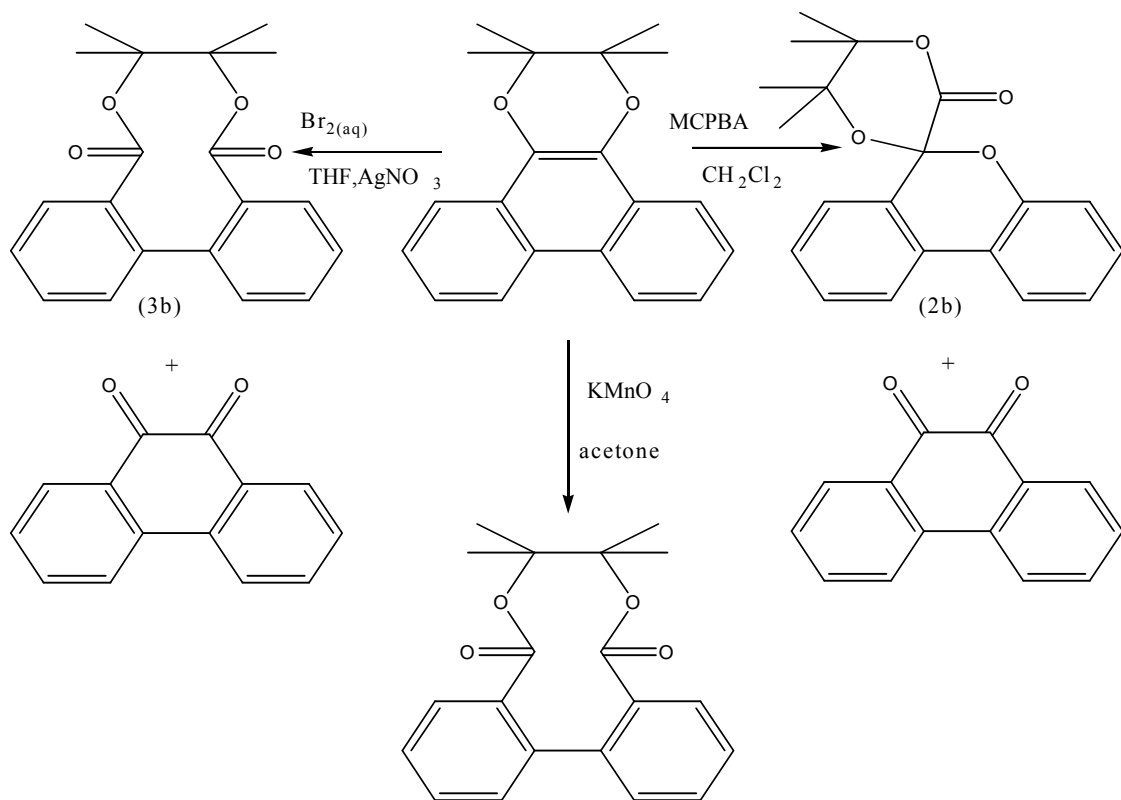
化合物(1a)的合成可將 ANQ(acenaphthenequinone)與 TME(tetramethylethyl ene)於苯中通氮氣照光分離而得，其產率可達 90%，另外可分離得到(2+2)的產物(2a)，若將氮氣改為氧氣則產率降至 12%。

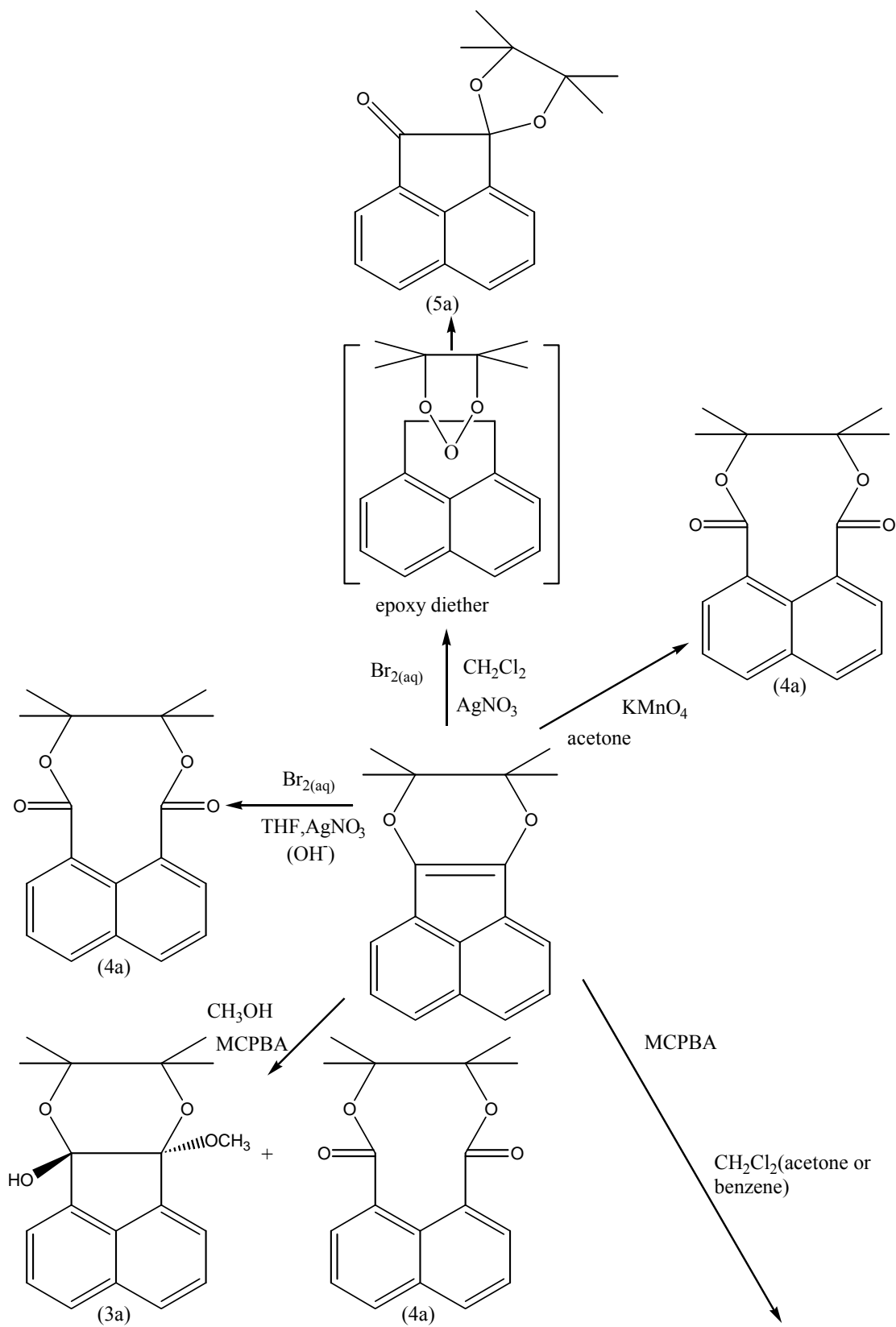
化合物(1a)與 MCPBA 於二氯甲烷中可得雙酯類化合物(4a)，重排產物(5a)及 ANQ，若於反應中加入甲醇，其反應速率明顯降低，分離產物可得化合物(4a)及(3a)，但未有 ANQ 產生。化合物(1a)與溴水於 THF 中反應可取得(4a)，若與過錳酸鉀於丙酮中反應亦可得(4a)。

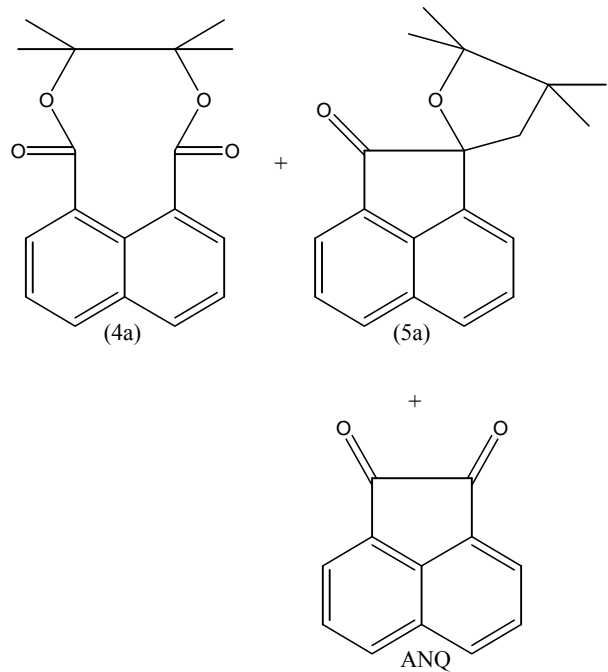
化合物(1b)的合成方法同於合成(1a)的情況產率約 85%。將(1b)與溴水於 THF 中反應可獲得化合物(3b)和 PNQ，若與過錳酸鉀於丙酮中反應可得(3b)，若與 MCPBA 於二氯甲烷中反應可取得重排產物(2b)和 PNQ。

化合物(1a)和(1b)與 MCPBA 在 30°C 的二氯甲烷中的環氧化速率已測得，結果顯示(1a)的環氧化反應速率較(1b)為快，(1a)的 epoxide 產物可用 NMR 於低溫下追蹤偵測而得，不穩定的(1a)之 epoxide 產物可能是由於高度扭曲的 oxirane ring。





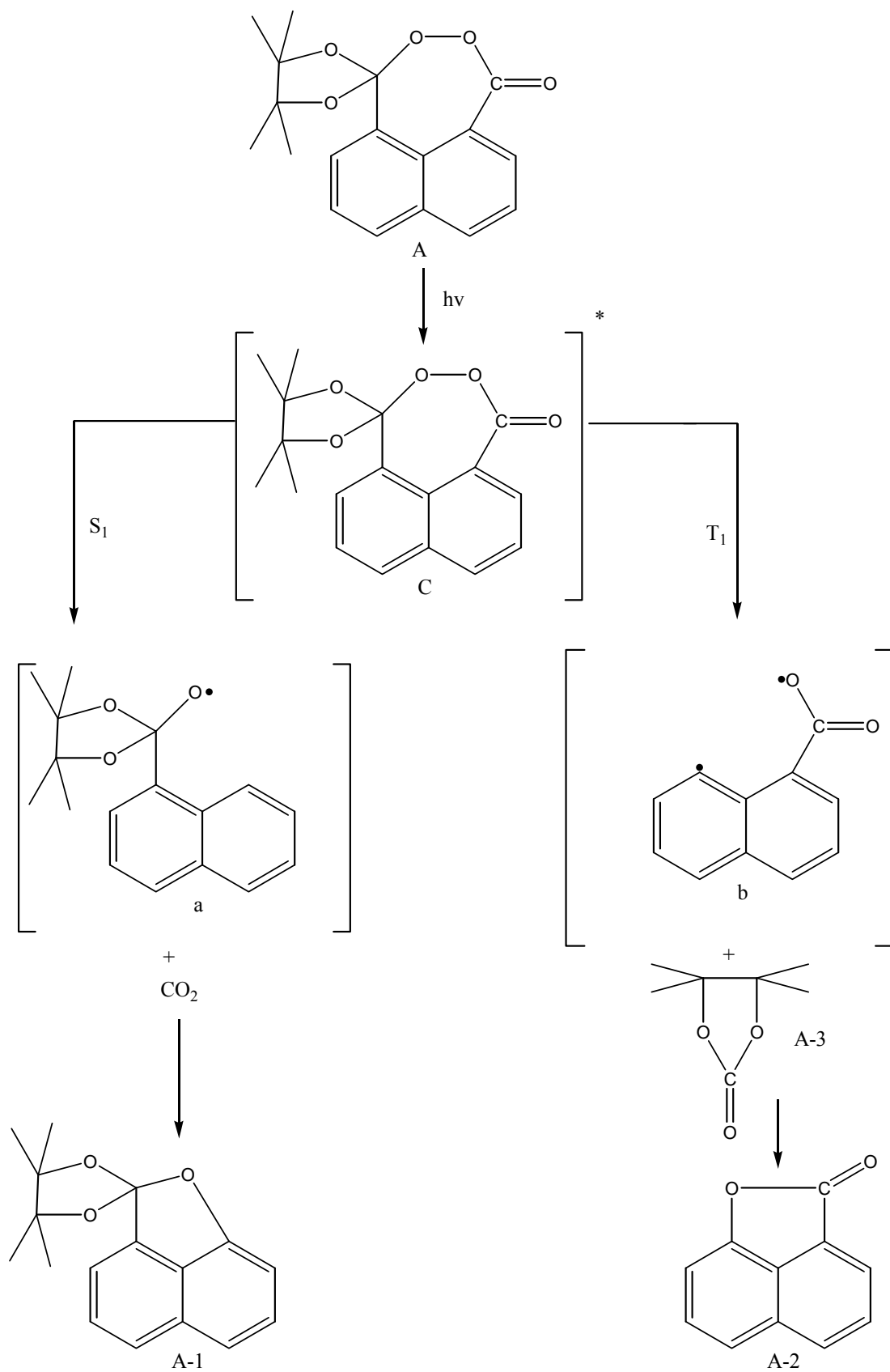




(十五)82 年郭麗玲 (Kuo, Li-Ling)：復興高中教師

δ-過氧內酯化合物之光化學性質研究

δ-過氧內酯化合物 A 在溶液中，進行光分解反應，主要產物為化合物 A-1，化合物 A-2 及化合物 A-3。其結構業經 IR、MS、NMR 鑑定，並推測其反應途徑如下：

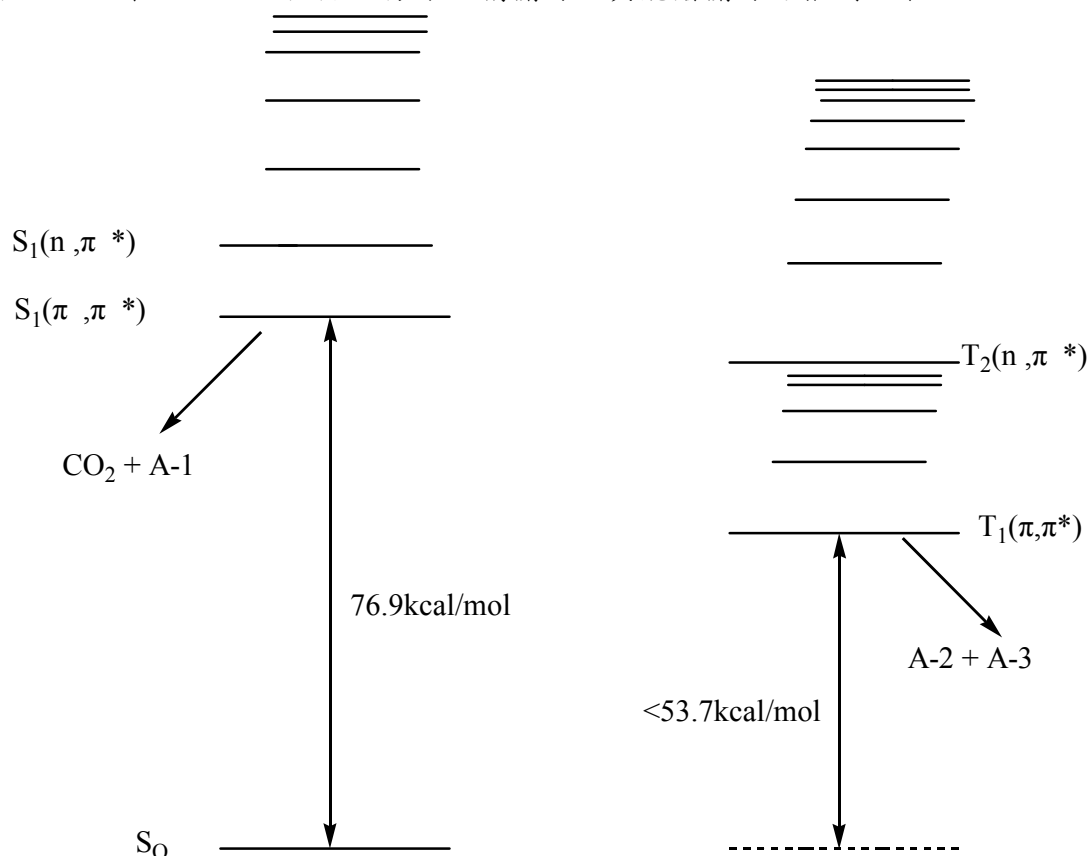


以 HPLC 追蹤且定量分析發現，化合物 A 照光分解量子產率及產物分佈，受溶劑極性、照光反應溫度、照光光源波長及添加敏光劑與否所影響。

隨著溶劑極性增大，化合物 A 照光分解量子產率有些許增加，顯示中間體 a、b 稍具極性性質。照光反應溫度越高，分解量子產率越高，可能熱能對反應的影響不可忽視。加入參態敏光劑 benzophenone 或 benzil 行光敏化照光後，化合物 A-2 增多，化合物 A-1 減少，推測化合物 A-1 在激發單態產生，而化合物 A-2 在參態生成。而溶劑極性越大，化合物 A-2 越多，表示系統間穿越效率增強，必有一較靠近參態 T_2 (close lying triplet) 存在。低溫(77K)及室溫(296K)下照光，發現室溫照光時，化合物 A-2 比低溫照光來得多，可能化合物 A-2 於低溫下進行二次分解所致。同時，使用不同波長光源(253.7nm、313nm、366nm)照光，照光波長越短，化合物 A-2 越多，顯示高電振能階(upper vibronic energy state)支配著本光化學反應。而嘗試捕捉中間體 a、b 沒有成功，立體障礙太大，生命期太短，可能是主因。

另一方面，化合物 A 之 UV 吸收及螢光放射，隨溶劑極性增大而呈紅位移(red shift)，表示第一激發單態 S_1 為 (π, π^*) 。

綜合以上結果，加上化合物 A 分子結構關係，其能階關係可推測如下：



(十六)82 年蔡麗蓉 (TSAI, Li-Rong)：景興國中教師

1,2- 蒽酮於凝相中之光物理性質及與四甲基乙烯光加成反應之研究

1,2- 蒽酮 1 在有機凝相中的吸收光譜顯示，在約 363nm 及 395nm 左右有兩帶主要之吸收峰，吸收係數約在 $10^3 \sim 10^4$ 之範圍，且具紅位移性質，故其最低激發單態為 (π, π^*) 。

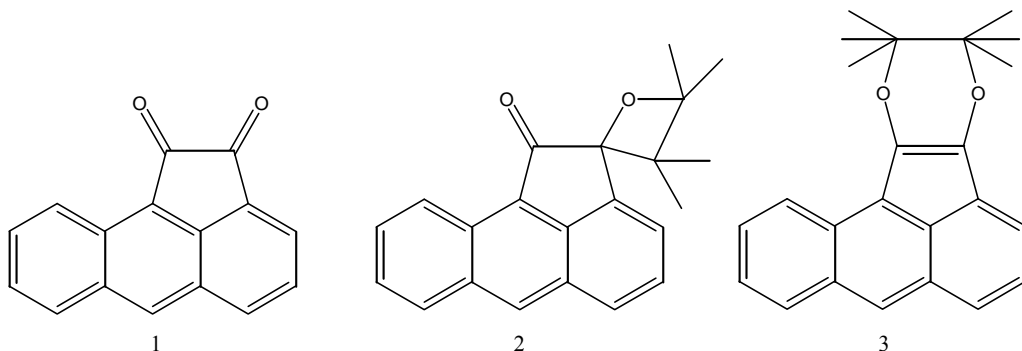
在 450nm 至 650nm 間有螢光放射，但無可測得之磷光。利用蒽做為比對劑，於環己烷、四氯化碳、苯及甲醇中測得各螢光量子產率值分別為 0.15、0.02、0.019 及 0.0045，呈現出相當明顯之溶劑效應。

根據淬熄原理，利用 Stern-Volmer 理論式，求得螢光之生命期約為 9.8ns。

1,2- 蒽酮與四甲基乙烯在去氧情況下於苯中照光，約八小時後，可生成兩種主要產物：一為黃色之 1,2 光加成產物 oxetane2，產率約為 15%；另一則為紫黑色之 1,4 光加成產物

dioxene3，產率僅約 3%。若以二苯甲酮做為感光劑，黃色化合物之產率可提升至約 35%左右。

經以上 1,2- 蒽酮的吸收光譜、光激發光光譜、淬熄效應及光敏化反應等結果之分析，兩主產物皆可能是由 1,2- 蒽酮分子之 $T_2(n, \pi^*)$ 能階參與反應所生成。



(十七)83 年蘇泳霖 (Su, U.-L.): 竹南高中教師

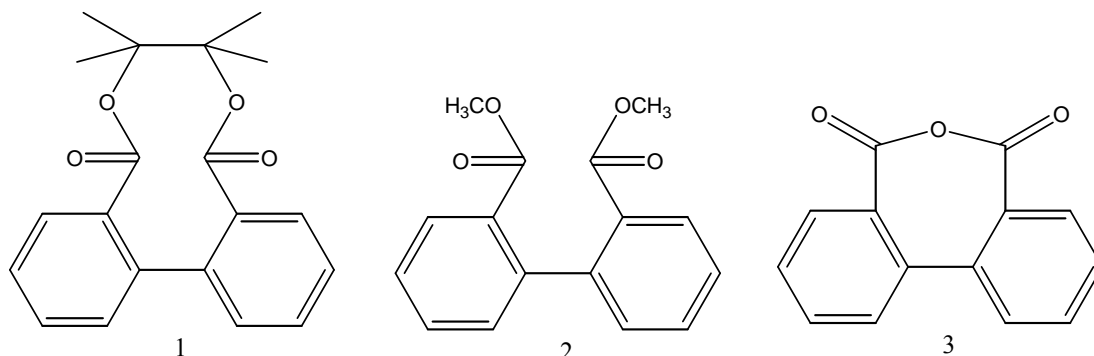
2,2'-雙羧酯連苯系列的合成與光物理性質之研究

合成螢磷光譜級的 2,2 雙羧酯連苯系列化合物 1,2,3 並探討構形對光物理性質的影響。

化合物 1,2,3 在有機凝相中的吸收光譜顯示，三者吸收峰皆在 275nm 左右，吸收系數約在 $10^3 \sim 10^4$ 之範圍，吸收光譜溶劑效應不明顯，發射光譜則具紅位移性質，最低激發單態能階 S_1 應為 (π, π^*) 。三者 S_1 能階順序為化合物 $1 > 2 > 3$ ；以連苯為標準，化合物 1,2,3 的螢光量子產率分別為 0.0085, 0.074, 0.25；於室溫中均無法觀測到磷光，僅化合物 1 在 77k 下 EPA glass 中可測得生命期 2.1 秒的磷光。

以連苯及化合物 1,2,3 分別對二苯甲酮的磷光作穩態及瞬間的淬熄研究比較，連苯及化合物 1,2,3 淬熄速率常數分別為 $2.8 \times 10^7, 1.1 \times 10^6, 4.2 \times 10^6$ 及 $1.1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ，淬熄效率的大小依序為化合物 $3 > \text{連苯} > 2 > 1$ 。化合物 1,2,3 皆未能淬熄二苯基乙二酮的磷光，估計三者之參態能階應介於 68.6kcal/mol 至 53.7kcal/mol 之間。

化合物 3 可經由二苯甲酮的光敏化而產生延遲螢光的現象，而藉由時間分離光譜，可成功的將此延遲螢光與二苯甲酮的磷光加以分離；但化合物 1,2 則可能由於螢光量子產率太小，並無類似現象。



(十八)84 年廖靜宜 (Liao, Jing-Yi): 師大附中國中部教師

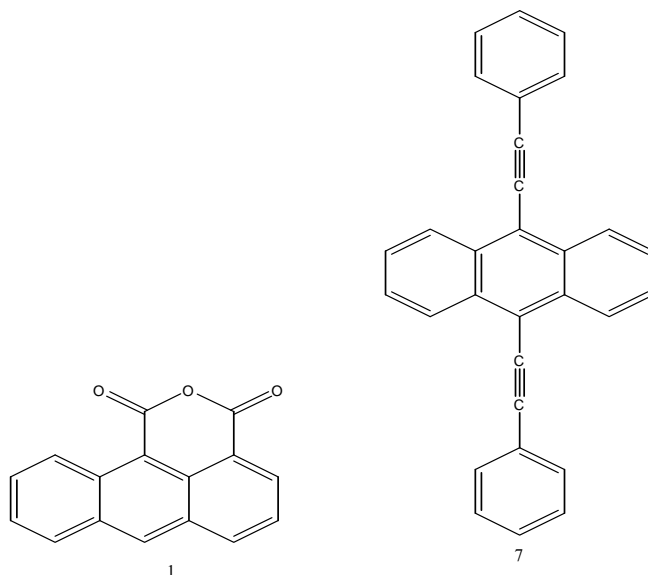
芳香酮敏化 1,9-雙酸酐蒽的光物理研究及光化學的初步探討

本研究論文在合成 Anthracene-1,9-dicarboxylic anhydride(化合物 1)及探討其光物理性質、光化學現象。

化合物 1 在有機凝相中的吸收光譜顯示，在 350nm 至 500nm 為 La 及 Lb 兩個吸收帶組成，對溶劑極性相當敏感。吸收峰為 410nm、430nm(max)、450nm，吸收係數約在 1500-5000 間，吸收光譜與放射光譜之溶劑效應皆呈紅位移現象，其最低激發單態能階為(π, π^*)。化合物 1 在溶劑中顯現強黃綠色螢光，與市售青光棒所用螢光劑 9,10-Bis(phenylethynyl) anthracene (BPEA, 7) 能量相仿，但其光量子產率更是高於 BPEA。

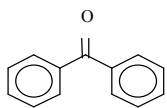
以化合物 1 對二苯甲酮的磷光分別作穩態及瞬間的淬熄研究，可得到其淬熄速率常數；化合物 1 亦可經由能量施與體(energy donor)，如二苯甲酮等，以 Nd-YAG 雷射 353nm 波長之光激發，光敏化而產生延遲螢光的現象，而藉由時間分離光譜，可將此延遲螢光與二苯甲酮的磷光加以分離。本文亦探討此化合物於有機凝相中進行最低激發之電子組態為($\pi \rightarrow \pi^*$)或($n \rightarrow \pi^*$)，以及高能激態(upper excited states)對光物理之可能影響；亦將利用一些 α -單酮及雙酮，被以蒽為主體的一系列烯類(包括化合物 1)淬熄效應，瞭解電子轉移的化學先前體，即施與體-接受體(Donor-Acceptor)之間的關係及能量傳遞的反應機構。

初步探究化合物 1 加入能量施與體在苯溶劑中，去氧氣再以 353nm 之光做反應，見其螢光黃綠色漸淡，行光化學反應，以 TLC 片分離，初步分析，推測其產物應為脫去 CO，或去掉 CO₂ 的化合物，亦有聚合物生成。至於詳細的產物分離及鑑定，則需進一步探討。

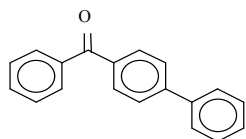


(十九)86 年陳順基 (Chen, S.-C.)：明志技術學院化工系講師
二苯乙二酮及二苯甲酮衍生物的合成及其在凝相中之光物理

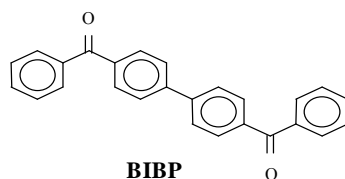
合成 4-phenylbenzil(PBZ)，4,4''-bibenzil(BIBZ)，4-phenylbenzophenone(PBP) 以及 4,4''-bibenzophenone(BIBP) 等四個化合物，研究 benzil(BZ)-及 benzophenone (BP)-like 在凝相裡的光物理性質，並探討其最低激發參態組態對其光物理及光化學的影響。



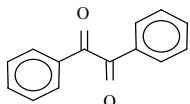
benzophenone (BP)



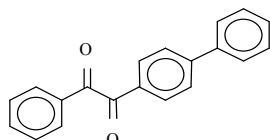
PBP



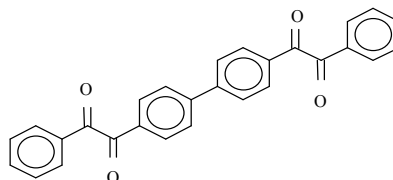
BIBP



Benzil (BZ)



PBZ



BIBZ

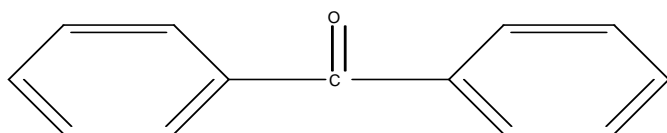
BZ-System 有很大的 Stokes shift (~5650 cm⁻¹), 並且缺乏鏡面對稱, 顯示其最可能的基態構型與激發態構型有顯著的不同, 可藉由低溫磷光光譜而加以證實。吸收光譜、光激發磷光光譜、光量子產率以及生命期的測定, 可確立 BZ-System 的組態以及能階。時間分離光譜的測定則更能確定在 565nm 的放射是來自於 BZ-System ³n, π* 的磷光。此外, 由於 BZ-System 的激發區域落在 "benzil" 吸光體上, 因此 PBZ 的 phenyl-取代及 BTR7 的 benzil-取代不管在常溫或低溫下, 相對於 BZ 激發態能階影響不大, 因而呈現出類似的光物理性質。

相似的光物理測量在 BP-System, 證實 PBP 及 BIBP 的最低激發單、參態分別 S₁(n, π*)、T₁(π, π*), 因此一個分子內的能量轉移由羰基的 n→π* 轉移到聯苯的 π*→π, 激發區域則落在 "biphenyl + carbonyl" 上。螢光及磷光分析顯示有很高的系統間穿越速率, 因此最低激發單態 S₁(n, π*) 和次低激發參態 T₂(n, π* 或 π, π*) 之間為決定其發光特性以及光化學反應性的重要角色。

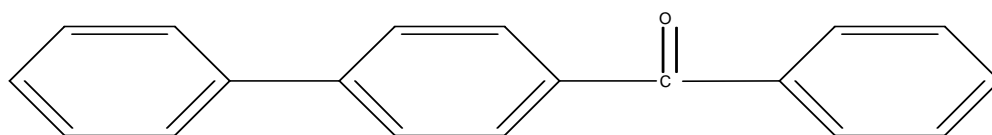
不同的 PBP 和 BP 參態組態-³(π, π*) 及 ³(n, π) 在光引發聚合反應的活性亦予以探討。初步的結果, 可對照 BP 淬熄實驗, 當添加 triethylamine (TEA) 時, PBP 可得到較良好的引發效率, 這可能是因為在激發參態的 PBP 與基態的 TEA 形成較穩定的激發複合體。因此, 光引發聚合反應在三級胺的共引發下, 電子轉移可能是較主要的反應機構。

(廿)90 年潘東慶 (Tung Chi Pan): 服役中

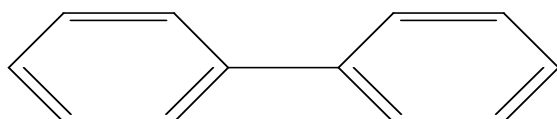
主題化合物



二苯甲酮 (BP)



4-苯基二苯甲酮 (PBP)



聯苯 (Biphenyl)

4-苯基二苯甲酮和烷基胺的參重態激合體的研究

4-苯基二苯甲酮 (PBP) 在 480nm~512nm 波長範圍生命期為 32μs 的結構性磷光在苯溶劑中受到三乙胺, 2-庚胺及十二烷胺的淬熄作用,

在 648nm 處生成一個無結構性的激合體放射光譜其生命期分別為 40 μ s、53 μ s、46 μ s，由淬熄作用的機制來看，其 648nm 處的放射峰可能由激發參重態(π, π^*)³和(n, π^*)³的 PBP 與基態的三乙胺，2-庚胺及十二烷胺所形成。

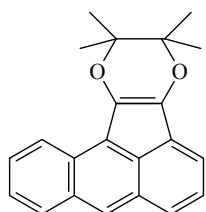
(廿一)90 年簡森乙 (Senyi Chren)：服役中(少尉預官)

芳香族雙醚烯類化合物的臭氧化反應與其化學發光之機制研究

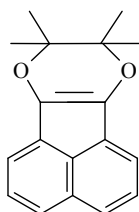
本實驗室長久致力於芳香族雙醚烯化合物(dioxene)相關反應，其中著墨於臭氧化反應和單態氧化反應尤甚，並研究其臭氧化化學發光。本論文乃再探究並統整本研究室三大標題化合物 A、B、C，針對其臭氧化化學發光反應其伴隨的反應性質，推究其反應機構並探討其化學發光性質。

化合物 A、B、C 由 AAQ(anthracenequinone)；ANQ(acenaphthenequinone)；以及 PNQ(phenanthrenequinone)分別與 2,3-二甲基-2-丁烯進行光加成反應而得。

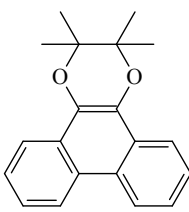
將化合物 A、B、C 分別溶於二氯甲烷中，並在-78 $^{\circ}$ C 下進行臭氧化反應，當溫度慢慢回復至室溫，可以發現化合物 A、B 均有化學發光的現象，而化合物 C 則無此現象，致光物質經實驗證實為 1,2-雙氧烷(1,2-dioxetane)，而主產物為經臭氧化重排的穩定過氧化物，本論文亦將三種標題化合物進行臭氧化反應後的反應機構亦作深入的探討與比較。



化合物 A
(紫黑色)



化合物 B
(紅色)



化合物 C
(無色)

貳、當下

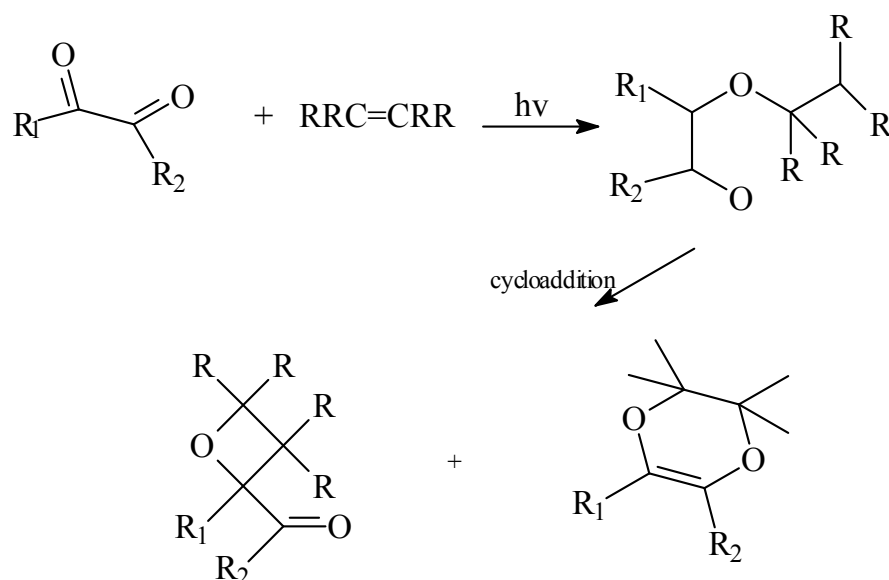
從首頁分枝概念圖，我們很清楚地了解在有機化合物的氧化化學發光系列中，可以分為三大系統：過氧草酸酯系統(吳素慧)、光敏靈系統(吳連宗)和過氧化物系統；而過氧化物系統又可分為 AAQ(Anthracenequinone)、ANQ(Acenaphthenequinone)及 PNQ(Phenanthrenequinone)三個化合物與其衍生物，在此領域研究中，分別以詹聖慶(5,5,6,6-四甲基-2,3-(1,2-乙烯并蒽基)-1,4-雙氧醚化合物)、梅望平(8,9-飽和-乙烯并萘基[1,2-b]-[1,4]-雙氧醚化合物)與鄒秋玲(10,10,11,11-四甲基并菲基[9,10-b]-[1,4]-雙氧醚化合物)為代表，即簡森乙論文所稱之三大標題化合物 A、B 和 C，他們分別就其標題化合物 A、B 和 C 的合成與氧化(包含臭氧化及單態氧化)化學發光作研究及探討。

我們嘗試將此三大標題化合物 A、B 和 C 的氧化化學發光過程，建立成一個「模型」(Model)，以便推衍和預測其他類似的反應機制。化合物 A、B、C 分別由 AAQ、ANQ 及 PNQ 與 2,3-二甲基-2-丁烯(TME)進行反應，以苯當溶劑，並將其經過多次 Freeze-Pump-Thaw 的除氧過程(degas process)或以自製通氮氣除氧過程後，以 450 瓦的中壓汞燈長時間的照射，而使兩化合物進行光迪爾斯-阿得反應(Photo-Diels-Alder reaction)，如下表：

化合物	添加物	溶劑	溫度	生成物	產率%	照光時間
AAQ	TME	苯	室溫	A	~5	8 小時
ANQ	TME	苯	室溫	B	70~90	0.5 小時
PNQ	TME	苯	室溫	C	~80	1.5 小時

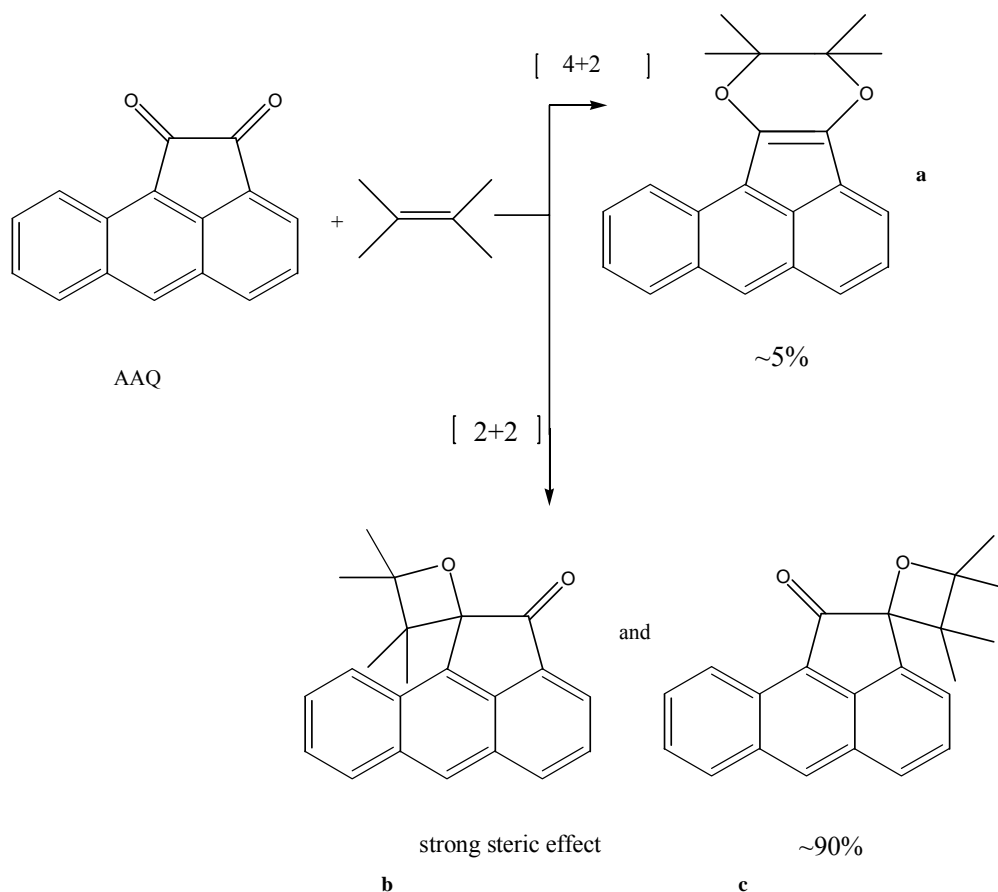
表：標題化合物之合成條件

Netto-Ferreira 等曾發表相關的 α -雙氧酮與 TME 進行光加成反應機構如下：



此研究暗示了當雙氧烷與烯類進行光加成反應時，可能進行[2+2]或[4+2]的光加成作用，利用此性質，同樣的運用在本研究室的三大光化學主題上有異曲同工之妙。

在 AAQ 部分，與 2,3-二甲基-2-丁烯進行光加成時，亦有[4+2]與[2+2]兩路徑，且大部分行[2+2]的路徑，由表一可看出行[4+2]路徑的產率不到 5%，實驗時發現無論是初產物分離或是再結晶的過程，濾液的部分經過純化分離後均為黃色的產物，經分析悉知為進行[2+2]路徑的產物。如下：

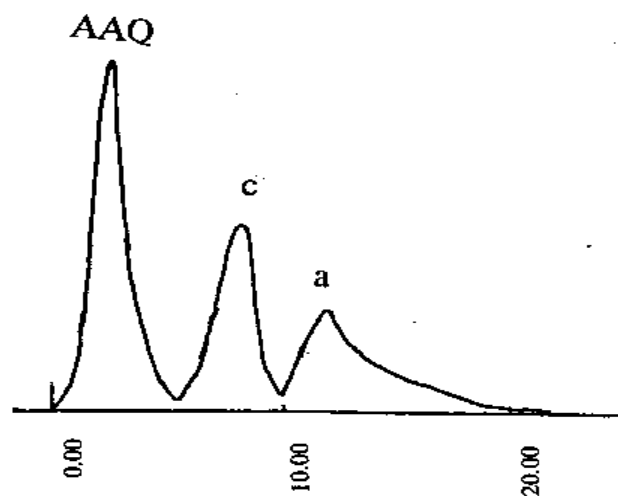


為了進一步的確認光合成反應的情形，試著以高效能液相層析儀(HPLC)來做鑑定工作，在進行 AAQ 與 TME 光狄爾斯-阿得反應(photo Diels-Alder reaction)，照光至 4.5 小時時，取溶液少部分的溶液濃縮後，改以甲醇為溶劑，其分析條件如下表：

表：HPLC 之分析條件

波長 nm	流速 ml/min	靈敏度 sensitivity	移動相 mobile phase
290	1.5	64	CH ₃ OH/H ₂ O/CH ₃ CN= 65/30/5

其分析圖譜如下圖：(其中 AAQ：1,2- 蒽醌 (Aceanthrenequinone)、a：5,5,6,6-四甲基-2,3-(1,2-乙烯并蒽基)-1,4-雙氧醚(5,5,6,6-tetramethyl-2,3-(1,2-aceanthro)-1,4-dioxene)、c：1-羰基-2-旋環-(2',2',3',3'-四甲基環氧烷)-蒽(1-carbonyl-2-spiro-(2',2',3',3'-tetramethyloxetane)-aceanthrene))

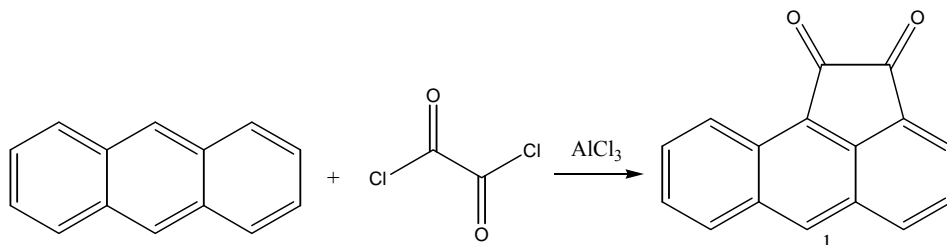


標題化合物 B 的光合成則是非常迅速，約 30 分鐘。再進行光合成時，多生成化合物 B，也就是絕對性的進行[4+2]的路徑，產率可達 90%。值得注意的是標題化合物 A 在進行合成時有經過 Freeze-Pump-Throw 的真空抽氣過程才有 5%左右的產率，而標題化合物 B 和 C 在進行光合成時，只需要以本實驗室自製的通氮氣除氧裝置即有 70~90%左右的高產率，預測出有氧氣存在對於標題化合物 A 有抑制[4+2]路徑的影響。由此可見得當 α 雙氧烷之取代基為萘環或聯苯時，較易進行[4+2]的光加成反應，而得到高產率的化合物 B 及 C，當 α 雙氧烷的取代基為蒽時，就 Inductive effect 而言，蒽環相較於萘以及聯苯有更大的電子共振能，故不易進行[4+2]反應，而較易生成[2+2]反應的黃色化合物。

而目前實驗進度在重複(repeat)AAQ之合成及 AAQ 與 TME 進行之光狄爾斯-阿得反應所生成的紫黑色 5,5,6,6-四甲基-2,3-(1,2-乙烯并蒽基)-1,4-雙氧醚化合物，其中尤其是第二步驟的光加成反應，紫黑色化合物產率極低(約 5%)，故總共做了十次(每次照光八小時)，以便累積足夠的量純化來作氧化(臭氧化或單態氧化)化學發光。其合成步驟如下：

1、1,2- 蒽醌 (Aceanthrenequinone) 的合成：

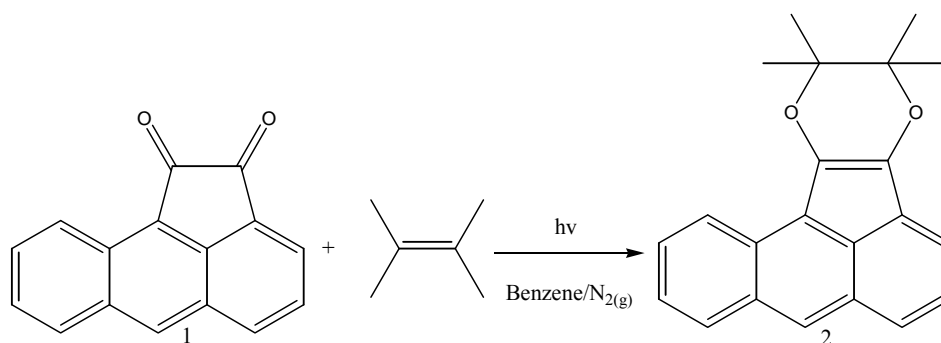
上述化合物的合成是根據 Liberman 和 Zsuffa 的方法，也是蒽的一種 Friedal-Crafts acylation，利用乙二氯二醯在氯化鋁的存在之狀況下 (莫耳數比約 1 : 1 : 2)，進行反應。



取 4 克 anthracene 混合 5 克氯化鋁於 100 毫升二硫化碳中，在 0-5°C 的溫度下逐滴加入共 8 毫升的乙二醯二氯，維持在 0°C 下攪拌 1 小時後，繼續在室溫下反應 24 小時，再以冰水加入，續以加熱方式除去二硫化碳，經冷卻、過濾後，再以飽和碳酸鈉水溶液及水沖洗之，乾燥後以矽膠管柱分離之(沖提液二氯甲烷)，可得橘紅色 1,2- 蒽醌(Aceanthrenequinone)化合物 1.84 克(產率 46%)。

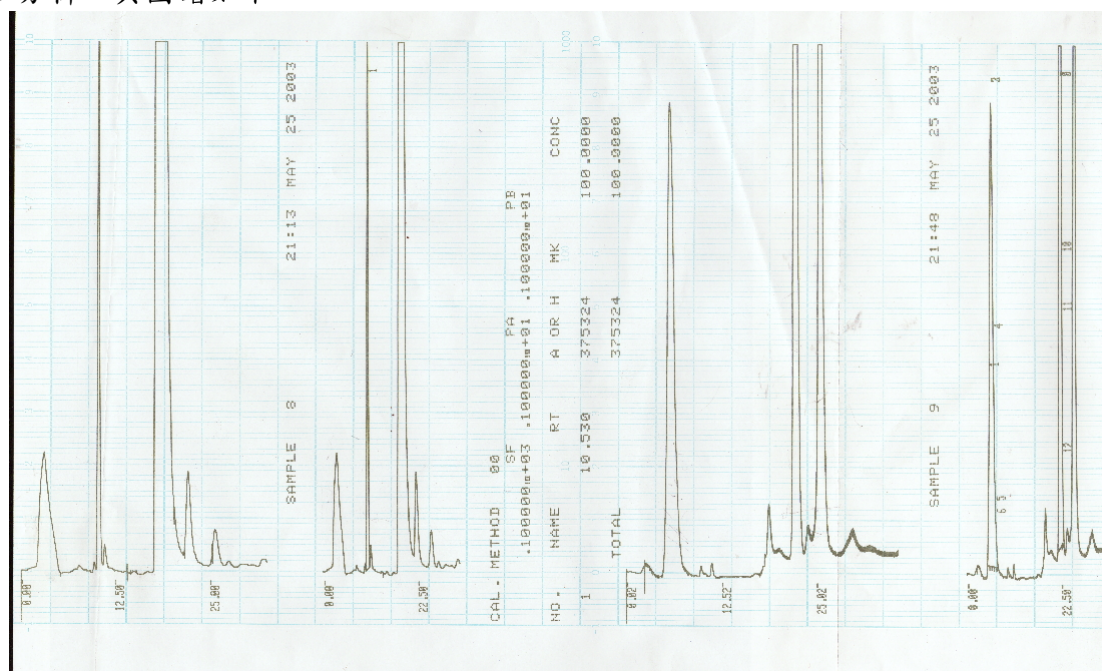
2、紫黑色化合物的合成：

Aceanthrenequinone 化合物與 Tetramethylethylene (TME) 化合物作用，進行光-狄爾斯-阿德反應 (Photo-Diels-Alder reaction) 可生成紫黑色 5,5,6,6-四甲基-2,3-(1,2-乙烯并蒽基)-1,4-雙氧醚化合物。



將純化後的 Aceanthrenequinone 0.15 克，置於照光玻璃儀器內，加入 600ml 光譜級苯溶劑，通氮氣並且充分攪拌。再加入等莫耳數 TME 化合物，攪拌完全後，以 450W 中壓汞燈照射反應，約 8 小時後溶液顏色逐漸由淺黃色變為暗褐色，收集溶液以迴旋濃縮儀濃縮，以 n-hexane 萃取紫黑色化合物，取出紫黑色溶液部分，迴旋濃縮，再以矽膠管柱分離、純化，可得到紫黑色化合物。

將實際實驗上第二步驟光加成反應後，以矽膠管柱分離所獲得紫黑色和黃色溶液，分別用 HPLC 分析，其圖譜如下：



由以上結果顯示，可知其中尚有其它化合物，根據孫崇文的分離純化經驗，直接以 HPLC 做分離純化比用矽膠管柱分離和跑 TLC 片分離，效果更佳，只是所花費時間較長，以及一次搜集的量不多，但這些都能一一被克服；一旦這些化合物被分離純化，再去分別測其 IR、UV、MS 及 NMR 圖譜，以確認該等化合物合理結構。(當然也有可能是實驗上污染所致，不過端視其 peak 量的多寡)

再者，做後續的臭氧化或單態氧化的化學發光實驗，測得相關的數據，並熟悉各種實驗技術，作成「模本」(pattern)，以套用有類似發光頻道的化合物，最後確認(make sure)歷屆實驗室研究生理論及實驗成果。

叁、鑑來

偶然在 ACS 中查到此篇論文”MacDonald [2+2]-Type Condensation with Vicinal Diketones : Synthesis and Properties of Novel Spiro-Tricyclic Porphodimethenes” (Michael Harmjanz, Ivana Bozidarevic, and Michael, Organic Letters, 2001, Vol. 3, No. 15, 2281-2284), 從 Scheme 1 和 Table 1 看到如下圖表：

Scheme 1. Synthesis of Porphodimethene Macrocycles from Vicinal Diketones and 5-Mesityldipyrromethane^a

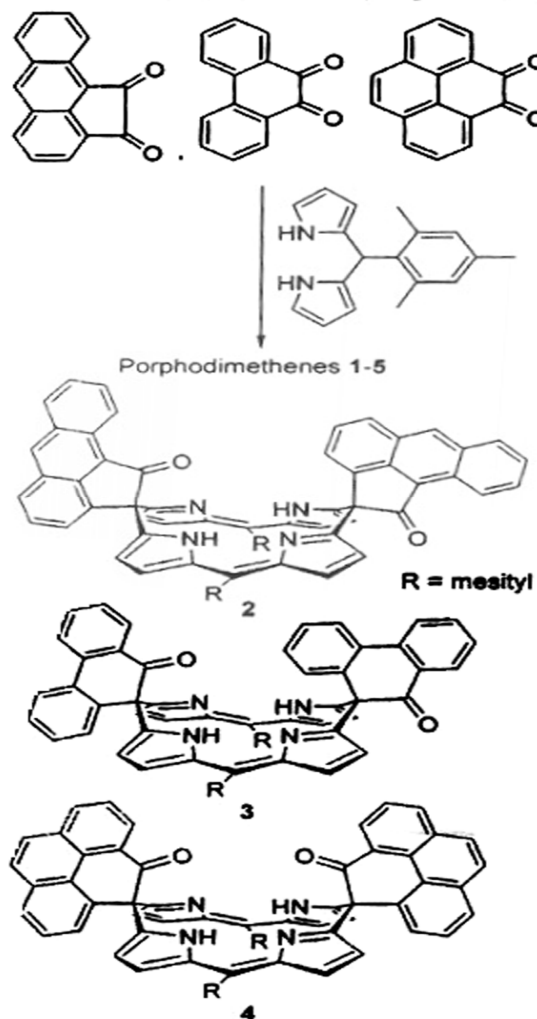


Table 1. Selected Diketones and Yields for the Formation of Porphodimethenes 1–5

diketone	<i>syn</i> yield (%)		<i>anti</i> yield (%)	
	UV-vis, λ_{\max} (log ϵ)		UV-vis, λ_{\max} (log ϵ)	
aceanthrenequinone	1 (4),		2 (18),	
	452 nm (4.92) ^a		448 nm (4.94) ^a	
phenanthrenequinone			3 (11),	
			432 nm (4.89) ^a	
pyrene-4,5-dione	4 (1),		5 (4),	
	442 nm (4.97) ^b		440 nm (4.94) ^b	

^a CHCl₃, ^b *o*-Dichlorobenzene.

從上述圖表，直覺得認為三種雙酮基化合物 aceanthrenequinone、phenanthrenequinone 及 pyrene-4,5-dione 有相同的反應機制，而 aceanthrenequinone 和 phenanthrenequinone 正是本實驗室三大標題化合物中的 AAQ 與 PNQ，私下揣測 pyrene-4,5-dione 會不會也和 AAQ 一樣，有類似的化學發光頻道；當然不做實驗是無法知道其答案。

實驗的第一步驟是先合成 pyrene-4,5-dione，因為在 Acros Organics、Lancaster、Isolation and Identification of Drugs 與 The Merck Index 等皆無法查到該化合物；所以透過電腦搜尋 (Beilstein Institut zur Foerderung der Chemischen Wissenschaften) pyrene-4,5-dione 合成的論文，共計 29 個化學反應(參閱附件)，先將 pyrene-4,5-dione 之基本資料簡述如下：

Chemical Name : pyrene-4,5-dione

Autoname : pyrene-4,5-dione

Molecular Formula : C₁₆H₈O₂

Molecular Weight : 232.24

Compound Type : isocyclic

尤其值得慶幸得是，在第 15 個反應中居然看到和本實驗室光合成反應類似的途徑：pyrene-4,5-dione 與 Tetramethylethylene (TME) 於苯中作用，進行光-狄爾斯-阿德反應 (Photo-Diels-Alder reaction) 可生成雙氧醚化合物(產率約 51%)，這正是我們所要的！

再者，到臺大原分所圖書館查尋 29 個化學反應的參考文獻，盡其所能地將該館所有的相關論文影印下來，並逐一篩選本實驗室有能力做的合成途徑與機制，目前向陳順基請教所得，以第 23 個反應的 Ref. 2 ; Journal ; Moriarty et al. ; TELEAY ; Tetrahedron Lett. ; 1975 ; 2557.所述最有機會合成，而其起始物為 pyrene (其價格為 25g 美金 14.7 元，100 g 美金 44.2 元)。

最新發展: (updated June 22, 2012)

108] Wei-Szu Chang, Ting-Hua Li, Shun-Chi Chen(陳順基), "Exciplex Formation and Charge-Transfer Induced Photoreduction of Excited 2-Benzoylfluorene with Triethylamine" Triethylamine , 2010 APCChe (13th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress), Taipei, Taiwan, Oct. 5-8, 2010.[109] Guang-Rong Zeng, Tzu-Chiang Lin, Shun-Chi Chen

Dear Dr. Chen and Dr. Fang:

A friend gave me a e-copy of your publication ([CPL 450 \(2007\) 65-70](#) which I find interesting to me. Similarly, I would be interested to see other pertinent articles on the subject, including the one cited above. If you have information related on the absorptions of PBP and chiefly BF in different solvents (e.g., spectra or absorptivities/extinction coefficients at given maxima in benzene, dry/or wet acetonitrile, dimethylformamide, methanol, absolute/or wet ethanol, and halocarbons) and still other data about the excited states, radicals and radical-ions I would much appreciate if you would make me available via e-reprint, e-mail or in print to michaeltoth@hotmail.com (or tothms@live.com) or to Michael Toth, 45 Myrtle St. Apt. 21, Boston, MA 02114-4559. During the early and mid seventies, I investigated photoreactions of benzophenone, the much studied so called self-quenching included, and benzil in CFC's and other solvents, etc.. Thus the determination of spectra and absorptivities for triplets and radicals came up. The method of simple ground state depletion appears to be applicable to the very high intensity ruby laser photolysis of PBP in acetonitrile but not in benzene. The same method is well applicable to the high intensity photolysis of BF in varied solvents (see [Toth Mihaly, Chem. Phys. 46 \(1980\) 437-443](#)). Also, I tried to photo stabilize strongly irradiated dilute solutions by triplet energy transfer and by electron transfer in selected polar solvents (e.g. dry acetonitrile, water, dimethylformamide) Indeed, I have found that the chemically reversible photo reduction by DABCO via free radical-ions is a versatile reaction in the just cited solvents. Of course eventually used information coming from your works, after your permission, would be acknowledged. Unfortunately, at this time of working on publications, I do not have access to academic journals at universities or on the internet, unless I would pay about \$ 40.00 per article, without even knowing what is in it. I have difficulty to afford the fast internet. I will greatly appreciate your attention, sincerely,
Michael Toth.

PS, sorry in the earlier e-mail, I have misspelled the address of Dr. Fang
Observation of A Novel Emission from An Exciplex of CPL 450 (2007) 65-70p
Triplet 4-Phenylbenzophenone with Triethylamine
Shun-Chi Chena , Tai-Shan Fang*
aDepartment of Chemical Engineering, Mingchi University of Technology, Taishan, Taipei, Taiwan, 243, R.O.C
bDepartment of Chemistry, National Taiwan Normal University, Taipei, Taiwan, 116, R.O.C

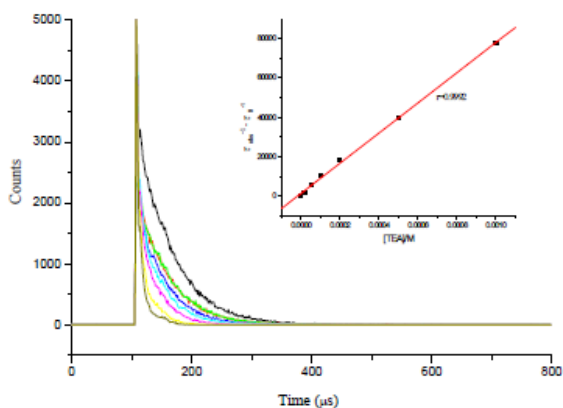
Abstract:

Exciplex formation of excited 4-phenylbenzophenone (PBP) triplet with triethylamine (TEA) in organic solution has been studied by steady state and pulse-laser photoluminescence measurements. Direct evidence for triplet exciplex

formation was provided by the observation of emission at longer wavelengths than that of the phosphorescence of PBP. Some other interesting features which have been attributed to the lowest excited triplet state of the PBP molecule of the exciplex were also observed. The quenching mechanism is proposed to involve a π , π^* triplet of PBP to form an exciplex with the ground state of TEA. The critical border difference of the photophysics between $3(\pi, \pi^*)$ PBP and $3(n, \pi^*)$ benzophenone (BP) probably plays an important role in electrontransfer process.

Keywords: Triplet exciplex emission; 4-phenylbenzophenone phosphorescence; amines

TEA淬熄PBP (BF)的磷光生命期(in benzene)



TEA的濃度 (M)	PBP(BF)的生命期 ^a (μs)
0	41.4 (31.57)
1x10 ⁻⁵	39.5(21.24)
2x10 ⁻⁵	39.7
5x10 ⁻⁵	36.3(20.58)
1x10 ⁻⁴	33.0
2x10 ⁻⁴	28.6
5x10 ⁻⁴	21.0
1x10 ⁻³ (2-5x10 ⁻³)	14.3 (11.36—5.76)

$$k_q = 4.52 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$(k_q = 2.6 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})$$

a. Monitored at 480nm

8

Heavy Atom Effect on the Chemically Initiated Electorn Exchange Luminescence (CIEEL) of Aromatic Dioxetanes

Chung-Wen Sun^a, Shun-Chi Chen^b, Tai-Shan Fang^{a*}

^a*Department of Chemistry, National Taiwan Normal University, Taipei, Taiwan, 116, R.O.C*

^b*Department of Chemical Engineering, Mingchi University of Technology, Taishan, Taipei 243, Taiwan, ROC*

Abstract

Bicyclic dioxetane compounds 1a~6a were synthesized from dioxin compounds 1~6 reacted with singlet oxygen in dichloromethane at 238 K, and studied on their chemiluminescence efficiency in benzene while upon heating to temperatures in between 280~350 K. Direct evidence for the dioxetanes 1a~6a decomposed thermally into electronically excited diester compounds 1b*~6b* associated with the ($\pi^* \rightarrow \pi$) emission spectra of diester compounds 1b~6b. These results show that the thermal decomposition ($n \rightarrow \pi^*$) of the dioxetane with the substituted aromatic electron donor display chemically initiated charge separation luminescence (CICSL) of the $\pi^* \rightarrow \pi$, in which a charge transfer from an aromatic electron donor to the highly-strained dioxetane ring occurs to induce its decomposition with aromatic diester as a $\pi^* \pi$ emitter. The activation parameters and chemiluminescence quantum yields are in agreement with the occurrence of a CICSL mechanism in the decomposition of these dioxetanes.

© 2012 Elsevier Science. All rights reserved

Keywords: Chemiluminescence; Dioxetane; chemically initiated charge separation luminescence (CICSL)

* Corresponding author. Tel.: +886 2 2930 9074.; fax: +886 2 2930 9074.; e-mail: chetsf@scc.ntnu.edu.tw

1. Introduction

The phenomenon of firefly bioluminescence¹⁻² has led to the theoretical³⁻⁴ and practical⁵⁻⁷ study of the chemiluminescence of 1,2-dioxetanes and has been of interest to chemists for a long time. The high-energy 1,2-dioxetane molecules are the focus of many investigations because of their unique ability to decompose thermally into electronically excited carbonyl products.² (see Scheme 1) Although 1,2-dioxetanes have been postulated as reaction intermediates for over 100 years, the thermal decomposition mechanism of these elusive materials is still not clear. It is likely that the effect of structural changes will help elucidate the still-debated mechanism of this reaction. The most common preparation of 1,2-dioxetanes is through the [2 + 2] cycloaddition of singlet oxygen to electron-rich alkenes.⁸

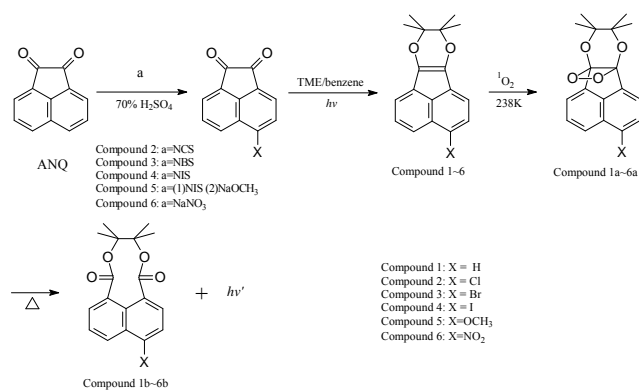
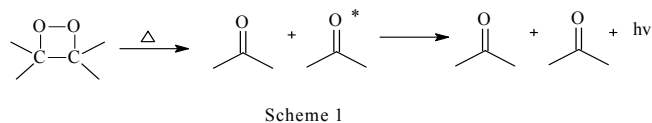
The key concept of the CICSL mechanism suggests that the activated electron in the molecule is transferred, generating radical ion intermediates, which followed by the annihilation of these intermediates, explaining the 1,2-dioxetanes chemiluminescent mechanism.⁹ Goto and Nakamura proposed that indolyl-dioxetane reacted into an excited diester via an exciplex intermediate form.¹⁰ Adam also discussed the CICSL of 1,2-dioxetanes.¹¹

The chemiluminescence of ozonization and singlet oxygen oxidation of the dioxin compound 1 was reported several years ago in this laboratory.¹² Based on the aforementioned current interest areas, we used the molecular structure of this compound as a base template to design and synthesize halo-substituted dioxin compounds 2~6. We report the chemiluminescence of compounds 1a~6a by taking the advantage of their dialkoxy-activated double bond, and fused with the high energy, para-position electrophile group substituted naphthalene ring to present some new pieces of evidence in the intramolecular CICSL mechanism.

2. Experimental

2.1. Materials

Acenaphthenequinone (ANQ, Aldrich) was purified using chromatography and recrystallized several times before being used. para- position electrophile or nucleophile group substituted ANQ (compounds 2~6) were prepared using the method in ref. 13. Compounds 1~6 were synthesized by the photo-Diels-Alder reactions of the para-substituted acenaphthenequinone with tetramethylethylene (TME) in benzene.¹⁴ Singlet oxygen oxidation of the dioxins (1~6) into the dioxetanes (1a~6a) was carried out using the procedure given in ref. 5. Dioxetane adducts (1a~6a) were isolated by ice-chilled n-hexane extraction from low temperature synthesis of ozonized triphenylphosphite for chemiluminescence studies. They were identified by ¹H NMR spectroscopy in CDCl₃ and by their quantitative cleavage to diesters (1b~6b) which were fully characterized. (see Scheme 2)



2.2. Measurements

The absorption spectra were measured on a Hewlett-Packard diode array spectrophotometer. The steady-state emission spectra were obtained using a Cary Eclipsed Spectrofluorimeter equipped with a temperature controller. For the temperature-dependent kinetic measurements, the temperature of the sample solution was controlled to within ± 0.5 K with an electronically thermostating single cell and monitored with thermocouples attached to the cell. The quantum yields of the chemiluminescence of compounds (2a~6a) were determined using a photomultiplier tube, using compound 1a at the same concentration as the reference. The fluorescence quantum yields of compounds (2b~6b) were determined using the fluorescence spectrum of compound 1b as a reference.

3. Results and Discussions

The isolated dioxetane compounds 1a~6a were formed by reacting compounds 1~6 with singlet oxygen in dichloromethane at 238 K and decomposed thermally into electronically excited diesters 1b*~6b* and then fluoresced to the ground state configurations 1b~6b.¹² As an example, the absorption, excitation and fluorescence spectra of diester compound 1b and the chemiluminescence spectra of dioxetane compound 1a in dichloromethane are shown in Fig. 1. Evidence shows that the chemiluminescence spectrum peak of the dioxetane compound 1a at 390 nm is consistent with that of the fluorescence of the excited diester compound 1b.

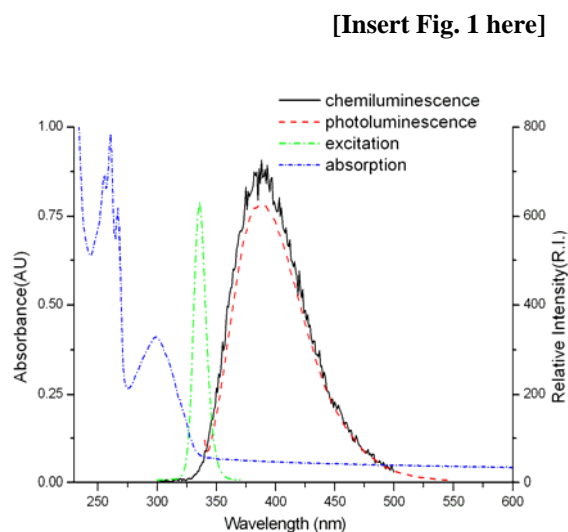


Fig. 1 The chemiluminescence spectrum (black line) of dioxetane compound 1a. The absorption (blue line), excitation (green line) and photoluminescence (red line) of the excited diester compound 1b.

【 σ_{p} : (OCH₃ -0.12; I, 0.18; Br, 0.26; Cl, 0.24; NO₂, 0.81) Table 8.2 (ref) ref. (7) Anslyn, Eric V.; Dougherty Dennis A. "Modern Physical Organic Chemistry" 2004, p.446, Table 8.2

The rate constants for the decomposition of dioxetanes were obtained at 313~353 K by measuring the decay of the chemiluminescence intensity. The chemiluminescence decay of compounds 1a~6a was monitored at the maximum value of the fluorescence in dichloromethane and/or benzene, plotted using the Arrhenius equation. There are two different linear equation groups corresponding to compounds 1a~6a respectively, as shown in Fig. 2.

[Insert Fig. 2 here]

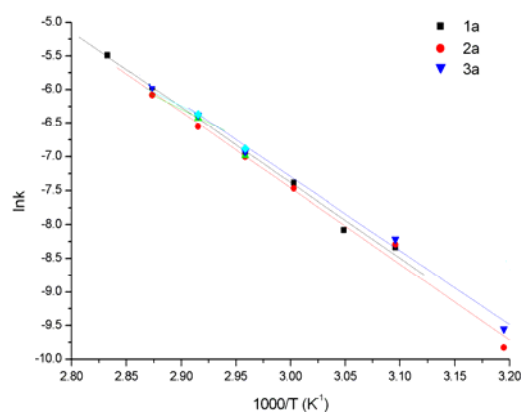
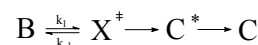


Fig. 2 The Arrhenius plots of the chemiluminescence kinetics of compounds 1a~6a.

Thus, the overall mechanism of dioxetanes can be presented as equation (1).



(1)

Where B = dioxetanes; X[‡] = the activated complex; C* = the excited diesters. The rate constant equation (2) can be obtained using transition-state theory. The thermal parameters of compounds 1a~6a calculated with equation (2) are listed in Table 1.

$$\ln \frac{k}{T} = \left(\ln \frac{R}{N_A h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$$

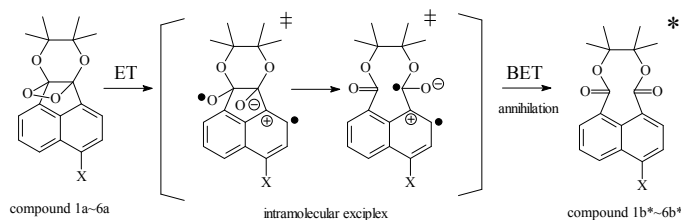
(2)

where N_A=Avogadro's constant ; h=Planck's constant

Table 1 shows that the energy of activation of the para- position nucleophile group substituted compounds (2a~5a) is lower than electrophile group substituted compound 6a. The O-O bond was cleaved through intramolecular exciplex via electron transfer (ET) into a transition state, as shown in Scheme 3. The nucleophile group on the naphthalene ring of compounds (2a~5a) could stabilize the transition state. The lone pair on the bromo-, chloro-, iodo or methoxy groups resonated to the cation at para- position of naphthalene ring. The CICSLS-type mechanism could be used to explain the result that the activation energy of compound 6a is much higher than that of compounds (1a~5a), as shown in Table 1.

Table 1
The thermodynamic parameters of compound 1a~5a

Compound	E _a (kcal/mol)	ΔH ^{‡b} (kcal/mol)	ΔS ^{‡b} (eu)
1a	22.2	21.5	-8.8
2a	22.4	21.7	-8.4
3a	21.8	21.1	-9.9
4a			
5a			
6a			



The chemiluminescence quantum yields of dioxetane compounds 1a~6a that decomposed thermally into electronically excited diester compounds 1b*~6b*, which then emitted a photon, returning to their ground state configurations 1b~6b, can be calculated by equation (3).¹⁵

$$\varphi_{rel.CL} = \varphi_{rel.EX} \times \varphi_{rel.FL} \quad (3)$$

$\varphi_{rel.CL}$: the relative chemiluminescence quantum yields of dioxetane compounds

$\varphi_{rel.EX}$: the relative formation quantum yields of excited diester compounds

$\varphi_{rel.FL}$: the relative fluorescence quantum yields of diester compounds

The chemiluminescence quantum yields of compounds 1a~6a and photoluminescence quantum yields of compounds 1b~6b are listed in Table 2. It was inferred

that if the activated π electron on naphthalene of compound 1a transferred to generate a radical ion onto one oxygen atom of the 1,2-dioxetane ring, then the O-O bond was cleaved simultaneously through CICSL. On one side on the 1,2-dioxetane ring, the dialkoxy group was the electron donor. The naphthalene ring was the corresponding electron acceptor (emitter) on the other side of the 1,2-dioxetane. The C-C bond was cleaved through the formation of an intramolecular exciplex, and then annihilated by anion/cation interactions via backward electron transfer (BET). Finally, the excited diesters were formed from the activated complexes, and emitted a photon to return to the ground state. This is consistent with the intramolecular CICSL mechanism shown in Scheme 3.

Table 2
The relative quantum yields of chemiluminescence (1a~5a) and photoluminescence (1b~5b)

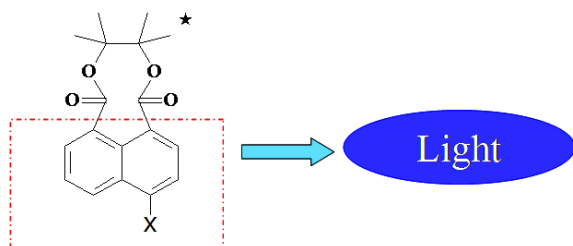
Compound	$\varphi_{rel.CL}$	Compound	$\varphi_{rel.FL}$
1a	1.0 [#]	1b	1.0 [#] (390nm max.)
2a	1.3	2b	4.9 (400nm max.)
3a	0.17	3b	3.8 (450nm max.)
4a		4b	
5a		5b	
6a		6b	

#: reference to compound 1a and 1b (~ ±20% error)

The chemiluminescence quantum yields of dioxetanes were affected by the formation quantum yields of the excited singlet state and the fluorescence quantum yields of compounds (1b~6b). Evidently, both fluorescence quantum yields and chemiluminescence quantum yields were affected by the substituents on the naphthalene ring. As shown in Table 2, the relative quantum yield of fluorescence ($\varphi_{rel.FL}$) is 5b > 4b > 3b > 2b > 1b > > 6b. It can be inferred that the iodo-group of compound 4b would enhance the heavy atom effect making the formation of the triplet state more probable whereas the relative chemiluminescence quantum efficiency ($\varphi_{rel.CL}$) is 5a > 1a > 2a > 3a > 4a > > 6a. It is also clearly that the chemiluminescence quantum yields were affected by the heavy atom effect of the halo-group on the naphthalene ring. The relative singlet chemiluminescence quantum yield increased with the inductive effect of the chloro-substituents and decreased with the heavy atom effect of the iodo-substituents.

The activation energy was controlled by the activated stability of transient dioxetane. The photo-excited emission frequency was mainly controlled by the naphthalene rigid structure. Hence, the naphthalene structure within the

molecule played the role of a chemiluminescent, as shown in Scheme 4.



chemiluminescent emitter

15. Silva, S.M.; Wagner, K.; Weiss, D.; Beckert, R.; Stevani, C.V.; Baader, W.J. *Luminescence*, **2002**, *17*, 362.

4. Conclusion

We have shown that the 1,2-dioxetane-based chemiluminescence color is modulated by the intramolecular CICSL mechanism of a dioxetane bearing a substituted-naphthalene group. The change of substituent on the naphthalene emitter causes a change in the color of the dioxetane-based chemiluminescence, and also affects the decomposed reaction activation energies of the dioxetanes. The chemiexcitation process of the CICSL decay was rationalized and described as being mainly due to a particular form of entropic trapping. We continue to investigate these and other aspects of the CICSL mechanism.

Acknowledgments

Financial support from the National Science Council, Taiwan, Republic of China, is gratefully acknowledged.

References

1. Fraga, H. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2008**, *7*, 146.
2. Nakatsu, T.; Ichiyama, S.; Hiratake, J.; Saldanha, A.; Kobashi, N.; Sakata, K. *Nature*, **2006**, *440*, 372.
3. Vico, L.D.; Lin, Y.-J.; Krogh, J.W.; Lindh, R. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 8013.
4. Isobe, H.; Takano, Y.; Okumura, M.; Kuramitsu, S.; Yamaguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 8667.
5. Adam, W.; Kazakov, D.V.; Kazakov, V.P. *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 3371.
6. Matsumoto, M. *J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev.*, **2004**, *5*, 27.
7. Schuster, G.B. *Acc. Chem. Res.*, **1979**, *12*, 366.
8. Clennan, E.L.; Pace, A. *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 6665.
9. Hewage, H.S.; Wallace, K.J.; Anslyn, E.V. *Chem. Commun.*, **2007**, 3909.
10. Goto, T.; Nakamura, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 781.
11. Adam, W.; Bronstein, I.; Trofimov, A.V. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 5406.
12. Fang, T.-S.; Mei, W.-P. *Tetrahedron Lett.*, **1987**, *28*, 329.
13. Dewhurst, F.; Shah, P.K.J. *J. Chem. Soc. C.*, **1970**, *12*, 1737.
14. T.-S. Fang, L.A. Singer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 6276.

Study and Revisit on the Chemically Initiated Charge Separation Luminescence (CICSL)
of Aromatic Dioxetanes

Chung-Wen Sun¹, Shun-Chi Chen², Tai-Shan Fang^{1*}

¹ Graduate student, Department of Chemistry, National Taiwan Normal University, Taipei 116, Taiwan

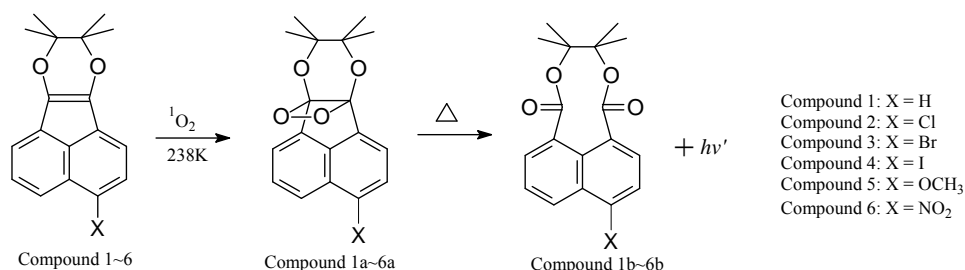
E-mail: johnsun47@yahoo.com.tw

². Department of Chemical Engineering, Ming Chi University of Technology, Taishan, Taipei 243, Taiwan

^{1*}. Department of Chemistry, National Taiwan Normal University, Taipei 116, Taiwan

E-mail: scchemts@ntnu.edu.tw

Bicyclic dioxetane compounds 1a~6a were synthesized from dioxin compounds 1~6 reacted with singlet oxygen in dichloromethane at 238 K, and studied on their chemiluminescence efficiency in benzene while upon heating to temperatures in between 280~350 K. Direct evidence for the dioxetanes 1a~6a decomposed thermally into electronically excited diester compounds 1b*~6b* associated with the ($\pi^* \rightarrow \pi$) emission spectra of diester compounds 1b~6b. These results show that the thermal decomposition ($n \rightarrow \pi^*$) of the dioxetane with the substituted aromatic electron donor display chemically initiated charge separation luminescence (CICSL) of the $\pi^* \rightarrow \pi$, in which a charge transfer from an aromatic electron donor to the highly-strained dioxetane ring occurs to induce its decomposition with aromatic diester as a $\pi^* \pi$ emitter. The activation parameters and chemiluminescence quantum yields are in agreement with the occurrence of a CICSL mechanism in the decomposition of these dioxetanes.



(1) Mollenhauer, Doreen; Corral, Ines; Gonzalez, Leticia.

J. Phy. Chem. Lett., **2010**, *1*, 1036

(2) Bos, Richard; Tonkin, Sarah A.; Hanson, Graeme R.; Hindson, Christopher M.; Lim, Kieran F. and Barnett*, Neil W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2770

(3). Fraga, H. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2008**, *7*, 146.

(4). Nakatsu, T.; Ichiyama, S.; Hiratake, J.; Saldanha, A.; Kobashi, N.; Sakata, K. *Nature*, **2006**, *440*, 372.

(5). Vico, L.D.; Lin, Y.-J.; Krogh, J.W.; Lindh, R. *J. Phys. Chem. A.*, **2007**, *111*, 8013.

(6). Matsumoto, M. *J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev.*, **2004**, *5*, 27.

(7) Anslyn, Eric V.; Dougherty Dennis A. "Modern Physical Organic Chemistry" **2004**, p.446, Table 8.2

【 σ_p : (OCH₃ -0.12; I, 01.8; Br,0.26; Cl,0.24; NO₂, 0.81) Table 8.2 (ref) ref. (7) Anslyn, Eric V.; Dougherty Dennis A. "Modern Physical Organic Chemistry" 2004,p.446, Table 8.2 (Hammett Plot, pp445~476

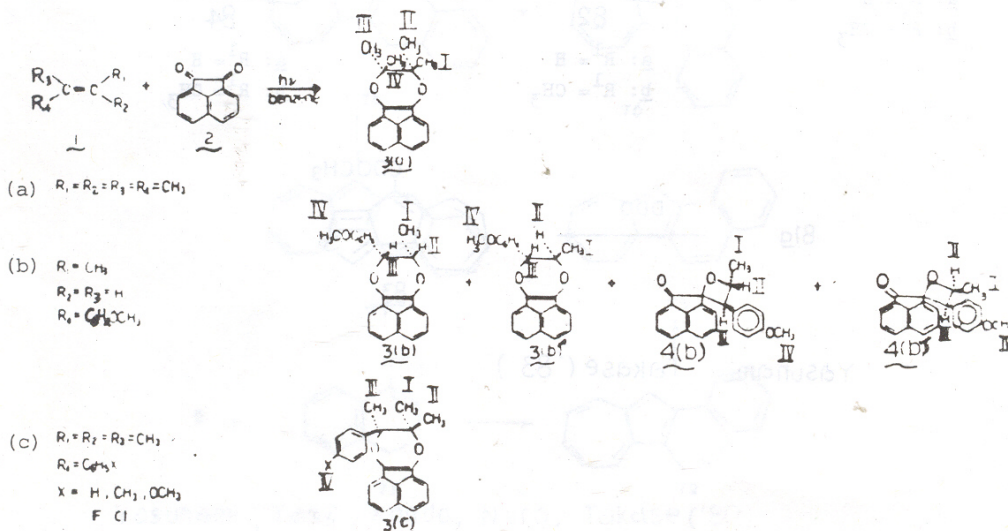


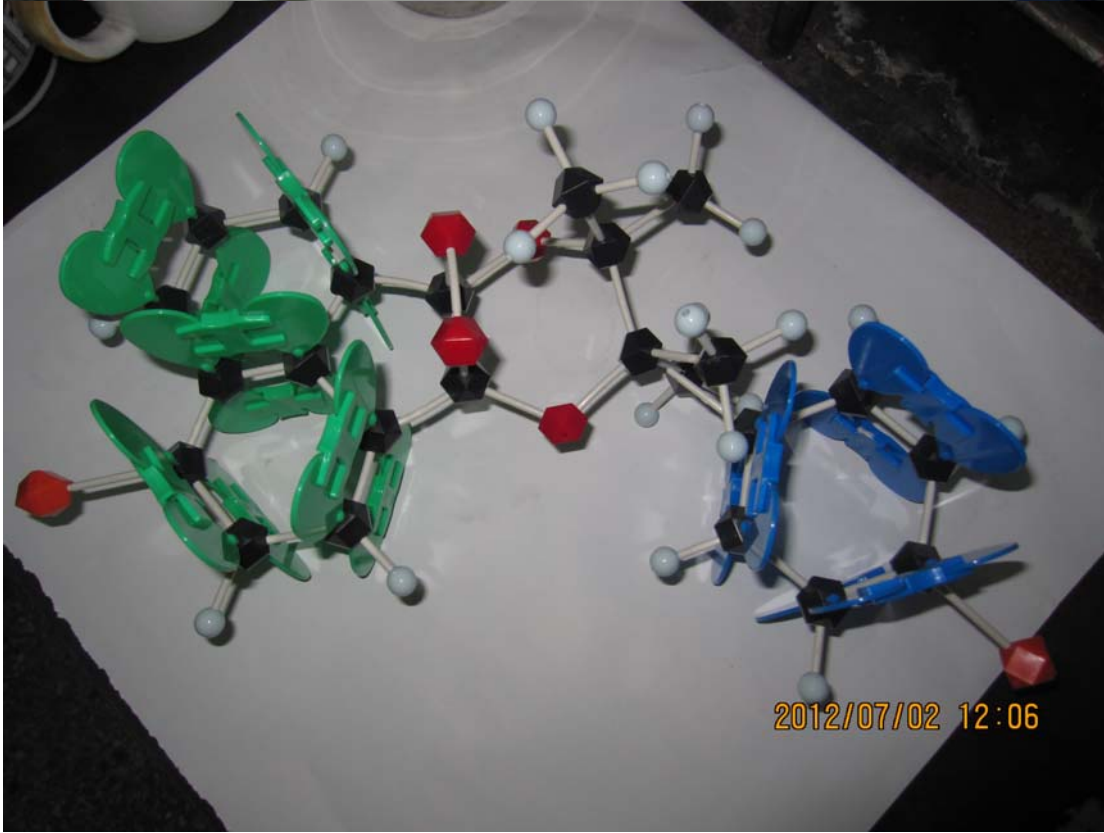
和 - 乙 烯 駢 萘 基 [1 , 2 - b] - [1 , 4] - 雙
物 的 二 三 事 及 其 光 合 成 反 應

(photosynthesis and characterization of 8,9-dihydro-

Chung Wen Shih (born June 27, 1963) is a PhD candidate student under the supervision of Prof. Tai Shan Fang in the Department of Chemistry at the National Taiwan Normal University. His main

萘 駢 乙 二 酮 2 和 各 種 烯 類 1a(1c) 在 脫 氧 的 惰 性 溶 劑 裡 , 以 中 壓 450 W 汞 蒸 氣 燈 照 射 , 可 得 紅 色 , 8 , 9 - 飽 和 - 乙 烯 駢 萘 基 [1 , 2 - b] - [1 , 4] - 雙 氧 醚 之 化 合 物 2 和 活 性 的 雙 鍵 如 四 甲 基 乙 烯 1a , 可 得 90 % , 3a , 而 和 活 性 較 弱 的 茴 香 1b 則 只 得 10 % 的 4(b) 與 5(b) 以 23 與 77 之 比 例 存 在 , 另 有 50 % 的 6(b) , 其 順 反 比 例 為 85 與 15 之 比 。 和 萘 取 代 三 甲 基 乙 烯 1c , 也 可 得 相 當 高 (約 60 ~ 80 %) 之 產 率 。 由 萘 類 和 異 溴 丙 烷 8 加 成 的 醇 , 再 脫 水 所 成 烯 類 1c 常 和 其 異 構 物 12 共 存 , 但 可 由 此 光 合 成 反 應 予 以 分 離 。 代 表 性 此 類 化 合 物 的 X - ray 結 構 及 各 種 物 理 性 質 及 其 生 成 反 應 機 構 , 將 在 文 中 討 論 。





Graphical Abstract

To create your abstract, type over the instructions in the template box below.
Fonts or abstract dimensions should not be changed or altered.

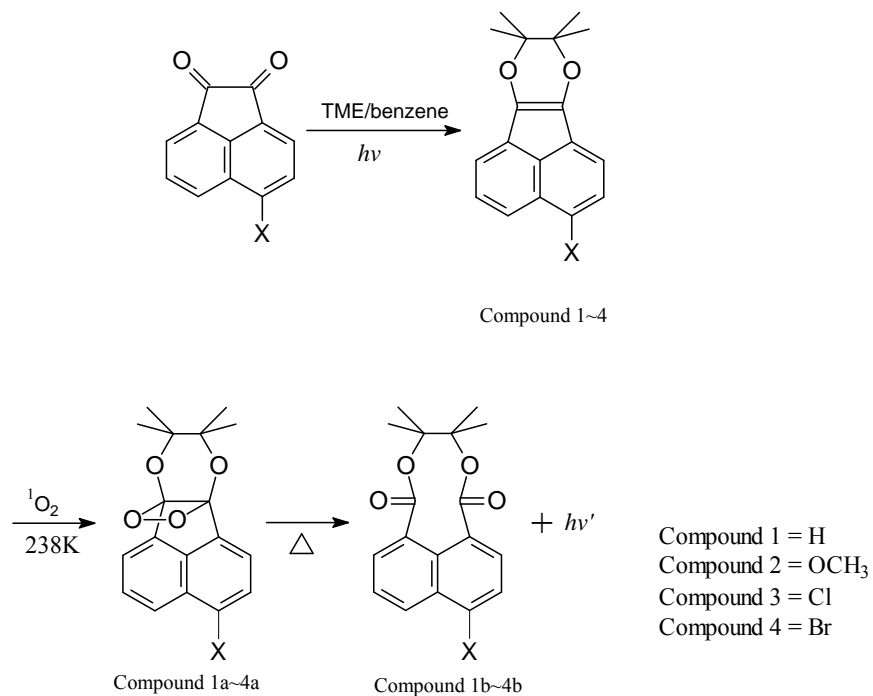
Heavy Atom Effect on the Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence (CIEEL) of Aromatic Dioxetanes

Chung-Wen Sun^a, Shun-Chi Chen^b, Tai-Shan Fang^{a*}

^aDepartment of Chemistry, National Taiwan Normal University, Taipei, Taiwan, 116, R.O.C

^bDepartment of Chemical Engineering, Mingchi University of Technology, Taishan, Taipei 243, Taiwan, ROC

Leave this area blank for abstract info.





Pergamon

TETRAHEDRON

Heavy Atom Effect on the Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence (CIEEL) of Aromatic Dioxetanes

Chung-Wen Sun^a, Shun-Chi Chen^b, Tai-Shan Fang^{a*}

^a*Department of Chemistry, National Taiwan Normal University, Taipei, Taiwan, 116, R.O.C*

^b*Department of Chemical Engineering, Mingchi University of Technology, Taishan, Taipei 243, Taiwan, ROC*

Abstract

Bicyclic dioxetane compounds 1a~4a were synthesized from dioxin compounds 1~4 reacted with singlet oxygen in dichloromethane at 238 K, and studied on their chemiluminescence efficiency in dichloromethane while upon heating to temperatures in between 313~353 K. Direct evidence for the dioxetanes 1a~4a decomposed thermally into electronically excited diester compounds 1b*~4b* associated with the ($\pi^* \rightarrow \pi$) emission spectra of diester compounds 1b~4b. These results show that the thermal decomposition ($n \rightarrow \pi^*$) of the dioxetane with the substituted aromatic electron donor display chemically initiated charge separation luminescence (CICSL) of the $\pi^* \rightarrow \pi$, in which a charge transfer from an aromatic electron donor to the highly-strained dioxetane ring occurs to induce its decomposition with aromatic diester as a $\pi^* \pi$ emitter. The activation parameters and chemiluminescence quantum yields are in agreement with the occurrence of a CICSL mechanism in the decomposition of these dioxetanes.

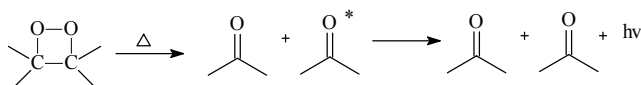
© 2012 Elsevier Science. All rights reserved

Keywords: Chemiluminescence; Dioxetane; Chemically Initiated Charge Separation Luminescence (CICSL)

* Corresponding author. Tel.: +886 2 2930 9074.; fax: +886 2 2930 9074.; e-mail: chetsf@scc.ntnu.edu.tw

2. Introduction

The phenomenon of firefly bioluminescence¹⁻² has led to the theoretical³⁻⁴ and practical⁵⁻⁷ study of the chemiluminescence of 1,2-dioxetanes and has been of interest to chemists for a long time. The high-energy 1,2-dioxetane molecules are the focus of many investigations because of their unique ability to decompose thermally into electronically excited carbonyl products.² (see Scheme 1) Although 1,2-dioxetanes have been postulated as reaction intermediates for over 100 years, the thermal decomposition mechanism of these elusive materials is still not clear. It is likely that the effect of structural changes will help elucidate the still-debated mechanism of this reaction. The most common preparation of 1,2-dioxetanes is through the [2 + 2] cycloaddition of singlet oxygen to electron-rich alkenes.⁸



Scheme 1

The key concept of the Chemically Initiated Charge Separation Luminescence (CICSL) mechanism suggests that the activated electron in the molecule is transferred, generating radical ion intermediates, which followed by the annihilation of these intermediates, explaining the 1,2-dioxetanes chemiluminescent mechanism.⁹ Goto and Nakamura proposed that indolyl-dioxetane reacted into an excited diester via an exciplex intermediate form.¹⁰ Adam also discussed the CICSL mechanism of 1,2-dioxetanes.¹¹

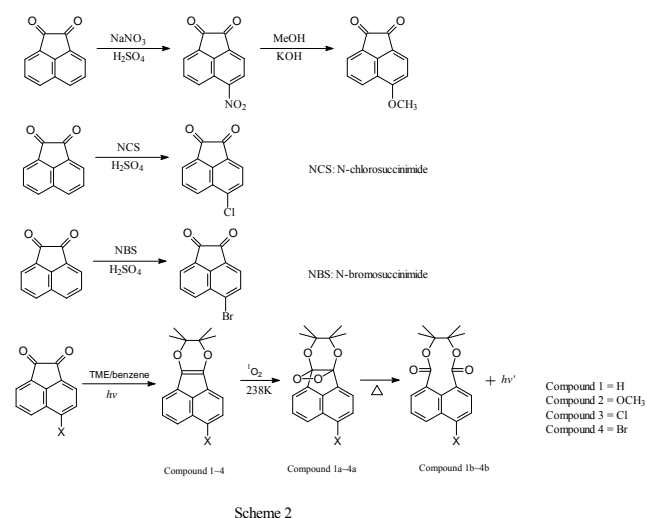
The chemiluminescence of ozonization and singlet oxygen oxidation of the dioxin compound 1 was reported several years ago in this laboratory.¹² Based on the aforementioned current interest areas, we used the molecular structure of this compound as a base template to design and synthesize methoxy dioxin compound 2 and halo-substituted dioxin compounds 3-4. We report the chemiluminescence of compounds 1a-4a by taking the advantage of their dialkoxy-activated double bond, and fused with the high energy, the contrast of different functional group (H, electron donor -OCH₃, electron acceptor -Cl, -Br) para substituted naphthalene ring to present some new pieces of evidence in the CICSL mechanism of 1,2-dioxetanes.

2. Experimental

2.1. Materials

Acenaphthenequinone (ANQ, Aldrich) was purified using chromatography and recrystallized several times before being used. 5-methoxy ANQ (compounds 2) were prepared using the method in ref. 13. 5-chloro ANQ (compounds 3) and 5-bromo ANQ (compounds 4) were prepared using the method in ref. 14. Compounds 1-4 were synthesized by the photo-Diels-Alder reactions of the meta- and para-substituted acenaphthenequinone with tetramethylethylene (TME) in benzene.¹⁵ Singlet oxygen oxidation of the dioxins (1-4) into the dioxetanes (1a-4a) was carried out using the procedure given in ref. 5.

Dioxetane adducts (1a-4a) were isolated by ice-chilled n-hexane extraction from low temperature synthesis of ozonized triphenylphosphite for chemiluminescence studies. They were identified by ¹H NMR spectroscopy in CDCl₃ and by their quantitative cleavage to diesters (1b-4b) which were fully characterized. (see Scheme 2)



Scheme 2

2.2. Measurements

The absorption spectra were measured on a Hewlett-Packard diode array spectrophotometer. The steady-state emission spectra were obtained using a Cary Eclipsed Spectrofluorimeter equipped with a temperature controller. For the temperature-dependent kinetic measurements, the temperature of the sample solution was controlled to within ± 0.5 K with an electronically thermostating single cell and monitored with thermocouples attached to the cell. The quantum yields of the chemiluminescence of compounds (2a-4a) were determined using a photomultiplier tube, using compound 1a at the same concentration as the reference. The fluorescence quantum yields of compounds (2b-4b) were determined using the fluorescence spectrum of compound 1b as a reference.

3. Results and Discussions

The isolated dioxetane compounds 1a-4a were formed by reacting compounds 1-4 with singlet oxygen in dichloromethane at 238 K and decomposed thermally into electronically excited diesters 1b*-4b* and then fluoresced to the ground state configurations 1b-4b.¹² As an example, the chemiluminescence spectra of dioxetane compound 1a-4a in dichloromethane are shown in Fig. 1. Evidence shows that the chemiluminescence spectrum peak of the dioxetane compound 2a at 427 nm, different to compound 1a(375nm), 3a(376nm) and 4a(378nm). Presume the electron donor (-OCH₃) para substituted naphthalene ring of compound 2a will stabilize resonance π electrons on the naphthalene ring, and cause the spectrum peak red shift from 375nm to 427nm. The electron acceptor (-Cl, -Br) para substituted naphthalene ring of compound 3a-4a are not influence obviously like compound 2a. But for interesting,

we find the spectrum peak (550nm) apparent in the long wavelength range of compound 3a~4a. The spectrum peak intensity (550nm) of compound 4a are higher than compound 3a. Change the dichloromethane solvent to the benzene solvent, The spectrum peak intensity (550nm) of compound 4a in benzene solvent will lower than in dichloromethane solvent. Assume the triplet state of the $\pi^* \rightarrow \pi$ are effected by heavy atom effect (Br > Cl) and solvent effect (dichloromethane > benzene).

[Insert Fig. 1 here]

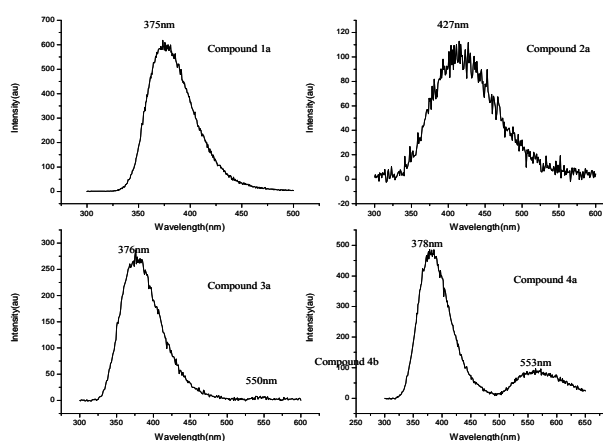


Fig. 1 The chemiluminescence spectra of dioxetane compound 1a~4a.

The rate constants for the decomposition of dioxetanes were obtained at 313~353 K by measuring the decay of the chemiluminescence intensity. The chemiluminescence decay of compounds 1a~4a was monitored at the maximum value of the fluorescence in dichloromethane, plotted using the Arrhenius equation. There are two different linear equation groups corresponding to compounds 1a~4a respectively, as shown in Fig. 2.

[Insert Fig. 2 here]

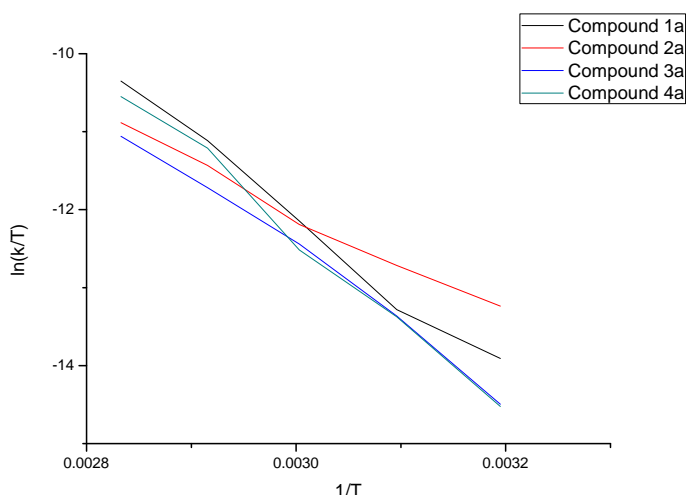
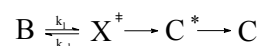


Fig. 2 The Arrhenius plots of the chemiluminescence kinetics of compounds 1a~4a.

Thus, the overall mechanism of dioxetanes can be presented as equation (1).



(1)

Where B = dioxetanes; X^\ddagger = the activated complex; C^* = the excited diesters. The rate constant equation (2) can be obtained using transition-state theory. The thermal parameters of compounds 1a~4a calculated with equation (2) are listed in Table 1.

$$\ln \frac{k}{T} = \left(\ln \frac{R}{N_A h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$$

(2)

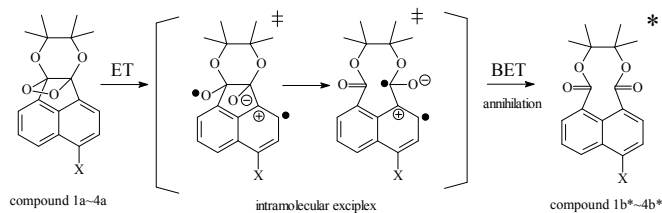
where N_A = Avogadro's constant ; h = Planck's constant

Table 1 shows that the energy of activation of the compound 2a is unusually low. The activated complexes of relatively stable and correspond to the compound 1a and compound 3a~4a. The O-O bond was cleaved through intramolecular exciplex via electron transfer (ET) into a transition state, as shown in Scheme 3. The electron donor methoxy-group on the naphthalene ring of compound 2a could stabilize the transition state. The Chemically Initiated Charge Separation Luminescence (CICSL) mechanism could be used to explain the result that the activation energy of compound 2a is much lower than that of compounds (1a, 3a,4a), as shown in Table 1.

[Insert Table. 1 here]

Table 1 The thermodynamic parameters of compound 1a~4a

Compound	Ea (kcal/mol)
1a	21.0
2a	13.8
3a	19.4
4a	22.9



Scheme 3

The chemiluminescence quantum yields of dioxetane compounds 1a~4a that decomposed thermally into electronically excited diester compounds 1b*~4b*, which then emitted a photon, returning to their ground state configurations 1b~4b, can be calculated by equation (3).¹⁶

$$\varphi_{rel.CL} = \varphi_{rel.EX} \times \varphi_{rel.FL} \quad (3)$$

$\varphi_{rel.CL}$: the relative chemiluminescence quantum yields of dioxetane compounds

$\varphi_{rel.EX}$: the relative formation quantum yields of excited diester compounds

$\varphi_{rel.FL}$: the relative fluorescence quantum yields of diester compounds

The chemiluminescence quantum yields of compounds 1a~4a and photoluminescence quantum yields of compounds 1b~4b are listed in Table 2. It was inferred that if the activated π electron on naphthalene of compound 1a transferred to generate a radical ion onto one oxygen atom of the 1,2-dioxetane ring, then the O-O bond was cleaved simultaneously through CICSL mechanism. On one side on the 1,2-dioxetane ring, the dialkoxy group was the electron donor. The naphthalene ring was the corresponding electron acceptor (emitter) on the other side of the 1,2-dioxetane. The C-C bond was cleaved through the formation of an intramolecular exciplex, and then annihilated by anion/cation interactions via backward electron transfer (BET). Finally, the excited diesters were formed from the activated complexes, and emitted a photon to return to the ground state. This is consistent with the CICSL mechanism shown in Scheme 3.

[Insert Table.2 here]

Table 2

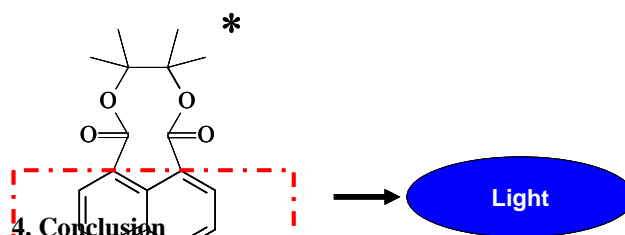
The relative quantum yields of chemiluminescence (1a~4a)

Compound	Compound	$\varphi_{rel.CL}$
1a	1b	1.0 [#] (375nm max.)
2a	2b	0.17 (427nm max.)
3a	3b	0.43 (376nm max.)
4a	4b	0.71 (378nm max.)

#: reference to compound 1a and 1b (~±20% error)

The chemiluminescence quantum yields of dioxetanes were affected by the formation quantum yields of the excited singlet state and the fluorescence quantum yields of compounds (1b~4b). Evidently, both fluorescence quantum yields and chemiluminescence quantum yields were affected by the substituents on the naphthalene ring. As shown in Table 2, the relative chemiluminescence quantum efficiency ($\varphi_{rel.CL}$) is 4a >> 3a, it is also clearly that the chemiluminescence at long wavelength range spectrum peak (550nm) were affected by the heavy atom effect of the halo-group on the naphthalene ring. The relative triplet state chemiluminescence increased with the inductive effect of the chloro-substituents and increased with the heavy atom effect of the bromo-substituents. Change the dichloromethane solvent to the benzene solvent, The spectrum peak intensity (550nm) of compound 4a in benzene solvent will lower than in dichloromethane solvent. Assume the triplet state of the $\pi^* \rightarrow \pi$ are effected by heavy atom effect (Br > Cl) and solvent effect (dichloromethane > benzene).

The activation energy was controlled by the activated stability of transient dioxetane. The photo-excited emission frequency was mainly controlled by the naphthalene rigid structure. Hence, the naphthalene structure within the molecule played the role of a chemiluminescent, as shown in Scheme 4.



We have shown that the 1,2-dioxetane-based chemiluminescence color is modulated by the CICSL mechanism of the dioxetane bearing a substituted-naphthalene group. The change of substituent on the naphthalene emitter causes a change in the color of the dioxetane-based chemiluminescence, and also affects the decomposed reaction activation energies of the dioxetanes. The chemiexcitation process of the CICSL decay was rationalized and described as being mainly due to a particular form of entropic trapping. We continue to investigate these and other aspects of the CICSL mechanism.

Acknowledgments

Financial support from the National Science Council, Taiwan, Republic of China, is gratefully acknowledged.

References

1. Fraga, H. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2008**, *7*, 146.
2. Nakatsu, T.; Ichiyama, S.; Hiratake, J.; Saldanha, A.; Kobashi, N.; Sakata, K. *Nature*, **2006**, *440*, 372.
3. Vico, L.D.; Lin, Y.-J.; Krogh, J.W.; Lindh, R. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 8013.
4. Isobe, H.; Takano, Y.; Okumura, M.; Kuramitsu, S.; Yamaguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 8667.
5. Adam, W.; Kazakov, D.V.; Kazakov, V.P. *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 3371.
6. Matsumoto, M. *J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev.*, **2004**, *5*, 27.
7. Schuster, G.B. *Acc. Chem. Res.*, **1979**, *12*, 366.
8. Clennan, E.L.; Pace, A. *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 6665.
9. Hewage, H.S.; Wallace, K.J.; Anslyn, E.V. *Chem. Commun.*, **2007**, 3909.
10. Goto, T.; Nakamura, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 781.
11. Adam, W.; Bronstein, I.; Trofimov, A.V. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 5406.
12. Fang, T.-S.; Mei, W.-P. *Tetrahedron Lett.*, **1987**, *28*, 329.
13. Lixiao Wang, Xingyong Wang, Jingnan Cui, Weimin Ren, Nan Meng, Jingyun Wang, Xuhong Qian, *Tetrahedron: Asymmetry* 2010, *21*, 825
14. Dewhurst, F.; Shah, P.K.J. *J. Chem. Soc. C.*, **1970**, *12*, 1737.
15. T.-S. Fang, L.A. Singer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 6276.
16. Silva, S.M.; Wagner, K.; Weiss, D.; Beckert, R.; Stevani, C.V.; Baader, W.J. *Luminescence*, **2002**, *17*, 362.

