

草酸酯、光敏靈及雙醯烯的氧化化學發光之研究

Study on Chemiluminescence of Oxidation of the Oxalates, Luminol and Dioxenes

孫崇文 鄧昌蔚 陳順基 方泰山

Chung-Wen Sun Chang-Wei Teng Shun-Chi Chen Tai-Shan Fang

摘要

本篇論文為回顧本實驗室研究化學發光的成果，共分三部份：(1)草酸酯系統化學發光，分析發光棒(Cyalume)的成分，並藉由合成一系列的對位取代之苯基草酸酯來探討此系統的化學發光。(2)光敏靈系統化學發光，利用能鑑別能量的單重態-叁重態電子能量傳遞螢光劑(DPA、DBA、BPEA及BPEA_{Br})，來研究光敏靈與螢光劑間能量傳遞的情形。與(3)雙醯烯系統化學發光，探討本實驗室三大螢光烯化合物：萘系(A)、連苯系(B)、蔥系(C)，針對其臭氧化反應及伴隨的化學發光性質為主軸進行研究。雙醯烯系統化學發光研究結果發現化合物(A)、(C)均有化學發光的現象，而化合物(B)則無。化合物(A)進行單態氧化反應，研究結果經證實可產生高能中間體 1,2-雙氧烷(1,2-dioxetane)化合物，再經熱分解成激發態的雙酯化合物，當激發態的雙酯化合物回到基態時伴隨化學發光，其高能中間體 1,2-雙氧烷(1,2-dioxetane)化合物形成之證據為可觀察到化學發光光譜與激發態雙酯化合物的螢光光譜一致。

關鍵詞：化學發光、草酸酯、光敏靈、雙醯烯

ABSTRACT

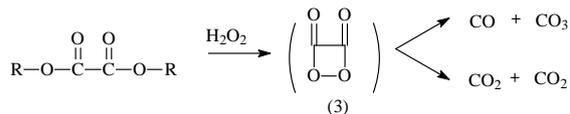
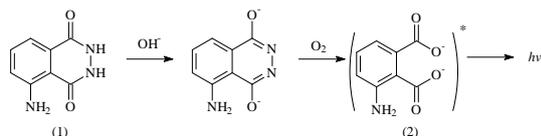
Three chemiluminescent systems are reviewed in this thesis. Part one is the chemiluminescence of the oxalate system. Analyze the contents of the Cyalume light sticks, and study on the chemiluminescence of the phenyl oxalate system whose para-position is substituted by a serious of substituents. Part two is the chemiluminescence of the luminol system. Study on the energy transition between luminol and fluorescent agents (DPA, DBA, BPEA, and BPEA_{Br}). The major focused on in this thesis (Part three) is the chemiluminescence of the dioxene system. Study on the ozonization of the 3 fluorescnet compounds (naphthalene A, biphenyl B, and anthrathene C), and the properties of the following chemiluminescence. Results show the compound A and C which emit the chemiluminescence, but the compound B doesn't. The compound A is oxidized by reaction with singlet-oxygen (¹O₂) in dichloromethane. Evidence for formation of the dioxetane compound is the chemiluminescence spectra that correspond to emission from the electronically excited diester compound, the expected products from thermal decomposition of the dioxetane.

Keywords: chemiluminescence, oxalate, luminol, dioxene

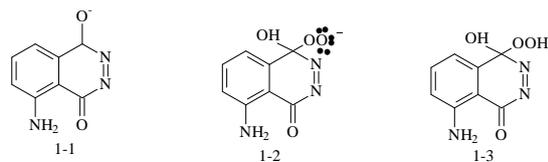
一、緒論

化學發光則純粹藉由化學反應產生激發態分子，當回到基態時，以放光而非放熱的形式釋放能量，所產生的發光現象[1]。自從 1928 年，德國 Albrecht 首先發表光敏靈(luminol)的化學發光現象以來[2]，很多化學研究者深為此華麗奇特現象所吸引，過去七十餘年，不下數百篇論文做這方面研究，尤其是如何產生化學發光的步驟；已

知光敏靈(luminol, 5-amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazinedione) 化合物(1)在鹼性條件下產生天青色螢光的化學發光，且已確認是由化合物(1)脫去氮而氧化為鄰雙酯基鹽化合物(2)(3-aminophthalate, 簡稱 3-APA)所發出的螢光，如果有催化劑如赤血鹽(K₃Fe(CN)₆)，則效果更好。



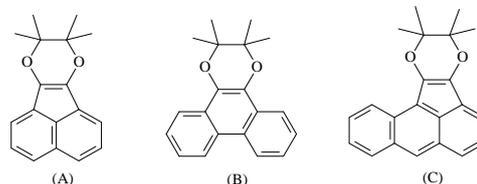
光敏靈(luminol)系統的化學發光，當推美國 Johns Hopkins 大學 E. H. White 研究群，在這方面所下的功夫最多[3]；光敏靈(luminol)在水溶液或非質子溶液(如 DMSO)已有數條通路達到產物，很明顯的，其激態是化合物(1)在鹼性中和氧作用產生某一種中間高能物，以達到激態化合物(2)，Wurzberg[4~6] 研究群、Merenyi[7] 研究群和 Baxendale[8,9]研究群以電子束(e-beam)、脈衝輻解(pulse radiolysis)研究本系統，在鹼性水溶液中，中間體化合物(1-1)受 pH 值影響，和 O₂ 結合成中間體化合物(1-2)，化合物(1-2)被認為產生高能中間體，而兩個化合物(1-2)互毀(annihilation)，脫去氮形成激態化合物(2)，另一條路成不發光之中間體化合物(1-3)。



一般非生物的化學發光中，當首推草酸酯系統最有效；在適當的條件下，光量子效應大約可達 0.3 左右。最早文獻可考的草酸酯的化學發光報告，為 Chandross 於 1963 年發現氯化乙二醌(oxalyl chloride)與過氧化氫(H₂O₂)反應，在有螢光劑存在下會產生光[10]，Rauhut 亦於 1965 年進行氯化乙二醌(oxalyl chloride)、過氧化氫(H₂O₂)與螢光物質的化學發光研究[11]，激發了美國氘胺公司走向一實用化學發光光源的研究；其間不斷的改良化學發光反應劑的成分，以期達到最佳組成及發光之條件。事實上，雖然化學發光現象很耀眼且已製成商品，但於此系統中的重要高能中間體至今仍舊是一個謎。無論如何幾乎可確定是由草酸酯和過氧化氫(H₂O₂)反應，形成高能的中間體，最後產生相當量 CO₂ 氣體，其如下之方程式。其中化合物(3)為環狀的過氧環乙烷雙醌(1,2-dioxetanedione)被認為可能是高能中間體，但此中間體至今尚未曾成功地觀察到與分離過。

在我們有機光化學實驗室的主要研究方向，為有機化合物可見-紫外光發色團(chromophore)在凝相的光物理與光化學；以及芳香化合物之雙鍵氧化，包括臭氧化、單態氧化及其他氧化化學發光等；而將其聚焦於有機化合物的氧化化學發光之三大系統-草酸酯(oxalate)、光敏靈(luminol)和雙醌烯(dioxene)系統，其中「氧」更是相當重要的媒介。特別要指出的是，此處所謂「氧化」化學發光並非指一般有機物與基態氧反應所產生非常微弱的發光現象，而是指以特殊氧化劑-單態氧、臭氧，與有機化合物反應所產生的波長在可見光範圍內，強度為肉眼可辨的發光現象。

本實驗室長久致力於芳香族雙醌烯化合物(dioxene)相關之光化學反應，其中著墨於臭氧化反應和單態氧化反應尤甚，並研究其化學發光。再探究本實驗室三大主題化合物(A)、(B)、(C)，針對其光化學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。

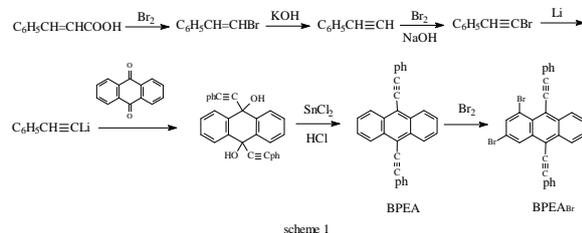


二、實驗方法與步驟

2.1 BPEA 及 BPEA_{Br} 的合成

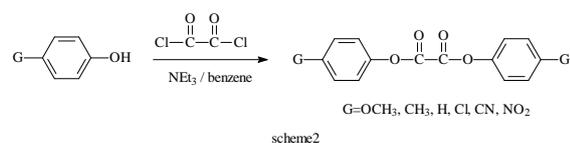
BPEA [9,10-bis(phenylethynyl) anthracene] 其合成方式為取 0.5 莫耳的肉桂酸(cinnamic acid) 溶於 500 毫升四氯化碳中，加熱回流下，逐滴加入 0.5 莫耳的溴，並反應直到紅棕色完全消失為止。將溶液迴旋濃縮，加入水及碳酸鈉，進行蒸氣蒸餾，棄置水層，以氯化鈣脫水乾燥，再經減壓蒸餾可得約 40 克的 b-bromostyrene。將 30 克的 b-bromostyrene 以 50 克的氫氧化鉀進行脫水反應，經減壓蒸餾可得約 11.5 克的苯乙炔。取 5 克的苯乙炔於冰浴下加入溴進行溴化反應可得約 2g 的溴代苯乙炔。以 3.5 克的蔥醌、1.25 克的鋰溶於無水乙醚，再加入 2g 的溴代苯乙炔反應 48 小時，

停止反應後取出未反應之鋰，將溶劑抽乾，再滴入氯化亞錫的醋酸溶液可得橘紅色固體之 BPEA，BPEA_{Br}[1,3-bibromo-9,10-bis (phenyl ethynyl) anthracene]的合成則繼續將 BPEA 進行溴化反應即可得到，整個反應如 scheme 1 所示。



2.2 對位取代苯基草酸酯的合成

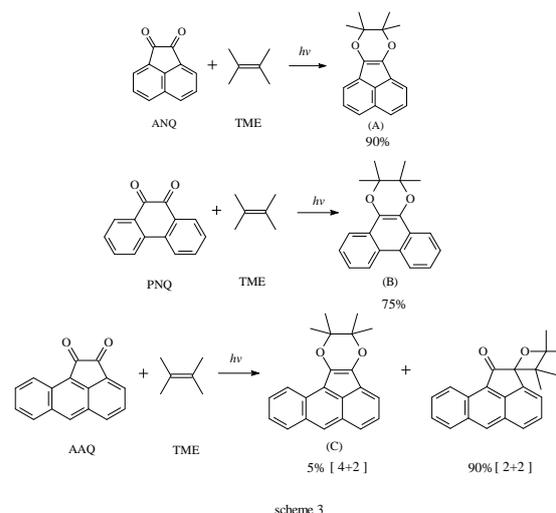
將 0.2 克的對位取代苯酚(取代基分別為 -OCH₃、-CH₃、-NO₂、-CN、-Cl、-H)溶於 500 毫升苯中冰浴冷卻至 10°C，加入 0.2 莫耳新蒸餾過的三乙胺，在攪拌下慢慢滴入稍過量的氯化乙二醯，水洗掉三乙胺鹽類，生成物以乙酸乙酯或硝基苯作再結晶，即可得到對應之對位取代苯基草酸酯，如 scheme 2 所示。



2.3 主題化合物(A~C)的合成

取純化後的 acenaphthenequinone (ANQ) 0.5 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。再加入等莫耳數四甲基乙烯(tetramethylethene, TME)，攪拌完全後，以 450W 中壓汞燈照射反應，約 35 分鐘後溶液顏色逐漸由黃色變為紅色，收集溶液以迴旋濃縮儀濃縮，再以矽膠管柱分離產物，收集紅色部分的產物，迴旋濃縮後，用甲醇再結晶得到粒狀紅色晶體，即為主題化合物(A)，產率約 90%。主題化合物(B)的合成是使用 phenanthrenequinone(PNQ)與 TME 進行照光反應，其照光時間約 90 分鐘，溶液顏色逐漸由橘紅色變為淡黃色，結晶後晶體為無色，產率約 75%。主題化合物(C)的合成是使用 aceanthrenequinone(AAQ)與 TME 進行照光反應，其照光時間約 8 小時，溶液顏色逐漸由淺黃色變為暗褐色，結晶後晶體為紫黑色，產率約 5%，光環化主產物為[2+2]加成產物，產率約

90%，如 scheme 3 所示。



2.4 臭氧化反應

由臭氧發生器產生的臭氧導入經過丙酮-乾冰之杜耳瓶(-78°C)的螺旋管中冷卻，再導入裝有 0.1g 主題化合物 (A~C)的二氯甲烷溶液之低溫反應瓶中(-78°C)，持續通入臭氧至溶液顏色改變後停止，利用在圍有冰塊的展開槽中的二氯甲烷溶劑作沖提液展開 TLC 片，展開後取出 TLC 片，將不同 R_f之臭氧化生成產物刮取並鑑定之。另亦可以吹風機吹向 TLC 片背面，檢驗是否有化學發光的產生。

2.5 單態氧化反應

本實驗使用三苯基亞磷酸酯-臭氧法產生單態氧以進行單態氧化反應[12]，取 10 克三苯基亞磷酸酯 (Triphenyl Phosphite) 溶於 10mL CH₂Cl₂ 中，在 -78°C 通入臭氧，因為臭氧溶於二氯甲烷呈藍色，所以當通臭氧時間約兩小時後，溶液會呈微淡藍色，此時表示已通入過量臭氧，以冷卻的氮氣趕掉沒有反應的臭氧；之後加入事先冷至 -78°C，溶有 0.5 克主題化合物(A)的二氯甲烷溶液，移去低溫冷卻槽，使溫度慢慢升至 -35°C，可見到氣泡產生，並且溶液顏色漸由紅色變成淡黃色。迅速在低溫下抽掉溶劑，殘餘物以低溫 (0°C) 矽膠管柱粗分 (以 n-hexane 為沖提液)，收集最先沖提出來的淡黃色溶液，在低溫下濃縮後再以低溫 TLC 分離 (n-hexane : CH₂Cl₂ = 1 : 1) 刮取 R_f 約 0.9 處的矽膠，以 CH₂Cl₂ 萃取，萃取液經低溫濃縮得到淡黃色固體，即為化合物(A)之 1,2-雙氧烷(1,2-dioxetane)高能中間體。當加熱高濃

度的 1,2-雙氧烷化合物到 50°C 以上，肉眼即可看到顯著的化學發光，另 1,2-雙氧烷可配成適當濃度之二氯甲烷溶液，在螢光儀下測量其化學發光光譜。

三、結果與討論

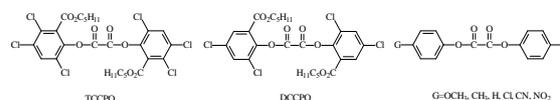
3.1 草酸酯系統化學發光

本實驗室研究分析發光棒(Cyalume)的成分，研究結果得知發光棒之構造是由內含玻璃管之塑膠管所組成，其分別的成分是由 2 種反應試劑所組成：反應試劑(1)為約 5%之草酸酯 TCPPO [bis-(2,4,5-trichloro-6-(pentylloxycarbonyl) phenyl) oxalate]， 5×10^{-3} M 螢光劑 BPEA 與約 95%溶劑鄰苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate)；反應試劑(2)為約 5%過氧化氫(H₂O₂)，少量的催化劑水楊酸鈉鹽(sodium salicylate)，以及約 78%鄰苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate)與約 17%的第三丁醇(t-butyl alcohol)混合而成的溶劑。

BPEA 是一具有高螢光量子產率、發綠色光之螢光劑，由於市面不易購買，因此嘗試合成 BPEA，合成產物由結構鑑定證實與發光棒(Cyalume)的螢光劑成份相同，其橘紅色固體在有機溶劑為綠色之特異現象，在不同濃度與不同溫度之螢光發光光譜與激發光譜結果，推測苯乙炔基(phenylethynyl group)與蒽環(anthracene)在固體時可能為平面狀，而在有機溶劑時為互相垂直狀。此外，繼續嘗試合成發光棒中的反應劑之一的 TCPPO；以水楊酸(salicylic acid)為起始物，合成結果顯示無法在其結構上之苯環接上 3 個氯取代基，只能得到 2 個氯的草酸酯 DCPPO [bis-(2,4-dichloro-6-(pentylloxycarbonyl) phenyl) oxalate]，判斷接上第 3 個氯有些許立體障礙，並且太多拉電子基團的引入降低苯環的活性，導致不易合成 TCPPO，但由發光實驗顯示，DCPPO 亦是良好的發光劑[13]。

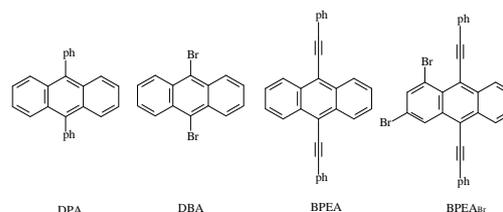
TCPPO 或 DCPPO 的結構皆具有氯及酯類等拉電子基團，為了呈現取代基對化學發光的影響，進行合成一系列的對位取代苯基草酸酯，並探討此系統於室溫下化學發光的動力學。結果顯示取代基為推電子基者(G = -OCH₃, -CH₃)，即使在催化劑存在下，亦無法觀察到化學發光現象，而其為拉電子基者(G = -NO₂, -CN, -Cl, -H)，則

可見到化學發光現象，結果顯示與具有拉電子基團之 TCPPO 或 DCPPO 有同樣的發光現象，判斷拉電子基團有助於高能中間體過氧環乙烷雙酮的形成。



3.2 光敏靈系統化學發光

本實驗室研究光敏靈化學發光系統分子間能量傳遞的化學發光，利用能鑑別高能量單重態-叁重態電子能量傳遞的 DPA(9,10-diphenyl anthracene)、DBA(9,10-dibromo anthracene)和低能量單重態-叁重態電子能量傳遞的 BPEA[9,10-bis(phenylethynyl) anthracene]、BPEA_{Br}[1,3-bibromo-9,10-bis(phenylethynyl) anthracene]，來研究光敏靈分子間能量傳遞的情形。所獲得之結論為：光敏靈(luminol)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 皆能看到因為能量傳遞而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。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(2×10⁻³M)的條件下，BPEA(~10⁻⁶M)所得化學螢光約只有 BPEA_{Br}(~10⁻⁶M)的二分之一螢光效應[14]。



另外本實驗室將上述化學發光的兩大系統的研究成果，轉化成兩套「由化學能轉換成光能的示範實驗」之方便教具，並溶入高中教材當中，成果並發表於「化學」期刊 [15]。其中所述「光敏靈系統」的示範方法是：將 0.1 克光敏靈(luminol)溶在 10 毫升 5%NaOH 溶液裡構成甲溶液，另在 10 毫升 3%H₂O₂ 中加入些許催化劑如赤血鹽構成乙溶液；將甲溶液和乙溶液混合一起，則會激起漂亮的天藍色可見光。而「草酸酯系統」的示範步驟為：準備一張可吸液體的濾紙或衛生紙(宣紙亦可)，並準備約 10⁻³M 的螢光劑溶液-天藍色(如 DPA)、紫色(如 anthracene)、黃綠色(如 BPEA)、

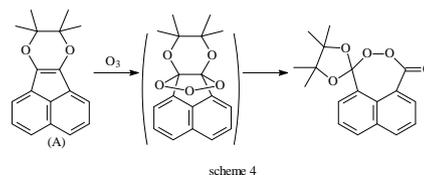
橘紅色(如 Rubrene)和紅色(如 Rodamine B)等分別溶於鄰苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate), 並準備一可壓擠的氯化乙二醯(oxalyl chloride)純液; 示範時, 先在所預備吸液紙上不同位置各滴 2~3 滴螢光劑溶液, 再於其上各滴 2~3 滴 30% 過氧化氫(H_2O_2)溶液, 再壓擠氯化乙二醯(oxalyl chloride)塑膠滴瓶, 使其滴嘴噴向塗有螢光劑之吸液紙, 此蒸氣就可把紙片點綴得金碧輝煌, 煞是壯觀。

這兩套教具可藉著化學發光的兩個系統說明「直接發光」與「間接發光」; 如光敏靈系統就是直接發光, 由於發光的本身就含有很好的螢光劑-鄰雙酯基鹽化合物(3), 其在 3-位置有胺基(- NH_2), 可發天藍色螢光。而在草酸酯, 產生高能中間體, 加入能量比較低的各種螢光劑, 可經由能量傳遞而發所置入螢光劑的螢光, 如在氯化乙二醯(oxalyl chloride)的化學發光所置的各種螢光劑, 故此為一種間接發光。

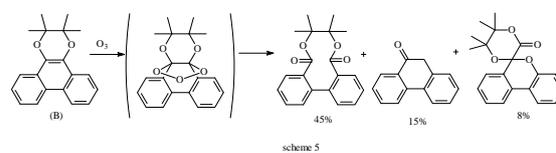
3.3 雙醯烯系統化學發光

化合物(A)、(B)、(C)由 ANQ、PNQ 及 AAQ 分別與 TME 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)、(C)均有化學發光的現象, 而化合物(B)則無此現象, 致光物質經實驗證實為 1,2-雙氧烷, 而主產物為經臭氧化重排的穩定過氧化物, 我們亦將三種主題化合物進行臭氧化反應和單態氧化反應的反應機構作深入的探討與比較。

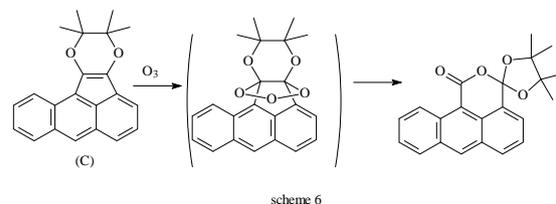
本實驗室進行化合物(A)的合成與臭氧化反應化學發光的研究, 橘紅色的化合物(A), 可以 ANQ 和 TME 經光照進行光合成而得, 產率約 90%, 並利用合成的產物進行臭氧化反應的研究與觀察其化學發光情形, 在暗室中可見到此未經分離的產物放出天青紫色的化學發光, 溫度越高亮度越大, 加入 BPEA 則發生能量傳遞使其放出黃綠色光, 將臭氧產物分離, 可得到主產物為白色固體, 由元素分析、質譜、NMR 及 X-ray 分析, 鑑定為重組的臭氧化過氧化物, 其結構如 scheme 4 所示。



接著將 PNQ 與 TME 進行光加成反應, 形成化合物(B), 其產率約 75%。化合物(B)進行臭氧化之研究, 此未經分離的產物在螢光儀中並未測得化學發光, 分離純化臭氧化產物, 經元素分析、質譜、NMR 及 X-ray 分析, 鑑定主產物為雙酯化合物及少量副產物, 其結構如 scheme 5 所示。雙酯化合物產率高達 45%, 且無 ANQ 系統所呈現穩定的五氧結構之臭氧產物。



接著將 AAQ 與 TME 進行光加成反應, 形成化合物(C), 值得注意的是光加成反應時雙醯烯的產率相當低(約 5%), 而主產物為[2+2]光加成產物, 產率約 90%。將多次收集純化後的化合物(C)進行臭氧化之研究, 如同 ANQ 系統亦可見到化學發光, 而產生的主產物為穩定 spiro lactone, 但此結構為四氧結構異於 ANQ 系統的五氧結構之臭氧產物, 其結構如 scheme 6 所示。



化合物(A)、(B)、(C)在氧化過程中容易由顏色的變化得知反應是否完成, 尤其是反應激烈的臭氧化反應, 即用此易於觀察的溶液顏色變化來決定反應時間。臭氧化的反應機制先經由一個三氧環加成雙鍵的中間體, 再由此三氧環中間體進行複雜的重排反應, 但是化合物(A)所進行的臭氧化反應得到五氧結構之臭氧產物, 卻意料之外的特別安定, 而化合物(B)、(C)卻無五氧結構臭氧化產物的形成, 反而形成四氧結構之重排產物。在低溫之下進行臭氧化反應時, 化合物(A)、(C)有伴隨化學發光的現象, 而化合物(B)則無。推究其原因可能為(1)化合物(B)形成雙酯化合物是經由臭氧化反應後重排而得。(2)化合物(B)因聯苯較易鬆動於

溶液中易因分子扭動而分散能量，以熱的方式釋放。反觀化合物(A)和(C)其臭氧化反應中也都有少量雙酯化合物的生成，推測其在低溫時進行臭氧化反應皆生成 1,2-雙氧烷之致光中間產物。

縱觀上述之三大主題化合物，得到一重要結論，無論是化合物(A)、(B)或(C)在進行臭氧化反應時，產物中均有一雙酯產物(diester)；而由化合物(A)與(C)得到的少量雙酯化合物，推測是由臭氧當中少部分的單態氧參與反應而得，因此雙酯產物的產率並不高。另外化合物(B)進行臭氧化反應時，有大量的雙酯產物生成，推測是由化合物(B)的臭氧化中間體重排所形成，其形成雙酯類產物的路徑有別於化合物(A)和(C)。

由草酸酯系統化學發光與光敏靈系統化學發光都有高能中間體的致光物質，導致「直接發光」與「間接發光」的現象，而在臭氧化反應中，雖有化學發光現象卻無法由產物分析判斷其致光物質，我們假設推斷主題化合物(A)、(C)經臭氧化所產生之化學發光，其原因可能是臭氧中含有少量單態氧，單態氧與化合物(A)、(C)進行單態氧化所產生之化學發光，因此，嘗試將主題化合物(A)進行單態氧氧化反應。

將化合物(A)以三苯基亞磷酸酯－臭氧法所產生的單態氧進行單態氧化反應，於低溫下分離純化得到淡黃色固體，即為接上單態氧之 1,2-雙氧烷化合物。將低溫分離得到的 1,2-雙氧烷化合物以螢光儀測定，得到化學發光光譜如圖 1 所示，由圖中顯現 1,2-雙氧烷化合物的化學發光在 383nm 有最大發射波長。將 1,2-雙氧烷化合物熱分解後的產物純化，並經 ^1H NMR 分析確認為雙酯化合物之結構。將純化後的雙酯化合物配成 $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ 濃度，以 330 nm 波長激發作放射光譜，由圖可以發現雙酯化合物的激發光譜與 1,2-雙氧烷的化學發光光譜一致，因此可以確認 1,2-雙氧烷熱分解後可產生雙酯化合物的激態，並由激態發光回到基態。化合物(A)單態氧氧化形成 1,2-雙氧烷化合物及其熱分解成雙酯化合物，如 Scheme 7 所示。

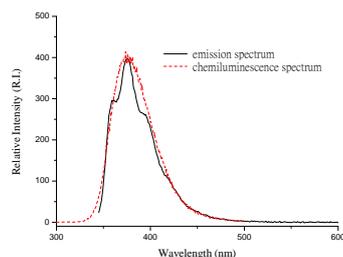
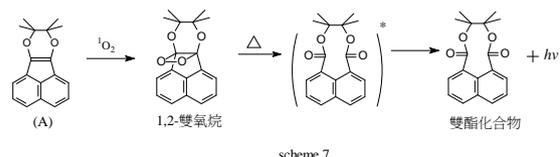


圖 1 雙酯化合物的放射光譜與 1,2-雙氧烷的化學發光光譜



四、結論

草酸酯系統可產生高能中間體，利用所合成的螢光劑（如 BPEA、BPEA_{Br}）皆能看到因為能量傳遞而由螢光劑所放出的化學螢光，此外合成一系列的對位取代苯基草酸酯，結果顯示推電子基者(G = -OCH₃, -CH₃)，即使在催化劑存在下，亦無法觀察到化學發光現象，而拉電子基者(G = -NO₂, -CN, -Cl, -H)，則可見到化學發光現象，推測拉電子基有助於環狀的過氧環乙烷雙酮高能中間體的形成。光敏靈系統本身具有螢光發色團，經鹼及過氧化氫催化後能產生高能中間體(3-APA)，可直接化學發光放出天藍色螢光。另利用能量傳遞亦可經由螢光劑間接發光，其中 BPEA_{Br} 比 BPEA 有 2 倍的化學螢光量子產率。本實驗室亦將上述化學發光的兩大系統的研究成果，轉化成兩套「由化學能轉換成光能的示範實驗」之方便教具。

主題化合物(A)或(C)在低溫之下與臭氧反應均有化學發光的現象，推究原因可能是臭氧中含有少量單態氧而來，而化合物(B)則因聯苯較易鬆動以熱的方式釋放能量導致無化學發光。將化合物(A)與單態氧進行單態氧化，可得到高能中間體 1,2-雙氧烷化合物，於室溫下熱分解成雙酯化合物並產生化學發光。由雙酯化合物的激發光譜與 1,2-雙氧烷的化學發光光譜呈現一致的實驗結果，顯示化合物(A)或(C)經單態氧氧化產生高能中間體 1,2-雙氧烷化合物，再經熱分解成激發態的雙酯化合物，當激發態的雙酯化合物回到基態時伴隨化學發光。

參考文獻

1. Fraga, H., (2008), *Photochem. Photobiol. Sci.*, 7, p146.
2. Albrecht, H. O., (1928), *Z. Physik Chem. (Leipzig)*, 135, p321.
3. Roswell, D. F. and White, E. H., (1978), *Methods in Enzymology*, Ed. by M. A. Deluca, Academic Press, N. Y., 57, p409.
4. Wurzburg, E. and Hass, Y., (1978), *Chem. Phys. Lett.*, 55, p250.
5. Wurzburg, E. and Hass, Y., (1979), *Chem. Phys. Lett.*, 62, p193.
6. Wurzburg, E. and Hass, Y., (1979), *J. Phys. Chem.*, 83, p2689.
7. Lind, J., Merenyi, G. and T. E. Eriksen, (1983), *J. Am. Chem. Soc.*, 105, p7655.
8. Baxendale, J. H., (1973), *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 69, p1665.
9. Baxendale, J. H., (1979), *Chem. Phys. Lett.*, 62, p15.
10. Chandross, E. A., (1963), *Tetrahedron Lett.*, 12, p761.
11. Rauhut, M. M., Roberts, B. G. and Semsel, A. M., (1966), *J. Am. Chem. Soc.*, 88(15), p3604.
12. Mendenhall, G. D. and Priddy, D. B., (1999), *J. Org. Chem.*, 64, p5783.
13. 吳素慧, (1981), 國立臺灣師範大學化學研究所碩士論文。
14. 吳連宗, (1987), 國立臺灣師範大學化學研究所碩士論文。
15. 方泰山, (1984), *化學*, 42(3), p52。