

中華民國第 54 屆中小學科學展覽會
作品說明書

高中組 化學科

最佳團隊合作獎

040202

歡「螢」「光」臨

一烯、炔化合物對螢光發光效率的影響

學校名稱：國立羅東高級中學

作者： 高二 溫立先 高二 賴勁愷 高二 方澄祐	指導老師： 李建勳 林兆駿
---	-----------------------------

關鍵詞：螢光、炔類、推電子基

摘要

一般的螢光棒發光物質均以氯苯草酸酯為主要的材料。在我們在專題研究的過程中，無意中發現加入“烯、炔”不同的化合物時，發現部分化合物可以提高螢光的發光亮度，會改變螢光的發光機制，於是引起我們的好奇，便開始探討其中可能的因素。

我們探討一系列的化合物，包括烯、炔化合物。在探討炔類化合物中，參鍵鄰近的推、拉電子基對發光程度的影響：發現邊端炔有推電子基時，造成 π 鍵上的電子更豐富，易與催化劑(Fe^{3+})及與氯苯草酸酯之間呈現一種高能量狀態，而提高螢光的發光亮度。

另外亦比較烯類化合物與炔類化合物反應上的差異性。並在螢光發光過程中加入KSCN、酚，及探討 Fe^{3+} 與炔類化合物混合時UV的吸收變化，進而探討 Fe^{3+} 在整個實驗中影響的因素，提供了在反應機制上一個較合理的解釋。

一、研究動機

凡大型的活動表演的四周，你一定會看見路邊的攤販正在賣著大把大把的螢光棒，輕輕一折便能看見強烈的螢光效果，這引起了我們對螢光棒的好奇心。而我們研究過程中發現了螢光發光的一種特殊現象，加入“烯、炔”等不同的化合物時，有些可以提高螢光的發光亮度，改變螢光的發光機制，也使我們更有興趣的去探討其中的緣由，並當作本次科展研究的主題，揭開這特殊現象的原因。

二、研究目的

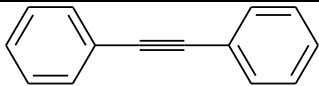
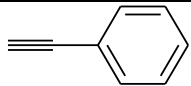
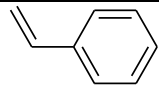
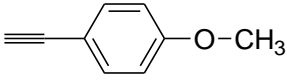

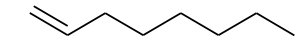
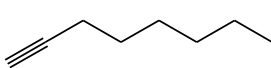

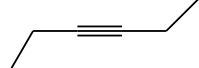
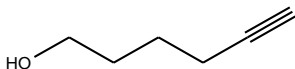

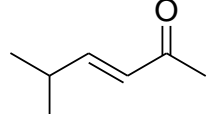
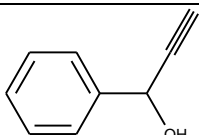
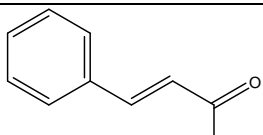
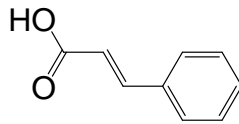
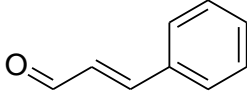
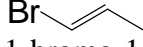
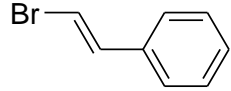
- (一) 探討不同金屬離子對螢光棒發光效率的影響，及第一列過渡元素金屬離子對螢光發光效率的差異及其可能產生的反應機制。
- (二) 探討以“炔”為主體的不同化合物，其對螢光發光機制的改變，並探討其鄰近推、拉電子基所造成的影響。
- (三) 探討以“烯”為主體的不同化合物，其對螢光發光機制的改變。
- (四) 以冷光光譜儀偵測螢光加入“炔類”不同化合物，記錄前後發光的改變，及探討其可能發生的原因。
- (五) 以冷光光譜儀偵測螢光時分別加入酚、KSCN，探討催化劑(Fe^{3+})其對螢光發光效率的差異及其可能產生的反應機制。
- (六) 在催化劑(Fe^{3+})下加入炔類化合物，以UV偵測(Fe^{3+})其吸收值的改變，探討炔類參鍵上的 π 電子與 Fe^{3+} 結合情形，及可能對螢光發光機制的影響。
- (七) 探討螢光棒發光效率之化學動力學及反應級數。

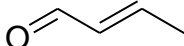
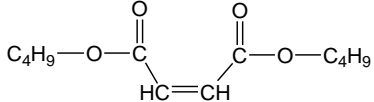
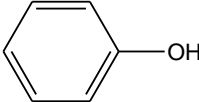
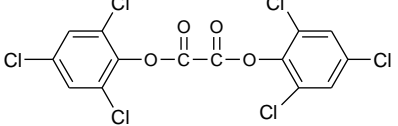
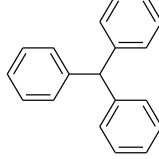
三、研究設備及器材

1. 實驗藥品 (I) :

鹽 類 部 份		
KNO_3	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
NaNO_3	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
CaCl_2	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
KSCN	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	

2. 實驗藥品(II) :

過氧化氫(H_2O_2)	第三丁醇	螢光黃(Fluorescin)
		
diphenyl acetylene	phenyl acetylene	styrene
		
1-ethynyl-4-methoxybenzene	1-ethynyl-4-methylbenzene	1-octene
		
1-octyne	2-hexyne	3-hexyne
		
5-hexyn-1-ol	2-butene-1,4-diol	5-methyl-3-hexen-2-one
		
1-phenyl-2-propyn-1-ol	cinnamoyl chloride	cinnamic acid
		
trans-cinnamaldehyde	1-bromo-1-propene	β -bromostyrene

 crotonaldehyde	 dibutyl maleate	
 bis(2,4,6-trichlorophenyl) oxalate (註)	 triphenylmethane	

3. 研究器材：

器 材	規 格	數 量
燒 杯	250mL、500mL	10 個
錐形瓶	250mL	多個
滴 管		多支
試管組(試管+試管架)		12 組
pipette	100~1000 <i>ul</i>	3 支
parafilm	4 IN×125 FT.ROLL	1 盒
高靈敏度光感測器	Si PIN 光電二極體	1 個
500 Interface	Data Logging-50KB 儲存緩衝空間	1 台
自製暗箱		1 盒
DV 攝影機		1 台
UV		1 台
Luminescence spepromemter (冷光光譜儀)	Aminco Bowman seriesII	1 台

四、研究過程或方法

1. 化學發光原理：

利用過氧化氫當強氧化劑，使它與亮光素反應，在化學反應中產生的能量，轉化而使分子內的電子由基態躍升到激發態，而非全以熱能形式釋放。處於激發態的分子極不穩定，可能有兩種不同的反應途徑：

- (1) 激發態自己本身釋放能量而發光。
- (2) 激發態把能量傳遞給螢光色素，促使螢光色素激發，而放出光。

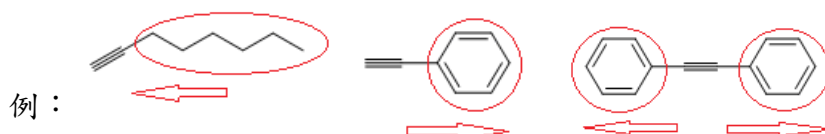
2. 本科展研究的主題分成三個部份，作為研究及討論的對象：

第一部分：

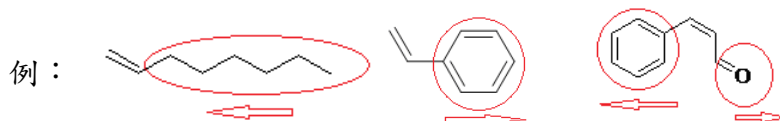
1. 尋找適當的催化劑——I A、II A 及 III A 族金屬離子的可能性及第一列過渡金屬離子 (Cr^{3+} Mn^{2+} Fe^{2+} Fe^{3+} Co^{2+} Ni^{2+} Cu^{2+} Zn^{2+}) 不同濃度下的催化效果。
2. 固定 Fe^{3+} (0.001M)，探討：
 - ① Fe^{3+} 與炔類參鍵上 π 電子是否會結合。
 - ② Fe^{3+} 與炔類化合物及氧化劑 H_2O_2 反應，探討炔類化合物上 π 鍵的反應性。
 - ③ 在螢光發光中加入酚及 KSCN ，探討 Fe^{3+} 在螢光發光中可能的機制反應。

第二部分：以“烯、炔”化合物作為改變發光機制的主要對象

1. 以“炔類”化合物為固定架構，其鄰近拉電子基或推電子基對發光的影響。



2. 以“烯類”化合物為固定架構作對照組，比較其差異性



第三部份：探討螢光發光方式或途徑：

1. “雙氧水”在過渡元素金屬離子 (Fe^{3+}) 的催化之下先丟出電子而氧化，瞬間生成的氧與“ π 電子”及 Fe^{3+} 相結合，成為一種中間過渡體，形成了一種高能量狀態。
2. “ $\text{C}\equiv\text{C}$ ”電子豐富，所加入的過渡元素金屬離子 (Fe^{3+}) 有空軌域，當兩者相結合時提供了一個可以產生不穩定過渡狀態的條件。
3. 高能量再傳給染料 (薔薇紅(Rhodamine B)或螢光黃(Fluorescein))，電子激發態的染料不穩定，因此藉放光而回到基態。

[螢光黃]* → 螢光黃 + 螢光

[薔薇紅]* → 薔薇紅 + 螢光

五、實驗方法

實驗(一)：不同金屬離子的催化

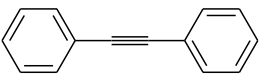
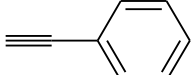
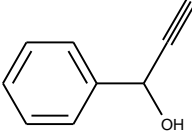
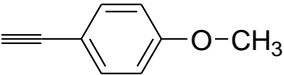

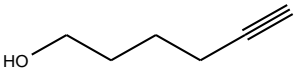

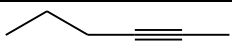

1. 以氯苯草酸酯 (A)(註);0.1 克螢光黃加入 5mL 第三丁醇及 H₂O₂0.05mL 混合(B)，作為起始物的標準。
2. 分別取不同的金屬鹽類加入 50mL 的水中溶解後，再加入 150mL 的第三丁醇，配製成標準母液，標示為濃度一。並將標準母液濃度稀釋 10 倍，標示為濃度二，再將濃度二稀釋 10 倍，標示為濃度三。

	濃度一	濃度二	濃度三
鹽類濃度 (M)	0.1	0.01	0.001

3. 分別取各種不同濃度之鹽類溶液 0.1M、0.01 M、0.001M(0.05mL)與步驟 1 的 A 混合，再取 0.05mL 的 A 加入 0.05mL 的 B，觀察並紀錄發光的情形。
4. 利用試管貼觸光感測器，將螢光強度訊號經由介面轉換器，連接至電腦轉換成數位訊號，利用數據擷取軟體 Data Studio，以電壓大小紀錄各試管之螢光衰減情形，再逐一討論圖形之趨勢。

實驗(二)：以“炔”化合物作為改變發光機制的主要對象

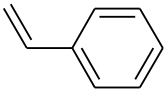
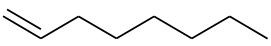
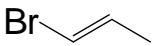
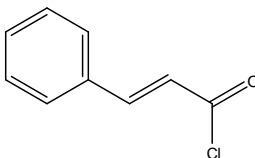
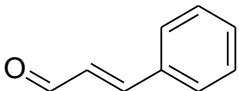
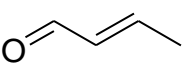
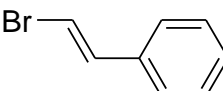
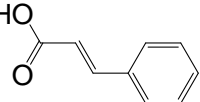

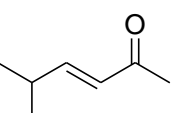
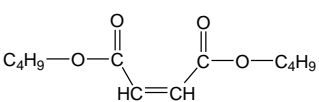
1. 加入“炔”不同化合物作為改變發光機制的主要對象，並測量其發光程度的電壓值，並記錄之。
2. 以“炔類”化合物為固定架構，探討其鄰近拉電子基或推電子基對發光的影響，並測量其發光程度，化合物列表如下：

 diphenyl acetylene	 phenyl acetylene	 1-phenyl-2-propyn-1-ol
 1-ethynyl-4-methoxybenzene	 1-ethynyl-4-methylbenzene	 5-hexyn-1-ol
 1-octyne	 2-hexyne	 3-hexyne

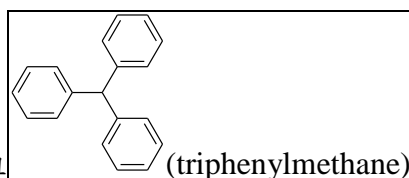
實驗(三)：以“烯”化合物作為改變發光機制的主要對象

1. 過程如第一部分實驗步驟。
2. 以“烯類”化合物為固定架構，測量其發光程度的電壓值，並記錄之。

化合物列表如下：

 styrene	 1-octene	 1-bromo-1-propene
 cinnamoyl chloride	 trans-cinnamaldehyde	 crotonaldehyde
 β -bromostyrene	 (cinnamic acid)	 2-butene-1,4-diol
 5-methyl-3-hexen-2-one	 (dibutyl maleate)	

3. 對照組



實驗(四)：以冷光光譜儀偵測：

螢光發光過程加入“烯、炔”不同化合物，記錄前後發光的改變

1. 先以氯苯基草酸酯的發光為對照組，以冷光光譜儀每 30 秒偵測其吸收波長及放光量，並紀錄之。
2. 在實驗過程中再加入不同的烯，炔化合物，偵測前後其放光量的變化，並紀錄之。

實驗(五)：以冷光光譜儀偵測：

在螢光發光過程中分別加入酚、KSCN，記錄前後發光的改變

1. 在實驗過程中加入 KSCN，偵測其發光過程中放光量的變化，並紀錄之。

2. 在實驗過程中加入酚，偵測其發光過程中放光量的變化，並紀錄之。

實驗(六)：UV偵測吸收值的改變量：

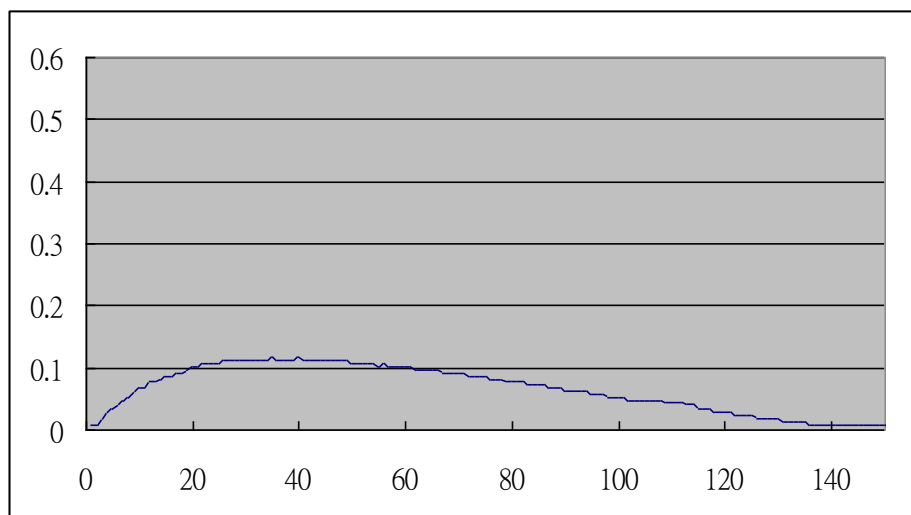
在 Fe^{3+} 中加入烯、炔類不同的化合物，以UV偵測 Fe^{3+} 吸收值的改變

1. 固定以0.001M的 Fe^{3+} 先以UV偵測其吸收值，實驗過程中分別加入1-octyne 30 μL 共10次，並紀錄之。
2. 重複上述實驗步驟，實驗過程中分別加入1-octene 30 μL 共10次，並紀錄之。

六、實驗結果

實驗(一)：不同金屬離子的催化

1. 對照組，其結果如下圖：



說明：(前 150 秒)

- (1) 分別取出原螢光棒的內管及外管各 0.05mL，置入自製的暗箱偵測其發光強度，其平均值為 0.11V 左右。
 - (2) 其偵測值作為主要比較的依據，亦以我們研究不同條件的發光結果與之相互比較，若偵測的電壓值大於 0.11V，表示化合物可提高螢光的發光亮度。
2. A 族金屬離子之實驗歸納：
取氯苯草酸酯 0.05mL、A 族金屬離子 0.001M 0.02 mL、 H_2O_2 0.01 mL、螢光黃，以第三丁醇作為溶劑。

A 族 鹽 類	發 光 情 形
KNO_3	×

NaNO ₃	×
Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	×
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	×
CaCl ₂	×
Ba(NO ₃) ₂	×
Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	×

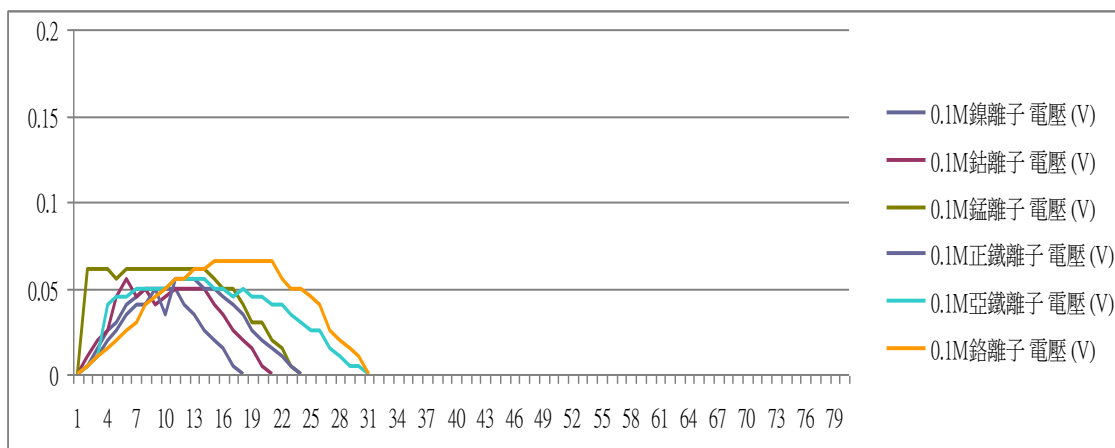
3. B 族金屬離子之實驗歸納：

取氯苯草酸酯 0.05mL、B 族金屬離子 0.001M 0.02 mL、H₂O₂0.01 mL、螢光黃，以第三丁醇作為溶劑。

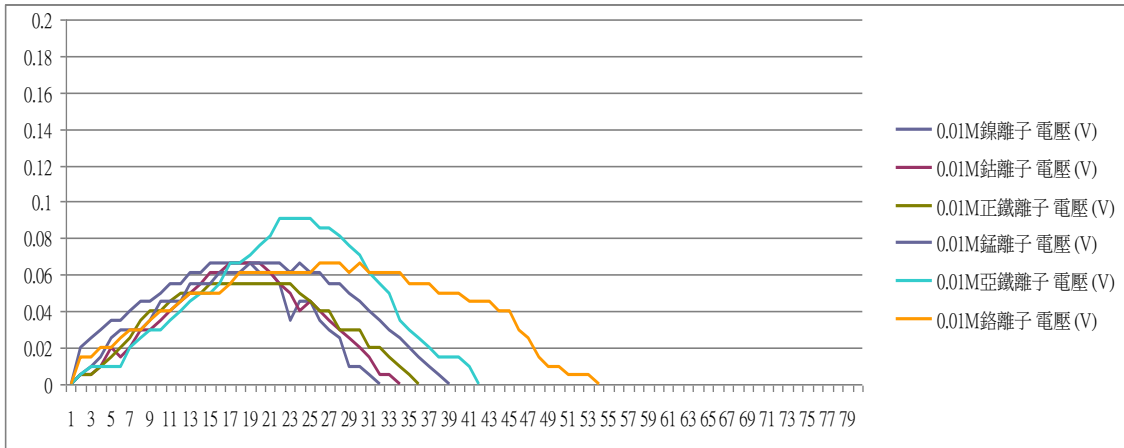
實驗藥品	發光情形	最高偵測值 (V)
CrCl ₃ · 6H ₂ O	✓	0.056
MnCl ₂ · 4H ₂ O	✓	0.095
FeCl ₃ · 6H ₂ O	✓	0.112
FeCl ₂ · 4H ₂ O	✓	0.055
CoCl ₂ · 6H ₂ O	✓	0.066
NiCl ₂ · 6H ₂ O	✓	0.065
CuCl ₂ · 2H ₂ O	×	×
Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	×	×

4. 結果如下：

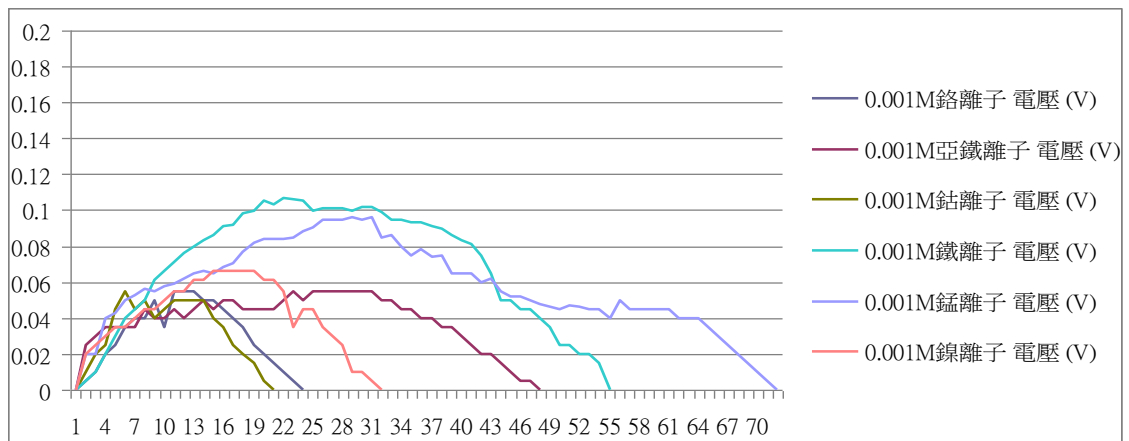
(1) 0.1M 不同過渡元素金屬離子的比較關係如下：



(2) 0.01M 不同過渡元素金屬離子的比較關係如下：

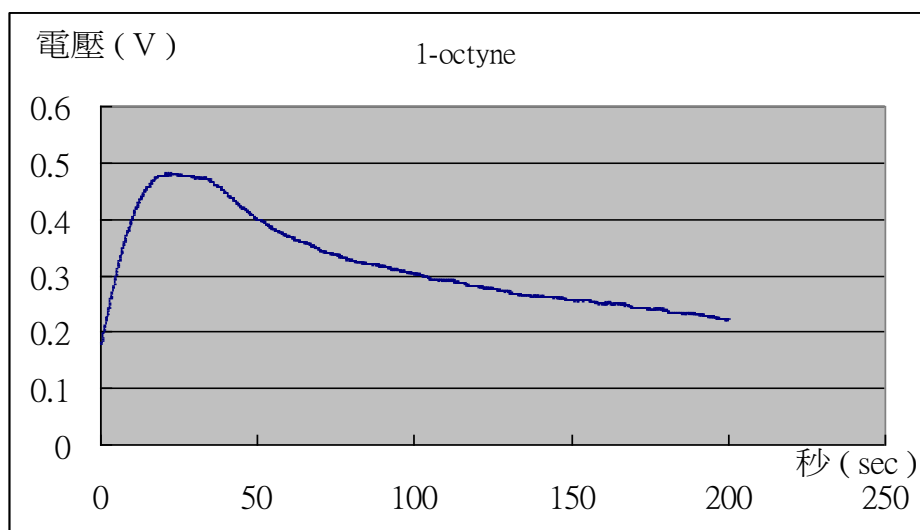


(3) 0.001M 不同過渡元素金屬離子的比較關係圖：

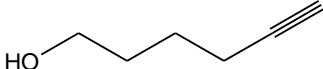


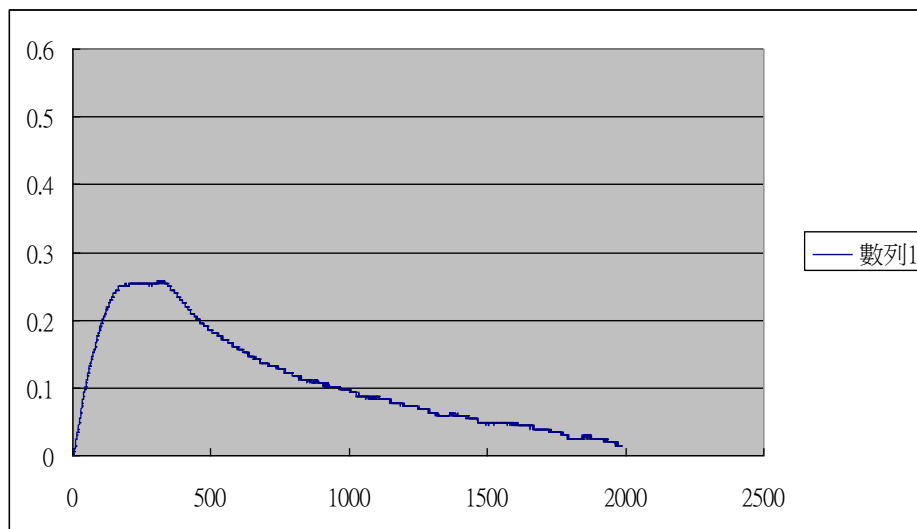
實驗(二)(三)：以“烯、炔”化合物作為改變發光機制的主要對象

1. 加入 CCCCCCCC#C (1-octyne) 為例：



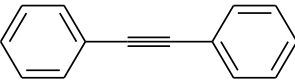
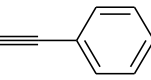
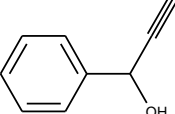
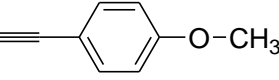
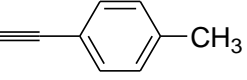
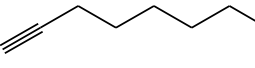
說明：加入 1-octyne 0.05mL 後明顯可提高螢光的發光強度，其電壓偵測值約 0.48V。

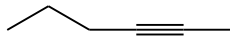
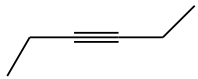
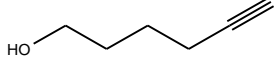
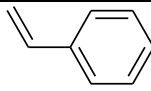
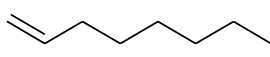
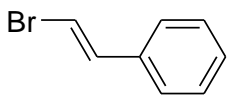
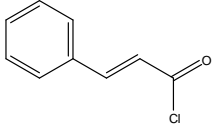
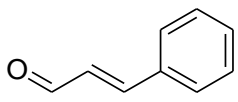
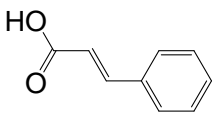
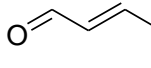
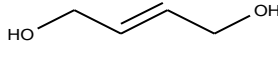
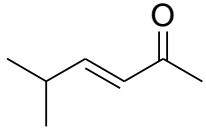
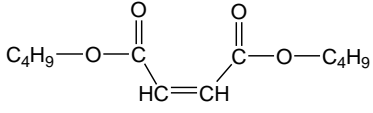
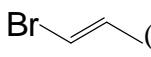
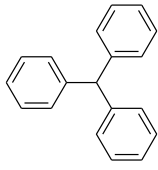
2. 加入  (5-hexyn-1-ol) 為例：



說明：加入 5-hexyn-1-ol 0.05mL 後明顯可提高螢光的發光強度，其電壓偵測值約 0.24V。

3. 將所有的偵測值結果列下表：

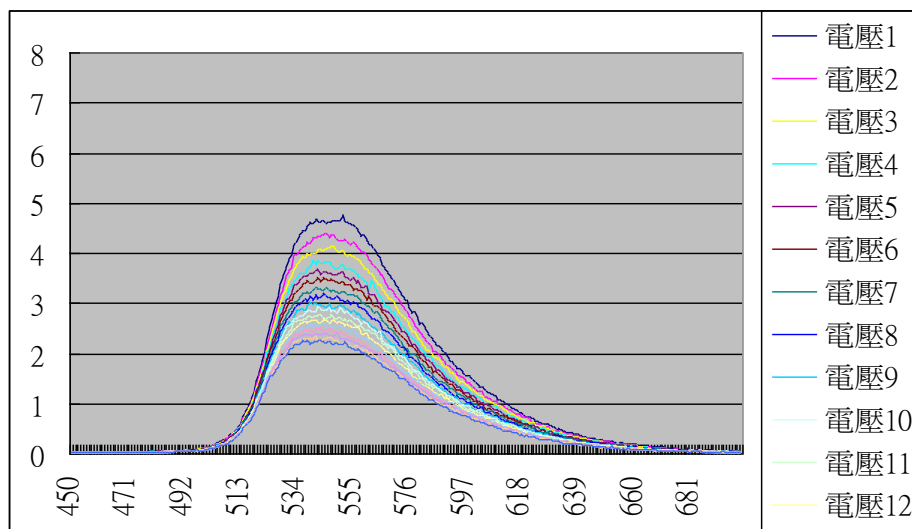
化合物	最高偵測值
 (diphenyl acetylene)	約 0.122V
 (phenyl acetylene)	約 0.138V
 (1-phenyl-2-propyn-1-ol)	約 0.112V
 (1-ethynyl-4-methoxybenzene)	約 0.127V
 (1-ethynyl-4-methylbenzene)	約 0.143V
 (1-octyne)	約 0.479V

 (2-hexyne)	約 0.098V
 (3-hexyne)	約 0.094V
 (5-hexyn-1-ol)	約 0.243V
 (styrene)	約 0.092V
 (1-octene)	約 0.093V
 (β -bromostyrene)	約 0.092V
 (cinnamoyl chloride)	約 0.092V
 (trans-cinnamaldehyde)	約 0.092V
 (cinnamic acid)	約 0.107V
 (crotonaldehyde)	約 0.097V
 (2-butene-1,4-diol)	約 0.087V
 (5-methyl-3-hexen-2-one)	約 0.087V
 (dibutyl maleate)	約 0.097V
 (1-Bromo-1-propene)	約 0.092V
 (Triphenylmethane)	約 0.092V

實驗(四)：以冷光光譜儀偵測：

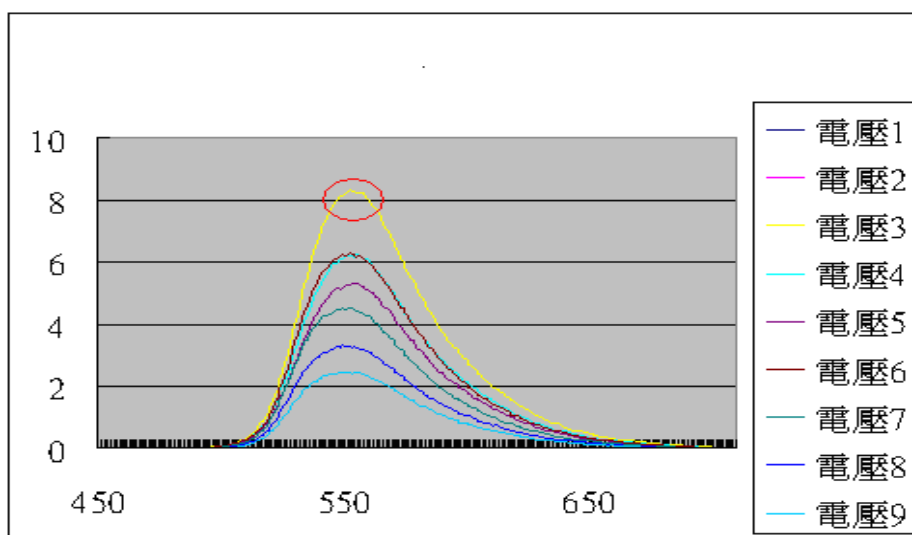
螢光發光過程加入“烯、炔”不同化合物，記錄前後發光的改變

1. 以實驗(一)的配製作為發光強度當對照組



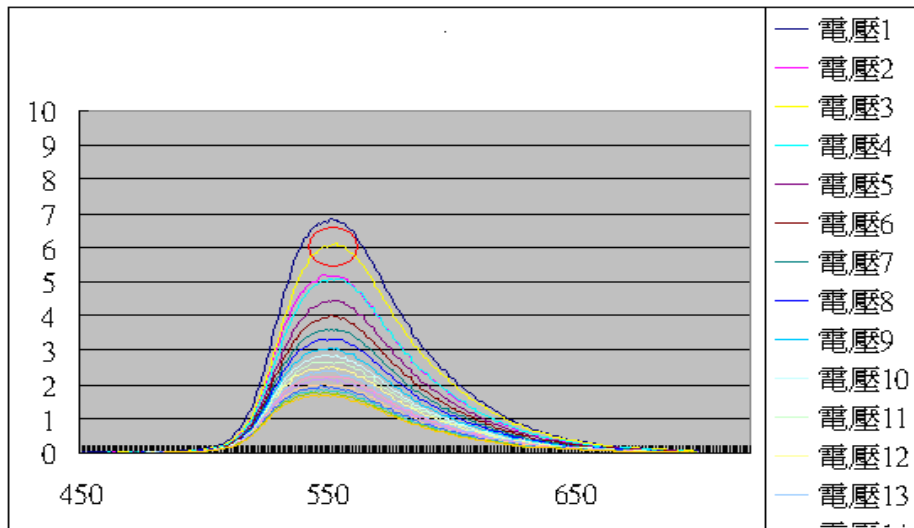
說明：每 30 秒偵測一次，其最大吸收頻率在 543 nm

2. 螢光物質正常發光，在第3次時瞬間加入 CCCCCCCC#C (1-octyne)的記錄如下：



說明：以每30秒偵測一次，前2次為正常發光，在第3次時瞬間加入1-octyne，發現螢光發光強度會瞬間提高。

3. 螢光物質正常發光，在第3次時瞬間加入 HO-CH2-CH2-CH2-CH2-C#CH (5-hexyn-1-ol)的記錄如下：

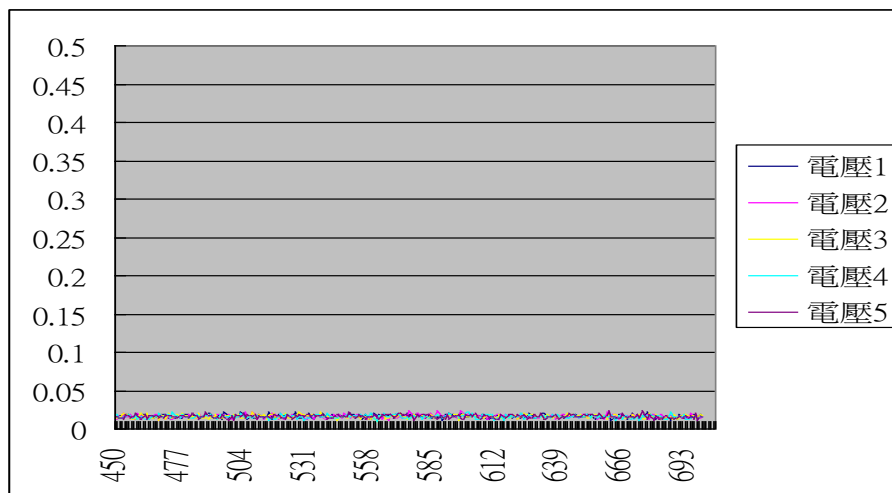


說明：以每30秒偵測一次，前2次為正常發光，在第3次時瞬間加入5-hexyn-1-ol，發現螢光發光強度會瞬間提高。

實驗(五)：以冷光光譜儀偵測：

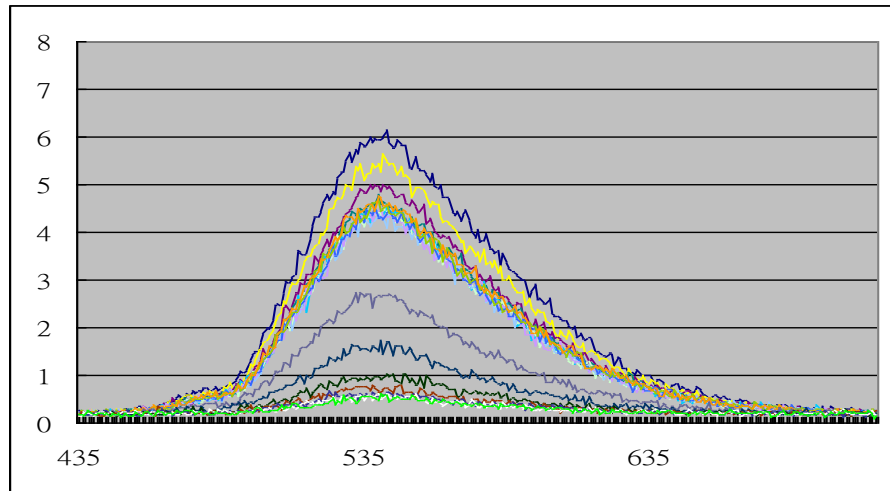
在螢光發光過程中分別加入酚、KSCN，記錄前後發光的改變

1. 偵測 (Fe³⁺ + KSCN) + 氯苯草酸酯 + H₂O₂ + 螢光黃的吸收變化圖



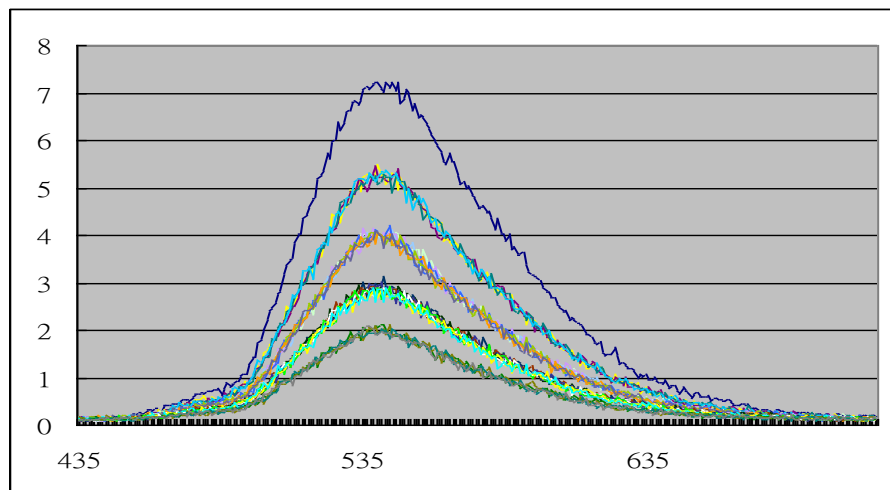
說明：Fe³⁺先加入KSCN後，再加入氯苯草酸酯、H₂O₂、螢光黃，每30秒偵測一次，發現螢光不會發光，表示Fe³⁺失去催化的功能，可以說明Fe³⁺在螢光發光中扮演起動的角色。

2. 偵測 Fe^{3+} + 氯苯草酸酯 + H_2O_2 + 螢光黃的吸收變化圖，中間過程分別滴入 0.01M 的 KSCN，觀察其發光的變化



- 說明：①滴加低濃度的 KSCN，發現原有螢光發光的強度會瞬間減低，表示部分的 Fe^{3+} 與 KSCN 反應後失去催化的能力，整個實驗中發現螢光的發光度急遽下降。
- ②與上述實驗做比對，由於 SCN^- 與 Fe^{3+} 結合力很強，使 Fe^{3+} 失去催化能力。

3. 偵測 Fe^{3+} + 鄰苯二甲酸甲酯 + H_2O_2 + 螢光黃的吸收變化圖，中間分別慢慢滴入 0.01M 的酚，觀察其發光的變化

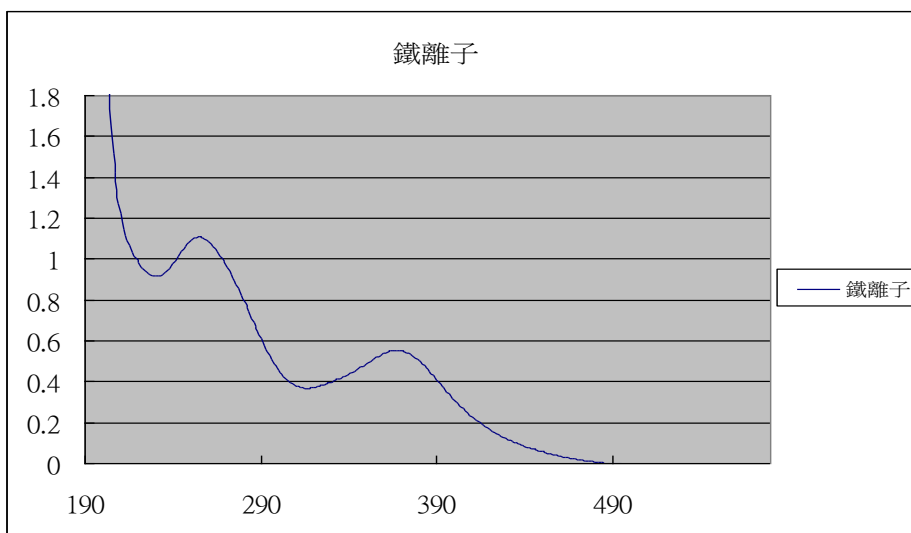


- 說明：①滴加低濃度的酚，發現原有螢光發光的強度會瞬間減低，表示部分的 Fe^{3+} 與酚反應後失去催化的能力。
- ②整個實驗中分別加入四次，其現象都相同。

實驗(六)：UV偵測吸收值的改變量：

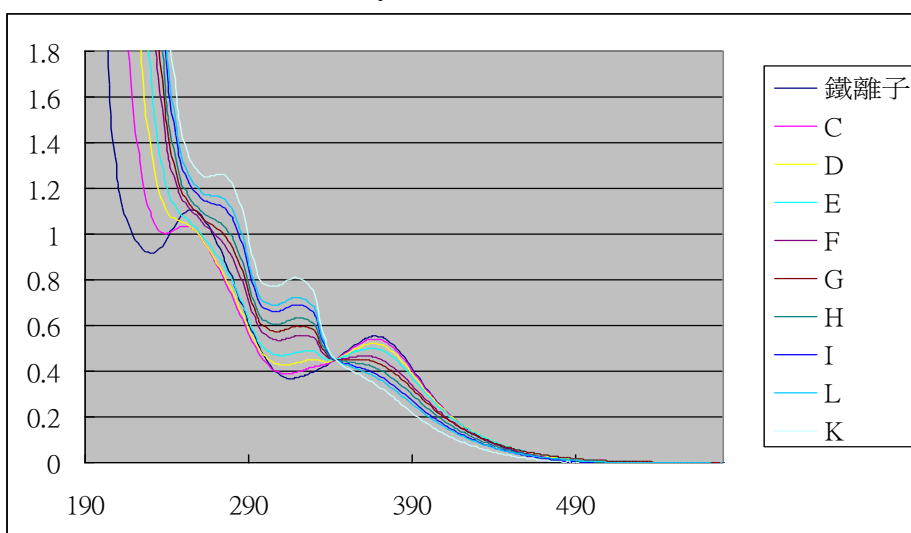
在 Fe^{3+} 中加入烴類不同的化合物，以UV偵測其吸收值的改變

1. 以偵測 UV 偵測 Fe^{3+} 的吸收度，結果如下：



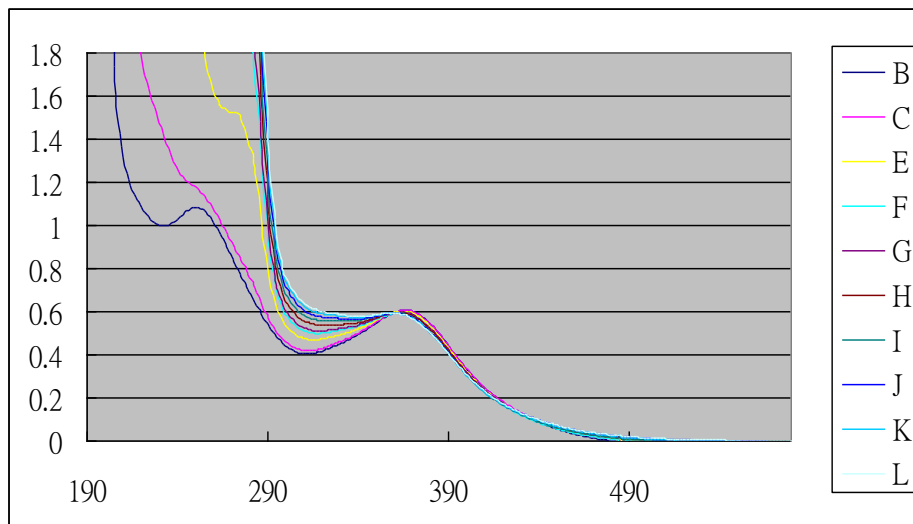
說明：固定 Fe^{3+} (0.001M) 以 UV 偵測，在 253nm 及 370 nm 有特定的吸收峰，本實驗以 370 nm 特定的吸收峰變化，做為判斷的依據。

2. 在固定 Fe^{3+} (0.001M) 加入 1-octyne，以 UV 偵測其吸收度，結果如下：



說明：固定 Fe^{3+} (0.001M) 以 UV 偵測，在 253nm 及 370 nm 有特定的吸收峰，實驗過程中分別加入 1-octyne 30 μL 共 9 次，在 370 nm 吸收峰會等量下降，證明了 1-octyne 上的 π 電子會與 Fe^{3+} 結合。

3. 在固定 Fe^{3+} (0.001M) 加入 1-octene，以 UV 偵測其吸收度，結果如下：



說明：固定以 0.001M 的 Fe^{3+} 先以 UV 偵測，在 370 nm 有特定可見光的吸收峰，實驗過程中分別加入 1-octene 30 μL 共 10 次，吸收峰變化量很少，說明了 1-octene 上的 π 電子與 Fe^{3+} 不易結合。

七、討論

1. 過渡金屬離子 (Cr^{3+} Mn^{2+} Fe^{2+} Fe^{3+} Co^{2+} Ni^{2+} Cu^{2+} Zn^{2+}) 中，其電子組態如下：

電子組態			
$\text{Cr}^{3+} = [\text{Ar}] 3d^3$	$\text{Mn}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^4$	$\text{Fe}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^4$	$\text{Fe}^{3+} = [\text{Ar}] 3d^5$
$\text{Co}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^7$	$\text{Ni}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^8$	$\text{Cu}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^9$	$\text{Zn}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^{10}$

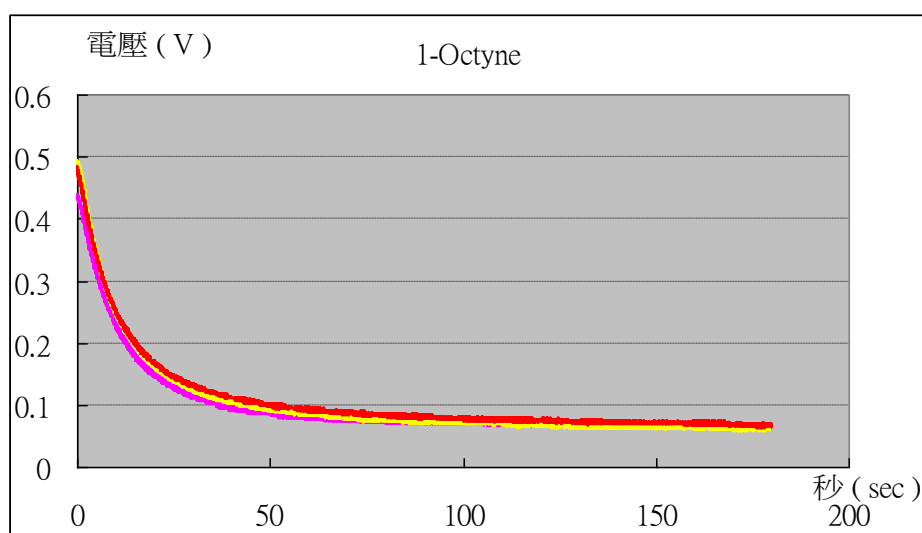
Cu^{2+} 與 Zn^{2+} 的催化效果最差，其 3d 幾乎全滿空軌域最少；而 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 3d 空軌域較多，其有不同的催化效果。

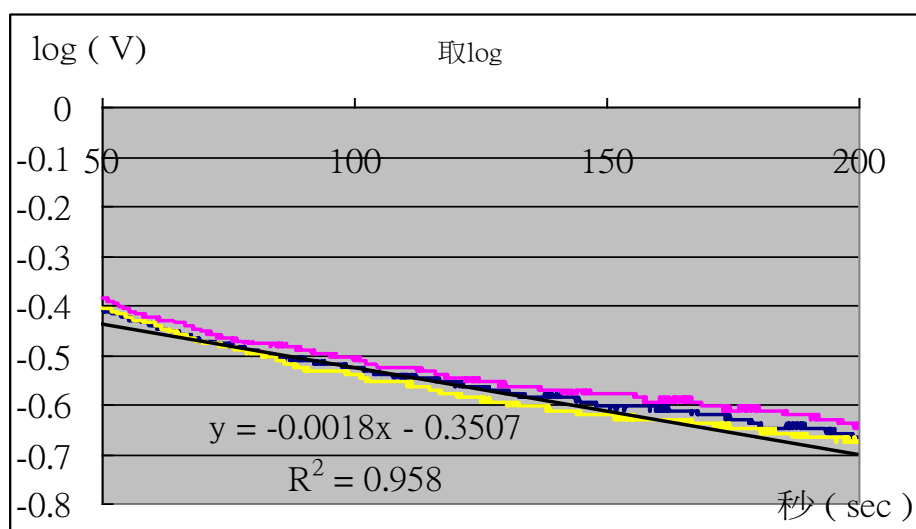
- 不同的過渡金屬離子其提升的亮度不同。以我們目前所作的實驗中， Fe^{3+} 的效果佳，日常生活中也最常見。所以便固定 Fe^{3+} 的濃度 0.001M 作為實驗的基準。
- 在稀釋的溶液中溶劑以第三丁醇為主，因有些烯、炔化合物與雙氧水及 Fe^{3+} 水溶液之間互溶性不好，且第三丁醇無法再氧化，所以本實驗中均以第三丁醇作為溶劑。

4. 本實驗中對螢光染料的激發及光亮度的提升，我們討論其可能的方式或途徑如下：
- (1) “雙氧水”在 Fe^{3+} 的催化之下先丟出電子而氧化，瞬間生成的氧與苯基草酸酯相結合，成為一種中間過渡體，形成一種高能量狀態。
 - (2) “雙氧水”在 Fe^{3+} 的催化之下先丟出電子給過渡金屬離子，過渡金屬離子再與苯基草酸酯反應。
 - (3) Fe^{3+} 同時扮演兩個角色：催化雙氧水及同時拉 “ $\text{C}\equiv\text{C}$ ” 上的 π 電子，成為一種中間過渡體，及一種高能量狀態。
 - (4) Fe^{3+} 同時扮演三個角色：催化雙氧水及同時拉 “ $\text{C}\equiv\text{C}$ ” 上的 π 電子及與苯基草酸酯，成為一種中間過渡體，及一種高能量狀態。
- 然而真正的原因可能更複雜，也需要有更精密的實驗及儀器才能真正了解這些化合物所產生的原因。
5. 在整個實驗的設計中是以邊端炔 “ $\text{C}\equiv\text{C}$ ” 上的 π 電子，做實驗的對象，並以官能基(推、拉電子基)的不同作為實驗設計上改變發光機制的探討，我們發現推電子基比拉電子基好。另一部分的化合物是以烯類 “ $\text{C}=\text{C}$ ” 上的 π 電子為實驗的對象，並作為實驗設計上的對照組。

6. 實驗數據分析：(反應速率及級數的探討)

數據以 excel 處理，找出最合理的方程式來說明曲線的意義，以 1-Octyne 為例(取 3 次的數據)，因螢光偵測值達最高之後訊號會以指數形式衰減，所以便以發光紀錄的最高點為依據，並分析電壓偵測值的衰減情況，作為數值分析的依據。如下圖。





結果發現：曲線以對數適配其符合度最高。所以本實驗的數據為求其線性關係，均以對數與時間作圖，並討論其相關性。

八、結論

實驗(一)：不同金屬離子的催化

1. 非過渡金屬陽離子沒有催化的效果，是因為沒有像 d 軌域緊密的能階，因此本實驗中 A 族金屬離子沒有發光的現象。
2. 在實驗中，我們發現沒有加入雙氧水時，只有加入不同過渡金屬離子反應是不會進行的，若加了雙氧水且沒有適當的催化劑，也是無法發光。所以雙氧水及過渡金屬離子必須同時存在時，整個反應才會進行，進而形成一個過渡狀態，並將能量轉給螢光黃而發光。
3. 我們探討及推論螢光發光的激發過程中所影響的程度，以時間的倒數（速率）對不同的金屬離子濃度作圖，所得線性關係最好（以回歸曲線的可得一條 R-squared 值接近 1 的線性直線作為判斷的依據）。線性關係的斜率 = k_f (其中 k_f 為反應速率常數)，

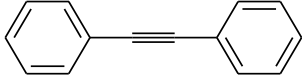
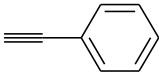
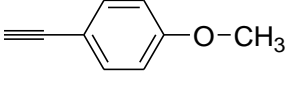
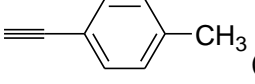
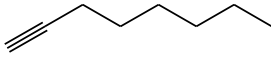
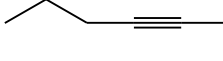
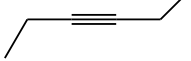
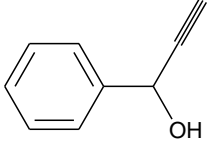
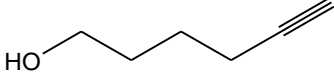
可以換算螢光衰減速率之半生期應為 $\frac{0.693}{k_f}$ ，其定律式為

$$r = k [X]$$

而本實驗的數據為求其線性關係，以時間的倒數（速率）對不同的金屬離子濃度作圖，並討論其相關性，可得知其定律式為 $r = k [X]$ ，所以本實驗中螢光的發光屬於“一級反應”。

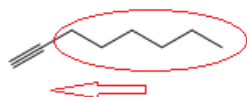
實驗(二)(三)：以“烯、炔”化合物作為改變發光機制的主要對象

1. 炔類化合物的數據如下：

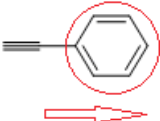
化合物	最高偵測值
 (diphenyl acetylene)	約 0.122V
 (phenyl acetylene)	約 0.138V
 (1-ethynyl-4-methoxybenzene)	約 0.127V
 (1-ethynyl-4-methylbenzene)	約 0.143V
 (1-octyne)	約 0.479V
 (2-hexyne)	約 0.098V
 (3-hexyne)	約 0.094V
 (1-phenyl-2-propyn-1-ol)	約 0.112V
 (5-hexyn-1-ol)	約 0.243V

結論：

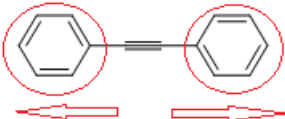
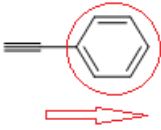
(1) 在發光的過程中，我們發現推電子基 > 拉電子基：



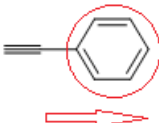
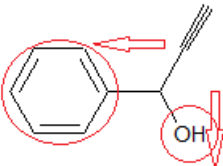
(1-octyne)效果最佳，因為烷基是推電子基，造成參鍵上的 π 電子更豐富， Fe^{3+} 有空軌域更易與結合而提供了螢光發光的機制上一個不

同的路徑。而  (phenyl acetylene) 因為有拉電子基的存在，造成參

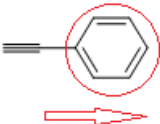
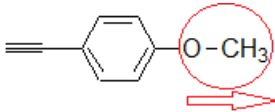
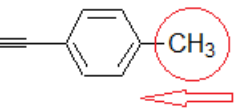
鍵上的 π 電子其電子雲減少，其螢光電壓的偵測值約為 0.138V。

(2) 比較  (diphenyl acetylene) 與  (phenyl

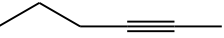
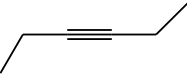
acetylene) 因為有拉電子基的存在，造成參鍵上的 π 電子其電子雲減少，故對螢光發光的提高減少很多，diphenyl acetylene 有兩邊的拉電子基其螢光電壓的偵測值約為 0.122V，而 phenyl acetylene 只有一邊的拉電子基其螢光電壓的偵測值約為 0.138V。另外 diphenyl acetylene 有兩邊的苯基立體障礙也比較大。

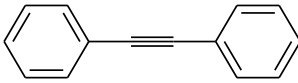
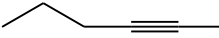
(3)  (phenyl acetylene) 與  (1-phenyl-2-propyn-1-ol)

比較：因拉電子基多，造成 π 電子的電子雲減少，故 1-phenyl-2-propyn-1-ol 螢光電壓的偵測值約為 0.112V

(4) 、 及  的比較：

其電壓偵測值分別為：0.138V；0.127V；0.143V，由苯基上的推、拉電子直接影響“ $C\equiv C$ ”上 π 電子雲的多寡，電子雲多其螢光電壓的偵測值就高。

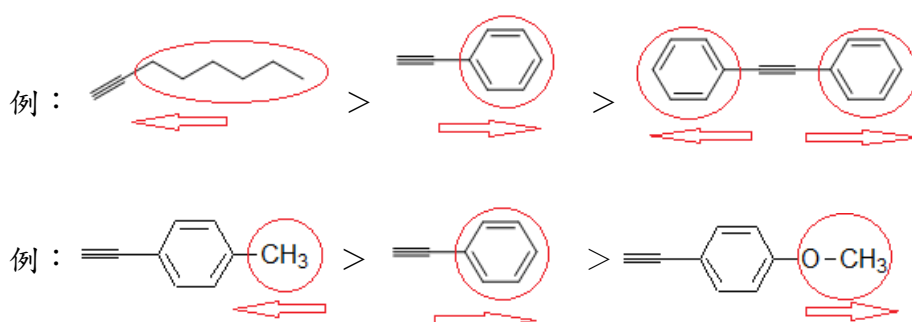
(5)  (2-hexyne) 及  (3-hexyne) 無法增強螢光的亮度及與上述實驗中的炔類化合物作比較：發現邊端炔能增強螢光的發光亮度，而“ $C\equiv C$ ”在中間無法提高，因要考慮鄰近 C 上的 H 原子是否會對 Fe^{3+} 造成空間上的立體障礙。

(6)  可略為增強；與  相比較， Fe^{3+} 能否與 π 電子結合有關，因要考慮鄰近 C 上的 H 原子是否會對 Fe^{3+} 造成空間上的立體

障礙。

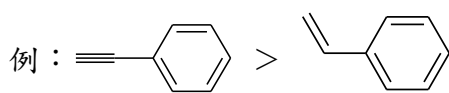
綜合上述結論，我們發現：

炔類化合物對螢光發光的影響：推電子基 > 拉電子基



2. 烯、炔化合物的比較：

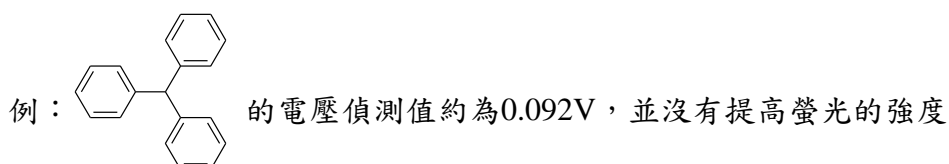
(1) 相同的拉電子基，參鍵的電子雲比雙鍵豐富，有利於提高螢光的發光。



(2) 立體障礙： $\begin{matrix} \text{H} & \text{H} \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & \text{C}=\text{C}-\text{R} \\ & \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} & \end{matrix}$ 與 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ 為例：烯類化合物(邊端烯)的“C=C”

有氫原子會妨礙 Fe^{3+} 與 π 電子的結合，而炔類化合物(邊端炔)的“C≡C”的氫原子不會妨礙 Fe^{3+} 與 π 電子的結合。故本實驗中，可以使提升螢光的發光亮度的炔類化合物都是“邊端炔”。

(3) 在許多化合物中除雙鍵、參鍵外亦含有苯基，在實驗中作了對照組，發現苯基不會提升螢光的發光強度



實驗(四)：以冷光光譜儀偵測：

螢光加入“烯、炔”的不同化合物，記錄前後發光的改變

1. 以冷光光譜儀偵測，在螢光發光中，第3次時瞬間加入1-octyne，發現螢光發光強度會瞬間提高，由偵測值可直接說明1-octyne可增加螢光的發光強度。
2. 如上述實驗，加入 5-hexyn-1-ol，亦發現螢光發光強度會瞬間提高。

實驗(五)：以冷光光譜儀偵測：

在螢光發光過程中分別加入酚、KSCN，記錄前後發光的改變

1. SCN^- 與 Fe^{3+} 螯合能力強，在實驗中若先以 Fe^{3+} 與 SCN^- 先混合反應，再加入

螢光物質中，則不會發光，證明整個實驗中需要 Fe^{3+} 存在才能啟動螢光物質發光。

2. Fe^{3+} 與 SCN^- 及 Fe^{3+} 與酚的反應都是形成錯離子，在實驗過程中分別加入了酚及 SCN^- ，因與 Fe^{3+} 螯合之後減少了 Fe^{3+} 對 H_2O_2 的催化，所以使發光的強度都下降，表示 Fe^{3+} 作為催化劑，與 Fe^{3+} 有“空軌域”有直接的關係。

實驗(六)：UV偵測吸收值的改變量：

在 Fe^{3+} 中加入烴類不同的化合物，以UV偵測其吸收值的改變

1. 固定 Fe^{3+} (0.001M) 以 UV 偵測，在 370 nm 有特定可見光的吸收峰，實驗過程中分別加入 1-octyne 30 μL 共 9 次，吸收峰會等量下降，證明了 1-octyne 上的 π 電子會與 Fe^{3+} 結合，所以 Fe^{3+} 可見光的吸收峰會改變。
2. 固定以 0.001M 的 Fe^{3+} 先以 UV 偵測，在 370 nm 有特定可見光的吸收峰，實驗過程中分別加入 1-octene 30 μL 共 10 次，吸收峰變化量很少，說明了 1-octene 上的 π 電子與 Fe^{3+} 不易結合。

總結：

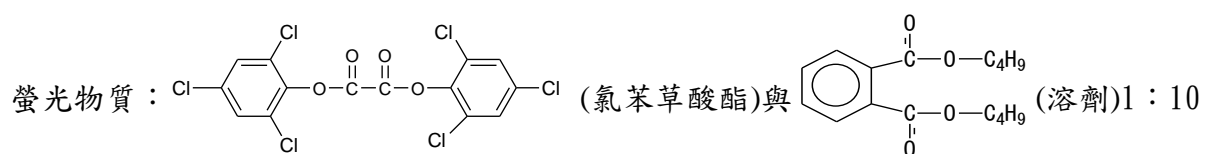
1. 在本實驗中發現：“邊端炔”上的 π 電子與 Fe^{3+} 結合，另一方面 Fe^{3+} 在氧化劑 (H_2O_2) 下又與氯苯基草酸酯結合，呈現不穩定狀態，而提高一個更高的能量狀態，再將能量釋放給染料而發光。從上述所有的實驗過程中，直接說明“邊端炔”化合物能改變螢光發光效率的特殊現象。
2. “邊端炔”上的 π 電子，其電子雲的多寡會直接影響螢光的發光強度。在以“邊端炔”為主的化合物中探討推、拉電子基的關係時，由實驗中發現：
推電子基 > 拉電子基
3. 以 Fe^{3+} 為主的實驗中，發現： Fe^{3+} 會與“邊端炔”上的 π 電子結合，而由加入的 SCN^- 與酚的實驗中，均可證明與 Fe^{3+} 的空軌域有直接的關係。
4. 烯無法提高螢光的發光，因 Fe^{3+} 無法與烯的 π 電子結合，無法提供一個高能量狀態。

九、參考資料及其他

1. 楊寶旺主編 高中化學基礎化學(三)第二章—「化學反應速率」 龍騰文化事業公司。
2. 楊寶旺主編 高中選修化學(上)第五章—「氧化還原反應」 龍騰文化事業公司。
3. 中華民國第三十七屆高中化學組科展作品。
4. 中華民國第四十二屆高中化學組科展作品。
5. 中華民國第四十八屆高中化學組科展作品。

6. Skoog/Leary 著 林敬二、林宗義譯 儀器分析第四版(上冊) 美亞青版股份有限公司。
7. 台灣二〇〇二年國際科學展覽會 化學科作品。
8. 台灣二〇〇五年國際科學展覽會 化學科作品。

十、附錄



比例混合(購自兆虹有限公司)

【評語】 040202

優點：

- (1) 實驗結果完整有系統。
- (2) 同時探討烯類和炔類化合物的影響，並就不同的取代基，有系統地完成實驗，結果具參考價值。

可改進之處：

- (1) 理論上的說明需再加強，並建議多在文獻收集閱讀上多下工夫。
- (2) 烯或炔類化合物的官能基為推或拉電子基應正確說明。
- (3) 應說明和其引用文獻(2002 及 2005 年國際科展作品)不同之處。