

化學發光

鄧昌蔚

國立臺灣師範大學 化學研究所



(圖一) 化學發光

一. 化學(Chemistry): 化學就是嘗試、試驗、變化、分離、化合、進化、退化的由來

「化學」一詞的來源，一直是科學史上爭論不休的問題。日本關西大學文學部教授沈國威在考證後認為，所譯名「化學」乃是由英籍傳教士戴德生 (James Hudson Taylor) 於十九世紀後半期所創。會採用「化學」二字，則是取「變化之學」之義。以往對「化學」的由來眾說紛紜，其中最為史學家接受的說法，是由清代著名學者王韜所創制。在「第五屆科學史研討會」上，沈國威分析後指出，根據王韜日記的記載，某日王韜至一位「戴君」的住處，「戴君」特意为來訪的人作液體變色的表演，並得意地說，這是「化

學」。王韜猜測這是在「化學」的名義下進行的試驗，變色原因應是硫酸作用。由此看來，雖然王韜了解實驗的原理，卻是首次聽到「化學」個新名詞。因此，「戴君」可說是目前史料記載中最早提及「化學」二字的人物。日記中的「戴君」，經考察後是指英國傳教士戴德生。戴德生靠自學而具有科學知識，西元一八五四年至上海傳教，與王韜等人結識。沈國威認為，他作上述實驗可能是為引起中國人對科學的興趣，而「化學」一詞也因此誕生。後經王韜等人採納而在中國形成共識，甚至為日本所沿用。

研究語言學多年的沈國威表示，「化學」可說是成功的譯名，因其涵蓋化學「變化、分離化合、進化退化」等特質，反映十九世紀中葉中國人對自然科學的看法，但他也推測，此譯名可能只是誤打誤撞，因為由王韜日記中的記載推論，當時戴德生對化學的理解並不深入，只將 chemistry 理解成煉金術之類的「變化之學」，而非較為貼近現代化學本質的「分離化合之學」。針對「化學」二字源於戴德生的說法，從事化學史研究的臺灣大學化學系教授劉廣定卻質疑，戴德生當時的中文程度應不足以翻譯「化學」一詞；此外，舊時英國的藥房、藥學亦稱作 chemistry，可能當時戴德生指的是單純的藥品作用，王韜卻在與他進行中英夾雜的對話時，自行揣測

而譯成「化學」寫入日記。然而，不論「化學」一詞來源為何，近代化學因各種元素之發現與研究而奠定基礎，進而發展物理化學、分析化學、有機化學、無機化學和應用化學，新物質之合成與創造，日新月異，目不暇給；而生物與醫學之進展也以化學知識的進步為基石，尤其「化學」和「物理」的平流競進，互相提攜，對宇宙奧秘之解答及各種物質與能量之利用，貢獻最大。「化學」英文 (chemistry) 一詞是 Chem is try. 意即「化學就是嘗試、試驗」，這應該是「化學」的最佳詮釋。

二. 發光 (luminescence): 冷光、熱光、光激光、生物光、化學光

地球上的生命，有許多是利用太陽光為能源，來進行一連串的反應。譬如說，光合作用、視覺和趨光性 (phototaxis) 等。在植物或動物中，其吸收太陽光使形成分子的激發態 (excited state)，然後由這些激發態開始領著一連串的物理性或化學性的步驟，進行醣 (sugars) 的合成，或對周圍事物的警覺性，和移動朝向光的性質等，其中由激發態將所吸收的光能再以「光」的形式放出者，俗稱之為「發光」(luminescence)；亦即物質吸收能量使物質中的分子達到各種激發態 (包括電子激發態、振動激發態、轉動激發態)；由於激發態是不穩定的，物質會回到基態 (ground state) 或其他中間態而把吸收的能量釋放出來。一般來說，物質的原子分子發射電磁能光子 (photon)；若是光子引起原子分子處於激發態，該過程稱光發光，若

是電子引起的發光稱電發光，化學發光是由化學反應 (例如磷的緩慢氧化) 引起的發光。

一般言之，激發源除去後物質繼續發光稱磷光，若瞬間即滅者則稱螢光；兩者界限並不十分清楚，因為磷光總是有某些延遲作用，在有些定義中將發光持續 10^{-8} 秒以上者當作磷光，而快於 10^{-8} 秒以下，則稱為螢光。

三. 化學發光 (Chemiluminescence): 化學反應放出光能、直接發光與間接發光

物質的電子激態是需要能量將其由基態激發，此能量可有不同的來源，同時所造成的激態形式也不一。其所成激態，在一般有機化合物中，只有單態 (singlet) 和參態 (triplet) 二種，而能量的來源大致可分為電磁波、熱能、電子釋放、離子射線，以及化學反應等五種。通常一般的化學反應，其化學能大都以熱的形式放出，倘若以光能放出者，亦即在室溫、無光的存在下，經由化學反應供給激發能，而可放出光者，稱為「化學發光」(Chemiluminescence, 簡稱 CL)。此種發光是某些物質在即使較冷時也會產生的光發射，它與物質升高溫度所發的光 (黑體輻射光) 不同，因不帶高熱，常又稱為「冷光」；根據美國維吉尼亞理工學院化學系教授 Joseph Merola 在 "SCIENTIFIC AMERICAN" 將 Chemiluminescence 一字拆成 "chemi" 及 "luminescence" 兩字；"chemi" 意味化學作用 (It has to do with chemicals.)，而 "luminescence" 則是放出光 (It gives off light.)，兩者擺在一起 - "Chemiluminescence" 解釋為經

由化學反應放出光能 (Chemiluminescence means giving off light via a chemical reaction.)；意即反應物由於溫度高以外的原因，而使化學能直接轉變為光能的現象。由 E.J.Bowen 的定義，所謂「化學發光」就是在反應中有分子可經化學能的激發而提高本身之電子態並放出螢光；就狹義的要求，此螢光為人們肉眼所能觀察到的可見光，則反應所供給之能量至少要在 40-70 仟卡 / 莫耳 (相當於 700nm 到 400nm)。化學發光的方式大體可分成兩種，即所謂的直接發光：乃分子本身具有易達到電子激態與能產生有效光之雙重官能基；而間接發光：乃反應中負責提供能量之發光劑與負責產生螢光之螢光劑不在同一分子，而藉著能量的間接轉移達到化學發光的目的。

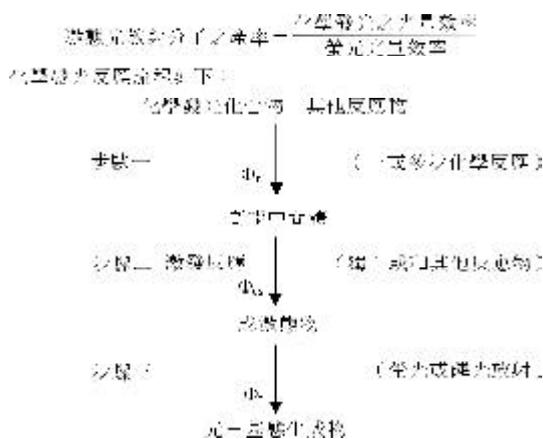
自從人們感覺到在周圍環境中的螢火蟲，以及某些有機體會發光後，由化學反應所引起的化學發光，開始引起了化學家們的興趣。也許，它們的發現只是偶然的，但今日這份對生物發光的熱忱及穿梭數十年的化學發光千變萬化隱藏在各學科間。1975 年間 Cormier 等人將不同的發光官能基有系統的分類，整理出與生物發光的關係，並以簡便的方法研究發光酵素 (luciferase) 對發光基質 (luciferin) 的催化效應而刺激了一股對生物冷光的熱潮。如今，化學發光已成為分析上極靈敏的工具之一，例如廣泛應用在金屬離子新陳代謝的產物分析、基質之追蹤偵測 (Montano 及 Ingle,1979 ; Marino 等人 1979 ; Mendenhall,1977 ; Williams Seite,1976) 以及環境監測與痕量物質分析方面 (譬如臭氧分

析儀)，另外亦有人將它商品化 (Rauhut, 1969) 而作為冷光光源 (譬如大陸的朝騰研究所" 網址 <http://www.zhaoteng.com/> " 商品化系列產品有螢光棒、手鐲、項鍊、耳環、戒指及魚漂等)。近有不肖業者，將魚漂用螢光棒作為子宮抹片檢查之取樣工具之醫療行為，值得深省其科學根據。

四.反應機構：

一般產生化學發光的反應機構可分為三步驟：(一) 起始反應形成中間體 (主要中間體) (二) 中間體的化學能經由激發步驟 (excitation step) 而轉成電子的激發態 (三) 由激發態放出螢光；因此整個化學發光的總光量效率為此三步驟產率的乘積。由於化學反應無法高效率產生激態產物 (第二步驟之產率低)，且大部份的激態份子都無螢光性，因此能有效進行化學發光之反應只佔少數。

如果光放射分子數為已知 (由觀察螢光光譜與觀察之反應產物資料配合得到)，而整個化學發光之光量效率又可知道，那麼激態產物之產率即可由下式計算得到：



經由一事前的化學反應 (步驟一)，產生

一重要關鍵的高能中間體 (key intermediate) , 而後經由此中間物將其化學能轉變成激發能 (步驟二) , 激發本身或其他反應物 (例如螢光劑或磷光劑等) 至激態, 最後激態之生成物質回到基態, 放出光來 (步驟三), 即我們所看到的化學發光現象。

五.化學發光基本條件與應用：

根據上述反應機構 (一) 化學反應必須產生足夠的能量, 激發生成物分子成激態 (二) 反應途徑中必須傾向形成激態生成物分子 (三) 激態分子本身能夠放出光子 (photon) 或者能夠將能量傳遞給另一能夠放出光子者。

化學發光的整個光量效率 (Quantum efficiency) η_{cl} , 是為流程圖一反應機構中的三個效率之乘積：

$$\eta_{cl} = \eta_r \times \eta_{es} \times \eta_{fl}$$

η_r : 產生高能中間體的效率。

η_{es} : 由高能中間體產生激態生成物的效率。

η_{fl} : 由激態生成物確實放出光者的螢光劑光量效率。

一般而言, η_{cl} 的值一向非常的低, 然而亦有少數幾個化學反應具有高 η_{cl} 值, 目前最有效的是螢火蟲發光, 其 η_{cl} 值高達 88%。

文獻可考, 能夠形成 CL 的物質可依不同分類大致區分如下：

(一) 生物體與化合物區分法：

1、生物體的 CL：目前三十三門生物中, 約有三分之一會發光。例如：海上 - 海綿 (sponges)、蟲類 (worms)、甲殼類 (crustaceans)、珊瑚類 (corals)、蝸牛類

(snails)、烏賊類 (squids)、蛤類 (clams)、小蝦 (shrimp) 和水母 (jellyfish) 等。陸上 - 蕈菌類 (fungi)、蜈蚣類 (centipedes)、馬松類 (millipedes)、毛蟲類 (worms) 和螢火蟲 (fireflies) 等。其中最為人所研究者, 為美國螢火蟲 (photinus)、甲殼類 (cypridina milgendorgi)、腔腸動物 (renilla reformis 和 aequorea), 以及光細菌 (photobacterium) 等。近年來生物基因工程之發光, 如發光基因植入菸草中, 可見如附圖(二)之菸草發光與附圖(三)之老鼠發光。

2、化合物的 CL：叢簇鹼 (lophine)、lucigenin、luminol、氯化乙二醯基 (oxalyl chloride), 以及草酸酯類 (oxalate) 等。其中最有效的合成物 CL, 是為 2, 4 - 雙硝基苯草酸酯 [bis-(2, 4-dinitrophenyl) oxalate], 其中 $\eta_{cl} = 0.23$ 。

(二) 依其發光來源區分法：

1、直接發光：生物體中的螢火蟲、甲殼類、腔腸動物和細菌等與化合物中的叢簇鹼、lucigenin 和 luminol 等皆屬此類。

2、間接發光：氯化乙二醯基, 及其酯化衍生物 (草酸酯類) 等。其發光顏色, 則需靠所加入的螢光劑而定。

(三) 依反應機構的區分法：

兩種古典的反應機構：

1、高能有機分子的產生 - 過氧化物的分解 (peroxide decomposition)。其具備的基本條件為：(1) 大量能量的產生, 以及缺少減低發光能力的振動 (2) 激態分子

型態要不同於基態(3)利於單重狀態轉移至參重狀態(4)利於電子轉移。

依分子型態的不同,可分為下列幾種:

1, 2- 二氧烷(1, 2-dioxetane)化合物,其CL由分解而來。分解過程,有三派不同說法:a.同步(concerted),由McCapra、Kearns、Trron等提出。b.雙自由基(biradical),由Richardson、Schuster等提出。c.兩種型態皆有,認其受溶劑影響,由Wilso、Bartlett等提出。有關產生1, 2- 二氧烷化合物型態的發光物質,文獻上記載有9-benzilidene-Nmethyl acridine、-halo-hydeoperoxide、富有電子的烯族烴(electron-rich olefin)、叢簇鹼、lucigenin、transannular等。

1, 2- 二氧烷-酮基(1, 2-dioxetanes或-peroxylactones)化合物,其CL由分解而來。文獻上包括螢火蟲、 $(C_6H_5)_2C=C=O$ 等。1, 2- 二氧烷-酮基(1, 2-dioxetane或peroxy oxalate),目前對此高能分子,仍為一個謎,尚未證實。而文獻上記載,亦是推測而已,包括氯化乙二醯基,草酸酯衍生物等。

2、陰-陽離子基廢除(annihilation)或電子轉移(transfer)所引起形成的CL-亦稱電化發光(Electrochemiluminescence);其涉及相同化合物的離子、陰離子之電子轉移激發反應的兩種可能過程。文獻上記載有關此型態之化合物,包含螢光劑以及benzoyl peroxide等。

另外由G. B. Schuster等人提出的一種稱為"化激電子互換發光"(chemically initiated

electron exchange luminescence 簡稱CIEEL)反應機構,整個發光反應機構牽涉到前述二種古典反應機構,將兩者包含在內。苯羰過氧化物(diphenol peroxide)除受熱分解,而產生化學發光外,在芳香碳氫化合物(簡稱Ar H)存在下,反應物和Ar H形成離子配對狀,經過電子轉移,形成一基態化合物與一激態Ar H,而後激態Ar H放出光回到基態。依據CIEEL反應機構,必須產生陰-陽離子基,然後方能進行電子轉移激發反應,即如上述之苯羰過氧化物,而隨後F. McCapra所提的1, 2- 二氧烷化合物,和W. Adam提出的1, 2- 二氧烷-酮基之CL反應機構等皆支持此CIEEL反應機構。

參考文獻:

- 沈國威(1999):譯名「化學」的誕生。第五屆科學史研討會論文集。臺北:中央研究院國際科學史委員會。
- 伊芸(1999):'化學'從何來洋教士應居功。臺北:政治大學大學報。
- 柯清水編著(2000):新世紀化工化學大辭典。臺北:正文書局。
- 吳素慧(1981):(一)過氧草酸酯化合物的化學發光研究(二)教具製作:能階量子化淺釋-光激螢光與化學螢光(三)石油之螢光光譜分析與其對比。臺北:國立臺灣師範大學化學研究所碩士論文。
- 陳素貞、方泰山、吳素慧(1991):過氧草酸酯系統化學發光的研究-捕捉過氧環乙烷雙酮的無力。臺灣科學第四十四卷,十二月,頁109-120。

方泰山、吳素慧、陳素貞 (1981) : 能階量子化淺釋 - 化學螢光與光激螢光。化學第三十九卷第二期, A31-37。

方泰山 (1982) : 化學能轉換成光能 - 新高中基礎理化教材中一有趣題材。科學教育月刊第 68 期, 頁 58。

J. A. Barltrop and J. D. Coyle (1978). Principles of Photochemistry, pp.36-41. 臺北: 歐亞書局翻印。

Tai-Shan Fang, Un-Ling Shiao, Bao-Fong Chieu, and Zao-Chin Shu (1985). Chemiluminescence dual demonstration in a magic box, The Eighth International Conference on Chemical Education (ICCE), August 23-28. Tokyo, Japan : IUPAC & CSJ.

E. H. White, J. D. Miano, C. J. Watkins, and E. J. Breaux (1974). Angew. Chem. Internat. Edit., 13(4), 229.

M. M. Rauhut (1969). Acc. Chem. Res., 2, 80.

N. J. Cornier, J. E. Wampler, and K. Hori (1973). Fortschr. Chem. Org. Naturst., 30, 1.

M. M. Rauhut (1979). "Kirk-Othmer, Encycl. Chem. Technol.", 3rd ed, Vol. 5, pp. 416-450. New York, N. Y. : The Interscience Encyclopedia, Inc.

W. R. Scitz and M. P. Neary (1974). Anal. Chem., 46(2), 188A, Feb.

G. B. Schuster, B. Dixon, J. Y. Koo, S. P. Schmidt, and J. P. Smith (1979). Photochem. and Photobiol., 30, 17.

N. J. Turro (1978). "Modern Molecular Photochemistry", Chapter 1-6. & p 307. Menlo

Park, California : The Benjamin/ Cummings Publishing Co., Inc.

F. McCapra (1968). J. Org. Chem. Chem. Comm., 155.

D. R. Kearns (1969). J. Amer. Chem. Soc., 91(21), 6554.

N. J. Turro and P. Lechtken (1972). J. Amer. Chem. Soc., 94(8), 2886.

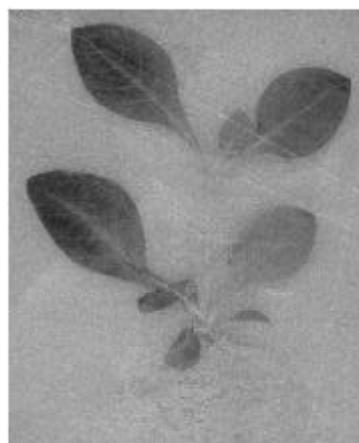
W. H. Richardson, F. C. Montgomery, M. B. Yelvington, and H. E. O'Neal (1974). J. Amer. Chem. Soc., 96(24), 7525.

J. Y. Koo and G. B. Schuster (1977). J. Amer. Chem. Soc., 99(16), 5403. & 89(18), 6107.

T. Wilson, M. E. Landis, A. L. Bunmstark, and P. D. Bartlett (1973). J. Amer. Chem. Soc., 95(14), 4765.

F. McCapra (1977). J. Chem. Soc. Chem. Comm., 946.

W. Adam, O. Cueto, and F. Yang (1978). J. Amer. Chem. Soc., 100(8), 2587.



(圖二) 菸草基因工程培養之生物發光 (a) 白天之菸草

(下轉第 15 頁)