

有機光化學的進步

呂美芳 譯

一、前言

依任何化學進化說，沒有光，就不能考慮生物的發生，「先有光」乃地球上生命的基本。而且維持生命所需的食物，也以植物的光合作用所形成的碳水化合物為基幹。這個綠色工廠，從古至今，使用光，用巧妙的自然原理作絕無公害的生產。若換成光合作用之迴路來說明，由葉綠素的幫助，以二氧化碳和水為媒體，把能量移入碳水化合物中，產生積蓄能量的環路（cycle）。由以上的例子可知，我們的生命與光有密切的關係，從古即為人類研究的對象，而現代仍有很多科學家繼續在做研究。

二、被光迷惑的人們

試回憶研究光的歷史，如染料之褪色，香料之變質等，在古希臘羅馬時代，就引起種種問題。由科學文獻可發現曾經過了下列三種階段。

與生命關係很深的化合物，也就是有機化合物，其與光有關係的基礎實驗，是從太陽國意大利的西米亞西安開始。曾在十九世紀作極精密的研究，而發表光反應之多種現象。雖是古典的研究方法，1970年代光化學之研究，有很多由它之成就而來，故至今仍極有意義，可說是有機光化學之祖。乘着溫故知新之波浪，被很多人去念它，瞭解它，以作新研究之參考。

對光的興趣，不限於化學家、物理學家，尤其是分光學家也具有相當長的研究歷史。十九世紀初，由布朗克的量子力學的發展，開拓了新的境界。為說明黑體輻射的實驗結果，導入特別的能量單位，叫光量子（photon），而提倡它關係

著光的吸收和輻射。

在科學歷史的彎角上，出現了一位天才物理學家愛因斯坦，他提出了光化學當量之法則。即化合物進行光化學反應，必須發生光之吸收，而吸收一個光量子的分子，理想上會生成一個新分子。在這樣的過程中，只關係到電子的能階問題。吸收光的分子，所受的能量（ E , erg），與光之頻率（ ν , sec^{-1} ）成正比，而成立下式：

$$E = h\nu$$

h 為布朗克常數（ 6.62×10^{-27} erg sec）。因此有機化合物的分子構造和光譜間的關係，甚至被光激起分子的電子狀態等，漸漸有了萌芽。通常的反應和光反應的相異點為：分子在基底狀態反應，還是在激起狀態反應，而依電子排列狀態之變化來決定。這是第一階段，把光反應，視為激起狀態之反應。

學問均由靜再向動進展，對光化學的研究而言，也不例外。我們的興趣，使我們由初狀態的分子經過激起狀態，而到最終生成物的經過，作了動的解析（沿分子的反應坐標或用分子間精密的分析）。研究氣相光反應的諾意斯和海爾西貝格等，主要在物理學上作了活躍的研究。就化學言，1950年前後，先倍克和慕斯塔哈在埃及的開羅大學做液相光反應，瞭解了使用感光劑的光二量化之反應機構。先倍克於1960年在柏林發表的有名的 *Präparative Organische Photochemie*，搖動了世界研究者的心。當年我在書店翻閱該書時之感動情形，猶如昨日，至今仍歷歷如繪。

第二次世界大戰前之研究成果為：得知光能治療軟骨症。這不僅是對生理學上的貢獻，也是在量子化學方面，由照射光之波長可抑制化學反

應之觀點上，有價值的研究。在這第二階段，以量來說，並沒有太多的成績，但可說是進入下列飛躍性進步的準備時期。

在最近的十數年間，光化學的發展是驚人的。有很多國家，做了極廣泛的研究，甚至學術期刊的內容10%被光化學反應之論文所佔。事實上至1970年代，由於發表量之多，而出版了年總刊（annual review），可說是反應機構等，催促了這一個爆發性發展的火口。尤其是瑞士連邦工科大學的維卡先生，建了很多光屋，當時我也是曾經坐過其末席的一人。給我這一個東洋的豚兒，灌入了光的趣味性，以及研究學問的快樂，這似乎佔了我青春的一切。由反應機構等進行之研究，向著激起分子反應的基地，作了加速度的發展，而到現在的進步情況，這種發展之理由，有下列四點：

第一：實驗方法與測定儀器之發展，加快了研究的進度。

第二：物理化學的，尤其是光化學的研究，對光反應提供了多種的情報。

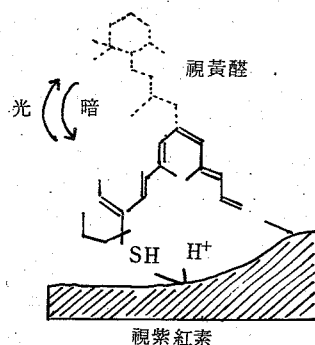
第三：利用量子化學，把研究者的眼光擴大至瞭解反應機構，甚至能預測反應發生之程度。最近因利用電子計算機，使大學部學生，也對分子軌道法之計算，能自由操作，而達到能觀察分子構造與反應關係的地步。與用手搖計算機，搖動一個夏天，至秋風吹時方能完成之時代比較，真是何大的差異，其中間已經過了10年呢！

第四：在尼龍製造工廠，引進了光反應，此為本世紀初，由西米亞西安所衝破而大步跨入了「利用光反應的絕無公害的工業」。

雖然有很多科學家，以光為中心作了多種驚人的研究，但未知的部分仍很多，有更多的人尚在追求其謎底。為說明我們現在的目的何在，及要知道與量子化學之關連將如何來著手，將把對生命的接近與迎合，由生物學之兩點來述說。

三、與量子化學的關連

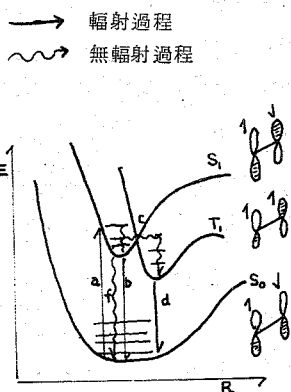
人體中，與光最有關係的器官是眼睛。用眼睛可感到可視光線的存在，敏銳至只有50~15光量子也可感覺到。視覺乃由網膜內的色素因光變化所引起的刺激，可由圖一瞭解其大概情形。視紫紅素（Rhodopsin）由具有能使視神經興奮的活性基（SH和H⁺基）之視蛋白（Opsin）（圖中之斜線部分）和構造式近於維他命甲之視黃醛（retinene）連接而成。視黃醛在暗的地方，為圖中實線的構造，蓋覆着活性基。但光線進入



圖一 視覺作用

時，視黃醛如點線所示，成站立狀態，露出了活性基，於是刺激視神經，產生視覺。光線消失時，視黃醛再度彎曲成實線所示狀態。這種對明暗不同的視覺作用，乃因為視黃醛分子的第11位的光之trans-cis之關係，也就是雙鍵之結合帶，即 π 電子，似乎有何種秘密存在。今把這種反應，由 π 電子系中最小的分子，乙烯來觀察。

乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ，有二個 π 電子作 π 結合，這個 π 電子具有活潑的反應性，故近似地用 π 電子（2電子）來推動我們的話題。原子間距離R與分子的位能E間之關係，依莫斯函數，如圖二所示。乙烯在未吸收光之基底狀態時，由 S_0 之曲線所示，保持其在凹面之狀態。這時之分子軌道，是把碳原子上 π 電子之原子軌道函數，取+和+之同符號（圖中有斜線之部分為一的）相重疊所生成之結合性軌道。把光能射入時，它就會吸收基底狀態 S_0 和一重項激起狀態 S_1 間之能量



圖二 極短時間單位的光與分子的關係

平均壽命 (秒)

- (a) $10^{-10} \sim 10^{-16}$
- (b) $10^{-7} \sim 10^{-9}$
- (c) $10^{-6} \sim 10^{-12}$
- (d) $10^{-5} \sim 1$

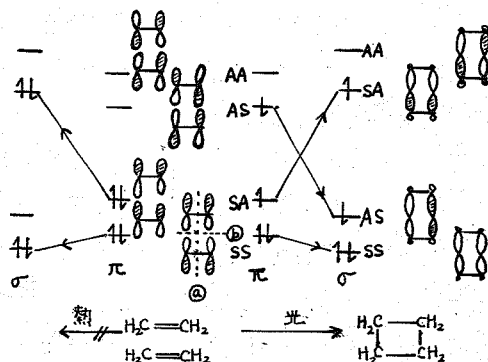
差，即相當於 $S_1 - S_0$ 間波長之光。該吸收(a)，成為可測定之紫外線或可視光線之光譜。由一重項激發狀態 S_1 ，經過螢光(b)或無輻射線的(f)等回至基底狀態，這種分子無論經過何種光均能安定。

但有時會向比 S_1 稍為安定的隣近的重項狀態 (T_1) 作系間交錯。在第二圖中，以箭頭方向表示 spin 量子數 $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$ 。在 S_1 ，二量子數互為逆向而成對，為 Pauli 之法則所允許的電子狀態。 T_1 則箭頭同向，為禁止之狀況，因此由 T_1 三重項狀態失活的 d (磷光) 過程，需有 Spin 的反轉，以致其 T_1 之壽命比 S_1 要長得多，該 T_1 之壽命長至不能符合佛蘭克康頓之原理。事實上，這時有一個電子在反結合性軌道 (原子軌道之函數，具有 + 和 - 之重疊現象)，因此兩電子間具排斥力且原子間距離也增至 $0.3 \text{ \AA}$ 而成扭轉狀態。這種扭轉之中間體容易生成 trans 或 cis，於是可觀察到因光而產生之 cis-, trans- 異性化的現象。在這裏所舉的乙烯之例子，是點對稱分子而沒有 cis- 和 trans- 之區別，但這種關係在第一圖所示的 Retinene 中央的雙鍵結合中，就

很明顯了。像這樣，用分子的光譜 (紫外，螢光，磷光等) 和量子化學的計算及使用消光、增光劑等光反應動力學之方法，可追蹤光之反應機構。

前面只說明光的情形，很容易誤會所有反應均由光而發生，今再看與其他能量反應之關係，就舉一個最普遍的熱反應來說明。至今只有與乙烯同族之化合物也有許多研究結果。有的物質用熱，而有的物質用光反應，故產生許多複雜的沒有系統的結果。對這個問題，Woodward-Hoffmann 用量子化學的理論，提出了非常好的法則，說明了光和熱的優先性及立體選擇性。支配特異的反應選擇性的因子，對熱反應說，乃為電子之最高被佔軌道，而對光反應，乃為最低空軌道。但二者在反應前後均要保持軌道之對稱性 (orbital symmetry rules)，多漂亮的理論！簡單而能使眾人瞭解，而且適用範圍很大。其最魅力之點在：不但把現在及過去的反應例，很順利地對熱和光來分類，而且對將來的預測充滿了信心與把握。即在實驗前，能夠對實驗結果做很好的預測。

例如由 2 分子乙烯生成環丁烷時，光和熱何者具有優先性？可用圖三來說明。先考慮乙烯之 π 電子所能取之狀態有幾種，由圖 2 知一個乙烯分子有二種電子狀態，故兩個乙烯分子共有 4 種電子狀態，這種情形示於第 3 圖中央之電子雲的圖形中。



圖三 光？還是熱？

再來觀察各軌道之對稱情形。能量具有最低之電子狀態中，對於對稱軸①，有對稱性，同時對於對稱軸②也是對稱的。（圖中以 symmetric 之第一個字 S 來代表），於是以 S S 來代表這種關係。另以 A 代表非對稱性（Asymmetric），然後由能階低之秩序，可寫出該四種電子狀態之符號，各為 SS，SA，AS 及 AA，而把這些 π 系組合示於圖之中央。另外對於環丁烷之 σ 電子系統，也同樣有 4 種組合，繪於圖 3 中之右側。可視為乙烯之 π 電子靠近後直接改變為 σ 結合。由圖之中央向右改變其反應座標，觀察生成物環丁烷之對稱性時，得右側之能階。

就這樣，得到了反應系與生成系之能量相關圖。先來考慮熱反應的情形（圖 3 之左側），乙烯 2 個分子之 4 個 π 電子，由下面開始，在每一個能階上填兩個電子。反應時軌道之對稱性完全沒有變化，故由生成系 SS 移至 SA 能階（依左側箭頭之方向移動），這時往上之斜率很大，自然界之一切該向能階低之方向移動，故可判斷，熱不能使該反應進行。對光之情形如何？（看右側），由 SA 能階吸收 $h\nu$ 以後，一個電子往 AS 上去，由這樣的 π 系向同樣對稱性的 σ 系移動之情況，表示於第 3 圖右側之箭頭方向。此時生成環丁烷所需能量較低，故反應容易進行。因此吸收光後，乙烯即可成為環丁烷，而與實驗結果一致。並且若以 q 代表正整數，考慮多種反應時會發現與反應有關的 π 電子數為 $4q$ 時，由光發生反應，為 $4q + 2$ 時，則以熱反應為優先。像這樣，應用量子化學，可把光反應研究得更深，更正確。

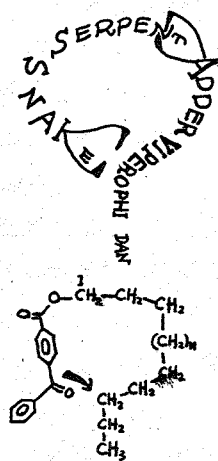
四、光對生命的神秘性

光對生命的神秘性是無法數清的。例如生物器官中，腦具有最高機能的高度情報系統。蛇的紅外線探知裝置，蝙蝠依超音波發信號而能暗中飛行，對於生物充滿了許多不可思議的現象。為解開這些謎，自然科學就更前進，技術就更革新。現在雖不一定能期待如 1955 ~ 1965 年代之大

量技術之革新，但將來必有極大的飛躍性的進步。新的革新，將在何種分野發生呢？大概是在生命的科學上吧。利用現代最高水準的科學技術，把生命的構造和作用弄清楚。此外再將它利用於保健醫學，環境保護，食糧確保，以及其他的新工業上，使國民的福利更向上。這種綜合科學之前途，極為光明。

人工酵素的化學合成，是化學上被多人關心及期待中之一種。我們希望用人類的手，把酵素的反應作用，在常溫常壓下作精密的控制。若在工業上能得到容易使用的人工酵素，其技術上的貢獻，將非常的大。這種自然能力（Nature's Ability）的研究是必要的，光化學家也往這個方向在努力。

今舉二個例子來說明。身體內之酵素，由很多未被活性化的 methylene 之鏈，作選擇性的氫原子的減扣。圖四表示兩條蛇在打架的情況，由 A 蛇之口咬了另一隻蛇的 N 部，而被咬之蛇的 K 口，該咬 A 蛇的何處呢？是否有選擇性？對此，布列斯羅在圖四下面，以 Benzophenone $C_6H_5-CO-C_6H_5$ 之 $>C=O$ 基（圖中之箭頭部分）當蛇頭，作為 Methylene 鏈之模型。當光照射時，得到了驚人的結果，完全具有同性質的 Methylene，却在第 14 和第 15 個碳原子



圖四 兩條蛇之戰

上去掉氫原子之比例，達 76% 之高，可說是很有規律的選擇性。為以光反應為基礎，成功了身體反應機構的模型實驗。

上反應是二次元反應之控制。在酵素作用中，發現很多三次元者。著者等一群（千葉大學）利用包接現象，試驗了三次元作用。包接現象，（下接 15 頁）