

FÉNYKIBOCSÁTÁS KÉMIAI REAKCIÓKBAN¹

LIGHT EMISSION IN CHEMICAL REACTIONS

Lente Gábor

az MTA doktora, egyetemi tanár, Pécsi Tudományegyetem, Kémiai Intézet, Általános és Fizikai Kémiai Tanszék
lente@gamma.ttk.pte.hu

ÖSSZEFOGLALÁS

A cikk egy 2017-ben, a fény nemzetközi napján középiskolások számára tartott előadás alapján összefoglalja a kémiai reakciókban történő fénykibocsátási jelenségek megismerésének történetét az ókortól napjainkig, illetve fizikai és kémiai alapjait, s pontosan megfogalmazza a különbséget a hőmérsékleti sugárzás és a lumineszcencia típusú fénykibocsátási jelenségek között. A kemilumineszcencia ritka jelenség, amikor kémiai reakciók során, általában egyes vegyületekben lévő kötések energiáját felhasználva fotonok, vagyis fény kibocsátása történik. Erre a bűnügyi helyszínelő gyakorlatban alkalmazott luminol, illetve a manapság egyre elterjedtebb világító rudakban használt difenil-oxalát és a hidrogén-peroxid közötti, katalizátor jelenlétét is igénylő reakciók a legismertebb példák. Biolumineszcencia során ilyen jelenségek élő szervezetekben történnek: a közismert szentjánosbogarakban ebben a kulcsszerepet a luciferin nevű kis szerves molekula, illetve a luciferáz enzim játsszák.

ABSTRACT

Based on a lecture held for high school students on the International Day of Light in 2017, this article summarizes the history of scientific discoveries from ancient times about the light emission processes observable during some chemical reactions, the physical and chemical principles of such processes, and makes a careful distinction between thermal radiation and luminescent-type light emission processes. Chemiluminescence is a rare phenomenon during which photons (light) are produced in a chemical reaction, typically at the expense of the energy of a chemical bond. The most well-known examples of such processes include the reaction of luminol, used in crime scene investigations, and diphenyl oxalate, the active ingredient in glow sticks with hydrogen peroxide in the presence of a suitable catalyst. During bioluminescence, similar processes occur in living organisms: the commonly known fireflies use a small organic molecule called luciferin and an enzyme called luciferase as key components for this purpose.

¹ A cikk a szerző korábban megjelent írásainak felhasználásával készült (Lente, 2015, 2017).

Kulcsszavak: kemilumineszcencia, hőmérsékleti sugárzás, luminol, világító rúd, biolumineszcencia, szentjánosbogár, luciferáz

Keywords: chemiluminescence, thermal radiation, luminol, glow stick, bioluminescence, firefly, luciferase

Fénykibocsátást általában két alapvetően különböző mechanizmus eredményezhet: hőmérsékleti sugárzás és lumineszcencia. A hőmérsékleti sugárzás egyetemes jelenség: minden, az abszolút nulla foknál melegebb test a benne lévő részecskék hőmozgása miatt elektromágneses sugárzást bocsát ki, amelynek hullámhossz szerinti intenzitáseloszlását kizárólag a test hőmérséklete szabja meg, függetlenül attól, hogy a környezetében milyen körülmények uralkodnak. A kibocsátott sugárzás akkor a legerősebb, ha a test színe fekete, ezért *feketetest-sugárz*ásként is szokták emlegetni. Lényegében hőmérsékleti sugárzás jut a Nap felszínéről a Földre, de ilyen okból bocsát ki fényt egy hagyományos izzó is, amelyben a vékony volfrámszálat a rajta átfolyó elektromos áram hőhatása 2000–3000 °C közötti hőmérsékletre fűti fel.

A másik típusú gyakori fénykibocsátás háttérében a *lumineszcencia* áll. Ez igen sokféle jelenség összefoglaló neve, amelyek közös sajátja az, hogy egyes molekulák gerjesztett állapotba kerülnek, vagyis a bennük lévő elektronok közül néhány többletenergiára tesz szert, s ennek hatására a kötések ugyan még nem hasadnak fel, de megváltoznak, gyengébbekké válnak. A gerjesztett állapotokból a legstabilabb állapotba jutás közben az energiafelesleg egy foton, vagyis fény formájában távozik. Ezt a jelenségsoportot régóta igen intenzíven vizsgálják a fizikusok és kémikusok. *Akin Károly*, az MTA tagja, már a 19. században több, nemzetközi visszhangot is kiváltó tanulmányt közölt a lumineszcencia előfordulásairól (Akin, 1865a, 1865b, 1867, 1870).

A lumineszcencia különböző fajtái között az elvi különbséget az adja, hogy a molekulák hogyan jutnak gerjesztett állapotba. Talán a leggyakoribb a megvilágítás hatására történő fénykibocsátás (vagyis beérkező fény biztosítja a gerjesztéshez szükséges energiát), amelyet lehetne szabatosan fotolumineszcenciának is nevezni, de ez a kifejezés nem igazán terjedt el a magyar szaknyelvben. Hangsúlyozni kell, hogy itt nem egy testre ráeső fény visszaveréséről van szó, hanem maga az anyag bocsátja ki az új fotonokat: ez olyan irányban is megtörténik, amerre a visszaverődés eleve lehetetlen. A fotolumineszcencián belül *fluoreszcenciának* nevezik azt az egyébként meglepően gyakori jelenséget, amikor egy anyag addig bocsát ki maga is fényt, amíg a megvilágítás tart. Ha az anyag a beeső fény megszűnése után is világít még egy ideig (általában csak a másodperc egy törtredéséig, de kivételes esetben akár percekig is), akkor a jelenséget *foszforeszcenciának* hívják. Létezik még az úgynevezett *tribolumineszcencia*, ahol

a fénykibocsátáshoz szükséges gerjesztett állapot mechanikai behatásra jön létre (például teljes sötétben kockacukrok összetörésekor kék felvillanásokat lehet látni). Az elektrolumineszcencia során a fénykibocsátást elektromos áram vagy erős elektromos tér hozza létre, ez van a manapság már igen elterjedt LED-ek működésének hátterében.

A *kemilumineszcencia* esetében kémiai reakció, vagyis kötések átrendeződése zajlik le, s a folyamatban felszabaduló energia hozza gerjesztett állapotba a molekulát. Ez meglehetősen ritka: a kémiai reakciókban az energiafeleslegtől való megszabadulásnak sokkal valószínűbb módja a molekulák mozgási sebességének növelése, azaz a hőmérséklet emelkedése. Ezért a kemilumineszcenciás reakciók ritkák, és akár kivételesnek sem túlzás nevezni azokat. Ez a megállapítás első pillantásra talán ellentmondásosnak tűnhet, hiszen az égési reakciók például elég gyakoriak, és gyertya- vagy fáklyalángként évezredek óta világításra is használják ezeket. Az égésnél azonban a fény keletkezése inkább a magas hőmérséklettel és az ezzel kapcsolatos másodlagos folyamatokkal van kapcsolatban. Egy megfelelő mennyiségű levegővel szabályozott gázláng majdnem színtelen, de közben forró. A lángokban a fényt okozó jelenségeket a legtöbb esetben pusztán a hőmérséklet növelésével, a lángokban zajló kémiai reakcióktól függetlenül is létre lehet hozni.

A látható fény egy fotonjának energiája a kémiai kötési energiák és általában a kémiai reakciókkal járó energiaváltozásokéval azonos tartományba esik. Emiatt a fény gyakran hatással van a kémiai reakciókra, az ilyen kölcsönhatások tanulmányozásával a *fotokémia* foglalkozik. Ez viszont legtöbbször egyirányú: a fény gyakran okoz ugyan kémiai reakciókat (például a zöld növényekben lejátszódó fotoszintézist), de a folyamat fordítottját, tehát a kemilumineszcenciát bizony igen nagy utánajárással és persze sötétben kell keresni, mert ha elő is fordul, a kibocsátott fény intenzitása általában csekély.

Ritkaságuk ellenére a kemilumineszcenciás folyamatok megfigyeléséről már igen régről is vannak írásos bizonyítékok. A szakirodalom szerint (Palilis–Calokerinos, 2000; Ram–Siar, 2005) szentjánosbogarakról már az i. e. 16. században is megemlékeztek kínai források. *Arisztotelész A lélekről* című művében írja a következő sorokat:

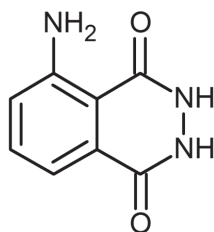
„De nem minden dolog fényben látható, hanem ez az egyes dolgok sajátos színe csupán. Némelyik dolog ugyanis a fényben nem látható, de a sötétben érzetet kelt, mint például a tüzesnek tetsző és ragyogó testek; ezekre azonban nincs közös elnevezésünk. Ilyen a gomba, a szaru, a halak feje, pikkelye, szeme. Saját színet egyiknek sem láthatjuk. Hogy ezeket milyen oknál fogva látjuk, más kérdés” (Arisztotelész: *A lélekről*, II. könyv 7. fejezet, Steiger Kornél fordítása). Ma már egyértelmű, hogy a gomba, a halak feje, pikkelye és szeme kemilumineszcencia miatt bocsát ki fényt.

Az alkímia kései korszakában, 1663-ban *Robert Boyle*, 1669-ben pedig *Henning Brand* figyelt meg igen halovány kékes derengést a foszfor és a levegő

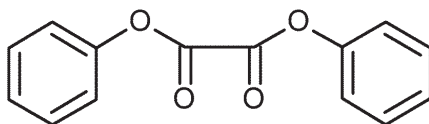
között lezajló reakciók során. Érdekes módon a foszforeszcencia jelensége erről az elemről kapta a nevét, noha mai ismereteink szerint a foszfor fénykibocsátó reakcióinak háttérében nem ez áll, hanem a kemilumineszcencia. A 19. század végén már szerves vegyületek részvételével végbemenő fénykibocsátó reakciókat is felfedeztek (Radziszewski, 1877), s magát a *kemilumineszcencia* szakkifejezést is ebben a korban alkotta meg *Eilhardt Wiedemann* (1888). A 20. század első évében fedezték fel a szentjánosbogarak fénykibocsátásának kémiai háttérét (Dubois, 1901), s négy évvel később már száz oldalnál hosszabb összefoglalót is publikáltak az ismert kemilumineszcenciás folyamatokról (Trautz, 1905).

A fénykibocsátással járó legnépszerűbb kémiai folyamatban a luminol nevű vegyület játssza a főszerepet. Ennek a szerkezeti képletét mutatja be az *1. ábra*. A luminol híg és gyengén lúgos kémhatású vizes oldatát hidrogén-peroxiddal reagáltatva csekély mennyiségű katalizátor hozzáadására beindul a fénykibocsátás. A katalizátor többféle anyag is lehet, az egyik legegyszerűbb lehetőség a hipóként ismert háztartási tisztítószer (nátrium-hipoklorit lúgos oldata) hígított oldata. 1928-ban *Herbert Albrecht* német kémikus fedezte fel, hogy a vér jelentős erősítő hatással van a luminol fénykibocsátására (Albrecht, 1928). Egy szűk évtizeddel később az is világossá vált, hogy ezért a hatásért a vérben lévő számtalan különböző anyag közül a vasat is tartalmazó hematin a felelős (Huntress et al., 1934; Proescher–Moody, 1939). A felismerés alapján olyan, vért nagyon kis mennyiségben is kimutatni képes módszert dolgoztak ki, amely több okból is különösen alkalmas a bűnügyi vizsgálatokra. Igen gyorsan, a helyszínen végrehajtható, nem szükségesek hozzá laboratóriumi eszközök. A beszáradt vagy alvadt vérben több a hematin, mint a frissben, ezért ezek kimutatása igen kicsi mennyiségben is lehetséges, így igen gyakran akár egy alaposabb tisztítást követően is kimutathatók a vérfoltok maradványai. Ráadásul a hematin nem bomlik el a reakció közben, hanem klasszikus katalizátorszerepet játszik, így a teszt akár többször is megismételhető; azaz bármiféle kétség eloszlatható a vizsgálatok újbóli elvégzésével, esetleg gondosabban szabályozott vagy megváltoztatott körülmények között is. A teszt elvégzésekor a gyanús foltra a vizsgálatot végző a luminol és az oxidálószer oldatának keverékét permetezi. A fénykibocsátás mintegy fél percig tart, megfelelő technika alkalmazásával akár le is lehet fényképezni, így dokumentálható a teszt eredménye. A módszer hátránya, hogy nemcsak a hematin van katalitikus hatással a folyamatra, hanem egyes réztartalmú anyagok is. Mi több, ahogy már volt szó róla, a hipó is mutat ilyen jelenséget.

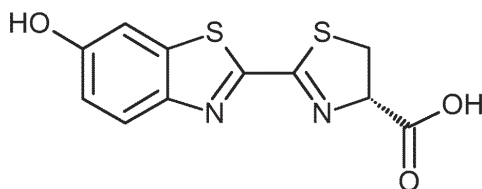
A fényt kibocsátó kémiai reakciók adják az alapját a világító rudak működésének. Ez általában egy fényt átengedő műanyag tartály: a reakció belül, minden zavaró hatástól elszigetelve játszódik le. Az aktiválás leggyakrabban egy rúdon belüli, vékony falú üvegampulla összetörésével, s így a két reagáló anyag keve-



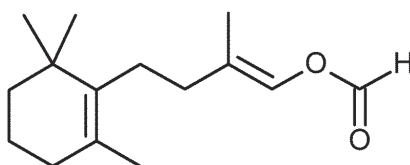
luminol



difenil-oxalát



a szentjánosbogárban megtalálható luciferin

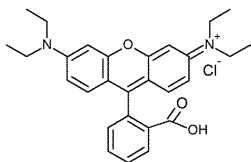
a *Latia* fajokban megtalálható luciferin**1. ábra.** Kemilumineszcenciára alkalmas szerves vegyületek szerkezeti képlete

résével történik. A rudak utána órákig fényt bocsátanak ki, bár sem kikapcsolni, sem újraindítani nem lehet őket. Nagyjából két tucat olyan anyagot fejlesztettek ki eddig, amelyet világító rudakban használ(hat)nak. A luminol nem ideális ilyen felhasználásra, mert a reakció viszonylag gyorsan, percek alatt véget ér, vagyis a rúd csak rövid ideig világítana. Ezért manapság szinte kizárólag a difenil-oxalátot alkalmazzák (kémiai képlete szerepel az 1. ábrán). Ezt az anyagot és a kemilumineszcenciát okozó reakcióját Edwin Chandross, az amerikai Bell Labs fiatal kutatója fedezte fel az 1960-as években (Chandross, 1963). A cég azonban nem ismerte fel a folyamat kereskedelmi jelentőségét, így a szabadalmaztatás ötletét elvetette. Nem sokkal később az American Cyanamid cég kapott az USA Védelmi Minisztériumától megbízást arra, hogy fejlesszen ki fényforrást, amely elektromos áram nélkül is lehetővé teszi a tengeren katonák megtalálását sötétben. Ők az irodalom áttanulmányozása után gyakorlatilag készen kapták a megoldást, s a találmány nem csekély üzleti hasznából sem a felfedező, sem az őt alkalmazó cég nem részesült (Borman, 2017).

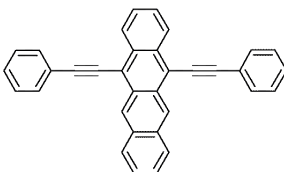
A világító rudakban a fénykibocsátás a difenil-oxalát és a hidrogén-peroxid közötti reakcióban történik. Habár a kibocsátott fény színe valamelyest befolyásolható a használt szerves vegyület megválasztásával, ezzel a módszerrel önmagában nem lehetne látványosan sok színben világító rudakat készíteni, s az élettartamuk is igen változó lenne. A modern termékekben ezért a szín szabályozására egy újabb (vagyis negyedik) komponens is megtalálható, ez általában egy fluoreszcenciát mutató festék. Rengeteg különböző anyag fluoreszkál, s a kibocsátott fény színe is könnyen szabályozható a molekulák szerkezetének megválasztásával. Így egy ilyen világító rúdban lényegében az történik, hogy a kémiai reakcióban kibocsátott kékes színű fényt a festék még a rúdban lévő oldatban elnyeli, majd a saját fluoreszcenciájának megfelelő színű fényt bocsát ki, amely már elhagyja a rudat. A különböző rudak készítéséhez jellegzetesen használt fluoreszcens adalékanyagok kémiai képletét a 2. ábra mutatja be.

A világító rudaknak esztétikai vonzerejükön túlmenő gyakorlati alkalmazásuk is van. Hordozhatók, vízhatlanok, nagy külső nyomás alatt is működnek, hőt gyakorlatilag nem termelnek, és nem szükséges elektromos áram a működésükhöz, ezért vészhelyzeti fényforrásként alkalmazzák őket természeti katasztrófák, például nagy földrengések után. Katonai támaszpontok vészvilágító rendszere is gyakran kemilumineszcencián alapuló módszert használ fel. Búvárok is előszeretettel használnak világító rudakat, különösen nagyobb mélységekben. A Guinness Rekordok könyve nyilvántartja a világ legnagyobb világító rúdját, ezt az angliai Camber Sandsben egy fesztivál megnyitásakor használták 2009. április 24-én: 254 cm magas volt, és a *Csillagok háborúja* filmsorozatban szereplő fegyverhez, a fénykardhoz hasonlított.

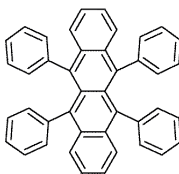
Ugyan a kémiában nem könnyű kemilumineszcencens reakciót találni, a természetben több milliárd évnyi evolúció alatt azért kifejlődött néhány olyan ál-



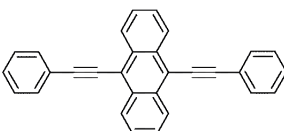
vörös: rodamin-B



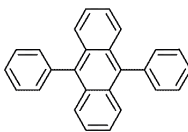
narancssárga: 5,12-bisz[feniletinil]-naftacén



citromsárga: rubrén



zöld: 9,10-bisz[feniletinil]-antracén



kék: 9,10-difenil-antracén

2. ábra. Világító rudakban használatos színmódosító anyagok szerkezeti képlete

latfaj, amelyek szervezete ilyen elven bocsát ki fényt. Az élővilágban előforduló, fénykibocsátással járó jelenséget *biolumineszcenciának* is nevezik. Igazából a hagyományos kemilumineszcenciától való megkülönböztetésnek nincsen semmilyen elvi alapja, mert a jelenség a megfelelő molekulák segítségével élő szervezeteken kívül, laboratóriumban is előidézhető.

A biolumineszcencia legszélesebb körben ismert példája a szentjánosbogár esti fénykibocsátása. A szentjánosbogár-félék (*Lampyridae*) mintegy kétezer képviselőt számláló családjá a rovarok (*Insecta*) osztályában a bogarak (*Colleoptera*) rendjének része, ezen belül pedig a mindenevő bogarak (*Polyphaga*) alrendjébe tartozik. Magyarországon három fajt találtak eddig: ezek a nagy szentjánosbogár (*Lampyris noctiluca*), a kis szentjánosbogár (*Lamprohiza splendidula*) és a törpe szentjánosbogár (*Phosphaenus hemipterus*). Ezek mérete öt milliméter és két centiméter között változik. Testük általában viszonylag lapos, külső kitinvázuk nem különösebben kemény, csápjuk rövid. Fejük a tor alá mélyen behúzott, így nem is látható felülről. A világító szerv potrohuk utolsó szelvényeiben van. Lárvaik ragadozó életmódot folytatnak: csigákat, apró rovarlárvékat fogyasztanak.

A bogarak fénykibocsátásnak színe, időtartama és gyakorisága fajonként változik. A fénykibocsátás célja elsősorban a hímek és a nőstények egymásra találása. E célból főleg az ivarérett nőstények világítanak, de a jelenség már korábbi életszakaszokban is megfigyelhető: a lárvák, bábok és tojások is bocsátanak ki némi fényt. Sajnos az elmúlt évtizedekben hazánkban igen megritkultak ezek a bogarak. Magyar nevük eredete az, hogy a szentjánosbogarak rajzása általában a nyári napforduló, vagyis június 21. környékén a leglátványosabb. Keresztelő Szent János születésnapja június 24-re esett, a katolikus egyház ezt ünnepli Szent János napjaként, így a látványos fényjelenséget is erről nevezték el eleink.

A szentjánosbogarakban is a már bemutatott, mesterségesen megtervezett módszerekhez hasonló kémiai reakciók eredményezik a fénykibocsátást. A benne központi szerepet játszó szerves vegyületeket összefoglaló néven luciferinnek hívják: ennek pontos kémiai szerkezete akár fajonként más és más lehet, két molekula szerkezeti képletét mutatja be példaként az *1. ábra*. Az élőlényekben is szükséges valamilyen oxidálószer a jelenség kiváltásához, itt ezt a szerepet a levegőből származó, a hidrogén-peroxiddal szemben nem mérgező, de jóval kevésbé reakcióképes elemi oxigén játssza. Így a fénykibocsátáshoz kivételesen hatékony katalizátorokra van szükség, ezeket az enzimeket luciferázoknak nevezik. A luciferin és luciferáz név Raphael M. Dubois-tól származik (1901), s a latin „fényhozó” jelzőre utal.

IRODALOM

- Akin C. K. (1865a): On Calcescence. *Philosophical Magazine*, Series 4. 29, 193, 28–43. <http://scans.library.utoronto.ca/pdf/3/42/s4philosophicalm29lond/s4philosophicalm29lond.pdf>
- Akin K. (1865b): Further Statements Concerning the History of Calcescence. *Philosophical Magazine*, Series 4. 29, 194, 136–151. <http://scans.library.utoronto.ca/pdf/3/42/s4philosophicalm29lond/s4philosophicalm29lond.pdf>
- Akin K. (1867): Ueber Calcescenz und Fluorescenz. *Annalen der Physik*, 207, 8, 554–561. DOI: 10.1002/andp.18672070804
- Akin K. (1870): “Kinetic” and “Transmutation”. *Nature*, 2, 37, 211–211. DOI: 10.1038/002211a0
- Albrecht, H. O. (1928): Über die Chemiluminescenz des Aminophthalsäurehydrazids. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 136, 1, 321–330. DOI: 10.1515/zpch-1928-13625
- Borman, S. (2017): A Glowing Discovery Lost on Management. *Chemical & Engineering News*, 95, 22, 48. <https://cen.acs.org/articles/95/i22/Illuminating-correspondence-readers.html>
- Chandross, Edwin A. (1963): A New Chemiluminescent System. *Tetrahedron Letters*, 4, 12, 761–765. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)90712-9
- Dubois, M. R. (1901): Luminescence obtenue avec certains composés organiques. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*, 132, 2, 431–432.
- Huntress, E. H. – Stanley, L. N. – Parker, A. S. (1934): The oxidation of 3-aminophthalhydrazide (“luminol”) as a lecture demonstration of chemiluminescence. *Journal of Chemical Education*, 11, 3, 142–145. DOI: 10.1021/ed011p142
- Lente G. (2015): „... és lön világosság”. Fényt kibocsátó kémiai reakciók a világító rudaktól a szentjánosbogarakig. *Természet Világa*, 146 (II. különszám), 60–63. http://real-j.mtak.hu/6263/1/TermVil_A.Feny.Eve_1-96.oldal_netre.pdf
- Lente G. (2017): *Vízilónaptej és más történetek kémiából*. Budapest: Typotex Kiadó
- Palilis, L. P. – Calokerinos, A. C. (2000): Analytical Applications of Chemiluminogenic Reactions. *Analytica Chimica Acta*, 413, 1, 175–186. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)00798-4, https://www.researchgate.net/publication/232359769_Analytical_Application_of_Chemiluminogenic_Reactions
- Proescher, F. – Moody, A. M. (1939): Detection of Blood by Means of Chemiluminescence. *Journal of Laboratory and Clinical Medicine*, 24, 1183–1189.
- Radziszewski, B. (1877): Untersuchungen über Hydrobenzamid, Amarin und Lophin. *Chemische Berichte*, 10, 1, 70–75. DOI: 10.1002/cber.18770100122
- Ram, S. – Siar, C. H. (2005): Chemiluminescence as a Diagnostic Aid in the Detection of Oral Cancer and Potentially Malignant Epithelial Lesions. *International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, 34, 5, 521–527. DOI: 10.1016/j.ijo. m.2004.10.008
- Trautz, M. (1905): Studien über Chemiluminescenz. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 53, 1, 1–111. DOI: 10.1515/zpch-1905-5302
- Wiedemann, E. (1888): Ueber Fluorescenz und Phosphorescenz I. Abhandlung. *Annalen der Physik*, 270, 7, 446–463. DOI: 10.1002/andp.18882700703