



**姓名：楊吉水**

**學歷：**

美國西北大學化學博士 (1997)

國立台灣大學化學碩士 (1990)

國立台灣大學化學學士 (1988)

**現職及經歷：**

國立中央大學化學系副教授 (2002 迄今)

國立中央大學化學系助理教授 (1998-2002)

美國麻省理工學院博士後研究員 (1997-1998)



**著作名稱：**

Fluorescence Enhancement of trans-4-Aminostilbene by N-Phenyl Substitutions: The Amino-Conjugation Effect

**中文簡介：**

「光」是能量的一種，可用電磁輻射來描述。依據電磁波頻率的不同，光被區分為 $\gamma$ -射線、X-射線、紫外光、可見光、紅外線、微波與無線電波等。

對研究有機化合物的化學家而言，光與有機物間的相互作用造就了「有機光譜學」與

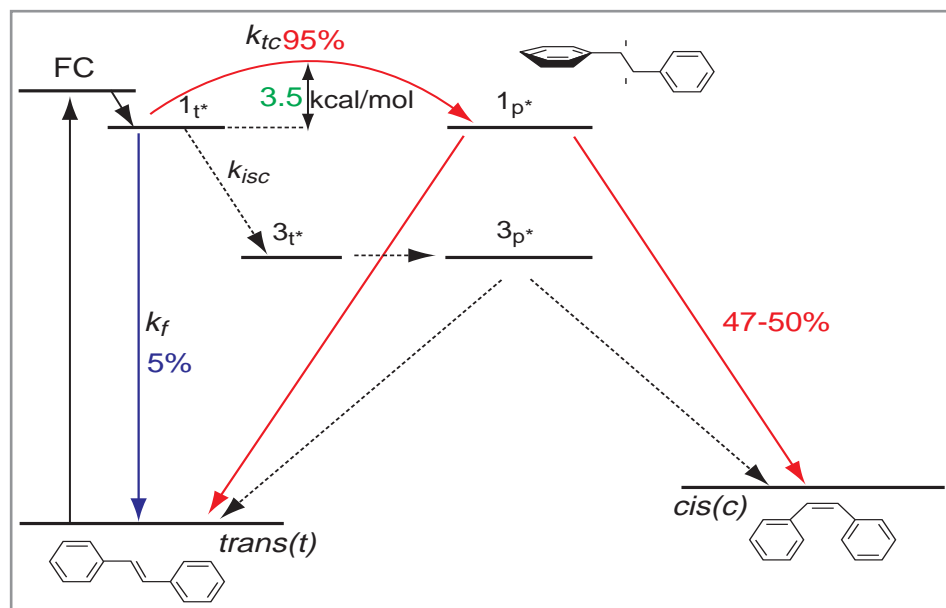
「有機光化學」等領域，前者對有機物結構的鑑定扮演著不可或缺的角色，例如，核磁共振(NMR)光譜和紅外線(IR)光譜，而後者則利用紫外光與可見光來促成有機物中價電子在軌域間的躍遷，達到某種電子激發狀態，並研究其後續行為。由於受光激發前後的有機物之電子狀態有極大的差異，因此，化合物在基態(熱化學)與激發態(一般來自光激發，故稱光化學)的行為亦大為不同。既然激發態是一種不穩定的中間態，終將釋放出能量以回到穩定的電子基態，因此對激發態的產生與衰退的整個過程的了解，便是「有機光化學」研究的目的與範疇。激發態衰退的方式包括放光(螢光或磷光)，放熱和進行

化學結構的重組(即光化學反應)，彼此相互競爭，因此不同化合物間的激發態行為可以是千變萬化的。我們對某些結構相似的有機物，彼此卻有著迥異的激發態性質的情形特別感興趣，這顯示彼此間那一小部分的結構差異是主要的關鍵。這種情形可能發生於一個系統中取代基的不同或某個取代基位置的不同所引起。當一個已經被深入研究了七十餘年，相關論文數以千計的二苯乙炔系統仍有此類未知的「取代基效應」被發掘並詳細報導時，其重要性不言而喻，這也是本著作主要的內涵與貢獻。

反式-二苯乙炔的激發態衰退方式主要有兩種：放螢光及中間雙鍵的順反異構化反應。藉由各項電子吸收光譜與放射光譜的測量，光化學與光物理學家得以推論反式-二苯乙炔的光學異構化機制。如圖一所示，反式-二苯乙炔的光學異構化主要經由激發單重態的路徑，碳-碳雙鍵扭轉的過程中必須經過

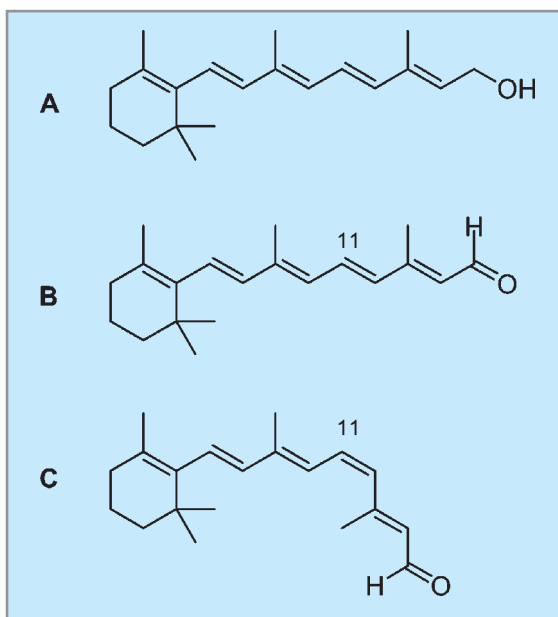
約 3.5 kcal/mol 的能障以達到分子中兩個苯環面互成 90 度角垂直的中間激發態 ( $1p^*$ )，然後會快速地回到具扭曲結構的基態，此時分子會再繼續扭轉成為順式-二苯乙炔，或扭轉回反式-二苯乙炔。由於雙鍵之扭轉速率極快，因此約 95% 的激發態分子是以雙鍵異構化進行能量的衰退，其他約僅 5% 的分子才以放螢光的方式回到基態，是故，二苯乙炔的放光效率是不高的，儘管部分取代基會使得異構化反應改經三重激發態的路徑進行。包括對位胺基在內的大多數的取代基對二苯乙炔異構化遠勝於螢光這樣的行為並無太大的影響。對順式-二苯乙炔而言，其順反異構化反應幾乎無能障存在，因此放螢光更無法與之競爭，再加上分子內環化反應的發生，使得順式-二苯乙炔不具螢光性質。

二苯乙炔及其相關衍生物的光學異構化行為之所以受到廣泛的研究，除了此類分子的特性便於深入研究外，光激發之順反異構



圖一：二苯乙炔的光化學行為。

化反應正是人類和許多動物視覺產生的基礎。茲將眼睛產生視覺的機制，簡略說明如下(分子結構見圖二)：位於感光細胞上的視黃醇(即維生素A<sub>1</sub>)，經氧化後形成全反式-視黃醛，全反式-視黃醛經



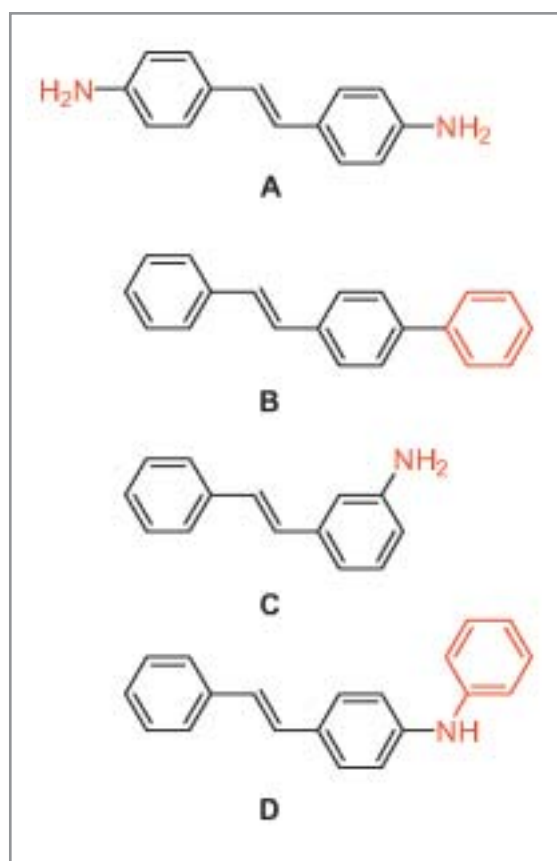
圖二：視黃醇(A)，全反式-視黃醛(B)，與11-順式-視黃醛(C)之結構。

酵素作用形成11-順式-視黃醛。11-順式-視黃醛與視蛋白偶合成的視紫質，一旦光線激發視紫質時，11-順式-視黃醛經光學異構化作用後成為全反式-視黃醛，同時引發一連串視紫質之化學變化，促成神經脈衝而使眼睛產生視覺而看見東西。透過二苯乙烯及其相關衍生物的「模型」研究，化學、物理與生物學家得以充分了解視覺產生機制與可能造成影響之因素。

既然大多數的取代基無法改變二苯乙烯系統異構化速率遠勝於螢光速率的情形，少數取代基效應而造成二苯乙烯系統在室溫下的螢光勝於異構化的例子便顯得格外引人注目。過去發現的例子有三類(圖三)：第一類為4,4'-雙推電子基取代者，此類衍生物長久以來被添加於紡織品中，以產生衣物增白的效果。另一類為具有延長分子共軛性的芳香環取代基，此類化合物成為近年來發展之電

致發光材料的對象。第三類則為間位胺基取代者，具有與對位胺基之異構物截然不同的螢光性質。本著作所報導的對位-N-苯胺基效應則成為第四類可以大為增強二苯乙烯系統螢光性質的取代基，我們稱之為「胺基共軛效應」。

為了闡釋「胺基共軛效應」的原理，本著作藉由有機合成，電腦理論計算，激發態動力學(各衰退方式的速率)和熱力學(各激發態之相對能階)的量測，剖析二苯乙烯胺分子結構和構形、螢光強弱、與異構化間之關係。亦即，N-苯基的引入，延伸了二苯乙



圖三：四類具強螢光性質的二苯乙烯衍生物之代表化合物之結構：A；4,4'-雙推電子基取代者，B：含芳香環取代基者，C：間位胺基取代者，D：對位N-苯胺基取代者。

烯胺的共軛性，於是造成第一激發態能階下降，同時雙鍵扭轉異構化能障變大，使得其以放螢光衰退的方式更具競爭力。其中，胺基部分的幾何形狀深受 *N*-取代基之影響，對分子整體共軛性扮演著關鍵角色。透過分子共振結構，我們可以容易了解為何延伸共軛會使得雙鍵扭轉異構化能障變大。本著作既是二苯乙烯系列研究的一個重要延伸，亦是許多新研究的開端。例如，*N*-芳基化的效應又會如何？*N*-苯基效應對間位-二苯乙烯胺系統的影響有何不同？*N*-芳基取代之胺基的電子推拉效應與其在芳香族的分子內電荷轉移性質有何關係？這些問題仍是當今科學家亟欲了解的課題，本著作在此扮演著關鍵角色。此外，有機芳香族胺類化合物在有機材料領域中早已深受矚目，例如，非線性材料的開發、螢光感應材料、有機發光二極體中的電動傳導層與發光層、雷射和二色性染料的研究等。先前的研究結果顯示芳香環的種類與數目與其材料性質密不可分。而此類化合物螢光性質對構形變化之敏感性亦可被利用於螢光感應材料之設計。雖然「胺基共軛效應」的理論乃透過二苯乙烯胺的光化學研究所獲致，然而文中所闡釋之理論可適用於其他相關之化合物，這對有機芳香胺化合物作為有機發光材料的研發有相當助益。

### 評審簡評：

楊吉水博士於中央大學化學系拓展了獨立研究方向。在溶液態有機光物理光化學以及分子設計、應用上有相當突破性的發展。在基礎研究方面，楊教授設計合成一系列 aminostilbenes 衍生物，藉由官能基共振模

式，溶劑極化效應，配合理論計算提出嶄新的”amino conjugation effect” 原創性論點，未來對 stilbene 衍生物其螢光增強以及光譜位移的預測上將是無遠弗屆。於應用層面上，楊教授利用螢光分子立體結構隨激發態能階改變。並配合能量轉移的原理提出的捕捉離子及偵測機制，給予未來生化分子辨識設計更具彈性的發展空間。三年來發表了六篇高質量論文於國際知名的期刊上，其中包括登刊在化學學門頂級期刊 *J. Am. Chem. Soc.* 上的代表作。楊教授的得獎是實至名歸。