

# 中華民國第 57 屆中小學科學展覽會

## 作品說明書

高級中等學校組 化學科

第三名

050210

合成三唑(Triazole)之超分子凝膠並討論其凝膠  
形成機制

學校名稱：臺北市私立再興高級中學

作者：	指導老師：
高一 楊仁葳	楊欣婕
高一 施慧林	
高一 張文銓	

關鍵詞：超分子、凝膠、螢光

## 摘要

我們成功利用點擊化學(Click Chemistry)合成出 **C1**、**C2**、**C3** 三個含有三唑(triazole)的化合物，三者的共同特色是具有對稱特性的超分子結構，**C2**、**C3** 會自組裝成網狀結構並與有機溶劑形成超分子有機凝膠；經由實驗我們以成膠能力最佳的 **C3** 作為後續實驗主要研究對象。我們研究的內容包含基本物化性以及周圍環境對凝膠形成的影響，發現溫度、溶劑、濃度都會影響其聚集形貌。而我們對其分子間的作用力進行研究，得知主要以  $\pi$ - $\pi$  堆疊、氫鍵及凡得瓦力等非共價鍵作用力維繫分子的結構。另外我們發現 **C3** 分子在凝膠態與薄膜態放光增強的效應，推測此分子具有 AIE 效應(聚集誘發螢光增強)。最後，我們根據實驗結果，推導出 **C3** 分子形成凝膠的機制。

## 壹、研究動機

超分子化學在近年來是一個非常熱門的主題，1987 年諾貝爾化學獎得主，Charles J. Pedersen、Donald J. Cram、Jean-Marie Lehn，就是以超分子化學-主客體化學為研究主題。另外，在 2016 年，Jean-Marie Lehn、Sir J. Fraser Stoddart、Bernard L. Feringa，也是以超分子化學-分子機器為研究，得到諾貝爾化學獎。<sup>[1][2]</sup>

超分子化學探討的是分子與分子之間，以非共價鍵作用力，例如氫鍵作用力、 $\pi$ - $\pi$ 堆疊作用力、凡德瓦耳力等，具有選擇性的自組裝。超分子是由小分子組合而成，而其中每個小分子都屬於分子層級，帶有分子層級的資訊，能夠提供分子間作用力。而因為分子間的非共價鍵作用力屬於較弱的作用力，因此超分子會容易的結合或是分離。另外由於是在奈米尺度下，所以會呈現出有別於巨觀世界的性質。<sup>[3][4][5]</sup>

凝膠在生活中的應用很廣泛，在食品、化妝品上都經常使用到。凝膠是由兩種物質所組成，包含凝膠分子以及凝膠分子所包覆的溶劑。凝膠分子會形成網狀結構，將溶劑固定在其中，就會形成一種介於固體和液體之間的狀態，最常見的例子就是果凍。

然而，我們這次討論的凝膠卻和果凍很不相同，我們所研究凝膠，也並非是共價鍵聚合的有機凝膠，而是超分子的凝膠。超分子會利用非共價鍵作用力自組裝成 3D 網狀結構，包覆住有機溶劑，我們想要針對不同結構的超分子凝膠進行探討，研究其物理、化學性質及其他特性。另外，我們也想要探討可能影響凝膠形成的原因，因此我們這次利用簡單的點擊化學(Click Chemistry)合成含有三唑 (triazole) 分子。最後，我們希望未來能將超分子凝膠的特性有效的應用。

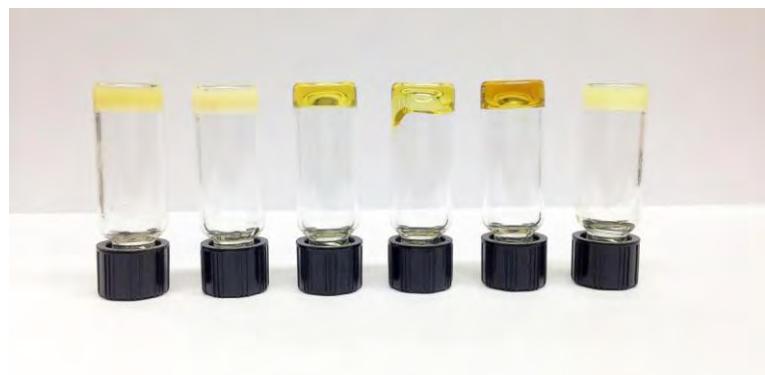


圖 1. C3 在不同溶劑中形成凝膠(1-heptanol、1-butanol、benzene、toluene、*p*-xylene、dioxane)

## 貳、研究目的

一、設計與合成含有三唑(triazole)的目標凝膠分子 C1、C2、C3

二、利用顯微鏡及光譜等針對分子不同型態進行研究

(一) 研究超分子凝膠之分子結構與物化性

(二) 探討不同環境條件對成膠能力的影響

(三) 分析光譜給予的資訊

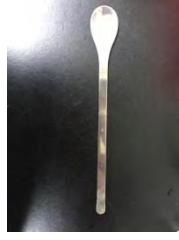
三、了解超分子形成凝膠的機制

## 參、研究設備及器材

一、實驗試劑：

1-Heptanol	Pyridine
1-Butanol	Tetrahydrofuran(THF)
Ethanol	DMSO
Methanol	Ethyl acetate
CHCl <sub>3</sub>	Acetonitrile
Dichloromethane(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Acetone(MeCN)
1,2-dichloroethane	N,N-Diisopropylethylamine(DIPEA)
Benzene	CuI
Toluene	Sodium azide(NaN <sub>3</sub> )
p-Xylene	
p-Dioxane	
Hexane	

## 二、實驗器材

<b>燒杯</b> 	<b>試管及試管架</b> 	<b>量筒</b> 	<b>錐形瓶</b> 	<b>圓底瓶</b> 
<b>漏斗</b> 	<b>分頁漏斗</b> 	<b>滴定管</b> 	<b>溫度計</b> 	<b>滴管</b> 
<b>濾紙</b> 	<b>研鉢及杵</b> 	<b>藥杓、刮勺</b> 	<b>冷凝管</b> 	<b>薄膜色層分析片 (TLC)</b> 
<b>塑膠洗瓶</b> 				

### 三、研究設備

通氣管	旋轉減壓濃縮機	管柱色層層析	迴流冷凝管
			
電子天秤	水浴鍋	超音波震盪儀	氫核磁共振光譜 ( $^1\text{H}$ NMR, $^{13}\text{C}$ NMR)
			
熔點儀	加熱攪拌器	掃描式電子顯微鏡 (SEM)	UV/Vis 光譜儀
			
螢光光譜儀			
			

## 肆、研究過程或方法

### 一、合成含有三唑(triazole)的目標凝膠分子

#### (一) 設計：

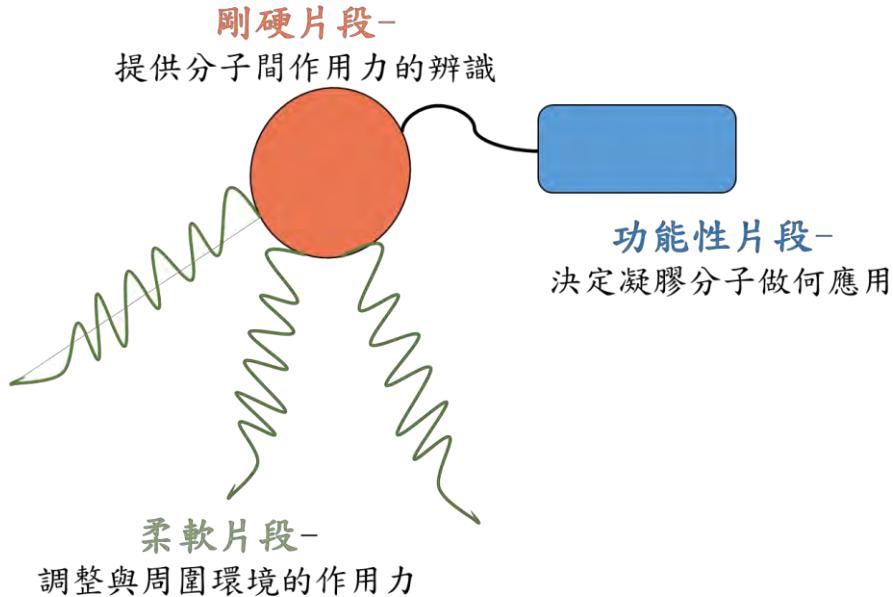
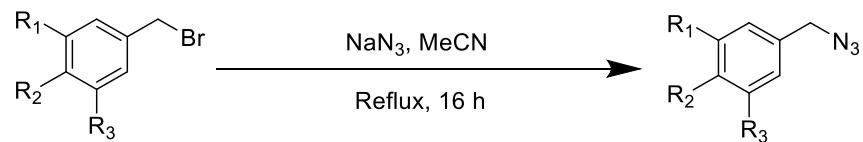


圖 2. 分子設計示意圖

此實驗設計著重於討論自組裝機制，因此在功能性片段使用較簡單的苯環分子，並且在苯環周圍利用點擊化學(Click Chemistry)連結凝膠片段 G<sup>[6][7][8]</sup>，凝膠片段具有芳香環、醯胺基、長碳鏈官能基，可分別提供分子間的π-π堆疊作用力、氫鍵作用力以及凡得瓦作用力，我們預期設計的分子能隨著連接凝膠片段 G 的多寡，其形成凝膠的能力有所不同，並且藉由不同的實驗推導出形成膠體的機制。

#### (二) 合成：

##### 1. 將 Br 置換成 N<sub>3</sub>取代基(Azide group)



- 1  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$
- 2  $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{H}, \text{R}_2=\text{CH}_2\text{Br}$
- 3  $\text{R}_2=\text{H}, \text{R}_1=\text{R}_3=\text{CH}_2\text{Br}$

- 4  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$
- 5  $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{H}, \text{R}_2=\text{CH}_2\text{N}_3$
- 6  $\text{R}_2=\text{H}, \text{R}_1=\text{R}_3=\text{CH}_2\text{N}_3$

圖 3. 將 Br 置換成 N<sub>3</sub>取代基

- (1) 室溫下加入購買來的化合物(1 or 2 or 3)及  $\text{NaN}_3$  於 100 mL 反應瓶中。
- (2) 加入溶劑 Acetonitrile，架好迴流管，並加熱迴流 16 小時。
- (3) 用 TLC 確認起始物反應完全。
- (4) 加入二氯甲烷及水萃取除去鹽類，取有機層加入無水硫酸鎂除水，過濾後取得濾液。
- (5) 將濾液中多餘的有機溶劑除去，得無色液體化合物(4 or 5 or 6)，產率皆  $\geq 90\%$ 。

## 2. 利用點擊化學(Click Chemistry) 合成出 C1、C2、C3 分子

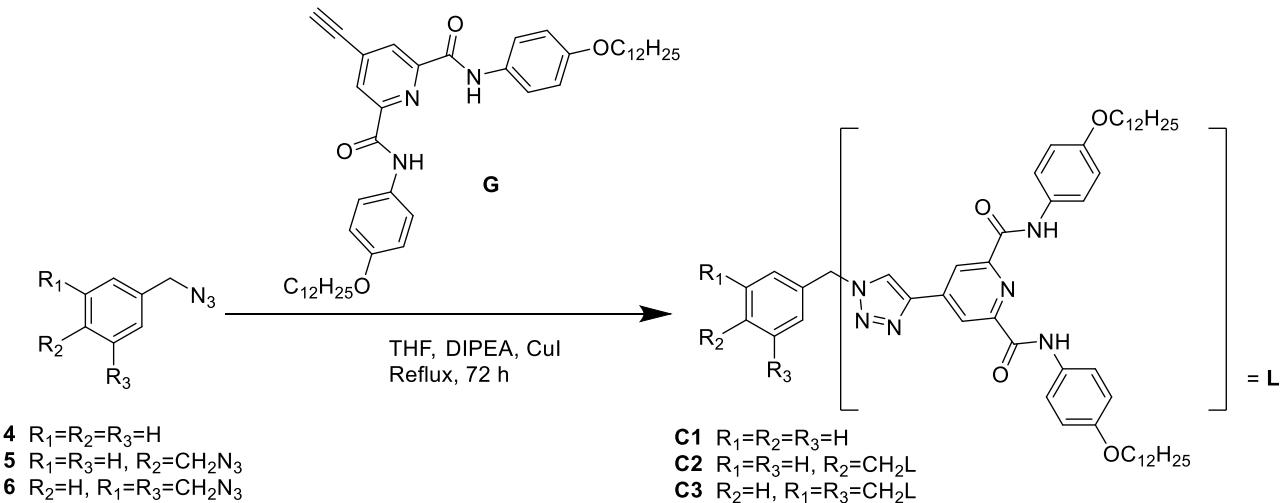


圖 4. 利用點擊化學(Click Chemistry) 合成出 C1、C2、C3 分子

- (1) 室溫下取化合物(4 or 5 or 6)、CuI 及 G 於 100mL 反應瓶中。
- (2) 加入溶劑 THF、N,N-Diisopropylethylamine(DIPEA)，架好迴流管，並加熱迴流 72 小時。
- (3) 利用 TLC 確認起始物反應完全。
- (4) 加入二氯甲烷及水利用萃取除去鹽類，取有機層加入無水硫酸鎂除水，過濾後取得濾液。
- (5) 將多餘的有機溶劑除去，用 TLC 片進行初步分析，再使用管柱層析法純化。得無色液體化合物 C1(白色固體，產率 63%)、C2(米白色固體，產率 63%)與 C3(黃色固體，產率 63%)。

### 三、樣品鑑定方法：

- (一) 氢核磁共振光譜：取約 5 mg 之樣品溶於 0.5 mL 氣代溶劑，送入儀器並鑑定檢驗分子結構是否符合預期。由於氫在不同的結構下具有不同位置(ppm)的訊號，藉由分析圖譜上氫的相對位置，推論是否為正確的分子結構。
- (二) 碳核磁共振光譜：取約 15 mg 之樣品溶於 0.5 mL 氣代溶劑，送入儀器並鑑定檢驗分子結構是否符合預期。由於碳在不同的結構下具有不同位置(ppm)的訊號，藉由分析圖譜上碳的相對位置，推論是否為正確的分子結構。
- (三) 熔點：取少許樣品，放入毛細管中，使用熔點儀觀察，第一次快速加熱至樣品融化或分解(decompose)，以得知分子之熔點的約略範圍；第二次直接加熱至接近第一次融化之溫度，再減緩加熱速度至樣品融化或分解，以得到較準確的熔點。由於分子量較大的有機物熔點也會較高，可以根據熔點的範圍是否合理來判斷分子是否符合預期。
- (四) 高解析質譜分析：交送給質譜中心量測。

### 四、觀測

- (一) 掃描式電子顯微鏡(SEM)：樣品配置於可形成凝膠的溶劑，分別配置成  $1 \times 10^{-3}$ 、 $1 \times 10^{-4}$ 、 $1 \times 10^{-5}$ 、 $5 \times 10^{-4}$ 、 $5 \times 10^{-5}$  之濃度，溶液滴於矽晶片(silica wafer)上，待溶劑揮發後放入 SEM 中觀察樣品表面之形貌。SEM 利用電子束入射在樣品表面後反射，接收反射電子的訊號以呈現樣品表面的形貌。由於電子顯微鏡在量測的過程中不可含有溶劑，溶劑會干擾電子訊號及損壞機器，因此無法直接量測凝膠態。
- (二) 原子力顯微鏡(AFM)：樣品配置於可形成凝膠的溶劑，分別配置成  $1 \times 10^{-3}$ 、 $1 \times 10^{-4}$ 、 $1 \times 10^{-5}$ 、 $5 \times 10^{-4}$ 、 $5 \times 10^{-5}$  之濃度，溶液滴於矽晶片上，待溶劑揮發後放入 AFM 中觀察樣品表面之形貌。原子力顯微鏡利用探針直接接觸樣品表面，透過探針受力偏移的情形以得知樣品表面形貌。由於原子力顯微鏡在量測的過程中不可含有溶劑，溶劑會干擾反應訊號及損壞機器，因此無法直接量測凝膠態。
- (三) 螢光顯微鏡：取樣品以甲苯為溶劑，分別配置成  $1 \times 10^{-3}$ 、 $1 \times 10^{-4}$ 、 $1 \times 10^{-5}$ 、 $5 \times 10^{-4}$ 、 $5 \times 10^{-5}$  之濃度，置於載玻片上，帶溶劑揮發觀察樣品。
- (四) 吸收光譜：檢測樣品對不同波長的光之吸收能力，以進行放射光譜檢測。
  1. 溶液 (sol)：取樣品以甲苯為溶劑，配製成所需的濃度，將溶液置於石英比色槽，

放入吸收光譜儀檢測。

2. 凝膠 (gel)：依照成膠能力測試的結果，配置成可形成凝膠之濃度，置於石英比色槽，放入吸收光譜儀檢測。
3. 薄膜 (film)：依照成膠能力測試的結果，配置成可形成凝膠之濃度，滴到石英薄片上，待溶劑揮發後即會形成薄膜，放入吸收光譜儀檢測。

(五) 放射光譜：由吸收光譜得知會吸收特定波段的光，利用放射光譜儀用此波段的光照射樣品以激發，檢測樣品的放光情形。

1. 溶液 (sol)：取樣品以甲苯為溶劑，配製成所需的濃度，將溶液置於石英比色槽，放入放射光譜儀檢測。
2. 凝膠 (gel)：依照成膠能力測試的結果，配置成可形成凝膠之濃度，置於石英比色槽，放入放射光譜儀檢測。
3. 薄膜 (film)：依照成膠能力測試的結果，配置成可形成凝膠之濃度，滴到石英薄片上，待溶劑揮發後即會形成薄膜，放入放射光譜儀檢測。

## 伍、研究結果

### 一、凝膠分子 C1、C2 與 C3 之鑑定結果

**C1**

結構	
外觀	白色粉末
<sup>1</sup> H NMR	$\delta$ 9.49 (s, 2H), 8.67 (s, 2 H), 7.86 (s, 1 H), 7.59 (d, $J$ = 10 Hz, 4 H), 7.43-7.26 (m, 5 H), 6.83 (d, $J$ = 10 Hz, 4 H), 5.53 (s, 2 H), 3.89 (t, $J$ = 6.0 Hz, 4 H), 1.87-1.63 (m, 4 H), 1.53-1.14 (m, 36 H), 0.87 (t, $J$ = 6.0 Hz, 6 H).
<sup>13</sup> C NMR	$\delta$ 160.97, 156.37, 149.87, 144.55, 141.67, 133.87, 130.12, 129.35, 129.13, 128.34, 122.15, 121.95, 121.11, 114.82, 68.32, 54.51, 31.89, 29.64, 29.60, 29.42, 29.32, 29.29, 26.03, 22.66, 14.07.
高解析質譜分析	843.5541 m/z (理論 m/z 843.5531 for $[M+H]^+$ )
溶點	159.6-159.8°C

**C2**

結構	
----	--

外觀	米白色固體
$^1\text{H}$ NMR	$\delta$ 9.32 (s, 4 H), 8.82 (s, 4 H), 7.98 (s, 2 H), 7.42 s, 4 H), 7.02 (s, 8 H), 5.64 (s, 4 H), 3.95 (t, $J = 6.4$ Hz, 8 H), 1.87–1.67 (m, 8 H), 1.61–0.97 ( (m, 72 H), 0.88 (t, $J = 6.4$ Hz, 12 H).
$^{13}\text{C}$ NMR	溶解度低，無法測到
高解析質譜分析	$m/z$ 1607.0442 (calcd $m/z$ 1607.0448 for $\text{M}^+$ )
溶點	270.8°C decomposed

### C3

結構	<p>The structure consists of a central triazinylidene group (a five-membered ring with two nitrogen atoms) connected to a benzylidene group (a vinylidene group attached to a phenyl ring). This is further linked to another benzylidene group and a pyridine ring substituted with a carbonyl group and a benzylidene group.</p>
外觀	黃色固體
$^1\text{H}$ NMR	$\delta$ 10.64 (s, 6 H), 9.03 (s, 3 H), 8.65 (s, 6 H), 7.73 (d, $J = 8.6$ Hz, 12 H), 7.34 (s, 3 H), 6.94 (d, $J = 8.6$ Hz, 12 H), 5.74 (s, 6 H), 3.98 (t, $J = 6.2$ Hz, 12 H), 1.85–1.65 (m, 12 H), 1.56–1.05 (m, 108 H), 0.86 (t, $J = 6.2$ Hz, 18 H).
$^{13}\text{C}$ NMR	溶解度低，無法測到
高解析質譜分析	$m/z$ 2372.5522 (calcd $m/z$ 2372.5515 for $[\text{M} + \text{H}]^+$ )
溶點	238.7°C decomposed

二、測定 C1、C2、C3 分子在不同溶劑下的型態，得知 C3 分子成膠能力最佳，並以之作為主要討論與量測的目標

表 1. 化合物 C1、C2、C3 分子在不同溶劑下的凝膠能力測試

Solvent\Cpds	C1	C2	C3
1-Heptanol	S	G (4.5)	G (3.7)
1-Butanol	S	G (3.5)	G (2.8)
Ethanol	I	I	I
Methanol	I	I	I
CHCl <sub>3</sub>	S	S	S
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	S	S	S
1,2-dichloroethane	S	G (10)	S
Benzene	S	S	G (8.0)
Toluene	S	G (44)	G (7.0)
p-Xylene	S	S	G (11.5)
p-Dioxane	S	G (11)	G (4.8)
Hexane	I	S	I
Pyridine	S	S	S
THF	S	S	S
DMF	S	S	S
DMSO	S	S	S
Ethyl acetate	S	I	I
Acetonitrile	I	I	I
Acetone	S	I	I

I：不溶或沈澱 S：溶解 G：凝膠，最低形成凝膠濃度(毫克/毫升)

### 三、利用電子顯微鏡及螢光顯微鏡觀測 C3 凝膠分子微觀之形貌

#### (一) AFM(原子力顯微鏡)

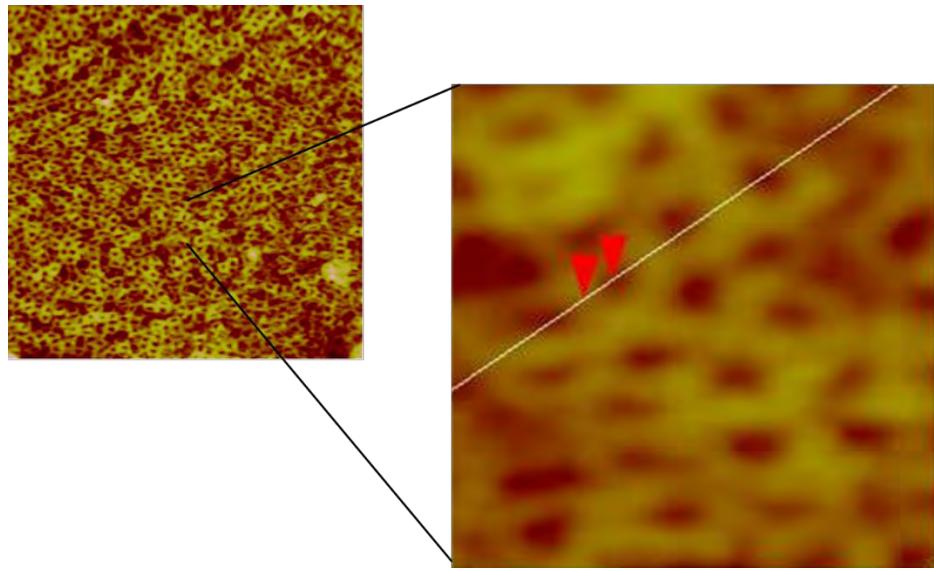


圖 5. 化合物 C3 之 AFM 下薄膜量測，外圈與內圈的直徑分別為 128 與 64 奈米(纖維寬度：32 奈米)，溶劑：甲苯，濃度： $2 \times 10^{-5}$  M

#### (二) 融光顯微鏡

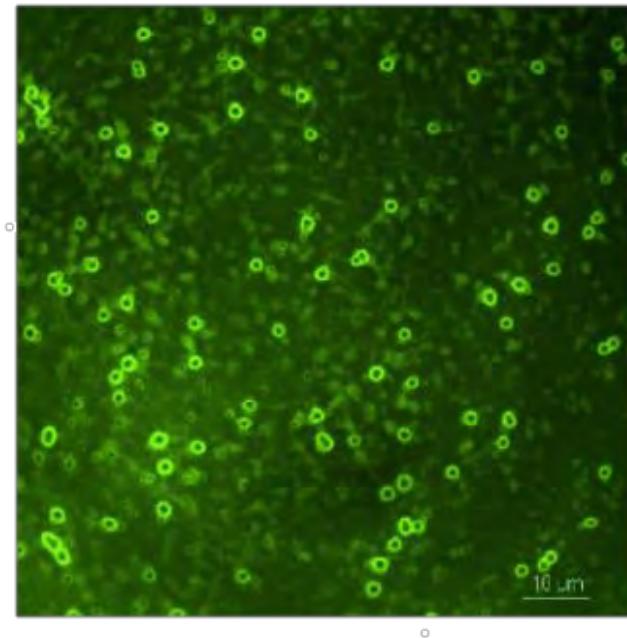


圖 6. 化合物 C3 之螢光顯微鏡下薄膜量測，溶劑：甲苯，濃度  $5 \times 10^{-5}$  M

### (三) SEM 掃描式電子顯微鏡

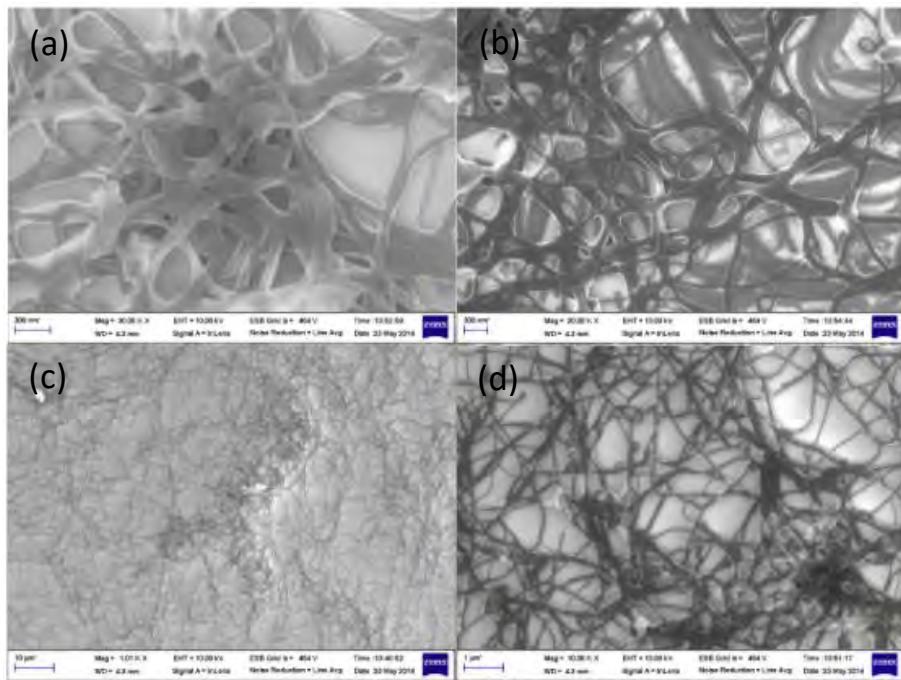


圖 7. 化合物 C3 之 SEM 下薄膜量測，溶劑：二噁烷(1,4-dioxane)，濃度  $1 \times 10^{-4}$  M。(a) 30.00 KX、(b) 20.00 KX (c) 1.01 KX (d) 10.00 KX

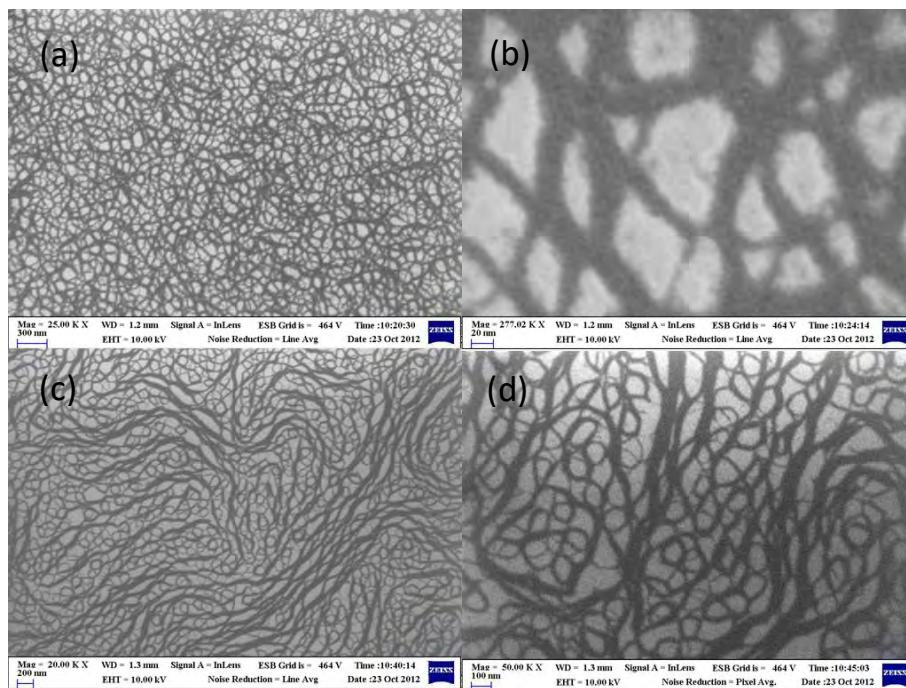


圖 8. 化合物 C3 之 SEM 下薄膜量測，溶劑：甲苯(toluene)。(a) 25.00 KX，濃度  $1 \times 10^{-5}$  M (b) 277.02 KX，濃度  $1 \times 10^{-5}$  M (c) 20.00 KX，濃度  $5 \times 10^{-6}$  M (d) 50.00 KX，濃度  $5 \times 10^{-6}$  M

#### 四、C3 凝膠分子不同狀態的吸收光譜與放射光譜

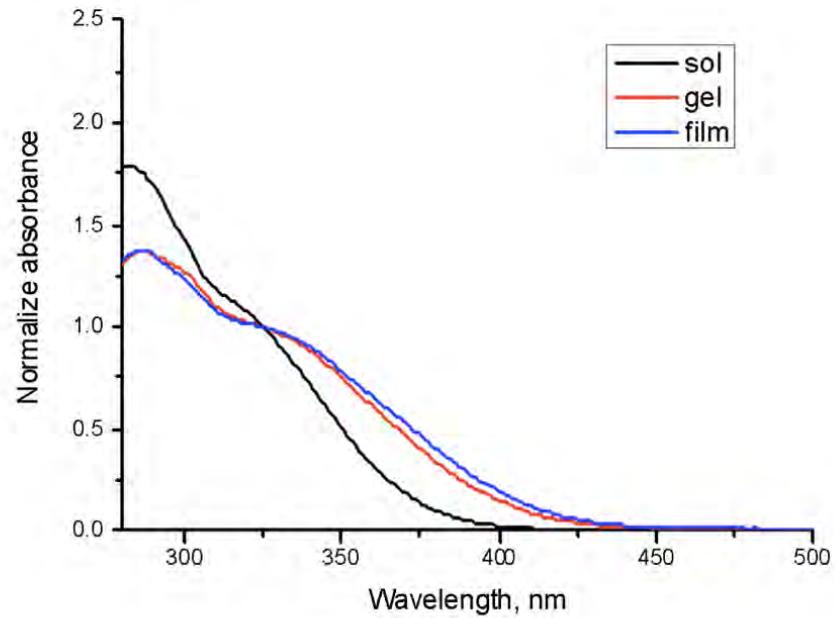


圖 9. 化合物 C3 在液態(sol, 甲苯)、凝膠態(gel)及薄膜(film)的吸收光譜

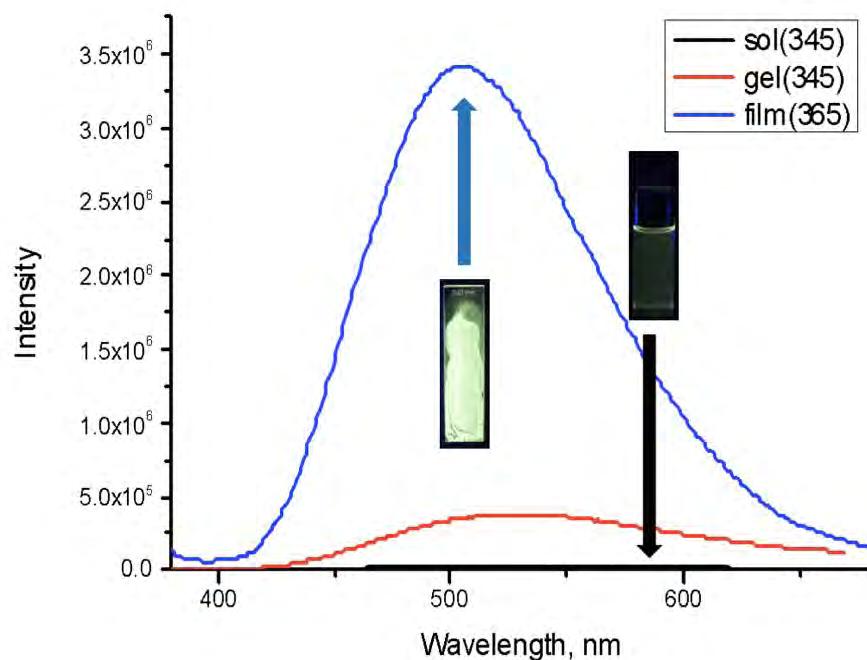


圖 10. 化合物 C3 在液態(sol, 甲苯, 345 nm 激發)、凝膠態(gel, 345 nm 激發)及薄膜(film, 365 nm 激發)的放射光譜

## 五、C3 凝膠分子的變溫吸收光譜與放射光譜

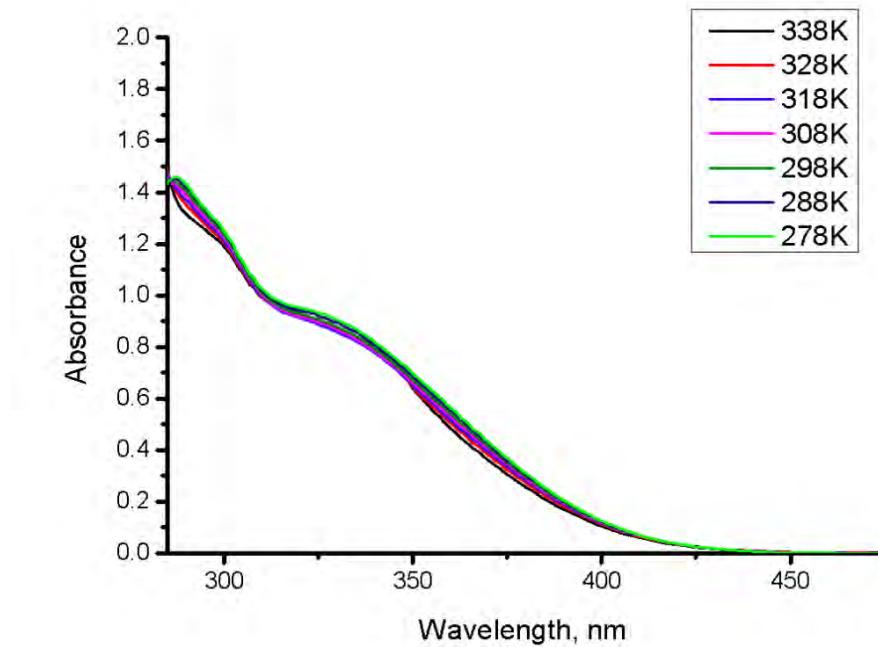


圖 11. 化合物 C3 在高濃度( $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ )甲苯溶液中的變溫吸收光譜

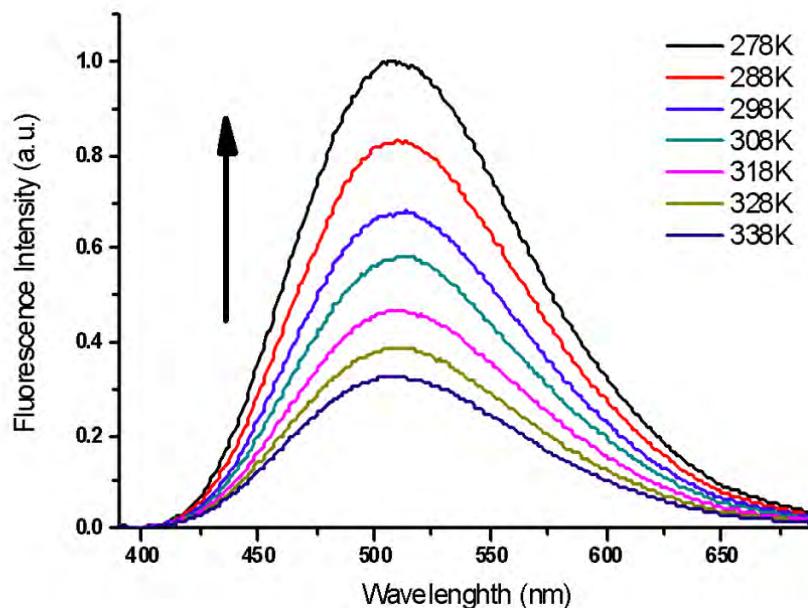


圖 12. 化合物 C3 在高濃度( $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ )甲苯溶液中的變溫放射光譜， $345 \text{ nm}$  激發

## 六、C3 的 $^1\text{H}$ NMR 變溫光譜

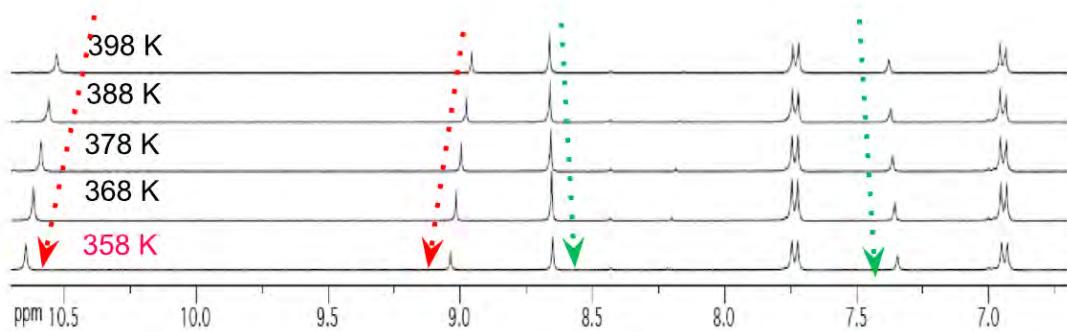


圖 13. 化合物 C3 在氘-甲苯溶液中的  $^1\text{H}$  NMR 變溫光譜

## 陸、討論

一、實驗結果分析討論：

### (一) C1、C2 與 C3 分子，形成凝膠能力討論

我們對於凝膠分子 **C1**、**C2** 與 **C3** 在不同溶劑中進行成膠能力測試，由表 1 得知化合物 **C1** 無法形成凝膠；而化合物 **C2** 及 **C3** 可以形成凝膠，其中由 **C3** 形成凝膠能力表現最好，原因是 **C3** 分子具有三個易形成膠體的片段。相反的，化合物 **C1** 分子只有一個易形成膠體的片段，不足以形成凝膠。

由分子結構得知 **C3** 分子具有多個芳香環、長碳鏈、醯胺基與三唑官能基，因此分子具有極性，故長碳鏈的低極性溶劑(Hexane)無法溶解 **C3**；而高極性溶劑(Ethanol 與 Methanol)也無法溶解，因為 **C3** 分子具有多條長碳鏈。因此中或中高極性的溶劑較易使 **C3** 溶解(CHCl<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、1,2-diichloroethane、pyridine、THF、DMSO 與 DMF)或是形成凝膠(1-heptanol、1-butanol、benzene、*p*-xylene、toluene、*p*-dioxane)。

由膠體測試表我們瞭解到形成凝膠的能力除了與提供形成凝膠作用力的片段多寡有關，溶劑的選擇也是非常重要的，因為溶劑會參與自組裝的過程並與凝膠分子相互作用，進而影響成膠能力。

### (二) **C3** 凝膠分子之基本性質討論

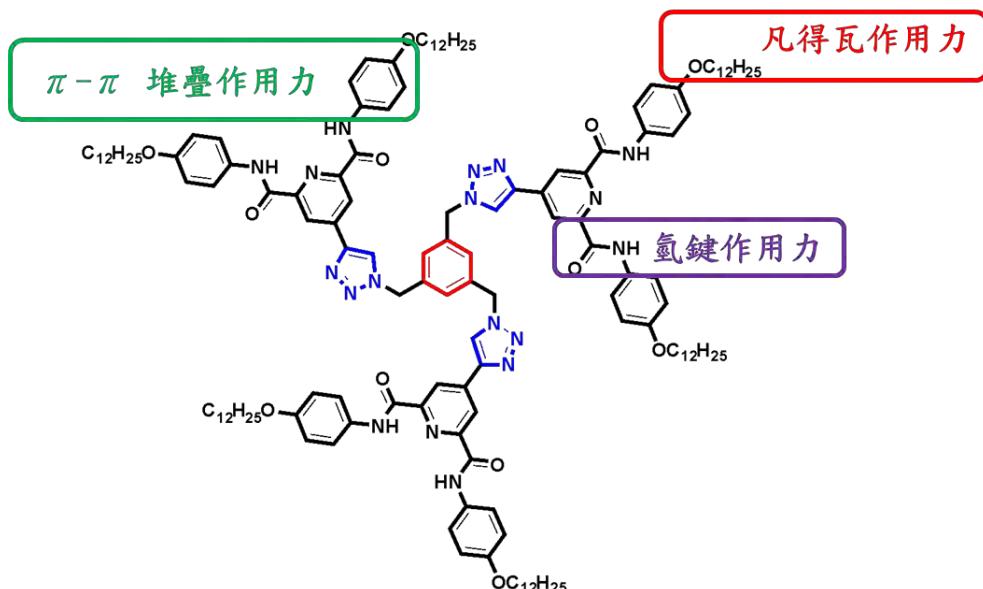


圖 14. 凝膠分子片段提供的非共價鍵作用力

C3 分子中的剛硬片段、柔軟片段及功能性片段提供了苯環間的 $\pi$ - $\pi$ 堆疊作用力、醯胺間的氫鍵作用力以及長碳鏈間的凡得瓦作用力，如上圖 14，這些官能機提供分子間非共價鍵作用力使得分子自組裝的過程中幫助分子聚集進而形成凝膠。

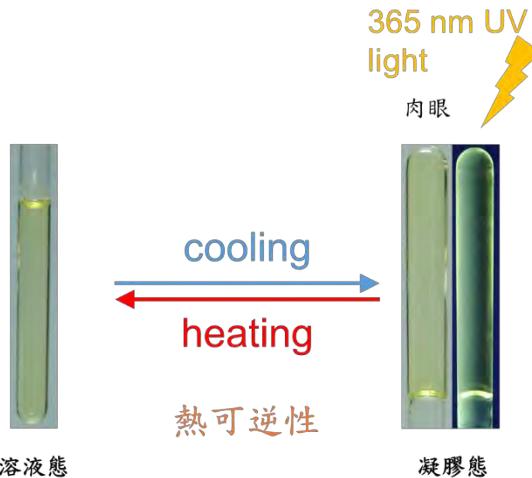


圖 15. C3 分子在甲苯溶液中的熱可逆現像

由結構得知 C3 凝膠分子是具有多芳香環的分子的，因此在溶液的時候具有微弱的放光的現象，而在膠體與薄膜更為明顯，圖 10、圖 15。原因是因為分子聚集使螢光增強，在分子於溶液態的時候，因分子較為柔軟的分散在溶劑中，當利用能量讓分子到激發態時，能量容易藉由分子的轉動、震動使激發態回到基態(non-radiation decay)<sup>[9]</sup>；反之當形成凝膠或薄膜時因為分子間聚集，固定分子讓激發態不易利用分子的轉動、震動方式回到基態，因此放光能力就會變強。

我們的 C3 凝膠分子在可形成凝膠的溶劑中是具有可逆性的，當分子加熱溶解在特定溶劑中再靜置冷卻可得到膠體，圖 15，再加熱凝膠又會回到液態，這種凝膠態與液態間的轉換可以藉由溫度的改變重複多次，而此狀態改變並不會破壞分子的結構(共價鍵)，此可逆的過程是利用分子間的非共價鍵形成與崩解達成的。

### (三) 電子顯微鏡及螢光顯微鏡觀測 C3 凝膠分子微觀之形貌

首先，我們利用 AFM 觀察 C3 分子在薄膜狀態的自組裝形貌，圖 5，我們觀察到此凝膠分子確實可以在奈米及微米尺度中觀察到聚集的現象，在甲苯的溶液中會形成許多圓形的的聚集，並且量測其寬度約為 32 奈米。此外，我們也利用 SEM 觀察其自組裝形貌，圖 8，在甲苯溶劑中其形貌與利用 AFM 觀測到的形貌是非常相似的，表示自組裝形成圓形的聚集是具有再現性的。

經由電子顯微鏡觀察發現，凝膠分子在不同的溶劑以及濃度，形貌會有明顯的不同。由於凝膠分子是由非共價鍵作用力所組成，因此較共價鍵為不穩定，容易受到外界環境影響。由表 1，得知 C3 分子在不同溶液中，分子與溶劑作用力不同會影響成膠能力，最低形成凝膠濃度也會不同，因此我們利用 SEM 觀察不同溶劑下聚集後微觀的形貌，圖 7 與圖 8，很明顯的在甲苯中會形成圓形的聚集，但在二噁烷中則是形成髮絲狀的纖維聚集，此實驗再一次證明在聚集的過程中溶劑與凝膠分子的作用也是分長重要的，不只會影響成膠能力也會影響聚集形貌。我們也量測在甲苯中不同濃度的凝膠分子是否會影響聚集形貌，由圖 8 a 與 c 比較，當濃度為  $5 \times 10^{-6}$  M 與  $1 \times 10^{-5}$  M 比較，濃度較稀形成的圓形聚集較少，反之濃度較高時的圓形聚集較多也較濃密。

由討論 2 得知我們的 C3 凝膠分子在膠體及薄膜態時具有螢光的特性，因此我們利用螢光顯微鏡觀測在甲苯溶劑下聚集的形貌，由圖 6 我們發現許多綠色螢光的小圈圈，這與 AFM 及 SEM 所觀察到的結果相似，並且其放光的顏色與圖 15 膠體螢光顏色一樣，再一次證明 C3 分子自組裝是具有在現性的。

#### (四) 吸收及放光光譜分析

在吸收及放光光譜我們做了兩種實驗，分別是利用不同狀態與變溫的變因來觀察自組裝的變化。不同狀態表示聚集程度及分子間的距離改變，溶液態分子間作用力小距離遠而薄膜態分子間作用力大距離近，由吸收光譜得知當液態變成凝膠態與薄膜態時會發生紅位移的現象，此紅位移現象推測是因為分子間距離變近 $\pi-\pi$ 堆疊作用力增強造成能帶隙(band gap)變小；放光光譜中，當液態變成凝膠態與薄膜態時放光增強，是由分子聚集致使螢光增強所致。

變溫的光譜實驗中，利用溫度改變來觀察自組裝的變化，溫度高時表示給予分子能量，分子能量較高易破壞分子間的非共價鍵作用力，自組裝聚集程度較差；溫度低時，自組裝聚集程度較好。觀察吸收光譜，當溫度由高溫到低溫時，光譜變化相似於不同狀態的吸收光譜，皆有紅位移產生，推測因 $\pi-\pi$ 堆疊作用力增強造成能帶隙(band gap)變小。而放光光譜，當溫度由高溫到低溫時，因為聚集能力變好，且低溫狀態分子振動與轉動減弱，造成其放光強度漸漸上升。

## (五) 變溫 $^1\text{H}$ NMR 光譜討論

自組裝形成凝膠需要藉由許多分子間非共價鍵作用力幫助，苯環間的 $\pi-\pi$ 堆疊作用力、醯胺間的氫鍵作用力以及長碳鏈間的凡得瓦作用力等，而先前的吸收與放射光譜僅能了解 $\pi-\pi$ 堆疊作用力參與在聚集的過程中，而醯胺間的氫鍵作用力以及長碳鏈間的凡得瓦作用力的變化無法藉由吸收與放射光譜觀察到，因此利用變溫的  $^1\text{H}$  NMR 來觀察之。 $^1\text{H}$  NMR 利用氫在不同的結構下會發出不同位置(ppm)訊號的圖譜，當氫周圍環境改變時其訊號位置也會有所變化，因此凝膠分子開始利用 $\pi-\pi$ 堆疊作用力、氫鍵作用力以及凡得瓦作用力聚集時，其官能基上的氫因為環境的變化導致訊號位移。由圖 13 中發現，醯胺官能機上的氫、芳香環上的氫都因為溫度變化而有所位移，因此我們可以合理推斷當發生聚集時 $\pi-\pi$ 堆疊作用力、醯胺間的氫鍵作用力以及長碳鏈間的凡得瓦作用力都參與其中，扮演重要的角色。

## (六) 形成膠體之機制推導

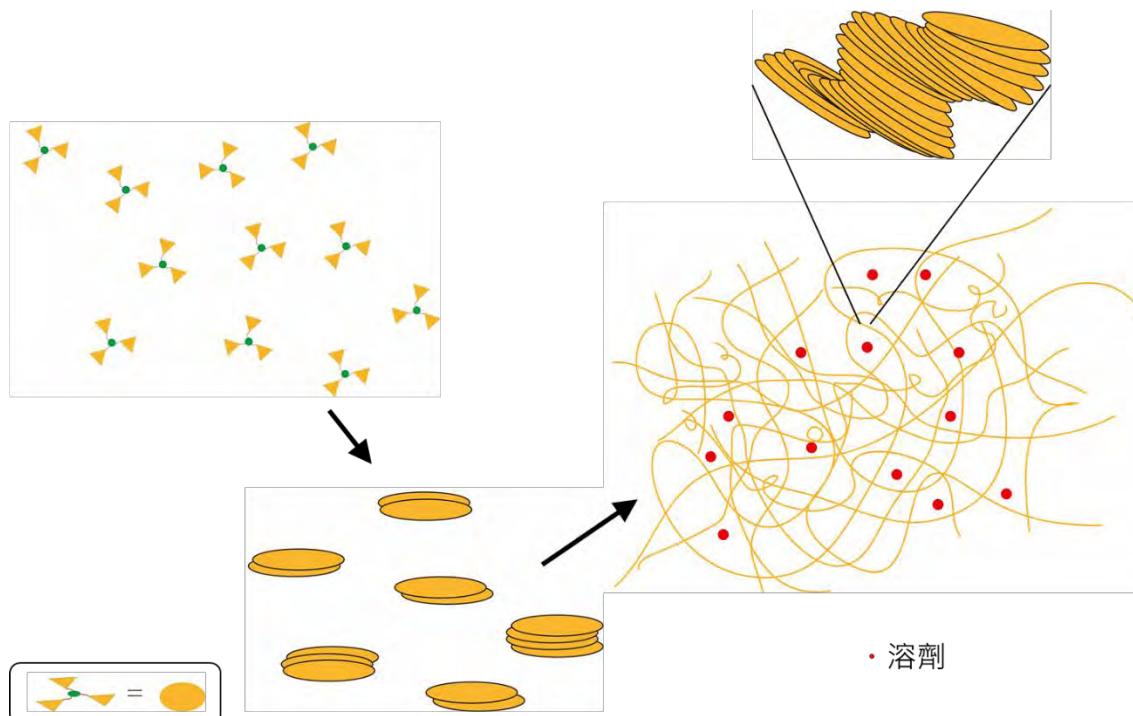


圖 16. 凝膠分子自組裝形成凝膠之機制推導

由前面討論得知，我們設計的 C3 分子具有不同的官能基可提供 $\pi-\pi$ 堆疊作用力、氫鍵作用力以及凡得瓦作用力，而這些要件是如何建構出分子的凝膠形態呢？

首先，我們先將 C3 分子加入會形成凝膠的溶劑，將他們加熱至溶解，使分子均

勻地分散在高溫溶劑中，如圖 16 左上。之後靜置讓高溫的溶劑漸漸降溫，此時分子開始利用 $\pi$ - $\pi$ 堆疊作用力、氫鍵作用力以及凡得瓦作用力來進行分子間的自組裝形成二聚體(dimer)，二聚體會再持續自組裝形成三聚體、四聚體…等，最後形成纖維狀結構，而這些纖維狀的聚集會與溶劑作用彼此交互糾纏並且抓住溶劑，圖 16 右上，又因為溶劑被聚集的網狀結構困住不會揮發，最後形成凝膠而非揮發成固體。

## 二、未來研究方向：

### (一) AIE 行為的深入研究

我們發現凝膠態與薄膜態中能使放光增強，因此可以針對凝膠態與薄膜態進行光譜研究。

### (二) 離子感應器：

因為超分子凝膠極容易受到環境改變影響，所以我們與想加入不同的離子，來觀察凝膠的變化。我們預期凝膠的形成會受到離子的影響，因此透過觀察凝膠的變化，例如物化性、幾何形狀等，我們就可以偵測不同的離子，未來可能可以應用於離子感應器。

### (三) 修改結構：

我們可以在功能性片段置換成不同的發光基團，研究其凝膠態與溶液態放光行為的改變。或是加入過渡金屬與凝膠分子配位為形成有機金屬凝膠觀察其放光性質與自主裝行為是否有所變化。

## 柒、結論

我們的實驗成功合成出 **C1**、**C2**、**C3** 三種不同結構的超分子凝膠，經由實驗我們得知，**C3** 的成膠能力最為顯著，我們推測這可能與 **C3** 的含有較多凝膠片段有關，較多凝膠片段分子提供更多的非共價鍵作用力幫助自組裝。我們也針對不同的溶劑、溫度、濃度進行了實驗，發現超分子凝膠的形成易受到外界環境影響。在檢測變溫的吸收與放射光譜及核磁共振光譜後，我們了解到 **C3** 分子利用分子間非共價鍵作用力，例如凡得瓦作用力、氫鍵作用力、 $\pi-\pi$  堆疊作用力等，來進行自組裝形成凝膠，這些作用力較弱，不足以使超分子維持穩定的型態，因此這能夠解釋 **C3** 分子易受環境影響型態及具有熱可逆的特性。而因為超分子凝膠這樣的特性，未來我們也想要藉由改變其他環境條件的實驗，來找出有利於未來發展應用的要素：例如對添加劑進行實驗，有機會作為離子感應器。透過變溫實驗我們也驗證，隨著溫度降低，超分子更為聚集，並且有紅位移的現象。除此之外，藉由吸收光譜、放射光譜我們也得知，當超分子聚集程度較高時（聚集程度：薄膜>凝膠>溶液），會有放光增強的現象，也就是 AIE（分子聚集致使螢光增強）效應。經由這些實驗及量測及討論後，我們更加確知超分子凝膠的特性，期許未來能夠進行更深入的研究。

## 捌、參考資料及其他

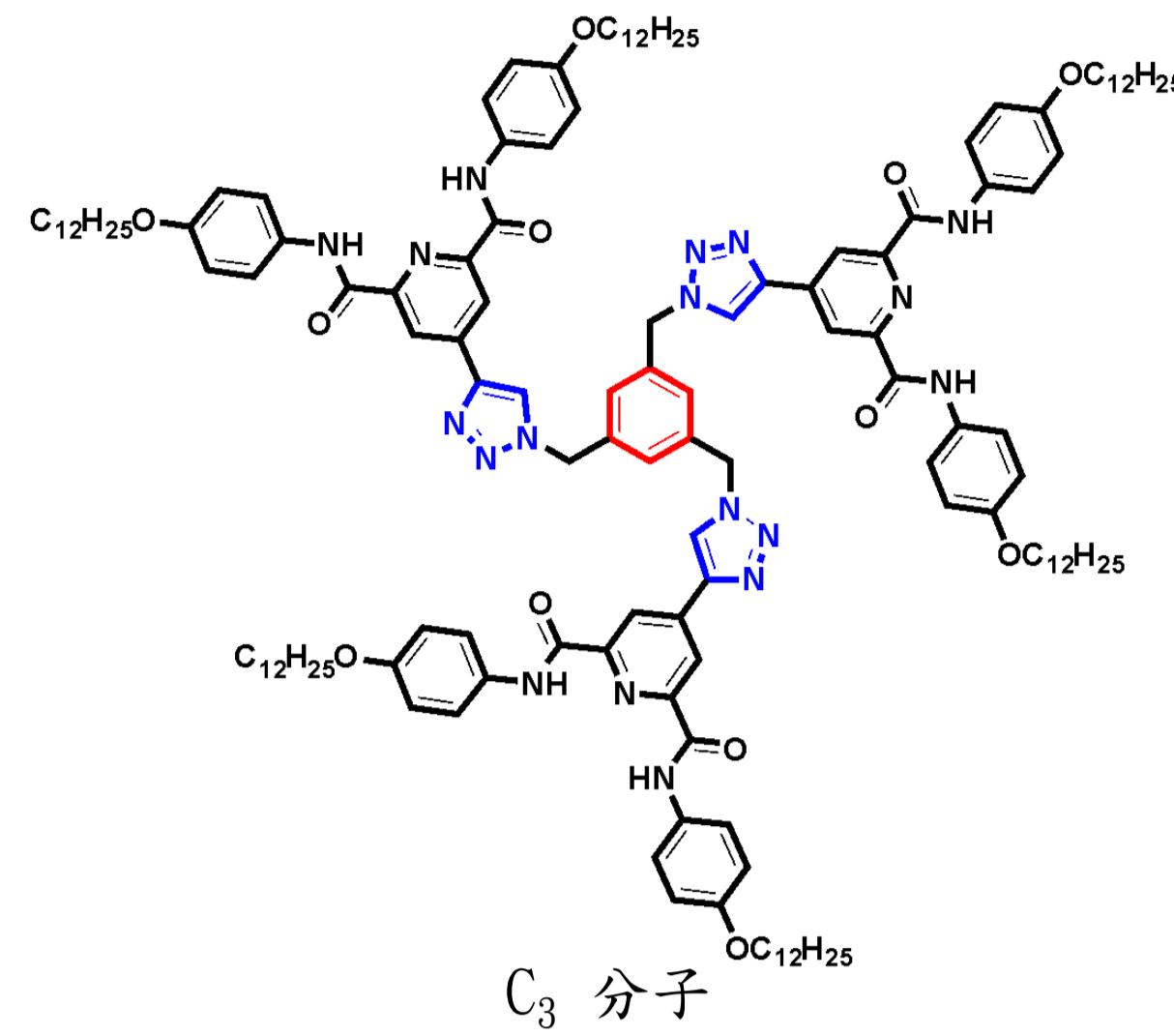
- [1] "The Nobel Prize in Chemistry 1987". Nobelprize.org. Nobel Media
- [2] "The Nobel Prize in Chemistry 2016". Nobelprize.org. Nobel Media
- [3] Terech, P., Weiss, R. G. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3133.
- [4] Ajayaghosh, A., Praveen, V. K., Vijayakumar, C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 109.
- [5] Abdallah, D. J., Weiss, R. G. *Langumir* **2000**, 16, 352.
- [6] Tsou, C. C., Sun, S. S. *Org. Lett.* **2006**, 8, 387.
- [7] 鄒佳臻(2005)。具 N, N'-二苯吡啶醯胺(N, N'-diphenylpyridine-2,6-dicarboxamide)螢光化學感應器對陰離子感應行為之研究。國立中央大學化學研究所碩士論文。
- [8] 蔡孟學(2012)。疏氟效應及鉑-鉑金屬作用力之超分子凝膠自組裝行為之研究。國立中央大學化學研究所碩士論文。
- [9] Shen, Y. T., Li, C. H., Chang, K. C., Chin, S. Y., Lin, H. A., Liu, Y. M., Hung, C. Y., Hsu, H. F., Sun, S. S. *Langumir* **2009**, 25, 8714.

## 【評語】050210

此作品利用點擊化學反應合具分枝結構的 triazole 大分子，經由分子間的氫鍵、pi-pi 作用力、凡德瓦耳力等使其自組裝形成凝膠，並使用各式儀器分析方法鑑定凝膠結構與螢光性質。整體內容相當完整，惟學生自主的原創性應無法進行此高程度的研究。

## 摘要

我們成功利用點擊化學（Click Chemistry）合成出 C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub> 三個含有三唑（triazole）的化合物，三者的共同特色是具有對稱特性的超分子結構，C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub> 會自組裝成網狀結構並與有機溶劑形成超分子有機凝膠；經由實驗我們以成膠能力最佳的 C<sub>3</sub> 作為後續實驗主要研究對象。我們研究的內容包含基本物化性以及周圍環境對凝膠形成的影響，發現溫度、溶劑、濃度都會影響其聚集形貌。我們對其分子間的作用力進行研究，得知主要以  $\pi-\pi$  堆疊、氫鍵及凡得瓦力等非共價鍵作用力維繫分子的結構。另外我們發現 C<sub>3</sub> 分子在凝膠態與薄膜態放光增強的效應，推測此分子具有 AIE 效應（聚集誘發螢光增強）。最後，我們根據實驗結果，推導出 C<sub>3</sub> 分子形成凝膠的機制。



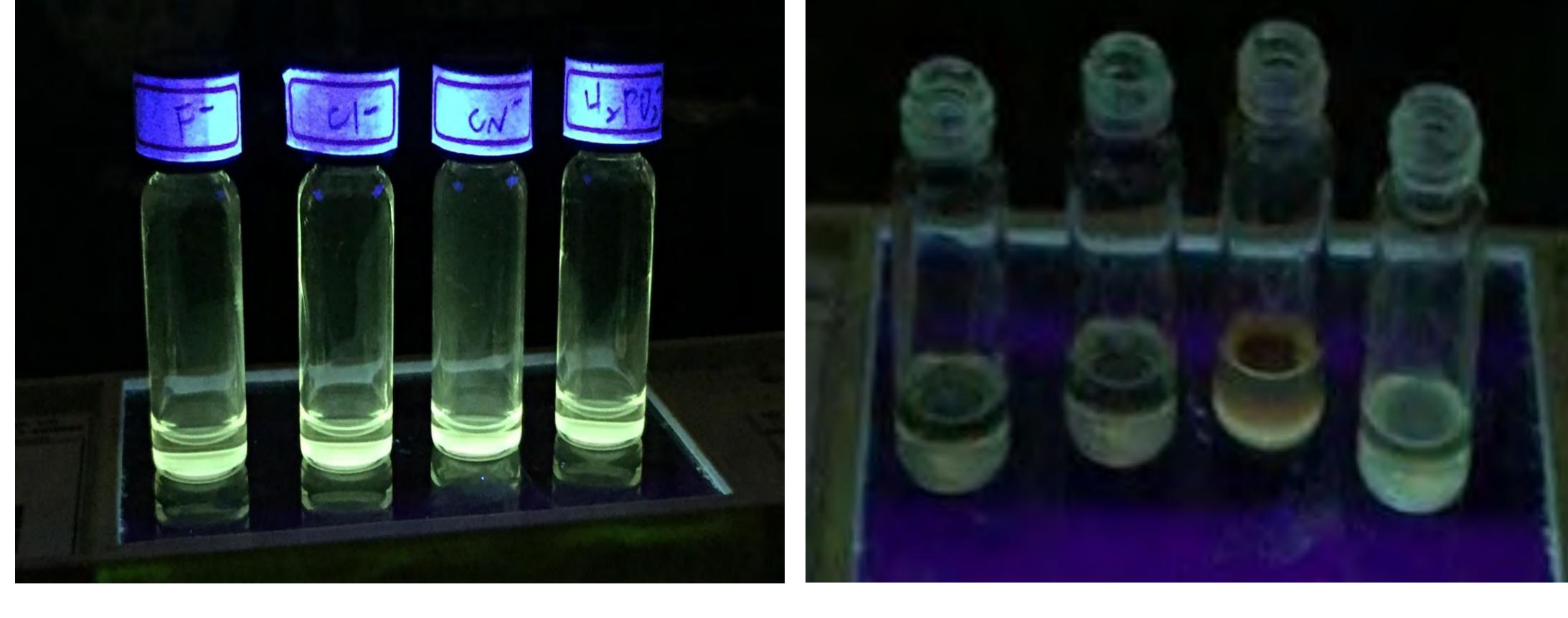
不同溶劑中形成的 C<sub>3</sub> 凝膠

## 壹、研究動機

我們這次所研究的是超分子的凝膠。超分子是分子與分子之間，以非共價鍵作用力，具有選擇性的自組裝而成，因此超分子會容易的結合或是分離。凝膠分子會形成網狀結構，將溶劑固定在其中，成為一種介於固體和液體之間的狀態。超分子凝膠會以 3D 網狀結構，包覆住有機溶劑。我們想要針對不同結構的超分子凝膠進行探討，研究其物理、化學性質及其他特性。另外，我們也想要探討可能影響凝膠形成的原因，因此我們這次利用簡單的點擊化學（Click Chemistry）合成含有三唑（triazole）分子。最後，我們希望未來能將超分子凝膠的特性有效的應用。

## 貳、研究目的

- 一、設計與合成含有三唑（triazole）的目標凝膠分子 C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>
- 二、利用顯微鏡及光譜針對分子不同型態進行研究
- 三、研究超分子凝膠之分子結構與物化性
- 四、探討不同環境條件對成膠能力的影響
- 五、分析光譜給予的資訊
- 六、了解超分子形成凝膠的機制



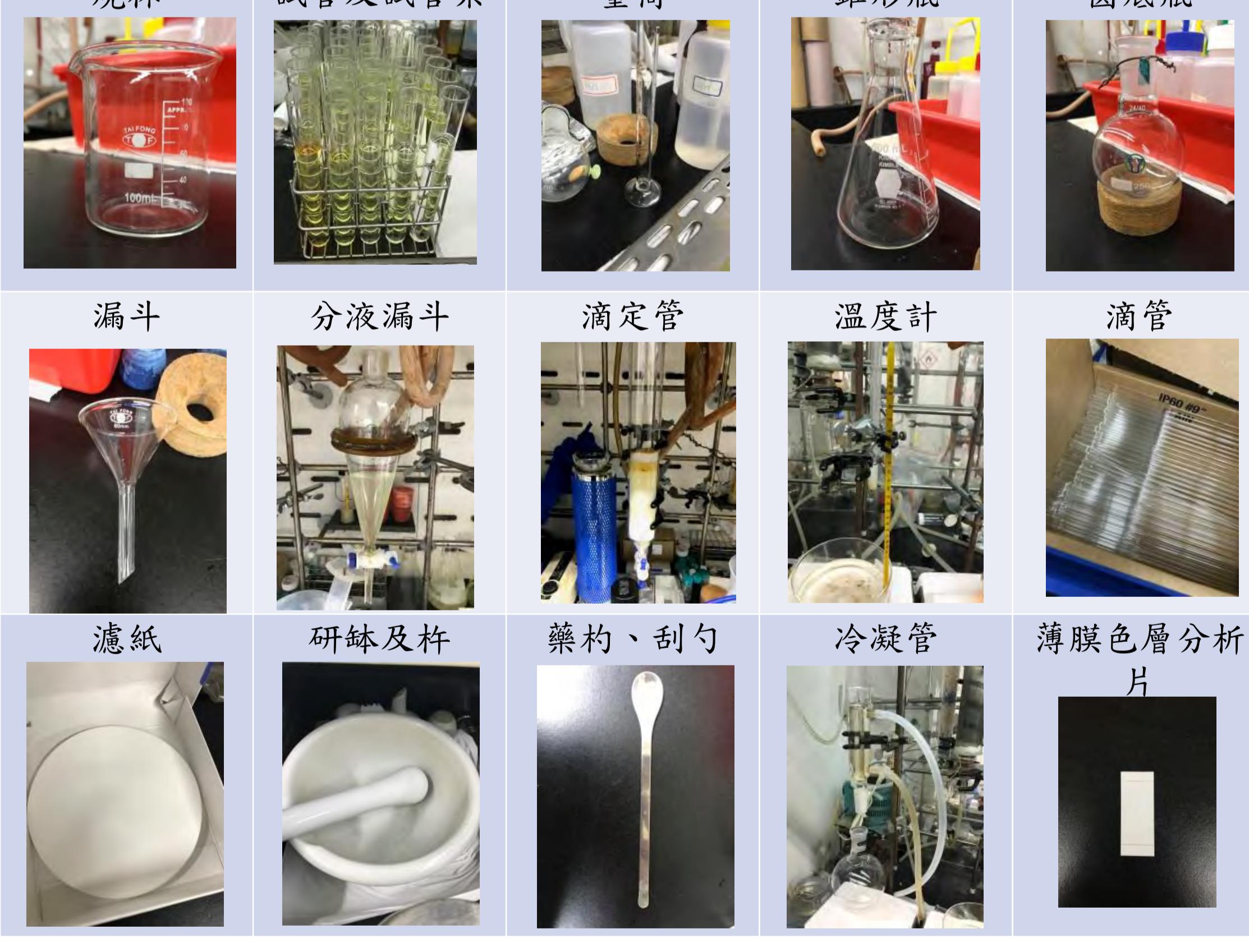
C<sub>3</sub>凝膠分子之陰離子(F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)感測

## 參、研究設備及器材

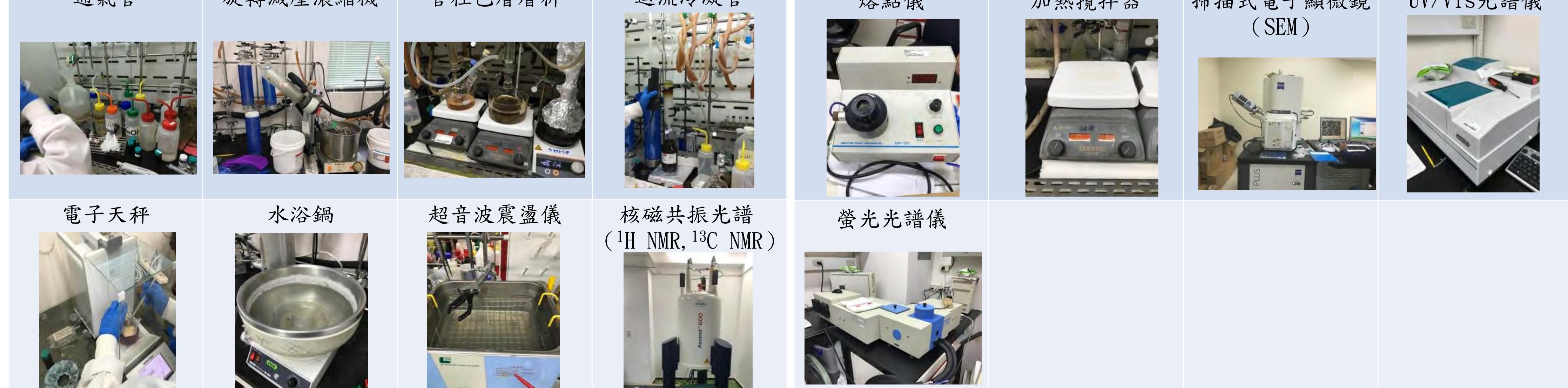
### 一、實驗試劑

1-Heptanol	Pyridine
1-Butanol	Tetrahydrofuran(THF)
Ethanol	DMSO
Methanol	Ethyl acetate
CHCl <sub>3</sub>	Acetonitrile(MeCN)
Dichloromethane(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Acetone
1,2-dichloroethane	N,N-Diisopropylethylamine(DIPEA)
Benzene	CuI
Toluene	Sodium azide(NaN <sub>3</sub> )
p-Xylene	
p-Dioxane	
Hexane	

### 二、研究器材



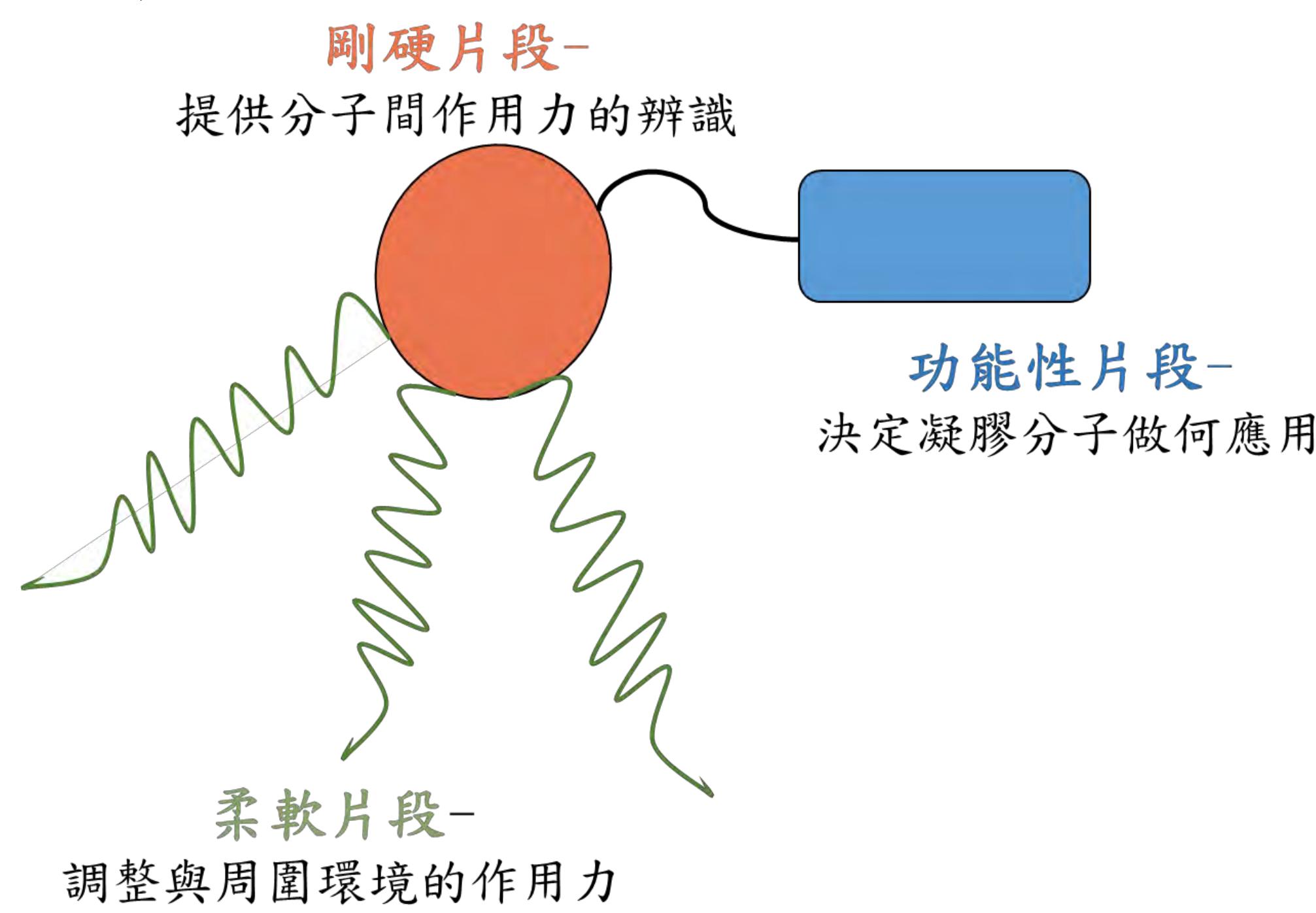
### 三、研究設備



## 肆、研究過程或方法

### 一、合成含有三唑（triazole）的凝膠分子

#### (一) 設計



#### 二、樣品鑑定方法

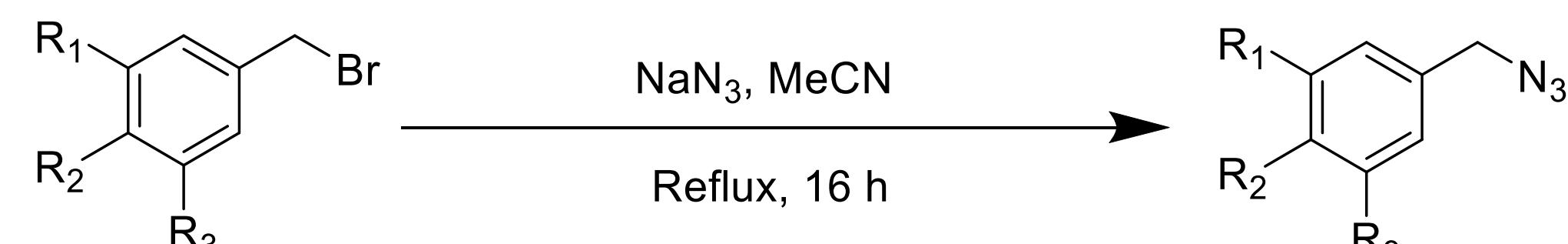
- (一) 氣、碳核磁共振光譜
- (二) 熔點
- (三) 高解析質譜分析

#### 三、觀測

- (一) 掃描式電子顯微鏡
- (二) 原子力顯微鏡
- (三) 螢光顯微鏡
- (四) 吸收光譜
- (五) 放射光譜

#### (二) 合成

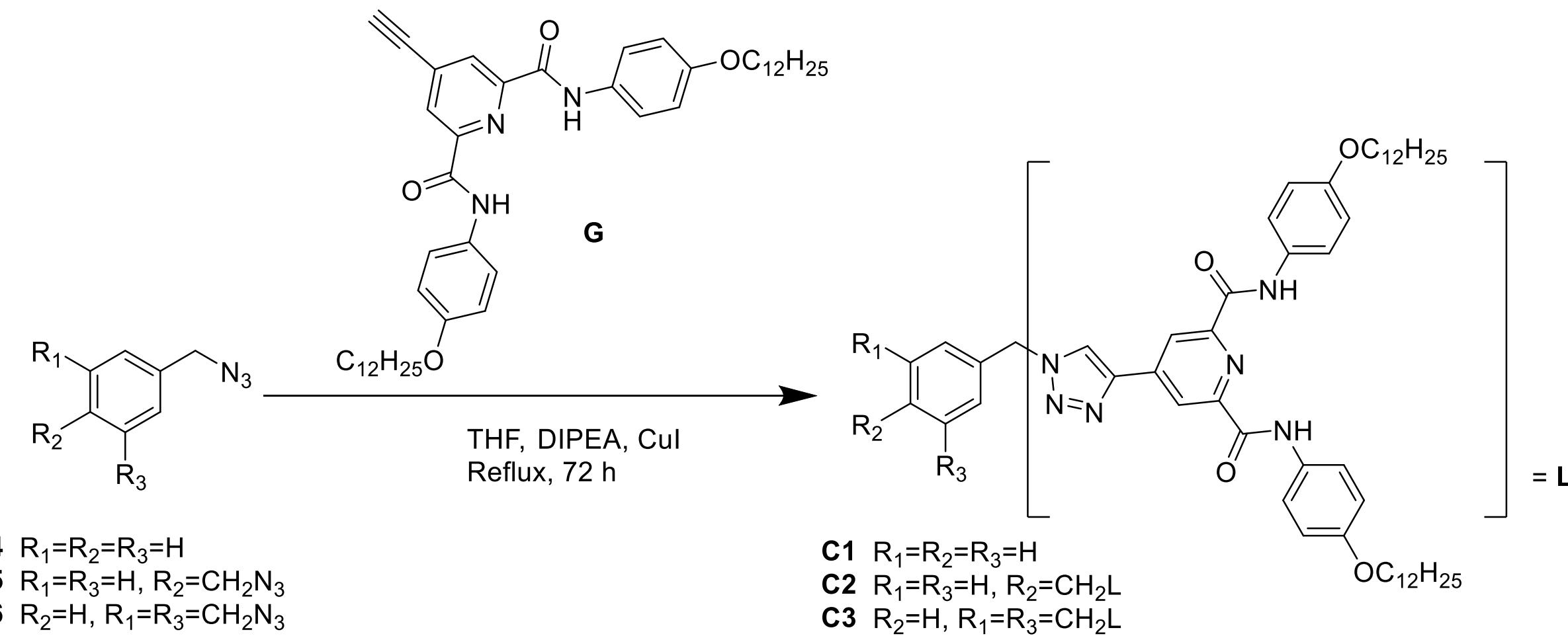
##### 1. 將Br置換成N<sub>3</sub>取代基 (Azide group)



- 1  $R_1=R_2=R_3=H$   
2  $R_1=R_3=H, R_2=CH_2Br$   
3  $R_2=H, R_1=R_3=CH_2Br$

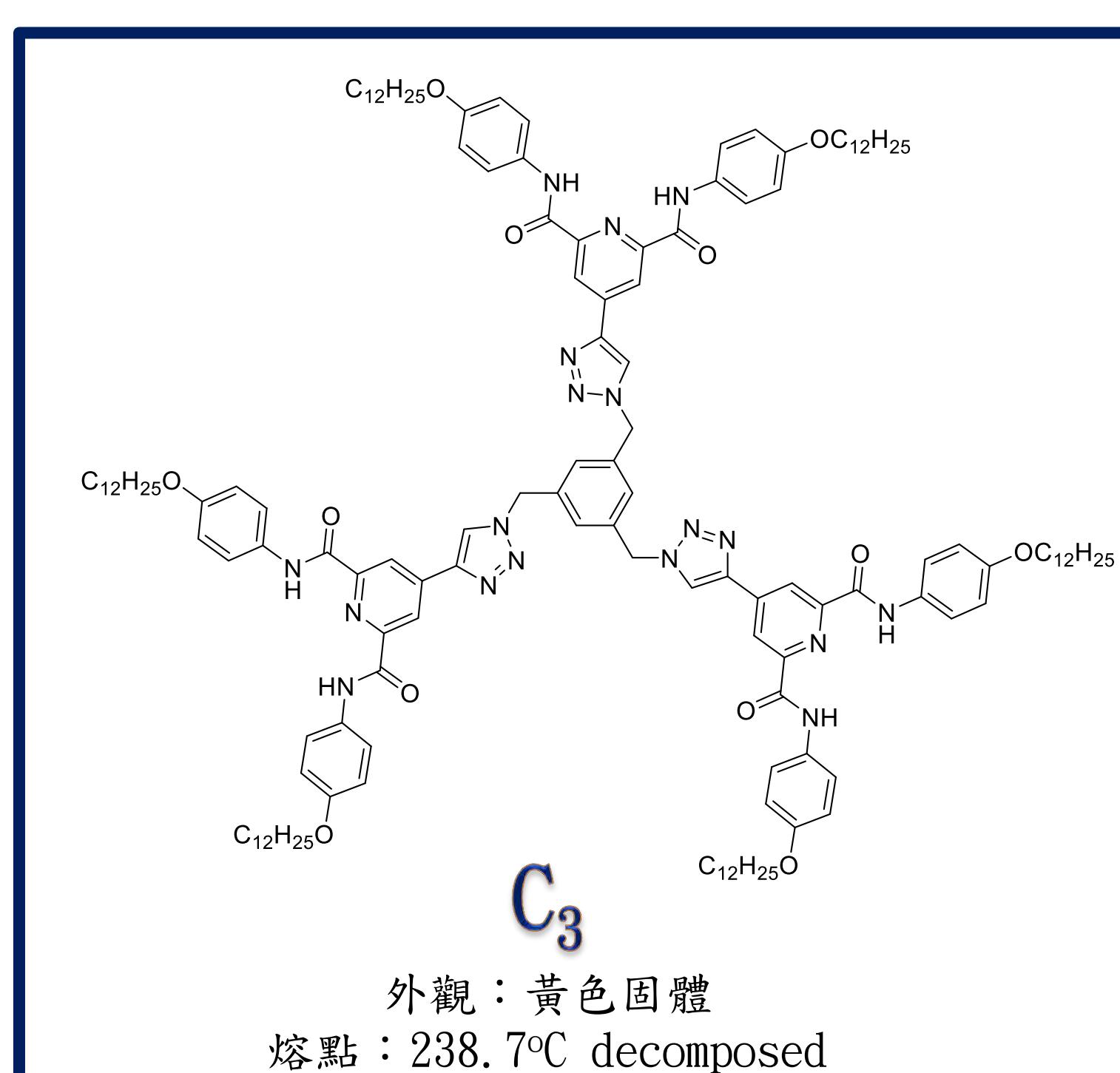
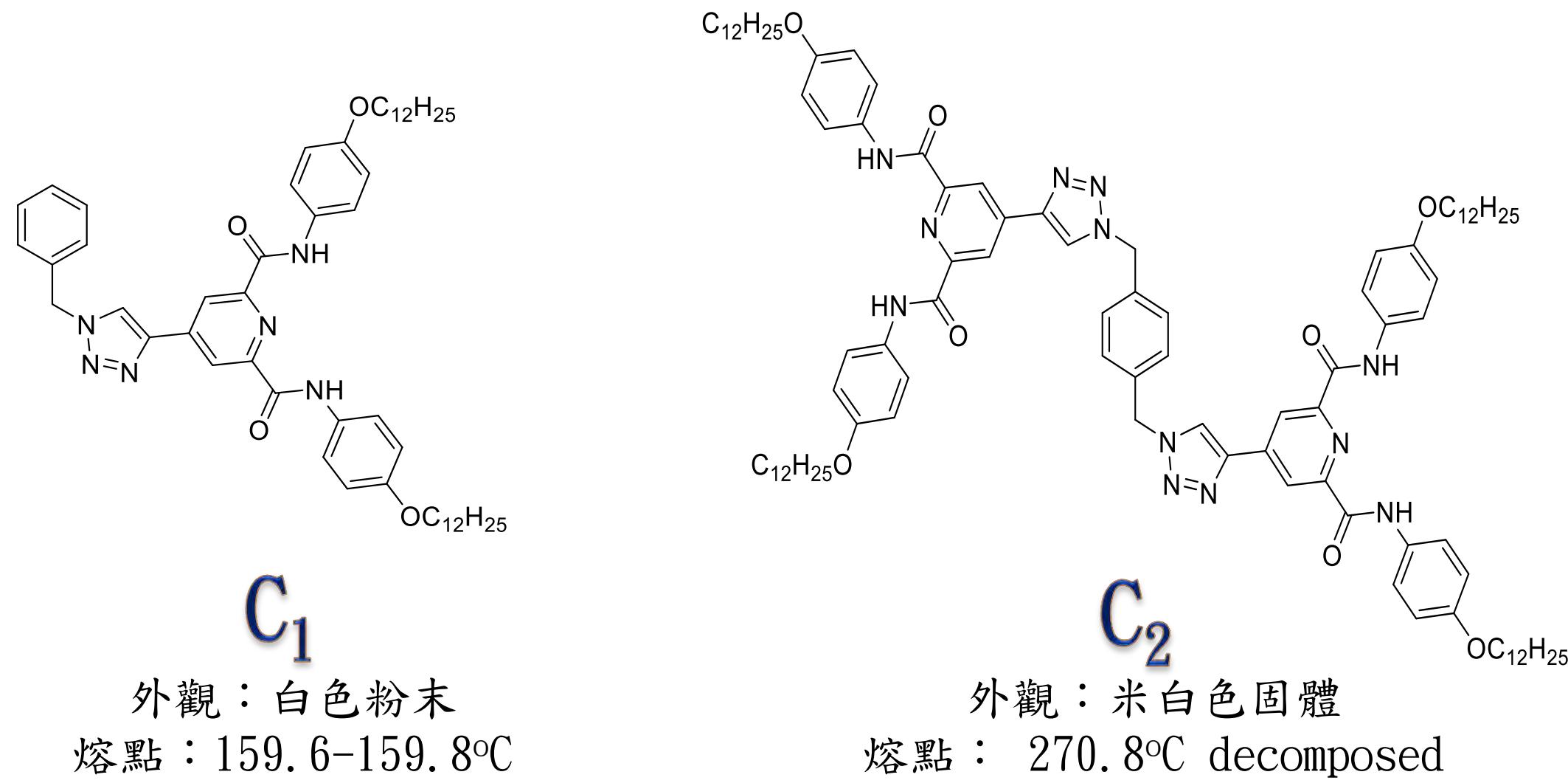
- 4  $R_1=R_2=R_3=H$   
5  $R_1=R_3=H, R_2=CH_2N_3$   
6  $R_2=H, R_1=R_3=CH_2N_3$

##### 2. 利用點擊化學(Click Chemistry)合成出C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>分子



## 伍、研究結果

### 一、凝膠分子C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>與C<sub>3</sub>之物理性質

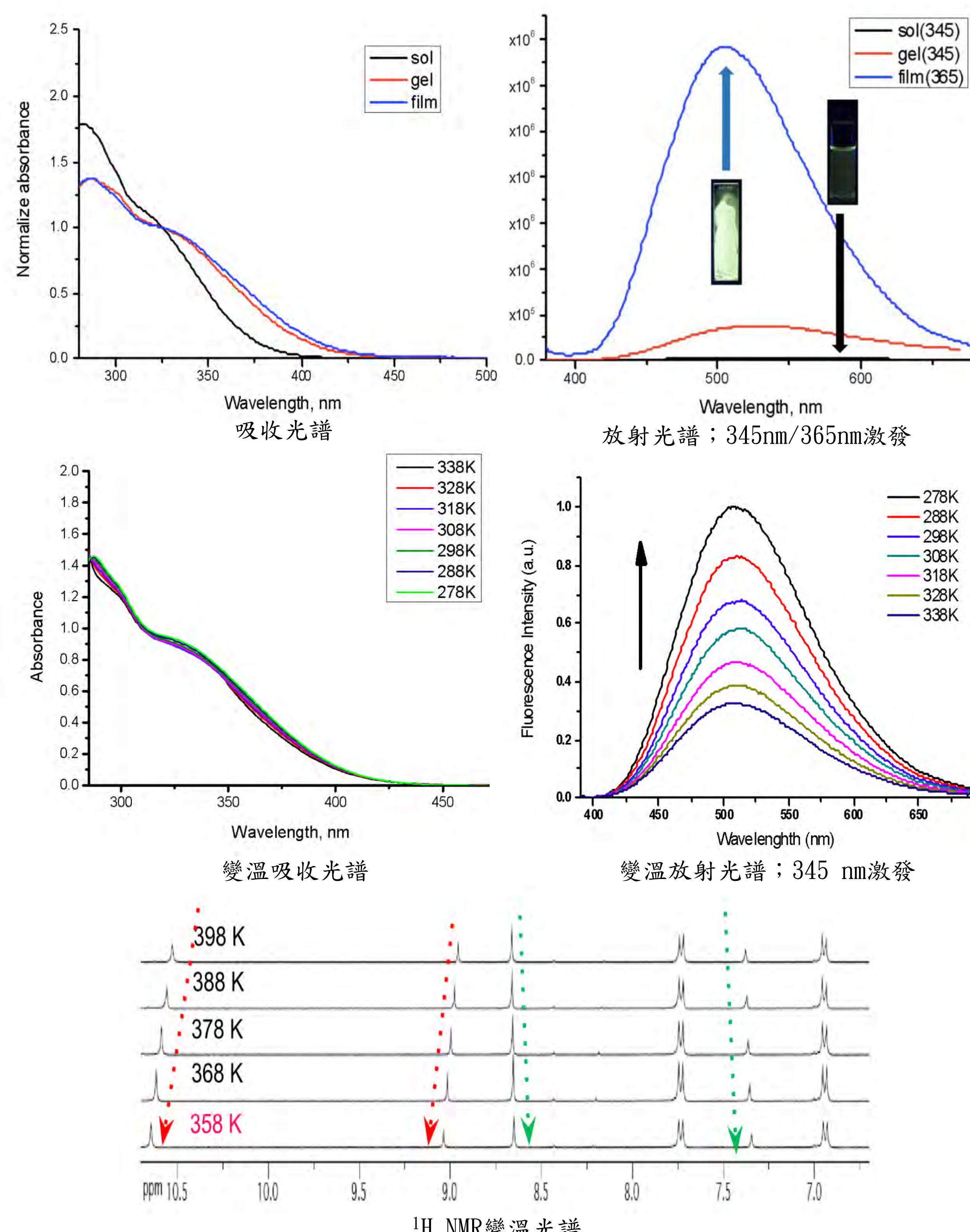


### 二、形成凝膠能力測試

Solvent/Cpd	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
1-Heptanol	S	G (4.5)	G (3.7)
1-Butanol	S	G (3.5)	G (2.8)
Ethanol	I	I	I
Methanol	I	I	I
CHCl <sub>3</sub>	S	S	S
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	S	S	S
1,2-dichloroethane	S	G (10)	
Benzene	S	S	G (8.0)
Toluene	S	G (44)	G (7.0)
p-Xylene	S	S	G (11.5)
p-Dioxane	S	G (11)	G (4.8)
Hexane	I	S	I
Pyridine	S	S	S
THF	S	S	S
DMF	S	S	S
DMSO	S	S	S
Ethyl acetate	S	I	I
Acetonitrile	I	I	I
Acetone	S	I	I

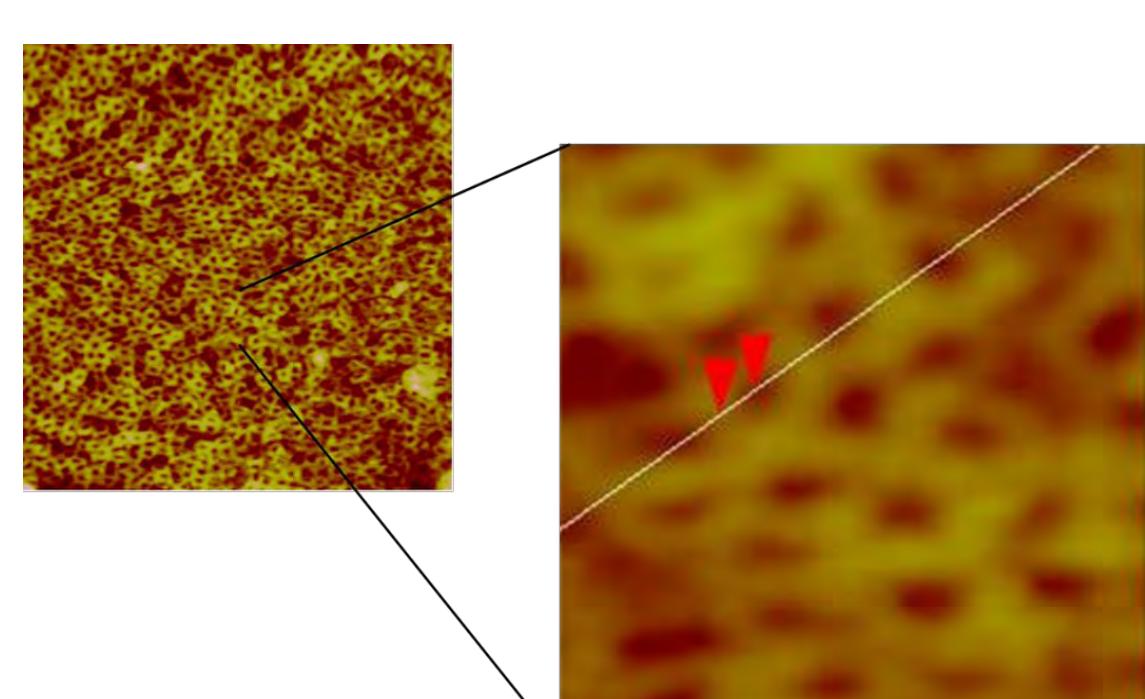
I : 不溶或沈澱 S : 溶解 G : 凝膠，最低形成凝膠濃度(毫克/毫升)

### 四、C<sub>3</sub>凝膠分子不同狀態的吸收與放射光譜 (溶劑：甲苯)

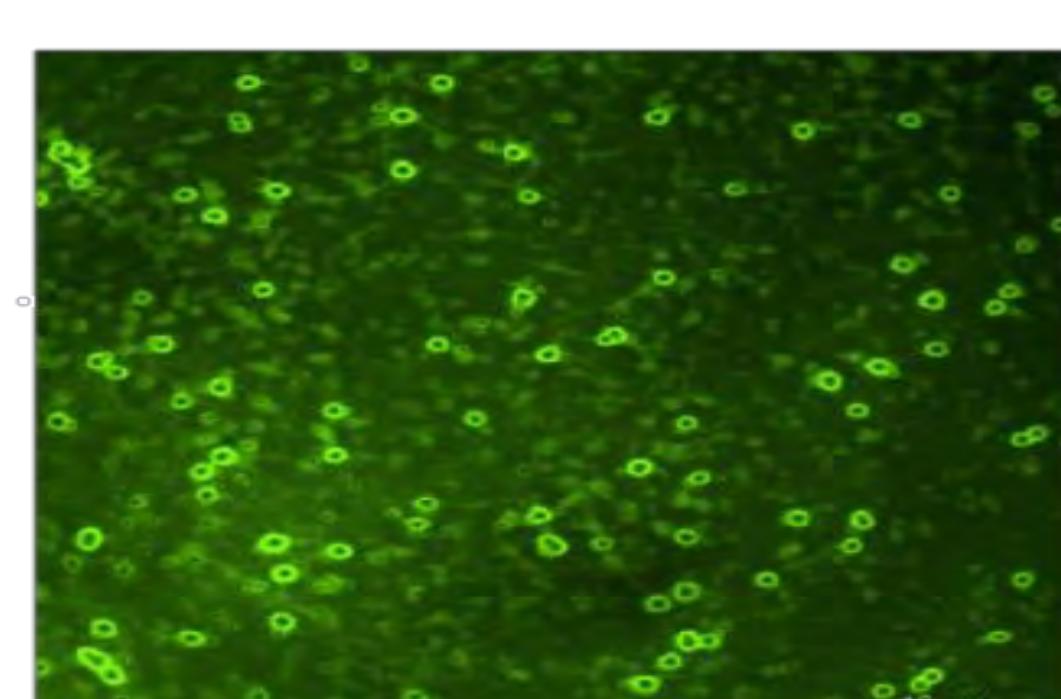


### 三、觀測C<sub>3</sub>凝膠分子微觀之形貌

#### (一) AFM (原子力顯微鏡) (二) 融光顯微鏡

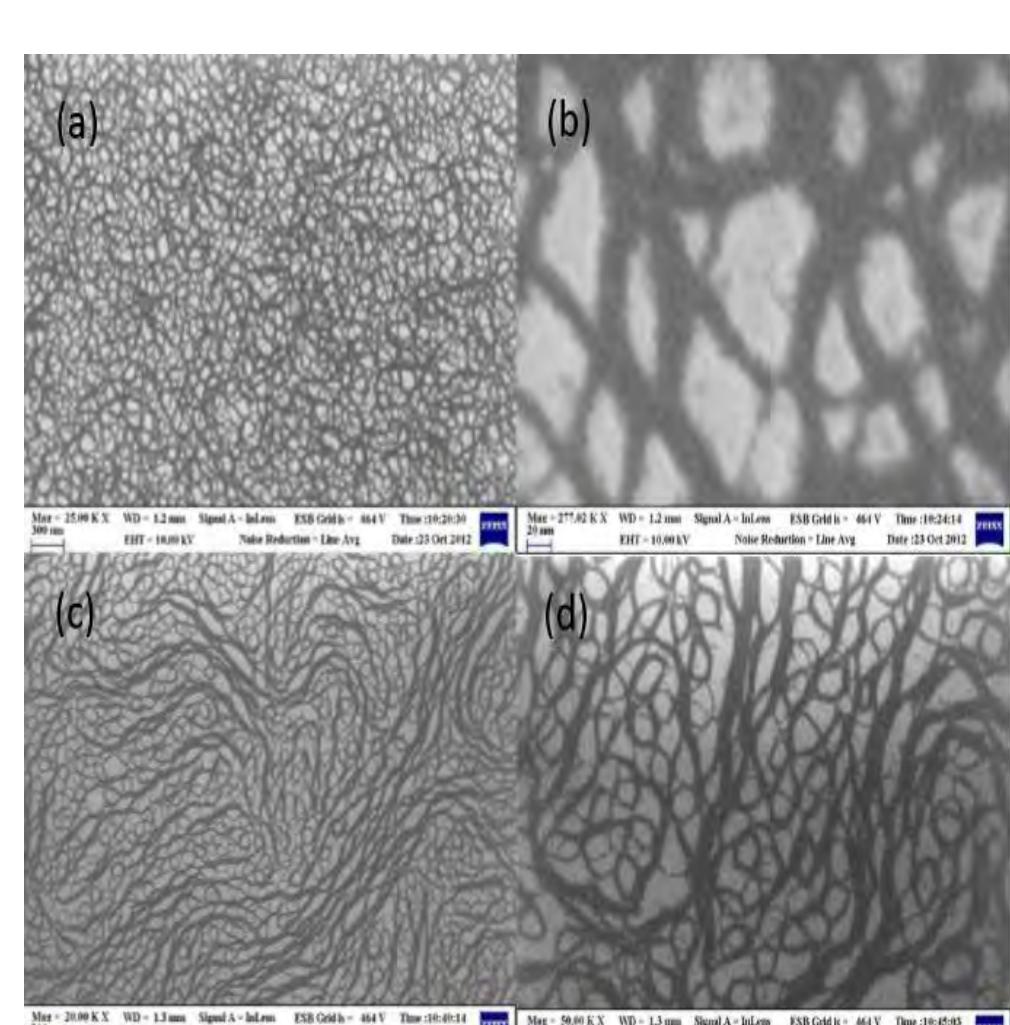


C<sub>3</sub>薄膜 (溶劑：甲苯，濃度： $2 \times 10^{-5}$  M)

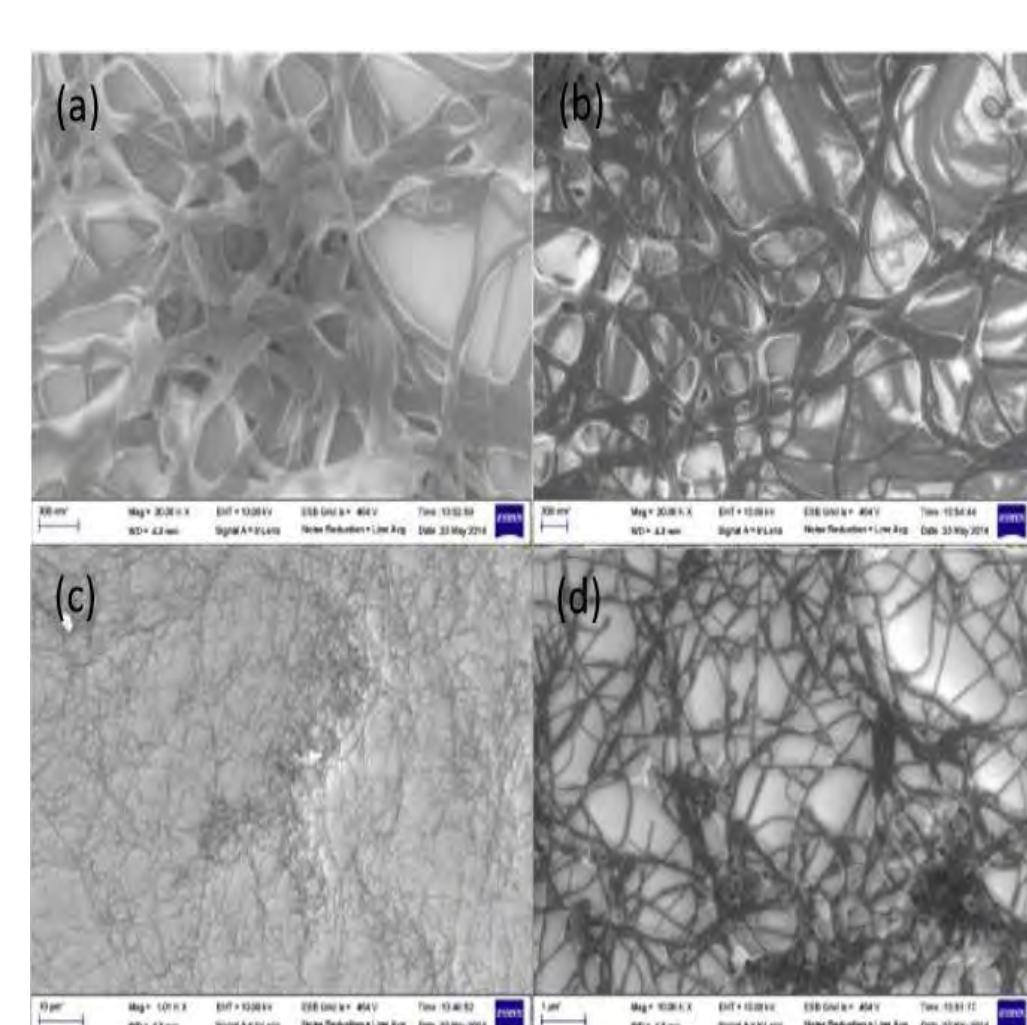


C<sub>3</sub>薄膜 (溶劑：甲苯，濃度： $5 \times 10^{-5}$  M)

#### (三) SEM掃描式電子顯微鏡



溶劑：甲苯 (toluene)



溶劑：二噁烷 (1,4-dioxane)

# 陸、討論

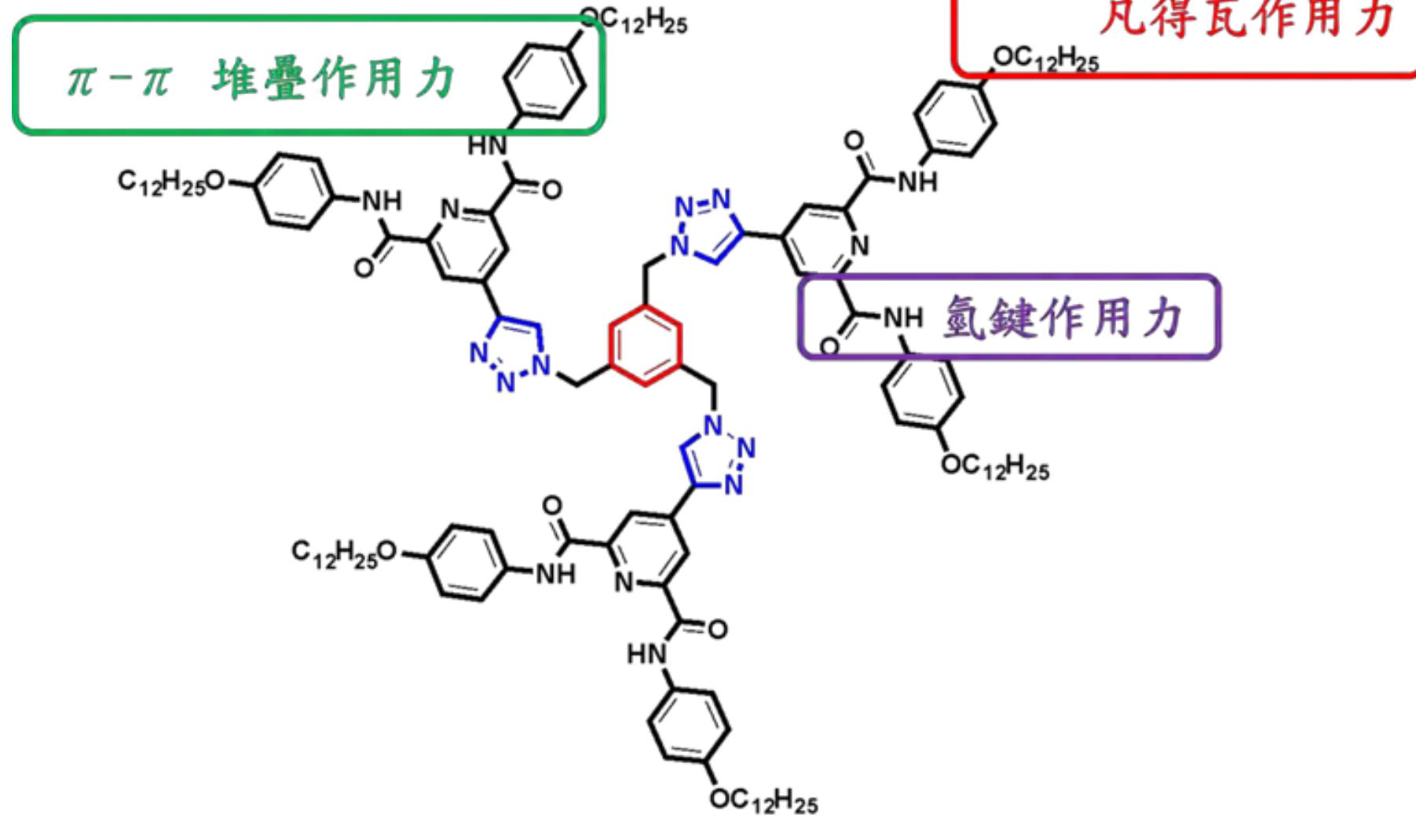
一、實驗結果分析討論：

## (一) C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>與C<sub>3</sub>分子，形成凝膠能力討論

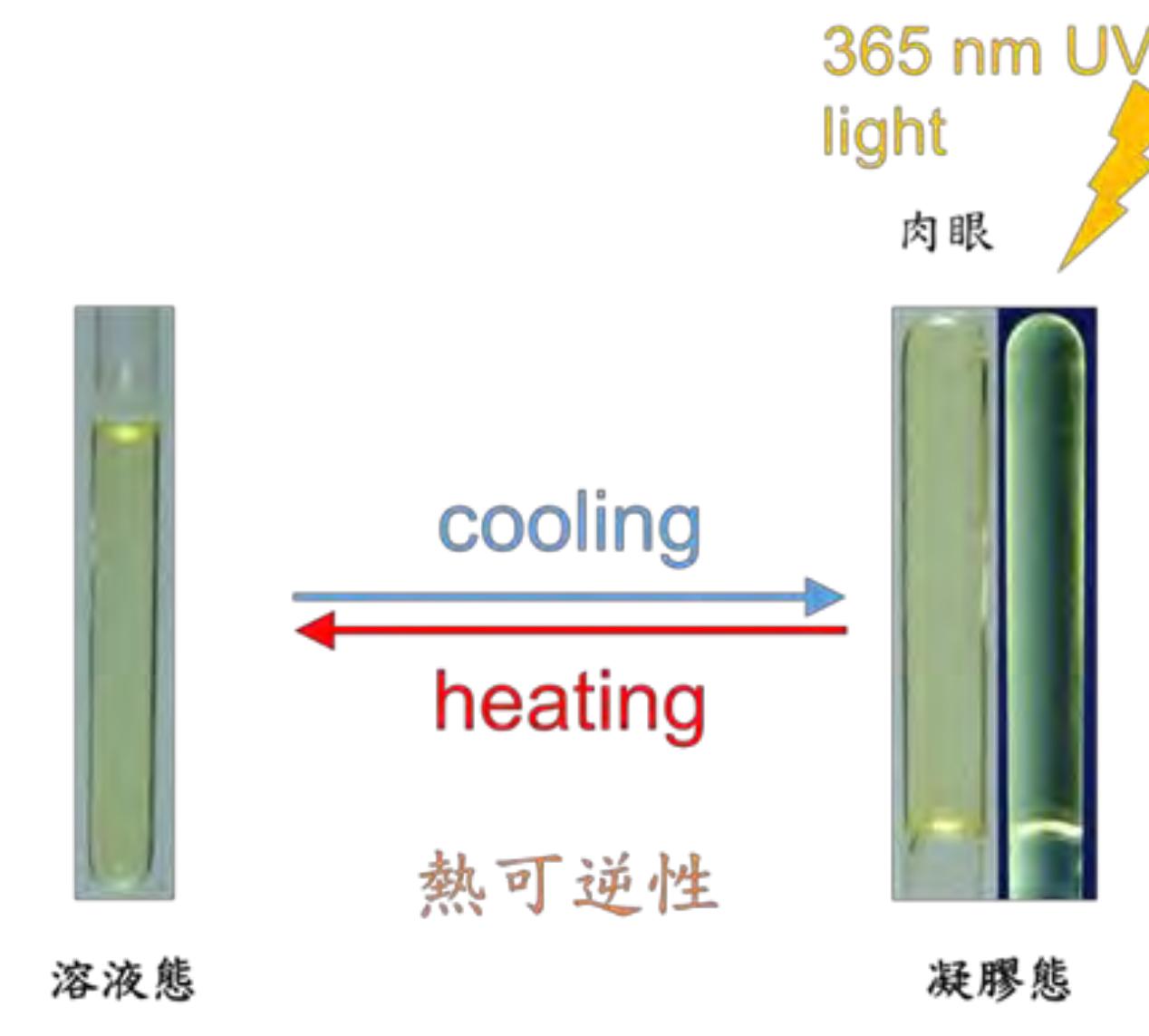
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
成膠能力	X	✓	最佳

我們推測C<sub>3</sub>形成凝膠能力最佳的原因與結構、極性、長碳鏈以及官能基有關。

## (二) C<sub>3</sub>凝膠分子之基本性質討論



官能基提供分子間非共價鍵作用力在分子自組裝的過程中幫助分子聚集進而形成凝膠。



由非共價鍵組成的C<sub>3</sub>較為不穩定，因此具有熱可逆性。此外，在受到激發後C<sub>3</sub>可以放光。

## (三) 電子顯微鏡及螢光顯微鏡觀測C<sub>3</sub>凝膠分子微觀之形貌

利用AFM、SEM觀察此凝膠分子，皆有網狀聚集現象；由非共價鍵組成的凝膠分子較共價鍵為不穩定，容易受到外界環境影響，例如溶劑、濃度等，會影響成膠能力與聚集後的形貌。再藉由螢光顯微鏡，發現其具有放光特性。

## (四) 吸收及放光光譜分析

當C<sub>3</sub>液態變為凝膠態及薄膜態時，吸收光譜中會發生紅位移的現象，推測是因為分子間距離變近π-π堆疊作用力增強造成能帶隙(band gap)變小；放光光譜中，分子聚集致使螢光增強(AIE效應)。溫度由高溫到低溫時，因分子能量低不會破壞非共價鍵，自組裝聚集程度較好，吸收光譜也有紅位移產生；放光光譜中，因為聚集能力變好，分子振動與轉動減弱，造成放光強度漸漸上升。

## (五) 變溫<sup>1</sup>H NMR光譜討論

利用NMR發現，醯胺官能基上的氫、芳香環上的氫都因為溫度變化而有所位移，因此合理推斷當發生聚集時，π-π堆疊作用力、醯胺間的氫鍵作用力以及長碳鏈間的凡得瓦作用力都參與其中。

## (六) 形成凝膠之機制推導



## 二、未來研究方向：

### (一) AIE行為的深入研究

我們發現凝膠態與薄膜態中能使放光增強，因此可以針對凝膠態與薄膜態進行光譜研究。

### (二) 離子感應器：

因為超分子凝膠極容易受到環境改變影響，所以我們想加入不同的離子，來觀察凝膠的變化。我們預期凝膠的形成會受到離子的影響，因此透過觀察凝膠的變化，例如物化性、幾何形狀等，我們就可以偵測不同的離子，未來可能可以應用於離子感應器。

### (三) 修改結構：

我們可以在功能性片段置換成不同的發光基團，研究其凝膠態與溶液態放光行為的改變。或是加入過渡金屬與凝膠分子配位為形成有機金屬凝膠觀察其放光性質與自主裝行為是否有所變化。

# 柒、結論

我們成功合成出C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>三種不同結構的超分子凝膠，其中C<sub>3</sub>的成膠能力最為顯著，我們推測這與C<sub>3</sub>含有較多凝膠片段提供更多的非共價鍵作用力幫助自組裝有關。這些作用力較弱，不足以使超分子維持穩定的型態，因此超分子凝膠容易受到不同的溶劑、溫度、濃度影響型態及具有熱可逆的特性。因此，未來我們想要藉由改變環境條件來找出有利於發展應用的要素：例如對添加劑進行實驗，有機會作為離子感應器。

我們自變溫實驗驗證隨著溫度降低，超分子更為聚集，並且有紅位移的現象。除此之外，藉由吸收光譜、放射光譜我們也得知，當超分子聚集程度較高時，會有放光增強的現象，也就是AIE(分子聚集致使螢光增強)效應。經由這些實驗及量測及討論後，我們更加確知超分子凝膠的特性，期許未來能夠進行更深入的研究。