

# 中華民國第 65 屆中小學科學展覽會

## 作品說明書

---

國中組 化學科

第二名

030201

「精」天能不能在「E」起！四苯基乙烯單分子  
受環糊精包覆型式及其錯合物之聚集誘導放光  
性質研究

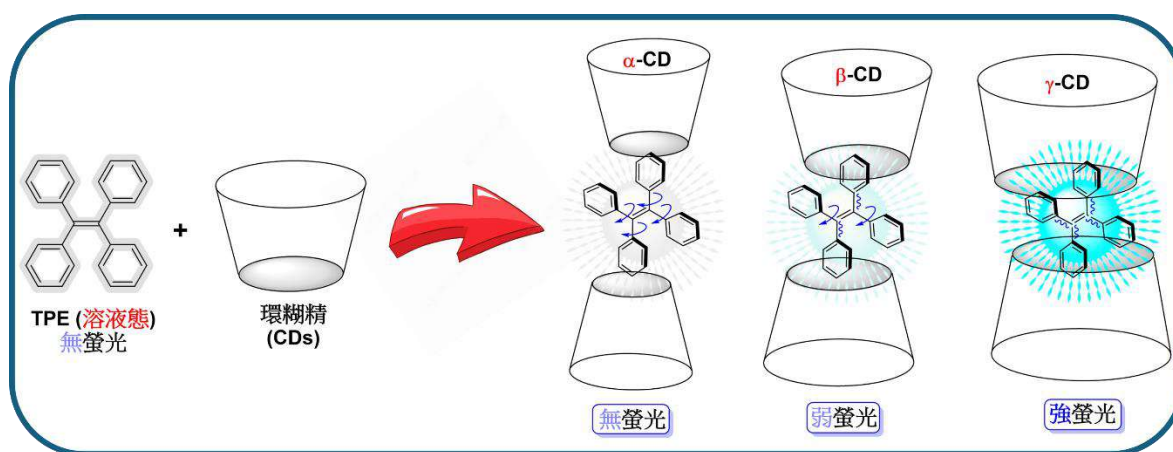
學校名稱： 高雄市立正興國民中學

作者：  國二 朱琄妘  國二 李曉晰	指導老師：  鍾志俊
---------------------------------	------------------

關鍵詞： 聚集誘導放光、環糊精、四苯基乙烯

## 摘要 (Abstract)

本研究聚焦於  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -環糊精對原始四苯基乙烯分子進行主客體錯合之聚集誘導放光現象研究，探討不同環糊精在水溶液中對四苯基乙烯之包覆效果進而觀察水溶液及固體狀態下之螢光性質變化，結合螢光顯微鏡、紫外可見光、螢光及核磁共振光譜技術量測與分子模擬方式來深入探討環糊精與四苯基乙烯之間錯合與放光關係。實驗結果顯示  $\gamma$ -環糊精對四苯基乙烯分子具有最佳的錯合包覆效果，兩者間透過 1:2 比例方式為最可能模式，同時錯合物具有雙重激發放光性質（分別放射藍光與綠光，激發波長分別為 330-380 與 450-490 nm）。



## 壹、前言 (Introduction)

(作者自行繪製 by ChemDraw 軟體)

有機發光分子於有機溶液狀態下通常具備良好發光性質，然而當分子透過聚集或是固體形態呈現時卻會造成發光效能驟減情形，此種現象被稱為聚集發光淬熄（Aggregation-Caused Quenching, ACQ），<sup>1</sup> 進而限制了發光分子於固態光電材料上的應用。反之，有機分子因為聚集而引起分子構形、堆積狀態與空間結構等改變，限制了分子結構內部的轉動（或振動）以及分子間的  $\pi$ - $\pi$  堆疊現象，促使分子將所吸收能量大部分透過發光形式釋放，最終高效率提升發光效能，此種特性稱為聚集誘導發光（Aggregation-Induced Emission, AIE）效應。<sup>2</sup>

事實上，AIE 現象於 2001 年前即已經被發現，<sup>3</sup> 然而當時並未受到多數化學家的重視，直到唐本忠團隊從雙苯基乙炔 **1** 透過鋰金屬的作用合成出鋰烯中間體 **2**，接著與矽氯試劑反應後成功製備了六取代噻咯化合物（Siloles 3-6, HPS）（圖 1），並透過實驗發現該系列分子能夠表現出高度 AIE 性質，<sup>4</sup> 自此之後 AIE 的相關研究才得以蓬勃發展。

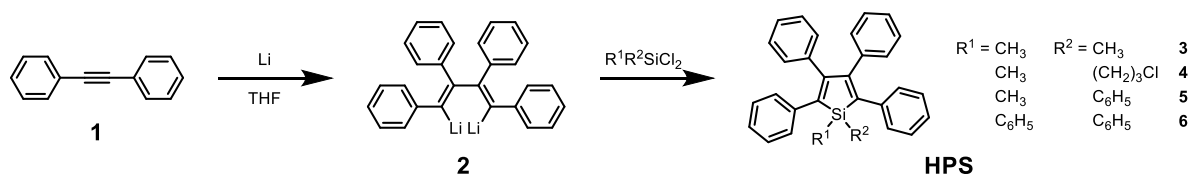


圖 1. 六取代噻咯分子之合成。(作者自行繪製 by ChemDraw 軟體)

## 聚集發光淬熄 (ACQ) / 聚集誘導發光原理 (AIE) 簡介：

如 Jablonski 能階圖所示 (圖 2)，<sup>s</sup> 分子吸收光能後電子由基態 ( $S_0$ ) 躍遷至第一單重激發態 ( $S_1$ )，接著激發態電子可以直接透過螢光 (Fluorescence，簡稱 FL) 放射方式釋放能量回到基態 ( $S_0$ )，亦或透過區間系統轉移 (Intersystem Crossing，簡稱 ISC) 形式來到第一參重激發態 ( $T_1$ )，最後再以磷光 (Phosphorescence，簡稱 Phos) 放射方式釋放能量回到基態 ( $S_0$ )。

分子於高濃度聚集或固體狀態時會因為 ACQ 現象使得發光效率降低，主要是因為  $S_1 \rightarrow S_0$  的發光路徑被分子間作用力 (例如： $\pi-\pi$  堆疊) 所抑制；此外分子於溶液狀態時，因為結構內部的旋轉 (Rotation) 與振動 (Vibration) 導致電子於激發態的能量散失，最終無法透過放光形式回到基態 ( $S_0$ ) 進而降低分子的發光效率；因此當分子處於聚集型態，原本溶液狀態的旋轉與振動行為將會受到限制，使得激發態電子得以順利回到基態 ( $S_0$ ) 進行高效率發光，這便是 AIE 現象的主要機制過程。

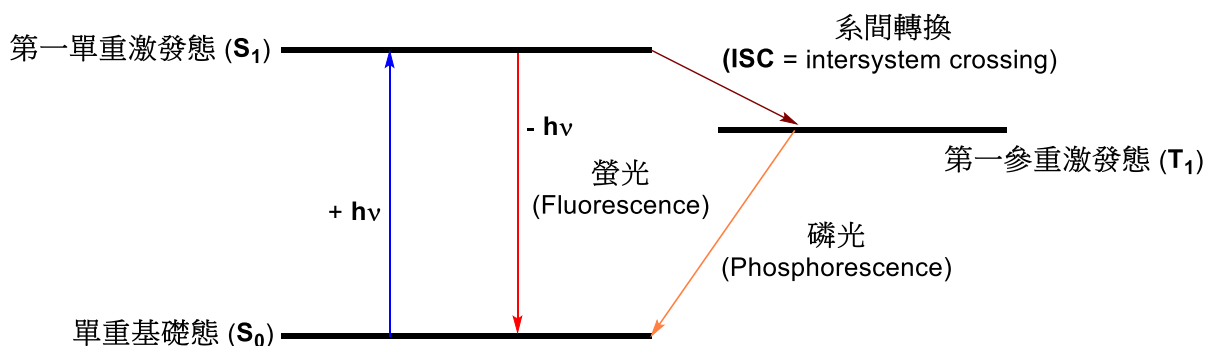


圖 2. Jablonski 能階圖。(作者自行繪製 by ChemDraw 軟體)

事實上，有機發光分子具備 ACQ 性質者在溶液態的生物螢光探針應用頗為廣泛，不過在固態光電材料發展，例如：有機發光二極體 (Organic Light-Emitting Diodes，簡稱 OLEDs) 與聚集態生物螢光顯影 (Aggregated Bioluminescence Imaging，簡稱 ABI) 應用上則相當受限制，因此開發固態螢光分子且能夠有效控制其發光特性於實際應用上具有高度重要性。

### 一、研究動機 (Motivation)

由於有機發光分子通常在水溶液中的溶解度極低，從而想瞭解是否有某種物質能夠有效提升該類型分子於水溶液中的溶解度，拓展有機發光分子於水溶液狀態的應用。透過網路資料搜尋得知環糊精 (Cyclodextrins，簡稱 CDs) 此種具有疏水性孔洞分子可以有效於水溶液中包覆有機分子，因此我們設想可以藉由環糊精來包覆具有聚集誘導放光特性分子 (AIEgens)，製造出在水溶液中同樣具有高強度螢光特性有機分子之方法，未來能夠開發出應用於檢驗水資源中高毒性有機分子或重金屬離子之化學螢光感測器、生物螢光顯像以及新穎性 OLEDs 等發光材料分子。

我們進一步搜尋化學資料庫後發現由香港中文大學唐本忠等人所開發的典型 AIE 分子，四苯基乙烯 (Tetraphenyl ethene，簡稱 TPE)，相當適合我們此次專題研究的設定目標 (因為容易購得、低價格且具高度 AIE 特性)，同時我們也發現 TPE 結合環糊精在水溶液中的相關研究，從 2014 年起至 2023 年有陸續被報導，然而令我們訝異的是並沒有研究工作針對原始 TPE 分子與環糊精的錯合探討，上述期間的文章報導皆是將 TPE 透過化學修飾轉化為特定衍生物結構後進一步與環糊精連接或者錯合，最後再進行目的研究與應用。有鑑於此，我們好奇原始 TPE 與環糊精進行主客體包覆錯合，其光物理性質究竟會受到什麼樣的影響呢？同時包覆的模式是否跟文獻所報導的 TPE 衍生物相同呢？基於以上的好奇心最後驅使我們展開此研究的旅程。

## 二、研究目的 (Purpose)

1. 探討原始 TPE 分子在環糊精包覆下之螢光放射現象。
2. 探討原始 TPE 分子與環糊精錯合物在水溶液/固體狀態下的聚集誘導放光性質變化。
3. 探討各種環糊精 ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -CDs) 對原始 TPE 分子之包覆能力與錯合型式。

## 三、文獻回顧 (Reference Review)

環糊精本身由右型葡萄糖 (D-glucose) 單體以 1,4-糖苷鍵 (1,4-Glucosidic Bond) 連結方式聚合環化而成，其外型有如籃球網般，分子結構特點為上寬下窄並具有圓錐狀疏水性孔洞 (Hydrophobic Cavity)，分子中的二級醇基位於孔洞壁上緣處，另外一級醇基則位於下緣處 (圖 3)。<sup>6</sup>

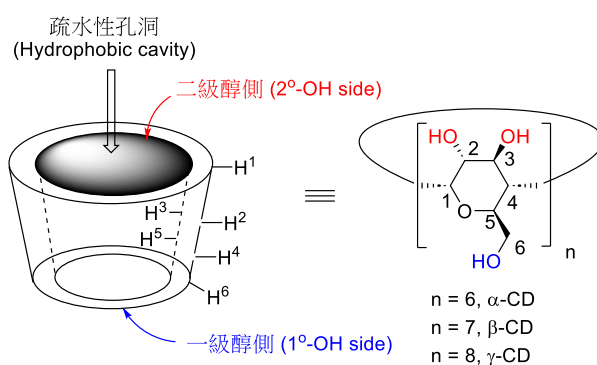


圖 3. 環糊精 (CDs) 立體及分子結構示意圖。(作者自行繪製 by ChemDraw 軟體)

環糊精本身依其聚合環化的六到八個單體數目可分為  $\alpha$ -CD、 $\beta$ -CD 與  $\gamma$ -CD，三者之孔洞深度相似大約為 7 Å，主要不同處在於孔洞內徑分別為 4.7-5.2、6.0-6.4 與 7.5-8.3 Å，其詳細物理性質如表 1 所示。

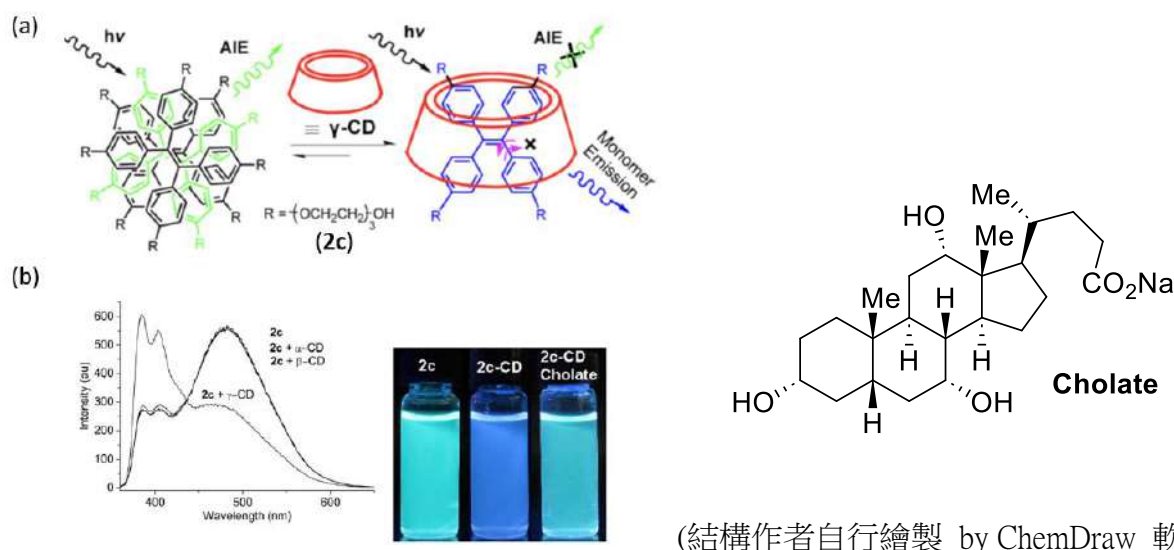
表 1. 環糊精之物理性質<sup>6</sup>

環糊精種類	葡萄糖單體數 (n)	分子量 (g/mol)	水中溶解度 (g/100 mL)	內徑 (Å)	深度 (Å)
$\alpha$ -CD	6	972	14.5	4.7-5.2	6.7
$\beta$ -CD	7	1135	1.85	6.0-6.4	7.0
$\gamma$ -CD	8	1297	23.2	7.5-8.3	7.0

由於環糊精具有疏水性孔洞能夠包含各種有機小分子，因此科學家非常喜歡利用它作為主客體分子錯合研究，<sup>7</sup>例如於(a)藥物傳遞(Drug delivery)研究：利用環糊精作為藥物保護媒介，避免藥物於生理代謝過程中提早作用或分解，便利於藥物口服而無須注射，同時也可以在不修飾藥物結構下增加其水溶性，讓藥物在穿透薄膜過程中不受到影響。(b)掌性層析分離(Chiral chromatography separation) 研究：由於環糊精本身即為一掌性化合物，因此利用其在光學異構物 (Enantiomer) 分離上表現相當有效率。(c)熱與光化學 (Thermo/Photochemistry) 反應研究：利用環糊精孔洞包含反應物後進行反應，能有效加速反應的速率與控制產物立體位向選擇性。

#### (I) 醚基化 TPE 衍生物於 $\gamma$ -環糊精包覆下單體分子之螢光放射性質研究：<sup>8</sup>

2014 年 Zheng 等人合成製備一系列 TPE 衍生物，如圖 4a 所示，並且將其與環糊精進行錯合實驗，結果發現  $\gamma$ -CD 對於醚基化 TPE 衍生物 2c 具有良好包覆作用，實現單體分子螢光放射性質控制，並且展示主客體分子交換實驗，如圖 4b 所示，此研究成果於未來生理醫學方面應用具有高度重要性。



(結構作者自行繪製 by ChemDraw 軟體)

圖 4. (a) 化合物 2c 聚集態及其受  $\gamma$ -環糊精包覆示意圖，(b) 2c-CDs 加入有機分子 Cholate 置換 2c 之螢光變化現象。(圖片 a-b 來源為參考文獻 8，版權所屬 2014 American Chemical Society 並經修飾。)



## (II) 基於主客體包覆作用限制分子內部運動之分子發光體應用於細胞成像：<sup>9</sup>

2014 年唐本忠等人將 TPE 分子藉由酯基與環糊精進行化學連結，如圖 5a 所示，實驗結果發現 TPE- $\alpha$ -CD 與 TPE- $\beta$ -CD 在二甲基亞砜 (Dimethyl sulfoxide, 簡稱 DMSO) 溶液中具有螢光特性 (螢光量子產率約 0.10 – 0.16)；相反的 TPE- $\gamma$ -CD 則幾乎無螢光放射。作者研究發現連接在  $\alpha$ -/ $\beta$ -CDs 的 TPE 之苯基會被包覆進環糊精孔洞，造成分子轉動機制受到限制而放出螢光，如圖 5b 所示；而 TPE- $\gamma$ -CD 作者則認為是因為環糊精孔洞過大無法有效包覆 TPE，致使 TPE 分子內的轉動不受到限制或者分子間的  $\pi$ - $\pi$  交互作用顯著，最後使得 TPE 的螢光放射現象無法被觀察到。作者最後展示了該分子在生物顯像應用，例如: HeLa 細胞的包覆螢光顯色，如圖 5c 所示。

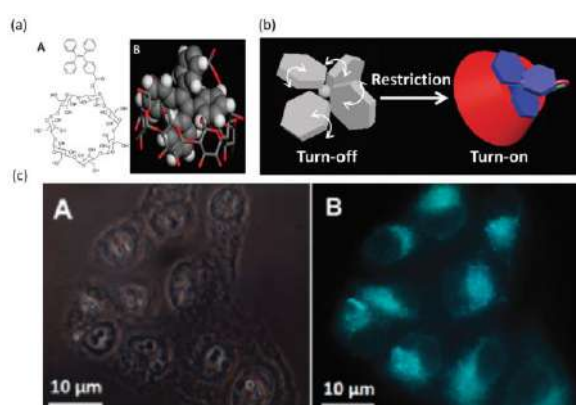


圖 5. (a) TPE- $\beta$ -CD 結構與包覆模型，(b) TPE 受環糊精包覆前後之構型與螢光放射關係示意圖，(c) TPE- $\beta$ -CD 於 HeLa 細胞包覆之螢光顯色應用。(圖片 a-c 來源為參考文獻 9，版權所屬 2014 Royal Society of Chemistry 並經修飾。)

## (III) 仿生螢光奈米平台用於水中有機污染物的快速且高靈敏檢測：<sup>10</sup>

2016 年唐本忠等人進一步將 2014 年所開發 TPE- $\beta$ -CD 進一步研究發現該分子的 AIE 特性在水溶液中展現的最低濃度為 0.05 mg/mL，高於此濃度後的螢光強度會急遽增強，作者發現大於該濃度時該 TPE- $\beta$ -CD 會形成類似奈米平台 (如圖 6a-b 所示)，然後水溶液中的有機小分子，例如: 二甲基苯 (Xylene) 會選擇性受到包覆後被傳送至中間 TPE 奈米夾層，進一步透過 p-p 交互作用造成 TPE 的螢光受到淬滅而獲得感測 (如圖 6c-d 所示)。

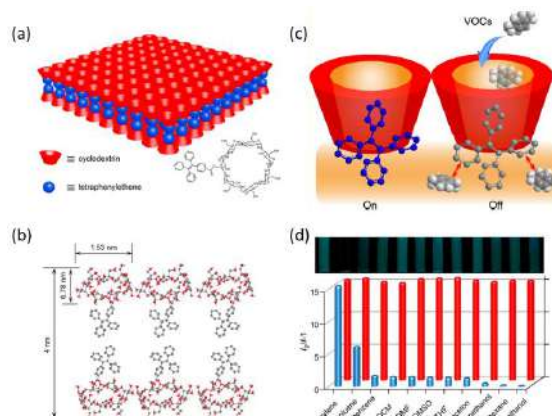


圖 6. (a-b) TPE- $\beta$ -CD 奈米平面堆疊示意及結構圖，(c-d) TPE- $\beta$ -CD 選擇性感測 Xylene 有機小分子示意圖與螢光變化圖表。(圖片 a-d 來源為參考文獻 10，版權所屬 2016 American Chemical Society 並經修飾。)

#### (IV) 聚陰離子環糊精的組裝超分子誘導聚集陽離子四苯乙烯衍生物：<sup>11</sup>

2022 年 Singh 等人製備硫酸化環糊精衍生物鹽類分子 **TPy-TPE** 包覆甲基吡啶鹽客體分子 **S-βCD**，實現主客體化學聚集誘導螢光放射現象，實驗結果發現甲基吡啶鹽客體分子與 β-環糊精彼此間為 3:1 比例結合，主客體間之結合驅動力為靜電與疏水吸引力所致，如圖 7 所示。

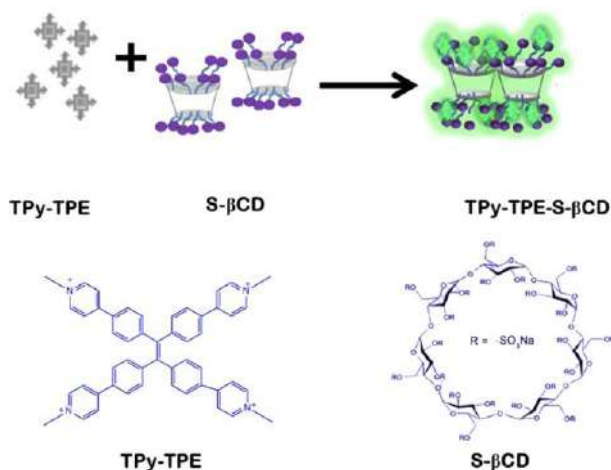


圖 7. S-βCD 包覆甲基吡啶鹽客體分子 TPy-TPE 示意圖。(圖片來源為參考文獻 11，版權所屬 2022 American Chemical Society 並經修飾。)

#### (V) 四苯乙烯衍生物螢光開啟：從環糊精轉移至脂質體、HeLa 細胞與大腸桿菌：<sup>12</sup>

2023 年 Ikeda 等人設計出 TPE 衍生物 TPE-OH<sub>4</sub> 進一步與各種環糊精 (α-, β-, γ-CDs) 進行錯合實驗，結果發現 TPE-OH<sub>4</sub> 並不會與 α-, β-CDs 進行錯合，但是會與 γ-CD 以及 TMε-β-CD 錯合 (如圖 8a 所示)。再者，TPE-OH<sub>4</sub>-γ-CD 和 TPE-OH<sub>4</sub>-TMε-β-CD 在光物理的表現上皆是極微弱螢光現象，作者認為是因為 TMε-β-CD 部分的孔洞包覆深度過淺，而 γ-CD 部分則是因為孔洞過大所致，使得 TPE-OH<sub>4</sub> 在水溶液狀態下的螢光強度極為微弱 (如圖 8b 所示)。最後在 DMPC 脂質體存在下會使得螢光強度變大，同時應用於 HeLa 細胞 (如圖 8c 所示) 與大腸桿菌感測顯影應用 (如圖 8d 所示)。

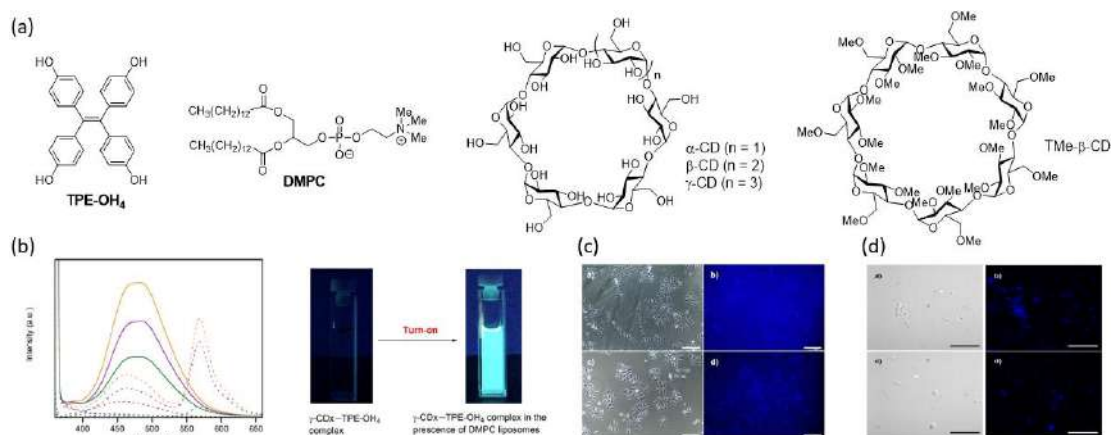









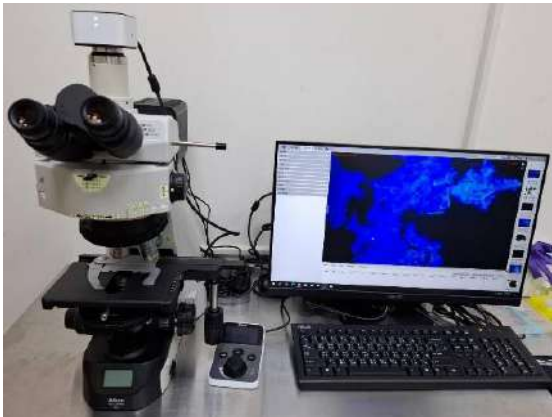


圖 8. (a) TPE-OH<sub>4</sub>、DMPC、環糊精結構，(b) TPE-OH<sub>4</sub>-γ-CD 溶液狀態下存在 DMPC 之螢光變化與外觀圖 (c) HeLa 細胞 (d)大腸桿菌感測顯影應用圖。(圖片 a 自行繪製；圖片 b-d 來源為參考文獻 12，版權所屬 2023 Wiley 並經修飾。)

## 貳、研究設備及器材 (Research Equipment) (作者自行拍攝)

<p>自製暗室紙箱材料</p> 	<p>手持式 UV 燈</p> 	<p>自製暗室</p> 
<p>橡膠手套</p> 	<p>天秤 (四位數精確度)</p> 	<p>加熱攪拌器</p> 
<p>磁子</p> 	<p>錐形瓶、量筒、漏斗、剪刀、刮杓、 濾紙、四氫呋喃 (THF)</p> 	<p><math>\alpha</math> - 、<math>\beta</math> - 、<math>\gamma</math> - 環糊精及 四苯基乙烯</p> 
<p>核磁共振光譜儀 (400 MHz)</p> 	<p>紫外-可見光光譜儀</p> 	<p>螢光光譜儀</p> 
 <p>旋轉濃縮機系統</p>	 <p>螢光顯微鏡 (330-380 &amp; 450-490 nm 光源)</p>	



## 參、研究過程 (Research Process)

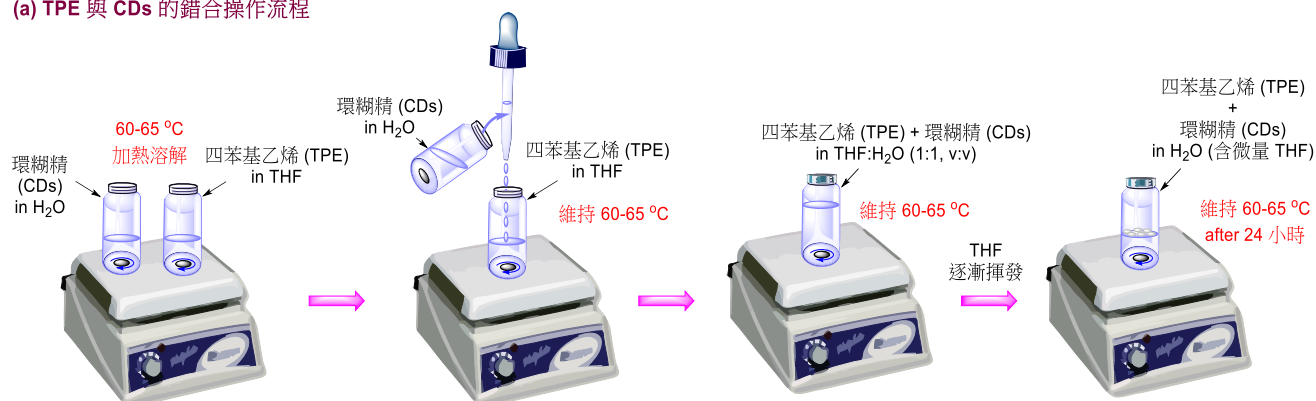
### <TPE 與環糊精錯合之實驗操作步驟與流程圖>

一、利用天秤量取 5 mg (0.015 mmol) TPE 與不同當量比例之  $\alpha$ -CD、 $\beta$ -CD 和  $\gamma$ -CD，分別為 (a) 1:1 比例：14.6 mg (0.015 mmol)  $\alpha$ -CD、17.0 mg (0.015 mmol)  $\beta$ -CD 以及 19.5 mg (0.015 mmol)  $\gamma$ -CD; (b) 1:2 比例：29.2 mg (0.03 mmol)  $\alpha$ -CD、34 mg (0.03 mmol)  $\beta$ -CD 以及 39.0 mg (0.03 mmol)  $\gamma$ -CD。

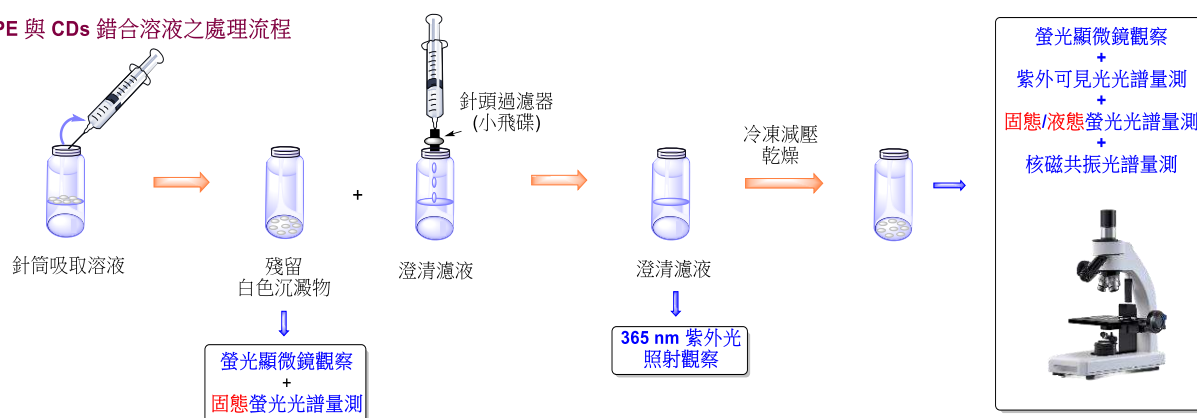
二、將步驟一中之 TPE 及 CDs 分別以 5 mL THF 及 5 mL H<sub>2</sub>O 溶解後，並加熱至 60–65 °C 後將兩者相互混合，溫度維持於 60–65 °C 攪拌 24 小時後（轉速為 100），以針頭過濾器 (Syringe filter) 將沉澱物與濾液分開，利用 365 nm 燈源照射觀察其螢光現象，緊接著再透過冷凍乾燥方式進行乾燥（溶劑移除），最後將沉澱物與濾液所得固體粉末進行一系列光譜量測（包含核磁共振、紫外-可見光、固/液態螢光光譜儀以及螢光顯微鏡）。

### < 實驗操作流程圖 >

(a) TPE 與 CDs 的錯合操作流程



(b) TPE 與 CDs 錯合溶液之處理流程



(作者自行繪製 by ChemDraw 軟體)

## 肆、研究結果與討論 (Results and Discussion)

### 一、固態 TPE 分子於自然光與 365 nm 紫外光源照射下之外觀：

純 TPE 固態粉末於 365 nm 紫外燈源照射下呈現出強烈藍綠色螢光放射，如圖 9a 所示，發光原因普遍被認為是分子自身的運動（轉動與振動）受到聚集行為而被抑制，最終激發狀態（分子吸光後所形成狀態）的能量多數以光的形式進行釋放所致，如圖 9b 所示。

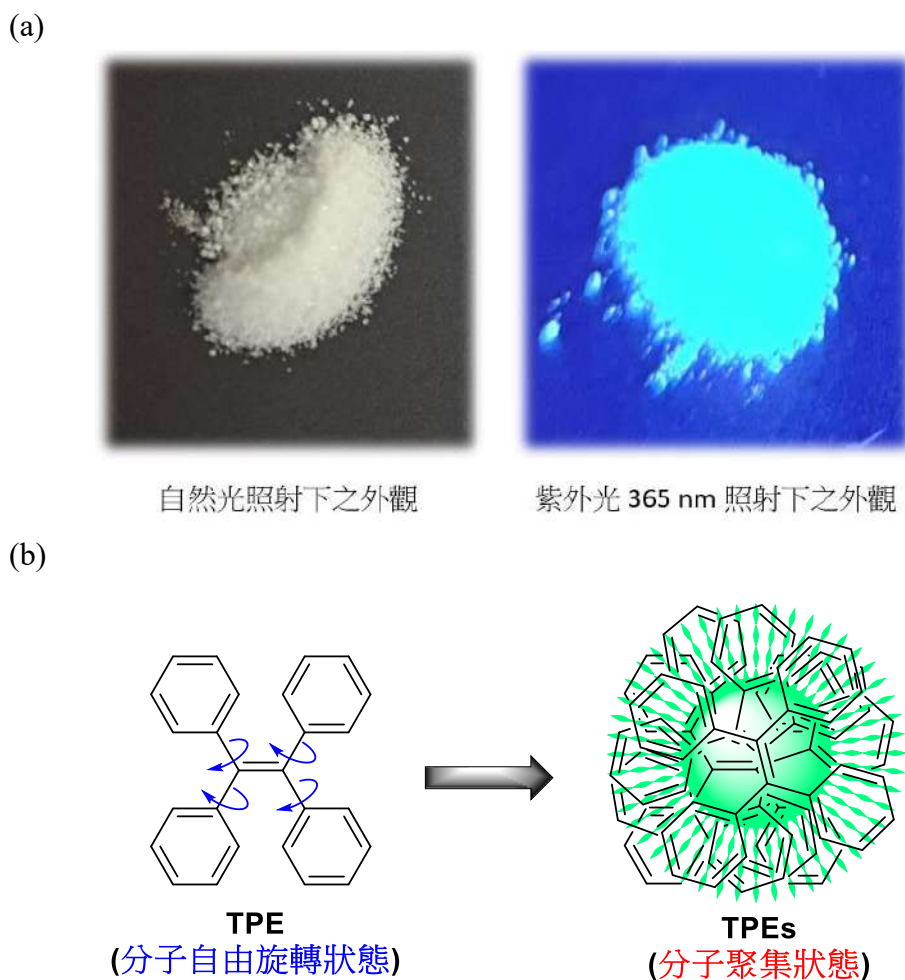


圖 9. (a)自然光及 365 nm 紫外光源照射下之 TPE 粉末外觀。(b) TPE 分子之自由旋轉/聚集態示意圖。(作者自行繪製 by ChemDraw 軟體)

### 二、TPE 分子之 AIE 特性實驗展示：

為了驗證 TPE 分子於溶液狀態下是屬於無放光而聚集態具有放光特性，我們將適量 TPE 溶於四氫呋喃溶劑（Tetrahydrofuran，簡稱 THF）中，同時也將 TPE 溶於混合溶劑（THF/H<sub>2</sub>O = 1/9，體積比）中，如圖 10a 所示。接著分別於自然光以及 365 nm 紫外光源照射下觀察，實驗結果驗證 TPE 於 THF 溶液中並沒有放光情形，而當其處於 THF/H<sub>2</sub>O = 1/9 (體積比) 溶液中時，的確表現出聚集放光現象且放光顏色接近藍綠色，如圖 10b 所示。



圖 10. (a) TPE 溶於 THF 及 THF/H<sub>2</sub>O (1/9，體積比) 溶劑下受自然光照之溶液外觀，(b) 365 nm 紫外光源照射下之溶液外觀。(作者自行拍照並修飾)

### 三、 TPE 與 $\alpha$ -， $\beta$ -， $\gamma$ -環糊精混合之溶液/固態粉末放光現象觀察：

驗證 TPE 的聚集誘導放光特性後，我們緊接著進行 TPE 在環糊精存在下溶液/固態粉末之放光性質變化，此處我們使用三種具備不同疏水性孔洞大小的  $\alpha$ -， $\beta$ -， $\gamma$ -環糊精，依照 TPE 與環糊精的莫耳數比為 1：1 及 1：2 進行實驗。首先我們將 TPE 與環糊精分別溶於 THF 與 H<sub>2</sub>O 中，將個別溶液控溫於 60–65 °C，隨後再將環糊精水溶液逐滴加入 TPE 的 THF 溶液中，混合溶液在相同溫度下進行攪拌約 24 小時，期間溶液中 THF 受熱蒸發，最後溶液體積會回到約原水溶液體積量，過程中會有部分白色固體析出，該粗溶液在 365 nm 紫外燈源下照射有不同程度放光現象。我們將此粗溶液透過針筒式過濾器（俗稱小飛碟）進行過濾獲得白色沉澱物與濾液後，先行觀察濾液在自然光與 365nm 紫外光源照射之外觀，如圖 11 所示，自然光下所有濾液呈現澄清透明，而在照光下則發現  $\alpha$ -環糊精存在下之濾液並無明顯放光現象，而在  $\beta$ -環糊精存在下之澄清濾液則有微弱螢光，最後在  $\gamma$ -環糊精存在下其澄清濾液則表現出有顯著螢光放射。由上面觀察結果推測 TPE 應該無法有效被  $\alpha$ -環糊精包覆，大部分 TPE 則透過沉澱方式析出； $\beta$ -環糊精對 TPE 表現出較  $\alpha$ -環糊精好的有包覆能力，不過相較於  $\gamma$ -環糊精仍明顯不足，最後  $\gamma$ -環糊精對 TPE 的包覆效果最好。

接著我們將澄清濾液與濕潤沉澱物進行冷凍乾燥來移除溶劑，最後皆獲得白色固體粉末，我們將其於螢光顯微鏡下進行量測觀察，首先針對 TPE 固體粉末進行量測，如圖 12a-c 所示，純 TPE 以粉末微晶狀態存在，同時在 330-380 nm 光源下呈現藍色螢光放射，而在

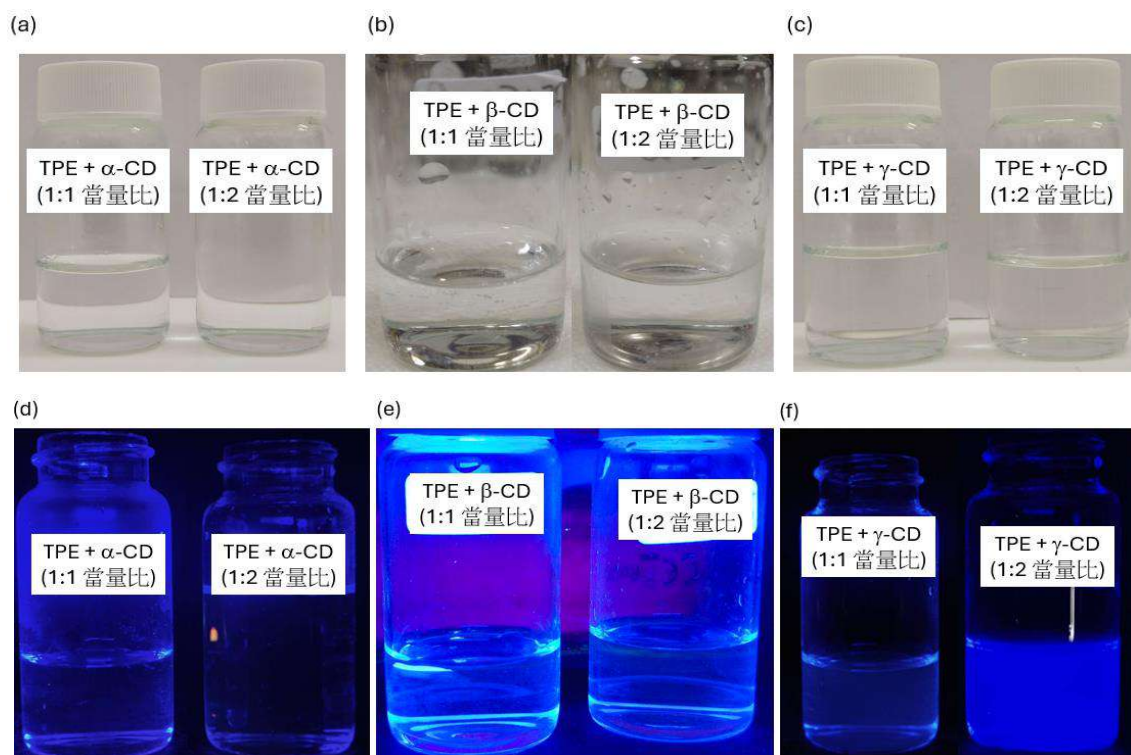


圖 11. TPE 與  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -環糊精進行 1:1/1:2 當量比混合所得濾液於 (a-c) 自然光及 (d-f) 365 nm 紫外光照射下之外觀。(作者自行拍照並修飾)

450-490 nm 光源下則無放光現象。接著我們量測 TPE 與  $\alpha$ -環糊精的濾液冷凍乾燥後所得白色固體與沉澱物，如圖 12d-i 所示，發現濾液之固體外觀呈現類似葉片狀（推測應該是未與 TPE 錯合的  $\alpha$ -環糊精），在 330-380 nm 光源下僅有少部分固體顯示藍色螢光被觀察到，我們推估是未錯合的 TPE 所發出藍光所致（這應該就是原混合溶液中殘留 THF 帶有溶解的 TPE 一起通過小飛碟過濾器到濾液所致），而沉澱物則被觀察到類似純 TPE 微晶體顆粒狀，且在 330-380 nm 光源下大部分固體發射藍色螢光被觀察到，不過在 450-490 nm 光源下則無放光現象被觀察出來。

再來我們量測 TPE 與  $\beta$ -環糊精之濾液所得白色固體與沉澱物，如圖 12j-o 所示，自然光下兩者的固態粉末與  $\alpha$ -環糊精部分非常相似，不過濾液所得白色固體在 330-380 nm 光源下幾乎觀察不到藍色螢光，推測透過  $\beta$ -環糊精萃取並錯合到的 TPE 量極少，我們在其溶液態（濾液）確實有觀察到微弱螢光，但固態則肉眼無法觀察到，相對的沉澱物則有明顯藍色螢光現象（推估也是未錯合 TPE 所發出），且兩者在 450-490 nm 光源下皆無放光現象。

最後我們進行 TPE 與  $\gamma$ -環糊精之濾液所得白色固體與沉澱物量測，如圖 12p-u 所示，自然光下外觀仍然與  $\alpha$  /  $\beta$ -環糊精部分類似，同時濾液/沉澱物固體在 330-380 nm 光源下皆呈現藍色放光，當我們進一步以 450-490 nm 光源激發後發現有明顯差異，濾液固體呈現出綠色放光而沉澱物固體則無放光情形，這現象相當特別且有趣，我們認為  $\gamma$ -環糊精孔洞大小對於 TPE 的包覆具有良好作用，同時所形成的錯合物型式導致特殊雙重激發與放光現象（如圖 12q,r



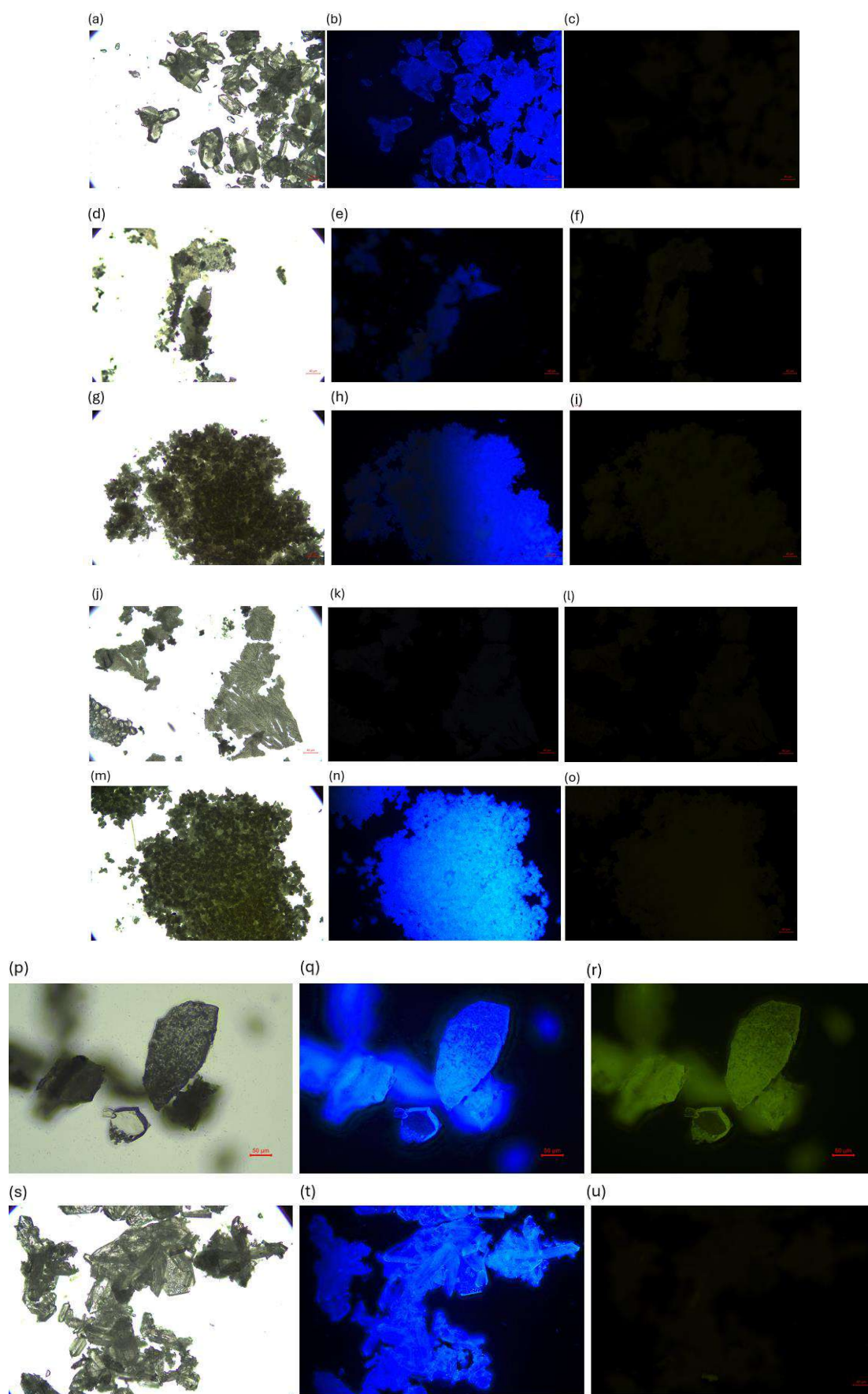


圖 12. (a-c) 純 TPE 及 TPE 與  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -環糊精之 (d-f, j-l, p-r) 濾液固體及沉澱物 (g-i, m-o, s-u) 之螢光顯微鏡照片 (光源由左至右依序為自然光、330-380 與 450-490 nm)。(作者自行拍照並修飾)

所示)。於此我們提出可能的解釋來針對此特殊放光現象進行說明，如圖 13 所示，推測 TPE 受  $\gamma$ -環糊精以 1 : 2 方式包覆錯合後，受 330-380 nm 光源照射下激發至  $S_1$ ，此時 TPE 在激發態時受  $\gamma$ -環糊精包覆影響可能較自由狀態下（亦即無  $\gamma$ -環糊精包覆）更有機會轉換至分子構形更穩定型式（ $S_1'$ ），緊接著以放出綠色螢光方式釋放能量所致。不過整體而言，藍色螢光放射的速率（ $k_1$ ）仍然較大於綠色螢光專換過程（ $k_2$ ），詳細原因仍待未來進一步研究。

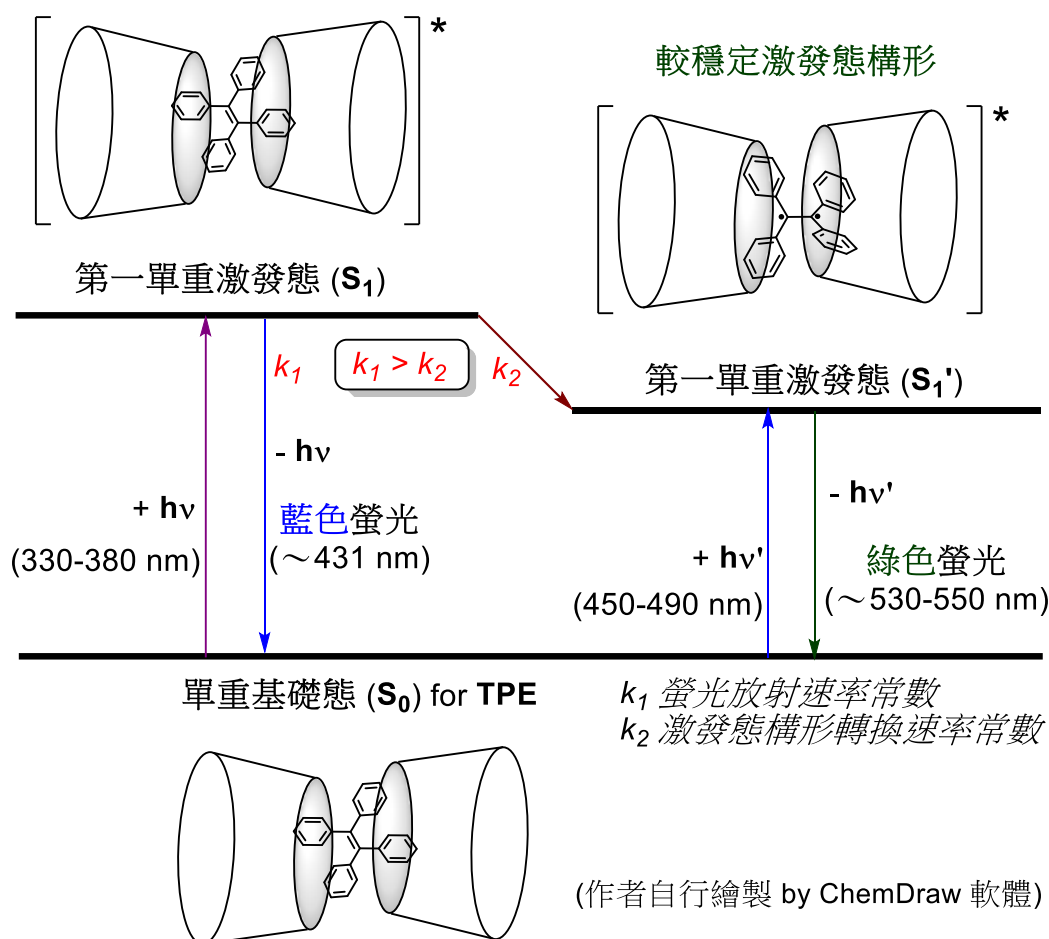


圖 13. TPE 受  $\gamma$ -環糊精以 1 : 2 包覆錯合模式之雙重激發放光現象解釋。

#### 四、TPE 與環糊精錯合物之紫外-可見光暨螢光光譜量測：

接著我們針對 TPE 與  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -環糊精所得濾液固體以蒸餾水進行溶解，並對該水溶液進行了紫外-可見光與螢光光譜量測。在紫外-可見光光譜部分，由於  $\alpha$ -、 $\beta$ -環糊精對於 TPE 的包覆效果不佳，導致環糊精水溶液中 TPE 濃度不足而量測訊號不佳，因此我們僅針對  $\gamma$ -環糊精部分進一步量測。如圖 14 所示，TPE 在  $\gamma$ -環糊精水溶液的最大吸收約為 391 nm 左右（樣品濃度約為 10 mM），而 TPE 在 THF 中的最大吸收約為 307 nm 左右（濃度約為 10 mM，TPE 無法溶解於水中因此以 THF 溶液來進行量測比較），暗示高極性水溶液對於 TPE 的激發態 ( $S_1$ ) 能階有效穩定，使得  $S_0$  與  $S_1$  間的能階差變小而所需吸收的波長變長（能量較低）。

此外，上述 TPE 與  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -環糊精之水溶液也利用高靈敏度的螢光光譜儀進行量測，如圖 15a 所示。由於 TPE 是典型 AIE 分子在溶液態是沒有放光現象，預期無法量測到其螢光放射圖譜，但 TPE 在環糊精水溶液，尤其是  $\gamma$ -環糊精中表現出明顯螢光放射現象（最大放射波長為 438 nm，激發波長為 365 nm），這非因 TPE 在水溶液中聚集所致，而是 TPE 受到  $\gamma$ -環糊精包覆後發出螢光所致，雖然  $\alpha$ -、 $\beta$ -環糊精部分也有微弱螢光強度被觀察到（放射波長約 425-438 nm，激發波長為 365 nm），但相較於  $\gamma$ -環糊精則明顯有落差，因此我們認為 TPE 受到  $\gamma$ -環糊精包覆的效果最佳，同時放光屬於 TPE 單分子型式。

除了水溶液狀態，我們也將 TPE 與  $\gamma$ -環糊精之濾液固體與沉澱物粉末進行固態螢光量測，發現兩者的放光波長不同，濾液固體部分最大放射波長為 431 nm 而沉澱物的最大放射波長 445 nm，沉澱物與純 TPE 在固態放射波長 444 nm 非常相似（見圖 15b），因此我們認為沉澱物中主要為 TPE 與  $\gamma$ -環糊精混合物（兩者未相互錯合），而濾液固體則為 TPE 與  $\gamma$ -環糊精相互包覆的錯合物為主，所放出螢光應屬環糊精包覆而隔離開的 TPE 單分子。

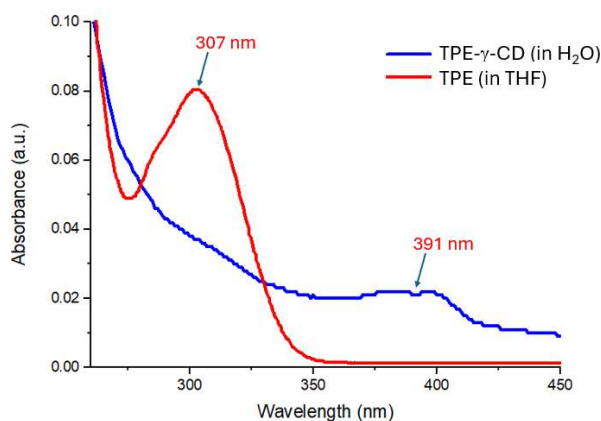


圖 14. TPE 與  $\gamma$ -環糊精錯合物在水溶液中之紫外-可見光光譜圖（溶液濃度約 10 mM）。（作者自行量測並繪製）

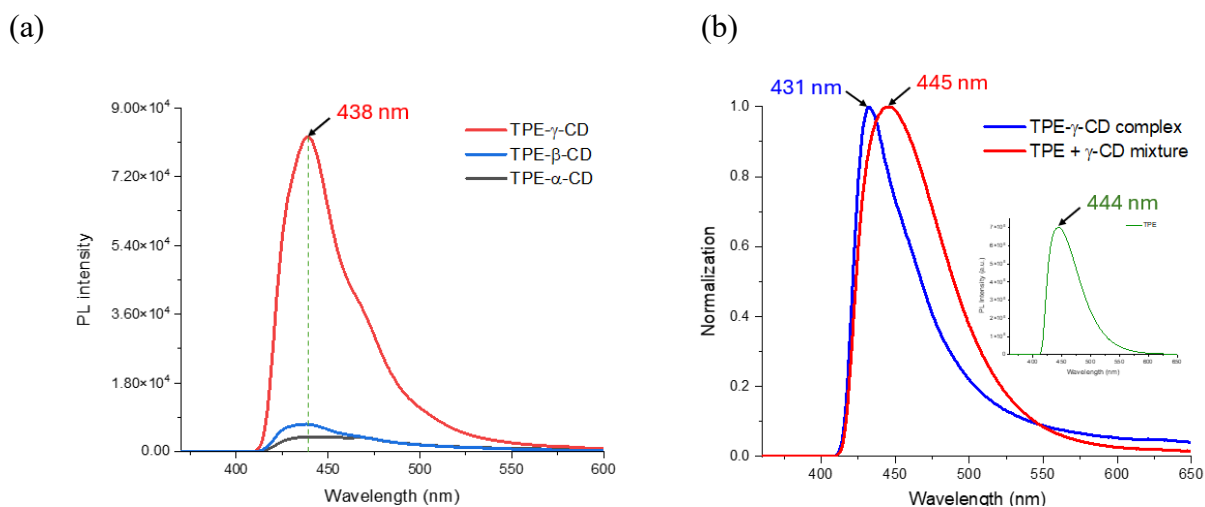


圖 15. (a) TPE 與  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -環糊精錯合物在水溶液中的螢光放射譜圖，(b) TPE 與  $\gamma$ -環糊精錯合物及沉澱混合物的固態螢光放射圖譜。（激發光波長為 365 nm，溶液樣品濃度約 10 mM）（作者自行量測並繪製）

綜合上面結果分析 (包含溶液/固體在自然光與紫外光照射下之外觀、螢光顯微鏡觀察、紫外-可見光以及螢光光譜儀量測)，我們認為 TPE 與  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -環糊精確實皆能夠形成某種型式主客體錯合物，但是  $\alpha$ -,  $\beta$ -環糊精因為孔洞大小因素在包覆 TPE 此種球形分子的效果有限，而  $\gamma$ -環糊精孔洞尺寸則非常適合 TPE 分子的包覆。但是 TPE 與環糊精錯合究竟是以 1:1 或 1:2 模式形成，根據 TPE 在環糊精水溶液中的發光強度來看，球體構形的 TPE 分子內轉動運動要能夠被有效抑制進而誘導放光，應該需要透過 1:2 包覆模式才能有效達到分子內部運動的抑制效果。

## 五、 TPE 與環糊精錯合物樣品之氫核磁共振光譜量測：

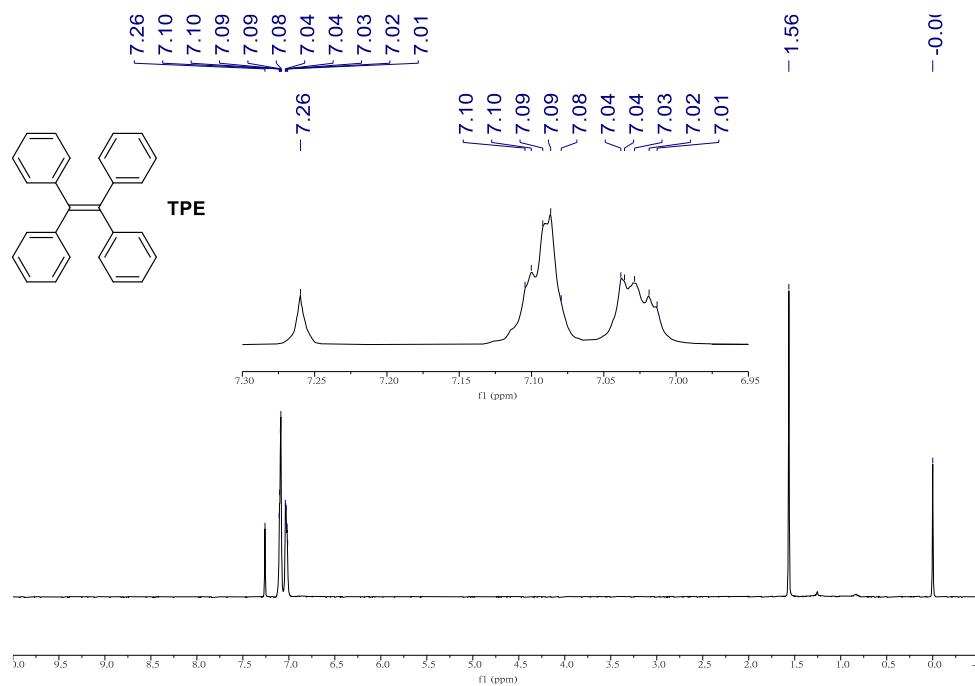
為了進一步驗證 TPE 與環糊精間的錯合，上面濾液所得固體 (亦即我們實驗結果認為含有 TPE 與環糊精錯合物樣品) 溶於  $D_2O$  後進行了氫核磁共振光譜量測 (如圖 16 所示)，在外加高磁場作用下核磁共振光譜可以呈現分子結構中氫原子核自旋間的能量吸收訊號，簡而言之，各種氫原子核會因為外圍電子密度差異性導致原子核受遮蔽效應而呈現出不同氫原子之相對化學位移 (單位 ppm)，而 TPE 如果進入到  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -環糊精孔洞內部的話，將會導致孔洞內部之氫原子(H-3 與 H-5，見圖 3)的化學環境產生差異，其通常有往高磁場方向位移趨勢。

此處根據量測結果顯示  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -環糊精孔洞內部之 H-3 與 H-5 化學位移幾乎沒有顯著變化，不過我們在其低磁場的芳香環化學位移區確實觀察到與  $\beta$ -,  $\gamma$ -環糊精錯合的 TPE 訊號 ( $\alpha$ -環糊精部分則因為濃度過低，TPE 苯環訊號不明顯)，這其實也證明 TPE 受環糊精包覆溶於水中證據，再者 TPE 出現兩組苯環訊號推估是因為在環糊精包覆下呈現出兩種不同化學環境苯基所致，而這其實也間接支持我們認為的 TPE 與環糊精以 1:2 方式進行錯合的模式，因為 TPE 分子的對稱性剛好呈現出兩組苯環種類環境。至於我們樣品為何其環糊精孔洞內部之 H-3 與 H-5 化學位移變化表現不明顯原因，推測是因為樣品中實際含有被環糊精包覆的 TPE 錯合物量太少 (雖然一開始 TPE 與環糊精的混合使用當量比是 1:1)，而多數是未包覆 TPE 的自由環糊精存在樣品中，因此在氫核磁共振光譜量測中環糊精內部 H-3 與 H-5 訊號變化會不明顯，未來我們將透過反覆環糊精水溶液萃取 THF 中的 TPE 方式來增加樣品中錯合物的量再一次進行氫核磁共振光譜量測，預期可以觀察到 H-3 與 H-5 化學位移顯著變化光譜圖。

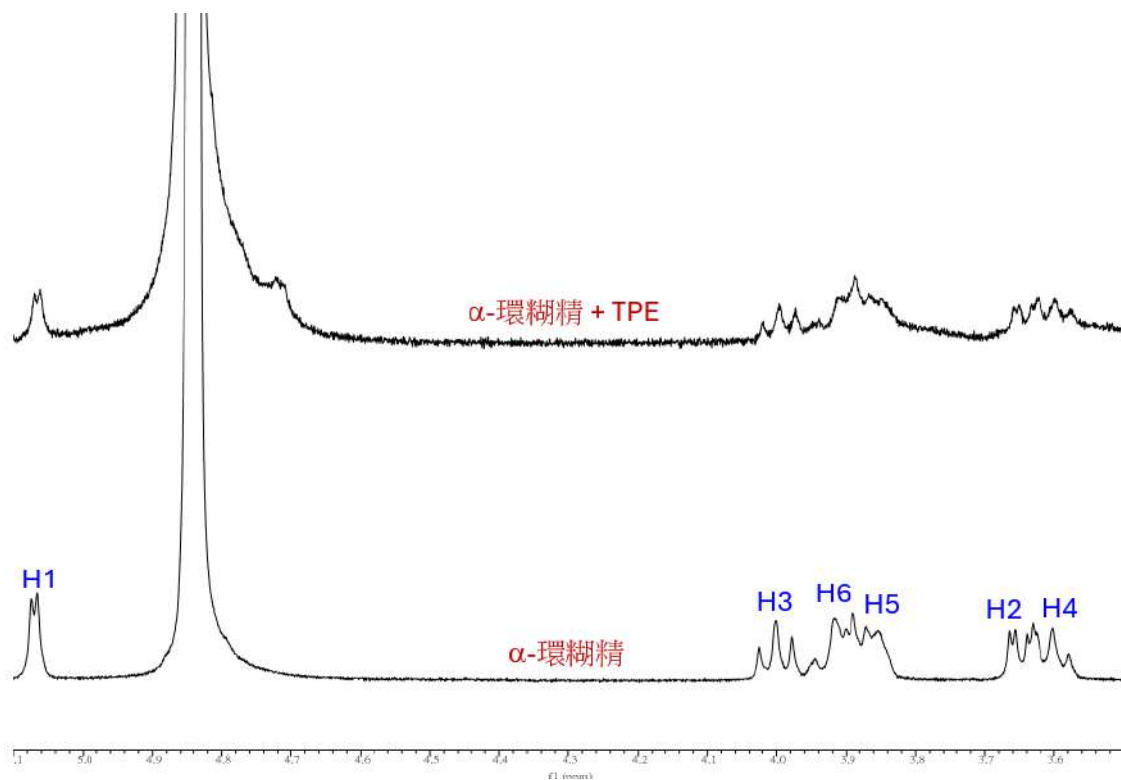
而 TPE 在前面的實驗中也確實在  $\beta$ -,  $\gamma$ -環糊精存在下於水溶液中發出不同程度螢光 (尤其是  $\gamma$ -環糊精部分最為明顯， $\alpha$ -環糊精部分則沒有觀察出明顯螢光現象)，我們再次觀測所量測氫核磁共振光譜試管內樣品，發現  $D_2O$  水溶液的確表現出螢光放射現象 (見圖 17)，這與最初濾液樣品是一致的 (請參閱圖 11)。



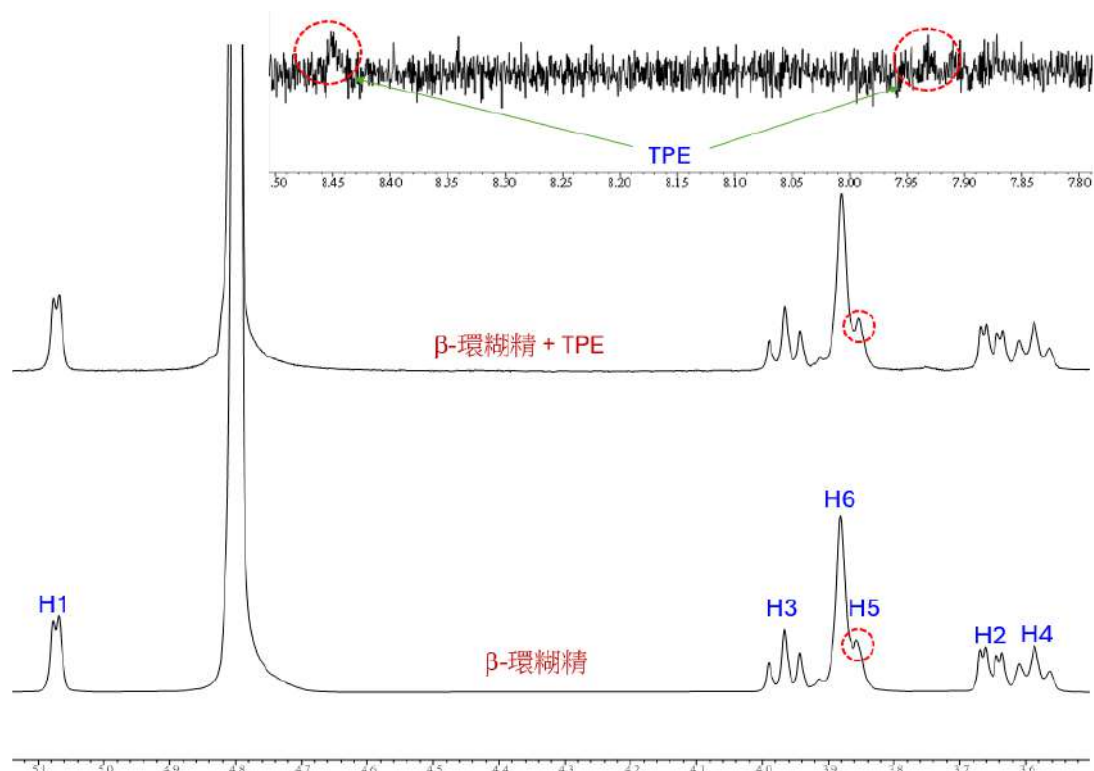
(a)



(b)



(c)



(d)

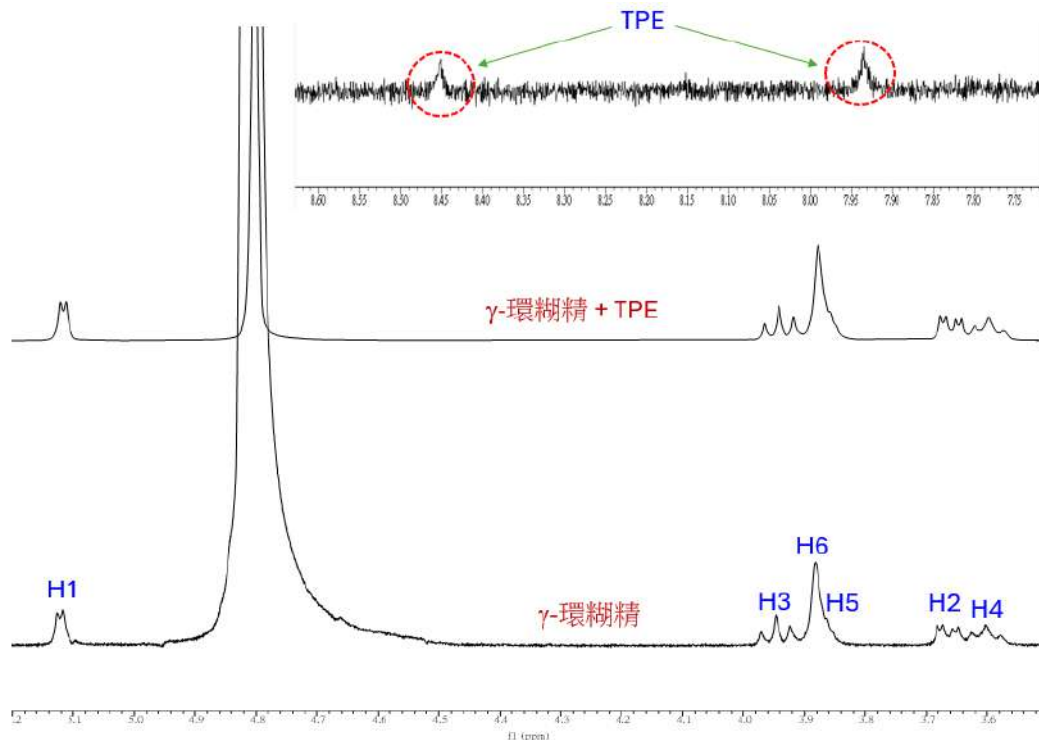


圖 16. (a) TPE (in  $CDCl_3$ ) 與 (b)  $\alpha$ -環糊精, (c)  $\beta$ -環糊精以及 (d)  $\gamma$ -環糊精於 1:1 當量錯合下之氫核磁共振光譜比較圖 ( $D_2O$ , 400 MHz, 使用純度 99.8%  $CDCl_3$  作為外插標準物)。(作者自行量測並繪製)

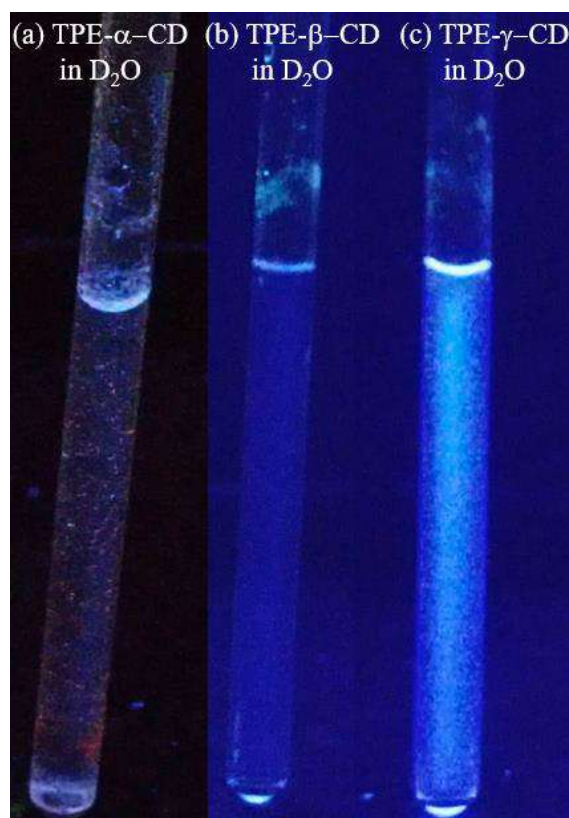


圖 17. TPE 與 (a)  $\alpha$ -環糊精, (b)  $\beta$ -環糊精, (c)  $\gamma$ -環糊精以 1:1 當量數混合所得濾液固體之  $D_2O$  溶液外觀 (365 nm 紫外光源照射下)。(作者自行拍照並修飾)

#### 六、透過理論計算方式進行 TPE 與 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -環糊精錯合物之最佳化結構模型：

基於上述實驗結果，我們認為 TPE 與環糊精主要錯合模式應該是 1:2 模式最為可能，為了驗證兩者錯合比例與構形模式，我們透過 Gaussian 16 理論計算方式 (方法 wB97XD, 基組 6-31G\*) 進行錯合物 1:1 與 1:2 結構最佳化計算，結果如圖 18 所示。當 TPE 與  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -環糊精透過 1:1 方式進行包覆，根據最佳化計算錯合結構來看 TPE 的大部分結構會是處於環糊精孔洞外側，意味著 TPE 分子內運動將不會受到環糊精顯著限制，同時溶液或固體狀態下也可能會有分子間的  $\pi - \pi$  堆疊可能性。根據實驗結果來看 TPE 在環糊精水溶液中確實有放光現象 (尤其  $\gamma$ -環糊精部分)，因此推測兩者透過 1:1 方式錯合可能性應該相對低許多；而我們再來看當 TPE 與環糊精透過 1:2 方式包覆錯合， $\alpha$ -環糊精部分顯示較為鬆脫， $\gamma$ -環糊精包覆 TPE 效果則最為緊密，而  $\beta$ -環糊精則中等；另外我們也考量計算  $\gamma$ -環糊精透過二級醇側面孔洞對 TPE 進行包覆錯合，如圖 19 所示，可以發現 TPE 並非如文獻報導 (例如文獻 8 及 12)，TPE 分子結構被整個包覆在  $\gamma$ -環糊精孔洞中心，而是應該類似圖 18 c 中所示 TPE 僅以側邊兩個苯環與  $\gamma$ -環糊精孔洞錯合，即使如此，TPE 另外兩苯環仍然具有自由旋轉空間，這錯合模式與我們實驗觀察到顯著螢光放射不大符合，因此我們認為 TPE 與  $\gamma$ -環糊精的錯合模式仍以圖 18 c 中 1:2 方式較能夠合理解釋實驗螢光放射強度觀察。

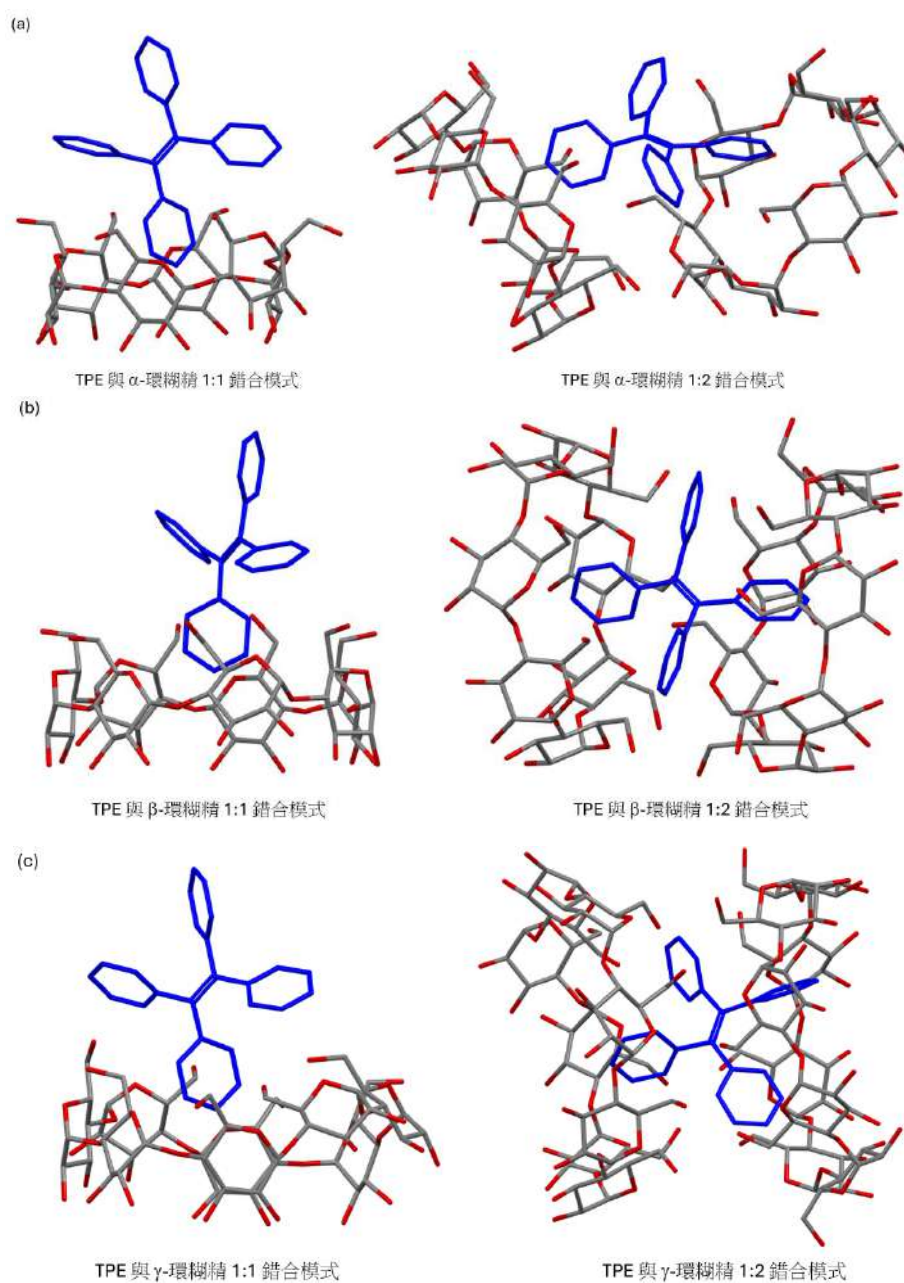
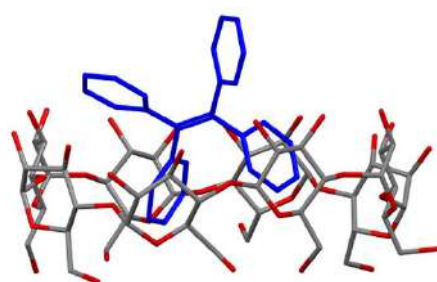


圖 18. (a) TPE- $\alpha$ -環糊精 (b) TPE- $\beta$ -環糊精及 (c) TPE- $\gamma$ -環糊精之 1 : 1 與 1 : 2 結構最佳化模型。<sup>13</sup> (作者自行繪製並修飾)



TPE 與  $\gamma$ -環糊精 1:1 錯合模式

(作者自行繪製並修飾)

圖 19. TPE- $\gamma$ -環糊精之 1:1 最佳化結構構形 (TPE 由環糊精二級醇側進行包覆錯合)。<sup>13</sup>



基於實驗與理論計算結果，最後我們以卡通圖示提出 TPE 分子與環糊精最可能的 1:2 簡易錯合模式，如圖 20 所示。根據文獻研究報導，<sup>13</sup> 環糊精與有機小分子錯合時通常是透過下緣孔洞較小一端（即一級醇方向）進行包覆，以 TPE-環糊精錯合而言，根據整體研究結果我們認為兩者之結合比例最可能是 1:2 模式，其中  $\alpha$ -環糊精部分因為孔洞最小，對於 TPE 的包覆最差，使得  $\alpha$ -環糊精水溶液在萃取 THF 中的 TPE 效果不佳； $\beta$ -環糊精錯合 TPE 效果則是中等，同時 TPE 因為雙鍵兩端苯環僅部分被環糊精孔洞包覆，實際上仍具有程度旋轉空間，也因此水溶液中 TPE 的放光強度才會顯得微弱；最後在  $\gamma$ -環糊精部分，則是因為孔洞是三者中最大並且透過 1:2 方式錯合包覆效果最佳，苯環連接雙鍵處的單鍵旋轉空間明顯受到限制，因此我們可以觀察到  $\gamma$ -環糊精水溶液中 TPE 的螢光放射強度最高最明顯。

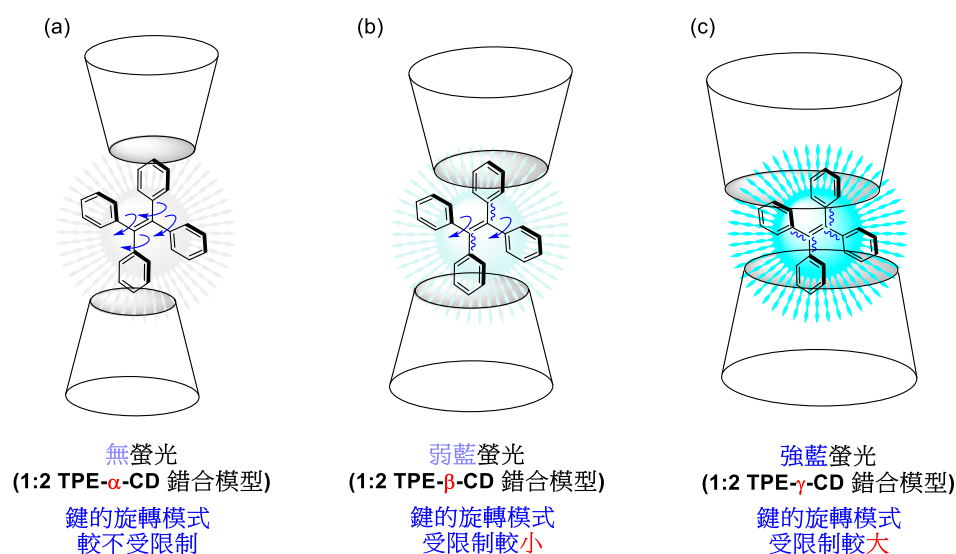


圖 20. TPE 分子與  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -環糊精之 1:2 可能錯合模型。(作者自行繪製 by ChemDraw 軟體)

## 伍、結論 (Conclusion)

我們成功利用環糊精分子之疏水性孔洞包覆 TPE 分子，增加 TPE 在水中溶解度並且有效誘發其在水溶液狀態下的 AIE 特性（原先 TPE 在溶液狀態並不具備放光特性且對水的溶解度相當差），同時針對兩者之包覆比例與型式進行了研究探討。實驗結果發現  $\gamma$ -環糊精在水溶液中對 TPE 分子的包覆能力最佳，並且能有效在水溶液狀態下誘發其 AIE 特性；此外我們也針對環糊精與 TPE 錯合物及混合物（沉澱物）的固態放光進行研究探討，其中  $\gamma$ -環糊精所包覆的 TPE 除了在 330-380 nm 光源激發下放射出藍色螢光外（波長約 438 nm），同時在 450-490 nm 光源激發下也能夠放射出綠色螢光（估計波長約 530 nm 左右），而  $\alpha/\beta$ -環糊精對 TPE 則無此種放光現象，未來相當值得進一步探討。基於本研究成果，我們相信未來該研究能夠進一步應用在水資源中之毒性有機分子或者重金屬離子新穎性化學感測器開發，同時在生物螢光顯像領域也會具有高度應用價值。

## 陸、參考文獻 (References)

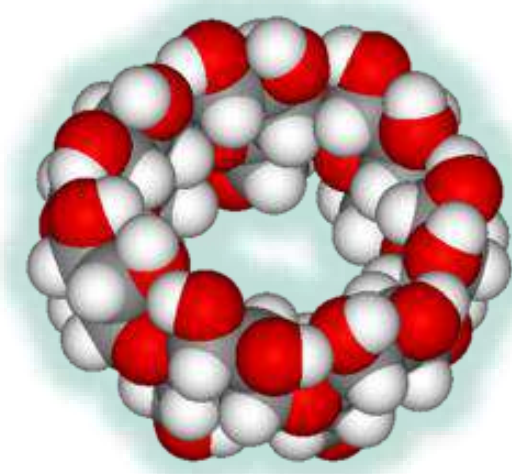
1. Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718.
2. (a) Wang, B.-W.; Jiang, K.; Li, J.-X.; Luo, S. H.; Wang, Z.-Y.; Jiang, H.-F. 1,1-Diphenylvinylsulfide as a Functional AIEgen Derived from the Aggregation-Caused-Quenching Molecule 1,1-Diphenylethene through Simple Thioetherification. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 2338. (b) Wang, Y. J.; Nie, J. Y.; Fang, W.; Yang, L.; Hu, Q. L.; Wang, Z. K.; Sun, J. Z.; Tang, B. Z. Sugar-Based Aggregation-Induced Emission Luminogens: Design, Structures, and Applications. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 4534. (c) 聚集誘導放光介紹 : <https://www.x-mol.com/news/15371>.
3. Wüthner, F. Aggregation-Induced Emission (AIE): A Historical Perspective. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 14192 – 14196.
4. Luo, J.; Xie, Z.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Chen, H.; Qiu, C.; Kwok, H. S.; Zhan, X.; Liu, Y.; Zhu, D.; Tang, B. Z. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole. *Chem. Commun.* **2001**, 1740 – 1741.
5. Jablonski, A. Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes. *Nature* **1933**, *131*, 839 – 840.
6. (a) Bender, M. L.; Komiyama, M. *Cyclodextrin Chemistry*, Springer Verlag, Weinheim, 1978. (b) 環糊精的介紹 : <https://zh.wikipedia.org/zh-tw/%E7%8E%AF%E7%B3%8A%E7%B2%BE>
7. Del Valle, E. M. M. Cyclodextrins and their uses: a review *Process Biochem.* **2004**, *39*, 1033 – 1046.
8. Song, S.; Zheng, H.-F.; Li, D.-M.; Wang, J.-H.; Feng, H.-T.; Zhu, Z.-H.; Chen, Y.-C.; Zheng, Y.-S. Monomer Emission and Aggregate Emission of TPE Derivatives in the Presence of  $\gamma$ -Cyclodextrin. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2170–2173.
9. Liang, G.; Lam, J. W. Y.; Qin, W.; Li, J.; Xie, N.; Tang, B. Z. Molecular luminogens based on restriction of intramolecular motions through host – guest inclusion for cell imaging. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1725 – 1727.
10. Liang, G.; Ren, F.; Gao, H.; Wu, Q.; Zhu, F.; Tang, B. Z. Bioinspired Fluorescent Nanosheets for Rapid and Sensitive Detection of Organic Pollutants in Water. *ACS Sens.* **2016**, *1*, 1272–1278.
11. Kaur, J.; Nadimetla, D. N.; Bhosale, S. V.; Singh, P. K. Polyanionic Cyclodextrin-Induced Supramolecular Assembly of a Cationic Tetraphenylethylene Derivative with Aggregation-Induced Emission. *J. Phys. Chem. B* **2022**, *126*, 1147–1155.
12. Masuda, K.; Omokawa, R.; Kawasaki, R.; Mise, Y.; Ooyama, Y.; Harada, S.; Shinoda, W.; Ikeda, A. Fluorescence Turn-on of Tetraphenylethylene Derivative by Transfer from Cyclodextrin to Liposomes, HeLa Cells, and E. coli. *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202203071.
13. Li, W.-S.; Chung, W.-S.; Chao, I. A Computational Study of Regioselectivity in a Cyclodextrin-Mediated Diels-Alder Reaction: Revelation of Site Selectivity and the Importance of Shallow Binding and Multiple Binding Modes. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 951-962.

## 【評語】 030201

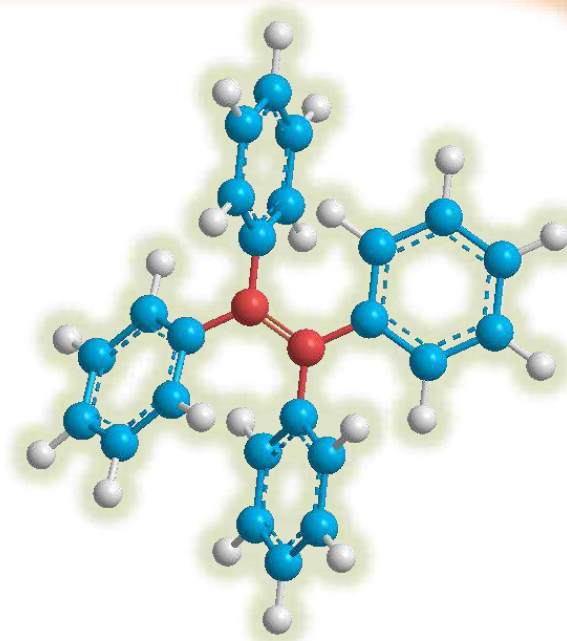
本研究聚焦於環糊精與四苯基乙烯分子主客體錯合之聚集誘導放光(AIE)現象之研究，觀察主客體錯合物在水溶液及固體狀態下之螢光性質變化，探討不同環糊精在水溶液中對四苯基乙烯之包覆效果。計畫執行結合螢光顯微鏡、紫外可見光譜、螢光光譜及核磁共振光譜來量測主客體錯合物螢光行為，並以分子模擬方式來深入探討環糊精與四苯基乙烯之間錯合反應與放光關係。作品說明書雖然在化學術語的描述上不夠精準也談不上原創，但 21 頁的作品說明書中，實驗做得很完整，用了非常多的研究設備(還含理論計算)，作品說明書中的圖片做得非常漂亮而工整，即便是使用文獻的圖，也經過作者的修飾，因此整個說明書看起來賞心悅目，很難想像這是一個國中生的作品。現場的表現也很不錯，簡報也做得不錯，整體而言是一個好作品。

作品海報





『精』天能不能在『E』起！

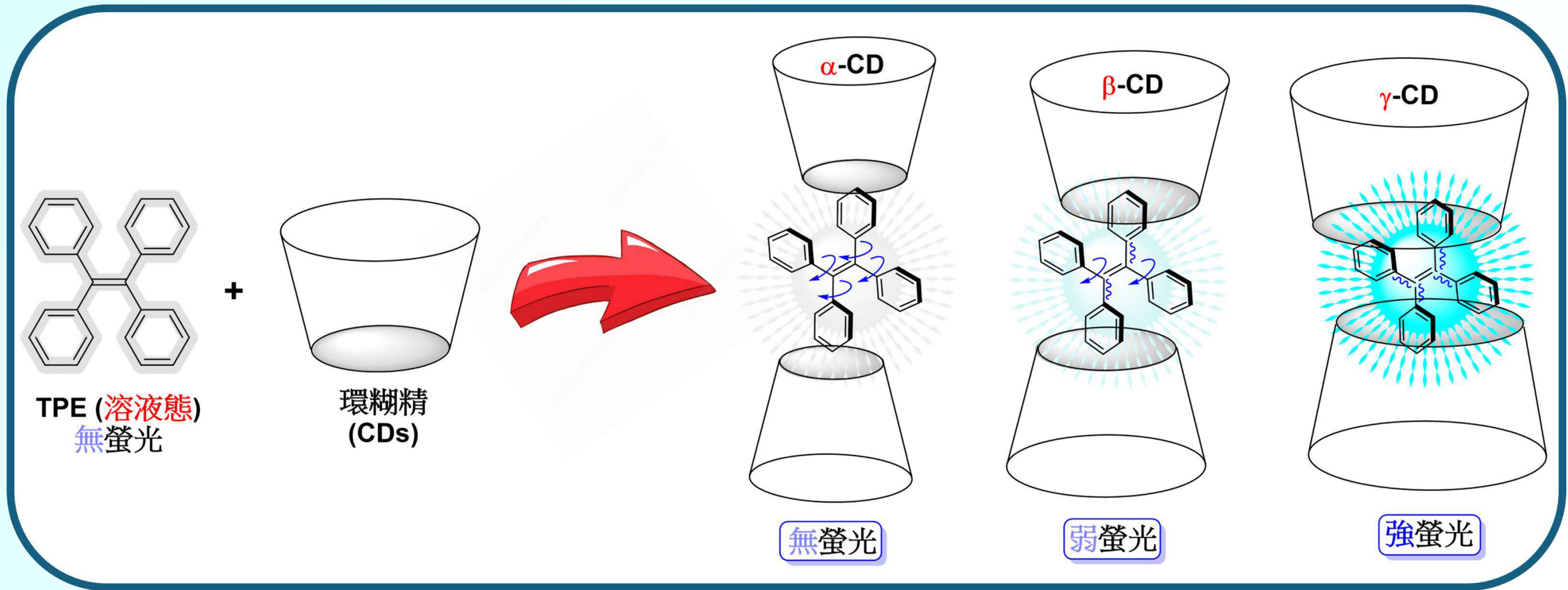


四苯基乙烯單分子受環糊精包覆型式及  
其錯合物之聚集誘導放光性質研究



一、摘要

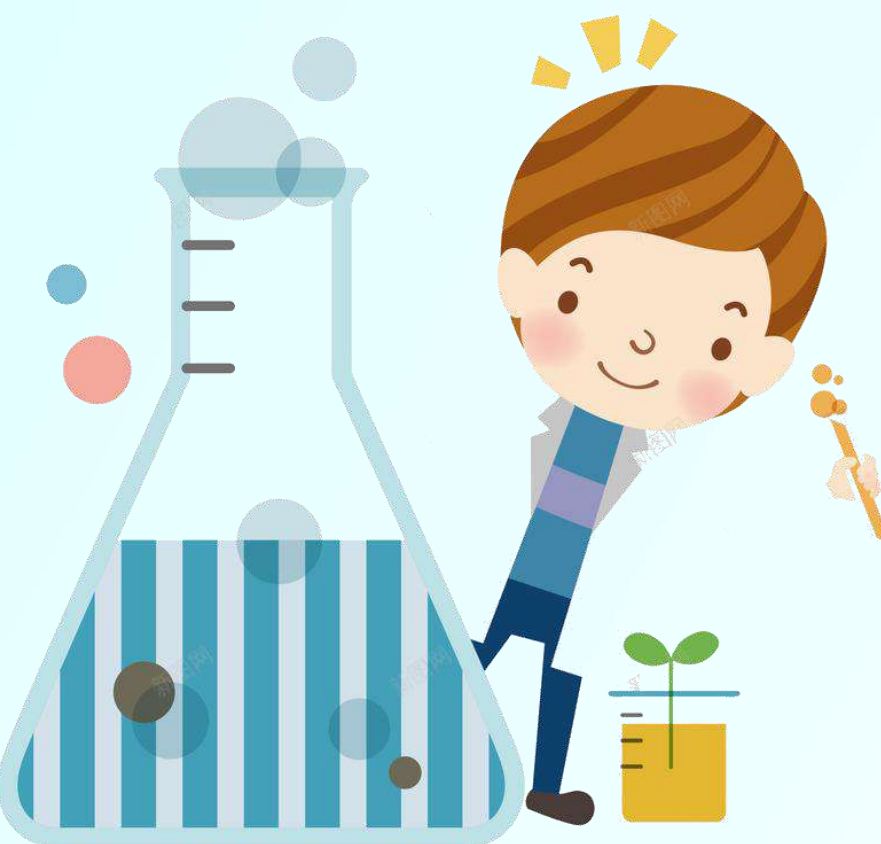
本研究聚焦於  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -環糊精對原始四苯基乙烯單分子進行主客體錯合之聚集誘導放光現象研究，探討不同環糊精在水溶液中對四苯基乙烯之包覆效果進而觀察水溶液及固體狀態下之螢光性質變化，結合螢光顯微鏡、紫外可見光、螢光及核磁共振光譜技術量測與分子模擬方式來深入探討環糊精與四苯基乙烯之間錯合與放光關係。實驗結果顯示  $\gamma$ -環糊精對四苯基乙烯分子具有最佳的錯合包覆效果，兩者間透過 1:2 比例方式為最可能模式，同時錯合物具有雙重激發放光性質 (分別放射藍光與綠光，激發波長分別為 330-380 與 450-490 nm)。



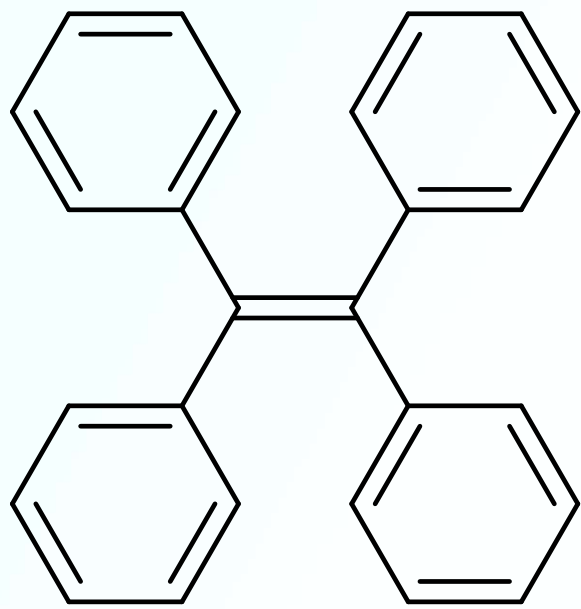
二、研究動機

- (1) 有機發光分子通常在水溶液中的溶解度極低，從而想瞭解是否有某種物質能夠有效提升有機發光分子於水溶液中的溶解度，拓展有機發光分子於水溶液中的應用。
- (2) 環糊精此種具有疏水性孔洞分子可以有效於水溶液中包覆有機分子，因此設想可以透過環糊精包覆具有聚集誘導放光特性分子，進而製造出在水溶液中同樣具有高強度 AIE 分子之方法。
- (3) 好奇原始 TPE 與環糊精進行主客體包覆錯合時，其光物理性質究竟會受到什麼樣的影響。
- (4) 最後期望未來能夠開發出檢驗水資源中是否含有高毒性有機分子或重金屬離子之螢光化學感測器以及水溶性生物螢光顯影分子。

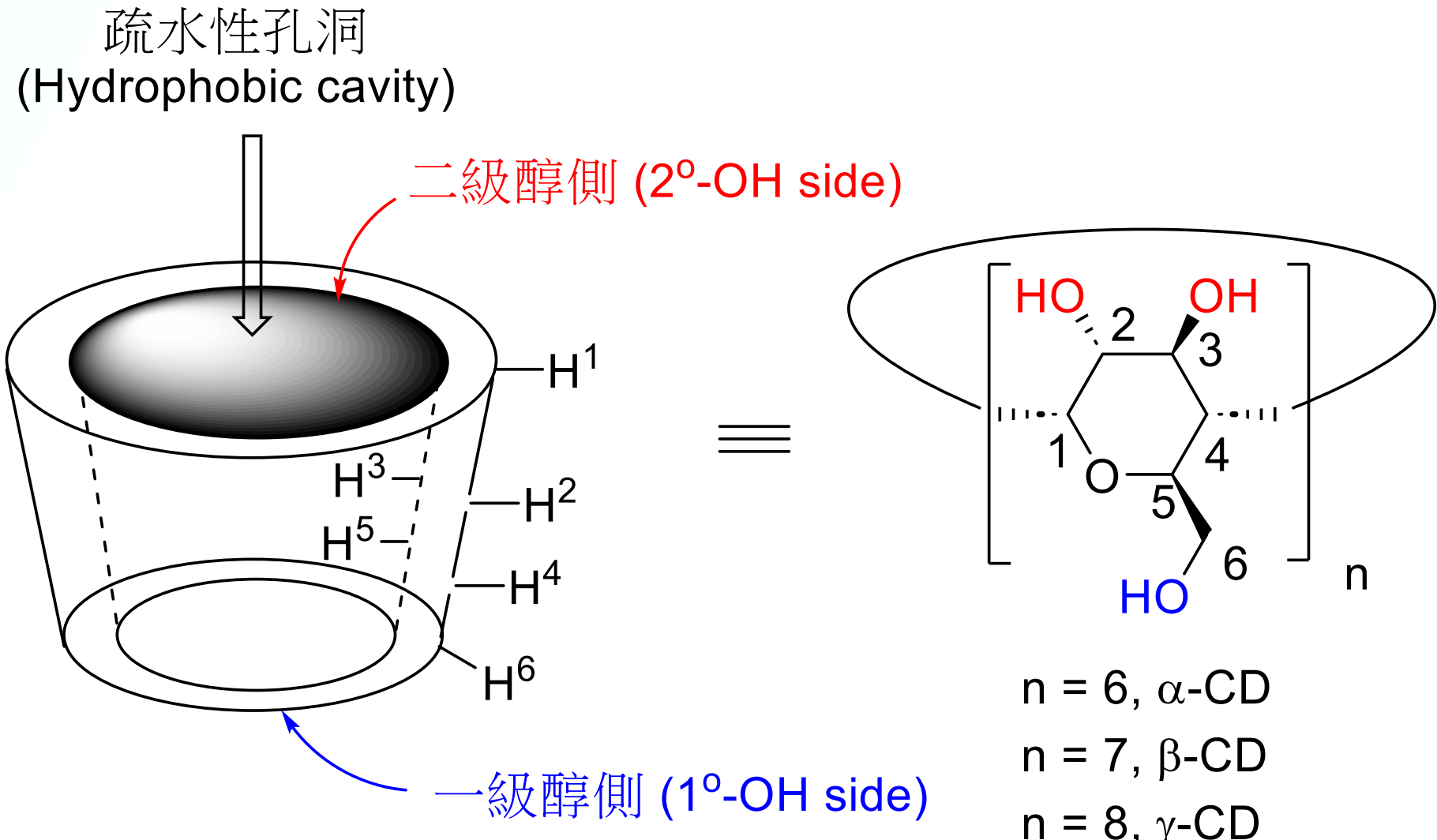
三、四苯基乙烯 (TPE) 與 環糊精 (CDs) 分子結構簡介



(圖片來自網路免費圖庫 pngtree & Pikbest)



TPE



四、研究目的

- (1) 探討原始 TPE 分子在環糊精包覆下之螢光放射現象。
- (2) 探討原始 TPE 分子與環糊精錯合物在水溶液/固體狀態下的光物理性質變化。
- (3) 探討各種環糊精 ( $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -CDs) 對原始 TPE 分子之包覆能力與錯合型式。

五、實驗器材、藥品與儀器設備



自製暗室



手持式 UV 燈 (正/反面)



加熱攪拌器



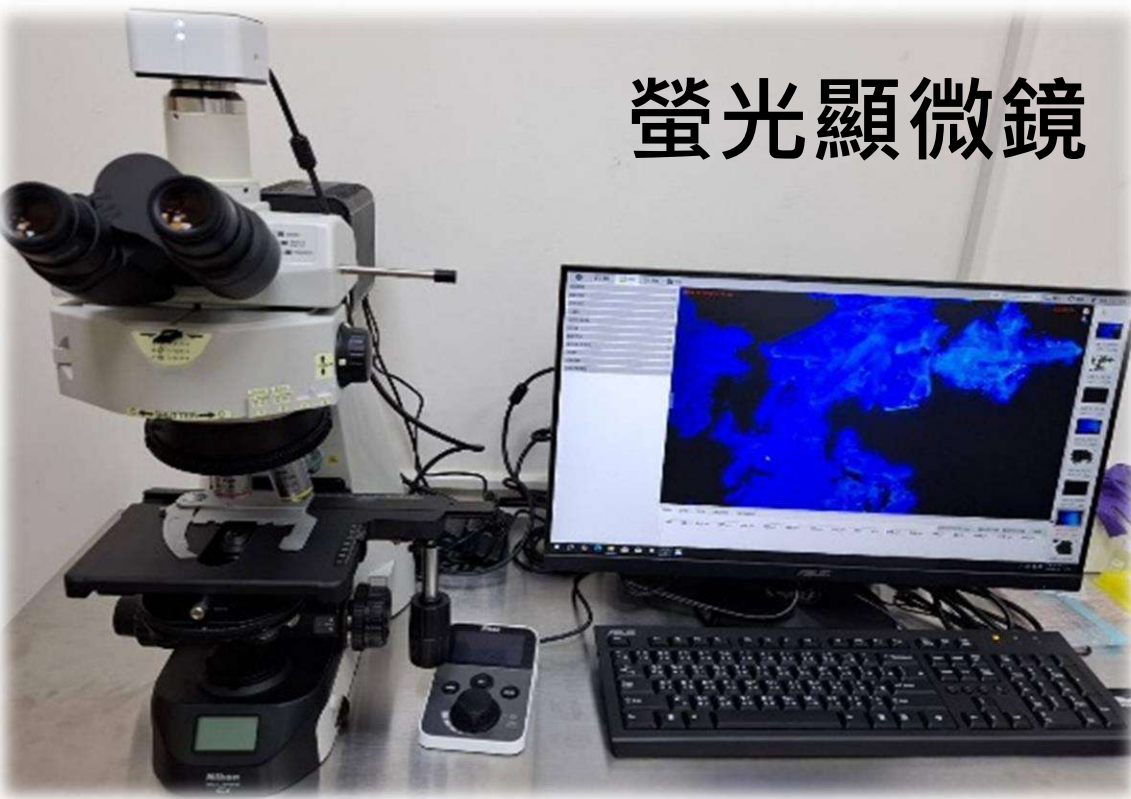
精秤天平



錐形瓶、量筒、漏斗、剪刀、刮杓、濾紙、四氫呋喃



$\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -環糊精及四苯基乙烯



螢光顯微鏡



紫外-可見光光譜儀



螢光光譜儀

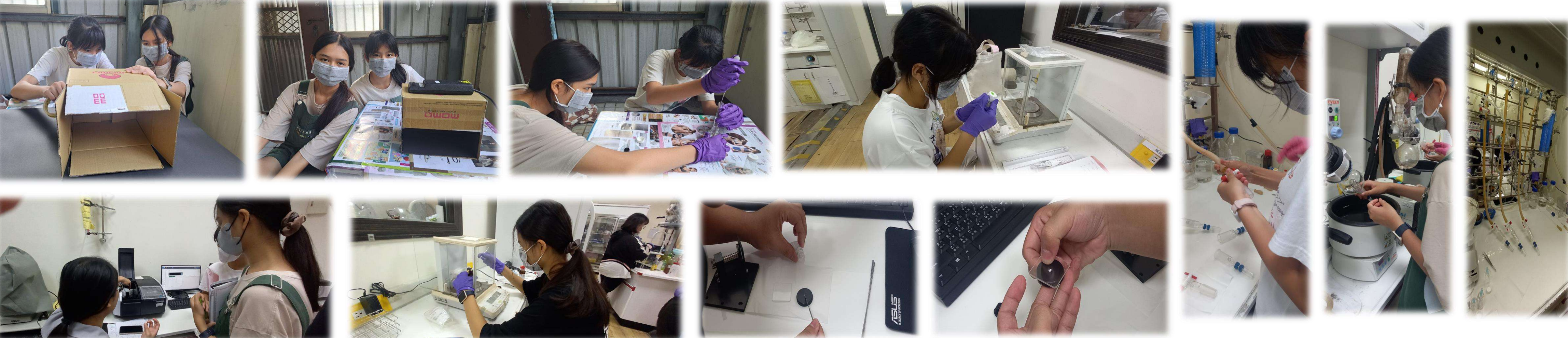


核磁共振光譜儀



旋轉濃縮機系統

六、實驗歷程

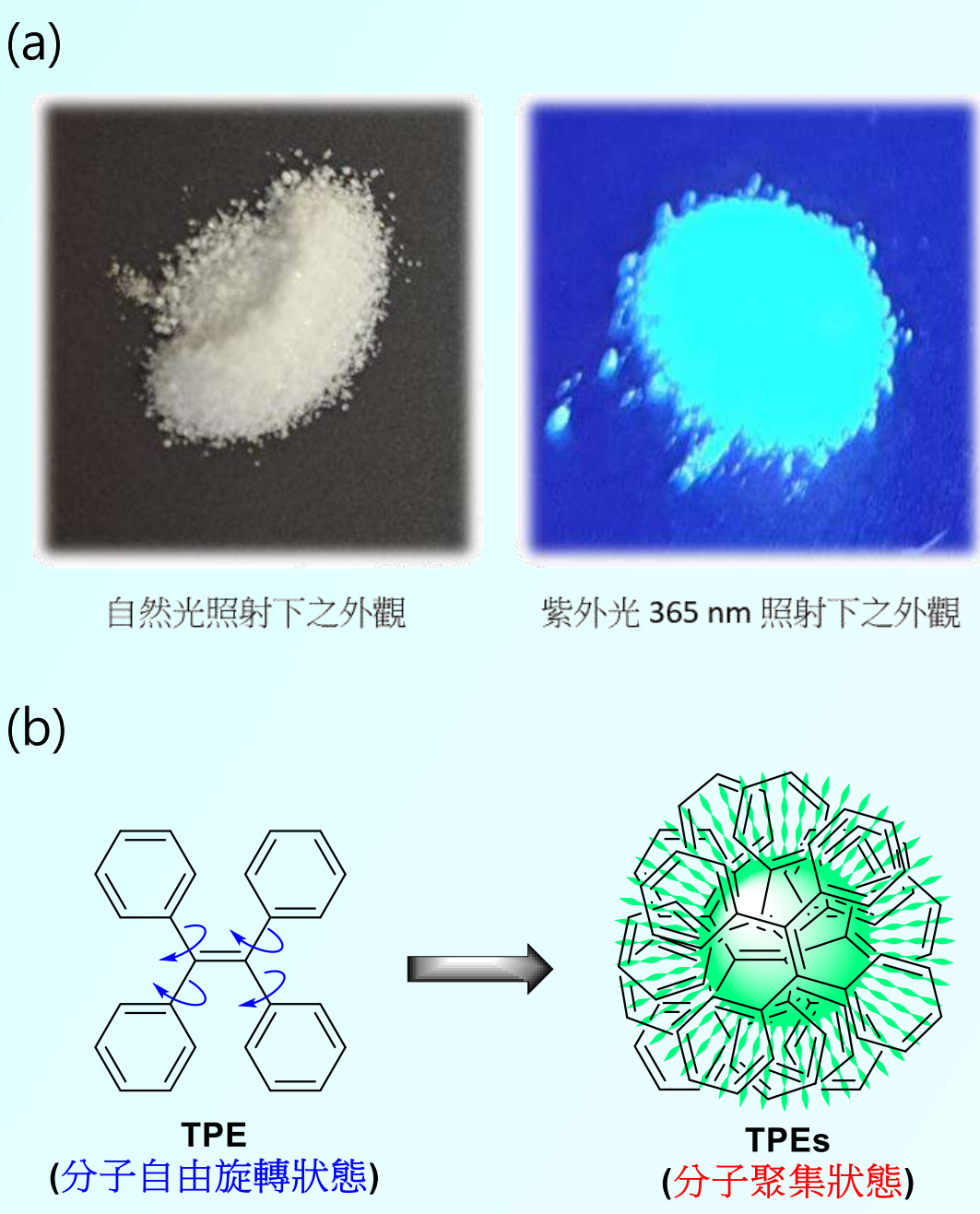




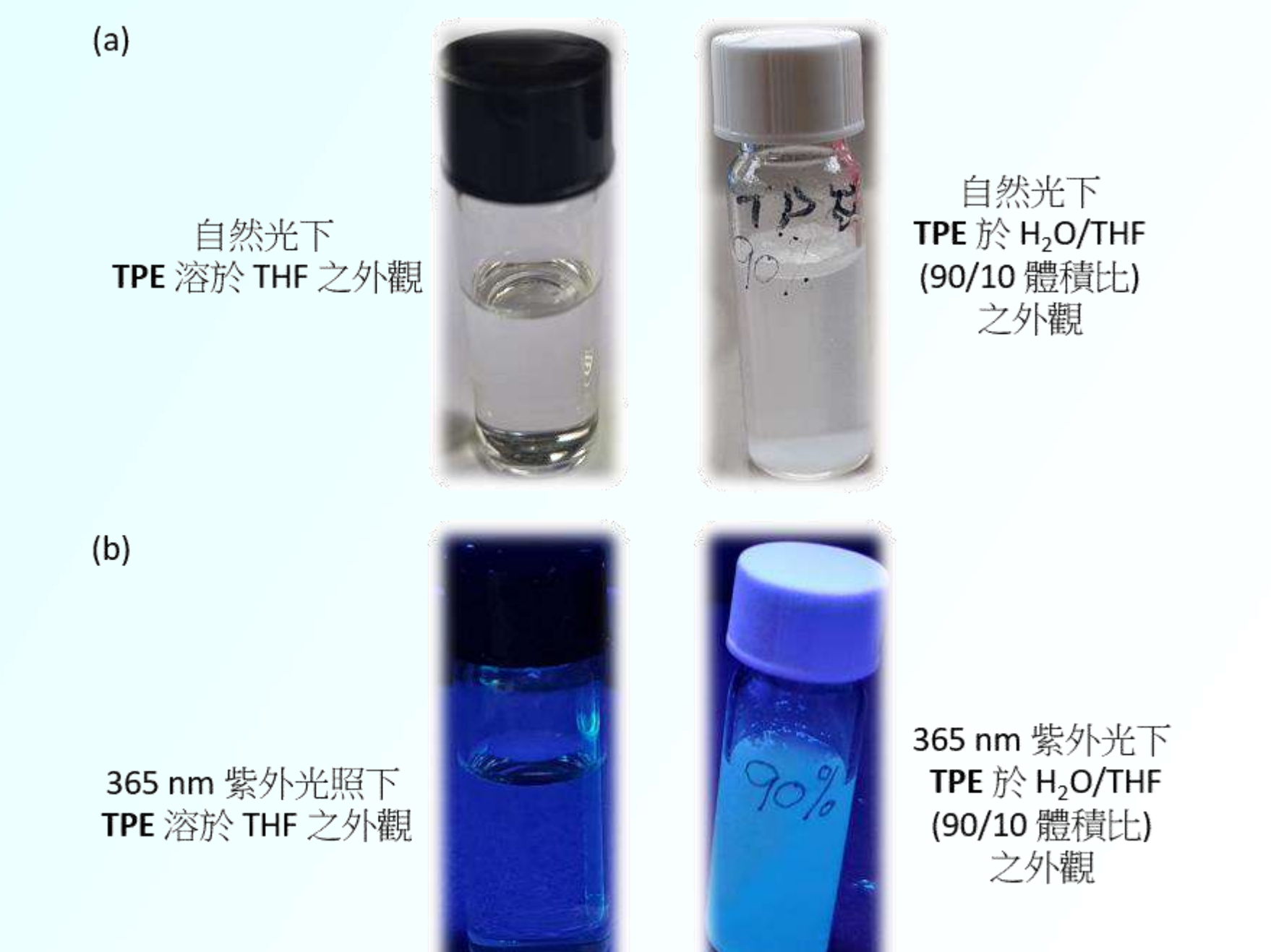
七、TPE 與環糊精錯合之實驗操作步驟及流程圖

1. 利用天秤量取 5 mg (0.015 mmol) TPE 與不同當量比例之  $\alpha$ -CD、 $\beta$ -CD和  $\gamma$ -CD，分別為 (a) 1:1 比例：14.6 mg (0.015 mmol)  $\alpha$ -CD、17.0 mg (0.015 mmol)  $\beta$ -CD 以及 19.5 mg (0.015 mmol)  $\gamma$ -CD; (b) 1:2 比例：29.2 mg (0.03 mmol)  $\alpha$ -CD、34 mg (0.03 mmol)  $\beta$ -CD 以及 39.0 mg (0.03 mmol)  $\gamma$ -CD。
- 2.將步驟 1 中之 TPE 及 CDs 分別以 5 mL THF 及 5 mL H<sub>2</sub>O 溶解後，並加熱至 60-65 °C 後將兩者相互混合，溫度維持於 60-65 °C 攪拌 24 小時後（轉速為 100），以針頭過濾器 (Syringe filter) 將沉澱物與濾液分開，利用 365 nm 燈源照射觀察其螢光現象，緊接著再透過冷凍乾燥方式進行乾燥（溶劑移除），最後將沉澱物與濾液所得固體粉末進行一系列光譜量測（包含核磁共振、紫外-可見光、固/液態螢光光譜儀以及螢光顯微鏡）。

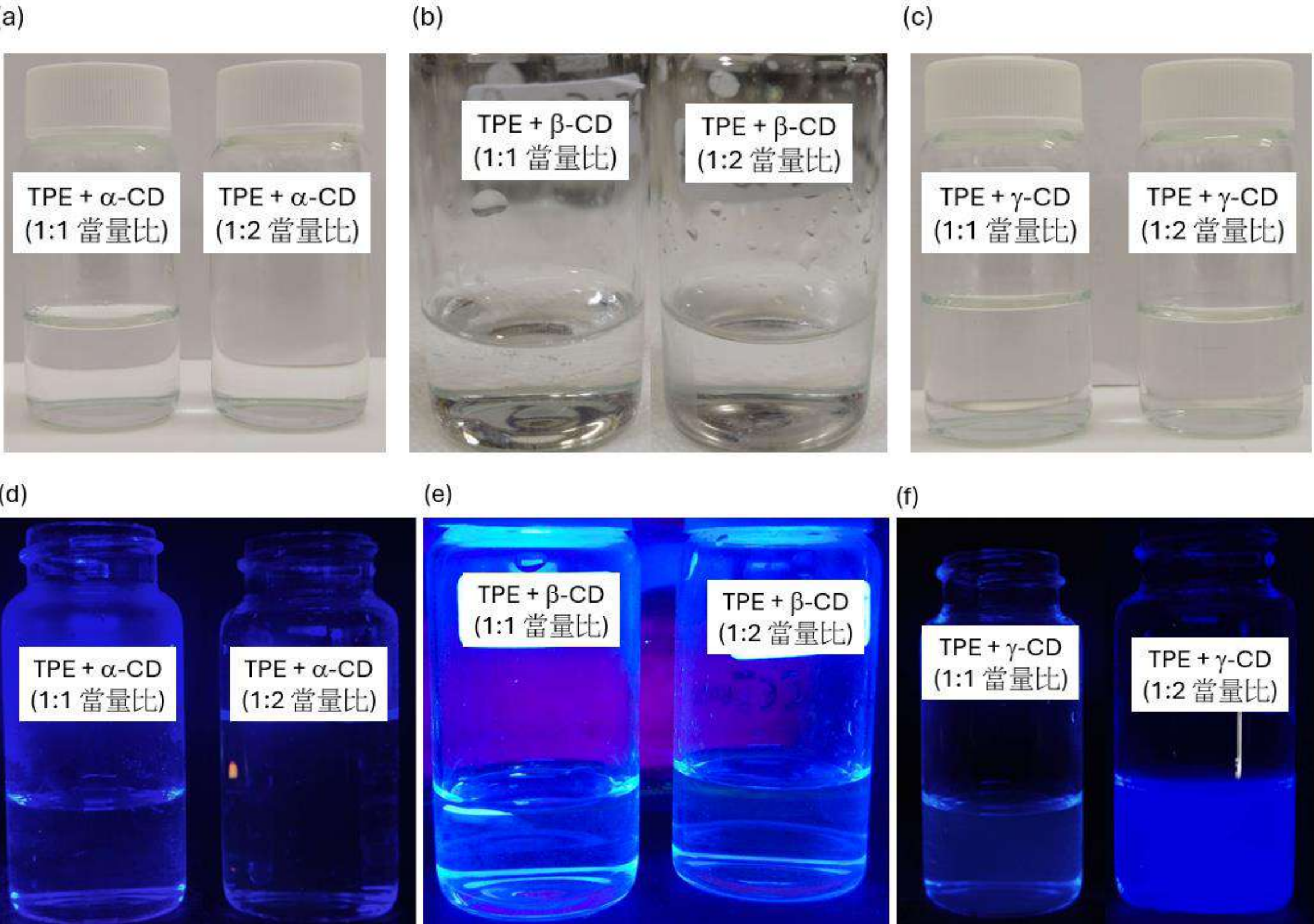
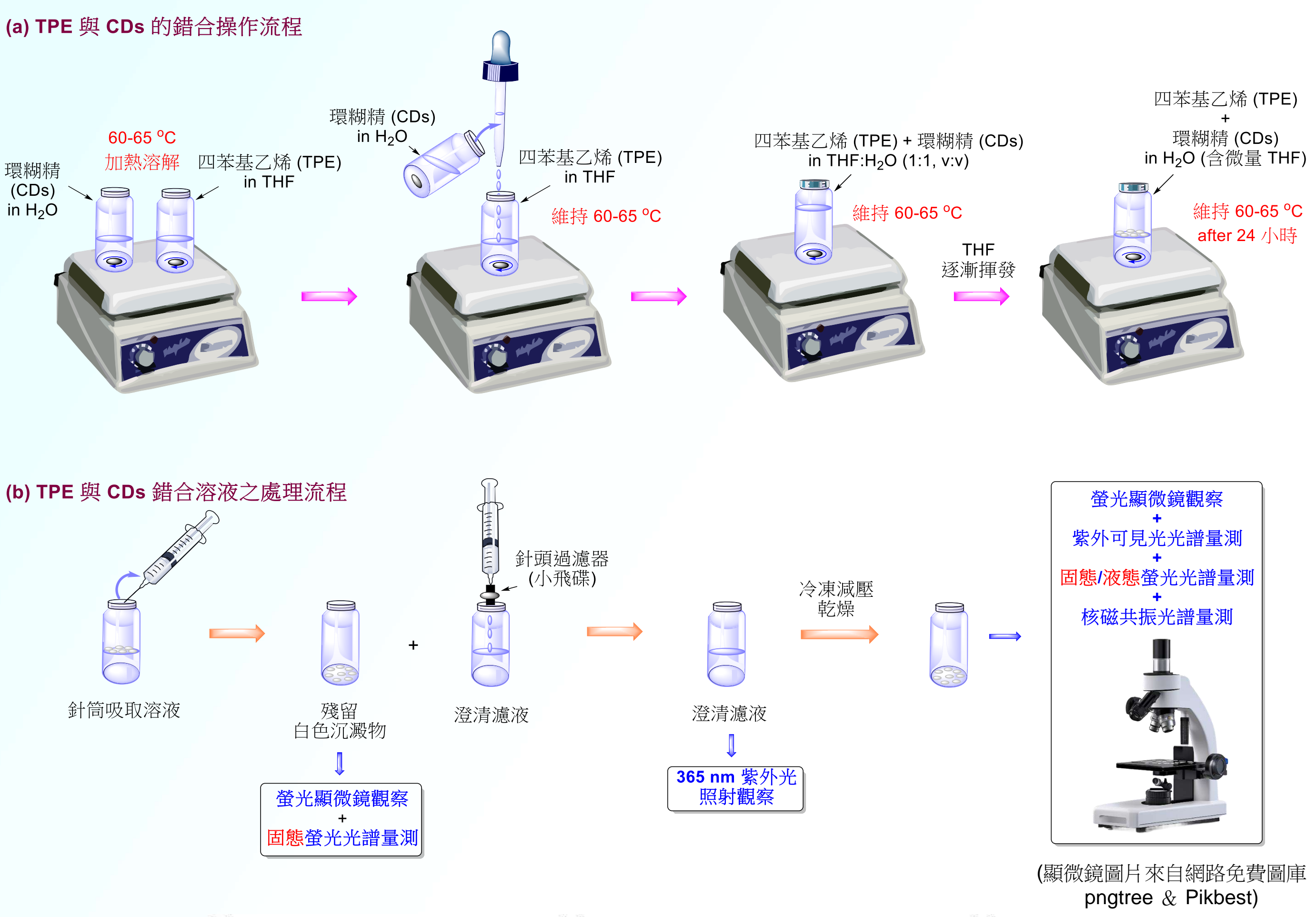
八、結果與討論



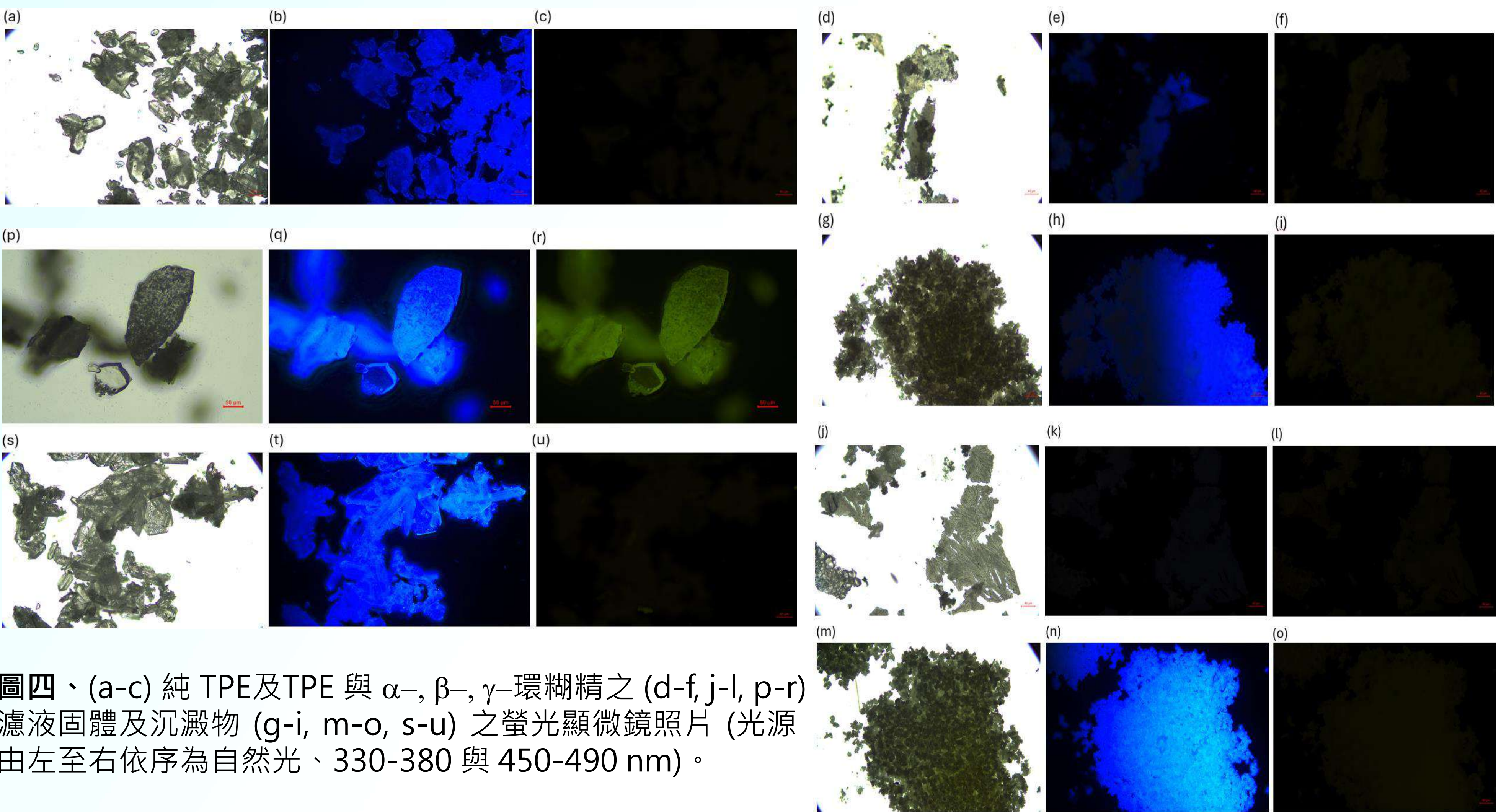
圖一、(a) 自然光及365 nm 紫外光源照射下之TPE粉末外觀。(b) TPE分子之自由旋轉/聚集態示意圖。



圖二、(a) TPE溶於THF 及 THF / H<sub>2</sub>O (1/9，體積比) 溶劑下外觀，(b) 365 nm 紫外光源照射下之溶液外觀。

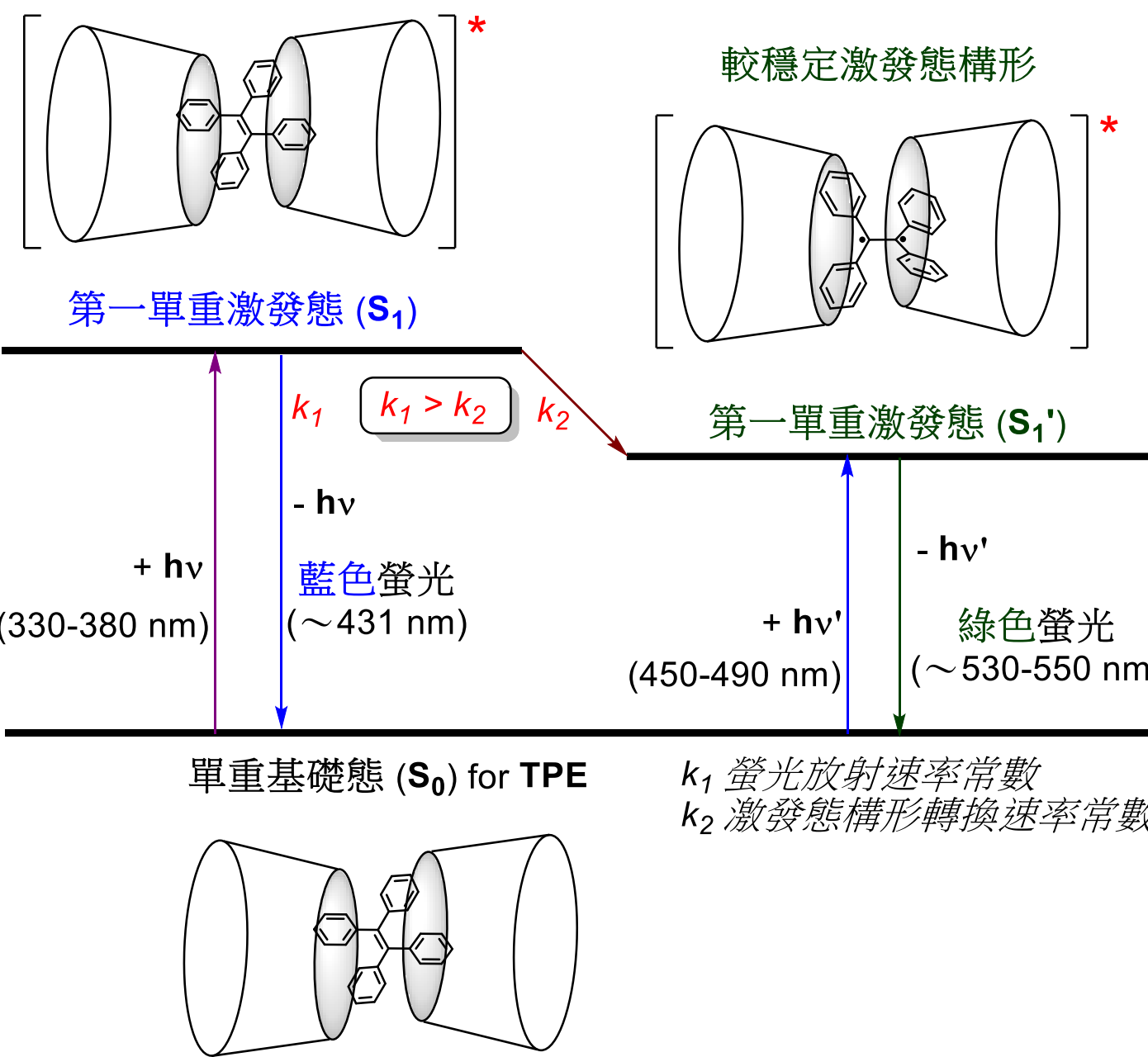


圖三、TPE 與  $\alpha$ -， $\beta$ -， $\gamma$ -環糊精進行 1:1/1:2 當量比混合所得濾液於 (a-c) 自然光及 (d-f) 365 nm 紫外光照射下之外觀。

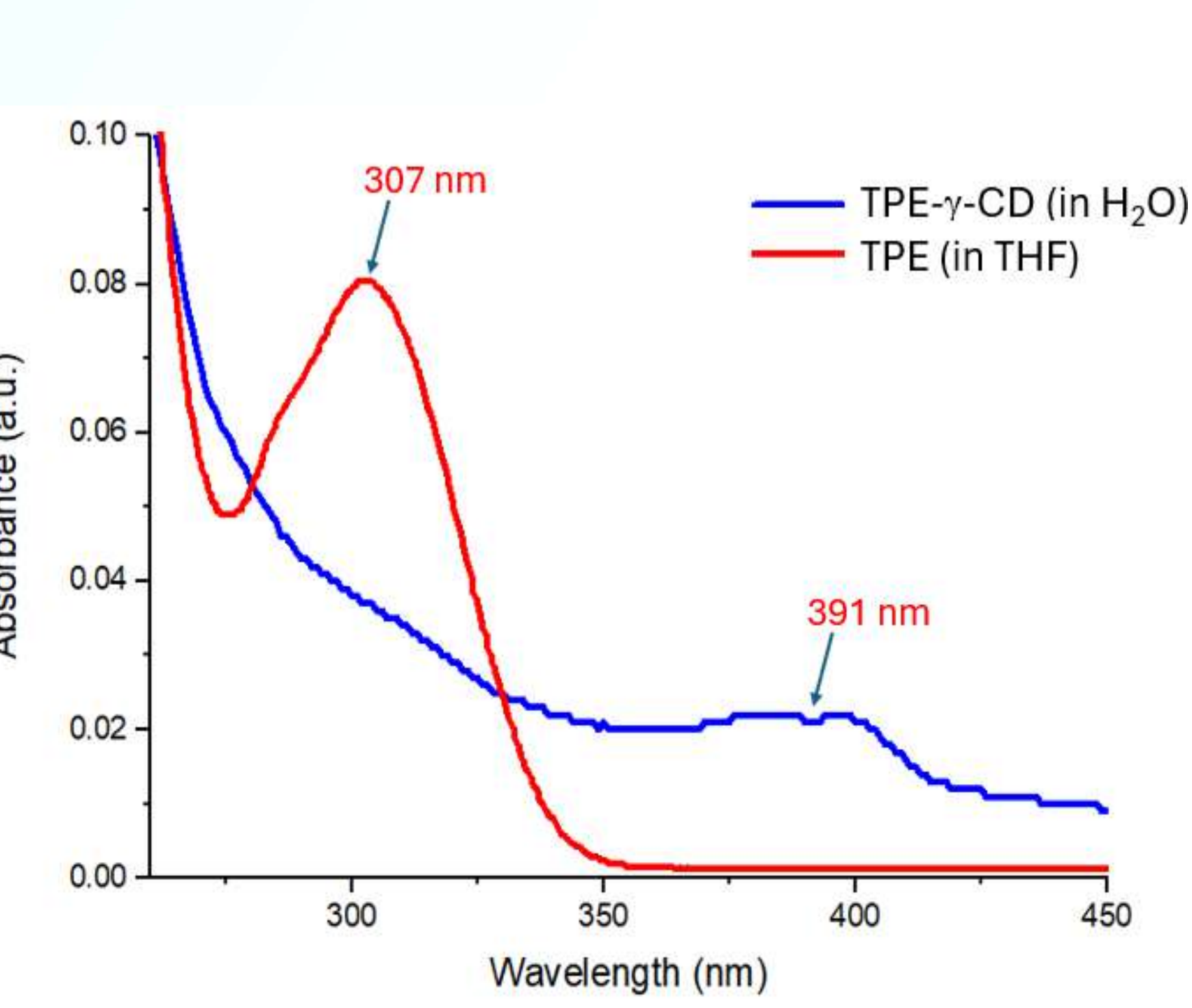


圖四、(a-c) 純 TPE及TPE 與  $\alpha$ -， $\beta$ -， $\gamma$ -環糊精之 (d-f, j-l, p-r) 濾液固體及沉澱物 (g-i, m-o, s-u) 之螢光顯微鏡照片 (光源由左至右依序為自然光、330-380 與 450-490 nm)。

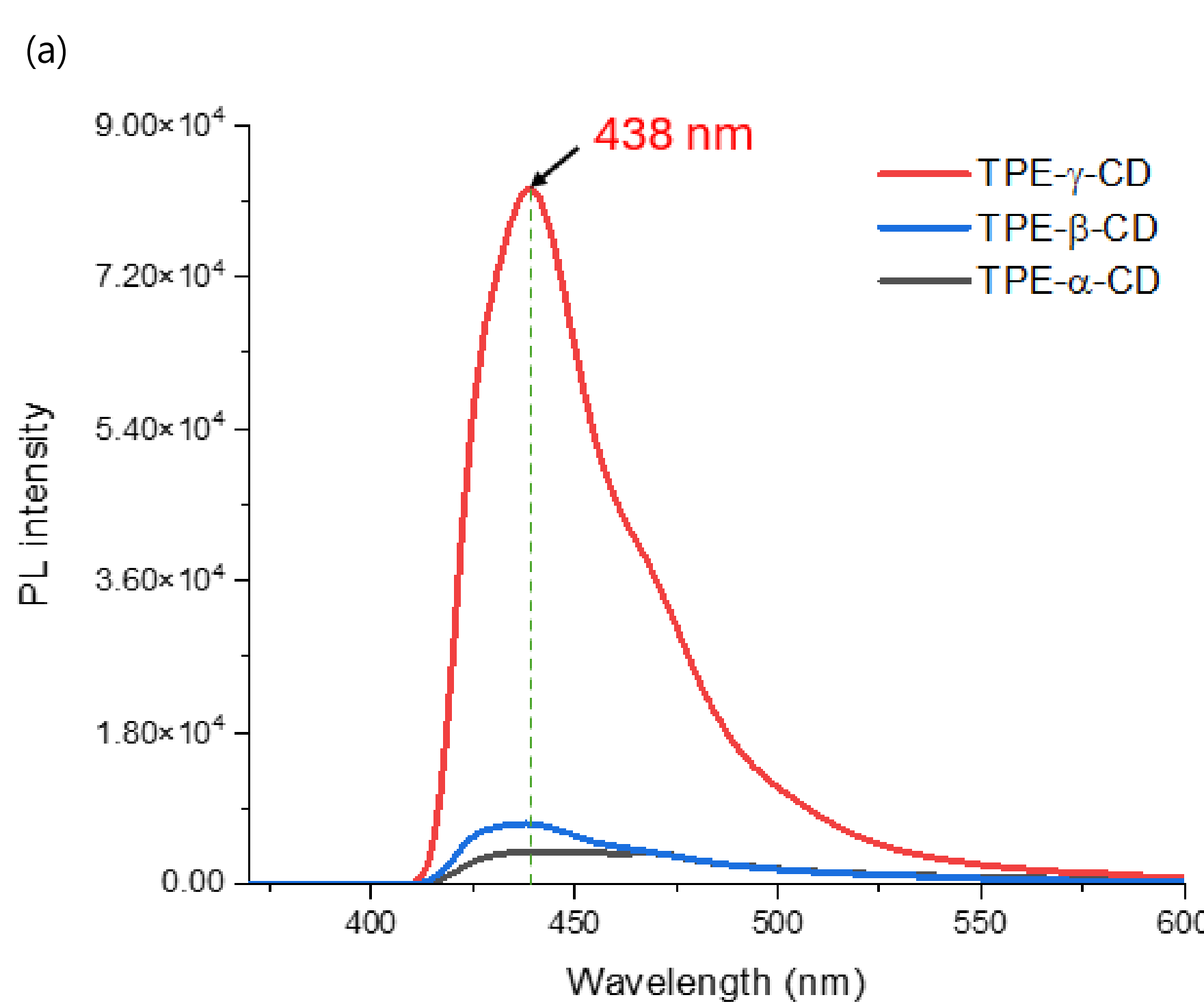
(一) 利用螢光顯微鏡觀察 TPE 與  $\alpha/\beta/\gamma$ -環糊精濾液/沉澱物之固態粉末：  $\alpha/\beta$ -環糊精部分的放光類似 (330-380 nm光源下皆呈現藍色放光)，當以450-490 nm光源激發後發現有明顯差異， $\gamma$ -環糊精濾液固體呈現出綠色放光而其沉澱物固體則無放綠光情形，相當特別且有趣現象，見 圖四q-r，針對該現象我們提出可能解釋，如圖五所示，確切原因仍待後續深入研究。



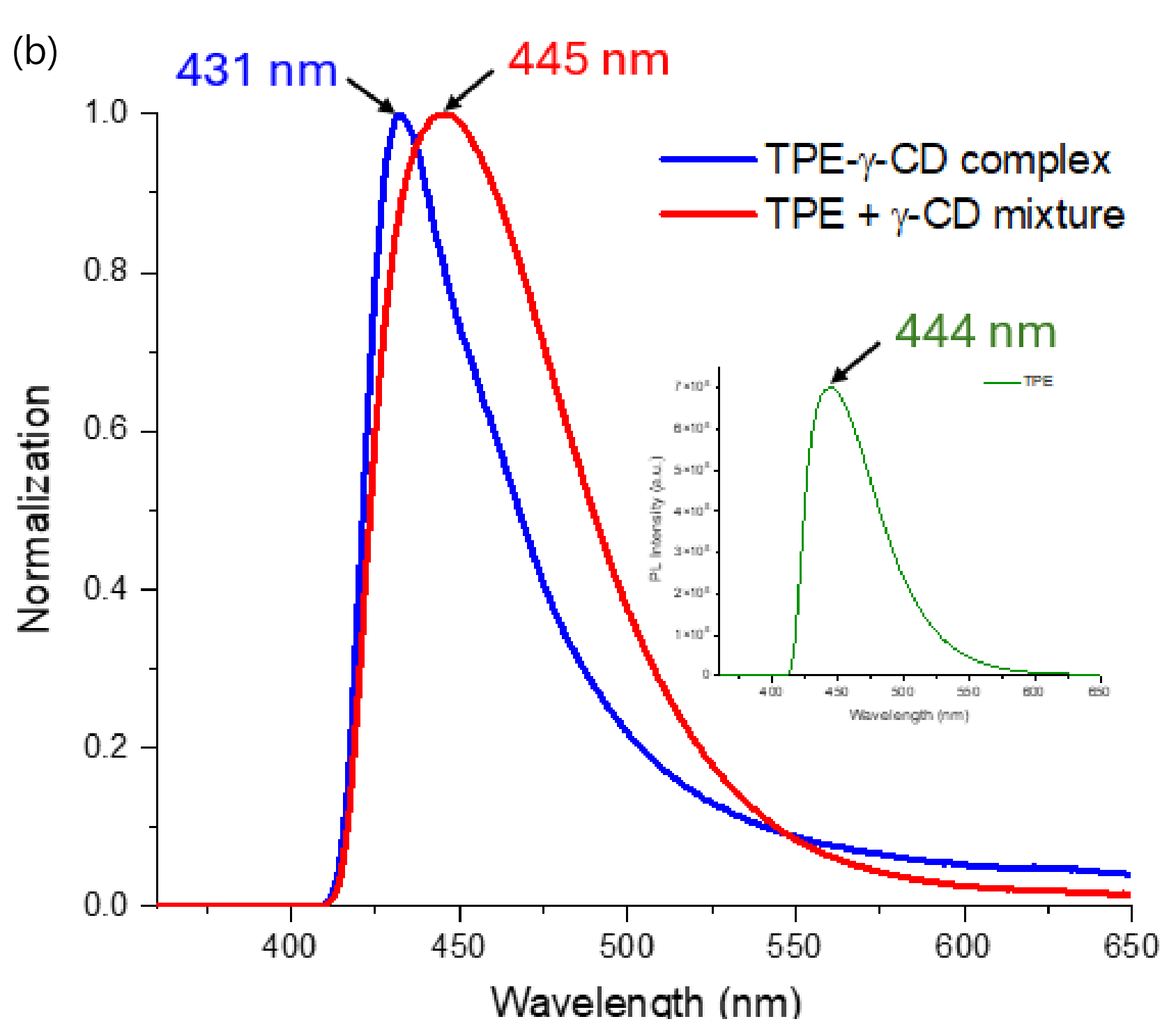
圖五、TPE 受  $\gamma$ -環糊精以 1：2 方式包覆錯合導致雙重激發放光可能解釋。



圖六、TPE 與  $\gamma$ -環糊精錯合物在水溶液中之紫外-可見光光譜圖 (溶液濃度約 10 mM)。



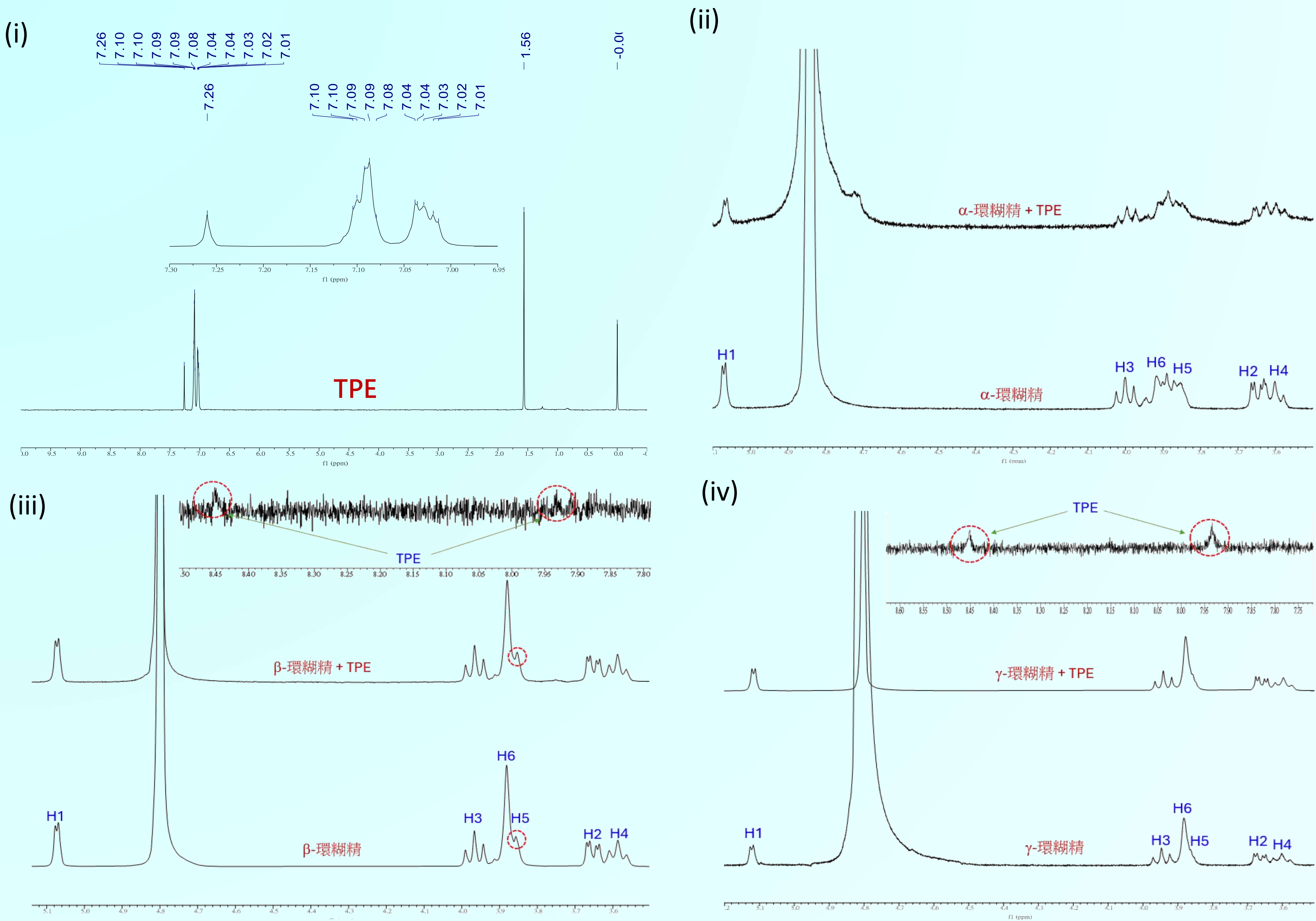
圖七、(a) TPE 與  $\alpha$ -， $\beta$ -， $\gamma$ -環糊精錯合物在水溶液中的螢光放射譜圖，(b) TPE 與  $\gamma$ -環糊精錯合物及沉澱混合物的固態螢光放射圖譜。(激發光波長為 365 nm，溶液樣品濃度約 10 mM)



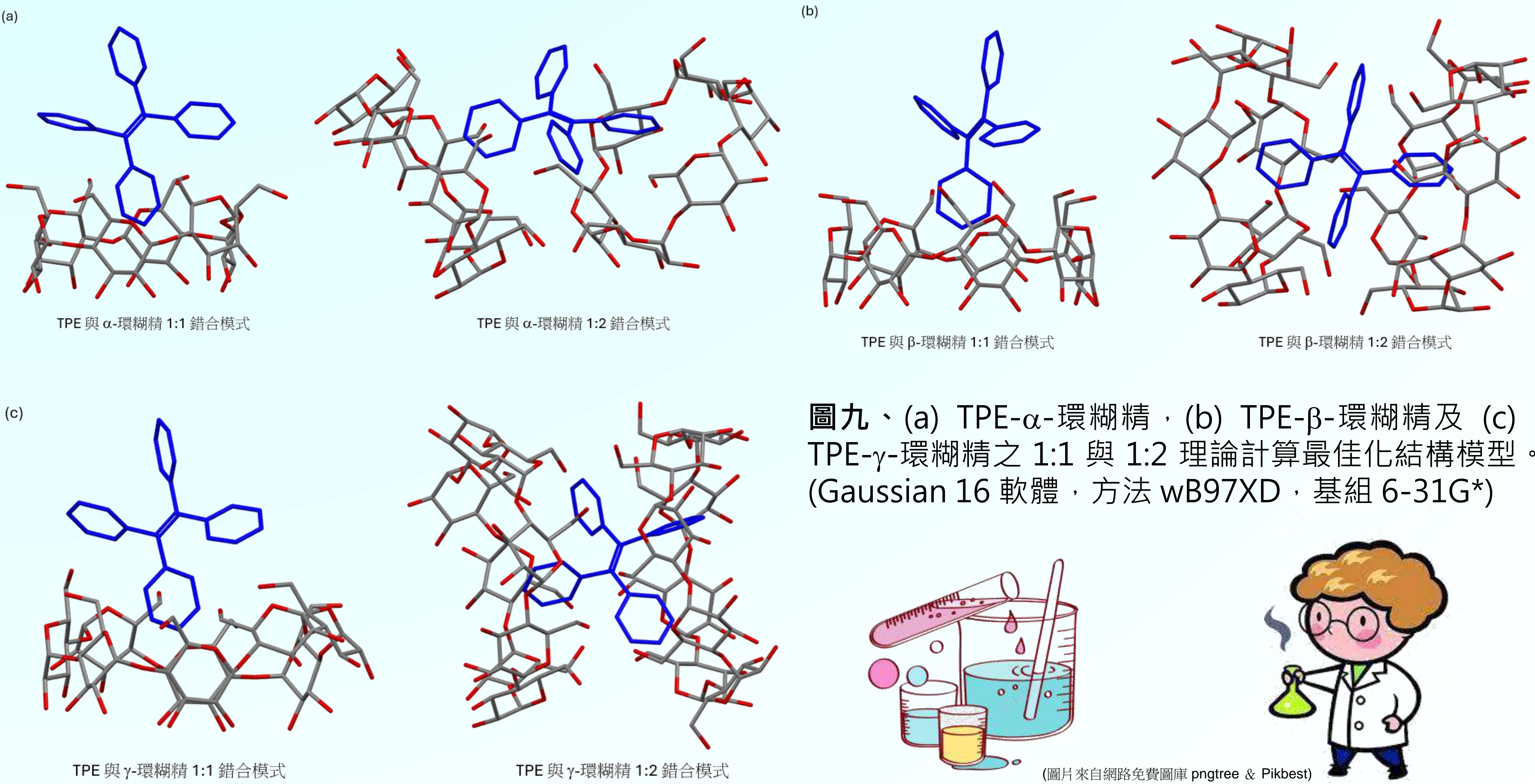
(二) TPE 與環糊精錯合物之紫外-可見光暨螢光光譜量測：如圖六所示，TPE 在  $\gamma$ -環糊精水溶液的最大吸收約為 391 nm 左右 (樣品濃度約為 10 mM)，而 TPE 在 THF 中的最大吸收約為 307 nm 左右 (濃度約為 10 mM，TPE 無法溶解於水中因此以 THF 溶液來進行量測比較)，暗示高極性水溶液對於 TPE 的激發態 ( $S_1$ ) 能階有效穩定，使得  $S_0$  與  $S_1$  間的能階差變小而所需吸收的波長變長 (能量較低)。由於 TPE 是典型 AIE 分子在溶液態是沒有放光現象，但 TPE 在  $\gamma$ -環糊精中表現出明顯螢光放射現象 (見圖七a，最大放射波長為 438 nm，激發波長為 365 nm)，我們認為 TPE 受到  $\gamma$ -環糊精包覆的效果最佳。除了水溶液狀態，濾液固體部分最大放射波長為 431 nm 而沉澱物的最大放射波長 445 nm，沉澱物與純 TPE 在固態放射波長 444 nm非常相似 (見圖七b)，因此我們認為沉澱物中主要為 TPE 與  $\gamma$ -環糊精混合物 (兩者未相互錯合)，而濾液固體則為 TPE與  $\gamma$ -環糊精相互包覆的錯合物為主。綜合結果分析，我們認為 TPE 與  $\alpha$ -， $\beta$ -， $\gamma$ -環糊精確實皆能夠形成某種型式主客體錯合物，但是  $\alpha$ -， $\beta$ -環糊精因為孔洞大小因素在包覆 TPE 此種球形分子的效果有限，而  $\gamma$ -環糊精孔洞尺寸則非常適合 TPE 分子的包覆。同時根據 TPE 在環糊精水溶液中的發光強度來看，球體構形的 TPE分子內轉動運動要能夠被有效抑制進而誘導放光，應該需要透過 1:2 包覆模式才能有效達到。



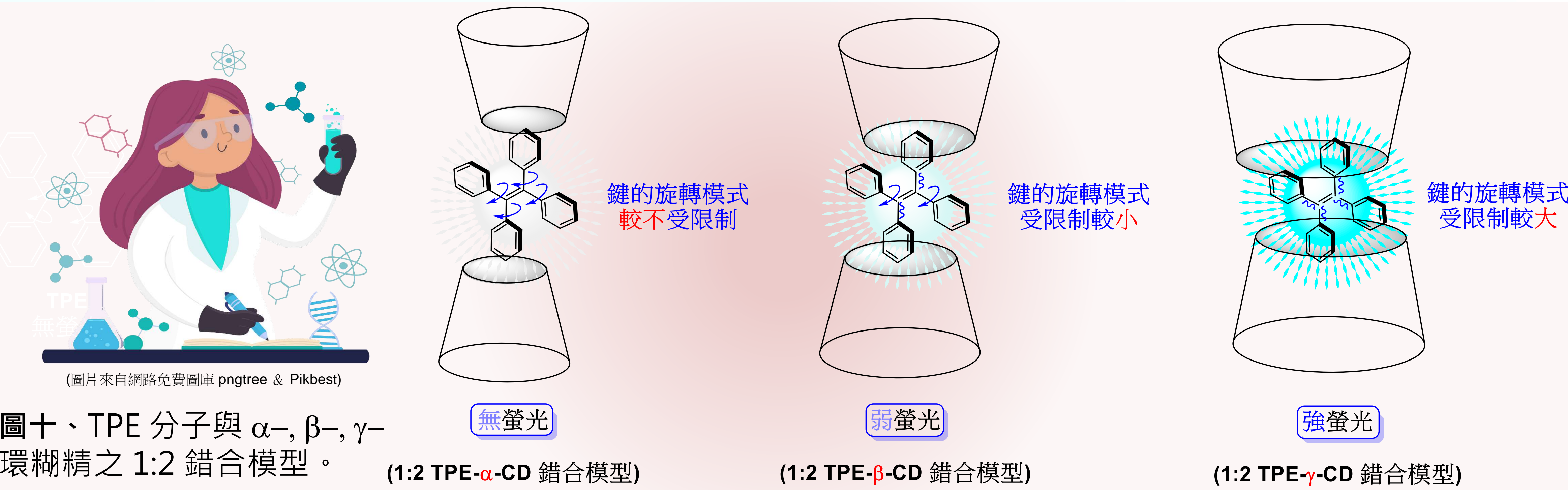
八、結果與討論 (續)



圖八、(i) TPE (in CDCl<sub>3</sub>) 與 (ii) α-環糊精，(iii) β-環糊精以及 (iv) γ-環糊精於 1:1 當量錯合下之氫核磁共振光譜比較圖 (D<sub>2</sub>O，400 MHz，使用純度 99.8% CDCl<sub>3</sub> 作為外插標準物)，(v) 樣品外觀圖 (365 nm 紫外光照射)。



圖九、(a) TPE-α-環糊精，(b) TPE-β-環糊精及 (c) TPE-γ-環糊精之 1:1 與 1:2 理論計算最佳化結構模型。(Gaussian 16 軟體，方法 wB97XD，基組 6-31G\*)



圖十、TPE 分子與 α-, β-, γ-環糊精之 1:2 錯合模型。

九、結論

我們成功利用環糊精分子之疏水性孔洞包覆 TPE 分子，增加 TPE 在水中溶解度並且有效誘發其在水溶液狀態下的 AIE 特性 (原先 TPE 在溶液狀態並不具備放光特性且對水的溶解度相當差)，同時針對兩者之包覆比例與型式進行了研究探討。實驗結果發現 γ-環糊精在水溶液中對 TPE 分子的包覆能力最佳，並且能有效在水溶液狀態下誘發其 AIE 特性；此外我們也針對環糊精與 TPE 錯合物及混合物 (沉澱物) 的固態放光進行研究探討，其中 γ-環糊精所包覆的 TPE 除了在 330-380 nm 光源激發下放射出藍色螢光外 (波長約 438 nm)，同時在 450-490 nm 光源激發下也能夠放射出綠色螢光 (估計波長約 530 nm 左右)，而 α/β-環糊精對 TPE 則無此種放光現象，未來相當值得進一步探討。基於本研究成果，我們相信未來能夠進一步應用在水資源中毒性有機分子或者重金屬離子之新穎性化學感測器開發，同時在生物螢光顯像領域也具有高度應用價值。

十、參考資料

1. (a) 聚集誘導放光介紹：<https://www.x-mol.com/news/15371> (b) Wüthner, F. Aggregation-Induced Emission (AIE): A Historical Perspective. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 14192–14196.14196.

2. (a) 環糊精的介紹：<https://zh.wikipedia.org/zh-tw/%E7%8E%AF%E7%B3%8A%E7%B2%BE> (b) Del Valle, E. M. M. Cyclodextrins and their uses: a review. *Process Biochem.* **2004**, 39, 1033–1046.

3. Masuda, K.; Omokawa, R.; Kawasaki, R.; Mise, Y.; Ooyama, Y.; Harada, S.; Shinoda, W.; Ikeda, A. Fluorescence Turn-on of Tetraphenylethylene Derivative by Transfer from Cyclodextrin to Liposomes, HeLa Cells, and E. coli. *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202203071.

4. Liang, G.; Ren, F.; Gao, H.; Wu, Q.; Zhu, F.; Tang, B. Z. Bioinspired Fluorescent Nanosheets for Rapid and Sensitive Detection of Organic Pollutants in Water. *ACS Sens.* **2016**, 1, 1272–1278.

5. Li, W.-S.; Chung, W.-S.; Chao, I. A Computational Study of Regioselectivity in a Cyclodextrin-Mediated Diels-Alder Reaction: Revelation of Site Selectivity and the Importance of Shallow Binding and Multiple Binding Modes. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 951–962.