

知識天地

奈米級有機軟性凝膠材料簡介

李俊賢研究助理、孫世勝助研究員（化學研究所）

大自然巧妙地利用自組裝（self-assembly）的方式將許多基本的小分子結構組裝成複雜的超分子架構，大家所熟知的例子包括了 DNA，蛋白質，病毒及細菌等生物分子。在如此精確且高效率的組裝過程中，其關鍵就在於每一個用以建構超分子的小分子結構中，均含有分子層級的內建特定資訊，進而利用一些非共價鍵的作用力來導引整個分子自組裝的程序。¹ 而從光電材料化學的角度來看，一個特定裝置所能展現的特殊性質，主要依據材料的化學結構以及每一個組成分子間相對的組織排列而決定。對於材料化學家而言，精確的掌握所需材料之化學組成已經不算難事，然而對於分子間的相對位向及排列的掌控能力卻仍有很大的不足之處。因此師法自然界對於物質的組織模式，進而將其利用於材料化學的研究上，應為一相當可行的方法。今天在這裡要向大家介紹的就是一種新型奈米級軟性有機凝膠材料（organogels），實際上每一個人大概都知道凝膠（gel）是什麼，因為各種不同類型的凝膠物質在我們日常生活當中隨處可見，並且已經廣泛地應用在各種商業物品中，例如洗髮精、牙膏、髮膠、以及食物類的布丁、糖漿等。

一般來說凝膠是一種濕軟的固體，它具有黏著性與伸縮性。主要是因為凝膠是由三維網狀結構的分子和填充在分子間隙中的介質所構成，介質可以是氣體或是液體，但是一般以液體居多。因此可將凝膠視為分子網絡包含了液體（溶劑）的膨脹體，也正因此如此溶劑像是被凝固住無法動彈（圖一）。液體又分為水和有機溶劑兩類，以水為介質的稱作水凝膠，幾乎所有的天然凝膠和部分的合成凝膠都包含水。其中的液體如果是有機溶劑，如此所形成的即為有機凝膠，而形成凝膠的分子則稱為有機凝膠物質（organogelator）。



圖一：凝膠

在有機凝膠生成的過程中，先由單一小分子經由分子辨識和自組裝過程形成奈米尺寸的聚集結構，依據不同的分子間作用力其方向性及強弱的差異，此種聚集結構可以是絲狀、帶狀、片狀、或圓柱狀。而這些具有特定形態的聚集結構可以再進一步生成交錯的三維網路狀結構，此時有機溶劑便失去了自由流動的能力而被侷限於有機凝膠物質所形成的三維網狀結構中而成為有機凝膠。構成有機凝膠的分子間作用力方式主要為物理作用，其中包括了氫鍵、 π - π 作用力、凡得瓦力、及溶合效應之類的非共價鍵作用，因此大部分有機凝膠的生成與分解是一個完全可逆的過程。

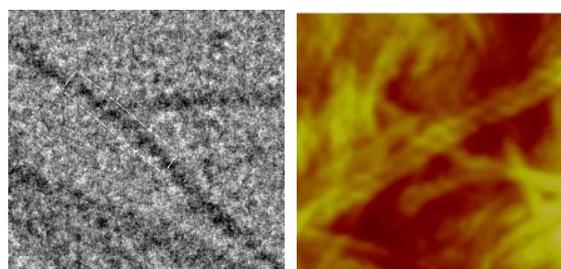
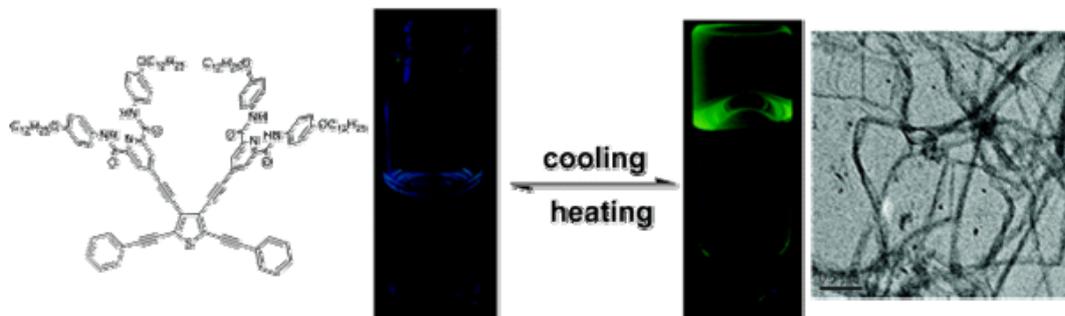
此類有機凝膠具有兩個非常吸引人的性質，其中之一即為其物理性凝膠的特性，經由適當的外加刺激作用，諸如熱能、光照、化學添加、或機械作用，可以穩定或破壞原有凝膠分子的聚集結構。換句話說，我們可以調控特定有機凝膠的膠-溶間（gel-to-sol）的相轉換，此種性質預期可以應用在藥物傳輸系統或是材料方面的分子記憶開關作用。

有機凝膠的另外一個特色就是其介於固態與液態間的形態，以巨觀的角度來看，有機凝膠中的溶劑因侷限於凝膠分子所構成的三維網路結構中而無法自由流動，然而以微觀的角度而言，這些有機溶劑仍然具有一定的流動性，此種兼具撓曲性與剛性的性質，使得有機凝膠可以被視為一種軟性材料，許多新穎的功能性便可依此性質加以設計。例如利用添加特定分子而改變凝膠的形態以達到分子辨識的目的，此外，如果有機凝膠分子含有特定芳香族的結構，那麼所形成的有機凝膠便可視為 π 電子堆積的聚集結構，其所對應的光學或電化學性質也將從分子層級提升至超分子層級，進而產生獨特的功能，諸如電荷載子的傳輸性、光收成、以及能量轉移的性質。²

我們實驗室最近設計出一類含有 Amide-functionalized phenylethynylthiophene 的化合物，此類分子可經由高效率的自組裝行為與大部分有機溶劑形成凝膠。³ 我們發現此類凝膠分子的光學性質和其在溶液狀態極為不同，在溶液

狀態只能偵測到非常微弱的藍色螢光，一旦形成凝膠後，螢光強度大幅提升約十倍並且轉為綠色螢光，而此種螢光的變化可輕易地利用溫度的變化來調控（圖二）。藉由電子穿遂顯微鏡（transmission electron microscopy, TEM）和原子力顯微鏡（atomic force microscopy, AFM）的觀察，我們進一步發現凝膠分子間形成奈米級尺寸的交錯螺旋纖維結構（圖三）。特別值得一提的是雖然這些凝膠分子自身沒有光學活性中心，其所形成的有機凝膠卻展現出巨觀的光學活性（macroscopic chirality）。很明顯的在分子自組裝的過程中，特定手性螺旋結構之生成為一動力學控制的過程，文獻上此類相關報導仍極為罕見，^{4,5} 目前我們正在研究其組裝機制。證諸近代材料發展的趨勢是走向愈來愈精細，尺寸越來越小，超分子凝膠透過自組裝所形成的奈米等級材料，其發展前景可以說是非常令人看好。

圖二：
本實驗室所設計之有機凝膠分子及其溫度調控之螢光變化



圖三：
在甲苯溶劑中所形成之凝膠薄膜 TEM 圖（左）以及在三氯甲烷溶劑中所形成之凝膠薄膜 AFM 圖（右），螺旋狀的纖維形態清晰可見

參考資料

1. Hoeben, F. J. M.; Jonkheijm, P.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. J. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1491.
2. Ajayghosh, A.; Praveen, V. K.; Vijayakumar, C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 109.
3. Tsou, C.-C.; Sun, S.-S. *Org. Lett.* **2006**, 8, 387.
4. Ribó, J. M.; Crusats, J.; Sagués, F.; Claret, J.; Rubires, R. *Science* **2001**, 292, 2063.
5. Tsuda, A.; Alam, M. A.; Harada, T.; Yamaguchi, T.; Ishii, N.; Aida, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8198.

※各期知識天地文章請逕於本院網頁：<http://www.sinica.edu.tw/>「常用連結」之「週報〈知識天地〉」項下瀏覽。※