

國立交通大學

應用化學系碩士班

碩士論文

以紅外線光譜探討氮-甲基丙醯胺的自結合現象

FT-IR Studies on the Self-Association of
N-methylpropionamide in Various Solvents



研究生：林偉智

指導教授：陳振興 博士

中華民國一百年七月

以紅外線光譜探討氮-甲基丙醯胺的自結合現象

FT-IR Studies on the Self-Association of
N-methylpropionamide in Various Solvents

研究生：林偉智

Student : Wei-Chi Lin

指導教授：陳振興 博士

Advisor : Dr. Jenn-Shing Chen



A Thesis
Submitted to M.S Program, Department of Applied Chemistry
College of Science
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master
in

Applied Chemistry

July 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年七月

以紅外線光譜探討氮-甲基丙醯胺的自結合現象

學生:林偉智

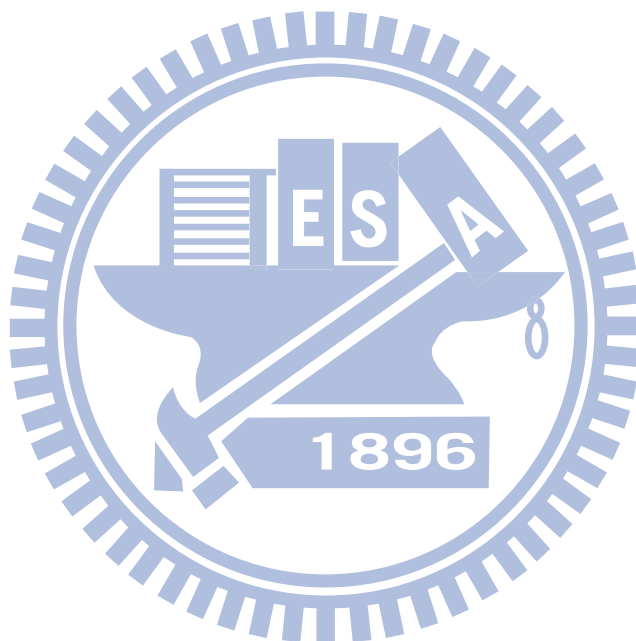
指導教授: 陳振興 博士

國立交通大學應用化學系碩士班

摘要

氫鍵對於蛋白質內胺基酸間的穩定性一直扮演著很重要的角色，但胺基酸本身很容易自結合成多體。在過去數十年間，胺基酸間氫鍵的熱力學參數並不易求得。胺基酸的衍生物之一，氮-甲基丙醯胺同樣是很容易自結合成多體的化合物，但是在高度稀釋的氮-甲基丙醯胺溶液中可視為只有單體與雙體存在。因此原本不易求得的熱力學參數能夠利用本實驗室所發展出的新方法來精確的求出。FT-IR 光譜儀則是此次用來研究單雙體自結合的工具。將 IR 光譜中受氫鍵擾動 ($\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$) 的線性雙體 N-H 基伸縮振動吸收峰總吸收度數據，代入公式 (2-19) 可以得到氮-甲基丙醯胺在不同溶劑與不同溫度下的單雙體自結合平衡常數 K 與線性雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 。標準焓 ΔH° 與標準熵 ΔS° 則利用不同溫度下的平衡常數 K 以 van't Hoff 理論作圖求得。反式單體 N-H 基總莫耳吸收係數 $\epsilon_{m,t}$ 與線性雙體 N-H 端基總莫耳吸收係數 $\epsilon_{m,2}$ 藉由 IR 光譜中反式單體的 N-H 基伸縮振動吸收峰總吸收度數據，代入公式 (2-36) 求得。為了確認氮-甲基丙醯胺在不同溶劑與不同溫度下的雙體是以線性雙體存在，以 A_m^2/A_d

對製備濃度 $[B]_0$ 作圖可發現是一條斜率為正值的直線。理論計算（見附錄 A3）亦表明氮-甲基丙醯胺的雙體為線性雙體。從不同溶劑下所求出標準焓 ΔH 、標準熵 ΔS° 及平衡常數 K 可觀察到會隨著隨溶劑介電常數的上升而下降，高介電常數的溶劑明顯不利於自結合。



FT-IR Studies on the Self-Association of N-methylpropionamide in Various Solvents

Student: Wei-Chi Lin

Advisor: Dr. Jenn-Shing Chen

M.S. Program, Department of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

Abstract

The hydrogen bond between amino acids in proteins plays a crucial role on its stability. In the past few decades the thermodynamic parameters for hydrogen bonding of amino acids and their derivatives have been endeavored to obtain. N-methylpropionamide, the derivatives of amino acids, is chosen for this study. In the very dilute solution, N-methylpropionamide exists trans monomer and linear dimer. And it becomes feasible to accurately study the self-association in various solvents at various temperatures. FT-IR has been employed to this purpose. Upon deconvolution of N-H stretching bands, the dimerization constant and the N-H stretching (N-H \cdots O=C) molar absorptivity of the linear dimer N-H group can be obtained via fitting associated linear dimer N-H stretching (N-H \cdots O=C) integrated absorbance into equation (2-19). The enthalpy and entropy can be determined via a van't Hoff plot from temperature-dependent dimerization constants. The N-H stretching molar absorptivities of the trans monomer N-H group and the end N-H group in linear dimer can be obtained via fitting trans monomer N-H stretching integrated absorbances into equation (2-36). The linearity of dimer form has been confirmed by the plot of A_m^2/A_d against $[B]_0$, which appears to be linear with positive slope. Theoretical calculation (appendix A3) also indicates linearity of dimer form. Solvent effect in this study shows that as the dielectric constant of the solvent increases the dimerization constants, enthalpy and entropy will decrease.

誌謝

由衷的感謝我的指導教授 陳振興老師在實驗及論文上，不厭其煩的指導與修改，讓我能夠順利完成這個研究。同時，也非常感謝蘇志明老師在理論計算上的幫忙，讓我在實驗上的結果能夠有理論的支持。感謝我的口試委員 裘性天老師百忙中撥冗審閱論文，並給予寶貴的意見。

謝謝在這段求學期間，陪伴我的學長葉葵廷，同學葉于榮、陳穎輝與廖先德。最後也感謝我的家人，在這段求學間給予經濟上的支持，讓我能夠更專注於研究上。



總目錄

中文摘要	I
英文摘要	III
誌謝	IV
總目錄	V
圖目錄	VIII
表目錄	XVII
第一章 緒論	1
1.1 紅外線光譜於生化上的應用	1
1.2 氫鍵的形成對於 IR 光譜上的影響	5
1.3 由胜肽鍵 (peptide bond) 為骨幹所構成的蛋白質	5
1.4 氮-單取代醯胺類分子的自結合模型回顧	16
第二章 利用 IR 光譜求取自結合平衡常數及總莫耳吸收係數之公式推導	22
2.1 公式推導	22
2.2 實驗方法	32
2.2.1 儀器設備	32
2.2.2 實驗藥品	33
2.2.3 實驗步驟	33
第三章 氮-甲基丙醯胺的在不同溶劑下的自結合	35
3.1 前言	35
3.2 實驗數據	40
3.2.1 氮-甲基丙烯胺 (NMP) 於三氯乙烯 (C_2HCl_3) 系統	40
3.2.2 氮-甲基丙烯胺 (NMP) 於二硫化碳 (CS_2) 系統	49
3.2.3 氮-甲基丙烯胺 (NMP) 於四氯乙烯 (C_2Cl_4) 系統	58
3.2.4 氮-甲基丙烯胺 (NMP) 於四氯化碳 (CCl_4) 系統	67
3.2.5 氮-甲基丙烯胺 (NMP) 於環己烷 (cyclohexane) 系統	76
第四章 實驗結果討論	85
4.1 以單體數據求取平衡常數	85
4.2 理論計算與實驗數據比較	102
4.3 驗證氮-甲基丙醯胺 (NMP) 為線性自結合	110
4.4 文獻上氮-單取代醯胺的自結合研究與實驗結果比較	115
第五章 結論	125

附錄 Appendix.....	127
附錄 A1	127
附錄 A2	130
附錄 A3	133
A3.1 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 幾何結構最佳化	133
A3.2 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 的 N-H 伸縮振動頻率與吸收係數	140
A3.3 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 的能量和偶極矩	145
參考文獻	154



圖目錄

圖 1.1	α -螺旋體 (α -helix) 示意圖，圖中的虛線表示氫鍵。.....	3
圖 1.2	β -摺疊片 (β -sheets) 示意圖，上為俯視圖，下為側視圖，圖中的虛線表示氫鍵，R 代表烷氫基 (alkyl group)。.....	3
圖 1.3	低密度脂蛋白 (low-density lipoprotein)，以 A (胰蛋白酶，trypsin) 與 B (蛋白分解酶，proteinase K) 兩種不同酵素分解後，分別以羅倫茲 (Lorentzian) 曲線擬合圖。.....	4
圖 1.4	蛋白質中部分 β -摺疊片 (β -sheets) 的反平行 (anti-parallel) 結構，圖中虛線代表氫鍵。.....	6
圖 1.5	純液態時，氮-甲基乙醯胺 (NMA) 以分子間氫鍵所構成的類 β -摺疊片，虛線代表氫鍵。.....	7
圖 1.6	氮-甲基乙醯胺 (NMA) 於四氯化碳下，在 20°C、30°C、40°C、50°C 時濃度對表觀偶極矩 (μ_{app}^2) 的影響。.....	9
圖 1.7	醯胺類分子具有的兩種平面構型，圖中 R 代表烷氫基(alkyl group)。.....	10
圖 1.8	氮-甲基乙醯胺 (NMA) 於四氯化碳中，濃度 1.144 M，溫度 30°C 下 400MHz ^1H NMR 氫譜，圖中順式與反式的訊號以 c 及 t 表示。.....	11
圖 1.9	氮-甲基丙醯胺(NMP) 於氫-三氯乙烷 (CDCl_3) 中，濃度 0.0121M，室溫 25°C 下所量測的氫譜。圖中順式與反式的訊號以 c 及 t 表示。.....	12
圖 1.10	將圖 1.9 的 2.5ppm 到 3.1ppm 處放大。於 2.8-2.9ppm 之間可以觀測到兩種構型。.....	13
圖 1.11	羧胺酶中的部分片段，(X) 及 (Y) 為蛋白質片段中的殘基 (residues)，圖中的虛線代表氫鍵。.....	15
圖 1.12	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在四氯乙烯，298K 下，濃度由 3.0×10^{-2} M 到 4.6×10^{-3} M 的 IR 光譜圖。(由上而下濃度分別為 3.1×10^{-2} 、 3.0×10^{-2} 、 2.7×10^{-2} 、 2.5×10^{-2} 、 2.1×10^{-2} 、 1.9×10^{-2} 、 1.6×10^{-2} 、 9.7×10^{-3} 、 4.6×10^{-3} M).....	19
圖 1.13	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在四氯乙烯，298K， 3.1×10^{-2} M 下 IR 光譜的適解曲線。.....	20
圖 1.14	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在四氯乙烯，298K， 1.6×10^{-2} M 下 IR 光譜的適解曲線。.....	21
圖 1.15	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在四氯乙烯，298K， 4.6×10^{-3} M 下 IR 光譜的適解曲線。.....	21
圖 3.1	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇 (DMEP) 自結合示意圖，虛線代表氫鍵。.....	35
圖 3.2	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇 (DMEP) 在四氯乙烯，298K，0.1958 M 下 IR 光譜的適解曲線。.....	36

圖 3.3	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 的四種構型，分別為順式單體 (cis monomer, 左上)、反式單體 (trans monomer, 右上)、環狀雙體 (cyclic dimer, 左下) 與線性雙體 (linear dimer, 右下)，圖中的虛線代表氫鍵。.....	37
圖 3.4	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在四氯乙烯，298K， $7.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 下 IR 光譜的適解曲線。圖中 3469 cm^{-1} 、 3426 cm^{-1} 與 3370 cm^{-1} 處的吸收峰分別為反式單體 (trans monomer)、順式單體 (cis monomer) 與線性雙體 (linear dimer) 所貢獻的訊號。.....	38
圖 3.5	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 以反式單體 (trans monomer) 自結合成線性雙體 (linear dimer) 的示意圖，圖中虛線代表氫鍵。.....	39
圖 3.6	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在三氯乙烯，298K 下的 IR 光譜圖。(由上而下濃度分別為 $0.01480 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.01362 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.01151 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.009398 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.007407 \text{ mol L}^{-1}$).....	40
圖 3.7	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在三氯乙烯，298K 下濃度 $0.01480 \text{ mol L}^{-1}$ IR 光譜的適解曲線。.....	41
圖 3.8	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於三氯乙烯，以 A_d 對 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為： $288\text{K}(-\blacksquare-)$ 、 $298\text{K}(-\bullet-)$ 、 $308\text{K}(-\blacktriangle-)$ 、 $318\text{K}(-\blacktriangledown-)$ 。....	45
圖 3.9	利用公式 (2-19) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於三氯乙烯下之線性圖。圖中四組溫度為： $288\text{K}(-\blacksquare-)$ 、 $298\text{K}(-\bullet-)$ 、 $308\text{K}(-\blacktriangle-)$ 、 $318\text{K}(-\blacktriangledown-)$ 。.....	45
圖 3.10	利用公式 (2-36) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於三氯乙烯下的線性圖。圖中四組溫度為： $288\text{K}(-\blacksquare-)$ 、 $298\text{K}(-\bullet-)$ 、 $308\text{K}(-\blacktriangle-)$ 、 $318\text{K}(-\blacktriangledown-)$ 。.....	47
圖 3.11	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於三氯乙烯下的 van't Hoff plot。.....	47
圖 3.12	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在二硫化碳，298K 下的 IR 光譜圖(由上而下濃度分別為 $0.007464 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.006405 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.005373 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.004327 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.003339 \text{ mol L}^{-1}$)。.....	49
圖 3.13	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在二硫化碳，298K 下濃度 $0.005373 \text{ mol L}^{-1}$ IR 光譜的適解曲線。.....	50
圖 3.14	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於二硫化碳，以 A_d 對 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為： $288\text{K}(-\blacksquare-)$ 、 $298\text{K}(-\bullet-)$ 、 $308\text{K}(-\blacktriangle-)$ 、 $318\text{K}(-\blacktriangledown-)$ 。....	54
圖 3.15	利用公式 (2-19) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於二硫化碳下之線性圖。圖中四組溫度為： $288\text{K}(-\blacksquare-)$ 、 $298\text{K}(-\bullet-)$ 、 $308\text{K}(-\blacktriangle-)$ 、 $318\text{K}(-\blacktriangledown-)$ 。.....	54
圖 3.16	利用公式 (2-36) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於三氯乙烯下的線性圖。圖中四組溫度為： $288\text{K}(-\blacksquare-)$ 、 $298\text{K}(-\bullet-)$ 、 $308\text{K}(-\blacktriangle-)$ 、 $318\text{K}(-\blacktriangledown-)$ 。.....	56
圖 3.17	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於三氯乙烯下的 van't Hoff plot。.....	56

圖 3.18	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在四氯乙烯, 298K 下的 IR 光譜圖 (由上而下濃度分別為 $0.008149 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.007134 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.005929 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.004892 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.003585 \text{ mol L}^{-1}$)。	58
圖 3.19	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在四氯乙烯, 298K 下濃度 $0.007134 \text{ mol L}^{-1}$ IR 光譜的適解曲線。	59
圖 3.20	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯下, 以 A_d 對 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為: $298\text{K}(-\blacksquare-)$ 、 $308\text{K}(-\bullet-)$ 、 $318\text{K}(-\blacktriangle-)$ 、 $328\text{K}(-\blacktriangledown-)$ 。	63
圖 3.21	利用公式 (2-19) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯下之線性圖。圖中四組溫度為: $298\text{K}(-\blacksquare-)$ 、 $308\text{K}(-\bullet-)$ 、 $318\text{K}(-\blacktriangle-)$ 、 $328\text{K}(-\blacktriangledown-)$ 。	63
圖 3.22	利用公式 (2-36) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯下的線性圖。圖中四組溫度為: $298\text{K}(-\blacksquare-)$ 、 $308\text{K}(-\bullet-)$ 、 $318\text{K}(-\blacktriangle-)$ 、 $328\text{K}(-\blacktriangledown-)$ 。	65
圖 3.23	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯系統下的 van't Hoff plot。	65
圖 3.24	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在四氯化碳, 328K 下的 IR 光譜圖。(由上而下濃度分別為 $0.01425 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.01231 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.009501 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.007196 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.004781 \text{ mol L}^{-1}$)	67
圖 3.25	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在四氯化碳, 328K 下濃度 $0.009501 \text{ mol L}^{-1}$ IR 光譜的適解曲線。	68
圖 3.26	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯化碳, 以 A_d 對 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為: $308\text{K}(-\blacksquare-)$ 、 $318\text{K}(-\bullet-)$ 、 $328\text{K}(-\blacktriangle-)$ 、 $338\text{K}(-\blacktriangledown-)$ 。	72
圖 3.27	利用公式 (2-19) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯化碳下之線性圖。圖中四組溫度為: $308\text{K}(-\blacksquare-)$ 、 $318\text{K}(-\bullet-)$ 、 $328\text{K}(-\blacktriangle-)$ 、 $338\text{K}(-\blacktriangledown-)$ 。	72
圖 3.28	利用公式 (2-36) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯下的線性圖。圖中四組溫度為: $308\text{K}(-\blacksquare-)$ 、 $318\text{K}(-\bullet-)$ 、 $328\text{K}(-\blacktriangle-)$ 、 $338\text{K}(-\blacktriangledown-)$ 。	74
圖 3.29	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯化碳系統下的 van't Hoff plot。	74
圖 3.30	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在環己烷, 308K 下的 IR 光譜圖。(由上而下濃度分別為 $0.003538 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.003266 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.002951 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.002676 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.002380 \text{ mol L}^{-1}$)	76
圖 3.31	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在環己烷, 308K 下濃度 $0.003538 \text{ mol L}^{-1}$ IR 光譜的適解曲線。	77
圖 3.32	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於環己烷下, 以 A_d 對 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為: $308\text{K}(-\blacksquare-)$ 、 $318\text{K}(-\bullet-)$ 、 $323\text{K}(-\blacktriangle-)$ 、 $328\text{K}(-\blacktriangledown-)$ 。	81

圖 3.33	利用公式 (2-19) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於環己烷下之線性圖。圖中四組溫度為：308K(—■—)、318K(—●—)、323K(—▲—)、328K(—▼—)。	81
圖 3.34	利用公式 (2-36) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯下的線性圖。圖中四組溫度為：308K(—■—)、318K(—●—)、323K(—▲—)、328K(—▼—)。	83
圖 3.35	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於環己烷系統下的 van't Hoff plot。	83
圖 4.1	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 以反式單體 (trans monomer) 自結合成環狀雙體 (cyclic dimer) 的示意圖，圖中的虛線代表氫鍵。	86
圖 4.2	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於三氯乙烯，以 A_m 對 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為：288K(—■—)、298K(—●—)、308K(—▲—)、318K(—▼—)。	87
圖 4.3	利用公式 (2-26) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於三氯乙烯下之線性圖。圖中四組溫度為：288K(—■—)、298K(—●—)、308K(—▲—)、318K(—▼—)。	88
圖 4.4	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於二硫化碳，以 A_m 對 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為：288K(—■—)、298K(—●—)、308K(—▲—)、318K(—▼—)。	89
圖 4.5	利用公式 (2-26) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於二硫化碳下之線性圖。圖中四組溫度為：288K(—■—)、298K(—●—)、308K(—▲—)、318K(—▼—)。	90
圖 4.6	利用公式 (2-26) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯下， A_m 對 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為：298K(—■—)、308K(—●—)、318K(—▲—)、328K(—▼—)。	91
圖 4.7	利用公式 (2-26) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯下之線性圖。圖中四組溫度為：298K(—■—)、308K(—●—)、318K(—▲—)、328K(—▼—)。	92
圖 4.8	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯化碳，以 A_m 對 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為：308K(—■—)、318K(—●—)、328K(—▲—)、338K(—▼—)。	93
圖 4.9	利用公式 (2-26) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯化碳下之線性圖。圖中四組溫度為：308K(—■—)、318K(—●—)、328K(—▲—)、338K(—▼—)。	94
圖 4.10	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於環己烷，以 A_m 對 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為：308K(—■—)、318K(—●—)、323K(—▲—)、328K(—▼—)。	95
圖 4.11	利用公式 (2-26) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於環己烷下之線性圖。圖中四組溫度為：308K(—■—)、318K(—●—)、323K(—▲—)、328K(—▼—)。	96

圖 4.12	虛線 (.....) 表示氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於三氯乙烯 298K 下， 0.01480 mol L ⁻¹ 的 IR 光譜圖。垂直實線 (——) 表示理論計算所得到 之吸收位置與強度 (箭頭所指的訊號為 IR 光譜圖的最大吸收鋒 位置)。	103
圖 4.13	虛線 (.....) 表示氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於二硫化碳 298K 下， 0.005373 mol L ⁻¹ 的 IR 光譜圖，垂直實線 (——) 表示理論計算所得到 之吸收位置與強度 (箭頭所指的訊號為 IR 光譜圖的最大吸收鋒 位 置)。	104
圖 4.14	虛線 (.....) 表示氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯 298K 下， 0.007134 mol L ⁻¹ 的 IR 光譜圖，垂直實線 (——) 表示理論計算所得到 之吸收位置與強度 箭頭所指的訊號為 IR 光譜圖的最大吸收鋒 位置)。	104
圖 4.15	虛線 (.....) 表示氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯化碳 328K 下， 0.009501 mol L ⁻¹ 的 IR 光譜圖，垂直實線 (——) 表示理論計算所得到 之吸收位置與強度 (箭頭所指的訊號為 IR 光譜圖的最大吸收鋒 位置)。	105
圖 4.16	虛線 (.....) 表示氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於環己烷 308K 下， 0.003538 mol L ⁻¹ 的 IR 光譜圖，垂直實線 (——) 表示理論計算所得到 之吸收位置與強度 (箭頭所指的訊號為 IR 光譜圖的最大吸收鋒位置)。	105
圖 4.17	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在三氯乙烯系統下，以 $A_m^2 A_d^{-1}$ 對製備濃度 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為：288K(—■—)、298K(—●—)、308K(—▲—)、 318K(—◆—)。	112
圖 4.18	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在二硫化碳系統下，以 $A_m^2 A_d^{-1}$ 對製備濃度 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為：298K(—■—)、308K(—●—)、318K(—▲—)、 328K(—◆—)。	112
圖 4.19	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在四氯乙烯系統下，以 $A_m^2 A_d^{-1}$ 對製備濃度 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為：288K(—■—)、298K(—●—)、308K(—▲—)、 318K(—◆—)。	113
圖 4.20	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在四氯化碳系統下，以 $A_m^2 A_d^{-1}$ 對製備濃度 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為：298K(—■—)、308K(—●—)、318K(—▲—)、 328K(—◆—)。	113
圖 4.21	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在環己烷系統下，以 $A_m^2 A_d^{-1}$ 對製備濃度 $[B]_0$ 作 圖。圖中四組溫度為：308K(—■—)、318K(—●—)、323K(—▲—)、 328K(—◆—)。	114
圖 4.22	氮-單取代醯胺 (N-monosubstutude) 化合物：NMP、NEA、NMA、 NiPA、NtBA、NBA、2-ACT、NBF、NMtCA (圖中括號為化合物名稱 縮寫)。	116

- 圖 A.1 以氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在四氯乙烯溶劑下，利用式 (A 1-15) 在不同平衡常數 K 下，以 η 對 $[B]_0$ 作圖。圖中的四種線條分別為 $K = 24$ (——)、 $K = 19$ (- - -)、 $K = 14$ (.....)、 $K = 11$ (-·-·)。..... 129
- 圖 A.2 以 B3LYP/6-31G** 層次計算氮-甲基丙醯胺 (NMP) 的反式單體 (trans monomer, 上圖) 與順式單體 (cis monomer, 下圖) 幾何結構圖。..... 134
- 圖 A.3 以 B3LYP/6-31G** 層次計算氮-甲基丙醯胺 (NMP) 的環狀雙體 (cyclic dimer, 上圖) 與線性雙體 (linear dimer, 下圖) 幾何結構圖。..... 135
- 圖 A.4 以 PBE1PBE/6-311++G** 層次預測氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於三氯乙烯系統中，順式單體 (cis monomer)、反式單體 (trans monomer)、線性雙體 (linear dimer) 與環狀雙體 (cyclic dimer) 的 N-H 基伸縮振動強度對吸收位置圖。..... 142
- 圖 A.5 以 PBE1PBE/6-311++G** 層次預測氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於二硫化碳系統中，順式單體 (cis monomer)、反式單體 (trans monomer)、線性雙體 (linear dimer) 與環狀雙體 (cyclic dimer) 的 N-H 基伸縮振動強度對吸收位置圖。..... 142
- 圖 A.6 以 PBE1PBE/6-311++G** 層次預測氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯系統中，順式單體 (cis monomer)、反式單體 (trans monomer)、線性雙體 (linear dimer) 與環狀雙體 (cyclic dimer) 的 N-H 基伸縮振動強度對吸收位置圖。..... 143
- 圖 A.7 以 PBE1PBE/6-311++G** 層次預測氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯化碳系統中，順式單體 (cis monomer)、反式單體 (trans monomer)、線性雙體 (linear dimer) 與環狀雙體 (cyclic dimer) 的 N-H 基伸縮振動強度對吸收位置圖。..... 143
- 圖 A.8 以 PBE1PBE/6-311++G** 層次預測氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於環己烷系統中，順式單體 (cis monomer)、反式單體 (trans monomer)、線性雙體 (linear dimer) 與環狀雙體 (cyclic dimer) 的 N-H 基伸縮振動強度對吸收位置圖。..... 144
- 圖 A.9 以 MP2/6-311+G(2d,p) 層次計算氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於真空 (vacuum)、環己烷 (C_6H_{12})、四氯化碳 (CCl_4)、四氯乙烯 (C_2Cl_4)、二硫化碳 (CS_2)、三氯乙烯 (C_2HCl_3) 下的標準焓 ΔH° 。圖中的四種線條分別代表順式單體 (——)、反式單體 (- - -)、線性雙體 (-·-·)、環狀雙體 (.....)。..... 147
- 圖 A.10 以 MP2/6-311+G(2d,p) 層次計算氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於真空 (vacuum)、環己烷 (C_6H_{12})、四氯化碳 (CCl_4)、四氯乙烯 (C_2Cl_4)、二硫化碳 (CS_2)、三氯乙烯 (C_2HCl_3) 下的標準熵 ΔS° 。圖中的四種線條分別代表順式單體 (——)、反式單體 (- - -)、線性雙體 (-·-·)、環

- 狀雙體 (.....) 。 149
- 圖 A.11 以 MP2/6-311+G(2d,p) 層次計算氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於真空 (vacuum) 、環己烷 (C₆H₁₂)、四氯化碳 (CCl₄)、四氯乙烯 (C₂Cl₄)、二硫化碳 (CS₂)、三氯乙烯 (C₂HCl₃) 下的標準自由能 ΔG° 。圖中的四種線條分別代表順式單體 (——)、反式單體 (- - -)、線性雙體 (-·-·)、環狀雙體 (.....) 。 151
- 圖 A.12 以 MP2/6-311+G(2d,p) 層次計算氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於真空 (vacuum) 、環己烷 (C₆H₁₂)、四氯化碳 (CCl₄)、四氯乙烯 (C₂Cl₄)、二硫化碳 (CS₂)、三氯乙烯 (C₂HCl₃) 下的的偶極矩。圖中的四種線條分別代表順式單體 (——)、反式單體 (- - -)、線性雙體 (-·-·)、環狀雙體 (.....) 。 153



表目錄

表 1.1	蛋白質中的醯胺基依振動的本質分類 Amide A 到 Amide VII 九種類型。.....	2
表 1.2	醯胺類化合物在純液態的介電常數。.....	8
表 1.3	20°C 下 NMA 及 NMF 於順式單體上的含量。.....	14
表 2.1	密度 (g/ml) 與溫度 (K) 關係式為 $\text{density} = A \times B^{-(1-T/C)^n}$ ，式中 A、B、C、n 代表依化合物而不同的參數，T 為絕對溫度 K。表內分別為 C ₂ HCl ₃ 、CS ₂ 、C ₂ Cl ₄ 、CCl ₄ 和 cyclohexane 的四個參數。.....	34
表 3.1	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在三氯乙烯，不同濃度與不同溫度下，單體與雙體最大吸收鋒位置、半高寬與總吸收度。.....	42
表 3.2	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於三氯乙烯系統，不同溫度下所求得的單雙體自結合平衡常數 K，雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 、單體總莫耳吸收係數 $\epsilon_{m,t}$ ，雙體端基總莫耳吸收係數 $\epsilon_{m,2}$ 以及由四組不同溫度下的平衡常數所求得的單雙體自結合標準焓 ΔH^\ominus 和標準熵 ΔS^\ominus 。.....	48
表 3.3	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於二硫化碳，不同濃度與不同溫度下，單體與雙體最大吸收鋒位置、半高寬與總吸收度。.....	51
表 3.4	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於二硫化碳系統，不同溫度下所求得的自結合平衡常數 K，線性雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 、反式單體總莫耳吸收係數 $\epsilon_{m,t}$ ，線性雙體端基總莫耳吸收係數 $\epsilon_{m,2}$ 以及由四組不同溫度下的平衡常數所求得的單雙體自結合標準焓 ΔH^\ominus 和標準熵 ΔS^\ominus 。.....	57
表 3.5	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯系統中，不同濃度與不同溫度下，單體與雙體最大吸收鋒位置、半高寬與總吸收度。.....	60
表 3.6	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯系統，不同溫度下所求得的單雙體自結合平衡常數 K，雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 、反式單體總莫耳吸收係數 $\epsilon_{m,t}$ ，線性雙體端基總莫耳吸收係數 $\epsilon_{m,2}$ 以及由四組不同溫度下的平衡常數所求得的單雙體自結合標準焓 ΔH^\ominus 和標準熵 ΔS^\ominus 。.....	66
表 3.7	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在四氯化碳系統，不同濃度與不同溫度下，單體與雙體最大吸收鋒位置、半高寬與總吸收度。.....	69
表 3.8	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯化碳系統，不同溫度下所求得的單雙體自結合平衡常數 K，雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 、反式單體總莫耳吸收係數 $\epsilon_{m,t}$ ，線性雙體端基總莫耳吸收係數 $\epsilon_{m,2}$ 以及由四組不同溫度下的平衡常數所求得的單雙體自結合標準焓 ΔH^\ominus 和標準熵 ΔS^\ominus 。.....	75
表 3.9	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於環己烷系統中，不同濃度與不同溫度下，單體與雙體最大吸收鋒位置、半高寬與總吸收度。.....	78

表 3.10	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於環己烷系統，不同溫度下所求得的單雙體自結合平衡常數 K ，雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 、反式單體總莫耳吸收係數 $\epsilon_{m,t}$ ，線性雙體端基總莫耳吸收係數 $\epsilon_{m,2}$ 以及由四組不同溫度下的平衡常數所求得的單雙體自結合標準焓 ΔH° 和標準熵 ΔS° 。.....	84
表 4.1	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於三氯乙烯系統中，不同溫度下，由單體吸收峰總吸收度 A_m 與製備濃度 $[B]_0$ 之間的關係式 (2-26) 所求得的平衡常數 K 與單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 。.....	88
表 4.2	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於二硫化碳系統中，不同溫度下，由單體吸收峰總吸收度 A_m 與製備濃度 $[B]_0$ 之間的關係式 (2-26) 所求得的平衡常數 K 與單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 。.....	90
表 4.3	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯系統中，不同溫度下，由單體吸收峰總吸收度 A_m 與製備濃度 $[B]_0$ 之間的關係式 (2-26) 所求得的平衡常數 K 與單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 。.....	92
表 4.4	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯化碳系統中，不同溫度下，由單體吸收峰總吸收度 A_m 與製備濃度 $[B]_0$ 之間的關係式 (2-26) 所求得的平衡常數 K 與單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 。.....	94
表 4.5	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於環己烷系統中，不同溫度下，由單體吸收峰總吸收度 A_m 與製備濃度 $[B]_0$ 之間的關係式 (2-26) 所求得的平衡常數 K 與單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 。.....	96
表 4.6	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在三氯乙烯、二硫化碳、四氯乙烯、四氯化碳與環己烷系統，不同溫度下，分別由單體數據及雙體數據所求得的單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 與反式單體總莫耳吸收係數 $\epsilon_{m,t}$ 。.....	97
表 4.7	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在三氯乙烯、二硫化碳、四氯乙烯、四氯化碳與環己烷系統，不同溫度下，分別由單體數據及雙體數據所求得的平衡常數 K 。.....	99
表 4.8	以 PBE1PBE/6-311++G** 層次 (level) 預測氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在三氯乙烯、二硫化碳、四氯乙烯、四氯化碳與環己烷系統，溫度 298K 下，反式單體與線性雙體端基的 N-H 基伸縮振動頻率以及由實驗的 IR 光譜圖所得到的最大單體吸收峰位置。.....	107
表 4.9	以 PBE1PBE/6-311++G** 層次 (level) 預測氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在三氯乙烯、二硫化碳、四氯乙烯、四氯化碳與環己烷系統，溫度 298K 下，線性雙體受氫鍵擾動的 N-H 基伸縮振動頻率以及由實驗的 IR 光譜圖所得到的最大雙體吸收峰位置。.....	108
表 4.10	文獻上各種氮-單取代醯胺 (N-monosubstitute amide) 溶質在不同溫度，不同溶劑下的單雙體自結合平衡常數 K 以及三體以上的自結合平衡常數 K_2 。單雙體自結合標準焓 ΔH° 、標準熵 ΔS° 及三體以上的自結合標準焓 ΔH_2° 、標準熵 ΔS_2° 。溶質結構與全名見圖 4.17。表中不同溶劑系統下的平衡常數 K 或 K^2 僅列一組接近室溫的值做比較。.....	121

表 A.1	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 順式單體 (cis monomer) 在 Cartesian 座標下的幾何參數。.....	136
表 A.2	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 順式單體 (trans monomer) 在 Cartesian 座標下的幾何參數。.....	137
表 A.3	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 環狀雙體 (cyclic dimer) 在 Cartesian 座標下的幾何參數。.....	138
表 A.4	氮-甲基丙醯胺 (NMP) 線性雙體 (linear dimer) 在 Cartesian 座標下的幾何參數。.....	139
表 A.5	以 PBE1PBE/6-311++G**層次計算氮-甲基丙醯胺 (NMP) 的反式單體 (trans monomer)、順式單體 (cis monomer)、線性雙體端基 (linear dimer end group)、線性雙體 (linear dimer) 與環狀雙體 (cyclic dimer) 在環己烷、四氯化碳、四氯乙烯、二硫化碳與三氯乙烯中 (cyclic dimer) 的 N-H 基伸縮振動頻率及強度。吸收頻率 (Freq.) 單位為 cm^{-1} 、吸收強度 (Intensity) 為單位為 $\text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$ 。.....	141
表 A.6	以 MP2/6-311+G(2d,p) 層次計算氮-甲基丙醯胺 (NMP) 的順式單體 (cis monomer)、反式單體 (trans monomer)、線性雙體 (linear dimer) 與環狀雙體 (cyclic dimer) 在真空、環己烷、四氯化碳、四氯乙烯、二硫化碳及三氯乙烯下的標準焓 ΔH^\ominus 。(表內單位均為 kJ mol^{-1}).....	146
表 A.7	以 MP2/6-311+G(2d,p) 層次計算在氮-甲基丙醯胺 (NMP) 的順式單體 (cis monomer)、反式單體 (trans monomer)、線性雙體 (linear dimer) 與環狀雙體 (cyclic dimer) 在真空、環己烷、四氯化碳、四氯乙烯、二硫化碳及三氯乙烯下的標準熵 ΔS^\ominus 。(表內單位均為 kJ mol^{-1}).....	148
表 A.8	以 MP2/6-311+G(2d,p) 層次計算在氮-甲基丙醯胺 (NMP) 的順式單體 (cis monomer)、反式單體 (trans monomer)、線性雙體 (linear dimer) 與環狀雙體 (cyclic dimer) 在真空、環己烷、四氯化碳、四氯乙烯、二硫化碳及三氯乙烯下的 ΔG^\ominus 。(表內單位均為 kJ mol^{-1}).....	150
表 A.9	以 MP2/6-311+G(2d,p) 層次計算在氮-甲基丙醯胺 (NMP) 順式單體 (cis monomer)、反式單體 (trans monomer)、線性雙體 (linear dimer) 與環狀雙體 (cyclic dimer) 在真空、環己烷、四氯化碳、四氯乙烯、二硫化碳及三氯乙烯下的偶極矩，表內單位均為 Debye。.....	152

第一章 緒論

1.1 紅外線光譜於生化上的應用

IR 紅外線光譜法是決定分子結構的重要方法之一，因為 IR 對分子結構及化學組成有很高的靈敏度。當應用在生物系統中時，也能藉由紅外線光譜法來檢驗蛋白質結構^{1,2}、反應機制^{3,4}、摺疊 (folding) 和去摺疊^{5,6}(unfolding) 等。紅外線光譜甚至能在比蛋白質結構更大的生物系統中得到豐富的資訊⁷，最突出的例子⁸是可以利用 IR 光譜來辨視細菌菌株 (bacterial strains)。蛋白質中的醯胺基 (amide group, RC(O)NHR')，會在 IR 光譜上表現出一些特定的吸收帶。依振動上的本質可分類為九種，依頻率由高到低分別為 Amide A，Amide B 以及 Amide I 到 Amide VII 九種類型⁹，見表 1.1。

蛋白質共被分類為四種不同等級的結構，一級、二級、三級和四級結構。位於 $1600\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 的吸收帶I (Amide I) 最常拿來做為分析蛋白質的二級結構 (secondary structure)。最常見的二級結構如 α -螺旋體 (α -helix)¹⁰，圖 1.1。 β -摺疊片 (β -pleated sheets, 簡稱 β -sheets)¹¹，圖 1.2。這些不同的二級結構的訊號組成了吸收帶I。因此，IR 光譜可實際應用在分析蛋白質的結構，藉由擬合 (curve-fitting) 吸收帶I (Amide I) 可得知是由哪些結構組成，圖 1.3 是一個例子¹²。

表1.1 蛋白質中的醯胺基依振動的本質分類Amide A到Amide VII
九種類型。

Amide	頻率(cm^{-1})	振動的本質 (nature of vibration)
A	~3300	N-H Stretching
B	~3110	Amide II overtone
I	~1653	80% C=O Stretching; 10% C-N Stretching 10% N-H Bending
II	~1567	60% N-H Bending; 40% C-N Stretching
III	~1299	30% C-N stretching; 30% N-H bending 10% C=O stretching 10% O=C-N Bending; 20% Other
IV	~627	40% O=C-N Bending; 60% Other
V	~725	N-H bending
VI	~600	C=O bending
VII	~200	C-N torsion

[引] 自 Table 6.5a in ref. 9, B. Stuart, *Modern Infrared Spectroscopy* (John Wiley & Sons, New York, 1996), p. 118.]

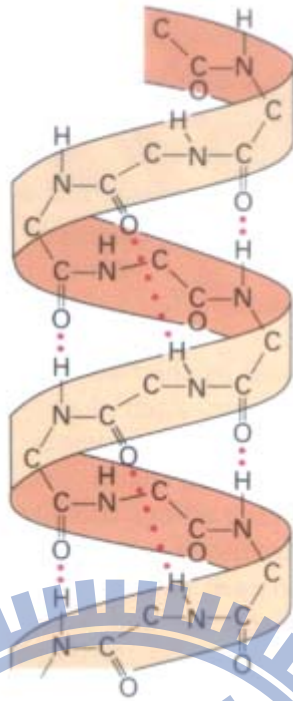
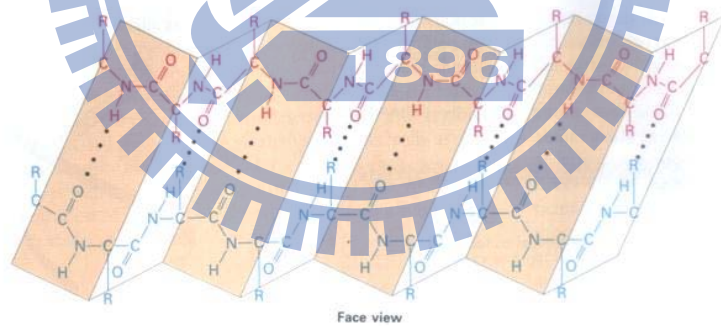
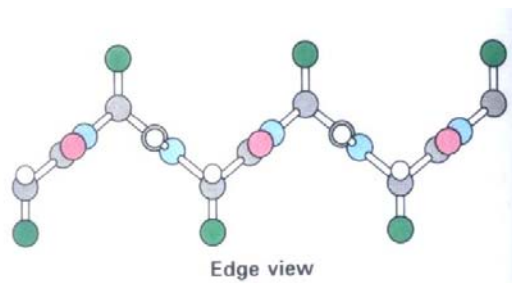


圖1.1 α -螺旋體 (α -helix) 示意圖，圖中的虛線表示氫鍵。
 [引自 Fig 2.6a in Ref. 10, J. Darnell, H. Lodish, and D. Baltimore, *Molecular Cell Biology*, 2nd ed. (W.H. Freeman, New York, 1990), p. 48.]



Face view



Edge view

圖1.2 β -摺疊片 (β -sheets) 示意圖，上為俯視圖，下為側視圖，
 圖中的虛線表示氫鍵，R代表烷氫基 (alkyl group)。
 [引自 Fig 2.9 in Ref. 11, J. Darnell, H. Lodish, and D. Baltimore, *Molecular Cell Biology*, 2nd ed. (W.H. Freeman, New York, 1990), p. 50.]

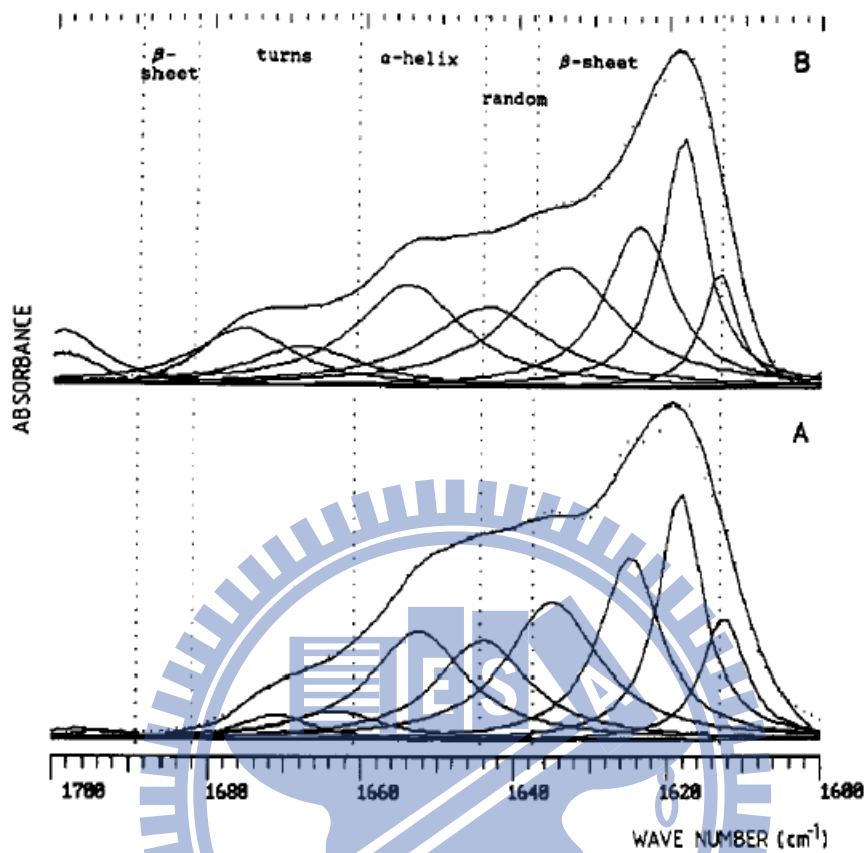


圖1.3 低密度脂蛋白 (low-density lipoprotein)，以 A (胰蛋白酶，trypsin) 與 B (蛋白分解酶，proteinase K) 兩種不同酵素分解後，分別以羅倫茲 (Lorentzian) 曲線擬合圖。
 [引自 Fig. 4 in ref. 12, E. Goormaghtigh, V. Cabiaux, J. D. Meutter, M. Rosseneu, and J. M. Ruyschaert, *Biochemistry* **32**, 6104 (1993).]

1.2 氫鍵的形成對於 IR 光譜上的影響

氫鍵是穩定蛋白質結構不可或缺的關鍵，而振動光譜是少數能直接觀察到蛋白質醯胺基之間 ($\text{C}=\text{O}\cdots\text{N}-\text{H}$) 或醯胺基與水 ($\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 和 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{H}$) 間的交互作用， $\text{C}=\text{O}$ ， $\text{N}-\text{H}$ 及 $\text{O}-\text{H}$ 鍵會因受到氫鍵的影響而導致振動光譜頻率的改變。舉例來說，對於乙基甲酯與水在低溫氬氣間質 (Ar matrix) 中所形成的錯體中 (methylacetate-water complex)¹³，水分子與乙基甲酯 ($\text{C}=\text{O}$) 形成一個氫鍵造成 $\text{C}=\text{O}$ 的伸張 (stretching) 振動頻率降低 20cm^{-1} 。根據密度泛函理論上的計算¹⁴ (density functional theory) 形成氫鍵 ($\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$) 時 $\text{C}=\text{O}$ 的 σ^* 和 π^* 以及 $\text{O}-\text{H}$ 的 σ^* 反鍵結 (antibonding) 軌域上的電子密度會增加，結果會使得 $\text{C}=\text{O}$ 以及 $\text{O}-\text{H}$ 鍵結變弱且鍵長增加，因而振動鋒向低頻移動。

1.3 由胜肽鍵 (peptide bond) 為骨幹所構成的蛋白質

氫鍵在控制蛋白質結構和生化活性上扮演著重要的角色。但因為蛋白質本身結構複雜且龐大，要直接進行氫鍵上研究是非常困難的。也正因為如此，有一些保有部分蛋白質結構及特性的簡單分子引起研究上的興趣。

檢視圖1.4蛋白質二級結構的 β -折疊片 (β -sheets)¹⁵，可以發現蛋白質是由許多胜肽鍵為骨幹所聚合而成的反式胜肽群 (trans peptide group)。氮-甲基乙醯胺 (N-methylacetamide)，簡稱NMA，是最小的組成單位，因此它成為分析蛋白質的重要起點，在理論和實驗上都有大量的研究^{16,17,18}。

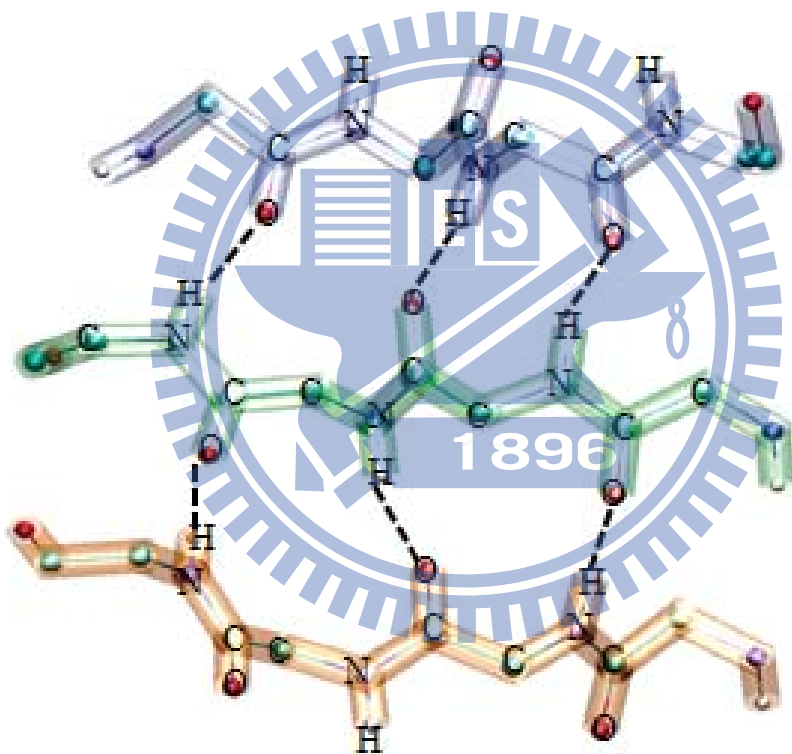


圖1.4 蛋白質中部分 β -摺疊片 (β -sheets) 的反平行 (anti-parallel) 結構，圖中虛線代表氫鍵。

[Adapted from Fig. 5 in ref. 15, T. W. Whitfield, G. J. Martyna, S. Allison, S. P. Bates, H. Vass, and J. Crain, *J. Phys. Chem. B* **110**, 3624 (2006).]

理論上的研究¹⁵指出NMA，在純液態時主要是由氫鍵自結合所形成的線型長鏈 (linear chain)，如圖1.5所示。模擬顯示在常溫下，線型長鏈彼此會構成類似蛋白質的 β -摺疊片 (β -sheets)。但是由氫鍵所構成的線型長鍊與另一個長鍊之間的作用力很弱，真正的蛋白質是由醯胺分子彼此先以很強的共軛鍵所鍵結，再透過氫鍵型成網狀結構，圖1.4所示。

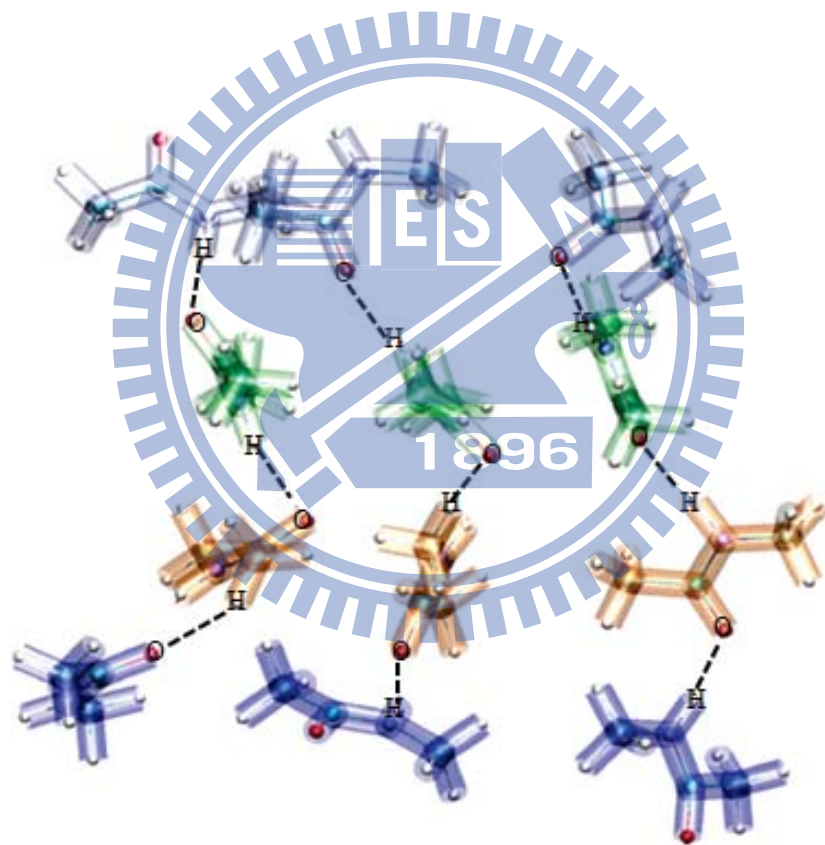


圖1.5 純液態時，氮-甲基乙醯胺 (NMA) 以分子間氫鍵所構成的類 β -摺疊片，虛線代表氫鍵。

[Adapted from Fig. 4 in ref. 15, T. W. Whitfield, G. J. Martyna, S. Allison, S. P. Bates, H. Vass, and J. Crain, *J. Phys. Chem. B* **110**, 3624 (2006).]

實驗上的研究指出¹⁹，NMA 在純液態時，以反式組態透過分子間氫鍵 (N-H \cdots O=C) 形成很強的線型自結合，致使 NMA 的液體成為極性最高的溶液之一。30°C 時介電常數為 178.9，其它醯胺類化合物在常溫的介電常數如表 1.2 所示。表 1.2 中的氮-甲基乙醯胺 (N-methylacetamide) 簡稱 NMA、氮-甲基丙醯胺 (N-methylpropioamide) 簡稱 NMP，氮-甲基甲醯胺 (N-methylformamide) 簡稱 NMF。

表1.2 醯胺類化合物在純液態的介電常數。

化合物	介電常數	溫度
NMA (N-methylacetamide)	178.9	30°C
NMP (N-methylpropioamide)	163.1	25°C
NMF (N-methylformamide)	171.0	25°C
甲醯胺 (Formamide)	108.7	25°C
氮氮-二甲基甲醯胺 (N,N-Dimethylformamide)	37.2	25°C

[引自 Table II in ref. 19, S. J. Bass, W. J. Nathan, R. M. Meighan, and R. H. Cole, J. Phys. Chem. **68**, 509 (1964).]

在 NMA 溶於四氯化碳溶劑中時，藉著量測介電常數，可得知由溶質濃度對溶液表觀偶極矩 (apparent dipole moment, μ_{app}^2) 的影響²⁰，如圖 1.6 所示。濃度越高表觀偶極矩亦增加，驗證了自結合是以反式組態 (trans configuration) 構成。

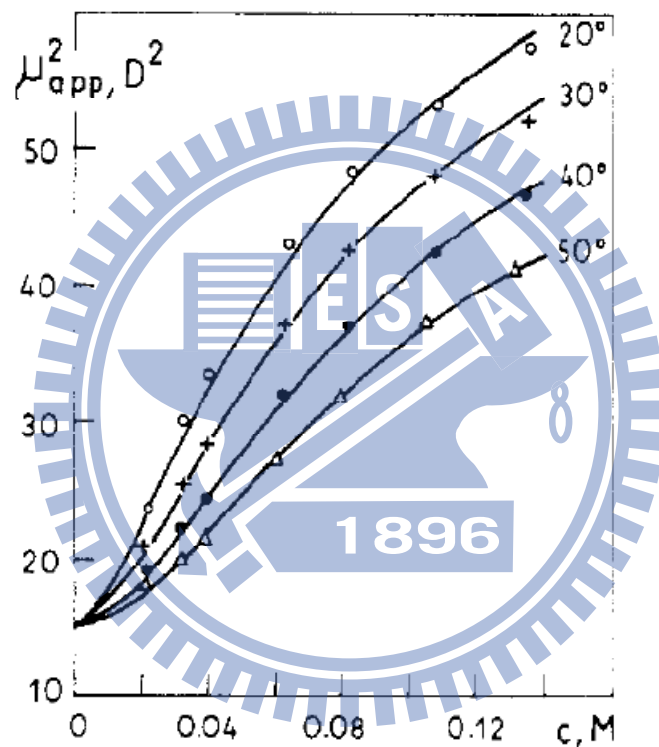


圖1.6 氮-甲基乙醯胺 (NMA) 於四氯化碳下，在 20°C、30°C、40°C、50°C 時濃度對表觀偶極矩 (μ_{app}^2) 的影響。

[引自 Fig. 7 in ref. 20, K. Prałat, J. Jadżyn, and S. Balanicka, J. Phys. Chem. **87**, 1385 (1983).]

蛋白質是由許多胜肽鍵所構成，圖 1.7 中的胜肽鍵中心的碳與氮原子以 sp^2 軌域於其他鄰近的原子形成鍵結，形成一個胜肽平面。而又因為 $C=O$ 會與 $N-H$ 產生兩性離子共振 (zwitterionic resonance)，共因此胜肽鍵具有部分雙鍵 (partial double bond) 的性質。

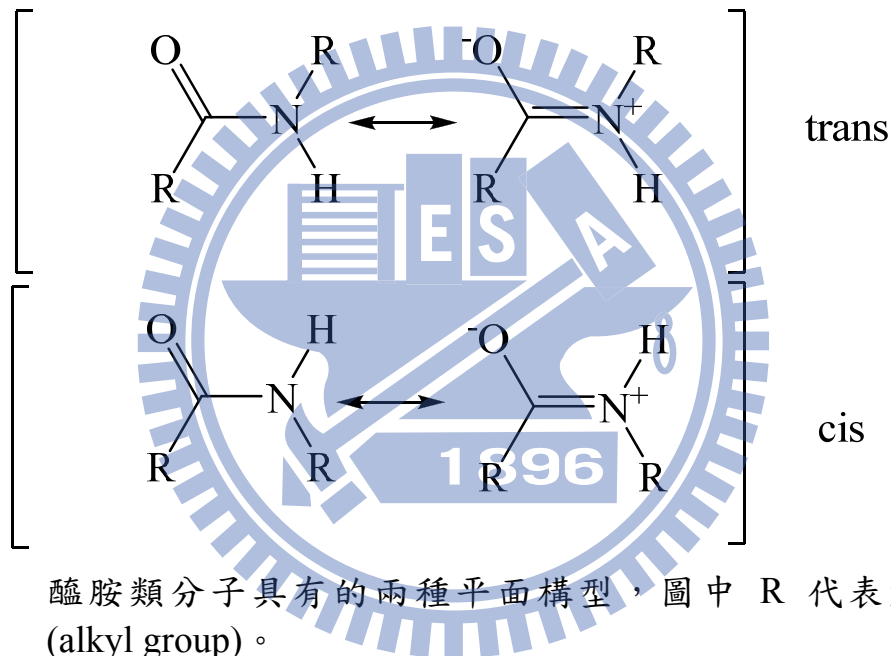


圖 1.7 醯胺類分子具有的兩種平面構型，圖中 R 代表烷氫基 (alkyl group)。

這兩種不同的平面構型 (cis or trans) 皆因能自身 $C=O$ 與 $N-H$ 的兩性離子共振而穩定下來。這兩者構型間的相互轉換 (interconversion) 如果夠慢的話，在某些分子上如 NMA^{21} ， 1H NMR (proton magnetic resonance) 可以直接觀測到，圖 1.8。

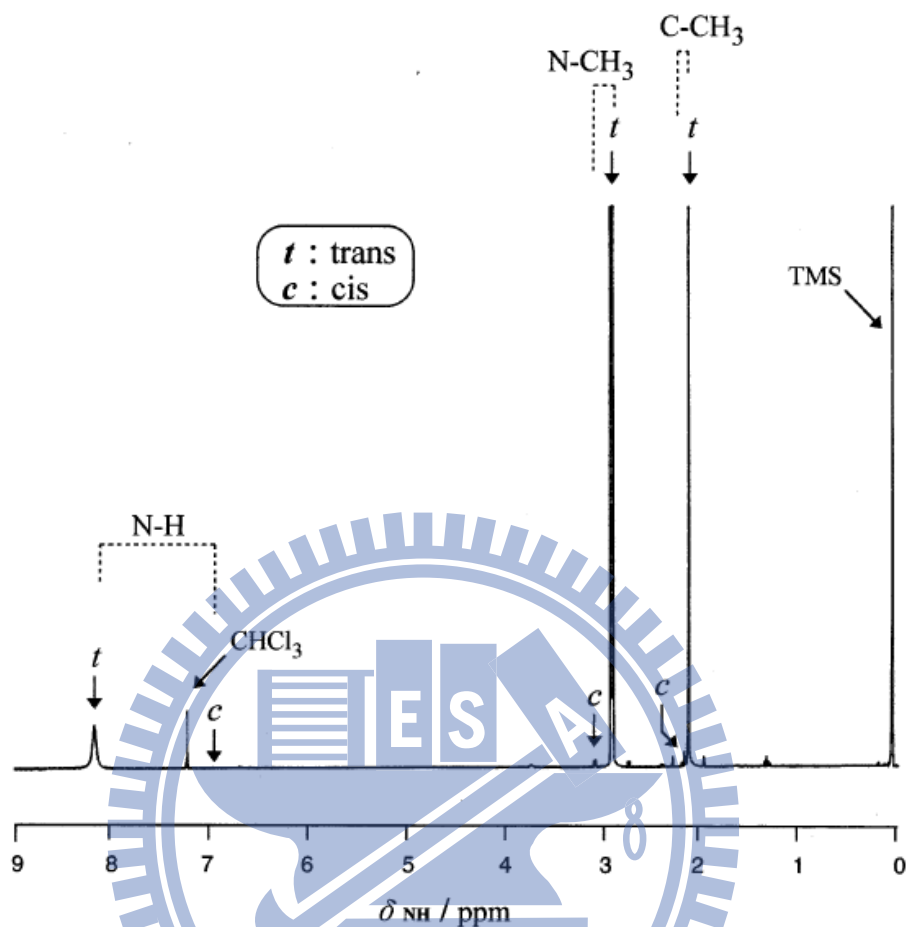


圖1.8 氮-甲基乙醯胺 (NMA) 於四氯化碳中，濃度 1.144 M，溫度 30°C 下 400MHz ^1H NMR 氫譜，圖中順式與反式的訊號以 c 及 t 表示。

[引自 Fig. 1 in ref. 21, M. Akiyama, and H. Torii, Spectrochimica Acta Part A **56**, 137 (1999).]

在本論文實驗中所研究的 NMP 溶於氘-三氯乙烷 (CDCl_3) 下 ^1H NMR 觀測到的 N-CH₃ 訊號有兩種，分別為順式單體及反式單體所產生的，見圖 1.9。在圖 1.9 中，額外觀測到 1.593ppm 與 1.254ppm 兩根訊號，根據文獻分別為 H_2O 及 HDO ²²，7.263ppm 則為 CHCl_3 的訊號。

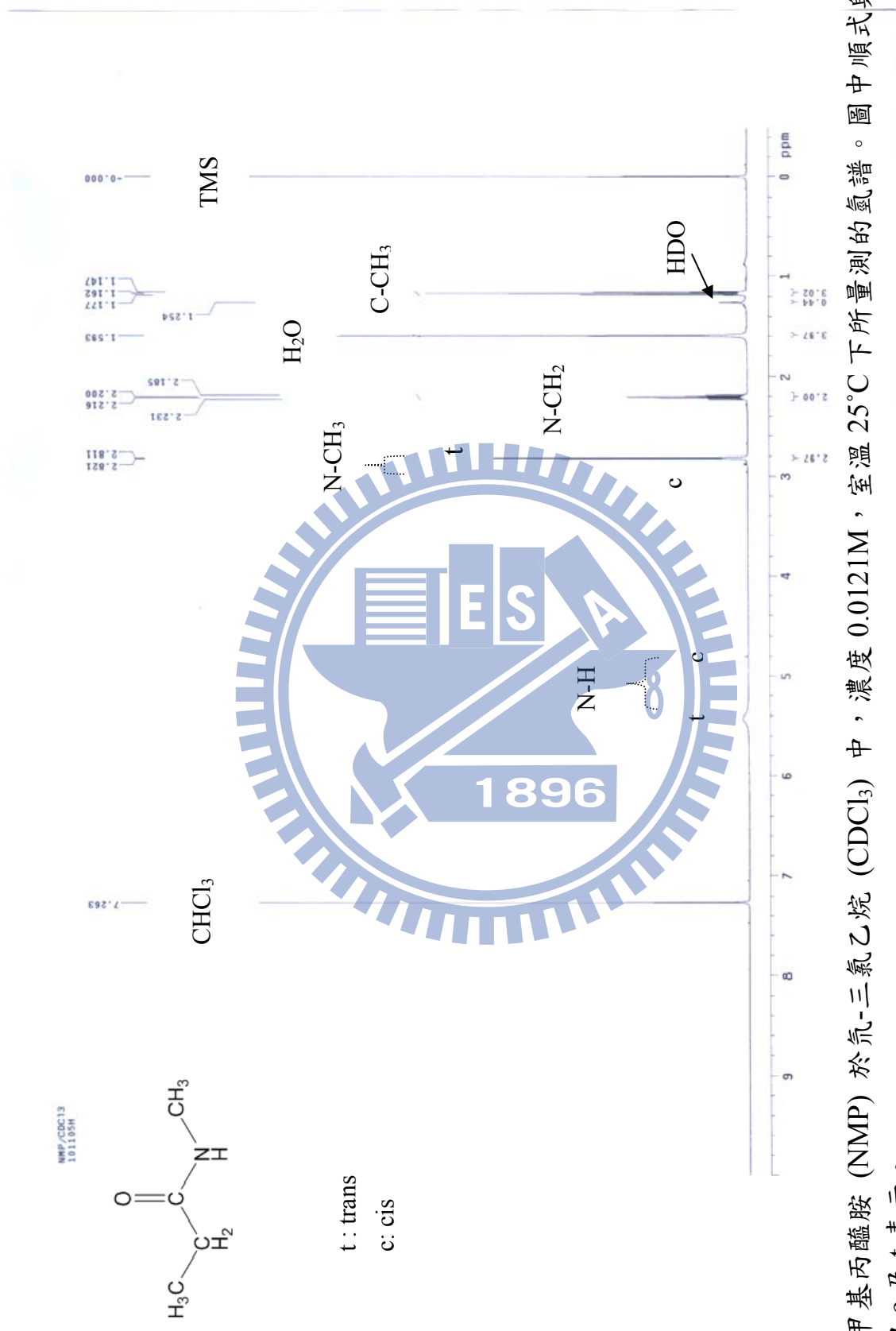


圖1.9 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於氘-三氯乙烷 (CDCl_3) 中，濃度 0.0121M，室溫 25°C 下所量測的氫譜。圖中順式與反式的訊號以 c 及 t 表示。

[交通大學貴儀中心高解析核磁共振光譜儀，Varian Unity Inova 500 NMR]

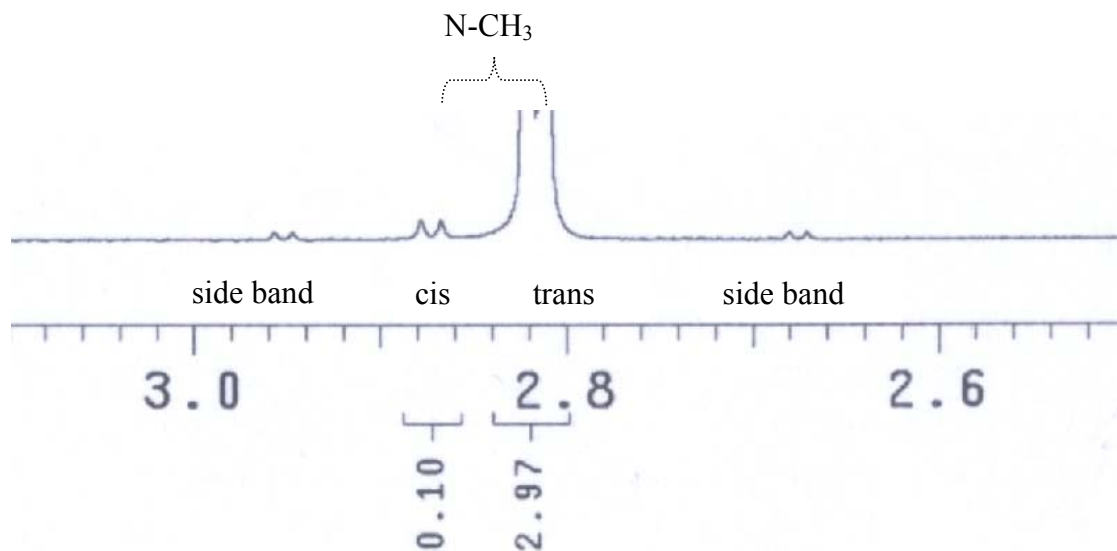
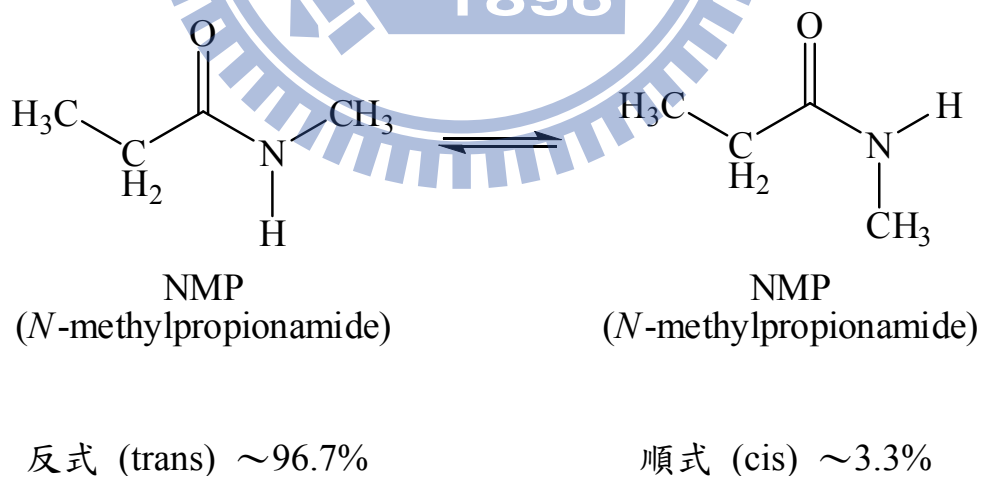


圖1.10 將圖 1.9 的 2.5ppm 到 3.1ppm 處放大。於 2.8-2.9ppm 之間可以觀測到兩種構型。

由圖 1.10 ^1H NMR 可得知 NMP 於 2.8-2.9ppm 之間可觀測到兩種構型。由積分的比例上可得知，順式含量約佔 3.3% 左右。



Radzicka 等人²³利用 400MHz ¹H NMR，在 20°C 下，研究 NMA 及 NMF 在不同溶劑中順反兩式 N-CH₃ 的分佈比例，見表 1.3。表 1.3 中 NMA 因為在 C₆D₁₂ 受限於溶解度訊號不佳，<2%為估計值。研究結果顯示 NMA 及 NMF 在常溫下以反式為主。

表1.3 20°C 下 NMA 及 NMF 於順式單體上的含量。

NMA			NMF		
溶劑	濃度(M)	% Cis	溶劑	濃度(M)	% Cis
D ₂ O	0.025	1.88%	D ₂ O	0.05	8.0%
CDCl ₃	0.025	2.87%	CDCl ₃	0.025	8.7%
C ₆ D ₁₂	0.02	<2%	C ₆ D ₁₂	0.025	9.25%

[引自 Table I in ref. 23, A. Radzicka, L. Pedersen, and R. Wolfenden, *Biochemistry* **27**, 4538 (1988).]

在自然界生物系統，由胜肽鍵為骨幹所構成蛋白質中，同樣能發現到胜肽鍵的順式與反式兩種結構，但一般以反式居多。少數胜肽鍵會因立體障礙形成順式，如羧肽酶 (carboxypeptidase A) 的非-脯氨酸順式胜肽鍵²⁴ (non-proline cis-peptide bond)，如圖 1.11 所示。

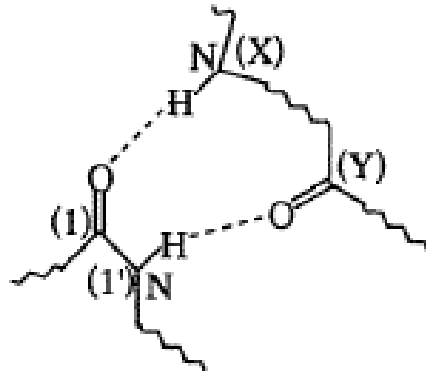
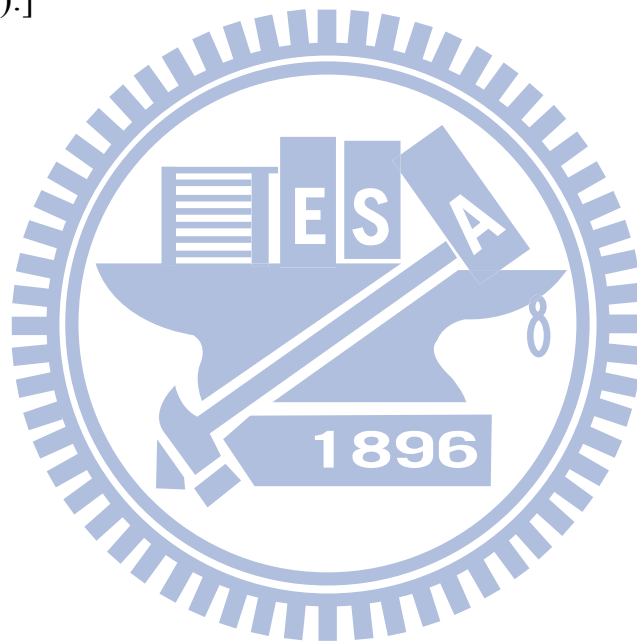


圖1.11 羧胺酶中的部分片段，(X) 及 (Y) 為蛋白質片段中的殘基 (residues)，圖中的虛線代表氫鍵。

[引自 Inset in Table 5 in ref. 24, D. Pal and P. Chakrabarti, *J. Mol. Biol.* **294**, 271 (1999).]



1.4 氮-單取代醯胺類分子的自結合模型回顧

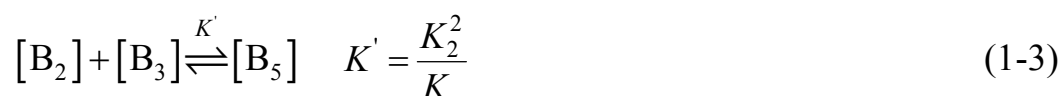
分子的自結合會造成 IR 光譜上自結合吸收峰 (self-association band) 的出現 (見第 1.2 節)、分子在表觀偶極矩的異常 (見第 1.3 節) 以及滲透壓理想性上的偏離 (見附錄 A1)、溶沸點上升、表觀分子量增加、汽化熱增加等。

M. Davies 和 D. K. Thomas 兩人^{25,26}在 1955 年對 NMA 分子做了有系統的自結合研究。他們所用的模型表示如下



上式平衡常數假設 $K < K_2 = K_3 = \dots = K_n$ ， $[B]$ 為單體濃度， $[B_n]$ 為 n -mer 濃度。對於任何形式的自結合平衡常數皆可用 K 及 K_2 表示。

舉例來說，雙體 $[B_2]$ 與三體 $[B_3]$ 結合成五體 $[B_5]$ 的平衡常數 K' 可以 K 及 K_2 表示為



Davies 和 Thomas 兩人使用衡壓法 (isopiestic method) 及熱電滲透壓計 (thermoelectric osmometer) 研究氮-甲基乙醯胺 (N-methyl acetamide, 簡稱 NMA) 溶於苯 (benzene) 時的平均自結合度 f (mean degree of association), 利用公式 (1-4), (1-5) 以求得平衡常數 K 及 K_2 、標準焓 ΔH° 、標準熵 ΔS° 。

$$K = \frac{f(f-1)}{\bar{N}(2-f)^2} \quad (1-4)$$

$$K_2 = \frac{1}{\bar{N}} - (2-f) \left\{ \frac{K}{\bar{N}(f-1)} \right\}^{1/2} \quad (1-5)$$

上式中 $f \equiv \frac{\sum_n n[B_n]}{\sum_n [B_n]}$, $\bar{N} \equiv \sum_n [B_n]$ 。 $\sum_n n[B_n]$ 為製備的單體總濃度。

$\bar{N} \equiv \sum_n [B_n]$ 為所有 n -mer 的有效莫爾濃度。因滲透壓 $\Pi = \sum_n [B_n]RT$

(R 為氣體常數, T 為絕對溫度), 故可利用滲透壓計量測溶液的滲透

壓 Π 來得到有效莫耳濃度 $\sum_n [B_n] = \frac{\Pi}{RT}$ 。

I. M. Klotz 和 J. S. Franzen 兩人²⁷及 Öjeland 等人²⁸利用 Davies 和 Thomas 平衡常數上的假設為基礎, 做了進一步的數學處理推導至式 (1-6), 見附錄 A2。

$$\frac{[\text{B}]_b^{1/2}}{([\text{B}]_f - [\text{B}]_b)} = K^{1/2} + K_2 \frac{[\text{B}]_f [\text{B}]_b^{1/2}}{([\text{B}]_f - [\text{B}]_b)} \quad (1-6)$$

$[\text{B}]_f$ ：每個 n -mer 皆有一個未經氫鍵結合 (free) 的 N-H 基，總濃度

定義為 $[\text{B}]_f = \sum_{n=1}^{\infty} [\text{B}_n]$ ， $[\text{B}_n]$ ($i=1, 2, 3, \dots$) 為平衡時 n -mer 的濃

度。

$[\text{B}]_b$ ：形成氫鍵的 N-H 基濃度，定義為 $[\text{B}]_b = [\text{B}]_t - [\text{B}]_f$ ， $[\text{B}]_t$ 為製

備的單體總濃度， $[\text{B}]_t = \sum_{n=1}^{\infty} n[\text{B}_n]$ 。

$[\text{B}]_f$ 與 $[\text{B}]_b$ 的濃度可藉由光譜上的測量 (IR 或 NMR) 所得到，

平衡常數 K 及 K_2 則可利用公式 (1-6) 中 $\frac{[\text{B}]_b^{1/2}}{([\text{B}]_f - [\text{B}]_b)}$ 對 $\frac{[\text{B}]_f [\text{B}]_b^{1/2}}{([\text{B}]_f - [\text{B}]_b)}$

作圖所得到的截距及斜率求得。Klotz 與 Franzen 成功的應用公式

(1-6) 在 NMA 溶於苯 (benzene) 溶劑系統²⁷。

為精確求取單雙體的自結合平衡常數及單體與雙體的莫耳吸收係數，本實驗室發展出新的應用公式。為達到此目的，需控制在濃度極稀下以達到只有單雙體結合是主要的平衡，三體以上可以忽略不計。例如氮-甲基丙醯胺 (N-methylpropioamide，簡稱 NMP) 在四氫乙烯下，檢視 IR 光譜 $3550\sim 3150 \text{ cm}^{-1}$ 的 N-H 基伸縮振動，

圖 1.12 所示。光譜顯示受氫鍵擾動的 N-H 基伸縮振動吸收峰強度及形狀會隨濃度不同而改變，且在高濃度時吸收峰形狀為非對稱，意味它可能是由許多不同的多體所貢獻。

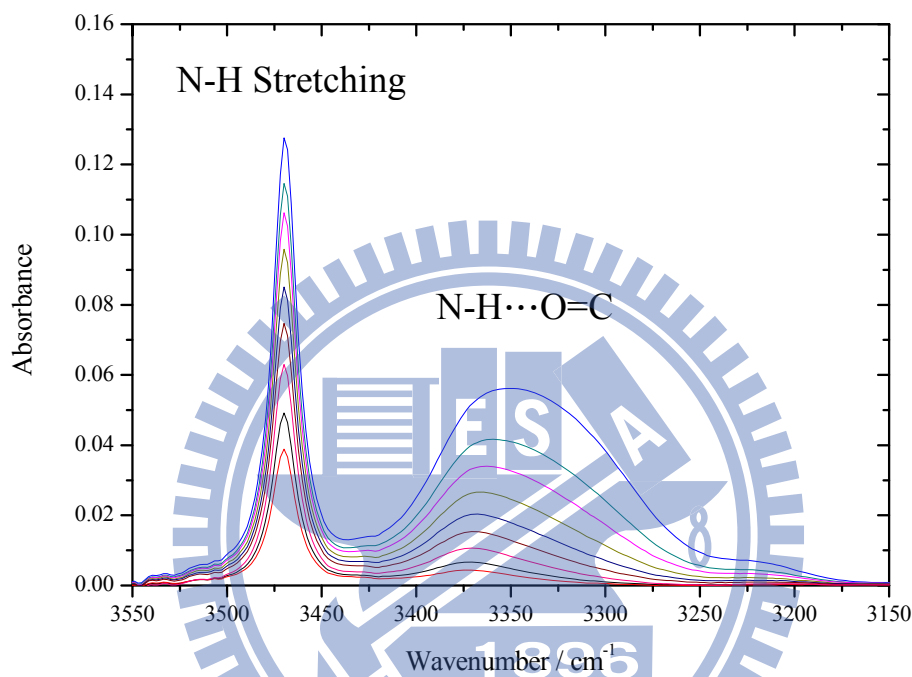


圖1.12 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在四氯乙烯，298K 下，濃度由 3.0×10^{-2} M 到 4.6×10^{-3} M 的 IR 光譜圖。(由上而下濃度分別為 3.1×10^{-2} 、 3.0×10^{-2} 、 2.7×10^{-2} 、 2.5×10^{-2} 、 2.1×10^{-2} 、 1.9×10^{-2} 、 1.6×10^{-2} 、 9.7×10^{-3} 、 4.6×10^{-3} M)

我們從圖 1.12 中選擇三種不同濃度下的 IR 光譜做適解 (curve fitting)，濃度由高至低依序為 3.0×10^{-2} M、 1.6×10^{-2} M 及 4.6×10^{-3} M。在 3.0×10^{-2} M 下，至少需要四根吸收峰來完成適解，見圖 1.13。在 1.6×10^{-2} M 下，至少需要三根吸收峰來完成適解，見圖 1.14。在濃度

極稀時， $4.6 \times 10^{-3} \text{ M}$ ，見圖 1.15，只需要兩根吸收鋒即可完成適解，我們認為這兩根吸收鋒主要是單體 ($\sim 3475 \text{ cm}^{-1}$) 及雙體 ($\sim 3375 \text{ cm}^{-1}$) 所貢獻。由於圖 1.13 及圖 1.14 在 $3425 \text{ cm}^{-1} \sim 3150 \text{ cm}^{-1}$ 之間的訊號需要兩根以上的吸收鋒來完成適解， $3425 \text{ cm}^{-1} \sim 3150 \text{ cm}^{-1}$ 之間的訊號除了由雙體所貢獻外，還有三體以上的訊號。在後續的實驗上，我們皆以光譜上的擬合結果做為判斷依據，只對沒有多體存在的情況下做進一步的分析。

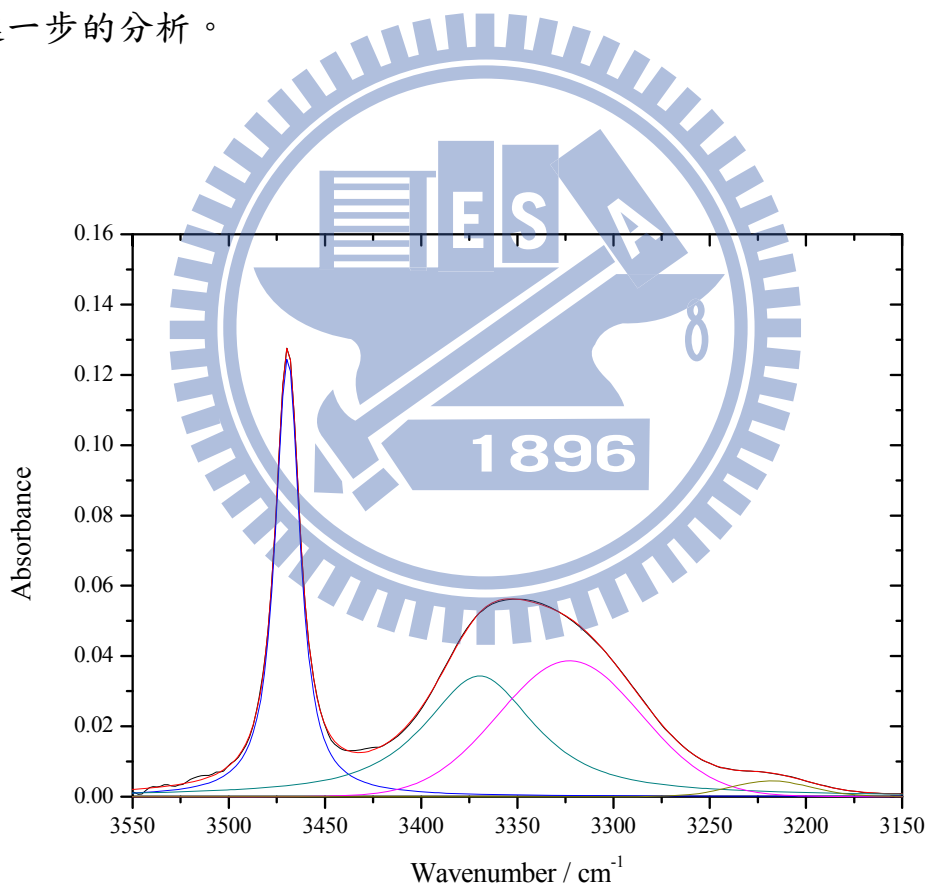


圖1.13 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在四氯乙烯，298K， $3.1 \times 10^{-2} \text{ M}$ 下 IR 光譜的適解曲線。

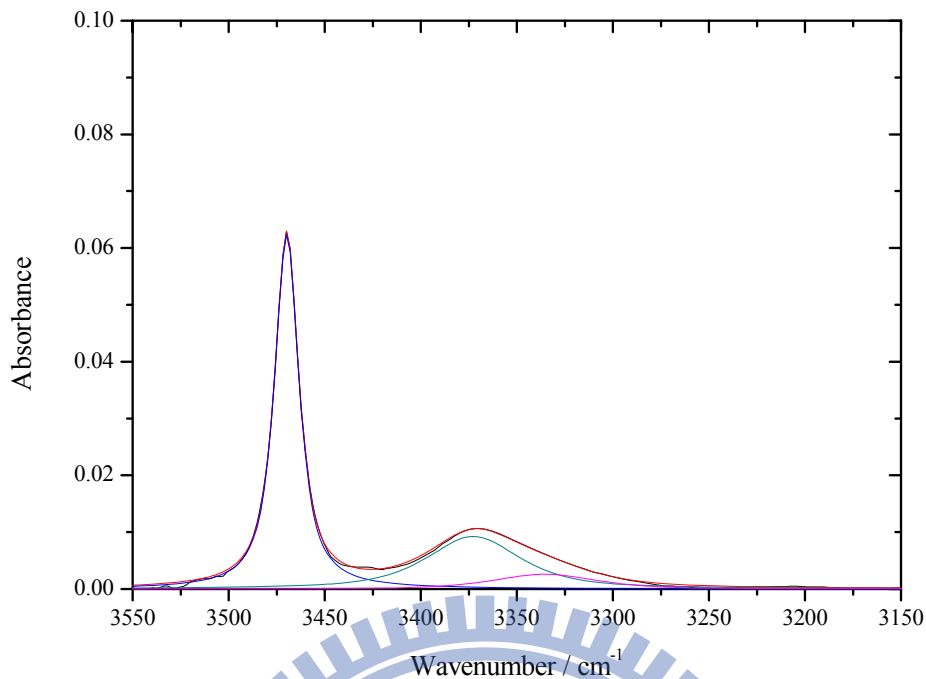


圖1.14 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在四氯乙烯，298K， 1.6×10^{-2} M 下 IR 光譜的適解曲線。

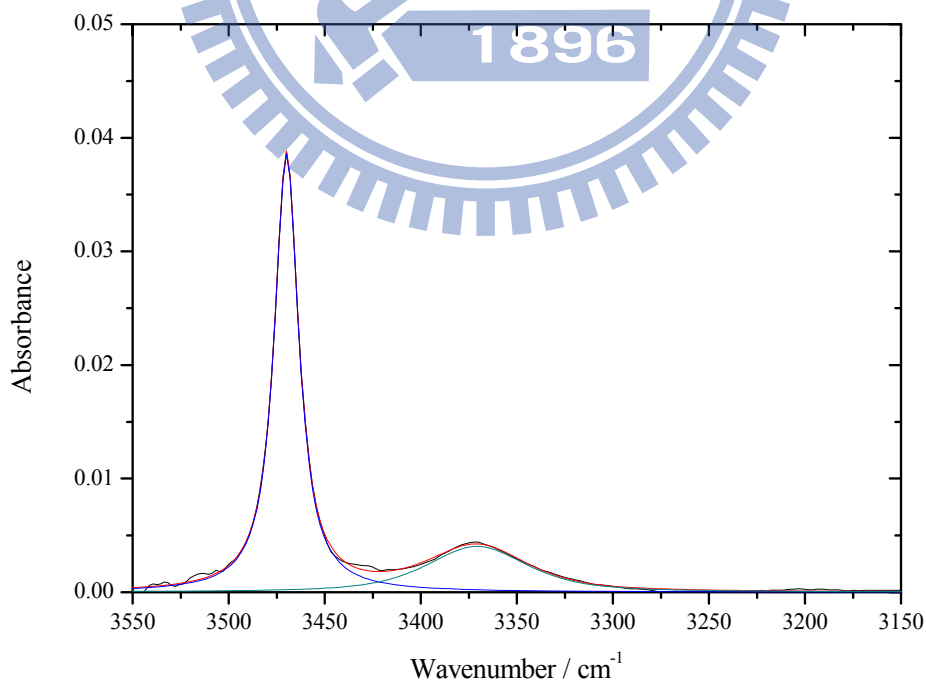


圖1.15 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在四氯乙烯，298K， 4.6×10^{-3} M 下 IR 光譜的適解曲線。

第二章 利用 IR 光譜求取自結合平衡常數及總莫耳吸收係數之公式推導

2.1 公式推導

單體與雙體分別以 B 及 B₂ 表示，單雙體自結合系統表示如下



平衡常數 K 表示如下

$$K = \frac{a_{B_2}}{a_B^2} \quad (2-2)$$

上式的 a_B 及 a_{B_2} 分別為單體 B 與雙體 B₂ 的活性 (activity)。 a_B 與 a_{B_2} 表示如下：

$$a_B = \gamma_B \frac{[B]}{C^\ominus} = \gamma_B C_B, \quad C_B \equiv \frac{[B]}{C^\ominus} \quad (2-3)$$

$$a_{B_2} = \gamma_{B_2} \frac{[B_2]}{C^\ominus} = \gamma_{B_2} C_{B_2}, \quad C_{B_2} \equiv \frac{[B_2]}{C^\ominus} \quad (2-4)$$

其中 γ_B 、 γ_{B_2} 為單體及雙體的活性係數 (activity coefficient)。 [B] 為單體的體積莫耳濃度， [B₂] 為雙體的體積莫耳濃度。 C[⊖] 代表標準狀態體積莫耳濃度，定義為 1 mol L⁻¹。

考慮在稀薄溶液下， $\gamma_B \rightarrow 1$ 、 $\gamma_{B_2} \rightarrow 1$ ，則公式 (2-2) 改寫為

$$K = \frac{a_{B_2}}{a_B^2} \approx \frac{C_{B_2}}{C_B^2} \quad (2-5)$$

上式的 C_B 與 C_{B_2} 為稀薄溶液下，單體 B 與雙體 B_2 的活性 (activity)。

單體濃度 $[B]$ 、雙體濃度 $[B_2]$ 與製備濃度 $[B]_0$ 關係為

$$[B]_0 = [B] + 2[B_2] \quad (2-6)$$

我們將上式等號的左右兩邊同除以 C^\oplus ，則上式可寫成

$$C_0 = C_B + 2C_{B_2} \quad (2-7)$$

其中 $C_0 \equiv [B]_0 / C^\oplus$ 。

公式 (2-5) 可改成下式

$$\frac{C_B}{1} = \frac{C_{B_2}}{KC_B} \quad (2-8)$$

式 (2-8) 再改寫為

$$\frac{C_B}{1} = \frac{2C_{B_2}}{2KC_B} = \frac{C_B + 2C_{B_2}}{1 + 2KC_B} \quad (2-9)$$

我們將式 (2-7) 代入式 (2-9) 得

$$\frac{C_B}{1} = \frac{2C_{B_2}}{2KC_B} = \frac{C_0}{1+2KC_B} \quad (2-10)$$

利用式 (2-10) 中的最後一個等式並整理如下

$$\frac{C_0}{C_{B_2}} = 2 + \frac{1}{KC_B} \quad (2-11)$$

由式 (2-5) 得 C_B 與 C_{B_2} 的關係

$$C_B = \sqrt{\frac{C_{B_2}}{K}} \quad (2-12)$$

將式 (2-12) 帶入式 (2-11) 整理成

$$\frac{C_0}{C_{B_2}} = 2 + \frac{1}{\sqrt{KC_{B_2}}} \quad (2-13)$$

根據 Beer's Law，在光徑為 b 與濃度為 $[B_2]$ 時，單一波數 $\tilde{\nu}$ 下的雙體

N-H 基伸縮振動 (stretching vibration) 吸收度 $A_d(\tilde{\nu})$ 表示為

$$A_d(\tilde{\nu}) = \varepsilon_d(\tilde{\nu})b[B_2] \quad (2-14)$$

$\varepsilon_d(\tilde{\nu})$ 為單一波數 $\tilde{\nu}$ 下的雙體莫耳吸收係數。

我們可以使用 Galactic 公司出版的曲線擬合 (curve fitting) 軟體 GRAMS/32 AI 對 IR 光譜圖以高斯-羅倫茲混和函數 (mixed Gauss-Lorentz function) 進行適解，則單體吸收峰與雙體吸收峰即可分離出來。我們可以將分離出來的雙體吸收峰以積分表示：

$$A_d = \int_{\text{Band}} A_d(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (2-15)$$

上式中 A_d 為雙體的總吸收度。

將式 (2-14) 代入 (2-15) 我們可得到

$$A_d = \int_{\text{Band}} \varepsilon_d(\tilde{\nu}) b [B_2] d\tilde{\nu} = b [B_2] \int_{\text{Band}} \varepsilon_d(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \varepsilon_d b [B_2] \quad (2-16)$$

其中 $\int_{\text{Band}} \varepsilon_d(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \varepsilon_d$ 為雙體總莫耳吸收係數。我們由式 (2-16) 可得

知雙體濃度 $[B_2]$ 為

$$[B_2] = \frac{A_d}{\varepsilon_d b} \quad (2-17)$$

其中 $[B_2] = C_{B_2} C^\ominus$ 。上式可改寫為

$$C_{B_2} = \frac{A_d}{\varepsilon_d b C^\ominus} \quad (2-18)$$

將式 (2-18) 代入式 (2-13) 並利用 $C_0 = [B]_0 / C^\ominus$ 整理後我們可得到

$$\frac{[B]_0}{A_d} = \frac{2}{\varepsilon_d b} + \sqrt{\frac{C^\ominus}{K \varepsilon_d b}} \frac{1}{\sqrt{A_d}} \quad (2-19)$$

公式 (2-19) 為雙體總吸收度 A_d 與製備濃度 $[B]_0$ 之間的關係式。 A_d

可由雙體吸收峰的求得，製備濃度 $[B]_0$ 與光徑 b 皆為已知的物理量。

我們利用 $\frac{[B]_0}{A_d}$ 對 $\frac{1}{\sqrt{A_d}}$ 作圖可得到截距 q 為 $\frac{2}{\varepsilon_d b}$ 、斜率 p 為 $\sqrt{\frac{C^\ominus}{K \varepsilon_d b}}$ ，平衡常數 K 與雙體總莫耳吸收係數 ε_d 為：

$$K = \frac{q}{2p^2} C^\ominus \quad (2-20)$$

$$\varepsilon_d = \frac{2}{qb} \quad (2-21)$$

公式 (2-20) 和 (2-21) 是利用雙體總吸收度 A_d 與製備濃度 $[B]_0$ 之間的關係式來求得。同樣的，我們可以利用單體總吸收度 A_m 與製備濃度 $[B]_0$ 之間的關係式來求得平衡常數 K 與單體總莫耳吸收係數 ε_m 。

我們利用式 (2-10) 中的第一與第三項等式，整理如下

$$\frac{C_0}{C_B} = 1 + 2KC_B \quad (2-22)$$

同式 (2-16) 的推導，在光徑為 b 和濃度 $[B]$ 時單體吸收鋒的總吸收度 A_m 可以表示如下

$$A_m = \int_{\text{Band}} \epsilon_m(\tilde{\nu}) b [B] d\tilde{\nu} = b [B] \int_{\text{Band}} \epsilon_m(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \epsilon_m b [B] \quad (2-23)$$

上式中 $A_m(\tilde{\nu})$ 代表在光徑為 b 和濃度 $[B]$ 時，單一波數 $\tilde{\nu}$ 下的單體吸收度。 $\epsilon_m = \int_{\text{Band}} \epsilon_m(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ 為單體總莫耳吸收係數。

我們由 (2-23) 可得到單體濃度 $[B]$ 為

$$[B] = \frac{A_m}{\epsilon_m b} \quad (2-24)$$

其中 $[B] = C_B C^\ominus$ ，上式可改寫為

$$C_B = \frac{A_m}{\epsilon_m b} \frac{1}{C^\ominus} \quad (2-25)$$

將式 (2-25) 代入式 (2-22)，並利用 $C_0 = [B]_0 / C^\ominus$ 整理如下

$$\frac{[B]_0}{A_m} = \frac{1}{\epsilon_m b} + \frac{2K}{(\epsilon_m b)^2 C^\ominus} A_m \quad (2-26)$$

公式 (2-26) 為總吸收度 A_m 與製備濃度 $[B]_0$ 之間的關係式。利用

$\frac{[B]_0}{A_m}$ 對 A_m 作圖可得到截距 q 為 $\frac{1}{\epsilon_m b}$ 、斜率 p 為 $\frac{2K}{(\epsilon_m b)^2 C^\ominus}$ 。則平衡

常數 K 與單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 可由截距 q 和斜率 p 來得到：

$$K = \frac{p}{2q^2} C^\ominus \quad (2-27)$$

$$\epsilon_m = \frac{1}{qb} \quad (2-28)$$

若雙體為環狀雙體，我們由公式 (2-20) 和公式 (2-27) 所求得
 的值都代表單雙體自結合平衡常數 K 。除了誤差所導致的不同外，
 在本質上都是一樣的。在 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇 (DMEP) 的自結
 合實驗³⁰ 已經驗證了這一點。

在雙體是由兩個反式單體 (trans monomer) 所組成的線性雙體
 (linear dimer) 時，我們無法總吸收度 A_m 與 $[B]_0$ 之間的關係式 (2-26)
 來求得平衡常數 K 。因為反式單體與線性雙體的終端基 (terminal
 group) N-H 基伸縮振動 (stretching) 頻率很接近，從 NNP 的 IR 光譜
 上無法分離出這兩種訊號，所以只觀察到一個吸收峰 A_m ：

$$A_m = \int_{\text{Band}} A_{m,t}(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} + \int_{\text{Band}} A_{m,2}(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} \quad (2-29)$$

由 Beer's Law 可知 $A_{m,t}(\tilde{\nu}) = \epsilon_{m,t}(\tilde{\nu})b[B]$ 與 $A_{m,2}(\tilde{\nu}) = \epsilon_{m,2}(\tilde{\nu})b[B_2]$ 。

$A_{m,t}(\tilde{\nu})$ 與 $A_{m,2}(\tilde{\nu})$ 分別為單一波數 $\tilde{\nu}$ 下、光徑為 b ，反式單體濃度 $[B]$ 與線性雙體終端基濃度 $[B_2]$ 時的吸收度。 $\epsilon_{m,t}(\tilde{\nu})$ 與 $\epsilon_{m,2}(\tilde{\nu})$ 分別為反式單體與線性雙體終端基在單一波數 $\tilde{\nu}$ 下的莫耳吸收係數。

吸收鋒 A_m 可改寫為

$$A_m = b[B] \int_{\text{Band}} \epsilon_{m,t}(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} + b[B_2] \int_{\text{Band}} \epsilon_{m,2}(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} \quad (2-30)$$

其中 $\int_{\text{Band}} \epsilon_{m,t}(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = \epsilon_{m,t}$ 為反式單體總莫耳吸收係數，

$\int_{\text{Band}} \epsilon_{m,2}(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = \epsilon_{m,2}$ 為線性雙體終端基總莫耳吸收係數。

我們再將式 (2-30) 以 $\epsilon_{m,t}$ 及 $\epsilon_{m,2}$ 改寫為

$$A_m = \epsilon_{m,t}b[B] + \epsilon_{m,2}b[B_2] \quad (2-31)$$

上式等號兩邊同除以 $[B]_0$ 與光徑 b 得

$$\frac{A_m}{[B]_0 b} = \frac{\epsilon_{m,t}[B] + \epsilon_{m,2}[B_2]}{[B]_0} \quad (2-32)$$

由式 (2-6) 得知

$$[B] = [B]_0 - 2[B_2] \quad (2-33)$$

將式 (2-33) 代入式 (2-32) 置換掉[B]得到

$$\frac{A_m}{[B]_0 b} = \varepsilon_{m,t} + \left(\frac{\varepsilon_{m,2}}{2} - \varepsilon_{m,t} \right) \frac{2[B_2]}{[B]_0} \quad (2-34)$$

另外定義雙體的莫爾分率 f_d 如下，

$$f_d \equiv \frac{2[B_2]}{[B]_0} = \frac{2C_{B_2}}{C_0} \quad (2-35)$$

其中 $C_{B_2} = \frac{[B_2]}{C^\ominus}$ 與 $C_0 = \frac{[B]_0}{C^\ominus}$ ， $C^\ominus \equiv 1 \text{ mol L}^{-1}$ 。

則公式 (2-34) 可改寫為

$$\frac{A_m}{[B]_0 b} = \varepsilon_{m,t} + \left(\frac{\varepsilon_{m,2}}{2} - \varepsilon_{m,t} \right) f_d \quad (2-36)$$

藉由式 (2-5) 與式 (2-7) 的關係，我們可解出

$$C_{B_2} = \frac{1}{2} C_0 \left(\frac{\sqrt{1+8KC_0} - 1}{\sqrt{1+8KC_0} + 1} \right) \quad (2-37)$$

將式 (2-37) 代入式 (2-35) 整理得到

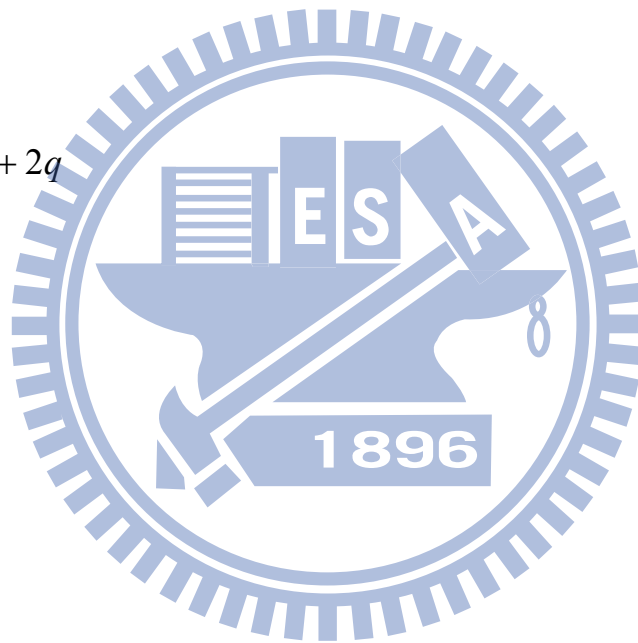
$$f_d = \left(\frac{\sqrt{1+8KC_0} - 1}{\sqrt{1+8KC_0} + 1} \right) \quad (2-38)$$

利用公式 (2-20) 求得自結合平衡常數 K 後，我們可再進一步利用公式 (2-36) 以 $\frac{A_m}{[B]_0 b}$ 對 f_d 作圖，由截距 q 和斜率 p 可求得 $\varepsilon_{m,t}$ 與

$\varepsilon_{m,2}$ ：

$$\varepsilon_{m,t} = q \quad (2-39)$$

$$\varepsilon_{m,2} = 2p + 2q \quad (2-40)$$



2.2 實驗方法

2.2.1 儀器設備

1. 傅立葉轉換紅外線光譜儀 Digilab Excalibur HE Series FTS3100。
儀器解析度 (resolution) 為 2cm^{-1} 。
2. 電子溫度計 Omega Model HH22 用以連接至樣品槽即時監控溫度。(溫度誤差控制在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以內)
3. 恆溫控制水槽 Thermo NESLAB RTE17。
4. 氟化鈣鹽片 Buck Scientific CaF_2 (32x3mm) 與鉛製墊圈 1mm。我們以氰基丙烯酸酯 (cyanoacrylate) 黏合墊圈及鹽片。
5. 電子天平 Ohaus Explorer (E10640)，可顯示至 0.1mg。
6. 注射針筒 Hamilton syringe。容量及型號分別為：250 μl (1725RN)、500 μl (1750RN)，1ml (1001RN) 及特浦 Top Surgical 10ml。
7. 樣品瓶 Nichiden-Rika Glass 10ml、50ml 及 Kimble Glass 4ml。
8. 血清塞 Chem Glass white septum stopper。

2.2.2 實驗藥品

1. 氮-甲基丙醯胺 (N-methylpropionamide)：TCI 藥廠，純度 99 %。
2. 環己烷 (cyclohexane)：Tedia 藥廠，純度 99.95 %。
3. 四氯化碳 (tetrachloromethane)：Merck 藥廠，純度 99.8 %。
4. 四氯乙烯 (tetrachloroethene)：Tedia 藥廠，純度 99.98 %。
5. 二硫化碳 (carbon disulfide)：Tedia 藥廠，純度 99 %。
6. 三氯乙烯 (trichloroethene)：Alfa Aesar 藥廠，純度 98 %。

2.2.3 實驗步驟

溶液配置：

- (1) 取 10ml 樣品瓶置於電子天平中歸零後以 250 μ l 注射針筒抽取溶質氮-甲基丙醯胺 (N-methylpropioamide) 至 10ml 樣品瓶內並記錄重量。紀錄完取樣重量後歸零，取 10ml 注射針筒抽取溶劑至樣品瓶後記錄重量。最後以血清塞蓋上，並以封口膜 (parafilm) 密封做為母液。
- (2) 準備新的 10ml 空樣品瓶準備做第一次稀釋。拿 1ml 注射針筒抽取步驟 (1) 所配置的母液至 10ml 樣品瓶後，再以 10ml 注射針筒抽取溶劑稀釋。記錄下取樣重量後以血清塞及封口膜密封。

(3) 取新的 4ml 樣品瓶做第二次稀釋。以 1ml 注射針筒抽取步驟 (2)

中所配置的稀釋液到 4ml 樣品瓶中，再以另一隻 1ml 注射針筒抽取溶劑做稀釋。記錄下抽取重量後以血清塞及封口膜密封。以同樣步驟重複配置 10 瓶不同濃度的樣品待測。

(4) 在配置過程中所記錄的數值均為重量 (g)。但是在後續計算所使用的單位均為體積莫耳濃度 M (mol L^{-1})。因此需查詢溶劑在不同溫度下的密度後，再將重量換算成體積。不同溫度下的溶劑密度可由查詢密度隨溫度變化的公式²⁹所得到。實驗上用的溶劑整理於表 2.1。

表2.1 密度 (g/ml) 與溫度 (K) 關係式為 $\text{density} = A \times B^{-(1-T/C)^n}$ ，式中 A、B、C、n 代表依化合物而不同的參數，T 為絕對溫度 K。表內分別為 C_2HCl_3 、 CS_2 、 C_2Cl_4 、 CCl_4 和 cyclohexane 的四個參數。

	A	B	C	n
C_2HCl_3	0.5132	0.27543	571.00	0.28571
CS_2	0.4759	0.28740	552.00	0.32260
C_2Cl_4	0.6687	0.32883	620.00	0.35630
CCl_4	0.5573	0.27137	556.35	0.29000
cyclohexane	0.2734	0.27368	553.54	0.28511

[引自 Ref. 29, C. L. Yaws, *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons* (William Andrew Inc., New York, 2008).]

第三章 氮-甲基丙醯胺的在不同溶劑下的自結合

3.1 前言

本實驗室的新公式架構在單雙體自結合，公式本身的特點就是能獨立從 IR 光譜上的單體吸收鋒求到自結合平衡常數 K 與單體的莫耳吸收係數 ϵ_m 。同樣的，從 IR 光譜上的雙體吸收鋒也能獨立求得自結合平衡常數 K ，雙體的莫耳吸收係數 ϵ_d 。並且由單體吸收鋒所求到的平衡常數能夠與雙體吸收鋒所得到的平衡常數互相比較。

新公式已成功應用在高立體障礙的 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇 (2,2-dimethyl-3-ethyl-3-pentanol, 簡稱 DMEP)³⁰ 的自結合，見圖 3.1。圖 3.2 為 DMEP 溶於四氯乙烯下的 IR 光譜。在 3620 cm^{-1} 與 3520 cm^{-1} 的吸收鋒分別為單體和環狀雙體的訊號。

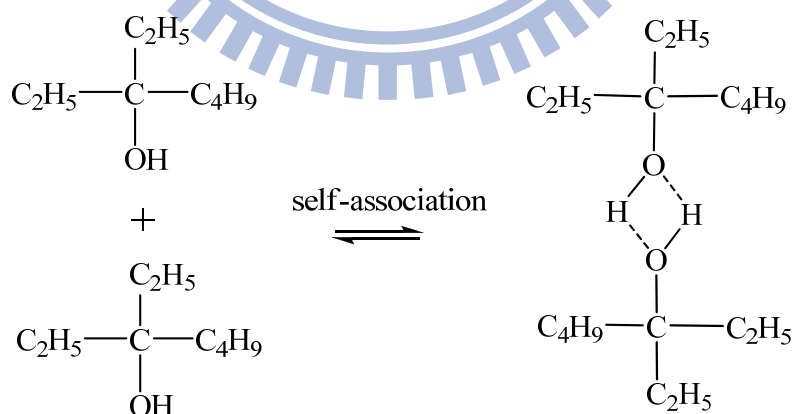


圖3.1 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇 (DMEP) 自結合示意圖，虛線代表氫鍵。

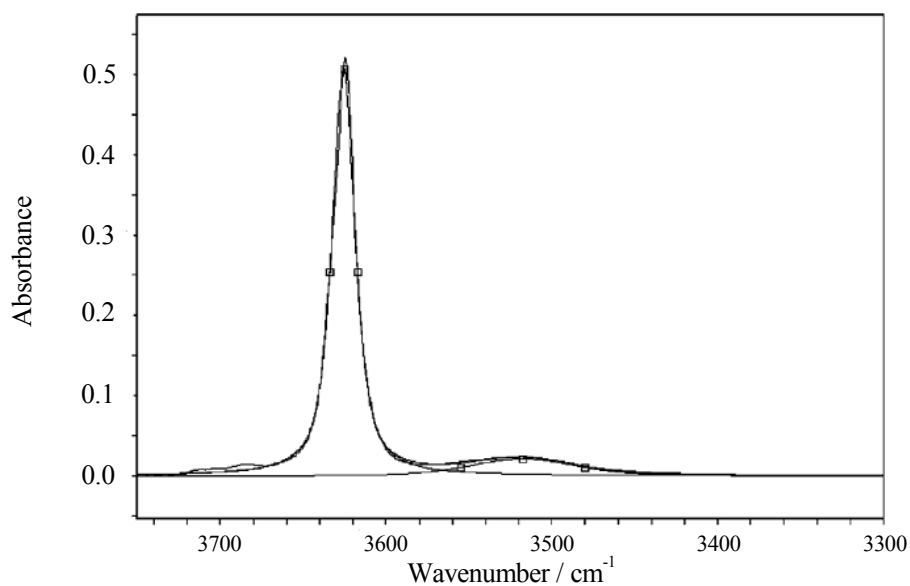


圖3.2 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇 (DMEP) 在四氯乙烯，298K，0.1958 M 下 IR 光譜的適解曲線。

[Adapted from Fig. 2 in ref. 30, J. S. Chen, C. C. Wu and D. Y. Kao, *Spectrochimica Acta Part A* **60**, 2287 (2004).]

DMEP 分子的 O-H 基旁有許多的支鏈。因此 DMEP 在自結合時會有很大的立體障礙，不容易形成三體以上的多體。相反的，NMP 分子的 N-H 基旁沒有太多的支鏈，在濃度較高的情況下易形成多體。因此需要控制 NMP 溶液的濃度，並且以光譜上的擬合結果做為判斷依據，只對沒有多體存在的情況下做進一步的分析。

NMP 的自結合方式與 DMEP 不同，DMEP 的單體與雙體各只有一種構型。但 NMP 的單體與雙體則各有兩種構型，分別為順式單體 (cis monomer)、反式單體 (trans monomer)、環狀雙體 (cyclic dimer) 與線性雙體 (linear dimer)，見圖 3.3。因為共有四種可能的構型存在，所以即使 IR 光譜上只表現出兩根吸收峰 (如圖 3.4 所示)

也無法直接的去指認這兩根吸收鋒只來自於單體 (順式或反式) 及雙體 (順式或反式) 的 N-H 基伸縮振動。因此必須借助理論計算 (見附錄 A3.2)，以 PBE1PBE/6-311++G** 層次 (level) 所計算的 N-H 基伸縮振動頻率來判別 IR 光譜中的各個不同吸收位置的吸收鋒是由哪些構型的 N-H 基伸縮振動所貢獻。

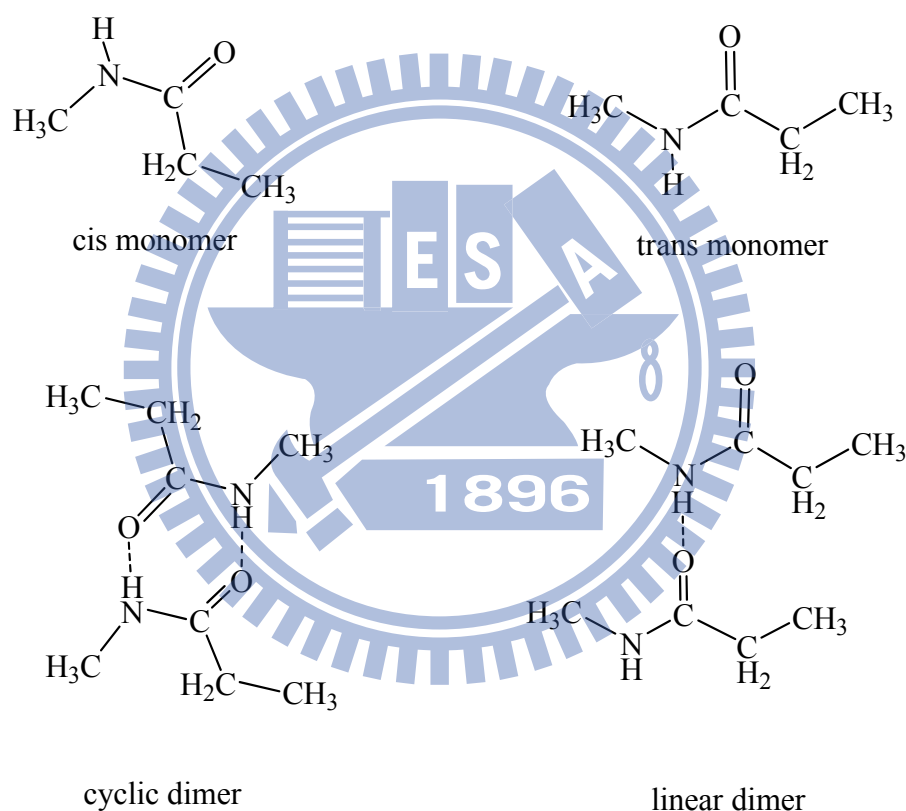


圖3.3 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 的四種構型，分別為順式單體 (cis monomer，左上)、反式單體 (trans monomer，右上)、環狀雙體 (cyclic dimer，左下) 與線性雙體 (linear dimer，右下)，圖中的虛線代表氫鍵。

以 NMP 在四氯乙烯，濃度 $7.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ，溫度 298K 下的 IR 光譜圖為例，見圖 3.4。從 NMP 在 CDCl_3 ，溫度 298K 下的 NMR 氫譜（圖 1.9）已量測到反式單體 (trans monomer) 的含量高達 96.3%，順式單體含量很少，可以判定 NMP 主要是以反式單體存在。理論計算則預測反式單體的 N-H 基伸縮振動頻率在 3459 cm^{-1} ，順式單體為 3418 cm^{-1} 。圖 3.4 中位於 3469 cm^{-1} 的吸收峰可合理認為是由反式單體的 N-H 基伸縮振動的訊號，而 3426 cm^{-1} 處觀察到的微弱訊號則是少量的順式單體 N-H 基伸縮振動的訊號。

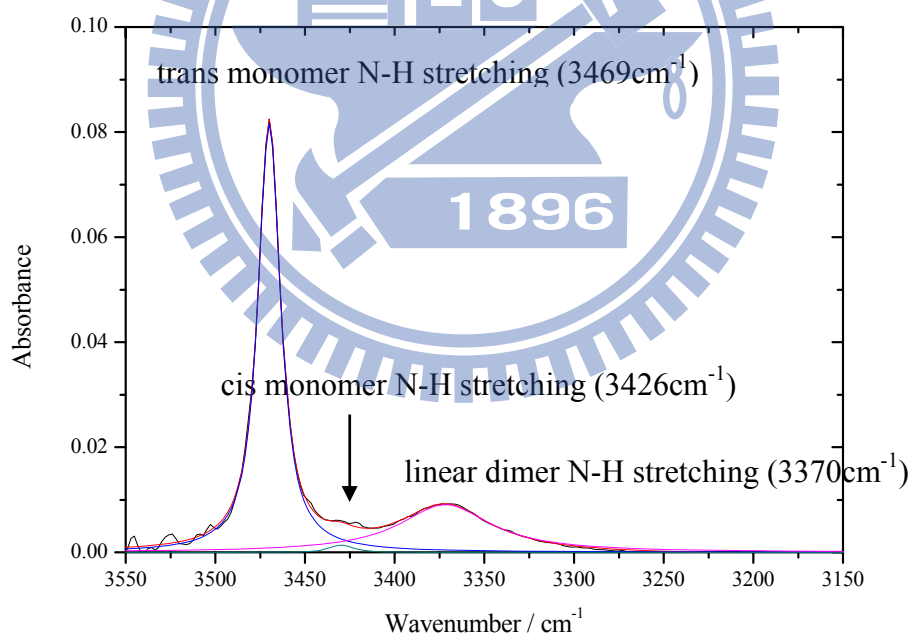


圖3.4 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在四氯乙烯，298K， $7.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 下 IR 光譜的適解曲線。圖中 3469 cm^{-1} 、 3426 cm^{-1} 與 3370 cm^{-1} 處的吸收峰分別為反式單體 (trans monomer)、順式單體 (cis monomer) 與線性雙體 (linear dimer) 所貢獻的訊號。

理論計算預測的線性雙體最大吸收鋒位置為 3367 cm^{-1} ，環狀雙體為 3200 cm^{-1} 。圖 3.4 位於在 3370 cm^{-1} 的吸收鋒可確定是由線性雙體 (linear dimer) 所貢獻。環狀雙體的吸收鋒從圖 3.4 中則完全未觀察到。

實驗結果 NMP 在 CDCl_3 下的氫譜、 C_2Cl_4 下的 IR 光譜及理論計算皆支持 NMP 的自結合是以反式單體 (trans monomer) 自結合成線性雙體 (linear dimer)，見圖 3.5。下一節將以第二章推導出的新公式來求取此類 (圖 3.5 所示) 自結合光譜上的各項參數，包括反式單體 N-H 基伸縮振動總莫爾吸收係數、線性雙體端基 (linear dimer end group) N-H 基伸縮振動總莫爾吸收係數、線性雙體受氫鍵擾動的 N-H 基伸縮振動總莫爾吸收係數及單雙體自結合平衡常數。

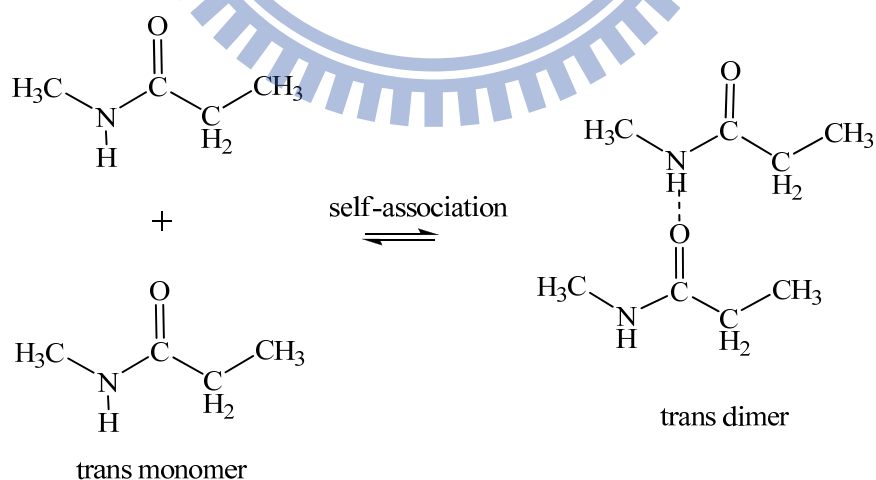


圖3.5 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 以反式單體 (trans monomer) 自結合成線性雙體 (linear dimer) 的示意圖，圖中虛線代表氫鍵。

3.2 實驗數據

3.2.1 氮-甲基丙烯胺 (NMP) 於三氯乙烯 (C_2HCl_3) 系統

圖 3.6 為氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在三氯乙烯 (298K 下的介電常數為 3.422) 298K 下 $0.007407 \text{ mol L}^{-1}$ 到 $0.01480 \text{ mol L}^{-1}$ 的 IR 光譜圖。

圖 3.7 為圖 3.6 中濃度為 $0.01480 \text{ mol L}^{-1}$ 的 IR 光譜圖，利用 Galactic 公司出版的曲線擬合 (curve fitting) 軟體 GRAMS/32 AI 對圖 3.6 的 IR 光譜圖以高斯-羅倫茲混和函數 (mixed Gauss-Lorentz function) 進行適解以分離出單體與雙體吸收峰。

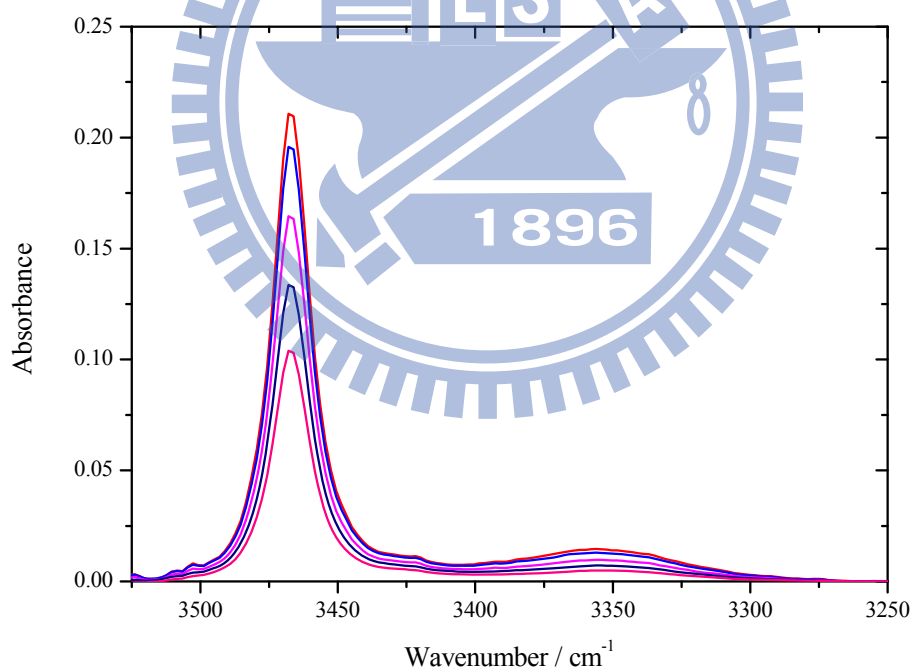


圖3.6 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在三氯乙烯，298K 下的 IR 光譜圖。
(由上而下濃度分別為 $0.01480 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.01362 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.01151 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.009398 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.007407 \text{ mol L}^{-1}$)

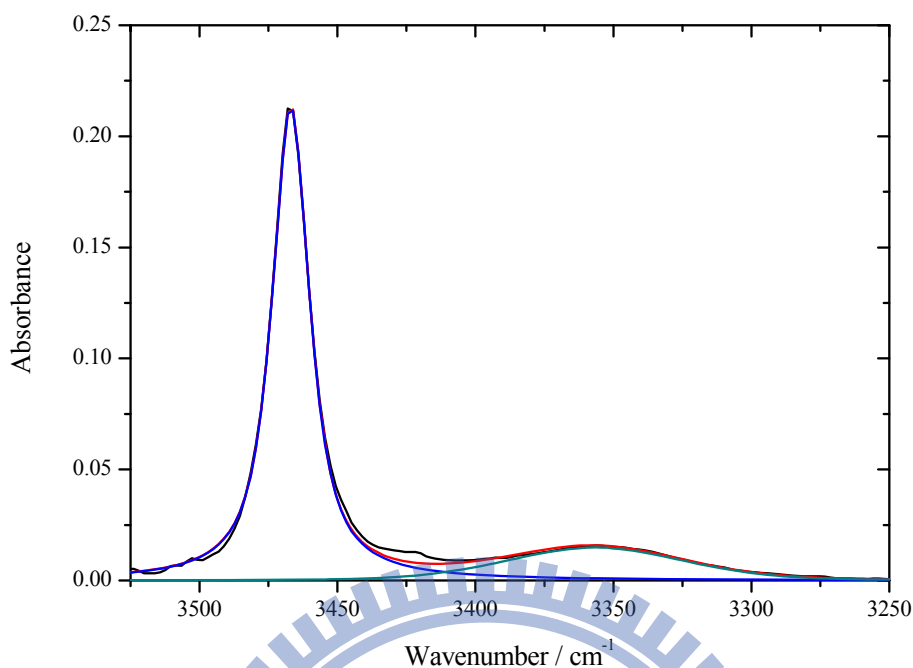


圖3.7 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在三氯乙烯，298K 下濃度 $0.01480 \text{ mol L}^{-1}$ IR 光譜的適解曲線。

從圖 3.7 的 IR 光譜適解曲線可知單體與雙體最高吸收峰位置分別在 3465 cm^{-1} 與 3354 cm^{-1} 、半高寬為 16 cm^{-1} 與 83 cm^{-1} 、總吸收度為 4.944 cm^{-1} 與 1.248 cm^{-1} 。總共分析了 NMP 在三氯乙烯系統於四組不同溫度下，各十組濃度時的單體與雙體最大吸收位置、半高寬及單體總吸收度 A_m 與雙體總吸收度 A_d ，結果整理於表 3.1。

表3.1 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在三氯乙烯，不同濃度與不同溫度下，單體與雙體最大吸收峰位置、半高寬與總吸收度。

[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 288K						
0.00955	3465.9	16.2	3.489	3356.1	77.3	0.717
0.01041	3465.8	16.2	3.816	3353.0	76.3	0.828
0.01149	3465.8	16.2	4.189	3354.1	80.7	0.977
0.01246	3465.8	16.1	4.535	3353.0	78.5	1.119
0.01356	3465.8	16.2	4.911	3353.1	80.7	1.288
0.01466	3465.8	16.1	5.312	3354.6	80.4	1.454
0.01572	3465.8	16.1	5.694	3353.4	78.7	1.637
0.01669	3465.8	16.1	6.021	3353.0	79.5	1.801
0.01780	3465.8	16.1	6.377	3354.8	78.8	1.981
0.01990	3465.8	16.1	7.119	3353.7	77.8	2.370
T = 298K						
0.00636	3466.2	16.4	2.177	3357.5	80.1	0.290
0.00740	3466.2	16.4	2.517	3357.2	80.0	0.380
0.00847	3466.2	16.4	2.872	3357.1	80.4	0.475
0.00939	3466.2	16.4	3.186	3356.6	80.6	0.577
0.01053	3466.2	16.4	3.549	3358.3	80.7	0.703
0.01151	3466.2	16.4	3.873	3357.6	81.9	0.818
0.01251	3466.2	16.4	4.197	3357.8	85.5	0.941
0.01362	3466.2	16.4	4.576	3357.6	80.7	1.083
0.01480	3466.2	16.4	4.944	3356.7	83.6	1.248
0.01578	3466.2	16.4	5.316	3357.9	83.6	1.386

接續表 3.1。

[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 308K						
0.01129	3466.5	16.7	3.612	3355.1	73.5	0.622
0.01230	3466.5	16.6	3.938	3355.8	74.3	0.720
0.01345	3466.5	16.6	4.254	3356.2	75.8	0.840
0.01451	3466.5	16.6	4.581	3354.8	71.8	0.956
0.01576	3466.5	16.6	4.982	3355.2	75.1	1.092
0.01673	3466.5	16.6	5.287	3356.3	76.8	1.212
0.01782	3466.5	16.7	5.622	3355.7	75.1	1.346
0.01897	3466.4	16.6	5.986	3357.4	71.8	1.498
0.02002	3466.4	16.6	6.322	3355.3	74.5	1.630
0.02383	3466.4	16.7	7.518	3356.9	73.1	2.166
T = 318K						
0.01286	3466.8	17.0	3.937	3355.6	70.5	0.624
0.01384	3466.7	17.0	4.228	3356.3	70.4	0.720
0.01565	3466.8	16.9	4.783	3357.0	73.1	0.888
0.01671	3466.8	16.9	5.109	3358.3	70.6	0.994
0.01738	3466.7	17.0	5.318	3359.4	70.9	1.056
0.01919	3466.8	16.9	5.833	3358.6	70.3	1.242
0.02010	3466.7	16.9	6.120	3358.7	70.9	1.347
0.02077	3466.7	17.0	6.320	3358.7	70.1	1.424
0.02300	3466.7	16.8	7.000	3358.3	70.1	1.675
0.02715	3466.7	16.8	8.231	3358.5	70.3	2.185

NMP 在三氯乙烯系統四組溫度下 (288K、298K、308K、318K)，以雙體總吸收度 A_d 對製備濃度 $[B]_0$ 作圖，圖 3.8 所示。利用式 (2-19) 以 $[B]_0 A_d^{-1}$ 對 $A_d^{-1/2}$ 作線性圖以求出截距 q 及斜率 p ，見圖 3.9。再以式 (2-20) 與式 (2-21) 可得到平衡常數 K 和線性雙體總莫耳吸收係數 ε_d ，見表 3.2。

$$\frac{[B]_0}{A_d} = \frac{2}{\varepsilon_d b} + \sqrt{\frac{C^{\ominus}}{K \varepsilon_d b}} \frac{1}{\sqrt{A_d}} \quad (2-19)$$

$$K = \frac{q}{2p^2} C^{\ominus} \quad (2-20)$$

$$\varepsilon_d = \frac{2}{qb} \quad (2-21)$$

另外 A_d 的理論值可利用式 (2-37) 及式 (2-16) 的關係解出：

$$A_d = \frac{1}{2} \varepsilon_d b [B]_0 \left(\frac{\sqrt{1+8KC_0} - 1}{\sqrt{1+8KC_0} + 1} \right), \quad C_0 \equiv \frac{[B]_0}{C^{\ominus}} \quad (3-1)$$

利用從實驗上所求到的平衡常數 K 與雙體總莫耳吸收係數 ε_d 代入式 (3-1) 並以 A_d 對 $[B]_0$ 作圖可得到圖 3.8 (實線部分) 的理論線。

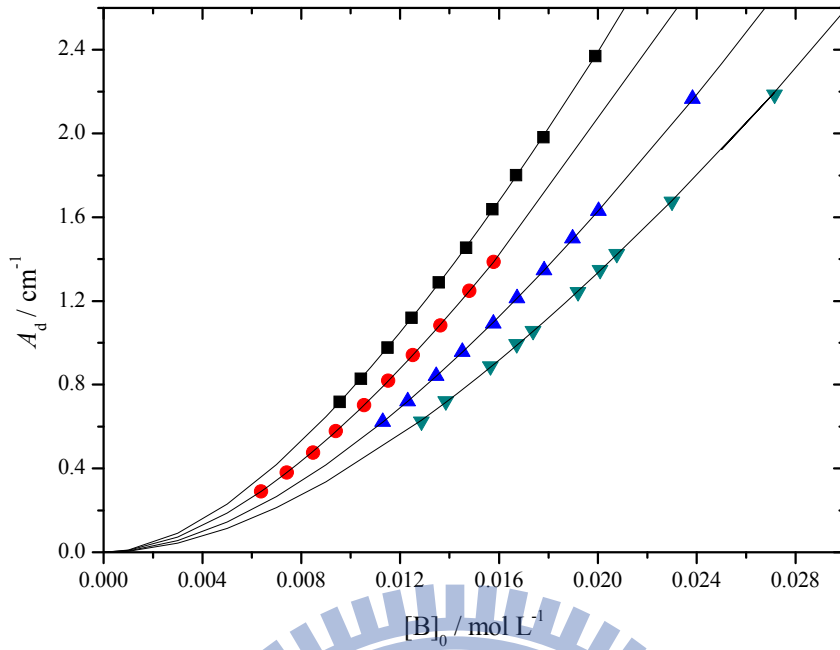


圖3.8 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於三氯乙烯，以 A_d 對 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為：288K(—■—)、298K(—●—)、308K(—▲—)、318K(—▼—)。

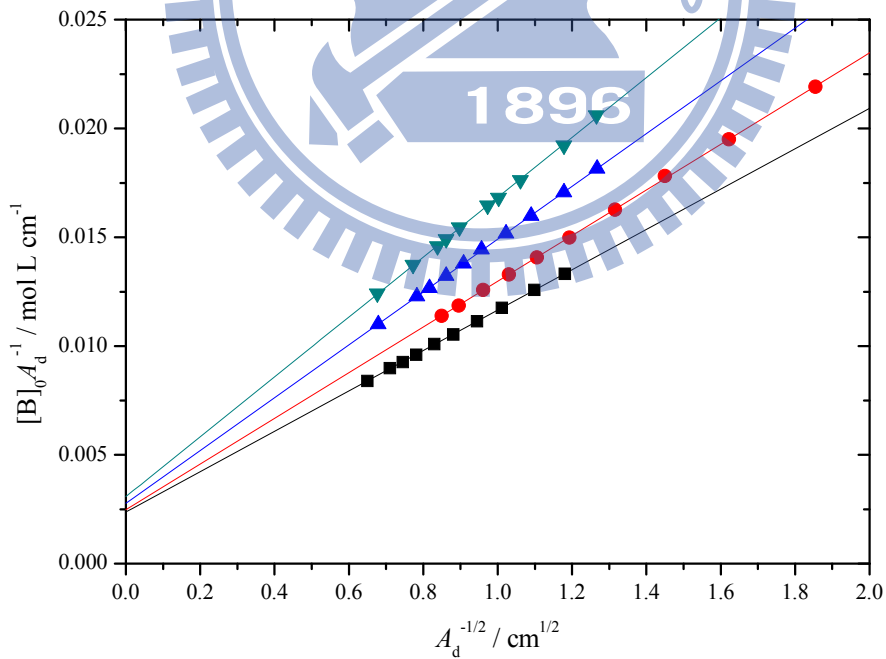


圖3.9 利用公式 (2-19) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於三氯乙烯下之線性圖。圖中四組溫度為：288K(—■—)、298K(—●—)、308K(—▲—)、318K(—▼—)。

利用公式 (2-36)，以 $A_m(b[B]_0)^{-1}$ 對 f_d 作線性圖得到截距 q 和斜率 p ，見圖 3.10。再利用式 (2-39) 與式 (2-40) 可以進一步求得反式單體總莫耳吸收係數 $\epsilon_{m,t}$ 與線性雙體端基總莫耳吸收係數 $\epsilon_{m,2}$ ，見表 3.2。

$$\frac{A_m}{[B]_0 b} = \epsilon_{m,t} + \left(\frac{\epsilon_{m,2}}{2} - \epsilon_{m,t} \right) f_d \quad (2-36)$$

$$\epsilon_{m,t} = q \quad (2-39)$$

$$\epsilon_{m,2} = 2p + 2q \quad (2-40)$$

以雙體總吸收度 A_d 對製備濃度 $[B]_0$ 的關係式 (2-19) 求得四組不同溫度下的平衡常數 K 後，可進一步利用 van't Hoff equation：

$$\ln K = \frac{\Delta S^\ominus}{R} - \frac{\Delta H^\ominus}{R} \frac{1}{T} \quad (3-2)$$

其中 ΔH^\ominus 為標準焓、 ΔS^\ominus 為標準熵、 R 為氣體常數及 T 為絕對溫度。

以 $\ln K$ 對 $\frac{1}{T}$ 作圖 (圖 3.11 所示) 可分別從截距和斜率求得 ΔS^\ominus 與

ΔH^\ominus ，見表 3.2。

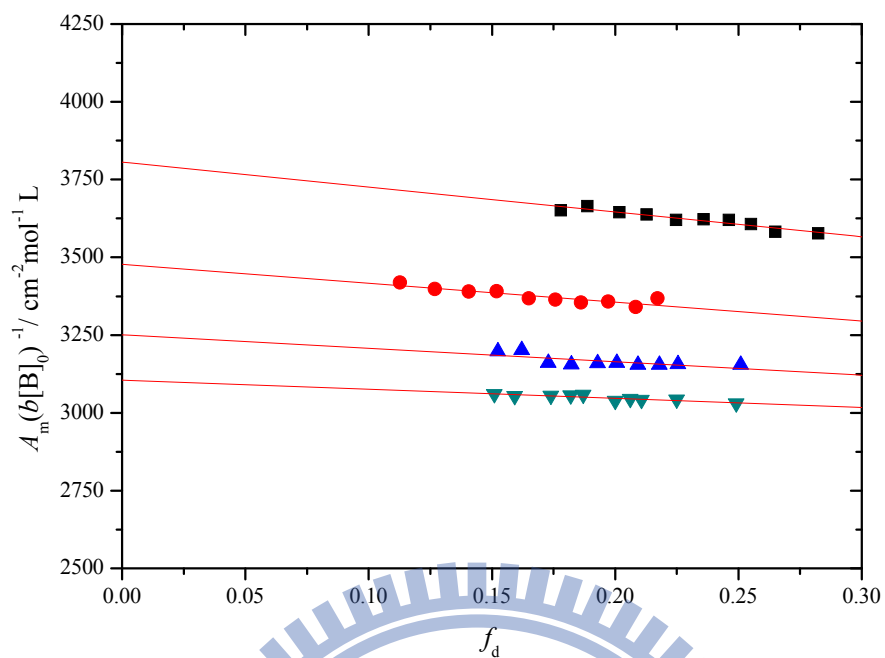


圖3.10 利用公式 (2-36) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於三氯乙烯下的線性圖。圖中四組溫度為：288K (—■—)、298K (—●—)、308K (—▲—)、318K (—▼—)。

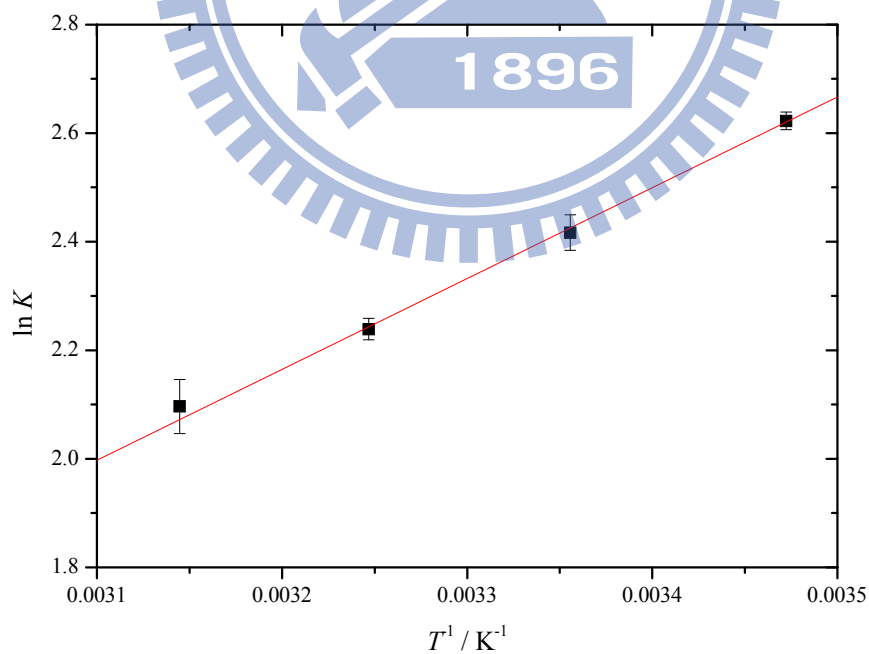


圖3.11 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於三氯乙烯下的 van't Hoff plot。

表3.2 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於三氯乙烷系統，不同溫度下所求得的單雙體自結合平衡常數 K ，雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 、單體總莫耳吸收係數 $\epsilon_{m,t}$ ，雙體端基總莫耳吸收係數 $\epsilon_{m,2}$ 以及由四組不同溫度下的平衡常數所求得的單雙體自結合標準焓 ΔH° 和標準熵 ΔS° 。

溫度 / K	平衡常數 K	$\epsilon_d / \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$	$\epsilon_{m,t} / \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$	$\epsilon_{m,2} / \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$
288	13.8 ± 0.2	8434.9 ± 95.2	3745.3 ± 0.4	6010.9 ± 177.1
298	11.2 ± 0.4	8069.5 ± 183.8	3448.2 ± 0.5	5738.9 ± 211.6
308	9.4 ± 0.2	7266.7 ± 99.1	3215.4 ± 0.6	5634.3 ± 294.1
318	8.1 ± 0.4	6493.7 ± 225.6	3086.4 ± 0.3	5626.7 ± 108.2

單雙體自結合標準焓 $\Delta H^\circ = -13.9 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$

單雙體自結合標準熵 $\Delta S^\circ = -26.5 \pm 1.2 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

3.2.2 氮-甲基丙胺 (NMP) 於二硫化碳 (CS₂) 系統

圖 3.12 為氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於二硫化碳 (298K 下的介電常數為 2.6105) 298K 下 0.003339 mol L⁻¹ 到 0.007464 mol L⁻¹ 的 IR 光譜圖。圖 3.13 則為圖 3.12 中濃度 0.005373 mol L⁻¹ 的 IR 光譜適解曲線，利用 Galactic 公司出版的曲線擬合 (curve fitting) 軟體 GRAMS/32 AI 對圖 3.12 的 IR 光譜圖以高斯-羅倫茲混和函數 (mixed Gauss-Lorentz function) 進行適解以分離出單體與雙體吸收峰。

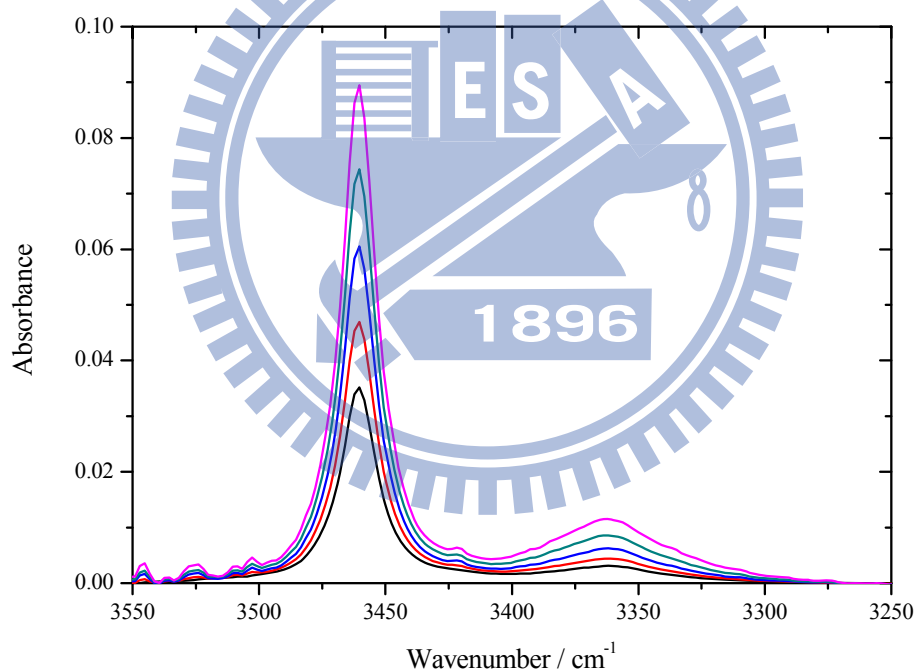


圖3.12 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在二硫化碳，298K 下的 IR 光譜圖 (由上而下濃度分別為 0.007464 mol L⁻¹、0.006405 mol L⁻¹、0.005373 mol L⁻¹、0.004327 mol L⁻¹、0.003339 mol L⁻¹)。

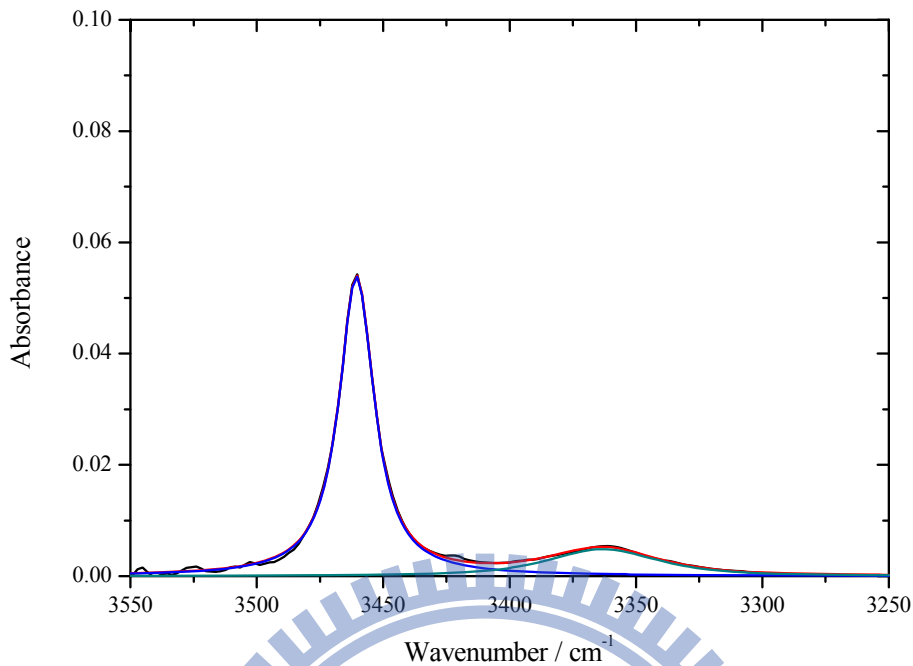


圖3.13 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在二硫化碳，298K 下濃度 $0.005373 \text{ mol L}^{-1}$ IR 光譜的適解曲線。

由圖 3.13 的 IR 光譜適解曲線分別得單體與雙體的最高吸收位置分別為 3459 cm^{-1} 與 3462 cm^{-1} 、半高寬 16 cm^{-1} 與 52 cm^{-1} 、總吸收度為 1.5864 cm^{-1} 與 0.3991 cm^{-1} 。共分析 NMP 在二硫化碳系統於四組不同溫度，各十組濃度時的單體與雙體最大吸收位置、半高寬及單體總吸收度 A_m 與雙體總吸收度 A_d ，結果整理於表 3.3。

表3.3 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於二硫化碳，不同濃度與不同溫度下，單體與雙體最大吸收峰位置、半高寬與總吸收度。

[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 288K						
0.003401	3459.5	16.7	1.084	3361.3	55.6	0.2601
0.003994	3459.5	16.3	1.285	3360.9	55.0	0.3385
0.004455	3459.5	16.2	1.415	3360.9	55.8	0.4087
0.004965	3459.4	16.2	1.606	3360.6	56.8	0.4925
0.005500	3459.4	16.2	1.753	3360.2	57.6	0.5851
0.005762	3459.4	16.2	1.836	3359.9	57.6	0.6352
0.006261	3459.4	16.3	1.991	3359.7	58.3	0.7288
0.006791	3459.4	16.2	2.150	3359.0	60.4	0.8363
0.007325	3459.4	16.2	2.316	3358.6	61.4	0.9485
0.007833	3459.3	16.3	2.466	3359.2	62.9	1.0570
T = 298K						
0.003339	3459.8	17.0	0.9887	3363.3	51.9	0.1708
0.003767	3459.8	16.9	1.1216	3363.3	51.2	0.2123
0.004327	3459.8	16.9	1.2805	3363.2	52.8	0.2731
0.004878	3459.8	16.8	1.4402	3362.6	51.4	0.3373
0.005373	3459.8	16.8	1.5864	3362.5	52.2	0.3991
0.005863	3459.8	16.8	1.7331	3362.6	53.1	0.4662
0.006405	3459.8	16.8	1.8989	3362.3	54.6	0.5429
0.006926	3459.8	16.8	2.0408	3361.9	54.7	0.6220
0.007464	3459.8	16.8	2.2037	3361.7	55.6	0.7283
0.008186	3459.8	16.8	2.4064	3361.4	57.2	0.8350

接續表 3.3。

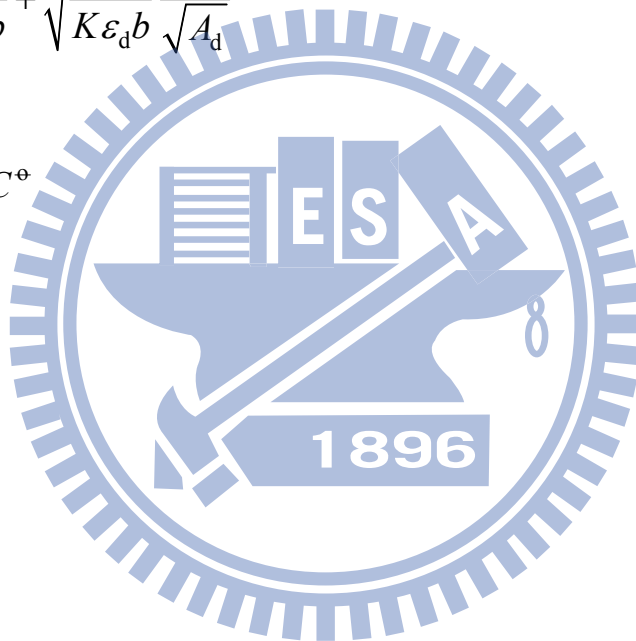
[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 308K						
0.003921	3460.1	17.6	1.149	3364.2	49.6	0.2060
0.004653	3460.1	17.6	1.372	3364.0	48.9	0.2825
0.005145	3460.1	17.6	1.517	3364.0	49.8	0.3384
0.005729	3460.1	17.5	1.690	3364.0	50.6	0.4072
0.006163	3460.1	17.6	1.813	3363.3	51.4	0.4645
0.006755	3460.1	17.5	1.986	3363.7	51.6	0.4864
0.007259	3460.1	17.5	2.128	3363.7	51.6	0.5439
0.007722	3460.1	17.5	2.272	3363.7	53.7	0.6160
0.008297	3460.1	17.5	2.423	3363.5	55.6	0.7740
0.008831	3460.0	17.5	2.561	3363.1	57.0	0.8592
T = 318K						
0.004894	3460.5	18.2	1.411	3364.7	47.6	0.2376
0.005613	3460.4	18.2	1.608	3365.0	49.7	0.3042
0.006262	3460.4	18.2	1.806	3365.0	50.2	0.3704
0.007021	3460.4	18.2	2.020	3365.1	50.6	0.4554
0.007659	3460.4	18.1	2.203	3364.7	50.1	0.5296
0.008470	3460.4	18.1	2.435	3364.6	50.8	0.6300
0.009051	3460.4	18.1	2.610	3364.9	52.4	0.7081
0.009835	3460.4	18.1	2.818	3364.7	53.3	0.8145
0.010684	3460.4	18.1	3.051	3364.8	54.7	0.9377
0.011211	3460.4	18.1	3.206	3364.6	55.2	1.0160

NMP 在二硫化碳系統四組溫度下 (288K、298K、308K、318K)，以雙體總吸收度 A_d 對製備濃度 $[B]_0$ 作圖，圖 3.14 所示 (實線為理論線)。利用式 (2-19) 以 $[B]_0 A_d^{-1}$ 對 $A_d^{-1/2}$ 作線性圖以求出截距 q 及斜率 p ，見圖 3.15。再以式 (2-20) 與式 (2-21) 可得到平衡常數 K 和線性雙體總莫耳吸收係數 ε_d ，見表 3.4。

$$\frac{[B]_0}{A_d} = \frac{2}{\varepsilon_d b} + \sqrt{\frac{C^\ominus}{K \varepsilon_d b}} \frac{1}{\sqrt{A_d}} \quad (2-19)$$

$$K = \frac{q}{2p^2} C^\ominus \quad (2-20)$$

$$\varepsilon_d = \frac{2}{qb} \quad (2-21)$$



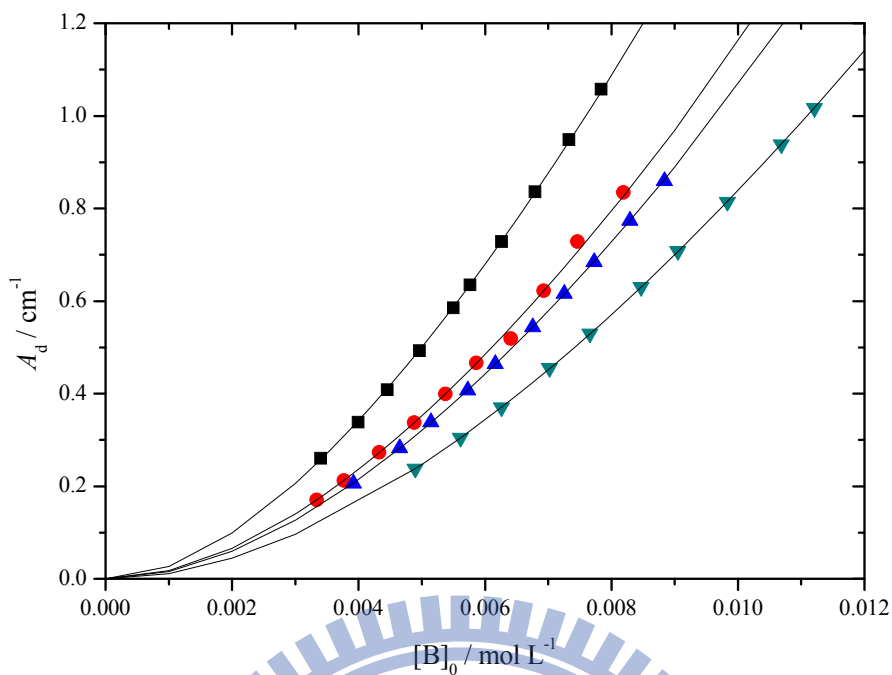


圖3.14 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於二硫化碳，以 A_d 對 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為：288K(—■—)、298K(—●—)、308K(—▲—)、318K(—▼—)。

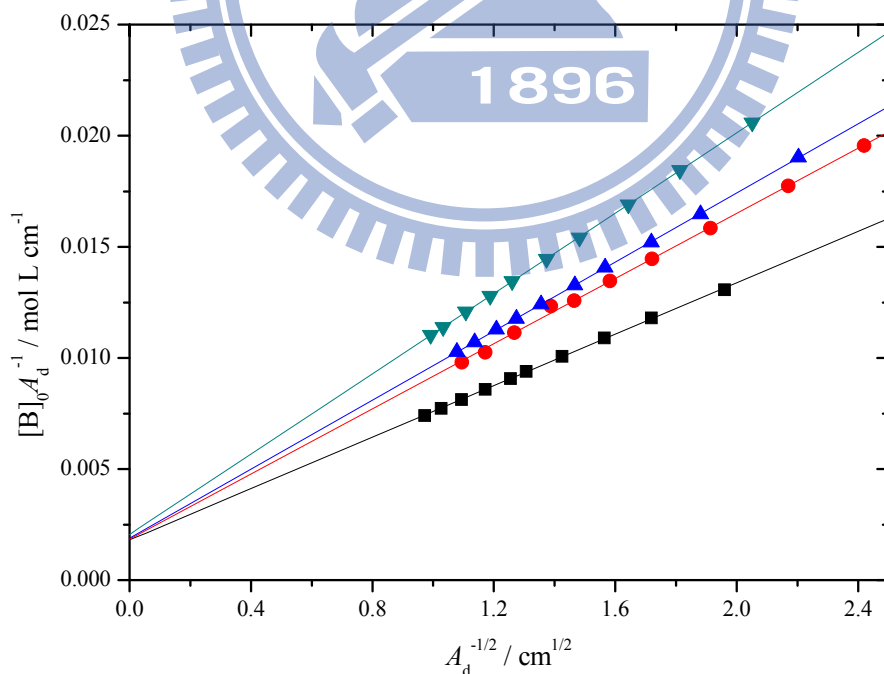


圖3.15 利用公式 (2-19) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於二硫化碳下之線性圖。圖中四組溫度為：288K(—■—)、298K(—●—)、308K(—▲—)、318K(—▼—)。

利用公式 (2-36)，以 $A_m(b[B]_0)^{-1}$ 對 f_d 作線性圖得到截距 q 和斜率 p ，見圖 3.16。再利用式 (2-39) 與式 (2-40) 可求得反式單體總莫耳吸收係數 $\varepsilon_{m,t}$ 與線性雙體端基總莫耳吸收係數 $\varepsilon_{m,2}$ ，見表 3.4。

$$\frac{A_m}{[B]_0 b} = \varepsilon_{m,t} + \left(\frac{\varepsilon_{m,2}}{2} - \varepsilon_{m,t} \right) f_d \quad (2-36)$$

$$\varepsilon_{m,t} = q \quad (2-39)$$

$$\varepsilon_{m,2} = 2p + 2q \quad (2-40)$$

以雙體總吸收度 A_d 對製備濃度 $[B]_0$ 的關係式 (2-19) 求得四組不同溫度下的平衡常數 K 後，利用 van't Hoff equation：

$$\ln K = \frac{\Delta S^\ominus}{R} - \frac{\Delta H^\ominus}{R} \frac{1}{T} \quad (3-2)$$

其中 ΔH^\ominus 為標準焓、 ΔS^\ominus 為標準熵、 R 為氣體常數及 T 為絕對溫度。

以 $\ln K$ 對 $\frac{1}{T}$ 作圖可分別從截距和斜率求得 ΔS^\ominus 與 ΔH^\ominus ，見圖 3.17 與表 3.4。

NMP 在二硫化碳，四組溫度下 (288K、298K、308K、318K) 所求得的平衡常數 K 、雙體總莫耳吸收係數 ε_d 、反式單體總莫耳吸收係數 $\varepsilon_{m,t}$ 與線性雙體端基總莫耳吸收係數 $\varepsilon_{m,2}$ 整理於表 3.4。

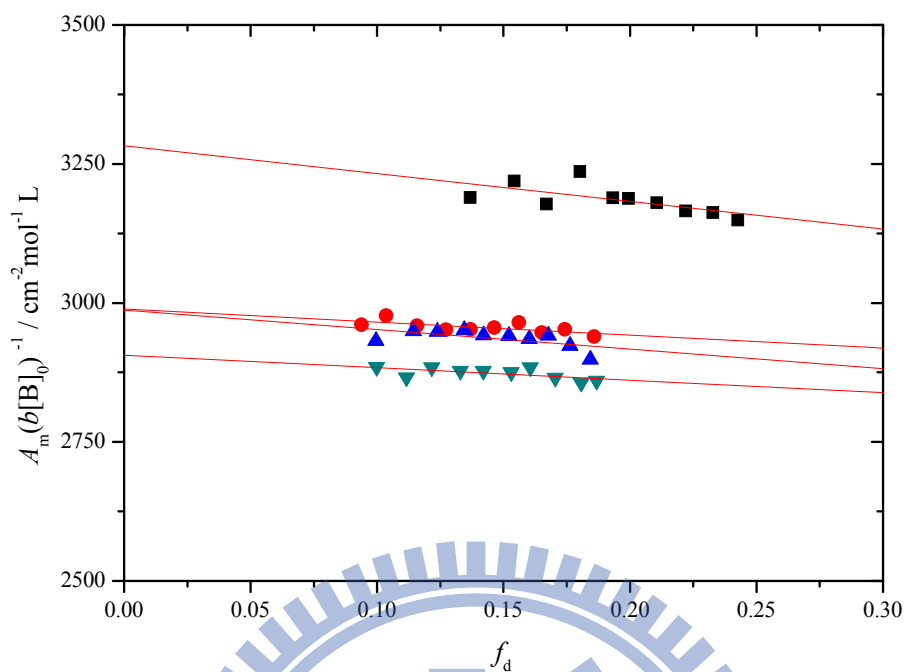


圖3.16 利用公式 (2-36) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於二硫化碳下的線性圖。圖中四組溫度為：288K (—■—)、298K (—●—)、308K (—▲—)、318K (—▼—)。

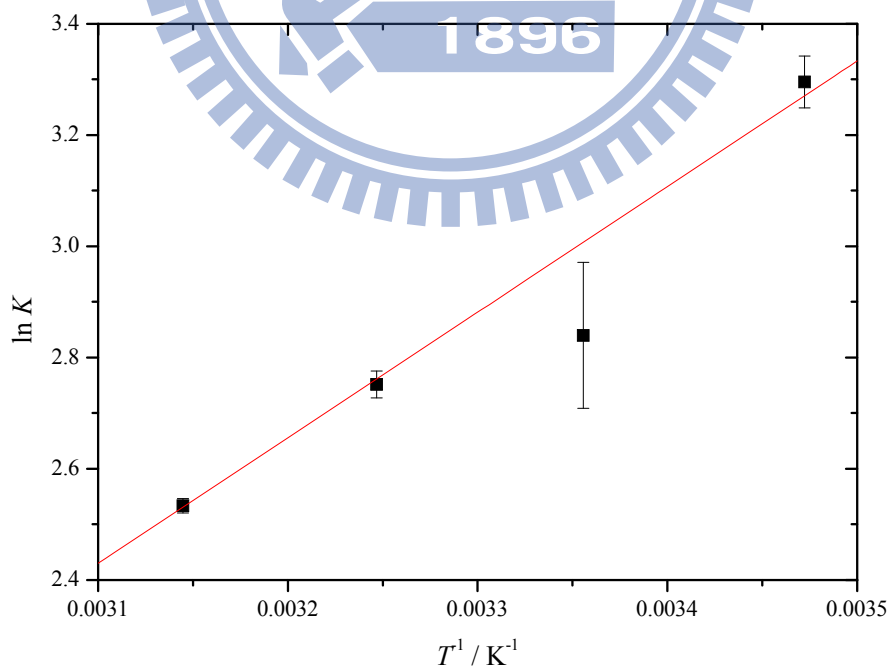


圖3.17 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於二硫化碳下的 van't Hoff plot。

表3.4 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於二硫化碳系統，不同溫度下所求得的自結合平衡常數 K ，線性雙體總莫耳吸收係數 ε_d 、反式單體總莫耳吸收係數 $\varepsilon_{m,t}$ ，線性雙體端基總莫耳吸收係數 $\varepsilon_{m,2}$ 以及由四組不同溫度下的平衡常數所求得的單雙體自結合標準焓 ΔH° 和標準熵 ΔS° 。

溫度 / K	平衡常數 K	$\varepsilon_d / \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$	$\varepsilon_{m,t} / \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$	$\varepsilon_{m,2} / \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$
288	27.0 ± 1.2	11065.0 ± 359.6	3282.5 ± 39.1	5565.7 ± 405.3
298	17.1 ± 2.2	10867.7 ± 1002.8	2988.9 ± 12.3	5508.3 ± 174.6
308	15.7 ± 0.4	10587.6 ± 181.0	2986.9 ± 23.8	5274.0 ± 326.1
318	12.6 ± 0.2	9725.7 ± 89.3	2906.0 ± 14.6	5360.9 ± 198.7

單雙體自結合標準焓 $\Delta H^\circ = -18.7 \pm 1.1 \text{ kJ mol}^{-1}$

單雙體自結合標準熵 $\Delta S^\circ = -38.0 \pm 3.6 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

3.2.3 氮-甲基丙胺 (NMP) 於四氯乙烯 (C_2Cl_4) 系統

圖 3.18 為 NMP 於四氯乙烯 (298K 下的介電常數為 2.268) 298K 下 $0.003585 \text{ mol L}^{-1}$ 到 $0.008149 \text{ mol L}^{-1}$ 的 IR 光譜。圖 3.19 為圖 3.18 中濃度 $0.007134 \text{ mol L}^{-1}$ 的 IR 光譜適解曲線，利用 Galactic 公司出版的曲線擬合 (curve fitting) 軟體 GRAMS/32 AI 對圖 3.19 的 IR 光譜圖以高斯-羅倫茲混和函數 (mixed Gauss-Lorentz function) 進行適解以分離出單體與雙體吸收峰。

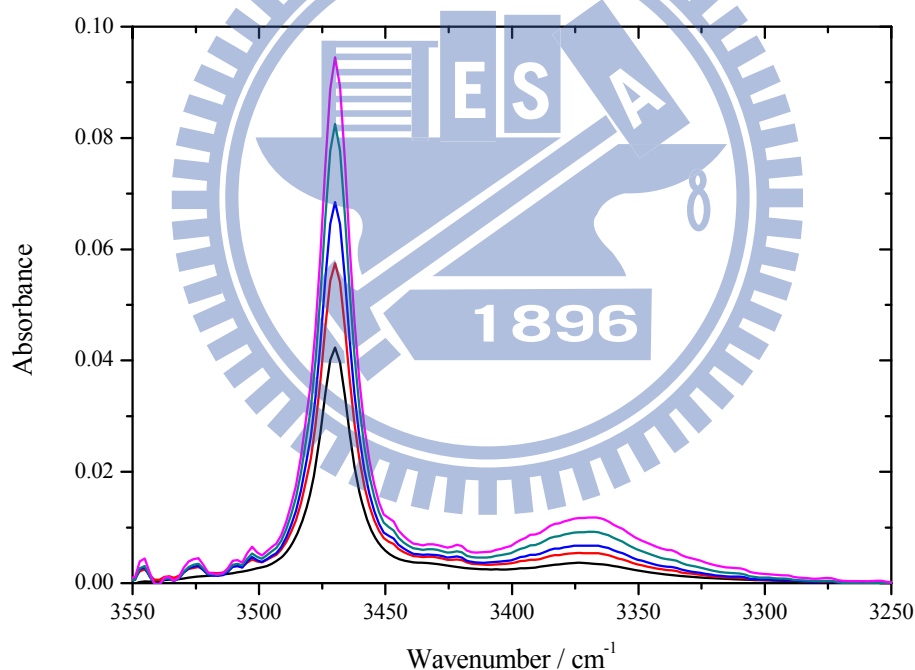


圖3.18 氮-甲基丙胺 (NMP) 在四氯乙烯，298K 下的 IR 光譜圖 (由上而下濃度分別為 $0.008149 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.007134 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.005929 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.004892 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.003585 \text{ mol L}^{-1}$)。

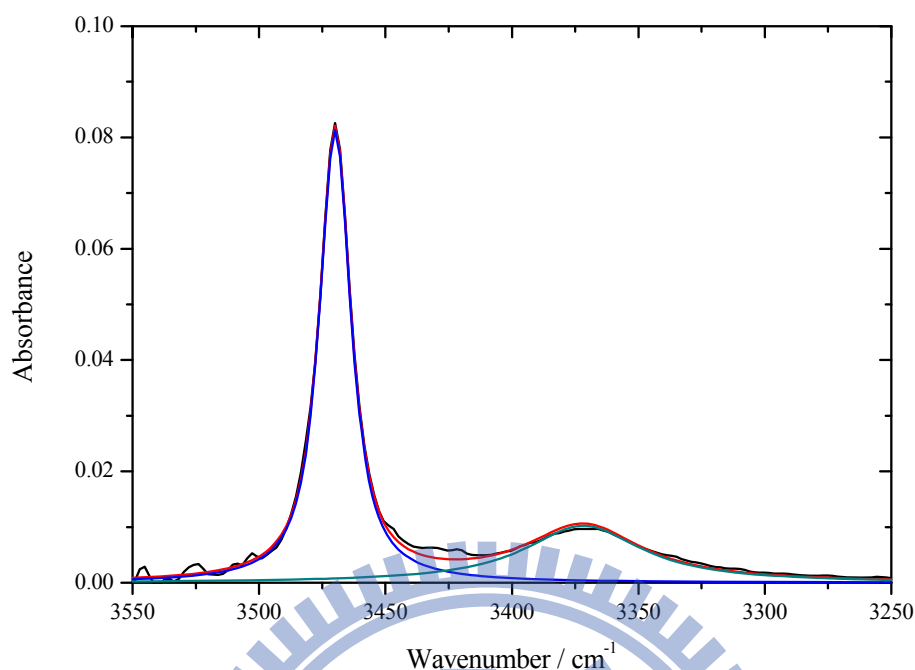


圖3.19 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在四氯乙烯，298K 下濃度 $0.007134 \text{ mol L}^{-1}$ IR 光譜的適解曲線。

從圖 3.19 的 IR 光譜適解曲線可得知單體與雙體最高吸收峰位置分別在 3469 cm^{-1} 與 3370 cm^{-1} 、半高寬為 15 cm^{-1} 與 56 cm^{-1} 、總吸收度為 1.873 cm^{-1} 與 0.7942 cm^{-1} 。共分析了 NMP 在 C_2Cl_4 系統於四組不同溫度下、各十組濃度時，單體與雙體的最大吸收位置、半高寬及單體總吸收度 A_m 與雙體總吸收度 A_d 整理於表 3.5。

表3.5 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯系統中，不同濃度與不同溫度下，單體與雙體最大吸收鋒位置、半高寬與總吸收度。

[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 298K						
0.003585	3469.2	15.1	0.9594	3372.7	53.2	0.2485
0.004223	3469.2	15.0	1.120	3370.9	53.0	0.3253
0.004892	3469.2	14.9	1.292	3371.1	53.5	0.4185
0.005306	3469.2	15.0	1.404	3372.1	53.7	0.4884
0.005929	3469.2	15.0	1.572	3371.6	54.6	0.5711
0.006474	3469.2	14.9	1.708	3370.8	54.9	0.6710
0.007134	3469.1	15.0	1.873	3370.5	56.1	0.7942
0.007644	3469.1	15.0	2.005	3370.4	56.2	0.9008
0.008149	3469.1	14.9	2.133	3369.6	56.5	1.001
0.008644	3469.1	15.0	2.267	3370.9	56.0	1.096
T = 308K						
0.002264	3469.4	15.6	0.5998	3372.2	43.6	0.08644
0.003638	3469.4	15.5	0.9599	3371.7	49.3	0.2008
0.004974	3469.4	15.5	1.294	3372.1	53.5	0.3573
0.006404	3469.4	15.5	1.671	3371.5	57.3	0.5526
0.007811	3469.3	15.5	2.026	3371.3	61.4	0.7744
0.009296	3469.3	15.5	2.406	3370.8	63.4	1.016
0.01070	3469.3	15.5	2.760	3370.0	64.0	1.290
0.01198	3469.3	15.5	3.094	3369.6	65.7	1.564
0.01339	3469.3	15.5	3.434	3369.7	63.5	1.845
0.01577	3469.2	15.5	4.055	3367.2	67.2	2.360

接續表 3.5。

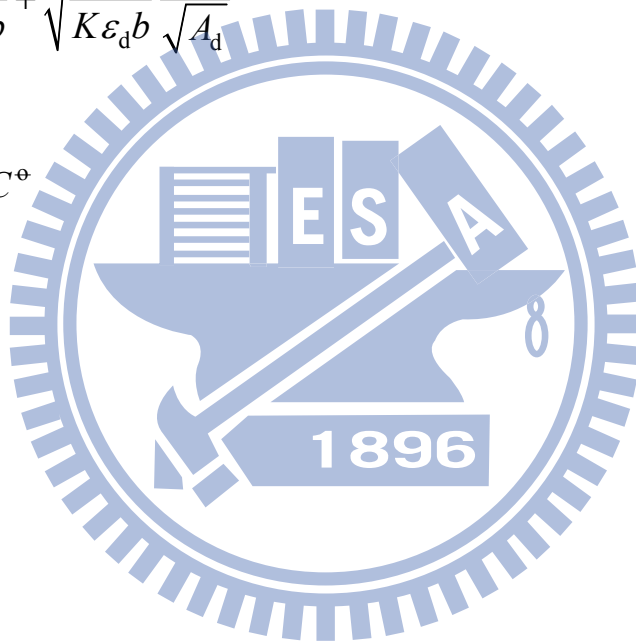
[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 318K						
0.001565	3469.6	16.2	0.3975	3372.9	38.5	0.03426
0.002764	3469.5	16.1	0.6983	3373.8	42.4	0.1010
0.004147	3469.5	16.1	1.039	3374.1	49.0	0.2101
0.005704	3469.5	16.1	1.426	3373.9	57.2	0.3794
0.007074	3469.5	16.1	1.778	3372.4	61.2	0.5554
0.008543	3469.5	16.0	2.133	3372.3	61.8	0.7440
0.01005	3469.4	16.0	2.492	3371.8	64.5	1.009
0.01107	3469.4	16.0	2.742	3370.9	68.0	1.231
0.01238	3469.4	16.0	3.052	3372.2	62.7	1.412
0.01461	3469.4	16.0	3.627	3371.2	62.8	1.852
T = 328K						
0.002202	3469.6	16.6	0.5546	3376.4	48.7	0.05153
0.003812	3469.6	16.6	0.9553	3376.1	51.9	0.1451
0.005203	3469.6	16.6	1.297	3375.1	48.9	0.2560
0.006721	3469.6	16.6	1.676	3375.1	51.4	0.4082
0.008148	3469.6	16.6	2.027	3374.5	54.7	0.5741
0.009667	3469.6	16.6	2.403	3374.1	55.8	0.7644
0.01099	3469.6	16.6	2.716	3374.1	56.8	0.9712
0.01236	3469.6	16.6	3.052	3373.7	57.8	1.192
0.01361	3469.5	16.6	3.347	3373.8	58.3	1.353
0.01516	3469.5	16.6	3.702	3373.0	59.7	1.679

NMP 在四氯乙烯系統四組溫度下 (298K、308K、318K、328K)，以雙體總吸收度 A_d 對製備濃度 $[B]_0$ 作圖，圖 3.20 所示 (實線為理論線)。利用式 (2-19) 以 $[B]_0 A_d^{-1}$ 對 $A_d^{-1/2}$ 作線性圖以求出截距 q 及斜率 p ，見圖 3.21。再以式 (2-20) 與式 (2-21) 可得到平衡常數 K 和線性雙體總莫耳吸收係數 ε_d ，見表 3.6。

$$\frac{[B]_0}{A_d} = \frac{2}{\varepsilon_d b} + \sqrt{\frac{C^\ominus}{K \varepsilon_d b}} \frac{1}{\sqrt{A_d}} \quad (2-19)$$

$$K = \frac{q}{2p^2} C^\ominus \quad (2-20)$$

$$\varepsilon_d = \frac{2}{qb} \quad (2-21)$$



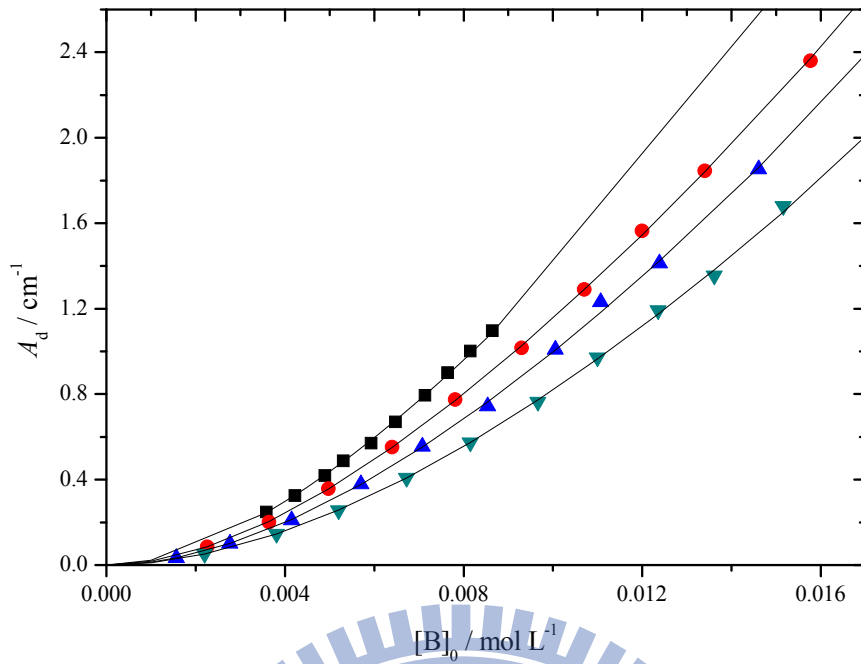


圖3.20 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯下，以 A_d 對 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為：298K(—■—)、308K(—●—)、318K(—▲—)、328K(—▼—)。

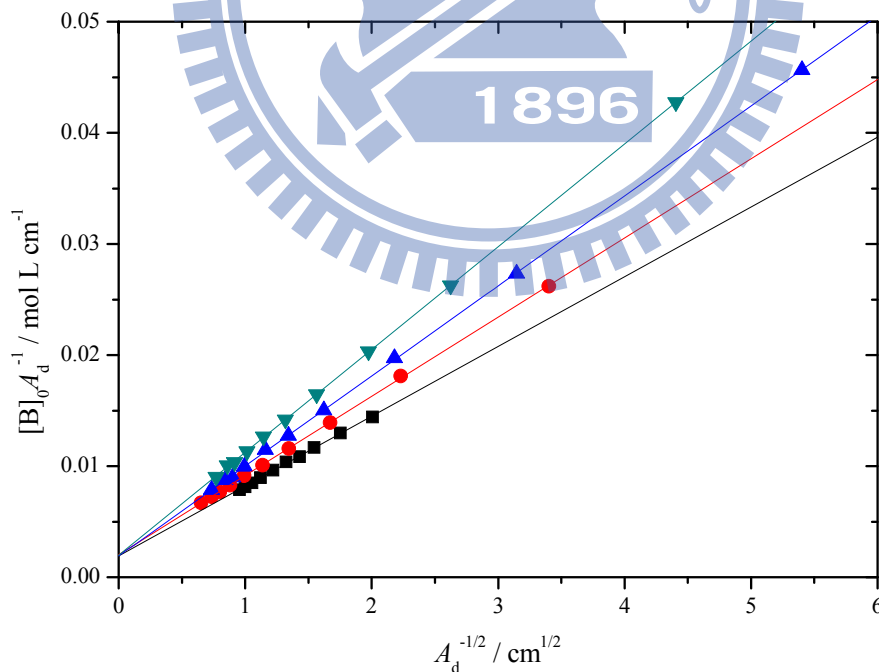


圖3.21 利用公式 (2-19) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯下之線性圖。圖中四組溫度為：298K(—■—)、308K(—●—)、318K(—▲—)、328K(—▼—)。

利用公式 (2-36)，以 $A_m(b[B]_0)^{-1}$ 對 f_d 作線性圖得到截距 q 和斜率 p ，見圖 3.22。再利用式 (2-39) 與式 (2-40) 可以進一步求得反式單體總莫耳吸收係數 $\epsilon_{m,t}$ 與線性雙體端基總莫耳吸收係數 $\epsilon_{m,2}$ ，見表 3.6。

$$\frac{A_m}{[B]_0 b} = \epsilon_{m,t} + \left(\frac{\epsilon_{m,2}}{2} - \epsilon_{m,t} \right) f_d \quad (2-36)$$

$$\epsilon_{m,t} = q \quad (2-39)$$

$$\epsilon_{m,2} = 2p + 2q \quad (2-40)$$

以雙體總吸收度 A_d 對製備濃度 $[B]_0$ 的關係式 (2-19) 求得四組不同溫度下的平衡常數 K 後，利用 van't Hoff equation：

$$\ln K = \frac{\Delta S^\ominus}{R} - \frac{\Delta H^\ominus}{R} \frac{1}{T} \quad (3-2)$$

其中 ΔH^\ominus 為標準焓、 ΔS^\ominus 為標準熵、 R 為氣體常數及 T 為絕對溫度。

以 $\ln K$ 對 $\frac{1}{T}$ 作圖可分別從截距和斜率求得 ΔS^\ominus 與 ΔH^\ominus ，見圖 3.23 與表 3.6。

將 NMP 在四氯乙烯，四組溫度下 (298K、308K、318K、328K) 所求得的平衡常數 K 、 ϵ_d 、 $\epsilon_{m,t}$ 、 $\epsilon_{m,2}$ 、 ΔH^\ominus 與 ΔS^\ominus 整理於表 3.6。

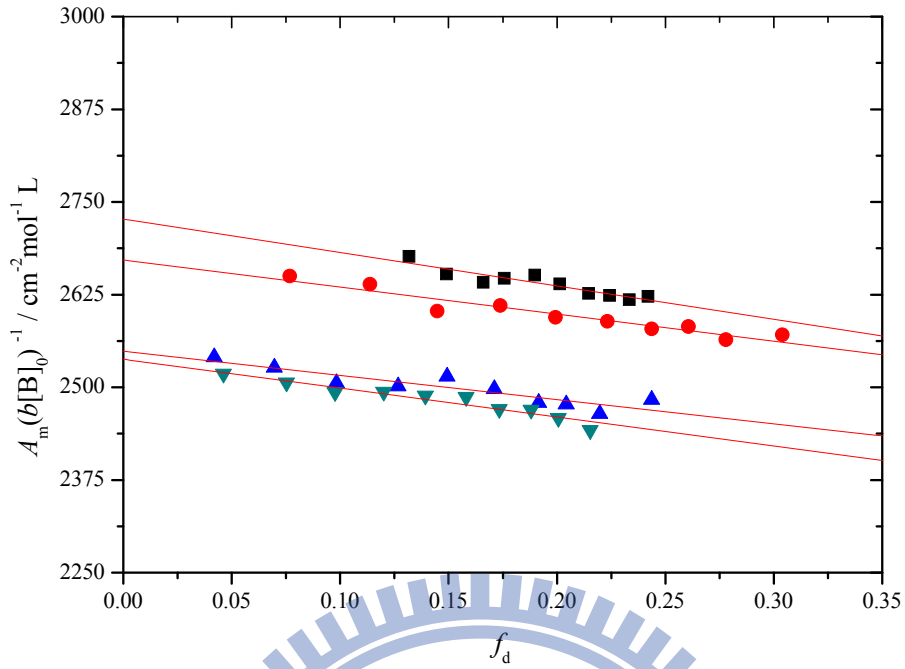


圖3.22 利用公式 (2-36) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯下的線性圖。圖中四組溫度為：298K (—■—)、308K(—●—)、318K(—▲—)、328K(—▼—)。

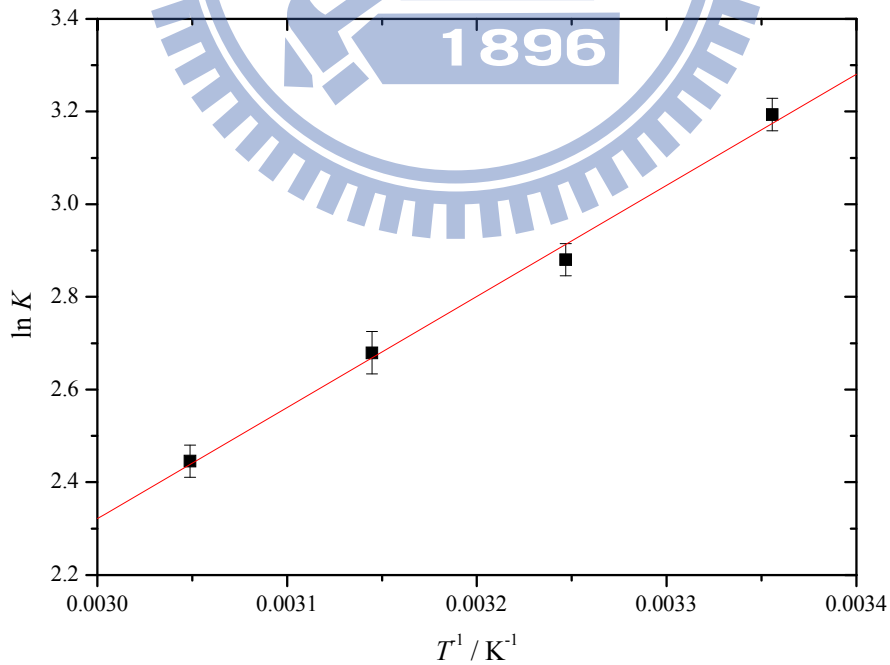


圖3.23 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯系統下的 van't Hoff plot。

表3.6 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯系統，不同溫度下所得的單雙體自結合平衡常數 K ，雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 、反式單體總莫耳吸收係數 $\epsilon_{m,t}$ ，線性雙體端基總莫耳吸收係數 $\epsilon_{m,2}$ 以及由四組不同溫度下的平衡常數所求得的單雙體自結合標準焓 ΔH° 和標準熵 ΔS° 。

溫度 / K	平衡常數 K	$\epsilon_d / \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$	$\epsilon_{m,t} / \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$	$\epsilon_{m,2} / \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$
298	24.3 ± 1.9	10396.7 ± 576.7	2726.6 ± 2.5	4553.4 ± 130.3
308	19.8 ± 0.6	9890.5 ± 241.8	2671.5 ± 8.2	4614.0 ± 78.6
318	14.5 ± 0.6	10451.2 ± 337.6	2548.5 ± 8.4	4445.1 ± 104.6
328	10.6 ± 1.1	10717.3 ± 799.4	2537.8 ± 6.0	4295.6 ± 80.7
單雙體自結合標準焓 $\Delta H^\circ = -19.9 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$				
單雙體自結合標準熵 $\Delta S^\circ = -40.5 \pm 3.3 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$				

3.2.4 氮-甲基丙烯胺 (NMP) 於四氯化碳 (CCl₄) 系統

圖 3.24 為 NMP 在四氯化碳 (298K 下的介電常數為 2.2280) 系統，328K 下 0.004781 mol L⁻¹ 到 0.01425 mol L⁻¹ 的 IR 光譜圖。

圖 3.25 為圖 3.24 中濃度 0.009501 mol L⁻¹ 的 IR 光譜適解曲線，利用 Galactic 公司出版的曲線擬合 (curve fitting) 軟體 GRAMS/32 AI 對圖 3.24 的 IR 光譜圖以高斯-羅倫茲混和函數 (mixed Gauss-Lorentz function) 進行適解以分離出單體與雙體吸收峰。

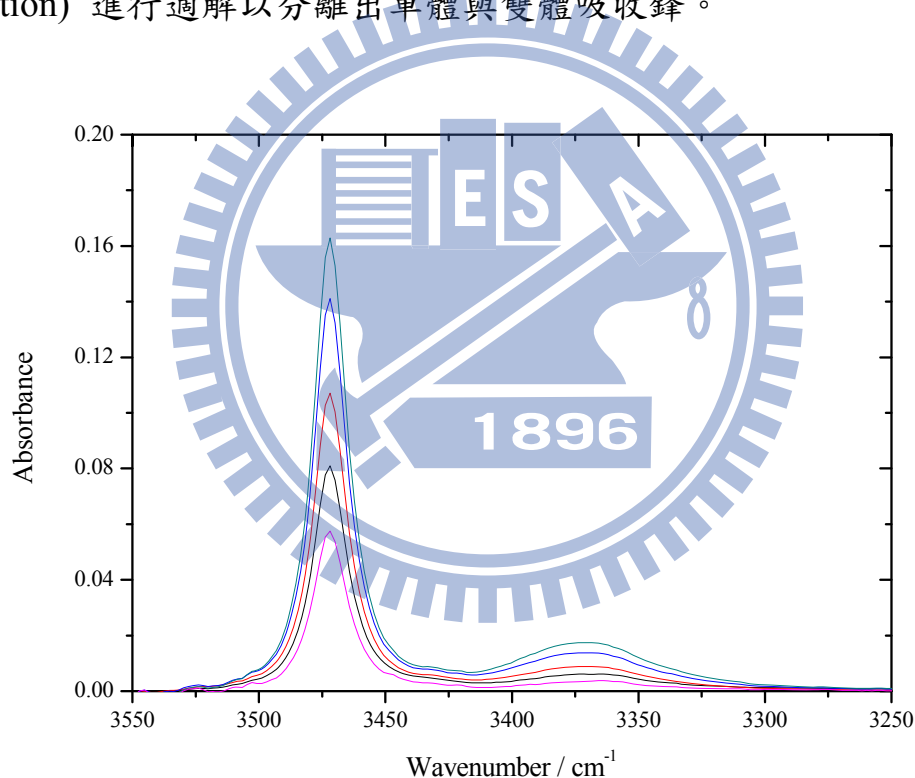


圖3.24 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在四氯化碳，328K 下的 IR 光譜圖。
(由上而下濃度分別為 0.01425 mol L⁻¹、0.01231 mol L⁻¹、
0.009501 mol L⁻¹、0.007196 mol L⁻¹、0.004781 mol L⁻¹)

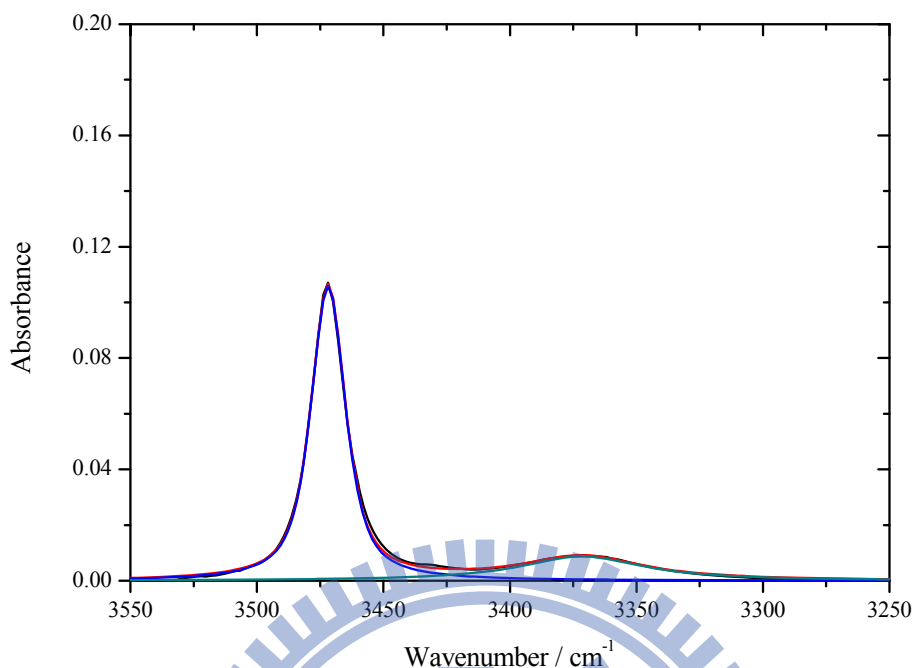


圖3.25 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在四氯化碳，328K 下濃度 $0.009501 \text{ mol L}^{-1}$ IR 光譜的適解曲線。

從圖 3.25 的 IR 光譜適解曲線可得到單體與雙體的最高吸收峰位置分別在 3471 cm^{-1} 與 3370 cm^{-1} 、半高寬為 16 cm^{-1} 與 61 cm^{-1} 、總吸收度為 2.360 cm^{-1} 與 0.7181 cm^{-1} 。共分析了 NMP 在 CCl_4 系統四組溫度下，各十組濃度時，單體與雙體的最大吸收位置、半高寬、單體總吸收度 A_m 與雙體總吸收度 A_d ，結果整理於表 3.7。

表3.7 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在四氯化碳系統，不同濃度與不同溫度下，單體與雙體最大吸收鋒位置、半高寬與總吸收度。

[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 308K						
0.003330	3471.0	14.8	0.8641	3367.1	50.1	0.1712
0.004039	3471.0	15.2	1.057	3366.5	50.5	0.2436
0.004574	3471.0	15.1	1.194	3365.7	51.7	0.3038
0.005034	3471.0	15.0	1.314	3365.3	52.5	0.3592
0.005565	3470.9	15.0	1.459	3366.1	55.4	0.4280
0.006035	3470.9	15.0	1.571	3365.9	54.4	0.4926
0.006505	3470.9	15.0	1.692	3366.8	53.5	0.5616
0.007031	3470.9	15.0	1.833	3365.6	55.9	0.6391
0.007514	3470.9	15.2	1.949	3366.6	54.4	0.7157
0.007997	3470.9	15.2	2.082	3367.0	56.7	0.7944
T = 318K						
0.004844	3471.9	15.1	1.245	3368.1	54.1	0.2530
0.005329	3471.0	15.8	1.361	3368.1	55.5	0.3007
0.005783	3471.6	15.3	1.482	3369.1	55.9	0.3494
0.006372	3471.3	15.2	1.639	3368.9	57.8	0.4157
0.006861	3471.3	15.0	1.760	3369.6	57.3	0.4725
0.007336	3471.3	15.0	1.872	3369.3	56.6	0.5310
0.007841	3471.3	15.5	2.002	3370.0	59.4	0.5978
0.008314	3471.2	15.4	2.128	3369.2	58.0	0.6594
0.008897	3471.3	15.8	2.270	3369.5	59.8	0.7438
0.009262	3471.3	15.8	2.366	3370.0	60.2	0.7951

接續表 3.7。

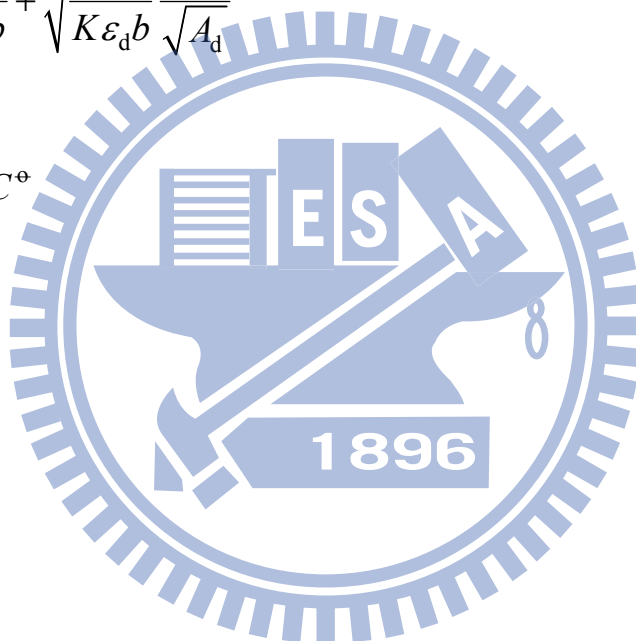
[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 328K						
0.004781	3471.1	16.2	1.197	3368.8	50.7	0.2102
0.006759	3471.1	16.4	1.680	3368.9	49.8	0.3930
0.007196	3471.1	16.2	1.794	3369.2	50.0	0.4382
0.008329	3471.1	16.2	2.073	3369.0	55.7	0.5699
0.009501	3471.1	16.2	2.360	3370.0	61.5	0.7181
0.01041	3471.1	16.2	2.580	3370.1	59.7	0.8328
0.01133	3471.1	16.1	2.811	3370.4	58.1	0.9717
0.01231	3471.0	16.2	3.049	3370.2	64.5	1.113
0.01325	3471.0	16.2	3.280	3370.8	60.9	1.268
0.01425	3471.0	16.3	3.536	3370.1	62.2	1.428
T = 338K						
0.006533	3471.2	16.5	1.621	3371.8	50.7	0.2802
0.007526	3471.2	16.7	1.865	3369.8	51.1	0.3504
0.008422	3471.2	16.8	2.085	3370.4	50.4	0.4348
0.009243	3471.2	16.8	2.285	3371.7	52.7	0.5115
0.01001	3471.2	16.8	2.475	3371.2	52.8	0.5924
0.01102	3471.2	16.7	2.723	3372.1	52.8	0.7076
0.01204	3471.1	16.8	2.972	3371.6	54.8	0.8207
0.01290	3471.2	16.8	3.189	3371.1	53.6	0.9374
0.01395	3471.1	16.8	3.445	3371.5	53.8	1.071
0.01484	3471.1	16.8	3.668	3370.6	55.0	1.194

NMP 在四氯化碳系統四組溫度下 (308K、318K、328K、338K)，以雙體總吸收度 A_d 對製備濃度 $[B]_0$ 作圖，圖 3.26 所示 (實線為理論線)。利用式 (2-19) 以 $[B]_0 A_d^{-1}$ 對 $A_d^{-1/2}$ 作線性圖以求出截距 q 及斜率 p ，見圖 3.27。再以式 (2-20) 與式 (2-21) 可得到平衡常數 K 和雙體總莫耳吸收係數 ε_d ，見表 3.8。

$$\frac{[B]_0}{A_d} = \frac{2}{\varepsilon_d b} + \sqrt{\frac{C^\ominus}{K \varepsilon_d b}} \frac{1}{\sqrt{A_d}} \quad (2-19)$$

$$K = \frac{q}{2p^2} C^\ominus \quad (2-20)$$

$$\varepsilon_d = \frac{2}{qb} \quad (2-21)$$



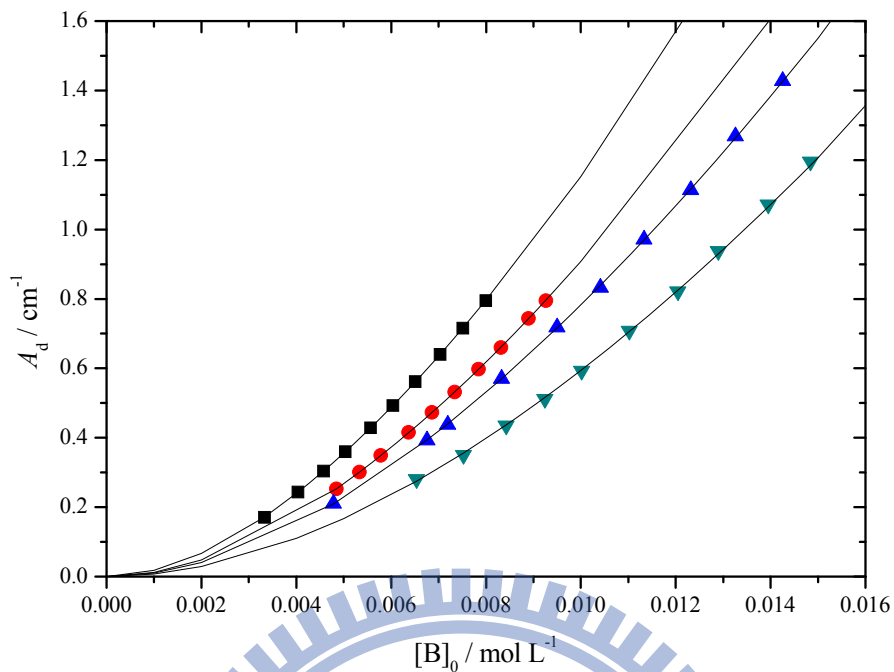


圖3.26 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯化碳，以 A_d 對 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為：308K(—■—)、318K(—●—)、328K(—▲—)、338K(—▼—)。

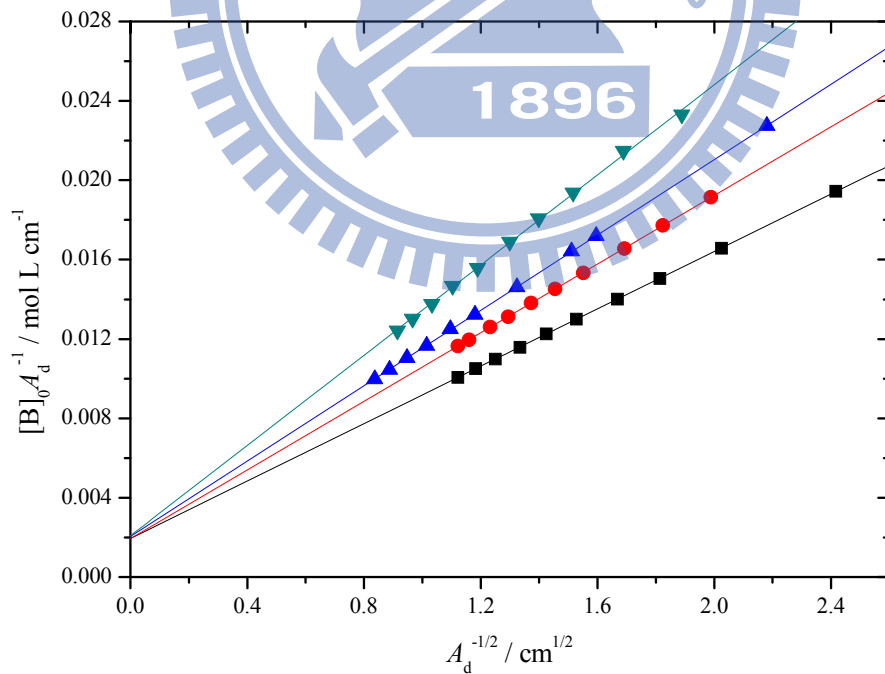


圖3.27 利用公式 (2-19) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯化碳下之線性圖。圖中四組溫度為：308K(—■—)、318K(—●—)、328K(—▲—)、338K(—▼—)。

利用公式 (2-36)，以 $A_m(b[B]_0)^{-1}$ 對 f_d 作線性圖得到截距 q 和斜率 p ，見圖 3.28。再利用式 (2-39) 與式 (2-40) 可以進一步求得反式單體總莫耳吸收係數 $\varepsilon_{m,t}$ 與線性雙體端基總莫耳吸收係數 $\varepsilon_{m,2}$ ，見表 3.8。

$$\frac{A_m}{[B]_0 b} = \varepsilon_{m,t} + \left(\frac{\varepsilon_{m,2}}{2} - \varepsilon_{m,1} \right) f_d \quad (2-36)$$

$$\varepsilon_{m,t} = q \quad (2-39)$$

$$\varepsilon_{m,2} = 2p + 2q \quad (2-40)$$

以雙體總吸收度 A_d 對製備濃度 $[B]_0$ 的關係式 (2-19) 求得四組不同溫度下的平衡常數 K 後，可進一步利用 van't Hoff equation：

$$\ln K = \frac{\Delta S^\ominus}{R} - \frac{\Delta H^\ominus}{R} \frac{1}{T} \quad (3-2)$$

其中 ΔH^\ominus 為標準焓、 ΔS^\ominus 為標準熵、 R 為氣體常數及 T 為絕對溫度。

以 $\ln K$ 對 $\frac{1}{T}$ 作圖可分別從截距和斜率求得 ΔS^\ominus 與 ΔH^\ominus ，見圖 3.29 與表 3.8。

將 NMP 在四氯乙烯，四組溫度下 (298K、308K、318K、328K) 所求得的平衡常數 K 、 ε_d 、 $\varepsilon_{m,t}$ 與 $\varepsilon_{m,2}$ 整理於表 3.8。

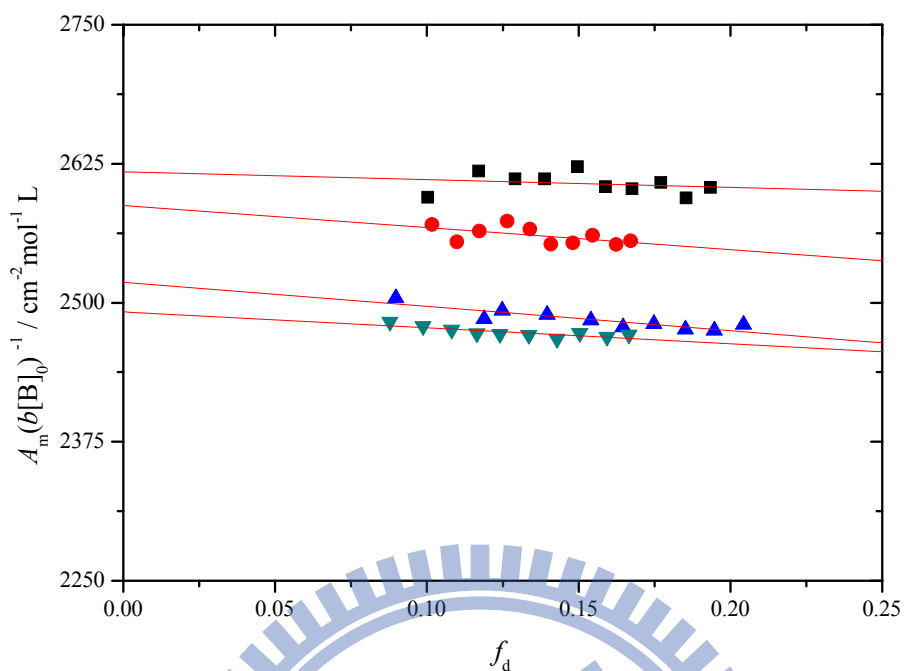


圖3.28 利用公式 (2-36) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯下的線性圖。圖中四組溫度為：308K (—■—)、318K (—●—)、328K (—▲—)、338K (—▼—)。

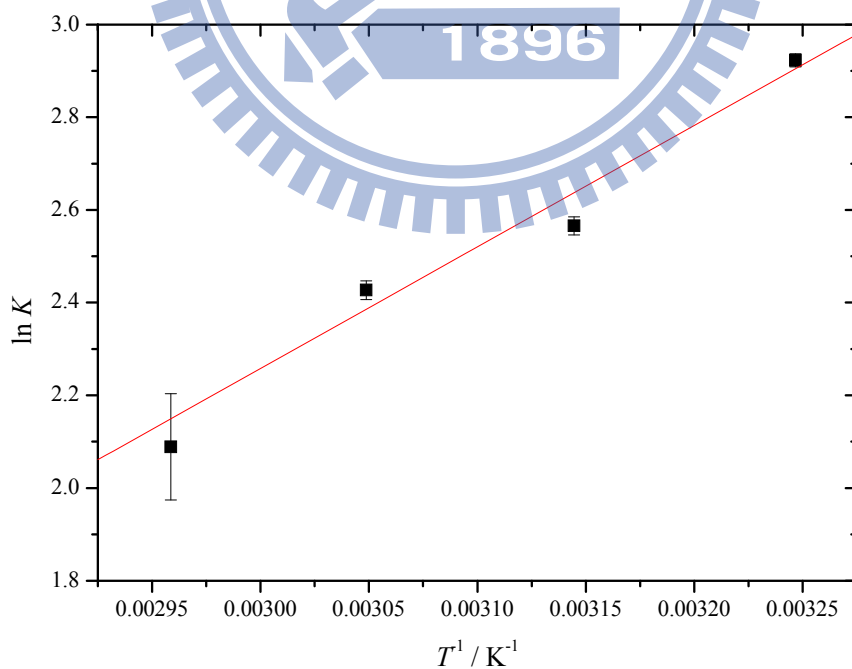


圖3.29 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯化碳系統下的 van't Hoff plot。

表3.8 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯化碳系統，不同溫度下所求得的單雙體自結合平衡常數 K ，雙體總莫耳吸收係數 ε_d 、反式單體總莫耳吸收係數 $\varepsilon_{m,t}$ ，線性雙體端基總莫耳吸收係數 $\varepsilon_{m,2}$ 以及由四組不同溫度下的平衡常數所求得的單雙體自結合標準焓 ΔH° 和標準熵 ΔS° 。

溫度 / K	平衡常數 K	$\varepsilon_d / \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{L}$	$\varepsilon_{m,t} / \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{L}$	$\varepsilon_{m,2} / \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{L}$
308	18.6 ± 0.3	10283.7 ± 102.6	2617.6 ± 15.9	5096.3 ± 209.0
318	13.0 ± 0.2	10284.9 ± 141.7	2587.3 ± 13.9	4778.1 ± 203.7
328	11.3 ± 0.2	9787.6 ± 137.7	2518.4 ± 6.3	4601.5 ± 80.9
338	8.1 ± 0.9	9585.5 ± 773.8	2491.7 ± 4.5	4696.9 ± 69.3

單雙體自結合標準焓 $\Delta H^\circ = -21.8 \pm 3.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

單雙體自結合標準熵 $\Delta S^\circ = -46.6 \pm 9.7 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

3.2.5 氮-甲基丙烯胺 (NMP) 於環己烷 (Cyclohexane) 系統

圖 3.30 為氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在環己烷 (介電常數 2.0165, 298K), 308K 下 $0.002380 \text{ mol L}^{-1}$ 到 $0.003538 \text{ mol L}^{-1}$ 的 IR 光譜圖。

圖 3.31 為圖 3.30 中濃度 $0.003538 \text{ mol L}^{-1}$ 的 IR 光譜適解曲線, 利用 Galactic 公司出版的曲線擬合 (curve fitting) 軟體 GRAMS/32 AI 對圖 3.31 的 IR 光譜圖以高斯-羅倫茲混和函數 (mixed Gauss-Lorentz function) 進行適解以分離出單體與雙體吸收峰。

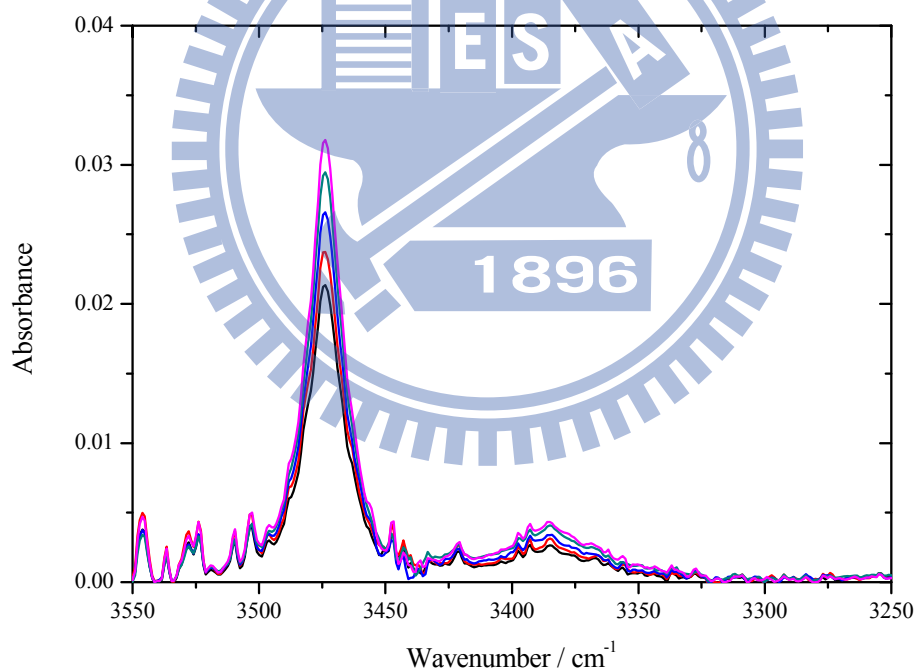


圖3.30 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在環己烷, 308K 下的 IR 光譜圖。
(由上而下濃度分別為 $0.003538 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.003266 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.002951 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.002676 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.002380 \text{ mol L}^{-1}$)

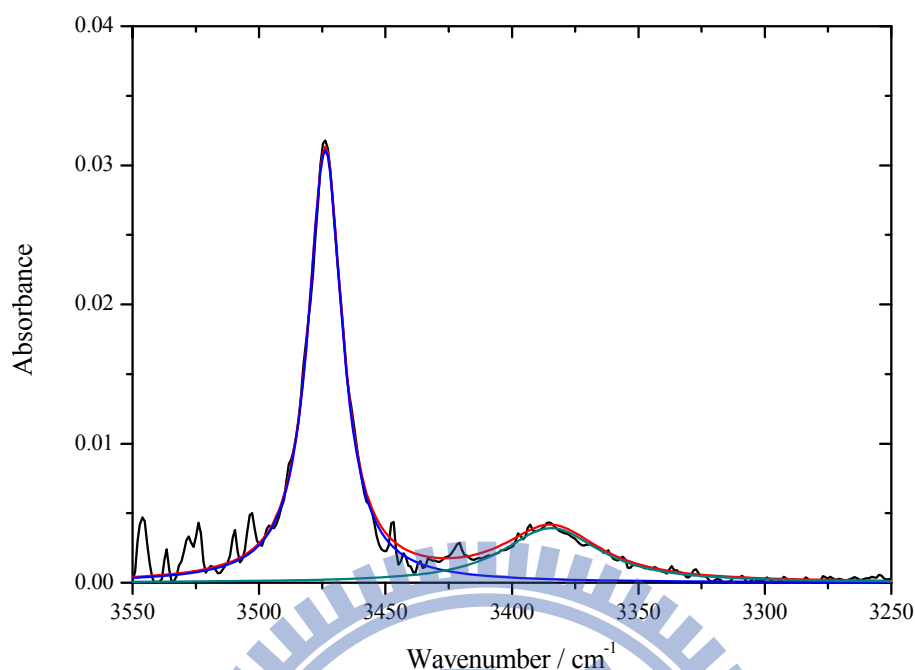


圖3.31 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在環己烷，308K 下濃度 $0.003538 \text{ mol L}^{-1}$ IR 光譜的適解曲線。

從圖 3.31 的 IR 光譜適解曲線可得知單體與雙體最大吸收位置分別 3473 cm^{-1} 與 3384 cm^{-1} 在、半高寬為 16 cm^{-1} 與 46 cm^{-1} 、單體總吸收度 A_m 與雙體總吸收度 A_d 為 0.7566 cm^{-1} 與 0.2588 cm^{-1} 。共分析 NMP 在環己烷系統於四組不同溫度下，各七組濃度時的單體與雙體最大吸收位置、半高寬、單體總吸收度 A_m 與雙體總吸收度 A_d ，結果整理於表 3.9。

表3.9 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於環己烷系統中，不同濃度與不同溫度下，單體與雙體最大吸收鋒位置、半高寬與總吸收度。

[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 308K						
0.001744	3473.8	16.2	0.3849	3385.0	39.1	0.07211
0.002082	3473.8	16.4	0.4558	3385.4	40.4	0.1013
0.002380	3473.8	16.5	0.5179	3385.5	41.2	0.1272
0.002676	3473.8	16.2	0.5794	3385.0	44.8	0.1575
0.002951	3473.8	16.2	0.6366	3385.0	42.7	0.1863
0.003266	3473.8	16.1	0.6995	3385.1	43.2	0.2246
0.003538	3473.8	16.3	0.7566	3384.4	46.5	0.2588
T = 318K						
0.002396	3472.7	17.6	0.5035	3384.8	37.5	0.0951
0.002701	3472.7	17.7	0.5635	3385.3	37.7	0.1221
0.003019	3472.7	17.4	0.6274	3385.4	39.5	0.1490
0.003257	3472.7	17.5	0.6754	3384.9	43.7	0.1665
0.003562	3472.7	17.6	0.7398	3385.2	41.2	0.1976
0.004162	3472.7	17.4	0.8518	3385.3	42.6	0.2600
0.004432	3472.7	17.3	0.9049	3384.8	44.3	0.2931

接續表 3.9。

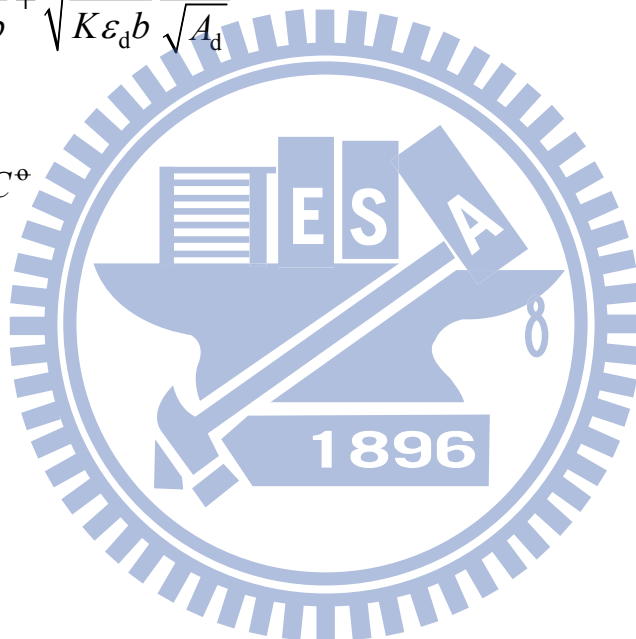
[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 323K						
0.002506	3473.8	18.7	0.5256	3386.8	41.0	0.08969
0.002863	3473.9	17.6	0.5974	3386.6	42.1	0.1175
0.003413	3473.9	17.5	0.7094	3385.6	42.9	0.1615
0.004064	3473.8	17.5	0.8367	3386.6	40.4	0.2126
0.004404	3473.8	17.4	0.9028	3386.6	43.3	0.2525
0.004736	3473.8	17.4	0.9692	3385.4	42.4	0.2927
0.004992	3473.8	17.3	1.010	3385.4	42.7	0.3132
T = 328K						
0.002216	3473.8	17.8	0.4811	3385.0	30.2	0.05996
0.002835	3473.8	17.7	0.6113	3385.6	29.9	0.09506
0.003161	3473.8	18.0	0.6777	3385.0	35.2	0.1140
0.003501	3473.8	17.8	0.7491	3385.0	33.5	0.1410
0.004088	3473.7	17.8	0.8689	3385.0	37.2	0.1873
0.004699	3473.8	17.9	0.9928	3385.0	37.8	0.2419
0.005054	3473.7	17.8	1.059	3385.0	37.7	0.2726

NMP 在環己烷系統四組溫度下 (308K、318K、323K、328K)，以雙體總吸收度 A_d 對製備濃度 $[B]_0$ 作圖，圖 3.32 所示 (實線為理論線)。利用式 (2-19) 以 $[B]_0 A_d^{-1}$ 對 $A_d^{-1/2}$ 作線性圖以求出截距 q 及斜率 p ，見圖 3.33。再以式 (2-20) 與式 (2-21) 可得到平衡常數 K 和線性雙體總莫耳吸收係數 ε_d ，見表 3.10。

$$\frac{[B]_0}{A_d} = \frac{2}{\varepsilon_d b} + \sqrt{\frac{C^\ominus}{K \varepsilon_d b}} \frac{1}{\sqrt{A_d}} \quad (2-19)$$

$$K = \frac{q}{2p^2} C^\ominus \quad (2-20)$$

$$\varepsilon_d = \frac{2}{qb} \quad (2-21)$$



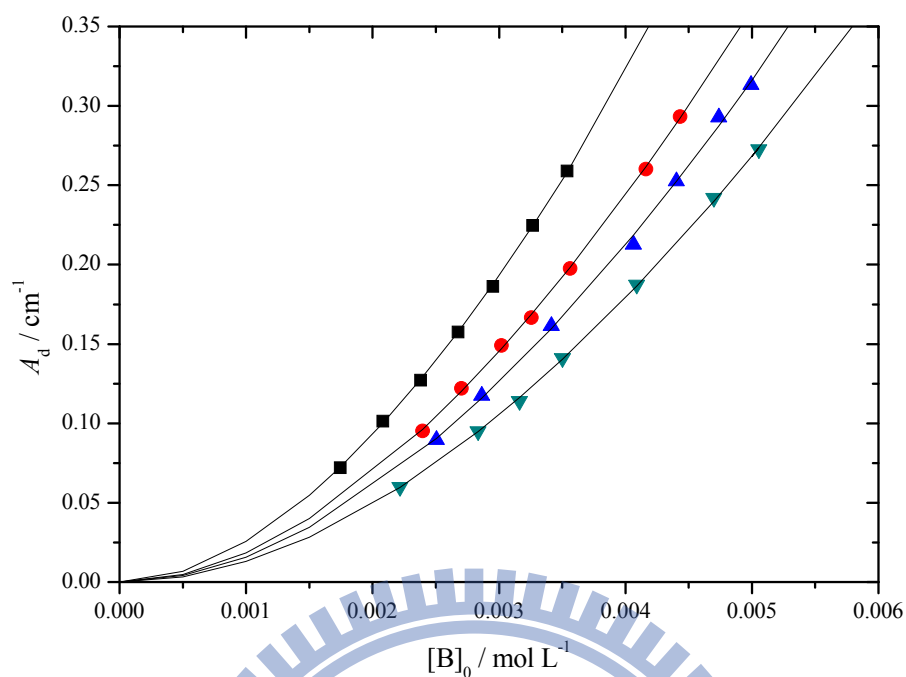


圖3.32 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於環己烷下，以 A_d 對 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為：308K(—■—)、318K(—●—)、323K(—▲—)、328K(—▼—)。

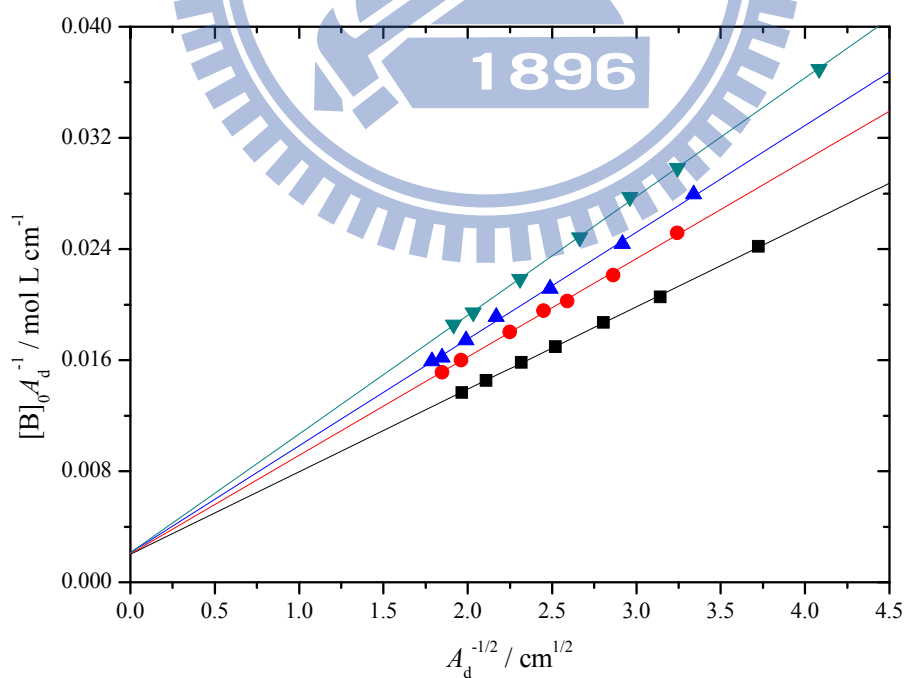


圖3.33 利用公式 (2-19) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於環己烷下之線性圖。圖中四組溫度為：308K(—■—)、318K(—●—)、323K(—▲—)、328K(—▼—)。

利用公式 (2-36)，以 $A_m(b[B]_0)^{-1}$ 對 f_d 作線性圖得到截距 q 和斜率 p ，見圖 3.34。再利用式 (2-39) 與式 (2-40) 可以進一步求得反式單體總莫耳吸收係數 $\varepsilon_{m,t}$ 與線性雙體端基總莫耳吸收係數 $\varepsilon_{m,2}$ ，見表 3.10。

$$\frac{A_m}{[B]_0 b} = \varepsilon_{m,t} + \left(\frac{\varepsilon_{m,2}}{2} - \varepsilon_{m,t} \right) f_d \quad (2-36)$$

$$\varepsilon_{m,t} = q \quad (2-39)$$

$$\varepsilon_{m,2} = 2p + 2q \quad (2-40)$$

以雙體總吸收度 A_d 對製備濃度 $[B]_0$ 的關係式 (2-19) 求得四組不同溫度下的平衡常數 K 後，可進一步利用 van't Hoff equation：

$$\ln K = \frac{\Delta S^\ominus}{R} - \frac{\Delta H^\ominus}{R} \frac{1}{T} \quad (3-2)$$

其中 ΔH^\ominus 為標準焓、 ΔS^\ominus 為標準熵、 R 為氣體常數及 T 為絕對溫度。

以 $\ln K$ 對 $\frac{1}{T}$ 作圖可分別從截距和斜率求得 ΔS^\ominus 與 ΔH^\ominus ，見圖 3.35 與表 3.10。

將 NMP 在環己烷，四組溫度下 (308K、318K、323K、328K) 所求得的平衡常數 K 、 ε_d 、 $\varepsilon_{m,t}$ 與 $\varepsilon_{m,2}$ 整理於表 3.10。

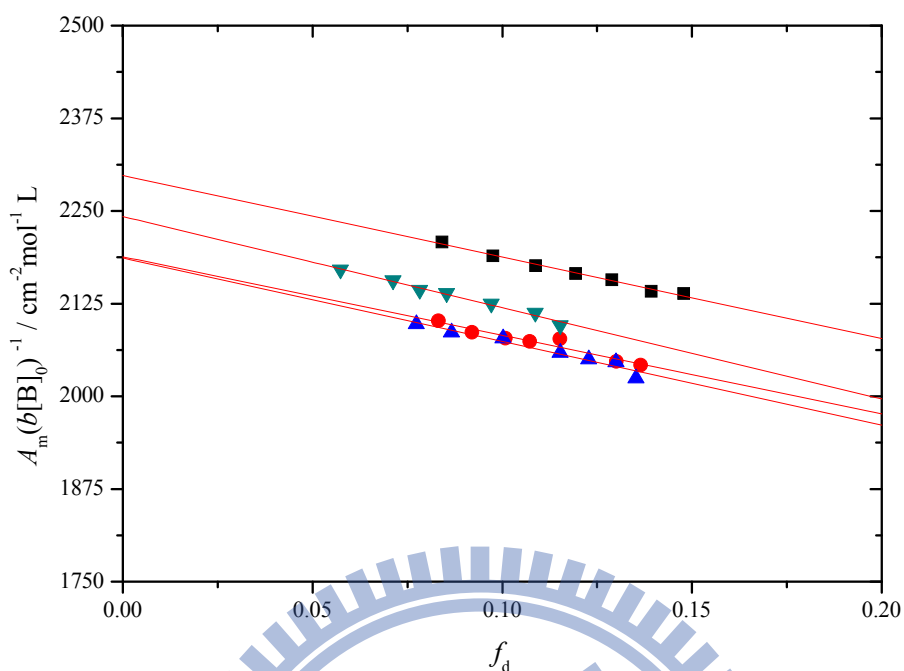


圖3.34 利用公式 (2-36) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯下的線性圖。圖中四組溫度為：308K (—■—)、318K (—●—)、323K (—▲—)、328K (—▼—)。

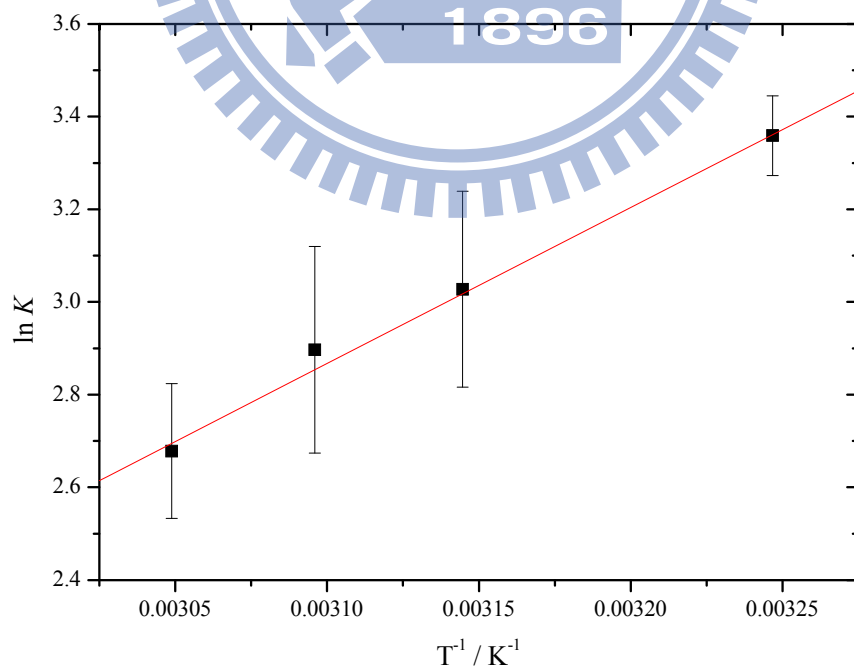


圖3.35 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於環己烷系統下的 van't Hoff plot。

表3.10 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於環己烷系統，不同溫度下所求得的單雙體自結合平衡常數 K ，雙體總莫耳吸收係數 ε_d 、反式單體總莫耳吸收係數 $\varepsilon_{m,t}$ ，線性雙體端基總莫耳吸收係數 $\varepsilon_{m,2}$ 以及由四組不同溫度下的平衡常數所求得的單雙體自結合標準焓 ΔH° 和標準熵 ΔS° 。

溫度 / K	平衡常數 K	$\varepsilon_d / \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$	$\varepsilon_{m,t} / \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$	$\varepsilon_{m,2} / \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$
308	28.4 ± 2.4	9869.9 ± 597.7	2298.0 ± 5.6	2392.5 ± 95.3
318	20.0 ± 3.7	9661.8 ± 1436.4	2188.1 ± 13.6	2257.1 ± 247.3
323	18.1 ± 4.0	9338.6 ± 1468.0	2186.5 ± 11.9	2119.5 ± 214.9
338	14.6 ± 2.1	9393.9 ± 963.8	2242.3 ± 6.0	2024.2 ± 135.2
單雙體自結合標準焓 $\Delta H^\circ = -27.9 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$				
單雙體自結合標準熵 $\Delta S^\circ = -62.9 \pm 3.4 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$				

第四章 實驗結果討論

4.1 以單體數據求取平衡常數

在研究氮-甲基丙烯胺 (NMP) 的自結合時，先利用雙體總吸收度 A_d 與製備濃度 $[B]_0$ 之間的關係式 (2-19)：

$$\frac{[B]_0}{A_d} = \frac{2}{\epsilon_d b} + \sqrt{\frac{C^\ominus}{K \epsilon_d b}} \frac{1}{\sqrt{A_d}} \quad (2-19)$$

從 $\frac{[B]_0}{A_d}$ 對 $\frac{1}{\sqrt{A_d}}$ 作圖所得到的斜率及截距可求得平衡常數 K 及線性雙體總莫爾吸收係數 ϵ_d 。再利用所求得的平衡常數 K 及已知的製備濃度 $[B]_0$ 代入式 (2-36)：

$$\frac{A_m}{[B]_0 b} = \epsilon_{m,t} + \left(\frac{\epsilon_{m,2}}{2} - \epsilon_{m,t} \right) f_d \quad (2-36)$$

其中 $f_d = \left(\frac{\sqrt{1+8KC_0} - 1}{\sqrt{1+8KC_0} + 1} \right)$ ， $C_0 \equiv \frac{[B]_0}{C^\ominus}$ 。以 $\frac{A_m}{[B]_0 b}$ 對 f_d 作圖所得到的

截距及斜率得到反式單體總莫爾吸收係數 $\epsilon_{m,t}$ 及線性雙體端基總莫爾吸收係數 $\epsilon_{m,2}$ ，見表 3.2、3.4、3.6、3.8 與 3.10。

氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於不同溶劑下的 IR 光譜圖 (見圖 3.7、圖 3.13、圖 3.19、圖 3.25 與圖 3.31) 同樣是由兩根吸收鋒組成。若假設這兩根吸收鋒的訊號是由反式單體 (monomer) 及環狀雙體所貢

獻，亦即兩個反式單體自結合成環狀雙體，如圖 4.1 所示。利用單體吸收峰的數據，以式 (2-26) 以 $[B]_0 A_m^{-1}$ 對 A_m 作圖得到截距為 q 及斜率為 p 。再利用式 (2-27) 及式 (2-28) 可得到不同溶劑下的平衡常數 K 和單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 。

$$\frac{[B]_0}{A_m} = \frac{1}{\epsilon_m b} + \frac{2K}{(\epsilon_m b)^2 C^\ominus} A_m \quad (2-26)$$

$$K = \frac{p}{2q^2} C^\ominus \quad (2-27)$$

$$\epsilon_m = \frac{1}{qb} \quad (2-28)$$

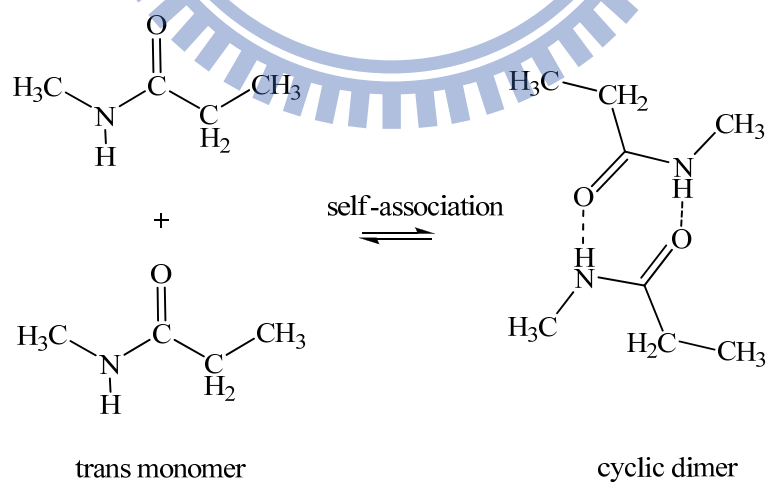


圖 4.1 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 以反式單體 (trans monomer) 自結合成環狀雙體 (cyclic dimer) 的示意圖，圖中的虛線代表氫鍵。

NMP 在三氯乙烯系統四組溫度下 (288K、298K、308K、318K)，以單體總吸收度 A_m 對製備濃度 $[B]_0$ 作圖，圖 4.2 所示。利用式 (2-26) 以 $[B]_0 A_m^{-1}$ 對 A_m 作圖得到截距為 q 及斜率為 p ，見圖 4.3。再利用式 (2-27) 及式 (2-28) 得到平衡常數 K 和單體總莫耳吸收係數 ϵ_m ，見表 4.1。

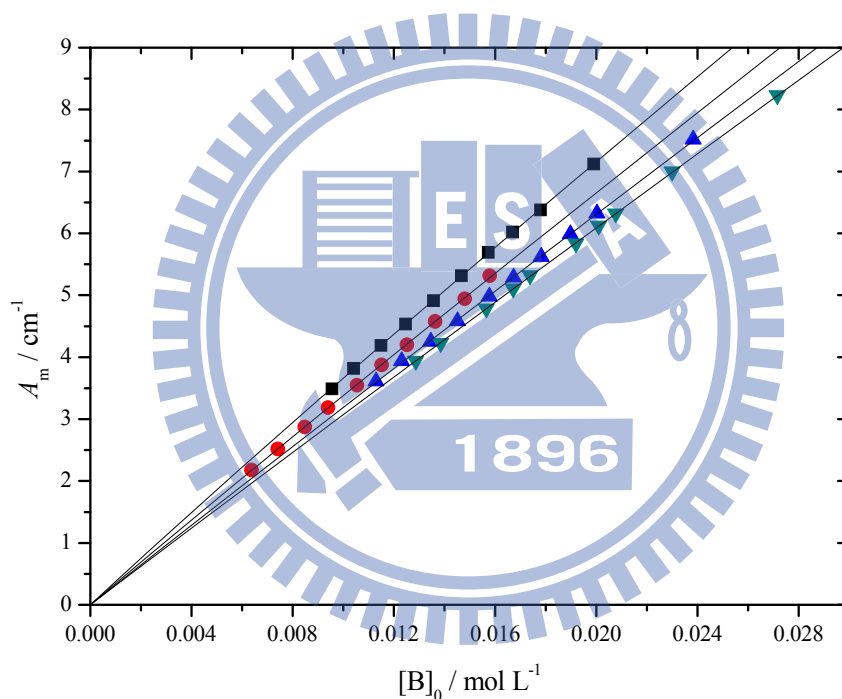


圖4.2 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於三氯乙烯，以 A_m 對 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為：288K(—■—)、298K(—●—)、308K(—▲—)、318K(—▼—)。

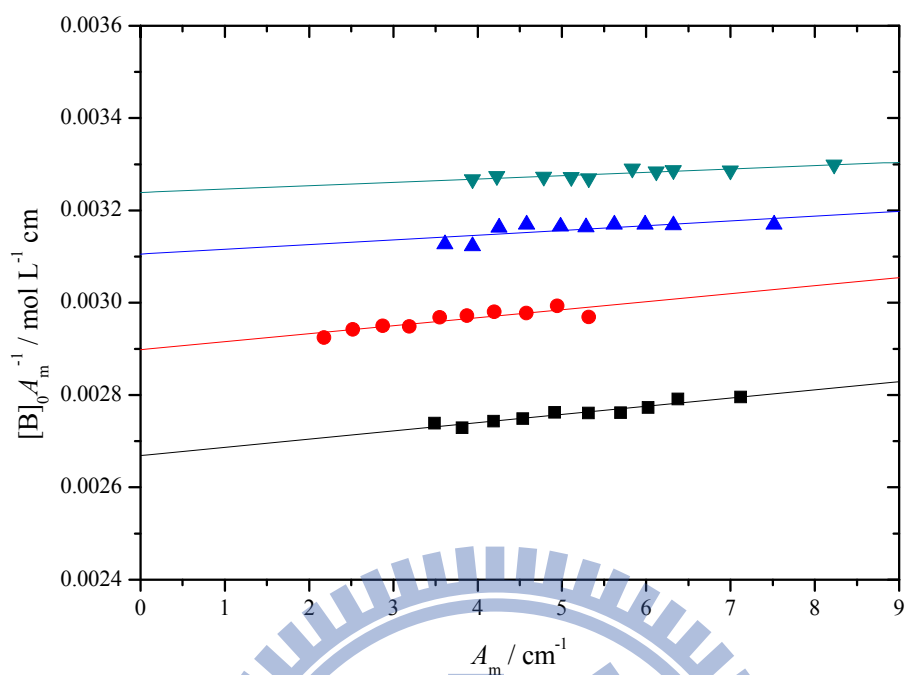


圖4.3 利用公式 (2-26) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於三氯乙烯下之線性圖。圖中四組溫度為：288K(—■—)、298K(—●—)、308K(—▲—)、318K(—▼—)。

表4.1 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於三氯乙烯系統中，不同溫度下，由單體吸收峰總吸收度 A_m 與製備濃度 $[B]_0$ 之間的關係式 (2-26) 所求得的平衡常數 K 與單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 。

溫度 / K	平衡常數 K	$\epsilon_m / \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$
288	1.2 ± 0.1	3745.3 ± 0.4
298	1.0 ± 0.2	3448.2 ± 0.5
308	0.5 ± 0.2	3215.4 ± 0.6
318	0.3 ± 0.1	3086.4 ± 0.3

NMP 在二硫化碳系統四組溫度下 (288K、298K、308K、318K)，以單體總吸收度 A_m 對製備濃度 $[B]_0$ 作圖，圖 4.4 所示。利用式 (2-26) 以 $[B]_0 A_m^{-1}$ 對 A_m 作圖得到截距為 q 及斜率為 p ，見圖 4.5。再利用式 (2-27) 及式 (2-28) 得到平衡常數 K 和單體總莫耳吸收係數 ϵ_m ，見表 4.2。

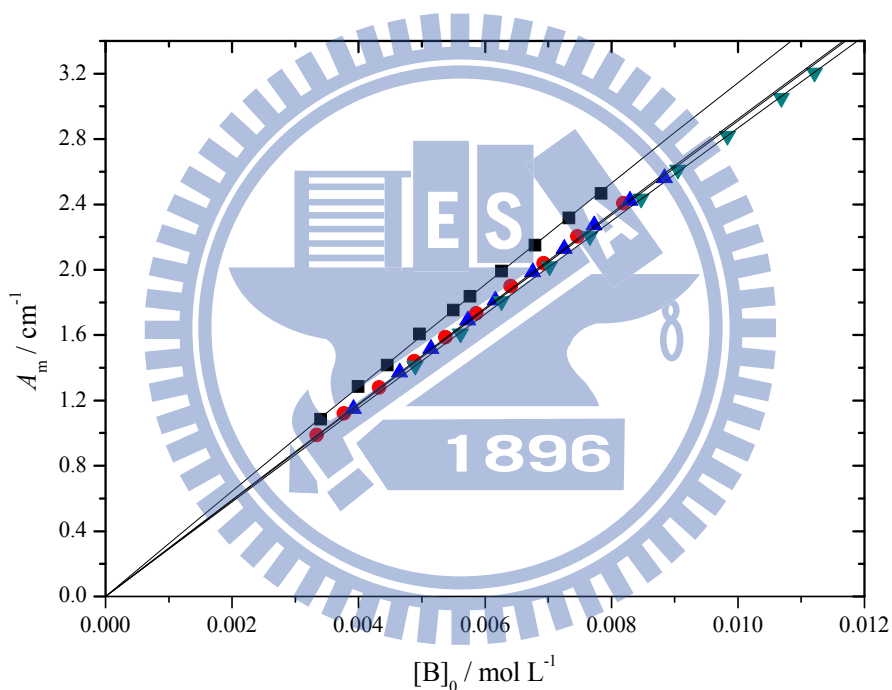


圖4.4 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於二硫化碳，以 A_m 對 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為：288K(—■—)、298K(—●—)、308K(—▲—)、318K(—▼—)。

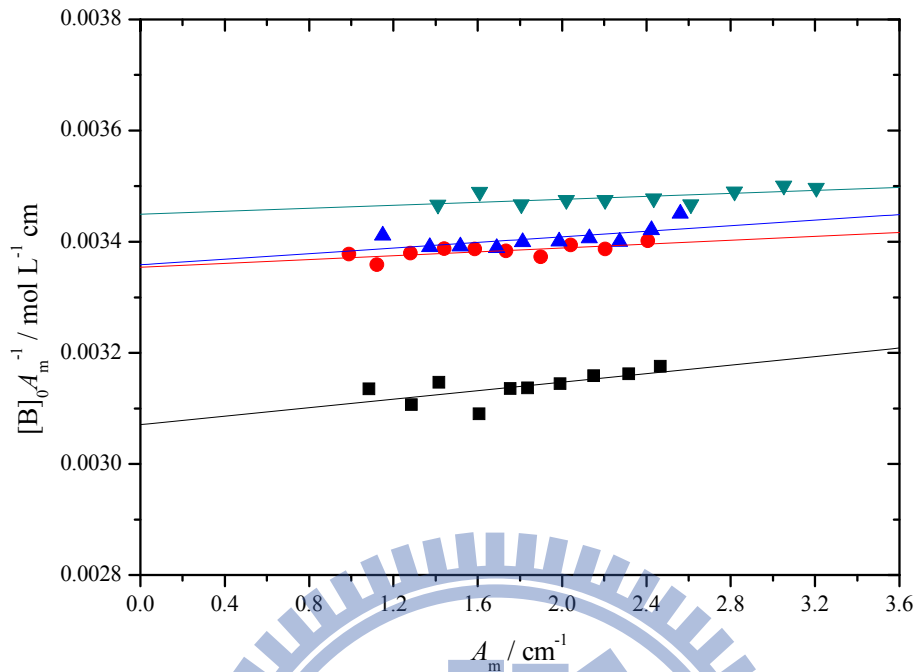


圖4.5 利用公式 (2-26) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於二硫化碳下之線性圖。圖中四組溫度為：288K(—■—)、298K(—●—)、308K(—▲—)、318K(—▼—)。

表4.2 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於二硫化碳系統中，不同溫度下，由單體吸收峰總吸收度 A_m 與製備濃度 $[B]_0$ 之間的關係式 (2-26) 所求得的平衡常數 K 與單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 。

溫度 / K	平衡常數 K	$\epsilon_m / \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$
288	2.0 ± 0.8	3257.3 ± 0.8
298	0.8 ± 0.3	2985.0 ± 0.3
308	1.1 ± 0.5	2976.1 ± 0.6
318	0.6 ± 0.2	2898.5 ± 0.3

NMP 在四氯乙烯系統四組溫度下 (298K、308K、318K、328K)，以單體總吸收度 A_m 對製備濃度 $[B]_0$ 作圖，圖 4.6 所示。利用式 (2-26) 以 $[B]_0 A_m^{-1}$ 對 A_m 作圖得到截距為 q 及斜率為 p ，見圖 4.5。再利用式 (2-27) 及式 (2-28) 得到平衡常數 K 和單體總莫耳吸收係數 ϵ_m ，見表 4.3。

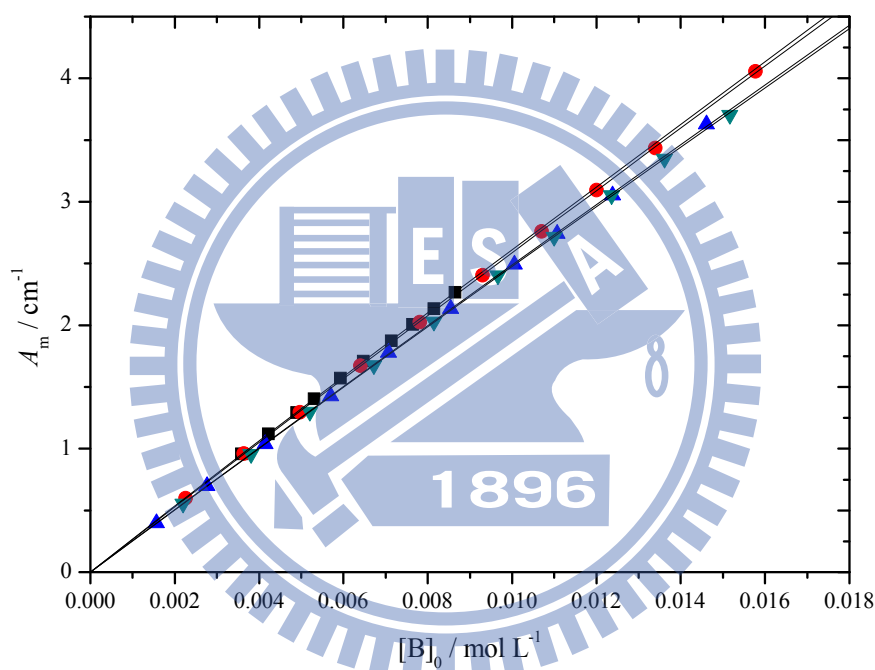


圖4.6 利用公式 (2-26) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯下， A_m 對 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為：298K(—■—)、308K(—●—)、318K(—▲—)、328K(—▼—)。

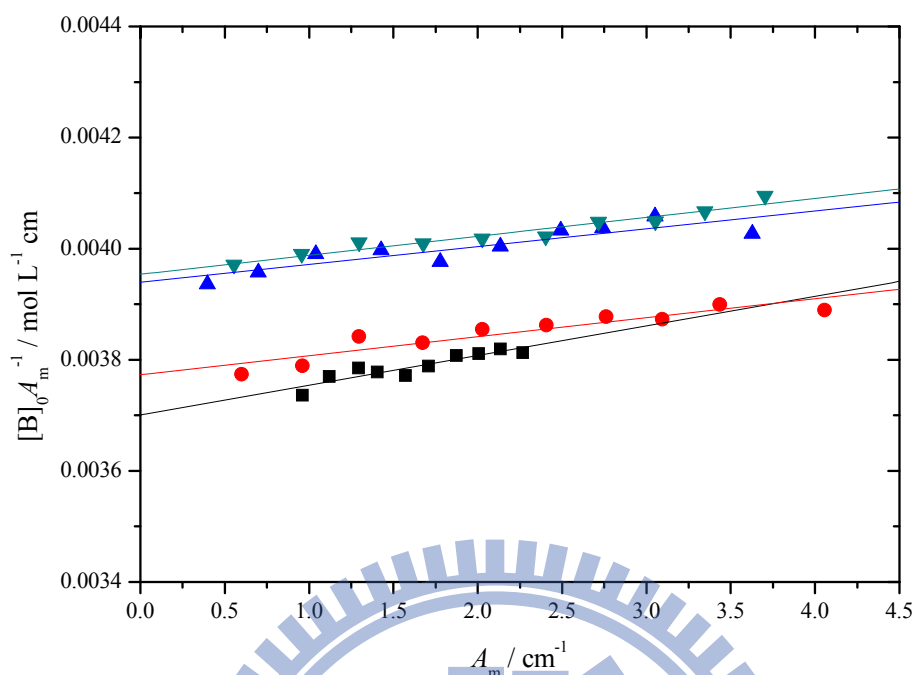


圖4.7 利用公式 (2-26) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯下之線性圖。圖中四組溫度為：298K(—■—)、308K(—●—)、318K(—▲—)、328K(—▼—)。

表4.3 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯系統中，不同溫度下，由單體吸收峰總吸收度 A_m 與製備濃度 $[B]_0$ 之間的關係式 (2-26) 所求得的平衡常數 K 與單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 。

溫度 / K	平衡常數 K	$\epsilon_m / \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$
298	2.0 ± 0.3	2702.7 ± 0.4
308	1.2 ± 0.2	2652.5 ± 0.3
318	1.0 ± 0.2	2531.6 ± 0.3
328	1.1 ± 0.1	2520.5 ± 0.2

NMP 在四氯化碳系統四組溫度下 (308K、318K、328K、338K)，以單體吸收峰總吸收度 A_m 對製備濃度 $[B]_0$ 作圖，圖 4.8 所示。利用式 (2-26) 以 $[B]_0 A_m^{-1}$ 對 A_m 作圖得到截距為 q 及斜率為 p ，見圖 4.9。再利用式 (2-27) 及式 (2-28) 得到平衡常數 K 和單體總莫耳吸收係數 ϵ_m ，見表 4.4。

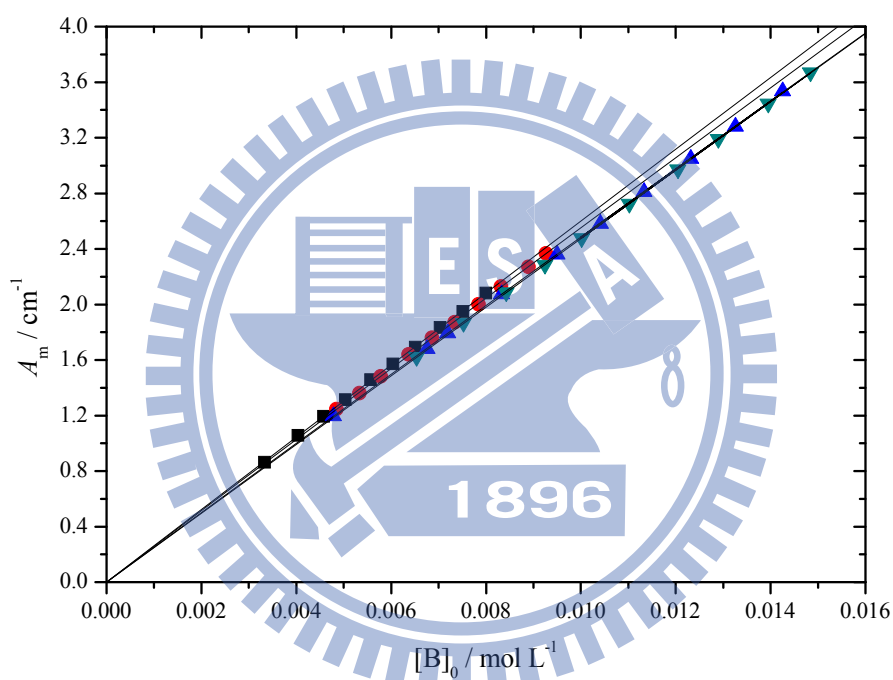


圖4.8 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯化碳，以 A_m 對 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為：308K(—■—)、318K(—●—)、328K(—▲—)、338K(—▼—)。

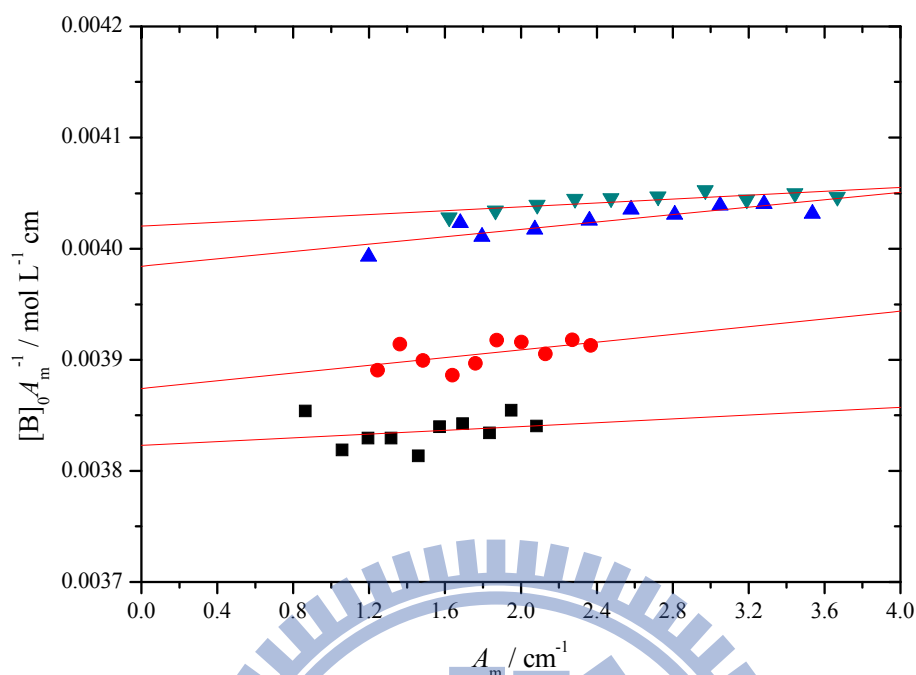


圖4.9 利用公式 (2-26) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯化碳下之線性圖。圖中四組溫度為：308K(—■—)、318K(—●—)、328K(—▲—)、338K(—▼—)。

表4.4 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯化碳系統中，不同溫度下，由單體吸收峰總吸收度 A_m 與製備濃度 $[B]_0$ 之間的關係式 (2-26) 所求得的平衡常數 K 與單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 。

溫度 / K	平衡常數 K	$\epsilon_m / \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$
308	0.3 ± 0.4	2617.8 ± 0.4
318	0.6 ± 0.3	2583.9 ± 0.4
328	0.5 ± 0.1	2512.5 ± 0.2
338	0.3 ± 0.1	2487.5 ± 0.1

NMP 在四氯化碳系統四組溫度下 (308K、318K、328K、338K)，以單體吸收峰總吸收度 A_m 對製備濃度 $[B]_0$ 作圖，圖 4.10 所示。利用式 (2-26) 以 $[B]_0 A_m^{-1}$ 對 A_m 作圖得到截距為 q 及斜率為 p ，見圖 4.11 再利用式 (2-27) 及式 (2-28) 得到平衡常數 K 和單體總莫耳吸收係數 ϵ_m ，見表 4.5。

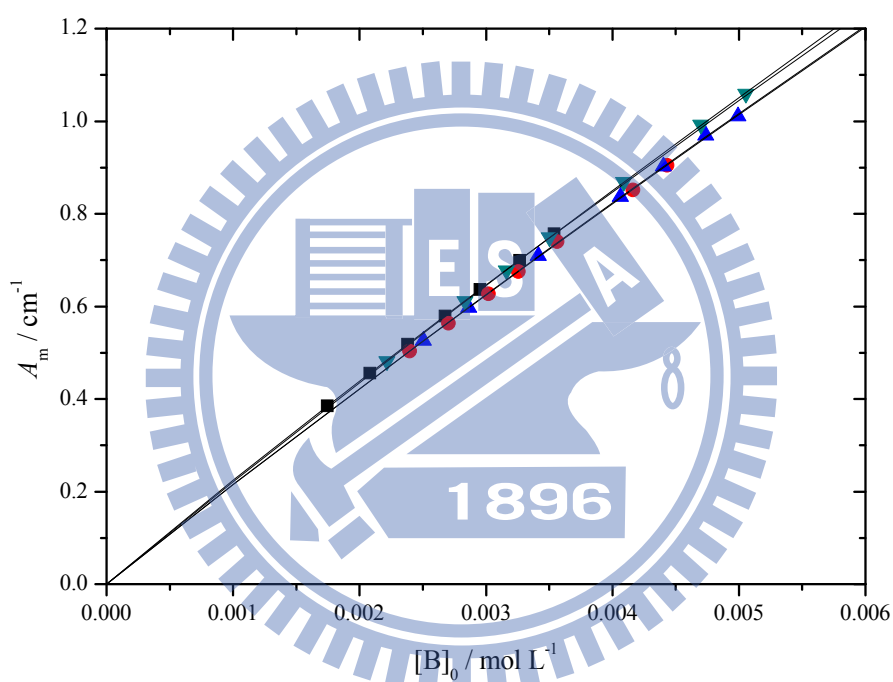


圖4.10 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於環己烷，以 A_m 對 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為：308K(—■—)、318K(—●—)、323K(—▲—)、328K(—▼—)。

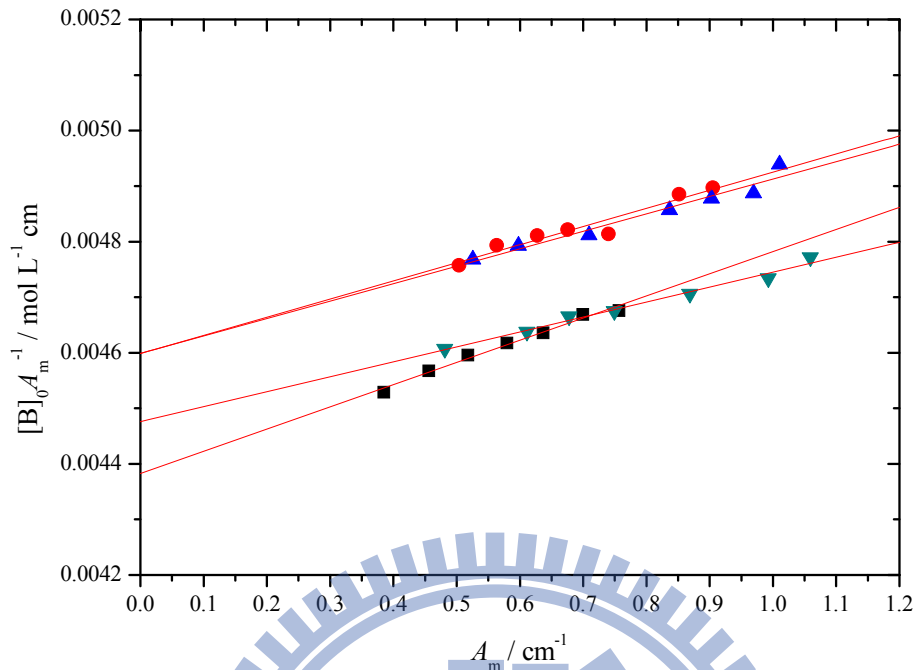


圖4.11 利用公式 (2-26) 所得到氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於環己烷下之線性圖。圖中四度溫度為：308K(—■—)、318K(—●—)、323K(—▲—)、328K(—▼—)。

表4.5 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於環己烷系統中，不同溫度下，由單體吸收峰總吸收度 A_m 與製備濃度 $[B]_0$ 之間的關係式 (2-26) 所求得的平衡常數 K 與單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 。

溫度 / K	平衡常數 K	$\epsilon_m / \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$
308	10.4 ± 0.6	2283.1 ± 0.2
318	6.8 ± 0.6	2016.1 ± 0.4
323	7.4 ± 0.7	2173.9 ± 0.5
328	6.7 ± 0.4	2232.1 ± 0.3

比較由單體吸收峰數據所求到單體總莫耳吸收係數 ϵ_m (見表 4.1 至表 4.5) 及雙體吸收峰數據所求出的反式單體總莫耳吸收係數 $\epsilon_{m,t}$ (見表 3.2、3.4、3.6、3.8、3.10) 並無明顯不同，見表 4.6。因為在製備濃度 $[B]_0$ 趨近於 0 時，平衡常數 K 及雙體的莫爾分率 ($f_d \equiv 2[B_2]/[B]_0^{-1}$) 也同樣會趨近於零，所以由式 (2-26) 與式 (2-36) 所求到的 ϵ_m 與 $\epsilon_{m,t}$ 會很接近。

$$\frac{[B]_0}{A_m} = \frac{1}{\epsilon_m b} + \frac{2K}{(\epsilon_m b)^2 C^{\circ}} A_m \approx \frac{1}{\epsilon_m b} \quad (2-26)$$

$$\frac{A_m}{[B]_0 b} = \epsilon_{m,t} + \left(\frac{\epsilon_{m2}}{2} - \epsilon_{m,t} \right) f_d \approx \epsilon_{m,t}, \quad f_d \equiv \frac{2[B_2]}{[B]_0} \quad (2-36)$$

表4.6 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在三氯乙烯、二硫化碳、四氯乙烯、四氯化碳與環己烷系統，不同溫度下，分別由單體數據及雙體數據所求得的單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 與反式單體總莫耳吸收係數 $\epsilon_{m,t}$ 。

溫度 / K	三氯乙烯系統 總莫爾吸收係數	
	$\epsilon_m / \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$	$\epsilon_{m,t} / \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$
288	3745.3 ± 0.4	3805.9 ± 19.9
298	3448.2 ± 0.5	3477.5 ± 17.8
308	3215.4 ± 0.6	3251.0 ± 28.6
318	3086.4 ± 0.3	3105.2 ± 10.4

接續表 4.6。

二硫化碳系統		總莫爾吸收係數	
溫度 / K	$\epsilon_m / \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$	$\epsilon_{m,t} / \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$	
288	3257.3 ± 0.8	3282.5 ± 39.1	
298	2985.0 ± 0.3	2988.9 ± 12.3	
308	2976.1 ± 0.6	2986.9 ± 23.8	
318	2898.5 ± 0.3	2906.0 ± 14.6	
四氯乙烯系統			
288	2702.7 ± 0.4	2726.6 ± 2.5	
298	2652.5 ± 0.3	2671.5 ± 8.2	
308	2531.6 ± 0.3	2548.5 ± 8.4	
318	2520.5 ± 0.2	2537.8 ± 6.0	
四氯化碳系統			
288	2617.8 ± 0.4	2617.6 ± 15.9	
298	2583.9 ± 0.4	2587.3 ± 13.9	
308	2512.5 ± 0.2	2518.4 ± 6.3	
318	2487.5 ± 0.1	2491.7 ± 4.5	
環己烷系統			
288	2283.1 ± 0.3	2298.0 ± 5.6	
298	2016.1 ± 0.4	2188.1 ± 13.6	
308	2173.9 ± 0.5	2186.5 ± 11.9	
318	2232.1 ± 0.3	2242.3 ± 6.0	

比較完總莫耳吸收係數之後，接著比較由單體吸收峰數據與雙體吸收峰數據所求分別求得的平衡常數 K 。結果由單體數據（見表 4.1 至表 4.5）與雙體數據（見表 3.2、3.4、3.6、3.8、3.10）所得到的自結合平衡常數 K 截然不同，見表 4.7。

表4.7 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在三氯乙烯、二硫化碳、四氯乙烯、四氯化碳與環己烷系統，不同溫度下，分別由單體數據及雙體數據所求得的平衡常數 K 。

三氯乙烯系統		平衡常數 K	
		由單體數據	由雙體數據
溫度 / K			
288	1.2 ± 0.1	13.8 ± 0.2	
298	1.0 ± 0.2	11.2 ± 0.4	
308	0.5 ± 0.2	9.4 ± 0.2	
318	0.3 ± 0.1	8.1 ± 0.4	
二硫化碳系統			
288	2.0 ± 0.8	27.0 ± 1.2	
298	0.8 ± 0.3	17.1 ± 2.2	
308	1.1 ± 0.5	15.7 ± 0.4	
318	0.6 ± 0.2	12.6 ± 0.2	

接續表 4.7。

四氯乙烯系統		平衡常數 K	
溫度 / K	由單體數據	由雙體數據	
298	2.0 ± 0.3	24.4 ± 1.9	
308	1.2 ± 0.2	19.9 ± 0.7	
318	1.0 ± 0.2	14.6 ± 0.7	
328	1.1 ± 0.1	10.7 ± 1.1	
四氯化碳系統			
308	0.2 ± 0.3	18.6 ± 0.3	
318	0.5 ± 0.3	13.0 ± 0.2	
328	0.5 ± 0.1	11.3 ± 0.2	
338	0.2 ± 0.1	8.1 ± 0.9	
環己烷系統			
308	10.4 ± 0.5	28.4 ± 2.4	
318	6.8 ± 0.6	20.0 ± 3.7	
323	7.4 ± 0.7	18.1 ± 4.0	
328	6.7 ± 0.4	14.6 ± 2.1	

表 4.7 中從單體數據及雙體數據分別求到的自結合平衡常數差異很大，並無法單純從實驗上的誤差來解釋。高立體障礙的 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇 (DMEP) 的自結合實驗³⁰ 由單體數據及雙體數據所求得的平衡常數是一致的，在氮-甲基丙烯胺 (NMP) 的自結合實驗上則不一致。所以 NMP 的雙體如果假設以環狀雙體存在，那麼利用單體數據來求取自結合平衡常數時就會有所矛盾 (見表 4.7)。因此 NMP 的雙體是以反式構型存在，並非假設的環狀雙體。而線性雙體上會有一個未形成氫鍵的 N-H 基 (線性雙體端基，linear dimer end group)，線性雙體端基 N-H 基伸縮振動訊號會與反式單體 (trans monomer) 的 N-H 基伸縮振動訊號重疊。單體吸收峰總吸收度 A_m 須表示為：

$$A_m = \int_{\text{Band}} A_{m,t}(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} + \int_{\text{Band}} A_{m,2}(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = A_{m,t} + A_{m,2} \quad (2-29)$$

其中 $A_{m,t}(\tilde{\nu})$ 與 $A_{m,2}(\tilde{\nu})$ 分別為單一波數 $\tilde{\nu}$ 下反式單體濃與線性雙體終端基的吸收度。 $A_{m,t} = \int_{\text{Band}} A_{m,t}(\tilde{\nu})d\tilde{\nu}$ 與 $A_{m,2} = \int_{\text{Band}} A_{m,2}(\tilde{\nu})d\tilde{\nu}$ 分別為反式單體吸收峰總吸收度與線性雙體端基總吸收度。

從式 (2-29) 也可解釋為何 NMP 在不同溶劑下以單體吸收峰總吸收度 A_m 對製備濃度 $[B]_0$ 作圖時 (見圖 4.2、圖 4.4、圖 4.6、圖 4.8 與圖 4.10) 可觀察到 A_m 與 $[B]_0$ 幾乎成正比。從式 (2-29) 已知

$A_m = A_{m,t} + A_{m,2}$ ，隨著製備濃度 $[B]_0$ 增加時反式單體總吸收度 $A_{m,t}$ 會隨因為自結合的因素而減少。但另一方面線性雙體端基總吸收度 $A_{m,2}$ 也會因為自結合的因素而增加，結果就會觀察到 A_m 與 $[B]_0$ 幾乎成正比。

4.2 理論計算與實驗數據比較

理論計算 (見附錄 A3) 可幫助確認氮-甲基丙烯胺 (NMP) 的雙體在不同溶劑下，主要是以線性雙體 (linear dimer) 存在，並非環狀雙體 (cyclic dimer)。且理論計算也可證明單體吸收峰 A_m 是否如式 (2-29) 所示，無法從 IR 光譜中分離出反式單體吸收峰總吸收度 $A_{m,t}$ 及線性雙體端基總吸收度 $A_{m,2}$ 是因為反式單體的 N-H 基伸縮振動與線性雙體端基的振動頻率很接近，導致單體吸收峰 A_m 是由兩個訊號 $A_{m,t}$ 與 $A_{m,2}$ 所組成。

以 PBE1PBE/6-311++G** 層次 (level) 分別計算 NMP 的順式單體 (cis monomer)、反式單體 (trans monomer)、線性雙體 (trans dimer) 與環狀雙體 (cyclic dimer) 分別在不同溶劑下，溫度為 298K 的 N-H 基伸縮振動頻率。由 PBE1PBE/6-311++G** 層次所計算得到的伸縮振動頻率根據 J. P. Merrick 等人^{31,32} 的建議 scale factor 為 0.9594，所有以 PBE1PBE/6-311++G** 層次計算出的伸縮振動頻率必須乘上 0.9594 做修正。NMP 在不同溶劑下由理論計算所得到結果見

圖 4.12、圖 4.13、圖 4.14、圖 4.15 與圖 4.16 的垂直實線，虛線部分則為實驗所量測到的 IR 光譜圖。[圖 4.12~3.45 中理論計算得到的 N-H 基伸縮振動強度 (intensity) 單位為 $\text{Km mol}^{-1} = 100 \text{ cm}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ ，IR 光譜圖的吸收度 (absorbance) 則無單位]

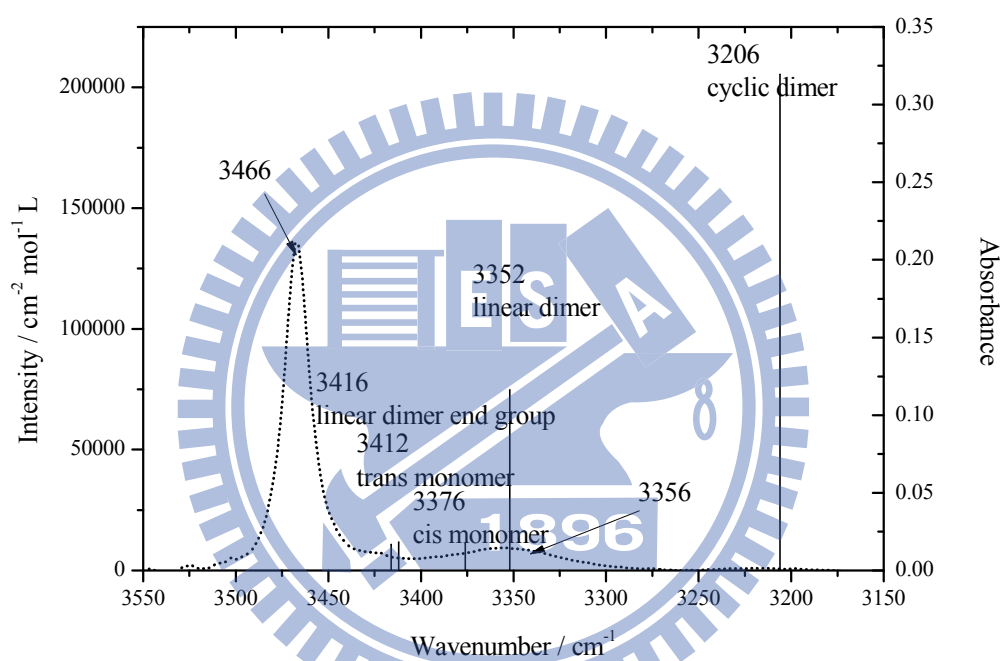


圖4.12 虛線 (.....) 表示氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於三氯乙烯 298K 下， $0.01480 \text{ mol L}^{-1}$ 的 IR 光譜圖。垂直實線 (—) 表示理論計算所得到之吸收位置與強度 (箭頭所指的訊號為 IR 光譜圖的最大吸收鋒位置)。

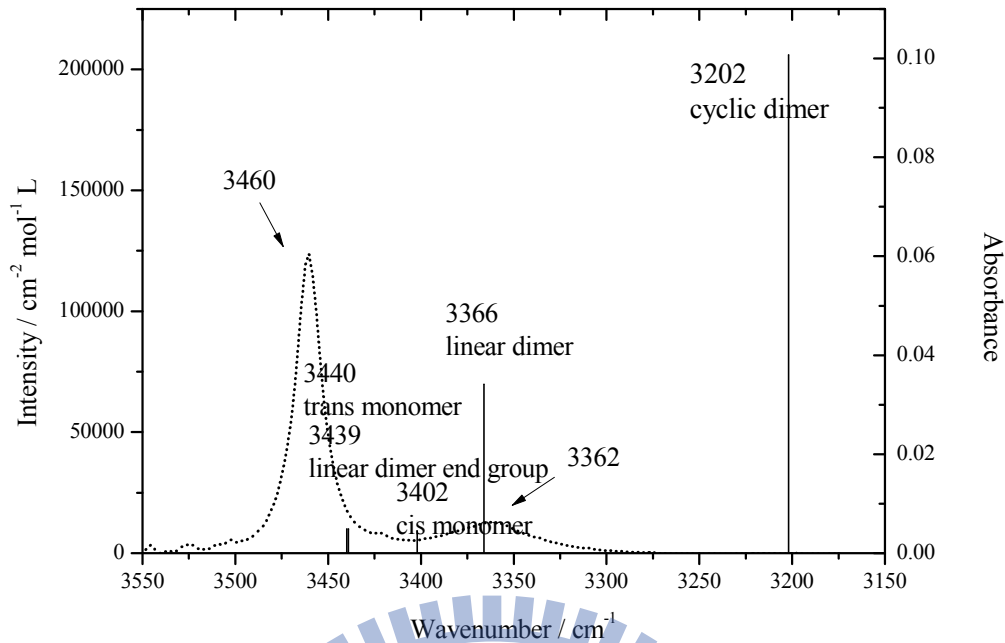


圖4.13 虛線 (.....) 表示氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於二硫化碳 298K 下, $0.005373 \text{ mol L}^{-1}$ 的 IR 光譜圖, 垂直實線 (—) 表示理論計算所得到之吸收位置與強度 (箭頭所指的訊號為 IR 光譜圖的最大吸收峰位置)。

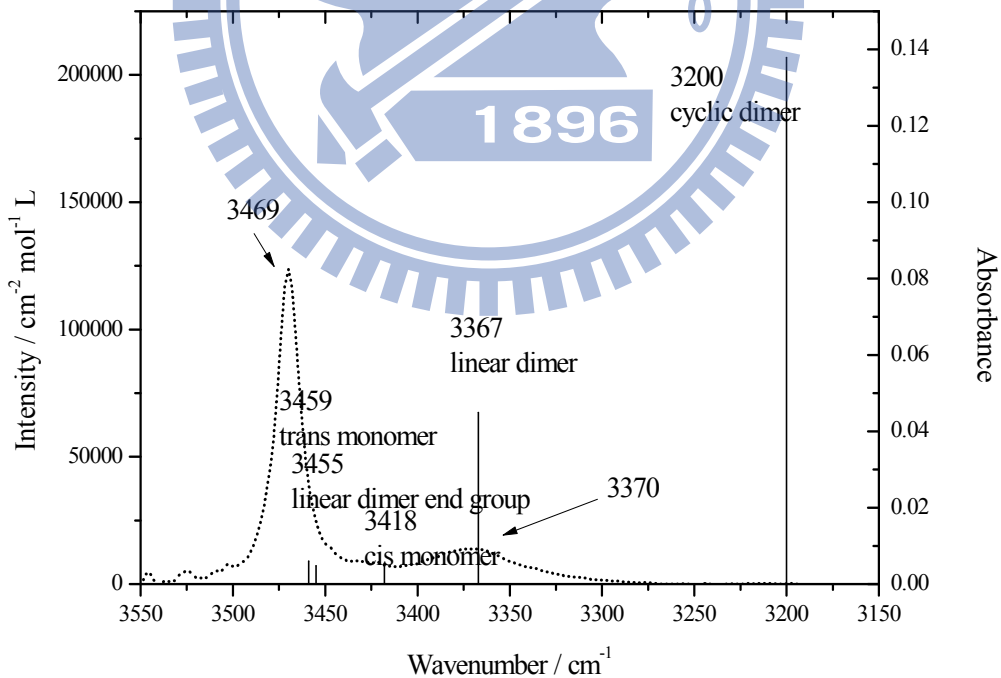


圖4.14 虛線 (.....) 表示氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯 298K 下, $0.007134 \text{ mol L}^{-1}$ 的 IR 光譜圖, 垂直實線 (—) 表示理論計算所得到之吸收位置與強度 (箭頭所指的訊號為 IR 光譜圖的最大吸收峰位置)。

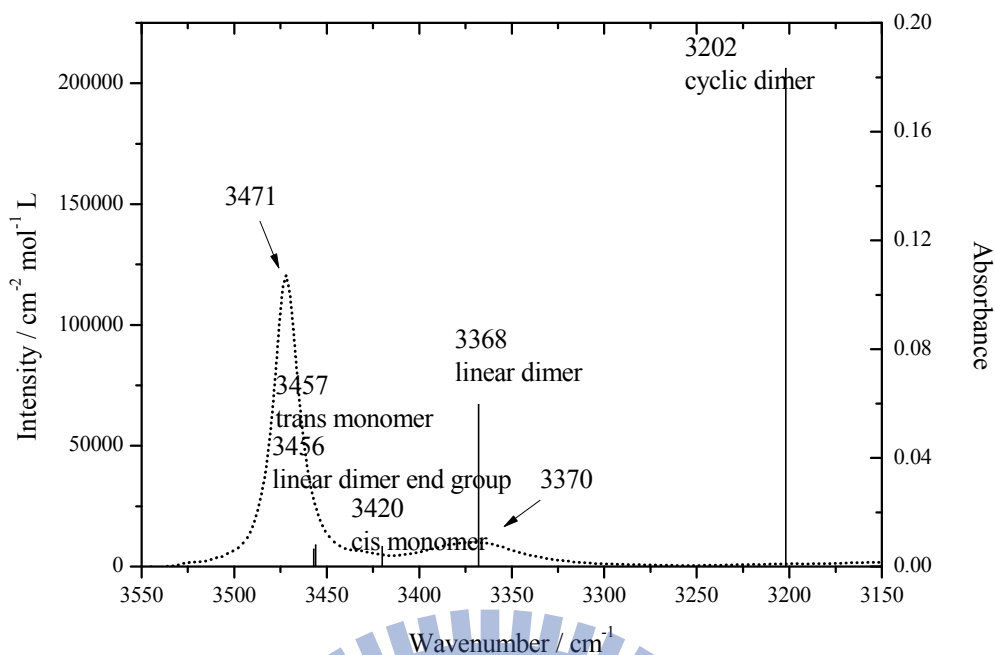


圖4.15 虛線 (.....) 表示氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯化碳 328K 下， $0.009501 \text{ mol L}^{-1}$ 的 IR 光譜圖，垂直實線 (—) 表示理論計算所得到之吸收位置與強度 (箭頭所指的訊號為 IR 光譜圖的最大吸收峰位置)。

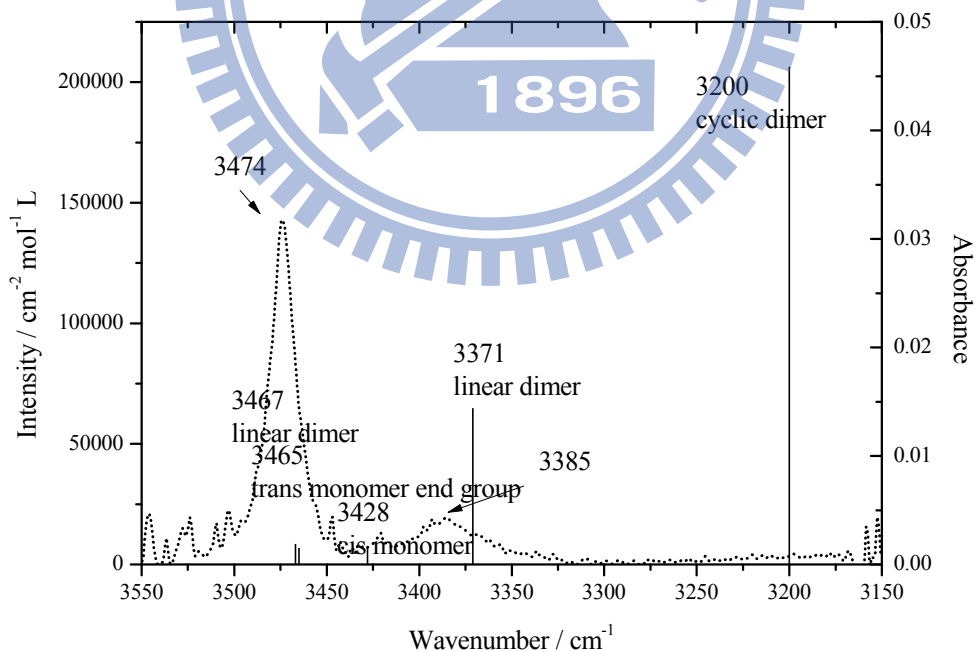


圖4.16 虛線 (.....) 表示氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於環己烷 308K 下， $0.003538 \text{ mol L}^{-1}$ 的 IR 光譜圖，垂直實線 (—) 表示理論計算所得到之吸收位置與強度 (箭頭所指的訊號為 IR 光譜圖的最大吸收峰位置)。

理論計算所預測的 NMP 線性雙體端基 (linear dimer end group) 與反式單體的 N-H (trans monomer) 基伸縮振動頻率差異在三氯乙烯下為 4 cm^{-1} ；在二硫化碳下為 1 cm^{-1} ；在四氯乙烯下為 4 cm^{-1} ；在四氯化碳下為 1 cm^{-1} ；在環己烷下為 2 cm^{-1} ，見表 4.8。理論計算預測 NMP 在這幾五種溶劑下反式單體與線性雙體端基的 N-H 基伸縮振動頻率的差異皆小於 4 cm^{-1} ，可以確認反式單體的 N-H 基伸縮振動頻率與線性雙體端基 N-H 基伸縮振動頻率很接近，所以 IR 光譜上無法分離出來。

理論計算則預測線性雙體受氫鍵擾動的 N-H 基伸縮振動頻率則與 IR 光譜上所得到的最大雙體吸收峰位置一致，見圖 4.12 到圖 4.16 與表 4.9。因此可以確定 NMP 雙體是以線性雙體存在，並非環狀雙體。

表4.8 以 PBE1PBE/6-311++G**層次 (level) 預測氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在三氯乙烯、二硫化碳、四氯化碳、四氯化碳與環己烷系統，溫度 298K 下，反式單體與線性雙體端基的 N-H 基伸縮振動頻率以及由實驗的 IR 光譜圖所得到的最大單體吸收峰位置。

	三氯乙烯	二硫化碳	四氯化碳	四氯化碳	環己烷
反式單體 (PBE1PBE/6-311++G**)	3412 cm ⁻¹	3439 cm ⁻¹	3455 cm ⁻¹	3456 cm ⁻¹	3465 cm ⁻¹
線性雙體端基 (PBE1PBE/6-311++G**)	3416 cm ⁻¹	3440 cm ⁻¹	3459 cm ⁻¹	3457 cm ⁻¹	3467 cm ⁻¹
最大單體吸收峰 (experiment)	3466 cm ⁻¹	3460 cm ⁻¹	3469 cm ⁻¹	3471 cm ⁻¹	3474 cm ⁻¹

表4.9 以 PBE1PBE/6-311++G**層次 (level) 預測氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在三氯乙烯、二硫化碳、四氯乙烯、四氯化碳與環己烷系統，溫度 298K 下，線性雙體受氫鍵擾動的 N-H 基伸縮振動頻率以及由實驗的 IR 光譜圖所得到的最大雙體吸收峰位置。

	三氯乙烯	二硫化碳	四氯乙烯	四氯化碳	環己烷
線性雙體 (PBE1PBE/6-311++G**)	3352 cm ⁻¹	3366 cm ⁻¹	3367 cm ⁻¹	3368 cm ⁻¹	3371 cm ⁻¹
最大雙體吸收峰 (experiment)	3356 cm ⁻¹	3362 cm ⁻¹	3370 cm ⁻¹	3370 cm ⁻¹	3385 cm ⁻¹

氮-甲基丙烯胺 (NMP) 在不同溶劑下的 IR 光譜圖中 (見圖 3.6、3.6、3.12、3.18、3.24) 可觀察到單體吸收峰與雙體吸收峰之間會觀察到一根微弱的訊號。理論計算預測此訊號為 NMP 單體的構型異構物，亦即順式單體 (cis monomer)，見圖 4.12、圖 4.13、圖 4.14、圖 4.15 與、圖 4.16 中由理論計算所求出的順式單體 (cis monomer) N-H 基伸縮振動位置。因為從 NMR 的氫譜量測到的 NMP 在室溫下， CDCl_3 系統順式單體僅占 3.3%，見圖 1.10。NMP 不同溶劑下的 IR 光譜順式單體訊號很微弱難以單獨分離出來，順式單體含量很少所以忽略不計，因此 IR 光譜的數據分析上並未考慮順式單體訊號的影響。



4.3 驗證氮-甲基丙醯胺 (NMP) 為線性自結合

本節將推導一個公式來檢驗 NMP 的單雙體自結合是以線性或環狀方式形成雙體，過程如下。

單雙體自結合平衡常數 K 表示為

$$K = \frac{[B_2]}{[B]^2} \quad (4-1)$$

上式 $[B]$ 與 $[B_2]$ 為單體與雙體的濃度。

當雙體是由兩個反式單體 (trans monomer) 所組成的線性雙體 (linear dimer) 時，單體吸收峰 A_m 可表示成

$$A_m = \varepsilon_{m,t} b [B] + \varepsilon_{m,2} b [B_2] \quad (4-2)$$

上式中 $\varepsilon_{m,t}$ 為反式單體總莫耳吸收係數、 $\varepsilon_{m,2}$ 為線性雙體 N-H 端基總莫耳吸收係數， b 為光徑。單體濃度 $[B]$ 從式 (4-2) 整理後得到

$$[B] = \frac{A_m}{\varepsilon_{m,t} b} - \frac{\varepsilon_{m,2} A_d}{\varepsilon_{m,t} \varepsilon_d b} \quad (4-3)$$

雙體濃度 $[B_2]$ 表示如下

$$[B_2] = \frac{A_d}{\varepsilon_d b} \quad (4-4)$$

將式 (4-3) 與式 (4-4) 帶入式 (4-1)

$$K = \frac{[B_2]}{[B]^2} = \frac{\frac{A_d}{\epsilon_d b}}{\left(\frac{A_m}{\epsilon_{m,t} b} - \frac{\epsilon_{m,2} A_d}{\epsilon_{m,t} \epsilon_d b} \right)^2} \quad (4-5)$$

上式移項整理後可得

$$\frac{A_m^2}{A_d} = \frac{b}{K} \frac{\epsilon_{m,t}^2}{\epsilon_d} + 2 \frac{\epsilon_{m,2}}{\epsilon_d} A_m - \frac{\epsilon_{m,2}^2}{\epsilon_d^2} A_d \quad (4-6)$$

若雙體為環狀雙體 (雙體的 N-H 端基不存在, $\epsilon_{m,2} = 0$), 利用 $A_m^2 A_d^{-1}$ 對製備濃度 $[B]_0$ 作圖結果將會是一個水平線。因為從式 (4-6) 可看出等號右項為常數 ($\epsilon_{m,2} = 0$ 且定溫下平衡常數 K 與總莫耳吸收係數並不隨製備濃度改變)。若雙體為線性雙體 (雙體上有一個未參與鍵結的 N-H 端基, $\epsilon_{m,2} \neq 0$), 則 $A_m^2 A_d^{-1}$ 對製備濃度 $[B]_0$ 作圖不會是一個水平線, 式 (4-6) 的 A_m 與 A_d 會隨著製備濃度濃度 $[B]_0$ 改變。

氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在不同溶劑與不同溫度下, 以 $A_m^2 A_d^{-1}$ 對製備濃度 $[B]_0$ 作圖, 見圖 4.17、圖 4.18、圖 4.19、圖 4.20 和圖 4.21。

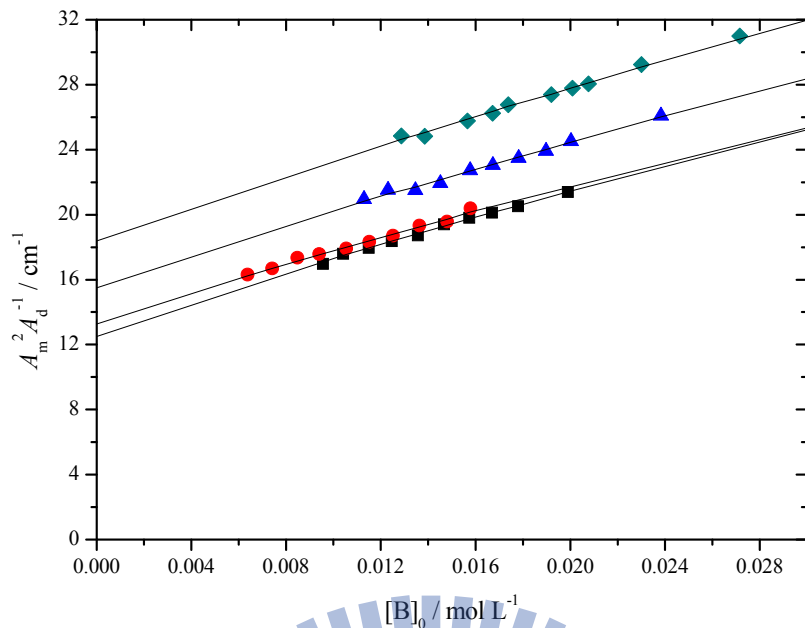


圖4.17 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在三氯乙烯系統下，以 $A_m^2 A_d^{-1}$ 對製備濃度 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為：288K(—■—)、298K(—●—)、308K(—▲—)、318K(—◆—)。

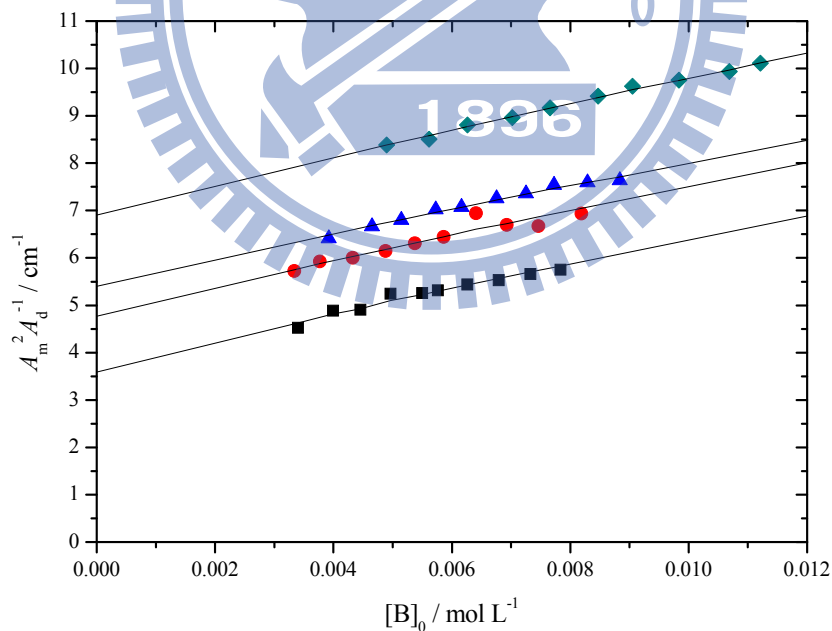


圖4.18 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在二硫化碳系統下，以 $A_m^2 A_d^{-1}$ 對製備濃度 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為：298K(—■—)、308K(—●—)、318K(—▲—)、328K(—◆—)。

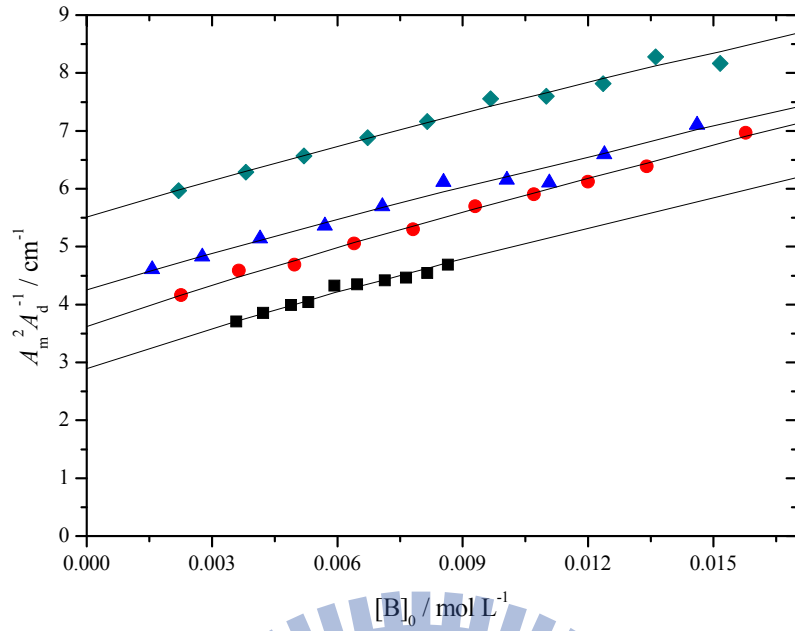


圖4.19 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在四氯乙烯系統下，以 $A_m^2 A_d^{-1}$ 對製備濃度 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為：288K(—■—)、298K(—●—)、308K(—▲—)、318K(—◆—)。

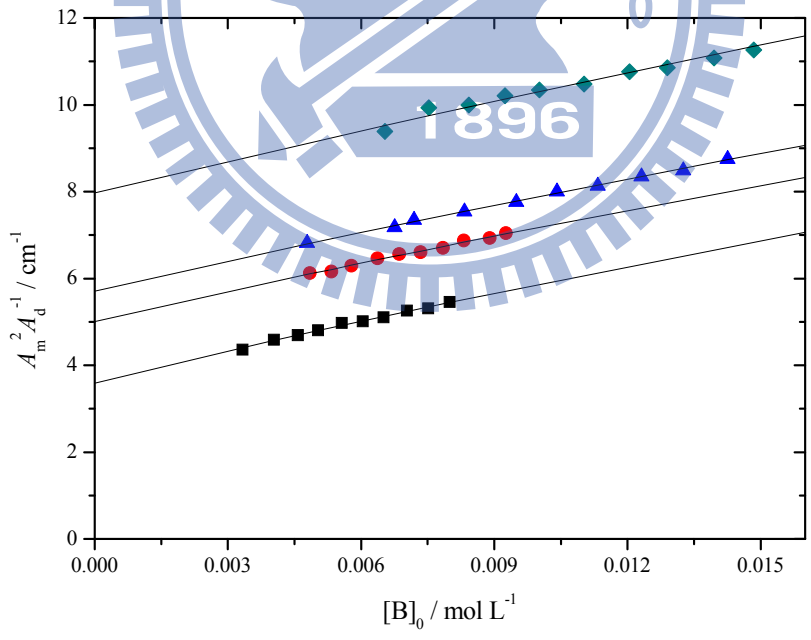


圖4.20 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在四氯化碳系統下，以 $A_m^2 A_d^{-1}$ 對製備濃度 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為：298K(—■—)、308K(—●—)、318K(—▲—)、328K(—◆—)。

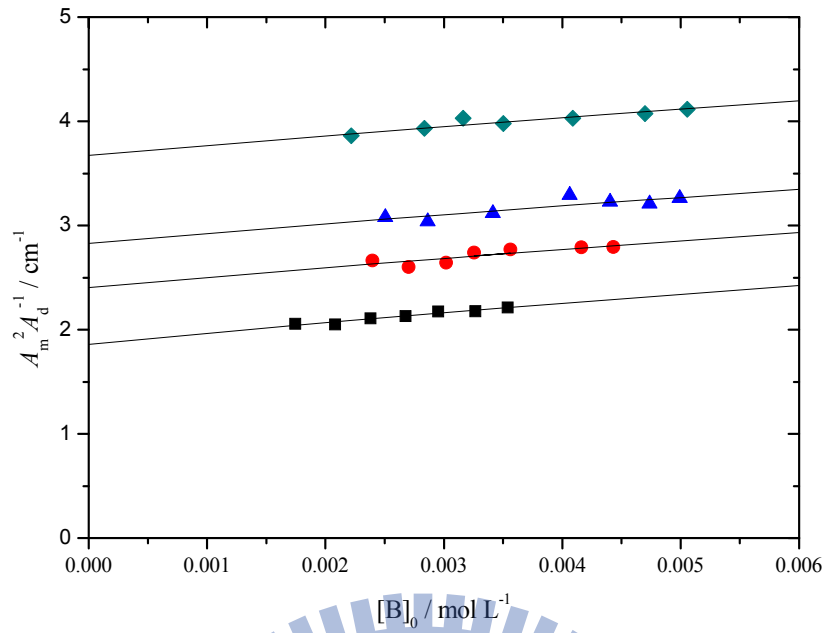


圖4.21 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在環己烷系統下，以 $A_m^2 A_d^{-1}$ 對製備濃度 $[B]_0$ 作圖。圖中四組溫度為：308K(—■—)、318K(—●—)、323K(—▲—)、328K(—◆—)。



4.4 文獻上氮-單取代醯胺的自結合研究與實驗結果比較

表 4.10 上整理了的氮-單取代醯胺 (N-monosubstituted) 在文獻的自結合研究，表 4.10 的化合物簡寫分別為

氮-甲基乙醯胺 (N-methylacetamide, 簡稱 NMA)、

氮-甲基丙醯胺 (N-methylpropionamide, 簡稱 NMP)、

氮-乙基乙醯胺 (N-ethylacetamide, 簡稱 NEA)、

氮-異丙基丙醯胺 (N-isopropylacetamide, 簡稱 NiPA)、

氮-第三丁基乙醯胺 (N-*tert*-butylacetamide, 簡稱 NtBA)、

氮-丁基乙醯胺 (N-butylacetamide, 簡稱 NBA)、

2-氮雜環十三酮 (2-Azacyclotridecanone, 簡稱 2-ACT)、

氮-苯甲基甲醯胺 (N-benzylformamide, 簡稱 NBF)、

氮-甲基-三氯乙醯胺 (N-methyl-trichloroacetamide, 簡稱 NMtCA)。

上述的氮-單取代醯胺的結構見圖 4.17。圖 4.17 的 NMA 是組成蛋白質的最基本單位，NMP 與 NEA 則是結構與 NMA 相近的衍生物之一，其它化合物如 NiPA 或 NBA、NtBA、NBF 等則是擁有較大立體障礙支鏈的 NMA 衍生物。表 4.10 中 ΔH° 、 ΔS° 、 K 分別為單雙體自結合標準焓、標準熵與平衡常數。 ΔH°_2 、 ΔS°_2 與 K_2 代表三體以上的自結合標準焓、標準熵與平衡常數。表 4.10 中不同溶劑系統下的平衡常數 K 或 K^2 僅列一組接近室溫的值做比較。

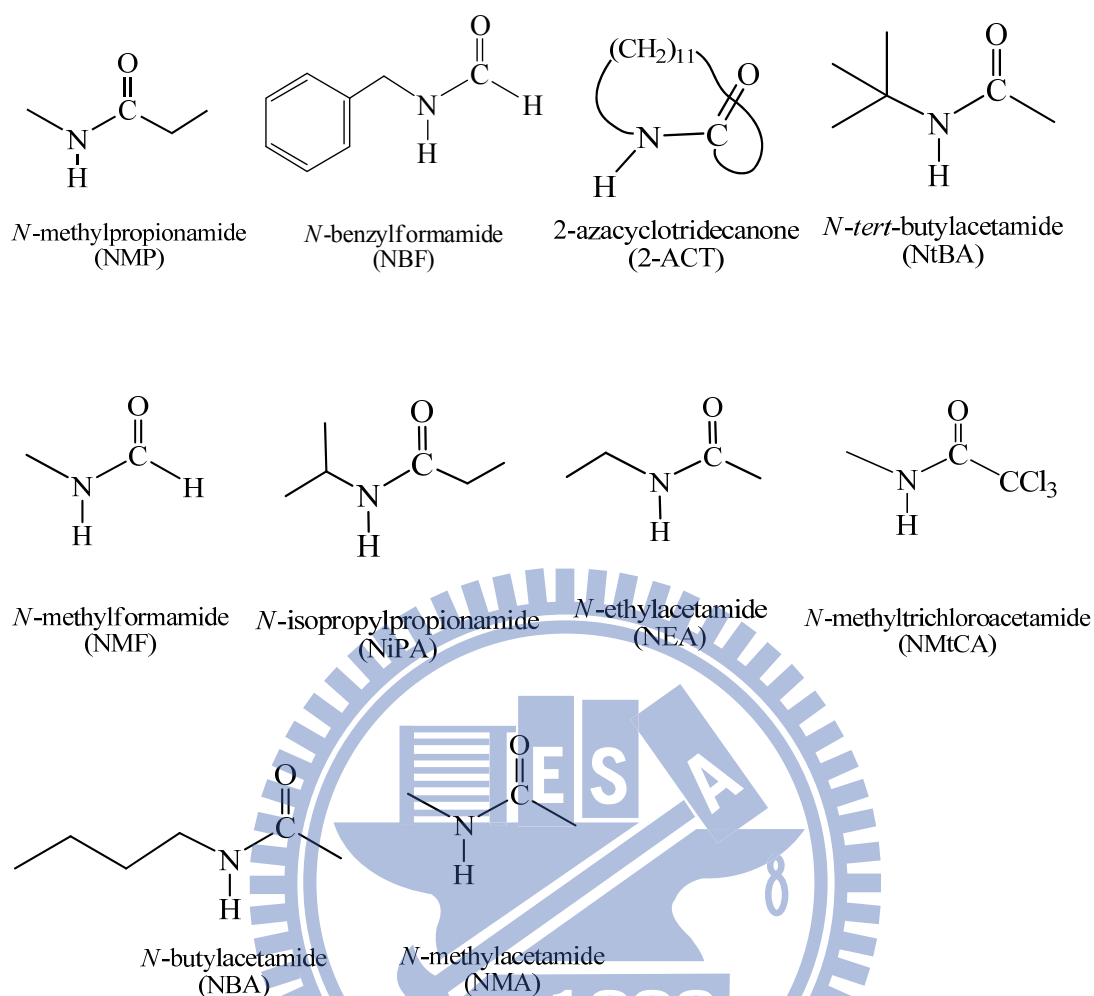


圖4.22 氮-單取代醯胺 (N-monosubstituted) 化合物：NMP、NEA、NMA、NiPA、NtBA、NBA、2-ACT、NBF、NMtCA (圖中括號為化合物名稱縮寫)

A. D. Nikolic 等人³³研究 NMP 與 NEA 在四氯乙烯的單雙體自結合 ΔH^\ominus 為 $-22 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 ΔS^\ominus 為 $-43 \pm 3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。而 NEA 的 ΔH^\ominus 為 $-19 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ， ΔS^\ominus 為 -40 ± 3 。NMP 與 NEA 的單雙體自結合 ΔH^\ominus 或 ΔS^\ominus 與本實驗室所求得的结果差異不大。Nikolic 求得單雙體自結合平衡常數的 $K = 5.5$ (溫度 293K) 則明顯小於本實驗 ($K = 17$ ，溫度 29K) 所求出的值，見表 4.10。L. L. Graham 等人³⁴以 NMR 研究了

氮-取代基上的立體障礙對氮-單取代醯胺 (N-monosubstituted) 化合物線形自結合行為所產生的影響。實驗得到的 ΔH° 與 ΔS° 的大小 NMA > NiPA > NtBA，單雙體自結合平衡常數 K 的大小 NMA > NiPA > NtBA，很明顯較大的立體障礙會阻礙溶質的自結合，見表 4.10。

從表 4.10 中三體以上自結合 ΔH_2° 、 ΔS_2° 與 K_2 皆大於單雙體 ΔH° 、 ΔS° 、 K 。M. Akiyama 等人³⁵認為這現象為共助效應 (Cooperative effect)。對於以線型自結合的化合物如 NMA 來說，形成一個氫鍵後的雙體後會加強下一個氫鍵的形成，亦即線性雙體的 N-H 端基會更容易與其它單體形成三體。從 M. Akiyama 的理論計算結果共助效應約為 5.4 kJ mol^{-1} (由 $\Delta H^\circ - \Delta H_2^\circ$ 得到) 並與他們實驗得到的結果相當 (Graham 等人實驗亦得到共助效應大約在 3 kJ mol^{-1} 左右)。在本論文中雖然未求取 ΔH_2° ，但從實驗求出的線性雙體 N-H 端基伸縮振動總莫耳吸收係數，可觀察到共助效應對吸收強度的影響。

H. Isogai 等人³⁶的研究顯示溶質酚 (phenol) 的 O-H 伸縮振動吸收強度會隨著溶質與溶劑之間的交互作用增大而增強 (在介電常數越大的溶劑上 O-H 的伸縮振動吸收強度越強)。Torii³⁷研究 NMA 的 C=O 基與溴分子 (Br_2) 間所形成的鹵鍵 (halogen bond) 時，發現 C=O 的伸縮振動強度會因為鹵鍵 (halogen bond) 的形成而大幅增

強 (最大到 2.6 倍)。本實驗的表 3.65 中溶質 NMP 在四氯乙烯下反式單體吸收係數 $\epsilon_{m,t}$ 約在 $\sim 2700 \text{ cm}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ ，而線性雙體 N-H 端基吸收係數 $\epsilon_{m,2}$ 約 $\sim 4500 \text{ cm}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ 。雙體上未鍵結 N-H 基吸收係數明顯大於單體許多，雙體的形成明顯加強了雙體上未形成氫鍵的 N-H 基與溶劑的交互作用。由理論計算 PBE1PBE/6-311++G** 層次 (level) 計算出的強度亦支持這個現象 (NMP 在四氯乙烯下單體吸收係數為 $\epsilon_{m,t}$ 為 $7230 \text{ cm}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ ，雙體端基吸收係數 $\epsilon_{m,2}$ 為 $9070 \text{ cm}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$)。

L. A. LaPlanche 等人³⁸利用 NMR 研究 NiPA (N-isopropyl acetamide) 在環己烷與四氯化碳溶劑下的線型自結合平衡常數。LaPlanche 等人觀察到在環己烷溶劑下的 NiPA 的單雙體自結合平衡常數明顯大於四氯乙烯不少 (環己烷下 $K = 16$ ，四氯乙烯 $K = 10$)，亦即四氯化碳 (CCl_4) 在抑制 NiPA 自結合的效果上明顯比環己烷強。T. Schaefer 等人³⁹也指 CCl_4 與許多分子 (共 22 個 polyhalosubstituted benzenes) 之間的交互作用比環己烷大許多。Schaefer 認為反應場效應 (reaction field effect) 並不足以解釋如此大的交互作用，298K 下 CCl_4 的介電常數為 2.22 而環己烷為 2.01，從介電常數來看兩者差距並不大，Schaefer 認為溶劑高度極化的 (Highly polarizable) C-Cl 鍵會與溶質的 N-H 鍵相互作用。本論文實驗也發現溶質 NMP 在環己

烷溶液系統下的自結合效果皆比其它溶劑 (四氯化碳、四氯乙烯、二硫化碳與三氯乙烯) 強。這顯示在環己烷以外的溶劑與溶質的 N-H 鍵之間很可能有弱氫鍵存在。W. Klemperer 等人⁴⁰的研究指出三氯甲烷 (CHCl_3) 的 C-Cl 鍵與醯胺 (amide) 的 N-H 鍵之間會有氫鍵存在，強度則大約在 8 kJ mol^{-1} 左右。

J. S. Franzen 等人⁴¹則比較 NMA 在反式二氯乙烯 ($\text{trans C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ，介電常數 $D=2.25$) 與順式二氯乙烯 ($\text{cis C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ，介電常數 $D=9.13$) 兩種不同介電常數的溶劑對自結合的影響，在高介電常數的溶劑下不利於溶質的自結合 (介電常數 $D=9.13$ 時 $|\Delta H^\circ|$ 為 6 kJ mol^{-1} ，介電常數 $D=2.25$ 時 $|\Delta H^\circ|$ 為 13 kJ mol^{-1})。儘管在 NMP、NEA、NMA、NiPA、NtBA 與 NMtCA 等氮-單取代醯胺 (N-monosubstituted) 的化合物的自結合研究主要都認為是以線形自結合形成多體。但在氮-苯甲基醯胺 (NBF) 上，J. Jadzyn 等人⁴²則從 IR 光譜上觀測到 NBF 在四氯化碳下的 N-H 基伸縮振動的單體吸收峰會有兩根存在。強度較強、頻率較高 (3452 cm^{-1}) 的吸收峰為反式單體，另一根強度較弱、吸收頻率較低 (3418 cm^{-1}) 的吸收峰為順式單體。Jadzyn 等人從 IR 光譜上的適解 (deconvolution) 得到 NBF 反式單體在製備濃度 0.02 M ，溫度 308K 下大約占 7% 左右。在 2-ACT (lauryl lactam，十二烷基內醯胺) 的研究上 J. Jadzyn 等人⁴³則認為是以線性方式形成多體。

相較於其他烷基數較少的內醯胺（四烷基到八烷基等）的研究⁴⁴顯示是以環狀方式形成雙體。原因可能是2-ACT的十二烷基環占有空間大、能夠扭曲才讓環狀的內醯胺能以反式構型存在。



表4.10 文獻上各種氮-單取代醯胺 (N-monosubstitute amide) 溶質在不同溫度，不同溶劑下的單雙體自結合平衡常數 K 以及三體以上的自結合平衡常數 K_2 。單雙體自結合標準焓 ΔH° 、標準熵 ΔS° 及三體以上的自結合標準焓 ΔH_2° 、標準熵 ΔS_2° 。溶質結構與全名見圖 4.17。表中不同溶劑系統下的平衡常數 K 或 K^2 僅列一組接近室溫的值做比較。

溶質	溶劑	Method	T / K	K	$\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	K_2	$\Delta H_2^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S_2^\circ / \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	Ref.
NMP	C_2HCl_3	IR	298	11.2 ± 0.3	-13.9 ± 0.4	-26.5 ± 1.2	-	-	-	This study
"	CS_2	"	298	17.1 ± 2.2	-18.8 ± 1.1	-38.0 ± 3.6	-	-	-	This study
"	C_2Cl_4	"	308	19.8 ± 0.6	-19.9 ± 1.0	-40.5 ± 3.3	-	-	-	This study
"	CCl_4	"	308	18.5 ± 0.2	-21.8 ± 3.0	-46.6 ± 9.7	-	-	-	This study
"	C_6H_{12}	"	308	28.7 ± 2.4	-28.0 ± 1.0	-62.9 ± 3.4	-	-	-	This study
NMP	CCl_4	IR	293	5.5 ± 0.4	-22 ± 1	-43 ± 3	42 ± 3	-21 ± 1	-20 ± 3	33
"	Benzene	"	293	1.9 ± 0.1	-16 ± 1	-30 ± 3	7.4 ± 0.5	-16 ± 1	-18 ± 3	33
"	Toluene	"	293	1.6 ± 0.1	-14 ± 1	-25 ± 3	5.4 ± 0.4	-15 ± 1	-19 ± 3	33
NEA	CCl_4	"	293	5.0 ± 0.4	-19 ± 1	-40 ± 3	40 ± 3	-20 ± 1	-16 ± 3	33
"	Benzene	"	293	2.1 ± 0.1	-14 ± 1	-21 ± 3	9.7 ± 0.7	-15 ± 1	-12 ± 3	33
"	Toluene	"	293	1.7 ± 0.1	-12 ± 1	-18 ± 3	6.9 ± 0.5	-12 ± 1	-6 ± 3	33

接續表 4.10。

溶質	溶劑	Method	T / K	K	ΔH° / kJ mol ⁻¹	ΔS° / J mol ⁻¹ K ⁻¹	K ₂	ΔH°_2 / kJ mol ⁻¹	ΔS°_2 / J mol ⁻¹ K ⁻¹	Ref.
NMA	CCl ₄	NMR	293	17 ± 1	-15.5 ± 1.2	-28.4 ± 4.2	270 ± 9	-18.8 ± 1.2	-17.2 ± 3.8	34
NiPA	"	"	293	11.0 ± 0.4	-12.6 ± 1.2	-23.0 ± 3.8	180 ± 13	-18.0 ± 2.1	-18.0 ± 7.5	34
NtBA	"	"	293	7.6 ± 0.3	-10.0 ± 0.8	-18.0 ± 3.8	67 ± 1.3	-13.8 ± 0.4	-11.3 ± 2.1	34
NMA	CCl ₄	^a	293	5.3 ± 0.8	-18 ± 3	-25 ± 8	40 ± 1	-19 ± 1	-15 ± 4	20
2-ACT	"	"	293	7.5	-25 ± 8	-51 ± 8	48.1	-24.7 ± 1	-33	43
NBF	"	"	303	3.2 ± 0.4	-20 ± 3	-30 ± 9	-18.8 ± 0.5	-19 ± 1	-20 ± 2	42
NMA	CCl ₄	NMR	293	26.7 ± 1	-15.9 ± 0.5	-27.2 ± 0.1	-310 ± 8	-21.3 ± 0.1	-25.2 ± 0.4	35
NMA	trans C ₂ H ₂ Cl ₄	IR	298	1.54	13.8	41.8	-	-	-	41
NMA	cis C ₂ H ₂ Cl ₄	"	298	1.00	6.2	20.9	-	-	-	41
NMA	CDCl ₃	NMR	R.T. ^b	13.0	-	-	14.0	-	-	38
NiPA	CDCl ₃	"	R.T.	4.5	-	-	8.0	-	-	38

接續表 4.10。

溶質	溶劑	Method	T / K	K	ΔH° / kJ mol ⁻¹	ΔS° / J mol ⁻¹ K ⁻¹	K ₂	ΔH°_2 / kJ mol ⁻¹	ΔS°_2 / J mol ⁻¹ K ⁻¹	Ref.
NiPA	CCl ₄	NMR	R.T.	16.0 ± 2.0	-	-	150 ± 10	-	-	38
"	C ₆ H ₁₂	"	R.T.	10.5 ± 2.0	-	-	450 ± 50	-	-	38
"	(CH ₃ CH ₂ O) ₂	"	R.T.	3.5 ± 0.5	-	-	9.0 ± 0.5	-	-	38
"	(CH ₃ CH ₂) ₂ CO	"	R.T.	4.5 ± 1.5	-	-	6.5 ± 0.5	-	-	38
"	(CH ₃) ₂ SO	"	R.T.	0.65 ± 0.10	-	-	0.90 ± 0.10	-	-	38
NtBA	CDCl ₃	"	R.T.	3.0	-	-	4.0	-	-	38
NMA	CCl ₄	IR	298	4.7	-17.6	-46.0	-	-	-	27
"	Dioxane	"	298	0.52	-3.3	-16.7	-	-	-	27
"	Water	"	298	0.005	0.0	-41.8	-	-	-	27
NBA	CCl ₄	Calor.	298	1.4 ± 0.2	19.8 ± 0.6	-	24.1 ± 1	-	-	28

接續表 4.10。

溶質	溶劑	Method	T / K	K	ΔH° / kJ mol ⁻¹	ΔS° / J mol ⁻¹ K ⁻¹	K_2	ΔH°_2 / kJ mol ⁻¹	ΔS°_2 / J mol ⁻¹ K ⁻¹	Ref.
NMA	CCl ₄	vpl ^c	293	9.0 ± 2.8	-	-	61.6 ± 5.7	-	-	45
"	CCl ₄	lve ^d	333	2.7 ± 0.7	-	-	14.3 ± 1.5	-	-	45
"	CCl ₄	lve	348	1.5 ± 0.4	-	-	13.8 ± 1.1	-	-	45
NMA	Benzene	osm ^e	308	56 ± 2	-14.4	-15.5 ± 2.9	118 ± 2	-16.4	-11.3 ± 2.1	26
NMF	Benzene	osm	308	175 ± 3	-14.6	-5.4 ± 2.1	175 ± 3	-16.2	-10.0 ± 2.9	26
NMtCA	Benzene	osm	308	5.56 ± 1	-30.6	-82.0 ± 4.2	23.4 ± 1	-13.6	-23.0 ± 2.1	26

^a Dielectric method

^b Room temperature.

^c Vapor pressure lowering method.

^d Liquid-vapor equilibrium method.

^e Method based on the thermoelectric osmometer.

第五章 結論

本論文利用 IR 光譜、NMR 氫譜、理論計算所得到的結果和本實驗所推導出的新公式研究氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在三氯乙烯、二硫化碳、四氯乙烯、二氯乙烯、環己烷下的自結合，共得到了以下結論。

1. 本實驗室發展的新公式應用在分子是以環狀方式形成環狀雙體 (cyclic dimer or close dimer) 時相當的成功，從單體的 N-H 基伸縮振動吸收鋒及雙體的 N-H 基伸縮振動吸收鋒所得到的平衡常數是一致 (見 3.1 節與參考文獻 30)。但當應用相同得公式在氮-甲基丙醯胺 (NMP) 的自結合時，從單體的吸收鋒與雙體吸收鋒數據所得到的兩個平衡常數有矛盾 (見 4.1 節)，無法以實驗的誤差來解釋。產生矛盾的原因是氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在不同溶劑系統的自結合並非以環狀方式自結合成環狀雙體，而是以線性方式形成線性雙體。
2. 比較實驗所量測到的 IR 光譜以及理論計算上的結果 (見 4.2 節與附錄 A3) 解釋了氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在不同溶劑系統下 IR 光譜上所觀測到的 N-H 基伸縮振動吸收鋒是由何種 NMP 構型所貢獻 (見圖 4.12 至圖 4.16)。吸收頻率較高、半高寬較小的吸收鋒是由反式單體 (trans monomer) 吸收鋒及雙體端基 (linear dimer)

end group) 吸收峰貢獻，吸收頻率較低、半高寬較高的是由線性雙體 (linear dimer) 所貢獻。NMP 在不同溶劑系統下主要以反式單體存在，反式單體在 IR 光譜上的 N-H 基伸縮振動吸收峰與線性雙體端基 N-H 伸縮振動吸收峰是重疊在一起、無法分離的。

3. 由表 3.2、表 3.4、及表 3.6 與表 3.10 中觀察到的平衡常數 K 會隨著溶劑介電常數增加而下降， ΔH° 與 ΔS° 也同樣是隨著溶劑介電常數增加而下降，這點與 J. S. Franzen⁴¹ 等人所得到的結果一致。溶劑的介電常數越高越不利於溶質的自結合。
4. 以本實驗室推導出的新公式加上從 IR 光譜所得到的數據，驗證了 NMP 在不同溶劑下是以線性自結合形成線性雙體 (見 4.1 與 4.3 節) 並求得 NMP 的線性單雙體自結合平衡常數 K ，標準熵 ΔS° 、標準焓 ΔH° 、反式單體 N-H 基伸縮振動總莫耳吸收係數、線性雙體受氫鍵擾動的 N-H 基伸縮振動總莫耳吸收係數、線性雙體端基 N-H 基伸縮振動莫耳吸收係數 (見第三章)。最後以本實驗所得到的結果與文獻做比較， ΔH° 與 ΔS° 與文獻接近，但在平衡常數上本論文所求得的值比文獻上的來的大 (見 4.4 節)。而實驗室推導出的新公式並無使用任何假設來求取熱力學參數 ΔH° 與 ΔS° ，平衡常數與總莫耳吸收係數，在實驗方法上會比過去文獻所提供的 (見附錄 A2) 更可靠。

附錄 Appendix

附錄 A1

自結合會造成滲透壓理想性上的偏離，以單雙體自結合為例，



平衡常數 K 表示如下

$$K = \frac{[B_2]}{[B]^2} \quad (\text{A 1-2})$$

平衡時單體濃度 $[B]$ 、雙體濃度 $[B_2]$ 與製備濃度 $[B]_0$ 關係為

$$[B]_0 = [B] + 2[B_2] \quad (\text{A 1-3})$$

公式 (A 1-2) 可改寫為

$$\frac{[B]}{1} = \frac{[B_2]}{K[B]} \quad (\text{A 1-4})$$

公式 (A 1-4) 可改寫為，

$$\frac{[B]}{1} = \frac{2[B_2]}{2K[B]} = \frac{[B] + 2[B_2]}{1 + 2K[B]} \quad (\text{A 1-5})$$

將公式 (A 1-3) 代入公式 (A 1-7)，改寫如下

$$\frac{[B]}{1} = \frac{2[B_2]}{2K[B]} = \frac{[B]_0}{1 + 2K[B]} \quad (\text{A 1-6})$$

單雙體濃度可分別表示為

$$[B] = \frac{1}{1 + 2K[B]} [B]_0 \quad (\text{A 1-7})$$

$$[B_2] = \frac{K[B]}{1+2K[B]} [B]_0 \quad (A 1-8)$$

平衡時單體與雙體的總濃度 $[B]_0'$ 如下

$$[B]_0' = [B] + [B_2] \quad (A 1-9)$$

將式 (A 1-7) 與式 (A 1-8) 代入式 (A 1-9) 整理如下 (A 1-10)

$$\frac{[B]_0'}{[B]_0} = \frac{1+K[B]}{1+2K[B]} \quad (A 1-11)$$

式 (A 1-11) 中的 $[B]$ 可經由式 (A 1-2) 和式 (A 1-3) 解一元二次方

程式來得到

$$[B] = \frac{\sqrt{1+8K[B]_0} - 1}{4K} \quad (A 1-12)$$

將公式 (A 1-12) 代入公式 (A 1-11) 整理如下

$$\frac{[B]_0'}{[B]_0} = \frac{1+2K[B]_0 + \sqrt{1+8K[B]_0}}{1+4K[B]_0 + \sqrt{1+8K[B]_0}} \quad (A 1-13)$$

定義 η 來衡量溶液的理想性， η 越大表示越偏離理想性，

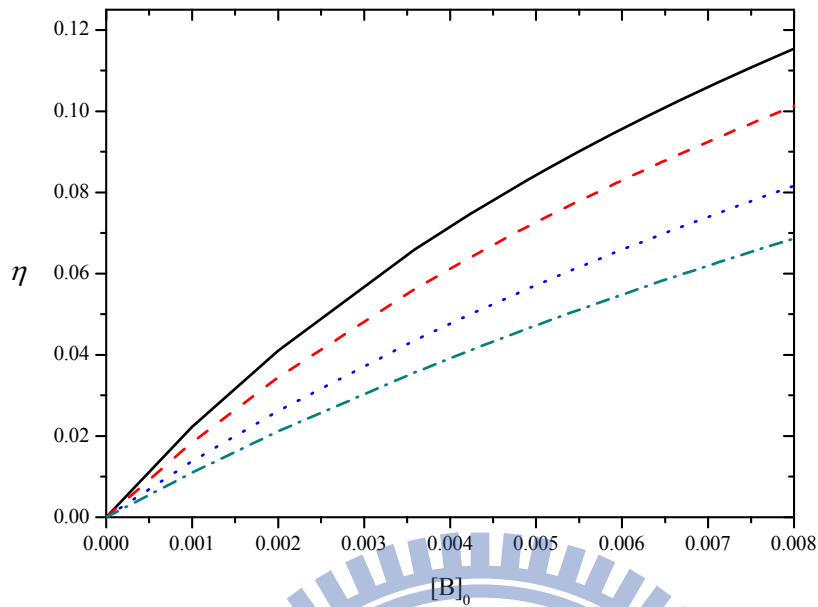
$$\eta = 1 - \frac{[B]_0'}{[B]_0} \quad (A 1-14)$$

將式 (A 1-13) 代入式 (A 1-14) 整理如下

$$\eta = 1 - \frac{[B]_0'}{[B]_0} = \frac{2K[B]_0}{1+4K[B]_0 + \sqrt{1+8K[B]_0}} \quad (A 1-15)$$

以 NMP (N-methylpropioamide) 在四氯乙烯溶劑中的自結合為例，

利用式 (A 1-15)，不同 K 下 η 對 $[B]_0$ 作圖。



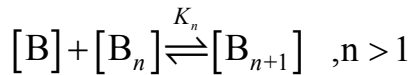
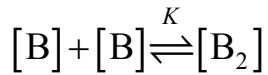
圖A.1 以氮-甲基丙醯胺 (NMP) 在四氯乙烯溶劑下，利用式 (A 1-15) 在不同平衡常數 K 下，以 η 對 $[B]_0$ 作圖。圖中的四種線條分別為 $K = 24$ (——)、 $K = 19$ (---)、 $K = 14$ (.....)、 $K = 11$ (-.-.-)。

由式 (A 1-15) 可知，在沒有自結合的情況下 ($K = 0$)， $\eta = 0$ ，此時為理想溶液。有自結合時，由上圖可知，在製備濃度 $[B]_0$ 固定時，平衡常數 K 越大，則 η 越大，越偏離理想溶液；在平衡常數 K 固定時，製備濃度 $[B]_0$ 越大，則 η 越大，越偏離理想溶液。

附錄 A2

[Adapted from ref. 28, G. Öjelund, R. Sköld and I. Wadsö, J. Chem. Thermodynamics **8**, 45 (1976).]

線型自結合模型表示如下



根據 Davies 和 Thomas 的假設

$$K < K_2 = K_3 = \dots = K_n$$

將濃度 $[B_2]$, $[B_3]$, ..., $[B_i]$ 的濃度以單體 $[B]$, K , 和 K_2 表示

$$[B_2] = K[B]^2, i = 2$$

$$[B_3] = K_2[B_2][B] = K_2K[B]^3, i = 3 \text{ 等等}$$

⋮

推廣之

$$[B_n] = \left(\frac{K}{K_2} \right) (K_2[B])^n, (n = 2, 3, \dots) \quad (\text{A 2-1})$$

$$[B_n] (n = 1, 2, 3, \dots)$$

為平衡時 n -mer 的濃度。公式 (A 2-1) 中 $K_2[B]$ 必小於 1，否則平衡時趨近於 $[B_n]$ ($n \rightarrow \infty$)。

定義製備的單體總濃度 (total concentration)

$$[B]_t = \sum_{n=1}^{\infty} n[B_n] \quad (\text{A 2-2})$$

2)

$[B_t] = [B]$ 為平衡時的單體濃度，

將 (A 2-1) 代入 (A 2-2) 得

$$[B]_t = [B] + \left(\frac{K}{K_2} \right) \sum_{n=2}^{\infty} n (K_2 [B])^n \quad (\text{A 2-3})$$

利用 $\sum_{n=1}^{\infty} nx^n = x(1-x)^{-2}$, if $|x| < 1$,

公式 (A 2-3) 可改寫為

$$[B]_t = [B] + \left(\frac{K}{K_2} \right) [B] \left[(1 - K_2 [B])^{-2} - 1 \right] \quad (\text{A 2-4})$$

若形成氫鍵的多體為線型，每個 n -mer 皆有一個未經氫鍵結合 (free) 的 N-H 基，總濃度定義為

$$[B]_f = \sum_{n=1}^{\infty} [B_n] \quad (\text{A 2-5})$$

將式 (A 2-1) 代入 (A 2-5)，

$$\begin{aligned} [B]_f &= [B] + \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{K}{K_2} \right) (K_2 [B])^n \\ &= [B] + \left(\frac{K}{K_2} \right) \sum_{n=0}^{\infty} (K_2 [B])^n - \frac{K}{K_2} K_2 [B] - \frac{K}{K_2} \end{aligned} \quad (\text{A 2-6})$$

若 $|x| < 1$ ， $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$ ，公式 (A 2-6) 可改寫為

$$[B]_f = [B] + \frac{K[B]^2}{1 - K_2[B]} \quad (\text{A 2-7})$$

形成氫鍵 (bonded) 的 N-H 基總濃度 $[B]_b$ 為

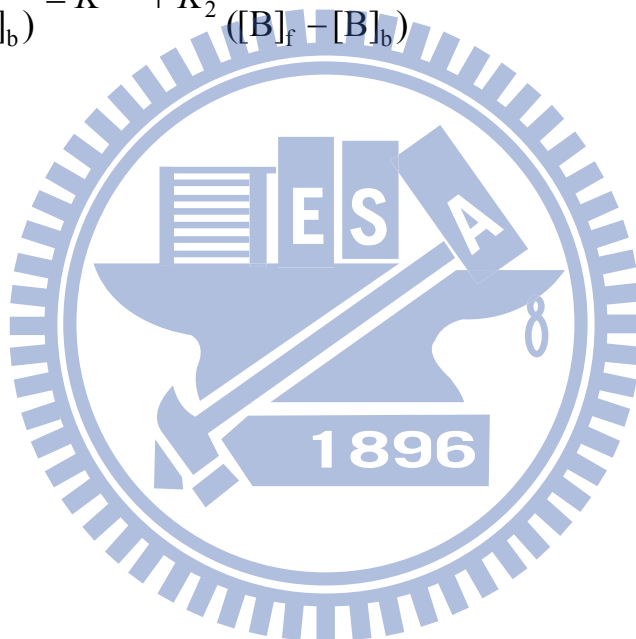
$$[B]_b = [B]_t - [B]_f \quad (\text{A 2-8})$$

由式 (A 2-7) 可得到濃度[B]

$$[B] = \frac{-(K_2[B]_f + 1) + [(K_2[B]_f - 1)^2 + 4K[B]_f]^{1/2}}{2(K - K_2)} \quad (\text{A 2-9})$$

利用式 (A 2-4)、式 (A 2-7)、式 (A 2-8)與式 (A 2-9)的關係可整理至下式

$$\frac{[B]_b^{1/2}}{([B]_f - [B]_b)} = K^{1/2} + K_2 \frac{[B]_f [B]_b^{1/2}}{([B]_f - [B]_b)} \quad (\text{A 2-10})^*$$



*對 (A 2-10) 式做綱量分析 (dimensional analysis)，若濃度單位為 M，K 的單位為 M⁻¹，則等號兩式單位必同為 M^{-1/2}。因此參考文獻[ref. 27, I. M. Klotz and J. S. Franzen, J. Am. Chem. Soc. **84**, 3461 (1962).]內文第 (17) 式內的 k₂應更正為 k₂^{1/2}。

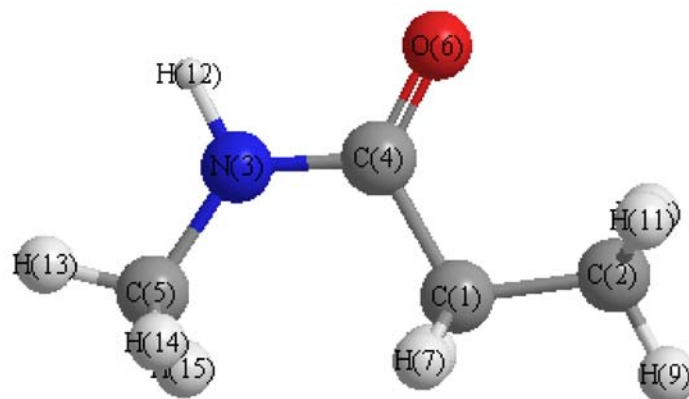
附錄 A3

A3.1 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 幾何結構最佳化

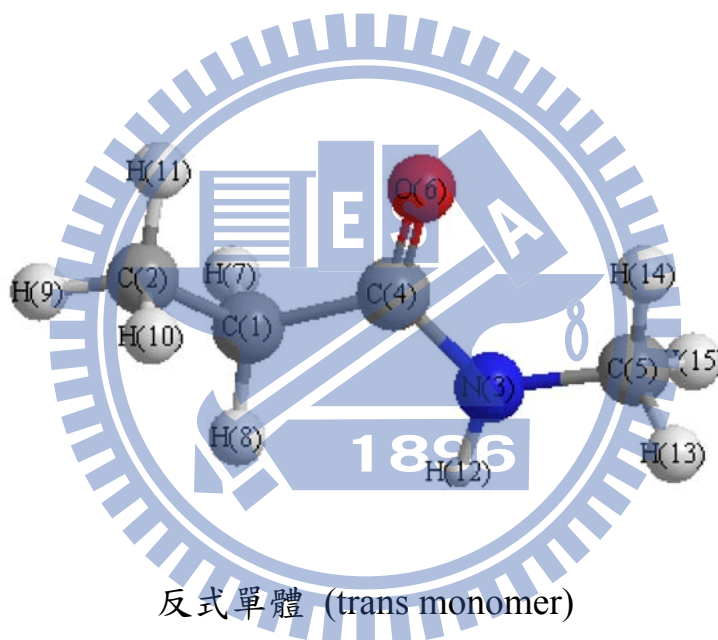
氮-甲基丙醯胺 (NMP) 的幾何結構上最佳化是以 GAUSSIAN03 套裝軟體⁴⁶B3LYP/6-31G**層次來計算。總共計算了 NMP 順式單體 (cis monomer)、反式單體 (trans monomer) 及環狀雙體 (cyclic dimer)、線性雙體 (linear dimer) 共四種可能的構型。計算後所得到的 3D 幾何結構見圖 A.2 及 A.3，圖中(A.2 及 A.3) 的原子分別以數字編號以 Cartesian 座標分類於表 A.1、表 A.2、表 A.3 及表 A.4。

圖 A.2 中的 NMP 順式單體 (cis monomer) 為一平面結構，NMP 的碳、氮及氧原子皆處在同一個平面上。NMP 反式單體 (trans monomer) 則並非完全的平面結構，由 N(3)-C(4)-C(1)-C(2)所組成的兩面角 (dihedral angle) 為 34 度。

圖 A.3 中由兩個順式單體所組成的 NMP 環狀雙體 (cyclic dimer) 為完全的平面結構，圖 A.3 中的氫鍵鍵長 (N-H \cdots O=C) 為 1.849Å。而 NMP 線性雙體 (trans monomer) 則是由兩個交錯的反式單體形成，由 O(21)-C(19)-N(3)-C(4)所組成的兩面角為 90 度，NMP 線性雙體的氫鍵鍵長 (N-H \cdots O=C) 為 1.981 Å。

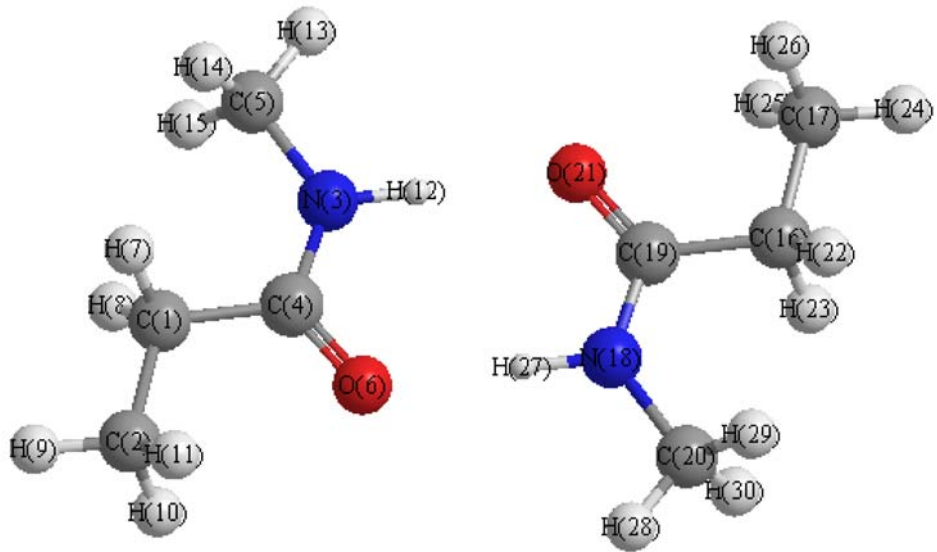


順式單體 (cis monomer)

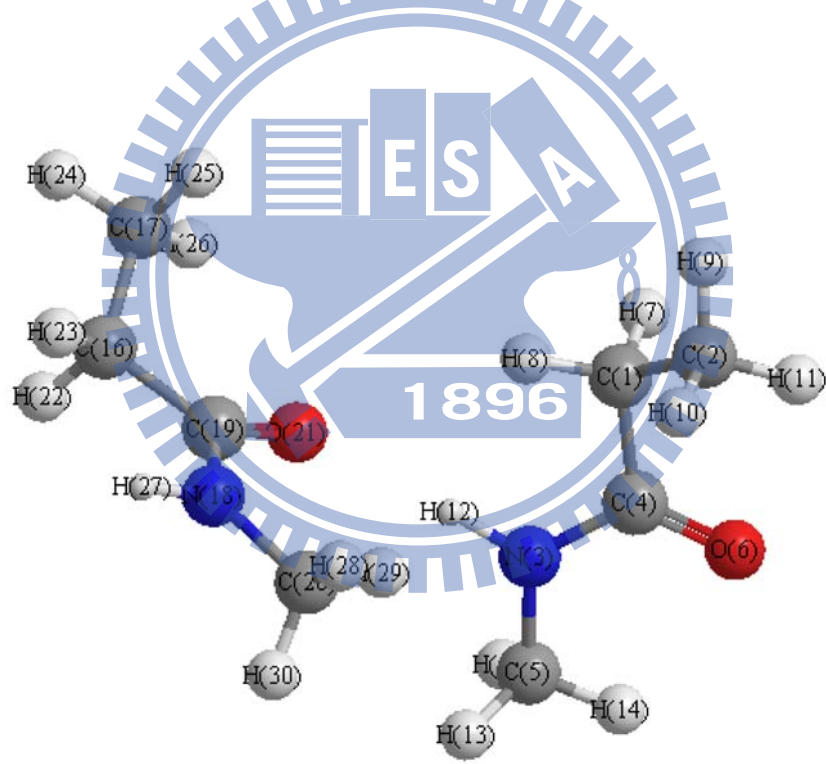


反式單體 (trans monomer)

圖A.2 以 B3LYP/6-31G**層次計算氮-甲基丙醯胺 (NMP) 的反式單體 (trans monomer, 下圖) 與順式單體 (cis monomer, 上圖) 幾何結構圖。



環狀雙體 (cyclic dimer)

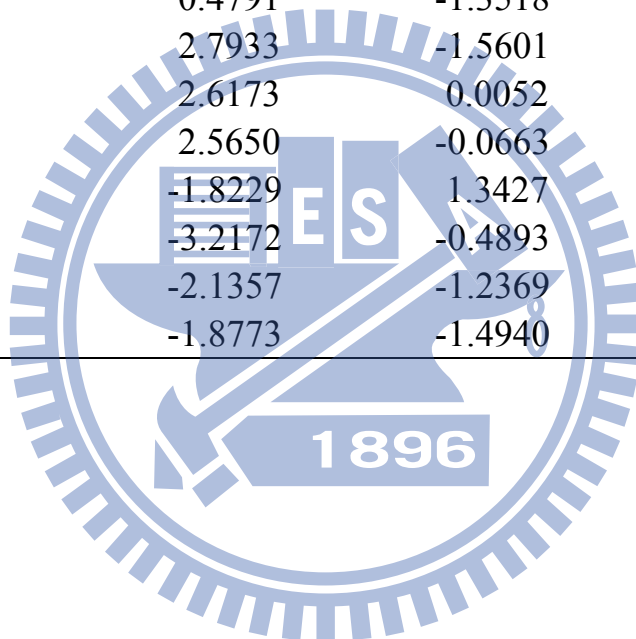


線性雙體 (linear dimer)

圖A.3 以 B3LYP/6-31G**層次計算氮-甲基丙醯胺 (NMP) 的環狀雙體 (cyclic dimer, 上圖) 與線性雙體 (linear dimer, 下圖) 幾何結構圖。

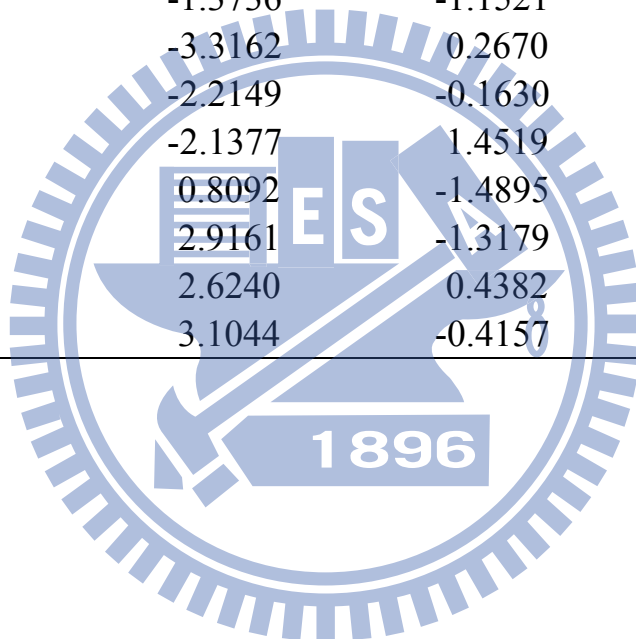
表A.1 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 順式單體 (cis monomer) 在 Cartesian 座標下的幾何參數。

Atom	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
C(1)	0.7632	-0.7979	-0.0340
C(2)	2.2757	-0.5964	0.0201
N(3)	-1.3657	0.4443	-0.0475
C(4)	0.0030	0.5265	-0.0125
C(5)	2.1775	-0.7566	0.0333
O(6)	0.5687	1.6130	0.0201
H(7)	0.4232	-1.4167	0.8075
H(8)	0.4791	-1.3518	-0.9392
H(9)	2.7933	-1.5601	-0.0031
H(10)	2.6173	0.0052	-0.8254
H(11)	2.5650	-0.0663	0.9306
H(12)	-1.8229	1.3427	0.0234
H(13)	-3.2172	-0.4893	-0.1664
H(14)	-2.1357	-1.2369	1.0205
H(15)	-1.8773	-1.4940	-0.7179



表A.2 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 順式單體 (trans monomer) 在 Cartesian 座標下的幾何參數。

Atom	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
C(1)	-1.2657	-0.0786	-0.4222
C(2)	-2.3000	0.3966	0.6000
N(3)	1.1066	-0.6683	-0.3548
C(4)	0.1621	0.2498	0.0153
C(5)	2.5203	-0.4905	-0.0793
O(6)	0.4360	1.2743	0.6301
H(7)	-1.4305	0.4327	-1.3802
H(8)	-1.3736	-1.1521	-0.6208
H(9)	-3.3162	0.2670	0.2167
H(10)	-2.2149	-0.1630	1.5367
H(11)	-2.1377	1.4519	0.8281
H(12)	0.8092	-1.4895	-0.8584
H(13)	2.9161	-1.3179	0.5201
H(14)	2.6240	0.4382	0.4826
H(15)	3.1044	-0.4157	-1.0039



表A.3 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 環狀雙體 (cyclic dimer) 在 Cartesian 座標下的幾何參數。

Atom	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
C(1)	3.5917	0.0694	0.0003
C(2)	4.2312	-1.3170	0.0012
N(3)	1.4052	1.1959	-0.0007
C(4)	2.0664	0.0179	-0.0004
C(5)	2.0101	2.5155	-0.0001
O(6)	1.4695	-1.0709	-0.0007
H(7)	3.9221	0.6476	-0.8732
H(8)	3.9214	0.6484	0.8736
H(9)	5.3224	-1.2360	0.0013
H(10)	3.9239	-1.8874	0.8810
H(11)	3.9240	-1.8885	-0.8779
H(12)	0.3779	1.1412	-0.0010
H(13)	1.2065	3.2539	-0.0006
H(14)	2.6305	2.6923	-0.8876
H(15)	2.6293	2.6921	0.8882
C(16)	-3.5917	-0.0695	0.0005
C(17)	-4.2313	1.3169	0.0011
N(18)	-1.4052	-1.1958	-0.0006
C(19)	-2.0664	-0.0179	-0.0003
C(20)	-2.0099	-2.5155	-0.0002
O(21)	-1.4695	1.0710	-0.0007
H(22)	-3.9222	-0.6479	-0.8729
H(23)	-3.9213	-0.6483	0.8739
H(24)	-5.3225	1.2358	0.0014
H(25)	-3.9238	1.8876	0.8807
H(26)	-3.9243	1.8881	-0.8782
H(27)	-0.3779	-1.1410	-0.0010
H(28)	-1.2062	-3.2538	-0.0008
H(29)	-2.6304	-2.6922	-0.8876
H(30)	-2.6291	-2.6923	0.8881

表A.4 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 線性雙體 (linear dimer) 在 Cartesian 座標下的幾何參數。

Atom	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
C(1)	1.9170	1.5033	-0.0031
C(2)	2.5562	2.1352	1.2361
N(3)	1.6349	-0.8122	-0.7254
C(4)	2.5279	0.1384	-0.3225
C(5)	2.0644	-2.1259	-1.1658
O(6)	3.7363	-0.0658	-0.2309
H(7)	2.1059	2.1417	-0.8765
H(8)	0.8293	1.4271	0.0977
H(9)	2.2078	3.1628	1.3783
H(10)	2.3128	1.5673	2.1406
H(11)	3.6433	2.1406	1.1307
H(12)	0.6503	-0.5706	-0.7900
H(13)	1.5088	-2.9151	-0.6471
H(14)	3.1261	-2.2224	-0.9358
H(15)	1.9230	-2.2582	-2.2458
C(16)	-3.6453	0.2401	-0.4233
C(17)	-3.5341	1.5269	-1.2443
N(18)	-2.2816	-0.8138	1.3063
C(19)	-2.2854	-0.2457	0.0712
C(20)	-1.1035	-1.3935	1.9311
O(21)	-1.2764	-0.1396	-0.6286
H(22)	-4.0587	-0.5624	-1.0487
H(23)	-4.3382	0.3689	0.4167
H(24)	-4.5018	1.7933	-1.6782
H(25)	-3.1968	2.3632	-0.6245
H(26)	-2.8096	1.3946	-2.0502
H(27)	-3.1573	-0.8635	1.8043
H(28)	-0.9593	-0.9822	2.9349
H(29)	-0.2344	-1.1490	1.3211
H(30)	-1.1864	-2.4838	2.0059

A3.2 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 的 N-H 基伸張頻率及吸收係數

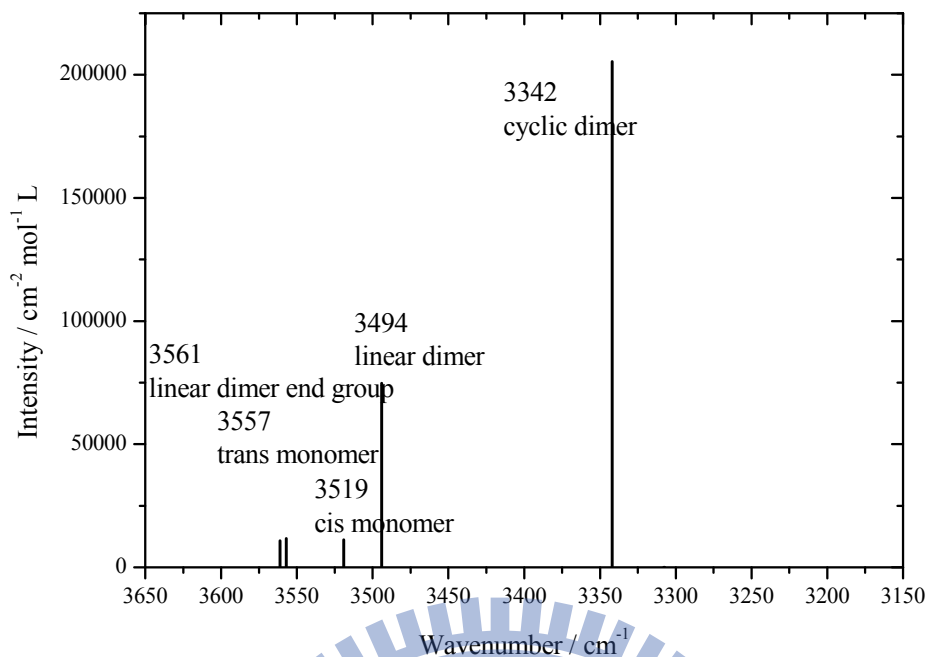
氮-甲基丙醯胺 (NMP) 的 N-H 基伸縮振動頻率與吸收強度上的計算，採用 PBE1PBE/6-311++G** 層次幾何結構最佳化後計算 N-H 伸縮振動頻率與強度。根據 Milani 等人⁴⁷ 研究顯示 PBE1PBE/6-311++G** 層次在預測 IR 光譜 C-H 伸縮振動上最好的準確度。溶劑的模型為 SCRF = (PCM, SES)。

以 PBE1PBE/6-311++G** 計算氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於三氯乙烯、二硫化碳、四氯乙烯、四氯化碳、環己烷的 N-H 基伸縮振動頻率及吸收強度，所有溶劑計算溫度均在 298K 下。NMP 單體和雙體的四種構型 (cis monomer、trans monomer、cyclic dimer、linear dimer) 伸縮振動頻率及吸收強度共有六組數據，分別來自反式單體 (trans monomer)、順式單體 (cis monomer)、線性雙體端基 (linear dimer end group) 的 N-H 基伸縮振動頻率以及線性雙體 (linear dimer) 與環狀雙體 (cyclic dimer) 受氫鍵擾動的 N-H 基伸縮振動頻率，計算結果整理於表 A.5。

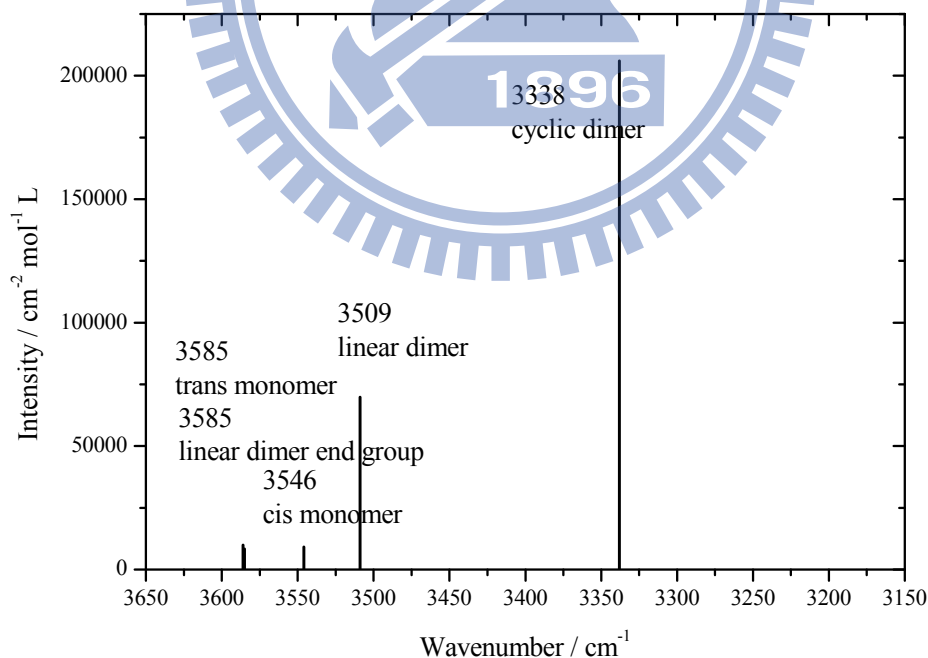
NMP 在不同溶劑系統下的反式單體與線性雙體端基的 N-H 基伸縮振動頻率相當接近 ($< 4 \text{ cm}^{-1}$)，見圖 A.4、圖 A.5、圖 A.6、圖 A.7 與圖 A.8。

表A.5 以 PBE1PBE/6-311++G**層次計算氮-甲基丙醯胺 (NMP) 的反式單體 (trans monomer)、順式單體 (cis monomer)、線性雙體端基 (linear dimer end group)、線性雙體 (linear dimer) 與環狀雙體 (cyclic dimer) 在環己烷、四氯化碳、四氯乙炔、二硫化碳與三氯乙炔中的 N-H 基伸縮振動頻率及強度。吸收頻率 (Freq.) 單位為 cm^{-1} 、吸收強度 (Intensity) 為單位為 $\text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$ 。

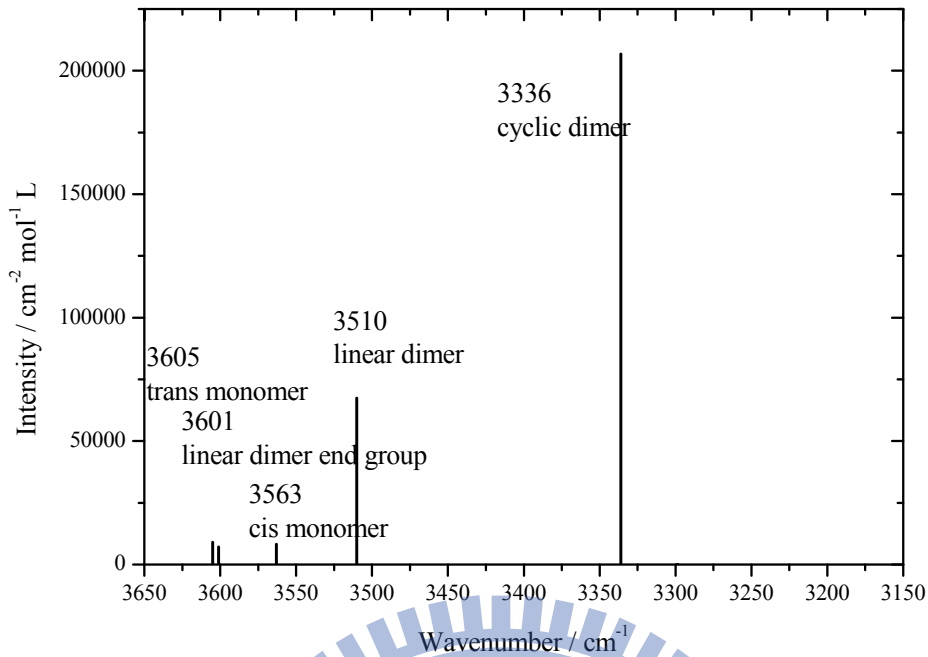
N-H Stretching	C ₆ H ₁₂		CCl ₄		C ₂ Cl ₄		CS ₂		C ₂ HCl ₃	
	Freq.	Intensity	Freq.	Intensity	Freq.	Intensity	Freq.	Intensity	Freq.	Intensity
trans monomer	3603	8890	3612	6480	3601	7230	3585	8330	3561	10700
linear dimer end group	3602	7110	3614	8260	3605	9070	3585	9940	3557	11700
cis monomer	3565	8170	3573	7170	3563	8270	3546	9220	3519	11200
linear dimer	3511	67000	3514	64500	3510	67500	3509	69800	3494	74800
cyclic dimer	3337	206200	3336	206100	3336	206800	3338	206000	3342	205300
cyclic dimer	3300	0	3297	0	3299	1	3303	0	3308	7



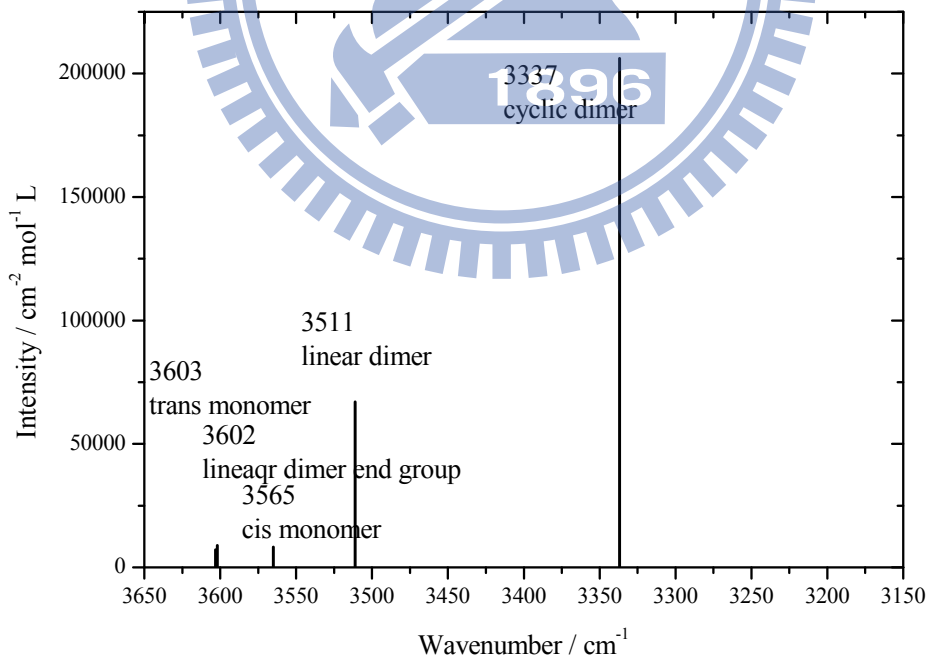
圖A.4 以 PBE1PBE/6-311++G**層次預測氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於三氯乙烯系統中，順式單體 (cis monomer)、反式單體 (trans monomer)、線性雙體 (linear dimer) 與環狀雙體 (cyclic dimer) 的 N-H 基伸縮振動強度對吸收位置圖。



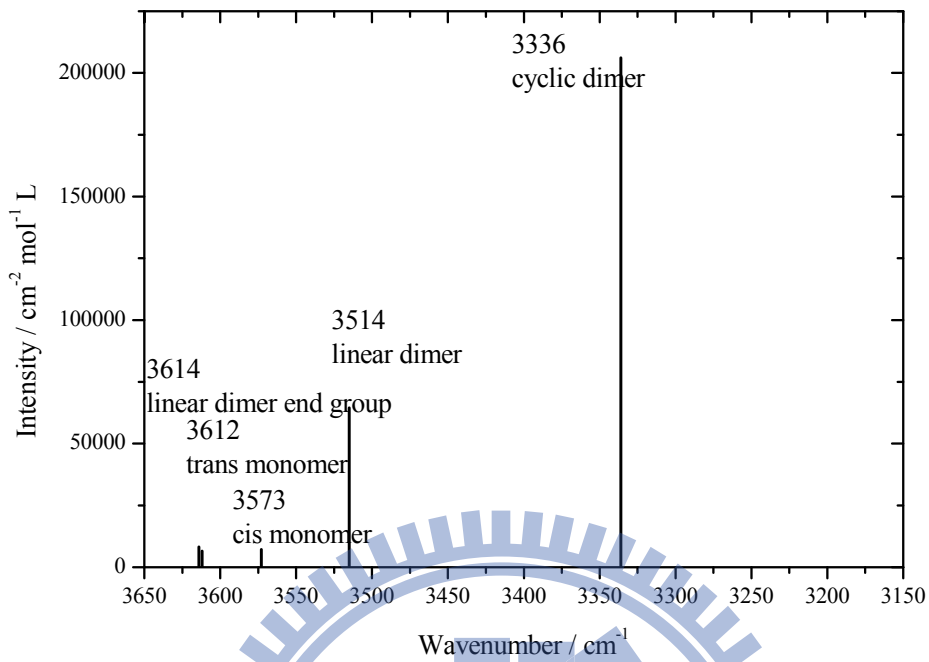
圖A.5 以 PBE1PBE/6-311++G**層次預測氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於二硫化碳系統中，順式單體 (cis monomer)、反式單體 (trans monomer)、線性雙體 (linear dimer) 與環狀雙體 (cyclic dimer) 的 N-H 基伸縮振動強度對吸收位置圖。



圖A.6 以 PBE1PBE/6-311++G** 層次預測氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯乙烯系統中，順式單體 (cis monomer)、反式單體 (trans monomer)、線性雙體 (linear dimer) 與環狀雙體 (cyclic dimer) 的 N-H 基伸縮振動強度對吸收位置圖。



圖A.7 以 PBE1PBE/6-311++G** 層次預測氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於四氯化碳系統中，順式單體 (cis monomer)、反式單體 (trans monomer)、線性雙體 (linear dimer) 與環狀雙體 (cyclic dimer) 的 N-H 基伸縮振動強度對吸收位置圖。



圖A.8 以 PBE1PBE/6-311++G** 層次預測氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於環己烷系統中，順式單體 (cis monomer)、反式單體 (trans monomer)、線性雙體 (linear dimer) 與環狀雙體 (cyclic dimer) 的 N-H 基伸縮振動強度對吸收位置圖。

A3.3 氮-甲基丙醯胺 (NMP) 的能量和偶極矩

能量上的計算採用 MP2/6-311+G(2d,p) 層次，溶劑模型同樣為 SCRF = (PCM, SES)。在溫度 298K 下計算 NMP 的標準自由能 ΔG° 與標準焓 ΔH° 。偶極矩 (dipole moment, 單位 Debye) 的計算則是以 PBE1PBE/6-311++G** 層次幾何結構最佳化，再以 MP2/6-311+G(2d,p) 層次計算偶極矩。

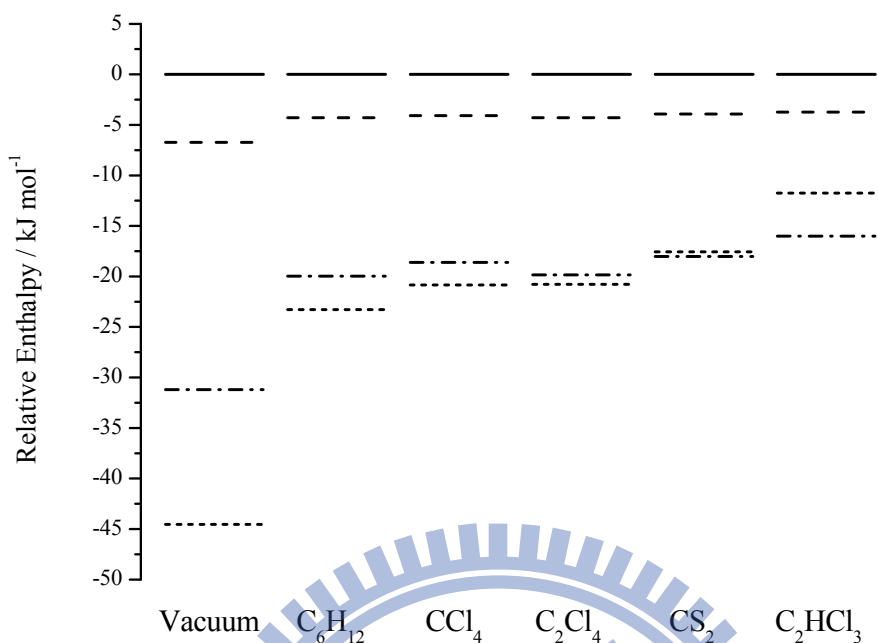
計算時以氮-甲基丙醯胺 (NMP) 的順式單體 (cis monomer) 做為能量的參考點 (ΔH° 與 ΔG° 等於 0)。不同溶劑下的反式單體 (trans monomer)，線性雙體 (linear dimer) 與環狀雙體 (cyclic dimer) 的 ΔH° 列於表 A.6 及圖 A.9、 ΔS° 列於表 A.7 及圖 A3.10、 ΔG° 列於表 A.8 及圖 A3.11，而偶極矩則列於表 A.9 及圖 A.12。

由圖 A.9 可明顯發現 NMP 環狀雙體在 ΔH° 上明顯比線性雙體低，但隨著溶劑的介電係數增加，環狀雙體的 ΔH° 也會增加。在三氯乙烯溶劑中，環狀雙體的 ΔH° 反而是比線性雙體高的。對於 NMP 單體來說，反式單體無論在任何溶劑時， ΔH° 都是比順式單體低。

在分子偶極矩上的結果，圖 A.12，環狀雙體因為是對稱的平面結構，在不同溶劑下所得到的偶極矩均為零。線性雙體則具有最大偶極矩，且會隨著溶劑介電係數增加而上升。

表A.6 以 MP2/6-311+G(2d,p) 層次計算氣-甲基丙醯胺 (NMP) 的順式單體 (cis monomer)、反式單體 (trans monomer)、線性雙體 (linear dimer) 與環狀雙體 (cyclic dimer) 在真空、環己烷、四氯化碳、四氯乙烷、二硫化碳及三氯乙烷下的標準焓 ΔH° 。(表內單位均為 kJ mol^{-1})

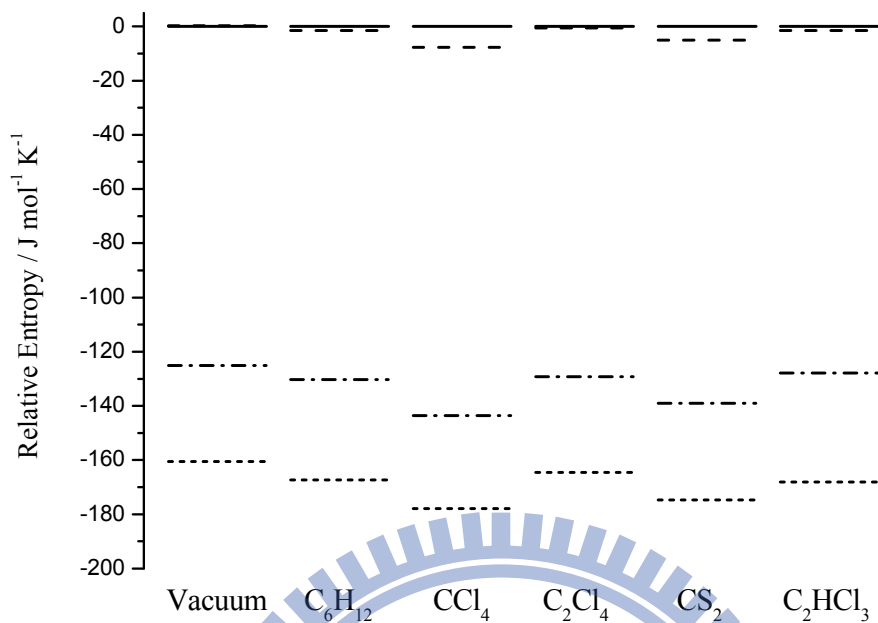
	Vacuum	C ₆ H ₁₂	CCl ₄	C ₂ Cl ₄	CS ₂	C ₂ HCl ₃
cis monomer	0	0	0	0	0	0
trans monomer	-6.72	-4.27	-4.08	-4.28	-3.93	-3.73
linear dimer	-31.21	-19.98	-18.59	-19.84	-18.02	-16.01
cyclic dimer	-44.56	-23.27	-20.84	-20.78	-17.57	-11.75



圖A.9 以 MP2/6-311+G(2d,p) 層次計算氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於真空 (vacuum)、環己烷 (C₆H₁₂)、四氯化碳 (CCl₄)、四氯乙烯 (C₂Cl₄)、二硫化碳 (CS₂)、三氯乙烯 (C₂HCl₃) 下的標準焓 ΔH° 。圖中的四種線條分別代表順式單體 (—)、反式單體 (---)、線性雙體 (-·-·)、環狀雙體 (····)。

表A.7 以 MP2/6-311+G(2d,p) 層次計算在氮-甲基丙醯胺 (NMP) 的順式單體 (cis monomer)、反式單體(trans monomer)、線性雙體 (linear dimer) 與環狀雙體 (cyclic dimer) 在真空、環己烷、四氯化碳、二氯化碳及二氯乙烷下的標準熵 ΔS° 。(表內單位均為 kJ mol^{-1})

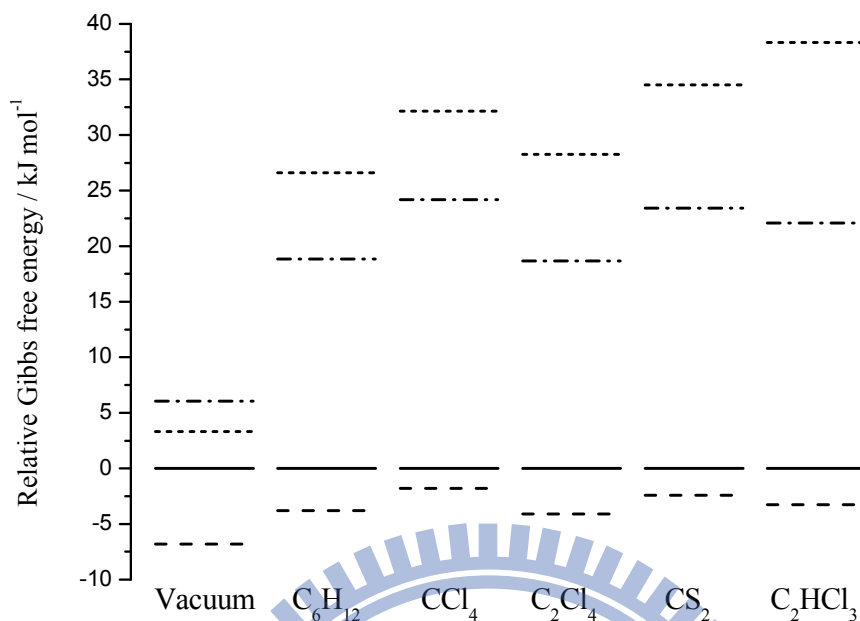
	Vacuum	C ₆ H ₁₂	CCl ₄	C ₂ Cl ₄	CS ₂	C ₂ HCl ₃
cis monomer	0	0	0	0	0	0
trans monomer	0.33	-1.57	-7.68	-0.57	-5.10	-1.54
linear dimer	-125	-130	-143	-129	-139	-127
cyclic dimer	-160	-167	-177	-164	-174	-168



圖A.10 以 MP2/6-311+G(2d,p) 層次計算氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於真空 (vacuum)、環己烷 (C₆H₁₂)、四氯化碳 (CCl₄)、四氯乙烯 (C₂Cl₄)、二硫化碳 (CS₂)、三氯乙烯 (C₂HCl₃) 下的標準熵 ΔS^\ominus 。圖中的四種線條分別代表順式單體 (—)、反式單體 (---)、線性雙體 (-·-·-)、環狀雙體 (·····)。

表A.8 以 MP2/6-311+G(2d,p) 層次計算在氣-甲基丙醯胺 (NMP) 的順式單體 (cis monomer)、反式單體 (trans monomer)、線性雙體 (linear dimer) 與環狀雙體 (cyclic dimer) 在真空、環己烷、四氯化碳、四氣乙烯、二硫化碳及三氣乙烯下的 ΔG° 。(表內單位均為 kJ mol^{-1})

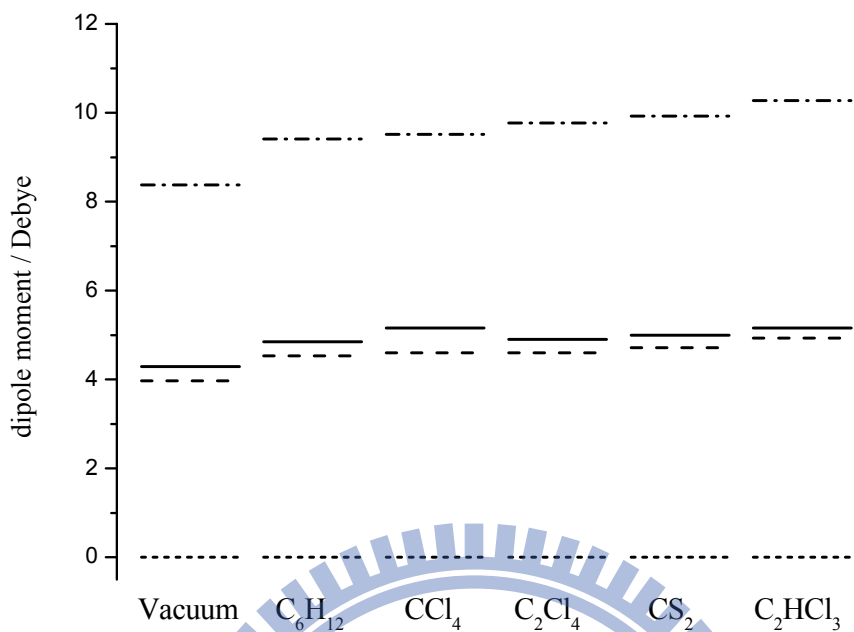
	Vacuum	C_6H_{12}	CCl_4	C_2Cl_4	CS_2	C_2HCl_3
cis monomer	0	0	0	0	0	0
trans monomer	-6.82	-3.80	-1.79	-4.11	-2.41	-3.27
linear dimer	6.06	18.85	24.19	18.67	23.41	22.09
cyclic dimer	3.30	26.60	32.15	28.26	34.51	38.33



圖A.11 以 MP2/6-311+G(2d,p) 層次計算氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於真空 (vacuum)、環己烷 (C₆H₁₂)、四氯化碳 (CCl₄)、四氯乙烯 (C₂Cl₄)、二硫化碳 (CS₂)、三氯乙烯 (C₂HCl₃) 下的標準自由能 ΔG^\ominus 。圖中的四種線條分別代表順式單體 (—)、反式單體 (---)、線性雙體 (-.-)、環狀雙體 (.....)。

表A.9 以 MP2/6-311+G(2d,p) 層次計算在氮-甲基丙醯胺 (NMP) 順式單體 (cis monomer)、反式單體 (trans monomer)、線性雙體 (linear dimer) 與環狀雙體 (cyclic dimer) 在真空、環己烷、四氯化碳、四氯乙烯、二硫化碳及三氯乙烯下的偶極矩，表內單位均為 Debye。

	Vacuum	C ₆ H ₁₂	CCl ₄	C ₂ Cl ₄	CS ₂	C ₂ HCl ₃
cis monomer	4.29	4.85	5.16	4.90	5.00	5.16
trans monomer	3.97	4.53	4.60	4.60	4.72	4.93
linear dimer	8.38	9.41	9.51	9.77	9.93	10.27
cyclic dimer	0	0	0	0	0	0



圖A.12 以 MP2/6-311+G(2d,p) 層次計算氮-甲基丙醯胺 (NMP) 於真空 (vacuum)、環己烷 (C₆H₁₂)、四氯化碳 (CCl₄)、四氯乙烯 (C₂Cl₄)、二硫化碳 (CS₂)、三氯乙烯 (C₂HCl₃) 下的偶極矩。圖中的四種線條分別代表順式單體 (—)、反式單體 (- - -)、線性雙體 (- · - ·)、環狀雙體 (·····)。

參考文獻

1. J. L. R. Arrondo and F. M. Goñi, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **72**, 367 (1999).
2. F. Siebert, *Methods Enzymol.* **246**, 501 (1995).
3. S. Kim and B. A. Barry, *J. Phys. Chem.* **105**, 4072 (2001).
4. K. Gerwert, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **3**, 769 (1993).
5. D. Reinstädler, H. Fabian and D. Naumann, *Proteins* **34**, 303 (1999).
6. R. Gilmanshin, S. Williams, R. H. Callender, W. H. Woodruff and R. B. Dyer, *Biochemistry* **36**, 15006 (1997).
7. R. Salzer, G. Steiner, H. H. Mantsch, J. Mansfield and E. N. Lewis, *Fresenius J. Anal. Chem.* **366**, 712 (2000).
8. S. Y. Lin, M. J. Li and W. T. Cheng, *Spectroscopy* **21**, 1 (2007).
9. B. Stuart, *Modern Infrared Spectroscopy* (John Wiley & Sons, New York, 1996), p. 118.
10. J. Darnell, H. Lodish and D. Baltimore, *Molecular Cell Biology*, 2nd ed. (W.H. Freeman, New York, 1990), p. 48.
11. J. Darnell, H. Lodish and D. Baltimore, *Molecular Cell Biology*, 2nd ed. (W.H. Freeman, New York, 1990), p. 50.
12. E. Goormaghtigh, V. Cabiaux, J. D. Meutter, M. Rosseneu and J. M. Ruyschaertt, *Biochemistry* **32**, 6104 (1993).
13. G. Maes and T. Zeegers-Huyskens, *J. Mol. Struct.* **100**, 305 (1983).
14. J. Chocholoušová, V. Špirko and P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 37 (2004).

-
15. T. W. Whitfield, G. J. Martyna, S. Allison, S. P. Bates, H. Vass and J. Crain, *J. Phys. Chem. B* **110**, 3624 (2006).
16. Y. K. Kang, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **546**, 183 (2001).
17. G. Nandini and D. N. Sathyanarayana, *THEOCHEM* **579**, 1 (2002).
18. H. Hiramatsu and Hiro-o Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **361**, 457 (2002).
19. S. J. Bass, W. J. Nathan, R. M. Meighan and R. H. Cole, *J. Phys. Chem.* **68**, 509 (1964).
20. K. Prałat, J. Jadzyn and S. Balanicka, *J. Phys. Chem.* **87**, 1385 (1983).
21. M. Akiyama and H. Torii, *Spectrochimica Acta Part A* **56**, 137 (1999).
22. H. E. Gottlieb, V. Kotlyar and A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **62**, 7512 (1997).
23. A. Radzicka, L. Pedersen, and R. Wolfenden, *Biochemistry* **27**, 4538 (1988).
24. D. Pal and P. Chakrabarti, *J. Mol. Biol.* **294**, 271 (1999).
25. M. Davies and D. K. Thomas, *J. Phys. Chem.* **60**, 763 (1956).
26. M. Davies and D. K. Thomas, *J. Phys. Chem.* **60**, 767 (1956).
27. I. M. Klotz and J. S. Franzen, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3461 (1962).
28. G. Öjelund, R. Sköld and I. Wadsö, *J. Chem. Thermodynamics* **8**, 45 (1976).
29. C. L. Yaws, *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons* (William Andrew Inc., New York, 2008).
30. J. S. Chen, C. C. Wu and D. Y. Kao, *Spectrochimica Acta Part A* **60**, 2287 (2004).

-
31. J. P. Merrick, D. Moran and L. Radom, *J. Phys. Chem. A* **111**, 11683 (2007).
32. Y. Tantirungrotechai, K. Phanasant, S. Roddecha, P. Surawatanawong, V. Sutthikhum and J. Limtrakul, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **760**, 189 (2006).
33. A. D. Nikolic, M. Tarjani, N. Perisic-Janjic and S.D. Petrovic, *J. Mol. Struct.* **174**, 129 (1988).
34. L. L. Graham and C. Y. Chang, *J. Phys. Chem.* **75**, 776 (1971).
35. M. Akiyama and H. Torii, *Spectrochimica Acta Part A* **56**, 137 (1999).
36. H. Isogai, M. Kato and Y. Taniguchi, *Spectrochimica Acta Part A* **60**, 3135 (2004).
37. H. Torii, *J. Chem. Phys.* **133**, 034504 (2010).
38. L. A. LaPlanche, H. B. Thompson and M. T. Rogers, *J. Phys. Chem.* **69**, 1482 (1965).
39. T. Schaefer, B. Richardson and R. Schwenk, *Can. J. Chem.* **46**, 2775 (1968).
40. W. Klemperer, M. W. Cronyn, A. H. Maki and G. C. Pimentel, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5846 (1954).
41. J. S. Franzen and R. E. Stephenes, *Biochemistry* **2**, 6 (1963).
42. J. Jadzyn, K. Pralat and P. Kedziora, *J. Phys. Chem.* **90**, 2781 (1986).
43. K. Pralat, P. Kedziora and J. Jadzyn, *J. Phys. Chem.* **88**, 2605 (1984).
44. N. A. Prokopenko, I. A. Bethea, C. J. Clemens, 4th, A. Klimek, K. Wargo, C. Spivey, K. Waziri and A. Grushow, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 490 (2002).
45. R. D. Grigsby, S. D. Christian and H. E. Affsprung, *J. Phys. Chem.* **72**, 2465 (1968).

-
- 46 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, GAUSSIAN03, Revision D.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- 47 A. Milani and C. Castiglioni, *J. Phys. Chem. A* **114**, 624 (2010).