


國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

以紅外線光譜探討 2-(三氯乙醯基)吡咯的自結合及與
甲苯之異結合現象



Infrared Spectroscopic Studies on the Self-Association
of 2-(trichloroacetyl)pyrrole and its Hetero-Association
with Toluene in Various Solvents

研究生：伍竑賓

指導教授：陳振興 博士

中華民國九十八年十二月

以紅外線光譜探討2-(三氯乙醯基)吡咯的自結合及與
甲苯之異結合現象

Infrared Spectroscopic Studies on the Self-Association
of 2-(trichloroacetyl)pyrrole and its Hetero-Association
with Toluene in Various Solvents

研究生：伍竑賓

Student : Hong-Bin Wu

指導教授：陳振興 博士

Advisor : Dr. Jenn-Shing Chen



A Thesis
Submitted to 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
December 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年十二月

以紅外線光譜探討 2-(三氯乙醯基)吡咯的自結合及與甲苯之異結合現象

學生：伍竝賓

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

由於生物科技方面的議題在全球受到矚目，而許多生物反應牽涉到蛋白質，其中氫鍵具有穩定蛋白質結構的功能。因為 2-(三氯乙醯基)吡咯分子有 $N-H \cdots O=C$ 鍵結與蛋白質結構中的鍵結相似，故本文選擇 2-(三氯乙醯基)吡咯為研究對象，以 FTIR 為研究工具探討 $N-H \cdots O=C$ 氫鍵所衍生出的熱力學性質。本文中將討論 2-(三氯乙醯基)吡咯溶於非極性或低極性溶劑時的氫鍵自結合及異結合現象，透過改變系統的溫度、溶劑種類及樣品的濃度，利用 FTIR 來得到單體及雙體 N-H 基個別的總吸收度，代入本實驗室所推導的二條公式，即可求得單體總莫耳吸收係數(ϵ_m)、雙體總莫耳吸收係數(ϵ_d)及單雙體自結合平衡常數(K)。由於這二條公式皆可個別求出自結合平衡常數，所以求出的值可以相互對照印證，檢驗所求得的實驗數值是否可靠。根據平衡常數隨溫度的變化利用 van't Hoff 理論作圖，可求得自結合系統的標準焓(ΔH°)及標準熵(ΔS°)。由標準焓及標準熵可以判斷 2-(三氯乙醯基)吡咯的自結合現象有伴隨著熱量釋出，且自結合系統的亂度也會變小。接著利用溶劑極性的不同探討對這些熱力學參數所造成

的影響，此外我們也推導出公式可用來判斷 2-(三氯乙醯基)吡咯雙體分子為環狀形式。最後，本文將討論 2-(三氯乙醯基)吡咯與質子接受者所形成的氫鍵異結合系統，利用推導出的公式可以求得錯體總莫耳吸收係數(ϵ_x)和異結合平衡常數(K_x)。



Infrared Spectroscopic Studies on the Self-Association of 2-(trichloroacetyl)pyrrole and its Hetero-Association with Toluene in Various Solvents

Student: Hong-Bin Wu

Advisor: Dr. Jenn-Shing Chen

Institute of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

Abstract

The advent of biotechnology has drawn much attention to the public. In biotechnology, the function, structure, and reaction of proteins play a crucial role. As to the structure, it is the N-H···O=C hydrogen bonding that is a major factor in stability. Due to the similar hydrogen bonding involved between 2-(trichloroacetyl)pyrrole molecular dimerization, it is chosen as a model for the investigation into the protein stability. The FTIR has been employed to this purpose. The fact that the spectra of associated dimer and free monomer N-H stretching modes appear concurrently allows, upon deconvolution, the data of the integrated absorbance of the monomer is to be fitted into the linear equation (2-9), page 14, to determine the monomer molar absorptivity, dimerization constant; and that of dimer is to be fitted into equation (2-12), page 15, to determine the dimer molar absorptivity and dimerization constant at various temperatures. Since the very same dimerization constant can be determined by different data sources, the disparity of the results provides a criterion for judging the consistency of the determination. The enthalpy and entropy of dimerization can be obtained via a van't Hoff plot. Instead of in a linear form, the dimer is predominantly in a cyclic form, this is reasoned from a plot based on a linear equation (3-28), page 121. Also the hetero-association of the 2-(trichloroacetyl)pyrrole with toluene has been studied to obtain the complex molar absorptivity and complexation constant using equation (2-20), page 19. The enthalpy and entropy of complexation have also been determined.

誌謝

首先衷心感謝我的指導教授 陳振興老師，在老師的鞭策及殷切指導之下，使我能順利完成碩士學位。另外要感謝口試委員謝太炯教授、蘇志明教授及吉凱明教授於百忙中撥冗審閱論文，並給予寶貴的意見，使論文更加完整及充實。

感謝楊凱婷學姊在實驗方面熱心地指導，並感謝葉癸廷學長及所有實驗室成員：葉于榮、林偉智、廖先德在生活及課業上對我的幫助。

最後要感謝家人對我的鼓勵和支持，讓我有勇氣接受眼前的挑戰。由其是父母親不辭辛勞地掙錢供我讀書，使我在經濟及生活方面無後顧之憂，而我的弟弟伍金記及伍崧志也會替我加油打氣，讓我有堅持下去的毅力，願將此份成果及榮耀獻給我的父母、家人及幫助過我的每一個人。

總目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
誌謝.....	IV
總目錄.....	V
圖目錄.....	VII
表目錄.....	XIII
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 氫鍵的振動光譜.....	2
1.3 含氫鍵分子對介電常數增加量的影響.....	5
1.4 氫鍵自結合常見的模式.....	5
1.5 量測氫鍵的方法.....	9
第二章 利用紅外線光譜求得單雙體及錯體之總莫耳吸收係數與自、異結合平衡 常數諸公式之推導.....	11
2.1 摘要.....	11
2.2 公式推導.....	12
2.2.1 單雙體自結合.....	12
2.2.2 錯體異結合.....	17
2.3 總結.....	21
第三章 2-(三氯乙醯基)吡咯在不同溶液中的氫鍵自結合及異結合.....	23
3.1 2-(三氯乙醯基)吡咯之自、異結合形態.....	23
3.2 實驗.....	26
3.2.1 儀器設備.....	26
3.2.2 實驗藥品.....	27
3.2.3 實驗步驟.....	27
3.3 IR 實驗數據及其處理.....	30
3.3.1 2-(三氯乙醯基)吡咯溶於四氯乙烯溶液.....	30
3.3.2 2-(三氯乙醯基)吡咯溶於環己烷溶液.....	42
3.3.3 2-(三氯乙醯基)吡咯溶於甲基環己烷溶液.....	53
3.3.4 2-(三氯乙醯基)吡咯溶於正己烷溶液.....	64
3.3.5 2-(三氯乙醯基)吡咯溶於正庚烷溶液.....	75
3.3.6 2-(三氯乙醯基)吡咯溶於正辛烷溶液.....	86

3.3.7 2-(三氯乙醯基)吡咯溶於正壬烷溶液.....	97
3.3.8 2-(三氯乙醯基)吡咯和甲苯溶於四氯乙烯溶液.....	108
3.4 討論.....	116
3.5 附錄： 誤差估計.....	136
第四章 結論.....	143
參考文獻	146



圖目錄

圖 1.1	α -螺旋體結構圖。.....	2
圖 1.2	β -折疊片結構圖。.....	2
圖 1.3	2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統在 15 °C，濃度為 0.008 mol L ⁻¹ 時所測得之單雙體紅外光譜及其適解(fitting)圖。.....	4
圖 1.4	2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統在 35 °C，濃度為 0.0415 mol L ⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。.....	7
圖 1.5	2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統在 15 °C，濃度為 0.008 mol L ⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。.....	7
圖 1.6	2-(三氯乙醯基)吡咯在 25 °C 溶於 MeOD 在飽和狀態下所測之 NMR 碳譜。.....	8
圖 2.1	2-(三氯乙醯基)吡咯溶於四氯乙烯系統在 295 K，濃度為 0.0423 mol kg ⁻¹ 的紅外光譜。.....	20
圖 2.2	2-(三氯乙醯基)吡咯溶於四氯乙烯系統在 295 K，濃度為 0.0423 mol kg ⁻¹ ，加入濃度為 0.2904 mol kg ⁻¹ 的甲苯之紅外光譜。.....	20
圖 3.1	不同濃度的 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統中，在 15 °C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。.....	37
圖 3.2	2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統在 15 °C，濃度為 0.008 mol L ⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。.....	37
圖 3.3	2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統不同溫度下的單體位移 ν_{NH} 對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖。.....	38
圖 3.4	在不同溫度下由公式(2-9)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統的線性圖。.....	38
圖 3.5	在不同溫度下由公式(2-12)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統的線性圖。.....	39
圖 3.6	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統的 $A_d A_m^{-2}$ 對 $[B]_0$ 作圖。.....	39
圖 3.7	2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統之 van't Hoff plot。.....	40
圖 3.8	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統的 A_m 對 $[B]_0$ 作圖。.....	40
圖 3.9	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統的 A_d 對 $[B]_0$ 作圖。.....	41
圖 3.10	不同濃度的 2-(三氯乙醯基)吡咯於環己烷系統中，在 15 °C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。.....	48
圖 3.11	2-(三氯乙醯基)吡咯於環己烷系統在 55 °C，濃度為 0.0082 mol L ⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。.....	48

圖 3.12	2-(三氯乙醯基)吡咯於環己烷系統不同溫度下的單體位移 ν_{NH} 對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖。.....	49
圖 3.13	在不同溫度下由公式(2-9)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於環己烷系統的線性圖。.....	49
圖 3.14	在不同溫度下由公式(2-12)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於環己烷系統的線性圖。.....	50
圖 3.15	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於環己烷系統的 $A_d A_m^{-2}$ 對 $[B]_0$ 作圖。.....	50
圖 3.16	2-(三氯乙醯基)吡咯於環己烷系統之 van't Hoff plot。.....	51
圖 3.17	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於環己烷系統的 A_m 對 $[B]_0$ 作圖。.....	51
圖 3.18	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於環己烷系統的 A_d 對 $[B]_0$ 作圖。.....	52
圖 3.19	不同濃度的 2-(三氯乙醯基)吡咯於甲基環己烷系統中，在 15 °C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。.....	59
圖 3.20	2-(三氯乙醯基)吡咯於甲基環己烷系統在 45 °C，濃度為 0.0082 mol L ⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。.....	59
圖 3.21	2-(三氯乙醯基)吡咯於甲基環己烷系統不同溫度下的單體位移 ν_{NH} 對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖。.....	60
圖 3.22	在不同溫度下由公式(2-9)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於甲基環己烷系統的線性圖。.....	60
圖 3.23	在不同溫度下由公式(2-12)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於甲基環己烷系統的線性圖。.....	61
圖 3.24	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於甲基環己烷系統的 $A_d A_m^{-2}$ 對 $[B]_0$ 作圖。.....	61
圖 3.25	2-(三氯乙醯基)吡咯於甲基環己烷系統之 van't Hoff plot。.....	62
圖 3.26	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於甲基環己烷系統的 A_m 對 $[B]_0$ 作圖。.....	62
圖 3.27	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於甲基環己烷系統的 A_d 對 $[B]_0$ 作圖。.....	63
圖 3.28	不同濃度的 2-(三氯乙醯基)吡咯於正己烷系統中，在 15 °C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。.....	70
圖 3.29	2-(三氯乙醯基)吡咯於正己烷系統在 45 °C，濃度為 0.0073 mol L ⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。.....	70

圖 3.30	2-(三氯乙醯基)吡咯於正己烷系統不同溫度下的單體位移 ν_{NH} 對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖。.....	71
圖 3.31	在不同溫度下由公式(2-9)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於正己烷系統的線性圖。.....	71
圖 3.32	在不同溫度下由公式(2-12)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於正己烷系統的線性圖。.....	72
圖 3.33	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於正己烷系統的 $A_d A_m^{-2}$ 對 $[B]_0$ 作圖。.....	72
圖 3.34	2-(三氯乙醯基)吡咯於正己烷系統之 van't Hoff plot。.....	73
圖 3.35	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於正己烷系統的 A_m 對 $[B]_0$ 作圖。.....	73
圖 3.36	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於正己烷系統的 A_d 對 $[B]_0$ 作圖。.....	74
圖 3.37	不同濃度的 2-(三氯乙醯基)吡咯於正庚烷系統中，在 15 °C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。.....	81
圖 3.38	2-(三氯乙醯基)吡咯於正庚烷系統在 45 °C，濃度為 0.0154 mol L ⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。.....	81
圖 3.39	2-(三氯乙醯基)吡咯於正庚烷系統不同溫度下的單體位移 ν_{NH} 對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖。.....	82
圖 3.40	在不同溫度下由公式(2-9)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於正庚烷系統的線性圖。.....	82
圖 3.41	在不同溫度下由公式(2-12)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於正庚烷系統的線性圖。.....	83
圖 3.42	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於正庚烷系統的 $A_d A_m^{-2}$ 對 $[B]_0$ 作圖。.....	83
圖 3.43	2-(三氯乙醯基)吡咯於正庚烷系統之 van't Hoff plot。.....	84
圖 3.44	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於正庚烷系統的 A_m 對 $[B]_0$ 作圖。.....	84
圖 3.45	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於正庚烷系統的 A_d 對 $[B]_0$ 作圖。.....	85
圖 3.46	不同濃度的 2-(三氯乙醯基)吡咯於正辛烷系統中，在 15 °C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。.....	92
圖 3.47	2-(三氯乙醯基)吡咯於正辛烷系統在 15 °C，濃度為 0.0492 mol L ⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。.....	92

圖 3.48	2-(三氯乙醯基)吡咯於正辛烷系統不同溫度下的單體位移 ν_{NH} 對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖。.....	93
圖 3.49	在不同溫度下由公式(2-9)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於正辛烷系統的線性圖。.....	93
圖 3.50	在不同溫度下由公式(2-12)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於正辛烷系統的線性圖。.....	94
圖 3.51	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於正辛烷系統的 $A_d A_m^{-2}$ 對 $[B]_0$ 作圖。.....	94
圖 3.52	2-(三氯乙醯基)吡咯於正辛烷系統之 van't Hoff plot。.....	95
圖 3.53	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於正辛烷系統的 A_m 對 $[B]_0$ 作圖。.....	95
圖 3.54	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於正辛烷系統的 A_d 對 $[B]_0$ 作圖。.....	96
圖 3.55	不同濃度的 2-(三氯乙醯基)吡咯於正壬烷系統中，在 15 °C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。.....	103
圖 3.56	2-(三氯乙醯基)吡咯於正壬烷系統在 15 °C，濃度為 0.0160 mol L ⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。.....	103
圖 3.57	2-(三氯乙醯基)吡咯於正壬烷系統不同溫度下的單體位移 ν_{NH} 對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖。.....	104
圖 3.58	在不同溫度下由公式(2-9)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於正壬烷系統的線性圖。.....	104
圖 3.59	在不同溫度下由公式(2-12)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於正壬烷系統的線性圖。.....	105
圖 3.60	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於正壬烷系統的 $A_d A_m^{-2}$ 對 $[B]_0$ 作圖。.....	105
圖 3.61	2-(三氯乙醯基)吡咯於正壬烷系統之 van't Hoff plot。.....	106
圖 3.62	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於正壬烷系統的 A_m 對 $[B]_0$ 作圖。.....	106
圖 3.63	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於正壬烷系統的 A_d 對 $[B]_0$ 作圖。.....	107
圖 3.64	不同濃度的 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統中，在 15 °C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。.....	113
圖 3.65	2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統在 15 °C，濃度為 0.0811 mol L ⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。其中質子接受者為甲苯，濃度固定為 0.5 mol L ⁻¹ 。.....	113

圖 3.66	由公式(2-20)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統之線性圖；在四組溫度下，質子接受者為甲苯，其濃度固定於 0.5 mol L ⁻¹ 。	114
圖 3.67	2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統中，質子接受者為甲苯時，由 ln K _x 對 T ⁻¹ 作 van't Hoff plot。	115
圖 3.68	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統的 [B] ₀ A _d ⁻¹ 對 A _m ⁻¹ 作圖。	117
圖 3.69	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於環己烷系統的 [B] ₀ A _d ⁻¹ 對 A _m ⁻¹ 作圖。	118
圖 3.70	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於甲基環己烷系統的 [B] ₀ A _d ⁻¹ 對 A _m ⁻¹ 作圖。	118
圖 3.71	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於正己烷系統的 [B] ₀ A _d ⁻¹ 對 A _m ⁻¹ 作圖。	119
圖 3.72	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於正庚烷系統的 [B] ₀ A _d ⁻¹ 對 A _m ⁻¹ 作圖。	119
圖 3.73	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於正辛烷系統的 [B] ₀ A _d ⁻¹ 對 A _m ⁻¹ 作圖。	120
圖 3.74	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於正壬烷系統的 [B] ₀ A _d ⁻¹ 對 A _m ⁻¹ 作圖。	120
圖 3.75	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統的 A _m ^a [1 + 2(KA _d / ε _d b) ^{1/2}] / [B] ₀ b 對 (KA _d / ε _d b) ^{1/2} 作圖。	122
圖 3.76	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於環己烷系統的 A _m ^a [1 + 2(KA _d / ε _d b) ^{1/2}] / [B] ₀ b 對 (KA _d / ε _d b) ^{1/2} 作圖。	123
圖 3.77	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於甲基環己烷系統的 A _m ^a [1 + 2(KA _d / ε _d b) ^{1/2}] / [B] ₀ b 對 (KA _d / ε _d b) ^{1/2} 作圖。	124
圖 3.78	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於正己烷系統的 A _m ^a [1 + 2(KA _d / ε _d b) ^{1/2}] / [B] ₀ b 對 (KA _d / ε _d b) ^{1/2} 作圖。	125
圖 3.79	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於正庚烷系統的 A _m ^a [1 + 2(KA _d / ε _d b) ^{1/2}] / [B] ₀ b 對 (KA _d / ε _d b) ^{1/2} 作圖。	126

圖 3.80	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於正辛烷系統的 $A_m^a [1 + 2(KA_d / \epsilon_d b)^{1/2}] / [B]_0 b$ 對 $(KA_d / \epsilon_d b)^{1/2}$ 作圖。.....	127
圖 3.81	在不同溫度下 2-(三氯乙醯基)吡咯於正壬烷系統的 $A_m^a [1 + 2(KA_d / \epsilon_d b)^{1/2}] / [B]_0 b$ 對 $(KA_d / \epsilon_d b)^{1/2}$ 作圖。.....	128
圖 3.82	O-H 鍵伸縮振動時，造成偶極距 $\mu(\text{OH})$ 及誘導偶極 μ_i 的改變。...	131
圖 3.83	2-(三氯乙醯基)吡咯於不同溶劑中及四組不同溫度下的單體位移 ν_{NH} 對 $(D-1)/(2D+1)$ 作圖。其中 D 為介電常數。.....	131
圖 3.84	(a)2-吡咯甲醛 (b)2-乙醯基吡咯 (c)2-(三氯乙醯基)吡咯.....	134



表目錄

表 1.1	紅外線與拉曼光譜中氫鍵的振動模式及大致的吸收位置。.....	3
表 1.2	利用 IR 所測得的一些分子間氫鍵的熱力學參數值。.....	9
表 1.3	強、中、弱氫鍵的特性。.....	10
表 3.1	在不同溫度下，2-(三氯乙醯基)吡咯在四氯乙烯系統中，於各種濃度時，單體及雙體的吸收位置、半高寬與總吸收度。.....	34
表 3.2	2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統中，在不同溫度下所求得之單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 、雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 、單雙體自結合平衡常數 K ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合之標準焓 ΔH° 及標準熵 ΔS° 。.....	36
表 3.3	在不同溫度下，2-(三氯乙醯基)吡咯在環己烷系統中，於各種濃度時，單體及雙體的吸收位置、半高寬與總吸收度。.....	45
表 3.4	2-(三氯乙醯基)吡咯於環己烷系統中，在不同溫度下所求得之單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 、雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 、單雙體自結合平衡常數 K ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合之標準焓 ΔH° 及標準熵 ΔS° 。.....	47
表 3.5	在不同溫度下，2-(三氯乙醯基)吡咯在甲基環己烷系統中，於各種濃度時，單體及雙體的吸收位置、半高寬與總吸收度。.....	56
表 3.6	2-(三氯乙醯基)吡咯於甲基環己烷系統中，在不同溫度下所求得之單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 、雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 、單雙體自結合平衡常數 K ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合之標準焓 ΔH° 及標準熵 ΔS° 。.....	58
表 3.7	在不同溫度下，2-(三氯乙醯基)吡咯在正己烷系統中，於各種濃度時，單體及雙體的吸收位置、半高寬與總吸收度。.....	67
表 3.8	2-(三氯乙醯基)吡咯於正己烷系統中，在不同溫度下所求得之單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 、雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 、單雙體自結合平衡常數 K ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合之標準焓 ΔH° 及標準熵 ΔS° 。.....	69
表 3.9	在不同溫度下，2-(三氯乙醯基)吡咯在正庚烷系統中，於各種濃度時，單體及雙體的吸收位置、半高寬與總吸收度。.....	78
表 3.10	2-(三氯乙醯基)吡咯於正庚烷系統中，在不同溫度下所求得之單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 、雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 、單雙體自結合平衡常數 K ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合之標準焓 ΔH° 及標準熵 ΔS° 。.....	80
表 3.11	在不同溫度下，2-(三氯乙醯基)吡咯在正辛烷系統中，於各種濃度時，單體及雙體的吸收位置、半高寬與總吸收度。.....	89

表 3.12	2-(三氯乙醯基)吡咯於正辛烷系統中，在不同溫度下所求得之單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 、雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 、單雙體自結合平衡常數 K ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合之標準焓 ΔH° 及標準熵 ΔS° 。.....	91
表 3.13	在不同溫度下，2-(三氯乙醯基)吡咯在正壬烷系統中，於各種濃度時，單體及雙體的吸收位置、半高寬與總吸收度。.....	100
表 3.14	2-(三氯乙醯基)吡咯於正壬烷系統中，在不同溫度下所求得之單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 、雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 、單雙體自結合平衡常數 K ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合之標準焓 ΔH° 及標準熵 ΔS° 。.....	102
表 3.15	在不同溫度下，2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統中，質子接受者為甲苯時，於各種濃度時單體、錯體及雙體的總吸收度。.....	110
表 3.16	2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統中，質子接受者為甲苯時，在不同溫度下所求得之異結合平衡常數 K_x 及錯體總莫耳吸收係數 ϵ_x ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的異結合之標準焓 ΔH° 及標準熵 ΔS° 。.....	112
表 3.17	比較三種分子的單雙體自結合平衡常數。.....	134



第一章 緒論

1.1 前言

宇宙萬物的形成，皆是由許多原子堆疊起來，而原子的堆疊就得靠化學鍵或分子間吸引力的幫忙。化學鍵的種類包括共價鍵、離子鍵及金屬鍵，分子間的吸引力則是有氫鍵及凡得瓦爾力（van der Waals force）。由於全球最近流行生物科技方面的議題，而許多生物反應牽涉到 DNA、蛋白質或酵素等，其中氫鍵¹⁻⁸具有穩定這些結構的功能。像是蛋白質結構中的 α -螺旋體，如圖 1.1⁹，與 β -折疊片，如圖 1.2⁹，都是以 $N-H\cdots O=C$ 的方式去形成氫鍵，這些 $N-H\cdots O=C$ 氫鍵使 α -螺旋體與 β -折疊片具有最穩定的構型。因為 2-(三氯乙醯基)吡咯（2-(trichloroacetyl)pyrrole）有類似鍵結，因此本人選擇 2-(三氯乙醯基)吡咯作為研究 $N-H\cdots O=C$ 氫鍵的基礎，進一步探討氫鍵形成時所衍生的熱力學性質。

在一化學系統中，分子間氫鍵會造成分子聚集的現象，進而改變其分子的表象分子量、形狀及電子結構，而分子內氫鍵只會影響分子的電子結構。由此可知，分子間若有氫鍵作用力時，會改變本身的物理性質，例如：熔點與沸點、蒸氣壓、氣化熱、莫耳體積、混合熱及介電性質等。

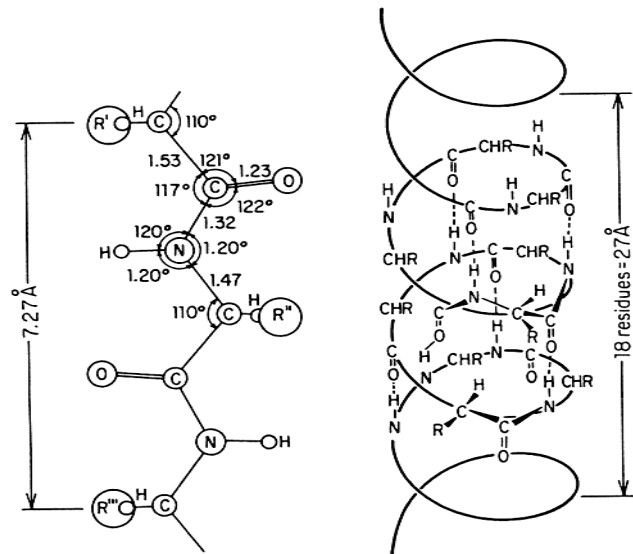


圖 1.1 α -螺旋體結構圖⁹。

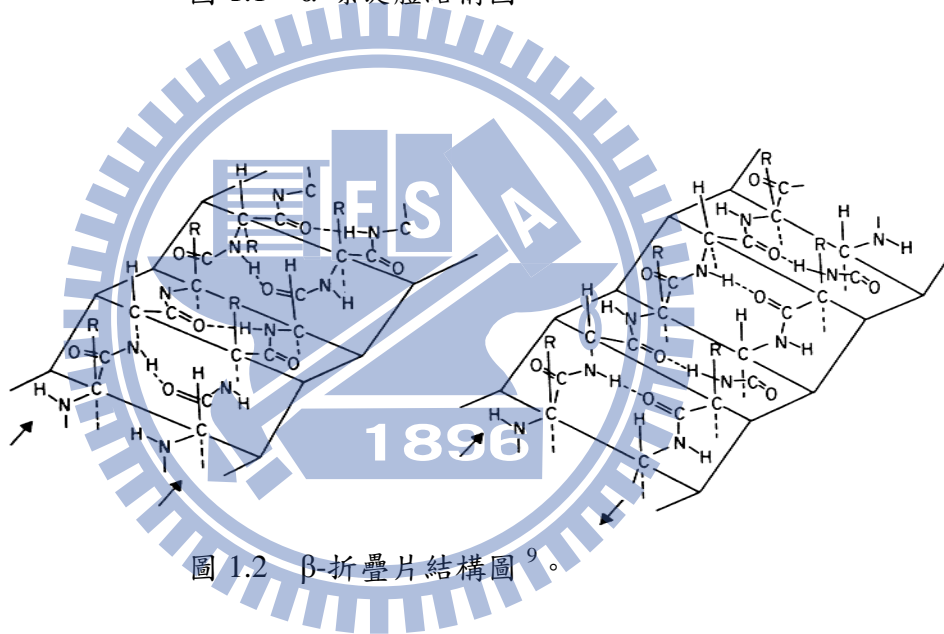


圖 1.2 β -折疊片結構圖⁹。

1.2 氫鍵的振動光譜

當氫原子接在一高電負度原子上，若氫原子靠近含有孤立電子對的高電負度原子時就會產生氫鍵。例如 $A-H \cdots B$ ， A 為高電負度原子（如： $F、O、N、Cl \dots$ 等）， B 為含有孤立電子對的高電負度原子（如： $F、O、N、Cl$ 或 π 電子雲系統... 等）。表 1.1 為紅外線與拉曼光譜中

氫鍵的振動模式及大致的吸收位置。其中 R 為取代基，A 為高電負度原子，H 為氫原子，B 為含孤立電子對的高電負度原子，箭頭所指的方向為原子作簡諧運動的方向，而後面所列的是各種氫鍵振動模式常出現的吸收波數 (cm^{-1}) 範圍。經實驗結果發現，第一個氫鍵振動模式 (ν_s) 的光譜訊號出現範圍比較不會受到溶劑的干擾，方便觀察及分析，因此本篇論文所有實驗結果皆是採用此振動模式。

表 1.1 紅外線與拉曼光譜中氫鍵的振動模式及大致的吸收位置^{10,36(a)-(d)}。

振動模式	吸收位置
(1) $\text{R}-\text{A}\leftarrow\text{H}\rightarrow\cdots\text{B}$	A-H stretching, $3500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$. ν_s
(2) $\text{R}-\text{A}-\overset{\uparrow}{\underset{\downarrow}{\text{H}}}\cdots\text{B}$	R-A-H bending(in-plane), $1700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. ν_b
(3) $\text{R}-\text{A}-\text{H}\odot\cdots\text{B}$	R-A-H torsion(out-of-plane), $900\text{-}300\text{ cm}^{-1}$. ν_t
(4) $\text{R}-\text{A}-\text{H}\cdots\leftarrow\text{B}\rightarrow$	H \cdots B stretching, $250\text{-}50\text{ cm}^{-1}$. ν_σ
(5) $\text{R}-\text{A}-\text{H}\cdots\overset{\uparrow}{\underset{\downarrow}{\text{B}}}$	A-H \cdots B bending, $<50\text{ cm}^{-1}$. ν_β

接下來要說明 2-(三氯乙醯基)吡咯 (2-(trichloroacetyl)pyrrole) 分子中的 N-H 基振動光譜訊號。因為我們稱之為單體的個別 2-(三氯乙醯基)吡咯分子，其 N-H 基不會有氫鍵的形成，當 2-(三氯乙醯基)吡

咯分子兩兩相互結合為雙體時，就會產生 N-H...O=C 的氫鍵形式，由於氫鍵的生成會改變氮氫原子之間鍵的力常數，因此單雙體的 N-H 基振動光譜訊號會有所不同。由下面計算波數的公式來解釋之：

$$\tilde{\nu}_{\text{NH}} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{f}{\mu}}, \text{ 其中 } \mu \text{ 為減縮質量 } \frac{m_{\text{N}}m_{\text{H}}}{m_{\text{N}} + m_{\text{H}}}, m_{\text{N}} \text{ 及 } m_{\text{H}} \text{ 分別為氮原子、}$$

氫原子的質量， f 為鍵的力常數， C 為光速。當 N-H...O=C 的氫鍵形式形成時，氮氫原子間的鍵結電子雲密度下降¹¹，造成氮氫鍵的力常數變小，帶入公式計算發現其波數必定會變小，因此單體訊號的波數位置一定大於雙體訊號的波數位置。如圖 1.3，所以我們在光譜上就可以判斷單體訊號及雙體訊號。

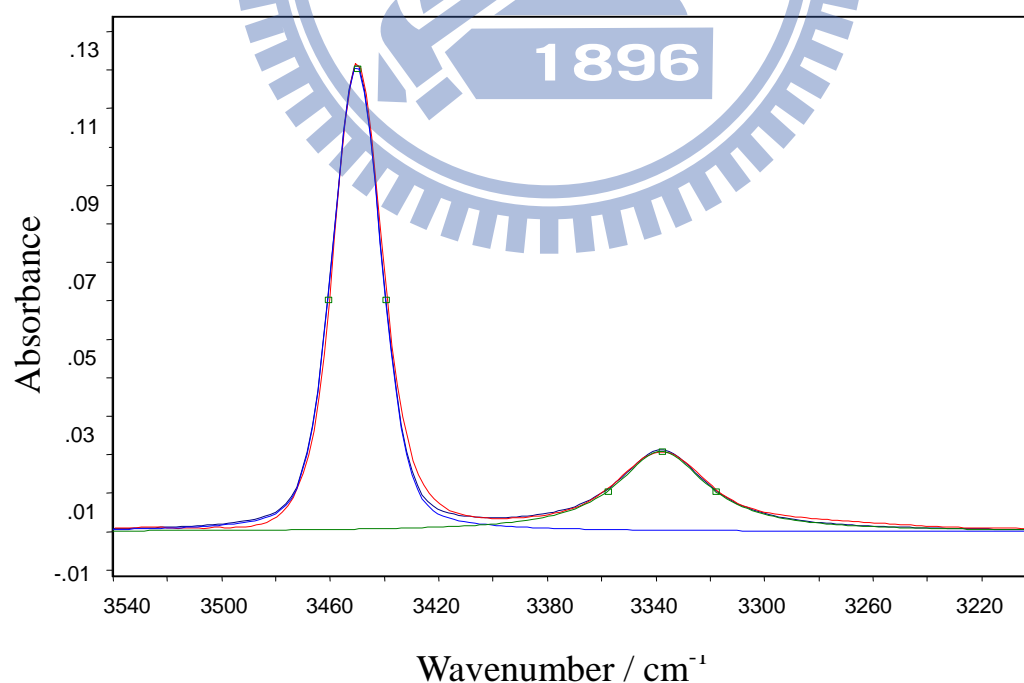


圖 1.3 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統在 15 °C，濃度為 0.008 mol L⁻¹ 時所測得之單雙體紅外光譜及其適解(fitting)圖。

1.3 含氫鍵分子對介電常數增加量的影響⁹

本人將以含氫鍵溶質 A-H 來說明介電常數與偶極距的關係：一含氫鍵的溶質 A-H 其偶極距為 μ ，當自結合為 A-H...A-H 雙體時其偶極距則增為 2μ ，此時介電常數的增加量介於 $2\mu^2$ 到 $(2\mu)^2$ 之間。當 A-H 溶於頓性溶液時，則介電常數增加量 (dielectric increment) $\Delta\varepsilon$ 正比於 $C_{AH}\mu_{AH}^2$ ，其中 $\Delta\varepsilon = \varepsilon(\text{溶液}) - \varepsilon(\text{溶劑})$ ， C_{AH} 為 A-H 的體積莫耳濃度， μ_{AH} 為 A-H 在溶液中的有效偶極距。若在 A-H 溶液中加入質子接受者 B，則會形成錯合物 AHB，此時介電常數增加量 $\Delta\varepsilon$ 正比於 $C_B\mu_{AHB}^2$ ，其中 C_B 為 B 的體積莫耳濃度， μ_{AHB} 為錯合物 AHB 的有效偶極距。當錯合物形成時，發現其偶極距 μ_{AHB} 並不會是原本 μ_{AH} 和 μ_B 的總和，而是會較總和為大。

1.4 氫鍵自結合常見的模式

有關氫鍵自結合求取平衡常數的研究，過去前人利用醇類來推導許多的模式：

(a) 雙體自結合模式¹²：對於含有氫鍵的醇類分子具有立體障礙時，

我們可以假設其以雙體形式自結合。

(b) 線性連續自結合模式¹³：假設分子利用氫鍵以線性方式自結合，

然後等待反應平衡時求取平衡常數。

(c) 單體雙體多體模式¹⁴：同樣看成是線性自結合模式，當溶質分子不具立體障礙時，一旦濃度增加有可能會產生多體型式，若遇到立體障礙大的分子時自結合只到雙體為止。

除了氫鍵自結合模式外，還有氫鍵的異結合模式，主要是相異的分子利用氫鍵來相互結合，本人會在原來的自結合系統中加入甲苯當作質子接受者(proton acceptor)，與 2-(三氯乙醯基)吡咯產生異結合，形成氫鍵自異結合共存系統，之後我們會針對單雙體自結合以及自異結合共存系統進行分析。

本實驗室之前有做過 2-吡咯甲醛(2-pyrrolecarbaldehyde)分子的單雙體自結合系統，由於 C=O 與 pyrrole ring 之間的 C-C 鍵會旋轉，造成單體會有兩種構型異構物(conformations，順式和反式)的產生，如下圖所示：



其光譜圖¹⁵為圖 1.4，其吸收峰波數由高至低代表順式單體、反式單體及雙體。而 2-(三氯乙醯基)吡咯分子可以由圖 1.5 的紅外光譜發現單體訊號只有順式單體構型異構物的訊號而沒有反式單體構型異構物的訊號存在。因此，在處理自結合系統時不會採用 2-吡咯甲醛的處理方式。

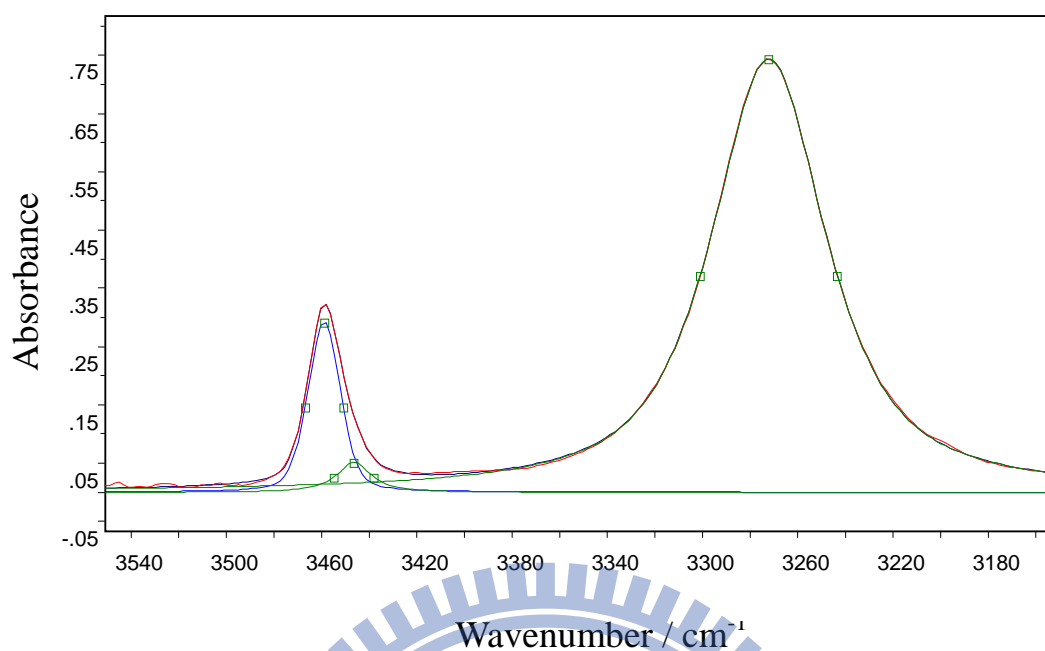


圖 1.4 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統在 35 °C，濃度為 $0.0415 \text{ mol L}^{-1}$ 時所作的 NH 基適解譜線。

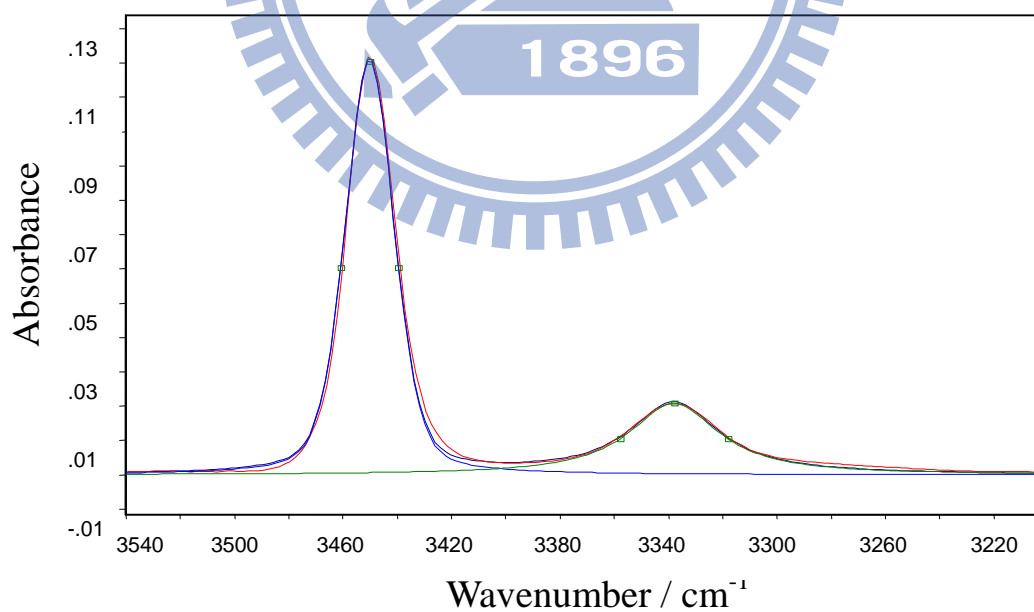


圖 1.5 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統在 15 °C，濃度為 0.008 mol L^{-1} 時所作的 NH 基適解譜線。

另外，圖 1.6 為 2-(三氯乙醯基)吡咯分子所測得的碳譜，在碳譜上無法找到 2-(三氯乙醯基)吡咯分子有其它單體構型異構物的訊號，所以只能認定 2-(三氯乙醯基)吡咯的單體為一種構型。

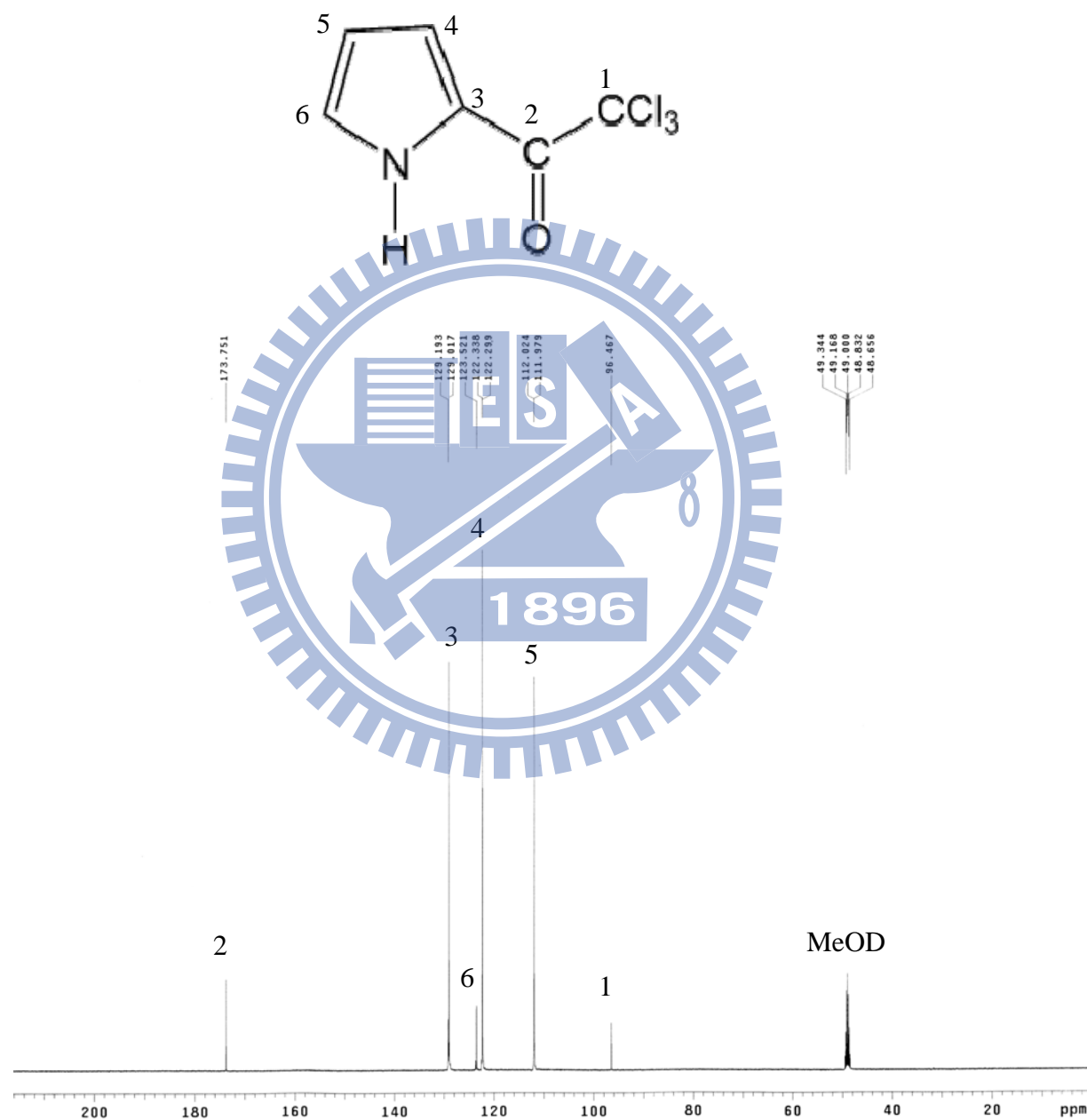


圖 1.6 2-(三氯乙醯基)吡咯在 25 °C 溶於 MeOD 在飽和狀態下所測之 NMR 碳譜。

1.5 量測氫鍵的方法

過去有許多研究分子間氫鍵作用力的方法，一般來說有核磁共振¹⁶⁻²¹、紫外光/可見光²²、超音波²³、紅外線光譜²⁴⁻³⁰、近紅外線光譜³¹、熱容量³²、X射線³³...等。本實驗室則採用核磁共振和紅外線光譜，其中紅外線光譜是觀測分子振動運動的變化，由於紅外線光譜法能直接看到化合物之單體、雙體結構之振動吸收峰，因此我們可以利用這些吸收峰來進行氫鍵的研究。此外，紅外線光譜法相較於其它方法操作上相對方便且有效率。下表為利用 IR 所測得的一些分子間氫鍵的熱力學參數值。

表 1.2 利用 IR 所測得的一些分子間氫鍵的熱力學參數值⁹。

Type of H bond	System	Phase or Solvent	$-\Delta G^\circ$ (kcal/mol)	$-\Delta H^\circ$ (kcal/mol)	$-\Delta S^\circ$ (e.u.)
-NH \cdots O=C	γ -butyrolactam	CCl ₄	1.66	3.5 \pm 0.4	6.2
	2-pyridone	CCl ₄	2.63	4.4 \pm 0.4	6
-NH \cdots N	indole-pyridine	CCl ₄	-0.81	3.6 \pm 1.2	9.6 \pm 4.0
	pyrrole-pyridine	CCl ₄	0.54	3.2	8.9
	aniline	C ₆ H ₁₂	-0.54	1.69 \pm 0.22	7.7
	aniline-pyridine	C ₆ H ₁₂	0.3	3.43	10.5
	3,5-dimethylpyrazole	CCl ₄	—	4.6 \pm 0.4	—
-NH \cdots π	aniline-benzene	C ₆ H ₁₂	-0.77	1.64	8.1
-O-H \cdots O=C	formic acid	vapor	—	7.4 \pm 0.5	18.1 \pm 2.0
	acetic acid	vapor	—	7.3 \pm 0.5	18.1 \pm 2.0
	propionic acid	vapor	—	7.5 \pm 0.6	18.5 \pm 2.5

一般來說，我們依氫鍵鍵能強弱區分為弱 (<4 kcal / mol)，中 (4—15 kcal / mol)，強 (15—40 kcal / mol) 等三種氫鍵，表 1.3 為其特性³⁴。

表 1.3 強、中、弱氫鍵的特性³⁴。

	強	中	弱
A-H...B 作用	mostly covalent	mostly electrostatic	electrostatic
A...B 鍵長 (10^{-10} m)	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
H...B 鍵長 (10^{-10} m)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
鍵角 ($^{\circ}$)	175-180	130-180	90-150
鍵能 (kcal / mol)	15-40	4-15	<4
例子	HF complex , pseudohydrates	alcohols , acids	C-H...O/N , O/N-H... π

第二章 利用紅外線光譜求得單雙體及錯體之總莫耳吸收係數與自、異結合平衡常數諸公式之推導

2.1 摘要

本實驗室所推導的新公式，可以用來處理單雙體自結合系統的紅外線光譜所得數據。透過紅外線光譜所得到的單雙體總吸收度隨溶質濃度的改變，以公式(2-9)及公式(2-12)求出單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 、雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 及自結合平衡常數 K 值。其中的平衡常數 K 值可以分別由單體總吸收度及雙體總吸收度利用新公式求得。由於新公式可以個別求出相同的物理量，因此由單體所求出的平衡常數及由雙體所求得的平衡常數可以相互對照印證，檢驗所求得的實驗數值是否可靠。此法有別於以往只用單體吸收面積求得平衡常數的方法³⁵。

另外，我們會在2-(三氯乙醯基)吡咯 (2-(trichloroacetyl)pyrrole) 單雙體自結合平衡系統中加入芳香族化合物 (aromatic compound) 當作質子接受者 (proton acceptor)，2-(三氯乙醯基)吡咯會和芳香族化合物利用氫鍵相互結合形成錯體，此現象稱為異結合。在氫鍵自異結合共存系統中，我們會利用推導出之公式(2-20)及已知之參數求出錯體的總莫耳吸收係數 ϵ_x 和異結合平衡常數 K_x ，最後可以觀察比較自異結合間的不同或相異之處。

2.2 公式推導

2.2.1 單雙體自結合

研究對象 2-(三氯乙醯基)吡咯 (2-(trichloroacetyl)pyrrole) 本有可能具順式和反式兩種構型，但自觀測 IR 及 NMR 譜圖所得到的結論只具順式一種構型。在第一章第 4 節第 7 頁圖 1.5 所示及第一章第 4 節第 8 頁圖 1.6 所示。在只有一種構型異構物存在的情況下（說明請見第一章第 4 節氫鍵自結合常見的模式），當溶質 B (2-(三氯乙醯基)吡咯) 單雙體自結合系統在溶劑中達到平衡時，其反應可用如下之方程式表示



上式之 B_2 為氫鍵自結合之雙體，平衡常數 K 可表示為

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

式中的單、雙體平衡濃度 $[B]$ 、 $[B_2]$ 與初始濃度 $[B]_0$ 的關係可以表示為

$$[B]_0 = [B] + 2[B_2] \quad (2-3)$$

將式子(2-2)改寫為 $[B] = \frac{[B_2]}{K[B]}$ ，另外，由合比定理可知

$$\frac{[B]}{1} = \frac{2[B_2]}{2K[B]} = \frac{[B]_0}{1+2K[B]} \quad (2-4)$$

(2-4)式中的第一項與第三項所形成的等式可變為

$$\frac{[B]}{[B]_0} = \frac{1}{2K[B]+1} \quad \text{或} \quad \frac{[B]_0}{[B]} = 2K[B]+1 \quad (2-5)$$

(2-4)式中的第二項與第三項所形成的等式可變為

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

若溶質濃度很稀時，吸收度遵守比爾定律 (Beer-Lambert's law)：

$$A(\tilde{\nu}) = \varepsilon(\tilde{\nu})b[B] \quad (2-7)$$

其中 $A(\tilde{\nu})$ 及 $\varepsilon(\tilde{\nu})$ 為在單一波數 $\tilde{\nu}$ (單位： cm^{-1}) 下之吸收度 (無單位) 及莫耳吸收係數 (單位： $\text{L cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$)，兩者皆可能隨 $\tilde{\nu}$ 而改變， b 為光徑長度 (單位： cm)， $[B]$ 為體積莫耳濃度 (單位： mol L^{-1})。

分子之單體 N-H 振動 (stretching) 吸收帶 (absorption band) 的

總吸收度 (integrated absorbance, 單位: cm^{-1}), A_m , 可表示如下

$$A_m = \int_{\text{Band}} A_m(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \int_{\text{Band}} \epsilon_m(\tilde{\nu}) b[B] d\tilde{\nu} = \epsilon_m \times b \times [B] \quad (2-8)$$

其中 ϵ_m 為分子之單體在該吸收帶之總莫耳吸收係數 (integrated molar absorption coefficient, 單位: $\text{L cm}^{-2} \text{ mol}^{-1}$), 而 $\epsilon_m(\tilde{\nu})$ 及 $A_m(\tilde{\nu})$ 表示在該波數 $\tilde{\nu}$ 下之單體莫耳吸收係數及單體吸收度。

將公式(2-8)代入公式(2-5)第二式整理後得到

$$\frac{[B]_o}{A_m} = \frac{1}{\epsilon_m b} + \frac{2K}{(\epsilon_m b)^2} A_m \quad (2-9)$$

公式(2-9)中的 $[B]_o$ 、 A_m 及 b 為可測得之物理量。將在定溫下隨 $[B]_o$ 而改變的單體總吸收度數據以 $Y = \frac{[B]_o}{A_m}$ 對 $X = A_m$ 作線性圖, 得截距 $Q_m = \frac{1}{\epsilon_m b}$ 及斜率 $P_m = \frac{2K}{\epsilon_m^2 b^2}$, 如第三章第3節第38頁圖3.4所示。由截距可求出 ϵ_m , 再把 ϵ_m 代入斜率可求出 K 。

同理, 分子之雙體 N-H 振動吸收帶的總吸收度, A_d , 可表示如下

$$A_d = \int_{\text{Band}} A_d(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \int_{\text{Band}} \epsilon_d(\tilde{\nu}) b[B_2] d\tilde{\nu} = \epsilon_d \times b \times [B_2] \quad (2-10)$$

其中 ϵ_d 為分子之雙體在該吸收帶之總莫耳吸收係數, 而 $\epsilon_d(\tilde{\nu})$ 及 $A_d(\tilde{\nu})$

表示在該波數 $\tilde{\nu}$ 下之雙體莫耳吸收係數及雙體吸收度。將公式(2-2)

改寫為 $[B] = \sqrt{\frac{[B_2]}{K}}$ ，代入公式(2-6)第二式可以導出

$$\frac{[B]_0}{[B_2]} = 2 + \frac{1}{\sqrt{K[B_2]}} \quad (2-11)$$

將公式(2-10)代入公式(2-11)整理後得到

$$\frac{[B]_0}{A_d} = \frac{2}{\varepsilon_d b} + \frac{1}{\sqrt{K\varepsilon_d b}} \frac{1}{\sqrt{A_d}} \quad (2-12)$$

公式(2-12)中的 $[B]_0$ 、 A_d 及 b 為可測得之物理量。將在定溫下隨 $[B]_0$ 而改變的雙體總吸收度數據以 $Y = \frac{[B]_0}{A_d}$ 對 $X = \frac{1}{\sqrt{A_d}}$ 作線性圖，得截

距 $Q_d = \frac{2}{\varepsilon_d b}$ 及斜率 $P_d = \frac{1}{\sqrt{K\varepsilon_d b}}$ ，如第三章第3節第39頁圖3.5所示。

由截距可求出 ε_d ，再把 ε_d 代入斜率可求出 K 。最後，在不同溫度下由公式(2-9)利用單體總吸收度 A_m 隨初始濃度 $[B]_0$ 改變的數據求得之 K

值與公式(2-12)利用雙體總吸收度 A_d 隨初始濃度 $[B]_0$ 改變的數據求

得之 K 值，取其幾何平均值作為觀測值，再依 van't Hoff 公式，

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}，以 Y = \ln K 對 X = \frac{1}{T} 作線性圖，得斜率 $-\frac{\Delta H^\circ}{R}$ 及截距 $\frac{\Delta S^\circ}{R}$ ，$$

如第三章第3節第40頁圖3.7所示。由斜率和截距可分別求出單雙

體自結合的標準焓 ΔH° 及標準熵 ΔS° 。

推導公式(2-9)及(2-12)的主要假設為：

- (a) 溶液中的化合物只以單體和單一型式的雙體存在（見第三章第 4 節討論），也就是在紅外光譜出現單純單體吸收峰及雙體吸收峰各一。
- (b) 溶液配製濃度越稀薄越好，除了吸收度能遵守比爾定律之外，溶質的活性係數接近 1，而所求的 K 值接近熱力學的 K 值。
- (c) 溶質與溶劑間不要有特殊作用力（specific interaction，包括氫鍵、電荷轉移（charge-transfer）等）。

本實驗室所推導出的方法，是利用溶劑中化合物的單體 N-H 振動（stretching）總吸收度在固定溫度隨不同溶質濃度下的改變，利用公式(2-9)求出單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 及單雙體自結合平衡常數 K 。另外利用公式(2-12)自雙體 N-H 振動總吸收度在固定溫度隨不同溶質濃度下的改變，求出雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 及單雙體自結合平衡常數 K 。對於單雙體的吸收峰重疊的部份，利用 Galactic 公司（地址：No. 395, Main Street, Salem, NH 03079）出版的 GRAM32AI 光譜分析軟體中的高斯-勞倫茲（Gauss-Lorentz）混合分佈曲線公式，可將兩者總吸收度重疊的部份分離出來。

2.2.2 錯體異結合

為了探討氫鍵的異結合，我們在原本的自結合系統中加入少量但定量的甲苯 (toluene)。利用其 π 電子雲當作質子接受者 (proton acceptor)，與 2-(三氯乙醯基)吡咯中的 N-H 基 (proton donor) 形成氫鍵產生錯體 (complex) 的異結合系統。此時，自結合系統亦同時存在，此實驗目的是為了探討自異結合共存且競爭的狀態。由實驗結果可以發現，由於甲苯的濃度非常稀薄，並不會改變原來單雙體吸收峰的位置，但會造成單雙體總吸收度降低。我們也希望因此而增加的錯體吸收峰不與單雙體吸收峰過度重疊。果真如此，可利用軟體加以分離。圖 2.1 為 $0.0423 \text{ mol kg}^{-1}$ 2-(三氯乙醯基)吡咯溶於四氯乙烯於 295 K 的紅外光譜。相同溫度下，相同濃度的 2-(三氯乙醯基)吡咯溶於四氯乙烯並加入濃度為 $0.2904 \text{ mol kg}^{-1}$ 的甲苯。對照前圖，在單雙體吸收峰之間出現了錯體吸收峰，如圖 2.2 所示。

接下來我們將推導在單雙體自結合及錯體異結合共存的情況下，利用錯體 N-H 振動總吸收度隨初始濃度 $[B]_0$ 而改變的數據以求得錯體異結合平衡常數 K_x 及錯體總莫耳吸收係數 ϵ_x 。

設質子接受者 (甲苯) 為 X，則錯體異結合平衡式



其中，BX 為氫鍵異結合之錯體。其平衡常數 K_x 為

$$K_x = \frac{[BX]}{[B][X]} = \frac{[BX]}{[B]([X]_0 - [BX])} \quad (2-14)$$

[B]、[X]及[BX]分別為其平衡濃度， $[X]_0$ 為質子接受者的初始濃度。

將公式(2-14)移項後變為

$$\frac{K_x[B]}{1} = \frac{[BX]}{[X]_0 - [BX]} \quad (2-15)$$

利用合比定理得

$$\frac{K_x[B]}{1 + K_x[B]} = \frac{[BX]}{[X]_0} \quad (2-16)$$

錯體 N-H 振動吸收帶的總吸收度， A_x ，可表示如下

$$A_x = \int_{\text{Band}} A_x(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \int_{\text{Band}} \varepsilon_x(\tilde{\nu}) b [BX] d\tilde{\nu} = \varepsilon_x \times b \times [BX] \quad (2-17)$$

其中 ε_x 為分子之錯體在該吸收帶之總莫耳吸收係數，而 $\varepsilon_x(\tilde{\nu})$ 及 $A_x(\tilde{\nu})$

表示在該波數 $\tilde{\nu}$ 下之錯體莫耳吸收係數及錯體吸收度。

將公式(2-16)兩邊各取倒數得

$$\frac{[X]_0}{[BX]} = \frac{1 + K_x[B]}{K_x[B]} \quad (2-18)$$

將公式(2-17)代入公式(2-18)整理後得

$$\frac{[X]_0}{A_x} = \frac{1}{\epsilon_x b} + \frac{1}{\epsilon_x b K_x [B]} \quad (2-19)$$

將 $[B] = \frac{A_m}{\epsilon_m b}$ 代入前式得

$$\frac{[X]_0}{A_x} = \frac{1}{\epsilon_x b} + \frac{\epsilon_m}{\epsilon_x K_x A_m} \quad (2-20)$$

公式(2-20)中的 $[X]_0$ 、 A_m 、 A_x 及 b 為可測得之物理量， ϵ_m 為在單純的單雙體系統中沒有質子接受者即無錯體存在下所求得之單體總莫耳

吸收係數，可由公式(2-9)求得。將在定溫下隨 $[B]_0$ 而改變的單體及錯

體總吸收度數據以 $Y = \frac{[X]_0}{A_x}$ 對 $X = \frac{1}{A_m}$ 作線性圖，可得截距 $Q = \frac{1}{\epsilon_x b}$ ，斜

率 $P = \frac{\epsilon_m}{\epsilon_x K_x}$ ，如第三章第3節第120頁圖3.66所示。由截距可求出 ϵ_x ，

再把 ϵ_x 代入斜率可求出 K_x 。

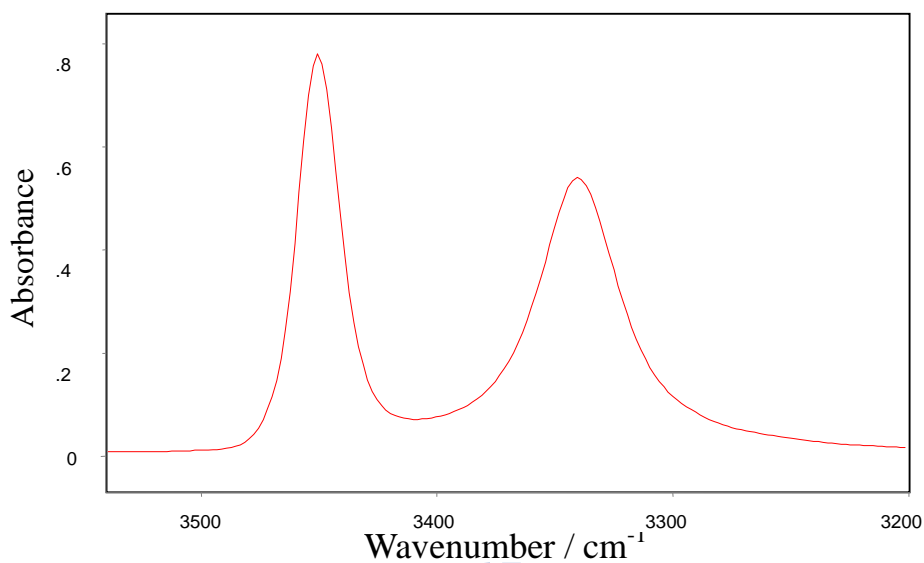


圖 2.1 2-(三氯乙醯基)吡咯溶於四氯乙烯系統在 295 K，濃度為 $0.0423 \text{ mol kg}^{-1}$ 的紅外光譜。單體及雙體吸收峰位置分別為 3450.6 、 3340.4 cm^{-1} 。

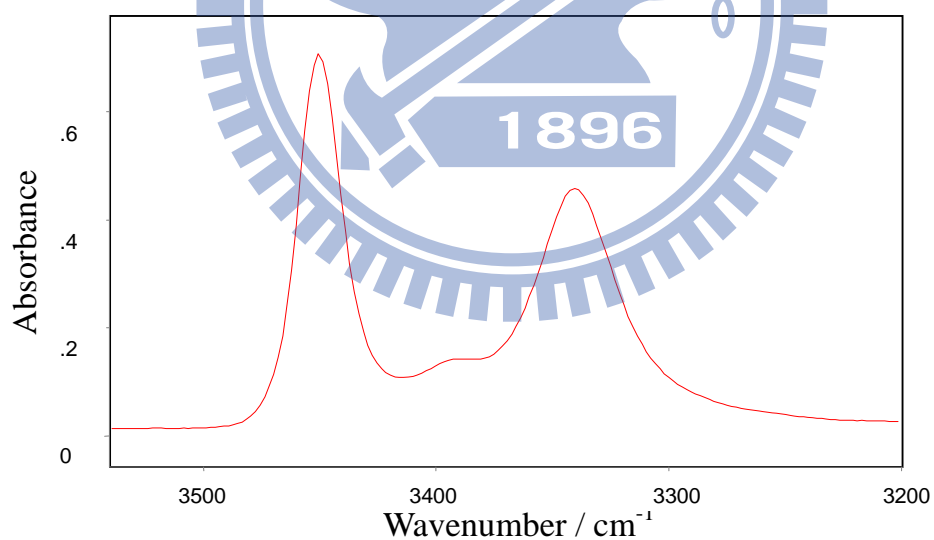


圖 2.2 2-(三氯乙醯基)吡咯溶於四氯乙烯系統在 295 K，濃度為 $0.0423 \text{ mol kg}^{-1}$ ，加入濃度為 $0.2904 \text{ mol kg}^{-1}$ 的甲苯之紅外光譜。單體、錯體及雙體吸收峰位置分別為 3450.6 、 3395 、 3340.4 cm^{-1} 。

2.3 總結

經由上述的推導，得到下列公式

單雙體自結合單體總吸收度與[B]_o的關係：

$$\frac{[B]_o}{A_m} = \frac{1}{\epsilon_m b} + \frac{2K}{(\epsilon_m b)^2} A_m \quad (2-9)$$

單雙體自結合雙體總吸收度與[B]_o的關係：

$$\frac{[B]_o}{A_d} = \frac{2}{\epsilon_d b} + \frac{1}{\sqrt{K\epsilon_d b}} \frac{1}{\sqrt{A_d}} \quad (2-12)$$

錯體異結合錯體總吸收度與[X]_o及 $\frac{1}{A_m}$ 的關係：

$$\frac{[X]_o}{A_x} = \frac{1}{\epsilon_x b} + \frac{\epsilon_m}{\epsilon_x K_x} \frac{1}{A_m} \quad (2-20)$$

以公式(2-9)利用單體 N-H 振動吸收帶總吸收度 A_m 及可測得之物理量 ($[B]_o$ 、 b)，以 $Y = \frac{[B]_o}{A_m}$ 對 $X = A_m$ 作線性圖，得截距 $Q_m = \frac{1}{\epsilon_m b}$ 及斜率

$P_m = \frac{2K}{\epsilon_m^2 b^2}$ 。由截距及斜率可分別求得單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 及單雙

體自結合平衡常數 K 。以公式(2-12)利用雙體 N-H 振動吸收帶總吸收

度 A_d 及可測得之物理量 ($[B]_o$ 、 b)，以 $Y = \frac{[B]_o}{A_d}$ 對 $X = \frac{1}{\sqrt{A_d}}$ 作線性圖，

得截距 $Q_d = \frac{2}{\epsilon_d b}$ 及斜率 $P_d = \frac{1}{\sqrt{K\epsilon_d b}}$ 。由截距及斜率可分別求得雙體總

莫耳吸收係數 ϵ_d 及單雙體自結合平衡常數 K 。由於公式(2-9)與公式

(2-12)可以獨立求得個別的 K 值，因此能相互對照印證以判斷實驗的準確性。此外公式(2-20)是利用單體及錯體 N-H 振動吸收帶總吸收度 A_m 、 A_x ，加上由公式(2-9)所求得之單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 和可測得之物理量 ($b \cdot [X]_0$)，以 $Y = \frac{[X]_0}{A_x}$ 對 $X = \frac{1}{A_m}$ 作線性圖，可得截距 $Q = \frac{1}{\epsilon_x b}$ ，斜率 $P = \frac{\epsilon_m}{\epsilon_x K_x}$ 。由截距及斜率可分別求得錯體總莫耳吸收係數 ϵ_x 及異結合平衡常數 K_x 。



第三章 2-(三氯乙醯基)吡咯在不同溶液中的氫鍵自結合及異結合

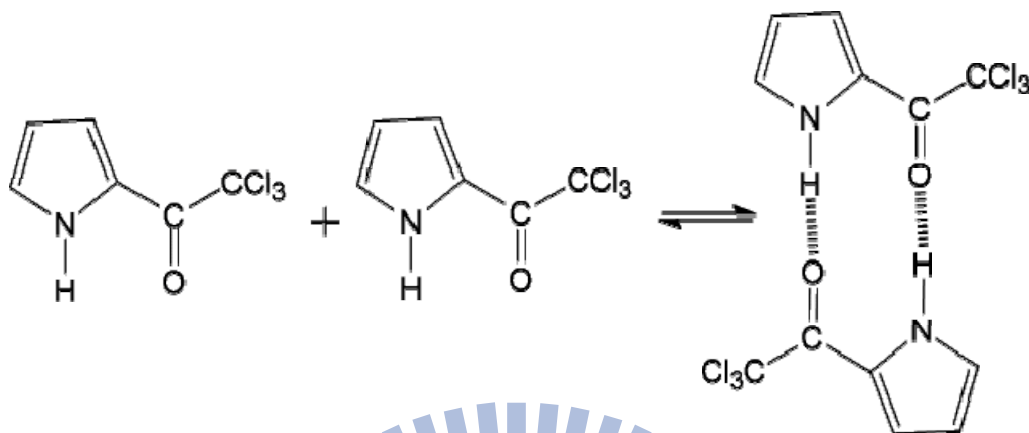
3.1 2-(三氯乙醯基)吡咯之自、異結合形態

2-(三氯乙醯基)吡咯 (2-(trichloroacetyl)pyrrole) 中 pyrrole 的部分為具芳香基，環內的 π 電子會與 C=O 的 SP^2 結構形成共振。而 pyrrole 與 C=O 之間的 C-C 鍵具半雙鍵 (partial double bond) 性質，因其內轉所以會有順式單體和反式單體等構型異構物的產生。在溶液中順反兩式平衡如下圖所示

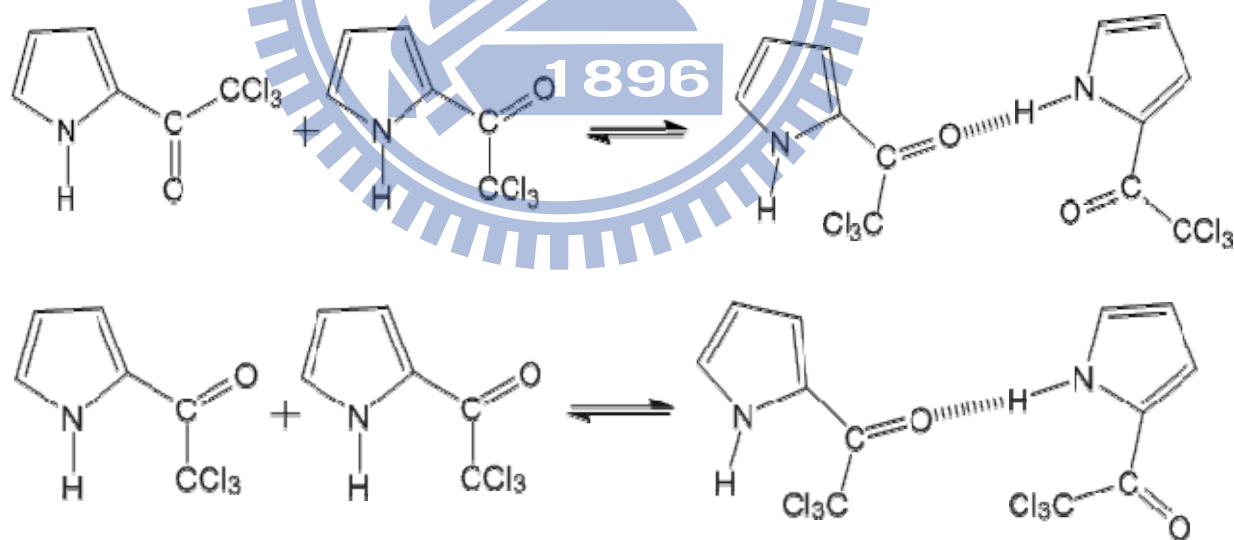


2-(三氯乙醯基)吡咯含有 N-H 官能基和 C=O 官能基，其中 N-H 可以作為質子提供者 (proton donor)，而 C=O 可以作為質子接受者 (proton acceptor)。當質子提供者與質子接受者同時存在並靠近時會有氫鍵的形成。因此，2-(三氯乙醯基)吡咯會產生 N-H...O=C 形式的氫鍵。由於 2-(三氯乙醯基)吡咯會有順式單體構型異構物和反式單體構型異構物的產生，所以在分子間兩兩形成氫鍵自結合時可能有環狀雙體或線性雙體等任一種。我們會在討論的部分推導出公式來確認 2-(三氯乙醯基)吡咯是形成何種形式的雙體。

當兩個順式單體構型異構物自結合時會產生環狀的雙體，2-(三氯乙醯基)吡咯分子上的 N-H 與 C=O 都會相互形成氫鍵如下圖所示



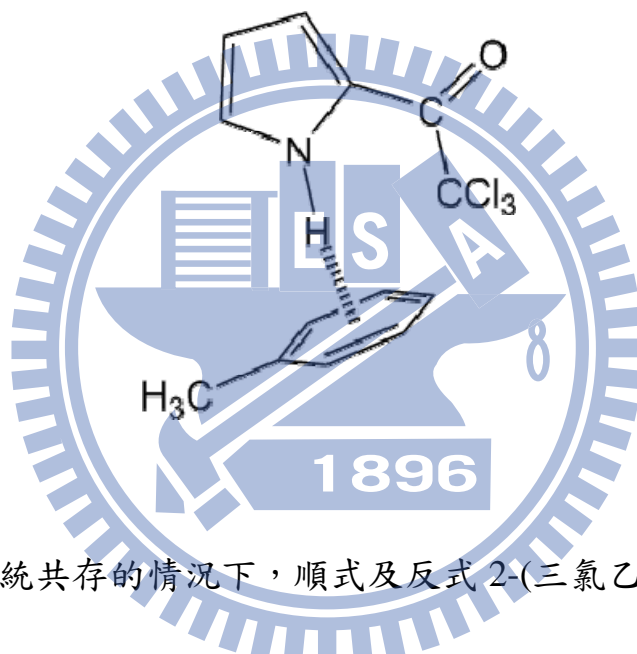
若一個順式單體構型異構物與另一個反式單體構型異構物形成自結合或兩個都是反式單體構型異構物形成自結合時，會形成線性的雙體如下圖所示



由於環狀雙體上的 N-H 官能基都會和 C=O 官能基相互形成氫鍵，因此不會有未形成氫鍵之雙體 N-H 官能基來干擾單體 N-H 官能基吸收峰。而線性雙體則會提供未形成氫鍵鍵結的 N-H 官能基伸縮振動訊

號，導致單體 N-H 官能基吸收峰受到干擾。此外，線性雙體上未形成氫鍵鍵結的 N-H 和 C=O 官能基也會和別的 2-(三氯乙醯基)吡咯分子產生自結合形成線性多體。

在異結合方面，2-(三氯乙醯基)吡咯上的 N-H 官能基與甲苯上的 π 電子雲（質子接受者）會形成氫鍵產生錯體（complex）如下圖所示



在自異結合系統共存的情況下，順式及反式 2-(三氯乙醯基)吡咯利用 N-H 和 π 電子雲形成錯體時，其錯體 N-H 官能基的紅外線光譜訊號會介於單、雙體紅外線光譜訊號之間。

3.2 實驗

3.2.1 儀器設備

1. 紅外線光譜儀型號為 Digilab Excalibur HE Series FTS3100，解析度可至 0.25 cm^{-1} ，外接 Thermo NESLAB RTE17 恆溫控制水槽以控制樣品槽溫度，溫度誤差為 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
2. Omega Model HH22 (Type J-K thermocouple) 電子溫度計。
3. Buck Scientific CaF_2 鹽片 (cell, 光徑為 0.6 mm)。實際光徑長度須再加上黏膠的厚度，會比原來樣品槽中間墊圈的 0.5 mm 厚度大。測量的方法可利用干涉圖譜 (interference pattern) 測得^{36(a)}。
4. Mettler Toledo AB104 及 Ohaus Explorer E10640 電子天平，精密度可至小數點第四位。
5. Hamilton 微量注射針筒 (1 mL , 0.5 mL 及 0.05 mL)。
6. Mitsuba 1 mL 針筒及 Maru-Kyu 注射針頭。
7. Nichiden-Rika Glass 10 ml 及 50 ml 玻璃瓶。
8. Kimble Glass 4 ml Vial (小玻璃瓶) 含中空塑膠瓶蓋。
9. Chem Glass white septum stopper (血清栓)。

3.2.2 實驗藥品

1. 2-(三氯乙醯基)吡咯 (2-(trichloroacetyl)pyrrole) : TCI 藥廠，純度大於 95 %。
2. 四氯乙烯 (tetrachloroethylene) : Tedia 藥廠，HPLC/Spectra 級，純度 99.98 %。
3. 甲基環己烷 (methylcyclohexane) : Tedia 藥廠，純度 99.96 %。
4. 環己烷 (cyclohexane) : Tedia 藥廠，純度 99.95 %。
5. 正己烷 (hexane) : Tedia 藥廠，純度 99.64 %。
6. 正庚烷 (heptane) : ECHO 藥廠，HPLC 級，純度 99.8 %。
7. 正辛烷 (octane) : Tedia 藥廠，純度 98 %。
8. 正壬烷 (nonane) : Alfa Aesar 藥廠，純度 99 %。
9. 甲苯 (toluene) : J. T. Baker 藥廠，純度 99.5 %。

3.2.3 實驗步驟

1. 溶液配製

- (1) 取 10 mL 樣品瓶及血清栓，以電子天秤稱重後扣除其重量再取適當的藥品置於 10 mL 樣品瓶中，一樣利用電子天秤稱得其重量。
- (2) 以 1 mL 之微量注射針筒吸取所需的溶劑至同一個 10 mL 樣品瓶

中，並以電子天秤稱重。之後利用血清栓將樣品瓶封住，此時瓶中的溶液為母液。

- (3) 我們所配置的濃度是以重量莫耳濃度 molality (m) 為準，因為重量莫耳濃度 molality (m) 不會隨著溫度而改變。所以在配製各種濃度的溶液時，皆以電子天秤所測得的重量來換算，之後再以溶劑密度對溫度的關係把重量莫耳濃度 molality (m) 轉換成體積莫耳濃度 molarity (M)。我們將以 1 mL 之微量注射針筒吸取適量的母液於 4 mL 的小玻璃瓶（已扣除空瓶及血清栓重量）中並稱其重量，然後再吸取適量的溶劑於同一個 4 mL 的小玻璃瓶並稱其重量，此方法為稀釋法。
- (4) 由於推導出的公式所用到的濃度單位皆為體積莫耳濃度，因此必須利用溶劑密度對溫度的關係來進行轉換，把重量莫耳濃度代換成體積莫耳濃度。

2. IR 實驗操作

- (1) 察看控溫槽中的循環水是否足夠，之後將控溫槽固定於所需溫度。

紅外線光譜儀內的樣品槽有外接電子溫度計，以便測得樣品槽溫度。由於控溫槽和樣品槽之間會有熱損失，所以實驗所需溫度須以電子溫度計為基準。等到控溫槽與電子溫度計的溫度不太會隨時間而改變的時候就可以進行實驗。我們可以利用控溫槽與電子

溫度計的線性關係來縮短控制溫度的時間。

- (2) 把裝有溶劑的 CaF_2 鹽片放到樣品槽中等待熱平衡，當熱平衡後，測其吸收光譜當作背景。然後測量其它樣品的吸收光譜，再扣除背景。掃描次數根據不同濃度時的雜訊比作調整，範圍由 16 次到 128 次不等。背景與樣品的掃描次數必須相同，否則背景訊號會扣除不乾淨。鹽片光徑範圍為 0.1~1.0 mm。選擇光徑厚度以樣品的吸收度不能太高為原則，最好控制在 1.5 以下，避免總吸收度隨濃度的變化而偏離比爾定律。鹽片為封閉式系統，實驗過程中以環己烷清洗鹽片，再用氮氣吹乾。
- (3) 將實驗所測得的光譜以 .SPC 的檔名儲存，再由 Galactic 公司的軟體 GRAMS32 AI，利用高斯-勞倫茲 (Gauss-Lorentz) 混合校正分布曲線公式將 NH 基不同吸收位置但重疊的吸收峰分離出來，並可得到吸收位置、總吸收度及半高寬。

3.3 IR 實驗數據及其處理

3.3.1 2-(三氯乙醯基)吡咯溶於四氯乙烯溶液

此系統分別在 15 °C、25 °C、35 °C 及 45 °C 等四個不同溫度下進行實驗。濃度由重量莫耳濃度轉換為體積莫耳濃度是根據四氯乙烯在不同溫度下的密度為參考數據³⁷ (10 °C : 1.6312, 20 °C : 1.6226, 30 °C : 1.6064, 120 °C : 1.44865 g mL⁻¹) 作內插而得。

圖 3.1 為 0.0811、0.0735、0.0655、0.0566、0.0486 mol L⁻¹ 五種濃度於 15 °C 時的 NH 基 IR 吸收光譜。

圖 3.2 為 15 °C 時，濃度為 0.008 mol L⁻¹ 時，將 NH 基的單體及雙體吸收峰之重疊部分，以 Galatic 出品的 GRAMS32 AI 軟體，利用高斯-勞倫茲 (Gauss-Lorentz) 混合分佈曲線公式所分離之圖形，其中

由較高吸收波數至較低吸收波數分別為單體吸收峰及雙體吸收峰。表 3.1 為在四種不同溫度下，各測量十組濃度後所得之單體及雙體吸收峰的吸收位置、半高寬以及總吸收度。由表 3.1 中的總吸收度數據可知，NH 基的雙體總吸收度於低溫、高濃度時較大；而單體的總吸收度於高溫、高濃度時較大，因低溫容易使氫鍵生成產生雙體。

關於溶劑效應，根據 KBM 理論^{38,39} 可知，溶質在溶劑中 IR 光

譜的吸收位移與溶劑介電常數的關係：
$$\nu_{\text{obs}} = \nu_0 - C \frac{D-1}{2D+1}$$

其中 ν_{obs} 表觀測吸收位移， ν_0 表溶質在真空狀態時的吸收位移， C 為常數， D 表溶劑的介電常數。由上式可知當溶劑的介電常數變大時，該分子的觀測吸收位移會變小。根據在不同溫度下，四氯乙烯的介電常數參考數據⁴⁰ 得到此四種溫度下的介電常數值（15 °C：2.3200，25 °C：2.3000，35 °C：2.2800，45 °C：2.2600）。表 3.1 中將溫度分別在 15 °C、25 °C、35 °C、45 °C 時的單體吸收位移作平均各得到：3450.0 cm^{-1} 、3450.6 cm^{-1} 、3451.1 cm^{-1} 及 3451.5 cm^{-1} （以十組實驗數據平均值為準），而其 $(D-1)/(2D+1)$ 分別為：0.234、0.2321、0.2302 及 0.2283。將單體的吸收位移對 $(D-1)/(2D+1)$ 作線性迴歸，可得直線 $Y=3510.8-259.5X$ ，結果如圖 3.3 所示。其中截距為 3510.8 cm^{-1} 代表外插到 $D=1$ 的狀態，即 2-(三氯乙醯基)吡咯於真空狀態下的 ν_{NH} 吸收位移。 $D=\epsilon/\epsilon_0$ ，其 ϵ_0 為真空介電常數，當介質存在時的介電常數為 ϵ 。在 $D=1$ 時，即 $\epsilon=\epsilon_0$ 的狀態下，此時截距為真空狀態下該分子的吸收位移 ν_{NH} 。

利用公式(2-9)及(2-12)，可求出單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 、雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 及單雙體自結合平衡常數 K ：

$$\frac{[\text{B}]_0}{A_m} = \frac{1}{\epsilon_m b} + \frac{2K}{(\epsilon_m b)^2} A_m \quad (2-9)$$

$$\frac{[B]_o}{A_d} = \frac{2}{\varepsilon_d b} + \frac{1}{\sqrt{K\varepsilon_d b}} \frac{1}{\sqrt{A_d}} \quad (2-12)$$

圖 3.4 為表 3.1 中不同溫度及濃度的單體總吸收度，利用公式(2-9)以 $Y = \frac{[B]_o}{A_m}$ 對 $X = A_m$ 作線性圖，已知 $b=0.6$ mm，由斜率及截距可以求得 ε_m 及 K 值。

圖 3.5 則為表 3.1 中不同溫度及濃度的雙體總吸收度，利用公式(2-12)以 $Y = \frac{[B]_o}{A_d}$ 對 $X = \frac{1}{\sqrt{A_d}}$ 作線性圖，由斜率及截距可以求得 ε_d 及 K 值。

所求出的各個 ε_m 、 ε_d 及 K 值皆列於表 3.2，並附上各個物理量的標準誤差值。

利用不同溫度下的平衡常數 K 取其幾何平均值作為觀測值，依 van't Hoff 公式 $\ln K = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT)$ 以 $Y = \ln K$ 對 $X = \frac{1}{T}$ 作線性圖，如圖 3.7 所示。由斜率及截距可求得單雙體自結合的標準焓 ΔH° 與標準熵 ΔS° 。從表 3.2 可知，所求出的 ΔH° 與 ΔS° 值分別為 -21.8 ± 1.2 kJ mol⁻¹ 與 -59.0 ± 3.9 J mol⁻¹ K⁻¹。並由圖 3.7 可知，由於溫度的升高會使 K 值變小，因此確認由氫鍵形成的自結合現象為一種放熱行為。

圖 3.6 是利用第二章的公式(2-2)、公式(2-8)及公式(2-10)，由

$$K = \frac{[B_2]}{[B]^2} = \frac{\frac{A_d}{\varepsilon_d b}}{\left(\frac{A_m}{\varepsilon_m b}\right)^2} = \frac{A_d}{A_m^2} \left(\frac{\varepsilon_m^2 b}{\varepsilon_d}\right) = \frac{A_d}{A_m^2} \times \text{constant}$$

可知固定溫度下若平衡常數 K 為定值，不隨濃度改變，則 $\frac{A_d}{A_m^2}$ 與濃度 $[B]_o$ 的關係亦為定值。

圖 3.8 為單體總吸收度 A_m 對濃度 $[B]_o$ 作圖，依據公式(2-9)將其移項整理之後可得 A_m 對 $[B]_o$ 的理論線：

$$A_m = \frac{2\varepsilon_m b[B]_o}{(1 + 8K[B]_o)^{1/2} + 1} \quad (3-21)$$

圖 3.9 為雙體總吸收度 A_d 對濃度 $[B]_o$ 作圖，依據公式(2-12)將其移項整理之後可得 A_d 對 $[B]_o$ 的理論線：

$$A_d = \varepsilon_d b \frac{[B]_o}{2} \left(\frac{(1 + 8K[B]_o)^{1/2} - 1}{(1 + 8K[B]_o)^{1/2} + 1} \right) \quad (3-22)$$

上述兩條理論線方程式可以用來檢驗實驗所求得之值。

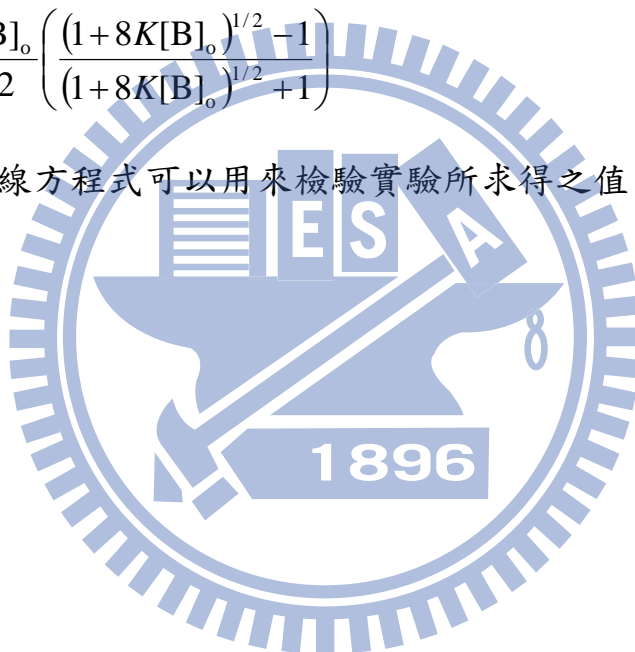


表 3.1 在不同溫度下，2-(三氯乙醯基)吡咯在四氯乙烯系統中，於各種濃度時，單體及雙體的吸收位置、半高寬與總吸收度。

[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 15 °C						
0.0080	3450.2	21.2	3.0 ⁸	3338.0	39.9	1.2 ¹
0.0156	3450.2	21.2	5.7 ³	3338.7	40.0	3.9 ⁷
0.0243	3450.1	21.2	8.2 ⁸	3339.0	40.5	8.2 ⁷
0.0325	3450.1	21.2	10.5 ³	3339.2	40.1	13.0 ⁵
0.0407	3450.1	21.3	12.5 ¹	3339.3	40.1	18.4 ⁹
0.0486	3450.0	21.3	14.4 ¹	3339.3	40.2	24.5 ³
0.0566	3450.0	21.3	16.2 ⁹	3339.4	40.5	31.1 ⁴
0.0655	3450.0	21.3	18.1 ⁹	3339.5	40.5	37.7 ⁴
0.0735	3450.0	21.4	19.2 ³	3339.4	40.4	43.1 ⁷
0.0811	3449.9	21.3	21.2 ⁸	3339.5	40.6	50.7 ⁸
T = 25 °C						
0.0079	3450.7	21.3	3.1 ⁶	3338.4	41.5	0.9 ³
0.0163	3450.7	21.3	6.1 ⁸	3339.6	41.0	3.3 ³
0.0238	3450.7	21.3	8.7 ²	3340.0	41.7	6.4 ²
0.0322	3450.6	21.3	11.2 ⁸	3340.2	41.1	10.5 ⁶
0.0404	3450.6	21.3	13.5 ⁹	3340.3	41.1	15.1 ³
0.0489	3450.6	21.4	15.7 ³	3340.4	41.4	20.3 ²
0.0571	3450.6	21.4	17.8 ³	3340.5	41.5	25.8 ⁵
0.0650	3450.5	21.4	19.6 ⁶	3340.5	41.5	31.2 ⁵
0.0733	3450.5	21.4	21.6 ²	3340.5	41.6	37.5 ²
0.0810	3450.5	21.4	23.3 ⁸	3340.6	41.6	43.6 ⁹

接續表 3.1

[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 35 °C						
0.0075	3451.2	21.3	3.0 ⁸	3339.0	42.6	0.6 ³
0.0156	3451.2	21.4	6.1 ⁵	3340.3	42.8	2.4 ³
0.0238	3451.1	21.4	9.0 ²	3340.9	42.4	5.0 ³
0.0320	3451.1	21.4	11.7 ¹	3341.1	42.1	8.3 ⁷
0.0398	3451.1	21.4	14.1 ⁵	3341.2	42.5	12.1 ²
0.0483	3451.1	21.4	16.4 ⁷	3341.3	42.0	16.4 ⁴
0.0563	3451.0	21.4	18.8 ¹	3341.4	42.1	21.0 ¹
0.0647	3451.0	21.5	20.9 ⁹	3341.5	42.1	26.1 ⁵
0.0729	3451.0	21.5	23.1 ⁰	3341.5	42.1	31.4 ⁰
0.0802	3451.0	21.5	24.9 ¹	3341.6	42.2	36.4 ¹
T = 45 °C						
0.0077	3451.7	21.5	3.1 ⁶	3339.8	44.5	0.5 ⁴
0.0156	3451.6	21.5	6.2 ²	3341.0	43.1	1.9 ⁶
0.0240	3451.6	21.5	9.3 ³	3341.7	43.2	4.2 ⁰
0.0319	3451.6	21.5	12.2 ¹	3342.0	43.2	6.9 ⁰
0.0399	3451.5	21.6	14.8 ⁵	3342.2	43.2	10.0 ³
0.0474	3451.5	21.6	17.3 ³	3342.3	43.2	13.4 ³
0.0558	3451.5	21.6	19.7 ⁷	3342.4	43.2	17.4 ⁰
0.0637	3451.5	21.6	22.0 ⁶	3342.5	43.2	21.3 ⁹
0.0720	3451.5	21.6	24.3 ⁷	3342.6	43.2	25.8 ⁵
0.0791	3451.4	21.6	26.4 ⁹	3342.6	43.3	30.0 ¹

表 3.2 2-(三氣乙醯基)吡咯於四氣乙烯系統中, 在不同溫度下所求得之單體總莫耳吸收係數 ϵ_d 、單雙體自結合平衡常數 K , 以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合之標準焓 ΔH° 及標準熵 ΔS° 。

溫度 (°C)	適解單體總吸收度所求得之值		適解雙體總吸收度所求得之值		K 之幾何平均值
	平衡常數 K_m	ϵ_m / L cm ⁻² mol ⁻¹	平衡常數 K_d	ϵ_d / L cm ⁻² mol ⁻¹	
15	6.4 ± 0.5	7092.2 ± 113.2	8.0 ± 0.2	49183.0 ± 710.3	7.2 ± 0.3
25	4.6 ± 0.1	7183.9 ± 40.3	6.6 ± 0.1	44828.3 ± 645.9	5.5 ± 0.1
35	3.4 ± 0.1	7215.0 ± 24.5	4.8 ± 0.1	44155.0 ± 477.4	4.1 ± 0.1
45	2.2 ± 0.1	7122.5 ± 39.8	4.4 ± 0.1	38931.0 ± 623.6	3.1 ± 0.1
單雙體自結合之標準焓 ΔH° / kJ mol ⁻¹ = -21.8 ± 1.2					
單雙體自結合之標準熵 ΔS° / J mol ⁻¹ K ⁻¹ = -59.0 ± 3.9					

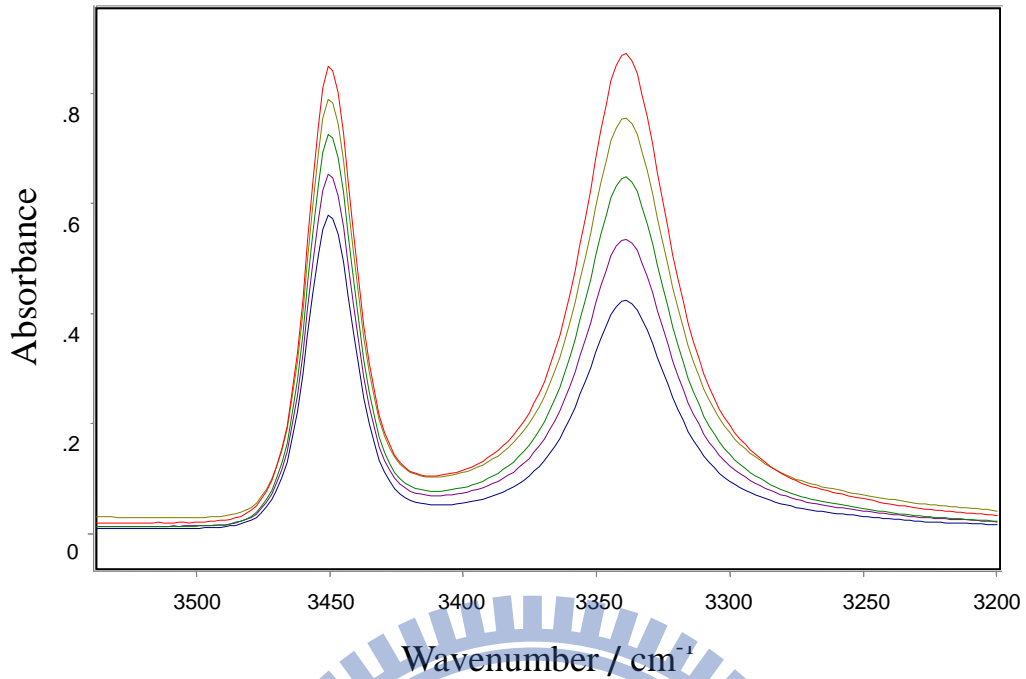


圖 3.1 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統中，在 15 °C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下：0.0811 mol L⁻¹、0.0735 mol L⁻¹、0.0655 mol L⁻¹、0.0566 mol L⁻¹、0.0486 mol L⁻¹。

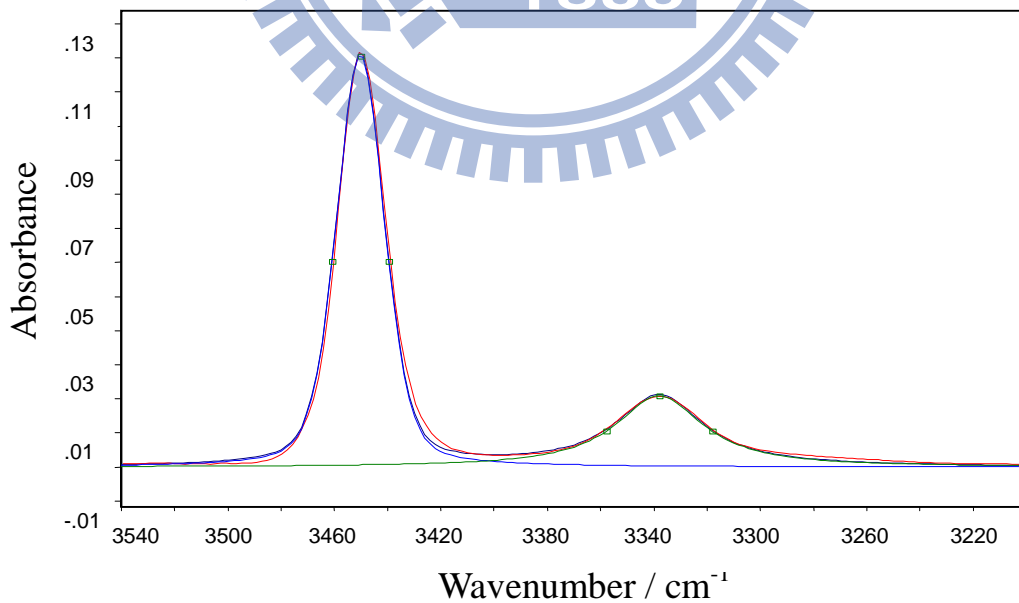


圖 3.2 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統在 15 °C，濃度為 0.008 mol L⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。

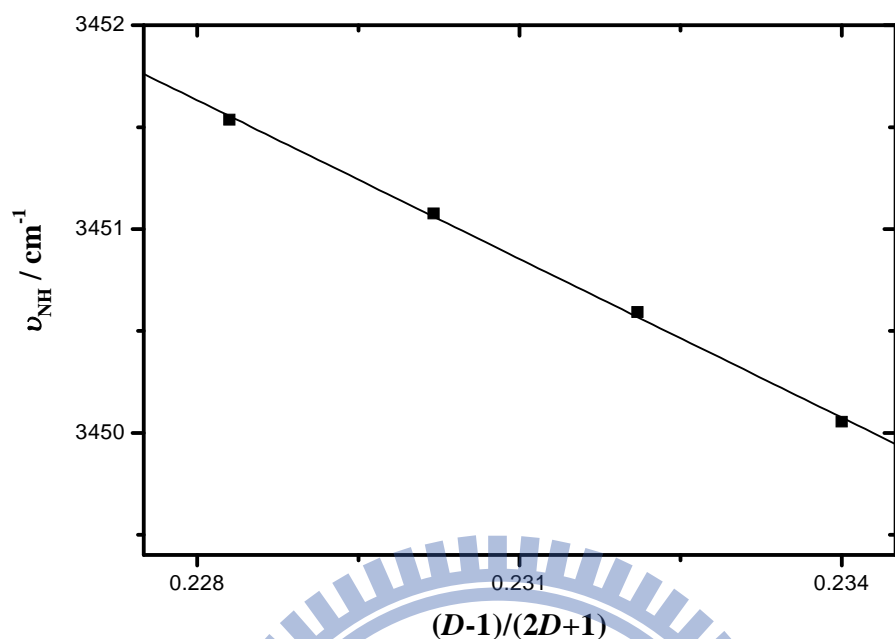


圖 3.3 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統不同溫度下的單體位移 ν_{NH} 對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖，其中 D 為四氯乙烯的介電常數。

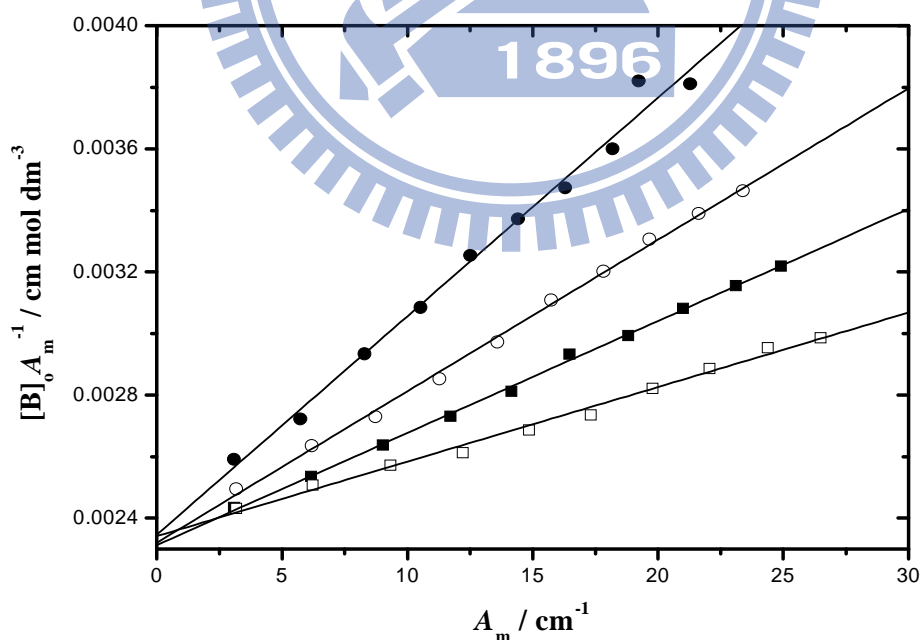


圖 3.4 由公式(2-9)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)35 °C，(—□—)45 °C。

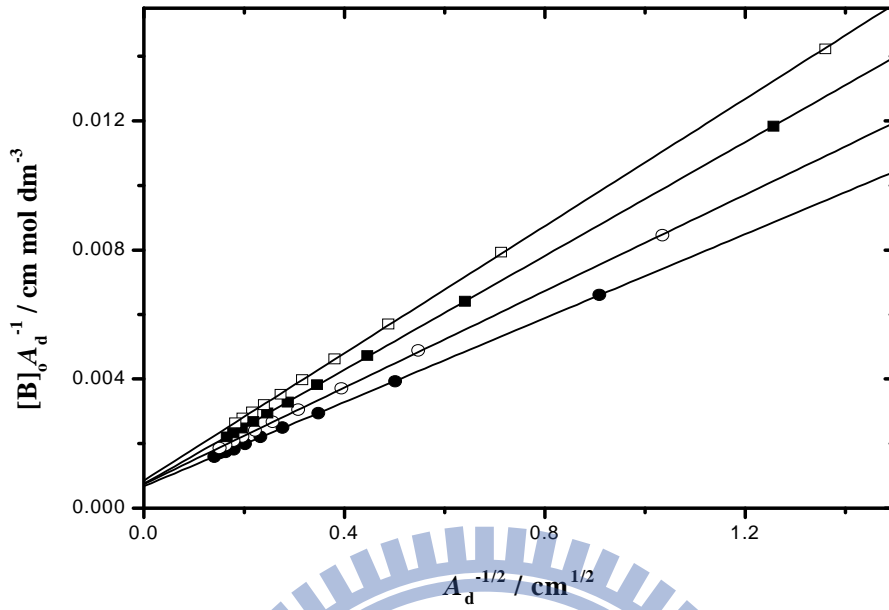


圖 3.5 由公式(2-12)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)35 °C，(—□—)45 °C。

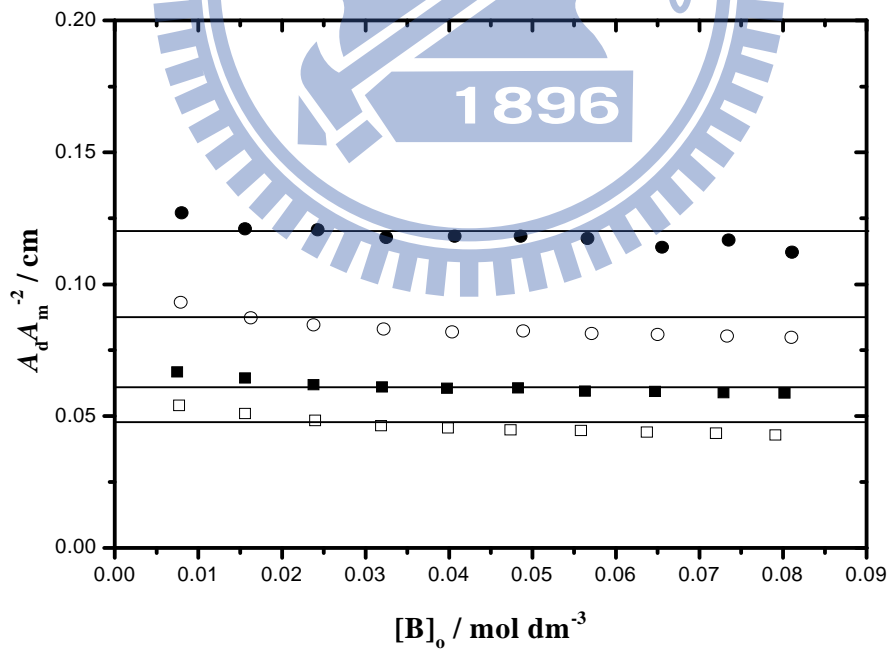


圖 3.6 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統的 $A_dA_m^{-2}$ 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)35 °C，(—□—)45 °C。

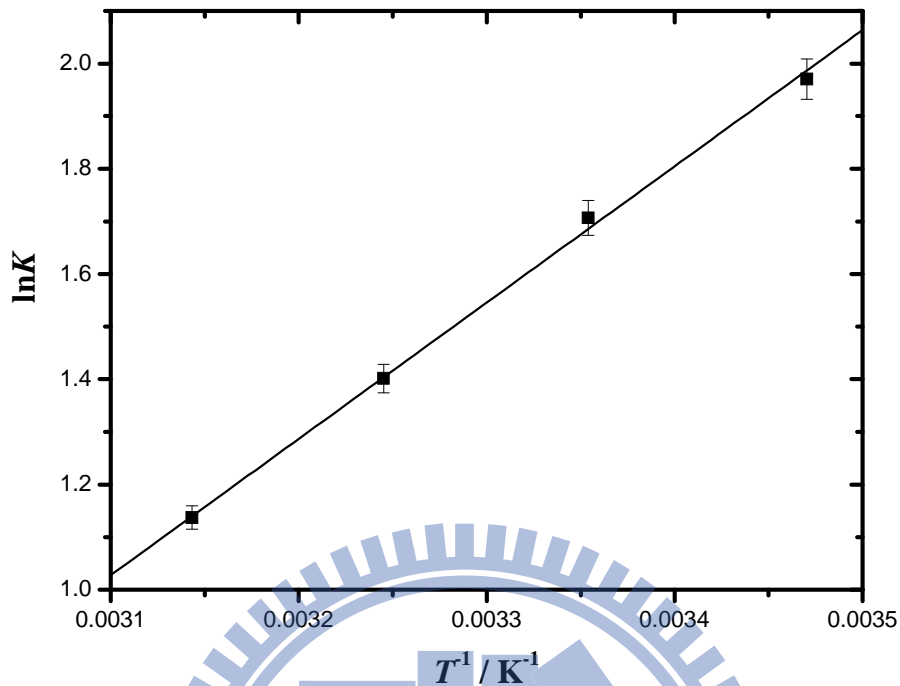


圖 3.7 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統之 van't Hoff plot。此處的平衡常數 K 為單雙體自結合平衡常數的幾何平均值。

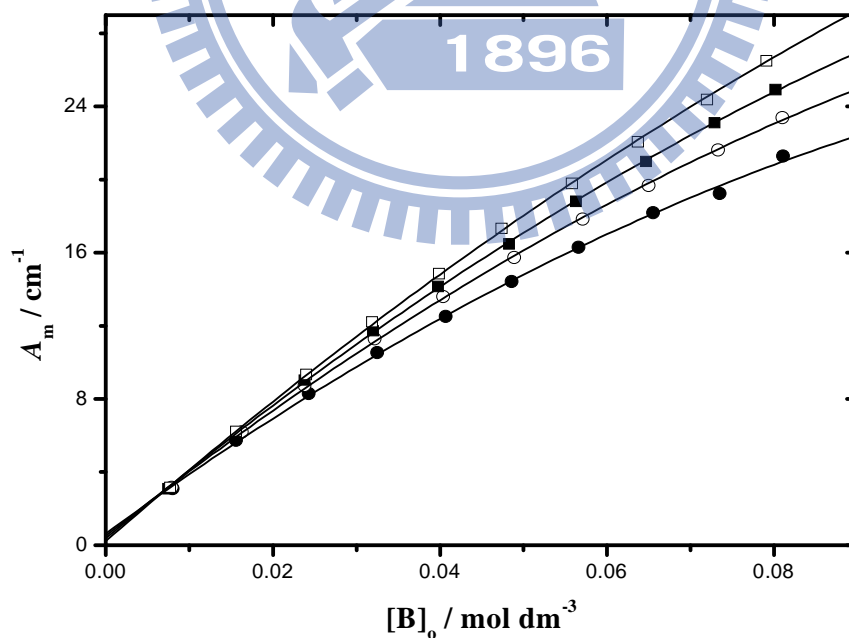


圖 3.8 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統的 A_m 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)35 °C，(—□—)45 °C。理論線可由公式(3-21)得到。

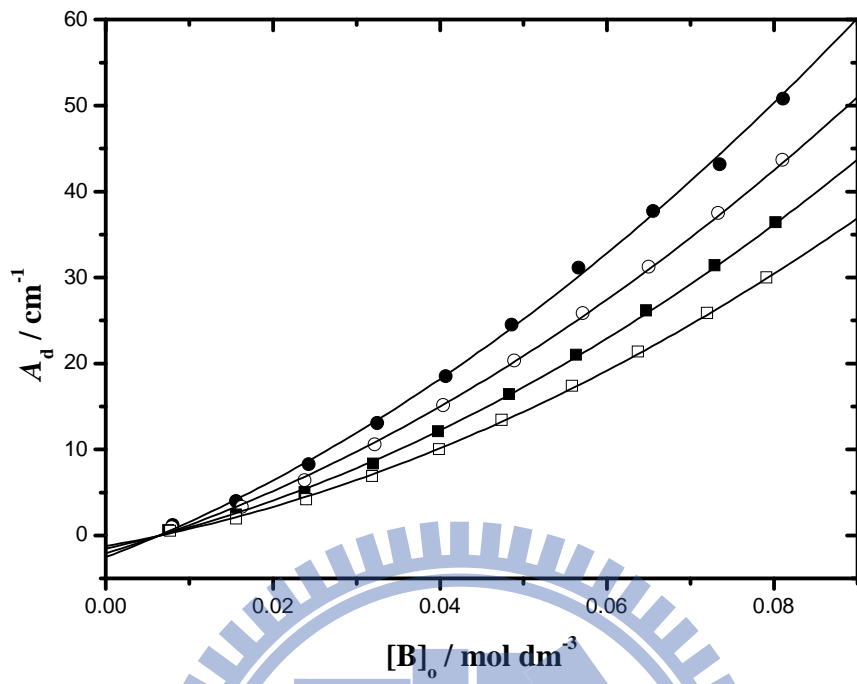


圖 3.9 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統的 A_d 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—●—) 15 °C，(—○—) 25 °C，(—■—) 35 °C，(—□—) 45 °C。理論線可由公式(3-22)得到。

3.3.2 2-(三氯乙醯基)吡咯溶於環己烷溶液

此系統分別在 15 °C、25 °C、45 °C 及 55 °C 等四個不同溫度下進行實驗。濃度由重量莫耳濃度轉換為體積莫耳濃度是根據環己烷在不同溫度下的密度為參考數據^{41,42}(20 °C : 0.7781, 25 °C : 0.779 g mL⁻¹) 作內插而得。

圖 3.10 為 0.0816、0.0736、0.0655、0.0570、0.0490 mol L⁻¹ 五種濃度於 15 °C 時的 NH 基 IR 吸收光譜。

圖 3.11 為 55 °C 時，濃度為 0.0082 mol L⁻¹ 時，將 NH 基的單體及雙體吸收之重疊部分，以 Galatic 出品的 PeakSolve GRAMS32 AI 軟體，利用高斯-勞倫茲 (Gauss-Lorentz) 混合分佈曲線公式所分離之圖形，其中由較高吸收頻率至較低吸收頻率分別為單體吸收峰及雙體吸收峰。表 3.3 為在四種不同溫度下，各測量十組濃度後所得之單體及雙體吸收峰的吸收位置、半高寬以及總吸收度。由表 3.3 中的總吸收度數據可知，NH 基的雙體總吸收度於低溫、高濃度時較大；而單體的總吸收度於高溫、高濃度時較大，因低溫容易使氫鍵生成。

根據在不同溫度下，環己烷的介電常數參考數據⁴⁰得到此二種溫度下的介電常數值 (20 °C : 2.023, 30 °C : 2.007)。將單體的吸收位移對 $(D-1)/(2D+1)$ 作線性迴歸，可得直線 $Y=3493.8-184.2X$ ，結果如圖 3.12 所示。其中截距為 3493.8 cm⁻¹ 代表外插到 $D=1$ 的狀態，即

2-(三氯乙醯基)吡咯於真空狀態下的 ν_{NH} 吸收位移。表 3.3 中將溫度分別在 15 °C、25 °C、45 °C、55 °C 時的單體吸收位移作平均各得到：3456.2 cm^{-1} 、3456.6 cm^{-1} 、3457.3 cm^{-1} 及 3457.7 cm^{-1} (以十組實驗數據平均值為準)，而其 $(D-1)/(2D+1)$ 分別為：0.2037、0.2018、0.1979 及 0.1960。

利用第二章的公式(2-9)及(2-12)，可求出單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 、雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 及自結合平衡常數 K 。圖 3.13 為表 3.3 中不同溫度的單體總吸收度，利用公式(2-9)，以 $Y = \frac{[\text{B}]_0}{A_m}$ 對 $X = A_m$ 作圖，已知 $b=0.6$ mm，由斜率及截距可以決定 ϵ_m 及 K 值。圖 3.14 則為表 3.3 中不同溫度的雙體總吸收度，利用公式(2-12)，以 $Y = \frac{[\text{B}]_0}{A_d}$ 對 $X = \frac{1}{\sqrt{A_d}}$ 作圖，由斜率及截距可以決定 ϵ_d 及 K 值。所求出的各個 ϵ_m 、 ϵ_d 及 K 值皆列於表 3.4。

利用不同溫度下的平衡常數 K 值，作 van't Hoff plot 求出 ΔH° 與 ΔS° ，並附上各個物理量的標準誤差值。其公式為： $\ln K = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT)$ 。圖 3.16 為由 $\ln K$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot，可求得單雙體自結合的標準焓 ΔH° 與標準熵 ΔS° 。從表 3.4 可以知道，由單雙體平衡常數經由幾何平均值求出的 ΔH° 與 ΔS° 值分別為 $-29.2 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 與 $-74.8 \pm 2.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。如圖 3.16，由於溫度的升高會使 K 值變小，因此確認由氫鍵形成的自結合現象為一種放熱行為。

圖 3.15 是利用第二章的公式(2-2)、公式(2-8)及公式(2-10)，由

$$K = \frac{[B_2]}{[B]^2} = \frac{\frac{A_d}{\epsilon_d b}}{\left(\frac{A_m}{\epsilon_m b}\right)^2} = \frac{A_d}{A_m^2} \left(\frac{\epsilon_m^2 b}{\epsilon_d}\right) = \frac{A_d}{A_m^2} \times \text{constant}, \text{ 可知固定溫度下若平衡常}$$

數 K 為定值，不隨濃度改變，則 $\frac{A_d}{A_m^2}$ 與濃度 $[B]_0$ 的關係亦為定值。

圖 3.17 為單體總吸收度 A_m 對濃度 $[B]_0$ 作圖，根據公式(3-21)可得 A_m 對 $[B]_0$ 的理論線。

圖 3.18 為雙體總吸收度 A_d 對濃度 $[B]_0$ 作圖，根據公式(3-22) 可得 A_d 對 $[B]_0$ 的理論線。



表 3.3 在不同溫度下，2-(三氯乙醯基)吡咯在環己烷系統中，於各種濃度時，單體及雙體的吸收位置、半高寬與總吸收度。

[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 15 °C						
0.0082	3456.4	11.9	2.7 ¹	3341.5	32.2	2.9 ⁴
0.0166	3456.4	11.9	4.7 ²	3341.7	32.6	8.8 ³
0.0244	3456.4	12.0	6.3 ⁴	3341.7	32.6	15.9 ¹
0.0325	3456.3	12.0	7.7 ¹	3341.8	32.7	23.3 ⁷
0.0408	3456.3	12.0	9.0 ⁵	3341.8	32.8	31.8 ¹
0.0490	3456.3	12.0	10.1 ⁷	3341.9	32.9	40.1 ²
0.0570	3456.3	12.0	11.4 ⁸	3341.9	32.8	50.0 ³
0.0655	3456.2	12.0	12.2 ⁸	3341.8	32.9	58.1 ³
0.0736	3456.2	12.1	13.3 ⁹	3341.9	32.8	68.4 ⁵
0.0816	3456.2	12.1	14.2 ¹	3341.9	34.1	76.9 ²
T = 25 °C						
0.0080	3456.8	12.2	2.8 ¹	3342.3	33.2	2.1 ¹
0.0163	3456.8	12.2	5.0 ⁸	3342.6	33.1	6.7 ²
0.0245	3456.7	12.2	6.9 ²	3342.7	33.1	12.3 ⁵
0.0327	3456.7	12.2	8.6 ⁵	3342.8	33.2	19.2 ¹
0.0410	3456.7	12.2	9.9 ⁹	3342.8	33.3	25.7 ⁶
0.0492	3456.7	12.2	11.4 ⁷	3342.8	33.4	33.6 ⁷
0.0574	3456.6	12.3	12.6 ⁰	3342.8	33.4	40.7 ²
0.0656	3456.6	12.3	13.7 ⁷	3342.9	33.5	48.7 ⁴
0.0740	3456.6	12.3	15.0 ⁸	3342.9	33.6	57.1 ⁵
0.0819	3456.6	12.3	15.9 ⁸	3342.9	33.7	64.5 ⁹

接續表 3.3

[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 45 °C						
0.0082	3457.5	12.7	2.9 ⁷	3343.7	35.3	1.1 ⁸
0.0165	3457.5	12.7	5.5 ⁹	3344.3	35.2	4.0 ⁷
0.0246	3457.5	12.7	7.8 ⁷	3344.5	35.1	7.8 ⁴
0.0327	3457.4	12.8	9.7 ¹	3344.5	35.1	12.0 ³
0.0410	3457.4	12.8	11.5 ²	3344.5	35.3	16.9 ⁰
0.0493	3457.4	12.8	13.5 ⁰	3344.7	35.2	22.6 ³
0.0575	3457.3	12.8	15.0 ⁸	3344.7	35.3	28.6 ⁷
0.0659	3457.3	12.8	16.5 ⁹	3344.7	35.4	34.6 ⁸
0.0744	3457.3	12.9	17.9 ⁸	3344.8	35.4	39.9 ⁰
0.0821	3457.3	12.9	19.7 ⁴	3344.8	35.5	46.9 ⁷
T = 55 °C						
0.0082	3457.9	13.1	2.9 ²	3344.3	36.7	0.8 ³
0.0162	3457.8	13.0	5.5 ⁴	3345.0	36.6	2.8 ⁶
0.0244	3457.8	13.1	7.9 ¹	3345.3	36.3	5.7 ⁷
0.0328	3457.8	13.1	10.2 ¹	3345.5	36.3	9.4 ⁶
0.0408	3457.7	13.1	12.2 ⁰	3345.6	36.2	13.4 ⁸
0.0492	3457.7	13.1	14.2 ²	3345.6	36.2	18.3 ⁰
0.0575	3457.7	13.2	16.1 ⁰	3345.7	36.3	23.0 ⁹
0.0659	3457.6	13.2	17.7 ¹	3345.7	36.5	27.8 ³
0.0740	3457.6	13.2	19.2 ⁵	3345.8	36.4	32.9 ²
0.0820	3457.6	13.3	20.9 ⁹	3345.8	36.5	38.6 ⁷

表 3.4 2-(三氯乙醯基)吡咯於環己烷系統中，在不同溫度下所求得之單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 、雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 、單雙體自結合平衡常數 K ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合之標準焓 ΔH° 及標準熵 ΔS° 。

溫度 ($^\circ\text{C}$)	適解單體總吸收度所求得之值		適解雙體總吸收度所求得之值		K 之幾何平均值
	平衡常數 K_m	ϵ_m / $\text{L cm}^{-2} \text{mol}^{-1}$	平衡常數 K_d	ϵ_d / $\text{L cm}^{-2} \text{mol}^{-1}$	
15	20.5 ± 1.2	6973.5 ± 132.8	23.1 ± 0.6	52923.3 ± 578.2	21.8 ± 0.9
25	16.0 ± 0.7	7153.1 ± 99.2	17.5 ± 0.3	47479.7 ± 409.1	16.7 ± 0.5
45	7.2 ± 0.5	6720.4 ± 101.3	8.7 ± 0.2	42955.6 ± 690.2	7.9 ± 0.4
55	4.7 ± 0.2	6435.0 ± 51.2	5.9 ± 0.1	42069.9 ± 425.9	5.2 ± 0.1
單雙體自結合之標準焓 $\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1} = -29.2 \pm 0.8$					
單雙體自結合之標準熵 $\Delta S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = -74.8 \pm 2.7$					

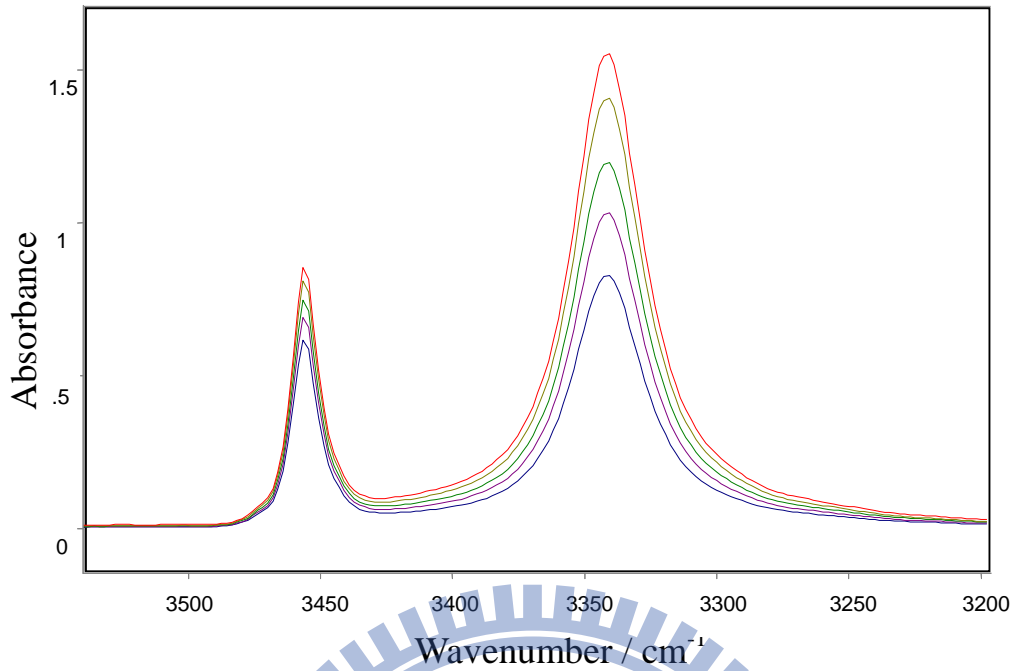


圖 3.10 2-(三氯乙醯基)吡咯於環己烷系統中，在 15 °C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下： $0.0816 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0736 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0655 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0570 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0490 \text{ mol L}^{-1}$ 。

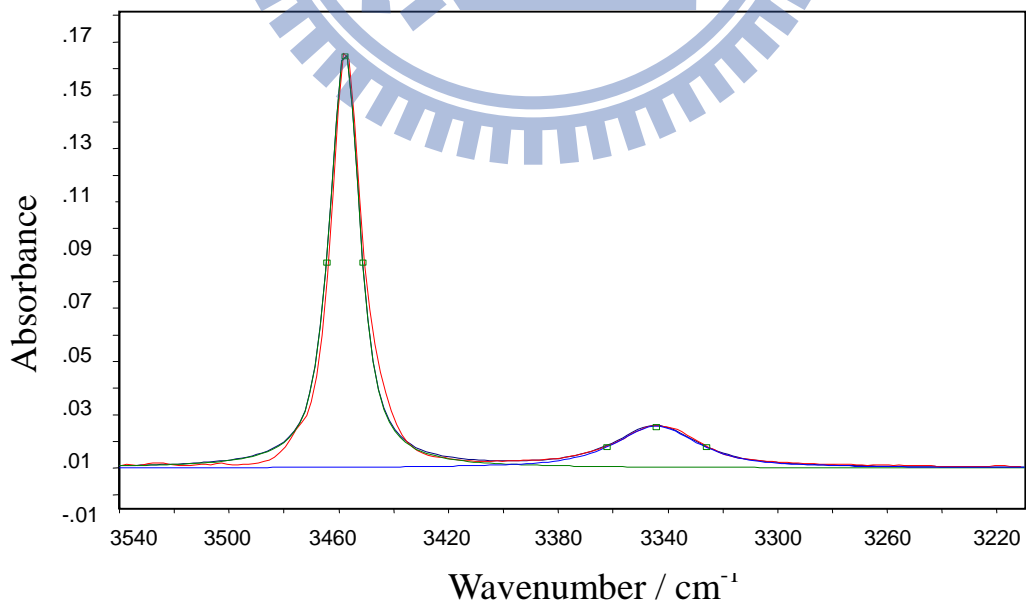


圖 3.11 2-(三氯乙醯基)吡咯於環己烷系統在 55 °C，濃度為 $0.0082 \text{ mol L}^{-1}$ 時所作的 NH 基適解譜線。

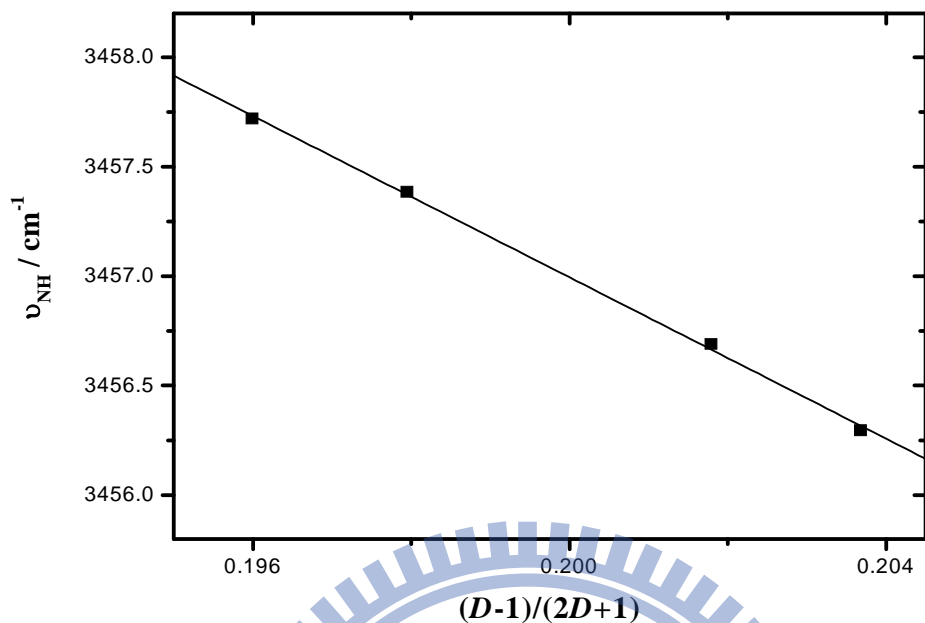


圖 3.12 2-(三氯乙醯基)吡咯於環己烷系統不同溫度下的單體位移 ν_{NH} 對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖，其中 D 為環己烷的介電常數。

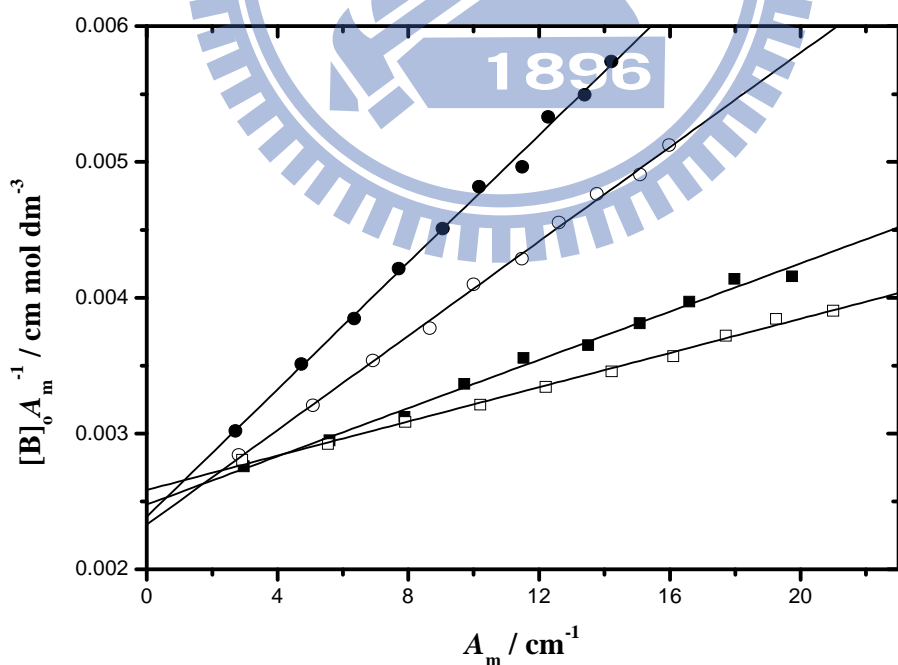


圖 3.13 由公式(2-9)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於環己烷系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)45 °C，(—□—)55 °C。

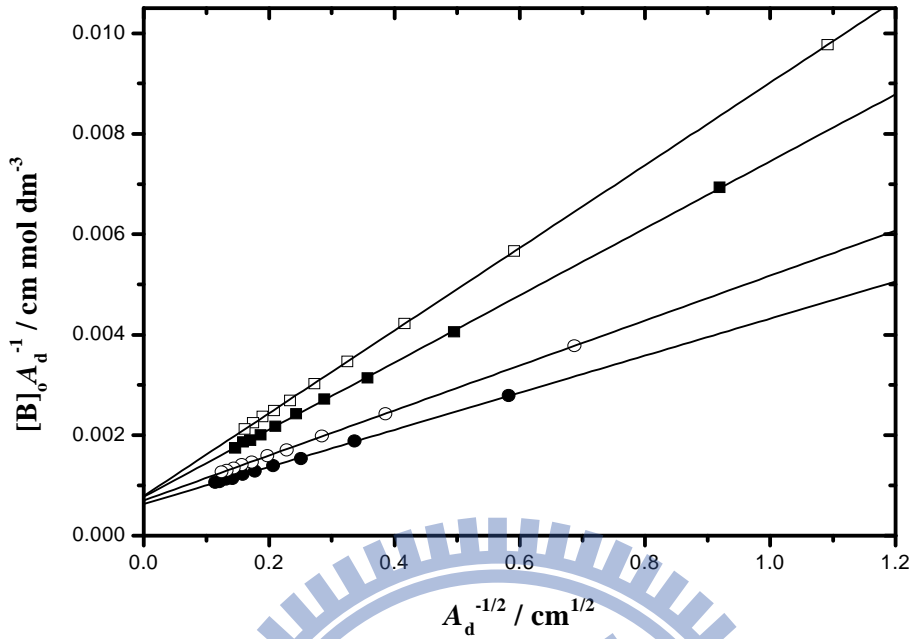


圖 3.14 由公式(2-12)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於環己烷系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)45 °C，(—□—)55 °C。

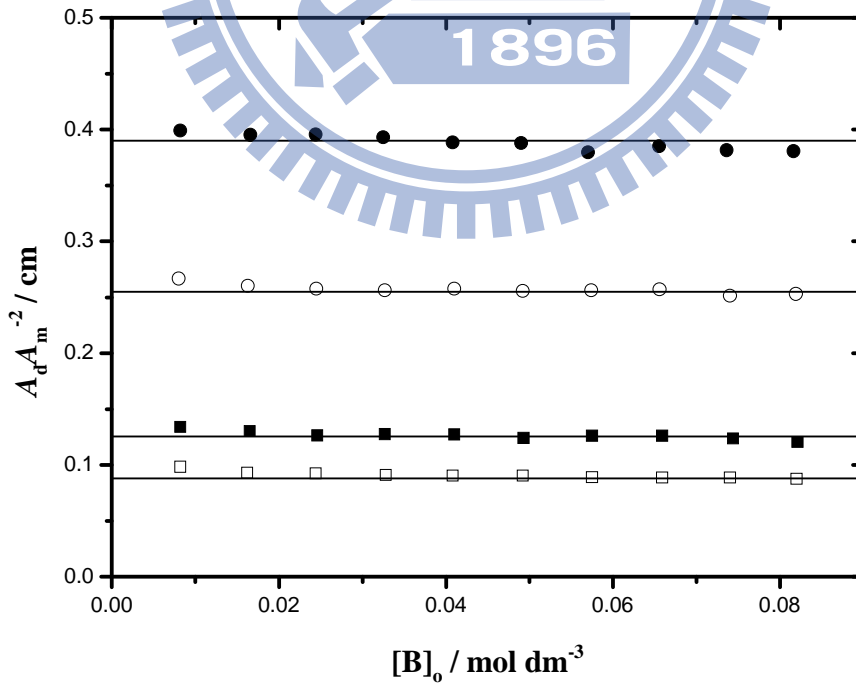


圖 3.15 2-(三氯乙醯基)吡咯於環己烷系統的 $A_dA_m^{-2}$ 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)45 °C，(—□—)55 °C。

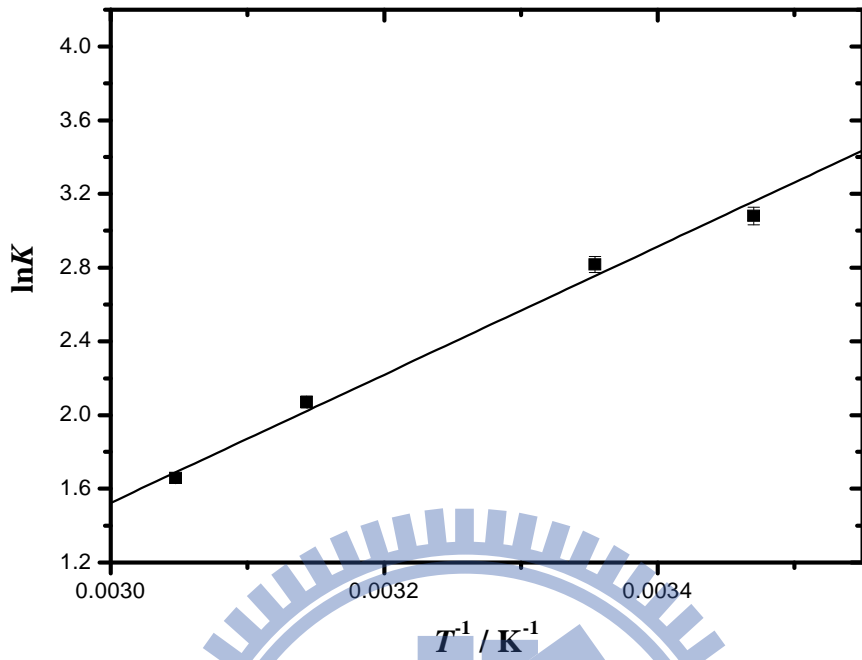


圖 3.16 2-(三氯乙醯基)吡咯於環己烷系統之 van't Hoff plot。此處的平衡常數 K 為單雙體自結合平衡常數的幾何平均值。

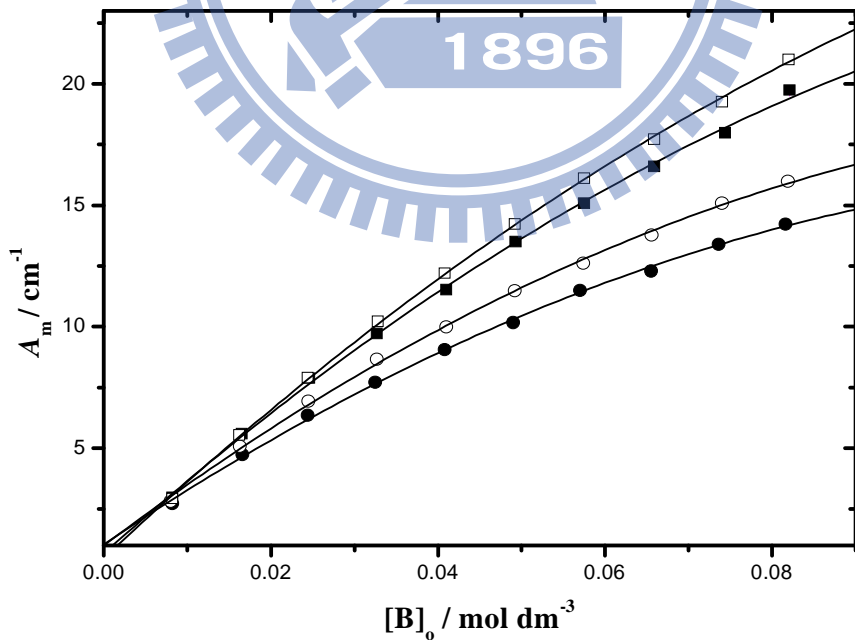


圖 3.17 2-(三氯乙醯基)吡咯於環己烷系統的 A_m 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—●—) 15 °C，(—○—) 25 °C，(—■—) 45 °C，(—□—) 55 °C。理論線可由公式(3-21)求得。

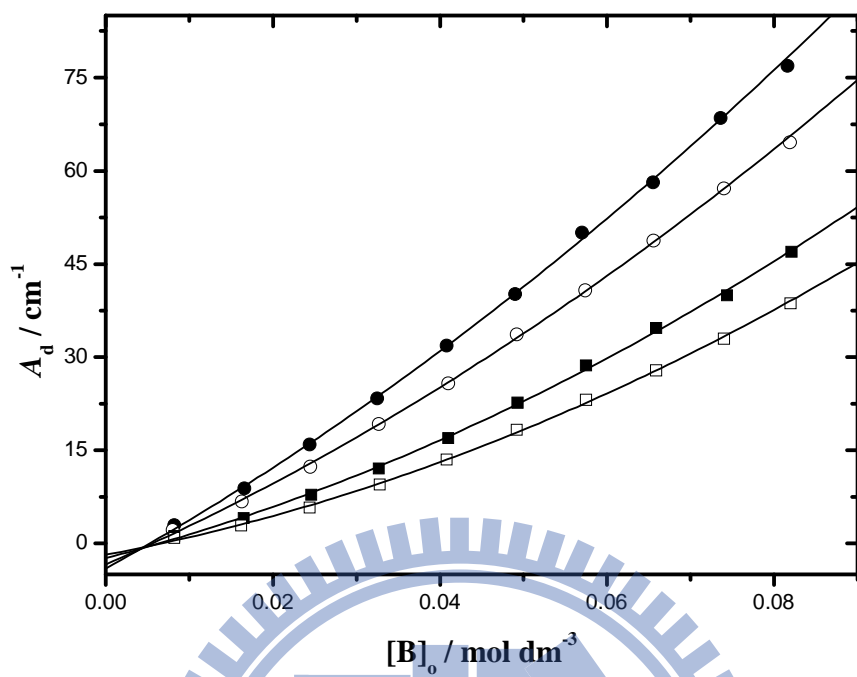


圖 3.18 2-(三氯乙醯基)吡咯於環己烷系統的 A_d 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：
 (—●—) 15 °C，(—○—) 25 °C，(—■—) 45 °C，(—□—) 55 °C。理論線可由公式(3-22)求得。

3.3.3 2-(三氯乙醯基)吡咯溶於甲基環己烷溶液

此系統分別在 15 °C、25 °C、45 °C 及 55 °C 等四個不同溫度下進行實驗。濃度由重量莫耳濃度轉換為體積莫耳濃度是根據甲基環己烷在不同溫度下的密度為參考數據⁴³⁻⁴⁵(20 °C : 0.77, 25 °C : 0.769 g mL⁻¹) 作內插而得。

圖 3.19 為 0.0822、0.0744、0.0659、0.0575、0.0490 mol L⁻¹ 五種濃度於 15 °C 時的 NH 基 IR 吸收光譜。

圖 3.20 為 45 °C 時，濃度為 0.0082 mol L⁻¹ 時，將 NH 基的單體及雙體吸收之重疊部分，以 Galatic 出品的 PeakSolve GRAMS32 AI 軟體，利用高斯-勞倫茲 (Gauss-Lorentz) 混合分佈曲線公式所分離之圖形，其中由較高吸收頻率至較低吸收頻率分別為單體吸收峰及雙體吸收峰。表 3.5 為在四種不同溫度下，各測量十組濃度後所得之單體及雙體吸收峰的吸收位置、半高寬以及總吸收度。由表 3.5 中的總吸收度數據可知，NH 基的雙體總吸收度於低溫、高濃度時較大；而單體的總吸收度於高溫、高濃度時較大，因低溫容易使氫鍵生成。

根據在不同溫度下，甲基環己烷的介電常數參考數據⁴⁰得到此二種溫度下的介電常數值 (-129 °C : 2.26, 20 °C : 2.02)。將單體的吸收位移對 $(D-1)/(2D+1)$ 作線性迴歸，可得直線 $Y=3492.6-174.7X$ ，結果如圖 3.21 所示。其中截距為 3492.6 cm⁻¹ 代表外插到 $D=1$ 的狀態，

即 2-(三氯乙醯基)吡咯於真空狀態下的 ν_{NH} 吸收位移。表 3.5 中將溫度分別在 15 °C、25 °C、45 °C、55 °C 時的單體吸收位移作平均各得到：3457.0 cm^{-1} 、3457.4 cm^{-1} 、3458.1 cm^{-1} 及 3458.4 cm^{-1} (以十組實驗數據平均值為準)，而其 $(D-1)/(2D+1)$ 分別為：0.2033、0.2014、0.1975 及 0.1956。

利用第二章的公式(2-9)及(2-12)，可求出單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 、雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 及自結合平衡常數 K 。圖 3.22 為表 3.5 中不同溫度的單體總吸收度，利用公式(2-9)，以 $Y = \frac{[\text{B}]_0}{A_m}$ 對 $X = A_m$ 作圖，已知 $b=0.6$ mm，由斜率及截距可以決定 ϵ_m 及 K 值。圖 3.23 則為表 3.5 中不同溫度的雙體總吸收度，利用公式(2-12)，以 $Y = \frac{[\text{B}]_0}{A_d}$ 對 $X = \frac{1}{\sqrt{A_d}}$ 作圖，由斜率及截距可以決定 ϵ_d 及 K 值。所求出的各個 ϵ_m 、 ϵ_d 及 K 值皆列於表 3.6。

利用不同溫度下的平衡常數 K 值，作 van't Hoff plot 求出 ΔH° 與 ΔS° ，並附上各個物理量的標準誤差值。其公式為： $\ln K = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT)$ 。圖 3.25 為由 $\ln K$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot，可求得單雙體自結合的標準焓 ΔH° 與標準熵 ΔS° 。從表 3.6 可以知道，由單雙體平衡常數經由幾何平均值求出的 ΔH° 與 ΔS° 值分別為 $-26.7 \pm 1.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 與 $-67.1 \pm 4.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。如圖 3.25，由於溫度的升高會使 K 值變小，因此確認由氫鍵形成的自結合現象為一種放熱行為。

圖 3.24 是利用第二章的公式(2-2)、公式(2-8)及公式(2-10)，由

$$K = \frac{[B_2]}{[B]^2} = \frac{\frac{A_d}{\epsilon_d b}}{\left(\frac{A_m}{\epsilon_m b}\right)^2} = \frac{A_d}{A_m^2} \left(\frac{\epsilon_m^2 b}{\epsilon_d}\right) = \frac{A_d}{A_m^2} \times \text{constant}, \text{ 可知固定溫度下若平衡常}$$

數 K 為定值，不隨濃度改變，則 $\frac{A_d}{A_m^2}$ 與濃度 $[B]_0$ 的關係亦為定值。

圖 3.26 為單體總吸收度 A_m 對濃度 $[B]_0$ 作圖，根據公式(3-21)可得 A_m 對 $[B]_0$ 的理論線。

圖 3.27 為雙體總吸收度 A_d 對濃度 $[B]_0$ 作圖，根據公式(3-22) 可得 A_d 對 $[B]_0$ 的理論線。



表 3.5 在不同溫度下，2-(三氯乙醯基)吡咯在甲基環己烷系統中，於各種濃度時，單體及雙體的吸收位置、半高寬與總吸收度。

[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 15 °C						
0.0080	3457.2	13.2	2.5 ²	3341.1	31.8	2.8 ⁷
0.0162	3457.1	13.2	4.3 ⁷	3341.3	31.7	8.5 ⁶
0.0241	3457.1	13.2	5.9 ³	3341.3	31.8	15.4 ²
0.0333	3457.1	13.2	7.4 ¹	3341.3	31.9	24.3 ¹
0.0408	3457.1	13.2	8.5 ¹	3341.4	31.9	31.8 ⁵
0.0490	3457.0	13.3	9.7 ²	3341.4	32.0	40.7 ⁸
0.0575	3457.0	13.3	10.7 ³	3341.4	32.1	50.2 ⁶
0.0659	3457.0	13.3	11.9 ⁰	3341.4	32.1	60.0 ²
0.0744	3456.9	13.3	13.0 ⁰	3341.4	32.2	70.3 ⁸
0.0822	3456.9	13.4	13.1 ⁷	3341.4	32.2	76.1 ⁷
T = 25 °C						
0.0080	3457.5	13.4	2.6 ³	3341.9	32.5	2.1 ²
0.0162	3457.5	13.4	4.7 ⁶	3342.2	32.6	6.7 ⁷
0.0242	3457.5	13.4	6.4 ²	3342.3	32.7	12.2 ⁷
0.0322	3457.4	13.4	8.0 ⁴	3342.3	32.7	18.9 ⁷
0.0402	3457.4	13.5	9.4 ⁷	3342.4	32.8	26.1 ⁶
0.0485	3457.4	13.5	10.7 ¹	3342.4	32.9	33.7 ⁰
0.0566	3457.4	13.5	12.0 ⁰	3342.4	33.0	41.6 ²
0.0650	3457.3	13.5	13.2 ⁷	3342.4	33.0	50.0 ³
0.0734	3457.3	13.5	14.4 ⁶	3342.4	33.1	58.9 ⁴
0.0809	3457.3	13.6	15.0 ²	3342.4	33.2	64.6 ⁷

接續表 3.5

[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 45 °C						
0.0082	3458.2	13.8	2.9 ¹	3343.3	35.0	1.3 ²
0.0165	3458.2	13.8	5.2 ²	3343.8	34.6	4.0 ⁴
0.0245	3458.1	13.9	7.6 ⁴	3344.1	34.6	8.2 ⁷
0.0327	3458.1	13.9	9.7 ⁰	3344.2	34.7	13.2 ¹
0.0407	3458.1	13.9	11.6 ⁰	3344.3	34.7	18.3 ⁷
0.0489	3458.0	14.0	12.8 ⁷	3344.2	34.8	23.2 ⁰
0.0573	3458.0	14.0	14.9 ⁹	3344.3	34.9	30.2 ²
0.0656	3458.0	14.0	16.7 ¹	3344.4	35.0	36.8 ⁹
0.0738	3458.0	14.0	18.0 ⁵	3344.4	35.0	43.2 ⁰
0.0817	3457.9	14.1	19.3 ²	3344.4	35.1	49.3 ³
T = 55 °C						
0.0081	3458.5	14.1	2.9 ¹	3343.8	36.8	0.9 ⁵
0.0161	3458.5	14.1	5.4 ⁴	3344.6	36.1	3.1 ⁴
0.0241	3458.5	14.2	7.9 ⁰	3345.0	35.9	6.3 ⁸
0.0321	3458.4	14.2	9.9 ⁴	3345.1	35.8	9.9 ⁸
0.0403	3458.4	14.2	12.0 ⁹	3345.2	35.9	14.3 ⁵
0.0484	3458.4	14.2	14.1 ²	3345.3	35.9	19.2 ⁵
0.0566	3458.4	14.2	16.0 ¹	3345.3	36.0	24.4 ⁶
0.0648	3458.3	14.3	17.4 ³	3345.3	36.0	29.3 ⁶
0.0730	3458.3	14.3	19.5 ⁰	3345.4	36.1	35.3 ⁵
0.0807	3458.3	14.3	20.9 ⁵	3345.4	36.2	40.7 ⁰

表 3.6 2-(三氣乙醯基)吡咯於甲基環己烷系統中，在不同溫度下所求得之單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 、雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 、單雙體自結合平衡常數 K ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合之標準焓 ΔH° 及標準熵 ΔS° 。

溫度 ($^\circ\text{C}$)	適解單體總吸收度所求得之值		適解雙體總吸收度所求得之值		K 之幾何平均值
	平衡常數 K_m	ϵ_m / $\text{L cm}^{-2} \text{mol}^{-1}$	平衡常數 K_d	ϵ_d / $\text{L cm}^{-2} \text{mol}^{-1}$	
15	20.4 ± 2.7	6587.6 ± 283.3	23.8 ± 0.6	52515.9 ± 578.4	22.1 ± 1.7
25	13.7 ± 0.9	6510.4 ± 127.7	16.3 ± 0.4	50178.1 ± 547.3	14.9 ± 0.7
45	6.0 ± 0.5	6385.7 ± 126.1	9.5 ± 0.8	43762.3 ± 2170.4	7.6 ± 0.6
55	4.4 ± 0.2	6385.7 ± 63.7	7.2 ± 0.2	40829.3 ± 797.4	5.6 ± 0.2
單雙體自結合之標準焓 $\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1} = -26.7 \pm 1.3$					
單雙體自結合之標準熵 $\Delta S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = -67.1 \pm 4.3$					

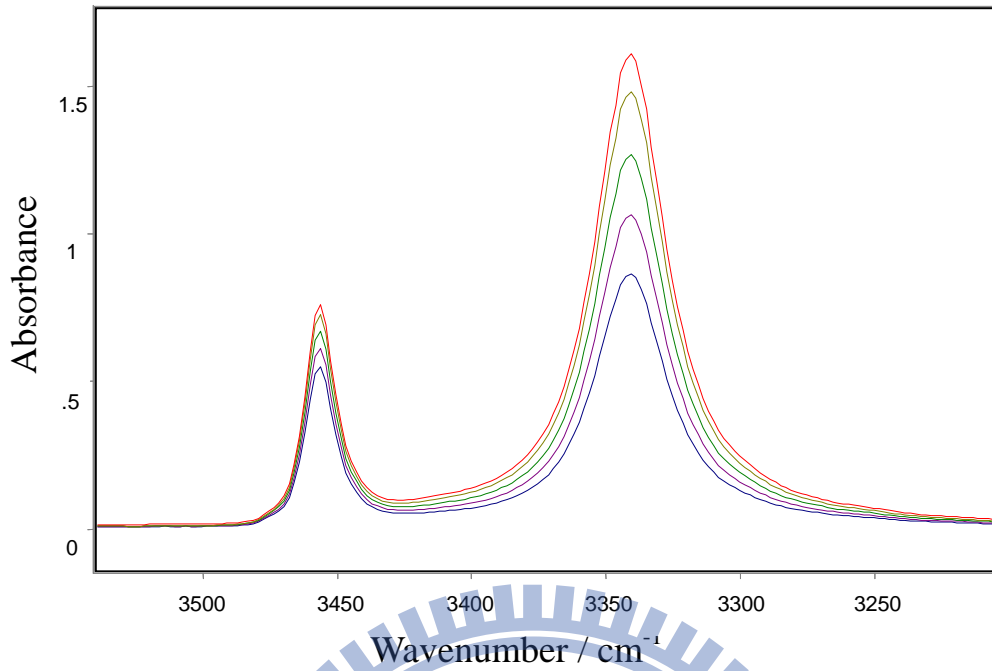


圖 3.19 2-(三氯乙醯基)吡咯於甲基環己烷系統中，在 15 °C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下：0.0822 mol L⁻¹、0.0744 mol L⁻¹、0.0659 mol L⁻¹、0.0575 mol L⁻¹、0.0490 mol L⁻¹。

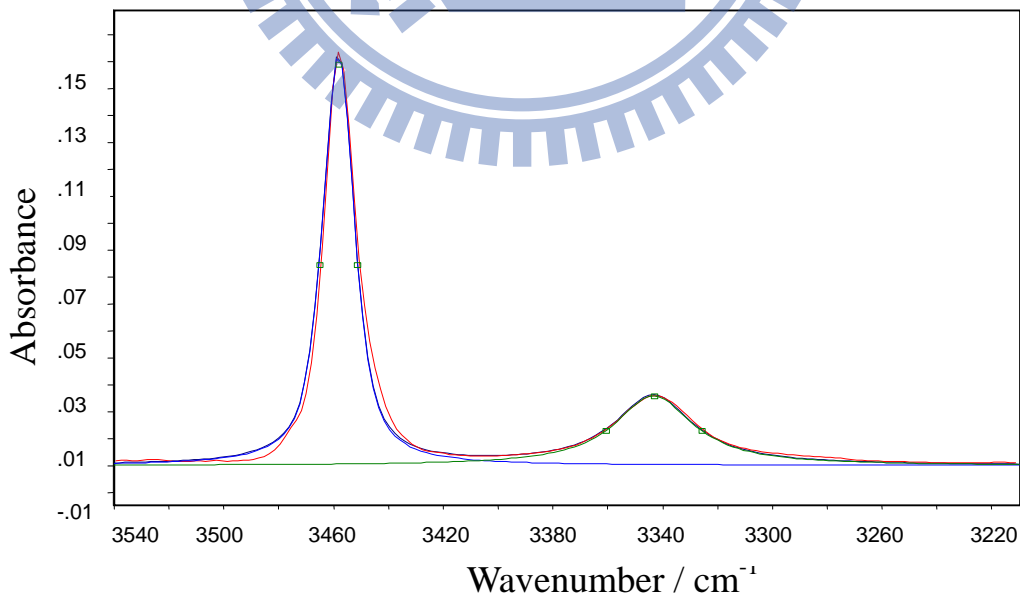


圖 3.20 2-(三氯乙醯基)吡咯於甲基環己烷系統在 45 °C，濃度為 0.0082 mol L⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。

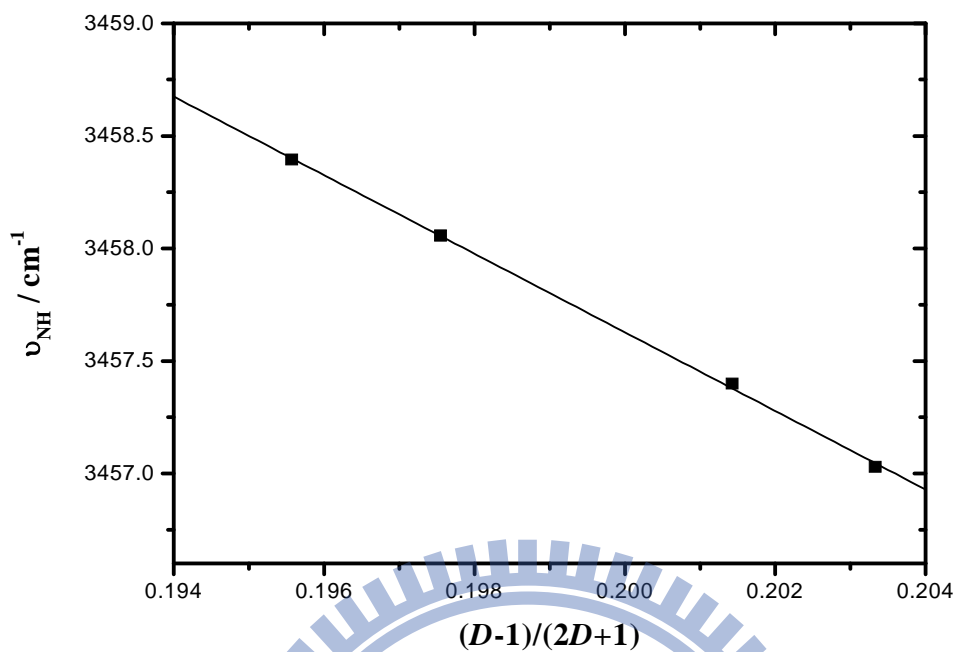


圖 3.21 2-(三氯乙醯基)吡咯於甲基環己烷系統不同溫度下的單體位移 ν_{NH} 對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖，其中 D 為甲基環己烷的介電常數。

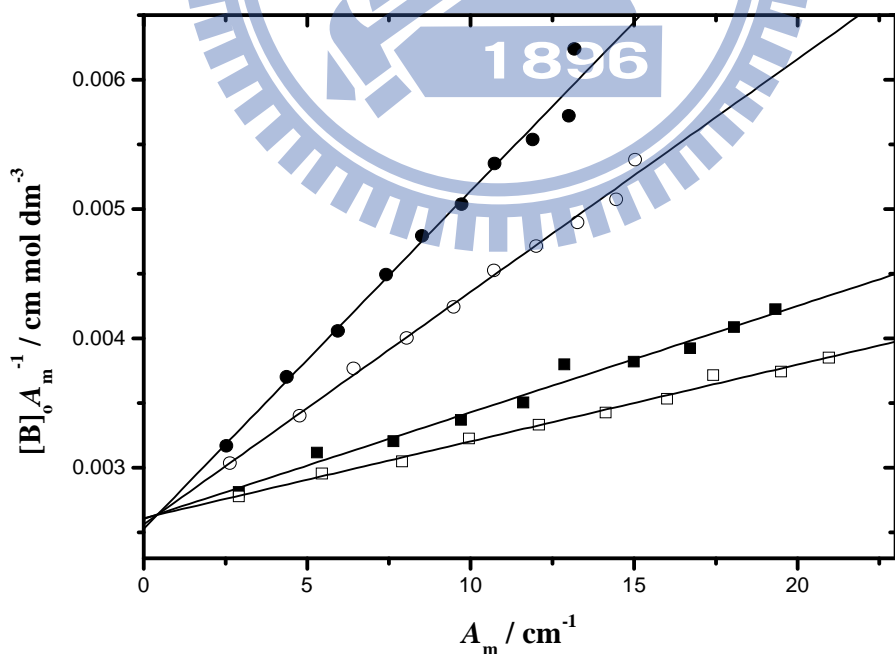


圖 3.22 由公式(2-9)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於甲基環己烷系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)45 °C，(—□—)55 °C。

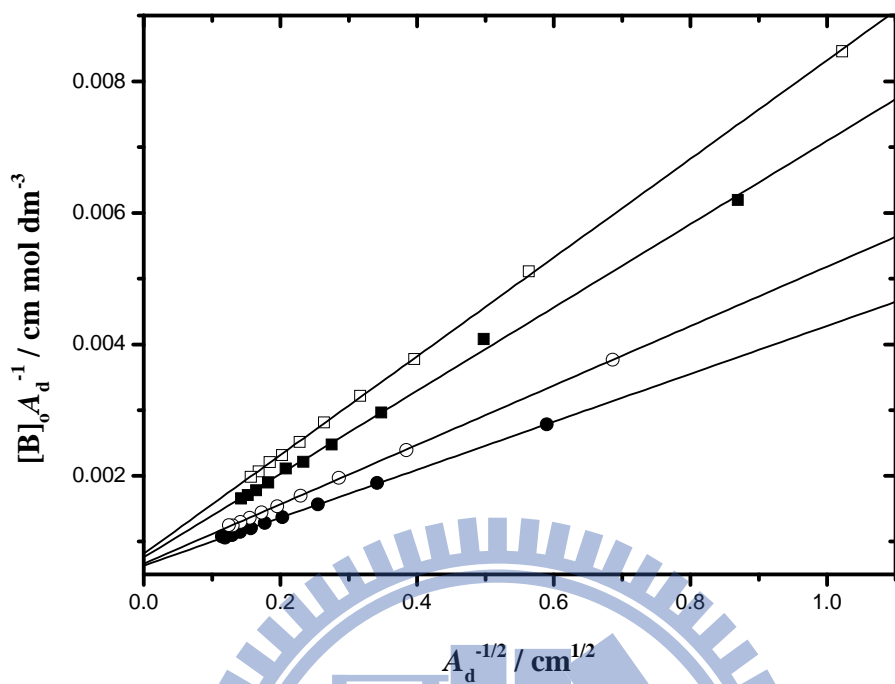


圖 3.23 由公式(2-12)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於甲基環己烷系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)45 °C，(—□—)55 °C。

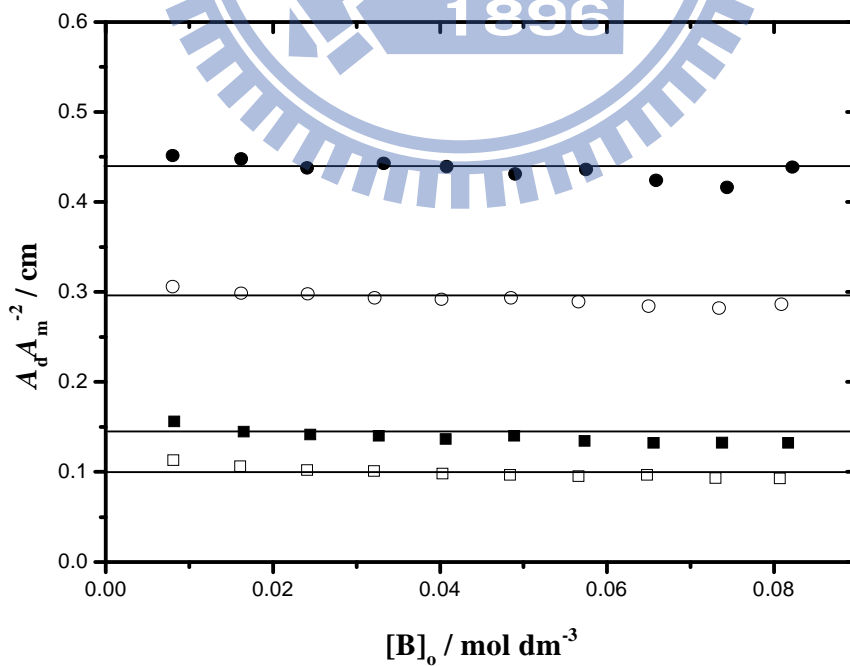


圖 3.24 2-(三氯乙醯基)吡咯於甲基環己烷系統的 $A_dA_m^{-2}$ 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)45 °C，(—□—)55 °C。

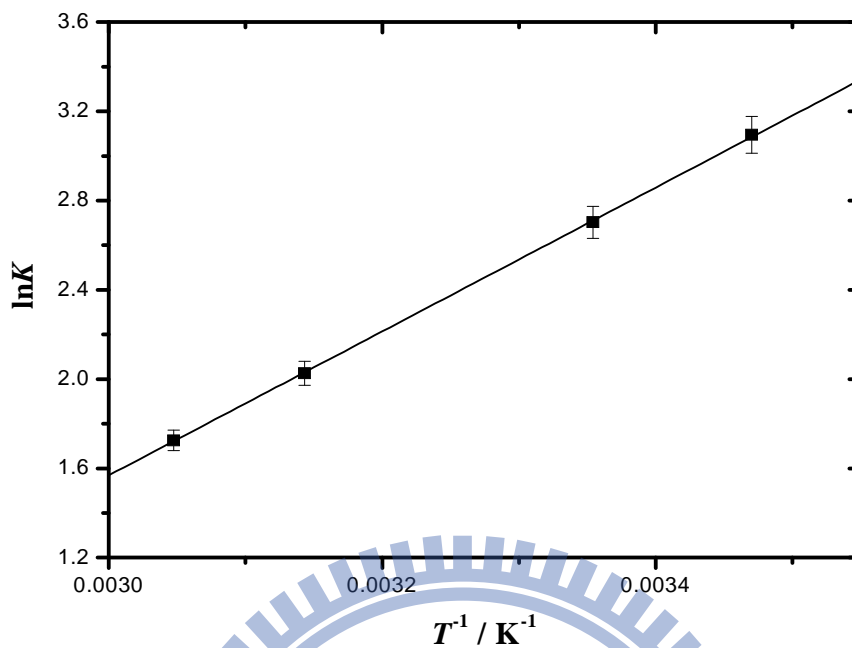


圖 3.25 2-(三氯乙醯基)吡咯於甲基環己烷系統之 van't Hoff plot。此處的平衡常數 K 為單雙體自結合平衡常數的幾何平均值。

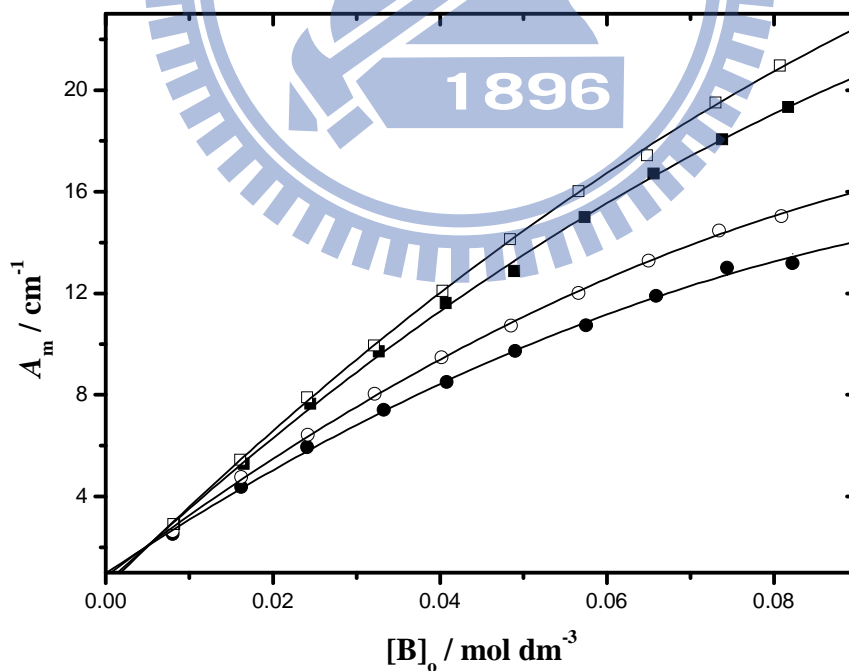


圖 3.26 2-(三氯乙醯基)吡咯於甲基環己烷系統的 A_m 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)45 °C，(—□—)55 °C。理論線可由公式(3-21)求得。

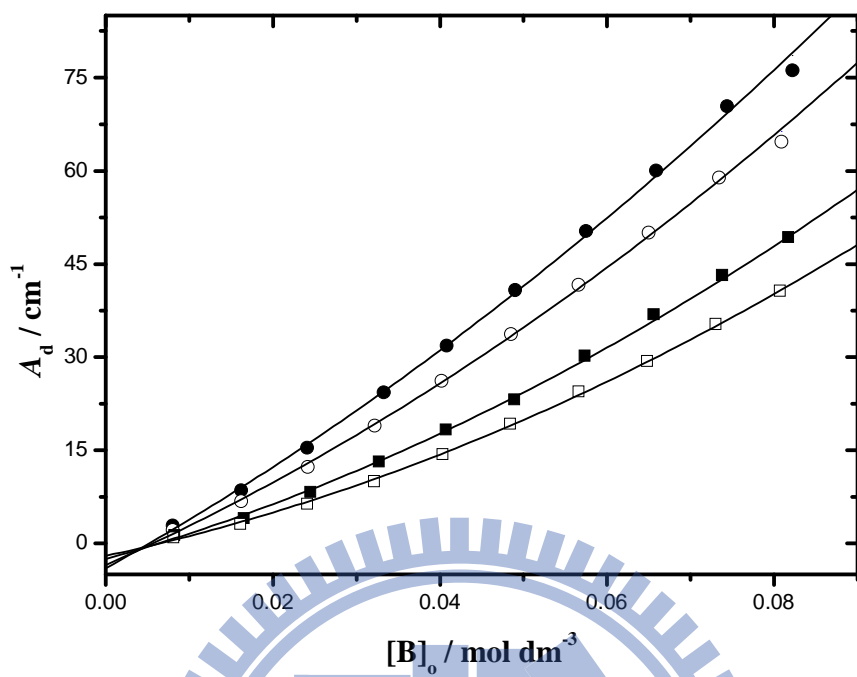


圖 3.27 2-(三氯乙醯基)吡咯於甲基環己烷系統的 A_d 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)45 °C，(—□—)55 °C。理論線可由公式(3-22)求得。

3.3.4 2-(三氯乙醯基)吡咯溶於正己烷溶液

此系統分別在 15 °C、25 °C、45 °C 及 55 °C 等四個不同溫度下進行實驗。濃度由重量莫耳濃度轉換為體積莫耳濃度是根據正己烷在不同溫度下的密度為參考數據⁴⁶作內插而得。

圖 3.28 為 0.0824、0.0746、0.0665、0.0578、0.0495 mol L⁻¹ 五種濃度於 15 °C 時的 NH 基 IR 吸收光譜。

圖 3.29 為 45 °C 時，濃度為 0.0073 mol L⁻¹ 時，將 NH 基的單體及雙體吸收之重疊部分，以 Galatic 出品的 PeakSolve GRAMS32 AI 軟體，利用高斯-勞倫茲 (Gauss-Lorentz) 混合分佈曲線公式所分離之圖形，其中由較高吸收頻率至較低吸收頻率分別為單體吸收峰及雙體吸收峰。表 3.7 為在四種不同溫度下，各測量十組濃度後所得之單體及雙體吸收峰的吸收位置、半高寬以及總吸收度。由表 3.7 中的總吸收度數據可知，NH 基的雙體總吸收度於低溫、高濃度時較大；而單體的總吸收度於高溫、高濃度時較大，因低溫容易使氫鍵生成。

根據在不同溫度下，正己烷的介電常數參考數據⁴⁰得到此三種溫度下的介電常數值 (-90 °C : 2.044, -50 °C : 1.99, 20 °C : 1.89)。將單體的吸收位移對 $(D-1)/(2D+1)$ 作線性迴歸，可得直線 $Y=3493.2-176.6X$ ，結果如圖 3.30 所示。其中截距為 3493.2 cm⁻¹ 代表外插到 $D=1$ 的狀態，即 2-(三氯乙醯基)吡咯於真空狀態下的 ν_{NH} 吸收位移。表

3.7 中將溫度分別在 15 °C、25 °C、45 °C、55 °C 時的單體吸收位移作平均各得到：3460.1 cm⁻¹、3460.5 cm⁻¹、3461.1 cm⁻¹ 及 3461.5 cm⁻¹ (以十組實驗數據平均值為準)，而其(D-1)/(2D+1) 分別為：0.1872、0.1853、0.1816 及 0.1797。

利用第二章的公式(2-9)及(2-12)，可求出單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 、雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 及自結合平衡常數 K 。圖 3.31 為表 3.7 中不同溫度的單體總吸收度，利用公式(2-9)，以 $Y = \frac{[B]_0}{A_m}$ 對 $X = A_m$ 作圖，已知 $b=0.6$ mm，由斜率及截距可以決定 ϵ_m 及 K 值。圖 3.32 則為表 3.7 中不同溫度的雙體總吸收度，利用公式(2-12)，以 $Y = \frac{[B]_0}{A_d}$ 對 $X = \frac{1}{\sqrt{A_d}}$ 作圖，由斜率及截距可以決定 ϵ_d 及 K 值。所求出的各個 ϵ_m 、 ϵ_d 及 K 值皆列於表 3.8。

利用不同溫度下的平衡常數 K 值，作 van't Hoff plot 求出 ΔH° 與 ΔS° ，並附上各個物理量的標準誤差值。其公式為： $\ln K = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT)$ 。圖 3.34 為由 $\ln K$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot，可求得單雙體自結合的標準焓 ΔH° 與標準熵 ΔS° 。從表 3.8 可以知道，由單雙體平衡常數經由幾何平均值求出的 ΔH° 與 ΔS° 值分別為 -23.4 ± 3.0 kJ mol⁻¹ 與 -56.1 ± 9.8 J mol⁻¹ K⁻¹。如圖 3.34，由於溫度的升高會使 K 值變小，因此確認由氫鍵形成的自結合現象為一種放熱行為。

圖 3.33 是利用第二章的公式(2-2)、公式(2-8)及公式(2-10)，由

$$K = \frac{[B_2]}{[B]^2} = \frac{\frac{A_d}{\epsilon_d b}}{\left(\frac{A_m}{\epsilon_m b}\right)^2} = \frac{A_d}{A_m^2} \left(\frac{\epsilon_m^2 b}{\epsilon_d}\right) = \frac{A_d}{A_m^2} \times \text{constant}, \text{ 可知固定溫度下若平衡常}$$

數 K 為定值，不隨濃度改變，則 $\frac{A_d}{A_m^2}$ 與濃度 $[B]_0$ 的關係亦為定值。

圖 3.35 為單體總吸收度 A_m 對濃度 $[B]_0$ 作圖，根據公式(3-21)可得 A_m 對 $[B]_0$ 的理論線。

圖 3.36 為雙體總吸收度 A_d 對濃度 $[B]_0$ 作圖，根據公式(3-22) 可得 A_d 對 $[B]_0$ 的理論線。



表 3.7 在不同溫度下，2-(三氯乙醯基)吡咯在正己烷系統中，於各種濃度時，單體及雙體的吸收位置、半高寬與總吸收度。

[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 15 °C						
0.0077	3460.3	12.2	2.1 ⁶	3343.7	30.3	2.5 ⁶
0.0158	3460.2	12.2	3.8 ¹	3343.8	30.4	7.8 ⁶
0.0244	3460.2	12.2	5.3 ¹	3343.9	30.5	15.4 ⁸
0.0324	3460.2	12.2	6.4 ⁹	3343.9	30.5	23.0 ⁸
0.0410	3460.2	12.2	7.8 ²	3344.0	30.6	32.8 ¹
0.0495	3460.1	12.3	8.6 ⁵	3343.9	30.7	40.3 ³
0.0578	3460.1	12.3	10.0 ⁶	3344.0	31.1	54.0 ⁷
0.0665	3460.0	12.3	10.9 ²	3344.0	30.9	62.9 ⁸
0.0746	3460.0	12.4	11.6 ⁷	3344.0	30.9	75.8 ¹
0.0824	3460.0	12.4	11.8 ¹	3344.0	31.0	74.1 ⁰
T = 25 °C						
0.0076	3460.6	12.4	2.3 ⁸	3344.5	31.0	2.0 ⁵
0.0160	3460.6	12.4	4.4 ⁷	3344.8	31.3	7.2 ³
0.0245	3460.6	12.4	5.9 ⁸	3344.9	31.4	12.6 ⁹
0.0326	3460.5	12.4	7.4 ⁴	3344.9	31.5	19.6 ³
0.0406	3460.5	12.4	8.6 ⁴	3344.9	31.6	26.3 ⁷
0.0490	3460.5	12.5	10.2 ³	3345.0	31.7	35.9 ⁹
0.0568	3460.4	12.5	11.4 ³	3345.0	31.7	44.6 ⁶
0.0651	3460.4	12.5	12.2 ⁹	3345.0	31.8	51.5 ¹
0.0735	3460.4	12.5	13.3 ²	3345.0	31.9	60.0 ⁰
0.0810	3460.4	12.6	13.9 ⁰	3345.0	31.9	66.0 ⁵

接續表 3.7

[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 45 °C						
0.0073	3461.3	12.9	2.5 ⁸	3346.0	33.9	1.2 ⁴
0.0152	3461.3	12.9	4.9 ⁶	3346.5	33.5	4.3 ⁰
0.0233	3461.2	12.9	6.6 ³	3346.7	33.4	7.5 ⁴
0.0312	3461.2	13.0	8.7 ²	3346.8	33.5	12.6 ²
0.0391	3461.2	13.0	10.4 ⁸	3346.8	33.5	18.3 ⁷
0.0474	3461.1	13.0	12.2 ⁴	3346.9	33.6	24.7 ⁴
0.0553	3461.1	13.0	13.8 ⁸	3346.9	33.7	31.3 ⁹
0.0633	3461.0	13.1	15.4 ⁴	3346.9	33.8	39.0 ⁰
0.0714	3461.0	13.1	16.8 ³	3347.0	33.9	45.6 ³
0.0792	3461.0	13.1	18.2 ²	3347.0	34.0	53.7 ⁸
T = 55 °C						
0.0071	3461.6	13.3	2.5 ⁰	3346.6	35.4	0.8 ⁹
0.0148	3461.6	13.3	5.0 ³	3347.4	34.9	3.2 ⁴
0.0225	3461.5	13.3	6.9 ⁰	3347.6	34.7	5.9 ⁴
0.0301	3461.5	13.3	8.7 ⁹	3347.7	34.6	9.5 ⁸
0.0380	3461.5	13.3	10.9 ⁷	3347.8	34.7	14.4 ³
0.0459	3461.4	13.3	12.8 ⁵	3347.9	34.8	19.5 ⁶
0.0537	3461.4	13.4	14.4 ⁰	3347.9	34.8	24.4 ⁵
0.0616	3461.4	13.4	16.7 ¹	3348.0	34.9	32.1 ⁶
0.0694	3461.3	13.5	18.2 ⁹	3348.0	35.0	38.8 ⁵
0.0768	3461.3	13.5	19.3 ⁸	3348.0	35.1	42.4 ³

表 3.8 2-(三氯乙醯基)吡咯於正己烷系統中，在不同溫度下所得之單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 、雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 、單雙體自結合平衡常數 K ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合之標準焓 ΔH° 及標準熵 ΔS° 。

溫度 ($^\circ\text{C}$)	適解單體總吸收度所求得之值		適解雙體總吸收度所求得之值		K 之幾何平均值
	平衡常數 K_m	ϵ_m / $\text{L cm}^{-2} \text{mol}^{-1}$	平衡常數 K_d	ϵ_d / $\text{L cm}^{-2} \text{mol}^{-1}$	
15	17.8 ± 3.3	5688.3 ± 334.1	19.4 ± 1.6	56927.2 ± 2252.7	18.6 ± 2.5
25	14.4 ± 1.8	6127.5 ± 226.8	17.8 ± 1.2	50091.3 ± 1595.6	16.0 ± 1.5
45	6.4 ± 0.8	6172.8 ± 169.6	11.4 ± 1.3	43709.3 ± 3023.2	8.5 ± 1.0
55	4.1 ± 0.6	6060.6 ± 152.1	8.7 ± 0.9	41265.9 ± 2692.6	6.0 ± 0.7
單雙體自結合之標準焓 $\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1} = -23.4 \pm 3.0$					
單雙體自結合之標準熵 $\Delta S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = -56.1 \pm 9.8$					

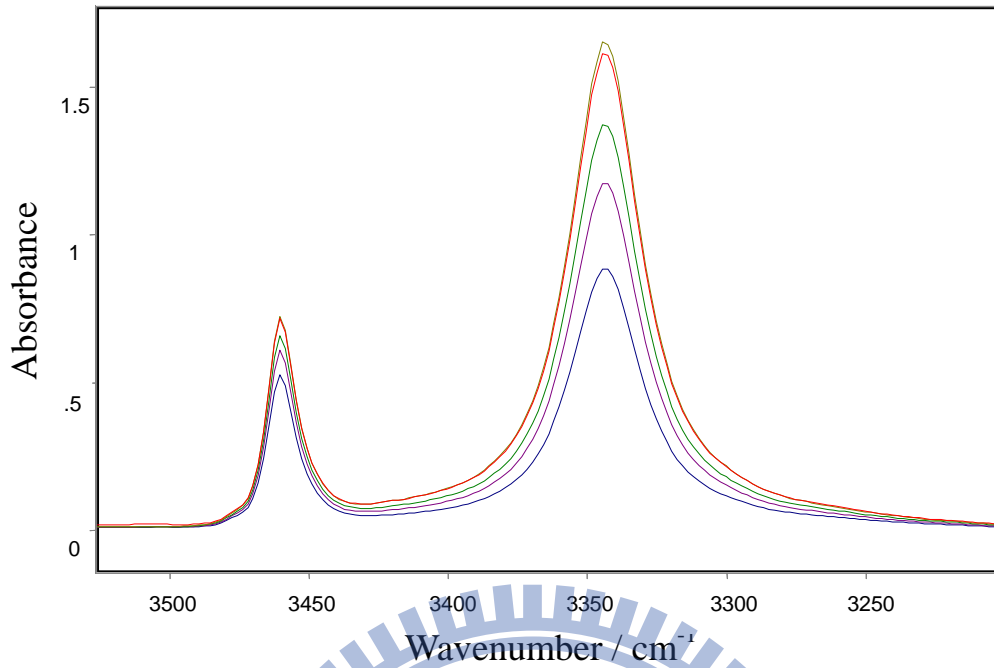


圖 3.28 2-(三氯乙醯基)吡咯於正己烷系統中，在 15 °C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下： $0.0824 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0746 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0665 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0578 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0495 \text{ mol L}^{-1}$ 。

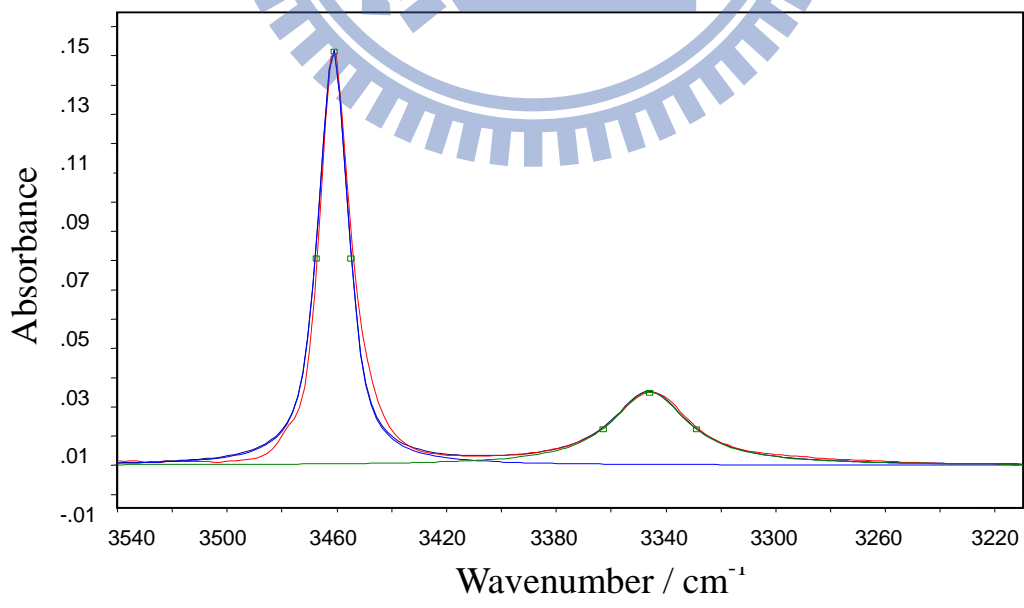


圖 3.29 2-(三氯乙醯基)吡咯於正己烷系統在 45 °C，濃度為 $0.0073 \text{ mol L}^{-1}$ 時所作的 NH 基適解譜線。

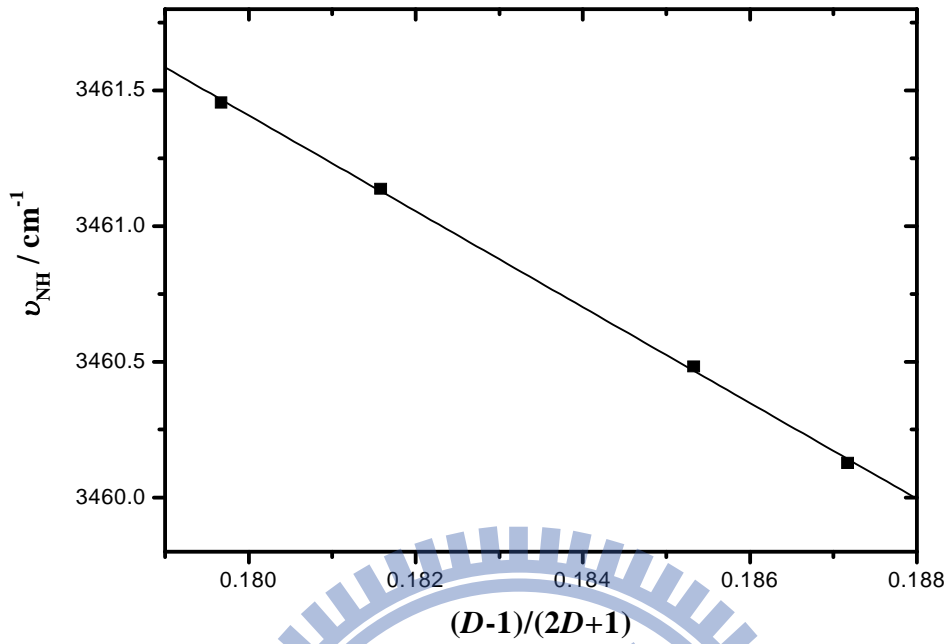


圖 3.30 2-(三氯乙醯基)吡咯於正己烷系統不同溫度下的單體位移 ν_{NH} 對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖，其中 D 為正己烷的介電常數。

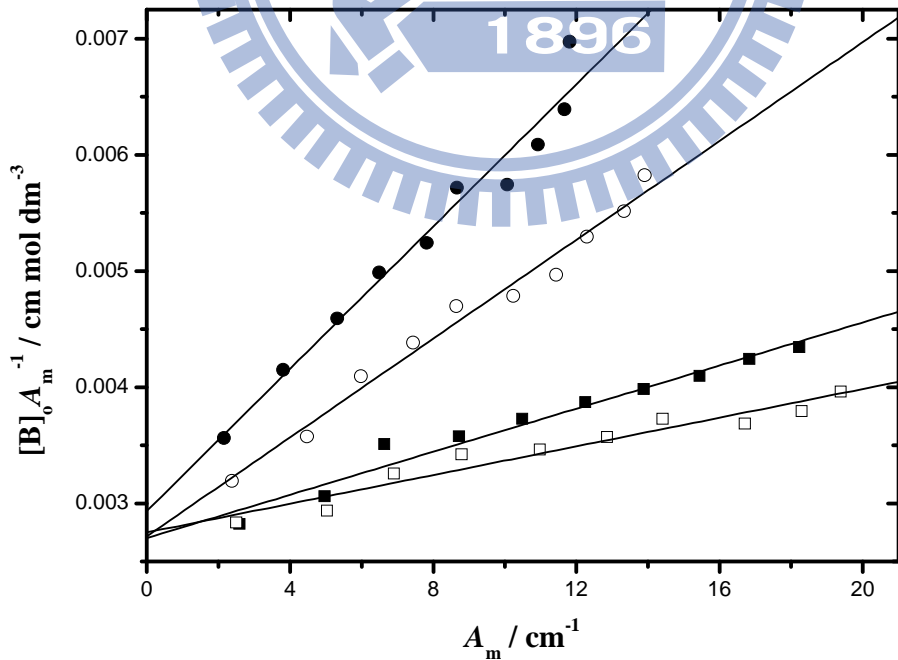


圖 3.31 由公式(2-9)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於正己烷系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)45 °C，(—□—)55 °C。

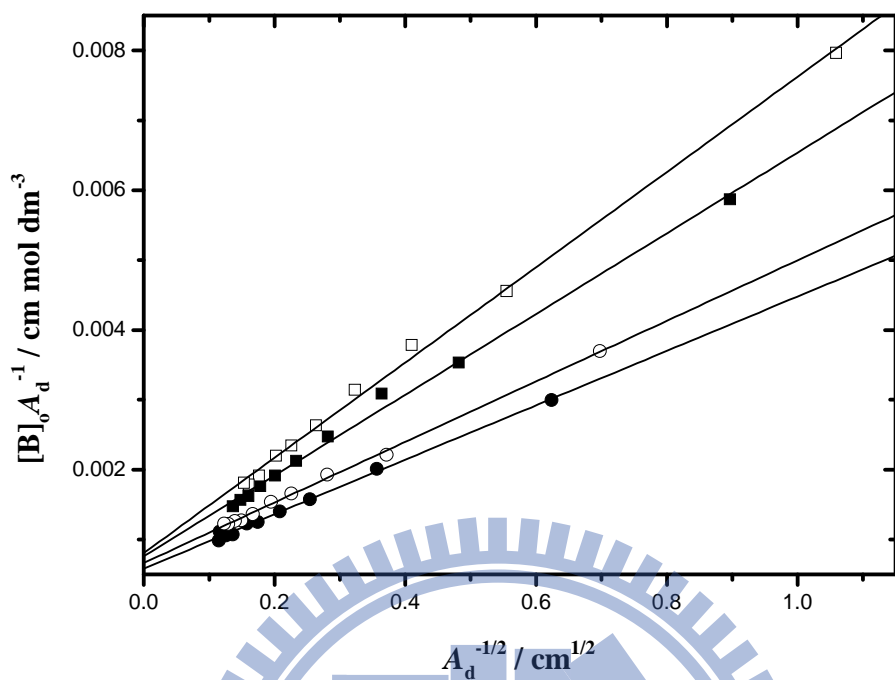


圖 3.32 由公式(2-12)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於正己烷系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)45 °C，(—□—)55 °C。

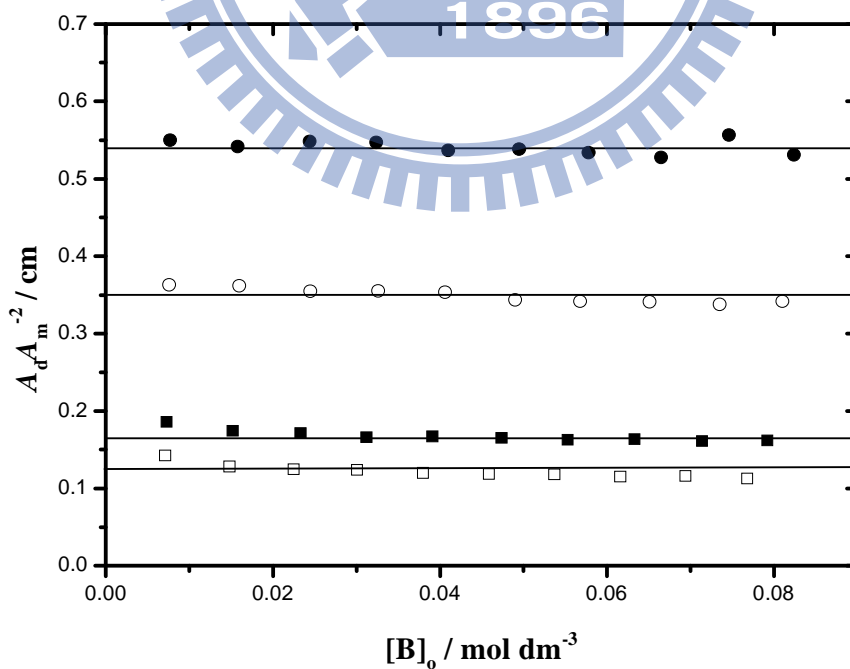


圖 3.33 2-(三氯乙醯基)吡咯於正己烷系統的 $A_dA_m^{-2}$ 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)45 °C，(—□—)55 °C。

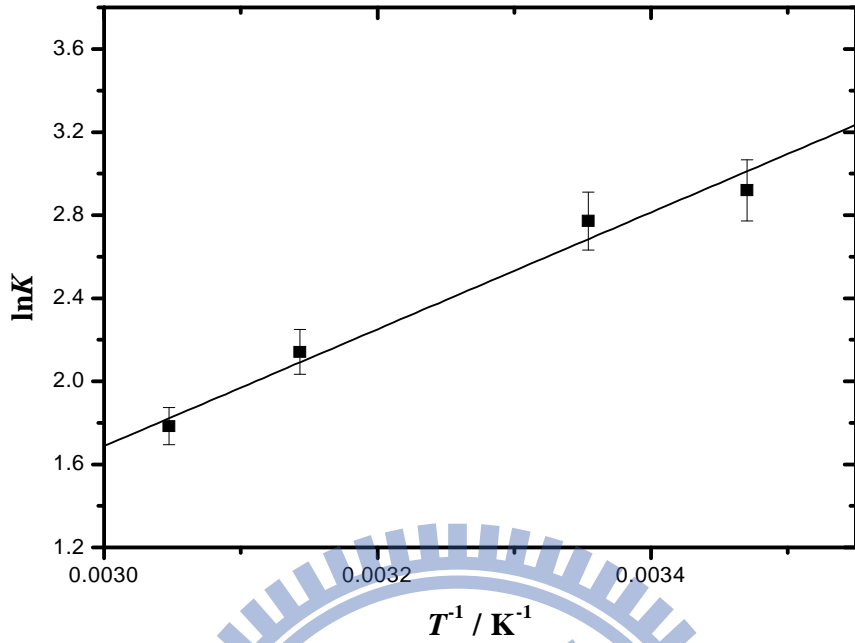


圖 3.34 2-(三氯乙醯基)吡咯於正己烷系統之 van't Hoff plot。此處的平衡常數 K 為單雙體自結合平衡常數的幾何平均值。

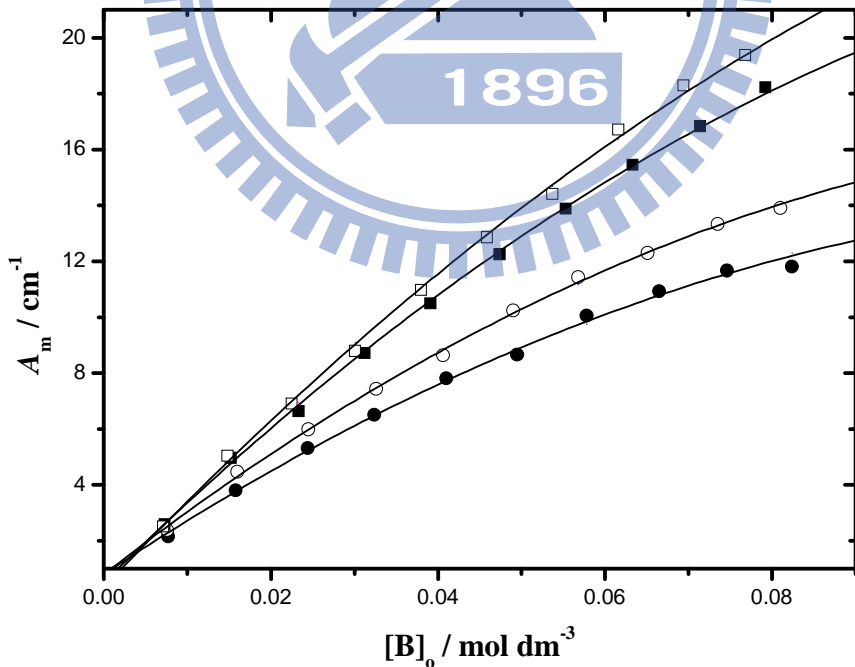


圖 3.35 2-(三氯乙醯基)吡咯於正己烷系統的 A_m 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—●—) 15 °C，(—○—) 25 °C，(—■—) 45 °C，(—□—) 55 °C。理論線可由公式(3-21)求得。

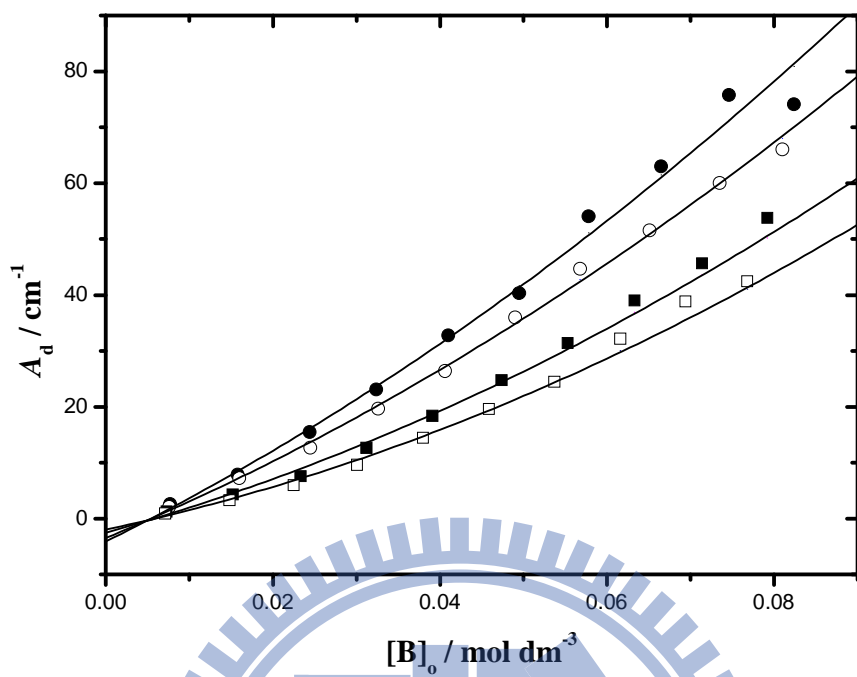


圖 3.36 2-(三氯乙醯基)吡咯於正己烷系統的 A_d 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：
 (—●—) 15 °C，(—○—) 25 °C，(—■—) 45 °C，(—□—) 55 °C。理論線可由公式(3-22)求得。

3.3.5 2-(三氯乙醯基)吡咯溶於正庚烷溶液

此系統分別在 15 °C、25 °C、45 °C 及 55 °C 等四個不同溫度下進行實驗。濃度由重量莫耳濃度轉換為體積莫耳濃度是根據正庚烷在不同溫度下的密度為參考數據⁴⁶作內插而得。

圖 3.37 為 0.0831、0.0752、0.0669、0.0580、0.0497 mol L⁻¹ 五種濃度於 15 °C 時的 NH 基 IR 吸收光譜。

圖 3.38 為 45 °C 時，濃度為 0.0154 mol L⁻¹ 時，將 NH 基的單體及雙體吸收之重疊部分，以 Galatic 出品的 PeakSolve GRAMS32 AI 軟體，利用高斯-勞倫茲 (Gauss-Lorentz) 混合分佈曲線公式所分離之圖形，其中由較高吸收頻率至較低吸收頻率分別為單體吸收峰及雙體吸收峰。表 3.9 為在四種不同溫度下，各測量十組濃度後所得之單體及雙體吸收峰的吸收位置、半高寬以及總吸收度。由表 3.9 中的總吸收度數據可知，NH 基的雙體總吸收度於低溫、高濃度時較大；而單體的總吸收度於高溫、高濃度時較大，因低溫容易使氫鍵生成。

根據在不同溫度下，正庚烷的介電常數參考數據⁴⁰得到此三種溫度下的介電常數值 (-90 °C : 2.074, 20 °C : 1.924, 70 °C : 1.85)。將單體的吸收位移對 $(D-1)/(2D+1)$ 作線性迴歸，可得直線 $Y=3493.3-177.8X$ ，結果如圖 3.39 所示。其中截距為 3493.3 cm⁻¹ 代表外插到 $D=1$ 的狀態，即 2-(三氯乙醯基)吡咯於真空狀態下的 ν_{NH} 吸收位移。表

3.9 中將溫度分別在 15 °C、25 °C、45 °C、55 °C 時的單體吸收位移作平均各得到：3459.3 cm⁻¹、3459.6 cm⁻¹、3460.3 cm⁻¹ 及 3460.6 cm⁻¹ (以十組實驗數據平均值為準)，而其(D-1)/(2D+1) 分別為：0.1912、0.1894、0.1857 及 0.1839。

利用第二章的公式(2-9)及(2-12)，可求出單體總莫耳吸收係數 ε_m 、雙體總莫耳吸收係數 ε_d 及自結合平衡常數 K 。圖 3.40 為表 3.9 中不同溫度的單體總吸收度，利用公式(2-9)，以 $Y = \frac{[B]_0}{A_m}$ 對 $X = A_m$ 作圖，已知 $b=0.6$ mm，由斜率及截距可以決定 ε_m 及 K 值。圖 3.41 則為表 3.9 中不同溫度的雙體總吸收度，利用公式(2-12)，以 $Y = \frac{[B]_0}{A_d}$ 對 $X = \frac{1}{\sqrt{A_d}}$ 作圖，由斜率及截距可以決定 ε_d 及 K 值。所求出的各個 ε_m 、 ε_d 及 K 值皆列於表 3.10。

利用不同溫度下的平衡常數 K 值，作 van't Hoff plot 求出 ΔH° 與 ΔS° ，並附上各個物理量的標準誤差值。其公式為：
 $\ln K = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT)$ 。圖 3.43 為由 $\ln K$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot，可求得單雙體自結合的標準焓 ΔH° 與標準熵 ΔS° 。從表 3.10 可以知道，由單雙體平衡常數經由幾何平均值求出的 ΔH° 與 ΔS° 值分別為 -28.7 ± 1.2 kJ mol⁻¹ 與 -74.3 ± 3.9 J mol⁻¹ K⁻¹。如圖 3.43，由於溫度的升高會使 K 值變小，因此確認由氫鍵形成的自結合現象為一種放熱行為。

圖 3.42 是利用第二章的公式(2-2)、公式(2-8)及公式(2-10)，由

$$K = \frac{[B_2]}{[B]^2} = \frac{\frac{A_d}{\epsilon_d b}}{\left(\frac{A_m}{\epsilon_m b}\right)^2} = \frac{A_d}{A_m^2} \left(\frac{\epsilon_m^2 b}{\epsilon_d}\right) = \frac{A_d}{A_m^2} \times \text{constant}, \text{ 可知固定溫度下若平衡常}$$

數 K 為定值，不隨濃度改變，則 $\frac{A_d}{A_m^2}$ 與濃度 $[B]_0$ 的關係亦為定值。

圖 3.44 為單體總吸收度 A_m 對濃度 $[B]_0$ 作圖，根據公式(3-21)可得 A_m 對 $[B]_0$ 的理論線。

圖 3.45 為雙體總吸收度 A_d 對濃度 $[B]_0$ 作圖，根據公式(3-22) 可得 A_d 對 $[B]_0$ 的理論線。



表 3.9 在不同溫度下，2-(三氯乙醯基)吡咯在正庚烷系統中，於各種濃度時，單體及雙體的吸收位置、半高寬與總吸收度。

[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 15 °C						
0.0077	3459.4	12.6	2.2 ⁴	3343.0	30.5	2.6 ⁵
0.0159	3459.4	12.7	3.9 ⁶	3343.1	30.7	8.2 ²
0.0243	3459.3	12.7	5.4 ²	3343.2	30.7	15.1 ⁹
0.0327	3459.3	12.7	6.6 ⁶	3343.2	30.8	23.1 ⁴
0.0410	3459.3	12.7	7.8 ²	3343.2	31.0	31.5 ⁰
0.0497	3459.3	12.7	9.1 ⁹	3343.2	31.5	41.8 ⁶
0.0580	3459.2	12.7	10.1 ⁸	3343.3	31.6	50.6 ⁰
0.0669	3459.2	12.8	11.2 ⁰	3343.3	31.7	60.6 ¹
0.0752	3459.2	12.8	11.8 ⁷	3343.3	31.2	71.0 ⁹
0.0831	3459.2	12.6	12.2 ⁶	3343.2	32.4	75.0 ⁰
T = 25 °C						
0.0076	3459.8	12.8	2.3 ¹	3343.8	31.5	1.9 ³
0.0155	3459.7	12.8	4.2 ²	3344.0	31.6	6.2 ²
0.0237	3459.7	12.8	5.8 ⁸	3344.1	31.7	11.9 ⁰
0.0317	3459.7	12.9	7.3 ⁰	3344.1	32.1	18.3 ²
0.0399	3459.6	12.9	8.7 ⁸	3344.2	31.8	25.8 ³
0.0478	3459.6	12.9	10.1 ⁹	3344.2	31.9	34.4 ⁷
0.0560	3459.6	12.9	11.2 ⁵	3344.2	32.5	41.9 ¹
0.0645	3459.5	13.0	12.3 ⁶	3344.2	32.1	50.4 ⁸
0.0724	3459.5	13.0	13.4 ⁴	3344.2	32.1	59.0 ³
0.0802	3459.5	13.0	13.7 ⁶	3344.2	32.2	61.7 ⁶

接續表 3.9

[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 45 °C						
0.0071	3460.4	13.3	2.2 ³	3344.8	34.1	0.9 ³
0.0154	3460.4	13.3	4.6 ⁸	3345.7	33.8	3.7 ⁴
0.0230	3460.3	13.3	6.6 ⁶	3345.9	33.8	7.3 ²
0.0309	3460.3	13.3	8.5 ²	3346.0	33.8	11.8 ⁵
0.0389	3460.3	13.3	10.3 ³	3346.1	33.8	17.2 ⁵
0.0472	3460.2	13.4	12.0 ³	3346.1	33.9	23.0 ⁸
0.0546	3460.2	13.4	13.4 ³	3346.1	34.0	28.7 ⁰
0.0630	3460.2	13.4	15.0 ⁴	3346.2	34.0	35.7 ⁹
0.0713	3460.1	13.5	16.4 ⁸	3346.2	34.1	42.3 ⁷
0.0788	3460.1	13.5	17.1 ⁹	3346.2	34.2	45.5 ¹
T = 55 °C						
0.0070	3460.7	13.6	2.3 ⁹	3345.5	35.8	0.7 ²
0.0149	3460.7	13.6	4.8 ²	3346.5	35.2	2.7 ⁹
0.0227	3460.6	13.6	7.0 ¹	3346.8	35.0	5.7 ⁹
0.0307	3460.6	13.6	9.2 ³	3346.9	35.0	9.7 ⁵
0.0387	3460.6	13.6	11.1 ⁴	3347.0	35.0	14.0 ⁴
0.0464	3460.5	13.7	13.0 ⁴	3347.1	35.0	19.1 ⁹
0.0542	3460.5	13.7	14.8 ⁷	3347.1	35.1	24.7 ³
0.0622	3460.5	13.7	16.5 ⁹	3347.2	35.2	30.3 ⁰
0.0699	3460.5	13.8	17.8 ⁶	3347.2	35.3	34.8 ²
0.0777	3460.4	13.8	19.0 ⁴	3347.2	35.3	38.8 ⁸

表 3.10 2-(三氣乙醯基)吡咯於正庚烷系統中，在不同溫度下所求得之單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 、雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 、單雙體自結合平衡常數 K ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合之標準焓 ΔH° 及標準熵 ΔS° 。

溫度 ($^\circ\text{C}$)	適解單體總吸收度所求得之值		適解雙體總吸收度所求得之值		K 之幾何平均值
	平衡常數 K_m	ϵ_m / $\text{L cm}^{-2} \text{mol}^{-1}$	平衡常數 K_d	ϵ_d / $\text{L cm}^{-2} \text{mol}^{-1}$	
15	18.9 ± 1.6	5931.2 ± 282.7	23.5 ± 0.6	52100.4 ± 951.9	21.1 ± 1.2
25	12.5 ± 0.9	5910.2 ± 214.6	15.5 ± 0.5	51374.4 ± 1383.7	13.9 ± 0.7
45	5.4 ± 0.3	5767.0 ± 111.5	7.4 ± 0.2	50244.9 ± 1168.5	6.3 ± 0.3
55	4.2 ± 0.2	6038.7 ± 88.9	6.1 ± 0.2	46839.0 ± 1473.0	5.1 ± 0.2
單雙體自結合之標準焓 $\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1} = -28.7 \pm 1.2$					
單雙體自結合之標準熵 $\Delta S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = -74.3 \pm 3.9$					

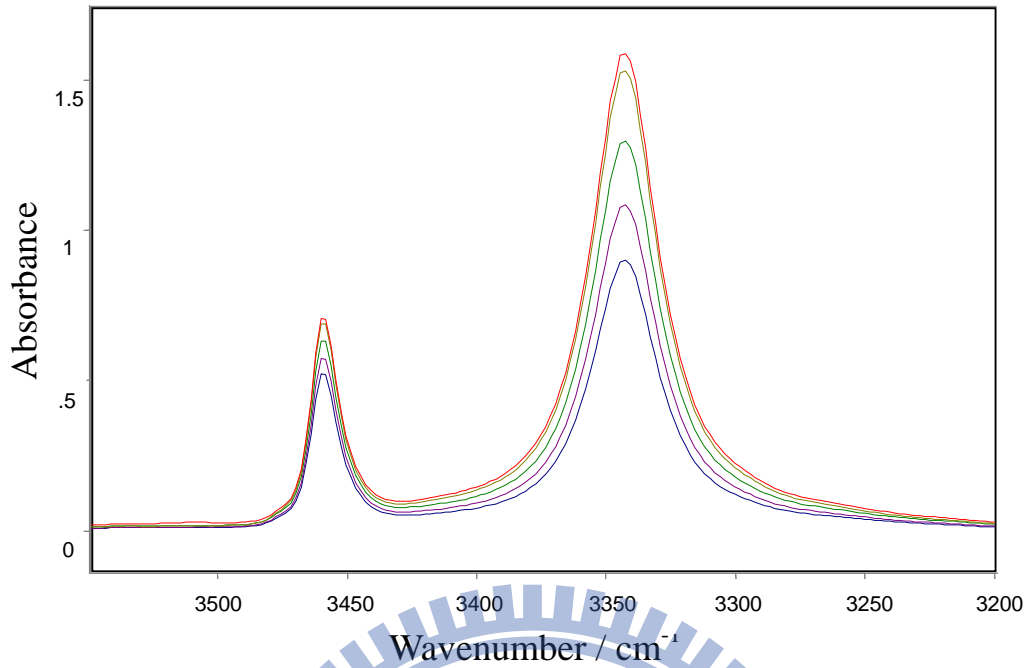


圖 3.37 2-(三氯乙醯基)吡咯於正庚烷系統中，在 15 °C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下：0.0831 mol L⁻¹、0.0752 mol L⁻¹、0.0669 mol L⁻¹、0.0580 mol L⁻¹、0.0497 mol L⁻¹。

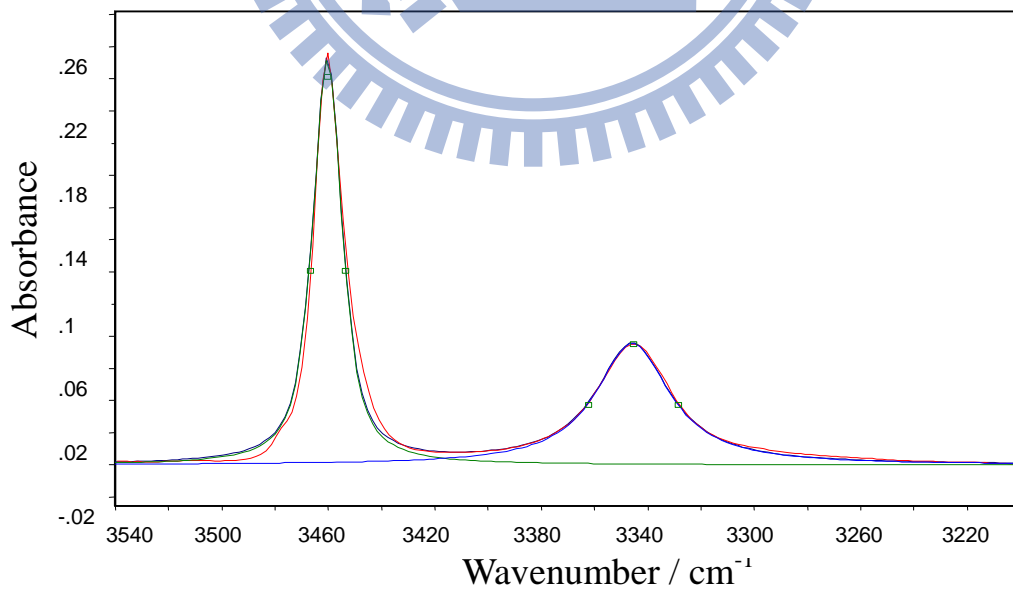


圖 3.38 2-(三氯乙醯基)吡咯於正庚烷系統在 45 °C，濃度為 0.0154 mol L⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。

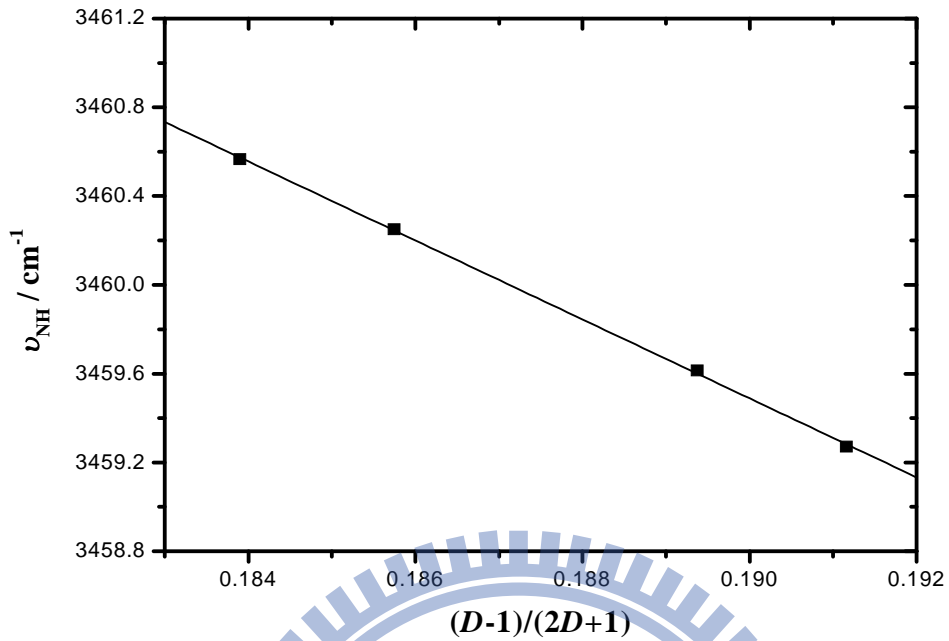


圖 3.39 2-(三氯乙醯基)吡咯於正庚烷系統不同溫度下的單體位移 ν_{NH} 對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖，其中 D 為正庚烷的介電常數。

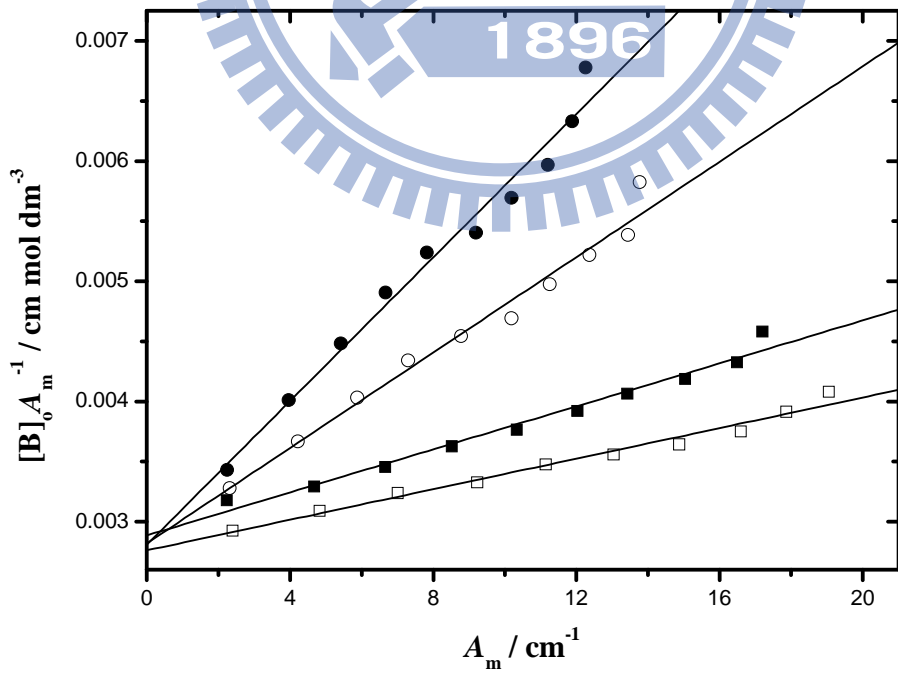


圖 3.40 由公式(2-9)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於正庚烷系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)45 °C，(—□—)55 °C。

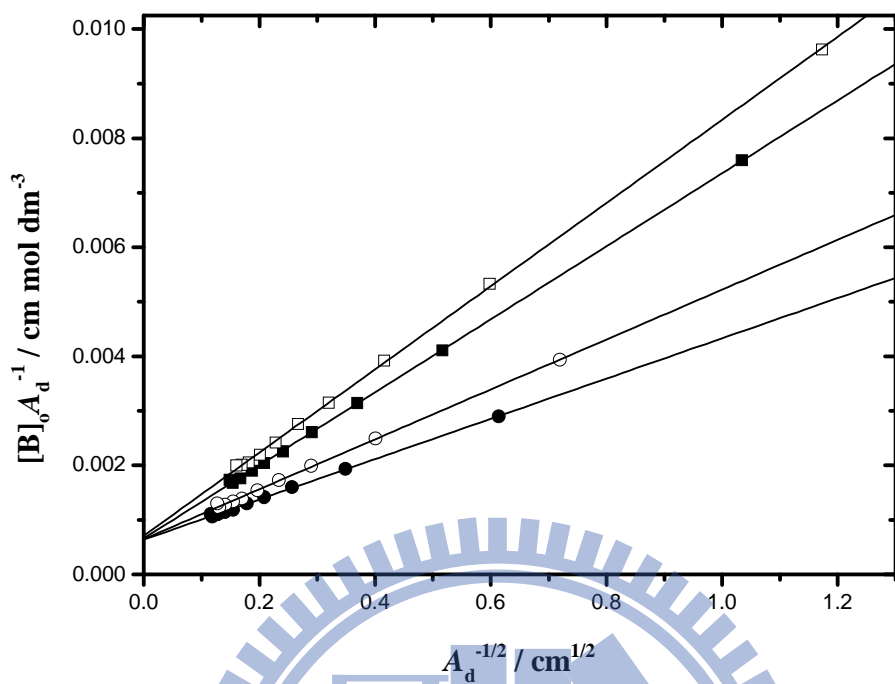


圖 3.41 由公式(2-12)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於正庚烷系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)45 °C，(—□—)55 °C。

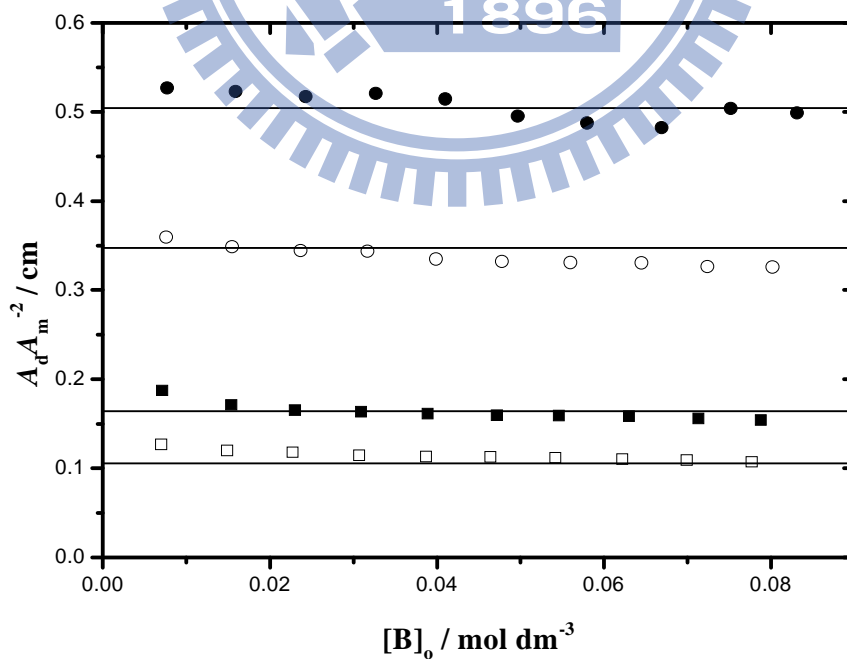


圖 3.42 2-(三氯乙醯基)吡咯於正庚烷系統的 $A_dA_m^{-2}$ 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)45 °C，(—□—)55 °C。

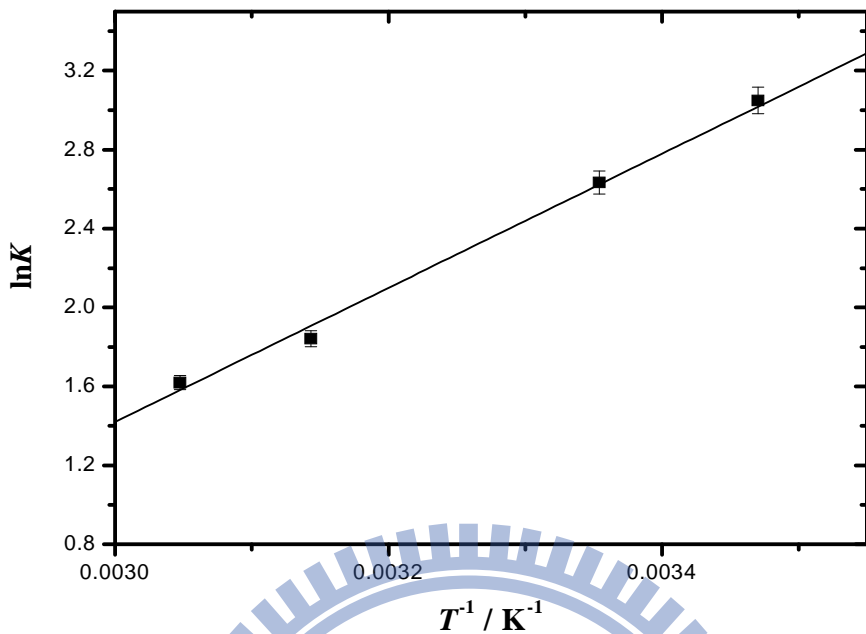


圖 3.43 2-(三氯乙醯基)吡咯於正庚烷系統之 van't Hoff plot。此處的平衡常數 K 為單雙體自結合平衡常數的幾何平均值。

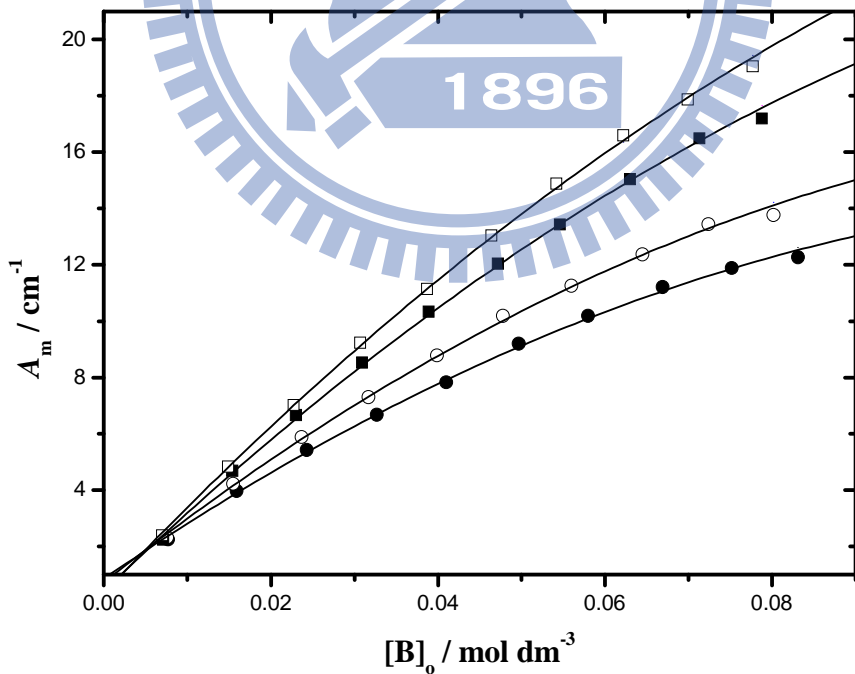


圖 3.44 2-(三氯乙醯基)吡咯於正庚烷系統的 A_m 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：
 (—●—) 15 °C，(—○—) 25 °C，(—■—) 45 °C，(—□—) 55 °C。理論線可由公式(3-21)求得。

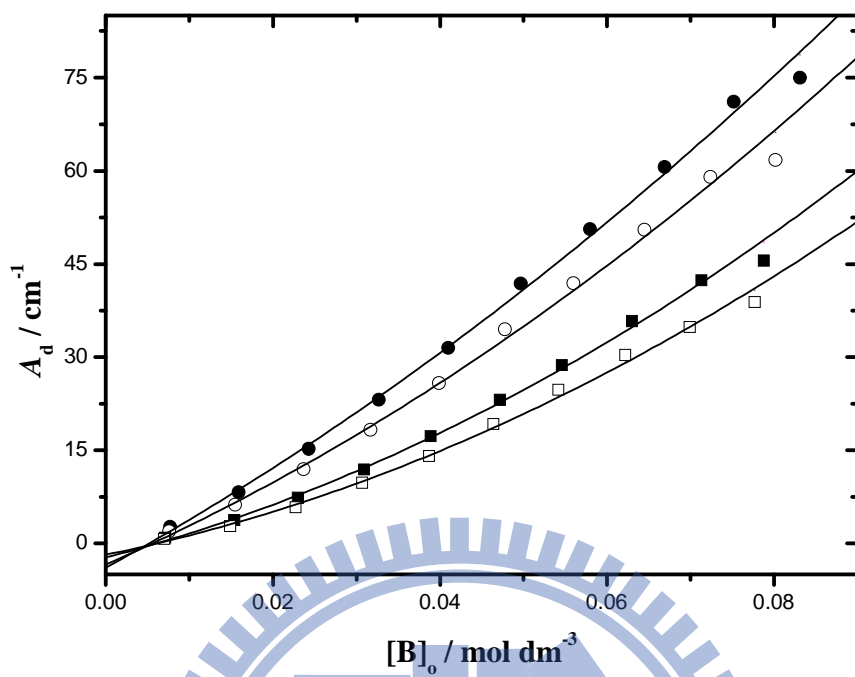


圖 3.45 2-(三氯乙醯基)吡咯於正庚烷系統的 A_d 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：
 (—●—) $15\text{ }^\circ\text{C}$ ，(—○—) $25\text{ }^\circ\text{C}$ ，(—■—) $45\text{ }^\circ\text{C}$ ，(—□—) $55\text{ }^\circ\text{C}$ 。理論線可由公式(3-22)求得。

3.3.6 2-(三氯乙醯基)吡咯溶於正辛烷溶液

此系統分別在 15 °C、25 °C、35 °C 及 45 °C 等四個不同溫度下進行實驗。濃度由重量莫耳濃度轉換為體積莫耳濃度是根據正辛烷在不同溫度下的密度為參考數據⁴⁶作內插而得。

圖 3.46 為 0.0813、0.0736、0.0656、0.0573、0.0492 mol L⁻¹ 五種濃度於 15 °C 時的 NH 基 IR 吸收光譜。

圖 3.47 為 15 °C 時，濃度為 0.0492 mol L⁻¹ 時，將 NH 基的單體及雙體吸收之重疊部分，以 Galatic 出品的 PeakSolve GRAMS32 AI 軟體，利用高斯-勞倫茲 (Gauss-Lorentz) 混合分佈曲線公式所分離之圖形，其中由較高吸收頻率至較低吸收頻率分別為單體吸收峰及雙體吸收峰。表 3.11 為在四種不同溫度下，各測量十組濃度後所得之單體及雙體吸收峰的吸收位置、半高寬以及總吸收度。由表 3.11 中的總吸收度數據可知，NH 基的雙體總吸收度於低溫、高濃度時較大；而單體的總吸收度於高溫、高濃度時較大，因低溫容易使氫鍵生成。

根據在不同溫度下，正辛烷的介電常數參考數據⁴⁰得到此三種溫度下的介電常數值 (20 °C : 1.948, 70 °C : 1.879, 110 °C : 1.817)。將單體的吸收位移對 $(D-1)/(2D+1)$ 作線性迴歸，可得直線 $Y=3492.3 - 172.3X$ ，結果如圖 3.48 所示。其中截距為 3492.3 cm⁻¹ 代表外插到 $D=1$ 的狀態，即 2-(三氯乙醯基)吡咯於真空狀態下的 ν_{NH} 吸收位移。表

3.11 中將溫度分別在 15 °C、25 °C、35 °C、45 °C 時的單體吸收位移作平均各得到：3458.8 cm⁻¹、3459.1 cm⁻¹、3459.4 cm⁻¹ 及 3459.7 cm⁻¹ (以十組實驗數據平均值為準)，而其(D-1)/(2D+1) 分別為：0.1947、0.1929、0.1910 及 0.1892。

利用第二章的公式(2-9)及(2-12)，可求出單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 、雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 及自結合平衡常數 K 。圖 3.49 為表 3.11 中不同溫度的單體總吸收度，利用公式(2-9)，以 $Y = \frac{[B]_0}{A_m}$ 對 $X = A_m$ 作圖，已知 $b=0.6$ mm，由斜率及截距可以決定 ϵ_m 及 K 值。圖 3.50 則為表 3.11 中不同溫度的雙體總吸收度，利用公式(2-12)，以 $Y = \frac{[B]_0}{A_d}$ 對 $X = \frac{1}{\sqrt{A_d}}$ 作圖，由斜率及截距可以決定 ϵ_d 及 K 值。所求出的各個 ϵ_m 、 ϵ_d 及 K 值皆列於表 3.12。

利用不同溫度下的平衡常數 K 值，作 van't Hoff plot 求出 ΔH° 與 ΔS° ，並附上各個物理量的標準誤差值。其公式為： $\ln K = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT)$ 。圖 3.52 為由 $\ln K$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot，可求得單雙體自結合的標準焓 ΔH° 與標準熵 ΔS° 。從表 3.12 可以知道，由單雙體平衡常數經由幾何平均值求出的 ΔH° 與 ΔS° 值分別為 -29.9 ± 2.6 kJ mol⁻¹ 與 -76.7 ± 8.6 J mol⁻¹ K⁻¹。如圖 3.52，由於溫度的升高會使 K 值變小，因此確認由氫鍵形成的自結合現象為一種放熱行為。

圖 3.51 是利用第二章的公式(2-2)、公式(2-8)及公式(2-10)，由

$$K = \frac{[B_2]}{[B]^2} = \frac{\frac{A_d}{\epsilon_d b}}{\left(\frac{A_m}{\epsilon_m b}\right)^2} = \frac{A_d}{A_m^2} \left(\frac{\epsilon_m^2 b}{\epsilon_d}\right) = \frac{A_d}{A_m^2} \times \text{constant}, \text{ 可知固定溫度下若平衡常}$$

數 K 為定值，不隨濃度改變，則 $\frac{A_d}{A_m^2}$ 與濃度 $[B]_0$ 的關係亦為定值。

圖 3.53 為單體總吸收度 A_m 對濃度 $[B]_0$ 作圖，根據公式(3-21)可得 A_m 對 $[B]_0$ 的理論線。

圖 3.54 為雙體總吸收度 A_d 對濃度 $[B]_0$ 作圖，根據公式(3-22) 可得 A_d 對 $[B]_0$ 的理論線。



表 3.11 在不同溫度下，2-(三氯乙醯基)吡咯在正辛烷系統中，於各種濃度時，單體及雙體的吸收位置、半高寬與總吸收度。

[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 15 °C						
0.0080	3458.9	13.0	2.3 ¹	3342.7	30.8	2.8 ⁶
0.0159	3458.9	13.0	4.0 ³	3342.9	30.9	8.5 ³
0.0242	3458.8	13.1	5.4 ²	3342.9	31.3	15.4 ⁴
0.0327	3458.8	13.1	6.7 ³	3343.0	31.4	23.4 ⁵
0.0409	3458.7	13.1	7.5 ²	3343.0	31.6	30.4 ¹
0.0492	3458.7	13.1	8.8 ⁴	3343.0	31.4	39.4 ⁵
0.0573	3458.7	13.1	9.6 ⁸	3343.0	31.5	47.5 ⁶
0.0656	3458.7	13.1	10.5 ⁸	3343.0	32.1	56.6 ²
0.0736	3458.7	13.2	11.6 ⁷	3343.1	32.8	66.3 ⁰
0.0813	3458.6	13.2	11.9 ²	3343.0	31.8	70.8 ³
T = 25 °C						
0.0080	3459.2	13.2	2.4 ⁶	3343.5	32.0	2.1 ⁵
0.0157	3459.2	13.2	4.4 ⁰	3343.8	32.2	6.5 ⁸
0.0241	3459.2	13.2	5.9 ⁰	3343.9	32.1	11.8 ⁸
0.0322	3459.1	13.2	7.3 ²	3343.9	32.4	18.6 ⁸
0.0405	3459.1	13.2	8.5 ²	3344.0	32.5	24.8 ¹
0.0489	3459.1	13.3	9.8 ⁴	3344.0	32.5	32.9 ²
0.0573	3459.0	13.3	10.9 ⁴	3344.0	32.6	39.9 ³
0.0653	3459.0	13.3	11.9 ⁶	3344.0	32.7	48.0 ⁵
0.0740	3459.0	13.1	13.2 ³	3344.0	33.5	57.4 ²
0.0814	3459.0	13.2	14.0 ⁶	3344.1	33.8	63.8 ⁰

接續表 3.11

[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 35 °C						
0.0082	3459.5	13.3	2.6 ⁴	3344.2	33.1	1.6 ⁹
0.0159	3459.5	13.3	4.7 ⁷	3344.6	32.9	5.2 ¹
0.0238	3459.5	13.4	6.5 ⁷	3344.8	32.9	9.8 ⁰
0.0319	3459.5	13.4	8.3 ⁵	3344.8	33.5	15.4 ⁷
0.0396	3459.4	13.4	9.9 ⁴	3344.9	33.7	21.4 ⁶
0.0479	3459.4	13.4	11.1 ⁷	3344.9	33.1	27.1 ⁸
0.0560	3459.4	13.4	12.4 ³	3345.0	33.3	33.6 ⁹
0.0641	3459.3	13.4	13.7 ⁷	3345.0	33.9	40.0 ⁹
0.0722	3459.3	13.5	15.0 ⁹	3345.0	34.5	47.9 ⁷
0.0797	3459.3	13.5	16.0 ⁷	3345.0	34.0	54.1 ⁵
T = 45 °C						
0.0074	3459.8	13.6	2.4 ⁰	3344.6	35.2	1.0 ⁵
0.0159	3459.8	13.6	5.0 ⁰	3345.5	34.1	4.1 ³
0.0236	3459.8	13.6	6.9 ⁴	3345.7	34.0	7.7 ⁵
0.0316	3459.7	13.6	8.7 ¹	3345.8	34.0	12.2 ¹
0.0394	3459.7	13.6	10.6 ³	3345.8	34.7	17.6 ⁷
0.0474	3459.7	13.6	11.9 ⁹	3345.8	34.1	22.5 ⁶
0.0557	3459.7	13.7	13.5 ⁰	3345.9	34.2	28.1 ¹
0.0631	3459.6	13.7	14.9 ⁸	3345.9	34.9	34.1 ⁸
0.0712	3459.6	13.8	16.1 ⁶	3345.9	34.8	40.7 ⁸
0.0789	3459.6	13.7	17.1 ¹	3346.0	34.6	45.1 ⁹

表 3.12 2-(三氯乙醯基)吡咯於正辛烷系統中，在不同溫度下所求得之單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 、雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 、單雙體自結合平衡常數 K ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合之標準焓 ΔH° 及標準熵 ΔS° 。

溫度 ($^\circ\text{C}$)	適解單體總吸收度所求得之值		適解雙體總吸收度所求得之值		K 之幾何平均值
	平衡常數 K_m	ϵ_m / $\text{L cm}^{-2} \text{mol}^{-1}$	平衡常數 K_d	ϵ_d / $\text{L cm}^{-2} \text{mol}^{-1}$	
15	23.1 ± 3.3	6218.9 ± 297.3	27.8 ± 1.4	48360.1 ± 982.7	25.3 ± 2.4
25	15.5 ± 1.4	6172.8 ± 168.7	19.2 ± 0.8	45652.7 ± 900.0	17.2 ± 1.1
35	9.9 ± 0.6	6218.9 ± 100.4	12.9 ± 0.4	45626.1 ± 777.0	11.3 ± 0.5
45	7.1 ± 0.7	6150.1 ± 140.6	9.0 ± 0.3	44734.1 ± 1055.5	8.0 ± 0.5
單雙體自結合之標準焓 $\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1} = -29.9 \pm 2.6$					
單雙體自結合之標準熵 $\Delta S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = -76.7 \pm 8.6$					

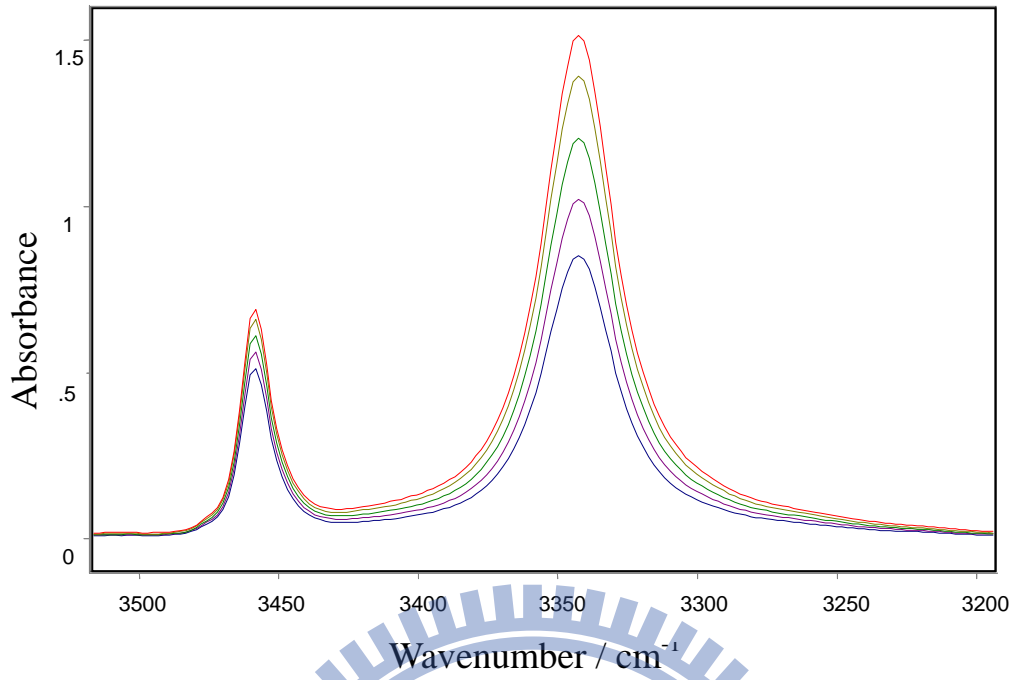


圖 3.46 2-(三氯乙醯基)吡咯於正辛烷系統中，在 15 °C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下：0.0813 mol L⁻¹、0.0736 mol L⁻¹、0.0656 mol L⁻¹、0.0573 mol L⁻¹、0.0492 mol L⁻¹。

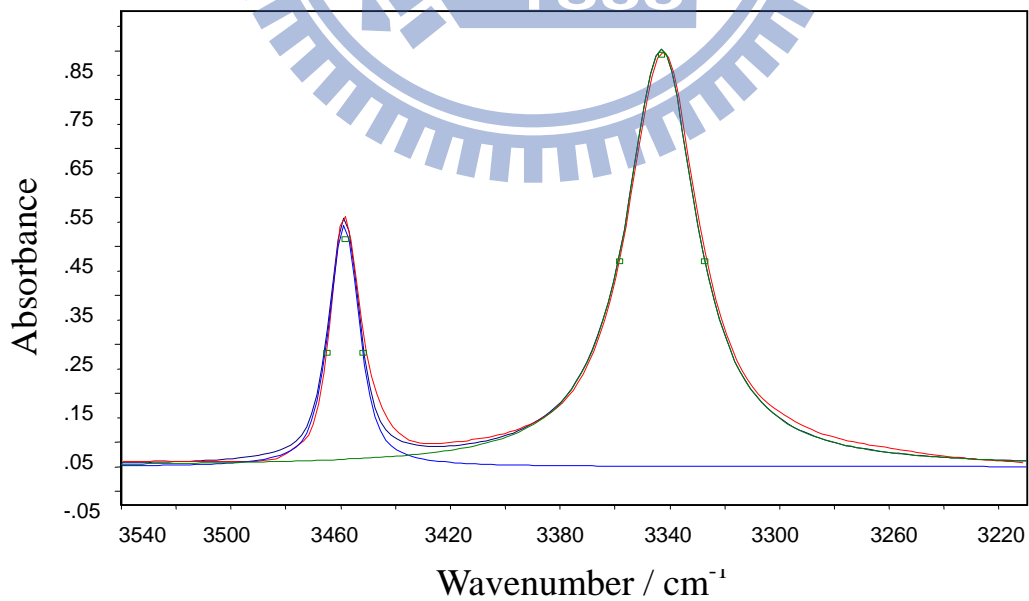


圖 3.47 2-(三氯乙醯基)吡咯於正辛烷系統在 15 °C，濃度為 0.0492 mol L⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。

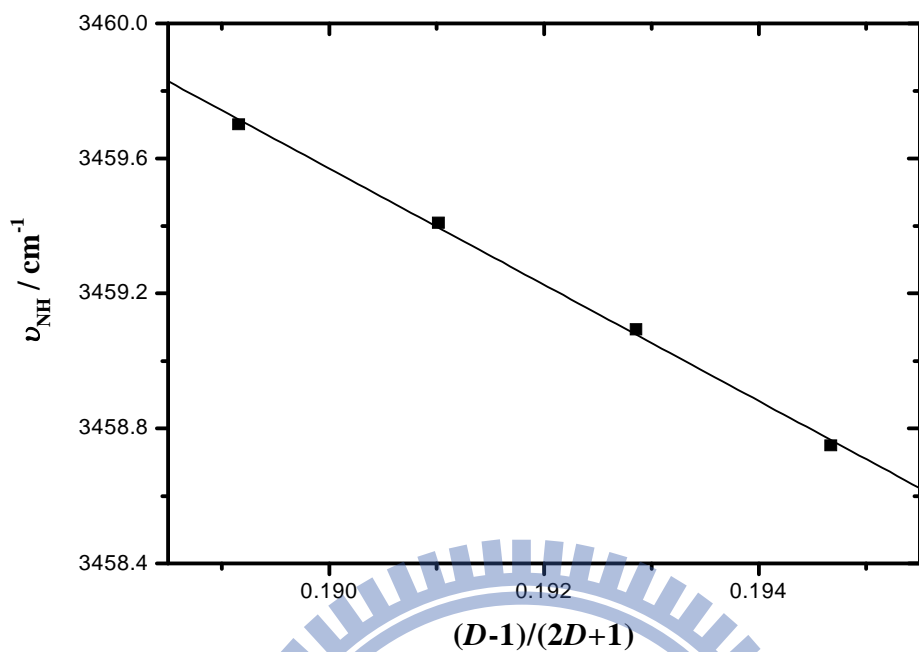


圖 3.48 2-(三氯乙醯基)吡咯於正辛烷系統不同溫度下的單體位移 ν_{NH} 對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖，其中 D 為正辛烷的介電常數。

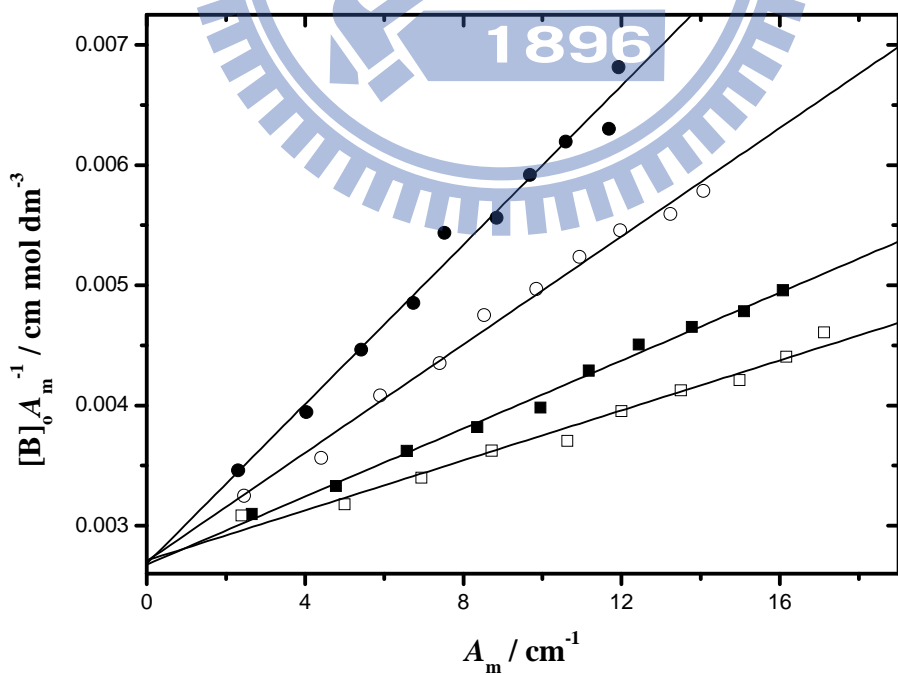


圖 3.49 由公式(2-9)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於正辛烷系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)35 °C，(—□—)45 °C。

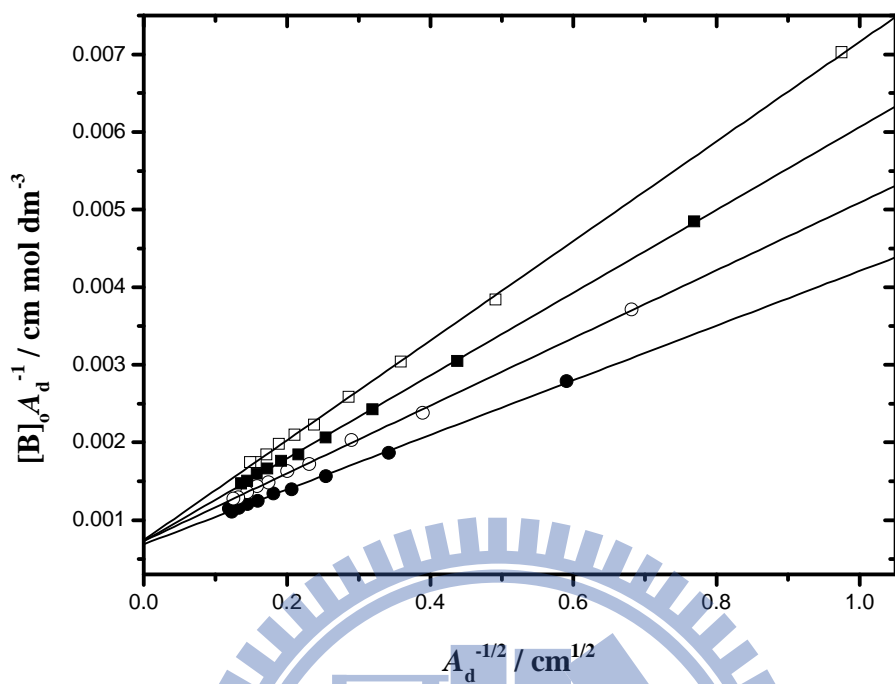


圖 3.50 由公式(2-12)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於正辛烷系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)35 °C，(—□—)45 °C。

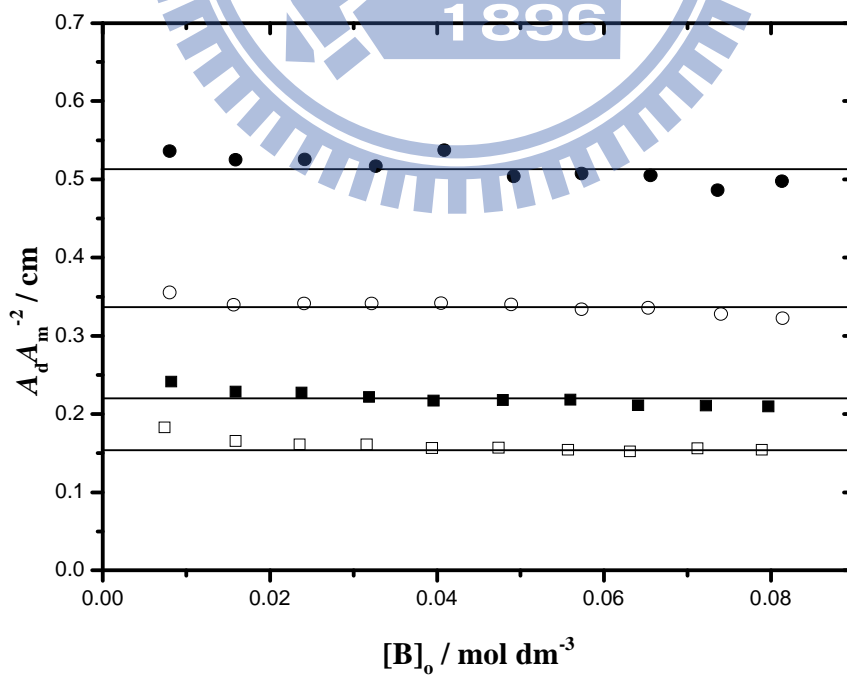


圖 3.51 2-(三氯乙醯基)吡咯於正辛烷系統的 $A_dA_m^{-2}$ 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)35 °C，(—□—)45 °C。

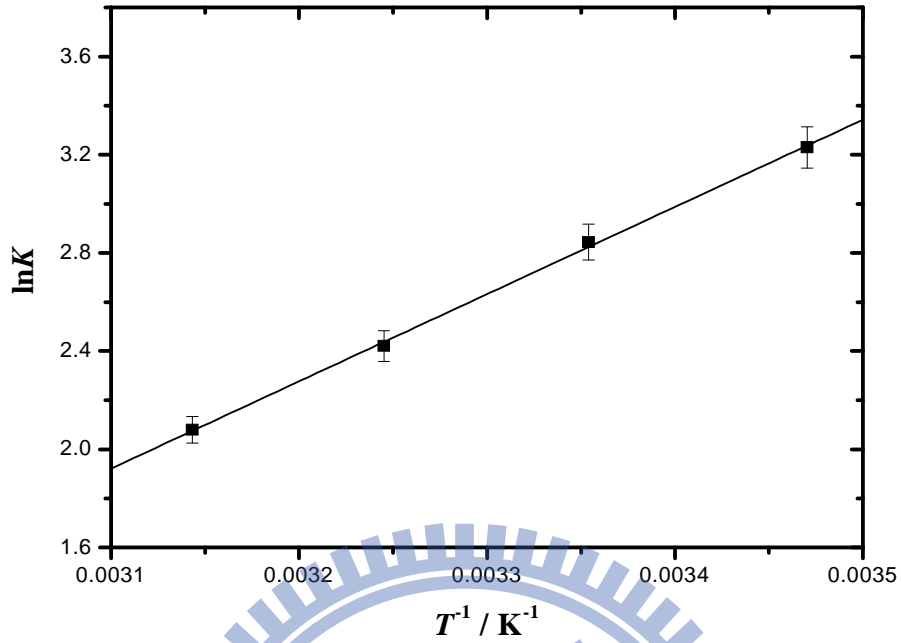


圖 3.52 2-(三氯乙醯基)吡咯於正辛烷系統之 van't Hoff plot。此處的平衡常數 K 為單雙體自結合平衡常數的幾何平均值。

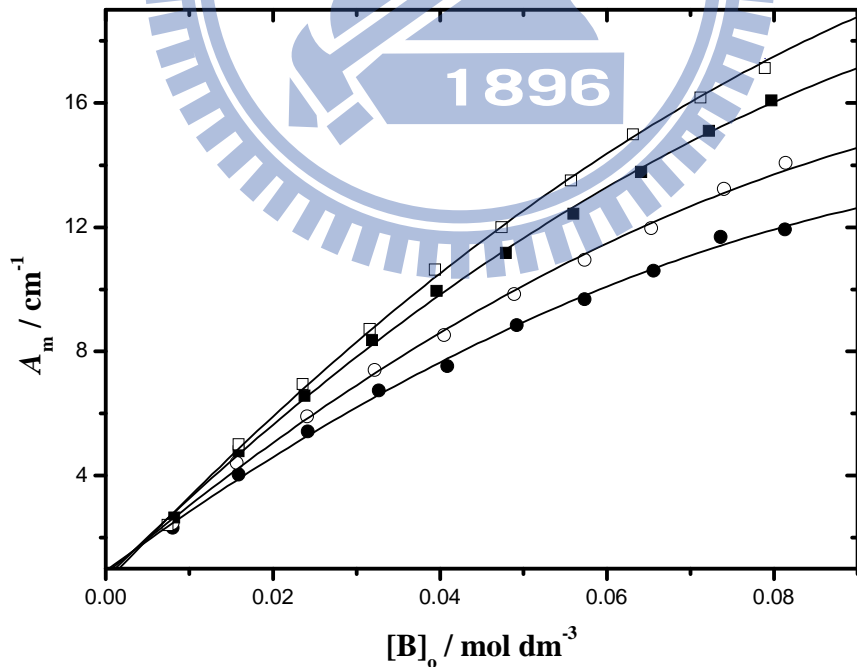


圖 3.53 2-(三氯乙醯基)吡咯於正辛烷系統的 A_m 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—●—) 15 °C，(—○—) 25 °C，(—■—) 35 °C，(—□—) 45 °C。理論線可由公式(3-21)求得。

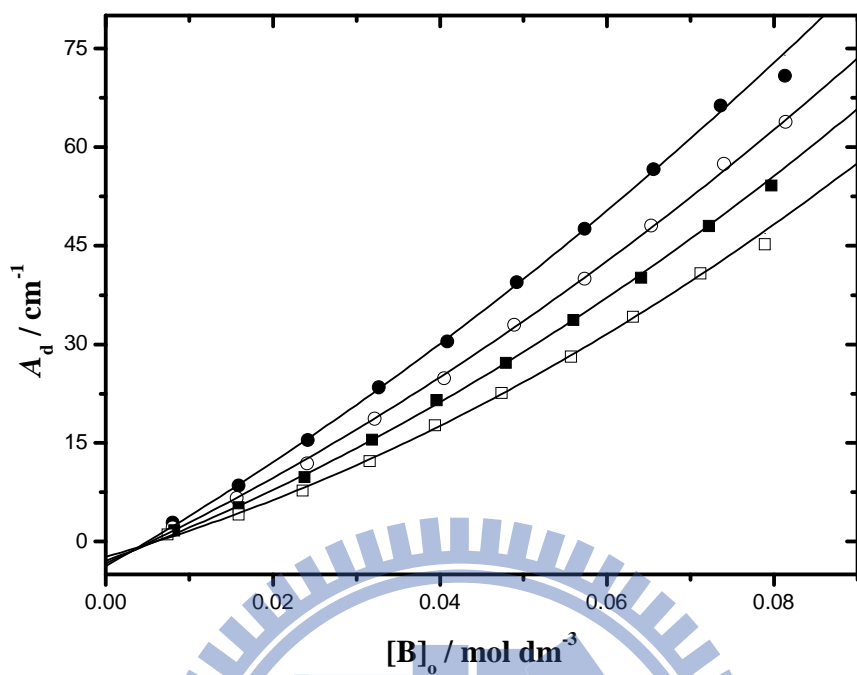


圖 3.54 2-(三氯乙醯基)吡咯於正辛烷系統的 A_d 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：
 (—●—) $15\text{ }^\circ\text{C}$ ，(—○—) $25\text{ }^\circ\text{C}$ ，(—■—) $35\text{ }^\circ\text{C}$ ，(—□—) $45\text{ }^\circ\text{C}$ 。理論線可由公式(3-22)求得。

3.3.7 2-(三氯乙醯基)吡咯溶於正壬烷溶液

此系統分別在 15 °C、25 °C、45 °C 及 55 °C 等四個不同溫度下進行實驗。濃度由重量莫耳濃度轉換為體積莫耳濃度是根據正壬烷在不同溫度下的密度為參考數據⁴⁶作內插而得。

圖 3.55 為 0.0817、0.0738、0.0656、0.0572、0.0488 mol L⁻¹ 五種濃度於 15 °C 時的 NH 基 IR 吸收光譜。

圖 3.56 為 15 °C 時，濃度為 0.0160 mol L⁻¹ 時，將 NH 基的單體及雙體吸收之重疊部分，以 Galatic 出品的 PeakSolve GRAMS32 AI 軟體，利用高斯-勞倫茲 (Gauss-Lorentz) 混合分佈曲線公式所分離之圖形，其中由較高吸收頻率至較低吸收頻率分別為單體吸收峰及雙體吸收峰。表 3.13 為在四種不同溫度下，各測量十組濃度後所得之單體及雙體吸收峰的吸收位置、半高寬以及總吸收度。由表 3.13 中的總吸收度數據可知，NH 基的雙體總吸收度於低溫、高濃度時較大；而單體的總吸收度於高溫、高濃度時較大，因低溫容易使氫鍵生成。

根據在不同溫度下，正壬烷的介電常數參考數據⁴⁰得到此四種溫度下的介電常數值 (-50 °C : 2.059, 20 °C : 1.972, 110 °C : 1.847, 150 °C : 1.787)。將單體的吸收位移對 $(D-1)/(2D+1)$ 作線性迴歸，可得直線 $Y=3493.3-178X$ ，結果如圖 3.57 所示。其中截距為 3493.3 cm⁻¹ 代表外插到 $D=1$ 的狀態，即 2-(三氯乙醯基)吡咯於真空狀態下的 ν_{NH}

吸收位移。表 3.13 中將溫度分別在 15 °C、25 °C、45 °C、55 °C 時的單體吸收位移作平均各得到：3458.2 cm⁻¹、3458.5 cm⁻¹、3459.1 cm⁻¹ 及 3459.4 cm⁻¹（以十組實驗數據平均值為準），而其(D-1)/(2D+1) 分別為：0.1969、0.1952、0.1918 及 0.1900。

利用第二章的公式(2-9)及(2-12)，可求出單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 、雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 及自結合平衡常數 K 。圖 3.58 為表 3.13 中不同溫度的單體總吸收度，利用公式(2-9)，以 $Y = \frac{[B]_0}{A_m}$ 對 $X = A_m$ 作圖，已知 $b=0.6$ mm，由斜率及截距可以決定 ϵ_m 及 K 值。圖 3.59 則為表 3.13 中不同溫度的雙體總吸收度，利用公式(2-12)，以 $Y = \frac{[B]_0}{A_d}$ 對 $X = \frac{1}{\sqrt{A_d}}$ 作圖，由斜率及截距可以決定 ϵ_d 及 K 值。所求出的各個 ϵ_m 、 ϵ_d 及 K 值皆列於表 3.14。

利用不同溫度下的平衡常數 K 值，作 van't Hoff plot 求出 ΔH° 與 ΔS° ，並附上各個物理量的標準誤差值。其公式為： $\ln K = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT)$ 。圖 3.61 為由 $\ln K$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot，可求得單雙體自結合的標準焓 ΔH° 與標準熵 ΔS° 。從表 3.14 可以知道，由單雙體平衡常數經由幾何平均值求出的 ΔH° 與 ΔS° 值分別為 -28.2 ± 1.9 kJ mol⁻¹ 與 -73.1 ± 6.1 J mol⁻¹ K⁻¹。如圖 3.61，由於溫度的升高會使 K 值變小，因此確認由氫鍵形成的自結合現象為一種放熱行為。

圖 3.60 是利用第二章的公式(2-2)、公式(2-8)及公式(2-10)，由

$$K = \frac{[B_2]}{[B]^2} = \frac{\frac{A_d}{\epsilon_d b}}{\left(\frac{A_m}{\epsilon_m b}\right)^2} = \frac{A_d}{A_m^2} \left(\frac{\epsilon_m^2 b}{\epsilon_d}\right) = \frac{A_d}{A_m^2} \times \text{constant}, \text{ 可知固定溫度下若平衡常}$$

數 K 為定值，不隨濃度改變，則 $\frac{A_d}{A_m^2}$ 與濃度 $[B]_0$ 的關係亦為定值。

圖 3.62 為單體總吸收度 A_m 對濃度 $[B]_0$ 作圖，根據公式(3-21)可得 A_m 對 $[B]_0$ 的理論線。

圖 3.63 為雙體總吸收度 A_d 對濃度 $[B]_0$ 作圖，根據公式(3-22) 可得 A_d 對 $[B]_0$ 的理論線。



表 3.13 在不同溫度下，2-(三氯乙醯基)吡咯在正壬烷系統中，於各種濃度時，單體及雙體的吸收位置、半高寬與總吸收度。

[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 15 °C						
0.0083	3458.3	13.4	2.3 ⁰	3342.3	31.0	2.8 ⁶
0.0160	3458.3	13.4	3.8 ⁸	3342.5	31.1	8.0 ¹
0.0241	3458.3	13.4	5.4 ¹	3342.6	31.2	15.0 ³
0.0324	3458.2	13.4	6.5 ³	3342.6	31.3	22.1 ⁵
0.0407	3458.2	13.4	7.8 ⁸	3342.7	31.3	31.0 ⁰
0.0488	3458.2	13.4	8.7 ⁹	3342.7	31.4	39.4 ³
0.0572	3458.2	13.4	9.8 ¹	3342.7	31.5	48.6 ⁰
0.0656	3458.1	13.5	10.7 ⁹	3342.7	31.5	58.3 ³
0.0738	3458.1	13.5	11.8 ⁴	3342.7	31.6	66.6 ⁶
0.0817	3458.1	13.5	12.0 ⁰	3342.7	31.6	71.7 ⁹
T = 25 °C						
0.0081	3458.7	13.5	2.4 ³	3343.2	32.0	2.0 ⁵
0.0158	3458.6	13.5	4.1 ⁹	3343.4	32.0	5.9 ⁷
0.0240	3458.6	13.5	5.9 ³	3343.5	32.1	11.8 ⁹
0.0321	3458.6	13.5	7.3 ⁸	3343.5	32.5	18.1 ⁷
0.0401	3458.6	13.5	8.8 ⁰	3343.6	32.2	25.3 ²
0.0485	3458.5	13.6	10.0 ⁶	3343.6	32.3	33.0 ⁷
0.0569	3458.5	13.6	11.2 ⁹	3343.7	32.4	41.0 ⁰
0.0651	3458.5	13.6	12.5 ¹	3343.7	32.4	49.4 ²
0.0731	3458.4	13.6	13.5 ¹	3343.7	32.5	57.5 ⁴
0.0811	3458.4	13.6	13.8 ⁵	3343.7	32.6	62.2 ¹

接續表 3.13

[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 45 °C						
0.0076	3459.3	13.8	2.5 ¹	3344.4	34.5	1.0 ⁶
0.0155	3459.2	13.8	4.8 ²	3345.0	34.4	3.7 ⁷
0.0235	3459.2	13.9	6.9 ¹	3345.3	34.1	7.5 ⁸
0.0313	3459.2	13.9	8.7 ⁴	3345.4	34.1	11.9 ⁹
0.0394	3459.2	13.9	10.6 ¹	3345.4	34.2	17.2 ⁷
0.0476	3459.1	13.9	12.2 ²	3345.5	34.2	22.8 ⁷
0.0558	3459.1	13.9	13.8 ²	3345.5	34.3	29.0 ³
0.0633	3459.1	14.0	15.3 ⁰	3345.5	34.4	35.0 ¹
0.0714	3459.0	14.0	17.1 ¹	3345.6	34.5	41.5 ⁷
0.0794	3459.0	14.0	18.0 ⁵	3345.6	34.5	46.5 ³
T = 55 °C						
0.0079	3459.6	14.1	2.5 ⁴	3344.9	36.1	0.8 ⁷
0.0158	3459.5	14.1	4.8 ⁹	3345.7	35.5	2.9 ¹
0.0239	3459.5	14.1	7.2 ²	3346.1	35.4	6.0 ⁰
0.0314	3459.5	14.1	9.2 ³	3346.2	35.3	9.6 ⁴
0.0394	3459.4	14.1	11.1 ⁷	3346.3	35.4	13.8 ⁶
0.0473	3459.4	14.2	13.0 ⁴	3346.4	35.4	18.5 ⁹
0.0554	3459.4	14.2	14.6 ⁹	3346.4	35.4	23.7 ³
0.0635	3459.4	14.2	16.4 ⁶	3346.5	35.5	29.2 ¹
0.0718	3459.3	14.3	18.1 ⁹	3346.5	35.6	34.9 ⁵
0.0794	3459.3	14.3	19.0 ¹	3346.5	35.6	38.9 ⁵

表 3.14 2-(三氯乙醯基)吡咯於正壬烷系統中，在不同溫度下所求得之單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 、雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 、單雙體自結合平衡常數 K ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合之標準焓 ΔH° 及標準熵 ΔS° 。

溫度 (°C)	適解單體總吸收度所求得之值		適解雙體總吸收度所求得之值		K 之幾何平均值
	平衡常數 K_m	ϵ_m / $L\text{ cm}^{-2}\text{ mol}^{-1}$	平衡常數 K_d	ϵ_d / $L\text{ cm}^{-2}\text{ mol}^{-1}$	
15	17.7 ± 2.4	5727.4 ± 245.2	21.9 ± 1.0	52082.7 ± 1029.1	19.7 ± 1.8
25	11.9 ± 1.4	5807.2 ± 195.4	14.7 ± 0.7	50553.7 ± 1221.4	13.2 ± 1.1
45	5.4 ± 0.3	5910.2 ± 73.1	7.8 ± 0.1	48190.1 ± 585.4	6.5 ± 0.3
55	3.6 ± 0.4	5747.1 ± 99.4	6.2 ± 0.3	44163.9 ± 1345.9	4.7 ± 0.3
單雙體自結合之標準焓 ΔH° / $\text{kJ mol}^{-1} = -28.2 \pm 1.9$					
單雙體自結合之標準熵 ΔS° / $\text{J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} = -73.1 \pm 6.1$					

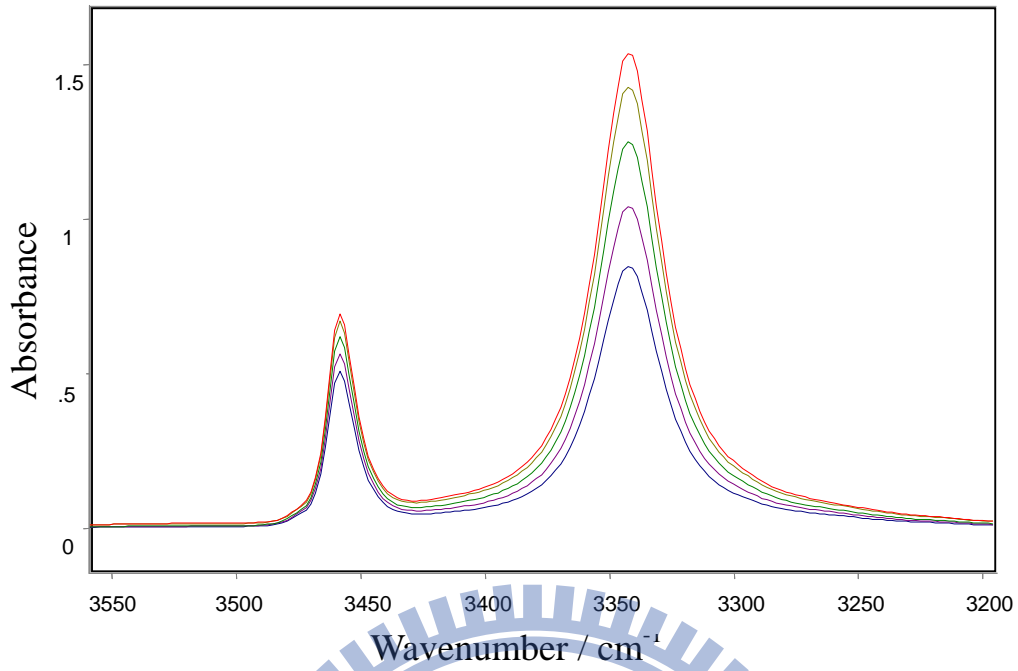


圖 3.55 2-(三氯乙醯基)吡咯於正壬烷系統中，在 15 °C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下： $0.0817 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0738 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0656 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0572 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0488 \text{ mol L}^{-1}$ 。

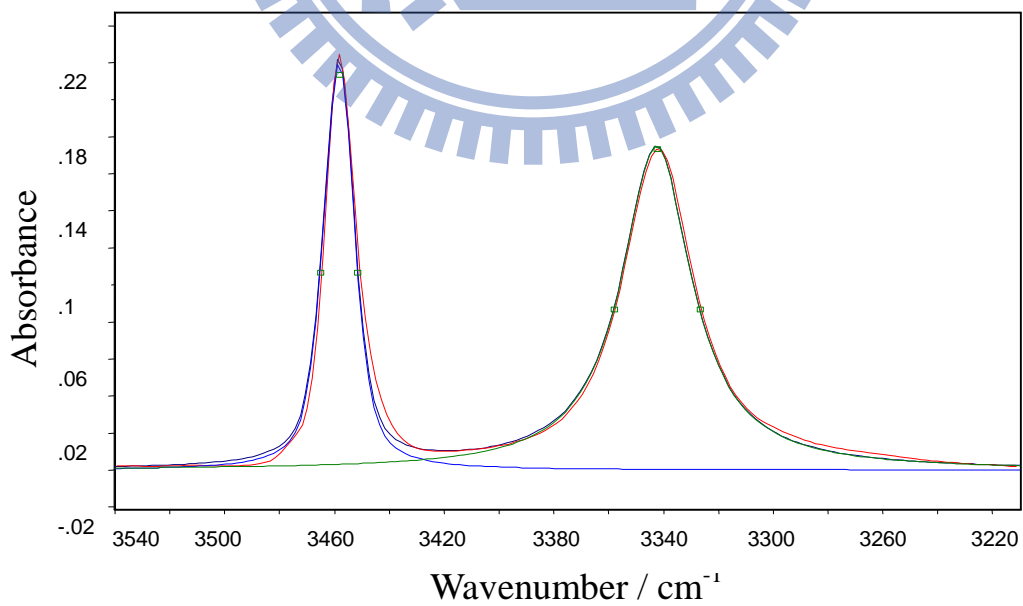


圖 3.56 2-(三氯乙醯基)吡咯於正壬烷系統在 15 °C，濃度為 $0.0160 \text{ mol L}^{-1}$ 時所作的 NH 基適解譜線。

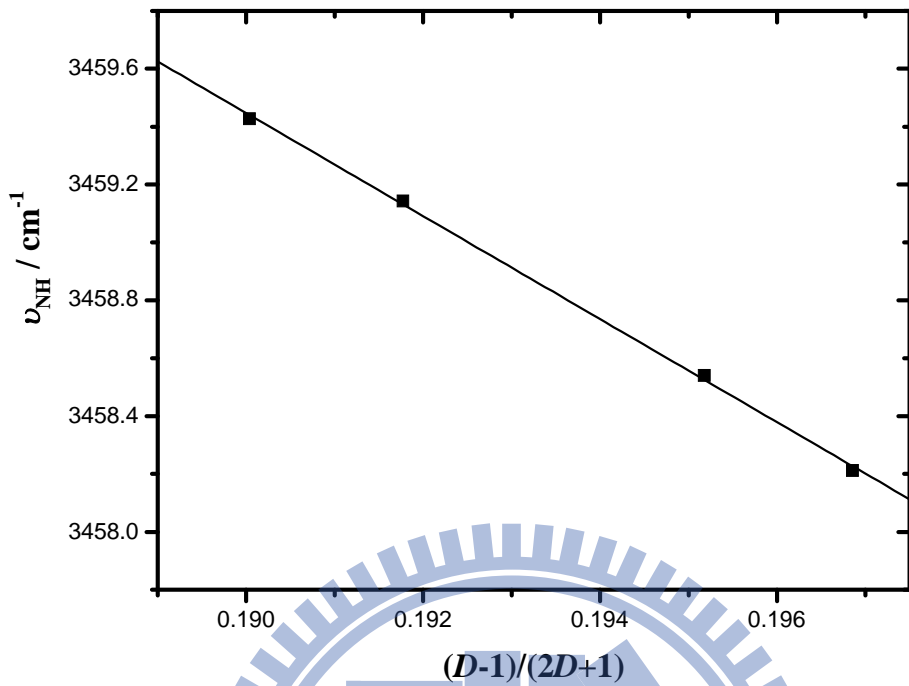


圖 3.57 2-(三氯乙醯基)吡咯於正壬烷系統不同溫度下的單體位移 ν_{NH} 對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖，其中 D 為正壬烷的介電常數。

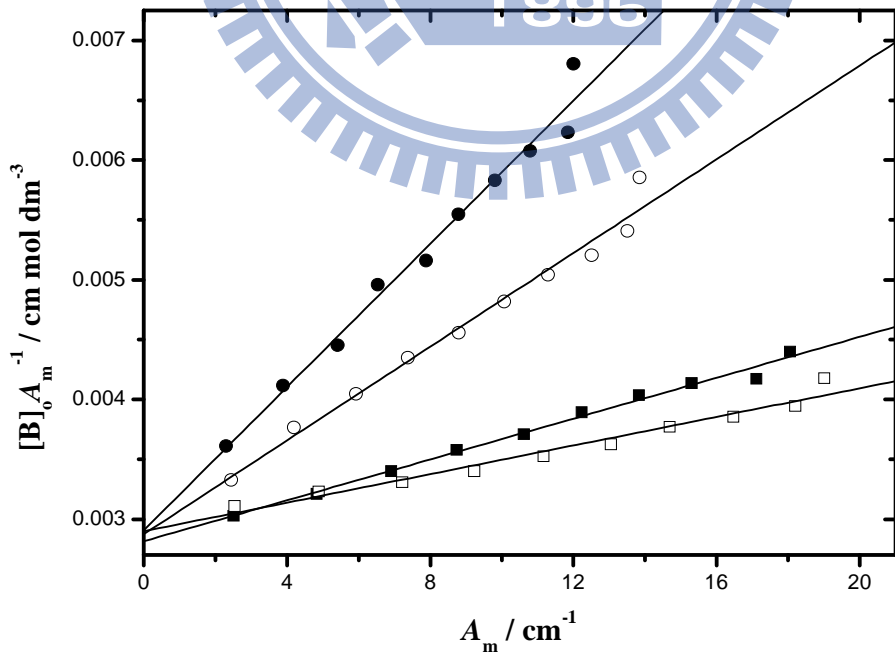


圖 3.58 由公式(2-9)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於正壬烷系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)45 °C，(—□—)55 °C。

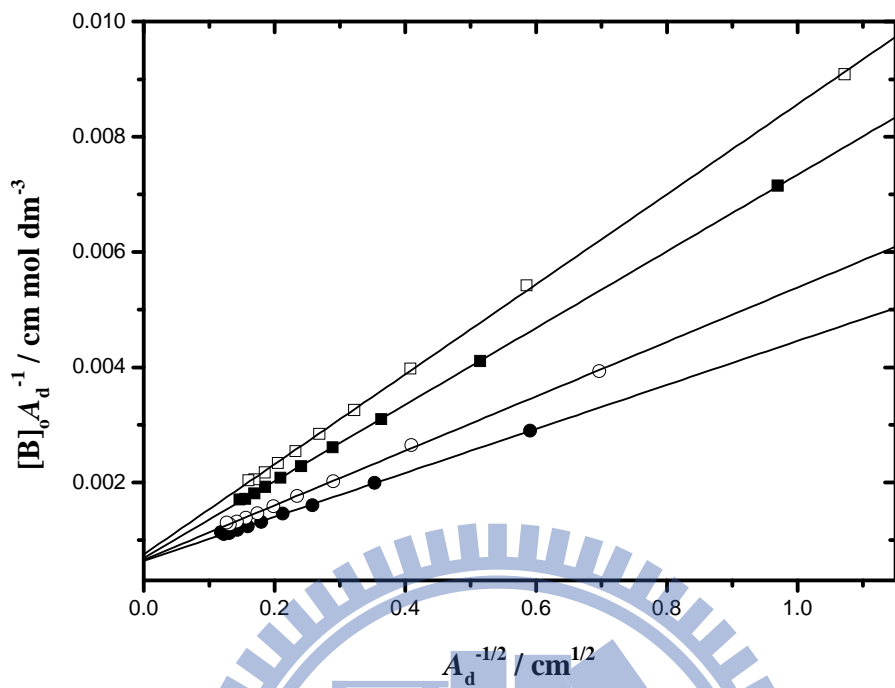


圖 3.59 由公式(2-12)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於正壬烷系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)45 °C，(—□—)55 °C。

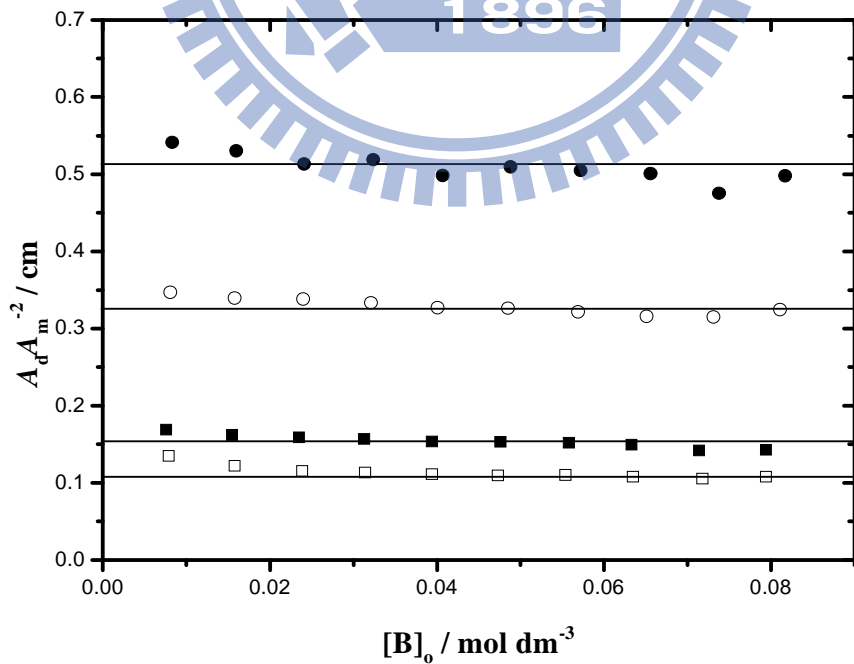


圖 3.60 2-(三氯乙醯基)吡咯於正壬烷系統的 $A_dA_m^{-2}$ 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)45 °C，(—□—)55 °C。

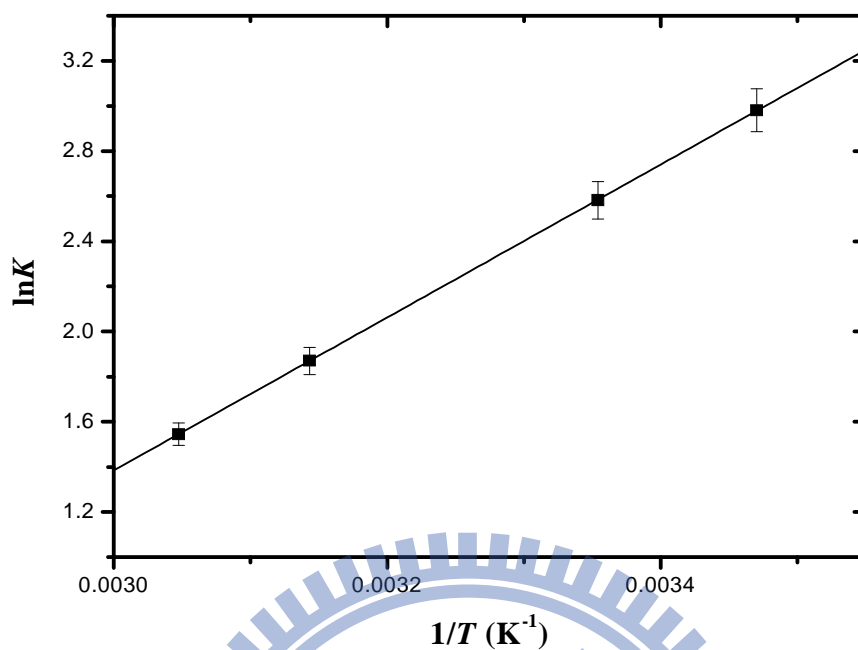


圖 3.61 2-(三氯乙醯基)吡咯於正壬烷系統之 van't Hoff plot。此處的平衡常數 K 為單雙體自結合平衡常數的幾何平均值。

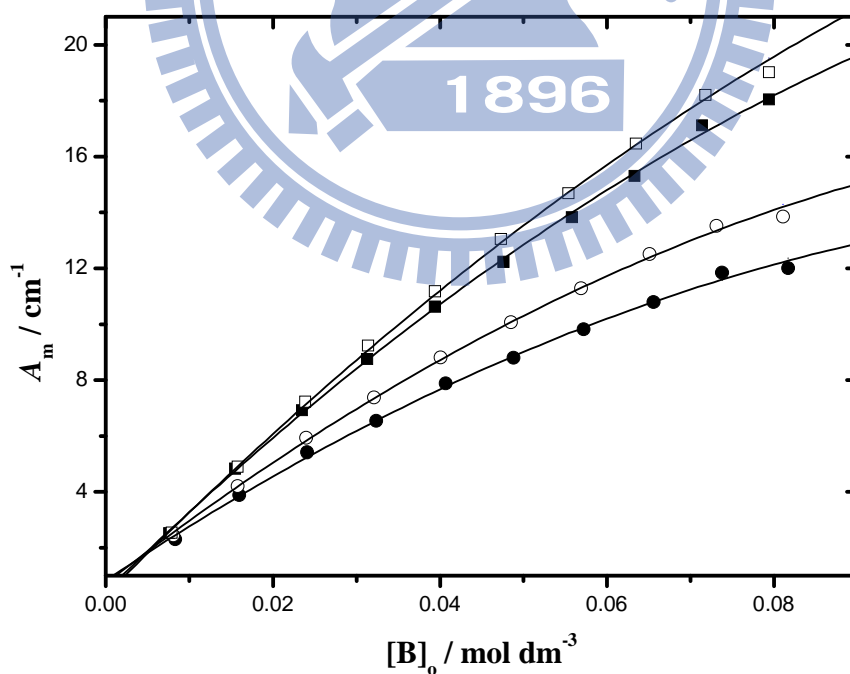


圖 3.62 2-(三氯乙醯基)吡咯於正壬烷系統的 A_m 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：
 (—●—) 15 °C，(—○—) 25 °C，(—■—) 45 °C，(—□—) 55 °C。理論線可由公式(3-21)求得。

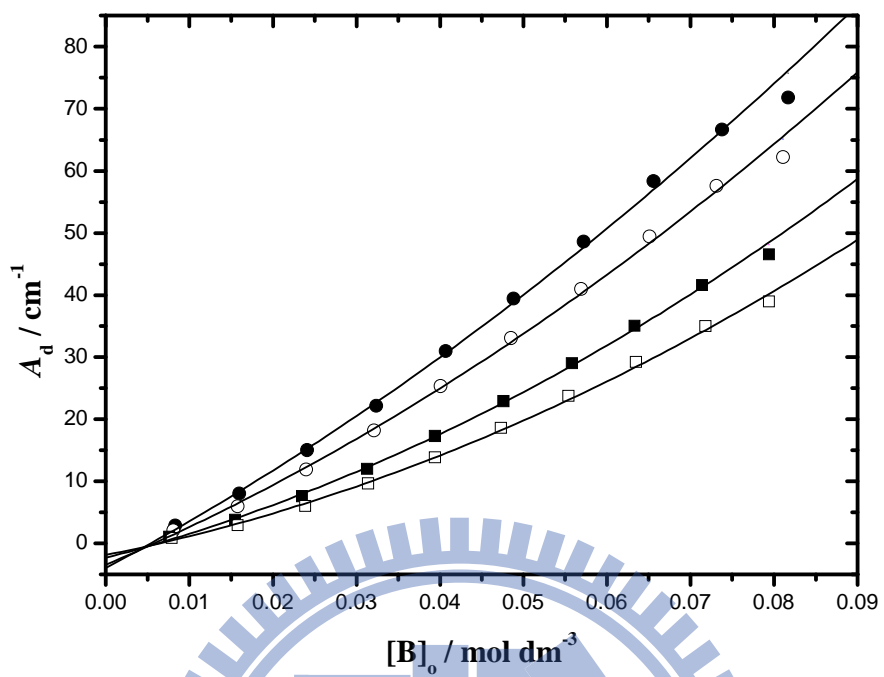


圖 3.63 2-(三氯乙醯基)吡咯於正壬烷系統的 A_d 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：
 (—●—) 15 °C，(—○—) 25 °C，(—■—) 45 °C，(—□—) 55 °C。理論線可由公式(3-22)求得。

3.3.8 2-(三氯乙醯基)吡咯和甲苯溶於四氯乙烯溶液

我們在原本的四氯乙烯溶液單雙體自結合系統中，加入少量且定量的甲苯當作質子接受者(proton acceptor)，甲苯會與 2-(三氯乙醯基)吡咯形成錯體 (complex)，這種現象稱之為氫鍵的異結合。因此，整個溶液成為自異結合共存系統，此系統分別在 15 °C、25 °C、45 °C 及 55 °C 等四個不同溫度下進行實驗。濃度由重量莫耳濃度轉換為體積莫耳濃度是根據四氯乙烯在不同溫度下的密度為參考數據³⁷(10 °C : 1.6312, 20 °C : 1.6226, 30 °C : 1.6064, 120 °C : 1.44865 g mL⁻¹) 作內插而得。

圖 3.64 為 0.0811、0.0735、0.0649、0.0567、0.0485 mol L⁻¹ 五種濃度於 15 °C 時的 NH 基 IR 吸收光譜，其中溶液中含有 0.5 mol L⁻¹ 的甲苯當作質子接受者。

圖 3.65 為溶液濃度為 0.0811 mol L⁻¹，甲苯濃度為 0.5 mol L⁻¹ 於 15 °C 時，將 NH 基的單體、雙體及錯體吸收之重疊部分，以 Galatic 出品的光譜分析軟體，利用高斯-勞倫茲 (Gauss-Lorentz) 混合分佈曲線公式所分離之圖形，其中由較高吸收頻率至較低吸收頻率分別為單體吸收峰、錯體吸收峰及雙體吸收峰。表 3.15 為在四種不同溫度下，2-(三氯乙醯基)吡咯和定量的甲苯溶於四氯乙烯，各測量十組濃度後所得之單體、錯體及雙體吸收峰的總吸收度，錯體吸收峰位置在

15 °C、25 °C、45 °C、55 °C 時，分別固定於 3390 cm⁻¹、3395 cm⁻¹、3396 cm⁻¹、3398 cm⁻¹。由表 3.15 中的總吸收度數據可知，NH 基的錯體總吸收度於低溫、高濃度時較大；而單體的總吸收度於高溫、高濃度時較大，這代表著在低溫時利於錯體的形成。

利用第二章的公式(2-20)可以求出錯體總莫耳吸收係數 ϵ_x 及異結合平衡常數 K_x 。圖 3.66 為以 $Y = \frac{[X]_o}{A_x}$ ， $X = \frac{1}{A_m}$ 作線性迴歸，得到截距 $Q = \frac{1}{\epsilon_x}$ ，斜率 $P = \frac{\epsilon_m}{\epsilon_x K_x}$ 。另外配置一組為單純的自結合系統而無錯體 X 的情況下，該單雙體總莫耳吸收係數和平衡常數可以由第一部分的公式求出，而再代入公式(2-20)，錯體總莫耳吸收係數 ϵ_x 及異結合平衡常數 K_x 即可求得，其值皆列於表 3.16。

$$\frac{[X]_o}{A_x} = \frac{1}{\epsilon_x b} + \frac{\epsilon_m}{\epsilon_x K_x} \frac{1}{A_m} \quad (2-20)$$

圖 3.67 為由 $\ln K_x$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot，可求得異結合的標準焓 ΔH° 與標準熵 ΔS° ，其值分別為 $-41.8 \pm 10.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 及 $-158.7 \pm 34.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，由結果可知，氫鍵異結合亦屬於放熱行為。

表 3.15 在不同溫度下，2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統中，質子接受者為
 甲苯時，於各種濃度時單體、錯體及雙體的總吸收度。

[B] ₀ / mol L ⁻¹	[X] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰 總吸收度 / cm ⁻¹	錯體吸收峰 總吸收度 / cm ⁻¹	雙體吸收峰 總吸收度 / cm ⁻¹
T=15 °C				
0.0075	0.5	2.5 ⁴	1.3 ⁰	0.4 ³
0.0160	0.5	5.1 ⁰	2.0 ³	2.5 ¹
0.0240	0.5	6.9 ⁴	3.7 ⁰	5.1 ⁰
0.0322	0.5	8.7 ⁶	4.3 ⁰	8.5 ⁷
0.0404	0.5	10.6 ⁹	4.9 ²	12.9 ⁰
0.0485	0.5	12.3 ²	6.0 ⁴	17.5 ⁷
0.0567	0.5	13.9 ³	7.6 ⁸	22.5 ⁷
0.0649	0.5	15.6 ¹	7.8 ²	28.1 ²
0.0735	0.5	16.8 ⁴	9.4 ³	33.5 ⁶
0.0811	0.5	18.2 ²	9.9 ³	40.3 ²
T=25 °C				
0.0077	0.5	2.8 ¹	0.8 ⁷	0.5 ²
0.0160	0.5	5.4 ²	1.5 ⁴	2.2 ¹
0.0242	0.5	7.7 ⁸	2.2 ³	4.6 ⁶
0.0325	0.5	9.9 ⁵	2.8 ¹	7.8 ³
0.0406	0.5	11.9 ⁷	3.6 ⁰	11.1 ⁰
0.0489	0.5	14.0 ¹	4.4 ⁵	15.2 ⁷
0.0574	0.5	15.7 ²	4.7 ⁸	19.9 ⁸
0.0657	0.5	17.7 ²	5.6 ²	24.5 ³
0.0741	0.5	19.2 ³	6.4 ²	29.4 ³
0.0821	0.5	20.6 ⁷	7.0 ⁸	34.7 ⁷

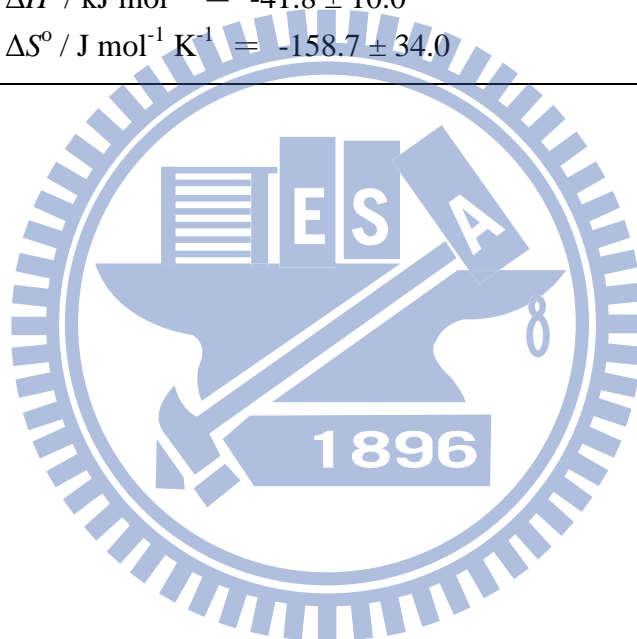
接續表 3.15

[B] ₀ / mol L ⁻¹	[X] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰 總吸收度 / cm ⁻¹	錯體吸收峰 總吸收度 / cm ⁻¹	雙體吸收峰 總吸收度 / cm ⁻¹
T=45 °C				
0.0195	0.5	6.4 ⁹	1.9 ⁶	1.5 ⁷
0.0235	0.5	8.0 ⁶	2.1 ³	2.6 ¹
0.0277	0.5	9.3 ⁸	2.3 ⁰	3.5 ⁰
0.0317	0.5	10.5 ⁹	2.5 ⁹	4.5 ⁵
0.0398	0.5	12.8 ⁸	3.3 ⁴	6.9 ⁴
0.0480	0.5	15.3 ⁹	4.2 ⁸	9.8 ³
0.0561	0.5	17.5 ²	4.8 ⁴	12.7 ⁷
0.0645	0.5	19.6 ²	5.7 ³	16.0 ²
0.0725	0.5	21.2 ³	6.6 ¹	19.3 ¹
0.0803	0.5	23.5 ⁰	6.9 ⁹	23.6 ⁰
T=55 °C				
0.0190	0.5	6.6 ⁶	1.6 ²	1.3 ⁶
0.0230	0.5	8.0 ⁶	1.7 ¹	2.1 ⁰
0.0267	0.5	9.1 ⁸	1.8 ³	2.8 ²
0.0308	0.5	10.4 ⁶	2.0 ¹	3.6 ⁴
0.0388	0.5	13.0 ⁷	2.5 ⁹	5.6 ³
0.0464	0.5	15.3 ²	3.1 ⁵	7.6 ⁷
0.0543	0.5	17.1 ⁷	4.1 ⁰	9.6 ⁷
0.0621	0.5	19.5 ²	4.3 ⁸	12.5 ³
0.0704	0.5	21.7 ³	5.3 ⁸	15.5 ⁴
0.0777	0.5	23.4 ⁷	6.0 ²	18.2 ⁰

*錯體吸收峰位置在 15 °C、25 °C、45 °C 及 55 °C 時分別固定在 3390 cm⁻¹、3395 cm⁻¹、3396 cm⁻¹ 及 3398 cm⁻¹。

表 3.16 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統中，質子接受者為甲苯時，在不同溫度下所求得之異結合平衡常數 K_x 及錯體總莫耳吸收係數 ϵ_x ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的異結合之標準焓 ΔH^0 及標準熵 ΔS^0 。

溫度 (°C)	異結合平衡常數 K_x	錯體總莫耳吸收係數 ϵ_x / $\text{L cm}^{-2} \text{ mol}^{-1}$
15	0.23 ± 0.04	32286.6 ± 5691.6
25	0.08 ± 0.02	55001.9 ± 9801.4
45	0.05 ± 0.03	77954.5 ± 41018.7
55	0.04 ± 0.03	78435.1 ± 57436.7
異結合之標準焓 $\Delta H^0 / \text{kJ mol}^{-1} = -41.8 \pm 10.0$ 異結合之標準熵 $\Delta S^0 / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = -158.7 \pm 34.0$		



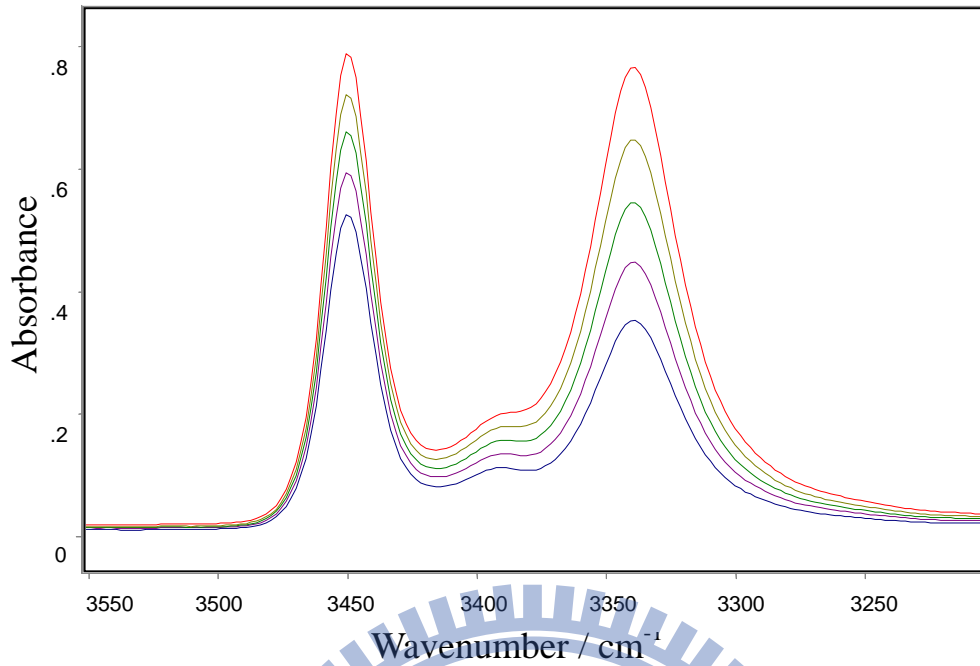


圖 3.64 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統中，在 15 °C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下：0.0811 mol L⁻¹，0.0735 mol L⁻¹，0.0649 mol L⁻¹，0.0567 mol L⁻¹，0.0485 mol L⁻¹。其中質子接受者為甲苯，濃度固定為 0.5 mol L⁻¹。

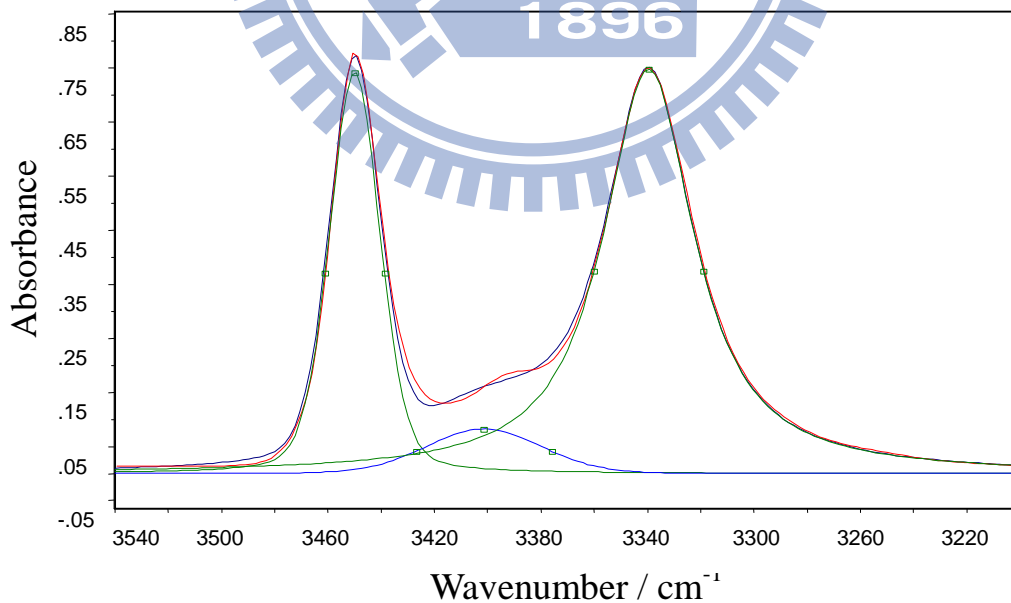
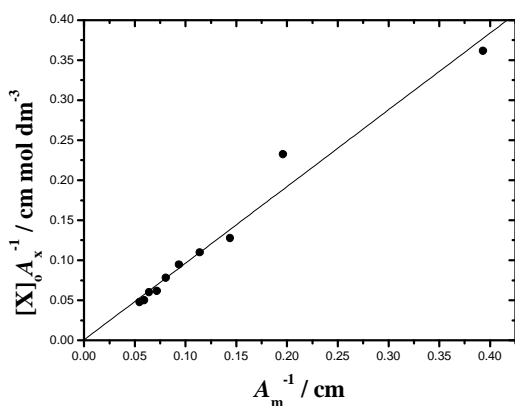
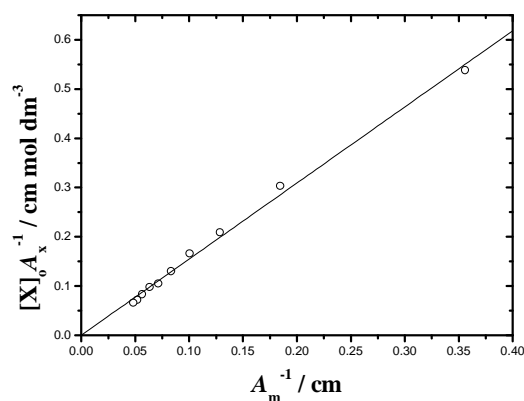


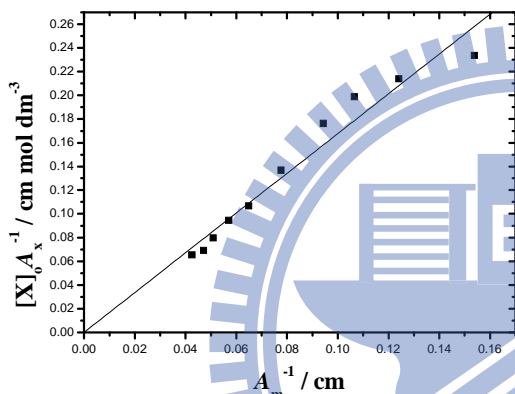
圖 3.65 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統在 15 °C，濃度為 0.0811 mol L⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。其中質子接受者為甲苯，濃度固定為 0.5 mol L⁻¹。



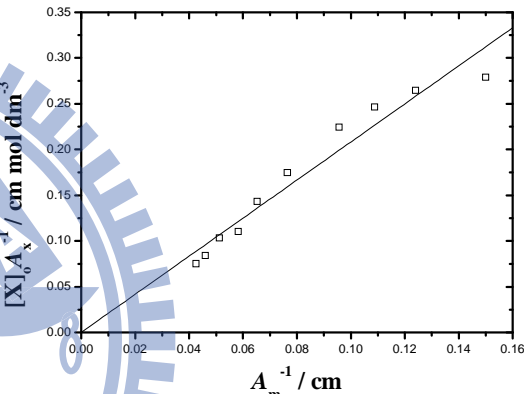
T = 15°C



T = 25°C



T = 45°C



T = 55°C

圖 3.66 由公式(2-20)所得之 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統之線性圖；在四組溫度下，質子接受者為甲苯，其濃度固定於 0.5 mol L⁻¹。

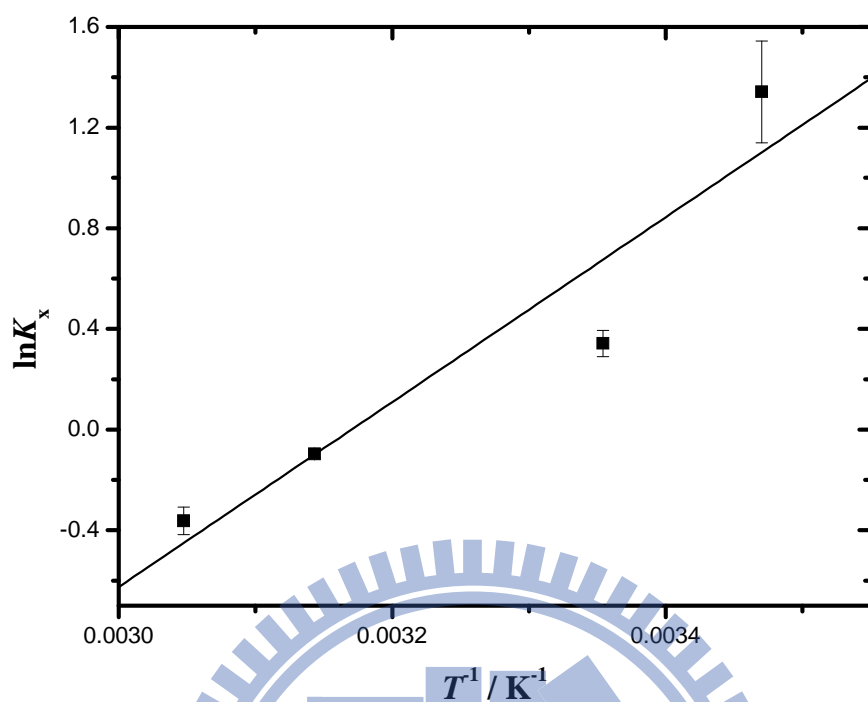


圖 3.67 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統中，質子接受者為甲苯時，由 $\ln K_x$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot。此處的 K_x 為異結合平衡常數。

3.4 討論

除了由第二章所推導出的公式(2-12)可以求出雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 及平衡常數 K ，我們也可以經由公式(2-6)推導出另外一條公式來求出雙體之總莫耳吸收係數與 K 值。其推導如下：

公式(2-6)之第二式為

$$\frac{[B]_o}{[B_2]} = 2 + \frac{1}{K[B]} \quad (3-23)$$

左右二邊同乘以 $\frac{1}{\epsilon_d b}$ ，再以 $A_d = \epsilon_d b[B_2]$ 代換

$$\frac{[B]_o}{A_d} = \frac{1}{K[B]\epsilon_d b} + \frac{2}{\epsilon_d b} \quad (3-24)$$

[B]以 $\frac{A_m}{\epsilon_m b}$ 取代後加以整理可得下式

$$\frac{[B]_o}{A_d} = \frac{\epsilon_m}{K\epsilon_d} \frac{1}{A_m} + \frac{2}{\epsilon_d b} \quad (3-25)$$

公式(3-25)中的 $[B]_o$ 、 A_m 、 A_d 及 b 為可測得之物理量， ϵ_m 為已求出之物理量。將單雙體在定溫下隨 $[B]_o$ 濃度而改變的總吸收度數據以

$Y = \frac{[B]_0}{A_d}$ 對 $X = \frac{1}{A_m}$ 作線性圖，如圖 3.68 至 3.74 所示。得截距 $\frac{2}{\epsilon_d b}$ 及斜率 $\frac{\epsilon_m}{K\epsilon_d}$ 。由截距可求出 ϵ_d ，再把 ϵ_d 代入斜率可求出 K 。但是若利用 (3-25) 式來求得 ϵ_d 及 K ，則會受到另一方程式所求得的單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 之正確與否影響而造成誤差。下面所列的是在各種溶劑系統中利用公式 (3-25) 所作的線性圖：

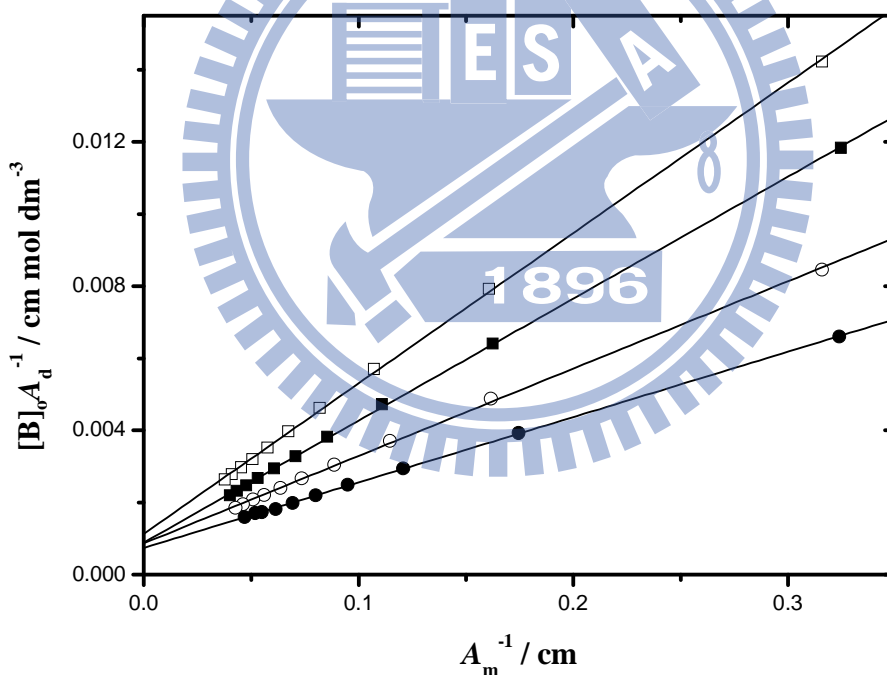


圖 3.68 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統的 $[B]_0 A_d^{-1}$ 對 A_m^{-1} 作圖。其四組溫度分別為：(—●—) 15 °C，(—○—) 25 °C，(—■—) 35 °C，(—□—) 45 °C。

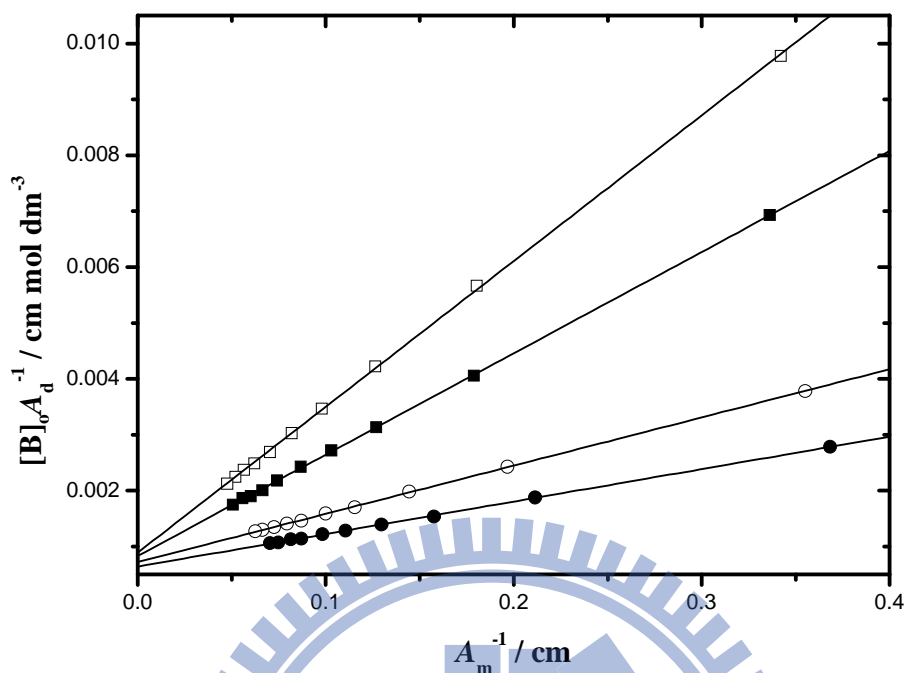


圖 3.69 2-(三氯乙醯基)吡咯於環己烷系統的 $[B]_0A_d^{-1}$ 對 A_m^{-1} 作圖。其四組溫度分別為： $(-\bullet-)$ 15 °C， $(-\circ-)$ 25 °C， $(-\blacksquare-)$ 45 °C， $(-\square-)$ 55 °C。

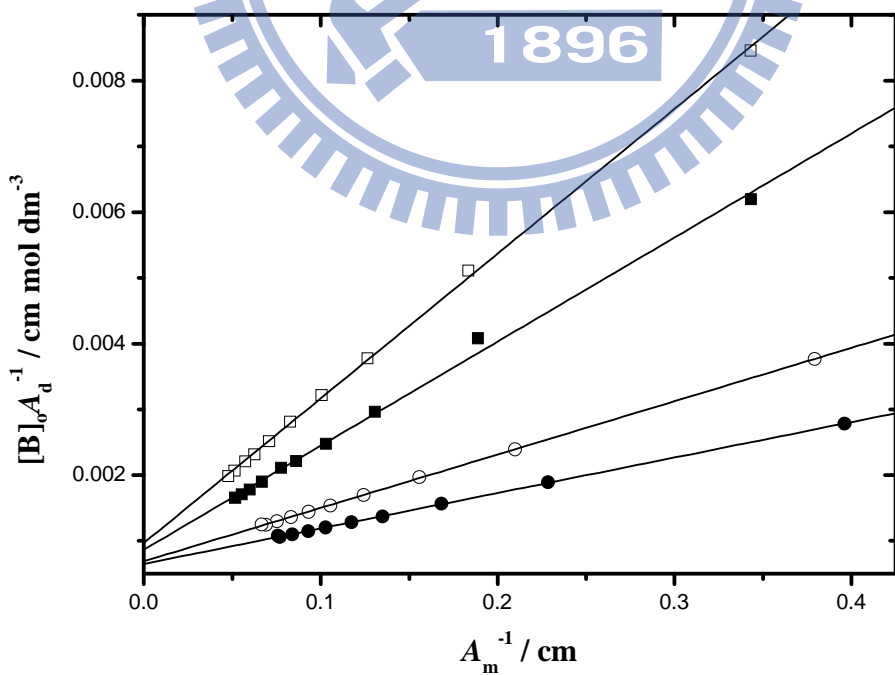


圖 3.70 2-(三氯乙醯基)吡咯於甲基環己烷系統的 $[B]_0A_d^{-1}$ 對 A_m^{-1} 作圖。其四組溫度分別為： $(-\bullet-)$ 15 °C， $(-\circ-)$ 25 °C， $(-\blacksquare-)$ 45 °C， $(-\square-)$ 55 °C。

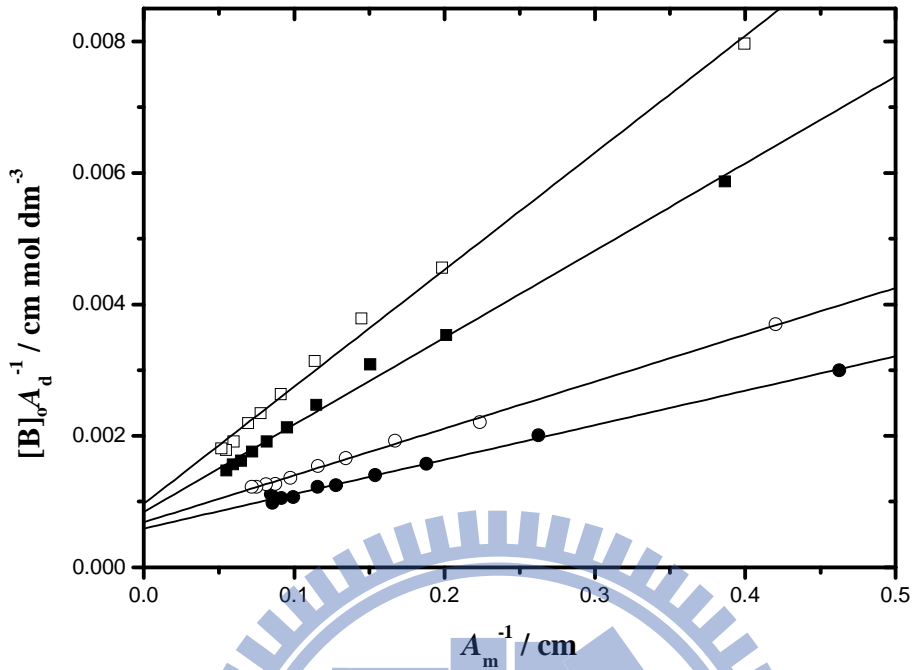


圖 3.71 2-(三氯乙醯基)吡咯於正己烷系統的 $[B]_0 A_d^{-1}$ 對 A_m^{-1} 作圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)45 °C，(—□—)55 °C。

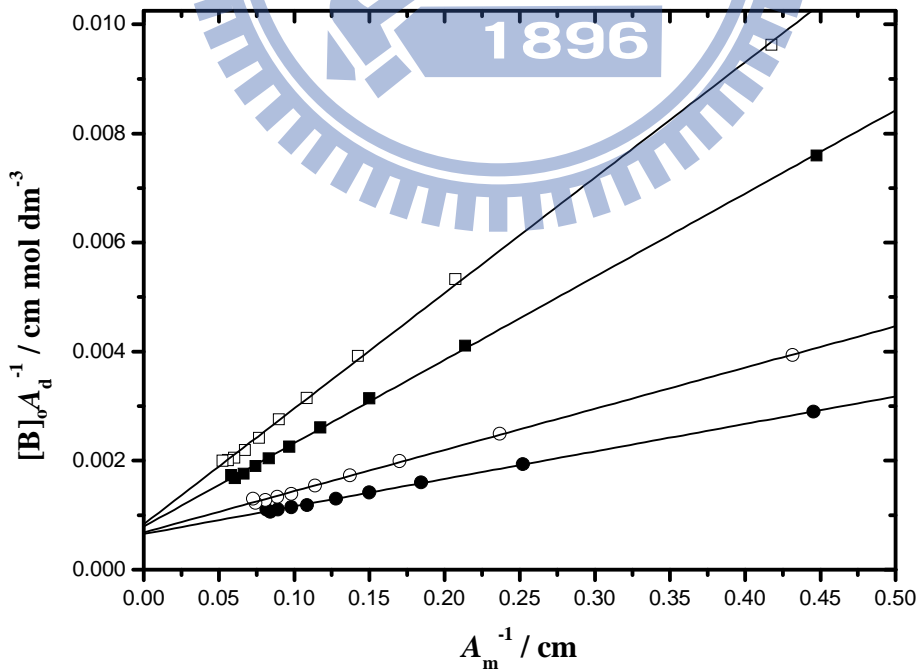


圖 3.72 2-(三氯乙醯基)吡咯於正庚烷系統的 $[B]_0 A_d^{-1}$ 對 A_m^{-1} 作圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)45 °C，(—□—)55 °C。

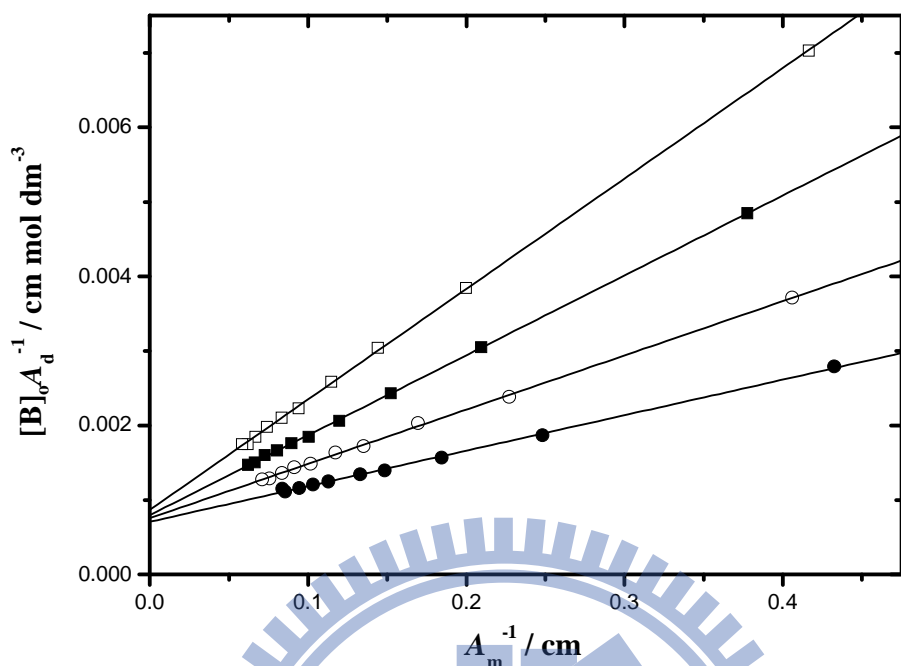


圖 3.73 2-(三氯乙醯基)吡咯於正辛烷系統的 $[B]_0A_d^{-1}$ 對 A_m^{-1} 作圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)35 °C，(—□—)45 °C。

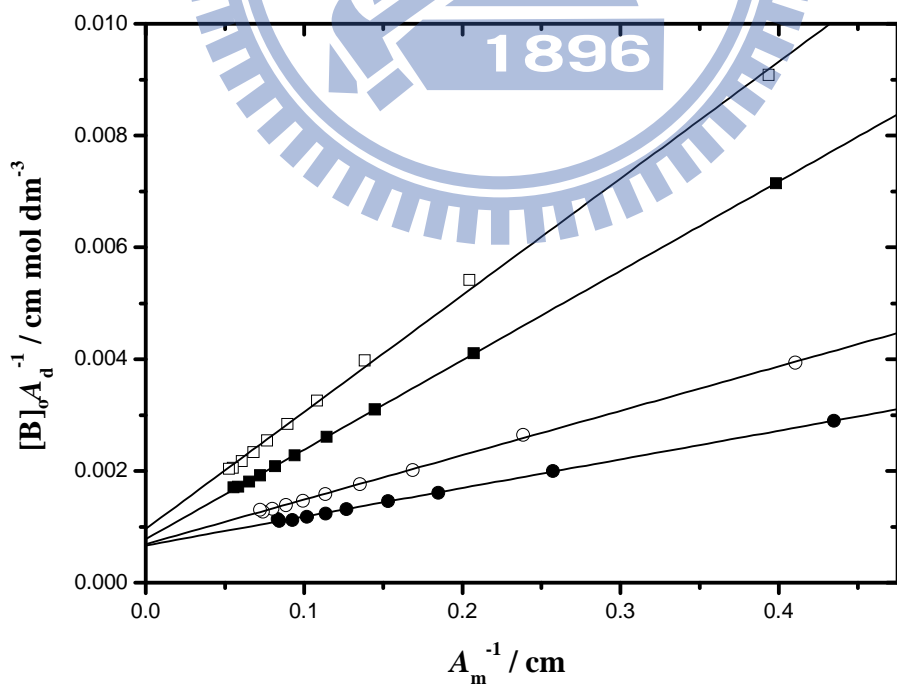


圖 3.74 2-(三氯乙醯基)吡咯於正壬烷系統的 $[B]_0A_d^{-1}$ 對 A_m^{-1} 作圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)45 °C，(—□—)55 °C。

為進一步確認雙體呈環狀結構，我們作如下的推論：雙體為環狀的形式，則所有雙體中的 N-H 基都會形成氫鍵鍵結。如果雙體為線性的形式，雙體會提供 N-H 基未形成氫鍵鍵結的伸縮振動訊號，也就是雙體的終端基訊號，此訊號會因接近單體之 N-H 基吸收峰而造成干擾。假設雙體是線性形式時，單體總吸收度， A_m^a ，應改為

$$A_m^a = \varepsilon_m b[B] + \tilde{\varepsilon}_m b[B_2] \quad (3-26)$$

$\tilde{\varepsilon}_m$ 為線性雙體中不參與氫鍵形成之 N-H 總莫耳吸收係數，跟單體之總莫耳吸收係數 ε_m 區分開。利用公式(3-26)除以 $[B]_0$ 再以(2-2)、(2-3)、(2-10)式代換後會得到

$$\frac{A_m^a}{[B]_0} = \frac{\varepsilon_m b + \tilde{\varepsilon}_m bK[B]}{1 + 2K[B]} = \frac{\varepsilon_m b + \tilde{\varepsilon}_m b \left(\frac{KA_d}{b\varepsilon_d} \right)^{1/2}}{1 + 2 \left(\frac{KA_d}{b\varepsilon_d} \right)^{1/2}} \quad (3-27)$$

經過整理後

$$\frac{A_m^a \left[1 + 2 \left(\frac{KA_d}{b\varepsilon_d} \right)^{1/2} \right]}{[B]_0 b} = \varepsilon_m + \tilde{\varepsilon}_m \left(\frac{KA_d}{b\varepsilon_d} \right)^{1/2} \quad (3-28)$$

公式(3-28)中的 $[B]_0$ 、 A_m^a 、 A_d 及 b 為可測得之物理量， K 及 ε_d 為已求出之物理量。將單雙體在定溫下隨 $[B]_0$ 濃度而改變的總吸收度數據以

$Y = \frac{A_m^a \left[1 + 2 \left(\frac{KA_d}{b\varepsilon_d} \right)^{1/2} \right]}{[B]_0 b}$ 對 $X = \left(\frac{KA_d}{b\varepsilon_d} \right)^{1/2}$ 作線性圖，得到截距 $Q = \varepsilon_m$ ，斜

率 $P = \tilde{\varepsilon}_m$ ，如圖 3.75 至 3.81 所示。圖中虛線為實驗結果，實線為水平線。如果雙體為線性型式，畫出的圖形就為一條有斜率的線，也就是斜率和截距都存在。若為環狀雙體，則是一條沒有斜率的水平線。

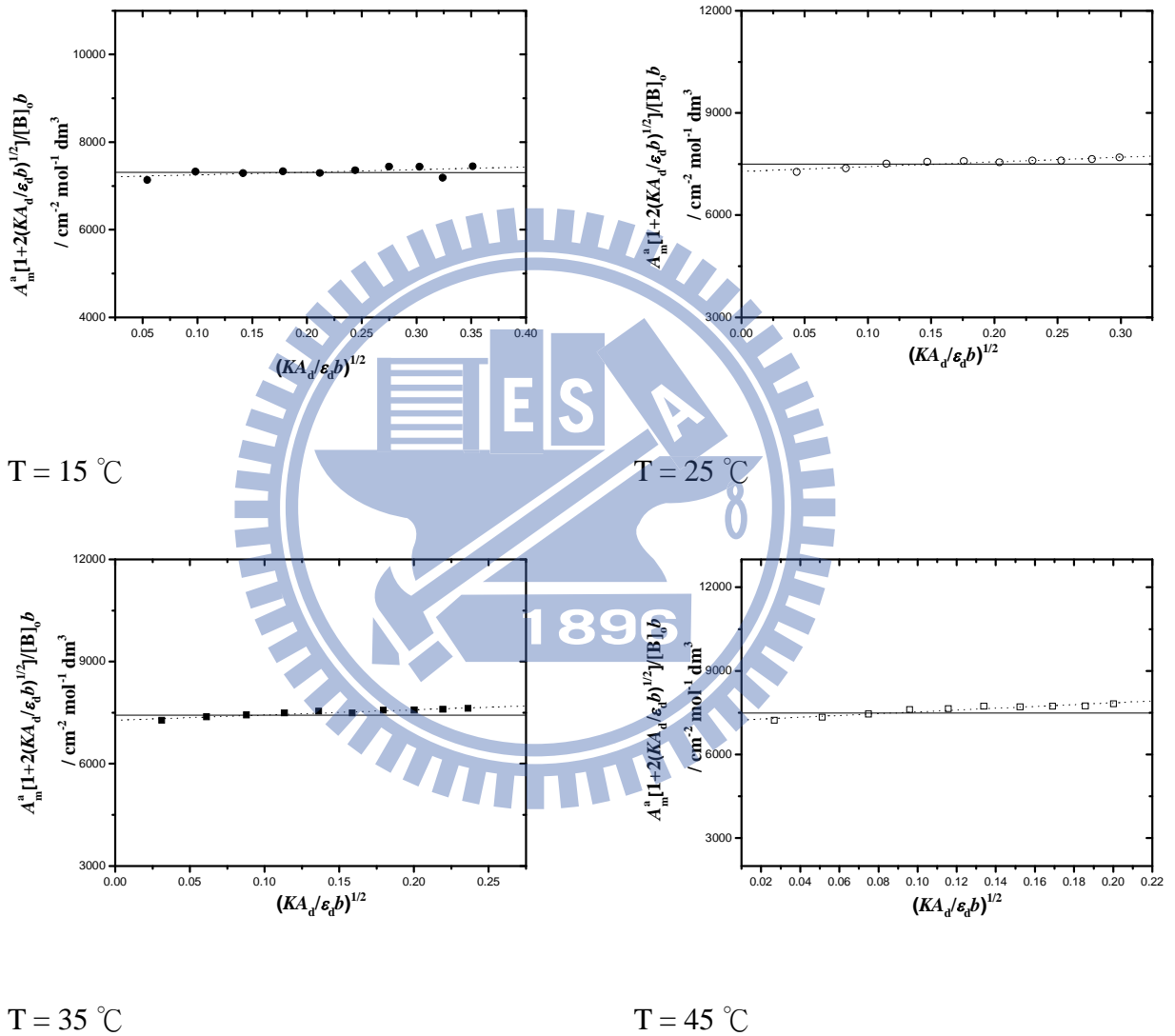
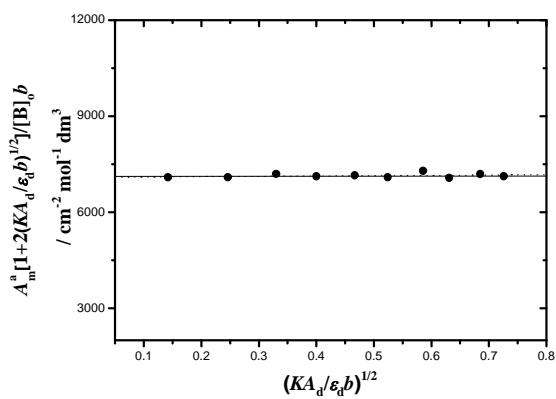
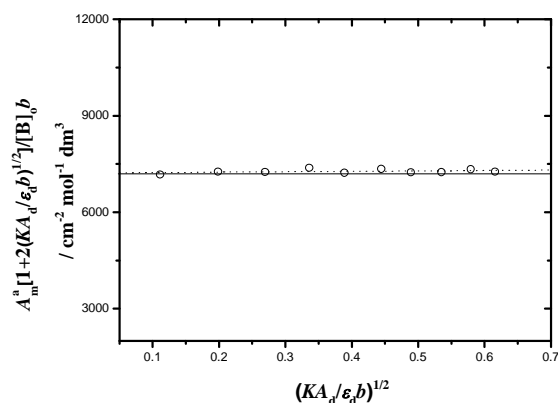


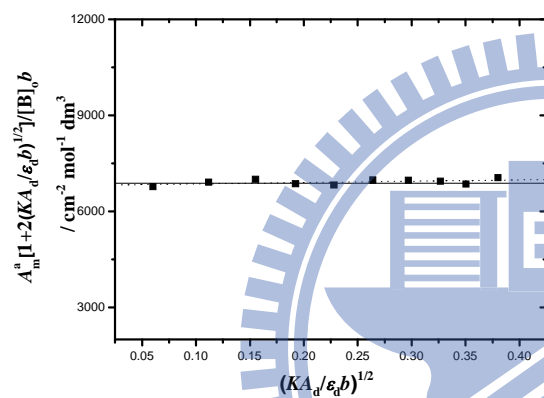
圖 3.75 2-(三氯乙醯基)吡咯於四氯乙烯系統的 $A_m^a [1 + 2(KA_d / \varepsilon_d b)^{1/2}] / [B]_0 b$ 對 $(KA_d / \varepsilon_d b)^{1/2}$ 作圖。其四組溫度分別為：(—●—) 15°C ，(—○—) 25°C ，(—■—) 35°C ，(—□—) 45°C 。圖中虛線為實驗結果，實線為水平線。



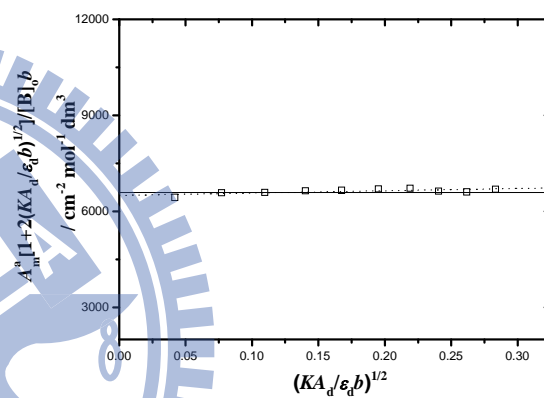
T = 15 °C



T = 25 °C

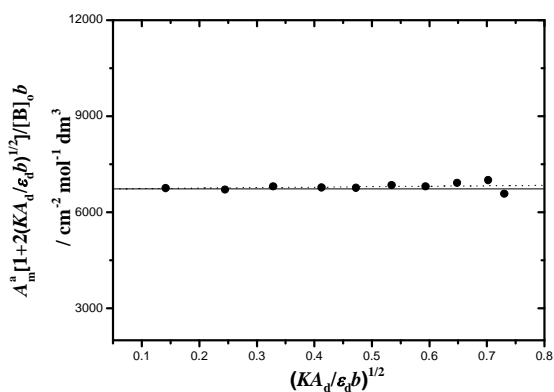


T = 45 °C

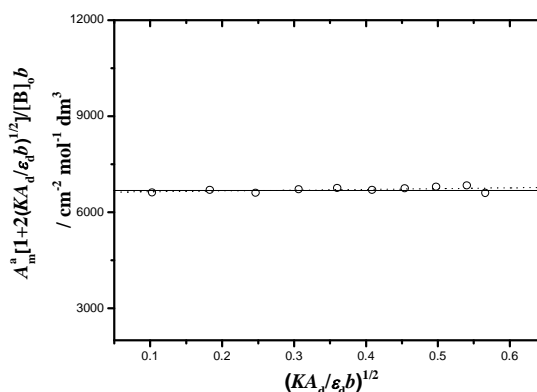


T = 55 °C

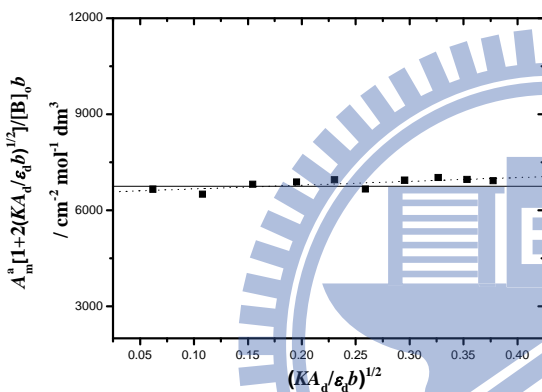
圖 3.76 2-(三氯乙醯基)吡咯於環己烷系統的 $A_m^a [1 + 2(KA_d / \epsilon_d b)^{1/2}] / [B]_0 b$ 對 $(KA_d / \epsilon_d b)^{1/2}$ 作圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)45 °C，(—□—)55 °C。圖中虛線為實驗結果，實線為水平線。



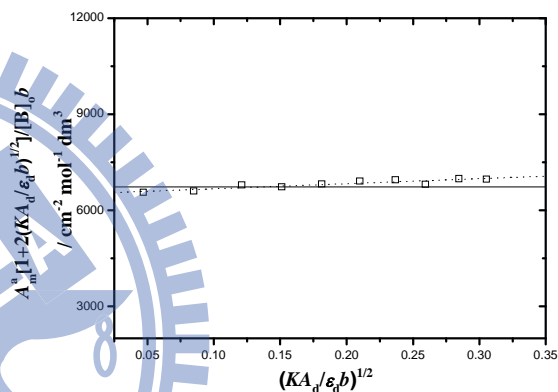
T = 15 °C



T = 25 °C

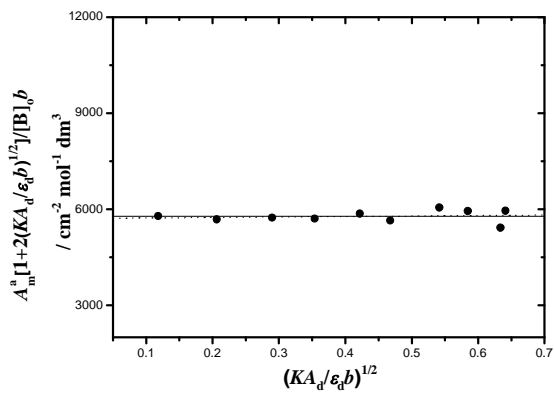


T = 45 °C

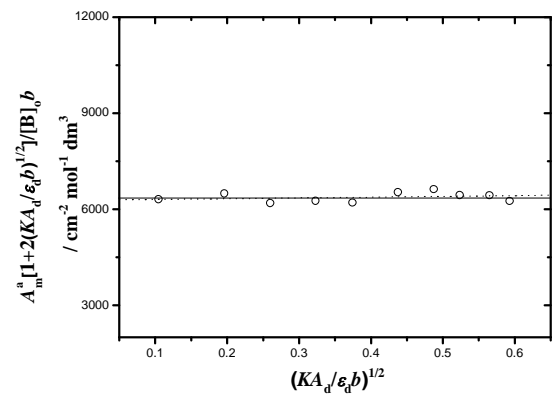


T = 55 °C

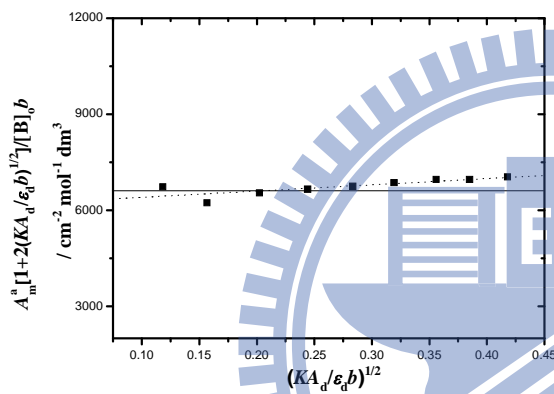
圖 3.77 2-(三氯乙醯基)吡咯於甲基環己烷系統的 $A_m^a [1 + 2(KA_d / \epsilon_d b)^{1/2}] / [B]_0 b$ 對 $(KA_d / \epsilon_d b)^{1/2}$ 作圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)45 °C，(—□—)55 °C。圖中虛線為實驗結果，實線為水平線。



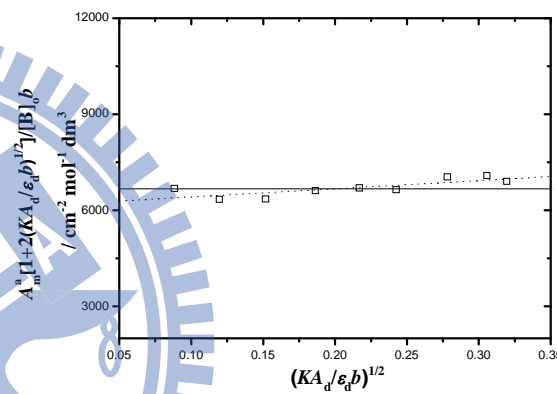
T = 15 °C



T = 25 °C

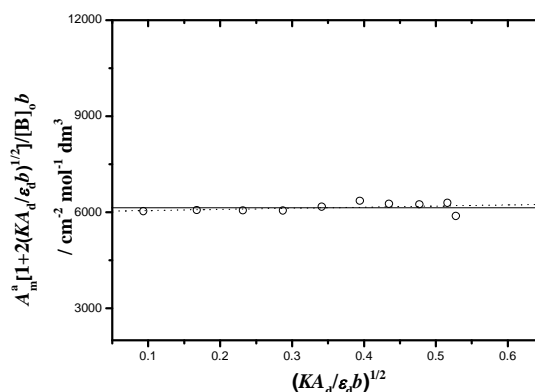
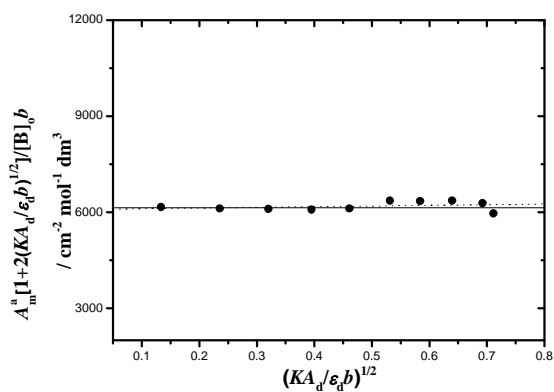


T = 45 °C



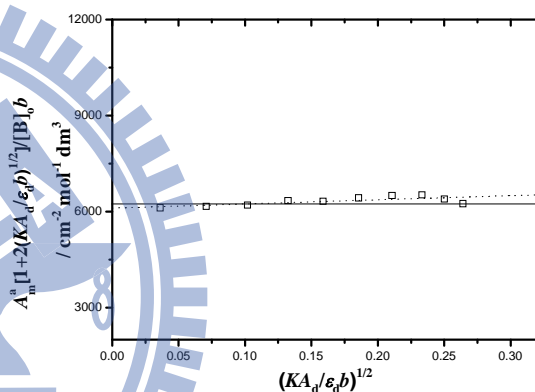
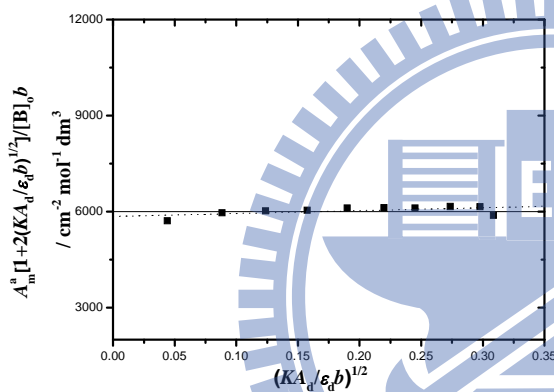
T = 55 °C

圖 3.78 2-(三氯乙醯基)吡咯於正己烷系統的 $A_m^a [1 + 2(KA_d / \epsilon_d b)^{1/2}] / [B]_0 b$ 對 $(KA_d / \epsilon_d b)^{1/2}$ 作圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)45 °C，(—□—)55 °C。圖中虛線為實驗結果，實線為水平線。



T = 15 °C

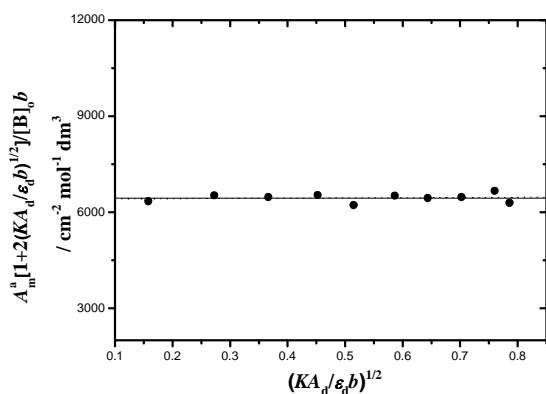
T = 25 °C



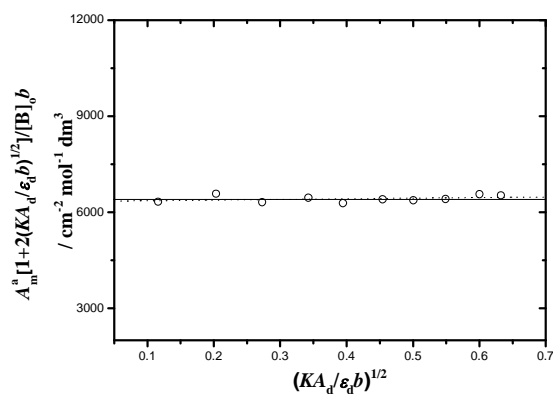
T = 45 °C

T = 55 °C

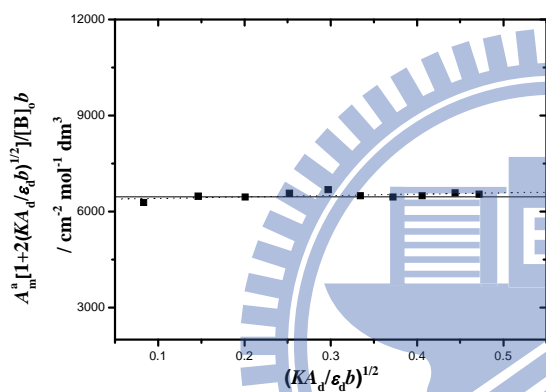
圖 3.79 2-(三氯乙醯基)吡咯於正庚烷系統的 $A_m^a [1 + 2(KA_d / \epsilon_d b)^{1/2}] / [B]_0 b$ 對 $(KA_d / \epsilon_d b)^{1/2}$ 作圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)45 °C，(—□—)55 °C。圖中虛線為實驗結果，實線為水平線。



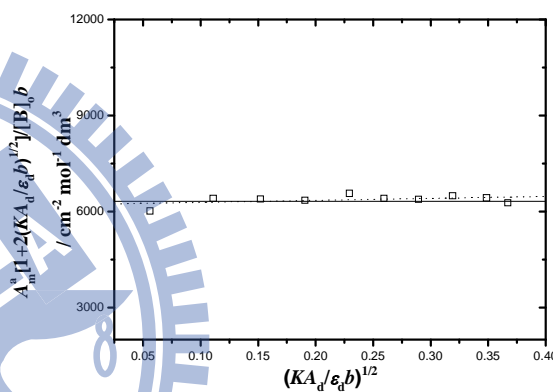
T = 15 °C



T = 25 °C

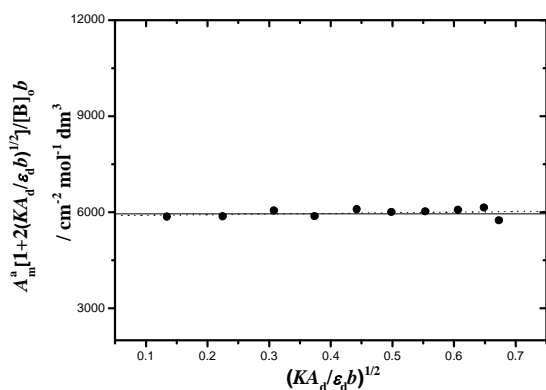


T = 35 °C

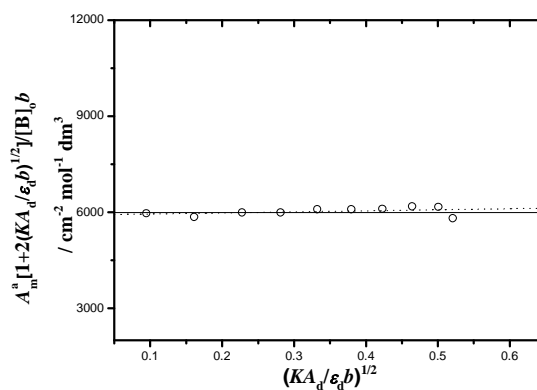


T = 45 °C

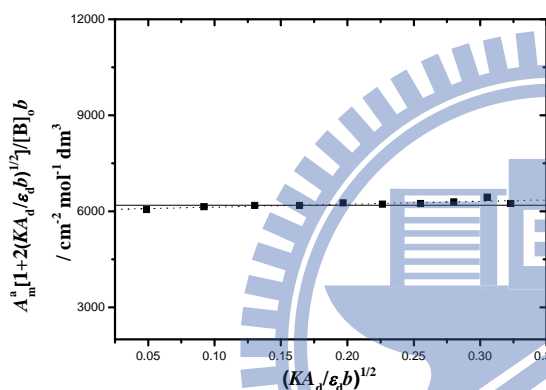
圖 3.80 2-(三氯乙醯基)吡咯於正辛烷系統的 $A_m^a [1 + 2(KA_d / \epsilon_d b)^{1/2}] / [B]_0 b$ 對 $(KA_d / \epsilon_d b)^{1/2}$ 作圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)35 °C，(—□—)45 °C。圖中虛線為實驗結果，實線為水平線。



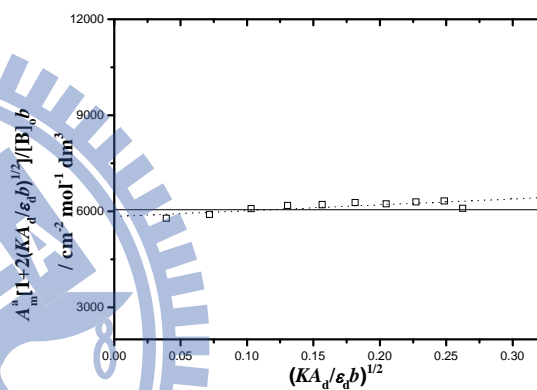
T = 15 °C



T = 25 °C



T = 45 °C



T = 55 °C

圖 3.81 2-(三氯乙醯基)吡咯於正壬烷系統的 $A_m^a [1 + 2(KA_d / \epsilon_d b)^{1/2}] / [B]_0 b$ 對 $(KA_d / \epsilon_d b)^{1/2}$ 作圖。其四組溫度分別為：(—●—)15 °C，(—○—)25 °C，(—■—)45 °C，(—□—)55 °C。圖中虛線為實驗結果，實線為水平線。

由於實驗上的誤差，導致實驗結果不完全為水平線但有接近水平線的趨勢，故可視同 2-(三氯乙醯基)吡咯是形成環狀雙體。因此，此處忽略線性雙體的終端基對單體總吸收度的干擾。

若系統中無線性雙體時，單體總吸收度為 $A_m^a = \epsilon_m b[B]$ ，則可導出

下式

$$\frac{A_m^a}{[B]_0} = \frac{\varepsilon_m b}{1 + 2K[B]} = \frac{\varepsilon_m b}{1 + 2\left(\frac{KA_d}{b\varepsilon_d}\right)^{1/2}} \quad (3-29)$$

經過整理後

$$\frac{A_m^a \left[1 + 2\left(\frac{KA_d}{b\varepsilon_d}\right)^{1/2} \right]}{[B]_0 b} = \varepsilon_m \quad (3-30)$$

利用公式(3-28)作線性圖發現斜率 $\tilde{\varepsilon}_m = 0$ 時，代表系統中只有環狀雙體而無線性雙體存在，則(3-28)式就會和(3-30)式相同。

經過多組系統的 2-(三氯乙醯基)吡咯單雙體氫鍵自結合實驗後，我們可以從實驗數據的趨勢和結果，來探討其現象及其發生的原因。首先，從單雙體總莫耳吸收係數來討論，由實驗結果可以發現單體總莫耳吸收係數 ε_m 幾乎不隨溫度的變化有任何趨勢的變動，而雙體總莫耳吸收係數 ε_d 則會隨著溫度的升高而變小。會有這種現象主要是由兩個主要因素在影響，第一個因素：單雙體自結合現象為放熱行為。在相同溶液下系統的溫度逐漸提高時，由於單雙體自結合現象屬於放熱行為所以高溫時利於單體存在，使得單體總吸收度變大。第二個因素：波茲曼分佈理論 (Boltzmann distribution)，其關於莫耳吸收係數

$$\alpha(\omega) \text{ 的公式為 }^{47} \alpha(\omega) = \frac{2\pi}{3c\hbar n} \omega \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right) \times \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \vec{M}(0) \vec{M}(t) \rangle \quad \text{其中 } c \text{ 為}$$

光速， $\hbar = h/2\pi$ ， h 為普郎克常數， n 為物質的折射率， ω 為輻射吸收

的角速度， k 為波茲曼常數， T 為溫度， t 為時間， $\bar{M}(t)$ 為樣品在液態時的偶極距，而 $\langle \bar{M}(0)\bar{M}(t) \rangle$ 為樣品偶極距的自相關函數 (autocorrelation function)。由式子可知，莫耳吸收係數會隨著溫度的上升而變小，最後會造成單雙體的總吸收度都下降。在這兩個因素相互競爭之下，使得單體總吸收度隨溫度的變化而改變之幅度不大，所以單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 也幾乎不隨溫度的變化有任何趨勢的變動。在相同條件下，系統溫度逐漸升高，雙體的總吸收度會因為單雙體自結合的放熱行為及波茲曼理論這兩個因素的影響而變小，因而會得到較小的雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 。

1966 年，Boobyer 等人⁴⁸ 指出，他們利用羧酸分子 (carboxylic acid) 研究振動帶吸收強度 (vibrational band intensities) 發現，羧酸分子會利用氫鍵形成雙體。此時，當 O-H 鍵處於平衡位置時，具有極性的 O-H 鍵其偶極距為 $\mu(\text{OH})$ ，將會使氧原子上高度極化的孤對電子產生誘導偶極 μ_i 。當 O-H 鍵伸縮振動時，誘導偶極會造成整體偶極距的變化增加，如圖 3.82 所示。由於吸收強度會與整體偶極距變化的平方成正比，所以雙體吸收係數會較大，此現象稱為 pulsed charge cloud model。我們可以利用 pulsed charge cloud model 來解釋 2-(三氯乙醯基)吡咯分子的雙體總莫耳吸收係數大於單體總莫耳吸收係數。

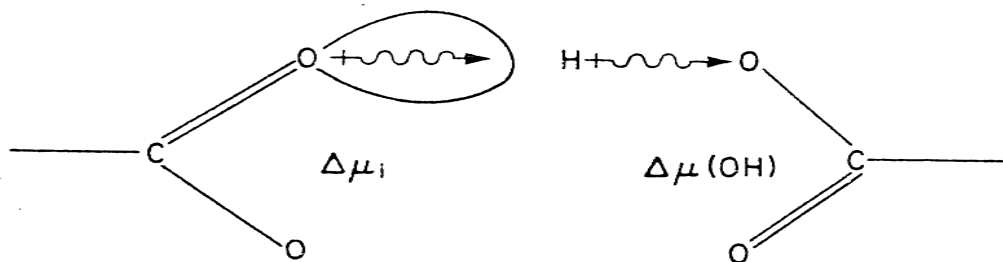


圖 3.82 O-H 鍵伸縮振動時，造成偶極距 $\mu(\text{OH})$ 及誘導偶極 μ_i 的改變⁵¹。

根據 KBM (Kirkwood-Bauer-Magat) 理論，如果溶劑的介電常數愈大，單體溶質的某特定官能基其振動頻率位移 (frequency shift) 就會愈大。⁴⁹ 主要是因為溶劑的介電常數愈大其極性就會愈強，溶質上的官能基受到溶劑的影響會愈大。若在相同的溶劑系統，當系統溫度愈高則溶劑本身的介電常數就會愈小，這可以從實驗結果發現此趨勢。如圖 3.83 為七種溶劑系統下之單體位移 ν_{NH} 對 $(D-1)/(2D+1)$ 作線性圖。

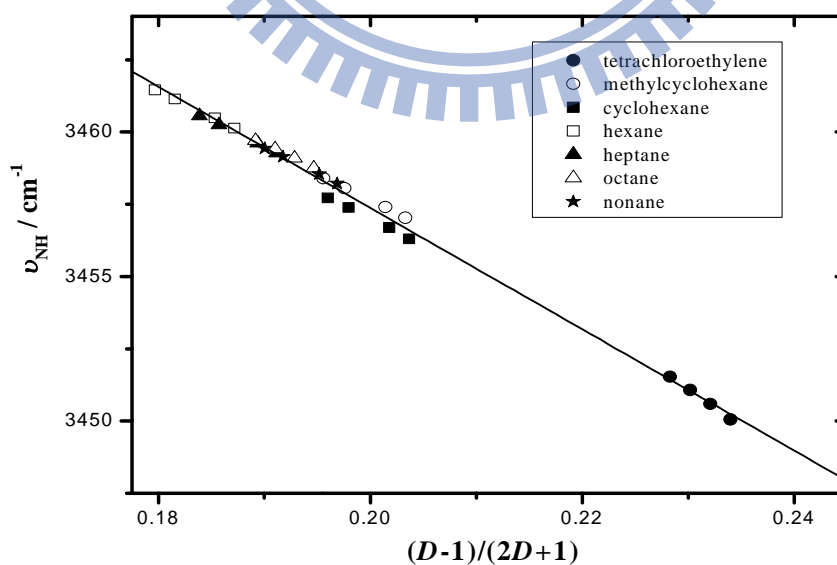


圖 3.83 2-(三氯乙醯基)吡咯於不同溶劑中及四組不同溫度下的單體位移 ν_{NH} 對 $(D-1)/(2D+1)$ 作圖。其中 D 為介電常數。

自該圖得直線 $Y=3499.3-209.8X$ ，其中截距為 3499.3 cm^{-1} 代表外插到 $D=1$ 的狀態，即 2-(三氯乙醯基)吡咯於真空狀態下的 ν_{NH} 吸收位移。由圖可以發現，當溶劑介電常數愈大，單體 N-H 官能基的振動頻率愈往低頻位移。且系統愈低溫，N-H 的振動頻率會愈小（每組溶劑系統的符號由左至右代表由高溫到低溫）。

由於溶劑的介電常數差距愈大，所產生的溶劑效應 (solvent effect) 較為顯著。⁵⁰ 因此，此處選擇介電常數差距較大的溶劑系統來討論溶劑效應。所選擇的溶劑及其介電常數分別為：四氯乙烯 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $D=2.3$)、環己烷 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $D=2.015$)、甲基環己烷 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $D=2.012$)、正辛烷 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $D=1.942$)。介電常數由小而大的排序為：正辛烷 < 甲基環己烷 < 環己烷 < 四氯乙烯。溶劑效應會影響分子間氫鍵的形成，並會反應在單雙體自結合平衡常數、單雙體吸收峰位置的變化、自結合標準焓及自結合標準熵等方面。接著先比較在相同溫度時，如 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，2-(三氯乙醯基)吡咯在正辛烷、甲基環己烷、環己烷及四氯乙烯溶劑系統的單雙體自結合平衡常數的大小依序為：25.3、22.1、21.8 及 $7.2\text{ mol}^{-1}\text{ L}$ 。由此可知，形成雙體的趨勢為：正辛烷 > 甲基環己烷 > 環己烷 > 四氯乙烯。我們發現當溶劑的介電常數愈大，單雙體自結合平衡常數就會愈小。主要是溶劑分子的極性愈大愈會與單體溶質分子相互吸引，如此造成雙體不易形成。

由 Lumley Jones⁵¹ 指出，單雙體吸收峰位置的變化可以當作測量氫鍵強弱的工具。由實驗數據可以知道，2-(三氯乙醯基)吡咯在 15 °C 時，於正辛烷、甲基環己烷、環己烷及四氯乙烯溶劑系統中，單體雙體吸收峰位置的相差值平均為：115.8、115.7、114.5、110.9 cm⁻¹，得到在不同系統中的單雙體自結合氫鍵強度為：正辛烷 > 甲基環己烷 > 環己烷 > 四氯乙烯。

由實驗結果可以知道，2-(三氯乙醯基)吡咯於正辛烷、甲基環己烷、環己烷及四氯乙烯溶劑系統中，其單雙體自結合標準焓 ΔH° 分別為：-29.9、-26.7、-29.2、-21.8 kJ mol⁻¹；自結合標準熵 ΔS° 分別為：-76.7、-67.1、-74.8、-59.0 J mol⁻¹K⁻¹。由此可知，單雙體自結合之行為會釋出熱量，系統溫度愈低自結合現象愈明顯。當系統放熱愈多 (ΔH° 負值愈多)，表示雙體的形成更趨於穩定；而系統中的亂度自然就會隨之變小。由此可看出 2-(三氯乙醯基)吡咯在這四種溶劑系統中形成雙體的氫鍵強度為：正辛烷 > 環己烷 > 甲基環己烷 > 四氯乙烯。由於甲基環己烷和環己烷的介電常數非常接近加上實驗的誤差，使得氫鍵強度的排序稍有改變，不過大致上符合之前比較的趨勢。

由上述結果比較所得到的趨勢，和溶劑的介電常數大小有高度關聯。根據以前的研究⁵² 當溶劑之介電常數愈大則溶質氫鍵自結合的能量和自結合平衡常數就會愈小，所以當我們知道溶劑的介電常數時，

即可預先判斷自結合行為的趨勢。

經由實驗結果加上本實驗室之前所作的其它吡咯衍生物實驗，發現 C=O 官能基旁邊所接的取代基不同，也會造成單雙體自結合平衡常數的不同，如圖 3.84 所示。

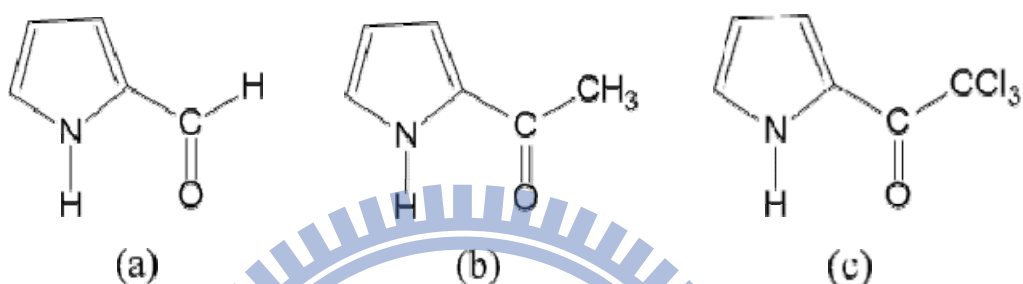


圖 3.84 (a)2-吡咯甲醛 (b)2-乙醯基吡咯 (c)2-(三氯乙醯基)吡咯

表 3.17 比較三種分子的單雙體自結合平衡常數^{15,53}。

分子	2-吡咯甲醛	2-乙醯基吡咯	2-(三氯乙醯基)吡咯
溫度	15 °C	18 °C	15 °C
溶劑	四氯乙烯	四氯乙烯	四氯乙烯
單雙體自結合平衡常數	191.8 ± 21.3	104.5 ± 2.4	7.2 ± 0.3

依據表 3.17 的數據顯示，就這三種分子而言 C=O 官能基旁邊所接的取代基大小也會影響單雙體自結合行為的進行，取代基愈大愈不易形成雙體。推測應該是取代基愈大會造成一定程度的立體空間障礙，使得分子間氫鍵的形成更加困難。

在自異結合共存系統中，發現錯體的形成不會改變單雙體的紅外

線光譜吸收位置，而錯體的吸收位置是處於單雙體訊號之間。由於甲苯的 π 電子雲（質子接受者）會與 2-(三氯乙醯基)吡咯分子之 N-H 基（質子提供者）形成氫鍵異結合，和自結合相互競爭造成單雙體的總吸收度下降，如圖 2.1、2.2 所示。由表 3.16 得知，氫鍵異結合行為也是會有放熱現象，當系統溫度上升時異結合平衡常數也隨之下降。



3.5 附錄：誤差估計

假設 x 為 u 、 v 、 w ... 等變數的函數，那麼個別的 x 值可以下式表示⁵⁴

$$x_i = f(u_i, v_i, w_i, \dots) \quad (3-31)$$

下列為 x 平均值的表示

$$\bar{x} = f(\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}, \dots) \quad (3-32)$$

依據定義， x 值的標準誤差平方可表示為

$$\sigma_x^2 = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{N} \sum (x_i - \bar{x})^2 \right] \quad (3-33)$$

其中 $x_i - \bar{x}$ 近似於下式

$$x_i - \bar{x} \cong (u_i - \bar{u}) \left(\frac{\partial x}{\partial u} \right) + (v_i - \bar{v}) \left(\frac{\partial x}{\partial v} \right) + (w_i - \bar{w}) \left(\frac{\partial x}{\partial w} \right) + \dots \quad (3-34)$$

因此， σ_x^2 可展開成

$$\begin{aligned} \sigma_x^2 &\cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum \left[(u_i - \bar{u}) \left(\frac{\partial x}{\partial u} \right) + (v_i - \bar{v}) \left(\frac{\partial x}{\partial v} \right) + (w_i - \bar{w}) \left(\frac{\partial x}{\partial w} \right) + \dots \right]^2 \\ &\cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum \left[(u_i - \bar{u})^2 \left(\frac{\partial x}{\partial u} \right)^2 + (v_i - \bar{v})^2 \left(\frac{\partial x}{\partial v} \right)^2 + (w_i - \bar{w})^2 \left(\frac{\partial x}{\partial w} \right)^2 \right. \\ &\quad + 2 \left((u_i - \bar{u})(v_i - \bar{v}) \left(\frac{\partial x}{\partial u} \right) \left(\frac{\partial x}{\partial v} \right) + (v_i - \bar{v})(w_i - \bar{w}) \left(\frac{\partial x}{\partial v} \right) \left(\frac{\partial x}{\partial w} \right) \right. \\ &\quad \left. \left. + (w_i - \bar{w})(u_i - \bar{u}) \left(\frac{\partial x}{\partial w} \right) \left(\frac{\partial x}{\partial u} \right) \right) + \dots \right] \end{aligned} \quad (3-35)$$

另外定義下面之方程式

$$\sigma_u^2 = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{N} \sum (u_i - \bar{u})^2 \right] \quad (3-36)$$

$$\sigma_v^2 = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{N} \sum (v_i - \bar{v})^2 \right] \quad (3-37)$$

$$\sigma_w^2 = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{N} \sum (w_i - \bar{w})^2 \right] \quad (3-38)$$

$$\sigma_{uv}^2 \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{N} \sum [(u_i - \bar{u})(v_i - \bar{v})] \right] \quad (3-39)$$

$$\sigma_{vw}^2 \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{N} \sum [(v_i - \bar{v})(w_i - \bar{w})] \right] \quad (3-40)$$

$$\sigma_{wu}^2 \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{N} \sum [(w_i - \bar{w})(u_i - \bar{u})] \right] \quad (3-41)$$

利用(3-36)~(3-41)式代換到(3-35)式可得

$$\begin{aligned} \sigma_x^2 \cong & \sigma_u^2 \left(\frac{\partial x}{\partial u} \right)^2 + \sigma_v^2 \left(\frac{\partial x}{\partial v} \right)^2 + \sigma_w^2 \left(\frac{\partial x}{\partial w} \right)^2 + 2 \left[\sigma_{uv}^2 \left(\frac{\partial x}{\partial u} \right) \left(\frac{\partial x}{\partial v} \right) \right. \\ & \left. + \sigma_{vw}^2 \left(\frac{\partial x}{\partial v} \right) \left(\frac{\partial x}{\partial w} \right) + \sigma_{wu}^2 \left(\frac{\partial x}{\partial w} \right) \left(\frac{\partial x}{\partial u} \right) \right] + \dots \end{aligned} \quad (3-42)$$

當 $x = auvw$ 時 (a 為常數, u 、 v 、 w 為變數), 代入(3-42)式之後

除以 x^2 可得

$$\frac{\sigma_x^2}{x^2} = \left(\frac{\sigma_u}{u} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_v}{v} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_w}{w} \right)^2 + 2 \left(\frac{\sigma_{uv}^2}{uv} + \frac{\sigma_{vw}^2}{vw} + \frac{\sigma_{wu}^2}{wu} \right) \quad (3-43)$$

當 $x = \frac{a}{buvw}$ 時 (a 、 b 為常數, u 、 v 、 w 為變數), 代入(3-42)式之

後除以 x^2 可得

$$\frac{\sigma_x^2}{x^2} = \left(\frac{\sigma_u}{u} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_v}{v} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_w}{w} \right)^2 + 2 \left(\frac{\sigma_{uv}^2}{uv} + \frac{\sigma_{vw}^2}{vw} + \frac{\sigma_{wu}^2}{wu} \right) \quad (3-44)$$

當 $x = \frac{u}{vw}$ 時 (u 、 v 、 w 為變數)，代入(3-42)式之後除以 x^2 可得

$$\frac{\sigma_x^2}{x^2} = \left(\frac{\sigma_u}{u}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_v}{v}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_w}{w}\right)^2 + 2\left(-\frac{\sigma_{uv}^2}{uv} + \frac{\sigma_{vw}^2}{vw} - \frac{\sigma_{wu}^2}{wu}\right) \quad (3-45)$$

若利用公式(2-9)以 $Y = \frac{[B]_0}{A_m}$ 對 $X = A_m$ 作線性圖。則假設截距 $b_m = \frac{1}{\varepsilon_m b}$ 、

斜率 $a_m = \frac{2K}{(\varepsilon_m b)^2}$ ，其截距和斜率標準誤差分別為 σ_{b_m} 及 σ_{a_m} 。

ε_m 可表示成

$$\varepsilon_m = \frac{1}{b_m b} \quad (3-46)$$

ε_m 的標準誤差可表示為

$$\sigma_{\varepsilon_m} = \frac{\sigma_{b_m}}{b_m} \varepsilon_m \quad (3-47)$$

K 可表示成

$$K = \frac{a_m \varepsilon_m^2 b^2}{2} \quad (3-48)$$

利用(3-43)式， K 的標準誤差可表示為

$$\sigma_K = \left\{ \left[\left(\frac{\sigma_{a_m}}{a_m}\right)^2 + 2\left(\frac{\sigma_{\varepsilon_m}}{\varepsilon_m}\right)^2 + 2\left(\frac{2\sigma_{a_m \varepsilon_m}^2}{a_m \varepsilon_m} + \frac{\sigma_{\varepsilon_m \varepsilon_m}^2}{\varepsilon_m \varepsilon_m}\right) \right] K^2 \right\}^{1/2} \quad (3-49)$$

若利用公式(2-12) 以 $Y = \frac{[B]_0}{A_d}$ 對 $X = \frac{1}{\sqrt{A_d}}$ 作線性圖。則假設截距

$b_d = \frac{2}{\varepsilon_d b}$ 、斜率 $a_d = \frac{1}{\sqrt{K \varepsilon_d b}}$ ，其截距和斜率標準誤差分別為 σ_{b_d} 及 σ_{a_d} 。

ε_d 可表示成

$$\varepsilon_d = \frac{2}{b_d b} \quad (3-50)$$

ε_d 的標準誤差可表示為

$$\sigma_{\varepsilon_d} = \frac{\sigma_{b_d}}{b_d} \varepsilon_d \quad (3-51)$$

K 可表示成

$$K = \frac{1}{a_d^2 \varepsilon_d b} \quad (3-52)$$

利用(3-44)式， K 的標準誤差可表示為

$$\sigma_K = \left\{ \left[2 \left(\frac{\sigma_{a_d}}{a_d} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\varepsilon_d}}{\varepsilon_d} \right)^2 + 2 \left(\frac{\sigma_{a_d a_d}^2}{a_d a_d} + \frac{2 \sigma_{a_d \varepsilon_d}^2}{a_d \varepsilon_d} \right) \right] K^2 \right\}^{1/2} \quad (3-53)$$

若利用第二章公式(2-20) 以 $Y = \frac{[X]_0}{A_x}$ 對 $X = \frac{1}{A_m}$ 作線性圖。則假設截距

$b_x = \frac{1}{\varepsilon_x b}$ 、斜率 $a_x = \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_x K_x}$ ，其截距和斜率標準誤差分別為 σ_{b_x} 及 σ_{a_x} 。

ε_x 可表示成

$$\varepsilon_x = \frac{1}{b_x b} \quad (3-54)$$

ε_x 的標準誤差可表示為

$$\sigma_{\varepsilon_x} = \frac{\sigma_{b_x}}{b_x} \varepsilon_x \quad (3-55)$$

K_x 可表示成

$$K_x = \frac{\varepsilon_m}{a_x \varepsilon_x} \quad (3-56)$$

利用(3-45)式， K_x 的標準誤差可表示為

$$\sigma_{K_x} = \left\{ \left[\left(\frac{\sigma_{\varepsilon_m}}{\varepsilon_m} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{a_x}}{a_x} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\varepsilon_x}}{\varepsilon_x} \right)^2 + 2 \left(-\frac{\sigma_{\varepsilon_m a_x}^2}{\varepsilon_m a_x} + \frac{\sigma_{a_x \varepsilon_x}^2}{a_x \varepsilon_x} - \frac{\sigma_{\varepsilon_x \varepsilon_m}^2}{\varepsilon_x \varepsilon_m} \right) K_x^2 \right] K_x^2 \right\}^{1/2} \quad (3-57)$$

已知在每個溫度 (T) 下的 K 值及其標準誤差，利用下述公式⁵⁵ 將 $y_i = \ln K_i$ 、 $x_i = \frac{1}{T}$ 、 σ_i ($\ln K_i$ 之標準誤差) 代入，可以求出線性迴歸的斜率 A 、截距 B 及其標準誤差 σ_A 、 σ_B 。如此所求出的迴歸方程式能考慮到 K 值誤差所造成的結果。

$$A = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \sum \frac{1}{\sigma_i^2} & \sum \frac{y_i}{\sigma_i^2} \\ \sum \frac{x_i}{\sigma_i^2} & \sum \frac{x_i y_i}{\sigma_i^2} \end{vmatrix} = \frac{1}{\Delta} \left(\sum \frac{1}{\sigma_i^2} \sum \frac{x_i y_i}{\sigma_i^2} - \sum \frac{x_i}{\sigma_i^2} \sum \frac{y_i}{\sigma_i^2} \right) \quad (3-58)$$

$$B = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \sum \frac{y_i}{\sigma_i^2} & \sum \frac{x_i}{\sigma_i^2} \\ \sum \frac{x_i y_i}{\sigma_i^2} & \sum \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} \end{vmatrix} = \frac{1}{\Delta} \left(\sum \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} \sum \frac{y_i}{\sigma_i^2} - \sum \frac{x_i}{\sigma_i^2} \sum \frac{x_i y_i}{\sigma_i^2} \right) \quad (3-59)$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} \sum \frac{1}{\sigma_i^2} & \sum \frac{x_i}{\sigma_i^2} \\ \sum \frac{x_i}{\sigma_i^2} & \sum \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} \end{vmatrix} = \sum \frac{1}{\sigma_i^2} \sum \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} - \left(\sum \frac{x_i}{\sigma_i^2} \right)^2 \quad (3-60)$$

$$\begin{aligned}
\sigma_A^2 &\cong \sum_{j=1}^N \frac{\sigma_j^2}{\Delta^2} \left[\frac{x_j^2}{\sigma_j^4} \left(\sum \frac{1}{\sigma_i^2} \right)^2 - \frac{2x_j}{\sigma_j^4} \sum \frac{1}{\sigma_i^2} \sum \frac{x_i}{\sigma_i^2} + \frac{1}{\sigma_j^4} \left(\sum \frac{x_i}{\sigma_i^2} \right)^2 \right] \\
&= \frac{1}{\Delta^2} \left[\sum \frac{x_j^2}{\sigma_j^2} \left(\sum \frac{1}{\sigma_i^2} \right)^2 - 2 \sum \frac{x_j}{\sigma_j^2} \sum \frac{1}{\sigma_i^2} \sum \frac{x_i}{\sigma_i^2} + \sum \frac{1}{\sigma_j^2} \left(\sum \frac{x_i}{\sigma_i^2} \right)^2 \right] \quad (3-61) \\
&= \frac{1}{\Delta^2} \left(\sum \frac{x_j^2}{\sigma_i^2} \right) \left[\sum \frac{1}{\sigma_j^2} \sum \frac{1}{\sigma_i^2} - \left(\sum \frac{x_i}{\sigma_i^2} \right)^2 \right] \\
&= \frac{1}{\Delta} \sum \frac{1}{\sigma_i^2}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sigma_B^2 &\cong \sum_{j=1}^N \frac{\sigma_j^2}{\Delta^2} \left[\frac{1}{\sigma_j^4} \left(\sum \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} \right)^2 - \frac{2x_j}{\sigma_j^4} \sum \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} \sum \frac{x_i}{\sigma_i^2} + \frac{x_j^2}{\sigma_j^4} \left(\sum \frac{x_i}{\sigma_i^2} \right)^2 \right] \\
&= \frac{1}{\Delta^2} \left[\sum \frac{1}{\sigma_j^2} \left(\sum \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} \right)^2 - 2 \sum \frac{x_j}{\sigma_j^2} \sum \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} \sum \frac{x_i}{\sigma_i^2} + \sum \frac{x_j^2}{\sigma_j^2} \left(\sum \frac{x_i}{\sigma_i^2} \right)^2 \right] \quad (3-62) \\
&= \frac{1}{\Delta^2} \left(\sum \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} \right) \left[\sum \frac{1}{\sigma_j^2} \sum \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} - \left(\sum \frac{x_i}{\sigma_i^2} \right)^2 \right] \\
&= \frac{1}{\Delta} \sum \frac{x_i^2}{\sigma_i^2}
\end{aligned}$$

若利用 van't Hoff 公式 ($\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$) 以 $Y = \ln K$ 對 $X = \frac{1}{T}$ 作線性圖。

則截距 $B = \frac{\Delta S^\circ}{R}$ 、斜率 $A = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$ 。

ΔS° 可表示成

$$\Delta S^\circ = BR \quad (3-63)$$

ΔS° 的標準誤差可表示為

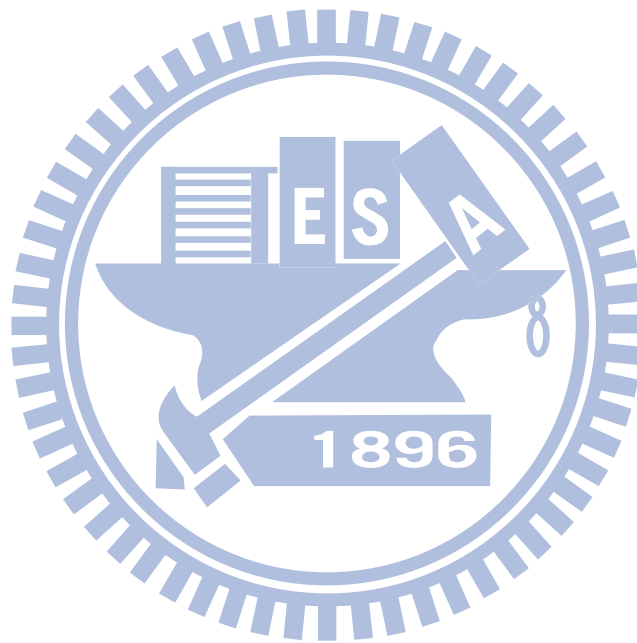
$$\sigma_{\Delta S^\circ} = \frac{\sigma_B}{B} \Delta S^\circ \quad (3-64)$$

ΔH° 可表示成

$$\Delta H^\circ = -AR \quad (3-65)$$

ΔH° 的標準誤差可表示為

$$\sigma_{\Delta H^\circ} = \frac{\sigma_A}{A} \Delta H^\circ \quad (3-66)$$



第四章 結論

本論文選用 2-(三氯乙醯基)吡咯當作研究的分子，以 FTIR 為研究工具來探討 2-(三氯乙醯基)吡咯在不同溶液中的氫鍵自結合現象，及 2-(三氯乙醯基)吡咯與甲苯形成錯體的異結合現象。本實驗室所推導的公式可用來處理單雙體自異結合紅外線光譜所得數據，單體的總吸收度及雙體的總吸收度可以分開來處理。有別於以往只利用單體吸收面積求得 K 值的方法，我們的方法更加準確，且求得的數值還能相互對照印證。

使用 Galatic 出品的光譜分析軟體，來分析單雙體自異結合的紅外線光譜。所得到的實驗數據再帶入我們所推導出的公式，可以求得單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 、雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 、錯體總莫耳吸收係數 ϵ_x 及單雙體自、異結合平衡常數。然後利用單雙體自、異結合平衡常數可以求出自、異結合標準焓 ΔH° 和標準熵 ΔS° 。

歸納本論文的研究結果：

1. 2-(三氯乙醯基)吡咯在四氯乙烯、環己烷、甲基環己烷、正辛烷等溶劑的單雙體自結合平衡現象皆有熱量伴隨釋出，其溶劑介電常數的大小為：四氯乙烯 > 環己烷 > 甲基環己烷 > 正辛烷。經由溶劑極性的不同來探討其造成的溶劑效應，且會反應在單雙體自結合平衡常數、單雙體吸收峰位置的變化、自結合標準焓及自結

合標準熵等方面，這些可用來判斷 2-(三氯乙醯基)吡咯在不同溶劑中形成雙體的趨勢及氫鍵強度。自結合平衡常數大小(正辛烷：25.3、甲基環己烷：22.1、環己烷：21.8、四氯乙烯：7.2 mol⁻¹ L 於 15 °C) 可知分子在不同溶劑中形成雙體的趨勢為：正辛烷 > 甲基環己烷 > 環己烷 > 四氯乙烯。而單雙體吸收峰位置的變化(正辛烷：115.8、甲基環己烷：115.7、環己烷：114.5、四氯乙烯：110.9 cm⁻¹ 於 15 °C) 可知分子在不同溶劑中形成氫鍵的強度為：正辛烷 > 甲基環己烷 > 環己烷 > 四氯乙烯。然後自結合標準焓(正辛烷：-29.9、甲基環己烷：-26.7、環己烷：-29.2、四氯乙烯：-21.8 kJ mol⁻¹) 和標準熵(正辛烷：-76.7、甲基環己烷：-67.1、環己烷：-74.8、四氯乙烯：-59.0 J mol⁻¹ K⁻¹) 也可知分子在不同溶劑中形成氫鍵的強度為：正辛烷 > 環己烷 > 甲基環己烷 > 四氯乙烯。由此可知溶劑介電常數愈小形成雙體的趨勢及氫鍵強度會愈大。

2. 利用推導出的公式(3-28)可用來檢驗雙體的形態為線性或環狀，

$$\text{以 } Y = \frac{A_m^a [1 + 2(KA_d / b\varepsilon_d)^{1/2}]}{[B]_0 b} \text{ 對 } X = \left(\frac{KA_d}{b\varepsilon_d} \right)^{1/2} \text{ 作線性圖，得到截距 } Q = \varepsilon_m,$$

斜率 $P = \tilde{\varepsilon}_m$ 。雙體為環狀形式則所作的線性圖會是斜率為 0 的水平線，若不是水平線則雙體為線性形式。由於實驗上的誤差使得實驗結果不完全為水平線但有接近水平線的趨勢，故視同 2-(三氯

乙醯基)吡咯形成環狀雙體。

3. 在四氯乙烯單雙體自結合平衡系統中加入甲苯當作質子接受者，甲苯會與 2-(三氯乙醯基)吡咯的 N-H 官能基形成 N-H $\cdots\pi$ 氫鍵異結合系統，自異結合共存系統因此產生。由於甲苯的濃度非常稀薄，並不會改變原來單雙體吸收峰的位置，但是自異結合呈現競爭狀態會造成單雙體總吸收度降低。而 2-(三氯乙醯基)吡咯與甲苯形成錯體的現象也有放熱的行為發生，其異結合標準焓 ΔH° 和標準熵 ΔS° 分別為 $-41.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 及 $-158.7 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。



參考文獻

1. Andrew J. Dingley, James E. Masse, Juli Feigon, and Stephan Grzesiek, *J. Biomol. NMR* **16**, 279 (2000).
2. Alexander C. Drohat and James T. Stivers, *Biochemistry* **39**, 11865 (2000).
3. Andrew J. Dingley, Robert D. Peterson, Stephan Grzesiek, and Juli Feigon, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 14466 (2005).
4. M. Tarek and D. J. Tobias, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 138101 (2002).
5. Bryan A. Krantz, Alok K. Srivastava, Sehat Nauli, David Baker, Robert T. Sauer, and Tobin R. Sosnick, *Nature Struct. Biol.* **9**, 6 (2002).
6. Florence Cordier and Stephan Grzesiek, *J. Mol. Biol.* **715**, 739 (2002).
7. Krisztian Fodor, Veronika Harmat, Richard Neutze, Laszlo Szilagy, Laszlo Graf, and Gergely Katona, *Biochemistry* **45**, 2114 (2006).
8. Alexander Eletsy, Tim Heinz, Osvaldo Moreira, Alexander Kienhöfer, Donald Hilvert, and Konstantin Pervushin, *J. Biomol. NMR* **24**, 31 (2002).
9. S. N. Vinogradov and R. H. Linnell, *Hydrogen Bonding* (Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1971).
10. 高大宇,「以 FTIR 探討 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇與 3-乙基-2-甲基-3-戊醇兩種具有立體障礙醇類的氫鍵自結合現象」, 交大應化所博士論文, 民國九十三年。
11. Wei-Chen Luo, Jyh-Long Lay, and Jenn-Shing Chen, *Z. Phys. Chem.* **216**, 829 (2002).

12. P. W. Bell, A. J. Thote, Y. Park, R. B. Gupta, and C. B. Roberts, *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 6280 (2003).
13. F. Schwager, E. Marand, and R. M. Davis, *J. Phys. Chem.* **100**, 19268 (1996).
14. N. D. Coggeshall and E. L. Saier, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5414 (1951).
15. 楊凱婷, 「以 FTIR 探討 2-吡咯甲醛的氫鍵自結合、異結合及構型轉換現象」, 交大分子科學研究所碩士論文, 民國九十七年。
16. Gurpreet S. Kapur, Eurico J. Cabrita, and Stefan Berger, *Tetrahedron Lett.* **41**, 7181 (2000).
17. W. C. Luo and J. S. Chen, *Z. Phys. Chem.* **215**, 1 (2001).
18. Steven P. Brown, Marta Perez-Torrallba, Dioni'sia Sanz, Rosa Maria Claramunt, and Lyndon Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7 (2002).
19. Peter M. Tolstoy, Sergei N. Smirnov, Ilya G. Shenderovich, Nikolai S. Golubev, Gleb S. Denisov, and Hans-Heinrich Limbach, *J. Mol. Struct.* **700**, 19 (2004).
20. Michael H. Abraham, Raymond J. Abraham, Jonathan Byrne, and Lee Griffiths, *J. Org. Chem.* **71**, 3389 (2006).
21. Gerhard Althoff, Jose Ruiz, Venancio Rodri'guez, Gregorio Lopez, Jose Perez, and Christoph Janiak, *CrystEngComm* **8**, 662 (2006).
22. Gordana S. Uscumlic, Dusan Z. Mijin, Natasa V. Valentic, Vlatka V. Vajs, and Biljana M. Susic, *Chem. Phys. Lett.* **397**, 148 (2004).
23. R. S. Musa and M. Eisner, *J. Chem. Phys.* **30**, 227 (1959).
24. J. S. Chen, C. C. Wu, and D. Y. Kao, *Spectrochim. Acta Part A* **60**, 2287 (2004).

25. J. S. Chen and D. Y. Kao, *Z. Phys. Chem.* **218**, 231 (2004).
26. J. S. Chen and D. Y. Kao, *J. Chin. Chem. Soc.* **51**, 881 (2004).
27. Yung Sam Kim and Robin M. Hochstrasser, *PNAS* **102**, 32 (2005).
28. Christoph Kolano, Jan Helbing, Mariusz Kozinski, Wolfram Sander, and Peter Hamm, *Nature* **444**, 23 (2006).
29. Junrong Zheng and Michael D. Fayer, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 14 (2007).
30. Ryouta Takahashi, Koji Okajima, Hiroyuki Suzuki, Hiro Nakamura, Masahiko Ikeuchi, and Takumi Noguchi, *Biochemistry* **46**, 22 (2007).
31. H. Maeda, Y. Wang, Y. Ozaki, M. Suzuki, M. A. Czarnecki, and M. Iwahashi, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **45**, 121 (1999).
32. D. Salcedo and M. Costas, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 3781 (1997).
33. Lars-Åke Näslund, David C. Edwards, Philippe Wernet, Uwe Bergmann, Hirohito Ogasawara, Lars G. M. Pettersson, Satish Myneni, and Anders Nilsson, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5995 (2005).
34. G. A. Jeffery, *An Introduction to Hydrogen Bonding* (Oxford University Press, New York, 1997).
35. Nataliya A. Prokopenko, Isaac A. Bethea, Charles J. Clemens, Anna Klimek, Kellianne Wargo, Christian Spivey, Karima Waziri, and Alexander Grushow, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 490 (2002).
36. (a) B. Stuart, *Modern Infrared Spectroscopy*, edited by D. J. Ando (Wiley, New York, 1996).
(b) G. C. Pimental and A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond* (W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1960).
(c) B. George and P. McIntyre, *Infrared Spectroscopy*, edited by D. J.

- Mowthorpe (John Wiley & Sons, New York, 1987).
- (d) H. Günzler and H. U. Gremlich, *IR Spectroscopy*, translated by M. J. Blümich (Wiley-VCH, Weinheim, 2002).
37. In Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., edited by H. F. Mark, D. F. Othmer, C. G. Overberger, and G. T. Seaborg (Wiley, New York, 1979), Vol. 5.
38. W. West and R. T. Edwards, *J. Chem. Phys.* **5**, 14 (1937).
39. E. Bauer and M. Magat, *J. Phys. Radium* **9**, 319 (1938).
40. A. A. Maryott and E. R. Smith, *Table of Dielectric Constants of Pure Liquids* (National Bureau of Standards Circular 514, Washington 25, D. C., 1951).
41. <http://www.dfmg.com.tw/safe/safe/7306.html>
42. <http://en.wikipedia.org/wiki/Cyclohexane>
43. <http://www.sigmaaldrich.com/sigma-aldrich/home.html>
44. <http://www.arb.ca.gov/bd/solvents/solvent-pages/Hydrocarbon-HTML/methylcyclohexane.htm>
45. <http://www.jtbaker.nl/>
46. Thermophysical Properties of Fluid Systems in NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/>.
47. R. G. Gordon, *Adv. Mag. Resonance* **3**, 1 (1968).
48. G. J. Boobyer and W. J. Orville-Thomas, *Spectrochim. Acta* **22**, 147 (1966).
49. L. K. Dyllal and J. E. Kemp, *Spectrochim. Acta* **22**, 483 (1966).

50. J. T. Shimozawa and M. K. Wilson, *Spectrochim. Acta* **22**, 1599 (1966).
51. R. L. Jones, *Spectrochim. Acta* **22**, 1555 (1966).
52. J. S. Franzen and R. E. Stephens, *Biochemistry* **2**, 1321 (1963).
53. 廖培真，「利用 IR 光譜研究分子的氫鍵自異結合」，交大應化所碩士論文，民國九十六年。
54. P. R. Bevington and D. K. Robinson, *Data Reduction and Error Analysis*, 3rd ed. (McGraw-Hill, Boston, 2003), pp. 40、41.
55. P. R. Bevington and D. K. Robinson, *Data Reduction and Error Analysis*, 3rd ed. (McGraw-Hill, Boston, 2003), pp. 105、109.

