

第一章 緒論

1-1 氫鍵簡介

氫鍵最早大約是在 1920 年就被定義。¹ 氫鍵的形成要素是：當氫接在一個高電負度原子上，去接近另一個高電負度的路易士鹼 (electric pair donor) 時便會產生，包括 σ 電子對或 π 電子對皆可。氫鍵的作用在分子內或分子與分子間皆可。相同的分子間彼此的氫鍵作用，我們就稱之為「自結合」。這也是本篇論文討論的主題。氫鍵性質在科學研究上是非常重要的。在沒有氫鍵的系統中，氣體、液體或固體的物理性質，我們稱為「常態」，其性質與其化學組成有莫大關係。例如分子量的大小，可以決定沸點與熔點的高低。而具有氫鍵的物質則不會遵守此規律性。例如它能造成水分子的異常高的沸點、比熱、密度及汽化熱。在生化上則可使氨基酸中的 -CO-NH- 基長鏈得以穩定，不會隨意旋轉或裂解。於是，探討氫鍵的工作，就變成了一個熱門的課題。而研究的方法也很多樣，常見的有核磁共振、²⁻⁵ 紅外光與近紅外光、⁶⁻⁹ 熱容量、^{10,11} X-射線繞射、¹² 超音波、¹³ 介電常數^{14,15} 等等方法。氫鍵的能量較一般化學鍵弱，而比一般的凡得瓦力強，強度範圍也很廣，從硫苯酚(thiophenol)與苯系統的 -0.5kcal/mol 鍵能，¹⁶ 到 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{HF}_2^-$ 的 -37kcal/mol 鍵能都有。¹⁷ 大致上我們依氫鍵鍵能強弱區分為弱氫鍵 (<3 kcal / mol)，中(3 到 10 kcal / mol)，強(>10 kcal / mol) 三

種。²⁴

1-1-1 氫鍵的物理性質^{18,19}

如上所述，對於一個含有氫鍵的分子，其物理性質與不含氫鍵的系統有很大的不同。氫鍵除了會使分子擁有異常高的沸點與熔點之外，還會影響下列物理量的量度。

(1) 分子量：兩個或兩個以上的分子間氫鍵鍵結會造成表像(apparent)分子總數下降，以及表像平均分子量的上升。在汽態時，平均分子量的上升會使得分子與理想氣體有很大的偏離。利用理想氣體方程式 $PV = (w/M)(RT)$ ，可由表〈1-1〉看出一些酸類分子在汽態時的分子量與溫度的關係。^{20,21} 由表中可以看出在高溫時，這些酸類的性質比較接近理想氣體。其原理如下：



當溫度升高時，因為氫鍵的形成為放熱反應，而使平衡朝向單體移動。

另一方面，分子間氫鍵對於改變分子量的效應，也可以在溶液系統中發現。溶質的分子間氫鍵可使溶液的沸點更高，凝固點更低。前人²²曾做過 3,5-dimethyl pyrazole $\langle (CH_3)_2C_3N_2H_2 \rangle$ 溶於苯中的實驗，當濃度分別為 0.008, 0.026, 0.048, 0.083, 0.124 M 時測量凝固點，發現

其分子量增加率(M/M_0)分別為 1.262, 1.534, 1.784, 1.977, 2.176。其中 M 為分子的表像分子量， M_0 為分子的真實分子量。這表示含氫鍵物質溶液的濃度越高，氫鍵自結合的比率越大，造成溶質的平均分子量越高，溶液也就越偏離理想性。

表 1-1 一些酸類於氣態時的表像(apparent)分子量^{20,21}

酸類	溫度 (K)	表像分子量	真實分子量
乙酸	350.0	92.7	60.0
	375.0	84.5	60.0
	395.8	73.9	60.0
	428.0	67.7	60.0
	467.8	67.9	60.0
丁酸	414.5	110.9	88.1
	445.8	107.1	88.1
	468.6	101.0	88.1
庚酸	462.5	138.1	130.2
	473.7	136.5	130.2
	500.2	133.5	130.2

(2) 汽化熱與道爾吞常數：在 1884 年道爾吞發現了莫耳分子汽化熱與沸點的常數關係： $\Delta H_{\text{vap}}/T_{\text{boiling}} \approx 22 \text{ cal/deg mole}$ 。從表〈1-2〉中可發現含氫鍵液體如水和乙醇會有較高的道爾吞常數。這是因為含氫鍵物質通常需要很大的汽化熱能來打斷氫鍵。所以雖然我們知道含氫鍵液體有較高的沸

點，但是其汽化熱增加得更多，而使其偏離道爾吞常數。

表 1-2 道爾吞常數¹⁸

化合物	T_b / K	$\Delta H_{vap} / kcal\ mol^{-1}$	$\Delta H_{vap} / T_b$
CCl_4	350	7.1	20.4
C_2H_5OH	351	9.5	26.9
C_6H_6	353	7.5	21.2
H_2O	373	9.7	26.0
CH_3COOH	391	5.8	24.8
$(CH_3)_2CO$	329	7.2	22.0
furan / C_4H_4O	305	6.5	21.3

(3) 黏度與彈性：在氫鍵系統中由於分子結構的增大，而造成運動自由度的降低，黏度因此而會上升。黏度通常是隨著分子量大小而增加。圖〈1-1〉為一些液態物質的分子量對黏度做圖。從圖中我們可以看出不具氫鍵的物質如丙酮、苯、乙醚和正烷類的黏度偏低，而水與醇類則相對具有較高的黏度。此外一些擁有多氫氧基的醇類如乙二醇、丙三醇，這些物質因為具有更多的氫鍵，而有著更高的黏度。

液體的彈性常數則與其內部構造的能量有關。這能量是維持此液態晶格穩定的能量。在含氫鍵的液體中，這內能與單位體積內的氫鍵數目，也就是氫鍵的密度相關。決定晶格能大小的因子主要有溫度和壓力兩個。首先，氫鍵的高方向性使得其易受熱打斷，所以氫鍵的密度比分子的密度更

容易受熱改變。其次，當晶格進入真空狀態時，也會造成氫鍵密度的減弱。

我們所算的氫鍵反應熱(ΔH)與反應熵(ΔS)，就是打破氫鍵的能量。

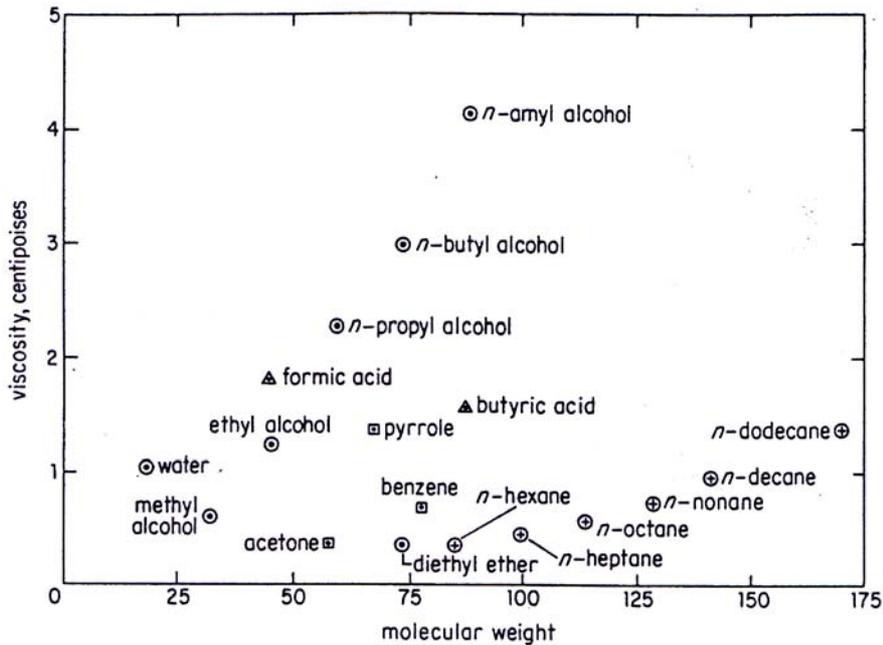


圖 1-1 在 20°C 時一些液體的黏度¹⁸

(4) 介電常數與偶極距：含氫鍵溶質 A—H 的偶極距為 μ ，則當自結合為 A—H...A—H 雙體時的偶極則增為 2μ ，此時溶質的介電常數則大致位於 2μ 至 $(2\mu)^2$ 之間。因此含有分子間氫鍵的液體例如水會有非常高的介電常數，而會形成分子內氫鍵的分子則介電常數值很低。

A—H 在溶液中的介電常數增加量(dielectric increment) $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{solution}} - \varepsilon_{\text{solvent}}$ 。A—H 在鈍性溶劑中

$$\Delta\varepsilon \propto C_{\text{AH}} \mu_{\text{AH}}^2$$

其中 C_{AH} 為濃度， μ_{AH} 為 A-H 在溶劑中的偶極距作用。若 A-H 與一電子對授體 B 混合在溶液中，當 B 加入溶液中與 AH 形成錯合物 AHB，則介電常數增加量為

$$\Delta\epsilon(AH + B) \propto C_B \mu_{AHB}^2$$

當錯合物形成時，發現其偶極距 μ_{AHB} 並不會等於原本 μ_{AH} 和 μ_B 的總和，而會較總和為大。例如 CH_3CN 的偶極距為 3.96，氯仿為 1.01，當兩者 1:1 混合時的偶極距和應該是 4.97，而實驗結果卻發現為 5.12。有人認為這與選擇的溶劑性質有關。²³

1-1-2 影響氫鍵平衡的三種主要因素^{19,24}

(1) 溫度效應：關於溫度效應的影響，Liddle 與 Becker³⁰ 做過甲醇在四氯化碳系統中的 IR 實驗。於 0.005M 的濃度之下，當系統溫度由 263K 升至 323K，發現單體的吸收強度降低 36%，其吸收峰位置也增加了 6 cm^{-1} (約 0.2%)。由此可知溫度效應對 ν_s 的影響是很大的。而甲醇的 C-H 基部分則沒有這種改變。另外這也表示 O-H 基與四氯化碳的作用，會受到溫度很大的影響。

(2) 濃度效應：在鈍性溶劑中，溶質濃度改變對光譜的影響和溫度改變的影響是一樣重要的。當濃度下降時，單體的吸收強度也會下降，吸收峰位置會上升。利用濃度對吸收度的線性關係，我們便能求出溶質在溶劑中的吸收係數與平衡常數。當然，隨著溶質濃度的增加，也有可能產生不同形

式的多體。

前人³¹曾做過酚類的立體障礙對於濃度效應的關係，發現若是酚類的立體障礙愈大，則濃度改變時其單體的吸收位移變化越小。這是因為分子間氫鍵的數目減少了，所以吸收的變化也就減小了。

(3) 溶劑效應：溶劑的極性對於溶質的氫鍵形式影響很大。在鈍性溶劑中，溶質之間互相利用氫鍵來自結合；而當溶劑的極性增加，則溶質與溶劑的作用力也開始增強，自結合的強度減弱，溶質的 ν_s 吸收位置會往低波數移動。若溶劑是很強的電子對予體，而且濃度夠大，則溶質不再自結合，而會與溶劑形成新的氫鍵平衡。溶液的介電常數在鈍性溶劑中與溶質和溶質間的偶極距的平方成正比。³¹當溶劑的介電常數越大，則溶質的標準結合焓與熵的絕對值也隨之下降。而溶質自結合氫鍵的能量也正比於介電常數的倒數。³²

1-1-3 探討氫鍵自結合的常見模式：

關於醇類如何在鈍性溶劑中的氫鍵自結合求取平衡常數的研究，過去已推導出了很多模式。其中包括了

雙體自結合模式：這是對於含氫鍵分子具有龐大立體阻礙時的假設。過去有人在 2,4-二甲基-3-乙基-3-戊醇、³⁵2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇、^{36,37}2,2,4,4-四甲基-3-戊醇³⁸等醇類自結合的系統中用過此種模式。

線性連續自結合模式(continuous linear association model)：假設醇類的 OH 基都是以線性方式自結合，則在平衡時 $K_1=K_2=K_3=\dots=K_c$ 。有人^{9,39}認為乙醇在 CCl_4 中於低濃度時的自結合會受到溶劑的微弱氫鍵干擾，不易形成長鏈；但在高濃度時會以這種模式自結合。

單體雙體多體模式：同上，認為醇類的自結合為線性聚合，但是雙體平衡常數 K_1 則不同於多體平衡常數 $K_2=K_3=\dots=K_c$ 。Coggeshall²⁹ 等人利用此模式研究醇類及酚類的 IR 光譜，發現一般的分子若只用雙體平衡常數做校正，則當溶質濃度增加時平衡常數值會隨之增加；證明自結合並不會只停在雙體。但是當遇到立體障礙大的分子，例如鄰-異丁基酚及其衍生物，則單雙體平衡常數 K_1 將不再隨溶質濃度而改變；這也是這種模式的特例，其自結合只到雙體為止。

另外還有一個和這種類型類似的模式：單體三體多體模式。其假設為溶液中的雙體量很少而可忽略，而環狀三體又是一種穩定的六圓環結構，因此推斷自結合的最小單位為三體。³³ 也有人³² 研究正辛醇(n-octanol)溶於正癸烷(n-decane)系統的第一倍頻 IR 光譜，認為這應該是單體—環狀四體的自結合系統。

1-2 FTIR 簡介^{19,25-27}

IR 光譜法是史上第一個用來研究氫鍵的方法，而且也是目前利用各種

方法來獲得氫鍵系統的數據中，使用最多，最快速而簡便的方法。最重要的是，從 IR 光譜的資料中，我們可以探討這些氫鍵的細微結構。

從 1950 年代以來，IR 儀器已經有廣泛的商業化應用。目前市面上量產最多，使用最廣泛的是傅立葉紅外光譜儀(FTIR)，搭配麥克生干擾儀(Michlson interfero- meter)，可以克服以前傳統光譜儀每次只可以測量一個波長的缺點，以及細縫對能量及單色光的限制。其介紹分別如下：

〈一〉 麥克生干擾儀：此光學平面圖如圖〈1-2〉所示。光線由光源 S 產生，再聚焦於光束分劈鏡(beam splitter)上。一半的光線可穿透劈光鏡到達移動鏡片，在反射回來到劈光鏡上；其中一部份的光線被反射經過樣品，

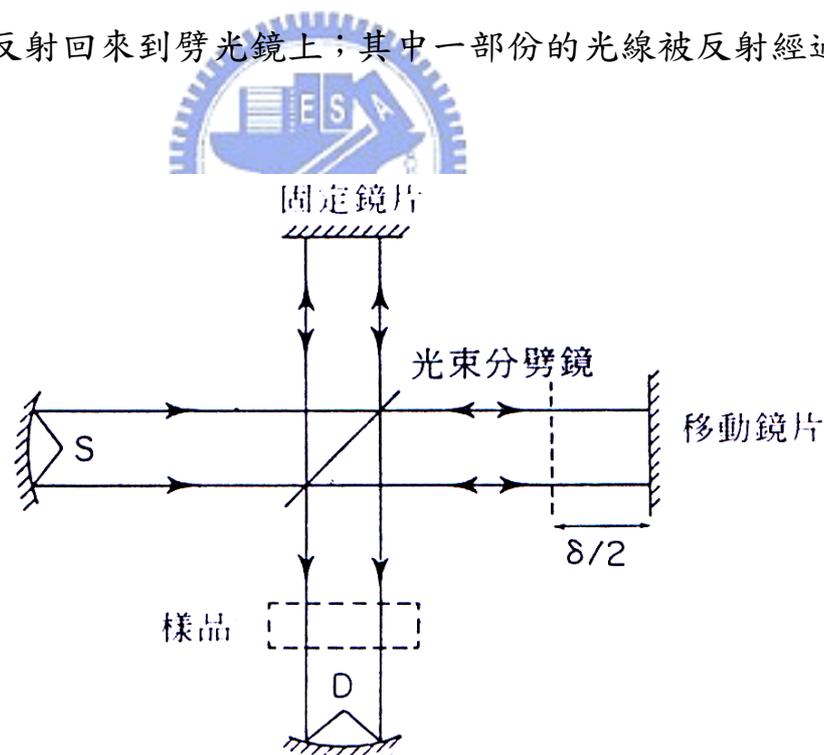


圖 1-2 邁克生干擾儀 〈S=光源，D=偵測器〉

再傳至偵測器 D。另外一半的光源則被劈光鏡反射到固定鏡片，再反

射經樣品至偵測器。

當移動鏡片產生兩條光線進行相等的距離〈無相位差〉而到達偵測器時，則可在偵測器測得一很強的訊號。當移動鏡片掃瞄到某一距離，相對於無相位差時，則產生干擾性圖譜。麥式明白其中包含著光譜的資訊。當移動鏡片掃瞄 $d/2$ 的距離則產生 d 的相差。其干擾結果的圖譜如圖〈1-3〉所示：(1)單色光源；(2)多色光源。前者為簡單的餘弦方程，後者則為較複雜的形式。因為其包含所有被偵測輻射的資訊。

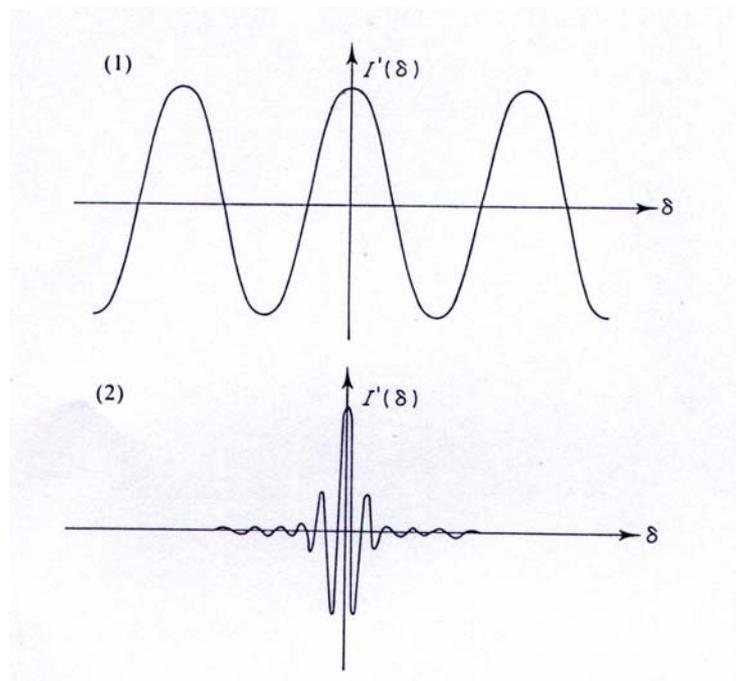


圖 1-3 干擾圖譜：(1)單色光輻射 (2)白光

〈二〉傅立業轉換的原理為：在某一特定波長 $\bar{\nu}$ ，落於偵測器的強度 $I(\delta)$ 與光譜能量密度(spectral power density)的關係為

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos 2\pi\bar{\nu}\delta \cdot d\bar{\nu}$$

其為餘弦傅立葉轉換的一半，此外

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos 2\pi\bar{\nu}\delta \cdot d\delta$$

此二方程式可以互相轉換，稱為傅立葉轉換組(Fourier Transform pair)。第一式中表示能量密度為相位長度不同的函數，此為干擾圖譜。第二式中表示強度為相位長度不同的函數，此為一光譜。基本的 FTIR 實驗操作是取得具有樣品及背景之干擾圖譜，再將其轉換成光譜圖，扣掉後便為我們所需的結果。現在的數學方法已能使圖譜快速的轉換，並結合新近之微電腦處理，使計算迅速地隨光波同時進行。



1-2-1 FTIR 儀器²⁵⁻²⁷

光源和偵測器：大多數的 FTIR 光譜是記錄其吸收光譜，通常需要具有好的放射光源。光源通常由陶瓷白熱絲在 1500K 溫度下產生。

偵測器要能很快速的偵測大量的能量，一般使用一種熱電晶體設計結合氬三甘氨酸硫酸鹽的材質。

移動鏡片：此為干擾器中最重要的部分。必須非常準確的對位，才能在掃描於距離之間對應到一已知值，因此必須經常校正。若偏離則會造成背景光譜的影響，如圖〈1-4〉所示。其中，〈ii〉在高頻位置的能量只比〈i〉稍低，但〈iii〉中則降低很多。

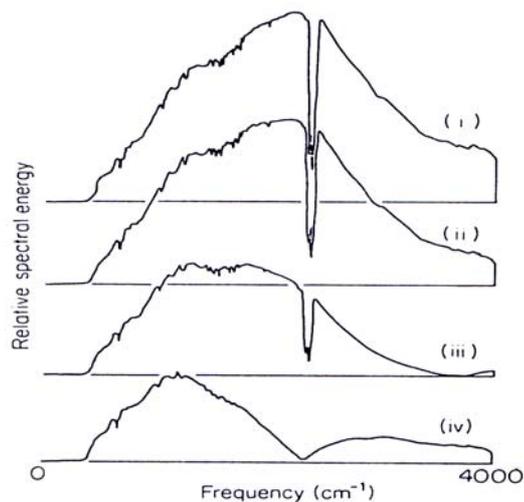


圖 1-4 單光束圖譜：當干擾儀位於 (i) 準確對位
(ii) 普通對位 (iii) 偏離對位 (iv) 非常偏離對位

平均訊號：於快速掃瞄的干擾儀中，訊號與雜訊比 S/N 與掃瞄次數有關。其關係式為 $S/N \propto n^{1/2}$ 。也就是掃瞄 100 次可增加十倍的改善。

數位化：干擾圖譜為偵測器得之信號，必須將其數位化才能經由傅立業轉換成光譜圖。愈多的數據點愈能代表真實的干擾圖譜，則愈能得到較好的光譜圖。因我們不可能找到無限多點，因此在某一特定解析度下需有一適當數目之數據點。如果光譜的範圍介於 ν_{\max} 和 ν_{\min} 之間，則數據點需有：

$$N = \frac{2(\bar{\nu}_{\max} - \bar{\nu}_{\min})}{\Delta\bar{\nu}}$$

將干擾圖譜數位化轉換成光譜圖，其中有兩大因素會造成誤差。其一，轉換過程中，實為對有限數據積分，而非無限多點；第二種原因是樣品於偵測時不穩定，在掃瞄期間有所變化。

相位修正：此修正是確定於掃瞄期間，樣品保持固定。

解析度：解析度決定於兩條光線之間最大相位差異。如解析度要求分別為 1, 0.1, 0.01 cm^{-1} ，則最大相位差分別需要 1, 10, 100 cm^{-1} 。

1-2-2 光譜解說

一多原子分子含有 N 個原子則具有 3N 個自由度。非直線分子扣掉三個移動自由度，三個轉動自由度之後，還有 3N-6 個振動模式。直線分子少一個轉動自由度，所以振動模式有 3N-5 個。通常即使非常簡單的有機分子，亦會有非常多不同的振動。例如溴化烯類分子



以非線性分子公式計算，3N-6 應有 21 種不同的振動模式。包括：

C=C 伸縮、C-H 伸縮、C-C 伸縮、C-Br 伸縮、

末端 CH_2 基向外和向內彎曲、 $=\text{CH}$ 基向外和向內彎曲、

CH_2Br 基的變形振動、 CH_2Br 基的搖擺及振動、

C=C 和 C-C 鍵的扭動、C=C-C 的彎曲。

而實際上：(1)由於許多振動頻率，已超出一般掃瞄範圍。(2)並非所有的振動都有強的吸收。(3)有些吸收峰具有非常相近的頻率，而合而為一，碳氫化合物中具有許多此類形的吸收峰。因此複雜的光譜得以簡化。

此外，分子中的振動必須改變分子的偶極距才能吸收紅外輻射。偶極距改變越大，吸收峰強度越大。以二氧化碳分子為例，有兩種可能的伸縮

振動：對稱與非對稱。



其中(a)對稱伸縮振動依然沒有偶極距，所以沒有 IR 活性。

光譜複雜化的因素：包括倍頻(overtone)、費米共振(fermi resonance)、氫鍵和其他分子間作用、不易歸類的轉移。

倍音與合併吸收峰：樂器發出一個聲音並非一個單一頻率，我們聽到的是一個混和的合音，是由基本頻率混和本身數倍的頻率。紅外光的倍音就是與此相類似，亦即基本吸收頻率的數倍。或是說，假設每一振動能階距離相等，則第一倍音的能量為基本吸收的兩倍。因為波數正比於吸收頻率及能量，因此第一倍音出現於光譜中兩倍波數的地方。合併吸收峰是同時吸收兩個基本頻率在波數 ν_1 和 ν_2 。吸收峰會出現於波數 $(\nu_1 + \nu_2)$ 的位置。

根據量子力學的簡單假設，這些吸收是不許可的。亦即其吸收峰將比基本吸收峰弱，因此很容易看出哪些是基本吸收，哪些是倍頻。

費米共振：當倍音或合併吸收位置的附近，遇到分子本身有基本吸收的頻率時，則會分成兩個強度幾乎相同的兩個峰，位於預期頻率的兩邊。此兩峰稱為「費米雙峰」。

氫鍵和分子間作用：相同的化合物在不同的溶劑或存在不同的型態，

固相或液相都可能有不同的光譜。汽態光譜更是不同。大多數的有機分子都具有極性。在固相中，偶極互相作用會引起吸收峰的位移或變寬。在極性溶劑中，亦有相同的作用。由於鍵的振動頻率是以鍵兩端原子的質量和鍵的強度來決定。任何影響強度的因素都會改變振動的頻率。氫鍵亦是如此。

在醇類中，氫鍵的存在使 O—H 鍵的鍵數〈如參鍵為 3，雙鍵為 2〉會減少，因此伸縮所需的能量降低，所以頻率應該降低。已知吸收峰波數

$$\tilde{\nu}_{\text{OH}} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{f}{\mu}}, \text{ 其中 } \mu \text{ 為縮減質量 } \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, f \text{ 是鍵的力常數, } m_1 \text{ 和 } m_2$$

是鍵兩端原子的質量。當氫鍵鍵結時有許多可能的形式同時發生，而它們各自有不同的力常數 f ，使得整體表現出很寬的訊號。所以當氫鍵鍵結時吸收的半高寬值都頗大。

不易歸類的轉移：在前面我們假設每一個吸收鋒，可被歸類為分子中某一特定的變形，一組原子的運動或某一鍵的彎曲或伸縮。對許多吸收鋒是如此，尤其是對多鍵的伸縮振動。但是亦有許多振動並非如此，例如在同一分子中類似的振動，可能有上千個波數的差異。此現象常發生於彎曲和分子骨架的振動，通常吸收範圍在 $1500\sim 650\text{cm}^{-1}$ 之間，在此範圍內分子只要有一點立體或電子效應，就會造成很大的位移。一個有機化合物的光譜可能有上千個吸收鋒，但是絕大多數均不需歸類。此區域的光譜可看

做分子的指紋 (fingerprint)。

關於氫鍵的振動光譜²⁴⁻²⁷

在紅外線與拉曼光譜中氫鍵的振動模式與大致吸收位置如下

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

其中箭頭所標示的方向為原子作簡諧運動的方向，後面列出的則是此振動模式所常出現的波數範圍(cm^{-1})，最後則是此振動模式的代表符號。

於本篇論文中所有數據所採取的振動模式為第一個(ν_s)，因此在選擇溶質及溶劑系統時，需注意在此吸收範圍內沒有干擾。由於氫鍵吸收峰寬胖，吸收範圍非常寬廣，所以整個 O-H 振動範圍的寬度常達三四百個波數，在實際操作上確實是個不小的困擾。這也是為何以前的類似研究通常只偏重單體的原因之一，因為在這麼廣的區域中，氫鍵的吸收峰通常都會與其它的吸收峰重疊。²⁸

關於振動光譜中， ν_s 的氫鍵效應有下列四種特性：

- (a) 在快速平衡時，氫鍵系統通常包括單體及數種類型的多體〈含雙體〉

- (b) 每種多體都有一個對應的 ν_s 位置，越多體則 ν_s 值越小。
- (c) 每種多體在它的 ν_s 位置都有一個對應的吸收係數 ϵ ，越多體則 ϵ 值越大
- (d) 由於 ϵ 值與 ν_s 值會隨著氫鍵鍵結成不同形式的多體而改變，故當溫度改變後再達到平衡時，多體吸收部分也會有化學位移的現象。²⁹

IR 光譜的溶劑效應:最早提 IR 溶劑效應的是在 1930 年代末期由 Kirkwood, Bauer 及 Maget 提出的 KBM equation,⁴¹ 希望將 IR 光譜的溶劑效應與溶劑的介電常數及折射率等作出關係式。比較完整的處理應屬於 Buckingham³⁴ 的理論。他對於溶劑對吸收峰位移，半波寬及吸收峰強度的影響都有詳細的討論。在此說明如下：

一、溶劑位移：當光譜的振動能階由 m 至 n 躍遷時，吸收頻率〈以 cm^{-1} 表示〉改變為 $\omega_{n \leftarrow m}$ ，則對於 τ 粒子的「溶劑位移」(solvent shift) $\omega_{n \leftarrow m}$ 為

$$\begin{aligned} \Delta\omega_{n \leftarrow m} &= \{(W_n(\tau) - W_n^{(0)}) - (W_m(\tau) - W_m^{(0)})\} / hc \\ &= (n - m) \frac{B_e}{hc\omega_e} \{U'' - 3aU'\} + O\left(\frac{B_e}{\omega_e}\right)^2 \end{aligned} \quad (1)$$

其中 $W_n^{(0)}$ 為第 n 階振動態的能量〈當轉動能階 $J=0$ 時〉。常數 ω_e , B_e 可由汽態分子的振動—轉動光譜求得。 U 為分子溶解時與周圍溶劑作用的能量； $U'(\tau) = (dU/d\xi)_\tau$ ，而 $\xi = (r - r_e)/r_e$ 表測得原子核與平衡點 r_e 的移動變化

量。當吸收峰振動能階的變化由 0 至 1 時，則溶劑位移

$$\Delta\omega = \langle \Delta\omega_{1\leftarrow 0} \rangle_0 = \frac{B_e}{hc\omega_e} \langle U'' - 3aU' \rangle_0 + O\left(\frac{B_e}{\omega_e}\right)^2 \quad (2)$$

由式(1)可知第(s-1)次倍頻

$$\langle \Delta\omega_{s\leftarrow 0} \rangle_0 = s\Delta\omega \quad (3)$$

即第一倍頻的吸收頻率約為基本吸收的兩倍。

二、吸收強度：在稀薄溶液中物質吸收峰 $A_{\text{soln.}}$ 的強度為

$$A_{\text{soln.}} = \frac{9n^3}{(2n^2 + 1)^2} \frac{8\pi^3 NB_e}{3h} \langle m'^2 \rangle_0 \quad (4)$$

其中 $m' = (dm/d\xi)_{r=r_e}$ 為溶質與其周圍小範圍內溶劑分子之偶極距的導數。

其中的係數因子 $[9n^3/(2n^2 + 1)^2]$ 將隨著此範圍內與溶質有作用力之溶劑分子數目增加而增加，例如分子量很大的蛋白質分子。

三、半高寬：一個吸收峰的形狀可由碰撞機率與分子在基態振動態的能量決定。在光譜中一吸收峰寬度的均方值 Δ^2 為

$$\Delta^2 = \langle \{ \omega_{1\leftarrow 0} - \langle \omega_{1\leftarrow 0} \rangle_0 \}^2 \rangle_0 \quad (5)$$

若吸收峰遵守高斯曲線，則半高寬 $\Delta_{1/2}$ 與 Δ^2 的關係為

$$(\Delta_{1/2})^2 / \Delta^2 = 8 \ln 2 = 5.5 \quad (6)$$

由式(5)可知於 s-1 次倍頻處，其半高寬為 $s\Delta_{1/2}$

關於 IR 光譜中 baseline 的拉法：其中的重點在於基準線通常由 peak 兩邊的最低吸收度連線，如圖〈1-5〉所示。吸收峰高度的計算則是由頂端連

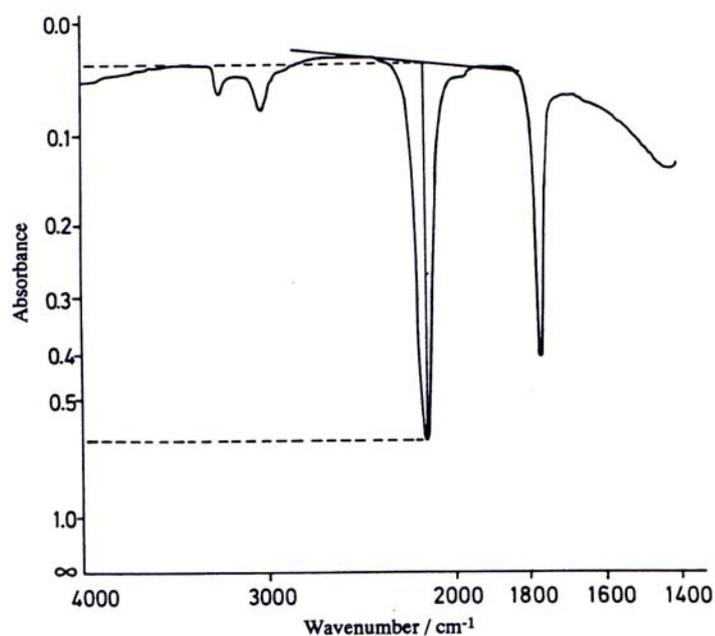


圖 1-5 基準線的拉法

接至基準線的距離。通常在 IR 實驗中要取得好的基準線，除了掃瞄次數要夠以外，儀器的再現性也要高。否則基線若有太多的噪音干擾，則會很難作精確的定量分析。通常吸收度最適當的位置約在 0.5-1.5 中間，此範

圍受到噪音的干擾小而且吸收度不會偏離比爾定律。若是吸收度更大則會開始產生偏差。

1-3 IR 與 NMR 光譜法的氫鍵測量比較：

若分子 A (A-H)與氫鍵形成分子 B (A-H...A)的化學交換生命期為 τ ，NMR 若要觀測到與兩個進行交換的核，則必備條件為

$$\tau > \frac{\sqrt{2}}{2\pi(\nu_A^0 - \nu_B^0)}。其中(\nu_A^0 - \nu_B^0)表示停止交換時兩個信號的化學位移差。$$

由於氫鍵的鍵結與解離的生命週期比 NMR 的掃瞄速度快，故 NMR 光譜法在氫鍵鍵結現象之探討，主要是根據單體位移及氫鍵自結合位移之加權平均值，即觀測位移隨濃度之變化，其共振頻率為 $\omega_{\text{mean}} = p_A\omega_A + p_B\omega_B$ 。其中 p_A 與 p_B 表示 A 與 B 的莫耳數比($p_A + p_B = 1$)來分別求出溶質在溶劑中之單體位移、雙體位移及平衡常數。我們利用這種方法已做出相當多的醇類及醯胺類在不同溶劑中之成果。⁴²⁻⁴⁴

以我們使用之 IR 光譜法與 NMR 光譜法比較，我們可發現 IR 光譜法之研究有一個最大的優點，即在 IR 光譜中，由於掃瞄的速度夠快，所以可以直接看到化合物之單體及各種環狀雙體多體結構之振動吸收峰皆有所不同，因此我們在研究時可據此排除有多體形成之化合物；而核磁共振法所得之吸收峰則是得到單體和雙體或多體等位移的加權平均值。例如：
3-ethyl-3-pentanol 這個分子在溶液中本身雖有立體障礙，但其 IR 光譜卻

明顯具有多體結構，所以我們可由此知道此物質不符合我們的假設。但是在 NMR 光譜中並無法觀察出來。又如：2-tert-butyl-6-methylphenol 此分子立體障礙太大，以致其 IR 光譜顯示在稀薄溶液中只有單體的吸收，並無自身氫鍵結合的情形，所以我們便可利用來與其他的電子對予體 B 混合來做 $HA + B = B \cdots HA$ 複體的研究。⁴⁵ 不過此種類型的分子若在足夠低溫的條件下，還是能做氫鍵的自結合反應，⁴⁶ 此即溫度效應。當然，IR 光譜在定量分析上亦有其先天上的限制，亦即溶質的吸收度通常只有在有限的濃度範圍內遵守 Beer's law，而且儀器本身亦可能有噪音而造成光譜的偏差；而 NMR 光譜法則是在定量上則頗為準確，但無法得知溶液系統中氫鍵自結合狀況如何。因此，以 IR 光譜法配合之前 NMR 的方法，我們可完整的處理含有氫鍵分子自身結合的問題，並可互相比較。

1-4 參考文獻

1. W. M. Latimer and W. H. Rodebush, *J. Amer. Chem. Soc.*, **42**, 1419 (1920).
2. V. S. Griffiths and G. J. Socrates, *J. Mol. Spectrosc.*, **21**, 302 (1966).
3. L. K. Patterson and R. M. Hammaker, *Spectrochim. Acta*, **23A**, 2333 (1967).
4. J. S. Chen and J. C. Shiao, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 429 (1994).
5. J. S. Chen, J. C. Shiao and C. Y. Fang, *J. Chin. Chem. Soc.*, **42**, 499 (1995).
6. H. C. Van Ness, J. V. Winkle, H. H. Richtol and H. B. Hollinger, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1483 (1967).
7. Y. Sassa, T. Katayama, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **6**, 31 (1973).
8. Y. Liu, H. Maeda, Y. Ozaki, M. A. Czarnecki, M. Suzuki and M. Iwahashi, *Appl. Spectrosc.*, **49**, 1661 (1995).
9. F. Schwager, E. Marand and R. M. Davis, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19268 (1996).
10. T. Hofman and H. Buchowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 689 (1992).
11. D. Salcedo and M. Costas, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 3781 (1997).
12. J. O. Lundgren and I. Olovsson, *The Hydrogen Bond Recent Developments in Theory and Experiments*, Amsterdam: North Holland Publishing Co., 1976.
13. R. S. Musa and M. Eisner, *J. Chem. Phys.*, **30**, 227 (1959).
14. G. P. Johari and W. J. Dannhauser, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3273 (1968).

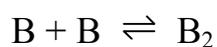
15. W. J. Dannhauser, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1911 (1968).
16. R. Mathur, E. D. Becker et. al., *J. Phys. Chem.*, **67**, 2190 (1963).
17. S. A. Harrell and D. H. McDaniel, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4997 (1964).
18. S. N. Vinogradov and R. H. Linnell, *Hydrogen Bonding*, New York, Van Nostrand Reinhold Co., 1971.
19. P. Schuster, G. Zundel and C. Sandorfy, *The Hydrogen Bond*, vol.1, Theory; vol. 2, Structure and Spectroscopy, vol. 3, Dynamics, Thermodynamics and Special Systems, North-Holland, Amsterdam, 1976.
20. R. E. Lundin, F. E. Harris and L. K. Nash, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 743 (1952).
21. A. E. Potter, Jr., P. Bender and H. L. Ritter, *J. Phys. Chem.*, **59**, 250 (1955).
22. N. E. White and M. Kilpatrick, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1044 (1955).
23. C. F. Jumper and B. B. Howard, *J. Phys. Chem.*, **70**, 588 (1966).
24. G. C. Pimental and A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1960.
25. B. George and P. McIntyre, *Infrared Spectroscopy*, Ed. by D. J. Mowthorpe, John Wiley & Sons, New York, 1987.
26. H. Günzler and H.-U. Gremlich, *IR Spectroscopy*, Translated by M.-J. Blümich, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
27. B. Stuart, *Modern Infrared Spectroscopy*, Ed. by D. J. Ando, John Wiley & Sons, New York, 1996.
28. N. A. Prokopenko, I. A. Bethea, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 490 (2002).
29. N. D. Coggeshall and E. L. Saier, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5414 (1951).
30. U. Liddel and E. D. Becker, *J. Chem. Phys.* **25**, 173 (1956).

31. N. D. Coggeshall, *J. Phys. Chem.* **69**, 1620 (1947).
32. A. N. Fletcher and C. A. Heller, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3742 (1967).
33. M. Saunders and J. B. Hyne, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1697 (1954).
34. A. D. Buckingham, *Proc. Roy. Soc. A*, **255**, 32 (1960).
35. B. Gupta, J. R. Combes and K. P. Johnston, *J. Phys. Chem.* **97**, 707 (1993).
36. R. Laenen and K. Simeonidis, *Chem. Phys. Lett.*, **292**, 631 (1998).
37. R. Laenen, K. Simeonidis, R. Ludwig, *J. Chem. Phys.*, **111**, 5897 (1999).
38. R. Laenen, K. Simeonidis, *Chem. Phys. Lett.*, **292**, 631 (1998).
39. L. K. Patterson and R. M. Hammaker, *Spectrochim. Acta*, **23A**, 2233 (1967).
40. M. M. Coleman, J. F. Graf and P. C. Painter, *Specific Interactions and the Miscibility of polymer bands*, Technomic, Lancaster (1991).
41. B. Bauer and M. Magat, *J. Phys. Radium*, **9**, 319 (1938).
42. W. C. Luo, J. L. Lay and J. S. Chen, *Z. Phys. Chem.*, **215**, 1 (2001).
43. W. C. Luo and J. S. Chen, *Z. Phys. Chem.*, **215**, 447 (2001).
44. W. C. Luo and J. S. Chen, *Z. Phys. Chem.*, **216**, 829 (2002).
45. 吳成昌, 「利用 IR 光譜研究分子結合」交大應化所碩士論文(2003).
46. C. Bourdéron, J.-J. Préon, and C. Sandorfy, *J. Phys. Chem.*, **76**, 864 (1972).

第二章 理論

為求出單雙體自結合系統中 IR 光譜的單體吸收係數 ϵ_m ，雙體吸收係數 ϵ_d 及雙體平衡常數 K 值，我們利用推導出新的公式，採取新的方法。此法是分別利用溶劑中化合物單體和雙體的吸收面積，於固定溫度中在不同濃度下的改變，利用下列推導出的公式(12)分別求出其單體吸收係數 ϵ_m 和自結合常數 K。又利用公式(20)雙體吸收係數 ϵ_d 和自結合常數 K。

考慮一個含有分子間氫鍵的單一雙體自結合系統，於平衡時



(1)

此時初始濃度 $[B]_0$ 與單、雙體濃度 $[B]$ 、 $[B_2]$ 的關係為

$$[B] + 2[B_2] = [B]_0$$

(2)

而平衡常數 K 為

$$K = \frac{[B_2]}{[B]^2}$$

(3)

此時 K 只是溫度的函數。聯立式(2)與式(3)來解 $[B]$ 與 $[B_2]$ ，並以 $[B]_0$ 和 K 表示，可得

$$[B] = \frac{2[B]_0}{(1 + 8K[B]_0)^{1/2} + 1} \quad (4)$$

$$[B_2] = \frac{1}{2} \frac{(1 + 8K[B]_0)^{1/2} - 1}{(1 + 8K[B]_0)^{1/2} + 1} [B]_0 \quad (5)$$

而我們由 Beer-Lambert's law 知，若 A_m 及 A_d 為化合物之單體及雙體吸收面積，則：



$$A_m = \varepsilon_m \times b \times [B] = \int_{\text{Band}} A_m(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (6)$$

$$A_d = \varepsilon_d \times b \times [B_2] = \int_{\text{Band}} A_d(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (7)$$

其中 ε_m 及 ε_d 分別代表化合物之單體吸收係數及雙體吸收係數， $\tilde{\nu}$ 表波數，單位為 cm^{-1} ，而 $A(\tilde{\nu}) = \log T(\tilde{\nu})^{-1}$ 表物質之吸收度， $T(\tilde{\nu})$ 表示光線之穿透度， b 為光徑長度。

將(4)式代入(6)式中可得

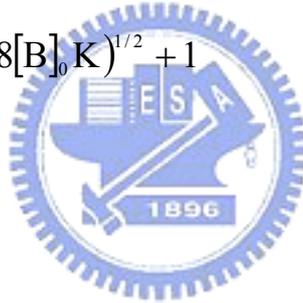
$$A_m = \varepsilon_m b [B]_0 \frac{2}{(1 + 8[B]_0 K)^{1/2} + 1} \quad (8)$$

將(8)式移項可得

$$\frac{A_m}{2\varepsilon_m b [B]_0} = \frac{1}{(1 + 8[B]_0 K)^{1/2} + 1} \quad (9)$$

再將(9)式取其倒數

$$\frac{2\varepsilon_m b [B]_0}{A_m} = (1 + 8[B]_0 K)^{1/2} + 1 \quad (10)$$



將(10)式兩邊平方

$$\frac{4\varepsilon_m^2 b^2 [B]_0^2}{(A_m)^2} = 4 \frac{\varepsilon_m b [B]_0}{A_m} + 8K[B]_0 \quad (11)$$

將(11)式兩邊消去 $4\varepsilon_m^2 b^2 [B]_0 / A_m$ ，可得

$$\frac{[B]_0}{A_m} = \frac{1}{\varepsilon_m b} + \frac{2K}{\varepsilon_m^2 b^2} A_m \quad (12)$$

利用 Eq. (12) 將單體實驗數據以 $Y = \frac{[B]_0}{A_m}$ 對 $X = A_m$ 做直線圖，可自截距

$\frac{1}{\varepsilon_m b}$ 及斜率 $\frac{2K}{\varepsilon_m^2 b^2}$ 求得 K 及 ε_m 。

再考慮雙體部分。由式(5)代入式(7)可得

$$A_d = \frac{\varepsilon_d b [B]_0 (1 + 8[B]_0 K)^{1/2} - 1}{2 (1 + 8[B]_0 K)^{1/2} + 1} \quad (13)$$

將(13)式移項

$$\frac{2A_d}{\varepsilon_d b [B]_0} = \frac{(1 + 8[B]_0 K)^{1/2} - 1}{(1 + 8[B]_0 K) + 1} \quad (14)$$

利用合分比定律

$$\frac{2A_d + \varepsilon_d b [B]_0}{2A_d - \varepsilon_d b [B]_0} = \frac{2(1 + 8[B]_0 K)^{1/2}}{-2} \quad (15)$$

將(15)式兩邊平方，然後移項消去可得

$$8[B]_0 \varepsilon_d b A_d = 8K [B]_0 (2A_d - \varepsilon_d b [B]_0)^2 \quad (16)$$

將(16)式兩邊消去 $8[B]_0$ 可得

$$\varepsilon_d b A_d = K(2A_d - \varepsilon_d b [B]_0)^2 \quad (17)$$

將(17)式兩邊取平方根即得

$$(\varepsilon_d b)^{1/2} (A_d)^{1/2} = -2K^{1/2} A_d + K^{1/2} \varepsilon_d b [B]_0 \quad (18)$$

符號的取捨是要使 $\varepsilon_d b [B]_0 > 2A_d$ 方符合物理條件。將(18)式除以 $\varepsilon_d^{1/2} b^{1/2} [B]_0$ ，然後移項可得

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

最後將(19)式兩邊同除以 $K^{1/2} / (\varepsilon_d b)^{1/2}$ 後，再移項可得

$$2 \frac{A_d}{[B]_0} = \varepsilon_d b - \left(\frac{\varepsilon_d b}{K} \right)^{1/2} \frac{(A_d)^{1/2}}{[B]_0} \quad (20)$$

利用 Eq. (20) 將雙體實驗數據以 $Y = \frac{2A_d}{[B]_0}$ 對 $X = \frac{(A_d)^{1/2}}{[B]_0}$ 做直線圖自截

距 $\varepsilon_d b$ 及斜率 $-\sqrt{\frac{\varepsilon_d b}{K}}$ 得 K 及 ε_d 。最後，再利用各溫度下分別求得的單體

及雙體 K 值作 van't Hoff plot, $\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T}$ ，可由斜率及截距求出 ΔH

及 ΔS 。

推導公式(12)及(20)的主要假設為：

- (1) 溶液中化合物只有以單體(monomer)及氫鍵鍵結之雙體(dimer)形式存在，除了自結合外溶質與溶劑間無氫鍵作用，且雙體形式只有一種〈例如環狀雙體〉因此在系統上有所限制。
- (2) 溶液在觀測範圍內為理想溶液，即定溫之下平衡常數 K 值保持定值。
- (3) 沒有濃度誤差且溶質之吸收度遵守 Beer's law。

若我們的溶質符合上述三項假設，則由單體及雙體兩根吸收峰面積所求得之平衡常數之結果應當一致。

與之前只用單體來決定平衡常數不同的是，我們的方法是首先能夠完整利用單雙體面積的兩個部分來處理自結合系統的。這也是在 IR 研究上的一項重大突破。困難的地方在於，要尋找只有單純的單雙體吸收的化合物確實不容易：

- (1) 在過去的討論大多認為雙體形式有線性或環狀兩種，三體或四體則以環狀居多。線性氫鍵大多會形成四體以上。¹⁻³
- (2) 就算氫鍵能停留在雙體自結合，也有可能不同形式的氫鍵訊號。例如線性雙體，除了單體和雙體吸收外，在靠近單體的地方還有一根雙體終端基的訊號。⁴
- (3) 有些分子若是有不同的轉動組態的異構物〈rotational isomers〉，則在

紅外線光譜中，也會看到單體或雙體在不同波數位置有異構物的吸收。⁵

計算其異構物偶極距的大小，可以判斷這些異構物所在的吸收位置。

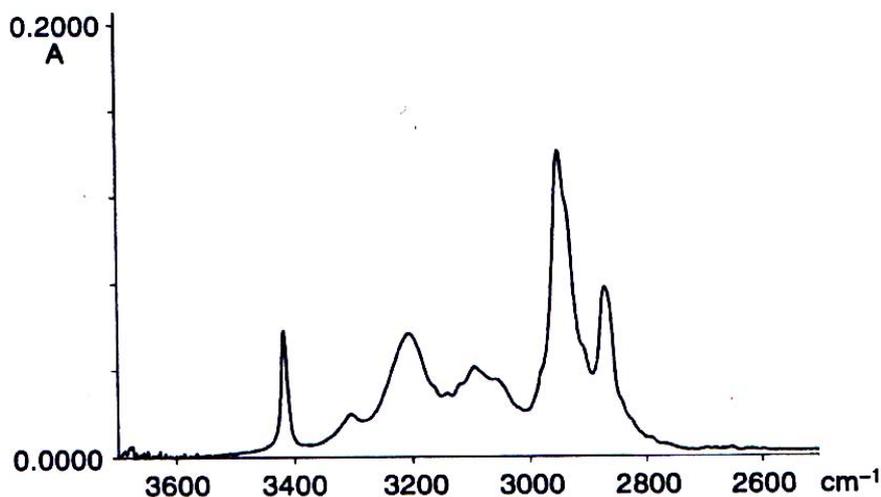


圖 2-1. 0.00991M 戊內醯胺於 30°C 溫度下溶於 CCl₄ 的 IR 光譜⁶

(4) 環狀氫鍵就算是以雙體自結合，也很容易與化合物的其他吸收訊號互相重疊；例如內醯胺類的系統，於 3000-3300cm⁻¹ 附近的 C=O 吸收及 C=O...H 吸收，兩者的第一倍頻，就會干擾到 3300cm⁻¹ 處的 NH...O=C 氫鍵吸收，而無法計算雙體的面積。如圖〈2-1〉所示。這也是前人只利用單體面積來決定平衡常數的原因。⁶ 其使用公式 Levenberg-Marquardt nonlinear method 如下：

$$A_m = \varepsilon_m \left[\frac{-1 + \sqrt{1 + 8K[B]_0}}{4K} \right] \quad (21)$$

其公式所算得之結果可以與我們(12)式所得之結果互相比較。

在上述問題中，(2)與(3)只是增加光譜分析的複雜度；只要能夠對光

譜提出合理的解釋，是可以解決的。

Asprion 等人⁷曾利用勞倫斯-高斯函數，將乙醇於環己烷自結合氫鍵的 IR 吸收光譜中的單一雙-多體完全校正分離出來，並求出氫鍵自結合平衡常數。至於大部分的理論則是簡化醇類的自結合為一個線性雙體及一種線性多體，並利用單體吸收面積求出兩個平衡常數，⁸或是選擇環狀的雙體自結合系統。⁶這個問題在 IR 光譜法當中確實是個難題，也是我們為何選擇只到雙體系統的一個原因。只有兩根有一定距離的吸收峰的分離校正會準確許多。

2-2 新方法的優點及適用對象



我們所推導出的新方法，是分別利用溶劑中化合物單體和雙體的吸收面積，在不同濃度下的改變，分別求出其單體吸收係數、雙體吸收係數和自結合常數。此外對於單體與雙體面積重疊的部分，我們則利用 Gauss-Lorentz 混合校正分佈曲線的公式，利用 Galactic 公司的軟體 GRAMS32 AI 將其分離出來，如此一來便能完整地表示出吸收峰的特性。

在 IR 光譜之中，由於掃瞄的速度夠快，所以可以直接看到溶質之單體及氫鍵自結合之不同振動吸收峰，故我們可直接計算出兩者之吸收面積，再利用推導出之公式，來分別計算由單體吸收之面積所求得之平衡常數，及由雙體吸收之面積所求得之平衡常數。若我們的溶質符合上述三項假

設，則由單體及雙體兩種吸收面積所求得之平衡常數之結果應當一致。

值得注意的是，醇類的氫鍵完全是以其-OH 基互相結合，所以很明顯可以看出其雙體與環狀參體時〈立體障礙大的醇類不會出現線性多體〉，-OH 基之化學環境完全不同，因此在 IR 中會有不同位置的吸收。由於雙體氫鍵鍵結的波峰很寬，導致彼此的訊號重疊，所以不容易直接準確的估算出其個別的正确值。事實上，要尋找只有單純的單雙體吸收的化合物確實不容易。除非能形成環狀氫鍵，否則線性氫鍵大多不會停留在雙體，而會形成三體以上。^{1,2} 在我們的研究中，找到了 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇，及 3-乙基-2-甲基-3-戊醇兩種化合物，可以符合我們的假設。



2-3 參考文獻

1. H. Hummel and R. Bonart, *Makromol. Chem.*, **186**, 2049 (1985).
2. L. M. Kuznetsova, V. L. Furer and L. I. Maklakov, *J. Mol. Struct.*, **380**, 23 (1996).
3. H. Shekaari, H. Modarress and N. Hadipour, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 1891 (2003).
4. M. Huelsekopf, R. Ludwig, *J. Mol. Liqs.*, **98**, 163 (2002).
5. L. Joris, P. von Ragué Schlyler and E. Osawa, *Tetrahedron*, **24**, 4759 (1968).
6. N. A. Prokopto, I. A. Bethea, et. al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 490 (2002).
7. N. Asprion, H. Hasse and G. Maurer, *Fluid Phase Equili.*, **186**, 1 (2001).
8. F. Schwager, Eva Marand, and R. M. Davis, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19268 (1996).



第三章 以 FTIR 探討 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇與 3-乙基-2-甲基-3-戊醇在四氯化碳、二硫化碳四氯乙烯及正辛烷等溶液中的氫鍵自結合現象

3-1 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇與 3-乙基-2-甲基-3-戊醇簡介

2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇(2,2-dimethyl-3-ethyl-3pentanol 簡稱 DMEP) 為立體障礙相當大的一種醇類。關於含有立體障礙醇類的研究，前人曾做過一些具立體障礙辛醇異構物的實驗，發現在一定的溫度範圍內，這些醇類是以平面的環狀雙體自結合。¹ 本實驗室之前⁹ 也曾利用 NMR 的方法研究 2,4-二甲基-3-戊醇(2,4-dimethyl-3-pentanol 簡稱 DMP)、3-甲基-3-戊醇(3-methyl-3-pentanol 簡稱 MP)及 2,3,4-三甲基-3-戊醇(2,3,4-trimethyl-3-pentanol 簡稱 TMP)等三種立體障礙醇類於各種溶劑的單一雙體自結合系統，並計算其結合常數值，以及標準結合熵(ΔS^0)和標準結合焓(ΔH^0)。在液態^{2,3} 以及在 2M 之 CCl_4 溶液中^{4,5} 已有人算出 DMEP 分子之間只有雙體之鍵結形式，並不易形成多體。因此，我們選擇這個分子並將其溶於不同溶劑中，再利用我們推導出之 IR 光譜的單一雙體面積公式，來求出其雙體平衡常數。

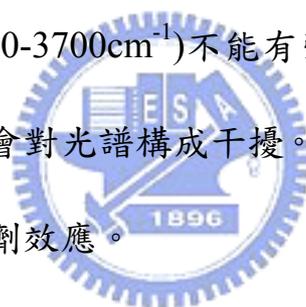
在 M. Huelsekopf, R. Ludwig³ 的研究中發現 DMEP 分子在純液態時，在單體旁邊有雙體未氫鍵鍵結的終端 O-H 基，而判斷此分子在液態時為

線性的雙體結構。Laenen 和 Simeonidis⁵ 將雷射脈衝利用在 IR 光譜上，研究 O-H 基的振動模式由基態躍遷到第一激發態的紅位移強度，發現在 CCl₄ 中當 DMEP 之濃度升高至 2M 時，則尚有 15% 未氫鍵鍵結的雙體 O-H 終端基。事實上，一般無立體障礙的醇類在稀薄溶液中(莫耳分率 $\chi < 0.003$) 也只有單體存在，當濃度漸增，才逐漸產生氫鍵自結合，依序有雙體、三體、四體及更多體的出現。⁶ 根據此濃度效應，並由 IR 光譜的數據觀察，我們藉由控制實驗中 DMEP 的濃度範圍，可以得到只有單純的單雙體吸收訊號。可以直接觀察氫鍵的鍵結情形。這也是 IR 光譜法比 NMR 方法優越的地方。N. Asprion 等人⁷ 做乙醇於環己烷之 IR 光譜研究，分別假設乙醇的單體吸收峰只代表單體，以及代表單體吸收與線性雙體、線性多體末端的終端基總和吸收，結果於 298K 的溫度下，經由單體吸收的校正後發現線性雙〈多〉體的終端吸收其實對於單體吸收峰並無顯著的影響。也就是說，其單體吸收峰只代表單體的假設在稀薄溶液中是可以成立的。此外，若分子含有分子內氫鍵鍵結結構，則其含有氫鍵的單體吸收位置也會與雙〈多〉體的寬胖吸收重疊，⁸ 即分別有無氫鍵鍵結單體與分子內氫鍵鍵結單體兩種單體。

3-乙基-2-甲基-3-戊醇(3-ethyl-2-methyl-3-pentanol 簡稱 EMP)則是我們的另一組樣品。其立體障礙略小於 DMEP，也略小於本實驗室之前以 NMR 法⁹ 研究過的 TMP。但 TMP 溶液的 IR 光譜卻顯示單體部分有分岔。由

於在極稀薄溶液中此分岔都存在，故可以確定並不是由於雙體的終端基。比較可能的原因是由於有兩種組態的轉動異構物，或是由某一組吸收的費米共振而來。而在我們實驗的稀薄濃度範圍內，DMEP 與 EMP 的氫鍵自結合形式則為環狀雙體。另一種立體障礙的醇類 DMP 溶液的 IR 光譜也有單體分岔的現象。這是個值得探討的問題，似乎 3-乙基的存在會是個關鍵。

溶劑的選擇則以非極性或低極性，不會與溶質有強作用力者為主。如此可以確保氫鍵只作用於溶質之間。還有一點，就是溶劑在樣品的 OH 基伸張振動的範圍(約 $3200-3700\text{cm}^{-1}$)不能有強吸收，否則掃描樣品的結果在背景無法扣除乾淨時會對光譜構成干擾。此外，我們可利用溶劑的介電常數值來檢討氫鍵的溶劑效應。



3-2 實驗

3-2-1 儀器設備

- (1) 實驗所使用之紅外線光譜儀型號為 Bio-Red Spc. 3200 FTIR，解析度為 2 cm^{-1} 。搭配 Thermostat 液體控溫槽，溫度誤差為 $\pm 1\text{ K}$ 。
- (2) CaF_2 鹽片(光徑為 1.0mm, 0.5mm, 0.2mm 及 0.1mm)。此鹽片的優點為不受水干擾。
- (3) Precisa 120A 及 Metter Toledo AB104 電子天平，可測量至 0.0001 克。

(4) Hamilton 微量注射針筒(1 mL, 0.5 mL 及 0.25 mL)。

(5) Vial 樣品瓶(含 Kimble 中孔橡膠蓋子)。

3-2-2 藥品

(1) 2,2-dimethyl-3-ethyl-3-pentanol: Aldrich 藥廠，純度 98%。

(2) 3-ethyl-2-methyl-3-pentanol: TCI 藥廠，純度 98%。

(3) carbon disulfide (CS₂): Tedeo 藥廠，純度 99.9%。

(4) carbon tetrachloride (CCl₄): Fischer 藥廠，ACS 光譜級。

(5) n-octane: Aldrich 及 Tokyo Kasei 藥廠，純度 99.5%。

(6) tetrachloroethylene (C₂Cl₄): Aldrich 藥廠，純度 99.98%。



3-2-3 實驗步驟

(a) 溶液配置

(1) 用電子天平秤量所需的溶質重，並置於 2 毫升的樣品瓶內。若溶質為液體，則以適當的微量注射針筒配置。

(2) 以 1mL 之微量注射針筒吸取適量的溶劑，注射於上一步驟之樣品瓶中，並以電子天平秤重，所配置的藥品濃度皆以重量莫爾濃度(m)為單位。

(b) 實驗操作

(1) 實驗時先將控溫槽調整至固定溫度，而控溫槽可視需要以水或乙二醇

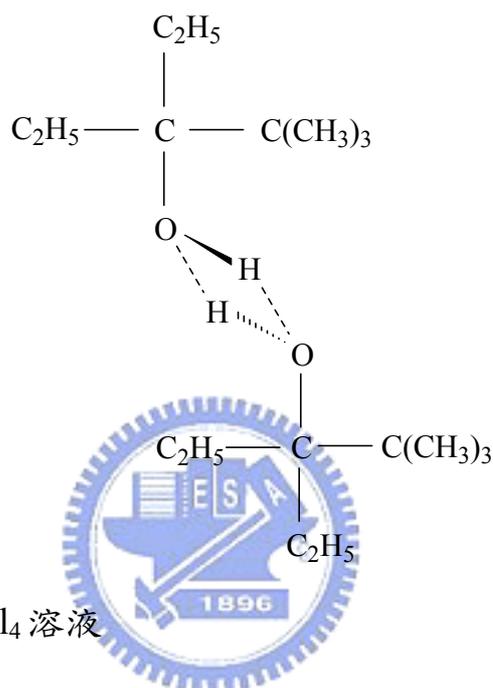
作為控溫液體。真實實驗溫度則由鹽片的外接電子溫度計讀出。切記實驗時鹽片要控溫足夠的時間以達到熱平衡。鹽片外層則以保利龍隔熱。作出控溫槽與電子溫度計之間溫度的線性關係，可以快速地得到實驗所需溫度。

- (2) 溫度平衡後先使用 CaF_2 鹽片測純溶劑(CCl_4)之光譜作為背景(background)，再測量溶液扣除背景後的吸收光譜。當鹽片注射樣品後立即用塞子封閉，以免樣品揮發造成濃度變化。理想狀況下應該是沒有溶劑的吸收峰，所以溶液濃度不能太高，必須小於 10% w/v 才有可能達到。因為在背景中溶劑的濃度比樣品光線中的濃度要高。掃描次數則根據不同濃度時的雜訊比作調整，範圍大致是由 16 次到 128 次。實驗使用的鹽片光徑範圍為 0.1~1.0mm。選擇鹽片厚度的原則為樣品的吸收度不能過高，最好控制在 1.5 以下，以免吸收面積隨濃度的變化偏離比爾定律。由於鹽片為封閉式，實驗過程中需注射環己烷以清洗鹽片，清洗後以氮氣將鹽片吹乾。
- (3) 將實驗所測得之紅外線光譜數據以吸收度之型式存檔，由 Galactic 公司的軟體 GRAMS32 AI，利用 Gauss-Lorentz 混合校正分佈曲線的公式將 -OH 基單、雙體之重疊的吸收峰分離出來，並分別求出吸收峰面積、高度、半高寬等係數。
- (4) 由於 Beer-Lambert's law： $A = \epsilon \times b \times [B]$ 其中與光徑長度 b 相關的是

單位體積溶液中的溶質量，故最後再將配置溶液時的重量莫耳濃度換算成體積莫耳濃度。

3-3 結果

DMEP 的氫鍵自結合示意圖形如下：



3-3A DMEP 於 CCl_4 溶液

3-3A-(a) FTIR 之實驗結果

此系統分別在 283、298、313 及 328K 等四個不同溫度下進行實驗。濃度轉換根據 CCl_4 在各種溫度下的密度參考數據¹⁰ (273 K: 1.63195, 293 K: 1.59472, 349 K: 1.48020 g/mL) 內插而得。圖 3.1 為 298K 時，0.1167、0.1567、0.2129、0.2563 及 0.2933 mol/L 五種濃度的 OH 的 ν_s 吸收。圖 3.2 為 298K，濃度為 0.1167 M 時，將 OH 基的單、雙體吸收之重疊部分，以 Galatic 出品的 PeakSolve GRAMS32 AI 軟體，利用高斯－勞倫茲混合校正曲線公式所分離之圖形。其中瘦高的吸收峰為單體，矮胖的吸收峰為雙

體。表 3.1 為四種不同溫度下，各測量十組濃度後所得之單、雙體吸收峰位置、半高寬以及面積。由表 3.1 中的單雙體面積數據可知，OH 基的雙體面積於低溫、高濃度時較大；單體面積隨濃度增加，與溫度關係則不明顯。主要是因為低溫有利於氫鍵鍵結，總吸收面積與雙體吸收面積皆會隨溫度降低而增加，而單體面積需與這兩者相互競爭，所以在不同的濃度範圍內會有不同的結果。

關於溶劑效應，根據 KBM 理論^{11,12}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為：

$$(I) \quad \nu_{\text{obs}} = \nu_0 - C \frac{D-1}{2D+1}$$

其中 ν_{obs} 表觀測吸收位移， ν_0 表溶質在無介質〈真空〉狀態時的吸收位移， C 為常數， D 表溶劑的介電常數。將表 3.1 中各溫度下的單體吸收位移做平均，其結果如下：

	10°C	25°C	40°C	55°C
(D-1)/(2D+1)	0.228	0.225	0.222	0.219
$\nu_{\text{obs}}/\text{cm}^{-1}$	3625.00±0.07	3625.86±0.07	3626.60±0.05	3627.05±0.09

查出 CCl_4 的介電常數 D 對溫度的關係，¹³ 再將單體的吸收位移對 $(D-1) / (2D+1)$ 作圖，可得校正曲線 $Y=3679.75-239.73X$ ，結果如圖 3.3 所示。其中截距 3679.75 cm^{-1} 代表外插到 $D=1$ 的狀態，即 DMEP 於真空狀態下的 ν_{OH} 吸收位移。這是由庫倫定律：

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

其中 ϵ_0 真空介電常數。當介質存在時的介電常數為 ϵ ，則 $D = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ 。在其截

距 $D=1$ 時， $\epsilon=\epsilon_0$ ，此時的吸收即真空狀態下的溶質位移 v_{OH} 。

3-3A-(b) 以公式計算出單體吸收係數 ϵ_m 、雙體吸收係數 ϵ_d 及平衡常數 K ：我們利用公式(II)以及(III)計算 ϵ_m ， ϵ_d 與 K

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

$$(III) \quad 2 \frac{A_d}{[B]_0} = \epsilon_d b - \left(\frac{\epsilon_d b}{K} \right)^{1/2} \frac{(A_d)^{1/2}}{[B]_0}$$

圖 3.4 為表 3.1 中各種不同溫度的單體吸收面積，利用公式(II)， $Y = \frac{[B]_0}{A_m}$

對 $X = A_m$ 所做得之圖形。已知 $b=1.0 \text{ mm}$ ，由斜率及截距可以決定 ϵ_m 及 K

值。圖 3.5 則為表 3.1 中各種不同溫度的雙體吸收面積，利用公式(III)，

$Y = \frac{2A_d}{[B]_0}$ 對 $X = \frac{(A_d)^{1/2}}{[B]_0}$ 所做得之圖形，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 值則列於表 3.2，並利用不同溫度下的 K 值，由

van't Hoff plot 求出 ΔH° 與 ΔS° ： $\ln K = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT$ ，並附上各個物理

量的標準誤差值。¹⁴ 如圖 3.7 所示。其公式如下：

$$\ln K \pm \frac{\sigma K}{K} = -\frac{1}{T} \times \frac{\Delta H^\circ}{R} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

從表 3.2 可以看出，由單體吸收所求出的 ΔH° 與 ΔS° 值分別為 $-19.57 \pm 2.29 \text{ kJ mol}^{-1}$ 與 $-71.38 \pm 2.35 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，與由雙體吸收所求得之值 $-19.83 \pm 2.35 \text{ kJ mol}^{-1}$ 與 $-72.44 \pm 7.98 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 很接近，可知我們的假設是正確的。如圖 3.7。由於溫度的升高會使 K 值降低，使我們能確認氫鍵的鍵結為一種放熱反應。

圖 3.6 則是利用第二章的公式(3)及 Beer-Lambert's law，由

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

，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 3.8 則為單體吸收 A_m 面積對濃度 $[B]_0$ 作圖。依據公式(I)，兩邊乘以 A_m 可得 $[B]_0 = A_m^2 \frac{2K}{\epsilon_m^2 b^2} + A_m \frac{1}{\epsilon_m b}$ ，因次分解後可得 A_m 對 $[B]_0$ 的理論線：

$$(IV) \quad A_m = \frac{\epsilon_m b}{4K_m} \left(\sqrt{1 + 8K[B]_0} - 1 \right)$$

圖 3.9 為雙體吸收面積 A_d 對濃度 $[B]_0$ 作圖。依據公式(II)，兩邊乘以 $[B]_0$ 並移項可得 $2A_d + \sqrt{\frac{\epsilon_d b}{K}} \sqrt{A_d} = [B]_0 \epsilon_d b$ ，因次分解後再平方可得 A_d 對 $[B]_0$ 的理論線：

$$(V) \quad A_d = \frac{\epsilon_d b [B]_0}{2} + \frac{\epsilon_d b}{8K_d} \left(1 - \sqrt{1 + 8K[B]_0} \right)$$

表 3.1. 在不同溫度下，DMEP 在四氣甲烷中於各種濃度時的單、雙體吸收位置、吸收面積與半高寬

[B] ₀	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置	吸收面積	半高寬	吸收位置	吸收面積	半高寬
T=283 K						
0.1190	3625.12	14.54	17.03	3511.32	4.41	84.96
0.1371	3625.04	16.56	16.99	3510.97	5.61	86.34
0.1596	3624.95	18.78	16.95	3511.6	7.23	86.62
0.1789	3624.94	20.42	16.96	3511.13	8.72	90.37
0.2015	3624.90	22.86	17.07	3511.07	10.75	89.85
0.2221	3625.04	24.75	17.23	3512.26	12.61	92.06
0.2413	3624.91	26.63	17.20	3511.84	14.55	89.42
0.2613	3625.005	28.71	17.26	3512.41	16.67	90.42
0.2844	3625.085	30.11	17.47	3513.34	19.17	90.05
0.2971	3624.98	31.44	17.60	3512.74	20.55	91.05
T=298 K						
0.1167	3625.97	14.23	17.25	3516.56	2.94	78.83
0.1346	3625.93	16.22	17.29	3517.14	3.81	81.14
0.1567	3625.94	18.52	17.37	3517.24	4.97	84.30
0.1781	3625.94	20.65	17.40	3517.37	6.27	85.88
0.1960	3625.80	22.44	17.42	3516.93	7.34	85.61
0.2129	3625.81	24.24	17.55	3517.64	8.51	85.32
0.2359	3625.83	26.42	17.56	3517.60	10.13	86.99
0.2563	3625.82	28.63	17.69	3517.69	11.87	89.34
0.2767	3625.79	30.35	17.86	3517.31	13.41	87.31
0.2933	3625.78	31.91	18.01	3517.65	14.78	87.80

T=313 K

0.1747	3626.65	20.27	17.57	3518.97	4.19	78.14
0.1923	3626.56	22.57	17.63	3519.35	4.98	79.54
0.2089	3626.50	24.05	17.65	3519.17	5.81	81.69
0.2314	3626.57	26.45	17.72	3520.05	6.99	82.27
0.2514	3626.60	28.88	17.80	3520.32	8.12	83.24
0.2715	3626.59	30.80	17.80	3520.97	9.18	84.14
0.2878	3626.68	32.21	17.87	3521.47	10.19	85.61
0.3092	3626.61	34.02	17.96	3521.26	11.59	86.20
0.3277	3626.65	34.94	18.08	3521.56	12.87	87.33
0.3441	3626.63	37.15	18.36	3521.87	13.98	87.49

T=328 K

0.1712	3626.85	19.46	17.68	3521.05	2.65	73.23
0.1884	3627.07	21.57	17.86	3521.98	3.18	73.72
0.2047	3627.07	23.76	17.92	3522.64	3.72	77.08
0.2268	3627.12	25.89	17.94	3523.23	4.48	86.34
0.2464	3627.09	28.03	17.97	3523.68	5.21	78.67
0.2660	3627.06	29.83	18.03	3523.97	6.03	84.22
0.2820	3627.05	30.99	18.09	3524.44	6.69	85.37
0.3030	3627.09	33.11	18.25	3524.20	7.58	86.75
0.3211	3627.13	35.11	18.31	3523.84	8.44	89.72
0.3373	3626.95	36.11	18.28	3523.59	9.25	89.46

表 3.2. DMEP 於 CCl_4 系統中，在不同溫度下所求得之單體吸收係數 ϵ_m 、雙體吸收係數 ϵ_d 及平衡常數 K ，以及從單體吸收峰與雙體吸收峰所求出之反應焓 ΔH° 和反應熵 ΔS° 。

Temp. (K)	From monomer band fit		From dimer band fit	
	K (L mol^{-1})	ϵ_m ($\text{L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)	K (L mol^{-1})	ϵ_d ($\text{L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
283	0.753 ± 0.045	1412 ± 18	0.735 ± 0.049	5559 ± 185
298	0.519 ± 0.020	1351 ± 08	0.508 ± 0.030	5196 ± 185
313	0.347 ± 0.062	1302 ± 34	0.341 ± 0.020	4945 ± 148
328	0.234 ± 0.058	1239 ± 31	0.221 ± 0.020	4695 ± 239
$\Delta H^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	-19.57 ± 2.29		-19.83 ± 2.35	
$\Delta S^\circ/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	-71.38 ± 7.79		-72.44 ± 7.98	



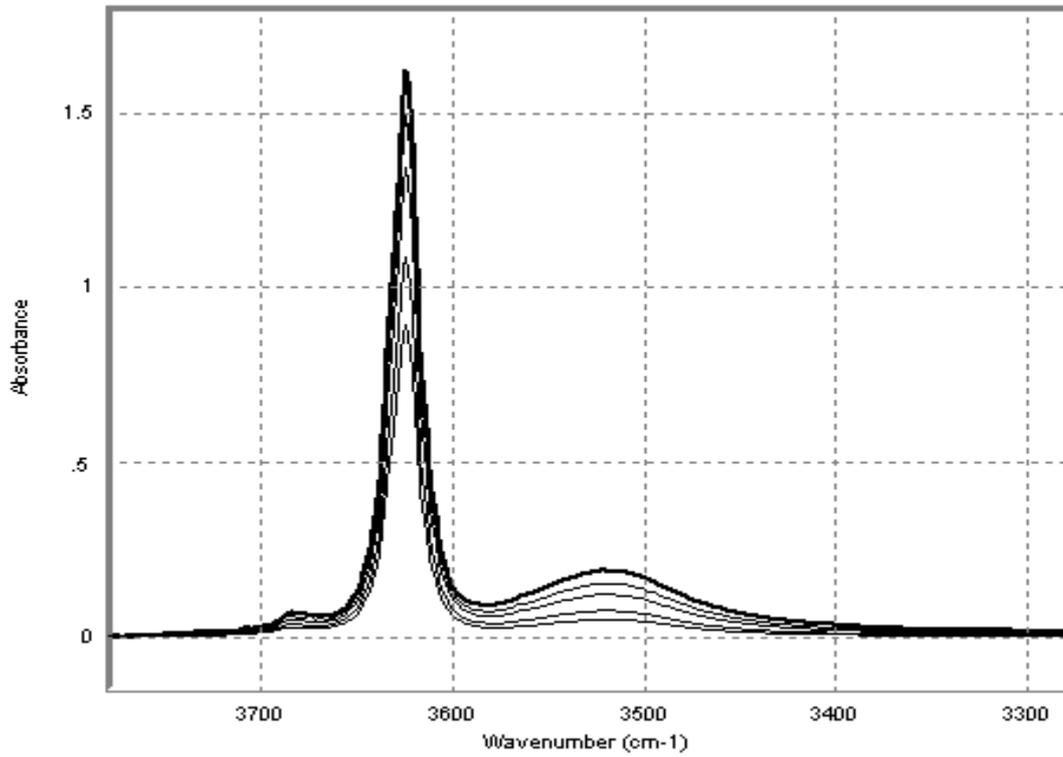
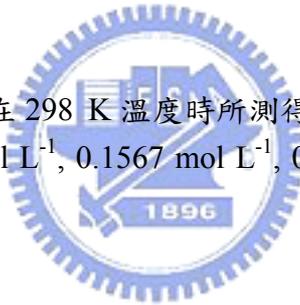


圖 3.1. DMEP 於 CCl₄ 系統在 298 K 溫度時所測得之 OH 基的 IR 光譜圖。濃度由下到上：0.1167 mol L⁻¹, 0.1567 mol L⁻¹, 0.2129 mol L⁻¹, 0.2563 mol L⁻¹, and 0.2933 mol L⁻¹。



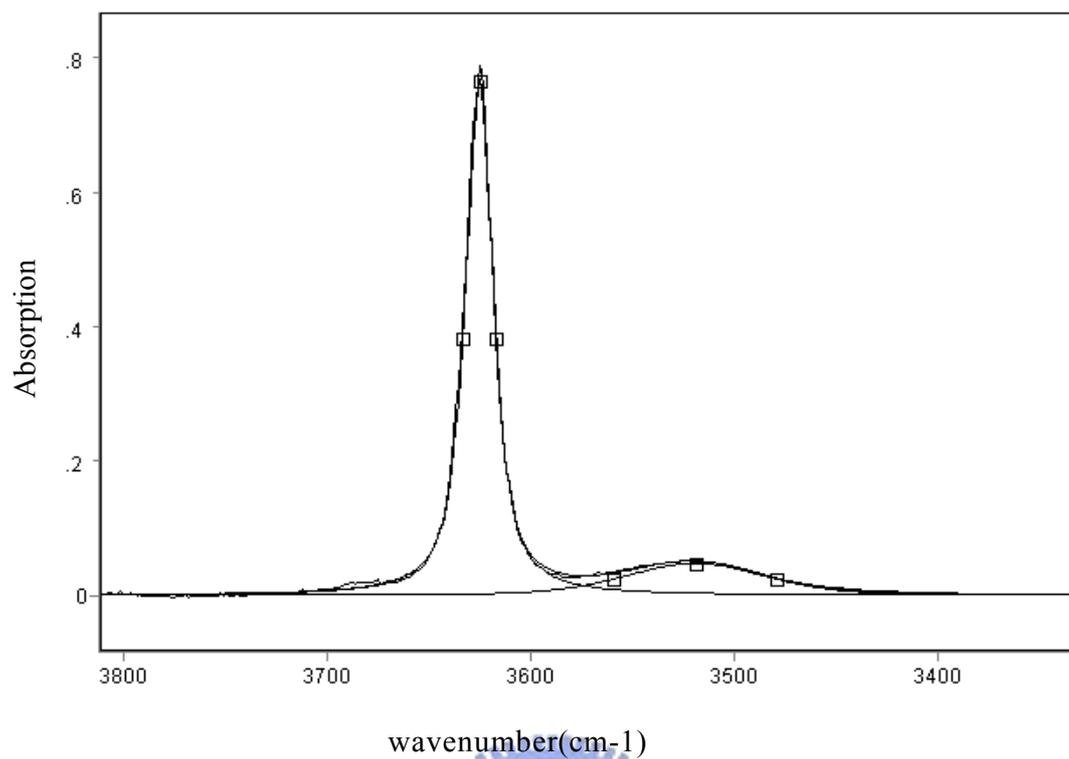


圖 3.2. DMEP 於 CCl₄ 系統在 298 K，濃度為 0.1167 mol L⁻¹ 時所做之 OH 基校正曲線。



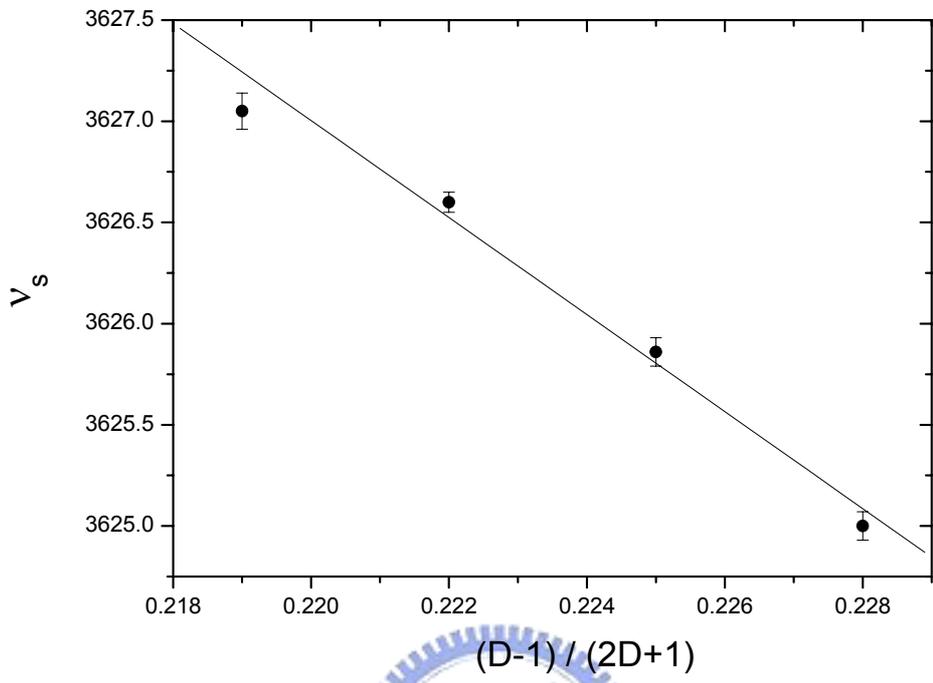


圖 3.3. DMEP 於 CCl_4 系統的單體位移 V_s 對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖。其中 D 為介電常數。

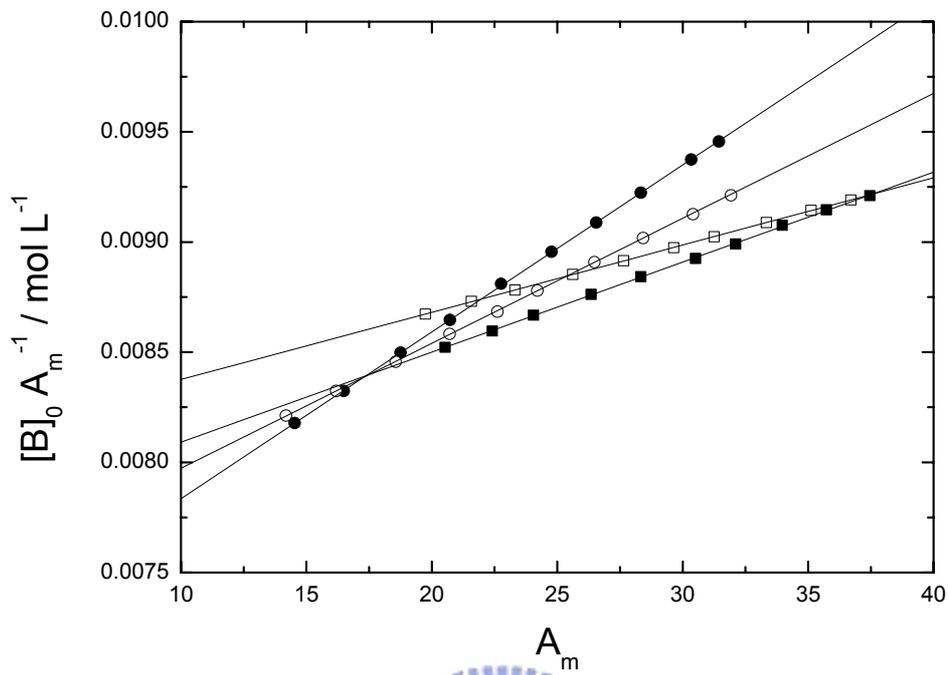


圖 3.4. 由公式 3-3A-(II)所得之 DMEP 於 CCl_4 系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。

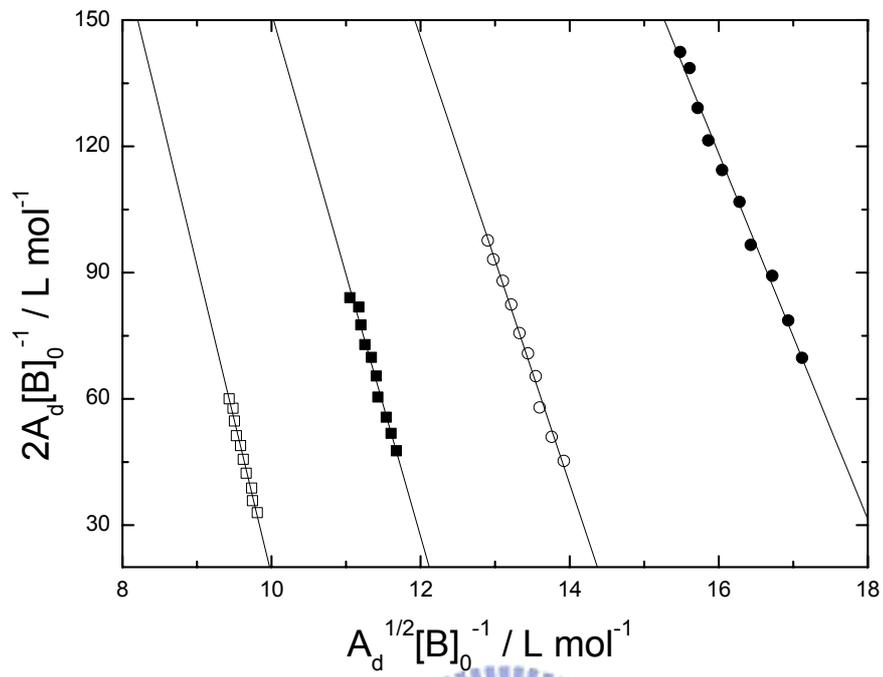


圖 3.5. 由公式 3-3A-(III)所得之 DMEP 於 CCl_4 系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。

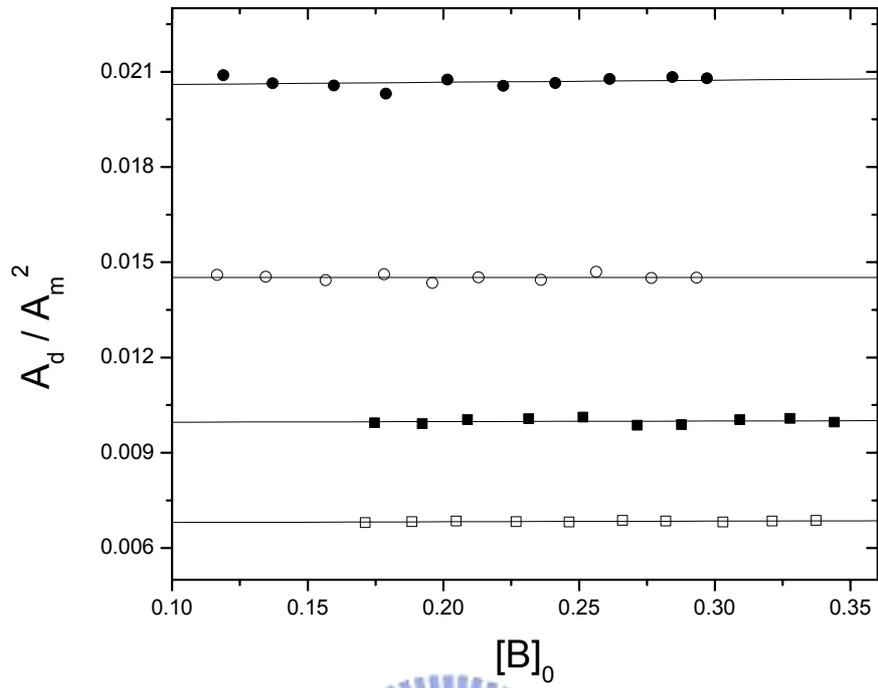


圖 3.6. DMEP 於 CCl_4 單雙體自結合系統的 $\frac{A_d^2}{A_m^2}$ 對 $[B]_0$ 做圖。其四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。

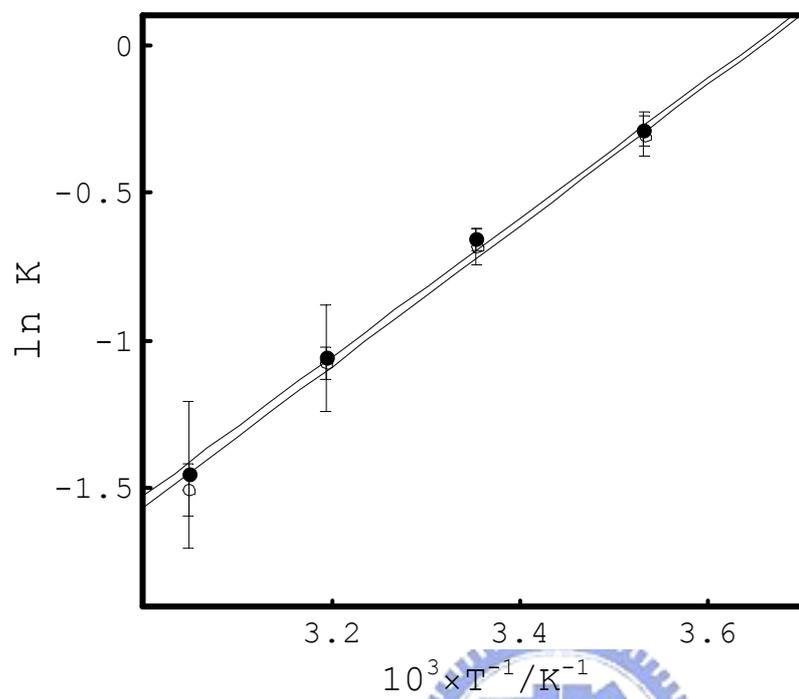


圖 3.7. DMEP 於 CCl_4 系統之 van't Hoff plot。其中平衡常數的數據分別來自不同溫度下的單體 K 值(—●—)與雙體 K 值(—○—)。

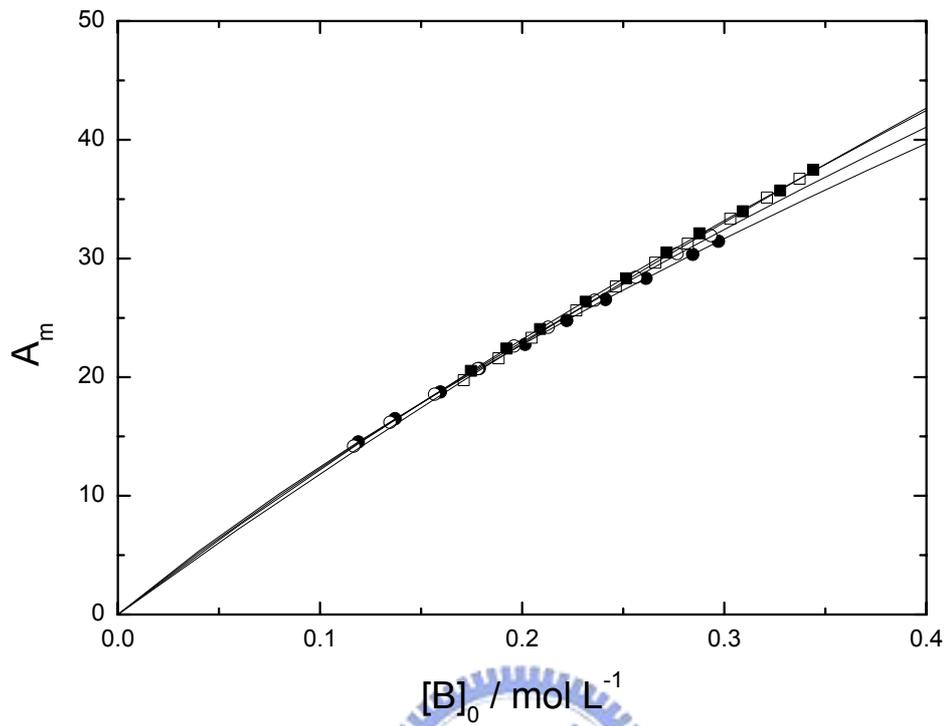


圖 3.8. DMEP 於 CCl_4 系統之單體吸收面積 A_m 對濃度 $[B]_0$ 做圖。四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。理論線則可由式 3-3A-(IV) 求得。

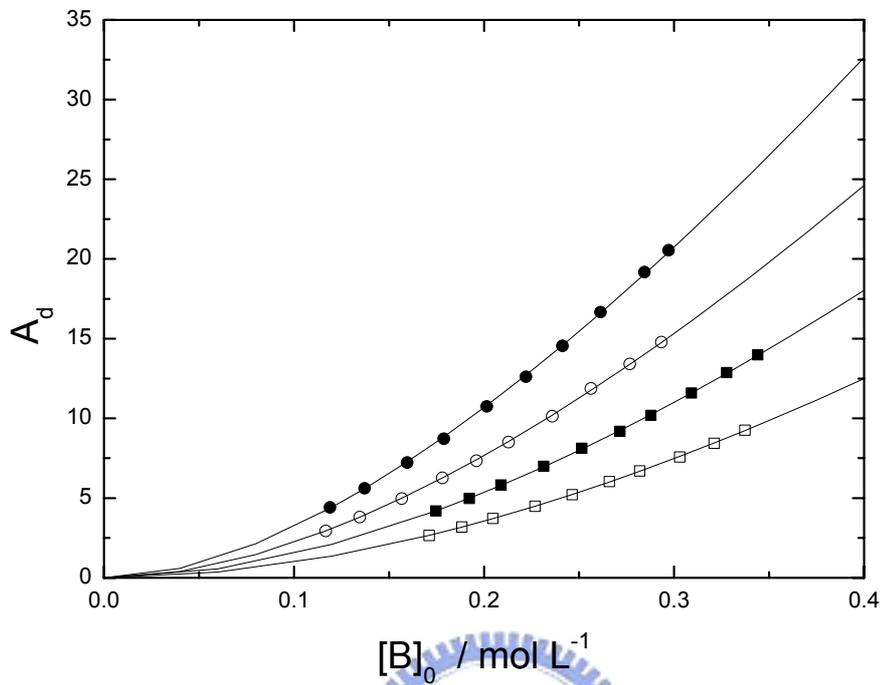


圖 3.9. DMEP 於 CCl_4 系統之雙體吸收面積 A_d 對濃度 $[B]_0$ 做圖。四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。理論線則可由式 3-3A-(V) 求得。

3-3B DMEP 溶於 CS₂ 溶液

3-3B-(a) FTIR 之實驗結果

此系統分別在 283、298、313 及 328K 等四個不同溫度下進行實驗。濃度轉換根據 CS₂ 在各種溫度下的密度參考數據¹⁰ (273 K: 1.293 g/mL, 288 K: 1.271 g/mL, 293 K: 1.263 g/mL, 303 K: 1.248 g/mL, 319 K: 1.224 g/mL)內插而得。圖 3.10 為 298K 時，0.0959、0.1585、0.2114、0.2718 及 0.3247 mol/L 五種濃度的 OH 的 ν_s 吸收，範圍為 3250-3750 cm⁻¹。圖 3.11 為 298K，濃度為 0.1797 M 時，將 OH 基的單、雙體吸收之重疊部分，以 Galatic 出品的 PeakSolve GRAMS32 AI 軟體，利用高斯-勞倫茲混合校正曲線公式所分離之圖形。其中瘦高的吸收峰為單體，矮胖的吸收峰為雙體。表 3.3 為 DMEP 溶於 CS₂ 在四種不同溫度下，各測量十組濃度後所得之單、雙體吸收峰位置、半高寬以及面積。

將表 3.3 中各溫度下的單體吸收位移做平均，其結果如下：

	10°C	25°C	40°C	55°C
(D-1)/(2D+1)	0.2632	0.2602	0.2571	0.2539
$\nu_{\text{obs}}/\text{cm}^{-1}$	3616.51±0.08	3617.29±0.11	3618.23±0.06	3618.71±0.21

查出 CS₂ 的介電常數 D 對溫度的關係，¹³ 再將單體的吸收位移對 (D-1) / (2D+1) 作圖，可得校正曲線 $Y=3687.66-270.25X$ ，結果如圖 3.11 所示。其中截距 3687.66cm⁻¹ 代表外插到 D=1 的狀態，即 DMEP 於真空狀態下的 ν_{OH} 吸收位移。

3-3B-(b) 以公式計算出單體吸收係數 ϵ_m 、雙體吸收係數 ϵ_d 及平衡常數 K ：圖 3.13 為表 3.3 中各種不同溫度的單體吸收面積，利用 3-3A-(b) 的公式(II)， $Y = \frac{[B]_0}{A_m}$ 對 $X = A_m$ 所做得之圖形。已知 $b=1.0$ mm，由斜率 $\frac{2K}{\epsilon_m^2 b^2}$

及截距 $\frac{1}{\epsilon_m b}$ 可以決定 ϵ_m 及 K 值。圖 3.14 則為表 3.3 中各種不同溫度的雙

體吸收面積，利用 3-3A-(b)的公式(III)， $Y = \frac{2A_d}{[B]_0}$ 對 $X = \frac{(A_d)^{1/2}}{[B]_0}$ 所做得之

圖形，由斜率 $-\left(\frac{\epsilon_d b}{K}\right)^{1/2}$ 及截距 $\epsilon_d b$ 可以決定 ϵ_d 及 K 值。所求出的各個 ϵ_m ，

ϵ_d 及 K 值則列於表 3.4，並利用不同溫度下的 K 值，由 van't Hoff plot 求出 ΔH° 與 ΔS° ： $\ln K = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT$ ，並附上各個物理量的標準誤差值。¹⁴如圖 3.16。從表 4-2 可以看出，由單體吸收所求出的 ΔH° 與 ΔS° 值分別為 -11.12 ± 2.81 kJ mol⁻¹與 -45.58 ± 9.35 J mol⁻¹ K⁻¹，與由雙體吸收所求得

的值 -10.05 ± 2.71 kJ mol⁻¹與 -41.16 ± 9.02 J mol⁻¹ K⁻¹很接近，可知我們的假設是正確的。又由表可看出溫度的升高會使 K 值降低，使我們能確認氫鍵的鍵結為一種放熱反應。

圖 3.15 則是利用第二章的公式(3)及 Beer-Lambert's law，由

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

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 為單體吸收面積 A_m 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。依據公式 3-3A-(IV) 可作出數據的校正理論線。圖 3.18 為雙體吸收面積 A_d 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。依據公式 3-3A-(V) 可作出數據的校正理論線。當溫度升高時單體吸收面積大小受到兩個因素影響：其一是平衡常數 K 的下降，使得平衡利於單體。其二是根據 Boltzmann 理論，溫度升高時將導致整體吸收度的降低。這部分將留待 3.4 討論。¹⁶ 由於兩種因素互相競爭，使得相同濃度時單體的吸收與溫度並沒有明顯的關係。由圖 3.17 與表 3.3 可以看出。而相同濃度時雙體的吸收則會隨溫度下降而上升。



表 3.3. 在不同溫度下，DMEP 在 CS₂ 中於各種濃度時的單、雙體吸收位置、吸收面積與半高寬

[B] ₀	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置	吸收面積	半高寬	吸收位置	吸收面積	半高寬
T=283 K						
0.0994	3616.51	15.05	20.49	3517.5	2.05	96.52
0.1216	3616.53	17.81	20.62	3516.14	2.96	98.16
0.1298	3616.53	18.83	20.56	3517.86	3.32	93.00
0.1514	3616.45	21.99	20.65	3517.84	4.40	96.16
0.1650	3616.64	24.04	20.67	3513.9	5.16	95.53
0.2364	3616.56	32.56	21.00	3520.88	9.64	99.90
0.2632	3616.39	35.29	21.19	3515.88	11.57	101.3
0.2920	3616.61	39.50	21.38	3516.21	13.87	101.0
0.3101	3616.48	40.85	21.49	3517.58	15.28	102.2
0.3475	3616.42	44.47	21.83	3515.95	18.32	103.4
T=298 K						
0.0959	3617.32	13.26	20.60	3523.31	1.53	95.20
0.1155	3617.29	15.98	20.65	3524.20	2.16	95.30
0.1317	3617.29	17.98	20.69	3523.63	2.75	99.76
0.1585	3616.99	21.24	20.77	3524.46	3.91	102.18
0.1797	3617.34	24.01	20.81	3523.74	4.88	100.92
0.2114	3617.33	27.34	20.96	3523.85	6.49	104.73
0.2415	3617.30	30.68	21.13	3523.38	8.11	102.98
0.2718	3617.34	33.98	21.25	3523.50	10.01	104.6
0.2977	3617.39	37.15	21.4	3523.80	11.77	101.25
0.3247	3617.32	40.11	21.52	3524.16	13.59	99.20

T=313 K

0.1264	3618.16	16.25	20.71	3531.25	2.09	108.12
0.1603	3618.21	20.25	20.75	3533.68	3.24	102.29
0.1830	3618.19	22.92	20.79	3533.80	4.10	102.63
0.2102	3618.20	25.91	20.95	3531.37	5.27	110.80
0.2402	3618.20	29.70	21.02	3530.19	6.75	107.63
0.2675	3618.21	32.52	21.14	3530.51	8.07	111.91
0.3076	3618.26	36.27	21.34	3531.43	10.44	105.16
0.3316	3618.35	38.34	21.46	3530.83	11.75	103.90
0.3672	3618.27	42.10	21.68	3530.79	14.02	104.78
0.3932	3618.27	45.78	21.90	3530.17	15.83	104.56

T=328 K

0.1715	3618.67	21.86	20.87	3537.48	2.96	105.58
0.1856	3618.59	23.44	20.92	3536.06	3.43	106.49
0.1992	3619.12	25.14	21.14	3534.59	3.84	107.14
0.2122	3618.80	26.38	20.99	3538.25	4.40	111.46
0.2335	3618.61	29.33	21.99	3528.76	5.18	105.78
0.2651	3618.86	33.04	21.37	3529.02	6.55	107.93
0.2889	3618.71	35.46	21.28	3534.90	7.69	109.60
0.3313	3618.31	39.49	21.35	3534.55	9.78	108.11
0.3494	3618.70	41.77	21.50	3533.79	10.73	109.31
0.3757	3618.76	44.33	21.75	3534.01	12.19	109.86

表 3.4. DEMP 於 CS₂ 系統中，在不同溫度下所求得之單體吸收係數 ϵ_m 、雙體吸收係數 ϵ_d 及平衡常數 K，以及從單體吸收峰與雙體吸收峰所求出之反應熵 ΔH° 和反應焓 ΔS° 。

Temp. (K)	From monomer fit		From dimer fit	
	K (L mol ⁻¹)	ϵ_m (L cm ⁻¹ mol ⁻¹)	K (L mol ⁻¹)	ϵ_d (L cm ⁻¹ mol ⁻¹)
283	0.472 ± 0.043	1632 ± 21	0.493 ± 0.053	4734 ± 99
298	0.394 ± 0.015	1490 ± 113	0.420 ± 0.022	4593 ± 115
313	0.319 ± 0.026	1415 ± 14	0.355 ± 0.017	4508 ± 103
328	0.239 ± 0.030	1372 ± 17	0.264 ± 0.012	4476 ± 107
$\Delta H^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	-11.12 ± 2.81		-10.05 ± 2.71	
$\Delta S^\circ/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	-45.58 ± 9.35		-41.16 ± 9.02	



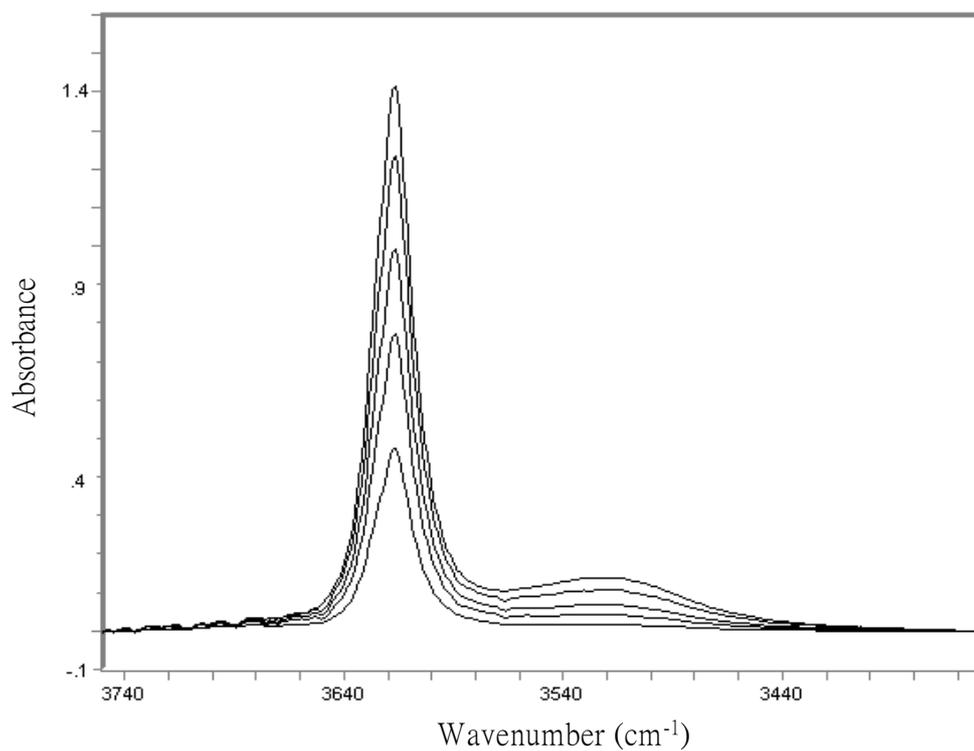


圖 3.10. DMEP 於 CS_2 系統在 298 K 溫度時所測得之 OH 基的 IR 光譜圖。濃度由下到上： $0.0959 \text{ mol L}^{-1}$, $0.1585 \text{ mol L}^{-1}$, $0.2114 \text{ mol L}^{-1}$, $0.2718 \text{ mol L}^{-1}$, and $0.3247 \text{ mol L}^{-1}$ 。



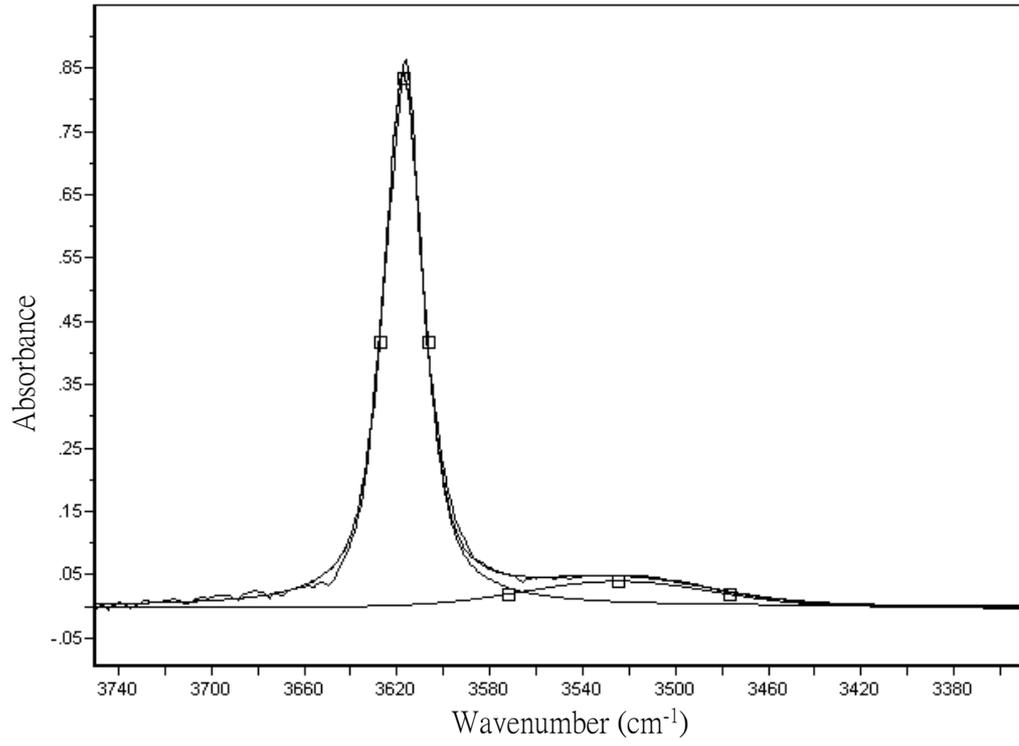


圖 3.11. DMEP 於 CS₂ 系統在 298 K，濃度為 0.1797 mol L⁻¹ 時所做之 OH 基校正曲線。



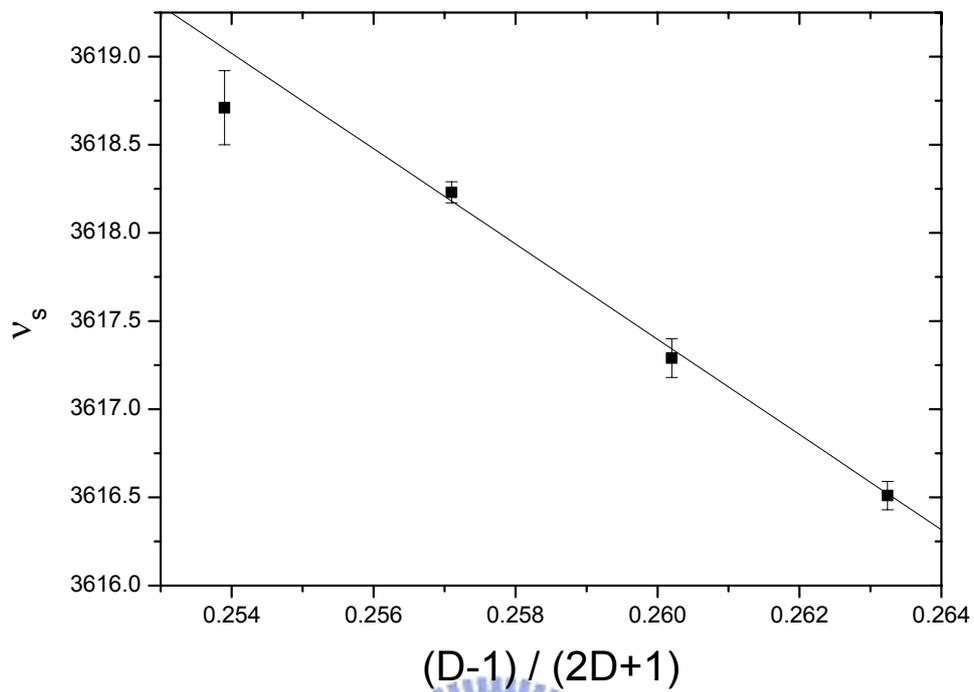


圖 3.12. DMEP 於 CS_2 系統的單體位移 v_s 對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖。其中 D 為 CS_2 的介電常數。

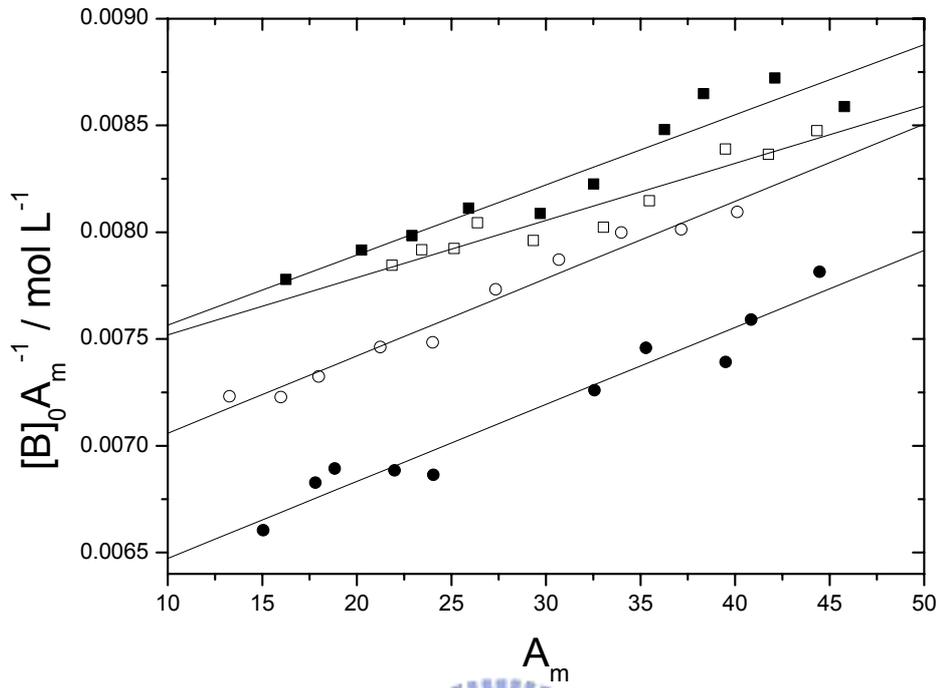


圖 3.13. 由公式 3-3A-(II)所得之 DMEP 於 CS_2 系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。

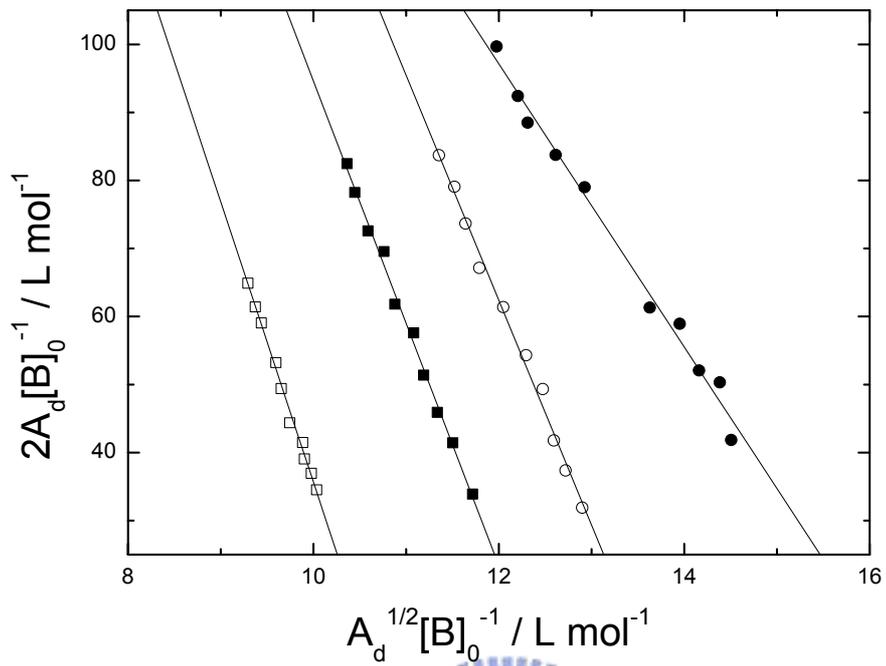


圖 3.14. 由公式 3-3A-(III)所得之 DMEP 於 CS_2 系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。

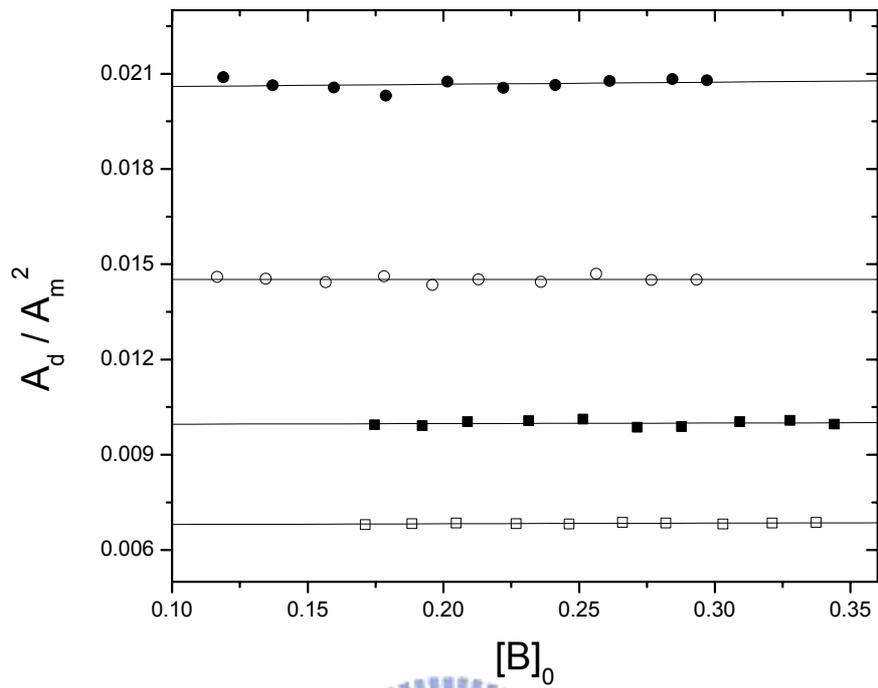


圖 3.15. DMEP 於 CS₂ 單雙體自結合系統的 $\frac{A_d}{A_m^2}$ 對 [B]₀ 做圖。其四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。

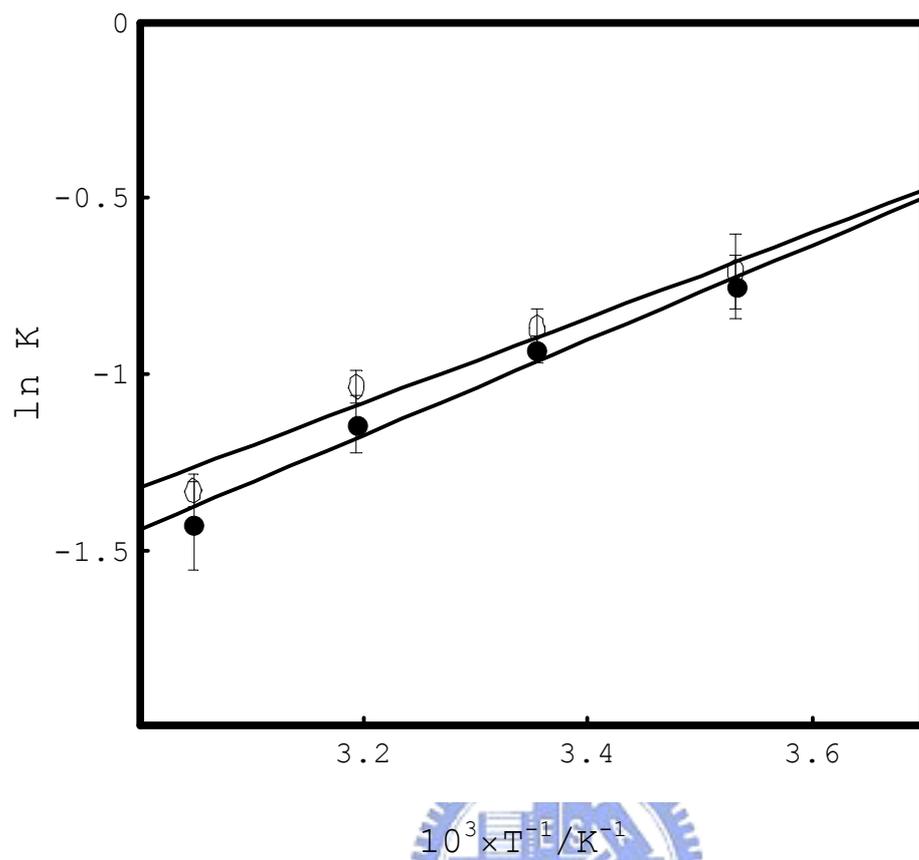


圖 3.16. DMEP 於 CS₂ 系統之 van't Hoff plot。其中平衡常數的數據分別來自不同溫度下的單體 K 值(—●—)與雙體 K 值(—○—)。

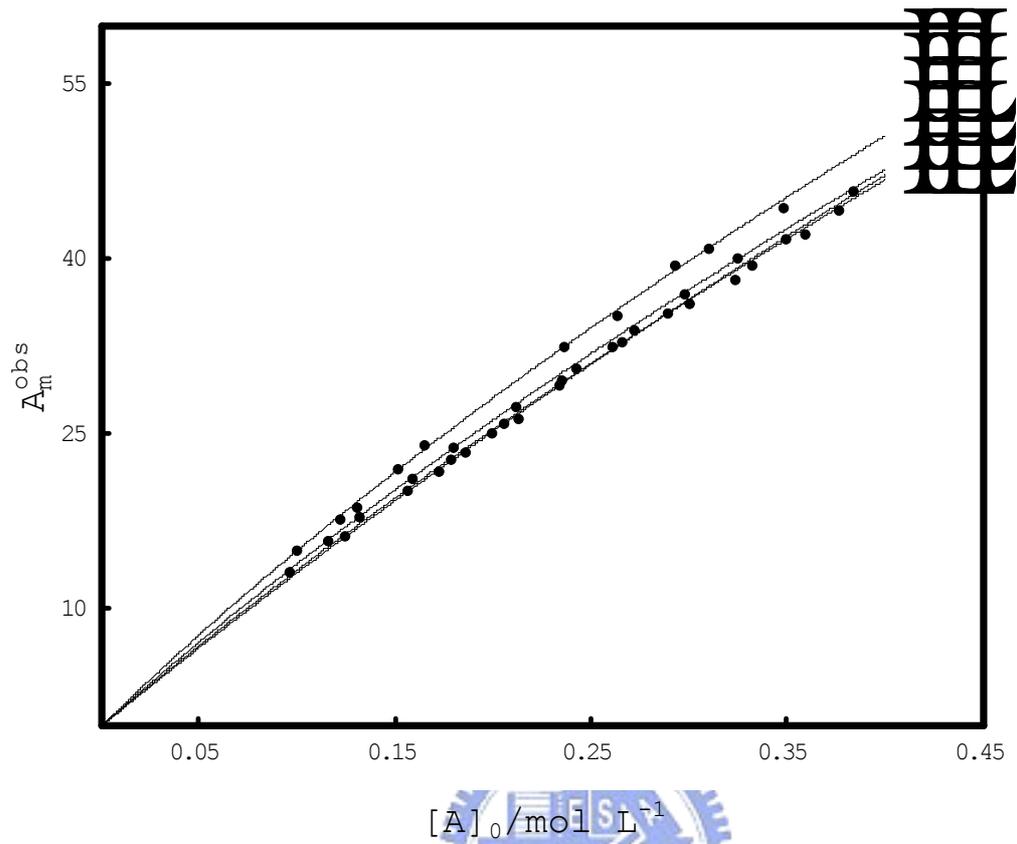


圖 3.17. DMEP 於 CS_2 系統之單體吸收面積 A_m 對濃度 $[A]_0$ 做圖。四組溫度分別為：(1) 283 K, (2) 298 K, (3) 313 K, (4) 328 K。理論線則可由式 3-3A-(IV) 求得。

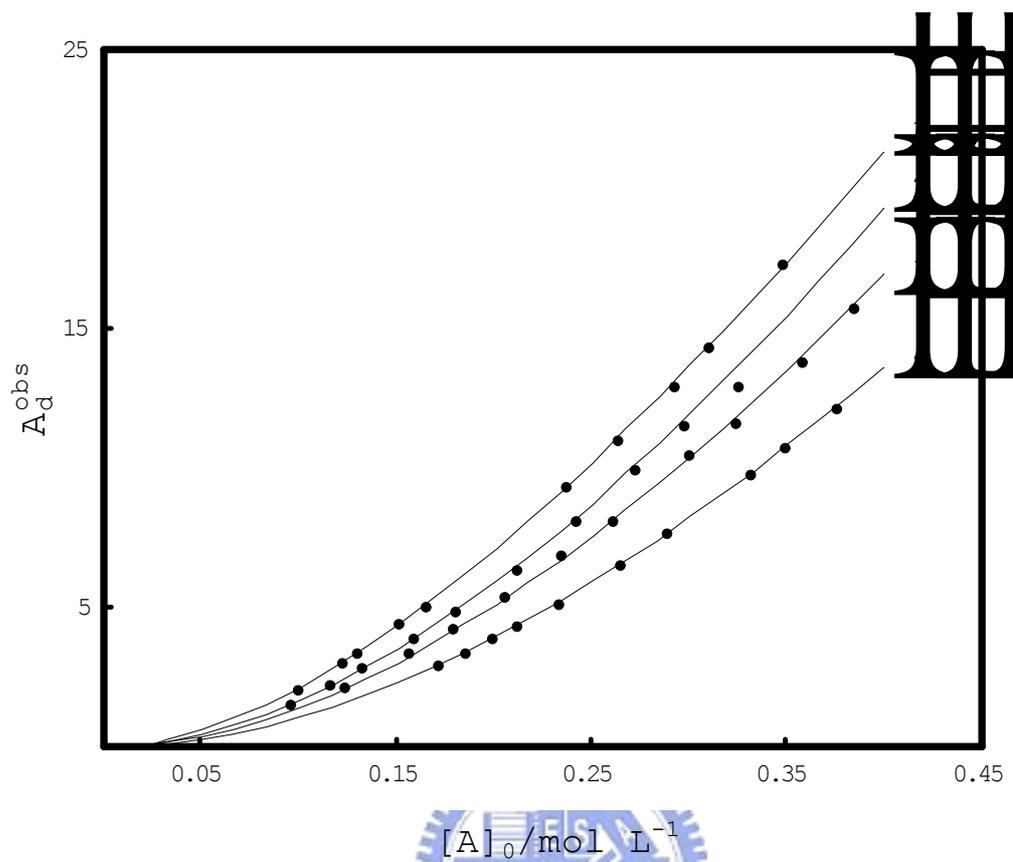


圖 3.18. DMEP 於 CS_2 系統之雙體吸收面積 A_d 對濃度 $[B]_0$ 做圖。四組溫度分別為：(1) 283 K, (2) 298 K, (3) 313 K, (4) 328 K。理論線則可由式 3-3A-(V) 求得。

3-3C DMEP 溶於正辛烷溶液

3-3C-(a) FTIR 之實驗結果

此系統分別在 288、298、308 及 318K 等四個不同溫度下進行實驗。濃度轉換根據正辛烷在各種溫度下的密度參考數據¹⁰內插而得: 288 K: 0.707, 298 K: 0.701, 308 K: 0.699, 318 K: 0.683 g/mL。圖 3.19 為 298K 時, 0.2108、0.3519、0.4906、0.6368 及 0.7692 mol/L 五種濃度的 OH 的 ν_s 吸收, 範圍為 3300-3750 cm^{-1} 。圖 3.20 為 298K, 濃度為 0.2798 M 時, 將 OH 基的單、雙體吸收之重疊部分, 以 PeakSolve 軟體, 利用高斯-勞倫茲混合校正曲線公式所分離之圖形。其中瘦高的吸收峰為單體, 矮胖的吸收峰為雙體。表 3.5 為 DMEP 溶於正辛烷在四種不同溫度下, 各測量十組濃度後所得之單、雙體吸收峰位置、半高寬以及面積。

將表 3.5 中各溫度下的單體吸收位移做平均, 其結果如下:

	15°C	25°C	35°C	45°C
(D-1)/(2D+1)	0.1944	0.1928	0.1912	0.1895
$\nu_{\text{obs}}/\text{cm}^{-1}$	3630.31±0.09	3630.77±0.07	3631.34±0.03	3631.70±0.06

查出正辛烷的介電常數 D 對溫度的關係,¹³再將單體的吸收位移對(D-1)/(2D+1)作圖, 可得校正曲線 $Y=3686.88-290.69X$, 結果如圖 3.21 所示。其中截距 3686.88cm^{-1} 代表外插到 D=1 的狀態, 即 DMEP 於真空狀態下的 ν_{OH} 吸收位移。

3-3C-(b) 以公式計算出單體吸收係數 ϵ_m 、雙體吸收係數 ϵ_d 及平衡常數 K ：圖 3.22 為表 3.5 中各種不同溫度的單體吸收面積，利用 3-3A-(b)

的公式(II)， $Y = \frac{[B]_0}{A_m}$ 對 $X = A_m$ 所做得之圖形。已知光徑 $b=0.1$ mm，由斜

率 $\frac{2K}{\epsilon_m^2 b^2}$ 及截距 $\frac{1}{\epsilon_m b}$ 可以決定 ϵ_m 及 K 值。圖 3.23 則為表 3.5 中各種不同溫

度的雙體吸收面積，利用 3-3A-(b)的公式(III)， $Y = \frac{2A_d}{[B]_0}$ 對 $X = \frac{(A_d)^{1/2}}{[B]_0}$ 所

做得之圖形，由斜率 $-\left(\frac{\epsilon_d b}{K}\right)^{1/2}$ 及截距 $\epsilon_d b$ 可以決定 ϵ_d 及 K 值。所求出的各

個 ϵ_m 、 ϵ_d 及 K 值則列於表 3.6，並利用不同溫度下的 K 值，由 van't Hoff plot

求出 ΔH° 與 ΔS° ： $\ln K = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT$ ，並附上各個物理量的標準誤差

值。¹⁴如圖 3.25。從表 3.6 可以看出，由單體吸收所求出的 ΔH° 與 ΔS° 值

分別為 -28.61 ± 3.88 kJ mol⁻¹與 -103.2 ± 13.0 J mol⁻¹ K⁻¹，與由雙體吸收所求得

的值 -31.81 ± 3.88 kJ mol⁻¹與 -113.9 ± 13.1 J mol⁻¹ K⁻¹很接近。可看出溫度的升

高會使 K 值降低，使我們能確認氫鍵的鍵結為一種放熱反應。

圖 3.24 則是利用第二章的公式(3)及 Beer-Lambert's law，由

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

，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 為單體吸收面積 A_m 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。依據公式 3-3A-(IV) 可作出數據的校正理論線。圖 3.27 為雙體吸收面積 A_d 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。依據公式 3-3A-(V) 可作出數據的校正理論線。



表 3.5. 在不同溫度下，DMEP 在正辛烷中於各種濃度時的單、雙體吸收位置、吸收面積與半高寬

[B] ₀	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置	吸收面積	半高寬	吸收位置	吸收面積	半高寬
T=288 K						
0.1443	3630.47	1.65	16.17	3528.36	1.24	76.14
0.2165	3630.33	2.27	16.03	3526.43	2.42	79.41
0.2843	3630.30	2.95	16.15	3526.02	3.79	80.23
0.3550	3630.35	3.49	16.19	3526.31	5.64	79.95
0.4252	3630.29	4.01	16.18	3524.12	7.28	80.87
0.4977	3630.37	4.56	16.09	3525.74	9.26	82.69
0.5673	3630.31	5.06	16.17	3525.21	11.51	81.16
0.6387	3630.28	5.53	16.14	3522.22	13.51	81.98
0.7086	3630.22	5.88	16.21	3522.00	15.82	84.54
0.7797	3630.23	6.33	16.16	3521.87	18.47	84.92
T=298 K						
0.2108	3630.84	2.14	16.25	3524.44	1.68	90.28
0.2798	3630.81	2.74	16.29	3524.02	2.78	91.12
0.3519	3630.82	3.31	16.34	3522.74	4.12	95.52
0.4217	3630.81	3.85	16.32	3524.01	5.51	95.39
0.4906	3630.81	4.33	16.40	3524.23	7.06	94.46
0.5651	3630.65	4.88	16.85	3521.80	8.83	101.42
0.6368	3630.77	5.35	16.42	3524.34	10.65	94.15
0.7006	3630.66	5.79	16.66	3522.01	12.24	100.60
0.7692	3630.77	6.21	16.43	3524.27	14.26	95.95
0.8421	3630.78	6.67	16.50	3523.83	16.27	95.17

T=308 K

0.1394	3631.37	1.41	16.40	3533.43	0.52	74.29
0.2113	3631.37	2.05	16.31	3535.84	1.14	70.16
0.2781	3631.38	2.61	16.43	3535.83	1.87	75.00
0.3476	3631.36	3.21	16.40	3532.78	2.76	76.53
0.4174	3631.35	3.79	16.42	3535.71	3.79	75.31
0.4891	3631.30	4.33	16.37	3533.32	4.99	76.40
0.5547	3631.32	4.75	16.44	3533.52	6.16	79.07
0.6240	3631.32	5.24	16.34	3535.84	7.53	73.62
0.6925	3631.29	5.70	16.47	3536.94	8.79	74.63
0.7629	3631.31	6.19	16.57	3532.01	10.42	80.42

T=318 K

0.2060	3631.77	1.93	16.50	3536.58	0.74	73.01
0.2734	3631.71	2.49	16.38	3534.97	1.25	73.71
0.3438	3631.78	3.09	16.55	3536.65	1.92	72.92
0.4121	3631.76	3.59	16.39	3535.69	2.68	74.85
0.4793	3631.61	4.10	16.42	3537.20	3.47	71.46
0.5521	3631.65	4.64	16.54	3534.79	4.58	76.49
0.6222	3631.68	5.18	16.47	3535.86	5.54	75.89
0.6846	3631.69	5.62	16.38	3538.79	6.33	70.75
0.7516	3631.71	6.07	16.57	3535.78	7.55	78.29
0.8228	3631.64	6.55	16.54	3534.65	8.80	78.33

表 3.6. DMEP 於正辛烷系統中，在不同溫度下所求得之單體吸收係數 ϵ_m 、雙體吸收係數 ϵ_d 及平衡常數 K，以及從單體吸收峰與雙體吸收峰所求出之反應焓 ΔH° 和反應熵 ΔS° 。

Temp/K	From monomer fit		From dimer fit	
	K/L mol ⁻¹	ϵ_m /L cm ⁻¹ mol ⁻¹	K/L mol ⁻¹	ϵ_d /L cm ⁻¹ mol ⁻¹
288	0.629 ± 0.028	1311 ± 21	0.651 ± 0.039	12152 ± 327
298	0.418 ± 0.008	1166 ± 7	0.438 ± 0.012	11715 ± 156
308	0.294 ± 0.010	1082 ± 8	0.273 ± 0.009	11319 ± 190
318	0.202 ± 0.007	1004 ± 6	0.186 ± 0.019	10851 ± 562
ΔH° /kJ mol ⁻¹	-28.61 ± 3.88		-31.81 ± 3.88	
ΔS° /J mol ⁻¹ K ⁻¹	-103.2 ± 13.0		-113.9 ± 13.1	



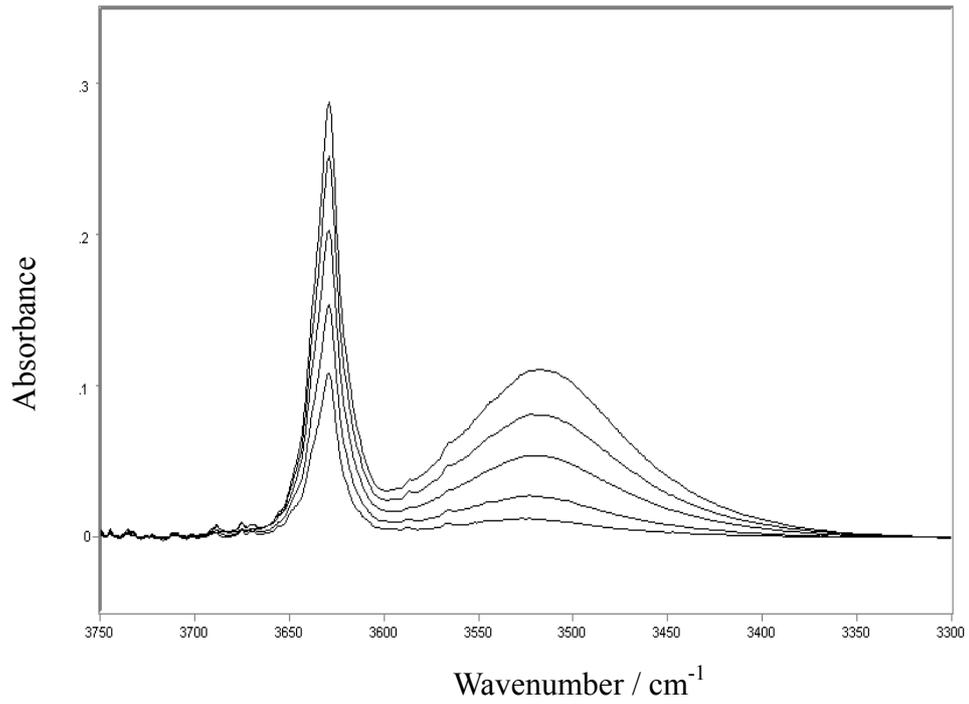


圖 3.19. DMEP 於正辛烷系統在 298 K 溫度時所測得之 OH 基的 IR 光譜圖。濃度由下到上： $0.2108 \text{ mol L}^{-1}$, $0.3519 \text{ mol L}^{-1}$, $0.4906 \text{ mol L}^{-1}$, $0.6368 \text{ mol L}^{-1}$, and $0.7692 \text{ mol L}^{-1}$ 。



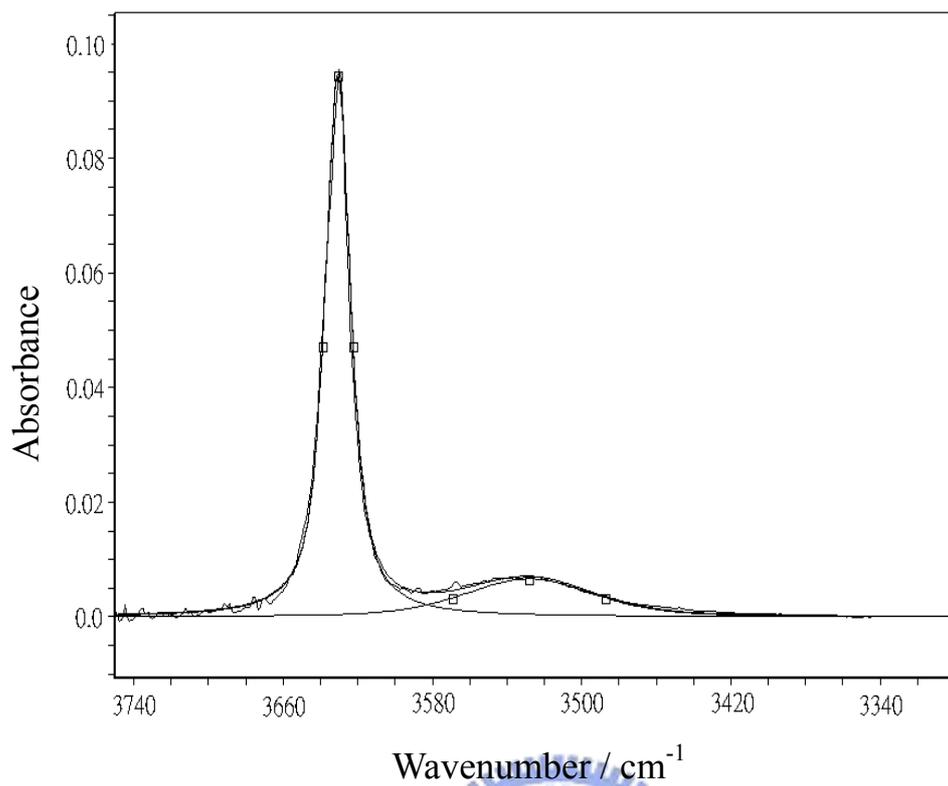


圖 3.20. DMEP 於正辛烷系統在 298 K，濃度為 0.2798 mol L⁻¹ 時所做之 OH 基校正曲線。



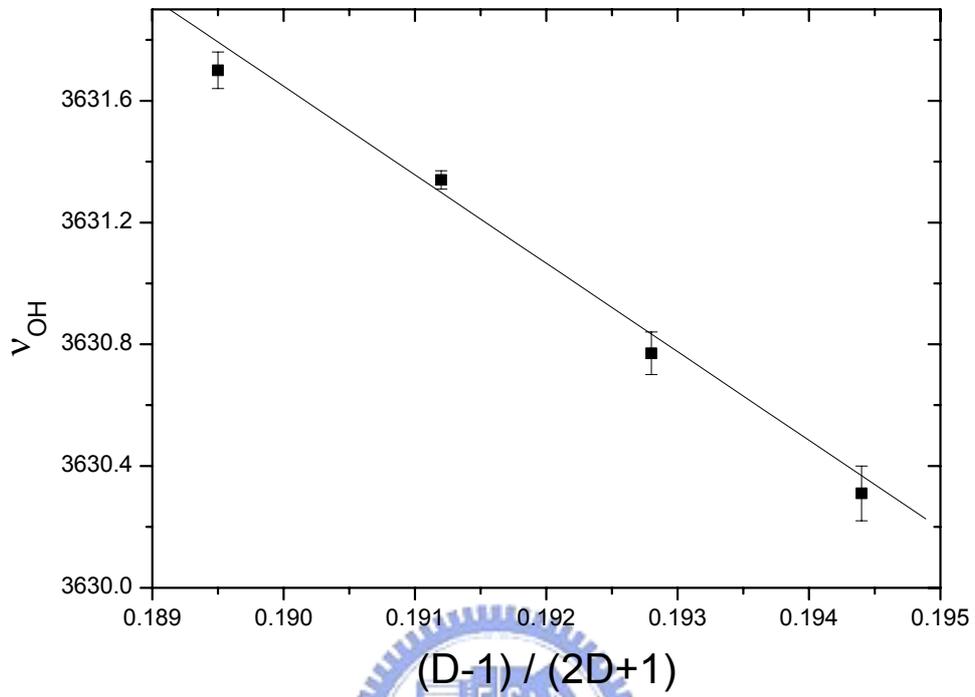


圖 3.21. DMEP 於正辛烷系統各溫度下的單體位移 ν_s 對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖。其中 D 為正辛烷的介電常數。

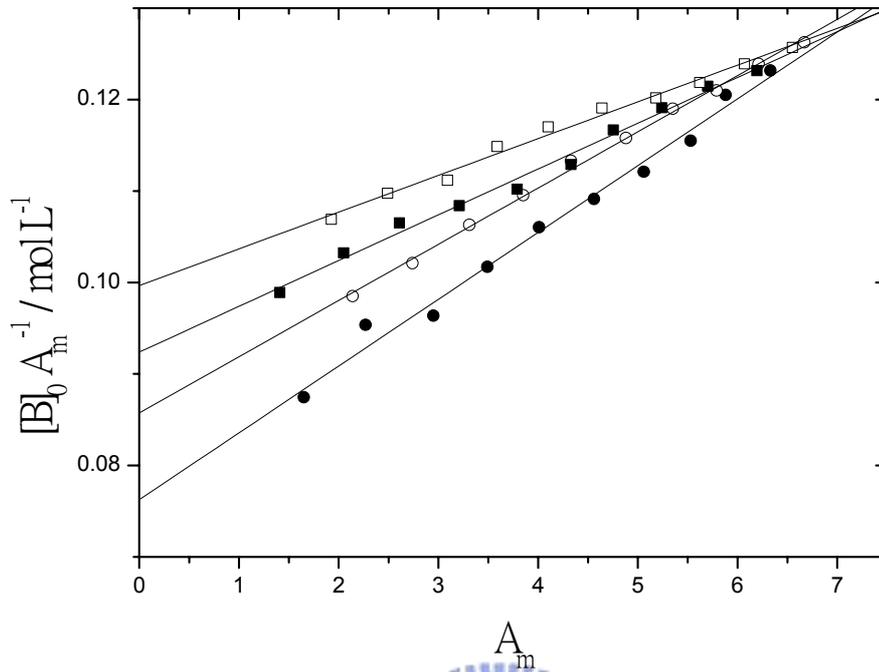


圖 3.22. 由公式 3-3A-(II)所得之 DMEP 於正辛烷系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。

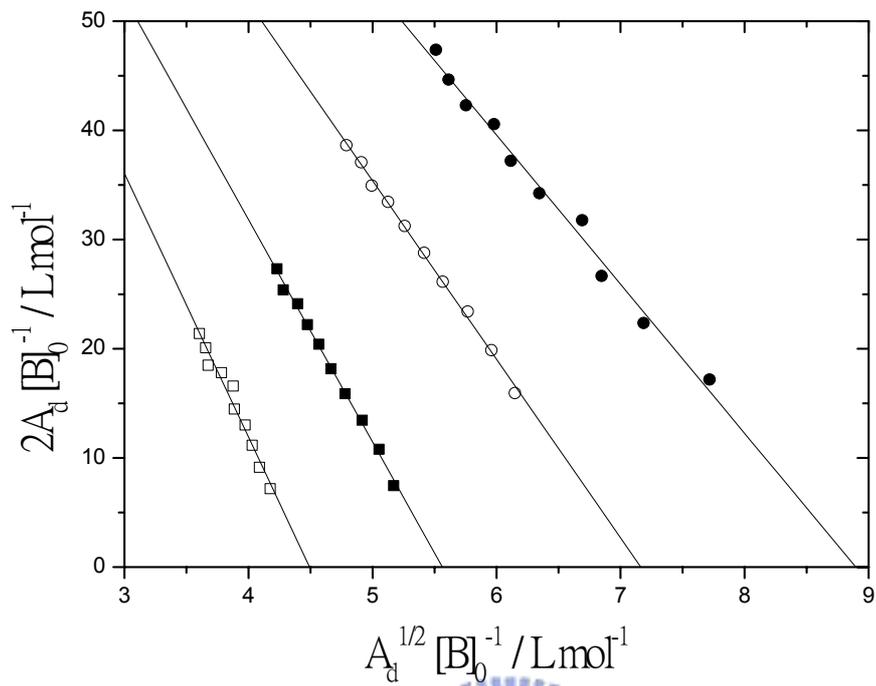


圖 3.23. 由公式 3-3A-(III)所得之 DMEP 於正辛烷系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。

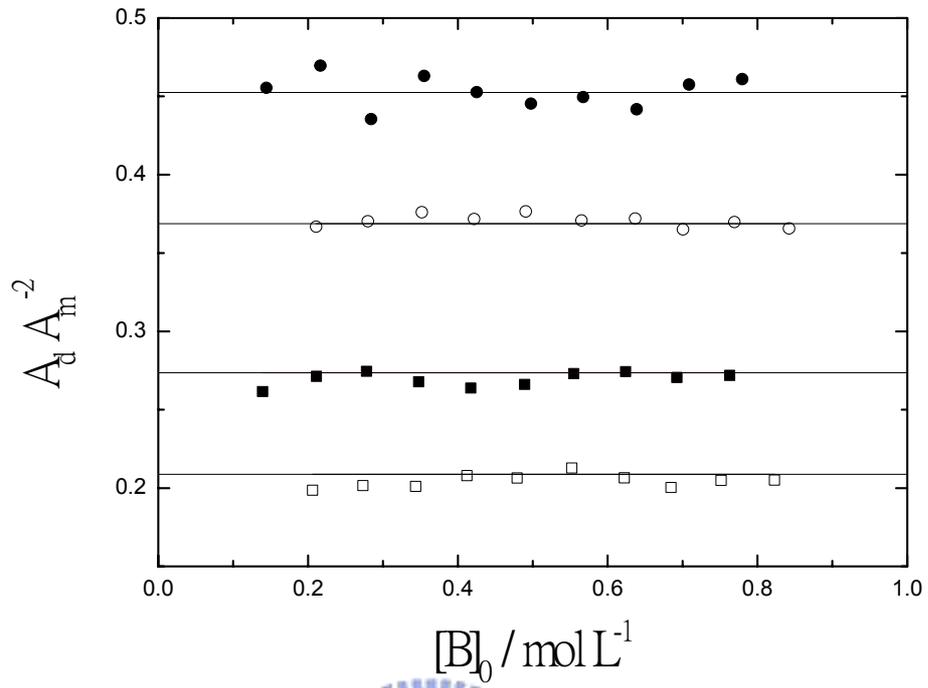


圖 3.24. DMEP 於正辛烷單雙體自結合系統的 $\frac{A_d}{A_m^2}$ 對 $[B]_0$ 做圖。其四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。

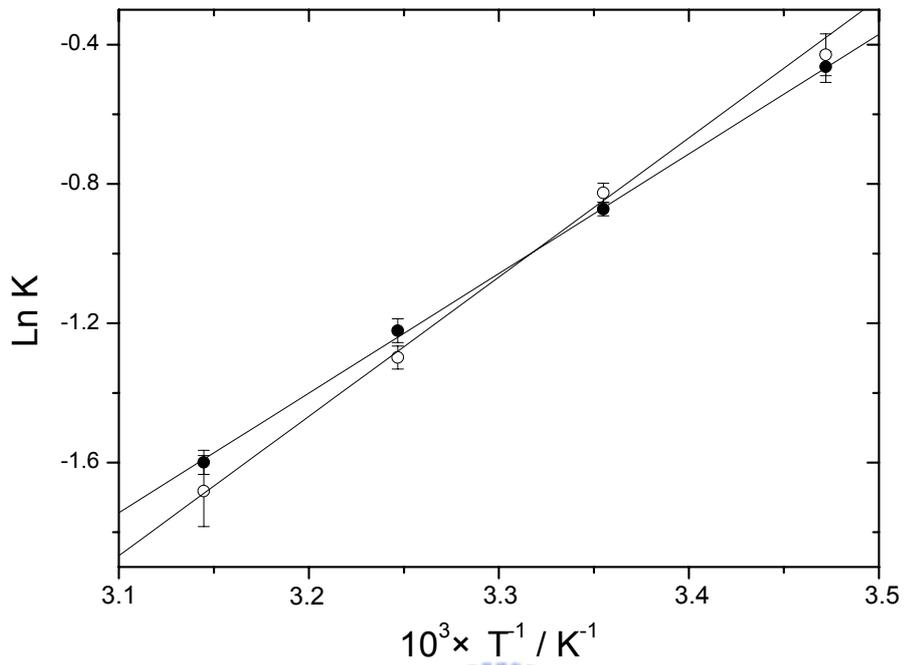


圖 3.25. DMEP 於正辛烷系統之 van't Hoff plot。其中平衡常數的數據分別來自不同溫度下的單體 K 值(—●—)與雙體 K 值(—○—)。

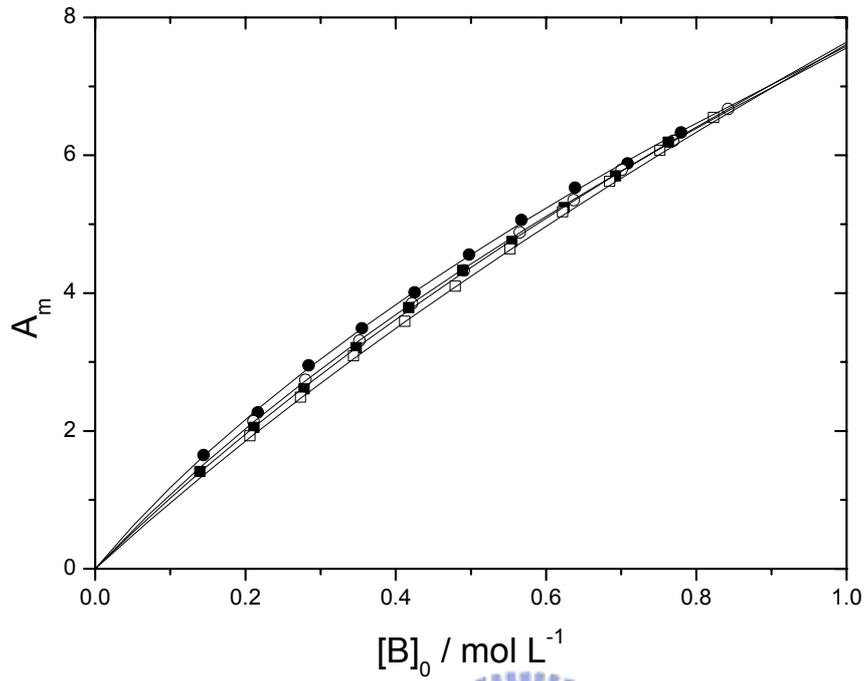


圖 3.26. DMEP 於正辛烷系統之單體吸收面積 A_m 對濃度 $[B]_0$ 做圖。四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。理論線則可由式 3-3A-(IV) 求得。

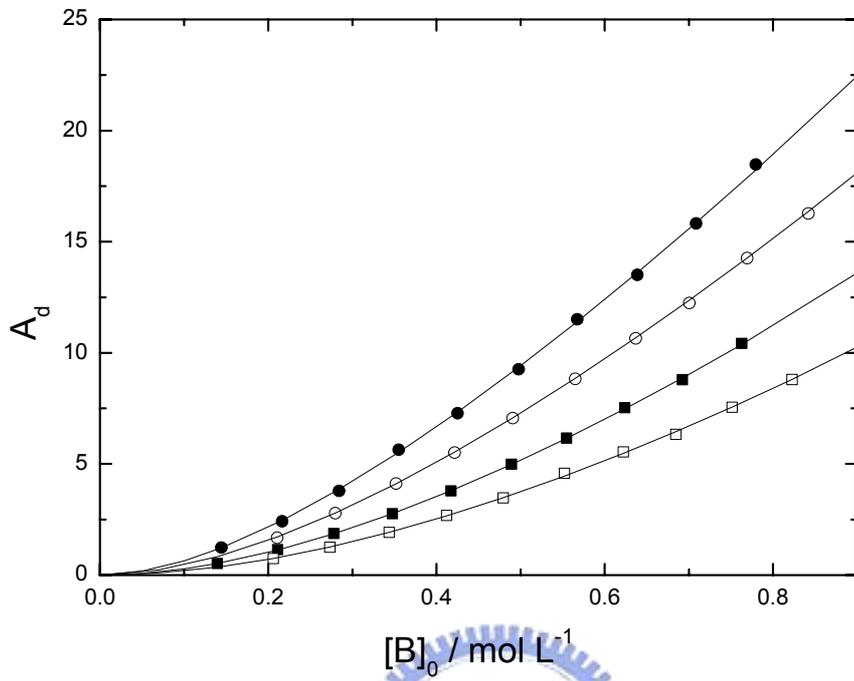


圖 3.27. DMEP 於正辛烷系統之雙體吸收面積 A_d 對濃度 $[B]_0$ 做圖。四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。理論線則可由式 3-3A-(V) 求得。

3-3D DMEP 溶於 C₂Cl₄ 溶液

3-3D-(a) FTIR 之實驗結果

此系統分別在 278、288、298 及 308K 等四個不同溫度下進行實驗。濃度轉換根據 C₂Cl₄ 在各種溫度下的密度參考數據¹⁰ 內插而得(283 K: 1.6312, 293 K: 1.6226, 303 K: 1.6064, 393 K: 1.44865 g/mL)。圖 3.28 為 298K 時，0.1621、0.2100、0.2610、0.2917 及 0.3243 mol/L 五種濃度的 OH 的 ν_s 吸收，範圍為 3300-3750 cm⁻¹。圖 3.29 為 298K，濃度為 0.1958 M 時，將 OH 基的單、雙體吸收之重疊部分，以 PeakSolve 軟體，利用高斯—勞倫茲混合校正曲線公式所分離之圖形。其中瘦高的吸收峰為單體，矮胖的吸收峰為雙體。表 3.7 為 DMEP 溶於 C₂Cl₄ 在四種不同溫度下，各測量十一組濃度後所得之單、雙體吸收峰位置、半高寬以及面積。

將表.7 中各溫度下的單體吸收位移做平均，其結果如下：

	5°C	15°C	25°C	35°C
(D-1)/(2D+1)	0.2359	0.2340	0.2321	0.2302
$\nu_{\text{obs}}/\text{cm}^{-1}$	3624.60±0.05	3625.07±0.03	3625.49±0.03	3625.98±0.03

查出 C₂Cl₄ 的介電常數 D 對溫度的關係，¹³ 再將單體的吸收位移對(D-1) / (2D+1)作圖，可得校正曲線 Y=3681.17-239.82X，結果如圖 3.30 所示。其中截距 3681.17cm⁻¹ 代表外插到 D=1 的狀態，即 DMEP 於真空狀態下的 ν_{OH} 吸收位移。

3-3D-(b) 以公式計算出單體吸收係數 ϵ_m 、雙體吸收係數 ϵ_d 及平衡常數 K ：圖 3.31 為表 3.7 中各種不同溫度的單體吸收面積，利用 3-3A-(b) 的公式(II)， $Y = \frac{[B]_0}{A_m}$ 對 $X = A_m$ 所做得之圖形。已知光徑 $b=0.1$ mm，由斜率 $\frac{2K}{\epsilon_m^2 b^2}$ 及截距 $\frac{1}{\epsilon_m b}$ 可以決定 ϵ_m 及 K 值。圖 3.21 則為表 3.7 中各種不同溫度的雙體吸收面積，利用 3-3A-(b)的公式(III)， $Y = \frac{2A_d}{[B]_0}$ 對 $X = \frac{(A_d)^{1/2}}{[B]_0}$ 所做得之圖形，由斜率 $-\left(\frac{\epsilon_d b}{K}\right)^{1/2}$ 及截距 $\epsilon_d b$ 可以決定 ϵ_d 及 K 值。所求出的各個 ϵ_m 、 ϵ_d 及 K 值則列於表 3.8，並利用不同溫度下的 K 值，由 van't Hoff plot 求出 ΔH° 與 ΔS° ： $\ln K = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT$ ，並附上各個物理量的標準誤差值¹⁴。從表 3.8 可以看出，由單體吸收所求出的 ΔH° 與 ΔS° 值分別為 -28.61 ± 3.88 kJ mol⁻¹與 -103.2 ± 13.0 J mol⁻¹ K⁻¹，與由雙體吸收所求得的值 -31.81 ± 3.88 kJ mol⁻¹與 -113.9 ± 13.1 J mol⁻¹ K⁻¹很接近。如圖 3.34。由表可看出溫度的升高會使 K 值降低，使我們能確認氫鍵的鍵結為一種放熱反應。

圖 3.33 則是利用第二章的公式(3)及 Beer-Lambert's law，由

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

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 為單體吸收面積 A_m 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。依據公式 3-3A-(IV) 可作出數據的校正理論線。圖 3.36 為雙體吸收面積 A_d 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。依據公式 3-3A-(V) 可作出數據的校正理論線。



表 3.7. 在不同溫度下，DMEP 在四氣乙烯中於各種濃度時的單、雙體吸收位置、吸收面積與半高寬

[B] ₀	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置	吸收面積	半高寬	吸收位置	吸收面積	半高寬
T=278 K						
0.1649	3624.62	12.65	16.26	3511.29	5.52	88.50
0.1821	3624.60	13.83	16.28	3511.23	6.58	89.42
0.1980	3624.61	14.82	16.33	3510.95	7.61	89.61
0.2132	3624.65	15.81	16.39	3511.79	8.65	90.80
0.2293	3624.64	16.84	16.38	3511.16	9.81	91.37
0.2489	3624.63	18.09	16.42	3510.83	11.25	93.41
0.2624	3624.62	18.87	16.43	3510.94	12.31	92.80
0.2796	3624.63	19.91	16.47	3510.91	13.68	95.66
0.2954	3624.64	20.84	16.49	3511.14	15.02	95.26
0.3138	3624.49	21.95	16.50	3509.58	16.64	96.76
0.3300	3624.52	22.84	16.53	3509.56	18.04	97.48
T=288 K						
0.1638	3625.11	12.31	16.49	3514.24	3.89	82.12
0.1805	3625.09	13.52	16.50	3514.05	4.65	85.46
0.1973	3625.07	14.64	16.52	3514.35	5.45	84.69
0.2124	3625.07	15.68	16.53	3514.54	6.22	85.31
0.2285	3625.07	16.69	16.55	3514.45	7.09	87.48
0.2458	3625.08	17.73	16.58	3514.28	8.06	89.62
0.2604	3625.08	18.71	16.60	3514.43	8.92	89.53
0.2767	3625.07	19.71	16.64	3514.31	9.92	90.84
0.2941	3625.07	20.75	16.66	3514.42	11.04	90.97
0.3097	3625.04	21.73	16.52	3514.72	12.09	91.89
0.3333	3625.00	23.22	16.59	3514.03	13.71	93.02

T=298 K

0.1621	3625.54	11.96	16.65	3517.67	2.67	78.69
0.1813	3625.51	13.28	16.63	3517.32	3.29	79.74
0.1958	3625.52	14.26	16.61	3518.31	3.79	79.45
0.2100	3625.51	15.15	16.69	3517.71	4.32	84.19
0.2265	3625.51	16.30	16.71	3517.90	4.96	85.36
0.2421	3625.50	17.37	16.69	3517.54	5.61	85.00
0.2610	3625.48	18.68	16.71	3517.67	6.42	87.17
0.2747	3625.48	19.44	16.75	3517.82	7.06	89.40
0.2917	3625.47	20.44	16.74	3517.63	7.85	88.38
0.3091	3625.46	21.63	16.79	3518.33	8.72	88.42
0.3243	3625.42	22.60	16.79	3517.63	9.50	89.71

T=308 K

0.1615	3626.01	11.86	16.73	3520.43	1.54	77.38
0.1772	3626.02	13.04	16.69	3520.37	1.84	74.55
0.1937	3626.00	14.10	16.73	3520.82	2.17	79.33
0.2081	3625.99	15.11	16.71	3521.32	2.49	77.33
0.2244	3625.97	16.28	16.73	3520.87	2.88	77.92
0.2408	3625.98	17.30	16.75	3521.08	3.28	79.04
0.2568	3625.98	18.47	16.75	3521.86	3.71	81.85
0.2728	3625.96	19.63	16.79	3521.72	4.15	82.06
0.2888	3625.96	20.44	16.81	3521.49	4.62	82.24
0.3043	3625.95	21.70	16.85	3521.43	5.10	83.66
0.3203	3625.91	22.73	16.86	3521.58	5.61	85.90

表 3.8. DMEP 於正辛烷系統中，在不同溫度下所求得之單體吸收係數 ϵ_m 、雙體吸收係數 ϵ_d 及平衡常數 K ，以及從單體吸收峰與雙體吸收峰所求出之反應熵 ΔH° 和反應焓 ΔS° 。

Temp/K	From monomer fit		From dimer fit	
	$K/L \text{ mol}^{-1}$	$\epsilon_m/L \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$K/L \text{ mol}^{-1}$	$\epsilon_d/L \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
288	0.629 ± 0.028	1311 ± 21	0.651 ± 0.039	12152 ± 327
298	0.418 ± 0.008	1166 ± 7	0.438 ± 0.012	11715 ± 156
308	0.294 ± 0.010	1082 ± 8	0.273 ± 0.009	11319 ± 190
318	0.202 ± 0.007	1004 ± 6	0.186 ± 0.019	10851 ± 562
$\Delta H^\circ/kJ \text{ mol}^{-1}$	-28.61 ± 3.88		-31.81 ± 3.88	
$\Delta S^\circ/J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	-103.2 ± 13.0		-113.9 ± 13.1	



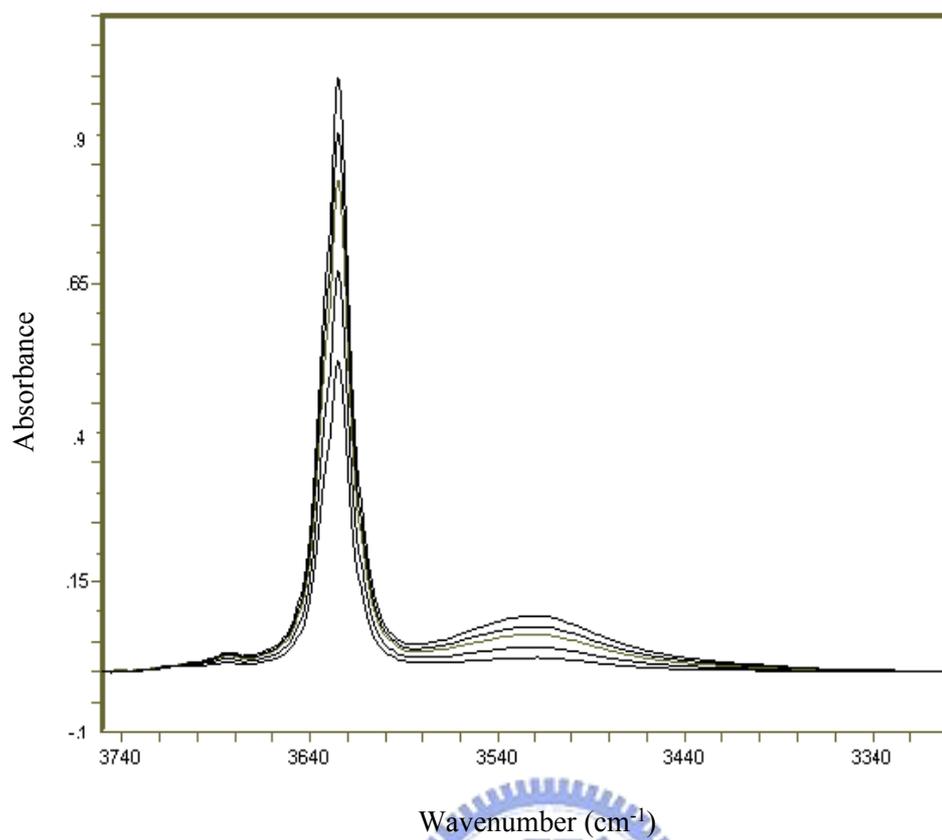


圖 3.28. DMEP 於 C_2Cl_4 系統在 298 K 溫度時所測得之 OH 基的 IR 光譜圖。濃度由下到上： $0.2108 \text{ mol L}^{-1}$, $0.3519 \text{ mol L}^{-1}$, $0.4906 \text{ mol L}^{-1}$, $0.6368 \text{ mol L}^{-1}$, and $0.7692 \text{ mol L}^{-1}$ 。

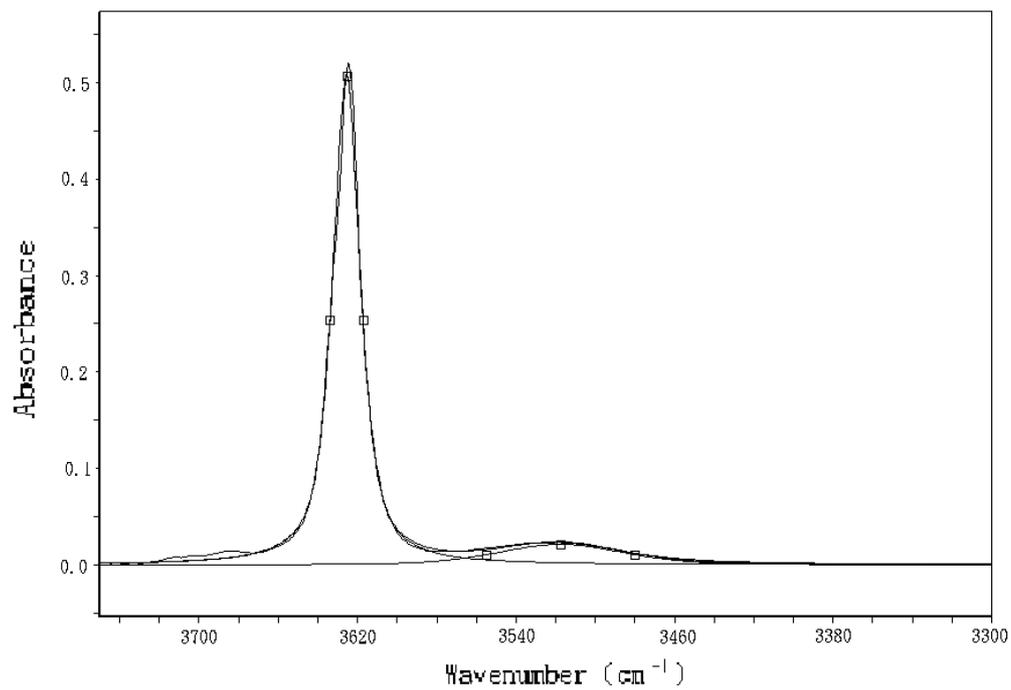


圖 3.29. DMEP 於 C_2Cl_4 系統在 298 K，濃度為 $0.2798 \text{ mol L}^{-1}$ 時所做之 OH 基校正曲線。



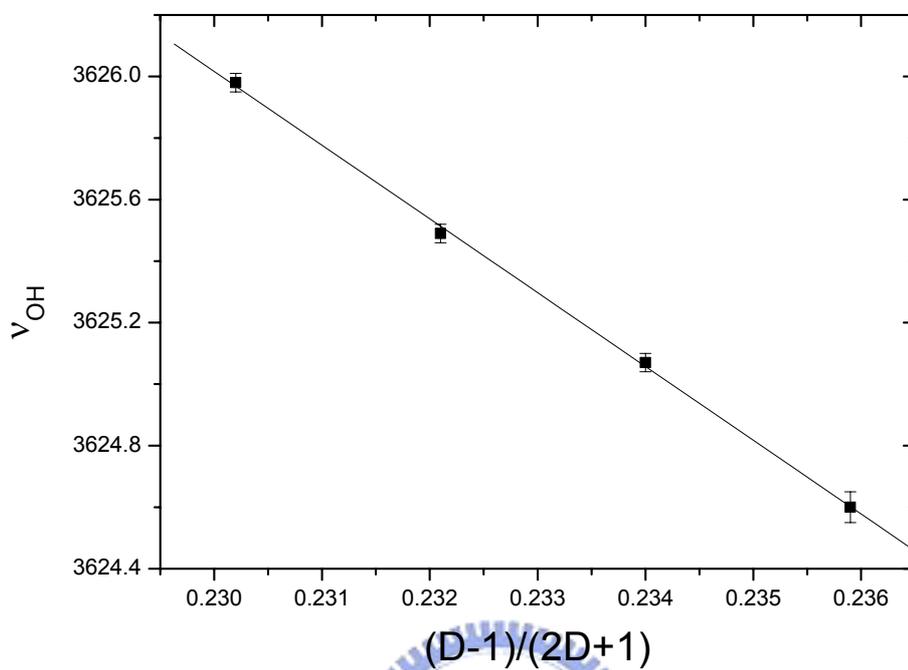


圖 3.30. DMEP 於 C_2Cl_4 系統各溫度下的單體位移 V_{OH} 對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖。其中 D 為正辛烷的介電常數。

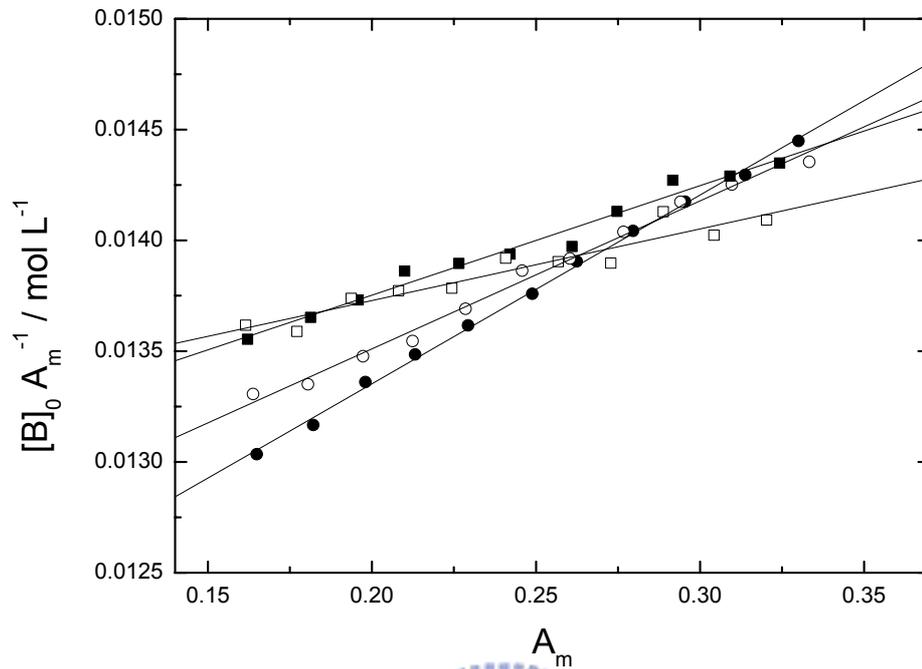


圖 3.31. 由公式 3-3A-(II) 所得之 DMEP 於 C_2Cl_4 系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。

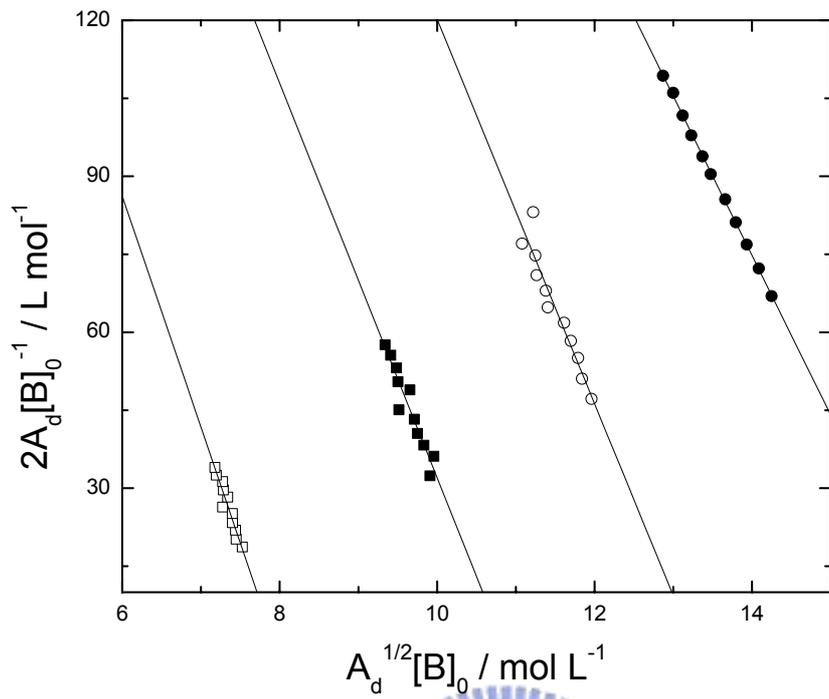


圖 3.32. 由公式 3-3A-(III)所得之 DMEP 於 C_2Cl_4 系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。

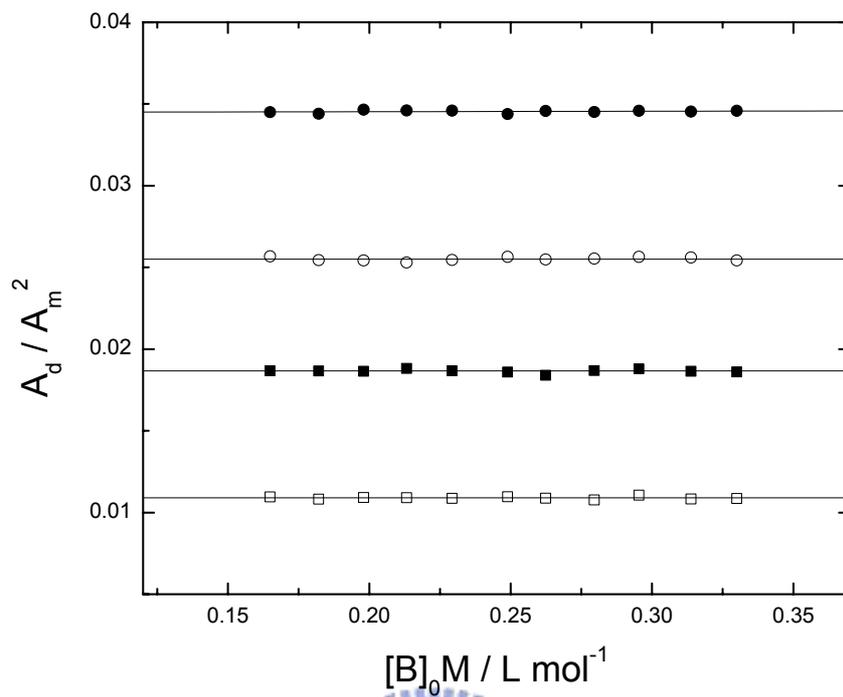


圖 3.33. DMEP 於 C₂C₁₄ 單雙體自結合系統的 $\frac{A_d}{A_m^2}$ 對 [B]₀ 做圖。其四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。

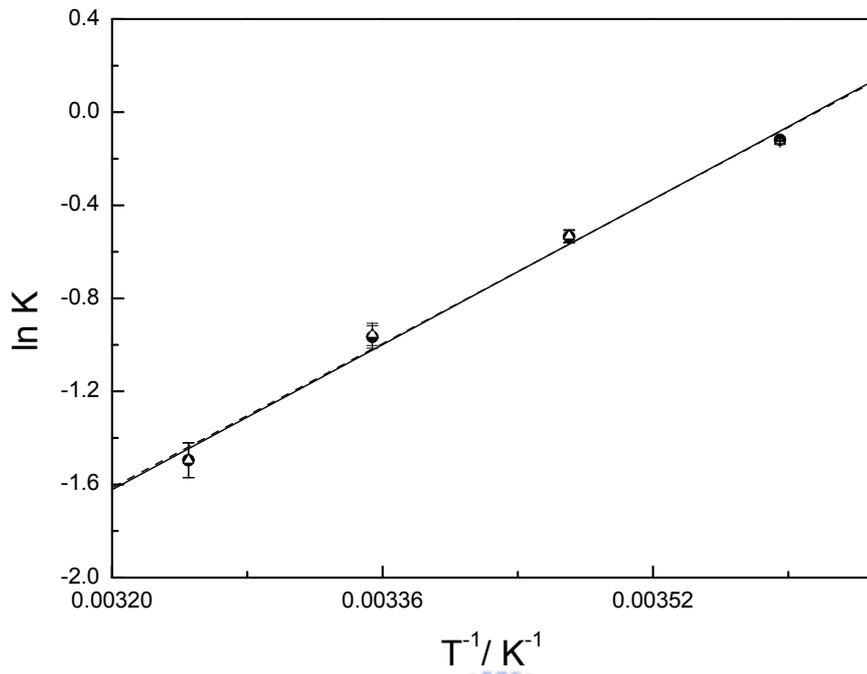


圖 3.34. DMEP 於 C_2Cl_4 系統之 van't Hoff plot。其中平衡常數的數據分別來自不同溫度下的單體 K 值(—●—)與雙體 K 值(...△...)。

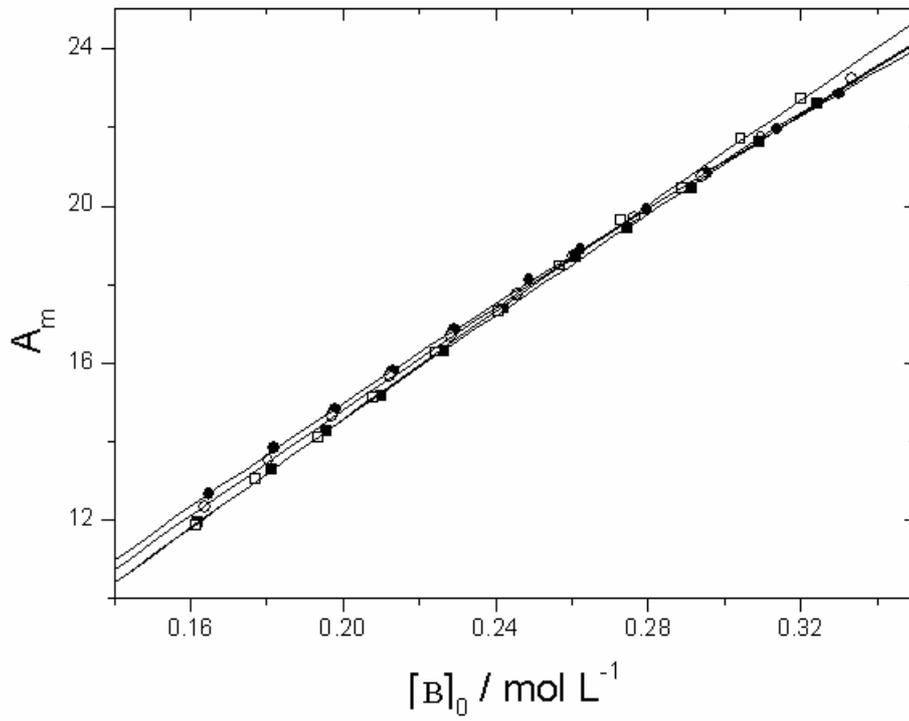


圖 3.35. DMEP 於 C_2Cl_4 系統之單體吸收面積 A_m 對濃度 $[B]_0$ 做圖。四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。理論線則可由式 3-3A-(IV) 求得。

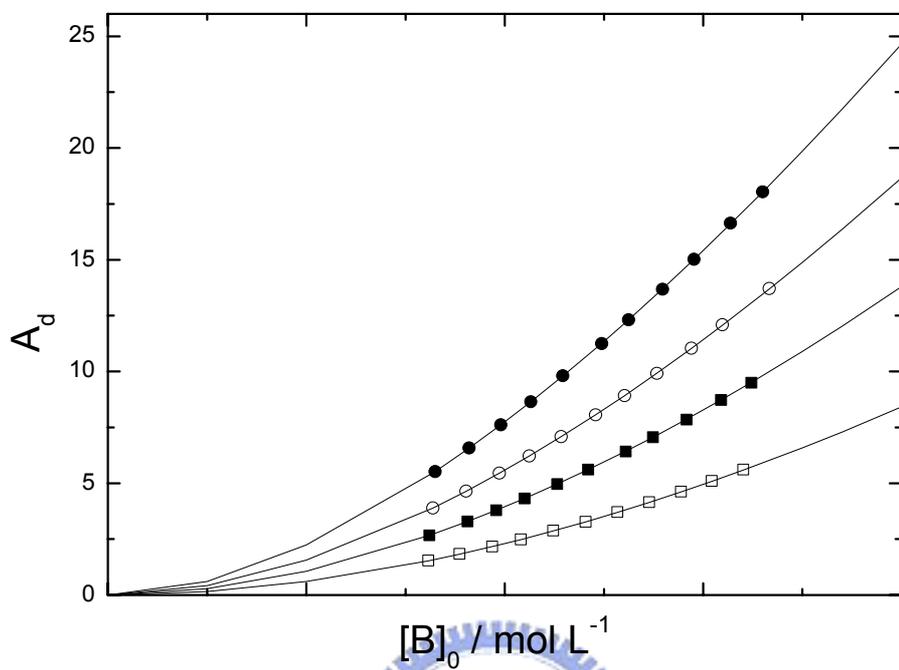
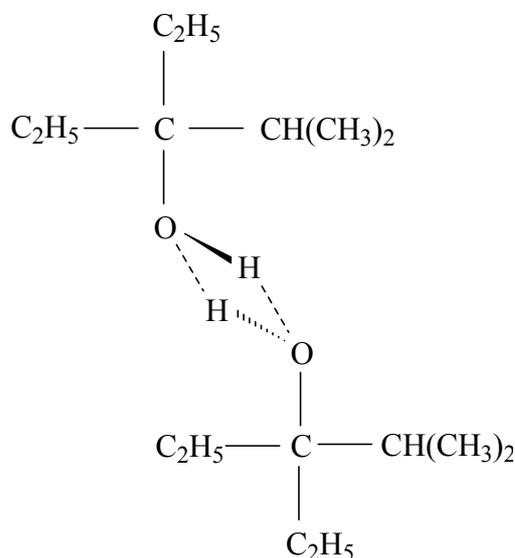


圖 3.36. DMEP 於 C_2Cl_4 系統之雙體吸收面積 A_d 對濃度 $[B]_0$ 做圖。四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。理論線則可由式 3-3A-(V) 求得。

3-3E 3-乙基-2-甲基-3-戊醇(EMP)溶於 C_2Cl_4 溶液

EMP 的氫鍵自結合示意圖如下：



3-3E-(a) FTIR 之實驗結果

此系統分別在 283、298、313 及 328K 等四個不同溫度下進行實驗。濃度轉換根據 C_2Cl_4 在各種溫度下的密度參考數據¹⁰ 內插而得 283 K: 1.6312, 298 K: 1.6112, 313 K: 1.5857, 328 K: 1.5602 g/mL。圖 3.37 為 298K 時, 0.0805、0.1026、0.1309、0.1607 及 0.1923 mol/L 五種濃度的 OH 的 ν_s 吸收, 範圍為 $3300-3750\text{ cm}^{-1}$ 。圖 3.38 為 298K, 濃度為 0.1026 M 時, 將 OH 基的單、雙體吸收之重疊部分, 以 PeakSolve 軟體, 利用高斯-勞倫茲混合校正曲線公式所分離之圖形。其中瘦高的吸收峰為單體, 矮胖的吸收峰為雙體。表 3.9 為 3-乙基-2-甲基-3-戊醇溶於 C_2Cl_4 溶液在四種不同溫度下, 各測量十組濃度後所得之單、雙體吸收峰位置、半高寬以及面積。

將表 3.9 中各溫度下的單體吸收位移做平均，其結果如下：

	10°C	25°C	40°C	55°C
(D-1)/(2D+1)	0.2350	0.2321	0.2292	0.2262
ν_{OH}/cm^{-1}	3620.98±0.10	3621.72±0.06	3622.23±0.08	3622.82±0.04

查出 C_2Cl_4 的介電常數 D 對溫度的關係，¹³ 再將單體的吸收位移對 $(D-1)/(2D+1)$ 作圖，可得校正曲線 $Y=3669.30-205.37X$ ，結果如圖 3.39 所示。其中截距 3669.30cm^{-1} 代表外插到 $D=1$ 的狀態，即 EMP 於真空狀態下的 ν_{OH} 吸收位移。

3-3E-(b) 以公式計算出單體吸收係數 ϵ_m 、雙體吸收係數 ϵ_d 及平衡常數 K ：圖 3.40 為表 3.9 中各種不同溫度的單體吸收面積，利用 3-3A-(b) 的公式(II)， $Y = \frac{[B]_0}{A_m}$ 對 $X = A_m$ 所做得之圖形。已知光徑 $b=0.1 \text{ mm}$ ，由斜

率 $\frac{2K}{\epsilon_m^2 b^2}$ 及截距 $\frac{1}{\epsilon_m b}$ 可以決定 ϵ_m 及 K 值。圖 3.41 則為表 3.9 中各種不同溫

度的雙體吸收面積，利用 3-3A-(b)的公式(III)， $Y = \frac{2A_d}{[B]_0}$ 對 $X = \frac{(A_d)^{1/2}}{[B]_0}$ 所

做得之圖形，由斜率 $-\left(\frac{\epsilon_d b}{K}\right)^{1/2}$ 及截距 $\epsilon_d b$ 可以決定 ϵ_d 及 K 值。所求出的各

個 ϵ_m ， ϵ_d 及 K 值則列於表 3.10，並利用不同溫度下的 K 值，由 van't Hoff plot 求出 ΔH° 與 ΔS° ： $\ln K = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT$ ，並附上各個物理量的標準誤差值。¹⁴ 如圖 3.43。從表 3.10 可以看出，由單體吸收所求出的 ΔH° 與 ΔS°

值分別為 $-23.93 \pm 2.20 \text{ kJ mol}^{-1}$ 與 $-86.02 \pm 7.54 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，與由雙體吸收所求得之值 $-22.43 \pm 2.22 \text{ kJ mol}^{-1}$ 與 $-80.99 \pm 7.58 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 很接近。由表可看出溫度的升高會使K值降低，使我們能確認氫鍵的鍵結為一種放熱反應。

圖 3.42 則是利用第二章的公式(3)及 Beer-Lambert's law，由

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

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 為單體吸收面積 A_m 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。依據公式 3-3A-(IV) 可作出數據的校正理論線。圖 3.45 為雙體吸收面積 A_d 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。依據公式 3-3A-(V) 可作出數據的校正理論線。

表 3.9. 在不同溫度下，EMP 在四氯乙烯中於各種濃度時的單、雙體吸收位置、吸收面積與半高寬

[B] ₀	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置	吸收面積	半高寬	吸收位置	吸收面積	半高寬
T=283 K						
0.0669	3621.16	8.55	15.46	3502.73	3.38	90.64
0.0856	3621.12	10.64	15.49	3502.72	5.31	90.70
0.1012	3621.03	12.37	15.55	3501.27	7.24	96.75
0.1200	3620.98	14.44	15.69	3501.09	9.73	91.82
0.1371	3620.99	16.20	15.78	3500.73	12.21	92.37
0.1545	3620.99	18.03	15.68	3499.86	14.89	99.90
0.1680	3620.88	19.20	15.75	3498.20	17.27	102.70
0.1832	3620.91	20.61	15.81	3497.96	20.20	100.01
0.2003	3620.90	22.20	15.86	3497.70	23.22	101.18
0.2186	3620.87	23.95	15.93	3497.20	26.74	101.35
T=298 K						
0.0805	3621.80	10.06	15.32	3509.15	2.96	70.74
0.0888	3621.78	11.02	15.32	3509.27	3.56	73.05
0.1026	3621.81	12.60	15.39	3509.61	4.64	75.63
0.1094	3621.74	13.37	15.43	3509.06	5.23	77.09
0.1309	3621.72	15.78	15.48	3508.70	7.31	81.57
0.1483	3621.69	17.63	15.56	3508.41	9.09	83.14
0.1607	3621.69	18.95	15.63	3507.58	10.57	84.64
0.1809	3621.64	21.05	15.63	3507.34	12.98	86.43
0.1923	3621.67	22.24	15.66	3507.54	14.49	86.62
0.2110	3621.67	24.04	15.73	3507.19	17.07	88.54

T=313 K

0.0795	3622.35	9.95	15.18	3513.08	2.21	69.72
0.0877	3622.31	10.92	15.22	3512.84	2.66	72.92
0.1013	3622.29	12.48	15.26	3513.01	3.49	71.43
0.1080	3622.23	13.28	15.49	3511.87	3.96	73.78
0.1293	3622.28	15.78	15.36	3513.18	5.51	73.23
0.1465	3622.24	17.73	15.41	3513.06	6.99	77.99
0.1588	3622.19	19.05	15.53	3511.81	8.07	79.09
0.1786	3622.16	21.15	15.59	3511.84	9.98	81.91
0.1899	3622.18	22.34	15.57	3511.91	11.14	85.23
0.2084	3622.09	24.34	15.69	3511.30	13.18	85.21

T=328 K

0.0825	3622.87	10.29	15.24	3515.58	1.44	67.56
0.0976	3622.86	12.11	15.72	3521.22	1.98	66.37
0.1157	3622.82	14.27	15.70	3519.54	2.74	63.81
0.1322	3622.85	16.22	15.30	3516.64	3.55	76.80
0.1489	3622.85	18.15	15.31	3516.56	4.45	80.96
0.1619	3622.80	19.65	15.53	3517.17	5.24	72.94
0.1765	3622.77	21.35	15.66	3517.10	6.14	73.74
0.1930	3622.81	23.20	15.48	3516.96	7.25	79.64
0.2106	3622.81	25.17	15.57	3516.90	8.54	80.78
0.2297	3622.74	27.29	15.57	3516.27	10.04	82.92

表 3.10. EMP 於 C_2Cl_4 系統中，在不同溫度下所求得之單體吸收係數 ϵ_m 、雙體吸收係數 ϵ_d 及平衡常數 K ，以及從單體吸收峰與雙體吸收峰所求出之反應焓 ΔH° 和反應熵 ΔS° 。

Temp./K	From fitting A_m		From fitting A_d	
	K ($L\ mol^{-1}$)	ϵ_m ($L\ cm^{-1}\ mol^{-1}$)	K ($L\ mol^{-1}$)	ϵ_d ($L\ cm^{-1}\ mol^{-1}$)
283	0.836 ± 0.023	1407 ± 8	0.812 ± 0.036	11294 ± 259
298	0.489 ± 0.006	1342 ± 2	0.468 ± 0.014	11193 ± 178
313	0.341 ± 0.013	1316 ± 5	0.356 ± 0.014	10925 ± 235
328	0.195 ± 0.003	1287 ± 1	0.208 ± 0.010	10826 ± 288
$\Delta H^\circ/kJ\ mol^{-1}$	-23.93 ± 2.20		-22.43 ± 2.22	
$\Delta S^\circ/J\ mol^{-1}\ K^{-1}$	-86.02 ± 7.54		-80.99 ± 7.58	



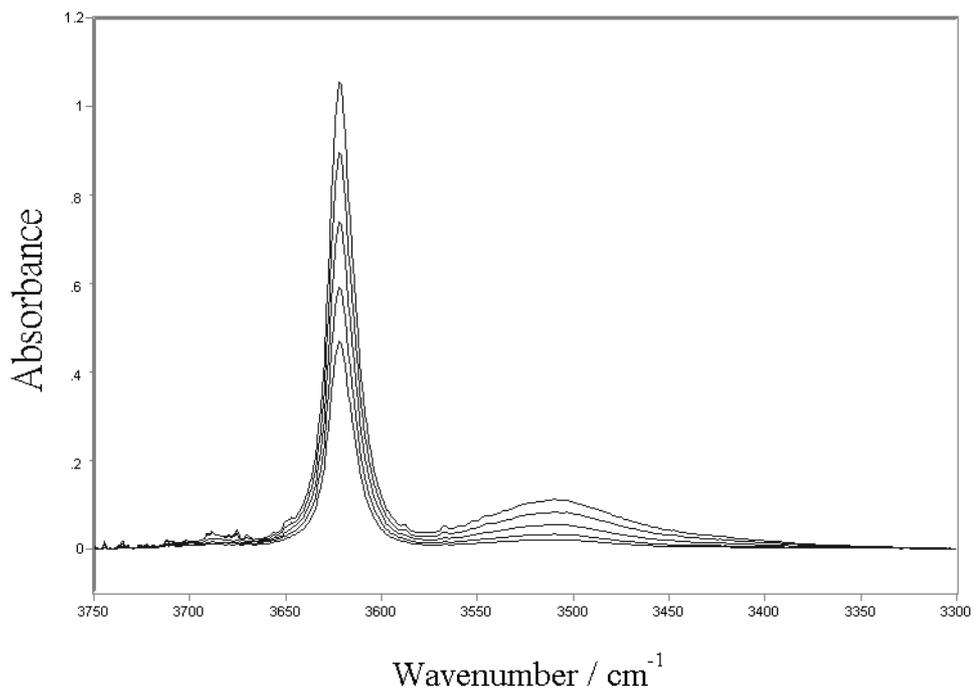


圖 3.37. EMP 於 C₂Cl₄ 系統在 298 K 溫度時所測得之 OH 基的 IR 光譜圖。濃度由下到上：0.0805 mol L⁻¹, 0.1026 mol L⁻¹, 0.1309 mol L⁻¹, 0.1607 mol L⁻¹, and 0.1923 mol L⁻¹。



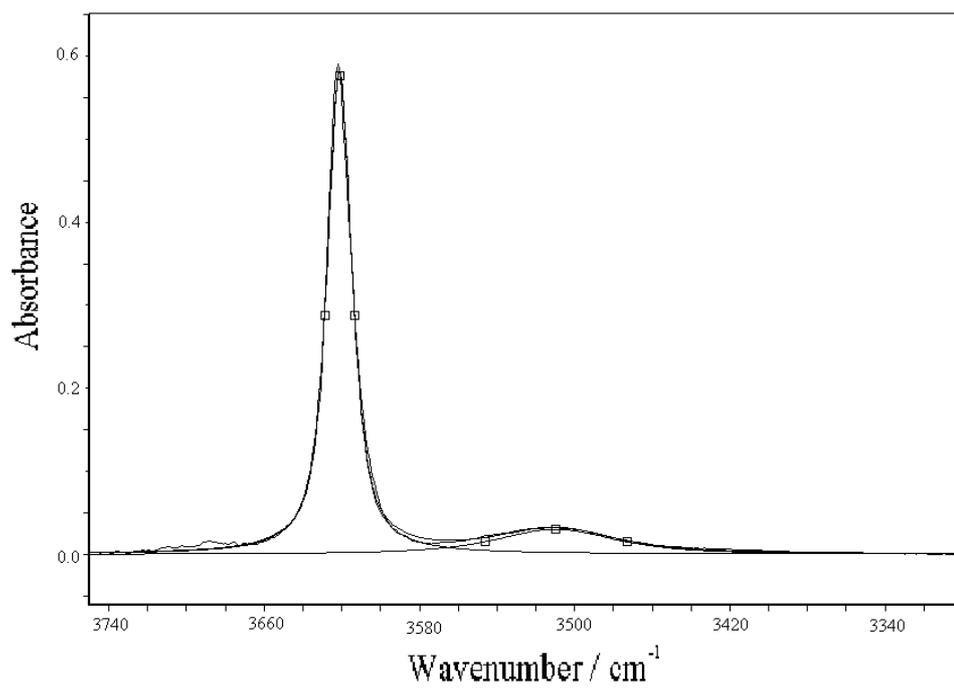


圖 3.38. EMP 於 C_2Cl_4 系統在 298 K, 濃度為 $0.1026 \text{ mol L}^{-1}$ 時所做之 OH 基校正曲線。



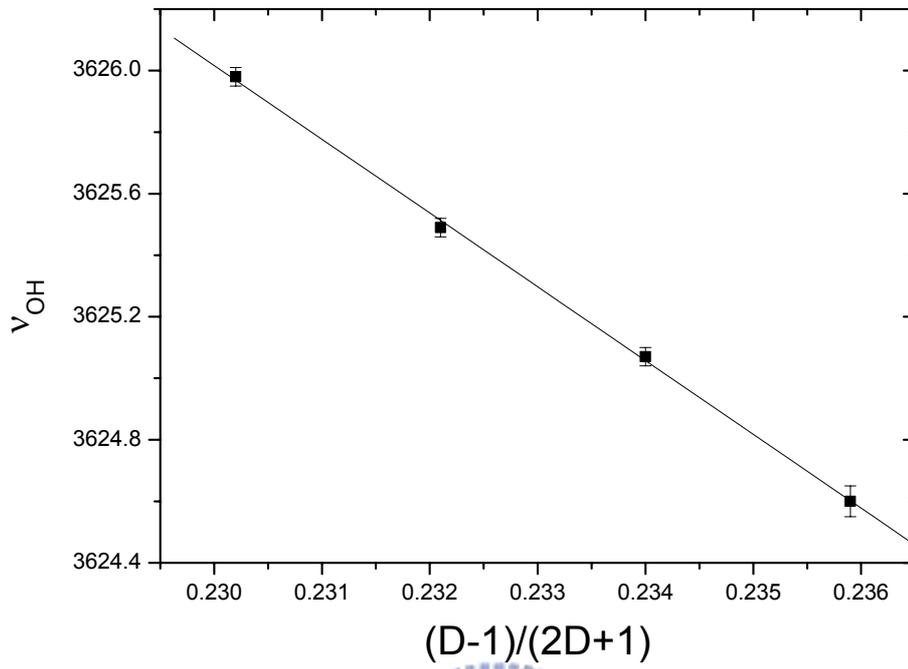


圖 3.39. EMP 於 C_2Cl_4 系統各溫度下的單體位移 V_{OH} 對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖。其中 D 為正辛烷的介電常數。



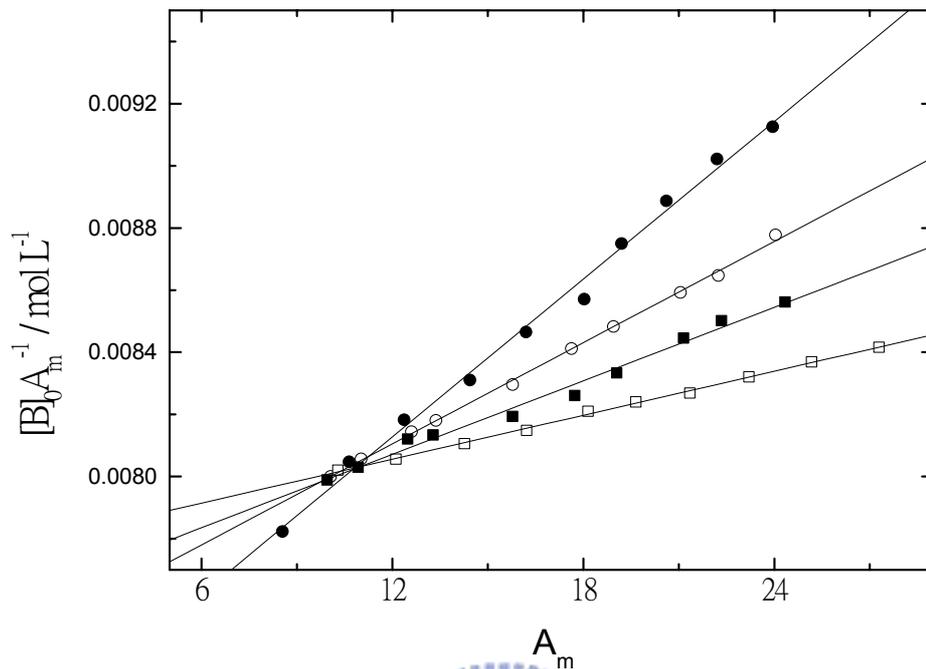


圖 3.40. 由公式 3-3A-(II)所得之 EMP 於 C_2Cl_4 系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。

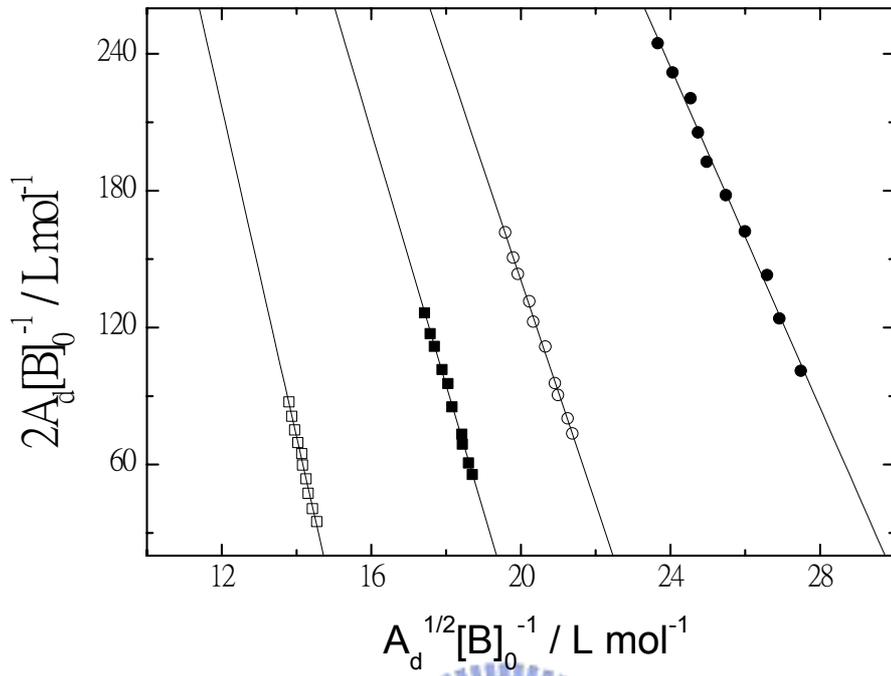


圖 3.41. 由公式 3-3A-(III)所得之 EMP 於 C_2Cl_4 系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。

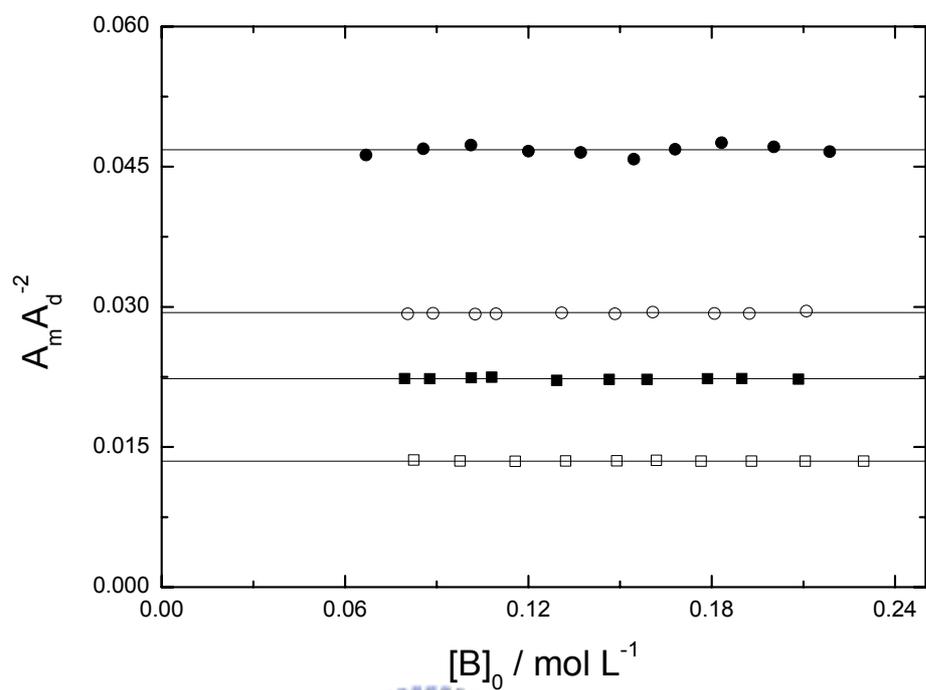


圖 3.42. EMP 於 C_2Cl_4 系統單雙體自結合系統的 $\frac{A_d}{A_m^2}$ 對 $[B]_0$ 做圖。其四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。

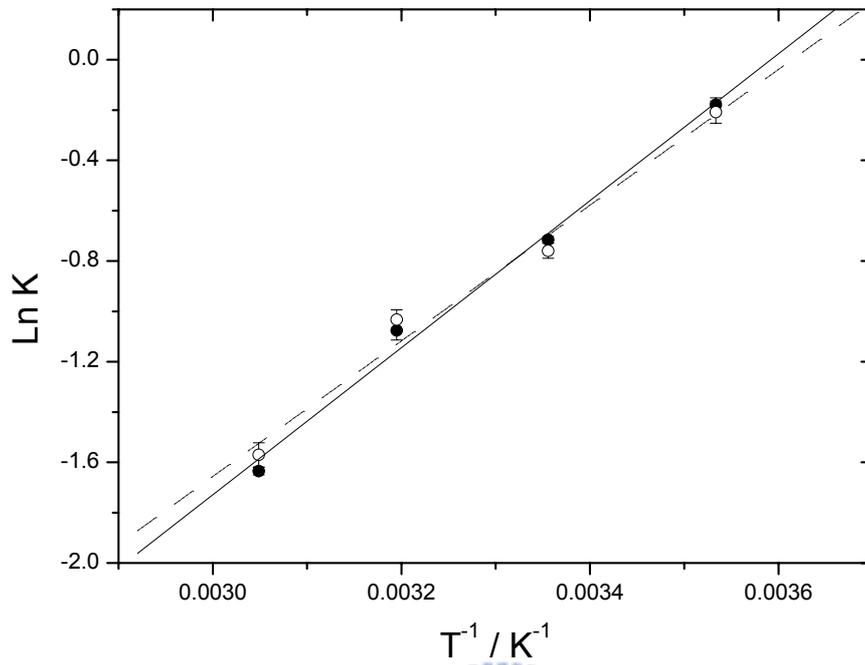


圖 3.43. EMP 於 C_2Cl_4 系統之 van't Hoff plot。其中平衡常數的數據分別來自不同溫度下的單體 K 值(—●—)與雙體 K 值(...○...)。

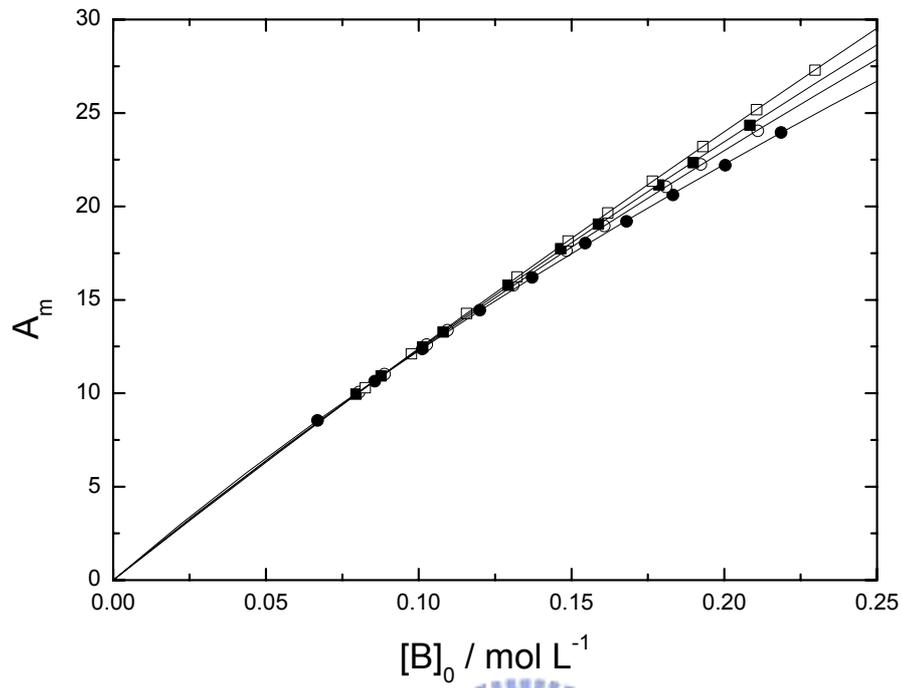


圖 3.44. EMP 於 C_2Cl_4 系統之單體吸收面積 A_m 對濃度 $[B]_0$ 做圖。四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。理論線則可由式 3-3A-(IV) 求得。

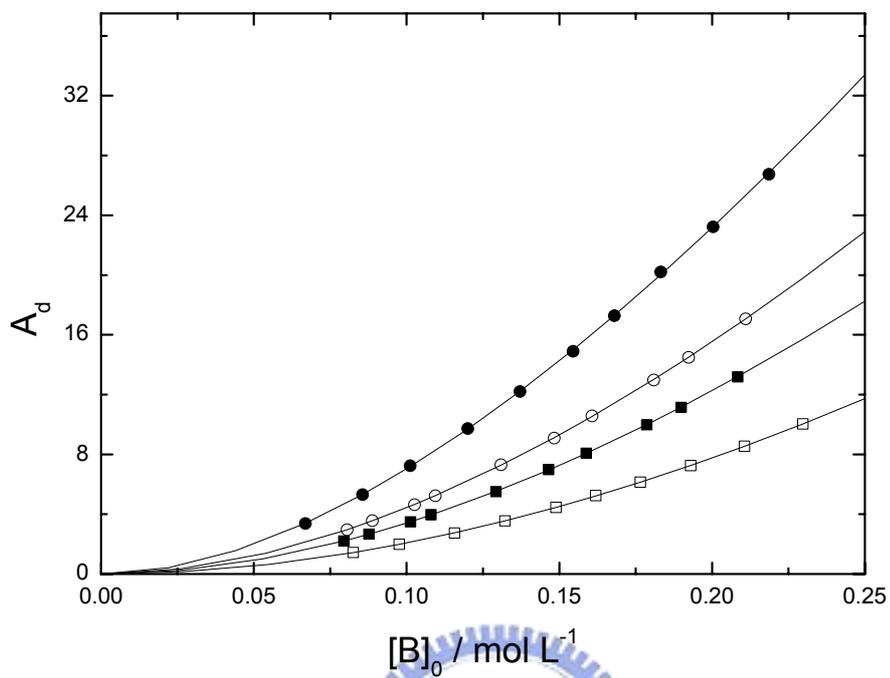


圖 3.45. EMP 於 C_2Cl_4 系統之雙體吸收面積 A_d 對濃度 $[B]_0$ 做圖。四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。理論線則可由式 3-3A-(V) 求得。

3-3F EMP 溶於 CCl₄ 溶液

3-3F-(a) FTIR 之實驗結果

此系統分別在 283、298、313 及 328K 等四個不同溫度下進行實驗。濃度轉換根據 CCl₄ 在各種溫度下的密度參考數據¹⁰ 內插而得(273 K: 1.63195, 293 K: 1.59472, 349 K: 1.48020)。圖 3.46 為 328K 時，0.0937、0.1303、0.1761、0.2071 及 0.2399 mol/L 五種濃度的 OH 的 ν_s 吸收，範圍為 3300-3750 cm⁻¹。圖 3.47 為 328K，濃度為 0.1428 M 時，將 OH 基的單、雙體吸收之重疊部分，以 PeakSolve 軟體，利用高斯-勞倫茲混合校正曲線公式所分離之圖形。其中瘦高的吸收峰為單體，矮胖的吸收峰為雙體。表 3.11 為 3-乙基-2-甲基-3-戊醇溶於 CCl₄ 溶液在四種不同溫度下，各測量十組濃度後所得之單、雙體吸收峰位置、半高寬以及面積。

將表 3.11 中各溫度下的單體吸收位移做平均，其結果如下：

	10°C	25°C	40°C	55°C
(D-1)/(2D+1)	0.228	0.225	0.222	0.219
$\nu_{\text{obs}}/\text{cm}^{-1}$	3621.28±0.09	3622.37±0.08	3622.68±0.11	3623.33±0.08

查出 CCl₄ 的介電常數 D 對溫度的關係，¹³ 再將單體的吸收位移對(D-1) / (2D+1)作圖，可得校正曲線 Y=3669.88-212.30X，結果如圖 3.48 所示。其中截距 3669.88cm⁻¹ 代表外插到 D=1 的狀態，即 3-乙基-2-甲基-3-戊醇於真空狀態下的 ν_{OH} 吸收位移。

3-3F-(b) 以公式計算出單體吸收係數 ϵ_m 、雙體吸收係數 ϵ_d 及平衡常

數 K ：圖 3.49 為表 3.11 中各種不同溫度的單體吸收面積，利用 3-3A-(b)

的公式(II)， $Y = \frac{[B]_0}{A_m}$ 對 $X = A_m$ 所做得之圖形。已知光徑 $b=1.0$ mm，由斜

率 $\frac{2K}{\epsilon_m^2 b^2}$ 及截距 $\frac{1}{\epsilon_m b}$ 可以決定 ϵ_m 及 K 值。圖 3.50 則為表 3.11 中各種不同溫

度的雙體吸收面積，利用 3-3A-(b)的公式(III)， $Y = \frac{2A_d}{[B]_0}$ 對 $X = \frac{(A_d)^{1/2}}{[B]_0}$ 所

做得之圖形，由斜率 $-\left(\frac{\epsilon_d b}{K}\right)^{1/2}$ 及截距 $\epsilon_d b$ 可以決定 ϵ_d 及 K 值。所求出的各

個 ϵ_m ， ϵ_d 及 K 值則列於表 3.12，並利用不同溫度下的 K 值，由 van't Hoff

plot 求出 ΔH° 與 ΔS° ： $\ln K = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT$ ，並附上各個物理量的標準

誤差值。¹⁴如圖 3.52。從表 3.11 可以看出，由單體吸收所求出的 ΔH° 與 ΔS°

值分別為 -23.93 ± 2.20 kJ mol⁻¹與 -86.02 ± 7.54 J mol⁻¹ K⁻¹，與由雙體吸收所求

得的值 -22.43 ± 2.22 kJ mol⁻¹與 -80.99 ± 7.58 mol⁻¹ K⁻¹很接近。由表可看出溫

度的升高會使 K 值降低，使我們能確認氫鍵的鍵結為一種放熱反應。

圖 3.51 則是利用第二章的公式(3)及 Beer-Lambert's law，由

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

，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 為單體吸收面積 A_m 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。依據公式 3-3A-(IV) 可作出數據的校正理論線。圖 3.54 為雙體吸收面積 A_d 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。依據公式 3-3A-(V) 可作出數據的校正理論線。



表 3.11. 在不同溫度下，EMP 在四氯甲烷中於各種濃度時的單、雙體吸收位置、吸收面積與半高寬

[B] ₀	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置	吸收面積	半高寬	吸收位置	吸收面積	半高寬
T=283 K						
0.0615	3621.43	8.45	16.19	3501.83	2.82	81.05
0.0685	3621.42	9.25	16.29	3502.15	3.41	81.82
0.0887	3621.30	11.39	16.34	3499.60	5.37	93.59
0.0993	3621.22	12.27	16.46	3498.90	6.37	96.38
0.1221	3621.31	14.25	16.49	3500.11	8.44	94.27
0.1381	3621.24	15.87	16.57	3499.56	10.49	94.42
0.1513	3621.25	17.14	16.63	3498.19	11.96	97.33
0.1705	3621.20	18.74	16.63	3499.35	14.11	93.91
0.1866	3621.21	20.11	16.77	3499.08	16.41	96.10
0.2034	3621.21	21.55	16.79	3498.73	18.65	96.88
T=298 K						
0.0692	3622.45	9.85	16.23	3506.81	2.36	71.71
0.0873	3622.47	11.92	16.30	3507.39	3.41	72.17
0.0912	3622.45	12.27	16.17	3507.55	3.66	80.48
0.1019	3622.42	13.10	16.38	3507.54	4.48	82.00
0.1229	3622.38	15.25	16.30	3507.35	6.14	82.60
0.1323	3622.37	16.09	16.41	3507.10	6.99	86.82
0.1699	3622.29	19.92	16.50	3506.42	10.04	88.85
0.2014	3622.29	23.07	16.62	3506.11	13.27	90.80
0.2297	3622.26	25.70	16.80	3505.20	16.22	94.25
0.2734	3622.34	29.24	16.81	3507.65	21.07	94.80

T=313 K

0.0679	3622.82	8.86	16.02	3509.67	1.34	75.67
0.0856	3622.75	10.94	16.08	3510.49	2.09	75.12
0.0999	3622.79	12.56	16.14	3511.23	2.68	77.45
0.1205	3622.73	14.48	16.16	3511.01	3.83	79.33
0.1300	3622.72	15.42	16.24	3510.90	4.22	78.57
0.1500	3622.69	17.63	16.24	3511.00	5.43	80.91
0.1632	3622.71	18.81	16.32	3510.91	6.22	82.86
0.1954	3622.62	22.15	16.37	3510.46	8.44	85.69
0.2277	3622.51	25.42	16.51	3509.53	11.05	88.70
0.2600	3622.48	28.08	16.66	3509.22	13.58	90.76

T=328 K

0.0937	3623.38	12.29	16.05	3514.35	1.30	73.19
0.1152	3623.49	14.73	16.10	3515.71	1.91	73.86
0.1303	3623.32	17.09	16.13	3515.04	2.40	77.47
0.1428	3623.36	18.63	16.16	3515.12	2.83	76.54
0.1609	3623.34	19.94	16.18	3515.16	3.50	78.29
0.1761	3623.40	22.35	16.24	3515.98	4.12	80.36
0.1919	3623.22	23.74	16.28	3514.92	4.81	82.08
0.2071	3623.28	24.91	16.35	3515.27	5.48	82.76
0.2242	3623.26	26.83	16.35	3515.10	6.37	83.89
0.2399	3623.24	29.29	16.36	3515.54	7.14	87.57

表 3.12. EMP 於 CCl₄ 系統中，在不同溫度下所求得之單體吸收係數 ϵ_m 、雙體吸收係數 ϵ_d 及平衡常數 K，以及從單體吸收峰與雙體吸收峰所求出之反應焓 ΔH° 和反應熵 ΔS° 。

T/ K	From monomer band fit		From dimer band fit	
	K / L mol ⁻¹	ϵ_m / L cm ⁻¹ mol ⁻¹	K / L mol ⁻¹	ϵ_d / L cm ⁻¹ mol ⁻¹
283	2.644 ± 0.143	1724 ± 32	2.515 ± 0.213	4789 ± 179
298	1.819 ± 0.193	1692 ± 52	1.603 ± 0.102	4270 ± 127
313	0.926 ± 0.069	1447 ± 20	0.884 ± 0.075	4072 ± 174
328	0.406 ± 0.094	1401 ± 35	0.430 ± 0.018	4013 ± 88
ΔH° /kJ mol ⁻¹	-31.13 ± 2.41		-29.57 ± 2.38	
ΔS° /J mol ⁻¹ K ⁻¹	-100.3 ± 7.8		-95.7 ± 7.6	



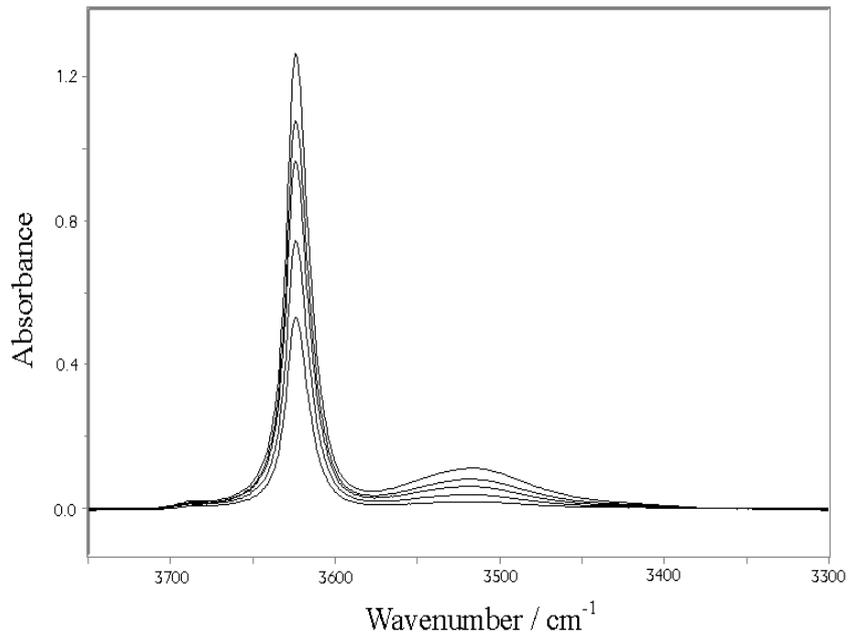


圖 3.46. EMP 於 CCl_4 系統在 328 K 溫度時所測得之 OH 基的 IR 光譜圖。濃度由下到上： $0.0937 \text{ mol L}^{-1}$, $0.1303 \text{ mol L}^{-1}$, $0.1761 \text{ mol L}^{-1}$, $0.2071 \text{ mol L}^{-1}$, and $0.2399 \text{ mol L}^{-1}$ 。



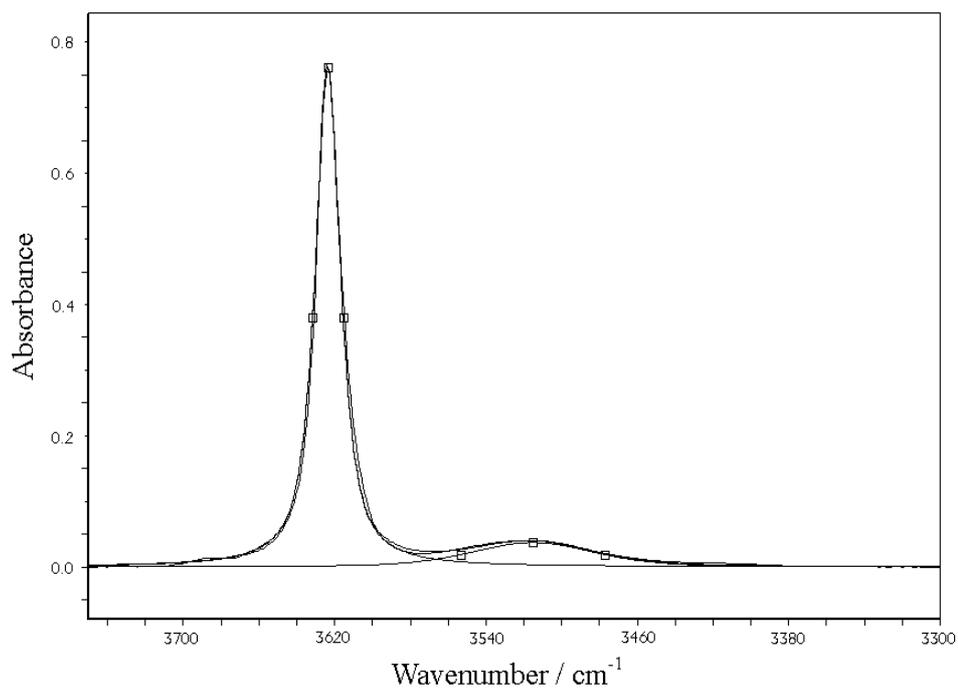


圖 3.47. EMP 於 CCl₄ 系統在 328 K，濃度為 0.1428 mol L⁻¹ 時所做之 OH 基校正曲線。



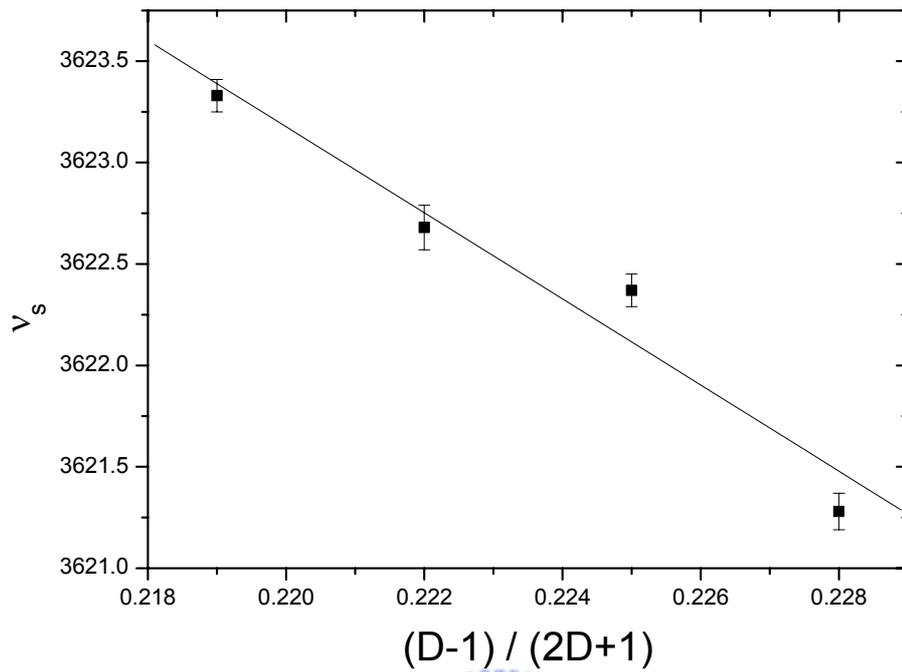


圖 3.48. EMP 於 CCl_4 系統各溫度下的單體位移 V_{OH} 對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖。其中 D 為 CCl_4 的介電常數。



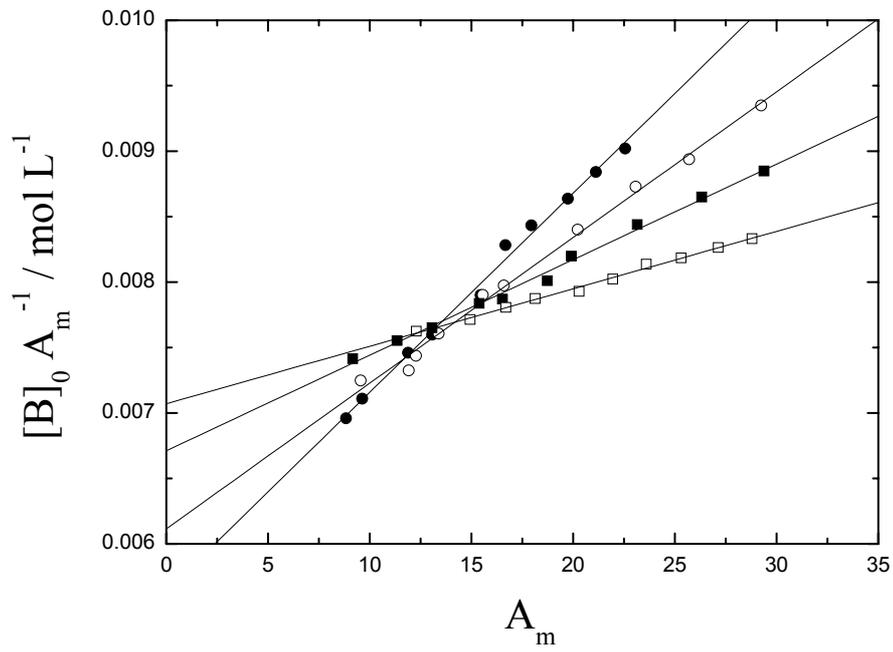


圖 3.49. 由公式 3-3A-(II)所得之 EMP 於 CCl_4 系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。



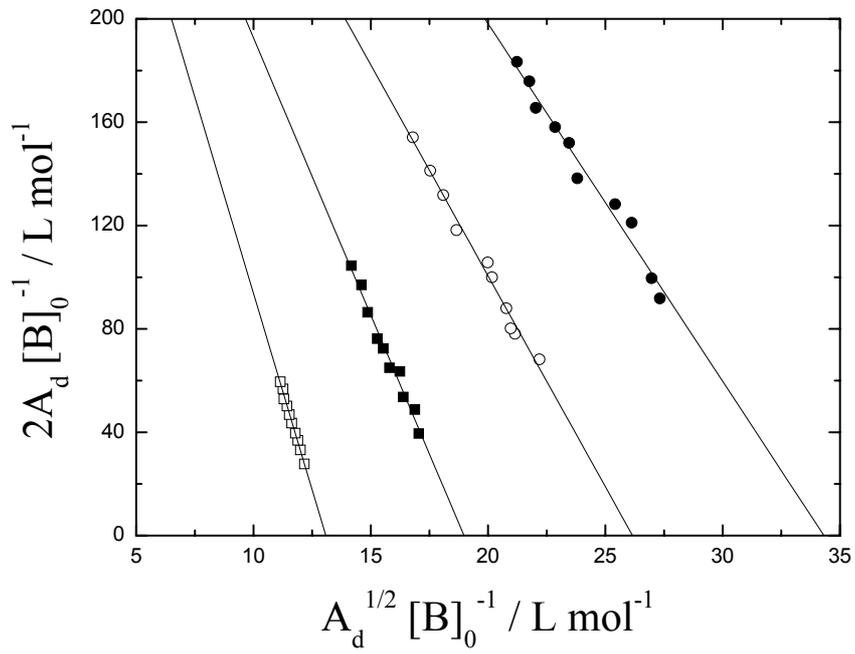
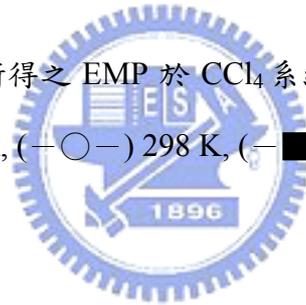


圖 3.50. 由公式 3-3A-(III)所得之 EMP 於 CCl_4 系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。



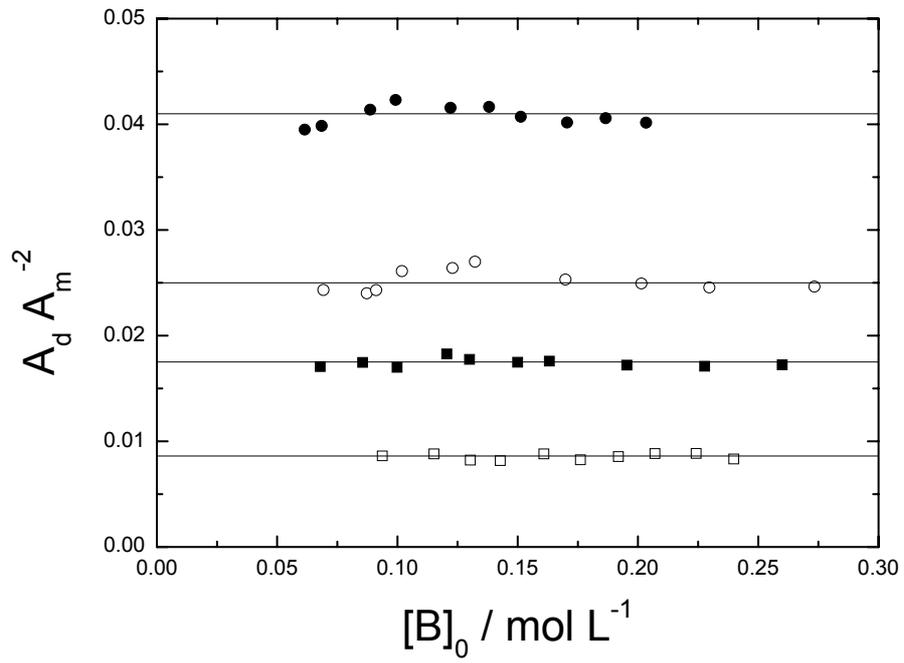


圖 3.51. EMP 於 CCl₄ 系統單雙體自結合系統的 $\frac{A_d}{A_m^2}$ 對 [B]₀ 做圖。其四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。

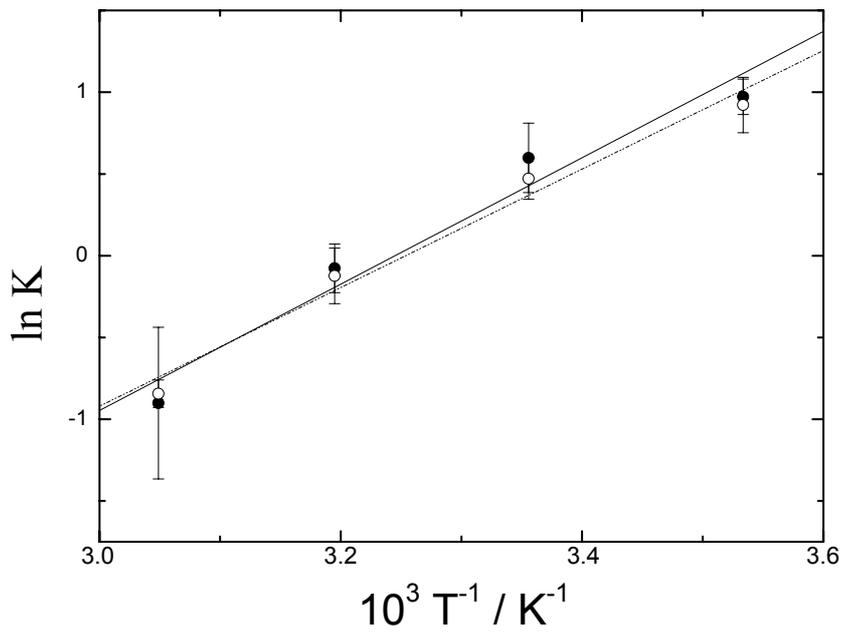


圖 3.52. EMP 於 CCl_4 系統之 van't Hoff plot。其中平衡常數的數據分別來自不同溫度下的單體 K 值(—●—)與雙體 K 值(—○—)。



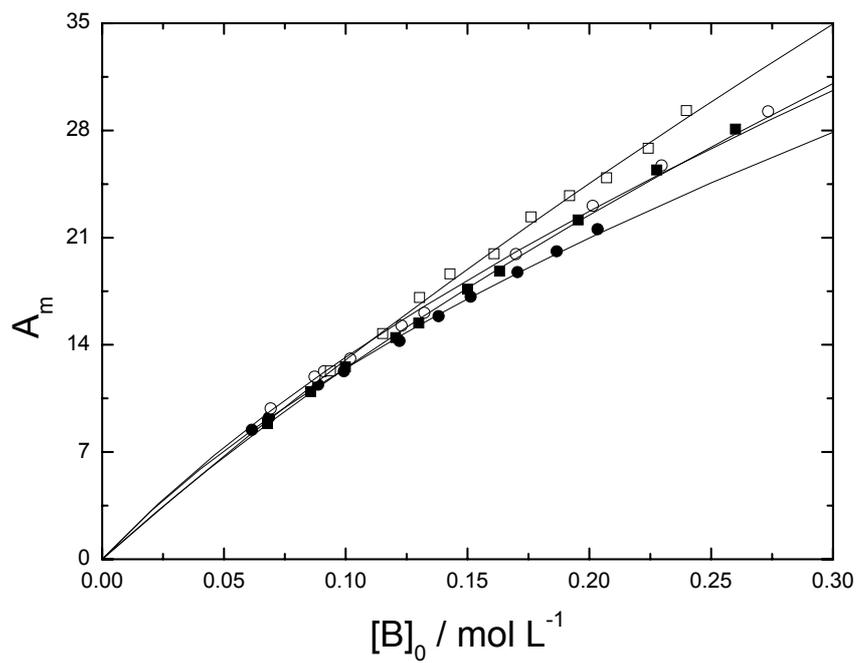


圖 3.53. EMP 於 CCl_4 系統之單體吸收面積 A_m 對濃度 $[B]_0$ 做圖。四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。理論線則可由式 3-3A-(IV) 求得。

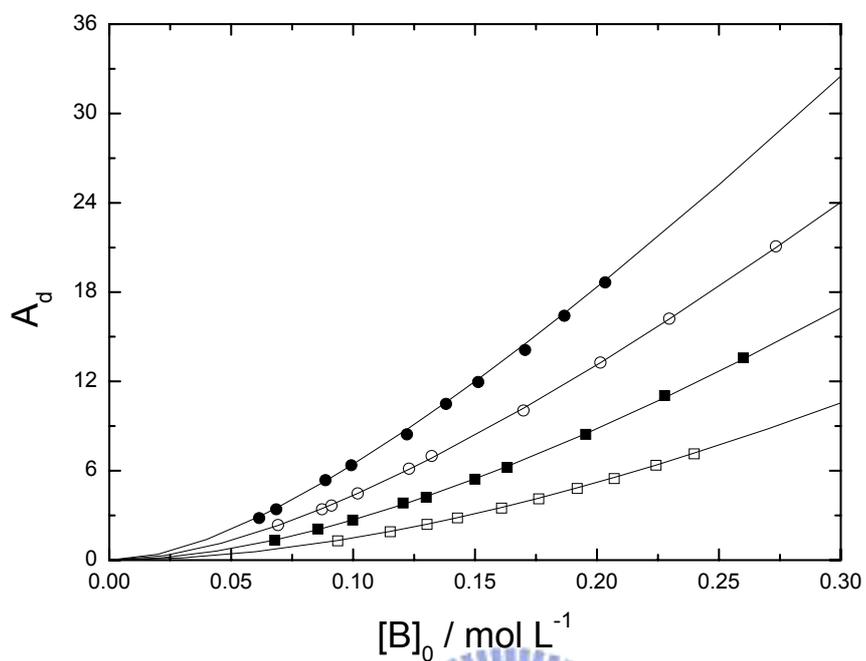


圖 3.54. EMP 於 CCl_4 系統之雙體吸收面積 A_d 對濃度 $[B]_0$ 做圖。四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。理論線則可由式 3-3A-(V) 求得。

3-3G EMP 溶於 CS₂ 溶液

3-3G-(a) FTIR 之實驗結果

此系統分別在 283、298、313 及 328K 等四個不同溫度下進行實驗。濃度轉換根據 CS₂ 在各種溫度下的密度參考數據¹⁰內插而得(273 K: 1.293, 288 K: 1.271, 349 K: 1.48020)。圖 3.55 為 298K 時，0.04366、0.06241、0.07723、0.09349 及 0.1093 mol/L 五種濃度的 OH 的 ν_s 吸收，範圍為 3300-3750 cm⁻¹。圖 3.56 為 298K，濃度為 0.06856 M 時，將 OH 基的單、雙體吸收之重疊部分，以 PeakSolve 軟體，利用高斯-勞倫茲混合校正曲線公式所分離之圖形。其中瘦高的吸收峰為單體，矮胖的吸收峰為雙體。表 3.13 為 EMP 溶於 CS₂ 溶液在四種不同溫度下，各測量十組濃度後所得之單、雙體吸收峰位置、半高寬以及面積。

將表 3.13 中各溫度下的單體吸收位移做平均，其結果如下：

	10°C	25°C	40°C	55°C
(D-1)/(2D+1)	0.2632	0.2602	0.2571	0.2539
$\nu_{\text{obs}}/\text{cm}^{-1}$	3611.12±0.06	3611.41±0.04	3612.13±0.07	3612.99±0.15

查出正辛烷的介電常數 D 對溫度的關係，¹³ 再將單體的吸收位移對 (D-1) / (2D+1) 作圖，可得校正曲線 Y=3658.47-180.45X，結果如圖 3.57 所示。其中截距 3658.47cm⁻¹ 代表外插到 D=1 的狀態，即 EMP 於真空狀態下的 ν_{OH} 吸收位移。

3-3G-(b) 以公式計算出單體吸收係數 ϵ_m 、雙體吸收係數 ϵ_d 及平衡常

數 K ：圖 3.58 為表 3.13 中各種不同溫度的單體吸收面積，利用 3-3A-(b)

的公式(II)， $Y = \frac{[B]_0}{A_m}$ 對 $X = A_m$ 所做得之圖形。已知光徑 $b=1.0$ mm，由斜

率 $\frac{2K}{\epsilon_m^2 b^2}$ 及截距 $\frac{1}{\epsilon_m b}$ 可以決定 ϵ_m 及 K 值。圖 3.59 則為表 3.13 中各種不同溫

度的雙體吸收面積，利用 3-3A-(b)的公式(III)， $Y = \frac{2A_d}{[B]_0}$ 對 $X = \frac{(A_d)^{1/2}}{[B]_0}$ 所

做得之圖形，由斜率 $-\left(\frac{\epsilon_d b}{K}\right)^{1/2}$ 及截距 $\epsilon_d b$ 可以決定 ϵ_d 及 K 值。所求出的各

個 ϵ_m ， ϵ_d 及 K 值則列於表 3.14，並利用不同溫度下的 K 值，由 van't Hoff

plot 求出 ΔH° 與 ΔS° ： $\ln K = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT$ ，並附上各個物理量的標準

誤差值¹⁴。從表 3.14 可以看出，由單體吸收所求出的 ΔH° 與 ΔS° 值分別為

-20.46 ± 2.29 kJ mol⁻¹與 -66.23 ± 7.79 J mol⁻¹ K⁻¹，與由雙體吸收所求得

的值 -19.56 ± 2.35 kJ mol⁻¹與 -62.95 ± 7.98 J mol⁻¹ K⁻¹很接近。如圖 3.61。由表可看

出溫度的升高會使 K 值降低，使我們能確認氫鍵的鍵結為一種放熱反應。

圖 3.60 則是利用第二章的公式(3)及 Beer-Lambert's law，由

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

，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 為單體吸收面積 A_m 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。依據公式 3-3A-(IV) 可作出數據的校正理論線。圖 3.63 為雙體吸收面積 A_d 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。依據公式 3-3A-(V) 可作出數據的校正理論線。



表 3.13. 在不同溫度下，EMP 在二硫化碳中於各種濃度時的單、雙體吸收位置、吸收面積與半高寬

[B] ₀	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置	吸收面積	半高寬	吸收位置	吸收面積	半高寬
T=283 K						
0.03643	3611.26	5.43	18.63	3509.39	1.07	99.47
0.04470	3611.19	6.55	18.63	3510.64	1.51	120.32
0.05391	3611.10	7.69	18.71	3506.25	2.12	101.83
0.06389	3611.12	8.91	18.76	3505.47	2.82	96.81
0.07019	3611.11	9.62	18.81	3505.04	3.30	103.99
0.07906	3611.11	10.65	18.78	3504.43	4.07	109.53
0.08862	3611.11	11.71	18.82	3504.01	4.87	107.52
0.09572	3611.08	12.44	18.85	3503.30	5.56	108.00
0.1043	3611.05	13.38	18.85	3502.33	6.40	106.31
0.1119	3611.07	14.10	18.91	3501.84	7.10	107.38
T=298 K						
0.03558	3611.47	5.17	18.59	3516.77	0.75	128.04
0.04366	3611.46	6.22	18.59	3523.52	1.07	123.93
0.05266	3611.46	7.37	19.14	3521.33	1.52	122.58
0.06241	3611.39	8.60	18.85	3516.05	2.04	124.66
0.06856	3611.42	9.31	18.73	3515.52	2.44	123.19
0.07723	3611.40	10.37	18.75	3513.47	2.95	125.09
0.08656	3611.38	11.44	18.78	3511.98	3.58	116.60
0.09349	3611.39	12.18	18.83	3511.50	4.12	117.45
0.1019	3611.38	13.15	18.86	3510.65	4.78	114.66
0.1093	3611.36	13.89	18.90	3509.72	5.30	109.49

T=313 K

0.03474	3612.25	5.03	18.66	3529.59	0.46	117.45
0.04262	3612.21	6.08	18.54	3534.54	0.70	119.35
0.05140	3612.14	7.28	18.69	3529.40	0.99	128.34
0.06092	3612.08	8.44	18.71	3528.71	1.31	122.20
0.06692	3612.11	9.20	18.71	3526.82	1.60	120.79
0.07539	3612.05	10.31	18.78	3526.12	1.87	119.26
0.08450	3612.10	11.42	18.76	3524.20	2.38	119.91
0.09127	3612.05	12.15	18.84	3522.03	2.72	122.67
0.09943	3612.16	13.10	18.89	3522.92	3.23	119.43
0.1067	3612.14	14.03	18.94	3521.59	3.58	120.75

T=328 K

0.03417	3612.69	4.84	18.92	3528.33	0.31	123.34
0.04193	3613.07	5.87	18.80	3534.68	0.45	122.10
0.05057	3613.17	7.01	19.19	3534.59	0.62	121.12
0.05993	3613.04	8.27	18.85	3532.17	0.88	120.69
0.06584	3612.87	9.04	18.95	3531.24	1.01	119.38
0.07416	3613.09	10.04	18.88	3530.72	1.32	120.97
0.08313	3612.95	11.22	18.88	3525.96	1.56	117.82
0.08978	3613.17	11.98	19.09	3526.88	1.88	113.83
0.09782	3612.98	12.95	18.99	3525.56	2.11	122.97
0.1050	3612.84	13.90	19.11	3525.44	2.47	125.55

表 3.14. EMP 於 CS₂ 系統中，在不同溫度下所求得之單體吸收係數 ϵ_m 、雙體吸收係數 ϵ_d 及平衡常數 K，以及從單體吸收峰與雙體吸收峰所求出之反應焓 ΔH° 和反應熵 ΔS° 。

Temp. (K)	From monomer band fit		From dimer band fit	
	K (L mol ⁻¹)	ϵ_m (L cm ⁻¹ mol ⁻¹)	K (L mol ⁻¹)	ϵ_d (L cm ⁻¹ mol ⁻¹)
283	2.010 ± 0.045	1688 ± 18	2.015 ± 0.049	5054 ± 185
298	1.369 ± 0.020	1581 ± 08	1.453 ± 0.030	4830 ± 185
313	0.945 ± 0.062	1536 ± 34	0.985 ± 0.020	4472 ± 148
328	0.601 ± 0.058	1470 ± 31	0.642 ± 0.020	4325 ± 239
$\Delta H^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	-20.46 ± 2.29		-19.56 ± 2.35	
$\Delta S^\circ/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	-66.23 ± 7.79		-62.95 ± 7.98	



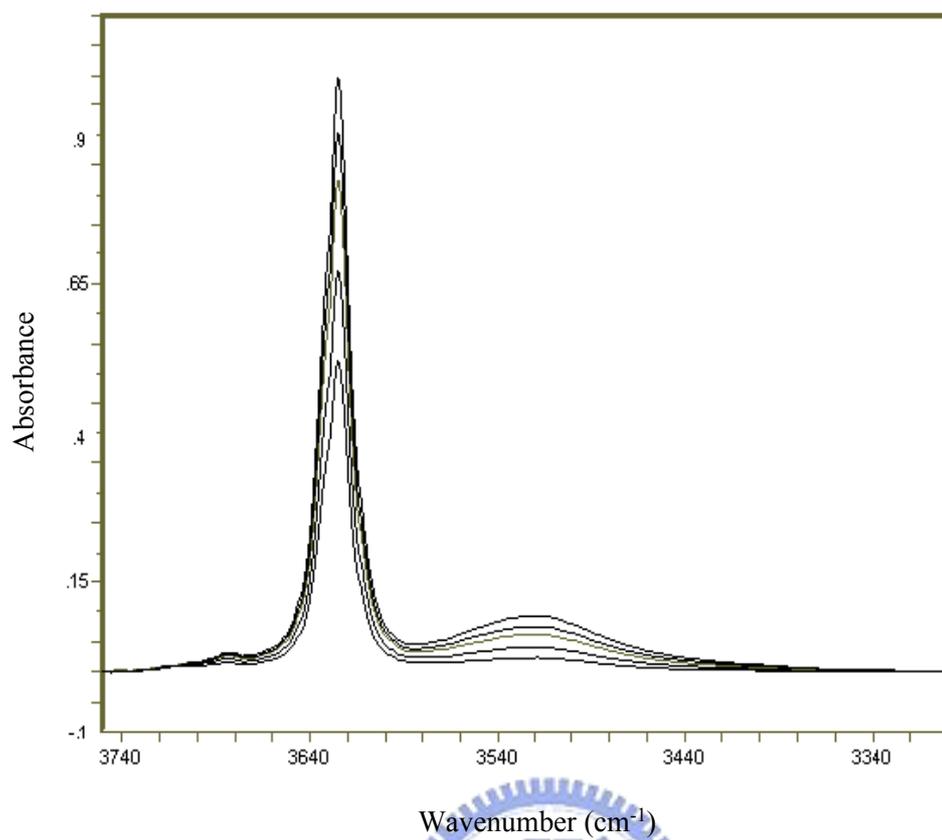


圖 3.55. EMP 於 CS₂ 系統在 298 K 溫度時所測得之 OH 基的 IR 光譜圖。濃度由下到上：0.04366 mol L⁻¹, 0.06241 mol L⁻¹, 0.07733 mol L⁻¹, 0.09349 mol L⁻¹, and 0.1093 mol L⁻¹

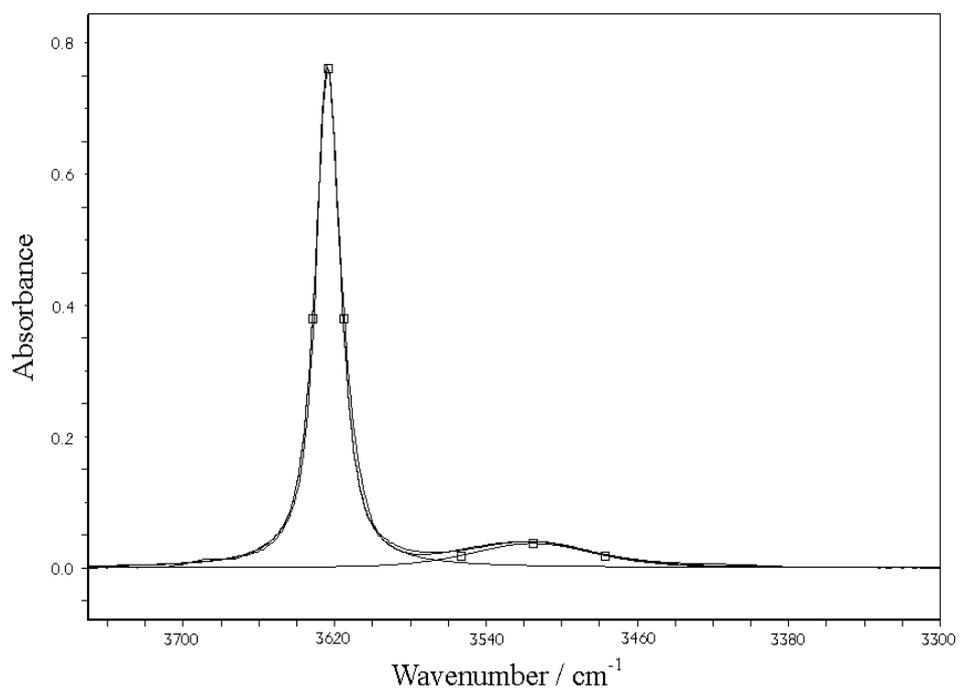


圖 3.56. EMP 於 CS₂ 系統在 298 K，濃度為 0.06241mol L⁻¹ 時所做之 OH 基校正曲線。



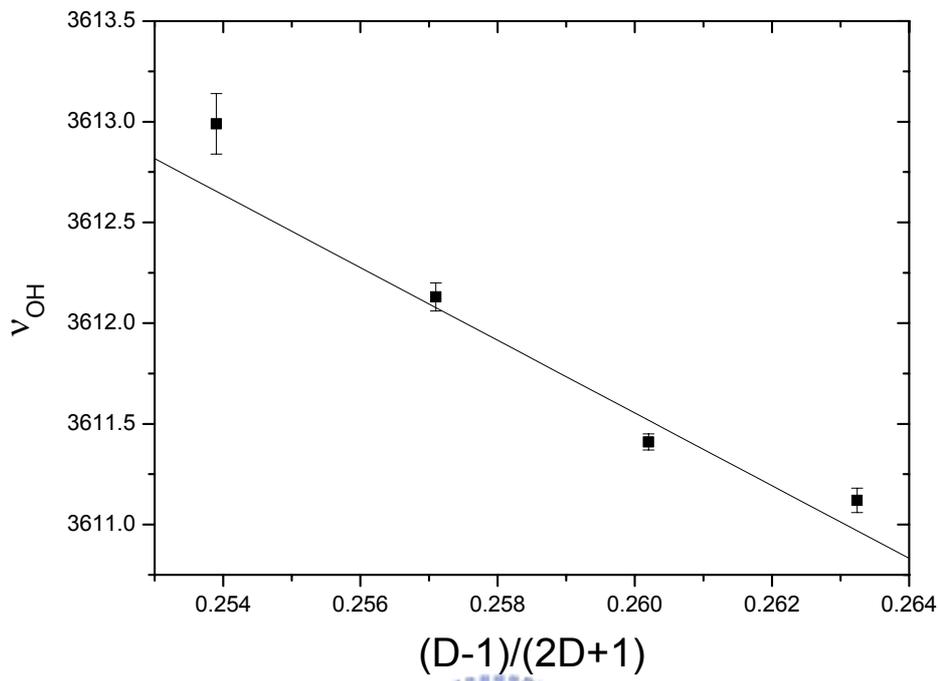


圖 3.57. EMP 於 CS_2 系統各溫度下的單體位移 V_{OH} 對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖。其中 D 為 CS_2 的介電常數。



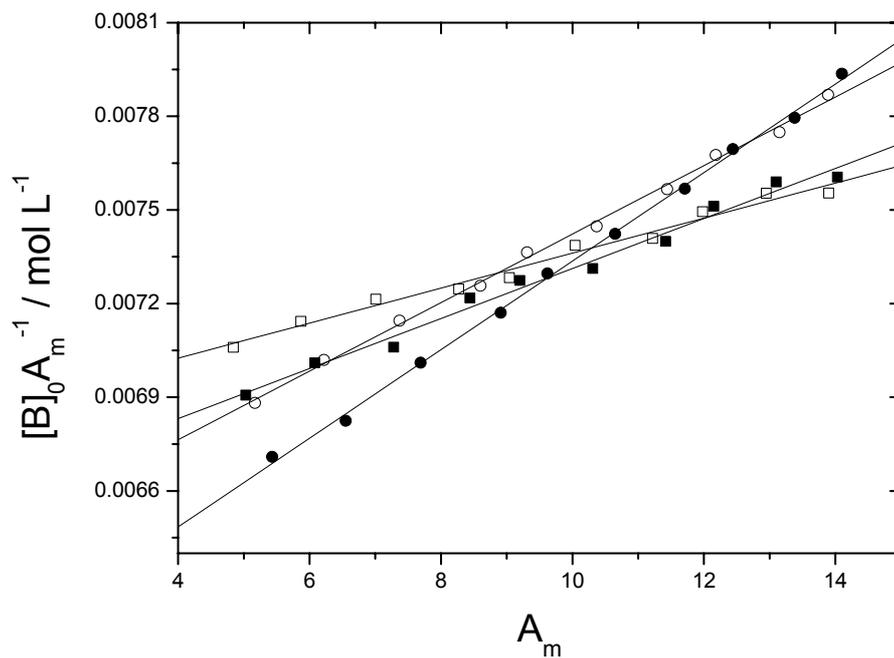


圖 3.58. 由公式 3-3A-(II)所得之 EMP 於 CS_2 系統的線性圖。其四組溫度分別為：
 (—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。



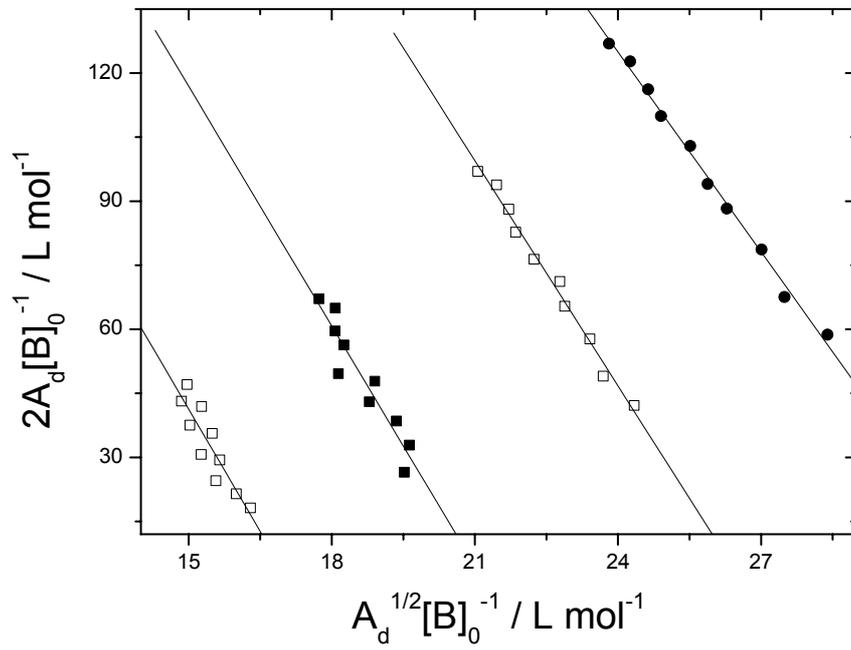


圖 3.59. 由公式 3-3A-(III)所得之 EMP 於 CS_2 系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。



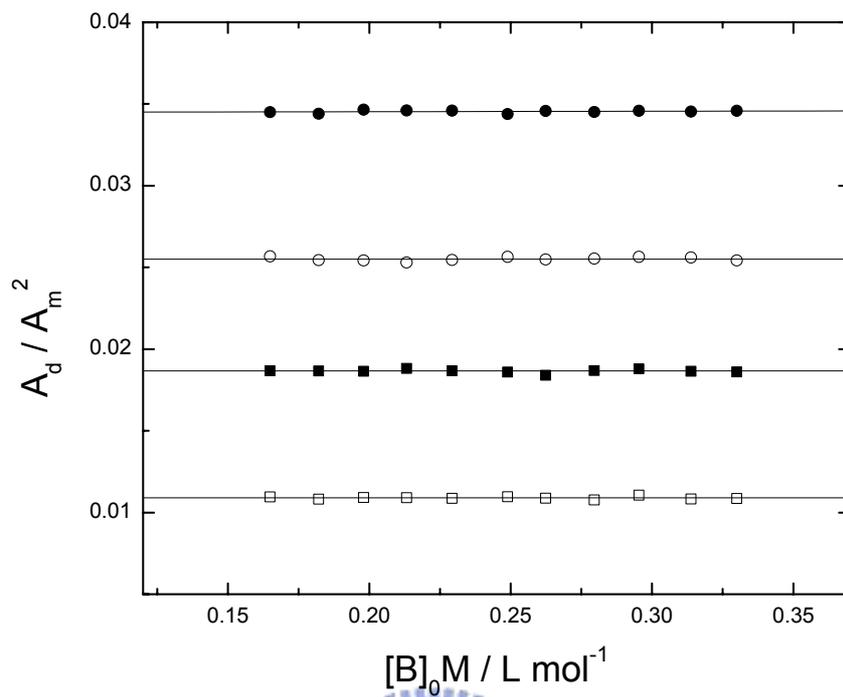


圖 3.60. EMP 於 CS₂ 系統單雙體自結合系統的 $\frac{A_d}{A_m^2}$ 對 [B]₀ 做圖。其四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。

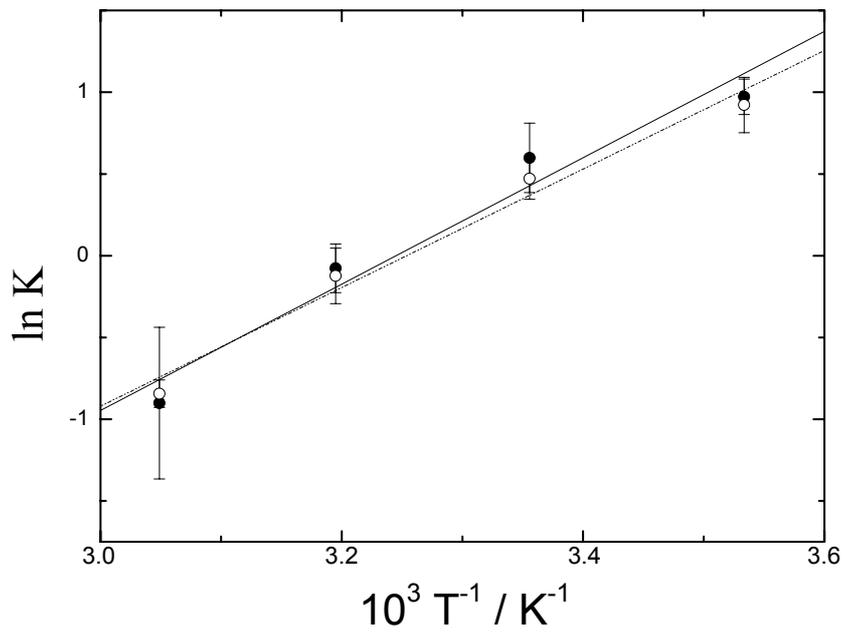


圖 3.61. EMP 於 CS_2 系統之 van't Hoff plot。其中平衡常數的數據分別來自不同溫度下的單體 K 值(—●—)與雙體 K 值(—○—)。



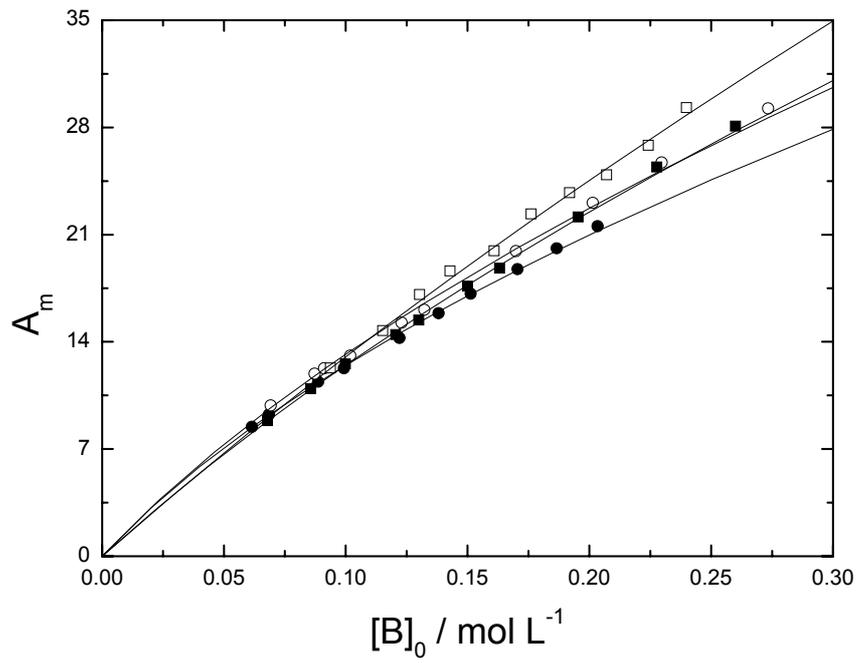


圖 3.62. EMP 於 CS₂ 系統之單體吸收面積 A_m 對濃度 $[B]_0$ 做圖。四組溫度分別為：
 (—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。理論線
 則可由式 3-3A-(IV) 求得。

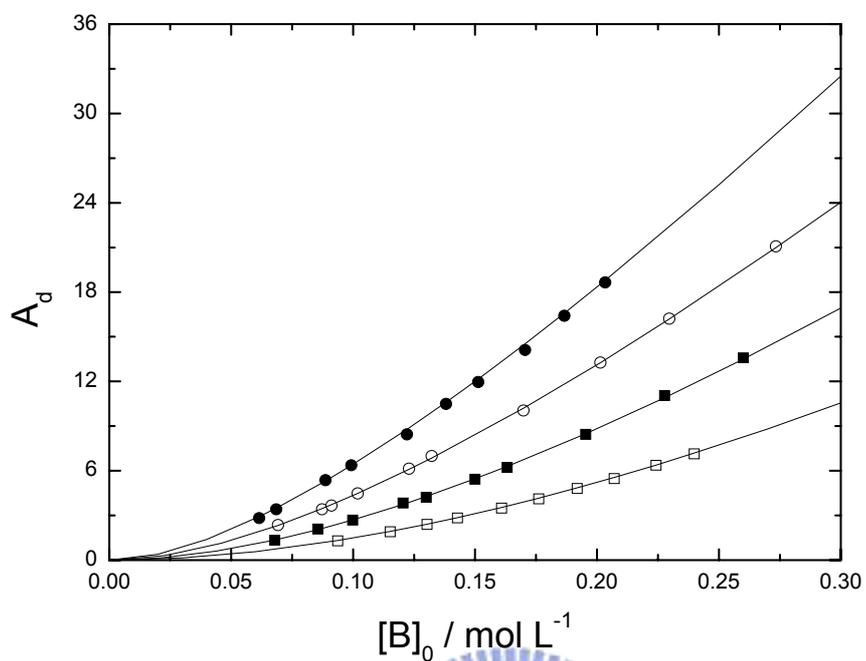


圖 3.63. EMP 於 CS₂ 系統之雙體吸收面積 A_d 對濃度 [B]₀ 做圖。四組溫度分別為：
 (—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。理論線
 則可由式 3-3A-(V) 求得。

3-3H EMP 溶於正辛烷溶液

3-3H-(a) FTIR 之實驗結果

此系統分別在 283、298、313 及 328K 等四個不同溫度下進行實驗。濃度轉換根據正辛烷在各種溫度下的密度參考數據¹⁰內插而得(288 K: 0.707, 298 K: 0.701, 318 K: 0.682)。圖 3.64 為 328K 時，0.03615、0.0506、0.05827、0.07405 及 0.08903 mol/L 五種濃度的 OH 的 ν_s 吸收，範圍為 3300-3750 cm^{-1} 。圖 3.65 為 328K，濃度為 0.05827 M 時，將 OH 基的單、雙體吸收之重疊部分，以 PeakSolve 軟體，利用高斯-勞倫茲混合校正曲線公式所分離之圖形。其中瘦高的吸收峰為單體，矮胖的吸收峰為雙體。表 3.15 為 EMP 溶於正辛烷溶液在四種不同溫度下，各測量十組濃度後所得之單、雙體吸收峰位置、半高寬以及面積。

將表 3.15 中各溫度下的單體吸收位移做平均，其結果如下：

	10°C	25°C	40°C	55°C
(D-1)/(2D+1)	0.1952	0.1928	0.1903	0.1878
$\nu_{\text{obs}}/\text{cm}^{-1}$	3625.54±0.11	3625.96±0.05	3626.24±0.06	3626.68±0.03

查出正辛烷的介電常數 D 對溫度的關係，¹³再將單體的吸收位移對(D-1)/(2D+1)作圖，可得校正曲線 $Y=3654.57-148.57X$ ，結果如圖 3.67 所示。其中截距 3654.57cm^{-1} 代表外插到 D=1 的狀態，即 EMP 於真空狀態下的 ν_{OH} 吸收位移。

3-3H-(b) 以公式計算出單體吸收係數 ϵ_m 、雙體吸收係數 ϵ_d 及平衡常數 K ：本組實驗在過程中，由光譜可以發現 EMP 在正辛烷溶劑中，似乎有形成多體的傾向。最明顯的是，除了 328 K 的那組數據之外，在實驗的濃度範圍內似乎皆無法由高斯—勞倫茲分佈校正曲線來分出一單一雙；也就是說，應該是有多體存在。而這種現象在 10°C 時最為明顯，如圖 3.66 所示。而且此時由單體所算出的平衡常數值與由雙體所算出的並不吻合。這是我們這種方法的一大優點，可以把兩個結果互相比較。利用 $K = \frac{A_d}{A_m^2} \times \text{constant } t$ 作圖，如圖 3.68 所示，於 10°C 時單雙體吸收明顯不存在線性關係，我們也能因此確定這是不符合雙體自結合的假設的。最後將其他 25°C, 40°C, 55°C 三個溫度的數據作 van't Hoff plot，結果如表 3.16，其圖形則如 3.69 所示。

表 3.15. 在不同溫度下，EMP 在正辛烷中於各種濃度時的單、雙體吸收位置、吸收面積與半高寬

[B] ₀	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置	吸收面積	半高寬	吸收位置	吸收面積	半高寬
T=283 K						
0.03808	3625.69	3.70	13.67	3518.57	0.93	97.06
0.04506	3625.66	4.55	13.75	3515.09	1.79	114.28
0.05330	3625.60	5.38	13.84	3515.29	2.68	118.31
0.06138	3625.55	6.13	13.79	3512.88	3.62	120.49
0.06994	3625.65	6.90	13.94	3512.44	4.12	114.65
0.07800	3625.55	7.84	13.73	3511.13	5.90	123.30
0.08717	3625.44	8.68	13.81	3508.95	7.55	121.99
0.09378	3625.44	9.32	13.90	3507.73	8.87	123.30
0.1032	3625.39	10.02	13.91	3505.54	11.10	123.43
0.1123	3625.39	10.92	13.97	3505.57	12.79	123.95
T=298 K						
0.03744	3626.02	4.08	13.98	3522.58	1.12	129.43
0.04430	3626.00	4.75	13.93	3524.10	1.50	104.04
0.05240	3626.03	5.54	14.11	3523.48	2.09	105.13
0.06034	3625.96	6.35	14.26	3521.51	2.66	117.69
0.06876	3625.98	7.17	14.21	3520.90	3.43	115.57
0.07668	3625.92	7.92	14.22	3519.25	4.11	121.39
0.08570	3625.90	8.77	14.26	3517.81	5.12	124.45
0.09220	3625.92	9.40	14.20	3517.91	5.84	120.37
0.1014	3625.91	10.25	14.22	3517.34	6.87	112.04
0.1104	3625.91	11.05	14.34	3516.01	8.01	119.52

T=313 K

0.03680	3626.33	3.76	14.44	3530.34	0.53	94.33
0.04354	3626.31	4.40	14.46	3528.40	0.76	99.50
0.05150	3626.29	5.12	14.45	3527.60	1.01	98.43
0.05931	3626.24	5.90	14.54	3527.46	1.37	96.52
0.06758	3626.27	6.64	14.49	3526.62	1.71	99.59
0.07536	3626.17	7.31	14.49	3525.56	2.12	94.48
0.08423	3626.24	8.11	14.52	3525.25	2.59	97.02
0.09062	3626.17	8.76	14.56	3524.65	2.92	97.63
0.09968	3626.18	9.49	14.54	3523.34	3.54	101.08
0.1085	3626.16	10.34	14.51	3522.84	4.04	100.21

T=328 K

0.03615	3626.72	3.39	14.67	3523.45	0.34	68.34
0.04278	3626.69	3.97	14.85	3519.46	0.47	89.02
0.05060	3626.68	4.75	14.75	3521.40	0.66	80.64
0.05827	3626.64	5.38	14.77	3521.10	0.87	77.59
0.06640	3626.69	6.17	14.91	3521.50	1.13	80.87
0.07405	3626.67	6.78	14.90	3522.79	1.40	80.01
0.08276	3626.65	7.57	14.89	3521.63	1.73	89.01
0.08903	3626.73	8.17	14.86	3522.59	2.00	86.97
0.09794	3626.66	8.92	14.82	3521.40	2.41	89.37
0.1066	3626.66	9.75	14.86	3522.16	2.82	88.00

表 3.16. EMP 於正辛烷系統中，在不同溫度下所求得之單體吸收係數 ϵ_m 、雙體吸收係數 ϵ_d 及平衡常數 K，以及從單體吸收峰與雙體吸收峰所求出之反應焓 ΔH° 和反應熵 ΔS° 。

T/ K	From monomer band fit		From dimer band fit	
	K / L mol ⁻¹	ϵ_m / L cm ⁻¹ mol ⁻¹	K / L mol ⁻¹	ϵ_d / L cm ⁻¹ mol ⁻¹
283	--	--	--	--
298	0.899 ± 0.193	1136 ± 52	0.887 ± 0.102	7448 ± 127
313	0.640 ± 0.069	1063 ± 20	0.642 ± 0.035	6827 ± 174
328	0.214 ± 0.094	950 ± 15	0.161 ± 0.018	6650 ± 88
ΔH° /kJ mol ⁻¹	-38.51 ± 12.86		-45.71 ± 17.83	
ΔS° /J mol ⁻¹ K ⁻¹	-129.02 ± 41.22		-152.90 ± 57.09	



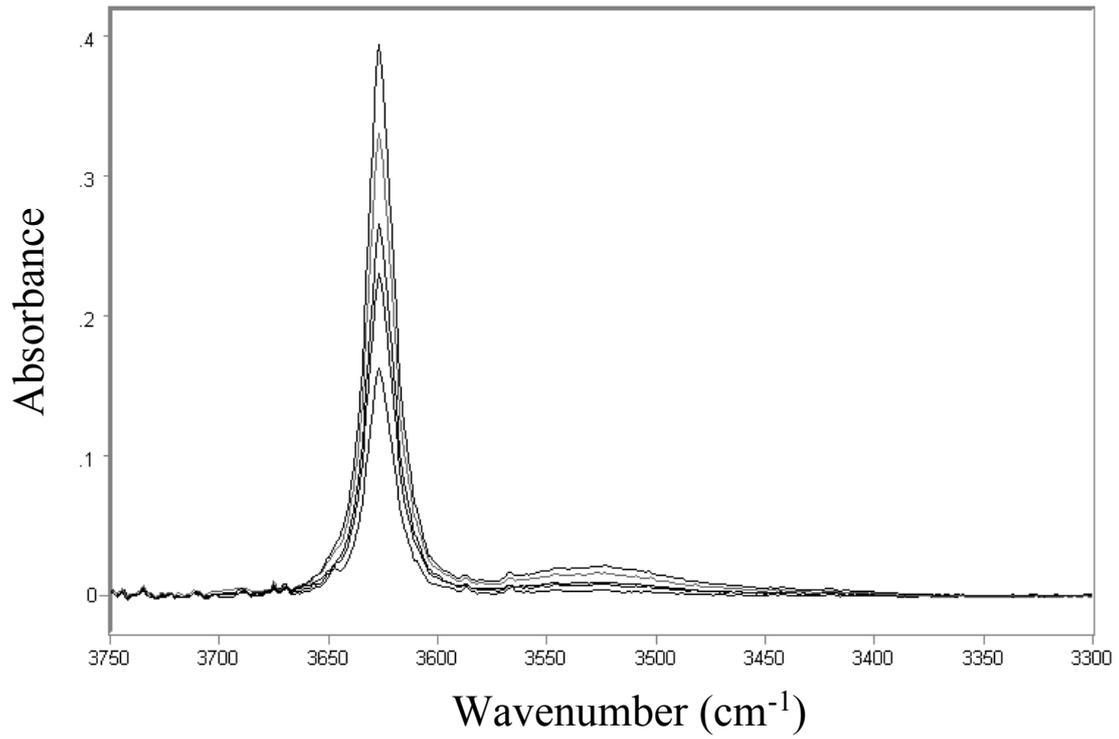


圖 3.64. EMP 於正辛烷系統在 328 K 溫度時所測得之 OH 基的 IR 光譜圖。濃度由下到上： $0.03615 \text{ mol L}^{-1}$, $0.0506 \text{ mol L}^{-1}$, $0.05827 \text{ mol L}^{-1}$, $0.07405 \text{ mol L}^{-1}$, and $0.08903 \text{ mol L}^{-1}$ 。



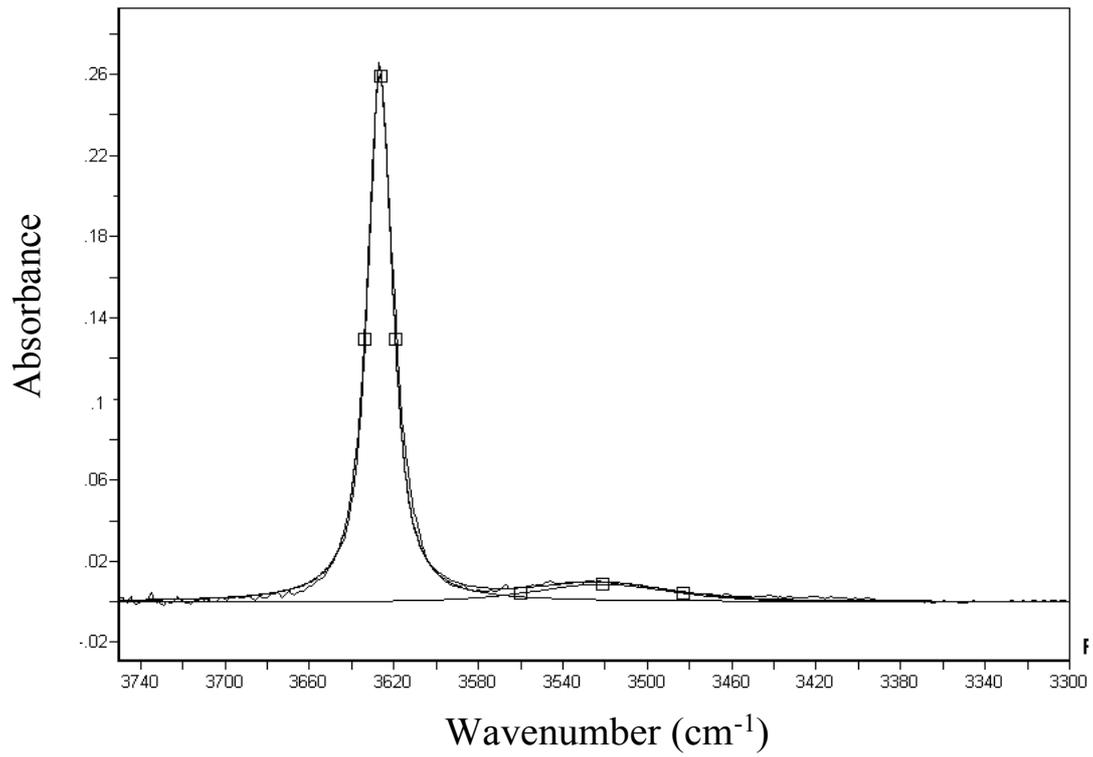


圖 3.65. EMP 於 n-C₈H₁₈ 系統在 328 K，濃度為 0.05827 mol L⁻¹ 時所做之 OH 基校正曲線。



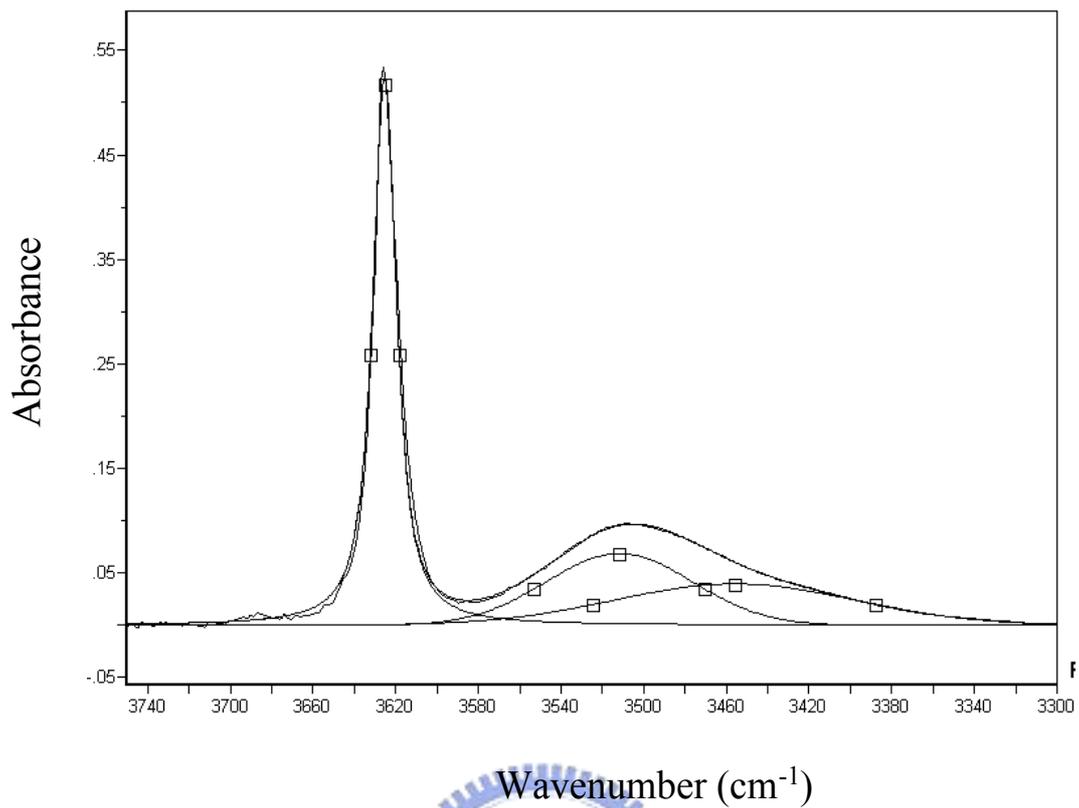


圖 3.66. EMP 於 n-C₈H₁₈ 系統在 283 K，濃度為 0.1123 mol L⁻¹ 時所做之 OH 基校正曲線。

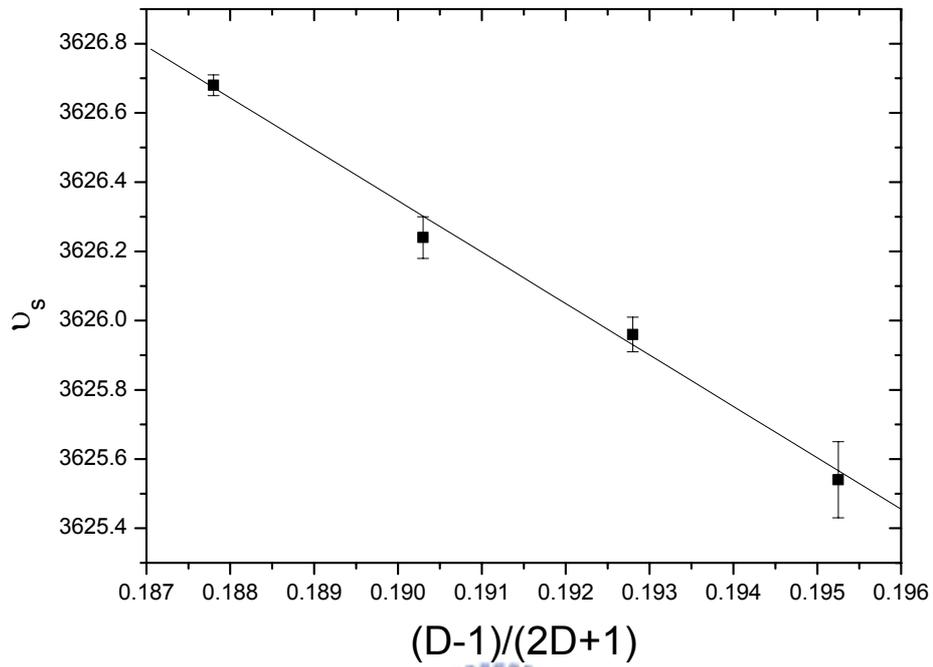


圖 3.67. EMP 於 $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ 系統各溫度下的單體位移 ν_{OH} 對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖。其中 D 為正辛烷的介電常數。



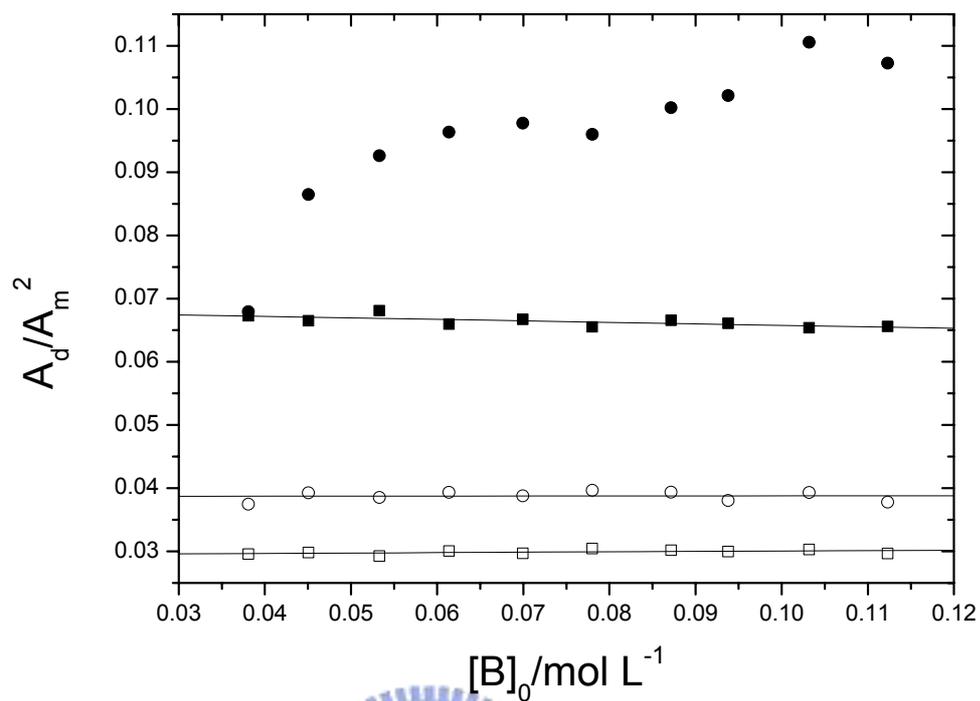


圖 3.68. EMP 於正辛烷系統單雙體自結合系統的 $\frac{A_d}{A_m^2}$ 對 $[B]_0$ 做圖。其四組溫度分別為：(—●—) 283 K, (—○—) 298 K, (—■—) 313 K, (—□—) 328 K。

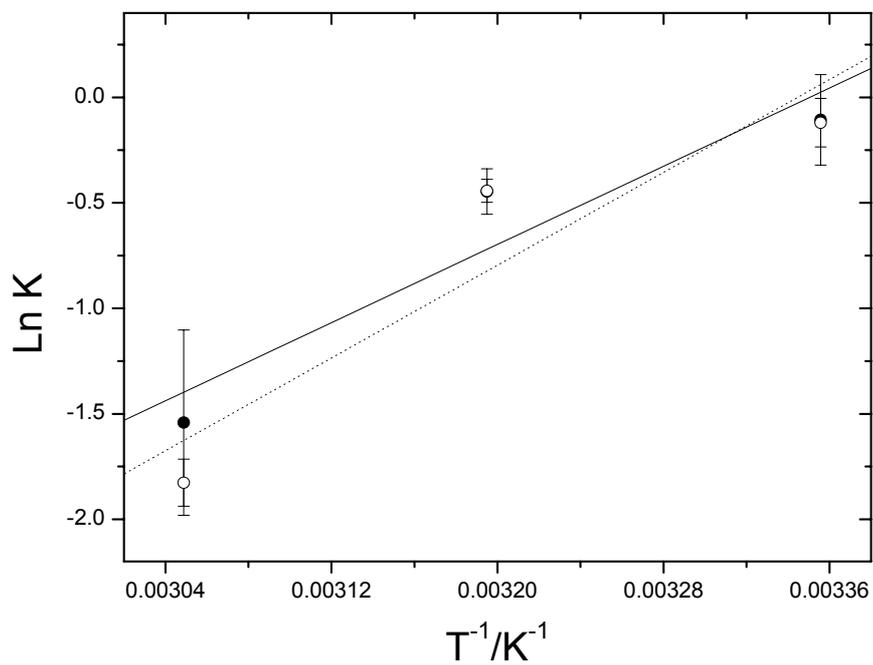


圖 3.69. EMP 於正辛烷系統之 van't Hoff plot。其中平衡常數的數據分別來自不同溫度下的單體 K 值(—●—)與雙體 K 值(...○...)。

3-4 討論

我們實驗的 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇溶於 CCl_4 溶液系統，其 ΔH° 值為 $-19.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (單雙體平均值)，而 3-乙基-2-甲基-3-戊醇溶於 CCl_4 溶液系統，其 ΔH° 值則為 $-30.35 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。顯示立體障礙越大，越不利於氫鍵的自結合。之前本實驗室曾利用 NMR 的方法計算有立體障礙的醇類於 CCl_4 系統之自結合反應熵，⁹ 比較後發現的 ΔH° 絕對值為：3-甲基-3-戊醇 > 2,4-二甲基-3-戊醇 > 3-乙基-2-甲基-3-戊醇 > 2,3,4-三甲基-3-戊醇 > 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇。這個順序也可以表示這些醇類的立體障礙大小，並說明了我們 IR 及 NMR 兩種方法的結果的一致性。這些與他人相關研究的結果併列於表 3-17。



DMEP 於 CCl_4 系統於稀薄溶液時 OH 基的 NMR 吸收位移正好被該分子的其他吸收所干擾，而有很大的濃度範圍無法觀測到。而 IR 光譜的訊號則完全沒有干擾。而有的時候 IR 光譜的吸收受到干擾時也可以利用 NMR 光譜。所以兩種方法在許多系統中是可以互補的。

前人¹⁵曾經研究過介電常數與平衡常數的關係，並認為樣品的平衡常數會與溶劑介電常數的倒數($1/\epsilon$)成正比。但是在我們的研究中，並沒有得到良好的線性關係。我們實驗用的四種溶劑及其在 298 K 溫度下的 $1/\epsilon$ 由小到大分別為： $\text{CS}_2/ 0.3805$, $\text{C}_2\text{Cl}_4/ 0.4348$, $\text{CCl}_4/ 0.4488$, 正辛烷/ 0.5149 。而在此溫度下 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇的平衡常數則分別為 0.407, 0.236,

0.513, 0.428; 3-乙基-2-甲基-3-戊醇的平衡常數則分別為 1.411, 0.489, 1.711, 0.893。其中似乎當使用 C_2Cl_4 為溶劑時系統平衡常數值總會特別偏低。

圖 3.70 則為 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇在四種溶劑系統中的單體吸收位移對 $(D-1)/(2D+1)$ 做圖，並可得校正取線 $3669.50-196.08X$ 。圖 3.71 則為 3-乙基-2-甲基-3-戊醇在四種溶劑系統中的單體吸收位移對 $(D-1)/(2D+1)$ 做圖，並可得校正取線 $3664.95-198.10X$ 。相互比較結果之後發現，似乎使用 C_2Cl_4 溶劑時會與其他溶劑系統有較大的偏差。這些發現可以讓我們以後實驗時多注意溶劑系統的選擇。

由於我們理論的主旨是在於單雙體平衡的探討，於實驗過程中需隨時注意溶劑、溫度、濃度等等的效應，並根據光譜校正圖形看是否有多體出現。已知樣品的平衡常數應該與溶劑介電常數的倒數成正比，所以在我們實驗使用到的四種溶劑中，介電常數最低的正辛烷會最容易使溶解的樣品有多體形成。因此當立體障礙較小的 3-甲基-2-乙基-3-戊醇溶解於正辛烷系統，我們發現在 $10^\circ C$ 的低溫下，IR 光譜顯示出多體已經形成，我們因而無法採用這組的數據。

我們可看出各個實驗系統的 ϵ_m 與 ϵ_d 值會隨溫度的上升而下降。在波茲曼分佈中有關於吸收係數 $\alpha(\omega)$ 的公式：¹⁶

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi}{3c\hbar n} \omega \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right) \times \int dt e^{-i\omega t} \langle \vec{M}(0) \vec{M}(t) \rangle$$

其中為 c 光速， $\hbar = 2\pi/h$ ， h 為普朗克常數， n 表物質的折射率， ω 為輻射吸收的角速度， k 為波茲曼常數， $\bar{M}(t)$ 為樣品在液態時的偶極距，而 $\langle \bar{M}(0)\bar{M}(t) \rangle$ 的積分代表樣品的偶極距的傅立業轉換；這偶極距也是時間的函數。在我們計算單、雙體吸收係數 ϵ_m 及 ϵ_d 的過程中，發現由 $\omega (= 2\pi c\tilde{\nu})$ 與各個實驗溫度 T 來計算 $(1 - e^{-\frac{\hbar\nu}{kT}})$ 因子，結果發現與係數的比例並不一致。所以，我們了解在弱氫鍵的系統中 $\langle \bar{M}(0)\bar{M}(t) \rangle$ 項其實對 ϵ_m 及 ϵ_d 與溫度的關係有很大的關連。我們已知某種振動模式要在紅外光譜中有吸收，則一定要有偶極距的變化。例如環狀雙體中的對稱伸展運動是沒有偶極距變化的。又溶劑本身也會對溶質產生微作用力，而當溫度改變時，此種作用力的大小也會跟著改變。此外，隨著溫度改變，線性雙體也會和環狀雙體互相競爭，這也有可能造成 $\langle \bar{M}(0)\bar{M}(t) \rangle$ 項的改變。

在氫鍵平衡時，其 O-H 鍵的偶極距為 $\mu(\text{OH})$ ，會與另一高極性的孤對電子對產生誘導偶極 μ_i 。當此 OH 鍵伸縮振動時，這誘導偶極有助於整體偶極距的增加。這會造成雙體吸收係數的增大，即 $\epsilon_d > \epsilon_m$ ，如各實驗結果所示。此種模式稱為 pulsed charge cloud model.¹⁷

我們從光譜的結果中發現，在大部分系統中於 $3690\sim 3700\text{cm}^{-1}$ 處會有一根很小的單體轉動異構物吸收峰。由於對單體吸收面積的影響不大，例如在 DMEP/ CCl_4 系統中於 40°C 時，不計算這根吸收時的平衡常數為

0.346，計算的話為 0.360，所以暫時沒有處理。以後若能利用 2D-FTIR¹⁸ 軟體及校正公式，針對這種細微訊號做計算，則結果會更精確。

平衡常數 K 是氫鍵結構中很重要的一個函數。根據物質在各溫度下的 K 值，我們可計算出各種熱力學性質，如焓和熵變化。一個根本的問題是：IR 光譜法平衡常數的測量過去都是根據單體吸收的強度而來，而且前提是這單體的變化與其吸收在其吸收位置是成比例的。因此若雙體或多體若在相同位置上有吸收，則結果當然不正確。例如 Ibbitson 和 Moore¹⁹ 利用核磁共振研究，認為乙醇在四氯化碳溶液中的氫鍵聚合物存在有單體、線性雙體及三體、以及環狀四體。以乙醇的線性氫鍵聚合物為例，其終端的 O-H 基並無氫鍵鍵結，因此吸收會相當接近單體。尤其在高濃度狀態下這種誤差會更大。在苯酚溶於 CCl_4 的系統當中，有人²⁰ 認為其 IR 光譜第一倍頻的單體吸收，包含 10-20% 的此種終端基。有人²¹ 探討九氟-2-甲基-2-丙醇 $((\text{CF}_3)_3\text{COH})$ 在氫中於低溫時的溶質(matrix)效應，發現其 IR 光譜中單體旁邊有一根雙體的終端基，會隨雙體吸收強度的增加而增強，而認為此雙體形式為線性。此外，為了簡化公式推導，一般對於氫鍵自結合的假設，大多是由單體形成雙體和一種形式的多體。在這個假設之下求出的平衡常數，自然會有一定程度的偏差。例如 Brink 等人²² 曾利用單體—線性雙體—環狀三體及單體—線性雙體—環狀四體兩套公式去校正 2,3,4-三甲基 3-戊醇溶於 CCl_4 的 IR 光譜，結果於 298K 的溫度下，求出的 K_2

值分別為 1.33 L mol^{-1} 及 27.59 L mol^{-1} ，相差了約 20 倍。他們並根據溶劑的介電常數大小，推測在不同的溶劑中會有各自適當的自結合模式。例如在環己烷中以單一雙—三體自結合模式較合理， CCl_4 中則單一雙—四體模式較適當。也有人根據濃度效應，認為醇類在 CCl_4 中，於低濃度時自結合至環狀三體，而在高濃度時自結合至環狀四體較為合理。²³ 還有人的假設是醇類於 CCl_4 中，會以線性多體聚合物的形式一直連結下去。^{24,25} 也有人認為在溶液中，一般醇類的雙體數目很少，只存在單體及環狀三體和線性聚合的多體。²⁶

以上的結果似乎也可以解釋表 3.17 中，之前我們使用 NMR 方法求雙體平衡常數，考慮立體障礙之後，結果比最新的 IR 方法小的原因。在使用 NMR 方法測量 OH 基的吸收位移時，需要使用到較大的濃度範圍以便能求得精確的雙體位移 δ_d 值以及平衡常數 K；其公式如下：

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_m + \frac{\sqrt{1+8K[A]_0} - 1}{\sqrt{1+8K[A]_0} + 1} (\delta_d - \delta_m)$$

其中 δ_{obs} 為 OH 基的觀測位移， δ_m 為單體位移。在較大濃度範圍時，便會有控制自結合到只有雙體的困難。而新方法則可以在任何適當的濃度範圍下測試並得到準確的結果，也就是有不受濃度限制的優點。

Asprion 等人⁷ 是第一個人利用勞倫斯—高斯函數，將乙醇於環己烷自結合氫鍵的 IR 吸收光譜中的單一雙—多體完全校正分離出來，並求出氫鍵自結合平衡常數的人。不過他也認為要用曲線校正法校正許多根距離太接

近的吸收峰〈乙醇有單體兩根，雙體一根，多體兩根〉，是有其極限的，確實是很難求得每個吸收峰各自的精確值。根據我們的測試，在吸收峰很接近時的曲線校正，先固定一根吸收的某些參數，譬如吸收峰位置、高斯-勞倫斯比例等，則其隨濃度變化的結果是會比較線性。但問題是，這些參數還是會隨濃度而改變。雖然變化的幅度不會很快。這個問題在 IR 光譜法當中的確是個難題，也是我們為何選擇只到雙體系統的一個原因。只有兩根有一定距離的吸收峰的分離校正會準確許多。

關於其他含有大立體障礙的醇類，有人²⁷利用 NMR 及 IR 方法研究 2,2,4,4-四甲基-3-戊醇在 CCl_4 溶液中的自結合，認為這個化合物自結合只到線性雙體。也有人²⁸以超快時間解析光譜 (ultrafast time-resolved spectroscopy) 來探討 2,4-二甲基-3-乙基-3-戊醇在 CCl_4 溶液中的自結合雙體振動能量，並假設其自結合只到雙體來解釋實驗數據。由於上述兩種試藥目前並無發現有廠商出產，希望以後有機會能找到時，可以測試其 IR 光譜，並驗證是否能符合我們的理論。

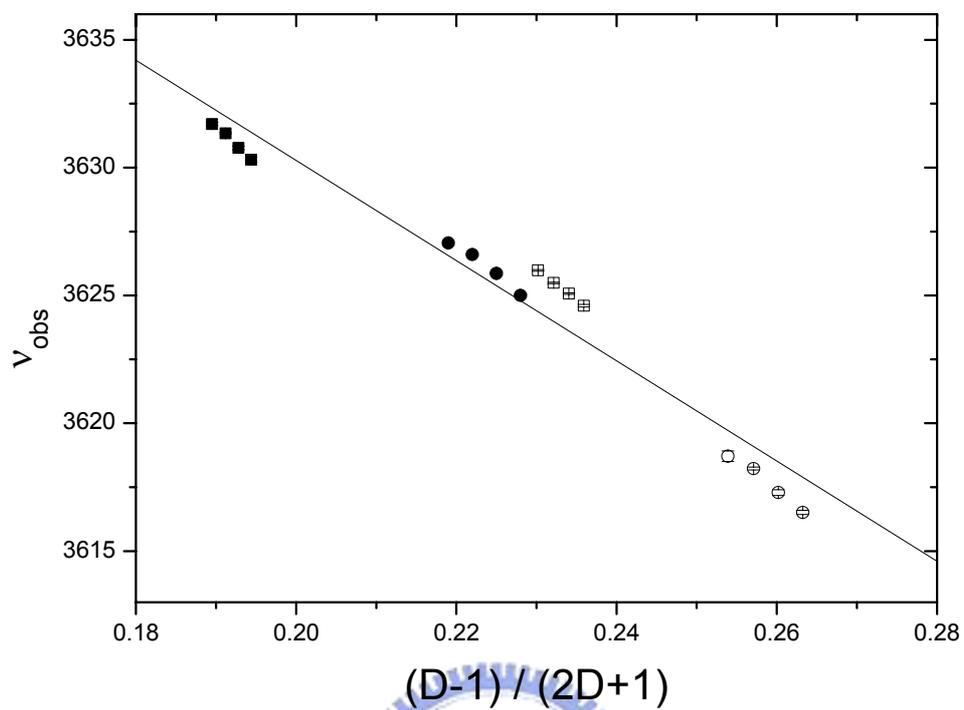


圖 3.70. DMEP 於各種溶劑系統下之單體吸收位移對 $(D-1)/(2D+1)$ 做圖。其中●:CCl₄,○:CS₂,□:C₂Cl₄,■:n-octane

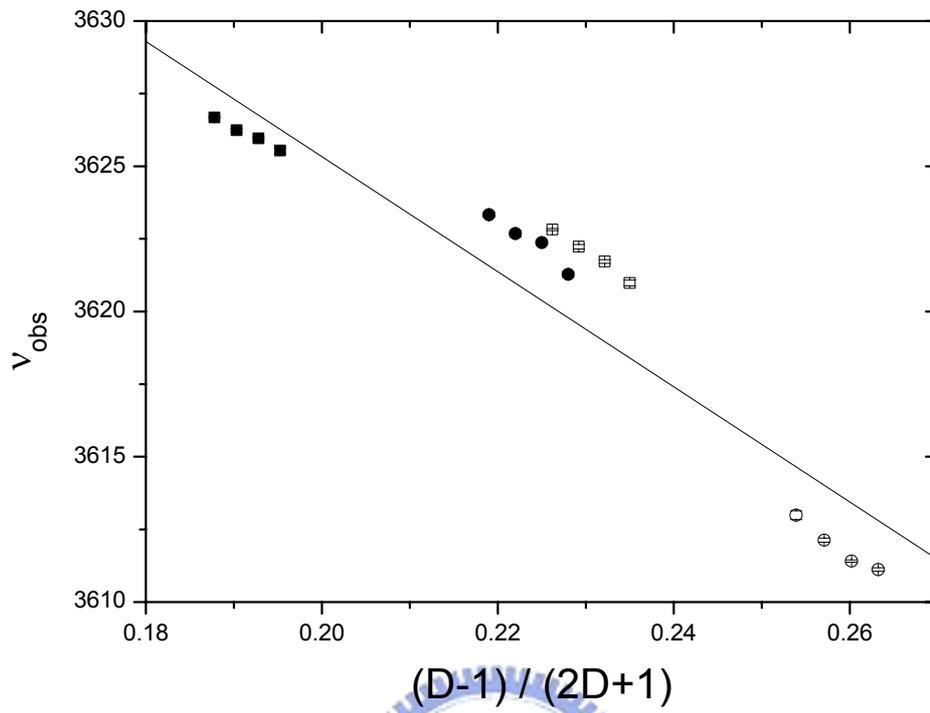


圖 3.71. EMP 於各種溶劑系統下之單體吸收位移對 $(D-1)/(2D+1)$ 做圖。其中

●: CCl₄, ○: CS₂, □: C₂Cl₄, ■: n-octane

表 3.17. 一些含有立體障礙的醇類之物理性質，文獻與本實驗的綜合比較

Solute	Solvent	Method	K_{298}	$-\Delta H^\circ$	$-\Delta S^\circ$	Ref.
			$L mol^{-1}$	$kJ mol^{-1}$	$J mol^{-1} K^{-1}$	
2,2,4,4-tetramethyl-3-pentanol	CCl_4	NMR	0.105	17.68 ± 0.59	58.38 ± 2.10	1
	CCl_4	IR	0.139	17.30	55.02	1
2,4-dimethyl-3-ethyl-3-pentanol	CCl_4	IR	1.00	40.0	–	2
2,2-dimethyl-3-ethyl-3-pentanol	CCl_4	Transient IR	0.14	–	–	3
	CCl_4	IR	0.513 ± 0.025	19.70 ± 2.32	71.41 ± 7.89	This study
	CS_2	IR	0.407 ± 0.019	10.08 ± 2.76	43.37 ± 9.18	This study
	C_2Cl_4	IR	0.236 ± 0.008	30.94 ± 4.07	116.0 ± 14.1	This study
	$n-C_8H_{18}$	IR	0.428 ± 0.010	30.21 ± 3.88	108.6 ± 13.1	This study
2,3,4-trimethyl-3-pentanol	CCl_4	NMR	0.42 ± 0.04	24.56 ± 1.55	90.20 ± 0.75	4
	CCl_4	IR	1.33^a			5
	CCl_4	IR	27.59^b			5
	C_6H_{12}	IR	4.29			5
2,4-dimethyl-3-pentanol	CCl_4	NMR	0.67 ± 0.10	36.32 ± 4.79	124.28 ± 15.58	4
	C_6D_{12}	NMR	1.05 ± 0.08	48.49 ± 3.77	160.23 ± 12.31	4
3-ethyl-2-methyl-3-pentanol	CCl_4	IR	1.711 ± 0.147	30.35 ± 2.39	98.0 ± 7.7	This study
	C_2Cl_4	IR	0.478 ± 0.010	23.18 ± 2.21	83.51 ± 7.56	This study
	CS_2	IR	1.412 ± 0.025	20.6 ± 1.32	-64.59 ± 6.29	This study
	$n-C_8H_{18}$	IR	0.888 ± 0.146	42.11 ± 5.33	-140.46 ± 9.15	This study

a: Result from least-square fit for the model of monomer-open dimer-closed trimer.

b: Result from least-square fit for the model of monomer-open dimer-closed tetramer.

1. L. K. Patterson and R. M. Hammaker, *Spectrochim. Acta*, **23A**, 2233 (1967).

2. S. Singh and C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem.*, **71**, 104 (1967).

3. R. Laenen, K. Simeonidis, *Chem. Phys. Lett.*, **292**, 631 (1998).

4. W. C. Luo and J. S. Chen, *Z. Phys. Chem.*, **216**, 829 (2002).

5. G. Brink, C. Campbell and L. Glasser, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2560 (1976).

參考文獻

1. W. J. Dannhauser, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1911 (1968).
2. M. Huelsekop, R. Ludwig, *J. Mol. Liqs*, **85**, 105 (2000).
3. M. Huelsekopf, R. Ludwig, *J. Mol. Liqs.*, **98**, 163 (2002).
4. R. Laenen, K. Simeonidis, R. Ludwig, *J. Chem. Phys.*, **111**, 5897 (1999).
5. R. Laenen, K. Simeonidis, *Chem. Phys. Lett.*, **292**, 631 (1998).
6. R. Aveyard, B. J. Briscoe, J. Chapman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **69**, 1772 (1973).
7. N. Asprien, H. Hasse and G. Maurer, *Fluid Phase Equili.*, **186**, 1 (2001).
8. L. P. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2492 (1952).
9. W. C. Luo, J. L. Lay and J. S. Chen, *Z. Phys. Chem.*, **215**, 1 (2001).
10. In Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Eds. by Mark, H. F.; Othmer, D. F.; Overberger, C. G.; Seaborg, G. T.; Wiley: New York, 1979; Vol. 5.
11. W. West and R. T. Edwards, *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 14.
12. E. Bauer and M. Magat, *J. Phys. Radium*, 1938, **9**, 319.
13. A. A. Maryott and E. R. Smith, *Table of Dielectric Constants of Pure Liquids*, National Bureau of Stand. Circ. 514, Washington 25, D. C., 1951.
14. P. R. Bevington, and D. K. Robinson, *Data Reduction and Error Analysis*, 3rd ed., McGraw-Hill, Boston, 2003.
15. J. S. Franzen and R. E. Stephens, *Biochem.*, **2**, 1321 (1963).
16. R. G. Gordon, *Adv. Mag. Resonance*, **3**, 1, (1968).
17. Boobyer, G. J.; W. J. Orville-Thomas, *Spectrochim. Acta*, **22**, 147 (1966).
18. P. Mukherjee, A. T. Krummel, E. C. Fulmer, et. al., *J. Chem. Phys.*, **120**, 10215 (2004).

19. Ibbitson and Moore, *J. Chem. Soc. (B)*, 80 (1967).
20. K. B. Whetsel and J. H. Lady, *Spectrometry of Fuels*, Plenum Press, New York, 1970.
21. W. A. P. Luck and S. Peil, *J. Mole. Struct.*, **224**, 175 (1990).
22. G. Brink, C. Campbell and L. Glasser, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2560 (1976).
23. H. Shekaari, H. Modarress and N. Hadipour, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 1891 (2003).
24. M. M. Coleman, J. F. Graf and P. C. Painter, *Specific Interactions and the Miscibility of polymer bands*, Technomic, Lancaster (1991).
25. F. Schwager, E. Marand and R. M. Davis, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19268 (1996).
26. M. Saunders and J. B. Hyne, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1697 (1954).
27. L. K. Patterson and R. M. Hammaker, *Spectrochim. Acta*, **23A**, 2233 (1967).
28. R. Laenen and K. Simeonidis, *Chem. Phys. Lett.*, **292**, 631 (1998).

第四章 結論

本篇論文的主旨在於利用 IR 研究同分子間經由氫鍵而形成雙體之自結合系統。有別於之前的研究方法，我們除了利用單體吸收的數據以外，也再開創了利用雙體吸收的方法，來求得自結合的平衡常數，並且能與單體吸收的數據或其他實驗方法數據的結果互相比較。這也是 IR 研究氫鍵系統的一項突破。

本篇論文主要是根據兩個新推導出的公式，利用電腦軟體的高斯—勞倫茲混合校正曲線公式，分別求出光譜中的單體與雙體吸收面積，並再分別求出分子在溶液中於不同溫度下的單體吸收係數、雙體吸收係數及平衡常數，並利用 van't Hoff 做圖法求得系統的結合焓及結合熵。這兩個公式所得的結果可以互相比較。最後再對對溫度、溶劑、立體障礙、濃度等實驗因子做探討。

我們研究方法的優點主要有兩點：〈一〉對於實驗濃度範圍並無特別要求，因此可以完全依照實驗系統的性質來決定；〈二〉不需要利用外插來求樣品的單體吸收，只要求出實驗時的濃度與吸收面積之間彼此的關係即可。如此我們可以確實避免兩個主要的實驗誤差來源。而 IR 光譜儀的普遍性則是研究的另一項優勢。

我們研究的主要目標在於單體到雙體平衡的研究，因此實驗用的分子必須有特殊的立體障礙，以確保平衡能在我們的假設範圍之內。在這個前

提之下，我們尋找到了 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇以及 3-乙基-2-甲基-3-戊醇兩種分子作為我們的樣品進行實驗。

主要的研究結果如下：

1. 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇在四氯化碳、二硫化碳、正辛烷、四氯乙烯等溶劑中經由氫鍵所形成的分子自結合現象：

由於這個分子受到巨大的立體障礙影響，我們可由 IR 光譜中明顯的看出其只有單純的單體與雙體兩根吸收峰，不似一般的醇類具有更多複雜氫鍵結構的吸收。由實驗結果可知，其在上述四種非極性溶劑中的自結合過程皆為放熱反應。

2. 3-乙基-2-甲基-3-戊醇在四氯化碳、二硫化碳、正辛烷、四氯乙烯等溶劑中經由氫鍵所形成的分子自結合現象：

這個系統也有著相當大的立體障礙，透過 IR 光譜的偵測，我們也能確認其只有單體與雙體兩根吸收，故能符合我們的實驗目的。

由於這組系統的立體障礙較前一組略小，所以在實驗過程中發現其濃度範圍必須予以控制，以免多體的產生。而在正辛烷這個較低介電常數的溶劑中，於 10°C 的低溫環境下，我們更直接可以由實驗所得的光譜判斷應該有多體產生；將其吸收面積帶入我們所推導的公式，也發現兩條公式所求得的結果並不符合。這也是我們這種新方法的一大優點，可以將同一組實驗所求得的兩組平衡常數值互相比較。而

能夠直接由實驗光譜圖形判斷自結合氫鍵的性質，則是另一項優點。

最後我們再將兩個系統的結果互相比較，發現在同樣的條件下，其自

結合常數皆較前一組為大，符合我們的預期。

