

第一章 導論

1-1 氫鍵的重要性

探討自然界中蛋白質結構的各種作用力中，以分子內氫鍵作用力的所擔當的角色最為重要。蛋白質和核酸是構成原生質(protoplasm)的主要成分，而原生質是生命現象的物質基礎，因此在蛋白質在生物體內佔有特殊的地位。探討蛋白質的結構的話，可發現蛋白質主要是由 20 種胺基酸(amino acids)首尾使用共價多勝肽鏈(polypeptide chain)結合。^{1,2} 除蛋白質之外，生物體內廣存著各式各樣具強力生理活性的激素和抗菌素也是勝類。而我們研究的氫鍵自結合物質，也是以勝肽鏈(NH \cdots O=C)的方式，在溶液之中形成氫鍵自結合，多了解以勝肽鏈(NH \cdots O=C)結合的物質在溶液中的化學和物理性質，如標準結合焓和標準結合熵等，也是這是我們作這一方面研究的主要動機之一。勝肽鍵為構成蛋白質初級結構的鍵結，穩定勝肽鍵空間結構原則為勝肽鍵(-NH-OC-)中的四個原子和它相鄰的兩個 α -碳原子都處於同一個平面上，勝肽鍵內的 C-N 鍵以共振性穩定(resonance stabilization)而具部分雙鍵性質(partial double bond)使勝肽鍵僵硬而無法旋轉。而維持蛋白質二、三、四及結構穩定的最主要作用力為 α -螺旋體和 β -折疊片中的勝肽鍵內或勝肽鍵間的氫鍵。這些氫鍵使 α -螺旋體和 β -折疊片具有最穩定的構形及最低的能量，³ 在 α -螺旋體中其氫鍵是來自於勝肽鍵中電負度

很強的氮原子上的氫和在它後面的第四個氨基酸殘基的羰基氧之間形成的。且 α -螺旋體的結構允許所有的胜肽鍵都能參與鏈內氫鍵的形成，因此 α -螺旋體的結構是非常穩定的結構。在 β -折疊片中胜肽鍵的長軸互相平行，相鄰胜肽鍵之間藉間氫鍵彼此連成片層結構，且在 β -折疊片中所有胜肽鍵都能參與鏈間氫鍵的形成。⁴表 1.1 為從氫鍵研究的書籍⁵中擷取一些分子間氫鍵的熱力學性質。

表 1 一些分子間氫鍵的熱力學參數

Type of H bond	system	Phase or Solvent	$-\Delta G^\circ$ (kcal/mole)	$-\Delta H^\circ$ (kcal/mole)	$-\Delta S^\circ$ (e.u.)	Method
O-H...O=C-	formic acid	vapor	-	7.4±0.5	18.1±2.0	ir
	acetic acid	vapor	-	7.3±0.5	18.1±2.0	ir
	propionic acid	vapor	-	7.5±0.6	18.5±2.5	ir
	cholesterol-triacetin	CCl ₄	0.63	4.3	-	ir
	methanol	vapor	0.95±0.09	7.6±1.4	23±4.5	ir
	Methanol-diethyl ether	vapor	-	4.7±0.7	-	ir
	water-dioxane	CCl ₄	-	3.3 to 3.7	-	ir
-N-H...N	Indole-pyridine	CCl ₄	-8.1	3.6±1.2	9.6±4.0	ir
	pyrrole-pyridine	CCl ₄	0.54	3.2	8.9	ir
	pyrrole-pyridine	C ₆ H ₁₂	-	4.3	8.0	PMR
	aniline	C ₆ H ₁₂	1.69±0.22	-	7.7	ir

-N-H...O=C-	aniline-pyridine	C ₆ H ₁₂	0.30	3.43	10.5	ir
	3,5-dimethylpyrazole	CCl ₄	-	4.6±0.4	-	ir
	γ-butyrolactam	CCl ₄	1.66	3.5±0.4	6.2	ir
-N-H...S=C-	2-pyridone	CCl ₄	2.63	4.4±0.4	6.0	ir
	γ-thiobutyrolactam	CCl ₄	1.67	2.9±0.7	4.2	ir
	2-thiopyridone	CCl ₄	2.47	3.5±0.3	3.4	ir

1-2 一些量測氫鍵的方法

有相當多的研究方法可利用來研究分子間氫鍵作用力如核磁共振⁷⁻¹⁰、紅外線光譜^{6,11-14}、X-射線繞射¹⁵、超音波等^{16,17}。在眾多的研究方法以紅外線光譜法和核磁共振法是為最常被使用的二種方法，其中又以紅外線光譜法最為廣泛使用，主要是因為紅外線光譜儀和核磁共振儀相較之下，其價位不貴，解析度高，有些情況下可明確地在紅外線光譜上分辨出單體吸收峰和雙體吸收峰，使我們可分別針對單體及雙體吸收做研究。但在核磁共振法中，我們只能得到單體和雙體位移的加權平均值。在早期使用紅外線光譜法的研究中⁶，大多只針對單一吸收峰(亦即是單體吸收峰)作研究，故有諸多的限制如(1)要在極稀薄的的溶液濃度範圍下作實驗，以防出現多體(2)需找出一吸收範圍，且此吸收範圍之內只有單體吸收而沒有雙體吸收及其他吸收，因此一般都選在 near-IR 的範圍內約 6000~7000cm⁻¹(free NH stretching 的 first overtone)。(3)濃度不可太高，以避免雙體的出現¹⁸。有鑑

於此，我們實驗室為利用單體吸收峰和雙體吸收峰在溶液濃度改變時，其總吸收度也會有所改變的特性，採用新的方法，推導出新的公式。此新的公式可以同時對單體吸收峰及雙體吸收峰做研究，利用 Galatic 出品的 PeakSolve GRAMS32 AI 軟體，利用高斯—勞倫茲混合校正曲線公式將單體吸收峰及雙體吸收峰重疊的部分分離出來，分別求出單體總吸收度及雙體總吸收度，並利用單體總吸收度及雙體總吸收度隨濃度變化的趨勢，而一次同時獲得單體吸收係數和雙體吸收係數及自結合常數，而不需考慮上述的限制，在不同的溫度求得自結合常數後，作 $\ln K$ 對 $1/T$ 做 van't Hoff plot 可得 ΔH° 和 ΔS° 。



1-3 實驗系統的決定

因為本實驗室過去已成功地使用核磁共振(NMR)的方法，處理 2-異丙基酚、乙醯苯胺及一些具有立體障礙的醇類經氫鍵所產生的自結合現象^{9,19-21} 和使用 FTIR 的方法處理一些具有立體障礙的醇類(O-H \cdots OH)經氫鍵所產生的自結合現象¹¹⁻¹³。因此便嘗試使用 FTIR 分析使用(N-H \cdots O=C)形成氫鍵自結合的系統各種溶質和溶劑，一般是選定一個溶質、溶劑、溫度、濃度、和樣品槽光徑(控制吸收度不超過 1.5,以符合比爾定律)，觀察溶液的紅外線光譜中是否有出現多體，若出現多體的話可選擇降低濃度、變更溫度直到多體消失(高溫及低濃度不利於多體產生)或選擇其他的溶質及

溶劑，在多次嘗試和錯誤修正後，便選擇使用 2-乙醯基吡咯與氮-乙基乙醯胺研究分子間氫鍵的自結合系統，主要是我們在發現 2-乙醯基吡咯與氮-乙基乙醯胺的分子團部分，可形成足夠的立體障礙，使得在我們選定的實驗溫度、濃度範圍及選擇的溶劑中，只形成單體和環狀的雙體，方便我們使用我們推導的 IR 公式來觀測分子間氫鍵的自結合系統，於是我們便使用 2-乙醯基吡咯與氮-乙基乙醯胺來進行氫鍵自結合的研究。



1-4 參考文獻

1. C. R. Cantor and P. R. Schimmel, *Biophysical Chemistry; Part I: Conformation of Biological Macromolecular*, San Francisco: Freeman & Co, 1980, Chapter 5, pp 279-288.
2. T. E. Creighton, *Proteins*, New York: Freeman & Co, 1984, Chapter 4, pp 133-158.
3. J. D. Watson, *The importance of Weak Interaction: Molecular Biology of the Gene*, New York: Benjamin , 1965, Chapter 4, pp. 102-140.
4. 羅維真, 「以 NMR 探討 2-異丙基酚、乙醯苯胺及一些具有立體障礙的醇類經由氫鍵所產生的自結合現象」交大應化所博士論文(2001)
5. N. V. Serge and H. L. Robert, *Hydrogen Bonding*, New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1984, Chapter 4, pp 121-122.
6. H. Susi and J.S. Ard, *Arch. Biochem. Biophys.*, **117**, 147 (1966).
7. J. S. Chen and F. Rosenberger, *Tetrahedron Letts.*, **31**, 3975 (1990).
8. V.S. Griffiths and G.J. Socrates, *J.Mol.Spectros.*, **21**, 302 (1966).
9. W. C. Luo, J. L. Lay and J. S. Chen, *Z. Phys. Chem.*, **216**, 829 (2002).
10. H. S. Gutowsky and C. H. Holm, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1228 (1956).
11. J. S. Chen, C. C. Wu, D.Y Kao, *Spectrochimica Acta Part A.*, **60**, 2287 (2004).

12. J. S. Chen and D.Y. Kao, *Z. Phys. Chem.*, **218**, 231 (2004).
13. J. S. Chen and D. Y. Kao, *Journal of the Chinese Chemical Society*, **51**, 881 (2004).
14. O. F. Nielsen, D. H. Christensen and O. H. Rasmussen, *J. Mole. Stru.*, **242**, 273 (1991).
15. J. O. Lundgram and I. Olovsson, *The Hydrogen Bond Recent Developments in Theory and Experiments*, Amsterdam: North Holland Publishing Co., 1976.
16. R. S. Musa and M. Eisner, *J. Chem. Phys.*, **30**, 227 (1959).
17. P. Miecznik, *J. Chem. Phys.*, **110**, 2539 (1999).
18. 宋明洲, 「(4S,5R)-1,5-雙甲基-4-苯基-2-咪坐酮和醯胺分子自身結合之 NMR 和 IR 研究」交大應化所碩士論文(1996).
19. W. C. Luo, J. L. Lay and J. S. Chen, *Z. Phys. Chem.*, **215**, 1 (2001).
20. W. C. Luo and J. S. Chen, *Z. Phys. Chem.*, **215**, 447 (2001).
21. W. C. Luo, C. C. Lin, J. A. Lin, D. Y. Kao and J. S. Chen, *J. Chin Chem. Soc.*, **47**, 1177 (2000).

第二章 理論

2-1 公式推導

爲求出單雙體氫鍵自結合系統中 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，我們採用新的方法，推導出新的公式。新的方法是利用溶劑中含氫鍵化合物於固定溫度下，單體及雙體總吸收度隨著溶液濃度變化，單、雙體總吸收度各自增加的趨勢，利用下列推導的公式(12)分別求出單體吸收係數 ϵ_m 及自結合常數 K 。又利用公式(20)求出雙體吸收係數 ϵ_d 及自結合常數 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



此時初時濃度 $[S]_0$ 與單、雙體平衡濃度 $[S]$ 、 $[S_2]$ 的關係爲

$$[S] + 2[S_2] = [S]_0 \quad (2)$$

而平衡常數 K 爲

$$K = \frac{[S_2]}{[S]^2} \quad (3)$$

此時平衡常數 K 只是溫度的函數。將式子(2)及(3)聯立，得到以 $[S]_0$ 及 K 表示 $[S]$ 及 $[S_2]$ 的關係式(4)、(5)

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

$$[S_2] = \frac{1}{2} \frac{(1+8K[S]_0)^{1/2} - 1}{(1+8K[S]_0)^{1/2} + 1} [S]_0 \quad (5)$$

而我們由比爾比律知，若 A_m 及 A_d 為化合物之單體及雙體總吸收度，則為：

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

$$A_d = \epsilon_d \times b \times [S_2] = \int_{\text{Band}} A_d(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (7)$$

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 $A(\tilde{\nu}) = -\log T(\tilde{\nu})$ 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)中可得

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

將(8)式移項可得

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

再將(9)式取其倒數

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

將(10)式兩邊平方

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

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

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

利用 Eq. (12) 將單體實驗以 $Y = \frac{[S]_0}{A_m}$ 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

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

將(13)式移項

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

利用合分比定律

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

將(15)式兩邊平方，然後移項消去可得

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

將(16)式兩邊消去 $8[S]_0$ 可得

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

將(17)式兩邊取平方根即得

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

符號的取捨是要使 $\varepsilon_d b[S]_0 > 2A_d$ 方符合物理條件。將(18)式除以

$\varepsilon_d^{1/2} b^{1/2} [S]_0$ ，然後移項可得

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

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

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

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

$\epsilon_d b$ 及斜率 $-\sqrt{\frac{\epsilon_d b}{K}}$ 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, $\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T}$, 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) 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總吸收度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地方，我們的方法是首先能夠

完整利用單雙體總吸收度的兩個部分來處理自結合系統，前題是溶液系統只有單體和一種形式的雙體〈環狀雙體〉存在。這也是在以 IR 方法研究自結合系統上的一大突破，而困難的事在於要尋求只有單純的單雙體吸收的化合物確實不容易：

- (1) 在過去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) 一個形成氫鍵的 X-H 基(X-H \cdots Y)和未形成氫鍵的 X-H 基，其伸張頻率(Stretching frequency)會有不同，而且當所形成的氫鍵愈強，兩者之間的頻率差愈大，所以會有兩個吸收峰出現。而且形成雙體的氫鍵 X-H 基，其伸張頻率會往低頻率方向移動，而且其半高寬會比較大，而使吸收峰變寬。我們可藉由上述各點判別吸收峰為單體或雙體。
- (3) 有些分子若是有不同的轉動組態的異構物<rotation 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。⁴要分辨那些吸收峰為單體的異構物，那些為雙體的異構物，可利用高斯-勞倫茲混合校正分佈曲線的公式將吸收峰重疊的部分分離出，利用我們假設的關係式，分析各吸收峰總吸收度之間合乎那種關係式以辨別各吸收峰。

以下以氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)溶於三氯甲烷系統為例

子，圖一為氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)溶於三氯甲烷系統於 293 K、濃度 0.0283(m)、樣品槽之光徑長度為 1.0mm 的校正曲線。表 2 為中以 A_a 表示吸收峰 a 的總吸收度，以此類推，將各吸收峰總吸收度代入我們假設關係式的結果，從各吸收峰之間的關係可判別是否為同一種類的吸收峰。例如在以下 0.0283、0.0365、0.0454、0.0548，0.0661 m 中吸收峰 A_b 總吸收度和吸收峰 A_a 總吸收度的比值幾乎維持一定，可見得吸收峰 a 和吸收峰 b 為同一種類。而吸收峰 A_c 總吸收度和吸收峰 A_a 總吸收度的比值有著逐漸上升的趨勢，可見得吸收峰 a 和吸收峰 c 為不同種類的吸收峰，一者為單體、另為一個雙體，因 $A_m \propto [S_0]$, $A_d \propto [S_0]^2$ ，故 $A_d A_m^{-1} \propto [S_0]$ ，最後由吸收峰 A_c 總吸收度/(吸收峰 A_a 加吸收峰 A_b 總吸收度)² 即 $A_c/(A_a+A_b)^2$ 的比值幾乎為定值，可確定吸收峰 a 和吸收峰 b 為單體的吸收峰，吸收峰 c 為雙體吸收峰。

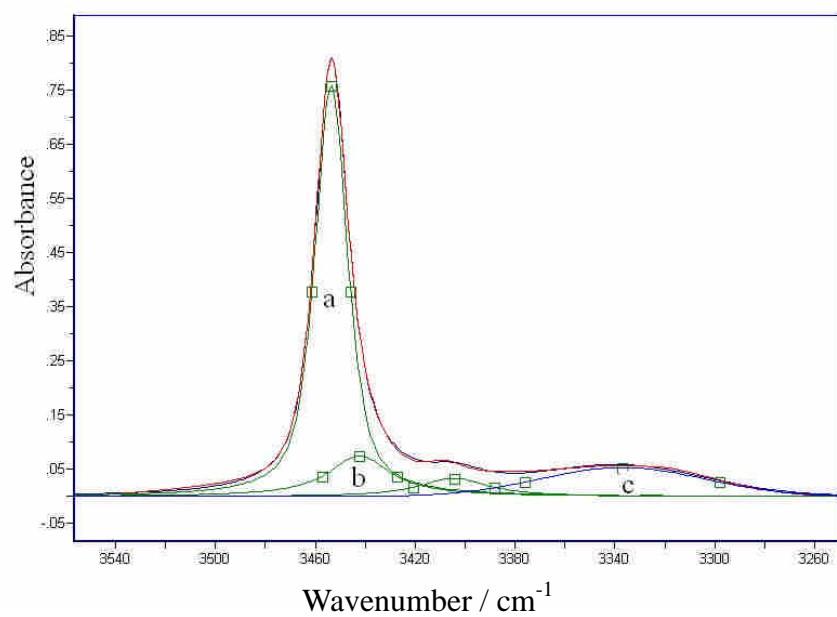


圖 1 為氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)溶於三氯甲烷系統於 293K、濃度 0.0283(m) 的解析曲線。



表 2 為氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)溶於三氯甲烷系統於 293K 校正曲線,在不同濃度下求出各吸收峰總吸收度,將其代入我們所假設的關係式所得的結果。

$[S]_0$	A_a	A_b	A_c	A_b/A_a	A_b/A_c	A_c/A_a	A_b/A_a^2	A_c/A_a^2
0.0283	12.83	2.32	2.84	0.18	0.82	0.22	0.014	0.017
0.0365	16.18	3.13	4.36	0.19	0.72	0.27	0.012	0.017
0.0454	20.00	3.58	6.13	0.18	0.58	0.31	0.0089	0.015
0.0548	23.82	4.39	9.14	0.18	0.48	0.38	0.0077	0.016
0.0611	26.00	5.06	11.03	0.19	0.46	0.42	0.0075	0.016

$[S]_0$	A_a	A_b	A_c	A_b+A_c	A_a+A_b	$(A_b+A_c)/A_a$	$A_c/(A_a+A_b)^2$
0.0283	12.83	2.32	2.84	5.16	15.15	0.031	0.012
0.0365	16.18	3.13	4.36	7.49	19.31	0.029	0.012
0.0454	20.00	3.58	6.13	9.71	23.58	0.024	0.011
0.0548	23.82	4.39	9.14	13.53	28.21	0.024	0.012
0.0611	26.00	5.06	11.03	16.09	31.06	0.024	0.011

Peak b 中心位置固定在 3442.33 勞倫茲比固定在 100%



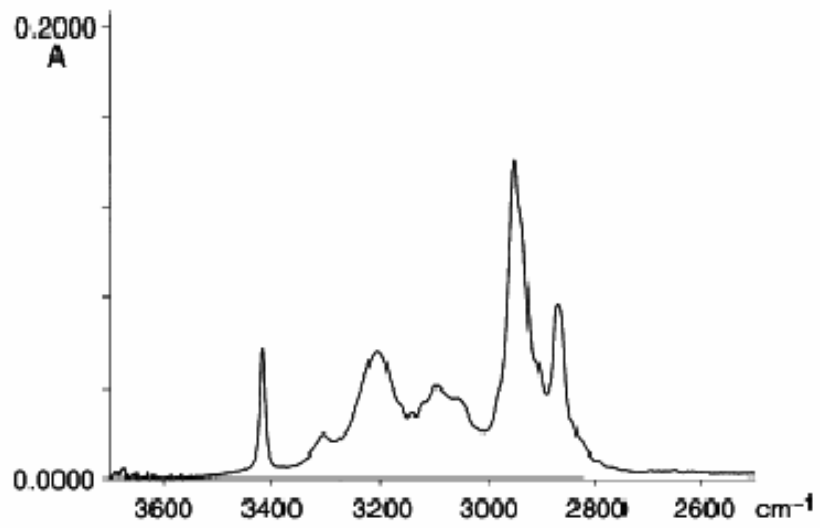


圖 2 0.00991M 戊內醯胺(valerolactam)於 30°C溫度下溶於 CCl_4 的 IR 光譜⁵



(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，此時要觀測重疊部分之總吸收度之影響程度來作決定:如圖 2.1 所示，中心位置約 3400cm^{-1} 的吸收峰，應為 1600 至 1700cm^{-1} 之 CO 基吸收峰的第一倍頻，重疊到吸收峰 b、c。經由(2)的分析，我們將 a, b 吸收峰總吸收度合併為單一個單體吸收峰來計算單體吸收係數及自結合常數，此時因重疊的部分因其重疊總吸收度和(a+b)吸收峰相較之下影響不大，我們忽略它的影響。此結果亦通用在其他類似的系統。但事實上，也有因其他吸收訊號重疊的干擾太大，而無法計算雙體總吸收度的例子，如圖 2.2 戊內醯胺(valerolactam)溶於四氯化碳的系統，在 3300cm^{-1} 附近的吸收，應是 $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ 氫鍵雙體吸收，卻因其他訊號重疊影響太大，而法計算雙體總吸收度，此時便只能使用單體總吸收度來決定氫鍵自結合常數，可使用前人推導出的另一公式 Levenberg-Marquardt nonlinear method(公式 21)和我們求得之單體總吸收度去 fitting，所得的自結合平衡常數可用來和我們使用(公式 12)去 fitting 所求得自結合平衡常數來互相比較。

Levenberg-Marquardt nonlinear method:

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

2-2 參考文獻

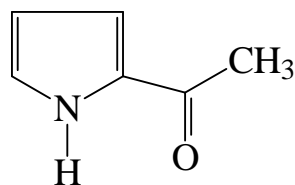
1. H. Hummel and R. Bonart, *Makromol. Chem.*, **186**, 2049 (1985).
2. L. M. Kuznetsova, V. L. Furer and L. I. Maklakov, *J. Mol. Stru.*, **380**, 23 (1996).
3. H. Shekaari, H. Modarress and N. Hadipour, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 1891 (2003).
4. L. Joris, P. von R. Schlyer and E. Osawa, *Tetrahedron*, **24**, 4759 (1968).
5. N. A. Prokopto and I. A. Bethea, et. Al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 490 (2002).



第三章 以 FTIR 探討 2-乙醯基吡咯及氮-乙基乙醯胺分別在正庚烷、三氯甲烷等溶液中的氫鍵自結合現象

3-1 2-乙醯基吡咯和氮-乙基乙醯胺簡介

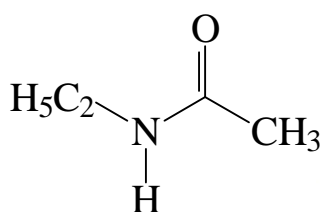
2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)分子結構式如下:



2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)，其分子結構式在氫鍵自結合行為上的表現，接近立體障礙醇類。純度高的 2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)具有特殊的香味，常被用來在當做食品的抗氧化劑及香料使用，廣泛運用在食用油類、咖啡豆、烘焙麵包的香料中，前人有做過其抗光照氧化、加熱抗氧化系列的研究，這一類的發現大量地在一些食品科學的期刊上發表¹⁻⁴。而使用 NH 基和 CO 基形成氫鍵自結合行為上的表現如氮-甲基乙醯胺(N-ethylacetamide)的研究，前人發現在一定的溫度範圍內，醯胺類是以平面的環狀雙體自結合^{5,6}。本實驗室之前也曾利用 FTIR 的方法研究 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇(2,2-dimethyl-3-ethyl-3-pentanol 簡稱 DMEP)、3-乙基-2-

甲基-3-戊醇(3-ethyl-2-methyl-3-pentanol 簡稱 EMP)二種立體障礙醇類及氮-甲基乙醯胺於各種溶劑的單一雙體自結合系統，並計算其結合常數值，單、雙體之標準結合熵(ΔS°)和標準結合焓(ΔH°)^{7,8,9}。所以，我們選擇這個分子並將其溶於不同溶劑中，再利用我們推導之的 IR 光譜的單一雙體總吸收度公式，來求出其雙體平衡常數。

氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)分子結構式如下:



氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide 簡稱 NEAA)¹⁰ 是我們的另一組樣品，其分子結構式在氫鍵自結合行為上的表現，接近立體障礙醇類，鑑於前人在氮-甲基乙醯胺上的成果^{5,6}，我們嘗試了氮-乙基乙醯胺這個試藥溶於不同的溶劑中，並觀測其在氫鍵自結合行為上的表現。

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 Digilab FT-IR Excalibur HE 3100, 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) Buck Scientific 所生產之 CaF_2 樣品槽(光徑為 1.00 mm, 0.5mm, 0.2 mm 及 0.1 mm)。此樣品槽的優點為 windows 材質為 CaF_2 ，不因水氣潮解而干擾 IR 光譜圖。
- (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、0.5mL、0.25mL、0.1mL 及 50 μL)。
- (5) Vial 樣品瓶(含 Kimble 中孔橡膠蓋子)。
- (6) Mitsuba 1mL 針筒、Maru-Kyu 丸久印注射針。



3-2-2 藥品

- (1) 2-乙醯基吡咯: TCI 藥廠，純度 > 98%。
- (2) 氮-乙基乙醯胺: TCI 藥廠，純度 > 99%。
- (3) 正庚烷, extra dry, with molecular sieves, water content < 50 ppm, Acros 藥廠，純度 > 99%。
- (4) 三氯甲烷, HPLC/Spectro 級: Tedia 藥廠，純度 99.98%。

3-2-3 實驗步驟

- 溶液配製

- (1) 用電子天平秤量所需之溶質重，置於 4 mL 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 1 mL 之微量注射量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。

- 實驗操作

IR 光譜操作步驟流程

(一)、操作 IR 光譜要準備的物品

1. 樣品槽(視欲觀測的溶液濃度範圍，選擇 1.0mm~0.1mm 之樣品槽)。
2. 一瓶環己烷(用來清洗樣品槽)。
3. 512MB USB 傳輸介面 隨身碟一支(用來存光譜資料)。
4. 欲測定的溶液樣品瓶，最好使用樣品瓶架以防止瓶子掉落。
5. 針管、針筒及通針條(溶液樣品瓶有幾瓶帶幾根針管及針頭、環己烷帶一根、背景溶劑一根，通針條是為針頭可能阻塞所準備)。
6. 控溫槽(需檢查控溫流體循環槽中之水位是否足夠、不夠請加水至高水位線及低水位線的中間),可依實驗所需決定控溫流體為水或乙二醇。
7. 氮氣鋼瓶、及固定扳手。
8. 防毒面罩。

9. 廢液回收瓶。

註：

1. 長型針筒，推把和筒身的號碼要一樣才可用。
2. IR 光測定後，樣品槽中之溶液及清洗後之廢液需確實倒入廢液回收瓶中收集起來，清洗過程中儘量防止有機蒸氣外洩至室內。
3. 使用控溫流體為水之控溫下限為 5°C，如使用乙二醇為控溫流體的話，控溫下限可作到 -5°C。

(二)、開機程序

1. 入 IR 儀器室先檢查 IR 機器本體的電源是否開啓，觀看機器狀態燈之顯示是否正常(綠色燈為正常)，並在實驗記錄本上簽名，如有發生什麼事件請詳細記錄上去，以便其他接續使用的人進入情況。
2. 將數據接收及處理之電腦的電源打開。
3. 點擊執行 Resolution Pro 軟體。
4. 點擊 Resolution Pro 程式中 Spectrometer setup 圖示做校正。

註

1. 注意縱軸 volts 值，許可值為 4~6volts，低於 4volt，請做以下校正，4 volts 以上直接點擊 ok 跳出。
 2. 做校正時，請注意樣品槽要先清空。
- (1) 按下 Align(光學組件定位校正),等待數分鐘直到在狀態列

(status bar)上出現指令完成(注意左下方數字跳動是否順暢，不順暢的請聯絡廠商維修光學組件)。

- (2) 按下 Calibrate(校準),等待數分鐘直到狀態列上出現”calibration complete”指令。
- (3) 下 Auto Gain(自動調整能量幅度),等待數分鐘直到狀態列上出現” Auto Gain complete”指令。
- (4) 此時注意縱軸 volts 值應在 4~6 之間，若非如此的話，請重覆(1)~(3)步驟，直到縱軸 volts 值在 4~6 之間，按下 ok，將 Alignment Calibration 參數存檔。

(三)、資料蒐集參數設定

1. 在主畫面下選取 Scan/Scan，可依據實驗需要更改各項參數值。
2. Scan: 選取掃描的次數(S/N 比 $\propto \sqrt{\text{scan number}}$)，建議用 16 或 20 的倍數做設定(如 40、32 等.....)，以方便調整 S/N 比。
Resolution: 選取適當的解析度(液體: 2cm^{-1} ，固體: 4cm^{-1})。
Comment: 可做為描述記錄之用。
Range: 400cm^{-1} ~ 4200cm^{-1} 。
3. 選取完成後按可在 Method/Save As 下建立檔名。
4. 執行時按 Setup 或 Method/load 之前的參數設定 則儀器會自動進行新參數之設定。

(四)、控溫程序

1. 先接好控溫槽，打開控溫槽的溫度控制前，先檢查循環水夠不夠(水位要在上限以下，下限以上，即中間水位)。
2. 控溫程序要使得電子溫度計上所顯示的溫度為我們所要，因循環水從控溫槽送至樣品槽時有熱損失，使得控溫槽的熱穩態溫度和樣品槽架的熱穩態溫度有所不同，小心設定控溫槽之溫度為我們所要溫度+0.5~3°C (隨所需溫度設定，溫度愈高熱損失愈大),讓 salt 架上電子溫度計所測得的溫度為我們所要。
3. 控溫實驗要從低溫做起，是因為控溫槽之升溫快、降溫慢。
4. 注入溶液的樣品槽，放入樣品槽架時，需等待其達到熱穩定時，方可測定 IR 光譜(5°C 約 12 分、15°C 約 8 分、25°C 約 5 分、35°C 約 5 分、45°C 約 10 分、55°C 約 12 分)。

(五)、IR 光譜測定的操作

1. 掃描 background: 以環己烷清洗樣品槽三次後，以氮氣吹乾樣品槽 (清洗時，需搖晃樣品槽使環己烷均勻地清洗樣品槽內), 將背景溶液注入樣品槽中封好，放置樣品槽到樣品槽待其達到熱穩定狀態後，按下 Collect Background 進行背景蒐集(中途若要停止，可按 stop)，當得到背景圖檔之後按 File/Save as 鍵入欲存之檔名即可。
2. 掃描溶液 IR 光譜圖: 以環己烷清洗樣品槽三次後，以氮氣吹乾樣品

槽(清洗時，需搖晃樣品槽使環己烷均勻地清洗樣品槽內)，將樣品溶液注入樣品槽中封好，放置樣品槽到樣品槽上待其達到熱穩定狀態後，按下 collect sample 進行樣品蒐集，並選取光譜圖形(如吸收/穿透)，此時可見到畫面上出現即時光譜圖(中途若要停止，可按 stop 即時停止掃描)，按下 File/Expert as 並鍵入欲儲存的之檔名 (*.spc 的格式)即可。

(六)、 實驗數據的處理

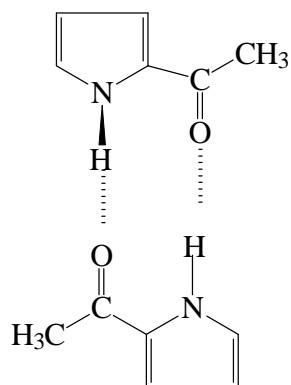
1. 將實驗所取得，以吸收度之型式之存檔之光譜數據，利用 Galactic 公司的軟體 GRAMS32 AI, 使用高斯-勞倫茲混合校正分佈曲線的公式將—NH 基單、雙體之重疊的吸收峰分離出，並分別求出吸收峰總吸收度、吸收峰中心位置、半高寬等係數。
2. 由於 Beer's Law: $A = \epsilon \times b \times [S]$ 其中與光徑長度 b 相關的是單位體積溶液中的溶質量，故最後再將配製溶液時的重量莫耳濃度換算成體積莫爾濃度。

(七)、 誤差的估計

因我們實驗室使用 Galactic 公司的 GRAMS32 AI 光譜分析軟體，及 Mathematical 及 Origin 等科學計算軟體來處理實驗數據，因程式的限定，我們實驗數據的誤差在一個標準差(1 σ)。

3-3 結果

2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)的氫鍵自結合示意圖如下



3-3A 2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)於正庚烷溶液

3-3A-(a) FTIR 實驗結果



此系統分別在 273 K、308 K、323 K 及 338 K 等四個不同溫度下進行實驗。濃度轉換根據正庚烷在各種溫度下的密度參考數據¹¹

(20°C:0.68382, 35°C:0.67110, 50°C:0.65818, 65°C:0.64498 g/mL)。圖三

為 293 K 時，0.00730、0.0116、0.0158、0.0199、0.0243、0.0265 mol/L

六種濃度的 NH 的 ν_s 吸收。圖四為 293K，濃度為 0.00730 時，將 NH

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。圖五為 2-乙醯基吡咯

(2-acetylpyrrole)於正庚烷系統中在 293 K 溫度所測得之 CO 基的 IR 光譜圖。表三為四種不同溫度下，各測量十組濃度後所得之單、雙體吸收峰位置、半高寬以及總吸收度。由表三中的單雙體總吸收度數據可知，NH 基的雙體總吸收度於低溫、高濃度時較大；單體總吸收度隨濃度及溫度上升而增加，主要是因為低溫有助於多體形成。

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(12)以及(20)計算 ϵ_d ， ϵ_m 與 K

圖六為表三中不同的溫度的單體總吸收度，利用公式(12)， $Y = \frac{[S]_0}{A_m}$ 對 $X = A_m$ 所繪得圖形。已知 $b=1.00\text{mm}$ ，由斜率及截距可以決定 ϵ_m 及 K 值。

圖七則為表三中各種不同溫度的雙體總吸收度，利用公式(20)， $Y = \frac{2A_d}{[S]_0}$ 對 $X = \frac{(A_d)^{1/2}}{[S]_0}$ 所繪得之圖形。由斜率及截距可決定 ϵ_d 及 K 值。所求出的各個 ϵ_m ， ϵ_d 及 K 值類列於表四，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。¹²如圖九所示。其公式如下:

$$\ln K \pm \frac{\sigma K}{K} = -\frac{1}{T} \times \frac{\Delta H^\circ}{R} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (22)$$

從表三可以看出，由單體吸收所求出的 ΔH° 與 ΔS° 值分別為 $-39.91 \pm 3.73 \text{ kJmol}^{-1}$ 與 $-89.84 \pm 11.44 \text{ Jmol}^{-1}$ 與由雙體吸收所求的值

-33.347±3.68 kJmol⁻¹ 及 -69.11±11.90 Jmol⁻¹ 接近，可知我們的假設是正確的。如圖九，由於溫度的升高會使 **K** 值降低，使我們能確認氫鍵自結合為一種放熱反應。

圖八則是利用第二章的公式(3)及 Beer's Law, 由

$$K = \frac{[S_2]}{[S]^2} = \frac{\frac{A_d}{\epsilon_d b}}{\left(\frac{A_m}{\epsilon_m b}\right)^2} = \frac{A_d}{A_m^2} \left(\frac{\epsilon_m^2 b}{\epsilon_d}\right) = \frac{A_d}{A_m^2} \times \text{constant}$$

，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 $[S]_0$ 的關係亦為定值。

圖十則單體吸收 A_m 總吸收度對濃度 $[S]_0$ 作圖。依據公式(12)，兩邊乘以 A_m 可得 $[S]_0 = A_m^2 \frac{2K}{\epsilon_m^2 b^2} + A_m \frac{1}{\epsilon_m b}$ ，因次分解後可得 A_m 對 $[S]_0$ 的公式

(23):



$$A_m = \frac{\epsilon_m b}{4K_m} \left(\sqrt{1 + 8K[S]_0} - 1 \right) \quad (23)$$

圖十一為雙體總吸收度 A_d 對濃度 $[S]_0$ 作圖。依據公式(20)，兩邊乘以 $[S]_0$ 並移項可得 $2A_d + \sqrt{\frac{\epsilon_d b}{K}} \sqrt{A_d} = [S]_0 \epsilon_d b$ ，因次分解後再平方可得 A_d 對 $[S]_0$ 的公式(24):

$$A_d = \frac{\epsilon_d [S]_0}{2} + \frac{\epsilon_d b}{8K_d} \left(1 - \sqrt{1 + 8K[S]_0} \right) \quad (24)$$

表 3 在不同溫度下，2-乙酰吡咯(2-acetylpyrrole)在正庚烷中於各種濃度時的單、雙體吸收位置、總吸收度與半高寬

[S] ₀	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置(cm ⁻¹)	總吸收度	半高寬(cm ⁻¹)	吸收位置(cm ⁻¹)	總吸收度	半高寬(cm ⁻¹)
T=293 K						
0.00730	3463	1.98	10	3286	15.53	41
0.00939	3463	2.28	10	3286	21.54	41
0.0116	3463	2.63	10	3286	27.60	41
0.0136	3463	2.90	10	3286	33.42	42
0.0158	3463	3.14	10	3286	39.57	42
0.0179	3463	3.36	10	3286	46.36	42
0.0199	3463	3.56	10	3286	52.30	42
0.0219	3463	3.80	10	3286	58.73	42
0.0244	3463	4.06	10	3286	67.06	42
0.0266	3463	4.27	10	3286	72.51	42
T=308 K						
0.00717	3464	2.58	10	3288	11.59	45
0.00922	3464	3.02	10	3288	16.28	45
0.0112	3464	3.47	10	3288	21.39	45
0.0131	3464	3.77	10	3288	25.94	44
0.0154	3464	4.14	10	3288	31.60	44
0.0174	3464	4.51	10	3288	37.51	44
0.0195	3464	4.76	10	3288	42.65	45
0.0215	3464	5.25	10	3288	48.79	45
0.0237	3464	5.56	10	3288	55.13	45
0.0258	3464	6.09	10	3288	60.17	45

T=323 K

0.00703	3463	2.83	11	3289	9.60	47
0.00904	3463	3.46	11	3289	13.38	46
0.0110	3463	3.90	11	3289	18.16	46
0.0128	3463	4.25	11	3289	22.31	45
0.0151	3463	4.84	11	3289	27.27	46
0.0170	3463	5.17	11	3289	32.43	45
0.0191	3463	5.69	11	3289	37.53	46
0.0211	3463	5.99	11	3289	42.24	46
0.0232	3463	6.44	11	3289	48.96	46
0.0253	3463	6.87	11	3289	53.63	46

T=338 K

0.00688	3464	3.05	11	3292	5.62	51
0.00886	3464	3.86	12	3292	8.68	50
0.0109	3464	4.49	11	3292	11.31	47
0.0128	3464	5.21	12	3292	14.75	49
0.0149	3464	5.87	12	3292	17.91	48
0.0169	3464	6.30	12	3292	22.13	48
0.0188	3464	6.55	12	3292	25.42	47
0.0207	3464	7.07	11	3292	28.72	47
0.0230	3464	7.45	11	3292	34.31	46
0.0250	3464	8.14	11	3292	37.70	49

表 4 2-乙酰吡咯(2-acetylpyrrole)於正庚烷系統中，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° 及反應熵 ΔS° 。

Temp.	From monomer band fit		From dimer band fit	
	K	ϵ_m	K	ϵ_d
(K)	(L mol ⁻¹)	(L cm ⁻² mol ⁻¹)	(L mol ⁻¹)	(L cm ⁻² mol ⁻¹)
293	254.127±11.112	672±33	232.762±16.319	7302±83
308	98.315±4.597	635±52	100.631±5.559	7274±90
323	63.660±1.247	633±24	67.371±5.100	7264±142
338	28.641±0.487	589±59	34.524±3.896	6343±233
$\Delta H^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	-39.91±3.73		-33.35±3.68	
$\Delta S^\circ/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	-89.84±11.44		-69.11±11.90	



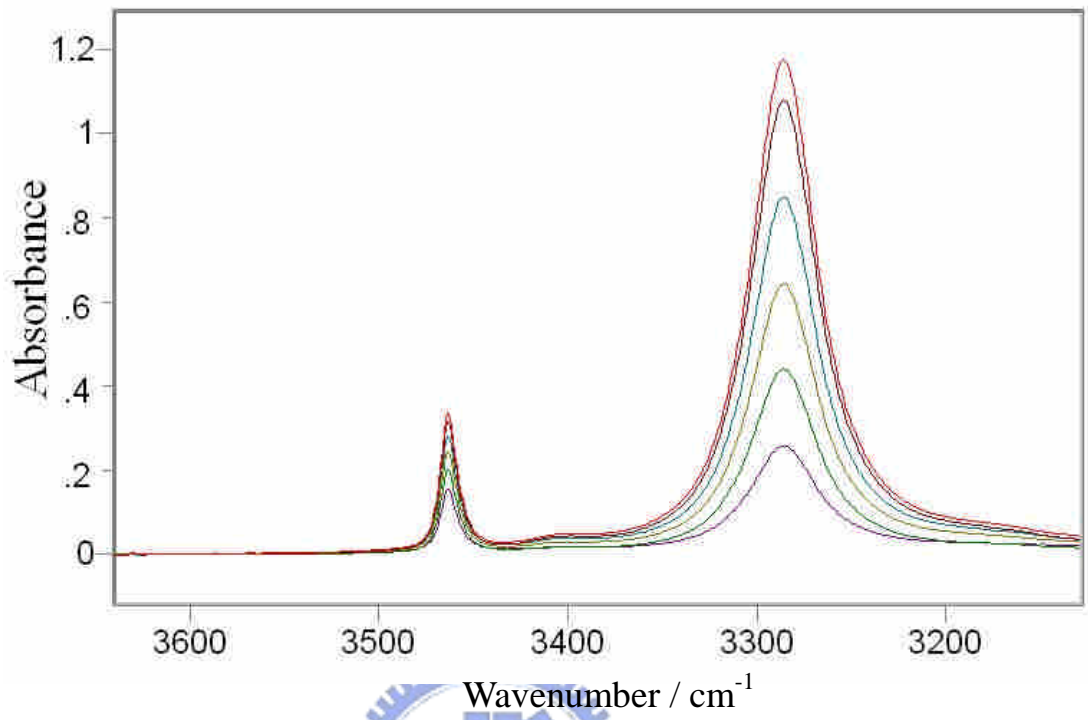


圖 3 2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)於正庚烷系統中在 293 K 溫度所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由下到上:0.00730 mol L⁻¹、0.0116 mol L⁻¹、0.0158 mol L⁻¹、0.0199 mol L⁻¹、0.0244 mol L⁻¹、0.0266 mol L⁻¹

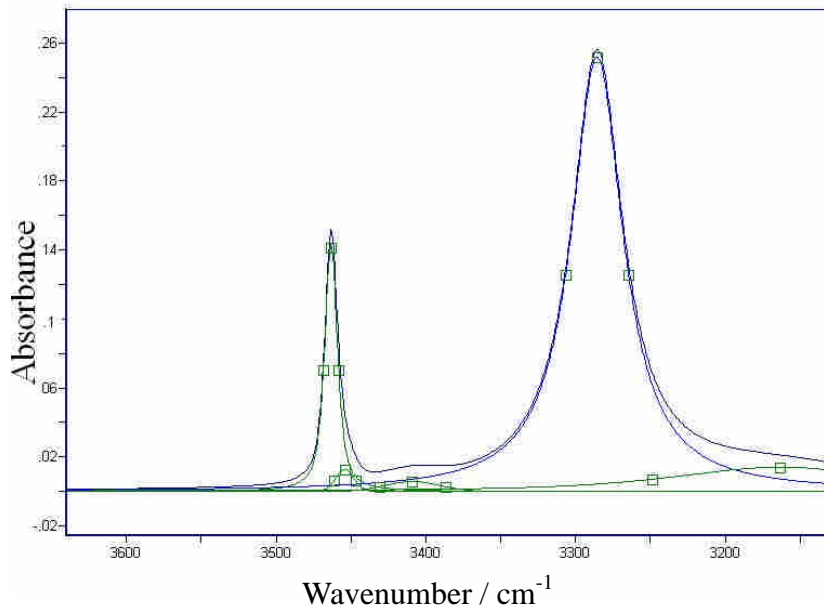


圖 4 2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)於正庚烷系統在 293 K，濃度為 0.00730 mol L⁻¹ 時所做之解析曲線。



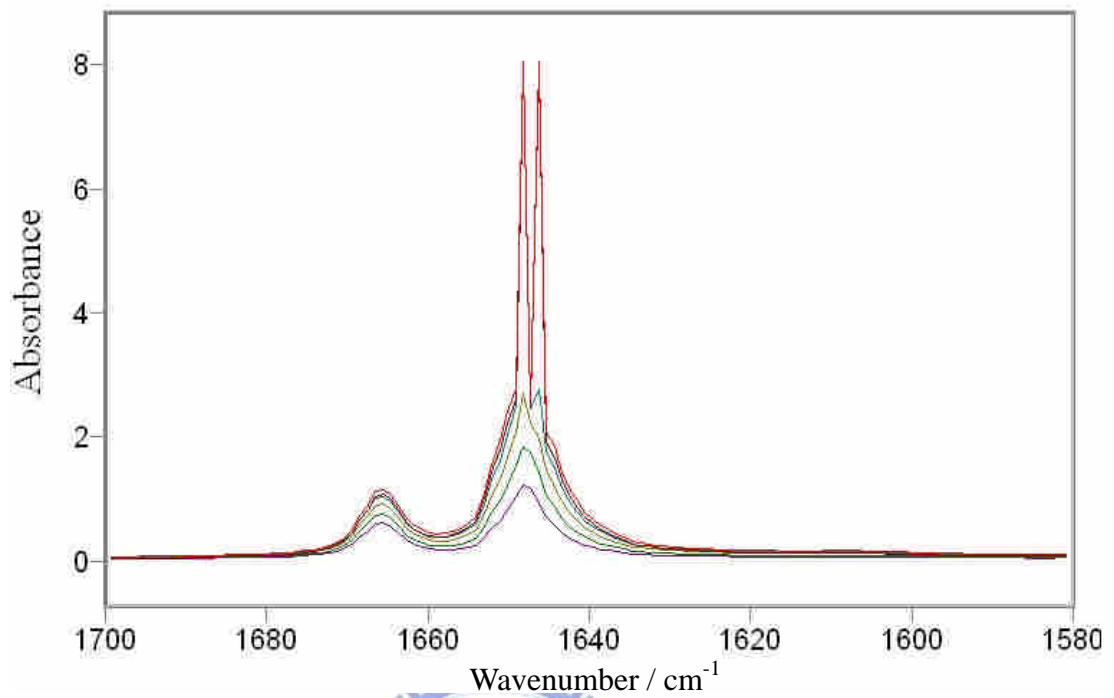


圖 5 2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)於正庚烷系統中在 293 K 溫度所測得之 CO 基的 IR 光譜圖。濃度由下到上:0.00730 mol L⁻¹、0.0116 mol L⁻¹、0.0158 mol L⁻¹、0.0199 mol L⁻¹、0.0244 mol L⁻¹、0.0266 mol L⁻¹

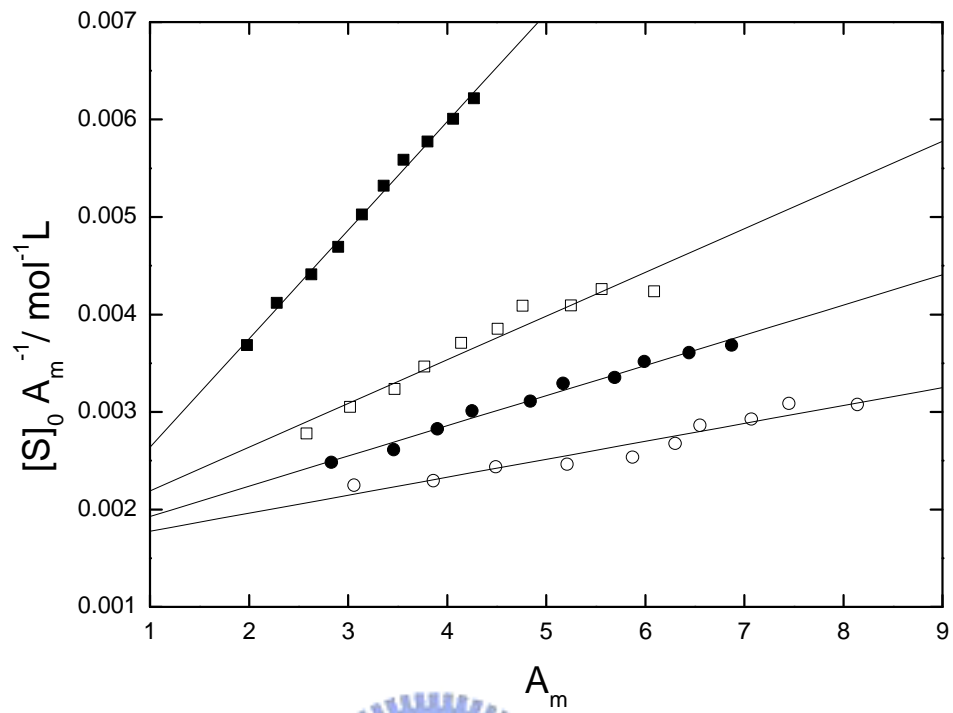


圖 6 由公式(12)所得之 2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)於正庚烷系統線性圖。其四組溫度分別為 293 K(○)，308 K(●)，323 K(□)，338 K(■)

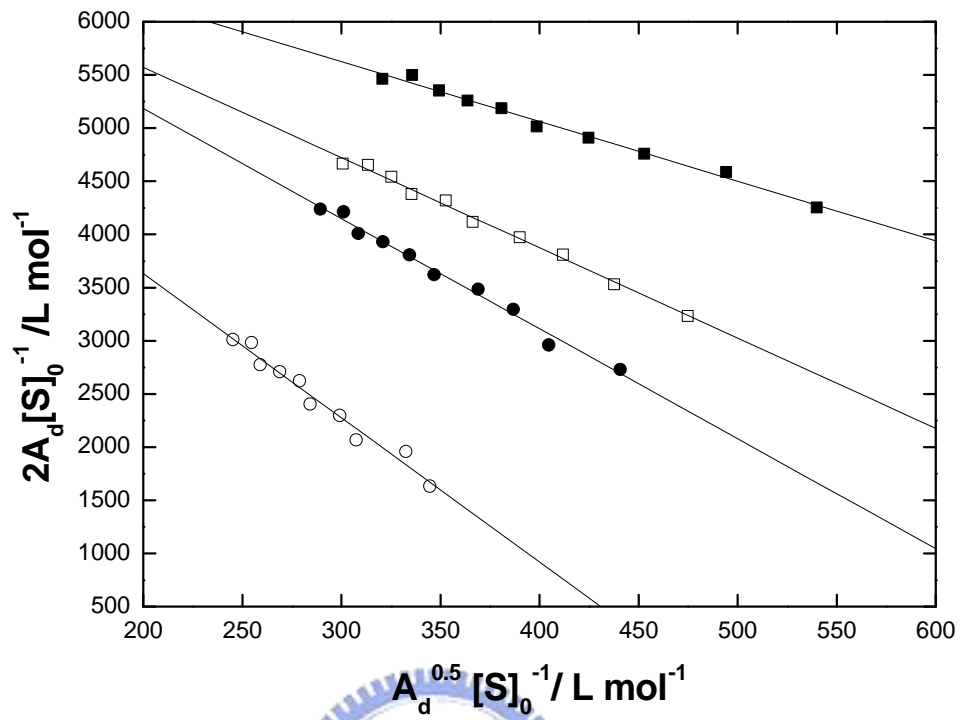


圖 7 由公式(20)所得之 2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)於正庚烷系統線性圖。其四組溫度分別為 293 K(○)，308 K(●)，323 K(□),338 K(■)

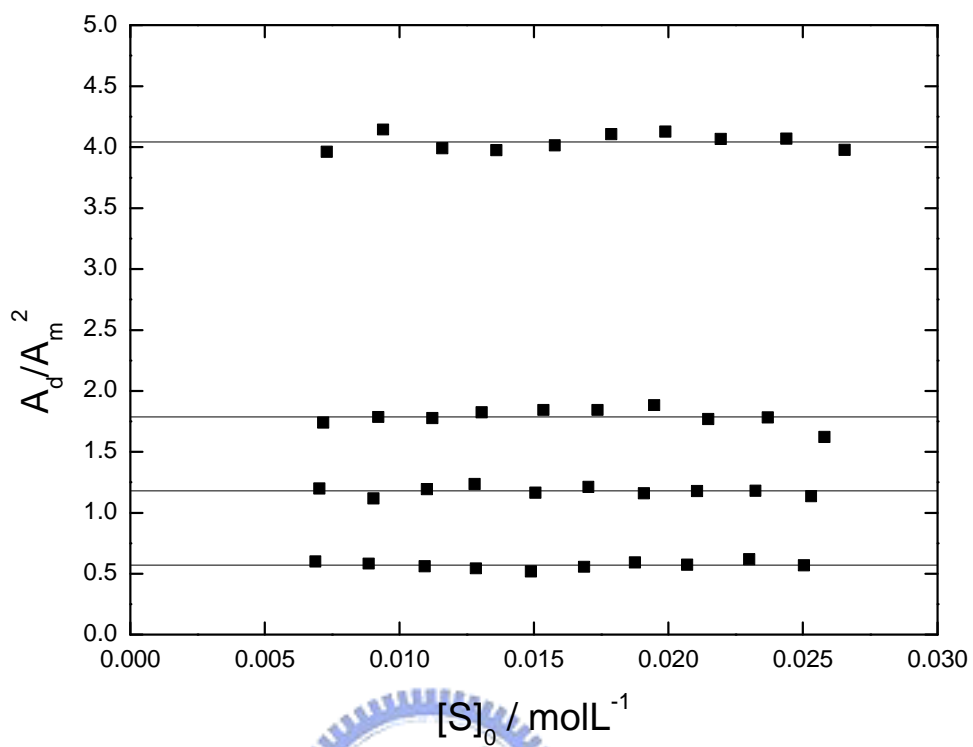


圖 8 2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)於正庚烷單雙體自結合系的 $\frac{A_d}{A_m^2}$ 對 $[S]_0$ 做圖。其四組溫度分別為 293 K(○)，308 K(●)，323 K(□)，338 K(■)

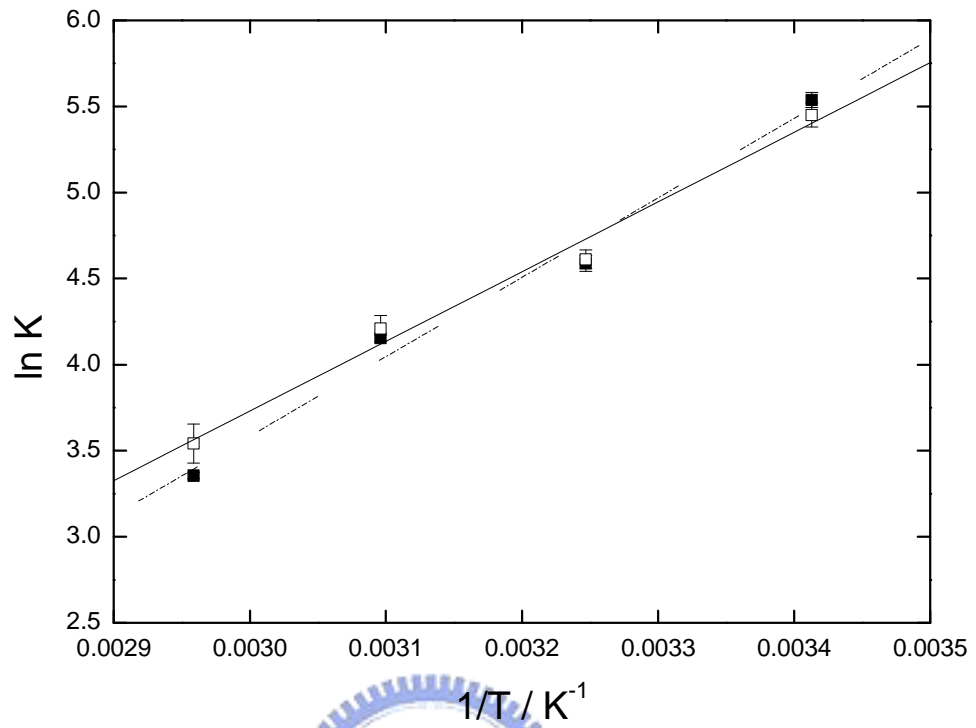


圖 9 2-乙酰基吡咯(2-acetylpyrrole)於正庚烷系統之 van't Hoff plot。其中平衡常數的數據分別來自不同溫度下由 fitting 求得之單體 K 值(■) 與雙體 K 值(□)。

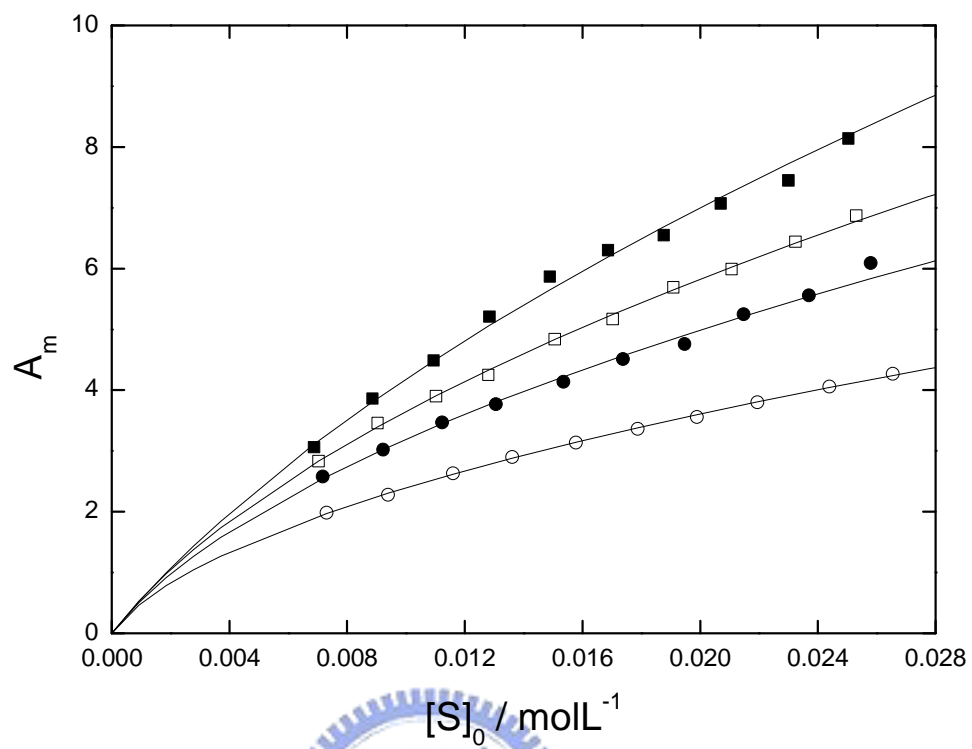


圖 10 2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)於正庚烷系統之單體總吸收度 A_m 對濃度 $[S]_0$ 做圖。其四組溫度分別為 293 K(○)，308 K(●)，323 K(□)，338 K(■)。

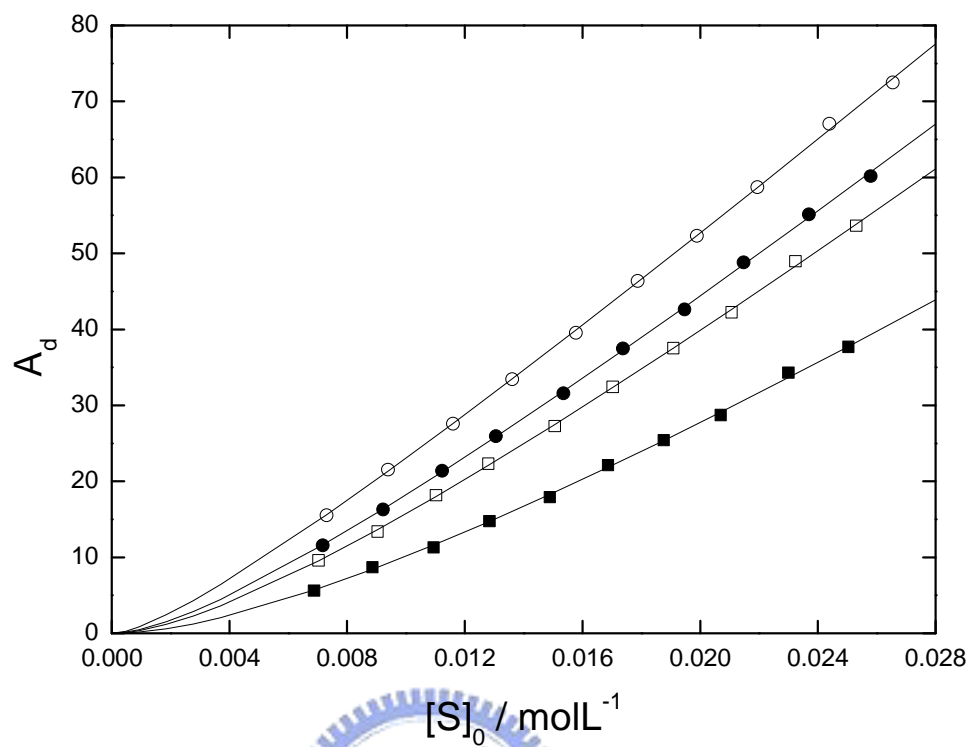


圖 11 2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)於正庚烷系統之雙體總吸收度 A_d 對濃度 $[S]_0$ 做圖。其四組溫度分別為 293 K(○)，308 K(●)，323 K(□)，338 K(■)。

3-3B 2-乙酰基吡咯(2-acetylpyrrole)於三氯甲烷溶液

3-3B-(a) FTIR 實驗結果

此系統分別在 278 K、288 K、298 K 及 308 K 等四個不同溫度下進行實驗。濃度轉換根據三氯甲烷在各種溫度下的密度參考數據¹³內插所得(0°C:1.52637, 25°C:1.48069, 60.9°C:1.4081 g/mL)。圖十二為 288 K 時, 0.0243、0.0307、0.0371、0.0432、0.0497 mol/L 五種濃度的 NH 的 ν_s 吸收。圖十三為 288K, 濃度為 0.0243 mol/L 時, 將 NH 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。表五為四種不同溫度下, 各測量十組濃度後所得之單、雙體吸收峰位置、半高寬以及總吸收度。由表五中的單雙體總吸收度數據可知, NH 基的雙體總吸收度於低溫、高濃度時較大; 單體總吸收度隨濃度及溫度上升而增加, 主要是因為低溫有助於多體形成。

表 5 在不同溫度下，2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)在三氯甲烷中於各種濃度時的單、雙體吸收位置、總吸收度與半高寬

[S] ₀	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置(cm ⁻¹)	總吸收度	半高寬(cm ⁻¹)	吸收位置(cm ⁻¹)	總吸收度	半高寬(cm ⁻¹)
T=278 K						
0.0246	3452	20.00	22	3286	5.27	84
0.0277	3452	22.30	22	3286	6.59	84
0.0310	3452	24.82	22	3286	8.08	84
0.0342	3452	27.01	22	3286	9.59	85
0.0375	3452	29.30	22	3285	11.43	85
0.0407	3452	31.56	22	3285	13.03	85
0.0438	3452	33.82	22	3285	14.97	85
0.0471	3452	35.85	22	3286	16.91	85
0.0503	3452	37.98	22	3285	18.95	85
0.0533	3452	39.69	22	3285	20.95	85
T=288 K						
0.0243	3453	20.04	22	3287	4.43	83
0.0273	3453	22.33	22	3287	5.50	83
0.0307	3453	24.81	22	3287	6.68	83
0.0338	3453	27.13	22	3287	8.02	84
0.0371	3453	29.45	22	3287	9.60	84
0.0402	3453	31.84	22	3287	10.94	84
0.0432	3453	33.89	22	3287	12.64	84
0.0465	3453	36.21	22	3288	14.37	85
0.0497	3453	38.37	22	3287	15.97	85
0.0529	3453	40.24	22	3287	18.03	85

T=298 K

0.0274	3453	22.38	22	3288	4.68	83
0.0309	3453	24.89	22	3289	5.75	83
0.0341	3453	27.28	22	3288	6.94	83
0.0381	3453	30.21	22	3288	8.49	84
0.0416	3453	32.78	22	3288	9.89	84
0.0452	3453	35.30	22	3288	11.48	84
0.0488	3453	37.79	22	3288	13.26	84
0.0522	3453	40.26	22	3288	14.92	84
0.0558	3453	42.63	22	3288	16.82	85
0.0595	3453	44.72	22	3288	19.03	85

T=308 K

0.0273	3454	22.52	21	3289	3.86	83
0.0307	3454	25.12	21	3289	4.78	83
0.0339	3454	27.50	21	3289	5.79	83
0.0379	3454	30.60	21	3289	7.06	83
0.0414	3454	33.13	21	3289	8.34	83
0.0450	3454	35.79	21	3289	9.59	84
0.0486	3454	38.51	21	3289	11.13	84
0.0520	3454	40.78	21	3289	12.69	84
0.0555	3454	43.03	21	3289	13.97	84
0.0592	3454	45.77	21	3289	15.95	85

表 6 2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)於三氯甲烷系統中，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° 及反應熵 ΔS° 。

Temp.	From monomer band fit		From dimer band fit	
	K	ϵ_m	K	ϵ_d
(K)	(L mol ⁻¹)	(L cm ⁻² mol ⁻¹)	(L mol ⁻¹)	(L cm ⁻² mol ⁻¹)
278	2.223±0.0918	896±5	2.305±0.138	4627±133
288	1.867±0.0593	894±3	1.929±0.214	4574±255
298	1.630±0.0666	882±4	1.639±0.153	4418±205
308	1.336±0.0563	881±4	1.450±0.165	4115±236
ΔH° /kJ mol ⁻¹	-11.82±0.74		-11.08±0.40	
ΔS° /J mol ⁻¹ K ⁻¹	-35.82±2.52		-32.97±1.38	



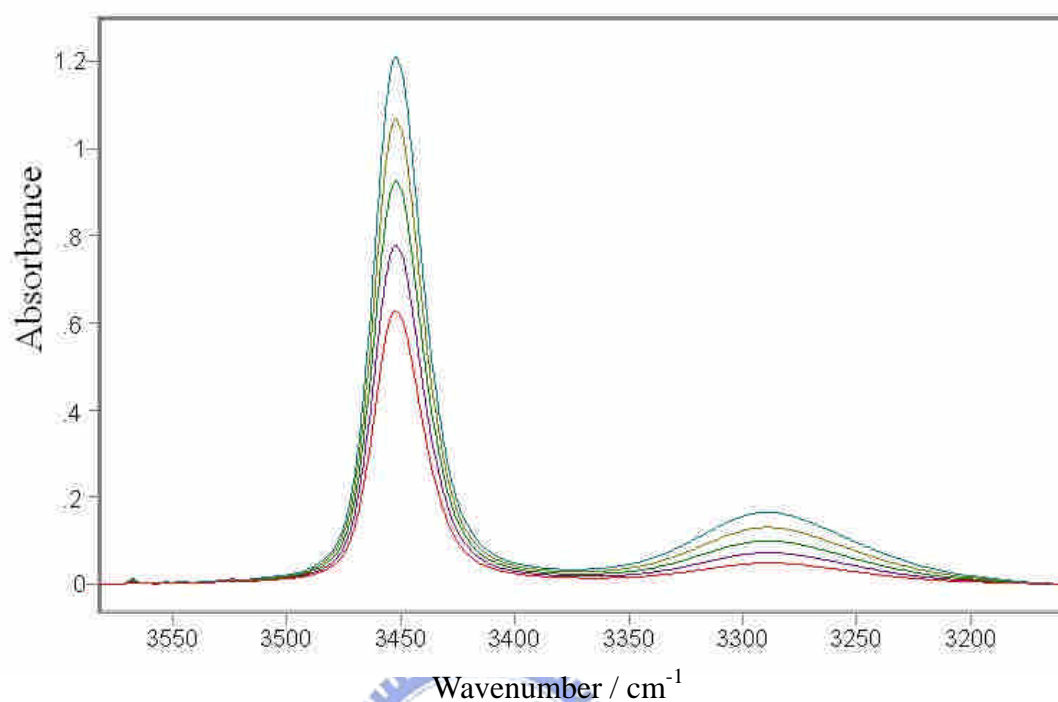


圖 12 2-乙酰基吡咯(2-acetylpyrrole)於三氯甲烷系統中在 288 K 溫度所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由下到上:0.0243 mol L⁻¹、0.0307 mol L⁻¹、0.0371 mol L⁻¹、0.0432 mol L⁻¹、0.0497 mol L⁻¹

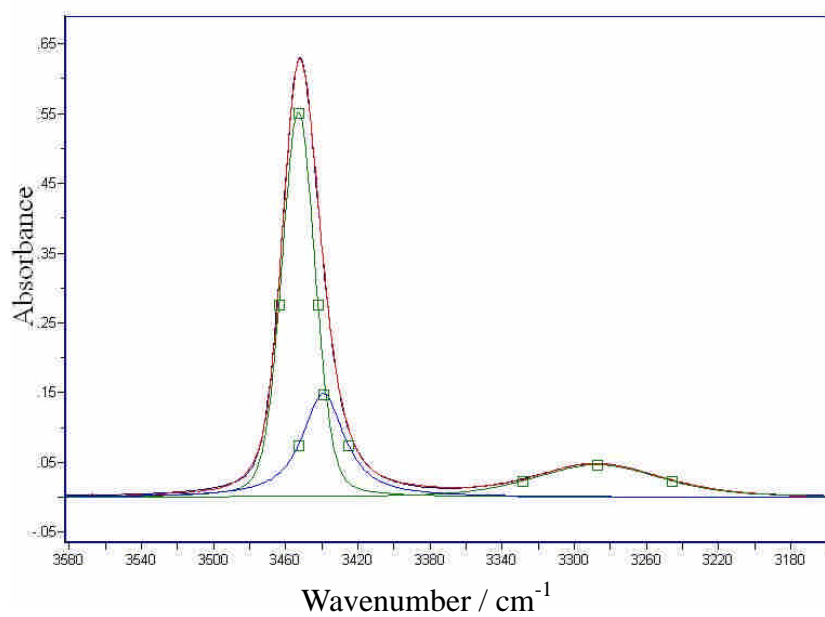


圖 13 2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)於三氯甲烷系統在 288 K，濃度為 0.0243 molL⁻¹ 時所做之解析曲線。



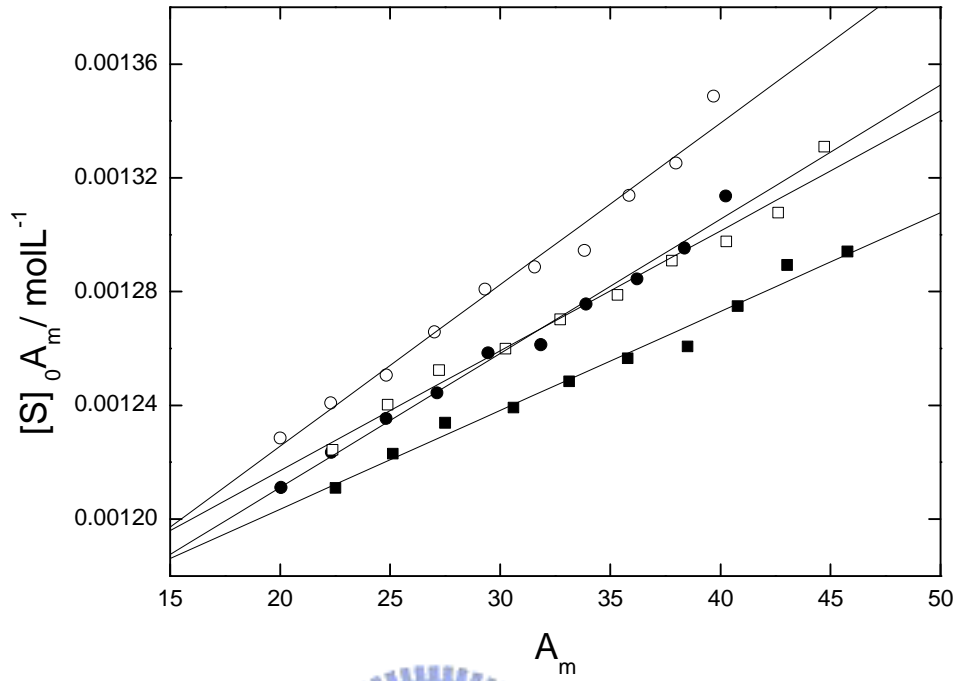


圖 14 由公式(12)所得之 2-乙酰基吡咯(2-acetylpyrrole)於三氯甲烷系統線性圖。其四組溫度分別為 278 K(○)，288 K(●)，298 K(□)，308 K(■)

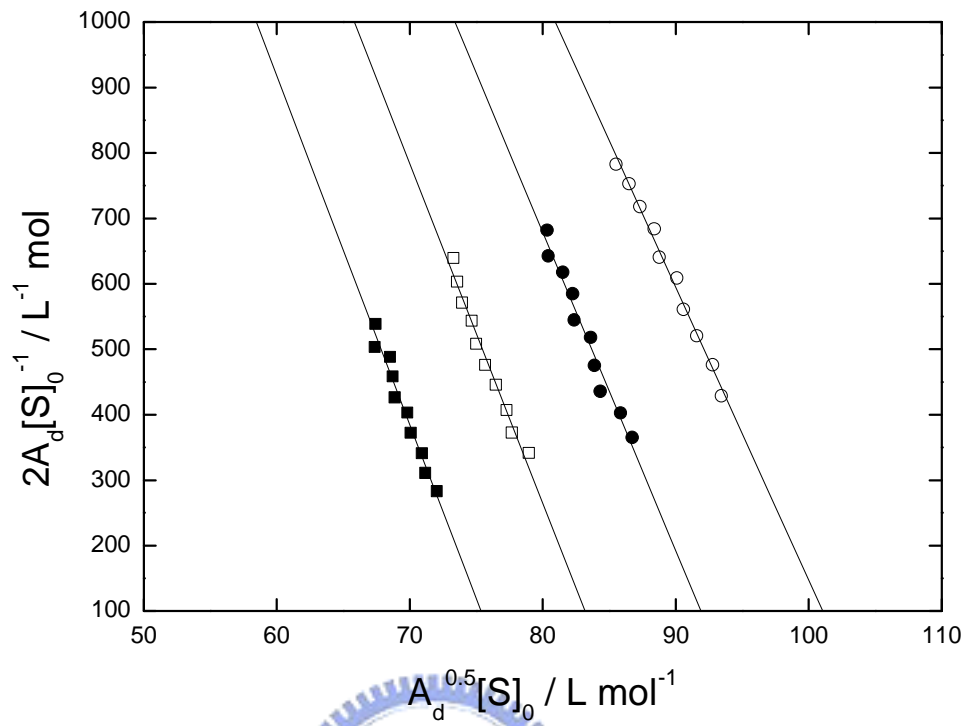


圖 15 由公式(20)所得之 2-乙酰基吡咯(2-acetylpyrrole)於三氯甲烷系統線性圖。其四組溫度分別為 278 K(○)，288 K(●)，298 K(□)，308 K(■)

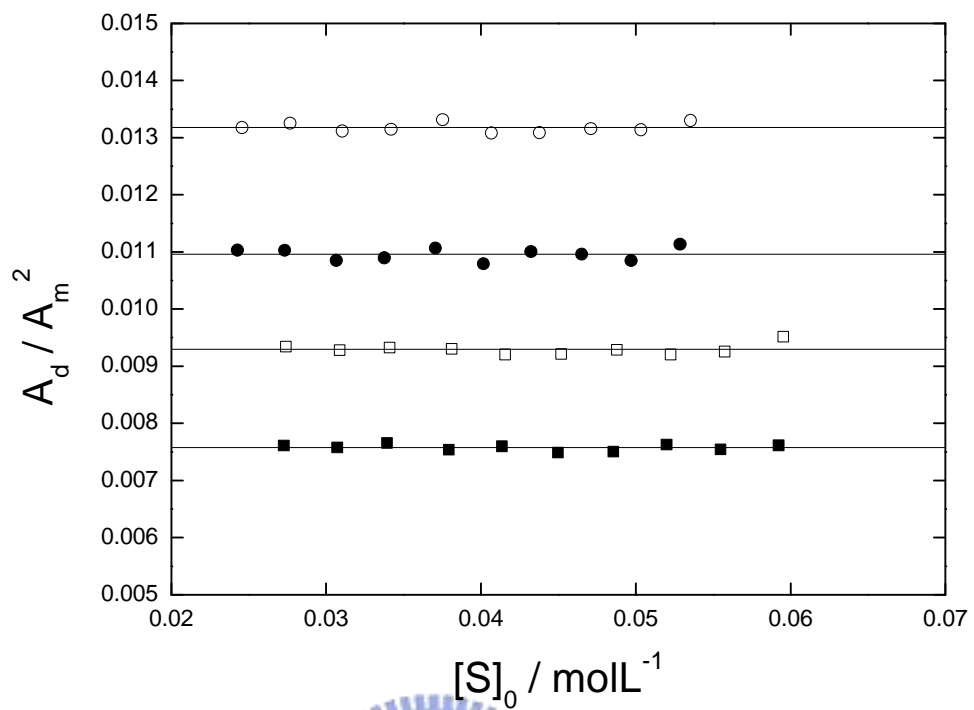


圖 16 2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)於三氯甲烷單雙體自結合系統的 $\frac{A_d}{A_m^2}$ 對 $[S]_0$ 做圖。其四組溫度分別為 278 K(○)，288 K(●)，298 K(□)，308 K(■)

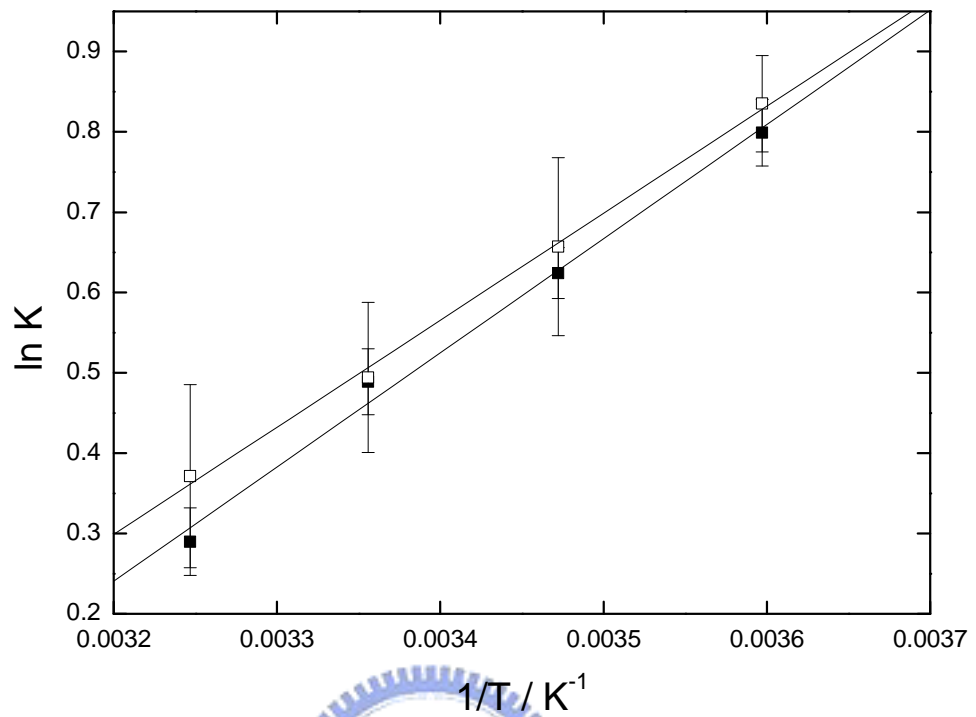


圖 17 2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)於三氯甲烷系統之 van't Hoff plot。其中平衡常數的數據分別來自不同溫度下由 fitting 求得之單體 K 值(■) 與雙體 K 值(□)。

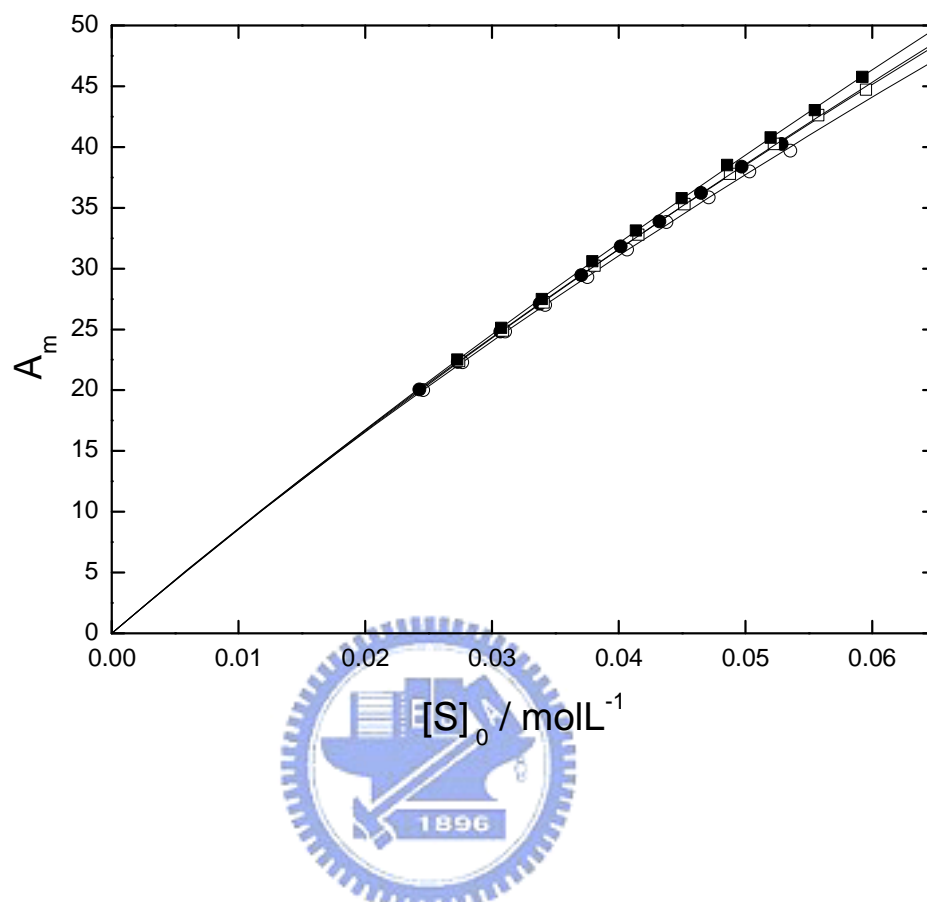


圖 18 2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)於三氯甲烷系統之單體總吸收度 A_m 對濃度 $[S]_0$ 做圖。其四組溫度分別為 278K(○)，288 K(●)，298 K(□)，308 K(■)。

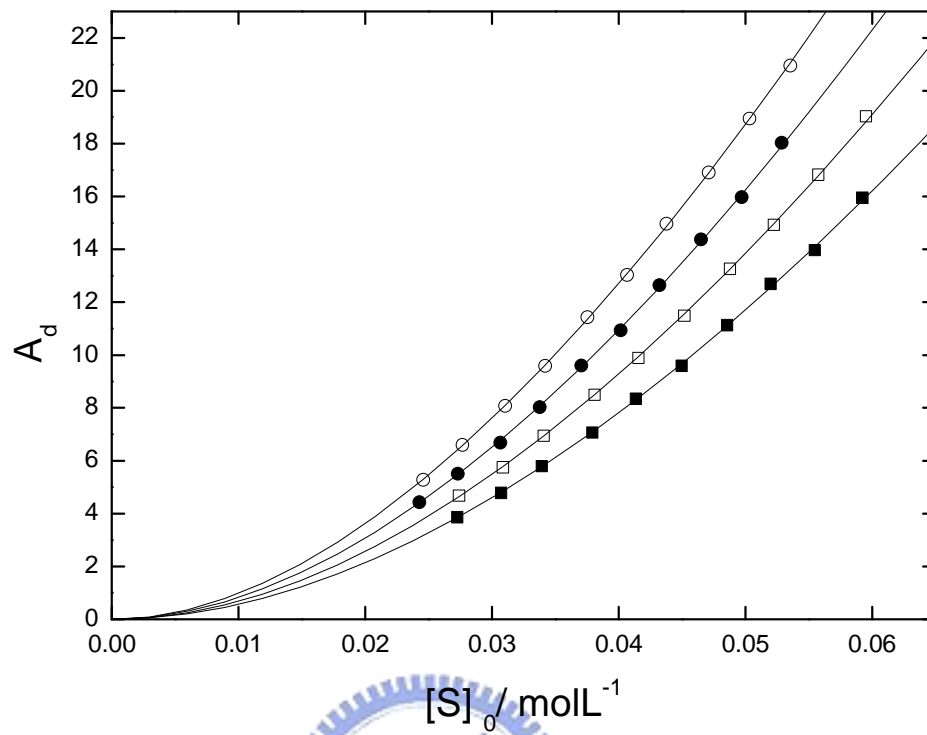
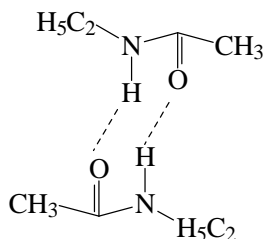


圖 19 2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)於三氯甲烷系統之雙體總吸收度 A_d 對濃度 $[S]_0$ 做圖。其四組溫度分別為 278 K (○)，288 K (●)，298 K (□)，308 K (■)。

3-3C 氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)於三氯甲烷溶液

氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)的氫鍵自結合示意圖如下



3-3C-(a) FTIR 實驗結果

此系統分別在 278 K、288 K、298K 及 308 K 等四個不同溫度下進行實驗。濃度轉換根據三氯甲烷在各種溫度下的密度參考數據¹³內插所得(0°C :1.52637, 25°C :1.48069, 60.9°C :1.4081 g/mL)。圖二十為 298 K 時, 0.09466、0.1149、0.1394、0.1626、0.1869 mol/L 五種濃度的 NH 的 ν_s 吸收。圖二十一為 298K, 濃度為 0.09466 mol/L 時, 將 NH 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。表七為四種不同溫度下, 各測量十組濃度後所得之單、雙體吸收峰位置、半高寬以及總吸收度。圖二十二為氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)於三氯甲烷系統中在 298 K 溫度所測得之 CO 基的 IR 光譜圖。由表七中的單雙體總吸收度數據可知, NH 基的雙體總吸收度於低溫、

高濃度時較大;單體總吸收度隨濃度及溫度上升而增加,主要是因為低溫有助於多體形成。



表 7 在不同溫度下，氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)在三氯甲烷中於各種濃度時的單、雙體吸收位置、總吸收度與半高寬

[S] ₀	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置(cm ⁻¹)	總吸收度	半高寬(cm ⁻¹)	吸收位置(cm ⁻¹)	總吸收度	半高寬(cm ⁻¹)
T=278 K						
0.09466	3453	17.16	16	3332	6.68	84
0.1026	3453	18.67	16	3332	7.71	81
0.1149	3453	20.87	16	3331	9.66	81
0.1265	3453	22.67	16	3331	11.34	82
0.1394	3453	24.70	16	3330	13.43	82
0.1511	3453	26.34	16	3330	15.52	82
0.1626	3453	28.60	16	3330	17.93	83
0.1750	3453	29.81	16	3332	20.23	85
0.1869	3453	31.63	16	3329	22.55	84
0.2007	3453	33.41	16	3329	25.37	86
T=288 K						
0.09403	3454	16.84	15	3334	6.20	84
0.1019	3454	18.29	16	3334	7.13	82
0.1141	3454	20.30	16	3334	8.76	81
0.1256	3454	22.11	16	3333	10.53	83
0.1385	3454	24.16	16	3333	12.45	83
0.1501	3454	25.91	16	3332	14.30	84
0.1616	3454	28.20	16	3333	16.66	84
0.1739	3453	29.50	16	3332	18.66	85
0.1856	3453	31.18	16	3331	20.92	84
0.1994	3453	32.58	16	3331	23.47	86

T=298 K

0.09208	3454	16.06	16	3335	5.08	76
0.1031	3454	18.01	16	3335	6.44	79
0.1155	3454	20.06	16	3335	7.91	80
0.1280	3454	22.01	16	3335	9.41	80
0.1401	3454	23.95	16	3335	11.26	82
0.1532	3454	25.91	16	3334	13.00	82
0.1640	3454	27.50	16	3334	14.76	82
0.1764	3454	29.19	16	3333	16.76	83
0.1890	3454	31.04	16	3333	19.09	83
0.2028	3454	32.40	16	3333	21.38	85

T=308 K

0.09177	3454	15.82	16	3338	4.78	78
0.1028	3454	17.58	16	3338	5.86	78
0.1151	3454	19.45	16	3337	7.06	78
0.1276	3454	21.54	16	3337	8.67	79
0.1396	3454	23.45	16	3337	10.19	80
0.1527	3454	25.24	16	3337	12.18	80
0.1634	3454	26.81	16	3337	13.62	80
0.1758	3454	28.44	16	3336	15.33	80
0.1884	3454	30.43	16	3336	17.54	80
0.2021	3454	32.79	16	3336	19.81	81

表 8 氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide) 於三氯甲烷系統中，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° 及反應焓 ΔS° 。

Temp.	From monomer band fit		From dimer band fit	
	K	ϵ_m	K	ϵ_d
(K)	(L mol ⁻¹)	(L cm ⁻² mol ⁻¹)	(L mol ⁻¹)	(L cm ⁻² mol ⁻¹)
278	0.619±0.0720	407±7	0.628±0.0625	2940±157
288	0.533±0.0683	394±7	0.576±0.0652	2936±162
298	0.487±0.0555	381±5	0.510±0.0708	2826±197
308	0.436±0.0325	370±3	0.498±0.0706	2698±193
ΔH° /kJ mol ⁻¹	-8.06±0.44		-6.20±0.71	
ΔS° /J mol ⁻¹ K ⁻¹	-33.07±1.51		-26.18±2.39	



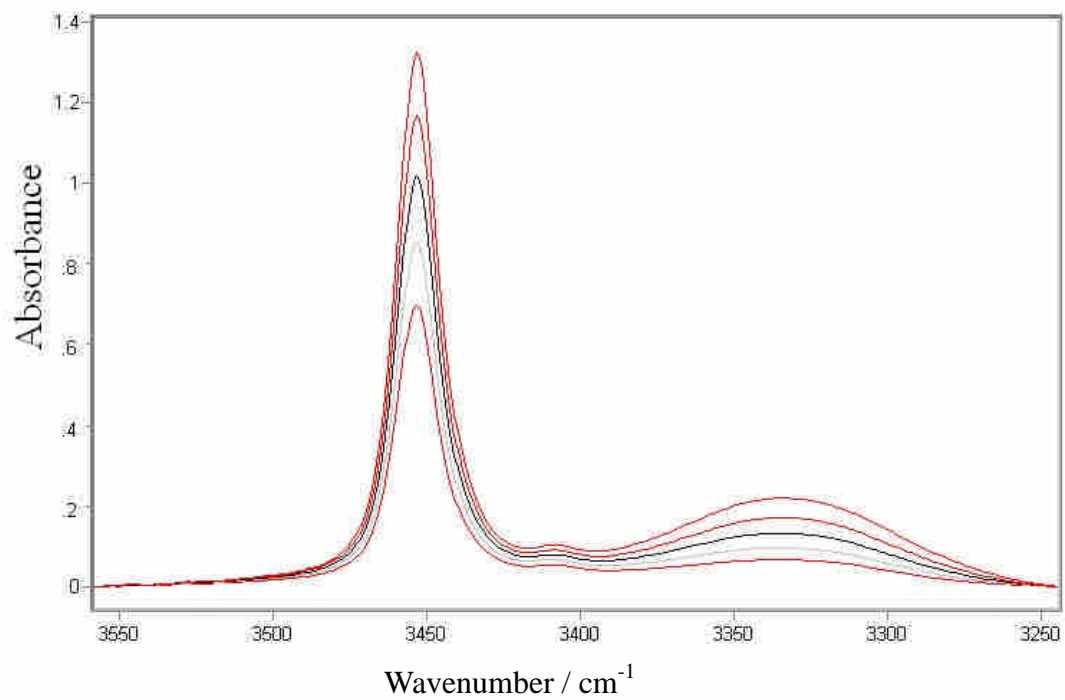


圖 20 氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)於三氯甲烷系統中在 298 K 溫度所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由下到上:0.09470 mol L⁻¹、0.1149 mol L⁻¹、0.1394 mol L⁻¹、0.1626 mol L⁻¹、0.1869 mol L⁻¹。



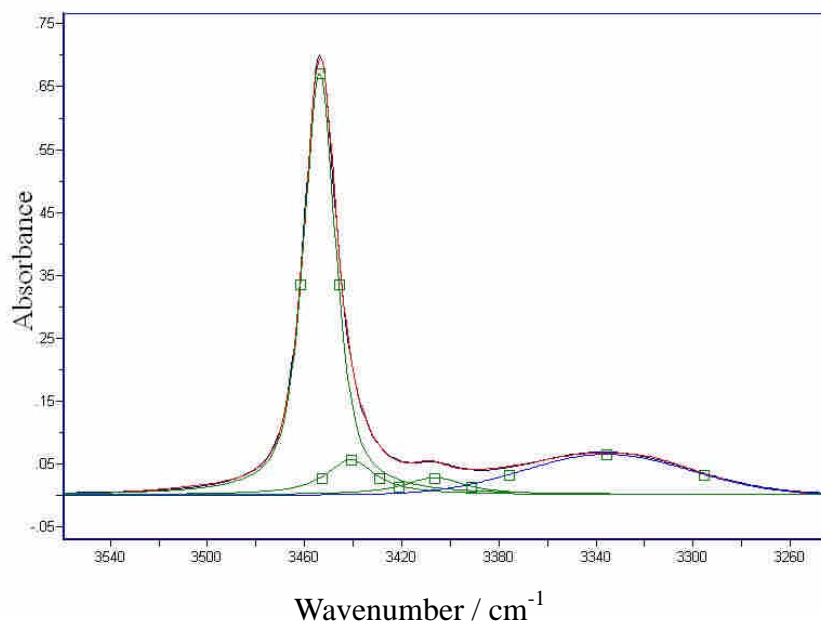


圖 21 氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide) 於三氯甲烷系統在 298 K，濃度為 $0.09470 \text{ molL}^{-1}$ 時所做之解析曲線。



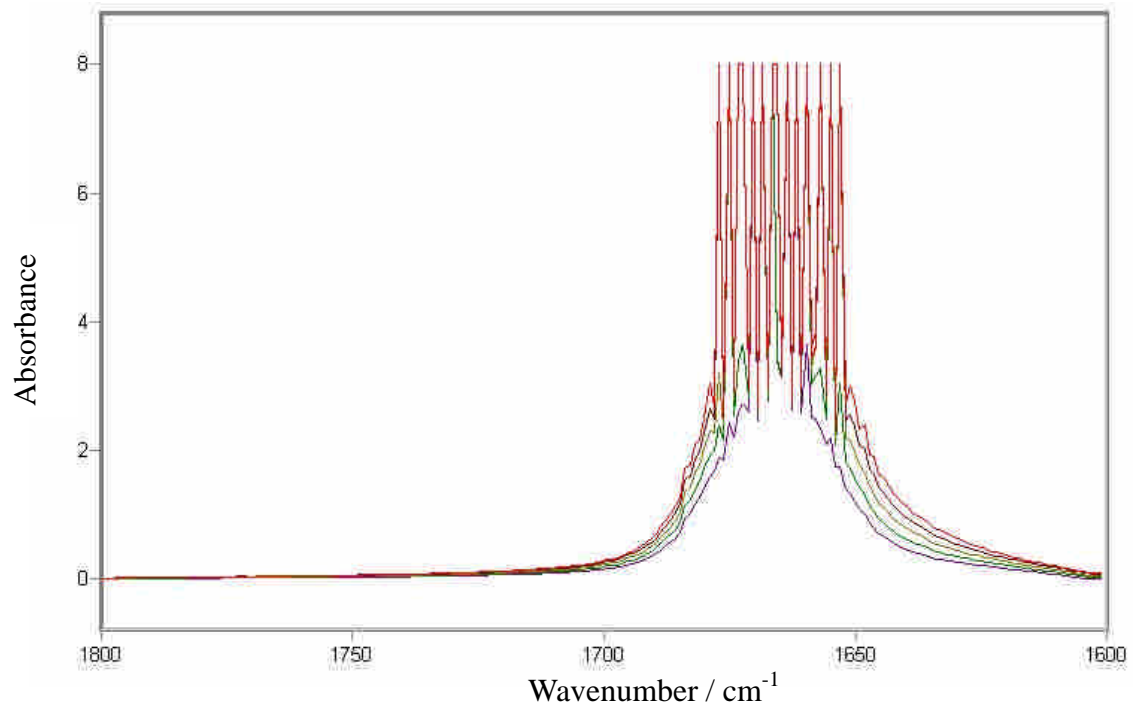


圖 22 氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)於三氯甲烷系統中在 298 K 溫度所測得之 CO 基的 IR 光譜圖。濃度由下到上:0.09470 mol L⁻¹、0.1149 mol L⁻¹、0.1394 mol L⁻¹、0.1626 mol L⁻¹、0.1869 mol L⁻¹。



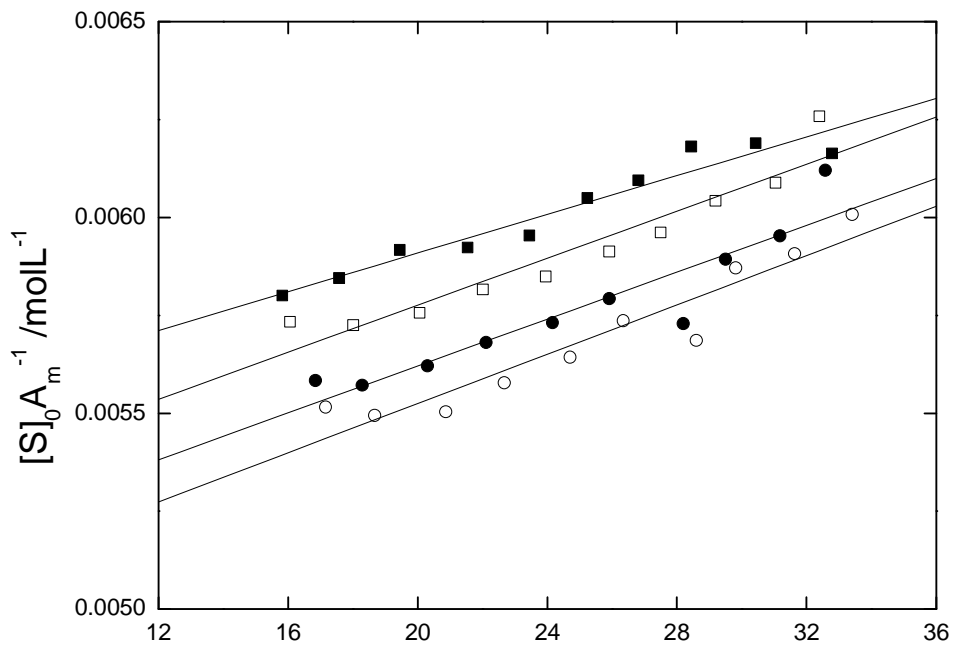


圖 23 由公式(12)所得之氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)於正庚烷系統線性圖。其四組溫度分別為 278 K(○)，288 K(●)，298 K(□)，308 K(■)。

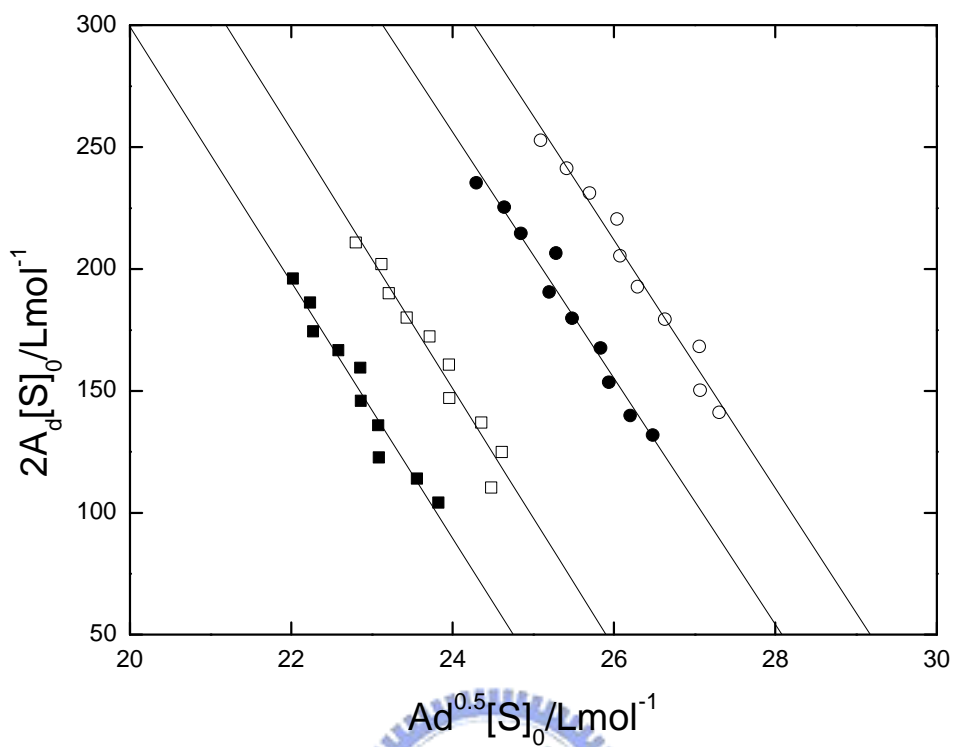


圖 24 由公式(20)所得之氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)於三氯甲烷系統
線性圖。其四組溫度分別為 278 K(○)，288 K (●)，298 K(□)，308 K (■)

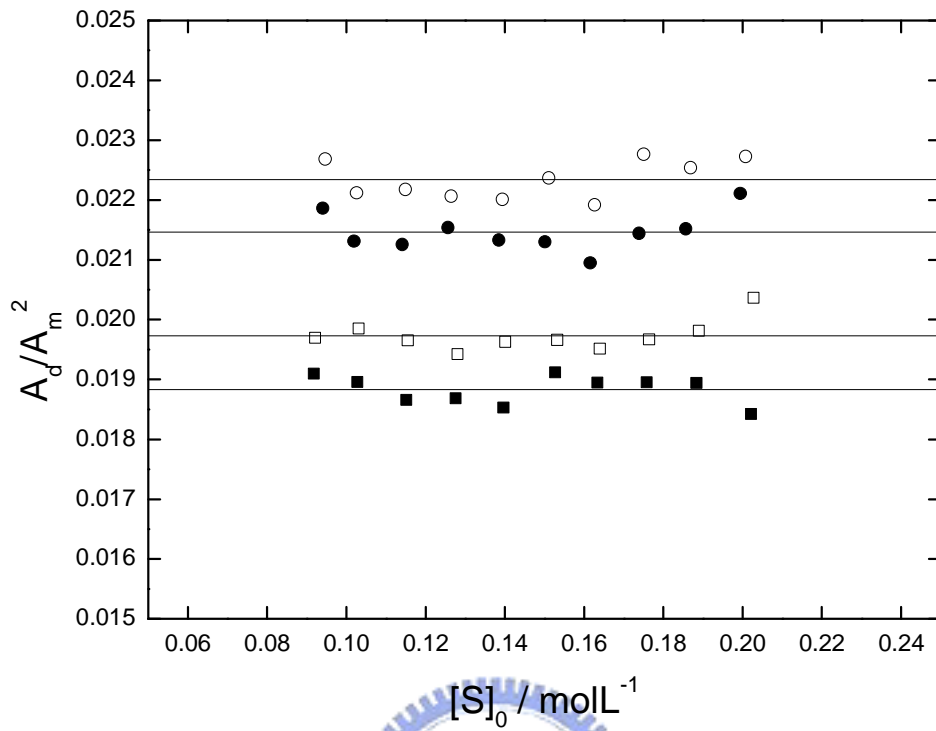


圖 25 氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)於三氯甲烷單雙體自結合系統的

$\frac{A_d}{A_m^2}$ 對 $[S]_0$ 做圖。其四組溫度分別為 278 K (○), 288 K (●), 298 K (□), 308K (■)

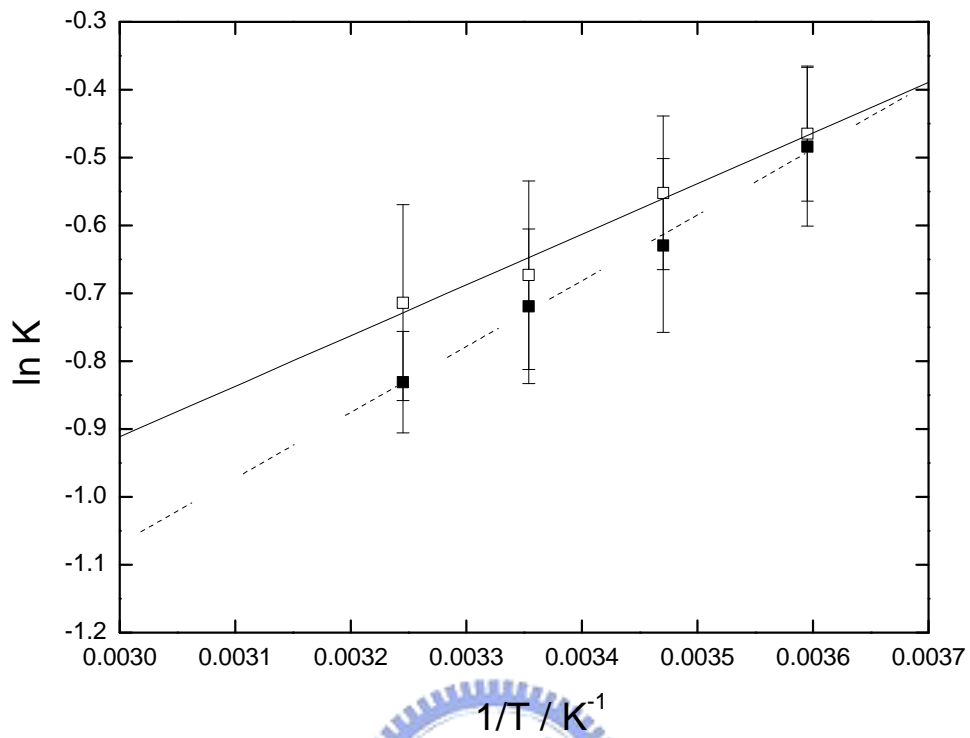


圖 26 氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)於三氯甲烷系統之 van't Hoff plot。其中平衡常數的數據分別來自不同溫度下由 fitting 求得之單體 K 值(■) 與雙體 K 值(□)。

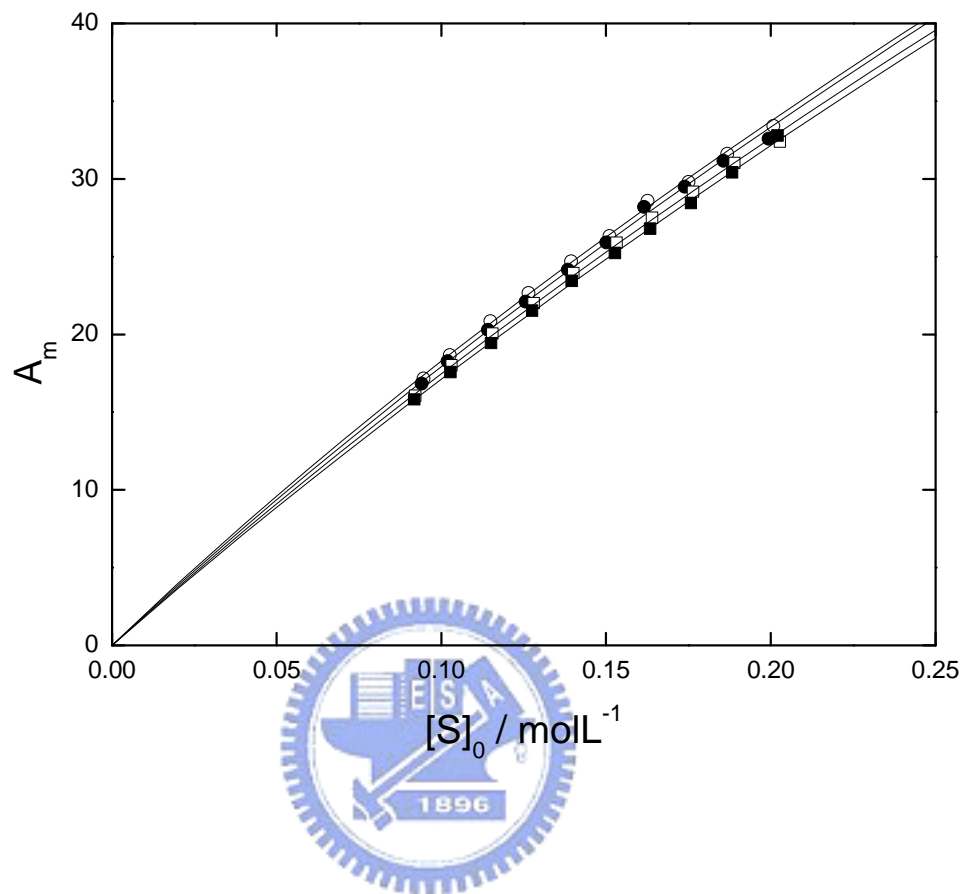


圖 27 氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)於三氯甲烷系統之單體總吸收度 A_m 對濃度 $[S]_0$ 做圖。其四組溫度分別為)278 K (○), 288 K (●), 298K (□), 308 K (■)。

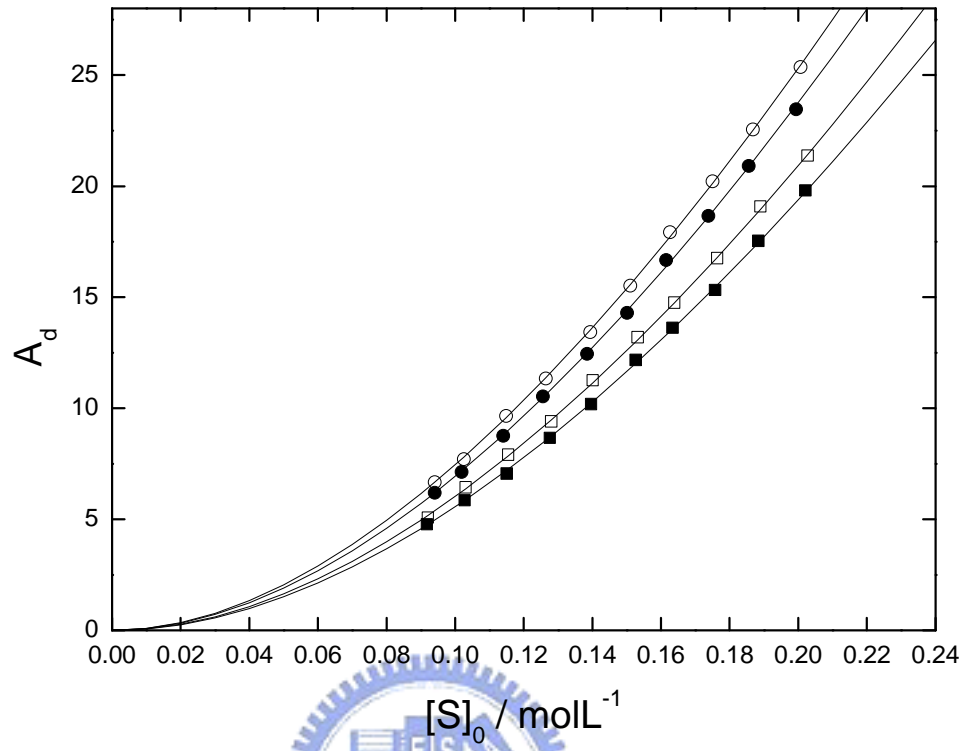


圖 28 氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)於正庚烷系統之雙體總吸收度 A_d 對濃度 $[S]_0$ 做圖。其四組溫度分別為 278 K (○)，288 K (●)，298K (□)，308K (■)。

表 9 因溶劑之介電常數及極性不同，造成 2-乙醯基吡咯在正庚烷、三氯甲烷溶液系統中，平衡常數、標準結合焓及標準結合熵等熱力學性質的不同

	2-乙醯基吡咯溶於正庚烷的系統	2-乙醯基吡咯溶於三氯甲烷的系統
溶劑之介電常數(20°C)	1.924	4.806
Temp	平衡常數(單、雙體平均)	平衡常數(單、雙體平均)
(K)	(L mol ⁻¹)	(L mol ⁻¹)
278		2.264±0.115
288		1.898±0.137
293	243.445±13.712	
298		1.635±0.110
308	99.473±5.078	1.393±0.111
323	65.516±3.159	
338	31.583±2.192	
$\Delta H^{\circ}/\text{kJ mol}^{-1}$	-36.63±3.71	-11.45±0.57
$\Delta S^{\circ}/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	-79.47±11.67	-34.40±1.95

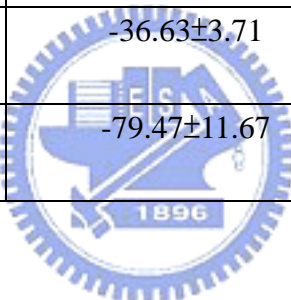


表 10 因溶質不同，造成不同溶質在三氯甲烷溶液系統中，平衡常數、標準結合焓及標準結合熵等熱力學性質的不同

	2-乙醯基吡咯溶於三氯 甲烷的系統	氮-乙基乙醯胺溶於三氯 甲烷的系統
Temp	平衡常數(單、雙體平均)	平衡常數(單、雙體平均)
(K)	(L mol ⁻¹)	(L mol ⁻¹)
278	2.264±0.115	0.623±0.067
288	1.898±0.137	0.549±0.067
298	1.635±0.110	0.499±0.064
308	1.393±0.111	0.467±0.052
$\Delta H^0/\text{kJ mol}^{-1}$	-11.45±0.57	-7.13±0.57
$\Delta S^0/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	-34.40±1.95	-29.63±1.95



3.4 討論

由表九可知，我們實驗的 2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)溶於正庚烷溶液系統中，其 ΔH° 值為 $-36.63 \text{ kJmol}^{-1}$ ，而 2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)溶於三氯甲烷溶液中其 ΔH° 值為 $-11.45 \text{ kJmol}^{-1}$ 。顯示溶劑的極性越大，越不利形成氫鍵自結合的雙體，溶質在溶液中趨向於以單體的形式存在。那是因為在極性較大的溶劑中，具有 NH 及 CO 官能基的溶質容易和偶極距較大的溶劑形成較穩定單體結構，較不易形成雙體。同樣的情形也發生在溶液標準熵的變化中，2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)溶於正庚烷溶液系統中，其 ΔS° 值為 $-79.47 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)溶於三氯甲烷溶液系統中，其 ΔS° 值為 $-34.40 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)溶於正庚烷中，因為溶液是非極性溶液，特別適於雙體的形成，造成在不同環境中下，相近溫度的自結合常數的數值相差一百多倍，2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)溶於正庚烷溶液系統中，自結合常數 $233.44 \text{ L mol}^{-1}$ (293 K),2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)溶於三氯甲烷溶液系統中，自結合常數 1.898 L mol^{-1} (288 K),事實上能觀測到這一情形是我們實驗上的一大突破，雖然了解在非極性的溶劑中具氫鍵的溶質容易形成雙體，但卻要找可觀測這種現象的系統卻很不容易。一方面是要找尋立體障礙大的具氫鍵自結合的溶質不易，另一

方面是具有氫鍵自結合官能基的溶質往往具有一定的極性，根據「極性溶極性，非極性溶非極性」的原則，具氫鍵自結合溶質相對非極性的溶解度相當低，導致溶液樣品濃度太低，使得我們不易觀測到訊號或因訊號太弱而被溶劑的雜質或紅外線儀器的雜訊蓋過去，無法針對不同溫度和濃度的溶液作紅外線光譜研究觀測氫鍵自結合現象。推測 2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)之所以和正庚烷有良好的溶解性，主要是因為吡咯基五角環的共振結構，使得溶質容易溶於非極性的正庚烷中，其實此藥品同樣對非極性的正辛烷、正十二烷等有著良好的溶解性，了解這這一特性，相信對將來尋找其他氫鍵自結合的溶質時，會有相當大的幫助。另外由表十可知，2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)溶於三氯甲烷相對於氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)溶於三氯甲烷的系統，其自結合平衡常數及標準結合焓 ΔH° 和標準結合熵 ΔS° 分別約為其 4 倍、1.5 倍、1.5 倍，這是因為 2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)的五角環共振結構，使其五角環上 NH 基的氫鍵強度大於氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)線性結構上的 NH 氫鍵強度。

在配製藥品時，我們習慣使用重量莫耳濃度(m)為配製的濃度單位，在計算自結合常數，再將溶液乘上密度項修正，將濃度轉化為體積莫耳濃度(M)，此時所得到的自結合常數為使用重量莫耳濃度

所求得的自結合常數再乘上溶液當時的密度。根據我們的觀察，使用重量莫耳濃度來計算溶液標準焓和體積莫耳濃度計算溶液標準焓時，有時的差距很大，有時很小。這跟溶劑隨溫度上升，溶液密度的變化速度及自結合常數的大小有關，在正庚烷中溫度上升十度(298 K-308 K),二個溫度下密度的差距有 1.2%，而在三氯甲烷中溫度上升十度(298 K-308 K),二個溫度下密度的差距只有 0.6%，此時使根據我們的觀察，使用重量莫耳濃度來計算溶液標準焓和體積莫耳濃度計算溶液標準焓時，在三氯甲烷未修正前和修正後在誤差達 7%左右，而在正庚烷中只有 1.5%，主要是因為在正庚烷中自結合常數受密度修正項的影響在 $\ln(K)$ 之後的偏差，相對於斜率及截距的變化率沒有在三氯甲烷中大。



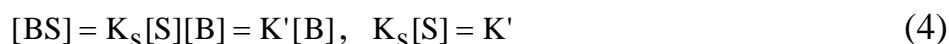
在我們實驗的氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)溶於三氯甲烷的系統中，以單、雙體總吸收度求自結合常數，有得到一定程度的成果，這是建構在我們假設雙體是環狀雙體的方式的前題下。有許多篇指出當 NMA(氮-甲基乙醯胺)形成氫鍵¹⁴⁻¹⁶,其雙體結構是直鏈的氫鍵結合而非結環，亦即由順式的單體結合而成。而在 L. I. Maklakov¹⁶ 等人，作出的研究報告，甚至利用 far-IR(400 cm^{-1} 以下) 的遠紅外線圖形，在認定 NMA 的多體(雙體以上)為線性的前題下，利用不同濃度下，溶液紅外線光譜圖在遠紅外線光譜區圖形的不

同，探討有關線形三、四、六體在溶液的比例。另一篇由 Antonio Garcia Martinez¹⁷ 等人，作出來的研究報告，使用理論計算出 NMF、NMA、NNF 溶質在 CDCl₃ 及 CD₃OD 溶劑中，單體在溶質中的量以順式(Trans)，佔的比例較高，佔 76.4%-99.2 之高，而他們使用 Ab Initio 等的計算，認為在氣相(gas phase)，以順式(trans)存在的結構較穩定。一般而言，會認為 NMA、NMF、NNF 單體大部分以順式(Trans)存在，結合為多體時，應會成為順式結合的多體。就我們的了解，當溶質立體障礙愈大時，單體愈趨向為以環狀結合的多體。氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)(NEAA)結構近似氮-甲基乙醯胺(NMA)，但氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)在氫鍵自結合上的立體障礙較大，而這氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)(NEAA)此一化合物，目前沒看到相關的研究有很明確的證據說明其是以環狀或線性結合為雙體，不過 Maklakov¹⁶ 等人的研究方法可利用來參考，雖然目前我們沒有遠紅外光譜的儀器設備，但我們認為以變更濃度樣品的方法來檢測氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)於遠紅外光譜圖的區域(400~0 cm⁻¹)圖形的變化，來觀測在我們設定實驗濃度範圍中是否有三體以上的多體出現，來佐證我們的實驗結果的實驗方法是可行的。

在 3-3A 的 2-乙醯基吡咯在三氯甲烷系統及 3-3B 氮-乙基乙醯

胺系統，溶液中都有二種單體的存在，一種為一般的單體，莫耳吸收係數為 ϵ_m ，單體 1 總吸收度 A_m ，一種為溶質跟溶劑作用的錯合物(complex)，莫耳吸收係數 ϵ_{ms} ，單體 2 總吸收度 A_{ms} 。我們使用二種單體總吸收度的總和來 fitting 來求得之單體莫耳吸收係數為加權過的吸收係數 ϵ_m' ，求得的自結合平衡常數和使用雙體總吸收度求得的自結合平衡常數相同，以下為公式推導。

IR 公式推導



$$[B] = \frac{2[B]_0}{(1 + 8K[B]_0)^{1/2} + 1} \left(\frac{1}{1 + K'} \right) \quad (7)$$

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



$$[B_2] = \frac{1}{2} \frac{(1 + 8K[B]_0)^{1/2} - 1}{(1 + 8K[B]_0)^{1/2} + 1} [B]_0 \quad (9)$$

$$A_m = \int \varepsilon_m(\tilde{v}) b[B] d\tilde{v} = \int \varepsilon_m(\tilde{v}) d\tilde{v} b[B]_0 = \frac{2\varepsilon_m b[B]_0}{(1 + 8K[S]_0)^{1/2} + 1} \left(\frac{1}{1 + K'} \right) \quad (10)$$

$$A_{ms} = \int \varepsilon_{ms}(\tilde{v}) b[B] d\tilde{v} = \int \varepsilon_{ms}(\tilde{v}) d\tilde{v} b[B]_0 = \frac{2\varepsilon_{ms} b[B]_0}{(1 + 8K[S]_0)^{1/2} + 1} \left(\frac{K'}{1 + K'} \right) \quad (11)$$

if $\varepsilon_m \approx \varepsilon_{ms}$

$$\begin{aligned} A_m + A_{ms} &= A_m' = \frac{2\varepsilon_m b[B]_0}{(1 + 8K[B]_0)^{1/2} + 1} \left(\frac{1}{1 + K'} \right) + \frac{2\varepsilon_{ms} b[B]_0}{(1 + 8K[B]_0)^{1/2} + 1} \left(\frac{K'}{1 + K'} \right) \\ &= \frac{2\varepsilon_m b[B]_0}{(1 + 8K[B]_0)^{1/2} + 1} \end{aligned} \quad (12)$$

if $\varepsilon_m \neq \varepsilon_{ms}$

$$\begin{aligned} A_m + A_{ms} &= A_m' = \frac{2\varepsilon_m b[B]_0}{(1 + 8K[B]_0)^{1/2} + 1} \left(\frac{1}{1 + K'} \right) + \frac{2\varepsilon_{ms} b[B]_0}{(1 + 8K[B]_0)^{1/2} + 1} \left(\frac{K'}{1 + K'} \right) \\ &= \frac{2\varepsilon_m b[B]_0}{(1 + 8K[B]_0)^{1/2} + 1} \frac{\varepsilon_m + K' \varepsilon_{ms}}{1 + K'} \end{aligned} \quad (13)$$

when $\varepsilon_m = \varepsilon_{ms}$ 時， $\frac{[S]_0}{A_m} = \frac{1}{\varepsilon_m' b} + \frac{2K}{(\varepsilon_m' b)^2} A_m$ 公式求出 $\varepsilon_m' = \frac{\varepsilon_m + K' \varepsilon_{ms}}{1 + K'} = \varepsilon_m$

自結合常數 K 不變

when $\varepsilon_m \neq \varepsilon_{ms}$ 時， $\frac{[S]_0}{A_m} = \frac{1}{\varepsilon_m' b} + \frac{2K}{(\varepsilon_m' b)^2} A_m$ 公式求出之 $\varepsilon_m' = \frac{\varepsilon_m + K' \varepsilon_{ms}}{1 + K'}$

自結合常數 K 不變

參考文獻

1. B. Siegmund and M. Murkovic, *Food Chem.*, **84**, 367 (2004).
2. F. J. Hidalgo, F. Nogales, and R. Zamora, *J. Agric. Food Chem.*, **51**, 5703 (2003).
3. K. Yanagimoto, K. G. Lee, H. Ochi, and T. Shibamoto, *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 5480 (2002).
4. C. W. Chen and C. T. Ho, *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 2078 (1996).
5. M. Davies and D.K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **60**, 767 (1956).
6. 宋明洲, 「(4S,5R)-1,5-雙甲基-4-苯基-2-咪坐酮和醯胺分子自身結合之 NMR 和 IR 研究」交大應化所碩士論文(1996).
7. J. S. Chen, C. C. Wu and D. Y. Kao, *Spectrochimica Acta Part A.*, **60**, 2287 (2004).
8. J. S. Chen and D. Y. Kao, *Z. Phys. Chem.*, **218**, 231 (2004).
9. J. S. Chen and D. Y. Kao, *Journal of the Chinese Chemical Society*, **51**, 881 (2004).
10. P. Miecznik, *J. Chem. Phys.*, **110**, 2539 (1999).
11. Thermophysical Properties of Fluid Systems in NIST Chemistry WebBook , <http://webbook.nist.gov/>.
12. P. R. Bevington, and D. K. Robinson, *Data Reduction and Error*

Analysis, 3rd ed., Boston: McGraw-Hill, 2003.

13. H. F. Mark, D. F. Othmer, C. G. Overberger and G. T. Seaborg, *In Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Eds, New York : Wiley, 1979, Vol. 5.
14. H. S. Gutowsky and C. H. Holm, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1228 (1956).
15. L. L. Graham and C. Y. Chang, *J. Phys. Chem.*, **75**, 776 (1971).
16. L. M. Kuznetsova, V. L. Furer and L. I. Maklakov, *J. Mol. Stru.*, **380**, 23 (1996).
17. A. G. Martinez, E. T. Vilar, A. G. Fraile, and M. R. Paloma, *J. Phys. Chem. A.*, **106**, 4942 (2002).



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。

本篇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總吸收度，並再分別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 plot 做圖法求得系統的結合焓 ΔH° 及結合熵 ΔS° 。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 2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)以及氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)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-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)在正庚烷、三氯甲烷等溶劑中經由氫鍵所形成的分子自結合現象：

由於這個分子具有足夠的立體障礙，在正庚烷中只有單體和環狀雙體。而在三氯甲烷中具有兩種單體和一種環狀雙體，而由實驗結果可知，其在上述二種低極性或非極性溶劑中自結合過程皆為放熱反應。

2. 氮-乙基乙醯胺(N-ethylacetamide)在三氯甲烷等溶劑中經由氫鍵所形成的分子自結合現象:

而在三氯甲烷中具有兩種單體和一種環狀雙體，而由實驗結果可知，其在低極性溶劑中自結合過程為放熱反應。

