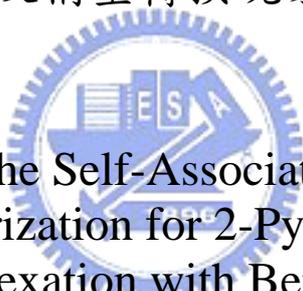


國立交通大學

分子科學研究所

碩士論文

以 FTIR 探討 2-吡咯甲醛的氫鍵自結合、異結合
及構型轉換現象



FTIR Studies on the Self-Association Accompanying
Cis-Trans Isomerization for 2-Pyrrolecarbaldehyde,
and on its Complexation with Benzene and Toluene

研究生：楊凱婷

指導教授：陳振興 博士

中華民國九十七年八月

以FTIR探討2-吡咯甲醛的氫鍵自結合、異結合
及構型轉換現象

FTIR Studies on the Self-Association Accompanying
Cis-Trans Isomerization for 2-Pyrrolicarbaldehyde,
and on its Complexation with Benzene and Toluene

研究生：楊凱婷

Student : Kai-Ting Yang

指導教授：陳振興 博士

Advisor : Dr. Jenn-Shing Chen



A Thesis
Submitted to Institute of Molecular Science
College of Science
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master
in
Molecular Science
August 2008
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年八月

以 FTIR 探討 2-吡咯甲醛的氫鍵自結合、異結合及構型轉換現象

學生：楊凱婷

指導教授：陳振興 博士

國立交通大學分子科學研究所

摘要

2-吡咯甲醛透過分子間氫鍵的自結合被視為研究蛋白質中 β -折疊片基本架構的模型。而 β -折疊片在生化領域上與蛋白質中的二級結構 α -螺旋體同樣重要。我們欲探討 2-吡咯甲醛在鈍性、非極性及低極性的溶劑中，因氫鍵而形成自結合之單雙體平衡及因單體之構型轉換而形成的順反兩式平衡。於固定溫度及相同溶劑中，利用 FTIR 光譜在不同濃度下的順式單體、反式單體及雙體 N-H 吸收度的變化，代入我們新推導的四個公式，以求出順式單體吸收係數(ϵ_c)、反式單體吸收係數(ϵ_t)、雙體吸收係數(ϵ_d)、單雙體自結合平衡常數(K_d)及構型轉換平衡常數(K_i)。根據平衡常數隨溫度變化的關係，利用 van't Hoff 理論作圖，可求得在不同溶劑系統下之單雙體自結合與構型轉換的標準反應焓(ΔH°)及反應熵(ΔS°)。並探討溶劑效應對相關熱力學參數的影響。另外我們也導証公式檢驗雙體的形式為環狀或線性雙體。最後討論 2-吡咯甲醛與芳香族化合物透過氫鍵形成異結合，利用導証的公式求得錯體吸收係數(ϵ_x)及異結合平衡常數(K_x)。比較不同芳香族化合物對異結合的影響。

FTIR Studies on the Self-Association Accompanying Cis-Trans Isomerization for 2-Pyrrolicarbaldehyde, and on its Complexation with Benzene and Toluene

Student: Kai-Ting Yang

Advisor: Dr. Jenn-Shing Chen

Institute of Molecular Science

National Chiao Tung University

Abstract

Intermolecular interaction for β -sheet protein belongs to the most important and topical biological binding motifs. The self-association of 2-pyrrolicarbaldehyde through hydrogen bonding provides a useful model for it. The coexistence of isomerization of cis-form and trans-form and dimerization of 2-pyrrolicarbaldehyde in n-octane, CCl_4 , C_2Cl_4 and C_2HCl_3 at four different temperatures have been studied by using FTIR spectroscopy. The respective integrated concentration-dependent absorbance of the NH fundamental stretching at a constant temperature in a given solvent for cis-form monomer, trans-form monomer, and dimer were resolved, calculated and then treated based on four derived linear equations (20), (21), (22) and (31) to extract the molar absorptivity of cis-form monomer (ϵ_c), of trans-form monomer (ϵ_t), and of dimer (ϵ_d), and the isomerization constant (K_i) as well as dimerization constant (K_d). Variation of ambient temperature allows us to obtain the temperature-dependent values of K_i and K_d in a given solvent, as a result the standard enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°) of isomerization and dimerization were determined respectively via a van't Hoff plot. Solvent effect on different values of K , ΔH° and ΔS° for isomerization and dimerization in various dielectric constants of solvents were analyzed. Whether the structure of dimer is cyclic or linear can be determined with equation (47). Finally, the hetero-association of 2-pyrrolicarbaldehyde with aromatic compounds like benzene or toluene through $\text{N-H}\cdots\pi$ hydrogen bonding in non-polar solvent C_2Cl_4 was also studied based on equation (58) to obtain the hetero-association constant (K_x) and molar absorptivity (ϵ_x) of molecular complex. The influence of these two aromatic compounds on hetero-association with 2-pyrrolicarbaldehyde was also compared.

誌謝

首先衷心感謝我的指導教授 陳振興老師，在老師循循善誘的教導下，使我在學業及研究上總是充滿好奇心，尤其老師在實驗上給予我很大的空間及在論文上殷切地指導，使我能順利完成碩士學位。

另外要感謝口試委員王念夏教授及余艇教授，在時間不足下仍撥冗審閱論文，並給予寶貴的意見，使論文更加完整及充實。

感謝高大宇學長熱心地指導，實驗室學弟伍竑賓及葉于榮使我的研究生涯更有趣，張智煒學長在學業及各方面的意見使我不敢懈怠，涵靈及彩娥豐富了我在交大的生活。

感謝一直陪伴在我身邊的 Michael 及阿醜，使我做任何事時都可以理直氣壯。最後要感謝我的家人的包容及支持，特別是我做任何決定都支持我的父親及永遠都尊重我的母親。

總目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	III
總目錄	IV
圖目錄	VI
表目錄	XII
第一章 緒論	1
1.1 氫鍵簡介	1
1.2 影響氫鍵平衡的三種主要因素	3
1.3 量測氫鍵的方法	4
1.4 氫鍵結合常見的模式	5
第二章 理論	7
2.1 摘要	7
2.2 推導	8
2.2.1 第一部分 分子間氫鍵的自結合與分子內的構型轉換	8
2.2.2 第二部分 分子間氫鍵的異結合	25
第三章 探討 2-吡咯甲醛在不同溶液中的氫鍵自結合、異結合及構型轉換現象	30
3.1 摘要	30
3.2 實驗	35
3.2.1 儀器設備	35
3.2.2 實驗藥品	36
3.2.3 實驗步驟	37
3.3 IR 實驗部份	39
3.3.1 2-吡咯甲醛溶於正辛烷溶液	39
3.3.2 2-吡咯甲醛溶於四氯化碳溶液	58
3.3.3 2-吡咯甲醛溶於四氯乙烯溶液	76
3.3.4 2-吡咯甲醛溶於三氯乙烯溶液	94
3.3.5 2-吡咯甲醛和苯溶於四氯乙烯溶液	112
3.3.6 2-吡咯甲醛和甲苯溶於四氯乙烯溶液	120
3.4 討論	128
第四章 結論	136

參考文獻.....138

附錄 1 利用 IR 的干涉圖譜以測量光徑長度的方法.....143



圖目錄

圖 2	2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統在 15°C，濃度為 0.0293 mol L ⁻¹ 時的 IR 光譜 NH 基適解譜線。其中 π -acceptor 為苯，濃度固定為 0.5 mol L ⁻¹ 。.....	29
圖 3.1	2-吡咯甲醛於正辛烷系統中，在 35°C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下：0.0459 mol L ⁻¹ ，0.0380 mol L ⁻¹ ，0.0300 mol L ⁻¹ ，0.0220 mol L ⁻¹ ，0.0140 mol L ⁻¹ 。.....	50
圖 3.2	2-吡咯甲醛於正辛烷系統在 35°C，濃度為 0.0459 mol L ⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。.....	50
圖 3.3	2-吡咯甲醛於正辛烷系統不同溫度下的順式單體位移 ν_{NH} 對 (D-1)/(2D+1) 作圖。其中 D 為正辛烷的介電常數。.....	51
圖 3.4	2-吡咯甲醛於正辛烷系統的 A_d/A_c^2 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 35°C，(—●—) 45°C，(—□—) 55°C，(—■—) 65°C。.....	51
圖 3.5	2-吡咯甲醛於正辛烷系統的 A_l/A_c 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 35°C，(—●—) 45°C，(—□—) 55°C，(—■—) 65°C。.....	52
圖 3.6	由公式(20)所得之 2-吡咯甲醛於正辛烷系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—○—) 35°C，(—●—) 45°C，(—□—) 55°C，(—■—) 65°C。.....	52
圖 3.7	由公式(21)所得之 2-吡咯甲醛於正辛烷系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—○—) 35°C，(—●—) 45°C，(—□—) 55°C，(—■—) 65°C。.....	53
圖 3.8	由公式(22)所得之 2-吡咯甲醛於正辛烷系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—○—) 35°C，(—●—) 45°C，(—□—) 55°C，(—■—) 65°C。.....	53
圖 3.9	由公式(31)所得之 2-吡咯甲醛於正辛烷系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—○—) 35°C，(—●—) 45°C，(—□—) 55°C，(—■—) 65°C。.....	54
圖 3.10	2-吡咯甲醛於正辛烷系統中，由 $\ln K_d$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff Plot。此處的 K_d 為單雙體自結合平衡常數。.....	55
圖 3.11	2-吡咯甲醛於正辛烷系統中，由 $\ln K_i$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff Plot。此處的 K_i 為構型轉換平衡常數。.....	55
圖 3.12	2-吡咯甲醛於正辛烷系統中，由 $A_m[1+K_i+2(K_d A_d/\epsilon_d b)^{1/2}]/[B]_0 b$ 對 $(K_d A_d/\epsilon_d b)^{1/2}$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 35°C，(—●—) 45°C，(—□—) 55°C，(—■—) 65°C。.....	56

圖 3.13	2-吡咯甲醛於正辛烷系統之順式單體的總吸收度 A_c 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為： $(-\circ-)$ 35°C， $(-\bullet-)$ 45°C， $(-\square-)$ 55°C， $(-\blacksquare-)$ 65°C。理論線可由公式(49)求得。.....	56
圖 3.14	2-吡咯甲醛於正辛烷系統之反式單體的總吸收度 A_t 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為： $(-\circ-)$ 35°C， $(-\bullet-)$ 45°C， $(-\square-)$ 55°C， $(-\blacksquare-)$ 65°C。理論線可由公式(50)求得。.....	57
圖 3.15	2-吡咯甲醛於正辛烷系統之雙體的總吸收度 A_d 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為： $(-\circ-)$ 35°C， $(-\bullet-)$ 45°C， $(-\square-)$ 55°C， $(-\blacksquare-)$ 65°C。理論線可由公式(51)求得。.....	57
圖 3.16	2-吡咯甲醛於四氯化碳系統中，在 35°C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下： $0.0452 \text{ mol L}^{-1}$ ， $0.0375 \text{ mol L}^{-1}$ ， $0.0296 \text{ mol L}^{-1}$ ， $0.0215 \text{ mol L}^{-1}$ ， $0.0136 \text{ mol L}^{-1}$ 。.....	68
圖 3.17	2-吡咯甲醛於四氯化碳系統在 35°C，濃度為 $0.0452 \text{ mol L}^{-1}$ 時所作的 NH 基適解譜線。.....	68
圖 3.18	2-吡咯甲醛於四氯化碳系統不同溫度下的順式單體位移 ν_{NH} 對 $(D-1)/(2D+1)$ 作圖。其中 D 為四氯化碳的介電常數。.....	69
圖 3.19	2-吡咯甲醛於四氯化碳系統的 A_d/A_c^2 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為： $(-\circ-)$ 15°C， $(-\bullet-)$ 25°C， $(-\square-)$ 35°C， $(-\blacksquare-)$ 45°C。.....	69
圖 3.20	2-吡咯甲醛於四氯化碳系統的 A_t/A_c 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為： $(-\circ-)$ 15°C， $(-\bullet-)$ 25°C， $(-\square-)$ 35°C， $(-\blacksquare-)$ 45°C。.....	70
圖 3.21	由公式(20)所得之 2-吡咯甲醛於四氯化碳系統的線性圖。其四組溫度分別為： $(-\circ-)$ 15°C， $(-\bullet-)$ 25°C， $(-\square-)$ 35°C， $(-\blacksquare-)$ 45°C。.....	70
圖 3.22	由公式(21)所得之 2-吡咯甲醛於四氯化碳系統的線性圖。其四組溫度分別為： $(-\circ-)$ 15°C， $(-\bullet-)$ 25°C， $(-\square-)$ 35°C， $(-\blacksquare-)$ 45°C。.....	71
圖 3.23	由公式(22)所得之 2-吡咯甲醛於四氯化碳系統的線性圖。其四組溫度分別為： $(-\circ-)$ 15°C， $(-\bullet-)$ 25°C， $(-\square-)$ 35°C， $(-\blacksquare-)$ 45°C。.....	71
圖 3.24	由公式(31)所得之 2-吡咯甲醛於四氯化碳系統的線性圖。其四組溫度分別為： $(-\circ-)$ 15°C， $(-\bullet-)$ 25°C， $(-\square-)$ 35°C， $(-\blacksquare-)$ 45°C。.....	72
圖 3.25	2-吡咯甲醛於四氯化碳系統中，由 $\ln K_d$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff Plot。此處的 K_d 為單雙體自結合平衡常數。.....	73
圖 3.26	2-吡咯甲醛於四氯化碳系統中，由 $\ln K_i$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff Plot。此處的 K_i 為構型轉換平衡常數。.....	73

圖 3.27	2-吡咯甲醛於四氯化碳系統中，由 $A_m[1+K_i+2(K_dA_d/\epsilon_d b)^{1/2}]/[B]_0 b$ 對 $(K_dA_d/\epsilon_d b)^{1/2}$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。.....	74
圖 3.28	2-吡咯甲醛於四氯化碳系統之順式單體的總吸收度 A_c 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。理論線可由公式(49)求得。....	74
圖 3.29	2-吡咯甲醛於四氯化碳系統之反式單體的總吸收度 A_t 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。理論線可由公式(50)求得。...	75
圖 3.30	2-吡咯甲醛於四氯化碳系統之雙體的總吸收度 A_d 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。理論線可由公式(51)求得。.....	75
圖 3.31	2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統中，在 35°C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下：0.0459 mol L ⁻¹ ，0.0376 mol L ⁻¹ ，0.0296 mol L ⁻¹ ，0.0215 mol L ⁻¹ ，0.0137 mol L ⁻¹ 。.....	86
圖 3.32	2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統在 35°C，濃度為 0.0415 mol L ⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。.....	86
圖 3.33	2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統不同溫度下的順式單體位移 ν_{NH} 對 $(D-1)/(2D+1)$ 作圖。其中 D 為四氯乙烯的介電常數。.....	87
圖 3.34	2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統的 A_d/A_c^2 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。.....	87
圖 3.35	2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統的 A_t/A_c 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。.....	88
圖 3.36	由公式(20)所得之 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。.....	88
圖 3.37	由公式(21)所得之 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。.....	89
圖 3.38	由公式(22)所得之 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。.....	89
圖 3.39	由公式(31)所得之 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。.....	90

圖 3.40	2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統中，由 $\ln K_d$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff Plot。此處的 K_d 為單雙體自結合平衡常數。.....	91
圖 3.41	2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統中，由 $\ln K_i$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff Plot。此處的 K_i 為構型轉換平衡常數。.....	91
圖 3.42	2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統中，由 $A_m[1+K_i+2(K_d A_d/\epsilon_d b)^{1/2}]/[B]_0 b$ 對 $(K_d A_d/\epsilon_d b)^{1/2}$ 作圖。其四組溫度分別為： $(-\circ-)$ 15°C， $(-\bullet-)$ 25°C， $(-\square-)$ 35°C， $(-\blacksquare-)$ 45°C。.....	92
圖 3.43	2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統之順式單體的總吸收度 A_c 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為： $(-\circ-)$ 15°C， $(-\bullet-)$ 25°C， $(-\square-)$ 35°C， $(-\blacksquare-)$ 45°C。理論線可由公式(49)求得。.....	92
圖 3.44	2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統之反式單體的總吸收度 A_t 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為： $(-\circ-)$ 15°C， $(-\bullet-)$ 25°C， $(-\square-)$ 35°C， $(-\blacksquare-)$ 45°C。理論線可由公式(50)求得。.....	93
圖 3.45	2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統之雙體的總吸收度 A_d 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為： $(-\circ-)$ 15°C， $(-\bullet-)$ 25°C， $(-\square-)$ 35°C， $(-\blacksquare-)$ 45°C。理論線可由公式(51)求得。.....	93
圖 3.46	2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統中，在 35°C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下： $0.0468 \text{ mol L}^{-1}$ ， $0.0394 \text{ mol L}^{-1}$ ， $0.0318 \text{ mol L}^{-1}$ ， $0.0244 \text{ mol L}^{-1}$ ， $0.0168 \text{ mol L}^{-1}$ 。.....	104
圖 3.47	2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統在 35°C，濃度為 $0.0281 \text{ mol L}^{-1}$ 時所作的 NH 基適解譜線。.....	104
圖 3.48	2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統不同溫度下的順式單體位移 ν_{NH} 對 $(D-1)/(2D+1)$ 作圖。其中 D 為三氯乙烯的介電常數。.....	105
圖 3.49	2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統的 A_d/A_c^2 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為： $(-\circ-)$ 15°C， $(-\bullet-)$ 25°C， $(-\square-)$ 35°C， $(-\blacksquare-)$ 45°C。.....	105
圖 3.50	2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統的 A_t/A_c 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為： $(-\circ-)$ 15°C， $(-\bullet-)$ 25°C， $(-\square-)$ 35°C， $(-\blacksquare-)$ 45°C。.....	106
圖 3.51	由公式(20)所得之 2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統的線性圖。其四組溫度分別為： $(-\circ-)$ 15°C， $(-\bullet-)$ 25°C， $(-\square-)$ 35°C， $(-\blacksquare-)$ 45°C。.....	106
圖 3.52	由公式(21)所得之 2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統的線性圖。其四組溫度分別為： $(-\circ-)$ 15°C， $(-\bullet-)$ 25°C， $(-\square-)$ 35°C， $(-\blacksquare-)$ 45°C。.....	107

圖 3.53	由公式(22)所得之 2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統的線性圖。其四組溫度分別為： $(-\circ-)$ 15°C， $(-\bullet-)$ 25°C， $(-\square-)$ 35°C， $(-\blacksquare-)$ 45°C。.....	107
圖 3.54	由公式(31)所得之 2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統的線性圖。其四組溫度分別為： $(-\circ-)$ 15°C， $(-\bullet-)$ 25°C， $(-\square-)$ 35°C， $(-\blacksquare-)$ 45°C。.....	108
圖 3.55	2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統中，由 $\ln K_d$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff Plot。此處的 K_d 為單雙體自結合平衡常數。.....	109
圖 3.56	2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統中，由 $\ln K_i$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff Plot。此處的 K_i 為構型轉換平衡常數。.....	109
圖 3.57	2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統中，由 $A_m[1+K_i+2(K_dA_d/\varepsilon_d b)^{1/2}]/[B]_0 b$ 對 $(K_dA_d/\varepsilon_d b)^{1/2}$ 作圖。其四組溫度分別為： $(-\circ-)$ 15°C， $(-\bullet-)$ 25°C， $(-\square-)$ 35°C， $(-\blacksquare-)$ 45°C。.....	110
圖 3.58	2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統之順式單體的總吸收度 A_c 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為： $(-\circ-)$ 15°C， $(-\bullet-)$ 25°C， $(-\square-)$ 35°C， $(-\blacksquare-)$ 45°C。理論線可由公式(49)求得。...	110
圖 3.59	2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統之反式單體的總吸收度 A_t 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為： $(-\circ-)$ 15°C， $(-\bullet-)$ 25°C， $(-\square-)$ 35°C， $(-\blacksquare-)$ 45°C。理論線可由公式(50)求得。...	111
圖 3.60	圖 3.59 2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統之雙體的總吸收度 A_d 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為： $(-\circ-)$ 15°C， $(-\bullet-)$ 25°C， $(-\square-)$ 35°C， $(-\blacksquare-)$ 45°C。理論線可由公式(51)求得。...	111
圖 3.61	2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統中，在 35°C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下： $0.0398 \text{ mol L}^{-1}$ ， $0.0348 \text{ mol L}^{-1}$ ， $0.0299 \text{ mol L}^{-1}$ ， $0.0248 \text{ mol L}^{-1}$ ， $0.0199 \text{ mol L}^{-1}$ 。其中 π -acceptor 為苯，濃度固定為 0.5 mol L^{-1} 。.....	117
圖 3.62	2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統在 15°C，濃度為 $0.0404 \text{ mol L}^{-1}$ 時所作的 NH 基適解譜線。其中 π -acceptor 為苯，濃度固定為 0.4 mol L^{-1} 。.....	117
圖 3.63	由公式(58)所得之 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統之線性圖；在四組溫度下， π -acceptor 為苯 $[X]$ 時， \bullet 表示 $[X]_0 = 0.4 \text{ mol L}^{-1}$ 而 \circ 表示 $[X]_0 = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ 。.....	118
圖 3.64	2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統中， π -acceptor 為苯時，由 $\ln K_x$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot。此處的 K_x 為異結合平衡常數。.....	119

圖 3.65	2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統中，在 35°C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下： $0.0397 \text{ mol L}^{-1}$ ， $0.0348 \text{ mol L}^{-1}$ ， $0.0299 \text{ mol L}^{-1}$ ， $0.0247 \text{ mol L}^{-1}$ ， $0.0199 \text{ mol L}^{-1}$ 。其中 π -acceptor 為甲苯，濃度固定為 0.5 mol L^{-1} 。.....	125
圖 3.66	2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統在 15°C，濃度為 $0.0248 \text{ mol L}^{-1}$ 時所作的 NH 基適解譜線。其中 π -acceptor 為甲苯，濃度固定為 0.5 mol L^{-1} 。.....	125
圖 3.67	由公式(58)所得之 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統之線性圖；在四組溫度下， π -acceptor 為甲苯[X]時，●表示 $[X]_0 = 0.4 \text{ mol L}^{-1}$ 而 ○表示 $[X]_0 = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ 。.....	126
圖 3.68	2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統中， π -acceptor 為甲苯時，由 $\ln K_x$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot。此處的 K_x 為異結合平衡常數。.....	127
圖 3.69	2-吡咯甲醛於不同溶劑中及四組不同溫度下的順式單體位移 ν_{NH} 對 $(D-1)/(2D+1)$ 作圖。其中 D 為介電常數。.....	129
圖 3.70	2-吡咯甲醛分子經由 C=O 與 pyrrole ring 間 C-C 旋轉所形成的位能變化(torsional potential)。.....	133



表目錄

表 1	一些分子間氫鍵的熱力學參數值參考.....	4
表 3.1	在不同溫度下，2-吡咯甲醛在正辛烷系統中，於各種濃度時，順式單體、反式單體及雙體的吸收位置、半高寬與總吸收度。...	45
表 3.2	2-吡咯甲醛於正辛烷系統中，在不同溫度下求得之單雙體自結合平衡常數 K_d 、構型轉換平衡常數 K_i 、順式單體吸收係數 ϵ_c 、反式單體吸收係數 ϵ_t 、雙體吸收係數 ϵ_d ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合與構型轉換之標準反應焓 ΔH° 及反應熵 ΔS° 。.....	49
表 3.3	在不同溫度下，2-吡咯甲醛在四氯化碳系統中，於各種濃度時，順式單體、反式單體及雙體的吸收位置、半高寬與總吸收度。.....	63
表 3.4	2-吡咯甲醛於四氯化碳系統中，在不同溫度下求得之單雙體自結合平衡常數 K_d 、構型轉換平衡常數 K_i 、順式單體吸收係數 ϵ_c 、反式單體吸收係數 ϵ_t 、雙體吸收係數 ϵ_d ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合與構型轉換之標準反應焓 ΔH° 及反應熵 ΔS° 。.....	67
表 3.5	在不同溫度下，2-吡咯甲醛在四氯乙烯系統中，於各種濃度時，順式單體、反式單體及雙體的吸收位置、半高寬與吸收面積。.....	81
表 3.6	2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統中，在不同溫度下求得之單雙體自結合平衡常數 K_d 、構型轉換平衡常數 K_i 、順式單體吸收係數 ϵ_c 、反式單體吸收係數 ϵ_t 、雙體吸收係數 ϵ_d ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合與構型轉換之標準反應焓 ΔH° 及反應熵 ΔS° 。.....	85
表 3.7	在不同溫度下，2-吡咯甲醛在三氯乙烯系統中，於各種濃度時，順式單體、反式單體及雙體的吸收位置、半高寬與總吸收度。.....	99
表 3.8	2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統中，在不同溫度下求得之單雙體自結合平衡常數 K_d 、構型轉換平衡常數 K_i 、順式單體吸收係數 ϵ_c 、反式單體吸收係數 ϵ_t 、雙體吸收係數 ϵ_d ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合與構型轉換之標準反應焓 ΔH° 及反應熵 ΔS° 。.....	103
表 3.9	在不同溫度下，2-吡咯甲醛在四氯乙烯系統中，而 π -acceptor 為苯時，於各種濃度時順式單體、反式單體、錯體及雙體的總吸收度。.....	114

表 3.10	2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統中，而 π -acceptor 為苯時，在不同溫度下所求得之異結合平衡常數 K_x 及錯體吸收係數 ϵ_x ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的異結合之標準反應焓 ΔH° 及反應熵 ΔS° 。.....	116
表 3.11	在不同溫度下，2-吡咯甲醛在四氯乙烯系統中，而 π -acceptor 為甲苯時，於各種濃度時順式單體、反式單體、錯體及雙體的總吸收度。.....	122
表 3.12	2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統中，而 π -acceptor 為甲苯時，在不同溫度下所求得之異結合平衡常數 K_x 及錯體吸收係數 ϵ_x ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的異結合之標準反應焓 ΔH° 及反應熵 ΔS° 。.....	124



第一章 緒論

1.1 氫鍵簡介

氫鍵在生化上扮演了重要的角色，尤其在蛋白質¹⁻⁴、去氧核糖核酸⁵、酵素⁶或藥物化學中，氫鍵提供其結構穩定的最主要作用力。蛋白質中的 α -螺旋體與 β -折疊片是以 $N-H\cdots O=C$ 為氫鍵結合的形式，其中 β -折疊片透過分子間作用力而形成的聚集方式被發現與老年癡呆症、傳染性蛋白質疾病與神經性退化疾病有關⁷。而2-吡咯甲醛分子透過氫鍵的自結合被視為研究 β -折疊片基本架構的模型⁸。

氫鍵最早的研究在1920年發表⁹，Latimer與Rodebush在文獻中提到關於分子在液態中產生自結合的現象，當時自結合現象被認為可能是由於兩個偶極距(dipole)互相吸引使液體有較高的介電常數所致，但在比較HCl與H₂O時發現，雖然HCl的偶極距大於H₂O，但其在液態中的介電常數卻遠小於H₂O，且H₂O可產生自結合，而HCl卻無自結合的現象。此種H₂O的自結合現象也不能以雙鍵或參鍵作解釋，於是解釋為：以氫原子為核心同時被兩個遵守八隅體的原子吸引而構成一種弱的鍵結。為當時作者對氫鍵作的解釋。

氫鍵形成的條件為：當一個質子提供者(proton donor, A-H)去接近另一個質子接受者(proton acceptor, B)時，表示為 $A-H\cdots B$ ，其中A

為高電負度的原子(如: N、O、S、F、Cl、Br、I)，而B為含有孤立電子對的高電負度原子或含有 π 電子雲的未飽和系統(如:芳香族化合物)。氫鍵的能量較共價鍵小但較凡得瓦爾力大，依其作用力強弱區分為弱 (<3 kcal / mol)、中(3-10 kcal / mol)及強(>10 kcal / mol)的氫鍵三種。氫鍵的作用力可以發生在分子內或分子間。相同的分子間之氫鍵作用稱為自結合，不同的的分子間之氫鍵作用稱為異結合，同一分子內之氫鍵作用為分子內氫鍵。分子內氫鍵只會影響分子之電子結構，但不會改變其物理性質。但具有分子間氫鍵的分子對其物理性質與不含氫鍵的系統有很大的不同。一般來說，沸點與熔點隨分子量的增加而增加。分子間氫鍵的鍵結造成表象(apparent)分子量上升而使沸點與熔點升高。分子間氫鍵使分子的蒸氣壓下降，而為了達到未含氫鍵時的蒸氣壓，此時溫度必須提高以提供更多的平均動能來克服氫鍵的吸引力而造成沸點與熔點的升高¹⁰。若水不具氫鍵，則在一大氣壓下其熔點與沸點分別為 -90 °C與 10 °C，而不是 0 °C與 100 °C⁵。分子間氫鍵也提高物質的汽化熱與 Trouton's 常數($\Delta H_{\text{vap}} / T_{\text{boiling}} \sim 22$ cal / mol K)，如水及乙醇分別為 26 與 26.9 cal / mol K¹⁰，因為含氫鍵的物質需要更高的汽化熱來打斷氫鍵，雖然氫鍵使物質的沸點上升，但其汽化熱增加得更多而使其偏離 Trouton's 常數。在氫鍵系統中由於分子結構增大，造成分子的自由度降低而使黏度上升。另外分

子間氫鍵的生成也使分子的介電常數及偶極距變大；而形成分子內氫鍵的分子則介電常數很低。介電常數與偶極距成正比，若分子 A-H 的偶極距為 μ ，當分子自結合為雙體時 A-H \cdots A-H 的偶極距則為 2μ ，此時介電常數的增加量正比於 $2\mu^2$ 至 $(2\mu)^2$ 之間。

1.2 影響氫鍵平衡的三種主要因素^{6,11}

- (a) 濃度效應：當濃度上升時，單體與自結合形成的雙體或多體之吸收度也會上升，而吸收位移的頻率會下降。利用濃度對吸收度的關係，可求出該分子在特定溶劑中的吸收係數與自結合平衡常數。
- (b) 溫度效應：由於升高溫度會破壞氫鍵的鍵結，使平衡往單體的方向移動，造成單體的吸收度增加而雙體或多體的吸收度減少；同時吸收位移的頻率會上升。可藉由改變不同溫度，求出不同溫度的自結合平衡常數，可求出該分子在特定溶劑中的的相關熱力學常數。
- (c) 溶劑效應：溶劑的極性大小對分子間氫鍵影響很大。當溶劑的極性增加時，其介電常數也增加，則溶劑對該分子的吸引力增強，自結合的強度減弱，平衡往單體的方向移動，使自結合平衡常數變小；同時吸收位移的頻率會下降，而自結合的標準反應焓與反應熵的絕對值也會下降。根據文獻，自結合氫鍵的能量與介電常

數的倒數成正比關係¹²。

1.3 量測氫鍵的方法

Errera 及 Mollet 於 1936 利用 IR 探討醇類分子在四氯化碳系統中的氫鍵性質。接著便有許多不同的方法開始研究在非極性溶劑中，醇類及酚類分子藉由氫鍵作用形成的自結合。一般常用的儀器有核磁共振¹³⁻²⁰、紅外線光譜²¹⁻²⁶、近紅外線光譜²⁷、紫外光/可見光²⁸、超音波²⁹、中子繞射³⁰、X 射線繞射³¹、介電常數^{32,33}、蒸氣壓³⁴及熱容量^{35,36}等的方法。其中又以紅外線光譜與核磁共振法最常被使用。

不同的方法偵測到氫鍵不同的面向，利用 IR、拉曼與微波光譜偵測氫鍵所觀測的是分子振動運動的變化；NMR 觀測到的是質子的電子環境改變所造成的化學位移；繞射儀偵測到的是氫鍵鍵長與鍵角的變化；熱分析儀所觀察到的是氫鍵的鍵能。下表為利用各種物理方法所測得的一些分子間氫鍵的熱力學參數值。

表 1 一些分子間氫鍵的熱力學參數值參考¹⁰

Type of H bond	System	Phase or Solvent	$-\Delta G^{\circ}$ (kcal/mol)	$-\Delta H^{\circ}$ (kcal/mol)	$-\Delta S^{\circ}$ (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
	methanol	vapor	0.95±0.09	7.6±1.4	23±4.5	IR

	water-dioxane	CCl ₄	-	3.3-3.7	-	NMR
	phenol-acetone	CCl ₄	1.5	4.7±0.3	10.8±1.0	IR
O-H···O-	phenol-dioxane	CCl ₄	0.93	5±0.2	13.9±0.7	IR
	phenol-dioxane	isooctane	-	5.5±0.1	-	UV
	phenol-n-butyl ether	CCl ₄	1.09	5.7±0.1	15.5	IR
-N-H···N	Indole-pyridine	CCl ₄	-0.81	3.6±1.2	9.6±4.0	IR
	pyrrole-pyridine	CCl ₄	0.54	3.2	8.9	IR
	aniline	C ₆ H ₁₂	-0.54	1.69±0.22	7.7	IR
	aniline-pyridine	C ₆ H ₁₂	0.3	3.43	10.5	IR
-N-H···O=C-	3,5-dimethylpyrazole	CCl ₄	-	4.6±0.4	-	IR
	γ-butyrolactam	CCl ₄	1.66	3.5±0.4	6.2	IR
	2-pyridone	CCl ₄	2.63	4.4±0.4	6.0	IR

1.4 氫鍵結合常見的模式

本實驗室之前處理的氫鍵結合模式為單體-環狀雙體自結合系統，利用具有較大立體障礙的醇類如：2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇 (2,2-dimethyl-3-ethyl-3-pentanol 簡稱 DMEP) 及 3-乙基-2-甲基-3-戊醇 (3-ethyl-2-methyl-3-pentanol 簡稱 EMP) 作自結合，以確保該分子不會形成線性雙體或多體。其他文獻的處理模式則有線性連續自結合模式^{14,26}：其假設醇類的 OH 基以線性方式自結合，在平衡時 $K_1=K_2=K_3=\dots K_n$ 。另有單體雙體多體模式³⁷：也認為醇類為線性自結合，但是雙體的平衡常數 K_1 則不同於多體平衡常數 $K_2=K_3=\dots K_n$ ，若只用雙體的平衡常數作校正，則當濃度增加時雙體的平衡常數也會增

加，証明自結合不會只停留在雙體；但當遇到較大立體障礙的分子則雙體的平衡常數不再隨濃度增加而改變。最後還有一種模式為單體三體多體模式：其假設雙體的量很少而忽略且環狀三體為一種穩定的六圓環結構，因此推斷最小的自結合單位為三體³⁸。

我們選擇 2-吡咯甲醛(2-pyrrolecarbaldehyde)分子利用 N-H...O=C 為氫鍵作自結合，在處理單雙體自結合系統時，發現該分子即使在鈍性溶劑或非極性溶劑中中仍存在兩種構型異構物。因此我們導証新的公式，以考慮單雙體自結合與構型轉換兩種平衡的存在，並將該分子溶解在正辛烷、四氯化碳、四氯乙烯及三氯乙烯四種不同的系統中，觀察溶劑效應對相關熱力學參數的影響。在後兩組系統，我們加入苯(benzene)或甲苯(toluene)作為 π -質子接受者(π -acceptor)於之前的四氯乙烯系統中形成錯體(complex)，此為異結合系統。

第二章 理論

2.1 摘要

在探討 2-吡咯甲醛(2-pyrrolicarbaldehyde)利用 N-H 及 C=O 的分子間氫鍵，形成環狀雙體而產生單雙體自結合平衡時，同時存在另一種平衡，即單體本身 pyrrole ring 與 C=O 中間的 C-C 鍵旋轉而形成順反兩式平衡。我們嘗試在第一部分推導新的公式，並利用 IR 光譜於固定溫度中在不同濃度下的順式單體、反式單體及雙體 N-H 吸收度的變化，求出順式單體吸收係數 ϵ_c 、反式單體吸收係數 ϵ_t 、雙體吸收係數 ϵ_d 、單雙體自結合平衡常數 K_d 及構型轉換平衡常數 K_i 。另外，在此兩種平衡共存的同時，加入芳香族化合物(aromatic compound)作為 π -質子接受者(π -acceptor)，可與單體結合成另一種氫鍵，稱為異結合，此為第三個平衡，利用第一部分求得的順式單體吸收係數 ϵ_c 及反式單體吸收係數 ϵ_t 代入在第二部份推導的公式，並利用 IR 光譜於固定溫度中在不同濃度下的順式單體、反式單體及錯體 N-H 吸收度變化以求得錯體吸收係數 ϵ_x 及異結合平衡常數 K_x 。

2.2 推導

2.2.1 第一部分 分子間氫鍵的自結合與分子內的構型轉換

考慮溶質 B 如 2-吡咯甲醛(2-pyrrolicarbaldehyde)在溶劑中，因順式單體(pyrrole 與 C=O 在同一邊)利用分子間氫鍵形成環狀雙體的單雙體自結合平衡，及因 C-C 鍵旋轉造成分子由順式單體到反式單體(pyrrole 與 C=O 在相反邊)的順反兩式平衡，因此有兩種平衡同時存在。



B_c 、 B_t 及 B_2 分別表示順式單體、反式單體及環狀雙體；而 $[B_c]$ 、 $[B_t]$ 及 $[B_2]$ 分別為其濃度。

構型轉換平衡常數 K_i 表示為

$$K_i = \frac{[B_t]}{[B_c]} \quad (3)$$

單雙體平衡常數 K_d 表示為

$$K_d = \frac{[B_2]}{[B_c]^2} \quad (4)$$

初始濃度 $[B]_o$ 與反應後的順式單體、反式單體及雙體平衡濃度分別為 $[B_c]$ 、 $[B_t]$ 及 $[B_2]$ 須滿足質量守恆關係

$$[B]_o = [B_c] + [B_t] + 2[B_2] \quad (5)$$

將(3)及(4)式改為

$$\frac{1}{[B_c]} = \frac{K_i}{[B_t]} = \frac{K_d [B_c]}{[B_2]} \quad (6)$$

由合比定理、(6)及(5)式得

$$\frac{1}{[B_c]} = \frac{1 + K_i + 2K_d [B_c]}{[B_c] + [B_t] + 2[B_2]} = \frac{1 + K_i + 2K_d [B_c]}{[B]_o} \quad (7)$$

將(7)式移項得

$$\frac{[B]_o}{[B_c]} = 1 + K_i + 2K_d [B_c] \quad (8)$$

將(3)式代入(8)式得

$$\frac{[B]_o}{[B_t]} = \frac{1 + K_i + 2K_d[B_c]}{K_i} \quad (9)$$

將(4)式代入(8)式得

$$\frac{[B]_o}{[B_2]} = \frac{1 + K_i + 2K_d[B_c]}{K_d[B_c]} \quad (10)$$

由比爾定律(Beer-Lambert's law)知，若 A_c 、 A_t 及 A_d 為該分子的順式單體總吸收度、反式單體總吸收度及環狀雙體總吸收度，則

$$A_c = \int_{band} A_c(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = \int_{band} \varepsilon_c(\tilde{\nu})b[B_c]d\tilde{\nu} = \varepsilon_c b[B_c] \quad (11)$$

$$A_t = \int_{band} A_t(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = \int_{band} \varepsilon_t(\tilde{\nu})b[B_t]d\tilde{\nu} = \varepsilon_t b[B_t] \quad (12)$$

$$A_d = \int_{band} A_d(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = \int_{band} \varepsilon_d(\tilde{\nu})b[B_2]d\tilde{\nu} = \varepsilon_d b[B_2] \quad (13)$$

其中 ε_c 、 ε_t 及 ε_d 為該分子之順式單體吸收係數、反式單體吸收係數及環狀雙體吸收係數， $\tilde{\nu}$ 表波數，單位為 cm^{-1} ，而 $\varepsilon(\tilde{\nu})$ 及 $A(\tilde{\nu})$ 表物質在該波數 $\tilde{\nu}$ 下之吸收係數及吸收度， b 為光徑長度，可由干涉圖譜(interference pattern)測得，請參考附錄一。

將(11)式中的 $[B_c]$ ，代入(8)式得

$$\frac{[B]_o}{A_c} = \left(\frac{1+K_i}{\varepsilon_c b}\right) + \left(\frac{2K_d}{\varepsilon_c^2 b}\right)A_c \quad (14)$$

將(12)式及(11)式中的[B_t]及[B_c]，代入(9)式得

$$\frac{[B]_o}{A_t} = \left(\frac{1+K_i}{K_i \varepsilon_t b}\right) + \left(\frac{2K_d}{K_i \varepsilon_t \varepsilon_c b}\right)A_c \quad (15)$$

將(13)及(11)式中的[B₂]及[B_c]，代入(10)式得

$$\frac{[B]_o}{A_d} = \left(\frac{2}{\varepsilon_d b}\right) + \left[\frac{(1+K_i)\varepsilon_c}{K_d \varepsilon_d}\right] \frac{1}{A_c} \quad (16)$$

此分子雙體的總吸收度遠大於單體總吸收度，為減小作線性迴歸時的誤差，將(14)、(15)及(16)式中的 A_c 轉變為 A_d。分別將(4)及(13)式改為

$$[B_c] = \frac{[B_2]^{1/2}}{K_d^{1/2}} \quad (17)$$

$$[B_2] = \frac{A_d}{\varepsilon_d b} \quad (18)$$

將(17)式代入(11)式中的[B_c]後，再以(18)式的[B₂]代入替換得

$$A_c = \left(\frac{\varepsilon_c b^{1/2}}{K_d^{1/2} \varepsilon_d^{1/2}} \right) A_d^{1/2} \quad (19)$$

將(19)式分別代入(14)、(15)及(16)式中的 A_c 得

$$\frac{[B]_o}{A_c} = \left(\frac{1+K_i}{\varepsilon_c b} \right) + \left(\frac{2K_d^{1/2}}{\varepsilon_c \varepsilon_d^{1/2} b^{3/2}} \right) A_d^{1/2} \quad (20)$$

$$\frac{[B]_o}{A_t} = \left(\frac{1+K_i}{K_i \varepsilon_t b} \right) + \left(\frac{2K_d^{1/2}}{K_i \varepsilon_t \varepsilon_d^{1/2} b^{3/2}} \right) A_d^{1/2} \quad (21)$$

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

利用(20)式，以 $Y = [B]_o / A_c$ 對 $X = A_d^{1/2}$ 作線性迴歸，可得截距

Q_c 及斜率 P_c

$$Q_c = \frac{1+K_i}{\varepsilon_c b} \quad (23)$$

$$P_c = \frac{2K_d^{1/2}}{\varepsilon_c \varepsilon_d^{1/2} b^{3/2}} \quad (24)$$

利用(21)式，以 $Y = [B]_o / A_t$ 對 $X = A_d^{1/2}$ 作線性迴歸，可得截距

Q_t 及斜率 P_t

$$Q_t = \frac{1 + K_i}{K_i \varepsilon_t b} \quad (25)$$

$$P_t = \frac{2K_d^{1/2}}{K_i \varepsilon_t \varepsilon_d^{1/2} b^{3/2}} \quad (26)$$

利用(22)式，以 $Y = [B]_o / A_d$ 對 $X = A_d^{-1/2}$ 作線性迴歸，可得截距

Q_d 及斜率 P_d

$$Q_d = \frac{2}{\varepsilon_d b} \quad (27)$$

$$P_d = \frac{1 + K_i}{K_d^{1/2} \varepsilon_d^{1/2} b^{1/2}} \quad (28)$$



將(27)式移項可求得 ε_d

$$\varepsilon_d = \frac{2}{Q_d b} \quad (29)$$

在(23)-(28)式中，因參數的相依性，若欲求得其他參數 ε_c 、 ε_t 、 K_d 及 K_i ，則須再推導除(20)、(21)及(22)式外第四條公式，以求取第四組斜率及截距。因此分別將(11)、(12)及(13)式中的 $[B_c]$ 、 $[B_t]$ 及 $[B_2]$ 代入(5)式，並移項得

$$[B]_o - \frac{2A_d}{\varepsilon_d b} = \frac{A_c}{\varepsilon_c b} + \frac{A_t}{\varepsilon_t b} \quad (30)$$

將(23)、(25)及(27)式中的 $\varepsilon_c b$ 、 $\varepsilon_t b$ 及 $\varepsilon_d b$ 代入(30)式，除以 A_c 後並移項得

$$\frac{[B]_o}{A_c} = \left[\left(\frac{A_t}{A_c} \right) \frac{Q_t K_i}{1 + K_i} + \frac{Q_c}{1 + K_i} \right] + Q_d \frac{A_d}{A_c} \quad (31)$$

利用(31)式，以 $Y = [B]_o / A_c$ 對 $X = A_d / A_c$ 作線性迴歸，可得截距 Q_4 及斜率 P_4

$$Q_4 = \left(\frac{A_t}{A_c} \right) \left(\frac{Q_t K_i}{1 + K_i} \right) + \frac{Q_c}{1 + K_i} \quad (32)$$

$$P_4 = Q_d \quad (33)$$

由(31)式求得的 P_4 應與(22)式的 Q_d 相同，即 $Q_d / P_4 = 1$ 。因此可由實驗求得 Q_d / P_4 之值是否接近於1，以此檢驗 ε_d 的準確度。

推導公式(20)-(22)及(31)式時的主要假設為：

- (a) 溶質吸收度遵守比爾定律(Beer-Lambert's law)，以吸收度不超過1.5為主，因此須注意溶液的濃度範圍。
- (b) 該分子的雙體形式只有一種，為環狀雙體，由順式單體藉由分子間氫鍵鍵結而成。

(c) 溶質與溶劑間無氫鍵作用，因此須注意溶劑的選擇。

(d) 溶液為理想溶液，在固定溫度下的平衡常數 K 及吸收係數 ε 為定值。因此由(11)及(12)式，代入(3)式可知，溶質在同一溶劑及溫度下， A_t/A_c 為定值。

由適解(fitting)得知，在相同溶劑及溫度時，該分子的 A_t/A_c 比值為固定比例。若分子在不同的溶劑及溫度時，由實驗及適解(fitting)求得的值會有不同。將(32)式中的 K_i 移項後，再代入由適解(fitting)得知的 A_t/A_c 比值，可求得 K_i

$$K_i = \frac{Q_c - Q_4}{Q_4 - \left(\frac{A_t}{A_c}\right)Q_t} \quad (34)$$



分別將(23)及(25)式中的 ε_c 及 ε_t 移項後，再代入由(34)式求得的 K_i ，可求得 ε_c 及 ε_t

$$\varepsilon_c = \frac{1 + K_i}{Q_c b} \quad (35)$$

$$\varepsilon_t = \frac{1 + K_i}{K_i Q_t b} \quad (36)$$

將(28)式中的 $K_d^{1/2}$ 移項並乘以平方後，再代入由(29)及(34)式求得的 ε_d 及 K_i ，可求得 K_d

$$K_d = \frac{(1+K_i)^2}{P_d^2 \varepsilon_d b} \quad (37)$$

由(29)及(34)-(37)式，可分別求得 ε_d 、 K_i 、 ε_c 、 ε_t 及 K_d 五個參數。

另外，可由下面三個公式(42)、(43)及(44)式，檢驗實驗的準確度。將(23)-(25)及(28)式改為：

$$1+K_i = Q_c \varepsilon_c b \quad (38)$$

$$K_d^{1/2} = \frac{1}{2} P_c \varepsilon_c \varepsilon_d^{1/2} b^{3/2} \quad (39)$$

$$\varepsilon_t = \frac{1+K_i}{Q_t K_i b} \quad (40)$$



$$K_d^{1/2} = \frac{1+K_i}{P_d \varepsilon_d^{1/2} b^{1/2}} \quad (41)$$

將(38)及(39)式代入(28)式，經移項消去後，再以(29)式的 ε_d 代入替換得

$$\frac{P_c P_d}{Q_c Q_d} = 1 \quad (42)$$

將(40)及(41)式代入(26)式，經移項消去後，再以(29)式的 ε_d 代入替換

得

$$\frac{P_t P_d}{Q_t Q_d} = 1 \quad (43)$$

將(39)及(40)式代入(26)式，經移項消去後，再以(38)式的 $1+K_i$ 代入替換得

$$\frac{P_c Q_t}{Q_c P_t} = 1 \quad (44)$$

由實驗求得之值分別代入(42)、(43)及(44)式，其值越接近 1，表示實驗的準確度越高。

最後，利用不同溫度下求得的 K_d 或 K_i 值，分別作 van't Hoff plot, $\ln K = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT)$ ，以 $Y = \ln K$ 對 $X = T^{-1}$ 作線性迴歸，可得斜率 $-\Delta H^\circ / R$ 及截距 $\Delta S^\circ / R$ ，可求出單雙體自結合或構型轉換的 ΔH° 及 ΔS° 。在量測的溫度範圍內， ΔH° 及 ΔS° 不隨溫度變化。

雙體的氫鍵鍵結形式為環狀雙體或線性雙體，一直是引起討論話題。為了證明雙體型式，我們推導以下公式驗證。假設若是環狀雙體型式，所有環狀雙體的 N-H 皆形成氫鍵，因此並無雙體的終端基訊號，即環狀雙體無單獨的 N-H 振動吸收，而未形成氫鍵的 N-H 吸收全部來自單體；反之，若是線性雙體的型式，則含有未形成氫鍵

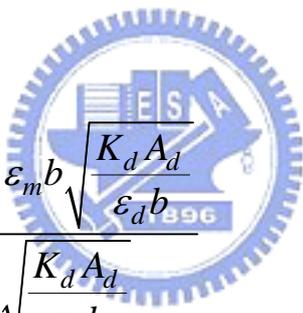
的 N-H 吸收，為雙體的終端基訊號。若此部份的總吸收度與單體的 N-H 的總吸收度重疊時，可用以下公式驗證。

首先假設若雙體是線性雙體，則單體及內含雙體終端基的總吸收度為

$$A_m = \varepsilon_c b [B_c] + \varepsilon_t b [B_t] + \varepsilon_m b [B_2] \quad (45)$$

其中 ε_m 為未形成氫鍵的雙體終端基吸收係數。

將(45)式除以 $[B]_0$ ，再分別以(8)-(10)、(4)及(13)式代入替換得



$$\frac{A_m}{[B]_0} = \frac{\varepsilon_c b + \varepsilon_t b K_i + \varepsilon_m b \sqrt{\frac{K_d A_d}{\varepsilon_d b}}}{1 + K_i + 2 \sqrt{\frac{K_d A_d}{\varepsilon_d b}}} \quad (46)$$

經整理後得

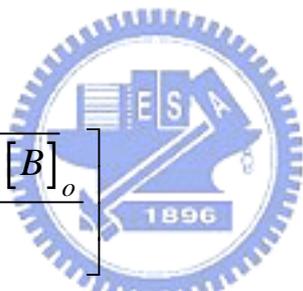
$$\frac{A_m}{[B]_0 b} (1 + K_i + 2 \sqrt{\frac{K_d A_d}{\varepsilon_d b}}) = (\varepsilon_c + \varepsilon_t K_i) + \varepsilon_m \sqrt{\frac{K_d A_d}{\varepsilon_d b}} \quad (47)$$

利用 (47) 式，以 $Y = [A_m (1 + K_i + 2 \sqrt{K_d A_d / \varepsilon_d b})] / [B]_0 b$ 對

$X = \sqrt{K_d A_d / \varepsilon_d b}$ 作線性迴歸，可得截距 $Q = \varepsilon_c + \varepsilon_t K_i$ 及斜率

$P = \varepsilon_m$ 。如果雙體為線性型式，則 P 和 Q 都存在，畫出的直線為一條有斜率且斜率大於零的線；若雙體為環狀型式，則只有 Q 存在，P 不存在，畫出的直線為一條水平線。

Prokopenko³⁹ 等人在研究內醯胺類 (lactam) 系統時，探討環狀雙體平衡常數及熱力學參數與環大小變化的關係時，在 3000-3300 cm^{-1} 附近 C=O 的倍頻(1st overtone)吸收與形成氫鍵的 N-H 吸收產生干擾，無法準確地計算雙體的總吸收度，因而只使用單體的總吸收度來決定單雙體平衡常數。其利用的公式如下：

$$A = \varepsilon \left[\frac{-1 + \sqrt{1 + 8K_d [B]_o}}{4K_d} \right] \quad (48)$$


其中 K_d 為單雙體平衡常數，而 A 及 ε 為單體的總吸收度及吸收係數。其公式的計算結果，可視為單體的總吸收度對初始濃度的理論線，只適用於單雙體平衡時。在我們研究的分子同時存在單雙體平衡與構型轉換時，因此新的理論線的導証如下：

將(14)式的兩邊乘以 A_c 、移項及因式分解後，可得順式單體的總吸收度對初始濃度的理論線

$$A_c = \frac{\varepsilon_c b}{4K_d} \left[\sqrt{(1+K_i)^2 + 8K_d [B]_o} - (1+K_i) \right] \quad (49)$$

利用(3)、(11)及(12)式代入(49)式，以替換公式中的 $\varepsilon_c b$ ，經移項及消去後，可得反式單體的總吸收度對初始濃度的理論線

$$A_t = \frac{K_i \varepsilon_t b}{4K_d} \left[\sqrt{(1+K_i)^2 + 8K_d [B]_o} - (1+K_i) \right] \quad (50)$$

將(22)式的兩邊乘以 A_d 、移項及因式分解後，可得雙體的總吸收度對初始濃度的理論線

$$A_d = \frac{\varepsilon_d b}{16K_d} \left[\sqrt{(1+K_i)^2 + 8K_d [B]_o} - (1+K_i) \right]^2 \quad (51)$$

因此利用上述(49)、(50)及(51)式，分別由順式單體、反式單體及雙體的總吸收度對初始濃度的變化作圖，可得三條理論線以檢驗實驗所求得之值。

本實驗室之前^{40,41}利用 IR 探討在鈍性溶劑、非極性溶劑或低極性溶劑中，因分子間的氫鍵而產生的單雙體平衡，如 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)及 2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)。之前推導的公式如下:

單體公式 $[B]_o/A_m = (1/\epsilon_m b) + (2KA_m/\epsilon_m^2 b^2)$ 及 雙體公式

$[B]_o/A_d = (2/\epsilon_d b) + (1/\sqrt{K\epsilon_d b A_d})$, 利用此兩公式, 從適解(fitting)單體的總吸收度對初始濃度的變化, 以 $Y=[B]_o/A_m$ 對 $X=A_m$ 作線性迴歸, 由截距及斜率得 ϵ_m 及 K ; 從適解(fitting)雙體的總吸收度對初始濃度的變化, 以 $Y=[B]_o/A_d$ 對 $X=1/\sqrt{A_d}$ 作線性迴歸, 由截距及斜率得 ϵ_d 及 K 。而從此兩公式所分別求出的 K 值即為單雙體平衡常數, 可由此兩個 K 值的差異檢驗實驗品質的好壞。此方法與前人³⁹只用單體來決定平衡常數不同的地方, 在於首先用單雙體總吸收度的兩個部分來處理自結合系統, 但前提是溶液系統只由單一形式的單體和環狀雙體存在。但是要尋找適用於此公式的化合物是有困難的, 即須找到在 IR 光譜 N-H 或 O-H 振動吸收範圍裡, 單雙體吸收峰要分開得越明顯越不會互相干擾、在雙體部分需有較強的吸收、雙體須為環狀而不是線性、沒有環狀或線性多體產生。之前本實驗室找到 DMEP 及 EMP 兩種具有立體障礙的醇類在一定的溫度範圍內, 是以平面的環狀雙體自結合³³, 即可符合公式的假設。因線性氫鍵大多不會停留在雙體, 而會形成三體以上^{42,43}。本實驗室之前也研究過 2-乙醯基吡咯(2-acetylpyrrole)在四氯化碳、四氯乙烯、正辛烷及三氯甲烷溶劑中,

利用 N-H 和 C=O 形成氫鍵的自結合行為時，其所使用公式的假設也與之前相同，但在處理三氯甲烷的系統時，發現單體吸收須有兩個不同頻率的吸收峰才能適解(fitting)好且此兩根吸收峰的總吸收度有一定的比值，即兩者之間存在著平衡關係，應為不同的構型異構物所致。因此 2-乙酰基吡咯(2-acetylpyrrole)溶解在較具極性的溶劑中如三氯甲烷，存在著兩種單體(順式單體和反式單體)和一種雙體(環狀雙體)。之前在處理這類系統時，只以雙體的總吸收度帶入上述的雙體公式以求出相關的參數，但未處理兩種單體的總吸收度。

因此我們極欲想處理在較極性溶劑中，上述此類分子因 C-C 鍵旋轉所表現出的兩種單體(構型異構物)問題。而在探討 2-吡咯甲醛(2-pyrrolecarbaldehyde)溶解在四種不同的溶劑時(四氯化碳、四氯乙烯、正辛烷及三氯乙烯)，發現即使在鈍性或非極性的溶劑中，單體吸收仍有兩個吸收峰的現象，且隨著溶劑介電常數變大，較低吸收頻率之單體的總吸收度相對於較高吸收頻率之單體的總吸收度比例也變大。在相同溶劑及定溫下此兩種單體的總吸收度比值固定，因此可判斷此兩種單體存在著平衡關係，應為順反兩式異構物。

因 pyrrole ring 連接 C=O 的 SP^2 平面結構，且 pyrrole ring 的 π 電子具有較強的芳香性，會與 C=O 產生共振而使整個分子為平面結構。但 pyrrole ring 與 C=O 中間連接的 C-C 鍵是因共振而產生的雙鍵

(partial double bond)，因此 C-C 鍵仍有機會旋轉而形成構型異構物，即順式單體及反式單體。根據許多研究資料顯示^{8,44-46}，在順式單體時(pyrrole 與 C=O 在同一邊)較在反式單體(pyrrole 與 C=O 在相反邊)時穩定，因此 2-吡咯甲醛(2-pyrrolicarbaldehyde)的單體以順式單體為主；但在增加溶劑的極性時，則反式單體的相對比例會提高。因順式單體的 N-H 與 C=O 的偶極距(dipole moment)的方向相反；而反式單體的 N-H 與 C=O 的偶極距(dipole moment)的方向相同，使得反式單體的極性較順式單體大。極性較大的溶劑會與較極性的反式單體互相吸引，使反式單體產生較穩定的狀態稱為 reaction-field stabilization，以降低轉動異構物間的自由能差異^{44,46}。當極性溶劑的極性越大，越能穩定較極性較大的反式單體，因此反式單體的相對比例越大。而由統計熱力學的觀點來觀察時，根據 Boltzmann distribution 的理論，越穩定的分子其所分佈的比例會越大。也符合因順式單體較反式單體穩定，而以順式單體為主要的分佈；但當溶劑極性增加時，溶劑的偶極距(dipole moment)會與反式單體的偶極距(dipole moment)互相吸引而使反式單體更穩定，即為 solute-solvent interaction⁴⁶，因此反式單體的比例會增加。

由上述可知，2-吡咯甲醛(2-pyrrolicarbaldehyde)的兩種單體中，較低吸收頻率的單體應為反式單體，較高吸收頻率的單體應為順式單

體。由文獻得知^{8,44-46}，2-吡咯甲醛(2-pyrrolicarbaldehyde)結合成雙體時為環狀雙體，與我們之前公式的假設相同。若溶劑的介電常數增大時，即溶劑的極性增大，會與較極性的反式單體互相吸引而使反式單體穩定。

以上所推導出的方法，是分別利用溶劑中化合物的順式單體、反式單體及環狀雙體的總吸收度，在固定溫度但不同濃度下的改變，分別求出順式單體吸收係數 ϵ_c 、反式單體吸收係數 ϵ_t 、雙體吸收係數 ϵ_d 、單雙體自結合平衡常數 K_d 及順反兩式平衡常數 K_i 。對於順反兩式單體或單雙體的總吸收度重疊的部份，我們利用 Galactic 公司所出品的軟體 GRAM32AI 中的高斯—勞倫茲(Gauss-Lorentz)混合適解分佈曲線公式，可將總吸收度重疊的部份分離出來，代入我們之前推導的公式，以求出不同的參數。另外，我們也欲得知此化合物在不同溶劑下的溶劑效應，及不同溫度下對氫鍵及構型轉換的影響。

由於 FTIR 時計(time scale)夠快，可從光譜看到不同的振動吸收峰，該分子的單雙體吸收在光譜圖上為很明顯的兩個吸收峰，約在 3460cm^{-1} 附近為單體吸收峰，而約在 3277cm^{-1} 附近為雙體吸收峰。氫鍵形成時，其 N-H 伸張頻率會往低頻率移動，改變的頻率越大($\Delta\nu$)則氫鍵越強⁴⁴，而半高寬也會變大。當此分子的 N-H 與另一分子的 C=O 形成氫鍵時，其 N-H 的距離會變長，N-H 之間振動的力常數變

小，因 $\nu = (1/2\pi)\sqrt{k/u}$ ，而使 N-H 的振動頻率變小。

Asprion⁴⁷ 等人利用 FTIR 研究醇類的自結合時，假設溶液存在單體-雙體-多體，並利用高斯—勞倫茲(Gauss-Lorentz)函數將之分離出來，以求出自結合平衡常數。Schwager²⁶ 等人研究乙醇的自結合時，假設溶液存在單體-線性雙體-線性多體，利用單體的總吸收度求出兩個平衡常數。Prokopenko³⁹ 等人研究內醯胺類 (lactam) 分子的自結合時，假設溶液存在單體-環狀雙體，也利用單體的總吸收度求出平衡常數。大部分理論都只利用單體的總吸收度求平衡常數，因為雙體的總吸收度會有其他干擾。在選擇單雙體系統時，須注意單雙體的吸收峰越分開越好，雙體的總吸收度沒有多體的吸收及倍頻(1st overtone)的干擾，雙體吸收越強越好適解(fitting)。因此選擇 2-吡咯甲醛為研究的化合物時，可以符合上面的條件，也符合我們想要探討構型異構物的假設。

2.2.2 第二部份 分子間氫鍵的異結合

此部份我們加入苯(benzene)或甲苯(toluene)，以利用 π 電子雲作為質子接受者(簡稱 π -acceptor)，探討自結合外的另一種氫鍵結合，為異結合。在第一部分中，我們是探討質子提供者(A-H，簡稱 donor)與質子接受者(B，簡稱 acceptor)透過分子間氫鍵而形成自結合(如:該

分子以 N-H 當作 donor，而 C=O 當作 acceptor)。從靜電學上的觀點來看，此種氫鍵為 donor 與 acceptor 之間形成一種 dipole-dipole interaction 或 dipole-charge interaction 而結合。但從化學上的觀點來看，此種 A-H...B 或 A-H...B⁻ 的氫鍵，可視為三原子中心與四個電子間的交互影響，且在立體障礙可允許的情況下，acceptor(B) 提供其已填滿電子之軌域裡中的電子對，與 donor (A-H) 在鍵結的軌域裡產生互相作用。而此部份欲探討非慣例上常見的氫鍵，文獻中⁴⁸ 提及 phenyl ring 或 multiple bond 可作為 π -acceptor，提供 π 電子軌域裡的電子與 donor 產生作用。從靜電吸引力的觀點，認為是 donor 與 π 電子雲的負電荷作用，可視為 dipole 與 quadrupole 的互相影響。我們在探討 2-吡咯甲醛與芳香族化合物(aromatic compound) 的異結合時，2-吡咯甲醛也同時存在自結合，即自異結合共存且競爭的狀態。但由於芳香族化合物的濃度夠稀薄且定量，我們發現並不會改變原來單雙吸收峰的位置，但會造成單雙體吸收降低，因此可利用上述的狀態及由自結合求出的順反兩式單體的吸收係數當作已知，以求出異結合的關係。圖 2 為 2-吡咯甲醛和定量的苯溶於 C₂Cl₄ 系統在 15°C 時，濃度為 0.0293 mol L⁻¹ 的 IR 光譜 NH 基適解譜線。由左而右的吸收峰分別為順式單體吸收峰、反式單體吸收峰、錯體吸收峰及雙體吸收峰。不同的 π -acceptor 所產生的錯體吸收峰位置也會不同。越強的

π -acceptor，代表與 donor 的氫鍵越強，錯體吸收峰位置應越往低頻率移動。

考慮 π -acceptor(X)與溶質(B)形成錯體(BX)，而此時的 BX 包含 π -acceptor 與順式單體或反式單體形成的錯體，即 B_cX 與 B_tX 。因 donor 為 N-H 基，而 π -acceptor 為芳香族化合物，因此假設異結合與構型異構物無關。



異結合平衡常數 K_x 表示為

$$K_x = \frac{[BX]}{[B][X]} = \frac{[BX]}{[B]([X]_o - [BX])} \quad (53)$$

B、X 及 BX 分別表示單體、 π -acceptor 及錯體；而[B]、[X]及[BX]分別為其濃度， $[X]_o$ 為 π -acceptor 的初始濃度。

(53)式經整理得

$$\frac{K_x [B]}{1} = \frac{[BX]}{[X]_o - [BX]} \quad (54)$$

利用合比定律得

$$\frac{K_x [B]}{1 + K_x [B]} = \frac{[BX]}{[X]_o} \quad (55)$$

(55)式取倒數整理之後得

$$\frac{[X]_o}{[BX]} = \frac{1}{K_x [B]} + 1 \quad (56)$$

由比爾定律(Beer-Lambert's law)得知 $A_x = \epsilon_x b [BX]$ ，其中 A_x 及 ϵ_x 分別為錯體的總吸收度及吸收係數。因此(56)式可改為

$$\frac{[X]_o}{A_x} = \frac{1}{\epsilon_x b} + \left(\frac{1}{\epsilon_x b K_x} \right) \frac{1}{[B]} \quad (57)$$

而單體濃度為 $[B] = [B_c] + [B_t] = (A_c / \epsilon_c b) + (A_t / \epsilon_t b)$ 代入(57)式得

$$\frac{[X]_o}{A_x} = \frac{1}{\epsilon_x b} + \left(\frac{1}{\epsilon_x b K_x} \right) \frac{\epsilon_c b \epsilon_t b}{\epsilon_t b A_c + \epsilon_c b A_t} \quad (58)$$

利用第一部分只有單雙體及構型轉換兩種平衡時，所求得的順式單體及反式單體吸收係數當作已知代入(58)式。以 $Y = [X]_o / A_x$ 對

$X = (\epsilon_c b \epsilon_l b) / (\epsilon_l b A_c + \epsilon_c b A_l)$ 作線性迴歸，可得截距 $Q = 1/\epsilon_x b$ 及斜率

$P = 1/\epsilon_x b K_x$ 。即可求得錯體吸收係數 ϵ_x 及異結合平衡常數 K_x 。

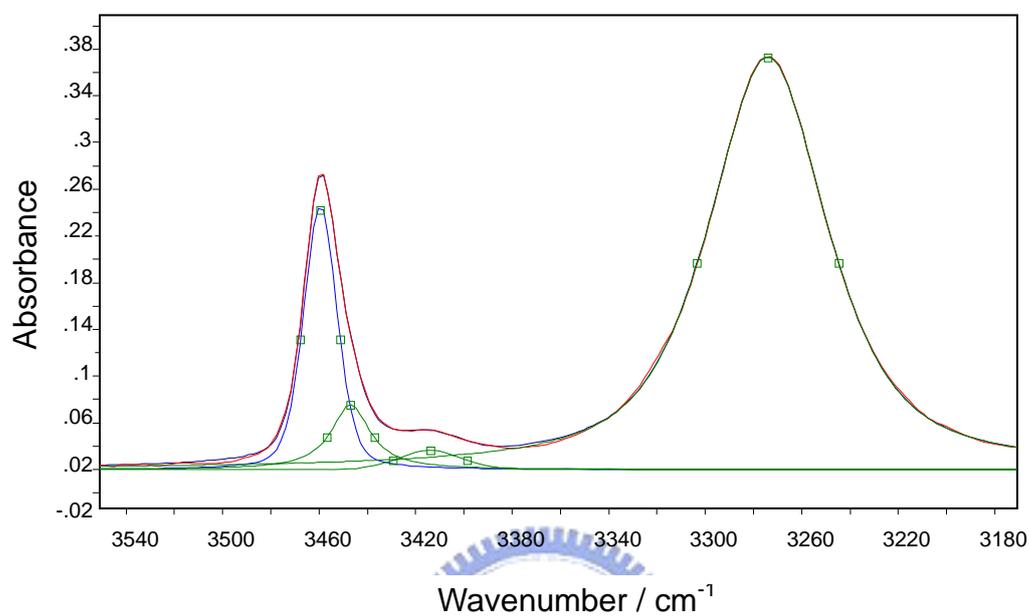


圖 2 2-吡咯甲醛於四氯乙炔系統在 15°C，濃度為 0.0293 mol L⁻¹

時的 IR 光譜 NH 基適解譜線。其中 π -acceptor 為苯，濃

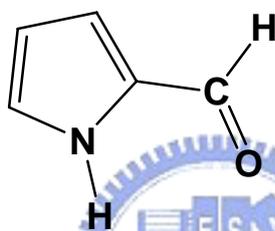
度固定為 0.5 mol L⁻¹。

第三章 探討 2-吡咯甲醛在不同溶液中的氫鍵自結合、

異結合及構型轉換現象

3.1 摘要

2-吡咯甲醛(2-pyrrolicarbaldehyde)為一含 N-H 官能基的五環雜環平面分子(pyrrole)，另在旁邊外接一個 C=O 官能基。2-吡咯甲醛(2-pyrrolicarbaldehyde)的分子結構式(順式結構)如下:

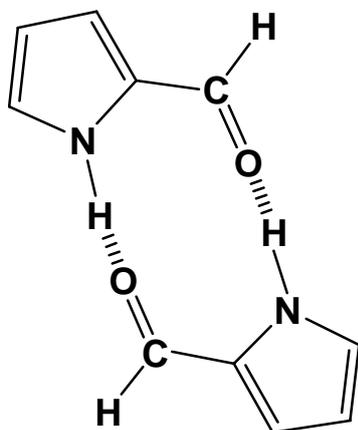


其中 N-H 可作為質子提供者(proton donor，簡稱 donor)，而 C=O 為質子接受者(proton acceptor，簡稱 acceptor)，符合構成氫鍵的條件，因此分子的 N-H 會與另一分子的 C=O 形成分子間氫鍵。根據文獻顯示⁴⁸，氫鍵是有方向性且 donor (A-H)與 acceptor (B)呈直線的關係，但是 $\angle A-H-B$ 仍可有些許角度的變化。若 2-吡咯甲醛有分子內氫鍵的產生，則此 $\angle A-H-B$ 的角度為接近 90 度，因此 2-吡咯甲醛應無分子內氫鍵。Dubis⁴⁴ 等人在研究此分子及其他類似分子如 methyl pyrrole-2-carboxylate (MPC)、methyl N-methylpyrrole-2-carboxylate (MPC-NMe)及 N-methylpyrrole -2-carbaldehyde (PC-NMe)時，根據 Bader theory 的計算，證明 2-吡咯甲醛及 MPC 並無分子內氫鍵；另

外根據 Density-Functional Theory 的計算，此分子在單體的狀態下，順式單體較反式單體穩定，因此以順式單體為主。因 pyrrole ring 為芳香族的化合物，環內的 π 電子會與 C=O 的 SP^2 結構形成共振，使 2-吡咯甲醛整個分子為平面結構。但 pyrrole ring 與 C=O 中間連接的 C-C 鍵是因共振而產生的雙鍵(partial double bond)，因此 C-C 鍵仍有機會旋轉而形成構型異構物，即順式單體及反式單體。其他文獻^{45,46,49-53} 中利用 1H NMR、 ^{13}C NMR、dipole moment、molar Kerr constant、ab initio 及 IR 等不同的方法研究此類分子的構型異構物時，也證明仍以順式單體為主。2-吡咯甲醛(2-pyrrolicarbaldehyde)的反式結構如下：



我們假設此種順式單體平面結構，使分子透過分子間氫鍵的自結合產生環狀雙體。2-吡咯甲醛(2-pyrrolicarbaldehyde)的氫鍵自結合如下：



研究資料^{8,44,45}顯示此種分子自結合模式為環狀雙體，符合我們的假設。

本實驗室之前利用 NMR 方法研究 2,4-dimethyl-3-pentanol(DMP)、3-methyl-3-pentanol (MP)及 2,3,4-trimethyl-3-pentanol (TMP)三種立體障礙醇類於不同溶劑中的單雙體自結合系統，利用 Gutowsky 及 Saika⁵⁴所提的公式及利用圖解法^{20,55,56}得到單體位移、自結合常數及雙體位移，以求出自結合常數、標準結合焓及標準結合熵。上述方法是假設系統為單純的單雙體自結合，因在 NMR 的氫譜中只能看到平均位移，無法看出單雙體的各別位移。若是系統中有錯體的生成、雙體以上的結合或異構物的可能，則無法由上面方法辨別及求出相關的參數。這也是 IR 優於 NMR 的原因，在 IR 光譜中若有其他種的可能性，較易從光譜不同位置的吸收或從光譜適解(fitting)出不同的吸收以辨別出來，再加上我們根據不同情形之假設所推導出的公式來驗證可能的推測，如此便可以利用 IR 處理較複雜的系統。

本實驗室之前利用 IR 處理在非極性溶劑中，有立體障礙結構的醇類如 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇(2,2-dimethyl-3-ethyl-3-pentanol 簡稱 DMEP) 及 3-乙基-2-甲基-3-戊醇(3-ethyl-2-methyl-3-pentanol 簡稱 EMP)以 O-H 基互相結合，或 2-乙酰基吡咯(2-acetylpyrrole)利用 N-H 和 C = O 形成自結合時，也是假設在一定的溫度範圍內，以平

面的環狀雙體自結合，而表現在 IR 光譜圖則是單純的單雙體吸收。若是醇類沒有立體障礙結構，大多以線性雙體及線性多體結合，則單體部分可能增加不同的終端基干擾及無法準確適解(fitting)出雙體及多體的總吸收度，增加分析光譜的複雜度。而 2-acetylpyrrole 在極性的溶劑中如三氯甲烷，在單體位置適解(fitting)出有兩種吸收，判斷為構型異構物(順式單體和反式單體)。在處理單雙體自結合時，需注意化合物及溶劑的選擇。

我們選擇 2-吡咯甲醛(2-pyrrolecarbaldehyde)在鈍性、非極性及極性的溶劑中，欲處理單雙體自結合時，發現單體位置適解(fitting)出有兩種吸收，在前章的第一部份有推導單雙體自結合與構型轉換的公式來驗證我們的假設。而我們選擇不同介電常數的溶劑(正辛烷、四氯化碳、四氯乙烯及三氯乙烯)，探討溶劑效應對單雙體自結合及構型轉換的影響及求出相關的參數。但需注意溶劑的選擇，以非極性或低極性不會與溶質有強作用力如氫鍵的產生，且溶劑在此化合物的 N-H 基或 O-H 基吸收範圍內不能有很強的吸收，則樣品掃描的結果在背景無法扣除乾淨時會對光譜造成干擾。而此化合物在非極性系統(四氯乙烯)中再加入 π -質子接受者(π -acceptor)，發現在單體與雙體吸收位置的中間約 3410 cm^{-1} 附近有吸收，為化合物的 N-H 作為 donor 與 π -acceptor 形成錯體的吸收，若固定 π -acceptor 的濃度及利用第一部

分求得的不同單體吸收係數作為已知，也可求得相關的參數。我們選擇加入不同的 π -acceptor 如苯(benzene)及甲苯(toluene)，比較其對異結合的影響。

使用 IR 處理氫鍵結合作為定性及定量上的工具時，有下列幾種可能出現的情形及可以討論的方向：

- (a) 雙體形式有線性及環狀兩種。若雙體的鍵結形式為線性，則會在單體的吸收位置附近有未受氫鍵鍵結的終端基吸收，若此終端基與單體的 N-H 總吸收度重疊時，可由公式(47)作線性迴歸得到的直線判斷，若為有斜率且斜率大於零的線則為線性型式，若為水平線則為環狀型式。若此終端基的總吸收度未與單體的總吸收度重疊時，可將溶液作稀釋，看此部分的吸收是否有減少或消失，因在極稀釋的溶液中只有單體形式，以判斷是否為終端基的吸收。
- (b) 若在雙體的吸收位置適解(fitting)出不同的吸收，可能是含有多體的吸收，此時需注意化合物的結構是否易形成多體，或注意濃度的控制範圍是否因濃度過大以致形成多體。也可能是因雙體含有線性及環狀兩種形式。
- (c) 可能受 C=O 吸收的第一倍頻干擾如內醯胺類 (lactam) 系統，若干擾到雙體吸收，則無法準確地計算雙體的總吸收度。此倍頻也可能出現在單雙體的吸收位置中間，此時在計算單雙體的總吸收度

時需扣除此部份的總吸收度。

- (d) 有些分子可能有轉動異構物的吸收出現在單體或雙體附近。若在單體的吸收位置適解(fitting)出兩種吸收峰，且此兩種單體的總吸收度在定溫下成固定比例關係，可判斷此兩種單體存在著平衡關係，應為構型異構物所致。可由改變不同介電常數的溶劑，看此比例關係是否隨著溶劑極性的變化而改變。
- (e) 若有分子內氫鍵的形成，則此部分的吸收會與由分子間氫鍵形成的雙體吸收產生重疊或干擾，需注意化合物的分子結構中 donor (A-H) 與 acceptor (B) 的排列是否易形成分子內氫鍵。在極稀濃度時，分子間氫鍵形成的雙體吸收會消失，只剩下未受氫鍵鍵結的單體吸收，而分子內氫鍵的吸收則不受濃度的影響⁵⁷。
- (f) 若在非極性的溶劑中加入芳香族化合物作為 π -acceptor，則在單體吸收位置附近會有錯合物的吸收。

3.2 實驗

3.2.1 儀器設備

1. 使用紅外線光譜儀型號為 Digilab Excalibur HE Series FTS3100，解析度可至 0.25 cm^{-1} ，外接 Thermo NESLAB RTE17 恆溫控制水

槽以控制樣品槽溫度，溫度誤差為 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

2. Omega Model HH22 (Type J-K thermocouple) 電子溫度計。
3. Buck Scientific CaF_2 樣品槽(cell，光徑分別為 0.65mm 及 0.6mm)。
實際光徑長度須再加上黏膠的厚度，會比原來樣品槽中間墊圈的 0.5mm 厚度大。測量的方法可利用干涉圖譜(interference pattern)測得⁵⁸，請參考附錄一。此 CaF_2 樣品槽的優點為不受潮解。
4. Mettler Toledo AB104 及 Ohaus Explorer E10640 電子天平，精密度可至小數點第四位。
5. Hamilton 微量注射針筒(1mL, 0.5mL 及 0.25mL)。
6. Mitsuba 1mL 針筒及 Maru-Kyu 注射針頭。
7. Nichiden-Rika Glass 10ml 及 50ml 玻璃瓶。
8. Kimble Glass 4ml Vial (小玻璃瓶) 含中空塑膠瓶蓋。
9. Chem Glass white septum stopper (血清栓)。

3.2.2 實驗藥品

1. 2-吡咯甲醛(2-pyrrolicarbaldehyde)：Acros 藥廠，純度 99%。
2. 正辛烷(n-octane)：Aldrich 及 Acros 藥廠，純度 99+%。
3. 四氯化碳(carbon tetrachloride)：Merck 藥廠，純度 99.8%。
4. 四氯乙烯(tetrachloroethylene)：Tedia 藥廠，HPLC/Spectro 級，純度 99.98%。

5. 三氯乙烷(trichloroethylene) : J. T. Baker 藥廠，純度 99.99%。

6. 苯(benzene) : Tedia 藥廠，HPLC/Spectro 級，純度 99.5%。

7. 甲苯(toluene) : Fluka 藥廠，純度 98%。

3.2.3 實驗步驟

1. IR 溶液配置

(1) 用電子天平先秤空的 10 mL 樣品瓶及血清栓重，並扣除空瓶及血清栓重量後，再秤所需之溶質置於相同的樣品瓶內。若溶質為液體，則以適當的微量注射針筒配置。

(2) 以 1 mL 之微量注射針筒分次吸取適量的溶劑注入樣品瓶中作為母液，再秤溶劑重量，並利用血清栓將樣品瓶封住。

(3) 以 molality (m) 為單位先計算欲配置的溶液濃度。根據欲配置的濃度，以 0.25 mL 微量注射針筒吸取適量的母液注射於 4 mL 的 Vial 中(已先扣除空瓶及血清栓重)後秤重，吸取適量的溶劑置於相同的 Vial 中後秤溶劑重量，以配置較稀的溶液。所配置的藥品濃度皆以 molality (m) 為單位，而非 molarity (M)。因 molality 不隨溫度改變，且利用重量紀錄單位較利用體積準確。

(4) 查出所欲測量不同溫度下的溶劑密度，將 molality (m) 轉換為 molarity (M)，代入第二章推導的公式計算。因比爾定律 (Beer-Lambert's law): $A = \epsilon b [B]$ 中的濃度單位為 molarity (M)。

2. IR 實驗操作

(1) 先將控溫槽調整至固定的溫度，需注意循環水中的水位是否足夠。

樣品槽的真實溫度以外接電子溫度計讀出為準，因控溫槽與樣品槽連接的部分會有熱損失。須等到樣品槽的溫度達到熱平衡時才可開始實驗。可在之前先做一系列溫度的升溫曲線得到控溫槽與電子溫度計的線性關係以縮短控溫的時間。

(2) 溫度平衡後，先測只有單純溶劑的吸收作為背景(background)，再

測量扣除背景後樣品的吸收光譜。掃描次數根據不同濃度時的雜訊比作調整，範圍由 16 次到 128 次不等。背景與樣品的掃描次數需設定在相同的次數，以避免背景的訊號沒有完全扣除乾淨。樣品槽光徑範圍為 0.1~1.0mm。選擇光徑長度以樣品的吸收度不能過高為原則，最好控制在 1.5 以下，以避免吸收度隨濃度的變化偏離比爾定律。樣品槽為封閉式系統，實驗過程中以環己烷清洗，再用氮氣吹乾。

(3) 將實驗所測得的光譜以.SPC 的檔名儲存，再由 Galactic 公司的軟

體 GRAMS32 AI，利用高斯—勞倫茲(Gauss-Lorentz)混合適解分佈曲線公式將 NH 基不同吸收位置但重疊的吸收峰分離出來，並分別求出吸收位置、總吸收度及半高寬。

3.3 IR 實驗部份

3.3.1 2-吡咯甲醛溶於正辛烷溶液

此系統分別在 35 °C、45 °C、55 °C 及 65 °C 等四個不同溫度下進行實驗。濃度由 molality 轉換為 molarity 是根據正辛烷在不同溫度下的密度為參考數據⁵⁹(35 °C : 0.69010, 45 °C : 0.68196, 55 °C : 0.67374, 65 °C : 0.66544 g mL⁻¹)。圖 3.1 為 35 °C 時, 0.0459、0.0380、0.0300、0.0220、0.0140 mol L⁻¹ 五種濃度的 NH 基 IR 吸收光譜。圖 3.2 為 35 °C 時, 濃度為 0.0459 mol L⁻¹ 時, 將 NH 基的順式單體、反式單體及雙體吸收之重疊部分, 以 Galatic 出品的 PeakSolve GRAMS32 AI 軟體, 利用高斯—勞倫茲 (Gauss-Lorentz) 混合適解分佈曲線公式所分離之圖形, 其中由較低吸收頻率至較高吸收頻率分別為順式單體吸收峰、反式單體吸收峰及雙體吸收峰。表 3.1 為在四種不同溫度下, 各測量十組濃度後所得之順式單體、反式單體及雙體吸收峰的吸收位置、半高寬以及總吸收度。由表 3.1 中的總吸收度數據可知, NH 基之雙體的總吸收度於低溫、高濃度時較大; 而單體的總吸收度於高溫、高濃度時較大, 因低溫有利於氫鍵鍵結。

由於分子振動所產生的吸收光譜在氣態 (gas phase) 與在溶劑狀態 (condensed phase) 下有所不同, 因此分子溶解於不同溶劑系統下時須考

慮溶劑效應。根據 KBM (Kirkwood-Bauer-Magat) 理論^{60,61} 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： $\nu_{obs} = \nu_o - C(D-1)/(2D+1)$ ，其中 ν_{obs} 表觀測吸收位移， ν_o 表溶質在真空狀態時的吸收位移，C 為常數，D 表溶劑的介電常數。由上式可知當溶劑的介電常數變大時，該分子的觀測吸收位移會變小。根據在不同溫度下，正辛烷的介電常數參考數據⁶² 得到此四種溫度下的介電常數值 (35 °C : 1.9285, 45 °C : 1.9155, 55 °C : 1.9025, 65 °C : 1.8895)。將順式單體的吸收位移對 $(D-1)/(2D+1)$ 作線性迴歸，可得直線 $Y = 3500.0 - 176.5X$ ，結果如圖 3.3 所示。其中截距為 3500.0 cm^{-1} 代表外插到 $D = 1$ 的狀態，即 2-吡咯甲醛於真空狀態下的 ν_{NH} 吸收位移。由庫倫定律得知： $F = (q_1 q_2) / (4\pi\epsilon_0 r^2)$ ，其中 ϵ_0 為真空介電常數，當介值存在時的介電常數為 ϵ ，則 $D = \epsilon / \epsilon_0$ 。在 $D=1$ 時，即 $\epsilon = \epsilon_0$ 的狀態下，此時截距為真空狀態下該分子的吸收位移 ν_{NH} 。表 3.1 中將溫度分別在 35 °C、45 °C、55 °C 及 65 °C 時的順式單體吸收位移作平均各得到： 3466.3 cm^{-1} 、 3466.6 cm^{-1} 、 3466.9 cm^{-1} 及 3467.2 cm^{-1} (以十組實驗數據平均值為中心，上下各增減一個標準差作為誤差值，以上四組數據的誤差值皆在小數點第二位以後)，而其 $(D-1)/(2D+1)$ 分別為：0.1912、0.1895、0.1878 及 0.1861。

圖 3.4 為 A_d / A_c^2 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。利用公式(4)及比爾定律

(Beer-Lambert's law): $A_d / A_c^2 = K_d (\varepsilon_d / \varepsilon_c^2 b)$, 得知在固定溫度下, 若單雙體自結合平衡常數 K_d 、順式單體吸收係數 ε_c 及雙體吸收係數單 ε_d 為定值, 則 A_d / A_c^2 也為定值, 即不隨初始濃度 $[B]_o$ 改變。圖 3.5 為 A_t / A_c 對初始濃度 $[B]_o$ 作圖。利用公式(3)及比爾定律(Beer-Lambert's law): $A_t / A_c = K_i (\varepsilon_t / \varepsilon_c)$, 得知在固定溫度下, 若構型轉換平衡常數 K_i 、順式單體吸收係數 ε_c 及反式單體吸收係數 ε_t 為定值, A_t / A_c 也為定值, 不隨初始濃度 $[B]_o$ 改變。

利用第二章的四個公式(20)、(21)、(22)以及(31)式, 可求出順式單體吸收係數 ε_c 、反式單體吸收係數 ε_t 、雙體吸收係數單 ε_d 、單雙體自結合平衡常數 K_d 及構型轉換平衡常數 K_i 。

$$(20) \quad \frac{[B]_o}{A_c} = \left(\frac{1 + K_i}{\varepsilon_c b} \right) + \left(\frac{2K_d^{1/2}}{\varepsilon_c \varepsilon_d^{1/2} b^{3/2}} \right) A_d^{1/2}$$

$$(21) \quad \frac{[B]_o}{A_t} = \left(\frac{1 + K_i}{K_i \varepsilon_t b} \right) + \left(\frac{2K_d^{1/2}}{K_i \varepsilon_t \varepsilon_d^{1/2} b^{3/2}} \right) A_d^{1/2}$$

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

$$(31) \quad \frac{[B]_o}{A_c} = \left[\left(\frac{A_t}{A_c} \right) \frac{Q_t K_i}{1 + K_i} + \frac{Q_c}{1 + K_i} \right] + Q_d \frac{A_d}{A_c}$$

圖 3.6 為表 3.1 中不同溫度的順式單體的總吸收度, 利用公式(20), 以 $Y = [B]_o / A_c$ 對 $X = A_d^{1/2}$ 作圖, 可得截距 Q_c 及斜率 P_c 。圖 3.7 為表 3.1 中不同溫度的反式單體的總吸收度, 利用公式(21), 以 $Y = [B]_o / A_t$ 對

$X = A_d^{1/2}$ 作圖，可得截距 Q_t 及斜率 P_t 。圖 3.8 為表 3.1 中不同溫度的雙體的總吸收度，利用公式(22)，以 $Y = [B]_o / A_d$ 對 $X = A_d^{-1/2}$ 作圖，可得截距 Q_d 及斜率 P_d 。圖 3.9 為表 3.1 中不同溫度的順式單體的總吸收度，利用公式(31)，以 $Y = [B]_o / A_c$ 對 $X = A_d / A_c$ 作圖，可得截距 Q_4 及斜率 P_4 。已知 $b=0.65$ mm 及由實驗與適解(fitting)得知四個溫度下的 A_t / A_c 值，代入由上述四組斜率及截距經整理後的公式：(29)、(34)、(35)、(36) 及(37)式，可求得 ϵ_c 、 ϵ_t 、 ϵ_d 、 K_d 及 K_i 五個參數，將其列於表 3.2。

利用不同溫度下的平衡常數 K 值，作 van't Hoff plot 求出 ΔH° 與 ΔS° ，並附上各個物理量的標準誤差值⁶³。其公式為：

$$\ln K = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT)$$
 圖 3.10 為由 $\ln K_d$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot，可求得單雙體自結合的標準反應焓 ΔH° 與反應熵 ΔS° 。圖 3.11 為由 $\ln K_i$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot，可求得構型轉換的標準反應焓 ΔH° 與反應熵 ΔS° 。從表 3.2 可以看出，由單雙體平衡常數值求出的 ΔH° 與 ΔS° 值分別為 -34.94 ± 4.53 kJ mol⁻¹ 與 -69.33 ± 14.05 J mol⁻¹ K⁻¹。如圖 3.10，由於溫度的升高會使 K 值變小，因此確認由氫鍵形成的自結合為一種放熱反應。而由構型轉換平衡常數值求出的 ΔH° 與 ΔS° 值分別為 32.11 ± 2.97 kJ mol⁻¹ 與 84.33 ± 9.22 J mol⁻¹ K⁻¹。如圖 3.11，由於溫度的升高會使 K 值變大，因此確認由順式單體轉換為反式單體之構型轉換為一種吸熱反應。

圖 3.12 利用公式(47)作線性迴歸，其結果以虛線表示，可得當此正辛烷系統溫度分別在 35 °C、45 °C、55 °C 及 65 °C 時，其斜率 P(即 ϵ_m)分別為: 17.88、3.89、3.67 及 39.5 $\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}$ 。圖中的實線表示為 $\epsilon_c + \epsilon_t K_i$ 之值，為一水平線。若有線性雙體終端基 N-H 的吸收，則其吸收係數應接近單體 N-H 的吸收係數，但經比較後發現斜率 P 遠小於單體 N-H 的吸收係數，且此虛線雖不完全為水平但接近斜率 0，應為實驗誤差所致，因此判斷此雙體為環狀雙體，沒有線性雙體的終端基。

圖 3.13 則為順式單體的總吸收度 A_c 對濃度 $[B]_o$ 作圖。依據公式(49)可得 A_c 對 $[B]_o$ 的理論線：

$$(49) \quad A_c = \frac{\epsilon_c b}{4K_d} \left[\sqrt{(1+K_i)^2 + 8K_d [B]_o} - (1+K_i) \right]$$

圖 3.14 則為反式單體的總吸收度 A_t 對濃度 $[B]_o$ 作圖。依據公式(50)可得 A_t 對 $[B]_o$ 的理論線：

$$(50) \quad A_t = \frac{K_i \epsilon_t b}{4K_d} \left[\sqrt{(1+K_i)^2 + 8K_d [B]_o} - (1+K_i) \right]$$

圖 3.15 為雙體的總吸收度 A_d 對濃度 $[B]_o$ 作圖。依據公式(51)，可得 A_d 對 $[B]_o$ 的理論線：

$$(51) \quad A_d = \frac{\epsilon_d b}{16K_d} \left[\sqrt{(1+K_i)^2 + 8K_d [B]_o} - (1+K_i) \right]^2$$

除了上述的三條理論線可以檢驗實驗的準確度。依據公式(31)作線性迴歸求得的斜率 P_4 應與由公式(22)作線性迴歸所求得的截距 Q_d 相

同，即 $Q_d/P_4=1$ ，可由此值是否接近 1 來檢驗 ϵ_d 的準確度。另依據公式(42)、(43)及(44)分別為： $(P_cP_d)/(Q_cQ_d)=1$ 、 $(P_tP_d)/(Q_tQ_d)=1$ 及 $(P_cQ_t)/(Q_cP_t)=1$ ，將實驗求得之值代入此三式，看是否接近 1，以檢驗實驗的準確度。此正辛烷系統溫度分別在 35 °C、45 °C、55 °C 及 65 °C 時，將實驗求得之值分別代入上述四個檢驗公式，其 Q_d/P_4 值分別為：1.00、1.00、1.00 及 1.00；其 $(P_cP_d)/(Q_cQ_d)$ 值分別為：1.03、1.00、0.99 及 0.98；其 $(P_tP_d)/(Q_tQ_d)$ 值分別為：0.92、1.02、1.04 及 1.05；而其 $(P_cQ_t)/(Q_cP_t)$ 值分別為：1.11、0.98、0.96 及 0.93。



表 3.1 在不同溫度下，2-吡咯甲醛在正辛烷系統中，於各種濃度時，順式單體、反式單體及雙體的吸收位置、半高寬與總吸收度。

[B] ₀ (mol L ⁻¹)	順式單體吸收峰			反式單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度
T=35°C									
0.0100	3466.2	11.9	1.33 ⁰	3453.4	12.6	0.18 ³	3274.1	46.8	13.12 ⁰
0.0140	3466.2	11.9	1.63 ⁸	3453.4	12.7	0.22 ⁵	3274.2	46.8	20.03 ⁰
0.0179	3466.2	11.8	1.87 ²	3453.5	12.5	0.25 ⁸	3274.1	47.0	26.90 ¹
0.0220	3466.3	11.8	2.14 ⁰	3453.5	12.3	0.29 ⁴	3274.1	46.9	34.09 ²
0.0261	3466.3	11.8	2.35 ⁰	3453.5	12.6	0.32 ³	3274.1	46.9	41.67 ¹
0.0300	3466.3	11.8	2.55 ²	3453.5	12.5	0.35 ³	3274.1	47.0	49.07 ⁶
0.0340	3466.3	11.7	2.76 ¹	3453.4	12.4	0.38 ⁴	3274.1	47.0	56.88 ⁷
0.0380	3466.3	11.7	2.90 ²	3453.6	12.4	0.40 ⁵	3274.1	47.2	64.12 ⁰
0.0420	3466.3	11.7	3.09 ⁰	3453.7	12.3	0.43 ⁰	3274.1	47.2	71.56 ⁰
0.0459	3466.3	11.7	3.24 ⁸	3453.7	11.8	0.45 ³	3274.1	47.3	79.20 ¹

接續表 3.1

[B] ₀ (mol L ⁻¹)	順式單體吸收峰			反式單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度
T=45°C									
0.0097	3466.6	12.2	1.55 ¹	3453.2	12.8	0.20 ⁵	3275.9	48.2	10.02 ⁰
0.0137	3466.6	12.2	1.94 ²	3453.2	12.9	0.25 ⁷	3275.9	48.1	15.70 ¹
0.0175	3466.6	12.2	2.29 ⁰	3453.3	12.6	0.30 ²	3275.8	48.2	21.68 ⁰
0.0215	3466.6	12.2	2.64 ⁷	3453.3	12.6	0.34 ⁰	3275.8	48.2	28.20 ⁰
0.0250	3466.6	12.2	2.86 ⁰	3453.4	12.6	0.37 ⁶	3275.9	48.2	34.05 ⁰
0.0289	3466.6	12.2	3.14 ⁰	3453.5	12.6	0.40 ²	3275.8	48.3	40.75 ⁰
0.0327	3466.6	12.2	3.37 ⁰	3453.5	12.9	0.44 ⁰	3275.8	48.3	47.15 ⁰
0.0363	3466.6	12.2	3.60 ⁰	3453.6	12.8	0.47 ⁰	3275.8	48.4	53.30 ⁰
0.0410	3466.6	12.2	3.85 ⁰	3453.7	12.5	0.50 ⁷	3275.8	48.5	61.50 ⁰
0.0449	3466.6	12.2	4.07 ⁰	3453.7	12.7	0.53 ⁵	3275.8	48.6	68.29 ²

接續表 3.1

[B] ₀ (mol L ⁻¹)	順式單體吸收峰		反式單體吸收峰		雙體吸收峰				
	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度
T=65°C									
0.0189	3467.2	13.0	3.03 ¹	3453.4	13.5	0.47 ⁴	3279.3	50.8	17.90 ⁴
0.0219	3467.2	13.0	3.35 ⁴	3453.4	13.4	0.52 ⁵	3279.2	50.9	21.80 ¹
0.0248	3467.3	12.7	3.64 ⁵	3453.4	13.6	0.57 ⁰	3279.6	51.9	26.04 ⁰
0.0279	3467.2	13.0	3.98 ⁵	3453.4	13.6	0.61 ⁷	3279.3	51.0	30.50 ¹
0.0309	3467.2	13.0	4.26 ⁰	3453.4	13.9	0.66 ²	3279.3	50.9	34.70 ¹
0.0337	3467.2	12.9	4.48 ²	3453.3	13.7	0.69 ²	3279.2	50.9	39.10 ¹
0.0369	3467.2	12.9	4.76 ⁰	3453.3	13.8	0.74 ⁰	3279.2	50.9	43.50 ⁰
0.0399	3467.2	12.9	5.00 ²	3453.2	13.8	0.77 ⁵	3279.2	50.9	48.30 ⁰
0.0428	3467.2	12.9	5.22 ⁷	3453.3	13.9	0.81 ⁰	3279.2	51.1	52.80 ²
0.0458	3467.2	12.9	5.45 ⁰	3453.3	14.2	0.84 ⁶	3279.2	51.0	57.50 ⁰

表 3.2 2-吡咯甲醛於正辛烷系統中，在不同溫度下求得之單雙體自結合平衡常數 K_d 、構型轉換平衡常數 K_i 、順式單體吸收係數 ϵ_c 、反式單體吸收係數 ϵ_t 、雙體吸收係數 ϵ_d ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合與構型轉換之標準反應焓 ΔH° 及反應熵 ΔS° 。

溫度 T ($^\circ\text{C}$)	單雙體自結合平衡常數 K_d (mol^{-1}L)	構型轉換平衡常數 K_i	順式單體吸收係數 ϵ_c ($\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{L}$)	反式單體吸收係數 ϵ_t ($\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{L}$)	雙體吸收係數 ϵ_d ($\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{L}$)
35	220.71±45.67	0.096±0.010	5646.62±595.92	7529.69±1120.42	67872.31±238.05
45	111.56±16.25	0.127±0.009	5275.38±393.12	5515.08±568.92	67035.38±319.84
55	88.39±11.07	0.197±0.012	5822.77±362.38	4256.00±375.56	66701.08±574.04
65	62.57±8.99	0.286±0.020	5656.92±409.27	3190.92±321.29	65760.31±663.36
單雙體自結合之標準反應焓 $\Delta H^\circ/\text{kJ mol}^{-1} = -34.94 \pm 4.53$ 構型轉換之標準反應焓 $\Delta H^\circ/\text{kJ mol}^{-1} = 32.11 \pm 2.97$					
單雙體自結合之標準反應熵 $\Delta S^\circ/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1} = -69.33 \pm 14.05$ 構型轉換之標準反應熵 $\Delta S^\circ/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 84.33 \pm 9.22$					

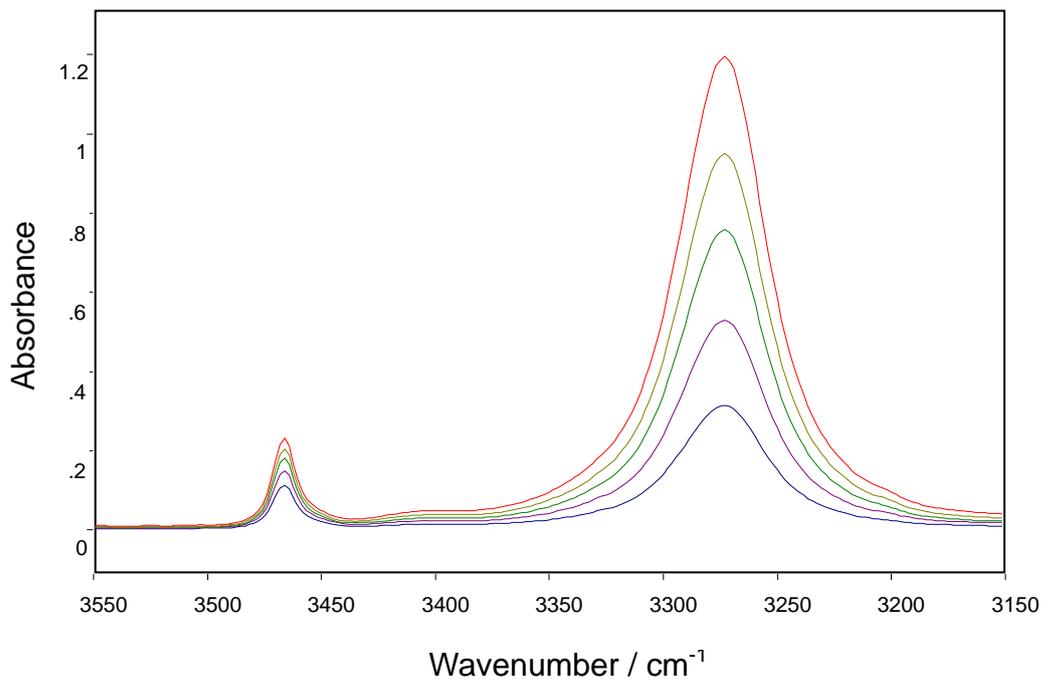


圖 3.1 2-吡咯甲醛於正辛烷系統中，在 35°C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下：0.0459 mol L⁻¹，0.0380 mol L⁻¹，0.0300 mol L⁻¹，0.0220 mol L⁻¹，0.0140 mol L⁻¹。

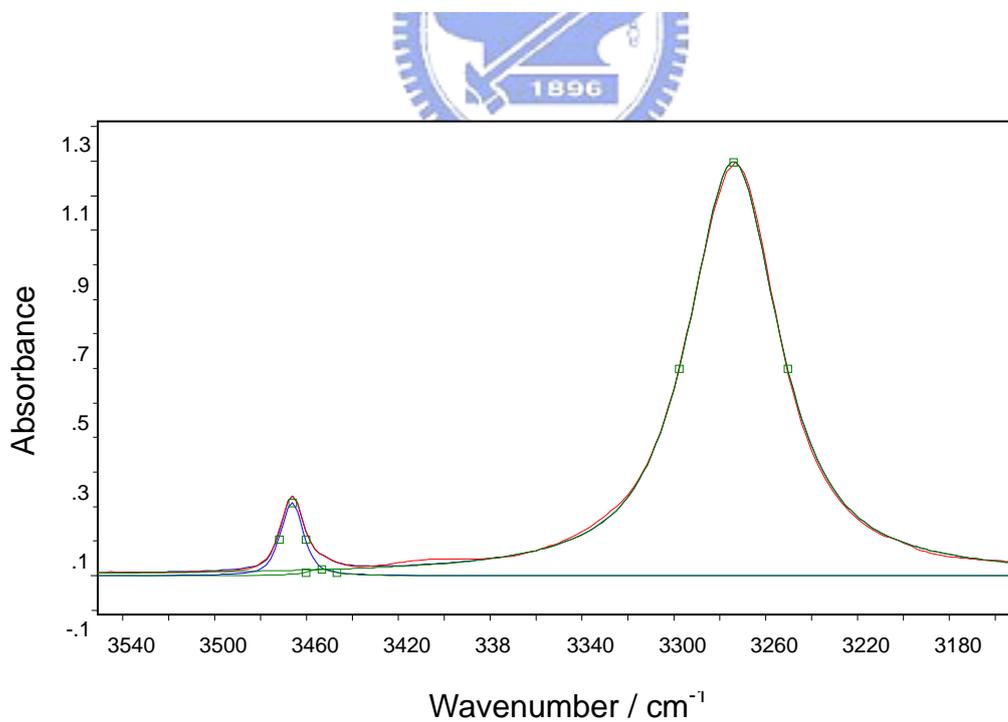


圖 3.2 2-吡咯甲醛於正辛烷系統在 35°C，濃度為 0.0459 mol L⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。

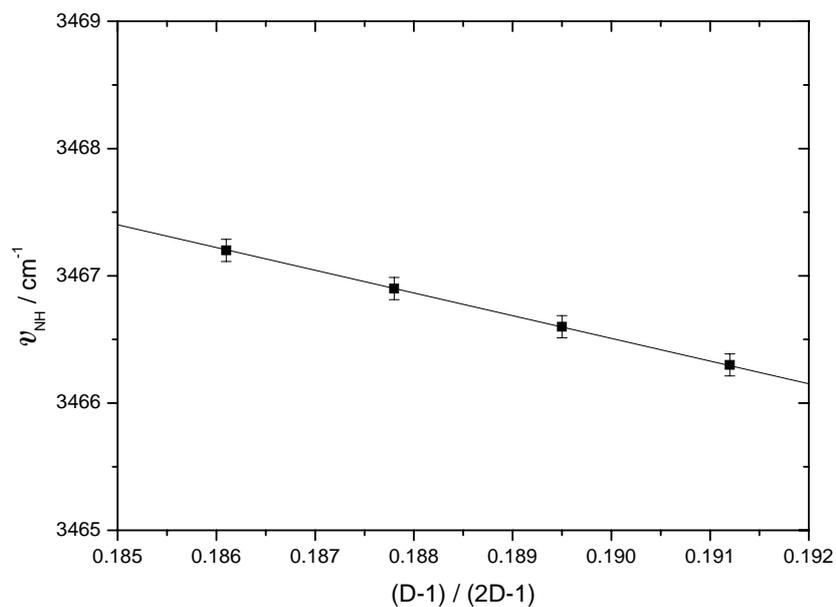


圖 3.3 2-吡咯甲醛於正辛烷系統不同溫度下的順式單體位移 ν_{NH} 對 $(D-1)/(2D+1)$ 作圖。其中 D 為正辛烷的介電常數。

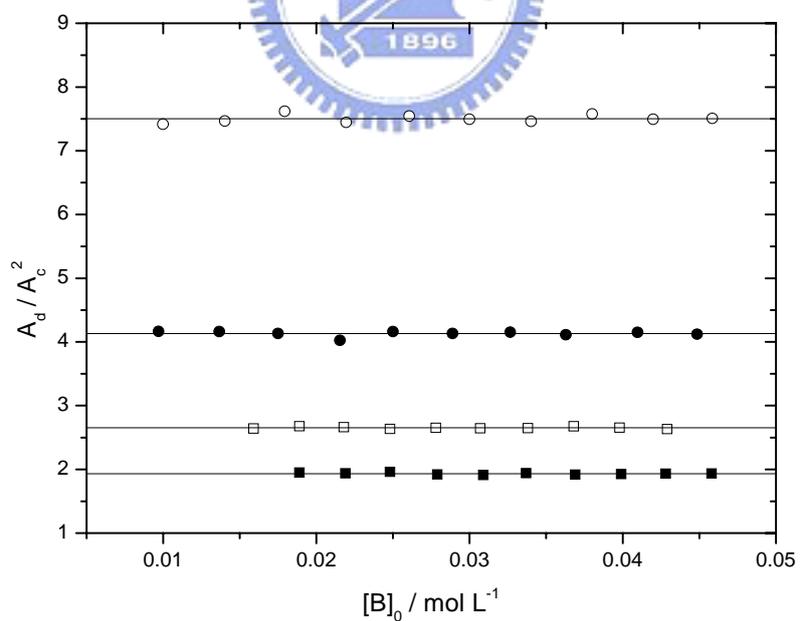


圖 3.4 2-吡咯甲醛於正辛烷系統的 A_d / A_c^2 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 35°C，(—●—) 45°C，(—□—) 55°C，(—■—) 65°C。

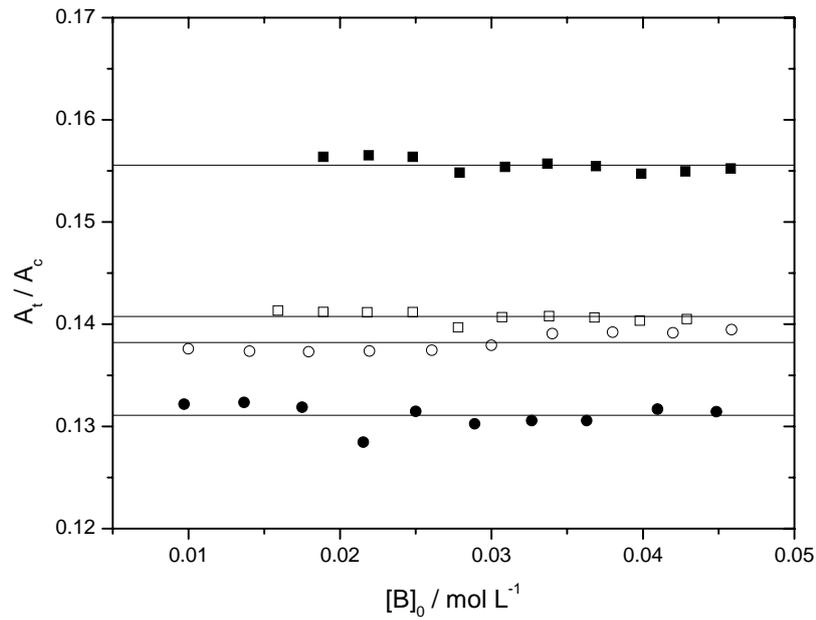


圖 3.5 2-吡咯甲醛於正辛烷系統的 A_t/A_c 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 35°C，(—●—) 45°C，(—□—) 55°C，(—■—) 65°C。

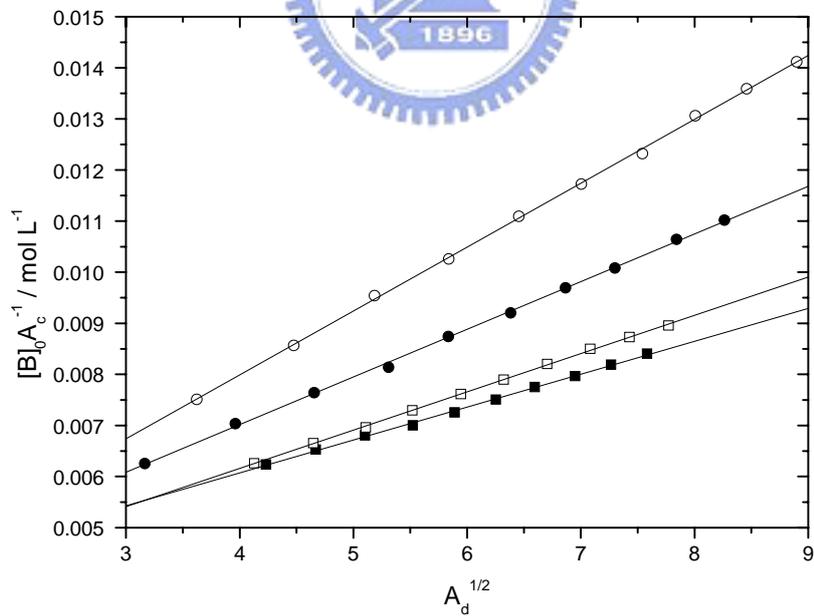


圖 3.6 由公式(20)所得之 2-吡咯甲醛於正辛烷系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—○—) 35°C，(—●—) 45°C，(—□—) 55°C，(—■—) 65°C。

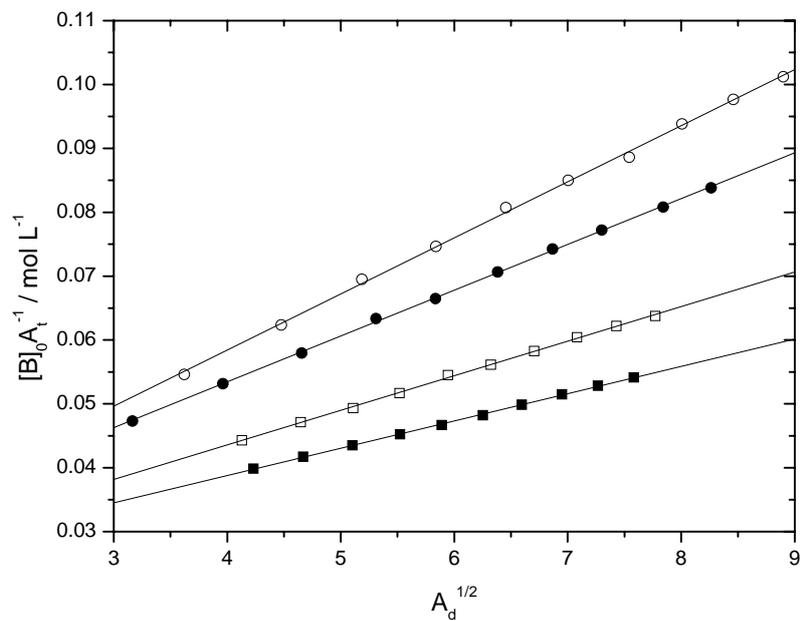


圖 3.7 由公式(21)所得之 2-吡咯甲醛於正辛烷系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—○—) 35°C，(—●—) 45°C，(—□—) 55°C，(—■—) 65°C。

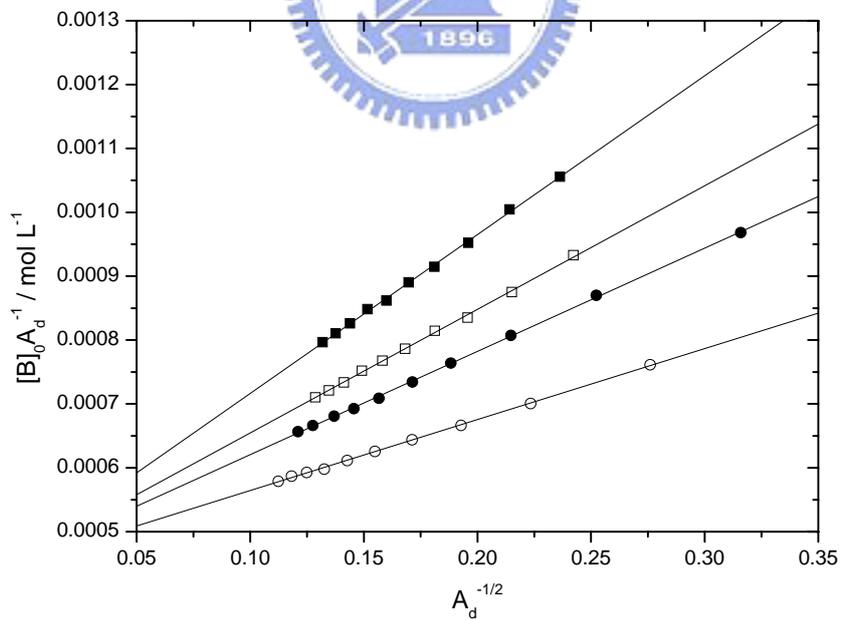
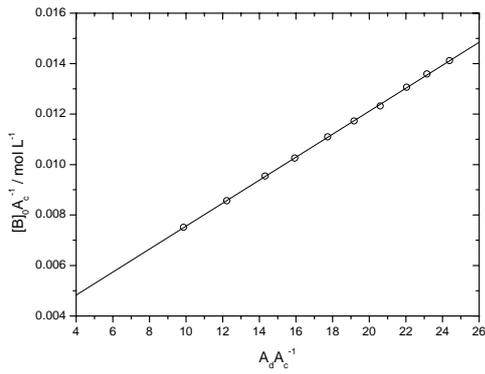
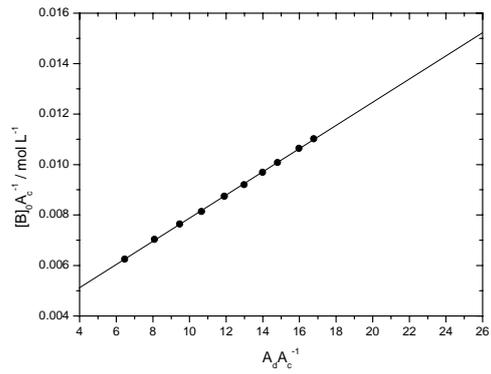


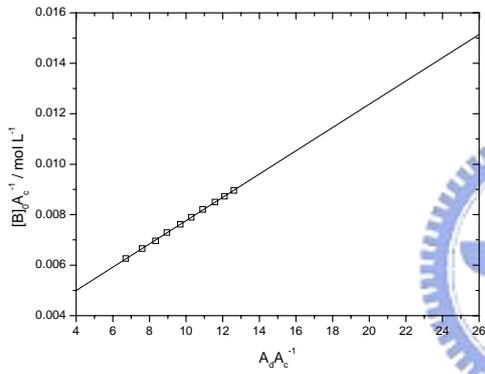
圖 3.8 由公式(22)所得之 2-吡咯甲醛於正辛烷系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—○—) 35°C，(—●—) 45°C，(—□—) 55°C，(—■—) 65°C。



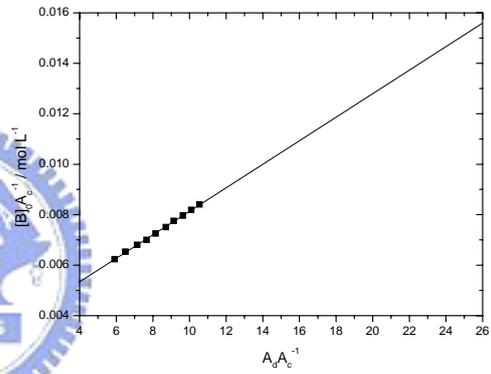
T=35°C



T=45°C



T=55°C



T=65°C

圖 3.9 由公式(31)所得之 2-吡咯甲醛於正辛烷系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—○—) 35°C，(—●—) 45°C，(—□—) 55°C，(—■—) 65°C。

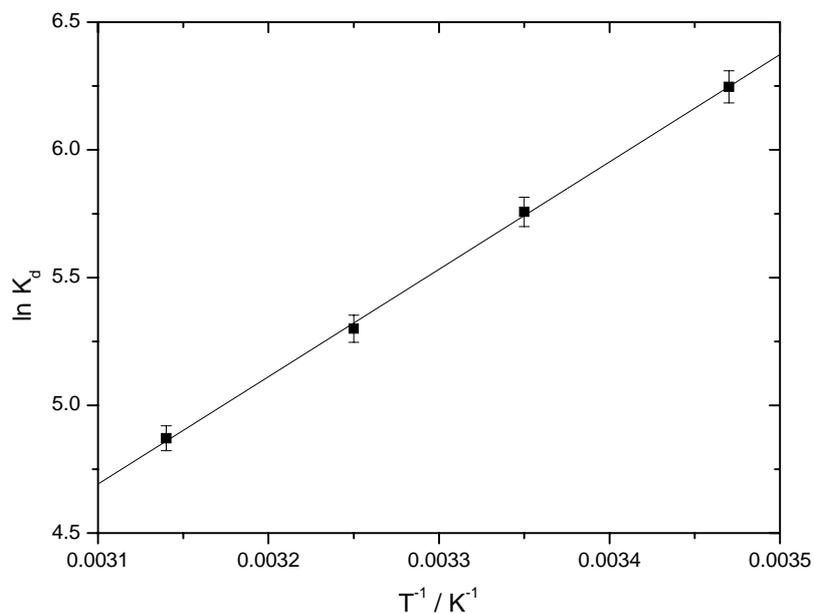


圖 3.10 2-吡咯甲醛於正辛烷系統中，由 $\ln K_d$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot。此處的 K_d 為單雙體自結合平衡常數。

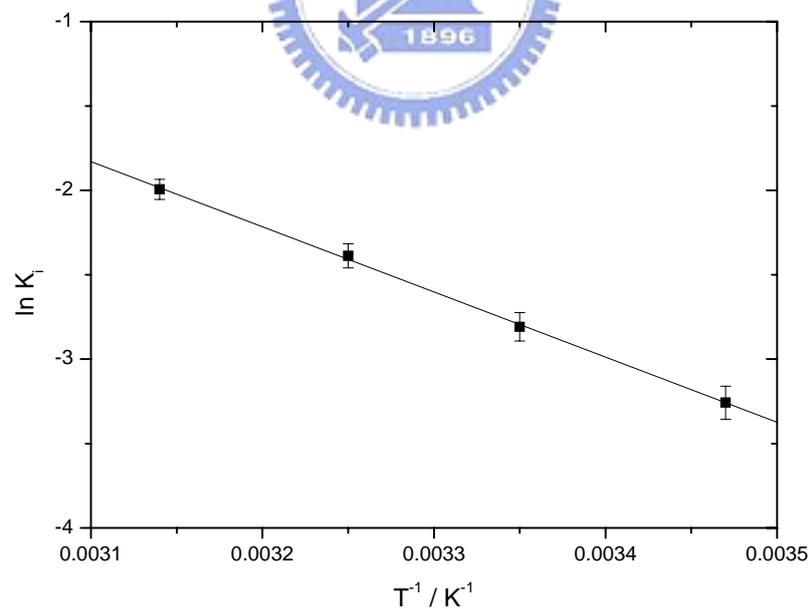


圖 3.11 2-吡咯甲醛於正辛烷系統中，由 $\ln K_i$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot。此處的 K_i 為構型轉換平衡常數。

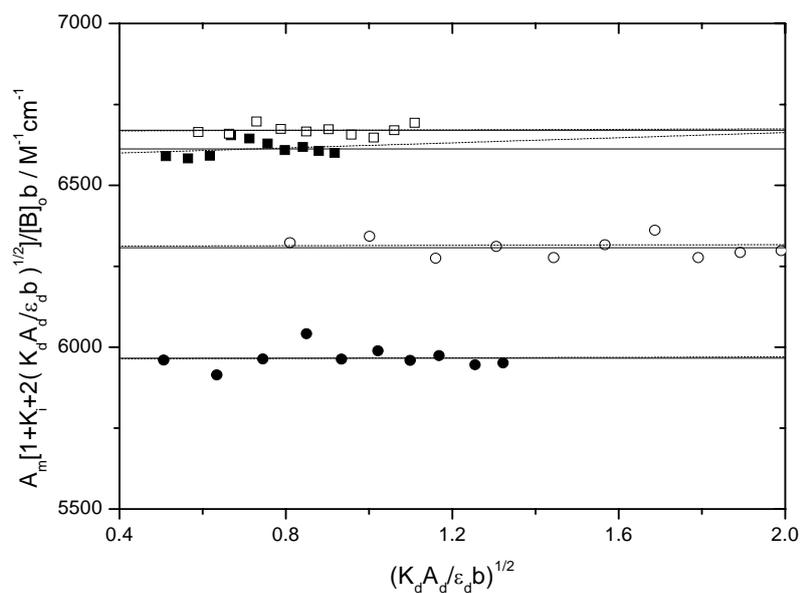


圖 3.12 2-吡咯甲醛於正辛烷系統中，由 $A_m[1+K_i+2(K_e A_e / \epsilon_e b)^{1/2}] / [B]_0 b$ 對 $(K_e A_e / \epsilon_e b)^{1/2}$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 35°C，(—●—) 45°C，(—□—) 55°C，(—■—) 65°C。

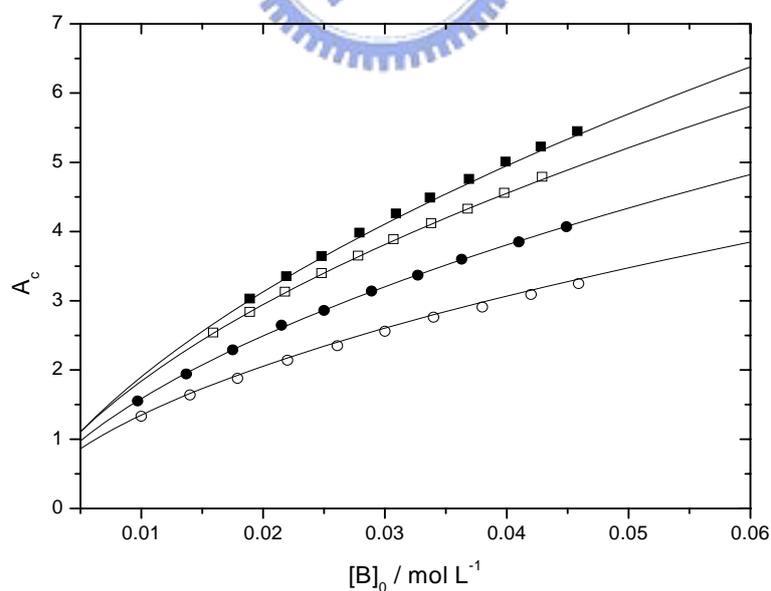


圖 3.13 2-吡咯甲醛於正辛烷系統之順式單體的總吸收度 A_c 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 35°C，(—●—) 45°C，(—□—) 55°C，(—■—) 65°C。理論線可由公式(49)求得。

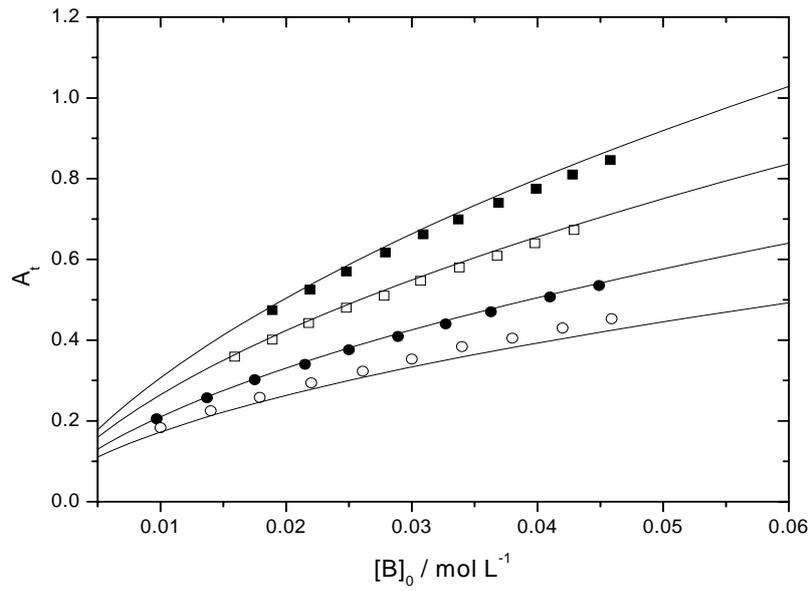


圖 3.14 2-吡咯甲醛於正辛烷系統之反式單體的總吸收度 A_t 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 35°C ，(—●—) 45°C ，(—□—) 55°C ，(—■—) 65°C 。理論線可由公式(50)求得。

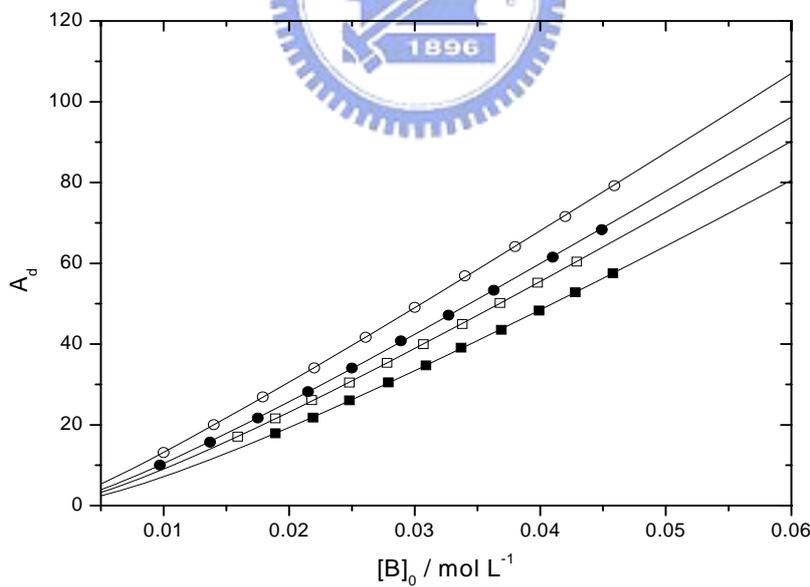


圖 3.15 2-吡咯甲醛於正辛烷系統之雙體的總吸收度 A_d 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 35°C ，(—●—) 45°C ，(—□—) 55°C ，(—■—) 65°C 。理論線可由公式(51)求得。

3.3.2 2-吡咯甲醛溶於四氯化碳溶液

此系統分別在 15 °C、25 °C、35 °C 及 45 °C 等四個不同溫度下進行實驗。濃度由 molality 轉換為 molarity 是根據四氯化碳在不同溫度下的密度為參考數據⁶⁴(0 °C : 1.63195, 20 °C : 1.59472, 76 °C : 1.48020 g mL⁻¹)作內插而得。圖 3.16 為 35 °C 時, 0.0452、0.0375、0.0296、0.0215、0.0136 mol L⁻¹ 五種濃度的 NH 基 IR 吸收光譜。圖 3.17 為 35 °C 時, 濃度為 0.0452 mol L⁻¹ 時, 將 NH 基的順式單體、反式單體及雙體吸收之重疊部分, 以 Galatic 出品的 PeakSolve GRAMS32 AI 軟體, 利用高斯—勞倫茲(Gauss-Lorentz)混合適解分佈曲線公式所分離之圖形, 其中由較低吸收頻率至較高吸收頻率分別為順式單體吸收峰、反式單體吸收峰及雙體吸收峰。表 3.3 為在四種不同溫度下, 各測量十組濃度後所得之順式單體、反式單體及雙體吸收峰的吸收位置、半高寬以及總吸收度。由表 3.3 中的總吸收度數據可知, NH 基之雙體的總吸收度於低溫、高濃度時較大; 而單體的總吸收度於高溫、高濃度時較大, 因低溫有利於氫鍵鍵結。

根據在不同溫度下, 四氯化碳的介電常數參考數據⁶²得到此四種溫度下的介電常數值(15 °C : 2.2480, 25 °C : 2.2280, 35 °C : 2.2080, 45 °C : 2.1880)。將順式單體的吸收位移對(D-1)/(2D+1)作線性迴歸, 可得直線 $Y = 3516.0 - 245.1X$, 結果如圖 3.18 所示。其中截距為 3516.0

cm^{-1} 代表外插到 $D = 1$ 的狀態，即 2-吡咯甲醛於真空狀態下的 ν_{NH} 吸收位移。表 3.3 中將溫度分別在 15°C 、 25°C 、 35°C 及 45°C 時的順式單體吸收位移作平均各得到： 3460.3 cm^{-1} 、 3460.8 cm^{-1} 、 3461.3 cm^{-1} 及 3461.8 cm^{-1} （以十組實驗數據平均值為中心，上下各增減一個標準差作為誤差值，以上四組數據的誤差值皆在小數點第二位），而其 $(D-1)/(2D+1)$ 分別為： 0.2271 、 0.2251 、 0.2230 及 0.2210 。

圖 3.19 為 A_d/A_c^2 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。利用公式(4)及比爾定律 (Beer-Lambert's law): $A_d/A_c^2 = K_d(\epsilon_d/\epsilon_c^2 b)$ ，得知在固定溫度下，若單雙體自結合平衡常數 K_d 、順式單體吸收係數 ϵ_c 及雙體吸收係數單 ϵ_d 為定值，則 A_d/A_c^2 也為定值，即不隨初始濃度 $[B]_0$ 改變。圖 3.20 為 A_i/A_c 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。利用公式(3)及比爾定律 (Beer-Lambert's law): $A_i/A_c = K_i(\epsilon_i/\epsilon_c)$ ，得知在固定溫度下，若構型轉換平衡常數 K_i 、順式單體吸收係數 ϵ_c 及反式單體吸收係數 ϵ_i 為定值， A_i/A_c 也為定值，不隨初始濃度 $[B]_0$ 改變。

利用第二章的四個公式(20)、(21)、(22)以及(31)式，可求出順式單體吸收係數 ϵ_c 、反式單體吸收係數 ϵ_i 、雙體吸收係數單 ϵ_d 、單雙體自結合平衡常數 K_d 及構型轉換平衡常數 K_i 。圖 3.21 為表 3.3 中不同溫度的順式單體的總吸收度，利用公式(20)，以 $Y = [B]_0/A_c$ 對 $X = A_d^{1/2}$ 作圖，可得截距 Q_c 及斜率 P_c 。圖 3.22 為表 3.3 中不同溫度的反式單體的總吸

收度，利用公式(21)，以 $Y = [B]_o / A_t$ 對 $X = A_d^{1/2}$ 作圖，可得截距 Q_t 及斜率 P_t 。圖 3.23 為表 3.3 中不同溫度的雙體的總吸收度，利用公式(22)，以 $Y = [B]_o / A_d$ 對 $X = A_d^{-1/2}$ 作圖，可得截距 Q_d 及斜率 P_d 。圖 3.24 為表 3.3 中不同溫度的順式單體的總吸收度，利用公式(31)，以 $Y = [B]_o / A_c$ 對 $X = A_d / A_c$ 作圖，可得截距 Q_4 及斜率 P_4 。已知 $b=0.65$ mm 及由實驗與適解(fitting)得知四個溫度下的 A_t / A_c 值，代入由上述四組斜率及截距經整理後的公式: (29)、(34)、(35)、(36)及(37)式，可求得 ε_c 、 ε_t 、 ε_d 、 K_d 及 K_i 五個參數，將其列於表 3.3。

利用不同溫度下的平衡常數 K 值，作 van't Hoff plot 求出 ΔH° 與 ΔS° ，並附上各個物理量的標準誤差值⁶³。其公式為：
 $\ln K = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT)$ 。圖 3.25 為由 $\ln K_d$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot，可求得單雙體自結合的標準反應焓 ΔH° 與反應熵 ΔS° 。圖 3.26 為由 $\ln K_i$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot，可求得構型轉換的標準反應焓 ΔH° 與反應熵 ΔS° 。從表 3.3 可以看出，由單雙體平衡常數值求出的 ΔH° 與 ΔS° 值分別為 -19.18 ± 1.37 kJ mol⁻¹ 與 -25.71 ± 4.54 J mol⁻¹ K⁻¹。如圖 3.25，由於溫度的升高會使 K 值變小，因此確認由氫鍵形成的自結合為一種放熱反應。而由構型轉換平衡常數值求出的 ΔH° 與 ΔS° 值分別為 20.26 ± 1.47 kJ mol⁻¹ 與 53.82 ± 4.86 J mol⁻¹ K⁻¹。如圖 3.26，由於溫度的升高會使 K 值變大，因此確認由順式單體轉換為反式單體之構型轉

換為一種吸熱反應。

圖 3.27 利用公式(47)作線性迴歸，其結果以虛線表示，可得當此四氯化碳系統溫度分別在 15 °C、25 °C、35 °C 及 45 °C 時，其斜率 P(即 ϵ_m)分別為: 47.38、36.41、-63.24 及 -42.19 $\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}$ 。圖中的實線表示為 $\epsilon_c + \epsilon_t K_i$ 之值，為一水平線。若有線性雙體終端基 N-H 的吸收，則其吸收係數應接近單體 N-H 的吸收係數，但經比較後發現斜率 P 遠小於單體 N-H 的吸收係數，甚至部分斜率 P 出現負值，且此虛線雖不完全為水平但接近斜率 0，應為實驗誤差所致，因此判斷此雙體為環狀雙體，沒有線性雙體的終端基。

圖 3.28 則為順式單體的總吸收度 A_c 對濃度 $[B]_0$ 作圖。圖 3.29 則為反式單體的總吸收度 A_t 對濃度 $[B]_0$ 作圖。圖 3.30 為雙體的總吸收度 A_d 對濃度 $[B]_0$ 作圖。

除了上述的三條理論線可以檢驗實驗的準確度。依據公式(31)作線性迴歸求得的斜率 P_4 應與由公式(22)作線性迴歸所求得的截距 Q_d 相同，即 $Q_d / P_4 = 1$ ，可由此值是否接近 1 來檢驗 ϵ_d 的準確度。另依據公式(42)、

$$(43) \text{ 及 } (44) \text{ 分別為: } (P_c P_d) / (Q_c Q_d) = 1 \text{、} (P_t P_d) / (Q_t Q_d) = 1 \text{ 及}$$

$(P_c Q_t) / (Q_c P_t) = 1$ ，將實驗求得之值代入此三式，看是否接近 1，以檢驗實驗的準確度。此四氯化碳系統溫度分別在 15 °C、25 °C、35 °C 及 45 °C 時，將實驗求得之值分別代入上述四個檢驗公式，其 Q_d / P_4 值分

別為: 1.01、1.01、0.99 及 1.00；其 $(P_c P_d)/(Q_c Q_d)$ 值分別為: 0.97、0.98、1.03 及 1.02；其 $(P_t P_d)/(Q_t Q_d)$ 值分別為: 1.00、1.00、0.97 及 0.97；而其 $(P_c Q_t)/(Q_c P_t)$ 值分別為: 0.97、0.98、1.06 及 1.06。



表 3.3 在不同溫度下，2-吡咯甲醛在四氯化碳系統中，於各種濃度時，順式單體、反式單體及雙體的吸收位置、半高寬與總吸收度。

[B] ₀ (mol L ⁻¹)	順式單體吸收峰			反式單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度
T=15°C									
0.0059	3460.3	14.8	1.46 ⁰	3446.9	15.6	0.22 ⁷	3273.0	61.6	5.93 ⁰
0.0099	3460.3	14.8	2.08 ⁰	3446.7	15.4	0.32 ³	3272.8	61.1	12.10 ⁰
0.0139	3460.3	14.8	2.59 ⁰	3446.7	15.4	0.40 ⁴	3272.8	61.2	18.70 ⁰
0.0179	3460.3	14.8	3.05 ⁰	3446.7	15.4	0.47 ⁵	3272.7	61.0	25.40 ⁰
0.0219	3460.3	14.8	3.44 ²	3446.6	15.1	0.53 ⁵	3272.7	61.0	32.88 ⁵
0.0259	3460.3	14.7	3.82 ²	3446.8	15.2	0.59 ⁶	3272.6	60.9	40.51 ⁵
0.0299	3460.3	14.7	4.16 ⁰	3446.7	15.1	0.64 ⁷	3272.6	61.0	48.14 ⁷
0.0339	3460.3	14.7	4.50 ⁰	3447.2	15.2	0.69 ⁵	3272.6	61.0	56.08 ⁵
0.0379	3460.2	14.7	4.80 ⁰	3447.0	14.9	0.74 ⁴	3272.6	61.1	63.57 ⁵
0.0418	3460.2	14.7	5.10 ⁰	3446.9	15.0	0.78 ⁸	3272.6	61.1	72.15 ²

接續表 3.3

[B] ₀ (mol L ⁻¹)	順式單體吸收峰			反式單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度
T=25°C									
0.0059	3460.8	14.8	1.61 ⁰	3447.3	16.2	0.27 ²	3274.6	62.7	4.80 ⁰
0.0101	3460.8	14.9	2.33 ⁵	3447.1	16.0	0.40 ⁵	3274.3	62.0	10.25 ⁸
0.0139	3460.8	14.8	2.90 ⁰	3447.3	16.0	0.50 ⁵	3274.3	61.9	15.88 ²
0.0179	3460.8	14.8	3.43 ⁰	3447.3	15.9	0.59 ⁷	3274.2	61.8	22.00 ⁶
0.0218	3460.8	14.8	3.90 ³	3447.2	15.8	0.67 ²	3274.1	61.8	28.57 ¹
0.0259	3460.7	14.9	4.36 ⁰	3447.3	15.5	0.75 ⁵	3274.3	62.4	35.12 ⁵
0.0299	3460.8	14.8	4.78 ⁰	3447.2	15.8	0.83 ⁰	3274.1	61.8	42.16 ¹
0.0339	3460.8	14.8	5.15 ⁰	3447.2	15.6	0.89 ⁰	3274.1	61.8	49.05 ⁴
0.0379	3460.8	14.8	5.50 ⁰	3447.2	15.5	0.95 ²	3274.1	61.9	56.56 ³
0.0419	3460.8	14.7	5.83 ⁰	3447.5	15.6	1.00 ²	3274.1	61.9	64.04 ⁷

接續表 3.3

[B] ₀ (mol L ⁻¹)	順式單體吸收峰			反式單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度
T=35°C									
0.0097	3461.3	14.9	2.55 ^{±2}	3448.0	16.6	0.45 ^{±0}	3275.9	62.9	8.30 ^{±1}
0.0136	3461.3	14.9	3.22 ^{±2}	3447.7	16.7	0.57 ^{±2}	3275.8	62.8	13.41 ^{±1}
0.0176	3461.2	14.9	3.86 ^{±2}	3447.6	16.5	0.68 ^{±5}	3275.7	62.7	19.16 ^{±1}
0.0215	3461.2	14.9	4.43 ^{±6}	3447.7	15.9	0.79 ^{±0}	3275.7	62.5	25.12 ^{±5}
0.0255	3461.3	14.9	4.93 ^{±5}	3447.6	15.7	0.87 ^{±1}	3275.6	62.4	31.30 ^{±1}
0.0296	3461.2	14.9	5.39 ^{±1}	3447.8	16.1	0.97 ^{±2}	3275.6	62.6	37.93 ^{±1}
0.0335	3461.3	14.9	5.87 ^{±0}	3447.8	16.0	1.04 ^{±2}	3275.7	62.6	43.88 ^{±8}
0.0375	3461.3	14.9	6.30 ^{±5}	3447.9	16.2	1.13 ^{±0}	3275.6	62.6	50.67 ^{±6}
0.0415	3461.2	14.9	6.67 ^{±0}	3447.6	16.2	1.19 ^{±8}	3275.6	62.5	57.56 ^{±8}
0.0452	3461.2	14.9	7.04 ^{±0}	3447.4	16.2	1.26 ^{±1}	3275.6	62.6	64.49 ^{±2}

接續表 3.3

[B] ₀ (mol L ⁻¹)	順式單體吸收峰			反式單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度
T=45°C									
0.0100	3461.8	15.0	2.94 ²	3448.4	17.0	0.55 ⁸	3277.7	64.2	7.52 ⁷
0.0140	3461.8	15.0	3.79 ¹	3448.3	17.1	0.72 ³	3277.5	63.7	12.25 ⁴
0.0181	3461.8	15.0	4.53 ³	3448.3	16.9	0.87 ⁰	3277.4	63.6	17.71 ⁶
0.0222	3461.8	15.0	5.23 ⁵	3448.2	16.9	1.00 ⁵	3277.4	63.5	23.43 ⁶
0.0261	3461.7	15.0	5.79 ⁰	3448.1	16.6	1.12 ⁰	3277.3	63.3	28.93 ⁷
0.0301	3461.7	15.0	6.39 ⁰	3448.2	16.7	1.23 ⁰	3277.2	63.3	35.03 ²
0.0343	3461.8	15.0	6.92 ⁰	3448.3	16.6	1.35 ¹	3277.3	63.4	41.27 ⁰
0.0384	3461.8	15.0	7.43 ⁵	3448.1	16.3	1.43 ²	3277.3	63.3	48.41 ²
0.0422	3461.7	15.0	7.92 ⁰	3448.1	16.2	1.52 ³	3277.2	63.4	54.48 ⁷
0.0463	3461.7	15.0	8.39 ¹	3448.1	15.8	1.61 ²	3277.2	63.4	61.02 ¹

表 3.4 2-吡咯甲醛於四氯化碳系統中，在不同溫度下求得之單雙體自結合平衡常數 K_d 、構型轉換平衡常數 K_i 、順式單體吸收係數 ϵ_c 、反式單體吸收係數 ϵ_i 、雙體吸收係數 ϵ_d ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合與構型轉換之標準反應焓 ΔH° 及反應熵 ΔS° 。

溫度 T (°C)	單雙體自結合平衡常數 K_d (mol ⁻¹ L)	構型轉換平衡常數 K_i	順式單體吸收係數 ϵ_c (cm ⁻¹ mol ⁻¹ L)	反式單體吸收係數 ϵ_i (cm ⁻¹ mol ⁻¹ L)	雙體吸收係數 ϵ_d (cm ⁻¹ mol ⁻¹ L)
15	136.75±18.02	0.133±0.009	7341.08±482.81	8697.08±803.24	73434.92±499.50
25	105.39±9.92	0.193±0.009	7696.15±364.73	6976.62±464.67	69568.00±336.60
35	78.30±8.53	0.236±0.013	8184.92±448.43	6002.31±461.64	69234.62±453.34
45	65.33±6.51	0.301±0.015	9016.15±450.29	5605.38±397.63	68360.92±441.97
單雙體自結合之標準反應焓 $\Delta H^\circ/\text{kJ mol}^{-1} = -19.18 \pm 1.37$ 構型轉換之標準反應焓 $\Delta H^\circ/\text{kJ mol}^{-1} = 20.26 \pm 1.47$					
單雙體自結合之標準反應熵 $\Delta S^\circ/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = -25.71 \pm 4.54$ 構型轉換之標準反應熵 $\Delta S^\circ/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 53.82 \pm 4.86$					

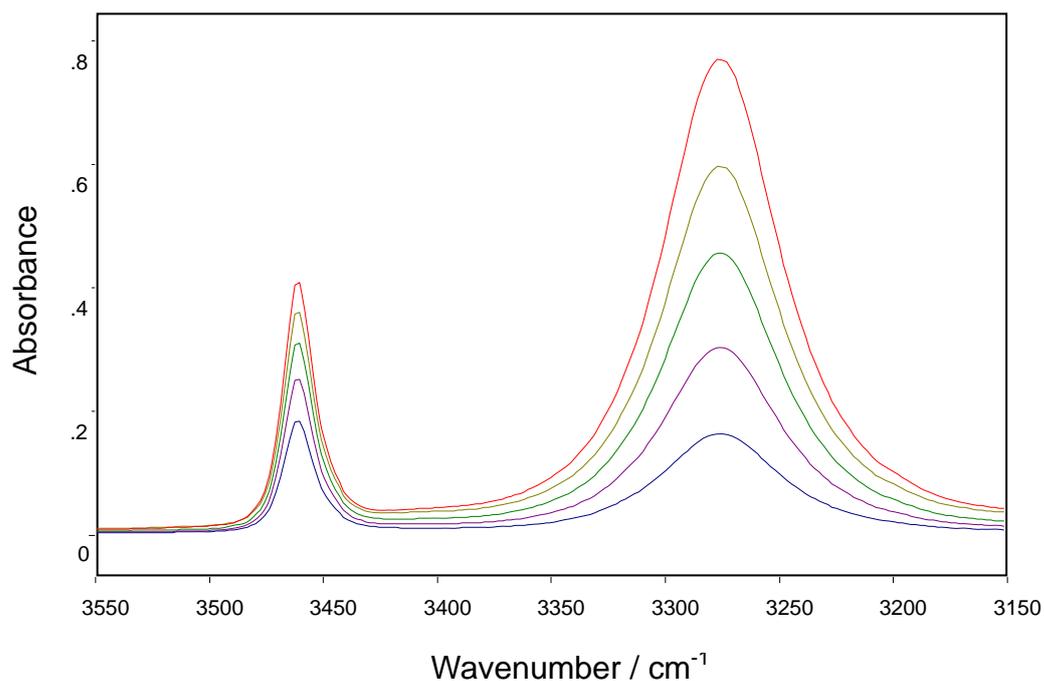


圖 3.16 2-吡咯甲醛於四氯化碳系統中，在 35°C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下：0.0452 mol L⁻¹，0.0375 mol L⁻¹，0.0296 mol L⁻¹，0.0215 mol L⁻¹，0.0136 mol L⁻¹。

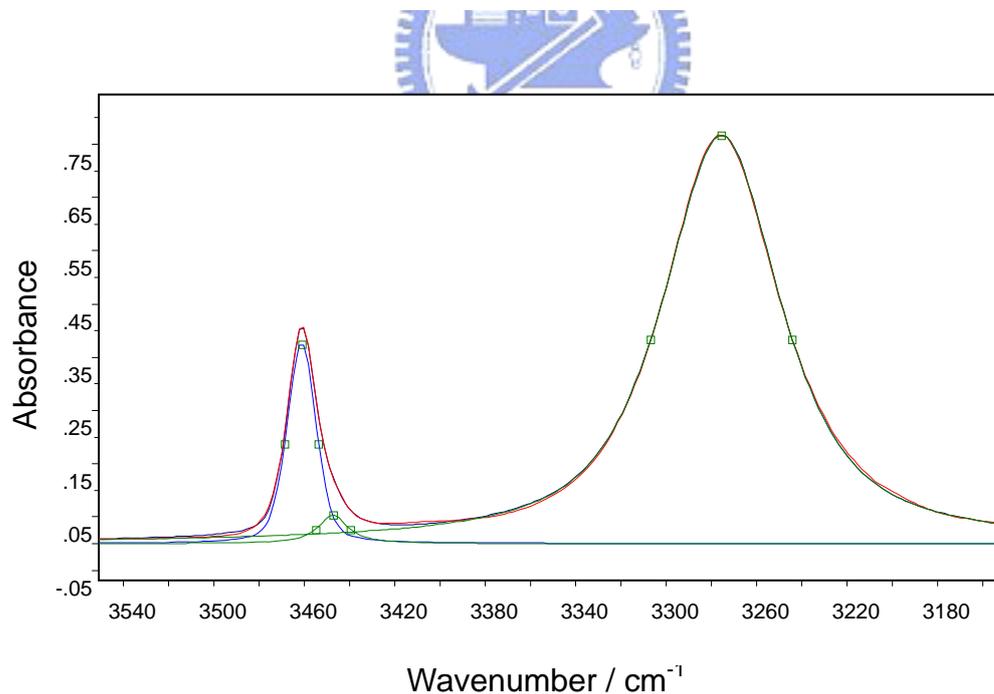


圖 3.17 2-吡咯甲醛於四氯化碳系統在 35°C，濃度為 0.0452 mol L⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。

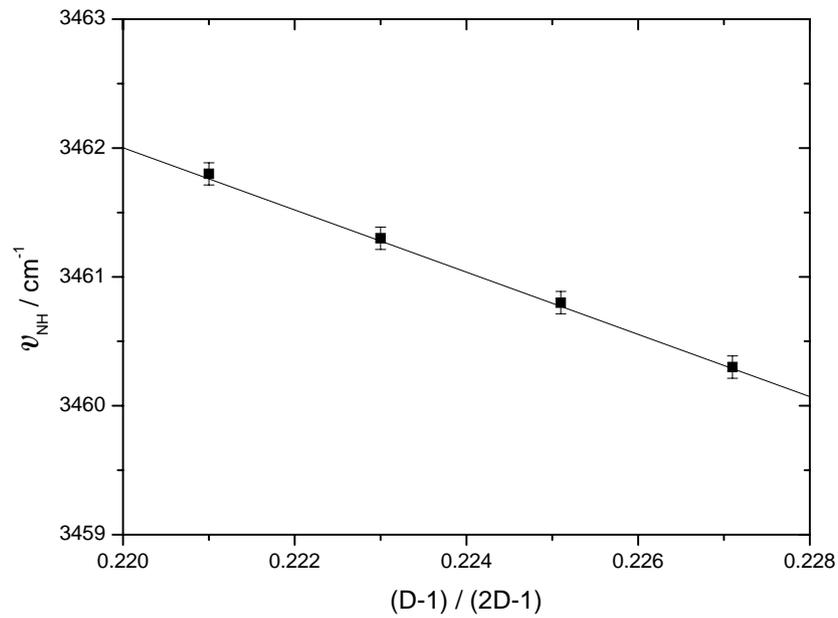


圖 3.18 2-吡咯甲醛於四氯化碳系統不同溫度下的順式單體位移 ν_{NH} 對 $(D-1)/(2D+1)$ 作圖。其中 D 為四氯化碳的介電常數。

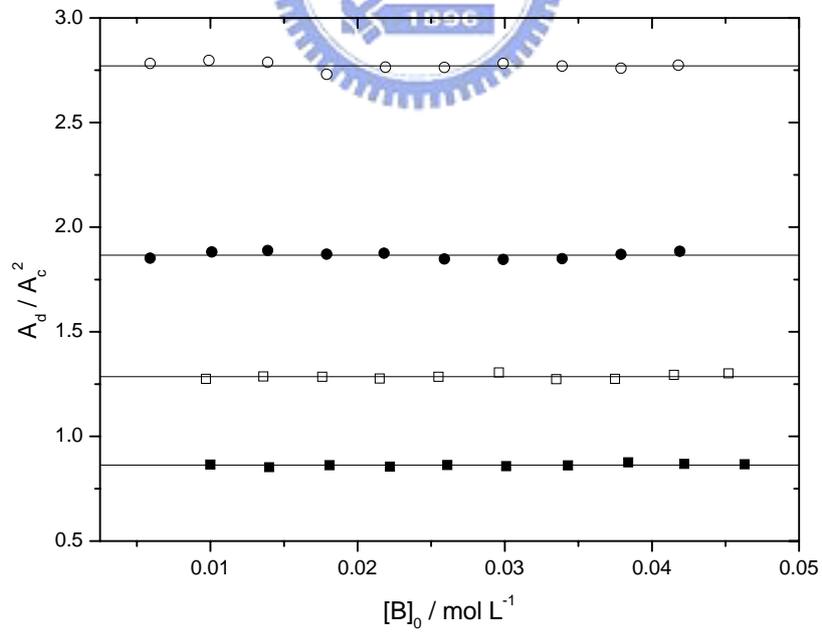


圖 3.19 2-吡咯甲醛於四氯化碳系統的 A_d/A_c^2 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：
 $(-\circ-)$ 15°C ， $(-\bullet-)$ 25°C ， $(-\square-)$ 35°C ， $(-\blacksquare-)$ 45°C 。

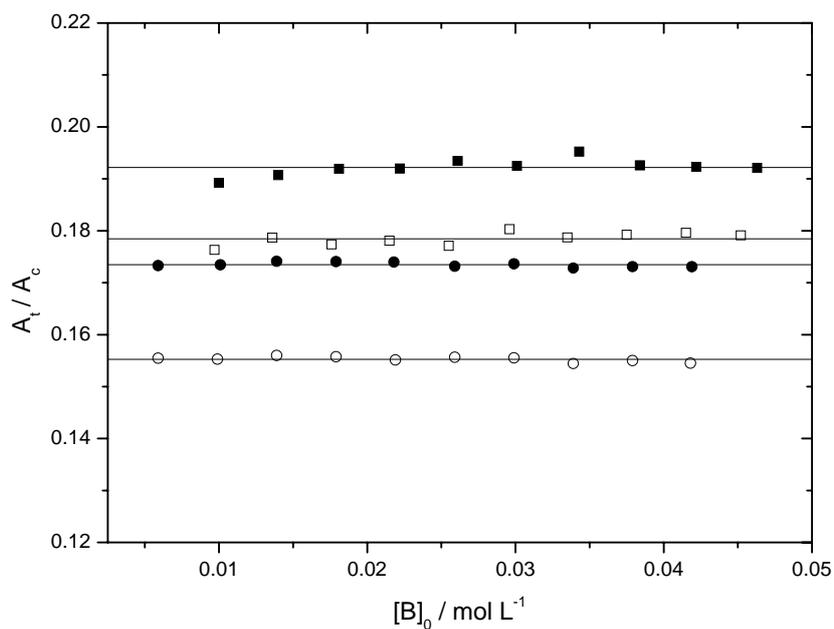


圖 3.20 2-吡咯甲醛於四氯化碳系統的 A_t/A_c 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：
 (—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。

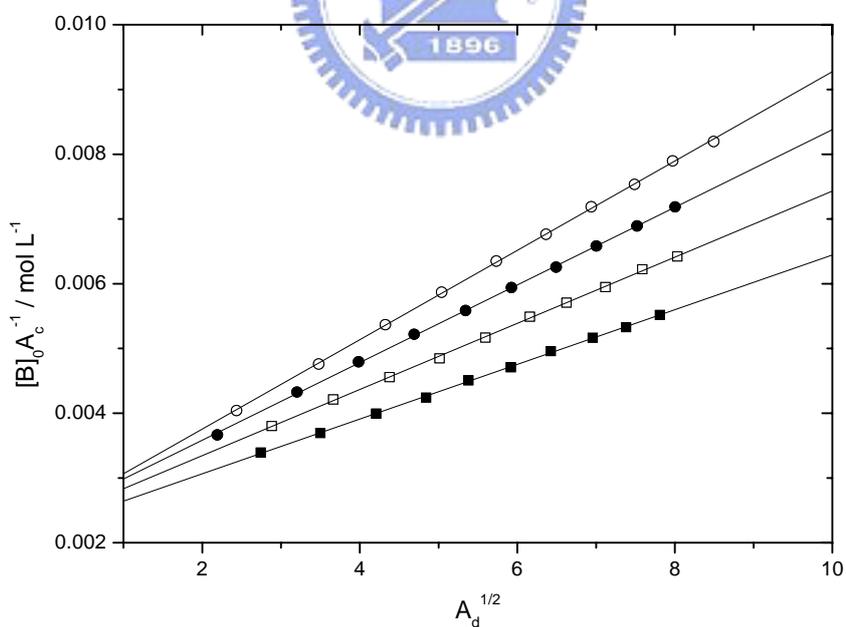


圖 3.21 由公式(20)所得之 2-吡咯甲醛於四氯化碳系統的線性圖。其四組溫度分別為：
 (—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。

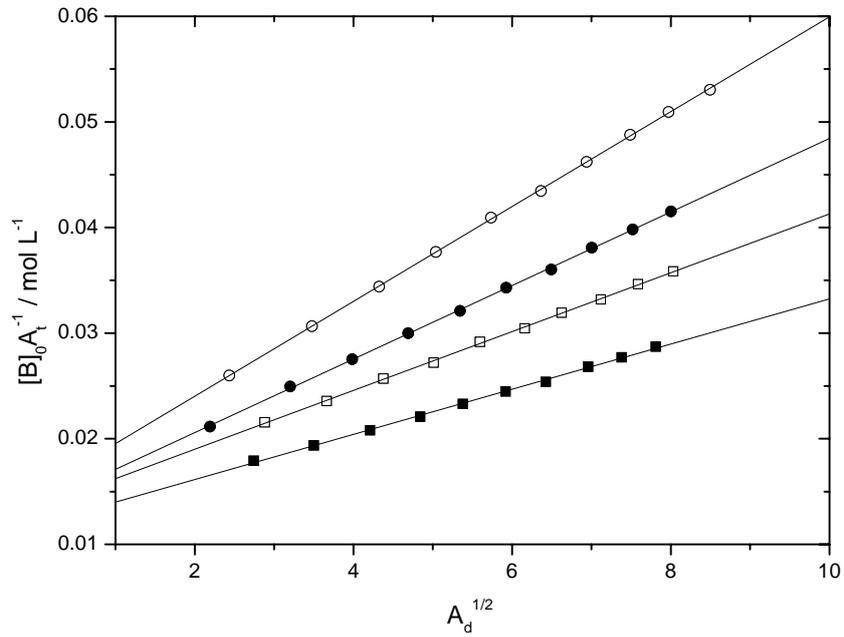


圖 3.22 由公式(21)所得之 2-吡咯甲醛於四氯化碳系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。

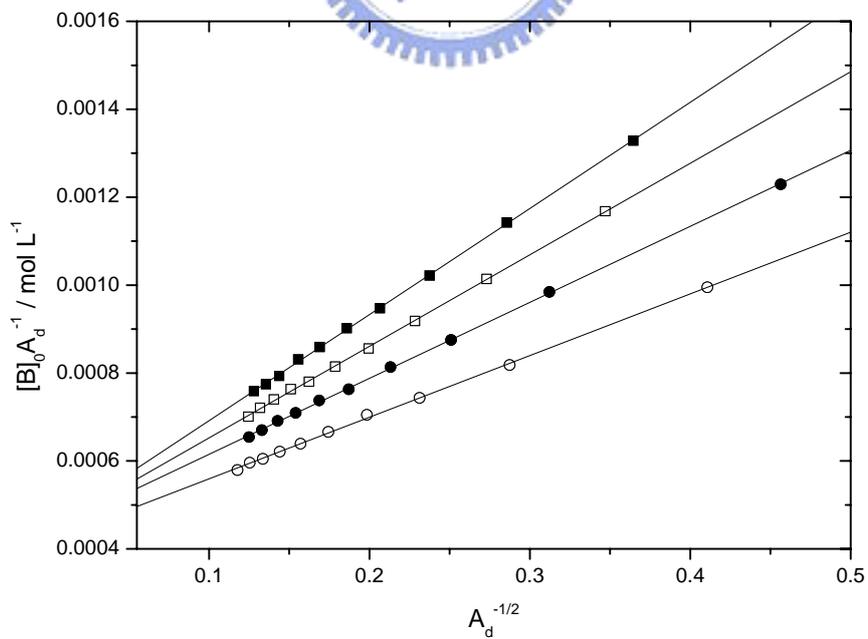
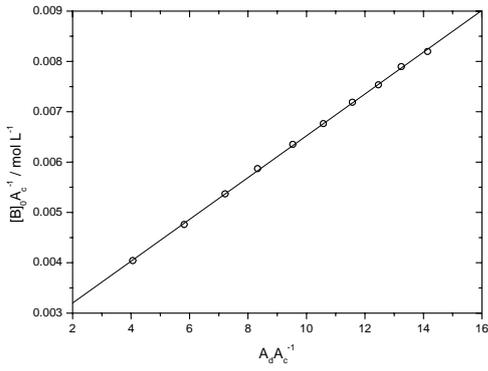
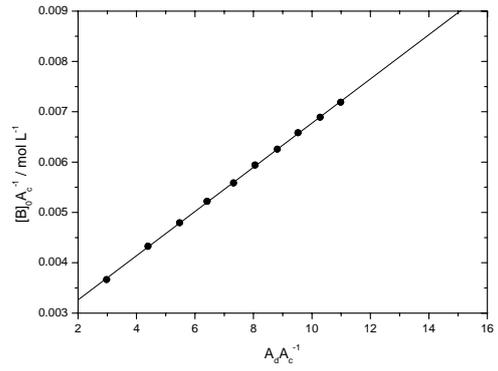


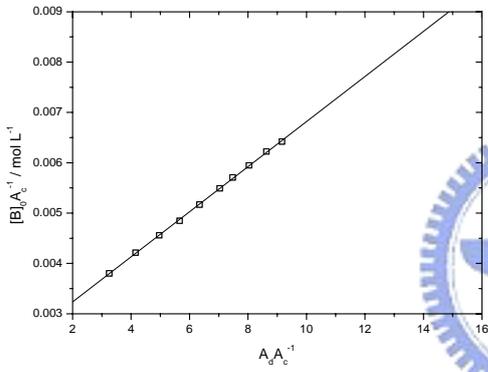
圖 3.23 由公式(22)所得之 2-吡咯甲醛於四氯化碳系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。



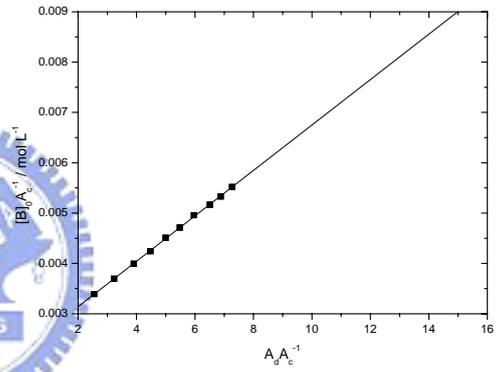
T=15°C



T=25°C



T=35°C



T=45°C

圖 3.24 由公式(31)所得之 2-吡咯甲醛於四氯化碳系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。

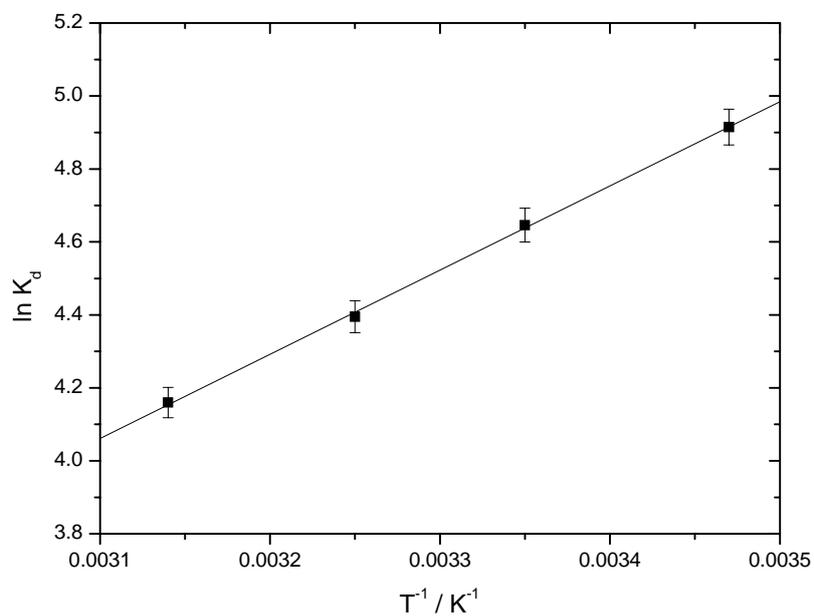


圖 3.25 2-吡咯甲醛於四氯化碳系統中，由 $\ln K_d$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot。此處的 K_d 為單雙體自結合平衡常數。

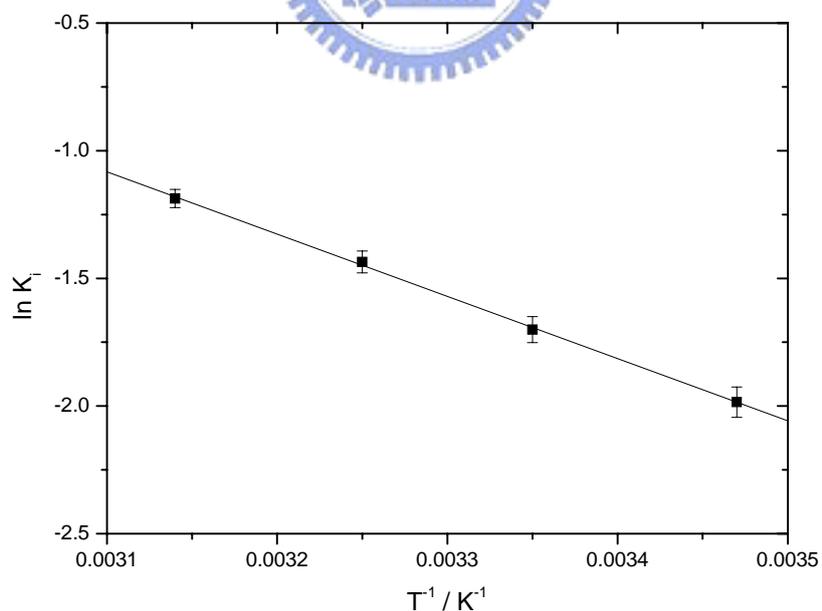


圖 3.26 2-吡咯甲醛於四氯化碳系統中，由 $\ln K_i$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot。此處的 K_i 為構型轉換平衡常數。

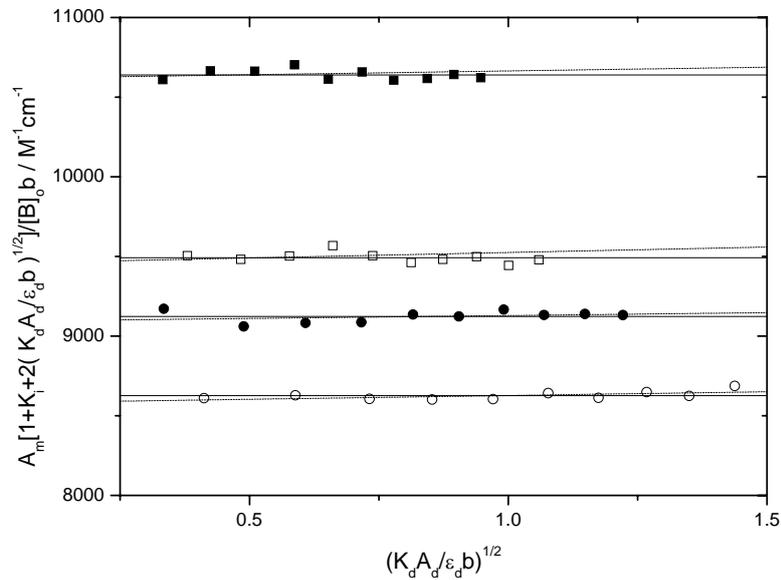


圖 3.27 2-吡咯甲醛於四氯化碳系統中，由 $A_m[1+K_1+2(K_d A_d / \epsilon_d b)^{1/2}] / [B]_0 b$ 對 $(K_d A_d / \epsilon_d b)^{1/2}$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。

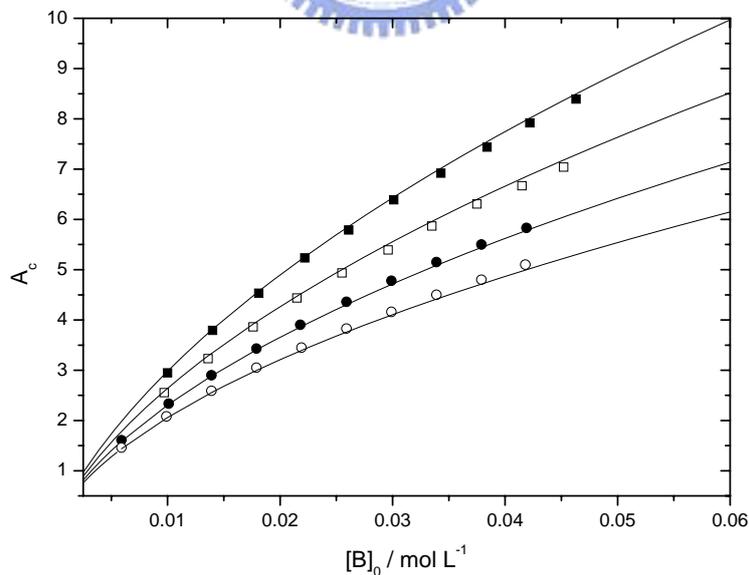


圖 3.28 2-吡咯甲醛於四氯化碳系統之順式單體的總吸收度 A_c 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。理論線可由公式(49)求得。

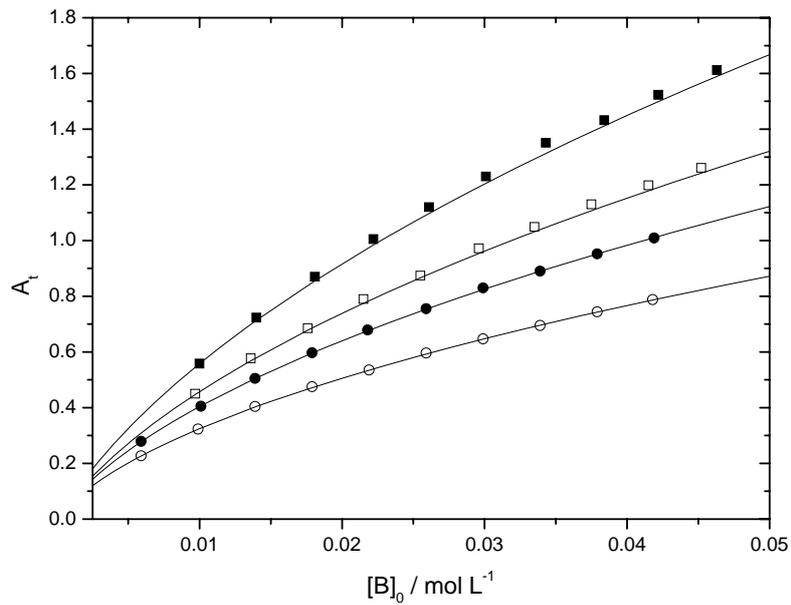


圖 3.29 2-吡咯甲醛於四氯化碳系統之反式單體的總吸收度 A_t 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。理論線可由公式(50)求得。

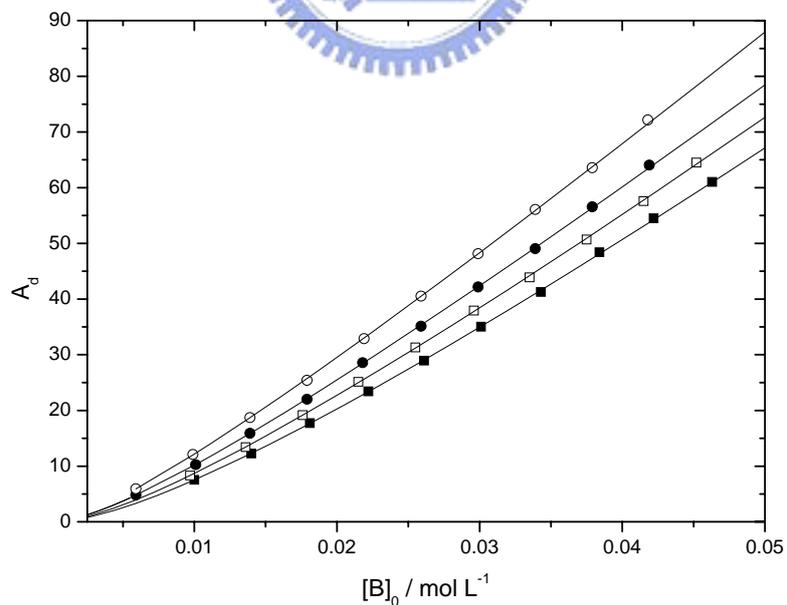


圖 3.30 2-吡咯甲醛於四氯化碳系統之雙體的總吸收度 A_d 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。理論線可由公式(51)求得。

3.3.3 2-吡咯甲醛溶於四氯乙烯溶液

此系統分別在 15 °C、25 °C、35 °C 及 45 °C 等四個不同溫度下進行實驗。濃度由 molality 轉換為 molarity 是根據四氯乙烯在不同溫度下的密度為參考數據⁶⁴(10 °C : 1.63120, 20 °C : 1.62260, 30 °C : 1.60640, 120 °C : 1.44865 g mL⁻¹)作內插而得。圖 3.31 為 35 °C 時, 0.0459、0.0376、0.0296、0.0215、0.0137 mol L⁻¹ 五種濃度的 NH 基 IR 吸收光譜。圖 3.32 為 35 °C 時, 濃度為 0.0415 mol L⁻¹ 時, 將 NH 基的順式單體、反式單體及雙體吸收之重疊部分, 以 Galatic 出品的 PeakSolve GRAMS32 AI 軟體, 利用高斯—勞倫茲(Gauss-Lorentz)混合適解分佈曲線公式所分離之圖形, 其中由較低吸收頻率至較高吸收頻率分別為順式單體吸收峰、反式單體吸收峰及雙體吸收峰。表 3.5 為在四種不同溫度下, 各測量十組濃度後所得之順式單體、反式單體及雙體吸收峰的吸收位置、半高寬以及總吸收度。由表 3.5 中的總吸收度數據可知, NH 基之雙體的總吸收度於低溫、高濃度時較大; 而單體的總吸收度於高溫、高濃度時較大, 因低溫有利於氫鍵鍵結。

根據在不同溫度下, 四氯乙烯的介電常數參考數據⁶²得到此四種溫度下的介電常數值(15 °C : 2.3200, 25 °C : 2.3000, 35 °C : 2.2800, 45 °C : 2.2600)。將順式單體的吸收位移對(D-1)/(2D+1)作線性迴歸, 可得直線 $Y = 3532.8 - 321.1X$, 結果如圖 3.33 所示。其中截距為 3532.8

cm^{-1} 代表外插到 $D = 1$ 的狀態，即 2-吡咯甲醛於真空狀態下的 ν_{NH} 吸收位移。表 3.5 中將溫度分別在 15°C 、 25°C 、 35°C 及 45°C 時的順式單體吸收位移作平均各得到： 3457.6 cm^{-1} 、 3458.3 cm^{-1} 、 3459.0 cm^{-1} 及 3459.4 cm^{-1} （以十組實驗數據平均值為中心，上下各增減一個標準差作為誤差值，以上四組數據的誤差值皆在小數點第二位），而其 $(D-1)/(2D+1)$ 分別為： 0.2340 、 0.2321 、 0.2302 及 0.2283 。

圖 3.34 為 A_d/A_c^2 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。利用公式(4)及比爾定律(Beer-Lambert's law): $A_d/A_c^2 = K_d(\varepsilon_d/\varepsilon_c^2 b)$ ，得知在固定溫度下，若單雙體自結合平衡常數 K_d 、順式單體吸收係數 ε_c 及雙體吸收係數單 ε_d 為定值，則 A_d/A_c^2 也為定值，即不隨初始濃度 $[B]_0$ 改變。圖 3.35 為 A_t/A_c 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。利用公式(3)及比爾定律(Beer-Lambert's law): $A_t/A_c = K_i(\varepsilon_t/\varepsilon_c)$ ，得知在固定溫度下，若構型轉換平衡常數 K_i 、順式單體吸收係數 ε_c 及反式單體吸收係數 ε_t 為定值， A_t/A_c 也為定值，不隨初始濃度 $[B]_0$ 改變。

利用第二章的四個公式(20)、(21)、(22)以及(31)式，可求出順式單體吸收係數 ε_c 、反式單體吸收係數 ε_t 、雙體吸收係數單 ε_d 、單雙體自結合平衡常數 K_d 及構型轉換平衡常數 K_i 。圖 3.36 為表 3.5 中不同溫度的順式單體的總吸收度，利用公式(20)，以 $Y = [B]_0/A_c$ 對 $X = A_d^{1/2}$ 作圖，可得截距 Q_c 及斜率 P_c 。圖 3.37 為表 3.5 中不同溫度的反式單體的總吸

收度，利用公式(21)，以 $Y = [B]_o / A_t$ 對 $X = A_d^{1/2}$ 作圖，可得截距 Q_t 及斜率 P_t 。圖 3.38 為表 3.5 中不同溫度的雙體的總吸收度，利用公式(22)，以 $Y = [B]_o / A_d$ 對 $X = A_d^{-1/2}$ 作圖，可得截距 Q_d 及斜率 P_d 。圖 3.39 為表 3.5 中不同溫度的順式單體的總吸收度，利用公式(31)，以 $Y = [B]_o / A_c$ 對 $X = A_d / A_c$ 作圖，可得截距 Q_4 及斜率 P_4 。已知 $b=0.65$ mm 及由實驗與適解(fitting)得知四個溫度下的 A_t / A_c 值，代入由上述四組斜率及截距經整理後的公式: (29)、(34)、(35)、(36)及(37)式，可求得 ϵ_c 、 ϵ_t 、 ϵ_d 、 K_d 及 K_i 五個參數，將其列於表 3.6。

利用不同溫度下的平衡常數 K 值，作 van't Hoff plot 求出 ΔH° 與 ΔS° ，並附上各個物理量的標準誤差值⁶³。其公式為：

$$\ln K = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT)$$
 圖 3.40 為由 $\ln K_d$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot，可求得單雙體自結合的標準反應焓 ΔH° 與反應熵 ΔS° 。圖 3.41 為由 $\ln K_i$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot，可求得構型轉換的標準反應焓 ΔH° 與反應熵 ΔS° 。從表 3.6 可以看出，由單雙體平衡常數值求出的 ΔH° 與 ΔS° 值分別為 -20.02 ± 1.96 kJ mol⁻¹ 與 -25.95 ± 6.48 J mol⁻¹ K⁻¹。如圖 3.40，由於溫度的升高會使 K 值變小，因此確認由氫鍵形成的自結合為一種放熱反應。而由構型轉換平衡常數值求出的 ΔH° 與 ΔS° 值分別為 18.28 ± 1.23 kJ mol⁻¹ 與 49.16 ± 4.06 J mol⁻¹ K⁻¹。如圖 3.41，由於溫度的升高會使 K 值變大，因此確認由順式單體轉換為反式單體之構型轉

換為一種吸熱反應。

圖 3.42 利用公式(47)作線性迴歸，其結果以虛線表示，可得當此四氯乙烯系統溫度分別在 15 °C、25 °C、35 °C 及 45 °C 時，其斜率 P(即 ϵ_m)分別為: -23.24、-15.34、-52.72 及 24.73 $\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}$ 。圖中的實線表示為 $\epsilon_c + \epsilon_t K_i$ 之值，為一水平線。若有線性雙體終端基 N-H 的吸收，則其吸收係數應接近單體 N-H 的吸收係數，但經比較後發現斜率 P 遠小於單體 N-H 的吸收係數，甚至部分斜率 P 出現負值，且此虛線雖不完全為水平但接近斜率 0，應為實驗誤差所致，因此判斷此雙體為環狀雙體，沒有線性雙體的終端基。

圖 3.43 則為順式單體的總吸收度 A_c 對濃度 $[B]_0$ 作圖。圖 3.44 則為反式單體的總吸收度 A_t 對濃度 $[B]_0$ 作圖。圖 3.45 為雙體的總吸收度 A_d 對濃度 $[B]_0$ 作圖。

除了上述的三條理論線可以檢驗實驗的準確度。依據公式(31)作線性迴歸求得的斜率 P_4 應與由公式(22)作線性迴歸所求得的截距 Q_d 相同，即 $Q_d/P_4=1$ ，可由此值是否接近 1 來檢驗 ϵ_d 的準確度。另依據公式(42)、(43)及(44)分別為: $(P_c P_d)/(Q_c Q_d)=1$ 、 $(P_t P_d)/(Q_t Q_d)=1$ 及 $(P_c Q_t)/(Q_c P_t)=1$ ，將實驗求得之值代入此三式，看是否接近 1，以檢驗實驗的準確度。此四氯乙烯系統溫度分別在 15 °C、25 °C、35 °C 及 45 °C 時，將實驗求得之值分別代入上述四個檢驗公式，其 Q_d/P_4 值分

別為: 1.00、1.00、0.99 及 1.00；其 $(P_c P_d)/(Q_c Q_d)$ 值分別為: 1.01、1.00、1.03 及 1.00；其 $(P_t P_d)/(Q_t Q_d)$ 值分別為: 1.08、1.04、0.98 及 0.98；而其 $(P_c Q_t)/(Q_c P_t)$ 值分別為: 0.93、0.96、1.05 及 1.02。



表 3.5 在不同溫度下，2-吡咯甲醛在四氯乙烯系統中，於各種濃度時，順式單體、反式單體及雙體的吸收位置、半高寬與總吸收度。

[B] ₀ (mol L ⁻¹)	順式單體吸收峰			反式單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度
T=15°C									
0.0135	3457.7	16.3	2.11 ⁰	3444.5	17.9	0.38 ⁵	3269.3	55.8	17.60 ²
0.0174	3457.7	16.4	2.45 ¹	3444.2	17.5	0.44 ⁷	3269.2	55.8	24.17 ¹
0.0214	3457.6	16.4	2.77 ⁰	3443.9	17.3	0.50 ⁵	3269.1	55.7	31.20 ⁶
0.0254	3457.6	16.4	3.06 ⁴	3443.8	16.9	0.55 ⁸	3269.1	55.7	38.23 ⁸
0.0293	3457.6	16.5	3.34 ⁰	3443.7	16.6	0.60 ⁹	3269.2	55.7	45.23 ³
0.0335	3457.6	16.4	3.64 ⁰	3443.9	16.6	0.65 ²	3269.1	55.7	52.70 ⁷
0.0372	3457.6	16.4	3.86 ⁵	3444.0	16.6	0.70 ⁰	3269.2	55.8	59.53 ⁸
0.0409	3457.6	16.5	4.07 ⁰	3443.7	16.3	0.73 ⁷	3269.1	55.8	66.31 ⁸
0.0449	3457.7	16.2	4.29 ⁰	3445.2	17.0	0.77 ⁶	3269.2	55.8	73.71 ⁷
0.0492	3457.7	16.2	4.51 ⁰	3445.1	16.8	0.81 ⁶	3269.2	55.9	81.76 ¹

接續表 3.5

[B] ₀ (mol L ⁻¹)	順式單體吸收峰			反式單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度
T=35°C									
0.0097	3459.0	15.9	2.19 ¹	3446.7	17.7	0.52 ¹	3272.3	57.7	8.64 ²
0.0137	3459.0	15.9	2.81 ²	3446.8	17.3	0.66 ²	3272.3	57.6	13.97 ²
0.0176	3459.0	15.9	3.34 ⁰	3446.8	17.1	0.78 ²	3272.3	57.6	19.69 ¹
0.0215	3458.9	15.9	3.78 ⁸	3446.6	16.7	0.88 ²	3272.2	57.6	25.55 ²
0.0255	3458.9	15.9	4.21 ²	3446.7	16.9	0.99 ²	3272.2	57.5	31.56 ⁴
0.0296	3459.0	15.9	4.62 ⁶	3446.7	17.0	1.09 ¹	3272.2	57.6	37.93 ⁴
0.0336	3458.9	15.9	4.98 ²	3446.7	17.1	1.18 ²	3272.2	57.6	44.77 ⁴
0.0376	3458.9	15.9	5.34 ⁰	3446.7	17.2	1.27 ²	3272.2	57.6	51.21 ²
0.0415	3459.0	15.9	5.67 ²	3446.5	16.9	1.35 ¹	3272.2	57.7	57.61 ⁶
0.0459	3459.0	15.9	6.03 ⁰	3446.6	17.2	1.43 ²	3272.2	57.7	64.98 ²

表 3.6 2-吡咯甲醛於四氣乙稀系統中，在不同溫度下求得之單雙體自結合平衡常數 K_d 、構型轉換平衡常數 K_i 、順式單體吸收係數 ϵ_c 、反式單體吸收係數 ϵ_t 、雙體吸收係數 ϵ_d ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合與構型轉換之標準反應焓 ΔH° 及反應熵 ΔS° 。

溫度 T ($^\circ\text{C}$)	單雙體自結合平衡常數 K_d (mol^{-1}L)	構型轉換平衡常數 K_i	順式單體吸收係數 ϵ_c ($\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{L}$)	反式單體吸收係數 ϵ_t ($\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{L}$)	雙體吸收係數 ϵ_d ($\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{L}$)
15	191.80±21.34	0.177±0.010	7054.00±402.63	7613.69±595.27	67162.62±310.80
25	141.37±28.22	0.243±0.024	7328.15±736.52	6509.69±914.34	67067.54±565.74
35	103.74±13.88	0.283±0.019	7842.31±531.10	6371.85±602.65	66106.46±413.30
45	88.82±7.31	0.374±0.015	8599.08±350.46	5493.54±318.55	62265.69±442.27
單雙體自結合之標準反應焓 $\Delta H^\circ/\text{kJ mol}^{-1} = -20.02 \pm 1.96$ 構型轉換之標準反應焓 $\Delta H^\circ/\text{kJ mol}^{-1} = 18.28 \pm 1.23$					
單雙體自結合之標準反應熵 $\Delta S^\circ/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1} = -25.95 \pm 6.48$ 構型轉換之標準反應熵 $\Delta S^\circ/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 49.16 \pm 4.06$					

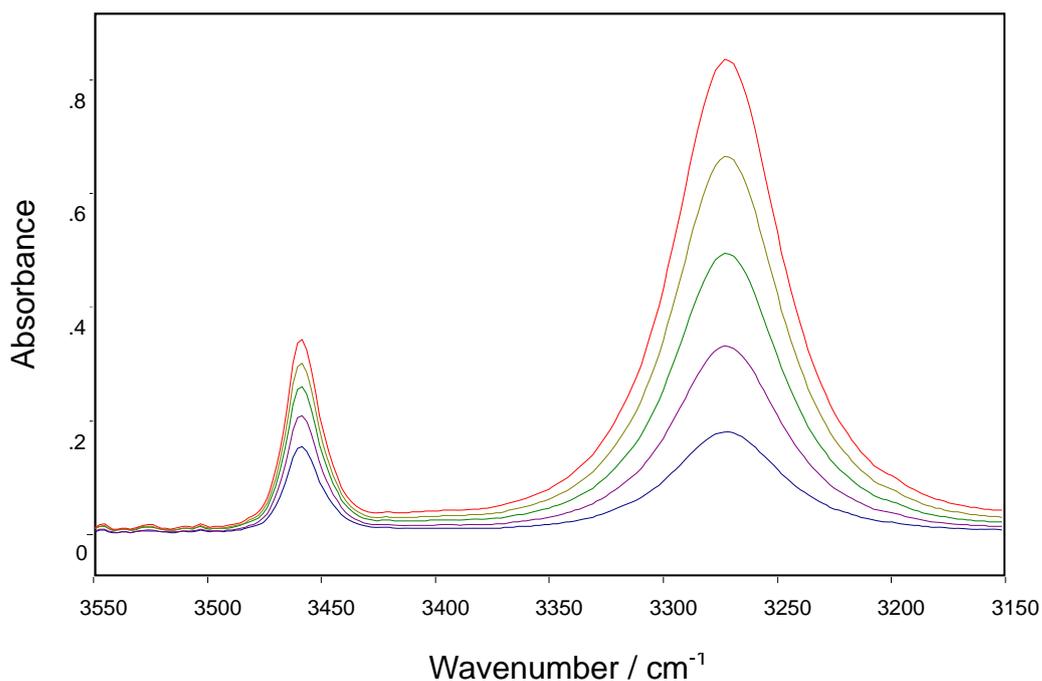


圖 3.31 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統中，在 35°C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下：0.0459 mol L⁻¹，0.0376 mol L⁻¹，0.0296 mol L⁻¹，0.0215 mol L⁻¹，0.0137 mol L⁻¹。

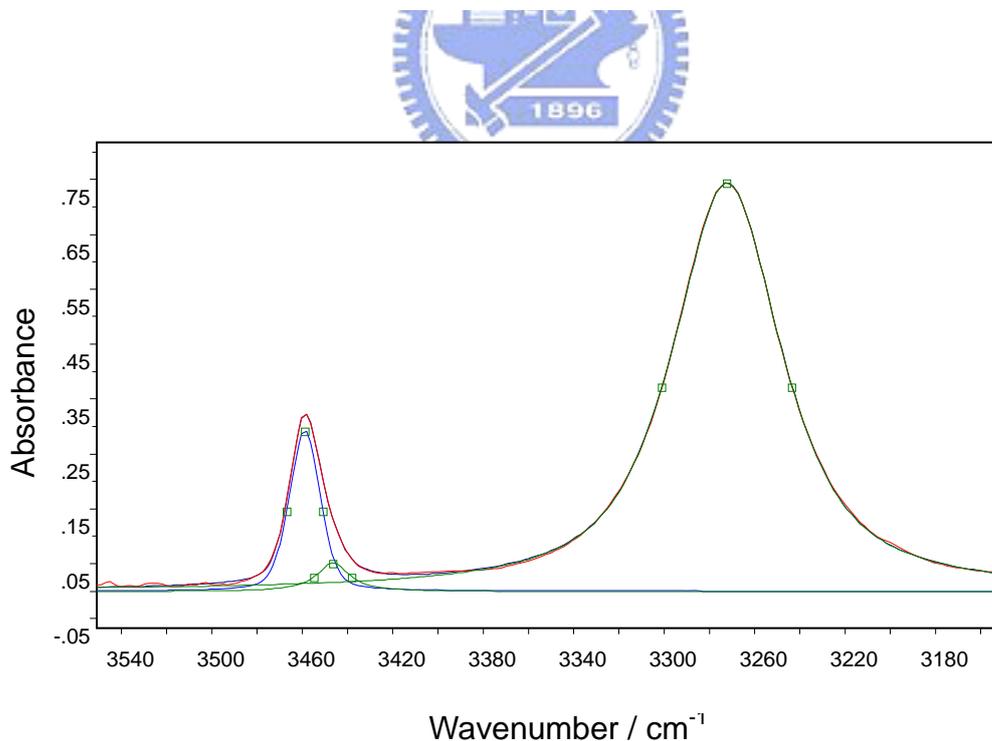


圖 3.32 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統在 35°C，濃度為 0.0415 mol L⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。

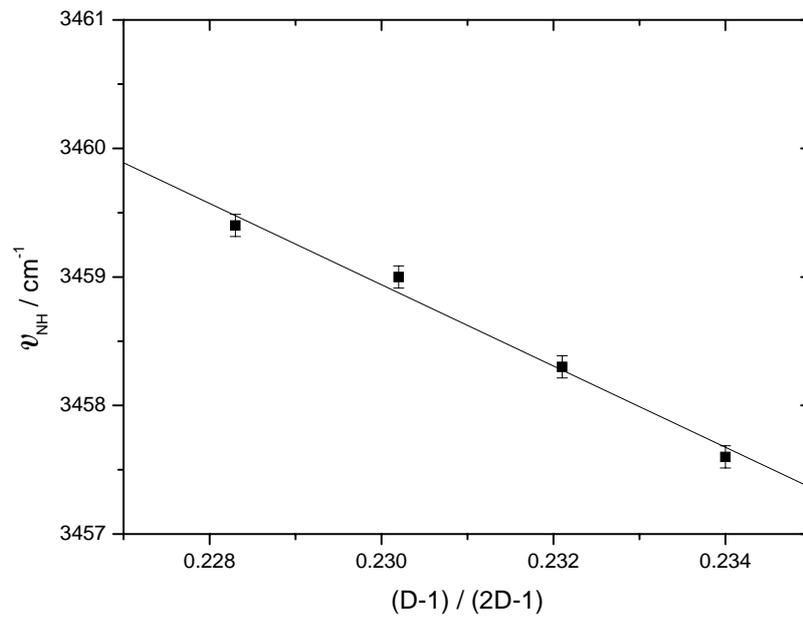


圖 3.33 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統不同溫度下的順式單體位移 ν_{NH} 對 $(D-1)/(2D+1)$ 作圖。其中 D 為四氯乙烯的介電常數。

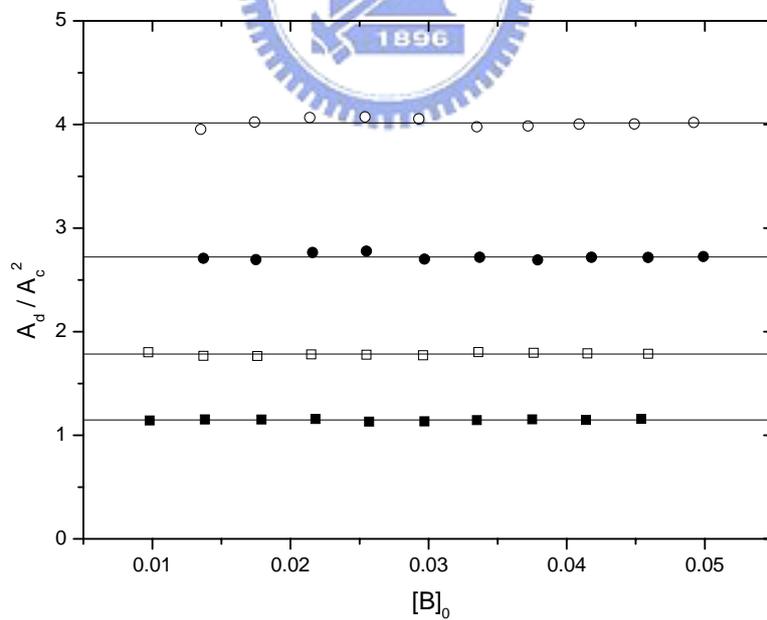


圖 3.34 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統的 A_d/A_c^2 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：
 (—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。

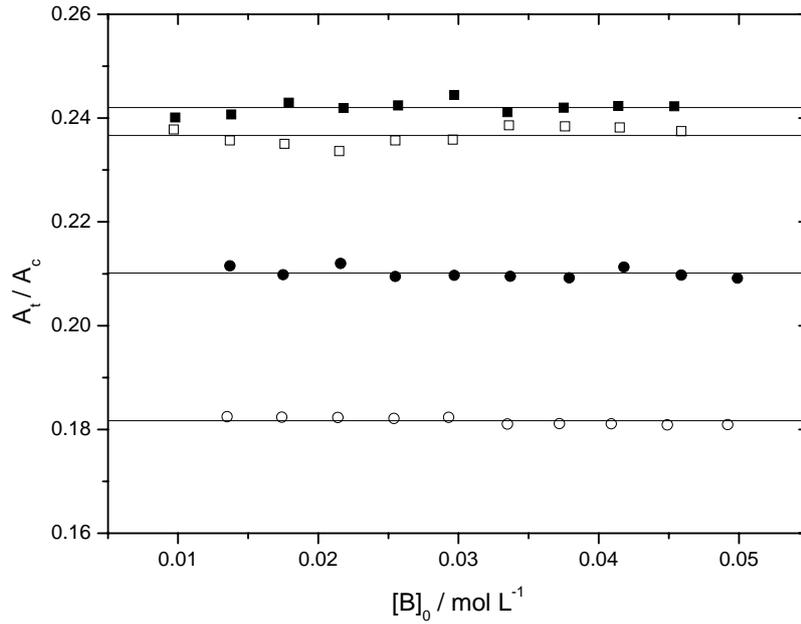


圖 3.35 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統的 A_t/A_c 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：
 (—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。

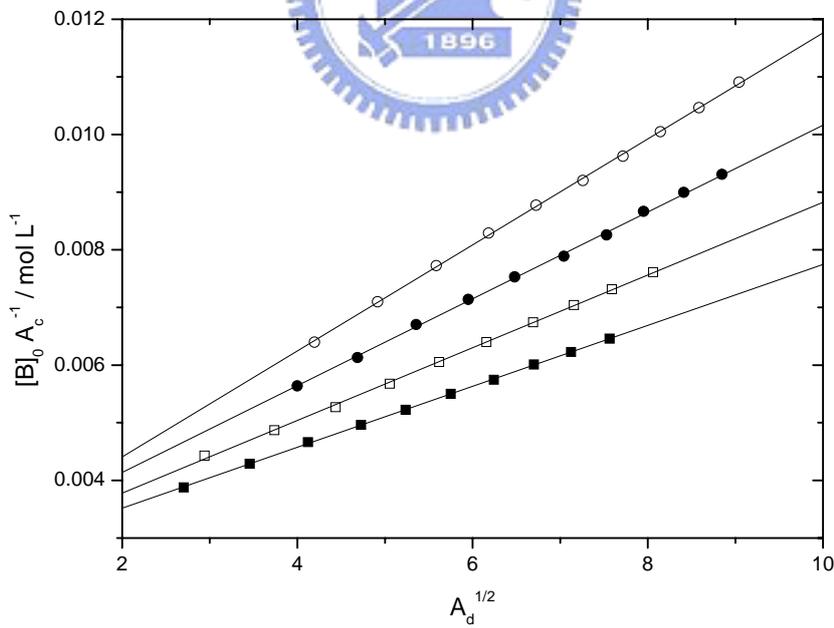


圖 3.36 由公式(20)所得之 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統的線性圖。其四組溫度分別為：
 (—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。

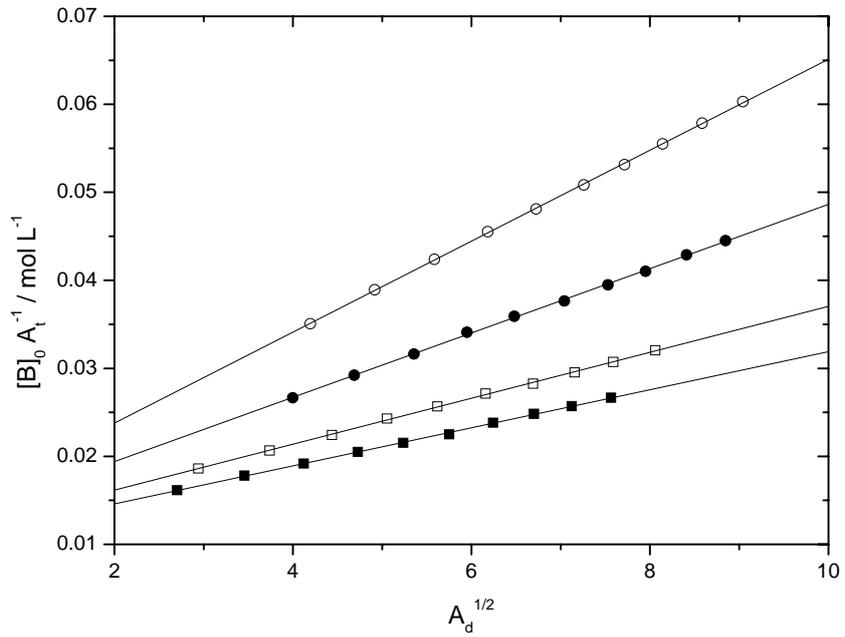


圖 3.37 由公式(21)所得之 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。

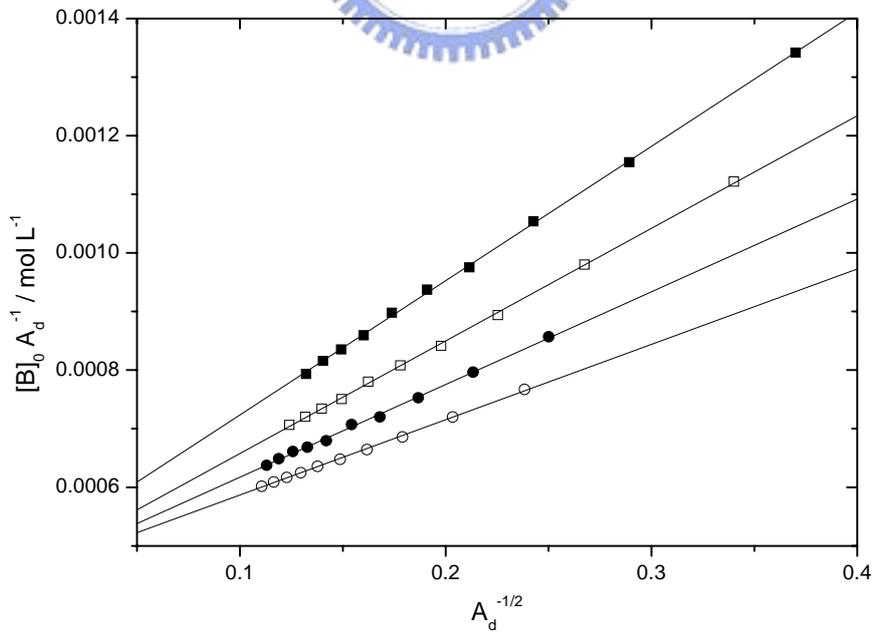
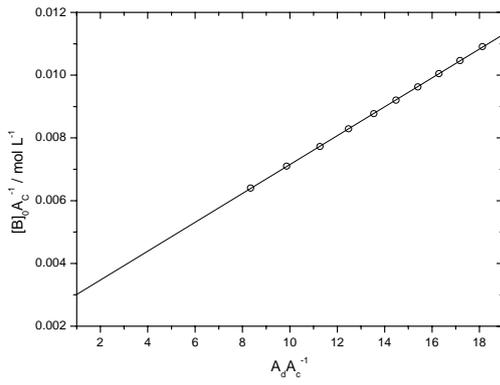
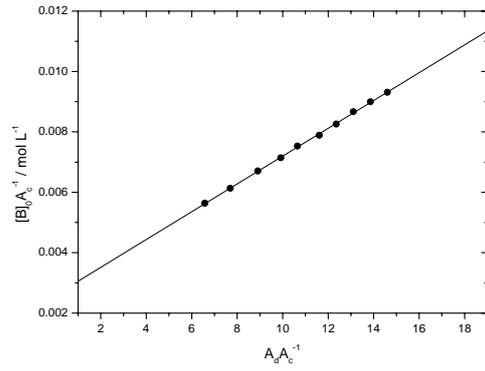


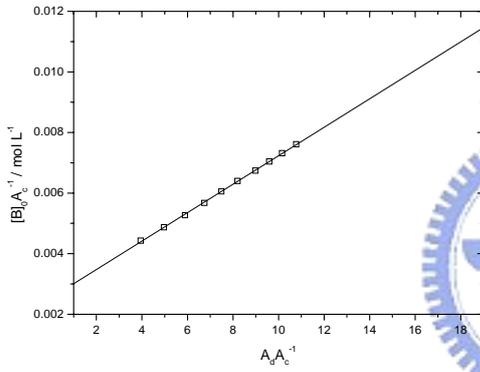
圖 3.38 由公式(22)所得之 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。



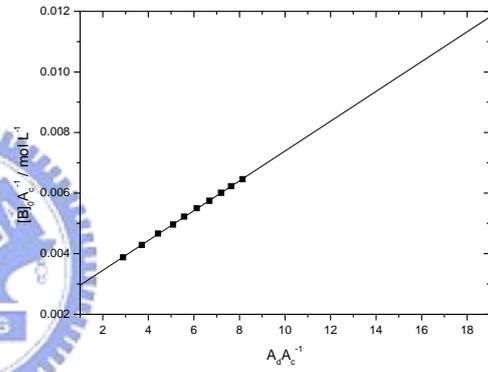
T=15°C



T=25°C



T=35°C



T=45°C

圖 3.39 由公式(31)所得之 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。

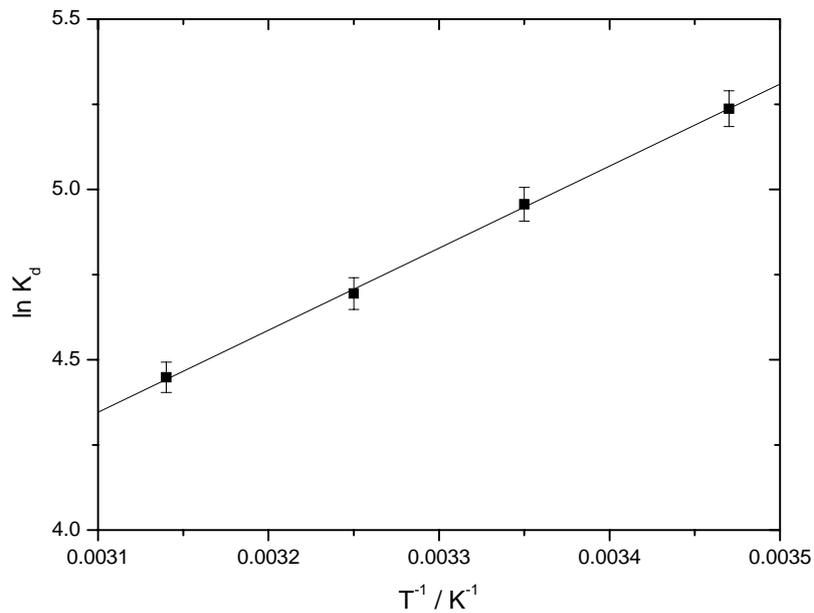


圖 3.40 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統中，由 $\ln K_d$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot。此處的 K_d 為單雙體自結合平衡常數。

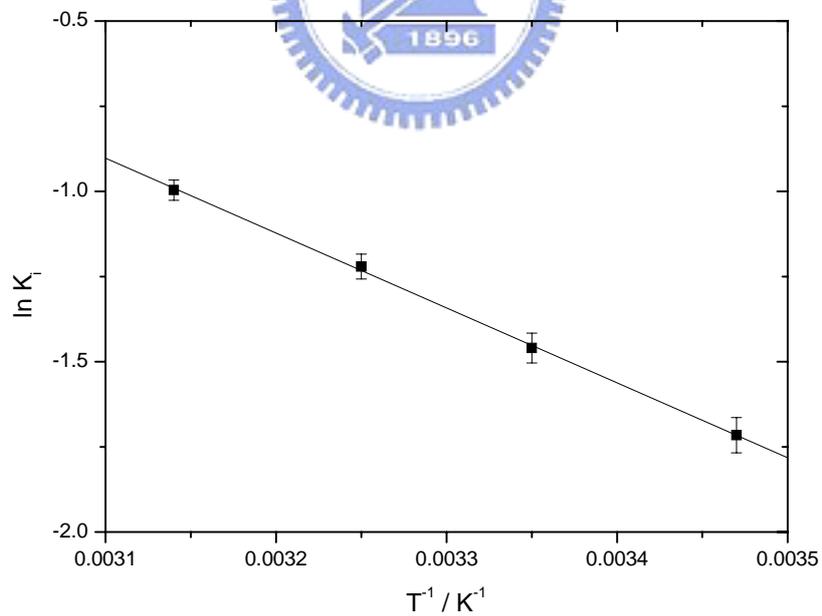


圖 3.41 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統中，由 $\ln K_i$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot。此處的 K_i 為構型轉換平衡常數。

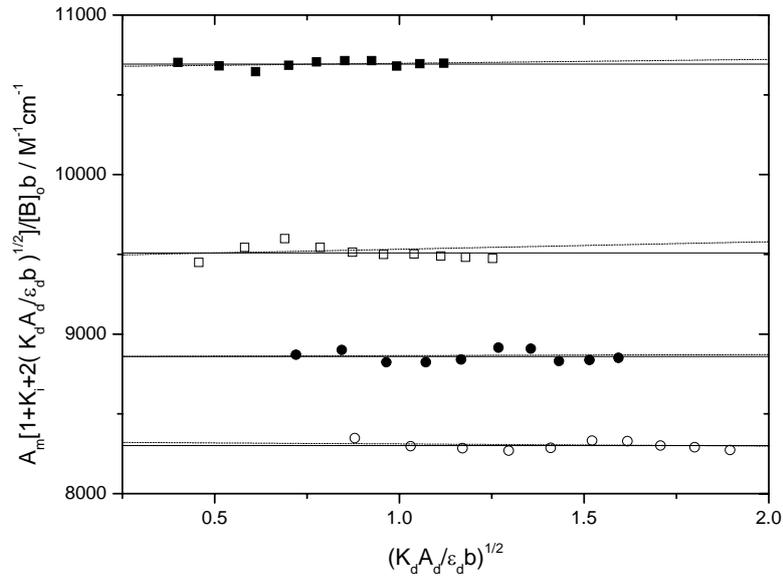


圖 3.42 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統中，由 $A_m[1+K_i+2(K_d A_d / \epsilon_d b)^{1/2}] / [B]_0 b$ 對 $(K_d A_d / \epsilon_d b)^{1/2}$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。

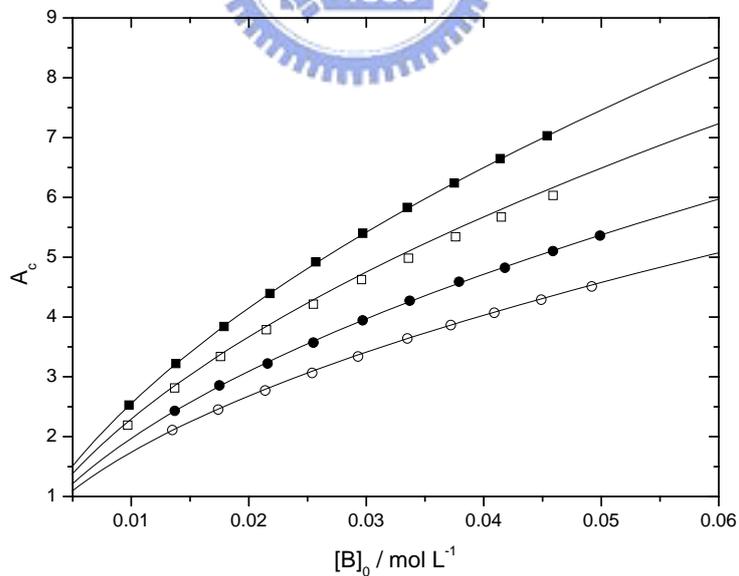


圖 3.43 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統之順式單體的總吸收度 A_c 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。理論線可由公式(49)求得。

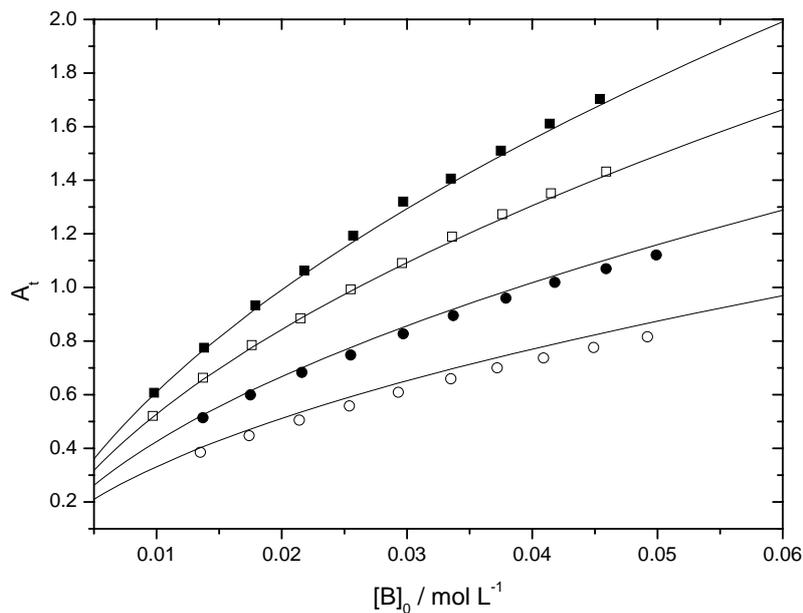


圖 3.44 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統之反式單體的總吸收度 A_t 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C ，(—●—) 25°C ，(—□—) 35°C ，(—■—) 45°C 。理論線可由公式(50)求得。

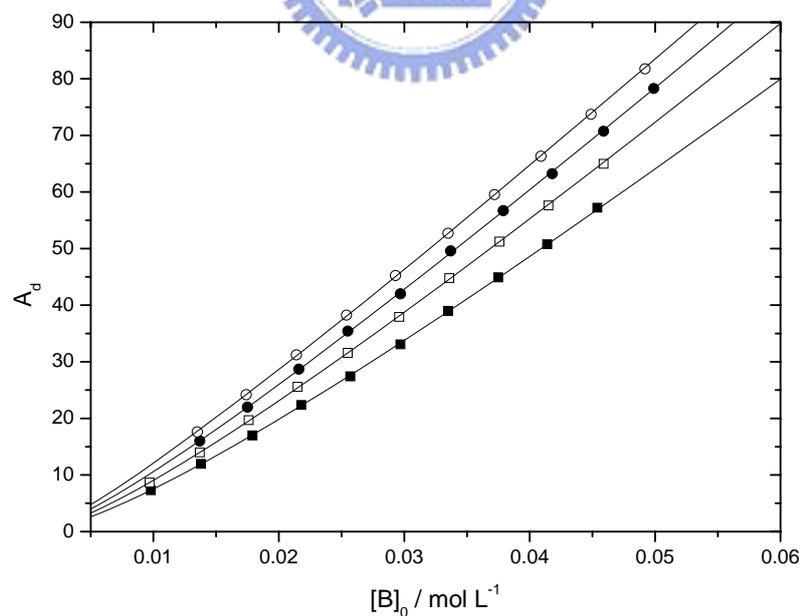


圖 3.45 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統之雙體的總吸收度 A_d 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C ，(—●—) 25°C ，(—□—) 35°C ，(—■—) 45°C 。理論線可由公式(51)求得。

3.3.4 2-吡咯甲醛溶於三氯乙烯溶液

此系統分別在 15 °C、25 °C、35 °C 及 45 °C 等四個不同溫度下進行實驗。濃度由 molality 轉換為 molarity 是根據三氯乙烯在不同溫度下的密度為參考數據⁶⁴(20 °C : 1.465, 100 °C : 1.325 g mL⁻¹)作內插而得。圖 3.46 為 35 °C 時, 0.0468、0.0394、0.0318、0.0244、0.0168 mol L⁻¹ 五種濃度的 NH 基 IR 吸收光譜。圖 3.47 為 35 °C 時, 濃度為 0.0281 mol L⁻¹ 時, 將 NH 基的順式單體、反式單體及雙體吸收之重疊部分, 以 Galatic 出品的 PeakSolve GRAMS32 AI 軟體, 利用高斯—勞倫茲 (Gauss-Lorentz) 混合適解分佈曲線公式所分離之圖形, 其中由較低吸收頻率至較高吸收頻率分別為順式單體吸收峰、反式單體吸收峰及雙體吸收峰。表 3.7 為在四種不同溫度下, 各測量十組濃度後所得之順式單體、反式單體及雙體吸收峰的吸收位置、半高寬以及總吸收度。由表 3.7 中的總吸收度數據可知, NH 基之雙體的總吸收度於低溫、高濃度時較大; 而單體之總吸收度於高溫、高濃度時較大, 因低溫有利於氫鍵鍵結。

根據在不同溫度下, 三氯乙烯的介電常數參考數據^{62,65} 得到此四種溫度下的介電常數值(15 °C : 3.4330, 25 °C : 3.1080, 35 °C : 2.7830, 45 °C : 2.4580)。將順式單體的吸收位移對(D-1)/(2D+1)作線性迴歸, 可得直線 $Y = 3464.7 - 26.4X$, 結果如圖 3.48 所示。其中截距為 3464.7 cm⁻¹

代表外插到 $D = 1$ 的狀態，即 2-吡咯甲醛於真空狀態下的 ν_{NH} 吸收位移。表 3.7 中將溫度分別在 15°C 、 25°C 、 35°C 及 45°C 時的順式單體吸收位移作平均各得到： 3456.4 cm^{-1} 、 3457.1 cm^{-1} 、 3457.6 cm^{-1} 及 3458.1 cm^{-1} （以十組實驗數據平均值為中心，上下各增減一個標準差作為誤差值，以上四組數據的誤差值皆在小數點第二位），而其 $(D-1)/(2D+1)$ 分別為： 0.3093 、 0.2921 、 0.2716 及 0.2465 。

圖 3.49 為 A_d/A_c^2 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。利用公式(4)及比爾定律 (Beer-Lambert's law): $A_d/A_c^2 = K_d(\epsilon_d/\epsilon_c^2b)$ ，得知在固定溫度下，若單雙體自結合平衡常數 K_d 、順式單體吸收係數 ϵ_c 及雙體吸收係數單 ϵ_d 為定值，則 A_d/A_c^2 也為定值，即不隨初始濃度 $[B]_0$ 改變。圖 3.50 為 A_i/A_c 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。利用公式(3)及比爾定律 (Beer-Lambert's law): $A_i/A_c = K_i(\epsilon_i/\epsilon_c)$ ，得知在固定溫度下，若構型轉換平衡常數 K_i 、順式單體吸收係數 ϵ_c 及反式單體吸收係數 ϵ_i 為定值， A_i/A_c 也為定值，不隨初始濃度 $[B]_0$ 改變。

利用第二章的四個公式(20)、(21)、(22)以及(31)式，可求出順式單體吸收係數 ϵ_c 、反式單體吸收係數 ϵ_t 、雙體吸收係數單 ϵ_d 、單雙體自結合平衡常數 K_d 及構型轉換平衡常數 K_i 。圖 3.51 為表 3.7 中不同溫度的順式單體的總吸收度，利用公式(20)，以 $Y = [B]_0/A_c$ 對 $X = A_d^{1/2}$ 作圖，可得截距 Q_c 及斜率 P_c 。圖 3.52 為表 3.7 中不同溫度的反式單體的總吸

收度，利用公式(21)，以 $Y = [B]_o / A_t$ 對 $X = A_d^{1/2}$ 作圖，可得截距 Q_t 及斜率 P_t 。圖 3.53 為表 3.7 中不同溫度的雙體的總吸收度，利用公式(22)，以 $Y = [B]_o / A_d$ 對 $X = A_d^{-1/2}$ 作圖，可得截距 Q_d 及斜率 P_d 。圖 3.54 為表 3.7 中不同溫度的順式單體的總吸收度，利用公式(31)，以 $Y = [B]_o / A_c$ 對 $X = A_d / A_c$ 作圖，可得截距 Q_4 及斜率 P_4 。已知 $b=0.60$ mm 及由實驗與適解(fitting)得知四個溫度下的 A_t / A_c 值，代入由上述四組斜率及截距經整理後的公式: (29)、(34)、(35)、(36)及(37)式，可求得 ϵ_c 、 ϵ_t 、 ϵ_d 、 K_d 及 K_i 五個參數，將其列於表 3.8。

利用不同溫度下的平衡常數 K 值，作 van't Hoff plot 求出 ΔH° 與 ΔS° ，並附上各個物理量的標準誤差值⁶³。其公式為： $\ln K = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT)$ 。圖 3.55 為由 $\ln K_d$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot，可求得單雙體自結合的標準反應焓 ΔH° 與反應熵 ΔS° 。圖 3.56 為由 $\ln K_i$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot，可求得構型轉換的標準反應焓 ΔH° 與反應熵 ΔS° 。從表 3.8 可以看出，由單雙體平衡常數值求出的 ΔH° 與 ΔS° 值分別為 -12.16 ± 1.54 kJ mol⁻¹ 與 -9.14 ± 5.08 J mol⁻¹ K⁻¹。如圖 3.55，由於溫度的升高會使 K 值變小，因此確認由氫鍵形成的自結合為一種放熱反應。而由構型轉換平衡常數值求出的 ΔH° 與 ΔS° 值分別為 14.75 ± 2.40 kJ mol⁻¹ 與 43.46 ± 7.92 J mol⁻¹ K⁻¹。如圖 3.56，由於溫度的升高會使 K 值變大，因此確認由順式單體轉換為反式單體之構型轉

換為一種吸熱反應。

圖 3.57 利用公式(47)作線性迴歸，其結果以虛線表示，可得當此三氯乙烯系統溫度分別在 15 °C、25 °C、35 °C 及 45 °C 時，其斜率 P(即 ϵ_m)分別為: 50.29、2.9、-16.71 及 215 $\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}$ 。圖中的實線表示為 $\epsilon_c + \epsilon_t K_i$ 之值，為一水平線。若有線性雙體終端基 N-H 的吸收，則其吸收係數應接近單體 N-H 的吸收係數，但經比較後發現斜率 P 遠小於單體 N-H 的吸收係數，甚至部分斜率 P 出現負值，且此虛線雖不完全為水平但接近斜率 0，應為實驗誤差所致，因此判斷此雙體為環狀雙體，沒有線性雙體的終端基。

圖 3.58 則為順式單體的總吸收度 A_c 對濃度 $[B]_0$ 作圖。圖 3.59 則為反式單體的總吸收度 A_t 對濃度 $[B]_0$ 作圖。圖 3.60 為雙體的總吸收度 A_d 對濃度 $[B]_0$ 作圖。

除了上述的三條理論線可以檢驗實驗的準確度。依據公式(31)作線性迴歸求得的斜率 P_4 應與由公式(22)作線性迴歸所求得的截距 Q_d 相同，即 $Q_d/P_4=1$ ，可由此值是否接近 1 來檢驗 ϵ_d 的準確度。另依據公式(42)、(43)及(44)分別為: $(P_c P_d)/(Q_c Q_d)=1$ 、 $(P_t P_d)/(Q_t Q_d)=1$ 及 $(P_c Q_t)/(Q_c P_t)=1$ ，將實驗求得之值代入此三式，看是否接近 1，以檢驗實驗的準確度。此三氯乙烯系統溫度分別在 15 °C、25 °C、35 °C 及 45 °C 時，將實驗求得之值分別代入上述四個檢驗公式，其 Q_d/P_4 值分

別為: 1.01、1.00、1.01 及 1.02；其 $(P_c P_d)/(Q_c Q_d)$ 值分別為: 0.97、0.99、0.98 及 0.95；其 $(P_t P_d)/(Q_t Q_d)$ 值分別為: 1.01、1.02、1.00 及 0.99；而其 $(P_c Q_t)/(Q_c P_t)$ 值分別為: 0.96、0.96、0.97 及 0.95。



表 3.7 在不同溫度下，2-吡咯甲醛在三氯乙烯系統中，於各種濃度時，順式單體、反式單體及雙體的吸收位置、半高寬與總吸收度。

[B] ₀ (mol L ⁻¹)	順式單體吸收峰			反式單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度
T=15°C									
0.0180	3456.4	20.5	3.14 ⁰	3442.4	27.1	1.97 ⁰	3273.2	71.7	11.85 ⁰
0.0220	3456.4	20.6	3.64 ⁰	3442.4	27.1	2.27 ⁰	3273.2	71.0	15.85 ⁰
0.0261	3456.3	20.7	4.10 ⁰	3442.2	27.3	2.54 ⁰	3273.1	70.9	20.05 ⁰
0.0300	3456.5	20.5	4.52 ¹	3442.8	27.5	2.79 ⁰	3273.0	70.8	24.30 ²
0.0339	3456.3	20.8	4.92 ⁰	3442.3	27.7	3.04 ⁰	3273.0	70.7	28.60 ³
0.0378	3456.3	20.8	4.92 ⁰	3442.1	27.9	3.27 ⁰	3272.9	71.0	33.08 ²
0.0419	3456.4	20.9	5.27 ⁰	3443.1	28.8	3.50 ⁰	3273.1	69.9	37.83 ¹
0.0460	3456.4	20.8	6.01 ⁰	3443.0	28.9	3.72 ³	3273.0	70.2	42.85 ⁰
0.0499	3456.4	20.9	6.34 ⁰	3442.5	28.8	3.93 ⁰	3273.1	70.5	47.63 ⁰
0.0541	3456.3	20.9	6.67 ⁰	3442.5	28.8	4.13 ²	3273.0	70.4	52.90 ¹

接續表 3.7

[B] ₀ (mol L ⁻¹)	順式單體吸收峰		反式單體吸收峰		雙體吸收峰				
	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度
T=25°C									
0.0181	3457.1	20.3	3.42 ⁵	3443.3	26.9	2.24 ⁰	3274.9	71.9	10.15 ⁰
0.0220	3457.1	20.3	3.95 ²	3443.3	26.9	2.59 ²	3274.9	71.9	13.54 ¹
0.0261	3457.0	20.3	4.47 ⁴	3443.3	27.1	2.95 ⁰	3274.7	72.2	17.38 ⁰
0.0301	3457.1	20.4	4.96 ⁰	3443.3	27.2	3.25 ⁰	3274.7	72.2	21.31 ⁰
0.0341	3457.0	20.4	5.44 ⁰	3443.1	27.1	3.56 ⁰	3274.6	71.9	25.41 ⁶
0.0381	3457.1	20.4	5.86 ⁵	3443.4	27.3	3.82 ⁰	3274.7	71.4	29.65 ⁰
0.0420	3457.0	20.4	6.24 ⁰	3443.2	27.3	4.08 ⁰	3274.6	72.0	34.17 ⁷
0.0460	3457.0	20.4	6.66 ⁰	3443.4	27.6	4.35 ⁰	3274.5	71.7	38.19 ⁸
0.0501	3457.1	20.4	7.05 ⁰	3443.6	27.8	4.60 ¹	3274.6	71.2	42.51 ²
0.0541	3457.1	20.4	7.42 ⁰	3443.8	27.9	4.84 ⁰	3274.5	71.3	47.03 ⁸

接續表 3.7

[B] ₀ (mol L ⁻¹)	順式單體吸收峰		反式單體吸收峰		雙體吸收峰				
	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度	吸收位置 (cm ⁻¹)	半高寬 (cm ⁻¹)	總吸收度
T=35°C									
0.0168	3457.7	20.3	3.44 ⁰	3443.8	26.8	2.26 ⁰	3276.9	72.1	7.35 ⁰
0.0206	3457.7	20.3	4.04 ⁰	3444.0	26.9	2.64 ⁷	3276.5	73.1	10.15 ⁰
0.0244	3457.7	20.2	4.61 ⁰	3443.9	26.9	3.02 ⁰	3276.5	72.5	13.12 ⁸
0.0281	3457.6	20.4	5.13 ⁰	3443.8	27.0	3.36 ³	3276.4	72.2	16.18 ³
0.0318	3457.6	20.3	5.62 ⁰	3443.8	27.0	3.68 ³	3276.4	72.4	19.30 ³
0.0357	3457.6	20.3	6.10 ¹	3443.9	27.1	4.00 ¹	3276.3	72.4	23.15 ⁷
0.0394	3457.6	20.4	6.55 ⁰	3443.7	27.1	4.28 ⁰	3276.2	72.4	26.63 ⁰
0.0431	3457.7	20.3	6.99 ⁰	3443.9	27.3	4.57 ⁰	3276.2	72.1	30.07 ¹
0.0468	3457.6	20.3	7.42 ⁰	3443.9	27.2	4.85 ⁰	3276.3	72.1	33.72 ³
0.0506	3457.6	20.4	7.82 ⁰	3443.8	27.3	5.11 ⁰	3276.1	72.0	37.50 ⁰

表 3.8 2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統中，在不同溫度下求得之單雙體自結合平衡常數 K_d 、構型轉換平衡常數 K_i 、順式單體吸收係數 ϵ_c 、反式單體吸收係數 ϵ_t 、雙體吸收係數 ϵ_d ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合與構型轉換之標準反應焓 ΔH° 及反應熵 ΔS° 。

溫度 T (°C)	單雙體自結合平衡常數 K_d (mol ⁻¹ L)	構型轉換平衡常數 K_i	順式單體吸收係數 ϵ_c (cm ⁻¹ mol ⁻¹ L)	反式單體吸收係數 ϵ_t (cm ⁻¹ mol ⁻¹ L)	雙體吸收係數 ϵ_d (cm ⁻¹ mol ⁻¹ L)
15	54.84±3.33	0.401±0.012	6541.97±199.97	10340.50±446.77	57363.46±217.18
25	43.47±3.68	0.460±0.019	6846.83±284.21	9907.90±580.48	56543.18±627.28
35	37.26±1.86	0.627±0.015	7455.32±178.02	7864.53±265.59	56098.78±598.57
45	34.02±1.19	0.689±0.012	7662.45±130.83	7422.01±178.97	53750.44±343.23
單雙體自結合之標準反應焓 $\Delta H^\circ/\text{kJ mol}^{-1} = -12.16 \pm 1.54$			構型轉換之標準反應焓 $\Delta H^\circ/\text{kJ mol}^{-1} = 14.75 \pm 2.40$		
單雙體自結合之標準反應熵 $\Delta S^\circ/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = -9.14 \pm 5.08$			構型轉換之標準反應熵 $\Delta S^\circ/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 43.46 \pm 7.92$		

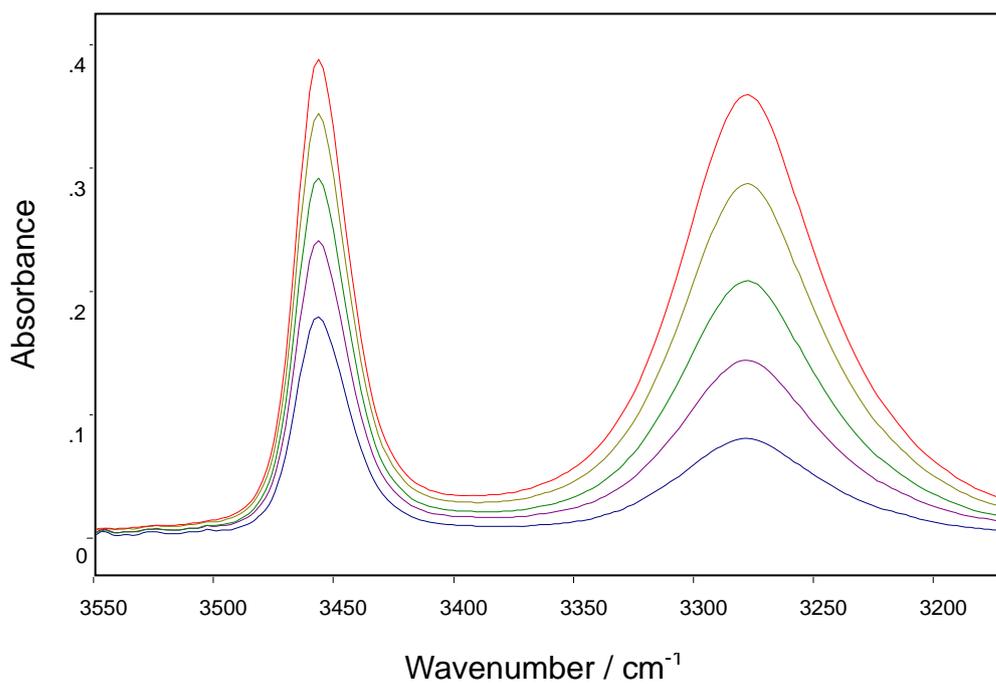


圖 3.46 2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統中，在 35°C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下：0.0468 mol L⁻¹，0.0394 mol L⁻¹，0.0318 mol L⁻¹，0.0244 mol L⁻¹，0.0168 mol L⁻¹。

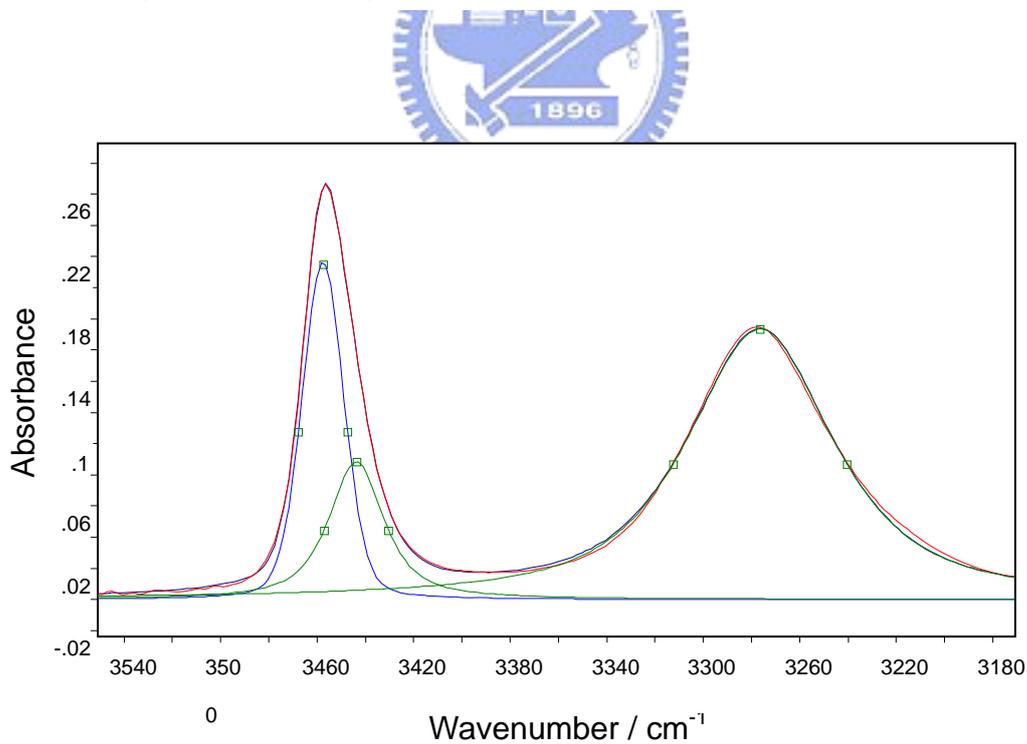


圖 3.47 2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統在 35°C，濃度為 0.0281 mol L⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。

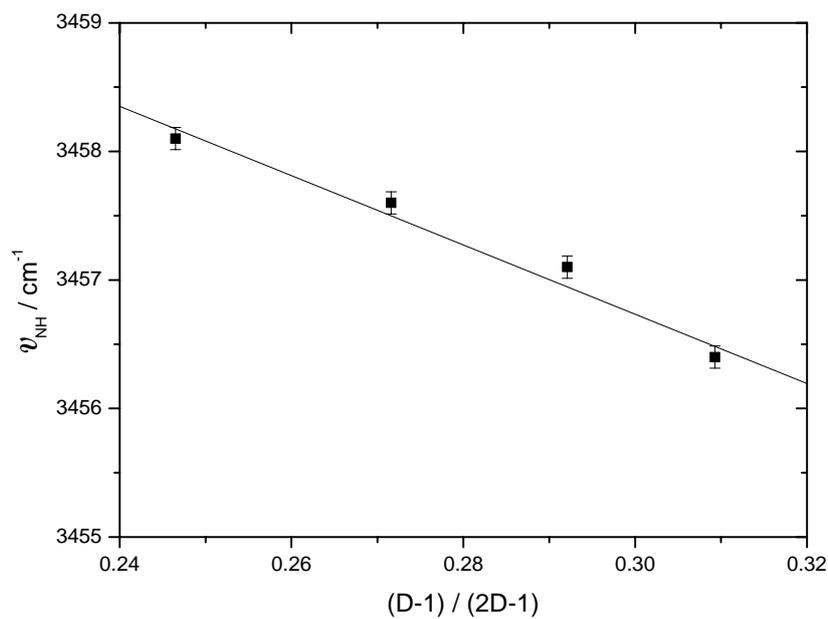


圖 3.48 2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統不同溫度下的順式單體位移 ν_{NH} 對 $(D-1)/(2D+1)$ 作圖。其中 D 為三氯乙烯的介電常數。

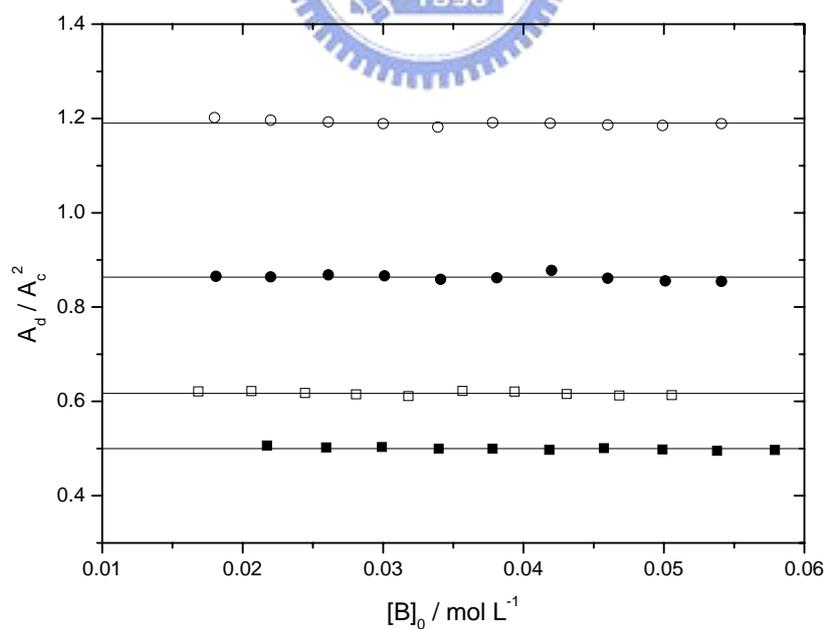


圖 3.49 2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統的 A_d/A_c^2 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：
 (—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。

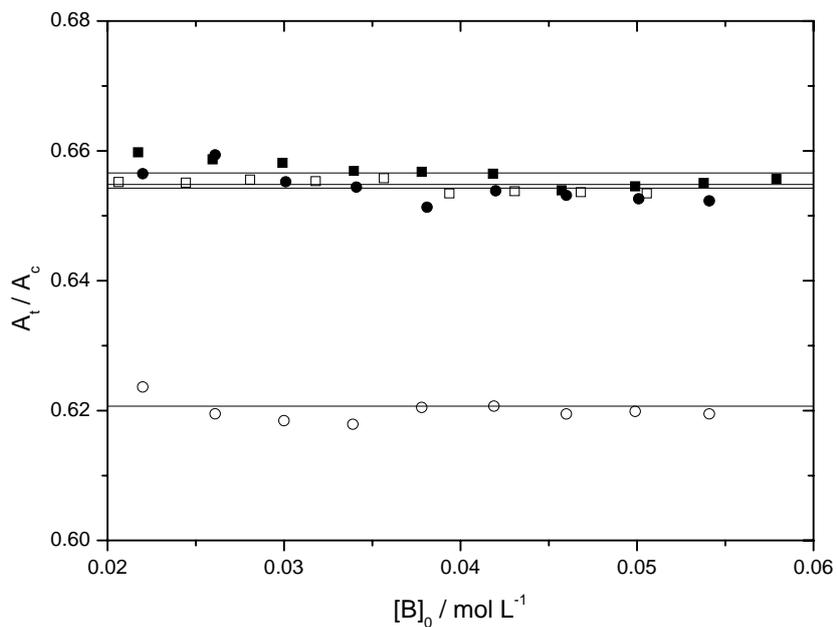


圖 3.50 2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統的 A_t/A_c 對 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：
 (—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。

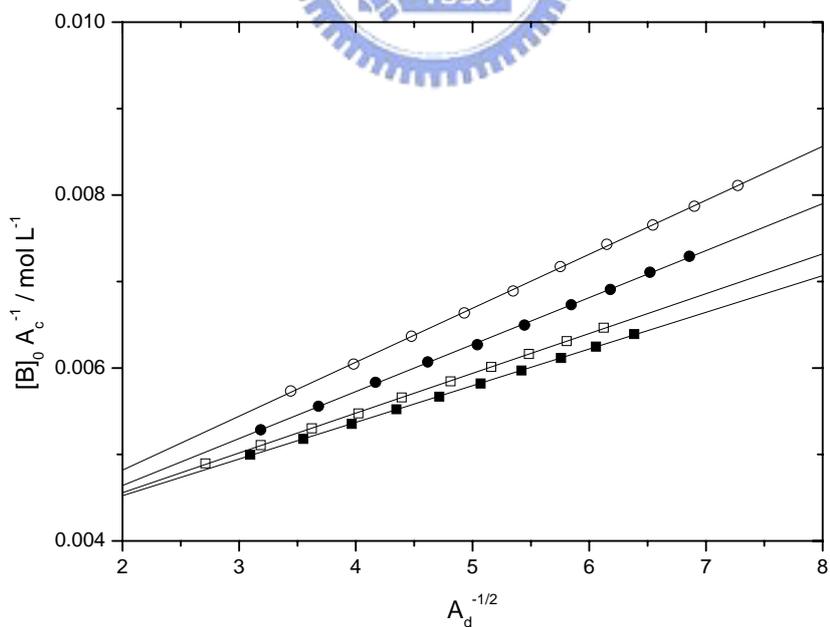


圖 3.51 由公式(20)所得之 2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統的線性圖。其四組溫度分別為：
 (—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。

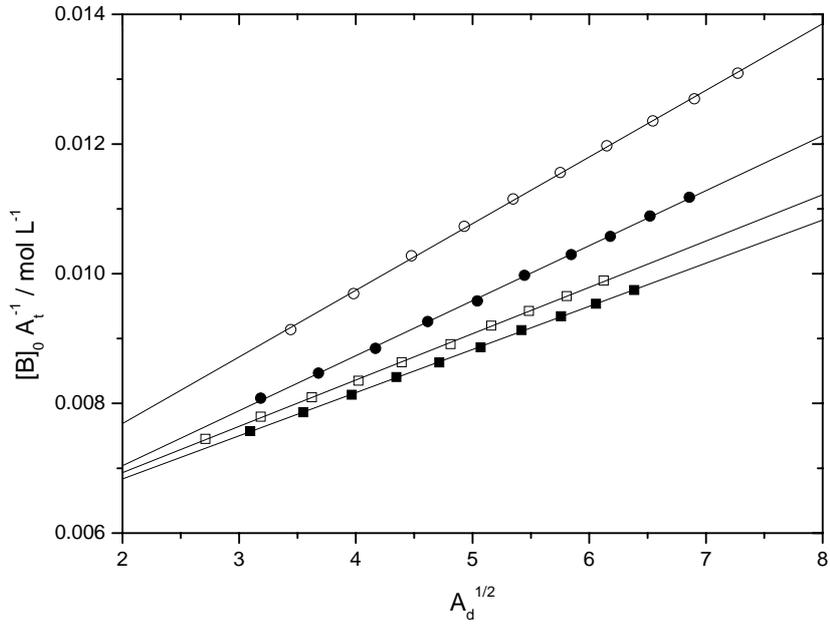


圖 3.52 由公式(21)所得之 2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。

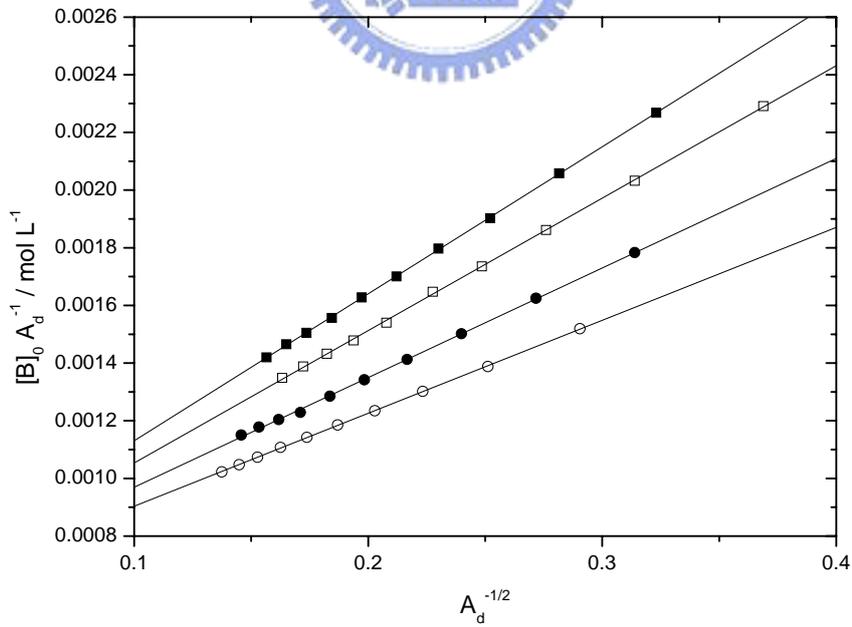
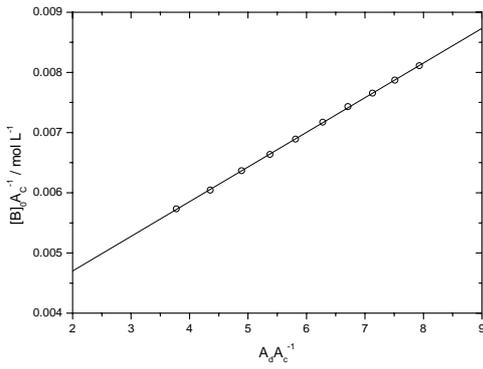
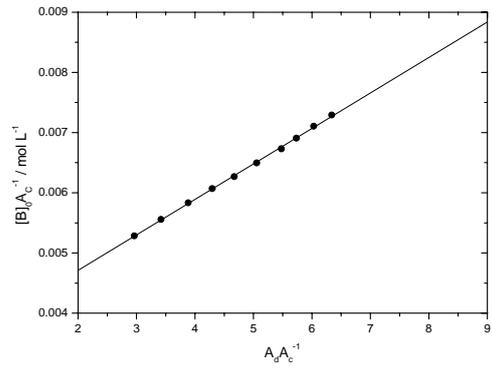


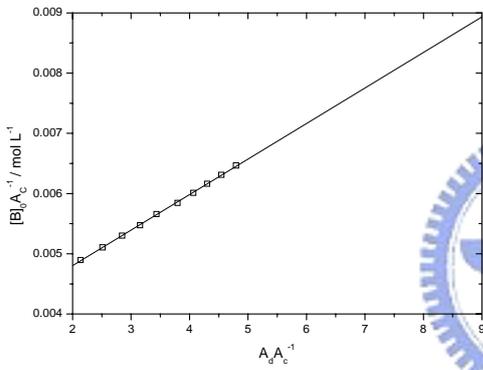
圖 3.53 由公式(22)所得之 2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。



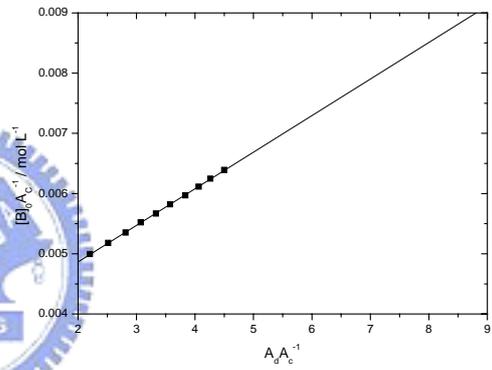
T=15°C



T=25°C



T=35°C



T=45°C

圖 3.54 由公式(31)所得之 2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統的線性圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。

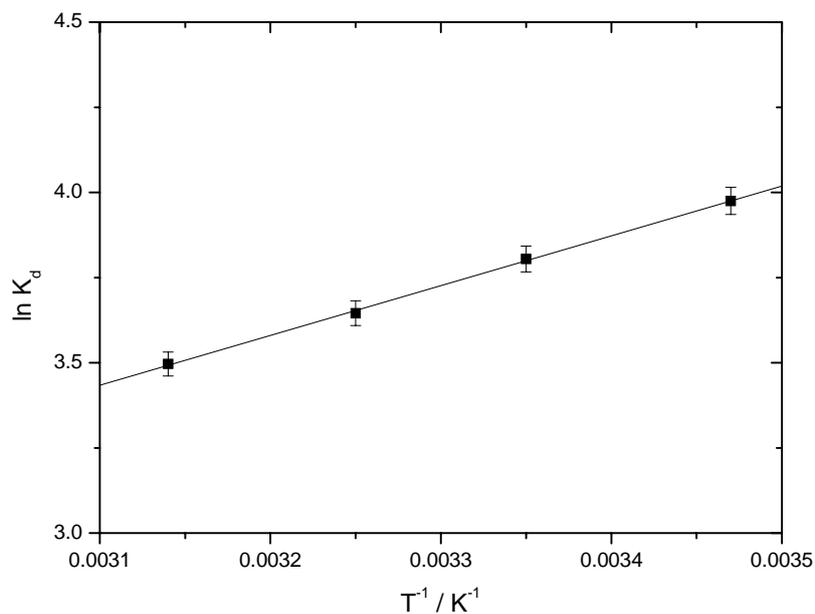


圖 3.55 2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統中，由 $\ln K_d$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot。此處的 K_d 為單雙體自結合平衡常數。

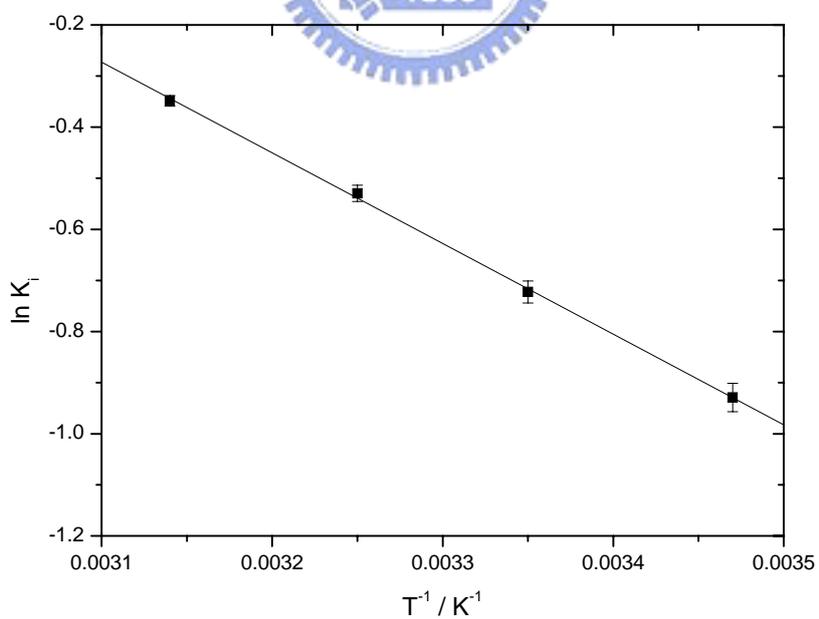


圖 3.56 2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統中，由 $\ln K_i$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot。此處的 K_i 為構型轉換平衡常數。

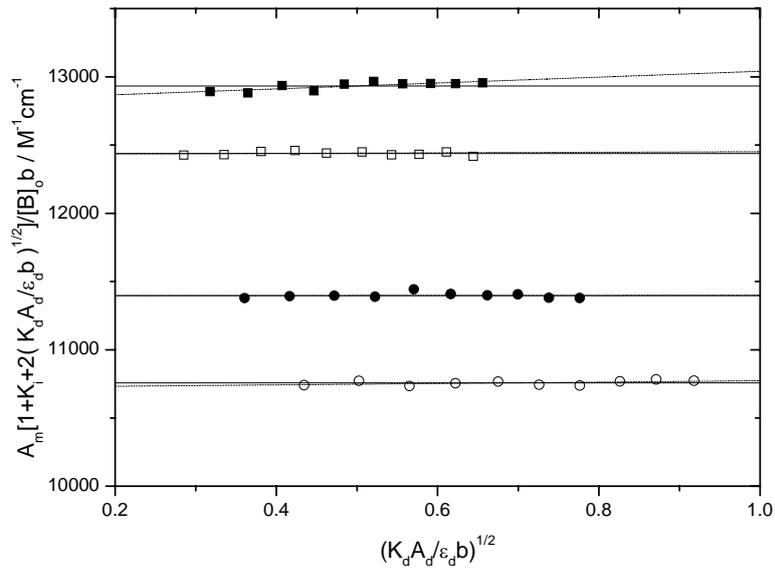


圖 3.57 2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統中，由 $A_m[1+K_i+2(K_d A_d / \epsilon_d b)^{1/2}] / [B]_0 b$ 對 $(K_d A_d / \epsilon_d b)^{1/2}$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。

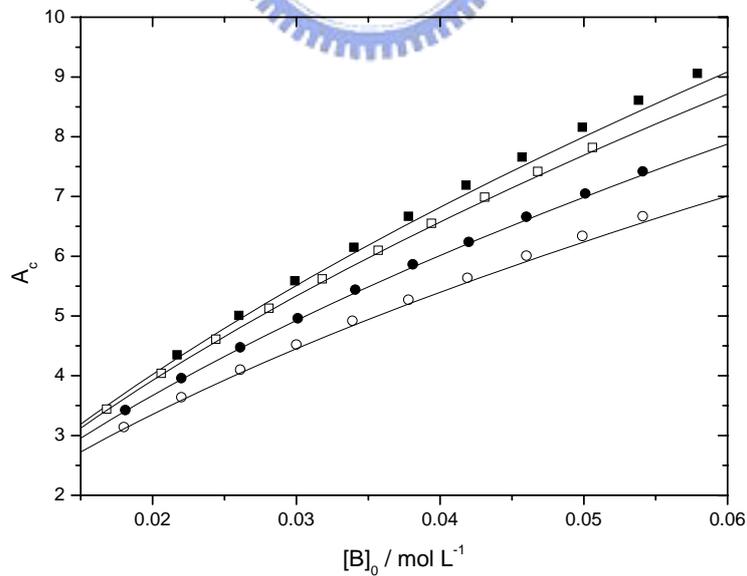


圖 3.58 2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統之順式單體的總吸收度 A_c 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。理論線可由公式(49)求得。

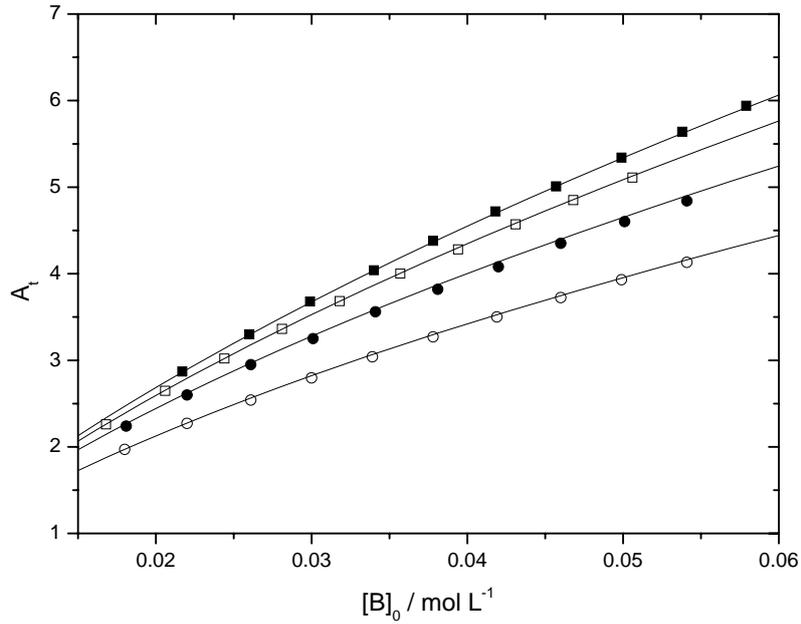


圖 3.59 2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統之反式單體的總吸收度 A_t 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。理論線可由公式(50)求得。

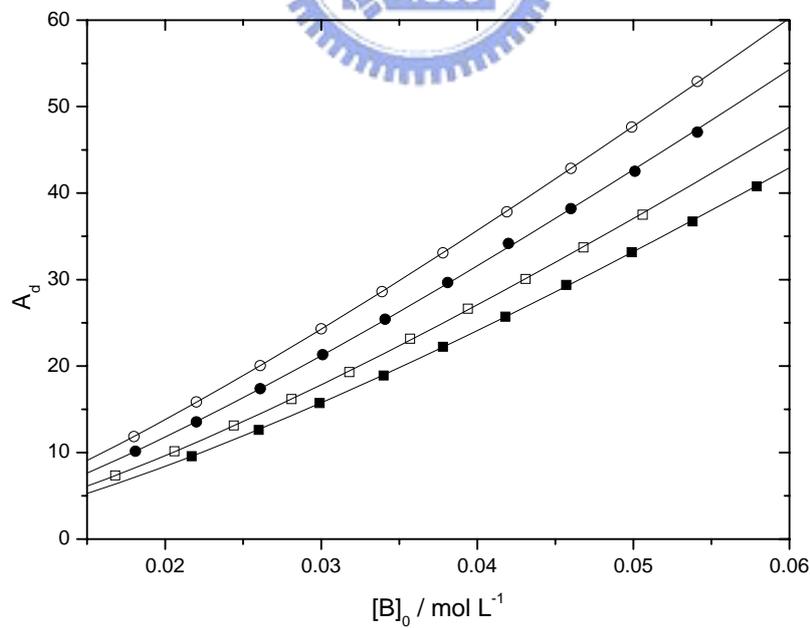


圖 3.60 2-吡咯甲醛於三氯乙烯系統之雙體的總吸收度 A_d 對初始濃度 $[B]_0$ 作圖。其四組溫度分別為：(—○—) 15°C，(—●—) 25°C，(—□—) 35°C，(—■—) 45°C。理論線可由公式(51)求得。

3.3.5 2-吡咯甲醛和苯溶於四氯乙烯溶液

此部分的系統與前四組不同，是另一種氫鍵的結合，稱為異結合。圖 3.62 可看出適解(fitting)的光譜圖中有四個吸收峰，分別為順式單體吸收峰、反式單體吸收峰、錯體吸收峰及雙體吸收峰，此為三種平衡(單雙體自結合平衡、構型轉換平衡及異結合平衡)共存的系統，無法直接導証包含此三種平衡的公式，並直接求出所有的未知數。於是我們利用之前求出的參數作為已知，代入第二部份導証的公式。

圖 3.61 為 2-吡咯甲醛在 35 °C 時，於四氯乙烯系統中濃度為 0.0398、0.0348、0.0299、0.0248、0.0199 mol L⁻¹ 的 NH 基 IR 吸收光譜，其中 π -acceptor 為苯(benzene)濃度固定為 0.5 mol L⁻¹。圖 3.62 為 2-吡咯甲醛在 15 °C 時，濃度為 0.0404 mol L⁻¹ 時，所作的 NH 基適解光譜線。其中 π -acceptor 為苯(benzene)濃度固定為 0.4 mol L⁻¹。表 3.9 為不同溫度下，2-吡咯甲醛於各種濃度時(但固定苯的濃度為 0.4 及 0.5 mol L⁻¹)之順式單體、反式單體、錯體及雙體的總吸收度，其中錯體吸收峰位置在 15°C、25°C、35°C 及 45°C 時分別在 3412cm⁻¹、3413cm⁻¹、3414cm⁻¹ 及 3415cm⁻¹。圖 3.63 為利用公式(58)，以 $Y = [X]_o / A_x$ 對 $X = (\epsilon_c b \epsilon_i b) / (\epsilon_i b A_c + \epsilon_c b A_i)$ 作線性迴歸，可求得錯體吸收係數 ϵ_x 及異結合平衡常數 K_x 。表 3.10 表示在不同溫度下所求得之異結合平衡常數 K_x 及錯體吸收係數 ϵ_x 。圖 3.64 為由 $\ln K_x$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot。

求出 ΔH_x° 與 ΔS_x° 值分別為 $-38.00 \pm 1.82 \text{ kJ mol}^{-1}$ 與 $-106.09 \pm 6.02 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。此種由氫鍵形成的異結合也為放熱反應。而異結合的錯體吸收會和自異結合的單雙體吸收相互競爭，由於苯的濃度夠稀薄且定量，不會改變原來單雙體吸收峰的位置，但會造成單雙體吸收降低。



表 3.9 在不同溫度下，2-吡咯甲醛在四氯乙烯系統中，而 π -acceptor 為苯時，於各種濃度時順式單體、反式單體、錯體及雙體的總吸收度。

[B] ₀ (mol L ⁻¹)	[X] ₀ (mol L ⁻¹)	順式單體 吸收峰	反式單體 吸收峰	錯體吸收峰	雙體吸收峰
		總吸收度	總吸收度	總吸收度	總吸收度
T=15°C					
0.0191	0.4	2.55 ²	0.46 ⁵	0.35 ²	23.72 ³
0.0252	0.4	3.11 ⁵	0.56 ⁶	0.41 ⁶	33.97 ⁹
0.0293	0.4	3.37 ⁶	0.61 ³	0.44 ⁸	40.79 ⁰
0.0353	0.4	3.72 ⁶	0.67 ⁷	0.48 ⁴	50.78 ⁴
0.0404	0.4	4.08 ²	0.74 ²	0.52 ¹	59.87 ⁷
0.0189	0.5	2.60 ⁸	0.47 ⁴	0.44 ⁷	23.98 ¹
0.0252	0.5	3.00 ⁰	0.54 ⁵	0.50 ⁵	32.97 ⁶
0.0293	0.5	3.27 ⁴	0.59 ⁵	0.54 ²	39.94 ⁸
0.0352	0.5	3.71 ⁷	0.67 ⁵	0.60 ⁴	50.40 ⁷
0.0404	0.5	4.03 ⁶	0.73 ³	0.64 ⁷	59.53 ⁹
T=25°C					
0.0201	0.4	3.17 ¹	0.66 ⁶	0.39 ⁵	23.98 ²
0.0251	0.4	3.66 ²	0.76 ²	0.45 ⁶	31.79 ⁶
0.0303	0.4	4.03 ⁹	0.84 ⁸	0.49 ¹	38.94 ⁵
0.0353	0.4	4.42 ⁹	0.93 ⁰	0.53 ³	47.27 ⁰
0.0405	0.4	4.71 ⁴	0.99 ⁰	0.56 ¹	53.93 ⁸
0.0201	0.5	3.12 ⁹	0.65 ⁸	0.48 ⁸	23.72 ¹
0.0251	0.5	3.67 ⁷	0.77 ³	0.57 ²	32.12 ⁸
0.0302	0.5	4.04 ³	0.85 ⁰	0.61 ³	38.67 ⁷
0.0353	0.5	4.48 ⁸	0.94 ³	0.67 ³	46.84 ⁵
0.0404	0.5	4.98 ⁴	1.04 ⁷	0.73 ⁵	55.09 ⁴

接續表 3.9

[B] ₀ (mol L ⁻¹)	[X] ₀ (mol L ⁻¹)	順式單體 吸收峰	反式單體 吸收峰	錯體吸收峰	雙體吸收峰
		總吸收度	總吸收度	總吸收度	總吸收度
T=35°C					
0.0198	0.4	3.55 ⁰	0.84 ⁰	0.39 ³	20.50 ⁴
0.0248	0.4	4.07 ²	0.96 ³	0.45 ²	26.85 ⁴
0.0298	0.4	4.57 ³	1.08 ²	0.50 ²	34.15 ⁹
0.0350	0.4	4.92 ²	1.16 ⁵	0.53 ⁸	40.86 ⁵
0.0398	0.4	5.39 ⁰	1.27 ⁵	0.57 ⁹	47.82 ¹
0.0199	0.5	3.52 ⁴	0.83 ⁴	0.49 ¹	20.34 ³
0.0248	0.5	4.00 ⁹	0.94 ⁸	0.55 ⁶	26.33 ⁹
0.0299	0.5	4.47 ⁹	1.06 ⁰	0.61 ⁷	33.83 ⁴
0.0348	0.5	5.06 ⁴	1.19 ⁸	0.68 ⁷	41.30 ²
0.0398	0.5	5.59 ⁹	1.32 ⁵	0.74 ⁷	48.98 ³
T=45°C					
0.0195	0.4	3.67 ⁰	0.88 ⁸	0.39 ⁴	15.23 ⁹
0.0245	0.4	4.27 ⁴	1.03 ⁴	0.45 ⁶	21.39 ²
0.0293	0.4	4.84 ¹	1.17 ²	0.51 ⁰	27.33 ⁷
0.0343	0.4	5.34 ⁹	1.29 ⁵	0.55 ⁸	33.73 ¹
0.0392	0.4	5.92 ⁴	1.43 ⁴	0.62 ¹	39.67 ⁴
0.0195	0.5	3.49 ⁹	0.84 ⁷	0.47 ¹	13.74 ¹
0.0245	0.5	4.10 ⁴	0.99 ³	0.55 ¹	20.12 ³
0.0294	0.5	4.86 ⁴	1.17 ⁷	0.64 ⁰	27.24 ⁵
0.0344	0.5	5.44 ⁸	1.31 ⁹	0.71 ⁵	34.18 ⁹
0.0392	0.5	5.69 ⁰	1.37 ⁷	0.75 ⁶	38.42 ⁹

*錯體吸收峰位置在 15°C、25°C、35°C 及 45°C 時分別固定在 3412cm⁻¹、3413cm⁻¹、3414cm⁻¹ 及 3415cm⁻¹。

表 3.10 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統中，而 π -acceptor 為苯時，在不同溫度下所求得之異結合平衡常數 K_x 及錯體吸收係數 ϵ_x ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的異結合之標準反應焓 ΔH° 及反應熵 ΔS° 。

溫度 T (°C)	異結合平衡常數 K_x (mol ⁻¹ L)	錯體吸收係數 ϵ_x (cm ⁻¹ mol ⁻¹ L)
15	22.34±0.59	106.41±2.75
25	13.58±1.51	151.76±16.76
35	7.52±1.04	240.42±33.05
45	5.17±1.00	338.95±65.43
	異結合之標準反應焓 $\Delta H^\circ/\text{kJ mol}^{-1} = -38.00 \pm 1.82$ 異結合之標準反應熵 $\Delta S^\circ/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = -106.09 \pm 6.02$	



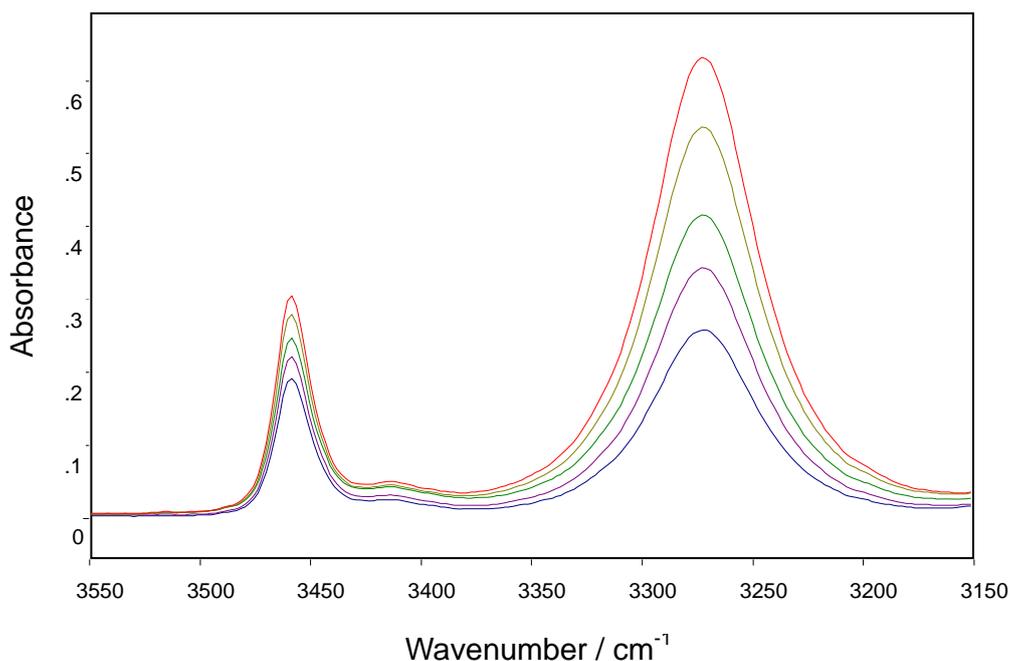


圖 3.61 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統中，在 35°C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下：0.0398 mol L⁻¹，0.0348 mol L⁻¹，0.0299 mol L⁻¹，0.0248 mol L⁻¹，0.0199 mol L⁻¹。其中 π -acceptor 為苯，濃度固定為 0.5 mol L⁻¹。

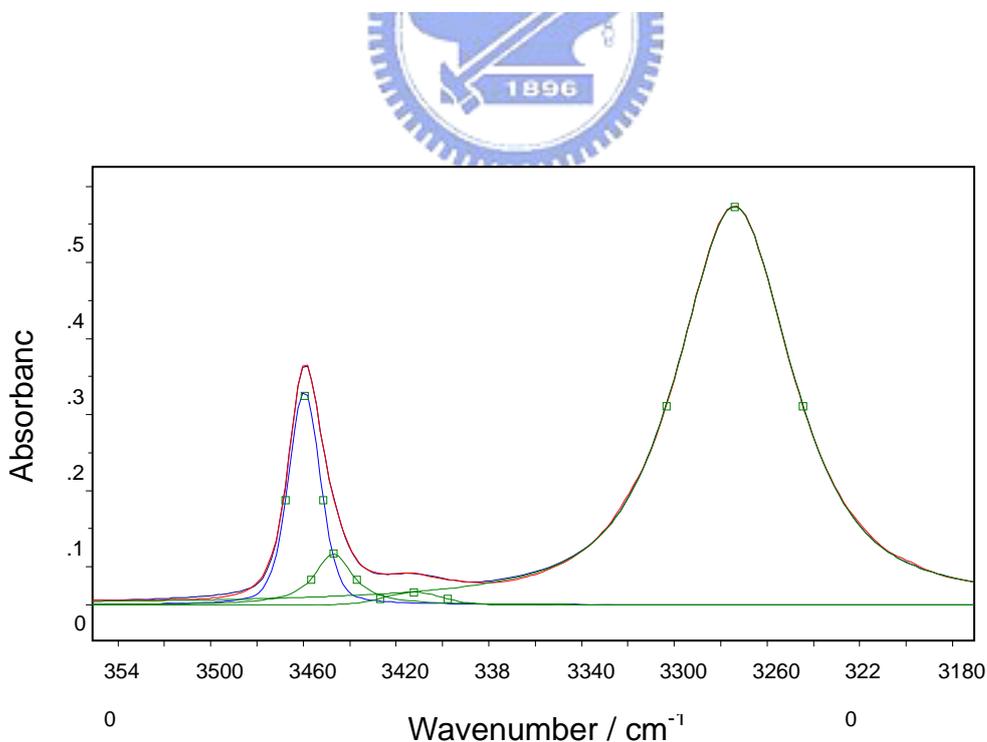
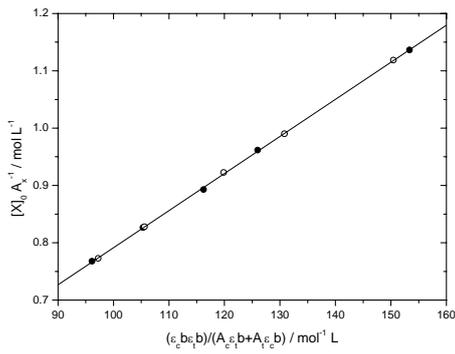
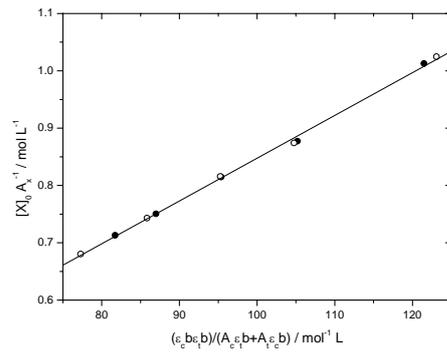


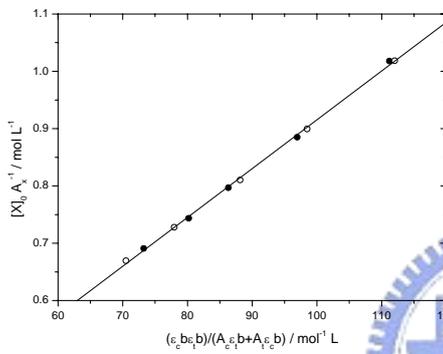
圖 3.62 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統在 15°C，濃度為 0.0404 mol L⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。其中 π -acceptor 為苯，濃度固定為 0.4 mol L⁻¹。



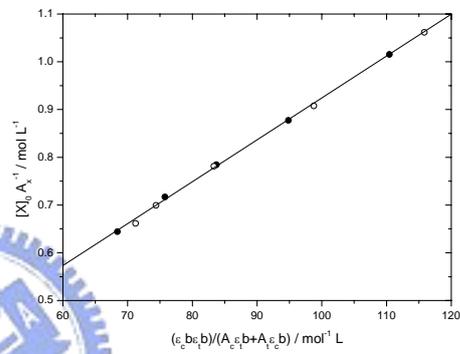
T=15°C



T=25°C



T=35°C



T=45°C

圖 3.63 由公式(58)所得之 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統之線性圖；在四組溫度下， π -acceptor 為苯[X]時，●表示 $[X]_0 = 0.4 \text{ mol L}^{-1}$ ，而○表示 $[X]_0 = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ 。

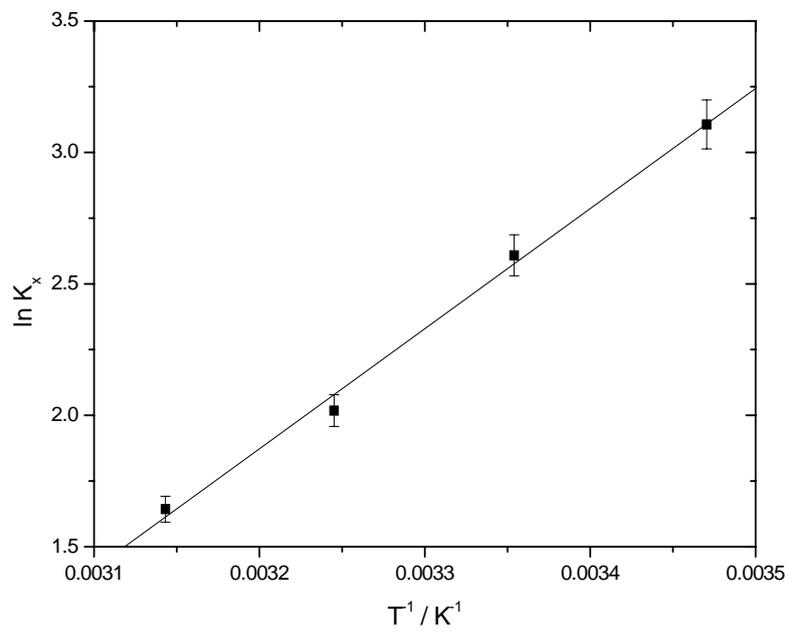


圖 3.64 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統中， π -acceptor 為苯時，由 $\ln K_x$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot。此處的 K_x 為異結合平衡常數。



3.3.6 2-吡咯甲醛和甲苯溶於四氯乙烯溶液

此部分的系統與前四組不同，是另一種氫鍵的結合，稱為異結合。圖 3.66 可看出適解(fitting)的光譜圖中有四個吸收峰，分別為順式單體吸收峰、反式單體吸收峰、錯體吸收峰及雙體吸收峰，此為三種平衡(單雙體自結合平衡、構型轉換平衡及異結合平衡)共存的系統，無法直接導証包含此三種平衡的公式，並直接求出所有的未知數。於是我們利用之前求出的參數作為已知，代入第二部份導証的公式。

圖 3.65 為 2-吡咯甲醛在 35 °C 時，於四氯乙烯系統中濃度為 0.0397、0.0348、0.0299、0.0247、0.0199 mol L⁻¹ 的 NH 基 IR 吸收光譜，其中 π -acceptor 為甲苯(toluene)濃度固定為 0.5 mol L⁻¹。圖 3.66 為 2-吡咯甲醛在 15 °C 時，濃度為 0.0248 mol L⁻¹ 時，所作的 NH 基適解譜線。其中 π -acceptor 為甲苯(toluene)濃度固定為 0.5 mol L⁻¹。表 3.11 為再不同溫度下，2-吡咯甲醛於各種濃度時(但固定甲苯的濃度為 0.4 及 0.5 mol L⁻¹)之順式單體、反式單體、錯體及雙體的總吸收度，其中錯體峰吸收位置在 15°C、25°C、35°C 及 45°C 時分別在 3406cm⁻¹、3407cm⁻¹、3408cm⁻¹ 及 3409cm⁻¹。圖 3.67 為利用公式(58)，以 $Y = [X]_0 / A_x$ 對 $X = (\epsilon_c b \epsilon_i b) / (\epsilon_i b A_c + \epsilon_c b A_i)$ 作線性迴歸，可求得錯體吸收係數 ϵ_x 及異結合平衡常數 K_x 。表 3.12 表示在不同溫度下所求得之異結合平衡常數 K_x 及錯體吸收係數 ϵ_x 。圖 3.68 為由 $\ln K_x$ 對 T^{-1} 作

van't Hoff plot。求出 ΔH_x° 與 ΔS_x° 值分別為 $-44.81 \pm 3.37 \text{ kJ mol}^{-1}$ 與 $-121.88 \pm 11.13 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。此種由氫鍵形成的異結合也為放熱反應。而異結合的錯體吸收會和自異結合的單雙體吸收相互競爭，由於甲苯的濃度夠稀薄且定量，不會改變原來單雙體吸收峰的位置，但會造成單雙體吸收降低。



表 3.11 在不同溫度下，2-吡咯甲醛在四氯乙烯系統中，而 π -acceptor 為甲苯時，於各種濃度時順式單體、反式單體、錯體及雙體的總吸收度。

[B] ₀ (mol L ⁻¹)	[X] ₀ (mol L ⁻¹)	順式單體 吸收峰	反式單體 吸收峰	錯體吸收峰	雙體吸收峰
		總吸收度	總吸收度	總吸收度	總吸收度
T=15°C					
0.0199	0.4	2.63 ⁶	0.47 ²	0.41 ¹	24.21 ⁰
0.0248	0.4	2.90 ⁷	0.52 ⁸	0.43 ⁹	31.32 ⁸
0.0300	0.4	3.30 ⁶	0.60 ¹	0.48 ²	40.23 ⁰
0.0349	0.4	3.55 ⁰	0.64 ⁵	0.50 ²	47.55 ⁸
0.0399	0.4	4.01 ⁶	0.73 ⁰	0.54 ⁷	57.89 ⁷
0.0199	0.5	2.61 ⁴	0.47 ⁵	0.51 ¹	24.09 ⁵
0.0248	0.5	3.01 ²	0.54 ⁸	0.56 ²	32.57 ⁴
0.0299	0.5	3.29 ⁹	0.60 ⁰	0.59 ⁸	39.74 ⁶
0.0348	0.5	3.54 ⁵	0.64 ⁴	0.62 ⁸	47.25 ⁹
0.0399	0.5	3.80 ¹	0.69 ¹	0.65 ⁹	56.56 ⁴
T=25°C					
0.0198	0.4	2.96 ⁹	0.62 ⁴	0.42 ⁷	21.98 ⁴
0.0247	0.4	3.46 ⁴	0.72 ⁸	0.48 ⁷	29.03 ⁴
0.0297	0.4	3.85 ⁶	0.81 ⁰	0.52 ⁵	35.89 ⁵
0.0347	0.4	4.23 ⁸	0.89 ⁰	0.56 ⁵	44.57 ¹
0.0397	0.4	4.66 ⁰	0.97 ²	0.60 ⁶	52.58 ⁵
0.0198	0.5	2.89 ⁹	0.60 ²	0.52 ²	21.75 ⁷
0.0248	0.5	3.27 ³	0.68 ⁸	0.57 ⁸	27.92 ³
0.0297	0.5	3.71 ⁸	0.78 ¹	0.63 ⁷	35.04 ⁵
0.0348	0.5	4.23 ⁴	0.89 ⁰	0.71 ³	44.79 ²
0.0398	0.5	4.54 ¹	0.95 ⁴	0.74 ⁵	52.47 ⁶

接續表 3.11

[B] ₀ (mol L ⁻¹)	[X] ₀ (mol L ⁻¹)	順式單體 吸收峰	反式單體 吸收峰	錯體吸收峰	雙體吸收峰
		總吸收度	總吸收度	總吸收度	總吸收度
T=35°C					
0.0196	0.4	3.51 ⁰	0.83 ¹	0.44 ²	19.25 ⁹
0.0246	0.4	3.93 ⁵	0.93 ¹	0.48 ⁹	25.77 ²
0.0297	0.4	4.41 ⁰	1.04 ³	0.53 ⁸	32.61 ⁵
0.0347	0.4	5.04 ⁷	1.19 ⁴	0.59 ⁵	42.06 ⁵
0.0396	0.4	5.29 ⁵	1.25 ³	0.62 ⁵	46.28 ⁷
0.0199	0.5	3.31 ⁷	0.78 ⁵	0.52 ⁵	18.45 ⁷
0.0247	0.5	3.92 ⁸	0.92 ⁹	0.60 ⁶	25.83 ¹
0.0299	0.5	4.53 ⁹	1.07 ⁴	0.68 ⁵	33.80 ⁸
0.0348	0.5	4.93 ⁴	1.16 ⁷	0.73 ¹	41.58 ⁷
0.0397	0.5	5.13 ⁸	1.21 ⁶	0.75 ⁵	45.35 ⁵
T=45°C					
0.0197	0.4	3.79 ⁹	0.91 ⁹	0.49 ⁴	16.08 ⁰
0.0247	0.4	4.37 ³	1.05 ⁸	0.56 ³	21.55 ²
0.0298	0.4	4.98 ³	1.20 ⁶	0.63 ²	27.97 ³
0.0347	0.4	5.56 ⁰	1.34 ⁵	0.69 ⁵	34.86 ⁴
0.0396	0.4	6.09 ⁰	1.47 ⁴	0.75 ⁸	41.85 ⁴
0.0198	0.5	3.70 ⁸	0.89 ⁷	0.60 ³	15.45 ⁸
0.0247	0.5	4.23 ³	1.02 ⁵	0.68 ²	20.65 ⁵
0.0298	0.5	4.99 ⁵	1.20 ⁹	0.79 ²	27.90 ³
0.0347	0.5	5.62 ⁷	1.36 ²	0.87 ⁸	35.43 ⁰
0.0397	0.5	6.07 ⁶	1.47 ⁰	0.94 ¹	41.45 ³

*錯體吸收峰位置在 15°C、25°C、35°C 及 45°C 時分別固定在 3406cm⁻¹、3407cm⁻¹、3408cm⁻¹ 及 3409cm⁻¹。

表 3.12 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統中，而 π -acceptor 為甲苯時，在不同溫度下所求得之異結合平衡常數 K_x 及錯體吸收係數 ϵ_x ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的異結合之標準反應焓 ΔH° 及反應熵 ΔS° 。

溫度 T (°C)	異結合平衡常數 K_x (mol ⁻¹ L)	錯體吸收係數 ϵ_x (cm ⁻¹ mol ⁻¹ L)
15	58.24±1.37	56.12±1.19
25	28.19±1.15	91.98±3.62
35	18.85±0.89	118.36±5.45
45	9.38±0.33	235.01±8.22
	異結合之標準反應焓 $\Delta H^\circ/\text{kJ mol}^{-1} = -44.81 \pm 3.37$ 異結合之標準反應熵 $\Delta S^\circ/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = -121.88 \pm 11.13$	



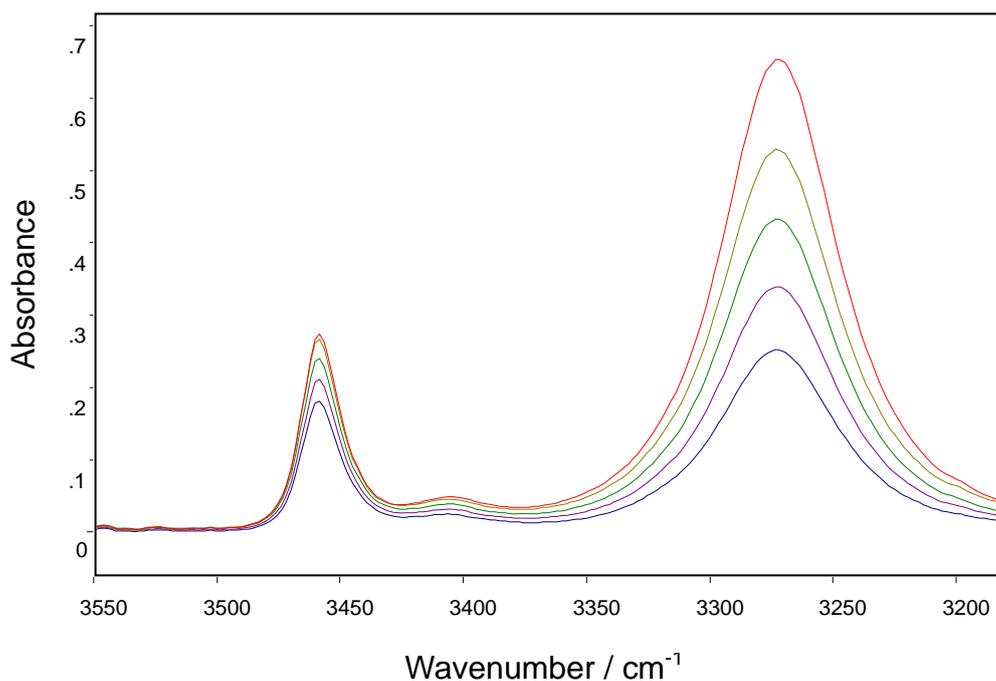


圖 3.65 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統中，在 35°C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下：0.0397 mol L⁻¹，0.0348 mol L⁻¹，0.0299 mol L⁻¹，0.0247 mol L⁻¹，0.0199 mol L⁻¹。其中 π -acceptor 為甲苯，濃度固定為 0.5 mol L⁻¹

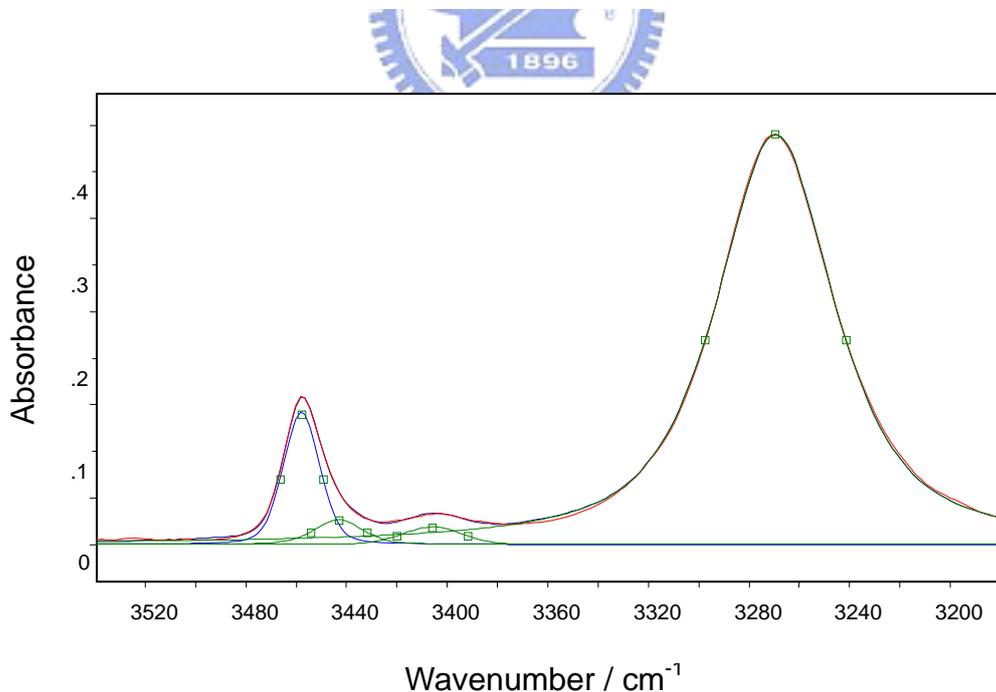
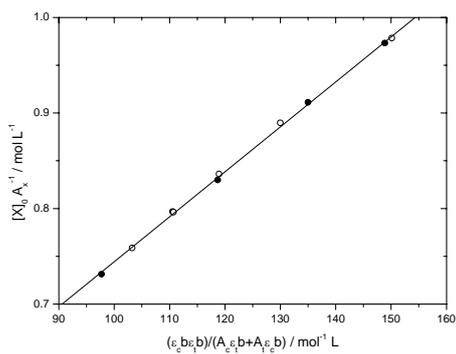
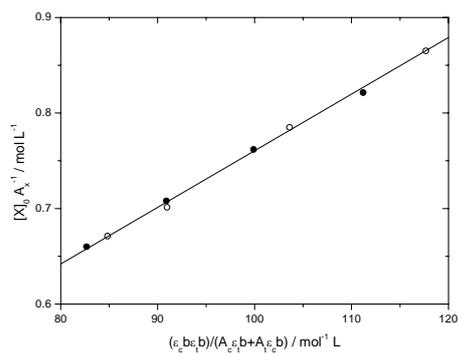


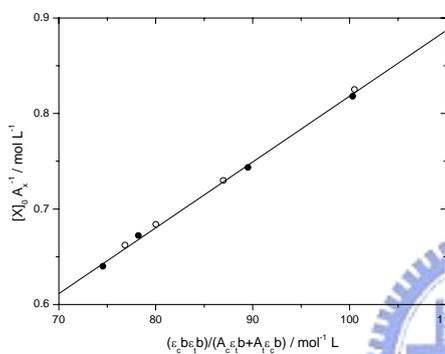
圖 3.66 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統在 15°C，濃度為 0.0248 mol L⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。其中 π -acceptor 為甲苯，濃度固定為 0.5 mol L⁻¹。



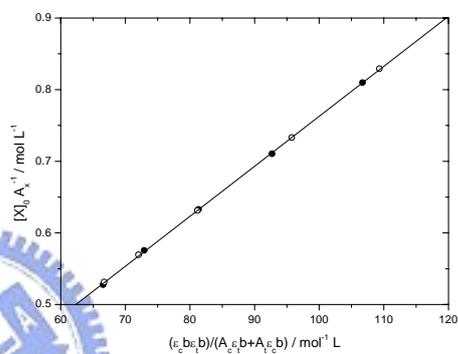
$T=15^\circ\text{C}$



$T=25^\circ\text{C}$



$T=35^\circ\text{C}$



$T=45^\circ\text{C}$

圖 3.67 由公式(58)所得之 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統之線性圖；在四組溫度下， π -acceptor 為甲苯[X]時，●表示 $[X]_0 = 0.4 \text{ mol L}^{-1}$ ，而○表示 $[X]_0 = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ 。

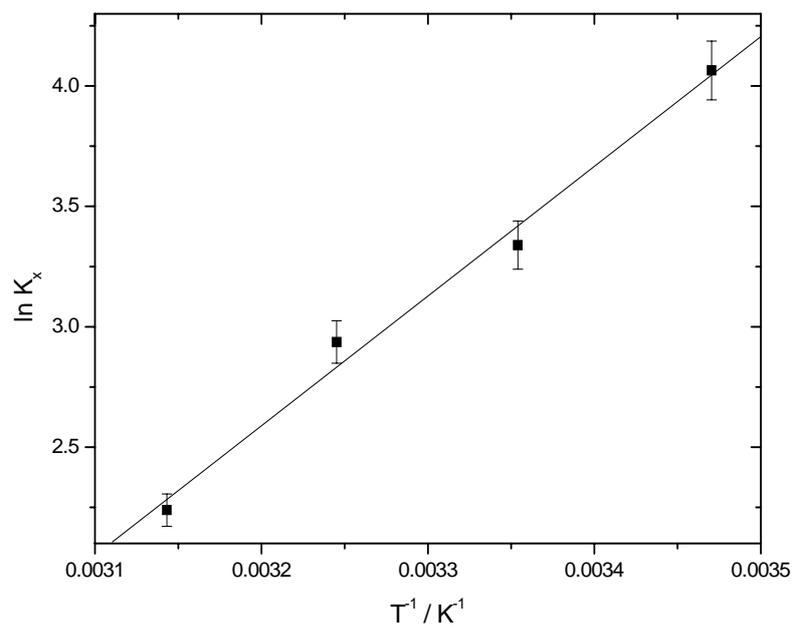


圖 3.68 2-吡咯甲醛於四氯乙烯系統中， π -acceptor 為甲苯時，由 $\ln K_x$ 對 T^{-1} 作 van't Hoff plot。此處的 K_x 為異結合平衡常數。



3.4 討論

由我們實驗的 2-吡咯甲醛(2-pyrrolicarbaldehyde)溶於四組不同的溶劑中分別為：正辛烷、四氯化碳、四氯乙烯及三氯乙烯。由文獻得知⁶²，正辛烷之介電常數 D 為：1.948 (20 °C)、四氯化碳之 D 為：2.238 (20 °C)及 2.228 (25 °C)、四氯乙烯之 D 為：2.3 (25 °C)、三氯乙烯之 D 為：3.4 (16 °C)。若在相同溫度時，其溶劑的介電常數由小至大分別為：正辛烷 < 四氯化碳 < 四氯乙烯 < 三氯乙烯。溶劑的介電常數越大，則極性越大，所產生的溶劑效應⁶⁶ (solvent effect)或介電常數效應(dielectric effect)則越顯著。溶劑效應表現在影響分子間氫鍵的自結合上，可由吸收位移的變化、單雙體自結合平衡常數、自結合標準反應焓及自結合標準反應熵的不同看出。根據 KBM 的理論^{60,67}，可知溶劑的介電常數越大，則溶質在 IR 光譜中單體吸收位置(相較於在真空中)的改變則越大。因溶劑的介電常數越大、其極性越大、越易與單體的 N-H 官能基互相吸引，使單體在溶劑中的吸收位置(相較於在真空中)向較低頻率移動。若在相同的溶劑中，當溫度越低時，單體之吸收位移向低頻率移動越明顯，因在較低溫度時，分子間的相對運動變小，使得溶劑對分子吸引力之干擾變小，則溶劑之介電常數隨溫度下降而變大。可由圖 3.69 看出同一溶劑的四組溫度中，符號由左至右分別為高溫到低溫，順式單體吸收位置為由較高頻率到較低

頻率，其介電常數由小到大。比較不同介電常數的溶劑，也可看出其介電常數越大，順式單體吸收位置越往低頻率移動。

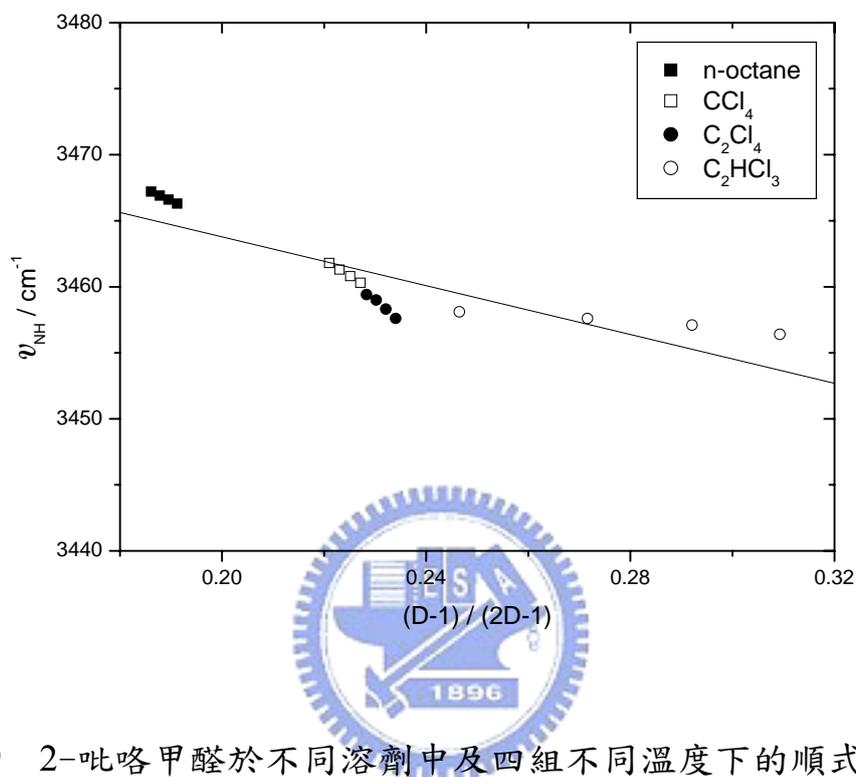


圖 3.69 2-吡咯甲醛於不同溶劑中及四組不同溫度下的順式單體位移 ν_{NH} 對 $(D-1)/(2D+1)$ 作圖。其中 D 為介電常數。

由文獻得知⁶⁸，吸收位移的變化可作為氫鍵強度的測量，因此單雙吸收位移的變化越大，表示所形成的氫鍵越強。比較表 3.1、3.3、3.5 及 3.7 得知，2-吡咯甲醛於 45 °C 時，溶解在正辛烷、四氯化碳、四氯乙烯及三氯乙烯系統中，順式單體位移到雙體位移的平均變化大小為：190.8、184.4、185.4 及 180.2 cm^{-1} 。得出單雙體自結合在不同系統中的氫鍵強度依序為：正辛烷>四氯乙烯>四氯化碳>三氯乙烯。

由前面的實驗得知，2-吡咯甲醛溶解在正辛烷、四氯化碳、四氯乙烯及三氯乙烯系統中，其自結合標準反應焓 ΔH° 分別為：-34.94、-19.18、-20.02 及 -12.16 kJ mol⁻¹；自結合標準反應熵 ΔS° 分別為：-69.33、-25.71、-25.95 及 -9.14 J mol⁻¹K⁻¹。可得單雙體自結合的反應為放熱反應， ΔH° 負值越多表示在形成雙體的過程中放出更多的能量使雙體更穩定；而 ΔS° 負值越多為形成雙體時，分子的自由度減少越多，可看出越多比例的單體自結合成雙體。此放熱反應使系統在較低溫時，平衡方向越易往右反應形成雙體。由此看出 2-吡咯甲醛溶解於此四種系統中形成雙體的氫鍵強度為：正辛烷>四氯乙烯>四氯化碳>三氯乙烯。此趨勢也與前述由位移變化判斷氫鍵強弱相同。另外比較在相同溫度時，如 45 °C 時，2-吡咯甲醛在正辛烷、四氯化碳、四氯乙烯及三氯乙烯四種系統中的單雙體自結合平衡常數 K_d 大小依序為 111.56、65.33、88.82 及 34.02 mol⁻¹ L，發現形成雙體的氫鍵強度趨勢也為：正辛烷>四氯乙烯>四氯化碳>三氯乙烯。由圖 3.69 可看出正辛烷的介電常數最低，此種低介電常數的溶劑使該分子不易溶解於此系統中，需加熱水於樣品瓶外圍並用力搖晃使其溶解，而其他溶劑則與該分子易溶。由於正辛烷與其他溶劑溶解度的差異，也可看出正辛烷溶劑不易與分子互相吸引，而使此分子產生自結合時不易受溶劑干擾，因此此系統的自結合平衡常數 K_d 遠大於其他系統，造成適

解(fitting)此系統時，因極易形成雙體，造成單體的總吸收度太小而有適解(fitting)上的困難，因此提高此系統的溫度使其較不易形成雙體。因自結合為放熱反應，升高溫度可使平衡往單體方向移動，即高溫有利於單體的生成，而低溫利於雙體的生成。

文獻中^{12,69}曾研究過介電常數與自結合平衡常數的關係，認為介電常數與自結合平衡常數的自然對數值呈反比的關係，且介電常數與自結合氫鍵的能量(即自結合標準反應焓 ΔH° 的絕對值)也呈反比的關係。但由實驗之結果得知，除了四氯化碳系統有較大的偏差外，其他系統皆呈現此種關係。一般而言，溶劑的介電常數越大之系統，溶劑與該單體分子間的吸引力越強，而使雙體較不易形成，因此自結合平衡常數應越小。但由前述得知，藉著單雙體位移的變化、自結合標準反應焓及自結合平衡常數的大小三種方式皆可得到相同趨勢，即氫鍵強度依序為：正辛烷>四氯乙烯>四氯化碳>三氯乙烯。文獻中⁶⁷提及溶質由氣態到溶液中吸收的改變至少與兩項因素有關：介電常數效應及特定分子間的效應。雖然四氯乙烯的介電常數稍微略大於四氯化碳但其實非常接近。若介電常數差異較明顯時，則介電常數效應較顯著；反之若非常接近時則需考慮分子間的效應。因此判斷四氯化碳與溶質分子間的作用相較於四氯乙烯與溶質分子間的作用更明顯。

另外，隨著溶劑介電常數的增大，溶劑的極性增強，愈能穩定較

具極性的反式單體(因其 N-H 與 C=O 的 dipole moment 為相同方向)，而使反式單體的比例變大，因此該分子由順式單體到反式單體的構型轉換平衡常數也變大。由實驗得知，2-吡咯甲醛溶解在正辛烷、四氯化碳、四氯乙烯及三氯乙烯系統中，其構型轉換標準反應焓 ΔH° 分別為: 32.11、20.26、18.28 及 14.75 kJ mol⁻¹；構型轉換標準反應熵 ΔS° 分別為: 84.33、53.82、49.16 及 43.46 J mol⁻¹K⁻¹。可得構型轉換的反應為吸熱反應， ΔH° 值越大表示由順式單體到反式單體的過程中需吸收更多的能量才能使反應往右進行。此吸熱反應使系統在較高溫時，平衡方向越利於反式單體的生成。由此看出 2-吡咯甲醛溶解於此四種系統中形成反式單體的趨勢為: 正辛烷 < 四氯化碳 < 四氯乙烯 < 三氯乙烯。此趨勢也與溶劑介電常數的趨勢相符，即介電常數愈大，由順式單體到反式單體的構型轉換平衡常數也變大。另外文獻中⁸提及此分子經由 C=O 與 pyrrole ring 間 C-C 旋轉所形成的位能變化 (torsional potential) 如圖 3.70 所示，是由 MP2 理論計算結果，得到順式單體到反式單體的位能變化為 16.6 kJ mol⁻¹。若與此實驗的四組溶劑系統比較時，可判斷在三氯乙烯系統中，因該溶劑的極性較強，愈能穩定反式單體，因而降低反式單體的位能遠較其他三組溶劑系統(正辛烷、四氯化碳及四氯乙烯)多；而該分子在其他三組溶劑系統(正辛烷、四氯化碳及四氯乙烯)中時，因溶劑的極性較弱，特別是在純

性溶劑正辛烷時，愈能穩定較不具極性的順式單體，因而降低順式單體的位能較其他組系統多。

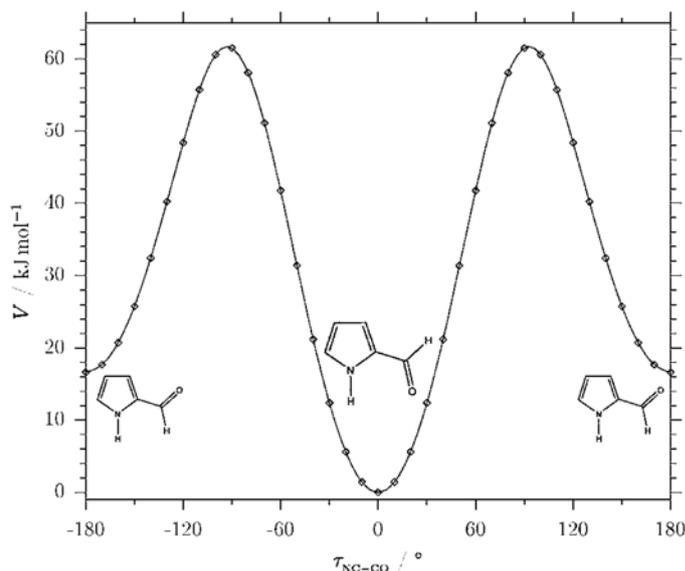


圖 3.70 2-吡咯甲醛分子經由 C=O 與 pyrrole ring 間 C-C 旋轉所形成的位能變化(torsional potential)。

在異結合系統中，我們在原先的四氯乙烯系統中加入苯(benzene)或甲苯(toluene)作為 π -質子接受者(π -acceptor)。在單雙體的吸收位置中間可看出形成錯體的吸收，且因為 π -質子接受者(π -acceptor)濃度增加而使單雙體的總吸收度變小，可看出形成自異結合共存且競爭的系統，此為三種平衡同時存在的狀態。透過第二章的推導，並經由前面實驗求出的順式及反式單體的吸收係數作為已知代入公式，可求得錯體的吸收係數及異結合平衡常數。而甲苯(toluene)較苯(benzene)具更強的芳香性，因甲苯(toluene)上的 $-\text{CH}_3$ 為推電子基，使苯環上的

π 電子更易提供電子給質子提供者(donor)，形成較強的異結合。比較此兩種系統在相同溫度下求出的異結合平衡常數也可看出此趨勢；另外比較錯體的吸收位置，該分子與甲苯(toluene)形成的錯體吸收位置約在 3406-3409 cm^{-1} ，而與苯(benzene)形成的錯體吸收位置約在 3412-3415 cm^{-1} ，發現該分子與甲苯(toluene)形成的錯體相對於單體吸收位置有較大的位移變化，因此為較強氫鍵的異結合。而隨著溫度提高，其異結合平衡常數也隨之下降，可看出此種利用不同分子間的氫鍵而形成的異結合也為放熱反應。

由 Fermi's Golden Rule⁷⁰ 得知： $\bar{W}_{kl} = (2\pi/\hbar)[\rho(E_k)|V_{kl}|^2]$ ，其中 \bar{W}_{kl} 為系統由初始狀態(initial state)到最終狀態(final state)的躍遷速率(transition rate)， $\rho(E_k)$ 為最終狀態(final state)的密度， V_{kl} 為初始狀態(initial state)到最終狀態(final state)的耦合項(coupling term)，是此躍遷的 matrix element。而光的吸收速率是由 Fermi's Golden Rule 導証得來並考慮 Boltzmann distribution 的理論時，經過轉換可得吸收係數 $\alpha(\omega)$ 與溫度(T)及偶極距(u)的關係⁷¹ 為：

$$\alpha(\omega) = (2\pi\omega/3\hbar c)[1 - \exp(-\beta\hbar\omega)] \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \left\langle \left\langle \bar{u}(0)\bar{u}(t) \right\rangle \right\rangle$$

其中 c 為光速， $\hbar = h/2\pi$ ， h 為普朗克常數， ω 為輻射吸收的角速度， $\beta = 1/kT$ ， k 為波茲曼常數， T 為溫度， $\left\langle \left\langle \bar{u}(0)\bar{u}(t) \right\rangle \right\rangle$ 為偶極距的傅立業轉換，而偶極距也為時間的函數。由此可得吸收係數隨溫度下降而

上升，且吸收係數與偶極距的變化有關。由實驗中得知，雙體與反式單體的吸收係數隨溫度下降而上升，但順式單體的吸收係數則無此關係。另外由文獻得知⁷²，羧酸類分子藉由氫鍵形成雙體且 O-H 鍵在平衡位置時，其 O-H 鍵的偶極距為 $\mu(\text{OH})$ ，會使另一被高度極化的孤對電子產生誘導偶極 μ_i ，當 O-H 鍵伸縮振動時，此誘導偶極將會增加整體偶極距的變化，因吸收強度與整體偶極距變化的平方成正比，而使雙體的吸收係數變大，稱為 pulsed charge cloud model。由此可解釋前面實驗的結果中，雙體的吸收係數遠大於順式單體或反式單體的吸收係數。



第四章 結論

本論文的主旨在於利用 FTIR 研究相同分子間經由氫鍵而形成雙體之自結合系統、順反式單體間的構型轉換與不同分子間經由氫鍵而形成錯體的異結合系統。

利用電腦軟體的高斯—勞倫茲(Gauss-Lorentz)混合適解分佈曲線公式，可將總吸收度重疊的部份分離出來，分別求出光譜中的順式單體、反式單體與雙體的總吸收度，帶入我們新推導的公式，可求出順式單體吸收係數 ϵ_c 、反式單體吸收係數 ϵ_t 、雙體吸收係數 ϵ_d 、單雙體自結合平衡常數 K_d 及構型轉換平衡常數 K_i 。並利用不同溫度下的平衡常數值，作 van't Hoff plot 求出標準反應焓 ΔH° 與反應熵 ΔS° 。最後再對溫度及溶劑效應對自結合的氫鍵及構型轉換平衡的影響作討論。為了符合我們的假設及欲處理的問題，我們選擇 2-吡咯甲醛作為此論文研究的分子。

主要的研究結果如下：

1. 有別於本實驗室之前只處理單純的單雙體系統，我們導証四個新公式，以同時處理單雙體自結合與構型轉換兩種平衡同時存在的系統。
2. 2-吡咯甲醛在正辛烷、四氯化碳、四氯乙烯及三氯乙烯溶劑中，同時存在由分子間氫鍵形成的自結合與順反兩式單體的構型轉換，因

此在以上四種溶劑系統中皆存在兩種單體及環狀雙體。藉由此三種吸收峰的個別總吸收度分別代入新導証的四個公式，可求得五個常數值。由實驗結果可知，自結合為放熱反應；而由順式到反式單體的構型轉換為吸熱反應。探討不同介電常數值的溶劑效應對其熱力學參數值影響。並由吸收位移變化、單雙體自結合平衡常數、自結合標準反應焓及自結合標準反應熵，以比較在不同溶劑系統時的氫鍵強度。

3. 我們也導証公式來驗證 2-吡咯甲醛分子形成雙體時的形式，並由此判斷雙體的形式為環狀雙體。
4. 2-吡咯甲醛在以四氯乙烯為溶劑的系統中，再加入 π -質子接受者 (π -acceptor) 而形成 $N-H\cdots\pi$ 自異結合共存的系統，並導証公式求得錯體的吸收係數 ϵ_x 及異結合平衡常數 K_x 。由實驗結果可知，此異結合為放熱反應。並比較不同的 π -acceptor 對其熱力學參數值的影響。
5. 藉由 2-吡咯甲醛分子的自結合行為，可作為研究 β -折疊片基本架構的模型。且由兩個 $N-H\cdots O=C$ 形成的氫鍵鍵結，在 DNA 中的鹼基配對裡扮演關鍵的角色。因此在生化領域中，探討 2-吡咯甲醛的分子間氫鍵自結合亦為重要的工作。

參考文獻

1. L. Pauling and R. B. Corey, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1951**, 37, 729.
2. L. Pauling, R. B. Corey and H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1951**, 37, 205.
3. C. R. Cantor and P. R. Schimmel, *Biophysical Chemistry*, Freeman & Co, San Francisco, **1980**.
4. T. E. Creighton, *Proteins*, Freeman & Co, New York, **1984**.
5. G. A. Jeffery, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford , New York, 1997.
6. G. C. Pimental and A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1960.
7. S. Levin and J. S. Nowick, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 13043.
8. C. A. Rice, I. Dauster and M. A. Suhm, *J. Chem. Phys.*, **2007**, 126, 134313.
9. W. M. Latimer and W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.*, **1920**, 42, 1419.
10. S. N. Vinogradov and R. H. Linnell, *Hydrogen Bonding*, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1971.
11. 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**.
12. A. N. Fletcher and C. A. Heller, *J. Phys. Chem.*, **1967**, 71, 3742.
13. V. S. Griffiths and G. J. Socrates, *J. Mol. Spectrosc*, **1966**, 21, 302.
14. L. K. Patterson and R. M. Hammaker, *Spectrochim. Acta*, **1967**, 23A,

2333.

- 15.M. Iwahashi, Y. Hayashi, N. Hachiya, H. Matsuzawa and H. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, 89, 707.
- 16.J. S. Chen and J. C. Shiao, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, 90, 429.
- 17.J. S. Chen, J. C. Shiao and C. Y. Fang, *J. Chin. Chem. Soc.*, **1995**, 42, 499.
- 18.E. D. Becker, U. Liddel, and J. N. Shoolery, *J. Mol. Spectrosc*, **1958**, 2, 1.
- 19.H. S. Gutowsky and C. H. Holm, *J. Chem. Phys.*, **1956**, 25, 1228.
- 20.W. C. Luo and J. S. Chen, *Z. Phys. Chem.*, **2002**, 216, 829.
- 21.H. C. Van Ness, J. V. Winkle, H. H. Richtol and H. B. Hollinger, *J. Phys. Chem.*, **1967**, 71, 1483.
- 22.J. S. Chen, C. C. Wu and D. Y. Kao, *Spectrochim. Acta Part A*, **2004**, 60, 2287.
- 23.J. S. Chen and D. Y. Kao, *Z. Phys. Chem.*, **2004**, 218, 231.
- 24.J. S. Chen and D. Y. Kao, *J. Chin. Chem. Soc.*, **2004**, 51, 881.
- 25.Y. Sassa and T. Katayama, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **1973**, 6, 31.
- 26.F. Schwager, E. Marand and R. M. Davis, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 19268.
- 27.Y. Liu, H. Maeda, Y. Ozaki, M. A. Czarnecki, M. Suzuki and M. Iwahashi, *Appl. Spectrosc*, **1995**, 49, 1661.
- 28.J. M. Dudik, C. R. Johnson and S. A. Asher, *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 3805.
- 29.S. Figueroa-Gerstenmaier, A. Cabanas and M. Costas, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, 1, 665.

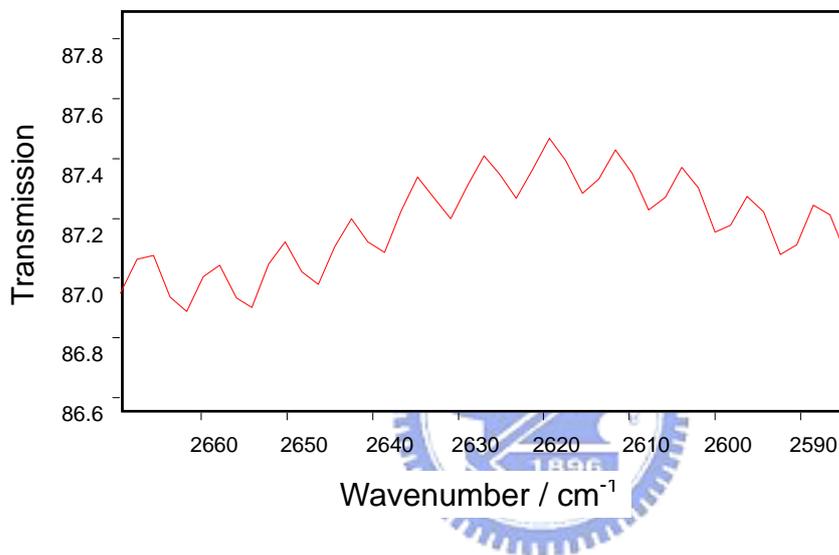
30. G. Ferraris and G. Ivaldi, *Acta Cryst.*, **1984**, B40, 1-6.
31. J. O. Lundgren and I. Olovsson, *The Hydrogen Bond Recent Developments in Theory and Experiments*, Amsterdam: North Holland Publishing Co., 1976.
32. G. P. Johari and W. J. Dannhauser, *J. Phys. Chem.*, **1968**, 72, 3273.
33. W. J. Dannhauser, *J. Chem. Phys.*, **1968**, 48, 1911.
34. E. E. Tucker and E. D. Becker, *J. Phys. Chem.*, **1973**, 77, 1783.
35. T. Hofman and H. Buchowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, 88, 689.
36. D. Salcedo and M. Costas, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, 93, 3781.
37. N. D. Coggeshall and E. L. Saier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 5414.
38. C. B. Kretschmer and R. Wiebe, *J. Chem. Phys.*, **1954**, 22, 1697.
39. N. A. Prokopenko, I. A. Bethea, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 490.
40. 高大宇, 「以 FTIR 探討 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇與 3-乙基-2-甲基-3-戊醇兩種具有立體障礙醇類的氫鍵自結合現象」交大應化所博士論文 (2004)
41. 廖培真, 「利用 IR 光譜研究分子的氫鍵自異結合」IC 製程化學產業研發碩士論文 (2007)
42. H. Hummel and R. Bonart, *Makromol. Chem.*, **1985**, 186, 2049.
43. L. M. Kuznetsova, V. L. Furer and L. I. Maklakov, *J. Mol. Struct.*, **1996**, 380, 23.
44. A. T. Dubis and S. J. Grabowski, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 8723.

45. P. T. Kaye, R. Macrae, G. D. Meakins and C. H. Patterson, *J. C. S. Perkin II*, **1980**, 1631.
46. C. L. Cheng, I. G. John and G. L. D. Ritchie, *J. C. S. Perkin II*, **1974**, 1318.
47. N. Aspiron, H. Hasse and G. Maurer, *Fluid Phase Equili.*, **2001**, 186, 1.
48. G. R. Desiraju and T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford, New York, 1999.
49. G. J. Karabatsos and F. M. Vane, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3886.
50. M. Farnier and T. Drakenberg, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **1975**, 333.
51. D. J. Chadwick, G. D. Meakins and E. E. Richards, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 36, 3183.
52. C. W. N. Cumper and J. W. Wood, *J. Chem. Soc. B*, **1971**, 1811.
53. I. G. John, G. L. D. Ritchie and L. Radom, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1977**, 1601.
54. H. S. Gutowsky and A. Saika, *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, 1688.
55. W. C. Luo, J. L. Lay and J. S. Chen, *Z. Phys. Chem.*, **2001**, 215, 1.
56. W. C. Luo and J. S. Chen, *Z. Phys. Chem.*, **2001**, 215, 447.
57. D. L. Pavia, G. M. Lampman and G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy, 2nd.*, Saunders College, 1996.
58. B. Stuart, *Modern Infrared Spectroscopy*, Ed. by D. J. Ando, John Wiley & Sons, New York, 1996.
59. Thermophysical Properties of Fluid Systems in NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/>.
60. W. West and R. T. Edwards, *J. Chem. Phys.*, **1937**, 5, 14.

61. E. Bauer and M. Magat, *J. Phys. Radium*, **1938**, 9, 319.
62. A. A. Maryott and E. R. Smith, *Table of Dielectric Constants of Pure Liquids*, National Bureau of Standards, Circ. 514, Washington 25, D. C., 1951.
63. P. R. Bevington and D. K. Robinson, *Data Reduction and Error Analysis, 3rd*, McGraw-Hill, Boston, 2003.
64. In Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed.*, Eds. by H. F. Mark, D. F. Othmer, C. G. Overberger and G. T. Seaborg, New York, Wiley, 1979. Vol. 5.
65. <http://www.lordschloro.com/tri-chloro-ethylene.html>
66. J. T. Shimozawa and M. K. Wilson, *Spectrochim. Acta*, **1966**, 22, 1599.
67. L. K. Dyllal and J. E. Kemp, *Spectrochim. Acta*, **1966**, 22, 483.
68. R. L. Jones, *Spectrochim. Acta*, **1966**, 22, 1555.
69. J. S. Franzen and R. E. Stephens, *Biochem.*, 1963, 2, 1321.
70. MIT Department of Chemistry 5.74, Spring 2005: Introductory Quantum Mechanics II, Lecture 7, <http://www.myoops.org/twocw/mit/Chemistry/5-74Spring-2005/LectureNotes/index.htm>.
71. MIT Department of Chemistry 5.74, Spring 2005: Introductory Quantum Mechanics II, Lecture 14, <http://www.myoops.org/twocw/mit/Chemistry/5-74Spring-2005/LectureNotes/index.htm>.
72. G. J. Boobyer and W. J. Orville-Thomas, *Spectrochim. Acta*, **1966**, 22, 147.

附錄 1 利用 IR 的干涉圖譜以測量光徑長度的方法

1. 將 IR 設定為 transmission 的形式。
2. 只以空氣為背景先作 background 的掃描以扣除其他干擾。
3. 再放置空的樣品槽(cell)作 sample 的掃描。
4. 最後可得到以下圖譜。



5. 上面的 IR 干涉圖譜可用以下公式求出光徑長度：

$$L = n / [2(\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2)]$$

其中 L 為光徑長度，n 為兩波峰或波谷的數目，而 $\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2$ 為兩波峰或波谷的波數距離。