

國立交通大學

應用化學系碩士班
碩士論文

藉由紅外光譜分別探討伴隨/不伴隨構型轉換現象的2-吡咯甲酸甲酯/2-(三氟乙醯基)吡咯等兩種化合物的自結合現象

FTIR Studies on the Self-Association Accompanying with and without Cis-Trans Interconversion, using Methyl pyrrole-2-carboxylate and 2-(Trifluoroacetyl)pyrrole, respectively, as Examples.

研究生：廖先德

指導教授：陳振興 博士

中華民國一百年七月

藉由紅外光譜分別探討伴隨/不伴隨構型轉換現象
的 2-吡咯甲酸甲酯/2-（三氟乙醯基）吡咯等兩
種化合物的自結合現象

FTIR Studies on the Self-Association Accompanying
with and without Cis-Trans Interconversion, using
Methyl pyrrole-2-carboxylate and
2-(Trifluoroacetyl)pyrrole, respectively, as
Examples.

研究生：廖先德

Student : Hsien-De Liao

指導教授：陳振興 博士

Advisor : Dr. Jenn-Shing Chen



A Thesis

Submitted to M. S. Program, Department of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of Requirements

for the Degree of Master

in

Applied Chemistry

July 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年七月

藉由紅外光譜分別探討伴隨/不伴隨構型轉換現象的 2-吡咯甲酸甲酯/2-(三氟乙醯基)吡咯等兩種化合物的自結合現象

學生：廖先德

指導教授：陳振興 博士

國立交通大學應用化學系碩士班

摘要

紅外光譜被用以探討 2-(三氟乙醯基)吡咯與 2-吡咯甲酸甲酯分子於溶劑中的自結合現象及溶劑效應。2-(三氟乙醯基)吡咯單體利用 $\text{N-H} \dots \text{C=O}$ 氢鍵構成環狀雙體。自結合平衡常數 K 與單、雙體的總莫耳吸收係數可藉由單體與雙體 N-H 伸縮振動吸收帶的總吸收度計算而得。2-吡咯甲酸甲酯有兩種能量相近的順、反式單體共存於溶液中，而雙體主要由能量較低的順式單體以環狀的方式構成。我們利用順、反式單體與雙體 N-H 伸縮振動吸收帶的總吸收度，推導出三條處理此種系統的線性方程式。然而，唯有雙體的總莫耳吸收係數 ε_d 可獨立求得。其他參數如自結合平衡常數 K_2 ，順、反式單體轉換平衡常數 K_1 ，以及順、反式單體的總莫耳吸收係數(分別為 ε_{cis} 及 $\varepsilon_{\text{trans}}$)等參數，包含於用以表示斜率及截距的函數中。我們已由 Jacobian 定理證明，包含 K_1 、 K_2 、 ε_{cis} 及 $\varepsilon_{\text{trans}}$ 等參數的斜率與截距函數，彼此間為函數相依，導致上述的參數無法獨立求得。故我們利用 PBE1PBE/6-311++G** 計算的順、反式單體總莫耳吸收係數比，藉此克服函數相依所帶來的困境，並計算出所需的參數。

溶劑效應表現在 2-吡咯甲酸甲酯的順、反式單體轉換反應焓 ΔH_1^\ominus ，以及 2-吡咯甲酸甲酯或 2-(三氟乙醯基) 吡咯的自結合反應焓 ΔH_2^\ominus 。主要來自於溶質偶極矩與反應場作用的強弱， ΔH_1^\ominus 及 $|\Delta H_2^\ominus|$ 皆會隨溶劑介電常數的增加而減少。N-H 基伸縮振動頻率的溶劑效應與 Buckingham 所提出的關係式具有相同的趨勢。溶劑效應造成吸收峰半高寬的變寬現象，可藉由 Fermi's Golden rule 與反應場理論得到良好的解釋。然而，Polo-Wilson 方程式對吸收強度的溶劑效應，在定量上與實驗不完全相符，但於定性上有隨溶劑介電常數增加而變大的趨勢。此外，我們亦由實驗數據提出檢驗系統中線性雙體存在與否的關係式，並探討自結合如何造成溶液的非理想性。由 PBE1PBE/6-311++G**預測 MPC 的 N-H 基伸縮振動頻率與我們的實驗結果在定性及定量上皆相當一致。吸收強度的預測則與實驗結果在定性上有相同的趨勢。

FTIR Studies on the Self-Association Accompanying with and without Cis-Trans Intercinversion Using Methyl pyrrole-2-carboxylate, and 2-(Trifluoroacetyl) pyrrole, respectively, as Examples

Student : Hsien-De Liao

Advisor : Dr. Jenn-Shing Chen

Institute of M. S. Program, Department of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

Infrared spectroscopy has been employed to study the molecular self-association of the methyl pyrrole-2-carboxylate (MPC) and 2-(trifluoroacetyl)pyrrole(TFP) in various solvents at different temperatures.

In the dilute solution, the IR spectra of TFP shows two bands in the N-H stretching vibrational regions. The band in higher vibrational frequency is assigned to cis-monomer, and the other one is assigned to the cyclic dimer. The dimerization constant, K , can be obtained independently either from the monomer or dimer bands by means of the two linear equations (2-39) or (2-40), respectively. Furthermore, the experimental accuracy can be examined by comparing the dimerization constants determined from equation (2-39) and (2-40).

The IR spectra of MPC shows three prominent N-H stretching vibrational bands in the dilute solution. These three bands are assigned to trans-monomer, cis-monomer and cyclic dimer from the highest vibrational frequency to the lower one. In order to determine the cis-trans interconversion equilibrium constant(K_1), the dimerization constant(K_2), the molar absorption coefficients of N-H stretching vibrational mode from trans monomer, cis monomer and dimer (represented by ε_t , ε_c and ε_d , respectively), three linear equations (2-22), (2-21) and (2-23) have been derived corresponding to above the three absorption bands. However, only the ε_d can be determined independently from the intercept function Q_d of linear equation (2-23). The intercepts of linear equation (2-21) and (2-22), and the slopes of linear equation (2-21),(2-22) and (2-23) are functional dependently which has been proved by the nullity of the Jacobian. So the parameters included in the above slopes and intercepts, such as K_1 , K_2 , ε_t

and ε_c are impossibly determined. In order to overcome the difficulties brought from the functional dependence, we resort to the reliable intensity ratio of cis and trans monomers calculated by the PBE1PBE/6-311++G** level.

Solvent effects on the enthalpies of cis-trans monomer interconversion(ΔH_1°) and of self-association(ΔH_2°) are mainly from the interaction between dipole moment of solutes and reaction field caused by solvents. Both ΔH_1° and ΔH_2° decrease with the increase of dielectric constant. N-H stretching vibrational frequency decreases with the enhancement of solvent polarity. This trend is consistent with Buckingham's relation. Solvent effects on the band-widths of N-H stretching vibrational bands, $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$, can be explained by Fermi's golden rule with the conjunction of reaction field theory. Nevertheless, the relative intensities in various solvents comparing with the prediction from Polo-Wilson equation is quantitatively poor, but increase qualitatively with the Polo-Wilson theory. Besides, we proposed a plot, A_d/A_m^2 against $[B]_o$, where A_d and A_m are the dimer and monomer bands of N-H stretching vibrational modes, respectively, and $[B]_o$ is the prepared concentration, to examine the existence of linear dimers in solution. We discussed that how does the molecular self-association cause the non-ideal behavior in non-aqueous solutions. The N-H stretching vibrational frequencies of MPC predicted by PBE1PBE/6-311++G** level are quantitatively and qualitatively consistent with the experimental IR spectra, but the intensities are only qualitatively consistent with the experimental results.

誌謝

特別衷心感謝我的指導老師 陳振興教授在這些年來的諄諄教誨，無論在實驗方向或論文內容上都給予我莫大的幫助，使我順利完成碩士學位。也讓我學習到做學問不只需要鑑往知來、旁敲側擊，更需要嚴謹的態度，方能由細微的觀察結果發掘出問題的原因並嘗試解決問題。另外，也必須向台大的蘇志明教授致上十二萬分的謝意，蘇志明老師提供理論計算方面的協助，使我的實驗結果得到更佳的詮釋，讓論文得以更加完整。以及特別感謝於百忙之中撥冗審閱論文的王念夏教授給予我寶貴的意見。

感謝實驗室的夥伴們，幽默健談的榮哥、足智多謀的偉智及開朗樂觀的班長，與我共度這一段碩士生涯。

最後感謝我的家人們，爸爸不辭辛勞地工作賺錢只為幫我完成學業，媽媽總是在電話的另一端為我加油打氣，妹妹也在政大與我一同奮鬥著，這些都是讓我堅持下去的理由使我有完成學業的動力，千言萬語盡在不言中，願將這一份成果與榮耀獻給我親愛的家人。

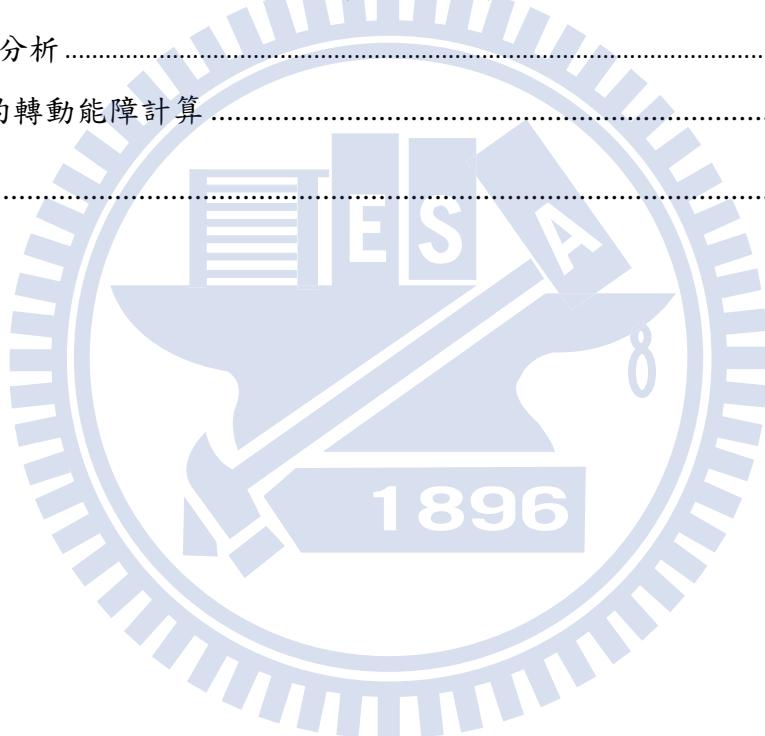
總目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
誌謝.....	V
總目錄.....	VI
圖目錄.....	IX
表目錄.....	XVII

第一章 緒論.....	1
1.1 前言	1
1.2 2-吡咯甲酸甲酯及 2-(三氟乙醯基)吡咯的振動光譜	4
1.2.1 2-吡咯甲酸甲酯	6
1.2.2 2-(三氟乙醯基)吡咯.....	9
1.3 一些類似的 2-醯基取代雜環分子的研究	9
1.4 紅外光譜振動頻率、半高寬及吸收強度的溶劑效應.....	18
1.4.1 溶劑效應對振動頻率的影響.....	18
1.4.2 溶劑效應對半高寬的影響.....	21
1.4.3 溶劑效應對吸收強度的影響.....	27
第二章 理論.....	34
2.1 摘要	34
2.2 公式推導	35
2.2.1 具順、反式單體與雙體的自結合系統.....	35
2.2.2 不具順、反式單體與雙體的自結合系統.....	43
第三章 2-(三氟乙醯基)吡咯於不同溶液中的氫鍵自結合	49
3.1 摘要	49
3.2 實驗	51
3.2.1 儀器設備.....	51
3.2.2 實驗藥品.....	54

3.2.3 實驗步驟.....	54
3.3 單體與雙體的自結合系統，其 IR 實驗數據及處理	57
3.3.1 2-(三氟乙醯基) 溶於正庚烷溶液.....	57
3.3.2 2-(三氟乙醯基) 溶於正辛烷溶液.....	66
3.3.3 2-(三氟乙醯基) 溶於甲基環己烷溶液.....	74
3.3.4 2-(三氟乙醯基) 溶於四氯乙烯溶液.....	82
第四章 2-吡咯甲酸甲酯於不同溶液中的氫鍵自結合	90
4.1 摘要	90
4.2 實驗	92
4.2.1 儀器設備.....	92
4.2.2 實驗藥品.....	93
4.2.3 實驗步驟.....	93
4.3 伴隨順、反式單體轉換與雙體共存的自結合系統，其 IR 實驗數據處理	96
4.3.1 2-吡咯甲酸甲酯溶於正庚烷溶液	96
4.3.2 2-吡咯甲酸甲酯溶於正辛烷溶液	109
4.3.3 2-吡咯甲酸甲酯溶於甲基環己烷溶液	122
4.3.4 2-吡咯甲酸甲酯溶於四氯乙烯溶液	135
4.3.5 2-吡咯甲酸甲酯溶於三氯乙烯溶液	148
第五章 討論.....	155
5.1 以實驗數據驗證系統中是否具有線性雙體	155
5.2 溶劑效應	165
5.2.1 N-H 基伸縮振動頻率的溶劑效應	165
5.2.2 N-H 基伸縮振動吸收峰半高寬的溶劑效應.....	174
5.2.3 N-H 基伸縮振動模式吸收強度的溶劑效應	181
5.2.4 2-吡咯甲酸甲酯順、反式單體轉換的溶劑效應	188
5.3 2-吡咯甲酸甲酯分子的理論計算與實驗結果比較	190
5.4 自結合對溶液所造成的非理想性	192
第六章 結論.....	195

附錄 A 以 JACOBIAN 定理驗證斜率截距間的相依性	199
附錄 B 2-吡咯甲酸甲酯分子的最佳化結構參數及性質	201
B.1 目的	201
B.2 計算方法	201
B.3 計算結果	202
B.3.1 結構	202
B.3.2 MPC 於不同溶劑中的 IR 振動頻率、吸收強度、偶極矩以及熱力學參數	209
B.4 MPC 的熱力學參數對順、反式單體 N-H 伸縮振動模式吸收強度比的敏感度分析	214
B.5 MPC 的轉動能障計算	217
參考文獻	219



圖目錄

圖 1.1	波胺的分子結構圖。.....	2
圖 1.2	左圖為 α -螺旋體示意圖[引自 Fig. 2 in L. Pauling, R. B. Corey, and H. R. Branson, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 37 , 205 (1951).]。右圖為 β -折疊示意圖，上圖為多肽鍵利用氫鍵以反向的方式鍵結，下圖為多肽鍵以同向的方式鍵結 [引自 Fig. 6, 7 in L. Pauling and R. B. Corey, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 37 , 729 (1951).]。.....	3
圖 1.3	2-吡咯甲酸甲酯於正庚烷系統中，在 15 °C 時，吸收範圍 3100-3600cm ⁻¹ 所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下: 0.0509 mol L ⁻¹ 、0.0470 mol L ⁻¹ 、0.0428 mol L ⁻¹ 、0.0388 mol L ⁻¹ 、0.0347 mol L ⁻¹ 、0.0306 mol L ⁻¹ 、0.0265 mol L ⁻¹ 、0.0224 mol L ⁻¹ 、0.0184 mol L ⁻¹ 、0.0142 mol L ⁻¹ 。.....	5
圖 1.4	2-(三氟乙醯基)吡咯於正庚烷系統中，在 15 °C，吸收範圍 3100-3600cm ⁻¹ 所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下: 0.0503 mol L ⁻¹ 、0.0464 mol L ⁻¹ 、0.0424 mol L ⁻¹ 、0.0383 mol L ⁻¹ 、0.0343 mol L ⁻¹ 、0.0302 mol L ⁻¹ 、0.0261 mol L ⁻¹ 、0.0222 mol L ⁻¹ 、0.0182 mol L ⁻¹ 、0.0142 mol L ⁻¹ 。.....	5
圖 1.5	2-吡咯甲酸甲酯在四氯化碳溶液中 N-H 吸收範圍的 IR 實驗光譜 (a) 0.001 (b) 0.02 (c) 0.04 (d) 0.16 (e) 0.32 (f) 0.64 M [引自 Fig. 2 in A. T. Dubis and S. J. Grabowski, J. Mol. Struct. 562 , 107 (2001).]。.....	7
圖 1.6	2-吡咯甲酸甲酯的單體單體，左圖為順式單體 (cis-form) 右圖為反式單體 (trans-form) [引自 Scheme 1 in A. T. Dubis and S. J. Grabowski, J. Mol. Struct. 562 , 107 (2001).]。.....	7
圖 1.7	2-吡咯甲酸甲酯的雙體自結合俯視圖 [引自 Scheme 1 in A. T. Dubis and S. J. Grabowski, New J. Chem. 26 , 165 (2002).].....	8
圖 1.8	2,2,4,4-tetramethyl-3-[2-[3,4-ethylenedioxy-5-(3-pyridyl)]thienyl]pentan-3-ol 的分子結構。於 Lomas 所發表的文獻中，該分子以 2a 為簡稱.....	9
圖 1.9	由左至右分別為 2a 的反式單體、順式單體及雙體。[引自 Scheme 1 in J. S. Lomas, C. Cordier, A. Adenier, F. Maurel, and J. Vaissermann, J. Phys. Org. Chem. 20 , 410 (2007).].....	10
圖 1.10	(a) 2-醯基取代的吡咯分子順式單體 $N^{\delta+} \dots O^{\delta-}$ 之間的靜電吸引力。(b) 順式單體可能產生的分子內氫鍵示意圖 [引自 Scheme in P. T. Kaye, R. Macrae, G. D. Meakins, and C. H. Patterson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, Issue 11, 1631 (1980).]。.....	16
圖 1.11	粒子由起始能階 $ \ell\rangle$ 跃遷到較高能階 $ k\rangle$ 後，衰退到能階 $\{ n\rangle\}$ 的過程 [引自 ²⁸ Section 4 in MIT OpenCourseWare, Introductory Quantum Mechanics II.]。.....	21
圖 1.12	(a) $t = t_0$ 時，以 $f(x, t_0)$ 對 x 作圖；(b) $t = t_1$ 時 ($t_1 \gg t_0$)，以 $f(x, t_1)$ 對 x 作圖， $\rho(E_n)$ 為能階 $ n\rangle$ 的能態密度。.....	22
圖 1.13	Isogai 以酚的 O-H 總吸收強度比對 $(n_{s,r}/n_s)[(n_s^2+2)^2/(n_{s,r}^2+2)^2]$ 作圖，實線為 Polo-Wilson 方程式的理論線。於溶液系統，(□) 為各種溶劑 (標示於旁邊) 下的實驗，溶劑旁所標示者為溶劑名稱。於氣態系統，(○) 表示二硫化碳為氣態溶劑，(●) 表示四氯化碳為氣態溶劑，兩者的壓力讀數分別標示於	

左上角[引自 ³⁴ Fig 6 in H. Isogai, M. Kato, and Y. Taniguchi, Spectrochim. Acta A 60 , 3135 (2004).]。	31
圖 1.14 Thompson 由 CH_3CN (a)與 CCl_3CN (b)分子在不同溶劑下 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的總吸收強度，以函數 F 對 $(\varepsilon-1) / (2\varepsilon+1)$ 作圖[引自 Fig. 14 in O. P. Girin and N. G. Bakhshiev, Usp. Fiz. Nauk. 79 , 235 (1963).]。	33
圖 2.1 由左至右依序為：反式單體 B_t 、順式單體 B_c 與雙體 B_2 。 K_1 為順反式單體轉換平衡常數， K_2 為單體自結合為雙體的平衡常數。	35
圖 2.2 由左至右依序為：單體 B 與雙體 B_2 。 K 為單體自結合為雙體的平衡常數。	43

圖 3.1 2-(三氟乙醯基)吡咯(2-(trifluoroacetyl)pyrrole, TFP)分子結構。	49
圖 3.2 (a)兩順式單體以線性的方式自結合為雙體；(b)兩順式單體以環狀的方式自結合為一雙體。	50
圖 3.3 (a)傅立葉轉換紅外光譜儀及其週邊的簡圖。樣品槽(sample compartment)連接恆溫水槽(thermostatic water bath)及電子溫度計(thermocouple)，分別控制及量測樣品槽內的溫度；(b)當入射光 A 通過厚度為 b 的空鹽片時，入射光 A 於鹽片內反射，導致二次反射光束 B 產生。	53
圖 3.4 2-(三氟乙醯基)吡咯於正庚烷系統中，在 15°C 時所測得之 N-H 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下： $0.0503 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0464 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0424 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0383 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0343 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0302 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0261 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0222 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0182 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0142 \text{ mol L}^{-1}$ 。	57
圖 3.5 2-(三氟乙醯基)吡咯於正庚烷溶液中，在 15°C 下濃度為 $0.0503 \text{ mol L}^{-1}$ 時所作的 NH 基擬合譜線。	58
圖 3.6 由公式 (2-39) 所得之 2-(三氟乙醯基)吡咯於正庚烷溶液中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C ，(—○—) 20°C ，(—▲—) 25°C ，(—◇—) 30°C 。	61
圖 3.7 由公式 (2-40) 所得之 2-(三氟乙醯基)吡咯於正庚烷溶液中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C ，(—○—) 20°C ，(—▲—) 25°C ，(—◇—) 30°C 。	62
圖 3.8 2-(三氟乙醯基)吡咯於正庚烷溶液中，由 $Y = \ln \bar{K}$ 對 $X = 1/T$ 作 van't Hoff 圖。	63
圖 3.9 2-(三氟乙醯基)吡咯於正辛烷溶液系統中，在 15°C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下： $0.0508 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0468 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0428 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0387 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0346 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0306 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0265 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0225 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0183 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0143 \text{ mol L}^{-1}$ 。	66
圖 3.10 2-(三氟乙醯基)吡咯於正辛烷溶劑中，在 15°C 下濃度為 $0.0508 \text{ mol L}^{-1}$ 時所作的 N-H 基吸收峰擬合譜線。	67
圖 3.11 由公式 (2-39) 所得之 2-(三氟乙醯基)吡咯於正辛烷溶液中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C ，(—○—) 25°C ，(—▲—) 35°C ，(—◇—) 45°C 。	70
圖 3.12 由公式 (2-40) 得之 2-(三氟乙醯基)吡咯於正辛烷溶液中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C ，(—○—) 25°C ，(—▲—) 35°C ，(—◇—) 45°C 。	71

圖 3.13 2-(三氟乙醯基)吡咯於正辛烷溶液中, 由 $Y = \ln \bar{K}$ 對 $X = 1/T$ 作 van't Hoff 圖。.....	72
圖 3.14 2-(三氟乙醯基)吡咯於甲基環己烷溶液中, 在 15 °C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下: 0.0503 mol L ⁻¹ 、0.0464 mol L ⁻¹ 、0.0424 mol L ⁻¹ 、0.0383 mol L ⁻¹ 、0.0343 mol L ⁻¹ 、0.0302 mol L ⁻¹ 、0.0261 mol L ⁻¹ 、0.0222 mol L ⁻¹ 、0.0182 mol L ⁻¹ 、0.0142 mol L ⁻¹ 。.....	74
圖 3.15 2-(三氟乙醯基)吡咯於甲基環己烷溶液中, 在 15 °C 下母液濃度為 0.0503 mol L ⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。.....	75
圖 3.16 由公式 (2-39) 所得之 2-(三氟乙醯基)吡咯於甲基環己烷溶液中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為: (—■—) 15°C, (—○—) 25°C, (—▲—) 35°C, (—◇—) 45°C。.....	78
圖 3.17 由公式 (2-40) 所得之 2-(三氟乙醯基)吡咯於甲基環己烷溶液中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為: (—■—) 15°C, (—○—) 25°C, (—▲—), 35°C, (—◇—) 45°C。.....	79
圖 3.18 2-(三氟乙醯基)吡咯於甲基環己烷溶液系統中, 由 $Y = \ln \bar{K}$ 對 $X = 1/T$ 作 van't Hoff 圖。.....	80
圖 3.19 2-(三氟乙醯基)吡咯於四氯乙烯溶液系統中, 在 15 °C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下: 0.0498 mol L ⁻¹ 、0.0460 mol L ⁻¹ 、0.0418 mol L ⁻¹ 、0.0379 mol L ⁻¹ 、0.0339 mol L ⁻¹ 、0.0300 mol L ⁻¹ 、0.0260 mol L ⁻¹ 、0.0220 mol L ⁻¹ 、0.0180 mol L ⁻¹ 、0.0140 mol L ⁻¹ 。.....	82
圖 3.20 2-(三氟乙醯基)吡咯於四氯乙醯溶液中, 在 15 °C 下母液濃度為 0.0498 mol L ⁻¹ 時所作的 N-H 基吸收峰擬合譜線。.....	83
圖 3.21 由公式 (2-39) 所得之 2-(三氟乙醯基)吡咯於四氯乙烯溶液中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為: (—■—) 15°C, (—○—) 25°C, (—▲—) 35°C, (—◇—) 45°C。.....	86
圖 3.22 由公式 (2-40) 所得之 2-(三氟乙醯基)吡咯於四氯乙烯溶液中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為: (—■—) 15°C, (—○—) 25°C, (—▲—), 35°C, (—◇—) 45°C。.....	87
圖 3.23 2-(三氟乙醯基)吡咯於四氯乙烯溶液中, 由 $Y = \ln \bar{K}$ 對 $X = 1/T$ 作 van't Hoff 圖。.....	88
圖 4.1 (a)MPC 的順式單體; (b)MPC 的反式單體。.....	91
圖 4.2 2-吡咯甲酸甲酯於正庚烷系統中, 15 °C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下: 0.0509 mol L ⁻¹ 、0.0470 mol L ⁻¹ 、0.0428 mol L ⁻¹ 、0.0388 mol L ⁻¹ 、0.0347 mol L ⁻¹ 、0.0306 mol L ⁻¹ 、0.0265 mol L ⁻¹ 、0.0224 mol L ⁻¹ 、0.0184 mol L ⁻¹ 、0.0142 mol L ⁻¹ 。.....	96
圖 4.3 2-吡咯甲酸甲酯於正庚烷系統中在 15 °C, 濃度為 0.0509 mol L ⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。.....	97
圖 4.4 於四個不同溫度下, 反、順式單體的總吸收度比 A_t/A_c 對配置濃度 $[B]_0$ 作圖。其四種溫度分別為: (—■—) 15°C, (—○—) 20°C, (—▲—) 25°C, (—◇—) 30°C。.....	102
圖 4.5 由公式 (2-23) 所得之 2-吡咯甲酸甲酯於正庚烷溶劑中, 四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為: (—■—) 15°C, (—○—) 20°C, (—▲—)	

25°C , (—◇—) 30°C 。	103
圖 4.6 由公式 (2-21) 所得之 2-吡咯甲酸甲酯於正庚烷溶劑中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為:(—■—) 15°C , (—○—) 20°C , (—▲—) 25°C , (—◇—) 30°C 。	104
圖 4.7 由公式 (2-22) 所得之 2-吡咯甲酸甲酯於正庚烷溶劑中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為:(—■—) 15°C , (—○—) 20°C , (—▲—) 25°C , (—◇—) 30°C 。	105
圖 4.8 2-吡咯甲酸甲酯於正庚烷溶液中, 以 $\ln K_1$ 對 $1/T$ 作 van't Hoff 圖。 K_1 為單體順、反兩式轉換平衡常數。	106
圖 4.9 2-吡咯甲酸甲酯於正庚烷溶液中, 由 $\ln K_2$ 對 $1/T$ 作 van't Hoff 圖。 K_2 為自結合平衡常數。	107
圖 4.10 2-吡咯甲酸甲酯於正辛烷溶液中, 在 15 °C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下: 0.0505 mol L ⁻¹ 、 0.0466 mol L ⁻¹ 、 0.0425 mol L ⁻¹ 、 0.0385 mol L ⁻¹ 、 0.0344 mol L ⁻¹ 、 0.0304 mol L ⁻¹ 、 0.0264 mol L ⁻¹ 、 0.0223 mol L ⁻¹ 、 0.0181 mol L ⁻¹ 、 0.0141 mol L ⁻¹ 。	109
圖 4.11 2-吡咯羧酸甲酯於正辛烷系統中在 15 °C , 濃度為 0.0505 mol L ⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。	110
圖 4.12 於四個不同溫度下, 反、順式單體的總吸收度比 A_t/A_c 對配置濃度 $[B]_0$ 作圖。其四種溫度分別為:(—■—) 15°C , (—○—) 25°C , (—▲—) 35°C , (—◇—) 45°C 。	115
圖 4.13 由公式 (2-23) 所得之 2-吡咯甲酸甲酯於正辛烷溶劑中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為:(—■—) 15°C , (—○—) 25°C , (—▲—) 35°C , (—◇—) 45°C 。	116
圖 4.14 由公式 (2-21) 所得之 2-吡咯甲酸甲酯於正辛烷溶劑中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為:(—■—) 15°C , (—○—) 25°C , (—▲—) 35°C , (—◇—) 45°C 。	117
圖 4.15 由公式 (2-22) 所得之 2-吡咯甲酸甲酯於正辛烷溶劑中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為:(—■—) 15°C , (—○—) 25°C , (—▲—) 35°C , (—◇—) 45°C 。	118
圖 4.16 2-吡咯甲酸甲酯於正辛烷溶液中, 由 $\ln K_1$ 對 $1/T$ 作 van't Hoff 圖。 K_1 為單體順反兩式轉換平衡常數。	119
圖 4.17 2-吡咯甲酸甲酯於正辛烷溶液中, 由 $\ln K_2$ 對 $1/T$ 作 van't Hoff 圖。 K_2 為單體自結合為雙體的平衡常數。	120
圖 4.18 2-吡咯甲酸甲酯於甲基環己烷系統中, 在 15 °C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下: 0.0503 mol L ⁻¹ 、 0.0463 mol L ⁻¹ 、 0.0423 mol L ⁻¹ 、 0.0382 mol L ⁻¹ 、 0.0342 mol L ⁻¹ 、 0.0302 mol L ⁻¹ 、 0.0262 mol L ⁻¹ 、 0.0221 mol L ⁻¹ 、 0.0181 mol L ⁻¹ 、 0.0141 mol L ⁻¹ 。	122
圖 4.19 2-吡咯甲酸甲酯於甲基環己烷系統中在 15 °C , 濃度為 0.0503 mol L ⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。	123
圖 4.20 於四個不同溫度下, 反、順式單體的總吸收度比 A_t/A_c 對配置濃度 $[B]_0$ 作圖。其四種溫度分別為:(—■—) 15°C , (—○—) 25°C , (—▲—) 35°C , (—◇—) 45°C 。	128
圖 4.21 由公式 (2-23) 所得之 2-吡咯甲酸甲酯於甲基環己烷溶劑中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為:(—■—) 15°C , (—○—) 25°C , (—▲—) 35°C , (—◇—) 45°C 。	129

35°C , (—◇—) 45°C 。	129
圖 4.22 由公式 (2-21) 所得之 2-吡咯甲酸甲酯於甲基環己烷溶劑中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為:(—■—) 15°C , (—○—) 25°C , (—▲—) 35°C , (—◇—) 45°C 。	130
圖 4.23 由公式 (2-22) 所得之 2-吡咯甲酸甲酯於甲基環己烷溶劑中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為:(—■—) 15°C , (—○—) 25°C , (—▲—) 35°C , (—◇—) 45°C 。	131
圖 4.24 2-吡咯甲酸甲酯甲基環己烷溶劑中，由 $\ln K_1$ 對 $1/T$ 作 van't Hoff 圖。 K_1 為單體順反兩式轉換平衡常數。	132
圖 4.25 2-吡咯甲酸甲酯甲基環己烷溶劑中，由 $\ln K_2$ 對 $1/T$ 作 van't Hoff 圖。 K_2 為單體自結合為雙體的平衡常數。	133
圖 4.26 2-吡咯甲酸甲酯於四氯乙烯溶液中，在 15 °C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下:0.0508 mol L ⁻¹ 、0.0468 mol L ⁻¹ 、0.0427 mol L ⁻¹ 、0.0388 mol L ⁻¹ 、0.0347 mol L ⁻¹ 、0.0305 mol L ⁻¹ 、0.0266 mol L ⁻¹ 、0.0224 mol L ⁻¹ 、0.0184 mol L ⁻¹ 、0.0143 mol L ⁻¹ 。	135
圖 4.27 2-吡咯甲酸甲酯於四氯乙烯系統中在 15 °C ，濃度為 0.0508 mol L ⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。	136
圖 4.28 於四個不同溫度下，反、順式單體的總吸收度比 A_t/A_c 對配置濃度 $[B]_0$ 作圖。其四種溫度分別為:(—■—) 15°C , (—○—) 25°C , (—▲—) 35°C , (—◇—) 45°C 。	141
圖 4.29 由公式 (2-23) 所得之 2-吡咯甲酸甲酯於四氯乙烯溶劑中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為:(—■—) 15°C , (—○—) 25°C , (—▲—) 35°C , (—◇—) 45°C 。	142
圖 4.30 由公式 (2-21) 所得之 2-吡咯甲酸甲酯於四氯乙烯溶液中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為:(—■—) 15°C , (—○—) 25°C , (—▲—) 35°C , (—◇—) 45°C 。	143
圖 4.31 由公式 (2-22) 所得之 2-吡咯甲酸甲酯於四氯乙烯溶劑中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為:(—■—) 15°C , (—○—) 25°C , (—▲—) 35°C , (—◇—) 45°C 。	144
圖 4.32 2-吡咯甲酸甲酯四氯乙烯溶劑中，由 $\ln K_1$ 對 $1/T$ 作 van't Hoff 圖。 K_1 為單體順反兩式轉換平衡常數。	145
圖 4.33 2-吡咯甲酸甲酯四氯乙烯溶劑中，由 $\ln K_2$ 對 $1/T$ 作 van't Hoff 圖。 K_2 為單體自結合為雙體的平衡常數。	146
圖 4.34 2-吡咯甲酸甲酯於三氯乙烯系統中，在 15 °C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下:0.0513 mol L ⁻¹ 、0.0474 mol L ⁻¹ 、0.0433 mol L ⁻¹ 、0.0391 mol L ⁻¹ 、0.0350 mol L ⁻¹ 、0.0309 mol L ⁻¹ 、0.0268 mol L ⁻¹ 、0.0227 mol L ⁻¹ 、0.0185 mol L ⁻¹ 、0.0143 mol L ⁻¹ 。	148
圖 4.35 15°C 時，2-吡咯甲酸甲酯於正庚烷、正辛烷、甲基環己烷及四氯乙烯溶劑中，順、反式單體吸收峰的半高寬對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖。(—■—) 為順式單體半高寬，(—●—) 為反式單體半高寬。	150
圖 4.36 15°C 時，2-吡咯甲酸甲酯於三氯乙烯溶劑中，以假設性順、反式單體吸收峰擬合實驗所得 IR 光譜之混合單體吸收峰。 x_c 與 x_t 分別為假設性順、反式單體吸收峰的最大吸收位置；P 點為反式單體吸收峰強度的最低點。(a)	

$x_t = 3498.864\text{cm}^{-1}$ 且 $x_c = 3458.359\text{cm}^{-1}$ 時，兩吸收峰為可分離的狀態；(b) $x_t = 3487.291\text{cm}^{-1}$ 且 $x_c = 3458.359\text{cm}^{-1}$ 時，兩吸收峰為恰可分離的狀態；(c) $x_t = 3464.145\text{cm}^{-1}$ 且 $x_c = 3458.359\text{cm}^{-1}$ 時，兩吸收峰為無法分離的狀態。154

- 圖 5.1 在假設(1)及(2)之下，TFP 的單體 N-H 基吸收峰由非環狀雙體的 N-H 終端基(N-H end group)與單體的 N-H 基所貢獻；雙體 N-H 基吸收峰則由參與氫鍵形成的 N-H 基所貢獻。156
- 圖 5.2 將 TFP 於各溶劑中的實驗數據以 $Y = A_m^{(\text{tot})^2} / A_d$ 對 $X = [B]_o$ 作圖。 (a) TFP 於正庚烷中：(—■—)為 15°C ；(—○—)為 20°C ；(—▲—)為 25°C ；(—◇—)為 30°C 。 (b) TFP 於正辛烷中：(—■—)為 15°C ；(—○—)為 25°C ；(—▲—)為 35°C ；(—◇—)為 45°C 。 (c) TFP 於甲基環己烷中：(—■—)為 15°C ；(—○—)為 25°C ；(—▲—)為 35°C ；(—◇—)為 45°C 。 (d) TFP 於四氯乙烯中：(—■—)為 15°C ；(—○—)為 25°C ；(—▲—)為 35°C ；(—◇—)為 45°C 。159
- 圖 5.3 (a)胞嘧啶以 N(4) H...N(3)的氫鍵形成的線性雙體；(b)胞嘧啶以 N(4)H...O(2)的氫鍵形成的線性雙體；(c)胞嘧啶的環狀雙體。[引自 Fig. 5 in P. Carmona, M. Molina, A. Lassagabaster, R. Escobar, and A. B. Altabef, J. Phys. Chem. **97**, 9519 (1993).]160
- 圖 5.4 將 TFP 於各溶劑中的實驗數據以 $Y = A_m$ 對 $X = [B]_o / A_m$ 作圖。 (a) TFP 於正庚烷中：(—■—)為 15°C ；(—○—)為 20°C ；(—▲—)為 25°C ；(—◇—)為 30°C 。 (b) TFP 於正辛烷中：(—■—)為 15°C ；(—○—)為 25°C ；(—▲—)為 35°C ；(—◇—)為 45°C 。 (c) TFP 於甲基環己烷中：(—■—)為 15°C ；(—○—)為 25°C ；(—▲—)為 35°C ；(—◇—)為 45°C 。 (d) TFP 於四氯乙烯中：(—■—)為 15°C ；(—○—)為 25°C ；(—▲—)為 35°C ；(—◇—)為 45°C 。162
- 圖 5.5 Gómez 在甲醯胺於四氯化碳溶液中的自結合研究中，將實驗數據利用式 (5-6) 以 $Y = C_t$ 對 $X = A_F$ 作圖。 C_t 與 A_F 分別為配置濃度與甲醯胺單體的 N-H 基總吸收度。[引自 A. C. Gómez Marigliano and E. L. Varetti, J. Phys. Chem. A **106**, 1100 (2002).]164
- 圖 5.6 在四個溫度下，MPC 於不同溶劑中反式單體的 N-H 基伸縮振動頻率對 $(\varepsilon_r - 1) / (2\varepsilon_r + 1)$ 作圖。(—■—)為正庚烷；(—○—)為正辛烷；(—▲—)為甲基環己烷；(—◇—)為四氯乙烯。170
- 圖 5.7 在四個溫度下，MPC 於不同溶劑中順式單體的 N-H 基伸縮振動頻率對 $(\varepsilon_r - 1) / (2\varepsilon_r + 1)$ 作圖。(—■—)為正庚烷；(—○—)為正辛烷；(—▲—)為甲基環己烷；(—◇—)為四氯乙烯。170
- 圖 5.8 在四個溫度下，TFP 於不同溶劑中單體的 N-H 基伸縮振動頻率對 $(\varepsilon_r - 1) / (2\varepsilon_r + 1)$ 作圖。(—■—)為正庚烷；(—○—)為正辛烷；(—▲—)為甲基環己烷；(—◇—)為四氯乙烯。171
- 圖 5.9 在四個溫度下，MPC 於不同溶劑中雙體的 N-H 基伸縮振動頻率對 $(\varepsilon_r - 1) / (2\varepsilon_r + 1)$ 作圖。(—■—)為正庚烷；(—○—)為正辛烷；(—▲—)為甲基環己烷；(—◇—)為四氯乙烯。172
- 圖 5.10 在四個溫度下，TFP 於不同溶劑中雙體的 N-H 基伸縮振動頻率對 $(\varepsilon_r - 1) / (2\varepsilon_r + 1)$ 作圖。(—■—)為正庚烷；(—○—)為正辛烷；(—▲—)為甲基環己烷；(—◇—)為四氯乙烯。172

- 圖 5.11 在 Josien 的紅外光譜實驗中, 吡咯(pyrrole)於不同溶劑中其 N-H 基相對於氣態的伸縮振動頻率與氣態的伸縮振動頻率比 $\Delta\nu/\nu^0 = (\nu^0 - \nu_s)/\nu^0$ 對 $(\varepsilon_r - 1)/(2\varepsilon_r + 1)$ 作圖。[引自 Fig. 1 in Marie-Louise Josien and N. Fuson, J. Chem. Phys. 22, 1169 (1954).] 173
- 圖 5.12 TFP 的單體吸收峰半高寬對配置濃度[B]。作圖。 (a) 溫度於 288K 下, (—×—) 為於正庚烷中; (—○—) 為於正辛烷中; (—▲—) 為於甲基環己烷中; (—◆—) 為於四氯乙烯中。 (b) 溫度於 298K 下, (—×—) 為於正庚烷中; (—○—) 為於正辛烷中; (—▲—) 為於甲基環己烷中; (—◆—) 為於四氯乙烯中。 (c) 溫度於 308K 下, (—○—) 為於正辛烷中; (—▲—) 為於甲基環己烷中; (—◆—) 為於四氯乙烯中。 (d) 溫度於 318K 下, (—○—) 為於正辛烷中; (—▲—) 為於甲基環己烷中; (—◆—) 為於四氯乙烯中。 176
- 圖 5.13 MPC 的反式單體吸收峰半高寬對配置濃度[B]。作圖。 (a) 溫度於 288K 下, (—×—) 為於正庚烷中; (—○—) 為於正辛烷中; (—▲—) 為於甲基環己烷中; (—◆—) 為於四氯乙烯中。 (b) 溫度於 298K 下, (—×—) 為於正庚烷中; (—○—) 為於正辛烷中; (—▲—) 為於甲基環己烷中; (—◆—) 為於四氯乙烯中。 (c) 溫度於 308K 下, (—○—) 為於正辛烷中; (—▲—) 為於甲基環己烷中; (—◆—) 為於四氯乙烯中。 (d) 溫度於 318K 下, (—○—) 為於正辛烷中; (—▲—) 為於甲基環己烷中; (—◆—) 為於四氯乙烯中。 177
- 圖 5.14 MPC 的順式單體吸收峰半高寬對配置濃度[B]。作圖。 (a) 溫度於 288K 下, (—×—) 為於正庚烷中; (—○—) 為於正辛烷中; (—▲—) 為於甲基環己烷中; (—◆—) 為於四氯乙烯中。 (b) 溫度於 298K 下, (—×—) 為於正庚烷中; (—○—) 為於正辛烷中; (—▲—) 為於甲基環己烷中; (—◆—) 為於四氯乙烯中。 (c) 溫度於 308K 下, (—○—) 為於正辛烷中; (—▲—) 為於甲基環己烷中; (—◆—) 為於四氯乙烯中。 (d) 溫度於 318K 下, (—○—) 為於正辛烷中; (—▲—) 為於甲基環己烷中; (—◆—) 為於四氯乙烯中。 178
- 圖 5.15 TFP 的雙體吸收峰半高寬對配置濃度[B]。作圖。 (a) 溫度於 288K 下, (—×—) 為於正庚烷中; (—○—) 為於正辛烷中; (—▲—) 為於甲基環己烷中; (—◆—) 為於四氯乙烯中。 (b) 溫度於 298K 下, (—×—) 為於正庚烷中; (—○—) 為於正辛烷中; (—▲—) 為於甲基環己烷中; (—◆—) 為於四氯乙烯中。 (c) 溫度於 308K 下, (—○—) 為於正辛烷中; (—▲—) 為於甲基環己烷中; (—◆—) 為於四氯乙烯中。 (d) 溫度於 318K 下, (—○—) 為於正辛烷中; (—▲—) 為於甲基環己烷中; (—◆—) 為於四氯乙烯中。 179
- 圖 5.16 MPC 的雙體吸收峰半高寬對配置濃度[B]。作圖。 (a) 溫度於 288K 下, (—×—) 為於正庚烷中; (—○—) 為於正辛烷中; (—▲—) 為於甲基環己烷中; (—◆—) 為於四氯乙烯中。 (b) 溫度於 298K 下, (—×—) 為於正庚烷中; (—○—) 為於正辛烷中; (—▲—) 為於甲基環己烷中; (—◆—) 為於四氯乙烯中。 (c) 溫度於 308K 下, (—○—) 為於正辛烷中; (—▲—) 為於甲基環己烷中; (—◆—) 為於四氯乙烯中。 (d) 溫度於 318K 下, (—○—) 為於正辛烷中; (—▲—) 為於甲基環己烷中; (—◆—) 為於四氯乙烯中。 180
- 圖 5.17 在 15°C 下, (a) TFP 單體於不同溶劑中, N-H 基伸縮振動的吸收強度與參考點的比值對 G 作圖; (b) TFP 雙體於不同溶劑中, N-H 基伸縮振動的吸收強度與參考點的比值對 G 作圖。實線為 Polo-Wilson 方程式的理論線。

圖 5.18 在 15°C 下, (a)MPC 反式單體於不同溶劑中, N-H 基伸縮振動的吸收強度與參考點的比值對 G 作圖; (b)MPC 順式單體於不同溶劑中, N-H 基伸縮振動的吸收強度與參考點的比值對 G 作圖; (c) MPC 雙體於不同溶劑中, N-H 基伸縮振動的吸收強度與參考點的比值對 G 作圖。實線為 Polo-Wilson 方程式的理論線。	184
圖 5.19 Isogai 建立適合碘乙烷分子的溶劑模型。[引自 Fig. 6 in H. Isogai, M. Kato, and Y. Taniguchi, Spectrochim. Acta A 69 , 327 (2008).].....	185
圖 5.20 (a)利用 KBM 方程式, 碘乙烷於氣態溶劑(—◇—, n-hexane; —○—, CS ₂)與液態溶劑(—●—)中的實驗數據, 以 $Y = I/I_r$ 對 $X = [n_r(n^2+2)^2] / [n(n_r^2+2)^2]$ 作圖; (b)利用式(5-18), 碘乙烷於氣態溶劑(—◇—, n-hexane; —○—, CS ₂)與液態溶劑(—●—)中的實驗數據, 以 $Y = [(n/n_r)(I/I_r)]^{1/2}$ 對 $X = n^2-1$ 作圖。[引自 Fig. 4 & Fig. 5 in H. Isogai, M. Kato, and Y. Taniguchi, Spectrochim. Acta A 69 , 327 (2008).].....	186
圖 5.21 2-吡咯甲酸甲酯(MPC)在不同溶劑之下的順、反式單體相對於雙體能量的能階圖。由左而右溶劑分別為: 正庚烷、正辛烷、甲基環己烷(MCy)、四氯乙稀(PCE)。	188
圖 5.22 雙體自結合平衡常數 $K=10$ 、 $K=20$ 、 $K=30$ 及 $K=40$ 時, 僅考慮依數性對溶液所造成的非理想性, η 與 $[B]_0$ 的關係。	194
圖 B.1 2-吡咯甲酸甲酯單體順、反式單體與雙體的最佳化結構及其能量高低的相對關係。(a)反式單體; (b)順式單體; (d)環狀雙體。	203
圖 B.2 (a)順式單體, O...H 距離為 2.6 Å; (b)雙體, O...H 距離為 1.9 Å	209
圖 B.3 2-吡咯甲酸甲酯於正庚烷中, 以 PBE1PBE/6-311++G**層級計算所得之 IR 光譜圖。	212
圖 B.4 2-吡咯甲酸甲酯於正辛烷中, 以 PBE1PBE/6-311++G**層級計算所得之 IR 光譜圖。	212
圖 B.5 2-吡咯甲酸甲酯於甲基環己烷中, 以 PBE1PBE/6-311++G**層級計算所得之 IR 光譜圖。	213
圖 B.6 2-吡咯甲酸甲酯於四氯乙稀中, 以 PBE1PBE/6-311++G**層級計算所得之 IR 光譜圖。	213
圖 B.7 2-吡咯甲酸甲酯於三氯乙稀中, 以 PBE1PBE/6-311++G**層級計算所得之 IR 光譜圖。	214
圖 B.8 (a)MPC 於正辛烷溶劑中的 NCCO 兩面角以每次 15° 的旋轉角度由 0° 至 180° 所進行的掃描; (b)MPC 於三氯乙稀溶劑中的 NCCO 兩面角以每次 15° 的旋轉角度由 0° 至 180° 所進行的掃描。	218

表目錄

表 1.1 25°C 時 2-醯基取代吡咯分子於不同溶劑中的偶極矩(單位 $10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$) [改編自 Table 2 in C. L. Cheng, I. G. John, G. L. D. Ritchie, and P. H. Gore, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, Issue 11, 1318 (1974).]	13
表 1.2 30°C 下，酯類吡咯與醛類吡咯在四氯化碳溶液中，N-H 及 C=O 的振動頻率 [引自 Table 1 in P. T. Kaye, R. Macrae, G. D. Meakins, and C. H. Patterson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, Issue 11, 1631 (1980).]	14
表 1.3 Dusbis 以 B3LYP/6-311++G**層級分別計算 MPC 與 MPC-NMe 兩者順、反式單體的能量、偶極矩、內轉能障及順、反式單體間的能階差。ts 表示為過渡態結構 [引自 Table 1 in A. T. Dubis and S. J. Grabowski, J. Phys. Chem. A 107 , 8723 (2003).]	17
表 1.4 丙酮 (C=O 伸縮)、吡咯 (N-H 伸縮) 及 1-氯丙烷 (C-Cl 伸縮) 振動頻率隨溶劑極性的變化	18
表 3.1 在不同溫度下，2-(三氟乙醯基)吡咯於正庚烷溶液中，各種濃度所量測到的 IR 吸收光譜，擬合其單體及雙體吸收峰所得到的最大吸收位置、半高寬及總吸收度。	59
表 3.2 2-(三氟乙醯基)吡咯於正庚烷溶劑中，在不同溫度下所求得之單體總莫耳吸收係數 ε_m 、雙體總莫耳吸收係數 ε_d 、雙體自結合平衡常數 K ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合之平均標準焓 ΔH° 及標準熵 ΔS° 。	65
表 3.3 在不同溫度下，2-(三氟乙醯基)吡咯於正辛烷溶液中，各種濃度所量測到的 IR 吸收光譜，擬合其單體及雙體吸收峰所得到的最大吸收位置、半高寬及總吸收度。	68
表 3.4 2-(三氟乙醯基)吡咯於正辛烷溶劑中，在不同溫度下所求得之單體總莫耳吸收係數 ε_m 、雙體總莫耳吸收係數 ε_d 、雙體自結合平衡常數 K ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合之平均標準焓 ΔH° 及標準熵 ΔS° 。	73
表 3.5 在不同溫度下，2-(三氟乙醯基)吡咯於甲基環己烷溶液中，各種濃度所量測到的 IR 吸收光譜，擬合其單體及雙體吸收峰所得到的最大吸收位置、半高寬及總吸收度。	76
表 3.6 2-(三氟乙醯基)吡咯於甲基環己烷溶劑中，在不同溫度下所求得之單體總莫耳吸收係數 ε_m 、雙體總莫耳吸收係數 ε_d 、雙體自結合平衡常數 K ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合之標準焓 ΔH° 及標準熵 ΔS° 。	81
表 3.7 在不同溫度下，2-(三氟乙醯基)吡咯於四氯乙烯溶液中，各種濃度所量測到的 IR 吸收光譜，擬合其單體及雙體吸收峰所得到的最大吸收位置、半高寬及總吸收度。	84
表 3.8 2-(三氟乙醯基)吡咯於四氯乙烯溶劑中，在不同溫度下所求得之單體總莫耳吸收係數 ε_m 、雙體總莫耳吸收係數 ε_d 、雙體自結合平衡常數 K ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合之標準焓 ΔH° 及標準熵 ΔS° 。	89

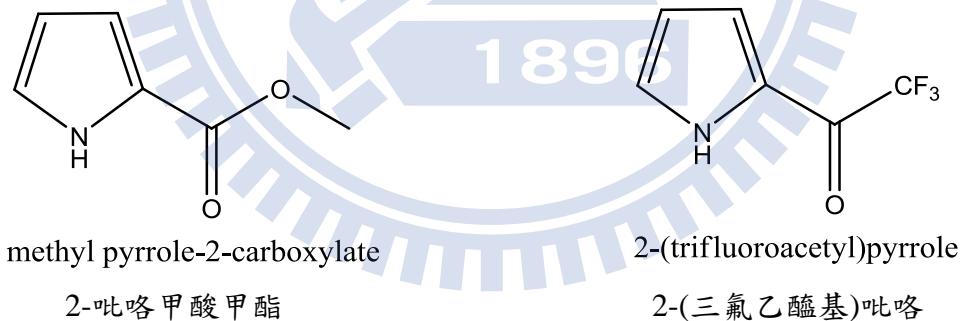
表 4.1 在不同溫度下，2-吡咯甲酸甲酯在正庚烷溶液系統中，各種濃度所量測到 IR 吸收光譜，擬合其順、反式單體及雙體所得到的最大吸收位置、半高寬與總吸收度。 $[B]_0$ 為配置濃度。	98
表 4.2 2-吡咯甲酸甲酯於正庚烷溶劑中，在不同溫度下求得之單體順反兩式轉換平衡常數 K_1 、單體自結合為雙體的平衡常數 K_2 、順式單體總莫耳吸收係數 ε_c 、反式單體總莫耳吸收係數 ε_t 、雙體總莫耳吸收係數 ε_d 、單體順反兩式轉換標準反應焓 ΔH_1° 與反應熵 ΔS_1° ，以及單體自結合為雙體的標準反應焓 ΔH_2° 及反應熵 ΔS_2° 。	108
表 4.3 在不同溫度下，2-吡咯甲酸甲酯在正辛烷溶液中，各種濃度所量測到的 IR 吸收光譜，擬合其順、反式單體及雙體吸收峰所得到的最大吸收位置、半高寬與總吸收度。 $[B]_0$ 為配置濃度。	111
表 4.4 2-吡咯甲酸甲酯於正辛烷溶劑中，在不同溫度下求得之單體順反兩式轉換平衡常數 K_1 、單體自結合為雙體的平衡常數 K_2 、順式單體總莫耳吸收係數 ε_c 、反式單體總莫耳吸收係數 ε_t 、雙體總莫耳吸收係數 ε_d 、單體順反兩式轉換標準反應焓 ΔH_1° 與反應熵 ΔS_1° ，以及單體自結合為雙體的標準反應焓 ΔH_2° 及反應熵 ΔS_2° 。	121
表 4.5 在不同溫度下，2-吡咯甲酸甲酯在甲基環己烷溶液中，各種濃度所量測到的 IR 吸收光譜，擬合其順、反式單體及雙體吸收峰所得到的最大吸收位置、半高寬與總吸收度。	124
表 4.6 2-吡咯甲酸甲酯於甲基環己烷溶劑中，在不同溫度下求得之單體順反兩式轉換平衡常數 K_1 、單體自結合為雙體的平衡常數 K_2 、順式單體總莫耳吸收係數 ε_c 、反式單體總莫耳吸收係數 ε_t 、雙體總莫耳吸收係數 ε_d 、單體順反兩式轉換標準反應焓 ΔH_1° 與反應熵 ΔS_1° ，以及單體自結合為雙體的標準反應焓 ΔH_2° 與反應熵 ΔS_2° 。	134
表 4.7 在不同溫度下，2-吡咯甲酸甲酯於四氯乙烯溶液中，各種濃度所量測到的 IR 吸收光譜，擬合其順、反式單體及雙體吸收峰所得到的最大吸收位置、半高寬與總吸收度。 $[B]_0$ 為配置濃度	137
表 4.8 2-吡咯甲酸甲酯於四氯乙烯溶劑中，在不同溫度下求得之單體順反兩式轉換平衡常數 K_1 、單體自結合為雙體的平衡常數 K_2 、順式單體總莫耳吸收係數 ε_c 、反式單體總莫耳吸收係數 ε_t 、雙體總莫耳吸收係數 ε_d 、單體順反兩式轉換標準反應焓 ΔH_1° 與反應熵 ΔS_1° ，以及單體自結合為雙體的標準反應焓 ΔH_2° 與反應熵 ΔS_2° 。	147
表 4.9 15°C 時，2-吡咯甲酸甲酯(MPC)於介電常數為 D 的溶劑中，其順、反式單體吸收峰的半高寬.....	149
表 5.1 Gómez 所計算單體自結合為環狀雙體的平衡常數 K_C 與反應焓 ΔH_C° ，以及單體自結合為線性雙體的平衡常數 K_O 與反應焓 ΔH_O° 。[引自 Table 4 in A. C. Gómez Marigliano and E. L. Varetti, J. Phys. Chem. A 106 , 1100 (2002).]	165
表 5.2 MPC 及 TFP 於不同溶劑中，在四個不同溫度下其單體與雙體的 N-H 基伸縮振動頻率(MCy : methylcyclohexane ; PCE : tetrachloroethylene)	166
表 5.3 2-吡啶酮單體 (NHP) 及環狀雙體 (NHP) ₂ 於不同溶劑中，其 N-H 基的伸縮振動頻率。 $\Delta\tilde{\nu}_1 = \tilde{\nu}_{NHP} - \tilde{\nu}_{(NHP)_2}$; $\Delta\tilde{\nu}_2 = \tilde{\nu}_{NHP, \text{in } CCl_4} - \tilde{\nu}_{NHP, \text{in solvent}}$ [引自 Table 3 in M. T. Boisdon, S. Castillo, J. F. Brazier, J. Favort, and C. J. Marsden, Spectrochim. Acta A 59 , 3363 (2003).]	168

表 5.4 20°C 時，碘乙烷於不同溶劑中的 C-I 基伸縮振動模式，以正己烷溶劑為參考點所得到的相對強度。[引自 Table 1 in H. Isogai, M. Kato, and Y. Taniguchi, Spectrochim. Acta A 69 , 327 (2008).].....	187
表 5.5 2-吡咯甲酸甲酯在 25°C 時於不同溶劑中所得到的理論計算以及實驗結果，其中 $\tilde{\delta}$ 為最大吸收峰， ϵ 為吸收係數， ΔH_1^\ominus 為單體單體轉換反應焓、 ΔH_2^\ominus 為雙體自結合反應焓。振動頻率的校正係數為 0.9594。.....	191
表 B.1 2-吡咯甲酸甲酯順式單體的最佳化結構參數，以 Z-matrix 表示。.....	204
表 B.2 2-吡咯甲酸甲酯反式單體的最佳化結構參數，以 Z-matrix 表示。.....	205
表 B.3 2-吡咯甲酸甲酯雙體的最佳化結構參數，以 Z-matrix 表示。.....	206
表 B.4 Dubis 研究 2-吡咯甲酸甲酯(MPC)及 N-甲基-2-吡咯甲酸甲酯(MPC-NMe)得到的最佳化結構參數。[引自 Table 3 in A. T. Dubis and S. J. Grabowski, J. Phys. Chem. A 107 , 8723 (2003).]	207
表 B.5 MPC 分子於各種溶劑中，各種參數的理論計算結果。溶劑所使用的模型為 Tomasi's Polarized Continuum Model(PCM)	211
表 B.6 順、反式單體轉換反應焓 ΔH_1^\ominus 與雙體自結合反應焓 ΔH_2^\ominus 對 $(\epsilon_c / \epsilon_t)$ 變異的敏感度分析。 $(\epsilon_c^\ominus / \epsilon_t^\ominus)$ 為 MPC 於各溶劑中以 PBE1PBE/6-311++G** 計算所得之標準值.....	215
表 B.7 順、反式單體轉換反應熵 ΔS_1^\ominus 與雙體自結合反應熵 ΔS_2^\ominus 對 $(\epsilon_c / \epsilon_t)$ 變異的敏感度分析。 $(\epsilon_c^\ominus / \epsilon_t^\ominus)$ 為 MPC 於各溶劑中以 PBE1PBE/6-311++G** 計算所得之標準值.....	216

第一章 緒論

1.1 前言

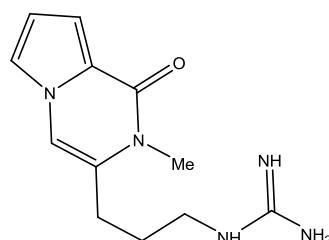
非共價鍵型的作用力，構成超分子化學（supramolecular chemistry）領域中研究自結合、主客化學（host-guest chemistry）及自組裝（self-assembly）等現象的基礎¹。氫鍵亦屬於此類非共價鍵型作用力的一種，我們以 2-吡咯甲酸甲酯（methyl pyrrole-2-carboxylate）以及 2-（三氟乙醯基）吡咯（2-（trifluoroacetyl）pyrrole）等兩種分子探討在不同溶劑下的自結合現象。在農化及生物領域上，此兩種化合物亦有相當的應用性。



自然界中許多草類或木本植物皆會與某些種類的真菌產生共生現象（symbiosis）。存在於植物體中的真菌稱為內生真菌（endophytic fungi），能夠改變宿主的生長習性，並保護宿主免於外來環境所造成的影響²。澳洲及紐西蘭主要生長一種稱為黑麥草（perennial ryegrass）的

牧草，與黑麥草共生的某種內生真菌 *Artemonium loliae* (簡稱 *A. loliae*) 已被證實其保護特性為本身能夠合成某種抗昆蟲的生物鹼-波胺^{3,4} (peramine)。在以放牧為主的國家中，波胺成為農化及某些生化領域上合成的重點，2-吡咯甲酸甲酯以及 2- (三氟乙醯基) 吡咯已有許多文獻^{5,6}指出可作為合成的主要原料。

波胺 (如圖 1.1) 的重要性在於可作為一種拒食素 (antifeedant)。Rowan 等人由受到 *A. loliae* 所感染的黑麥草萃取出兩種主要的生物鹼成分，波胺及麥角纈鹼 (ergovaline)，分別對昆蟲及哺乳動物有抑制進食的作用，然而唯波胺對於生物不具有毒性。Prestidge⁷等人對阿根廷象鼻蟲 (Argentine stem weevil) 進行選擇性餵食的實驗中發現，象鼻蟲於受到 *A. loliae* 感染的黑麥草環境中時，其黑麥草的食用量較生長於正常黑麥草環境中的象鼻蟲為少。Rowan³指出主要因波胺能夠攻擊昆蟲的味覺感官 (taste tensor)，抑制對於草類的食用量，使得成蟲的產卵量下降，長久下來造成整個環境中的草類食用量因昆蟲數目減少而減少。



Peramine

圖 1.1 波胺的分子結構圖。

波胺由於具有能夠有效地抑制昆蟲對草類的食用量、對於哺乳動物不具有毒性並且不直接使食植性昆蟲死亡以上的特性，過去對於波胺的研究以合成為大宗，至近期 Dubis⁸更以理論計算研究波胺的結構及能量等性質。在許多文獻中記載 2-吡咯甲酸甲酯以及 2-（三氟乙醯基）吡咯皆可作為合成波胺的起始物，因此我們欲探討這兩種分子的熱力性質以及紅外光譜。除了在合成波胺上的重要性外，2-吡咯甲酸甲酯以及 2-（三氟乙醯基）吡咯利用 N-H···C=O 形成的氫鍵進行自結合，亦與蛋白質中二級結構的 α -螺旋體⁹與 β -折疊片¹⁰（如圖 1.2）為同類型的鍵結，此種分子內氫鍵會強烈影響生化分子的幾何結構。

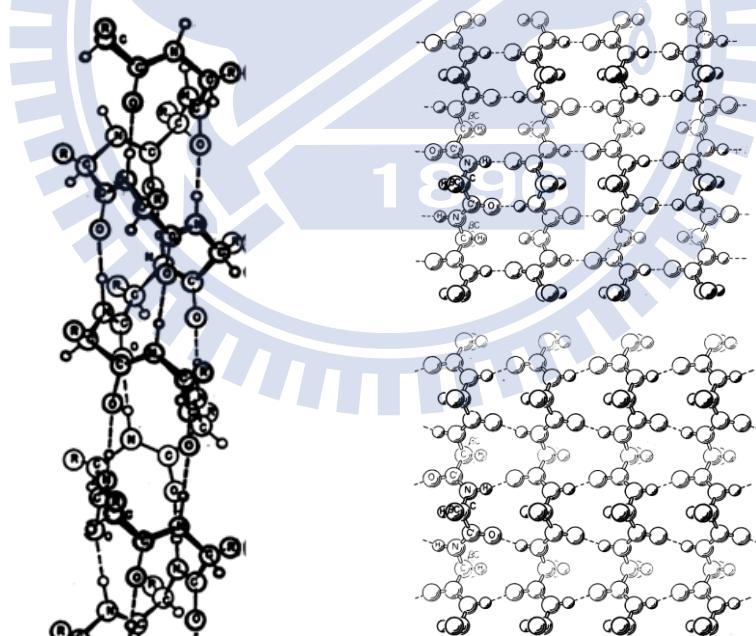


圖 1.2 左圖為 α -螺旋體示意圖[引自 Fig. 2 in L. Pauling, R. B. Corey, and H. R. Branson, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **37**, 205 (1951).]。右圖為 β -折疊示意圖，上圖為多肽鏈利用氫鍵以反向的方式鍵結，下圖為多肽鏈以同向的方式鍵結 [引自 Fig. 6、7 in L. Pauling and R. B. Corey, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **37**, 729 (1951).]。

1.2 2-吡咯甲酸甲酯及 2-(三氟乙醯基)吡咯的振動光譜

由於 2-吡咯甲酸甲酯及 2-(三氟乙醯基)吡咯分子的 N-H 伸縮振動 (stretching vibration) 吸收範圍經實驗結果發現較不被其他吸收雜訊所干擾，因此我們選用在此範圍內無吸收訊號的溶劑，對氫鍵的單雙體自結合進行研究及分析。從實驗光譜上（如圖 1.3、1.4）可觀察到，N-H 伸縮振動的吸收訊號主要在 $3100\text{~}3600\text{ cm}^{-1}$ 的範圍內，其中約位於 3450 $\text{~}3490\text{cm}^{-1}$ 及 3320 cm^{-1} 處的吸收分別為 N-H 基的單體及雙體吸收峰。雙體的吸收峰之所以較單體吸收峰為小，是由於 N-H \cdots O=C 氢鍵的形成而使得 N-H 的振動頻率下降，產生一紅位移 (red-shifted) 的現象。主要是因為形成氫鍵時必須考慮軌域的對稱性 (symmetry)，分子自結合形成雙體時，在參與 N-H \cdots O=C 氢鍵的軌域中，N-H 的 σ^* 、O=C 的 σ^* 及 π^* 等反鍵結軌域較利於氫鍵的形成。具有最高電子密度的氧將電子貢獻給這些反鍵結軌域，使反鍵結軌域的電子密度增加¹¹，因此造成 N-H、O=C 等官能基的振動頻率下降、鍵級 (bond order) 減少、鍵長變長等現象。

2-吡咯甲酸甲酯及 2-(三氟乙醯基)吡咯皆可由實驗光譜觀察到單體及雙體的吸收峰，但其中 2-吡咯甲酸甲酯的單體具有旋轉異構體存在（如圖 1.3），因此我們亦將探討順反式異構物對於氫鍵自結合的影響。

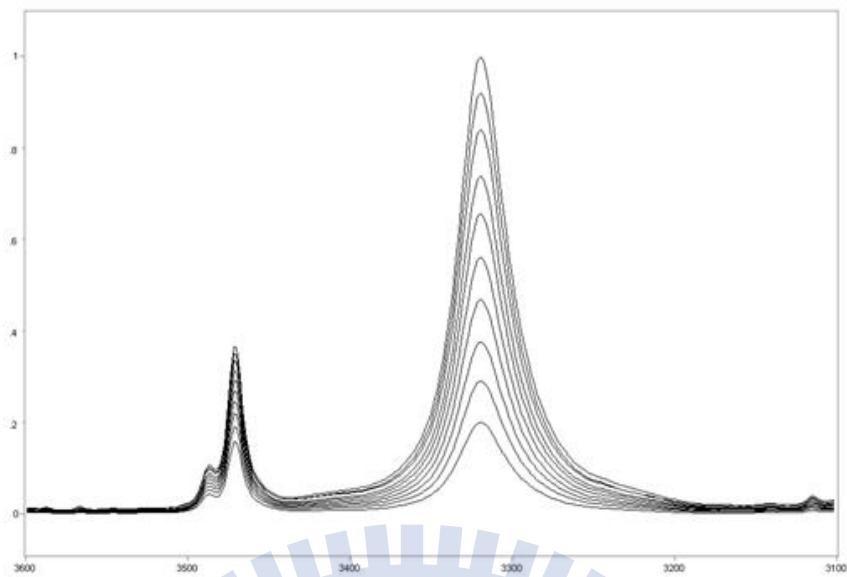


圖 1.3 2-吡咯甲酸甲酯於正庚烷系統中，在 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時，吸收範圍 $3100\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ 所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下：
 0.0509 mol L^{-1} 、 0.0470 mol L^{-1} 、 0.0428 mol L^{-1} 、 0.0388 mol L^{-1} 、
 0.0347 mol L^{-1} 、 0.0306 mol L^{-1} 、 0.0265 mol L^{-1} 、 0.0224 mol L^{-1} 、
 0.0184 mol L^{-1} 、 0.0142 mol L^{-1} 。

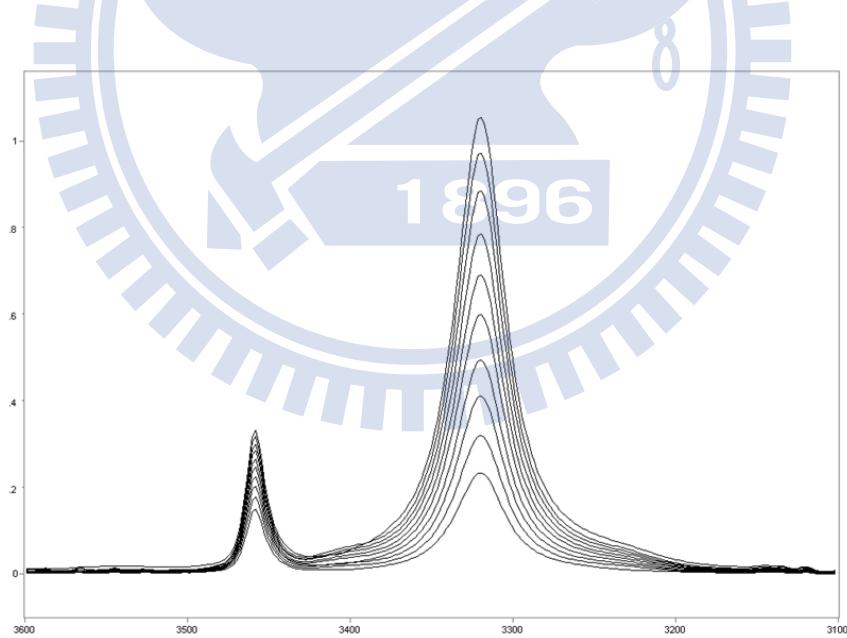


圖 1.4 2-(三氟乙醯基)吡咯於正庚烷系統中，在 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，吸收範圍 $3100\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ 所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下：
 0.0503 mol L^{-1} 、 0.0464 mol L^{-1} 、 0.0424 mol L^{-1} 、 0.0383 mol L^{-1} 、
 0.0343 mol L^{-1} 、 0.0302 mol L^{-1} 、 0.0261 mol L^{-1} 、 0.0222 mol L^{-1} 、
 0.0182 mol L^{-1} 、 0.0142 mol L^{-1} 。

1.2.1 2-吡咯甲酸甲酯 (methyl pyrrole-2-carboxylate)

2-吡咯甲酸甲酯已有前人^{12,13}利用紅外光譜及理論計算的方式 (HF/6-311++G^{**}) 研究它的單體及雙體型態。在實驗方面，如圖 1.5，由 IR 光譜中發現 2-吡咯甲酸甲酯在四氯化碳溶液中，N-H 的吸收範圍內有兩較明顯的吸收峰，位於較高振動頻率處為單體，較低振動頻率處為雙體。然而，在單體吸收峰處可明顯的看出有一肩峰 (shoulder) 存在，這使得吸收峰呈現不對稱的型態。並且在同一溫度下，此兩吸收峰的比值約略為一定值¹²，意即

$$\frac{A_{\text{shoulder}}}{A_{\text{major}}} = \text{const.} \quad (1-1)$$

由於在定溫下，稀濃度時，根據比爾定律，吸收度與濃度成正比，將吸收度以比爾定律代入後可以如下表示

$$\frac{[B]_{\text{shoulder}}}{[B]_{\text{major}}} = \text{const.}' \quad (1-2)$$

從式 (1-2) 可看出肩峰與主要吸收峰的濃度比值為一常數，此常數即為熱力學上的平衡常數，顯示造成吸收現象的這兩個物種，彼此間必存在一平衡關係式

$$B_{\text{shoulder}} \Leftrightarrow B_{\text{major}} \quad (1-3)$$

因此判斷此肩峰為單體的另一種型態，導致單體具有兩種可能的單體（如圖 1.6）。N-H 與 C=O 同向的單體定義為順式，N-H 與 C=O 反向的單體定義為反式。

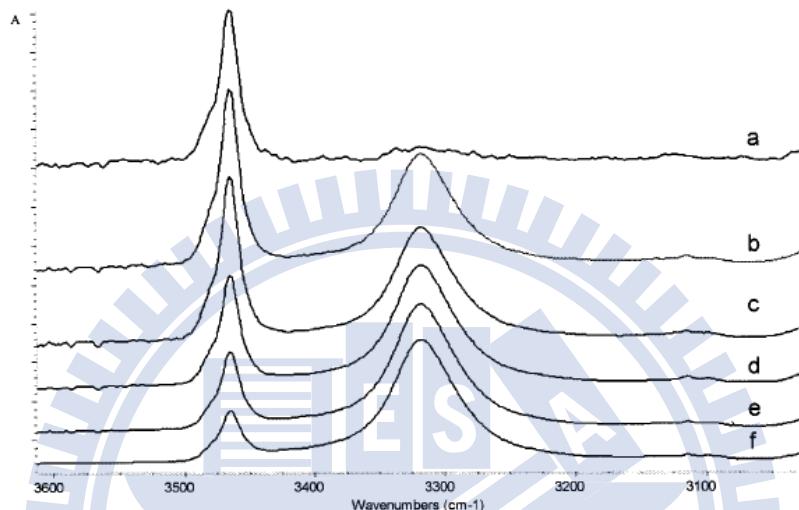


圖 1.5 2-吡咯甲酸甲酯在四氯化碳溶液中 N-H 吸收範圍的 IR 實驗光譜 (a) 0.001 (b) 0.02 (c) 0.04 (d) 0.16 (e) 0.32 (f) 0.64 M [引自 Fig. 2 in A. T. Dubis and S. J. Grabowski, J. Mol. Struct. 562, 107 (2001).]。

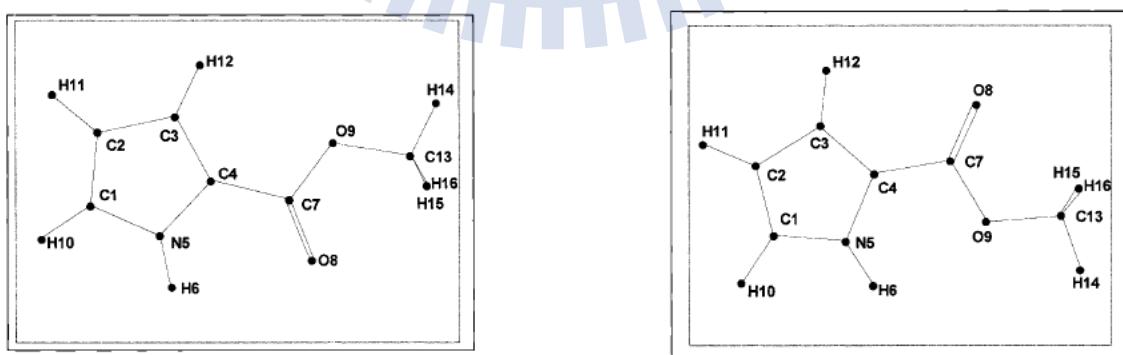


圖 1.6 2-吡咯甲酸甲酯的單體單體，左圖為順式單體 (cis-form) 右圖為反式單體 (trans-form) [引自 Scheme 1 in A. T. Dubis and S. J. Grabowski, J. Mol. Struct. 562, 107 (2001).]。

在理論計算方面，Dubis 對此分子的兩種單體進行結構最佳化 (geometry optimization) 計算後，發現順式單體的總能量較反式單體為低，表示順式單體較為穩定，且能階差¹²為 $1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。可由此得知圖 1.5 中位於單體吸收峰處較大的吸收峰，即 B_{major} ，為順式單體；肩峰，即 B_{shoulder} ，為反式單體。此外，順式與反式單體的兩面角 O8-C7-C4-C3 (如圖 1.6) 分別為 -180° 及 0° ，顯示吡咯環與其 C=O 取代基皆為同一平面。雙體自結合的方式則因順式單體較穩定的緣故，導致雙體傾向於以環狀的方式進行氫鍵的自結合 (如圖 1.7)。經過計算得到雙體 O…H 的鍵長¹³為 2.012 \AA ，小於氫與氧的凡德瓦半徑和 2.6 \AA ，而氫鍵能量為 $9.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。

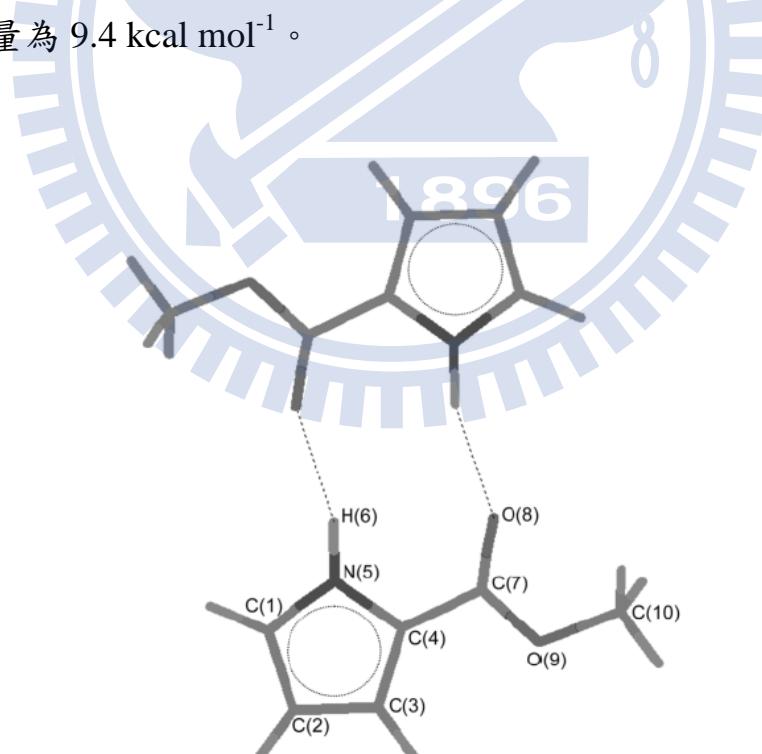


圖 1.7 2-吡咯甲酸甲酯的雙體自結合俯視圖 [引自 Scheme 1 in A. T. Dubis and S. J. Grabowski, New J. Chem. **26**, 165 (2002).]

1.2.2 2-(三氟乙醯基)吡咯 (2- (trifluoroacetyl) pyrrole)

研究對象 2-(三氟乙醯基)吡咯與 2-吡咯甲酸甲酯具有相似的 IR 光譜 (如圖 1.4)。該分子 N-H 基的單體最大吸收峰約位於 3457cm^{-1} ，雙體最大吸收峰約位於 3319cm^{-1} 。我們經台大蘇志明教授的協助下，由 PBE1PBE /6-311++G**層級的計算得知，此分子僅具有一種順式單體，且以環狀的方式形成雙體。此外可參考本實驗室先前曾對相似分子 2-(三氟乙醯基)吡咯¹⁴ (2- (trifluoroacetyl) pyrrole) 進行紅外光譜及碳譜的實驗，單體部分並無發現任何異構體的訊號。因此在處理 2-(三氟乙醯基)吡咯自結合系統時，將採用不同於 2-吡咯甲酸甲酯的處理方式。

1.3 一些類似 2-醯基取代雜環分子的研究

Lomas¹⁵ 在 2007 年以 2,2,4,4-tetramethyl-3-{2-[3,4-ethylenedioxy-5-(3-pyridyl)] thienyl}pentan-3-ol 分子 (如圖 1.8，於該文獻中以 **2a** 為簡稱)，發表分子於溶液中具有旋轉異構體且伴隨著自結合現象的研究。

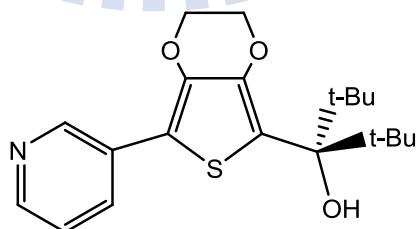


圖 1.8 2,2,4,4-tetramethyl-3-{2-[3,4-ethylenedioxy-5-(3-pyridyl)] thienyl}pentan-3-ol 的分子結構。於 Lomas 所發表的文獻中，該分子以 **2a** 為簡稱。

Lomas 指出此種分子單體連接噻吩(thiophene)與三級醇基($-C(t\text{-Bu})_2\text{OH}$)之間的單鍵旋轉，會形成順式(syn)與反式(anti)等兩種旋轉異構體。**2a** 的兩種旋轉異構體於苯溶液中有足夠大的轉動能障(rotation barrier)，使得順、反式單體互相轉換的時間大於 ^1H NMR的時間尺度(time scale)，因此可從 ^1H NMR光譜上分離出三級醇基單體的順、反式訊號。此外，在**2a**的晶體結構中可從X-ray繞射得知，順式單體利用氫鍵以環狀的方式形成雙體(如圖1.9)。

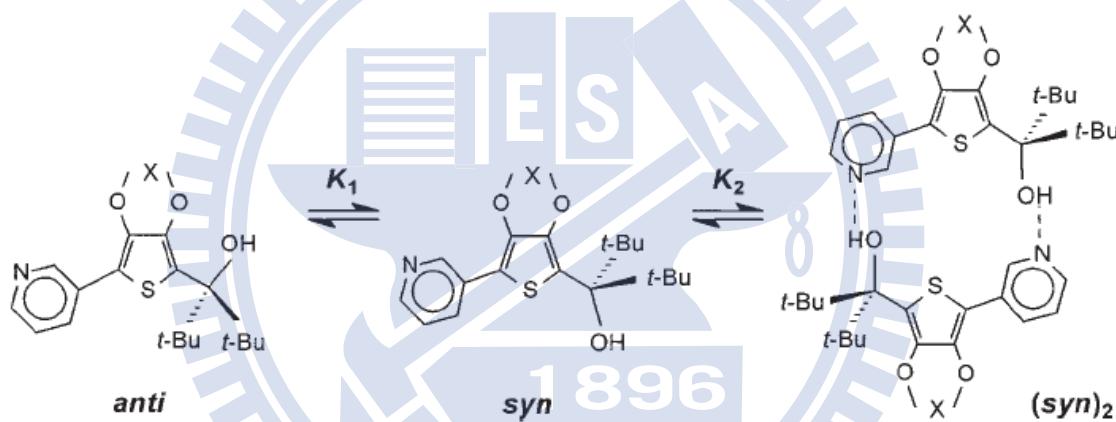


圖 1.9 由左至右分別為**2a**的反式單體、順式單體及雙體。[引自 Scheme 1 in J. S. Lomas, C. Cordier, A. Adenier, F. Maurel, and J. Vaissermann, *J. Phys. Org. Chem.* **20**, 410 (2007).]

為求得順、反式單體互相轉換的平衡常數 K_1 ，以及雙體自結合平衡常數 K_2 ，Lomas提出系統中順、反式單體間的濃度關係為

$$[\text{S}] = K_1[\text{A}] \quad (1-4)$$

上式中 $[S]$ 與 $[A]$ 分別為順式及反式單體於平衡態時的濃度。Lomas 假設僅有環狀雙體的形成，則雙體的濃度可以如下表示

$$[SS] = (K_1)^2 K_2 [A]^2 \quad (1-5)$$

上式 $[SS]$ 為由兩順式單體形成的雙體濃度。而此系統中順式異構體總濃度 ($[S]+2[SS]$) 與反式單體濃度 ($[A]$) 的比值 R ，可由 ^1H NMR 光譜上三級醇基的訊號積分得到。 R 可表示為

$$R = \frac{[ROH]_o - [A]}{[A]} \quad (1-6)$$

$[ROH]_o$ 為系統中 **2a** 的配置濃度。將上式代入 $[ROH]_o = [A] + K_1[A] + 2(K_1)^2 K_2 [A]^2$ ，即濃度守恆式，可得到下方程式

$$R^2 + R(1 - K_1) = K_1 + 2[ROH]_o (K_1)^2 K_2 \quad (1-7)$$

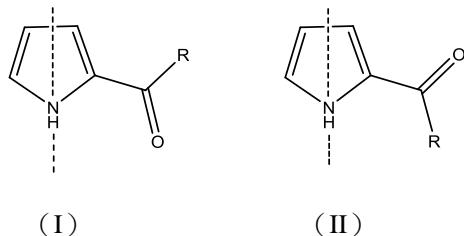
利用上式求解 R ，並以 $Y=R$ 對 $X=[ROH]_o$ 作圖，再以數值分析軟體適解 (fitting) 可得到 K_1 及 K_2 。

Lomas 所提出單體具構型轉換現象的雙體自結合系統定量方法，必須限制在順式單體以環狀的方式形成雙體，並且順、反式單體於 ^1H NMR

光譜上的訊號為可分離的情形之下。我們所研究的 2-吡咯甲酸甲酯分子，其順、反式單體間的轉換能障 (interconversion energy barrier) 相當小， ^1H NMR 光譜的時間尺度無法明顯地辨別出順、反式單體。而我們發現 FT-IR 光譜則有足夠快速的時間尺度對 2-吡咯甲酸甲酯的順、反式單體訊號進行分離。於第三章我們將對前述分子作 IR 光譜配合理論計算的研究。

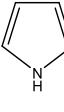
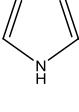
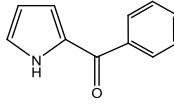
在相關的 2-醯基取代吡咯 (2-acyl pyrrole) 定性方面，早期 Cheng¹⁶ 等三位學者對三種具有 2-醯基取代的吡咯分子進行偶極矩的量測，實驗結果如表 1.1。因實驗僅能觀測到順式與反式單體偶極矩的平均值，為了決定分子為何種單體，Cheng 由其他分子的鍵角及鍵矩 (bond moment)，估計^{*}此類型分子順式及反式單體的偶極矩，分別為 $4.23\text{C}\cdot\text{m}$ 及 $14.1\text{C}\cdot\text{m}$ 。由於估計時不考慮溶劑效應，估計值可視為氣態中所測到的偶極矩。在實驗上，分子於環己烷溶劑中溶質-溶劑作用力最少，較

* (I) 與 (II) 中估計 N-H 的鍵矩為 $5.80\text{ C}\cdot\text{m}$ (來自吡咯)，C=O 的鍵矩為 $9.90\text{ C}\cdot\text{m}$ (來自苯甲醛、苯乙酮和二苯甲酮)，(I) 與 (II) 的 C=O 和 N-H 間鍵角分別為 172° 與 55° (來自 2-甲醯呋喃)。



接近於氣態，故比較估計值與此三種分子在環己烷溶劑中的實驗值。結果顯示順式單體的偶極矩估計值(4.23 C·m)較接近實驗值(4.34 C·m 、 3.97 C·m 、 4.04 C·m)，表示這三種分子在環己烷中順式單體較為穩定。然而隨著溶劑極性的增強，反式單體會逐漸地增多。

表 1.1 25°C 時 2-醯基取代吡咯分子於不同溶劑中的偶極矩(單位* : 10^{-30} C·m)
[改編自 Table 2 in C. L. Cheng, I. G. John, G. L. D. Ritchie, and P. H. Gore, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, Issue 11, 1318 (1974).]

Solute	Solvent			
	Cyclohexane	Carbon tetrachloride	Benzene	1,4-Dioxan
	4.34 ^c 4.34	5.30 ^c	6.27 ^a 7.27 ^b 7.34 ^c	8.07 ^a 8.51 ^b 8.57 ^c
2-formyl pyrrole				
	3.97	N/A	5.07 ^a 6.07 ^b 5.80 ^c	5.97 ^a 6.61 ^b 7.21 ^c
2-acetyl pyrrole				
	4.04	N/A	6.04 ^b	6.37 ^b
2-benzoyl pyrrole				

^a Ref. 17.

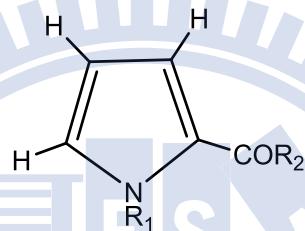
^b Ref. 18.

^c Ref. 19.

* 以 2-benzoyl pyrrole 分子於苯溶劑中的偶極矩 $\mu=1.81$ Debye 為例¹⁸，轉換因子 (conversion factor) 為 $1\text{Debye} = 3.33 \times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$ ，故 $\mu=6.04 \times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$ 。若以 $10^{30}\mu/\text{C}\cdot\text{m}$ 來表列，則 2-benzoyl pyrrole 分子偶極矩於表 1.1 為 6.04。

隨後 Meakins²⁰等人利用 IR 光譜探討主控順式單體較反式單體穩定的因素。他們對一系列 2-醯基取代的吡咯分子進行紅外光譜的實驗，並觀測位於 N-H 及 C=O 吸收範圍內的吸收峰，如表 1.2 所示。

表 1.2 30°C 下，酯類吡咯與醛類吡咯在四氯化碳溶液中，N-H 及 C=O 的振動頻率 [引自 Table 1 in P. T. Kaye, R. Macrae, G. D. Meakins, and C. H. Patterson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, Issue 11, 1631 (1980).]



Solute	R ₁	R ₂	NH monomer region / cm ⁻¹	CO monomer region / cm ⁻¹	NH dimer region / cm ⁻¹
1	H	H	cis 3461	cis 1667	3274
2	H	OMe	trans 3482	trans 1730	3317
			cis 3466	cis 1702	
3	H	OEt	trans 3483	trans 1724	3311
			cis 3466	cis 1700	
4	H	OBu	trans 3483	trans 1717	3309
			cis 3465	cis 1694	
5	Me	H		cis 1668	
6	Me	OMe		cis 1710	
7	Me	OEt		cis 1706	
8	Me	OBu		cis 1701	

Meakins 對於實驗的結果進行三個方面的比較：

(a) 當 $R_1=H$ 或 Me 時，考慮 $C=O$ 的振動頻率

由表 1.2 可看出，只要 R_1 為 Me 取代，單體僅會顯示一種 $C=O$ 振動頻率。若 R_1 為 H 取代，才可能出現兩種 $C=O$ 振動頻率。然而，後者的順式單體 $C=O$ 振動頻率與前者較為接近，因此認為 $R_1=Me$ 時分子為順式單體。推測主因 $R_1=Me$ 時對反式單體而言，會造成較大的立體障礙，導致僅有一種順式單體形成。

(b) 當 $R_2=OR$ 且 $R_1=H$ 或 Me 時，考慮 $C=O$ 的振動頻率

R_1 為 H 時 (2、3、4)，因順、反式單體造成兩種主要的 $C=O$ 吸收峰。 R_1 為 Me 時 (6、7、8)， $C=O$ 的主要吸收峰僅有一種。將 2、3、4 順式單體與 6、7、8 的 $C=O$ 振動頻率比較發現，前者的振動頻率較後者各少了大約 8 cm^{-1} 。Meakins 對於此現象歸因於分子內氫鍵的形成，使 2、3、4 順式單體的 $C=O$ 振動頻率往較低頻率位移。

(c) 當 $R_2=H$ 且 $R_1=H$ 或 Me 時，考慮 $C=O$ 的振動頻率

R_1 為 H 或 Me 時(如 Solute 1 及 5)，都僅有一種 $C=O$ 振動頻率。當 1 與 5 比較時， $C=O$ 的振動頻率幾乎沒有產生變化，顯示分子內氫鍵並非最主要的原因，與 (b) 的推測產生了出入。

Meakins 對於這些結果暫時做了一個結論，可以確定當 R_1 為 Me 取代時，由於立體障礙的關係，僅有一種順式單體會形成。這類 2-醯基取代的吡咯分子，順式單體成為主要貢獻的原因，應來自 $N^{\delta+} \cdots O^{\delta-}$ 的靜電吸引力以及可能存在的分子內氫鍵，分別圖示於圖 1.10 (a) 及 1.10 (b)。

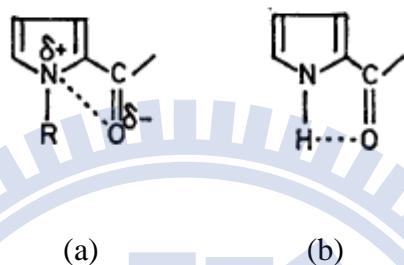


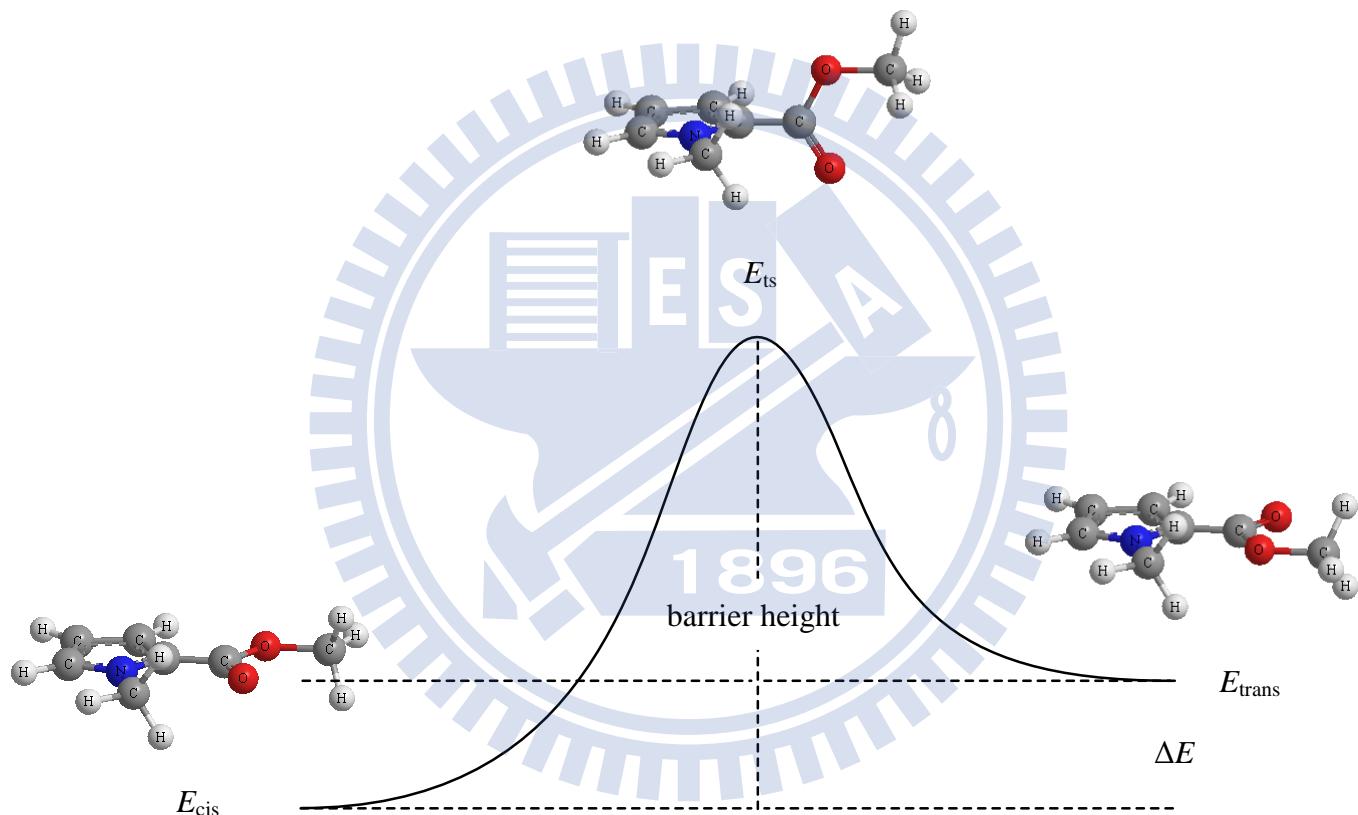
圖 1.10 (a) 2-醯基取代的吡咯分子順式單體 $N^{\delta+} \cdots O^{\delta-}$ 之間的靜電吸引力。(b)順式單體可能產生的分子內氫鍵示意圖[引自 Scheme in P. T. Kaye, R. Macrae, G. D. Meakins, and C. H. Patterson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, Issue 11, 1631 (1980).]。

針對 Meakins 提出以 2-吡咯甲酸甲酯（以下簡稱 MPC）甲基化前後 $C=O$ 振動頻率的不同，來判斷分子內氫鍵的爭議，Dubis²¹以理論計算的方式對分子內氫鍵進行確認。Dubis 持有完全相反的論點：無分子內氫鍵的存在。

首先在結構上，Dubis 利用密度泛函理論 (density functional theory, DFT)，以 B3LYP/6-311++G**的計算層級，對 MPC 與 MPC-NMe 兩者順、反式單體分別進行最佳化。計算結果則如表 1.3，MPC-NMe 的內轉能障高達 125.05 kcal/mol，而 MPC 則為 12.35 kcal/mol，顯示

MPC-NMe 單體僅有一種順式單體存在。對於此現象 Dubis 歸因於甲基造成的立體障礙所影響。

表 1.3 Dubis 以 B3LYP/6-311++G**層級分別計算 MPC 與 MPC-NMe 兩者順、反式單體的能量、偶極矩、內轉能障及順、反式單體間的能階差。ts 表示為過渡態結構[引自 Table 1 in A. T. Dubis and S. J. Grabowski, J. Phys. Chem. A **107**, 8723 (2003).]



compound	μ	E	barrier height	$\Delta E = E_{trans} - E_{cis}$
	D	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
cis MPC	0.75	-274757.1226	12.35	1.06
trans MPC	3.43	-274756.0623		
ts MPC		-274744.7844		
cis MPC-NMe	0.86	-299409.2545	125.05	1.93
trans MPC-NMe	3.83	-299407.3258		
ts MPC-NMe		-299284.2950		

1.4 紅外光譜振動頻率、半高寬及吸收強度的溶劑效應

1.4.1 溶劑效應對振動頻率的影響

吸收頻率的位移， $\Delta\nu = \nu^0 - \nu^s$ ，通常被表示為分子在氣相振動頻率 (ν^0) 與所考慮的溶劑中振動頻率 (ν^s) 之間的差。大多在紅外光譜上伸縮振動模式對溶劑最敏感的官能基有 Z=O 鍵 (Z = C、N、P、S)、Y-H 鍵 (Y = C、N、O、S、halogens) 以及 C-X 鍵 (X = halogens)。從一些文獻中可得知 (如表 1.4)，隨著溶劑介電常數的增加，使分子單體的官能基振動頻率亦隨之產生一紅位移的現象。若溶質與溶劑間存在特殊作用 (如氫鍵) 而形成複合體 (complex)，則會使溶質分子的訊號出現更低的振動頻率。如表 1.4 中，吡咯溶於硝基苯溶液中，該文獻作者指出紅外光譜上僅有一吡咯-硝基苯複合體的訊號。

表 1.4 丙酮²² (C=O 伸縮)、吡咯²³ (N-H 伸縮) 及 1-氯丙烷²⁴ (C-Cl 伸縮) 振動頻率隨溶劑極性的變化

	$\tilde{\nu}_{C=O} / \text{cm}^{-1}$ of $\text{Me}_2\text{C=O}^{\text{a})}$	$\tilde{\nu}_{N-\text{H}} / \text{cm}^{-1}$ of $\text{C}_4\text{H}_4\text{N-H}^{\text{b})}$	$\tilde{\nu}_{C-\text{Cl}} / \text{cm}^{-1}$ of $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}^{\text{a,c})}$
Vapor	1738	3530	743
nonpolar solvents			
n-hexane	1724	3500	735
cyclohexane	1723	3498	734.5
tetrachloroethylene	1720	-	731
carbon disulfide	1718	3481	730
polar solvents			
chloroform	1712	3486	-
nitrobenzene	-	3449 ^{d)}	-
acetone	1715	-	721

acetonitrile	1715	-	720
nitromethane	1712	-	719
^{a)} dilute solution ^{b)} 0.013 molar ^{c)} trans conformer ^{d)} complex			

[節錄自²²⁻²⁴ L. J. Bellamy and R. L. Williams, Trans. Faraday Soc. **55**, 14 (1959).、Table I in M. L. Josien and N. Fuson, J. Chem. Phys. **22**, 1169 (1954). 及 Table I in N. Oi and J. F. Coetze, J. Am. Chem. Soc. **91**, 2473 (1969).]

Kirkwood、Bauer 及 Magat²⁵等三人首先在理論上提出紅外光譜振動頻率的溶劑效應，即 KBM 方程式。

$$\frac{\Delta\nu}{\nu^0} = \frac{\nu^0 - \nu^s}{\nu^0} = C \cdot \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \quad (1-8)$$

上式 ν^0 是分子在氣相中的振動頻率， ν^s 是分子在介電常數為 ε 的溶劑中的振動頻率，而 C 為其比例常數。由式 (1-8) 中可得知，當介電常數 ε 越大時，分子在溶劑中的振動頻率 ν^s 也會隨之下降。然而，後人的實驗結果發現，KBM 方程式僅能夠適用於極少數無特殊分子間作用力的非極性溶劑，即溶質只因溶劑的介電常數所影響。極性溶液中，溶質若形成分子錯合物(molecular complexes)或與溶劑產生氫鍵，皆會造成 KBM 方程式有相當大的偏差。Buckingham²⁶對 KBM 方程式進行了修正，分別得到溶質分子於非極性溶劑與極性溶劑下，振動頻率與溶劑的關係

$$\frac{\Delta\nu}{\nu^0} = C_1 + C_2 \cdot \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + C_3 \cdot \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (\text{for polar solvents}) \quad (1-9)$$

$$\frac{\Delta\nu}{\nu^0} = C_1 + \frac{1}{2}(C_2 + C_3) \cdot \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \quad (\text{for nonpolar solvents}) \quad (1-10)$$

上式中 n 為溶劑的折射率， C_1 、 C_2 及 C_3 為決定於溶質的常數。

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{B_e}{h\tilde{v}_e^2} \left\{ u'' - 3\frac{\mathcal{A}}{\tilde{v}_e} u' \right\} \\ C_2 &= -\frac{2B_e}{h\tilde{v}_e^2 a^3} \left\{ \mu_e \mu'' - 3\frac{\mathcal{A}}{\tilde{v}_e} \mu_e \mu' \right\} \\ C_3 &= -\frac{2B_e}{h\tilde{v}_e^2 a^3} \left\{ \mu_e \mu'' + 2\mu'^2 - 3\frac{\mathcal{A}}{\tilde{v}_e} \mu_e \mu' \right\} \end{aligned} \quad (1-11)$$

上式中 a 為 Onsager 模型中的球型腔半徑， B_e 為轉動常數(rotational constant)， $c\tilde{v}_e$ 為簡諧振動頻率， \tilde{v}_e 為波數(wavenumber / cm^{-1})， \mathcal{A} 為非諧性常數(anharmonicity constant / cm^{-1})。 μ_e 為溶質分子於平衡態時的偶極矩， μ' 及 μ'' 分別為偶極矩 μ 對相對座標(relative displacement from equilibrium， $\zeta = (r-r_e) / r_e$)的一階與二階導數。 u'' 為溶質與圍繞於其周圍的溶劑分子，所產生的非偶極作用能量(non-dipolar interaction energy)對 ζ 的二階導數。Thompson²⁷以丙酮溶於不同溶劑中，觀測 C=O 的振動頻率後發現，相較於 KBM 方程式(1-8)，Buckingham 的公式(1-9)及(1-10)預測的結果更接近實驗數據。

1.4.2 溶劑效應對半高寬的影響^{28,29}

從實驗上觀察到溶劑效應對半高寬有相當的影響。當溶劑的極性越大，即介電常數越大時，對同一吸收帶而言，半高寬也會隨著增加。這主要與分子被激發後再衰退到基態的速率 (decay rate) 有關，即衰退速率越快，半高寬越寬。如圖 1.11，粒子由較低能階 $|\ell\rangle$ 吸收能量躍遷到較高能階 $|k\rangle$ ，此時在較高能階 $|k\rangle$ 的粒子亦會向能量相近的其他連續能階 $\{|n\rangle\}$ 跳遷，使粒子在高能階 $|k\rangle$ 的機率下降，稱之為衰退 (decay) 現象。

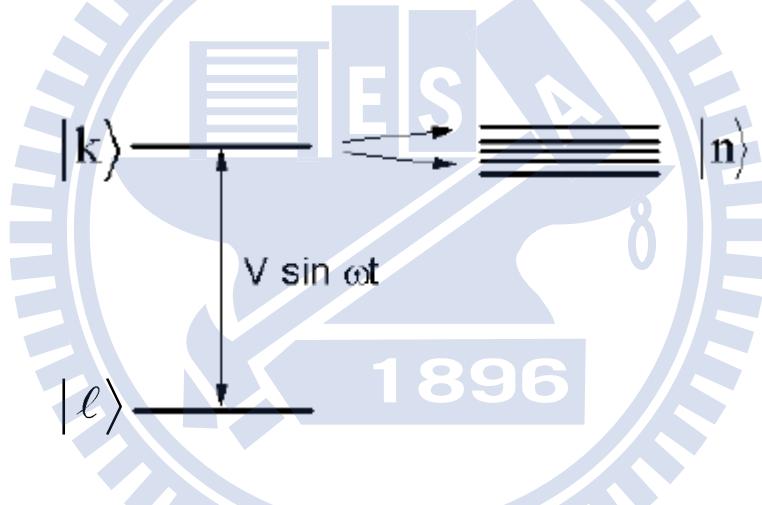


圖 1.11 粒子由起始能階 $|\ell\rangle$ 跳遷到較高能階 $|k\rangle$ 後，衰退到能階 $\{|n\rangle\}$ 的過程 [引自²⁸ Section 4 in MIT OpenCourseWare, Introductory Quantum Mechanics II.]。

根據一階微擾理論 (1st-order perturbation theory)，粒子在高能階 $|k\rangle$ 衰退到某一低能階 $|n\rangle$ 的機率 $P_{n \leftarrow k}$ 為

$$P_{n \leftarrow k} = \frac{4|V_{nk}|^2}{|E_n - E_k|^2} \sin^2 \left[(E_n - E_k)t/(2\hbar) \right] \quad (1-12)$$

上式中 V_{nk} 為能階 $|k\rangle$ 與能階 $|n\rangle$ 間的微擾項 $\langle n|V|k\rangle$ 。若將 $P_{n \leftarrow k}$ 整理為如下

$$P_{n \leftarrow k} = 4|V_{nk}|^2 f(x, t) \quad \text{其中} \quad f(x, t) = \frac{\sin^2 [xt/(2\hbar)]}{x^2} \quad (1-13)$$

上式中 $x = E_n - E_k$ 。若於 $t = t_0$ 時，以函數 $f(x, t_0)$ 對 x 作圖則如圖 1.12(a)。

在 $x = 0$ 處，即 $E_n = E_k$ ，有極大值 $\frac{t_0^2}{4\hbar^2}$ ；在 $x = 2\hbar\pi n/t_0$ ($n = \pm 1, \pm 2, \dots$)

處，為節點。若考慮粒子躍遷所需的時計 (time scale) 為 t_0 ，且人為觀測

所需的時計 $t = t_1$ 必然極大於 t_0 ，以函數 $f(x, t_1)$ 對 x 作圖則如圖 1.12(b)。

在 $x = 0$ 處，即 $E_n = E_k$ ，有極大值 $\frac{t_1^2}{4\hbar^2}$ ，此時節點 ($x = 2\hbar\pi n/t_1$) 則因 t_1 極大而向 0 靠近，造成函數 $f(x, t_1)$ 趨近於一狄拉克 δ 函數 (dirac delta function)。

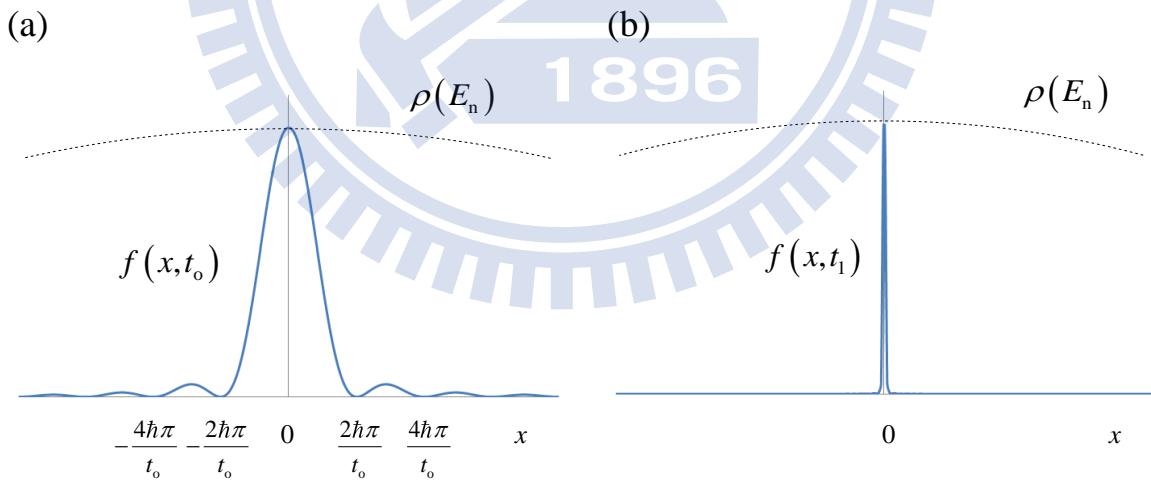


圖 1.12 (a) $t = t_0$ 時，以 $f(x, t_0)$ 對 x 作圖；(b) $t = t_1$ 時 ($t_1 \gg t_0$)，以 $f(x, t_1)$ 對 x 作圖， $\rho(E_n)$ 為能階 $|n\rangle$ 的能態密度。

為了得到當 $t \rightarrow \infty$ 時函數 $f(x, t)$ 所形成的 δ -function，以 $f(x, t)$ 對 x 積分²⁹ 得

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\sin^2 \left[tx/(2\hbar) \right]}{x^2} = \frac{t\pi}{2\hbar} \quad (1-14)$$

整理為如下

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{2\hbar \sin^2 \left[tx/(2\hbar) \right]}{t\pi x^2} = 1 \quad (1-15)$$

上式中的被積函數(integrand)即為一 δ -function。此 δ -function 表示為

$$\delta(x) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \left[tx/(2\hbar) \right]}{\pi tx^2/(2\hbar)} \quad (1-16)$$

上式中的 $\delta(x)$ 滿足 $\lim_{x \rightarrow 0} \delta(x) = \infty$ 。故式(1-13)可以 $\delta(x)$ 表示為

$$P_{n \leftarrow k} = \frac{2\pi |V_{nk}|^2 t}{\hbar} \delta(E_n - E_k) \quad (1-17)$$

由上式可看出當 $t \rightarrow \infty$ 時，粒子僅於 $E_n = E_k$ 時才有發生躍遷的可能。

若考慮一連續分佈的能階 $\{|n\rangle, n=1,2,3,\dots\}$ ，則所有躍遷機率 $P_{n \leftarrow k}$ 的總和 $P_{\{n\} \leftarrow k}$ (total transition probability) 為

$$P_{\{n\} \leftarrow k} = \int_{-\infty}^{+\infty} dE_n \rho(E_n) \frac{4|V_{nk}|^2}{|E_n - E_k|^2} \sin^2 \left[(E_n - E_k)t/(2\hbar) \right] \quad (1-18)$$

上式 $\rho(E_n)$ 為能階 $|n\rangle$ 的能態密度 (density of states)。為了計算方便且 $P_{n \leftarrow k}$ 在 $E_n \neq E_k$ 處的貢獻趨近於 0，積分誤差較小，故選擇積分範圍由 $-\infty$ 到 $+\infty$ 。另一方面，由圖 1.12(b)，能態密度 $\rho(E_n)$ 隨 E_n 的變動很小，故可假設 $\rho(E_n)$ 為一定值，又 $P_{n \leftarrow k}$ 僅於 $E_n = E_k$ 處有較大的貢獻，故 $\rho(E_n) = \rho(E_k)$ 。因此式(1-18)可表示為

$$P_{\{n\} \leftarrow k} = 4|V_{nk}|^2 \rho(E_k) \int_{-\infty}^{+\infty} dE_n \frac{\sin^2[(E_n - E_k)t/(2\hbar)]}{|E_n - E_k|^2} \quad (1-19)$$

故總躍遷速率 $P_{\{n\} \leftarrow k}$ 為

$$P_{\{n\} \leftarrow k} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_k) |V_{nk}|^2 t \quad (1-20)$$

由上式可得知總衰退速率 $\Gamma_{\{n\} \leftarrow k}$ 為

$$\Gamma_{\{n\} \leftarrow k} = \frac{dP_{\{n\} \leftarrow k}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_k) |V_{nk}|^2 \quad (1-21)$$

將上式以 δ -function 表示則為

$$\Gamma_{\{n\} \leftarrow k} = \frac{dP_{\{n\} \leftarrow k}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{nk}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(E_n) \delta(E_n - E_k) dE_n \quad (1-22)$$

若考慮一不會隨時間而被擾動的系統(unperturbed system)，此時系統的哈密頓算符 \hat{H}_0 (Hamiltonian operator) 與時間無相依關係。 \hat{H}_0 具有特徵態 $|m\rangle$ (eigenstate) 與特徵值 E_m (eigenvalue)，即 $\hat{H}_0|m\rangle = E_m|m\rangle$ 。由時

間相依薛汀格方程式(time-dependent Schrödinger equation, TDSE)，即

$\hat{H}_0|m, t\rangle = i\hbar \frac{\partial|m, t\rangle}{\partial t}$ ，可以得到在時間 t 的特徵態 $|m, t\rangle$ 為 $|m\rangle e^{-iE_m t/\hbar}$ ， $e^{-iE_m t/\hbar}$ 稱為相因子(phase factor)。因 \hat{H}_0 與時間無相依關係，若系統具有 n 個特徵態 $|m, t\rangle$ ， $m = 1, 2, 3, \dots, n$ ，則每一特徵態皆滿足 $\hat{H}_0|m, t\rangle = E_m|m, t\rangle$ 。

若考慮一會隨時間而被 $\hat{V}(t)$ 擾動的系統(perturbed system)，此系統的哈密頓算符為 $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$ 。 $\hat{V}(t)$ 為隨時間演變的擾動算符。系統的狀態 $|\Psi(t)\rangle$ 可被表示為 n 個特徵態 $|m\rangle e^{-iE_m t/\hbar}$ 的線性組合，即

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_m b_m(t) |m\rangle e^{-iE_m t/\hbar} \quad (1-23)$$

上式中 $b_m(t)$ 為特徵態 $|m\rangle$ 的展開係數。 $b_m(t)$ 決定了特徵態 $|m\rangle$ 對於系統狀態 $|\Psi(t)\rangle$ 的貢獻，並可計算特徵態 $|m\rangle$ 在系統中所發生的機率 P_m ，即

$P_m = b_m(t)^* b_m(t)$ 。若欲求得某一特徵態 $|k\rangle$ 的展開係數 $b_k(t)$ ，將上式代入 TDSE 並將等式左右同乘 $\langle k | e^{iE_k t/\hbar}$ ，經化簡後可得

$$\frac{\partial b_k(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \sum_m b_m(t) \langle k | \hat{V}(t) | m \rangle e^{i(E_k - E_m)t/\hbar} \quad (1-24)$$

由上式可得 $b_k(t)$ 隨時間 t 的變化量。然而，上式中等式右邊的項計算相當困難，可根據時間相依微擾理論(time-dependent perturbation theory)以計算 $b_k(t)$ 的一階微擾近似 $b_k^{(1)}$ 。

若考慮一系統，如圖 1.11，粒子由能態 $|\ell\rangle$ 受到入射電磁波給與的週期性擾動 $\hat{V}(t) = -iE_0\mu\sin(\omega t)$ 而躍遷至能態 $|k\rangle$ ，並且能態 $|k\rangle$ 隨時間以一固定衰退速率 $\Gamma_{[n]\leftarrow k}$ 不斷地消耗(depletion)，則能態 $|k\rangle$ 展開係數 $b_k(t)$ 的一階微擾近似 $b_k^{(1)}$ ，隨時間的變化量為²⁸

$$\frac{\partial b_k^{(1)}(t)}{\partial t} = \frac{E_0\bar{\mu}_{k\ell}}{\hbar} \sin(\omega t) e^{i(E_k - E_\ell)t/\hbar} - \frac{\Gamma_{[n]\leftarrow k}}{2} b_k(t) \quad (1-25)$$

上式中 E_0 為入射電磁波電場的振幅， ω 為角頻率(angular frequency)。 $\bar{\mu}_{k\ell}$ 為躍遷偶極矩 $\langle k|\mu|\ell\rangle$ (transition dipole moment)。此一階微分方程式
的解為

$$b_k(t) = \frac{E_0\bar{\mu}_{k\ell}}{2i\hbar} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{k\ell} + \omega)t}}{\Gamma_{[n]\leftarrow k}/2 + i(\omega_{k\ell} + \omega)} - \frac{e^{i(\omega_{k\ell} - \omega)t}}{\Gamma_{[n]\leftarrow k}/2 + i(\omega_{k\ell} - \omega)} \right\} + A e^{-\Gamma_{[n]\leftarrow k}t/2} \quad (1-26)$$

上式中 A 為一常數， $\omega_{k\ell} = (E_k - E_\ell)/\hbar$ 。若僅考慮共振吸收的發生，即 $\omega \approx \omega_{k\ell}$ ，且 $t \rightarrow \infty$ 時，上式可簡化為

$$b_k(t) = \frac{E_0\bar{\mu}_{k\ell}}{2\hbar} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{k\ell} - \omega)t}}{\omega_{k\ell} - \omega - i\Gamma_{[n]\leftarrow k}/2} \right\} \quad (1-27)$$

則粒子在能態 $|k\rangle$ 的機率 P_k 為

$$P_k(\omega) = |b_k|^2 = \frac{E_0^2 |\mu_{k\ell}|^2}{4\hbar^2} \left[\frac{1}{(\omega - \omega_{k\ell})^2 + (\Gamma_{[n]\leftarrow k}/2)^2} \right] \quad (1-28)$$

式(1-28)大括號內即為典型的勞倫茲函數，構成了吸收光譜中吸收帶的

形狀 (band shape)。在最大吸收峰的半高處，角頻率分別為

$$\omega = \omega_{k\ell} \pm \frac{\Gamma_{\{n\} \leftarrow k}}{2} \quad (1-29)$$

$\Gamma_{\{n\} \leftarrow k}$ 稱之為半高寬 (full width at half maximum, FWHM)。 $\Gamma_{\{n\} \leftarrow k}$ 不僅代表了光譜吸收帶的寬度也代表分子位於激發態的衰變速率，對應於激發態的生命期³⁰ ($\tau = \hbar / \Gamma_{\{n\} \leftarrow k}$)。當一分子在溶劑中，溶劑極性越強時會發現吸收帶的寬度越寬，即 $\Gamma_{\{n\} \leftarrow k}$ 值越來越大，因 V_{nk} 愈大所造成。表示溶劑效應會造成分子位於激發態的衰變速率越快，意即生命期越短。本篇論文將在第五章探討反應場對半高寬的效應。

1.4.3 溶劑效應對吸收強度的影響³¹

分子在真空以及介質中的總吸收強度 (integrated absorption) 分別為 A_{vac} 及 A_s ，兩者的比值 f 可被表示為

$$f = \frac{A_s}{A_{\text{vac}}} \quad (1-30)$$

當入射光通過分子時，一分子於無限小的體積 dV 中所吸收的能量，在真空與介質下分別為 dW_{vac} 與 dW_s ，表示如下

$$dW_{\text{vac}} = B_{\text{vac}} u_{\text{vac}} h \nu_{\text{vac}} N_{\text{vac}} dV \quad (1-31)$$

$$dW_s = B_s u_s h \nu_s N_s dV \quad (1-32)$$

上式中 B_{vac} 及 B_s 分別為在真空與介質內的愛因斯坦係數 (Einstein coefficient)， u_{vac} 及 u_s 為在分子位置場的能量密度， ν_{vac} 及 ν_s 為吸收頻率， N_{vac} 及 N_s 為粒子的個數。另一方面， dW 亦可用實驗上可測得的量 A_{vac} 及 A_s 來表示

$$dW_{\text{vac}} = -A_{\text{vac}}\sigma N_{\text{vac}}dx \quad (1-33)$$

$$dW_s = -A_s\sigma N_s dx \quad (1-34)$$

上式中 σ 為入射電磁波單位面積通量， dx 為吸收路徑。將式 (1-31) 及 (1-32) 分別與式 (1-33) 及 (1-34) 取等式，可得到 A_{vac} 與 A_s 的表示式。因此式 (1-30) 可表示為

$$f = \frac{A_s}{A_{\text{vac}}} = \frac{B_s}{B_{\text{vac}}} \times \frac{\nu_s}{\nu_{\text{vac}}} \times \frac{u_s}{u_{\text{vac}}} \quad (1-35)$$

較早期的理論中，假設 $\Delta\nu = \nu_s - \nu_{\text{vac}} \sim 0$ ，以及在 $B_s \sim B_{\text{vac}}$ 的情形下，則 $f = u_s/u_{\text{vac}}$ 。由於能量密度與分子受到的電場強度平方成正比 ($u = \epsilon_r E^2/2$)，故上式可表示為

$$f = \frac{A_s}{A_{\text{vac}}} = \frac{E_s^2}{E_{\text{vac}}^2} \quad (1-36)$$

上式中 E_{vac} 及 E_s 分別為在真空與介質中作用於分子的電場強度。

在 Onsager³²的模型理論中，若一具有永久偶極 μ 的分子在一半徑為 a 的球型腔，於介電常數為 ϵ 的介質中，分別受到外加電場以及分子本身所造成的電場作用，則 E_s 可表示為

$$E_s = \frac{3\epsilon}{2\epsilon+1} E^M + \frac{2\epsilon-2}{(2\epsilon+1)a^3} m \quad (1-37)$$

上式中 E^M 為 Maxwell field，而與 E^M 相關的項稱為腔場(cavity field)，與電偶極 m 相關的項稱為反應場(reaction field)。Polo 及 Wilson³³經由 Onsager 的電場模型提出，若系統中分子與介質為同種物質時，比值 f 可表示為

$$f = \frac{1}{n} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \quad (1-38)$$

上式亦稱為 Polo-Wilson 方程式，其中 n 為介質的折射率。隨後 Person³⁴ 由 Onsager 的電場模型與 Wilson 的結果指出，若系統中分子與介質為不同物種時，比值 f 則為

$$f = \frac{1}{n_s} \left(\frac{n^2 + 2}{(n^2/n_s^2) + 2} \right)^2 \quad (1-39)$$

上式 n 與 n_s 分別為分子與介質的折射率。由式(1-39)可看出若分子與介質為同種物質($n = n_s$)，可簡化為由 Polo 及 Wilson 所提出的式(1-38)。然而，若系統為溶液態(liquid solution)，上述的理論並無法支持實驗的

結果。Isogai³⁵以酚(phenol)分別探討分子在不同種類氣體及溶劑中的總吸收強度。於溶液系統內，Isogai 以酚溶於 2,2-二甲基丁烷為參考點，將 Polo-Wilson 方程式表示為

$$\frac{I}{I_r} = \frac{n_{s,r}}{n_s} \times \frac{(n_s^2 + 2)^2}{(n_{s,r}^2 + 2)^2} \quad (1-40)$$

上式中 I_r 及 I 分別為酚溶於 2,2-二甲基丁烷與其他溶劑時的總吸收強度， $n_{s,r}$ 及 n_s 分別為 2,2-二甲基丁烷與其他溶劑的折射率。以 I/I_r 對 $(n_{s,r}/n_s)[(n_s^2 + 2)^2 / (n_{s,r}^2 + 2)^2]$ 作圖，如圖 1.13，實線為 Polo- Wilson 方程式所得到的理論線。由圖 1.13，Isogai 指出 Polo-Wilson 方程式可用於預測分子於不同氣體中的總吸收強度，但分子於溶液中時，由 Polo- Wilson 方程式所得到的理論線與實驗則有極大的偏差。

1896

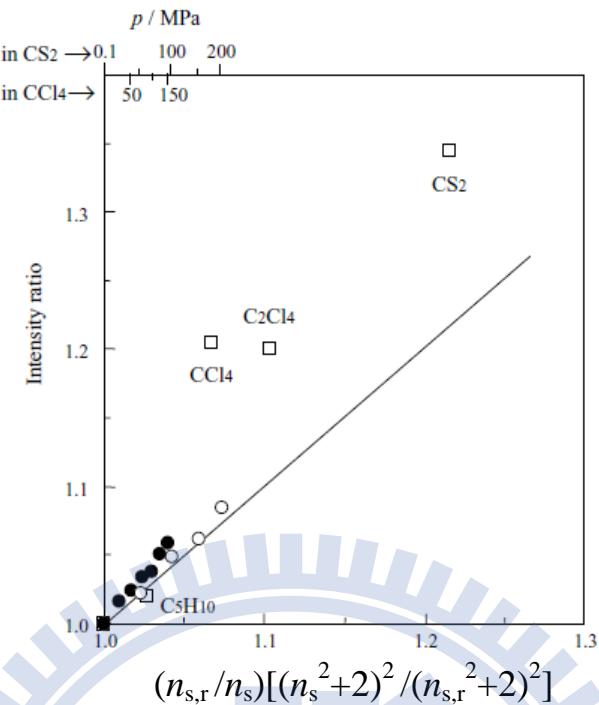


圖 1.13 Isogai 以酚的 O-H 總吸收強度比對 $(n_{s,r}/n_s)[(n_s^2+2)^2/(n_{s,r}^2+2)^2]$ 作圖，實線為 Polo-Wilson 方程式的理論線。於溶液系統，(□) 為各種溶劑(標示於旁邊)下的實驗，溶劑旁所標示者為溶劑名稱。於氣態系統，(○)表示二硫化碳為氣態溶劑，(●)表示四氯化碳為氣態溶劑，兩者的壓力讀數分別標示於左上角[引自 ³⁵ Fig 6 in H. Isogai, M. Kato, and Y. Taniguchi, Spectrochim. Acta A **60**, 3135 (2004).]。

Girin 與 Bakhshiev³⁶所發表的文獻回顧中指出，分子於溶液中所受到的場，除了溶劑以及分子本身所給予的場以外，亦需考慮溶質與溶劑分子間的作用。因此比值 f 應為

$$f = \frac{B_{\text{sol}}}{B_{\text{vac}}} \times \left(\frac{E_{\text{sol}}}{E_{\text{vac}}} \right)^2 \quad (1-41)$$

上式中 B_{sol} 與 B_{vac} 分別為分子於溶液及真空中的愛因斯坦係數。

Buckingham³⁷由量子力學的觀點出發，考慮了溶質與溶劑間的作用，以

Onsager 的電場模型與 Rayleigh - Schrödinger 二階微擾理論得到

$$\frac{2n_s^2 + 1}{3n_s\sqrt{n_s}} \left(\frac{A_{\text{sol}}}{A_{\text{vac}}} \right)^{1/2} = 1 + 0.6 \left(\frac{n_s^2 - 1}{2n_s^2 + 1} \right) + \frac{2\mu_e\alpha'}{\mu'a^3} \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \quad (1-42)$$

上式中 μ_e 為分子於平衡態時的偶極矩， μ' 與 α' 分別為分子偶極矩與極化率對 ξ (relative displacement from equilibrium, $\xi = (r - r_e) / r_e$) 的一階導數， n_s 及 ε 分別為溶劑的折射率及介電常數， a 為 Onsager 模型中的球型腔半徑。將上式移項可得

$$\frac{2n_s^2 + 1}{3n_s\sqrt{n_s}} \left(\frac{A_{\text{sol}}}{A_{\text{vac}}} \right)^{1/2} - 1 - 0.6 \left(\frac{n_s^2 - 1}{2n_s^2 + 1} \right) = \frac{2\mu_e\alpha'}{\mu'a^3} \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \quad (1-43)$$

令算式左邊各項的和為函數 F 。Thompson³⁸ 利用乙腈(acetonitrile)於不同溶劑下的吸收強度比，以函數 F 對 $(\varepsilon - 1) / (2\varepsilon + 1)$ 作圖，如圖 1.14。Thompson 發現實驗數據約略呈現線性的趨勢，接近於 Buckingham 所提出的公式。然而，Thompson 亦指出 Buckingham 的公式並無法廣泛地應用於所有類型的分子，若溶質與溶劑間有較強的特殊作用(specific interaction)時， F 與 $(\varepsilon - 1) / (2\varepsilon + 1)$ 的關係式(1-43)將無法被遵守。

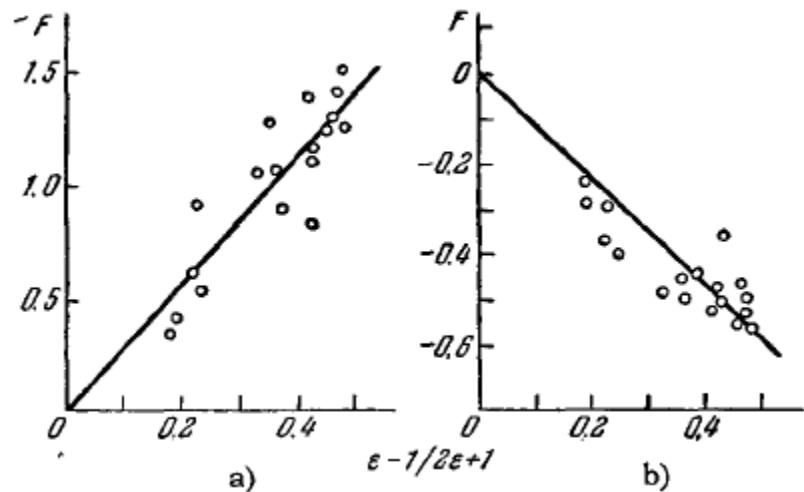


圖 1.14 Thompson 由 CH_3CN (a)與 CCl_3CN (b)分子在不同溶劑下 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的總吸收強度, 以函數 F 對 $(\epsilon-1) / (2\epsilon+1)$ 作圖[引自 Fig. 14 in O. P. Girin and N. G. Bakhshiev, Sol. Phys. Usp. 6, 106 (1963).]。

第二章 理論

2.1 摘要

2-吡咯甲酸甲酯(methyl pyrrole-2-carboxylate)分子本身具有順、反式兩種單體，因此在探討自結合行為時，需考慮系統中存在兩種單體，而雙體則由兩順式單體以環狀的方式形成，即環狀雙體(cyclic dimer)。故此類同時存在順、反式兩種單體與一種環狀雙體的系統，利用實驗所能得到的數據，我們推導出單體自結合為雙體伴隨順、反式單體間互相轉換的應用公式，以求取反式單體吸收係數 ε_t 、順式單體吸收係數 ε_c 、雙體吸收係數 ε_d 、順反式單體轉換平衡常數 K_1 ，及單體自結合為雙體的平衡常數 K_2 。然而，我們發現各參數中僅有 ε_d 可獨立求得，其他則由於條件之間的相依性並無法獨立求解，這部份我們亦用 Jacobian 定理³⁹ 加以證明。為求得 ε_d 以外的其他參數，本實驗室與台大蘇志明教授合作，由 PBE1PBE/6-311++G** 計算出順反式單體間的吸收係數比 $\varepsilon_c/\varepsilon_t$ 。由比值可克服參數間相依性所造成的困境，以求得順式單體吸收係數 ε_c 、反式單體吸收係數 ε_t 、順反式單體轉換平衡常數 K_1 及單體自結合為雙體的平衡常數 K_2 。

我們所研究的另一分子 2-(三氟乙醯基)吡咯，由實驗上可看出單體僅有一種吸收峰，並由 PBE1PBE/6-311++G** 層級的計算得知，該分子

僅有一種順式單體，且兩單體以環狀的方式自結合為一雙體。我們欲求得的單體吸收係數 ϵ_m 、雙體吸收係數 ϵ_d 、單體自結合為雙體的平衡常數 K 等參數，彼此間無相依性的存在。這部份利用實驗室以前所推導的公式，即可獨立求得各參數。

2.2 公式推導

2.2.1 具順、反式單體與雙體的自結合系統

研究對象 2-吡咯甲酸甲酯 (methyl pyrrole-2-carboxylate, MPC) 分子，已由量子化學計算及實驗上光譜所驗證^{12,13}，MPC 單體具順式和反式兩種異構體。此類單體具有兩種順反異構體，雙體由兩順式異構體所構成的分子，於溶液系統中達到熱平衡時，若以 MPC 為例，則如圖 2.1 所示。

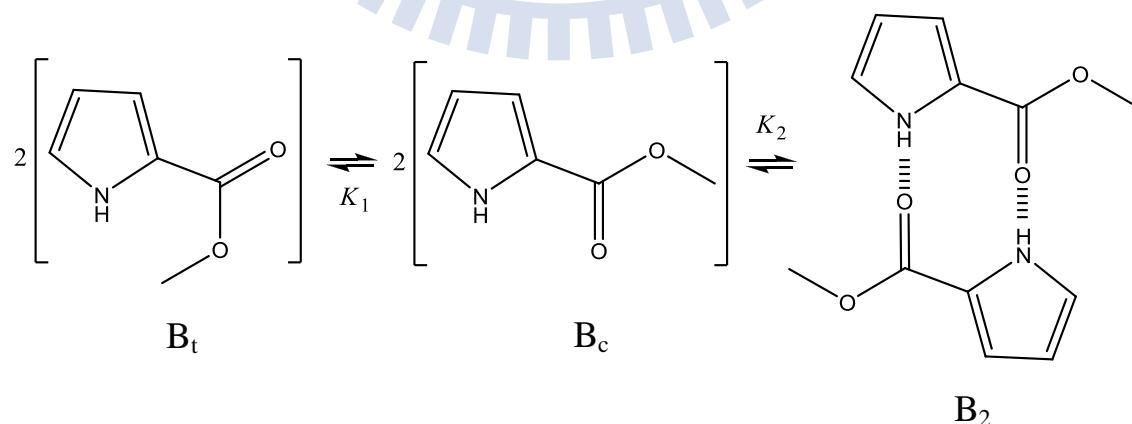


圖 2.1 由左至右依序為：反式單體 B_t 、順式單體 B_c 與雙體 B_2 。 K_1 為順反式單體轉換平衡常數， K_2 為單體自結合為雙體的平衡常數。

系統中 B_c 、 B_t 及 B_2 的反應可用如下之方程式表示



順反式單體轉換平衡常數 K_1 及單體自結合為雙體的平衡常數 K_2 可分別表示為

$$K_1 = \frac{a_{B_t}}{a_{B_c}} = \frac{\gamma_{B_t} [B_t]/c^\ominus}{\gamma_{B_c} [B_c]/c^\ominus} \quad (2-3)$$

$$K_2 = \frac{a_{B_2}}{a_{B_c}^2} = \frac{\gamma_{B_2} [B_2]/c^\ominus}{(\gamma_{B_c} [B_c]/c^\ominus)^2} \quad (2-4)$$

上式中 a_{B_c} 、 a_{B_t} 及 a_{B_2} 分別為順式單體、反式單體與雙體的活性(activity)，其活性係數(activity coefficient)分別為 γ_{B_c} 、 γ_{B_t} 及 γ_{B_2} 。 $[B_c]$ 、 $[B_t]$ 及 $[B_2]$ 分別為順、反式單體與雙體的體積莫耳濃度(molarity / mol L⁻¹)， c^\ominus 則為標準狀態濃度(standard state concentration / mol L⁻¹)，即 $c^\ominus = 1 \text{ mol L}^{-1}$ ⁴⁰。

此處令順、反式單體及雙體的無因次濃度(dimensionless concentration)

分別為 $c_{B_c} = [B_c]/c^\ominus$ 、 $c_{B_t} = [B_t]/c^\ominus$ 與 $c_{B_2} = [B_2]/c^\ominus$ 。

當溶液極稀時，活性係數 γ_{B_c} 、 γ_{B_t} 及 γ_{B_2} 皆趨近於 1，則式(2-3)及(2-4)分別為

$$K_1 = \frac{c_{B_t}}{c_{B_c}} \quad (2-5)$$

$$K_2 = \frac{c_{B_2}}{c_{B_c}^2} \quad (2-6)$$

K_1 及 K_2 皆為無單位。溶液為極稀時，配置濃度 (prepared concentration) $[B]_o$ 與 $[B_c]$ 、 $[B_t]$ 及 $[B_2]$ 的關係可表示為

$$[B]_o = [B_c] + [B_t] + 2[B_2] \quad (2-7)$$

將上式 $[B_c]$ 、 $[B_t]$ 及 $[B_2]$ 分別以 $c^\theta c_{B_c}$ 、 $c^\theta c_{B_t}$ 及 $c^\theta c_{B_2}$ 表示並整理為

$$\frac{[B]_o}{c^\theta} = c_{B_c} + c_{B_t} + 2c_{B_2} \quad (2-8)$$

令上式中 $[B_o]/c^\theta = c_o$ 。 c_o 為無因次配置濃度 (dimensionless prepared concentration)，則上式為

$$c_o = c_{B_c} + c_{B_t} + 2c_{B_2} \quad (2-9)$$

其中無因次配置濃度 c_o 為已知條件。為了得到系統中未知的無因次濃度 c_{B_c} 、 c_{B_t} 及 c_{B_2} 與無因次配置濃度 c_o 間的關係，將式 (2-5) 及 (2-6) 分別整理為

$$\frac{c_{B_c}}{1} = \frac{c_{B_t}}{K_1} \quad \text{及} \quad \frac{c_{B_c}}{1} = \frac{c_{B_2}}{K_2 c_{B_c}} \quad (2-10)$$

並利用和比定理，可得以下關係式

$$\frac{c_{B_c}}{1} = \frac{c_{B_t}}{K_1} = \frac{c_{B_2}}{K_2 c_{B_c}} = \frac{c_o}{1 + K_1 + 2K_2 c_{B_c}} \quad (2-11)$$

式(2-11)的第一項與最末項所形成的等式為

$$\frac{c_o}{c_{B_c}} = 1 + K_1 + 2K_2 c_{B_c} \quad (2-12)$$

式(2-11)的第二項與最末項所形成的等式為

$$\frac{c_o}{c_{B_t}} = \frac{1 + K_1 + 2K_2 c_{B_c}}{K_1} \quad (2-13)$$

式(2-11)的第三項與最末項所形成的等式為

$$\frac{c_o}{c_{B_2}} = \frac{1 + K_1}{K_2 c_{B_c}} + 2 \quad (2-14)$$

順、反式單體與雙體的 N-H 伸縮振動 (stretching vibration) 吸收帶，於 $\tilde{\nu}$ 與 $\tilde{\nu}+d\tilde{\nu}$ 間的單位光徑吸收度*(absorbance per unit optical path) 分別為 $A_c(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ 、 $A_t(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ 及 $A_d(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ 。前述三吸收帶的面積，即單位光徑(unit optical path)下的總吸收度(integrated absorbance / cm⁻²) A_c 、 A_t 與 A_d 分別為

$$A_c = \int_{\text{cis band}} A_c(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \int_{\text{cis band}} \varepsilon_c(\tilde{\nu}) [B_c] d\tilde{\nu} = [B_c] \int_{\text{cis band}} \varepsilon_c(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = [B_c] \varepsilon_c \quad (2-15)$$

$$A_t = \int_{\text{trans band}} A_t(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \int_{\text{trans band}} \varepsilon_t(\tilde{\nu}) [B_t] d\tilde{\nu} = [B_t] \int_{\text{trans band}} \varepsilon_t(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = [B_t] \varepsilon_t \quad (2-16)$$

$$A_d = \int_{\text{dimer band}} A_d(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \int_{\text{dimer band}} \varepsilon_d(\tilde{\nu}) [B_2] d\tilde{\nu} = [B_2] \int_{\text{dimer band}} \varepsilon_d(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = [B_2] \varepsilon_d \quad (2-17)$$

上述三式中 ε_c 、 ε_t 與 ε_d 分別為順、反式單體與雙體的總莫耳吸收係數(integrated molar absorption coefficient / cm⁻² mol⁻¹ L)。順式單體總吸收度 A_c 、反式單體總吸收度 A_t 及雙體總吸收度 A_d ，則藉由 Galactic 公司所出品的 GRAMS/32 AI 光譜分析軟體，利用高斯-勞倫茲混合分佈函數(Gauss-Lorentz mixed function)，擬合(fitting)實驗所測得的光譜吸收帶而得。

* 當溶液濃度極稀時，溶質的吸收度遵守比爾定律(Beer-Lambert law)，即 $A_0(\tilde{\nu}) = \varepsilon(\tilde{\nu}) \cdot b \cdot [B]$ 。 $A_0(\tilde{\nu})$ 與 $\varepsilon(\tilde{\nu})$ 分別為分子在某單一頻率下的吸收度及吸收係數， b 為光徑長度， $[B]$ 為體積莫耳濃度。為使數據處理簡化，吸收度皆以每單位光徑來表示，即 $A(\tilde{\nu}) = A_0(\tilde{\nu})/b = \varepsilon(\tilde{\nu})[B]$ 。（ $A(\tilde{\nu})$ 的單位為 cm⁻¹、 $\varepsilon(\tilde{\nu})$ 的單位為 cm⁻¹mol⁻¹ L、 $[B]$ 的單位為 mol⁻¹ L。）

利用 $[B_c] = c^\theta c_{B_c}$ 、 $[B_t] = c^\theta c_{B_t}$ 以及 $[B_2] = c^\theta c_{B_2}$ ， A_c 、 A_t 及 A_d 可分別表示為

$$A_c = c^\theta c_{B_c} \varepsilon_c \quad (2-18)$$

$$A_t = c^\theta c_{B_t} \varepsilon_t \quad (2-19)$$

$$A_d = c^\theta c_{B_2} \varepsilon_d \quad (2-20)$$

將以上三式分別代入式(2-12) - (2-14)並整理後可得

(I) 單體自結合為雙體伴隨單體順反兩式轉換的順式單體公式

$$\frac{[B]_o}{A_c} = \frac{1+K_1}{\varepsilon_c} + \frac{2K_2}{c^\theta \varepsilon_c^2} A_c \quad (2-21)$$

上式的 $[B]_o$ 、 A_c 為可測得之物理量。於定溫下，將多組不同的實驗數據

以 $Y = \frac{[B]_o}{A_c}$ 對 $X = A_c$ 作線性迴歸，得截距 $Q_c = \frac{1+K_1}{\varepsilon_c}$ 及斜率 $P_c = \frac{2K_2}{c^\theta \varepsilon_c^2}$ 。

(II) 單體自結合為雙體伴隨單體順反兩式轉換的反式單體公式

$$\frac{[B]_o}{A_t} = \frac{1+K_1}{\varepsilon_t K_1} + \frac{2K_2}{c^\theta \varepsilon_t \varepsilon_c K_1} A_c \quad (2-22)$$

上式的 $[B]_o$ 、 A_c 、 A_t 為可測得之物理量。於定溫下，將多組不同實驗數

據以 $Y = \frac{[B]_o}{A_t}$ 對 $X = A_c$ 作線性迴歸，得截距 $Q_t = \frac{1+K_1}{\varepsilon_t K_1}$ 及斜率 $P_t = \frac{2K_2}{c^\theta \varepsilon_t \varepsilon_c K_1}$ 。

(III) 單體自結合為雙體伴隨單體順反兩式轉換的雙體公式

$$\frac{[B]_o}{A_d} = \frac{2}{\varepsilon_d} + \frac{1+K_1}{\sqrt{\varepsilon_d K_2 / c^\circ}} \frac{1}{\sqrt{A_d}} \quad (2-23)$$

上式中 $[B]_o$ 、 A_d 為可測得之物理量。在定溫下，將多組不同實驗數據以

$$Y = \frac{[B]_o}{A_d} \text{ 對 } X = 1/\sqrt{A_d} \text{ 作線性迴歸，得截距 } Q_d = \frac{2}{\varepsilon_d} \text{ 及斜率 } P_d = \frac{1+K_1}{\sqrt{\varepsilon_d K_2 / c^\circ}}。$$

然而，由式 (2-21)、(2-22)、(2-23) 所得到的各項斜率截距，僅有雙體總莫耳吸收係數 ε_d 可由式 (2-23) 的截距 ($Q_d = 2/\varepsilon_d$) 獨立求得。餘下的 P_c 、 Q_c 、 P_t 、 Q_t 、 P_d 等五項斜率與截距，以 Jacobian 定理³⁹ 進行檢驗後發現為函數相依 (functional dependence，見附錄 A)，導致無法求解 ε_c 、 ε_t 、 K_1 及 K_2 等四項我們所需的參數。然而，我們發現 K_1 可由另一獨立的關係式求得，即

$$K_1 = \frac{[B_t]}{[B_c]} = \frac{A_t/\varepsilon_t}{A_c/\varepsilon_c} = \frac{A_t}{A_c} \times \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_t} \quad (2-24)$$

上式中總吸收度 A_c 及 A_t ，可分別藉由順、反式單體 N-H 吸收帶的擬合面積(fitting area)得到，而 ε_c 及 ε_t 的比值¹² 應趨近於 1。為求得較精確的結果，本實驗室與台大分子理論計算實驗室的蘇志明教授合作，以 PBE1PBE/6-311++ G** 層級，計算 MPC 分子順、反式單體的總莫耳吸收係數比 $\varepsilon_c/\varepsilon_t$ 。因 K_1 可以上述兩種比值求得，故由已知的 ε_d 與 K_1 ，可

克服式(2-21) - (2-23)中各項斜率截距間的相依性。餘下的三項參數 K_2 、

ε_c 及 ε_t ，則以如下的方法依序求得：

- (a) 將 ε_d 及 K_1 代入式 (2-23) 後，以 $Y = [B]_0/A_d$ 對 $X = 1/A_d^{1/2}$ 作圖，可得到雙體自結合平衡常數 K_2 。
- (b) 將 K_2 代入式 (2-21) 後，以 $Y = [B]_0/A_c$ 對 $X = A_c$ 作圖，可得到順式單體總莫耳吸收係數 ε_c 。
- (c) 將 K_1 、 K_2 及 ε_c 代入式 (2-22)，以 $Y = [B]_0/A_t$ 對 $X = A_t$ 作圖，可得到反式單體總莫耳吸收係數 ε_t 。

最後，我們藉由上述方法所決定的 K_1 及 K_2 值，根據 van't Hoff 公式

$$\ln K_i = \frac{\Delta S_i^\ominus}{R} - \frac{\Delta H_i^\ominus}{R} \frac{1}{T} \quad i = 1, 2 \quad (2-25)$$

將上式以 $Y = \ln K_1$ 對 $X = 1/T$ 作圖。由斜率及截距可分別得到單體順反兩式轉換的反應焓 ΔH_1^\ominus 及反應熵 ΔS_1^\ominus 。將上式以 $Y = \ln K_2$ 對 $X = 1/T$ 作圖。由斜率及截距可分別得到單體自結合為雙體的反應焓 ΔH_2^\ominus 及反應熵 ΔS_2^\ominus 。

2.2.2 不具順反式單體與雙體的自結合系統

研究對象 2-(三氟乙醯基)吡咯 (2-(trifluoroacetyl) pyrrole) , TFP 分子，由 IR 實驗光譜圖(如圖 1.4)以及台大蘇志明教授的協助下，經 PBE1PBE/6-311++G**層級的計算後發現，該分子單體僅有一種順式結構。此類具有一種單體及一種雙體的分子，於溶液系統中達到熱平衡時，若以 TFP 為例，則如圖 2.2 所示。

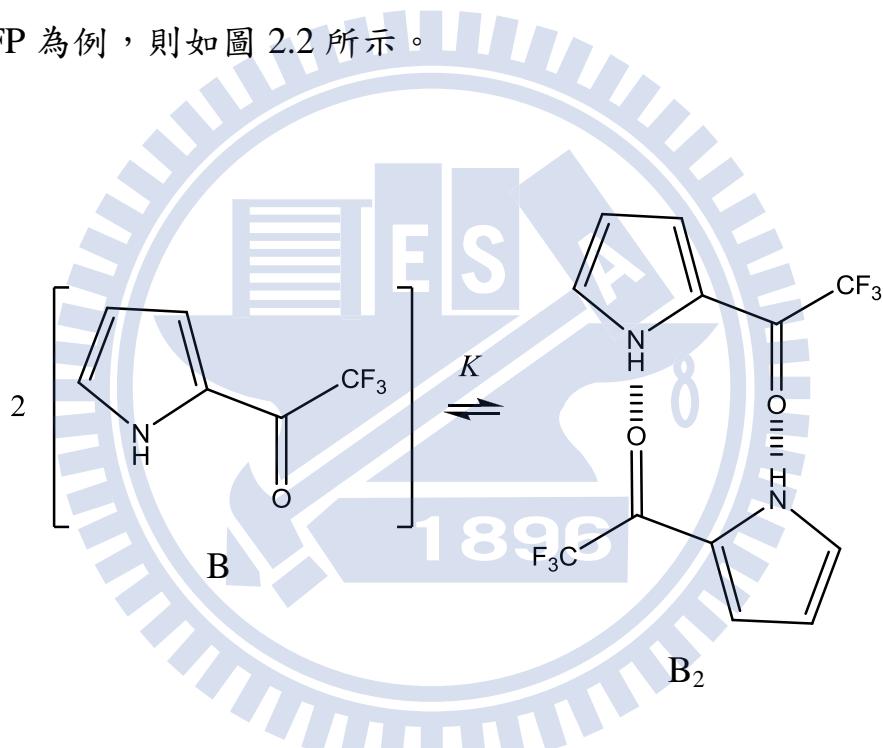


圖 2.2 由左至右依序為：單體 B 與雙體 B₂。K 為單體自結合為雙體的平衡常數。

系統中 B 及 B₂ 的反應可用如下之方程式表示



同理(見2.2.1節)，若 a_B 與 a_{B_2} 分別為單體與雙體的活性，溶液為極稀時，即活性係數 $\gamma_B \rightarrow 1$ 且 $\gamma_{B_2} \rightarrow 1$ 。單體自結合為雙體的平衡常數 K ，可分別以單體的無因次濃度 $c_B = [B]/c^\ominus$ 及雙體的無因次濃度 $c_{B_2} = [B_2]/c^\ominus$ 表示為

$$K = \frac{a_{B_2}}{a_B^2} = \frac{\gamma_B [B]/c^\ominus}{\left(\gamma_{B_2} [B_2]/c^\ominus\right)^2} = \frac{c_{B_2}}{c_B^2} \quad (2-27)$$

上式中 K 為無單位。溶液為極稀時，配置濃度(prepared concentration) $[B]_0$ 與 $[B]$ 及 $[B_2]$ 的關係可表示為

$$[B]_0 = [B] + 2[B_2] \quad (2-28)$$

將上式中的 $[B]$ 及 $[B_2]$ 分別以 $c^\ominus c_B$ 及 $c^\ominus c_{B_2}$ 表示並整理為

$$\frac{[B]_0}{c^\ominus} = c_B + 2c_{B_2} \quad (2-29)$$

令上式中 $[B]/c^\ominus = c_0$ 。 c_0 為無因次配置濃度(dimensionless prepared concentration)，則上式為

$$c_0 = c_B + 2c_{B_2} \quad (2-30)$$

其中無因次配置濃度 c_0 為已知條件。為了得到系統中未知的無因次濃度 c_B 及 c_{B_2} 與無因次配置濃度 c_0 間的關係，將式(2-27)整理為

$$\frac{c_B}{1} = \frac{c_{B_2}}{Kc_B} \quad (2-31)$$

並利用和比定理，可得以下關係式

$$\frac{c_B}{1} = \frac{c_{B_2}}{Kc_B} = \frac{c_o}{1 + 2Kc_B} \quad (2-32)$$

式 (2-32) 中第一項與最末項所形成的等式為

$$\frac{c_o}{c_B} = 1 + 2Kc_B \quad (2-33)$$

式 (2-32) 中第二項與最末項所形成的等式為

$$\frac{c_o}{c_{B_2}} = 2 + \frac{1}{Kc_B} \quad (2-34)$$

單體與雙體的 N-H 伸縮振動 (stretching vibration) 吸收帶，於 $\tilde{\nu}$ 與 $\tilde{\nu} + d\tilde{\nu}$ 間的單位光徑吸收度 (absorbance per unit optical path) 分別為 $A_m(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ 及 $A_d(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ 。單體總吸收度 A_m 與雙體總吸收度 A_d (integrated absorbance / cm^{-2}) 則分別為

$$\begin{aligned}
 A_m &= \int_{\substack{\text{monomer} \\ \text{band}}} A_m(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \int_{\substack{\text{monomer} \\ \text{band}}} \varepsilon_m(\tilde{\nu}) [B] d\tilde{\nu} \\
 &= \left[\int_{\substack{\text{monomer} \\ \text{band}}} \varepsilon_m(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \right] [B] = \varepsilon_m [B]
 \end{aligned} \tag{2-35}$$

$$\begin{aligned}
 A_d &= \int_{\substack{\text{dimer} \\ \text{band}}} A_d(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \int_{\substack{\text{dimer} \\ \text{band}}} \varepsilon_d(\tilde{\nu}) [B_2] d\tilde{\nu} \\
 &= \left[\int_{\substack{\text{dimer} \\ \text{band}}} \varepsilon_d(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \right] [B_2] = \varepsilon_d [B_2]
 \end{aligned} \tag{2-36}$$

上述二式中 ε_m 與 ε_d 分別為單體與雙體的總莫耳吸收係數(integrated molar absorption coefficient / $\text{cm}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$)。 A_m 及 A_d 可由擬合(fitting)實驗所測得的光譜吸收帶面積而得。

利用 $[B] = c^\theta c_B$ 及 $[B_2] = c^\theta c_{B_2}$ ，單體總吸收度 A_m 及雙體總吸收度 A_d 可分別表示為

$$A_m = c^\theta c_B \varepsilon_m \tag{2-37}$$

$$A_d = c^\theta c_{B_2} \varepsilon_d \tag{2-38}$$

將以上二式分別代入式(2-33) - (2-34)並整理後可得

(IV)不伴隨其他平衡時，單體自結合為雙體的單體公式

$$\frac{[B]_o}{A_m} = \frac{1}{\varepsilon_m} + \frac{2K}{c^\theta \varepsilon_m^2} A_m \tag{2-39}$$

上式中 $[B]_o$ 、 A_m 為可測得之物理量。於定溫下，將多組不同的實驗數據

以 $Y = \frac{[B]_o}{A_m}$ 對 $X = A_m$ 作線性迴歸，得截距 $Q_m = \frac{1}{\varepsilon_m}$ 及斜率 $P_m = \frac{2K}{c^\theta \varepsilon_m^2}$ 。

(V)不伴隨其他平衡時，單體自結合為雙體的雙體公式

$$\frac{[B]_o}{A_d} = \frac{2}{\varepsilon_d} + \frac{1}{\sqrt{K\varepsilon_d/c^\theta}} \frac{1}{\sqrt{A_d}} \quad (2-40)$$

上式中 $[B]_o$ 、 A_d 為可測得之物理量。於定溫下，將多組不同的實驗數據

以 $Y = \frac{[B]_o}{A_d}$ 對 $X = 1/\sqrt{A_d}$ 作線性迴歸，得截距 $Q_d = \frac{2}{\varepsilon_d}$ 及斜率 $P_d = \frac{1}{\sqrt{K\varepsilon_d/c^\theta}}$ 。

經由上述的方法，可由式(2-39)及(2-40)求得兩種 K 值。由此兩種 K

值，可決定單體自結合為雙體的平均標準反應焓 $\bar{\Delta H}^\theta$ 及反應熵 $\bar{\Delta S}^\theta$ 。

令以式(2-39)及(2-40)所求得的 K 值分別為 $K_{(m)}$ 與 $K_{(d)}$ ，則由 $K_{(m)}$ 與 $K_{(d)}$

所決定的標準自由能 $\Delta G_{(m)}^\theta$ 與 $\Delta G_{(d)}^\theta$ 分別為

$$\Delta G_{(m)}^\theta = -RT \ln K_{(m)} \quad \Delta G_{(d)}^\theta = -RT \ln K_{(d)} \quad (2-41)$$

$\Delta G_{(m)}^\theta$ 與 $\Delta G_{(d)}^\theta$ 的平均值 $\bar{\Delta G}^\theta$ 為

$$\bar{\Delta G}^\theta = \frac{\Delta G_{(m)}^\theta + \Delta G_{(d)}^\theta}{2} \quad (2-42)$$

將式(2-41)分別代入上式可得

$$\Delta\bar{G}^\circ = -RT \ln(K_{(m)} K_{(d)})^{1/2} \quad (2-43)$$

又 $\Delta\bar{G}^\circ = \Delta\bar{H}^\circ - T\Delta\bar{S}^\circ$ ，並令 $(K_{(m)} K_{(d)})^{1/2} = \tilde{K}$ ，上式可整理為

$$\ln \tilde{K} = \frac{\Delta\bar{S}^\circ}{R} - \frac{\Delta\bar{H}^\circ}{R} \frac{1}{T} \quad (2-44)$$

上式中 \tilde{K} 即為 $K_{(m)}$ 與 $K_{(d)}$ 的幾何平均值。故以 $Y = \tilde{K}$ 對 $X = 1/T$ 作線性迴歸，由斜率及截距可分別得到單體自結合為雙體的平均標準反應焓 $\Delta\bar{H}^\circ$ 及反應熵 $\Delta\bar{S}^\circ$ 。



第三章 2-(三氟乙醯基)吡咯於不同溶液中的氫鍵自結合

3.1 摘要

2-(三氟乙醯基)吡咯(2-(trifluoroacetyl)pyrrole, TFP)分子於正庚烷、正辛烷、甲基環己烷及四氯乙烯等溶液中，屬於僅有一種單體及環狀雙體共存的自結合系統。本章為利用傅立葉轉換紅外光譜儀進行實驗後所得到的數據，配合第二章所推導出不伴隨其他平衡時，單體自結合為雙體的單體公式(2-39)與雙體公式(2-40)，對實驗數據進行分析的結果。

由 TFP 於各種不同溶液中的 IR 實驗光譜，其單體 N-H 基的吸收範圍內，僅表現出一種單體吸收峰，對此我們推測該分子僅有一種單體。隨後在台大蘇志明教授的協助下以 PBE1PBE/6-311++G**層級的計算，確認 TFP 的單體於溶液中僅有一種順式結構(如圖 3.1 所示)，並且無其他形式的單體存在。

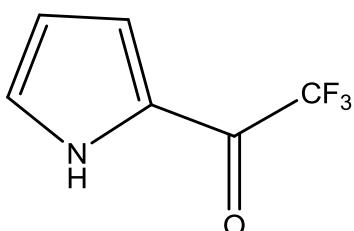


圖 3.1 2-(三氟乙醯基)吡咯(2-(trifluoroacetyl)pyrrole, TFP)分子結構。

TFP 僅有一種順式單體，但雙體可能由順式單體以線性或環狀等兩種鍵結方式形成，如圖 3.2 所示。然而，我們可藉由實驗所得到的數據證明 TFP 僅有一種環狀雙體，無其他形式的雙體存在於系統中，證明的方法將於討論的部份進行說明。

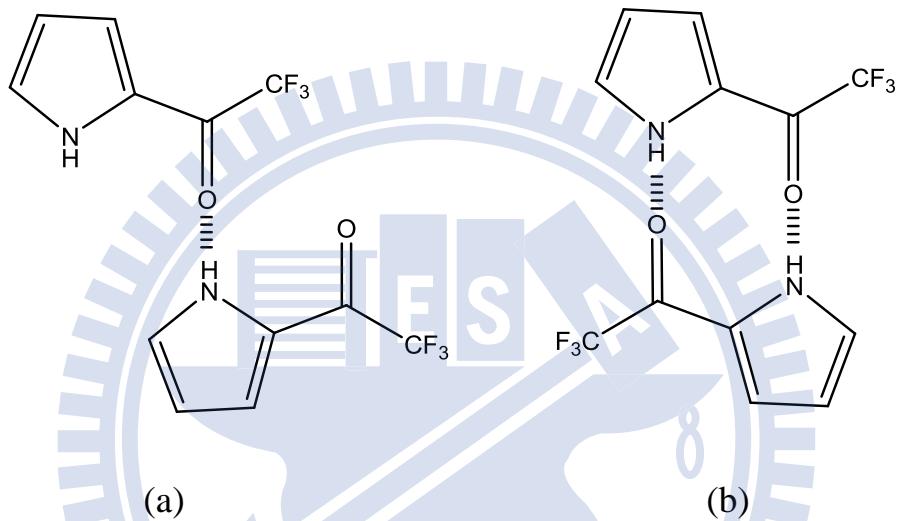


圖 3.2 (a)兩順式單體以線性的方式自結合為雙體;(b)兩順式單體以環狀的方式自結合為一雙體。

此類分子僅有一種單體，且兩單體自結合為環狀雙體的系統，我們將由 IR 光譜所得到的實驗數據，利用第二章所推導的公式(2-39)與(2-40)來進行分析，並決定出單體總莫耳吸收係數 ε_m 、雙體總莫耳吸收係數 ε_d 及單體自結合為雙體的平衡常數 K 。隨後由 K 作 van't Hoff 圖計算出單體自結合為雙體的平均標準反應焓 $\Delta\bar{H}^\ominus$ 與反應熵 $\Delta\bar{S}^\ominus$ 。

3.2 實驗

3.2.1 儀器設備

1. 紅外線光譜儀型號為 Digilab Excalibur HE Series FTS3100，解析度可至 0.25 cm^{-1} ，樣品槽(sample compartment)外接 Thermo NESLAB RTE17 恆溫控制水槽(如圖 3.3(a))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，外接於樣品槽，如圖 3.3(a)。
3. Buck Scientific CaF_2 鹽片 (cell，厚度為 0.6 mm)。測量鹽片厚度的方法⁴¹為將光徑為 b 的空鹽片放入樣品槽中，測其干涉圖譜 (interference pattern)。當入射光通過空鹽片時，絕大多數的光皆會穿透鹽片而到達偵測器，但仍有少許的入射光會在鹽片中產生二次反射(double reflection)，如圖 3.3(b)，使得二次反射光束 B 較入射光束 A 多出 $2b$ 的通過路徑。假設此額外的通過路徑 $2b$ 對所有頻率的入射光束皆相同，當光束 B 與光束 A 產生建設性干涉時，即光束 B 的波長為光束 A 的整數倍時，則穿透光束(A+B)強度會達到最大值。干涉圖譜上的波峰即為穿透光束(A+B)的強度達到最大值處。此額外的通過路徑 $2b$ 可以如下表示

$$2b = \frac{n}{\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2} \quad (3-1)$$

上式中 n 為干涉圖譜上位於 $\tilde{\nu}_1$ 與 $\tilde{\nu}_2$ 的兩最大值之間，其波峰的數目。

4. Ohaus Explorer E10640 電子天平，精密度可至小數點第四位。
5. Hamilton 微量注射針筒 (1 mL、0.5 mL 及 0.05 mL)。
6. Mitsuba 1 mL 針筒及 Maru-Kyu 注射針頭。
7. Nichiden-Rika Glass 10 ml 及 50 ml 玻璃瓶。
8. Kimble Glass 4 ml Vial (小玻璃瓶) 含中空塑膠瓶蓋。
9. Chem Glass white septum stopper (血清栓)。

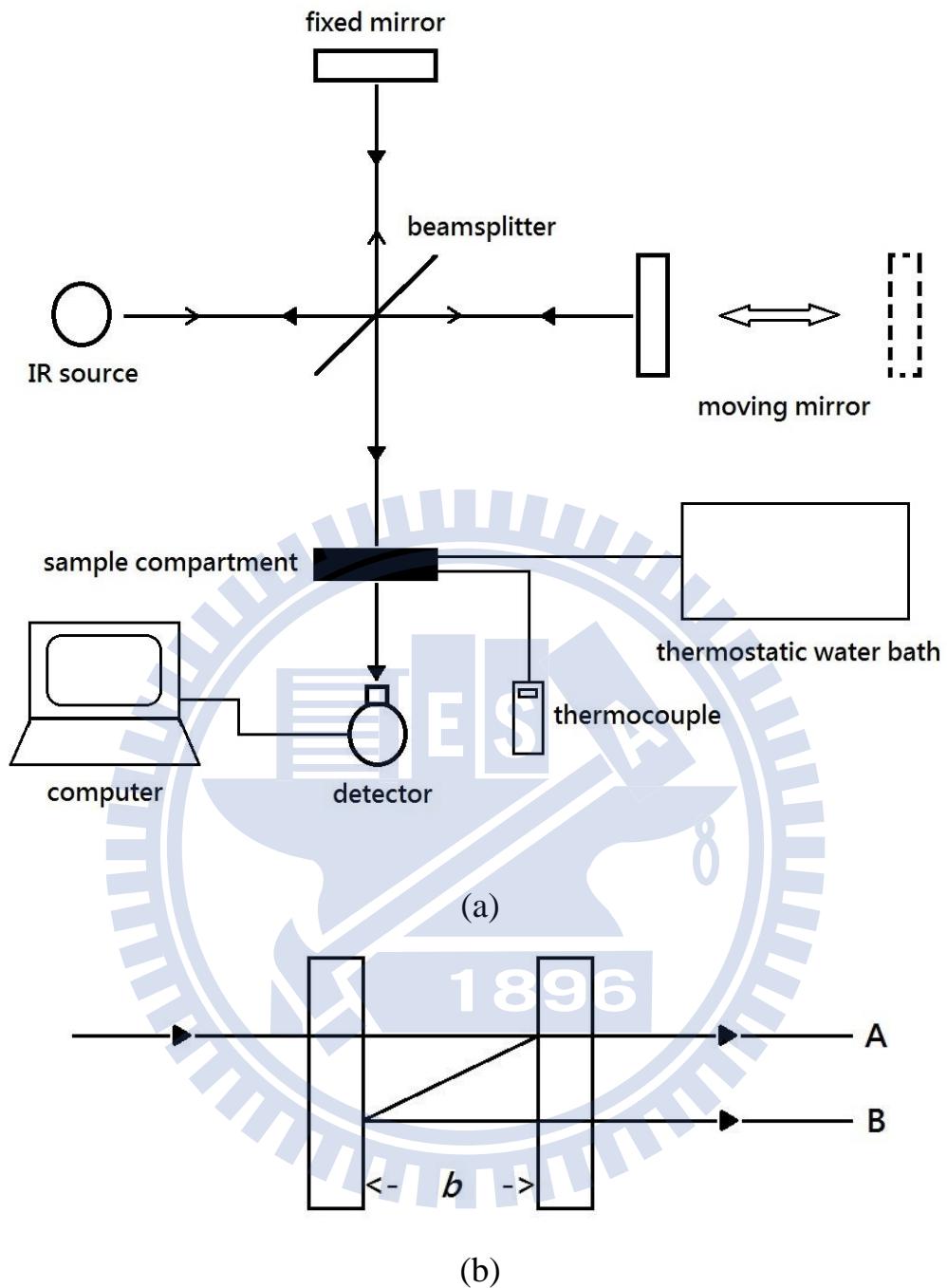


圖 3.3 (a)傅立葉轉換紅外光譜儀及其週邊的簡圖。樣品槽(sample compartment)連接恆溫水槽(thermostatic water bath)及電子溫度計(thermocouple)，分別控制及量測樣品槽內的溫度；(b)當入射光A通過厚度為 b 的空鹽片時，入射光A於鹽片內反射，導致二次反射光束B產生。

3.2.2 實驗藥品

1. 2-（三氟乙醯基）吡咯（2-(trifluoroacetyl) pyrrole）：ALDRICH 藥廠，純度 99 %。
2. 甲基環己烷（methylcyclohexane）：Tedia 藥廠，純度 99.96 %。
3. 正庚烷（heptane）：ECHO 藥廠，HPLC 級，純度 99.8 %。
4. 正辛烷（octane）：Tedia 藥廠，純度 98 %。
5. 四氯乙烯（tetrachloroethylene）：Tedia 藥廠，HPLC/Spectra 級，純度 99.98 %。

3.2.3 實驗步驟

1. 母液配置

- (1) 取 10 mL 樣品瓶及血清栓，以電子天秤秤重並記錄後歸零。
- (2) 取適量的藥品於 10 mL 樣品瓶中，以電子天秤秤重並記錄後歸零。
- (3) 以 1 mL 之微量注射針筒吸取所需的溶劑至同一個 10 mL 樣品瓶中，以電子天秤秤重並記錄。隨後利用血清栓將樣品瓶封住，並在封口處以 parafilm 封好。此時樣品瓶中的溶液為母液。

2. 稀釋液配置

- (1) 取 4 mL 小玻璃瓶及血清栓，以電子天秤秤重並記錄後歸零。
- (2) 以 1 mL 的微量注射針筒吸取適量的母液於 4 mL 小玻璃瓶中，以電

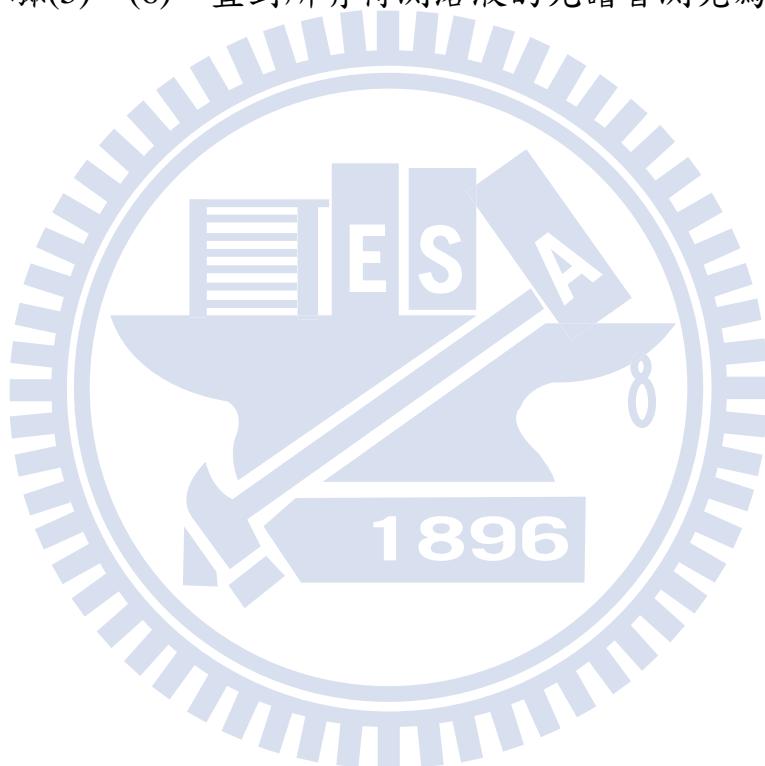
子天秤秤重並記錄後歸零。

- (3) 以 1 mL 的微量注射針筒吸取適量的溶劑於 4 mL 小玻璃瓶中，以電子天秤秤重並記錄。隨後利用血清栓將小玻璃瓶封住，並在封口處以 parafilm 封好。此時小玻璃瓶中的溶液為稀釋液。
- (4) 重複步驟(1) - (3)，直到達到所需要的稀釋液瓶數。

3. IR 實驗操作

- (1) 察看恆溫水槽(thermostatic water bath)中的循環水是否足夠，若足夠則將恆溫水槽固定於某一溫度。由於恆溫水槽和樣品槽之間會有熱損失，故恆溫水槽所設定的溫度必高於樣品槽的溫度。為了測得樣品槽內系統的實際溫度，將樣品槽以電子溫度計(thermocouple)連接。系統溫度則以電子溫度計所量測的溫度為準。藉由不斷地調控恆溫水槽的溫度，直到電子溫度計所量測的溫度與我們所需的系統溫度一致，並且穩定而不隨時間改變。
- (2) 將光譜儀開機，並確認入射光的干涉圖譜(interferogram)，其中心爆發點(centerburst)的強度在 ± 10 伏特以內。
- (3) 將已注入溶劑的 CaF_2 鹽片置於樣品槽中等待熱平衡。當達到熱平衡後，測其吸收光譜為背景值。背景值的掃描次數為 128 次。
- (4) 取出 CaF_2 鹽片，將溶劑倒入廢液瓶中，並以環己烷清洗鹽片再用氮氣吹乾。

- (5) 汲取樣品瓶中的待測溶液，注入 CaF_2 鹽片後置於樣品槽中等待熱平衡。當達到熱平衡後，測其吸收光譜並扣除背景值。待測溶液的掃描次數為 128 次。
- (6) 將實驗所測得的光譜以.SPC 的檔名儲存後取出 CaF_2 鹽片，將溶液倒入廢液瓶中，並以環己烷清洗鹽片再用氮氣吹乾。
- (7) 重複步驟(5) - (6)，直到所有待測溶液的光譜皆測完為止。



3.3 單體與雙體的自結合系統，其 IR 實驗數據及處理

3.3.1 2-(三氟乙醯基)吡咯於正庚烷溶液系統

此系統於 15°C 、 20°C 、 25°C 及 30°C 下，分別進行十種不同濃度的 IR 吸收光譜實驗。此處以系統於 15°C 時為例，圖 3.4 為 TFP 於正庚烷溶液中，由 0.0142 至 0.0503 mol L^{-1} 等十種不同濃度的 N-H 基 IR 吸收光譜疊圖。單體及雙體吸收峰的最大吸收位置，分別位於 3457.5 cm^{-1} 及 3319.8 cm^{-1} 。

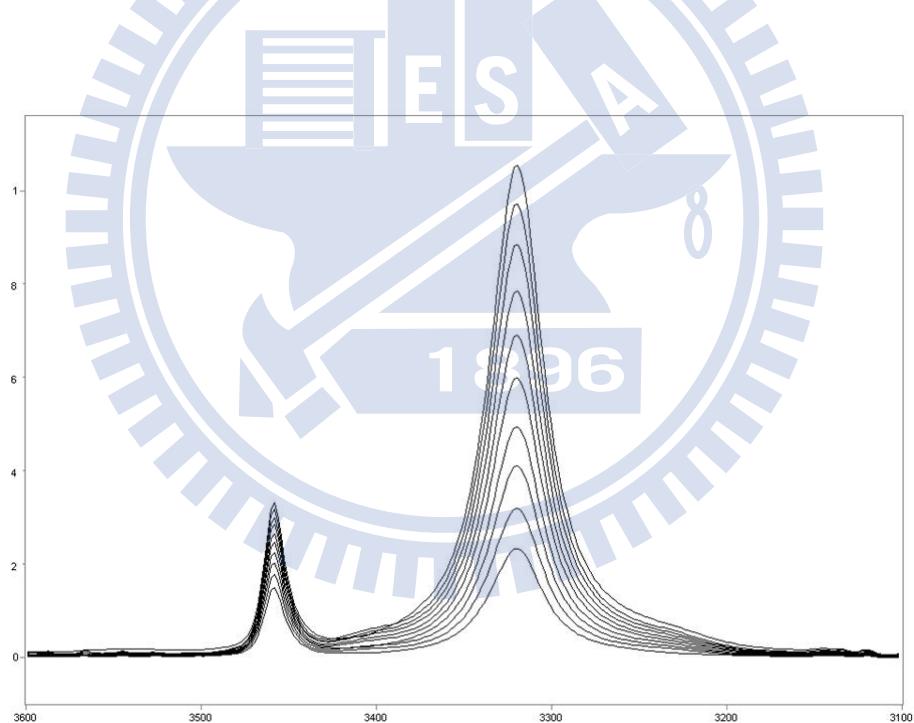


圖 3.4 2-(三氟乙醯基)吡咯於正庚烷系統中，在 15°C 時所測得之 N-H 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下： 0.0503 mol L^{-1} 、 0.0464 mol L^{-1} 、 0.0424 mol L^{-1} 、 0.0383 mol L^{-1} 、 0.0343 mol L^{-1} 、 0.0302 mol L^{-1} 、 0.0261 mol L^{-1} 、 0.0222 mol L^{-1} 、 0.0182 mol L^{-1} 、 0.0142 mol L^{-1} 。

為了得到單體及雙體吸收峰的總吸收度，我們以 GRAMS/32 AI 光譜分析軟體，將每個溫度下十種不同濃度的 IR 吸收光譜，利用高斯-勞倫茲混合分佈函數(Gauss-Lorentz mixed function)擬合該分子 N-H 基的單體及雙體吸收峰。此處以系統於 15°C 下，溶液濃度為 $0.0503 \text{ mol L}^{-1}$ 時所量測的 IR 吸收光譜為例，圖 3.5 為 TFP 於正庚烷溶液中，對其單體及雙體吸收峰所作的 N-H 基擬合譜線。

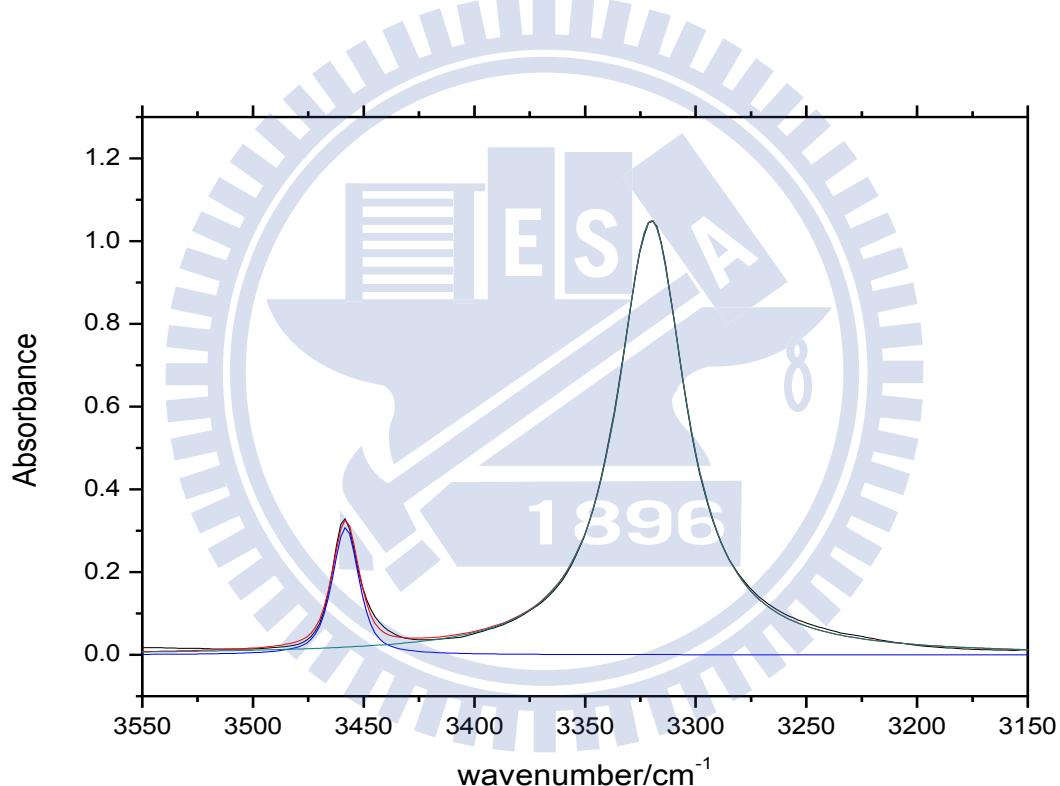


圖 3.5 2-(三氟乙醯基)吡咯於正庚烷溶液中，在 15°C 下濃度為 $0.0503 \text{ mol L}^{-1}$ 時所作的 NH 基擬合譜線。

經由擬合的結果，可得到 IR 吸收光譜上單體與雙體吸收峰的最大吸收位置、半高寬及總吸收度等實驗數據。在四個不同溫度下，TFP 於正庚烷溶液中的實驗數據，則如表 3.1 所示。

表 3.1 在不同溫度下，2-(三氟乙醯基)吡咯於正庚烷溶液中，各種濃度所量測到的 IR 吸收光譜，擬合其單體及雙體吸收峰所得到的最大吸收位置、半高寬及總吸收度。

[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
$T = 15^\circ\text{C}$						
0.0503	3457.5	14.1	6.12	3319.8	37.2	59.53
0.0464	3457.5	14.2	5.88	3319.9	37.1	54.17
0.0424	3457.5	14.1	5.54	3319.9	37.2	49.02
0.0383	3458.0	14.1	5.22	3319.9	37.0	43.12
0.0343	3458.0	14.1	4.89	3319.9	36.8	38.05
0.0302	3457.6	14.1	4.59	3319.9	36.9	32.22
0.0261	3457.6	14.1	4.16	3319.9	36.9	27.00
0.0222	3457.6	14.1	3.78	3319.8	36.6	22.13
0.0182	3457.6	14.1	3.30	3319.9	36.6	17.23
0.0142	3457.6	14.1	2.83	3319.8	36.6	12.64
$T = 20^\circ\text{C}$						
0.0499	3457.7	14.3	6.33	3320.5	37.9	56.70
0.0461	3457.7	14.4	6.07	3320.5	37.3	50.36
0.0421	3457.7	14.3	5.71	3320.4	38.4	46.16
0.0380	3457.7	14.3	5.37	3320.5	37.7	40.83
0.0340	3457.7	14.3	5.02	3320.5	37.5	36.11
0.0300	3457.7	14.2	4.70	3320.6	37.6	30.11
0.0260	3457.7	14.2	4.28	3320.5	37.3	25.81
0.0220	3457.7	14.2	3.83	3320.5	37.3	20.97
0.0180	3457.7	14.3	3.41	3320.5	37.4	15.94
0.0139	3457.7	14.3	2.87	3320.5	37.3	11.44

接續下表

T = 25 °C						
0.0499	3457.8	14.4	7.13	3321.1	38.4	53.15
0.0462	3457.8	14.4	6.82	3321.1	38.5	47.82
0.0420	3457.8	14.4	6.39	3321.2	37.9	42.82
0.0381	3457.9	14.3	6.08	3321.1	38.7	37.83
0.0341	3457.9	14.4	5.58	3321.1	38.2	33.12
0.0300	3457.9	14.3	5.22	3321.1	38.6	28.38
0.0260	3457.9	14.3	4.85	3321.1	38.5	23.54
0.0220	3457.9	14.3	4.31	3321.1	38.5	18.77
0.0179	3457.9	14.3	3.70	3321.1	38.1	14.62
0.0139	3457.9	14.4	3.16	3320.9	38.3	10.16
T = 30 °C						
0.0498	3458.0	14.6	7.71	3321.9	39.1	48.48
0.0459	3458.0	14.6	7.29	3321.9	38.8	44.48
0.0419	3458.0	14.6	6.95	3321.9	38.9	40.25
0.0379	3458.0	14.5	6.54	3321.9	38.7	35.32
0.0338	3458.0	14.5	6.01	3321.9	38.8	30.38
0.0299	3458.0	14.5	5.59	3321.9	38.5	26.52
0.0258	3458.0	14.5	5.02	3321.6	39.0	21.11
0.0219	3458.1	14.5	4.62	3321.7	38.9	17.20
0.0179	3458.1	14.5	3.96	3321.8	38.4	13.27
0.0139	3458.1	14.5	3.35	3321.8	38.9	9.12

將擬合單體及雙體吸收峰所得到的總吸收度，利用第二章 2.2.2 節所推導出不伴隨其他平衡時，單體自結合為雙體的單體公式(2-39)，即

$$\frac{[B]_o}{A_m} = \frac{1}{\varepsilon_m} + \frac{2K}{c^\infty \varepsilon_m^2} A_m$$

將四個不同溫度下的實驗數據分別以 $Y = [B]_o/A_m$ 對 $X = A_m$ 作圖，則如圖 3.6 所示，可得到四組不同溫度下的斜率 P_m 以及截距 Q_m ，並決定出單體自結合為雙體的平衡常數 K 及單體總莫耳吸收係數 ε_m 。

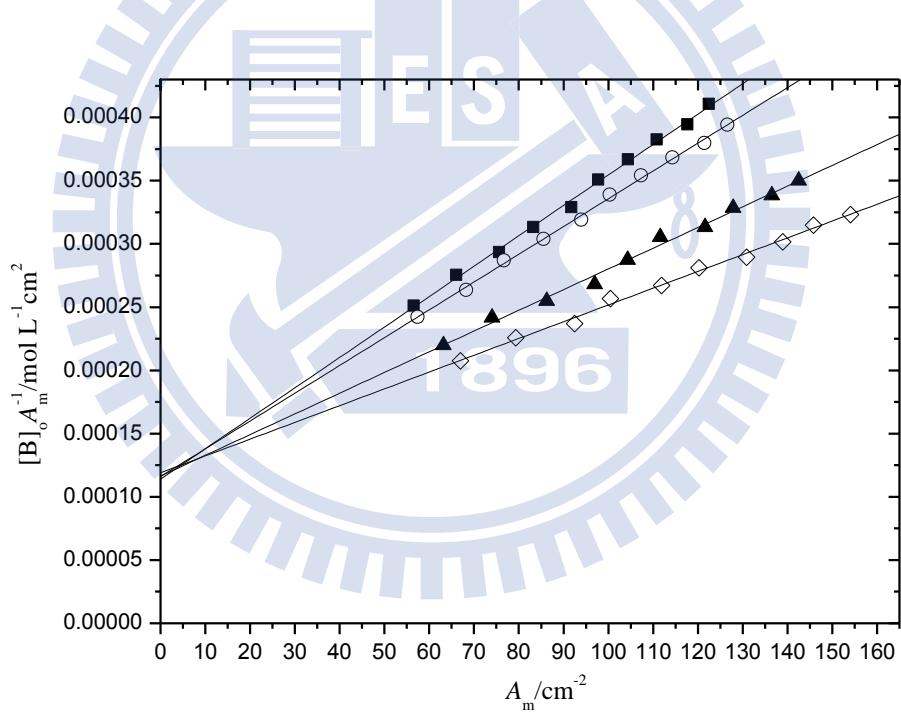


圖 3.6 由公式 (2-39) 所得之 2-(三氟乙醯基)吡咯於正庚烷溶液中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C，(—○—) 20°C，(—▲—) 25°C，(—◇—) 30°C。

將擬合單體及雙體吸收峰所得到的總吸收度，利用第二章 2.2.2 節所推導出不伴隨其他平衡時，單體自結合為雙體的雙體公式(2-40)，即

$$\frac{[B]_o}{A_d} = \frac{2}{\varepsilon_d} + \frac{1}{\sqrt{K\varepsilon_d/c^\circ}} \frac{1}{\sqrt{A_d}}$$

將四個不同溫度下的實驗數據分別以 $Y = [B]_o/A_d$ 對 $X = 1/\sqrt{A_d}$ 作圖，則如圖 3.7 所示，可得到四組不同溫度下的斜率 P_d 以及截距 Q_d ，並決定出單體自結合為雙體的平衡常數 K 及雙體總莫耳吸收係數 ε_d 。

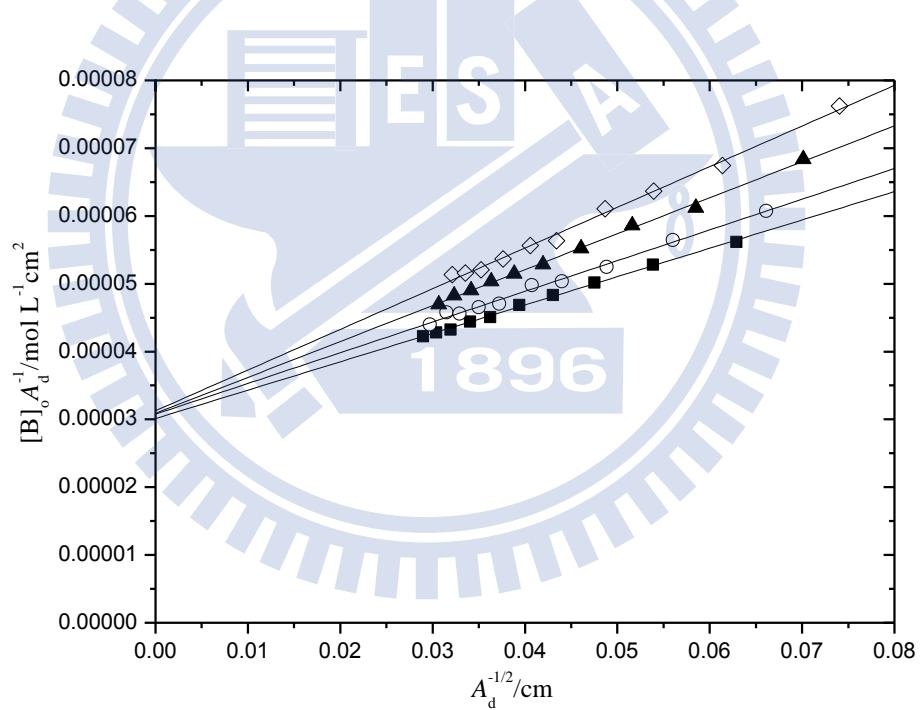


圖 3.7 由公式 (2-40) 所得之 2-(三氟乙醯基)吡咯於正庚烷溶液中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C，(—○—) 20°C，(—▲—) 25°C，(—◇—) 30°C。

藉由上述的方法，由式(2-39)及(2-40)作圖所得到的兩種 K 值，此處分別令其為 $K_{(m)}$ 及 $K_{(d)}$ ，並取兩者的幾何平均值為 \tilde{K} 。利用式(2-44)，即

$$\ln \tilde{K} = \frac{\Delta \bar{S}^\ominus}{R} - \frac{\Delta \bar{H}^\ominus}{R} \frac{1}{T}$$

將四個不同溫度下的 \tilde{K} ，以 $Y = \ln \tilde{K}$ 對 $X = 1/T$ 作 van't Hoff 圖，如圖 3.8 所示，並由斜率及截距可分別得到單體自結合為雙體的平均標準反應焓 $\Delta \bar{H}^\ominus$ 與反應熵 $\Delta \bar{S}^\ominus$ 。

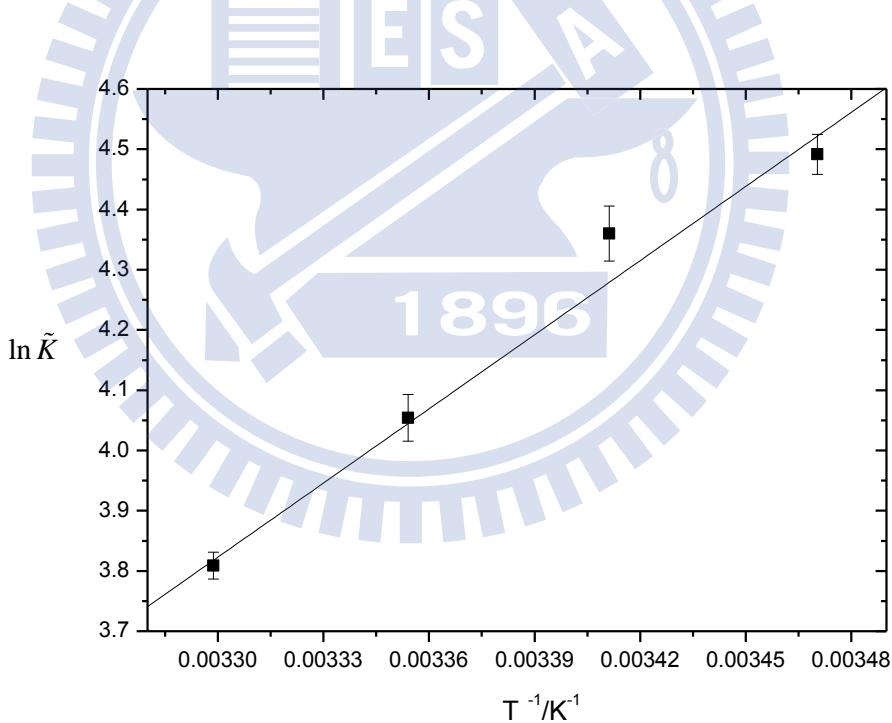


圖 3.8 2-(三氟乙醯基)吡咯於正庚烷溶液中，由 $Y = \ln \tilde{K}$ 對 $X = 1/T$ 作 van't Hoff 圖。

藉由以上的作圖，我們共可得到 TFP 於正庚烷溶液中，在四個不同溫度 $T = 15^\circ\text{C}$ 、 20°C 、 25°C 及 30°C 時，單體總莫耳吸收係數 $\epsilon_m(T)$ 、雙體總莫耳吸收係數 $\epsilon_d(T)$ ，以及單體自結合為雙體的平衡常數 $K_{(m)}(T)$ 及 $K_{(d)}(T)$ 。隨後利用四個不同溫度下的幾何平均值 $\tilde{K}(T)$ 對 $1/T$ 作圖，得到 TFP 於正庚烷溶液中，單體自結合為雙體的平均標準反應焓 $\bar{\Delta H}^\circ$ 與反應熵 $\bar{\Delta S}^\circ$ 。上述 TFP 於正庚烷溶液系統中的各種光學及熱力學參數，皆列於表 3.2。

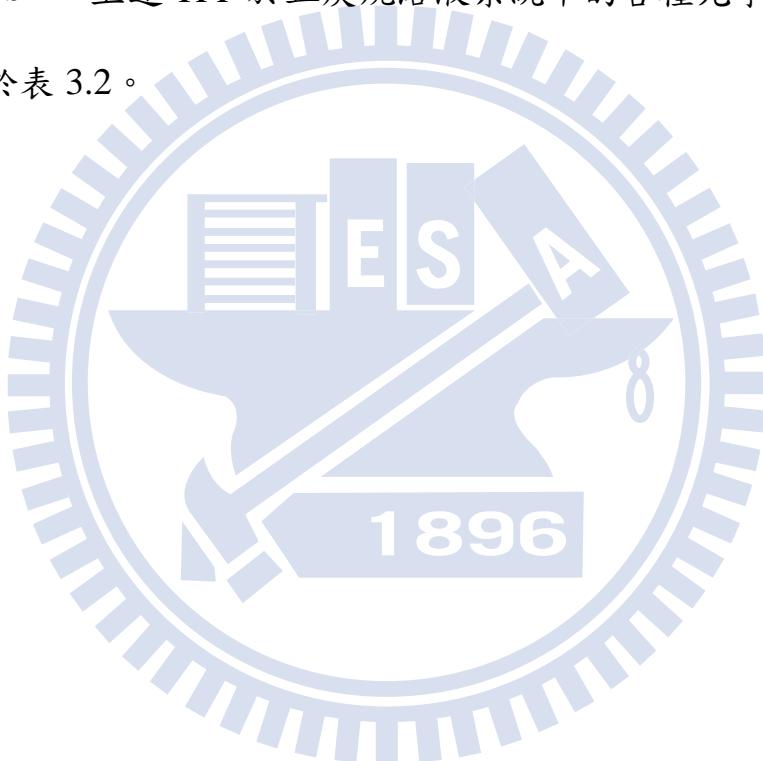


表 3.2 2-(三氟乙醯基)吡咯於正庚烷溶劑中，在不同溫度下所求得之單體總莫耳吸收係數 ε_m 、雙體總莫耳吸收係數 ε_d 、雙體自結合平衡常數 K ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合之平均標準焓 ΔH° 及標準熵 ΔS° 。

溫度 T / $^{\circ}\text{C}$	總莫耳吸收係數			自結合平衡常數	
	ε_m / $\text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$	單體 ε_d / $\text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$	雙體 $K_{(m)}$	由式(2-39)	由式(2-40)
15	8774.0 \pm 319.9	66384.2 \pm 567.8	92.6 \pm 6.7	86.0 \pm 2.6	89.2 \pm 3.5
20	8620.7 \pm 245.4	64998.5 \pm 1178.3	81.6 \pm 4.6	75.0 \pm 4.4	78.2 \pm 3.2
25	8588.5 \pm 401.8	64749.9 \pm 851.2	60.4 \pm 5.6	57.6 \pm 1.9	59.8 \pm 2.8
30	8400.3 \pm 284.2	63947.1 \pm 1449.0	46.8 \pm 3.1	43.4 \pm 2.3	45.0 \pm 1.9

單雙體自結合為雙體之平均標準焓 $\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1} = -34.1 \pm 1.8$

單雙體自結合之平均標準熵 $\Delta S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = -80.7 \pm 6.2$

3.3.2 2-(三氟乙醯基)吡咯溶於正辛烷溶液

此系統於 15°C 、 25°C 、 35°C 及 45°C 下，分別進行十種不同濃度的 IR 吸收光譜實驗。此處以系統於 15°C 時為例，圖 3.9 為 TFP 於正辛烷溶液中，由 0.0143 至 $0.0508 \text{ mol L}^{-1}$ 等十種不同濃度的 N-H 基 IR 吸收光譜疊圖。單體及雙體吸收峰的最大吸收位置，分別位於 3456.9 cm^{-1} 及 3319.3 cm^{-1} 。

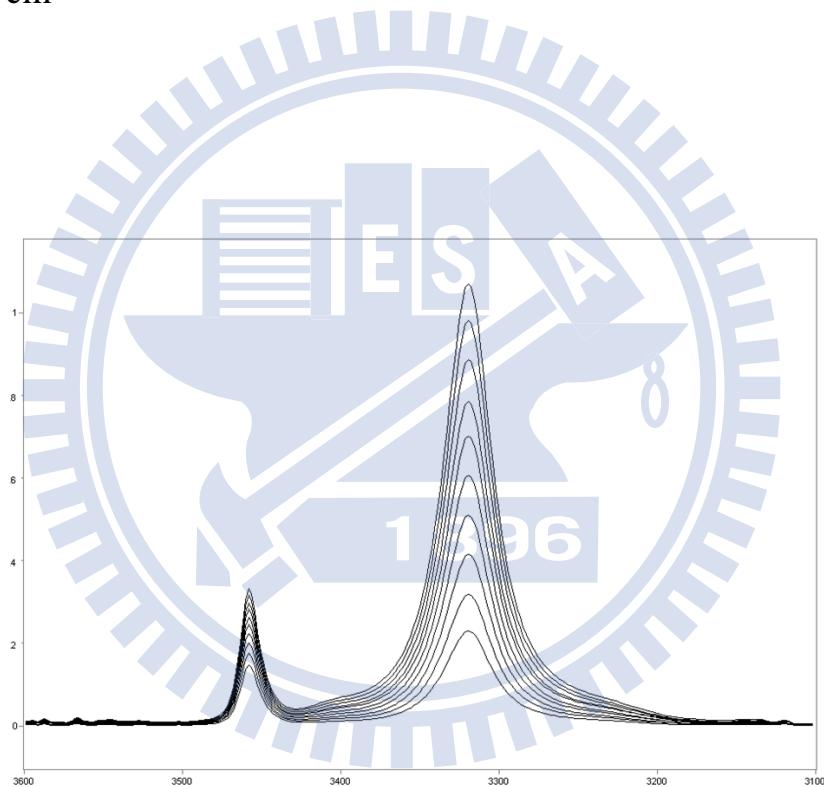


圖 3.9 2-(三氟乙醯基)吡咯於正辛烷溶液系統中，在 15°C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下： $0.0508 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0468 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0428 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0387 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0346 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0306 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0265 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0225 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0183 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0143 \text{ mol L}^{-1}$ 。

為了得到 TFP 於正辛烷溶液中，其 IR 吸收光譜上單體及雙體吸收峰的總吸收度，我們以 GRAMS/32 AI 光譜分析軟體，將每個溫度下十種不同濃度的 IR 吸收光譜，分別擬合該分子 N-H 基的單體及雙體吸收峰。此處以系統於 15°C 下，溶液濃度為 $0.0508 \text{ mol L}^{-1}$ 時所量測的 IR 吸收光譜為例，圖 3.10 為 TFP 於正辛烷溶液中，對其單體及雙體所作的 N-H 基吸收峰擬合圖。

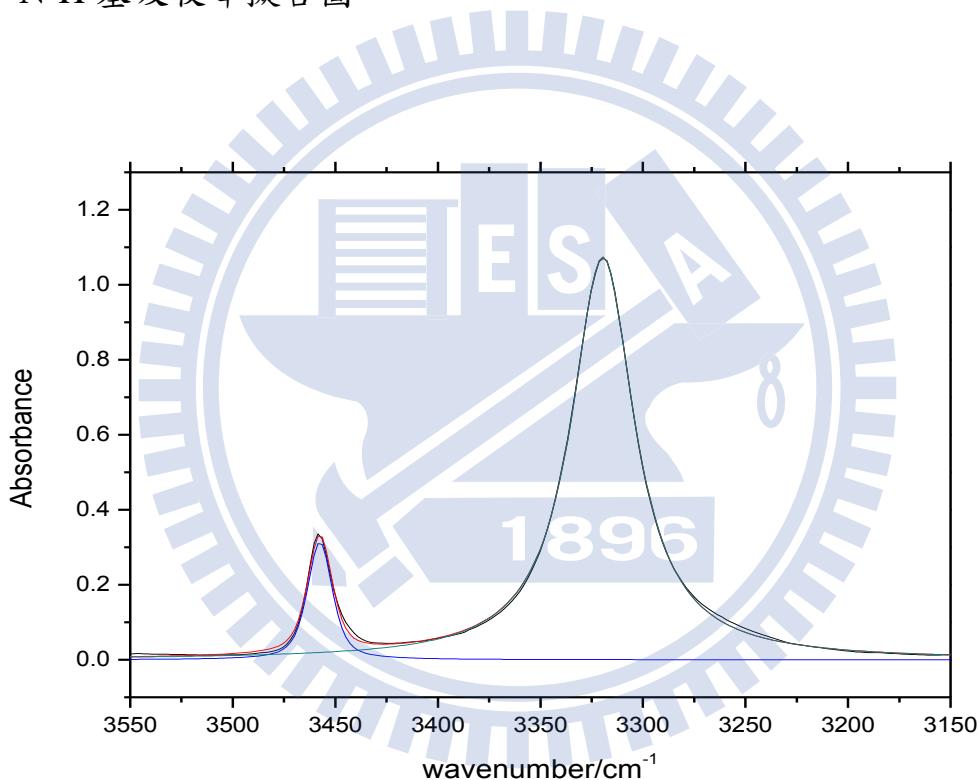


圖 3.10 2-(三氟乙醯基)吡咯於正辛烷溶劑中，在 15°C 下濃度為 $0.0508 \text{ mol L}^{-1}$ 時所作的 N-H 基吸收峰擬合譜線。

經由擬合可得到單體與雙體吸收峰的最大吸收位置、半高寬及總吸收度等實驗數據。在四個不同溫度下，TFP 於正辛烷溶液中的實驗數據，則如表 3.3 所示。

表 3.3 在不同溫度下，2-(三氟乙醯基)吡咯於正辛烷溶液中，各種濃度所量測到的 IR 吸收光譜，擬合其單體及雙體吸收峰所得到的最大吸收位置、半高寬及總吸收度。

[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 15 °C						
0.0508	3456.9	14.4	6.04	3319.3	37.6	59.44
0.0468	3456.9	14.4	5.74	3319.3	37.3	54.18
0.0428	3456.9	14.4	5.49	3319.3	37.2	48.84
0.0387	3456.9	14.4	5.13	3319.3	37.0	42.94
0.0346	3456.9	14.3	4.82	3319.2	37.2	38.59
0.0306	3456.9	14.4	4.41	3319.3	36.9	32.91
0.0265	3456.9	14.4	4.05	3319.3	36.9	27.81
0.0225	3456.9	14.4	3.73	3319.3	36.7	22.35
0.0183	3456.9	14.4	3.25	3319.2	36.7	17.30
0.0143	3456.9	14.4	2.77	3319.2	36.6	12.32
T = 25 °C						
0.0503	3457.2	14.6	7.51	3320.7	39.0	52.33
0.0465	3457.2	14.6	7.19	3320.6	38.7	47.64
0.0424	3457.2	14.6	6.72	3320.7	38.2	42.39
0.0383	3457.2	14.6	6.24	3320.6	38.5	37.04
0.0342	3457.2	14.6	5.90	3320.6	38.6	32.54
0.0302	3457.2	14.7	5.49	3320.6	38.3	27.29
0.0262	3457.2	14.6	4.94	3320.6	38.2	23.00
0.0222	3457.2	14.6	4.40	3320.6	38.1	18.89
0.0182	3457.2	14.6	3.94	3320.6	37.9	14.18
0.0142	3457.3	14.6	3.29	3320.6	37.8	10.12

接續下表

T = 35 °C						
0.0487	3457.5	14.9	8.16	3322.0	40.4	45.16
0.0448	3457.5	14.9	7.71	3322.0	40.1	41.10
0.0409	3457.5	14.9	7.30	3322.0	40.3	36.68
0.0371	3457.6	14.9	6.81	3322.0	40.0	32.52
0.0332	3457.6	14.9	6.38	3322.0	39.7	27.59
0.0292	3457.6	14.9	5.86	3322.0	39.6	23.60
0.0253	3457.6	14.9	5.36	3322.0	39.6	19.47
0.0214	3457.6	14.9	4.72	3322.0	39.5	15.54
0.0176	3457.6	14.9	4.16	3322.0	39.9	11.67
0.0136	3457.6	14.8	3.41	3322.0	39.8	8.15
T = 45 °C						
0.0471	3457.9	15.2	9.18	3323.5	41.5	37.35
0.0435	3457.9	15.2	8.75	3323.5	41.6	34.50
0.0398	3457.9	15.2	8.23	3323.5	41.7	30.46
0.0359	3457.9	15.2	7.65	3323.5	41.1	25.90
0.0321	3457.9	15.2	7.05	3323.5	40.8	22.52
0.0283	3457.9	15.2	6.48	3323.5	41.0	18.88
0.0245	3457.9	15.2	5.89	3323.5	41.0	15.51
0.0208	3457.9	15.2	5.17	3323.5	40.9	12.13
0.0170	3457.9	15.2	4.52	3323.5	40.9	8.97
0.0132	3457.9	15.2	3.69	3323.5	41.1	6.18

將擬合單體及雙體吸收峰所得到的總吸收度，利用第二章 2.2.2 節所推導出不伴隨其他平衡時，單體自結合為雙體的單體公式(2-39)，將四個不同溫度下的實驗數據分別以 $Y = [B]_o/A_m$ 對 $X = A_m$ 作圖，則如圖 3.11 所示，可得到四組不同溫度下的斜率 P_m 以及截距 Q_m ，並決定出單體自結合為雙體的平衡常數 K 及單體總莫耳吸收係數 ε_m 。

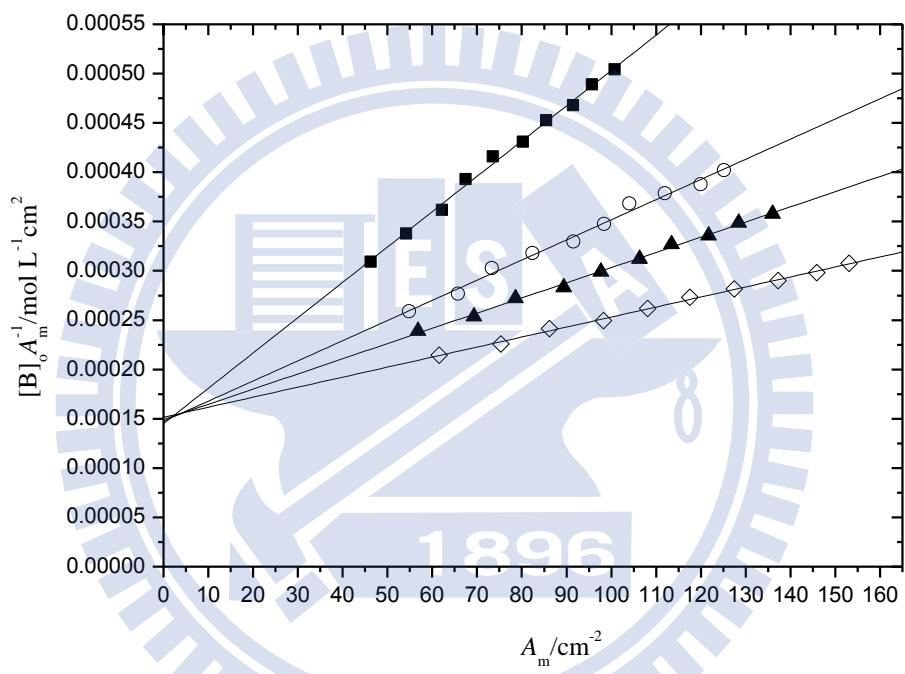


圖 3.11 由公式 (2-39) 所得之 2-(三氟乙醯基)吡咯於正辛烷溶液中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C，(—○—) 25°C，(—▲—) 35°C，(—◇—) 45°C。

將擬合單體及雙體吸收峰所得到的總吸收度，利用第二章 2.2.2 節所推導出不伴隨其他平衡時，單體自結合為雙體的雙體公式(2-40)，將四個不同溫度下的實驗數據分別以 $Y = [B]_o/A_d$ 對 $X = 1/\sqrt{A_d}$ 作圖，則如圖 3.12 所示，可得到四組不同溫度下的斜率 P_d 以及截距 Q_d ，並決定出單體自結合為雙體的平衡常數 K 及雙體總莫耳吸收係數 ε_d 。

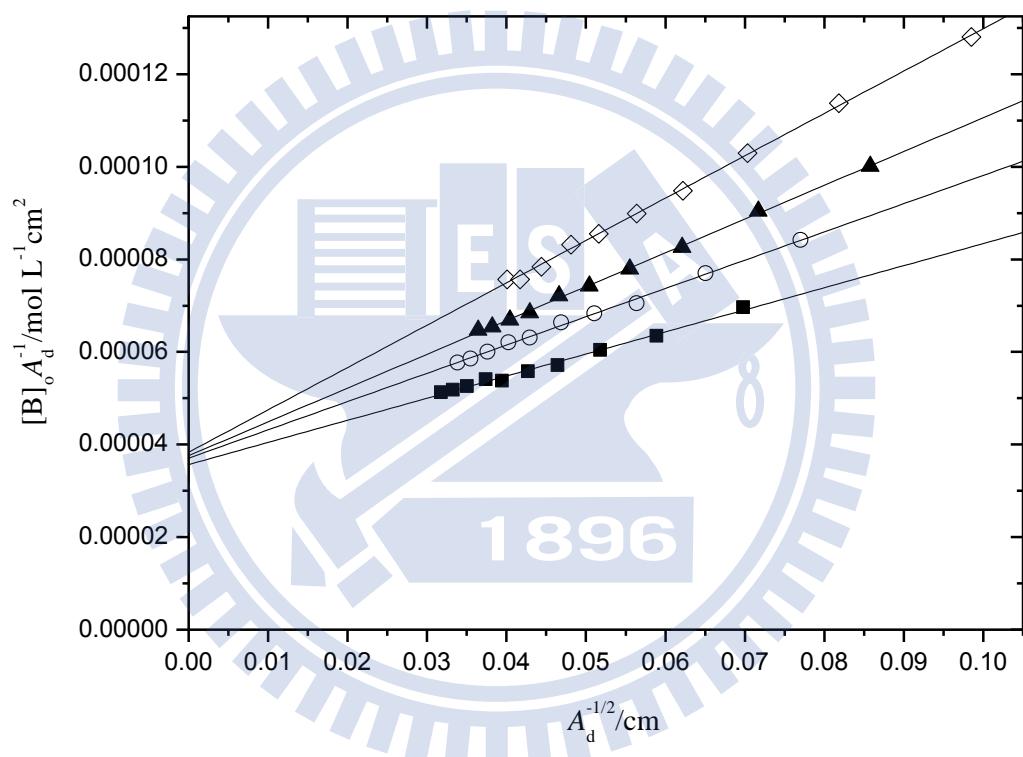


圖 3.12 由公式 (2-40) 得之 2-(三氟乙醯基)吡咯於正辛烷溶液中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C，(—○—) 25°C，(—▲—) 35°C，(—◇—) 45°C。

藉由上述的方法，由式(2-39)及(2-40)作圖所得到的兩種 K 值，此處分別令其為 $K_{(m)}$ 及 $K_{(d)}$ ，並取兩者的幾何平均值為 \tilde{K} 。利用式(2-44)，將四個不同溫度下的 \tilde{K} ，以 $Y = \ln \tilde{K}$ 對 $X = 1/T$ 作 van't Hoff 圖，如圖 3.13 所示，並由斜率及截距可分別得到 TFP 於正辛烷溶液系統中，單體自結合為雙體的平均標準反應焓 $\Delta\bar{H}^\ominus$ 與反應熵 $\Delta\bar{S}^\ominus$ 。

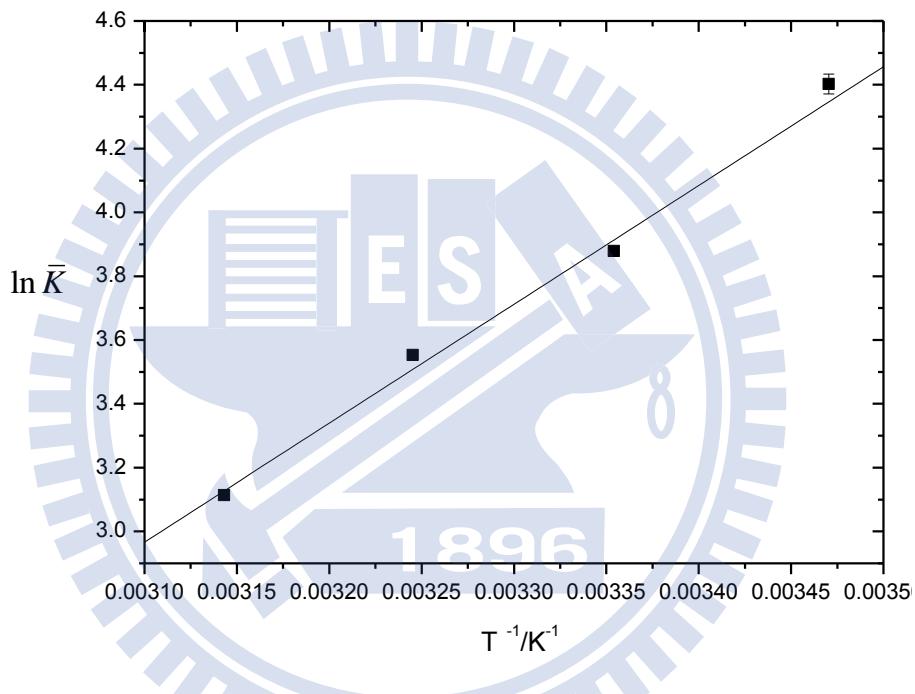


圖 3.13 2-(三氟乙醯基)吡咯於正辛烷溶液中，由 $Y = \ln \tilde{K}$ 對 $X = 1/T$ 作 van't Hoff 圖。

藉由以上作圖所得到 TFP 於正辛烷溶液系統中的各種光學及熱力學參數，皆列於表 3.4。

表 3.4 2-(三氟乙醯基)吡咯於正辛烷溶劑中，在不同溫度下所求得之單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 、雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 、雙體自結合平衡常數 K ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合之平均標準焓 ΔH° 及標準熵 ΔS° 。

溫度 T / $^{\circ}\text{C}$	總莫耳吸收係數			自結合平衡常數 $K_{(d)}$
	ϵ_m / $\text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$	雙體 ϵ_d / $\text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$	由式(2-39)	
15	6894.4 \pm 310.8	56051.1 \pm 1018.9	85.1 \pm 7.6	78.2 \pm 4.8
25	6785.2 \pm 292.7	53959.6 \pm 811.1	47.0 \pm 4.0	49.6 \pm 1.9
35	6700.3 \pm 134.7	53207.5 \pm 665.2	34.5 \pm 1.3	35.2 \pm 0.9
45	6599.0 \pm 92.6	52174.0 \pm 879.6	22.1 \pm 0.6	22.8 \pm 0.6
				22.5 \pm 0.4

單雙體自結合為雙體之平均標準焓 $\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1} = -31.9 \pm 0.6$

單雙體自結合之平均標準熵 $\Delta S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = -74.5 \pm 1.9$

3.3.3 2-(三氟乙醯基)吡咯溶於甲基環己烷溶液

此系統於 15°C、25°C、35°C 及 45°C 下，分別進行十種不同濃度的 IR 吸收光譜實驗。此處以系統於 15°C 時為例，圖 3.14 為 TFP 於正庚烷溶液中，由 0.0142 至 0.0503 mol L⁻¹ 等十種不同濃度的 N-H 基 IR 吸收光譜疊圖。單體及雙體吸收峰的最大吸收位置，分別位於 3454.9 cm⁻¹ 及 3318.4 cm⁻¹。

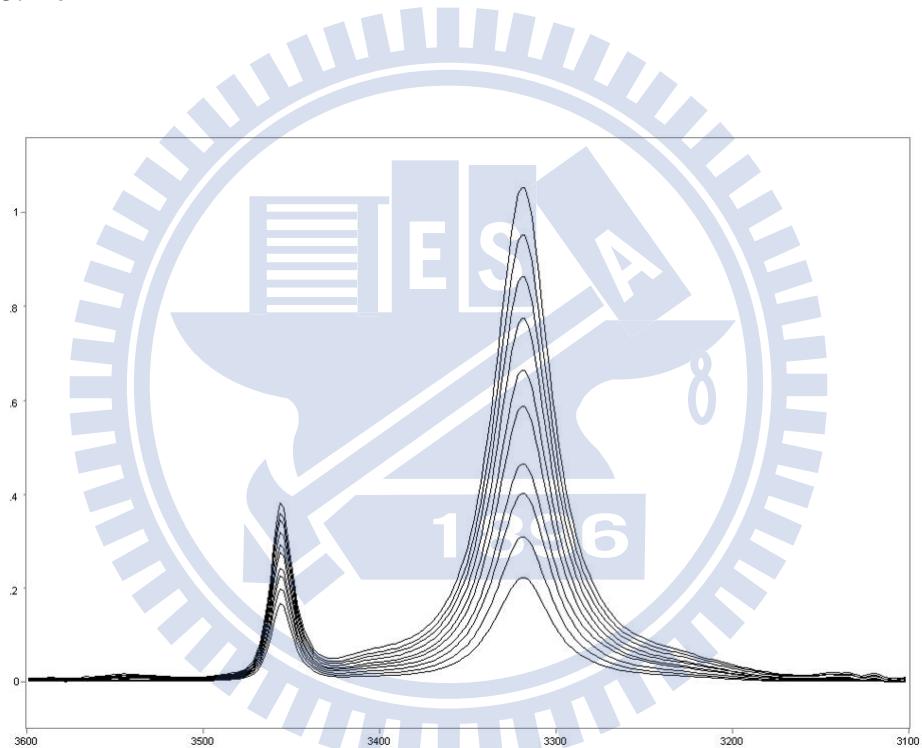


圖 3.14 2-(三氟乙醯基)吡咯於甲基環己烷溶液中，在 15 °C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下: 0.0503 mol L⁻¹、0.0464 mol L⁻¹、0.0424 mol L⁻¹、0.0383 mol L⁻¹、0.0343 mol L⁻¹、0.0302 mol L⁻¹、0.0261 mol L⁻¹、0.0222 mol L⁻¹、0.0182 mol L⁻¹、0.0142 mol L⁻¹。

為了得到單體及雙體吸收峰的總吸收度，我們以 GRAMS/32 AI 光譜分析軟體，將每個溫度下十種不同濃度的 IR 吸收光譜，利用高斯-勞倫茲混合分佈函數(Gauss-Lorentz mixed function)擬合該分子 N-H 基的單體及雙體吸收峰。此處以系統於 15°C 下，溶液濃度為 $0.0503 \text{ mol L}^{-1}$ 時所量測的 IR 吸收光譜為例，圖 3.15 為 TFP 於甲基環己烷溶液中，對其單體及雙體吸收峰所作的 N-H 基擬合譜線。

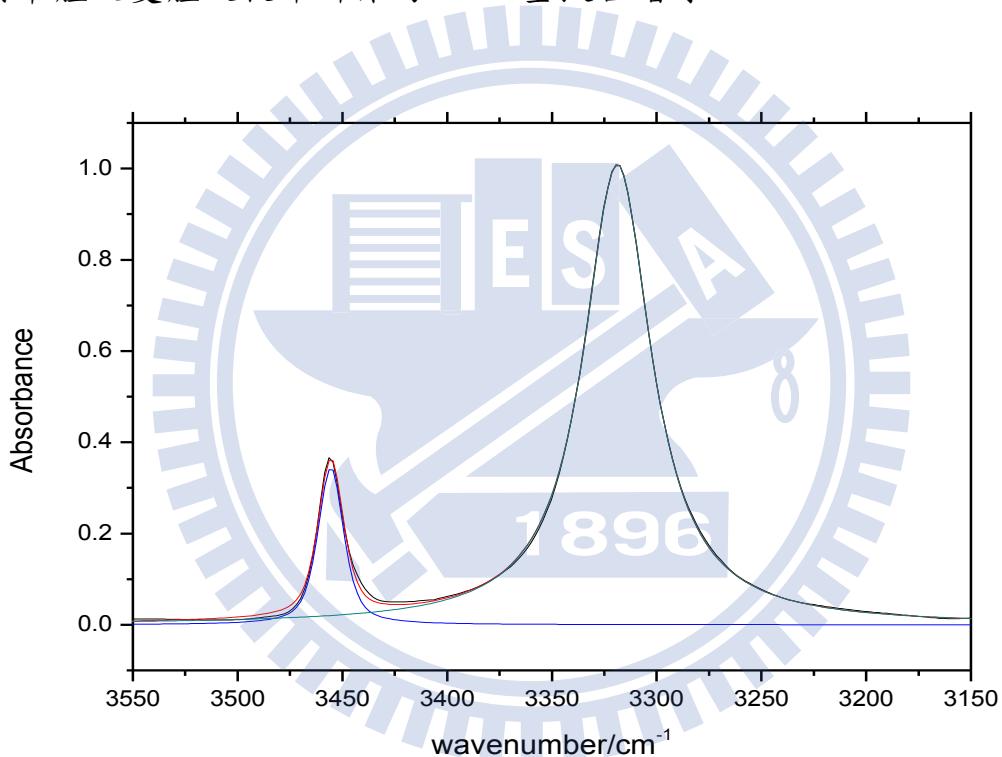


圖 3.15 2-(三氟乙醯基)吡咯於甲基環己烷溶液中，在 15 °C 下母液濃度為 $0.0503 \text{ mol L}^{-1}$ 時所作的 NH 基適解譜線。

經由擬合的結果，可得到 IR 吸收光譜上單體與雙體吸收峰的最大吸收位置、半高寬及總吸收度等實驗數據。在四個不同溫度下，TFP 於甲基環己烷溶液中的實驗數據，則如表 3.5 所示。

表 3.5 在不同溫度下，2-(三氟乙醯基)吡咯於甲基環己烷溶液中，各種濃度所量測到的 IR 吸收光譜，擬合其單體及雙體吸收峰所得到的最大吸收位置、半高寬及總吸收度。

[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 15 °C						
0.0503	3454.9	14.5	7.23	3318.6	38.9	60.67
0.0464	3454.9	14.5	6.94	3318.6	38.9	54.77
0.0424	3454.9	14.5	6.51	3318.6	38.9	49.63
0.0383	3454.9	14.5	6.13	3318.5	38.6	44.19
0.0343	3454.9	14.4	5.73	3318.4	38.6	37.98
0.0302	3454.9	14.4	5.34	3318.5	38.5	33.41
0.0261	3454.9	14.4	4.90	3318.3	38.8	26.67
0.0222	3454.9	14.5	4.35	3318.4	38.3	22.67
0.0182	3454.9	14.5	3.82	3318.5	38.2	17.36
0.0142	3454.9	14.5	3.29	3318.4	38.3	12.54
T = 25 °C						
0.0499	3455.3	14.8	8.09	3319.9	39.9	54.51
0.0460	3455.3	14.7	7.65	3320.0	39.7	50.05
0.0420	3455.3	14.7	7.28	3320.0	39.6	43.99
0.0379	3455.3	14.8	6.87	3319.9	39.8	39.92
0.0340	3455.3	14.8	6.38	3319.9	39.8	34.63
0.0300	3455.3	14.7	5.89	3319.9	39.6	29.85
0.0260	3455.3	14.7	5.32	3319.9	39.5	24.66
0.0220	3455.3	14.7	4.87	3319.9	39.5	19.86
0.0181	3455.3	14.7	4.22	3319.9	39.5	15.15
0.0140	3455.3	14.7	3.52	3319.9	39.4	10.58

接續下表

T = 35 °C						
0.0494	3455.6	15.1	9.26	3321.3	41.6	47.31
0.0455	3455.6	15.1	8.74	3321.3	41.1	43.46
0.0415	3455.6	15.1	8.24	3321.3	40.9	38.11
0.0376	3455.6	15.1	7.77	3321.3	40.9	33.96
0.0337	3455.7	15.1	7.23	3321.2	40.8	28.91
0.0297	3455.7	15.1	6.67	3321.2	40.8	24.77
0.0257	3455.7	15.0	6.08	3321.2	40.8	20.49
0.0217	3455.7	15.0	5.31	3321.2	40.8	16.06
0.0178	3455.7	15.0	4.59	3321.2	40.8	12.19
0.0134	3455.7	15.0	3.80	3321.2	40.9	7.99
T = 45 °C						
0.0489	3456.0	15.4	10.28	3322.8	42.3	40.64
0.0450	3456.0	15.3	9.78	3322.7	42.2	37.76
0.0411	3456.0	15.3	9.11	3322.7	42.0	33.53
0.0371	3456.0	15.3	8.58	3322.7	41.8	28.80
0.0332	3456.0	15.3	7.96	3322.6	41.9	25.04
0.0293	3456.0	15.3	7.25	3322.6	41.9	21.31
0.0254	3456.0	15.3	6.45	3322.6	42.0	17.47
0.0215	3456.0	15.3	5.80	3322.7	42.0	13.47
0.0177	3456.0	15.3	5.14	3322.6	42.1	9.97
0.0139	3456.0	15.3	4.19	3322.6	42.2	6.97

將擬合單體及雙體吸收峰所得到的總吸收度，利用第二章 2.2.2 節所推導出不伴隨其他平衡時，單體自結合為雙體的單體公式(2-39)，將四個不同溫度下的實驗數據分別以 $Y = [B]_o/A_m$ 對 $X = A_m$ 作圖，則如圖 3.16 所示，可得到四組不同溫度下的斜率 P_m 以及截距 Q_m ，並決定出單體自結合為雙體的平衡常數 K 及單體總莫耳吸收係數 ε_m 。

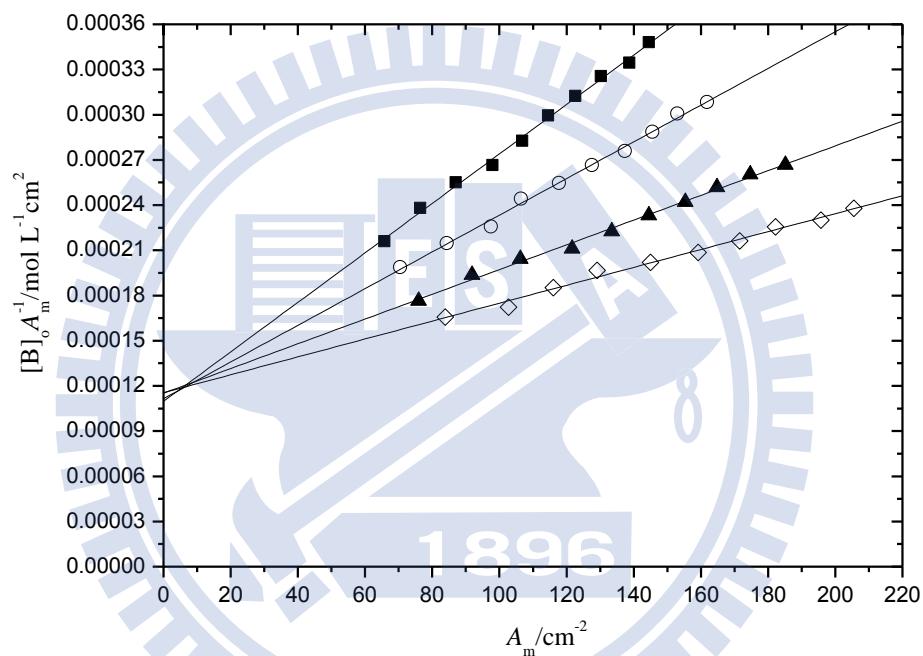


圖 3.16 由公式 (2-39) 所得之 2-(三氟乙醯基)吡咯於甲基環己烷溶液中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C ，(—○—) 25°C ，(—▲—) 35°C ，(—◇—) 45°C 。

將擬合單體及雙體吸收峰所得到的總吸收度，利用第二章 2.2.2 節所推導出不伴隨其他平衡時，單體自結合為雙體的雙體公式(2-40)，將四個不同溫度下的實驗數據分別以 $Y = [B]_o/A_d$ 對 $X = 1/\sqrt{A_d}$ 作圖，則如圖 3.17 所示，可得到四組不同溫度下的斜率 P_d 以及截距 Q_d ，並決定出單體自結合為雙體的平衡常數 K 及雙體總莫耳吸收係數 ε_d 。

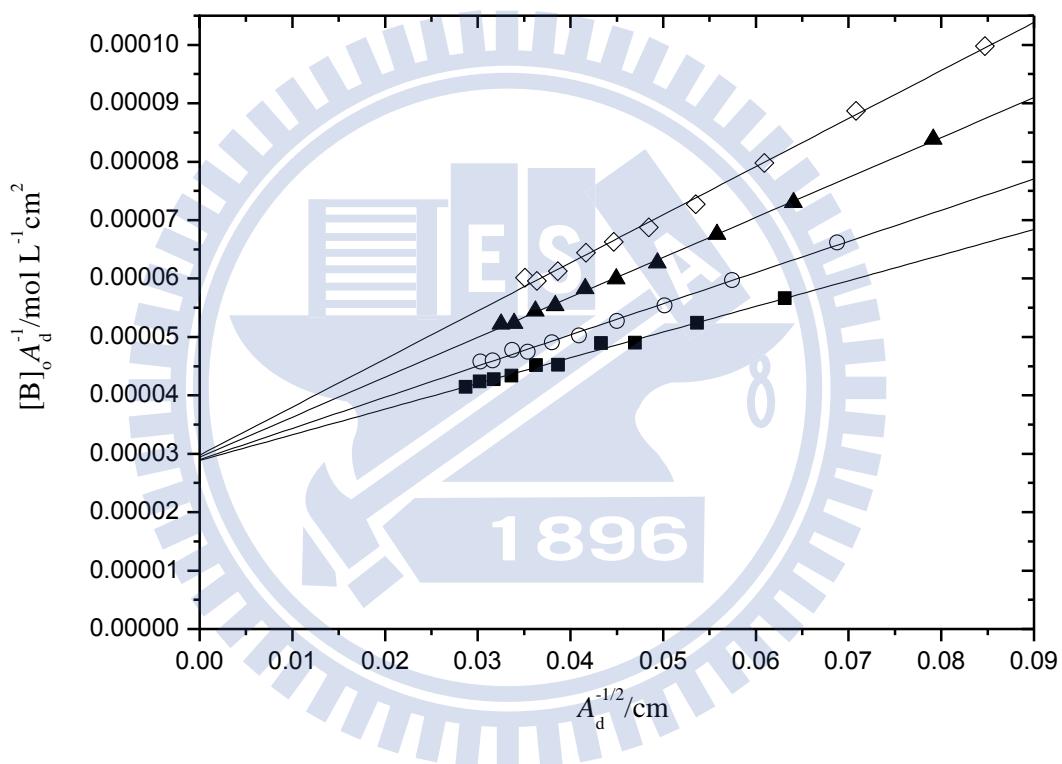


圖 3.17 由公式 (2-40) 所得之 2-(三氟乙醯基) 吡咯於甲基環己烷溶液中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C ，(—○—) 25°C ，(—▲—)， 35°C ，(—◇—) 45°C 。

藉由上述的方法，由式(2-39)及(2-40)作圖所得到的兩種 K 值，此處分別令其為 $K_{(m)}$ 及 $K_{(d)}$ ，並取兩者的幾何平均值為 \tilde{K} 。利用式(2-44)，將四個不同溫度下的幾何平均值 \tilde{K} ，以 $Y = \ln \tilde{K}$ 對 $X = 1/T$ 作 van't Hoff 圖，如圖 3.18 所示，並由斜率及截距可分別得到單體自結合為雙體的平均標準反應焓 $\Delta\bar{H}^\theta$ 與反應熵 $\Delta\bar{S}^\theta$ 。

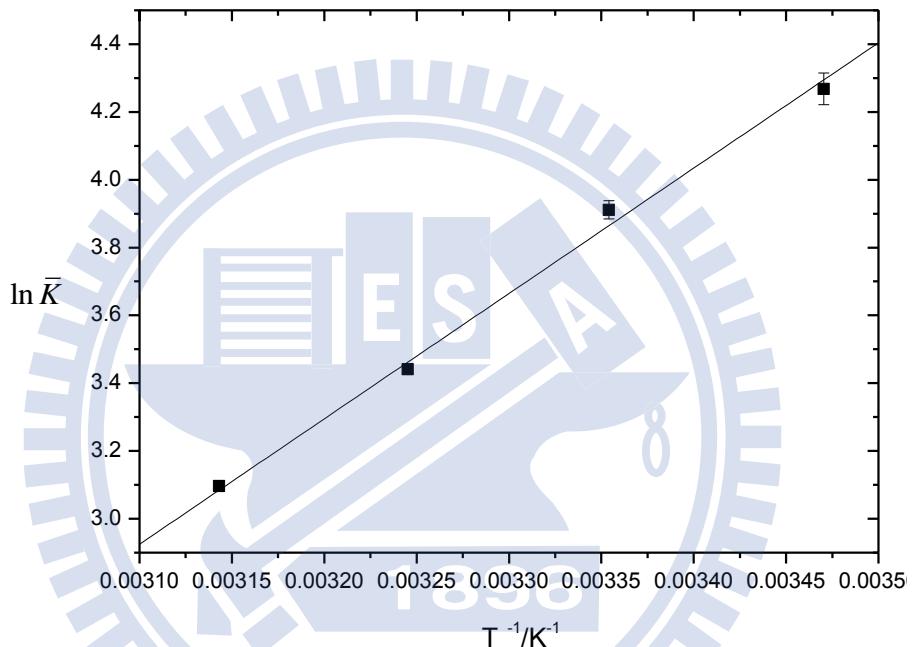


圖 3.18 2-(三氟乙醯基)吡咯於甲基環己烷溶液系統中，由 $Y = \ln \tilde{K}$ 對 $X = 1/T$ 作 van't Hoff 圖。

藉由以上作圖所得到 TFP 於甲基環己烷溶液系統中的各種光學及熱力學參數，皆列於表 3.6。

表 3.6 2-(三氟乙醯基)吡咯於甲基環己烷溶劑中，在不同溫度下所求得之單體總莫耳吸收係數 ϵ_m 、雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 、雙體自結合平衡常數 K ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合之標準焓 ΔH° 及標準熵 ΔS° 。

溫度 T / $^\circ\text{C}$	總莫耳吸收係數			自結合平衡常數 $K_{(d)}$	幾何平均
	ϵ_m / $\text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$	ϵ_d / $\text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$	雙體 由式(2-39)		
15	9114.8 \pm 311.9	69304.0 \pm 1535.6	68.2 \pm 4.6	74.7 \pm 5.4	71.3 \pm 3.5
25	8971.0 \pm 273.1	68938.0 \pm 1418.2	49.0 \pm 2.9	50.9 \pm 2.7	49.9 \pm 2.0
35	8687.8 \pm 217.2	67964.9 \pm 973.3	30.9 \pm 1.5	31.4 \pm 0.9	31.2 \pm 0.8
45	8659.3 \pm 235.6	67194.7 \pm 1996.5	22.2 \pm 1.2	21.9 \pm 1.0	22.1 \pm 0.8

單雙體自結合為雙體之平均標準焓 $\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1} = -30.3 \pm 0.9$

單雙體自結合之平均標準熵 $\Delta S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = -69.7 \pm 3.04$

3.3.4 2-(三氟乙醯基)吡咯溶於四氯乙烯溶液

此系統於 15°C 、 25°C 、 35°C 及 45°C 下，分別進行十種不同濃度的 IR 吸收光譜實驗。此處以系統於 15°C 時為例，圖 3.19 為 TFP 於四氯乙烯溶液中，由 0.0140 至 $0.0498 \text{ mol L}^{-1}$ 等十種不同濃度的 N-H 基 IR 吸收光譜疊圖。單體及雙體吸收峰的最大吸收位置，分別位於 3447.6 cm^{-1} 及 3316.5 cm^{-1} 。

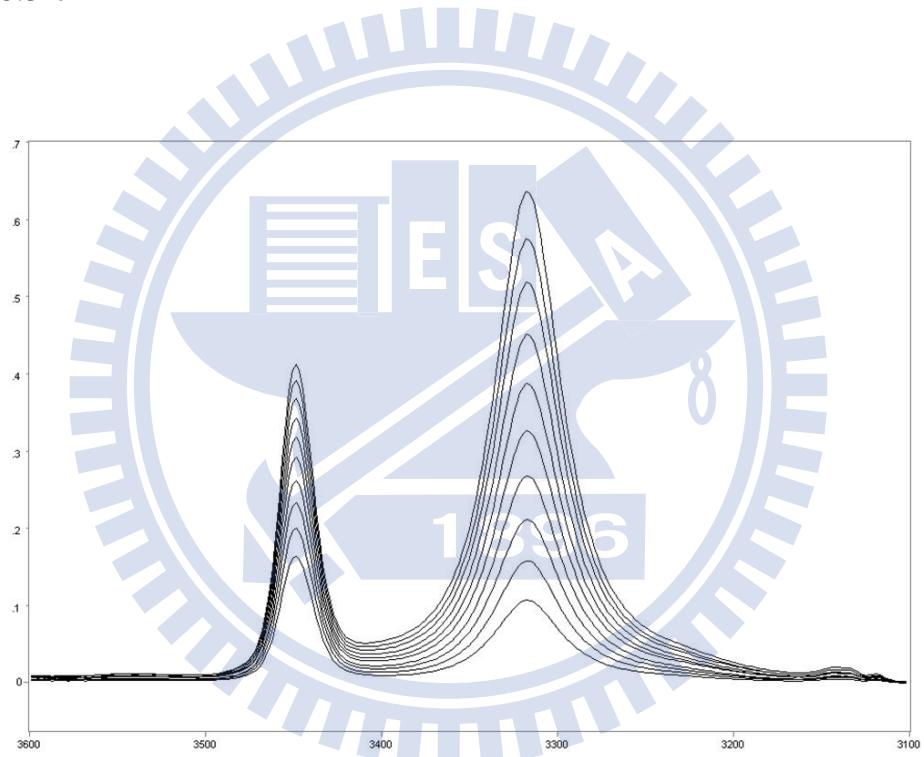


圖 3.19 2-(三氟乙醯基)吡咯於四氯乙烯溶液系統中，在 15°C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下： $0.0498 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0460 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0418 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0379 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0339 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0300 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0260 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0220 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0180 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0140 \text{ mol L}^{-1}$ 。

為了得到單體及雙體吸收峰的總吸收度，我們以 GRAMS/32 AI 光譜分析軟體，將每個溫度下十種不同濃度的 IR 吸收光譜，利用高斯-勞倫茲混合分佈函數(Gauss-Lorentz mixed function)擬合該分子 N-H 基的單體及雙體吸收峰。此處以系統於 15°C 下，溶液濃度為 $0.0498 \text{ mol L}^{-1}$ 時所量測的 IR 吸收光譜為例，圖 3.20 為 TFP 於四氯乙烯溶液中，對其單體及雙體所作的 N-H 基吸收峰擬合譜線。

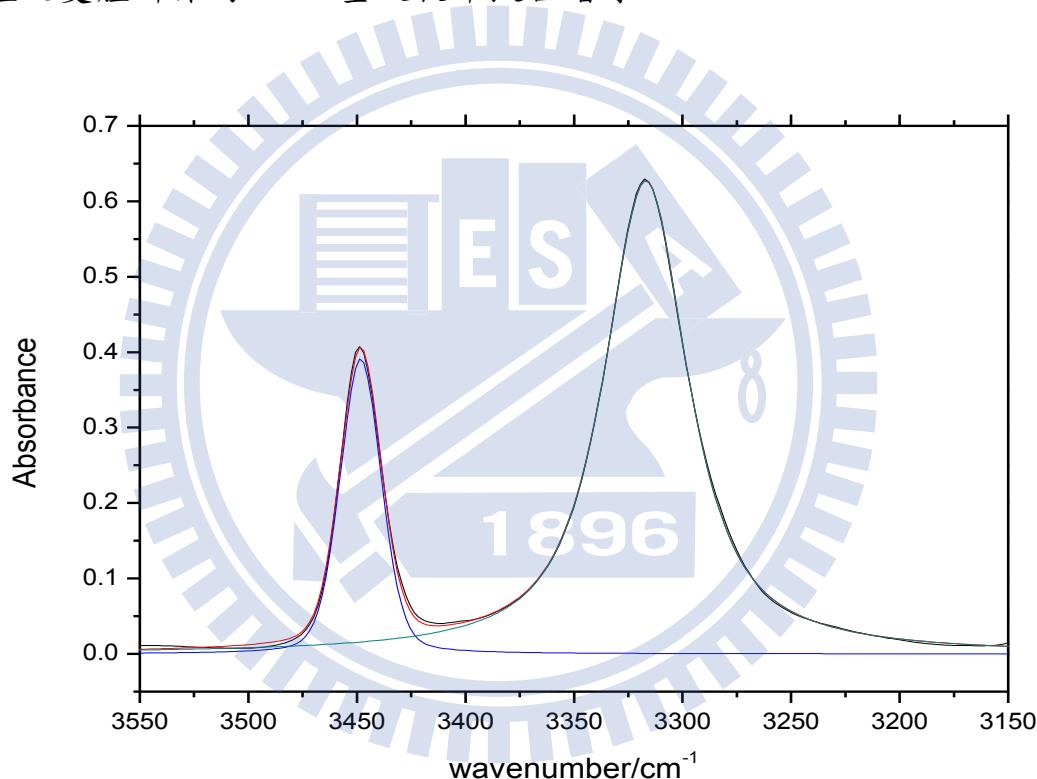


圖 3.20 2-(三氟乙醯基)吡咯於四氯乙醯溶液中，在 15 °C 下母液濃度為 $0.0498 \text{ mol L}^{-1}$ 時所作的 N-H 基吸收峰擬合譜線。

經由擬合的結果，可得到 IR 吸收光譜上單體與雙體吸收峰的最大吸收位置、半高寬及總吸收度等實驗數據。在四個不同溫度下，TFP 於四氯乙烯溶液中的實驗數據，則如表 3.7 所示。

表 3.7 在不同溫度下，2-(三氟乙醯基)吡咯於四氯乙烯溶液中，各種濃度所量測到的 IR 吸收光譜，擬合其單體及雙體吸收峰所得到的最大吸收位置、半高寬及總吸收度。

[B] ₀ / mol L ⁻¹	單體吸收峰			雙體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 15 °C						
0.0498	3447.6	22.4	11.18	3316.6	46.3	42.46
0.0460	3447.6	22.3	10.59	3316.6	46.2	38.12
0.0418	3447.6	22.4	10.01	3316.5	46.1	34.45
0.0379	3447.6	22.3	9.44	3316.5	46.1	29.84
0.0339	3447.6	22.3	8.71	3316.5	46.1	25.64
0.0300	3447.6	22.3	8.09	3316.5	46.3	21.85
0.0260	3447.6	22.3	7.26	3316.5	45.9	17.61
0.0220	3447.6	22.3	6.48	3316.5	46.0	13.94
0.0180	3447.6	22.3	5.48	3316.4	46.0	10.43
0.0140	3447.6	22.3	4.60	3316.4	46.1	7.06
T = 25 °C						
0.0496	3448.1	22.5	11.74	3318.0	47.2	36.47
0.0458	3448.1	22.5	11.25	3317.9	47.2	33.12
0.0418	3448.1	22.5	10.41	3318.0	47.0	29.34
0.0378	3448.1	22.4	9.75	3317.9	47.0	25.37
0.0337	3448.1	22.4	8.95	3317.9	47.1	22.00
0.0298	3448.1	22.4	8.28	3317.9	47.1	18.40
0.0258	3448.1	22.4	7.43	3317.9	47.2	14.91
0.0219	3448.1	22.4	6.68	3317.9	46.8	11.32
0.0179	3448.2	22.4	5.66	3318.0	47.0	8.40
0.0139	3448.2	22.4	4.65	3317.9	48.1	5.76

接續下表

T = 35 °C						
0.0491	3448.6	22.6	13.13	3319.4	48.2	31.33
0.0453	3448.6	22.6	12.30	3319.4	48.5	28.86
0.0414	3448.6	22.6	11.59	3319.4	48.4	25.13
0.0373	3448.7	22.6	10.64	3319.4	48.4	21.65
0.0334	3448.7	22.6	9.88	3319.4	48.2	18.48
0.0295	3448.7	22.6	8.91	3319.4	48.5	15.34
0.0257	3448.7	22.6	8.07	3319.4	48.6	12.41
0.0217	3448.7	22.6	7.08	3319.4	48.1	9.30
0.0178	3448.7	22.5	6.15	3319.3	49.0	7.03
0.0138	3448.7	22.5	4.91	3319.4	48.7	4.61
T = 45 °C						
0.0483	3449.2	22.8	13.68	3321.7	50.4	25.82
0.0445	3449.2	22.8	12.78	3320.3	52.5	22.22
0.0407	3449.2	22.8	11.92	3320.9	49.6	19.71
0.0367	3449.2	22.7	11.03	3320.9	49.5	17.15
0.0329	3449.2	22.8	10.12	3320.9	49.6	14.25
0.0291	3449.2	22.7	9.26	3320.9	49.6	11.92
0.0252	3449.2	22.7	8.21	3320.9	50.7	9.54
0.0213	3449.2	22.7	7.23	3321.0	50.4	7.27
0.0174	3449.2	22.7	6.19	3321.0	50.8	5.28
0.0136	3449.2	22.7	4.98	3321.0	50.8	3.47

將擬合單體及雙體吸收峰所得到的總吸收度，利用第二章 2.2.2 節所推導出不伴隨其他平衡時，單體自結合為雙體的單體公式(2-39)，將四個不同溫度下的實驗數據分別以 $Y = [B]_o/A_m$ 對 $X = A_m$ 作圖，則如圖 3.21 所示，可得到四組不同溫度下的斜率 P_m 以及截距 Q_m ，並決定出單體自結合為雙體的平衡常數 K 及單體總莫耳吸收係數 ε_m 。

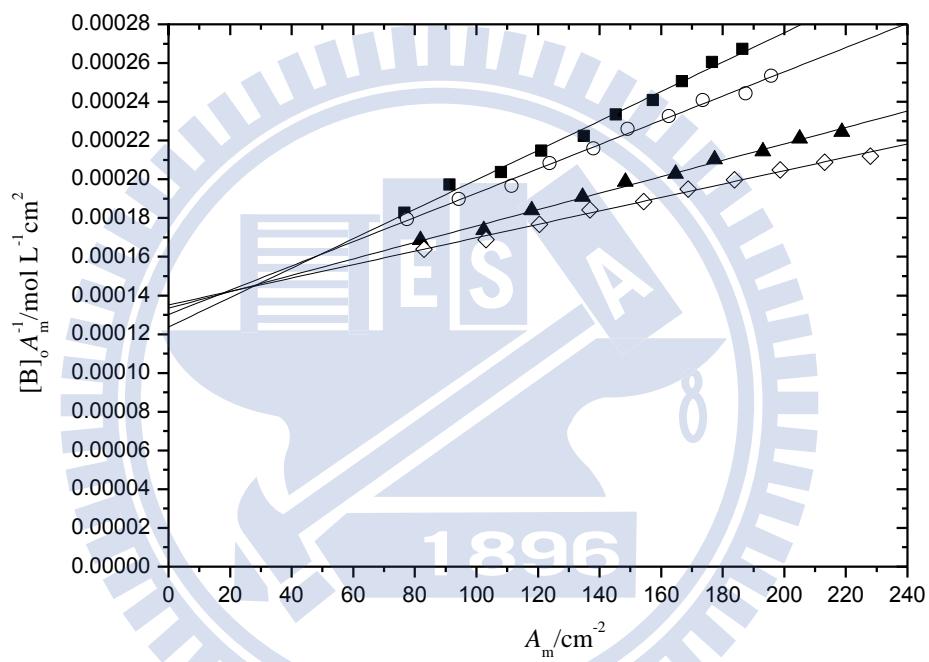


圖 3.21 由公式 (2-39) 所得之 2-(三氟乙醯基)吡咯於四氯乙稀溶液中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C ，(—○—) 25°C ，(—▲—) 35°C ，(—◇—) 45°C 。

將擬合單體及雙體吸收峰所得到的總吸收度，利用第二章 2.2.2 節所推導出不伴隨其他平衡時，單體自結合為雙體的雙體公式(2-40)，將四個不同溫度下的實驗數據分別以 $Y = [B]_o/A_d$ 對 $X = 1/\sqrt{A_d}$ 作圖，則如圖 3.22 所示，可得到四組不同溫度下的斜率 P_d 以及截距 Q_d ，並決定出單體自結合為雙體的平衡常數 K 及雙體總莫耳吸收係數 ε_d 。

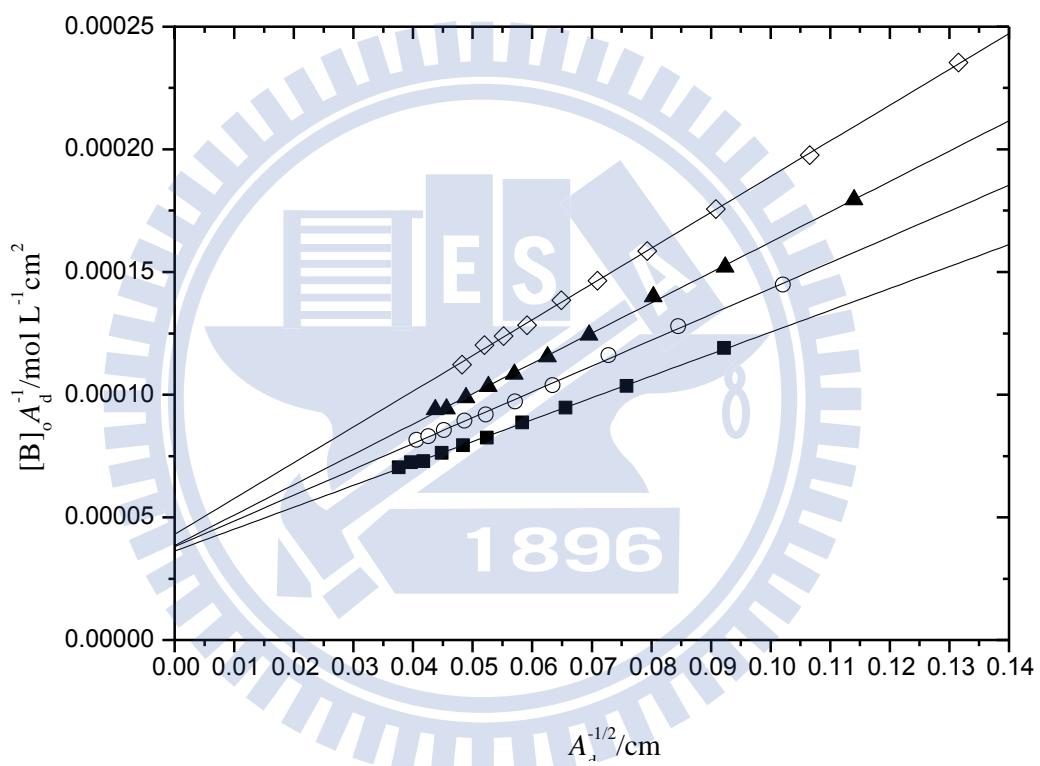


圖 3.22 由公式 (2-40) 所得之 2-(三氟乙醯基)吡咯於四氯乙烯溶液中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C ，(—○—) 25°C ，(—▲—)， 35°C ，(—◇—) 45°C 。

藉由上述的方法，由式(2-39)及(2-40)作圖所得到的兩種 K 值，此處分別令其為 $K_{(m)}$ 及 $K_{(d)}$ ，並取兩者的幾何平均值為 \tilde{K} 。利用式(2-44)，將四個不同溫度下的幾何平均值 \tilde{K} ，以 $Y = \ln \tilde{K}$ 對 $X = 1/T$ 作 van't Hoff 圖，如圖 3.23 所示，並由斜率及截距可分別得到單體自結合為雙體的平均標準反應焓 $\Delta\bar{H}^\ominus$ 與反應熵 $\Delta\bar{S}^\ominus$ 。

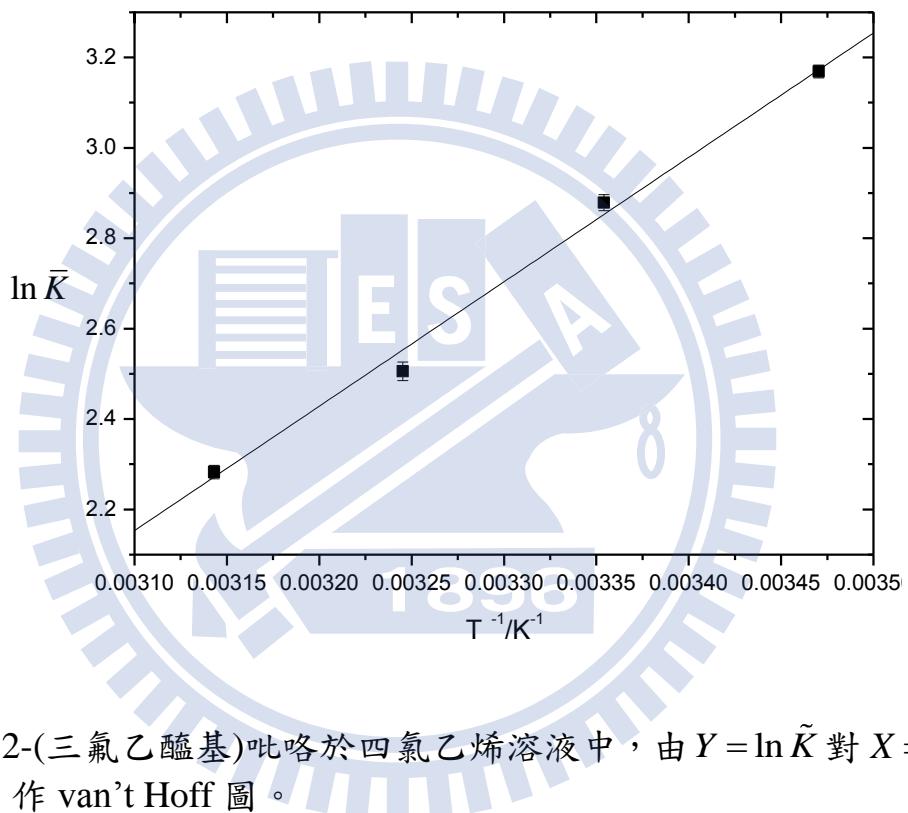


圖 3.23 2-(三氟乙醯基)吡咯於四氯乙烯溶液中，由 $Y = \ln \tilde{K}$ 對 $X = 1/T$ 作 van't Hoff 圖。

藉由以上作圖所得到 TFP 於甲基環己烷溶液系統中的各種光學及熱力學參數，皆列於表 3.8。

表 3.8 2-(三氟乙醯基)吡咯於四氯乙烯溶劑中，在不同溫度下所求得之單體總莫耳吸收係數 ε_m 、雙體總莫耳吸收係數 ε_d 、雙體自結合平衡常數 K ，以及由不同溫度下之平衡常數所求得的單雙體自結合之標準焓 ΔH° 及標準熵 ΔS° 。

溫度 T / $^{\circ}\text{C}$	總莫耳吸收係數			自結合平衡常數	
	ε_m / $\text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$	ε_d / $\text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$	雙體 由式(2-39)	$K_{(m)}$ 由式(2-40)	$K_{(d)}$ 幾何平均
15	8083.2 \pm 216.5	55134.5 \pm 883.4	24.8 \pm 1.3	22.7 \pm 0.6	23.7 \pm 0.7
25	7680.9 \pm 150.7	52654.1 \pm 1387.4	18.4 \pm 0.7	17.1 \pm 0.6	17.7 \pm 0.4
35	7493.6 \pm 112.4	51859.0 \pm 1389.4	11.9 \pm 0.3	12.6 \pm 0.4	12.2 \pm 0.3
45	7399.1 \pm 86.7	46423.6 \pm 909.9	9.4 \pm 0.2	10.13 \pm 0.2	9.8 \pm 0.2

單雙體自結合為雙體之平均標準焓 $\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1} = -23.1 \pm 0.5$

單雙體自結合之平均標準熵 $\Delta S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = -53.8 \pm 1.7$

第四章 2-吡咯甲酸甲酯於不同溶液中的氫鍵自結合

4.1 摘要

2-吡咯甲酸甲酯(methyl pyrrole-2-carboxylate, MPC)分子於正庚烷、正辛烷、甲基環己烷、四氯乙烯及三氯乙烯等溶液中，屬於單體伴隨順、反兩式轉換的雙體自結合系統。本章為利用傅立葉轉換紅外光譜儀進行實驗後所得到的數據，配合第二章所推導出單體自結合為雙體伴隨順、反兩式轉換的順式單體公式(2-21)、反式單體公式(2-22)及雙體公式(2-23)，對實驗數據進行分析的結果。然而，前述三條公式已於第二章說明其相依性導致無法獨立求解我們所需的參數，故我們由台大蘇志明教授以 PBE1PBE/6-311++G**層級所計算的順、反式單體總莫耳吸收係數比 $\varepsilon_c/\varepsilon_t$ ，方可克服因相依性所造成的困境，以決定出我們所需的光學及熱力學參數。

MPC 於不同溶劑中的 IR 實驗光譜，其單體 N-H 基的吸收範圍內表現出一較大的主峰與一較小的肩峰(見圖 1.3)，又溶液中僅有 MPC 會產生 N-H 基的吸收現象，故推測此兩吸收峰應為 MPC 的兩種不同異構體所造成。除此之外，我們發現於定溫下此兩吸收峰的比例為定值。若主峰與肩峰的總吸收度分別為 A_{major} 及 A_{shoulder} ，則

$$\frac{A_{\text{shoulder}}}{A_{\text{major}}} = \text{const.} \quad (4-1)$$

當溶液濃度極稀時，上式可根據比爾定律(Beer-Lambert Law)得到

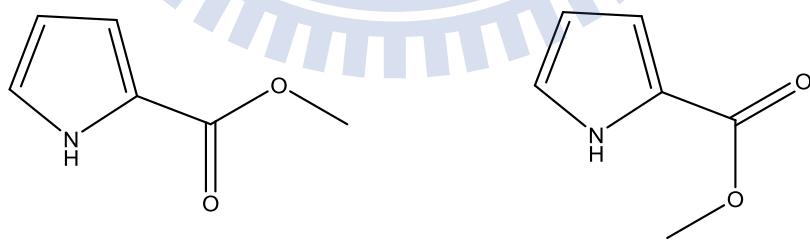
$$\frac{[B_{\text{shoulder}}]}{[B_{\text{major}}]} = \text{const.}' \quad (4-2)$$

上式中 $[B_{\text{shoulder}}]$ 與 $[B_{\text{major}}]$ 分別為造成肩峰及主峰的 MPC 異構體的體積

莫耳濃度。由上式可得知此兩異構體存在一平衡關係式



在台大蘇志明教授的協助下，經由 PBE1PBE/6-311++G**層級的預測，確認最大吸收位置位於較高頻率的肩峰為 MPC 的反式單體(即 B_{shoulder})所造成；最大吸收位置位於較低頻率的主峰為 MPC 的順式單體(即 B_{major})所造成。MPC 的順、反式單體分別如圖 4.1(a)及 4.1(b)。



(a)

(b)

圖 4.1 (a)MPC 的順式單體；(b)MPC 的反式單體。

4.2 實驗

4.2.1 儀器設備

1. 紅外線光譜儀型號為 Digilab Excalibur HE Series FTS3100，解析度可至 0.25 cm^{-1} ，樣品槽(sample compartment)外接 Thermo NESLAB RTE17 恒溫控制水槽以控制樣品槽溫度，溫度誤差為 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
2. Omega Model HH22 (Type J-K thermocouple) 電子溫度計，外接於樣品槽。
3. Buck Scientific CaF_2 鹽片 (cell，厚度為 0.6 mm)。
4. Ohaus Explorer E10640 電子天平，精密度可至小數點第四位。
5. Hamilton 微量注射針筒 (1 mL、0.5 mL 及 0.05 mL)。
6. Mitsuba 1 mL 針筒及 Maru-Kyu 注射針頭。
7. Nichiden-Rika Glass 10 ml 及 50 ml 玻璃瓶。
8. Kimble Glass 4 ml Vial (小玻璃瓶) 含中空塑膠瓶蓋。
9. Chem Glass white septum stopper (血清栓)。

4.2.2 實驗藥品

- (1) 2-吡咯甲酸甲酯 (methyl pyrrole-2-carboxylate)：ALDRICH 藥廠，純度 97 %。
- (2) 甲基環己烷 (methylcyclohexane)：Tedia 藥廠，純度 99.96 %。
- (3) 正庚烷 (heptane)：ECHO 藥廠，HPLC 級，純度 99.8 %。
- (4) 正辛烷 (octane)：Tedia 藥廠，純度 98 %。
- (5) 四氯乙烯 (tetrachloroethylene)：Tedia 藥廠，HPLC/Spectra 級，純度 99.98 %。
- (6) 三氯乙烯 (trichloroethylene)：J. T. Baker 藥廠，純度 99.99%。

4.2.3 實驗步驟

1. 母液配置

- (1) 取 10 mL 樣品瓶及血清栓，以電子天秤秤重並記錄後歸零。
- (2) 取適量的藥品於 10 mL 樣品瓶中，以電子天秤秤重並記錄後歸零。
- (3) 以 1 mL 之微量注射針筒吸取所需的溶劑至同一個 10 mL 樣品瓶中，以電子天秤秤重並記錄。隨後利用血清栓將樣品瓶封住，並在封口處以 parafilm 封好。此時樣品瓶中的溶液為母液。

2. 稀釋液配置

- (1) 取 4 mL 小玻璃瓶及血清栓，以電子天秤秤重並記錄後歸零。
- (2) 以 1 mL 的微量注射針筒吸取適量的母液於 4 mL 小玻璃瓶中，以電子天秤秤重並記錄後歸零。
- (3) 以 1 mL 的微量注射針筒吸取適量的溶劑於 4 mL 小玻璃瓶中，以電子天秤秤重並記錄。隨後利用血清栓將小玻璃瓶封住，並在封口處以 parafilm 封好。此時小玻璃瓶中的溶液為稀釋液。
- (4) 重複步驟(1) - (3)，直到達到所需要的稀釋液瓶數。

3. IR 實驗操作

- (1) 察看恆溫水槽(thermostatic water bath)中的循環水是否足夠，若足夠則將恆溫水槽固定於某一溫度。由於恆溫水槽和樣品槽之間會有熱損失，故恆溫水槽所設定的溫度必高於樣品槽的溫度。為了測得樣品槽內系統的實際溫度，將樣品槽以電子溫度計(thermocouple)連接。系統溫度則以電子溫度計所量測的溫度為準。藉由不斷地調控恆溫水槽的溫度，直到電子溫度計所量測的溫度與我們所需的系統溫度一致，並且穩定而不隨時間改變。
- (2) 將光譜儀開機，並確認入射光的干涉圖譜(interferogram)，其中心爆發點(centerburst)的強度在 ± 10 伏特以內。
- (3) 將已注入溶劑的 CaF_2 鹽片置於樣品槽中等待熱平衡。當達到熱平

衡後，測其吸收光譜為背景值。背景值的掃描次數為 128 次。

- (4) 取出 CaF_2 鹽片，將溶劑倒入廢液瓶中，並以環己烷清洗鹽片再用氮氣吹乾。

(5) 汲取樣品瓶中的待測溶液，注入 CaF_2 鹽片後置於樣品槽中等待熱平衡。當達到熱平衡後，測其吸收光譜並扣除背景值。待測溶液的掃描次數為 128 次。

(6) 將實驗所測得的光譜以.SPC 的檔名儲存後取出 CaF_2 鹽片，將溶液倒入廢液瓶中，並以環己烷清洗鹽片再用氮氣吹乾。

(7) 重複步驟(5) - (6)，直到所有待測溶液的光譜皆測完為止。

4.3 伴隨順、反兩式單體轉換與雙體共存的自結合系統，其 IR 實驗數據處理

4.3.1 2-吡咯甲酸甲酯溶於正庚烷溶液

此系統於 15°C 、 20°C 、 25°C 及 30°C 下，分別進行十種不同濃度的 IR 吸收光譜實驗。此處以系統於 15°C 時為例，圖 4.2 為 MPC 於正庚烷溶液中，由 0.0142 至 $0.0509 \text{ mol L}^{-1}$ 等十種不同濃度的 N-H 基 IR 吸收光譜疊圖。圖中最大吸收位置由較高頻率至較低頻率的吸收峰分別為反式單體、順式單體及雙體吸收峰，其頻率分別為 3487.8 cm^{-1} 、 3470.5 cm^{-1} 及 3319.4 cm^{-1} 。

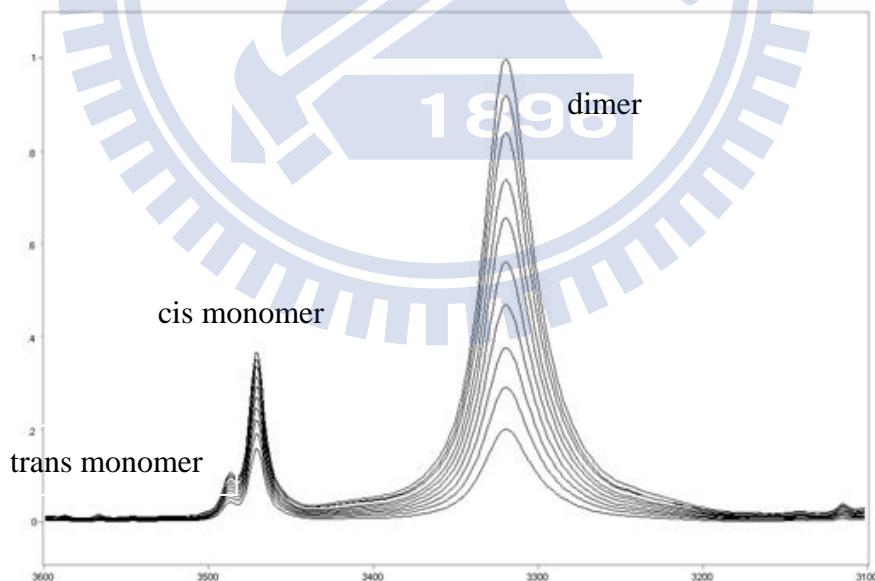


圖 4.2 2-吡咯甲酸甲酯於正庚烷系統中，在 15°C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下： $0.0509 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0470 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0428 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0388 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0347 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0306 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0265 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0224 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0184 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0142 \text{ mol L}^{-1}$ 。

由實驗所得到的 IR 光譜，我們利用 GRAMS 32/AI 光譜分析軟體，以高斯 - 勞倫茲混合分佈函數(Gauss-Lorentz mixed function)擬合順、反式單體及雙體的 N-H 基吸收峰，藉此獲得各吸收峰的總吸收度。此處以系統於 15°C 下濃度為 $0.0509 \text{ mol L}^{-1}$ 時所量測的 IR 光譜為例，圖 4.3 為 MPC 於正庚烷溶液中，對其順、反式單體及雙體的 N-H 基吸收峰所作的擬合圖。

由擬合的結果可獲得順、反式單體與雙體吸收峰的最大吸收位置、半高寬及總吸收度等實驗數據。在四個不同溫度下，MPC 於正庚烷溶液中的 IR 實驗數據，則如表 4.1 所示。

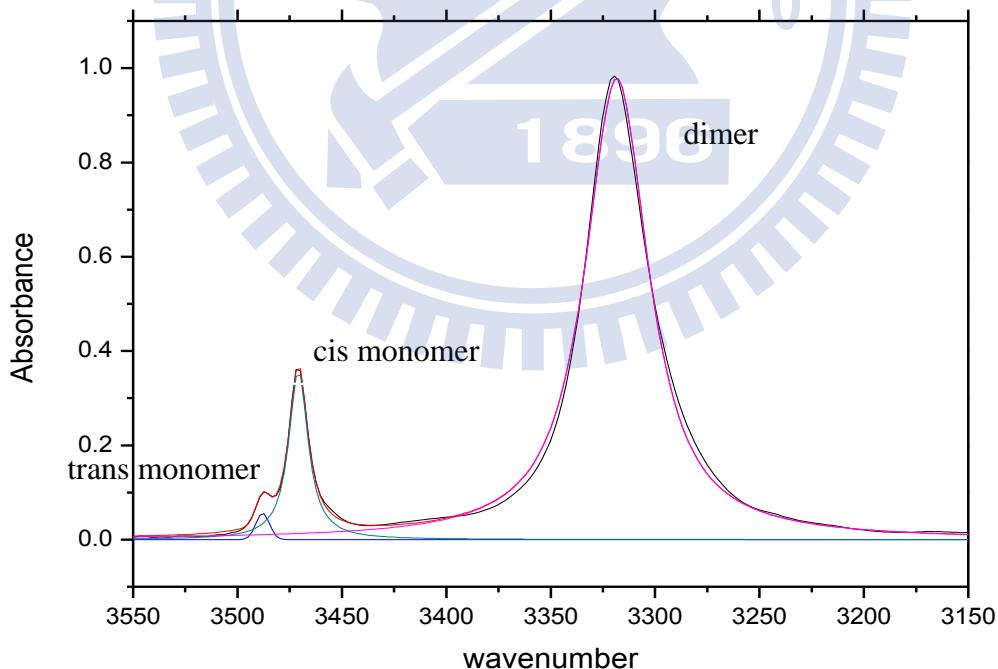


圖 4.3 2-吡咯甲酸甲酯於正庚烷系統中在 15°C ，濃度為 $0.0509 \text{ mol L}^{-1}$ 時所作的 NH 基適解譜線。

表 4.1 在不同溫度下，2-吡咯甲酸甲酯在正庚烷溶液系統中，各種濃度所量測到 IR 吸收光譜，擬合其順、反式單體及雙體所得到的最大吸收位置、半高寬與總吸收度。 $[B]_0$ 為配置濃度。

$[B]_0$ / mol L ⁻¹	反式單體吸收峰			順式單體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
$T = 15^\circ\text{C}$						
0.0509	3487.3	8.0	0.50	3470.1	11.3	6.58
0.0470	3487.4	8.0	0.48	3470.1	11.3	6.28
0.0428	3487.4	8.0	0.46	3470.1	11.3	5.95
0.0388	3487.4	8.0	0.43	3470.1	11.2	5.69
0.0347	3487.4	8.0	0.40	3470.1	11.2	5.21
0.0306	3487.4	8.0	0.37	3470.1	11.2	4.87
0.0265	3487.4	8.0	0.34	3470.1	11.2	4.41
0.0224	3487.5	8.0	0.31	3470.1	11.2	3.99
0.0184	3487.5	8.0	0.27	3470.1	11.1	3.46
0.0142	3487.5	8.0	0.23	3470.1	11.1	2.98
$T = 15^\circ\text{C}$						
$[B]_0$ / mol L ⁻¹	雙體吸收峰					
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹			
0.0509	3318.0	36.7	53.70			
0.0470	3318.1	36.7	49.09			
0.0428	3318.0	36.6	44.15			
0.0388	3318.0	36.6	39.10			
0.0347	3318.0	36.5	34.68			
0.0306	3318.0	36.5	29.58			
0.0265	3318.0	36.5	24.70			
0.0224	3318.0	36.4	19.81			
0.0184	3318.0	36.4	15.27			
0.0142	3318.0	36.4	10.59			

接續上表

[B] _o / mol L ⁻¹	反式單體吸收峰			順式單體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 20 °C						
0.0509	3487.6	8.1	0.54	3470.3	11.5	6.89
0.0466	3487.5	8.0	0.51	3470.3	11.4	6.50
0.0425	3487.5	8.0	0.49	3470.3	11.3	6.20
0.0385	3487.5	8.0	0.45	3470.3	11.3	5.80
0.0344	3487.6	8.0	0.42	3470.3	11.3	5.39
0.0304	3487.6	8.0	0.39	3470.3	11.2	5.00
0.0264	3487.6	8.0	0.36	3470.3	11.2	4.58
0.0223	3487.6	8.1	0.32	3470.3	11.2	4.12
0.0183	3487.7	8.0	0.28	3470.3	11.2	3.60
0.0142	3487.7	8.0	0.24	3470.3	11.2	3.02
[B] _o / mol L ⁻¹	雙體吸收峰					
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹			
T = 20 °C						
0.0509	3318.7	37.2	51.46			
0.0466	3318.7	37.1	46.17			
0.0425	3318.7	37.0	41.77			
0.0385	3318.7	36.9	37.00			
0.0344	3318.7	36.9	31.54			
0.0304	3318.7	36.8	26.73			
0.0264	3318.7	36.8	22.75			
0.0223	3318.7	36.8	18.14			
0.0183	3318.7	36.7	13.84			
0.0142	3318.6	36.7	9.89			

接續上表

[B] ₀ / mol L ⁻¹	反式單體吸收峰			順式單體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
$T = 25^\circ\text{C}$						
0.0507	3487.7	8.0	0.58	3470.5	11.5	7.22
0.0469	3487.7	8.1	0.55	3470.5	11.6	6.80
0.0429	3487.7	8.1	0.52	3470.5	11.6	6.51
0.0387	3487.8	8.1	0.49	3470.5	11.5	6.10
0.0347	3487.8	8.1	0.45	3470.5	11.5	5.69
0.0306	3487.8	8.1	0.42	3470.5	11.5	5.24
0.0265	3487.8	8.1	0.38	3470.5	11.5	4.76
0.0224	3487.8	8.1	0.34	3470.5	11.4	4.29
0.0183	3487.8	8.1	0.30	3470.5	11.4	3.71
0.0143	3487.8	8.1	0.25	3470.5	11.3	3.11
[B] ₀ / mol L ⁻¹	雙體吸收峰					
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹			
$T = 25^\circ\text{C}$						
0.0507	3320.2	37.6	46.49			
0.0469	3319.3	37.6	43.84			
0.0429	3319.3	37.6	37.89			
0.0387	3319.3	37.5	34.23			
0.0347	3319.3	37.5	29.67			
0.0306	3319.3	37.4	25.26			
0.0265	3319.3	37.4	20.60			
0.0224	3319.3	37.3	16.51			
0.0183	3319.3	37.2	12.49			
0.0143	3319.2	37.2	8.66			

接續上表

[B] _o / mol L ⁻¹	反式單體吸收峰			順式單體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 30 °C						
0.0502	3488.0	8.3	0.62	3470.7	11.9	7.54
0.0464	3488.0	8.1	0.59	3470.7	11.7	7.11
0.0424	3488.0	8.1	0.55	3470.7	11.7	6.78
0.0382	3488.1	8.5	0.52	3470.7	12.3	6.33
0.0342	3488.0	8.2	0.48	3470.7	11.7	5.84
0.0302	3488.0	8.2	0.44	3470.7	11.6	5.42
0.0261	3488.1	8.2	0.40	3470.7	11.6	4.92
0.0222	3488.1	8.2	0.36	3470.7	11.6	4.40
0.0182	3488.1	8.2	0.31	3470.7	11.5	3.83
0.0141	3488.1	8.2	0.26	3470.7	11.5	3.19
[B] _o / mol L ⁻¹	雙體吸收峰					
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹			
T = 30 °C						
0.0502	3320.0	38.3	44.39			
0.0464	3320.0	38.1	40.32			
0.0424	3320.0	38.0	35.58			
0.0382	3319.7	39.6	31.39			
0.0342	3320.0	38.0	27.42			
0.0302	3320.0	37.8	23.04			
0.0261	3320.0	37.7	18.94			
0.0222	3320.0	37.7	15.00			
0.0182	3319.9	37.6	11.51			
0.0141	3319.9	37.6	7.94			

除了上述表中藉由擬合各吸收峰所獲得的總吸收度，尚須決定出單體順、反兩式轉換的平衡常數 K_1 ，方可利用第二章所推導出的公式(2-21)、(2-22)及(2-23)以決定我們所需的各項參數。在四個不同溫度下，反、順式單體總吸收度比 A_t/A_c 對配置濃度 $[B]_0$ 作圖，則如圖 4.4 所示。由圖可看出 A_t/A_c 於某特定溫度下趨近為一定值。將每個溫度下由十種不同濃度量測到的總吸收度比 A_t/A_c 取平均值，以及台大蘇志明教授協助下由 PBE1PBE /6-311++G**層級所計算的順、反式單體總莫耳吸收係數比 $\varepsilon_c/\varepsilon_t$ ，即可藉由式(2-24)可首先估計出 K_1 ，即

$$K_1 = \frac{A_t}{A_c} \times \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_t}$$

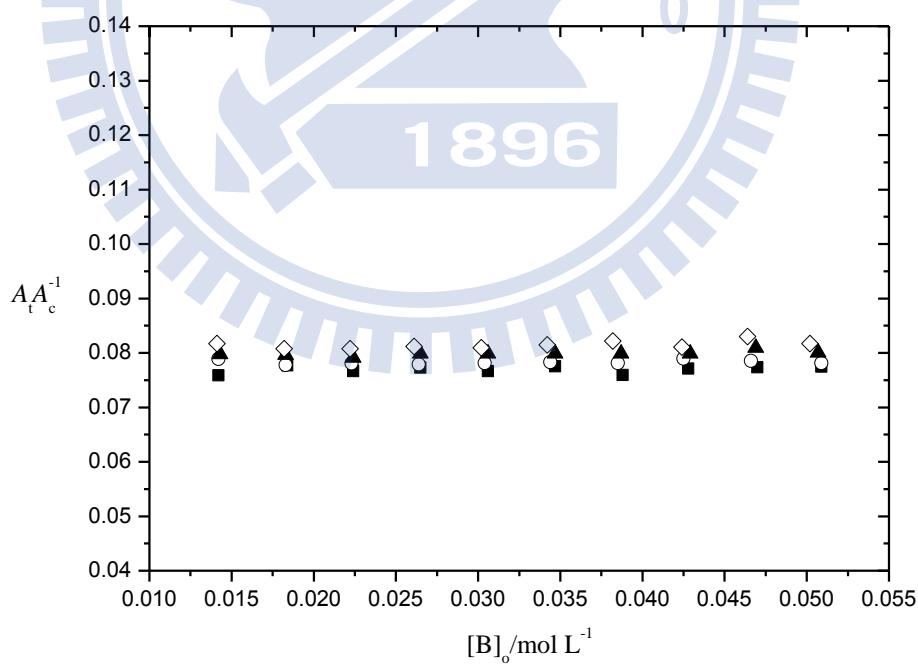


圖 4.4 於四個不同溫度下，反、順式單體的總吸收度比 A_t/A_c 對配置濃度 $[B]_0$ 作圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C ，(—○—) 20°C ，(—▲—) 25°C ，(—◇—) 30°C 。

由擬合雙體吸收峰所得到的總吸收度 A_d ，利用單體自結合為雙體伴隨單體順、反兩式轉換的雙體公式(2-23)，即

$$\frac{[B]_o}{A_d} = \frac{2}{\varepsilon_d} + \frac{1+K_1}{\sqrt{\varepsilon_d K_2 / c^\circ}} \frac{1}{\sqrt{A_d}}$$

將四個不同溫度下的實驗數據分別以 $Y = [B]_o / A_d$ 對 $X = 1 / \sqrt{A_d}$ 作圖，如圖 4.5 所示。藉由作圖可得到四組不同溫度下的斜率 $P_d = (1 + K_1) / \sqrt{\varepsilon_d K_2 / c^\circ}$ 及截距 $Q_d = 2 / \varepsilon_d$ ，並可由斜率及截距分別決定出自結合平衡常數 K_2 與雙體總莫耳吸收係數 ε_d 。

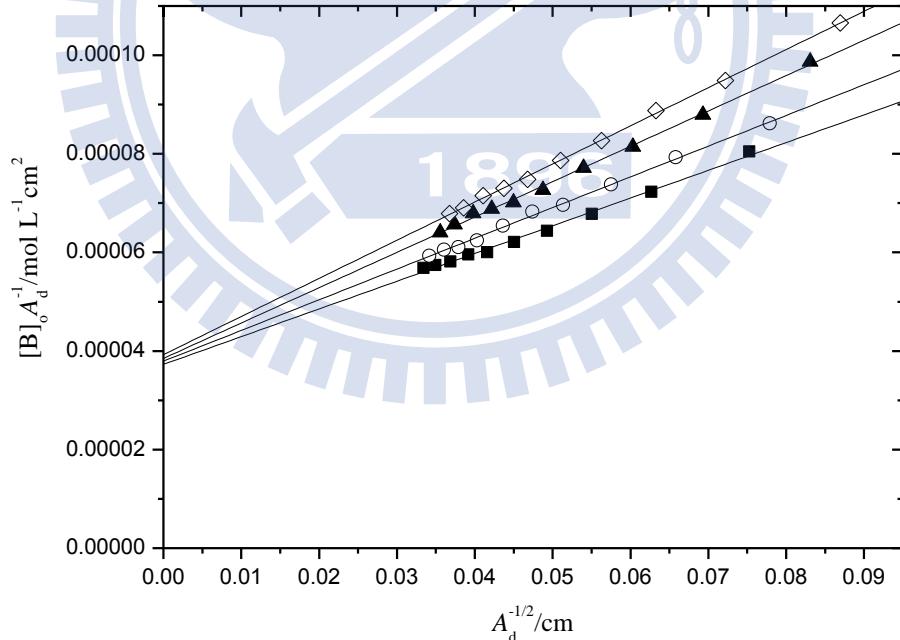


圖 4.5 由公式 (2-23) 所得之 2-吡咯甲酸甲酯於正庚烷溶劑中，四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C ，(—○—) 20°C ，(—▲—) 25°C ，(—◇—) 30°C 。

由擬合順式單體吸收峰所得到的總吸收度 A_c 、已知的單體順、反兩式轉換的平衡常數 K_1 及自結合平衡常數 K_2 ，利用單體自結合為雙體伴隨單體順、反兩式轉換的順式單體公式(2-21)，即

$$\frac{[B]_o}{A_c} = \frac{1+K_1}{\varepsilon_c} + \frac{2K_2}{c^* \varepsilon_c^2} A_c$$

將四個不同溫度下的實驗數據分別以 $Y = [B]_o/A_c$ 對 $X = A_c$ 作圖，則如圖 4.6 所示，可得到四組不同溫度下的斜率 $P_c = 2K_2/(c^* \varepsilon_c^2)$ 及截距 $Q_c = (1+K_1)/\varepsilon_c$ ，並決定出順式單體總莫耳吸收係數 ε_c 。

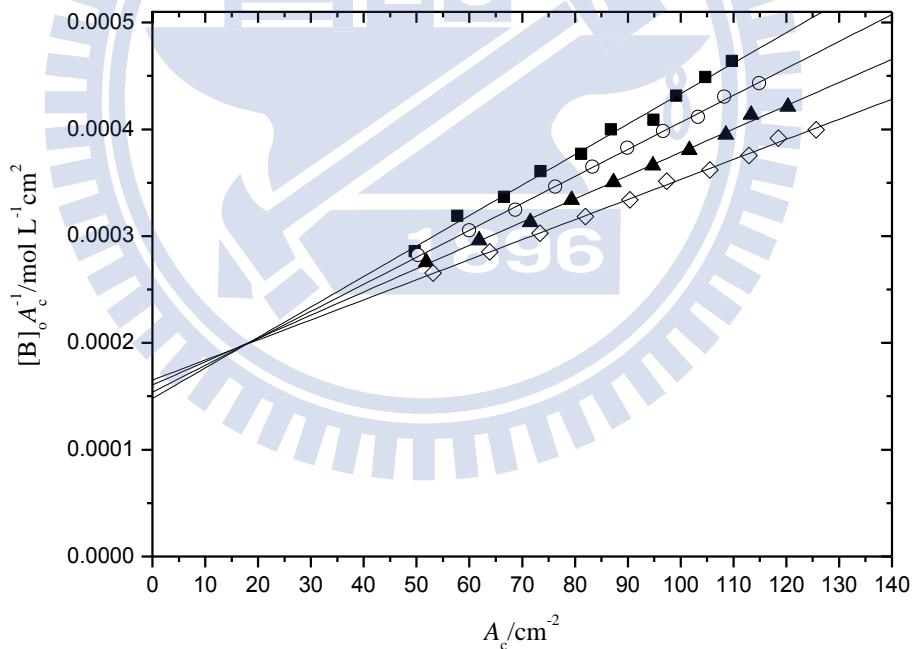


圖 4.6 由公式 (2-21) 所得之 2-吡咯甲酸甲酯於正庚烷溶劑中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C, (—○—) 20°C, (—▲—) 25°C, (—◇—) 30°C。

由擬合反式單體吸收峰所得到的總吸收度 A_t 、已知的順式單體總莫耳吸收係數 ε_c 、單體順反兩式轉換的平衡常數 K_1 及自結合平衡常數 K_2 ，利用單體自結合為雙體伴隨單體順、反兩式轉換的反式單體公式 (2-22)，即

$$\frac{[B]_o}{A_t} = \frac{1 + K_1}{\varepsilon_t K_1} + \frac{2K_2}{c^\circ \varepsilon_t \varepsilon_c K_1} A_c$$

將四個不同溫度下的實驗數據分別以 $Y = [B]_o/A_t$ 對 $X = A_c$ 作圖，則如圖 4.7 所示，可得到四組不同溫度下的斜率 $P_t = 2K_2/(c^\circ \varepsilon_t \varepsilon_c K_1)$ 及截距 $Q_t = (1 + K_1)/(\varepsilon_t K_1)$ ，並決定出反式單體總莫耳吸收係數 ε_t 。

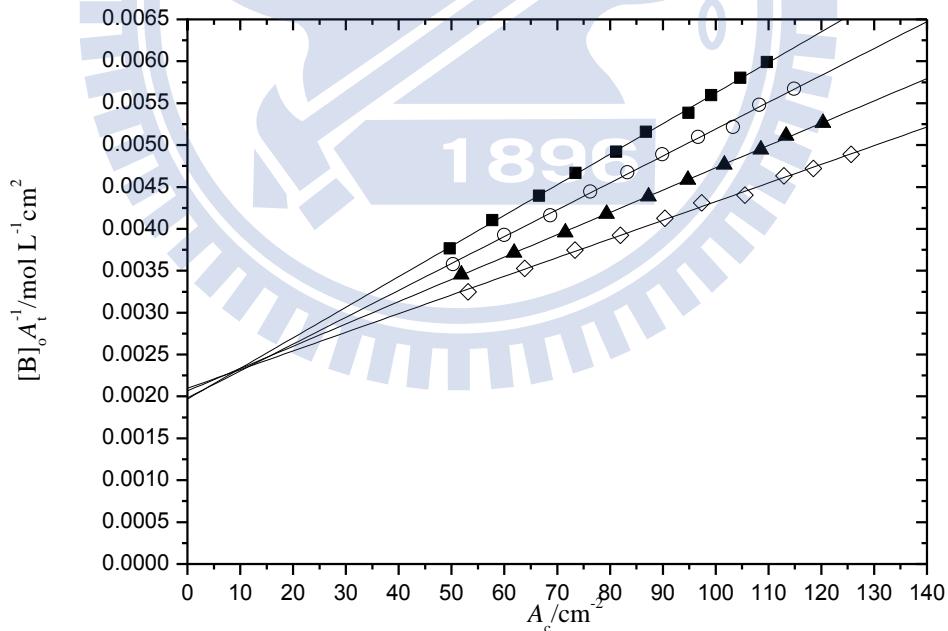


圖 4.7 由公式 (2-22) 所得之 2-吡咯甲酸甲酯於正庚烷溶劑中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C, (—○—) 20°C, (—▲—) 25°C, (—◇—) 30°C。

將四個不同溫度下所決定的單體順、反兩式轉換平衡常數 K_1 ，以及自結合平衡常數 K_2 利用式(2-25)作 van't Hoff 圖，即

$$\ln K_i = \frac{\Delta S_i^\ominus}{R} - \frac{\Delta H_i^\ominus}{R} \frac{1}{T} \quad i = 1, 2$$

由上式分別以 $Y = \ln K_1$ 及 $Y = \ln K_2$ 對 $X = 1/T$ 作線性迴歸，如圖 4.8 及 4.9 所示。圖 4.8 的迴歸線，可由斜率及截距分別得到單體順、反兩式轉換的標準反應焓 ΔH_1^\ominus 及反應熵 ΔS_1^\ominus ；圖 4.9 的迴歸線，可由斜率及截距分別得到單體自結合為雙體的標準反應焓 ΔH_2^\ominus 及反應熵 ΔS_2^\ominus

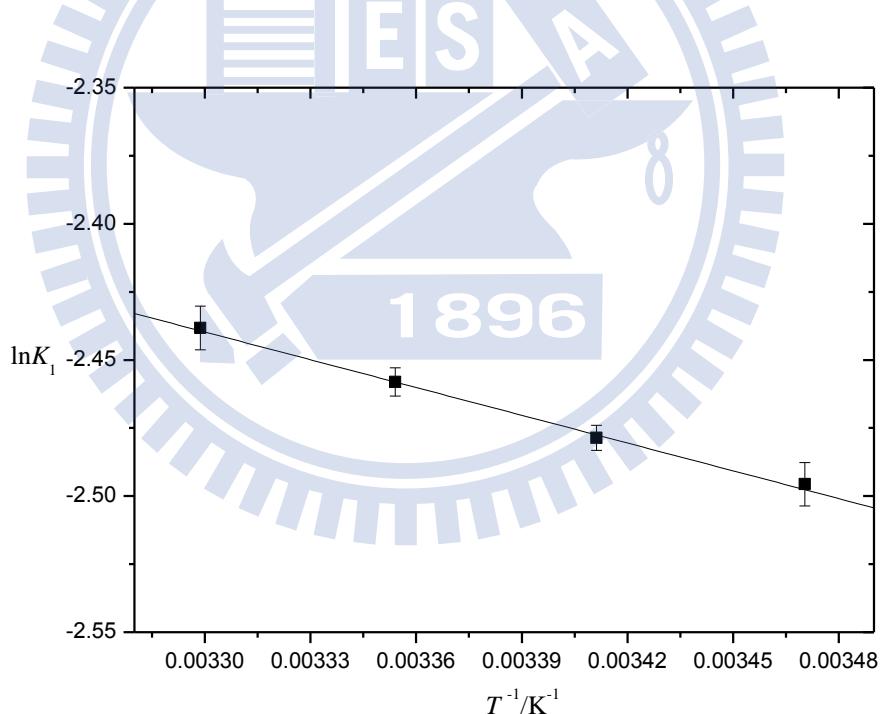


圖 4.8 2-吡咯甲酸甲酯於正庚烷溶液中，以 $\ln K_1$ 對 $1/T$ 作 van't Hoff 圖。 K_1 為單體順、反兩式轉換平衡常數。

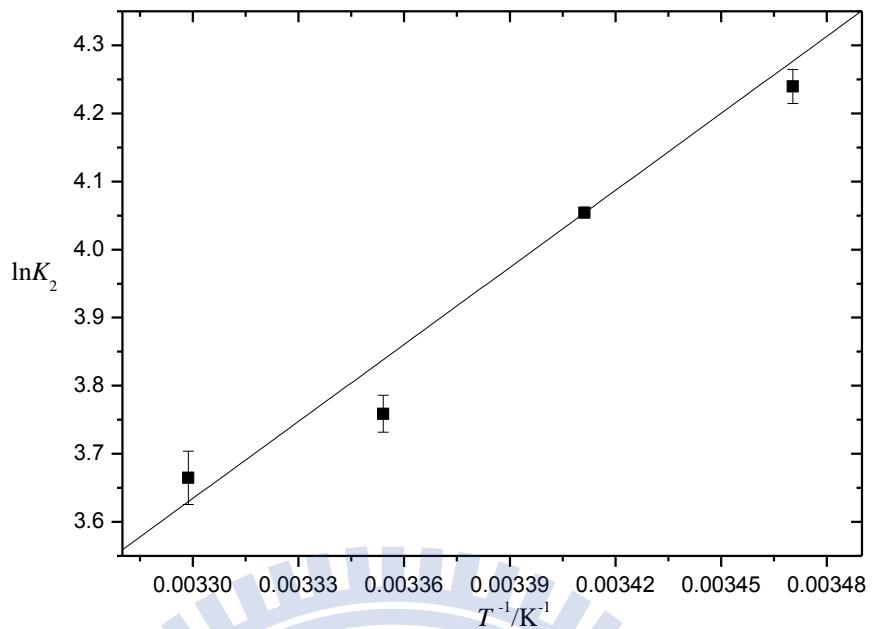


圖 4.9 2-吡咯甲酸甲酯於正庚烷溶液中，由 $\ln K_2$ 對 $1/T$ 作 van't Hoff 圖。 K_2 為自結合平衡常數。

由以上各種作圖所得到的順式單體總莫耳吸收係數 ε_c 、反式單體總莫耳吸收係數 ε_t 、雙體總莫耳吸收係數 ε_d 、單體順反兩式轉換平衡常數 K_1 、自結合平衡常數 K_2 、單體順反兩式轉換的反應焓 ΔH_1^\ominus 及反應熵 ΔS_1^\ominus 、單體自結合為雙體的反應焓 ΔH_2^\ominus 及反應熵 ΔS_2^\ominus ，皆列於表 4.2。

表 4.2 2-吡咯甲酸甲酯於正庚烷溶劑中，在不同溫度下求得之單體順反兩式轉換平衡常數 K_1 、單體自結合為雙體的平衡常數 K_2 、順式單體總莫耳吸收係數 ϵ_c 、反式單體總莫耳吸收係數 ϵ_t 、雙體總莫耳吸收係數 ϵ_d 、單體順反兩式轉換標準反應焓 ΔH_1^\ominus 與反應熵 ΔS_1^\ominus ，以及單體自結合為雙體的標準反應焓 ΔH_2^\ominus 及反應熵 ΔS_2^\ominus 。

溫度 /°C	K_2	K_1	平衡常數		順式單體 ϵ_c /cm ² mol ⁻¹ L	反式單體 ϵ_t /cm ² mol ⁻¹ L	總莫耳吸收係數 ϵ_d /cm ² mol ⁻¹ L
			單體自結合為雙體	單體順反兩式轉換			
15	69.0±3.4	0.0823±0.0006	7313.2±342.5	6813.8±107.2	53642.7±1062.7		
20	57.3±1.7	0.0838±0.0004	7046.6±125.9	6518.1±153.0	52724.6±763.4		
25	42.7±1.2	0.0855±0.0004	6760.3±159.0	6137.9±39.7	52529.4±886.7		
30	38.7±0.6	0.0873±0.0007	6582.4±112.2	5938.8±95.8	50941.7±552.6		

單體自結合為雙體的標準反應焓 ΔH_2^\ominus / kJ mol⁻¹ = -29.43±1.95

單體順反兩式轉換之標準反應焓 ΔH_1^\ominus / kJ mol⁻¹ = 2.85±0.48

單體自結合為雙體的標準反應熵 ΔS_2^\ominus / J mol⁻¹K⁻¹ = -66.97±6.65

單體順反兩式轉換之標準反應熵 ΔS_1^\ominus / J mol⁻¹K⁻¹ = -10.84±1.62

4.3.2 2-吡咯甲酸甲酯溶於正辛烷溶液

此系統於 15°C 、 25°C 、 35°C 及 45°C 下，分別進行十種不同濃度的 IR 吸收光譜實驗。此處以系統於 15°C 時為例，圖 4.10 為 MPC 於正辛烷溶液中，由 0.0141 至 $0.0505 \text{ mol L}^{-1}$ 等十種不同濃度的 N-H 基 IR 吸收光譜疊圖。圖中最大吸收位置由較高頻率至較低頻率的吸收峰分別為反式單體、順式單體及雙體吸收峰，其頻率分別為 3487.8 cm^{-1} 、 3470.4 cm^{-1} 及 3319.4 cm^{-1} 。

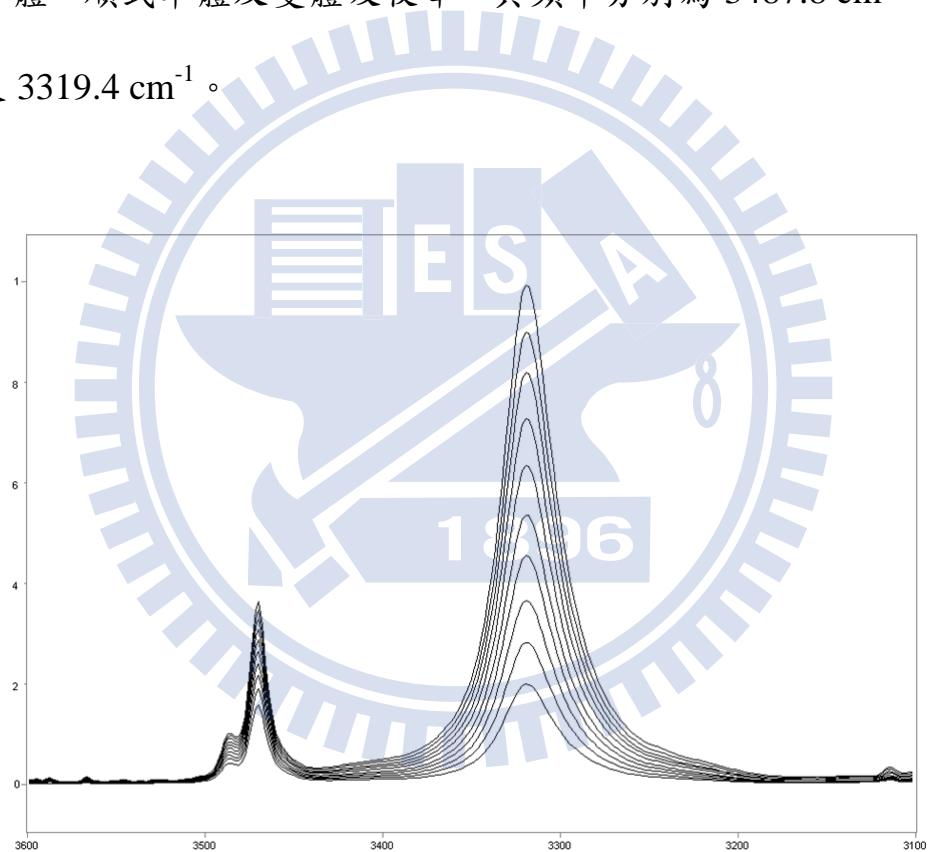


圖 4.10 2-吡咯甲酸甲酯於正辛烷溶液中，在 15°C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下： $0.0505 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0466 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0425 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0385 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0344 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0304 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0264 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0223 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0181 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0141 \text{ mol L}^{-1}$ 。

由實驗所得到的 IR 光譜，我們以高斯-勞倫茲混合分佈函數 (Gauss-Lorentz mixed function) 擬合順、反式單體及雙體的 N-H 基吸收峰，藉此獲得各吸收峰的總吸收度。此處以系統於 15°C 下濃度為 $0.0505 \text{ mol L}^{-1}$ 時所量測的 IR 光譜為例，圖 4.11 為 MPC 於正辛烷溶液中，對其順、反式單體及雙體的 N-H 基吸收峰所作的擬合圖。

由擬合的結果可獲得順、反式單體與雙體吸收峰的最大吸收位置、半高寬及總吸收度等實驗數據。在四個不同溫度下，MPC 於正辛烷溶液中的 IR 實驗數據，則如表 4.3 所示。

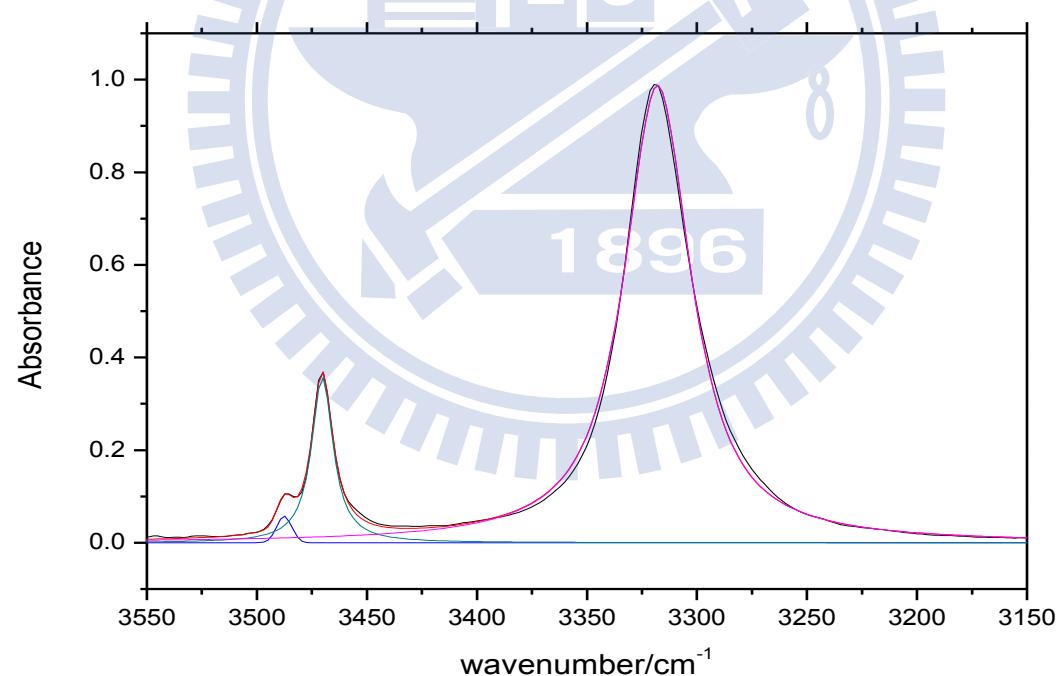


圖 4.11 2-吡咯羧酸甲酯於正辛烷系統中在 15°C ，濃度為 $0.0505 \text{ mol L}^{-1}$ 時所作的 NH 基適解譜線。

表 4.3 在不同溫度下，2-吡咯甲酸甲酯在正辛烷溶液中，各種濃度所量測到的 IR 吸收光譜，擬合其順、反式單體及雙體吸收峰所得到的最大吸收位置、半高寬與總吸收度。 $[B]_0$ 為配置濃度。

$[B]_0$ / mol L ⁻¹	反式單體吸收峰			順式單體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
$T = 15^\circ\text{C}$						
0.0505	3486.8	8.0	0.52	3469.6	11.4	6.62
0.0466	3486.8	8.0	0.49	3469.6	11.5	6.37
0.0425	3486.8	8.0	0.47	3469.6	11.4	6.00
0.0385	3486.8	8.0	0.44	3469.6	11.4	5.61
0.0344	3486.8	8.0	0.40	3469.6	11.4	5.27
0.0304	3486.9	8.0	0.38	3469.6	11.3	4.92
0.0264	3486.9	8.0	0.34	3469.6	11.3	4.45
0.0223	3486.9	8.0	0.32	3469.6	11.3	4.01
0.0181	3486.9	8.0	0.27	3469.6	11.3	3.46
0.0141	3486.9	8.0	0.23	3469.6	11.3	2.98
$T = 15^\circ\text{C}$						
$[B]_0$ / mol L ⁻¹	雙體吸收峰					
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹			
0.0505	3317.5	36.8	53.87			
0.0466	3317.5	36.8	48.69			
0.0425	3317.5	36.7	43.81			
0.0385	3317.5	36.6	38.72			
0.0344	3317.5	36.6	33.72			
0.0304	3317.5	36.6	28.49			
0.0264	3317.4	36.5	24.09			
0.0223	3317.5	36.5	19.33			
0.0181	3317.5	36.5	14.89			
0.0141	3317.4	36.5	10.50			

接續上表

[B] ₀ / mol L ⁻¹	反式單體吸收峰			順式單體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 25 °C						
0.0507	3487.7	8.0	0.62	3470.3	11.9	7.81
0.0304	3487.8	8.2	0.44	3470.4	11.8	5.69
0.0273	3487.7	8.1	0.41	3470.4	11.4	5.20
0.0242	3487.8	8.2	0.37	3470.4	11.5	4.81
0.0212	3487.9	8.3	0.34	3470.4	11.7	4.47
0.0180	3487.8	8.1	0.31	3470.4	11.4	3.91
0.0151	3487.9	8.3	0.28	3470.4	11.6	3.52
0.0120	3487.9	8.2	0.23	3470.4	11.4	2.90
0.0088	3487.9	8.2	0.18	3470.4	11.4	2.36
0.0058	3487.9	8.2	0.13	3470.4	11.4	1.70
[B] ₀ / mol L ⁻¹	雙體吸收峰					
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹			
T = 25 °C						
0.0507	3319.5	38.2	44.18			
0.0304	3319.6	37.9	24.63			
0.0273	3319.5	37.5	20.60			
0.0242	3319.6	37.6	17.17			
0.0212	3319.6	37.5	14.53			
0.0180	3319.6	37.4	11.72			
0.0151	3319.6	37.4	9.11			
0.0120	3319.5	37.3	6.27			
0.0088	3319.4	37.4	4.12			
0.0058	3319.4	37.5	2.11			

接續上表

[B] ₀ / mol L ⁻¹	反式單體吸收峰			順式單體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
	T = 35 °C					
0.0508	3489.3	8.4	0.70	3471.7	12.5	8.40
0.0468	3489.3	8.4	0.67	3471.7	12.4	8.00
0.0428	3489.4	8.5	0.62	3471.7	12.5	7.52
0.0387	3489.3	8.4	0.58	3471.7	12.4	7.03
0.0346	3489.4	8.5	0.54	3471.7	12.3	6.53
0.0303	3489.3	8.4	0.49	3471.7	12.2	5.97
0.0264	3489.4	8.5	0.45	3471.7	12.1	5.43
0.0225	3489.4	8.5	0.40	3471.7	12.3	4.89
0.0181	3489.4	8.5	0.34	3471.7	12.1	4.15
0.0142	3489.4	8.5	0.29	3471.7	12.1	3.51

[B] _o / mol L ⁻¹	雙體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 35 °C			
0.0508	3320.9	39.6	39.29
0.0468	3320.9	39.9	35.86
0.0428	3320.9	39.7	31.43
0.0387	3320.8	39.7	27.98
0.0346	3320.9	39.5	24.01
0.0303	3320.8	39.8	19.91
0.0264	3320.8	39.4	16.55
0.0225	3320.8	40.1	13.45
0.0181	3320.8	39.9	9.38
0.0142	3320.8	40.5	6.81

接續上表

[B] _o / mol L ⁻¹	反式單體吸收峰			順式單體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
$T = 45^\circ C$						
0.0488	3491.0	8.3	0.77	3472.6	12.4	8.87
0.0450	3490.5	8.3	0.73	3472.0	12.5	8.40
0.0412	3490.0	8.3	0.68	3472.6	12.4	7.83
0.0371	3490.0	8.3	0.64	3472.6	12.4	7.34
0.0331	3490.0	8.4	0.57	3472.6	12.4	6.72
0.0293	3490.1	8.4	0.53	3472.6	12.4	6.18
0.0253	3490.1	8.4	0.47	3472.6	12.4	5.58
0.0214	3490.7	8.5	0.43	3472.1	12.5	4.96
0.0175	3490.7	8.5	0.36	3472.1	12.4	4.29
0.0135	3490.7	8.5	0.30	3472.1	12.4	3.54
$T = 45^\circ C$						
[B] _o / mol L ⁻¹	雙體吸收峰					
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹			
0.0488	3321.3	40.2	31.48			
0.0450	3322.1	40.4	28.90			
0.0412	3321.2	40.1	25.50			
0.0371	3321.2	40.0	21.43			
0.0331	3321.2	40.0	18.53			
0.0293	3321.2	40.3	15.82			
0.0253	3321.2	39.8	12.69			
0.0214	3322.1	40.7	9.83			
0.0175	3322.1	40.3	7.27			
0.0135	3322.0	41.1	4.92			

在四個不同溫度下，反、順式單體總吸收度比 A_t/A_c 對配置濃度 $[B]_0$ 作圖，則如圖 4.12 所示。由圖可看出 A_t/A_c 於某特定溫度下趨近為一定值。將每個溫度下由十種不同濃度量測到的總吸收度比 A_t/A_c 取平均值，以及台大蘇志明教授協助下由 PBE1PBE /6-311++G**層級所計算的順、反式單體總莫耳吸收係數比 $\varepsilon_c/\varepsilon_t$ ，藉由第二章所提及的式(2-24)可首先估計出 K_1 。

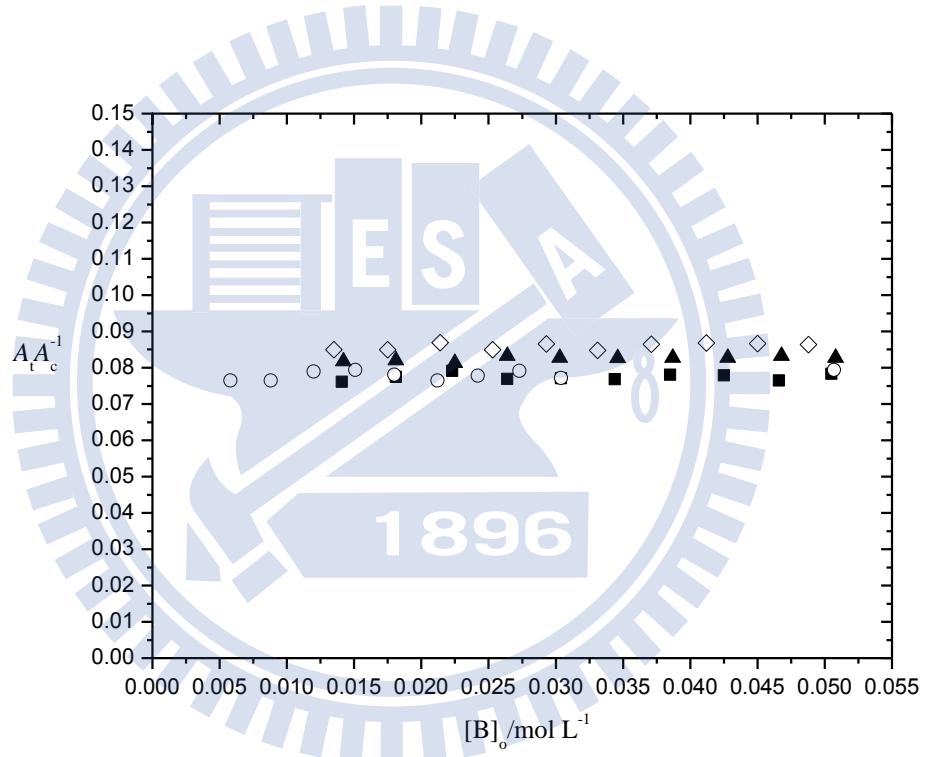


圖 4.12 於四個不同溫度下，反、順式單體的總吸收度比 A_t/A_c 對配置濃度 $[B]_0$ 作圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C ，(—○—) 25°C ，(—▲—) 35°C ，(—◇—) 45°C 。

由擬合雙體吸收峰所得到的總吸收度 A_d ，利用單體自結合為雙體伴隨單體順、反兩式轉換的雙體公式(2-23)，將四個不同溫度下的實驗數據分別以 $Y = [B]_0/A_d$ 對 $X = 1/\sqrt{A_d}$ 作圖，如圖 4.13 所示。藉由作圖可得到四組不同溫度下的斜率 $P_d = (1 + K_1)/\sqrt{\varepsilon_d K_2/c^\circ}$ 及截距 $Q_d = 2/\varepsilon_d$ ，並可由斜率及截距分別決定出自結合平衡常數 K_2 與雙體總莫耳吸收係數 ε_d 。

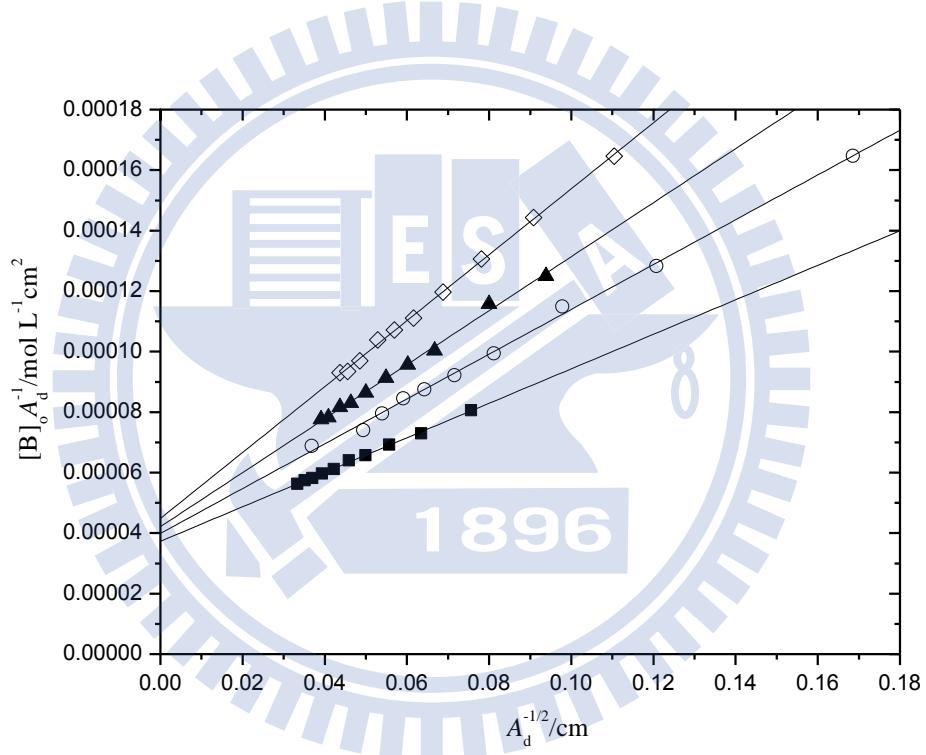


圖 4.13 由公式 (2-23) 所得之 2-吡咯甲酸甲酯於正辛烷溶劑中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C ，(—○—) 25°C ，(—▲—) 35°C ，(—◇—) 45°C 。

由擬合順式單體吸收峰所得到的總吸收度 A_c 、已知的單體順、反兩式轉換的平衡常數 K_1 及自結合平衡常數 K_2 ，利用單體自結合為雙體伴隨單體順、反兩式轉換的順式單體公式(2-21)，將四個不同溫度下的實驗數據分別以 $Y = [B]_o/A_c$ 對 $X = A_c$ 作圖，則如圖 4.14 所示，可得到四組不同溫度下的斜率 $P_c = 2K_2/(c^\circ \varepsilon_c^2)$ 及截距 $Q_c = (1+K_1)/\varepsilon_c$ ，並決定出順式單體總莫耳吸收係數 ε_c 。

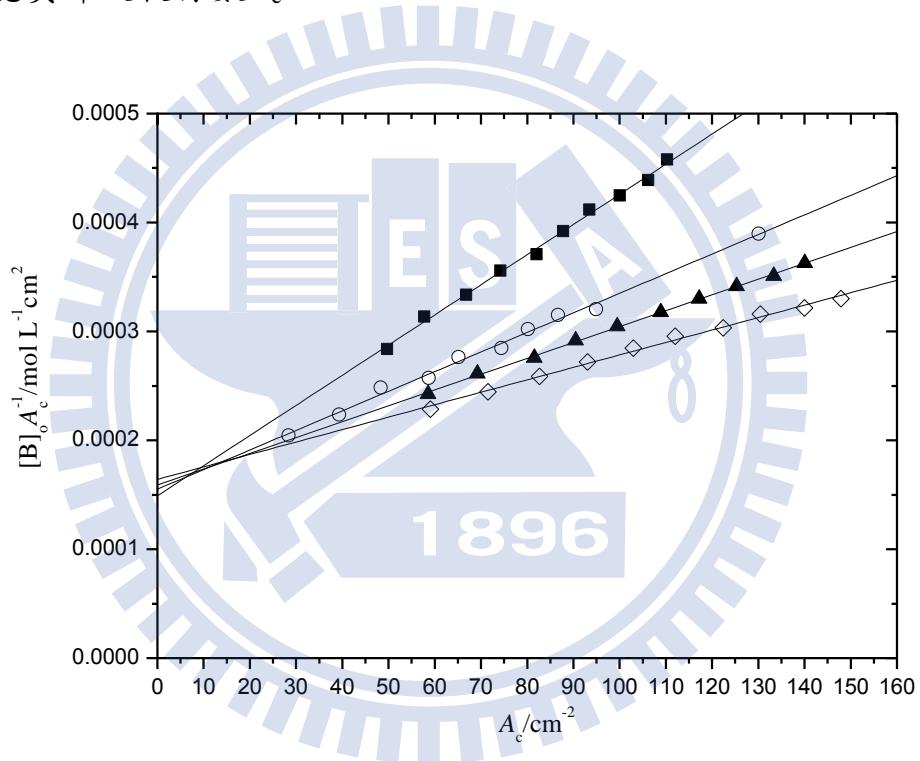


圖 4.14 由公式 (2-21) 所得之 2-吡咯甲酸甲酯於正辛烷溶劑中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C ，(—○—) 25°C ，(—▲—) 35°C ，(—◇—) 45°C 。

由擬合反式單體吸收峰所得到的總吸收度 A_t 、已知的順式單體總莫耳吸收係數 ε_c 、單體順、反兩式轉換的平衡常數 K_1 及自結合平衡常數 K_2 ，利用單體自結合為雙體伴隨單體順、反兩式轉換的反式單體公式(2-22)，將四個不同溫度下的實驗數據分別以 $Y = [B]_o/A_t$ 對 $X = A_c$ 作圖，則如圖 4.15 所示，可得到四組不同溫度下的斜率 $P_t = 2K_2/(c^\circ \varepsilon_t \varepsilon_c K_1)$ 及截距 $Q_t = (1 + K_1)/(\varepsilon_t K_1)$ ，並決定出反式單體總莫耳吸收係數 ε_t 。

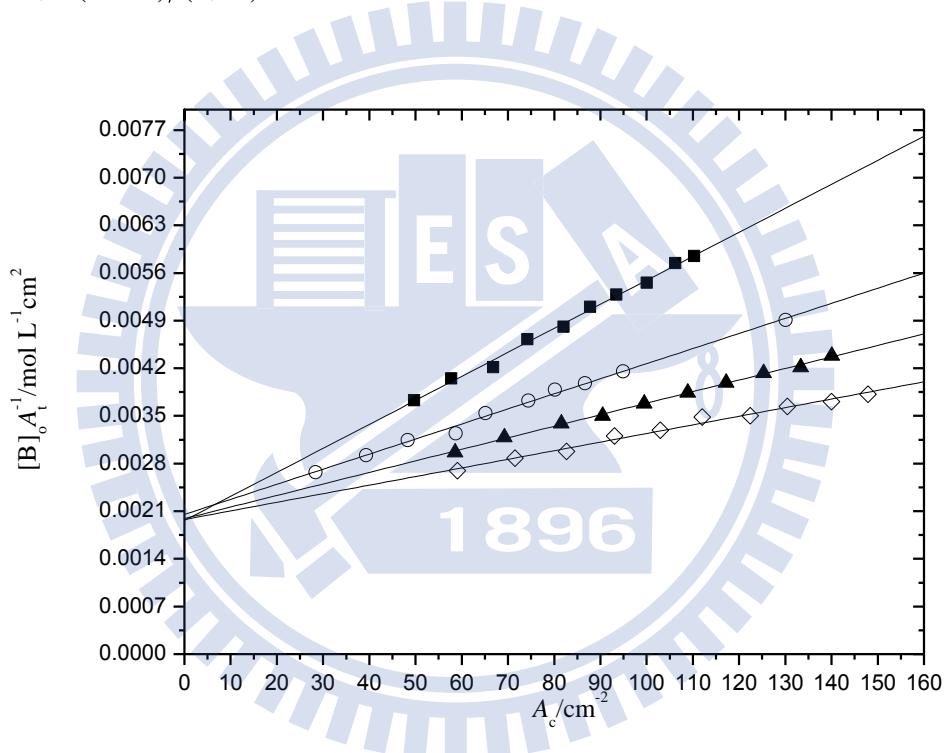


圖 4.15 由公式 (2-22) 所得之 2-吡咯甲酸甲酯於正辛烷溶劑中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C，(—○—) 25°C，(—▲—) 35°C，(—◇—) 45°C。

將四個不同溫度下所決定的單體順、反兩式轉換平衡常數 K_1 ，以及自結合平衡常數 K_2 利用式(2-25)作 van't Hoff 圖。由上式分別以 $Y = \ln K_1$ 及 $Y = \ln K_2$ 對 $X = 1/T$ 作線性迴歸，如圖 4.16 及 4.17 所示。圖 4.16 的迴歸線，可由斜率及截距分別得到單體順、反兩式轉換的反應焓 ΔH_1^\ominus 及反應熵 ΔS_1^\ominus ；圖 4.17 的迴歸線，可由斜率及截距分別得到單體自結合為雙體的反應焓 ΔH_2^\ominus 及反應熵 ΔS_2^\ominus

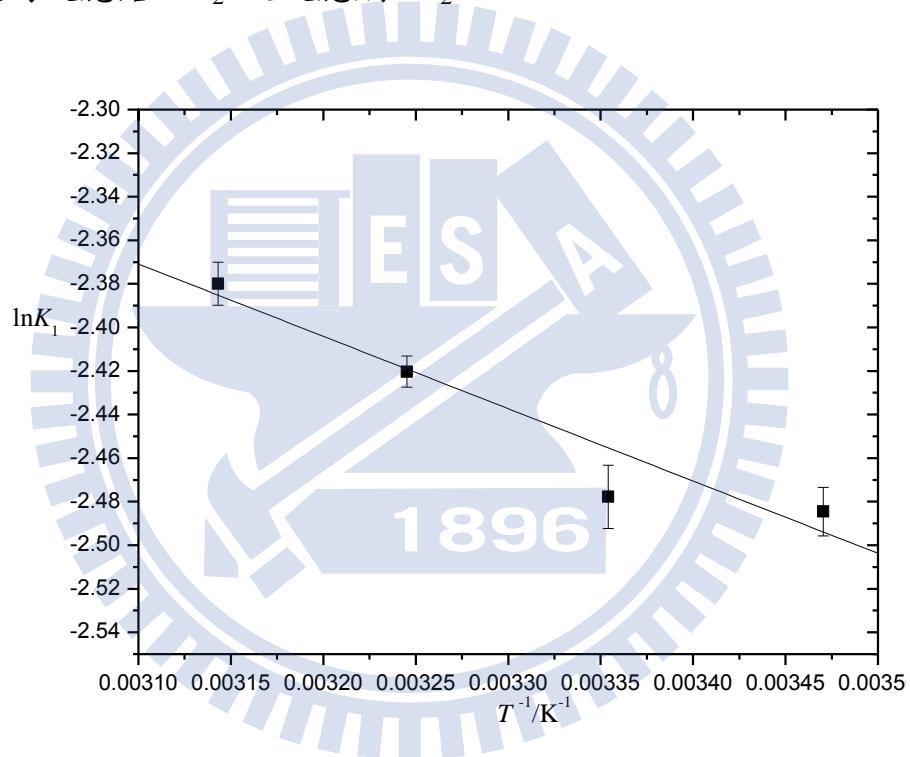


圖 4.16 2-吡咯甲酸甲酯於正辛烷溶液中，由 $\ln K_1$ 對 $1/T$ 作 van't Hoff 圖。 K_1 為單體順反兩式轉換平衡常數。

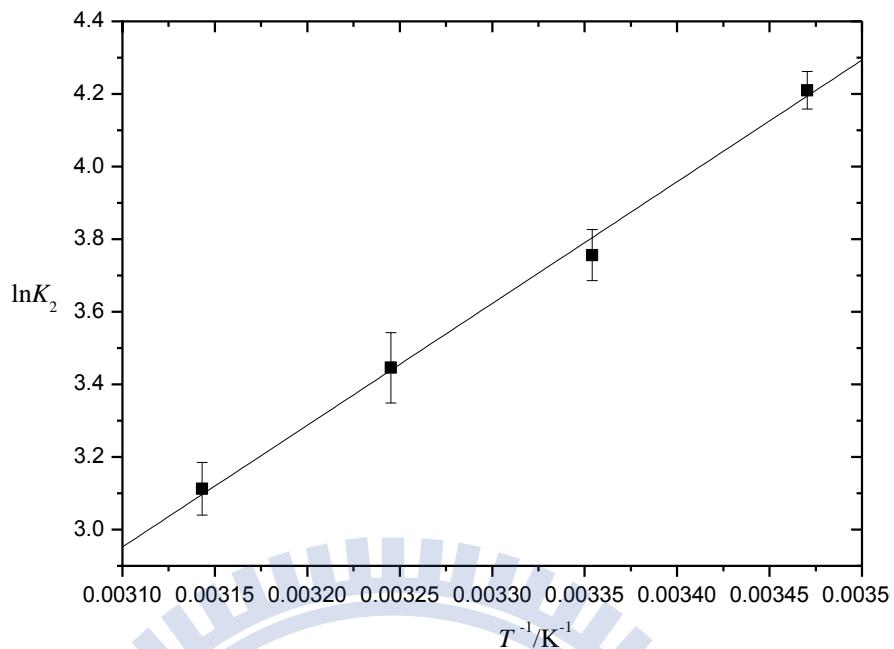


圖 4.17 2-吡咯甲酸甲酯於正辛烷溶液中，由 $\ln K_2$ 對 $1/T$ 作 van't Hoff 圖。 K_2 為單體自結合為雙體的平衡常數。

經由以上各種作圖所得到在四種不同溫度下，MPC 於正辛烷溶劑中的各項光譜及熱力學參數，皆列於表 4.4。

表 4.4 2-吡咯甲酸甲酯於正辛烷溶劑中，在不同溫度下求得之單體順反得之單體自結合為雙體的平衡常數 K_2 、順式單體總莫耳吸收係數 ε_c 、反式單體總莫耳吸收係數 ε_t 、雙體總莫耳吸收係數 ε_d 、單體順反兩式轉換標準反應焓 ΔH_1^\ominus 與反應熵 ΔS_1^\ominus ，以及單體自結合為雙體的標準反應焓 ΔH_2^\ominus 及反應熵 ΔS_2^\ominus 。

溫度 T /°C	K_2	平衡常數				總莫耳吸收係數 ε_d /cm ² mol ⁻¹ L
		單體自結合為雙體		順式單體 ε_c	反式單體 ε_t	
		單體順反兩式轉換 K_1	/cm ² mol ⁻¹ L	/cm ² mol ⁻¹ L	/cm ² mol ⁻¹ L	
15	67.3±1.6	0.0833±0.0010	7268.6±247.0	6615.1±238.3	53631.7±534.3	
25	42.7±0.8	0.0839±0.0013	6986.6±163.5	6293.4±88.4	50127.0±1392.5	
35	31.3±1.0	0.0888±0.0006	6851.1±77.8	6152.1±74.2	47464.3±1308.0	
45	22.5±0.2	0.0925±0.0009	6656.4±132.9	5970.1±159.1	44603.8±892.4	

單體自結合為雙體的標準反應焓 ΔH_2^\ominus / kJ mol⁻¹ = -27.42±2.16

單體順反兩式轉換之標準反應焓 ΔH_1^\ominus / kJ mol⁻¹ = 2.81±0.36

單體自結合為雙體的標準反應熵 ΔS_2^\ominus / J mol⁻¹K⁻¹ = -60.41±7.24

單體順反兩式轉換之標準反應熵 ΔS_1^\ominus / J mol⁻¹K⁻¹ = -11.00±1.18

4.3.3 2-吡咯甲酸甲酯溶於甲基環己烷溶液

此系統於 15°C 、 25°C 、 35°C 及 45°C 下，分別進行十種不同濃度的 IR 吸收光譜實驗。此處以系統於 15°C 時為例，圖 4.18 為 MPC 於正庚烷溶液中，由 0.0141 至 $0.0503 \text{ mol L}^{-1}$ 等十種不同濃度的 N-H 基 IR 吸收光譜疊圖。圖中最大吸收位置由較高頻率至較低頻率的吸收峰分別為反式單體、順式單體及雙體吸收峰，其頻率分別為 3485.4 cm^{-1} 、 3468.5 cm^{-1} 及 3318.6 cm^{-1} 。

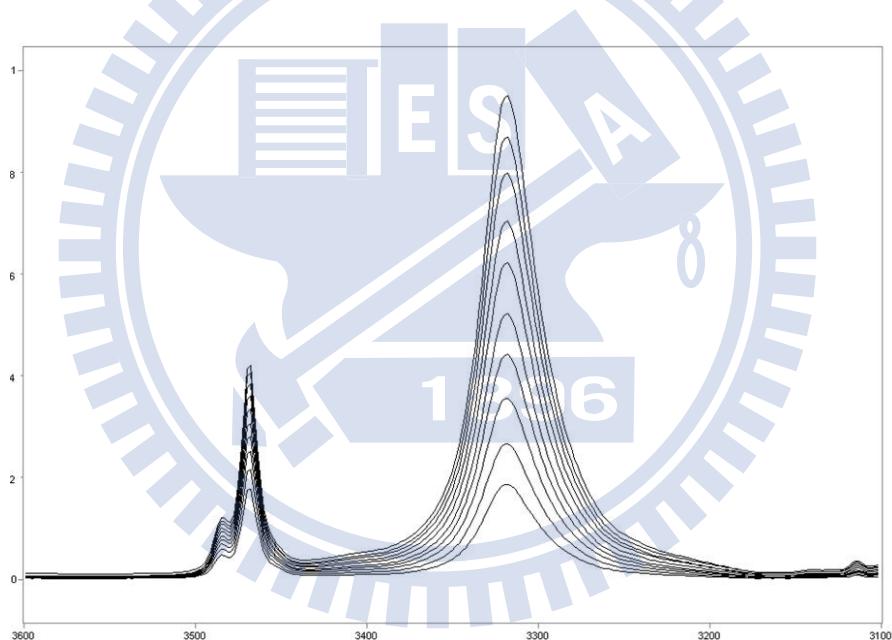


圖 4.18 2-吡咯甲酸甲酯於甲基環己烷系統中，在 15°C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下： $0.0503 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0463 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0423 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0382 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0342 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0302 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0262 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0221 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0181 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0141 \text{ mol L}^{-1}$ 。

由實驗所得到的 IR 光譜，我們以高斯-勞倫茲混合分佈函數 (Gauss-Lorentz mixed function) 擬合順、反式單體及雙體的 N-H 基吸收峰，藉此獲得各吸收峰的總吸收度。此處以系統於 15°C 下濃度為 $0.0503 \text{ mol L}^{-1}$ 時所量測的 IR 光譜為例，圖 4.19 為 MPC 於甲基環己烷溶液中，對其順、反式單體及雙體的 N-H 基吸收峰所作的擬合圖。

由擬合的結果可獲得順、反式單體與雙體吸收峰的最大吸收位置、半高寬及總吸收度等實驗數據。在四個不同溫度下，MPC 於甲基環己烷溶液中的 IR 實驗數據，則如表 4.5 所示。

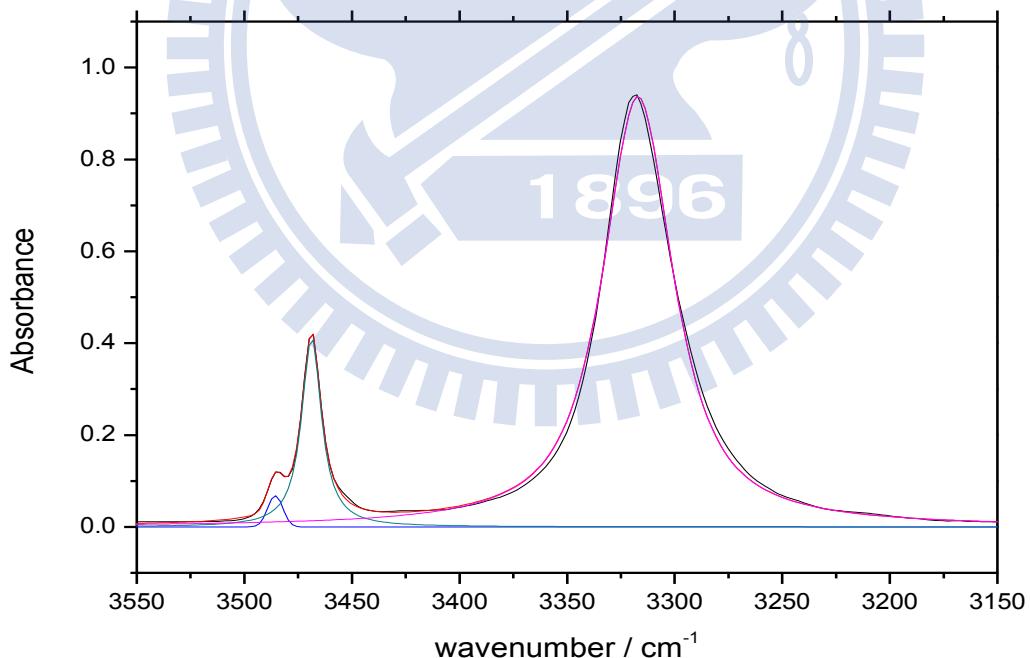


圖 4.19 2-吡咯甲酸甲酯於甲基環己烷系統中在 15°C ，濃度為 $0.0503 \text{ mol L}^{-1}$ 時所作的 NH 基適解譜線。

表 4.5 在不同溫度下，2-吡咯甲酸甲酯在甲基環己烷溶液中，各種濃度所量測到的 IR 吸收光譜，擬合其順、反式單體及雙體吸收峰所得到的最大吸收位置、半高寬與總吸收度。

[B] ₀ / mol L ⁻¹	反式單體吸收峰			順式單體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 15 °C						
0.0503	3484.9	8.2	0.61	3468.0	10.9	7.10
0.0463	3484.8	8.1	0.58	3468.1	10.8	6.83
0.0423	3484.9	8.1	0.55	3468.1	10.8	6.35
0.0382	3484.8	8.2	0.51	3468.1	10.8	6.01
0.0342	3484.9	8.1	0.48	3468.1	10.8	5.55
0.0302	3484.9	8.2	0.45	3468.1	10.8	5.17
0.0262	3485.0	8.2	0.41	3468.1	10.8	4.75
0.0221	3485.0	8.2	0.36	3468.1	10.8	4.21
0.0181	3485.1	8.2	0.32	3468.1	10.8	3.71
0.0141	3485.0	8.2	0.27	3468.1	10.7	3.12
T = 15 °C						
[B] ₀ / mol L ⁻¹	雙體吸收峰					
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹			
0.0503	3316.5	40.3	55.54			
0.0463	3316.6	40.3	50.54			
0.0423	3316.5	40.2	46.07			
0.0382	3316.5	40.2	40.74			
0.0342	3316.5	40.0	35.73			
0.0302	3316.5	40.0	29.77			
0.0262	3316.5	40.0	25.26			
0.0221	3316.5	39.8	20.36			
0.0181	3316.5	39.7	15.15			
0.0141	3316.4	39.9	10.52			

接續上表

[B] _o / mol L ⁻¹	反式單體吸收峰			順式單體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
$T = 25^\circ\text{C}$						
0.0505	3485.4	8.4	0.73	3468.4	11.5	8.10
0.0465	3485.3	8.4	0.69	3468.4	11.3	7.84
0.0425	3485.4	8.4	0.65	3468.5	11.2	7.21
0.0384	3485.4	8.4	0.60	3468.5	11.3	6.82
0.0344	3485.4	8.4	0.55	3468.5	11.2	6.44
0.0303	3485.4	8.5	0.52	3468.5	11.2	5.91
0.0263	3485.5	8.5	0.46	3468.5	11.2	5.31
0.0223	3485.5	8.5	0.42	3468.5	11.2	4.79
0.0181	3485.5	8.5	0.36	3468.5	11.1	4.01
0.0143	3485.5	8.5	0.31	3468.5	11.0	3.47
$T = 25^\circ\text{C}$						
[B] _o / mol L ⁻¹	雙體吸收峰					
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹			
0.0505	3318.6	41.5	48.87			
0.0465	3318.6	40.9	45.34			
0.0425	3318.7	40.7	39.97			
0.0384	3318.6	40.8	35.27			
0.0344	3318.6	40.8	30.39			
0.0303	3318.6	40.6	25.62			
0.0263	3318.6	40.7	21.31			
0.0223	3318.6	40.6	16.85			
0.0181	3318.6	40.3	12.60			
0.0143	3318.6	40.2	8.73			

接續上表

[B] _o / mol L ⁻¹	反式單體吸收峰			順式單體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 35 °C						
0.0499	3485.8	8.5	0.80	3468.8	11.9	8.74
0.0460	3485.9	8.5	0.76	3468.8	12.0	8.26
0.0420	3485.8	8.5	0.71	3468.8	11.8	7.65
0.0380	3485.8	8.5	0.67	3468.8	11.7	7.25
0.0340	3485.8	8.5	0.62	3468.8	11.7	6.72
0.0300	3485.9	8.5	0.56	3468.8	11.8	6.16
0.0260	3485.9	8.6	0.51	3468.8	11.8	5.67
0.0220	3485.9	8.5	0.46	3468.8	11.7	4.91
0.0180	3486.0	8.6	0.39	3468.8	11.7	4.32
0.0139	3486.0	8.6	0.32	3468.8	11.7	3.53
T = 35 °C						
[B] _o / mol L ⁻¹	雙體吸收峰					
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹			
0.0499	3319.8	43.0	41.80			
0.0460	3319.9	42.7	38.97			
0.0420	3319.9	42.2	33.90			
0.0380	3319.9	42.2	29.75			
0.0340	3319.9	41.8	25.49			
0.0300	3319.8	42.5	21.80			
0.0260	3319.9	42.1	17.57			
0.0220	3319.9	42.0	13.72			
0.0180	3319.8	42.3	10.22			
0.0139	3319.8	42.6	7.01			

接續上表

[B] _o / mol L ⁻¹	反式單體吸收峰			順式單體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
$T = 45^\circ\text{C}$						
0.0491	3486.3	8.7	0.88	3469.2	12.5	9.39
0.0453	3486.3	8.7	0.84	3469.2	12.4	8.89
0.0414	3486.3	8.7	0.79	3469.2	12.5	8.26
0.0373	3486.3	8.7	0.72	3469.2	12.3	7.78
0.0334	3486.3	8.7	0.69	3469.2	12.2	7.20
0.0295	3486.3	8.7	0.61	3469.2	12.1	6.49
0.0255	3486.3	8.7	0.55	3469.2	12.1	5.84
0.0217	3486.4	8.7	0.49	3469.2	12.1	5.28
0.0177	3486.4	8.7	0.42	3469.2	12.1	4.43
0.0138	3486.5	8.7	0.34	3469.2	12.2	3.74
 $T = 45^\circ\text{C}$						
[B] _o / mol L ⁻¹	雙體吸收峰					
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹			
0.0491	3320.3	44.2	35.43			
0.0453	3321.2	43.9	31.64			
0.0414	3321.1	44.1	27.75			
0.0373	3321.2	43.6	24.15			
0.0334	3321.2	43.5	20.79			
0.0295	3321.1	43.2	17.10			
0.0255	3321.1	43.3	13.88			
0.0217	3321.1	43.5	10.89			
0.0177	3321.1	44.0	7.92			
0.0138	3321.2	45.5	5.48			

在四個不同溫度下，反、順式單體總吸收度比 A_t/A_c 對配置濃度 $[B]_0$ 作圖，則如圖 4.20 所示。由圖可看出 A_t/A_c 於某特定溫度下趨近為一定值。將每個溫度下由十種不同濃度量測到的總吸收度比 A_t/A_c 取平均值，以及台大蘇志明教授協助下由 PBE1PBE /6-311++G**層級所計算的順、反式單體總莫耳吸收係數比 $\varepsilon_c/\varepsilon_t$ ，藉由第二章所提及的式(2-24)可首先估計出 K_1 。

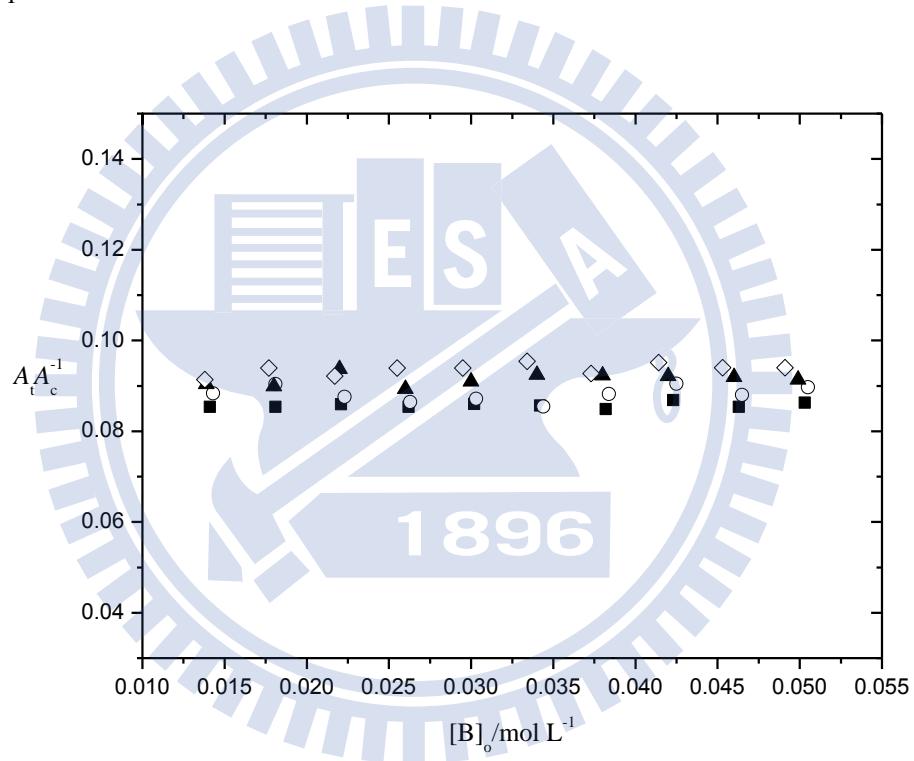


圖 4.20 於四個不同溫度下，反、順式單體的總吸收度比 A_t/A_c 對配置濃度 $[B]_0$ 作圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C ，(—○—) 25°C ，(—▲—) 35°C ，(—◇—) 45°C 。

由擬合雙體吸收峰所得到的總吸收度 A_d ，利用單體自結合為雙體伴隨單體順、反兩式轉換的雙體公式(2-23)，將四個不同溫度下的實驗數據分別以 $Y = [B]_o/A_d$ 對 $X = 1/\sqrt{A_d}$ 作圖，如圖 4.21 所示。藉由作圖可得到四組不同溫度下的斜率 $P_d = (1 + K_1)/\sqrt{\varepsilon_d K_2/c^e}$ 及截距 $Q_d = 2/\varepsilon_d$ ，並可由斜率及截距分別決定出自結合平衡常數 K_2 與雙體總莫耳吸收係數 ε_d 。

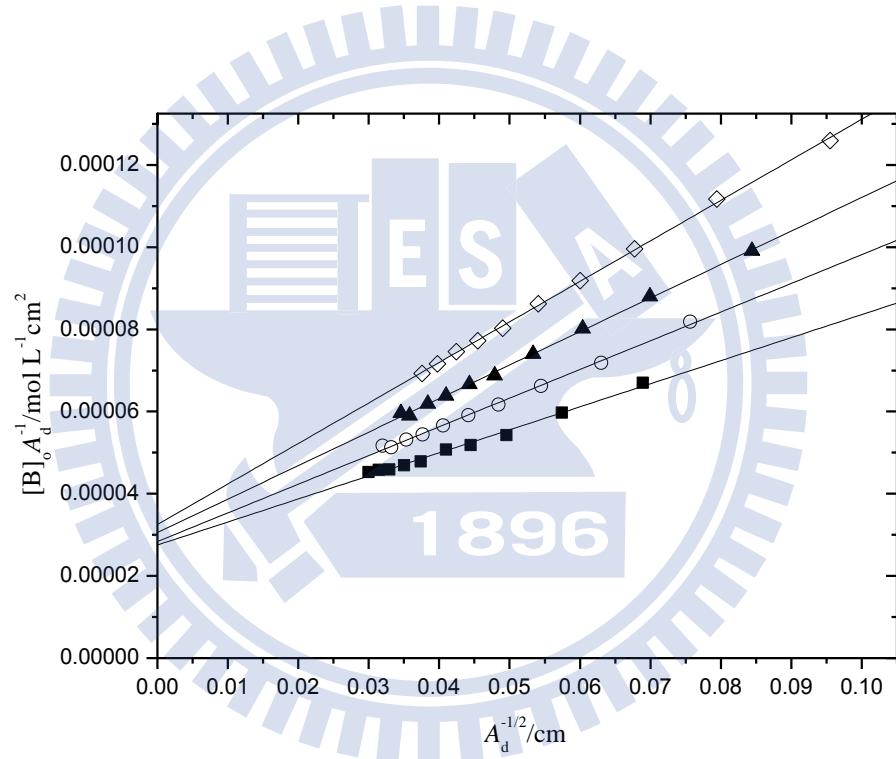


圖 4.21 由公式 (2-23) 所得之 2-吡咯甲酸甲酯於甲基環己烷溶劑中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C ，(—○—) 25°C ，(—▲—) 35°C ，(—◇—) 45°C 。

由擬合順式單體吸收峰所得到的總吸收度 A_c 、已知的單體順、反兩式轉換的平衡常數 K_1 及自結合平衡常數 K_2 ，利用單體自結合為雙體伴隨單體順、反兩式轉換的順式單體公式(2-21)，將四個不同溫度下的實驗數據分別以 $Y = [B]_o/A_c$ 對 $X = A_c$ 作圖，則如圖 4.22 所示，可得到四組不同溫度下的斜率 $P_c = 2K_2/(c^\circ \varepsilon_c^2)$ 及截距 $Q_c = (1+K_1)/\varepsilon_c$ ，並決定出順式單體總莫耳吸收係數 ε_c 。

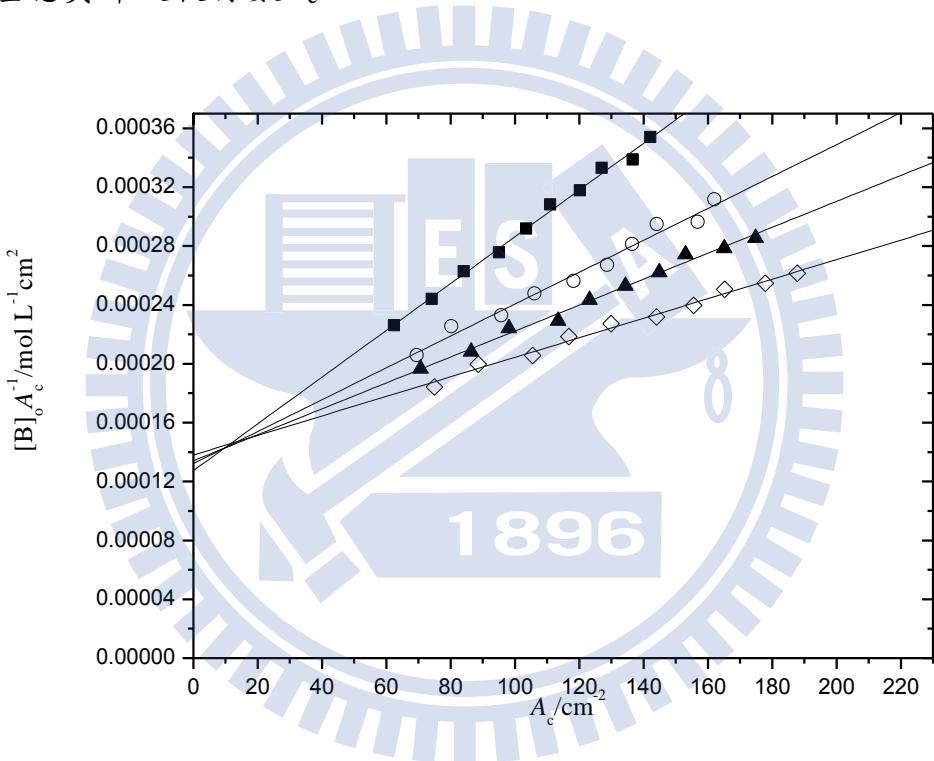


圖 4.22 由公式 (2-21) 所得之 2-吡咯甲酸甲酯於甲基環己烷溶劑中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C ，(—○—) 25°C ，(—▲—) 35°C ，(—◇—) 45°C 。

由擬合反式單體吸收峰所得到的總吸收度 A_t 、已知的順式單體總莫耳吸收係數 ε_c 、單體順、反兩式轉換的平衡常數 K_1 及自結合平衡常數 K_2 ，利用單體自結合為雙體伴隨單體順、反兩式轉換的反式單體公式(2-22)，將四個不同溫度下的實驗數據分別以 $Y = [B]_o/A_t$ 對 $X = A_c$ 作圖，則如圖 4.23 所示，可得到四組不同溫度下的斜率 $P_t = 2K_2/(c^\circ \varepsilon_t \varepsilon_c K_1)$ 及截距 $Q_t = (1+K_1)/(\varepsilon_t K_1)$ ，並決定出反式單體總莫耳吸收係數 ε_t 。

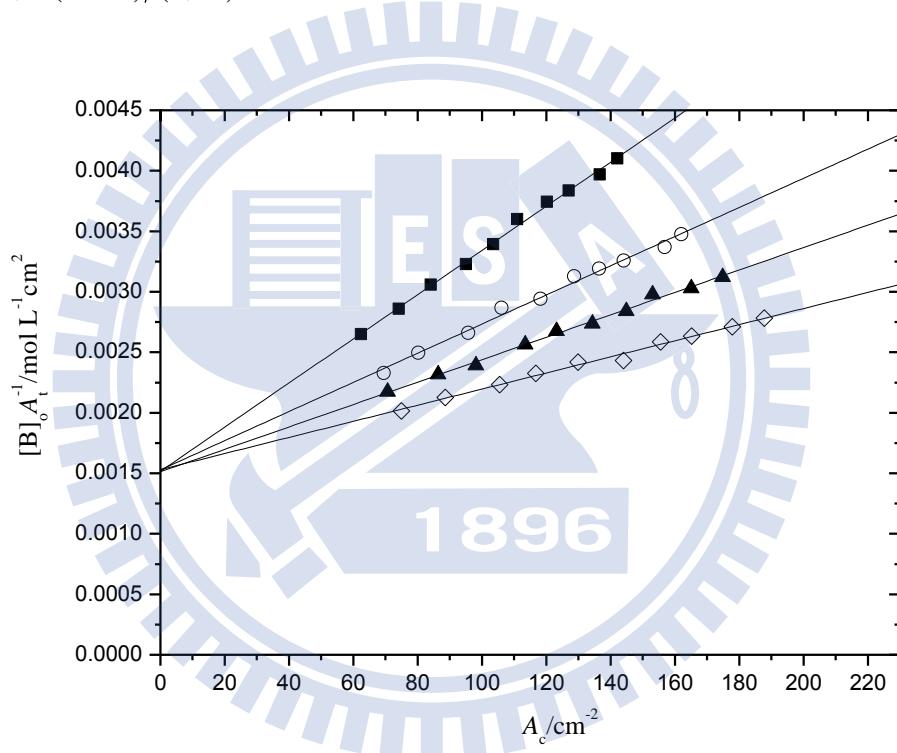


圖 4.23 由公式 (2-22) 所得之 2-吡咯甲酸甲酯於甲基環己烷溶劑中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C ，(—○—) 25°C ，(—▲—) 35°C ，(—◇—) 45°C 。

將四個不同溫度下所決定的單體順、反兩式轉換平衡常數 K_1 ，以及自結合平衡常數 K_2 利用式(2-25)作 van't Hoff 圖。由上式分別以 $Y = \ln K_1$ 及 $Y = \ln K_2$ 對 $X = 1/T$ 作線性迴歸，如圖 4.24 及 4.25 所示。圖 4.24 的迴歸線，可由斜率及截距分別得到單體順、反兩式轉換的反應焓 ΔH_1^\ominus 及反應熵 ΔS_1^\ominus ；圖 4.25 的迴歸線，可由斜率及截距分別得到單體自結合為雙體的反應焓 ΔH_2^\ominus 及反應熵 ΔS_2^\ominus

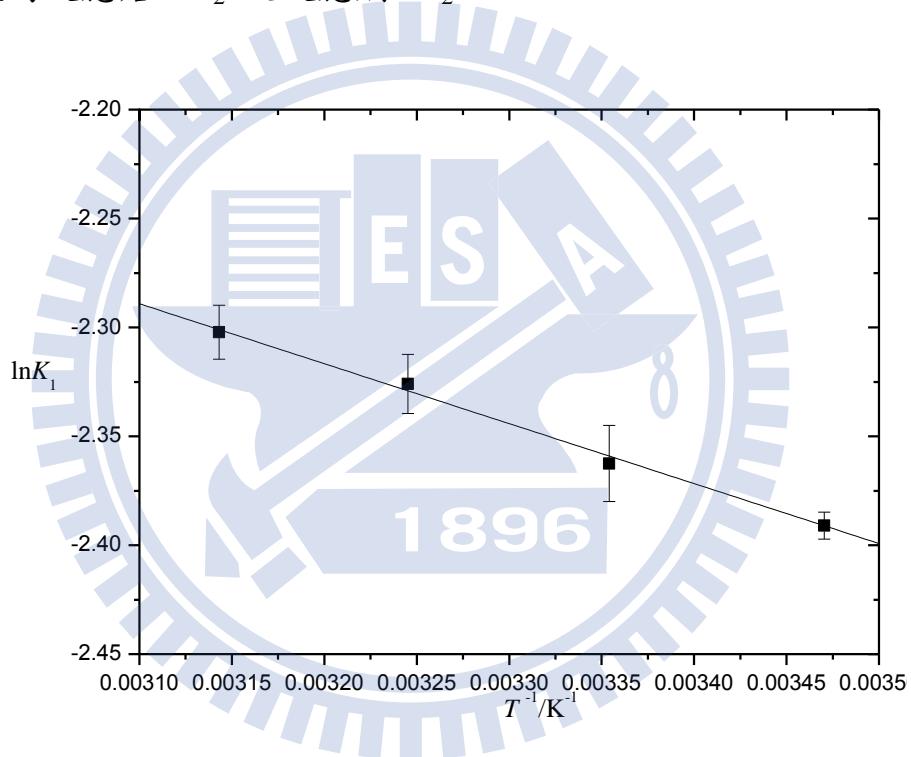


圖 4.24 2-吡咯甲酸甲酯甲基環己烷溶劑中，由 $\ln K_1$ 對 $1/T$ 作 van't Hoff 圖。 K_1 為單體順反兩式轉換平衡常數。

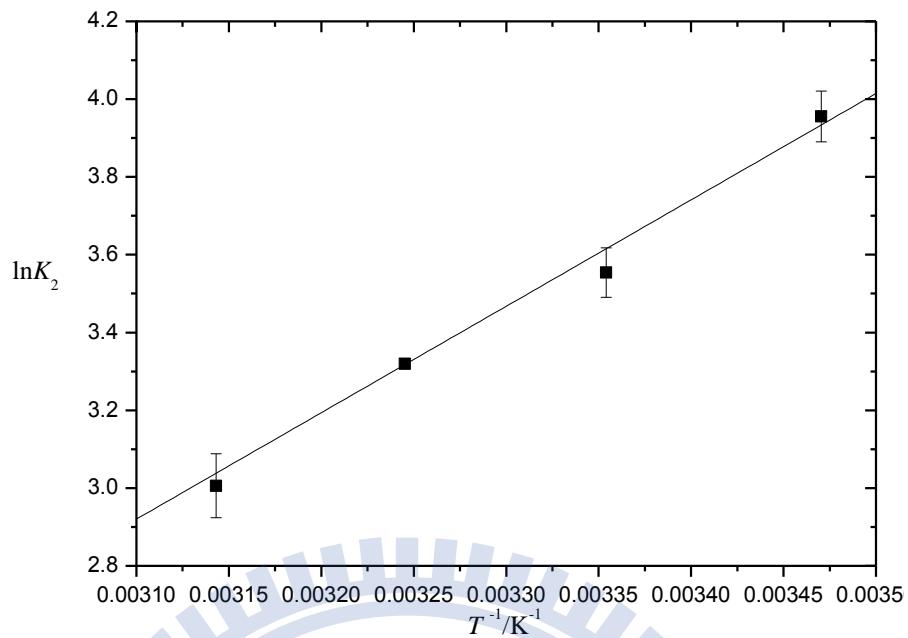


圖 4.25 2-吡咯甲酸甲酯甲基環己烷溶劑中，由 $\ln K_2$ 對 $1/T$ 作 van't Hoff 圖。 K_2 為單體自結合為雙體的平衡常數。

經由以上各種作圖所得到在四種不同溫度下，MPC 於正辛烷溶劑中的各項光譜及熱力學參數，皆列於表 4.6。

表 4.6 2-吡咯甲酸甲酯於甲基環己烷溶劑中，在不同溫度下求得之單體順反兩式轉換平衡常數 K_1 、單體自結合為雙體的平衡常數 K_2 、順式單體總莫耳吸收係數 ε_c 、反式單體總莫耳吸收係數 ε_t 、雙體總莫耳吸收係數 ε_d 、單體順反兩式轉換標準反應焓 ΔH_1^\ominus 與反應熵 ΔS_1^\ominus ，以及單體自結合為雙體的標準反應焓 ΔH_2^\ominus 與反應熵 ΔS_2^\ominus 。

溫度 T /°C	K_2	K_1	平衡常數			總莫耳吸收係數 ε_d $/cm^2\text{mol}^{-1}\text{L}$	
			單體順反兩式轉換				
			順式單體 ε_c $/cm^2\text{mol}^{-1}\text{L}$	反式單體 ε_t $/cm^2\text{mol}^{-1}\text{L}$	雙體 $/cm^2$		
15	52.1±3.0	0.0915±0.0006	8568.1±293.6	7865.0±206.1	72692.3±2184.3		
25	34.8±0.9	0.0941±0.0017	8272.8±384.3	7599.8±198.7	70536.1±1440.8		
35	27.6±0.5	0.0976±0.0014	8183.2±244.9	7430.4±112.4	65515.4±1322.3		
45	20.2±0.1	0.1000±0.0013	7969.5±192.9	7186.7±111.8	61531.5±1018.6		

單體自結合為雙體的標準反應焓 $\Delta H_2^\ominus / \text{kJ mol}^{-1} = -23.43 \pm 2.09$ 單體順反兩式轉換之標準反應焓 $\Delta H_1^\ominus / \text{kJ mol}^{-1} = 2.30 \pm 0.32$

單體自結合為雙體的標準反應熵 $\Delta S_2^\ominus / \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1} = -48.66 \pm 6.81$ 單體順反兩式轉換之標準反應熵 $\Delta S_1^\ominus / \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1} = -11.87 \pm 1.08$

4.3.4 2-吡咯甲酸甲酯溶於四氯乙烯溶液

此系統於 15°C 、 25°C 、 35°C 及 45°C 下，分別進行十種不同濃度的 IR 吸收光譜實驗。此處以系統於 15°C 時為例，圖 4.26 為 MPC 於正庚烷溶液中，由 0.0143 至 $0.0508 \text{ mol L}^{-1}$ 等十種不同濃度的 N-H 基 IR 吸收光譜疊圖。圖中最大吸收位置由較高頻率至較低頻率的吸收峰分別為反式單體、順式單體及雙體吸收峰，其頻率分別為 3479.7 cm^{-1} 、 3462.4 cm^{-1} 及 3315.6 cm^{-1} 。

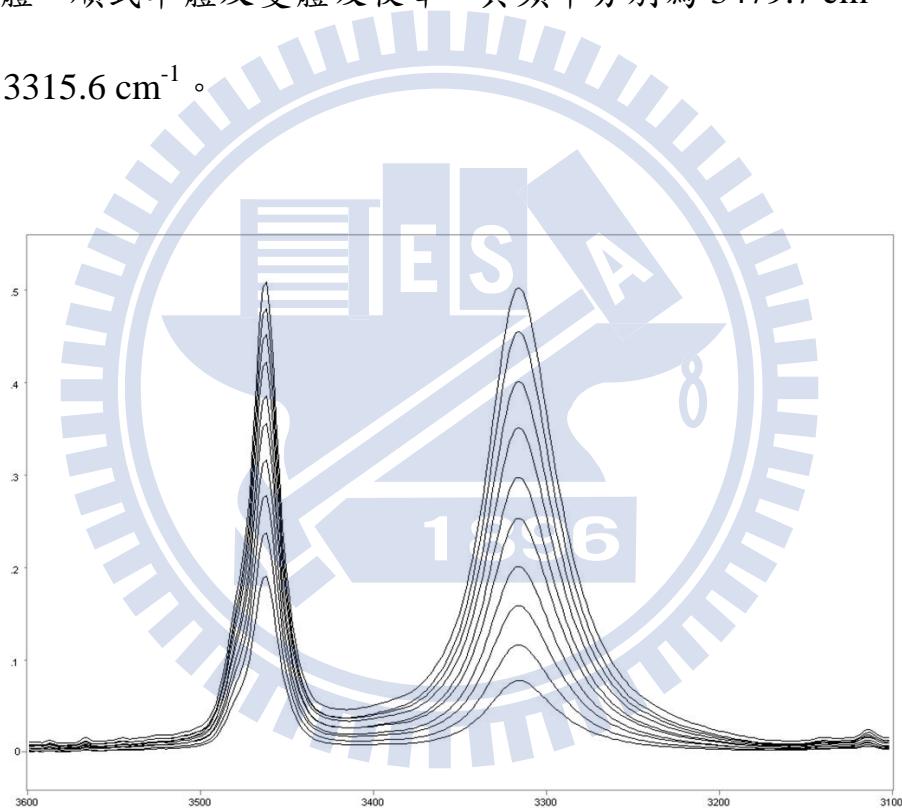


圖 4.26 2-吡咯甲酸甲酯於四氯乙烯溶液中，在 15°C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下： $0.0508 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0468 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0427 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0388 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0347 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0305 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0266 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0224 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0184 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0143 \text{ mol L}^{-1}$ 。

由實驗所得到的 IR 光譜，我們以高斯-勞倫茲混合分佈函數 (Gauss-Lorentz mixed function) 擬合順、反式單體及雙體的 N-H 基吸收峰，藉此獲得各吸收峰的總吸收度。此處以系統於 15°C 下濃度為 0.0508 mol L⁻¹ 時所量測的 IR 光譜為例，圖 4.27 為 MPC 於四氯乙烯溶液中，對其順、反式單體及雙體的 N-H 基吸收峰所作的擬合圖。

由擬合的結果可獲得順、反式單體與雙體吸收峰的最大吸收位置、半高寬及總吸收度等實驗數據。在四個不同溫度下，MPC 於四氯乙烯溶液中的 IR 實驗數據，則如表 4.7 所示。

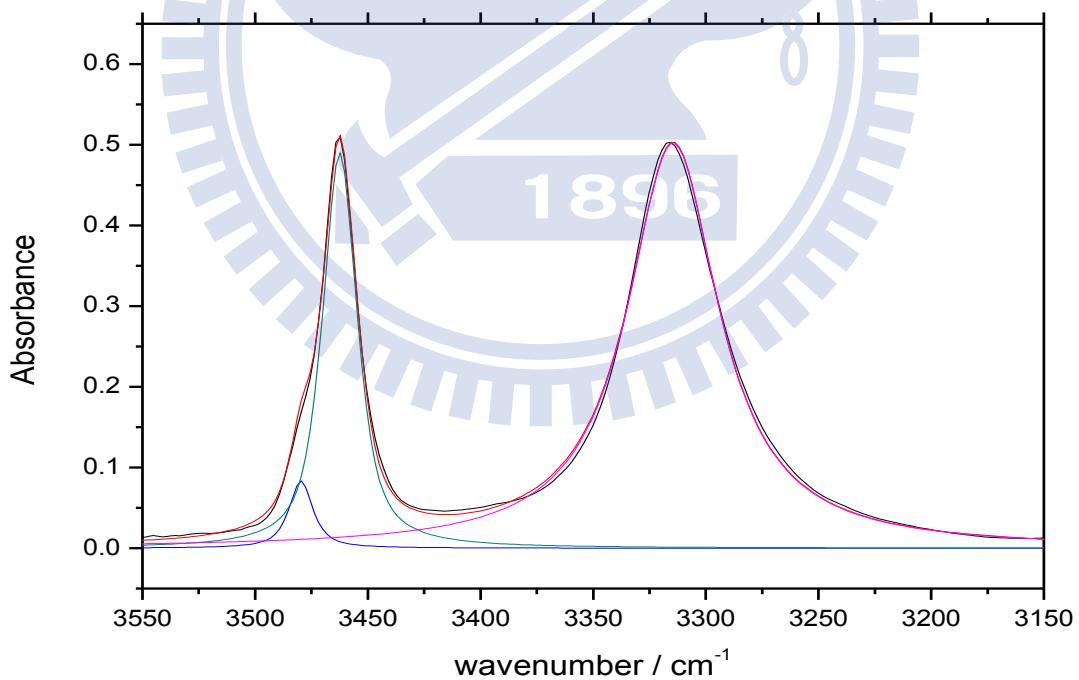


圖 4.27 2-吡咯甲酸甲酯於四氯乙烯系統中在 15 °C，濃度為 0.0508 mol L⁻¹ 時所作的 NH 基適解譜線。

表 4.7 在不同溫度下，2-吡咯甲酸甲酯於四氯乙烯溶液中，各種濃度所量測到的 IR 吸收光譜，擬合其順、反式單體及雙體吸收峰所得到的最大吸收位置、半高寬與總吸收度。[B]₀ 為配置濃度

[B] ₀ / mol L ⁻¹	反式單體吸收峰			順式單體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
	T = 15 °C					
0.0508	3478.9	9.2	1.39	3461.8	18.0	13.05
0.0468	3479.0	9.0	1.29	3461.8	18.1	12.33
0.0427	3479.1	9.0	1.22	3461.8	18.0	11.85
0.0388	3479.1	9.0	1.13	3461.8	18.1	10.90
0.0347	3479.1	9.1	1.06	3461.8	18.0	10.25
0.0305	3479.2	9.1	0.95	3461.8	18.1	9.34
0.0266	3479.3	9.0	0.86	3461.9	18.1	8.35
0.0224	3479.6	8.9	0.76	3461.9	18.4	7.35
0.0184	3479.3	9.2	0.65	3461.8	18.0	6.41
0.0143	3479.3	9.1	0.54	3461.8	18.0	5.27

[B] ₀ / mol L ⁻¹	雙體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
	T = 15 °C		
0.0508	3314.3	49.1	35.36
0.0468	3314.4	48.8	31.93
0.0427	3314.4	48.7	27.95
0.0388	3314.4	48.7	24.51
0.0347	3314.4	48.4	20.44
0.0305	3314.4	48.8	17.76
0.0266	3314.4	48.5	13.83
0.0224	3314.4	48.8	11.13
0.0184	3314.4	48.7	8.18
0.0143	3314.2	48.9	5.51

接續上表

[B] _o / mol L ⁻¹	反式單體吸收峰			順式單體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
T = 25°C						
0.0494	3479.5	9.2	1.50	3462.4	18.0	14.03
0.0454	3479.5	9.3	1.43	3462.4	18.0	13.45
0.0414	3479.5	9.2	1.33	3462.4	18.0	12.56
0.0375	3479.6	9.1	1.22	3462.4	18.0	11.80
0.0337	3479.7	9.2	1.13	3462.4	18.0	10.80
0.0297	3479.6	9.3	1.03	3462.4	18.0	9.89
0.0255	3479.7	9.2	0.91	3462.4	18.0	8.71
0.0216	3479.8	9.2	0.80	3462.4	18.0	7.72
0.0175	3480.2	9.2	0.68	3462.5	18.5	6.51
0.0136	3479.9	9.1	0.55	3462.4	18.0	5.29
T = 25°C						
[B] _o / mol L ⁻¹	雙體吸收峰					
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹			
0.0494	3315.7	49.4	27.55			
0.0454	3315.7	49.5	24.91			
0.0414	3315.7	49.4	21.40			
0.0375	3315.7	49.0	18.02			
0.0337	3315.6	49.5	15.91			
0.0297	3315.6	49.5	12.99			
0.0255	3315.5	49.2	10.12			
0.0216	3315.5	49.5	7.98			
0.0175	3315.5	49.5	5.61			
0.0136	3315.5	49.4	3.72			

接續上表

[B] ₀ / mol L ⁻¹	反式單體吸收峰			順式單體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
$T = 35^\circ\text{C}$						
0.0493	3480.1	9.4	1.64	3462.9	18.1	14.60
0.0455	3480.3	9.3	1.51	3462.9	18.2	14.23
0.0416	3480.3	9.3	1.45	3462.9	18.2	13.02
0.0375	3480.2	9.5	1.31	3462.9	18.0	12.12
0.0336	3480.3	9.4	1.20	3462.9	18.0	11.14
0.0296	3480.3	9.4	1.09	3462.9	18.0	10.09
0.0257	3480.3	9.4	0.98	3462.9	18.0	9.03
0.0217	3480.4	9.4	0.85	3462.9	18.0	7.94
0.0178	3480.5	9.4	0.73	3462.9	18.1	6.69
0.0138	3480.5	9.3	0.58	3462.9	18.2	5.39
$T = 35^\circ\text{C}$						
[B] ₀ / mol L ⁻¹	雙體吸收峰					
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹			
0.0493	3316.9	50.1	22.75			
0.0455	3316.7	51.0	20.77			
0.0416	3316.7	51.4	18.34			
0.0375	3316.7	51.1	15.46			
0.0336	3316.7	50.9	12.95			
0.0296	3316.6	49.8	10.31			
0.0257	3316.6	49.9	8.22			
0.0217	3316.5	51.7	6.48			
0.0178	3316.3	50.0	4.54			
0.0138	3316.0	51.5	3.08			

接續上表

[B] _o / mol L ⁻¹	反式單體吸收峰			順式單體吸收峰		
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹
$T = 45^\circ\text{C}$						
0.0499	3480.9	9.5	1.80	3463.4	18.5	15.96
0.0460	3480.8	9.6	1.66	3463.4	18.4	15.20
0.0420	3480.9	9.6	1.59	3463.5	18.5	14.00
0.0379	3480.9	9.6	1.49	3463.4	18.4	12.99
0.0339	3480.9	9.6	1.30	3463.5	18.4	11.98
0.0299	3480.9	9.6	1.19	3463.4	18.4	10.66
0.0258	3480.9	9.5	1.03	3463.4	18.4	9.55
0.0218	3481.3	9.7	0.92	3463.5	18.8	8.23
0.0179	3480.5	9.6	0.76	3463.4	17.8	6.98
0.0137	3480.9	9.6	0.62	3463.4	18.2	5.54
$T = 45^\circ\text{C}$						
[B] _o / mol L ⁻¹	雙體吸收峰					
	最大吸收位置 / cm ⁻¹	半高寬 / cm ⁻¹	總吸收度 / cm ⁻¹			
0.0499	3318.2	51.5	19.51			
0.0460	3318.2	51.5	17.44			
0.0420	3318.3	50.9	15.01			
0.0379	3318.2	51.8	12.97			
0.0339	3318.3	50.8	10.44			
0.0299	3318.1	52.3	8.81			
0.0258	3318.2	51.9	6.84			
0.0218	3318.0	52.7	5.16			
0.0179	3318.3	51.6	3.65			
0.0137	3318.1	51.5	2.43			

在四個不同溫度下，反、順式單體總吸收度比 A_t/A_c 對配置濃度 $[B]_0$ 作圖，則如圖 4.12 所示。由圖可看出 A_t/A_c 於某特定溫度下趨近為一定值。將每個溫度下由十種不同濃度量測到的總吸收度比 A_t/A_c 取平均值，以及台大蘇志明教授協助下由 PBE1PBE /6-311++G**層級所計算的順、反式單體總莫耳吸收係數比 $\varepsilon_c/\varepsilon_t$ ，藉由第二章所提及的式(2-24)可首先估計出 K_1 。

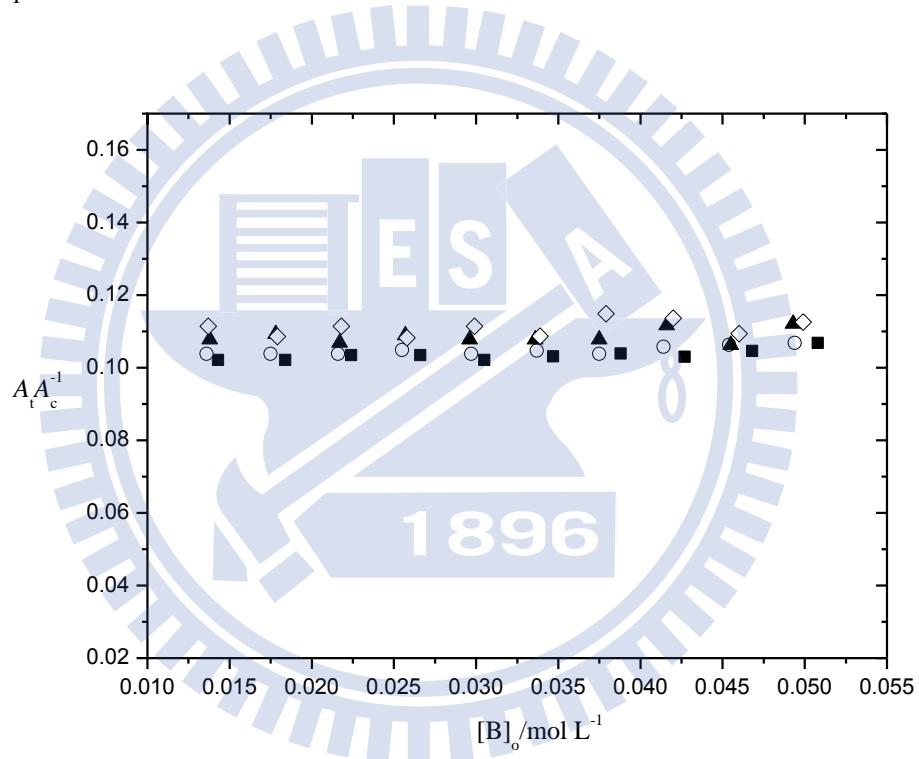


圖 4.28 於四個不同溫度下，反、順式單體的總吸收度比 A_t/A_c 對配置濃度 $[B]_0$ 作圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C ，(—○—) 25°C ，(—▲—) 35°C ，(—◇—) 45°C 。

由擬合雙體吸收峰所得到的總吸收度 A_d ，利用單體自結合為雙體伴隨單體順、反兩式轉換的雙體公式(2-23)，將四個不同溫度下的實驗數據分別以 $Y = [B]_0/A_d$ 對 $X = 1/\sqrt{A_d}$ 作圖，如圖 4.29 所示。藉由作圖可得到四組不同溫度下的斜率 $P_d = (1 + K_1)/\sqrt{\varepsilon_d K_2/c^\circ}$ 及截距 $Q_d = 2/\varepsilon_d$ ，並可由斜率及截距分別決定出自結合平衡常數 K_2 與雙體總莫耳吸收係數 ε_d 。

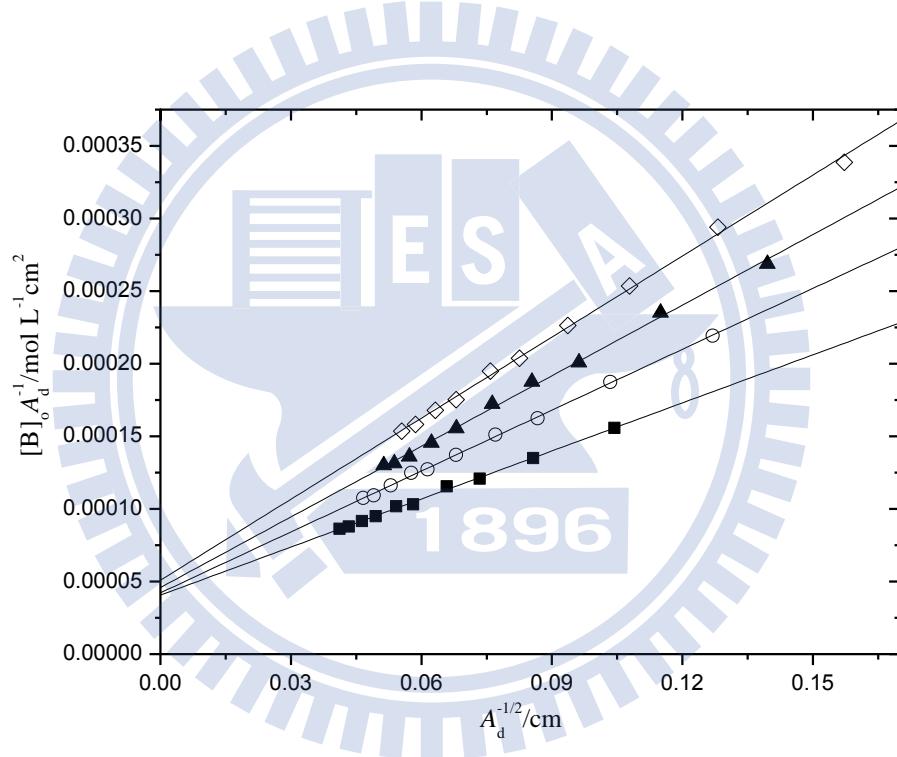


圖 4.29 由公式 (2-23) 所得之 2-吡咯甲酸甲酯於四氯乙烯溶劑中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C，(—○—) 25°C，(—▲—) 35°C，(—◇—) 45°C。

由擬合順式單體吸收峰所得到的總吸收度 A_c 、已知的單體順、反兩式轉換的平衡常數 K_1 及自結合平衡常數 K_2 ，利用單體自結合為雙體伴隨單體順、反兩式轉換的順式單體公式(2-21)，將四個不同溫度下的實驗數據分別以 $Y = [B]_0/A_c$ 對 $X = A_c$ 作圖，則如圖 4.30 所示，可得到四組不同溫度下的斜率 $P_c = 2K_2/(c^\circ \varepsilon_c^2)$ 及截距 $Q_c = (1+K_1)/\varepsilon_c$ ，並決定出順式單體總莫耳吸收係數 ε_c 。

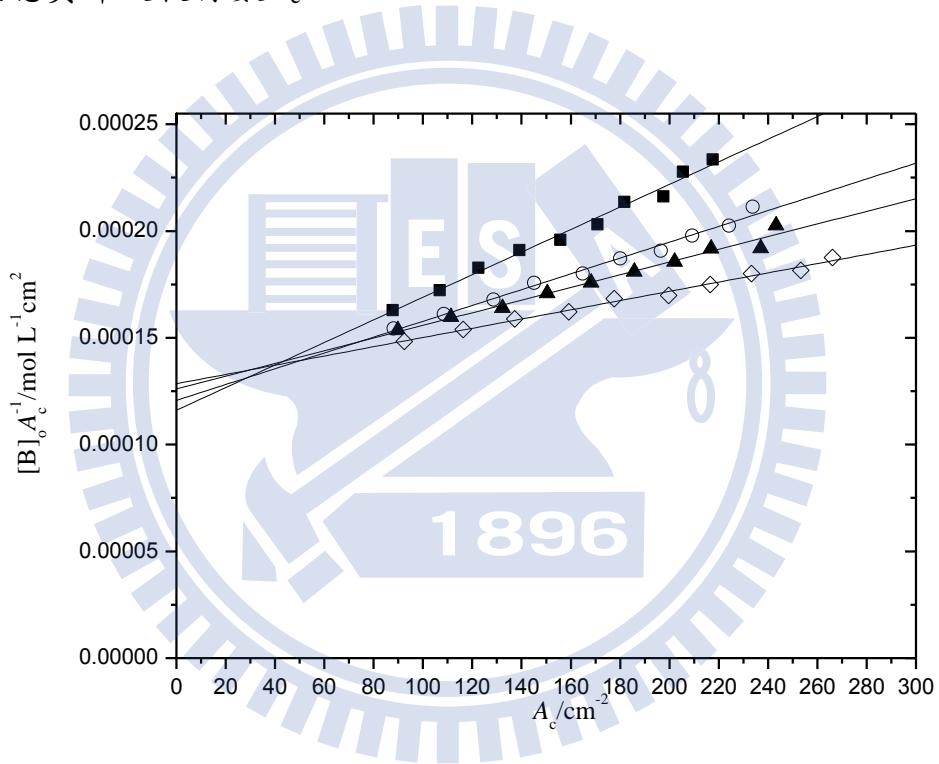


圖 4.30 由公式 (2-21) 所得之 2-吡咯甲酸甲酯於四氯乙烯溶液中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C ，(—○—) 25°C ，(—▲—) 35°C ，(—◇—) 45°C 。

由擬合反式單體吸收峰所得到的總吸收度 A_t 、已知的順式單體總莫耳吸收係數 ε_c 、單體順、反兩式轉換的平衡常數 K_1 及自結合平衡常數 K_2 ，利用單體自結合為雙體伴隨單體順、反兩式轉換的反式單體公式(2-22)，將四個不同溫度下的實驗數據分別以 $Y = [B]_o/A_t$ 對 $X = A_c$ 作圖，則如圖 4.31 所示，可得到四組不同溫度下的斜率 $P_t = 2K_2/(c^\circ \varepsilon_t \varepsilon_c K_1)$ 及截距 $Q_t = (1 + K_1)/(\varepsilon_t K_1)$ ，並決定出反式單體總莫耳吸收係數 ε_t 。

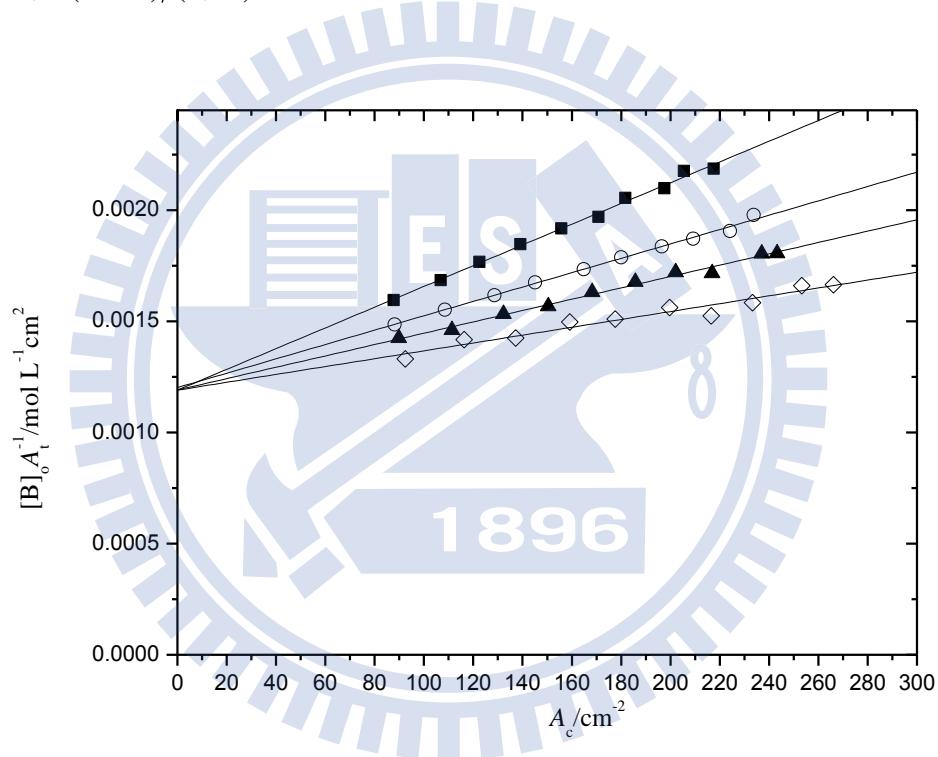


圖 4.31 由公式 (2-22) 所得之 2-吡咯甲酸甲酯於四氯乙烯溶劑中四種不同溫度的線性圖。其四種溫度分別為：(—■—) 15°C，(—○—) 25°C，(—▲—) 35°C，(—◇—) 45°C。

將四個不同溫度下所決定的單體順、反兩式轉換平衡常數 K_1 ，以及自結合平衡常數 K_2 ，利用式(2-25)作 van't Hoff 圖。分別以 $Y = \ln K_1$ 及 $Y = \ln K_2$ 對 $X = 1/T$ 作線性迴歸，如圖 4.32 及 4.33 所示。圖 4.32 的迴歸線，可由斜率及截距分別得到單體順、反兩式轉換的反應焓 ΔH_1° 及反應熵 ΔS_1° ；圖 4.33 的迴歸線，可由斜率及截距分別得到單體自結合為雙體的反應焓 ΔH_2° 及反應熵 ΔS_2° 。

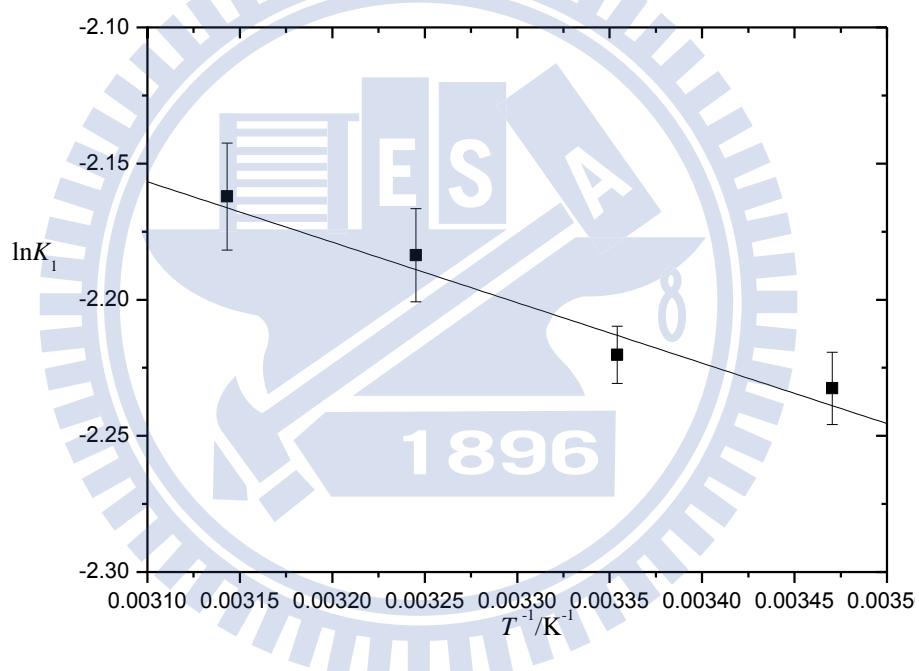


圖 4.32 2-吡咯甲酸甲酯四氯乙烯溶劑中，由 $\ln K_1$ 對 $1/T$ 作 van't Hoff 圖。 K_1 為單體順反兩式轉換平衡常數。

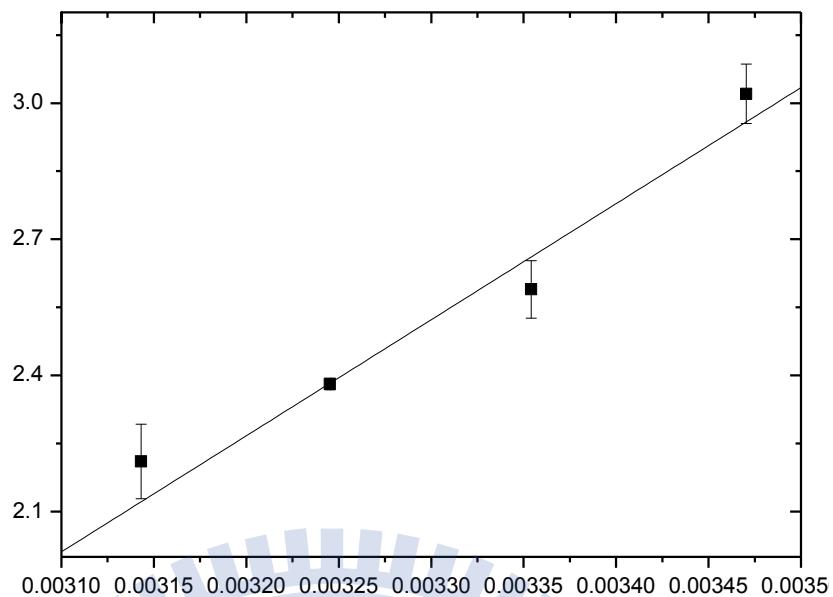


圖 4.33 2-吡咯甲酸甲酯四氯乙烯溶劑中，由 $\ln K_2$ 對 $1/T$ 作 van't Hoff 圖。 K_2 為單體自結合為雙體的平衡常數。

經由以上各種作圖所得到在四種不同溫度下，MPC 於四氯乙烯溶劑中的各項光譜及熱力學參數，皆列於表 4.8。

表 4.8 2-吡咯甲酸甲酯於四氯乙稀溶劑中，在不同溫度下求得之單體順反兩式轉換平衡常數 K_1 、單體自結合為雙體的平衡常數 K_2 、順式單體總莫耳吸收係數 ε_c 、反式單體總莫耳吸收係數 ε_t 、雙體總莫耳吸收係數 ε_d 、單體順反兩式轉換標準反應焓 ΔH_1^\ominus 與反應熵 ΔS_1^\ominus ，以及單體自結合為雙體的標準反應焓 ΔH_2^\ominus 與反應熵 ΔS_2^\ominus 。

溫度 /°C	平衡常數		總莫耳吸收係數		
	K_1	K_2	順式單體 ε_c $/\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{L}$	反式單體 ε_t $/\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{L}$	雙體 ε_d $/\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{L}$
15	20.4 ± 0.3	0.1072 ± 0.0014	9537.2 ± 279.9	8669.8 ± 97.9	49216.8 ± 1484.5
25	13.2 ± 0.2	0.1085 ± 0.0011	9184.6 ± 176.2	8492.2 ± 37.6	47382.8 ± 1246.2
35	10.8 ± 0.3	0.1126 ± 0.0019	8822.4 ± 187.9	8290.3 ± 116.3	43625.8 ± 2325.4
45	9.1 ± 0.2	0.1150 ± 0.0023	8676.6 ± 93.0	8137.5 ± 124.3	39311.5 ± 2136.6

單體自結合為雙體的標準反應焓 $\Delta H_2^\ominus / \text{kJ mol}^{-1} = -20.13 \pm 2.09$ 單體順反兩式轉換之標準反應焓 $\Delta H_1^\ominus / \text{kJ mol}^{-1} = 1.89 \pm 0.55$
 單體自結合為雙體的標準反應熵 $\Delta S_2^\ominus / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = -45.32 \pm 6.81$ 單體順反兩式轉換之標準反應熵 $\Delta S_1^\ominus / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = -12.06 \pm 1.84$

4.3.5 2-吡咯甲酸甲酯溶於三氯乙烯溶液

當 MPC 溶於三氯乙烯溶液中，可由光譜上看出單體吸收峰處，僅呈現一種吸收峰，如圖 4.34 所示。為了確認此吸收峰是否仍具有兩種順反式單體，我們比較 MPC 於正庚烷、正辛烷、甲基環己烷及四氯乙烯等溶液中的半高寬，如表 4.9。由表 4.9 可看出，MPC 於此四種溶液中，順式與反式單體吸收峰的半高寬和，大約等於 MPC 於三氯乙烯溶液中單體吸收峰的半高寬。

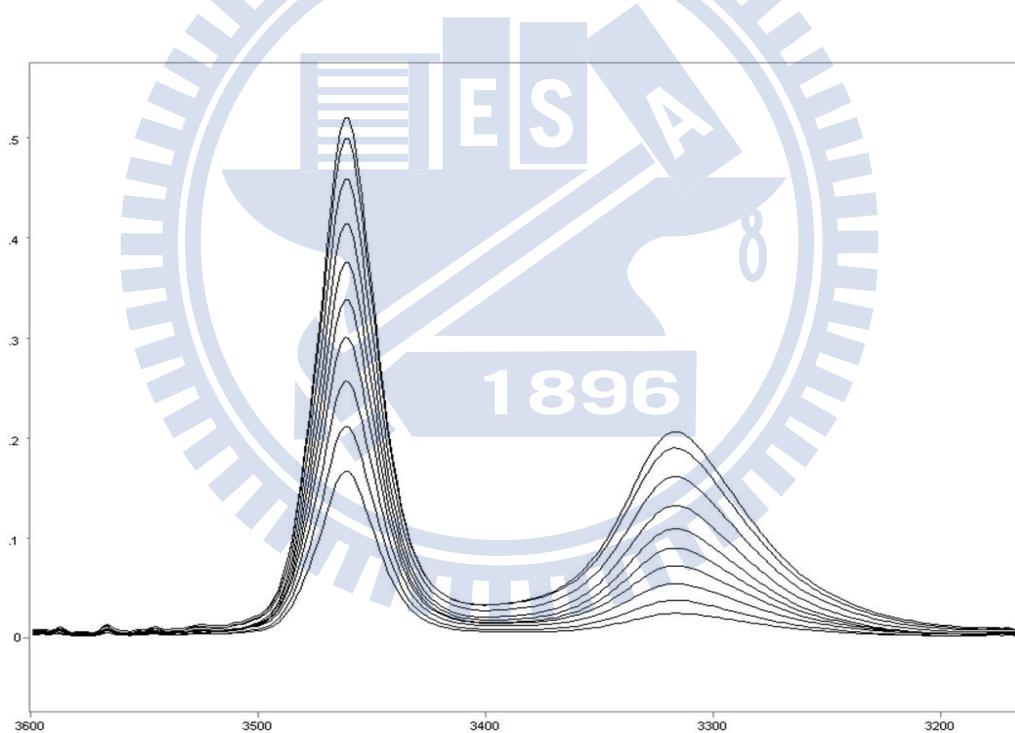


圖 4.34 2-吡咯甲酸甲酯於三氯乙烯系統中，在 15 °C 時所測得之 NH 基的 IR 光譜圖。濃度由上到下： $0.0513 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0474 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0433 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0391 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0350 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0309 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0268 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0227 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0185 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.0143 \text{ mol L}^{-1}$ 。

表 4.9 15°C 時，2-吡咯甲酸甲酯(MPC)於介電常數為 D 的溶劑中，其順、反式單體吸收峰的半高寬

solvent	D	D-1/2D+1	FWHM/cm ⁻¹	
			Trans	Cis
heptane	1.93	0.1914	8.02	11.20
octane	1.95	0.1944	8.01	11.36
MCy	2.02	0.2033	8.02	11.20
PCE	2.31	0.2340	9.08	18.08
TCE	3.41	0.3081		29.88

由上述的結果，推測 MPC 於三氯乙烯溶液中順、反式單體的 N-H 基吸收峰，可能因溶劑效應導致兩種單體的吸收峰重疊以致無法分離，故無法以第二章所推導的公式進行準確的定量。我們嘗試以估計的方式，決定出假設性的順、反式單體吸收峰，並以此二吸收峰擬合實際上於 IR 實驗光譜中為無法分離的混合單體吸收峰(如圖 4.34)，隨後檢驗當順、反式吸收峰於何種條件下將呈現無法分離的狀態。

若欲決定一假設性的吸收峰，必須具有最大吸收位置、半高寬及總吸收度等三項要素。對於 MPC 於三氯乙烯溶液中，其 IR 光譜所呈現的混合單體吸收峰，我們將藉由外插法決定出假設性的順、反式單體半高寬與總吸收度，並以此兩假設性吸收峰的最大吸收位置為變數，對實驗上所觀測到的混合單體吸收峰進行擬合。

於假設性順、反式單體吸收峰半高寬的估計上，此處以系統於 15°C 下為例。將 MPC 於正庚烷、正辛烷、甲基環己烷及四氯乙烯等溶液中，順式單體吸收峰的半高寬，對 $(D-1)/(2D+1)$ 作線性迴歸(如圖 4.35 所示)，可得到一 $Y=169.03019X-21.82445$ 的迴歸線；將 MPC 於正庚烷、正辛烷、甲基環己烷及四氯乙烯等溶液中，反式單體吸收峰的半高寬對 $(D-1)/(2D+1)$ 作線性迴歸，可得到一 $Y=26.28455X+2.83541$ 的迴歸線。將上述兩迴歸線分別外插至 $D-1/2D+1= 0.3081$ ，即三氯乙烯於 15°C 下的介電常數 $D = 3.41$ 。外插結果顯示，MPC 於三氯乙烯溶液中假設性的順、反式單體吸收峰半高寬，分別為 30.253 與 11.995。

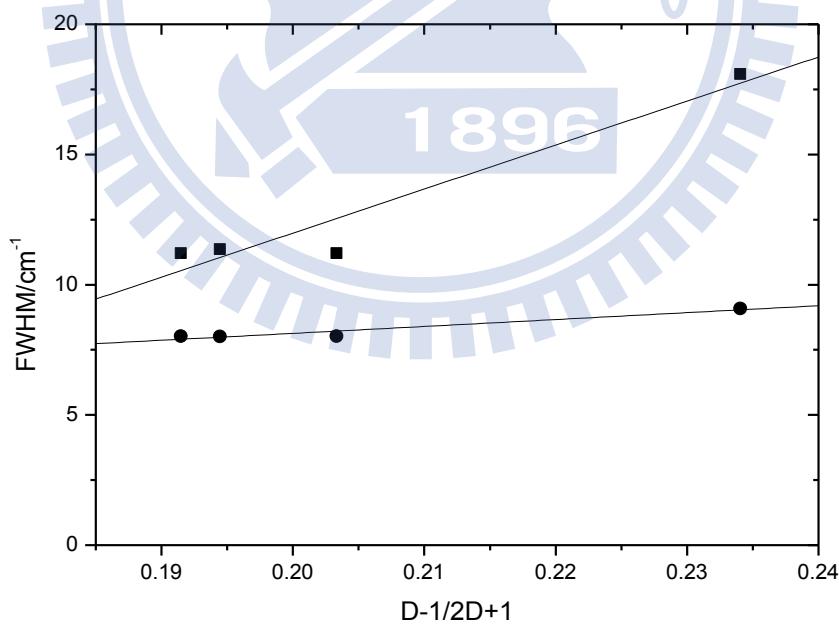


圖 4.35 15°C 時，2-吡咯甲酸甲酯於正庚烷、正辛烷、甲基環己烷及四氯乙烯溶劑中，順、反式單體吸收峰的半高寬對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖。(—■—) 為順式單體半高寬，(—●—) 為反式單體半高寬。

於假設性順、反式單體總吸收度比的估計上，將式(2-24)整理為

$$\frac{A_t}{A_c} = \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_c} \times K_1 \quad (4-4)$$

此處以 15°C 時，MPC 於三氯乙烯溶液中，配置濃度 $[B]_0$ 為 0.227mol L^{-1} 的 IR 實驗光譜為例。上式中順、反式單體總莫耳吸收係數比 $\varepsilon_t/\varepsilon_c$ 由 PBE1PBE /6-311++G** 計算的結果為 0.95。單體順、反兩式轉換平衡常數 K_1 ，則藉由 MPC 於四氯乙烯溶液中的結果來估計，即 $K_1 = 0.106$ 。由上述中所估計的 $\varepsilon_t/\varepsilon_c$ 及 K_1 ，可得到反、順式單體吸收峰的總吸收度比 $A_t/A_c = 0.101$ 。因 MPC 於三氯乙烯溶液中，其混合單體吸收峰的總吸收度 A_{mix} ，可經由擬合獲得，故利用此比例來分配混合單體吸收峰內假設性順、反式單體的總吸收度

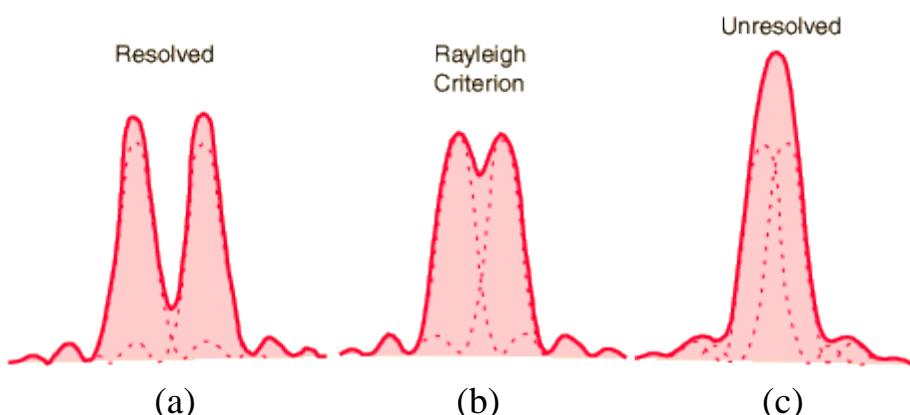
$$A_c = \frac{1}{1 + A_t/A_c} A_{\text{mix}} \quad ; \quad A_t = \frac{1}{1 + A_c/A_t} A_{\text{mix}} \quad (4-5)$$

利用上式我們得到假設性的順式單體總吸收度為 8.222cm^{-1} ，反式單體總吸收度為 0.828cm^{-1} 。

由上述估計的結果，已知 15°C 時 MPC 於三氯乙烯溶液中假設性順、反式單體吸收峰的半高寬(分別為 w_c 與 w_t)與總吸收度(分別為 A_c 與 A_t)。令假設性的順、反式單體吸收峰，其最大吸收位置分別為 x_c 及 x_t ，並以 x_c 及 x_t 為變數，對光譜上的混合單體吸收峰進行擬合(fitting)，則如圖 4.36 所示。假設 P 點為反式單體吸收峰的吸收度最低點，依據雷利準則⁴²(Rayleigh criterion)*，圖 4.36(a)為兩吸收峰可完全分離的狀態，且由圖可看出反式單體吸收峰的吸收度最低點 P，尚未與順式單體吸收峰的最大吸收位置重合。圖 4.36(b)為兩吸收峰恰可分離的狀態，且由圖可看出反式單體吸收峰的吸收度最低點 P，恰與順式單體吸收峰

* 雷利準則⁴²(Rayleigh criterion)：

下圖(a)為兩可完全分離的吸收峰。下圖(b)為依據雷利準則，此兩吸收峰為恰可分離的狀態。雷利對此狀態的定義為：若一吸收峰強度最低點的吸收位置與另一吸收峰強度最高點的吸收位置重合時，則此兩吸收峰即為恰可分離。下圖(c)為兩吸收峰間的距離小於雷利準則所定義的兩吸收峰為恰可分離的距離，此兩吸收峰為無法分離。



的最大吸收位置重合。此時兩吸收峰間的距離亦稱為最小可分離的距離。圖 4.36(c)為兩吸收峰完全無法分離的狀態。



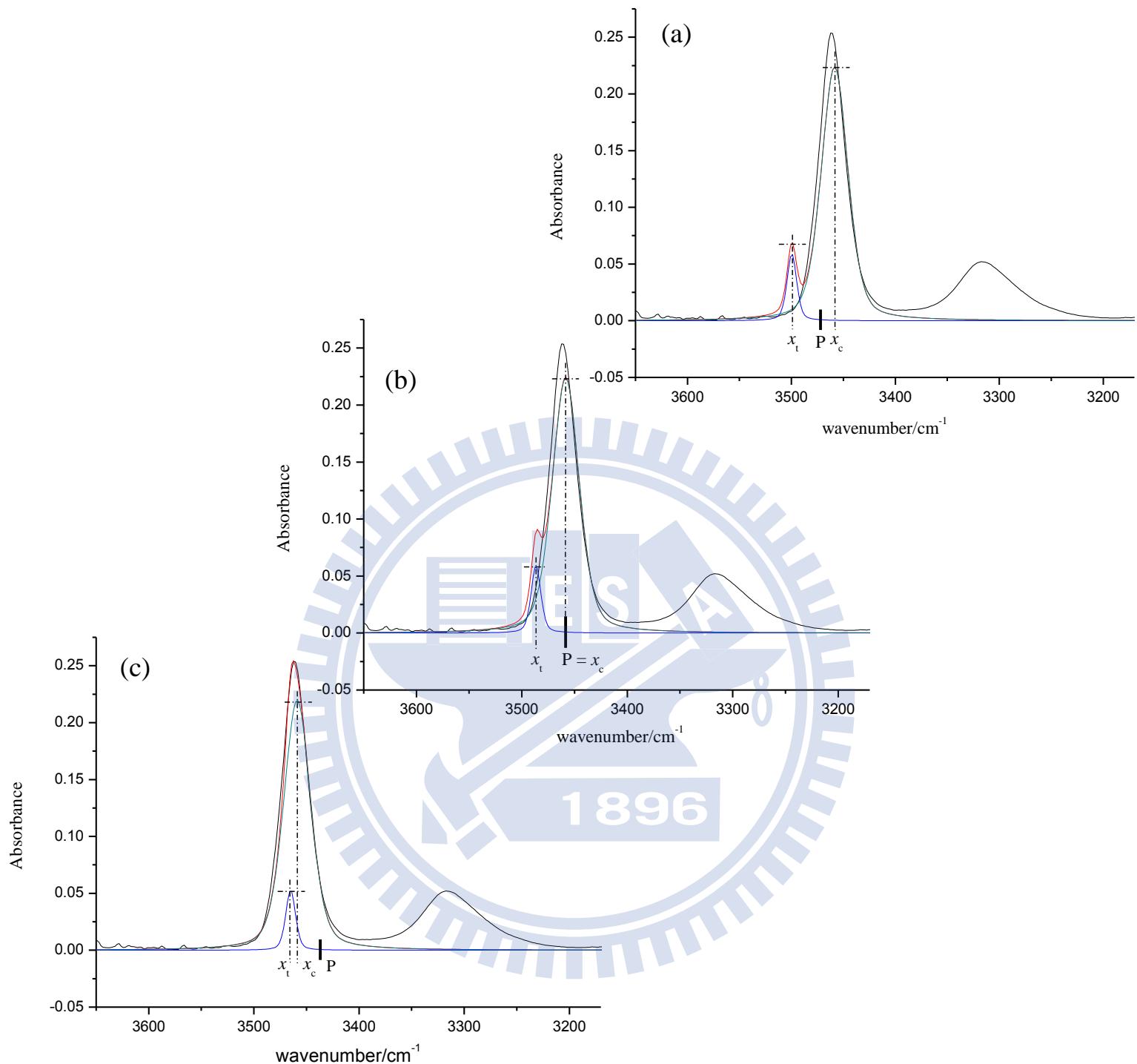


圖 4.36 15°C 時，2-吡咯甲酸甲酯於三氯乙烯溶劑中，以假設性順、反式單體吸收峰擬合實驗所得 IR 光譜之混合單體吸收峰。 x_c 與 x_t 分別為假設性順、反式單體吸收峰的最大吸收位置；P 點為反式單體吸收峰強度的最低點。(a) $x_t = 3498.864\text{cm}^{-1}$ 且 $x_c = 3458.359\text{ cm}^{-1}$ 時，兩吸收峰為可分離的狀態；(b) $x_t = 3487.291\text{cm}^{-1}$ 且 $x_c = 3458.359\text{ cm}^{-1}$ 時，兩吸收峰為恰可分離的狀態；(c) $x_t = 3464.145\text{cm}^{-1}$ 且 $x_c = 3458.359\text{ cm}^{-1}$ 時，兩吸收峰為無法分離的狀態。

第五章 討論

5.1 以實驗數據驗證系統中是否具有線性雙體

2-(三氟乙醯基)吡咯(2-(trifluoroacetyl)pyrrole, TFP)分子屬於僅有一種單體與雙體共存的自結合系統，而雙體則由兩單體利用氫鍵以環狀的方式形成。為了證明 TFP 於溶液系統中僅有一種環狀雙體，無其他線性雙體存在，我們假設 TFP 的單體(monomer)、環狀雙體(closed dimer)及線性雙體(open dimer)共存於溶液系統中，其中線性雙體內具有參與氫鍵形成的 N-H 基，以及未參與氫鍵形成的 N-H 終端基(N-H end group)。

對於線性雙體內未參與氫鍵形成的 N-H 終端基(end group)應貢獻於何種吸收峰，Asprion⁴³等人曾提及兩種假設

- A. 單體吸收峰僅來自單體，而線性多體的 N-H 終端基與參與氫鍵形成的 N-H 基視為相同。
- B. 單體吸收峰來自單體的 N-H 基及線性多體 N-H 終端基，即線性多體的 N-H 終端基與參與氫鍵形成的 N-H 基視為不同。

Irusta⁴⁴以 FT-IR 探討胺基甲酸乙酯(ethyl urethane)的自結合現象時曾指出，非環狀雙體的 N-H 終端基應貢獻於單體的 N-H 基吸收峰，而非貢獻於雙體吸收峰。Fujii⁴⁵及 Krlkorian⁴⁶等人所進行的自結合研究，亦皆

支持假設 B。Gómez⁴⁷以密度泛函理論計算甲醯胺(formamide)的非環狀雙體時，發現有兩種 N-H 基的振動頻率，分別由參與氫鍵形成的 N-H 基與未參與氫鍵形成的 N-H 終端基所造成。其中 N-H 終端基的振動頻率極接近單體 N-H 基的振動頻率。實際上支持假設 B 的文獻佔較多數，故我們則以假設 B 為準。由上述的結果，我們可由以下兩種假設證明 TFP 單體僅以環狀的方式形成雙體：

- (1) 單體、環狀雙體及線性雙體共存於系統中
- (2) 單體吸收峰來自單體的 N-H 基及線性多體 N-H 終端基，且此兩吸收峰為無法分離。即以假設 B 為準則，則如圖 5.1 所示

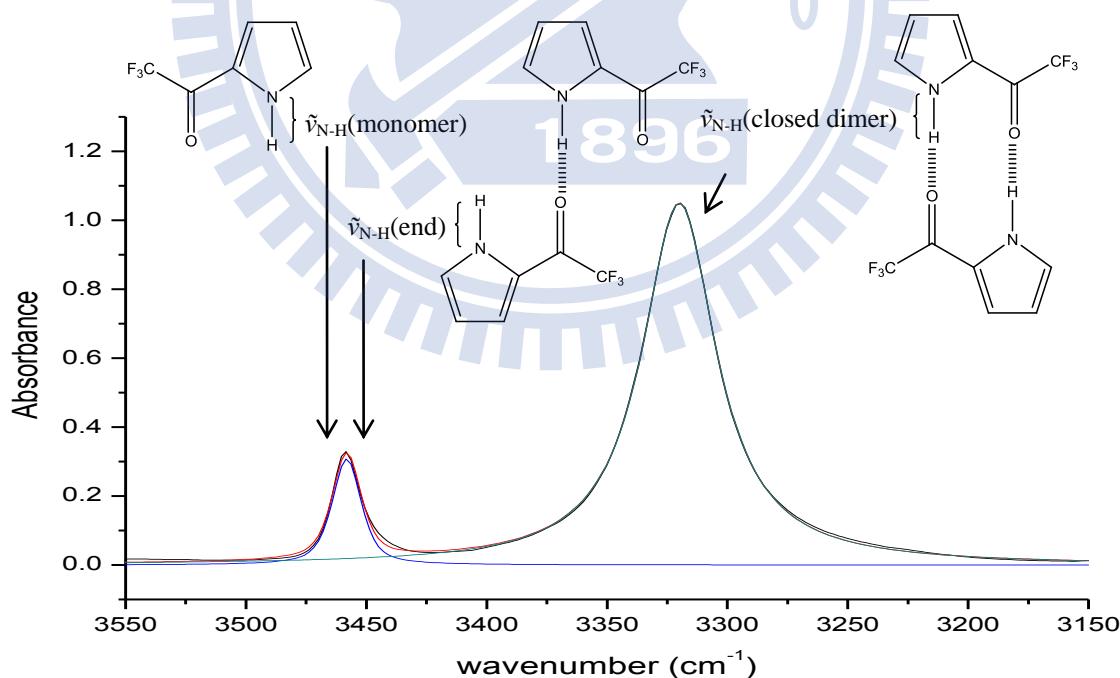


圖 5.1 在假設(1)及(2)之下，TFP 的單體 N-H 基吸收峰由非環狀雙體的 N-H 終端基(N-H end group)與單體的 N-H 基所貢獻；雙體 N-H 基吸收峰則由參與氫鍵形成的 N-H 基所貢獻。

由以上的假設，單體吸收峰的總吸收度 $A_m^{(tot.)}$ ，可以如下表示

$$A_m^{(tot.)} = A_m^{(free)} + A_m^{(end)} \quad (5-1)$$

上式中 $A_m^{(free)}$ 及 $A_m^{(end)}$ 分別為單體 N-H 基及線性雙體內 N-H 終端基所貢獻的總吸收度。根據比爾定律(Beer-Lambert law)，上式可改寫為

$$A_m^{(tot.)} = [B] \varepsilon_m^{(free)} + [B_2] \varepsilon_m^{(end)} \quad (5-2)$$

上式中 $[B]$ 為單體的體積莫耳濃度； $[B_2]$ 為雙體的體積莫耳濃度； K 為自結合平衡常數； $\varepsilon_m^{(free)}$ 為單體 N-H 基的總莫耳吸收係數； $\varepsilon_m^{(end)}$ 為線性雙體內 N-H 終端基的總莫耳吸收係數。將上式中 $[B_2]$ 以雙體的總吸收度 A_d 表示則為

$$A_m^{(tot.)} = [B] \varepsilon_m^{(free)} + \frac{A_d}{\varepsilon_d} \varepsilon_m^{(end)} \quad (5-3)$$

將上式整理為

$$[B] = \frac{A_m^{(tot.)}}{\varepsilon_m^{(free)}} - \frac{A_d \varepsilon_m^{(end)}}{\varepsilon_d \varepsilon_m^{(free)}} \quad (5-4)$$

藉由上式我們可利用自結合平衡常數 K 與 $[B]$ 及 $[B_2]$ 的關係式，即 $K = [B_2]/[B]^2$ ，而得到

$$K = \frac{A_d}{\varepsilon_d} \left[\frac{A_m^{(\text{tot})}}{\varepsilon_m^{(\text{free})}} - \frac{A_d \varepsilon_m^{(\text{end})}}{\varepsilon_d \varepsilon_m^{(\text{free})}} \right]^{-2} \quad (5-5)$$

上式可整理為

$$\frac{A_m^{(\text{tot})^2}}{A_d} = \frac{1}{K} \frac{\varepsilon_m^{(\text{free})^2}}{\varepsilon_d} - \frac{\varepsilon_m^{(\text{end})^2} A_d}{\varepsilon_d^2} + \frac{2 A_m^{(\text{tot})} \varepsilon_m^{(\text{end})}}{\varepsilon_d} \quad (5-6)$$

上式成立於系統中存在線性雙體的情形下。另外，系統中不存在線性雙體，僅由單體所貢獻的總吸收度 A_m 與自結合平衡常數 K 的關係為

$$\frac{A_m^2}{A_d} = \frac{1}{K} \frac{\varepsilon_m^2}{\varepsilon_d} \quad (5-7)$$

因 $A_m^{(\text{tot})}$ 與 A_d 皆會隨著配置濃度 $[B]_0$ 的增加而增加，故將式(5-6)以 $Y = A_m^{(\text{tot})^2}/A_d$ 對 $X = [B]_0$ 作圖，若得到一水平線則表示 $A_m^{(\text{tot})^2}/A_d$ 為一定值，並且支持式(5-7)的成立，即系統中僅存在單體與環狀雙體。圖 5.2 為將 TFP 於各溶劑中，四個不同溫度下的實驗數據分別以 $Y = A_m^{(\text{tot})^2}/A_d$ 對 $X = [B]_0$ 作圖。由圖可看出圖形皆為一水平線，表示 $A_m^{(\text{tot})^2}/A_d$ 為一定值，滿足式(5-7)的假設：系統中僅有單體與環狀雙體存在。

此類可能會形成環狀雙體的分子，亦時常伴隨線性多體的產生。若欲利用圖形光譜法研究分子的自結合現象以獲得所需的參數時，必須對溶液中雙體的結構進行確認。

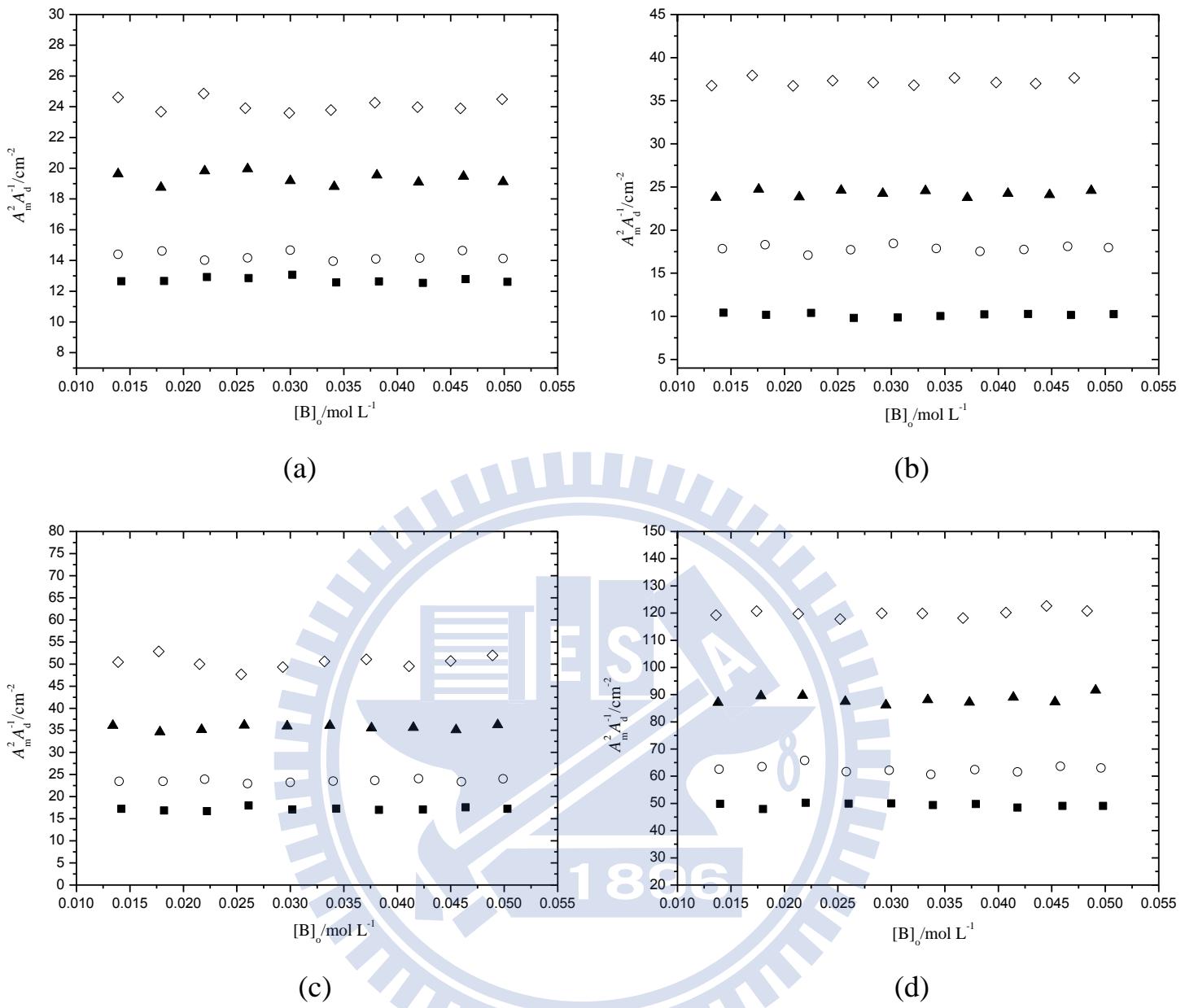


圖 5.2 將 TFP 於各溶劑中的實驗數據以 $Y = A_m^{(\text{tot})^2} / A_d$ 對 $X = [B]_0$ 作圖。

(a) TFP 於正庚烷中：(—■—)為 15°C ；(—○—)為 20°C ；(—▲—)為 25°C ；(—◇—)為 30°C 。

(b) TFP 於正辛烷中：(—■—)為 15°C ；(—○—)為 25°C ；(—▲—)為 35°C ；(—◇—)為 45°C 。

(c) TFP 於甲基環己烷中：(—■—)為 15°C ；(—○—)為 25°C ；(—▲—)為 35°C ；(—◇—)為 45°C 。

(d) TFP 於四氯乙乙烯中：(—■—)為 15°C ；(—○—)為 25°C ；(—▲—)為 35°C ；(—◇—)為 45°C 。

Carmona⁴⁸利用紅外光譜研究胞嘧啶(cytosin)的自結合時，認為胞嘧啶的結構可能藉由 N(4) H···N(3) 或 N(4)H···O(2) 導致線性雙體的產生，如圖 5.3 所示。故 Carmona 假設胞嘧啶單體 N-H 基與線性雙體 N-H 終端基的吸收係數為相同(即支持假設 B)，並藉此驗證胞嘧啶(cytosin)是否具有線性雙體。

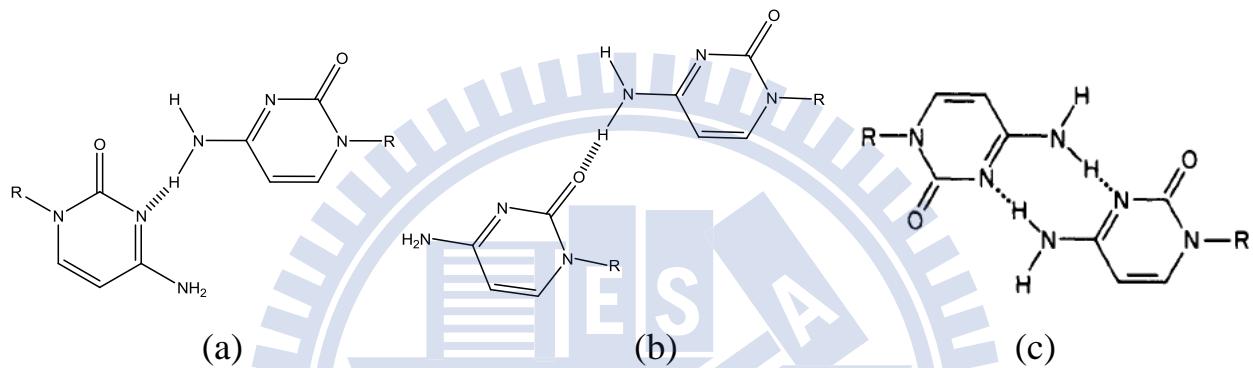


圖 5.3 (a) 胞嘧啶以 N(4) H···N(3) 的氫鍵形成的線性雙體；(b) 胞嘧啶以 N(4)H···O(2) 的氫鍵形成的線性雙體；(c) 胞嘧啶的環狀雙體。[引自 Fig. 5 in P. Carmona, M. Molina, A. Lassagabaster, R. Escobar, and A. B. Altabef, J. Phys. Chem. **97**, 9519 (1993).]

Carmona 指出若系統中僅有單體與環狀雙體存在時，單體吸收峰總吸收度 A_N 及配置濃度 C_N^0 滿足以下的關係式

$$A_N = \frac{1}{2K_{NN}} \left[a_N^2 l^2 \left(\frac{C_N^0}{A_N} \right) - a_N l \right] \quad (5-8)$$

上式中 K_{NN} 為自結合平衡常數； a_N 為單體 N-H 基的總莫耳吸收係數； l 為光徑。另一方面，Carmona 指出若線性雙體存在於系統中，則滿足以下關係式

$$A_N = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{K_{NN}} - C_N^0 \right) a_N^2 l^2 \left(\frac{C_N^0}{A_N} \right) - \left(\frac{1}{4K_{NN}} - C_N^0 \right) a_N l \quad (5-9)$$

由式(5-8)與(5-9)可看出，將實驗數據以 $Y = A_N$ 對 $X = C_N^0/A_N$ 作圖，若得到的圖形為一直線，即滿足式(5-8)的假設：系統中存在單體與環狀雙體；若得到的圖形為非一直線，即滿足式(5-9)的假設：線性雙體存在於系統中。故我們亦利用 Carmona 的方法以檢驗所處理的系統中是否具有線性雙體。將 TFP 於各溶劑中，四個不同溫度下的實驗數據分別以 $Y = A_N$ 對 $X = C_N^0/A_N$ 作圖，如圖 5.4 所示。由圖 5.4 可看出圖形皆趨近一直線，表示由式(5-8)所建立的假設較接近實驗數據。故由 Carmona 的方法可判定 TFP 於我們所處理的溶劑系統中僅有單體與環狀雙體存在。

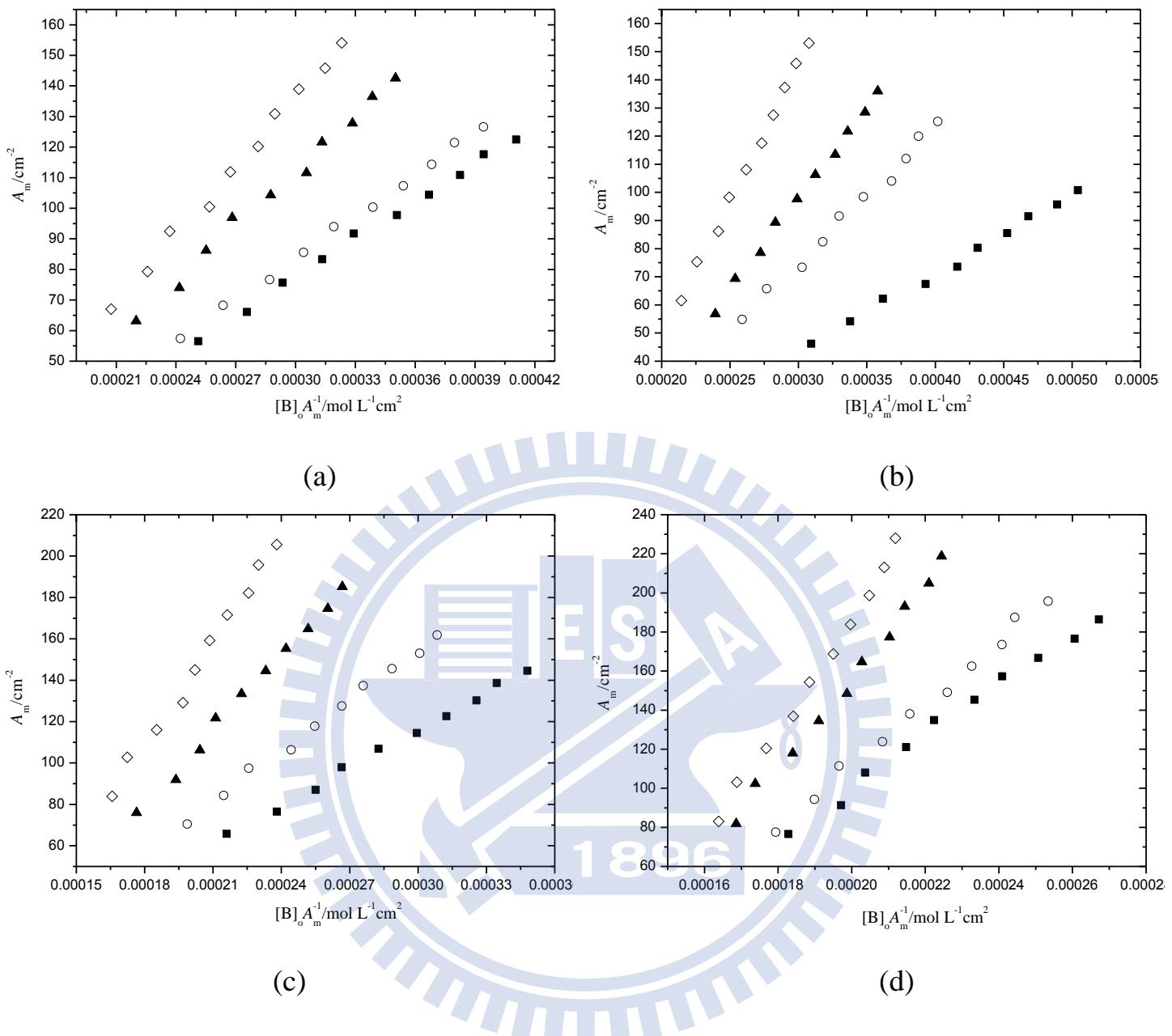


圖 5.4 將 TFP 於各溶劑中的實驗數據以 $Y = A_m$ 對 $X = [B]_o / A_m$ 作圖。

(a) TFP 於正庚烷中：(—■—)為 15°C ；(—○—)為 20°C ；(—▲—)為 25°C ；(—◇—)為 30°C 。

(b) TFP 於正辛烷中：(—■—)為 15°C ；(—○—)為 25°C ；(—▲—)為 35°C ；(—◇—)為 45°C 。

(c) TFP 於甲基環己烷中：(—■—)為 15°C ；(—○—)為 25°C ；(—▲—)為 35°C ；(—◇—)為 45°C 。

(d) TFP 於四氯乙烯中：(—■—)為 15°C ；(—○—)為 25°C ；(—▲—)為 35°C ；(—◇—)為 45°C 。

Gómez⁴⁷ 對甲醯胺(formamide)於四氯化碳溶液中的自結合研究，亦曾嘗試以假設 A 為準則證明單體、環狀雙體與非環狀雙體共存於溶液中。首先考慮以下的平衡式



上式中 F、C 及 O 分別代表為甲醯胺的單體、環狀雙體與非環狀雙體；
 $[C_F]$ 、 C_C 及 C_O 分別為甲醯胺單體、環狀雙體與非環狀雙體的體積莫耳濃度； K_C 為單體自結合為環狀雙體的平衡常數； K_O 為單體自結合為非環狀雙體的平衡常數。故利用上式，配置濃度 C_t 可以如下表示

$$C_t = C_F + 2C_C + 2C_O \quad (5-11)$$

根據比爾定律，上式可改寫為

$$C_t = A_F / (a_F L) + 2(K_C + K_O)(A_F / (a_F L))^2 \quad (5-12)$$

上式中 A_F 為甲醯胺單體 N-H 基的總吸收度； a_F 為單體的總莫耳吸收係數； L 為鹽片的光徑。Gómez 將實驗數據利用上式以 $Y = C_t$ 對 $X = A_F$ 作圖，並由適解得到一個二次多項式函數： $C_t = 0.00021A_F + 0.000042A_F^2$ ，如圖 5.5 所示。

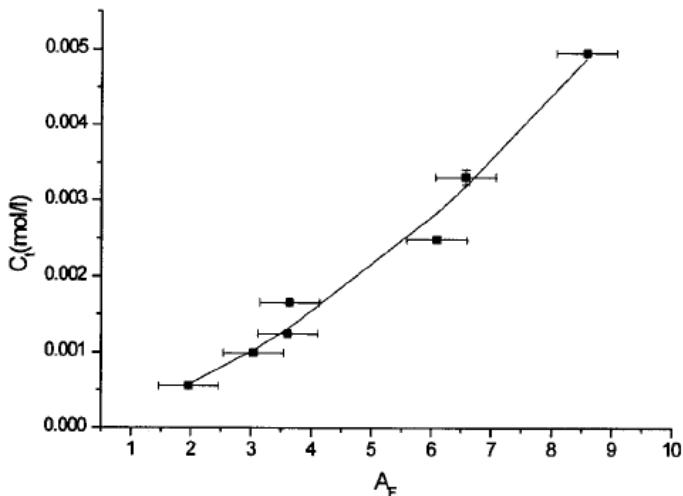


圖 5.5 Gòmez 在甲醯胺於四氯化碳溶液中的自結合研究中，將實驗數據利用式(5-6)以 $Y = C_t$ 對 $X = A_F$ 作圖。 C_t 與 A_F 分別為配置濃度與甲醯胺單體的 N-H 基總吸收度。[引自 A. C. Gòmez Marigliano and E. L. Varetti, J. Phys. Chem. A 106, 1100 (2002).]

Gòmez 所提出的自結合模型，預測配置濃度 C_t 與單體的 N-H 基總吸收度 A_F 之間，其關係可用一個二次多項式來描述。由圖 5.5 可看出實驗數據約略與 Gòmez 所預測的自結合模型一致，表示甲醯胺的單體、環狀雙體與非環狀雙體皆共存於溶液中。值得一提的是 Gòmez 在計算 K_C 與 K_O 時發現，尚需一獨立的關係式方可解得此兩參數。故 Gòmez 利用環狀雙體及非環狀雙體的總吸收度比 A_C/A_O ，並且由 B3LYP /6-31G(d,p)層級計算其環狀雙體及非環狀雙體的強度比 a_C/a_O ，可得到 K_C 與 K_O 的比值 K_C/K_O 。 K_C 與 K_O 的總和可由式(5-12)的斜率得到，進而分別計算出單體自結合為環狀雙體的平衡常數 K_C ，以及單體自結合為非環狀雙體的平衡常數 K_O 。Gòmez 由實驗與理論計算得到的自結合平衡常數 K_C 、 K_O 及反應焓 ΔH_C 、 ΔH_O 列於下表

表 5.1 Gomez 所計算單體自結合為環狀雙體的平衡常數 K_C 與反應焓 ΔH_C° ，以及單體自結合為線性雙體的平衡常數 K_O 與反應焓 ΔH_O° 。[引自 Table 4 in A. C. Gomez Marigliano and E. L. Varetti, J. Phys. Chem. A 106, 1100 (2002).]

dimer	ΔH° dimerization (kcal/mol)					
	$K_1(1 \text{ mol}^{-1})$ at 22°C	expt	calcd	calcd	calcd	calcd
			[B3LYP/6-31G(d,p)]	[B3LYP/6-311++G(d,p)]	[HF/6-311++G(d,p)]	[HF/6-31G(d,p) in CCl_4]
cyclic	330±70	-7±1	-15.43	-11.74	-11.26	-6.57
open	100±20	-3.4±0.2	-7.53	-4.79	-5.46	-2.39

5.2 溶劑效應

5.2.1 N-H 基伸縮振動頻率的溶劑效應

2-吡咯甲酸甲酯(methyl pyrrole-2-carboxylate, MPC)與 2-(三氟乙醯基)吡咯(2-(trifluoroacetyl)pyrrole, TFP)兩者於不同溶劑中，於 IR 光譜上所觀測到單體及環狀雙體的 N-H 基伸縮振動頻率，茲將其整理如表 5.2。其中 MPC 具有順、反式等兩種單體，故有兩種 N-H 基的伸縮振動頻率。

表 5.2 MPC 及 TFP 於不同溶劑中，在四個不同溫度下其單體與雙體的 N-H 基伸縮振動頻率(MCy : methylcyclohexane；PCE : tetrachloroethylene)

		MPC			
T/°C	N-H group from	vibrational frequency/cm ⁻¹ in solvent			
		heptane	octane	MCy	PCE
15	trans monomer	3487.4	3486.9	3484.9	3479.2
	cis monomer	3470.1	3469.6	3468.1	3461.8
	dimer	3318.0	3317.5	3316.5	3314.4
20	trans monomer	3487.6	-	-	-
	cis monomer	3470.3	-	-	-
	dimer	3318.7	-	-	-
25	trans monomer	3487.8	3487.8	3485.4	3479.7
	cis monomer	3470.5	3470.4	3468.5	3462.4
	dimer	3319.4	3319.5	3318.6	3315.6
30	trans monomer	3488.05	-	-	-
	cis monomer	3470.69	-	-	-
	dimer	3319.9	-	-	-
35	trans monomer	-	3489.4	3485.9	3480.3
	cis monomer	-	3471.7	3468.8	3462.9
	dimer	-	3320.8	3319.9	3316.6
45	trans monomer	-	3490.4	3486.3	3480.9
	cis monomer	-	3472.4	3469.2	3463.4
	dimer	-	3321.6	3321.1	3318.2

		TFP			
T/°C	N-H group from	vibrational frequency/cm ⁻¹ in solvent			
		heptane	octane	MCy	PCE
15	monomer	3457.5	3456.9	3454.9	3447.6
	dimer	3319.9	3319.3	3318.5	3316.5
20	monomer	3457.7	-	-	-
	dimer	3320.5	-	-	-
25	monomer	3457.9	3457.2	3455.3	3448.1
	dimer	3321.1	3320.6	3319.9	3317.9
30	monomer	3458.0	-	-	-
	dimer	3321.8	-	-	-
35	monomer	-	3457.6	3455.7	3448.664

	dimer	-	3322.0	3321.2	3319.377
45	monomer	-	3457.9	3456.0	3449.183
	dimer	-	3323.5	3322.7	3320.935

由表中可直接觀察到在同一個溫度下，當溶劑極性增強時，即溶劑的介電常數增加，單體與環狀雙體 N-H 基的伸縮振動頻率皆會產生紅位移的現象；而在同一種溶劑中，當系統的溫度升高時，即溶劑的介電常數降低，單體與環狀雙體 N-H 基的伸縮振動頻率皆產生藍位移的現象。由上述兩種現象可綜合一趨勢：N-H 基的伸縮振動頻率隨溶劑介電常數的增加而降低。

除了溶劑會造成 N-H 基伸縮振動頻率的消長以外，亦可從分子本身的結構觀察到溶劑效應的大小。分別比較上表中單體與環狀雙體在不同溶劑中的 N-H 基伸縮振動頻率可發現，隨著溶劑介電常數的增強，單體 N-H 基的伸縮振動頻率往低頻率位移的幅度較環狀雙體為大，即單體較環狀雙體有更為顯著的溶劑效應。Boisdon⁴⁹在探討 2-吡啶酮 (2(1H)-pyridinone, NHP) 於不同溶劑中的自結合時，亦觀察到單體(NHP) N-H 基伸縮振動頻率所受到的溶劑效應較環狀雙體為大，而雙體的 N-H 基伸縮振動頻率幾乎不被溶劑所影響，如表 5.3 所示。Boisdon 對於單體 N-H 基伸縮振動頻率受到的溶劑效應較環狀雙體為大進行了解釋，推測主因為單體利用氫鍵自結合為一中心對稱的雙體 (centro-symmetrical dimer) 時，使雙體呈現於一非極性的結構，導致溶劑與雙體

間的作用較具有極性結構的單體來得小，故雙體 N-H 基伸縮振動頻率的溶劑效應較單體為小。

表 5.3 2-吡啶酮單體 (NHP) 及環狀雙體 $(NHP)_2$ 於不同溶劑中，其 N-H 基的伸縮振動頻率。 $\Delta\tilde{\nu}_1 = \tilde{\nu}_{NHP} - \tilde{\nu}_{(NHP)_2}$ ； $\Delta\tilde{\nu}_2 = \tilde{\nu}_{NHP, \text{in } CCl_4} - \tilde{\nu}_{NHP, \text{in solvent}}$ [引自 Table 3 in M. T. Boisdon, S. Castillo, J. F. Brazier, J. Favort, and C. J. Marsden, Spectrochim. Acta A 59, 3363 (2003).]

NHP			$\Delta\tilde{\nu}_1$ (cm^{-1})	$\Delta\tilde{\nu}_2$ (cm^{-1})
	NHP (M)	$(NHP)_2$ (D)		
CCl_4	3410	2825	585	
$CHCl_3$	3397	2829	568	13
CH_2Cl_2	3390	2826	564	20
C_6H_6	3366	2825	541	44
CH_3CN	3311	2827	486	99
$(CH_2)_4O_2$	3242	2828	414	168
C_5H_5N	3185	2823	362	225
CH_3OH	3138			272
$H_2O(D_2O)$	3210			200

對於分子在不同溶劑中官能基振動頻率的預測，最主要需考慮溶質與溶劑間以何種的方式作用。自 1936 年 Onsager 建立了反應場(reaction field)模型描述溶質與溶劑間的作用後，Kirkwood、Bauer 及 Magat 等人利用 Onsager 的模型率先提出預測官能基振動頻率與溶劑間的關係式，即 KBM 方程式。然而，KBM 方程式並非適用於所有的溶劑，

Buckingham 指出溶質於極性或非極性的溶劑中，其官能基振動頻率與溶劑介電常數的關係式應分別以如下表示

$$\frac{\nu^0 - \nu_s}{\nu^0} = C_1 + C_2 \cdot \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + C_3 \cdot \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (\text{for polar solvents}) \quad (5-13)$$

$$\frac{\tilde{\nu}^0 - \tilde{\nu}_s}{\tilde{\nu}^0} = C_1 + \frac{1}{2} (C_2 + C_3) \cdot \frac{\varepsilon_r - 1}{2\varepsilon_r + 1} \quad (\text{for nonpolar solvents}) \quad (5-14)$$

我們探討 MPC 與 TFP 於不同溶劑中的自結合，皆為非極性溶劑的系統，故表 5.2 中的實驗數據理論上應可由式(5-14)所描述。將式(5-14)整理為如下

$$\tilde{\nu}_s = -\frac{1}{2} \tilde{\nu}^0 (C_2 + C_3) \cdot \frac{\varepsilon_r - 1}{2\varepsilon_r + 1} + \tilde{\nu}^0 - C_1 \tilde{\nu}^0 \quad (\text{for nonpolar solvents}) \quad (5-15)$$

將表 5.2 中 MPC 反、順式單體與 TFP 單體的 N-H 基伸縮振動頻率分別利用上式以 $Y = \tilde{\nu}_s$ 對 $X = (\varepsilon_r - 1)/(2\varepsilon_r + 1)$ 作圖，則如圖 5.6-8 所示。

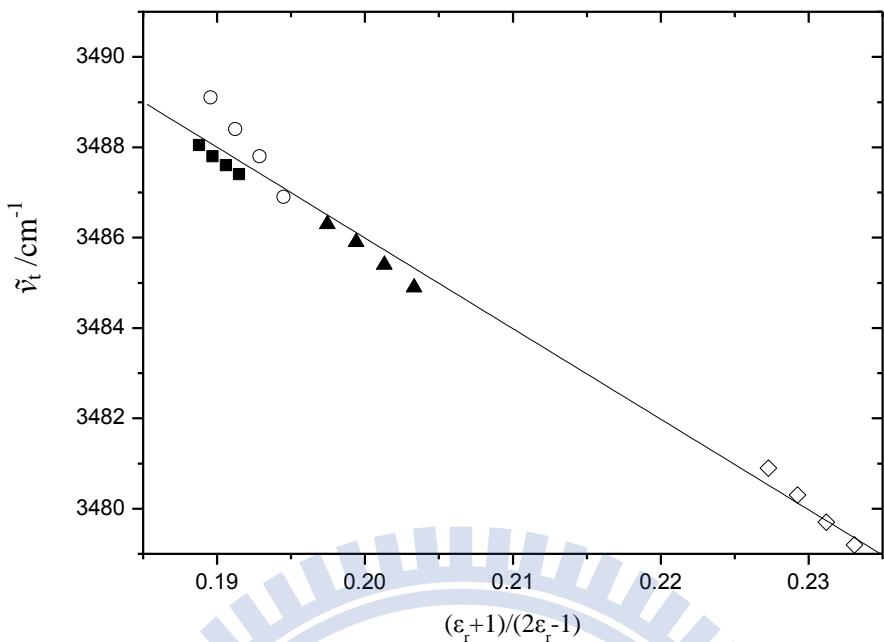


圖 5.6 在四個溫度下，MPC 於不同溶劑中反式單體的 N-H 基伸縮振動頻率對 $(\varepsilon_r + 1) / (2\varepsilon_r - 1)$ 作圖。(\blacksquare)為正庚烷；(\circ)為正辛烷；(\blacktriangle)為甲基環己烷；(\diamond)為四氯乙烯。

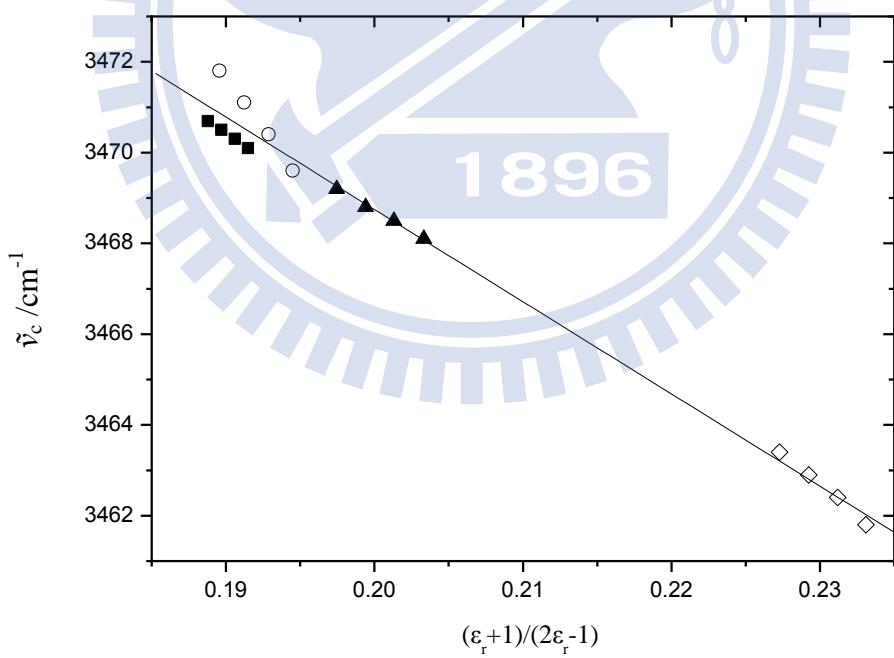


圖 5.7 在四個溫度下，MPC 於不同溶劑中順式單體的 N-H 基伸縮振動頻率對 $(\varepsilon_r + 1) / (2\varepsilon_r - 1)$ 作圖。(\blacksquare)為正庚烷；(\circ)為正辛烷；(\blacktriangle)為甲基環己烷；(\diamond)為四氯乙烯。

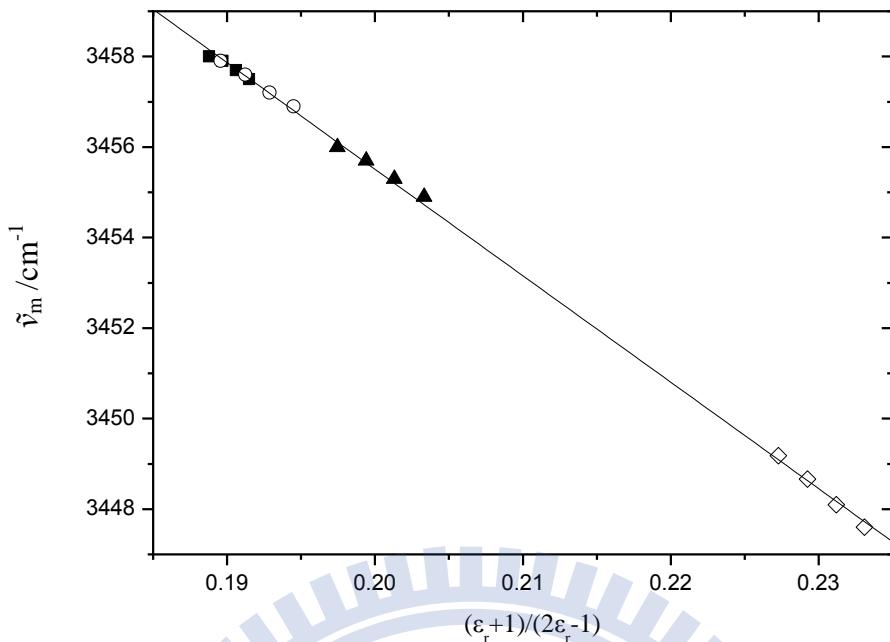


圖 5.8 在四個溫度下, TFP 於不同溶劑中單體的 N-H 基伸縮振動頻率對 $(\epsilon_r + 1) / (2\epsilon_r - 1)$ 作圖。 (—■—) 為正庚烷; (—○—) 為正辛烷; (—▲—) 為甲基環己烷; (—◇—) 為四氯乙烯。

由以上各圖可看出, Buckingham 所提出的分子於非極性溶劑中, 其官能基振動頻率及溶劑介電常數的關係式(5-15), 與實驗數據相當吻合。

另一方面, 我們亦由式(5-14), 將 MPC 與 TFP 雙體 N-H 基的伸縮振動頻率以 $Y = \tilde{\nu}_s$ 對 $X = (\epsilon_r - 1) / (2\epsilon_r + 1)$ 作圖, 分別如圖 5.9 與 5.10 所示。然而, 圖 5.9 及圖 5.10 中實驗數據與迴歸線的線性相關係數(linear correlation coefficient)分別只有 0.53806 與 0.38296。很明顯地, 當特殊作用力(如氫鍵)存在時無法以式(5-14)預測分子官能基的振動頻率。

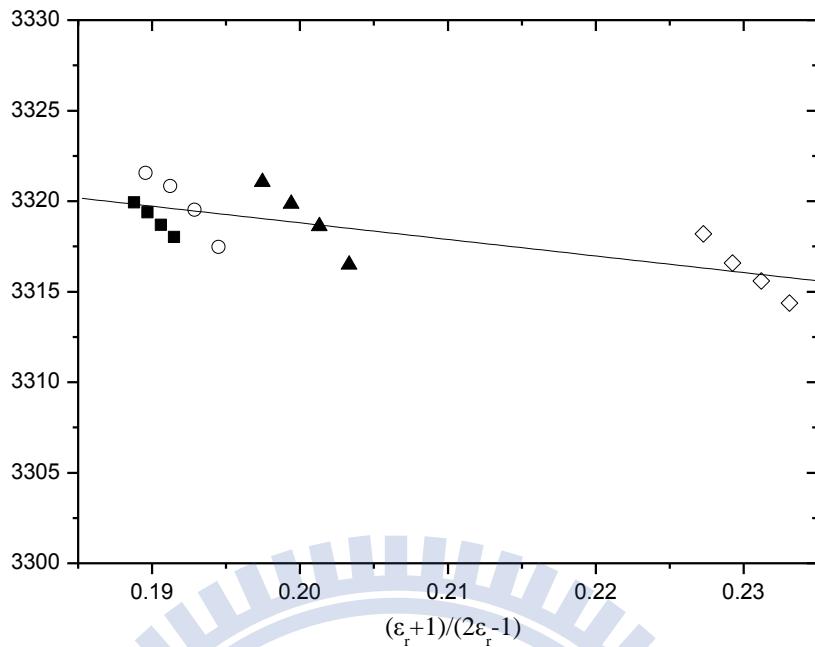


圖 5.9 在四個溫度下，MPC 於不同溶劑中雙體的 N-H 基伸縮振動頻率對 $(\epsilon_r-1)/(2\epsilon_r+1)$ 作圖。(-■-)為正庚烷；(-○-)為正辛烷；(-▲-)為甲基環己烷；(-◇-)為四氯乙烯。

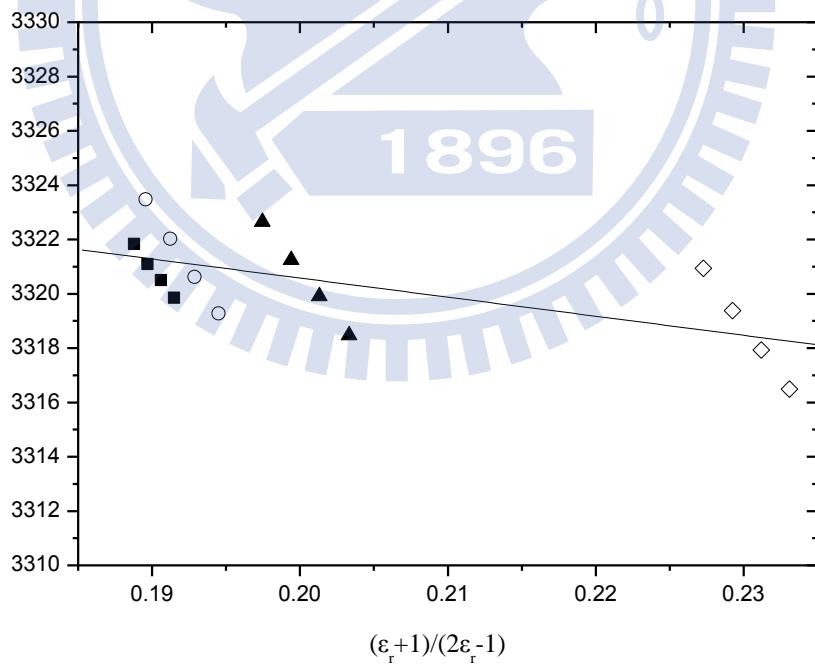


圖 5.10 在四個溫度下，TFP 於不同溶劑中雙體的 N-H 基伸縮振動頻率對 $(\epsilon_r-1)/(2\epsilon_r+1)$ 作圖。(-■-)為正庚烷；(-○-)為正辛烷；(-▲-)為甲基環己烷；(-◇-)為四氯乙烯。

Josien⁵⁰曾以紅外光譜研究吡咯(pyrrole)的溶劑效應，N-H 基伸縮振動頻率與 $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$ 的關係如圖 5.11 所示

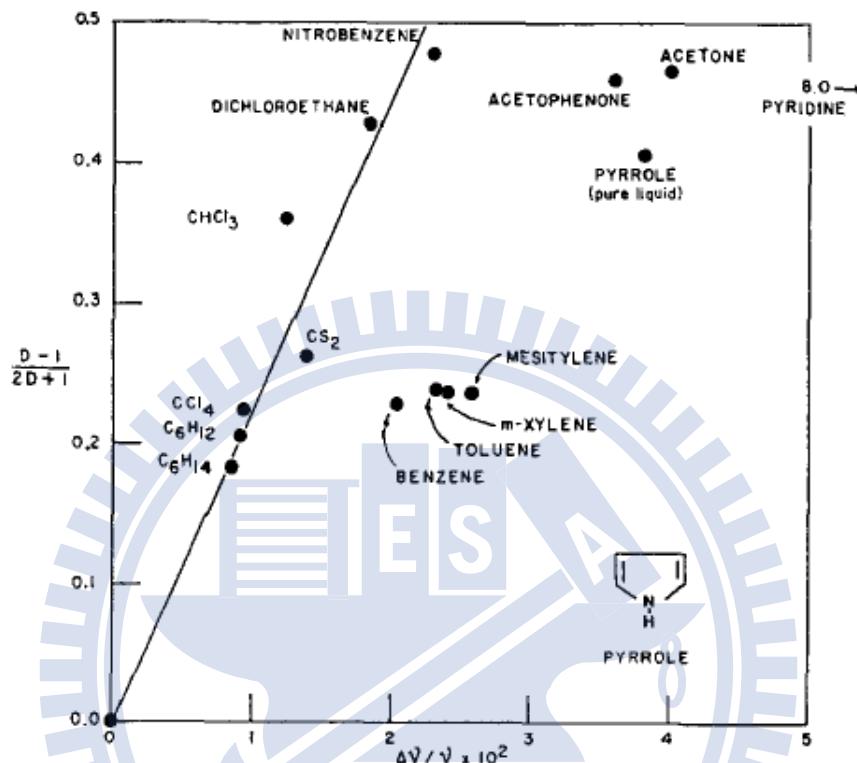


圖 5.11 在 Josien 的紅外光譜實驗中，吡咯(pyrrole)於不同溶劑中其 N-H 基相對於氣態的伸縮振動頻率與氣態的伸縮振動頻率比 $\Delta v / v^0 = (v^0 - v_s) / v^0$ 對 $(\epsilon_r - 1) / (2\epsilon_r + 1)$ 作圖。[引自 Fig. 1 in Marie-Louise Josien and N. Fuson, J. Chem. Phys. 22, 1169 (1954).]

由上圖可看出，分子於非極性溶劑中官能基的振動頻率皆符合 Buckingham(或 Kirkwood)的預測，但於極性溶劑中則不然。故 Allerhand⁵¹曾指出無論是 Buckingham 或 Kirkwood 所提出的公式，對於分子於極性溶劑中官能基振動頻率的預測皆不如預期。Tekin⁵²則提及振動頻率的位移除了考慮溶劑介電常數外，尚需考慮其他溶質與溶劑間的作用或者立體效應。

5.2.2 N-H 基伸縮振動吸收峰半高寬的溶劑效應

分子於紅外光譜上吸收峰的半高寬主要與分子位於激發態的衰退速率有關。若分子於激發態時的衰退速率越快，其半高寬則越寬；若分子於激發態時的衰退速率越慢，其半高寬則越窄。而衰退速率的快慢，亦與溶質-溶劑間的作用大小為正相關。分子於激發態時，每單位時間內由激發態 $|k\rangle$ 跃遷至其他能量較低的能態 $|n\rangle$ 機率的總和，即總衰退速率 $\Gamma_{\{n\} \leftarrow k}$ 可表示為²⁹

$$\Gamma_{\{n\} \leftarrow k} = \frac{dP_{\{n\} \leftarrow k}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_k) |\langle n | V | k \rangle|^2 \quad (5-16)$$

上式中 V 為溶質分子於激發態 $|k\rangle$ 跃遷至其他能態 $|n\rangle$ 時所受到的擾動。此擾動即為溶質分子與溶劑間的作用。若藉由 Onsager 的反應場模型⁵³，假設溶質被一連續性的介質包圍於一球型腔中，被溶質所極化的介質給予球型腔內一反應場 R ，此時溶質分子偶極矩 μ 與反應場 R 所產生的作用 V 為

$$V = -\frac{1}{2} \mu \cdot R \quad (5-17)$$

平均而言溶質分子偶極矩 μ 與反應場 R 為同向。故總衰退速率 $\Gamma_{\{n\} \leftarrow k}$ ，即式(5-16)可表示為

$$\Gamma_{\{n\} \leftarrow k} = \frac{\pi R^2}{2\hbar} \rho(E_k) |\langle n | \mu | k \rangle|^2 \quad (5-18)$$

由上式可得知衰退速率(即半高寬)與反應場 R 、激發態的能態密度 $\rho(E_k)$ 及躍遷偶極矩 $|\langle n | \mu | k \rangle|$ 為正相關。圖 5.12(a)-(d) 分別為 15°C 、 25°C 、 35°C 及 45°C 下，TFP 於不同溶劑中，單體 N-H 基伸縮振動模式的吸收峰半高寬對 $[B]_0$ 作圖。圖 5.13(a)-(d) 分別為 15°C 、 25°C 、 35°C 及 45°C 下，MPC 於不同溶劑中，反式單體 N-H 基伸縮振動模式的吸收峰半高寬對 $[B]_0$ 作圖。圖 5.14(a)-(d) 分別為 15°C 、 25°C 、 35°C 及 45°C 下，MPC 於不同溶劑中，順式單體 N-H 基伸縮振動模式的吸收峰半高寬對 $[B]_0$ 作圖。TFP 與 MPC 雙體於不同溶劑中的 N-H 基伸縮振動吸收峰半高寬，分別如圖 5.15 及 5.16 所示。由上述的圖可看出，在同一溫度下，吸收峰半高寬會隨溶劑的極性增強而變寬。此因為反應場 R 的強度隨溶劑介電常數 ϵ_r 變大而增強，使得總衰退速率 $\Gamma_{\{n\} \leftarrow k}$ 變快，導致吸收峰變寬。

另一方面，由圖 5.12-5.16 可看出，在同一種溶劑中，吸收峰的半高寬會隨著溫度上升而變寬，但變寬的程度較小。此因主要為溫度會同時對反應場 R 及能態密度 $\rho(E_k)$ 造成影響，我們可藉由式(5-18)來解釋。在較高溫的時候，更多的粒子能夠躍遷至激發態，使得激發態的能態密度 $\rho(E_k)$ 增加，但同時溶劑的介電常數 ϵ_r 會下降導致反應場 R 的強度變弱。

綜合上述反應場 R 與能態密度 $\rho(E_k)$ 隨溫度變化的趨勢，總衰退速率 $\Gamma_{\{n\} \leftarrow k}$ 因此兩因素的競爭使得吸收峰半高寬隨溫度的變化較小。

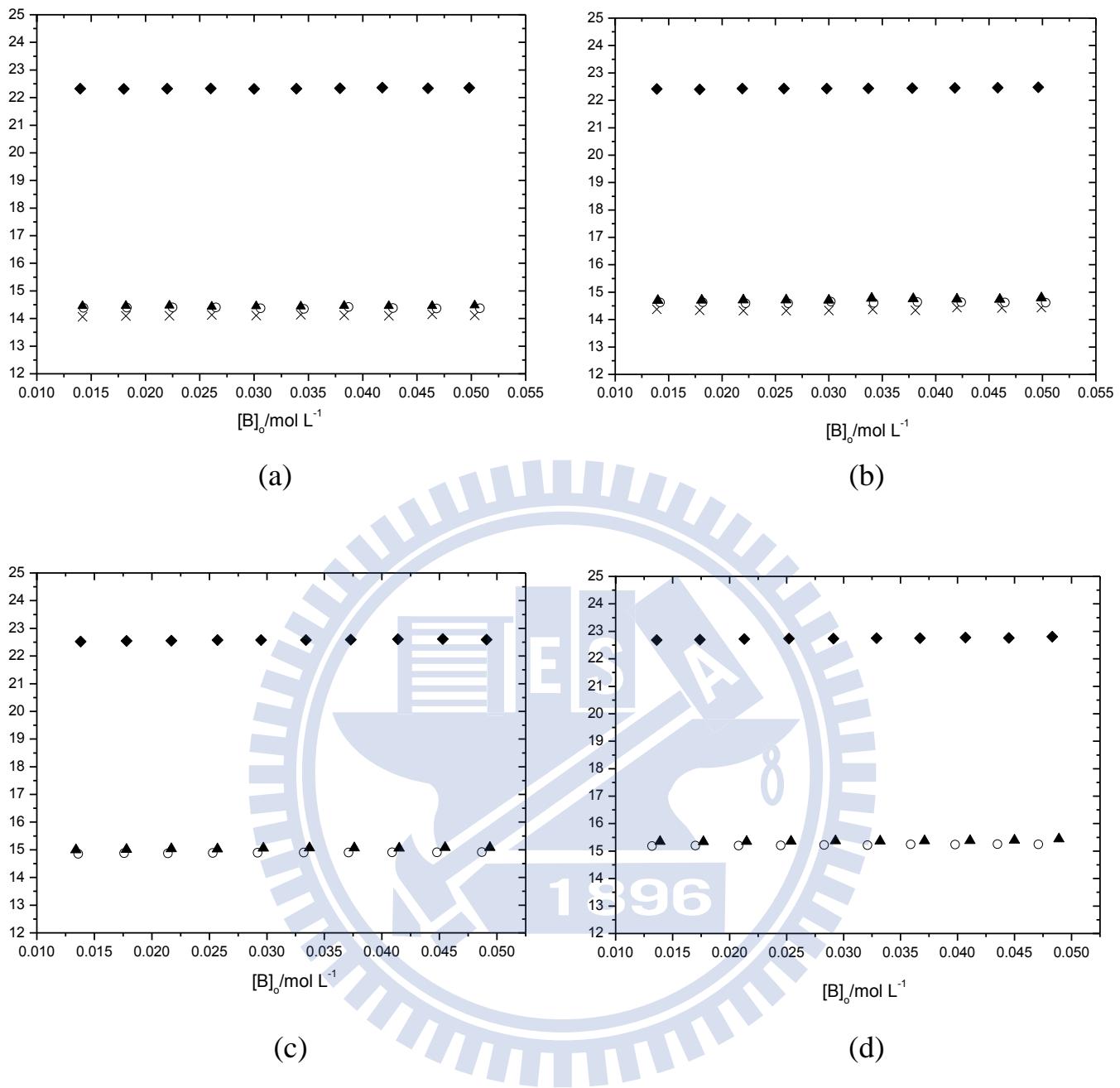


圖 5.12 TFP 的單體吸收峰半高寬對配置濃度 $[B]_o$ 作圖。

- (a) 溫度於 288K 下, (—x—) 為於正庚烷中; (—o—) 為於正辛烷中; (—▲—) 為於甲基環己烷中; (—◆—) 為於四氯乙烯中。
- (b) 溫度於 298K 下, (—x—) 為於正庚烷中; (—o—) 為於正辛烷中; (—▲—) 為於甲基環己烷中; (—◆—) 為於四氯乙烯中。
- (c) 溫度於 308K 下, (—o—) 為於正辛烷中; (—▲—) 為於甲基環己烷中; (—◆—) 為於四氯乙烯中。
- (d) 溫度於 318K 下, (—o—) 為於正辛烷中; (—▲—) 為於甲基環己烷中; (—◆—) 為於四氯乙烯中。

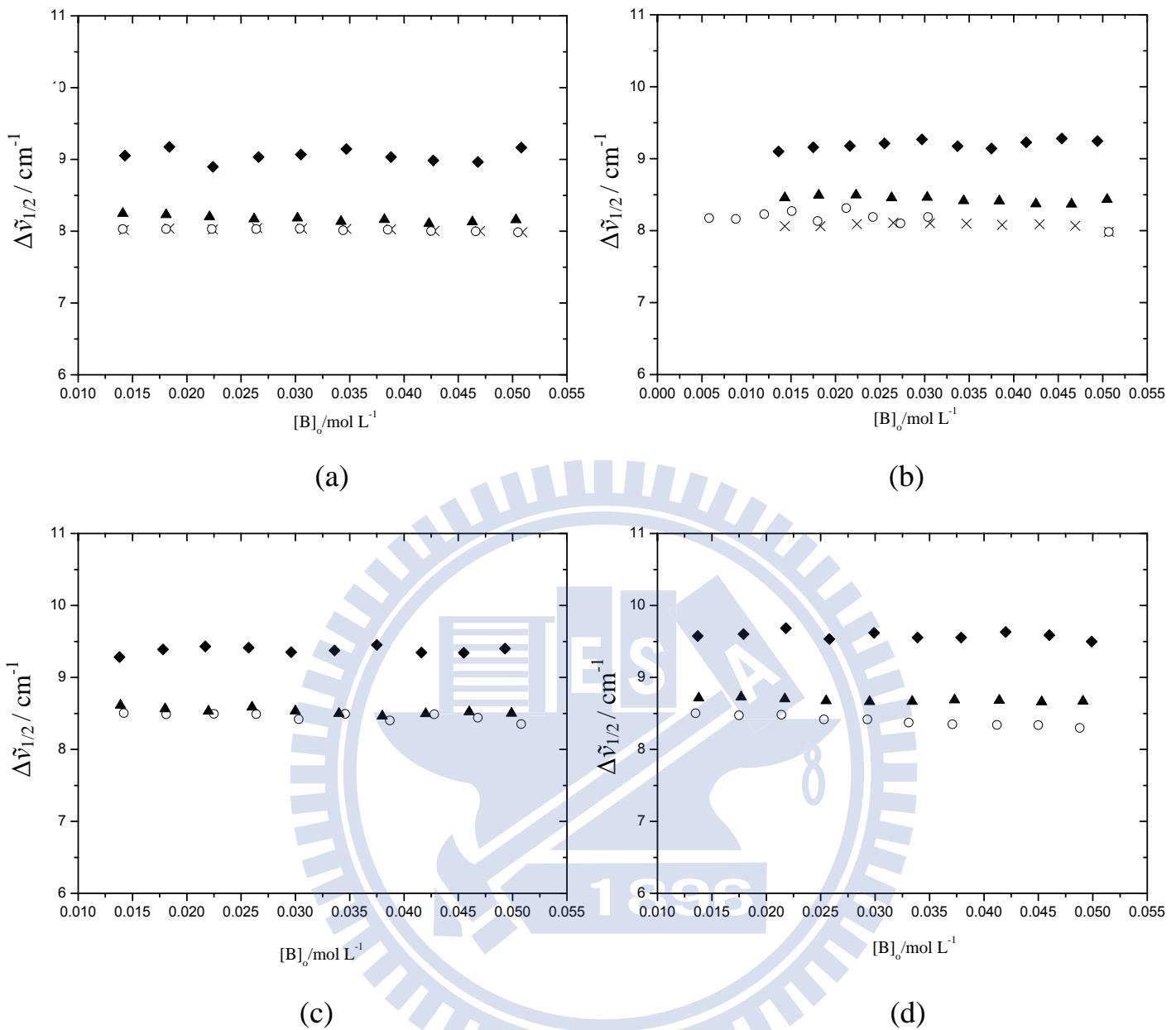


圖 5.13 MPC 的反式單體吸收峰半高寬對配置濃度 $[B]_o$ 作圖。

- (a) 溫度於 288K 下, (— \times —) 為於正庚烷中; (— \circ —) 為於正辛烷中; (— \blacktriangle —) 為於甲基環己烷中; (— \blacklozenge —) 為於四氯乙烯中。
- (b) 溫度於 298K 下, (— \times —) 為於正庚烷中; (— \circ —) 為於正辛烷中; (— \blacktriangle —) 為於甲基環己烷中; (— \blacklozenge —) 為於四氯乙烯中。
- (c) 溫度於 308K 下, (— \circ —) 為於正辛烷中; (— \blacktriangle —) 為於甲基環己烷中; (— \blacklozenge —) 為於四氯乙烯中。
- (d) 溫度於 318K 下, (— \circ —) 為於正辛烷中; (— \blacktriangle —) 為於甲基環己烷中; (— \blacklozenge —) 為於四氯乙烯中。

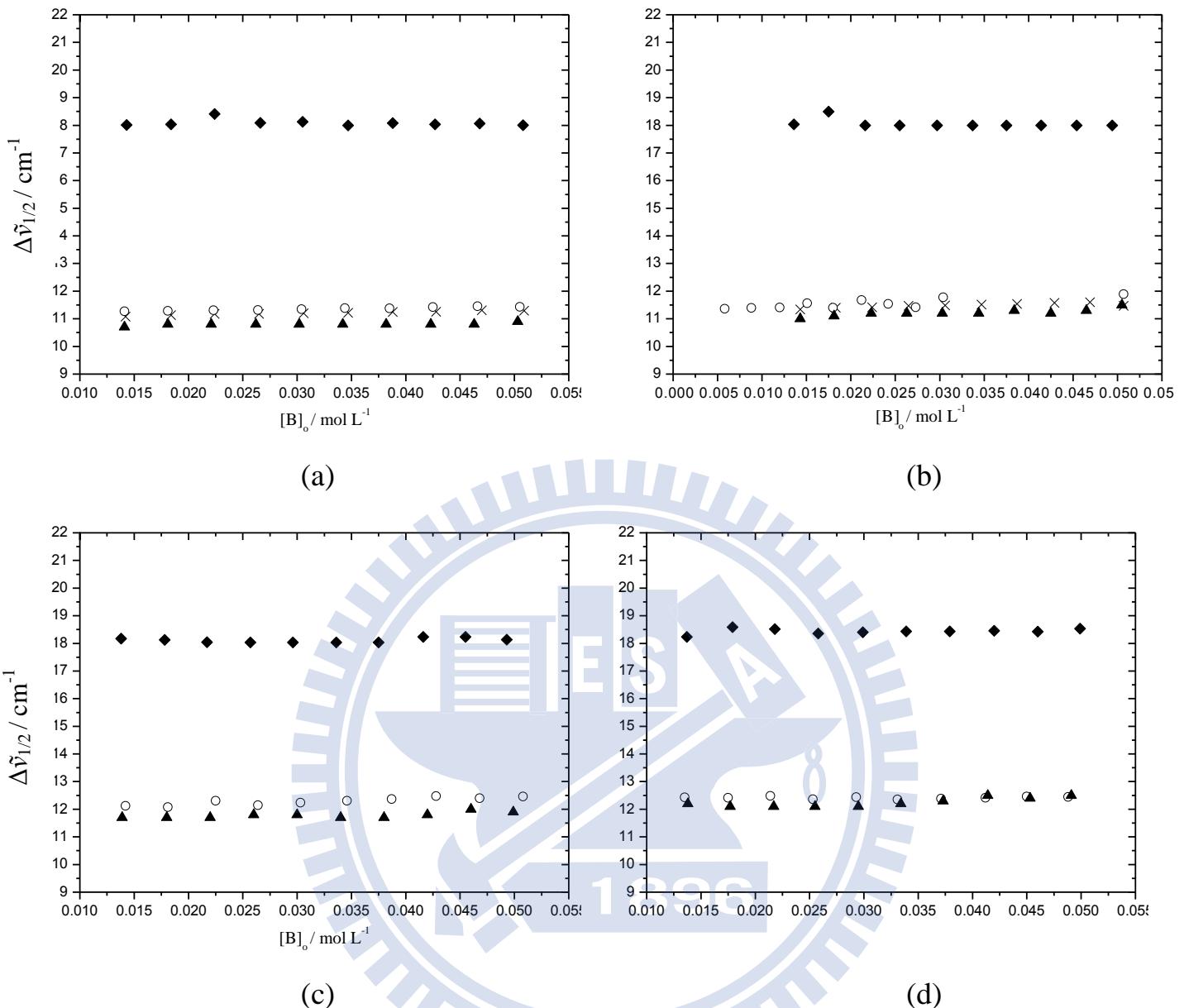


圖 5.14 MPC 的順式單體吸收峰半高寬對配置濃度 $[B]_0$ 作圖。

- (a) 溫度於 288K 下, (— \times —) 為於正庚烷中; (— \circ —) 為於正辛烷中; (— \blacktriangle —) 為於甲基環己烷中; (— \blacklozenge —) 為於四氯乙烯中。
- (b) 溫度於 298K 下, (— \times —) 為於正庚烷中; (— \circ —) 為於正辛烷中; (— \blacktriangle —) 為於甲基環己烷中; (— \blacklozenge —) 為於四氯乙烯中。
- (c) 溫度於 308K 下, (— \circ —) 為於正辛烷中; (— \blacktriangle —) 為於甲基環己烷中; (— \blacklozenge —) 為於四氯乙烯中。
- (d) 溫度於 318K 下, (— \circ —) 為於正辛烷中; (— \blacktriangle —) 為於甲基環己烷中; (— \blacklozenge —) 為於四氯乙烯中。

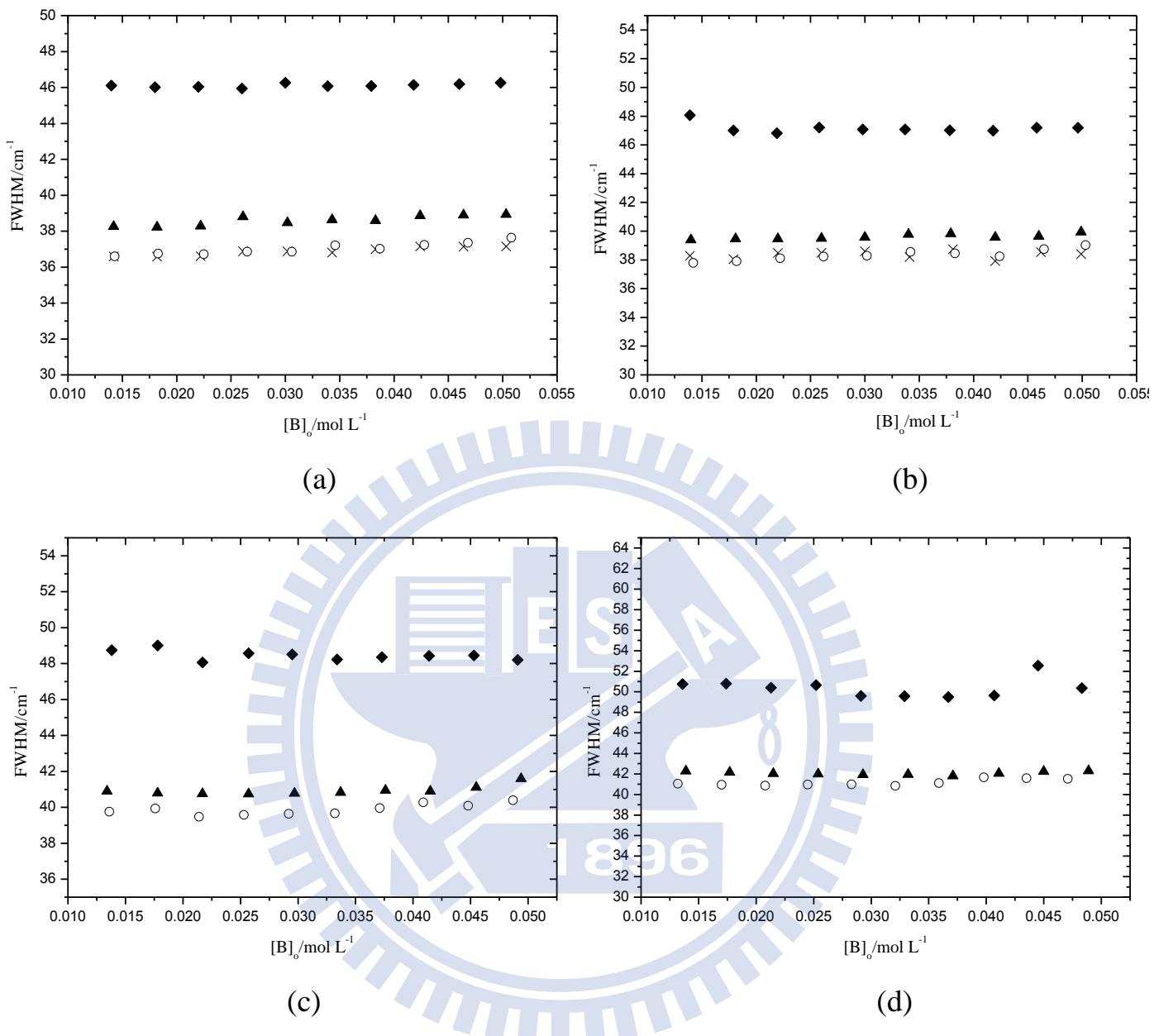


圖 5.15 TFP 的雙體吸收峰半高寬對配置濃度 $[B]_0$ 作圖。

- (a) 溫度於 288K 下，(—×—)為於正庚烷中；(—○—)為於正辛烷中；(—▲—)為於甲基環己烷中；(—◆—)為於四氯乙烯中。
- (b) 溫度於 298K 下，(—×—)為於正庚烷中；(—○—)為於正辛烷中；(—▲—)為於甲基環己烷中；(—◆—)為於四氯乙烯中。
- (c) 溫度於 308K 下，(—○—)為於正辛烷中；(—▲—)為於甲基環己烷中；(—◆—)為於四氯乙烯中。
- (d) 溫度於 318K 下，(—○—)為於正辛烷中；(—▲—)為於甲基環己烷中；(—◆—)為於四氯乙烯中。

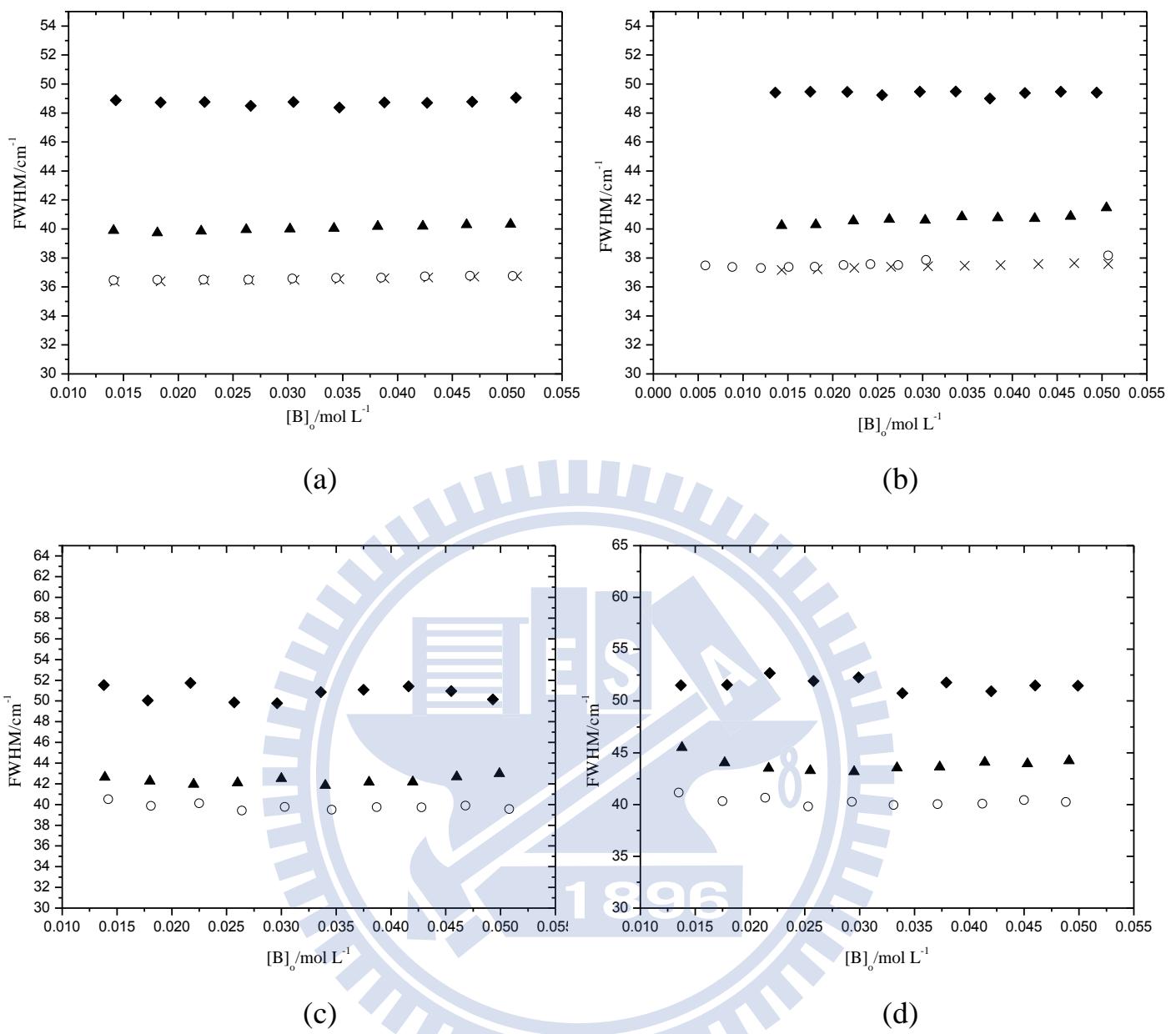


圖 5.16 MPC 的雙體吸收峰半高寬對配置濃度 $[B]_0$ 作圖。

- (a) 溫度於 288K 下, ($-x-$) 為於正庚烷中; ($-o-$) 為於正辛烷中; ($-▲-$) 為於甲基環己烷中; ($-◆-$) 為於四氯乙烯中。
- (b) 溫度於 298K 下, ($-x-$) 為於正庚烷中; ($-o-$) 為於正辛烷中; ($-▲-$) 為於甲基環己烷中; ($-◆-$) 為於四氯乙烯中。
- (c) 溫度於 308K 下, ($-o-$) 為於正辛烷中; ($-▲-$) 為於甲基環己烷中; ($-◆-$) 為於四氯乙烯中。
- (d) 溫度於 318K 下, ($-o-$) 為於正辛烷中; ($-▲-$) 為於甲基環己烷中; ($-◆-$) 為於四氯乙烯中。

5.2.3 N-H 基伸縮振動模式吸收強度的溶劑效應

分子於溶劑中，其官能基伸縮振動模式的總莫耳吸收係數，即吸收強度，通常以分子於溶劑中及氣態時的相對強度 γ 來表示

$$\gamma = \frac{A_{\text{sol}}}{A_{\text{gas}}} \quad (5-19)$$

其中分子於溶劑中的吸收強度 A_{sol} 牽涉到溶質與溶劑間的作用。Polo 及 Wilson 利用 Onsager 的反應場模型提出 γ 與溶劑折射率 n_{sol} 的關係式³³

$$\gamma = \frac{A_{\text{sol}}}{A_{\text{gas}}} = \frac{1}{n_{\text{sol}}} \left(\frac{n_{\text{sol}}^2 + 2}{3} \right)^2 \quad (5-20)$$

上式亦稱為 Polo-Wilson 方程式。我們嘗試利用 Polo-Wilson 方程式對 TFP 與 MPC 於不同溶劑中的吸收強度進行探討。若我們以分子於正庚烷溶劑中的吸收強度為參考點，則分子於其他溶劑中對參考點的吸收強度比 γ' 為

$$\gamma' = \frac{A_{\text{sol}}}{A_r} = \frac{n_r}{n_{\text{sol}}} \left(\frac{n_{\text{sol}}^2 + 2}{n_r^2 + 2} \right)^2 \quad (5-21)$$

上式中 A_{ref} 及 n_{ref} 分別為分子於正庚烷溶劑中的吸收強度與正庚烷溶劑的折射率； A_{sol} 及 A_r 分別為分子於其他溶劑中的吸收強度與其所對應的溶劑折射率。又 $\varepsilon_r = n^2$ ，故上式可表示為

$$\frac{A_{\text{sol}}}{A_r} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{r,\text{ref}}}{\varepsilon_{r,\text{sol}}}} \left(\frac{\varepsilon_{r,\text{sol}} + 2}{\varepsilon_{r,\text{ref}} + 2} \right)^2 \quad (5-22)$$

令上式等號右邊的函數為 $G(\varepsilon_{r,\text{sol}})$ 。利用 TFP 於不同溶劑中單體與雙體 N-H 基的伸縮振動模式吸收帶，將吸收強度與參考點的比值對 G 作圖，分別如圖 5.17(a)與(b)所示。利用 MPC 於不同溶劑中反式單體、順式單體與雙體 N-H 基的伸縮振動模式吸收帶，將吸收強度與參考點的比值對 G 作圖，分別如圖 5.18(a)、(b)及(c)所示。由式(5-22)可看出橫軸的最小值為 1，而縱軸則取一適當的範圍以表示圖形。

首先由圖 5.17(a)及(b)可觀察到 TFP 於不同溶劑中，其單體與雙體 N-H 基的吸收強度並不如 Polo-Wilson 方程式的預測。而圖 5.18(a)及(b)顯示 MPC 於不同溶劑中，其單體 N-H 基的吸收強度在定量上亦無法由 Polo-Wilson 方程式來預測，但於定性上可看出吸收強度會隨著溶劑介電常數的增強而變大；而圖 5.18(c)則顯示雙體在定性及定量上皆與實驗不符。實際上，Polo-Wilson 方程式僅考慮了作用在分子處場的強度。由式(5-20) 可看出，任何物質的吸收強度比在同一溶劑中皆為相同，此結果明顯與實驗有極大的差異。

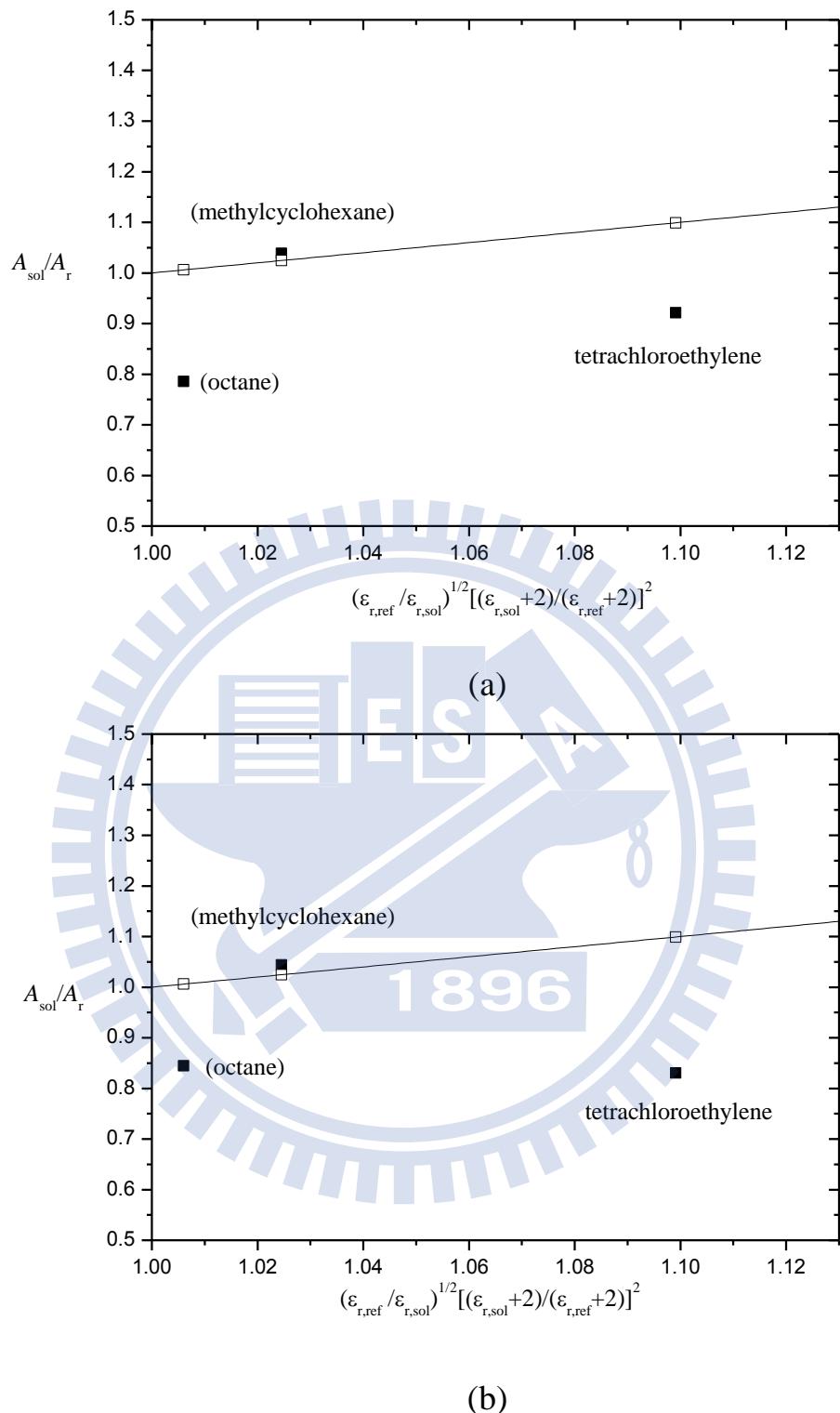


圖 5.17 在 15°C 下，(a)TFP 單體於不同溶劑中，N-H 基伸縮振動的吸收強度與參考點的比值對 G 作圖；(b)TFP 雙體於不同溶劑中，N-H 基伸縮振動的吸收強度與參考點的比值對 G 作圖。實線為 Polo-Wilson 方程式的理論線。

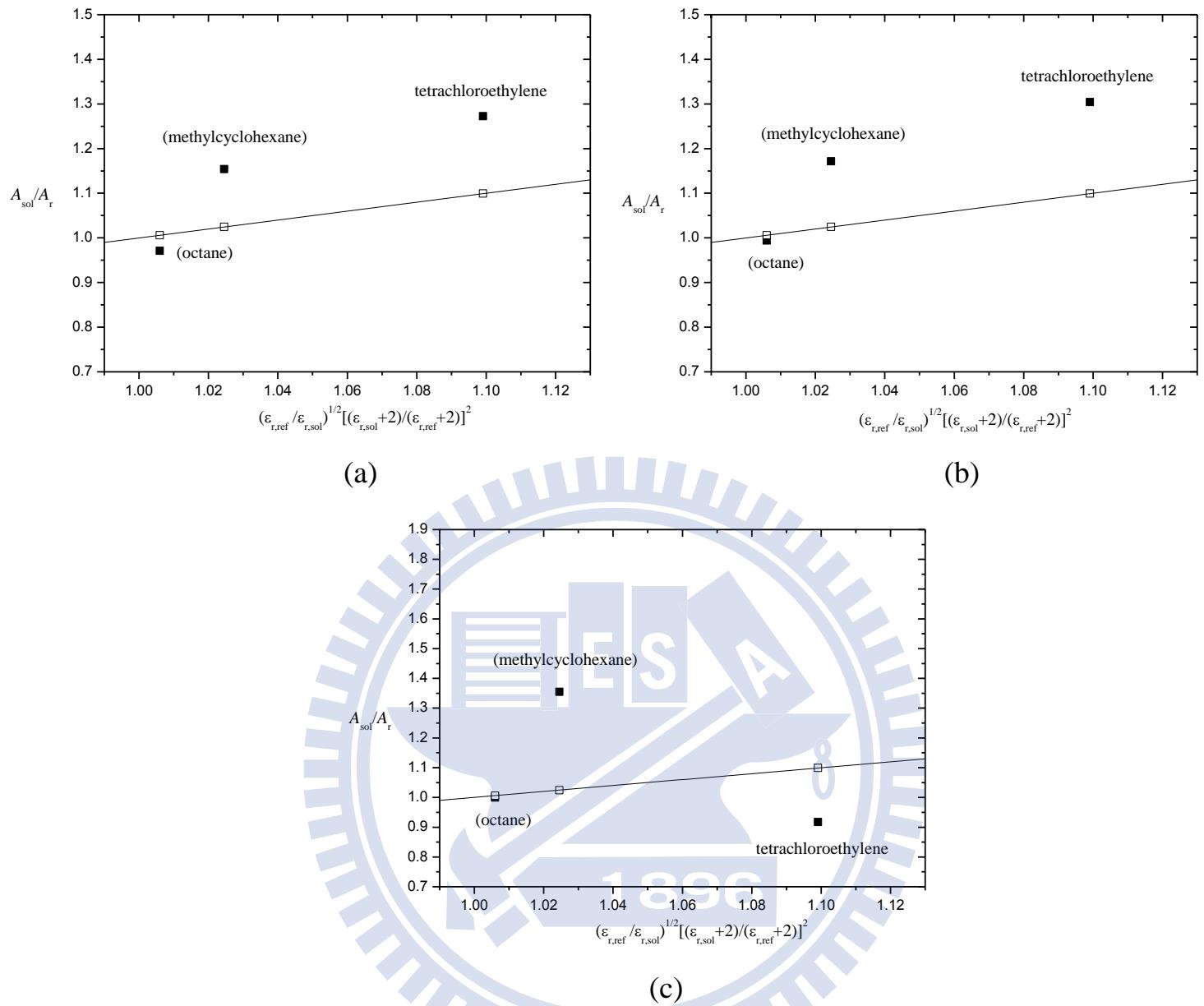


圖 5.18 在 15°C 下，(a)MPC 反式單體於不同溶劑中，N-H 基伸縮振動的吸收強度與參考點的比值對 G 作圖；(b)MPC 順式單體於不同溶劑中，N-H 基伸縮振動的吸收強度與參考點的比值對 G 作圖；(c) MPC 雙體於不同溶劑中，N-H 基伸縮振動的吸收強度與參考點的比值對 G 作圖。實線為 Polo-Wilson 方程式的理論線。

Isogai³⁵ 曾提及，Polo-Wilson 方程式對於估計溶質在氣態溶劑中與氣態時的相對強度可得到良好的預測，但溶質在液態溶劑中與氣態時的相對強度則無法與實驗結果相符。Isogai 指出溶質在液態溶劑中與氣態時的相對強度，無法以 Polo-Wilson 方程式預測的原因為：溶質於液態溶劑中所使用的模型不足以描述溶質與溶劑間的作用。近年 Isogai⁵⁴ 等人以紅外光譜對碘乙烷(ethyl iodide)的 C-I 伸縮振動模式，探討模型對吸收強度的影響。Isogai 考慮了兩種模型，第一個即為建立在 Onsager 球型腔模型上的 KBM 方程式。第二個為考慮較適合碘乙烷分子形狀的溶劑模型，如圖 5.19 所示。

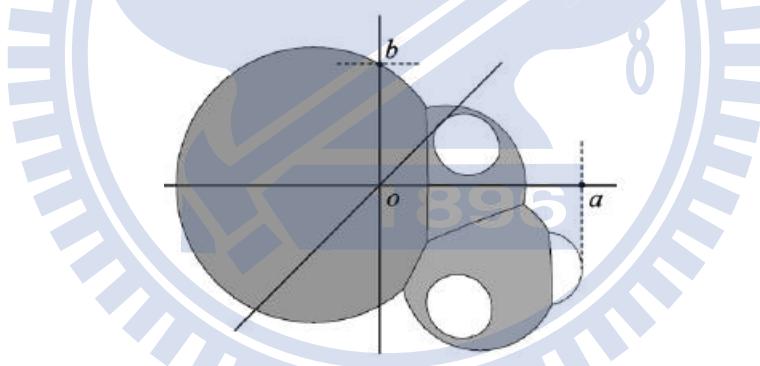


圖 5.19 Isogai 建立適合碘乙烷分子的溶劑模型。[引自 Fig. 6 in H. Isogai, M. Kato, and Y. Taniguchi, Spectrochim. Acta A **69**, 327 (2008).]

利用此溶劑模型，相對強度與溶劑折射率 n 及形狀參數 s 的關係為

$$\sqrt{\frac{n}{n_r} \frac{I}{I_r}} = \frac{s}{[s(n_r^2 - 1) + 1]} (n^2 - 1) + \frac{1}{[s(n_r^2 - 1) + 1]} \quad (5-23)$$

上式中 I 為碘乙烷於溶劑中的吸收強度； I_r 為碘乙烷於正己烷溶劑中的吸收強度，作為參考點； n_r 為正己烷溶劑的折射率。Isogai 利用 KBM 方程式與上式將實驗數據作圖的結果，分別如圖 5.20(a)及(b)所示。

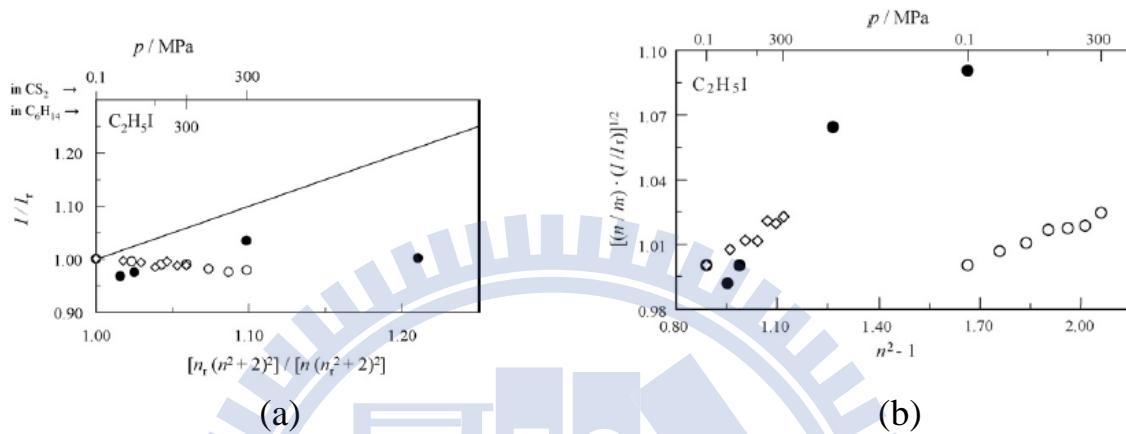


圖 5.20 (a)利用 KBM 方程式，碘乙烷於氣態溶劑(—◇—, n-hexane；—○—, CS_2)與液態溶劑(—●—)中的實驗數據，以 $Y = I/I_r$ 對 $X = [n_r(n^2+2)^2] / [n(n_r^2+2)^2]$ 作圖；(b)利用式(5-18)，碘乙烷於氣態溶劑(—◇—, n-hexane；—○—, CS_2)與液態溶劑(—●—)中的實驗數據，以 $Y = [(n/n_r)(I/I_r)]^{1/2}$ 對 $X = n^2-1$ 作圖。[引自 Fig. 4 & Fig. 5 in H. Isogai, M. Kato, and Y. Taniguchi, Spectrochim. Acta A **69**, 327 (2008).]

由圖 5.20(a)，碘乙烷於氣態溶劑中對參考點的相對強度，使用 KBM 方程式所預測的結果，無論在定性或定量上皆與實驗不符；由圖 5.20(b)，使用式(5-23)所預測的結果，則顯示氣態溶劑的壓力增加時， $[(n/n_r)(I/I_r)]^{1/2}$ 與 n^2-1 有一線性的關係存在。另一方面，碘乙烷於液態溶劑中對參考點的相對強度，使用 KBM 方程式與式(5-23)所預測的結果，分別如圖 5.20(a)及(b)，皆顯示無線性關係。表 5.4 為碘乙烷於不同溶劑中以正己烷溶劑為參考點，實驗所得到的相對強度。

表 5.4 20°C 時，碘乙烷於不同溶劑中的 C-I 基伸縮振動模式，以正己烷溶劑為參考點所得到的相對強度。[引自 Table 1 in H. Isogai, M. Kato, and Y. Taniguchi, Spectrochim. Acta A **69**, 327 (2008).]

Solvent	n	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Relative intensity
Hexane	1.3749	504.8	1.000
Octane	1.3974	504.6	0.967
Decane	1.4102	504.7	0.975
Tetrachloroethylene	1.5053	503.7	1.034
Carbon disulfide	1.6319	501.7	1.001

Isogai 認為即使利用 KBM 方程式所改良的公式(5-23)，亦無法明確描述碘乙烷於液態溶劑中與參考點的相對強度，對應於溶劑介電常數的關係。但可用以描述碘乙烷於氣態溶劑中與參考點的相對強度，對應於壓力的關係。由上述的結果，溶質分子形狀的考慮對液態溶劑的重要性尚不明確，但對氣態溶劑則有相當的影響。Isogai 利用 KBM 方程式可準確預測酚³⁵(phenol)於 CS_2 氣體中的壓力效應，但無法預測碘乙烷⁵⁴於 CS_2 氣體中的壓力效應，應為分子形狀的差異所造成。酚分子的形狀較適合 Onsager 所建立的球型腔模型，碘乙烷分子則不然。

5.2.4 2-吡咯甲酸甲酯順、反式單體轉換的溶劑效應

2-吡咯甲酸甲酯(MPC)，於正庚烷、正辛烷、甲基環己烷及四氯乙稀等四種溶劑中，順、反式單體轉換標準反應焓分別為(單位: kJ mol^{-1})：
 2.9 ± 0.5 、 2.8 ± 0.3 、 2.3 ± 0.3 、 1.9 ± 0.5 ，顯示順式單體經由 C-C 鍵翻轉為反式單體時為一吸熱反應。假設順式單體轉換為反式單體與單體自結合為雙體時，其體積的變化 ΔV 為可忽略，則於定壓下順、反式單體轉換的反應焓 ΔH_1^\ominus 與自結合反應焓 ΔH_2^\ominus 可分別被表示為

$$\Delta H_1^\ominus = \Delta E_1^\ominus + P\Delta V + V\Delta P \approx \Delta E_1^\ominus \quad (5-24)$$

$$\Delta H_2^\ominus = \Delta E_2^\ominus + P\Delta V + V\Delta P \approx \Delta E_2^\ominus \quad (5-25)$$

上式中 ΔE_1^\ominus 與 ΔE_2^\ominus 分別為順式單體轉換為反式單體，以及順式單體自結合為雙體的內能變化。故若以 MPC 於各溶劑中的雙體能量為基準，能量較高者為反式單體；能量較低者為順式單體，如圖 5.21 所示。

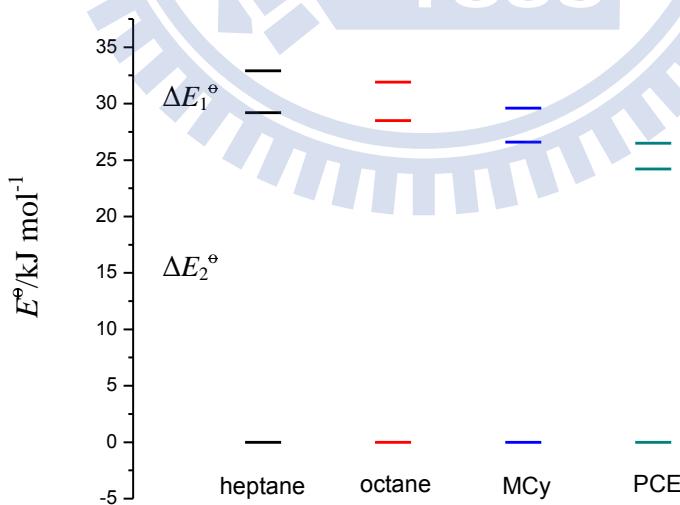


圖 5.21 2-吡咯甲酸甲酯(MPC)在不同溶劑之下的順、反式單體相對於雙體能量的能階圖。由左而右溶劑分別為：正庚烷、正辛烷、甲基環己烷(MCy)、四氯乙稀(PCE)。

由圖可看出順、反式單體的能階差 ΔE_1^\ominus 隨溶劑極性增加而減少，此現象可由反應場理論來解釋。根據反應場理論，極性越強的溶質分子會對周圍的溶劑分子產生較強的極化作用，而被極化的溶劑分子會施予溶質分子較強的反應場 R 。此時，溶質分子偶極矩 μ 與反應場 R 之間所產生的作用為

$$W^R = -\frac{1}{2}\mu \cdot R \quad (5-26)$$

若於同一溶劑中，因 MPC 反式單體的偶極矩較順式單體為大，且反應場 R 的大小正比於分子本身的偶極矩。故 MPC 反式單體偶極矩與反應場的作用 $|W^R|$ 較順式單體偶極矩為大，又此作用能量 W^R 為負值，使得反式單體的能階下降較順式單體為多，導致產生不均等的溶劑效應。另一方面，反式與順式單體的能階都會因為溶劑極性的增加而降低。綜合以上兩種效應則如圖 5.21 表示之，無論反式或順式單體，兩者都會因為溶劑極性的增大，各自對其本身產生穩定作用。並由於穩定的程度不同，才造成反式與順式單體的能階差越來越小，使順式單體經由 C-C 鍵翻轉為反式單體所需的能量越小。

5.3 2-吡咯甲酸甲酯分子的理論計算與實驗結果比較

由第二章可得知，因 2-吡咯甲酸甲酯(MPC)需吸收係數比值才可求得所有參數，於是我們比較 MPC 的理論計算與實驗結果。經由 MP2/6-311+G (2d,p) 層級計算得到的最佳化結構，以 B3LYP/6-31+G** 層級計算分子的單體單體轉換反應焓、雙體自結合反應焓，並再藉由 PBE1PBE/6-311++G**層級計算分子的 IR 振動頻率、吸收強度*(皆以 km mol^{-1} 為單位)、偶極矩，計算與實驗的結果如表 5.5 所示。

在振動頻率的方面經比較發現，反式、順式及雙體 N-H 基伸縮振動頻率的計算與實驗結果大致相符，特別在非極性溶劑中如正庚烷、正辛烷與甲基環己烷。而在極性較高的溶劑中，如四氯乙烯與三氯乙烯，計算結果則與實驗有較大的落差。振動頻率在不同溶劑中的計算結果與實驗皆指出，唯有雙體較不受溶劑極性的影響，而單體會隨著溶劑極性增強使振動頻率下降。

順、反式單體轉換反應焓由表 5.5 可看出，理論計算以及實驗結果皆顯現出相同的趨勢，較極性的反式單體被較極性的溶劑所穩定的程度較大，使順式翻轉為反式時所需的焓隨溶劑極性增大而減少。反式單體的分佈隨溶劑極性增加時，減少了順式單體分子以氫鍵進行自結合使整體能量降低的機會，故造成雙體自結合焓的上升。

* $[\varepsilon] = \text{cm}^{-2}\text{L mol}^{-1} = \text{cm}^{-2}1000 \text{cm}^3\text{mol}^{-1} = 1000 \text{cm mol}^{-1}$
 $= 1000 * 10^{-5} \text{km cm}^{-1} = 10^{-2} \text{km mol}^{-1}$

表 5.5 2-吡咯甲酸甲酯在 25°C 時於不同溶劑中所得到的理論計算以及實驗結果，其中 $\tilde{\nu}$ 為最大吸收峰， ε 為吸收係數， ΔH_1^Θ 為單體單體轉換反應焓、 ΔH_2^Θ 為雙體自結合反應焓。振動頻率的校正係數為 0.9594。

Solvent	Heptane			Octane			MCy			C ₂ Cl ₄			C ₂ HCl ₃		
	Expt.	Calc.	Expt.	Calc.	Expt.	Calc.	Expt.	Calc.	Expt.	Calc.	Expt.	Calc.	Expt.	Calc.	Expt.
$\tilde{\nu}$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_t$	3487.7	3482.6	3487.8	3483.6	3485.4	3474.9	3479.6	3459.5	N/A	3412.5				
	$\tilde{\nu}_c$	3470.5	3454.7	3470.3	3454.7	3468.4	3449.0	3462.3	3431.7	N/A	3385.7				
	$\tilde{\nu}_d$	3319.3	3322.4	3319.6	3323.3	3318.6	3321.4	3318.2	3321.4	N/A	3322.4				
	ε_t	61.38	168	62.93	169	76.00	176	84.92	191	N/A	247				
ε /km mol ⁻¹	ε_c	67.60	180	69.87	182	82.73	188	91.85	198	N/A	260				
	ε_d	525.29	2314	501.27	2390	705.36	2405	473.83	2430	N/A	2439				
ΔH^Θ /kJ mol ⁻¹	ΔH_1^Θ	2.9	3.8	2.8	4.0	2.3	3.9	1.9	3.7	N/A	3.2				
	ΔH_2^Θ	-29.43	-22.6	-27.4	-21.4	-23.4	-20.4	-20.1	-17.72	N/A	-9.8				

5.4 自結合對溶液所造成的非理想性

我們認為分子在溶液中的自結合行為，造成溶液的非理想性來自於兩個因素：分子間的作用力以及溶液本身的依數性質 (colligative property)。依數性質只取決於溶質和溶劑中分子的數量，而不取決於這些分子的性質，溶液的依數性質所影響的層面包括蒸氣壓降低、沸點上升、凝固點下降及滲透壓等。在我們所考慮的溶液系統中，單、雙體所具有的平衡關係式為



上式中 B 及 B_2 分別為單體及雙體， K 為雙體自結合平衡常數。由配置濃度 (prepared concentration) $[B]_0$ 可得

$$[B]_0 = [B] + 2[B_2] \quad (5-28)$$

上式 $[B]_0$ 為 B 的配置濃度 (prepared concentration)。另一方面，因依數性僅與溶液中粒子的個數有關，在單、雙體共存的情況下使 B 的配置濃度 $[B]_0$ 偏離了理想性，表示為

$$[B]_0' = [B] + [B_2] \quad (5-29)$$

上式 $[B]_0'$ 為溶液依數性所造成的非理想濃度。由式(5-29)可看出，若溶

液中無自結合現象發生，意即 $[B]_2 = 0$ 或 $[B]_o = [B]'$ 時，則 $\frac{[B]'}{[B]_o} = 1$ ，此為理想溶液的情形。若為非理想溶液的情形，可由 $[B]'$ 與 $[B]_o$ 的關係式得知， $[B]'$ 必小於 $[B]_o$ 。 $[B]'$ 與 $[B]_o$ 的關係式如下

$$\frac{[B]'}{[B]_o} = \frac{1+K[B]}{1+2K[B]} \quad (5-30)$$

然而溶液偏離理想的程度可定義一參數 $\eta = 1 - \frac{[B]'}{[B]_o}$ 度量之。當 η 越大時，溶液中自結合的程度也越大，同時也造成雙體自結合平衡常數 K 的上升。

由式(5-29)可解出，單體濃度 $[B]$ 以 $[B]_o$ 及 K 的表示式，如下

$$[B] = \frac{2[B]_o}{1 + (1 + 8K[B]_o)^{1/2}} \quad (5-31)$$

因此 η 可表示為

$$\eta = \frac{2K[B]}{1 + 4K[B]_o + (1 + 8K[B]_o)^{1/2}} \quad (5-32)$$

利用上式以 η 對配置濃度 $[B]_o$ 作圖即如圖 5.22。

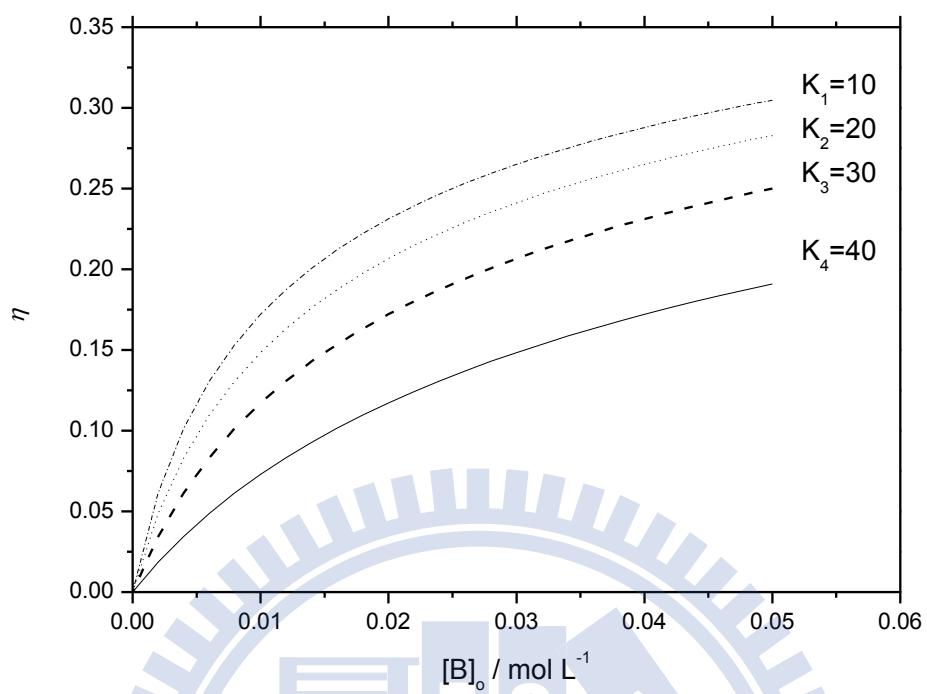


圖 5.22 雙體自結合平衡常數 $K=10$ 、 $K=20$ 、 $K=30$ 及 $K=40$ 時，僅考慮依數性對溶液所造成的非理想性， η 與 $[B]_0$ 的關係。

從圖 5.22 可發現，當配置濃度 $[B]_0$ 為極稀的情形時， η 趨近於 0，即接近於理想溶液。當配置濃度 $[B]_0$ 足夠使得溶液中發生自結合現象時， η 便隨著自結合平衡常數 K 的增加而增加，使溶液越偏離理想性。

第六章 結論

我們研究兩種在 2-位置(2-position)具有不同取代基的吡咯(pyrrole)化合物，於非極性溶劑中的自結合現象。第一個為 2-(三氟乙醯基)吡咯(2-(tri-fluoroacetyl)pyrrole, TFP)分子。於溶液中，TFP 僅呈現一種順式結構，並藉由 $\text{N-H}\cdots\text{C=O}$ 氢鍵構成環狀雙體，屬於僅有一種單體的單雙體自結合系統。我們利用單體與雙體吸收峰的總吸收度，經由兩條獨立的公式(2-39)與(2-40)，分別計算出兩個為同一物理量的 K 值，即單雙體自結合平衡常數。此兩 K 值可相互比較以作為檢驗實驗準確度的參考。此法優於過往文獻中所提供的方法^{43-48,55-56}，大多僅能由單體吸收峰的總吸收度計算出一種 K 值。第二個為 2-吡咯甲酸甲酯(methyl pyrrole-2-carboxylate, MPC)分子。該分子於溶液中的平衡關係較 TFP 複雜。MPC 具有順、反式兩種單體，並且唯有順式單體會藉由 $\text{N-H}\cdots\text{O=C}$ 氢鍵自結合為一環狀雙體，屬於伴隨順、反式單體平衡的單雙體自結合系統。前人的文獻中^{12-13,20-21}，該分子唯有理論計算與實驗結果在定性方面的相關研究，尚未有關此種系統在定量方面的處理方法。我們藉由順、反式單體與雙體吸收峰的總吸收度，推導出三條公式以進行定量上的探討。然而，我們發現僅有雙體總莫耳吸收係數 ε_d 可獨立求出，其餘參數因彼此存在相依性導致無法獨立求解。我們亦經由

Jacobian 定理驗證除 ε_d 以外的參數皆為函數相依 (functional dependence)。故在台大蘇志明教授的協助下，以 PBE1PBE/6-311++G** 計算順、反式單體的吸收強度比，可克服參數間相依性所帶來的困境，並為此類系統提供了一定量的方法。以下歸納屬於此兩種系統的分子之研究成果：

- (1) 在單體的部分，經由 IR 實驗光譜及 PBE1PBE/6-311++G** 層級計算的結果顯示，TFP 單體僅有一種順式結構；MPC 單體具有順、反式等兩種結構，其中順式單體較反式單體穩定。在雙體的部分，理論計算與實驗數據皆顯示系統中僅有一種環狀雙體，無線性雙體存在。
- (2) MPC 的順、反式單體皆會受到溶劑所造成的反應場使此兩種單體的能量下降。其中反式單體具有較大的偶極矩，故當溶劑的介電常數增加時，反式單體會受到較大的反應場而導致下降的能量較順式單體為多，使得順、反式單體間的能量差縮小。故溶劑效應會表現在 MPC 的順、反式單體轉換反應焓 ΔH_1^\ominus ($\Delta H_1^\ominus = H^\ominus_{\text{trans}} - H^\ominus_{\text{cis}}$)，隨溶劑介電常數的增加而減少。 ΔH_1^\ominus 於不同溶劑中由大而小依序為： $\Delta H_1^\ominus(\text{in heptane}) > \Delta H_1^\ominus(\text{in octane}) > \Delta H_1^\ominus(\text{in methyl-cyclohexane}) > \Delta H_1^\ominus(\text{in tetrachloroethylene})$ 。

- (3) TFP 或 MPC 雙體自結合反應焓 ΔH_2^\ominus 的溶劑效應，主要來自當溶劑極性增大時，溶劑分子傾向與單體產生作用，導致單體不易利用氫鍵自結合雙體。故單體利用氫鍵自結合所放出的熱量減少，即 $|\Delta H_2^\ominus|$ 隨溶劑介電常數增加而減少，其絕對值由大而小皆依序為： $|\Delta H_2^\ominus|(\text{in heptane}) > |\Delta H_2^\ominus|(\text{in octane}) > |\Delta H_2^\ominus|(\text{in methyl- cyclohexane}) > |\Delta H_2^\ominus|(\text{in tetrachloroethylene})$ 。
- (4) TFP 或 MPC 於不同溶劑中，溶質與溶劑間的作用會隨著溶劑介電常數的增加而變大，造成單體與環狀雙體 N-H 基的伸縮振動頻率皆下降，即 $\tilde{\nu}_{\text{NH}}(\text{in heptane}) > \tilde{\nu}_{\text{NH}}(\text{in octane}) > \tilde{\nu}_{\text{NH}}(\text{in methylcyclohexane}) > \tilde{\nu}_{\text{NH}}(\text{in tetrachloroethylene})$ 。此外，單體利用氫鍵以環狀的方式自結合為環狀雙體，使得環狀雙體的偶極矩趨近於 0 (經由 MP2/6-311+G(2d,p)// PBE1PBE/6-311++G**的計算，環狀雙體的偶極矩於正庚烷、正辛烷、甲基環己烷與四氯乙烯溶劑中分別為：0.01、0.00、0.04 與 0.04)。故單體與溶劑分子間的作用較雙體為強，造成單體 N-H 基的伸縮振動頻率隨溶劑極性增加而下降的幅度較雙體為多，即 $\Delta\tilde{\nu}_{\text{NH, monomer}} > \Delta\tilde{\nu}_{\text{NH, cyclic dimer}}$ 。
- (5) TFP 或 MPC 於不同溶劑中，單體與雙體 N-H 基伸縮振動模式吸收峰的半高寬，皆會隨著溶劑極性增強而變寬。吸收峰的半高寬決定於溶質分子於激發態的衰退速率，而衰退速率與溶質-溶劑間的作用

用為正相關。故於介電常數較大的溶劑中，溶質-溶劑間的作用會因溶劑所造成的反應場變強而變大，導致分子於激發態的衰退速率加快，造成吸收峰變寬的現象。

- (6) 以 TFP 或 MPC 溶於正庚烷溶劑中的吸收強度為參考點，將單體與雙體 N-H 基伸縮振動模式吸收峰於其他不同溶劑中，相對於參考點的吸收強度，利用 Polo-Wilson 方程式作圖的結果顯示相對強度與溶劑的介電常數無明顯的關係存在。可能的原因為 Polo-Wilson 所使用的溶劑模型不足以描述溶質分子處所受到的電場作用，且未考慮分子於不同溶劑中躍遷偶極矩(transition dipole moment)的變化量所導致。
- (7) 經由台大蘇志明教授的協助，MPC 分子以 PBE1PBE/6-311++G**
層級的計算結果與實驗相較之下，振動頻率(校正係數為 0.9594)、吸收強度、順反式單體轉換反應焓 ΔH_1^\ominus 與自結合反應焓 ΔH_2^\ominus 等參數，於定性上皆為一致。然而在定量上，唯有振動頻率的計算結果與實驗較為接近。

附錄 A 以 Jacobian 定理驗證斜率截距間的相依性

於第二章所推導出的式 (2-21)、(2-22)、(2-23)，各項斜率截距 P_c 、 Q_c 、 P_t 、 Q_t 、 P_d 與 Q_d ，僅有雙體總莫耳吸收係數 ε_d 為可由 Q_d 獨立求得。餘下的參數因彼此間的相依性而無法獨立求解，對此我們以 Jacobians 定理加以驗證。

將 P_c 、 P_t 、 Q_c 、 Q_t 等四個函數對四個變數 K_1 、 K_2 、 ε_c 、 ε_t 的 Jacobian 為

$$J = \frac{\partial(P_c, P_t, Q_c, Q_t)}{\partial(K_1, K_2, \varepsilon_c, \varepsilon_t)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial P_c}{\partial K_1} & \frac{\partial P_t}{\partial K_1} & \frac{\partial Q_c}{\partial K_1} & \frac{\partial Q_t}{\partial K_1} \\ \frac{\partial P_c}{\partial K_2} & \frac{\partial P_t}{\partial K_2} & \frac{\partial Q_c}{\partial K_2} & \frac{\partial Q_t}{\partial K_2} \\ \frac{\partial P_c}{\partial \varepsilon_c} & \frac{\partial P_t}{\partial \varepsilon_c} & \frac{\partial Q_c}{\partial \varepsilon_c} & \frac{\partial Q_t}{\partial \varepsilon_c} \\ \frac{\partial P_c}{\partial \varepsilon_t} & \frac{\partial P_t}{\partial \varepsilon_t} & \frac{\partial Q_c}{\partial \varepsilon_t} & \frac{\partial Q_t}{\partial \varepsilon_t} \end{vmatrix} \quad (A-1)$$

將 P_c 、 P_t 、 Q_c 、 Q_t 分別以 $\frac{2K_2}{c^* \varepsilon_c^2}$ 、 $\frac{2K_2}{c^* \varepsilon_t \varepsilon_c K_1}$ 、 $\frac{1+K_1}{\varepsilon_c}$ 、 $\frac{1+K_1}{\varepsilon_t K_1}$ 代入上式後運算，得到如下行列式

$$J = \begin{vmatrix} 0 & \frac{-2K_2}{c^* \varepsilon_t \varepsilon_c K_1} & \frac{1}{\varepsilon_c} & \frac{-1}{\varepsilon_t K_1^2} \\ \frac{2}{c^* \varepsilon_c^2} & \frac{2}{c^* \varepsilon_t \varepsilon_c K_1} & 0 & 0 \\ \frac{-4K_2}{c^* \varepsilon_c^3} & \frac{-2K_2}{c^* \varepsilon_t \varepsilon_c^2 K_1} & \frac{-(1+K_1)}{\varepsilon_c^2} & 0 \\ 0 & \frac{-2K_2}{c^* \varepsilon_t^2 \varepsilon_c K_1} & 0 & \frac{-(1+K_1)}{\varepsilon_t^2 K_1} \end{vmatrix} \quad (A-2)$$

將式(A-2)每行的公因式提出得到

$$J = \frac{4K_2}{c^{\oplus 2} \varepsilon_t^2 \varepsilon_c^4 K_1^2} \times \begin{vmatrix} 0 & \frac{1}{K_1} & 1 & \frac{1}{K_1} \\ 1 & \frac{-1}{K_2} & 0 & 0 \\ \frac{-2K_2}{\varepsilon_c} & \frac{1}{\varepsilon_c} & \frac{-(1+K_1)}{\varepsilon_c} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\varepsilon_t} & 0 & \frac{(1+K_1)}{\varepsilon_t} \end{vmatrix} \quad (A-3)$$

將式(A-3)每列的公因式提出得到

$$J = \frac{4}{c^{\oplus 2} \varepsilon_t^3 \varepsilon_c^5 K_1^3} \times \begin{vmatrix} 0 & 1 & K_1 & 1 \\ K_2 & -1 & 0 & 0 \\ -2K_2 & 1 & -(1+K_1) & 0 \\ 0 & 1 & 0 & (1+K_1) \end{vmatrix} \quad (A-4)$$

將上式經過降階運算之後可得到

$$J = \frac{4}{c^{\oplus 2} \varepsilon_t^3 \varepsilon_c^5 K_1^3} \times \left[K_2(1+K_1)^2 + K_1 K_2(1+K_1) - 2K_1 K_2(1+K_1) - K_2(1+K_1) \right] \quad (A-5)$$

式(A-5)的中括號內所運算的結果為 0，表示 Q_c 、 Q_t 、 P_c 、 P_t 彼此為函數相依(functional dependence)，即存在一函數 $f(Q_c, Q_t, P_c, P_t) = 0$ 。故縱使有四個條件式，此四條件式存在一關係式 $f(Q_c, Q_t, P_c, P_t) = 0$ ，使得獨立的條件式少於四個，以致於無法獨立求解這四式所包含的 ε_c 、 ε_t 、 K_1 、 K_2 。故需利用其他方法來求取其中至少一個參數。

附錄 B 2-吡咯甲酸甲酯分子的最佳化結構參數及性質

B.1 目的

2-吡咯甲酸甲酯(methyl pyrrole-2-carboxylate, MPC)的順、反式單體與環狀雙體共存於溶液中，藉由 IR 光譜上各吸收峰的總吸收度(integrated absorbance)，我們於第二章所推導出的三條關係式，僅有雙體的總莫耳吸收係數 ε_d 可獨立求得，其餘參數則因彼此間的相依性導致無法決定。如同第五章所述，Gómez⁴⁷ 在決定甲醯胺(formamide)線性雙體與環狀雙體的自結合平衡常數(分別為 K_O 與 K_C)時，亦遭遇到因斜率函數相依導致無法決定 K_O 與 K_C 的問題，對此 Gomez 則利用 B3LYP/6-31G(d,p)計算線性雙體與環狀雙體的吸收強度比，藉此克服參數間相依性所造成的困境。我們尋求台大蘇志明教授的協助，由理論計算所得到順、反式單體總莫耳吸收係數比，可得到另一獨立的關係式進而決定出自結合平衡常數，以及順、反式單體的總莫耳吸收係數與順、反式單體轉換平衡常數，並且將實驗與計算所得的結果進行一個比較。

B.2 計算方法

對於 2-吡咯甲酸甲酯(MPC)的順、反式單體及雙體，以 GAUSSIAN 03⁵⁷ 軟體進行計算，使用的溶劑模型為 Polarized Continuum Model⁵⁸。順、反式單體轉換反應焓 ΔH_1° 與雙體自結合反應焓 ΔH_2° 的計算建立於 B3LYP⁵⁹/6-31+G**層級所得到的最佳化結構(optimized geometry)，再利

用此結構以 MP2/6-311++G(2d,p) 計算 MPC 的單點能量 (single point energy)，藉此獲得 ΔH_1° 與 ΔH_2° 。MPC 伸縮振動頻率 (IR frequency) 與吸收強度 (IR intenisty) 則使用 Milani⁶⁰ 所推薦的 DFT 泛函與基組，即 PBE1PBE⁶¹/6-311++G** 層級的計算而得。Milani 指出由此泛函與基組所計算的吸收強度，與實驗間的誤差可降低至 15% 以下。此外，由 PBE1PBE/6-311++G** 計算而得的伸縮振動頻率，其校正係數為 0.9594⁶²。MPC 的偶極矩計算則建立於 PBE1PBE/6-311++G** 層級所得的最佳化結構，再由 MP2/6-311++G(2d,p) 計算該最佳化結構的偶極矩。

B.3 計算結果

B.3.1 結構

2-吡咯甲酸甲酯順、反式單體以及雙體進行結構最佳化後，發現此三種結構的能量由高到低為：反式單體 > 順式單體 > 雙體，如圖 B.1 所示。順、反式單體以及雙體的最佳化結構參數分別列於表 B.1、B.2 及 B.3。

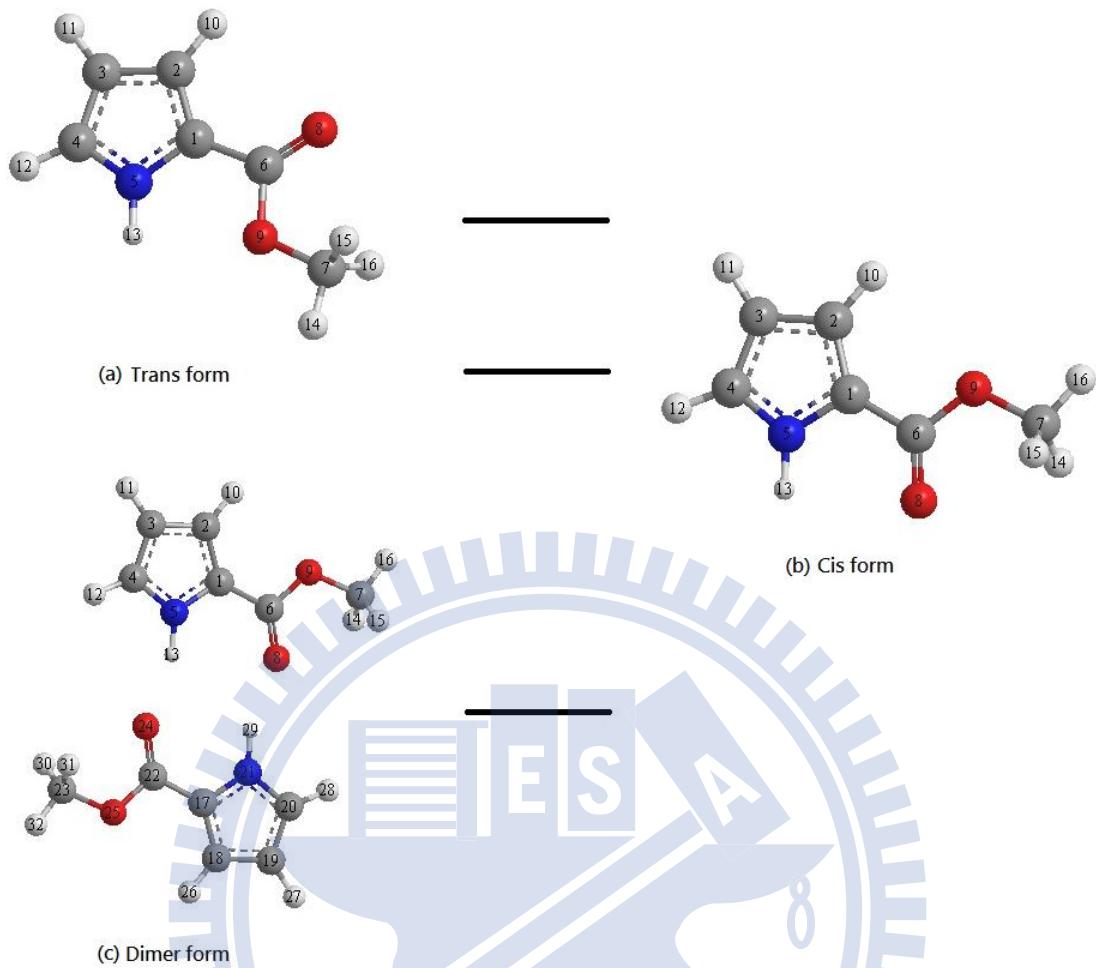


圖 B.1 2-吡咯甲酸甲酯順、反式單體與雙體的最佳化結構及其能量高低的相對關係。(a)反式單體；(b)順式單體；(d)環狀雙體。

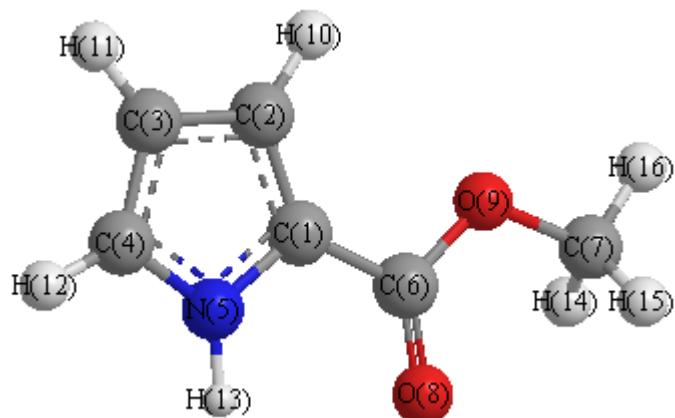


表 B.1 2-吡咯甲酸甲酯順式單體的最佳化結構參數，以 Z-matrix 表示。

Atom	Bond Atom	Bond Length /Å	Angle Atom	Angle /degree	2nd Angle Atom	2nd Angle /degree
C(1)						
C(2)	C(1)	1.391				
C(3)	C(2)	1.4153	C(1)	107.2888		
C(4)	C(3)	1.3897	C(2)	107.3274	C(1)	0.0013
N(5)	C(1)	1.3786	C(2)	107.5307	C(3)	-0.0196
C(6)	C(1)	1.4569	C(2)	133.6978	N(5)	118.7716
H(10)	C(2)	1.0801	C(1)	125.2616	C(3)	127.4496
H(11)	C(3)	1.0808	C(2)	126.964	C(4)	125.7086
H(12)	C(4)	1.0802	C(3)	130.6148	N(5)	121.3358
H(13)	N(5)	1.0102	C(1)	122.8134	C(4)	127.3828
O(9)	C(6)	1.3514	C(1)	112.7154	C(2)	0.0087
O(8)	C(6)	1.2247	C(1)	123.6613	O(9)	123.6233
C(7)	O(9)	1.4392	C(6)	115.6992	C(1)	179.9977
H(14)	C(7)	1.0927	O(9)	110.4884	C(6)	60.4824
H(15)	C(7)	1.0927	O(9)	110.4891	H(14)	109.1841
H(16)	C(7)	1.0897	O(9)	105.3104	H(14)	110.6651

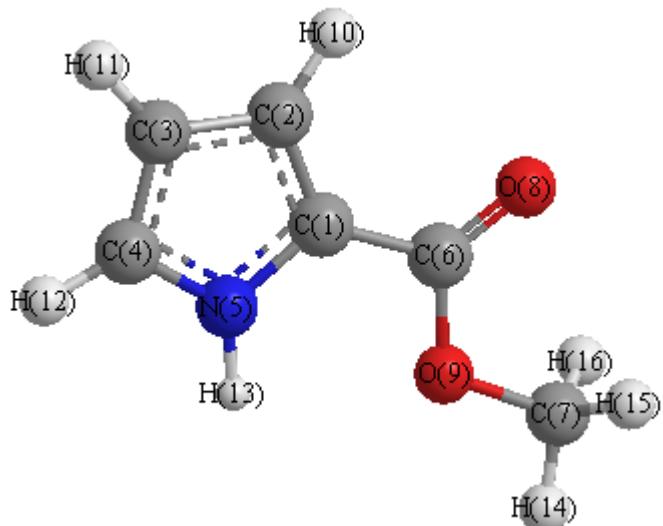


表 B.2 2-吡咯甲酸甲酯反式單體的最佳化結構參數，以 Z-matrix 表示。

Atom	Bond Atom	Bond Length /Å	Angle Atom	Angle /degree	2nd Angle Atom	2nd Angle /degree
C(1)						
C(2)	C(1)	1.3899				
C(3)	C(2)	1.4148	C(1)	107.4239		
C(4)	C(3)	1.3890	C(2)	107.3279	C(1)	0.0016
N(5)	C(1)	1.3818	C(2)	107.4686	C(3)	-0.0020
C(6)	C(1)	1.4575	C(2)	129.6225	N(5)	122.9089
H(10)	C(2)	1.0803	C(1)	124.8012	C(3)	127.7749
H(11)	C(3)	1.0807	C(2)	126.9756	C(4)	125.6964
H(12)	C(4)	1.0803	C(3)	130.6341	N(5)	121.2668
H(13)	N(5)	1.0088	C(1)	123.6270	C(4)	126.6925
O(9)	C(6)	1.3668	C(1)	111.3517	C(2)	-179.9947
O(8)	C(6)	1.2176	C(1)	125.5338	O(9)	123.1145
C(7)	O(9)	1.4390	C(6)	115.5800	C(1)	-179.9981
H(14)	C(7)	1.0899	O(9)	105.4791	C(6)	179.9685
H(15)	C(7)	1.0926	O(9)	110.4364	H(14)	110.6543
H(16)	C(7)	1.0927	O(9)	110.4354	H(14)	110.6536

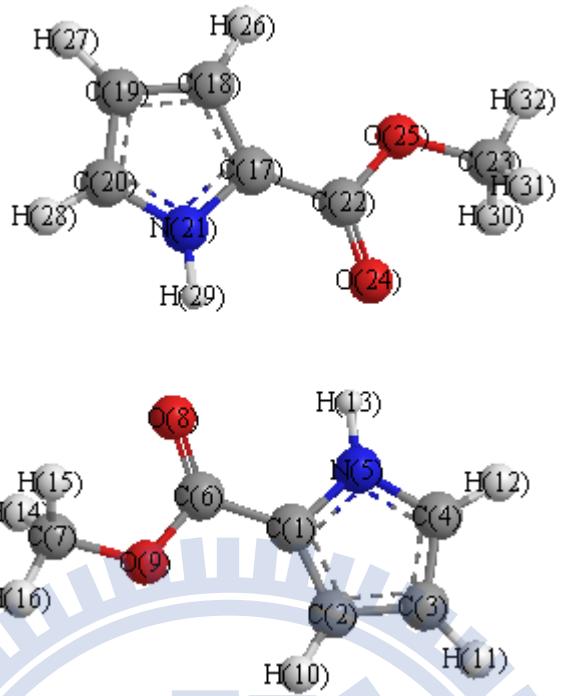


表 B.3 2-吡咯甲酸甲酯雙體的最佳化結構參數，以 Z-matrix 表示。

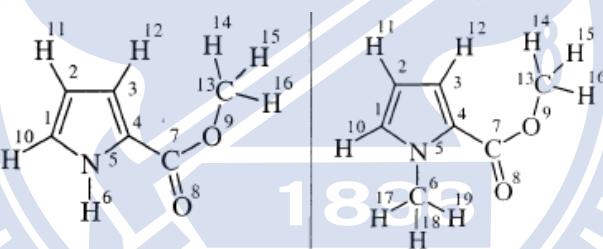
Atom	Bond Atom	Bond Length /Å	Angle Atom	Angle /degree	2nd Angle Atom	2nd Angle /degree
C(1)						
C(2)	C(1)	1.3965				
C(3)	C(2)	1.4101	C(1)	107.2363		
C(4)	C(3)	1.3934	C(2)	107.0204	C(1)	-0.0082
N(5)	C(1)	1.3797	C(2)	107.747	C(3)	-0.0101
C(6)	C(1)	1.4482	C(2)	131.4027	N(5)	120.8503
H(10)	C(2)	1.0801	C(1)	125.1961	C(3)	127.5676
H(11)	C(3)	1.0808	C(2)	127.0773	C(4)	125.9023
H(12)	C(4)	1.0803	C(3)	130.5268	N(5)	120.7584
H(13)	N(5)	1.0212	C(1)	125.9472	C(4)	124.7711
O(9)	C(6)	1.3505	C(1)	112.6452	C(2)	-0.0126
O(8)	C(6)	1.232	C(1)	125.1857	O(9)	122.1691
C(7)	O(9)	1.4378	C(6)	116.2522	C(1)	179.9864
H(14)	C(7)	1.0929	O(9)	110.5654	C(6)	60.6325
H(15)	C(7)	1.0929	O(9)	110.5677	H(14)	109.3146
H(16)	C(7)	1.0897	O(9)	105.2446	H(14)	110.5502
C(17)	C(7)	6.4904	O(9)	74.2272	C(6)	0.1651

C(18)	C(17)	1.3965	C(1)	160.7138	C(2)	178.779
C(19)	C(18)	1.4101	C(17)	107.2361	C(1)	0.671
C(20)	C(19)	1.3934	C(18)	107.0204	C(17)	0.0089
N(21)	C(17)	1.3797	C(18)	107.747	C(19)	-0.0114
C(22)	C(17)	1.4482	C(18)	131.4041	N(21)	120.8488
H(26)	C(18)	1.0801	C(17)	125.1963	C(19)	127.5676
H(27)	C(19)	1.0808	C(18)	127.0771	C(20)	125.9024
H(28)	C(20)	1.0803	C(19)	130.5269	N(21)	120.7584
H(29)	N(21)	1.0212	C(17)	125.9462	C(20)	124.772
O(25)	C(22)	1.3505	C(17)	112.646	C(18)	-0.0266
O(24)	C(22)	1.232	C(17)	125.1845	O(25)	122.1695
C(23)	O(25)	1.4378	C(22)	116.2524	C(17)	179.9853
H(30)	C(23)	1.0929	O(25)	110.5647	C(22)	60.651
H(31)	C(23)	1.0929	O(25)	110.568	H(30)	109.3147
H(32)	C(23)	1.0897	O(25)	105.2445	H(30)	110.5495

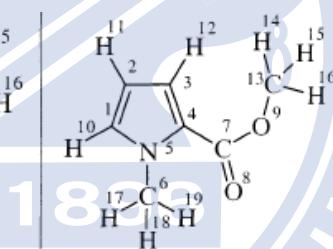
由表 B.1 及 B.2 可看出順式單體的 N-H 鍵長較反式單體的 N-H 鍵長增加 0.0014\AA ，與表 B.4 中 Dubis²¹ 的計算結果 0.001\AA 相當接近。圖 B.2 中，順式單體 O…H 的距離為 2.6\AA ，恰為氫與氧的凡德瓦半徑和。Dubis 指出 MPC 順式單體的 N-H 和 C=O 鍵長，與反式單體相比並無明顯差異。並且順式單體的 N5-H6…O8 鍵角為 93.2° ，與一般利於形成氫鍵的 donor…proton…acceptor 鍵角相比亦有所出入。因此 Dubis 認為在結構上並不支持分子內氫鍵的成立。Dubis 認為 Meakins²⁰ 所觀察到的現象，是當 MPC 甲基化為 MPC-NMe 後，位於氮上的甲基對鄰近的 C=O 造成了立體障礙，降低了吡咯環本身與其 C=O 的共軛效果。當 C=O 上的電子較不非定域化(delocalized)時，造成 C=O 振動需要更高的能量⁶³，才使得 $\tilde{\nu}_{\text{co}}$ 往高頻率位移，並非因為分子內氫鍵消失的緣故。

雙體則因分子間氫鍵的形成，使順式單體的 N-H 鍵長較反式單體增加了 0.0124\AA ， $\text{O}\cdots\text{H}$ 的距離為 1.9\AA ，小於氫與氧的凡德瓦半徑。此外由表 B.1 與 B.2，順式與反式單體的 O9-C6-C1-C2 兩面角分別為 0.0087° 與 -179.9947° ，表示吡咯環與醯基皆位於同一平面上。由表 B.3，兩單體以環狀的方式形成雙體時，雙體的 O9-C6-C1-C2 兩面角為 -0.0126° ，顯示兩順式單體以趨近於平面的方式產生氫鍵。

表 B.4 Dubis 研究 2-吡咯甲酸甲酯 (MPC) 及 N-甲基-2-吡咯甲酸甲酯 (MPC-NMe) 得到的最佳化結構參數。[引自 Table 3 in A. T. Dubis and S. J. Grabowski, J. Phys. Chem. A **107**, 8723 (2003).]



MPC



MPC-NMe

		N5-H6/ \AA	C7-O8/ \AA	H6-O8/ \AA	C4-C7-O8/ \AA	N5-H6-O8/ \AA
MPC	cis	1.009	1.217	2.57	123.8	93.2
	trans	1.008	1.210		125.7	
MPC-NMe			C7-O8/ \AA	O8-H19/ \AA	C4-C7-O8/ \AA	C6-H19-O8/ \AA
	cis		1.217	2.662	125.8	89.9
	trans		1.212		123.9	

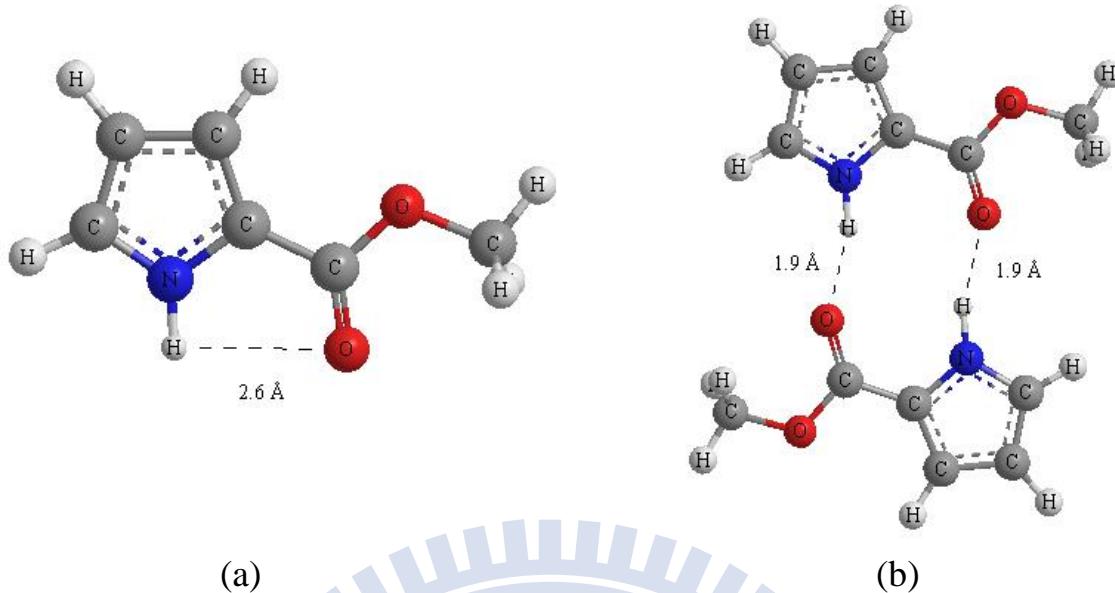


圖 B.2 (a)順式單體，O…H 距離為 2.6\AA ；(b)雙體，O…H 距離為 1.9\AA

B.3.2 MPC 於不同溶劑中的 IR 振動頻率、吸收強度、偶極矩以及熱力學參數

MPC 分子 N-H 基的伸縮振動頻率，由 PBE1PBE/6-311++G**層級計算的結果如表 B.5 所示。順、反式單體與雙體的 N-H 基伸縮振動頻率皆會因溶劑介電常數增加而下降。

吸收強度由 PBE1PBE/6-311++G**計算的結果如表 B.5 所示。較為穩定的結構有較大的吸收強度，故順、反式單體與環狀雙體的吸收強度由大到小依序為：雙體>順式單體>反式單體。此外，吸收強度亦會隨溶劑介電常數的增加而變大。

MPC 分子的偶極矩則由 MP2/6-311+G(2d,p)// PBE1PBE/6-311++G**層級的計算而得，列於表 B.5。順、反式單體偶極矩的大小依序為：

反式單體>順式單體>環狀雙體。順、反式單體的偶極矩皆會溶劑的極性變強而變大，氮環狀雙體的偶極矩則幾乎不隨溶劑的極性而變化。

由 MP2/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31+G**所計算的順、反式單體轉換反應焓 ΔH_1^\ominus 及反應熵 ΔS_1^\ominus ，以及單雙體自結合反應焓 ΔH_2^\ominus 及反應熵 ΔS_2^\ominus ，皆列於表 B.5。 ΔH_1^\ominus 的計算結果顯示順式單體利用 C-C 雙鍵旋轉為反式單體時為一吸熱反應，並且 ΔH_1^\ominus 會隨溶劑介電常數的增加而減少。 ΔH_2^\ominus 的計算結果顯示順式單體自結合為單體時為一放熱反應，主要來自氫鍵的形成。而 $|\Delta H_2^\ominus|$ 會隨溶劑介電常數的增加而減少，即順式單體自結合為雙體時所放出的熱量減少。

2-吡咯甲酸甲酯於各溶劑中，由計算而得的 IR 光譜則如圖 B.3 至圖 B.7 所示，依溶劑於 25°C 時的介電常數由小到大排列：正庚烷(1.917)、正辛烷(1.941)、甲基環己烷(2.011)、四氯乙烯(2.300)、三氯乙烯(3.324)。

表 B.5 MPC 分子於各種溶劑中，各種參數的理論計算結果。溶劑所使用的模型為 Tomasi's Polarized Continuum Model(PCM)

Solvent	MP2/6-311+G(2d,p)// B3LYP/6-31+G**			PBE1PBE/6-311++G**			MP2/6-311+G(2d,p)// PBE1PBE/6-311++G**		
	Enthalpy ^{a)}			Gibbs energy ^{a)}			IR Frequency ^{b)} (N-H)		
	ΔH_1^Θ	ΔH_2^Θ	ΔG_1^Θ	ΔG_2^Θ	$\tilde{\nu}_{\text{cis}}$	$\tilde{\nu}_{\text{trans}}$	$\tilde{\nu}_{\text{dimer}}$	ε_{cis}	$\varepsilon_{\text{trans}}$
Vacuum	4.15	-38.99	4.21	4.71	3530.6	3548.8	3326.2	107	102
Heptane	3.83	-22.66	3.8	17.53	3454.7	3482.6	3322.4	180	168
Octane	4.02	-21.44	4.02	20.9	3454.7	3483.6	3323.3	182	169
MCy	3.9	-20.46	3.93	22.58	3449	3474.9	3321.4	176	188
C_2Cl_4	3.78	-17.72	3.81	24.59	3431.7	3459.5	3321.4	198	191
C_2HCl_3	3.24	-9.84	3.27	29.96	3385.7	3412.5	3322.4	260	247

a) ΔH_1^Θ 與 ΔG_1^Θ 分別為順反式單體轉換的反應焓與自由能； ΔH_2^Θ 與 ΔG_2^Θ 分別為單雙體自結合的反應焓與自由能

b) $\tilde{\nu}_{\text{cis}}$ 、 $\tilde{\nu}_{\text{trans}}$ 及 $\tilde{\nu}_{\text{dimer}}$ 分別為順、反式單體與雙體 N-H 基的伸縮振動頻率(校正因子為 0.9594)

c) ε_{cis} 、 $\varepsilon_{\text{trans}}$ 及 $\varepsilon_{\text{dimer}}$ 分別為順、反式單體與雙體 N-H 基伸縮振動吸收帶的強度

d) μ_{cis} 、 μ_{trans} 及 μ_{dimer} 分別為順、反式單體與雙體的偶極矩

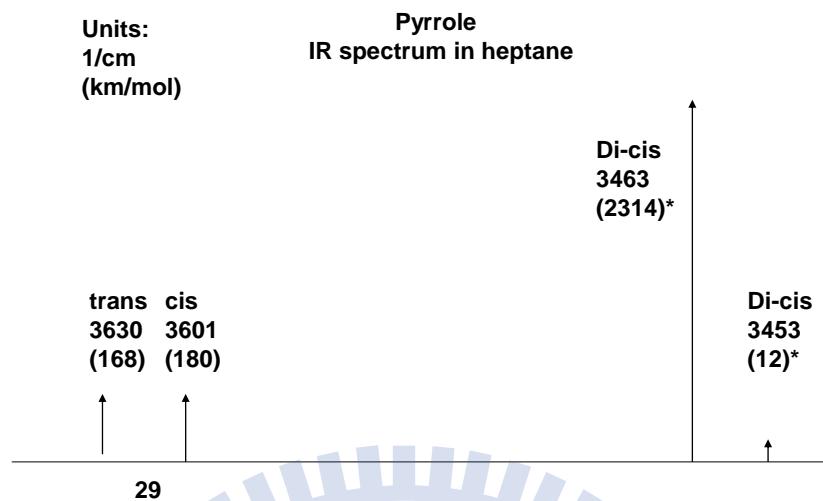


圖 B.3 2-吡咯甲酸甲酯於正庚烷中，以 PBE1PBE/6-311++G**層級計算所得之 IR 光譜圖。

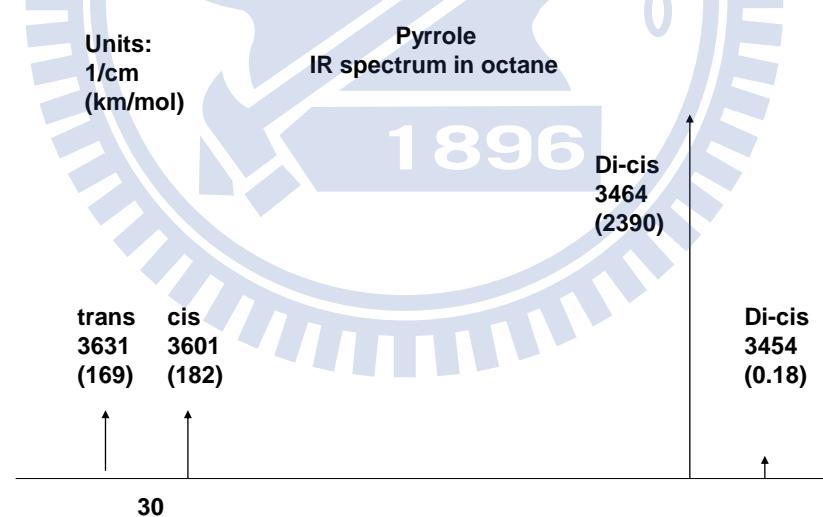


圖 B.4 2-吡咯甲酸甲酯於正辛烷中，以 PBE1PBE/6-311++G**層級計算所得之 IR 光譜圖。

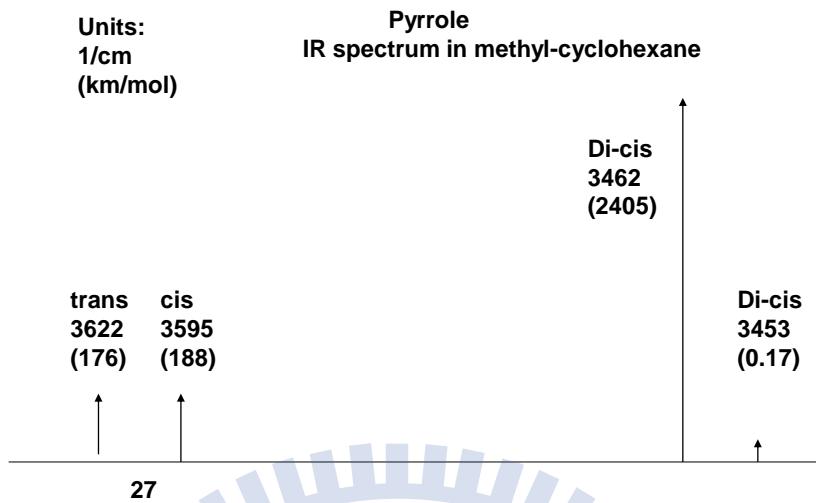


圖 B.5 2-吡咯甲酸甲酯於甲基環己烷中，以 PBE1PBE/6-311++G** 層級計算所得之 IR 光譜圖。

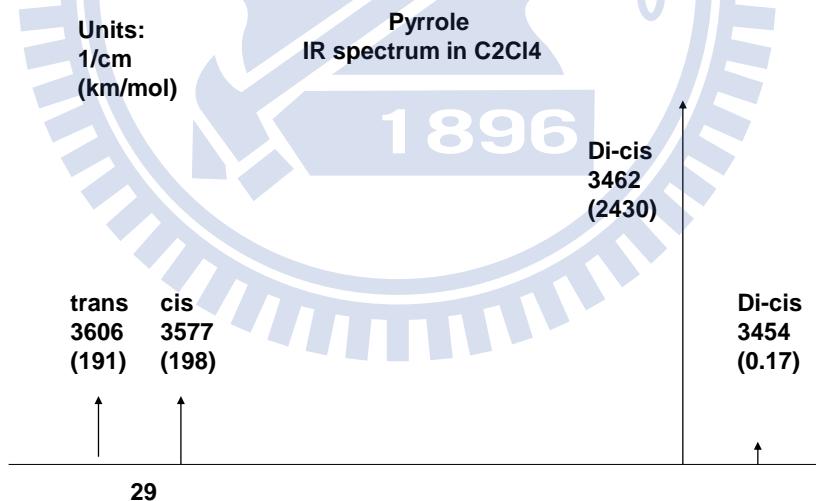


圖 B.6 2-吡咯甲酸甲酯於四氯乙烯中，以 PBE1PBE/6-311++G** 層級計算所得之 IR 光譜圖。

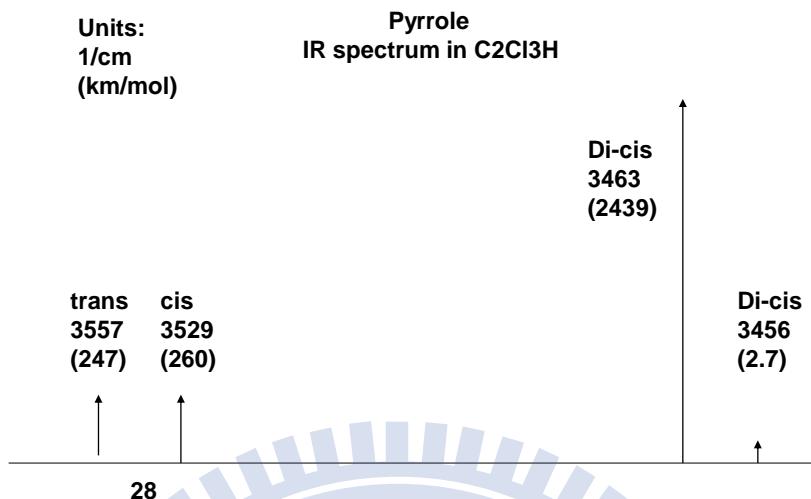


圖 B.7 2-吡咯甲酸甲酯於三氯乙烯中，以 PBE1PBE/6-311++G**層級計算所得之 IR 光譜圖。

B.4 MPC 热力学參數對順、反式單體 N-H 伸縮振動模式吸收強度比的敏感度分析(sensitivity analysis)

經由台大蘇志明教授的建議之下，我們選用 Milani 於 2010 年提出利用 DFT 進行吸收強度的計算時，所推薦的泛函 PBE1PBE 與基組 6-311++G**。Milani 亦指出利用 PBE1PBE/6-311++G**計算得到的吸收強度，誤差可降低至 15%。故我們為了確認此 15% 的誤差是否會對實驗結果產生影響，則將 MPC 於每種溶劑中由 PBE1PBE/6-311++G**計算所得到的吸收強度比，分別增加 15% 與減少 15% 後，以實驗數據重新計算 MPC 於正庚烷、正辛烷、甲基環己烷與四氯乙烯溶劑中的 ΔH_1^\ominus 、 ΔS_1^\ominus 、 ΔH_2^\ominus 及 ΔS_2^\ominus ，結果如下

表 B.6 順、反式單體轉換反應焓 ΔH_1^Θ 與雙體自結合反應焓 ΔH_2^Θ 對 $(\varepsilon_c^\Theta/\varepsilon_t^\Theta)$ 變異的敏感度分析。 $(\varepsilon_c^\Theta/\varepsilon_t^\Theta)$ 為 MPC 於各溶劑中以 PBE1PBE/6-311++G** 計算所得之順、反式單體 N-H 伸縮振動模式的吸收強度比

Solvent	Heptane($\varepsilon_c^\Theta/\varepsilon_t^\Theta = 1.0714$)	Octane($\varepsilon_c^\Theta/\varepsilon_t^\Theta = 1.0769$)	MCy($\varepsilon_c^\Theta/\varepsilon_t^\Theta = 1.0681$)			PCE($\varepsilon_c^\Theta/\varepsilon_t^\Theta = 1.0366$)	
			ΔH_1^Θ $(\varepsilon_c^\Theta/\varepsilon_t^\Theta)/(\varepsilon_c^\Theta/\varepsilon_t^\Theta)^*$	ΔH_2^Θ $/\text{kJ mol}^{-1}$	ΔH_1^Θ $/\text{kJ mol}^{-1}$	ΔH_2^Θ $/\text{kJ mol}^{-1}$	ΔH_1^Θ $/\text{kJ mol}^{-1}$
1.15	2.86 \pm 0.50	-29.37 \pm 3.54	2.81 \pm 0.39	-27.36 \pm 1.29	2.31 \pm 0.34	-23.38 \pm 1.49	1.88 \pm 0.57
1.00	2.85 \pm 0.48	-29.43 \pm 1.95	2.81 \pm 0.36	-27.42 \pm 2.16	2.30 \pm 0.32	-23.43 \pm 2.09	1.89 \pm 0.55
0.85	2.85 \pm 0.50	-29.49 \pm 3.54	2.81 \pm 0.39	-27.49 \pm 1.26	2.31 \pm 0.34	-23.49 \pm 1.48	1.88 \pm 0.57

* $(\varepsilon_c^\Theta/\varepsilon_t^\Theta)$ 為 $(\varepsilon_c^\Theta/\varepsilon_t^\Theta)$ 增加或減少 15% 所得之 MPC 順、反式單體 N-H 伸縮振動模式的吸收強度比。表中各值則根據 $(\varepsilon_c^\Theta/\varepsilon_t^\Theta)$ 的變異對 MPC 於每個溶劑中，四個不同溫度下的 IR 光譜實驗數據重新處理而得。

表 B.7 順、反式單體轉換反應熵 ΔS_1^Θ 與雙體自結合反應熵 ΔS_2^Θ 對 $(\varepsilon_c/\varepsilon_t)$ 變異的敏感度分析。 $(\varepsilon_c^0/\varepsilon_t^0)$ 為 MPC 於各溶劑中以 PBE1PBE/6-311++G**計算所得之順、反式單體 N-H 伸縮振動模式的吸收強度比

Solvent	Heptane($\varepsilon_c^0/\varepsilon_t^0 = 1.0714$)		Octane($\varepsilon_c^0/\varepsilon_t^0 = 1.0769$)		MCy($\varepsilon_c^0/\varepsilon_t^0 = 1.0681$)		PCE($\varepsilon_c^0/\varepsilon_t^0 = 1.0366$)	
	$(\varepsilon_c/\varepsilon_t)/(\varepsilon_c^0/\varepsilon_t^0)^*$	ΔS_1^Θ $/J\ mol^{-1}K^{-1}$	ΔS_2^Θ $/J\ mol^{-1}K^{-1}$	ΔS_1^Θ $/J\ mol^{-1}K^{-1}$	ΔS_2^Θ $/J\ mol^{-1}K^{-1}$	ΔS_1^Θ $/J\ mol^{-1}K^{-1}$	ΔS_2^Θ $/J\ mol^{-1}K^{-1}$	ΔS_1^Θ $/J\ mol^{-1}K^{-1}$
1.15	-9.68±1.70	-66.57±12.00	-9.84±1.27	-60.00±4.26	-10.70±1.15	-48.27±4.92	-10.90±1.90	-44.91±9.78
1.00	-10.84±1.62	-66.97±6.65	-11.00±1.18	-60.41±7.24	-11.87±1.08	-48.66±6.81	-12.06±1.84	-45.32±6.81
0.85	-12.19±1.70	-67.38±11.99	-12.35±1.27	-60.82±4.17	-13.22±1.15	-49.07±4.90	-13.41±1.90	-45.74±9.74

$(\varepsilon_c/\varepsilon_t)$ 為 $(\varepsilon_c^0/\varepsilon_t^0)$ 增加或減少 15% 所得之 MPC 順、反式單體 N-H 伸縮振動模式的吸收強度比。表中各值則根據 $(\varepsilon_c/\varepsilon_t)$ 的變異對 MPC 於每個溶劑中，四個不同溫度下的 IR 光譜實驗數據重新處理而得。

B.5 MPC 的轉動能障計算

MPC 溶於三氯乙烯溶劑(trichloroethylene)時，我們由 IR 實驗光譜的 N-H 伸縮振動的吸收範圍內，僅觀察到一種單體與雙體吸收峰，不同於 MPC 溶於正庚烷、正辛烷及甲基環己烷溶劑中時所呈現的兩種順、反式單體與雙體吸收峰。MPC 溶於三氯乙烯溶劑(trichloroethylene)時是否仍具有順、反式兩種單體，在台大蘇志明教授的協助下分別以 MP2/6-311++G(2d,p)//B3LYP/6-31+G** 與 B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP /6-31+G** 兩種層級的計算來確認。計算的方式為：

- (1) MPC 的 NCCO 兩面角為 0° 時，分別以 MP2/6-311++G(2d,p)//B3LYP/6-31+G** 與 B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP /6-31+G** 兩種層級計算分子的能量。
- (2) 將 MPC 的 NCCO 兩面角增加 15° 並設為定值，此舉為避免 MPC 的 NCCO 兩面角在最佳化過程中變回 0° 。而 NCCO 兩面角以外的結構參數仍然分別以 MP2/6-311++G(2d,p)//B3LYP/6-31+G** 與 B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP /6-31+G** 進行結構最佳化過程，計算出 MPC 分子於此兩面角時的能量。
- (3) 重複步驟(2)，持續掃描(scan)至 MPC 的 NCCO 兩面角為 180° 。每次掃描過程中僅固定 MPC 分子 NCCO 的兩面角角度，分子的其餘部分則進行最佳化過程。

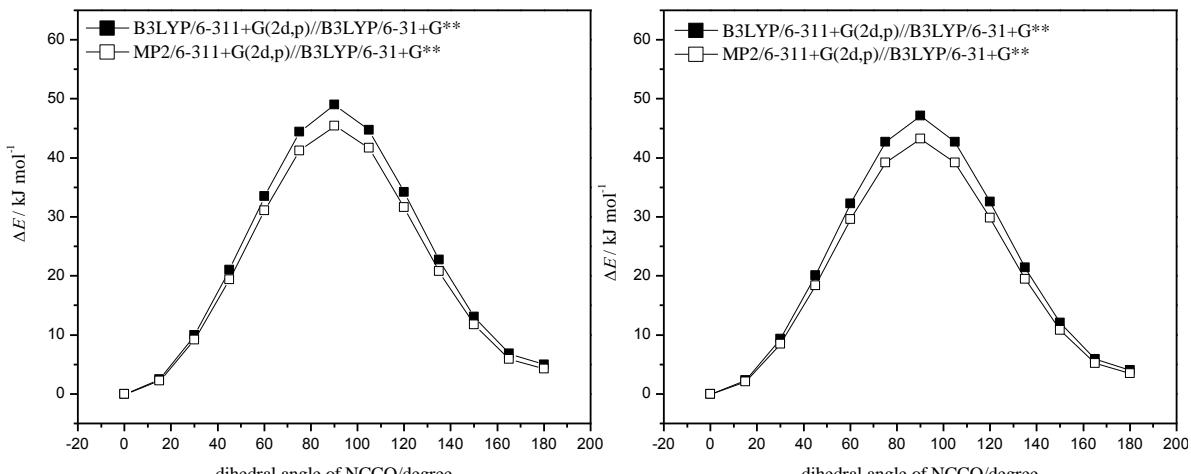


圖 B.8 (a)MPC 於正辛烷溶劑中的 NCCO 兩面角以每次 15° 的旋轉角度由 0° 至 180° 所進行的掃描；(b)MPC 於三氯乙烯溶劑中的 NCCO 兩面角以每次 15° 的旋轉角度由 0° 至 180° 所進行的掃描。

上圖(a)及(b)分別為 MPC 於正辛烷及三氯乙烯溶劑中，對 NCCO 兩面角由 0° 至 180° ，每 15° 進行一次的掃描。在相同層級的計算下，比較上圖中 MPC 於正辛烷及三氯乙烯溶劑的能障高度(barrier height)可發現，MPC 於正辛烷溶劑中的能障高度較三氯乙烯高，顯示 MPC 無論於正辛烷或三氯乙烯溶劑，順、反式單體皆會共存於溶液中。

參考文獻

1. J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry : Concepts and Perspectives* (Wiley-VCH, Weinheim, 1995), p. 139.
2. Q. Yue, J. Johnson-Cicalese, T. J. Gianfagna, and W. A. Meyer, *J. Chem. Ecol.* **26**, 279 (2000).
3. D. D. Rowan and D. L. Gaynor, *J. Chem. Ecol.* **12**, 647 (1986).
4. D. D. Rowan, M. B. Hunt, and D. L. Gaynor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **12**, 935 (1986).
5. M. A. Brimble and D. D. Rowan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **14**, 978 (1988).
6. D. J. Dumas, *J. Org. Chem.* **53**, 4650 (1988).
7. R. A. Prestidge, R. P. Pottinger, and G. M. Barker, *Proc. 35th N. Z. Weed Pest Control Conf.* **35**, 119 (1982).
8. A. T. Dubis and A. Łapiński, *Vib. Spectrosc.* **49**, 265 (2009).
9. L. Pauling, R. B. Corey, and H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **37**, 205 (1951).
10. L. Pauling and R. B. Corey, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **37**, 729 (1951).
11. J. Chocholoušová, V. Špirko, and P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 37 (2004).
12. A. T. Dubis and S. J. Grabowski, *J. Mol. Struct.* **562**, 107 (2001).
13. A. T. Dubis and S. J. Grabowski, *New J. Chem.* **26**, 165 (2002).
14. 伍竑賓,「以紅外線光譜探討 2-(三氯乙醯基)吡咯的自結合及與甲苯之異結合現象」, 交大應用化學研究所碩士論文, 民國九十八年。
15. J. S. Lomas, C. Cordier, A. Adenier, F. Maurel, and J. Vaissermann, *J. Phys. Org. Chem.* **20**, 410 (2007).

-
16. C. L. Cheng, I. G. John, G. L. D. Ritchie, and P. H. Gore, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, Issue 11, 1318 (1974).
17. A. Marinangeli, *Ann. Chim. (Italy)* **44**, 219 (1954).
18. C. W. N. Cumper and J. W. M. Wood, *J. Chem. Soc. B*, 1811 (1971).
19. D. M. Bertin, M. Farnier, and H. Lumbroso, *Compt. Rend. C* **274**, 462 (1972).
20. P. T. Kaye, R. Macrae, G. D. Meakins, and C. H. Patterson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, Issue 11, 1631 (1980).
21. A. T. Dubis and S. J. Grabowski, *J. Phys. Chem. A* **107**, 8723 (2003).
22. L. J. Bellamy and R. L. Williams, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 14 (1959).
23. Marie-Louise Josien and N. Fuson, *J. Chem. Phys.* **22**, 1169 (1954).
24. N. Oi and J. F. Coetzee, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2473 (1969).
25. W. West and R. T. Edwards, *J. Chem. Phys.* **5**, 14 (1937).
26. A. D. Buckingham, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **248**, 169 (1958).
27. H. W. Thompson and D. J. Jewell, *Spectrochim. Acta* **13**, 254 (1958).
28. MIT OpenCourseWare, Introductory Quantum Mechanics II, Section 4 (http://ocw.mit.edu/courses/chemistry/5-74-introductory-quantum-mechanics-ii-spring-2009/lecture-notes/MIT5_74s09_lec04_2.pdf).
29. MIT OpenCourseWare, Introductory Quantum Mechanics II, Section 2 (http://ocw.mit.edu/courses/chemistry/5-74-introductory-quantum-mechanics-ii-spring-2009/lecture-notes/MIT5_74s09_lec02.pdf).
30. B. H. Bransden and C. J. Joachain, *Introduction to Quantum Mechanics* (Longman, NY, 1990), p. 511.
31. B. Mennucci and R. Cammi, *Continuum Solvation Models in Chemical Physics :From Theory to Applications* (Wiley, Chichester, 2007), p. 167.

-
32. L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1486 (1936).
33. S. R. Polo and M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **23**, 2376 (1955).
34. W. B. Person, *J. Chem. Phys.* **28**, 319 (1958).
35. H. Isogai, M. Kato, and Y. Taniguchi, *Spectrochim. Acta A* **60**, 3135 (2004).
36. O. P. Girin and N. G. Bakhshiev, *Sov. Phys. Usp.* **6**, 106 (1963).
37. A. D. Buckingham, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **255**, 32 (1960).
38. G. L. Caldow, D. Cunliff-Jones, and H. W. Thompson, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **254**, 17 (1960).
39. G. Stephenson, *Mathematical Methods for Science Students* (Pearson, London, 1973), p. 290.
40. I. Mills, T. Cvitas, K. Homann, N. Kallay, and K. Kuchitsu, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry* (Blackwell Science, Oxford, 1993), p. 54.
41. B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy : Fundamentals and Applications* (Wiley, Chichester, 2004), p. 32.
42. S. G. Lipson and H. Lipson, *Optical Physics* (Cambridge, NY, 1974), p. 212.
43. N. Asprion, H. Hasse, and G. Maurer, *Fluid Phase Equilibria* **186**, 1 (2001).
44. L. Irusta, J. J. Iruin, M. J. Fernández-Berridi, M. Sobkowiak, P. C. Painter, and M. M. Coleman, *Vib. Spectrosc.* **23**, 187 (2000).
45. Y. Fujii, H. Yamada, and M. Mizuta, *J. Phys. Chem.* **92**, 6768 (1988).
46. S. E. Krlkorlan, *J. Phys. Chem.* **86**, 1875 (1982).
47. A. C. Gòmez Marigliano and E. L. Varetti, *J. Phys. Chem. A* **106**, 1100 (2002).

-
48. P. Carmona, M. Molina, A. Lassagabaster, R. Escobar, and A. B. Altabef, *J. Phys. Chem.* **97**, 9519 (1993).
49. M. T. Boisdon, S. Castillo, J. F. Brazier, J. Favor, and C. J. Marsden, *Spectrochim. Acta A* **59**, 3363 (2003).
50. Marie-Louise Josien and N. Fuson, *J. Chem. Phys.* **22**, 1169 (1954).
51. A. Allerhand and P. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 371 (1963).
52. N. Tekin and M. Cebe, *Vib. Spectrosc.* **36**, 129 (2004).
53. C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization, Vol. I : Dielectrics in Static Fields* (Elsevier, Amsterdam, 1973), p. 130.
54. H. Isogai, M. Kato, and Y. Taniguchi, *Spectrochim. Acta A* **69**, 327 (2008).
55. N. Garti, K. Sato, J. Schlichter, and E. Wellner, *Cryst. Res. Technol.* **20**, 653 (1986).
56. Y. Park, R. B. Gupta, C. W. Curtis, and C. B. Roberts, *J. Phys. Chem. B* **106**, 9696 (2002).
57. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople,

-
- GAUSSIAN 03, Revision D.02 (Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004).
58. S. Miertus and J. Tomasi, *Chem. Phys.* **65**, 239 (1982).
 59. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
 60. A. Milani and C. Castiglioni, *J. Phys. Chem. A* **114**, 624 (2010).
 61. M. Ernzerhof and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **110**, 5029 (1999).
 62. J. P. Merrick, D. Moran, and L. Radom, *J. Phys. Chem. A* **111**, 11683 (2007).
 63. B. Slootmaekers, S. P. Perlepes, and H. O. Desseyn, *Spectrochim. Acta. A* **52**, 375 (1996).

