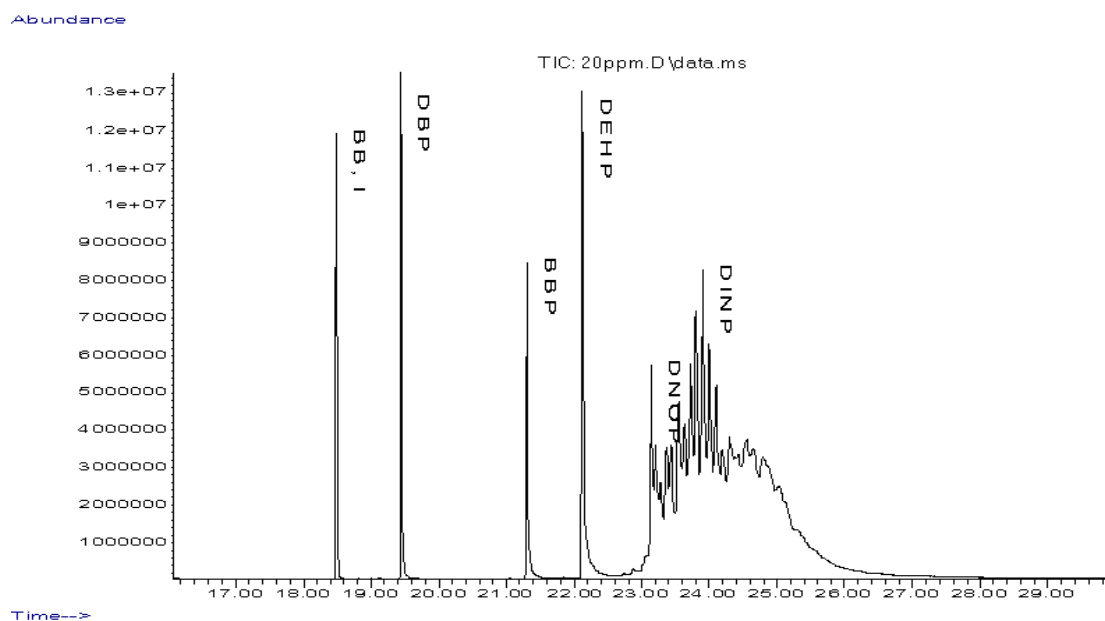


顛覆龜兔賽跑結果－讓醇基化合物飛起來

有一群醇基化合物，像環境賀爾蒙「雙酚 A」及人工合成的雌性激素等，如同一群愛玩耍的小兔子，喜歡搶對方身上像糖果一樣的氫原子，因此糾結在一起而不易揮發，不容易被常規的儀器偵測，所以科學家必須利用化學反應的手段，讓它們容易飛起來。

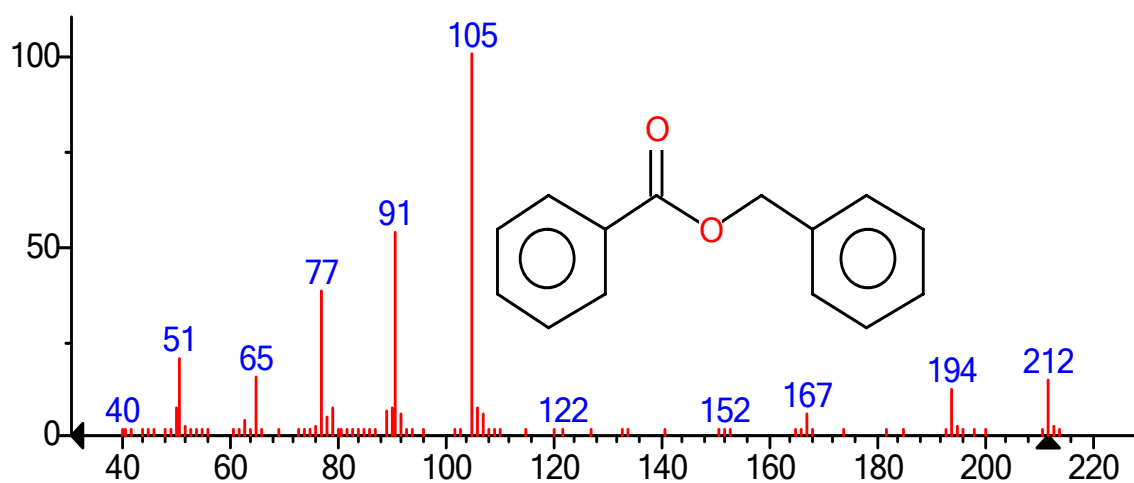
■ 劉鎮山

一般我們測定有機化合物是利用加熱的方式，讓它變成蒸氣，然後進入一種分離的儀器測定，我們通常叫做「氣相層析質譜儀」。在這個儀器中，即使有很多化合物混在一起，可以藉由彼此特性的不同，就像龜兔賽跑一樣，有人愛玩耍而容易延誤時間到達；但有人雖慢卻心無旁騖的先行到達偵測器而被量測。例如苯甲酸苯甲酯 (Benzyl Benzoate, BB)、鄰苯二甲酸二丁酯 (Dibutyl phthalate, DBP)、鄰苯二甲酸丁基苯甲酯 (Benzyl butyl phthalate, BBP)、鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (Di(2-ethylhexyl)phthalate, DEHP) 等，後面三個化合物是工業界常用的塑化劑。它們被這種分離的儀器偵測到的樣子就像下面的表示方法。縱軸是訊號強度；橫軸是到達偵測器的時間。



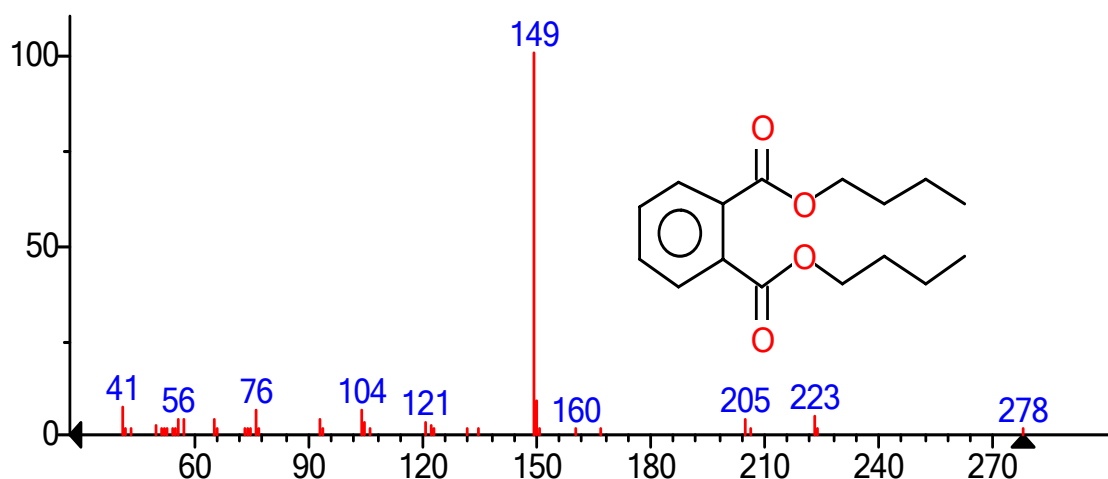
一群有機化合物被氣相層析質譜儀彼此分離出來的表示圖形，縱軸是訊號強度；橫軸是到達偵測器的時間。

這些帶龜殼的化合物因為身上背的重量不同，因而到達偵測器的時間也會不一樣。而當進入偵測器時，這些化合物會先被電子撞成一些碎片，不同的化合物被撞成的碎片特徵也會不一樣。然後就像拼圖一樣，我們可以把它的碎片拼湊成它原來的樣子，就像下面兩個圖所表示的，縱軸是訊號強度；橫軸是質量數。利用不同特徵質量數及其強度比例，可以推測出他們原來的樣子，就長得像旁邊所畫的化學結構式一樣。



(replib) Benzyl Benzoate

縱軸是訊號強度；橫軸是質量數，這是苯甲酸苯甲酯（BB）的拼圖。



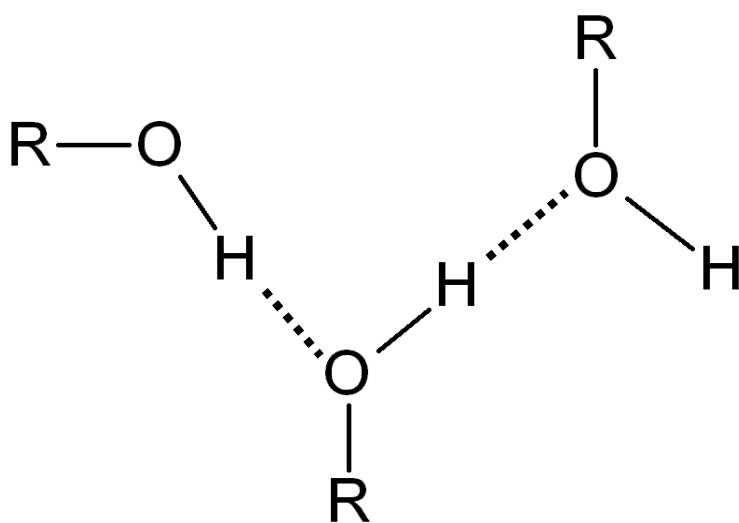
(mainlib) Dibutyl phthalate

縱軸是訊號強度；橫軸是質量數，這是鄰苯二甲酸二丁酯（DBP）的拼圖。

可是有一群醇基化合物天生就像水一樣帶有氫鍵，把彼此都抓得緊緊的，像一群愛玩耍的小兔子，只顧著在競賽的道路上，搶彼此的氫原子，因此不容易

讓它進入「氣相層析質譜儀」測量，當然我們也可以使用很昂貴的「液相層析質譜儀」來分析這類親水性很高的化合物，不過喜歡動腦筋變魔術又克勤克儉的化學家，就想到要如何來改變這些頑固又不願意飛的醇基化合物。

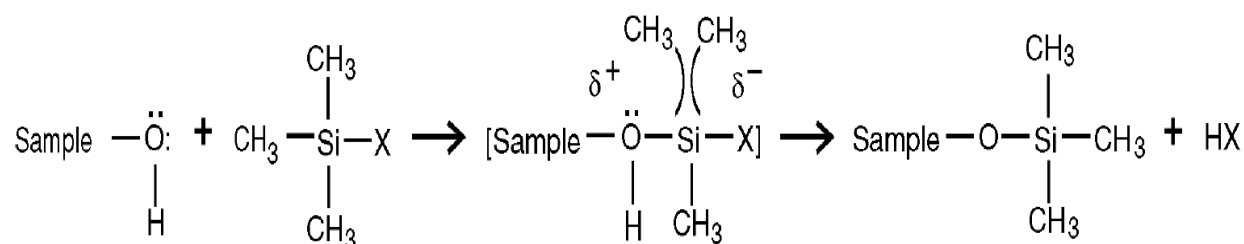
這群愛玩耍的醇基小兔子因為彼此帶有像糖果一樣的氫，所以競賽一開始就停在路邊搶對方的糖果，因此不容易加熱揮發，那要怎麼樣讓它們不搶糖果呢？首先要了解一下醇基的構造，如下圖所描述，它是一個弱小的氫原子（代表符號：H）被一個喜歡抓電子（陰電性很強）的氧原子（代表符號：O）綁在一起（實線代表化學鍵），氧的另一頭接的是個子稍大的碳原子，它的後面是整個化合物的其他結構（代表符號：R），足以應付氧原子的索求無度。可憐的氫原子，除了被自身的氧綁住外，也被別人的氧原子吸引共享（虛線代表氫鍵，不過實際的狀況是因為氫的電子被氧佔據較多時間，導致氫原子略帶正電，它會自然靠近別人有「自由電子對」的氧），這種微弱的吸引就是氫鍵的由來。



一群兔子（醇基）搶彼此的糖果（氫）糾結的樣子，醇基的構造及氫鍵的形成，氫原子代表符號：H，氧原子代表符號：O，R 是代表化合物的其他結構，通常是接碳原子。實線代表化學鍵，虛線代表氫鍵。

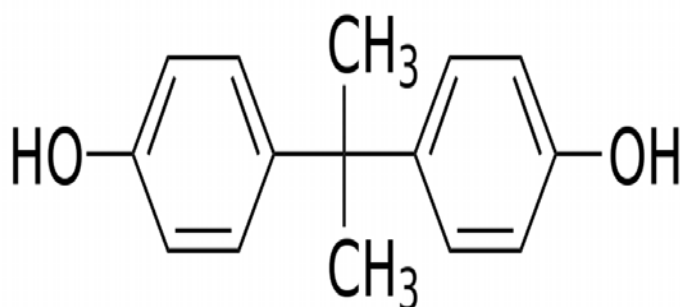
爲了不讓這些兔子在競賽道路上搶糖果，所以一定要把糖果去除，那就要用更豐富的食物，把這些兔子餵飽讓它們上路，化學家就用一個比氫原子更富有電子的氯化矽烷鹽類，把它丟給兔子。當兔子吃飽有精神後也就不再搶糖果，立刻往前奔跑，所以很容易就可以被加熱汽化進入「氣相層析質譜儀」，詳細的反

應過程如下圖所示。



一群兔子（醇基）丟掉糖果（氫）連結上豐盛食物（矽烷基）的矽烷化反應過程，當兔子吃飽後就不再糾結搶彼此的糖果，（sample 代表化合物的其他結構，通常是接碳原子，x 通常是氯原子，摘自 D.R. Knapp Handbook of Analytical Derivatization Reactions John Wiley & Sons, New York, 1979）。

以我們常常要進實驗室分析的環境賀爾蒙「雙酚 A」為例，它的構造具有兩個醇基，如下圖所示。其沸點高達攝氏兩百多度，不容易使用較便宜的「氣相層析質譜儀」分析，除非它的含量要非常高才能被儀器看到，但這樣對於一些非常微量的環境樣品，如乾淨的河水或自來水根本無法測到裡面的微量雙酚 A。經過矽烷化後的「雙酚 A」，它的沸點變成只有攝氏一百多度，在「氣相層析質譜儀」的分析感度足足提高了一千倍，因此這種讓有機化合物飛起來的方法，對於沒有昂貴儀器或是過去新儀器尚未發明前的科學家而言，是一個很重要分析手段！



具有兩個醇基的環境賀爾蒙—雙酚 A 結構圖（摘自維基百科）。