這個章節我們將介紹兩個分析化學技術，UV和IR。在往下進行之前，還是建議同學先下載講義檔，可以隨著影片的進展寫下你自己的註記。

好，我們開始，什麼是IR? Infrared Spectroscopy。什麼是Infrared spectroscopy測量的分子特性呢? Infrared屬於電磁波Electromagnetic Radiation的一部分，我們先看一下整個電磁波幅。在整個電磁波幅的範圍，可見光在接近中間的位置。波幅左邊的電磁波能量比較高，而能量跟電磁波的頻率ν成正比。下面有另外一群數列，叫波長wave length，單位是Meter。回到我們剛剛提的可見光，它的範圍，波長最短的波長是380 nm，波長最長的波長是780 nm，nano等於10的負9次方。

這三個波長範圍裡，ultraviolet是在可見光的左邊能量最高，而radio wave是在波幅的最右邊能量最低。Infrared這個部分，緊鄰著可見光，在它的右邊能量略低於可見光。

Infrared的能量能發生什麼作用呢?它跟共價鍵震盪的頻率相當，所以吸收Infrared之後會造成covalent bond的vibration。電磁波都有兩種特性，第一個特性是波的特性。甚麼是波?在一個均勻的介質當中，能量藉由上下擺動來傳遞能量，而上下擺動的方向跟能量行進的方向相互垂直，這是電磁波的特徵。一個來回擺動所行進的距離，運動長度稱為波長，擺動的大小稱為amplitude。

電磁波它的運動速度都是光速，而光速c等於波長λ和頻率ν的乘積。光速的大小是3乘以10的8次方meter per second， ν的單位是Hz，也就是一秒鐘來回擺動的次數。電磁波的第二個特性是particle，光子就是典型的particle。電磁波和光子都是一個一個數的，也就是它有個基本的單位，叫做quantum。因此電磁波都有wave跟particle的雙重特性。

繼續講解quantum的概念，首先它的複數是quanta。它是一種物理特性，它的大小有一個不是0的最小基本單位，而這個物理特性的多寡都是這個最小基本單位的整數倍的乘積。那這個最小單位我們就叫quanta。

我們來計算一下一個光子或電磁波所攜帶的能量。它的能量跟它的頻率成正比。計算的時候要乘上Planck constant，Planck constant的大小是6.6乘以10的負34次方。如果要計算一個默爾的電磁波能量，要把Planck constant乘上Avogadro's number，得到的就是4乘以10的負10次方。把這個數字乘上頻率ν，就是一個默爾的電磁波能量。

接下來我們來講解如何看懂一張Infrared spectrum，下面是一張典型的Infrared光譜。我們先看一下它的橫軸，它是wave number，單位是cm的負1次方，1公分有幾個波的意思。它會反比於wavelength，也就正比於frequency，因此數字越大能量應該就越高。我們看一下它的縱軸，縱軸是transmittance，下面是0，上面是100。我們再看一下IR光譜在整個電磁波譜的位置。

之前提過波譜下面的數列是wavelength，上面的數列是frequency。所以我們應該可以從frequency來轉化成我們的wave number，怎麼算呢?既然wave number是wavelength的倒數，它就等於ν over c (ν/c)。所以我們這邊算出ν跟我們的wave number之間的轉換的公式。所以當頻率是10的12次方的時候，wave number就是33。頻率是10的13次方，wave number就是333。頻率是10的14次方wave number就是3333。我們看一下我們下面的IR光譜，它的大小。從左邊的4000到右邊的500，所以我們的IR光譜應該是整個IR範圍左半邊的這一塊。在我們的IR光譜的左邊還有一小塊叫near Infrared，在它的右邊有比較大的一塊叫far Infrared。

接下來我們會介紹什麼樣的結構會吸收我們的IR能量呢?剛剛有稍微介紹，IR會造成covalent bond的vibration，這是物質的一種特性。當結構vibration的頻率和加入的電磁波的頻率相當的時候，照射的電磁波就可以造成結構的vibration。震盪運動的方式有stretch，例如symmetric stretching。共價鍵一伸一縮的震盪，兩邊一致，所以叫做symmetric。也有antisymmetric stretching，兩側的震盪剛好相反，所以叫做antisymmetric。另外一大類運動叫bending，可以看成是箭腳的變大變小。在分子的平面，箭腳忽大忽小，我們叫in-plane bending。如果和分子的平面垂直，就叫out-of-plane bending。

下面繼續介紹IR光譜的判讀原則。我們先注意看一下它的橫軸的坐標值被分割成了幾個線性坐標區域。例如1000和500之間是線性的，2000和1000之間是線性的，2500和2000之間是線性的，4000和2500之間是線性的。但不同廠商做的儀器，線性區域分割的方式會有些差異。現在把光譜分成幾個區域來做解釋。小於1500的區域叫fingerprint，和質譜的概念一樣。Fingerprint的部分無法做推演，所以通常我們不看這個區域。2000到1500之間的區域，是CO、CN、CC雙鍵vibration所吸收的能量。2850到2000之間的區域，是CN、CC、triple-bond vibration所吸收的能量。最後4000到2800之間，是OH、NH、CH vibration所吸收的能量。

這裡其實根據一個重要的原則，functional group不會因為在化合物的位置不一樣，也不會因為它旁邊的原子不一樣而改變它的IR吸收特性。不同的functional group除了吸收的wave number峰值不一樣外，能吸收的wave number的範圍也是特色。像OH、NH就很寬。CC、CN、triple-bond就很窄。再加上transmittance高低也可有特點。用倒三角的方式來呈現，其實可以看得更清楚，不同functional group訊號的特色，這樣做出來的表應該是更容易對照檢查。這裡的兩個表是老師特別設計的，算是獨創。考試的時候我會附上，不必背。接下來仔細介紹hydrocarbons他們IR的特色。介紹之前先教大家畫幾條重要的參考線。2850、1500、2000。接下來我們看alkane CH訊號，它就在參考線2850的左方。我們再看alkene，它上面的CH訊號大約在3000左右。還有alkyne，它上面的CH訊號約在3300左右。CC double-bond訊號約在1650。CC triple-bond訊號約在2200。除了alkyne上面的CH訊號屬於強訊號之外，其他的四個訊號都屬於中等訊號。

下面我們開始看幾個實際的例子。我們來比較alkane、alkene跟alkyne訊號的差別。這三張光譜分析物都是6個碳的hydrocarbons，但從上到下分別是alkane、alkene跟alkyne。看IR光譜之前別忘了先畫兩條輔助線，1500跟2850。Alkane的訊號除了在2850和3000之間，SP3 carbon和hydrogen的訊號之外，沒有其他特別的訊號。Alkene的訊號有CC double-bond的vibration約在1650左右，強度中等。SP2 carbon、hydrogen的訊號略小於3100，強度中等。再來看看alkyne的訊號，有CC triple-bond的vibration，屬於弱的訊號。SP carbon、hydrogen的訊號約略在3300，屬於強訊號。考試的時候只要會查表，不需要記得這些細節。接下來介紹arenes訊號的特徵。首先是aromatic ring上面SP2 carbon、hydrogen的訊號。它跟一般alkene的訊號很接近，但屬於弱的訊號。還有aromatic ring上CC 一又二分之一 vibration的訊號。

除了benzene之外，都會分裂成跨過1500的兩個中等訊號。我們看看實際的光譜例子。最上面是剛剛看過的alkene IR光譜。輔助線已經先畫好，上面是benzene，下面是toluene。先看到benzene ring裡面CC bond vibration的訊號，它在1500左右。SP2 carbon、hydrogen訊號屬於弱訊號。下面toluene ring分裂成跨過1500的兩個中等訊號。SP2 carbon、hydrogen訊號屬於弱訊號，跟benzene沒有太大的差別。老師的部分也會介紹含氧化物alcohol、aldehyde、ketone的IR光譜。先看alcohol的OH vibration的峰值，它在3400到3600之間，屬於強的寬訊號。跟它很像的還有carboxylic acid裡面的OH基。峰值通常出現在輔助線的右邊。

我們看一下phenol的訊號，OH強而寬的訊號很明顯，ring bonds如預期的跨過1500的兩群訊號。SP2 carbon、hydrogen的弱訊號埋在OH訊號裡面看不到。難得沒有SP3 carbon，所以在2900的位置沒有訊號。這是cyclohexanol的IR光譜。OH stretching的強而寬的訊號很明顯。會有SP3 carbon、hydrogen訊號，但在1500、2000之間沒有吸收的訊號。Aldehyde跟ketone有兩個特別的訊號。

首先是aldehyde上面的碳氫鍵，其實跟之前提過的SP2 carbon、hydrogen訊號一模一樣。CO double bond的訊號大約在1700左右，略在CC double bond的左方，但不一樣的是它屬於強訊號。讓我們舉benzaldehyde當作例子。首先應該要有SP2 carbon、hydrogen的訊號，但記得aldehyde上面的是中等訊號，ring上面的是弱訊號，但位置相當。接下來應該要有CO double bond的強訊號，以及benzene ring上面CC 一又二分之一鍵所造成的兩群訊號。這是hexanone的IR光譜，CO double bond的強訊號是唯一的重要特徵。把剛剛講過的含氧化物放在一起做個比較。應該還記得OH的寬又強的訊號，phenol也有這個訊號。CO double bond的強訊號，aldehyde、ketone都會有。Phenol會有ring bonds的兩群訊號，benzaldehyde也會有ring bonds的這兩群訊號。SP2 carbon、hydrogen的訊號在benzaldehyde的光譜看得到。下面示範怎麼使用IR來區分兩個同分異構物。

他們的化學式都是C3H6O，由他們碳氫數目可以用一個雙鍵來解釋。一個是acetone，雙鍵在CO group上，另外一個是prop-2-en-1-ol，雙鍵在CC上面，另外帶了一個OH基。下面有兩張IR光譜圖，究竟各自對應哪個化合物呢?記得CO雙鍵的特徵嗎?它應該是2000到1500之間的強訊號，比較像下面這張的這個訊號。CC雙鍵的訊號應該是中等強度的訊號，落在類似的區間，但應該是上面這張圖的這個訊號。OH應該要有一個強而寬的訊號介在3000到3500之間，應該是上面這張圖的這個訊號。所以上面這張圖應該是prop-2-en-1-ol，下面這張自然是acetone。當拿到一個未知物，我們也可以從它的IR圖來猜測它的化學結構的特徵。還是先畫上雙輔助線。有SP2 carbon hydrogen的訊號，SP3 carbon hydrogen訊號則相對弱。再加上有ring bonds的訊號，很可能有benzene ring的結構。1700的位置類似CO double bond的強訊號，但因為aldehyde的carbonyl carbon hydrogen的訊號，跟剛剛的SP2 carbon hydrogen訊號完全疊在一起，其實沒辦法區分它究竟是aldehyde還是ketone。這個化合物是phenylacetaldehyde，的確有benzene ring，也帶有一個aldehyde group。但如果真的要用IR鑑定，可以用fingerprint的區域去比對database，就可以找出答案。

再提醒一次，期中考的時候重要的表格都會附給大家，學會查表就好，不必硬要把它背下來。下面這個部分介紹Ultraviolet Spectroscopy。Ultraviolet在電磁波譜的位置，就在可見光的左邊，所以能量比可見光高。吸收的能量，可以讓在bonding orbital或non-bonding orbital的電子，轉到anti-bonding orbital。還記得star這個符號代表anti-bonding orbital。這裡是一張典型的UV吸收光譜，縱軸是absorbance，原點在下方，橫軸是wavelength波長，因為和頻率成反比，所以波長愈短，能量愈高。那麼UV光譜在整個電磁波譜的什麼位置?我們一般測量從200 nm到400 nm的範圍，放回電磁波譜UV的範圍右端的部分，以及一小部分的可見光。吸收波峰一般很寬，我們會以λ max來代。像這張圖是conjugated diene，buta-1,3-diene的吸收光譜，λ max就是217 nm。這裡稍微注意一下，有些考題會問，在UV吸收光譜中有沒有峰值?我們就是拿200 nm當作一個標準。Ultraviolet spectroscopy通常是一種吸收光譜，原子或分子裡的電子會吸收紫外光，從ground state轉換到excited state。像在有機分子裡通常是bonding orbital裡面的電子，像是σ bond的電子，或是π bond的電子，或是long-paired electrons，也叫做non-bonding electrons，或*n* electrons，吸收紫外光的能量後，跑到anti-bonding molecular orbital裡面去。通常是highest occupied MO，簡稱HOMO裡的電子，吸收能量後，跑到lowest unoccupied MO，簡稱LUMO。HOMO-LUMO之間能量差越小，所吸收的波長就越長。

如果問UV spectroscopy究竟在檢查什麼? 它在檢查有機物裡面HOMO跟LUMO之間的energy gap。有哪些HOMO-LUMO transitions可以導致我們UV spectrum當中出現訊號呢?先讓我們看看幾種bonding anti-bonding orbitals的位能高低。從下而上，σ bonding orbital，π bonding orbital，non-bonding orbital，注意*n* orbital比較偏π orbital這邊，π star anti-bonding orbital，σ star anti-bonding orbital。當化合物裡面只有σ bond的時候，σ orbital就是HOMO，σ star就是LUMO，這是第一種HOMO-LUMO transition。如果這個化合物含有氧或氮，就會有long-paired electrons，這是*n*-σ star transition。當化合物有π bond的時候，π orbital就是HOMO，π star就是LUMO，π到π star是第三種transition。

如果這個化合物含氮或氧，就會有電子在*n* orbital裡面，*n*到π star是第四種transition。這四種transitions的energy gaps從左到右剛好從大到小。我們拿一個例子來說明HOMO-LUMO transition。Acetone的CO之間有σ bond也有π bond，因為有π bond，所以它的HOMO應該是π bonding orbital，而LUMO就是π star anti-bonding orbital，而π-π star transition就是它的HOMO-LUMO transition。在UV spectrum裡面會有一個吸收峰，λ max是195 nm，和ethene的165nm來做比較，它的波長比較長，代表energy gap比較小。Acetone是含氧的化合物，有兩對long-paired electrons，落在non-bonding orbitals裡面，會有*n*-π star transition。

在UV吸收光譜中會看到λ max是275nm的吸收峰。*n*-π star transition雖然不強，但對於CO group的分析來講有比較好的鑑別力。讓我們再回來討論π-π star transition的問題，有什麼樣的結構可以縮短HOMO-LUMO之間的energy gap，讓吸收峰的λ max大於200 nm呢?我們看一下buta-1,3-diene它的π-π star transition，它是一個conjugated diene，之前講過原子軌域和分子軌域之間轉換的關係，首先當初有多少原子軌域就會轉換成多少分子軌域，這裡有4個2P atomic orbitals，就會轉化成4個*Ψ* molecular orbitals，或是叫做π molecular orbitals。能量由低而高分別是*Ψ* 1，*Ψ* 2，*Ψ* 3 star，*Ψ* 4 star，在ground state的4個電子都在*Ψ* 1和*Ψ* 2裡面，*Ψ* 2 是HOMO，*Ψ* 3 star 是LUMO，吸收紫外光之後，電子會從*Ψ* 2跑到*Ψ* 3 star，進入所謂的excited state。這個π-π star transition需要紫外光的平均波長為217 nm，跟ethane的165比較起來已經大了許多，也超過200 nm，因此double bond之間的conjugation，似乎可以降低HOMO和LUMO之間的energy gap。接下來我們來看看conjugation對於π bond HOMO-LUMO transition的影響。

從左右是2個碳1個π bond的ethene，接下來是3個polyenes，分別是4個碳2個π bonds，以及6個碳3個π bonds，還有8個碳4個π bonds。Polyenes單雙鍵交錯，鍵跟鍵之間就有交互作用，或叫做conjugation。拿他們的ground state來看，打藍勾的是他們的HOMO，打紅勾的是他們的LUMO，他們的紫外光譜的λ max各別是165，217，258，290 nm。我們看到隨著linear conjugation system的雙鍵數的增加，HOMO-LUMO的energy gap就隨之減少。剛剛也提過，只要有兩個double bonds的conjugation，它的λ max就可以大於200 nm。λ max跟雙鍵的排列方式比較有關係，碳上面的取代機數目影響不大，像這裡多了一個methyl group，λ max還是在220左右。如果把CC double bond變成CO double bond，它是個Enone，λ max還是在220左右。

不同的是，因為是含氧化物，所以會有*n*-π star transition，它的吸收波長是320nm。我們簡單的做個總結，參與conjugation的double bond是越多，HOMO-LUMO transition所需要的紫外光能量就不需要那麼高，波長就可以變長。我們剛剛討論的是linear conjugation對UV吸收光譜的影響，接下來我們看看cyclic conjugation對UV吸收光譜的效應。

還記得我們可以用4-circle畫benzene的cyclic *Ψ* system的分子軌跡連接，還記得原先是non-bonding orbitals的位置，它的上面是anti-bonding orbitals，下面是bonding orbitals。*Ψ* 2，*Ψ* 3是HOMO，*Ψ* 4 star，*Ψ* 5 star是LUMO。HOMO-LUMO transition需要的紫外光波長是203 nm。簡單的說，benzene的cyclic conjugation也可以在吸收光譜上面產生一個λ max大於200的吸收峰。由上面討論我們知道conjugation的雙鍵越多，HOMO-LUMO transition的energy gap就越小，波長就越長。當雙鍵的數目大到一個程度，波長就可以進入可見光的範圍，我們就可以看到顏色。我們舉β-carotene當作例子，你可以數數看它一共有11個雙鍵。進行conjugation之後，它吸收的λ max是455nm在藍光的範圍，所以我們會看到橘黃色。β-carotene是retinol的前驅物，從中間的雙鍵切開，可以得到兩個retinol屬於alcohol。剛剛講的Retinol是Vitamin A的vitamer，所謂vitamer是具有vitamin活性的結構。

等一下會看到Vitamin A可以是alcohol也可以是aldehyde。這裡的化學變化大致出現在retinol，視網膜。我們可以從血液循環得到all-*trans* retinol，經過isomerase的作用得到11-*cis*-retinol，經由NAD-reductase的作用，氧化成11-*cis*-retinol。11-*cis*-retinol結合到opsin上面，形成rhodopsin。Rhodopsin是可以接收可見光的一種蛋白質，吸收光子後它變成了metarhodopsin II。經由光子吸收的能量，metarhodopsin II的11-*cis*-retinol轉變成all-*trans-*retinol。這樣的分子結構變化會讓metarhodopsin II變成可讓ion通過的ion channel誘發視覺神經傳導。之後metarhodopsin II會釋出all-*trans-*retinol，經過isomerase的作用得到11-*cis*-retinol回到visual cycle，也可以經由NAD-reductase的作用氧化成11-*cis*-retinol再從循環系統回來。

我們來看一下剛剛講過的幾種vitamers的化學結構。這是trans (指all-*trans-*retinol)，一種alcohol。經過isomerase作用，再經過氧化會變成*cis*-aldehyde。aldehyde才能接在蛋白質上面，用的是imine間結。接受光子照射後會變成trans的結構打開channel誘發神經傳導，之後再分離成*trans-*isomer和蛋白質opsin。

最後我們看一下怎麼用紫外光吸收的特性來做定量分析。我們先看absorbance的定義，它是入射光incident和穿透光transmission的比值，取log。Transmission越小比值就越大，absorbance就越大。而molar absorptivity，或叫做molar extinction coefficient，是標準化後化合物的特性的一個參數。ε等於absorbance除以molar concentration和path length。我們稍微調動一下，molar concentration就等於absorbance除以ε以及path length。我們這章節就講到這裡，謝謝大家。