

## บทที่ 9

### สเปกโตรสโคปีในสารประกอบอินทรีย์

#### อัลตราไวโอเล็ต สเปกโตรสโคปี

#### (Ultraviolet Spectroscopy)

### 9.1 บทนำ

ปัจจุบัน เทคนิคทางสเปกโตรสโคปีที่สำคัญต่อการหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์ ได้แก่ อัลตราไวโอเล็ต สเปกโตรสโคปี (Ultraviolet spectroscopy) อินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Infrared spectroscopy), โปรตอน- และ คาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโคปี (Nuclear magnetic resonance spectroscopy) และ แมส สเปกโตรเมตรี (mass spectrometry)

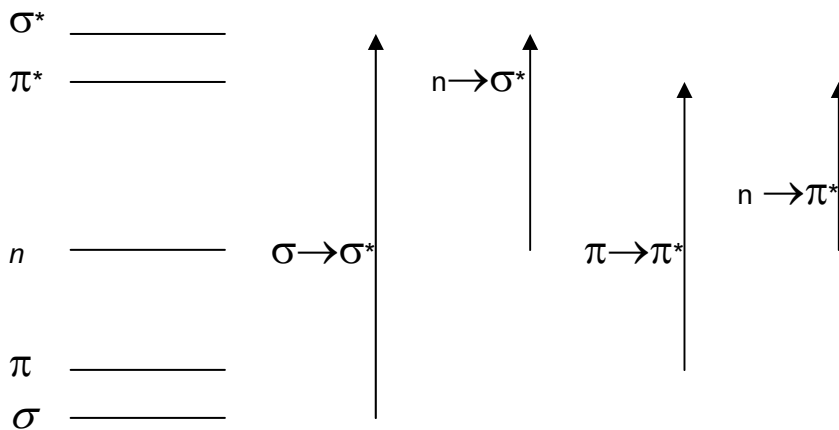
UV สเปกโตรสโคปีให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์เฉพาะกับสารประกอบที่ไม่อิ่มตัวและเป็นสารประกอบที่มีระบบคอนจูเกต เช่น dienes และ polyenes, conjugated enones และ dienones, สารประกอบอะโรเมติก เป็นต้น IR สเปกโตรสโคปีให้ข้อมูลเกี่ยวกับหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุล ส่วน NMR สเปกโตรสโคปีสามารถบอกข้อมูลหลายอย่างที่นำไปสู่การหาสูตรโครงสร้างของสารและ แมส สเปกโตรเมตรีสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับสูตรโมเลกุล น้ำหนักโมเลกุลและยังใช้ยืนยันโครงสร้างของสารได้ด้วย สำหรับการทดลองในหัวข้อสเปกโตรสโคปีนี้ เราจะเน้นการวิเคราะห์ข้อมูลจาก UV, IR และ  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมเท่านั้น

### 9.2 อัลตราไวโอเล็ต สเปกโตรสโคปี

UV สเปกโตรสโคปีให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอน (Electronic transitions) ภายในโมเลกุล ยานของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic radiation) ที่ให้พลังงานสำหรับการเปลี่ยนแปลงสถานะของอิเล็กตรอนอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 200 - 800 นาโนเมตร (nm) อิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนสถานะมี 2 ประเภทคือ (1) อิเล็กตรอนที่ก่อกัมพันธะ (bonding electrons) และ (2) อิเล็กตรอนที่ไม่ก่อกัมพันธะ (non-bonding) ซึ่งได้แก่ อิเล็กตรอนคู่โดด (unpair electrons) ของออกซิเจน ไนโตรเจน แฮโลเจนและซัลเฟอร์

### 9.2.1 การเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอน(Electronic transitions)

การเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนที่เกิดในสารประกอบอินทรีย์ที่สำคัญมี 4 แบบคือ  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  และ  $n \rightarrow \pi^*$  การเปลี่ยนสถานะเหล่านี้ใช้พลังงานแตกต่างกัน (รูปที่ 9.1) สำหรับการเปลี่ยนสถานะ  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  ซึ่งเกิดในสารประกอบอิมิตัวใช้พลังงานมากที่สุด และเกิดที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 200 nm การบันทึกสเปกตรัมของสาร ในย่านต่ำกว่า 200 nm ทำได้ยาก เนื่องจากออกซิเจนดูดกลืนรังสีในย่านนี้ UV-VIS สเปกโตรมิเตอร์ทั่วไปจึงไม่สามารถวัดได้ ทำให้การเปลี่ยนสถานะ  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  ไม่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ การเปลี่ยนสถานะ  $n \rightarrow \sigma^*$  เกิดในสารประกอบอิมิตัวที่มีออกซิเจน ไนโตรเจน และซัลเฟอร์ในโมเลกุล การเปลี่ยนสถานะ  $\pi \rightarrow \pi^*$  เกิดในสารประกอบที่มีพันธะคู่ พันธะสามและอะโรเมติก การเปลี่ยนสถานะทั้งสามแบบที่กล่าวมานี้เป็น allowed transition ส่วนการเปลี่ยนสถานะ  $n \rightarrow \pi^*$  ซึ่งเกิดในสารประกอบคาร์บอนิลเป็น forbidden transition



รูปที่ 9.1 ระดับพลังงานของการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอน

### 9.2.2 กฎของ Beer-Lambert

$$\text{O.D. (optical density)} = A \text{ (Absorbance)} = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$$

$$\epsilon = \frac{A}{cl}$$

$\epsilon$  = molar absorbtivity หรือ molar extinction coefficient

$c$  = ความเข้มข้นของสารละลาย หน่วยเป็นโมลต่อลิตร

$l$  = ระยะทางที่แสงผ่านสารตัวอย่าง หน่วยเป็นซม.

ถ้าค่าของ  $\epsilon > 10^4$  หมายถึงความเข้มของการดูดกลืนรังสีมีค่าสูง

$\epsilon < 10^3$  หมายถึงความเข้มของการดูดกลืนรังสีมีค่าต่ำ

สำหรับ forbidden transition ,  $n \rightarrow \pi^*$  มีค่าต่ำกว่า  $10^2$

ถ้าไม่ทราบน้ำหนักโมเลกุลของสาร ใช้สูตร  $\epsilon_{1\%}^{1\text{cm}} = \frac{A}{cl}$  แทน โดย  $c$  มีหน่วยเป็นกรัม/มล.

$\lambda_{\text{max}}$  คือความยาวคลื่นที่สารมีการดูดกลืนรังสีสูงสุด (ความเข้มสูงสุด) ตัวอย่างเช่น UV สเปกตรัมของ cholestra-3,5-diene (รูปที่ 9.2) มีแถบเกิดที่  $\lambda_{\text{max}}$  234 nm ( $\epsilon$  20,000)

Molar extinction coefficient ( $\epsilon$ ) ของ conjugated dienes และ enones อยู่ในช่วง 10,000 – 20,000 ตัวอย่างในรูปที่ 9.1 Absorbance (A) ที่จุดสุดยอดของพีคคือ 1.2 และความยาวของเซลล์บรรจุสารคือ 1 ซม. ดังนั้น ความเข้มข้นที่ต้องการสำหรับการบันทึกสเปกตรัมนี้คือ

$$c = \frac{A}{l\epsilon} = \frac{1.2}{20,000} = 6 \times 10^{-5} \text{ mole/liter}$$

ซึ่งก็คือ 0.221 มิลลิกรัมต่อ 10 มิลลิเมตรของตัวทำละลาย

ตัวทำละลายที่มักใช้ใน UV สเปกโตรสโคปีคือ 95% ethanol, methanol, น้ำและไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว เช่น hexane, trimethylpentane และ isooctane ไฮโดรคาร์บอน 3 ตัวหลังนี้มักจะต้องทำให้บริสุทธิ์ก่อนเพื่อกำจัดมลทินที่ดูดกลืนแสง UV

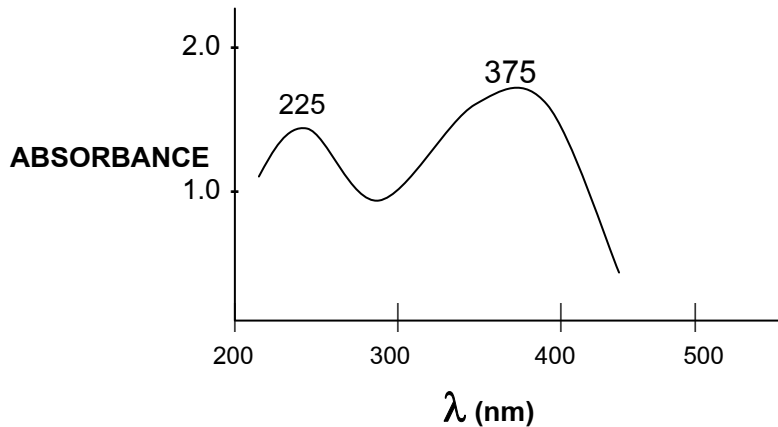
เซลล์บรรจุสารตัวอย่างที่ใช้ในย่านวิซิเบิลทำจากแก้วธรรมดา ส่วนในย่าน UV ใช้เซลล์ทำจาก Quartz เนื่องจากแก้วธรรมดาดูดกลืนแสง UV เซลล์บรรจุสารต้องสะอาดและบริสุทธิ์ เนื่องจากสารเพียงเล็กน้อยก็ให้แถบ UV ได้ แม้แต่รอยนิ้วมือก็เกิดแถบ UV ได้

### 9.2.3 การนำเสนอ UV สเปกตรัม

ปกติ UV สเปกตรัมจะนำเสนอเป็นกราฟโดยพลอตระหว่าง ความยาวคลื่นและ  $\epsilon$  หรือ  $\log_{10}\epsilon$  หรือ พลอตระหว่าง ความยาวคลื่นและ Absorbance

$$\text{โดย } \epsilon = \frac{\text{Absorbance}}{\text{Molar concentration}}$$

อีกวิธีหนึ่งคือ บอกตำแหน่งของความยาวคลื่นที่มีความเข้มสูงสุด (wavelength maximum),  $\lambda_{\max}$  และความเข้มของแถบอาจบอกเป็น  $\epsilon_{\max}$  หรือ  $\log_{10}\epsilon$  หรือ Absorbance (A) ตัวอย่างเช่น UV สเปกตรัมของ 4-Nitroaniline ใน Ethanol เป็นดังนี้ :



$$\lambda_{\max} \ 227 \ , \ A = 1.55 \ ; \ \lambda_{\max} \ 375 \ , \ A = 1.75$$

$$\text{หรือ} \ \lambda_{\max} \ 227 \ , \ \epsilon_{\max} = 1.39 \times 10^4 \ ; \ \lambda_{\max} \ 375 \ , \ \epsilon_{\max} = 1.6 \times 10^4$$

#### 9.2.4 คำศัพท์ที่ใช้อธิบายเกี่ยวกับแถบ UV และ VIS

Chromophore หมายถึงหมู่ฟังก์ชันที่ดูดกลืน UV และ VIS (200-800 nm)

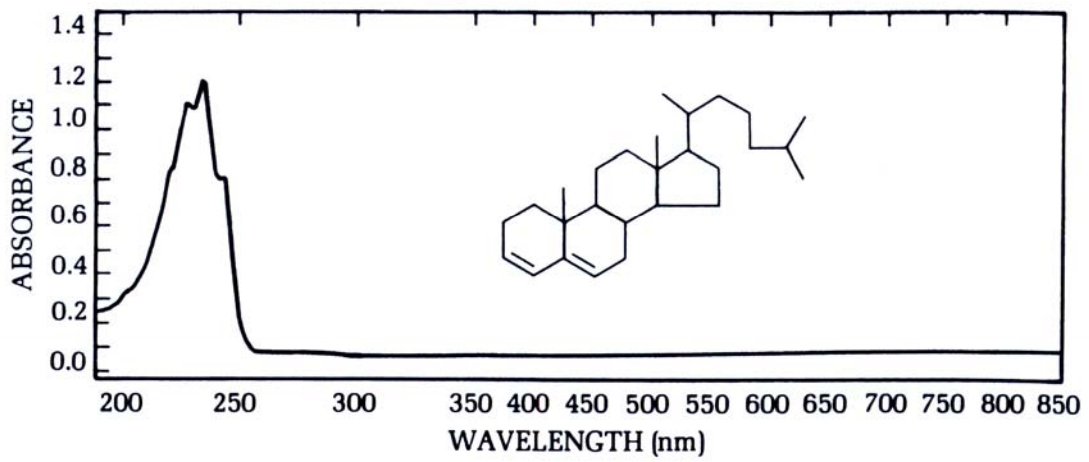
Auxochrome หมายถึงหมู่ฟังก์ชันที่ไม่ดูดกลืน UV และ VIS แต่มีผลทำให้เกิดการเลื่อนตำแหน่งของแถบไปที่ความยาวคลื่นยาวขึ้นหรือสั้นลง ได้แก่ หมู่ที่มีอิเล็กตรอนที่ไม่ก่อพันธะ เช่น  $-\text{OR}$  ,  $-\text{OH}$  ,  $\text{NH}_2$  ,  $\text{NR}_2$  , เฮโลเจน เป็นต้น มาต่อกับระบบ  $\pi$

Bathochromic shift หรือ red shift หมายถึงการเลื่อนตำแหน่งของแถบ UV และ VIS ไปยังตำแหน่งที่มีความยาวคลื่นยาวขึ้น

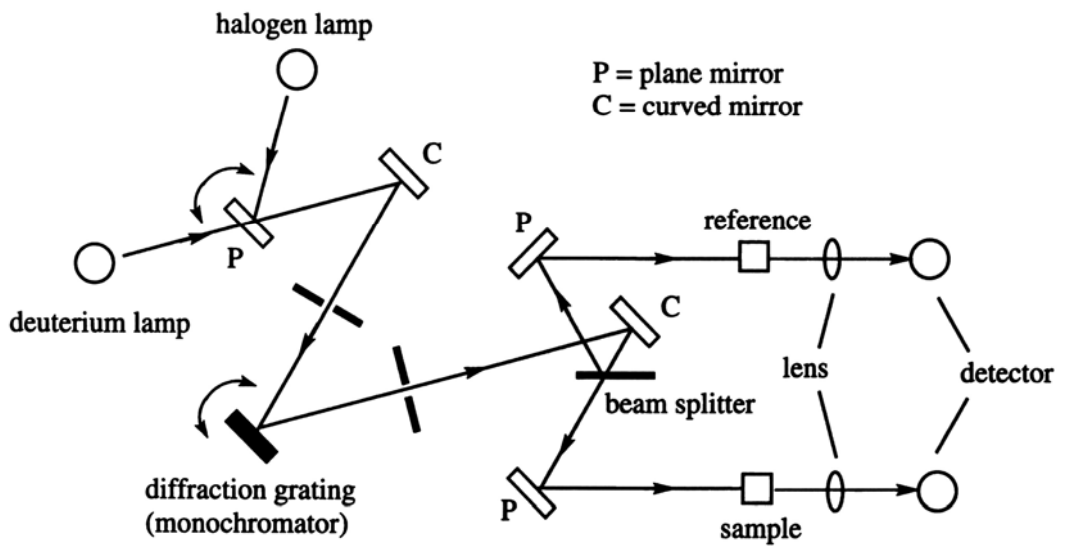
Hypsochromic shift หมายถึงการเลื่อนตำแหน่งของแถบ UV และ VIS ไปยังตำแหน่งที่มีความยาวคลื่นสั้นลง

Hyperchromic shift หมายถึงความเข้มของรังสีที่ดูดกลืนเพิ่มขึ้นกว่าเดิม

Hypochromic shift หมายถึงความเข้มของรังสีที่ดูดกลืนลดลงกว่าเดิม



รูปที่ 9.2 UV สเปกตรัมของ cholesta-3,5,-diene ในmethanol



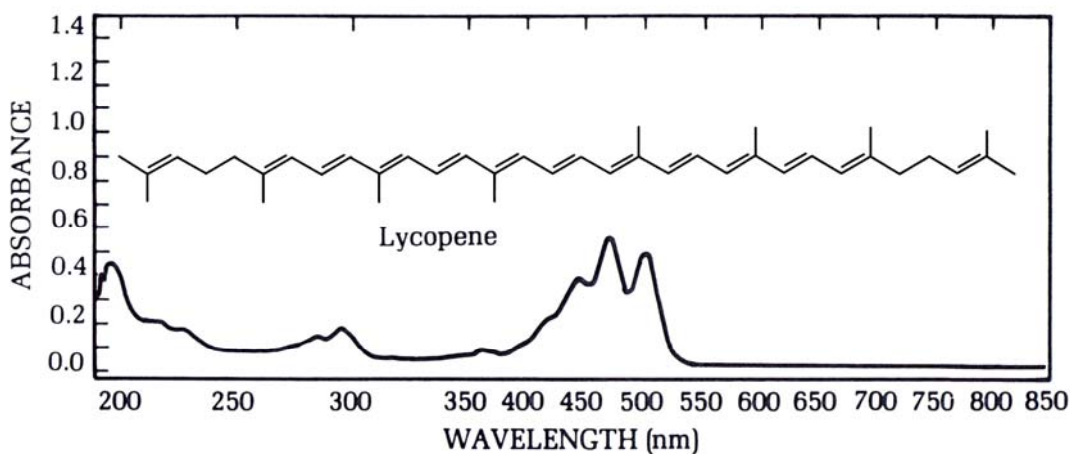
รูปที่ 9.3 Double-beam UV spectrometer

### 9.2.5 UV-VIS สเปกโตรมิเตอร์

UV-VIS สเปกโตรมิเตอร์เป็นแบบลำแสงคู่ (รูปที่ 9.3) โดยลำแสงลำหนึ่งจะผ่านเซลล์สารตัวอย่าง อีกลำหนึ่งผ่านเซลล์สารอ้างอิง สเปกโตรมิเตอร์นี้มีทั้ง deuterium lamp (ให้กำเนิด UV, 200-400 nm) และ tungsten lamp (ให้กำเนิด VIS, 200-400 nm) ลำแสงจากแหล่งกำเนิดจะผ่าน monochromator ซึ่งทำการกระจายแสงออกเป็นความยาวคลื่น แต่ละความยาวคลื่นของแสงที่ออกจาก monochromator จะถูกแยกเป็น 2 ลำ ลำหนึ่งผ่านเซลล์สารตัวอย่าง อีกลำหนึ่งผ่านเซลล์สารอ้างอิง (ซึ่งมักเป็นตัวอย่างที่ละลายสารตัวอย่าง) ลำแสงแต่ละลำจะถูกโฟกัสไปที่เครื่องตรวจจับ (detector) ซึ่งจะวัดอัตราส่วนความเข้มของลำแสงทั้งสอง และความแตกต่างของความเข้มจะถูกเปลี่ยนโดยอัตโนมัติ และพลอตออกมาเป็น Absorbance ที่แต่ละความยาวคลื่น

### 9.3 Dienes และ polyenes

Ethylene มี  $\lambda_{\max}$  163 nm ( $\epsilon$  15,000) และ butadiene มี  $\lambda_{\max}$  217 nm ( $\epsilon$  20,900) ถ้าระบบคอนจูเกตยาวขึ้น ความยาวคลื่นก็ยิ่งยาวขึ้นจนอาจดูดกลืนในย่านวิสิเบิล ตัวอย่างเช่น Lycopene : ซึ่งมี 11 พันธะคู่ที่คอนจูเกตมี  $\lambda_{\max}$  470 nm ( $\epsilon$  185,000) (รูปที่ 9.3) lycopene ดูดกลืนแสงสีน้ำเงินที่ 470 nm จึงมีสีปรากฏเป็นสีส้มสดซึ่งเป็นสีของมะเขือเทศ



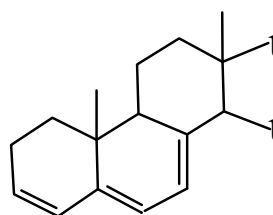
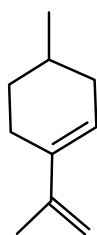
รูปที่ 9.4 UV สเปกตรัมของ lycopene ใน isooctane

Woodward และ Fieser ได้รวบรวมกฎสำหรับการคำนวณค่า  $\lambda_{\max}$  ของ conjugated dienes และ polyenes กฎเหล่านี้แสดงอยู่ในตารางที่ 9.1

ตารางที่ 9.1 กฎสำหรับการคำนวณค่า  $\lambda_{\max}$  ของ conjugated dienes และ polyenes

	Homoannular (cisoid)	heteroannular die (transoid)
Parent	253 nm	214 nm
ค่าเพิ่ม :		
Double bond extending conjugation	30	30
Alkyl substituent or ring residue	5	5
Exocyclic double bond to any ring	5	5
Polar group :-OCOCH <sub>3</sub>	0	0
-OR	6	6
-Cl , -Br	5	5
-NR <sub>2</sub>	60	60

ตัวอย่างการคำนวณค่า  $\lambda_{\max}$  ของ Conjugated dienes และ polyenes :

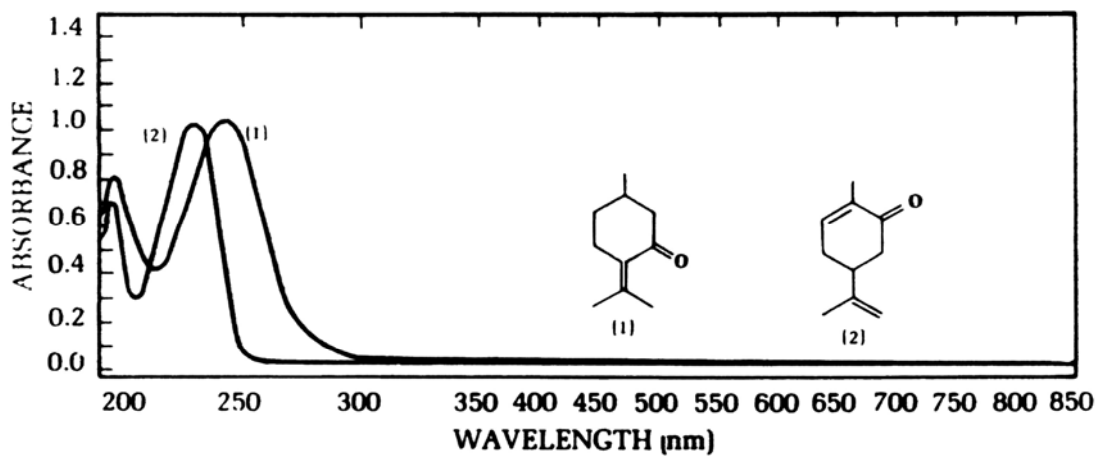


Parent diene	214	nm	Parent homoannular	253	nm
-CH <sub>3</sub>	5		Ring residues (4×5)	20	
Ring residues (2×5)	10		Double bond ext. conj.	30	
$\lambda_{\max}$ (ที่คำนวณได้)	229	nm	exocyclic double bond (2×5)	10	
$\lambda_{\max}$ (ที่วัดได้)	229	nm	$\lambda_{\max}$ (ที่คำนวณได้)	313	nm
			$\lambda_{\max}$ (ที่วัดได้)	315	nm

## 9.4 Enones และ Dienones

Woodward ได้รวบรวมกฎสำหรับการคำนวณค่า  $\lambda_{\max}$  ของ enones และ dienones ซึ่งแสดงอยู่ในตารางที่ 9.2 เนื่องจากค่าต่างๆ ที่แสดงในตารางที่ 9.2 ได้จากการวัดในตัวทำละลาย ethanol ดังนั้น จึงมีตารางที่ 9.3 ไว้เพื่อใช้ในการแก้ไขค่าที่คำนวณได้หากมีการเปลี่ยนแปลงตัวทำละลาย

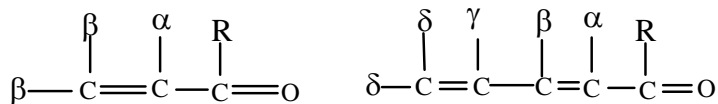
ตัวอย่างสเปกตรัมของ enones ได้แก่ สเปกตรัมของ (1) pulegone และ (2) carvone แสดงอยู่ในรูปที่ 9.5 และการคำนวณค่า  $\lambda_{\max}$  ของสาร 2 ตัวนี้แสดงอยู่ในตารางที่ 9.4 และ 9.5



รูปที่ 9.5 UV สเปกตรัมของ (1) pulegone และ (2) carvone ใน hexane



ตารางที่ 9.2 กฎสำหรับการคำนวณค่า  $\lambda_{\max}$  ของ Conjugated enones และ dienones ใน Ethanol



**Base value :**

Six-membered ring or acyclic parent enone	215 nm
Five-membered ring parent enone	202
Acyclic dienone	245

**ค่าเพิ่ม :**

Double bond extending conjugation		30
R (Alkyl substituent or ring residue)	$\alpha$	10
	$\beta$	12
	$\gamma, \delta$ and higher	18
-OH group	$\alpha$	35
	$\beta$	30
	$\delta$	50
-COCH <sub>3</sub>	$\alpha, \beta, \delta$	6
-OCH <sub>3</sub>	$\alpha$	35
	$\beta$	30
	$\gamma$	17
	$\delta$	31
-Cl	$\alpha$	15
	$\beta$	12
-Br	$\alpha$	25
	$\beta$	30
-NR <sub>2</sub>	$\beta$	95
Exocyclic double bond		5
Homocyclic diene component		39
Solvent correction		variable

$$\lambda_{\text{Max}}^{\text{EtOH}} (\text{ที่คำนวณได้}) = \text{Total nm}$$

**ตารางที่ 9.3** Solvent correction

Solvent	Factor for Correction to Ethanol (nm)
Hexane	+11
Ether	+7
Dioxane	+5
Chloroform	+1
Methanol	0
Ethanol	0
Water	-8

**ตารางที่ 9.4** การคำนวณค่า  $\lambda_{\max}$  ของ Pulegone (ดูรูปที่ 9.5)

Parent enone	215	nm
$\alpha$ - ring residue	10	
$\beta$ - alkyl group(2 methyl groups)	24	
Exocyclic double bond	5	
Solvent correction (hexane)	-11	
$\lambda_{\max}$ (ที่คำนวณได้)	245	nm
$\lambda_{\max}$ (ที่วัดได้)	244	nm

**ตารางที่ 9.5** การคำนวณค่า  $\lambda_{\max}$  ของ Carvone (ดูรูปที่ 9.5)

Parent enone	215	nm
$\alpha$ - alkyl group (methyl)	10	
$\beta$ - ring residue	12	
Solvent correction (hexane)	-11	
$\lambda_{\max}$ (ที่คำนวณได้)	226	nm
$\lambda_{\max}$ (ที่วัดได้)	229	nm

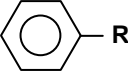
## 9.5 สารประกอบอะโรเมติก

UV สเปกตรัมของเบนซีนประกอบด้วย 3 แถบคือ

1. 184 nm ( $\epsilon$  47,000) (E band) มีความเข้มสูง เกิดจาก allowed transition และเกิดในย่านของ UV สุนัขอากาศ จึงไม่ปรากฏใน UV สเปกตรัมทั่วไป
2. 203.5 nm ( $\epsilon$  7,400) (K band) มีความเข้มต่ำกว่า E band เกิดจาก forbidden transition
3. 254 nm ( $\epsilon$  204) (B band) มีความเข้มต่ำสุด เกิดจาก forbidden transition

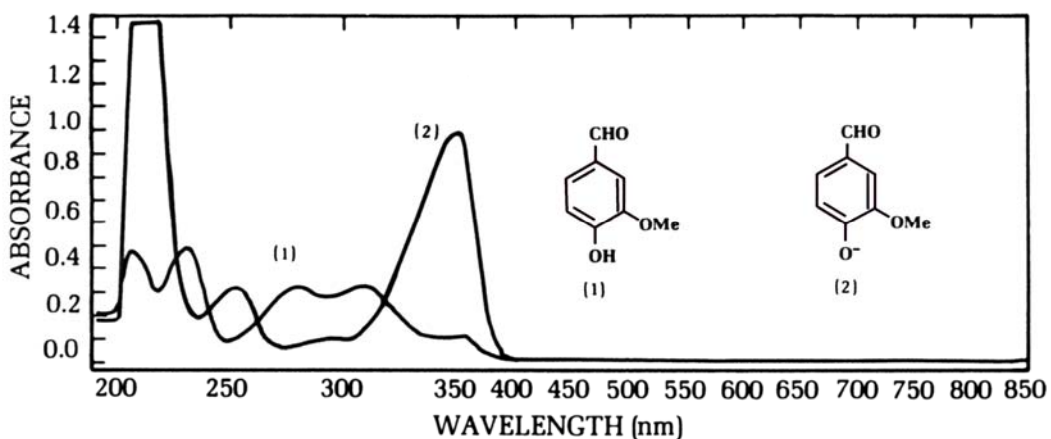
ค่า  $\lambda_{\max}$  ของสารประกอบอะโรเมติกแสดงอยู่ในตารางที่ 9.6

ตารางที่ 9.6 ค่า  $\lambda_{\max}$  ของสารประกอบอะโรเมติก

	K band		B band	
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$
-H	203.5	7,400	254	204
-CH <sub>3</sub>	206.5	7,000	261	225
-Cl	209.5	7,400	263.5	190
-Br	210	7,900	261	192
-OH	210.5	6,200	270	1,450
-O <sup>-</sup>	235	9,400	287	2,600
-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	217.5	6,400	280	1,480
-NH <sub>2</sub>	230	8,600	280	1,430
-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	203	7,500	254	169
-CN	224	13,000	271	1,000
-COOH	230	11,600	273	970
-COCH <sub>3</sub>	245.5	9,600		
-CHO	249.5	11,400		
-NO <sub>2</sub>	268.5	7,800		

ถ้ามีหมู่แอลคิลจับกับเบนซีน จะเกิด bathochromic shift ของ B band เช่น ใน toluene B band จะเลื่อนจาก 254 nm ไปที่ 261 nm และใน hexamethylbenzene จะเลื่อนไปที่ 272 nm ถ้าหมู่แทนที่มีอิเล็กตรอนที่ไม่ก่อพันธะ เช่น ใน chlorobenzene B band จะเลื่อนจาก 254 nm ไปที่ 257 nm, ใน phenol จะเลื่อนไปที่ 270 nm, ใน aniline จะเลื่อนไปที่ 280 nm เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างระบบ  $\pi$  อิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนที่ไม่ก่อพันธะ การเพิ่มอิเล็กตรอนที่ไม่ก่อพันธะ เช่น การเปลี่ยนจาก phenol ไปเป็น phenoxide ion ในเบส K band จะเลื่อน จาก 210.5 nm ไปที่ 235 nm และ B band จาก 270 nm ไปที่ 287 nm (เกิด Bathochromic shift) และ  $\epsilon$  ก็เพิ่มขึ้นด้วย(เกิด hyper-chromic shift) Bathochromic shift และ hyperchromic shift นี้ก็พบในสเปกตรัมของ vanillin ในเบสด้วย (รูปที่ 9.6) การกำจัดอิเล็กตรอนคู่โดดของไนโตรเจนโดยการเติมกรด aniline จะเปลี่ยนเป็น anilinium cation K band จะเลื่อนต่ำลงจาก 230 nm ไปที่ 203 nm และ B band ก็เลื่อนจาก 280 nm ไปที่ 254 nm (รูปที่ 9.7)

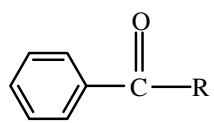
A. I. Scott (1964) ได้คิดค้นกฎสำหรับการคำนวณหาค่า  $\lambda_{max}$  ของ K band ของสารประกอบอะโรเมติกคีโตน แอลดีไฮด์ กรดและเอสเทอร์ในสารละลายเอทานอล กฎเหล่านี้ได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 9.7



รูปที่ 9.6 UV สเปกตรัมของ (1) Vanillin (เป็นกลาง) และ (2) anion ของ vanillin

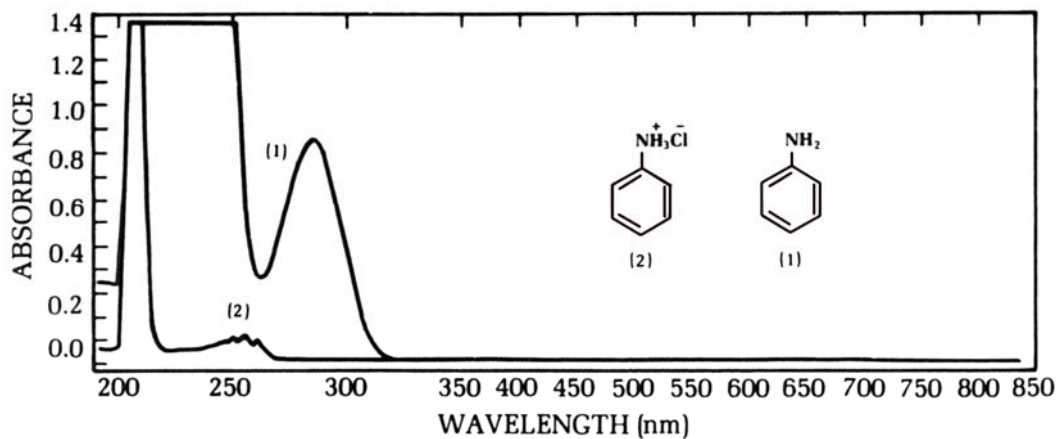
ตารางที่ 9.7 ตารางสำหรับคำนวณค่า  $\lambda_{\max}$  ของสารประกอบอะโรมาติกคาร์บอนิล

Parent chromophore

	R = Alkyl substituent or ring residue	246
	R = OH or OAlkyl	230
	R = H	250

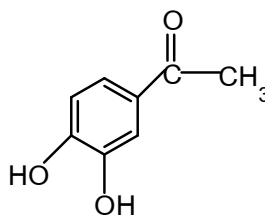
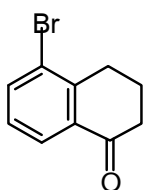
ค่าเพิ่มสำหรับหมู่แทนที่ที่วงเบนซีน

-Alkyl or ring residue	o, m	3
	p	10
-OH, OCH <sub>3</sub> , or OAlkyl	o, m	7
	p	25
-O <sup>-</sup>	o	11
	m	20
	p	78
-Cl	o, m	0
	p	10
-Br	o, m	2
	p	15
-NH <sub>2</sub>	o, m	13
	p	58
-NHCOCH <sub>3</sub>	o, m	20
	p	45
-NHCH <sub>3</sub>	p	73
	o, m	20
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	P	85

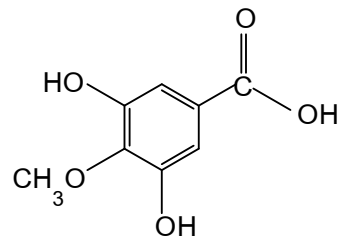
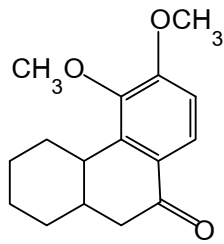


รูปที่ 9.7 UV สเปกตรัมของ (1) aniline และ (2) aniline hydrochloride

ตัวอย่างการคำนวณค่า  $\lambda_{\text{max}}$  ของสารประกอบอะโรมาติกคาร์บอนิล



Parent chromophore	246	nm	Parent chromophore	230	nm
o-ring residue	3		m-OH	14	
m-Br	2		p-OH	25	
$\lambda_{\text{max}}$ (ที่คำนวณได้)	251	nm	$\lambda_{\text{max}}$ (ที่คำนวณได้)	269	nm
$\lambda_{\text{max}}$ (ที่วัดได้)	253	nm	$\lambda_{\text{max}}$ (ที่วัดได้)	270	Nm



Parent chromophore	246	nm	Parent chromophore	230	nm
o-ring residue	3		m-OH(2X7)	14	
m-CH <sub>3</sub>	7		p-OCH <sub>3</sub>	25	
p-CH <sub>3</sub>	25				
$\lambda_{\max}$ (ที่คำนวณได้)	<hr/>	281 nm	$\lambda_{\max}$ (ที่คำนวณได้)	<hr/>	269 nm
$\lambda_{\max}$ (ที่วัดได้)	278	nm	$\lambda_{\max}$ (ที่วัดได้)	270	nm

## การทดลองที่ 9 UV สเปกโตรสโคปี

สารตัวอย่างที่จะบันทึกสเปกตรัม จะต้องอยู่ในรูปสารละลาย การเตรียมสารตัวอย่าง ประกอบด้วยขั้นตอนต่อไปนี้

### การเลือกตัวทำละลาย

ตัวทำละลายประเภทที่มีขั้ว (polar solvents) ที่ใช้กันทั่วไป ได้แก่ 95% EtOH, MeOH และ H<sub>2</sub>O ส่วนตัวทำละลายประเภทที่ไม่มีขั้ว (non-polar solvents) ได้แก่ hexane, cyclohexane, heptane เป็นต้น ตัวทำละลายที่เลือกต้องมีความบริสุทธิ์สูง ละลายสารตัวอย่างได้ดีและต้องเตรียมให้มีความเข้มข้นที่แน่นอน ตัวทำละลายที่ใช้ต้องไม่ดูดกลืนรังสีในย่านเดียวกับสาร

ตารางที่ 9.8 ได้รวบรวมตัวทำละลายและความยาวคลื่นต่ำสุดที่ตัวทำละลายเหล่านี้ยังคงโปร่งใสอยู่

ตารางที่ 9.8 ตัวทำละลายที่ใช้ใน UV สเปกโตรสโคปี

ความยาวคลื่นต่ำสุด		ความยาวคลื่นต่ำสุด	
ตัวทำละลาย	ที่ตัวทำละลายยังโปร่งใส	ตัวทำละลาย	ที่ตัวทำละลายยังโปร่งใส
Acetonitrile	190 nm	n-Hexane	201 nm
Chloroform	240	Methanol	205
Cyclohexane	195	Isooctane	195
1,4 -Dioxane	215	Water	190
95% Ethanol	205	Trimethyl phosphate	210

### เซลล์บรรจุสาร

เซลล์ที่ใช้ในย่าน UV ทำจากควอทซ์หรือซิลิกาหลอมที่ความบริสุทธิ์สูง ส่วนเซลล์ที่ใช้ในย่าน VIS เป็นแก้วธรรมดา ขนาดของเซลล์ที่ใช้กันทั่วไปมีความกว้าง 1.0 ซม.



### การเตรียมสารละลาย

การวิเคราะห์เชิงปริมาณ (quantitative analysis) ต้องชั่งสารอย่างละเอียดและละลายในตัวทำละลายที่มีปริมาณแน่นอน สารละลายที่เตรียมต้องเจือจางมาก สำหรับเซลล์กว้าง 1.0 ซม. บรรจุน้ำละลายได้ถึง 3 มล. เครื่องมือทั่วไปมีความไวสูงสุดเมื่อ absorbance มีค่าประมาณ 1

เราสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของสารได้ถ้าทราบค่า  $\epsilon$  ตัวอย่างเช่น 4-nitroaniline มี  $\lambda_{\max}(\epsilon 13,890)$  น้ำหนักโมเลกุล 138 กำหนดให้  $A = 1.55$

$$\begin{aligned} A &= \epsilon c l \\ c &= \frac{A}{\epsilon l} \\ &= \frac{1.55}{13890} \\ &= 1.12 \times 10^{-4} \text{ โมล/ลิตร} \end{aligned}$$

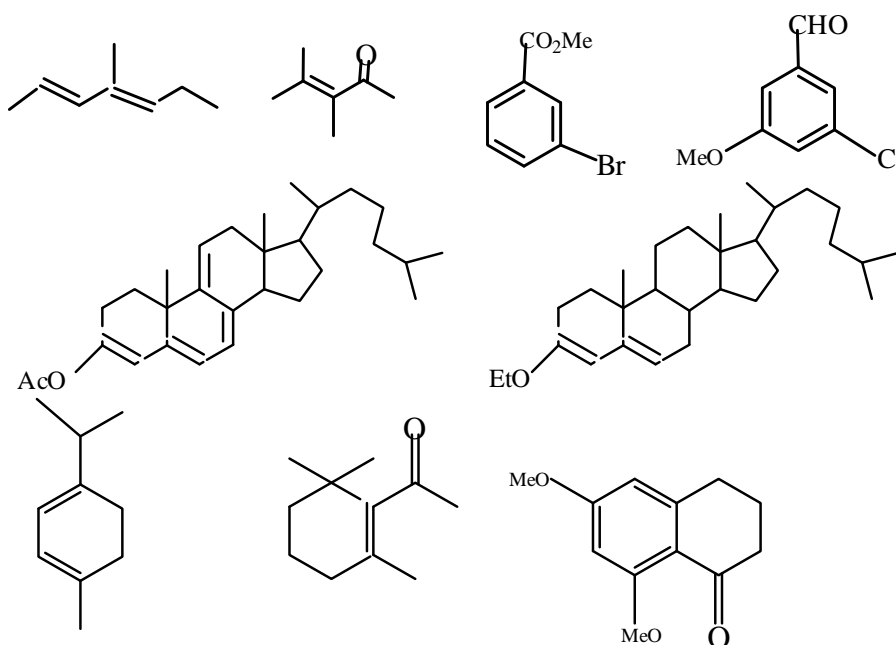
หากเป็นสารตัวอย่างที่ไม่ทราบค่า  $\epsilon$  อาจเริ่มต้นจากความเข้มข้น 0.05% (กรัม/100 มล.) สำหรับโมเลกุลเล็ก

### การบันทึก UV สเปกตรัม

นักศึกษาจะได้รับมอบหมายให้เตรียมสารตัวอย่างซึ่งเป็นสารที่ดูดกลืนรังสี UV ผู้ควบคุมปฏิบัติการจะสาธิตการใช้ UV-VIS สเปกโตรมิเตอร์ นักศึกษาจะได้เรียนรู้การเตรียมสารตัวอย่าง วิธีบันทึกสเปกตรัมและการอ่านค่าของ  $\lambda_{\max}$  และ  $\epsilon$  จากสเปกตรัมตลอดจนวิเคราะห์สเปกตรัมเพื่อหาสูตรโครงสร้างของสาร

## แบบฝึกหัด

- UV สเปกตรัมของ acetone (0.05 M ใน cyclohexane, เซลล์ 1 ซม.) แสดง  $\lambda_{\max}$  ที่ 279 nm โดยมี Absorbance = 0.74 จงหา molar absorptivity,  $\epsilon$  ของ acetone ที่ความยาวคลื่นนี้
- But-3-en-2-one มีแถบ  $\lambda_{\max}$  ที่ 213 และ 320 nm สองแถบนี้เกิดจากการเปลี่ยนสภาวะอะไรและแถบไหนมีค่า  $\epsilon$  สูงกว่า
- จงหาค่า  $\lambda_{\max}$  ของสารประกอบต่อไปนี้



- จงคำนวณค่า molar absorptivity สำหรับสารประกอบต่อไปนี้ที่มีค่า  $\lambda_{\max}$  บันทึกที่ความยาวของเซลล์เท่ากับ 1 ซม.

ความเข้มข้น (มก./ลิตร)	8.9	18.4	14.0
$\lambda_{\max}$ (Å)	257 (1.05)	252 (1.65), 282 (0.22)	252 (1.50) 292 (0.14)