

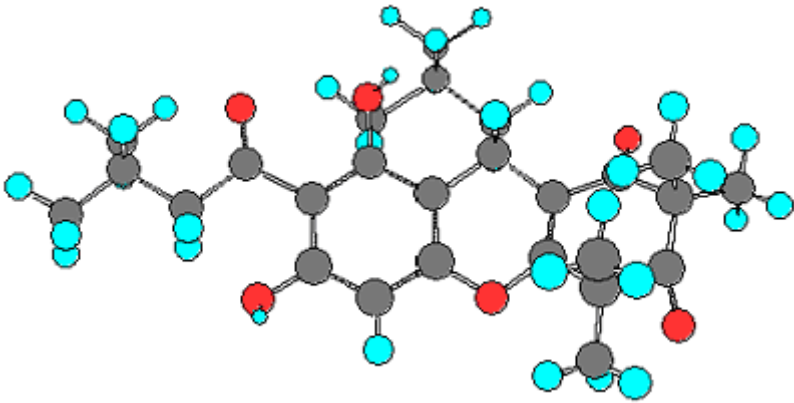
Prof. Dr. Dachriyanus

Analisis Struktur Senyawa Organik Secara Spektroskopi

Lembaga Pengembangan Teknologi Informasi dan Komunikasi
(LPTIK) Universitas Andalas

Analisis Struktur Senyawa Organik Secara Spektroskopi

Dachriyanus



Lembaga Pengembangan Teknologi Informasi dan Komunikasi

LPTIK Universitas Andalas

Analisis Struktur Senyawa Organik Secara Spektroskopi

Dachriyanus

Desain cover/tata letak:

Multimedia LPTIK

ISBN

978-602-60613-5-5 (Elektronik)

Penerbit:

Lembaga Pengembangan Teknologi Informasi dan Komunikasi (LPTIK)
Universitas Andalas
Lantai Dasar Gedung Perpustakaan Pusat Kampus Universitas Andalas Jl. Dr.
Mohammad Hatta Limau Manis, Padang, Sumatera Barat, Indonesia
Web: www.lptik.unand.ac.id
Telp. 0751-775827 - 777049
Email: sekretariat_lptik@unand.ac.id

Hak cipta dilindungi Undang-Undang.

KATA PENGANTAR

Syukur alhamdulillah penulis ucapkan ke hadirat Allah SWT, yang atas rahmat dan hidayah-Nya maka penulis berhasil menyusun Buku **Analisis Struktur Senyawa Organik Secara Spektroskopi**.

Buku ini ditulis karena belum ada buku serupa membahas tentang analisa struktur senyawa organik secara komprehensif dan terpadu. Diharapkan buku yang ditulis berdasarkan pengalaman mengajar dan penelitian-penelitian yang dilakukan oleh penulis selama ini, akan memudahkan mahasiswa dalam bidang Farmasi dan Kimia untuk melakukan penentuan struktur dari suatu senyawa organik.

Buku ini terdiri dari lima bab, dimana pada bagian pertama sepintas dibahas teori dasar spektrofotometer ultraviolet-visibel dan aplikasinya dalam penentuan struktur dan analisa kuantitatif suatu zat, kemudian dilanjutkan dengan spektrofotometer inframerah beserta beberapa contoh dan aplikasinya. Bagian ketiga membahas tentang teori dasar spektrometer massa serta aplikasinya; dan yang ke empat dan ke lima adalah spektrometer RMI proton dan karbon beserta beberapa contoh dan aplikasinya.

Penulis menyadari bahwa buku ajar ini jauh dari sempurna. Oleh sebab itu sangat diharapkan kritik dan saran yang membangun dari rekan-rekan sejawat dan para mahasiswa demi kesempurnaan tulisan ini.

Ucapan terimakasih disampaikan kepada saudari Roza Dianita, S.Farm. Apt dan saudari M. Fauzi A.R. atas bantuannya dalam melakukan editing terhadap buku ini

Semoga buku ini dapat membantu para mahasiswa dalam mempelajari teori dasar dan praktek menganalisa struktur dari spektrum yang didapat

Padang, Mei 2004

Penulis

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR	i
DAFTAR ISI	iii
I. SPEKTROFOTOMETER ULTRAVIOLET DAN VISIBEL (UV-VIS)	1
1.1 Pendahuluan	1
1.2 Instrumentasi	3
1.3 Absorpsi	5
1.4 Hukum Lambert-Beer	8
1.5 Limitasi dari Hukum Lambert-Beer	10
1.6 Penggunaan Spektrum UV-Vis dalam Penentuan Kemurnian	12
1.7 Penggunaan Spektrum UV-Vis dalam Penentuan Bagian dari Struktur	13
1.8 Daftar Pustaka	19
1.9 Latihan	20
II .SPEKTROFOTOMETER INFRAMERAH	21
2.1. Pendahuluan	21
2.2. Bentuk Spektrum Inframerah	23
2.3. Penyebab Terjadinya Serapan Frekuensi IR	24
2.3.1 Peregangan Ikatan (<i>Bond Stretching</i>)	24
2.3.2 Pengerutan Ikatan (<i>Bond Bending</i>)	25
2.4. Cara Menginterpretasikan Spektrum IR	26
2.4.1 Spektrum IR untuk senyawa karboksilat	28
2.4.2 Spektrum IR dari alkohol	30
2.4.3 Spektrum IR dari suatu ester	31
2.4.4 Spektrum IR dari keton	32
2.4.5 Spektrum IR dari asam hidroksi	33
2.4.6 Spektrum IR untuk amin primer	34
2.5. Daerah Sidik Jari Pada Spektrum IR	34
2.5.1 Daerah sidik jari	35
2.5.2 Penggunaan daerah sidik jari	36
2.6. Daftar pustaka	37
2.7. Latihan	37

III. SPEKTROMETER MASSA	39
3.1 Pendahuluan	39
3.2 Tahap-tahap Kerja Spektrometer Massa	41
3.2.1. Ionisasi	41
3.2.2. Akselerasi	42
3.2.3. Defleksi	42
3.2.4. Deteksi	44
3.3. Bentuk Spektrometer Massa	45
3.3.1. Puncak ion molekul (M^+)	46
3.4. Fragmentasi	55
3.4.1 Asal pola fragmentasi	55
3.4.2. Faktor-faktor yang mempengaruhi proses fragmentasi	56
3.4.3. Jenis-jenis fragmentasi umum	57
3.4.4. Fragmentasi senyawa aromatik	63
3.5. Penggunaan spektrum massa untuk membedakan senyawa	64
3.6. Penghitungan dari derajat unsaturasi	66
3.7. Daftar pustaka	69
3.8. Latihan	70
IV. RESONANSI MAGNET INTI PROTON (^1H RMI)	71
4.1. Pendahuluan	71
4.2. Atom Hidrogen sebagai Magnet Kecil	75
4.3. Pengaruh Lingkungan Atom Hidrogen	76
4.4. Bentuk Spektrum ^1H RMI	78
4.4.1. Sinyal	79
4.4.2. <i>Chemical Shifts</i> / Pergeseran Kimia	97
4.4.3. Integrasi	101
4.5. Interpretasi spektrum RMI	102
4.5.1. Menggunakan jumlah total dari kelompok sinyal berdasarkan pergeseran kimia	102
4.5.2. Penggunaan chemical shifts (pergeseran kimia)	103
4.5.3. Menggunakan integrasi	107
4.6. Daftar pustaka	108
4.7. Latihan	109

V. RESONANSI MAGNET INTI KARBON (^{13}C RMI)	111
5.1. Pendahuluan	111
5.2. Pergeseran kimia (Chemical shift, δ)	111
5.3. Integrasi	118
5.4. Spin-spin kopling	118
5.5. Teknik DEPT	120
5.5.1. Prinsip DEPT Spektroskopi	121
5.5.2. Interpretasi spektrum DEPT	122
5.6. Daftar pustaka	123
5.7. Latihan	124
5.8. Contoh analisis senyawa dari gabungan berbagai data spektrum	126
Indeks	132

BAB I. SPEKTROFOTOMETER ULTRA-VIOLET DAN VISIBEL (UV-VIS)

Bab ini mendeskripsikan mengenai spektrum UV-Vis dan bagaimana spektrum ini didapatkan dari eksitasi elektron pada kulit terluar pada suatu senyawa atau atom, serta kegunaan utamanya dalam analisa kuantitatif dari suatu larutan. Setelah menyelesaikan bab ini diharapkan mahasiswa mampu menggunakan spektrometer UV-Vis untuk analisa senyawa organik

Spektrofotometer UV-VIS pada umumnya digunakan untuk :

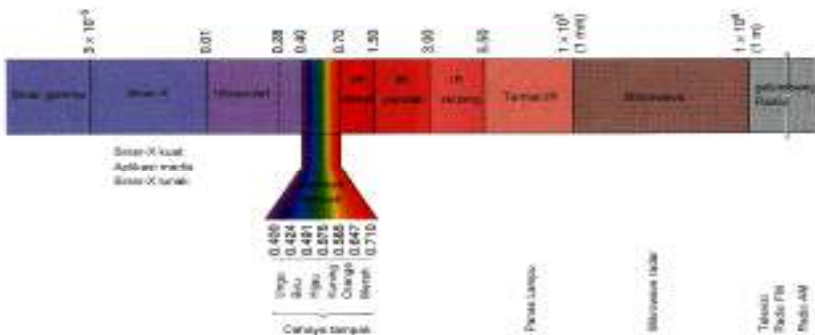
1. Menentukan jenis kromofor, ikatan rangkap yang terkonyugasi dan auksokrom dari suatu senyawa organik
2. Menjelaskan informasi dari struktur berdasarkan panjang gelombang maksimum suatu senyawa
3. Mampu menganalisis senyawa organik secara kuantitatif dengan menggunakan hukum Lambert-Beer.

1.1. Pendahuluan

Spektrofotometer UV-Vis adalah pengukuran panjang gelombang dan intensitas sinar ultraviolet dan cahaya tampak yang diabsorpsi oleh sampel. Sinar ultraviolet dan cahaya tampak memiliki energi yang cukup untuk mempromosikan elektron pada kulit terluar ke tingkat energi yang lebih tinggi. Spektroskopi UV-Vis biasanya digunakan untuk molekul dan ion anorganik atau kompleks di dalam larutan. Spektrum UV-Vis mempunyai bentuk yang lebar dan hanya sedikit informasi tentang struktur yang bisa didapatkan dari spektrum ini. Tetapi spektrum ini sangat berguna untuk pengukuran secara kuantitatif. Konsentrasi dari analit di dalam larutan bisa ditentukan dengan mengukur absorbansi pada panjang gelombang tertentu dengan menggunakan hukum Lambert-Beer .

Sinar ultraviolet berada pada panjang gelombang 200-400 nm sedangkan sinar tampak berada pada panjang gelombang 400-800 nm. Gambar 1.1 dibawah ini adalah gambar daerah dari beberapa spektrum elektromagnetik.

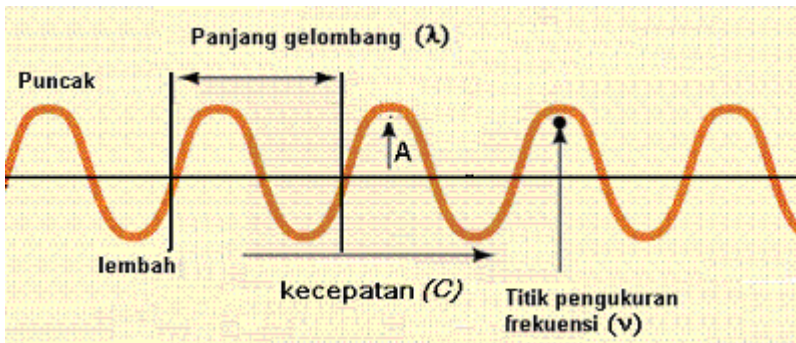
1. Spektrofotometer ultraviolet dan visibel (UV-Vis)



Gambar 1.1. Daerah panjang gelombang elektromagnetik

Panjang gelombang (λ) itu sendiri adalah jarak antara satu lembah dan satu puncak seperti gambar dibawah ini, sedangkan frekuensi adalah kecepatan cahaya dibagi dengan panjang gelombang (λ). Bilangan gelombang (ν) adalah satu satuan per panjang gelombang. Amplitudo gelombang adalah disturban maksimum dari garis horizontal (Gambar 1.2).

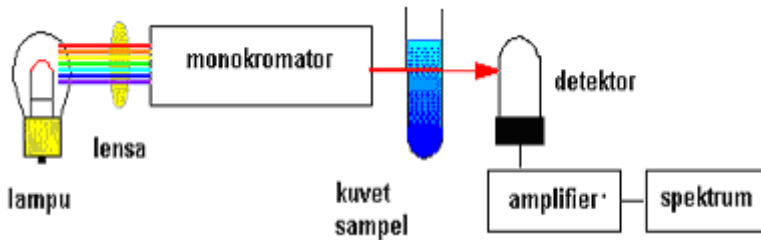
$$\lambda = c/\nu \text{ atau } \nu = c/\lambda$$



Gambar 1.2 Gelombang

I.2. Instrumentasi

Sebagai sumber cahaya biasanya digunakan lampu hidrogen atau deuterium untuk pengukuran uv dan lampu tungsten untuk pengukuran pada cahaya tampak. Panjang gelombang dari sumber cahaya akan dibagi oleh pemisah panjang gelombang (*wavelength separator*) seperti prisma atau monokromator. Spektrum didapatkan dengan cara scanning oleh *wavelength separator* sedangkan pengukuran kuantitatif bisa dibuat dari spektrum atau pada panjang gelombang tertentu. Skema 1.3 dibawah ini adalah skema alat spektrofotometer UV-Vis yang memiliki sumber cahaya tunggal, dimana sinyal pelarut dihilangkan terlebih dahulu dengan mengukur pelarut tanpa sampel, setelah itu larutan sample dapat diukur. Gambar 1.4 adalah contoh alat spektrofotometer UV-Vis yang memiliki sumber cahaya tunggal (*single beam*)



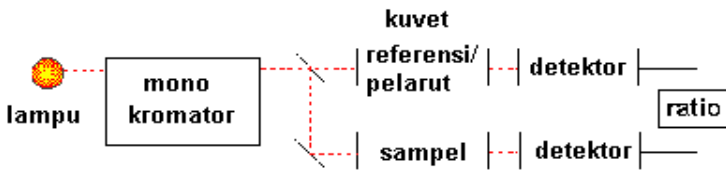
Gambar 1.3 Skema alat spektrofotometer UV-Vis *single-beam*



Gambar 1.4 Spektrofotometer UV-Vis *single-beam* (Spectronic 21)

1. Spektrofotometer ultraviolet dan visibel (UV-Vis)

Gambar 1.5 adalah skema alat spektrofotometer UV-Vis yang memiliki sumber cahaya ganda (*double beam*). Pada alat ini larutan sampel dimasukkan bersama-sama dengan pelarut yang tidak mengandung sampel. Alat ini lebih praktis dan mudah digunakan serta memberikan hasil yang optimal. Gambar 1.6 adalah contoh alat spektrofotometer UV-Vis yang memiliki sumber cahaya ganda.



Gambar 1.5 Skema alat spektrofotometer UV-Vis *double-beam*

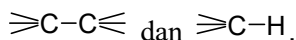


Gambar 1.6 Spektrofotometer UV-Vis *double-beam*

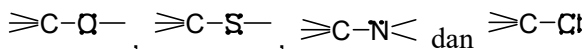
1.3 Absorpsi

Ketika suatu atom atau molekul menyerap cahaya maka energi tersebut akan menyebabkan tereksitasinya elektron pada kulit terluar ke tingkat energi yang lebih tinggi. Tipe eksitasi tergantung pada panjang gelombang cahaya yang diserap. Sinar ultraviolet dan sinar tampak akan menyebabkan elektron tereksitasi ke orbital yang lebih tinggi. Sistem yang bertanggung jawab terhadap absorpsi cahaya disebut dengan kromofor.

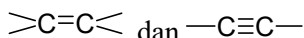
Kromofor yang menyebabkan eksitasi dari σ ke σ^* adalah sistem yang mempunyai elektron σ pada orbital molekul. Senyawa-senyawa yang hanya mempunyai orbital σ adalah senyawa organik jenuh yang tidak mempunyai pasangan elektron bebas. Transisi dari σ ke σ^* ini akan menghasilkan serapan pada λ_{maks} sekitar 150 nm, yang diberikan oleh :



Transisi dari n ke σ^* menyerap pada λ_{maks} kecil dari 200 nm, yang diberikan oleh sistem yang mempunyai elektron yang tidak berikatan dan adanya orbital σ pada molekul. Senyawa-senyawa yang hanya mengandung n dan orbital σ pada molekul adalah senyawa organik jenuh yang mengandung satu atau lebih pasangan elektron bebas di dalam molekul, seperti :

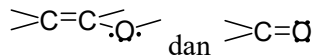


Kromofor yang memberikan transisi dari π ke π^* menyerap pada λ_{maks} kecil dari 200 nm (tidak terkonyugasi). Kromofor ini merupakan tipe transisi dari sistem yang mengandung elektron π pada orbital molekulnya. Contoh kromofor yang mempunyai orbital π adalah :

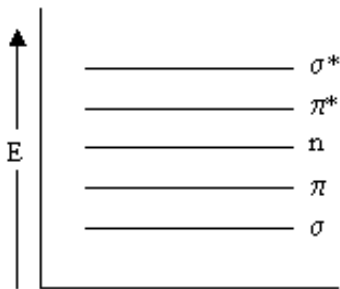


1. Spektrofotometer ultraviolet dan visibel (UV-Vis)

Sedangkan kromofor yang memberikan transisi dari n ke π^* memberikan serapan pada λ_{maks} 300 nm. Contoh kromofor yang memberikan transisi ini adalah

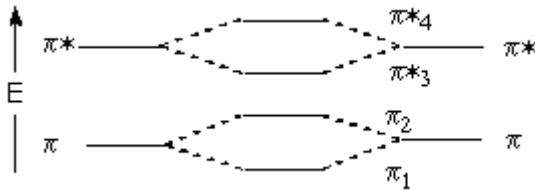


Berdasarkan energi yang dibutuhkan, maka transisi dari σ ke σ^* membutuhkan energi yang paling besar. Hubungan antara energi yang dibutuhkan untuk eksitasi dari keadaan dasar ke keadaan transisi bisa dilihat Gambar 1.7 di bawah ini



Gambar 1.7 Hubungan antara energi dan transisi elektron

Seperti terlihat pada Gambar 1.8, untuk senyawa yang mempunyai sistem konyugasi, perbedaan energi antara keadaan dasar dan keadaan tereksitasi menjadi lebih kecil sehingga penyerapan terjadi pada panjang gelombang yang lebih besar.



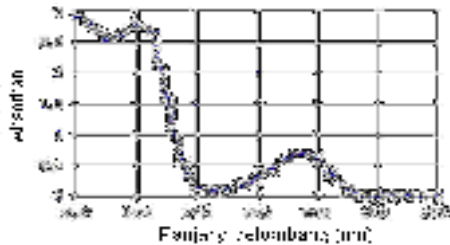
Gambar 1.8 Gambar hubungan antara energi dan transisi elektron pada ikatan rangkap terkonyugasi

Beberapa istilah penting :

- **Kromofor**; merupakan gugus tak jenuh (pada ikatan kovalen) yang bertanggung jawab terhadap terjadinya absorpsi elektronik (misalnya C=C, C=O, dan NO₂).
- **Auksokrom**; merupakan gugus jenuh dengan adanya elektron bebas (tidak terikat), dimana jika gugus ini bergabung dengan kromofor, akan mempengaruhi panjang gelombang dan intensitas absorban.
- **Pergeseran Batokromik**; merupakan pergeseran absorban ke daerah panjang gelombang yang lebih panjang karena adanya substitusi atau efek pelarut.
- **Pergeseran Hipsokromik**; merupakan pergeseran absorban ke daerah panjang gelombang yang lebih pendek karena adanya substitusi atau efek pelarut.
- **Efek Hiperkromik**; merupakan peningkatan intensitas absorban.
- **Efek Hipokromik**; merupakan penurunan intensitas absorban.

Spektrum yang dihasilkan dari spektrofotometer UV-Vis dapat dilihat pada Gambar 1.9 dibawah ini. Spektrum serapan cahaya merupakan fungsi dari panjang gelombang. Pengukuran konsentrasi dari absorban suatu senyawa bisa dilakukan dengan memakai hukum Lambert-Beer.

1. Spektrofotometer ultraviolet dan visibel (UV-Vis)



Gambar 1.9 Bentuk spektrum UV

1.4 Hukum Lambert-Beer

Hukum Lambert-Beer (Beer's law) adalah hubungan linearitas antara absorban dengan konsentrasi larutan analit. Biasanya hukum Lambert-beer ditulis dengan :

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C$$

A = absorban (serapan)

ϵ = koefisien ekstingsi molar ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

b = tebal kuvet (cm)

C = konsentrasi (M)

Pada beberapa buku ditulis juga :

$$A = E \cdot b \cdot C$$

E = koefisien ekstingsi spesifik ($\text{ml g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

b = tebal kuvet (cm)

C = konsentrasi (gram/100 ml)

Hubungan antara E dan ϵ adalah :

$$E = \frac{10 \cdot \epsilon}{\text{massa molar}}$$

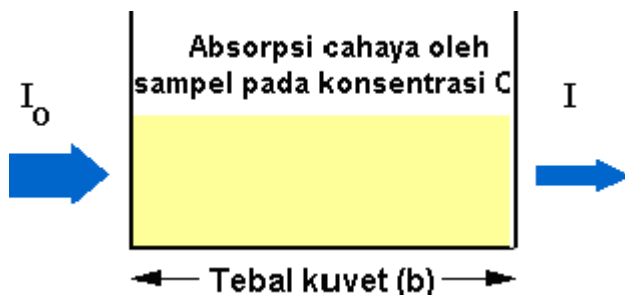
Pada percobaan, yang terukur adalah transmittan (T), yang didefinisikan sebagai berikut :

$$T = I / I_0$$

I = intensitas cahaya setelah melewati sampel

I_0 = adalah intensitas cahaya awal

(Lihat gambar 1.9)



Gambar 1.10 Absorpsi cahaya oleh sampel

Hubungan antara A dan T adalah

$$A = -\log T = -\log (I / I_0)$$

Contoh soal:

1. Suatu senyawa mempunyai serapan maksimum pada 235 nm dengan 20% cahaya yang dapat dilewatkan atau ditransmisikan oleh senyawa ini. Diketahui bahwa senyawa ini mempunyai konsentrasi 2.0×10^{-4} molar dengan ketebalan sel 1 cm. Berapa koefisien ekstingsi molar senyawa ini pada λ 235?

Jawab :

Diket : $T = 20\% = 0.2$ $A = -\log T = -\log 0.20 = 0.7$

$b = 1$

$c = 2.0 \times 10^{-4}$ molar

$$A = -\log T = \epsilon \cdot b \cdot c$$

$$0.7 = \epsilon \cdot 1 \cdot 2.0 \times 10^{-4}$$

$$\epsilon = 0.7 / (2.0 \times 10^{-4})$$

$$\epsilon = 3.5 \times 10^3$$

1. Spektrofotometer ultraviolet dan visibel (UV-Vis)

2. Nilai ϵ_{maks} anilin pada λ_{maks} 280 nm adalah 1430. Suatu larutan anilin di dalam air memberikan transmittan 30% dengan ketebalan sel 1 cm. Berapa milligram anilin yang dibutuhkan untuk menyiapkan 100 ml larutan ini?

Jawab :

Diket :

$$T = 30\% = 0.3 \qquad A = -\log T = -\log 0.3 = 0.52$$
$$b = 1$$
$$\epsilon = 1430$$
$$\text{BM aniline} = 93$$
$$A = -\log T = \epsilon \cdot b \cdot c$$
$$0.52 = 1430 \cdot 1 \cdot c$$
$$c = 0.52 / 1430$$
$$c = 3.6 \times 10^{-4} \text{ mol/liter}$$

Jumlah anilin yang dibutuhkan untuk 1 liter pelarut adalah

$$3.6 \times 10^{-4} \times 93 = 0.034 \text{ gram}$$

untuk 100 ml dibutuhkan

$$0.1 \times 0.034 \text{ gram} = 0.0034 \text{ gram} = 3.4 \text{ mg}$$

1.5. Limitasi dari hukum Lambert-Beer

Hukum Lambert-Beer terbatas karena sifat kimia dan faktor instrumen. Penyebab non linearitas ini adalah :

- Deviasi koefisien ekstingsi pada konsentrasi tinggi ($>0.01\text{M}$), yang disebabkan oleh interaksi elektrostatik antara molekul karena jaraknya yang terlalu dekat
- Hamburan cahaya karena adanya partikel dalam sampel
- Fluoresensi atau fosforesensi sampel
- Berubahnya indeks bias pada konsentrasi yang tinggi
- Pergeseran kesetimbangan kimia sebagai fungsi dari konsentrasi

- Radiasi non-monokromatik; deviasi bisa dikurangi dengan menggunakan bagian yang datar pada absorban yaitu pada panjang gelombang maksimum.
- Kehilangan cahaya

Instrumen modern bisa menampilkan data dalam persen transmitan, T atau absorban, A . Untuk menentukan konsentrasi analit, bisa dilakukan dengan mengukur banyaknya cahaya yang diabsorpsi sampel dengan menggunakan hukum Beer. Jika koefisien ekstingsi molar tidak diketahui, maka konsentrasi bisa diukur dengan menggunakan kurva kalibrasi absorban vs konsentrasi dari larutan standar yang dibuat. Larutan standar dibuat dalam berbagai konsentrasi yang terukur, kemudian diukur absorbannya. Setelah itu dibuat hubungan antara konsentrasi dengan absorban (Gambar 1.10). Atau dapat juga dengan mencari koefisien ekstingsi molar (ϵ) dari larutan standar tersebut dengan memakai persamaan garis lurus.

$$Y = a.b.X$$

$Y = \Sigma A$ per banyak sampel

$X = \Sigma C$ per banyak sampel

$b =$ tebal kuvet

$a = \epsilon =$ koefisien ekstingsi molar



Gambar 1.11 Kurva kalibrasi

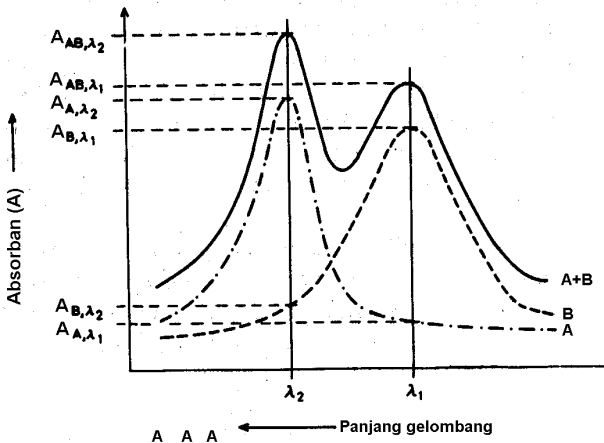
1.6. Penggunaan spektrum UV-Vis dalam penentuan kemurnian

Absorpsi maksimum campuran beberapa senyawa merupakan jumlah dari absorpsi masing-masing senyawa tersebut. Hal ini dapat digunakan untuk pemeriksaan kemurnian suatu senyawa. Sebagai contoh, jika suatu senyawa A dan B bercampur, maka bentuk spektrum yang dihasilkan merupakan gabungan dari masing-masing spektrum kedua senyawa tersebut. Dalam hal ini, konsentrasi masing-masing senyawa bisa dihitung dengan menggunakan rumus

$$A_{AB, \lambda_1} = A_{A, \lambda_1} + A_{B, \lambda_1}$$

$$A_{AB, \lambda_2} = A_{A, \lambda_2} + A_{B, \lambda_2}$$

Dengan mengetahui koefisien ekstingsi molar masing-masing senyawa, dan dengan menggunakan hukum Lambert-Beer, maka dapat diketahui konsentrasi masing-masing senyawa. Hal yang sama juga bisa dilakukan untuk menganalisa campuran tiga buah senyawa.



Contoh :

Zat A dan B dengan konsentrasi masing-masing 0.01 % memberikan serapan pada λ 230 = 0.8 dan pada λ 380 = 0.2, sedangkan zat B menyerap pada λ 230 = 0.2 dan λ 380 = 0.5 Hitunglah serapan campuran sama banyak kedua zat ini.

Jawab : Jika zat A dan B dicampurkan sama banyak, maka konsentrasi keduanya akan menjadi setengahnya.

Koefisien konsentrasi spesifik masing-masing senyawa adalah :

$$E_{A,\lambda 230} = 0.8/(0.01/100) = 8000 \quad E_{A,\lambda 380} = 0.2/(0.01/100) = 2000$$

$$E_{B,\lambda 230} = 0.2/(0.01/100) = 2000 \quad E_{B,\lambda 380} = 0.5/(0.01/100) = 5000$$

$$\begin{aligned} A_{A,B,\lambda 230} &= E_{A\lambda 230} \cdot b \cdot C + E_{B\lambda 230} \cdot b \cdot c \\ &= (8000 \cdot 1 \cdot 0.00005) + (2000 \cdot 1 \cdot 0.00005) \\ &= 0.4 + 0.1 = 0.5 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_{A,B,\lambda 380} &= E_{A\lambda 380} \cdot b \cdot C + E_{B\lambda 380} \cdot b \cdot c \\ &= (2000 \cdot 1 \cdot 0.00005) + (5000 \cdot 1 \cdot 0.00005) \\ &= 0.1 + 0.25 = 0.35 \end{aligned}$$

1.7. Penggunaan spektrum UV-Vis dalam penentuan bagian dari struktur

Pergeseran batokromik terjadi ketika panjang dari sistem terkonyugasi meningkat. Pergeseran ini juga terjadi ketika suatu sistem terkonyugasi memiliki atau terikat pada suatu gugus fungsi. Besarnya pergeseran ini bisa diramalkan dengan cara menentukan gugus induk (*parent system*). Sebagai contoh :

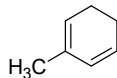
1. Spektrofotometer ultraviolet dan visibel (UV-Vis)

Tabel 1.1 Penambahan serapan maksimum dari gugus diena

Serapan maksimum dari sistem induk diena adalah	217 nm
Penambahan panjang gelombang sebanyak yang tertera akan terjadi jika :	
Sistem diena pada cincin	36 nm
Memiliki substituen alkil atau residu cincin	5 nm
Ikatan rangkap diluar cincin	5 nm
Penambahan ikatan rangkap	30 nm
Auksokrom -O-asil	0 nm
-O-alkil	6 nm
-S-alkil	30 nm
-Cl, -Br	5 nm
-N-alkil ₂	60 nm

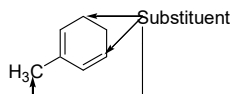
Contoh :

1. Berapa substituen yang melekat pada ikatan rangkap dari molekul dibawah ini? Berapa banyak eksosiklik ikatan rangkap?

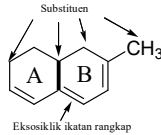


Jawab :

1. Ada 3 substituen yang melekat pada ikatan rangkap
2. Tidak ada eksosiklik ikatan rangkap

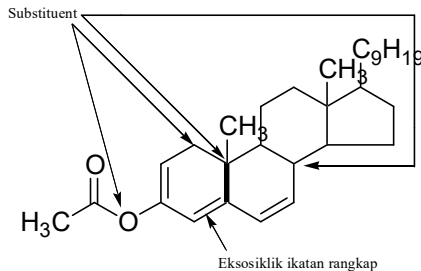


2. Berapa banyak substituen yang melekat pada ikatan rangkap dari sistem terkonyugasi senyawa dibawah ini? Apakah ada eksosiklik ikatan rangkap? Hitung serapan maksimum dari senyawa ini.



Jawab :

1. Ada 4 substituen pada ikatan rangkap terkonyugasi
 2. Ada 1 eksosiklik ikatan rangkap (ikatan rangkap eksosiklik terhadap cincin A)
 3. Sistem induk 217 nm
 Cincin diena homo anular 36 nm
 Ikatan rangkap eksosiklik (1 x 5) 5 nm
 Alkil sustituen (4 x 5) 20 nm
 Penambahan sistem terkonyugasi 30 nm
 Kalkulasi serapan maksimum senyawa adalah 308 nm
3. Hitung serapan maksimum senyawa ini



1. Spektrofotometer ultraviolet dan visibel (UV-Vis)

Jawab

Sistem induk	217 nm
Sistem cincin homo anular	36 nm
Ikatan rangkap eksosiklik (1 x 5)	5 nm
Alkil substituen (3 x 5)	15 nm
Substituen (OCOCH ₃)	0 nm
Ekstention dari sistem terkonyugasi	30 nm
Kalkulasi serapan maksimum senyawa adalah	303 nm

Spektrum ultraviolet dari benzena menunjukkan beberapa jenis pita serapan. Substitusi cincin dengan gugus-gugus yang mempunyai elektron bebas atau elektron π akan menyebabkan pergeseran ke arah panjang gelombang yang lebih besar (efek batokromik). Untuk disubstitusi benzena, prediksi panjang gelombang maksimum tidak selalu bisa dilakukan. Ada 2 aturan yang bisa digunakan dalam memprediksikan perubahan panjang gelombang :

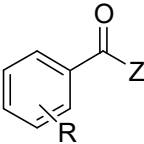
1. Ketika terjadi disubstitusi oleh gugus penarik elektron ($-\text{NO}_2$, karbonil) dan gugus penolak elektron ($-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{X}$) pada posisi *para* satu dengan lainnya maka akan terjadi pergeseran merah/pergeseran batokromik
2. Ketika suatu gugus penarik elektron dan penolak elektron berada pada posisi *meta* atau *ortho* satu sama lainnya, spektrum hanya akan berbeda sedikit dari masing-masing monosubstitusi benzenanya. Hal yang sama terjadi ketika dua buah gugus penarik elektron atau penolak elektron berada pada posisi *para* satu sama lainnya

Tabel 1.2 Serapan maksimal dari substitusi benzena Ph-R

R	λ_{maks} nm (ϵ)(pelarut H ₂ O atau MeOH)					
-H	203	(7400)	254	(204)		
-NH ₃ ⁺	203	(7500)	254	(160)		
-Me	206	(7000)	261	(225)		
-I	207	(7000)	257	(700)		
-Cl	209	(7400)	263	(190)		
-Br	210	(7900)	261	(192)		
-OH	210	(6200)	270	(1450)		
-OMe	217	(6400)	269	(1480)		
-SO ₂ NH ₂	217	(9700)	264	(740)		
-CN	224	(13000)	271	(1000)		
-CO ₂ ⁻	224	(8700)	268	(560)		
-COOH	230	(11600)	273	(970)		
-NH ₂	230	(8600)	280	(1430)		
-CHO	249	(11400)				
-CH=CH ₂	248	(14000)	282	(750)	291	(500)
-Ph	251	(18300)				
-OPh	255	(11000)	272	(2000)	278	(1800)
-NO ₂	268	(7800)				

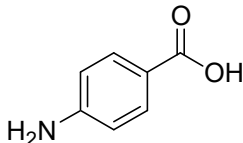
1. Spektrofotometer ultraviolet dan visibel (UV-Vis)

Tabel 1.3. Beberapa aturan untuk memprediksikan λ_{maks}

 tipe disubstitusi benzene		
Orientasi		λ_{maks} (nm)
Kromofor induk		
Z = alkil atau Ar		246
Z = H		250
Z = OH atau OR		230
Peningkatan panjang gelombang untuk setiap substituen		
R = alkil atau Ar	<i>o</i> ,	3
	<i>m</i>	
	<i>p</i>	10
R = OH, OR	<i>o</i> ,	7
	<i>m</i>	
	<i>p</i>	25
R = O	<i>o</i>	11
	<i>m</i>	20
	<i>p</i>	78
R = Cl	<i>o</i> ,	0
	<i>m</i>	
	<i>p</i>	10
R = Br	<i>o</i> ,	2
	<i>m</i>	
	<i>p</i>	15
R = NH ₂	<i>o</i> ,	13
	<i>m</i>	
	<i>p</i>	58

Contoh :

1. Hitung panjang gelombang maksimum dari



Kromofor induk	230 nm
Substituen	58 nm
Panjang gelombang maksimum	288 nm

1.8. Daftar pustaka

1. Silverstein, R.M., G.C. Bassler, and T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4th Ed., John Wiley and Sons, Singapore, 1981
- 1 Crews, P., J. Rodriguez, and M. Jaspars, *Organic Structure Analysis*, Oxford University Press, Oxford, 1998
- 2 Field, L.D., S. Sternhell, and J.R. Kalman, *Organic Structures from Spectra*, 2nd Ed., John Wiley and Sons, England, 1995
- 3 Williams, D.H. and I. Fleming, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 5th Ed., McGraw-Hill Book Company, London, 1990
- 4 Moffat, A.C. (Ed.), *Clarke's Isolation and Identification of Drugs*, 2nd Ed., The Pharmaceutical Press, London, 1986
- 5 McMurry, J., *Organic Chemistry*, 5th edition, Brooks/Cole, Singapore, 2000.

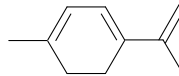
1. Spektrofotometer ultraviolet dan visibel (UV-Vis)

1.9. Latihan

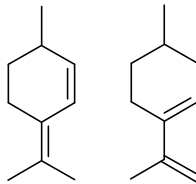
1. Suatu zat dengan berbagai konsentrasi diukur dengan menggunakan kuvet setebal 0.1 cm memiliki absorban seperti dibawah ini. Diketahui bahwa zat ini memiliki BM 120. Dengan menggunakan kurva kalibrasi carilah koefisien ekstingsi molar dari zat ini!

Konsentrasi	Absorban
1 %	0.2
2%	0.4
4%	0.6
8%	0.8

2. Hitunglah serapan maksimum senyawa dibawah ini



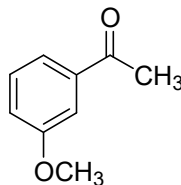
3. Senyawa dibawah ini merupakan dua buah isomer. Bisakah kedua senyawa ini dibedakan dengan spektrofotometer UV-Vis? Hitunglah masing-masing serapan maksimumnya.



A

B

4. Hitunglah serapan maksimum dari senyawa turunan benzena dibawah ini.



absorpsi, 5, 7
amplitudo gelombang, 2
Auksokrom, 7, 14
Batokromik, 7
benzene, 16, 17, 18, 20
bilangan gelombang, 2
Hiperkromik, 7
Hipokromik, 7
Hipsokromik, 7
intensitas, 1, 7, 9
karbonil, 16
koefisien ekstinsi molar, 1, 11, 20
kromofor, 1, 5, 6, 7
Kromofor, 5, 7, 18, 19
Lambert-Beer, 1, 7, 8, 10
panjang gelombang, 2
Panjang gelombang, 2, 3, 19
spektrofotometer
 UV-Vis, 3, 4, 7
spektrofotometer UV-Vis, 3, 4, 7
transmitan, 10, 11
transmittan, 8

BAB II SPEKTROFOTOMETER INFRAMERAH

Bab ini mendeskripsikan mengenai spektrum inframerah dan bagaimana spektrum ini didapatkan dari vibrasi ikatan pada senyawa organik serta kegunaan utamanya dalam mengidentifikasi gugus fungsi pada senyawa organik.

Spektrofotometer inframerah pada umumnya digunakan untuk :

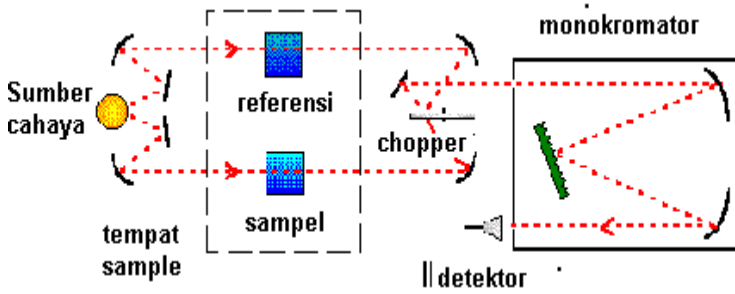
1. Menentukan gugus fungsi suatu senyawa organik
2. Mengetahui informasi struktur suatu senyawa organik dengan membandingkan daerah sidik jarinya

2.1. Pendahuluan

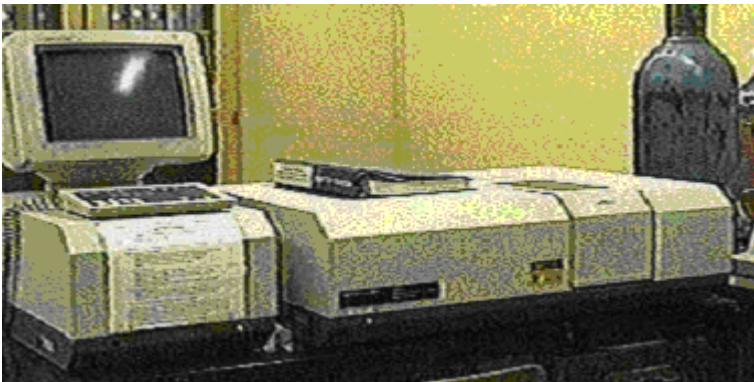
Cahaya tampak terdiri dari beberapa range frekuensi elektromagnetik yang berbeda dimana setiap frekuensi bisa dilihat sebagai warna yang berbeda. Radiasi inframerah juga mengandung beberapa range frekuensi tetapi tidak dapat dilihat oleh mata. Pengukuran pada spektrum inframerah dilakukan pada daerah cahaya inframerah tengah (*mid-infrared*) yaitu pada panjang gelombang 2.5 - 50 μm atau bilangan gelombang 4000 - 200 cm^{-1} . Energi yang dihasilkan oleh radiasi ini akan menyebabkan vibrasi atau getaran pada molekul. Pita absorpsi inframerah sangat khas dan spesifik untuk setiap tipe ikatan kimia atau gugus fungsi. Metoda ini sangat berguna untuk mengidentifikasi senyawa organik dan organometalik.

Sebagai sumber cahaya yang umum digunakan adalah lampu tungsten, Narnst glowers, atau glowbars. Dispersi spektrofotometer inframerah menggunakan monokromator, yang berfungsi untuk menyeleksi panjang gelombang.

2. Spektrofotometer inframerah (IR)



Gambar 2.1 Skema alat spektrofotometer inframerah



Gambar 2.2 Spektrofotometer FTIR

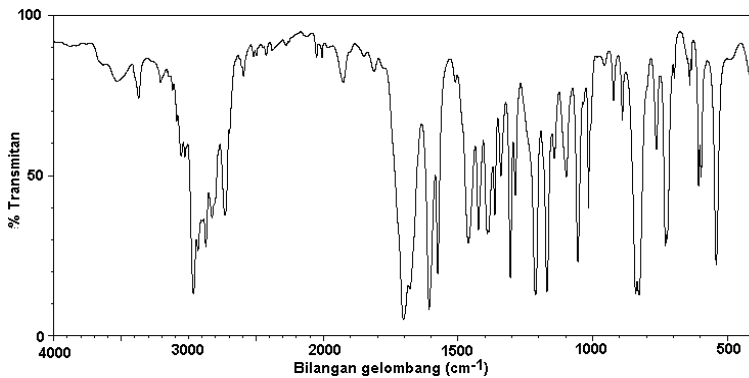
Jika suatu frekuensi tertentu dari radiasi inframerah dilewatkan pada sampel suatu senyawa organik maka akan terjadi penyerapan frekuensi oleh senyawa tersebut. Detektor yang ditempatkan pada

sisi lain dari senyawa akan mendeteksi frekuensi yang dilewatkan pada sampel yang tidak diserap oleh senyawa. Banyaknya frekuensi yang melewati senyawa (yang tidak diserap) akan diukur sebagai ***persen transmitan***.

Persen transmitan 100 berarti tidak ada frekuensi IR yang diserap oleh senyawa. Pada kenyataannya, hal ini tidak pernah terjadi. Selalu ada sedikit dari frekuensi ini yang diserap dan memberikan suatu transmitan sebanyak 95%. Transmitan 5% berarti bahwa hampir seluruh frekuensi yang dilewatkan diserap oleh senyawa. Serapan yang sangat tinggi ini akan memberikan informasi penting tentang ikatan dalam senyawa ini.

2.2. Bentuk spektrum inframerah

Spektrum yang dihasilkan berupa grafik yang menunjukkan persentase transmitan yang bervariasi pada setiap frekuensi radiasi inframerah.



Gambar 2.3 Spektrum inframerah

Satuan frekuensi yang digunakan pada garis horizontal (aksis) dinyatakan dalam ***bilangan gelombang***, yang didefinisikan sebagai banyaknya gelombang dalam tiap satuan panjang.

2. Spektrofotometer inframerah (IR)

$$\text{Bilangan gelombang} = \frac{1}{\text{Panjang gelombang}} \text{ cm}^{-1}$$

Pada pertengahan garis horizontal bisa saja terjadi perubahan skala. Perubahan skala terjadi pada sekitar 2000 cm^{-1} dan sangat jarang terjadi perubahan skala pada sekitar 1000 cm^{-1} . Perubahan skala ini tidak akan mempengaruhi interpretasi spektrum inframerah karena yang dibutuhkan hanya nilai satuan yang ditunjuk skala horizontal.

2.3. Penyebab terjadinya serapan frekuensi inframerah

Setiap frekuensi cahaya, termasuk inframerah, mempunyai energi tertentu. Apabila frekuensi cahaya yang dilewatkan diserap oleh senyawa yang diinvestigasi, berarti energi tersebut ditransfer pada senyawa. Besarnya energi yang diserap senyawa akan mempengaruhi kondisi molekul senyawa tersebut. Energi radiasi inframerah berhubungan dengan energi yang dibutuhkan untuk terjadinya vibrasi dari suatu ikatan.

2.3.1. Peregangan Ikatan (*Bond Stretching*)

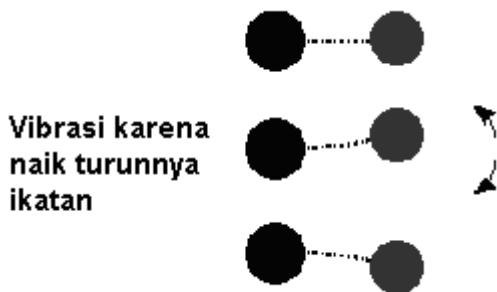
Pada suatu ikatan kovalen, atom tidak terikat dengan suatu hubungan yang rigid. Dua atom yang berhubungan satu sama lain disebabkan karena kedua inti atom terikat pada pasangan elektron yang sama. Kedua inti ini bisa mengalami vibrasi kedepan-kebelakang dan atau kesamping-keatas satu sama lain.



Energi yang terlibat pada vibrasi tergantung pada panjang ikatan dan massa atom-atom yang saling berikatan. Ini berarti bahwa setiap ikatan yang berbeda akan bervibrasi dengan cara yang berbeda dan jumlah energi yang berbeda pula. Pada dasarnya, ikatan-ikatan akan bervibrasi sepanjang waktu. Apabila ikatan tersebut diberi sejumlah energi yang tepat sama dengan besarnya energi pada ikatan maka energi ini akan menyebabkan vibrasi pada keadaan yang lebih tinggi. Jumlah energi yang dibutuhkan bervariasi pada setiap ikatan sehingga setiap ikatan akan menyerap pada frekuensi yang berbeda-beda pada radiasi inframerah.

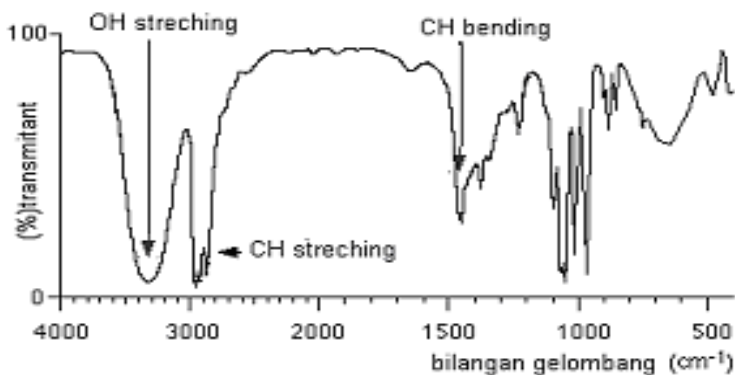
2.3.2. Pengerutan Ikatan (*Bond Bending*)

Seperti halnya peregangan, ikatan juga bisa bergerak naik-turun (*bend*).



Ikatan bisa bervibrasi naik-turun sepanjang waktu dan jika diberikan energi yang tepat pada ikatan ini maka vibrasinya akan semakin kuat. Naik turunnya suatu ikatan melibatkan sejumlah energi sehingga setiap ikatan akan menyerap energi pada frekuensi yang berbeda-beda dari radiasi inframerah.

2. Spektrofotometer inframerah (IR)



Gambar 2.4 Spektrum inframerah propanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)

Pada spektrum diatas, terlihat adanya tiga jenis serapan yang disebabkan karena adanya vibrasi ikatan.

2.4. Cara menginterpretasikan spektrum inframerah

Identifikasi setiap absorpsi ikatan yang khas dari setiap gugus fungsi merupakan basis dari interpretasi spektrum inframerah. Seperti regangan O-H memberikan pita serapan yang kuat pada daerah 3350 cm^{-1} . Beberapa daerah serapan yang khas dibawah ini dapat digunakan pada interpretasi awal dari spektrum inframerah

Tabel 2.1 Daftar bilangan gelombang dari berbagai jenis ikatan

Bilangan gelombang (ν , cm^{-1})	Jenis ikatan
3750-3000	regang O-H, N-H
3000-2700	regang $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, C-H, C-H aldehyd
2400-2100	regang $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $\text{C}\equiv\text{N}$
1900-1650	regang $\text{C}=\text{O}$ (asam, aldehyd, keton, amida, ester, anhidrida)

1675-1500	regang C=C (aromatik dan alifatik), C=N
1475-1300	C-H bending
1000-650	C=C-H, Ar-H bending

Seperti terlihat pada data diatas, ada daerah serapan yang tumpang tindih sehingga bisa meragukan dalam interpretasi data. Tidak ada aturan yang pasti dalam menginterpretasikan spektrum IR. Tetapi beberapa syarat harus dipenuhi dalam menginterpretasikan spektrum :

1. Spektrum harus tajam dan jelas serta memiliki intensitas yang tepat
2. Spektrum harus berasal dari senyawa yang murni
3. Spektrofotometer harus dikalibrasi sehingga akan menghasilkan pita atau serapan pada bilangan gelombang yang tepat
4. Metoda penyiapan sampel harus dinyatakan. Jika digunakan pelarut maka jenis pelarut, konsentrasi dan tebal sel harus diketahui

Karakteristik frekuensi vibrasi IR sangat dipengaruhi oleh perubahan yang sangat kecil pada molekul sehingga sangat sukar untuk menentukan struktur berdasarkan data IR saja. Spektrum IR sangat berguna untuk mengidentifikasi suatu senyawa dengan membandingkannya dengan spektrum senyawa standar terutama pada daerah sidik jari. Secara praktikal, spektrum IR hanya dapat digunakan untuk menentukan gugus fungsi.

Suatu kromofor IR akan memberikan informasi yang sangat berguna dalam menentukan struktur jika :

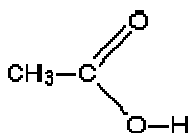
1. Kromofor sebaiknya tidak memberikan serapan pada daerah yang sangat rumit ($500-1500\text{ cm}^{-1}$) dimana akan terjadi tumpang tindih absorban regangan dari ikatan C-X (X= O, N, S, P dan halogen), yang akan menimbulkan kesulitan dalam menganalisa

2. Spektrofotometer inframerah (IR)

2. Kromofor sebaiknya menyerap dengan kuat untuk menghindari keraguan akibat adanya *noise*, tetapi pada daerah kosong ($1800\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$) serapan yang lemah sekalipun akan memberikan informasi yang sangat berguna.
3. Frekuensi serapan harus dapat diinterpretasikan seperti serapan $\text{C}=\text{O}$ akan berada pada daerah 1630 dan 1850 cm^{-1}

2.4.1. Spektrum Inframerah untuk Senyawa karboksilat

Asam etanoat



Disini terlihat adanya beberapa jenis ikatan seperti:

Gugus karbonil, $\text{C}=\text{O}$

Ikatan tunggal karbon-oksigen, $\text{C}-\text{O}$

Ikatan oksigen-hidrogen, $\text{O}-\text{H}$

Ikatan karbon-hidrogen, $\text{C}-\text{H}$

Ikatan tunggal karbon-karbon, $\text{C}-\text{C}$

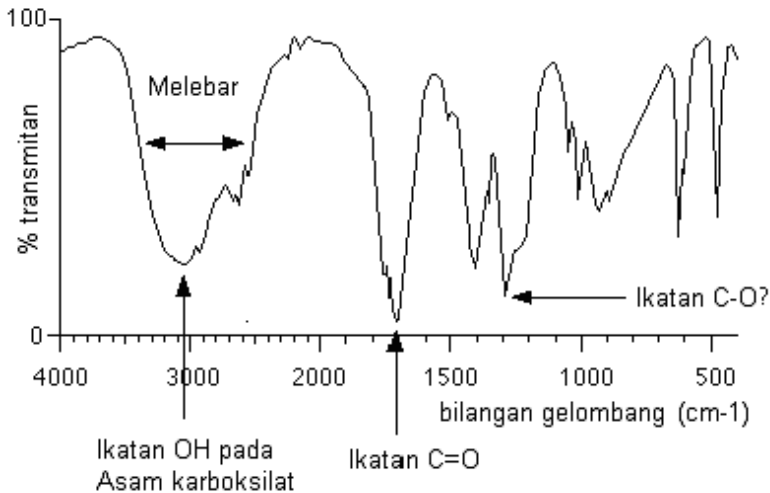
Ikatan karbon-karbon mempunyai serapan pada range bilangan gelombang yang besar pada daerah sidik jari sehingga sangat sukar untuk melakukan interpretasi ikatan karbon-karbon dari spektrum inframerah.

Ikatan tunggal karbon-oksigen juga mempunyai serapan pada daerah sidik jari yang bervariasi antara bilangan gelombang 1000 dan 1300 cm^{-1} , tergantung pada molekul. Analisa sinyal untuk ikatan $\text{C}-\text{O}$ harus dilakukan dengan hati-hati sekali. Ikatan yang lain dalam spektrum asam etanoat sangat mudah diidentifikasi karena serapannya berada di luar daerah sidik jari.

Ikatan $\text{C}-\text{H}$ (dengan hidrogen melekat pada karbon) menyerap pada daerah antara $2853 - 2962\text{ cm}^{-1}$. Karena ikatan ini ada pada hampir semua senyawa organik, maka interpretasi ikatan ini tidak

begitu berguna dalam identifikasi senyawa. Ini berarti bahwa sinyal yang berada dibawah 3000 cm^{-1} bisa diabaikan.

Ikatan pada gugus karbonil, $\text{C}=\text{O}$, memberikan serapan yang sangat berguna pada daerah $1680 - 1750\text{ cm}^{-1}$. Posisi pita serapan dapat mengalami sedikit variasi tergantung pada jenis senyawanya. Jenis ikatan lain yang penting untuk identifikasi adalah ikatan $\text{O}-\text{H}$. Ikatan ini menyerap pada posisi yang berbeda-beda tergantung pada lingkungannya. Ikatan ini sangat mudah diidentifikasi sebagai asam karena menghasilkan sinyal yang lebar pada daerah $2500 - 3300\text{ cm}^{-1}$.

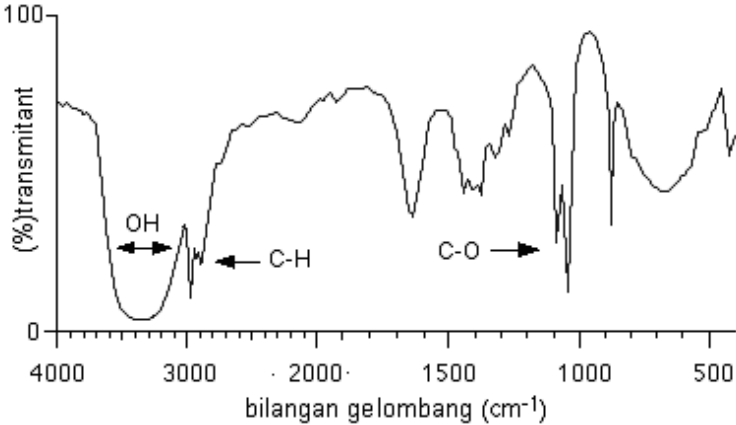


Gambar 2.5 Spektrum inframerah asam etanoat (CH_3COOH)

2. Spektrofotometer inframerah (IR)

2.4.2. Spektrum Inframerah dari Alkohol

Etanol

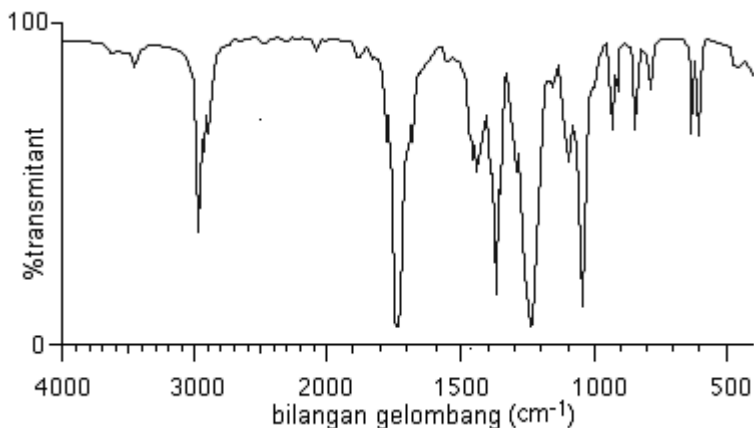


Gambar 2.6 Spektrum inframerah etanol (CH₃CH₂OH)

Ikatan O-H pada alkohol menyerap pada bilangan gelombang yang lebih besar dari suatu asam yaitu antara 3230 - 3550 cm⁻¹. Absorpsi ini berada pada bilangan gelombang yang lebih besar lagi jika alkohol ini tidak mengandung ikatan hidrogen seperti dalam keadaan gas. Absorpsi ikatan C-H sedikit berada dibawah 3000 cm⁻¹, dan serapan pada daerah pada 1000 dan 1100 cm⁻¹ – salah satunya berasal dari ikatan C-O.

2.4.3. Spektrum inframerah suatu ester

Etil etanoat



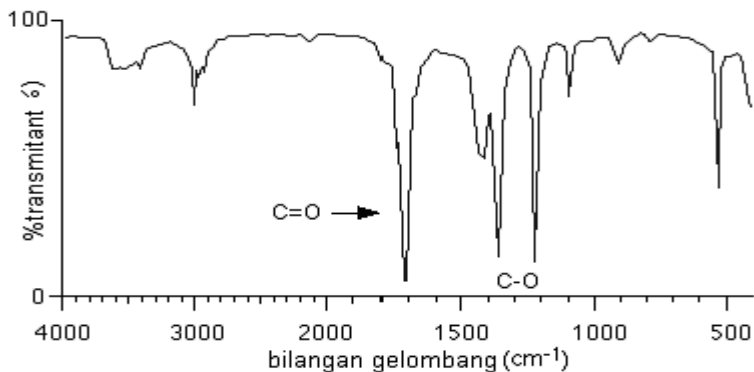
Gambar 2.7 Spektrum inframerah etil etanoat ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$)

Pada spektrum etil etanoat (etil asetat) ini absorpsi dari O-H hilang sedangkan absorpsi untuk ikatan C-H berada pada daerah dibawah 3000 cm^{-1} . Absorpsi ikatan C=O terlihat pada 1740 cm^{-1} . Serapan C-O muncul pada 1240 cm^{-1} . (Ikatan C-O sangat bervariasi antara 1000 dan 1300 cm^{-1} , tergantung pada jenis senyawa. Pada senyawa etanoat serapan C-O muncul pada 1230 – 1250 cm^{-1})

2. Spektrofotometer inframerah (IR)

2.4.4 Spektrum inframerah dari keton

Propanon

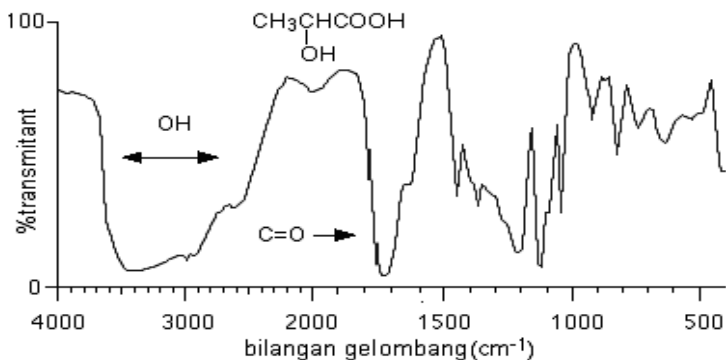


Gambar 2.8 Spektrum inframerah propanon (CH_3COCH_3)

Spektrum propanon ini terlihat hampir sama dengan spektrum ester etil etanoat. Disini tidak terlihat serapan O-H, dan serapan untuk C=O muncul pada daerah 1700 cm^{-1} . Tetapi ada serapan yang membingungkan pada daerah 1200 dan 1400 cm^{-1} , yang bisa diinterpretasikan sebagai serapan C-O, yang tentu saja tidak mungkin ada pada senyawa propanon. Fakta ini menunjukkan bahwa sebaiknya tidak dilakukan interpretasi pada daerah sidik jari. Senyawa aldehid akan mempunyai spektrum yang hampir sama dengan spektrum keton.

2.4.5 Spektrum inframerah dari asam hidroksi

Asam 2-hidroksipropanoat



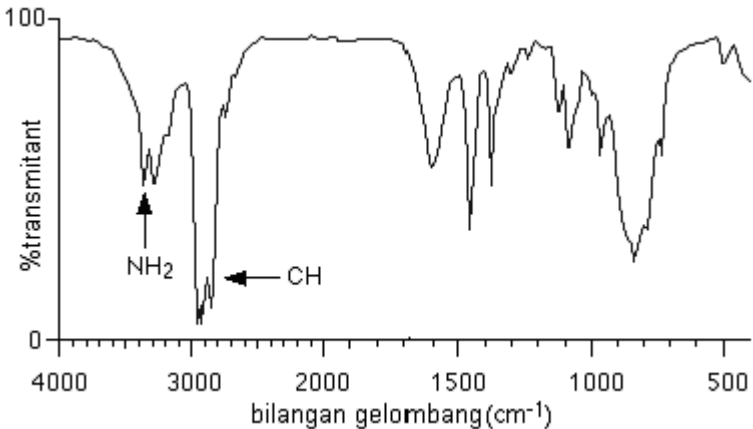
Gambar 2.9 Spektrum inframerah Asam 2-hidroksipropanoat

Spektrum asam 2-hidroksipropanoat (asam laktat) ini terlihat menarik karena mempunyai dua jenis O-H; satu berasal dari asam dan yang lain berasal dari alkohol. Ikatan O-H asam akan menyerap pada daerah antara 2500 dan 3300, sedangkan alkohol akan menyerap antara 3230 dan 3550 cm^{-1} . Jika serapan ini muncul bersama, akan memberikan serapan yang sangat lebar pada daerah dari 2500 sampai 3550 cm^{-1} . Tidak adanya batas dari kedua jenis O-H ini mungkin disebabkan karena adanya serapan dari C-H. Serapan C=O muncul pada 1730 cm^{-1} .

2. Spektrofotometer inframerah (IR)

2.4.6 Spektrum inframerah untuk amina primer

1-Aminobutana



Gambar 2.10 Spektrum inframerah 1-aminobutana

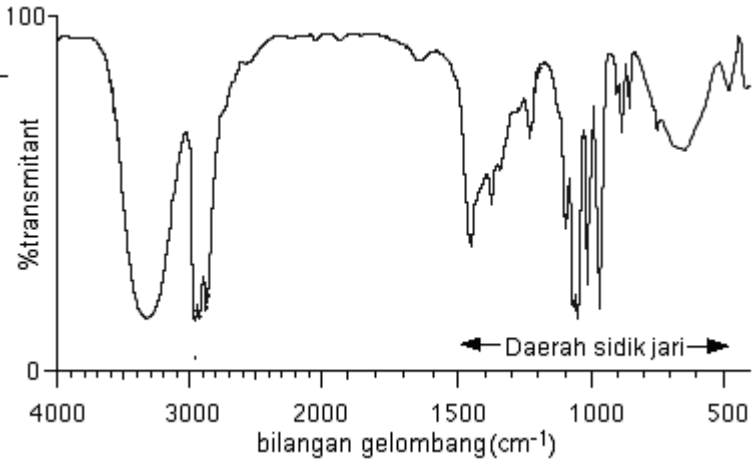
Amin primer seperti pada spektrum 1-aminobutana, mengandung gugus -NH_2 . Gugus ini memiliki dua buah ikatan N-H. Ikatan ini muncul antara 3100 dan 3500 cm^{-1} . Sinyal ganda (khas untuk amin primer) bisa dilihat pada bagian kiri dari serapan C-H.

2.5 Daerah sidik jari pada spektrum inframerah

Disini akan dibahas tentang daerah sidik jari pada spektrum inframerah dan cara menggunakannya untuk mengidentifikasi suatu senyawa organik.

2.5.1 Daerah sidik jari

Bentuk spektrum inframerah:



Gambar 2.11 Spektrum inframerah daerah sidik jari

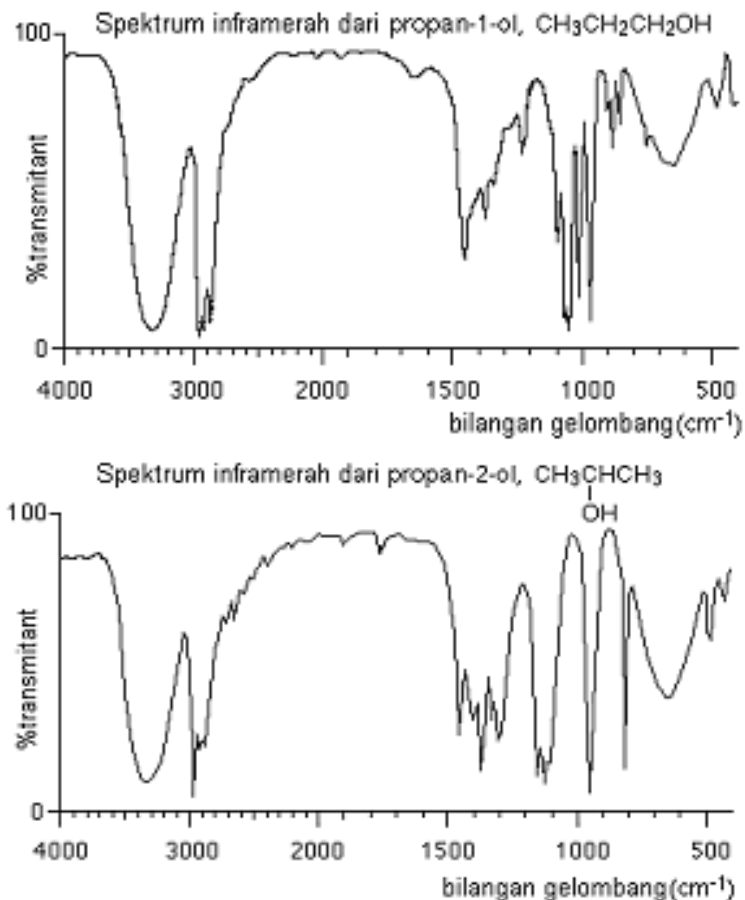
Setiap sinyal disebabkan oleh energi yang diserap pada frekuensi tertentu dari radiasi inframerah sehingga terjadi vibrasi ikatan di dalam molekul. Beberapa sinyal sangat mudah digunakan untuk mengidentifikasi jenis ikatan tertentu dalam molekul. Daerah di sebelah kanan diagram (dari 1500 sampai 500 cm^{-1}) biasanya mengandung bentuk absorban yang sangat kompleks. Hal ini disebabkan karena seluruh jenis vibrasi bending molekul menyerap pada daerah ini. Daerah ini disebut dengan **daerah sidik jari**.

Sangat sulit untuk menganalisa jenis ikatan pada daerah ini. Kegunaan yang terpenting dari daerah sidik jari adalah setiap senyawa memberikan pola yang berbeda pada daerah ini

2. Spektrofotometer inframerah (IR)

2.5.2. Penggunaan daerah sidik jari

Bandingkan spektrum inframerah dari propan-1-ol dan propan-2-ol. Keduanya mempunyai jenis ikatan yang sama. Kedua senyawa mempunyai bentuk sinyal yang sama pada daerah sekitar 3000 cm^{-1} – tapi mempunyai bentuk daerah sidik jari (antara 1500 dan 500 cm^{-1}) yang berbeda.



Gambar 2.12 Perbandingan daerah sidik jari dua buah isomer

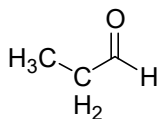
Perbedaan ini bisa digunakan untuk mengidentifikasi suatu senyawa. Untuk senyawa yang tidak diketahui, spektrum inframerah hanya bisa digunakan untuk melihat jenis ikatan atau gugus fungsi yang ada pada senyawa tersebut. Penggunaan spektrum inframerah untuk identifikasi hanya bisa dilakukan jika kita mempunyai spektrum senyawa pembanding yang diukur pada kondisi yang sama dengan membandingkan daerah sidik jarinya.

2.6 Daftar Pustaka

1. Silverstein, R.M., G.C. Bassler, and T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4th Ed., John Wiley and Sons, Singapore, 1981
2. Crews, P., J. Rodriguez, and M. Jaspars, *Organic Structure Analysis*, Oxford University Press, Oxford, 1998
3. Field, L.D., S. Sternhell, and J.R. Kalman, *Organic Structures from Spectra*, 2nd Ed., John Wiley and Sons, England, 1995
4. Williams, D.H. and I. Fleming, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 5th Ed., McGraw-Hill Book Company, London, 1990
5. Saito, T., K. Hayamizu, M. Yanagisawa, O. Yamamoto, N. Wasada, K. Someno, S. Kinugasa, K. Tanab, and T. Tamura, Integrated Spectral Data Base System for Organic Compounds, : <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/> (April 2004)

2.7 Latihan

1. Prediksikan pada bilangan gelombang berapa saja senyawa ini memberikan serapan



Jawab : 3000-2700 cm⁻¹

regang C-H dari CH₂, CH₃
dan proton aldehyd

2. Spektrofotometer inframerah (IR)

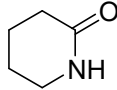
1900-1650 cm^{-1}

regang C=O

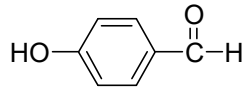
1475-1300 cm^{-1}

C-H bending dari CH_2 , CH_3

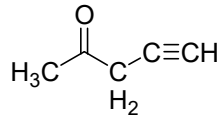
2. Prediksikan pada bilangan gelombang berapa saja senyawa ini memberikan serapan



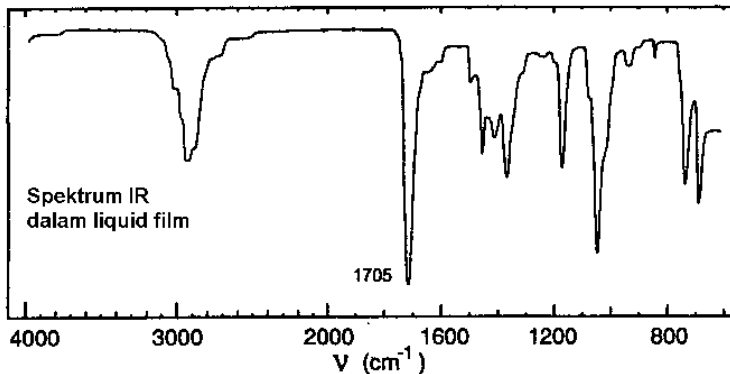
3. Prediksikan pada bilangan gelombang berapa saja senyawa ini memberikan serapan



4. Prediksikan pada bilangan gelombang berapa saja senyawa ini memberikan serapan



5. Interpretasikan spektrum inframerah dibawah ini



1-aminobutana, 34

1-Aminobutana, 34

absorpsi, 21, 26

aldehid, 26, 32, 37

amida, 26

amina primer, 34

anhidrida, 26

asam, 26, 28, 29, 30, 33

Asam 2-hidroksipropanoat, 33

Bending, 25

bilangan gelombang, 21, 23, 26, 27, 28, 30, 37, 38

ester, 26, 31, 32

etanoat, 28, 29, 31

etanol, 30

etil asetat, 31

etil etanoat, 31, 32

frekuensi, 21, 22, 23, 24, 25, 27, 35

gugus fungsi, 21, 26, 27, 37

Ikatan, 24

 peregangan, 28, 29, 30, 31, 33, 34

inframerah, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38

karboksilat, 28

keton, 26, 32

kromofor, 27

persen transmitan, 23

propan-1-ol, 36

propan-2-ol, 36

propanon, 32

Propanon, 32

sidik jari, 27, 28, 32, 34, 35, 36

spektrofotometer

 inframerah, 22

spektrum, 21, 23, 24, 26, 27, 28, 31, 32, 34, 35, 36, 37, 38

stretching, 25

Stretching, 24

vibrasi, 21, 24, 25, 26, 27, 35

BAB III SPEKTROMETER MASSA

Bab ini mendeskripsikan tentang spektrum massa dan bagaimana spektrum ini didapatkan dari penembakan senyawa organik dengan elektron (metoda *electron impact/EI*) dan kegunaannya dalam penentuan struktur.

Spektrometer massa pada umumnya digunakan untuk :

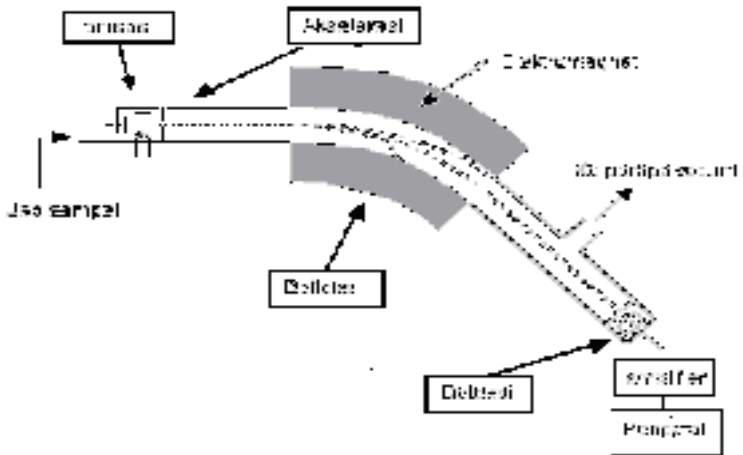
1. Menentukan massa suatu molekul.
2. Menentukan rumus molekul dengan menggunakan Spektrum Massa Beresolusi Tinggi (*High Resolution Mass Spectra*)
3. Mengetahui informasi dari struktur dengan melihat pola fragmentasinya

3.1 Pendahuluan

Jika suatu benda yang bergerak lurus diberi tenaga dari luar, maka gerakannya tidak akan lurus lagi seperti biasanya karena akan terjadi defleksi atau perubahan arah. Besarnya perubahan arah ini tergantung dari massa benda yang bergerak itu. Jika kita mengetahui besar benda yang bergerak, kecepatannya, dan jumlah tenaga luar yang diberikan; maka kita bisa menghitung massa benda tersebut. Makin besar perubahan arah gerak, makin ringan benda tersebut. Prinsip ini bisa diaplikasikan dalam menentukan massa suatu molekul.

Gerakan suatu atom atau molekul bisa didefleksikan oleh medan magnet. Agar bisa dipengaruhi oleh medan magnet maka atom atau molekul ini harus diubah menjadi bentuk ion. Partikel yang bermuatan dapat dipengaruhi oleh medan magnet sedangkan yang tidak bermuatan tidak dipengaruhi.

3. Spektrometer massa (MS)



Gambar 3.1 Skema alat spektroskopi massa



Gambar 3.2 Spektrometer massa

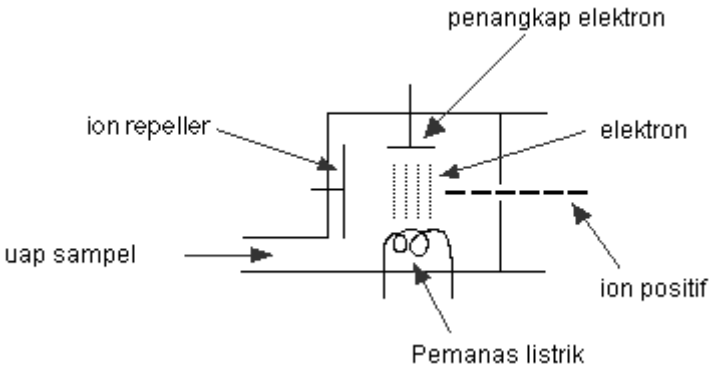
3.2. Tahap-tahap kerja spektrometer massa

Spektrometer massa bekerja melalui 4 tahap yaitu :

1. Ionisasi
2. Akselerasi
3. Defleksi
4. Deteksi

3.2.1. Ionisasi

Molekul diionisasi dengan cara membuang satu atau lebih elektron sehingga memberikan muatan positif. Ada beberapa cara untuk membuang elektron dari suatu molekul, salah satunya adalah dengan cara menembak dengan elektron lain yang berkecepatan tinggi. Metoda ini disebut dengan metoda *Electron Impact* (EI).



Gambar 3.3 Tempat ionisasi

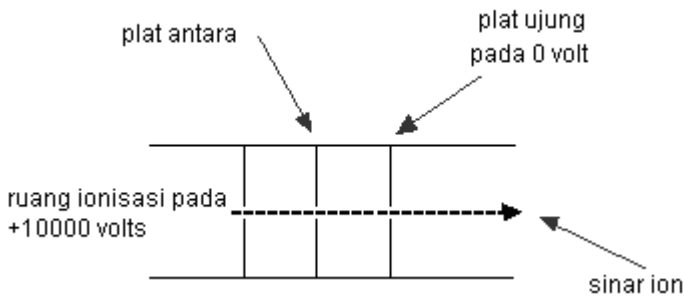
Sampel yang sudah dalam bentuk uap akan dilewatkan pada ruang ionisasi. Koil logam yang sudah dipanaskan secara elektrik akan menghasilkan elektron, dimana elektron ini akan tertarik pada penangkap elektron yang merupakan plat bermuatan positif. Partikel sampel (atom atau molekul) akan ditembak dengan elektron sehingga elektron dari partikel akan lepas dan memberikan ion positif. Ion

3. Spektrometer massa (MS)

yang bermuatan positif ini akan didorong melewati mesin oleh penolak ion (ion repeller) berupa plat logam yang sedikit bermuatan positif. Perlu diingat bahwa ion yang dihasilkan pada ruang ionisasi bisa terus melewati mesin dengan bebas tanpa menumbuk molekul udara.

3.2.2. Akselerasi

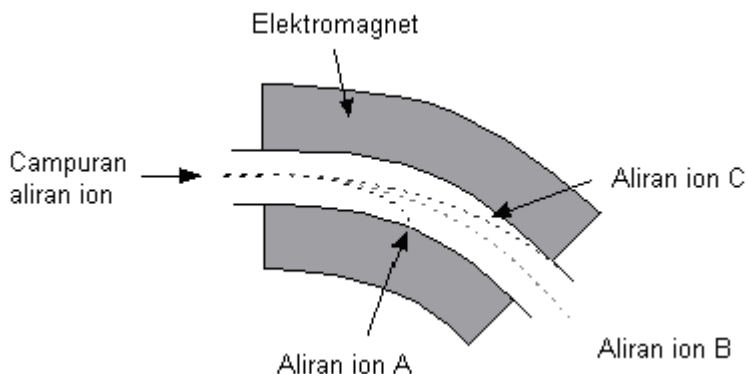
Ion yang terbentuk akan diakselerasi sehingga seluruhnya akan mempunyai energi kinetik yang sama. Ion positif akan ditolak dari ruang ionisasi dan seluruh ion diakselerasikan menjadi sinar ion yang terfokus dan tajam



Gambar 3.4 Tempat akselerasi

3.2.3. Defleksi

Ion didefleksikan (dibelokkan) oleh medan magnet sesuai dengan massanya. Makin ringan massanya maka akan makin terdefleksi. Besarnya defleksi juga tergantung pada berapa besar muatan positif pada ion atau dengan kata lain tergantung pada berapa elektron yang lepas. Makin banyak elektron yang lepas maka ion tersebut makin terdefleksi.



Gambar 3.5 Tempat defleksi

Ion-ion yang berbeda akan didefleksikan oleh medan magnet dengan jumlah yang berbeda-beda. Besarnya defleksi tergantung pada :

1. **Massa ion**; Ion yang memiliki massa kecil akan lebih terdefleksi dari yang berat.
2. **Muatan ion**; Ion yang mempunyai 2 atau lebih muatan positif akan lebih terdefleksi dari yang hanya mempunyai satu muatan positif

Kedua faktor ini digabung menjadi rasio massa/muatan (**rasio massa/muatan**). Rasio massa/muatan diberi simbol m/z (atau kadang-kadang dengan m/e). Sebagai contoh: jika suatu ion memiliki massa 20 dan bermuatan 1^+ , maka rasio massa/muatannya adalah 20. Jika suatu ion memiliki massa 56 dan muatannya adalah 2^+ , maka ion ini akan mempunyai rasio m/z 28.

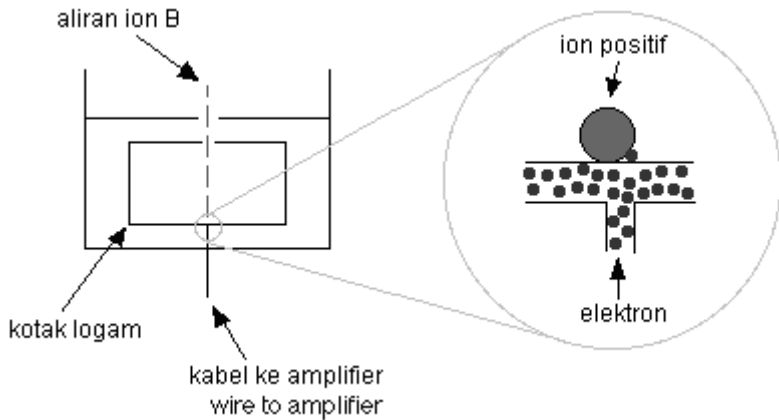
Pada diagram terlihat bahwa lintasan ion A sangat terdefleksi, ini menandakan bahwa lintasan ion A memiliki ion dengan m/z terkecil sedangkan lintasan ion C hanya sedikit terdefleksi, yang menandakan bahwa ia mengandung ion dengan m/z terbesar. Karena sebagian besar ion yang melewati spektrometer

3. Spektrometer massa (MS)

massa mempunyai muatan 1^+ , maka rasio massa/muatannya akan sama dengan massa ion tersebut.

3.2.4. Deteksi

Ion yang melewati mesin akan dideteksi secara elektrik. Hanya ion pada lintasan B yang melewati mesin dan sampai pada detektor. Ion yang lain akan dinetralisir dengan mengambil elektron dari dinding dan mereka akan dikeluarkan dari spektrometer massa dengan pompa vakum.



Gambar 3.6 Detektor

Ketika ion menyentuh kotak logam maka muatannya akan dinetralisir oleh elektron yang melompat dari logam ke ion. Aliran elektron akan dideteksi sebagai arus listrik yang bisa dicatat. Makin banyak ion yang mencapai kotak logam, makin besar arus yang dihasilkan.

Dari penjelasan diatas hanya ion pada lintasan B yang terdeteksi. *Bagaimana cara mengetahui ion pada lintasan A dan C?* Perlu diingat bahwa A adalah yang paling terdefleksi karena ion A mempunyai nilai m/z yang paling ringan. Untuk membawa ion A ini ke detektor dibutuhkan medan magnet yang lebih kecil sedangkan untuk ion C dibutuhkan medan magnet yang lebih besar

Jika medan magnet divariasikan, maka setiap lintasan akan bisa dideteksi oleh detektor. Mesin bisa dikalibrasi untuk mencatat arus yang menginterpretasikan banyaknya ion dengan m/z . Massa diukur pada skala ^{12}C .

Catatan: Skala ^{12}C adalah skala dimana berat dari isotop ^{12}C tepat 12 unit.

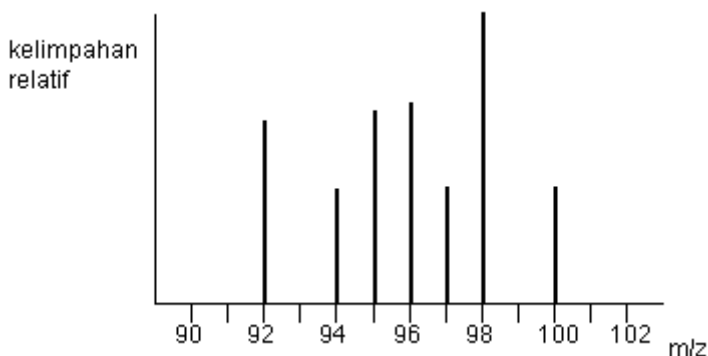
Terminologi :

Spektrum massa	= Grafik batang dari fragmen-fragmen
<i>Base peak</i> = Puncak dasar	= Puncak yang tertinggi
<i>Parent peak</i> = Puncak induk	= Puncak ion molekul (M^+)
$\text{M}+1$	= Puncak yang terjadi karena adanya isotop ^{13}C (1.1% dari karbon yang ada), dan isotop ^2H (0.015% dari hidrogen yang ada).
rasio m/e	= rasio massa berbanding muatan dalam amu/e^-

3.3. Bentuk spektrum massa

Biasanya spektrum dari spektrometer massa berupa “diagram batang”. Diagram ini menunjukkan besar relatif arus yang dihasilkan oleh ion dari beberapa variasi rasio massa/muatan.

3. Spektrometer massa (MS)



Gambar 3.7 Spektrum massa

Skala vertikal berhubungan dengan arus yang diterima oleh rekorder, yang berhubungan dengan banyak ion yang sampai pada detektor. Seperti terlihat bahwa ion yang paling banyak adalah pada rasio massa/muatan 98 sedangkan ion lain mempunyai rasio massa/muatan 92, 94, 95, 96, 97, dan 100.

Ini berarti bahwa molibdenum mempunyai 7 isotop yang berbeda dimana massa dari ke-7 isotop tersebut pada skala karbon-12 adalah 92, 94, 95, 96, 97, 98 dan 100.

Catatan: Kehadiran ion 2^+ akan diketahui dari diagram batang karena akan terdapat garis lain pada diagram batang yang memiliki nilai separo dari nilai m/z (hal ini disebabkan seperti contoh $98/2 = 49$). Tinggi garis ion 2^+ lebih rendah dari ion 1^+ karena kemungkinan terbentuknya ion 2^+ lebih kecil dari ion 1^+ .

3.3.1. Puncak ion molekul (M^+)

Ketika uap suatu senyawa dilewatkan ke dalam ruang ionisasi spektrometer massa, maka zat ini akan dibombardir atau ditembak dengan elektron. Elektron ini mempunyai energi yang cukup untuk

melemparkan elektron dalam senyawa sehingga akan memberikan ion positif. Ion ini disebut dengan *ion molekul*.

Ion molekul ini disimbolkan dengan M^+ atau M^\ddagger . Titik dalam versi kedua menggambarkan adanya elektron yang tidak berpasangan karena diambil pada proses ionisasi. Ion molekul cenderung tidak stabil dan terpecah menjadi fragmen-fragmen yang lebih kecil. Fragmen-fragmen ini yang akan menghasilkan diagram batang. Proses fragmentasi akan dibicarakan pada sesi lain.

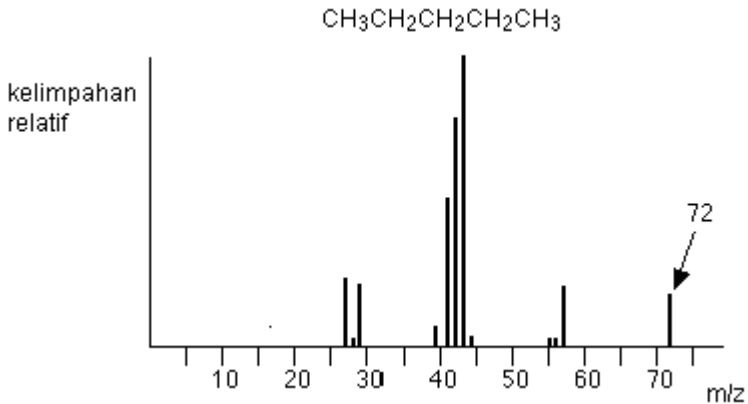
Puncak ion molekul dan puncak dasar

Pada diagram batang spektrum massa pentana, terdapat molekul ion pada $m/z = 72$. Garis yang paling tinggi yaitu pada $m/z = 43$ disebut dengan *base peak*. Puncak ini biasanya dinilai sebagai 100 % dibandingkan tinggi puncak yang lain. Tinggi puncak yang lain diukur relatif terhadap puncak ini. Puncak dasar ini menggambarkan ion yang paling banyak terbentuk atau ion yang paling stabil.

Menggunakan ion molekul untuk menentukan massa relatif suatu molekul

Pada spektrum massa, ion yang terberat (yang mempunyai nilai m/z terbesar) cenderung merupakan ion molekul. Hanya beberapa molekul yang tidak mempunyai ion molekul karena langsung terfragmentasi. Sebagai contoh, pada spektrum massa pentana, ion yang terberat mempunyai nilai $m/z 72$.

3. Spektrometer massa (MS)



Gambar 3.8 Spektrum massa pentana

Nilai m/z yang terbesar adalah 72, yang merupakan ion terbesar yang melewati spektrometer massa. Ini bisa diasumsikan sebagai ion molekul sehingga formula massa relatifnya adalah 72.

Jadi, dalam menentukan massa relatif dari spektrum massa, yang dilihat adalah nilai m/z yang terbesar. Tetapi beberapa kesulitan akan ditemukan jika molekul tersebut mempunyai beberapa isotop baik itu karbon, klor dan brom. Hal ini akan dibahas pada sesi lain.

Catt: Kehadiran isotop karbon-13 pada ion molekul dapat dilihat dengan adanya puncak kecil 1 unit lebih besar dari pada puncak M^+ . Puncak ini disebut puncak $M+1$.

Atom klor dalam suatu senyawa menyebabkan adanya dua puncak pada daerah ion molekul yaitu puncak M^+ dan puncak $M+2$. Hal ini tergantung pada jenis isotop atom klor (klor-35 atau klor-37) yang dimiliki ion molekul tersebut. Brom juga memberikan hal yang sama.

Penggunaan ion molekul dalam menentukan rumus molekul

Sejauh ini, kita hanya melihat nilai m/z sebagai massa dari molekul. Hal ini juga bisa digunakan secara lebih akurat untuk menentukan rumus molekul dengan menggunakan spektrometer massa beresolusi tinggi.

Massa isotop yang akurat

Untuk kalkulasi, kita cenderung menggunakan pembulatan massa seperti contoh berikut :

^1H	1.0078
^{12}C	12.0000
^{14}N	14.0031
^{16}O	15.9949

Untuk keakuratan, digunakan 4 angka dibelakang koma seperti: Nilai karbon adalah 12.0000, sebab seluruh nilai massa diukur pada skala karbon-12 .

Penggunaan nilai massa akurat untuk menentukan rumus molekul

Sebagai contoh, dua senyawa organik yang mempunyai massa relatif 44, yaitu propena, C_3H_8 , dan etanal, CH_3CHO . Dengan menggunakan spektrometer massa beresolusi tinggi, kita bisa menentukan senyawa yang mana yang kita ukur. Pada spektrometer massa beresolusi tinggi, puncak ion molekul untuk kedua senyawa adalah pada m/z :

C_3H_8	44.0624
CH_3CHO	44.0261

Kita juga bisa langsung mencek dengan menambahkan angka pada tabel massa relatif isotop yang akurat (empat angka dibelakang koma).

3. Spektrometer massa (MS)

Contoh

Diketahui suatu gas mengandung elemen-elemen dibawah ini:

^1H	1.0078
^{12}C	12.0000
^{14}N	14.0031
^{16}O	15.9949

Dengan menggunakan spektrometer massa resolusi tinggi diketahui gas tersebut mempunyai puncak ion molekul pada $m/z = 28.0312$. *Gas apakah ini?* Setelah dikalkulasikan, ada 3 gas yang memiliki BM kira-kira 28 yaitu N_2 , CO dan C_2H_4 .

Dengan menghitung massa akuratnya maka didapat:

N_2	28.0062
CO	27.9949
C_2H_4	28.0312

Maka dapat disimpulkan bahwa gas ini adalah C_2H_4 .

Penggunaan tinggi relatif puncak ion molekul untuk memprediksi jumlah atom karbon.

Dengan membandingkan persentase tinggi puncak $M+1$ dengan tinggi puncak M^+ , akan didapatkan jumlah atom karbon di dalam molekul. Jika suatu senyawa mempunyai 2 karbon, senyawa ini akan memiliki tinggi puncak $M+1$ sekitar 2% dari tinggi puncak M^+ . Hal yang sama terjadi jika suatu senyawa mempunyai 3 karbon, dimana tinggi puncak $M+1$ -nya kira-kira 3% dari tinggi puncak M^+ .

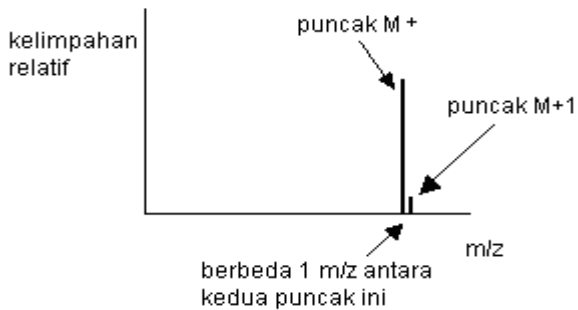
Tapi perkiraan di atas tidak bisa digunakan pada molekul yang mempunyai lebih dari 3 karbon karena jumlah isotop ^{13}C bukan 1% - tetapi 1.11%. Misalnya, jika suatu molekul mempunyai 5 karbon maka molekul ini akan mempunyai 5.55 % (5×1.11) atom

^{13}C dan 94.45 % (100 - 5.55) atom ^{12}C . Dengan demikian, perbandingan tinggi puncak M+1 dengan puncak M+ adalah 5.9% ($5.55/94.45 \times 100$). Angka ini sangat dekat dengan 6% yang bisa membuat kita menginterpretasikan bahwa senyawa ini mempunyai 6 atom karbon.

Ion yang stabil akan lebih mudah terbentuk, dan makin stabil ion yang terbentuk, maka makin tinggi puncak yang dihasilkan

Puncak M+1

Jika kita mempunyai suatu spektrum massa yang agak kompleks, kita akan menemukan suatu puncak kecil dengan 1 unit m/z lebih besar dari puncak ion molekul utama. Puncak ini disebut dengan puncak M+1.



Gambar 3.9 Bentuk puncak M+1

Puncak M+1 disebabkan karena adanya isotop ^{13}C di dalam molekul. Isotop ^{13}C adalah suatu isotop yang stabil dari karbon-12 (^{14}C merupakan isotop radioaktif). Jumlah isotop karbon-13 adalah 1.11% dari jumlah atom karbon.

Pada metana, CH_4 , kira-kira 1 dalam setiap 100 karbon yang ada merupakan karbon-13 dan 99-nya adalah karbon-12. Ini berarti bahwa dalam setiap 100 molekul terdapat satu molekul dengan massa 17 ($13 + 4$) dan 99 memiliki massa 16 ($12 + 4$). Spektrum massa akan

3. Spektrometer massa (MS)

mempunyai garis yang berhubungan dengan ion molekul $[^{13}\text{CH}_4]^+$ dan $[^{12}\text{CH}_4]^+$. Garis pada $m/z = 17$ muncul lebih kecil dari garis pada $m/z = 16$ karena isotop karbon-13 hanya berjumlah 1% dari total karbon.

Penggunaan puncak M+1

Apa yang terjadi jika dalam suatu molekul terdapat lebih dari 1 atom karbon? Gambar berikut merupakan suatu senyawa yang mempunyai 2 atom karbon. Setiap karbon mempunyai 1% ^{13}C .



Berarti, didalam 100 molekul terdapat 2 atom ^{13}C dan 98 atom ^{12}C sehingga rasio tinggi puncak M+1 terhadap puncak M^+ adalah 2 : 98. Jadi, tinggi puncak M+1 kira-kira 2% dari puncak M^+ .

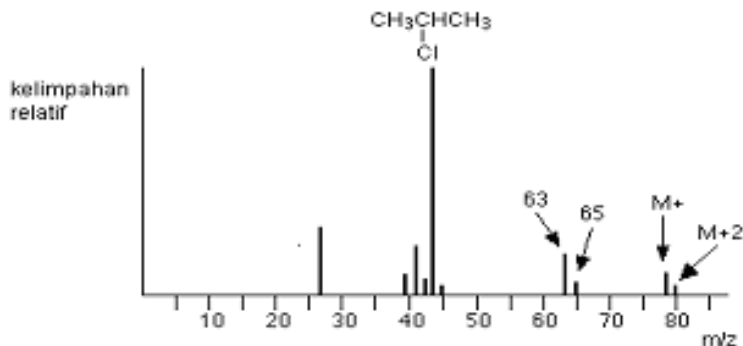
Catt: Jumlah atom ^{13}C kira-kira 1 di dalam 10.000 karbon total. Puncak M+2 terlihat sangat kecil sekali sehingga sukar dideteksi.

Puncak M+2

Efek atom klor atau brom pada spektrum massa senyawa organik

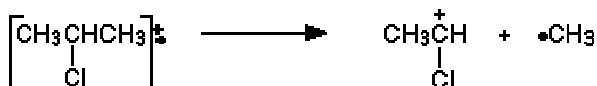
a) Senyawa yang mengandung atom klor

Puncak ion molekul (M^+ dan $M+2$) akan muncul jika suatu senyawa mempunyai satu atom klor. Hal ini terjadi karena klor mempunyai dua isotop yaitu ^{35}Cl dan ^{37}Cl .



Gambar 3.10 Spektrum massa 2-kloropropana

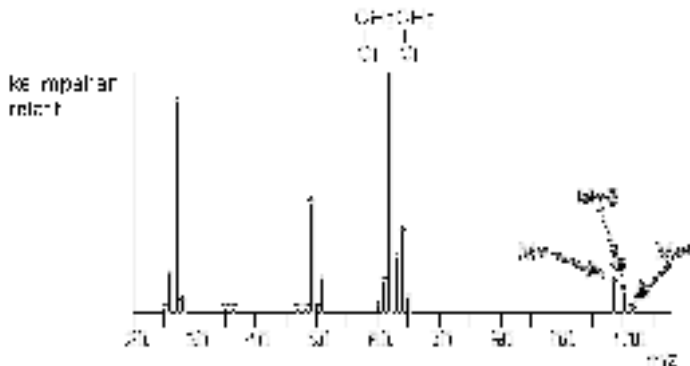
Ion molekul yang mengandung isotop ³⁵Cl mempunyai massa relatif 78 sedangkan isotop ³⁷Cl mempunyai massa relatif 80 – sehingga ada 2 garis pada $m/z = 78$ dan $m/z = 80$ dengan rasio tinggi 3 : 1; yang disebabkan karena klor mengandung isotop ³⁵Cl tiga kali dari isotop ³⁷Cl. Pada daerah ion molekul, terdapat dua puncak yang terpisah sebanyak 2 unit m/z dengan rasio tinggi 3 : 1. Ini mengindikasikan bahwa molekul ini mempunyai satu atom klor. Kita juga melihat fragmen pada $m/z = 63$ dan $m/z = 65$ pada spektrum massa, yang berarti hasil fragmentasinya masih mengandung satu atom klor seperti mekanisme dibawah ini:



b) Mempunyai 2 atom klor

Pada daerah ion molekul terdapat nilai m/z 98, 100, dan 102 yang berasal dari 2 atom klor. Terjadinya 3 garis ini karena penggabungan dua isotop klor. Jumlah karbon dan hidrogen adalah 28 – sehingga diperoleh beberapa variasi ion molekul, yaitu:

3. Spektrometer massa (MS)



Gambar 3.11 Spektrum massa 1,2-dikloroetana

$$28 + 35 + 35 = 98$$

$$28 + 35 + 37 = 100$$

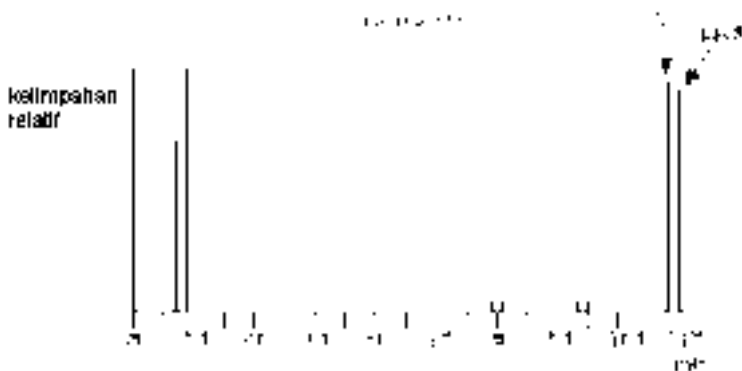
$$28 + 37 + 37 = 102$$

Didapatkan rasio tingginya adalah 9:6:1

Kesimpulan, jika terdapat 3 garis pada daerah ion molekul (M^+ , $M+2$ and $M+4$) dengan jarak antaranya adalah 2 unit m/z dan memiliki perbandingan tinggi 9:6:1, maka senyawa ini mempunyai 2 atom klor.

c) Senyawa yang mempunyai atom brom

Brom mempunyai 2 isotop, ^{79}Br dan ^{81}Br , dengan perbandingan tinggi 50.5 : 49.5. Berarti, senyawa yang mempunyai satu brom mempunyai dua puncak dalam daerah ion molekul dengan tinggi yang hampir sama.



Gambar 3.12 Spektrum massa bromoetana

Jumlah karbon dan hidrogen adalah 29. Adanya puncak M^+ dan $M+2$ disebabkan karena:

$$29 + 79 = 108$$

$$29 + 81 = 110$$

Jika suatu senyawa mempunyai dua garis yang hampir sama tingginya pada daerah ion molekul dengan jarak antaranya adalah 2 unit m/z ; menandakan bahwa molekul tersebut mempunyai satu atom brom.

3.4. Fragmentasi

3.4.1. Asal pola fragmentasi

Ketika suatu uap senyawa organik dilewatkan pada ruang ionisasi spektrometer massa, senyawa ini akan ditembak dengan elektron berenergi tinggi dan melepaskan elektron dari senyawa tersebut. Senyawa yang kehilangan elektronnya ini akan membentuk ion positif yang disebut dengan **ion molekul** atau kadang-kadang disebut **parent ion (ion utama)**, yang biasanya diberi simbol M^+ atau $M^{\bullet+}$. Titik pada versi ke-2 menandakan adanya elektron tunggal yang tidak berpasangan pada ion molekul yang terjadi karena proses ionisasi.

3. Spektrometer massa (MS)

Ion molekul bersifat tidak stabil dan beberapa darinya akan pecah membentuk ion molekul yang lebih kecil. Pada ion molekul sederhana, ion molekul akan pecah menjadi dua bagian dimana satunya bermuatan positif dan yang lainnya tidak bermuatan atau berupa radikal bebas.



Catt: Radikal bebas adalah suatu atom atau grup atom yang mempunyai satu atau lebih elektron yang tidak berpasangan

Radikal bebas yang tidak bermuatan tidak akan memberikan garis pada spektrum massa. Hanya yang bermuatan yang bisa diakselerasi, didefleksi dan dideteksi oleh spektrometer massa. Partikel yang tidak bermuatan akan dibuang dari mesin dengan menggunakan pompa vakum.

Ion, X^+ , akan melewati spektrometer massa dan menghasilkan garis berupa diagram batang. Garis yang terdapat pada spektrum diatas berasal dari fragmentasi ion molekul, yang terpecah menjadi beberapa ion.

3.4.2 Faktor-faktor yang mempengaruhi proses fragmentasi

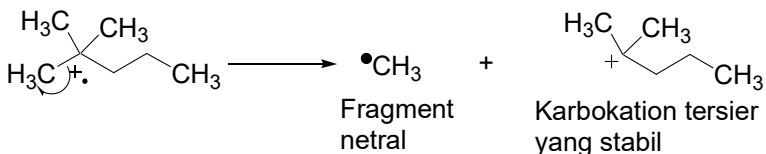
Ada 3 faktor utama yang mempengaruhi proses fragmentasi :

1. Ikatan yang paling lemah cenderung lebih mudah terfragmentasi.
2. Fragmen yang stabil (bukan hanya ion tapi juga radikal yang terbentuk) cenderung lebih mudah terbentuk
3. Beberapa proses fragmentasi tergantung pada kemampuan molekul membentuk keadaan siklik transisi

3.4.3 Jenis-jenis fragmentasi umum

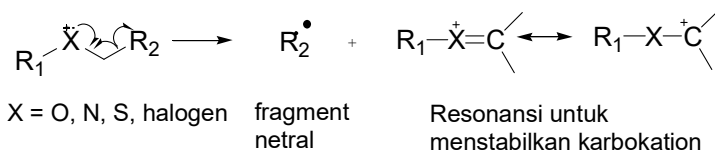
1. Pemecahan kerangka karbon alifatik cenderung terjadi pada titik percabangan karena akan membentuk ion karbonium yang lebih stabil

Urutan kestabilan karbokation
 primer < sekunder < tersier

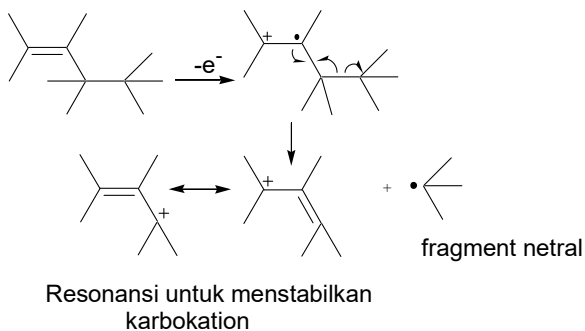


2. Pemecahan cenderung terjadi pada posisi β dari hetero atom, ikatan rangkap dan cincin aromatis karena adanya delokalisasi untuk menstabilkan ion karbonium

a.

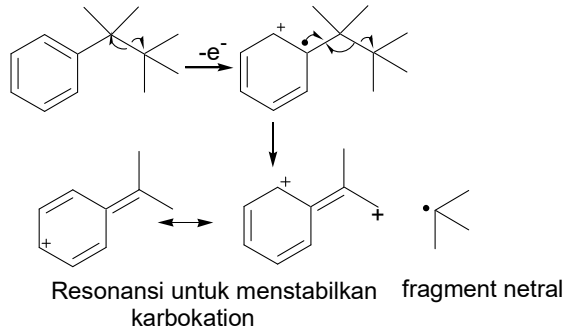


b.

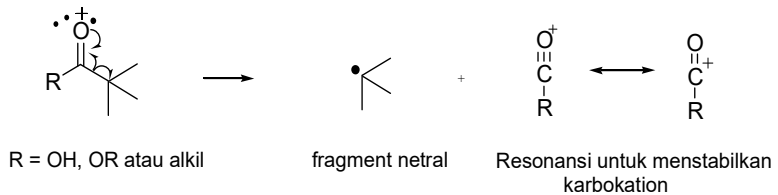


3. Spektrometer massa (MS)

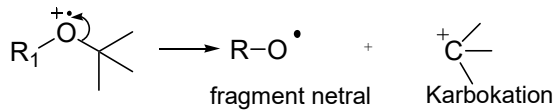
c.



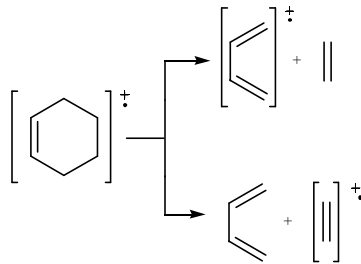
3. Pemecahan cenderung terjadi pada posisi α dari gugus karbonil sehingga memberikan kation asilium yang stabil.



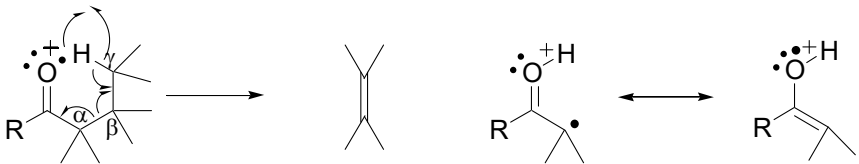
4. Pemecahan juga mungkin terjadi pada posisi α dari heteroatom seperti pada eter.



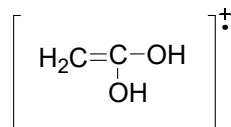
5. Senyawa turunan sikloheksena akan mengalami suatu retro reaksi Diels-Alders



6. Senyawa-senyawa yang memiliki ion molekul bisa membentuk keadaan transisi siklik segi 6 dan mengalami fragmentasi siklik yang dikenal dengan *McLafferty rearrangement*. Rearrangement ini melibatkan transfer dari hidrogen- γ ke atom oksigen, yang sering dijumpai pada keton, asam dan ester.

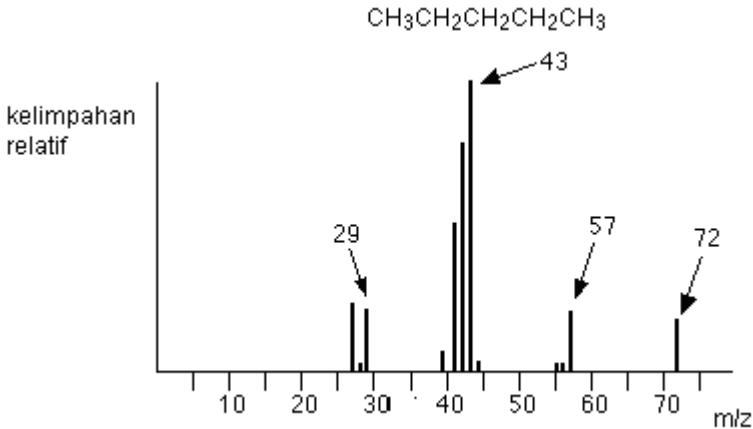


Asam karboksilat primer $R-CH_2-COOH$, bisa memberikan fragmentasi yang spesifik pada m/z 60, yaitu untuk fragmen



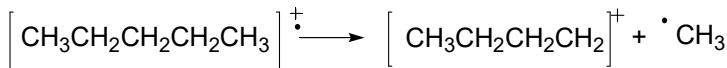
Contoh :

3. Spektrometer massa (MS)

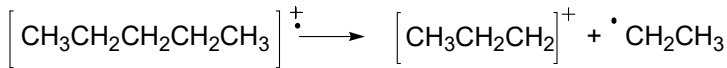


Gambar 3.13 Pola fragmentasi spektrum massa pentana

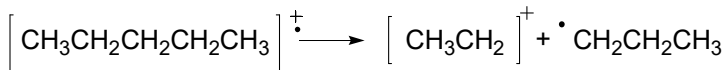
Apa yang menyebabkan garis pada $m/z = 57$? Berapa buah karbon dalam ion ini? Ion ini tidak mungkin mempunyai 5 karbon karena $5 \times 12 = 60$. Kalau 4 karbon? $4 \times 12 = 48$. Tersisa 9 untuk mencapai nilai 57. Bagaimana dengan ion C_4H_9^+ ? C_4H_9^+ bisa berasal dari $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]^+$, dan ini bisa berasal dari fragmentasi seperti di bawah ini

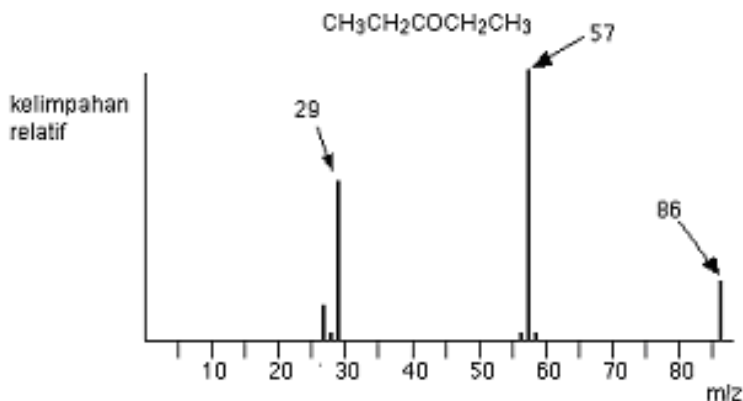


Garis pada $m/z = 43$ berasal dari fragmentasi :



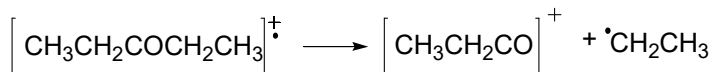
Garis pada $m/z = 29$ adalah khas untuk ion etil, $[\text{CH}_3\text{CH}_2]^+$:



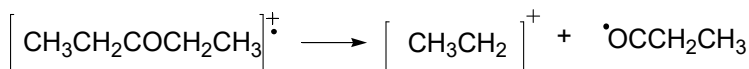


Gambar 3.14 Pola fragmentasi spektrum massa pentan-3-on

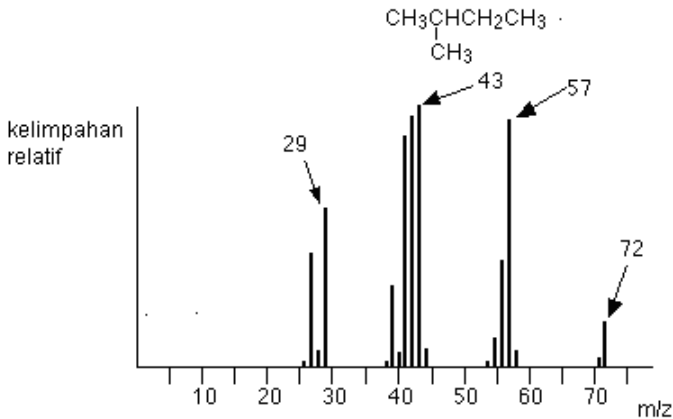
Puncak dasarnya adalah $m/z = 57$. Tetapi ini tidak dihasilkan oleh ion yang sama seperti pada pentana. Pada pentana, puncak $m/z = 57$ berasal dari $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]^+$. Fragmen ini tidak mungkin dihasilkan oleh struktur pentan-3-on. Fragmen 57 yang diperoleh berasal dari ion asilium $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}]^+$ - yang berasal dari fragmen dibawah ini:



Puncak pada $m/z = 29$ berasal dari ion etil- yang berasal dari pemecahan seperti dibawah ini.

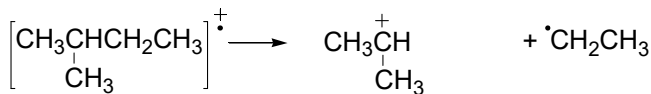


3. Spektrometer massa (MS)

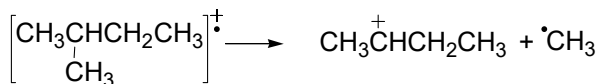


Gambar 3.15 Pola fragmentasi spektrum massa 2-metilbutana

Senyawa 2-metilbutana adalah suatu isomer pentana. *Isomer adalah molekul yang memiliki rumus molekul yang sama tapi berbeda pada susunan atom-atomnya.* Puncak yang paling kuat muncul pada $m/z = 43$. Hal ini disebabkan karena perbedaan ion yang terbentuk dari puncak yang didapat dari spektrum massa pentana. Puncak pada 2-metilbutana disebabkan oleh:



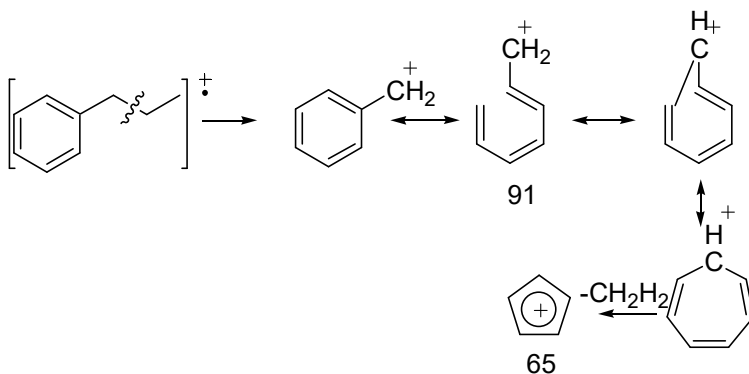
Ion yang terbentuk adalah karbokation sekunder yang mempunyai dua gugus alkil yang melekat pada karbon yang memiliki muatan positif yang relatif stabil. Puncak pada $m/z = 57$ lebih tinggi dari garis yang sama pada pentana. Karbokation sekunder ini terbentuk melalui:



3.4.4. Fragmentasi senyawa aromatik

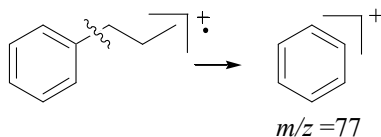
Spektrum massa sebagian besar senyawa aromatik menunjukkan ion molekul yang spesifik, yang disebabkan karena hilangnya elektron pada sistem p yang meninggalkan kerangka karbon dengan mudah, yaitu ketika suatu rantai samping alkil melekat pada cincin aromatik. Fragmentasi biasanya terjadi pada posisi benzenik yang menghasilkan ion tropilium ($m/e = 91$).

Pembentukan ion tropilium



Fragmentasi juga dapat terjadi pada titik pelekatan, yang menghasilkan kation fenil ($m/e = 77$)

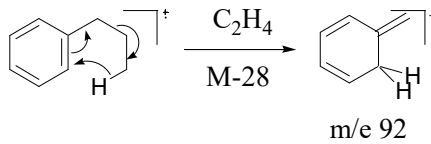
Pembentukan kation fenil



Jika rantai sampingnya adalah gugus propil atau yang lebih besar, maka kemungkinan akan terjadi penataan ulang McLafferty, menghasilkan ion dengan $m/e = 92$.

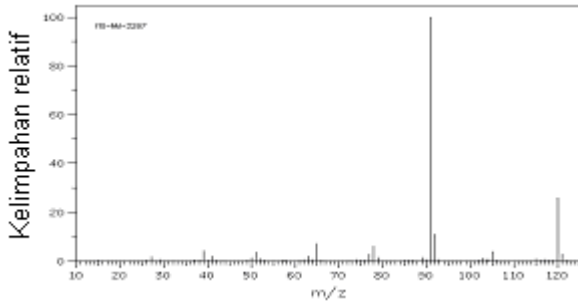
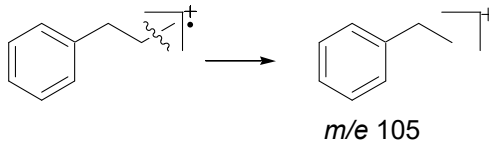
3. Spektrometer massa (MS)

Mekanisme penataan ulang McLafferty



Pembentukan ion tropilium tersubstitusi adalah khas untuk benzen tersubstitusi alkil, yang memberikan puncak pada $m/e = 105$.

Pembentukan ion tropilium yang tersubstitusi



Gambar 3.16 Spektrum massa propil benzen

3.5. Penggunaan spektrum massa untuk membedakan senyawa

Mari kita bedakan spektrum pentan-2-on dan pentan-3-on dengan memakai spektrum massa.

pentan-2-on	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
pentan-3-on	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$

Setiap senyawa cenderung terpecah dan menghasilkan ion positif pada gugus CO. Pada pentan-2-on akan terbentuk dua ion yang berbeda yaitu:

- $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$
- $[\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^+$

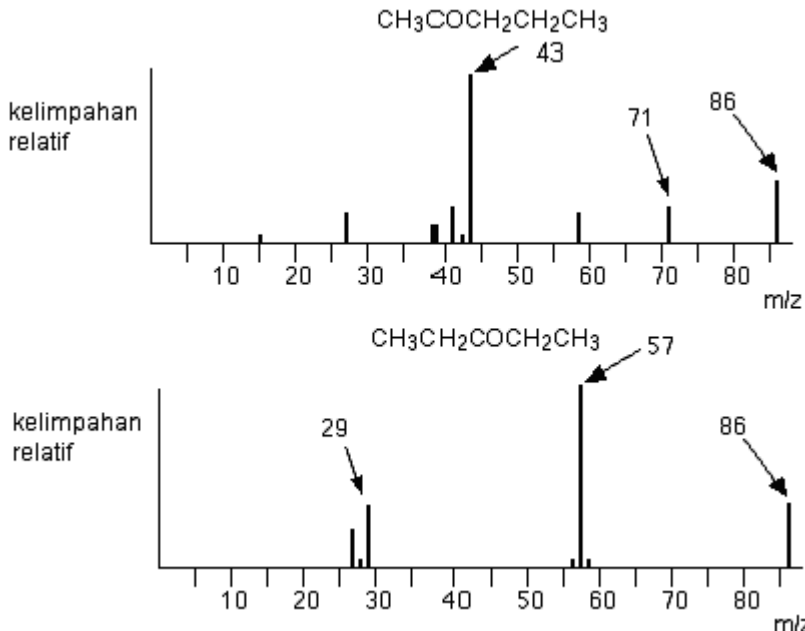
Yang akan memberikan garis yang kuat pada $m/z = 43$ dan 71 . Sedangkan pada pentan-3-on, akan didapat ion:

- $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}]^+$

Dalam hal ini, garis yang kuat terlihat pada $m/z = 57$. Garis 43 dan 71 menunjukkan ion yang lepas dari spektrum pentan-3-on dan garis 57 menunjukkan ion yang lepas dari spektrum pentan-2-on. Spektrum senyawa pentan-2-on dan pentan-3-on akan terlihat seperti Gambar 3.17.

Seperti terlihat, meskipun berasal dari senyawa organik yang hampir sama, spektrum massanya akan mempunyai fragmentasi yang berbeda. Dengan memiliki data *base* dari spektrum massa, setiap spektrum yang tidak diketahui bisa dianalisa oleh komputer sehingga analisa struktur dapat lebih cepat dilakukan.

3. Spektrometer massa (MS)



Gambar 3.17 Perbandingan spektrum massa pentan-2-on dan pentan-3-on

3.6. Penghitungan derajat unsaturasi

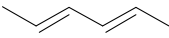
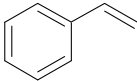
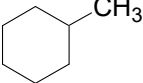

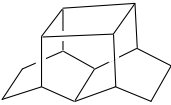
Adanya ikatan rangkap menyebabkan suatu alkena kekurangan dua buah atom hydrogen- seperti terlihat pada etena ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) dengan formula C_2H_4 dan dibandingkan dengan etana (CH_3CH_3) yang mempunyai formula C_2H_6 (mengikuti aturan $2n+2$). Suatu sikloalkana juga kekurangan dua buah atom hydrogen seperti pada sikloheksana (yang mempunyai formula C_6H_{12}) sedangkan heksana memiliki formula C_6H_{14} .

Dengan mengetahui hubungan ini, memungkinkan untuk menghitung jumlah ikatan rangkap atau derajat unsaturasi. Derajat unsaturasi dapat didefinisikan sebagai jumlah ikatan rangkap atau

cincin dalam molekul. Informasi ini bisa digunakan untuk penentuan struktur.

Untuk senyawa hidrokarbon, proses ini sangat mudah, caranya :

1. Ambil senyawa hidrokarbon induk dan hitung jumlah hidrogen dengan menggunakan rumus $2n + 2$
2. Setiap kehilangan dua buah atom hidrogen akan merepresentasikan adanya satu derajat unsaturasi (DU)
3. Setiap kehilangan dua buah atom hidrogen akan merepresentasikan adanya satu derajat unsaturasi (DU)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	C_6H_{12} kurang 2 dari C_6H_{14}	\Rightarrow	1 DU
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_4H_6 kurang 4 dari C_4H_{10}	\Rightarrow	2 DU
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	C_7H_{14} kurang 2 dari C_7H_{16}	\Rightarrow	1 DU
	C_6H_{10} kurang 4 dari C_6H_{14}	\Rightarrow	2 DU
	C_8H_8 kurang 10 dari C_8H_{18}	\Rightarrow	5 DU
	C_7H_{14} kurang 2 dari C_7H_{16}	\Rightarrow	1 DU
	C_7H_{12} kurang 4 dari C_7H_{16}	\Rightarrow	2 DU
	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ kurang 12 dari $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	\Rightarrow	6 DU

3. Spektrometer massa (MS)

Untuk senyawa-senyawa yang mengandung elemen selain dari karbon dan hidrogen, derajat unsaturasi bisa dihitung sebagai berikut:

- **Senyawa organohalogen**

Karena suatu halogen menggantikan satu atom hidrogen pada senyawa organik maka derajat unsaturasi dapat dihitung dengan menambahkan jumlah atom halogen pada analisa karbon-hidrogen dan dilanjutkan dengan cara seperti diatas.



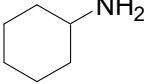
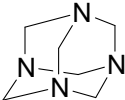
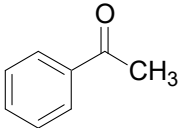
- **Senyawa organooksigen**

Karena atom oksigen adalah divalen, penambahan atom ini tidak mendatangkan efek pada derajat unsaturasi. Sebagai contoh adalah etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$); dengan menghilangkan oksigen, akan diperoleh suatu etana ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-H}$) sehingga kalkulasi dari etanol tidak merubah derajat unsaturasi. Untuk senyawa karbonil, (misalnya aseton, CH_3COCH_3) penghilangan oksigen akan memberi C_3H_6 sehingga ada kekurangan dua atom hidrogen ($2n + 2$); berarti memiliki satu derajat unsaturasi. Oleh sebab itu, gugus karbonil ekuivalen dengan satu derajat unsaturasi.

- **Senyawa organonitrogen:**

Karena atom nitrogen adalah trivalen, maka pada senyawa organonitrogen akan terdapat satu atom hidrogen lebih dari senyawa dasar. Oleh sebab itu penambahan satu atom nitrogen harus diikuti dengan pengurangan satu atom hidrogen dan dihitung seperti dideskripsikan diatas

Contoh:

	$C_6H_{10}O$	\Rightarrow	" C_6H_{10} " kurang 4 dari C_6H_{14}	\Rightarrow	2 DU
	C_5H_9N	\Rightarrow	" C_5H_8 " kurang 4 dari C_5H_{12}	\Rightarrow	2 DU
	$C_6H_{13}N$	\Rightarrow	" C_6H_{12} " kurang 2 dari C_6H_{14}	\Rightarrow	1 DU
	$C_6H_{12}N_4$	\Rightarrow	" C_6H_8 " kurang 6 dari C_6H_{14}	\Rightarrow	3 DU
	C_8H_8O	\Rightarrow	" C_8H_8 " kurang 10 dari C_8H_{18}	\Rightarrow	5 DU

3.7. Daftar pustaka

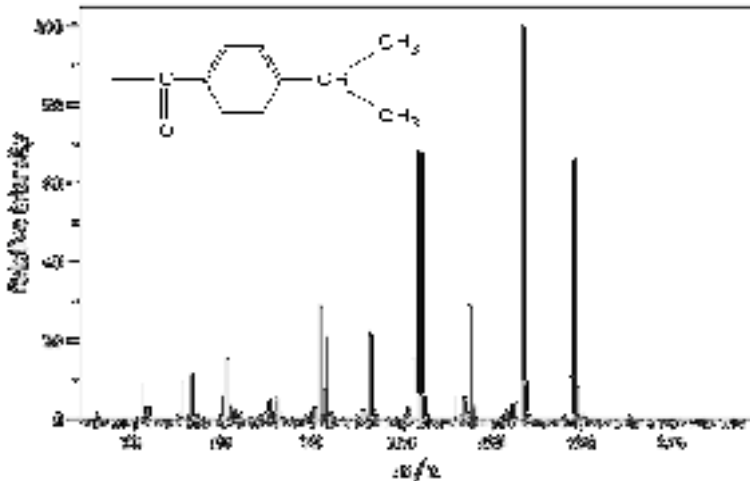
1. Silverstein, R.M., G.C. Bassler, and T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4th Ed., John Wiley and Sons, Singapore, 1981
2. Crews, P., J. Rodriguez, and M. Jaspars, *Organic Structure Analysis*, Oxford University Press, Oxford, 1998
3. Field, L.D., S. Sternhell, and J.R. Kalman, *Organic Structures from Spectra*, 2nd Ed., John Wiley and Sons, England, 1995.
4. Williams, D.H. and I. Fleming, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 5th Ed., McGraw-Hill Book Company, London, 1990
5. Saito, T., Hayamizu, K., Yanagisawa M., Yamamoto, O., Wasada N., Someno, K., Kinugasa, S., Tanab, K. and

3. Spektrometer massa (MS)

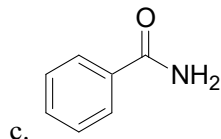
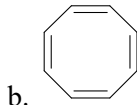
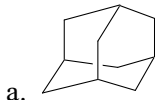
Tamura, T., Integrated Spectral Data Base System for Organic Compounds, : <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/> (April 2004)

3.8. Latihan

- Spektrum massa beresolusi tinggi suatu molekul memberikan ion molekul pada m/z 66.0459. Rumus molekul manakah yang paling sesuai untuk ion molekul ini?
a. C_5H_6 b. C_4H_2O c. C_4H_4N d. $C_3H_2N_2$
- Buatlah fragmentasi dari dietil eter
- Buatlah fragmentasi yang mungkin untuk isopropilbenzen
- Buatlah fragmentasi dari p-isopropilbenzaldehyd dibawah ini



- Hitunglah derajat unsaturasi senyawa dibawah ini



Ionisasi, 41
Isomer, 62
karbonium, 57
klor, 48, 52, 53, 54
M+1, 45, 48, 50, 51, 52
Masa ion, 43
McLafferty, 59, 63, 64
Muatan ion, 43
organohalogen, 68
organonitrogen, 68
organooksigen, 68
pentan-2-on, 64, 65, 66
pentan-3-on, 61, 64, 65, 66
pentana, 47, 48, 60, 61, 62
propena, 49
Puncak M+2, 52
rumus molekul, 39, 49, 62
senyawa aromatik, 63
sikloheksena, 58
spektrum masa, 45, 47, 48, 52, 53, 56, 60, 61, 62, 64, 65, 66
2-metilbutana, 62
Akselerasi, 41, 42
Asam karboksilat primer, 59
asilium, 58
brom, 48, 52, 54, 55
bromoetana, 55
Defleksi, 41, 42
derajat unsaturasi, 66
Derajat unsaturasi, 66
Deteksi, 41, 44
Diels-Alders, 58
electron impact, 39
etanal, 49
eter, 58, 70
fenil kation, 63
fragmentasi, 47, 55, 56, 57, 59, 60, 61, 62, 63, 65, 70
ion tropilium, 64
ion tropylium, 63
ion asilium, 61
ion molekul, 45, 46, 47, 49, 50, 55

BAB IV RESONANSI MAGNET INTI PROTON (^1H RMI)

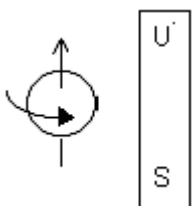
Bab ini mendeskripsikan tentang spektrum RMI proton dan bagaimana spektrum ini didapatkan dari perputaran spin elektron suatu atom pada senyawa organik, serta kegunaan utamanya dalam menentukan struktur senyawa organik.

Spektrometer resonansi magnet inti pada umumnya digunakan untuk :

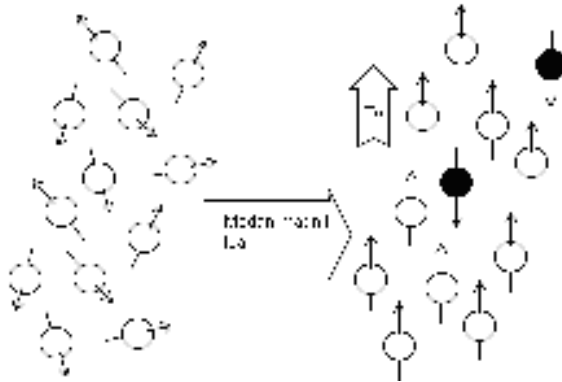
1. Menentukan jumlah proton yang memiliki lingkungan kimia yang sama pada suatu senyawa organik
2. Mengetahui informasi mengenai struktur suatu senyawa organik.

4.1 . Pendahuluan

Inti atom-atom tertentu akan mempunyai spin, yang berputar dan menghasilkan momen magnetik sepanjang aksis spin. Jika inti yang berputar ini diletakkan di dalam medan magnet, maka sesuai dengan kalkulasi kuantum mekanik, momen magnetiknya akan searah (paralel; mempunyai energi yang rendah) atau berlawanan arah (antiparalel, mempunyai energi yang tinggi) dengan arah medan magnet yang diberikan.



4. Spektrometer resonansi magnet inti proton (RMI)



Jika sejumlah energi diberikan kepada inti yang berada dalam medan magnet tersebut, maka inti yang berada pada keadaan paralel akan berubah arahnya menjadi antiparalel (**beresonansi**). Energi yang dibutuhkan untuk memutar balik arah momen magnetik (dari paralel ke antiparalel) dapat dikalkulasikan sebagai :

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

Besarnya energi yang diberikan untuk terjadinya perputaran kembali arah spin dengan besarnya medan magnet dari luar adalah sama. Hubungan antara energi yang dibutuhkan untuk terjadinya perputaran kembali arah spin dengan medan magnet yang diberikan adalah:

$$\Delta E = h \cdot \nu \text{ dan } \nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

dimana γ = konstanta

H_0 = kekuatan medan magnet (dalam Gauss atau Tesla)
(1 T = 10^4 G = 1 J/Am²)

ν = frekuensi radiasi elektromagnetik

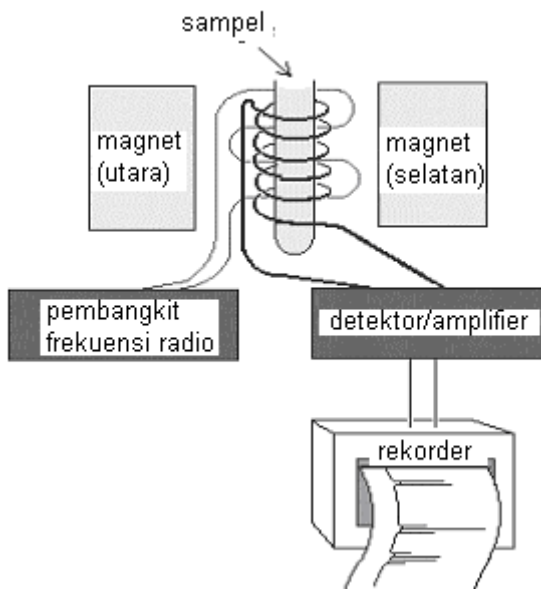
sehingga

$$\Delta E = h \cdot \left(\frac{\gamma H_0}{2\pi} \right)$$

Berarti, kekuatan medan magnet luar akan menentukan besarnya panjang gelombang atau frekuensi yang dibutuhkan. Ada beberapa hal yang perlu diketahui :

1. Jika suatu medan magnet diatur pada 14,1 T (14.092 G) dan frekuensi radio pada 60 MHz, suatu **inti hidrogen** akan berputar dengan energi $5,7 \times 10^{-6}$ kkal/mol.
2. Pada medan magnet yang sama dengan frekuensi 15 MHz, suatu **inti ^{13}C** akan berputar dengan $1,4 \times 10^{-6}$ kkal/mol.
3. Resonansi inti tidak hanya terjadi pada inti ^1H dan ^{13}C

Inti yang bisa beresonansi adalah inti dengan nomor atom ganjil, seperti ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P ; atau dengan jumlah neutron yang ganjil, seperti ^2H , ^{14}N . Sedangkan inti yang tidak bisa beresonansi meliputi inti dengan massa genap dan nomor atom genap, seperti ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S



Gambar 4.1 Skema alat spektrometer RMI

4. Spektrometer resonansi magnet inti proton (RMI)

Cara pengambilan data :

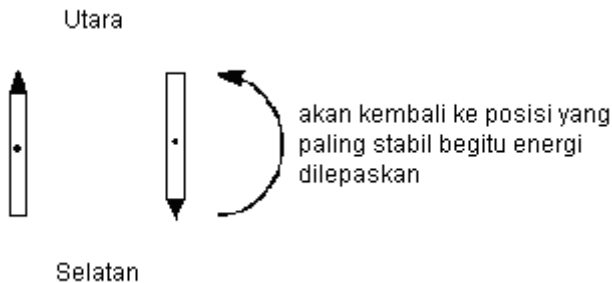
1. Sampel dilarutkan dalam pelarut yang cocok (seperti CDCl_3 atau D_2O) dan diletakkan pada kontainer kaca atau tube yang kecil.
2. Sampel diletakkan diantara dua buah kutub elektromagnetik yang besar.
4. Sampel diirradiasi dengan gelombang radio pada frekuensi radiasi elektromagnetik (R_f) (seperti 60 MHz untuk ^1H atau 15 MHz untuk ^{13}C).
5. Selama sampel diirradiasi, kekuatan medan magnet divariasikan dari rendah ke tinggi dengan cara mengatur arus pada elektromagnet.
6. Ketika inti berinteraksi dengan gelombang radio pada R_f tertentu di dalam medan magnet yang diberikan, inti akan berputar karena adanya energi yang diserap dari gelombang radio tersebut. Besarnya energi yang dibutuhkan untuk perputaran ini tergantung pada tipe inti dan kekuatan medan magnet.
7. Detektor akan mencatat jumlah energi dari gelombang radio yang diserap karena interaksinya dengan sampel.
8. Hasil detektor akan dikirim ke rekorder.



Gambar 4.2 Alat Spektrometer RMI

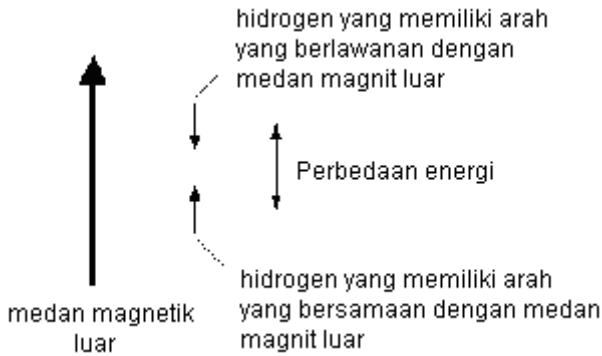
4.2. Atom hidrogen sebagai magnet kecil

Suatu jarum kompas biasanya akan menunjukkan arah utara sesuai dengan arah medan magnet bumi. Jika arahnya diubah menjadi arah selatan dengan memakai tenaga dari luar, seperti dengan tangan, jarum ini akan stabil untuk sementara. Karena arahnya yang berlawanan dari arah medan magnet bumi, maka ketika tangan dilepaskan, jarum akan berputar kembali ke arah utara (ke posisi awal yang stabil).



Inti hidrogen juga bersifat sebagai magnet yang bisa dipengaruhi oleh medan magnet dari luar (**B₀**). Arah medan magnet inti hidrogen ini bisa dibuat berlawanan dari arah medan magnet luar dengan memberikan sejumlah energi yang tepat. Arah medan magnet yang dihasilkan inti hidrogen ini bersifat kurang stabil, tetapi bila energi yang diberikan cukup besar maka sifatnya menjadi lebih stabil.

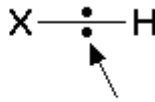
4. Spektrometer resonansi magnet inti proton (RMI)



Energi yang dibutuhkan untuk mengubah arah medan magnet hidrogen ini tergantung pada kekuatan medan magnet luar yang digunakan. Biasanya energi ini terdapat dalam range gelombang radio, yaitu pada frekuensi 60 - 900 MHz. (Radio BBC 4 memiliki frekuensi 92 - 95 MHz!). Hal ini memungkinkan untuk mendeteksi adanya interaksi antara gelombang radio yang digunakan dengan frekuensi yang tepat untuk merubah arah medan magnet proton dari searah menjadi berlawanan arah dengan medan magnet. Interaksi ini terlihat sebagai puncak pada grafik. Perputaran inti dari satu posisi ke posisi lain yang berlawanan arah oleh gelombang radio disebut dengan *kondisi resonansi*.

4.3. Pengaruh lingkungan atom hidrogen

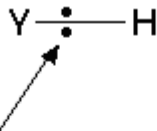
Pada bagian sebelumnya kita membicarakan inti hidrogen yang terisolasi. Kenyataannya, atom hidrogen sangat dipengaruhi oleh keadaan sekelilingnya terutama oleh elektron. Elektron mempunyai efek yang dapat mengurangi pengaruh medan magnet dari luar terhadap inti hidrogen.



elektron ini akan mengurangi efek dari medan magnetik luar terhadap hidrogen

Jika kita menggunakan frekuensi radio pada 90 MHz dan besarnya medan magnet luar diatur sedemikian rupa maka proton yang terisolasi akan berada pada kondisi resonansi. Selanjutnya, proton yang terisolasi kita ganti dengan proton yang tersubstitusi pada suatu inti. Akibatnya, terjadi pengaruh terhadap besar kecilnya medan magnet luar yang dibutuhkan agar terjadi resonansi proton. Kondisi resonansi setelah penggantian proton ini sangat tergantung pada kombinasi yang tepat antara medan magnet eksternal dan frekuensi radio yang diberikan. *Bagaimana cara mengembalikannya ke keadaan resonansi semula?* Disini kita dapat meningkatkan medan magnet sesuai dengan efek elektron di sekitar proton tersebut.

Jika suatu atom hidrogen melekat pada atom yang lebih elektronegatif maka posisi elektron dalam ikatan akan menjauhi inti hidrogen sehingga efek medan magnetnya terhadap atom hidrogen menjadi lebih kecil.



elektron ini tertarik menjauhi hidrogen sehingga mengakibatkan efek yang lebih kecil terhadap medan magnet luar

catt : elektronegatifitas adalah ukuran relatif kemampuan suatu atom untuk menarik elektron

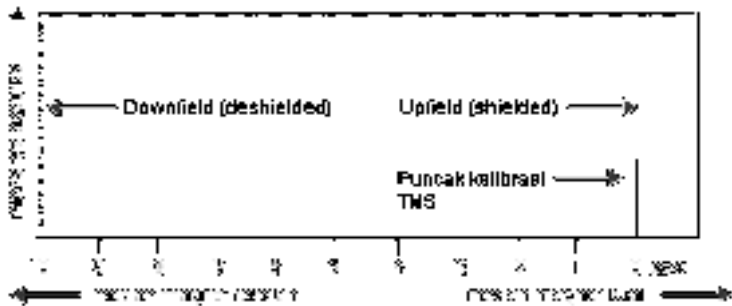
Untuk membawa hidrogen kembali pada kondisi resonansi semula, kekuatan medan magnet eksternal harus ditingkatkan sedikit

4. Spektrometer resonansi magnet inti proton (RMI)

untuk mengurangi efek elektron. Tetapi peningkatan ini tidak sebanyak ketika hidrogen melekat pada atom **X**.

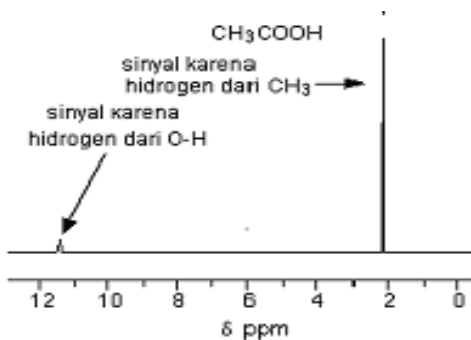
Pada frekuensi radio tertentu (misalnya 90 MHz), setiap atom hidrogen membutuhkan medan magnetik yang berbeda-beda untuk membawanya pada kondisi resonansi; tergantung pada jenis atom tempat melekatnya hidrogen, atau dengan kata lain medan magnet yang dibutuhkan dapat digunakan untuk menentukan lingkungan atom hidrogen di dalam molekul.

4.4. Bentuk spektrum ^1H RMI



Gambar 4.3 Spektrum RMI

Spektrum RMI proton sederhana akan terlihat seperti di bawah ini:



Gambar 4.4 Spektrum RMI asam etanoat

Spektrum RMI biasanya diukur dengan cara melarutkan zat dalam larutan tertentu. Hal ini sangat penting karena kadang-kadang pelarut tidak mempunyai atom hidrogen yang sederhana sehingga menghasilkan sinyal yang dapat meragukan interpretasi spektrum.

Ada dua cara untuk menghindari hal ini:

1. Menggunakan pelarut yang tidak mengandung atom hidrogen, seperti tetraklorometana, CCl_4
2. Menggunakan pelarut yang terdeuterasi (atom hidrogen diganti dengan deuterium). Sebagai contoh, CDCl_3 digunakan sebagai ganti dari CHCl_3 . Atom deuterium mempunyai sifat magnetik yang berbeda dari hidrogen biasa karena atom ini tidak menimbulkan sinyal pada area pengukuran spektrum .

Catt: Beberapa literatur mengatakan bahwa atom deuterium tidak mempunyai medan magnet. Hal ini kurang tepat karena deuterium juga memiliki medan magnet.

4.4.1. Sinyal

Dari contoh spektrum asam etanoat pada Gambar 4.4, ada dua sinyal hidrogen yang muncul yang disebabkan adanya dua lingkungan yang berbeda, yaitu hidrogen pada gugus CH_3 dan hidrogen yang melekat dengan oksigen pada gugus COOH . Sinyal-sinyal ini berbeda letaknya di dalam spektrum karena masing-masingnya membutuhkan medan magnet eksternal yang berbeda untuk membawanya ke kondisi resonansi pada frekuensi radio tertentu.

Perbandingan ukuran kedua sinyal ini memberikan informasi yang penting tentang jumlah atom hidrogen pada masing-masing kondisi. Yang dilihat bukan tinggi sinyal tetapi rasio luas daerah di bawah sinyal. Jika luas daerah dibawah sinyal ini diukur, dapat ditemukan bahwa rasionya adalah 3 (untuk sinyal yang besar) dan 1 (untuk sinyal yang kecil) sehingga banyaknya atom hidrogen dalam kedua posisi ini adalah 3:1, seperti yang terdapat pada CH_3COOH .

4. Spektrometer resonansi magnet inti proton (RMI)

Tabel 4.1 Pergeseran kimia beberapa pelarut yang umum digunakan untuk mengukur spektrum RMI proton

Nama	δ_H , multiplisitas	δ_C , multiplisitas	δ_H dari air
Asam asetat -d ₄	2.03 (5), 11.5 (1)	20.0 (7), 178.4(1)	
aseton-d ₆	2.04(5)	206.0(1), 29.8(7)	
Asetonitril-d ₃	1.93(5)	118.2(1), 1.3(7)	
benzen-d ₆	7.15(1)	128.0(3)	0.5
CDCl ₃	7.24(1)	77.0(3)	1.5
D ₂ O	4.65(1)		
DMSO-d ₆	2.49(5)	39.5(7)	
metanol-d ₄	3.30(5), 4,78(1)	49.0(7)	
CD ₂ Cl ₂	5.32(3)	53.8(5)	
piridina-d ₅	7.19(1), 7.55(1), 8.71(1)	149.9(3), 135.5(3), 123.5(5)	
TFA-d ₁	11.5(1)	164.2(4), 116.6(4)	

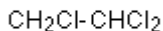
Catt. : Tabel ini diambil dari berbagai sumber

Pemecahan sinyal

Asal sinyal doublet

Mari kita lihat bentuk spektrum RMI dari CH₂Cl-CHCl₂. Fokuskan pada gugus CH₂. *Kenapa gugus ini muncul sebagai doublet?* Perlu diingat bahwa sinyal gugus CH₂ pada spektrum RMI berada pada tempat yang berbeda dengan gugus CH. Hal disebabkan karena setiap atom hidrogen mengalami medan magnet yang berbeda akibat perbedaan lingkungan kimianya. Terjadinya pemecahan sinyal pada masing-masing atom hidrogen disebabkan oleh atom hidrogen tetangganya.

atom hidrogen ini menghasilkan sinyal doublet karena berdekatan dengan gugus CH



atom hidrogen ini menghasilkan sinyal triplet karena berdekatan dengan gugus CH₂

Atom hidrogen tetangga mempunyai medan magnet kecil yang searah maupun berlawanan arah dengan medan magnet eksternal sehingga akan memperkuat atau memperlemah medan magnet yang diterima oleh hidrogen pada CH₂. Kedua keadaan ini memiliki kemungkinan yang sama sehingga menyebabkan CH₂ muncul sebagai dua sinyal.



Asal sinyal triplet

Sekarang fokuskan pada gugus CH dari senyawa CH₂Cl-CHCl₂. *Kenapa sinyal ini muncul sebagai triplet?* Hal ini disebabkan karena setiap atom hidrogen mengalami tiga perbedaan medan magnet, seperti terlihat dibawah ini:

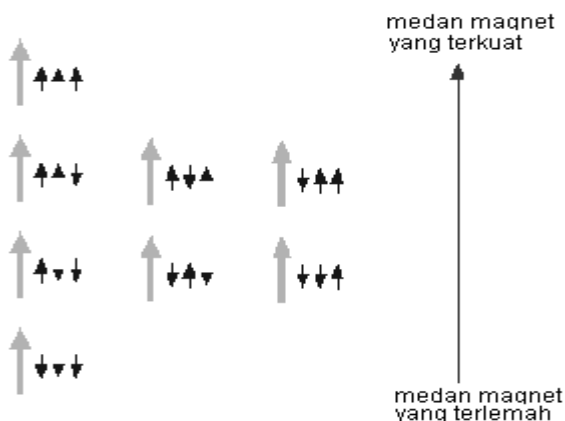
4. Spektrometer resonansi magnet inti proton (RMI)



Dua arah yang sama pada pusat diagram akan menghasilkan medan magnet yang sama dengan medan magnetik eksternal sehingga ada tiga kemungkinan medan magnet yang diterima oleh hidrogen CH yang akan muncul sebagai tiga sinyal yang berdekatan satu sama lain sebagai triplet dengan rasio daerah dibawah kurva masing-masing sinyal ini adalah 1:2:1, yang merepresentasikan kemungkinan masing-masing medan magnet.

Asal sinyal quartet

Jika argumen yang sama dipakai pada atom hidrogen yang terletak di dekat gugus CH_3 , maka atom hidrogen ini akan mengalami empat medan magnet yang berbeda dari hidrogen CH_3 .



Rasio luas daerah masing-masing sinyal adalah 1:3:3:1.

Aturan n+1

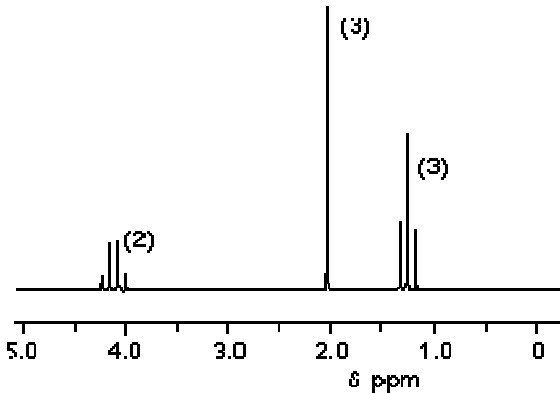
Banyaknya pecahan sinyal memberikan informasi tentang jumlah atom hidrogen yang melekat pada atom karbon tetangga dari proton tersebut. Jumlah pecahan sinyal dalam satu kelompok sinyal adalah satu buah lebih banyak dari atom hidrogen tetangga. Dengan menggunakan **Segitiga Pascal**, kita bisa meramalkan jenis pecahan sinyal dari suatu proton:

Tabel 4.2 Segitiga Pascal

Jumlah H Tetangga	Intensitas							Pola sinyal
0				1				Singlet (s)
1			1		1			Doublet (d)
2			1	2	1			Triplet (t)
3			1	3	3	1		Quartet (q)
4		1	4	6	4	1		Pentet (p)
5		1	5	10	10	5	1	Hextet
6	1	6	15	20	15	6	1	Heptet

4. Spektrometer resonansi magnet inti proton (RMI)

Informasi apa yang didapat dari spektrum RMI dibawah ini?

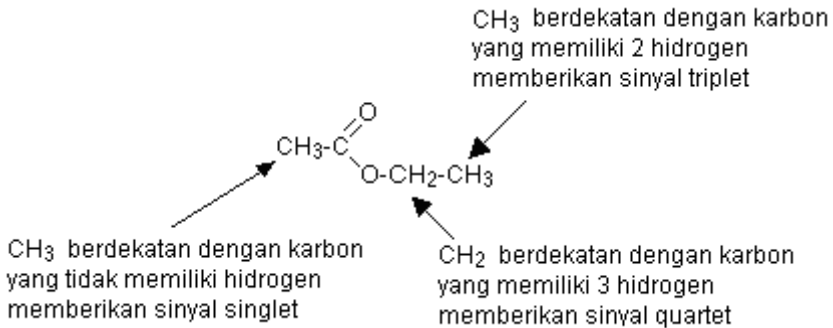


Gambar 4.5 Spektrum RMI etil etanoat

Diketahui bahwa formula molekul senyawa ini adalah $C_4H_8O_2$. Disini terlihat adanya 3 kelompok sinyal yang menggambarkan adanya tiga lingkungan kimia yang berbeda dari masing-masing proton dengan rasio 2:3:3 sehingga didapatkan adanya 8 buah atom hidrogen yang menggambarkan adanya satu gugus CH_2 dan gugus dua CH_3 .

Sinyal gugus CH_2 pada pergeseran kimia 4.1 ppm adalah quartet. Ini memberikan informasi bahwa atom karbon yang berada di sebelahnya mempunyai tiga buah atom hidrogen yang berasal dari gugus CH_3 . Sinyal dari gugus CH_3 pada 1.3 ppm adalah triplet. Sinyal ini pasti berada di sebelah gugus CH_2 . Dengan menggabungkan data dari kedua kelompok sinyal ini, yaitu satu quartet dan yang lain triplet, dapat diketahui bahwa sinyal ini merupakan sinyal yang khas untuk suatu gugus etil, CH_3CH_2 . Sedangkan sinyal gugus CH_3 pada 2.0 ppm adalah singlet. Ini berarti bahwa dia tidak mempunyai proton tetangga atau dengan kata lain, atom karbon di sebelahnya tidak mengandung hidrogen.

Dengan menggunakan data pergeseran kimia, dapat membantu melihat lingkungan kimia masing-masing gugus sehingga terlihat bahwa:



Dua Kasus Khusus

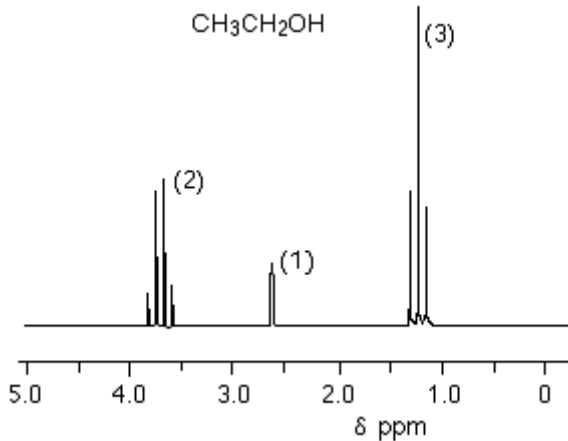
1) Alkohol

Dimana munculnya sinyal -O-H?

Sinyal dari gugus hidroksi sangat meragukan, karena pergeseran kimianya tidak konsisten. Sebagai contoh: beberapa literatur memberikan data 2.0 - 4.0 ppm, 3.5 - 5.5 ppm, 1.0 - 5.0 ppm dan 6.1 ppm sedangkan data dari SDBS *database* menunjukkan - sinyal OH dalam etanol adalah pada 2.6 ppm.

Hal ini timbul karena posisi sinyal OH sangat bervariasi, tergantung pada kondisi seperti pelarut yang digunakan, konsentrasi dan kemurnian alkohol serta ada tidaknya air dalam pelarut atau sampel.

4. Spektrometer resonansi magnet inti proton (RMI)



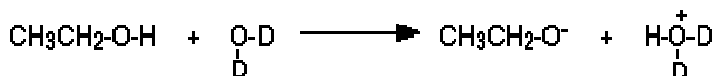
Gambar 4.6 Spektrum RMI etanol

Cara mudah untuk menentukan sinyal -OH

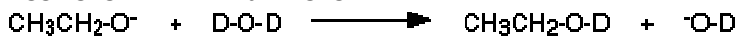
Jika spektrum RMI etanol diambil, kemudian ditambahkan beberapa tetes larutan deuteriumoksida, D_2O , dan dibiarkan sebentar lalu spektrum diambil kembali, maka sinyal -OH akan hilang. Dengan membandingkan spektrum sebelum dan sesudah ditambah D_2O , maka bisa ditentukan sinyal dari gugus -OH.

Catt: Deuteriumoksida ("heavy water") adalah air yang seluruh atom hidrogennya diganti dengan isotop hidrogen-2 (deuterium).

Perbedaan sinyal sebelum dan sesudah ini terjadi karena adanya interaksi antara deuteriumoksida dengan alkohol. Seluruh alkohol, seperti etanol, bersifat sedikit asam sehingga atom hidrogen pada gugus -OH dilepaskan ke dalam air seperti reaksi dibawah ini.



Ion negatif yang terbentuk akan bereaksi dengan molekul D₂O sehingga gugus OH menjadi gugus OD.



Atom deuterium tidak memberikan sinyal pada daerah pengukuran spektrum RMI.



Kurangnya pemecahan sinyal pada gugus -OH

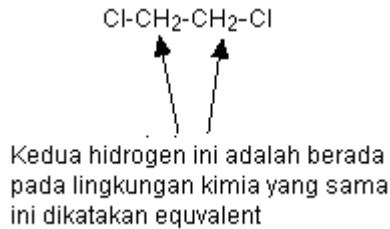
Jika suatu alkohol betul-betul bebas dari air maka atom hidrogen pada gugus -OH dan setiap hidrogen yang berdekatan dengannya tidak akan berinteraksi untuk menghasilkan pemecahan sinyal. Sinyal OH adalah singlet dan kita tidak perlu khawatir dengan efek dari hidrogen tetangga. (Gambar 4.6)

Sinyal di sebelah kiri berasal dari gugus CH₂ yang muncul sebagai quartet karena mengandung 3 hidrogen tetangga yang berasal dari gugus CH₃. Efek OH bisa diabaikan. Sinyal -OH yang terdapat pada bagian tengah spectrum muncul sebagai singlet. Sinyal ini tidak muncul sebagai triplet karena pengaruh gugus CH₂.

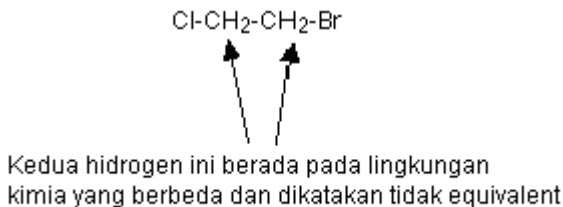
Atom hidrogen yang ekuivalen

Atom hidrogen yang melekat pada atom karbon yang sama disebut ekuivalen. Atom hidrogen yang ekuivalen tidak mempunyai efek satu sama lain sehingga satu hidrogen pada gugus CH₂ tidak menyebabkan pemecahan sinyal terhadap yang lain di dalam spektrum. Akan tetapi, atom hidrogen pada karbon tetangga bisa menjadi ekuivalen apabila mereka berada pada kondisi kimia yang sama, seperti contoh:

4. Spektrometer resonansi magnet inti proton (RMI)



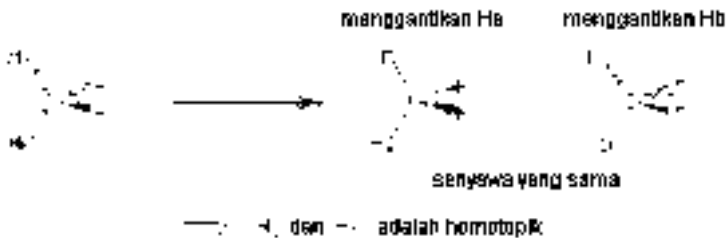
Keempat atom hidrogen adalah ekivalen sehingga akan didapatkan sinyal singlet tanpa adanya pemecahan sinyal. Jika salah satu atom Cl-nya diganti, maka dia tidak lagi menjadi ekivalen, seperti pada gambar di bawah ini. Senyawa ini akan memberikan sinyal yang terpisah pada spektrum RMI dan kedua sinyal ini akan terpecah menjadi triplet.



Sistem Homotopik, Enansiotopik, dan Diastereotopik

a. Proton Homotopik

Proton homotopik adalah proton-proton yang ketika diganti dengan deuterium akan menghasilkan struktur dengan lingkungan kimia yang sama. Proton homotopik selalu ekivalen dan memberikan satu sinyal pada RMI.



b. Proton Enansiotopik

Proton enansiotopik kelihatannya ekuivalen (memberikan satu sinyal pada RMI), tetapi bisa dibuat menjadi non ekuivalen dengan menempatkan molekul di dalam lingkungan yang kiral (reagen yang mengandung atom kiral). Proton enansiotopik adalah ketika disubstitusi dengan deuterium, akan menghasilkan suatu pasangan struktur enansiomere.



c. Proton Diastereotopik

Proton diastereotopik adalah suatu proton, ketika diganti dengan deuterium, akan menghasilkan pasangan struktur diastereomer. Proton diastereotopik tidak ekuivalen dan biasanya memberikan sinyal yang berbeda dalam RMI.

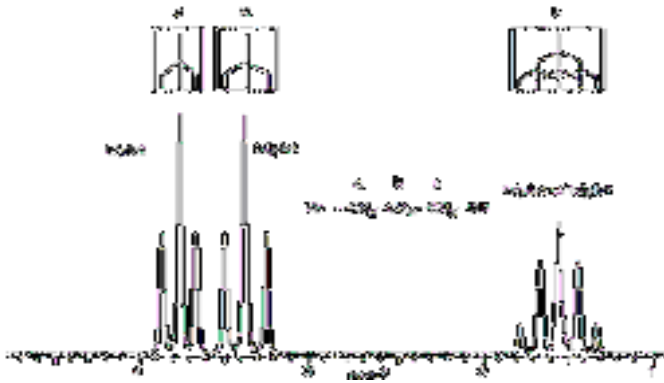


Jenis-jenis spin-kopling atau splitting lainnya

a) Triplet of triplet

Bentuk sinyal ini sekilas seperti sinyal pentet. Sebenarnya sinyal ini berasal dari penggabungan dua buah sinyal triplet (*triplet of triplet*).

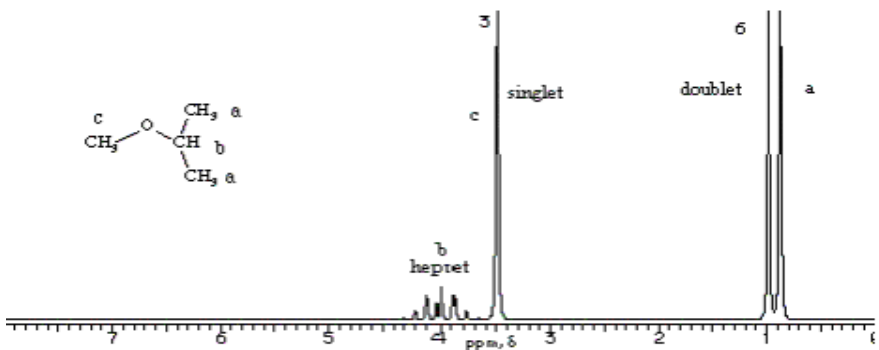
4. Spektrometer resonansi magnet inti proton (RMI)



Gambar 4.7 Sinyal *triplet of triplet*

b) *Heptet*

Bentuk sinyal proton berikut adalah *heptet* karena proton ini berdekatan dengan 6 buah proton yang berasal dari dua buah metil yang ekuivalen.

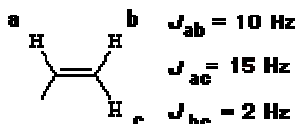


Gambar 4.8 Sinyal *heptet*

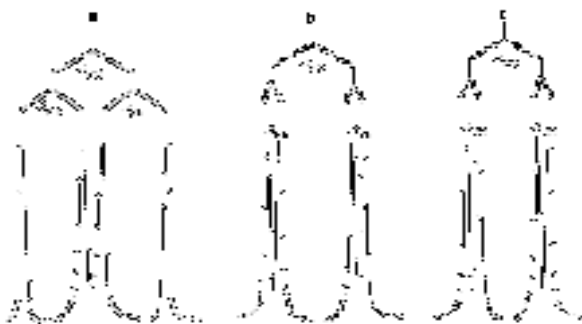
c) Kompleks Spin-Kopling: Sistem ABC

Gugus alkena pada posisi terminal mempunyai pola pecahan sinyal yang khas karena tidak ada atom hidrogen yang simetris dan memiliki konstanta kopling yang sama. Disini akan ditemukan pola ABC yang kompleks. Pada umumnya, terminal alkena bisa

ditentukan dan dideskripsikan melalui konstanta kopling untuk proton *cis*, *trans* dan *geminal*. Konstanta kopling untuk proton-proton ini adalah ~ 10 Hz untuk kopling *cis*; ~ 15 Hz untuk *trans*; dan ~ 2 Hz untuk *geminal* seperti yang ditunjukkan gambar berikut ini :



Sinyal proton A dipecah oleh proton C dengan $J = 15$ Hz menjadi *doublet* ($n + 1$ sinyal). Sinyal ini kemudian dipecah lagi oleh proton B dengan $J = 10$ Hz menjadi *doublet of doublet*, seperti terlihat di bawah ini



Gambar 4.9 Sistem ABC

Sinyal proton B pada gambar diatas dipecah oleh proton A dengan $J = 10$ Hz menjadi *doublet* ($n + 1$ sinyal). Kemudian sinyal ini dipecah oleh proton C dengan $J = 2$ Hz menjadi *doublet of doublet*. Sinyal proton C juga dipecah oleh proton A dengan $J = 15$ Hz menjadi *doublet* dan sinyal ini kemudian dipecah lagi oleh proton B dengan $J = 2$ Hz menjadi *doublet of doublet*.

d) Sistem $AA'BB'$

Sistem ini terdapat pada disubstitusi *para*-benzena seperti gambar dibawah ini. Pada spektrum p-metoksipropiofenon terlihat adanya dua buah sinyal *doublet* di daerah aromatik, yang masing-

4. Spektrometer resonansi magnet inti proton (RMI)

masingnya berasal dari dua buah proton yang berada pada lingkungan kimia yang sama, yaitu proton A dengan A' dan B dengan B'. Masing-masing proton ini terkopling satu sama lain (A dengan B dan A' dengan B') dengan konstanta kopling yang sama (terkopling *ortho* $J = \sim 8$ Hz)



Gambar 4.10 Spektrum p-metoksipropiofenon dengan sistem AA'BB'

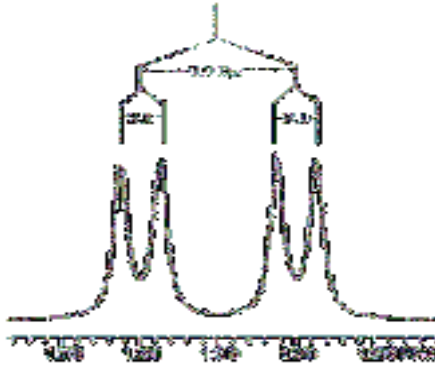
Konstanta kopling

Konstanta kopling adalah jarak antara dua buah sinyal yang terpecah atau tersplitting oleh atom hidrogen tetangganya. Konstanta kopling ini dinyatakan dalam Hertz (Hz). Dalam menghitung nilai konstanta kopling, diperlukan data sinyal atau hubungan antar sinyal. Seandainya hubungan antar sinyal masih dinyatakan dalam ppm maka satuan ini perlu dikonversikan menjadi Hz dengan cara sebagai berikut:

Jika suatu proton diambil menggunakan spektrum RMI pada frekuensi 500 MHz, berarti jarak 1 ppm adalah 500 Hz. Jadi, setiap sinyal perlu dikalikan dengan 500 untuk mengkonversikan satuan ppm menjadi Hz.

Untuk pengukuran ini diperlukan daftar hubungan antar sinyal. Bandingkan nilai konstanta kopling pada daftar dengan kalkulasi dari spektrum yang diidentifikasi; sinyal mana yang berhubungan dengan sinyal yang ingin dianalisa.

Contoh cara pengukuran konstanta kopling



Gambar 4.11 Konstanta kopling sinyal *doublet of doublet*

Daftar sinyal:

No	Sinyal	Point	Massa relatif	Hz	ppm
1	2028	825	89.43	504.84	1.262
2	2037	890	96.54	502.68	1.257
3	2061	948	102.81	496.88	1.242
4	2069	888	96.35	494.86	1.237

Pengukuran konstanta kopling relatif mudah untuk dianalisa jika asal dari pemecahan sinyal bisa dimengerti. Dua pasang sinyal akan mempunyai konstanta kopling yang sama. Pada sinyal ini, konstanta kopling diperoleh dengan mengurangkan masing-masing frekuensi sehingga didapatkan konstanta kopling yang kecil kira-kira 2.1 ± 0.1 Hz.

$$504.84 - 502.68 = 2.16 ; 496.88 - 494.86 = 2.02$$

Perlu dicatat disini bahwa konstanta kopling hanya diukur didalam Hz sampai satu angka dibelakang koma. Untuk mengukur konstanta kopling yang besar, perlu dicari frekuensi rata-rata dari setiap pasang sinyal, kemudian hasil rata-rata ini baru dikurangkan.

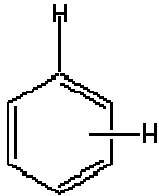
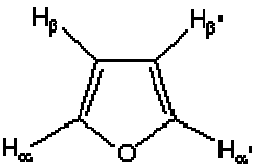
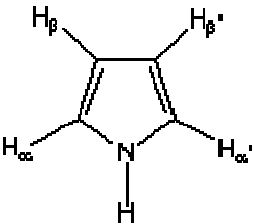
4. Spektrometer resonansi magnet inti proton (RMI)

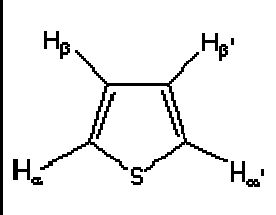
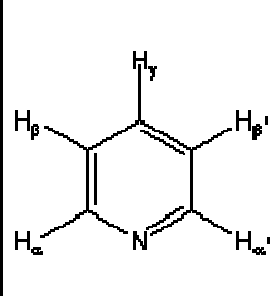
Cara yang paling mudah juga bisa dilakukan dengan mengurangkan frekuensi pada garis 1 dengan frekuensi pada garis 3 dan kemudian garis 2 dengan garis 4. Dengan menggunakan metoda ke-2, didapatkan:

$$504.84 - 496.88 = 7.96 \quad ; \quad 502.68 - 494.86 = 7.82$$

Jika dicari rata-ratanya, maka konstanta kopling yang besar adalah 7.9 Hz. Ini dapat digunakan untuk mendeskripsikan *doublet of doublet* dari sinyal pada $\delta_H 1.25$ dd, $J = 7.9$ dan 2.1 Hz. (pergeseran kimianya adalah pergeseran kimia rata-rata dari *doublet of doublet*)

Tabel 4.3 Nilai konstanta kopling dari senyawa aromatik

Tipe senyawa	Jenis kopling	Konstanta
	$^3J_{ortho}$	6 - 10 Hz
	$^4J_{meta}$	1 - 4 Hz
	$^5J_{para}$	0 - 2 Hz
	$^3J_{ab}$	1.6 - 2.0 Hz
	$^4J_{ab'}$	0.3 - 0.8 Hz
	$^4J_{aa'}$	1.3 - 1.8 Hz
	$^3J_{bb'}$	3.2 - 3.8 Hz
	$^3J_{ab}$	2.0 - 2.6 Hz
	$^4J_{ab'}$	1.0 - 1.5 Hz
	$^4J_{aa'}$	1.8 - 2.3 Hz
	$^3J_{bb'}$	2.8 - 4.0 Hz

	$^3J_{\alpha\beta}$	4.6 - 5.8 Hz
	$^4J_{\alpha\beta'}$	1.0 - 1.5 Hz
	$^4J_{\alpha\alpha'}$	2.1 - 3.3 Hz
	$^3J_{\beta\beta'}$	3.0 - 4.2 Hz
	$^3J_{ab}$	4.9 - 5.7 Hz
	$^4J_{ag}$	1.6 - 2.0 Hz
	$^5J_{ab'}$	0.7 - 1.1 Hz
	$^4J_{aa'}$	0.2 - 0.5 Hz
	$^3J_{bg}$	7.2 - 8.5 Hz
	$^4J_{bb'}$	1.4 - 1.9 Hz

e) *Kopling Visinal (3J , H-C-C-H)*

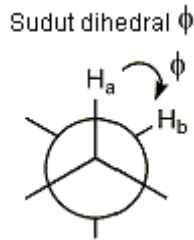
Kopling ini terjadi karena interaksi proton-proton yang berdekatan langsung pada suatu senyawa yang rigid. Besarnya konstanta kopling tergantung pada besar sudut antara kedua proton. Hubungan antara sudut dihedral dan kopling visinal bisa dihitung secara teori dengan menggunakan persamaan Karplus:

$$^3J_{ab} = J^0 \cos^2 f - 0.28 \quad (0^\circ < f < 90^\circ)$$

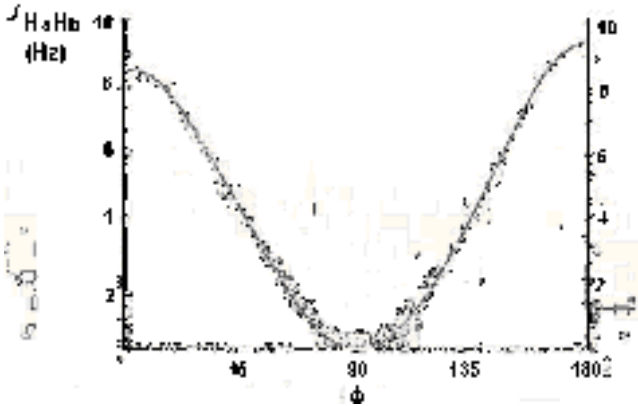
$$^3J_{ab} = J^{180} \cos^2 f - 0.28 \quad (90^\circ < f < 180^\circ)$$

dimana $J^0 = 8.5$ dan $J^{180} = 9.5$ adalah konstanta yang tergantung pada jenis substituen pada atom karbon. Sudut dihedral dapat dilihat seperti dibawah ini:

4. Spektrometer resonansi magnet inti proton (RMI)

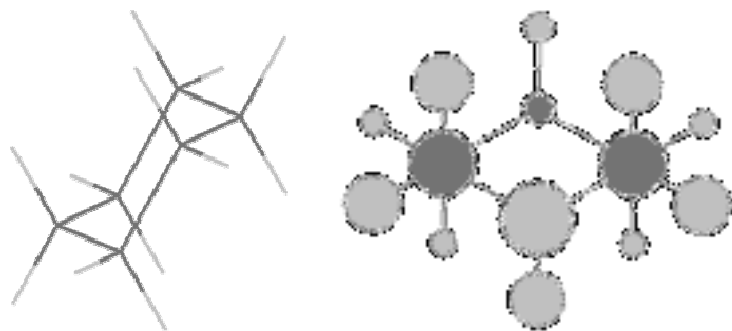


Hubungan antara sudut dan konstanta kopling dapat dilihat pada grafik yang terdapat pada gambar dibawah ini:



Gambar 4.12 Grafik prediksi konstanta kopling dengan persamaan Karplus

Pada beberapa kasus, kopling aksial-aksial dari posisi antiperiplanar, 180° , H-C-C-H bisa lebih dari 9.5 Hz. Pada struktur sikloheksana yang rigid seperti dibawah ini, sudut dihedral berkisar antara 9-13 Hz karena sudut dihedralnya mendekati 180° , dengan orbital-orbital yang saling overlapping.



Gambar 4.13 Struktur tiga dimensi sikloheksana

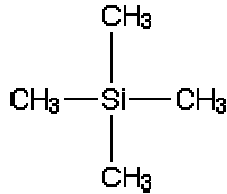
4.4.2. Chemical Shift / Pergeseran Kimia

Skala horizontal ditunjukkan dengan δ (ppm). δ merupakan simbol dari *chemical shift* (pergeseran kimia) yang diukur dalam satuan *parts per million* - ppm. Sinyal pada pergeseran kimia 2.0 ppm berarti bahwa atom hidrogen yang menyebabkan sinyal ini membutuhkan medan magnet sebesar *dua per sejuta* lebih kecil dari medan magnet yang dibutuhkan oleh TMS untuk beresonansi, sehingga sinyal pada pergeseran kimia 2.0 ppm disebut *downfield* terhadap TMS. Makin jauh sinyal tersebut ke arah kiri, makin *downfield* proton tersebut. Baik proton maupun karbon yang melekat pada atom yang bersifat elektronegatif, akan ter-desielding (tidak terlindungi dari medan magnet eksternal) dan pergeserannya akan bergeser ke arah *downfield* (ke arah pergeseran kimia yang lebih besar). Pergeseran kimia juga bisa dinyatakan dengan τ dimana

$$\tau = 10 - \delta$$

Untuk mengetahui arti dari skala horizontal, kita membutuhkan penjelasan tentang *zero point* (angka nol) – yang terletak pada bagian kanan skala. Angka nol adalah angka yang diberikan oleh atom hidrogen yang melekat pada *tetrametilsilen* – (*TMS*). Semua sinyal yang muncul dibandingkan dengan angka nol ini.

4. Spektrometer resonansi magnet inti proton (RMI)



Pada beberapa spektrum RMI proton akan terlihat sinyal TMS pada angka nol sehingga sinyal ini tidak perlu dianalisa.

TMS dipilih sebagai standar karena :

1. TMS mempunyai 12 atom hidrogen yang keseluruhannya mempunyai lingkungan kimia yang sama, sehingga menghasilkan sinyal *singlet* (tunggal) yang kuat karena mengandung banyak atom hidrogen.
2. Elektron-elektron pada ikatan C-H dalam senyawa ini berada dekat dengan hidrogen jika dibandingkan dengan senyawa lain. Berarti inti hidrogen sangat terlindungi dari medan magnet eksternal sehingga dibutuhkan medan magnet yang besar untuk membawa atom hidrogen ke kondisi resonansi. Akibatnya, sinyal TMS pada spektrum berada pada daerah kanan dan hampir semua sinyal dari senyawa lain berada pada bagian kirinya.

Efek elektronegatifitas

Elemen yang bersifat elektronegatif yang melekat langsung pada karbon yang mengandung hidrogen (proton) akan menarik kerapatan elektron dan menjauhi proton sehingga proton ini akan ter "deshielded" atau tidak terlindungi. Dengan kata lain, elektron melindungi "shielding" proton dari pengaruh medan magnet eksternal. Selain itu, adanya elemen yang bersifat elektronegatif akan menyebabkan elektron terinduksi menjauhi proton sehingga tidak lagi melindungi proton.

Tabel berikut menunjukkan pergeseran kimia metil yang disebabkan oleh adanya elemen yang bersifat elektronegatif.

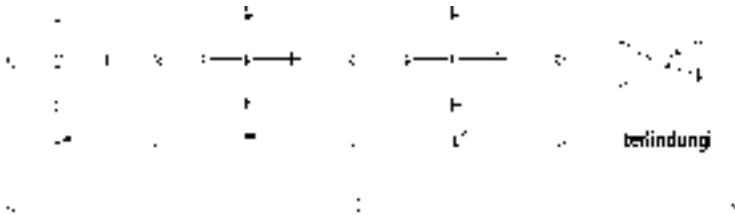
Tabel 4.4 Efek elektronagatifitas terhadap pergeseran kimia proton

Senyawa CH ₃ X	CH ₃ H	CH ₃ I	CH ₃ Br	CH ₃ Cl	CH ₃ F
Elemen X	H	I	Br	Cl	F
Elektronegatifitas X	2.1	2.5	2.8	3.1	4.0
Pergeseran kimia δ	0.23	2.16	2.68	3.05	4.26

Efek hibridisasi

a) Hidrogen sp³

Hidrogen yang melekat pada karbon yang memiliki hibridisasi sp³ akan beresonansi antara 0 - 2 ppm.



b) Hidrogen sp²

Hidrogen yang melekat pada karbon yang memiliki hibridisasi sp² akan beresonansi ke arah *downfield* dari proton alifatik yang normal. Pergeseran ini tergantung pada tipe hibridisasi sp² atom karbon tersebut. Tipe hibridisasi atom karbon sp²:

-Hidrogen vinilik

Merupakan hidrogen yang melekat pada karbon yang memiliki ikatan rangkap, yang akan beresonansi antara 4.5 - 7 ppm. Hibridisasi atom karbon ini akan meningkatkan karakter orbital s sehingga lebih elektronegatif dari karbon sp³.

4. Spektrometer resonansi magnet inti proton (RMI)

-Hidrogen aromatik

Hidrogen aromatik beresonansi antara 7-8 ppm.

-Hidrogen aldehyd

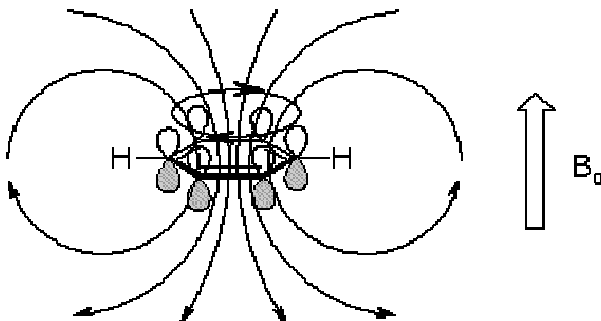
Proton aldehyd beresonansi antara 9-10 ppm. Ini lebih downfield dari sp^2 yang lain karena adanya efek tambahan dari atom oksigen yang lebih elektronegatif yang terletak dekat hidrogen.

c) Hidrogen sp

Hidrogen asetilen akan beresonansi antara 2-3 ppm disebabkan adanya anisotropi dari ikatan rangkap tiga karbon.

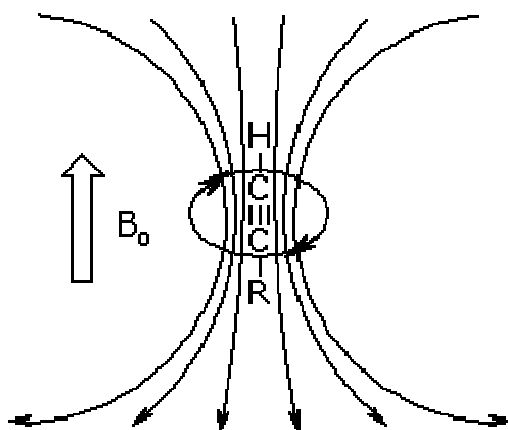
Efek anisotropi magnetik

Seluruh gugus dalam molekul yang memiliki elektron π akan memberikan efek terhadap medan magnet. Efek ini disebabkan oleh induksi dari perputaran elektron π . Elektron π pada cincin aromatis akan berputar (dalam cincin) sehingga memberikan efek terhadap besarnya medan magnet yang diberikan. Perputaran ini menyebabkan medan magnet lokal pada cincin berlawanan arah dengan medan magnet yang diberikan. Akan tetapi, pada pinggir cincin akan dihasilkan medan magnet yang searah dengan medan magnet yang diberikan sehingga proton pada cincin aromatis akan menerima medan magnet yang lebih besar. Proton aromatis akan beresonansi pada frekuensi yang tinggi pada daerah *downfield* dengan pergeseran kimia 7 - 8 ppm.



Gambar 4.14 Efek anisotropi magnetik pada cincin aromatis

Elektron π pada ikatan rangkap tiga akan berputar sepanjang aksis ikatan sehingga menghasilkan medan magnet yang berlawanan arah dengan arah medan magnet yang diberikan. Hidrogen asetilen ini akan terlindungi karena adanya efek induksi sehingga akan beresonansi pada frekuensi yang lebih rendah (2 -3 ppm).



Gambar 4.15 Efek anisotropi pada karbon rangkap tiga

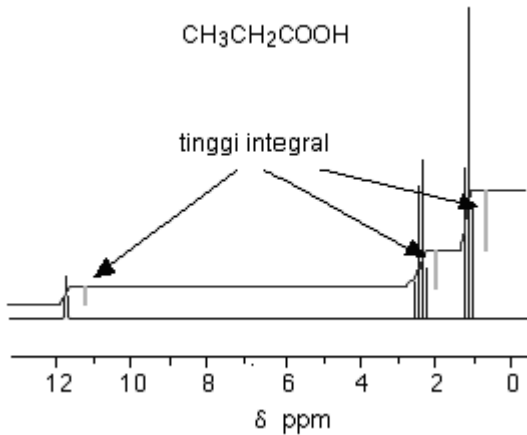
4.4.3. Integrasi

Pada bagian ini akan dijelaskan tentang penggunaan integrasi untuk menentukan rasio dari jumlah atom hidrogen pada masing-masing lingkungan kimia yang berbeda dalam suatu senyawa organik.

Bentuk integrasi

Integrasi dari garis integral merupakan hasil kalkulasi komputer terhadap sinyal spektrum RMI proton.

4. Spektrometer resonansi magnet inti proton (RMI)



Gambar 4.16 Spektrum RMI asam propionat

Apa yang ditunjukkan oleh integrasi?

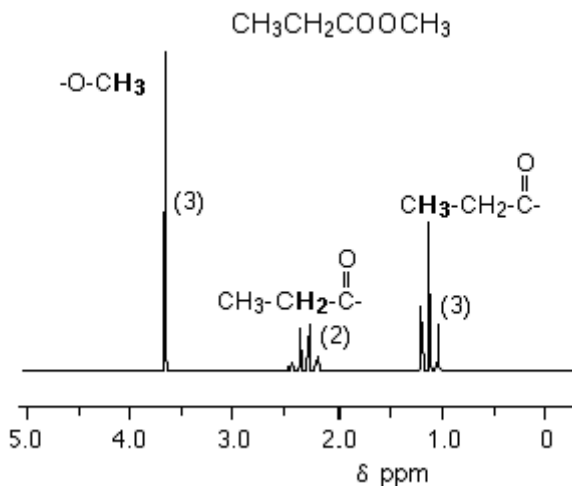
Suatu integral menunjukkan luas daerah relatif yang terdapat pada masing-masing sinyal. Tinggi integrasi sesuai dengan luas daerah dibawah sinyal tersebut. Jika tinggi integrasi pada masing-masing sinyal pada Gambar 4.16 diukur maka akan diperoleh rasio tinggi yang sebanding dengan rasio daerah dibawah sinyal, yaitu 1:2:3. Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa rasio dari atom hidrogen pada tiga lingkungan kimia yang berbeda adalah 1:2:3.

4.5. Interpretasi spektrum RMI

4.5.1. Menggunakan jumlah total dari kelompok sinyal berdasarkan pergeseran kimia

Masing-masing sinyal merepresentasikan perbedaan lingkungan kimia suatu atom hidrogen di dalam molekul. Pada spektrum metil propanoat dibawah ini, terdapat 3 sinyal yang mengindikasikan adanya 3 lingkungan kimia yang berbeda dari atom hidrogen dalam molekul tersebut.

Perlu diingat bahwa rumus molekul metil propanoat adalah $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$. Hidrogen pada gugus CH_2 mempunyai lingkungan kimia yang berbeda dari gugus CH_3 . Kedua gugus CH_3 juga mempunyai lingkungan kimia yang berbeda pula; satu melekat pada gugus CH_2 , yang lain melekat pada oksigen.



Gambar 4.17 Spektrum RMI metil propanoat

4.5.2. Penggunaan *chemical shifts* (pergeseran kimia)

Posisi sinyal memberikan informasi yang berguna tentang gugus masing-masing atom hidrogen. Pergeseran kimia yang penting untuk masing-masing gugus pada metilpropanoat adalah:

Tabel 4.5 Pergeseran kimia beberapa proton

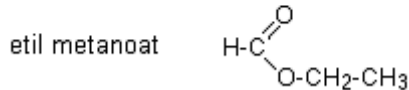
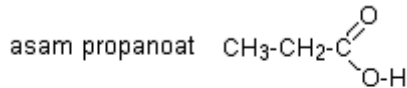
	δ Pergeseran kimia
R- CH_3	0,7-1,6
O- CH_3 atau O- CH_2 -R	3,3-4,3
R- CH_2 -C=O	2,0-2,9
H-C=O	9,0-10,0
-COOH	11,0-12,0

4. Spektrometer resonansi magnet inti proton (RMI)

Catt: "R" adalah gugus alkil (spt metil, etil, dll). Pergeseran kimia ditunjukkan dalam range. Posisi yang tepat tergantung pada bagian gugus yang melekat padanya didalam molekul.

Contoh 1

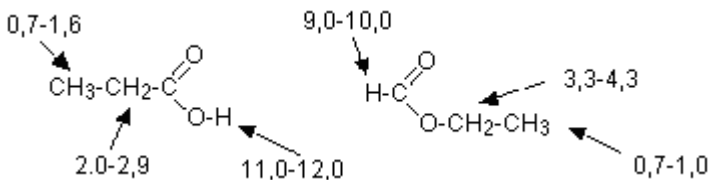
Tentukan pergeseran kimia masing-masing senyawa dibawah ini.



Analisa:

Pada spektrum terlihat ada tiga sinyal yang menggambarkan tiga lingkungan kimia yang berbeda dari atom hidrogennya. Disini, kemungkinan metil etanoat langsung dapat dihilangkan karena senyawa ini hanya akan memberikan dua buah sinyal yang disebabkan adanya dua gugus CH_3 yang berada pada lingkungan kimia yang berbeda. Untuk dua senyawa lain, jumlah dan rasio luas daerah dibawah sinyal tidak banyak membantu karena keduanya memberikan tiga kelompok sinyal dengan rasio 1:2:3. Untuk itu, dibutuhkan pergeseran kimia

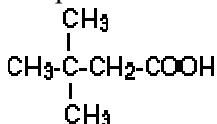
Pergeseran kimia ini dapat digunakan untuk mencek posisi setiap atom hidrogen dalam molekul.



Dengan membandingkan kalkulasi nilai pergeseran kimia dengan pergeseran kimia pada spektrum, didapatkan senyawa ini merupakan asam propanoat, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$.

Contoh 2

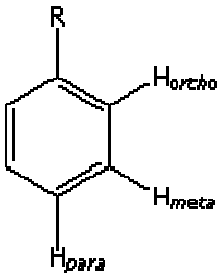
Berapa buah kelompok sinyal yang muncul pada spektrum RMI senyawa dibawah ini dan berapa rasio daerah dibawah sinyalnya?

**Analisa:**

Seluruh gugus CH₃ berada pada lingkungan kimia yang sama sehingga akan memberikan satu sinyal. Sinyal lain yang muncul adalah dari gugus CH₂ dan gugus COOH. Akan muncul tiga sinyal dengan lingkungan kimia yang berbeda dengan rasio 9:2:1.

Pola substitusi pada cincin benzena akan mempengaruhi pergeseran kimia proton tetangganya baik pada posisi *ortho*, *meta* maupun *para*. Tabel dibawah ini menunjukkan pengaruh substitusi proton terhadap proton tetangga pada cincin benzena.

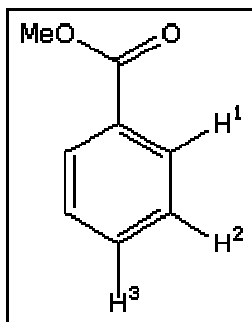
Tabel 4.6 Perhitungan pergeseran kimia ¹H untuk cincin benzena yang tersubstitusi

$\delta_H = 7.27 + Sd_i$			
			
Substituent (R)	δ_{ortho}	δ_{meta}	δ_{para}
-alkil	-0.14	-0.06	-0.17
-CH ₂ OH	-0.07	-0.07	-0.07

4. Spektrometer resonansi magnet inti proton (RMI)

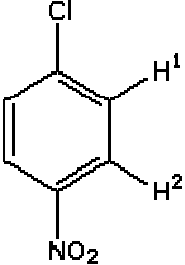
-CHO	0.56	0.22	0.29
-C(O)R	0.62	0.14	0.21
-CO ₂ H	0.85	0.18	0.27
-CO ₂ R	0.71	0.10	0.21
-CN	0.23	0.78	0.58
-OH	-0.56	-0.12	-0.45
-OCH ₃	-0.48	-0.09	-0.44
-OC(O)R	-0.25	0.03	-0.13
-NH ₂	-0.75	-0.25	-0.65
-NR ₂	-0.66	-0.18	-0.67
-NHC(O)R	0.12	-0.07	-0.28
-NO ₂	0.95	0.26	0.38
-F	-0.26	0.00	-0.04
-Cl	0.03	-0.02	-0.09
-Br	0.18	-0.08	-0.04
-I	0.39	-0.21	0.00

Contoh 3



$\delta_{\text{H}^1} = 7.27 + 0.71$	$= 7.98 \text{ ppm}$
Pengamatan:	8.03 ppm
$\delta_{\text{H}^2} = 7.27 + 0.10$	$= 7.37 \text{ ppm}$
Pengamatan:	7.42 ppm
$\delta_{\text{H}^3} = 7.27 + 0.21$	$= 7.48 \text{ ppm}$
Pengamatan:	7.53 ppm

Contoh 4

	
$\delta_{\text{H}^1} = 7.27 + 0.03 + 0.26$	$= 7.56 \text{ ppm}$
Pengamatan:	7.50 ppm
$\delta_{\text{H}^2} = 7.27 + 0.95 - 0.02$	$= 8.20 \text{ ppm}$
Pengamatan:	8.20 ppm

4.5.3. Menggunakan integrasi

Integrasi memberikan informasi tentang jumlah hidrogen dalam masing-masing lingkungan kimia. Informasi ini menyatakan jumlah relatif proton pada pergeseran kimia tertentu. Pada metil propanoat, rasio daerah dibawah sinyal adalah 3:2:3; hal ini sama dengan yang diramalkan, yaitu dua gugus CH_3 yang berada pada pergeseran yang berbeda dan satu gugus CH_2 .

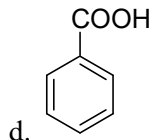
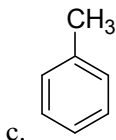
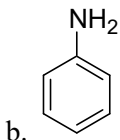
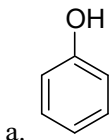
4. Spektrometer resonansi magnet inti proton (RMI)

4.6. Daftar pustaka

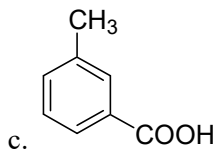
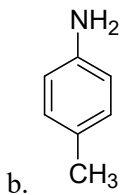
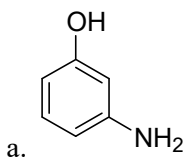
1. Silverstein, R.M., G.C. Bassler, and T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4th Ed., John Wiley and Sons, Singapore, 1981
2. Crews, P., J. Rodriguez, and M. Jaspars, *Organic Structure Analysis*, Oxford University Press, Oxford, 1998
3. Field, L.D., S. Sternhell, and J.R. Kalman, *Organic Structures from Spectra*, 2nd Ed., John Wiley and Sons, England, 1995.
4. Williams, D.H. and I. Fleming, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 5th Ed., McGraw-Hill Book Company, London, 1990
5. Saito, T., Hayamizu, K., Yanagisawa M., Yamamoto, O., Wasada N., Someno, K., Kinugasa, S., Tanab, K. and Tamura, T., Integrated Spectral Data Base System for Organic Compounds, : <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/> (April 2004)

4.7. Latihan

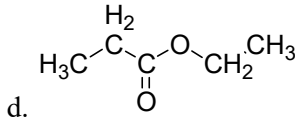
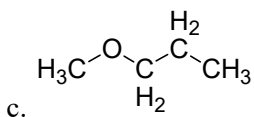
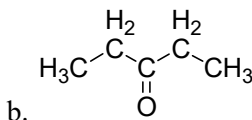
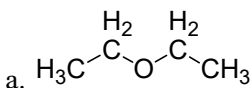
1. Prediksikanlah pergeseran kimia dan bentuk sinyal masing-masing proton senyawa dibawah ini



2. Prediksikanlah pergeseran kimia dan bentuk sinyal masing-masing proton senyawa dibawah ini

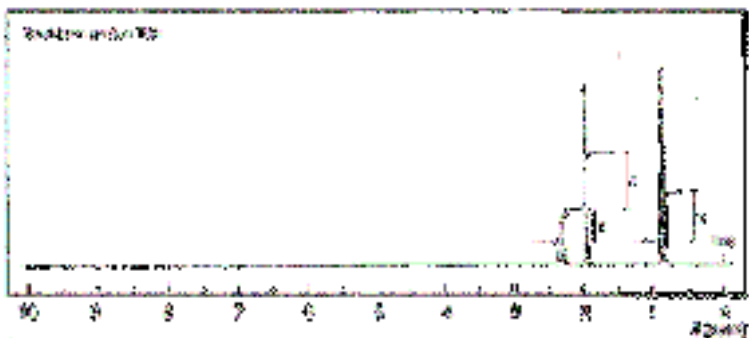


3. Prediksikanlah pergeseran kimia dan bentuk sinyal masing-masing proton senyawa dibawah ini



4. Spektrometer resonansi magnet inti proton (RMI)

4. Interpretasikanlah spektrum RMI dibawah ini



- aldehid*, 100
Alkohol, 85
 anisotropi, 100, 101
 anti paralel, 71
 aromatik, 91, 94, 100
 asam propanoat, 104
 asetilen, 100, 101
 Bentuk spektrum ^1H RMI, 78
beresonansi), 72
chemical shift, 97
cis, 91
Diastereotopik, 88, 89
doublet, 80, 91, 93, 94
doublet of doublet, 93, 94
 downfield, 97, 99, 100
 Elektron π , 101
 elektronegatif, 77, 97, 98, 99, 100
 elektronegatifitas, 77, 98
 Elektron π , 100
 enansiotopik, 89
 Enansiotopik, 88, 89
 equivalen, 87, 88, 89, 90
 etil etanoat, 84
Hepted, 90
 hibridisasi, 99
 hibridisasi sp^2 , 99
Hidrogen sp , 100
 Hidrogen sp^2 , 99
 Homotopik, 88
integrasi, 101, 102, 107
 Interpretasi spektrum RMI, 102
 Karplus, 95, 96
 konstanta kopling, 92, 93
 kopling, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96
 lingkungan kimia, 71, 84, 85, 92, 98,
 101, 102, 103, 104, 105, 107
meta, 94, 105
 metil propanoat, 102, 103, 107
 orbital *s*, 99
para, 91, 94, 105
 paralel, 71, 72
 pergeseran kimia, 84, 85, 94, 97, 98, 99,
 100, 102, 103, 104, 105, 107, 109
 quartet, 82, 84, 87
Segitiga Pascal, 83
 Sinyal, 79, 84, 85, 87, 90, 91, 93, 97, 105
Sistem AA'BB', 91
 Sistem ABC, 90, 91
 splitting, 89
 TMS, 97, 98
trans, 91
 triplet, 81, 82, 84, 87, 88, 89, 90
Triplet of triplet, 89
Vicinal, 95
vinilik, 99

BAB V. RESONANSI MAGNET INTI KARBON (^{13}C RMI)

Bab ini mendeskripsikan tentang spektrum ^{13}C RMI dan kegunaan utamanya dalam menentukan struktur senyawa organik.

Spektrometer resonansi magnet inti karbon pada umumnya digunakan untuk :

1. Menentukan jumlah karbon yang memiliki lingkungan kimia yang sama pada suatu senyawa organik
2. Mengetahui informasi mengenai struktur suatu senyawa organik

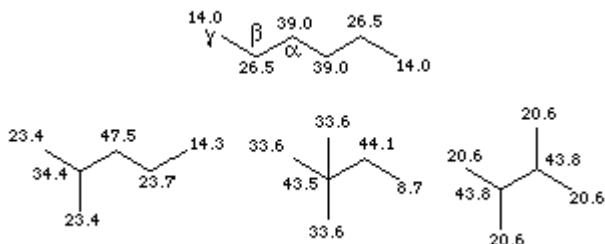
5.1. Pendahuluan

Seperti diketahui bahwa spektroskopi RMI tidak hanya terbatas terhadap inti hidrogen. Setiap inti yang memiliki jumlah proton dan atau neutron yang ganjil bisa diukur dengan spektroskopi RMI. Nukleus yang biasa dipakai adalah karbon. Karena karbon memiliki nomor proton yang genap maka yang digunakan adalah isotopnya, yaitu karbon-13. Pada spektrum ^1H RMI, sinyal yang dilihat berasal dari hidrogen yang hadir pada karbon tertentu dan pola spin kopling tergantung pada atom hidrogen yang terletak pada karbon tetangga (H-C-C-H). Pada spektrum RMI karbon, sinyal karbon dapat dilihat secara langsung.

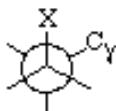
5.2. Pergeseran kimia (*chemical shift*, δ)

Range frekuensi yang digunakan untuk menganalisa sinyal karbon berbeda dengan sinyal proton. Jika sinyal proton dianalisa pada 400 MHz dengan range pergeseran kimia kira-kira 10 ppm maka inti ^{13}C dianalisa pada 100 MHz dengan range pergeseran kimia kira-kira 200 ppm.

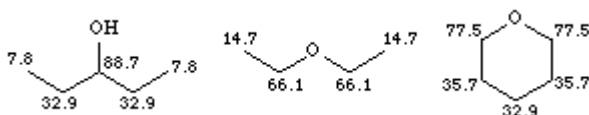
Nilai pergeseran kimia ^{13}C tergantung pada gugus elektronegatif dan kondisi lingkungan kimia (sterik). Contoh 1 menunjukkan fenomena tersebut dengan merujuk pada beberapa variasi isomer heksana.

Contoh 1.

Karbon primer dan sekunder cenderung berada dalam range δ_C 25 – 45 ppm. Gugus metil yang berada pada ujung rantai alkil yang tidak bercabang akan terlindungi secara signifikan ke arah ppm yang lebih rendah, seperti yang ditunjukkan oleh contoh di atas (δ_C 14, 14.3 and 8.7). Hal ini disebabkan oleh efek penekanan sterik pada posisi *gamma* (γ) akibat terjadinya interaksi *gauche* seperti dalam skema berikut :

interaksi *gauche*

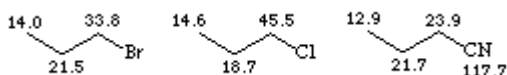
Kehadiran atom elektronegatif, seperti oksigen, cenderung menyebabkan pergeseran kearah *downfield* (δ_C 65 – 90), seperti ditunjukkan pada Contoh 2.

Contoh 2.

5. Spektrometer RMI karbon (^{13}C RMI)

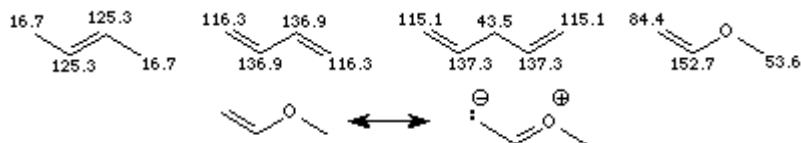
Halogen memiliki efek yang sukar untuk diprediksi dan karbon yang tersubstitusi halogen cenderung mempunyai pergeseran kimia dalam range δ_{C} 30 – 50 meskipun pada multi substitusi sering terjadi efek *shielding* (sinyal bergeser ke arah ppm yang lebih kecil). Karbon nitril terlindungi secara signifikan sehingga pergeseran kimia karbon yang melekat pada nitril cenderung berada pada daerah 20 - 25 ppm (Contoh 3).

Contoh 3.



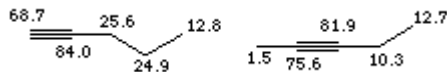
Karbon alkena cenderung mempunyai pergeseran kimia pada range δ_{C} 110–140 ppm seperti Contoh 4. Konyugasi antara inti alkena mempunyai efek yang kecil. Sebaliknya, konyugasi dengan oksigen memberikan efek *deshielding* yang sangat besar, yang disebabkan adanya resonansi.

Contoh 4.



Karbon alkuna muncul pada daerah δ_{C} 65 –85 ppm dan terlindungi oleh karbon yang berada didekatnya (δ_{C} 1.5 ppm untuk metil terminal dari 2-pentuna).

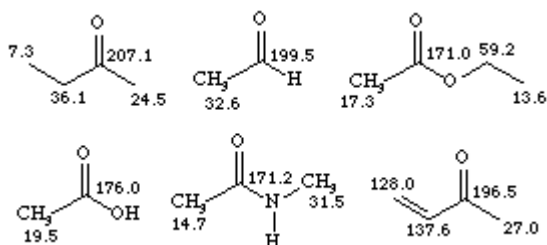
Contoh 5.



Karbonil adalah karbon yang mengalami efek *deshielding*. Intensitasnya biasanya lemah karena tidak memiliki hidrogen yang memberikan pengaruh pada *nuclear overhauser effect enhancement* (kecuali pada aldehyd). Pergeseran kimia karbonil berada pada daerah δ_{C} 170–210 ppm tergantung pada kondisi lingkungan karbonil dalam

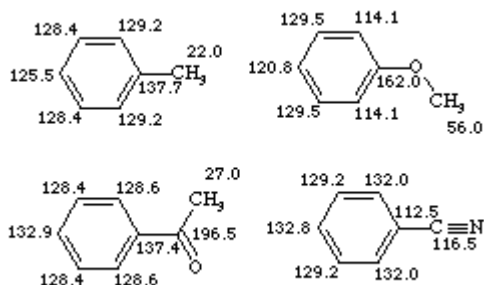
molekul. Karbonil pada ester, asam karboksilat, dan amida berada pada pergeseran kimia yang lebih rendah sedangkan keton dan aldehid berada pada pergeseran kimia yang lebih besar.

Contoh 6.



Karbon aromatik mempunyai pergeseran kimia pada range δ_C 120–140 ppm dimana pergeserannya juga dipengaruhi oleh substitusi yang ada. Multiplisitas sinyal aromatik dalam spektrum *non-decoupled* sangat berguna untuk menentukan pola substitusi.

Contoh 7.



Pergeseran kimia benzena yang tersubstitusi bisa diramalkan dengan cara menghitung pengaruh substitusi tersebut terhadap pergeseran kimia karbon *ipso* (karbon tempat melekatnya substitusi *ortho*, *meta* dan *para*). Pengaruh substitusi pada masing-masing karbon benzena dapat dilihat pada Tabel 5.1.

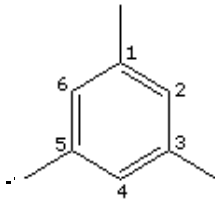
5. Spektrometer RMI karbon (^{13}C RMI)

Tabel 5.1 Perhitungan pergeseran kimia ^{13}C untuk cincin benzena tersubstitusi

$\delta_{\text{C}} = 128.5 + S\delta_i$				
Substituen (R)	δ_{ipso}	δ_{ortho}	δ_{meta}	δ_{para}
-Me	9.3	0.7	-0.1	-2.9
-Et	15.6	-0.5	0	-2.6
- <i>n</i> Pr	14.2	-0.2	-0.2	-2.8
- <i>i</i> Pr	20.1	-2	0	-2.5
- <i>t</i> Bu	22.2	-3.4	-0.4	-3.1
-CH=CH ₂	9.1	-2.4	0.2	-0.5
-CCH	-5.8	6.9	0.1	0.4
-C ₆ H ₅	12.1	-1.8	-0.1	-1.6
-CH ₂ Cl	9.1	0	0.2	-0.2
-CH ₂ OH	13	-1.4	0	-1.2
-CHO	8.2	1.2	0.6	5.8
-C(O)R	7.8	-0.4	-0.4	2.8
-C(O)C ₆ H ₅	9.1	1.5	-0.2	3.8
-CO ₂ H	2.9	1.3	0.4	4.3
-CO ₂ R	2	1.2	-0.1	4.8
-CN	-16	3.6	0.6	4.3
-NH ₂	19.2	-12.4	1.3	-9.5
-NR ₂	22.4	-15.7	0.8	-11.8

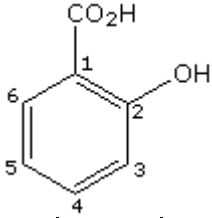
-NHC(O)R	11	-9.9	0.2	-5.6
-NO ₂	19.6	-5.3	0.9	6
-OH	26.6	-12.7	1.6	-7.3
-OCH ₃	31.4	-14.4	1	-7.7
-OC(O)R	22.4	-7.1	-0.4	-3.2
-F	35.1	-14.3	0.9	-4.5
-Cl	6.4	0.2	1	-2
-Br	-5.4	3.4	2.2	-1
-I	-32.2	9.9	2.6	-7.3
-SiR ₃	13.4	4.4	-1.1	-1.1
-PPh ₂	8.7	5.1	-0.1	0
-SR	9.9	-2	0.1	-3.7

Contoh 5.1

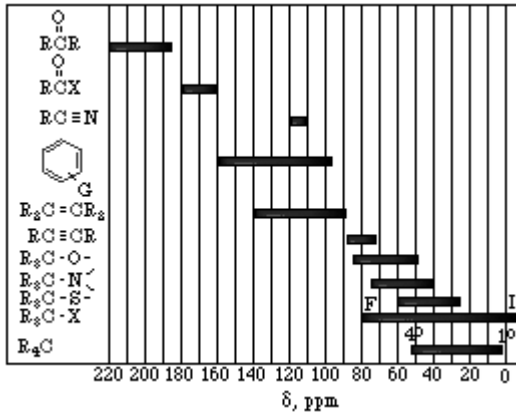
	
$\delta_C^{1,3,5} = 128.5 + 9.3 + (-0.1) + (-0.1)$	$= 137.6 \text{ ppm}$
Pengamatan:	137.4 ppm
$\delta_C^{2,4,6} = 128.5 + 0.7 + 0.7 + (-2.9)$	$= 149.1 \text{ ppm}$
Pengamatan:	144.9 ppm

5. Spektrometer RMI karbon (^{13}C RMI)

Contoh 5.2

	
$\delta_{\text{C}}^1 = 128.5 + 8.2 + (-12.7)$	= 124.0 ppm
Pengamatan:	121.0 ppm
$\delta_{\text{C}}^2 = 128.5 + 26.6 + 1.2$	= 156.3 ppm
Pengamatan:	161.4 ppm
$\delta_{\text{C}}^3 = 128.5 + (-12.7) + 0.6$	= 116.4 ppm
Pengamatan:	117.4 ppm
$\delta_{\text{C}}^4 = 128.5 + 1.6 + 5.8$	= 135.9 ppm
Pengamatan:	136.6 ppm
$\delta_{\text{C}}^5 = 128.5 + (-7.3) + 0.6$	= 121.8 ppm
Pengamatan:	119.6 ppm
$\delta_{\text{C}}^6 = 128.5 + 1.2 + 1.6$	= 131.3 ppm
Pengamatan:	133.6 ppm

Tabel 5.2 Pergeseran Kimia ^{13}C -RMI



5.3. Integrasi

Banyaknya hidrogen yang melekat pada atom karbon akan mempengaruhi intensitas resonansi ^{13}C sehingga integrasi spektrum ^{13}C akan menghasilkan banyak kesalahan. Akibatnya, integrasi pada karbon tidak biasa dilakukan.

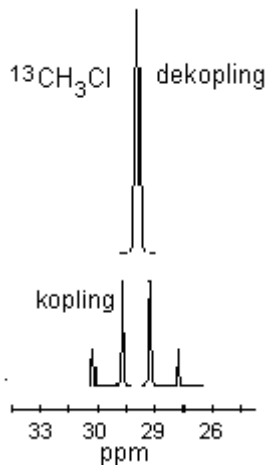
5.4. Spin-spin kopling

Spin-spin kopling terjadi antara inti ^{13}C dengan inti ^{13}C lainnya. Akan tetapi, karena banyaknya isotop ^{13}C di alam hanya berkisar 1% maka kemungkinan untuk menemukan kopling ^{13}C - ^{13}C dalam molekul hanya berkisar 1 dalam 10.000 ($0,01 \times 0,01$). Dengan kata lain, $J_{\text{C-C}}$ kopling antara karbon-karbon jarang terlihat. Kopling yang sangat umum terlihat adalah kopling $^1J_{\text{C-H}}$ (kopling karbon-proton). Dengan demikian, aturan n+1 bisa diterapkan; berupa resonansi (^{13}C) *doublet* untuk fragmen ^{13}CH , *triplet* untuk fragmen $^{13}\text{CH}_2$, dan *quartet* untuk fragmen $^{13}\text{CH}_3$.

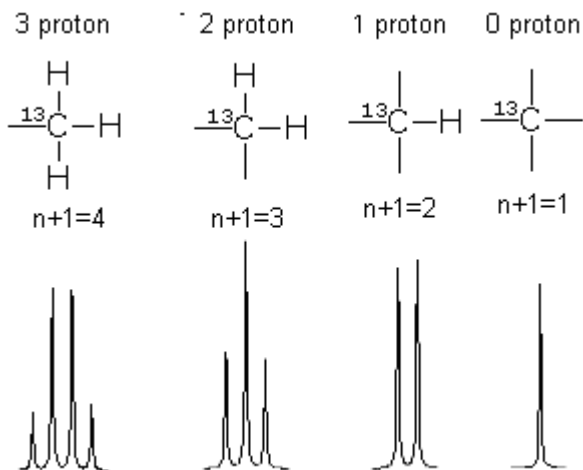
Spektrum ^{13}C -RMI dari klorometana, CH_3Cl , akan mempunyai satu sinyal *quartet* terpusat pada 28,7 ppm dengan konstanta kopling C-H adalah 147 Hz. Sebagian spektrum karbon dapat diukur dengan mode sistem dekopling. Pada mode ini spin-spin kopling tidak akan kelihatan dan setiap atom karbon akan muncul

5. Spektrometer RMI karbon (^{13}C RMI)

sebagai *singlet*. Gambar 5.1 memperlihatkan perbandingan spektrum kopling dan dekopling ^{13}C -RMI dari klorometana, CH_3Cl .



Gambar 5.1 Bentuk sinyal kopling dan dekopling



Gambar 5.2 Pola kopling proton-karbon dari spektrum ^{13}C RMI

Spektrum yang menunjukkan spin-spin splitting atau kopling antara karbon-13 dan proton yang langsung melekat padanya disebut **spektrum kopling proton (proton coupled spectra)** atau **spectrum nondekopling proton (proton non-decoupled spectra)**. Spektrum kopling proton untuk senyawa organik dengan molekul yang besar akan sukar diinterpretasi karena multiplisitas karbon yang berbeda akan overlap. Hal ini karena konstanta kopling untuk kopling $^{13}\text{C-H}$ seringkali lebih besar dari perbedaan pergeseran kimia masing-masing karbon di dalam spektrum sehingga metoda ini jarang digunakan. Konstanta kopling tipikal untuk kopling *on-bond* $^{13}\text{C-H}$ adalah antara $J=100 - 250$ Hz. **Spektrum dekopling proton (proton-decoupled spectra)** lebih umum digunakan dalam spektroskopi RMI karena interaksi antara proton dan karbon dihilangkan sehingga sinyal karbon akan muncul sebagai singlet dan mudah dikenali.

5.5. Teknik DEPT

Dalam spektrometer RMI modern, pengambilan spektrum $^{13}\text{C-RMI}$ adalah suatu hal rutin, walaupun pada dasarnya spektrum $^{13}\text{C-RMI}$ lebih sukar didapat dari spektrum $^1\text{H-RMI}$. Hal ini disebabkan oleh dua kemungkinan:

1. Jumlah ^{13}C yang terdapat di alam sedikit (*natural abundance* dari ^{13}C adalah 1% dari ^1H) sehingga hanya sedikit inti aktif-RMI per mol dari suatu senyawa yang bisa menyerap energi
2. Intensitas sinyal per inti pada ^{13}C lebih kecil dari ^1H . Dengan jumlah yang sama, intensitas sinyal ^{13}C kira-kira $\frac{1}{4}$ kali ^1H .

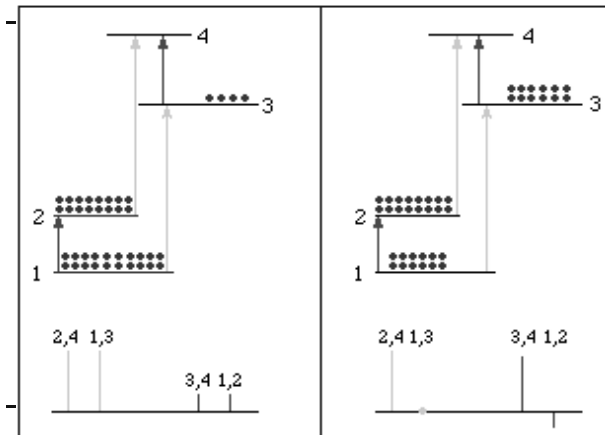
Dari dua fakta ini berarti intensitas sinyal ^1H 400 kali lebih besar dari ^{13}C . Konsekuensinya, spektroskopi RMI harus menemukan jalan untuk meningkatkan intensitas sinyal karbon. Dari beberapa metoda yang telah ada, ditemukan suatu metoda yang melibatkan suatu fenomena yang dikenal dengan *polarization transfer*. Pada topik ini akan dibicarakan salah satu metoda transfer terpolarisasi, yaitu Distortionless Enhancement by Polarization Transfer, **DEPT**.

5. Spektrometer RMI karbon (^{13}C RMI)

5.5.1. Prinsip DEPT Spektroskopi

Kata *polarization* digunakan untuk mendeskripsikan perbedaan populasi berbagai kondisi spin yang dihasilkan ketika suatu sampel dimasukkan ke dalam medan magnet eksternal. Tidak adanya momen magnetik menyebabkan tiap inti berorientasi secara acak, B_0 , dan keseluruhan inti memiliki energi yang sama. Pemberian medan magnetik eksternal yang kuat akan menyebabkan inti menjadi searah atau berlawanan arah dengan arah B_0 . Perubahan dari keadaan acak menjadi keadaan yang teratur ini disebut dengan *polarization* (terpolarisasi).

Diagram berikut menunjukkan polarisasi inti ^{13}C dan ^1H dalam kloroform, CHCl_3 . Keadaan spin (diberi label 1-4) dihasilkan oleh spin-spin kopling atom C dan H. Titik-titik menggambarkan perbedaan populasi beberapa status spin. Perbedaan populasi keadaan 1 dan 2 adalah 4 unit, sama dengan keadaan 3 dan 4. Dengan titik yang sama, perbedaan antara populasi keadaan 2 dan 4 adalah 16 unit, dimana hal ini sama dengan perbedaan antara 1 dan 3. Transisi yang berhubungan dengan inti ^{13}C diberi warna magenta, sementara inti ^1H ditunjukkan dengan warna siano. Diagram yang terdapat di bawah menggambarkan spektrum DEPT spektroskopi. Untuk diketahui, bahwa sinyal ^1H adalah kira-kira 4 kali lebih besar dari sinyal ^{13}C .



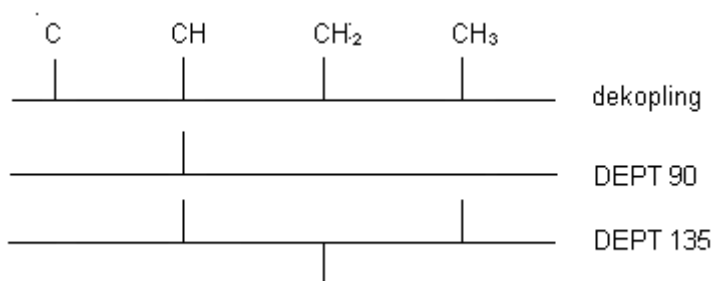
Gambar 5.3 Polarisasi inti ^{13}C dan ^1H dalam sampel kloroform

Apabila sistem ini diirradiasi dengan frekuensi radio yang sesuai dengan nilai antara status spin 1 dan 3 maka beberapa status spin beberapa inti akan berubah. Gambar 5.3 (kanan) menunjukkan status spin yang dihasilkan ketika populasi status 1 dan 3 menjadi sama. Selanjutnya perbedaan populasi antara status 1 dan 2 menjadi terbalik, dimana terdapat kelebihan 4 unit pada status 2 dari status 1.

Spektrum yang diukur pada keadaan di atas akan terlihat seperti Gambar 5.3. Keadaan transisi 2,4 tetap tidak berubah. Intensitas dari keadaan transisi 1,3 menjadi nol. Keadaan transisi 1,2 menghasilkan sinyal negatif. Sinyal untuk keadaan transisi 3,4 menjadi lebih kuat akibat terjadinya *polarization transfer*. Hal inilah yang mendasari **spektroskopi DEPT**, yaitu dengan memanipulasi jumlah populasi status spin melalui irradiasi selektif pada transisi spesifik.

Kegunaan DEPT spektroskopi adalah untuk mengetahui dengan pasti jumlah atom hidrogen yang melekat pada suatu atom dengan melihat adanya resonansi ^{13}C ; dengan kata lain, **spektroskopi DEPT bisa digunakan untuk membedakan CH_3 , CH_2 , CH , dan C** . Untuk itu, perlu dilakukan tiga kali pengukuran yaitu spektrum dekoupling (normal), spektrum DEPT 90, dan spektrum DEPT 135. Angka 90 dan 135 mengindikasikan perbedaan lama waktu irradiasi.

5.5.2 Interpretasi spektrum DEPT



Gambar 5.4 Spektrum DEPT

5. Spektrometer RMI karbon (^{13}C RMI)

Catatan:

- Karbon yang tidak memiliki hidrogen tidak muncul pada spektrum DEPT.
- Karbon metin (CH) muncul sebagai sinyal positif pada spektrum DEPT 90 dan DEPT 135.
- Karbon metilen (CH_2) tidak muncul pada spektrum DEPT 90 dan muncul sebagai sinyal negatif pada spektrum DEPT 135.
- Karbon metil (CH_3) tidak muncul pada spektrum DEPT 90 dan muncul sebagai sinyal positif pada spektrum DEPT 135.

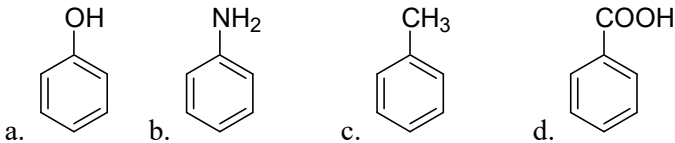
5.6. Daftar Pustaka

1. Barker, J., *Mass Spectrometry*, 2nd Ed. John Wiley & Sons, Chichester, England, 1999
2. Crews, P., J. Rodriguez, and M. Jaspars, *Organic Structure Analysis*, Oxford University Press, Oxford, 1998
3. Field, L.D., S. Sternhell, and J.R. Kalman, *Organic Structures from Spectra*, 2nd Ed., John Wiley and Sons, England, 1995
4. Friebolin, H., *Basic One- and Two-Dimensional RMI Spectroscopy*, 2nd (enlarged) Ed., transl. by J.K. Becconsall, Weinheim-Basel(Switzerland)-Cambridge-New York (USA), IVCH, 1993
5. McLafferty, F.W. and F. Turecek, *Interpretation of Mass Spectra*, 4th Ed., University Science Books, Sausalito, California, 1993
6. Shriner, R.L., R.C. Furson, D.Y. Curtin, and T.C. Morrill, *The Systematic Identification of Organic Compounds, A Laboratory Manual*, 6th Ed., John Wiley and Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore, 1980
7. Silverstein, R.M., G.C. Bassler, and T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4th Ed., John Wiley and Sons, Singapore, 1981
8. Williams, D.H. and I. Fleming, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 5th Ed., McGraw-Hill Book Company, London, 1990

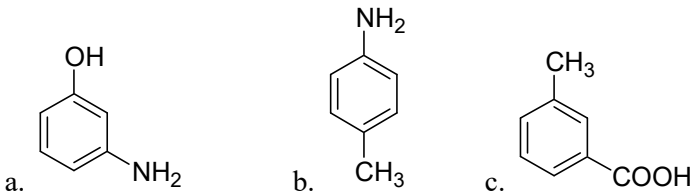
9. Saito, T., K. Hayamizu, M. Yanagisawa, O. Yamamoto, N. Wasada, K. Someno, S. Kinugasa, K. Tanab, and T. Tamura, *Integrated Spectral Data Base System for Organic Compounds*,: <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/> (April 2004)

5.7. Latihan

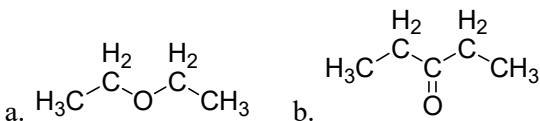
1. Prediksikanlah pergeseran kimia dan bentuk sinyal masing-masing karbon dengan metoda kopling dari senyawa dibawah ini



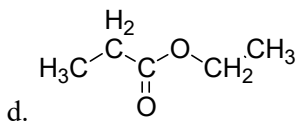
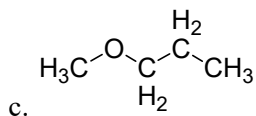
2. Prediksikanlah pergeseran kimia dan bentuk sinyal masing-masing karbon dengan metoda kopling dari senyawa dibawah ini



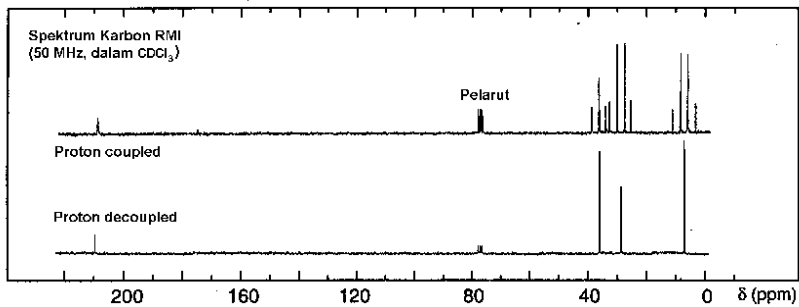
3. Prediksikanlah pergeseran kimia dan bentuk sinyal masing-masing karbon dengan metoda kopling dari senyawa dibawah ini



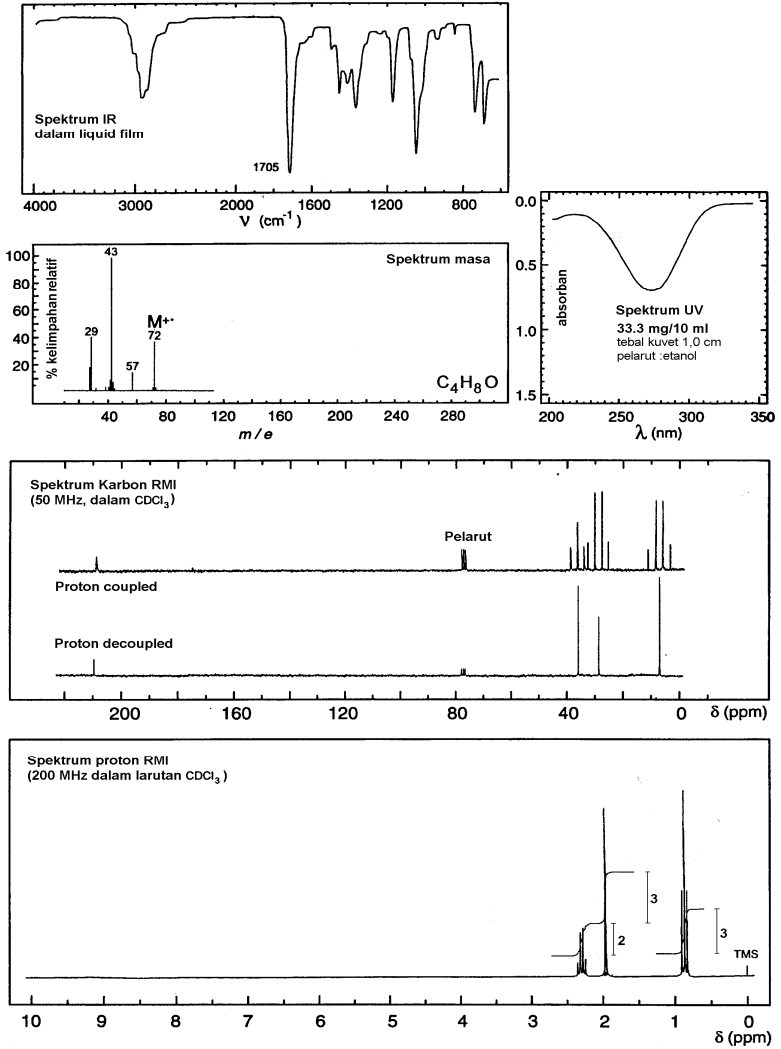
5. Spektrometer RMI karbon (^{13}C RMI)



4. Interpretasikanlah spektrum RMI dibawah ini



5.8. Contoh analisis senyawa dari gabungan berbagai data spektrum



5. Spektrometer RMI karbon (^{13}C RMI)

Contoh soal diambil dari buku Field, L.D., S. Sternhell, and J.R. Kalman, *Organic Structures from Spectra*, 2nd Ed., John Wiley and Sons, England, 1995

Jawaban : Tahap-tahap penentuan struktur

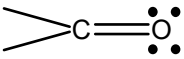
Pengumpulan dan analisa dari seluruh data yang ada

- Spektrum IR

Ada beberapa sinyal yang bisa diinterpretasikan dengan jelas. Regangan gugus karbonil bisa dilihat dari regangan C=O pada 1705 cm^{-1} . Pada daerah sekitar 2900 cm^{-1} terlihat adanya regangan C-H.

- Spektrum UV

Pada konsentrasi 33,3 mg dalam 10 ml dengan tebal kuvet 1 cm, senyawa ini memberikan λ_{max} pada 270 nm dengan absorban 0,7.

Serapan ini diberikan oleh . Ini mengindikasikan adanya kromofor keton. (BM = 72 dilihat dari spektrum massa)

Diket : $A = 0.7$

$$b = 1$$

$$\text{BM} = 72$$

$$\text{mol} = \text{gram}/\text{BM} = 0.0333\text{ gram}/72 = 4.625 \times 10^{-4}$$

$$c = \text{Molar} = \text{mol}/\text{liter} = (4.625 \times 10^{-4})/0.01\text{ liter}$$

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

$$\epsilon = A/(b \cdot c) = 0.7 / (4.625 \times 10^{-2}) = 15$$

- **Spektrum massa**

Terlihat bahwa nilai M^+ senyawa ini adalah 72 dengan rumus molekul C_4H_8O . Ada beberapa fragmen senyawa yang muncul yaitu fragmen 57 menandakan bahwa senyawa ini melepaskan CH_3 ($72-57 = 15$). Fragmen 43 menandakan bahwa senyawa ini melepaskan gugus C_2H_5 ($72-43 = 29$) sedangkan fragmen 29 menandakan fragmen $C_2H_5C=O$ ($72-29 = 43$).

- **Spektrum RMI Karbon**

Dengan menggunakan proton *decoupled* (pengaruh proton terhadap sinyal karbon dihilangkan) terlihat total jumlah relatif karbon didalam molekul ini adalah 4 buah. Dari spektrum proton *coupled* (pengaruh proton terhadap karbon) dapat dianalisa jumlah proton pada masing-masing karbon. Sinyal karbon pada δ 9 ppm dan δ 29 ppm terpecah menjadi 4, yang menunjukkan bahwa masing-masing karbon ini mempunyai 3 proton (hukum $n+1$). Sinyal karbon pada δ 37 ppm terpecah menjadi 3, menunjukkan bahwa karbon ini memiliki 2 proton sedangkan sinyal karbon pada δ 210 ppm tidak terpecah yang menandakan bahwa karbon ini tidak memiliki proton. Sinyal pada δ 210 ppm merupakan sinyal yang khas untuk karbonil dari keton

Dari data pergeseran kimia karbon, bisa diramalkan lingkungan kimia dari masing-masing karbon. Sinyal pada δ 9 ppm menandakan bahwa karbon ini melekat pada karbon alifatik lainnya sedangkan sinyal pada δ 29 ppm dan δ 37 ppm mengindikasikan bahwa karbon ini melekat pada karbon lain yang mempunyai gugus karbonil.

5. Spektrometer RMI karbon (^{13}C RMI)

- **Spektrum RMI Proton**

Disini terlihat adanya 3 kelompok sinyal proton pada lingkungan kimia yang berbeda-beda, yaitu pada δ 0.9 ppm, 2.0 ppm dan 2.4 ppm dengan perbandingan tinggi integral berturut-turut adalah 3 : 3 : 2. Hal ini menandakan bahwa sinyal pada δ 0.9 dan 2.0 ppm masing-masingnya memiliki jumlah relatif proton 3 buah, sedangkan sinyal pada δ 2.3 ppm memiliki jumlah relatif proton 2 buah. Dari data pergeseran kimia, bisa diramalkan posisi atau lingkungan kimia dari suatu proton. Pergeseran kimia pada δ 0.9 ppm menandakan bahwa atom karbon tempat melekatnya proton ini terikat pada karbon alifatik sedangkan sinyal pada δ 2.0 dan 2.4 ppm mengindikasikan bahwa karbon tempat melekatnya proton ini berikatan dengan gugus karbonil

Dari bentuk sinyal yang ada, terlihat bahwa sinyal pada δ 0.9 ppm terpecah menjadi 3, mengindikasikan bahwa proton ini bertetangga dengan dua proton (hukum $n+1$) sedangkan sinyal pada δ 2.3 ppm terpecah menjadi 4 yang menandakan bahwa proton ini bertetangga dengan 3 proton. Disini dapat disimpulkan bahwa proton pada δ 0.9 ppm bertetangga dengan proton pada δ 2.3 ppm. Proton pada δ 2.0 ppm muncul sebagai sinyal tunggal yang mengindikasikan bahwa proton ini tidak memiliki proton tetangga.

2. **Penggabungan hasil analisa seluruh data**

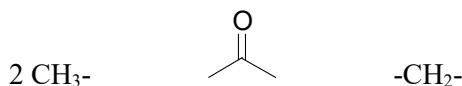
Dari data spektrum ultraviolet, tidak banyak data yang bisa digunakan dalam penentuan struktur selain dari adanya kromofor keton. Data penting yang didapat dari spektrum UV adalah koefisien ekstinsi molar yang nantinya bisa digunakan terutama untuk analisa kuantitatif.

Data yang dapat diambil dari spektrum inframerah adalah kehadiran gugus karbonil yang diperkuat dengan kehadiran gugus keton pada spektrum RMI karbon.

Tidak ada perbedaan data jumlah proton dan karbon dari spektrum massa dengan jumlah proton dan karbon pada spektrum RMI, yaitu sama-sama memiliki data 4 karbon dan 8

proton. Pada spektrum massa, adanya fragmen 15 dan 29 berarti molekul ini mengandung gugus metil dan etil.

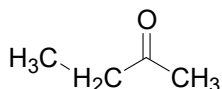
Dari spektrum karbon RMI terlihat bahwa molekul ini mempunyai dua buah gugus ujung CH_3 , dua buah gugus tengah (gugus CH_2) dan satu karbonil keton, yang salah satu gugus metil dan gugus CH_2 -nya terikat langsung dengan gugus karbonil (berarti kehilangan gugus metil dan keton).



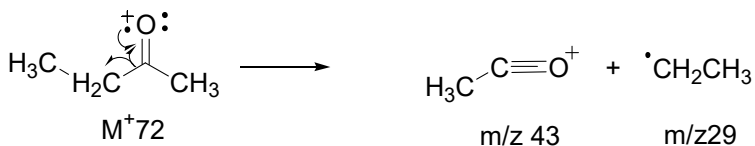
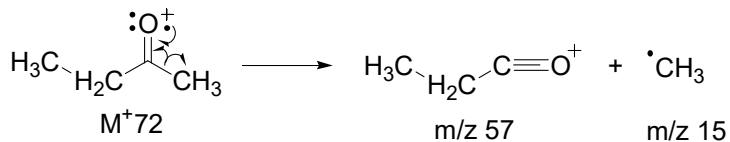
Hasil analisa spektrum RMI proton, terlihat bahwa salah satu gugus metil melekat pada gugus metilen,



Karena gugus CH_2 berdekatan dan satu gugus CH_3 lainnya (yang berdekatan dengan gugus karbonil), maka dapat disimpulkan bahwa senyawa ini memiliki rumus struktur



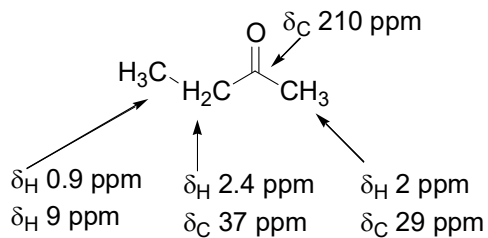
Struktur ini bisa dikonfirmasi dengan mekanisme fragmentasi dari spektrum massa seperti dibawah ini



5. Spektrometer RMI karbon (^{13}C RMI)

3. Kesimpulan

Berdasarkan keseluruhan data yang ada dapat disimpulkan bahwa senyawa ini adalah etil metil keton dengan analisa RMI seperti dibawah ini



1-aminobutana, 34
2-metilbutana, 62
absorpsi, 5, 7, 12, 21, 26
Akselerasi, 41, 42
aldehid, 26, 32, 37, 100
alkena, 115
Alkohol, 85
alkuna, 115
amida, 26, 116
amina primer, 34
amplitudo gelombang, 2
anhidrida, 26
anisotropi, 100, 101, 102
anti paralel, 71
aromatik, 116, 92, 94, 100
Asam 2-hidroksipropanoat, 33
Asam karboksilat primer, 59
asam karboksilat, 116
asam propanoat, 105
asam, 26, 28, 29, 30, 33
asetilen, 100, 102
asilium, 58
Auksokrom, 8, 13
Batokromik, 8
Bending, 25
Bentuk spektrum ^1H RMI, 78
benzen tersubstitusi, 117

5. Spektrometer RMI karbon (^{13}C RMI)

benzene, 15, 16, 17, 20

beresonansi, 72

bilangan gelombang, 2, 21, 23, 26, 27, 28, 30, 37, 38

brom, 48, 52, 54, 55

bromoetana, 55

chemical shift, 98, 113

cis, 91

decoupled, 121, 122, 131

Defleksi, 41, 42

DEPT, 122, 123, 124, 125

derajat unsaturasi, 66

Derajat unsaturasi, 66

deshielding, 115

Deteksi, 41, 44

Diastereotopik, 88, 89

Diels-Alders, 58
doublet of doublet, 94
doublet, 80, 91, 92, 94, 120
downfield, 98, 100, 101, 114
electron impact, 39
Elektron π , 100
Elektron π , 102
elektronegatif, 77, 98, 100
elektronegatifitas, 77, 98
enansiotopik, 88, 89
equivalen, 87, 88, 89, 90
ester, 26, 31, 32, 116

etanoat, 28, 29, 31
etanol, 30
eter, 58, 70
etil asetat, 31
etil etanoat, 31, 32, 84
fenil kation, 63
fragmentasi, 47, 55, 56, 57, 59, 60, 61, 62, 63, 65, 70
frekuensi, 21, 22, 23, 24, 25, 27, 35
gauche, 114
gugus fungsi, 21, 26, 27, 37
Halogen, 115
Hepted, 90
hibridisasi sp^2 , 100
Hidrogen sp , 100

Hidrogen sp^2 , 100

Hiperkromik, 8

Hipokromik, 8

Hipsokromik, 8

Homotopik, 88

Ikatan, 24

inframerah, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37,

integrasi, 102, 103, 109, 120

intensitas, 1, 8, 9

Interpretasi spektrum RMI, 103

ion tropylium, 63, 64

ion asilium, 61

ion molekul, 45, 46, 47, 49, 50, 55

Ionisasi, 41

ipso, 116, 117

Isomer, 62

karboksilat, 28

Karbon primer, 114

karbonil, 16, 115, 130, 131, 132, 133

karbonium, 57

Karplus, 96

keton, 26, 32, 116, 130, 131, 132, 133, 134

klor, 48, 52, 53, 54

koefisien ekstinsi molar, 1, 12, 19

konstanta kopling, 92, 94

kopling, 90, 91, 92, 93, 94, 96, 97

kromofor, 1, 5, 6, 8, 17, 18, 27

Lambert-Beer, 1, 8, 9, 12

lingkungan kimia, 71, 84, 85, 92, 98, 102, 103, 104, 105, 107, 109

M+1, 45, 48, 50, 51, 52

Masa ion, 43

McLafferty, 59, 63, 64

meta, 116, 117

meta, 94, 107

metil propanoat, 103, 104, 109

Muatan ion, 43

nitril, 115

non-decoupled, 116

nuclear overhauser effect, 115

orbital s, 100

organohalogen, 68

organonitrogen, 68

organooksigen, 68

ortho, 116, 117

panjang gelombang, 2, 3, 18

para, 92, 94, 107, 117, 117

paralel, 71, 72

pentan-2-on, 64, 65, 66

pentan-3-on, 61, 64, 65, 66

pentana, 47, 48, 60, 61, 62

peregangan, 28, 29, 30, 31, 33, 34

Pergeseran kimia, 113, 115, 116, 132

pergeseran kimia, 84, 85, 94, 98, 100, 101, 103, 104, 105, 107, 109, 111

persen transmitan, 23

polarization transfer., 122, 124
polarization, 122, 123, 124
propan-1-ol, 36
propan-2-ol, 36
propanon, 32
propena, 49
Puncak M+2, 52
quartet, 120
quartet, 82, 84, 87
rumus molekul, 39, 49, 62
Segitiga Pascal, 83
senyawa aromatik, 63
shielding, 115
sidik jari, 27, 28, 32, 34, 35, 36
sikloheksena, 58
Sinyal, 79, 84, 85, 87, 90, 91, 92, 94, 98, 107
Sistem AA'BB', 92
Sistem ABC, 90, 92
spektrofotometer UV-Vis, 3, 4, 8
spektrum masa, 45, 47, 48, 52, 53, 56, 60, 61, 62, 64, 65, 66
spektrum, 21, 23, 24, 26, 27, 28, 31, 32, 34, 35, 36, 37, 38
Spin-spin kopling, 120
splitting, 90
stretching, 24, 25
TMS, 98, 100
trans, 91
transmitan, 9, 11, 12
Triplet of triplet, 90

triplet, 81, 82, 84, 87, 88, 90
 UV-Vis, 1, 3, 4, 8
vibrasi, 21, 24, 25, 26, 27, 35
Vicinal, 96
vinilik, 100

alkena, 114
alkuna, 114
amida, 115
aromatik, 115
asam karboksilat, 115
benzen tersubstitusi, 116
chemical shift, 112
decoupled, 120, 121, 129
DEPT, 121, 122, 123, 124
deshielding, 114
doublet, 119
downfield, 113
ester,, 115
gauche, 113
Halogen, 114
Integrasi, 119

ipso, 115, 116
Karbon primer, 113
karbonil, 114, 128, 129, 130, 131
keton, 115, 128, 129, 130, 131, 132
meta, 115, 116
nitril, 114
non-decoupled, 115
nuclear overhauser effect, 114
ortho, 115, 116
para, 115, 116
Pergeseran kimia, 112, 114, 115, 130
polarization, 121, 122, 123
polarization transfer., 121, 123
quartet, 119
shielding, 114
Spin-spin kopling, 119

Index

A

1-aminobutana, 34
2-metilbutana, 62
absorpsi, 5, 7, 21, 26
Akselerasi, 41, 42
aldehid, 26, 32, 37, 100
alkena, 114
Alkohol, 85
alkuna, 114
amida, 115
amida, 26
amina primer, 34
amplitudo gelombang, 2
anhidrida, 26
anisotropi, 100, 101
anti paralel, 71
aromatik, 91, 94, 100, 115
Asam 2-hidroksipropanoat, 33
asam karboksilat, 59, 115
asam propanoat, 104
asam, 26, 28, 29, 30, 33
asetilen, 100, 101
asilium, 58
Auksokrom, 7, 14

B

Batokromik, 7
Bending, 25

Bentuk spektrum ^1H RMI, 78

benzen tersubstitusi, 116

benzene, 16, 17, 18, 20

beresonansi, 72

bilangan gelombang, 2, 21, 23, 26, 27, 28, 30, 37, 38

brom, 48, 52, 54, 55

bromoetana, 55

C

chemical shift, 97, 112

cis, 91

D

decoupled, 120, 121, 129

Defleksi, 41, 42

DEPT, 121, 122, 123, 124

derajat unsaturasi, 66

deshielding, 114

Deteksi, 41, 44

Diastereotopik, 88, 89

Diels-Alders, 58

doublet, 80, 91, 93, 94, 119

downfield, 97, 99, 100, 113

E

electron impact, 39

Elektron p, 100, 101

elektronegatif, 77, 97, 98, 99, 100

elektronegatifitas, 77, 98

Enansiotopik, 88, 89

Index

Enansiotopik, 88, 89
equivalen, 87, 88, 89, 90
ester, 26, 31, 32, 115
etanal, 49
etanoat, 28, 29, 31
etanol, 30
eter, 58, 70
etil asetat, 31
etil etanoat, 31, 32, 84

F

fenil kation, 63
fragmentasi, 47, 55, 56, 57, 59, 60, 61, 62, 63, 65,
70
frekuensi, 21, 22, 23, 24, 25, 27, 35

G

gauche, 113
gugus fungsi, 21, 26, 27, 37

H

Halogen, 114

Hepted, 90

hibridisasi sp^2 , 99

Hidrogen sp , 100

Hidrogen sp^2 , 99

Hiperkromik, 7

Homotopik, 88

I

Ikatan, 24

inframerah, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 30,
31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38

integrasi, 101, 102, 107, 119

intensitas, 1, 7, 9

Interpretasi spektrum RMI, 102

ion tropilium, 61, 64

ion asilium, 61

ion molekul, 45, 46, 47, 49, 50, 55

Ionisasi, 41

ipso, 115, 116

Isomer, 62

K

karboksilat, 28

Karbon primer, 113

karbonil, 16, 114, 128, 129, 130, 131

karbonium, 57

Karplus, 95, 96

keton, 26, 32, 115, 128, 129, 130, 131, 132

klor, 48, 52, 53, 54

koefisien ekstinsi molar, 1, 11, 20

konstanta kopling, 92, 93

kopling, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96

kromofor, 1, 5, 6, 7, 19, 27

L

Lambert-Beer, 1, 7, 8, 10

lingkungan kimia, 71, 84, 85, 92, 98, 101, 102, 103, 104, 105, 107

M

M+1, 45, 48, 50, 51, 52

Masa ion, 43

Index

McLafferty, 59, 63, 64
meta, 94, 105, 115, 116
metil propanoat, 102, 103, 107

Muatan ion, 43

N

nitril, 114
non-decoupled, 115
nuclear overhauser effect, 114

O

orbital *s*, 99
organohalogen, 68
organonitrogen, 68
organooksigen, 68
ortho, 115, 116

P

Panjang gelombang, 2, 3, 19
para, 91, 94, 105, 115, 116
paralel, 71, 72
pentan-2-on, 64, 65, 66
pentan-3-on, 61, 64, 65, 66
pentana, 47, 48, 60, 61, 62
peregangan, 28, 29, 30, 31, 33, 34
pergeseran kimia, 84, 85, 94, 97, 98, 99, 100, 102, 103, 104,
105, 107, 109, 112, 114, 115, 130
persen transmittan, 23
polarization, 121, 122, 123
propan-1-ol, 36
propan-2-ol, 36
propanon, 32
propena, 49

Puncak M+2, 52

Q

quartet, 82, 84, 87, 119

R

rumus molekul, 39, 49, 62

S

Segitiga Pascal, 83

senyawa aromatik, 63

shielding, 114

sidik jari, 27, 28, 32, 34, 35, 36

sikloheksena, 58

Sinyal, 79, 84, 85, 87, 90, 91, 93, 97, 105

Sistem AA'BB', 91

Sistem ABC, 90, 91

spektrofotometer UV-Vis, 3, 4, 7

spektrum masa, 45, 47, 48, 52, 53, 56, 60, 61, 62, 64, 65, 66

spektrum, 21, 23, 24, 26, 27, 28, 31, 32, 34, 35, 36, 37, 38

Spin-spin kopling, 119

splitting, 89

Stretching, 24, 25

T

TMS, 97, 98

trans, 91

transmitan, 8, 10, 11

triplet, 81, 82, 84, 87, 88, 89, 90

U

UV-Vis, 3, 4, 7

Index

V

vibrasi, 21, 24, 25, 26, 27, 35

Vicinal, 95

vinilik, 99



Prof. Dr. Dachriyanus, Apt dilahirkan di Padang pada tanggal 21 Januari 1969. Pada tahun 1991 lulus sarjana Farmasi di Universitas Andalas Padang. Mendapatkan gelar Apoteker pada jurusan yang sama pada tahun 1993. Mulai bertugas pada Jurusan Farmasi FMIPA Universitas Andalas pada tahun 1994. Gelar Doktor (PhD) didapatkan di University of Western Australia pada tahun 1999 dalam bidang Kimia Organik dan Instrumental Analisis dengan waktu kurang dari 3 tahun; untuk itu penulis mendapatkan Convocation Award dari Post Graduate Student Assosiation University of Western Australia. Penulis bertugas mengasuh mata kuliah Kimia Organik, Kimia Bahan Alam, Analisa Fisiko Kimia di program studi S-1 mata kuliah Kimia Organik Farmasi, Analisa Fisiko Kimia Lanjut dan Struktur Elusidasi di S-2. Penulis juga menjadi dosen pembina pada STIFAR Riau dan STIFI Bakti Pertiwi Palembang. Gelar Guru Besar diperoleh berdasarkan Surat Keputusan Menteri Pendidikan Nasional tanggal 1 Mei 2005. Jabatan yang pernah dijabat antara lain adalah Ketua Jurusan Farmasi, FMIPA, Universitas Andalas 2005-2009.

Penulis aktif melakukan penelitian dalam pencarian senyawa antimikroba, antioksidan dan antikanker dari tumbuhan yang ada di Sumatera. Penelitian ini dibiayai oleh research grant dari luar negeri seperti dari IFS (Internasional Foundation for Science), Comstech, Unesco, DAAD serta dana dari pemerintah. Sehubungan dengan penelitian ini, setiap tahunnya secara regular penulis melakukan kunjungan penelitian keluar negeri seperti ke Australia, Malaysia dan Jerman. Kerjasama penelitian yang melibatkan mahasiswa untuk program S-2 dan S-3. Sampai saat sekarang, penulis telah memiliki puluhan tulisan yang diterbitkan di jurnal internasional dan nasional. Disamping itu penulis juga aktif menjadi pembicara seminar-seminar ilmiah terkait baik diluar maupun didalam negeri, salah satu diantaranya adalah Asian Symposium on Medicinal Plants, Spices and Other Natural Products (ASOMPS).