

KIMIA ANALISIS ORGANIK (2 SKS)

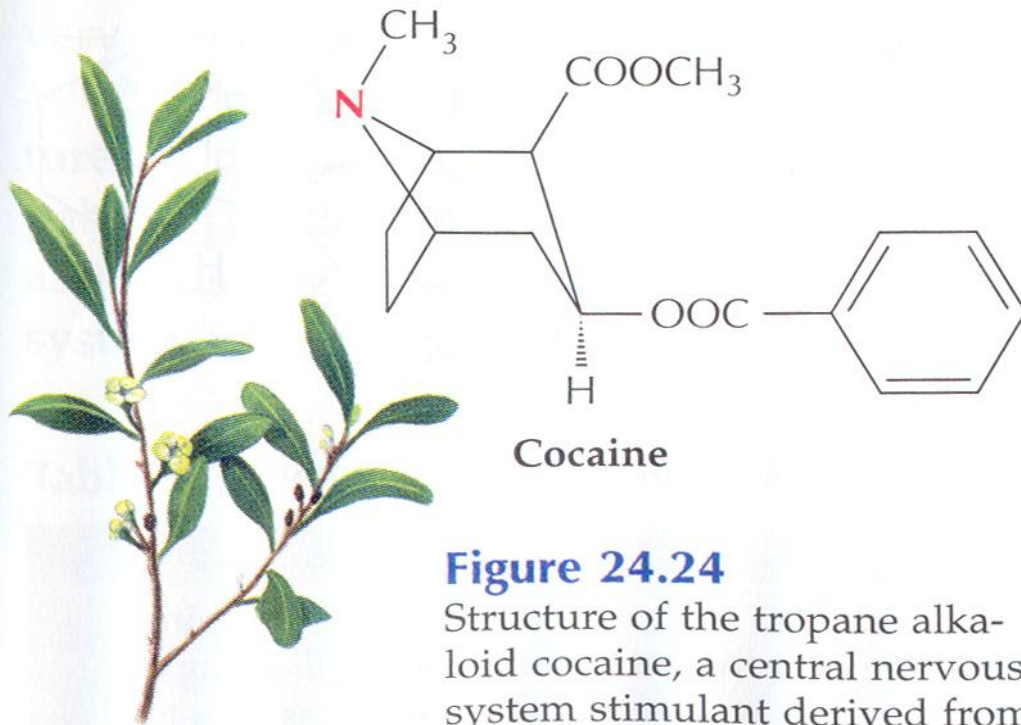
- 1.PENDAHULUAN
- 2.KONSEP DASAR SPEKTROSKOPI
- 3.SPEKTROSKOPI UV-VIS
- 4.SPEKTROSKOPI IR
- 5.SPEKTROSKOPI ^1H -NMR
- 6.SPEKTROSKOPI ^{13}C -NMR
- 7.SPEKTROSKOPI MS
- 8.ELUSIDASI STRUKTUR

Teknik Penilaian

1. Kehadiran (5%)
2. Kuis (10%)
2. Tugas (10%)
3. Sisipan 1; 2 (50%)
4. Ujian akhir (25%)

Buku

1. Diktat
2. Buku Spektroskopi : misal Karangan Prof. Hardjono
3. Modern spectroscopy ; Pavia dkk

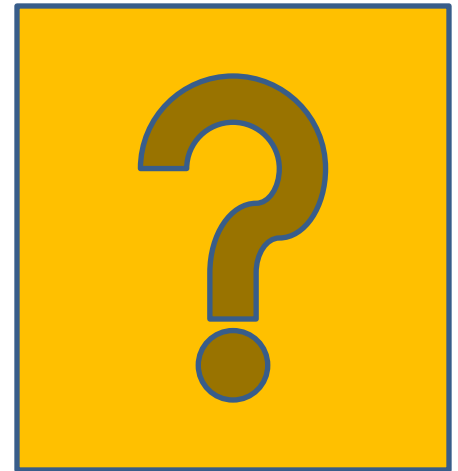


Cocaine

Figure 24.24

Structure of the tropane alkaloid cocaine, a central nervous system stimulant derived from *Erythroxylon coca*.

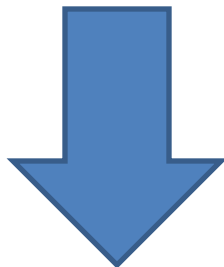
Erythroxylon coca



Analisis struktur molekul senyawa organik

Metode kuno

1. Analisis kualitatif dan kuantitatif unsur penyusun (analisis unsur : C; H; O; N; S; P)
2. Analisis berat molekul relatif (data sifat koligatif (T_b ; T_f ; π))
3. Analisis gugus fungsi (OH; C=O; C=C; NH₂)



Perlu jumlah sampel yang besar

Rumus empiris; rumus molekul, struktur molekul masih perkiraan

Metode modern

Secara spektroskopi

Syarat : sampel harus murni, zat tunggal (kemurnian lebih dari 85 %)

Teknik uji kemurnian :

1. KLT (menunjukkan noda tunggal dengan beberapa eluen)
2. Kromatografi gas (untuk senyawa dengan titik didih rendah, jika satu senyawa menunjukkan puncak tunggal)
3. HPLC (High Performance Liquid Chromatography) (untuk senyawa polar, bisa digunakan untuk analisis kualitatif, maupun pemisahan senyawa (HPLC preparatif))

Bagaimana memurnikan senyawa organik ?

1. kristalisasi, untuk senyawa yang dapat mengkristal harus dipilih pelarut yang tepat, beberapa syaratnya antara lain:
 - a. pelarut dapat melarutkan pada suhu tinggi, kurang larut pada suhu rendah.
 - b. tidak bereaksi secara kimia
 - c. tidak beracun
 - d. melarutkan pengotornya
2. Kromatografi : kolom gravitasi; kromatotron
3. KLT preparatif
4. HPLC preparatif

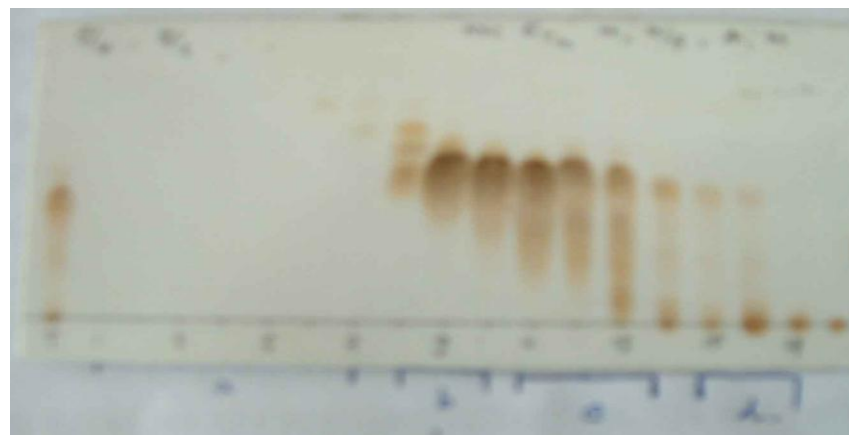
Kromatografi gravitasi

Kromatografi gravitasi dapat digunakan untuk pemisahan dan pemurnian senyawa yang telah difraksinasi menggunakan kromatografi vakum cair. Teknik ini dapat dilakukan dengan kolom diameter ukuran 1-3 cm dan panjang kolom 50 cm. Sebagai adsorben digunakan silika gel GF 60 (200-400 mesh). Tinggi adsorben yang biasa digunakan berkisar 10-12 cm tergantung jumlah sampel yang akan dipisahkan, dengan eluen terdiri dari campuran pelarut polar dan non polar dengan perbandingan yang sesuai, artinya pada KLT dapat memisahkan komponen pada R_f kurang dari 0,3.





Kromatotron (*centrifugal chromatography*)

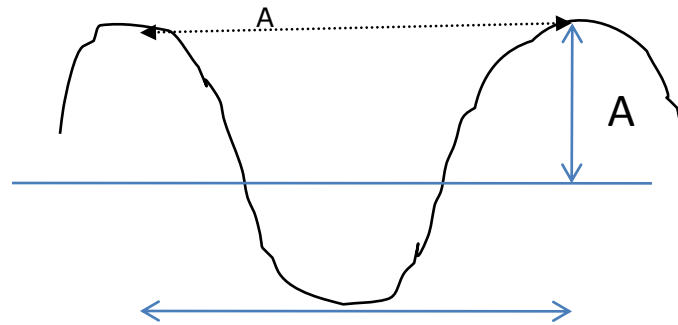


SPEKTROSKOPI

KONSEP DASAR SPEKTROSKOPI

- Spektroskopi adalah studi mengenai interaksi cahaya dengan atom dan molekul.
- Radiasi cahaya atau elektromagnet dapat dianggap menyerupai gelombang.
- Cahaya dapat bersifat ganda bersifat sebagai gelombang dan partikel

Satu siklus



- λ = panjang gelombang, yaitu jarak yang ditempuh oleh gelombang selama satu siklus (Cycle), dengan satuan : satuan panjang/ siklus
- A = amplitude gelombang, yaitu perpindahan maksimum dari poros horizontal, satuan : satuan panjang
- T = periode, waktu yang dibutuhkan untuk satu siklus sempurna, satuan : detik/ siklus
- U = frekuensi osilasi, jumlah siklus dalam tiap detik, satuan : siklus/detik atau Hertz.

Hubungan antara panjang gelombang (λ) dan frekuensi (ν) gelombang cahaya adalah:

$$\nu \lambda = c,$$

dimana c adalah kecepatan cahaya ($3,0 \times 10^8$ m/s)

Cahaya yang dapat dilukiskan sebagai gelombang osilasi dapat juga dianggap sebagai aliran paket energi atau foton.

Energi foton dapat dirumuskan melalui persamaan Planck sebagai :

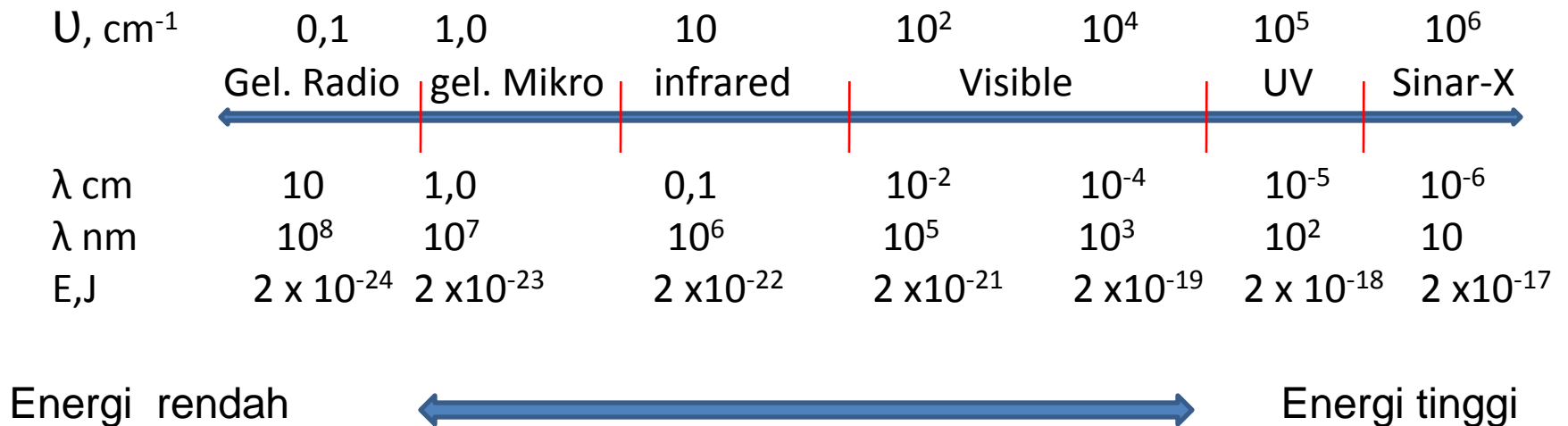
$$E = h \nu,$$

h adalah tetapan Planck, nilainya $6,63 \times 10^{-34}$ joule sekon

Selanjutnya bilangan gelombang ν , adalah ciri gelombang yang berbanding lurus dengan energi, sebagai jumlah gelombang per centimeter :

$$\nu = 1/\lambda$$

Hubungan antara panjang gelombang, bilangan gelombang, frekuensi, dan energi dengan tiap daerah ini dapat dilihat pada diagram di bawah :



II. SPEKTROSKOPI ULTRAVIOLET- TAMPAK (UV-VIS)

Prinsip Dasar Spektroskopi UV-VIS

- Molekul mempunyai tingkat energi elektron yang analog dengan tingkat energi elektron dalam atom.
- Tingkat energi molekul ini disebut orbital molekul.
- Orbital molekul timbul dari antaraksi orbital atom dari atom yang membentuk molekul itu.

- Keadaan dasar suatu molekul organik mengandung elektron-elektron valensi dalam tiga jenis utama orbital molekul, yaitu orbital sigma (σ); orbital pi (π); dan orbital elektron bebas (n). Baik orbital σ maupun orbital π dibentuk dari tumpang tindih dua orbital atom atau hibrid.
- Masing-masing orbital molekul ini mempunyai suatu orbital σ^* atau π^* antiikatan yang berkaitan dengannya.
- Transisi-transisi elektron mencakup promosi suatu elektron dari salah satu dari tiga keadaan dasar (σ ; π ; atau n) ke salah satu dari dua keadaan eksitasi (σ^* atau π^*).
-

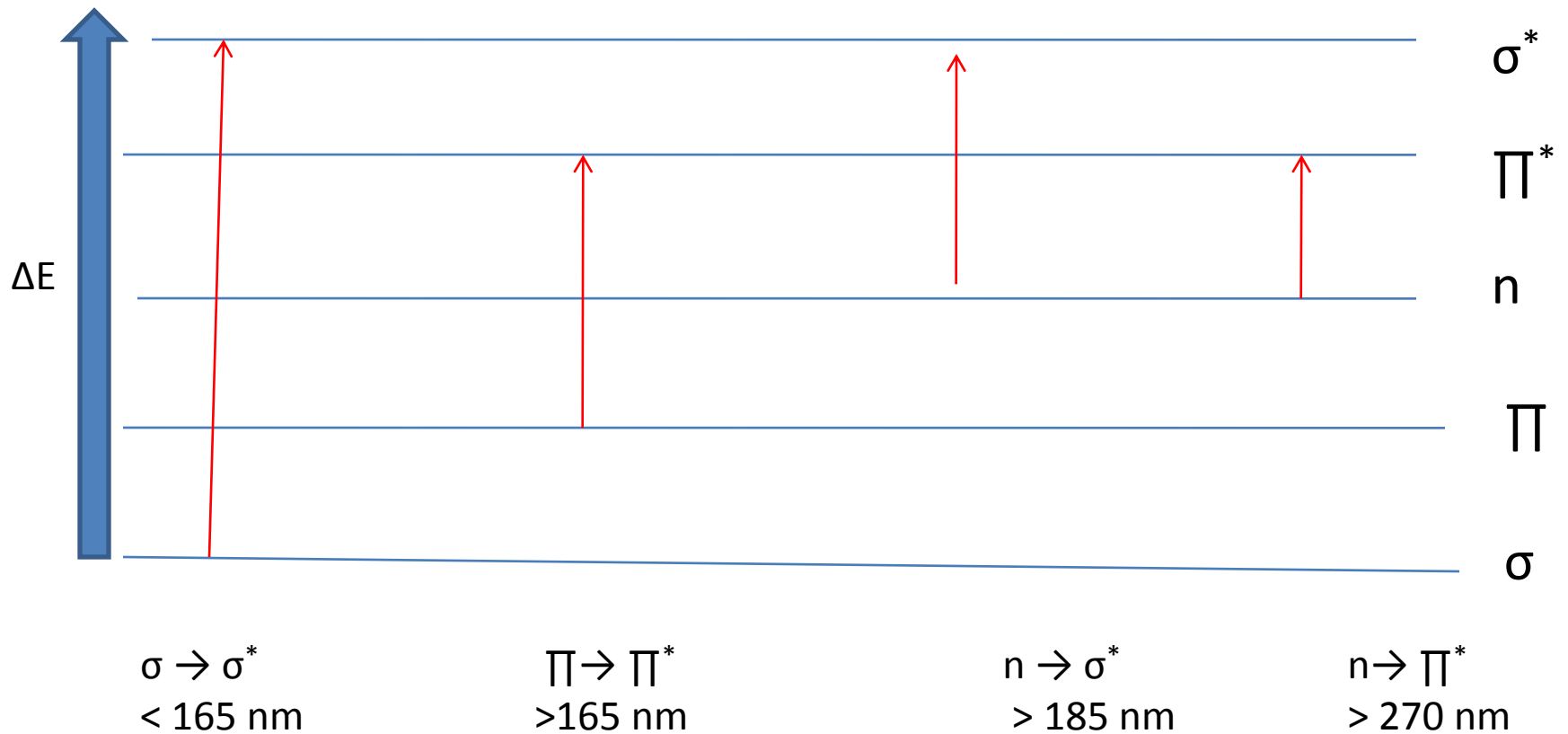


Diagram transisi yang mungkin

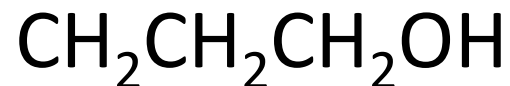
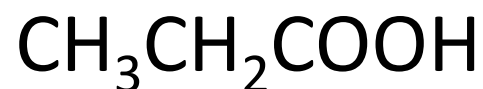
Gugus atom yang menyebabkan terjadinya absorpsi cahaya disebut kromofor.

- Kromofor yang menyebabkan terjadinya transisi $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ialah sistem yang mempunyai elektron pada orbital molekul σ .
- Senyawa yang hanya mempunyai orbital molekul σ ialah molekul organik jenuh yang tidak mempunyai atom dengan pasangan elektron bebas, seperti C-C dan C-H.

- Kromofor yang menyebabkan terjadinya transisi $n \rightarrow \sigma^*$ ialah sistem yang mempunyai elektron pada orbital molekul tak mengikat (n) dan σ .
- Senyawa yang hanya mempunyai orbital molekul n dan σ ialah molekul organik jenuh yang mempunyai satu atau lebih atom dengan pasangan elektron sunyi, seperti C-O; C-S; C-N; C-Cl.
misal: CH_3OH
- Kromofor yang menyebabkan terjadinya transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ ialah sistem yang mempunyai elektron pada orbital molekul π .
- Senyawa yang hanya mempunyai orbital molekul π , seperti $\text{C}=\text{C}$; $\text{C}\equiv\text{C}$.

- Kromofor yang menyebabkan transisi $n \rightarrow \pi^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$; dan $n \rightarrow \sigma^*$ adalah sistem yang mempunyai elektron baik pada orbital molekul tak mengikat (bebas) maupun pada π .
- Senyawa yang mempunyai orbital molekul n maupun π ialah senyawa yang mengandung atom yang mempunyai pasangan elektron sunyi dan orbital π atau atom yang mempunyai pasangan elektron sunyi terkonjugasi dengan atom lain yang mempunyai orbital π .
- Contoh jenis kromofor tersebut adalah $C=O$ dan $C=C-O$.

Analisislah jenis transisi yang mungkin terjadi pada senyawa berikut:

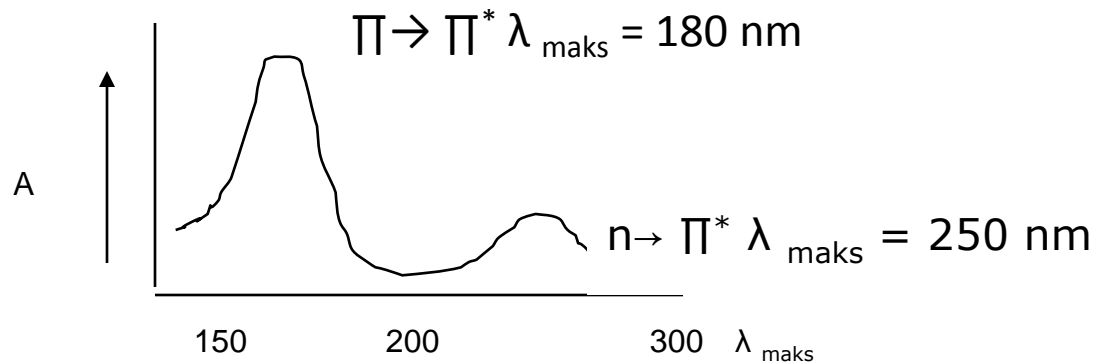


- Pada umumnya, senyawa yang hanya mempunyai transisi $\sigma \rightarrow \sigma^*$ mengabsorpsi cahaya pada panjang gelombang sekitar 150 nm,
- senyawa yang mempunyai transisi $n \rightarrow \pi^*$ dan $\pi \rightarrow \pi^*$ (disebabkan oleh kromofor tak terkonjugasi) mengabsorpsi cahaya pada panjang gelombang sekitar 200 nm.
- Senyawa yang mempunyai transisi $n \rightarrow \pi^*$ mengabsorpsi cahaya di daerah ultraviolet kuarsa (200 -400 nm).
- Daerah ultraviolet vakum (daerah di bawah 200 nm) merupakan daerah yang sukar memperoleh spectrum dan informasi yang dapat diperoleh mengenai struktur molekul organik sangat sedikit.

Intensitas absorpsi yang disebabkan oleh jenis transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ selalu lebih kuat 10 – 100 kali intensitas absorpsi yang disebabkan oleh jenis transisi $n \rightarrow \pi^*$ atau $n \rightarrow \sigma^*$.

Spektrum senyawa yang mempunyai baik transisi $n \rightarrow \sigma^*$ maupun $\pi \rightarrow \pi^*$ terlihat seperti pada diagram. Posisi absorpsi maksimum setiap pita (disebut λ_{maks}) sesuai dengan panjang gelombang cahaya yang diperlukan supaya terjadi transisi.

$\pi \rightarrow \pi^* \lambda_{\text{maks}} = 180 \text{ nm}$



Pengaruh pelarut terhadap panjang gelombang

Transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ keadaan tereksitasi lebih terkutub (polar) daripada keadaan dasar. Akibatnya, pada transisi $\pi \rightarrow \pi^*$, dalam pelarut polar, absorpsi akan bergeser ke panjang gelombang lebih besar, disebut **efek batokromik** (pergeseran merah).

Molekul yang mempunyai elektron bebas dapat berinteraksi dengan pelarut berikatan hidrogen secara lebih baik dalam keadaan dasar daripada dalam keadaan tereksitasi. Akibatnya, absorpsi transisi $n \rightarrow \pi^*$ akan bergerak ke panjang gelombang yang lebih kecil dalam pelarut polar, yang disebut dengan **pergeseran hipsokrom** (pergeseran biru)

Spektrum ultraviolet dan tampak senyawa biasanya diperoleh dengan melewatkan cahaya pada panjang gelombang tertentu (200-750 nm) melalui larutan encer senyawa tersebut dalam pelarut yang tidak menyerap, misalnya air, etanol, maupun heksana.

Dalam spektroskopi UV dan tampak absorpsi energi direkam sebagai absorbans.

Absorbans pada suatu panjang gelombang tertentu didefinisikan sebagai :

$$A = \log I_0/I$$

dengan A = Absorbans;

I_0 = intensitas berkas cahaya mula-mula

I = intensitas berkas cahaya setelah melewati sampel

Selanjutnya hubungan antara absorbans, konsentrasi dan panjang sel dirumuskan oleh hubungan Lambert- Beer, sebagai berikut :

$$A = \epsilon b c$$

A = Absorbans

ϵ = absorptivitas molar

c = konsentrasi sampel, dalam molar

b = panjang sel, dalam cm

Absorbans suatu senyawa pada suatu panjang gelombang tertentu bertambah dengan banyaknya molekul yang mengalami transisi.

Oleh karena itu absorbans bergantung pada struktur elektronik senyawanya, konsentrasi sampel, dan panjang sel.

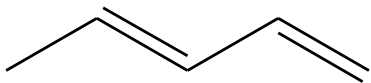
Absorptivitas molar pada λ tertentu merupakan suatu nilai yang dapat dihitung dengan persamaan:

$$\epsilon = A / c.b$$

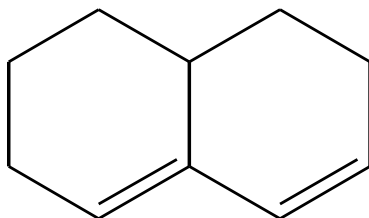
Diena Terkonjugasi

Aturan Wood-Ward – Fisher, merupakan aturan yang diperoleh dari pengamatan eksperimen untuk meramalkan λ_{maks} dari suatu sistem diena terkonjugasi.

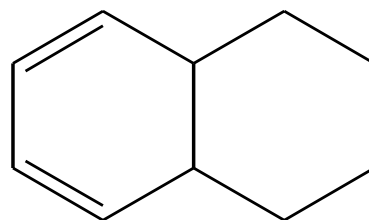
Ada beberapa sistem diena :



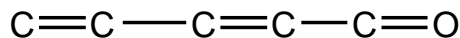
diena bukan siklis



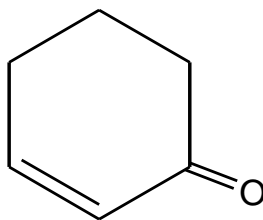
diena heteroanuler



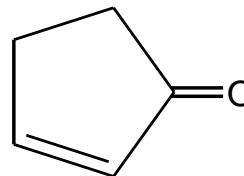
diena homoanuler



sistem dienon



dienon lingkaran enam



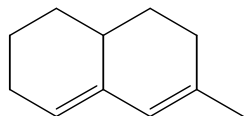
dienon lingkaran lima

Perhitungan $\lambda_{\text{maksimum}}$ berdasarkan aturan Wood Ward-Fisher Sistem diena

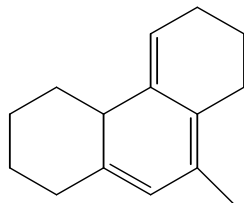
Harga dasar diena bukan siklis/ heteroanuler	= 217nm
Harga dasar diena homoanuler	= 253 nm
Tambahan substituen alkil	+ 5 nm
adanya ikatan rangkap exosiklis	+ 5 nm
perpanjangan ikatan rangkap terkonjugasi	+ 30 nm

Sistem dienon

Harga dasar dienon lingkaran enam atau asiklik	= 215 nm
Harga dasar dienon lingkaran lima	= 202 nm
Harga dasar aldehid	= 207 nm
Setiap penambahan substituen alkil pada posisi α	+ 10 nm
β	+ 12 nm
γ atau lebih besar	+ 18 nm
adanya penambahan komponen butadiena	+ 39 nm



$$\begin{array}{rcl}
 \lambda_{\text{maks}} & \text{Harga dasar diena heteroanuler} & = 217 \text{ nm} \\
 & 4 \text{ substituen alkil (4 x 5 nm)} & = 20 \text{ nm} \\
 & 1 \text{ exosiklis} & \underline{+5} \\
 & & 242 \text{ nm}
 \end{array}$$



$$\begin{array}{rcl}
 \lambda_{\text{maks}} & \text{Harga dasar diena homoanuler} & = 253 \text{ nm} \\
 & 6 \text{ substituen alkil (6 x 5 nm)} & = 30 \text{ nm} \\
 & 3 \text{ exosiklis} & 15 \text{ nm} \\
 & \text{perpanjangan ikatan rangkap} & = \underline{30 \text{ nm}}
 \end{array}$$

328 nm

