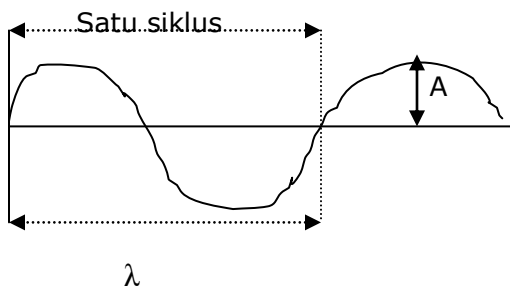


I. KONSEP DASAR SPEKTROSKOPI

Pendahuluan

Spektroskopi adalah studi mengenai interaksi cahaya dengan atom dan molekul. Radiasi cahaya atau elektromagnet dapat dianggap menyerupai gelombang. Beberapa sifat fisika cahaya paling baik diterangkan dengan ciri gelombangnya, sedangkan sifat lain diterangkan dengan sifat partikel. Jadi cahaya dapat bersifat ganda. Diagram suatu gelombang yang ditandai dengan ciri yang penting dapat dilihat dalam gambar berikut :



- 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
- ν = frekuensi osilasi, jumlah siklus dalam tiap detik, satuan : siklus/detik atau Hertz.

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

$$\nu \lambda = c, \text{ dimana } c \text{ adalah kecepatan cahaya } (3,0 \times 10^8 \text{ m/s})$$

Cahaya yang dapat dilukiskan sebagai gelombang osilasi dapat juga dianggap sebagai aliran paket energi atau foton. Energi foton dapat dirumuskan melalui persamaan Planck sebagai :

$$E = h \nu, \text{ dimana } h \text{ adalah tetapan Planck, nilainya } 6,63 \times 10^{-34} \text{ joule sekon}$$

Selanjutnya bilangan gelombang $\bar{\nu}$, adalah ciri gelombang yang berbanding lurus dengan energi, sebagai jumlah gelombang per centimeter :

$$\nu = 1/\lambda$$

Radiasi elektromagnet dibagi dalam beberapa daerah yang disebut daerah gelombang radio, gelombang mikro, inframerah, sinar tampak, ultraviolet, dan sinar-X. Hubungan antara panjang gelombang, bilangan gelombang, frekuensi, dan energi dengan tiap daerah ini dapat dilihat pada diagram di bawah :

ν, cm^{-1}	0,1	1,0	10	10^2	10^4	10^5	10^6
Gel. Radio		gel. Mikro		inframerah	Visible	UV	Sinar-X
$\lambda \text{ cm}$	10	1,0	0,1	10^{-2}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
$\lambda \text{ nm}$	10^8	10^7	10^6	10^5	10^3	10^2	10
E, J	2×10^{-24}	2×10^{-23}	2×10^{-22}	2×10^{-21}	2×10^{-19}	2×10^{-18}	2×10^{-17}

Jika cahaya continue (yaitu cahaya yang terdiri dari semua panjang gelombang yang mungkin, misal cahaya matahari) dilewatkan melalui sebuah prisma, cahaya akan terdispersi. Jika panjang gelombang terdispersi ini dilewatkan melalui sel yang mengandung sampel atom atau molekul, cahaya yang keluar tidak continue lagi. Beberapa dari gelombang cahaya berinteraksi dengan dan terabsorpsi oleh atom atau molekul yang terdapat dalam sel. Panjang gelombang yang hilang dapat dideteksi dengan menjatuhkan sinar yang keluar dari sel sampai pada pelat fotografi atau alat pendeteksi lainnya. Cara ini disebut **spektroskopi absorpsi** dan gambar yang tercatat adalah **spektrum**. Suatu garis spektrum adalah panjang gelombang dimana cahaya telah diabsorpsi.

Latihan

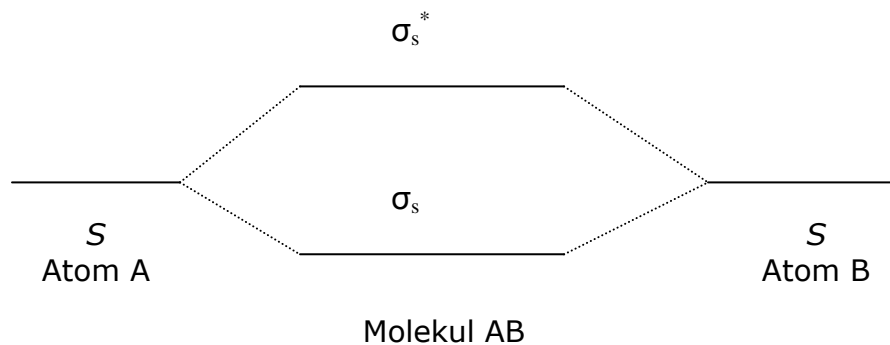
Kerjakan soal-soal di bawah ini.

1. Tentukan energi foton yang sesuai dengan cahaya berfrekuensi $3,0 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$
2. tentukan frekuensi cahaya yang sesuai dengan foton energi $5,0 \times 10^{-12} \text{ J}$.
3. Dari persamaan $E = h \nu$ dan $\lambda \nu = c$, turunkan suatu persamaan yang menghubungkan energi dengan panjang gelombang.
4. Hitunglah bilangan gelombang cahaya yang mempunyai panjang gelombang 400 m.
5. Hitunglah energi foton yang mempunyai bilangan gelombang $2,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
6. Diketahui suatu atom mengabsorpsi energi sebanyak $3,0 \times 10^{-19} \text{ J}$. Pada panjang gelombang manakah (dalam nm) akan terjadi garis spektrum atom ini.

II. SPEKTROSKOPI ULTRAVIOLET- TAMPAK (UV-VIS)

Prinsip Dasar Spektroskopi UV-VIS

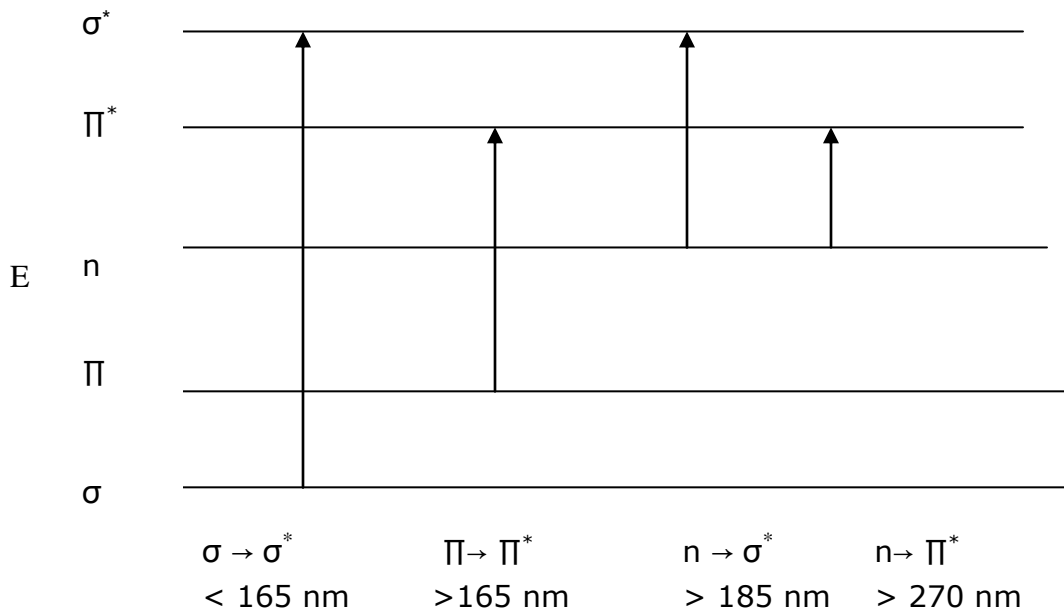
Molekul mempunyai tingkat energi elektron yang analog dengan tingkat energi elektron dalam atom. Tingkat energi molekul ini disebut orbital molekul. Orbital molekul timbul dari antaraksi orbital atom daripada atom yang membentuk molekul itu.



Orbital s atom A dan B berinteraksi antara satu dengan yang lainnya, menghasilkan dua orbital molekul dalam molekul AB. Satu orbital yang dihasilkan berenergi lebih rendah dan satu orbital lainnya mempunyai energi lebih tinggi daripada orbital s asalnya. Hal ini digambarkan dalam diagram tersebut. Orbital molekul yang berenergi lebih rendah disebut orbital ikatan (σ_s) dan orbital yang berenergi lebih tinggi disebut orbital antiikatan (σ_s^*).

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. Oleh karena itu 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^*). Terdapat empat transisi yang mungkin, seperti diagram berikut :





Sistem (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.

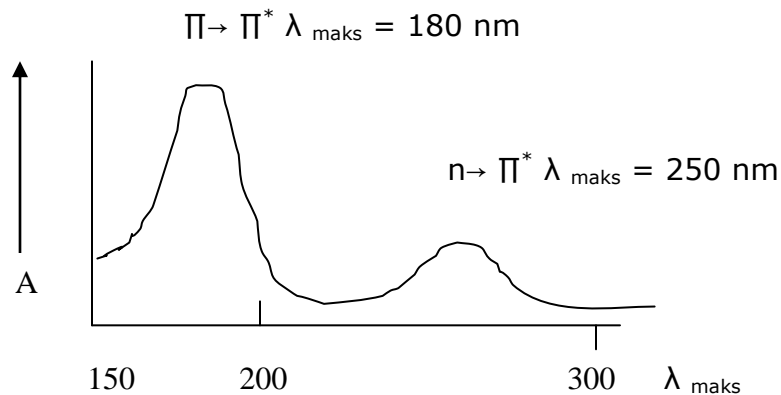
Kromofor yang menyebabkan terjadinya transisi $n \rightarrow \sigma^*$ ialah sistem yang mempunyai elektron pada orbital molekul tak mengikat (n) dan σ . Senyawa yang hanya mempunyai orbital molekul n dan σ ialah molekul organik jenuh yang mempunyai satu atau lebih atom dengan pasangan elektron sunyi,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

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 C=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.

Pada umumnya, senyawa yang hanya mempunyai transisi $\sigma \rightarrow \sigma^*$ mengabsorpsi cahaya pada panjang gelombang sekitar 150 nm, sedangkan 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.



Pada kebanyakan 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. Pergeseran absorpsi ke panjang gelombang lebih besar disebut **efek batokromik** (pergeseran merah). Molekul yang mempunyai elektron bebas (tidak terikat) 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)

Panjang gelombang cahaya UV dan tampak jauh lebih pendek daripada panjang gelombang radiasi inframerah. Spektrum sinar tampak terentang dari sekitar 400 nm (ungu) sampai 750 nm (merah), sedangkan spektrum ultraviolet terentang dari 100 sampai 400 nm. Kuantitas energi yang diserap oleh suatu senyawa berbanding terbalik dengan panjang gelombang radiasi :

$$\Delta E = h \nu = hc / \lambda$$

dengan ΔE = energi yang diabsorpsi, dalam erg
 h = tetapan Planck , $6,6 \times 10^{-27}$ erg-det
 ν = frekuensi, dalam Hz
 c = kecepatan cahaya, 3×10^{10} cm/det
 λ = panjang gelombang, dalam cm

Radiasi UV maupun tampak berenergi lebih tinggi daripada radiasi inframerah. Absorpsi cahaya UV dan tampak mengakibatkan transisi elektronik, yaitu promosi elektron-elektron dari orbital keadaan dasar yang berenergi rendah ke orbital keadaan tereksitasi yang berenergi lebih tinggi. Transisi ini memerlukan 40 -300 kkal/mol. Energi yang terserap selanjutnya dibuang sebagai kalor, sebagai cahaya, atau tersalurkan dalam reaksi kimia (misalnya isomerisasi atau reaksi radikal bebas).

Panjang gelombang cahaya UV atau tampak bergantung pada mudahnya promosi elektron. Molekul-molekul yang memerlukan lebih banyak energi untuk promosi elektron akan menyerap pada panjang gelombang yang lebih pendek. Molekul yang memerlukan energi lebih sedikit akan menyerap pada panjang gelombang yang lebih panjang. Senyawa yang menyerap cahaya dalam daerah tampak (yakni senyawa berwarna) mempunyai elektron yang lebih mudah dipromosikan daripada senyawa yang menyerap pada panjang gelombang UV yang lebih panjang.

Suatu spektrofotometer UV atau tampak mempunyai rancangan dasar yang sama seperti spektrofotometer inframerah. Absorpsi radiasi oleh suatu sampel diukur pada berbagai panjang gelombang dan dialirkan oleh suatu perekam untuk menghasilkan spektrum tersebut. Oleh karena absorpsi energi oleh suatu molekul terkuantisasi, maka absorpsi untuk transisi elektron itu seharusnya tampak pada panjang gelombang diskrit sebagai suatu spektrum garis atau peak yang tajam. Namun, tidak demikian. Spektrum UV maupun tampak terdiri dari **pita absorpsi lebar** pada daerah panjang gelombang yang lebar. Hal ini disebabkan oleh terbaginya keadaan dasar dan keadaan eksitasi sebuah molekul dalam subtingkat-subtingkat rotasi dan vibrasi. Transisi elektronik dapat terjadi dari subtingkat apa saja dari keadaan dasar ke subtingkat apa saja dari keadaan eksitasi. Oleh karena transisi ini berbeda energi sedikit sekali, maka panjang gelombang absorpsinya juga berbeda sedikit dan menimbulkan pita lebar.

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 :

$A = \epsilon b c$, dengan A = Absorbans

ϵ = absorptivitas molar

c = konsentrasi sampel, dalam molar

b = panjang sel, dalam cm

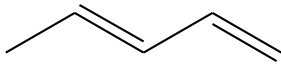
Absorbans suatu senyawa pada suatu panjang gelombang tertentu bertambah dengan banyaknya molekul yang mengalami transisi. Oleh karena itu absorbans bergantung pada struktur elektronik senyawanya, konsentrasi sampel, dan panjang sel. Absorptivitas molar pada λ tertentu merupakan suatu nilai yang dapat dihitung dengan persamaan:

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

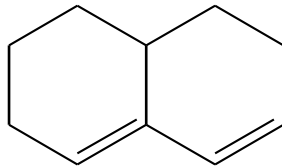
Diena Terkonjugasi

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

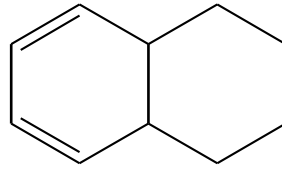
Ada beberapa sistem diena :



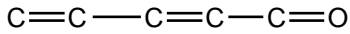
diena bukan siklis



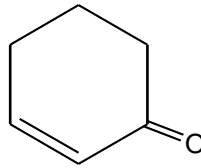
diena heteroanuler



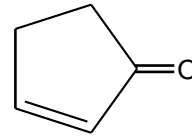
diena homoanuler



sistem dienon



dienon lingkaran enam



dienon lingkaran lima

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

Sistem diena

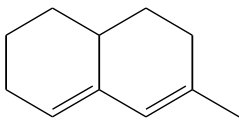
Harga dasar diena bukan siklis/ heteroanuler	= 217nm
Harga dasar diena homoanuler	= 253 nm
Tambahan substituen alkil	+ 5 nm
adanya ikatan rangkap exosiklis	+ 5 nm
Perpanjangan ikatan rangkap terkonjugasi	+ 30 nm

Sistem dienon

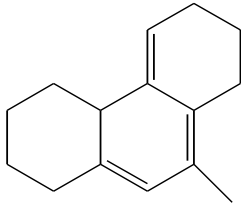
Harga dasar dienon lingkaran enam atau asiklik	= 215 nm	Harga Harga
dasar dienon lingkaran lima	= 202 nm	
dasar aldehid	= 207 nm	Setiap
penambahan substituen alkil pada posisi α	+ 10 nm	
	β + 12 nm	
	γ atau lebih besar + 18 nm	adanya
komponen butadiena	+ 39 nm	penambahan

Contoh Perhitungan:

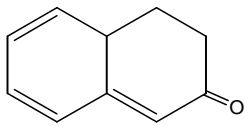
Tentukan λ_{maks} senyawa berikut :



λ_{maks}	Harga dasar diena heteroanuler	= 217 nm
	4 substituen alkil (4 x 5 nm)	= 20 nm
		<hr/>
		237 nm



λ_{maks}	Harga dasar diena homoanuler = 253 nm 6 substituen alkil (6 x 5 nm) = 30 nm perpanjangan ikatan rangkap = 30 nm
	313 nm



λ_{maks}	Harga dasar dienon lingkaran enam = 215 nm substituen alkil pada β + 12 nm lebih dari γ + 18 nm perpanjangan ikatan rangkap + 30 nm komponen homodiena + 39 nm
	314 nm

Latihan

Perkirakan λ_{maks} dari beberapa senyawa dengan sistem berikut :

