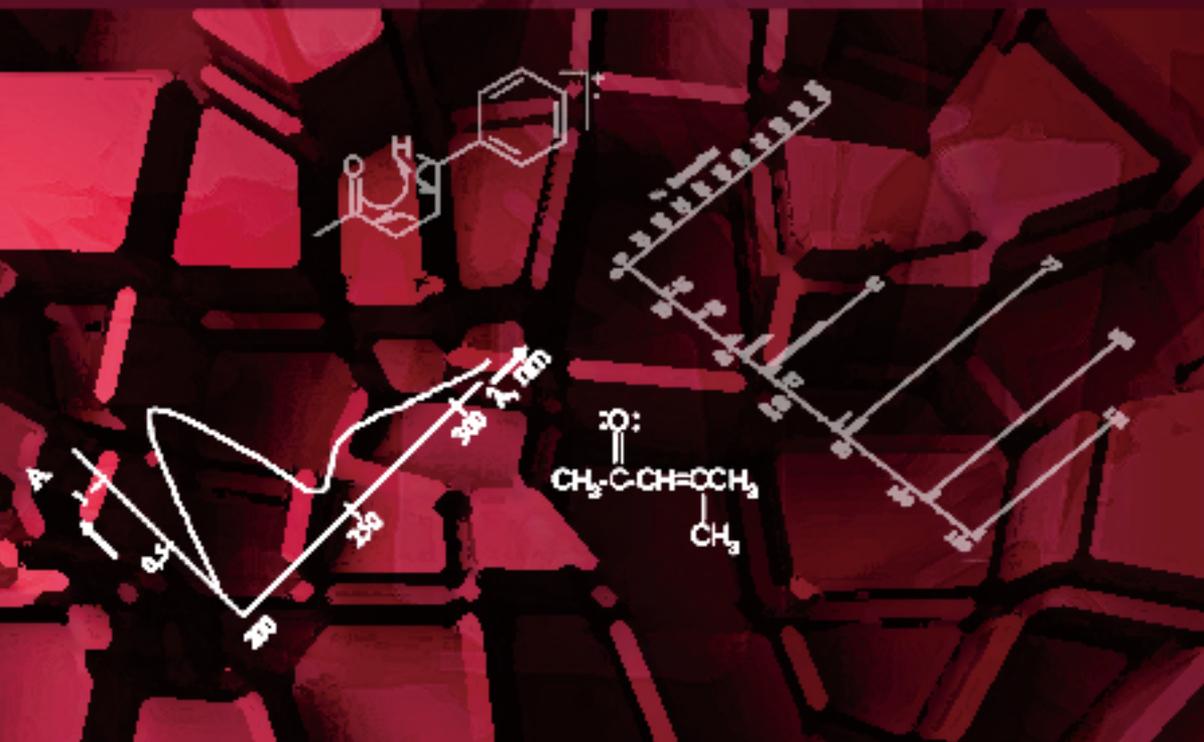


Tati Suhartati



DASAR-DASAR
SPEKTROFOTOMETRI UV-VIS
DAN SPEKTROMETRI MASSA
UNTUK PENENTUAN STRUKTUR
SENYAWA ORGANIK

Hak cipta pada penulis
Hak penerbitan pada penerbit
Tidak boleh diproduksi sebagian atau seluruhnya dalam bentuk apapun
Tanpa izin tertulis dari pengarang dan/atau penerbit

Kutipan Pasal 72 :

Sanksi pelanggaran Undang-undang Hak Cipta (UU No. 10 Tahun 2012)

1. Barang siapa dengan sengaja dan tanpa hak melakukan perbuatan sebagaimana dimaksud dalam Pasal 2 ayat (1) atau Pasal (49) ayat (1) dan ayat (2) dipidana dengan pidana penjara masing-masing paling singkat 1 (satu) bulan dan/atau denda paling sedikit Rp. 1.000.000,00 (satu juta rupiah), atau pidana penjara paling lama 7 (tujuh) tahun dan atau denda paling banyak Rp. 5.000.000.000,00 (lima miliar rupiah)
2. Barang siapa dengan sengaja menyiarkan, memamerkan, mengedarkan, atau menjual kepada umum suatu Ciptaan atau hasil barang hasil pelanggaran Hak Cipta atau Hak Terkait sebagaimana dimaksud ayat (1) dipidana dengan pidana penjara paling lama 5 (lima) tahun dan/atau denda paling banyak Rp. 500.000.000,00 (lima ratus juta rupiah)

**DASAR-DASAR
SPEKTROFOTOMETRI
UV-VIS DAN SPEKTROMETRI
MASSA UNTUK
PENENTUAN STRUKTUR
SENYAWA ORGANIK**

TATI SUHARTATI

Perpustakaan Nasional RI:
Katalog Dalam Terbitan (KDT)

**DASAR-DASAR
SPEKTROFOTOMETRI UV-VIS DAN
SPEKTROMETRI MASSA UNTUK
PENENTUAN STRUKTUR SENYAWA ORGANIK**

Penulis:
Tati Suhartati

Desain Cover & Layout
Team Aura Creative

Penerbit
AURA
CV. Anugrah Utama Raharja
Anggota IKAPI
No.003/LPU/2013

Alamat
Jl. Prof. Dr. Soemantri Brojonegoro, Komplek Unila
Gedongmeneng Bandar Lampung
HP. 081281430268
E-mail : aura_print@gmail.com
Website : www.aura-publishing.com

vi + 99 hal : 15,5 x 23 cm
Cetakan, Januari 2017

ISBN: 978-602-6565-39-6



Hak Cipta dilindungi Undang-undang

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah akhirnya penulisan buku mengenai dasar-dasar spektrofotometri UV-Vis dan spektrometri massa untuk penentuan struktur senyawa organik akhirnya dapat diselesaikan. Tujuan penulisan buku ini hanya untuk membantu mahasiswa memahami dasar-dasar kedua spektrometri tersebut. Mudah-mudahan dengan membaca dan melatih soal-soal yang terdapat dalam buku ini, kesulitan dalam menentukan struktur senyawa organik dapat teratasi.

Pada kesempatan ini Penulis menyampaikan terima kasih kepada Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi, Dit. Litabmas atas dukungan dana dalam bentuk Penelitian Hibah Kompetensi tahun anggaran 2016 - 2018.

Penulisan buku ini masih jauh dari sempurna, mohon kritik dan sarannya untuk penyempurnaan penulisan lebih lanjut.

Bandar Lampung, 3 Januari 2017
Penulis,

Tati Suhartati
NIP 195405101988032001

DAFTAR ISI

SPEKTROFOTOMETRI UV-Vis.....	1
▪ Pendahuluan	1
▪ Tipe-tipe Spektrofotometer UV-Vis	2
▪ Syarat pengukuran.....	4
▪ Interaksi sinar UV-Vis dengan senyawa	6
▪ Spektrum UV-Vis	11
▪ Pergeseran panjang gelombang dan absorban (ϵ) pada Spektrum UV-Vis	17
▪ Perhitungan panjang gelombang.....	19
▪ Beberapa contoh spektrum UV-Vis	30
▪ Soal Latihan.....	33
▪ Daftar Pustaka	38
SPEKTROMETRI MASSA.....	41
▪ Pendahuluan	42
▪ Prinsip Spektroskopi Massa.....	42
▪ Isotop Spektra Massa	49
▪ Faktor-faktor yang menentukan cara fragmentasi	59
▪ Ionisasi dan Fragmentasi.....	60
▪ Ion metastabil	62
▪ Penjelasan Spektrum massa	66
▪ Puncak ion molekul (M^+)	67
▪ Penentuan rumus molekul.....	69
▪ Penggunaan rumus molekul	71
▪ Reaksi-reaksi ion dalam fasa gas	72
▪ Spektra hidrokarbon dan beberapa senyawa gugus fungsi tunggal	81
▪ Aturan Stephenson.....	86
▪ Jenis spektrometri massa.....	88
▪ Soal latihan	90
▪ Daftar Pustaka	99

SPEKTROFOTOMETRI

ULTRAVIOLET-TAMPAK (UV-Vis)

Setelah mempelajari bab ini, mahasiswa diharapkan dapat:

- menjelaskan prinsip analisis spektrofotometri UV-Vis dengan benar
- menjelaskan istilah-istilah yang digunakan dalam spektrofotometri UV-Vis
- menjelaskan syarat-syarat membuat spektrum UV-Vis yang baik
- menjelaskan transisi elektron dalam molekul organik
- menjelaskan spektrum UV-Vis yang berkaitan dengan struktur molekul
- meramalkan panjang gelombang maksimum berdasarkan struktur molekul dan perhitungan
- membedakan spektrum ikatan rangkap senyawa aromatik dan nonaromatik

PENDAHULUAN

Ultraviolet jauh memiliki rentang panjang gelombang $\pm 10 - 200$ nm, sedangkan ultraviolet dekat memiliki rentang panjang gelombang $\pm 200-400$ nm. Cahaya UV tidak bisa dilihat oleh manusia, namun beberapa hewan, termasuk burung, reptil dan serangga seperti lebah dapat melihat sinar pada panjang gelombang UV.

Interaksi senyawa organik dengan sinar ultraviolet dan sinar tampak, dapat digunakan untuk menentukan struktur molekul

senyawa organik. Bagian dari molekul yang paling cepat bereaksi dengan sinar tersebut adalah elektron-elektron ikatan dan elektron-elektron nonikatan (elektron bebas). Sinar ultralembayung dan sinar tampak merupakan energi, yang bila mengenai elektron-elektron tersebut, maka elektron akan tereksitasi dari keadaan dasar ke tingkat energi yang lebih tinggi, eksitasi elektron-elektron ini, direkam dalam bentuk spektrum yang dinyatakan sebagai panjang gelombang dan absorbansi, sesuai dengan jenis elektron-elektron yang terdapat dalam molekul yang dianalisis. Makin mudah elektron-elektron bereksitasi makin besar panjang gelombang yang diabsorpsi, makin banyak elektron yang bereksitasi makin tinggi absorbansi. Pada spektrofotometri UV-Vis ada beberapa istilah yang digunakan terkait dengan molekul, yaitu kromofor, auksokrom, efek batokromik atau pergeseran merah, efek hipokromik atau pergeseran biru, hipsokromik, dan hipokromik. Kromofor adalah molekul atau bagian molekul yang mengabsorpsi sinar dengan kuat di daerah UV-Vis, misalnya heksana, aseton, asetilen, benzena, karbonil, karbondioksida, karbonmonooksida, gas nitrogen. Auksokrom adalah gugus fungsi yang mengandung pasangan elektron bebas berikatan kovalen tunggal, yang terikat pada kromofor yang mengintensifkan absorpsi sinar UV-Vis pada kromofor tersebut, baik panjang gelombang maupun intensitasnya, misalnya gugus hidroksi, amina, halida, alkoksi.

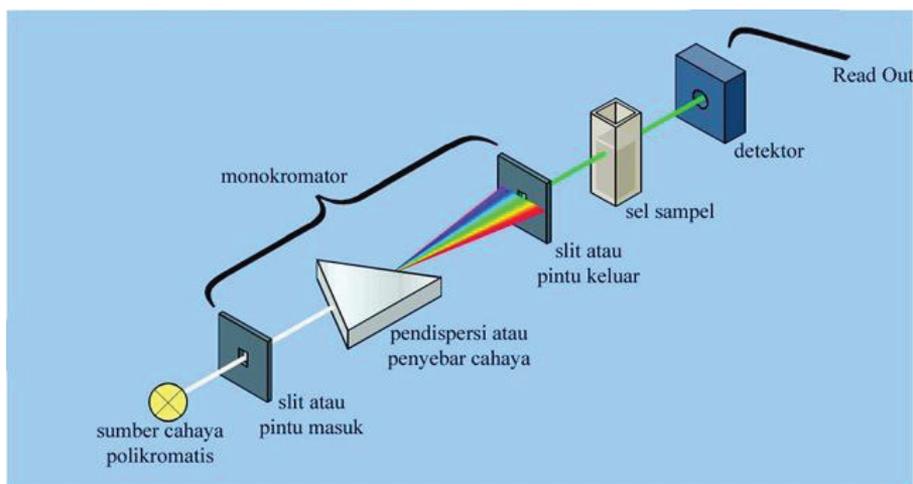
Tipe-tipe Spektrofotometer UV-Vis

Pada umumnya terdapat dua tipe instrumen spektrofotometer, yaitu *single-beam* dan *double-beam*.

Single-beam instrument Gambar (1), dapat digunakan untuk kuantitatif dengan mengukur absorbansi pada panjang gelombang tunggal. *Single-beam instrument* mempunyai

beberapa keuntungan yaitu sederhana, harganya murah, dan mengurangi biaya yang ada merupakan keuntungan yang nyata. Beberapa instrumen menghasilkan *single-beam instrument* untuk pengukuran sinar ultra violet dan sinar tampak. Panjang gelombang paling rendah adalah 190 sampai 210 nm dan paling tinggi adalah 800 sampai 1000 nm (Skoog, DA, 1996). *Double-beam* dibuat untuk digunakan pada panjang gelombang 190 sampai 750 nm.

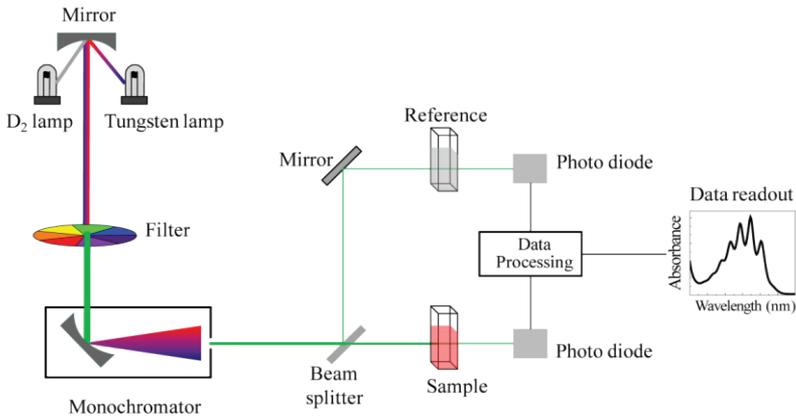
Double-beam instrument (Gambar 2) mempunyai dua sinar yang dibentuk oleh potongan cermin yang berbentuk V yang disebut pemecah sinar. Sinar pertama melewati larutan blanko dan sinar kedua secara serentak melewati sampel (Skoog, DA, 1996).



Gambar 1. Diagram alat spektrometer UV-Vis (*single beam*)

Sumber sinar polikromatis, untuk sinar UV adalah lampu deuterium, sedangkan sinar Visibel atau sinar tampak adalah lampu wolfram. Monokromator pada spektrometer UV-Vis digunakan lensa prisma dan filter optik. Sel sampel berupa

kuvet yang terbuat dari kuarsa atau gelas dengan lebar yang bervariasi. Detektor berupa detektor foto atau detektor panas atau detektor dioda foto, berfungsi menangkap cahaya yang diteruskan dari sampel dan mengubahnya menjadi arus listrik. Diagram spektrofotometer UV-Vis (*Double-beam*) dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Skema spektrofotometer UV-Vis (*Double-beam*)
(Image from Wikipedia Commons)

Syarat pengukuran

Spektrofotometri UV-Visible dapat digunakan untuk penentuan terhadap sampel yang berupa larutan, gas, atau uap. Pada umumnya sampel harus diubah menjadi suatu larutan yang jernih. Untuk sampel yang berupa larutan perlu diperhatikan beberapa persyaratan pelarut yang dipakai antara lain: 1. Harus melarutkan sampel dengan sempurna. 2. Pelarut yang dipakai tidak mengandung ikatan rangkap terkonjugasi pada struktur molekulnya dan tidak berwarna (tidak boleh mengabsorpsi sinar yang dipakai oleh sampel) 3. Tidak terjadi interaksi dengan molekul senyawa yang dianalisis 4. Kemurniannya harus tinggi.

Tabel 1, memuat pelarut-pelarut dengan yang mengabsorbpsi sinar UV pada panjang gelombang spesifik.

Tabel 1. Absorpsi sinar UV pada $\lambda_{\text{maks.}}$ dari beberapa pelarut

Pelarut	$\lambda_{\text{maks.}}$, nm	Pelarut	$\lambda_{\text{maks.}}$, nm
Asetronitril	190	<i>n</i> - heksana	201
Kloroform	240	Metanol	205
Sikloheksana	195	Isooktana	195
1-4 dioksan	215	Air	190
Etanol 95 %	205	Aseton	330
Benzena	285	Piridina	305

Pelarut yang sering digunakan adalah air, etanol, metanol dan *n*-heksana karena pelarut ini transparan pada daerah UV

Untuk mendapatkan spektrum UV-Vis yang baik perlu diperhatikan pula konsentrasi sampel. Hubungan antara absorbansi terhadap konsentrasi akan linier ($A \approx C$) apabila nilai absorbansi larutan antara 0,2-0,8 ($0,2 \leq A < 0,8$) atau sering disebut sebagai daerah berlakunya hukum Lambert-Beer dengan lebar sel 1 cm, dan besarnya absorbansi ini untuk senyawa yang memiliki ikatan rangkap terkonjugasi yang mengalami eksitasi elektron $\pi \rightarrow \pi^*$, dengan ϵ 8.000 – 20.000; konsentrasi larutan sekitar 4×10^{-5} mol/L; sedangkan untuk senyawa yang hanya memiliki eksitasi elektron $n \rightarrow \pi^*$, ϵ 10 – 100, maka konsentrasinya sekitar 10^{-2} mol/L . Bila senyawa yang akan diukur tidak diketahui Mr-nya, konsentrasi larutan dengan absorbansi tersebut biasanya digunakan 10 ppm, bila absorbansi yang diperoleh masih terlalu tinggi, larutan sampel tersebut harus diencerkan; sebaliknya bila terlalu rendah, maka jumlah sampel harus ditambah.

Interaksi sinar UV-Vis dengan senyawa

Interaksi sinar ultraviolet atau sinar tampak menghasilkan transisi elektronik dari elektron-elektron ikatan, baik ikatan sigma (σ) dan pi (π) maupun elektron non ikatan (n) yang ada dalam molekul organik. Elektron-elektron ini berada di bagian luar dari molekul organik. Transisi elektronik yang terjadi merupakan perpindahan elektron dari orbital ikatan atau non ikatan ke tingkat orbital antiikatan atau disebut dengan tingkat eksitasi. Orbital ikatan atau non ikatan sering disebut dengan orbital dasar, sehingga transisi elektron sering dinyatakan sebagai transisi elektron dari tingkat dasar ke tingkat tereksitasi. Tingkat tereksitasi dari elektron molekul organik hanya ada dua jenis, yaitu pi bintang (π^*) dan sigma bintang (σ^*), sehingga bila molekul organik yang memiliki elektron-elektron sigma, pi, dan elektron nonikatan, misalnya pada molekul aseton, maka tipe transisi elektroniknya meliputi $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ (Gambar 3). Agar terjadi transisi elektronik ini diperlukan energi yang besarnya sesuai dengan jenis elektron ikatan dan nonikatan yang ada dalam molekul organik. Besarnya energi untuk transisi dapat dihitung dari persamaan Planck, yaitu:

$$E = h \times \nu = h \times C/\lambda.$$

Keterangan:

E = energi

ν = frekuensi

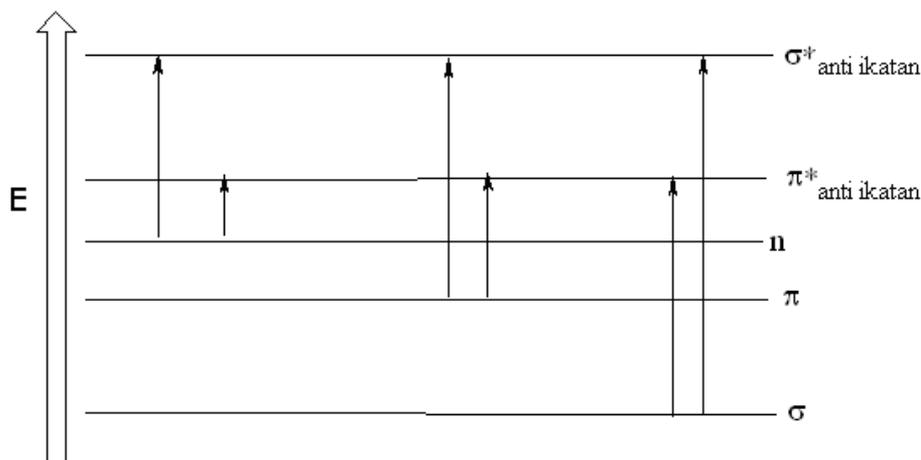
C = kecepatan cahaya

λ = panjang gelombang

Berbagai satuan energi beserta faktor konversinya dapat dilihat pada Tabel 2 .

Tabel 2. Berbagai satuan energi.

Erg	Joule	Kalori	l.atm	E.volt
1 erg = 1	10^{-7}	$2,3901 \times 10^{-8}$	$9,8687 \times 10^{10}$	$6,2418 \times 10^{11}$
1 joule = 10^7	1	$2,3901 \times 10^{-1}$	$9,8687 \times 10^{-3}$	$6,2418 \times 10^{18}$
1 kalori $4,1849 \times 10^7$	4,1840	1	$4,1291 \times 10^{-2}$	$2,6116 \times 10^{19}$
1 atm = $1,0133 \times 10^9$	$1,0133 \times 10^2$	24,218	1	$16,6248 \times 10^{20}$
1 E.volt = $1,6021 \times 10^{-12}$	$1,6021 \times 10^{-19}$	$3,8291 \times 10^{-20}$	$1,5611 \times 10^{-20}$	1



Gambar 3. Tipe transisi elektronik dalam molekul organik

Satu senyawa organik yang hanya memiliki satu jenis ikatan sigma saja, misalnya metana, maka jenis transisi elektron ikatan dalam molekul tersebut hanya transisi $\sigma \rightarrow \sigma^*$, sedangkan kalau dalam senyawa organik memiliki ikatan sigma dan ikatan pi, misalnya pada senyawa butena, maka jenis eksitasi elektronnya meliputi transisi $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$; untuk senyawa organik yang memiliki ikatan sigma, ikatan pi, dan mengandung elektron nonikatan, misalnya senyawa aseton, maka jenis transisi elektronnya meliputi transisi $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$.

Dari Gambar 3 terlihat bahwa, transisi elektron $\sigma \rightarrow \sigma^*$ dalam molekul organik memerlukan ΔE yang paling besar, sedangkan transisi elektron $n \rightarrow \pi^*$, memerlukan ΔE yang paling kecil. Perbedaan energi untuk eksitasi berkaitan dengan panjang gelombang sesuai dengan persamaan Planck, yang dinyatakan dalam persamaan:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda$$

Keterangan:

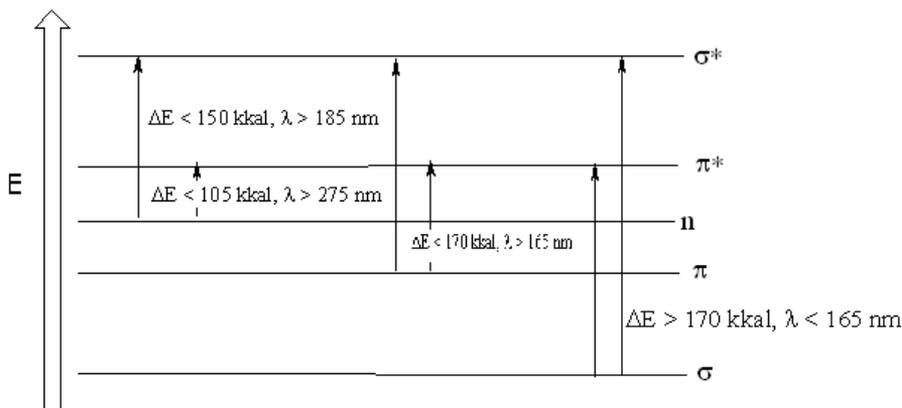
E = energi tiap foton

h = tetapan Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s),

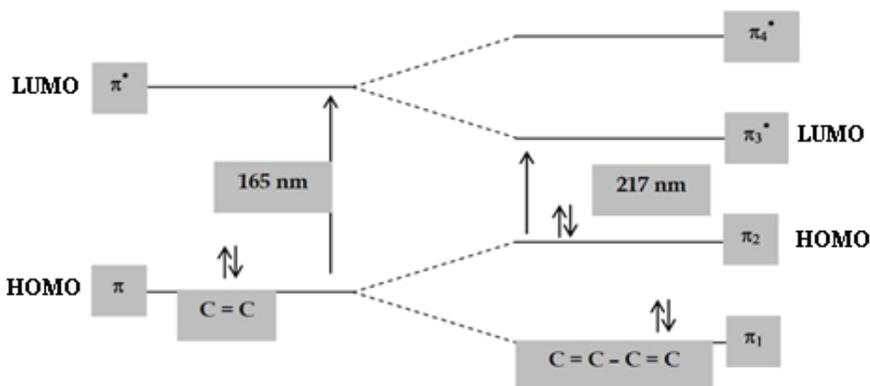
ν = frekuensi sinar

c = kecepatan cahaya (3×10^8 m.s⁻¹).

sehingga berdasarkan persamaan tersebut transisi elektron $\sigma \rightarrow \sigma^*$, memerlukan panjang gelombang paling kecil atau energi paling besar, sedangkan untuk transisi elektron $n \rightarrow \pi^*$, memerlukan panjang gelombang yang paling besar. Sinar ultraviolet (UV) mempunyai rentang panjang gelombang dari 100-400 nm, sedangkan sinar tampak (Vis) 400-750 nm, sinar dimulai dari tidak berwarna-ungu-merah. Umumnya senyawa organik yang hanya memiliki ikatan sigma, akan mengabsorpsi panjang gelombang UV pada panjang gelombang di bawah 200 nm; absorpsi pada panjang gelombang tersebut disebut dengan absorpsi di daerah ultraviolet vakum (daerah di bawah 200 nm) merupakan daerah yang sukar memperoleh informasi mengenai struktur molekul organik; sedangkan molekul organik yang memiliki ikatan pi atau memiliki elektron nonikatan akan mengabsorpsi pada panjang gelombang yang lebih besar. Untuk melihat perbandingan ΔE dan panjang gelombang yang diabsorpsi dari berbagai eksitasi elektron dapat dilihat pada Gambar 4.



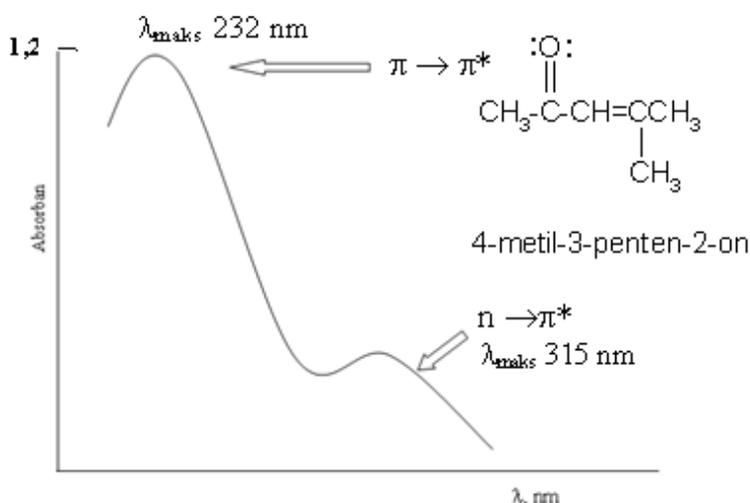
Gambar 4. Tipe transisi elektron disertai dengan ΔE dan λ yang sesuai, berturut-turut untuk transisi $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$; $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$.



Gambar 5. Absorpsi λ maksimum dari senyawa yang mengandung satu ikatan rangkap karbon-karbon dan yang mengandung dua ikatan rangkap terkonjugasi

Transisi elektronik ini tergantung dari struktur molekul senyawa organik. Dalam suatu molekul dapat mengalami transisi elektron yang mudah, bila dalam senyawa organik terdapat ikatan dengan tingkat energi yang tinggi, yaitu ikatan pi, makin banyak ikatan pi yang berkonjugasi, makin mudah transisi elektron pi-nya, karena perbedaan energi dari keadaan dasar (HOMO) ke tingkat energi

tereksitasi (LUMO) makin kecil (Gambar 5); atau bila dalam molekul organik terdapat elektron-elektron yang tidak berikatan, misalnya elektron non bonding yang terdapat pada oksigen atau nitrogen, juga akan memudahkan transisi elektronnya; contoh senyawa yang memiliki ikatan pi berkonjugasi dan elektron tidak berikatan adalah mesitil oksida (4-metil-3-penten-2-on) bentuk spektrum dengan transisi elektronik seperti ini dapat dilihat pada Gambar 6.

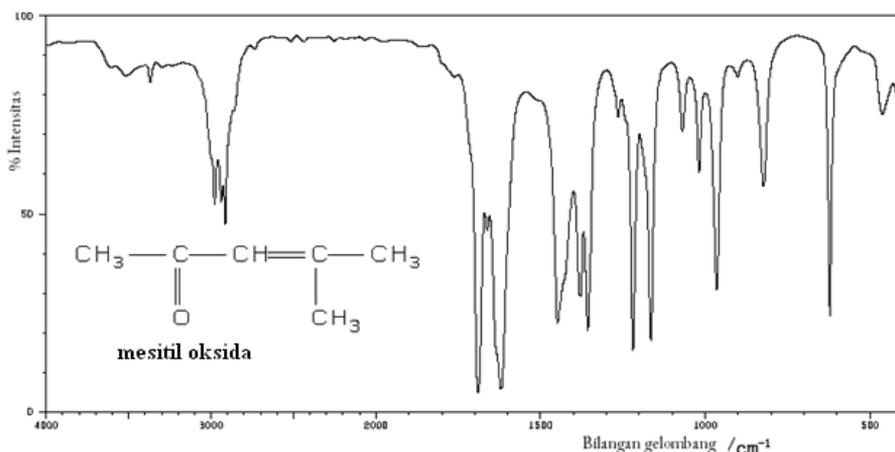


Gambar 6. Spektrum UV-Vis dari suatu senyawa yang memiliki ikatan rangkap terkonjugasi dan mengandung elektron bebas (contoh: mesitil oksida = 4- metil-3-penten-2-on)

Transisi elektron $n \rightarrow \pi^*$, memerlukan energi yang lebih kecil dari transisi $\pi \rightarrow \pi^*$, tetapi karena orbital non bonding berbeda ruang dengan orbital anti ikatan π^* , maka jumlah elektron n yang bertransisi ke π^* jumlahnya lebih sedikit dibandingkan dengan jumlah elektron transisi dari $\pi \rightarrow \pi^*$, sehingga di dalam spektrum UV absorbansi dari eksitasi $n \rightarrow \pi^*$ adalah jauh lebih rendah.

Spektrum UV-Vis

Spektrum UV-Vis digambarkan dalam bentuk dua dimensi, dengan absis merupakan panjang gelombang dan ordinat merupakan absorban (serapan) (Gambar 4). Umumnya spektrum UV-Vis berbentuk pita lebar, pita melebar dari spektrum UV-Vis disebabkan karena energi yang diabsorpsi selain menyebabkan transisi elektronik terjadi pula transisi rotasi elektron dan vibrasi elektron ikatan dalam molekul. Perbedaan energi transisi-transisi ini kecil, dan transisi dapat terjadi dari keadaan dasar mana saja ke keadaan transisi yang mana saja, akibatnya maka diperoleh pita yang lebar, sedangkan pada spektrum IR, bentuk spektrumnya mempunyai bentuk pita yang lebih tajam (Gambar 7), karena sinar IR hanya menyebabkan perubahan vibrasi ikatan-ikatan dalam molekul.



Gambar 7. Spektrum IR dari mesitil oksida (4-metil-3-penten-2-on)

Semakin banyak sinar diabsorpsi oleh sampel organik pada panjang gelombang tertentu, semakin tinggi absorban, yang dinyatakan dalam hukum Lambert-Beer:

$$A = \log I_0/I = a \cdot b \cdot c = \epsilon \cdot b \cdot c$$

Keterangan:

A = absorban

a = absorptivitas ($\text{g}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

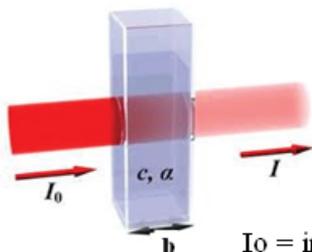
b = lebar sel yang dilalui sinar (cm)

c = konsentrasi (mol/L)

ϵ = ekstinsi (absorptivitas) molar ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

I_0 = intensitas sinar sebelum melalui sampel

I = intensitas sinar setelah melalui sampel



I_0 = intensitas sinar sebelum melalui sampel

I = intensitas sinar setelah melalui sampel

Gambar 8. Absorpsi sinar UV-Vis oleh larutan sampel dalam kuvet

Perbandingan logaritma I_0 dengan I menyatakan seberapa besar sinar tersebut diabsorpsi oleh sampel (Gambar 8).

Nilai ekstinsi molar (ϵ) dapat dihitung berdasarkan spektrum UV-Vis menggunakan persamaan Lambert-Beer, nilai ϵ penting dalam penentuan struktur, karena terkait dengan transisi elektron yang dibolehkan atau transisi elektron terlarang. Dari nilai ini akan dapat diperkirakan kromofor dari senyawa yang dianalisis. Dengan menggunakan persamaan Lambert-Beer, dapat dihitung berapa konsentrasi suatu senyawa dalam suatu pelarut.

Contoh soal:

Sebotol sikloheksana tercemar oleh benzena. Pada 260 nm, benzena mempunyai absorbtivitas molar 230, dan absorbtivitas molar sikloheksana adalah nol. Spektrum sikloheksana ini menunjukkan suatu absorbans sebesar 0,030 ($b = 1,0$ cm). Berapakah konsentrasi benzena ?

Jawab:

$$\begin{aligned}c &= A/\epsilon \cdot b \\ &= 0,030/230 \times 1,0 = 0,00013 \text{ M}\end{aligned}$$

Nilai absorptivitas (ϵ) akan digunakan dalam hukum Lambert-Beer bila konsentrasi larutan dalam gr/L, sedangkan ekstinsi molar (ϵ) digunakan bila konsentrasi larutan dalam mol/L (Molar). Nilai ϵ untuk suatu senyawa organik adalah spesifik, karena merupakan ukuran kebolehjadian transisi yang dinyatakan dengan persamaan:

$$\epsilon = 0,87 \times 10^{10} P \cdot a$$

Keterangan:

P = keboleh jadian transisi ($0 - 1$)

a = daerah sistem yang menyerap sinar (kromofor, panjang 10 \AA)

ϵ = ekstinsi molar maksimum 10^5

Berdasarkan mekanika kuantum transisi elektronik yang dibolehkan atau tidak dibolehkan (terlarang) disebut kaidah seleksi. Berdasarkan kaidah seleksi, suatu transisi elektronik termasuk:

1. Transisi diperbolehkan bila nilai ϵ sebesar 10^3 sampai 10^6 .
2. Transisi terlarang bila nilai ϵ sebesar 10^{-3} sampai 10^3 .

Selain dengan melihat harga ϵ kaidah seleksi dapat dapat dinyatakan dengan simetri dan spin.

Berdasarkan simetri dan spin suatu transisi elektronik diperbolehkan bila:

1. Berlangsung antara orbital-orbital dalam bidang yang sama.
2. Selama transisi orientasi spin harus tetap.

Bila nilai $\epsilon > 10.000$ berarti transisinya elektron dibolehkan, sedangkan bila $\epsilon < 10.000$, transisi elektronnya terlarang. Nilai ekstinsi molar > 10.000 terjadi pada ikatan rangkap karbon-karbon terkonjugasi atau dari aromatik tersubstitusi, sedangkan $\epsilon < 10.000$ terjadi pada senyawa organik yang mengandung atom yang memiliki elektron bebas yang mengalami eksitasi ke π^* atau yang berasal dari benzena, orbital n dan π^* tidak berada pada bidang yang sama, sedangkan orbital pada benzena tidak tidak simetri, karena adanya resonansi elektron π dan vibrasi.

Sebagai tambahan, transisi elektronik juga memiliki nama sesuai ikatan yang berkaitan. Pita transisi tersebut di antaranya:

- R-band (pita -R) dari bahasa Jerman *radikalartig* atau *radical-like*

Transisi $n \rightarrow \pi^*$ (R-band Jerman radikalartig) dalam senyawa dengan satu ikatan kovalen rangkap yaitu, karbonil atau nitro, yang mempunyai ϵ kurang dari 100 jadi termasuk transisi yang dilarang. Dalam sistem terkonjugasi pemisahan energi antara keadaan dasar dan keadaan tereksitasi berkurang dan sistem kemudian menyerap pada panjang gelombang lebih panjang dan dengan intensitas sangat meningkat. Selain itu, karena berkurangnya perbedaan energi, transisi $n \rightarrow \pi^*$ karena kehadiran heteroatom dan pasangan elektron bebas, maka pita-R juga mengalami pergeseran merah dengan sedikit perubahan dalam intensitas. Contoh: aseton, akrolin, metil vinil keton, asetaldehida, asetofenon, aldehida puring

- **K-band** (pita -K) dari bahasa Jerman *Konjugierte* atau konjugasi

Pita berasal dari transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ dalam senyawa dengan sistem π terkonjugasi yang biasanya kuat ($\epsilon > 10.000$) dan sering disebut sebagai pita-K (German *konjugierte*). Benzena sendiri menampilkan tiga pita serapan pada 184, 204, dan 254 nm dan pita di 204 nm sering ditunjuk sebagai pita-K. Contoh: butadiena, mesitil oksida, diena terkonjugasi, triene, poliena, enon, dan cincin aromatik

- **B-band** (pita B) dari benzoik/benzenoid

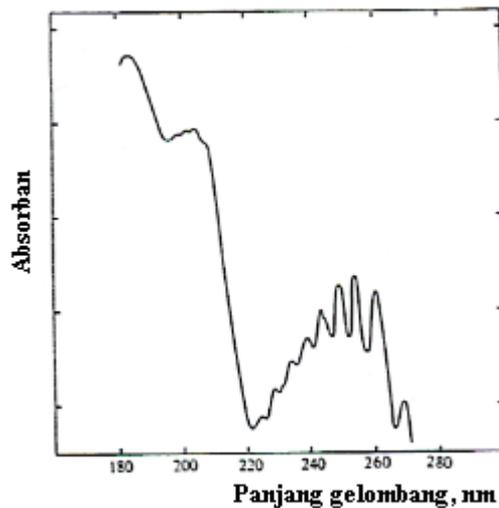
Pita ini terdapat dalam senyawa aromatik dan senyawa aromatik hetero. B berasal dari kata benzenoid. Contoh: benzena, toluena, asetofenon, asam benzoat, naftalena, stirena

- **E-band** (pita E) dari etilenik (sistem disarankan oleh A. Burawoy pada tahun 1930)

Pita ini berasal karena transisi elektronik dalam sistem benzenoid bagian etilenik tertutup dalam konjugasi siklik. Contoh: benzena, naftalena, antrasena, kuinolina

Sebagai contoh, spektrum absorpsi untuk etana menunjukkan sebuah transisi $\sigma \rightarrow \sigma^*$ pada panjang gelombang 135 nm dan untuk air, sebuah transisi $n \rightarrow \sigma^*$ pada 167 nm dengan koefisien ekstinsi sebesar 7,000. Benzena memiliki tiga transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ dari cincin aromatik; dua pita-K pada 184 dan 204 nm dan satu pita-B pada 254 nm dengan koefisien ekstinsi berturut-turut 60.000, 8.000 dan 215. Pita-B pada benzena yang diukur dalam pelarut etanol, menghasilkan pita struktur halus, bentuk spektrumnya tajam (Gambar 9). Pita pada panjang gelombang 254 nm dari benzena disebabkan karena benzena kehilangan simetri disebabkan oleh vibrasi ikatan-ikatan dalam molekul benzena, pada keadaan tersebut transisi elektron tingkat energi vibrasi

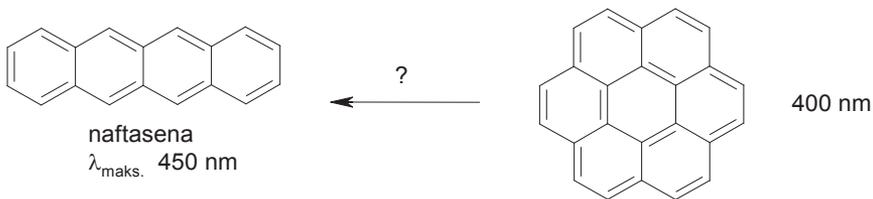
dari keadaan dasar ke tingkat dasar tereksitasi vibrasi tidak teramati oleh alat, sehingga bentuk spektrum dihasilkan struktur halus (tidak melebar). Makin banyak cincin benzena terpadu dalam satu molekul, panjang gelombang maksimum makin besar, disebabkan karena konjugasi bertambah dan stabilisasi-resonansi membesar. Naftalena, fenantrena, dan antrasena berturut-turut mengabsorpsi pada panjang gelombang maksimum 280, 350, dan 375 nm.



Gambar 9. Spektrum UV pada λ_{maks} 254 nm dari benzena dihasilkan struktur halus

Soal latihan:

Naftasena merupakan satu molekul aromatik yang mempunyai empat molekul benzena yang terpadu dan mengabsorpsi pada panjang gelombang maksimum 450 nm. Jelaskan mengapa pada molekul aromatik berikut λ_{maks} . 400 nm ?

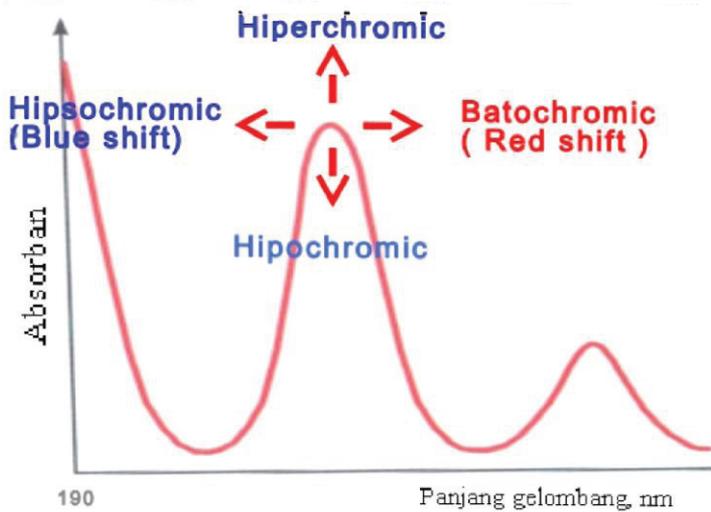


Jawab:

Dalam molekul naftasena paduan empat molekul benzenanya linier, terjadinya resonansi elektron pi lebih maksimal dibandingkan dengan dengan perpaduan enam molekul benzena yang membentuk siklik, sehingga energi yang diperlukan untuk resonansi lebih kecil, maka pada serapan sinar UV terjadi pada panjang gelombang yang lebih besar.

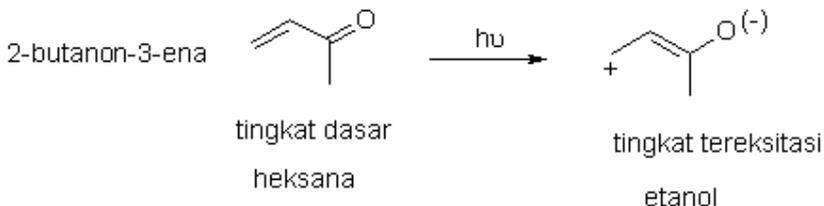
Pergeseran panjang gelombang dan absorban (ϵ) pada Spektrum UV-Vis

Efek batokromik atau pergeseran merah adalah terjadi perubahan absorpsi panjang gelombang ke arah panjang gelombang yang lebih besar, hal ini terjadi karena adanya substituen/auksokrom tertentu pada kromofor, misalnya pengukuran dari benzena ke fenol, panjang gelombang maksimum fenol akan lebih besar dibandingkan panjang gelombang benzena; atau dapat juga terjadi karena ada perubahan pelarut. Efek hipsokromik atau pergeseran biru adalah terjadinya perubahan absorpsi ke panjang gelombang yang lebih pendek. Hal ini terjadi karena perubahan pelarut atau tidak adanya substituen/auksokrom pada suatu kromofor. Efek hiperkromik adalah terjadinya peningkatan intensitas absorpsi dan hipokromik penurunan intensitas absorpsi, hal ini terjadi misalnya karena perubahan pelarut. Secara sederhana perubahan pergeseran panjang gelombang atau intensitas absorpsi digambarkan pada Gambar 10.



Gambar 10. Beberapa istilah perubahan spektrum UV-Vis yang berkaitan dengan panjang gelombang dan intensitas absorpsi

Efek batokromik dan hipsokromik dapat juga disebabkan karena perbedaan/perubahan pelarut yang digunakan. Untuk senyawa yang dapat mengalami eksitasi $\pi \rightarrow \pi^*$, misalnya pada senyawa 2-butanon-3-ena, akan terjadi efek batokromik sebesar 10 – 20 nm bila senyawa mula-mula diukur dalam pelarut heksana (non polar), setelah itu diukur lagi tetapi pelarut yang digunakan diganti dengan etanol (polar).



Senyawa 2-butanon-3-ena akan mengalami eksitasi bila disinari dengan sinar UV dan molekul menjadi lebih polar. Dalam pelarut heksana (non polar), senyawa dalam tingkat tereksitasi tidak

mengadakan interaksi, tetapi bila pelarut yang digunakan bersifat polar misalnya etanol, maka molekul tereksitasi akan berinteraksi dengan pelarut polar, yang mengakibatkan tingkat energi tereksitasi turun, akibatnya absorpsi sinar UV akan menghasilkan panjang gelombang yang lebih besar dibandingkan dengan absorpsi bila digunakan pelarut non polar. Pada senyawa yang mengalami eksitasi $n \rightarrow \pi^*$, misalnya aseton, bila diukur dalam pelarut non polar (heksana), kemudian pelarut diganti dengan pelarut polar (etanol), akan terjadi efek hipsokromik, hal ini terjadi karena kemampuan pelarut etanol mengadakan ikatan hidrogen dengan senyawa dalam keadaan sebelum eksitasi cukup kuat, sehingga elektron nonbonding (n) untuk melaksanakan eksitasi $n \rightarrow \pi^*$ memerlukan energi yang lebih besar, akibatnya terjadi efek hipsokromik; atau dapat juga dijelaskan kemampuan pelarut mengadakan ikatan hidrogen dengan aseton dalam tingkat tereksitasi menurun, sehingga absorpsi terjadi pada panjang gelombang maksimum yang lebih kecil, sedangkan dalam pelarut non polar eksitasi elektron $n \rightarrow \pi^*$ tidak terganggu karena tidak ada interaksi dengan pelarut.

Perhitungan panjang gelombang

Alkena

Dari berbagai percobaan pengukuran absorpsi maksimum dalam spektrofotometri UV-Vis untuk berbagai senyawa alkena terkonjugasi, telah ditetapkan suatu aturan yang dapat digunakan untuk memperkirakan absorpsi maksimum pada panjang gelombang tertentu sesuai dengan struktur molekul senyawa organik. Untuk meramalkan panjang gelombang maksimum dari suatu senyawa yang memiliki gugus diena terkonjugasi dapat digunakan aturan Woodward sejak tahun 1941. Penggunaan

aturan ini hanya digunakan pada diena yang memiliki ikatan rangkap terkonjugasi maksimal empat ikatan.

Untuk diena terkonjugasi mempunyai ketentuan sebagai berikut:

Diena heteroanular / cincin terbuka 214 nm

Diena homoanular 253 nm

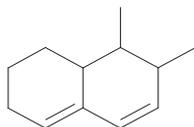
Penambahan:

- a. Alkil/sisa cincin 5 nm
- b. Ikatan rangkap luar (eksosiklik) 5 nm
- c. Auksokrom:
 - O-asil 0 nm
 - O-alkil 6 nm
 - S-alkil 30 nm
 - Cl, Br 5 nm
 - N alkil₂ 60 nm

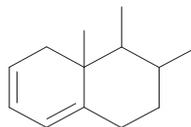
Perpanjangan dengan satu ikatan rangkap 30 nm

Contoh senyawa berikut:

Hitunglah $\lambda_{maks.}$ untuk senyawa-senyawa dengan struktur berikut:



I diena heteroanular



II diena homoanular

Jawab:

Perhitungan untuk senyawa I:

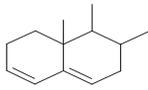
λ pokok (diena heteroanular)	214
Tiga sisa cincin 3 x 5	15
Satu ikatan rangkap <u>eksosiklik</u>	<u>5</u> +

$$\lambda = 234 \text{ nm (maksimum)}$$

Pengamatan 235 nm, $\epsilon = 19.000$

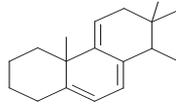
Perhitungan untuk senyawa II:

λ pokok (diena homooanular)	253
Tiga sisa cincin 3 x 5	15
Satu ikatan rangkap <u>eksosiklik</u>	<u>5</u> +
λ =	273 nm (maksimum)
Pengamatan	275 nm



III diena heteroanular

diena heteroanular	214
substituen alkil (3 x 5)	15
Ikatan rangkap <u>eksosiklik</u>	<u>5</u> +
	234 nm



IV diena heteroanular/homooanular

dipilih diena homooanular	253 (nilai lebih besar)
perpajangan konjugasi (1 x 30)	30
substituen alkil (5 x 5)	25
Ikatan rangkap <u>eksosiklik</u> (3 x 5)	<u>15</u> +
	323 nm
	teramati 324

Bila senyawa alkena merupakan poliena (ikatan rangkap terkonjugasi lebih dari empat), maka digunakan aturan Fiesher-Khun, sebagai berikut:

$$\lambda_{\text{maks}} : 114 + 5M + n (48,0 - 1,7 n) - 16,5 R_{\text{endo}} - 10 R_{\text{ekso}}$$

$$\epsilon_{\text{maks}} : (1,74 \times 10^4) n$$

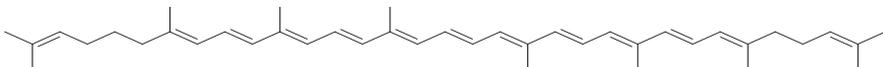
n = jumlah ikatan rangkap terkonjugasi

M = jumlah substituen alkil

R_{endo} = jumlah cincin dengan ikatan rangkap endo

R_{ekso} = jumlah cincin dengan ikatan rangkap eksosiklik

Contoh:



Likopen

n = jumlah ikatan rangkap terkonjugasi = 11

M = jumlah substituen alkil = 8

R_{endo} = jumlah cincin dengan ikatan rangkap endo = 0

R_{ekso} = jumlah cincin dengan ikatan rangkap eksosiklik = 0

$$\lambda_{\text{maks}} = 114 + 5 \times 8 + 11 (48,0 - 1,7 \times 11) - 16,5 \times 0 - 10 \times 0$$

$$= 476 \text{ nm} \qquad \text{teramati} = 474 \text{ nm}$$

$$\epsilon_{\text{maks}} : (1,74 \times 10^4) 11 = 19,1 \times 10^4 \qquad \text{teramati} = 18,6 \times 10^4$$

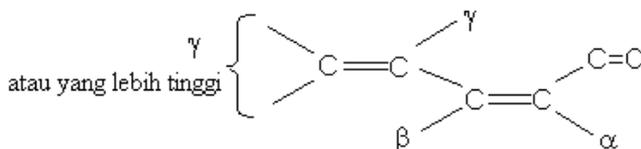
Karbonil, C=O

Senyawa yang mempunyai gugus karbonil nonkonjugasi, misalnya aldehida, keton, ester pita absorpsi yang berasal dari eksitasi elektron $\pi \rightarrow \pi^*$ terjadi pada panjang gelombang di bawah 200 nm, sedangkan yang berasal dari eksitasi elektron $n \rightarrow \pi^*$ berada pada panjang gelombang di atas 200 nm (Tabel 3).

Tabel 3. Absorpsi maksimum senyawa karbonil nonkonjugasi

Gugus fungsi	$\lambda_{\text{maks.}} (n \rightarrow \pi^*)$	Log ϵ
Aldehida	290	0,9 - 1,4
Keton	280	1,0 - 2,0
Asam karboksilat	206	1,6 - 2,0
Ester (dalam air)	206	1,6 - 2,0
(dalam pelarut non protik)	212	1,6 - 2,0
Amida	210	1,0 - 2,0
Halida asam	235	1,0 - 2,0
Anhidrida	225	~ 1,7

Sedangkan absorpsi panjang gelombang maksimum untuk senyawa yang memiliki gugus karbonil terkonjugasi, misalnya aldehida, keton, ester dengan λ , β tak jenuh mengikuti aturan pada Tabel 4 untuk perkiraan perhitungan absorpsi panjang gelombang maksimum hanya untuk eksitasi elektron $\pi \rightarrow \pi^*$.



Posisi substituen mempunyai nilai-nilai yang berbeda kecuali posisi γ dan yang lebih tinggi nilainya sama.

Tabel 4. Absorpsi dasar dan substituen untuk perhitungan λ_{maks} senyawa karbonil terkonjugasi dalam pelarut etanol

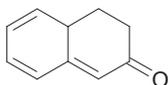
λ, β tak jenuh	Absorpsi dasar (nm)		
Keton asiklik/siklik 6 anggota/lebih tinggi	215		
Keton siklik 5 anggota	205		
Aldehida	210		
Asam karboksilat dan ester	195		
Perpanjangan konjugasi	+ 30		
Komponen homodienik	+ 39		
Ikatan rangkap eksosiklik	+ 5		
Parameter substituen			
Substituen	Parameter substituen		
	λ	β	γ
Alkil	+ 10	+ 12	+ 18
Hidroksil	+ 35	+ 30	+ 50
Alkoksil	+ 35	+ 30	+ 17 (+ 31 untuk δ)
Asetoksil	+ 6	+ 6	+ 6
Dialkilamina		+ 95	
Kloro	+ 15	+ 12	
Bromo	+ 25	+ 30	
Tioalkil		+ 85	
Pelarut	Koreksi pelarut		
Air	- 8		
Metanol	0		
Kloroform	+1		
Dioksan	+ 5		
Eter	+ 7		
Heksana	+ 11		
Sikloheksana	+ 11		

Pengukuran absorpsi maksimum senyawa organik yang mengandung karbonil yang memiliki ketidakjenuhan $\alpha \rightarrow \beta$ / karbonil terkonjugasi selain posisi dan jenis substituen juga diperhitungkan faktor koreksi dalam pelarut tertentu (Tabel 4).

Contoh perhitungan:

Hitunglah λ_{maks} dari senyawa-senyawa dengan struktur berikut:

Jawab:



α dasar (keton tak jenuh)	215 nm
substituen β	12
substituen δ	18
konjugasi ikatan rangkap (2×30)	60
diena homoanular	39
ikatan rangkap eksosiklik	5
	349 nm

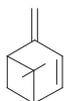
pengamatan 349, 278, 248

Bila kromofor panjang, akan menghasilkan beberapa puncak serapan, panjang gelombang terpanjang akan sesuai dengan perhitungan.

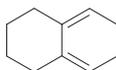
Pada senyawa organik yang mengandung gugus karbonil, seperti aldehida, keton, ester, amida, asam karboksilat, juga dapat mengalami transisi $n \rightarrow \pi^*$. Transisi ini merupakan transisi yang terlarang simetri. Untuk keton dan aldehida jenuh terdapat absorpsi pada panjang gelombang 275 – 295 nm, dengan $\epsilon \sim 20$. Pada asam karboksilat, ester, dan amida terjadi absorpsi pada panjang gelombang maksimum 200 – 215 nm, hal ini terjadi karena orbital antiikatan (π^*) tingkat energinya naik, tetapi tingkat energi nonikatan (n) tingkat energinya tetap. Hal yang sama juga terjadi pada senyawa yang mengandung gugus nitro, serapan maksimum akan muncul pada panjang gelombang 275 – 295 nm. Untuk keton yang mengandung ikatan rangkap tidakjenuh α , β -, transisi $n \rightarrow \pi^*$ terjadi pada panjang gelombang maksimum 300 – 500 nm, dan ekstinsi molar ~ 100 ; dan bila mengandung substituen aksial, panjang gelombang maksimumnya akan lebih besar dari substituen ekuatorial. Senyawa organik yang mengandung alfa diketon, akan mengabsorpsi pada dua pita, yaitu pada panjang gelombang maksimum 290 nm dengan ekstinsi molar sekitar 30 dan pada panjang gelombang 340 – 400 nm dengan ekstinsi molar sekitar 10 – 30. Absorpsi pada asam dan ester α , β - tidak jenuh dapat dilihat pada Tabel , dan umumnya mengabsorpsi pada panjang

gelombang maksimum yang lebih kecil dari panjang gelombang keton. Untuk senyawa amida α , β tidak jenuh, panjang gelombang maksimum yang diserap akan lebih kecil dari asam karboksilat, yaitu sekitar 200 nm dengan ekstinsi molar sekitar 8.000; laktam α , β - tidak jenuh terdapat pita tambahan pada panjang gelombang maksimum 240 - 250 nm dengan ekstinsi molar sekitar 1000.

Perhitungan absorpsi panjang gelombang maksimum berdasarkan aturan Woodward terdapat distorsi kromofor, yaitu nilai panjang gelombang maksimumnya tidak sesuai antara struktur senyawa hasil perhitungan dengan hasil pengukuran. Sebagai contoh pada beberapa senyawa berikut terjadi pergeseran merah atau biru antara hasil pengukuran dan perhitungan.



Verbena, λ 245,5 nm, karena faktor sterik
Hasil perhitungan 229 nm



λ_{maks} 220, ϵ 5.500
karena molekul tidak planar

Hasil perhitungan 283 nm



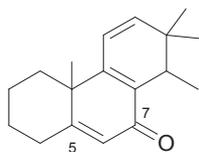
λ_{maks} 243 nm, ϵ 15.800

Perubahan ukuran cincin: diena homoanular

Siklopentadiena 238 nm ϵ 3.400,
perhitungan 253 nm

Sikloheptadiena 248 nm ϵ 7.500

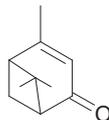
Sikloheksadiena 256 nm ϵ 8.000



kromofor utama: dienon
(sistem konjugasi terpanjang)

perhitungan: 244 dan 324 nm

Hasil pengukuran : 256 dan 327 nm



Perhitungan: 239 nm

Hasil pengukuran 253 nm

terdapat efek batokromik karena sterik

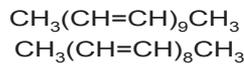
Soal latihan:

Senyawa aldehida tak jenuh α , β berikut mengabsorpsi sinar UV pada:

	$\lambda_{\text{maks.}}, \text{ nm}$
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$	217
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CHO}$	270
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_3\text{CHO}$	312
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_4\text{CHO}$	343
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_5\text{CHO}$	370

Diketahui pula $\lambda_{\text{maks.}}$ $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_{10}\text{CH}_3$ 476 nm

Hitunglah $\lambda_{\text{maks.}}$ untuk senyawa berikut:



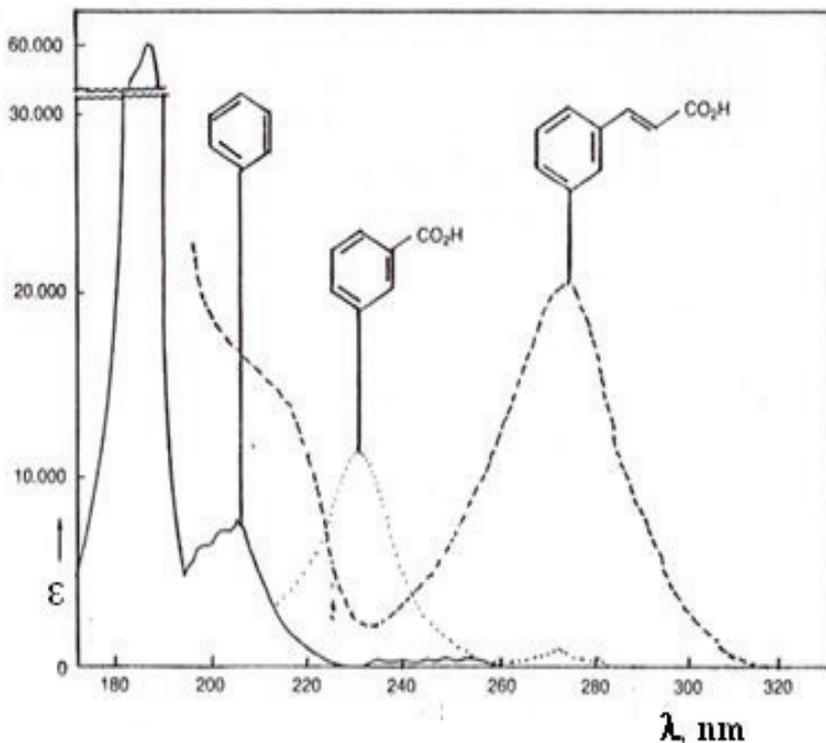
Jawab:

Berdasarkan senyawa aldehida di atas, molekul satu dan berikutnya, berbeda dengan satu ikatan rangkap C-C. Panjang gelombang satu dengan lainnya secara rata-rata mempunyai perbedaan 30 nm. Jadi λ_{maks} untuk $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_9\text{CH}_3$ akan mengabsorpsi pada 446 nm sedangkan untuk $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_8\text{CH}_3$ akan mengabsorpsi pada λ_{maks} 416 nm.

Sistem aromatik

Ketentuan perhitungan untuk senyawa aromatik belum ada. Satu gugus apapun yang terikat pada benzena akan menghasilkan efek batokromik dibandingkan dengan absorpsi panjang gelombang maksimum dari benzena; selain itu semakin panjang konjugasi ikatan rangkap akan makin besar efek batokromik dari panjang gelombang maksimum, terutama untuk pita K (204 nm) dari benzena. Contoh asam benzoat adalah benzena yang mengandung satu substituen asam karboksilat. Pada asam benzoat, gugus karbonil berkonjugasi dengan benzena, menghasilkan bertambahnya konjugasi, akibatnya pita K bergeser

ke λ 230 nm, sedangkan pita B (awalnya 254 nm) bergeser ke λ 273 nm; sedangkan bila substituen pada benzena adalah gugus asam propenoat, seperti pada asam sinamat, konjugasi ikatan rangkap bertambah (kromofor semakin panjang), yang mengakibatkan efek batokromik pita K semakin besar, menghasilkan absorpsi pada λ 273 nm, sedangkan pita B tidak tampak, tertutup oleh pita K karena efek batokromik dari pita B tidak sebesar sebesar pita K. Pita K lainnya (184 nm) juga mengalami efek batokromik, tetapi pergeserannya tidak melebihi λ 200 nm. Adanya efek batokromik pada monosubstitusi benzena dan penambahan kanjugasi dapat dilihat pada Gambar 11.



Gambar 11. Absorpsi panjang gelombang maksimum dari benzena, asam benzoat, dan asam sinamat.

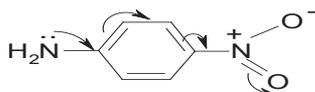
Sedangkan bila benzena tersubstitusi dengan gugus alkil tersier butil, λ yang mengalami efek batokromik adalah pita E, λ 204 nm dengan ekstinsi molar 8000 ke λ 208 nm dengan ekstinsi molar 7.800 dan pita B 254 nm dengan ekstinsi molar 230 ke λ 257 nm dengan ekstinsi molar 170, sedangkan ekstinsi molarnya mengalami efek hipokromik. Monosubstituen lain yang terdapat pada benzena dapat dilihat pada Tabel 5. Panjang gelombang maksimum pada tabel tersebut hanya menyangkut pita E (204 nm) dan pita B (254 nm).

Tabel 5. Panjang gelombang maksimum dan ekstinsi molar dari benzena monosubstituen

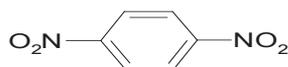
Benzena tersubstitusi, $\lambda_{\text{maks.}}$ nm ($\log \epsilon$)			
Substituen	Pita E	Pita B atau K	Pita R
-CH ₃	207 (3,85)	261 (2,35)	
-C(CH ₃) ₃	207,5 (3,78)	257 (2,23)	
-OCH ₃	217 (3,81)	269 (3,17)	
-OH	210,5 (3,85)	270 (3,16)	
-O-	235 (3,97)	287 (3,42)	
-OCH ₃	217 (3,81)	257 (2,23)	
NH ₂	230 (3,93)	280 (3,16)	
-F	204 (3,85)	254 (3,00)	
-Cl	210 (3,88)	257 (2,23)	
-Br	210 (3,88)	257 (2,23)	
-CHO	244 (4,18)	280 (3,18)	328 (1,3)0
-COCH ₃	240 (4,11)	278 (3,04)	319 (1,70)
-COOH	230 (4,00)	270 (2,93)	
-NO ₂	252 (4,00)	270 (2,90)	330 (2,)
-CH=CH ₂	244 (4,08)	282 (2,65)	
-C ₆ H ₅	246 (4,30)		

Untuk absorpsi sinar UV pada benzena terdisubstitusi, terdapat beberapa hal yang harus diperhatikan. Bila dua substituen berada pada posisi para dan keduanya merupakan komplemen elektronik, maka panjang gelombang maksimum akan terjadi lebih besar dari panjang gelombang kalau masing-masing

substituen itu terikat pada benzena. Sebagai contoh disubstituen gugus amina dan nitro yang berada pada posisi para, akan mengabsorpsi pada panjang gelombang 375 nm. Bila kedua substituen posisi orto/meta merupakan komplemen dan posisi para tetapi bukan komplemen, maka spektrum UV akan setara seperti kalau substituen tersebut terpisah, karena kedua substituen tersebut tidak saling berantaraksi.



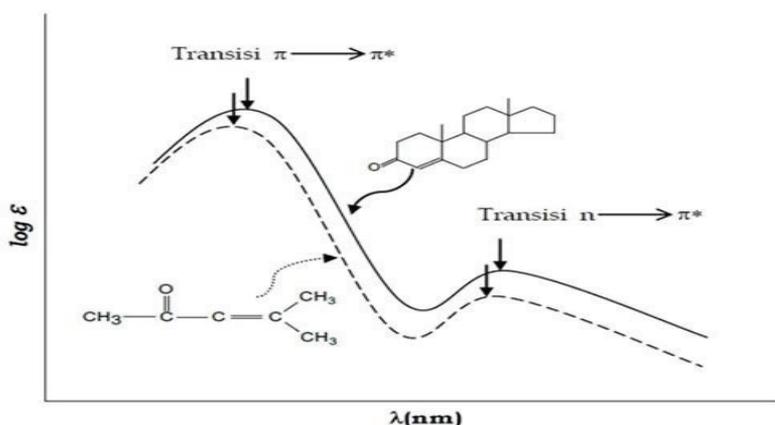
$\lambda_{\text{maks}} \text{ 375 nm } (\epsilon \text{ 16.000})$



$\lambda_{\text{maks}} \text{ 260 nm } (\epsilon \text{ 13.000})$

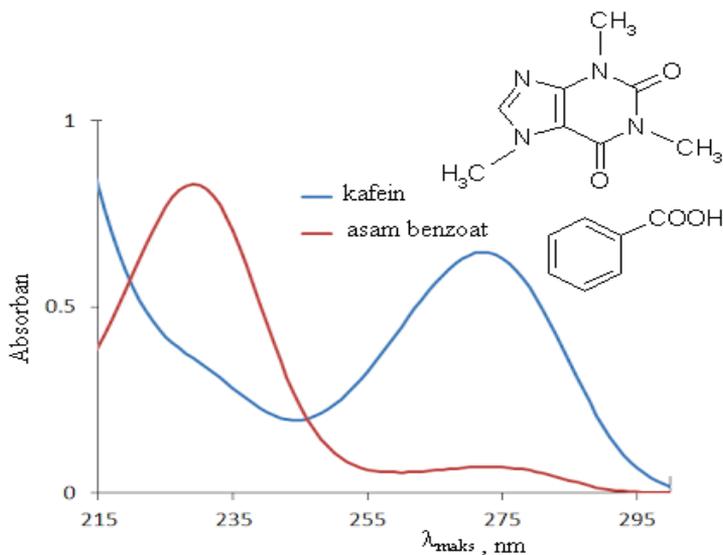
Berdasarkan uraian tentang spektrofotometri UV-Vis, fungsi dari spektrum UV-Vis terhadap penentuan struktur adalah menentukan kromofor apa yang terdapat dalam molekul yang dianalisis. Hal-hal yang perlu diperhatikan pada spektrum UV-Vis adalah absorpsi panjang gelombang maksimum, bila melebar sampai menuju ke daerah sinar tampak menunjukkan bahwa kromofor mengandung ikatan rangkap terkonjugasi panjang atau kromofor merupakan aromatik polisiklik; sedangkan bila panjang gelombang maksimum lebih kecil dari 300 nm dan hanya satu pita atau beberapa pita, maka kromofor memiliki dua atau tiga ikatan rangkap terkonjugasi. Intensitas pita/ekstinsi molar (ϵ) juga harus diperhatikan, yang mempunyai ϵ 10.000 - 20.000 berasal dari kromofor diena/keton tak jenuh λ , β ; ϵ 100 - 10.000 berasal dari kromofor aromatik, bila aromatik tersubstitusi maka ekstinsi molar akan bertambah besar; ϵ 10 -100 berasal dari eksitasi elektron $n \rightarrow \pi^*$ dan panjang gelombang maksimumnya 270 - 350 nm.

Beberapa contoh spektrum UV-Vis



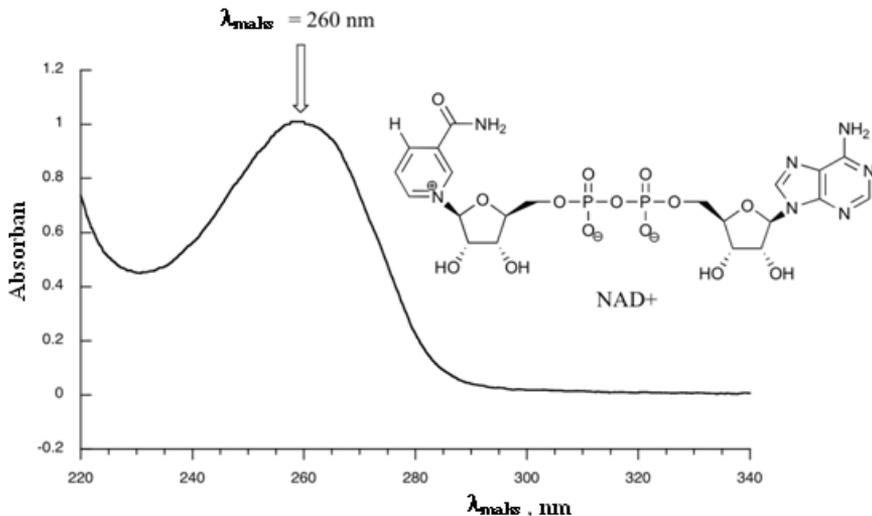
Gambar 12. Spektrum UV dari dua senyawa dengan kromofor yang sama

Dua senyawa ini berbeda tetapi mempunyai kromofor yang sama (Gambar 12), yaitu keton tak jenuh λ , β . Walaupun kedua molekul berbeda tetapi karena kromofornya sama, maka bentuk spektrum keduanya ekuivalen dengan λ_{maks} yang juga hampir sama.



Gambar 13. Spektrum UV kafein dan asam benzoat

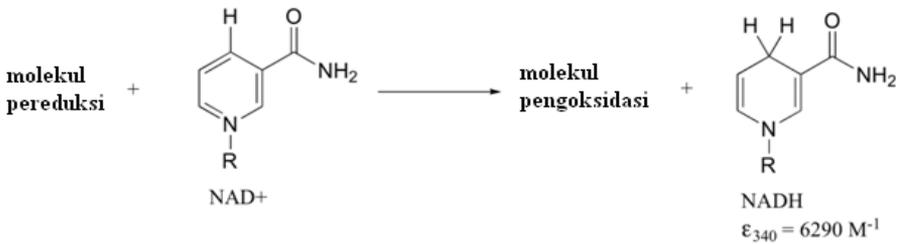
Kafein merupakan senyawa alkaloid santina berbentuk kristal putih atau jarum mengkilat putih yang tidak berbau dan berasa pahit. Kafein terdapat dalam teh, kopi, cokelat. Asam benzoat, adalah padatan kristal berwarna putih dan merupakan asam karboksilat aromatik yang paling sederhana. Nama asam ini berasal dari *gum benzoin* (getah kemenyan), yang dahulu merupakan satu-satunya sumber asam benzoat. Asam lemah ini beserta garam turunannya digunakan sebagai pengawet makanan. Asam benzoat adalah prekursor yang penting dalam sintesis banyak bahan-bahan kimia lainnya. Kedua senyawa ini dapat dianalisis secara spektrofotometri UV Gambar 13).



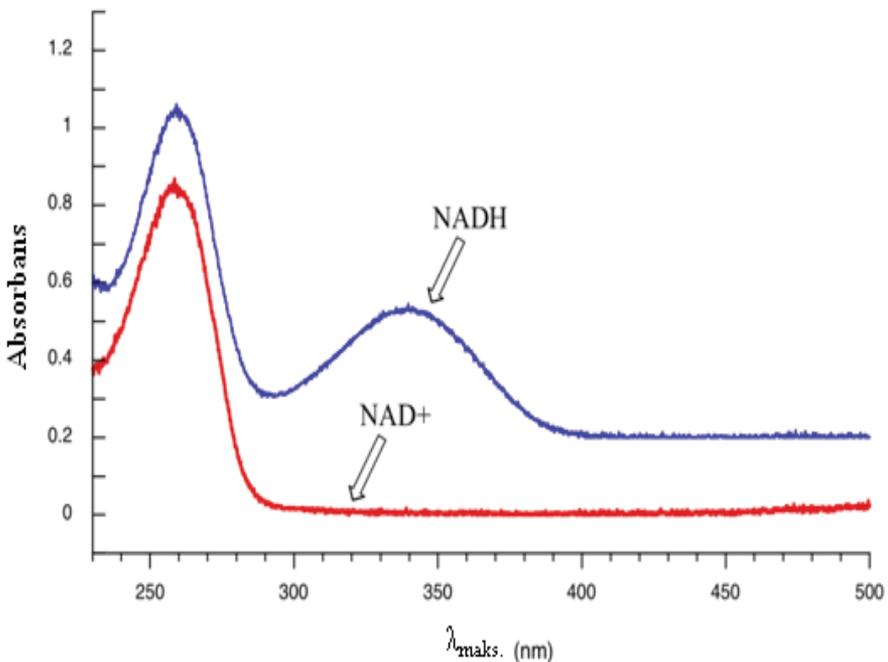
Gambar 14. Spektrum UV nikotinamida adenina dinukleotida

Nikotinamida adenina dinukleotida (NAD⁺) merupakan salah satu molekul biologi penting, senyawa ini mengabsorpsi sinar di daerah UV (Gambar 14), karena adanya sistem ikatan pi yang terkonjugasi.

Dalam biokimia, oksidasi-reduksi molekul organik sering terjadi misalnya reduksi NAD^+ , menjadi NADH



NAD^+ dan NADH keduanya menyerap pada 260 nm (Gambar 15), tetapi NADH memiliki sebuah pita absorpsi kedua dengan $\lambda_{\text{maks.}}$ 340 nm dan $\epsilon = 6290 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Gambar 15 menunjukkan spektrum dari kedua senyawa.

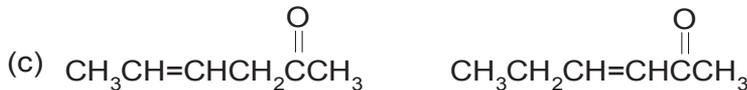
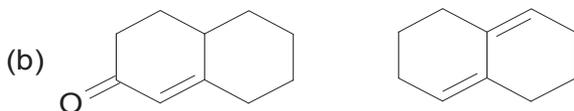
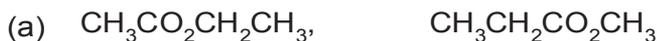


Gambar 15. Spektrum UV NAD^+ dan NADH

Dengan memonitor absorbansi campuran reaksi pada 340 nm, bisa diamati NADH yang terbentuk sebagai hasil reaksi, dan menghitung laju reaksi.

Soal Latihan.

1. Pasangan mana berikut iniyang mungkin dibedakan satu sama lain oleh spektra UV ? Jelaskan !



2. 3-Buten-2-on menunjukkan maksima absorpsi UV pada 219 nm dan 324 nm. (a) Mengapa terdapat dua maksima ? (b) Manakah yang memiliki ϵ_{maks} lebih besar ? Jelaskan !

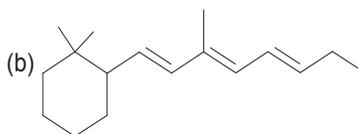
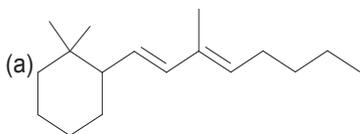
3. Transisi elektronik tipe apa yang menyebabkan absorpsi UV dalam tiap senyawa berikut ? (a) 2,4-oktadiena (b) 2-sikloheksenon (c) anilina (d) formaldehida

4. Urutkan senyawa berikut menurut meningkatnya λ_{maks} : (a) benzena (b) bifenil ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5$) (c) stirena ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$) (d) stilbena ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$)

5. Jelaskan mengapa λ_{maks} untuk trans stilbena ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$) adalah 295 nm, sedangkan cis-stilbena 280 nm
6. Dalam spektra UV, hadirnya suatu ikatan rangkap tambahan dalam konjugasi menambah sekitar 30 nm pada λ_{maks} . dari nilai λ_{maks} yang diamati berikut ini, nyatakan bagaimana derajat substitusi pada katbon-karbon sp^2 suatu poliena mempengaruhi posisi λ_{maks} .

Struktur	λ_{maks} , nm
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	217
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	223
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$	227
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CCH}=\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	227

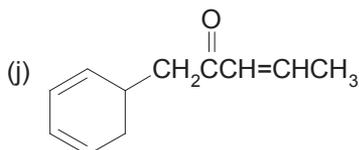
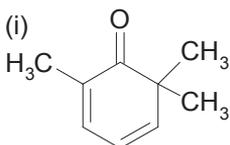
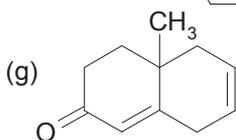
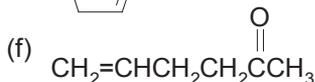
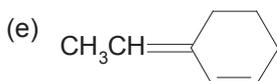
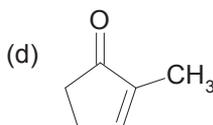
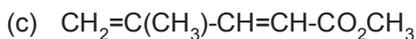
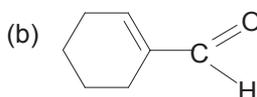
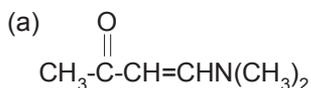
7. Dari jawaban untuk soal no 6, ramalkan λ_{maks} untuk poliena berikut:



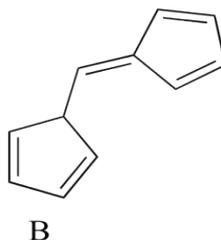
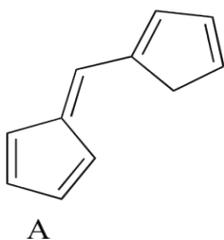
8. Ramalkan nilai λ_{maks} pada senyawa-senyawa berikut berdasarkan λ_{maks} yang diketahui:

Struktur	λ_{maks} , nm	Struktur	λ_{maks} , nm
$\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{CH}_3$	219	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHC}(=\text{O})\text{CH}_3$	(a)
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(=\text{O})\text{CH}_3$	224	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	(b)
		$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	(c)

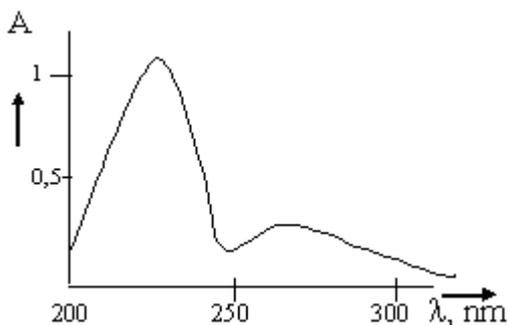
9. Hitunglah λ_{maks} menggunakan aturan Wood-Ward untuk setiap senyawa-senyawa berikut:



10. Jelaskan molekul mana berikut ini yang mengabsorpsi pada λ yang lebih panjang pada daerah spektrum UV ?



11. Spektrum UV dari suatu senyawa organik mempunyai spektrum sbb.

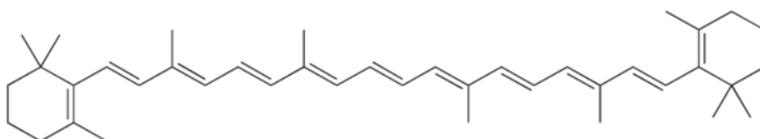


Interpretasi apa yang dapat saudara jelaskan tentang kemungkinan struktur dari senyawa tersebut ?

12. Sarankan struktur untuk setiap senyawa yang sesuai dengan data spektra (semua dalam pelarut etanol):
- (a) Senyawa $C_7H_{10}O$ (λ_{maks} 259 nm), yang mengalami hidrolisis menjadi C_6H_8O dengan λ_{maks} 227 nm
 - (b) Senyawa C_7H_9N dengan λ_{maks} 207 dan 257 nm
 - (c) Senyawa dengan λ_{maks} 222 nm, yang mengalami reduksi dengan natrium borohidrida menghasilkan senyawa yang hanya menampilkan penyerapan akhir.
 - (d) Senyawa C_5H_8O dengan λ_{maks} 290 nm ($\log \epsilon$ 1,2) dan serapan akhir, yang sukar dihidrogenasi walaupun ada katalis.
 - (e) Senyawa $C_8H_{10}O$ dengan λ_{maks} 216 dan 270 nm, yang mempunyai spektra yang sama bila dilarutkan dalam 0,1 M larutan natrium hidroksida alkoholik.
 - (f) Senyawa $C_9H_{12}O$ dengan λ_{maks} 207 dan 260 nm, bereaksi dengan natrium dikromat dalam larutan asam sulfat menghasilkan senyawa dengan λ_{maks} 207, 261, dan 280 (lemah) nm.

- (g) Senyawa C_5H_8O dengan λ_{maks} 244 dan 285 nm, mengalami adisi hidrogen berkatalis menghasilkan senyawa dengan λ_{maks} 207 dan 260 nm.
- (h) Senyawa C_3H_8OS dengan λ_{maks} 212 nm,
- (i) Senyawa $C_6H_{10}O$ dengan λ_{maks} 224 nm, yang bereaksi dengan satu ekivalen ozon dalam larutan metilena klorida-piridina, menghasilkan satu senyawa dengan λ_{maks} 234 nm.
- (j) Senyawa C_7H_9NO dengan λ_{maks} 228 dan 281 nm, dalam larutan basa 0,1 M mempunyai λ_{maks} 228 dan 281 nm, dan dalam larutan asam 0,1 M mempunyai λ_{maks} 202 dan 255 nm.

13. Hitunglah panjang gelombang maks dan ekstinsi molar maks dari β -karoten !



β -karoten

DAFTAR PUSTAKA

1. Fessenden, R.J. dan J.S. Fessenden, 1991. Kimia Organik Jilid 2, edisi ketiga. Wadsworth, Inc., Belmont, alih bahasa: Aloysius Hadyana P.
2. Sudjadi. 1983. *Penentuan Struktur Senyawa Organik*. Ghalia Indonesia. Jakarta.
3. Pasto, D., C. Johnson, M. Miller, 1992, *Experiment and Techniques in Organic Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs.
4. AOAC, 1970. *Official Methods Of Analysis Of The Association Official Analytical Chemists Association Of Official Analytical Chemist*, Washington, D.C. 3.
5. Website : wideliakaputri.lecture.ub.ac.id/ Materi Spektrofotometri. Diakses pada 10 mei 2014. 4. Powerpoint bahan Ajar Mata Kuliah Instrumen : Spektrofotometer .
6. D. A. Skoog, D. M. West and F. J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7th Edition, Saunders College Publishing, Philadelphia, 1996.
7. Solomon, I.W.G and Fryhle, C.B. (2008), *Organic Chemistry*, 9thed John Wiley and Sons, Inc. Toronto.
8. Furniss, B.S. (editor), (1990)., *Vogels's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th Ed., Longman. Analisis organik
9. Fischer, L & M. Fiescher, (1986) *Experiment in Organic Chemistry*, Reinhold Publish.Corp., London. Analisis organik.

10. Burawoy, A. (1930). "Licht-Absorption und Konstitution, I. Mitteil.: Homöopolare organische Verbindungen". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*. **63**: 3155. doi:10.1002/cber.19300631130 <https://wanibesak.wordpress.com/tag/spektrofotometer/>, 18/11 2016
11. <https://wanibesak.files.wordpress.com/2011/07/polapitaabsorpsiuvuntukduasenyawadengankromoforyangsama.jpg>
12. http://www.academia.edu/9952829/UV-VIS_1
13. file:///C:/Documents%20and%20Settings/User/My%20Documents/Downloads/Documents/Handout-INSTRUMEN-UV-VIS-Susi_2.pdf
14. <http://www.slideshare.net/SyarifHamdani/sektrofotometri-uv-vis-sample>
15. file:///C:/Documents%20and%20Settings/User/My%20Documents/Downloads/Documents/revise%20Ultraviolet%20and%20Visible%20Spectrophotometry.pdf
16. https://www.google.co.id/search?q=mesityl+oxide+ir&biw=1280&bih=649&tbm=isch&imgil=0tQxbTW_MwDkBM%253A%253BojZzWMOd2mnJmM%253Bhttp%25253A%25252F%25252Fwww.chegg.com%25252Fhomework-help%25252Foperational-organic-chemistry-4th-edition-chapter-47-solutions-9780136000921&source=iu&pf=m&fir=0tQxbTW_MwDkBM%253A%252CcojZzWMOd2mnJmM%252C_&usg=__6Yz2JLZvMqmONcLvKhCr5CfAsPk%3D&ved=0ahUKEwj61d72lJPPAhXDjJQKHfHMBkwQyjcILw&ei=QYTbV7qxO8OZ0gTxmZvgBA#imgsrc=JWogQh4UxwPdPM%3A 16/9/2016
17. <https://se7enanalisis.wordpress.com/2013/07/20/spektrofotometri-uv-vis/>

18. http://www.academia.edu/8425350/Makalah_Instrumentasi
19. <http://www.pharmatutor.org/articles/summary-on-electronic-transition-in-uv-visible-spectroscopy?page=2>
20. <https://wocono.wordpress.com/2013/03/04/spektrofotometri-uv-vis/>

SPEKTROKOPI MASSA

Setelah mempelajari bab ini, mahasiswa diharapkan dapat:

- menjelaskan prinsip spektrometri massa
- menjelaskan pengaruh isotop terhadap m/e dalam spektrum massa
- menggambarkan corak spektrum ion molekul yang mengandung isotop Br/Cl
- menjelaskan spektrometer berfokus tunggal dan berfokus ganda
- menjelaskan fragmentasi senyawa organik
- menjelaskan ion metastabil
- menuliskan reaksi fragmentasi senyawa organik dengan benar
- menjelaskan penentuan struktur molekul senyawa berdasarkan spektrum massa
- menjelaskan makna puncak ion metastabil
- menjelaskan penentuan puncak ion molekul (M^+)
- menjelaskan penentuan rumus molekul dari spektrum massa
- menjelaskan reaksi-reaksi ion dalam fasa gas dalam spektrometer massa
- menjelaskan spektrum massa senyawa hidrokarbon

- menjelaskan spektrum massa senyawa organik bergugus fungsi tunggal
- menjelaskan aturan Stphenson
- menjelaskan jenis spektrometri massa

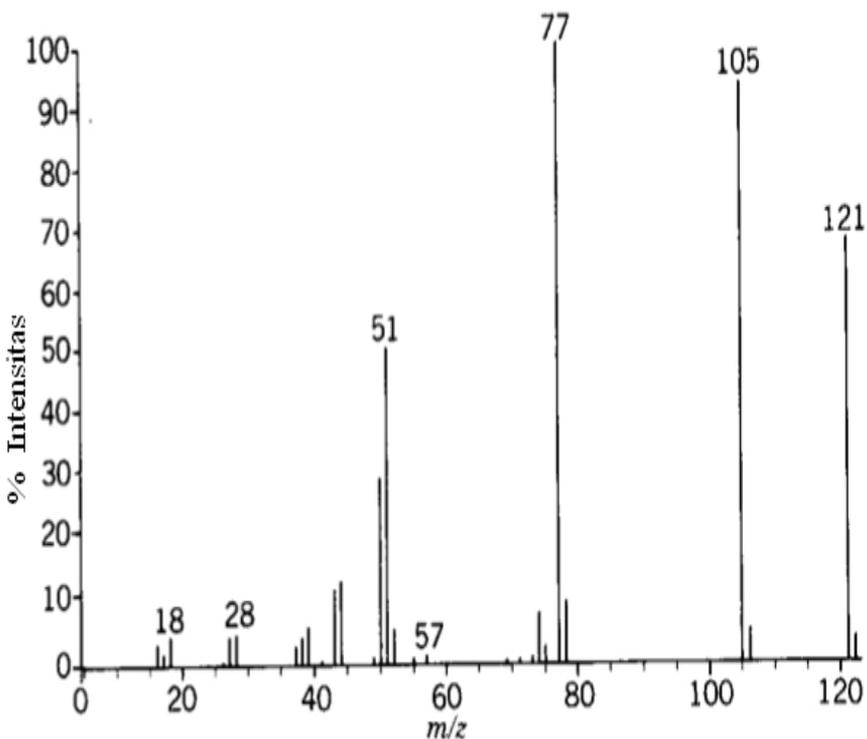
PENDAHULUAN

Umumnya teknik spektral adalah penyerapan energi yang hanya menyebabkan perubahan fisika. Spektroskopi massa berbeda dengan spektroskopi lainnya, karena pada spektroskopi ini senyawa yang dianalisis selain mengalami perubahan fisika juga terjadi perubahan kimia. Analisis pada spektrum massa suatu senyawa organik, yang diperhatikan bukan hanya massa ion molekul (M_r) M^+ dan massa fragmen yang muncul pada spektrum saja, tetapi juga diperhatikan massa fragmen yang hilang. Massa fragmen yang hilang sangat menunjang dalam penentuan struktur molekul, karena dari massa fragmen yang hilang dapat diperkirakan berasal dari gugus apa sesuai dengan korelasi dengan data dari spektroskopi UV-Vis, IR, atau NMR dari senyawa yang dianalisis. Dengan merangkai berbagai struktur fragmen yang mungkin secara *jigsaw puzzle*, maka struktur molekul dari suatu senyawa organik dapat ditentukan.

Prinsip Spektroskopi Massa

Sampel organik dalam keadaan gas dibombardir oleh energi elektron yang tinggi (energi potensial ionisasi rata-rata 185 - 300 kkal/mol), yang menyebabkan elektron dari molekul sampel organik lepas, menghasilkan ion organik. Ion molekul organik ini tidak stabil dan akan langsung terpecah menjadi fragmen-fragmen kecil, radikal bebas, atau ion lain; atau mengalami penataan ulang terlebih dahulu sebelum pecah. Pemecahan ion molekul ini bergantung pada kerangka karbon dan gugus fungsi

molekul organik tersebut. Terjadinya pemecahan ion molekul ini berlangsung dalam jangka waktu (10^{-10} – 10^{-6}) detik. Spektrometer massa dapat mendeteksi hasil pemecahan ion molekul tersebut dan dapat dibaca dalam bentuk spektrum massa yang merupakan aluran antara massa fragmen dalam m/e atau m/z (z dan e adalah besarnya muatan = 1, m = massa fragmen) dengan kelimpahan atau intensitas, hasilnya setiap fragmen akan muncul sebagai garis sesuai dengan massanya dan tinggi garis menunjukkan kelimpahannya (contoh spektrum massa dapat dilihat pada Gambar 1). Pada pembahasan spektroskopi ini yang akan dibahas adalah fragmen ion yang bermuatan +.



Gambar 1. Contoh spektrum massa senyawa organik

Dari massa fragmen dapat ditentukan struktur fragmen tersebut, dan dengan merangkaikan berbagai struktur fragmen yang terdapat dalam spektrum massa dan fragmen yang hilang, struktur molekul induk dapat ditentukan.

Contoh:

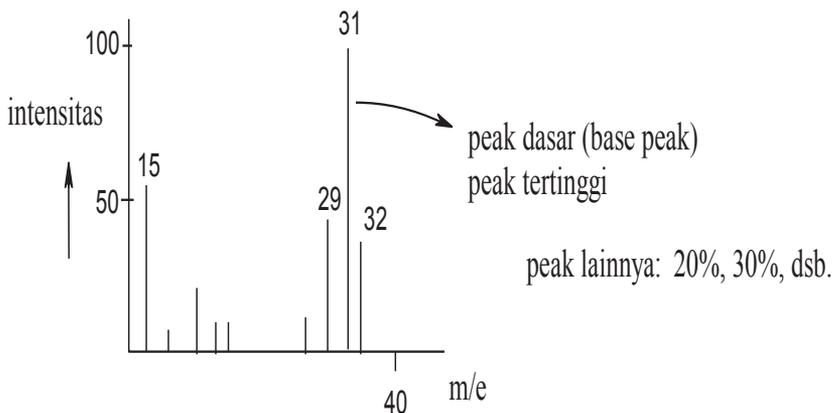
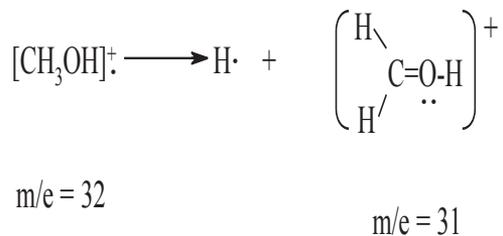
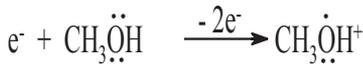
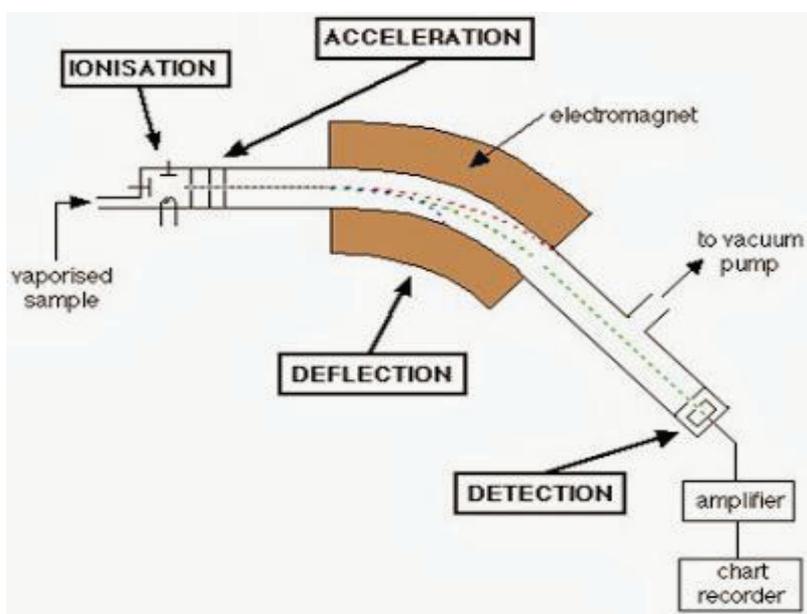
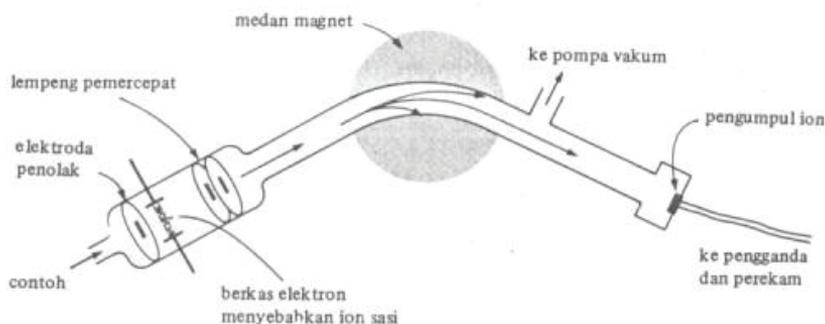


Diagram alat spektrometer massa itu sendiri digambarkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Diagram spektrometer massa berfokus tunggal

Contoh/sampel dengan berat $1 \mu\text{g} - \text{mg}$ dimasukkan ke dalam alat spektrometer massa, diuapkan, dan diumpungkan dalam suatu aliran yang berkesinambungan ke dalam kamar pengion. Kamar pengion dan instrumen keseluruhan dijaga agar tetap dalam keadaan vakum untuk meminimalkan tabrakan dan reaksi antara radikal, molekul udara, dll. Di kamar ini, sampel melewati suatu

aliran elektron berenergi tinggi, yang menyebabkan salah satu elektron dari molekul tertembak, menghasilkan ionisasi beberapa molekul sampel menjadi ion-ion molekul. Ion molekul ini yang memiliki energi yang tinggi dapat mengalami fragmentasi dan mungkin penataan ulang, menghasilkan radikal, radikal ion atau partikel lain yang bermuatan +, -, atau netral. Segera setelah radikal-radikal ion dan partikel-partikel lain itu terbentuk, mereka diumpankan melewati dua elektroda, lempeng pemercepat ion, pada daerah ini diberikan voltage antara 2000 – 8000 V, elektroda ini mempercepat partikel bermuatan positif, sedangkan yang bermuatan negatif dan netral dibuang ke pompa vakum. Dari lempeng pemercepat, partikel bermuatan positif mengalir menuju tabung analisator, di tempat ini partikel tersebut dibelokkan oleh medan magnet sehingga lintasannya melengkung. Selanjutnya ion molekul, partikel, dan fragmen yang berumur lebih panjang dapat dideteksi oleh pengumpul ion (kolektor), sedangkan yang berumur lebih pendek mungkin tidak sempat mencapai pengumpul ion. Dalam beberapa hal, ion molekul terlalu pendek usianya sehingga tak dapat dideteksi, dan hanya produk-produk fragmentasinya yang menunjukkan *peak*/puncak garis.

Pada lempeng pemercepat ion, ion-ion positif dipercepat dengan persamaan: $\frac{1}{2} mv^2 = zV$ (persamaan 1); dengan m = massa ion, v = kecepatan partikel ion, V = potensial, dan $z = e$ = muatan elektron.

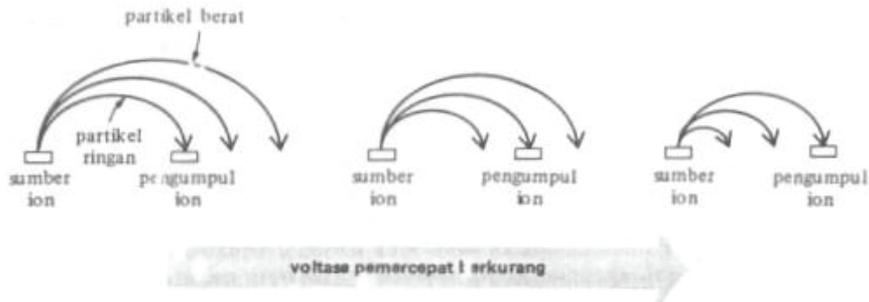
Tekanan uap $10^{-7} - 10^{-6}$ mm Hg pada saat sampel dimasukkan ke dalam spektrometer massa, sedangkan dalam kamar pengion tekanannya $10^{-6} - 10^{-5}$ mm Hg.

Untuk mengionisasikan molekul organik diperlukan energi 8 – 15 eV. Dalam spektrometer massa molekul organik dalam keadaan uap ditembak oleh berkas elektron sebesar 70 eV; molekul organik yang terkena tembakan menjadi sangat kelebihan energi,

akibatnya terjadi pemutusan-pemutusan ikatan atau sering disebut terjadi reaksi fragmentasi dan atau reaksi penataan ulang terlebih dahulu sebelum terfragmentasi.

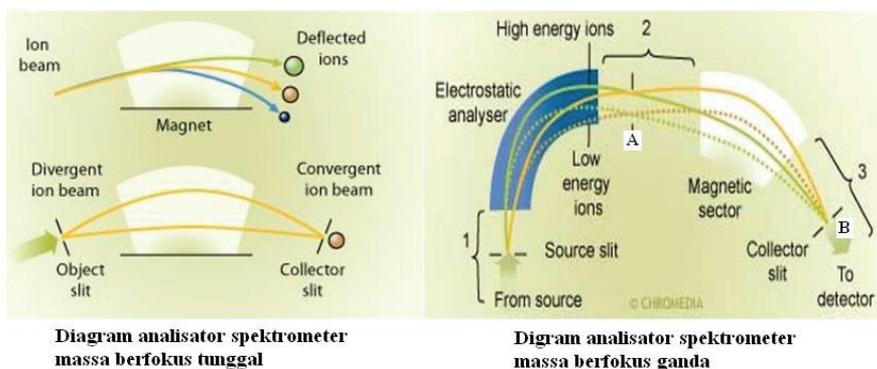
Dalam tabung analisator, partikel dibelokkan/disimpangkan/*deflected* sepanjang panjang lingkaran oleh medan magnet sehingga lintasannya melengkung, sesuai dengan persamaan $r = mv/zB$ (persamaan 2); dan dengan eliminasi v dari persamaan 1, diperoleh $m/e = B^2r^2/2V$; dengan B = kekuatan medan magnet (konstan/berubah), r = jari-jari lintasan, V = potensial percepatan (berubah/konstan). Dari persamaan 2, dapat dinyatakan bahwa bila massa partikel/fragmen makin besar, maka jari-jari (r) makin besar.

Lengkungan jari-jari lintasan bergantung pada kecepatan partikel, dan kecepatan ini dipengaruhi oleh kuat medan magnet, voltage pemercepat, dan m/e partikel. Bila kuat medan dan voltasenya sama, partikel dengan m/e tinggi akan memiliki jari-jari yang lebih besar, sedangkan yang m/e -nya rendah akan mempunyai jari-jari yang lebih kecil (lihat Gambar 3). Jika voltase pemercepat dikurangi perlahan-lahan dan sinambung, maka kecepatan semua partikel akan berkurang, dan jari-jari lintasan semua partikel juga berkurang. Dengan teknik ini, partikel berturut-turut mengenai detektor dimulai dari m/e rendah. Oleh karena partikel bermuatan positif mengalir secara terus-menerus melewati tabung analisator dihasilkan pola spektrum massa sesuai dengan nilai m/e dan jumlah masing-masing fraksi. Efek yang sama dapat diperoleh dengan menaikkan kuat medan magnet, sebagai ganti menurunkan voltase pemercepat.



Gambar 3. Sampainya partikel pada pengumpul ion mulai dari m/e rendah

Spektrometer massa berfokus tunggal hanya bisa mendeteksi massa dengan ketelitian satu unit massa. Alat ini tidak bisa membedakan massa CO 27,9949; N_2 28,0061; dan $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 28,0313. Pengukuran massa partikel akan lebih teliti bila digunakan spektrometer massa berfokus ganda (Gambar 4). Pada alat ini analisator dibagi dua, yaitu analisator elektrostatik dan analisator magnetik. Fragmen-fragmen ion masuk terlebih dahulu ke analisator elektrostatik, analisator ini mempengaruhi kecepatan pemfokusan ion-ion pada celah A sehingga ion-ion dengan m/e tertentu dan energi ion tunggal yang akan difokuskan ke celah B pada analisator magnetik; dengan cara ini maka pemisahan massa ion-ion lebih seksama.



Gambar 4. Diagram analisator spektrometer massa berfokus tunggal dan ganda

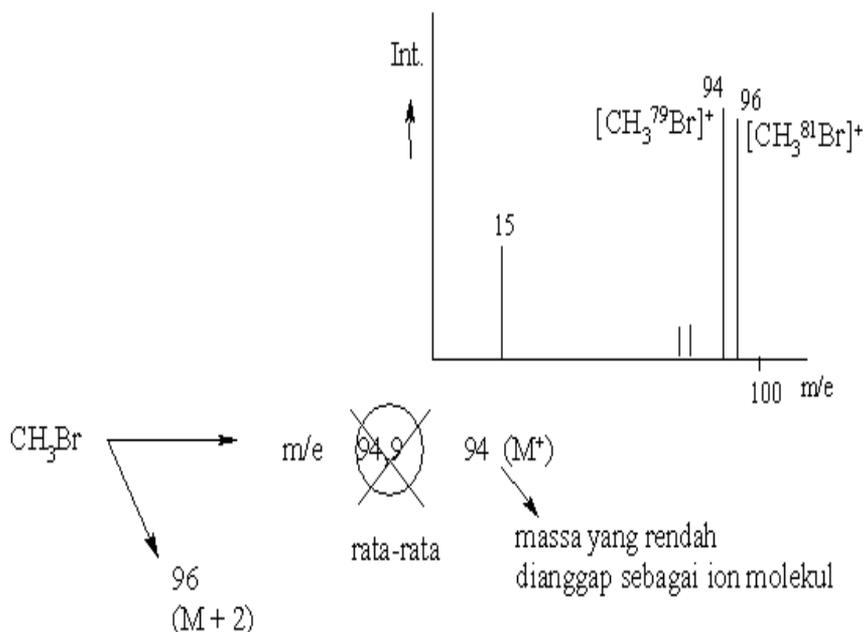
Kolektor ion berupa silinder Faraday terdiri dari satu celah atau lebih, ion-ion akan membentur secara tegak lurus, yang isyarat benturannya akan diperkuat. Pencatat isyarat adalah Galvanometer, yang akan menyimpang jika ada ion yang menabrak kolektor, isyarat ini tercatat pada kertas yang peka sinar UV.

Isotop Spektra Massa

Spektrometer massa mempunyai kepekaan dapat memisahkan partikel yang berbeda 1,0 satuan massa. Tetapi terdapat spektrometer massa yang mempunyai daya pemisahan (resolution) massa yang peka, sampai dengan empat angka di belakang koma. Daya pisah, R didefinisikan sebagai $R = m/\Delta m$, di mana Δm adalah perbedaan massa dari dua fragmen sedangkan m adalah massa nominal fragmen. Misalnya untuk membedakan peak/puncak yang berasal dari $C_2H_4^+$ dan CH_2N^+ yang masing-masing mempunyai nilai nominal sama, 28, tetapi massa eksak dari masing-masing fragmen adalah 28,0313 dan 28,0187. Spektrometer massa yang digunakan harus mempunyai daya pisah, $R = 28/(28,0313-28,0187) = 2200$. Spektrometer massa yang mempunyai daya pisah lebih rendah, harganya tidak begitu mahal dan biasanya mempunyai $R = 300-1000$.

Pada spektrum massa, molekul CH_3Br akan tercatat dalam dua peak (atom Br dalam alam terdiri dari dua isotop, yaitu ^{79}Br dan ^{81}Br), yaitu m/e 94 dan 96, bukan pada m/e 94,9, karena spektrometer massa tidak dapat membaca bobot molekul rata-rata dari Br. Kelimpahan isotop ^{79}Br dan ^{81}Br di alam masing-masing 50,5% dan 49,5%, (hampir 1:1), dalam spektrum, kedua peak senyawa akan memiliki intensitas yang hampir sama, di

mana peak dengan massa yang lebih kecil akan sedikit lebih tinggi dan peak ini dinyatakan sebagai ion molekul karena kelimpahannya terbesar di antara kedua isotop Br.



Selain Br, dalam Tabel 1 berikut ditampilkan beberapa isotop-isotop unsur disertai dengan kelimpahannya di alam.

Tabel 1. Kelimpahan beberapa isotop unsur-unsur

Isotop	Kelimpahan, %	Isotop	Kelimpahan, %	Isotop	Kelimpahan, %
^1H	99,985	^2H	0,015		
^{12}C	98,90	^{13}C	1,10		
^{14}N	99,63	^{15}N	0,37		
^{16}O	99,76	^{17}O	0,04	^{18}O	0,20
^{32}S	95,0	^{33}S	0,76	^{34}S	4,2
^{19}F	100				
^{35}Cl	75,77	^{37}Cl	24,23		
^{79}Br	50,5	^{81}Br	49,5		
^{127}I	100				

Adanya isotop unsur-unsur tersebut dapat menjelaskan terdapatnya peak-peak kecil di sekitar peak yang besar dalam spektrum suatu senyawa organik (misalnya, peak-peak kecil di sekitar peak m/e 94 dan peak 96). Dengan menggunakan spektrometer yang beresolusi rendah, fragmen ion yang dengan rumus molekul sama tetapi komposisi isotopnya berbeda dapat terdeteksi dengan adanya peak pada nilai massa nominal yang berbeda, seperti pada contoh CH_3^+ mengandung fragmen dengan massa nominal 15 (fragmen $^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$) hingga 19 (fragmen $^{13}\text{C}^2\text{H}_3^+$).

Intensitas relatif peak-peak isotop bergantung pada komposisi isotop di alam dari tiap unsur. Sebagaimana tercantum dalam tabel, kelimpahan ^{12}C 98,89% dan ^{13}C 1,11%, karena itu peak yang paling kuat untuk fragmen CH_3^+ adalah $M = 15$, dari $^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$ yang lebih tinggi dari peak lainnya (peak $M+1 = 16$, dari $^{13}\text{C}^1\text{H}_3^+$, $^{12}\text{C}^1\text{H}_2^2\text{H}^+$; dan peak $M+4$, dari $^{13}\text{C}^2\text{H}_3^+$). Peak fragmen $^{13}\text{C}^2\text{H}_3^+$ ini intensitasnya praktis nol, karena kelimpahannya di alam sangat rendah.

Di bawah ini ditunjukkan bagaimana intensitas relatif dari peak massa fragmen ion CH_2Cl^+ dihitung (tanpa perkiraan), dengan memperhitungkan kelimpahan isotop-isotop tersebut di alam.

Fragmen M = 49	$^{12}\text{C}^1\text{H}_2^{35}\text{Cl}$:	$0,989 \times (0,99985)^2 \times 0,7577 =$	0,7491
Fragmen M+1=50	$^{13}\text{C}^1\text{H}_2^{35}\text{Cl}$:	$0,011 \times (0,99985)^2 \times 0,7577 =$	0,00833
	$^{12}\text{C}^1\text{H}^1\text{H}^{35}\text{Cl}$:	$0,989 \times 0,00015 \times 0,99985 \times 0,7577 =$	0,00011
	$^{12}\text{C}^1\text{H}^2\text{H}^{35}\text{Cl}$:	$0,989 \times 0,99985 \times 0,00015 \times 0,7577 =$	<u>0,00011</u>
Fragmen M+2=51	$^{13}\text{C}^1\text{H}_2^{35}\text{Cl}$:	$0,011 \times 0,00015 \times 0,99985 \times 0,7577 =$	$1,25 \times 10^{-6}$
	$^{13}\text{C}^1\text{H}^1\text{H}^{35}\text{Cl}$:	$0,011 \times 0,99985 \times 0,00015 \times 0,7577 =$	$1,25 \times 10^{-6}$
	$^{12}\text{C}^1\text{H}_2^{35}\text{Cl}$:	$0,989 \times (0,99985)^2 \times 0,2423 =$	<u>0,240</u>
Fragmen M+3=52	$^{13}\text{C}^1\text{H}_2^{35}\text{Cl}$:	$0,011 \times (0,00015)^2 \times 0,7577 =$	0,240
	$^{13}\text{C}^1\text{H}_2^{37}\text{Cl}$:	$0,011 \times (0,99985)^2 \times 0,2423 =$	$1,9 \times 10^{-10}$
	$^{12}\text{C}^1\text{H}^2\text{H}^{37}\text{Cl}$:	$0,989 \times 0,99985 \times 0,00015 \times 0,2423 =$	0,00266
	$^{12}\text{C}^2\text{H}^1\text{H}^{37}\text{Cl}$:	$0,989 \times 0,00015 \times 0,99985 \times 0,2423 =$	$3,59 \times 10^{-5}$
Fragmen M+4=53	$^{13}\text{C}^1\text{H}^1\text{H}^{37}\text{Cl}$:	$0,011 \times 0,00015 \times 0,99985 \times 0,2423 =$	$3,59 \times 10^{-5}$
	$^{13}\text{C}^1\text{H}^2\text{H}^{37}\text{Cl}$:	$0,011 \times 0,99985 \times 0,00015 \times 0,2423 =$	0,0027
	$^{12}\text{C}^2\text{H}_2^{37}\text{Cl}$:	$0,989 \times (0,00015)^2 \times 0,2423 =$	$4,0 \times 10^{-7}$
Fragmen M+5=54	$^{13}\text{C}^2\text{H}_2^{37}\text{Cl}$:	$0,011 \times (0,00015)^2 \times 0,2423 =$	$4,0 \times 10^{-7}$
			$5,4 \times 10^{-9}$
			$8,1 \times 10^{-7}$
			6×10^{-11}

Intensitas tiap peak (dari M hingga M+5) sesuai dengan populasi relatif tiap fragmen dan perhitungan probabilitas berdasarkan pada jumlah probabilitas dari semua yang dihasilkan dalam massa nominal. Peak yang paling kuat disebut peak dasar (base peak) dan peak yang lain merupakan intensitas relatif yang dilaporkan sebagai % dari peak dasar.

Dari contoh di atas (fragmen ion CH_2Cl^+), fragmen M = 49 merupakan peak dasar (intensitas relatif 100%). Intensitas relatif dari peak lain dapat dihitung dengan mudah:

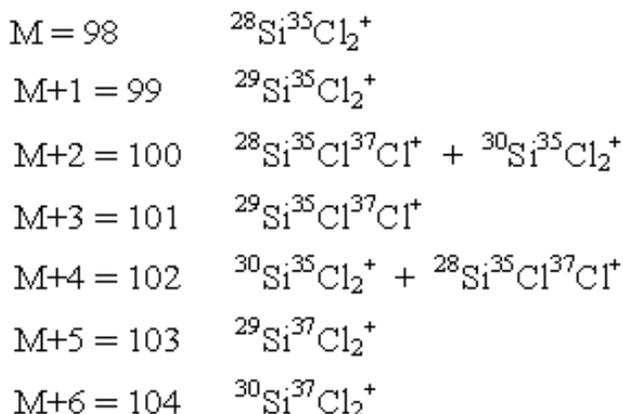
Intensitas relatif untuk M = 49:		100%
Intensitas relatif untuk M+1 = 50:	$(0,00855/0,7491) \times 100 =$	1,14%
Intensitas relatif untuk M+2 = 51:	$(0,240/0,7491) \times 100 =$	31,98%
Intensitas relatif untuk M+3 = 52:	$(0,0027/0,7491) \times 100 =$	0,36%
Intensitas relatif untuk M+4 = 53:	$(8,1 \times 10^{-7}/0,7491) \times 100 =$	$1 \times 10^{-4}\%$
Intensitas relatif untuk M+5 = 54:	$(6 \times 10^{-11}/0,7491) \times 100 =$	$8 \times 10^{-9}\%$

Contoh soal:

1. Silikon alam mengandung 3 isotop stabil: ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si , yang mengandung 2 isotop klor: ^{35}Cl , ^{37}Cl . Berapa garis isotop akan ditemukan dalam spektrum untuk fragmen ion SiCl_2^+ ?

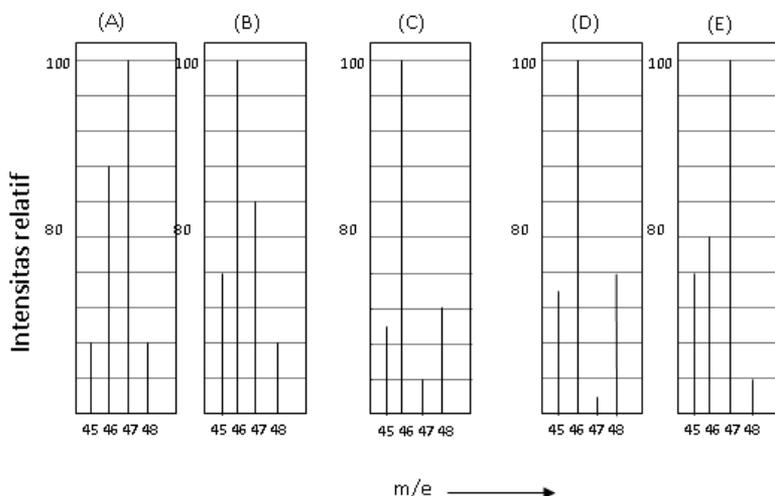
Jawab:

Fragmen ion SiCl_2^+ akan mempunyai peak sebagai berikut:



Jadi pada spektrum massa terdapat tujuh peak dari fragmen ion SiCl_2^+ .

2. Kelimpahan isotop boron adalah: ^{10}B 19,9%, ^{11}B 80,1%, dan klor adalah: ^{35}Cl 75,77%, ^{37}Cl 24,23%. Tentukan yang mana pola spektrum massa (A-E) yang sesuai dengan fragmen ion BCl^+ ?



Jawab:

Peak-peak yang sesuai dengan probabilitas adalah:

$m/e = 45$	$^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}^+$:	$0,199 \times 0,7577 = 0,151$
$m/e = 46$	$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}^+$:	$0,801 \times 0,7577 = 0,6071$
$m/e = 47$	$^{10}\text{B}^{37}\text{Cl}^+$:	$0,199 \times 0,2423 = 0,048$
$m/e = 48$	$^{11}\text{B}^{37}\text{Cl}^+$:	$0,801 \times 0,2423 = 0,194$

Jadi, peak dasar adalah yang mempunyai massa nominal $M = 46$ dan intensitas relatif dari:

$M-1 = 45$	$(0,151/0,607) \times 100$	$= 24,9\%$
$M = 46$		$= 100\%$
$M+1 = 47$	$(0,048/0,607) \times 100$	$= 7,9\%$
$M+2 = 48$	$(0,194/0,607) \times 100$	$= 32,0\%$

Dengan demikian, pola spektrum massa yang sesuai dengan BCl^+ adalah (C).

3. Semua fragmen ion berikut: (a) N_2^+ , (b) CO^+ , (c) CH_2N^+ , (d) C_2H_4^+ mempunyai massa nominal $M = 28$ dan mereka tidak dapat

dipisahkan dengan spektrometer massa beresolusi rendah. Tetapi dengan berdasarkan pada intensitas relatif peak M+1, identifikasi masih dapat dilakukan. Tentukan fragmen ion mana yang mempunyai intensitas relatif M+1 1,15. Kelimpahan isotop dituliskan sebagai berikut:

H:	^1H : 99,985%	^2H : 0,015%	
C:	^{12}C : 98,9%	^{13}C : 1,1%	
N:	^{14}N : 99,634%	^{15}N : 0,366%	
O:	^{16}O : 99,762%	^{17}O : 0,038%	^{18}O : 0,20%

Jawab:

Untuk ion N_2^+ :

$$\text{M: } \quad ^{14}\text{N}^{14}\text{N} = (0,99634)^2 = 0,9927$$

$$\text{M+1 } \quad ^{14}\text{N}^{15}\text{N} + ^{15}\text{N}^{14}\text{N} = 2 \times (0,99634 \times 0,00366) = 0,007293$$

Yang mempunyai intensitas relatif, $(\text{M+1})/\text{M} = 0,007293/0,9927 = 0,00735$ atau 0,735%

Untuk ion CO^+ :

$$\text{M: } \quad ^{12}\text{C}^{16}\text{O} = 0,986 \times 0,99762 = 0,9866$$

$$\text{M+1 } \quad ^{12}\text{C}^{17}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O} = (0,989 \times 0,00038) + (0,011 \times 0,99762) = 0,01135$$

Yang mempunyai intensitas relatif, $(\text{M+1})/\text{M} = 0,01135/0,9866 = 0,0115$ atau 1,15%

Untuk ion CH_2N^+ :

$$M: {}^{12}\text{C}^1\text{H}^1\text{N} = 0,9889 \times (0,99985)^2 \times 0,99634 = 0,9851$$

$$M+1 \quad {}^{13}\text{C}^1\text{H}_2^1\text{N} + {}^{12}\text{C}^1\text{H}_2^2\text{H}^1\text{N} + {}^{12}\text{C}^2\text{H}^1\text{H}^1\text{N} + {}^{12}\text{C}^1\text{H}_2^1\text{N} = \\ 0,011 \times (0,99985)^2 \times 0,99634 + 2 \times 0,989 \times 0,99985 \times 0,00015 \times 0,99634 + 0,989 \times \\ (0,99985)^2 \times 0,00366 = 0,01487$$

Yang mempunyai intensitas relatif, $(M+1)/M = 0,01487/0,9851 = 0,0151$ atau 1,51%

Untuk ion C_2H_4^+ :

$$M: {}^{12}\text{C}_2^1\text{H}_4 = (0,989)^2 \times (0,99985)^2 = 0,9775$$

$$M+1 \quad {}^{13}\text{C}^{12}\text{C}^1\text{H}_4 + {}^{12}\text{C}^{13}\text{C}^1\text{H}_4 + {}^{12}\text{C}_2^2\text{H}_1^1\text{H}_3 + {}^{12}\text{C}_2^1\text{H}^2\text{H}^1\text{H}_2 + {}^{12}\text{C}_2^1\text{H}_2^2\text{H}^1\text{H} + \\ {}^{12}\text{C}_2^1\text{H}_3^2\text{H} = 2 \times 0,011 \times 0,989 \times (0,99985)^2 + 4 \times 0,989 \times 0,00015 \times (0,99985)^3 = \\ 0,02234$$

Yang mempunyai intensitas relatif, $(M+1)/M = 0,02234/0,9775 = 0,0229$ atau 2,29%

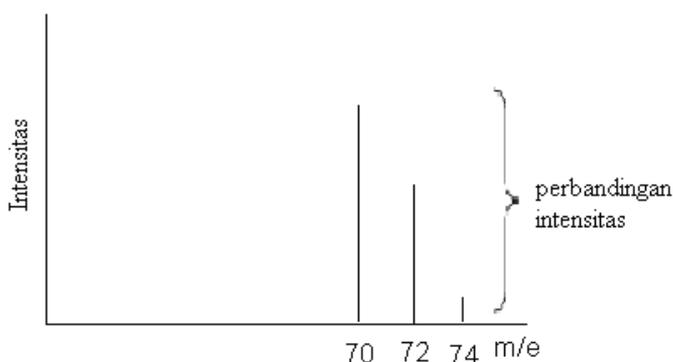
Dengan demikian jawaban yang benar adalah (b) CO^+ .

Perbandingan kelimpahan ^{12}C dan ^{13}C adalah 98,1 dan 1,1 %, sehingga massa ion fragmen yang semua karbonnya ^{13}C , intensitasnya sangat kecil. Untuk isotop ^{35}Cl dan ^{37}Cl perbandingannya adalah 3 : 1; sedangkan isotop ^{79}Br dan ^{81}Br perbandingannya 1 : 1. Sehingga dalam molekul Cl_2 akan dihasilkan tiga peak pada m/e 70 (M^+), 72 ($M + 2$), dan 74 ($M + 4$) yang secara berturut-turut mempunyai perbandingan intensitas (luas/tinggi) 9, 6, dan 1. Penentuan perbandingan intensitas ditentukan secara matriks dari kedua isotop Cl.

Penentuan perbandingan intensitas Cl_2 , pada m/e $M+$, $M+2$, dan $M+4$

35	35	35	37		
35	M	M	M	M+2	
35	M	M	M	M+2	⇒ jumlah M = 9
35	M	M	M	M+2	M+2 = 6
37	M+2	M+2	M+2	M+4	M+4 = 1

m/e $M+$, $M+2$, dan $M+4$ berturut-turut adalah 70, 72, dan 74 dengan perbandingan intensitas: 9 : 6 : 1



bentuk spektrum MS Cl_2 pada puncak/peak ion molekulnya:

Sedangkan pada Br_2 , perbandingan intensitas peak ion molekulnya pada m/e $M+$, $M+2$, dan $M+4$ berturut-turut adalah 1 : 2 : 1, pada m/e 158, 160, dan 162.

Penentuan perbandingan corak kelimpahan $M+$ pada spektrum massa bila terdapat isotop yang kelimpahannya signifikan, dapat juga digunakan persamaan berikut:

$$(a + b)^m (c + d)^n$$

keterangan:

a, b = perbandingan kelimpahan Cl, 3 : 1

c, d = perbandingan kelimpahan Br, 1 : 1

m = jumlah Cl

n = jumlah Br

Misalkan dalam senyawa organik terdapat 2 Cl dan 2 Br, pada senyawa 1,2-dibromo-1,2-dikloroetana, maka

$$(a + b)^2 (c + d)^2 = (a^2 + 2ab + b^2) (c^2 + 2cd + d^2)$$

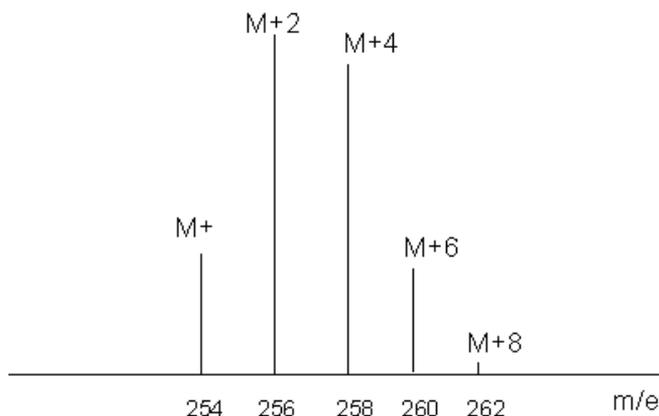
$$= (9 + 6 + 1) (1 + 2 + 1)$$

$$= \begin{array}{cccc} 9 & 6 & 1 & \\ & 18 & 12 & 2 \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccc} & & & 9 & 6 & 1 \\ \text{perbandingan kelimpahan} \longrightarrow & & & \hline & 9 & 24 & 22 & 8 & 1 \\ \text{m/e} & M^+ & M+2 & M+4 & M+6 & M+8 \\ & 254 & 256 & 258 & 260 & 262 \end{array} +$$

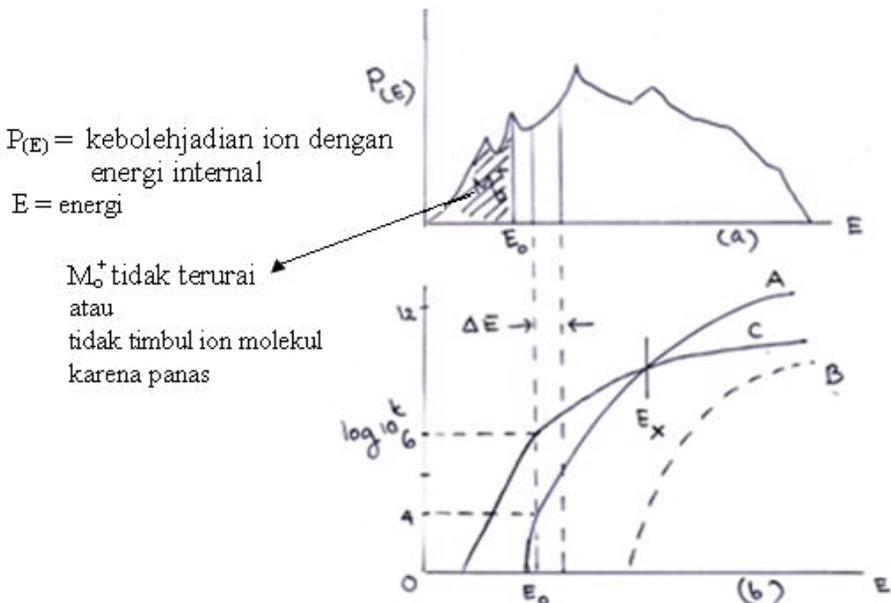
M⁺ dari 1,2-dibromo-1,2-dikloroetana = 254

Corak spektrum ion molekul dari 1,2-dibromo-1,2-dikloroetana:



Faktor-faktor yang menentukan cara fragmentasi

Energi potensial ionisasi senyawa organik umumnya 10 eV, sedangkan energi yang ditembakkan pada molekul gas senyawa organik 70 eV; sehingga molekul-molekul organik yang telah terionisasi akan memiliki sejumlah energi yang berasal dari energi berkas elektron yang mengenainya ditambah energi termal dari alat dikurangi energi potensial ionisasi. Energi ion molekul-molekul organik ini dapat digambarkan dalam bentuk diagram, seperti pada Gambar 5.



Gambar 5. Diagram energi ion molekul-molekul organik

Ionisasi senyawa organik terjadi dalam kamar pengion yang tekanannya 10^{-6} mm Hg. Dengan tekanan yang sangat rendah ini, ion-ion senyawa organik tidak saling bertabrakan dan distribusi energi pada masing-masing ion adalah tetap.

Selanjutnya senyawa ion organik yang berenergi besar ini akan terurai, sesuai dengan tetapan kecepatan penguraian (k), yang mempunyai persamaan:

$$k = v [(E - E_0)/E]^S^{-1}$$

dengan S = derajat kebebasan vibrasi, $(3n - 6)$; n = atom yang tak linier

v = frekuensi

k = tetapan kecepatan peruraian

E = energi internal

E_0 = energi aktivasi untuk penguraian

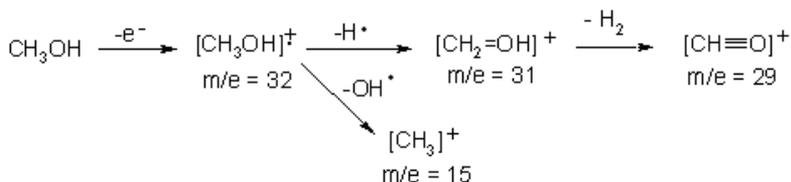
Reaksi fragmentasi senyawa organik dalam spektrometer massa, tidak semuanya mengalami fragmentasi pada ikatan yang sama, seperti pada metanol.

Ionisasi dan Fragmentasi

Dari sekian banyak elektron yang terdapat dalam sampel suatu senyawa, elektron mana yang terlepas pada saat ditembak oleh elektron berenergi tinggi ? Elektron mudah lepas karena tembakan elektron berenergi tinggi tentunya berasal dari elektron yang berada dalam orbital n , π , atau σ , elektron-elektron ini ada di bagian luar dari molekul.

Sebagai contoh diambil molekul metanol, CH_3OH . Dalam senyawa ini terdapat elektron-elektron ikatan σ dan dua pasang elektron non ikatan, n , dari atom oksigen. Elektron n energinya lebih tinggi dibandingkan dengan elektron-elektron ikatan σ . Dengan demikian, elektron n mempunyai energi tertinggi dalam metanol, sehingga pada penembakan oleh berkas elektron yang berenergi tinggi, salah satu elektron ini yang terlepas, dan molekul metanol menjadi radikal ion bermuatan positif. Radikal

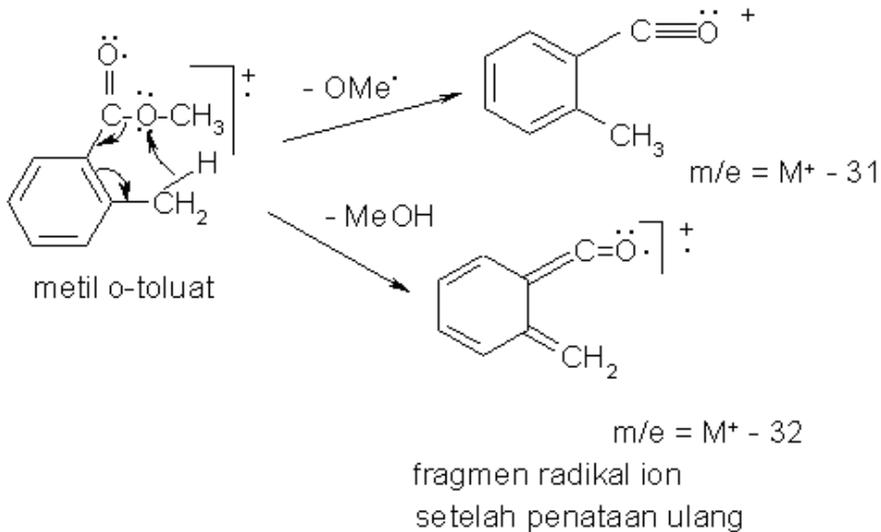
ion metanol ini berenergi tinggi dan segera mengalami fragmentasi menjadi ion-ion fragmen, molekul atau radikal seperti yang digambarkan di bawah ini; ada tiga reaksi pada fragmentasi ion metanol ini, yang dapat digambarkan sebagai diagram pada Gambar 5 sebagai reaksi A, B, dan C.



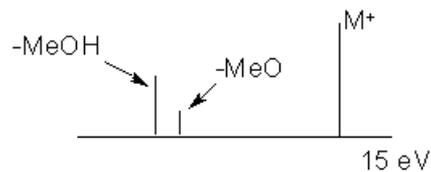
Pada spektrum massa metanol, terdapat tiga peak utama pada m/e 29, 31, dan 32. Struktur fragmen sering dapat disimpulkan dari massa mereka. Peak M^+ metanol berasal dari hilangnya satu elektron, merupakan peak ion molekul di mana nilai m/e -nya adalah massa molekul (BM). Peak pada 31, timbul dari hilangnya sebuah atom H, misalnya disebut reaksi A; peak 29 berasal dari ion yang telah kehilangan dua H, disebut reaksi B; sedangkan peak 15, timbul dari lepasnya OH dari ion molekul, reaksi C sesuai dengan diagram pada Gambar 5. Pada diagram, reaksi A terjadi karena energi aktivasi pemutusan A lebih kecil dari energi aktivasi B; dan frekuensi reaksi A lebih besar dari frekuensi B; sehingga reaksi A selalu terjadi. Frekuensi reaksi A juga lebih besar dari frekuensi reaksi C; energi aktivasi A lebih besar dari energi aktivasi pemutusan C, kedua reaksi A dan C mengalami persaingan. Bila energi ion lebih kecil dari E_x , maka hanya reaksi C saja yang terjadi; tetapi jika energi ion lebih besar dari E_x , maka reaksi A yang akan terjadi. Untuk reaksi B akan terjadi kalau energi ion sangat tinggi tetapi frekuensinya lebih rendah dari reaksi A dan C.

Reaksi dengan frekuensi tinggi biasanya terjadi pada fragmentasi pemutusan ikatan ion fragmen, sedangkan yang berfrekuensi

rendah umumnya terdapat pada ion fragmen yang mengalami fragmentasi tetapi didahului dengan penataan ulang. Contoh fragmentasi pada ion metil *o*-toluat sebagai berikut:



Pada spektra 20 eV, ($M^+ - 31$) dan $M^+ - 32$), kelimpahannya sama sedangkan pada spektra 15 eV, kelimpahan ($M^+ - 32$) > dari ($M^+ - 31$)

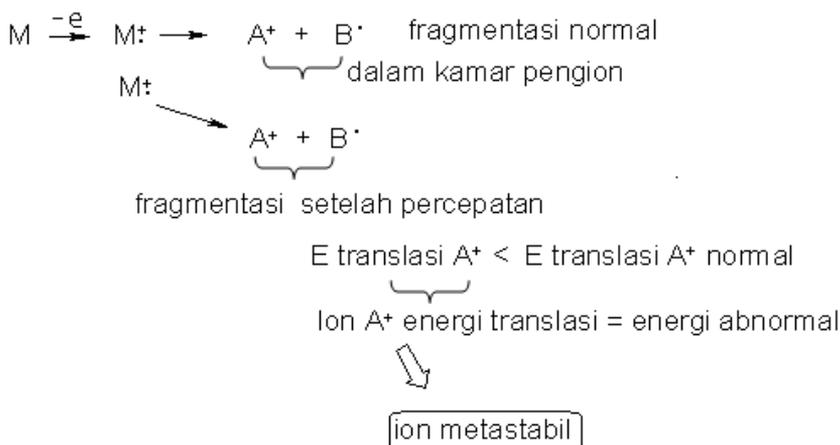


Dapatkah terjadi fragmen lain? Misalnya molekul itu melepas H^+ , sehingga dihasilkan radikal $[\text{CH}_3\text{O}]^\bullet$? Hal itu mungkin saja, tetapi tidak dapat diketahui, karena hanya partikel bermuatan positif saja yang dapat dideteksi.

Ion metastabil

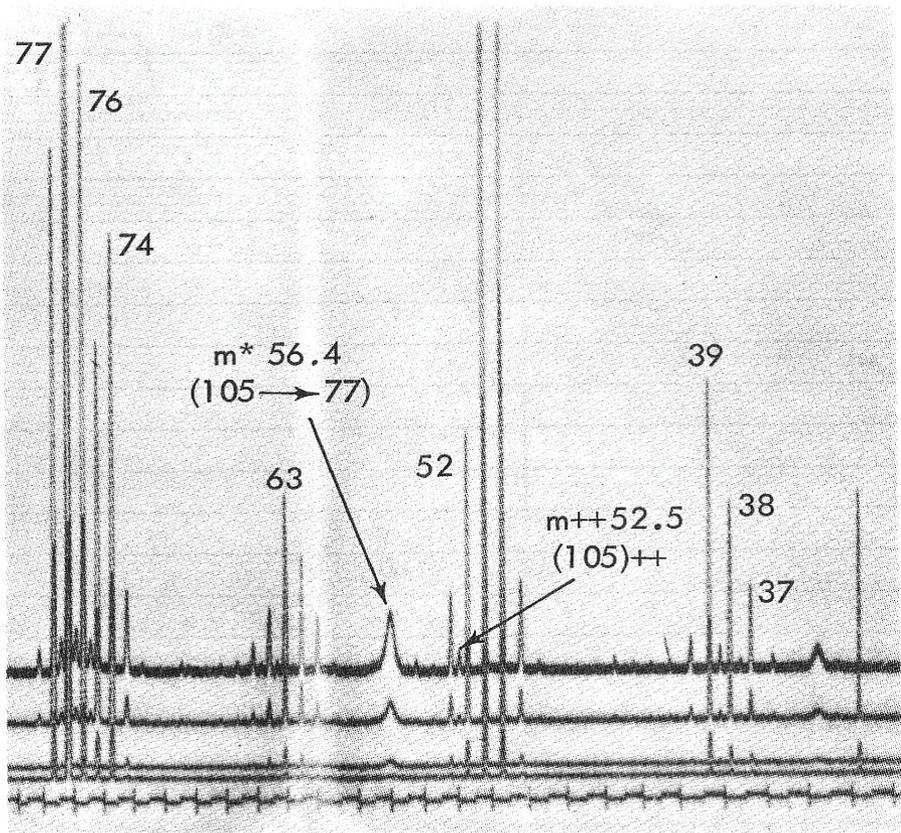
Di dalam kamar pengion, ion molekul senyawa organik akan mengalami penguraian dan atau stabil. Waktu hidup dari ion

molekul yang stabil hanya berkisar 10^{-5} detik, dan dalam perjalanan menuju kolektor, beberapa ion molekul mengalami penguraian sebagai berikut:



Molekul organik setelah mengalami ionisasi oleh tembakan elektron dalam ruang/kamar pengion, menjadi ion molekul. Ion molekul mengalami fragmentasi juga masih dalam kamar pengion, fragmentasi ini terjadi secara normal. Sebagian kecil ion molekul ada yang mengalami fragmentasi di luar kamar pengion (setelah daerah percepatan), A^+ hasil fragmentasi mempunyai energi translasi $<$ dari energi translasi A^+ yang terfragmentasi normal. Ion A^+ hasil fragmentasi di luar kamar pengion ini disebut dengan ion metastabil. Ion metastabil dalam analisator, karena energi kinetiknya abnormal muncul sebagai latar belakang, dan tidak akan ditemukan dalam spektrum pada m/e yang normal; massa ion metastabil sama dengan massa ion normal, tetapi karena energi translasinya lebih kecil dari energi ion normal, ion metastabil lebih mudah dibelokkan oleh analisator, dia akan muncul pada spektrum membentuk puncak melebar dengan intensitas rendah pada m/e bukan bilangan

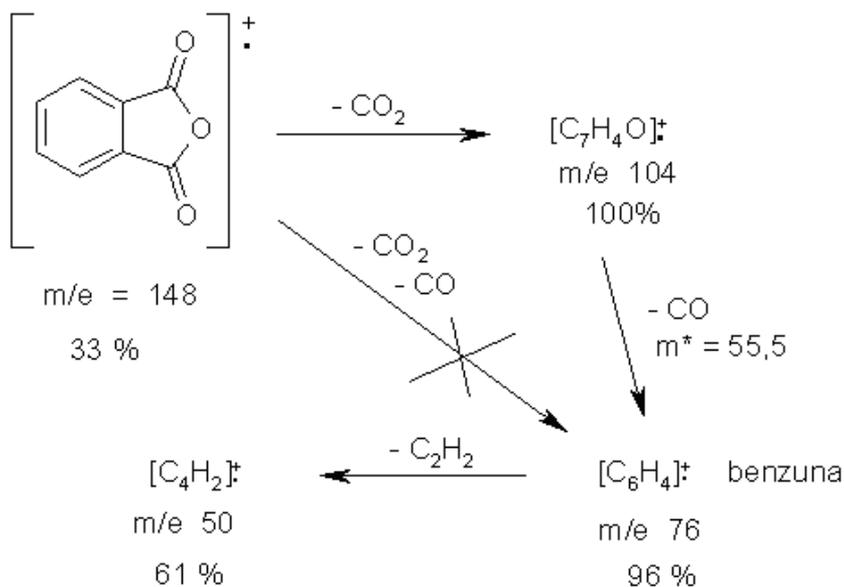
bulat, biasanya lebih besar (0,1 - 0,4) dari persamaan $m^* = (m_2)^2/m_1$, dengan m_1 = massa fragmen induk, m_2 = massa fragmen anak. Terbentuknya puncak lebar dari m^* , kemungkinan karena energi untuk pemutusan ikatan diubah menjadi energi kinetik tambahan dengan tetapan kecepatan penguraian/pemutusan hanya $10^4 - 10^6$ per detik, perbedaan energi internal dan energi penguraian kecil; jumlah ion-ion dengan energi ini sedikit. Contoh spektrum massa yang menghasilkan puncak metastabil dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Spektrum massa yang mengandung puncak metastabil M^*

Adanya puncak metastabil, m^* dalam spektrum massa, menunjang adanya hubungan m_1 dan m_2 ; walaupun tidak adanya m^* , bukan bukti untuk menolak hubungan fragmentasi.

Contoh senyawa yang spektrum massanya menghasilkan puncak metastabil adalah anhidrida ftalat, pola fragmentasinya ditunjukkan pada Gambar 7.



Gambar 7. Contoh pola fragmentasi senyawa anhidrida ftalat yang menghasilkan m^*

Pada spektrometer massa berfokus ganda, daerah yang menghasilkan ion metastabil adalah antara sumber ion dan analisator elektrostatis, antara analisator elektrostatis dan magnetik, dan antara analisator magnetik dan kolektor.

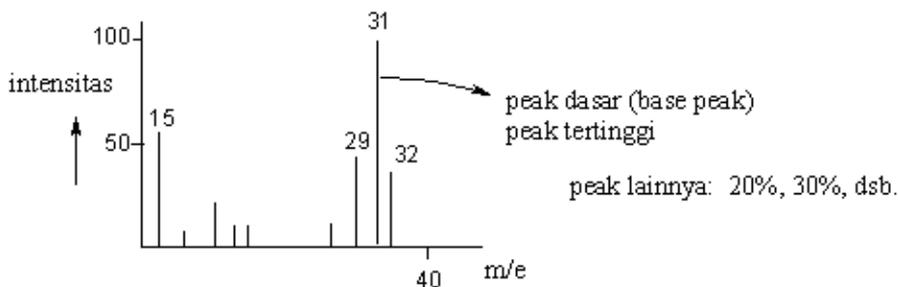
Penjelasan Spektrum massa

Pada spektrum massa akan dijumpai intensitas yang tinggi dari M^+ , hal ini terjadi karena pemutusan termudah dari ion ini, merupakan proses berenergi tinggi. Tetapi bila terdapat ikatan lemah ($E_0 = 3 - 5 \text{ eV}$), maka ion M^+ akan rendah atau mungkin tidak ada. Pemutusan ikatan M^+ tergantung pada struktur dan gugus fungsi dalam molekul organik yang menghasilkan seberapa besar intensitas fragmen yang dihasilkan dari hasil pemutusan tersebut (Tabel 2).

Tabel 2. Hubungan kelimpahan M^+ pada spektrum massa dengan struktur

Kuat	Medium	Lemah/tidak ada
Ar-H	Olefin terkonjugasi	Alifatik rantai panjang
ArF	Ar.....Br	Alkana bercabang
ArCl	Ar....I	Alkohol alifatik tersier
ArCN	ArCO.....R	Bromida alifatik tersier
ArNH ₂	ArCH ₂Cl	Yodida alifatik tersier

Intensitas kuat menyatakan bahwa tinggi *peak*/puncak ion fragmen lebih dari 30% dari puncak dasar (*base peak*), intensitas lemah menyatakan tinggi puncak hanya beberapa % (Gambar 8). Jika fragmentasi terdapat dua atau lebih dari reaksi yang bersaing, maka hanya proses fragmentasi dengan energi aktivasi pemutusan terendah yang akan menghasilkan m^* (puncak metastabil). Jika pada radikal ion molekul fragmentasinya melibatkan dua atau lebih cara peruraian, pada spektrum akan memunculkan m/e fragmen hasil pemutusan ikatan dengan energi terendah, dan mungkin satu-satunya proses primer jika faktor frekuensinya tinggi.

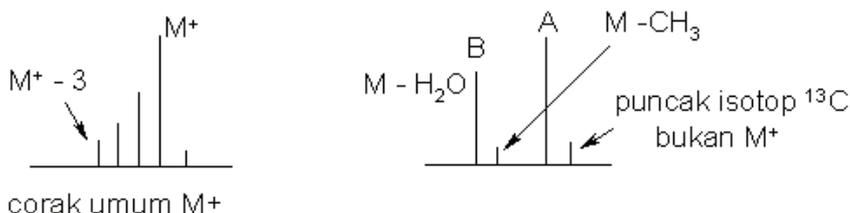


Gambar 8. Spektrum massa metanol

Puncak ion molekul (M^+)

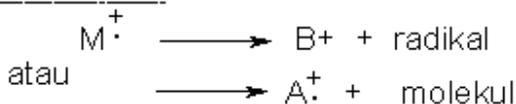
Puncak ion molekul (M^+ , M_r) berada paling kanan pada spektrum massa, tetapi ada beberapa puncak lain di sekitarnya yang bukan berasal dari isotop. Bila hal ini terjadi maka perlu dipertanyakan apakah sampel yang dianalisis itu murni atau tidak; bila senyawa itu yakin murni maka energi berkas elektron dikurangi, agar intensitas puncak ion molekul tampak menguat; atau naikan jumlah sampel murni; atau naikan waktu sampel berada dalam ruang pengion dengan cara menurunkan tegangan pendorong ion. Kemudian dapat juga sukar mengenali M^+ , misal puncak ion molekul itu terlihat lemah, bahkan tidak terlihat. Bila terjadi yang seperti ini, agar puncak ion molekul dapat dikenal dengan pasti, maka perlu dilakukan hal-hal berikut: mungkin perlu menggunakan spektrometer massa dengan kepekaan tinggi; atau jumlah sampel yang dianalisis ditambah lebih banyak; atau lihat corak fragmentasinya dengan mengikuti beberapa ketentuan yang akan dijelaskan berikut. M^+ terletak di posisi paling kanan pada spektrum, tetapi bila dengan puncak berikutnya berbeda massa 12, yang berasal dari fragmentasi $-CH_2-$ /metilen, fragmentasi dari ion molekul seperti ini hampir tidak pernah terjadi, karena metilen merupakan gugus netral yang berenergi tinggi; bila molekul terdiri dari atom: C, H, O, dan N maka

kehilangan massa 5 – 15 unit dari ion molekuler, tidak akan terjadi; sedangkan bila kehilangan massa 3 – 5 unit mungkin disebabkan dehidrogenasi pada sistem pemasukan sampel. Tetapi perlu juga menjadi perhatian, bila ion molekuler mengalami fragmentasi gugus metil menghasilkan m/e A dan fragmentasi air menghasilkan m/e B, maka A bukanlah ion molekuler walaupun selisih puncak A dan B adalah 3 unit massa.

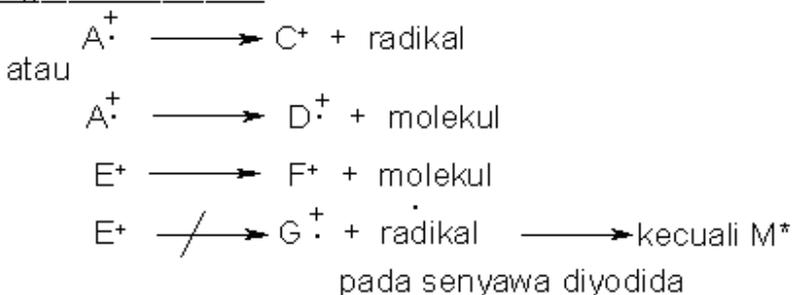


Dalam penentuan M^+ perlu juga diperhatikan aturan nitrogen dan aturan elektron genap. Aturan nitrogen menyatakan bila senyawa terdiri dari atom-atom C, H, dan O maka M_r -nya genap, dan bila terdapat N maka jumlah nitrogen juga harus genap, sedangkan bila M_r ganjil, maka jumlah N juga harus ganjil; kemudian bila ion molekuler kehilangan radikal, misalnya radikal metil atau radikal metoksi, maka ion fragmen mempunyai massa ganjil; sedangkan bila dilepaskan molekul netral, misalnya H_2O , HCN, olefin maka ion fragmen mempunyai massa genap. Aturan elektron genap menyatakan bahwa ion berelektron ganjil akan melepaskan radikal dan atau molekul dengan elektron genap; sedangkan ion berelektron genap tidak akan melepaskan radikal, karena melepaskan radikal diperlukan energi tinggi. Secara ringkas aturan elektron genap dapat dilihat pada ringkasan berikut:

ion molekul



fragmen radikal ion



fragmentasi 2 x - radikal yod dari
ion molekul

Penentuan rumus molekul

Rumus molekul senyawa organik dapat ditentukan menggunakan spektrometer beresolusi tinggi, atau ditentukan dari spektrum massa yang dibuat menggunakan spektrometer massa biasa tetapi intensitas puncak ion molekulnya pada spektrum harus cukup tinggi, 70 -100 %. Nilai massa ion molekul selanjutnya digunakan untuk menentukan rumus molekul senyawa dengan melihat tabel yang berisi berbagai rumus molekul sesuai dengan massa dari ion molekul. Dalam tabel tersebut, juga tercantum intensitas M+1 dan M+2 dari setiap rumus molekul yang memiliki massa tertentu. Penentuan rumus molekul harus sesuai intensitas M+1 dan M+2 antara data spektrum sampel dan tabel; juga harus diperhatikan corak spektrum massanya, apakah terdapat Cl atau Br. Intensitas % (M + 1) dalam perhitungan = $100 \{(M + 1)/M\} \approx 1,1 \times \text{jumlah atom C} + 0,36 \Sigma \text{ atom N}$; intensitas % (M + 2) = $100 \{(M + 2)/M\} \approx (1,1 \times \Sigma \text{ atom C})^2 / 200 + 0,20 \Sigma \text{ atom C}$

Contoh:

<u>m/e</u>	<u>% intensitas</u>
150 (M)	100
151 (M+1)	10,2
152 (M+2)	0,8

Jawab:

Dari perbandingan % intensitas (M) dengan (M+1) maka jumlah atom C dalam molekul tersebut ~ 10 C.

m/e 150 merupakan puncak ion molekul = Mr

% intensitas (M+2) menunjukkan dalam molekul tidak ada halogen juga tidak ada S (Ar 32).

Pada Tabel dengan massa (Mr) = 150, cari intensitas (M+1) dengan harga 9,0 – 11,0

Rumus molekul	M+1	M+2
$C_7H_{10}N_4$	9,25	0,38
$C_8H_8NO_2$	9,23	0,78
$C_8H_{10}N_2O$	9,61	0,61
$C_8H_{12}N_3$	9,98	0,45
$C_9H_{10}O_2$	9,96	0,84
$C_9H_{12}NO$	10,34	0,68
$C_9H_{14}N_2$	10,71	0,52

Untuk menentukan rumus molekul, dari tabel di atas, perhatikan aturan nitrogen, $M+ = 150$ (genap), berarti bila dalam molekul terdapat nitrogen, jumlah nitrogen dalam molekul harus genap. Jadi dengan % intensitas (M+1) = 10,2 dan jumlah nitrogen genap yang terpilih sementara adalah rumus molekul: $C_8H_{10}N_2O$ dan $C_9H_{10}O_2$. Dari dua pilihan ini dipilih % intensitas (M+2) yang paling mendekati 0,8; dari data ini maka rumus molekul yang sesuai dengan data spektrum massa adalah $C_9H_{10}O_2$.

Jika senyawa organik yang dianalisis mengandung unsur/atom lain selain C, H, O, N maka tetapkan dulu jenis dan jumlah unsur tersebut lalu kurangkan terhadap Mr-nya, selanjutnya komposisi sisa molekul ditetapkan seperti di atas.

Penggunaan rumus molekul

Rumus molekul dapat digunakan untuk menghitung indeks derajat ketidakejenuhan (setara ikatan rangkap= *double bond equivalents*) suatu molekul yang terdiri dari unsur-unsur C, H, O, N, S, halogen dengan rumus:

$$\text{Indeks} = \text{DBE} = \text{jumlah atom C} - \frac{\text{jumlah atom H}}{2} - \frac{\text{jumlah atom halogen}}{2} + \frac{\text{jumlah atom N}}{2} + 1$$

Contoh:

Hitung DBE senyawa dengan rumus molekul $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$!

Jawab:

$$\text{DBE} = 7 - 7/2 + 1/2 + 1 = 5$$

Atom bervalensi 2, oksigen dan belerang tidak dihitung dengan persamaan di atas.

Penentuan DBE dapat juga menggunakan persamaan berikut:

$$\alpha_I \beta_{II} \gamma_{III} \delta_{IV}, \text{ DBE} = \text{IV} - \text{I}/2 + \text{III}/2 + 1$$

α = H, D, atau halogen (atom valensi 1)

B = O, S, atau atom lain (atom valensi 2)

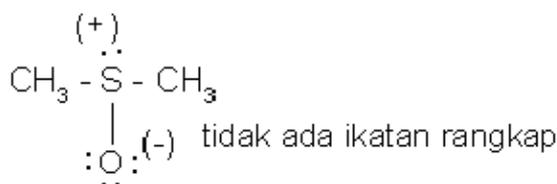
γ = N, P, atau atom lain (atom valensi 3)

δ = C, Si, atau atom lain (atom valensi 4)

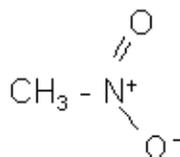
I, II, III, IV = jumlah atom bervalensi 1, 2, 3, 4

Contoh: dimetil sulfoksida

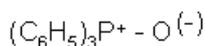
a) indeks: 0



b) nitrometana, indeks = 1

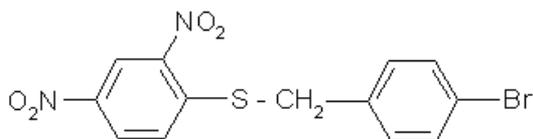


c) trifenilfosfin, P valensi 3
indeks = 12



d) $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4\text{BrS}$.

$$\text{indeks} = 13 - 10/2 + 2/2 + 1 = 10$$



benzena:

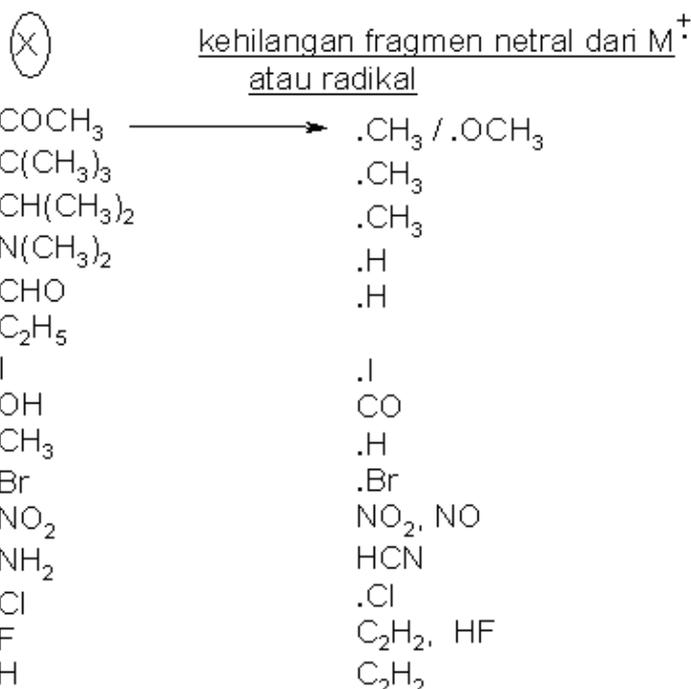
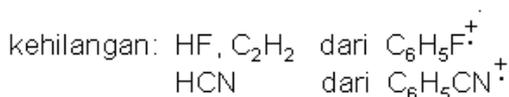
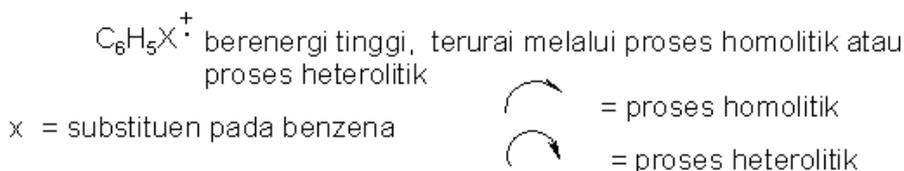
$$\text{indeks} = 4 \quad (\text{cincin } 1 + 3 \text{ ikatan rangkap})$$

Reaksi-reaksi ion dalam fasa gas

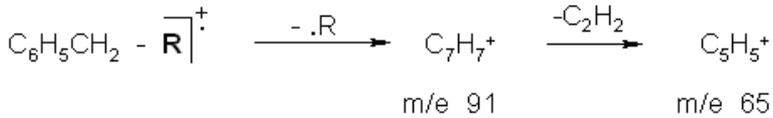
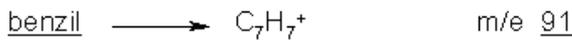
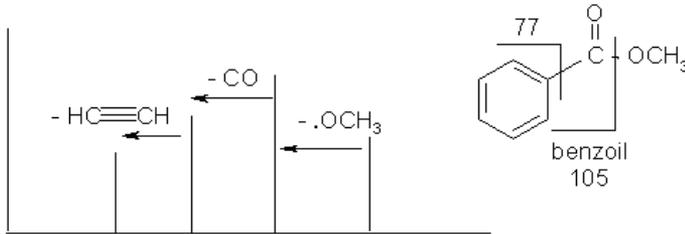
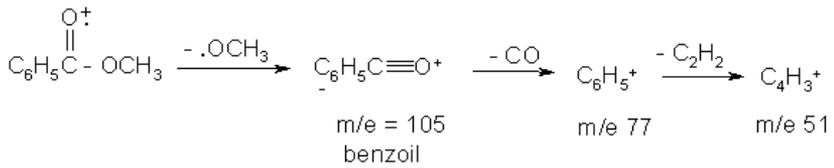
Fragmentasi/penguraian ion dalam spektrometri massa merupakan reaksi yang terbanyak. Terjadinya fragmentasi pada radikal ion molekul tergantung pada gugus fungsi dan struktur molekul. Berikut ini akan dijelaskan fragmentasi radikal ion dari senyawa aromatik, senyawa organik yang mempunyai percabangan karbon, hetero atom, karbonil.

a. Aromatik

Senyawa aromatik monosubstituen yang tertembak berkas elektron berenergi tinggi akan menjadi radikal ion, selanjutnya radikal ion mengalami fragmentasi yang fragmentasinya digambarkan sebagai berikut:

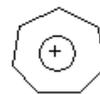


Corak fragmentasi:

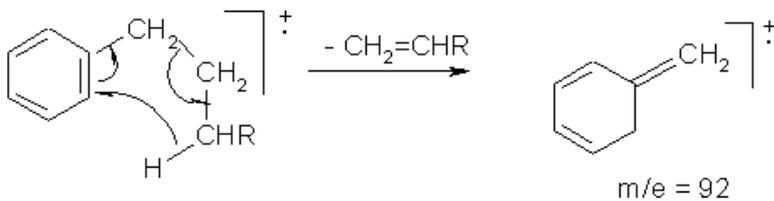


R = Br, ikatan lemah: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$

R = H, ikatan kuat \longrightarrow ion tropilium $\text{m/e } 91$

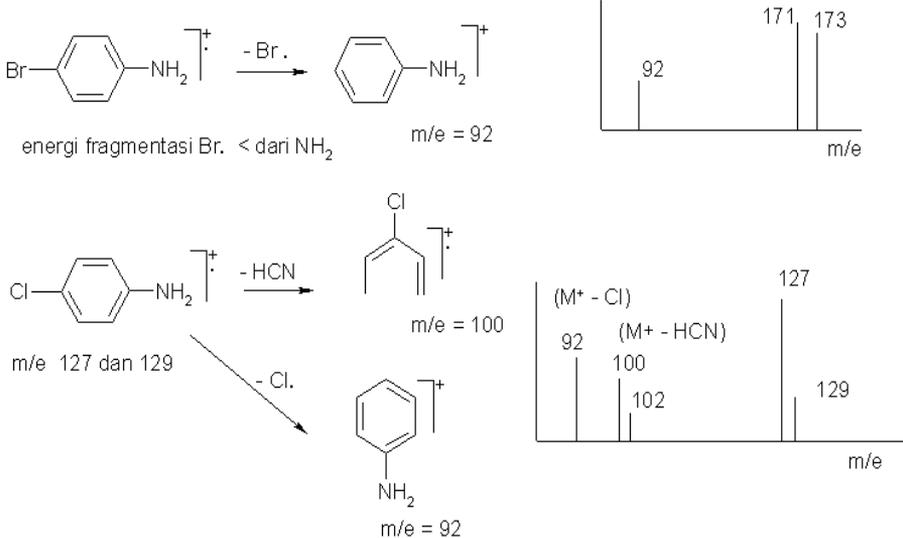


R > 2C (alkil):



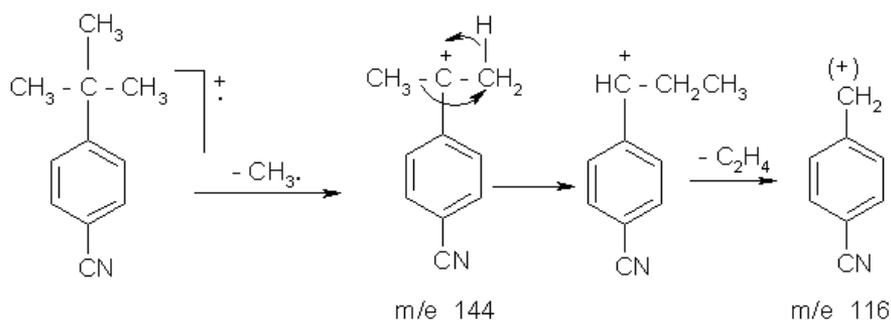
m/e	77	$C_6H_5^+$
	78	$C_6H_6^+$
	79	$C_6H_7^+$

Pada senyawa aromatik disubstitusi, ada beberapa reaksi fragmentasi yang dapat terjadi tergantung pada jenis dan posisi substituen. Reaksi fragmentasi pada dua substituen akan mengalami persaingan, substituen yang memiliki energi fragmentasi yang lebih kecil akan terfragmentasi paling banyak, sedangkan bila energi fragmentasinya hampir sama, kedua substituen akan terfragmentasi hampir sama banyak, sebagaimana terlihat pada reaksi dan spektrum massa dari p-bromo anilina dan p-kloro anilina dan p-kloro anilina dan p-klororomo anilina dan p-kloro anilina dan p-kloro anilina dan p-kloro anilina dan p-kloro anilina berikut:



energi elektron: 12 - 20 eV, tidak memungkinkan fragmentasi sekunder dan bertingkat

Contoh fragmentasi berikut dari senyawa aromatik disubstitusi, gugus sianida merupakan gugus penarik elektron, sedangkan tersier butil merupakan alkil bercabang. Energi fragmentasi pada alkil bercabang lebih kecil dari gugus sianida

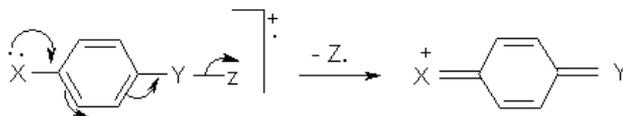


Fragmentasi dipengaruhi oleh efek resonansi. Jenis dan posisi substituen dalam senyawa aromatik berpengaruh terhadap cara fragmentasi. Bila disubstituen posisinya para/orto, dan salah satu atau kedua substituen mempunyai pasangan elektron bebas yang dapat didonorkan ke aromatik, maka fragmentasi akan dipermudah sebagai pengaruh dari resonansi elektron yang terlihat pada reaksi fragmentasi berikut:

a) Efek resonansi

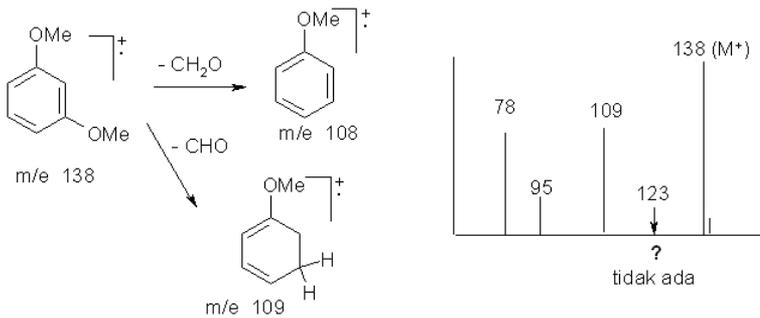
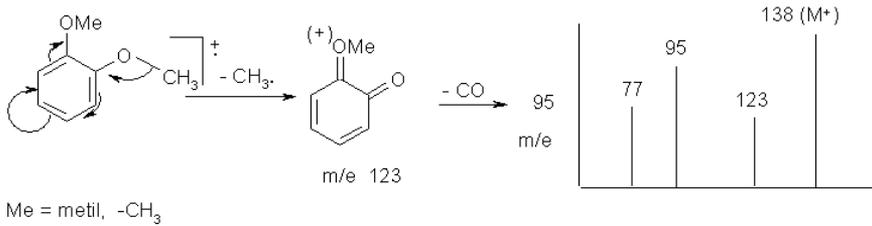
adanya gugus pendonor/pemberi elektron, misalnya: $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, NHCH_3 , OCH_3 , SCH_3 , OH

o/p



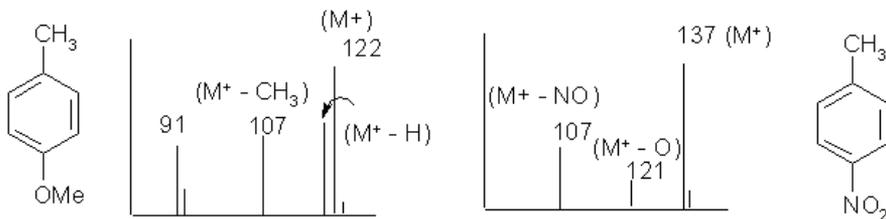
X = gugus pendonor elektron

Contoh : o-dimetoksi benzena dan m-dimetoksi benzena



Dari fragmentasi dan spektrum o-dimetoksi benzena dan m-dimetoksi benzena, adanya resonansi dari gugus pendonor elektron, mempermudah fragmentasi gugus radikal metil dari metoksi yang berada pada posisi orto, sedangkan pada posisi meta, gugus pendonor elektron tidak berpengaruh pada fragmentasi yang dipengaruhi oleh efek resonansi, sehingga pada spektrum massa m-dimetoksi benzena tidak menunjukkan adanya puncak pada m/e 123.

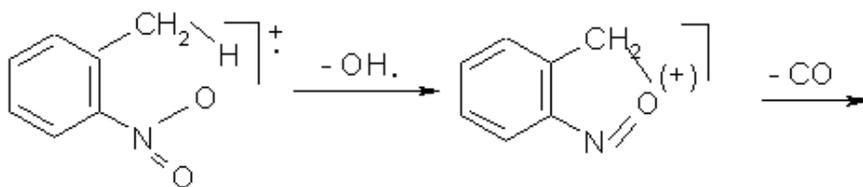
Adanya gugus penarik elektron yang posisinya orto/para, misal NO_2 , COR, COOR akan menghambat fragmentasi Z, menyulitkan gugus lainnya untuk fragmentasi. Sebagai perbandingan adanya gugus pendonor elektron dan penarik elektron dapat dilihat pada spektrum massa dari p-metoksitoluen dan p-nitrotoluen.



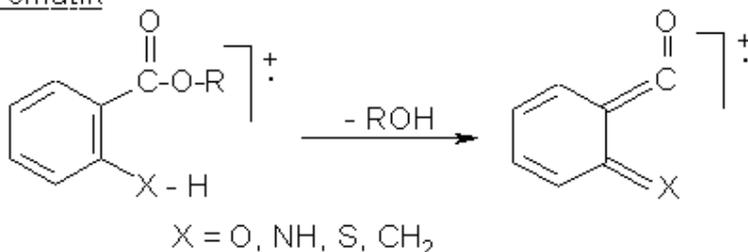
Pada *p*-nitrotoluen tidak ada massa dari fragmen ($M^+ - H$) dan ($M^+ - CH_3$), hanya ada massa fragmendari ($M^+ - O$) dan ($M^+ - NO$). Jadi adanya gugus penarik elektron akan mempersulit fragmentasi gugus kedua yang terdapat pada disubstituen benzena, yang terfragmentasi adalah gugus penarik elektronnya.

Disubstituen yang posisi gugusnya orto selain mengalami efek resonansi juga dapat mengalami efek orto. Contoh fragmentasi pada *o*-nitrotoluen dan ester aromatik berikut:

Efek orto



ester aromatik

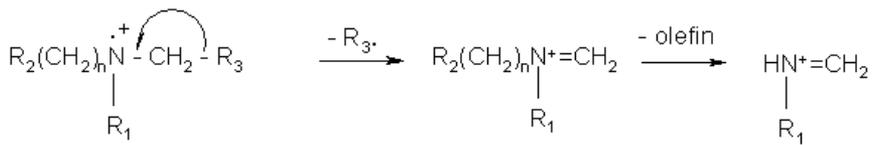


b. Senyawa alifatik

Fragmentasi pada senyawa alifatik terjadi melalui pemutusan ikatan kovalen tunggal primer, secara pemutusan homolisis dan

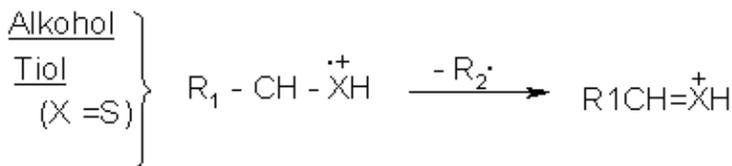
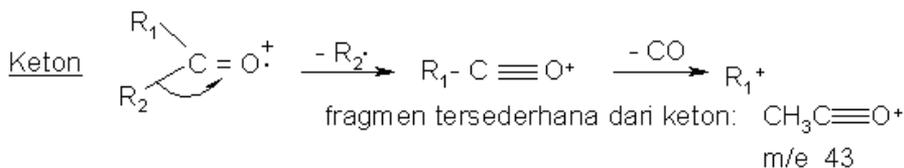
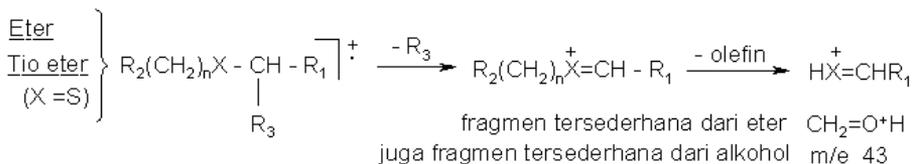
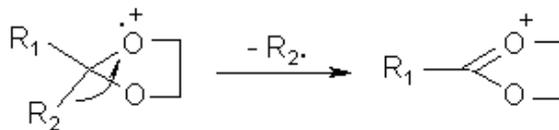
terjadi pada ikatan yang terlemah. Yang akan dibahas adalah senyawa alifatik yang mengandung gugus amina,

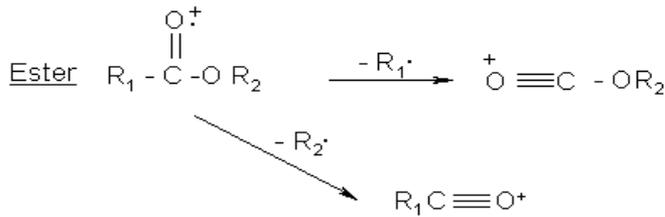
Amina



fragmen amina tersederhana: $\text{CH}_2 = \text{N}^+ \text{H}_2$ m/e 30

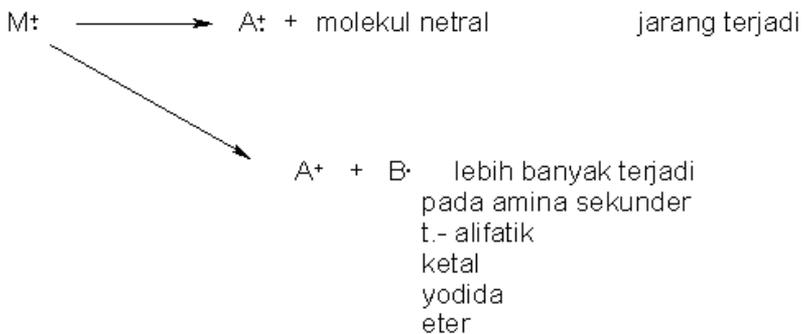
Ketal



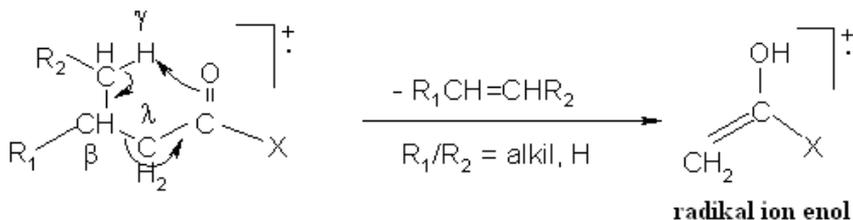


Hidrokarbon fragmen tersederhana: $C_2H_5^+$ m/e 29

Reaksi penyusunan ulang



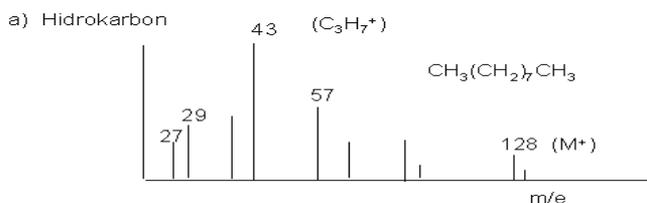
Terjadinya reaksi penyusunan ulang, jika energi pemutusan besar, sering terjadi pada senyawa yang mengandung gugus karbonil dan hidrogen γ , dikenal dengan nama reaksi penyusunan ulang McLafferty. Setelah menjalani reaksi penyusunan ulang, terjadi pemutusan ikatan yang menghasilkan fragmen radikal ion enol dan olefin.



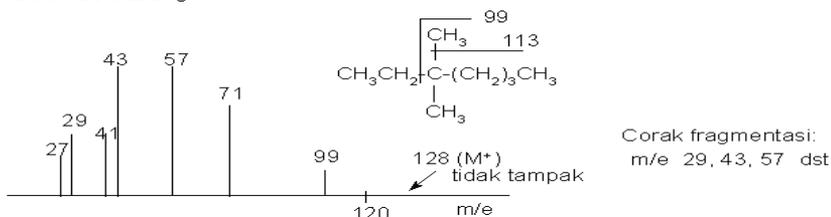
Gugus yang mengandung karbonil	X	m/e
aldehida	H	44
keton (metil)	CH ₃	58
keton (etil)	C ₂ H ₅	72
asam karboksilat	OH	60
ester (metil)	OCH ₃	74
ester (etil)	OC ₂ H ₅	88
amida	NH ₂	59

Selain pada senyawa yang berkarbonil, penyusunan ulang hidrogen dapat juga terjadi pada senyawa ester (etil, propil, butil, dsb) + radikal alkoksi; juga pada senyawa alifatik primer, sekunder, tersier.

Spektra hidrokarbon dan beberapa senyawa gugus fungsi tunggal



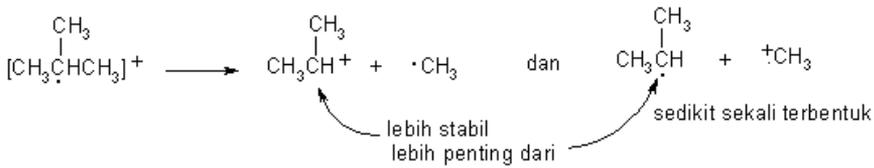
Hidrokarbon bercabang



Efek percabangan

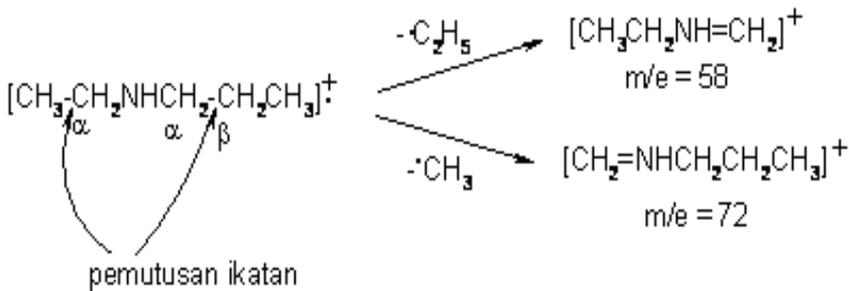
Terbentuknya radikal atau ion pada atom karbon percabangan lebih stabil dibandingkan dengan atom karbon rantai lurus atau ujung rantai karbon. Sedangkan atom karbon percabangan ion

lebih stabil dan lebih penting dibandingkan dengan atom karbon percabangan radikal. Sehingga pada fragmentasi radikal ion 2-metilpropana, ion propil lebih banyak dibandingkan dengan radikal propil.

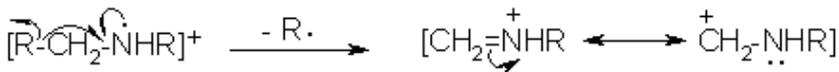


Efek hetero atom atau gugus karbonil

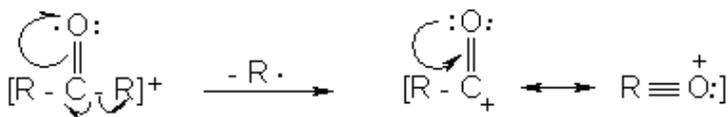
Bila dalam rantai karbon senyawa organik terdapat atom hetero, pemutusan ikatan terjadi pada atom karbon $\alpha - \beta$.



Mengapa pemutusan ikatan terjadi pada C- α ? Hal ini berkaitan dengan kestabilan kation yang terbentuk, yaitu mengalami stabilisasi oleh resonansi seperti ditunjukkan di bawah ini.



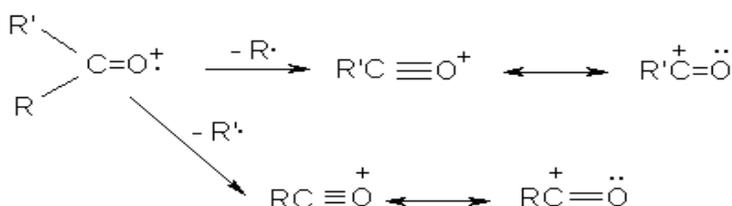
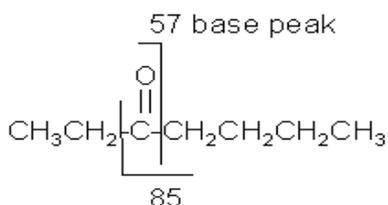
Gugus karbonil:



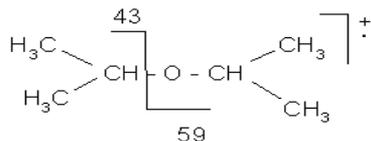
Penstabilan ion oleh resonansi juga terjadi dalam senyawa organik yang mengandung gugus karbonil. Tetapi pemutusan

ikatan dalam senyawa karbonil terjadi antara C gugus karbonil dengan atom karbon di sebelahnya.

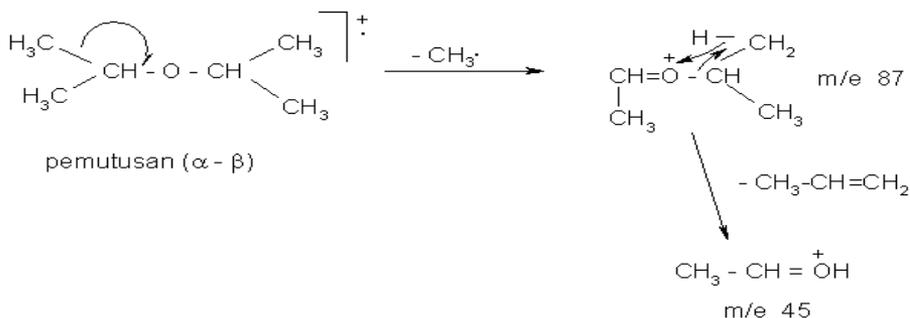
b) Keton



c) Eter, M^+ sangat rendah



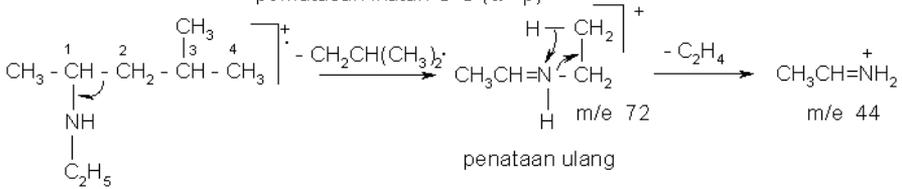
adanya oksigen
 m/e 31, 45, 59, 73



d) Amina

1N \longrightarrow ganjil, M^+ sangat lemah

pemutusan ikatan C-C (α - β)



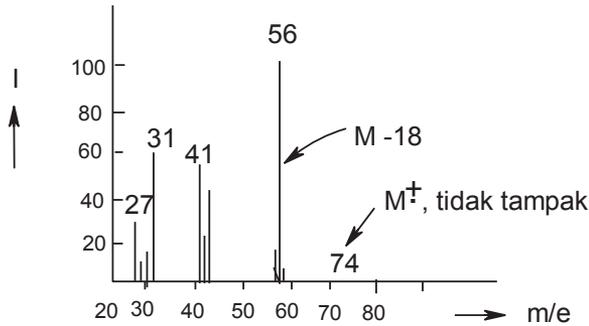
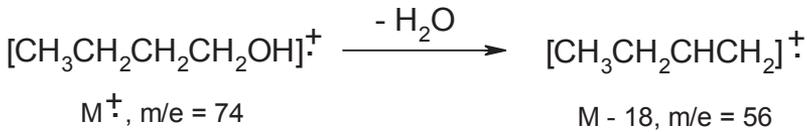
penataan ulang

M^+ , m/e 129

Hilangnya sebuah molekul kecil

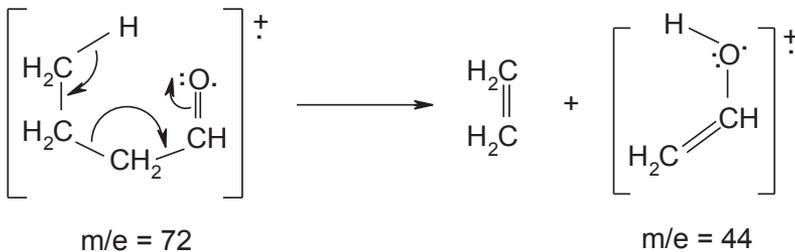
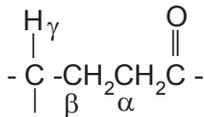
Selain radikal, ion, atau radikal ion yang dihasilkan dalam fragmentasi juga dilepaskan satu molekul kecil, seperti air, karbondioksida, karbonmonoksida, atau suatu alkena dari ion molekulnya. Satu molekul air biasanya berasal dari radikal ion molekul senyawa alkohol; karbondioksida dan karbonmonoksida berasal dari radikal ion molekul suatu anhidrida; sedangkan alkena merupakan hasil penataan ulang McLafferty dari radikal ion molekul senyawa yang mengandung gugus karbonil dan mempunyai hidrogen γ .

Ion molekul alkohol mudah kehilangan H_2O dan menunjukkan suatu peak yang 18 satuan massa lebih kecil dari peak ion molekulnya. Peak ini dirujuk sebagai $M - 18$. Eliminasi air ini demikian mudahnya, sehingga peak ion molekul itu bahkan tidak dijumpai dalam spektrum. Spektrum 1-butanol merupakan spektrum massa yang khas dari suatu alkohol.



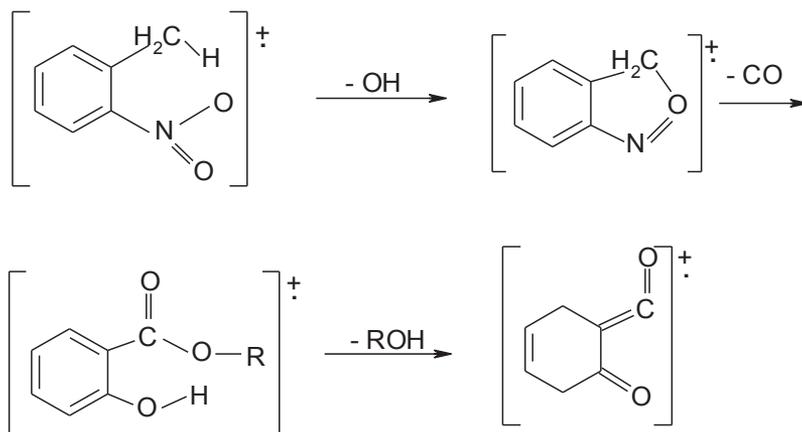
Penataan ulang McLafferty

Sebelum lepasnya satu molekul alkena dari ion molekul, terlebih dahulu terjadi penataan ulang atom-atom yang dikenal dengan penataan ulang McLafferty. Penataan atom ini terjadi umumnya pada senyawa karbonil, misalnya keton atau aldehida, yang mengandung hidrogen γ .



Pemutusan ikatan yang sebelumnya didahului dengan penataan ulang juga dapat terjadi pada senyawa aromatik yang

mengandung disubstitusi orto. Misalnya, pada senyawa aromatik yang mempunyai gugus metil orto terhadap gugus nitro akan dilepaskan gugus OH, sedangkan yang mempunyai gugus ester orto terhadap OH, NH, SH, atau CH₃ akan dilepaskan alkohol.



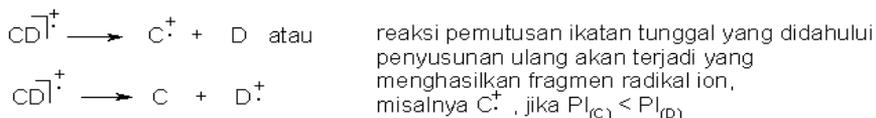
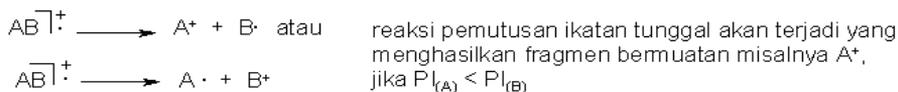
Penentuan struktur molekul senyawa organik dengan hanya mengandalkan spektroskopi massa, belum cukup meyakinkan apabila senyawa organik tersebut merupakan senyawa baru dan atau mempunyai struktur kompleks. Untuk melengkapinya diperlukan data spektroskopi lain, misalnya UV-VIS, IR, dan NMR, dan bila perlu senyawa tersebut dibuat derivatnya.

Aturan Stephenson

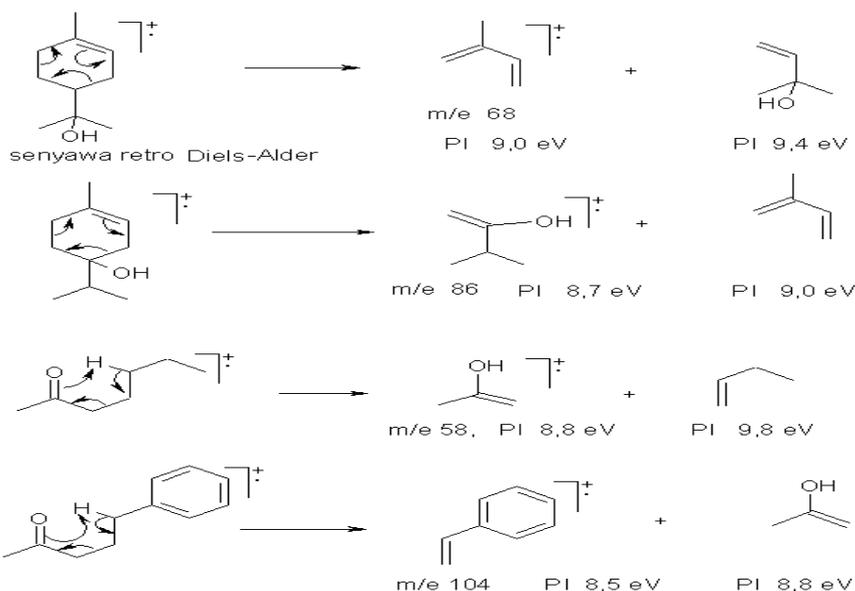
Aturan Stephenson menyatakan bahwa bagian fragmen yang bermuatan jika tipe tertentu fragmentasi terjadi dan fragmen tersebut merupakan suatu perluasan sistem konjugasi yang akan memperkecil potensial ionisasinya (PI).

Fragmentasi ion molekul terjadi melalui reaksi-reaksi yang berbeda. Misalkan pada molekul radikal ion AB, hasil fragmentasi mungkin A⁺ dan B radikal atau A radikal dan B⁺. Reaksi pemutusan ikatan tunggal ini akan terjadi jika potensial ionisasi

(A) lebih kecil dari potensial ionisasi (B), maka fragmen yang bermuatan positif adalah A, hal sebaliknya juga dapat terjadi, fragmen B bermuatan positif jika potensial ionisasi B lebih kecil dari A. Hal yang sama akan terjadi pada reaksi pemutusan ikatan tunggal yang didahului dengan penataan ulang, radikal ion yang terbentuk adalah yang memiliki PI lebih kecil. Secara sederhana aturan Stephenson digambarkan sebagai berikut:



Contoh:



Hasil analisis MS selain dilaporkan dalam bentuk spektrum atau tabel, juga dapat dilaporkan dalam bentuk urutan m/e mulai massa tertinggi (M^+) disertai % intensitasnya; sedangkan bila

diukur menggunakan HRMS (*High Resolution MS*) umumnya yang dilaporkan hanya ion molekular atau ion quasimolekular, seperti contoh berikut:

EIMS m/e (intensitas relatif): 176 (M⁺, 3), 111 (47), 93 (7), 91 (12), 82 (8), 79 (7), 77 (11), 67 (10), 66 (100), 65 (13), 55 (7), 54 (6), 53 (7), 51 (7).

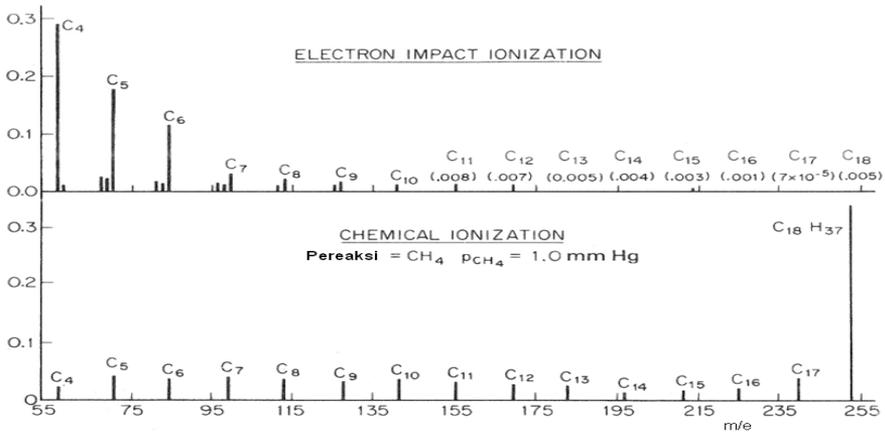
HRMS (CI, M + H) perhitungan untuk C₁₄H₂₄O₄ (H) 257,1750, diperoleh 257,1756.

Jenis spektrometri massa

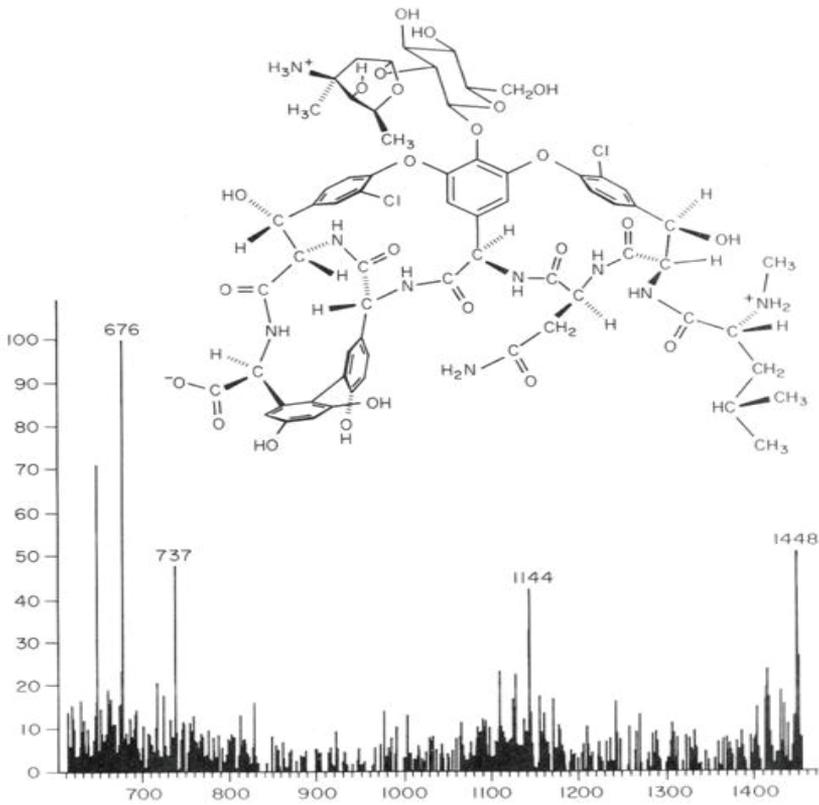
Selain EIMS (*Electron Ionization Spektrometri massa*) yang sudah diuraikan di atas, terdapat jenis spektrometri massa lainnya, yaitu CIMS (*Chemical Ionization Spectrometry Massa*) dan DIMS (*Desorption Ionization Spectrometry Massa*). Dalam CIMS sampel organik diionisasikan dengan H₂-H₃⁺; atau CH₄-CH₅⁺, sedangkan pada DIMS, senyawa organik diionisasikan dengan sinar khusus, sehingga DIMS terbagi lagi sebagai LDMS (ionisasi menggunakan sinar laser), SIMS (*Secondary Ion MS*) (ionisasi sampel organik menggunakan Xe⁺, Cs⁺, Ar⁺), dan FABMS (*Fast Atom Bombardment MS*) (ionisasi sampel organik menggunakan Ar⁰, Xe⁰).

CIMS digunakan bila diinginkan sampel yang dianalisis agar kurang terfragmentasi. Dalam CIMS, sampel gas direaksikan dengan gas pereaksi yang jumlahnya lebih dari 10³ x sampel sehingga diperoleh ion quasi molekular (M+H)⁺. DIMS digunakan bila sampel yang dianalisis bersifat tidak mudah menguap atau tidak stabil. Jumlah sampel dalam DIMS 1 µL larutan sampel. Sampel yang dianalisis berada dalam fasa terkondensasi padat atau cair lalu dibombardir oleh partikel atau sinar.

Contoh spektrum MS dari C₁₈H₃₇ hasil analisis menggunakan CIMS dibandingkan dengan EIMS dapat dilihat pada Gambar 9, dan Gambar 10. contoh spektrum vancomycin senyawa organik yang tidak mudah menguap hasil pengukuran dengan FABMS.



Gambar 9. Perbandingan spektrum C₁₈H₃₇ menggunakan EIMS dan CIMS

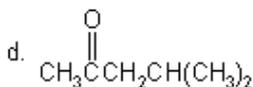
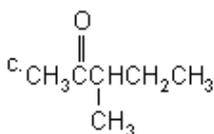
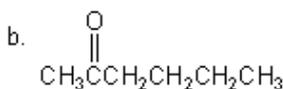
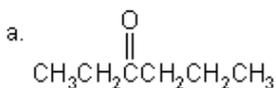


Gambar 10. Spektrum MS vancomysin yang dibuat menggunakan FABMS

Spektrometer massa dapat juga digabungkan dengan gas kromatografi menjadi GC-MS atau dengan likuid kromatografi menjadi LC-MS.

Soal latihan.

1. Hitunglah m/e untuk ion molekul dari senyawa berikut: (a) etana, (b) 1,2-dikloroetana, (c) etanol, (d) p-bromofenol
2. Gambarkan masing-masing spektra massa yang mengandung satu atom Cl dan dua atom Br pada senyawa 1,2-dibromo-1-kloroetana.
3. Apakah ion molekul dan fragmen-fragmen utama yang bermuatan positif yang dihasilkan dari ionisasi: (a) 2-metilpentana, (b) 2,2-dimetilpropana, (c) 1-pentena.
4. Ramalkan nilai m/e untuk produk-produk penataan-ulang McLafferty dari senyawa berikut: (a) 2-pentanon, (b) 3-metilbutanal, (c) propil asetat, (d) etil 3-metilbutanoat.
5. Sarankan struktur dan pola fragmentasi yang dapat menerangkan peak-peak yang dijumpai dalam spektrum massa: (a) benzamida, $m/e = 121, 105, 77$; (b) 5-metil-2-heksanon, $m/e = 71, 58, 43$.
6. Suatu keton ($C_6H_{12}O$) memberikan suatu uji positif iodoform dan menunjukkan puncak-puncak dalam spektrum massa pada nilai $m/e = 100, 85, 57, \text{ dan } 43$. Jelaskan senyawa mana yang cocok dengan data tersebut:



7. Jelaskan bagaimana saudara dapat memperkirakan struktur molekul dari data MS berikut:

m/e	77	78	105	106	107	135	136	137	138
kelimpahan relatif	65	4,3	100	7,7	0,5	0,6	32	2,8	0,2

8. Gambarkan corak spektrum massa ion molekul dari 1-bromo-2,2-dikloroetana !
9. Suatu senyawa menunjukkan pita serapan inframerah yang kuat pada 1715 cm^{-1} . Senyawa ini bereaksi dengan semikarbazida membentuk satu senyawa dengan titik leleh $89-90^\circ\text{C}$, dan pada spektrum massa menunjukkan hal berikut:

<u>m/e</u>	<u>% tinggi puncak</u>	<u>m/e</u>	<u>% tinggi puncak</u>
41	44	85	66
42	8	100	12
43	10	113	6
55	10	142	12
57	100		
58	58		
71	6		puncak metastabil pada 38,3

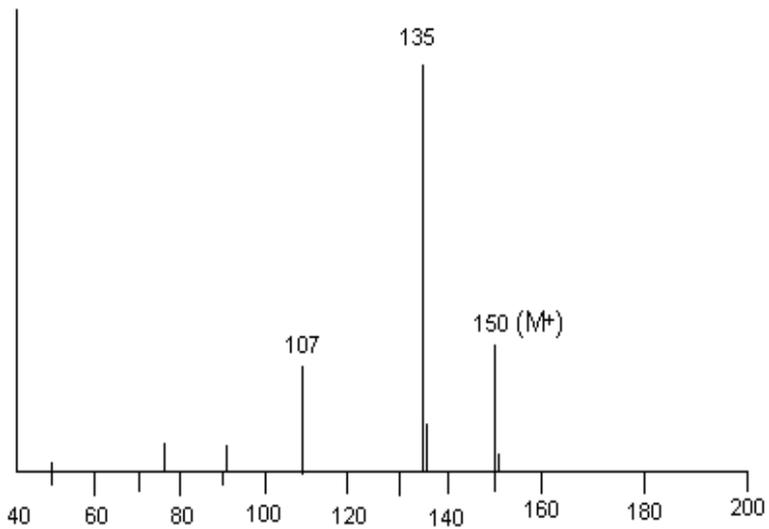
Uraikan jawaban saudara untuk menetapkan struktur senyawa dengan data di atas!

10. Spektrum inframerah senyawa ini mengandung pita karbonil pada 1830 cm^{-1} . Spektrum NMR mengandung singlet pada δ 7,34 ppm. ^{13}C -NMR mengandung sinyal di antaranya terdapat pada daerah δ 100-200 ppm. Puncak-puncak penting dari senyawa ini adalah sbb. dan terdapat puncak metastabil pada 44,5 dan 62,6. Tentukan struktur senyawa ini !

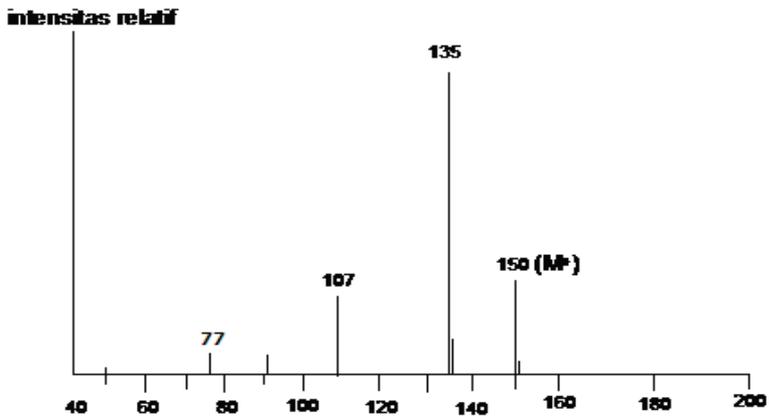
m/e	%
63	48
64	100
92	56,5
136	75,5
137	6,1
138	0,8

11. Jelaskan bagaimana struktur molekul dari senyawa ini ditentukan berdasarkan spektrum massa berikut, lengkapi dengan fragmentasinya:

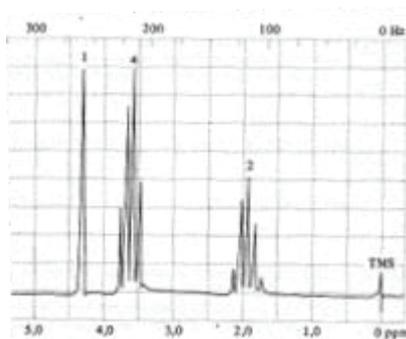
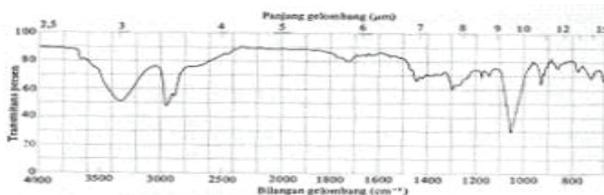
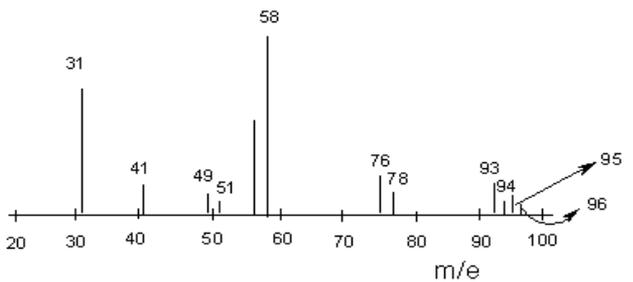
intensitas relatif



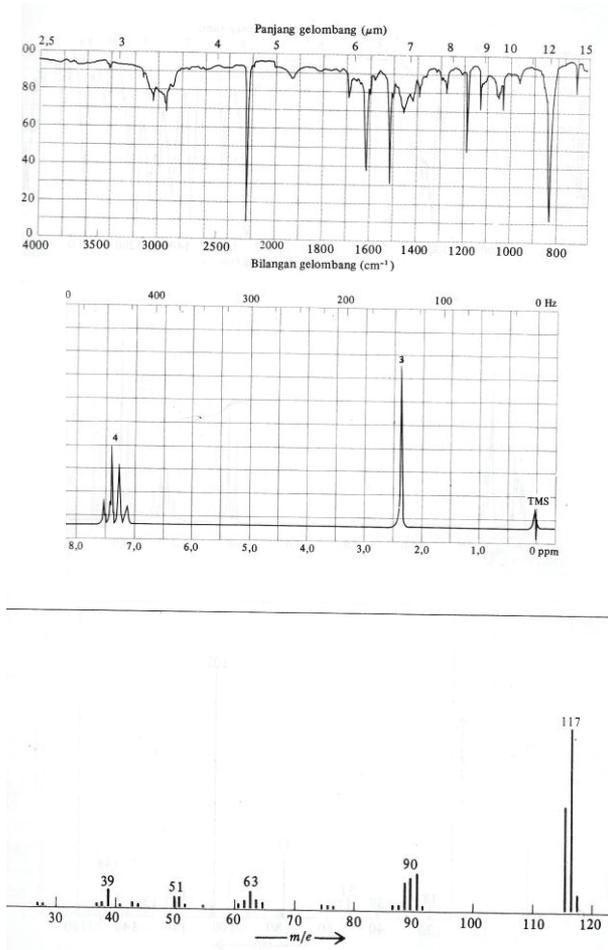
12. Jelaskan bagaimana struktur molekul dari senyawa ini ditentukan berdasarkan spektrum massa berikut, lengkapi dengan fragmentasinya:



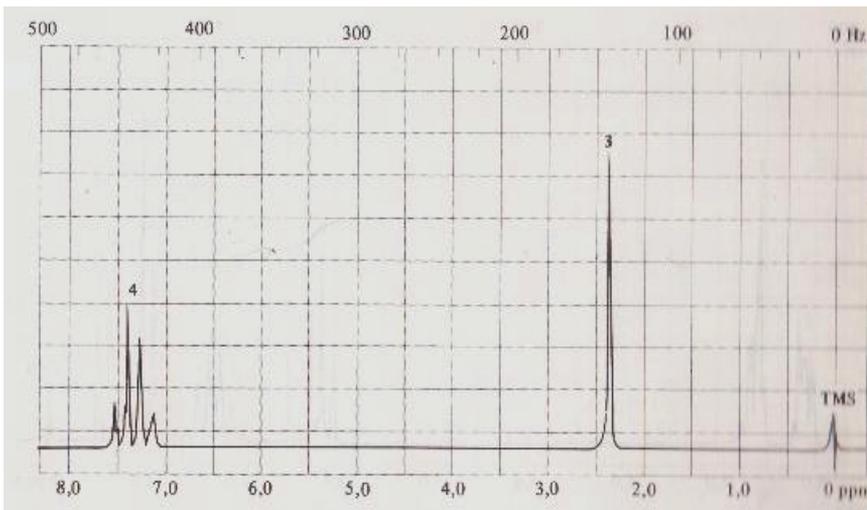
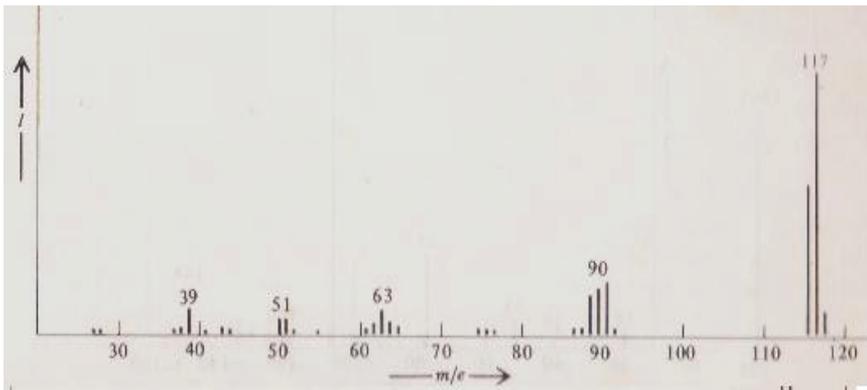
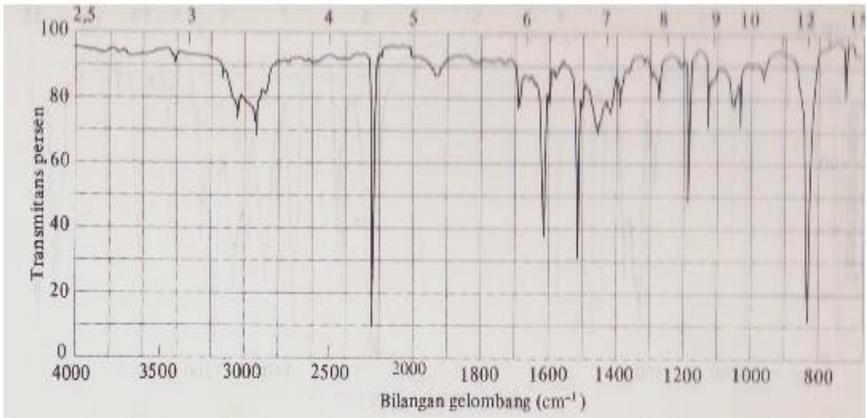
13. Jelaskan bagaimana struktur molekul dari senyawa ditentukan berdasarkan spektrum IR, $^1\text{H-NMR}$ berikut, dan spektrum massa, lengkapi dengan fragmentasinya:



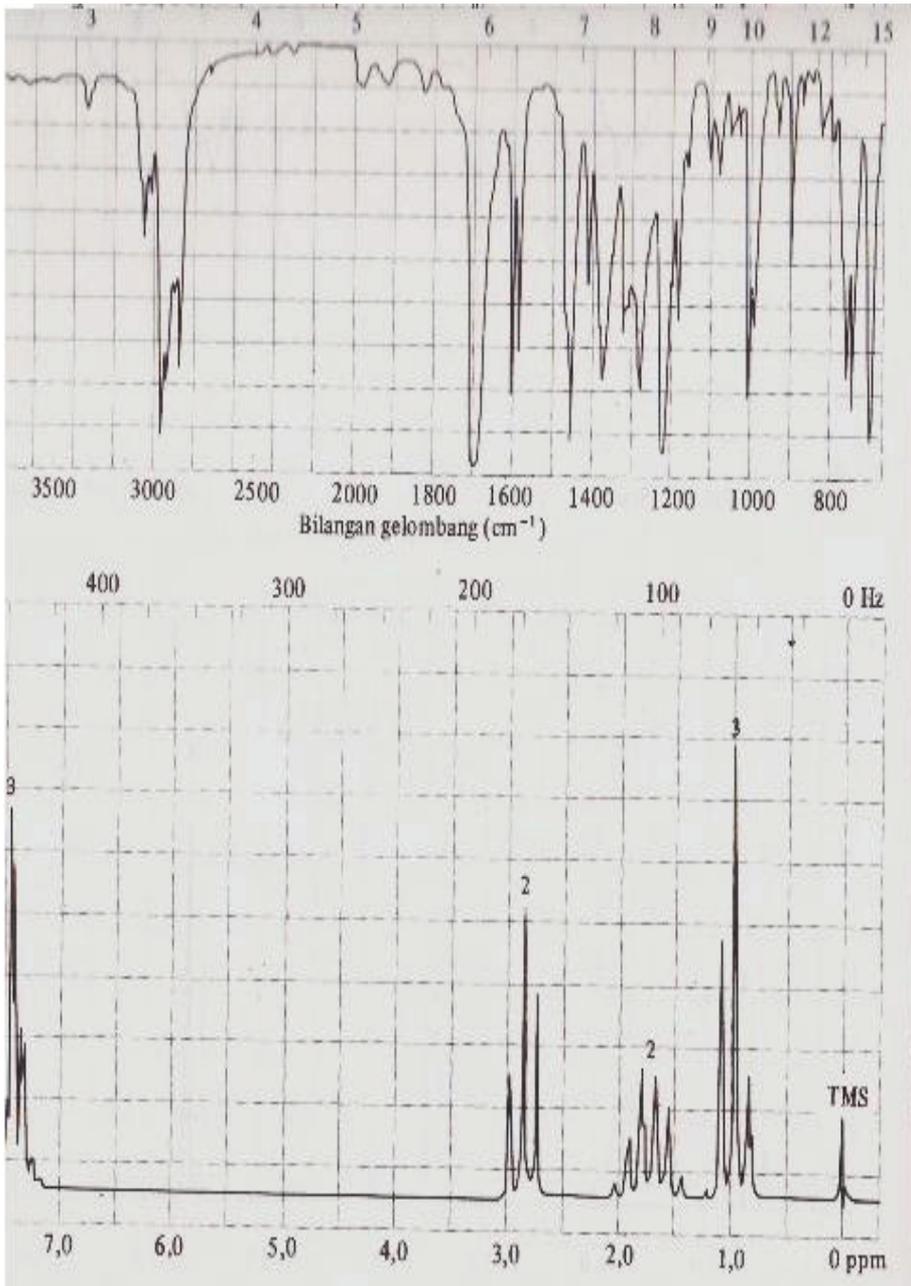
14. Jelaskan bagaimana struktur molekul dari senyawa ditentukan berdasarkan spektrum IR, $^1\text{H-NMR}$, dan spektrum massa di bawah ini, lengkapi dengan fragmentasinya:

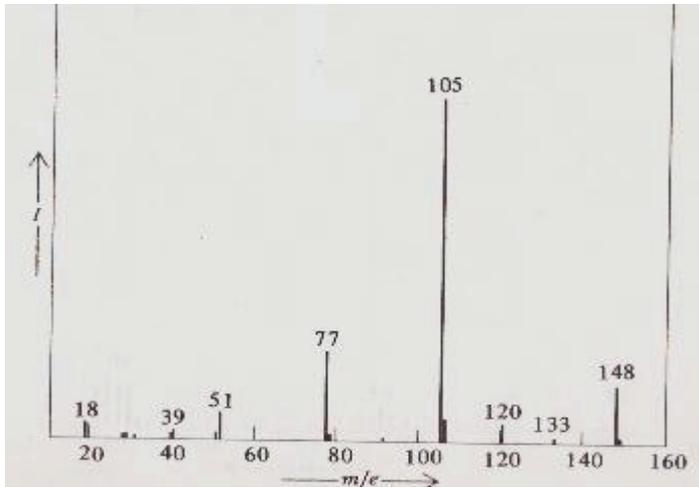


15. Jelaskan bagaimana struktur molekul dari senyawa-senyawa berikut ditentukan berdasarkan spektrum IR, $^1\text{H-NMR}$, dan spektrum massa di bawah ini, lengkapi dengan fragmentasinya: A) – C)
- A)

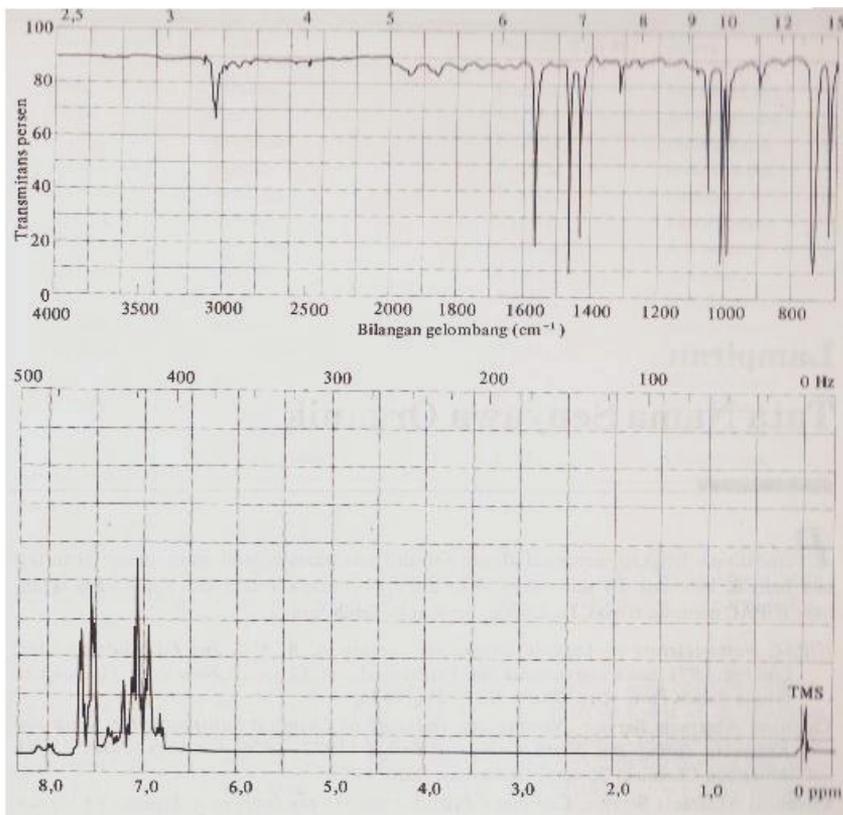


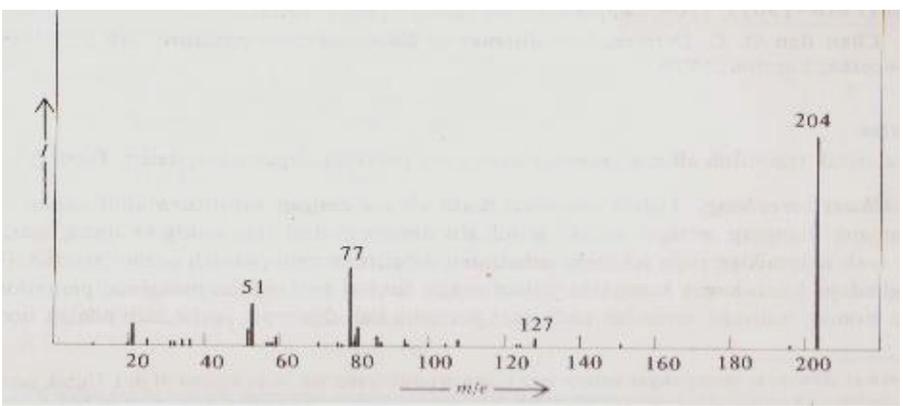
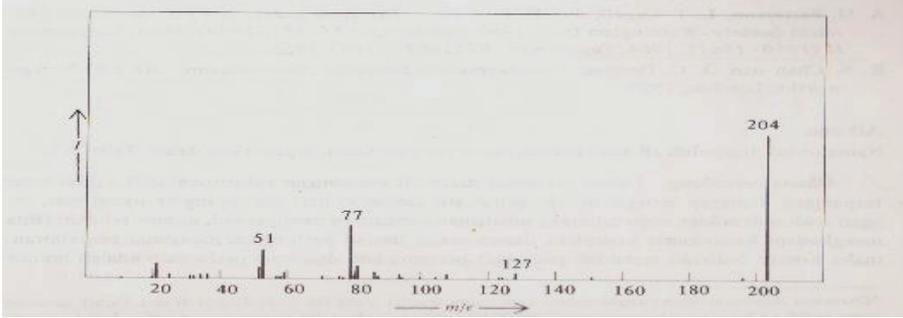
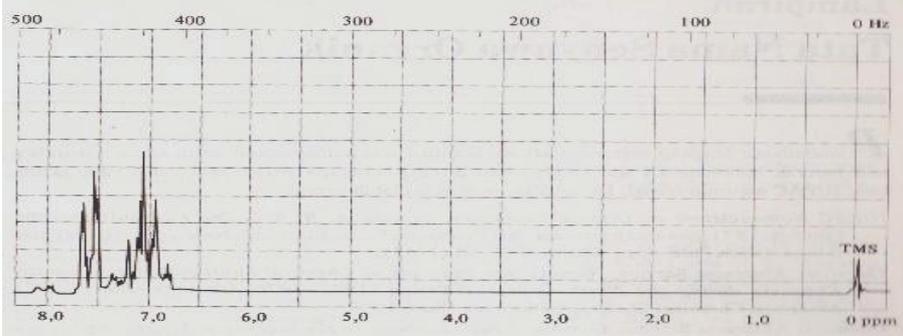
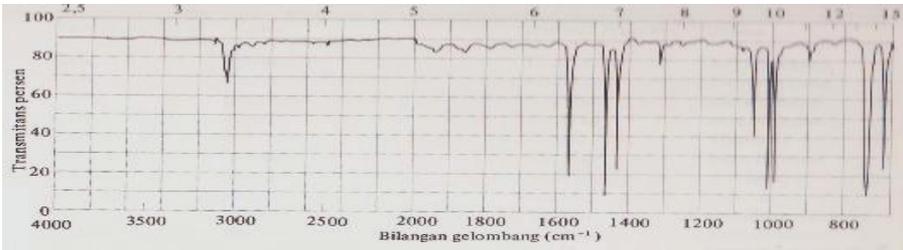
B)





C)





DAFTAR PUSTAKA

1. Fessenden, R.J. dan J.S. Fessenden, 1991. Kimia Organik Jilid 2, edisi ketiga. Wadsworth, Inc., Belmont, alih bahasa: Aloysius Hadyana P.
2. Silverstein et al., 1981, Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Willey.
3. Sudjadi. 1983. *Penentuan Struktur Senyawa Organik*. Ghalia Indonesia. Jakarta.
4. Pasto, D., C. Johnson, M. Miller, 1992, Experiment and Techniques in Organic Chemistry, Prentice Hall, Englewood Cliffs.
5. <http://salas-tanggung.blogspot.co.id/2013/09/spektrometer-massa-mass-spectrometer.html>
6. http://www.chromatography-online.org/Mass-Spectroscopy/Sector-Mass-Spectrometer/rs_13_35.php

BIODATA



Penulis dilahirkan di Batu Jajar pada tanggal 10 Mei 1954 dari pasangan S.H. Subroto dan S. Suratmi, saat ini menjadi dosen tetap di Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung dengan pangkat Pembina Utama Madya, Golongan Ruang IVd, dalam jabatan akademik sebagai Guru Besar Tetap Bidang Kimia Organik.

Pendidikan Sekolah Dasar, ditempuh pada tahun 1960-1966 di SD Sukamanah Negeri 1 Cimahi dilanjutkan pada SMP Negeri 1 Cimahi pada tahun 1967-1969 dan SMF Negeri Pasteur Bandung pada tahun 1970-1973. Pada Tahun 1976 Penulis diterima di Jurusan Kimia ITB. Pendidikan S1 Kimia diselesaikan pada tahun 1983. Setamat S1, Penulis mendaftar dan diterima sebagai Mahasiswa S2 Jurusan Kimia Fakultas Pasca Sarjana ITB dengan beasiswa dari Dikti. Penulis menamatkan pendidikan strata duanya pada tahun 1986 di bawah bimbingan Prof. Sjamsul Arifin Achmad. Penulis diangkat sebagai dosen di Jurusan Kimia Persiapan Fakultas MIPA Universitas Lampung pada bulan Maret tahun 1988. Tahun 1989 Penulis menikah dengan Yandri A.S.

Pada tahun 1996 Penulis mendapat kesempatan melanjutkan pendidikan S3 di Jurusan Kimia ITB dalam bidang kimia organik dengan Promotor Prof. Sjamsul Arifin Achmad dengan Ko-promotor Prof. Dr. Euis Holisotan Hakim dan Prof. Dr. Norio Aemi. Pendidikan S3 diselesaikan Tati Suhartati pada tahun 2001.

Dalam menjalankan Tridarma Perguruan Tinggi, Tati Suhartati melakukan Penelitian dengan memanfaatkan sumber daya alam Indonesia dengan fokus pada isolasi senyawa-senyawa kimia yang berpotensi untuk pengobatan terutama penyakit kanker dan malaria.