



ELUSIDASI STRUKTUR - KONSEP DASAR SPEKTROSKOPI

ELUSIDASI STRUKTUR



ELUSIDASI STRUKTUR

Proses untuk menentukan struktur kimia dari suatu senyawa.

- Senyawa organik adalah fokus pada pembicaraan ini
- Metode yang digunakan:
 1. Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR spectroscopy). Meliputi ^1H dan ^{13}C -NMR
 2. Mass spectrometry
 3. Infrared spectroscopy
 4. UV-Vis
 5. X-ray crystallography.

ELUSIDASI STRUKTUR

structure elucidation is a time-consuming and challenging task



ELUSIDASI STRUKTUR

Kenapa perlu melakukan elusidasi struktur ?

- Senyawa hasil sintesis
- Senyawa hasil isolasi bahan alam
- Senyawa hasil metabolisme oleh tubuh

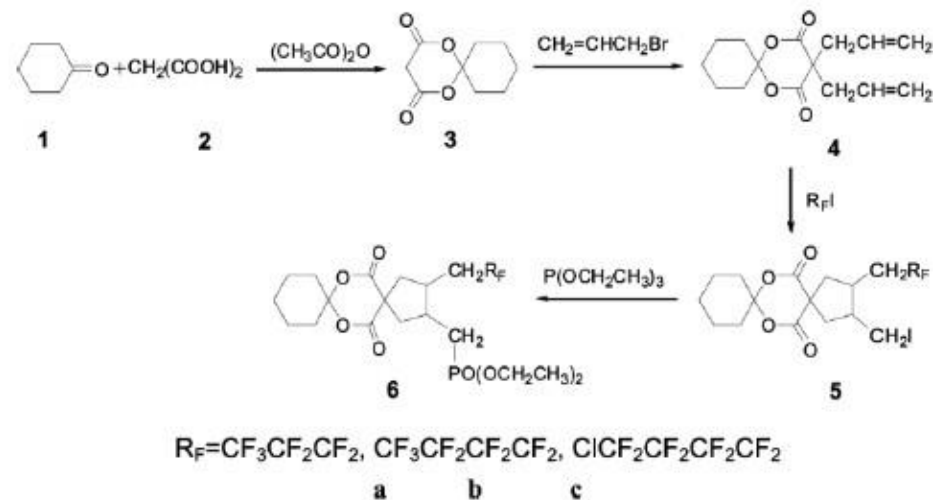
SENYAWA HASIL SINTESIS

Senyawa hasil sintesis

Synthesis and Structure Elucidation of New Spiro Compounds with Polyfluoroalkyl and Phosphonate Ester Groups

Zhijian Shi,^{1,2} Yang Zhao,¹ Weiguo Cao,^{1,2} Shunli Zhang,¹
and Mei Liu¹

¹Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai, China
²Key Laboratory of Organofluorine Chemistry, Shanghai Institute of
Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, China



Scheme 1. Synthesis of polyfluorinated spiro compounds.

SENYAWA HASIL SINTESIS

Table 2. MS and IR data of compounds **4**, **5a–c** and **6a–c**

Compound	MS (m/z, %)	IR (cm ⁻¹)
4	264 [M ⁺ , 5.0], 166 [(M-C ₆ H ₁₀ O) ⁺ , 56.0], 148 [(M-C ₆ H ₁₀ O-H ₂ O) ⁺ , 23.0], 138 [(M-C ₆ H ₁₀ O-CO) ⁺ , 52.0], 122 [(M-C ₆ H ₁₀ O-CO ₂) ⁺ , 50.0], 107 [(M-C ₆ H ₁₀ O-OH-CH ₂ CH=CH ₂) ⁺ , 21.0], 98 [C ₆ H ₁₀ O ⁺ , 100.0], 79 [(M-C ₆ H ₁₀ O-CO-OH-CH ₂ CH=CH ₂) ⁺ , 68.0]	3064.8 (ν _{C-H}), 3002.5 (ν _{C-H}), 2948.9 (ν _{C-H}), 1769.9 (ν _{C=O}), 1747.9 (ν _{C=O}), 1639.0 (ν _{C=C})
5a	335 [(M-I-C ₆ H ₁₀ O) ⁺ , 24.1], 291 [(M-C ₆ H ₁₀ O-CO ₂) ⁺ , 28.3], 263 [(M-I-C ₆ H ₁₀ O-CO ₂ -CO) ⁺ , 35.1], 127 [(I) ⁺ , 5.9], 99 [(C ₆ H ₁₀ O + 1) ⁺ , 70.9], 98 [(C ₆ H ₁₀ O) ⁺ , 100.0], 94 [(M-I-R _F -C ₆ H ₁₀ O-CO ₂ -CO) ⁺ , 66.6], 55 [(M-I-R _F -C ₆ H ₁₀ O-2CH ₂ CH=CH ₂ -CO) ⁺ , 66.6], 53 [(M-I-R _F -C ₆ H ₁₀ O-CH ₂ CH=CH ₂ -CO-CO ₂) ⁺ , 23.6], 41 [(CH ₂ =CHCH ₂) ⁺ , 75.9]	2947.5 (ν _{C-H}), 2871.0 (ν _{C-H}), 1770.2 (ν _{C=O}), 1733.7 (ν _{C=O}), 1305.7 (ν _{C-F}), 532.9 (ν _{C-I})
5b	385 [(M-I-C ₆ H ₁₀ O) ⁺ , 24.9], 313 [(M-I-C ₆ H ₁₀ O-CO-CO ₂) ⁺ , 23.4], 293 [(M-R _F -C ₆ H ₁₀ O) ⁺ , 3.6], 99 [(C ₆ H ₁₀ OH) ⁺ , 100.0], 55 [(M-I-R _F -C ₆ H ₁₀ O-2CH ₂ CH=CH ₂ -CO) ⁺ , 90.9], 41 [(CH ₂ =CHCH ₂) ⁺ , 47.1]	2953.0 (ν _{C-H}), 2866.8 (ν _{C-H}), 1763.6 (ν _{C=O}), 1733.7 (ν _{C=O}), 1307.0 (ν _{C-F}), 530.9 (ν _{C-I})
5c	403 [(M-I-C ₆ H ₁₀ O) ⁺ , 8.6], 401 [(M-I-C ₆ H ₁₀ O) ⁺ , 25.3], 359 [(M-I-C ₆ H ₁₀ O-CO ₂) ⁺ , 8.6], 357 [(M-I-C ₆ H ₁₀ O-CO ₂) ⁺ , 27.8], 331 [(M-I-C ₆ H ₁₀ O-CO ₂ -CO) ⁺ , 8.6], 329 [(M-I-C ₆ H ₁₀ O-CO ₂ -	2953.6 (ν _{C-H}), 2870.9 (ν _{C-H}), 1762.9 (ν _{C=O}), 1733.3 (ν _{C=O}), 1306.3 (ν _{C-F}), 795.0 (ν _{C-Cl})

SENYAWA HASIL SINTESIS

Table 3. NMR data of compounds 4, 5a-c and 6a-c

Compound	^1H NMR ($\delta \times 10^{-6}$) J (Hz)	^{13}C NMR ($\delta \times 10^{-6}$) J (Hz)
4	5.12 (d-d-d, 2H, $\text{CH}_2=$, $^2J=1.52$, $^3J_{\text{cis}}=10.28$, $^4J=1.44$), 5.03 (d-d-t, 2H, $^2J=1.52$, $^3J_{\text{trans}}=17.20$, $^4J=1.44$), 5.71 (d-d-t, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$, $^3J=7.42$, $^3J_{\text{trans}}=17.20$, $^3J_{\text{cis}}=10.28$), 2.75 (d, 4H, $^*\text{CH}_2\text{-CH}$, $^3J=7.42$), 1.93 (m, 4H, CH_2), 1.74 (m, 4H, CH_2), 1.50 (m, 2H, CH_2)	—
5a	2.25 (m, 2H, $\text{R}_F\text{-CH}_2$), 2.94 (m, 2H, $2 \times \text{CH}$), 2.55 (m, 2H, CH_2), 2.39 (m, 2H, CH_2), 3.30 (m, 2H, CH_2I), 1.93 (m, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 1.74 (m, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 1.50 (m, 2H, CH_2)	29.24 (t, $\text{R}_F\text{-CH}_2$, $^2J_{\text{F-C}}=21.68$), 46.81 (s, $^*\text{CH-CH}_2$, R_F), 44.70 (s, CH_2), 52.02 (s, C), 43.44 (s, CH_2), 36.69 (s, CH), 4.68 (s, CH_2I), 171.43 (s, O=CO), 171.38 (s, O=CO), 105.90 (s, O-C-O), 37.74 (s, CH_2), 21.94 (s, CH_2), 23.79 (s, CH_2), 22.00 (s, CH_2), 37.57 (s, CH_2), 117.64 (t-t, $\text{CF}_3\text{CF}_2^*\text{CF}_2$, $^2J_{\text{F-C}}=30.75$, $^1J_{\text{F-C}}=252.68$), 108.58 (t-h, CF_3^*CF_2 , $^2J_{\text{F-C}}=37.58$, $^1J_{\text{F-C}}=262.95$), 117.71 (q-t, CF_3 , $^2J_{\text{F-C}}=33.00$, $^1J_{\text{F-C}}=285.75$)
5b	2.25 (m, 2H, $\text{R}_F\text{-CH}_2$), 2.94 (m, 2H, $2 \times \text{CH}$), 2.54 (m, 2H, CH_2), 2.39 (m, 2H, CH_2), 3.31 (m, 2H, CH_2I), 1.94 (m, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 1.75 (m, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 1.51 (m, 2H, CH_2)	29.16 (t, $\text{R}_F\text{-CH}_2$, $^2J_{\text{F-C}}=21.68$), 46.84 (s, $^*\text{CH-CH}_2$, CH_2R_F), 44.73 (s, CH_2), 52.05 (s, C), 43.50 (s, CH_2), 36.72 (s, CH), 4.62 (s, CH_2I), 171.43 (s, O=CO), 171.38 (s, O=CO), 105.88 (s, O-C-O), 37.77 (s, CH_2), 22.10 (s, CH_2), 23.80 (s, CH_2), 21.97 (s, CH_2), 37.62 (s, CH_2), 118.61 (t-t, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2^*\text{CF}_2$, $^2J_{\text{F-C}}=31.90$, $^1J_{\text{F-C}}=253.80$), 110.32 (t-p, $\text{CF}_3\text{CF}_2^*\text{CF}_2\text{CF}_2$, $^2J_{\text{F-C}}=31.90$, $^1J_{\text{F-C}}=265.40$), 109.31 (t-h, CF_3^*CF_2 , $^2J_{\text{F-C}}=31.90$,

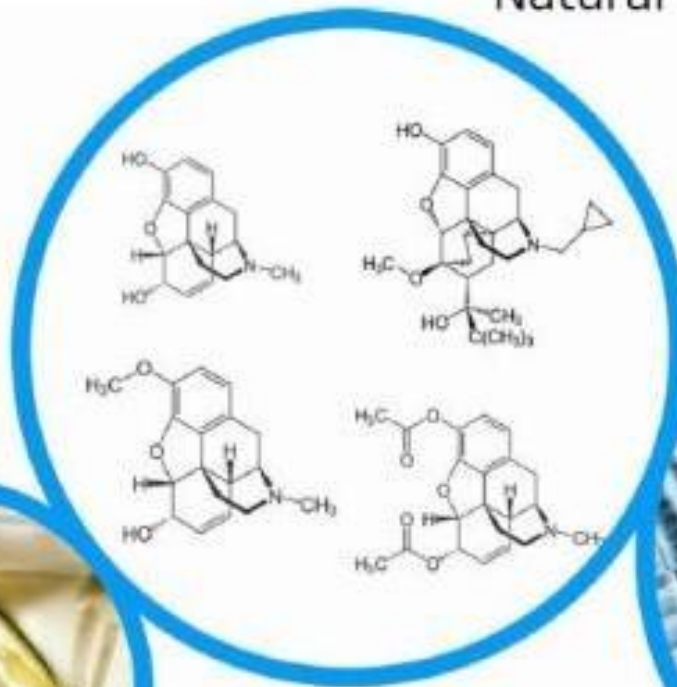
SENYAWA HASIL ISOLASI BAHAN ALAM

Natural Products

Organism

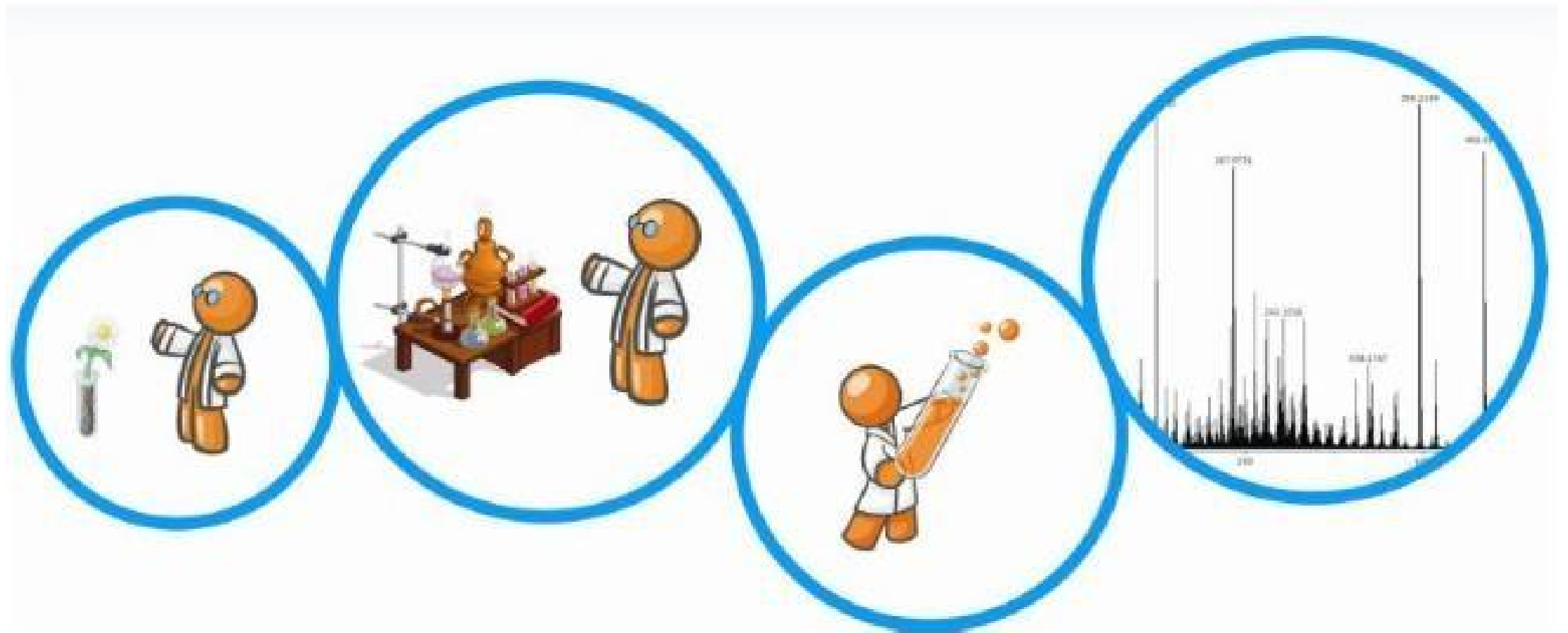


Extraction



Activity Assay

SENYAWA HASIL ISOLASI BAHAN ALAM



SENYAWA HASIL ISOLASI BAHAN ALAM

Senyawa hasil isolasi bahan alam

Methods for isolation, purification and structural elucidation of bioactive secondary metabolites from marine invertebrates

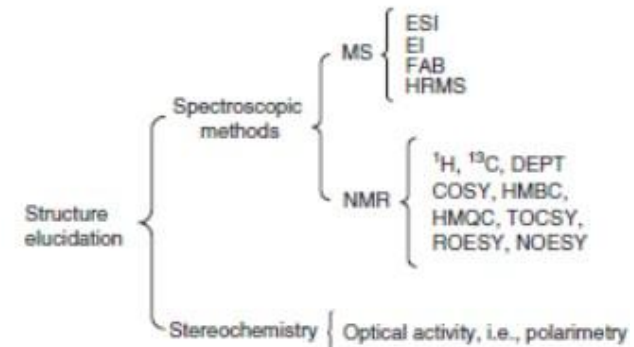
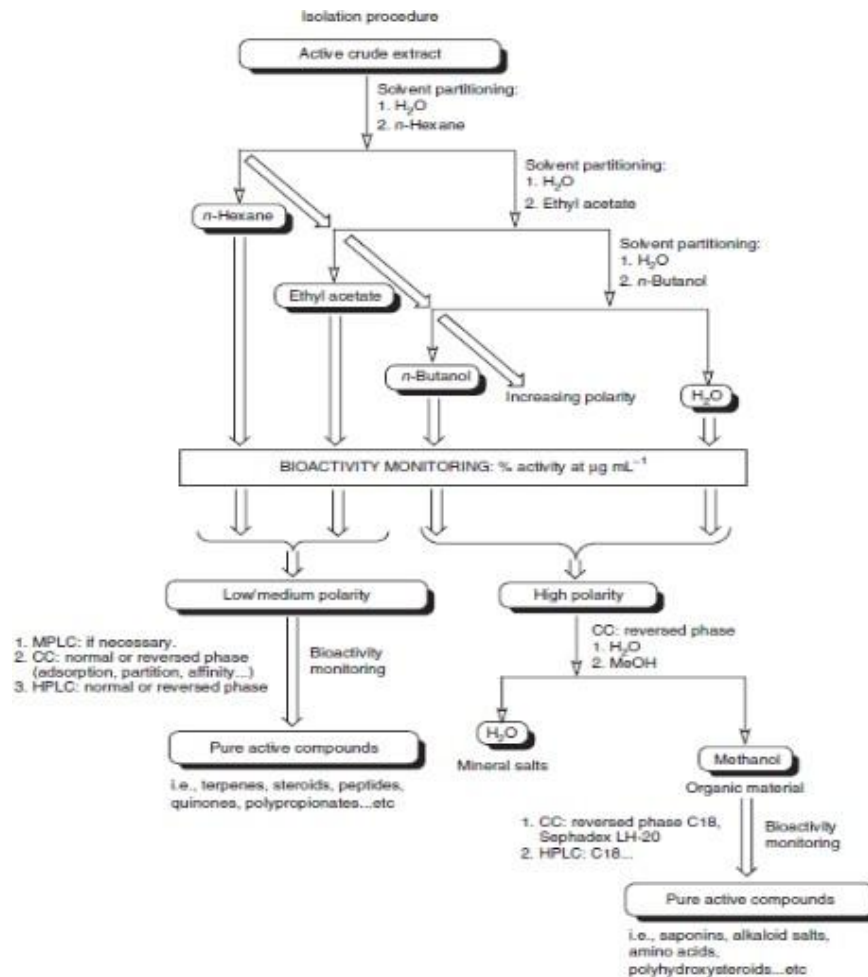
Sherif S Ebada^{1,4}, Ru Angelie Edrada², Wenhan Lin³ & Peter Proksch¹

¹Institut für Pharmazeutische Biologie und Biotechnologie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstrasse 1, Geb. 26.23, 40225 Düsseldorf, Germany.

²Strathclyde Institute of Pharmacy and Biomedical Science, University of Strathclyde, The John Arbuthnott Building, 27 Taylor Street, Glasgow G4 0NR, UK. ³National Research Laboratories of Natural and Biomimetic Drugs, Peking University, Health Science Center, 100083 Beijing, People's Republic of China. ⁴Present address: Faculty of Pharmacy, Department of Pharmacognosy and Phytochemistry, Ain-Shams University, Abbasia, Cairo, Egypt. Correspondence should be addressed to P.P. (proksch@uni-duesseldorf.de).

SENYAWA HASIL ISOLASI BAHAN ALAM

Senyawa hasil isolasi bahan alam



SENYAWA HASIL ISOLASI BAHAN ALAM

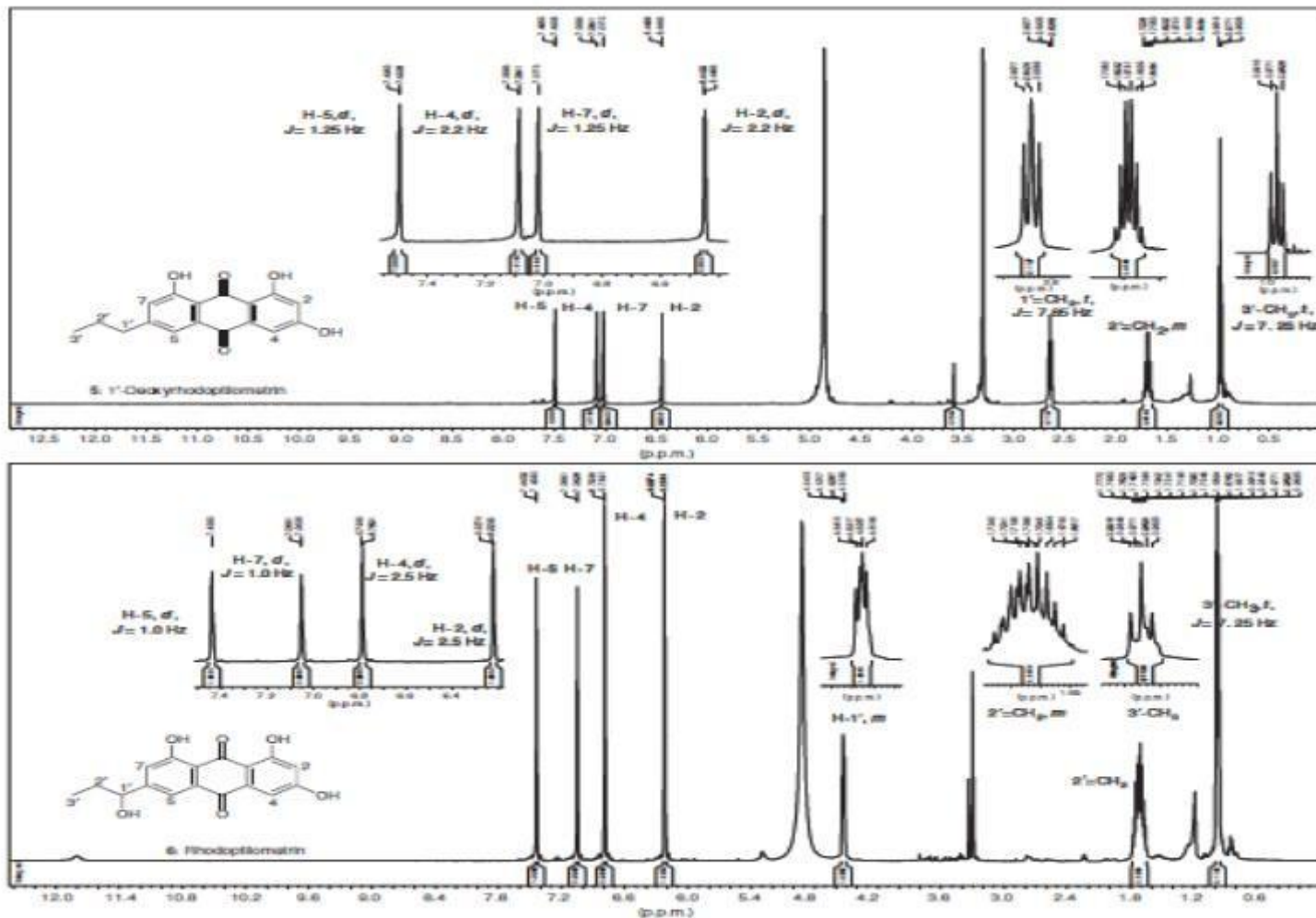


Figure 9 | $^1\text{H-NMR}$ spectra of 1'-deoxyrhodoptilometrin (5) and rhodoptilometrin (6), measured in $\text{CD}_3\text{OD}-d_4$, 500 MHz.

SENYAWA HASIL ISOLASI BAHAN ALAM

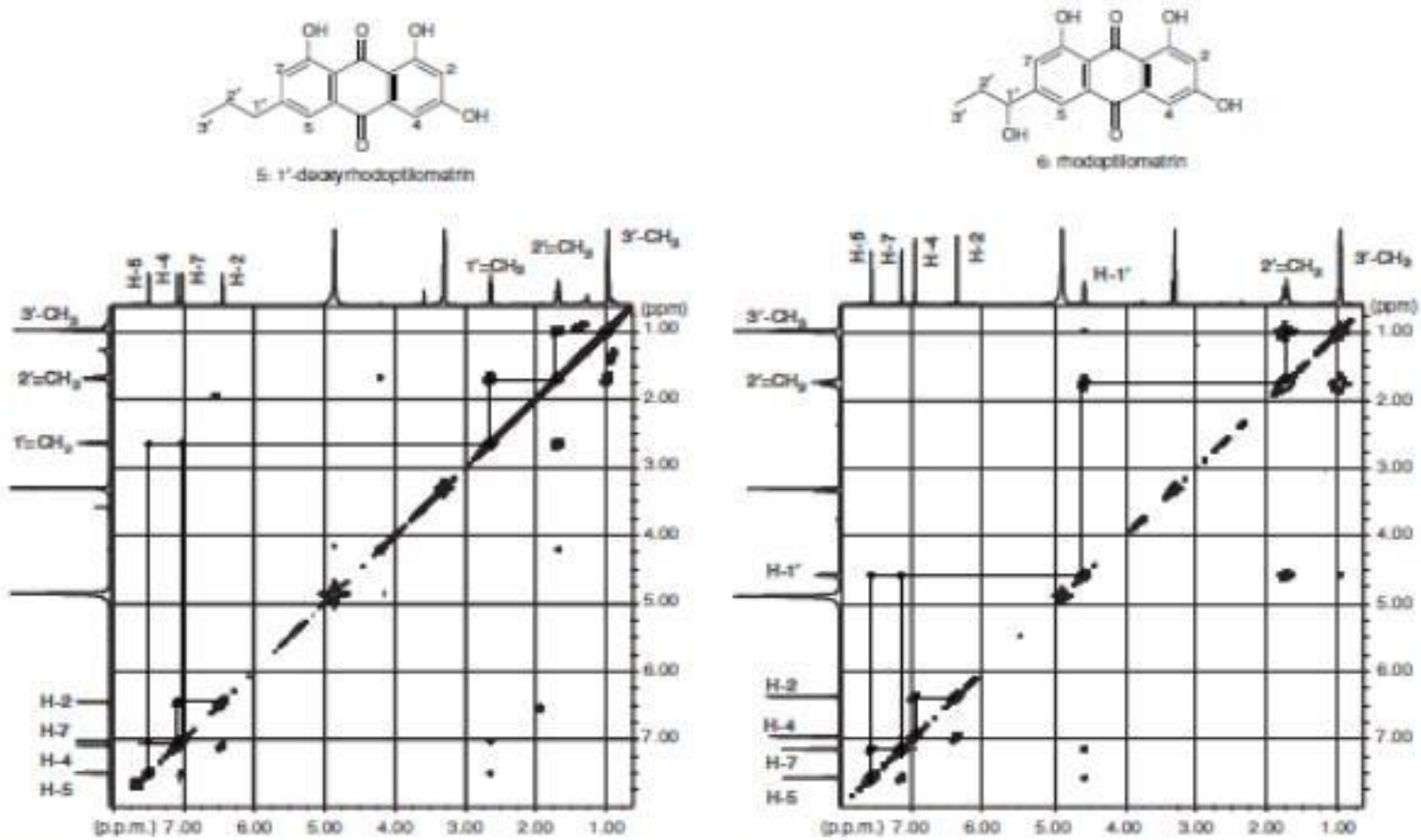
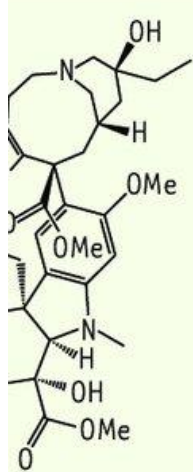
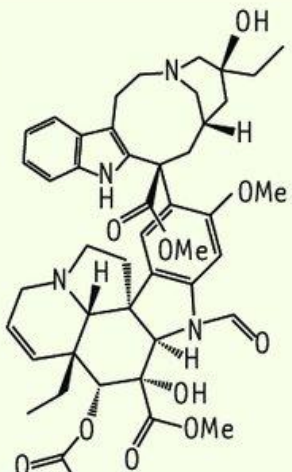


Figure 10 | ^1H - ^1H COSY spectra of 1'-deoxyrhodoptilometrin (5) and rhodoptilometrin (6), measured in $\text{CD}_3\text{OD}-d_4$, 500 MHz.

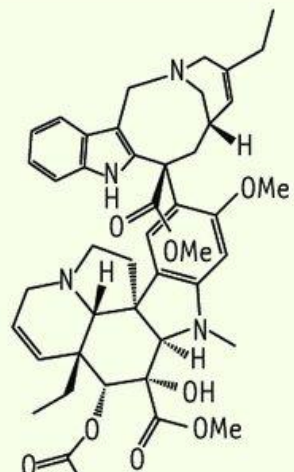
SENYAWA HASIL ISOLASI BAHAN ALAM



Vincristine
(Oncovin®)



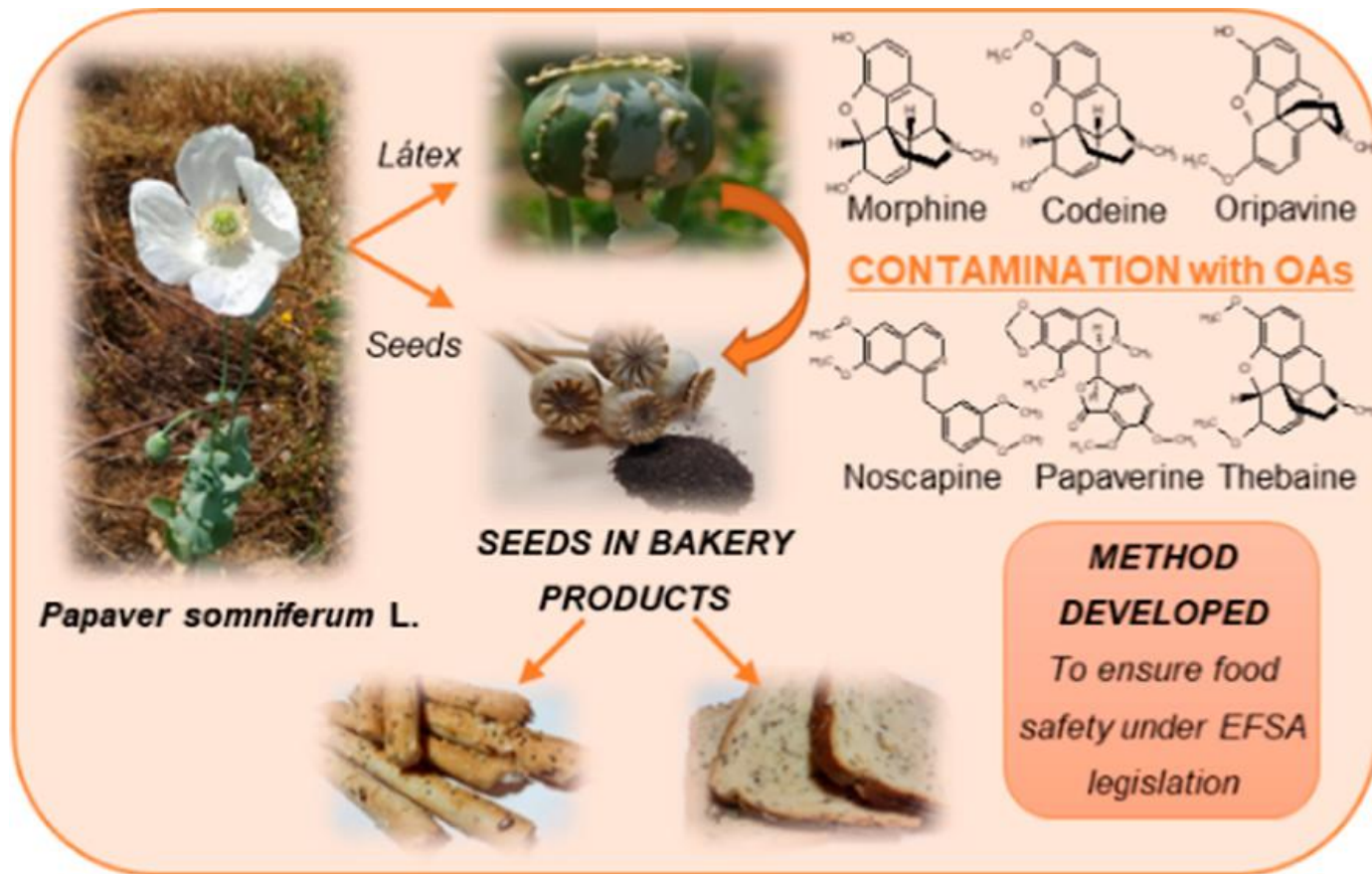
Vinorelbine
(Navelbine®)



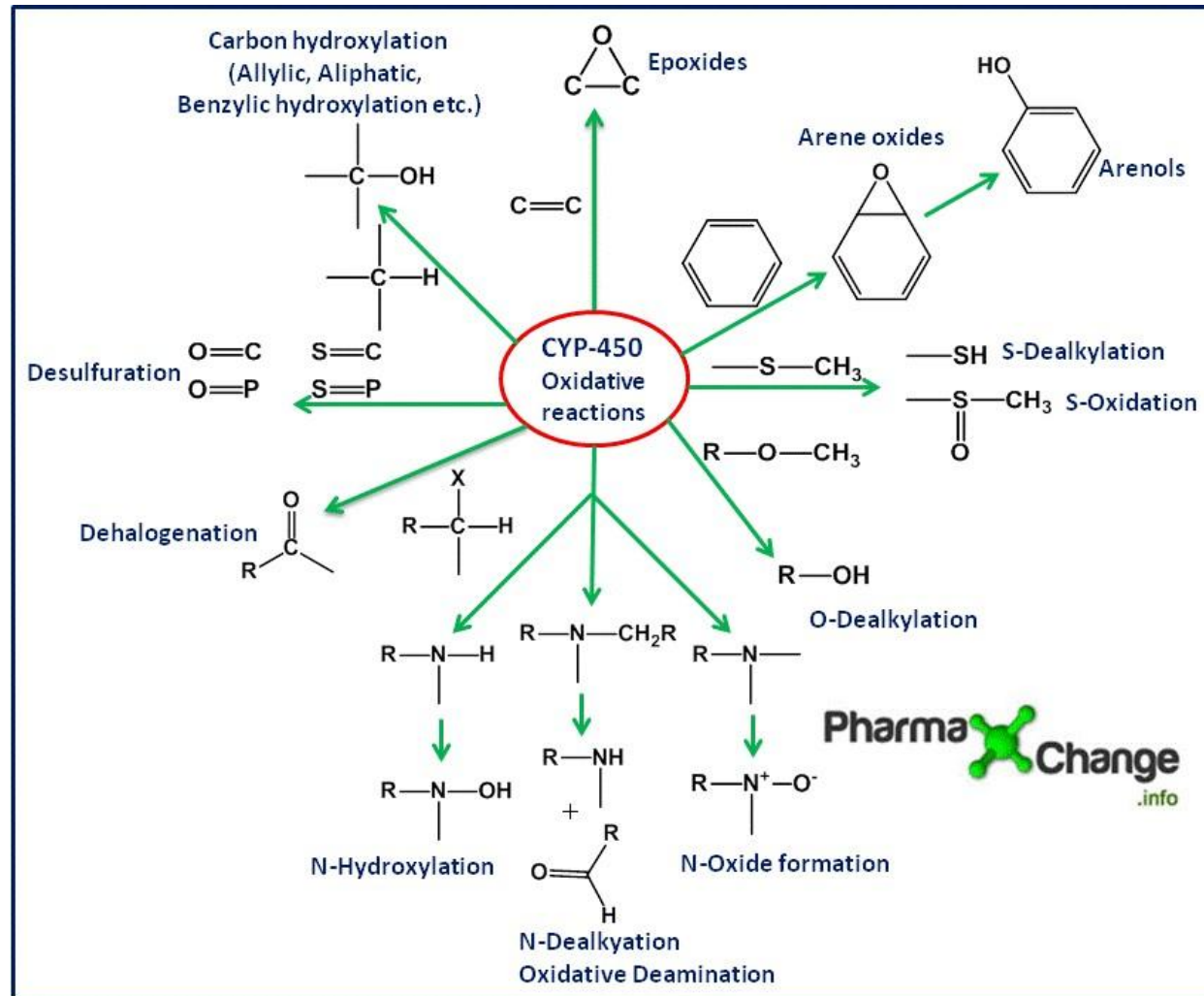
Vinflunine
(Javlor®)



Catharanthus roseus



SENYAWA HASIL METABOLISME OLEH TUBUH



SENYAWA HASIL METABOLISME OLEH TUBUH

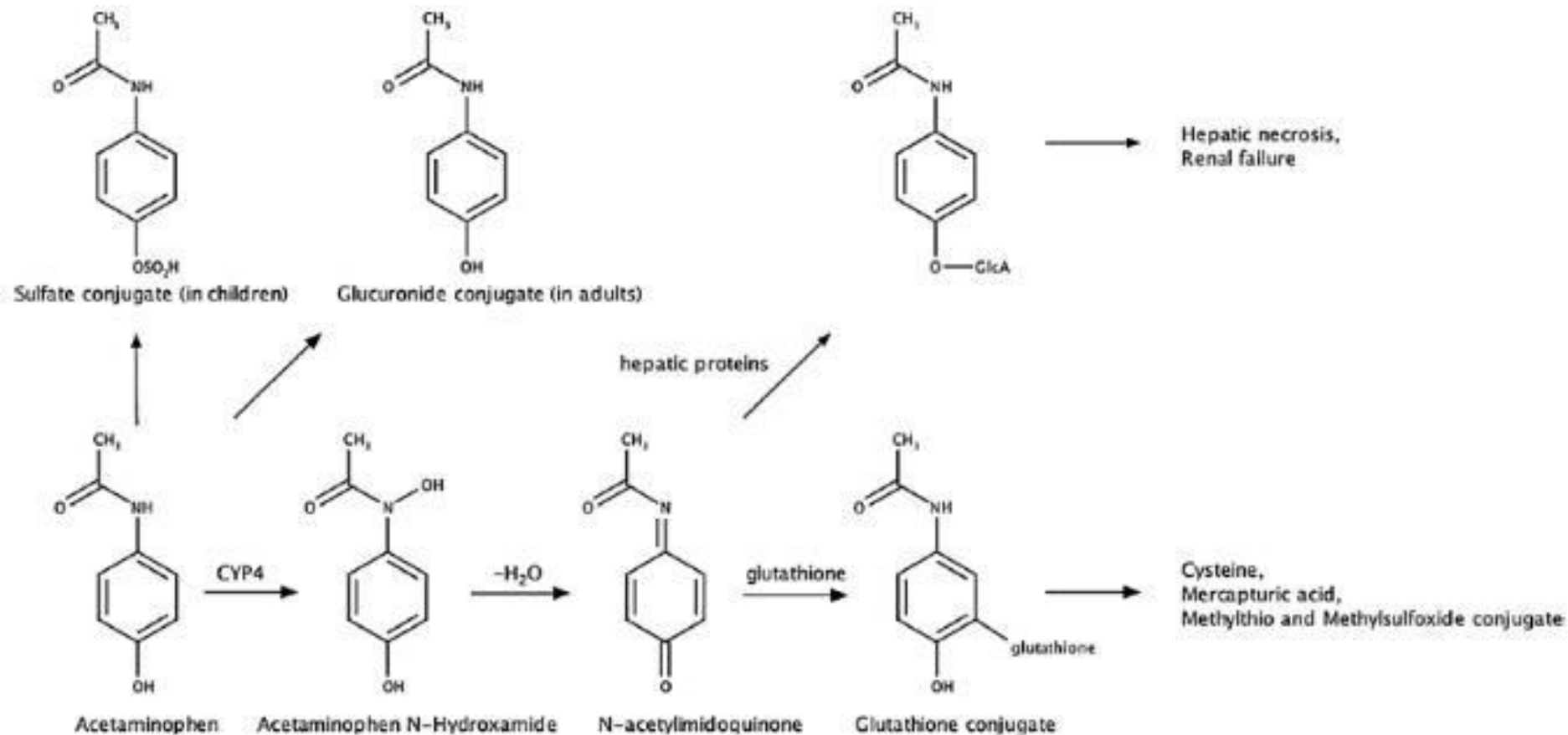


Fig. 1 Schematic representation of metabolites of acetaminophen (Nelson 1982). The diagram was redrawn based on the metabolism of paracetamol acetanilide and phenacetin (<http://pharmacxchange.info>)

SENYAWA HASIL METABOLISME OLEH TUBUH

Enantioselective analysis of mirtazapine and its two major metabolites in human plasma by liquid chromatography–mass spectrometry after three-phase liquid-phase microextraction

*Fernando José Malagueño de Santana, Pierina Sueli Bonato**

Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. Café S/N, CEP 14040-903, Ribeirão Preto, São Paulo, Brazil

SENYAWA HASIL METABOLISME OLEH TUBUH

Senyawa hasil metabolisme oleh tubuh

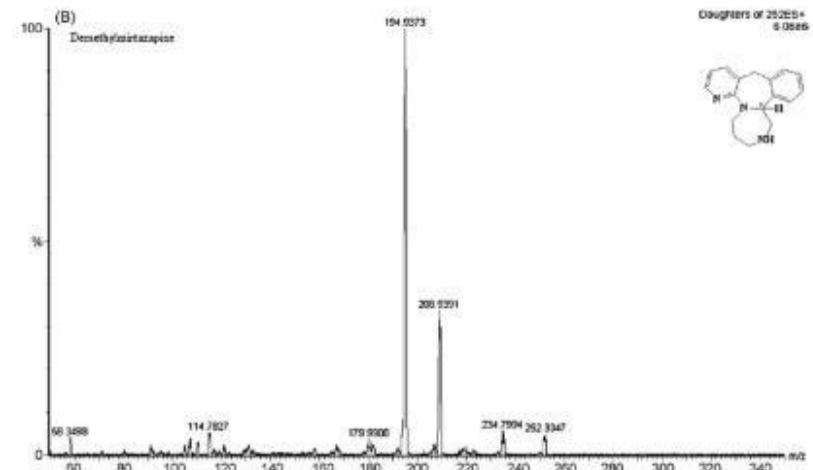
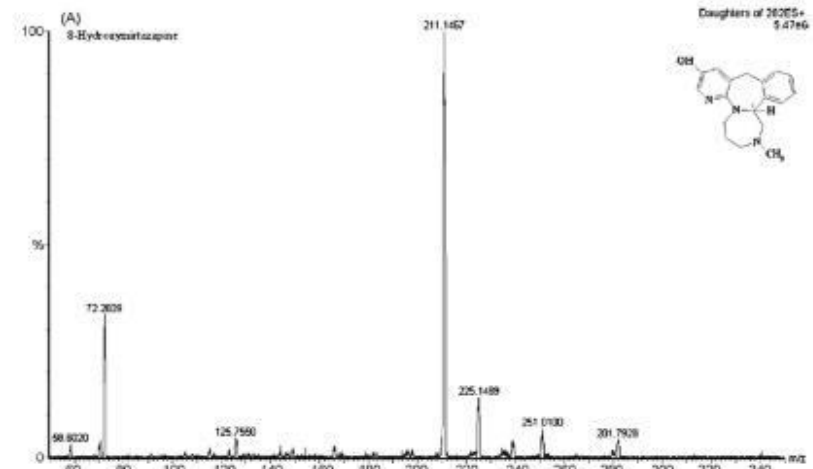
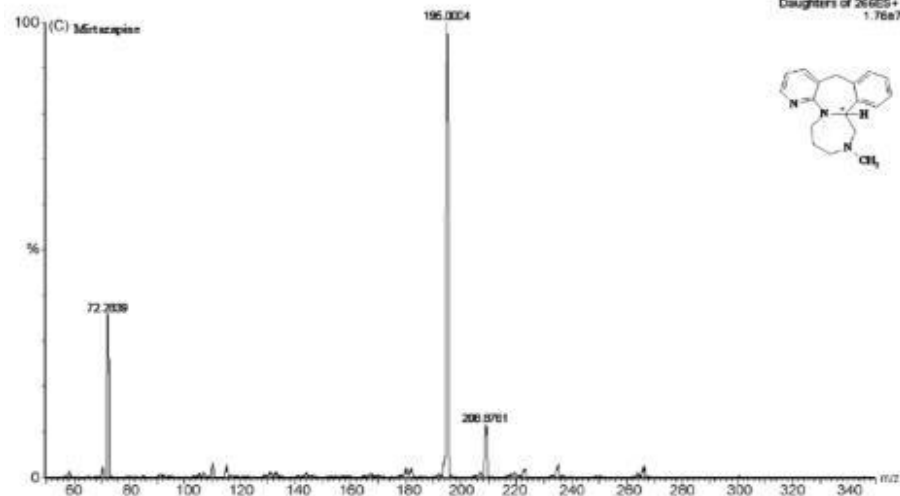
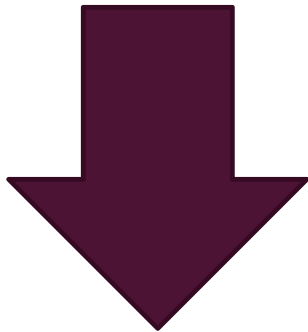


Fig. 1 – Product ion mass spectra of the protonated molecules of (A) 8-OHM, (B) DMR, (C) MRT and (D) HAL.

TUJUAN ELUSIDASI STRUKTUR

- Senyawa hasil sintesis
- Senyawa hasil isolasi bahan alam
- Senyawa hasil metabolisme oleh tubuh



- Menentukan secara pasti struktur suatu senyawa
- Struktur suatu senyawa berpengaruh terhadap aktivitas farmakologis maupun efek toksisnya

SENYAWA HASIL METABOLISME OLEH TUBUH

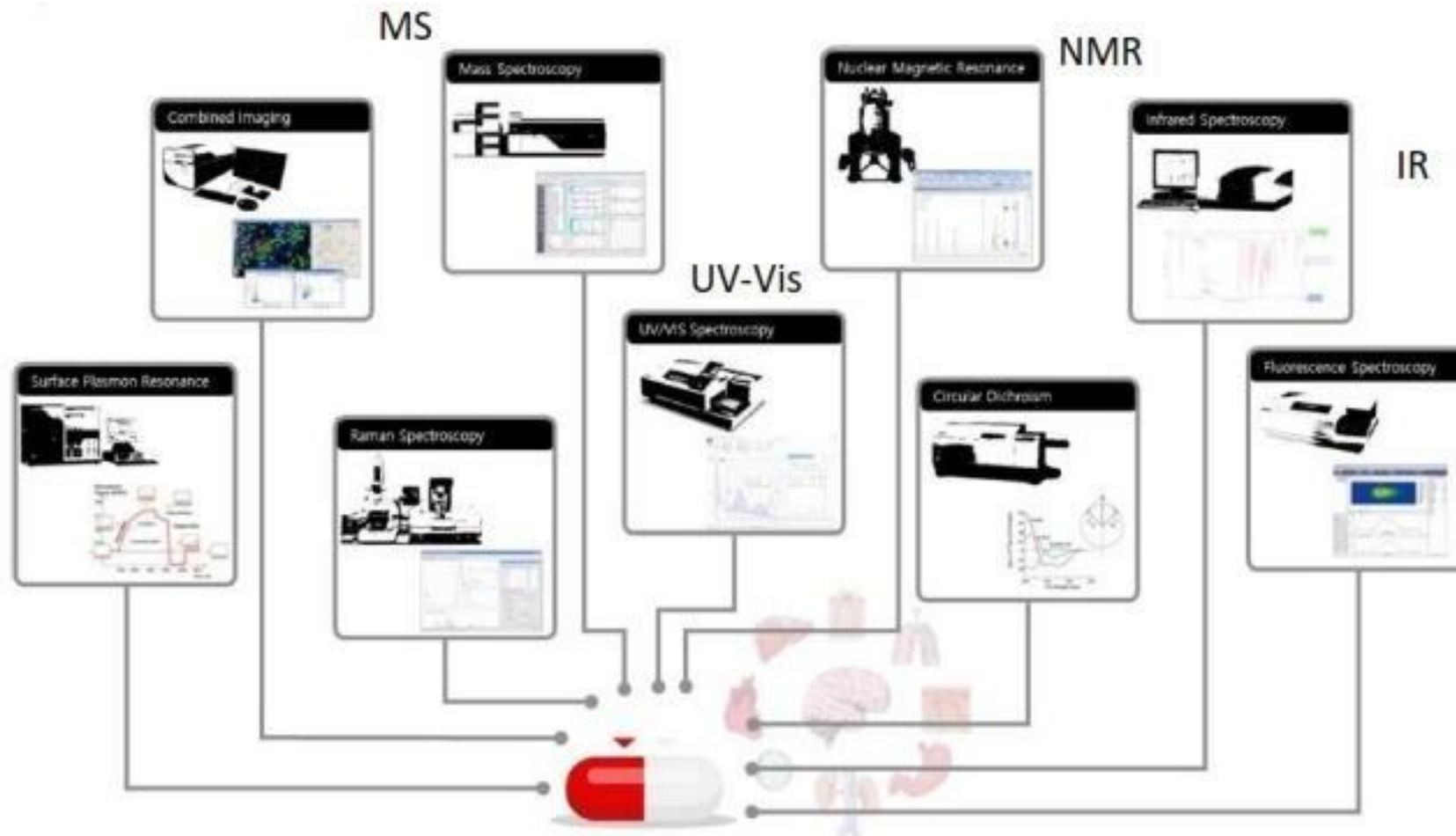
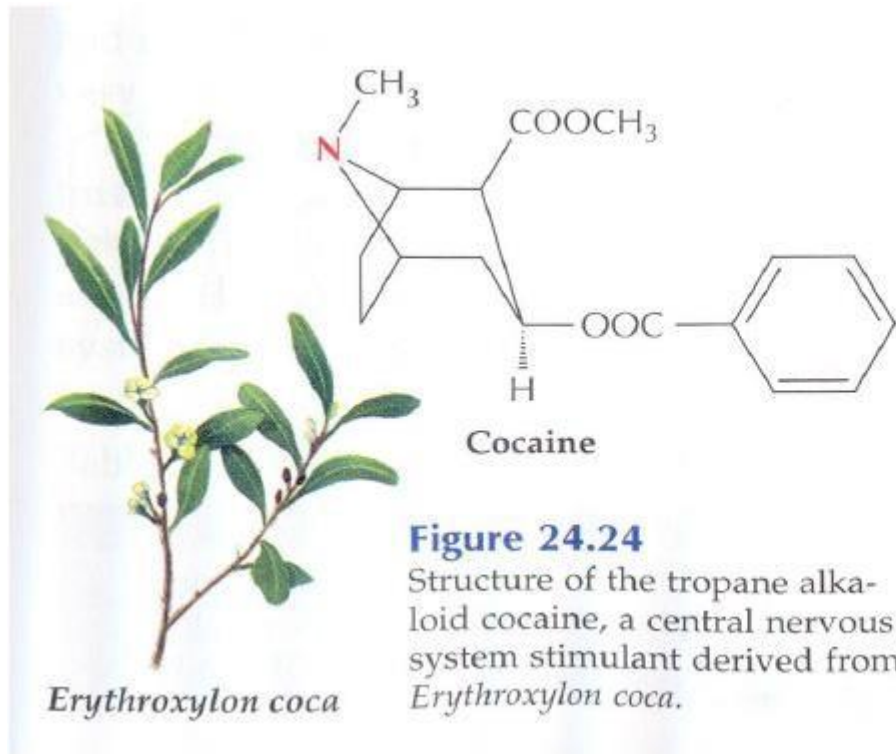


Fig. 2 Spectroscopic analysis methods for drug metabolites

KONSEP DASAR SPEKTROSKOPI



KONSEP DASAR SPEKTROSKOPI

SEJARAH ELUSIDASI STRUKTUR

Analisis struktur molekul senyawa organik

Metode kuno

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



Perlu jumlah sampel yang besar

Rumus empiris; rumus molekul, struktur molekul masih perkiraan

KONSEP DASAR SPEKTROSKOPI

1. Sampel berupa spesi / zat tunggal
2. Sampel harus murni
3. Memiliki kadar kemurnian minimum 85 %

KONSEP DASAR SPEKTROSKOPI

- Spektroskopi adalah studi mengenai interaksi cahaya dengan atom dan molekul

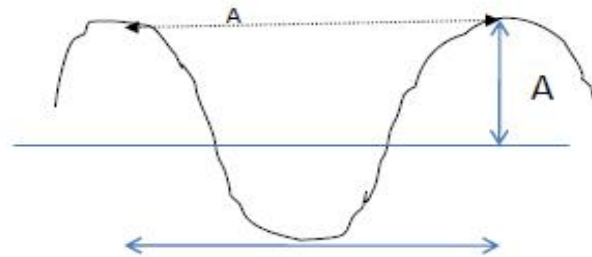
*) gelombang elektromagnetik

- Radiasi cahaya atau elektromagnet dapat dianggap menyerupai gelombang

- Cahaya dapat bersifat ganda yaitu dapat bersifat sebagai gelombang dan partikel

KONSEP DASAR SPEKTROSKOPI

Satu siklus



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

KONSEP DASAR SPEKTROSKOPI

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

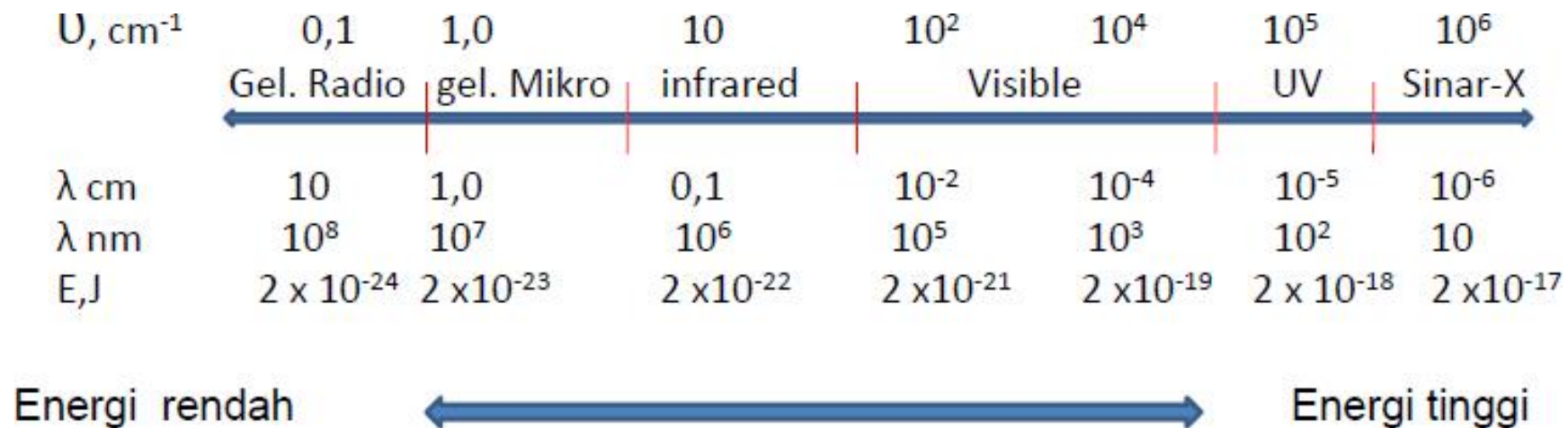
$$U \lambda = c$$

dengan c adalah kecepatan cahaya (3×10^8 m/s)

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

KONSEP DASAR SPEKTROSKOPI

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



KONSEP DASAR SPEKTROSKOPI

Hubungan antara panjang gelombang dan warna :

warna yang diserap

warna yang diemisikan (terlihat)

Panjang Gelombang, nm	Warna	Warna Komplementer
400 – 435	Ungu	Kuning-kehijauan
435 – 480	Biru	Kuning
480 – 490	Hijau-kebiruan	Orange
490 – 500	Biru-kehijauan	Merah
500 – 560	Hijau	Merah ungu
560 – 580	Kuning kehijauan	Ungu
580 – 595	Kuning	Biru
595 – 610	Orange	Hijau-kebiruan
610 – 750	Merah	Biru-kehijauan

KONSEP DASAR SPEKTROSKOPI

- Spektroskopi yaitu ilmu yang mempelajari materi dan atributnya berdasarkan cahaya, suara atau partikel yang dipancarkan, diserap atau dipantulkan materi tersebut
- Spektroskopi juga dapat didefinisikan sebagai ilmu yang mempelajari interaksi antara cahaya dan materi

KONSEP DASAR SPEKTROSKOPI

Spektroskopi **berkembang** seiring teknik-teknik baru yang dikembangkan untuk memanfaatkan tidak hanya cahaya tampak, tetapi juga bentuk lain dari radiasi elektromagnetik dan non-elektromagnetik seperti :

1. gelombang mikro
2. gelombang radio
3. elektron
4. gelombang suara
5. Sinar X dan lain sebagainya

KONSEP DASAR SPEKTROSKOPI

- Spektroskopi di gunakan untuk mengidentifikasi suatu sampel melalui spektrum yang dipancarkan atau yang diserap
- Alat untuk merekam spektrum disebut spektrometer
- Spektroskopi juga digunakan secara intensif dalam astronomi dan penginderaan jarak jauh

Beberapa jenis spektroskopi

a. Spektroskopi emisi

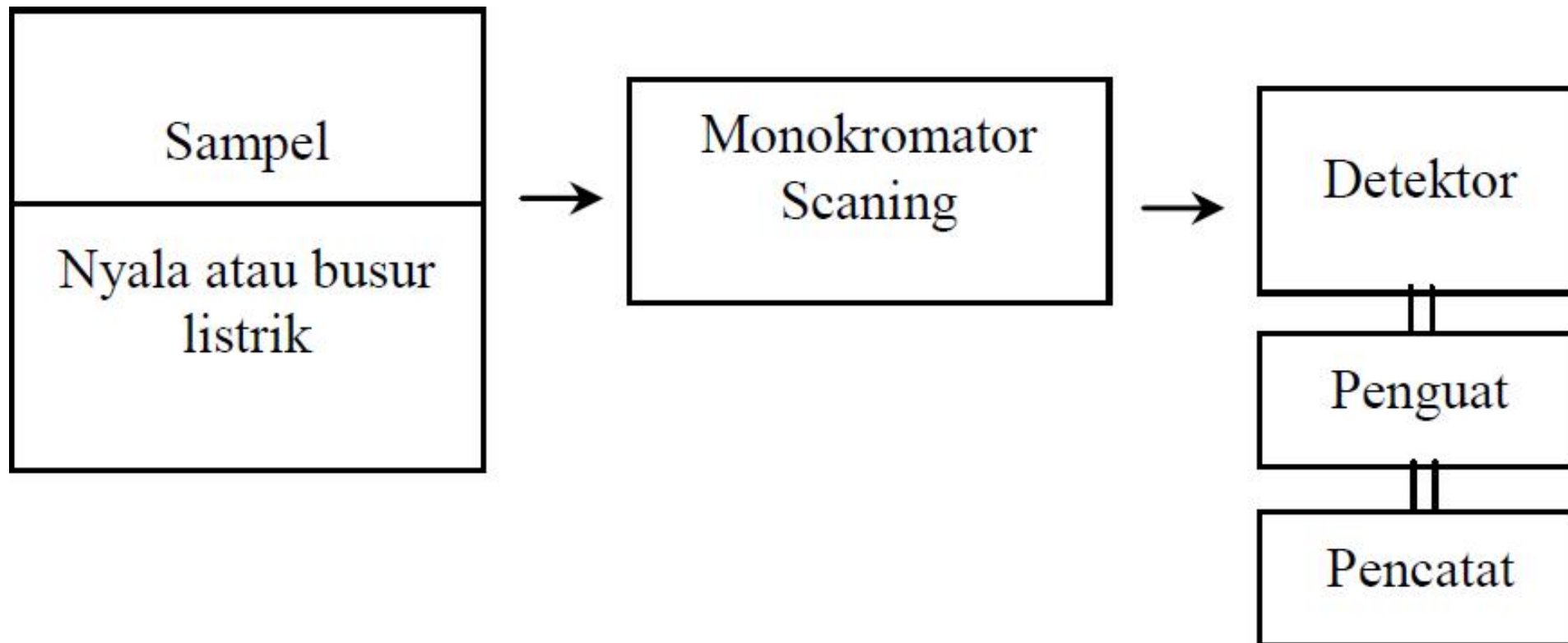
Spektroskopi emisi menggunakan kisaran spektrum elektromagnetik di mana suatu zat memancar (memancarkan). Substansi pertama harus menyerap energi. Molekuler pendaran teknik meliputi spektrofluorimetri

b. Spektroskopi absorpsi

Spektroskopi absorpsi adalah teknik dimana kekuatan seberkas cahaya diukur sebelum dan sesudah melewati suatu materi yang pada teknik ini ada fenomena penyerapan cahaya

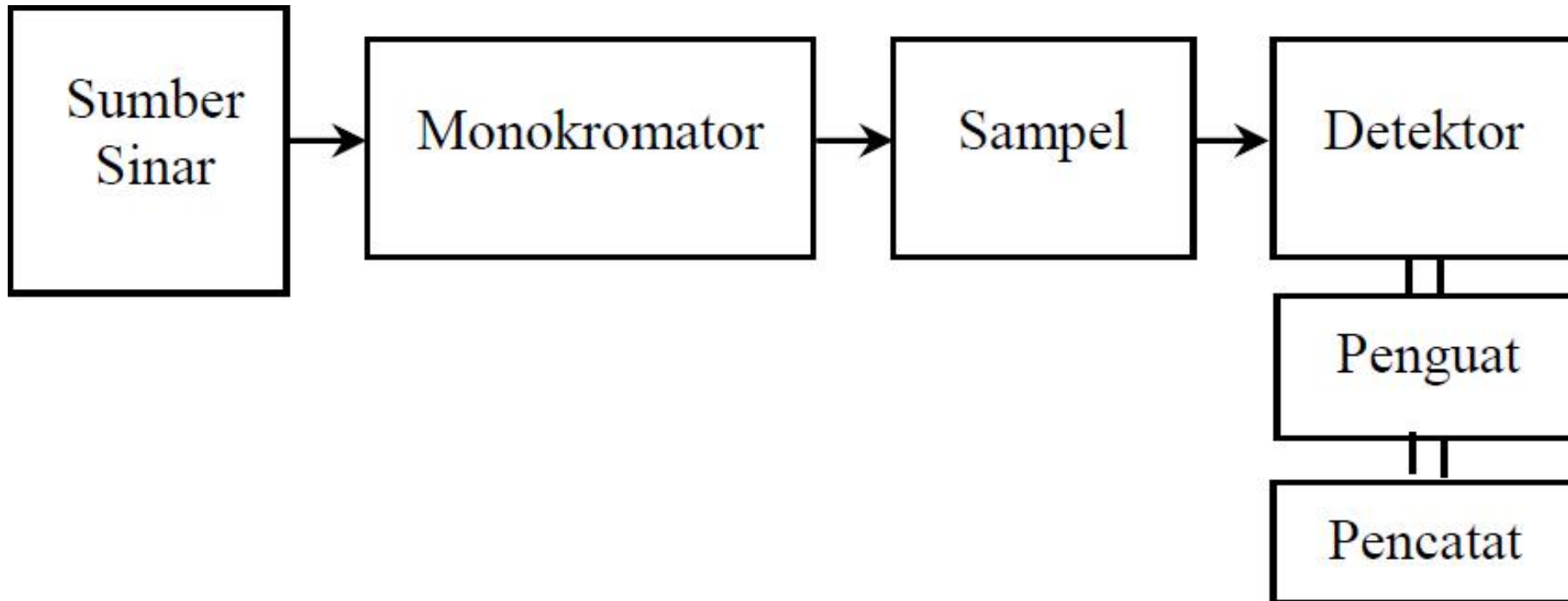
Beberapa jenis spektroskopi

a. Langkah Pengukuran Spektroskopi Emisi



Beberapa jenis spektroskopi

b. Langkah Pengukuran Spektroskopi Absorpsi



Beberapa jenis spektroskopi

c. NMR Spektroskopi

Nuclear Magnetic Resonance

Spektroskopi resonansi magnetik nuklir (spektroskopi NMR) adalah nama yang diberikan kepada teknik yang mengeksploitasi sifat magnetik inti tertentu

Ketika ditempatkan dalam medan magnet, NMR inti aktif (seperti ^1H atau ^{13}C) menyerap paling umum dikenal sebagai frekuensi karakteristik dari isotop

Frekuensi resonansi, penyerapan energi dan intensitas sinyal sebanding dengan kekuatan medan magnet

Beberapa jenis spektroskopi

d. Spektroskopi Infra Merah

Spektroskopi inframerah merupakan salah satu alat yang banyak dipakai untuk mengidentifikasi senyawa, baik alami maupun buatan

Dalam bidang fisika bahan, seperti bahan-bahan polimer, spektroskopi inframerah juga dipakai untuk mengkarakterisasi sampel yang didasarkan pada efek overtone molekul dan getaran kombinasi

Kuantitas fisik yang diukur

- **Intensitas** radiasi elektromagnetik yang dipancarkan dan jumlah yang diserap dipelajari di spektroskopi elektromagnetik
- **Amplitudo** getaran-getaran makroskopik dipelajari di spektroskopi akustik dan spektroskopi mekanika dinamik

Kuantitas fisik yang diukur

- **Energi kinetik** dari partikel dipelajari di spektroskopi elektron energi dan spektroskopi elektron Auger
- **Rasio massa** molekul dan atom dipelajari di spektroskopi massa



SPEKTROSKOPI UV-VIS

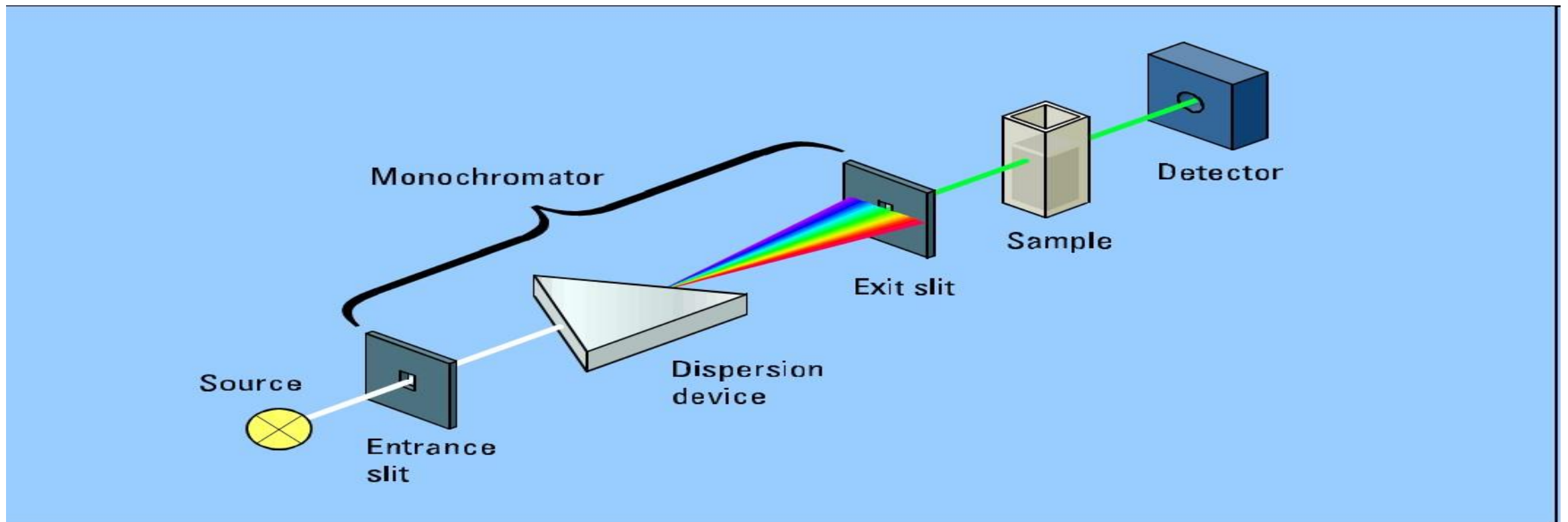
ELUSIDASI STRUKTUR



SPEKTROSKOPI

- Spektroskopi adalah ilmu yang mempelajari interaksi antara gelombang elektromagnetik dengan materi
- Metode spektroskopi digunakan untuk menentukan, mengkonfirmasi struktur molekul, dan untuk mengetahui kemurnian suatu senyawa

SPEKTROSKOPI KONVENSIONAL



TIPE SPEKTROSKOPI

1. Spektroskopi Ultraviolet-Visible (UV-Vis) ---- Keadaan energi elektronik

- Digunakan untuk ---- molekul konjugasi, gugus karbonil, gugus nitro

2. Spektroskopi Infrared (IR) ---- keadaan energi vibrasi

- Digunakan untuk ---- gugus fungsional, struktur ikatan

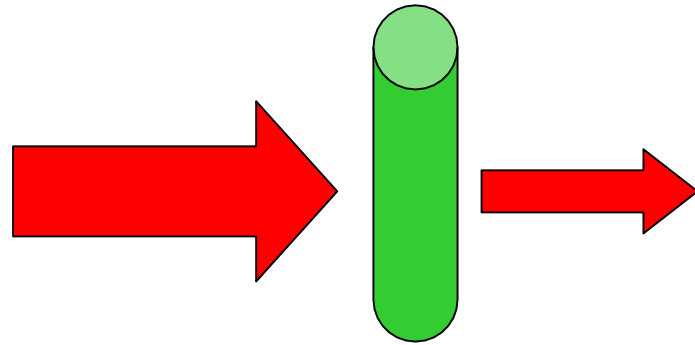
3. Spektroskopi NMR ---- keadaan spin inti

- Digunakan untuk ---- bilangan, tipe dan posisi relatif dari proton (inti hidrogen dan inti karbon 13)

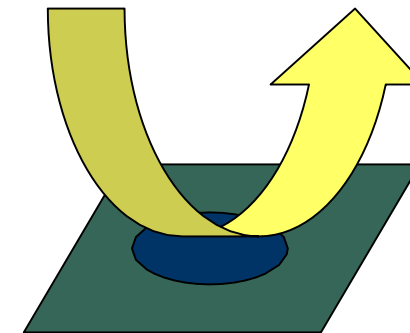
4. Spektroskopi Massa ---- Penembakan elektron berenergi tinggi

- Digunakan untuk ---- berat molekul, keberadaan nitrogen, halogen

BENTUK INTERAKSI RADIASI DENGAN MATERI



ABSORPSI



REFLEKSI

HUKUM LAMBERT

- Jika cahaya dialirkan melalui suatu larutan, maka pengurangan intensitas cahaya persatuan panjang larutan sebanding dg intensitas cahaya
- $\frac{dP}{db} = -k_1 P$

P = intensitas cahaya yg dialirkan melalui larutan

B = tebal lapisan larutan/panjang jalan yg ditempuh oleh sinar

HUKUM LAMBERT-BEER

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

$$\mathbf{A = \epsilon \cdot b \cdot C}$$

A = absorban (serapan)

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

b = tebal kuvet (cm)

C = konsentrasi (M)

$$\mathbf{A = E \cdot b \cdot C}$$

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

b = tebal kuvet (cm)

C = konsentrasi (gram/100 ml)

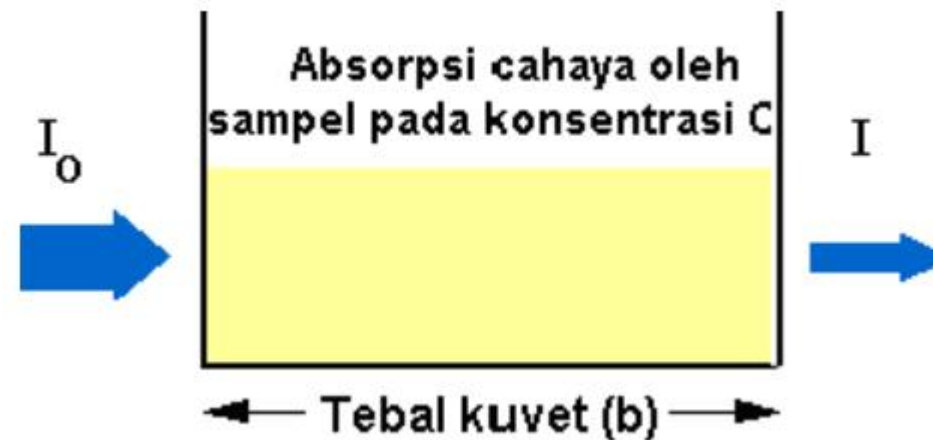
HUKUM LAMBERT-BEER

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

$$T = I / I_0$$

I = intensitas cahaya setelah melewati samp

I_0 = adalah intensitas cahaya awal



Hubungan antara A dan T adalah

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

SOAL

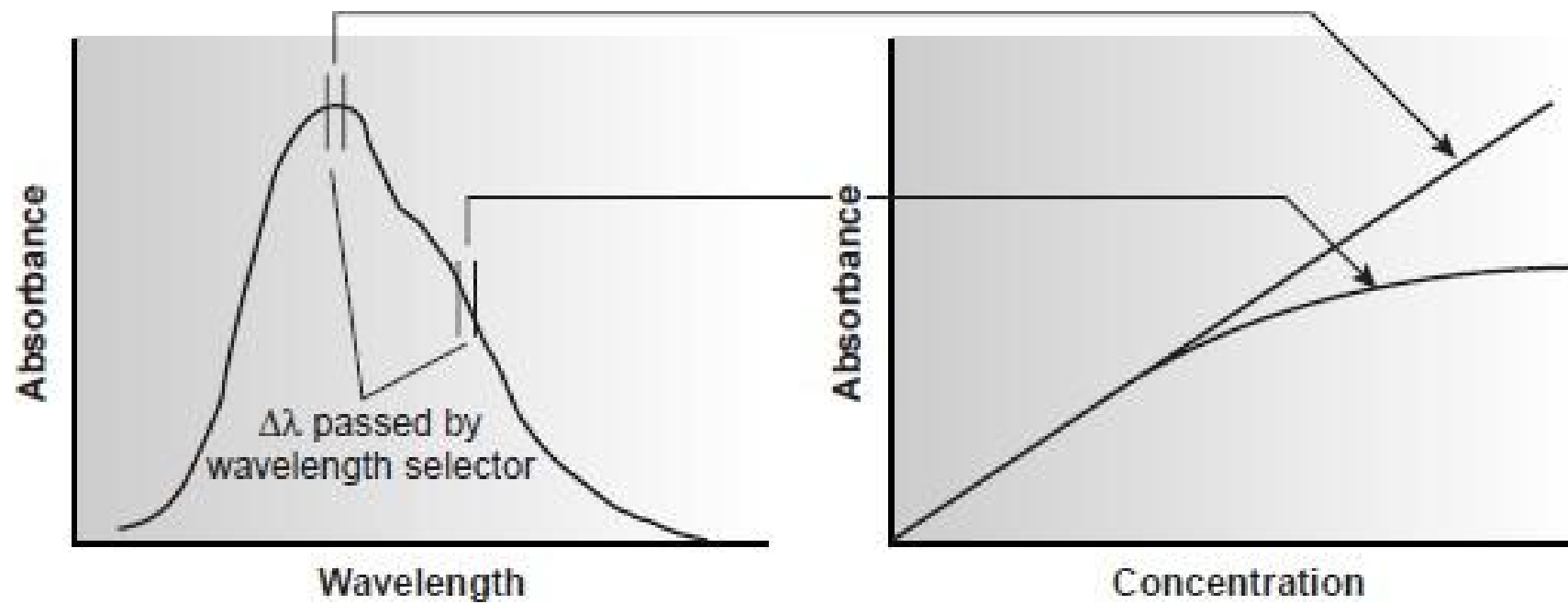
- Suatu senyawa mempunyai serapan maksimum pada 235 nm dengan 20% cahaya yang dapat dilewatkan atau ditransmisikan oleh senyawa ini. Diketahui bahwa senyawa ini mempunyai konsentrasi 2.0×10^{-4} molar dengan ketebalan sel 1 cm. Berapa koefisien ekstingsi molar senyawa ini pada λ_{235} ?

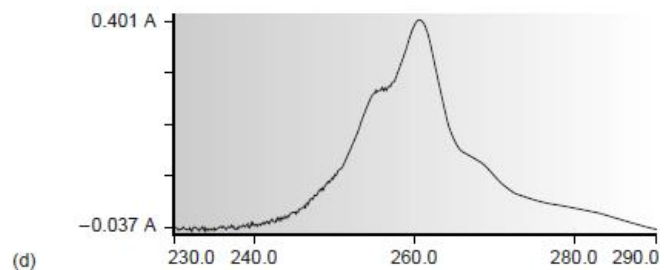
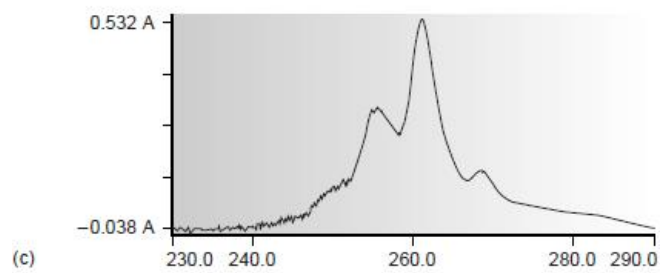
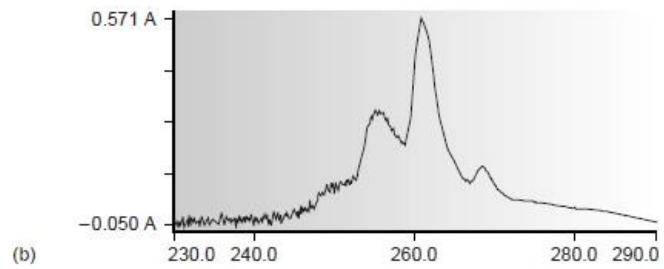
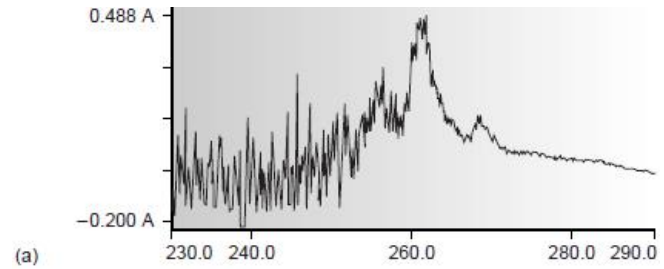
SOAL

- Nilai ϵ maks anilin pada λ maks 280 nm adalah 1430. Suatu larutan anilin di dalam air memberikan transmittan 30% dengan ketebalan sel 1 cm. Berapa milligram anilin yang dibutuhkan untuk menyiapkan 100 ml larutan ini?
- BM anilin: 93.13 g/mol.

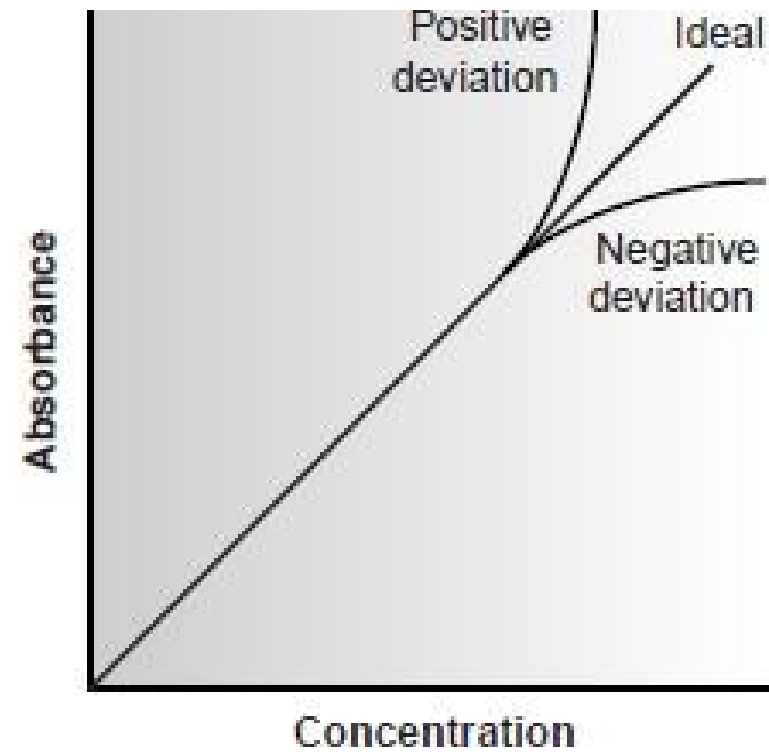
LIMITASI HUKUM LAMBERT BEER

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





Effect of the monochromator's slit width on noise and resolution for the ultraviolet absorption spectrum of benzene. The slit width increases from spectrum (a) to spectrum (d) with effective bandpasses of 0.25 nm, 1.0 nm, 2.0 nm, and 4.0 nm.



Calibration curves showing positive and negative deviations from Beer's law.

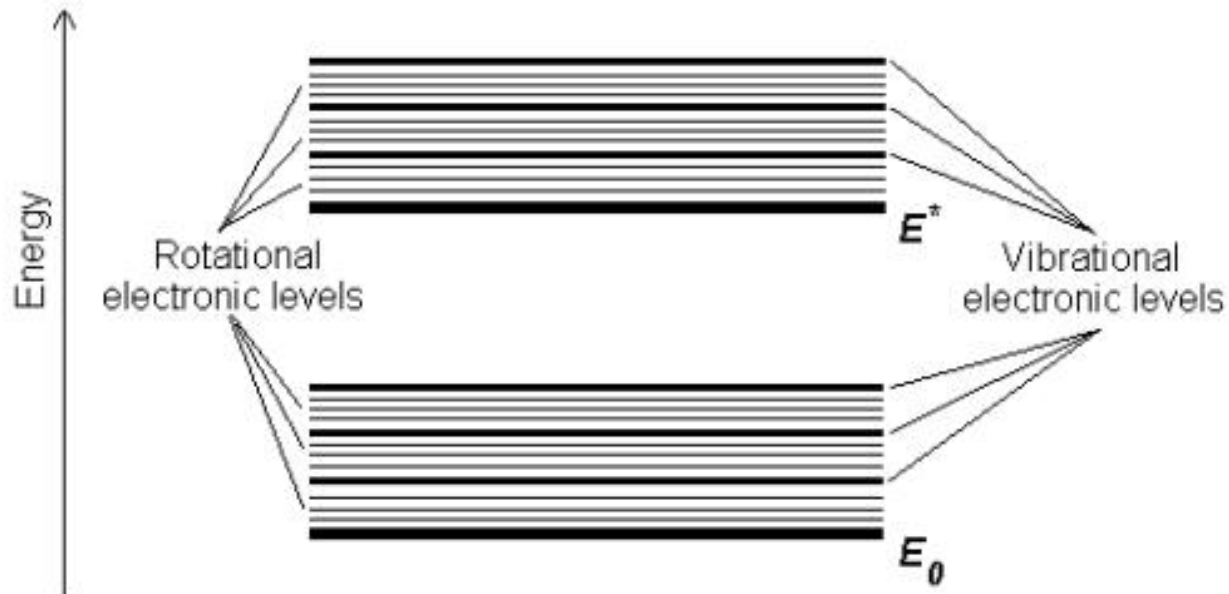
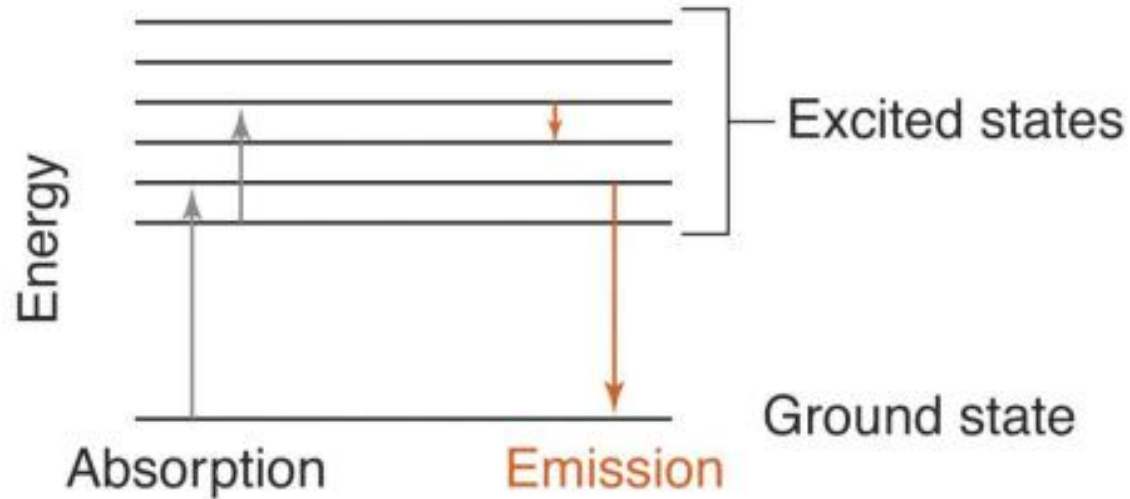
MANFAAT SPEKTROSKOPI UV-VIS

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

PRINSIP SPEKTROSKOPI UV-VIS

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

Transisi Elektron

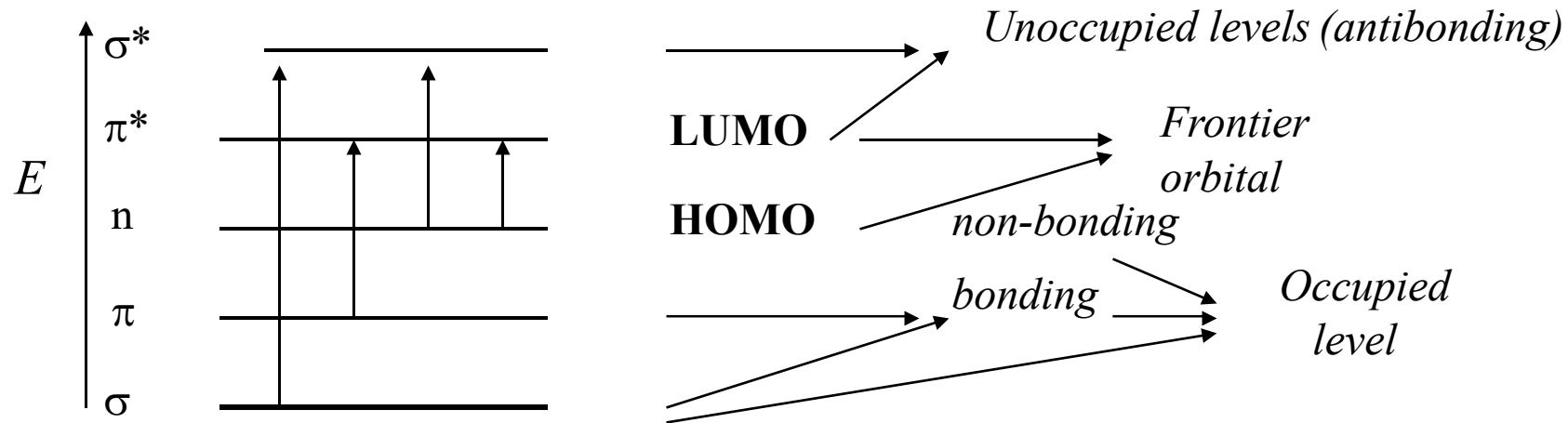


LUMO: tingkat energi terendah dari orbital anti-ikatan/eksitasi. (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

HOMO: tingkat energi tertinggi dari orbital elektron molekul. (Highest Occupied Molecular Orbital)

Transisi Elektron

Tipe transisi elektronik



Karakteristik transisi elektronik

	Transisi	λ (nm)	$\log \epsilon$	Contoh
E	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	< 200	>3	hidrokarbon jenuh
	$n \rightarrow \sigma^*$	160~260	2~3	Alkena, alkuna, aromatik
	$\pi \rightarrow \pi^*$	200~500	~ 4	H ₂ O, CH ₃ OH, CH ₃ Cl CH ₃ NH ₂
	$n \rightarrow \pi^*$	250-600	1~2	Karbonil, nitro, nitrat, karboksil

catatan: transisi terlarang; $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$

BEBERAPA ISILAH PENTING

- Kromofor; merupakan gugus tak jenuh (pada ikatan kovalen) yang bertanggung jawab terhadap terjadinya absorpsi elektronik (misalnya $C=C$, $C=O$, dan NO_2).
- Auksokrom; merupakan gugus jenuh dengan adanya elektron bebas (tidak terikat), dimana jika gugus ini bergabung dengan kromofor, akan mempengaruhi panjang gelombang dan intensitas absorban.
- Pergeseran Batokromik; merupakan pergeseran absorban ke daerah panjang gelombang yang lebih panjang karena adanya substitusi atau efek pelarut.
- Pergeseran Hipsokromik; merupakan pergeseran absorban ke daerah panjang gelombang yang lebih pendek karena adanya substitusi atau efek pelarut.
- Efek Hiperkromik; merupakan peningkatan intensitas absorban.
- Efek Hipokromik; merupakan penurunan intensitas absorban.

ALAT SPEKTROFOTOMETER UV-VIS

Sumber sinar



monokromator



Sel serapan

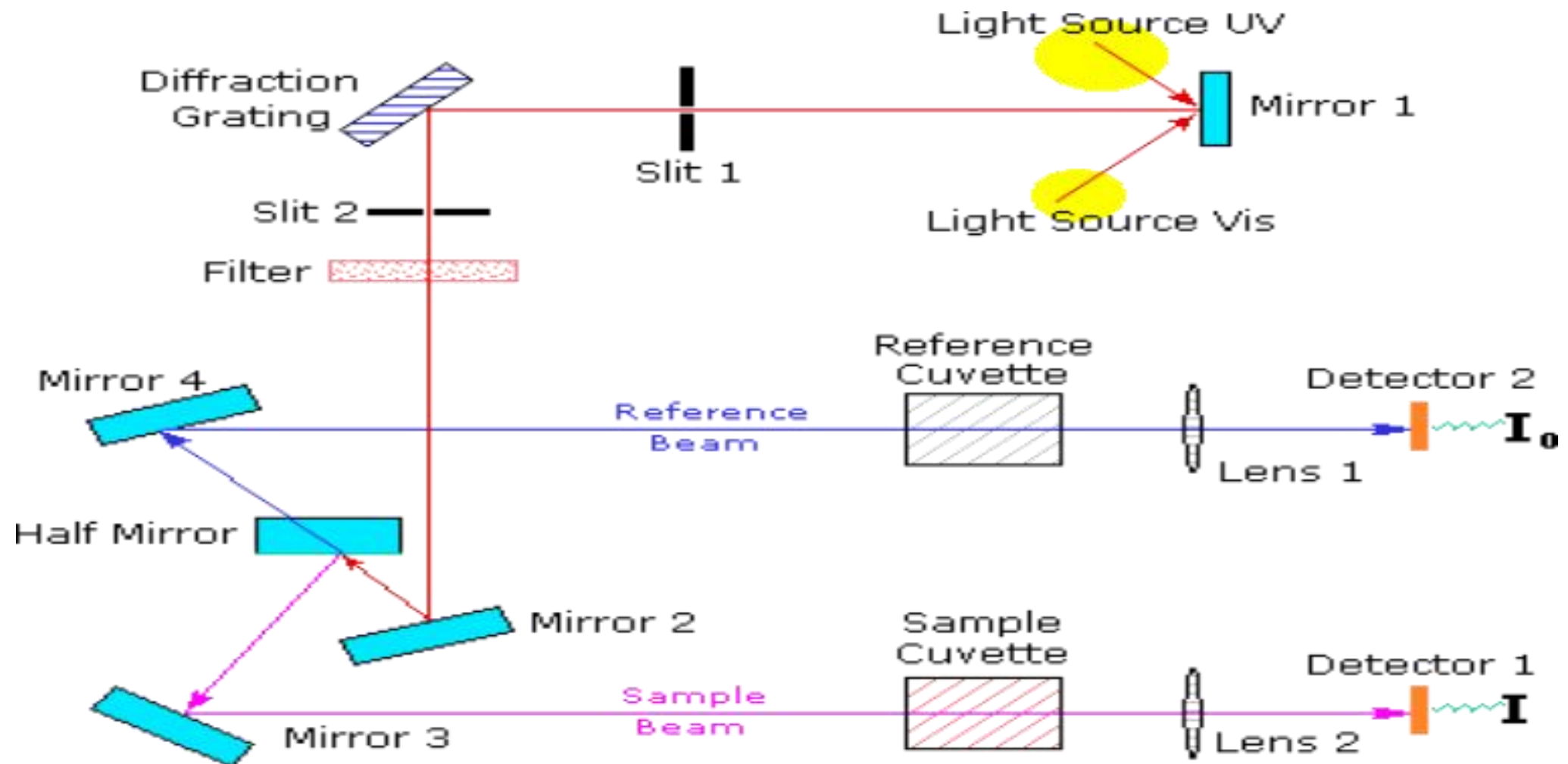


Detektor

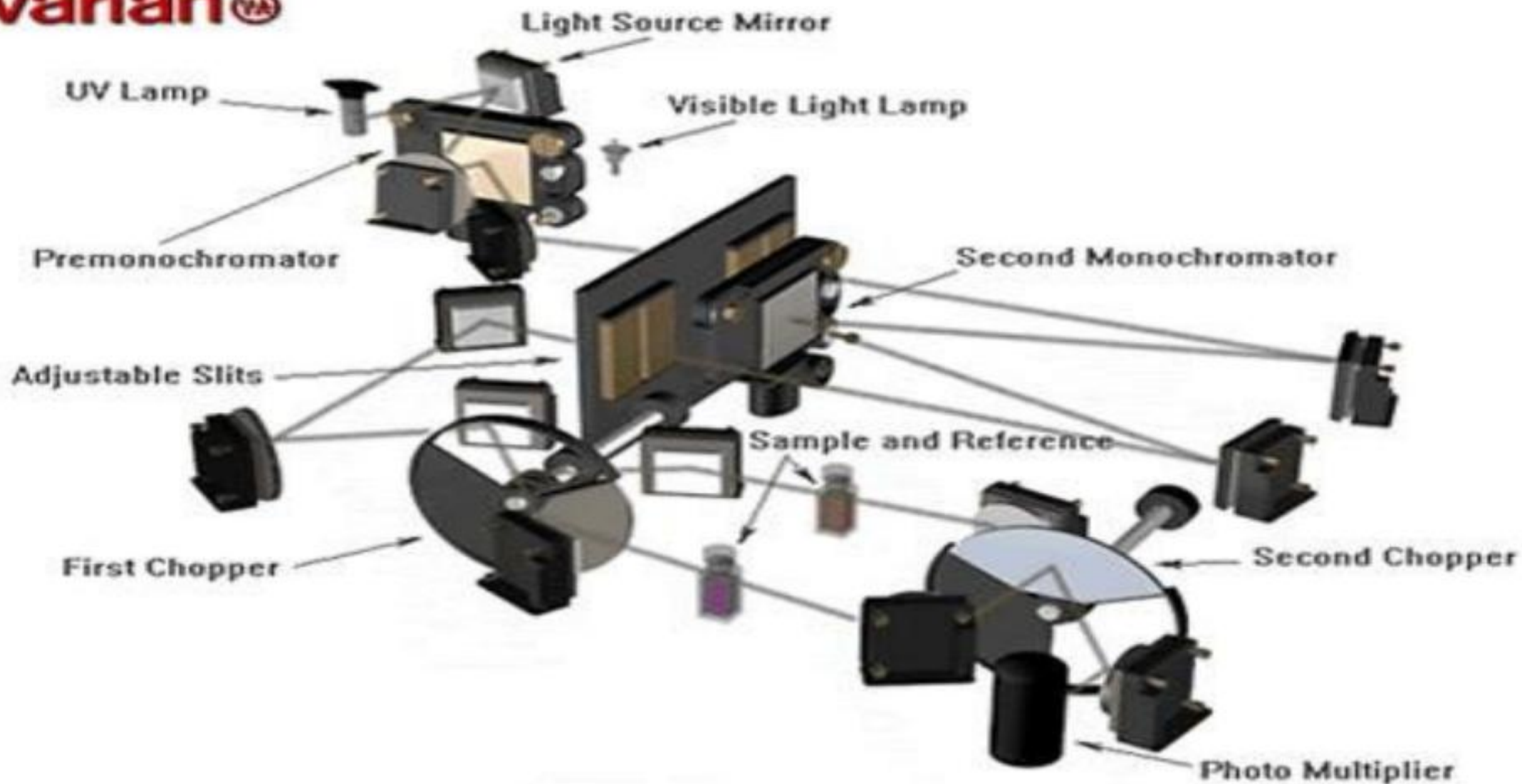


Rekorder

ALAT SPEKTROFOTOMETER UV-VIS

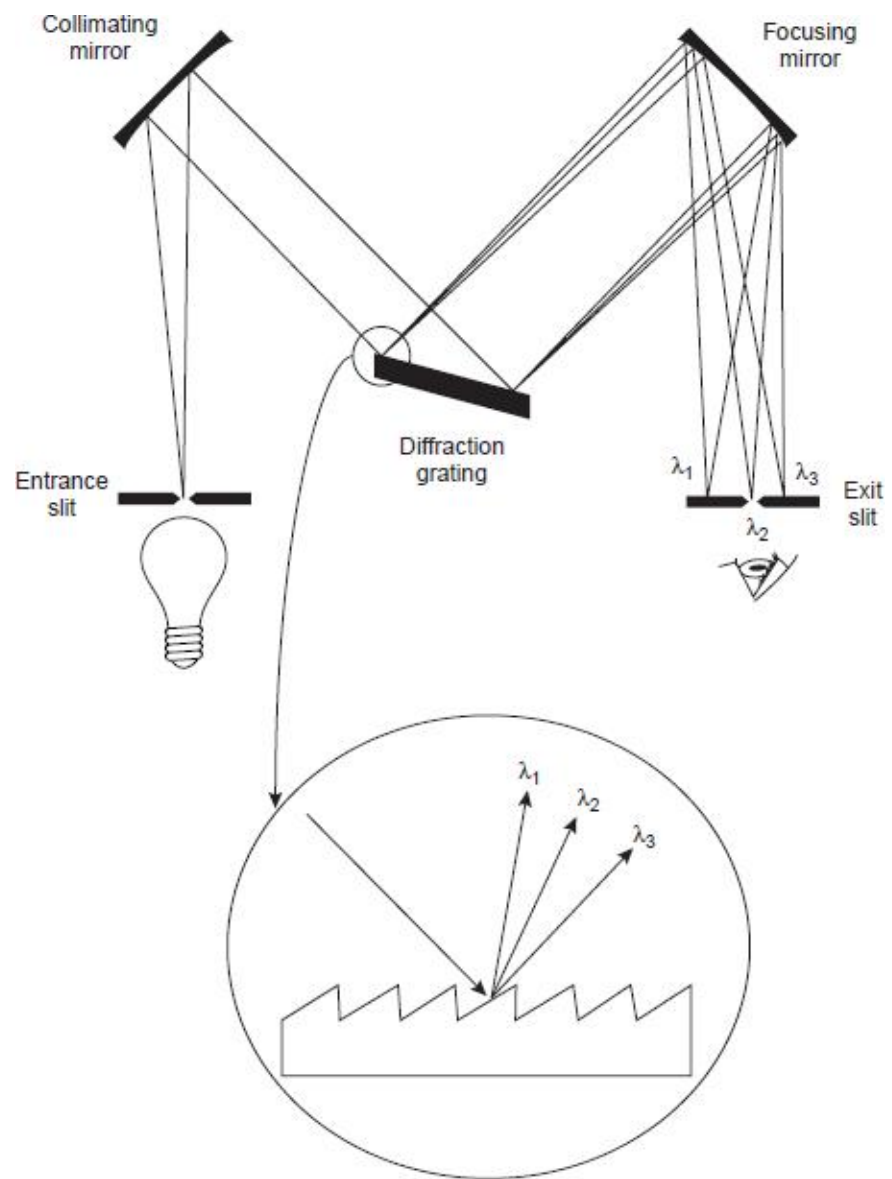


varian®



MONOKROMATOR

- Digunakan untuk memilih λ yang kita inginkan
- Dg prisma/kisi difraksi sinar polikromatis dapat diuraikan menjadi komponen2 λ -nya dan dengan memakai lensa atau celah yang sempit, komponen ini dpt dipisahkan menjadi pita2 yg sempit.
- Keuntungan yg diperoleh adalah puncak dpt diukur pd nilai serapan yg maksimum dan hal ini mempertinggi kepekaan pengukuran
- Penyerapan sinar dg pita yg sempit akan memenuhi Hukum Lambert Beer dg lebih baik karena hanya λ yang diserap akan terukur. Dengan demikian dapat dibuat spektrum serapan yaitu kurva A thd λ



SEL ATAU KUVET

- Terbuat dari bahan yg dpt meneruskan sinar dan tdk menyerap cahaya dari daerah spektrum yang dipakai.
- Sel untuk blanko dan sel utk cuplikan harus *matched*. Artinya mempunyai sifat optik yang sama yaitu panjang jalan sinar, sifat2 pemantulan sinar, karakteristik transmisi (penerusan sinar) harus sama

SEL ATAU KUVET

- Sel ada yg berbentuk silinder (seperti tabung reaksi), dan persegi
- Bentuk silinder lebih murah tapi harus diberi tanda sendiri supaya penempatannya selalu sama. Pasangan silinder harus *dimatched* sendiri.
- Bentuk persegi adalah paling baik walau harga mahal. Pasangan yang sudah *dimatched* dapat dibeli.
- Dinding sel yg ditembusi sinar dijaga kebersihannya karena akan menimbulkan kesalahan besar pada pengukuran kuantitatif.
- Dinding sel yang akan dikenai sinar jangan dipegang langsung
- Sel yang terbuat dari kaca dan kwarsa dapat dibersihkan dengan air. Bila belum cukup dapat dibersihkan dg larutan detergen atau dg asam nitri hangat
- **Jangan mengeringkan sel dg oven**

Instruments for Optical Spectrometry



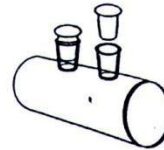
Open-top normal with lid



Stoppered normal



Stoppered semimicro



Cylindrical



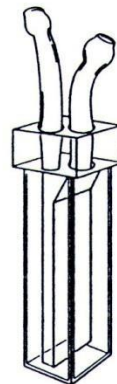
Semimicro flow



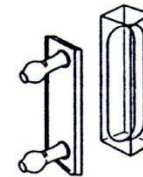
Tall micro



Minimum height micro



Sampling

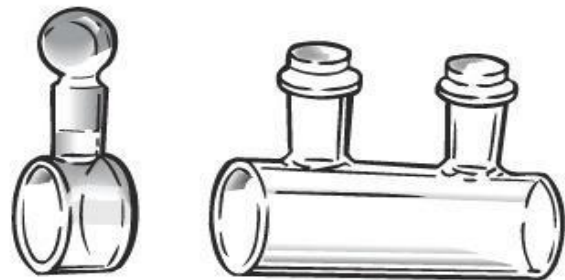


Demountable flow

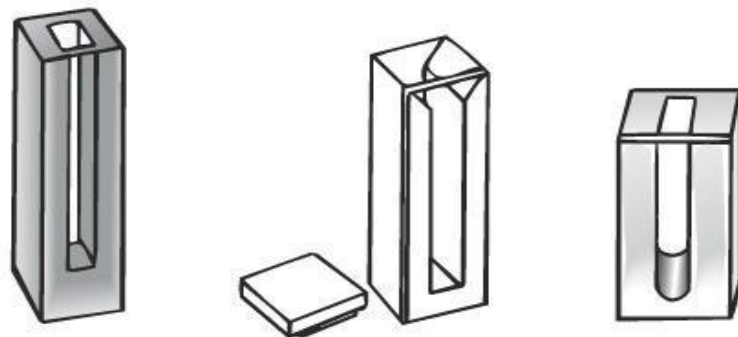
Standard
1-cm path



Cylindrical



Micro cells



5-mm
path



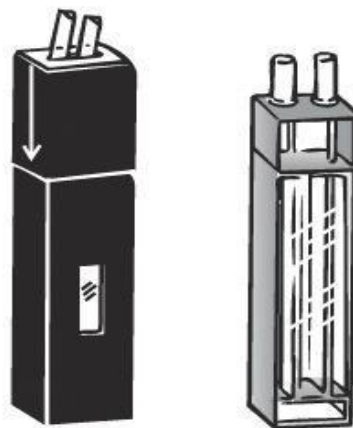
1-mm
path



20-mm path



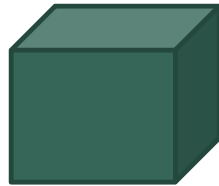
Flow



Thermal



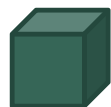
- ❖ Single beam, 1 set kuvet. Pelarut dan (pelarut+cuplikan) diukur sendiri



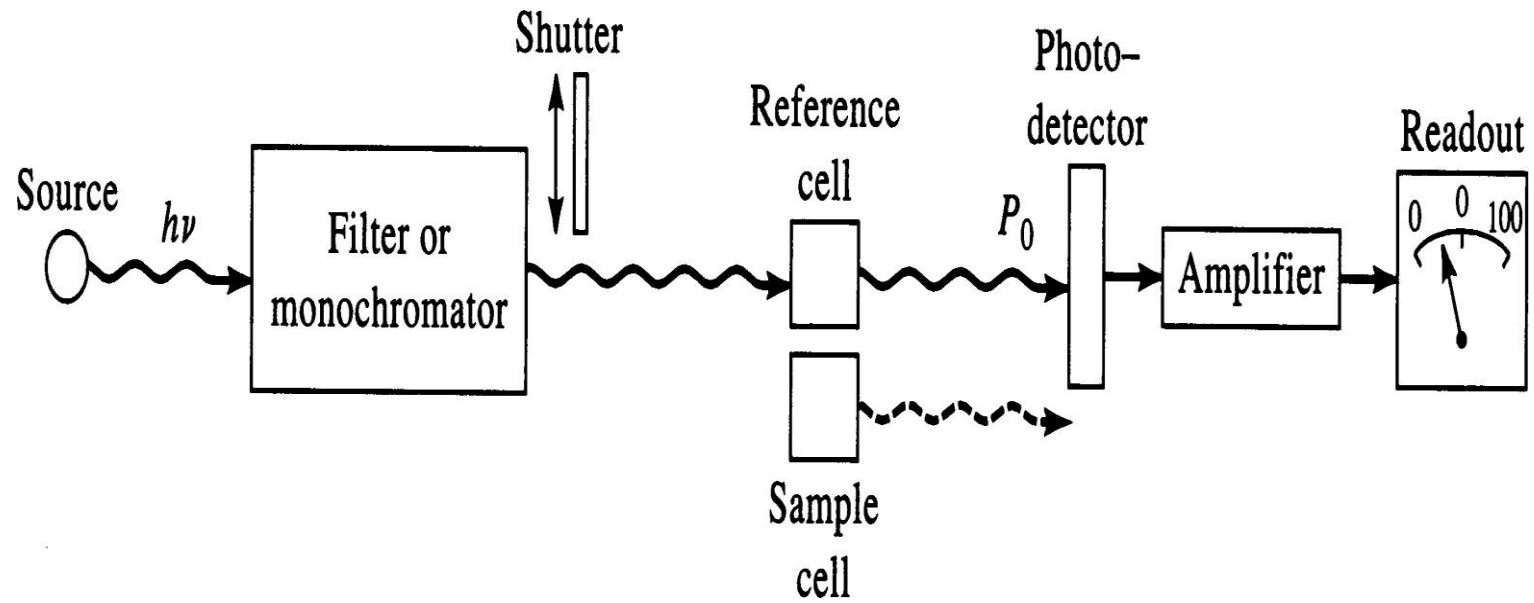
- ❖ Double beam, 2 set. Pelarut dan (pelarut+cuplikan) dikenai sinar yg sama pelarut



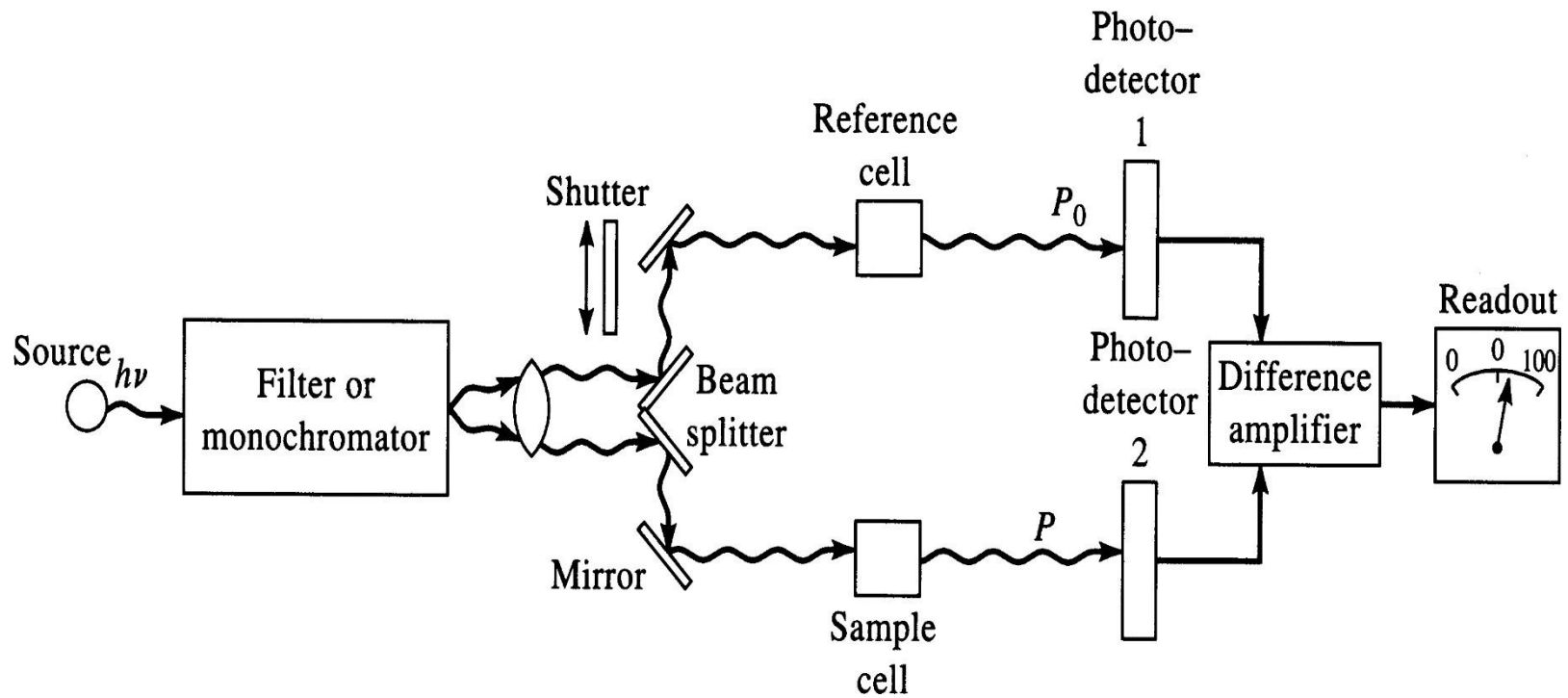
pelarut + cuplikan



SINGLE BEAM



DOUBLE BEAM



PENGGUNAAN SINAR TAMPAK/ULTRA LEMBAYUNG

- Analisis kuantitatif
- **Analisis kualitatif**, berguna untuk mengetahui ada atau tidaknya gugus fungsional tertentu. Misalnya gugus karbonil, aromatik, nitro, dan lain-lain dalam senyawa organik.

HAL-HAL YG HARUS DIPERHATIKAN PADA PROSEDUR ANALISIS KUANTITATIF

- Pembentukan molekul yg dapat menyerap sinar pada daerah uv-vis
- Pemilihan panjang gelombang
- Pembuatan kurva kalibrasi
- Pengukuran absorbans atau % T cuplikan

PEMBENTUKAN MOLEKUL YG DPT MENYERAP SINAR UV-VIS

- Langkah ini dilakukan bila senyawa yg dianalisis tdk melakukan penyerapan pada daerah sinar ini dengan cara mereaksikannya dg pereaksi yg dapat menyerap.
- Misalnya ion Fe^{3+} warnanya sangat lemah (kuning), jadi absorbansinya kecil. Direaksikan dg KCNS (kalium tiosianat) atau pereaksi 1,10-fenantrolin akan timbul senyawa kompleks berwarna yg menyerap dg kuat dan dpt digunakan utk analisis besi dlm kadar kecil.

PEREAKSI YANG DIPAKAI HARUS MEMENUHI SYARAT

- Reaksinya harus selektif dan sensitif
- Tdk boleh membentuk warna dg zat-zat lain yg ada dlm larutan
- Reaksinya dg zat yg dianalisis harus berlangsung dg cepat dan sempurna
- Warna yg ditimbulkan harus stabil utk jangka waktu yg tdk terlalu pendek
- Pengaruh pH thd kompleks berwarna yg terjadi harus diketahui

SYARAT PELARUT

- Dapat melarutkan cuplikan
- Dapat meneruskan sinar dari daerah panjang gelombang yang dipakai
- Tidak boleh menyerap sinar tersebut
- Kemurniannya tinggi

Batas tembus sinar terendah untuk pelarut didaerah uv-vis

Pelarut	Batas tembus sinar (nm)	Pelarut	Batas tembus sinar (nm)
Aseton	330	Etanol 95 %	205
Benzen	285	Dietil eter	205
CCl ₄	265	Iso oktana	215
Kloroform	245	Isopropanol	215
Diklorometana	235	Metanol	215
Karbendisulfida	375	Piridin	305
Sikloheksana	215	Air	200
Dioksan	320	Silena	295

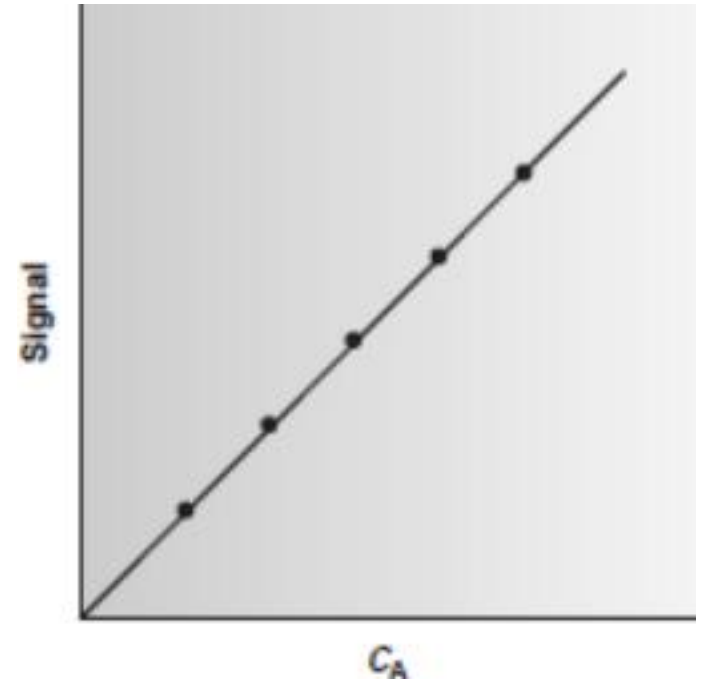
PEMILIHAN PANJANG GELOMBANG

Bila tdk ada zat lain yg mengganggu, maka λ yg digunakan adalah λ maksimum, sebabnya ialah :

- ❖ Perubahan serapan utk setiap satuan konsentrasi adalah paling besar pd λ maksimum sehingga diperoleh kepekaan analisis yg maksimum pula
- ❖ Disekitar λ maksimum bentuk kurva serapan adalah datar, pada kondisi demikian hukum Lambert-Beer akan dipenuhi dg baik

PEMBUATAN KURVA KALIBRASI

- Dibuat sejumlah larutan dg berbagai konsentrasi yg diketahui (larutan baku).
- Absorban diukur (terhadap blanko) kemudian dibuat grafik A vs c
- Bila hukum Lambert-Beer terpenuhi maka grafik ini akan berbentuk garis lurus yang melalui titik nol koordinat yang disebut **kurva kalibrasi**
- Lereng atau slope kurva= a (absortivitas) atau ϵ (absortivitas molar)



KURVA BAKU SERING DICEK UTK MENCEGAH PENYIMPANGAN

- Kekuatan ion yang tinggi dari medium
- Perubahan suhu yang agak besar
- Penggunaan sinar polikromatik
- Adanya reaksi kimia

PENGUKURAN CUPLIKAN

- Pembentukan warna cuplikan harus dilakukan pada kondisi yang sama pada pembentukan warna pada standar
- Konsentrasi yg dicari dibuat sedemikian rupa sehingga A 0,12-1,0 atau %T 0,10-0,75 (10-75%) dg anggapan kesalahan pembacaan $\pm 0,005$ atau %T=0,5%. Ini disebut kesalahan fotometrik dg nilai konsentrasi C sebesar 1-2% bila nilai A yg diukur 0,15-1,0

KESALAHAN-KESALAHAN YG TERJADI

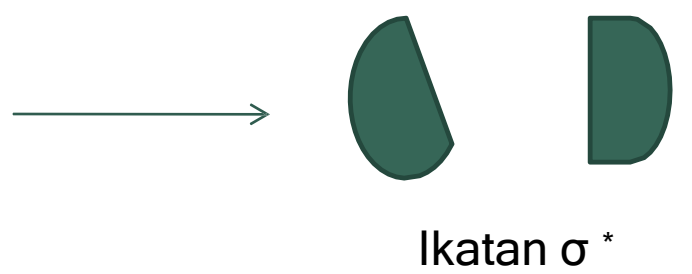
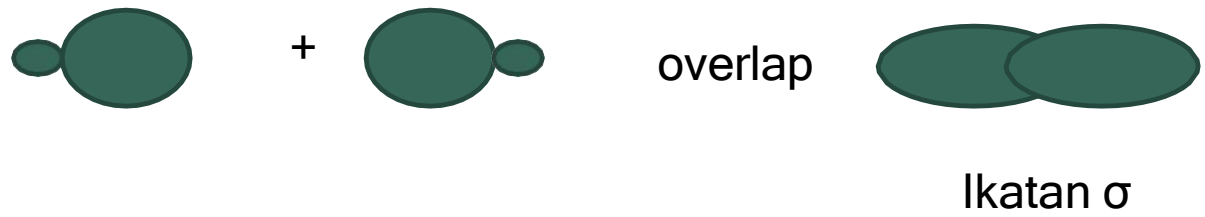
- Kesalahan yg bersumber pada penyiapan cuplikan
- Ketidaktepatan kuvet
- Ketidakpastian pemasangan panjang gelombang
- Perubahan intensitas pancaran sumber sinar

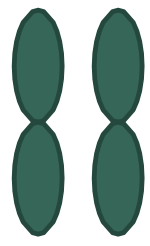
ANALISIS KUALITATIF

- Berguna untuk mengetahui ada/tidaknya gugus fungsional tertentu
- Memprediksi gugus kromofor
- Memprediksi auksokrom (subtituen yang melekat pada kromofor).

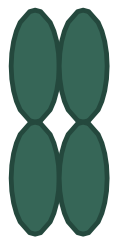
MACAM IKATAN

- Ikatan σ , lebih kuat dan stabil
- Ikatan π lemah, mudah putus
- Energi ikatan adalah energi yang diperlukan untuk memutus suatu ikatan. Semakin banyak ikatan maka energi ikatan juga semakin besar

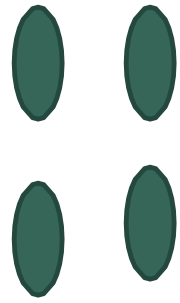




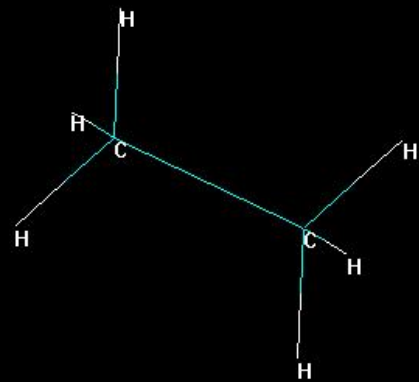
overlap



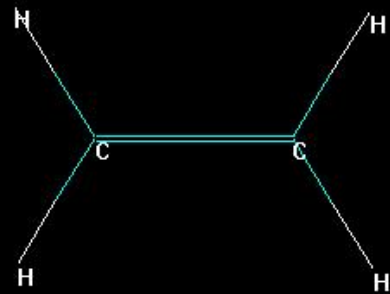
Ikatan n



Ikatan n^*



Ikatan tunggal (ikatan σ)



Ikatan tunggal (ikatan σ)
Ikatan rangkap (ikatan π)

PENGGUNAAN SPEKTRUM UV-VIS DALAM PENENTUAN KEMURNIAN

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

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

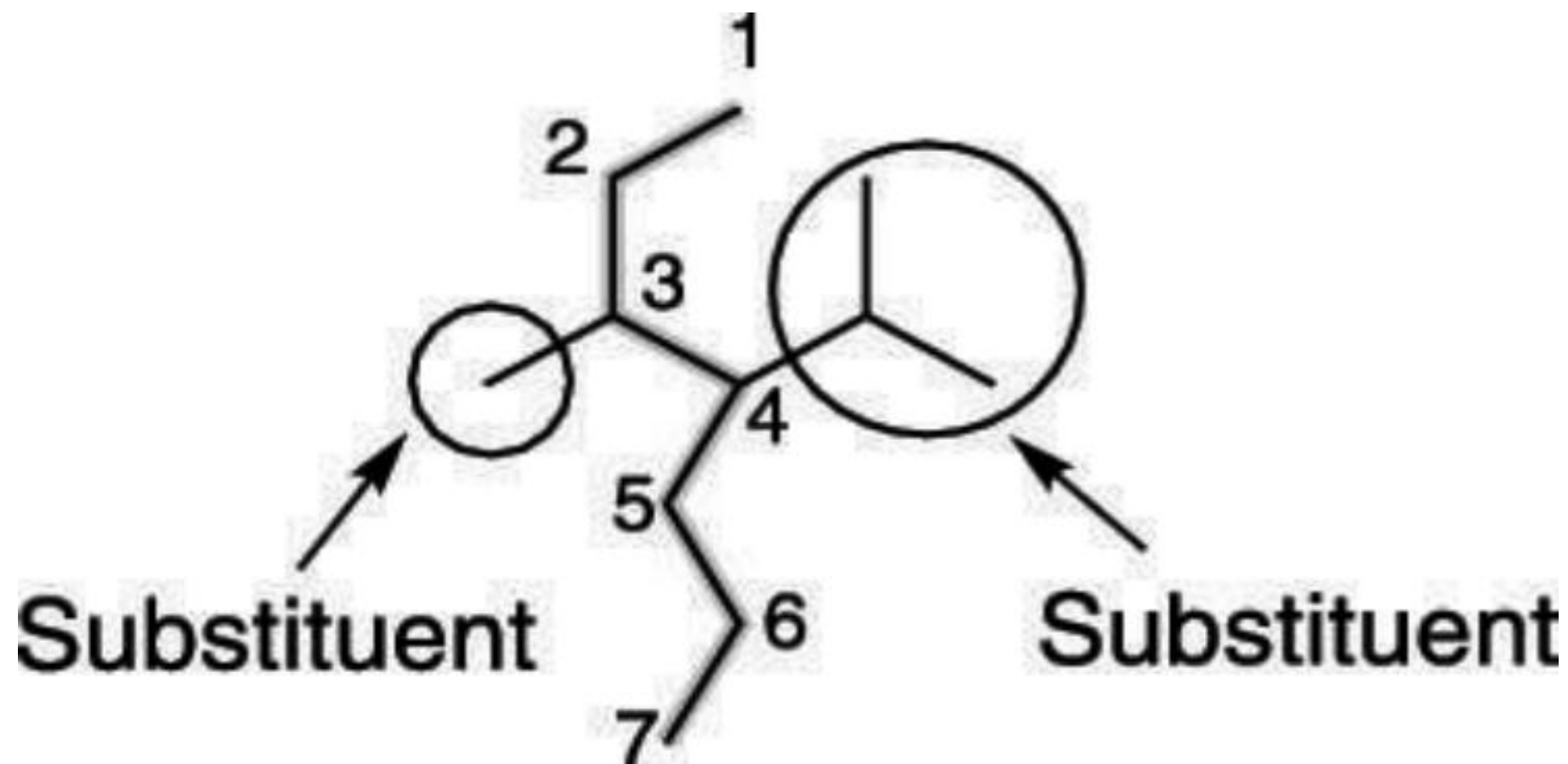
$$A_{AB, \lambda_2} = A_{A, \lambda_2} + A_{B, \lambda_2}$$

PENGGUNAAN SPEKTRUM UV-VIS DALAM PENENTUAN BAGIAN DARI STRUKTUR

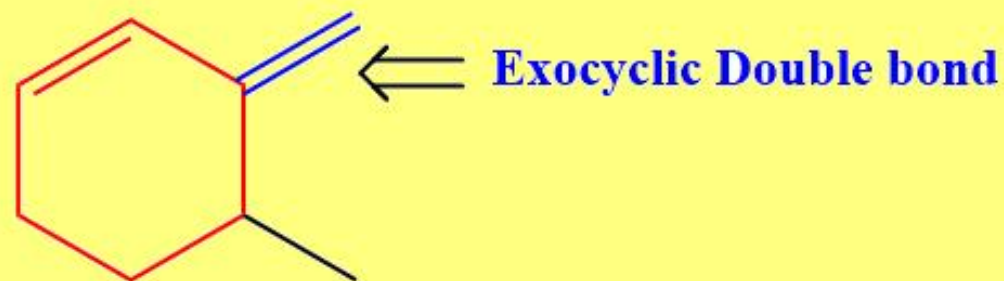
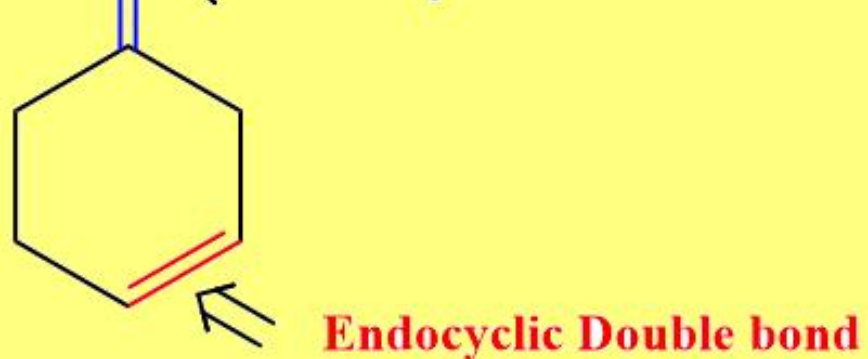
- Pergeseran batokromik terjadi ketika panjang dari system terkonyugasi meningkat.
- Pergeseran ini juga terjadi ketika suatu sistem terkonyugasi memiliki atau terikat pada suatu gugus fungsi.
- Besarnya pergeseran ini bisa diramalkan dengan cara menentukan gugus induk (*parent system*).

PENGGUNAAN SPEKTRUM UV-VIS DALAM PENENTUAN BAGIAN DARI STRUKTUR

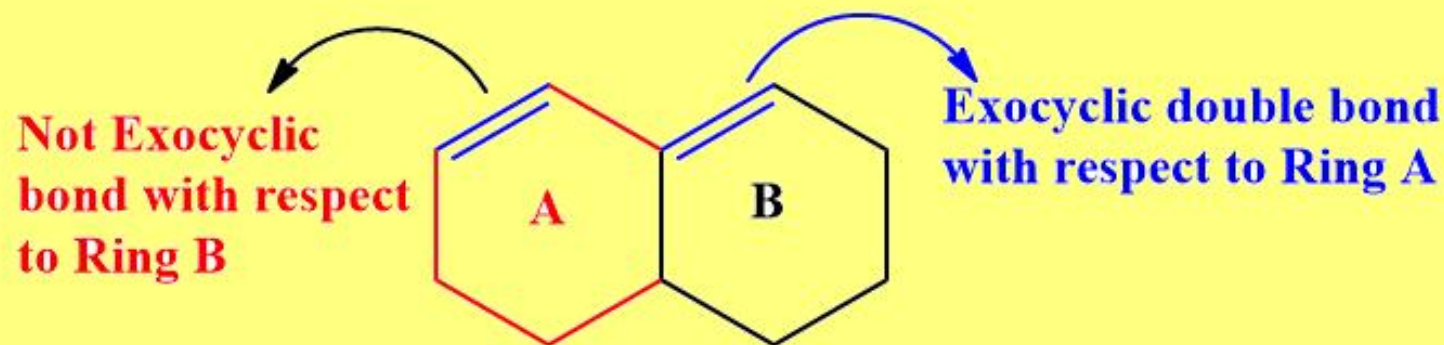
Serapan maksimum dari sistem induk diena adalah	217 nm
Penambahan panjang gelombang sebanyak yang tertera akan terjadi jika :	
Sistem diena pada cincin	36 nm
Memiliki substituen alkil atau residu cincin	5 nm
Ikatan rangkap diluar cincin	5 nm
Penambahan ikatan rangkap	30 nm
Auksokrom -O-asil	0 nm
-O-alkil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



Exocyclic vs Endocyclic Double bond

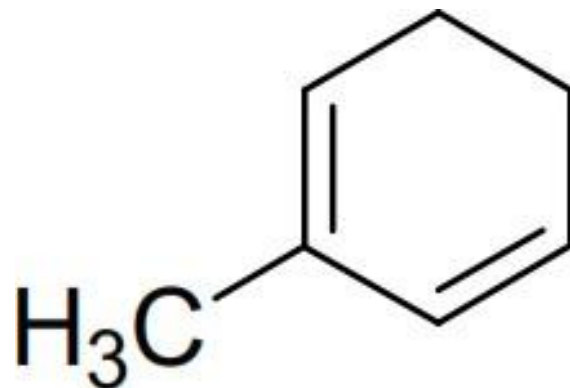


No Exocyclic Double bond



SOAL

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





PENENTUAN STRUKTUR SPEKTROSKOPI UV-VIS

ELUSIDASI STRUKTUR



SPEKTROFOTOMETRI UV-VIS

- Spektrum ini dapat digunakan untuk karakterisasi.
- Spektrum absorpsi tergantung tidak hanya pada sifat dasar kimia dari senyawa tersebut, melainkan juga faktor-faktor lain. Perubahan pelarut sering menghasilkan geseran pita serapan. Bentuk pita dan munculnya struktur dapat saja bergantung pada karakteristik alat seperti alat daya pisah monokromator, perolehan penguat (amplifier gain), dan laju perekam.
- Telah banyak spektra ribuan senyawa dan bahan yang dapat direkam, namun mencari spektra yang sesuai untuk pembandingan sangatlah sulit.
- Koreksi spektra struktur baik dalam daerah UV-Vis sangat berguna dalam identifikasi senyawa yang belum diketahui.

PENENTUAN STRUKTUR

- Penentuan struktur senyawa organik, identik dengan penyatuan kembali potongan-potongan gambar yang berasal dari satu gambar, sehingga akhirnya diperoleh gambaran utuh dari gambar sesungguhnya.
- Tak ada teknik tunggal yang dapat memberikan gambaran lengkap suatu senyawa, namun tiap-tiap teknik itu melengkapi yang lain, hingga memberikan sumbangan terhadap gambaran keseluruhan.
- Peranan penting spektrum ultraviolet ialah mengidentifikasikan jenis kromofor dan memperkirakan adanya dari dalam molekul tak diketahui.

Tabel 2. Absorpsi Kromofor dan Senyawa Aromatik

Kromofor/senyawa	λ_{mak} (nm)	ϵ max	Transisi
Alkena	177	$1,3 \times 10^4$	$\pi \longrightarrow \pi^*$
Alkuna	178-225	$10 \times 10^4 - 150$	$\pi \longrightarrow \pi^*$
Karbonil	186-280	$1,0 \times 10^3 - 16$	$n \longrightarrow \sigma^*$ atau $n \longrightarrow \pi^*$
Karboksil	204	41	$\pi \longrightarrow \pi^*$
Amida	214	60	$n \longrightarrow \pi^*$
Azo	339	5	$n \longrightarrow \pi^*$
Nitro	280	22	$n \longrightarrow \pi^*$
Nitrat	270	2	$n \longrightarrow \pi^*$
Olefin	184	12	Delokalisasi n^*
Triolefin	250	$1,0 \times 10^4$	Delokalisasi n^*
Diolefin	217	-	Delokalisasi n^*
Keton	282	$2,1 \times 10^3$	$n \longrightarrow \pi^*$
Keton (tidak jenuh)	278	27	$n \longrightarrow \pi^*$
Keton (jenuh)	324	30	$n \longrightarrow \pi^*$
H ₂ O	167	24	$n \longrightarrow \sigma^*$
Metanol	184	$1,48 \times 10^3$	$n \longrightarrow \sigma^*$
Metilklorida	173	$1,5 \times 10^3$	$n \longrightarrow \sigma^*$
Dimetileter	184	200	$n \longrightarrow \sigma^*$
Metilamin	215	$2,5 \times 10^3$	$n \longrightarrow \sigma^*$
Benzen	204	9×10^3	$\pi \longrightarrow \pi^*$
Toluen	207	7×10^3	$\pi \longrightarrow \pi^*$
Fenol	211	$6,2 \times 10^3$	$\pi \longrightarrow \pi^*$
Anilin	230	$8,6 \times 10^3$	$\pi \longrightarrow \pi^*$
Naftalen	286	$9,3 \times 10^3$	$\pi \longrightarrow \pi^*$
Stiren	244	$1,2 \times 10^4$	$\pi \longrightarrow \pi^*$

**ANALISIS SPEKTROSKOPI UV-VIS DAN FTIR SENYAWA HASIL ISOLASI DARI
EKSTRAK DIKLOROMETANA KULIT BATANG TUMBUHAN JAMBU SEMARANG
(*SYZYGium SAMARANGENSE*)**

***UV-VIS SPECTROSCOPY ANALYSIS AND FTIR COMPOUNDS OF ISOLATED
COMPOUND FROM DICHLOROMETHANE EXTRACT OF SYZYGium
SAMARANGENSE***

Andryan Dwisaksana* dan Tukiran

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Negeri Surabaya*

Jl. Ketintang, Surabaya (60231), Telp. 031-8298761

**Corresponding author, email: andryandwisaksana@mhs.unesa.ac.id*

Abstrak. Spektroskopi UV-vis dan FTIR merupakan salah satu teknik dalam penentuan struktur senyawa dari hasil isolasi. Penelitian ini bertujuan untuk menganalisis struktur senyawa hasil isolasi dari ekstrak diklorometana kulit batang tumbuhan Jambu Semarang menggunakan spektroskopi UV-Vis dan FTIR. Teknik isolasi senyawa yang dilakukan meliputi Kromatografi Lapis Tipis, Kromatografi Cair Vakum dan Kromatografi Kolom Gravitasi. Analisis struktur menggunakan spektroskopi UV-Vis didapatkan spektrum dengan puncak pada panjang gelombang maksimal 239 nm yang menunjukkan adanya eksitasi elektron dari $\pi \rightarrow \pi^*$ yang biasa terjadi pada senyawa fenolik. Hasil analisis FTIR didapatkan adanya pita serapan pada bilangan gelombang $3542-3401\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan regangan gugus OH, $2932-2857$

Andryan Dwisaksana dan Tukiran*

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Negeri Surabaya

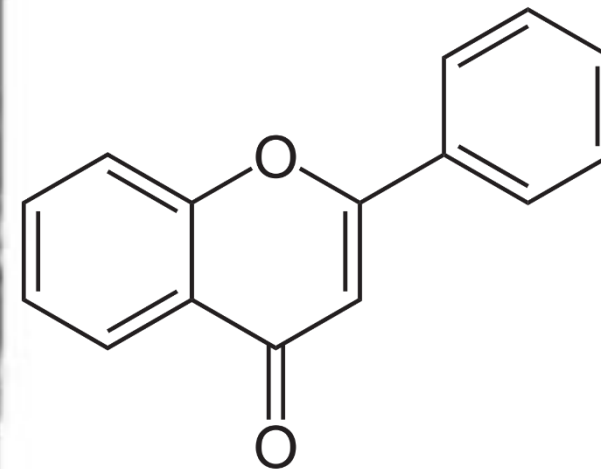
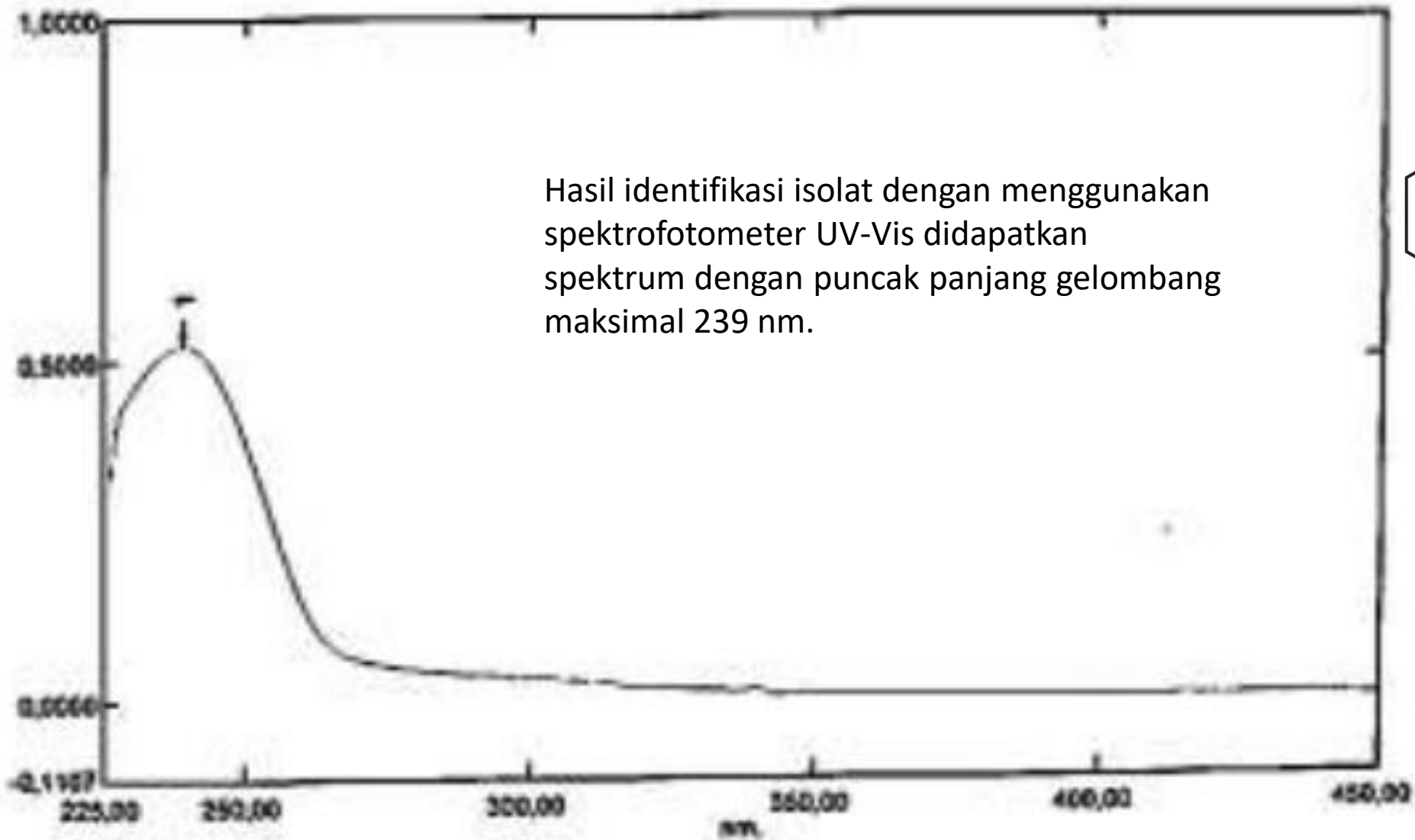
Jl. Ketintang, Surabaya (60231), Telp. 031-8298761

**Corresponding author, email: andryandwisaksana@mhs.unesa.ac.id*

Abstrak. Spektroskopi UV-vis dan FTIR merupakan salah satu teknik dalam penentuan struktur senyawa dari hasil isolasi. Penelitian ini bertujuan untuk menganalisis struktur senyawa hasil isolasi dari ekstrak diklorometana kulit batang tumbuhan Jambu Semarang menggunakan spektroskopi UV-Vis dan FTIR. Teknik isolasi senyawa yang dilakukan meliputi Kromatografi Lapis Tipis, Kromatografi Cair Vakum dan Kromatografi Kolom Gravitasi. Analisis struktur menggunakan spektroskopi UV-Vis didapatkan spektrum dengan puncak pada panjang gelombang maksimal 239 nm yang menunjukkan adanya eksitasi elektron dari $\pi \rightarrow \pi^*$ yang biasa terjadi pada senyawa fenolik. Hasil analisis FTIR didapatkan adanya pita serapan pada bilangan gelombang 3542-3401 cm^{-1} yang menunjukkan regangan gugus OH, 2932-2857 cm^{-1} menunjukkan regangan gugus C-H alifatik, 877-715 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus C-H aromatik, dan 1463-1378 cm^{-1} memperlihatkan gugus C=C aromatik. Berdasarkan analisis spektroskopi UV-Vis dan FTIR dan melihat pola serapannya, mengindikasikan bahwa senyawa hasil isolasi adalah suatu senyawa golongan flavonoid.

Kata kunci: Jambu Semarang, Isolasi, UV-Vis, FTIR

Hasil identifikasi isolat dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis didapatkan spektrum dengan puncak panjang gelombang maksimal 239 nm.



Nilai ini menunjukkan adanya eksitasi elektron dari $n \rightarrow \pi^*$ yang menandakan adanya senyawa karbonil

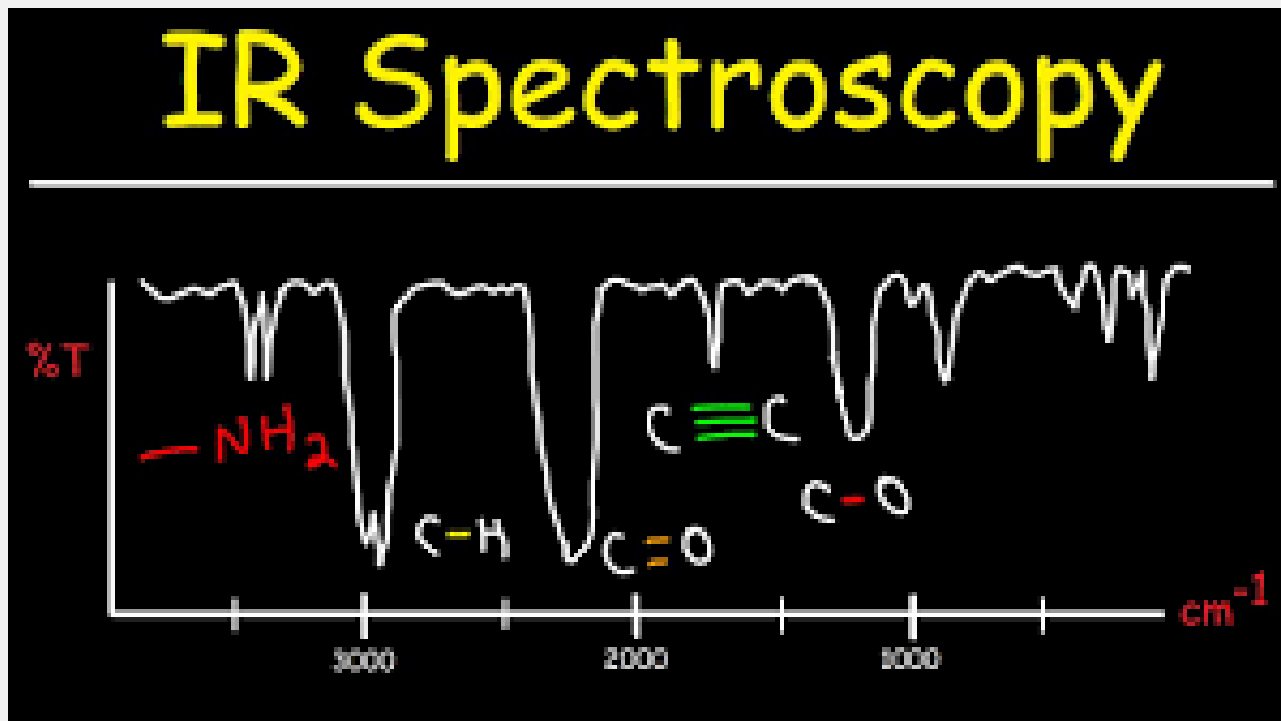
SPEKTROSKOPI IR

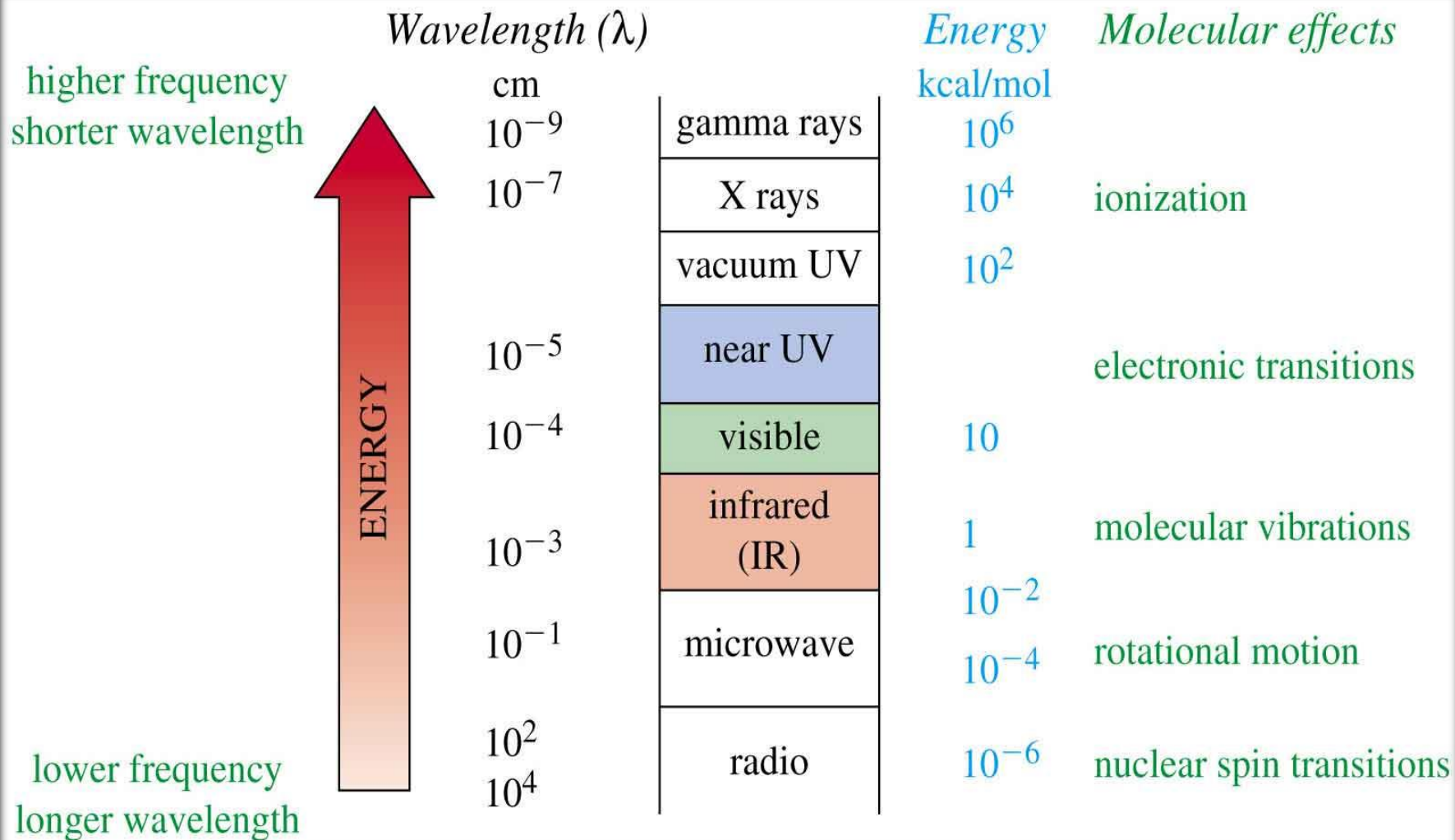


Purwanto
Fakultas Farmasi UGM

TUJUAN PEMBELAJARAN :

- Memahami konsep dan prinsip dasar spektroskopi IR
- Mampu menginterpretasikan data spektra IR





SINAR INFRAMERAH

- Inframerah adalah radiasi elektromagnetik dari panjang gelombang **lebih panjang dari cahaya tampak**, tetapi lebih pendek dari radiasi gelombang radio.
- Namanya berarti "bawah merah" (dari bahasa Latin infra, "bawah"), **warna merah** merupakan warna dari cahaya tampak dengan gelombang terpanjang.
- Inframerah ditemukan secara tidak sengaja oleh Sir William Herschell, seorang astronom kerajaan Inggris ketika ia sedang mengadakan penelitian mencari bahan penyaring optik yang akan digunakan untuk mengurangi kecerahan gambar matahari dalam tata surya teleskop.
- Sinar inframerah dihasilkan oleh elektron dari molekul-molekul yang bergetar karena panas

SIFAT-SIFAT INFRAMERAH

- Sinar ini memiliki sifat **membawa energi panas**, sehingga dengan intensitas yang tinggi bisa membakar kulit.
- Sinar ini tidak terlihat **tetapi dapat menghitamkan pelat foto** sehingga digunakan untuk penginderaan pada tempat gelap, kamera inframerah serta membuat foto satelit seperti yang digunakan dalam google earth.
- Sinar inframerah merupakan **cahaya yang tidak tampak**.



PENGGUNAAN SINAR INFRAMERAH

I. Bidang Kesehatan

- Deteksi suhu
- Meningkatkan sirkulasi mikro.
- Meningkatkan metabolisme tubuh.



PENGGUNAAN SINAR INFRAMERAH

2. Bidang Komunikasi

- Pencitraan pandangan seperti *nightscoop*.
- Komunikasi jarak dekat, seperti pada remote TV
- Komunikasi nir-kabel
- Sistem sensor infra merah.



SPEKTROSKOPI INFRA MERAH

SPEKTROSKOPI INFRA MERAH

- Merupakan suatu metode yang mengamati **interaksi molekul dengan radiasi elektromagnetik yang** berada pada daerah panjang gelombang 0.75 – 1.000 μm atau pada bilangan gelombang 13.000 – 10 cm^{-1}
- Umumnya digunakan dalam penelitian dan industri
- Menggunakan teknik absorpsi

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

Setiap senyawa pada keadaan tertentu mempunyai 3 macam gerak, yaitu :

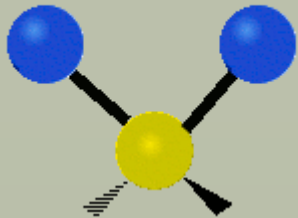
Gerak Translasi, yaitu perpindahan dari satu titik ke titik lain → spektro UV-Vis

Gerak Rotasi, yaitu berputar pada porosnya, → Spektrometer massa

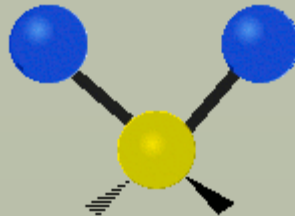
Gerak Vibrasi, yaitu bergetar pada tempatnya → Spektro IR

BENTUK VIBRASI MOLEKUL

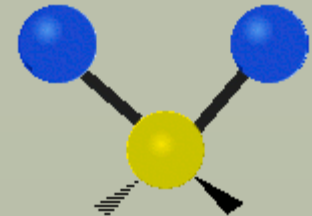
Symmetrical stretching



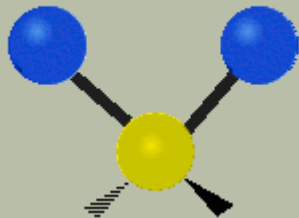
Antisymmetrical stretching



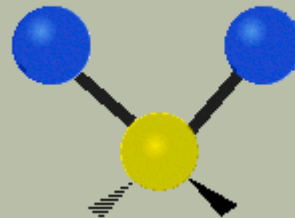
Scissoring



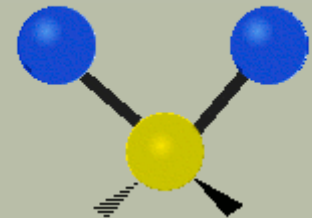
Rocking



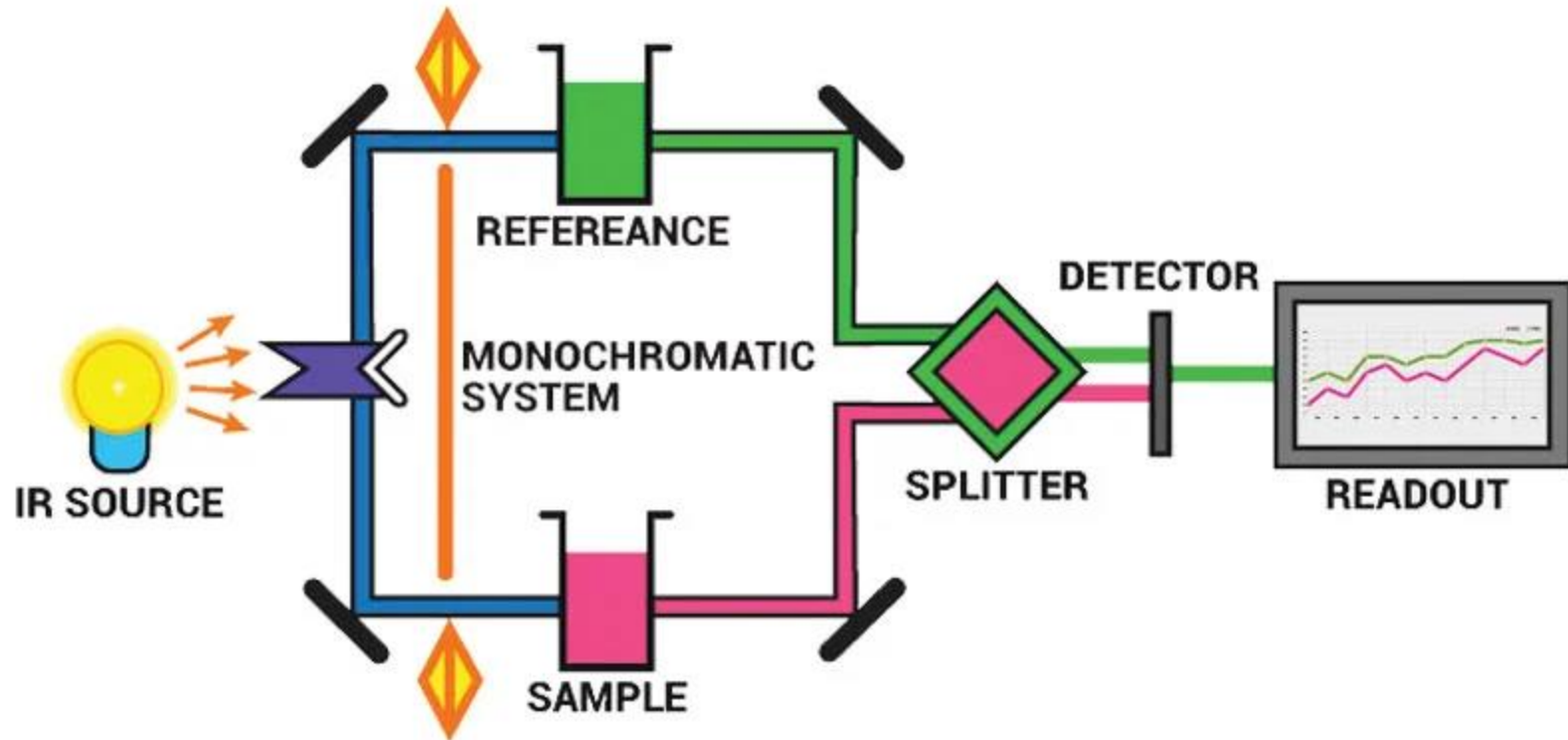
Wagging



Twisting



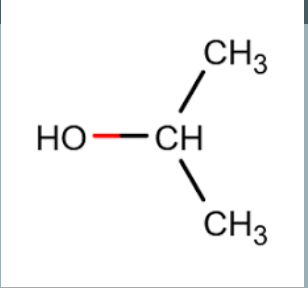
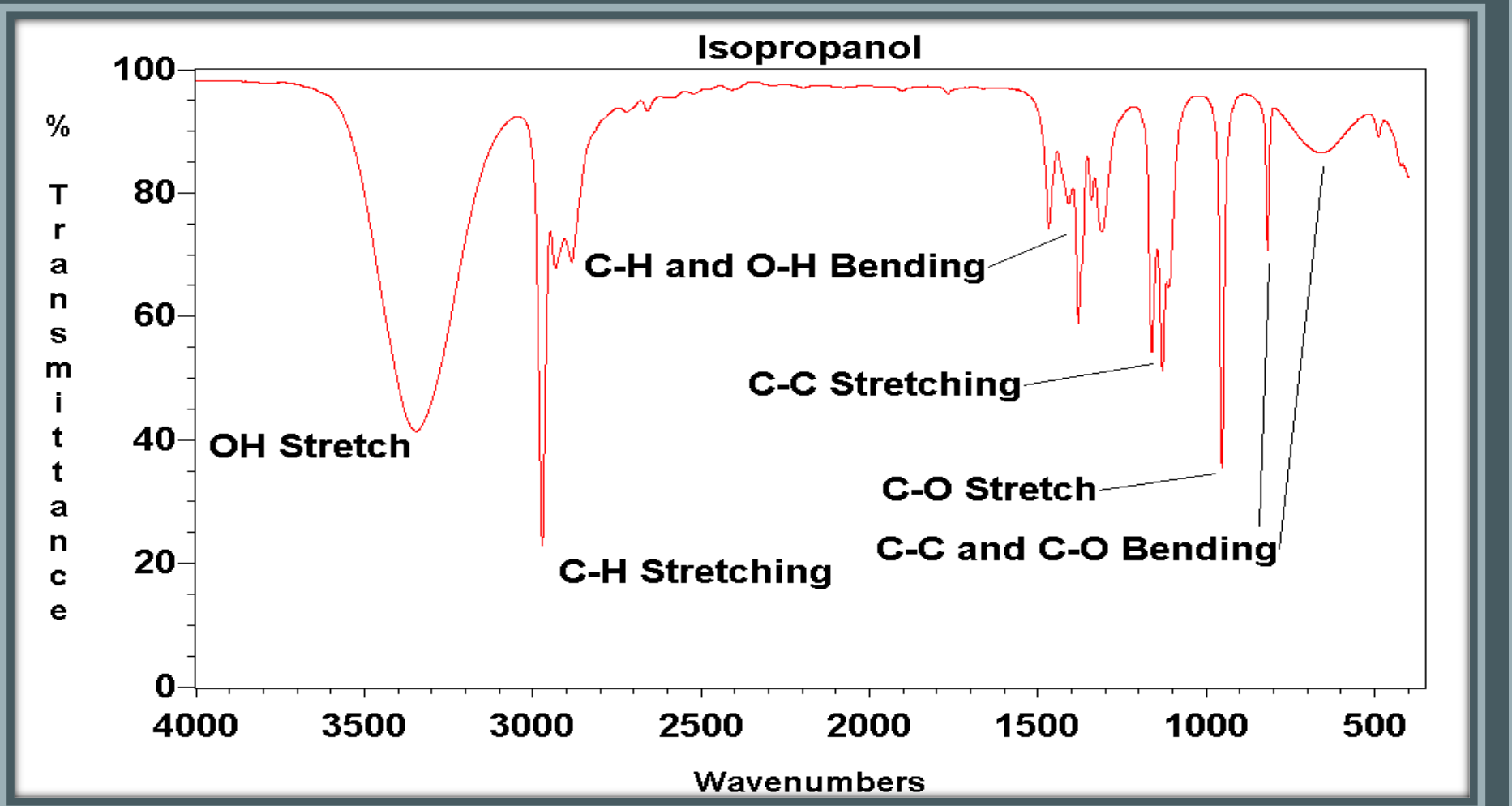
INSTRUMENTASI SPEKTROSKOPI IR



Apa yang kita peroleh dari spektra IR?

- Daerah finger print \rightarrow 600-1200 cm^{-1}
- Daerah gugus fungsi \rightarrow 1200 – 3600 cm^{-1}
- Metode IR banyak digunakan krn :
 - Cepat dan murah
 - Dpt utk identifikasi gugus fungsional
 - Dpt menyajikan finger print, yg khas utk senyawa tertentu

❖ Determinasi struktur kimia



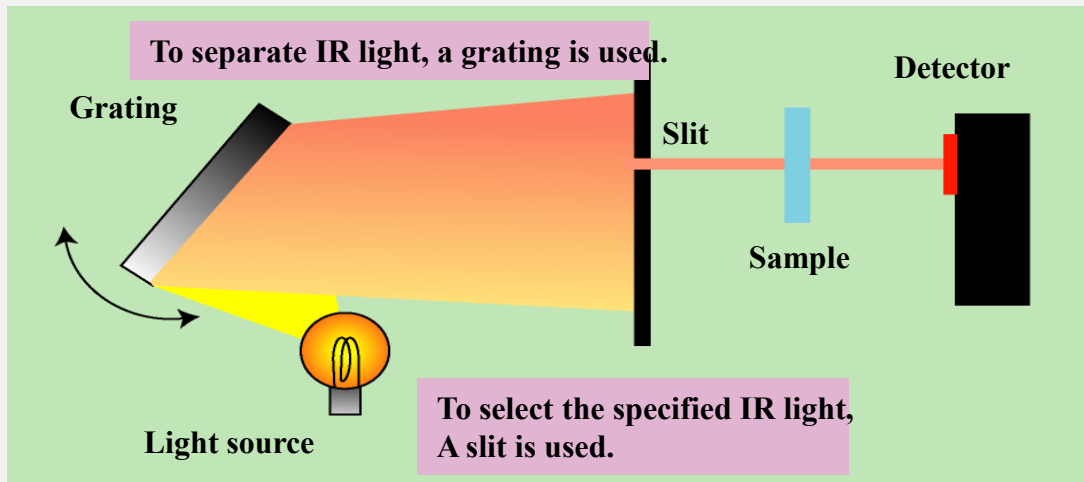
Infrared spectrum of isopropanol

TIPE INSTRUMEN INFRA MERAH

- Tipe dispersif
- FTIR (Fourier Transform Infra Red)



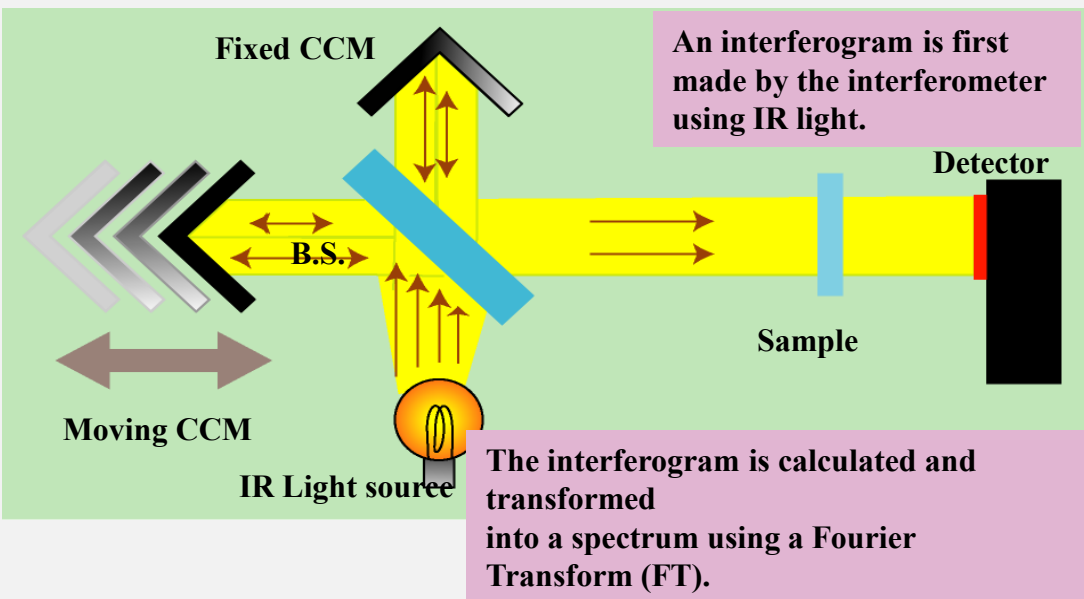
Perbandingan IR dispertif dan FTIR



Dispersion Spectrometer

In order to measure an IR spectrum, the dispersion Spectrometer takes several minutes.

Also the detector receives only a few % of the energy of original light source.



FTIR

In order to measure an IR spectrum, FTIR takes only a few seconds.

Moreover, the detector receives up to 50% of the energy of original light source.

(much larger than the dispersion spectrometer.)

FTIR : analisis lbh cepat dan lbh sensitif

KELEMAHAN SPEKTROFOTOMETER FTIR

1. Single beam, shg membutuhkan blanko
2. Tidak dapat menggunakan detektor termal
3. Sensitif CO₂ dan H₂O
4. Kadang dinilai terlalu sensitif shg adanya kontaminasi yg sangat kecil pun malah terdeteksi



Preparasi sampel

➤ Sampel gas

Ditempatkan pada silinder yg terbuat dari material yg tdk menyerap sinar IR, misal KBr, NaCl, CaF₂

➤ Sampel cair

Diletakkan diantara plate yg terbuat dari

- Natrium klorida
- Kalium bromida
- Kalsium florida

- Sampel padat
 - KBr pellet
 - Dicampurkan dalam Nujol
 - Dilarutkan dlm pelarut organik(CCl_4)



Preparation KBr pellet

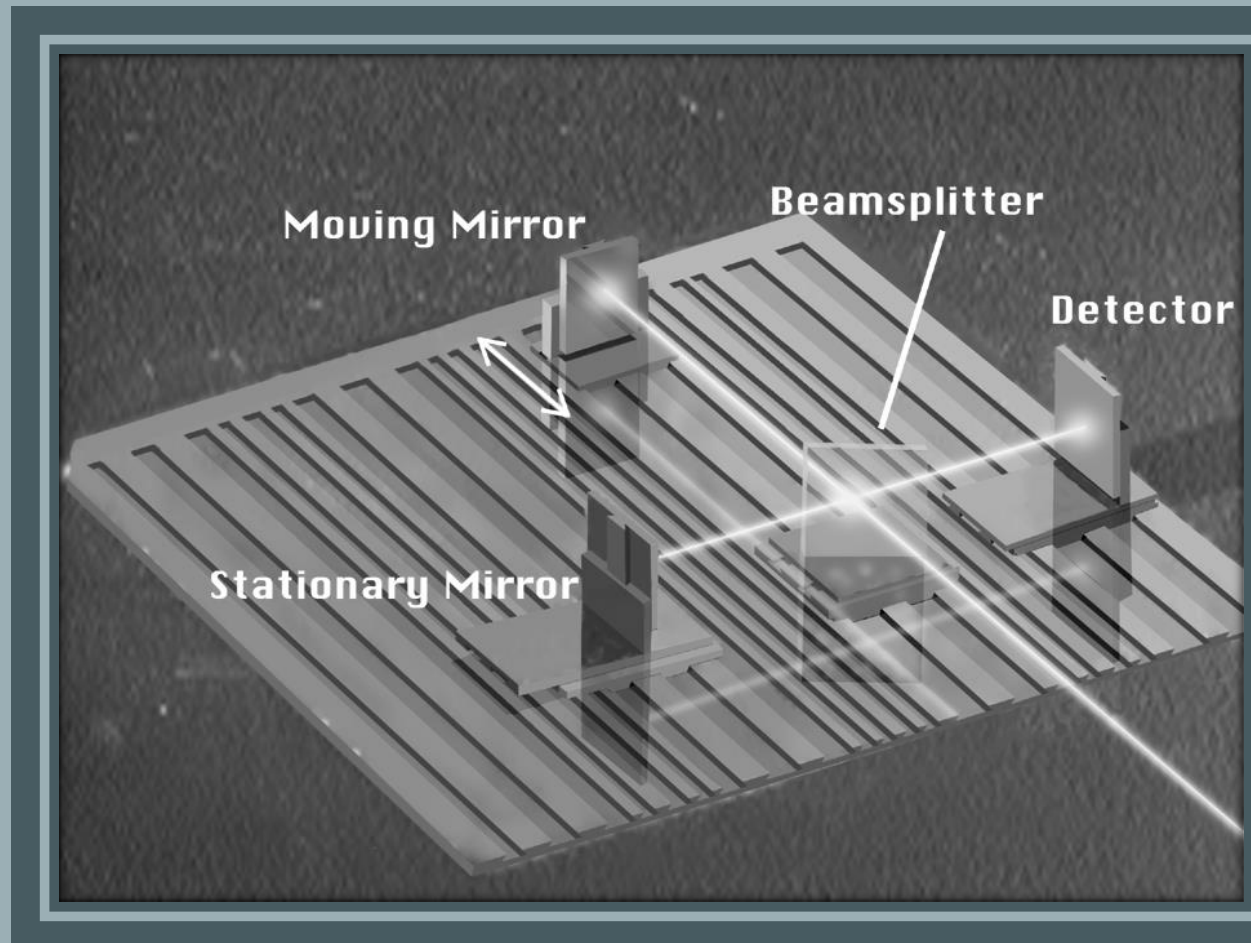
INSTRUMENTASI

I. Sumber Radiasi

- ❖ Nernst filament (ZrO and some other rare earth oxides)
- ❖ Globar (Si-C)
- ❖ Ni-Cr wire
- ❖ Heated ceramic
- ❖ Mercury lamp

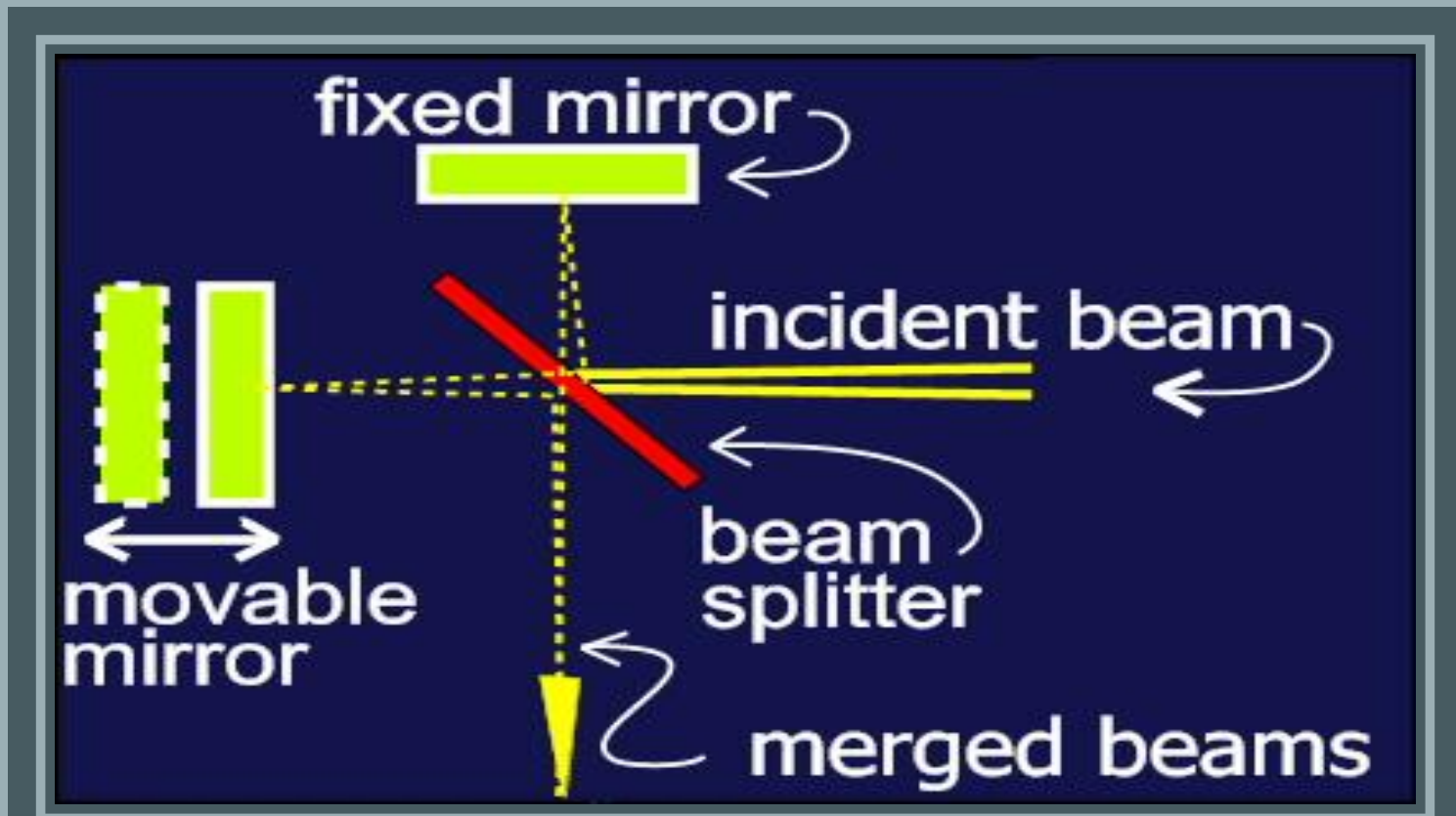
2.The Interferometer

- ❖ Mengatur sinar yg diperlukan shg sesuai dg sampel

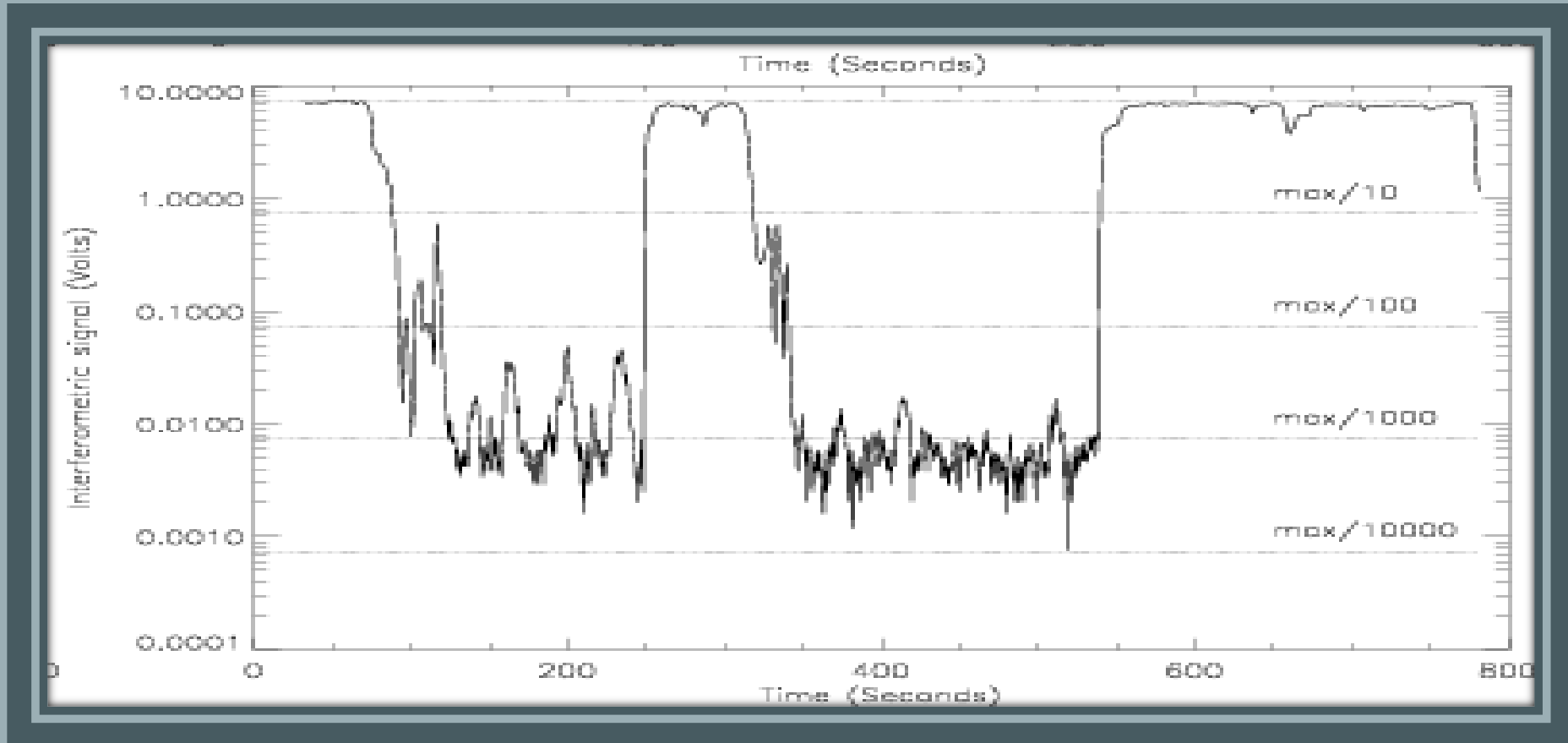


How does it work?

1. Membagi sinar menjadi 2 berkas
2. Satu berkas menuju cermin tetap
3. Satu berkas menuju cermin tidak tetap
4. Mengkombinasinya
5. Mengirimkan ke detektor

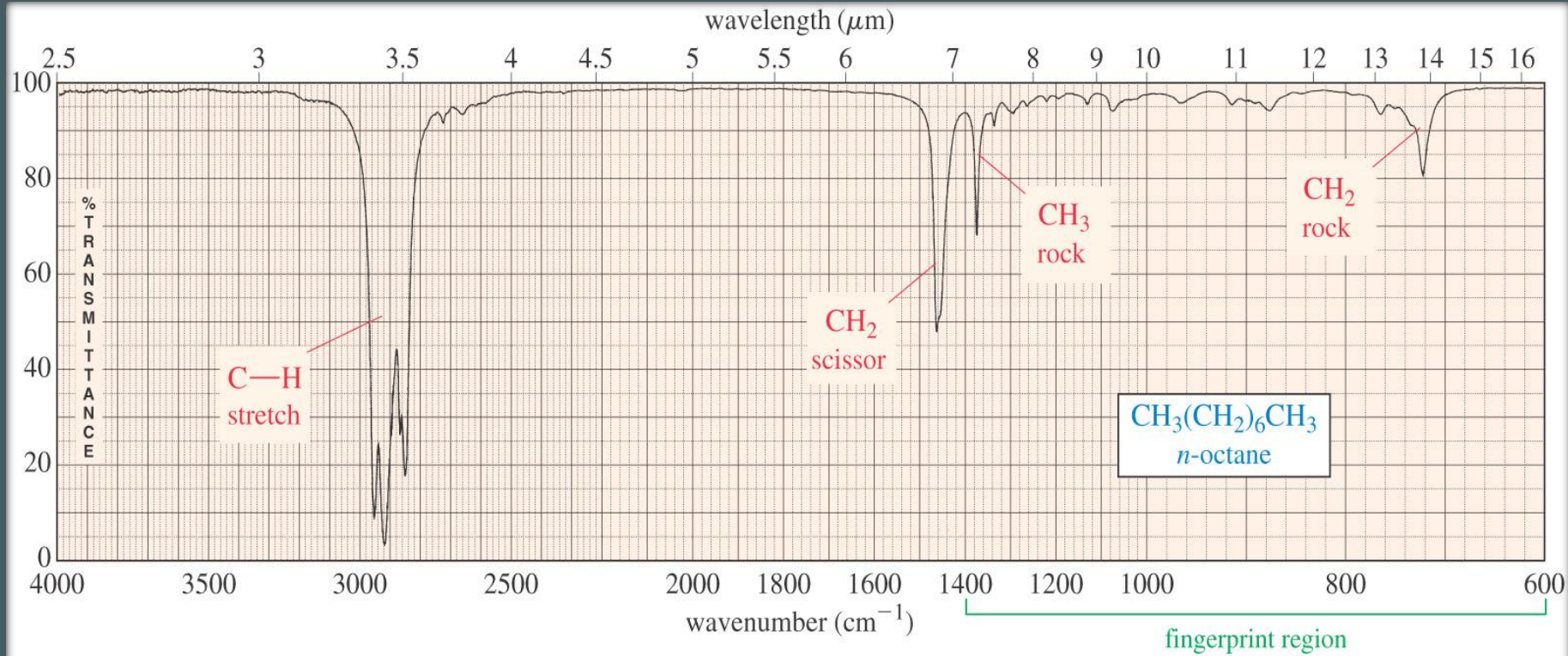


Interferogram: hasil pembacaan oleh detektor



Contoh interferogram

Dengan FTIR... Tampilan menjadi :



Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

3. Detectors

The beam finally passes to the detector

❖ Thermal detectors

- Thermocouples

❖ Photoconducting detectors

- most sensitive detectors.

4.The Computer

The measured signal is digitized and sent to the computer where the Fourier transformation takes place.



METODE SPEKTROSKOPI INFRARED

Identifikasi Gugus Fungsi

Frekuensi dapat dijadikan penentu gugus fungsi

Jenis	Panjang Gelombang	Bilangan Gelombang
Inframerah dekat	0,75-2,5 μm	13.000- 4.000 cm^{-1}
Inframerah pertengahan	2,5-50 μm	4.000-200 cm^{-1}
Inframerah jauh	50-1.000 μm	200-10 cm^{-1}

IR pertengahan \rightarrow paling banyak utk tujuan identifikasi

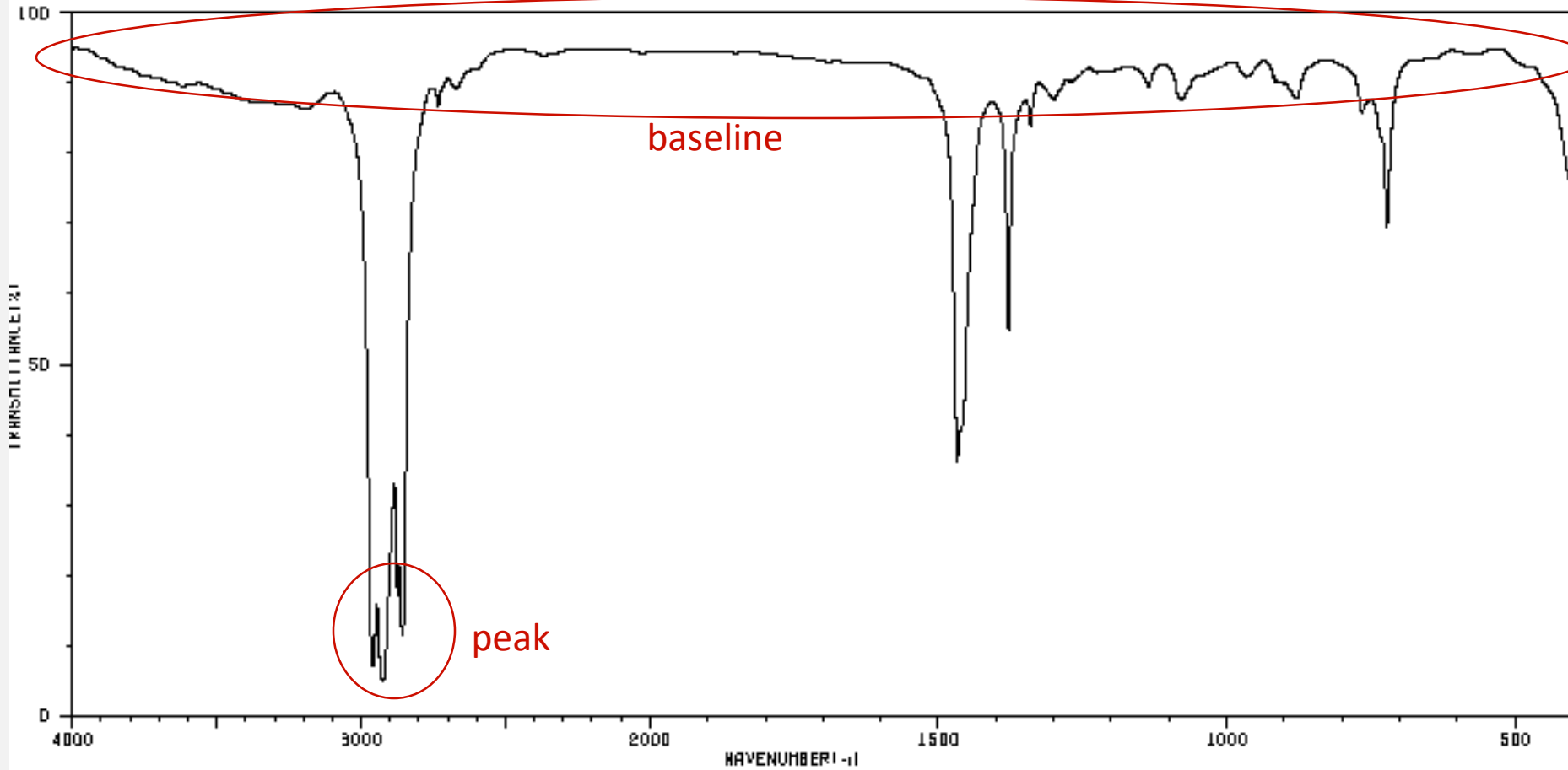
PENAFSIRAN HASIL SPEKTROSKOPI IR

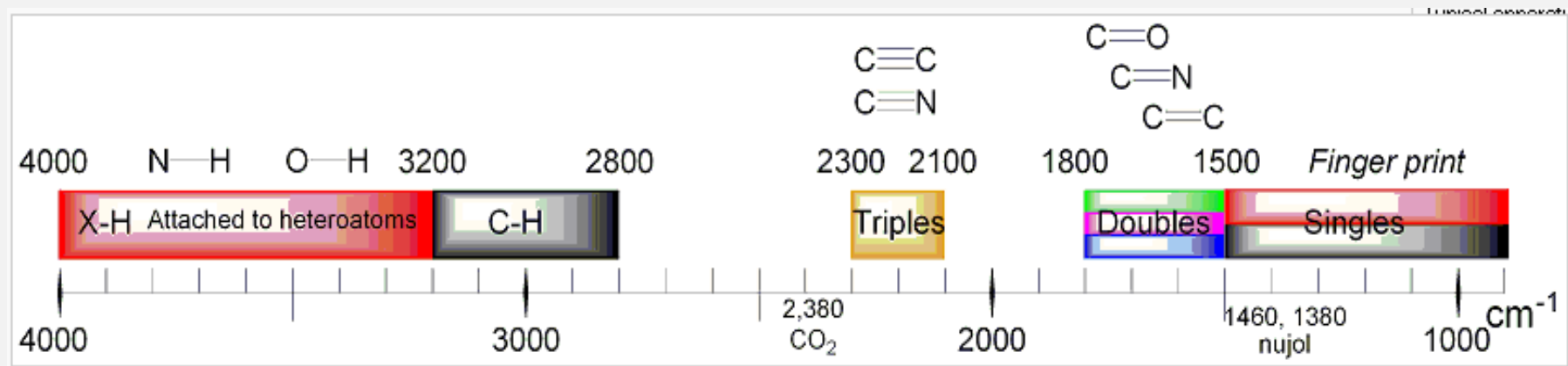
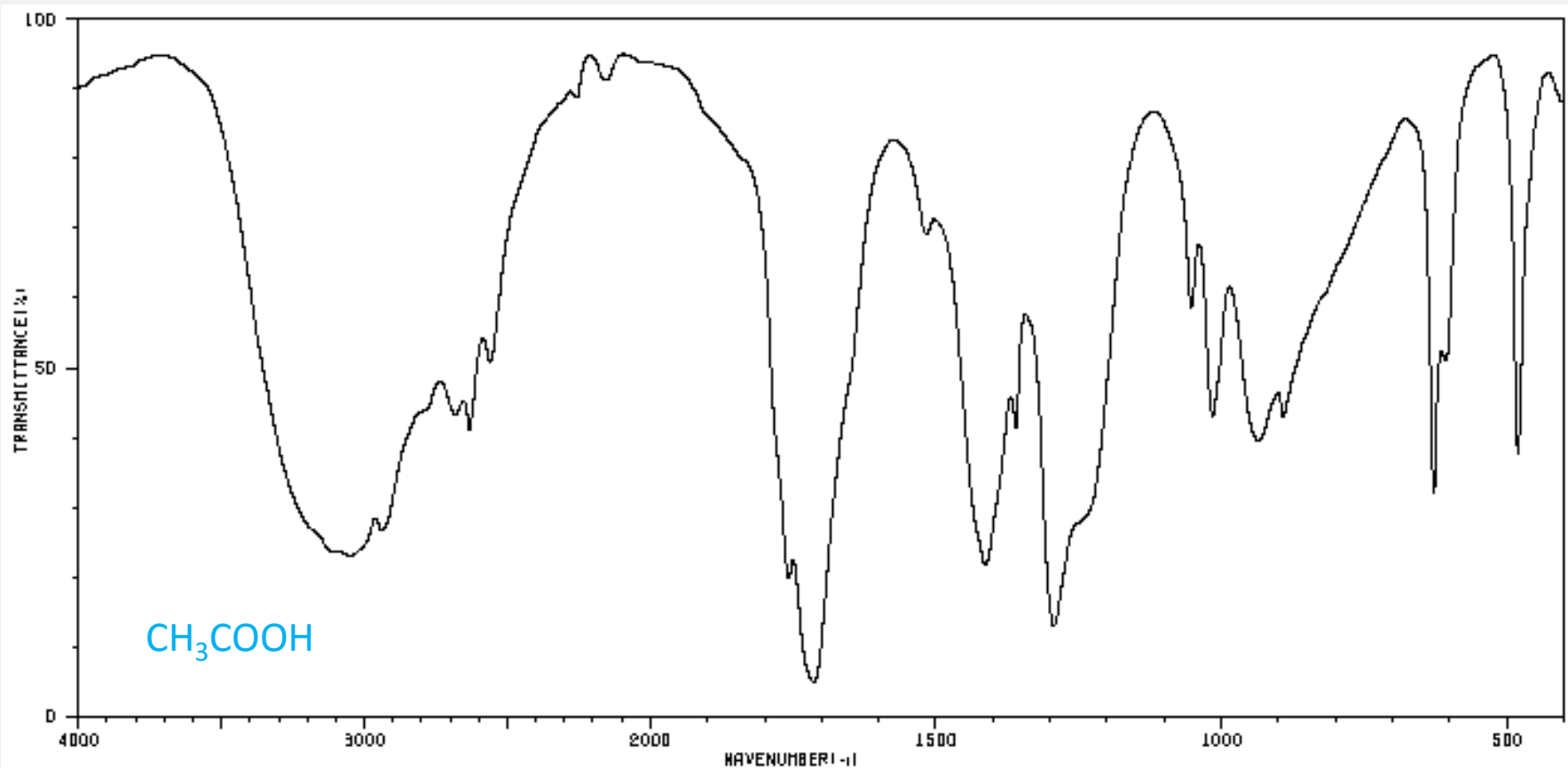
Serapan khas beberapa gugus fungsi

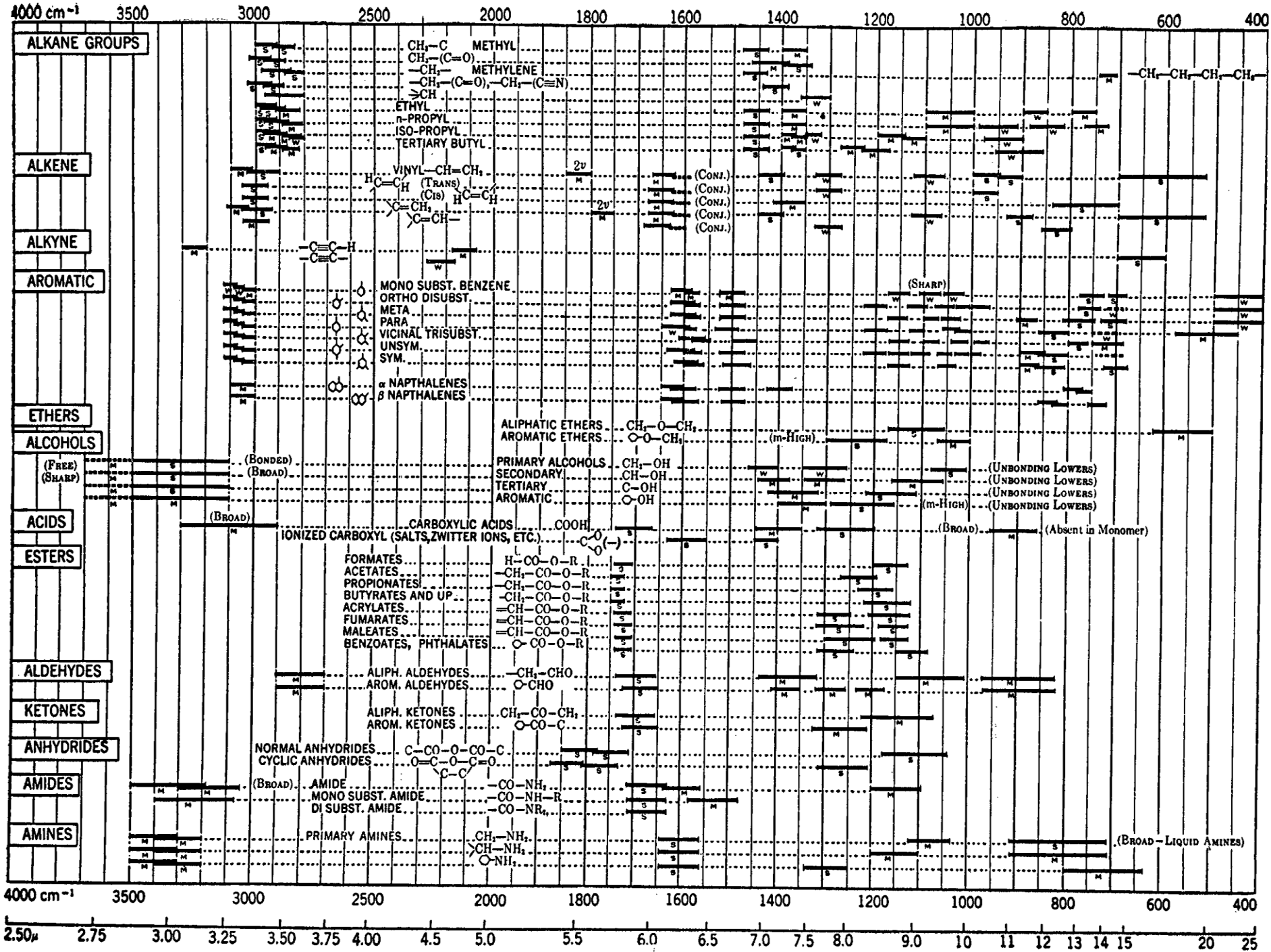
Gugus	Jenis Senyawa	Daerah Serapan(cm^{-1})
C-H	alkana	2850-2960,1350-1470
C-H	alkena	3020-3080,675-870
C-H	aromatik	3000-3100,675-870
C-H	alkuna	3300
C=C	alkena	1640-1680
C=C	aromatik(cincin)	1500-1600
C-O	alkohol, eter ,asam karboksilat, ester	1080-1300
C=O	aldehida, keton, asam karboksilat, ester	1690-1760
O-H	alkohol, fenol(monomer)	3610-3640
O-H	alkohol, fenol(ikatanH)	2000-3600(lebar)
O-H	asamkarboksilat	3000-3600(lebar)
N-H	amina	3310-3500
C-N	amina	1180-1360
NO ₂	nitro	1515-1560,1345-1385

Bilangan gelombang (ν, cm^{-1})	Jenis ikatan
3750-3000	regang O-H, N-H
3000-2700	regang -CH ₃ , -CH ₂ -, C-H, C-H aldehyd
2400-2100	regang -C \equiv C-, C \equiv N
1900-1650	regang C=O (asam, aldehyd, keton, amida, ester, anhidrida)
1675-1500	regang C=C (aromatik dan alifatik), C=N
1475-1300	C-H bending
1000-650	C=C-H, Ar-H bending

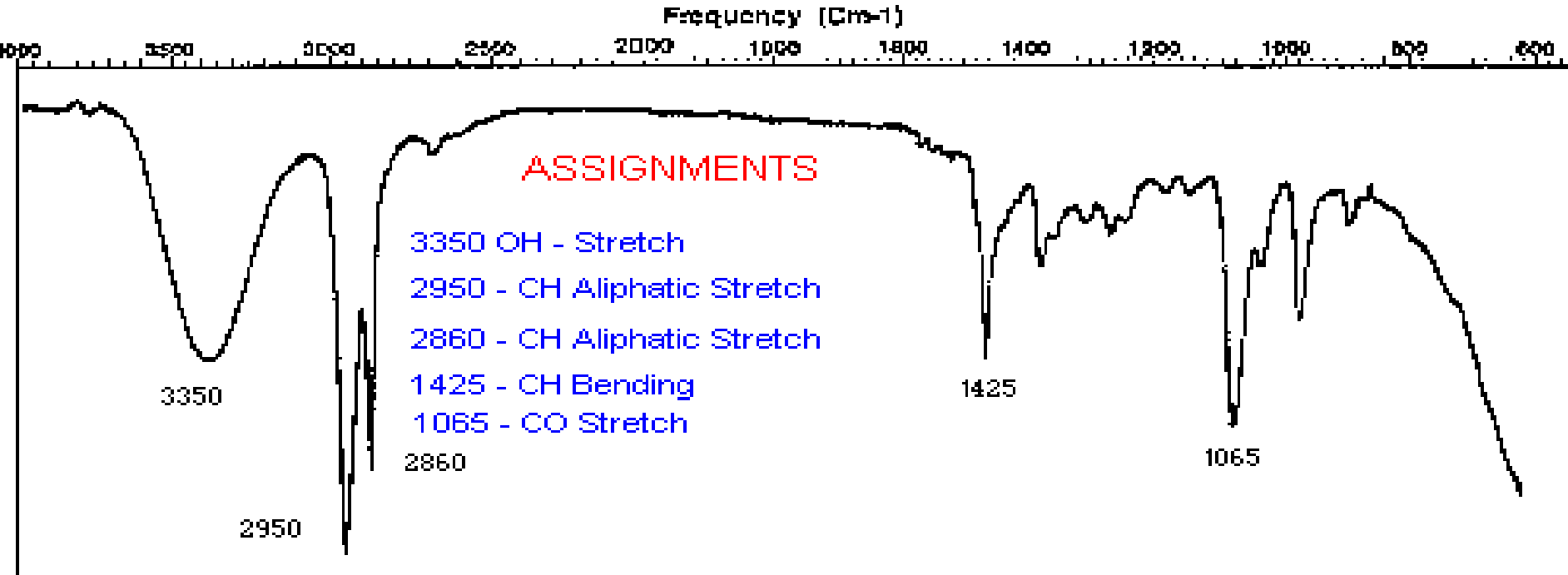
KOMPONEN GRAFIK







ANALISIS KUALITATIF DENGAN INFRAMERAH



3350 – frekuensi vibrasi stretching OH

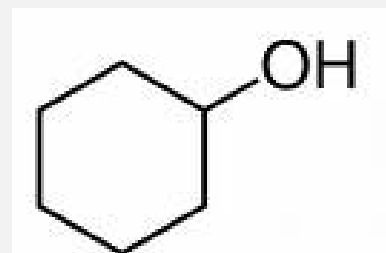
2950 -- frekuensi vibrasi stretching CH alifatik asimetris

(intensitas lbh kecil 2860 adlh frekuensi vibrasi stretching simetris

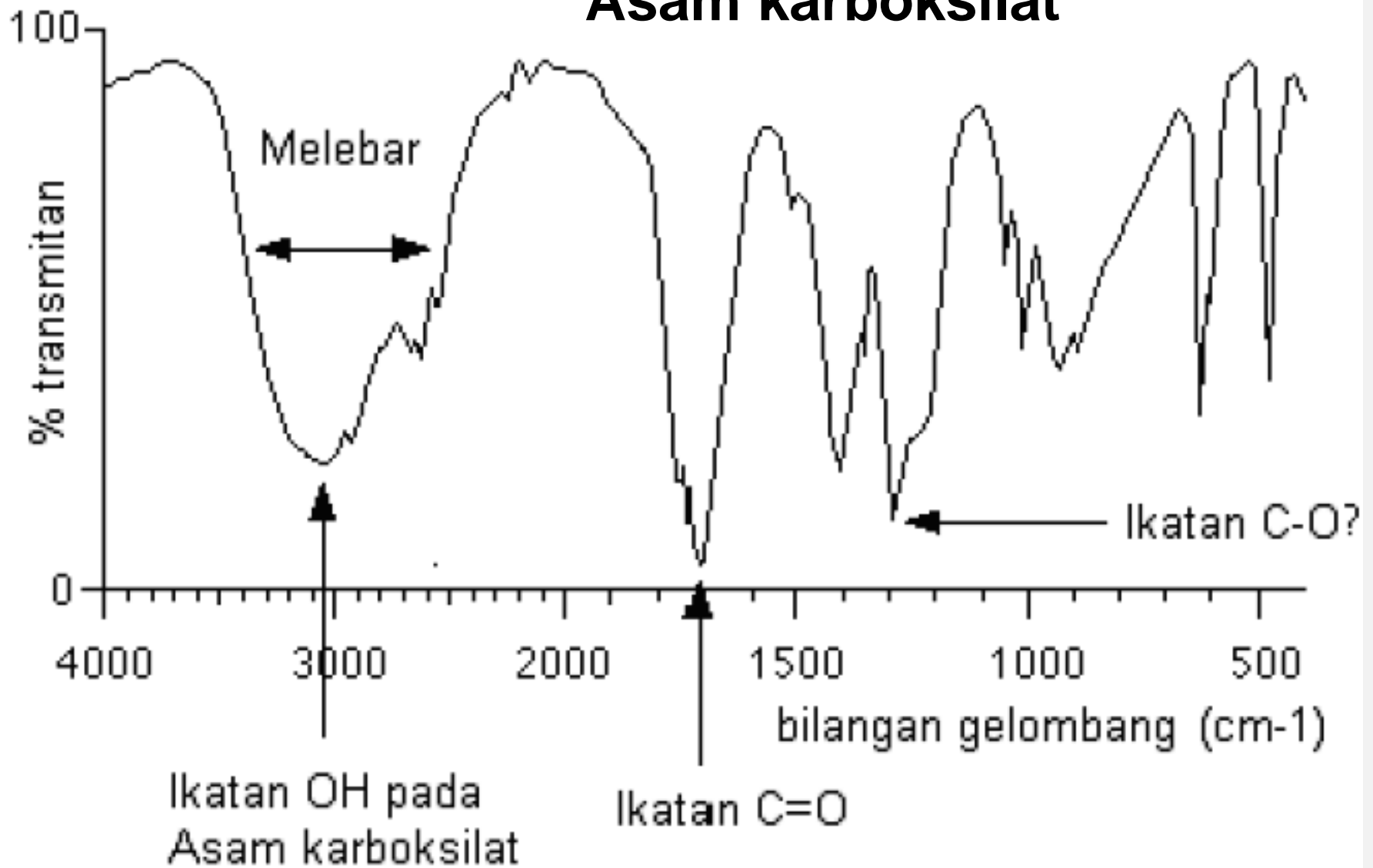
1425 -- Karakteristik penyerapan CH₂

1065 -- Penyerapan CO

Senyawa tersebut adalah cyclohexanol.

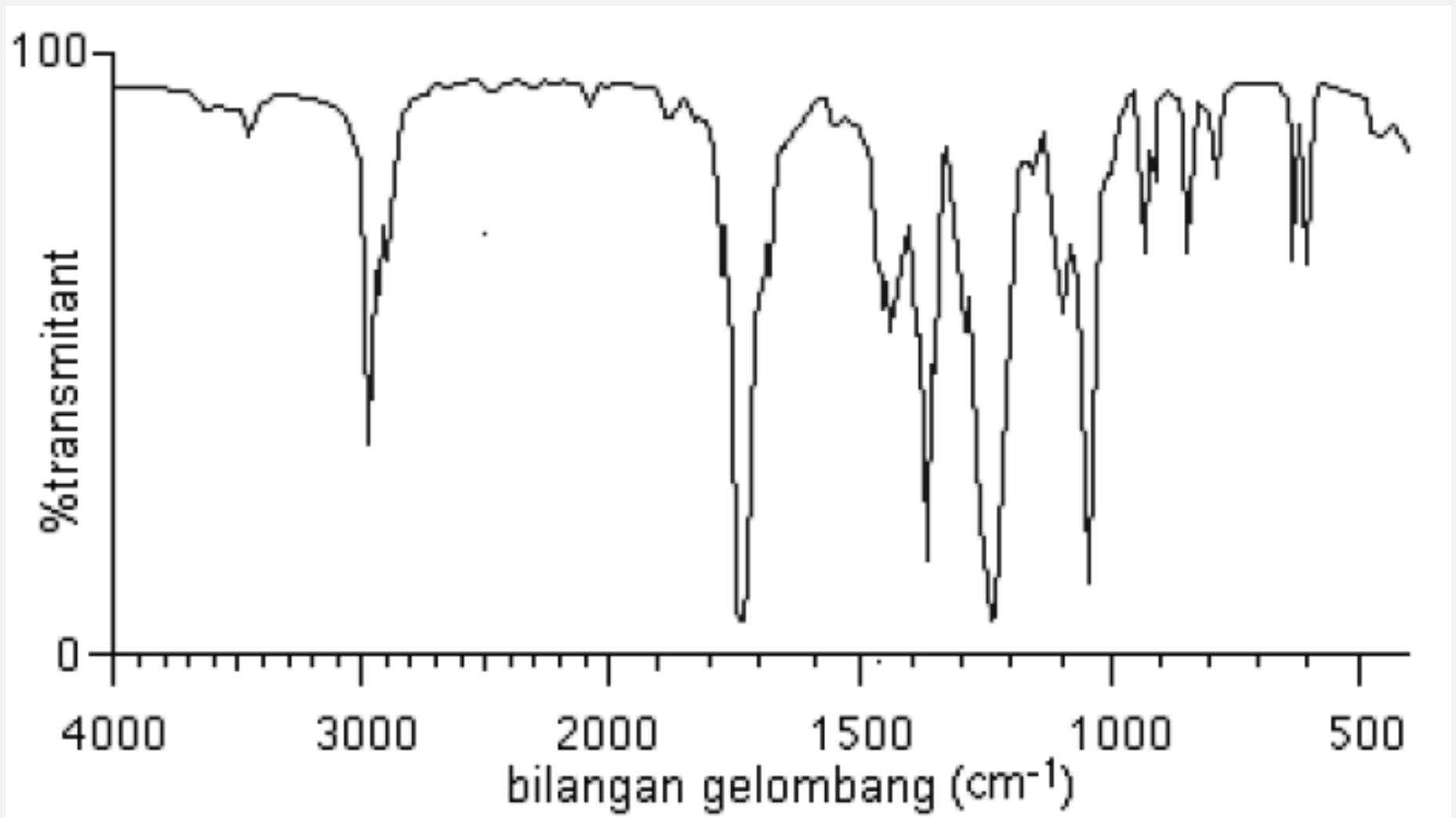


Asam karboksilat



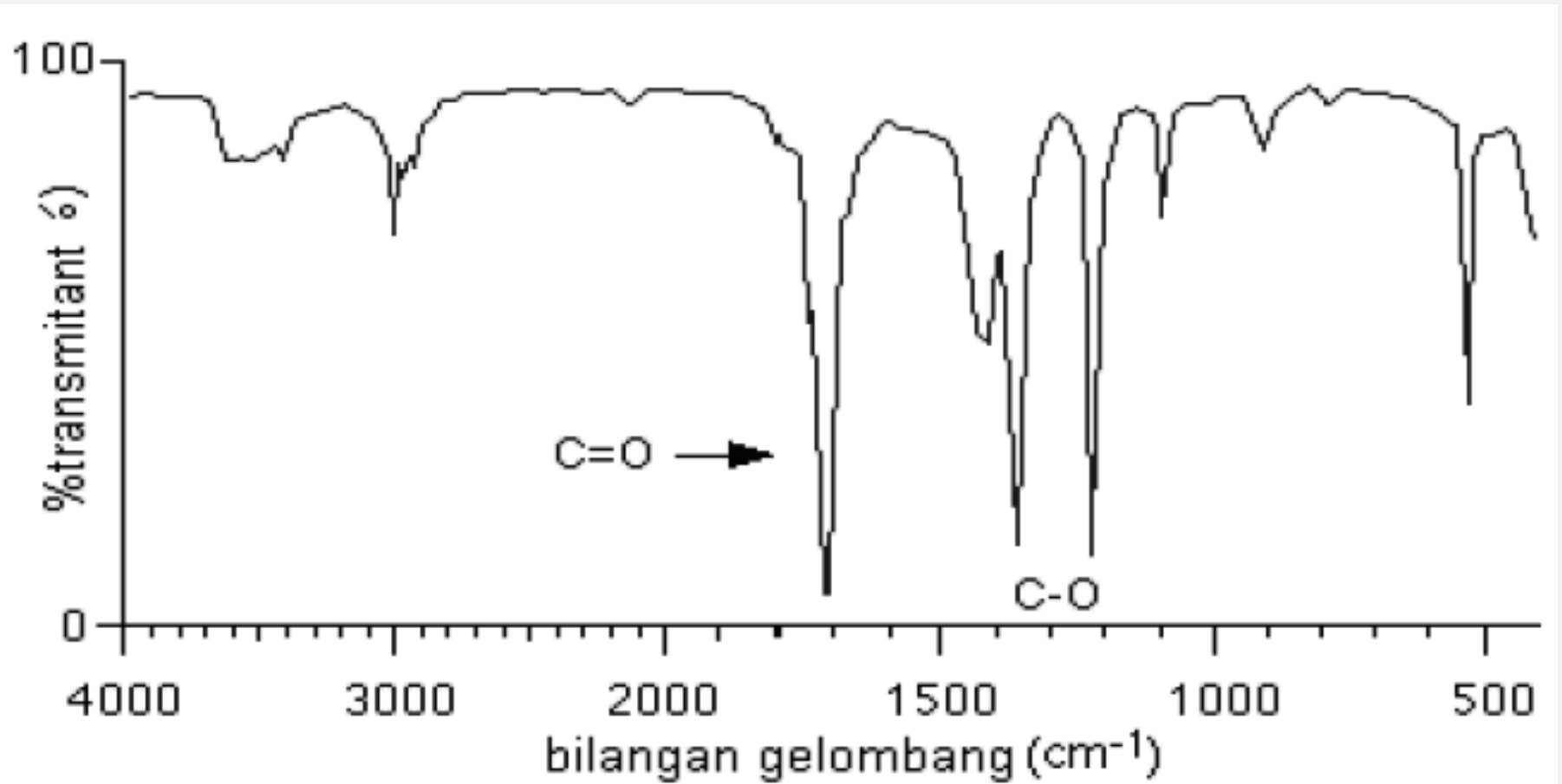
Asam asetat, CH₃COOH

Ester



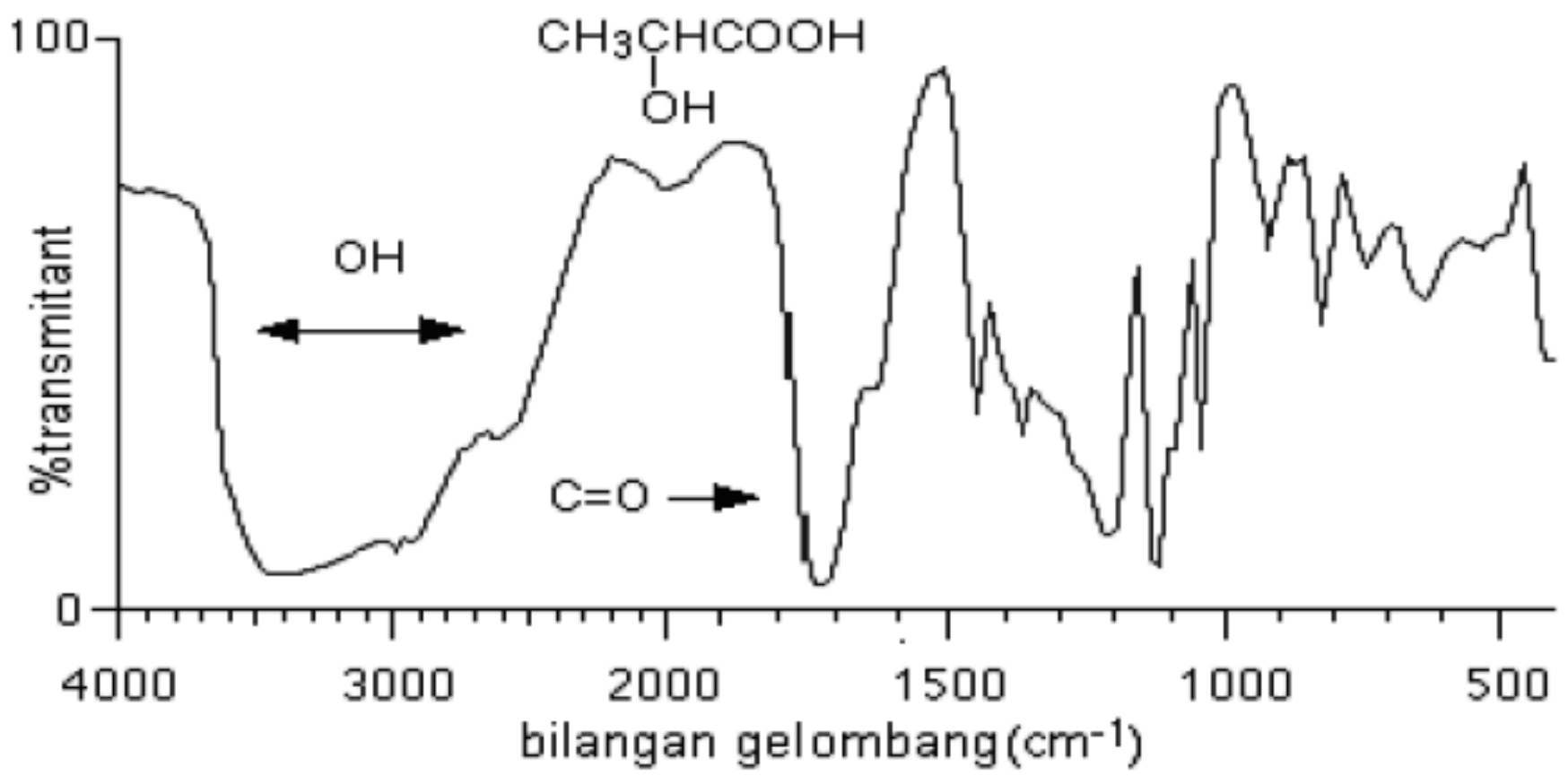
Etilasetat, CH₃COOC₂H₅

Keton

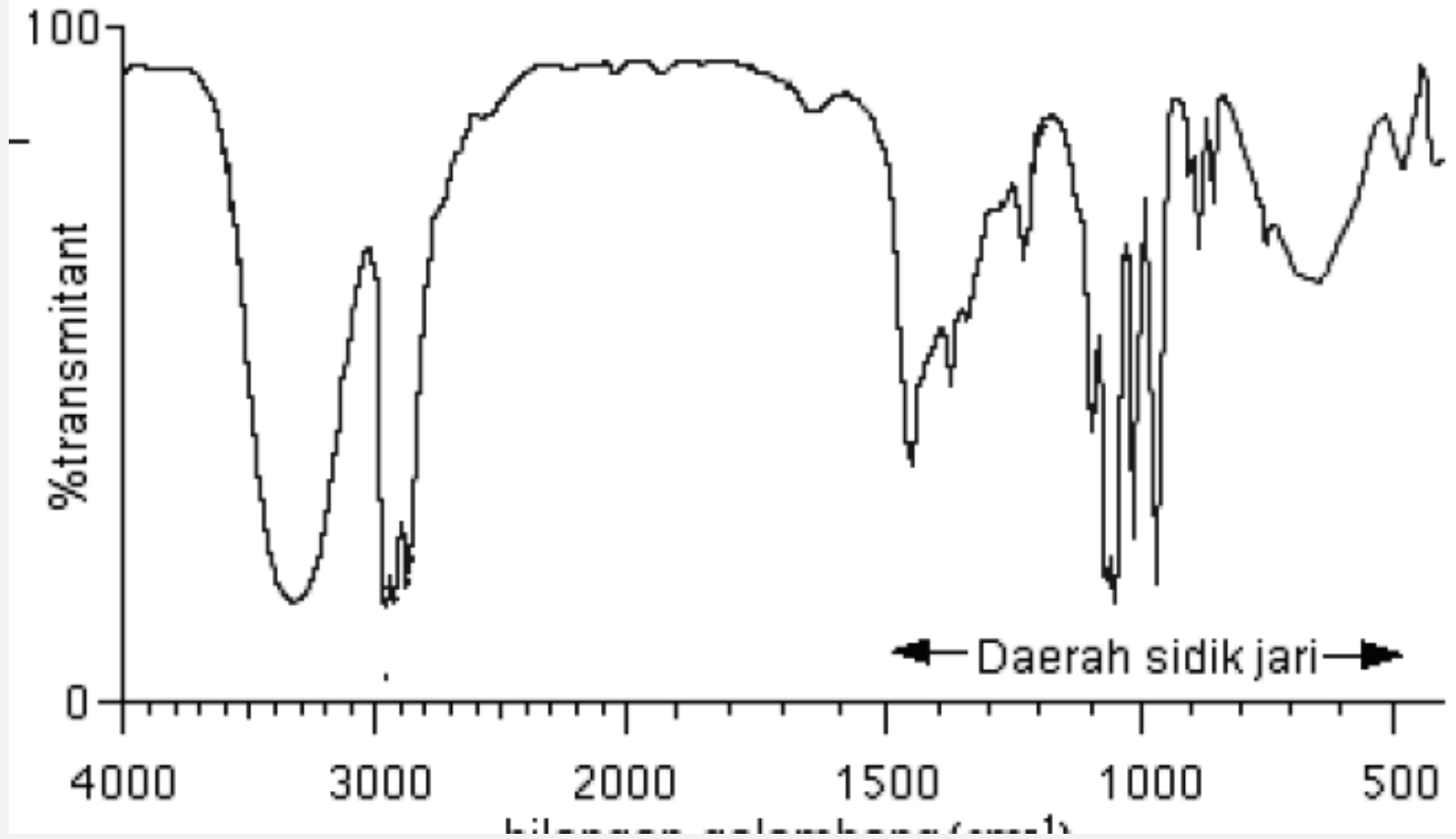


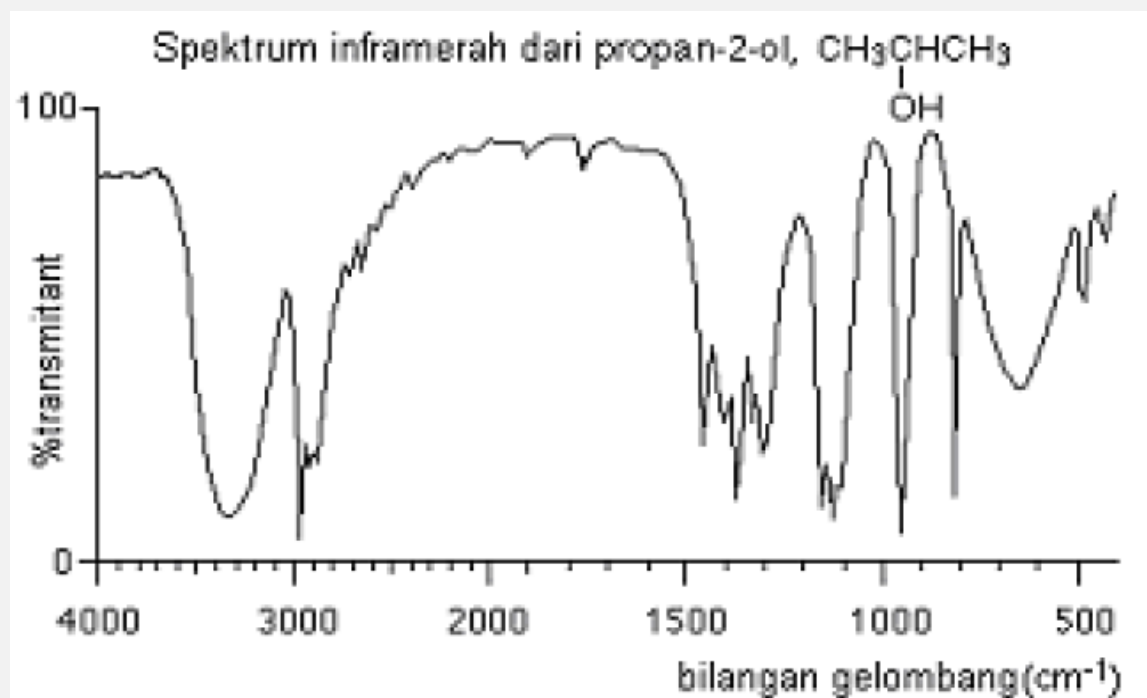
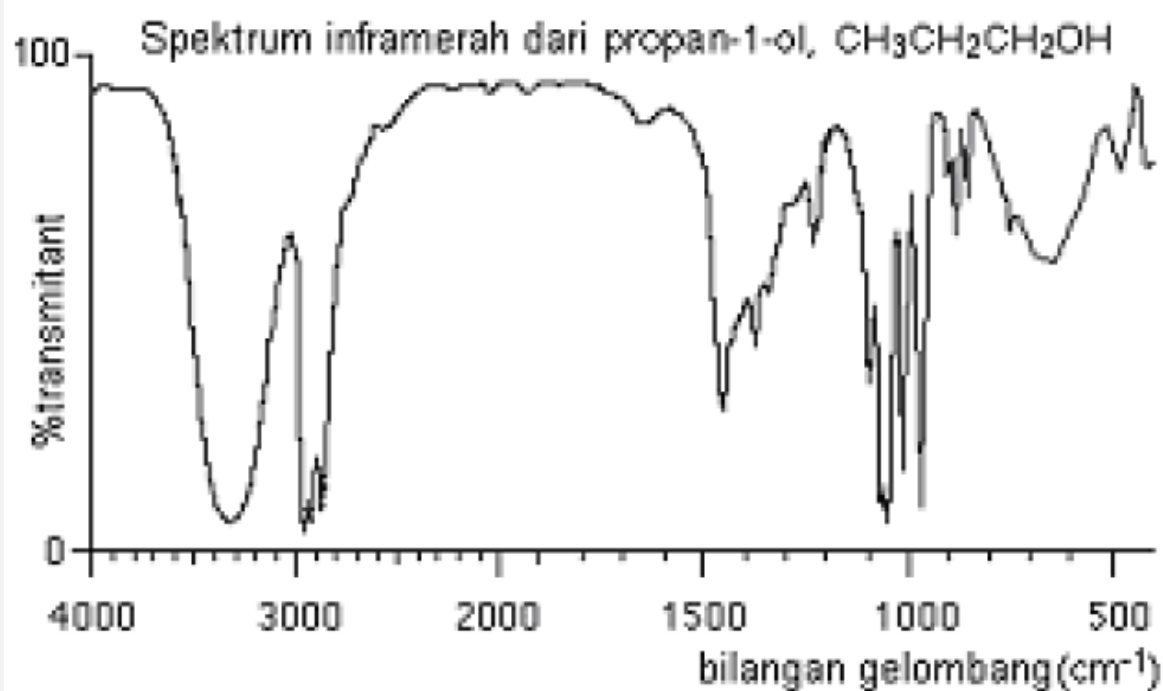
Aseton, CH_3COCH_3

Asam 2-hidroksipropanoat



DAERAH SIDIK JARI





Thank you!

SPEKTROSKOPI H-NMR

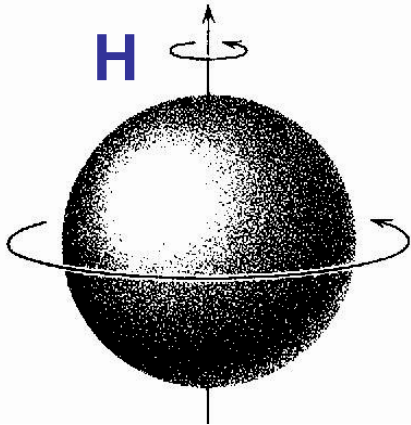
Purwanto
Fakultas Farmasi UGM

^1H -NMR (Nuclear Magnetic Resonance) Spectra

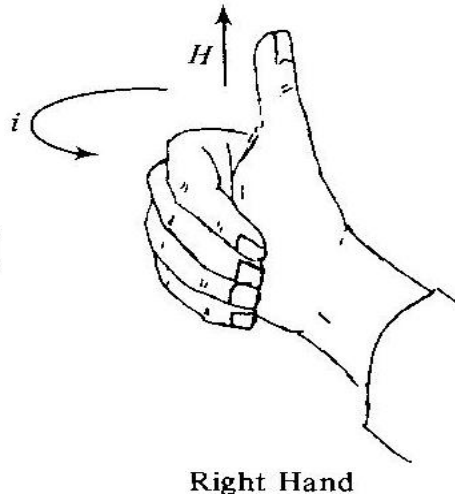
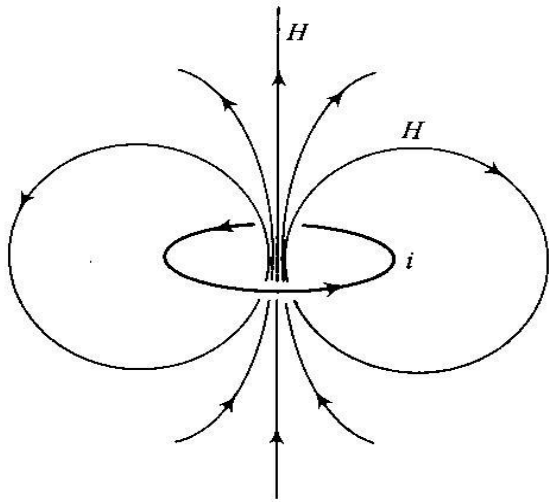
- Mirip dengan spektroskopi lain, NMR berkenaan dengan pengukuran selisih energi antara berbagai tingkat energi. Perbedaannya adalah, NMR memerlukan adanya medan magnet luar dan yang diamati adalah inti atom (bukan elektron).
- Seperti halnya elektron, inti atom juga memiliki spin. Spinning inti atom menghasilkan momen magnet sepanjang aksis.
- Dalam kaitannya dengan NMR, akan dibahas inti ^1H (proton) dan ^{13}C (karbon-13).

TEORI:

- Setiap inti atom mempunyai muatan karena memp. proton.
- Sebagian inti atom seolah berputar (spin) pd porosnya.
- Pada aksis inti, spin muatan akan menghasilkan dipol magnet.



- Spin muatan akan membawa arus dan berasosiasi dng medan magnet **H** menghasilkan dipol magnet inti yg karakteristik, yaitu bilangan kuantum spin **I**.
- **I** = 0, $\frac{1}{2}$, 1, $1 \frac{1}{2}$, --- dst.



Right-Hand Rule

Suatu arus listrik i yg mengalir dlm spiral konduktor akan menimbulkan medan magnet (ke arah spt gambar)

Tipe 1:

- Inti dengan $I = 0$ (inti tidak berputar).

Inti yang mempunyai jumlah proton dan jumlah neutron genap (misal: ^{12}C , ^{16}O).

Tidak memp medan magnet, tdk berinteraksi dng medan magnet yg diberikan, **sehingga bukan merup. kromofor NMR.**

Tipe 2:

- Inti dengan $I > \frac{1}{2}$ dan merupakan bilangan bulat (1, 2, 3, dst.)

Mempunyai proton maupun neutron ganjil

Mempunyai *magnetic moment* dan *electric quadrupole*

Contoh: $I = 1$: ^2H , ^{14}N .

Sulit diobservasi dan spektrumnya melebar.



Tipe 3:

- Inti dengan $I = \frac{1}{2}$.

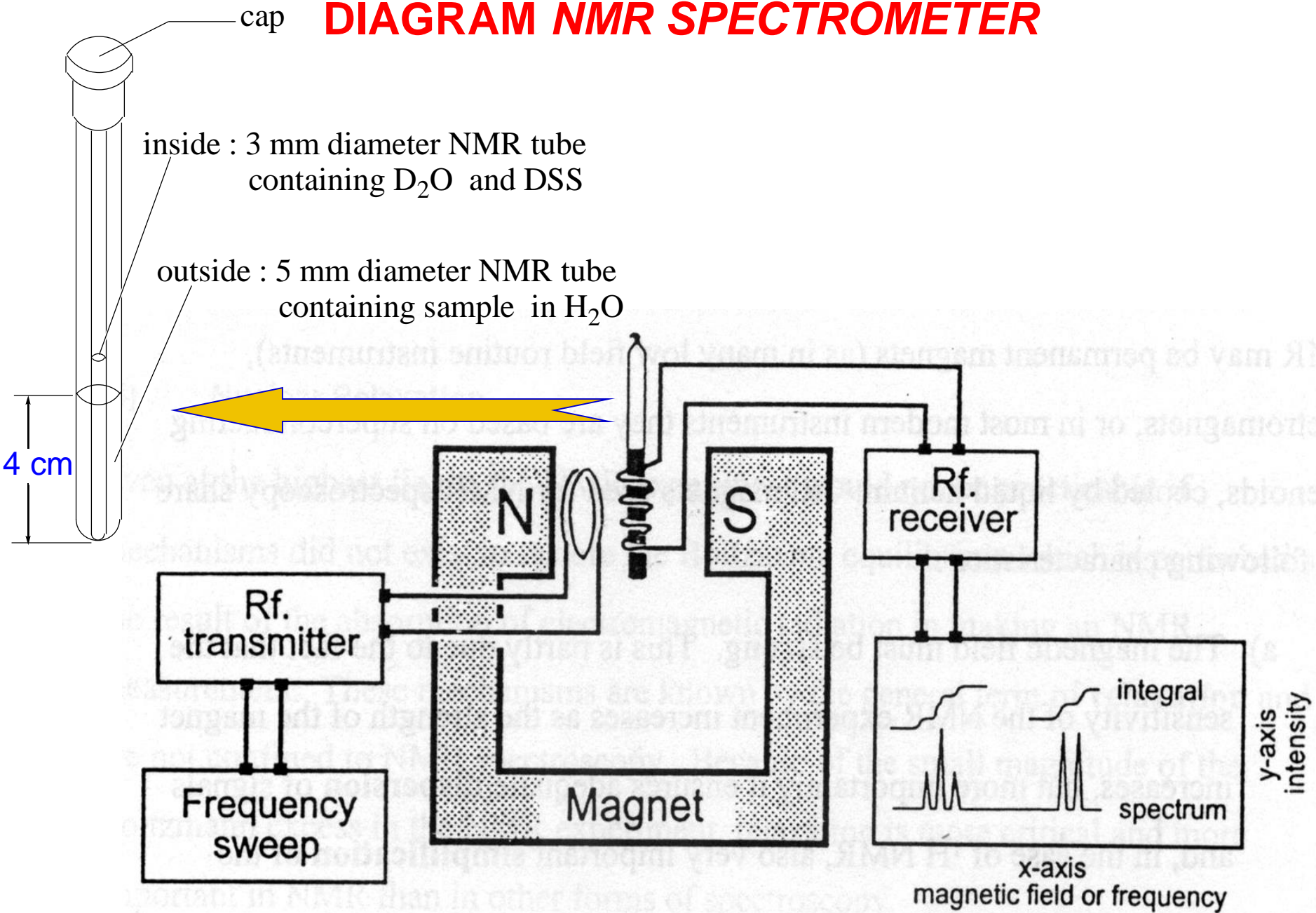
Mempunyai proton genap dan neutron ganjil atau sebaliknya.

Mempunyai momen magnet, merupakan NMR tampak, ttp tidak mempunyai nuclear electric quadrupole.

Misal: ^1H , ^{13}C dengan kelimpahan 1,06%, ^{19}F , ^{31}P , ^{15}N .

Kelompok ini yang terpenting untuk elusidasi struktur kimia. (Hampir) semua senyawa organik mengandung H dan/atau C.

DIAGRAM NMR SPECTROMETER



JENIS MAGNET YANG DIGUNAKAN:

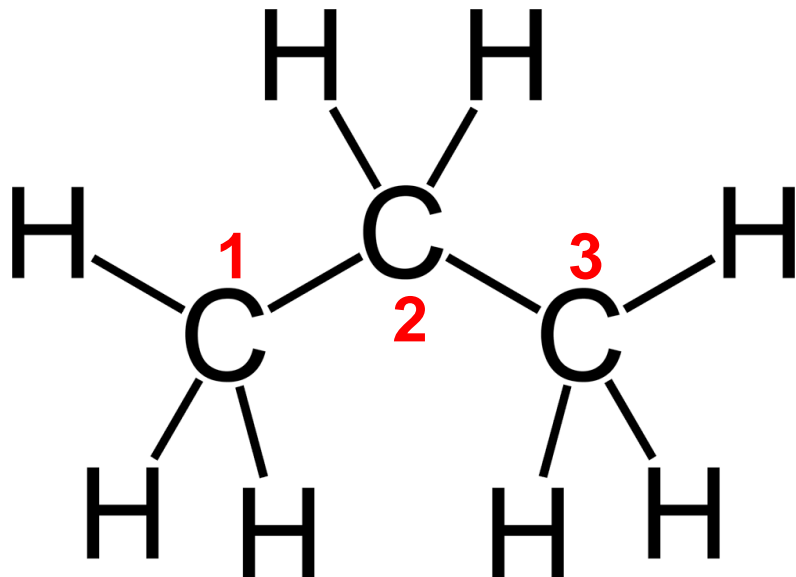
- Magnet permanen : untuk medan magnet rendah dan digunakan secara rutin.
- Elektromagnet
- Superkonduksi solenoid : menggunakan pendingin helium cair.

Persyaratan magnet untuk NMR:

- Menghasilkan medan magnet **kuat**
- Mempunyai medan magnet **homogen**
- Medan magnet yang dihasilkan **stabil**

Data apa yg bs didapatkan dari H-NMR ?

1. Jumlah atom H dalam tiap atom C
2. Jumlah atom H dalam atom C tetangga
3. Banyaknya lingkungan atom C



Amati, bgm dg :

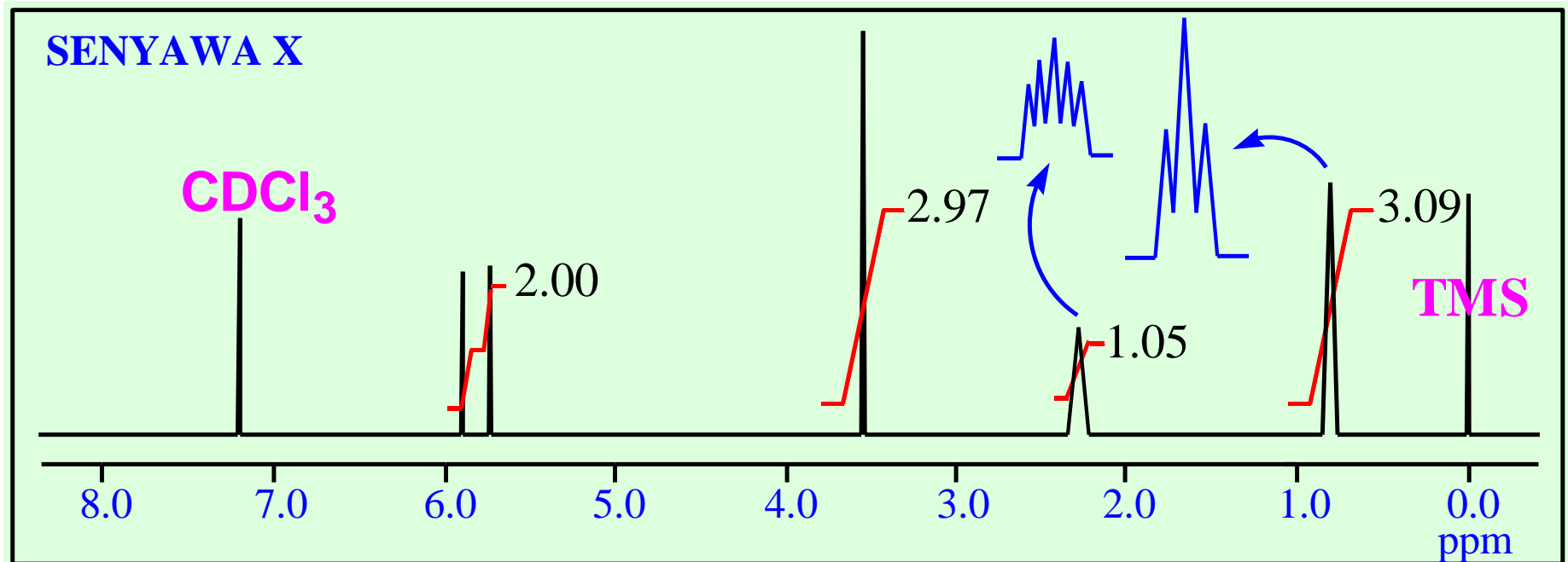
Atom C1

Atom C2

Atom C3

Chemical Shift
(Pergeseran Kimiawi)

- Sebagai standar internal digunakan tetrametil silan (TMS) yang mempunyai geseran kimia (δ) = 0,0 ppm.



Jumlah Signal NMR, proton ekivalen dan non ekivalen

- Proton dari suatu molekul yang memiliki lingkungan kimia yang sama akan menyerap kekuatan medan yang sama, proton yang memiliki lingkungan kimia berbeda akan menyerap kekuatan medan yang berbeda pula.
- Sekelompok/ satu set proton yang memiliki lingkungan kimia yang sama dikatakan **ekivalen**.

- Proton yang **ekivalen** ditunjukkan dengan **notasi huruf yang sama**



a *b*

2 NMR signals

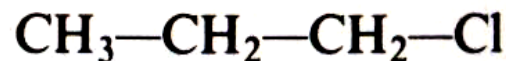
Ethyl chloride



a *b* *a*

2 NMR signals

Isopropyl chloride

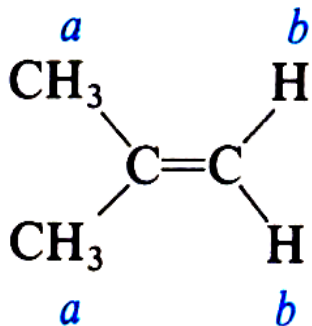


a *b* *c*

3 NMR signals

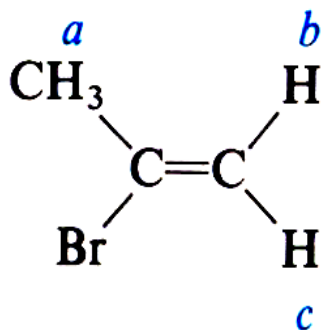
n-Propyl chloride

- Proton yang secara kimia ekivalen juga pasti ekivalen secara stereokimia.



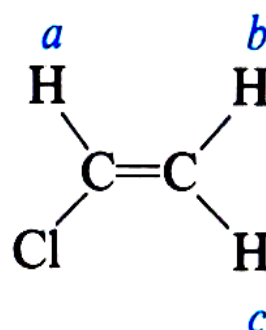
2 NMR signals

Isobutylene



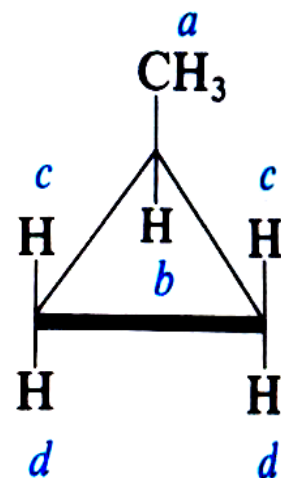
3 NMR signals

2-Bromopropene



3 NMR signals

Vinyl chloride



4 NMR signals

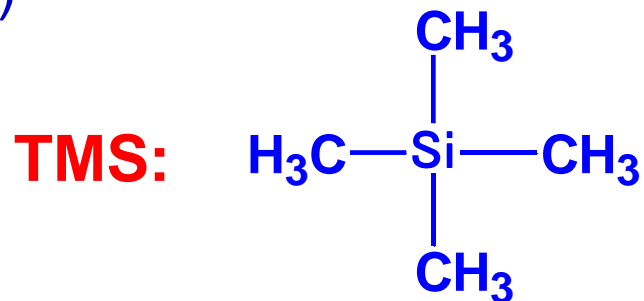
Methylcyclopropane

PENGUKURAN PERGESERAN KIMIA, δ

- **Pergeseran kimia** adalah parameter yang digunakan dalam NMR (proton dan karbon) yang mempunyai karakteristik untuk **posisi proton dan karbon di dalam struktur kimia**.

STANDAR REFERENSI:

TMS : tetramethylsilane ($\delta=0,00$ ppm)

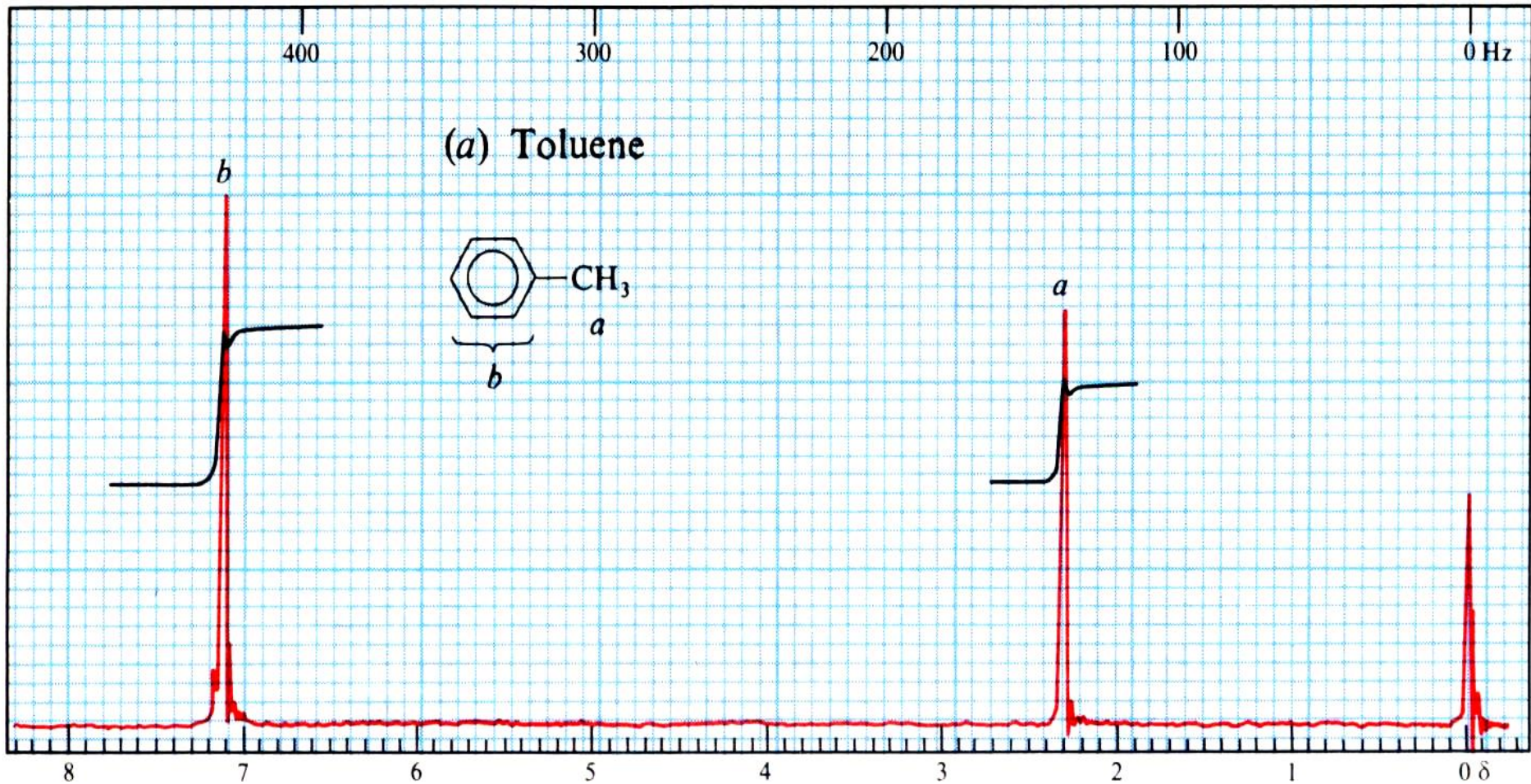


- TMS relatif inert.
- Titik didih rendah (26.5 °C), shg mudah dihilangkan setelah pengukuran
- Hanya mempunyai **1 tipe proton** dan **1 tipe karbon**
- Adanya **Si** menyebabkan *chemical environment* dari **C** dan **H** tidak seperti umumnya, shg. tidak overlap dengan sampel.
- Larut dalam solven organik yg biasa digunakan untuk NMR.
- Tidak terpengaruh oleh pengaruh *solvent* atau pengomplek, karena tidak mempunyai gugus polar.

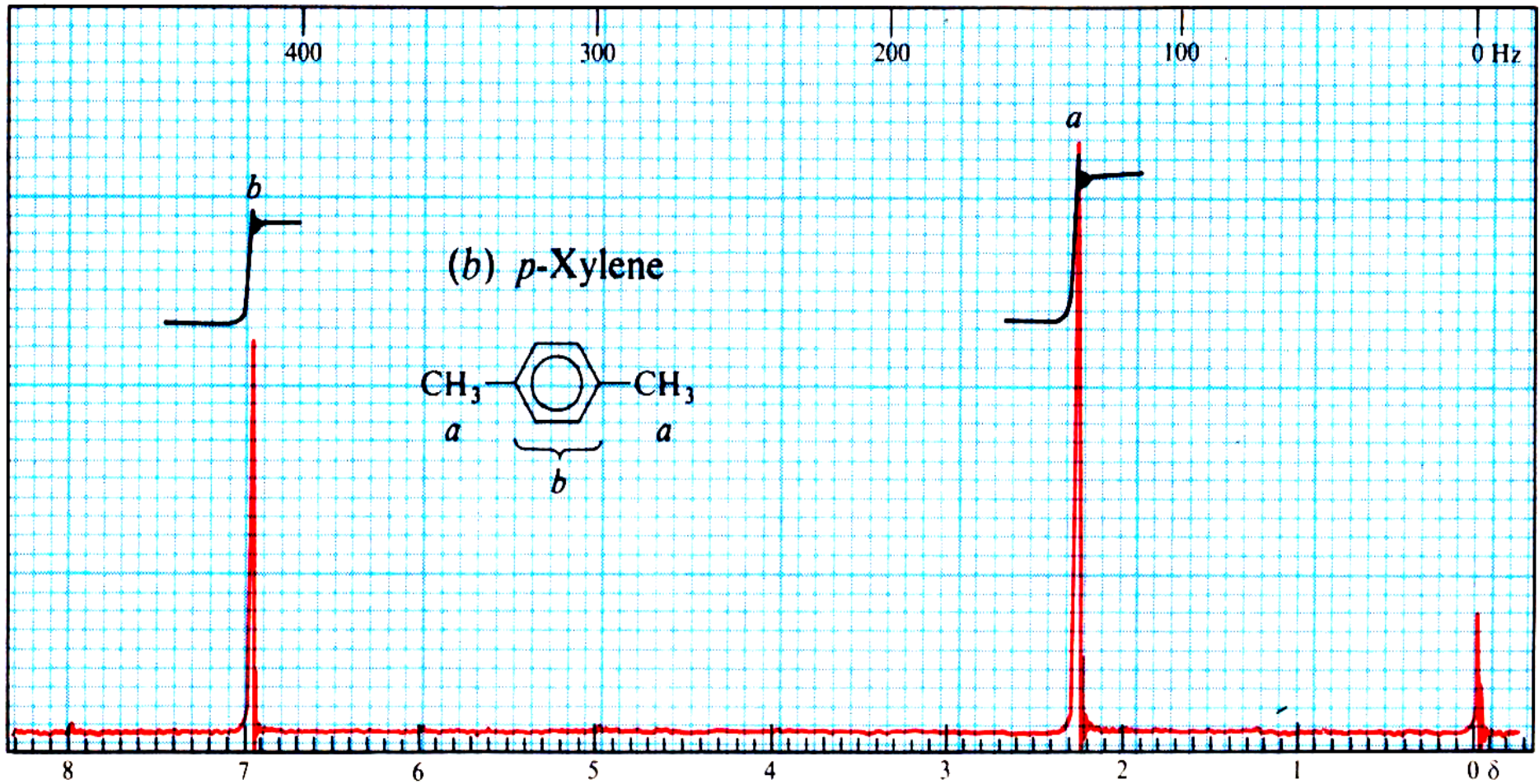
Contoh beberapa signal NMR senyawa sederhana

a. Toluene

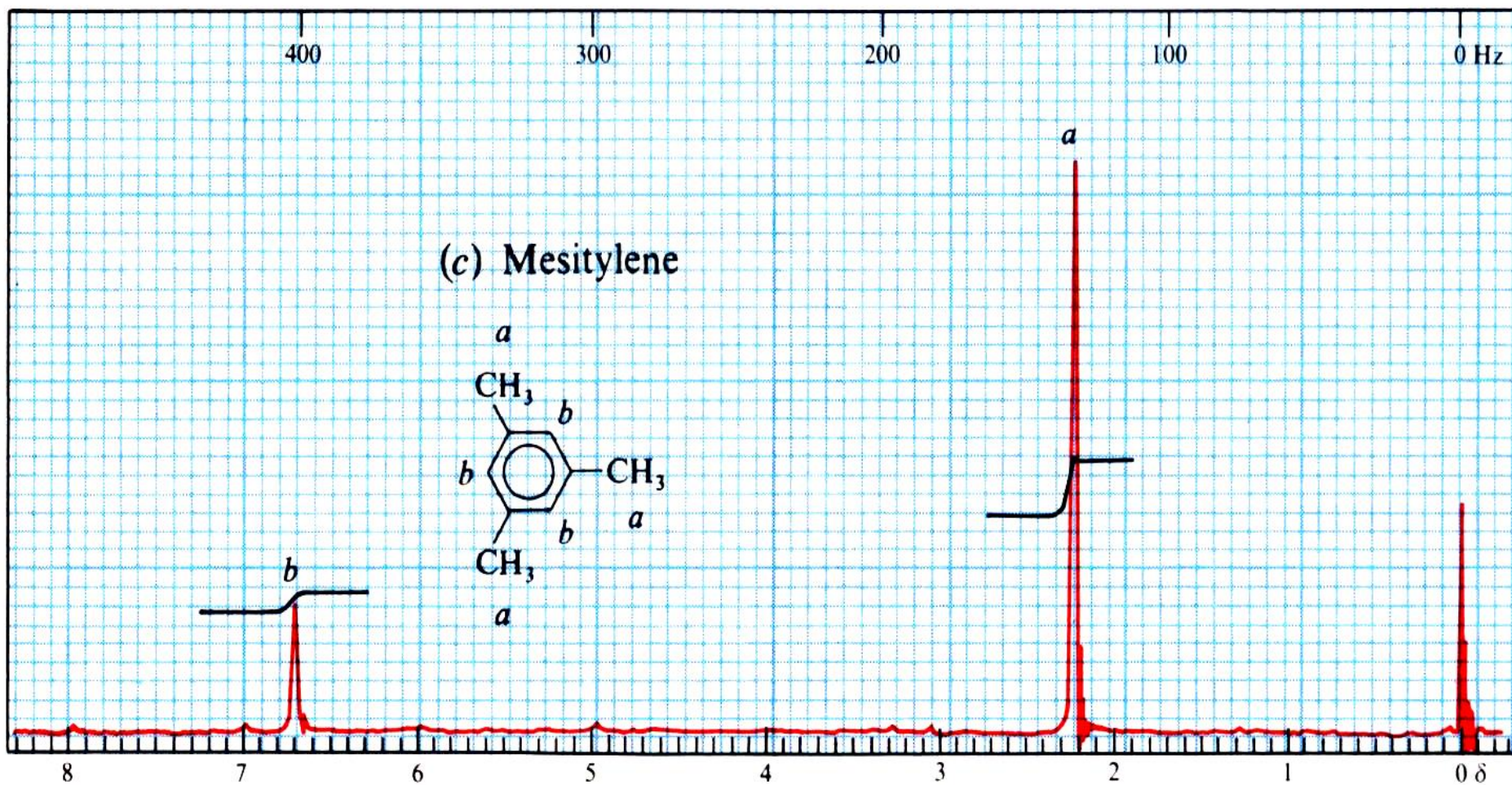
- Signal proton *orto*, *meta*, dan *para* pada cincin aromatik tidak berbeda
- Cincin aromatik memberikan absorsi karakteristik pada *low-field*



b. *p*-Silen



c. Mesitylen



Harga pergeseran kimia beberapa tipe proton

Group	δ ^1H (ppm from TMS)
Tetramethylsilane (CH₃)₄Si	0
Methyl groups attached to sp^3 hybridised carbon atoms	0.8 - 1.2
Methylene groups attached to sp^3 hybridised carbon atoms	1.0 - 1.5
Methine groups attached to sp^3 hybridised carbon atoms	1.2 - 1.8
Acetylenic protons	2 - 3
Olefinic protons	5 - 8
Aromatic and heterocyclic protons	6 - 9
Aldehydic protons	9 - 10

Harga pergeseran kimia beberapa senyawa

Compound	δ ^1H (ppm from TMS)
CH_4	0.23
CH_3Cl	3.05
CH_2Cl_2	5.33
CHCl_3	7.24
CH_3CH_3	0.86
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	5.25
benzene	7.26
CH_3CHO	2.20 (CH_3), 9.80 ($-\text{CHO}$)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1.06 (CH_3), 1.81 ($-\text{CH}_2-$), 3.47 ($-\text{CH}_2-\text{Cl}$)

Harga pergeseran kimia beberapa tipe proton

Type of proton	Chemical shift δ , ppm
Cyclopropane	0.2
Primary	0.9
Secondary	1.3
Tertiary	1.5
Vinylic	4.6–5.9
Acetylenic	2–3

(Berlanjut)

(lanjutan)

Harga pergeseran kimia beberapa tipe proton

Type of proton		δ (ppm)
Aromatic	Ar—H	6–8.5
Benzylic	Ar—C—H	2.2–3
Allylic	C=C—C—H	1.7
Fluorides	H—C—F	4–4.5
Chlorides	H—C—Cl	3–4
Bromides	H—C—Br	2.5–4
Iodides	H—C—I	2–4
Alcohols	H—C—OH	3.4–4
Ethers	H—C—OR	3.3–4
Esters	RCOO—C—H	3.7–4.1
Esters	H—C—COOR	2–2.2
Acids	H—C—COOH	2–2.6

(Berlanjut)

(lanjutan)

Harga pergeseran kimia beberapa tipe proton

Type of proton		δ (ppm)
Carbonyl compounds	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$	2-2.7
Aldehydic	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{RC}=\text{O} \end{array}$	9-10
Hydroxylic	$\text{RO}-\text{H}$	1-5.5
Phenolic	$\text{ArO}-\text{H}$	4-12
Enolic	$\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{H}$	15-17
Carboxylic	$\text{RCOO}-\text{H}$	10.5-12
Amino	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{RN}-\text{H} \end{array}$	1-5

Faktor-faktor yang mempengaruhi pergeseran kimia

I. Faktor Intramolekul

1. Pengaruh induksi
2. Pengaruh anisotropi
3. Pengaruh hibridisasi
4. Pengaruh sterik (ruang)
5. Pengaruh mesomeri

II. Faktor Ekstramolekul

1. Pengaruh ikatan hidrogen dari pelarut
2. Pengaruh suhu

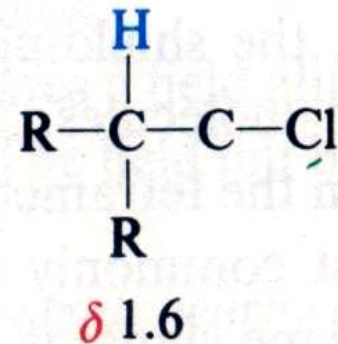
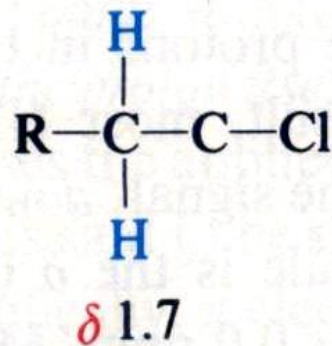
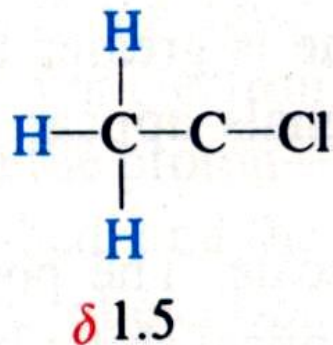
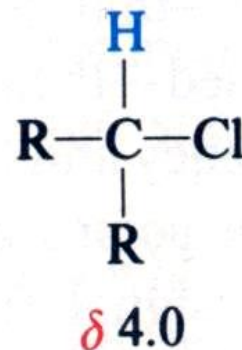
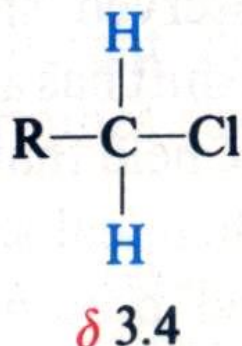
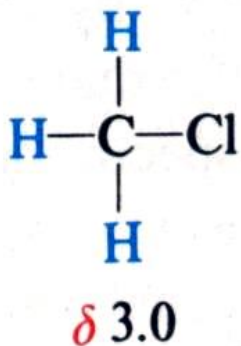
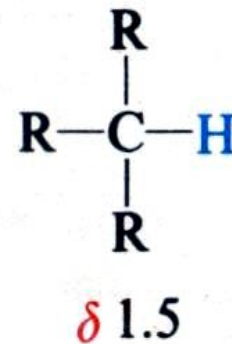
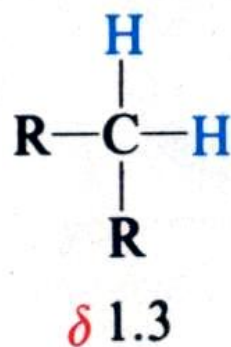
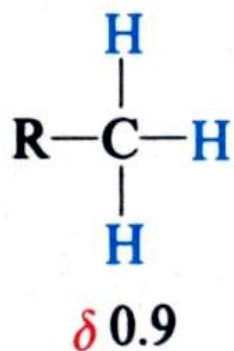
Pengaruh Induksi Ikatan

- Letak pergeseran kimia proton dari gugus metil (CH_3 -) dipengaruhi oleh **elektronegativitas atom/gugus** yang berikatan dengannya.
- Makin besar elektronegativitas, makin besar δ_{H} (bergeser ke arah *kiri*)

δ senyawa $\text{CH}_3\text{-X}$ dengan berbagai elektronegativitas gugus/atom X

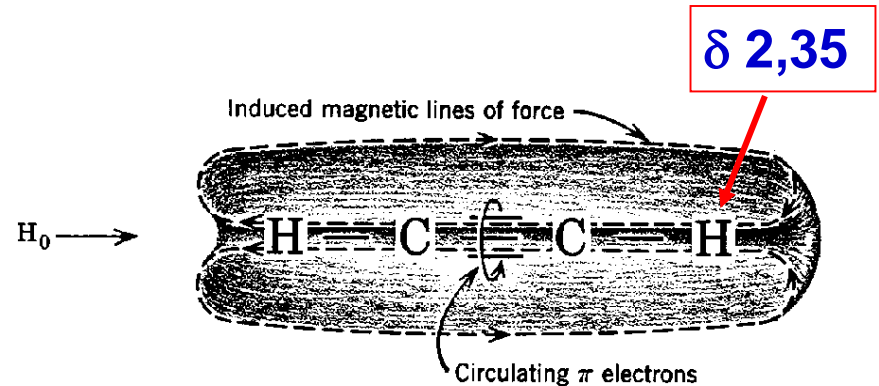
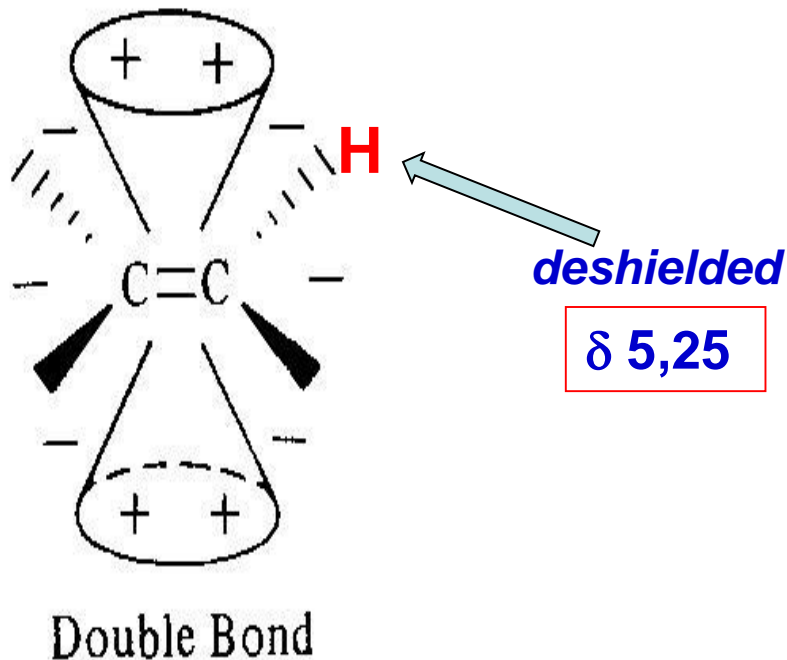
X	F	OH	Cl	OMe	CO	NH_2	Br	I	SH	H	Si
EN	4.0	3.5	3.5	?	?	3.0	2.8	2.5	2.5	2.1	?
δ	4.26	3.48	3.05	3.25	2.5	2.50	2.65	2.16	2.1	0.23	0.00

Pergeseran kimia beberapa alkil yang dipengaruhi oleh induksi ikatan atau elektronegativitas atom/gugus tetangga

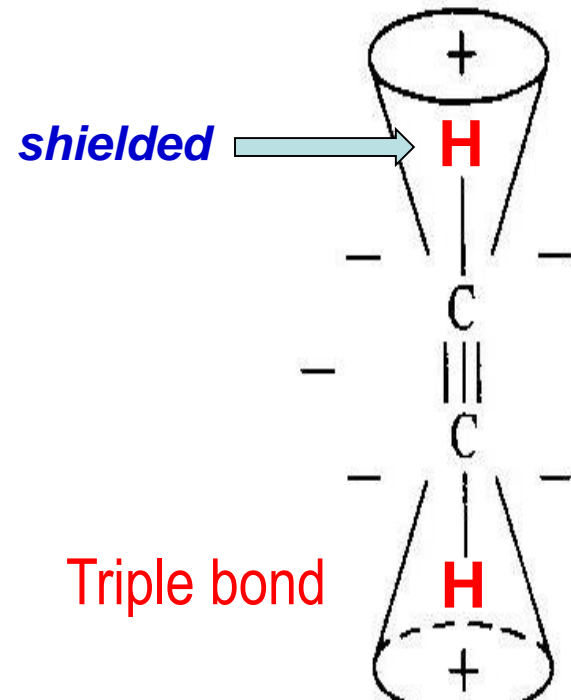


Pengaruh Hibridisasi

- Gugus fungsi yang memiliki sistem elektron π akan memberikan pengaruh induksi maupun anisotropik, sehingga δ_H akan cenderung ke arah *down-field* (kiri).

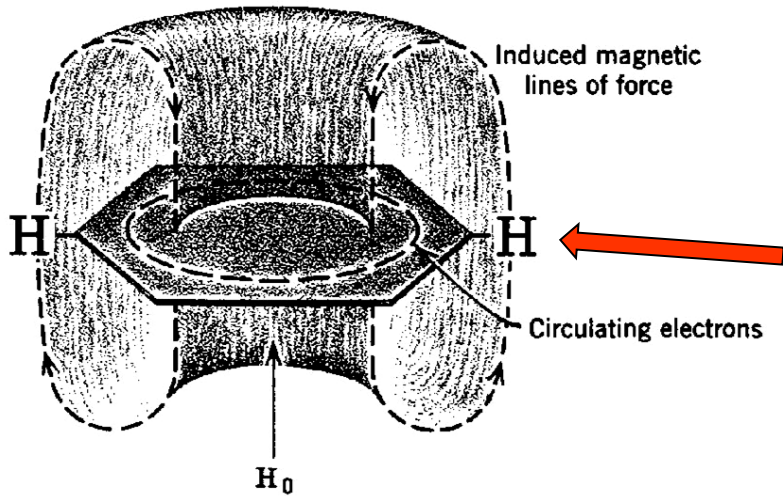
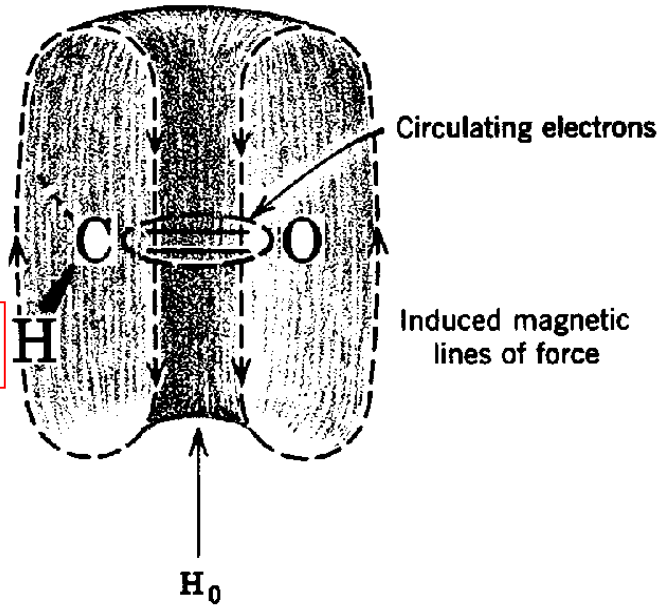


Shielding of acetylenic protons



Deshielding of aldehydic proton

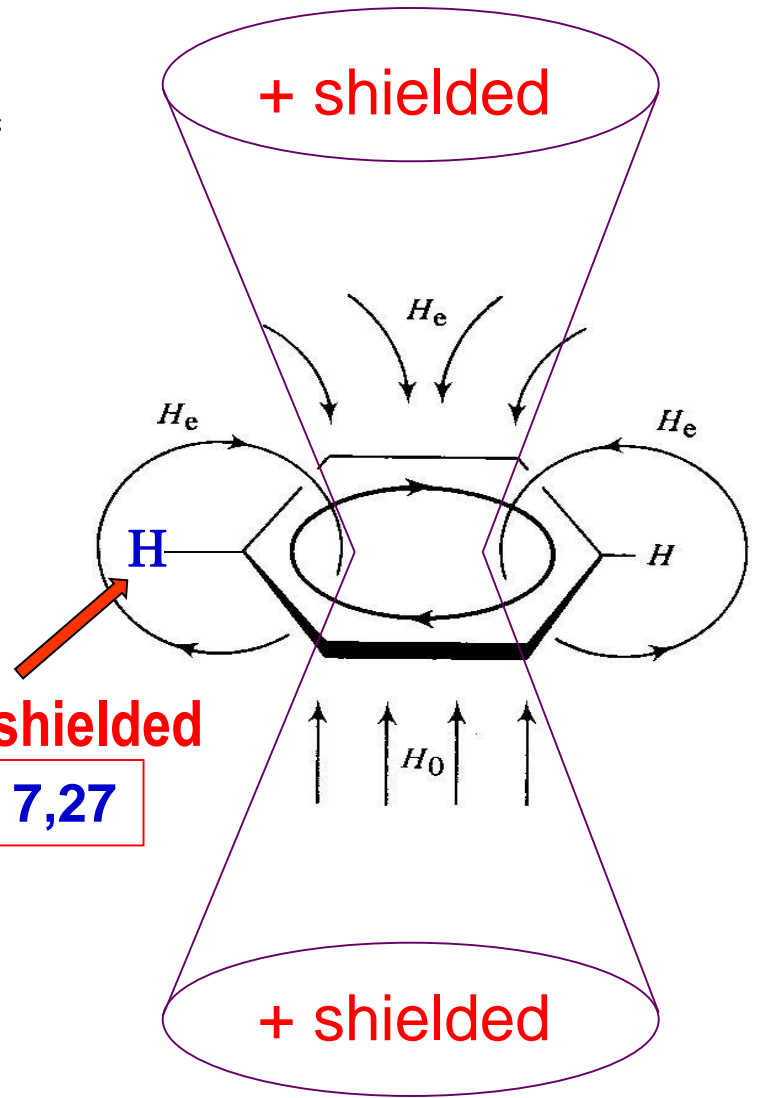
δ 9,97



**Ring current effect
→ deshielded**

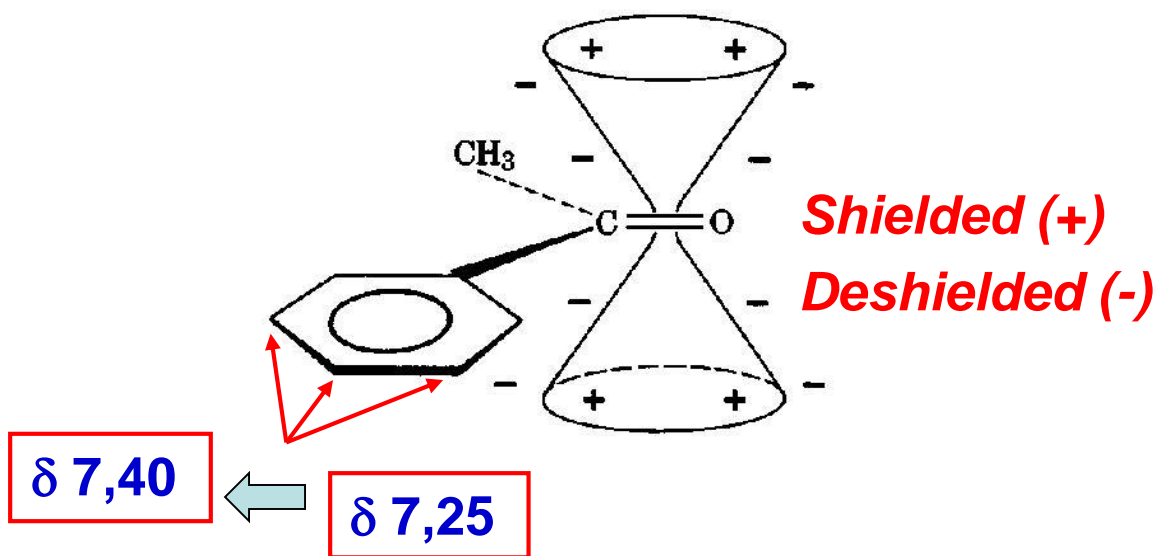
- deshielded

δ 7,27

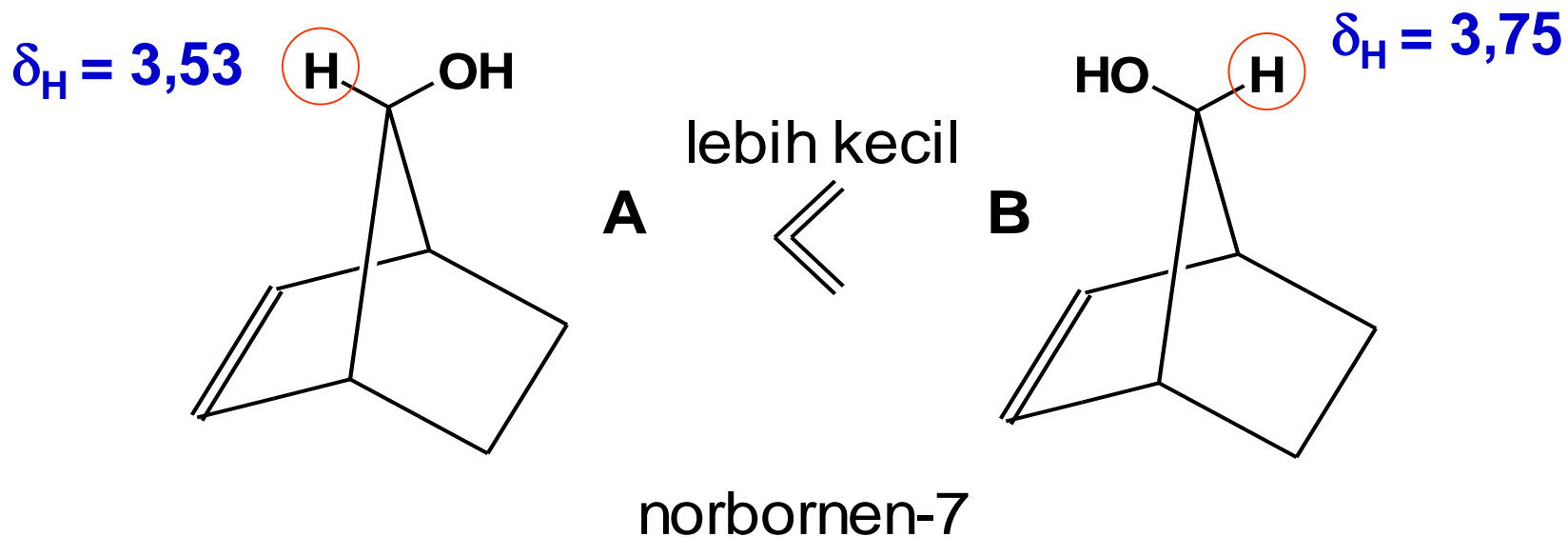


Pengaruh Anisotropi

- Sistem elektron π seperti di atas, juga menimbulkan pengaruh anisotropi baik pergeseran ke arah up-field (*shielding*) maupun down-field (*deshielding*). Misalnya asetofenon, alkena, benzena, asetilena.



Pengaruh sterik/ruang



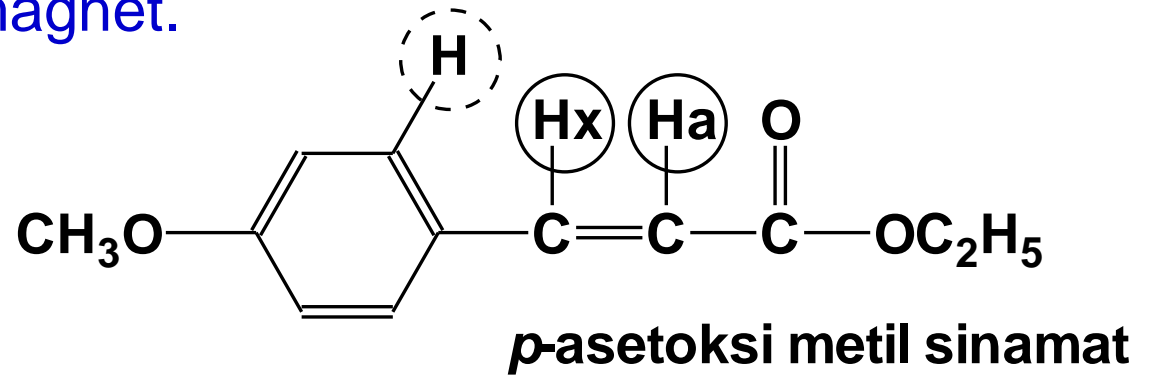
- Gugus yang terletak di atas/di bawah bidang C=C (sistem elektron π) akan terlindungi, shg δ_H nya lebih kecil dibanding gugus yang terletak bukan tepat di atas/di bawah bidang.

SPIN-SPIN COUPLING, MULTIPLICITY

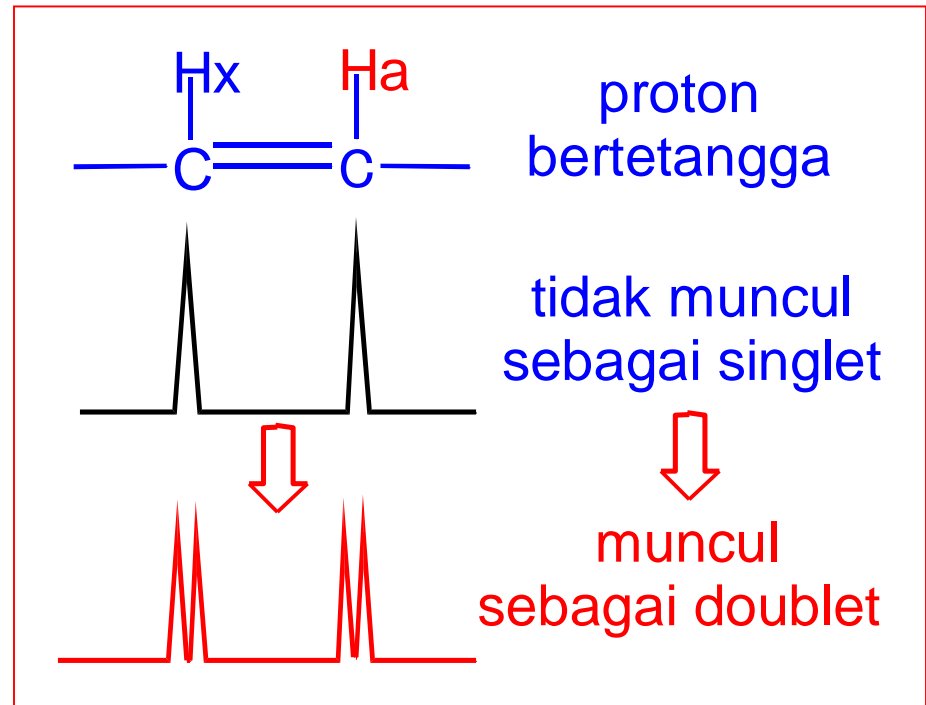
SPIN-SPIN COUPLING = penjadohan spin

- Setiap senyawa organik memiliki lebih dari 1 inti magnetik, karena perbedaan lingkungan kimia (*chemical environment*), sehingga muncul puncak dengan pergeseran kimia berbeda.
- Semakin rumit struktur senyawa, semakin rumit/overlap pula signal yang terjadi.
- *Spin-spin coupling* menyebabkan pemecahan (*splitting*) signal NMR sehingga menghasilkan multiplisitas puncak.
- Karena itu yang nampak bukanlah puncak tunggal tetapi kelompok puncak.

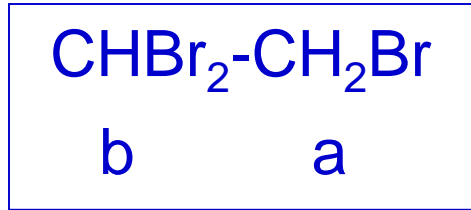
- Jadi *splitting* atau multiplisitas timbul karena inti (proton) yang diobservasi memberikan respon terhadap inti lain yang mempunyai momen magnet.



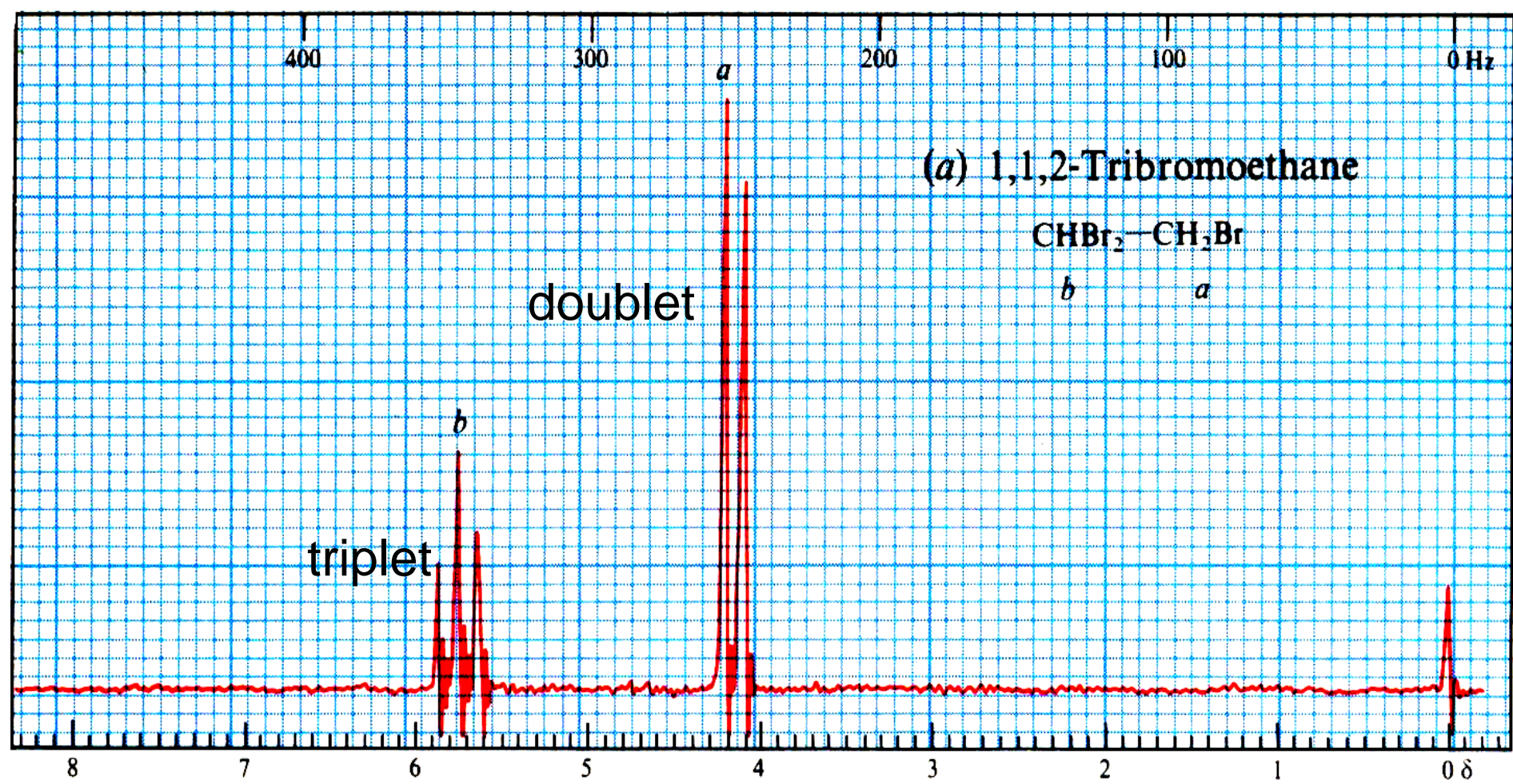
- Lingkungan kimia dan magnet **Ha** dan **Hx** **berbeda** (tidak ekuivalen), shg **pergeseran kimia** berbeda.



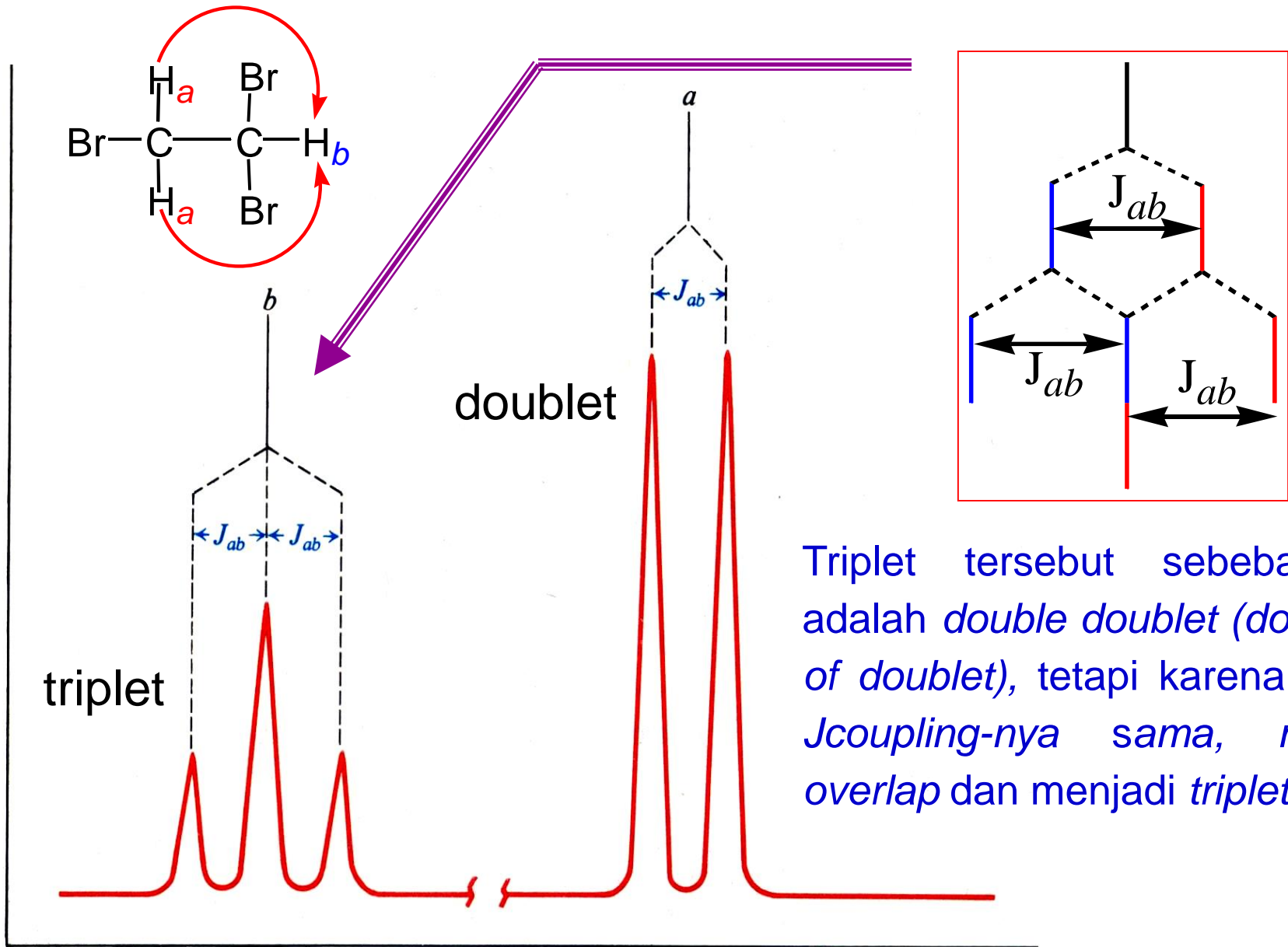
(a) 1,1,2-tribromoethan



2 jenis proton,
5 puncak



- Dari penjelasan di atas, signal yang muncul adalah sbb:

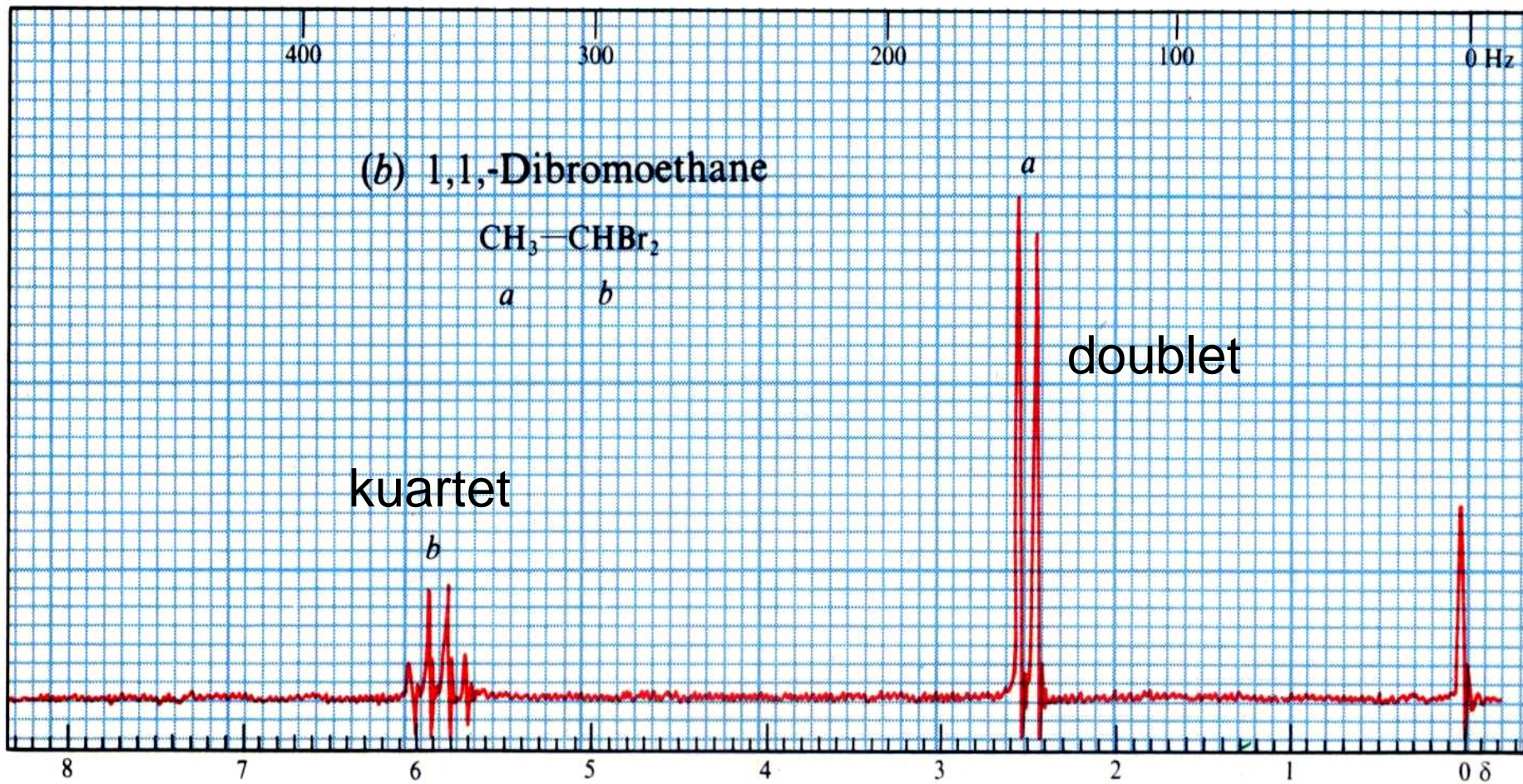


Triplet tersebut sebenarnya adalah *double doublet (doublet of doublet)*, tetapi karena nilai *Jcoupling-nya sama*, maka *overlap* dan menjadi *triplet*.

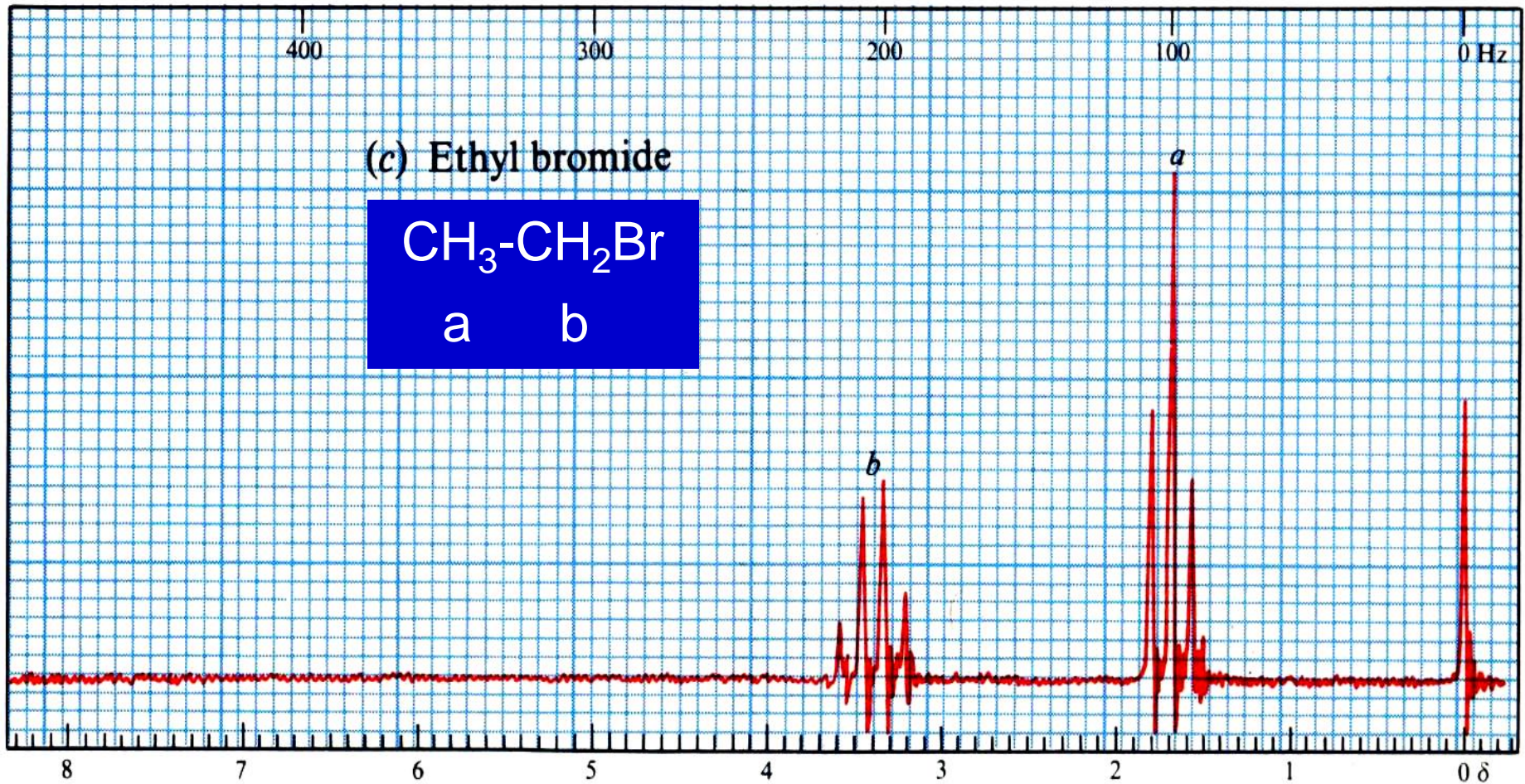
(b) 1,1-dibromoetana



a b



- Dengan cara yang sama, maka proton a dan proton b pada senyawa etil bromida adalah **triplet** dan **kuartet**.



- Secara sederhana, proton akan terpisah dengan memberikan *peak* sebanyak: **$(n+1)$** ; n = jumlah proton tetangga
- Nilai *splitting* dalam multiplisitas disebut:

tetapan penjodohan (<i>coupling constant</i>);	}	akan dibahas tersendiri
notasi: J ; satuan: Hertz, Hz		

PASCAL TRIANGEL

- Intensitas relatif garis konstituen dari tiap multiplet diberikan sebagai koefisien ekspansi binomial $(1 + x)^n$.
- Seringkali sektet atau heptet intensitasnya rendah bahkan sering tidak terlihat jelas sehingga hanya dianggap multiplet.

n	multiplicity $n+1$	relative line intensities	multiplet name
0	1	1	singlet
1	2	1 : 1	doublet
2	3	1 : 2 : 1	triplet
3	4	1 : 3 : 3 : 1	quartet
4	5	1 : 4 : 6 : 4 : 1	quintet
5	6	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1	sextet
6	7	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1	septet
7	8	1 : 7 : 21 : 35 : 35 : 21 : 7 : 1	octet
8	9	1 : 8 : 28 : 56 : 70 : 56 : 28 : 8 : 1	nonet

Simbol/notasi yang biasa digunakan:

s : singlet

d : doublet

dd : doublet of doublet (double doublet)

ddd : doublet of doublet of doublet

dt : doublet of triplet

t : triplet

td : triplet of doublet

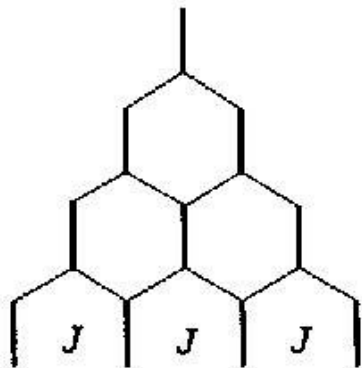
q : quartet

qui : quintet

Sex/sxt : sextet

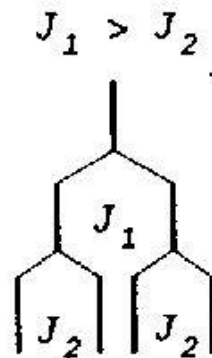
m : multiplet

b : broad



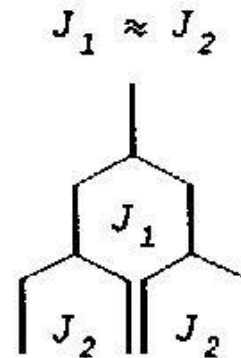
one coupling constant

Quartet



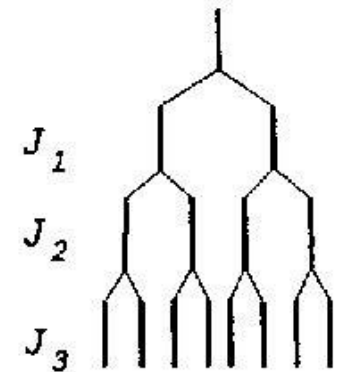
two coupling constants

Doublet of doublets



two similar coupling constants

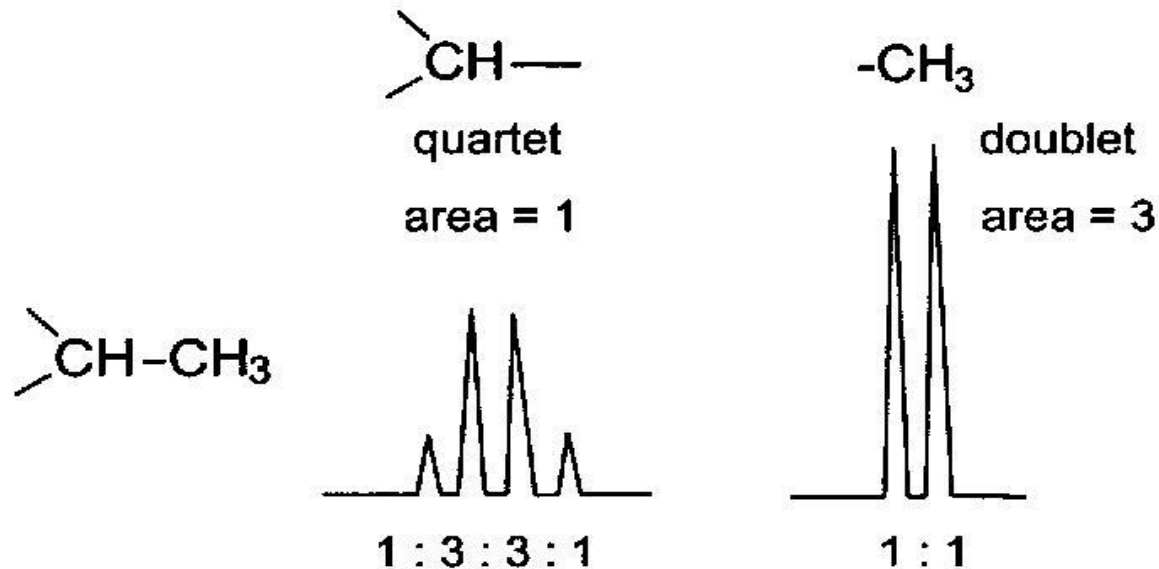
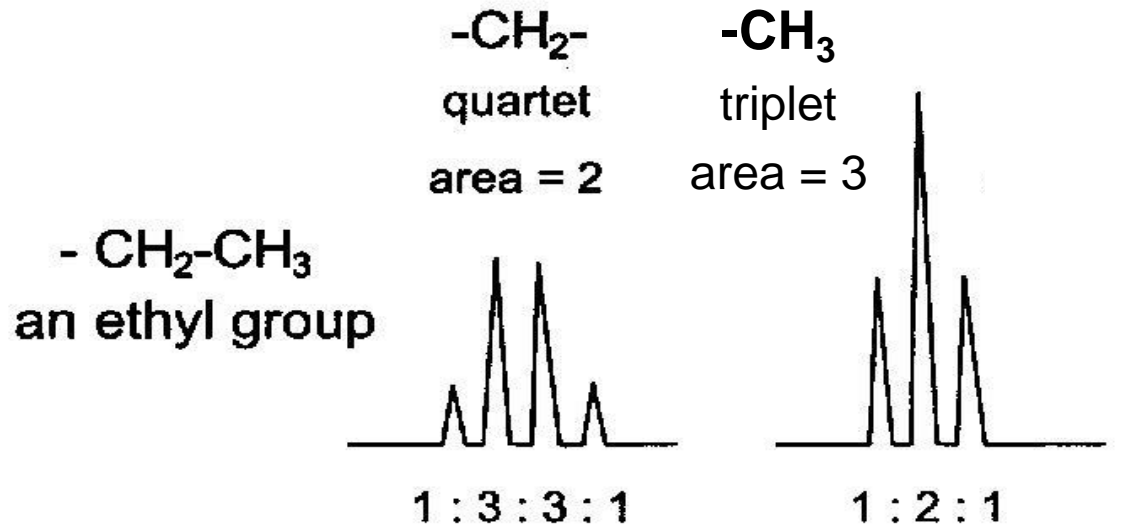
Pseudotriplet

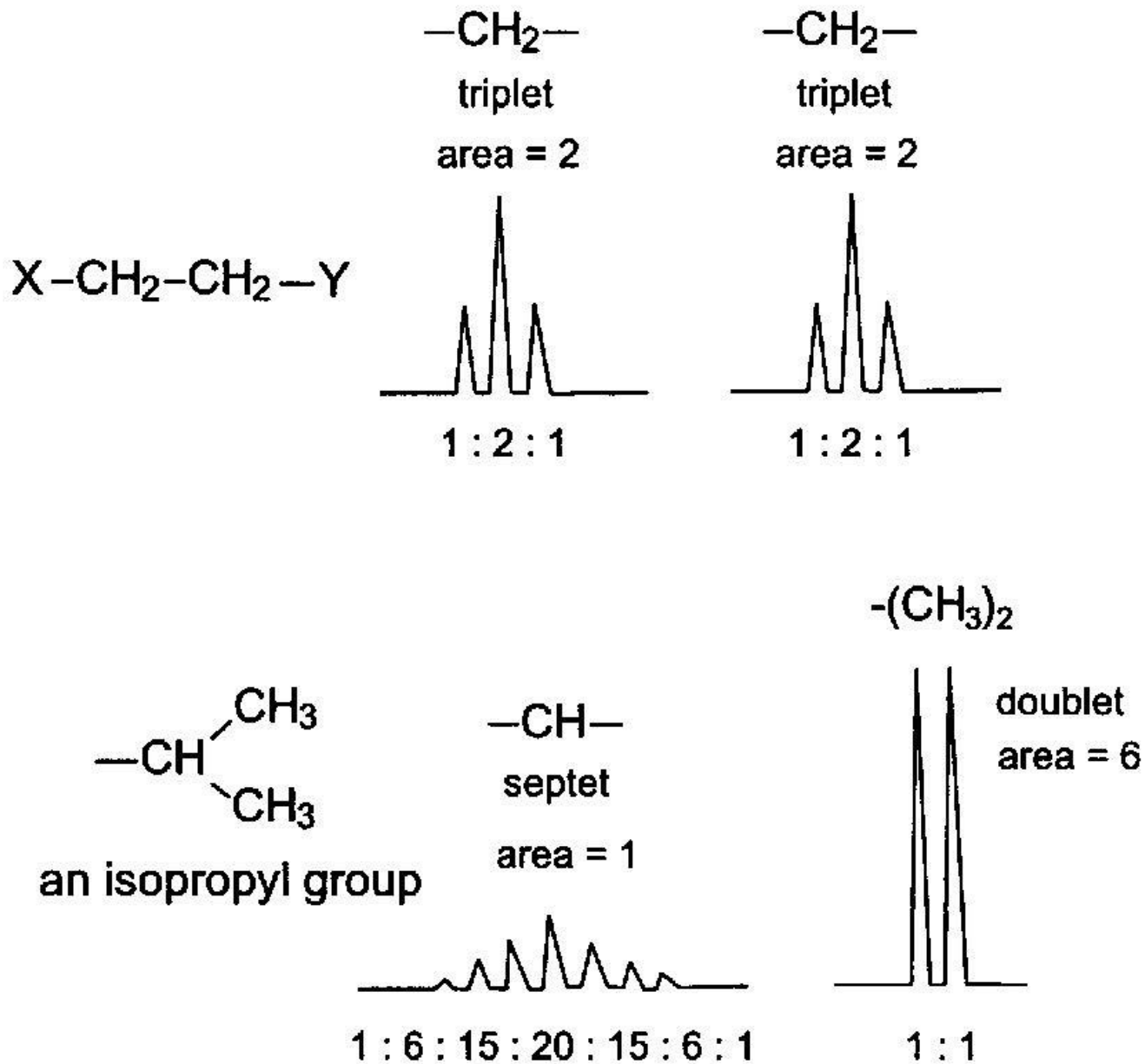


three coupling constants

Threefold doublet

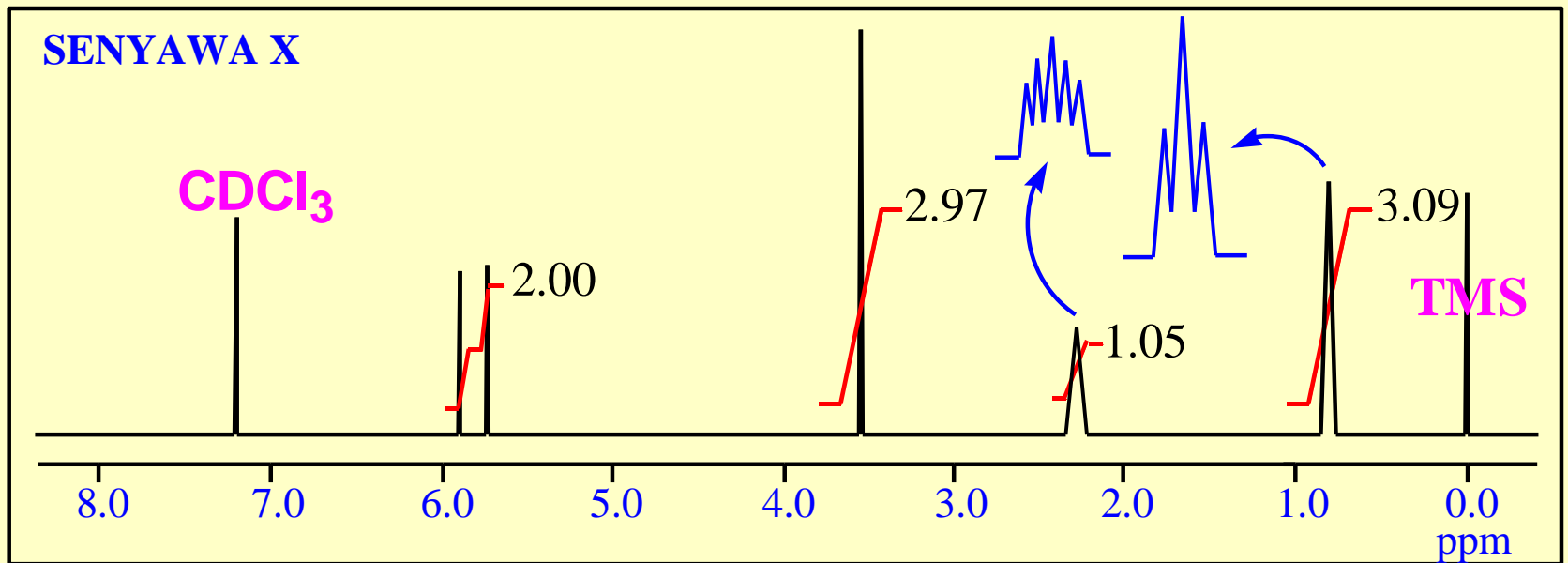
Beberapa contoh splitting





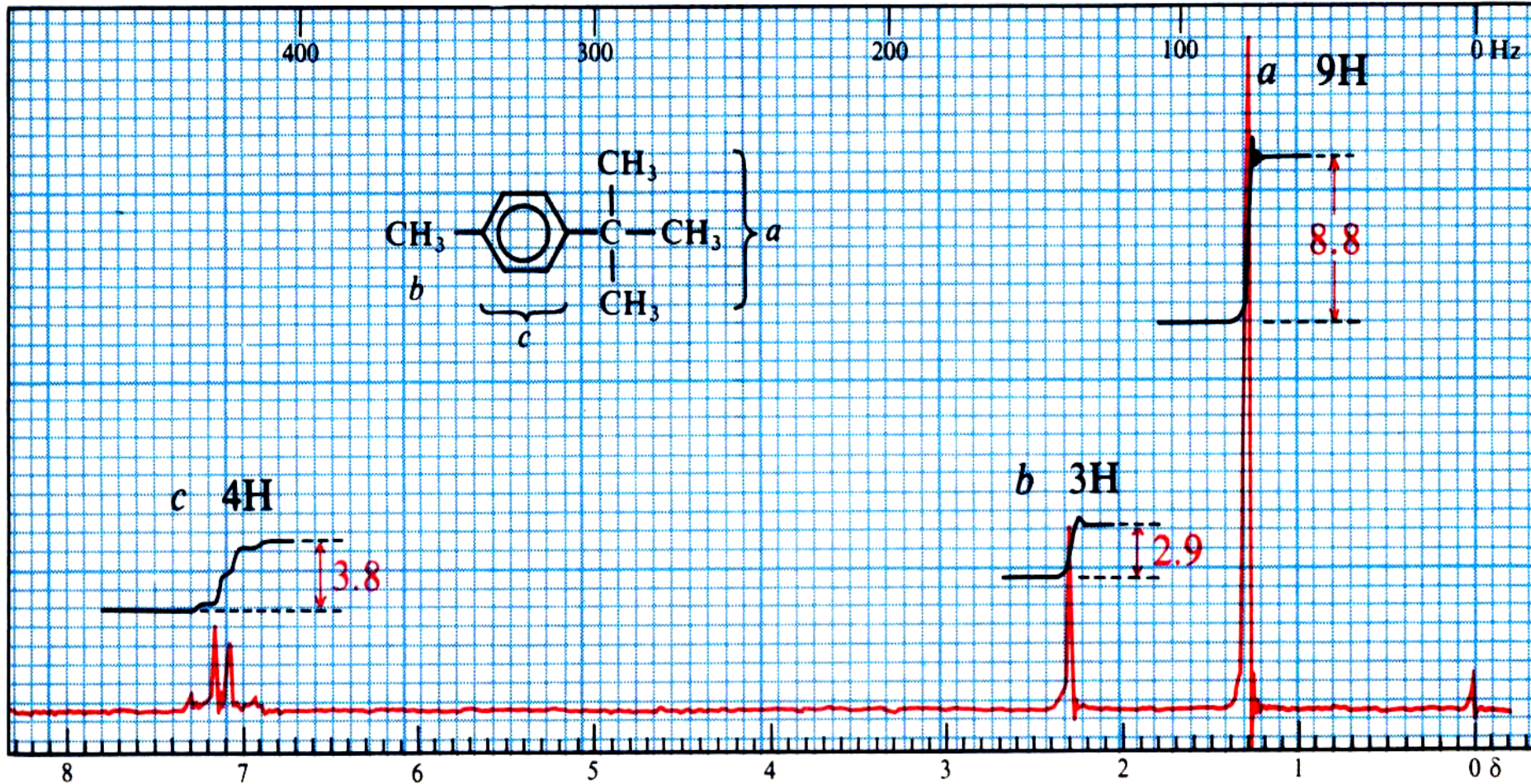
Absorpsi (\equiv jumlah proton)

- Jumlah proton pada setiap puncak ditunjukkan dengan area absorpsi radiofrekuensi suatu puncak.
- Dalam prakteknya absorpsi tersebut dihitung berdasarkan **integrasi** setiap puncak yang muncul . (lihat juga sheet no. 57).



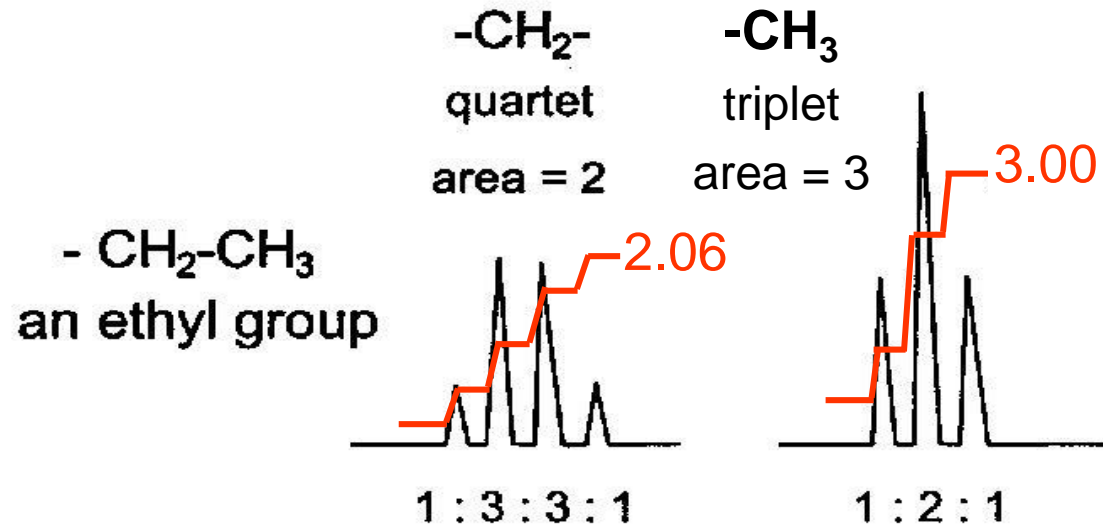
- Pada contoh di atas perbandingan jumlah proton yang mengikat suatu atom karbon adalah sbb:
(dari kiri) = $1 : 1 : 2.97 : 1.05 : 3.09 = 1 : 1 : 3 : 1 : 3$.

Perhitungan area puncak = jumlah kelompok proton

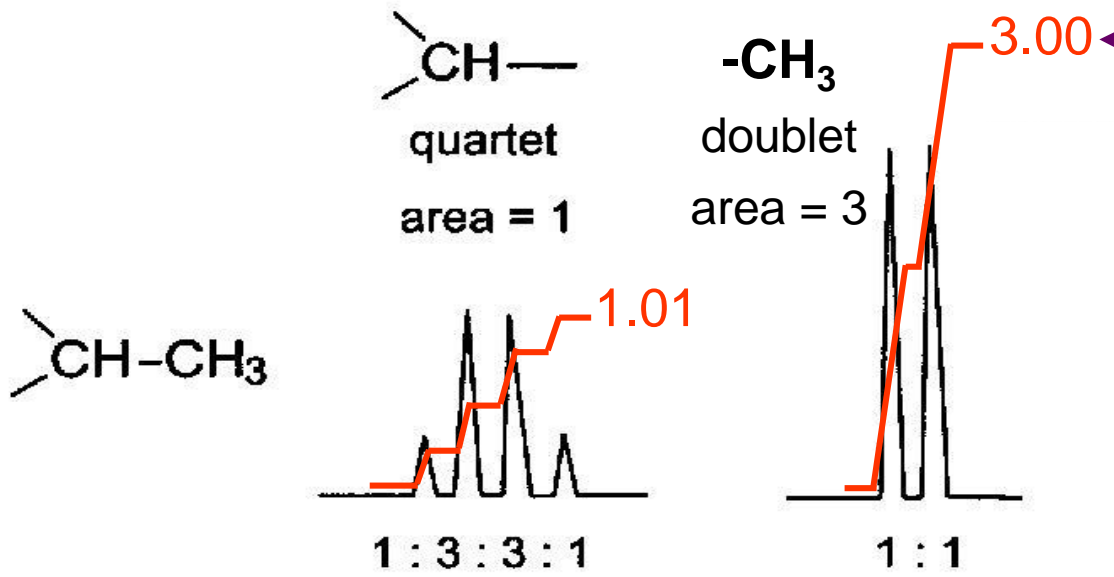


$$\begin{aligned} c : b : a &= 3,8 : 2,9 : 8,8 \\ &= 4 : 3 : 9 \end{aligned}$$

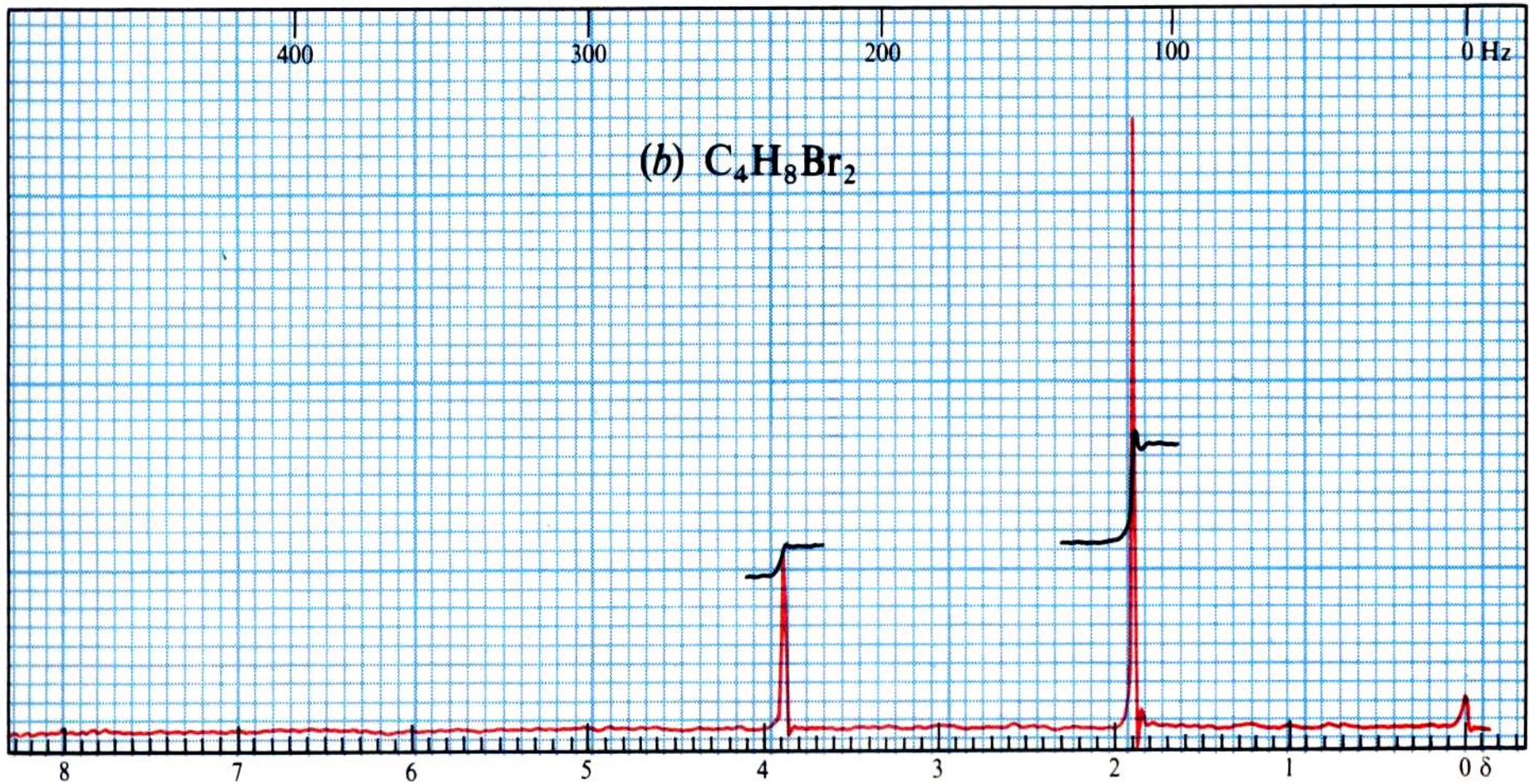
Splitting dan area (integral)



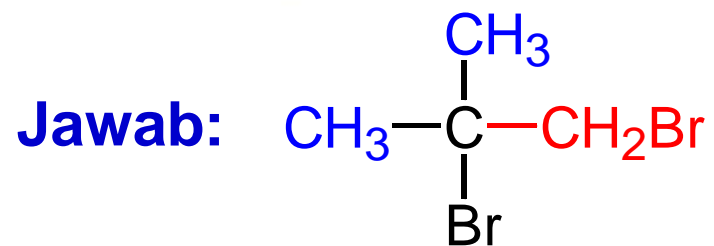
Luas area merupakan gambaran jumlah proton, yang diimplementasikan dalam bentuk integral



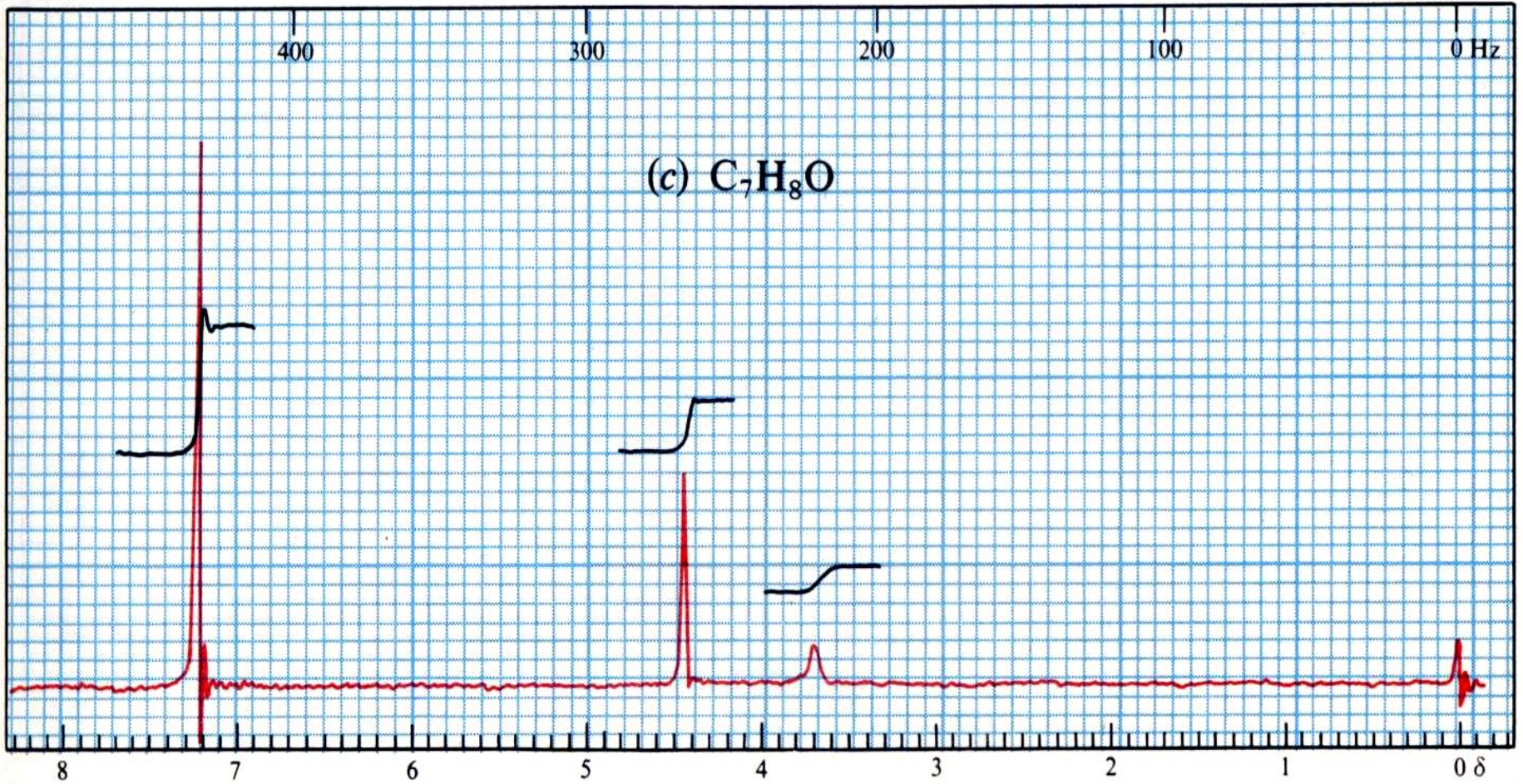
Latihan 1:



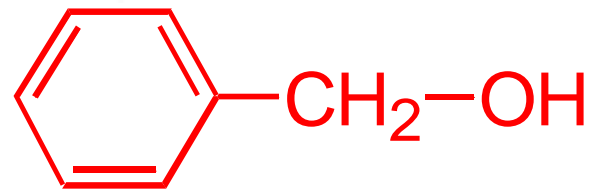
(b) $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$



Latihan 2:

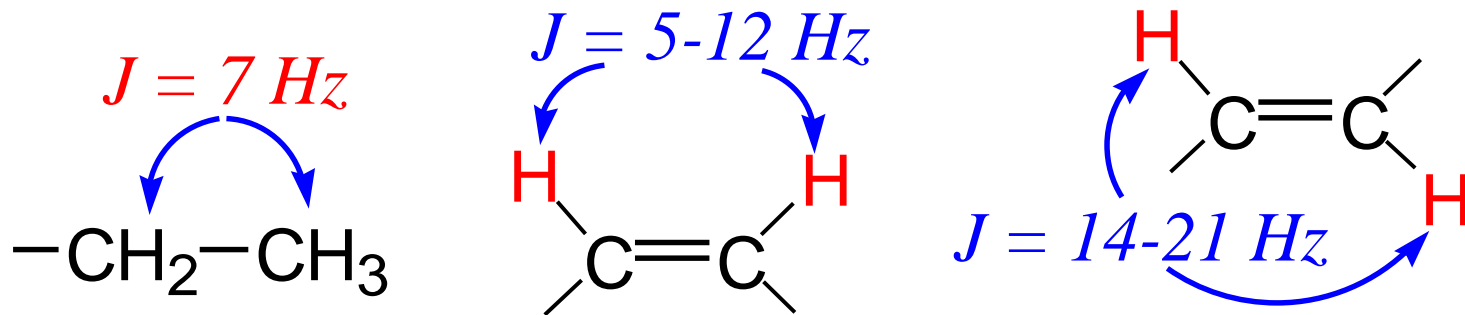


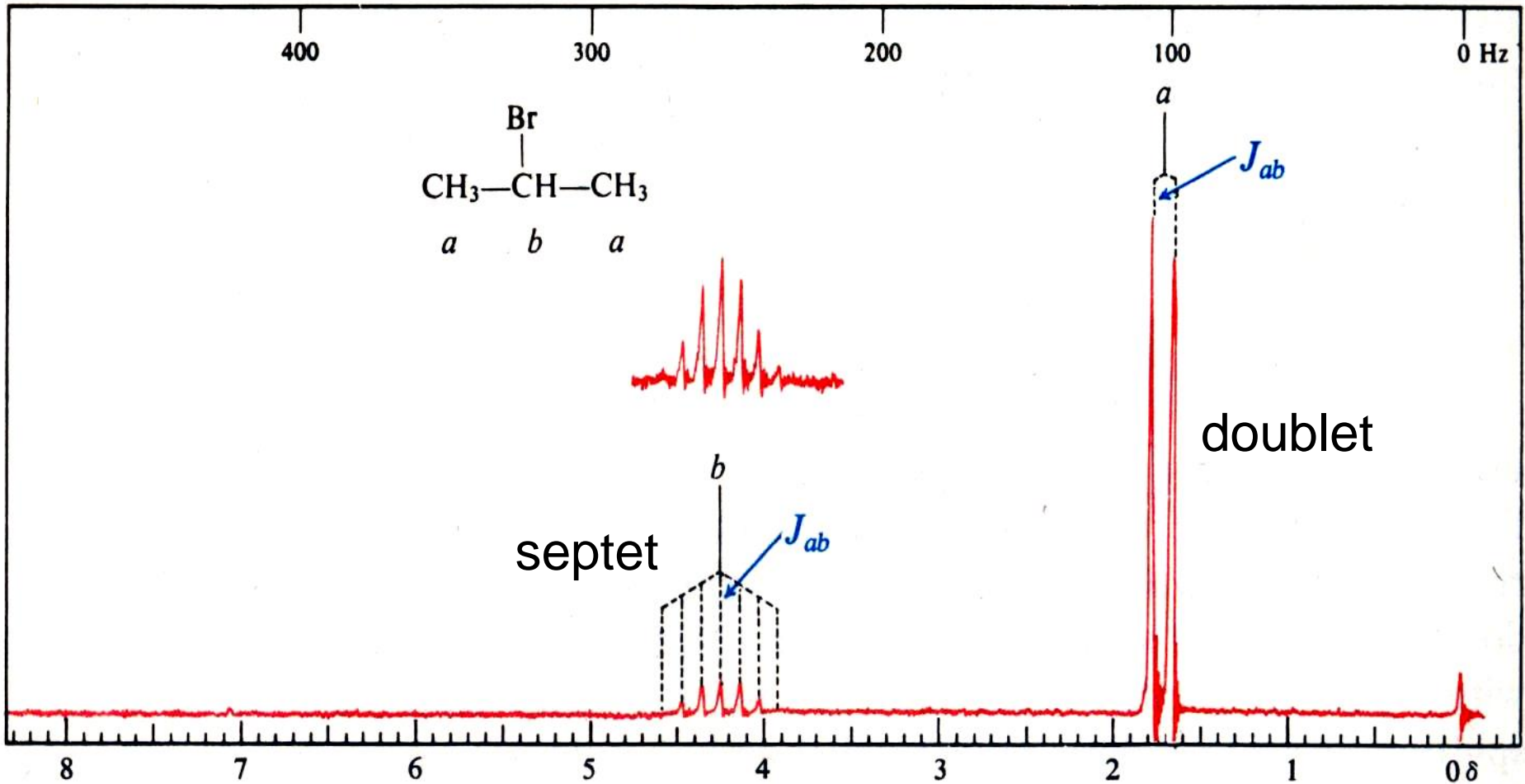
Jawab:



Coupling constant (tetapan penjodohan)

- Coupling constant (J) adalah ukuran besarnya interaksi antara proton dengan proton lain (= ukuran besarnya *splitting*), dan tidak tergantung medan magnet yang digunakan.
- Satuannya adalah *Hertz (Hz)*.
- *Coupling constant* juga merupakan karakteristik untuk setiap kelompok proton dan merupakan gambaran penting di dalam spektrum NMR.

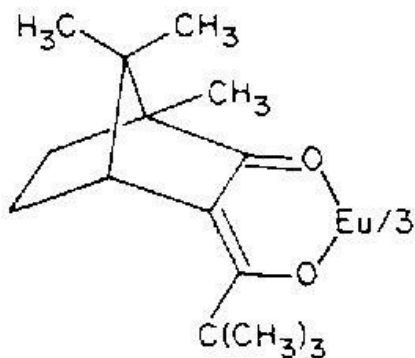




Kelompok proton yang saling berinteraksi akan saling melakukan splitting dengan nilai $J_{coupling}$ sama besar.

CHIRAL SHIFT REAGENT

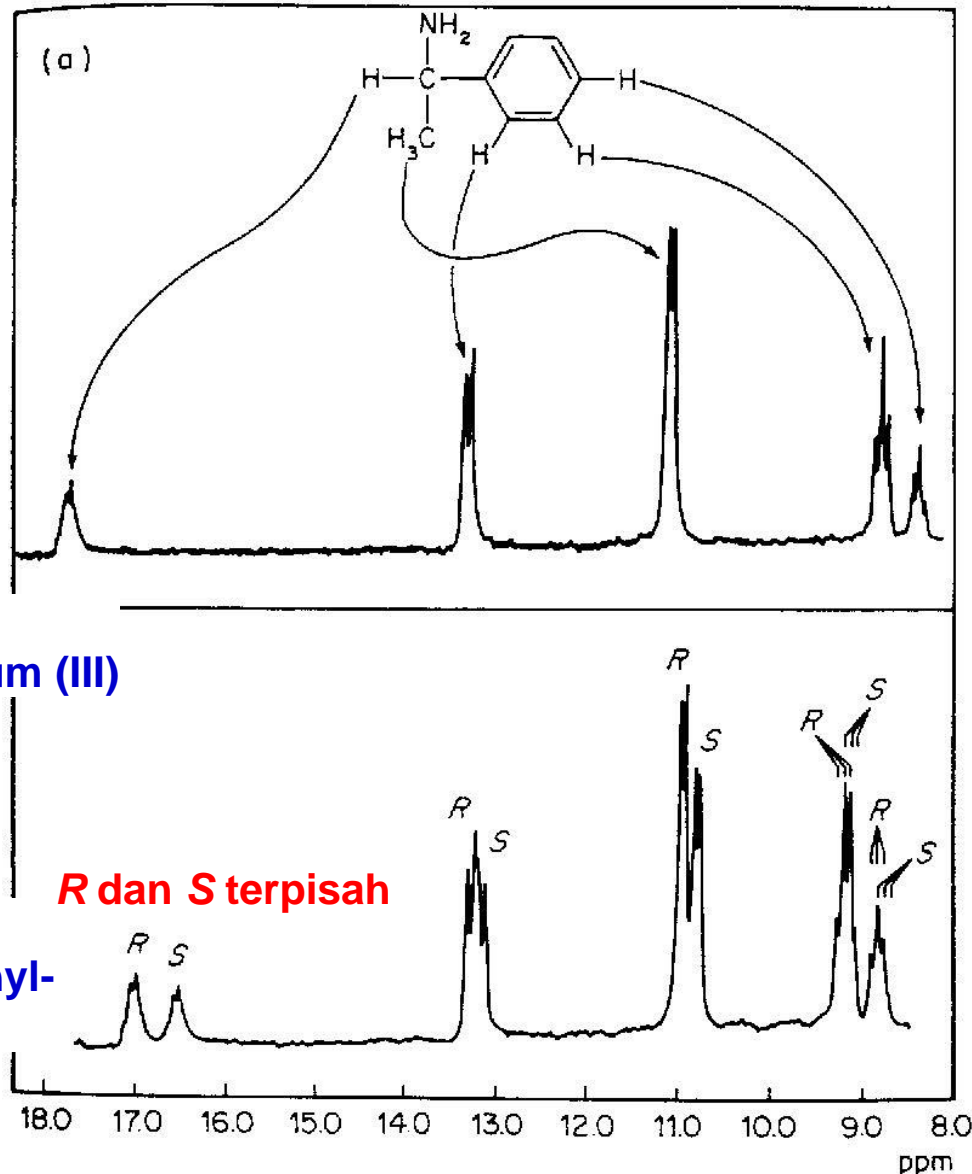
Shift reagent berperan sebagai *Lewis acid*, dan akan berinteraksi dengan *basic centers* dari sampel. Kekuatan interaksi bergantung pada *basicity center* (amine, alkohol, ketone, ether, ester, nitrile) dan **konsentrasi sampel**, sehingga dapat digunakan untuk menentukan *enantiomer exc.*



Eu(dcm)₃:
tris(d,d-dicamphoylmethanato) europium (III)

Eu(dpm)₃:
tris(dipivaloylmethanato) europium (III)

Eu(fod)₃:
tris-1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyl-3,5-octanedionato europium (III)



Matur nuwun

^{13}C -NMR SPECTROSCOPY

Purwanto

Fakultas Farmasi UGM

^{13}C -NMR SPECTROSCOPY

- ^{13}C merupakan isotop yang kelimpahannya sangat sedikit di alam (1.1%) dan sensitivitasnya di dalam analisis dengan NMR adalah **1/6000 kali** dibanding ^1H .
- Akan tetapi, dengan tersedianya Fourier Transform NMR, maka dapat diperoleh **kualitas data yang valid dan lebih cepat**.
- Dalam analisis spektrum ^{13}C , *coupling* ^{13}C - ^{13}C tidak terobservasi, karena **tidak ada efek multiplisitas atau *splitting***.
- ^{13}C dengan kuat akan **berinteraksi dengan proton** ($^1J_{\text{CH}}$ sekitar 125 Hz untuk atom karbon jenuh).

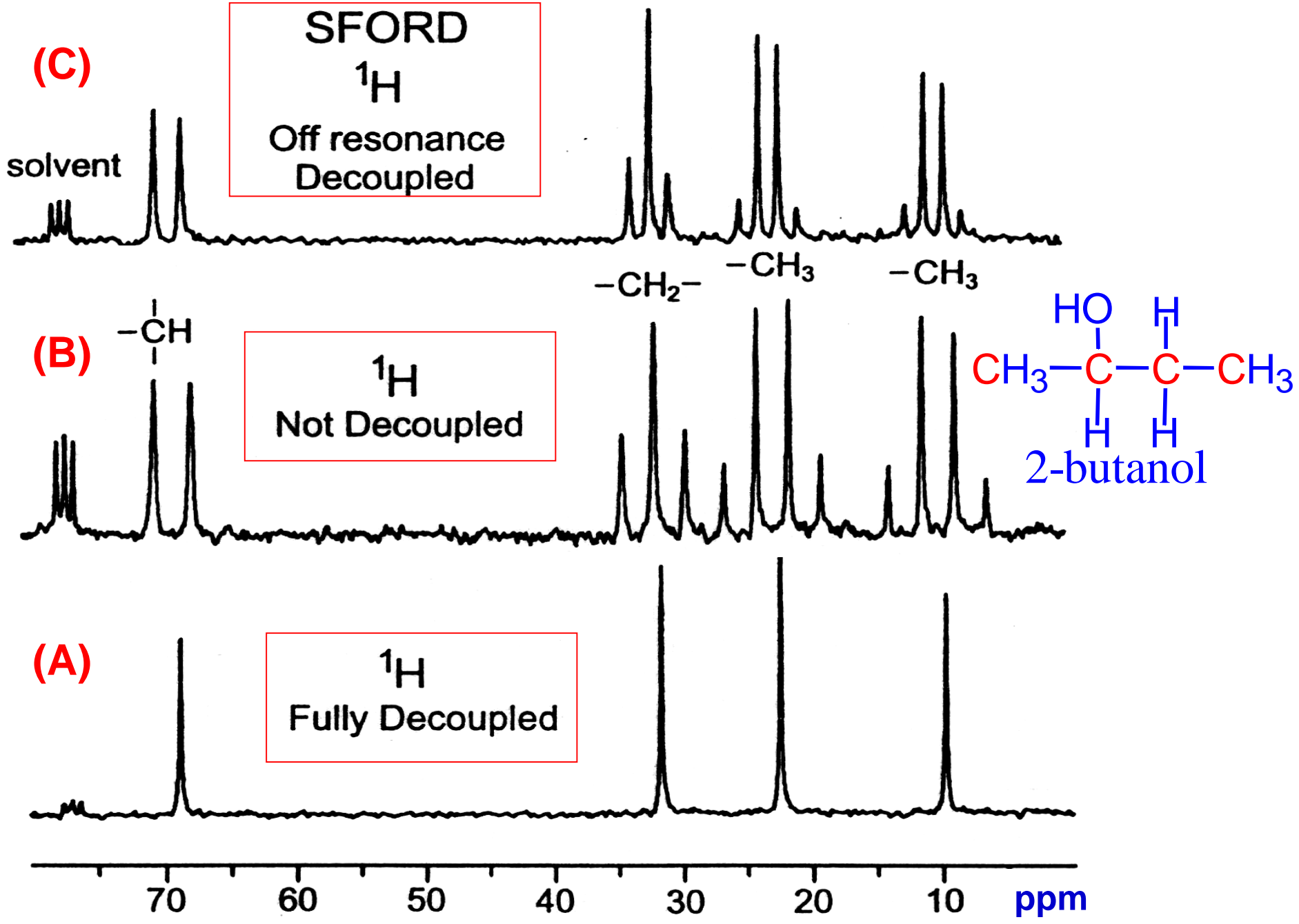
Spin coupling dan decoupling

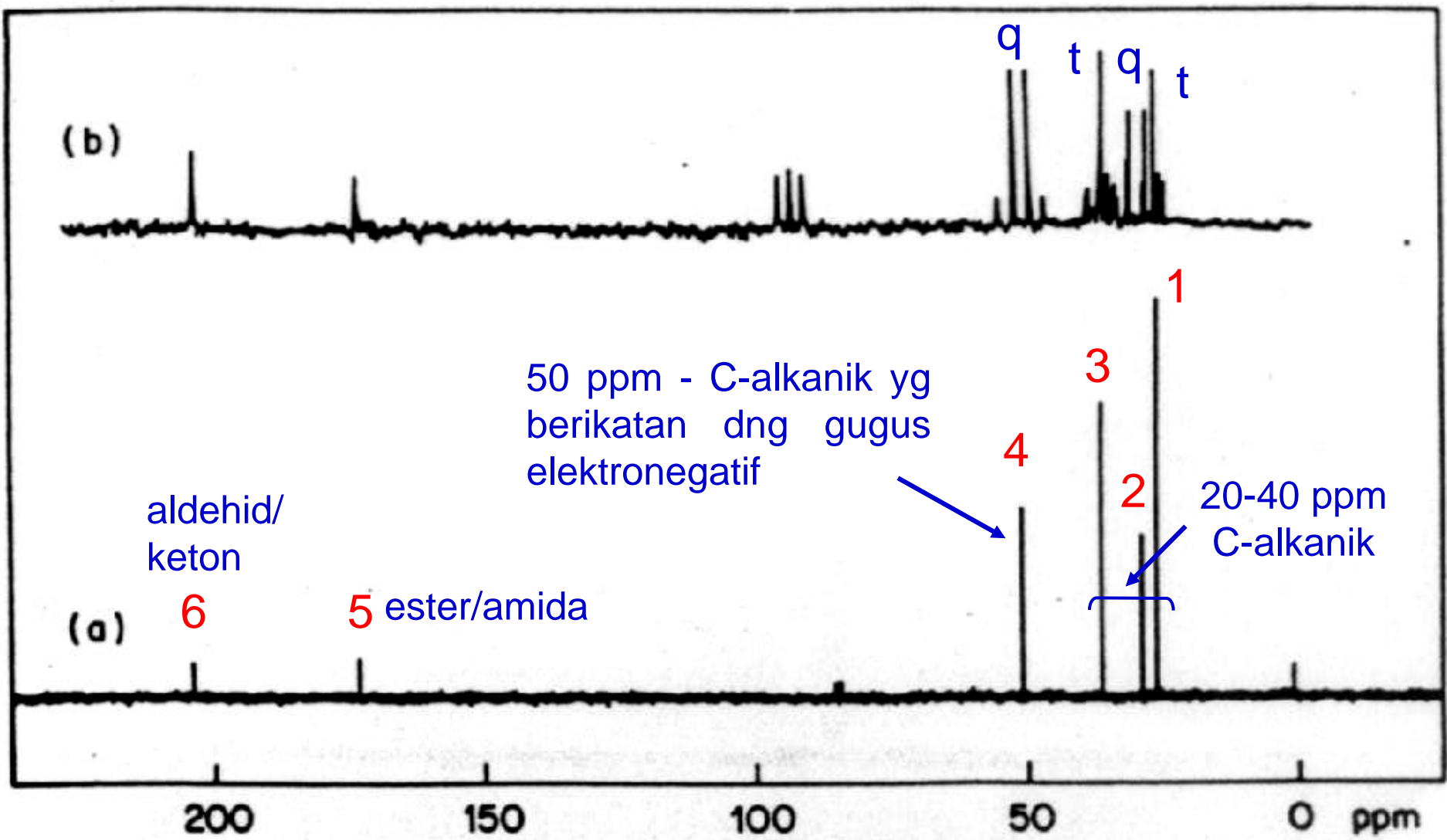
- Jika ^1H tidak diiradiasi, maka signal pada ^{13}C nampak sebagai **multiplet** dengan $^1J_{\text{CH}}$ sekitar 125 Hz untuk hibridisasi atom C sp^3 , 160 Hz untuk hibridisasi sp^2 , dan 250 Hz untuk hibridisasi sp .
- Oleh karena itu dalam prakteknya inti ^1H diiradiasi pada saat akuisisi ^{13}C , shg ^1H secara penuh mengalami *decoupled* dari inti ^{13}C . Dgn demikian, maka semua spektra ^{13}C muncul sbg **singlet**.

JIKA EFEK PROTON TIDAK DIHILANGKAN

Metil, metilen dan gugus C lain akan muncul sbg pita yang berlainan dan menjadi lebih rumit

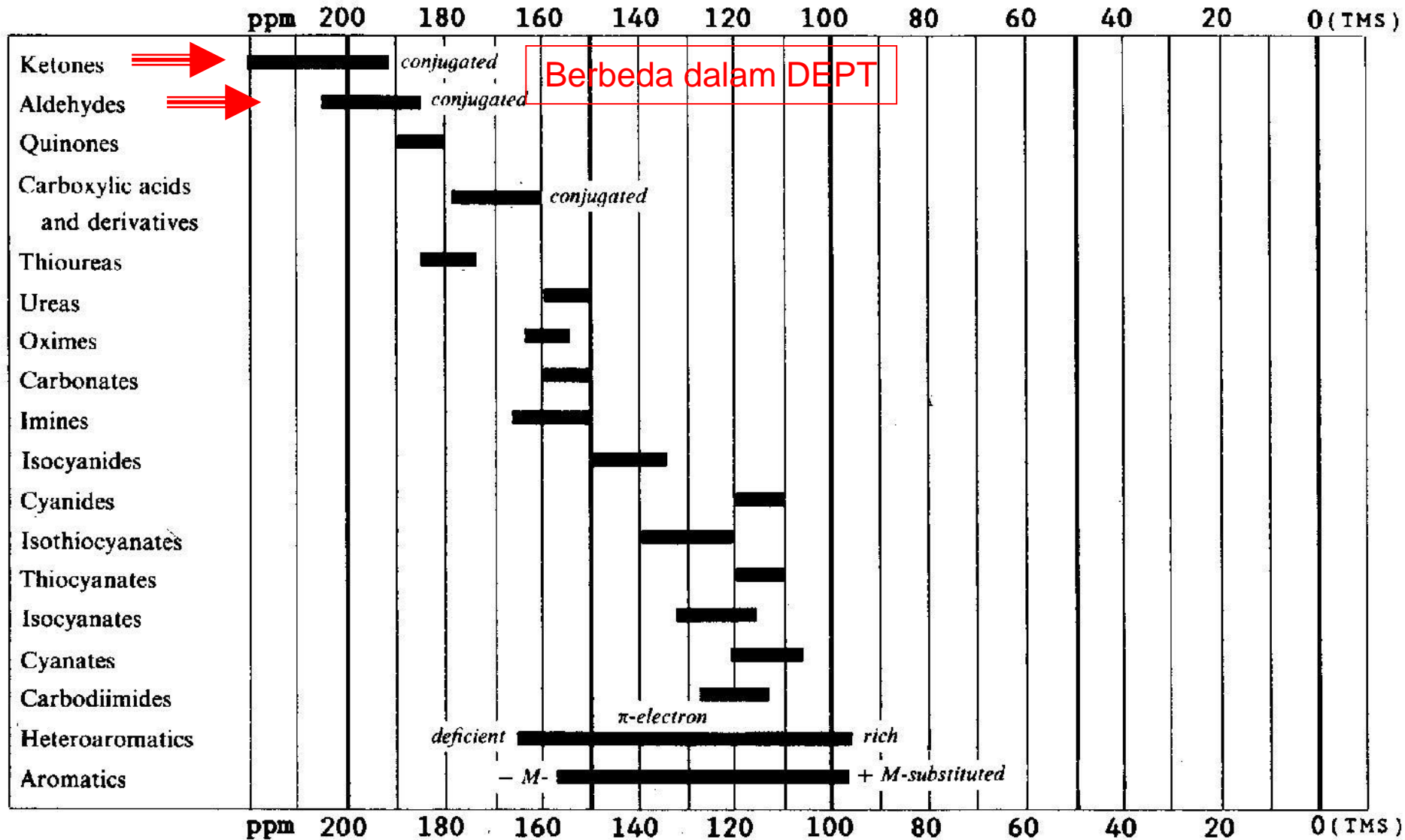
signal	CH ₃	-----	quartet
	CH ₂	-----	triplet
	CH	-----	doublet
	C	-----	singlet



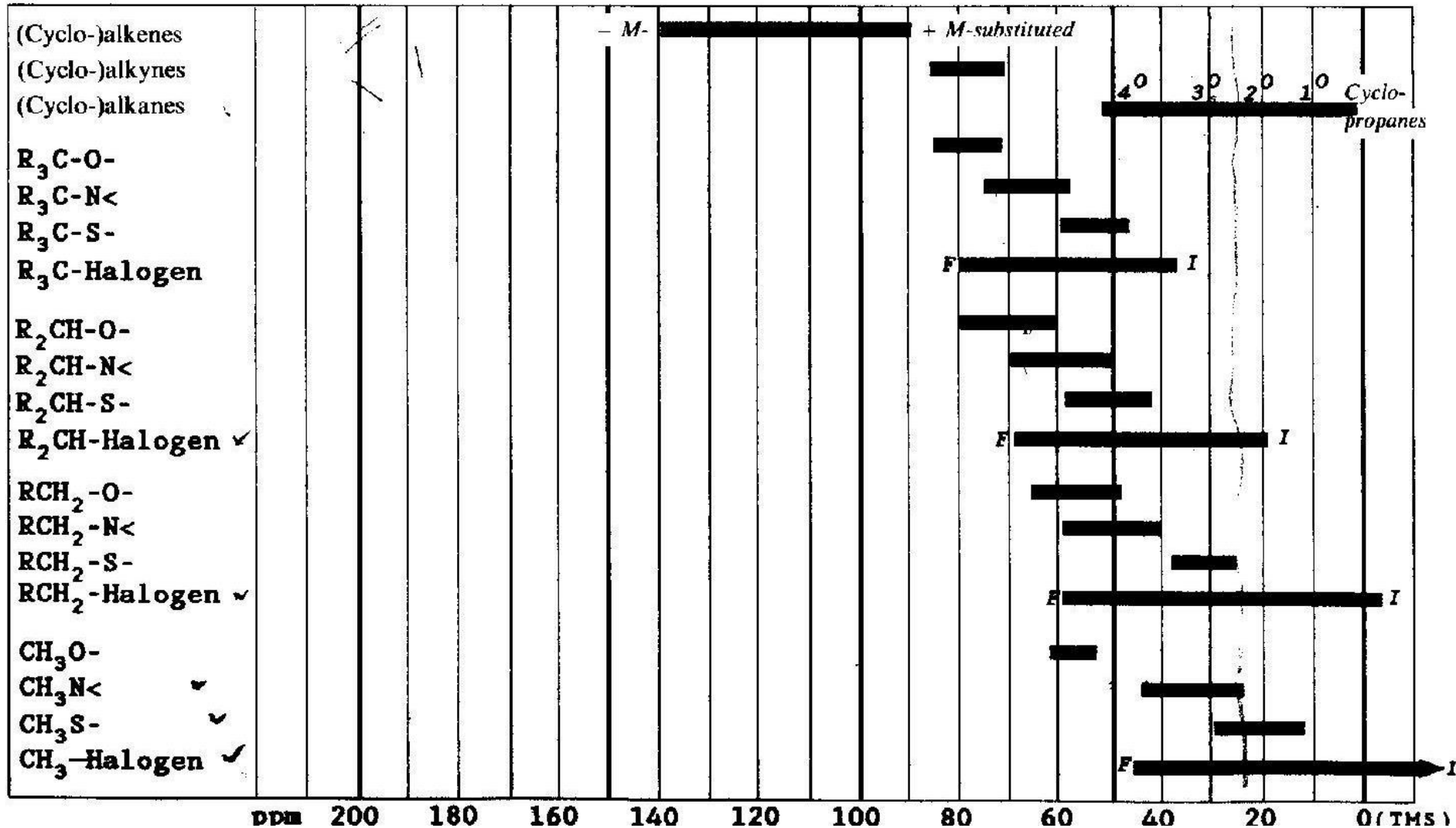


Compound 1: (a) fully decoupled spectrum; (b) off-resonance decoupled spectrum.


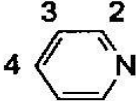
Chemical shift ^{13}C dari beberapa senyawa organik yang mengandung gugus fungsi



Chemical shift ^{13}C dari beberapa senyawa organik yang mengandung gugus fungsi



¹³C Chemical shift
beberapa contoh senyawa

Compound	$\delta^{13}\text{C}$ (PPM from TMS)
CH_4	-2.1
CH_3CH_3	7.3
CH_3OH	49.0
CH_3Cl	23.8
CH_2Cl_2	52.9
CHCl_3	77.3
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	11.5 (CH_3) 26.5 ($-\text{CH}_2-$) 46.7 ($-\text{CH}_2-\text{Cl}$)
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	122.1
CH_3CHO	31.2 ($-\text{CH}_3$) 200.5 ($-\text{CHO}$)
CH_3COOH	20.6 ($-\text{CH}_3$), 178.1 ($-\text{COOH}$)
CH_3COCH_3	30.6 ($-\text{CH}_3$), 206.7 ($-\text{CO}-$)
	128.0
	150.2 (C-2) 123.9 (C-3) 135.9 (C4)

¹³C Chem. shift
Seny. alkan
linier dan
rantai cabang

Compound	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
Methane	--2.3				
Ethane	5.7				
Propane	15.8	16.3	15.8		
Butane	13.4	25.2	25.2		
Pentane	13.9	22.8	34.7	22.8	13.9
Hexane	14.1	23.1	32.2	32.2	23.1
Heptane	14.1	23.2	32.6	29.7	32.6
Octane	14.2	23.2	32.6	29.9	29.9
Nonane	14.2	23.3	32.6	30.0	30.3
Decane	14.2	23.2	32.6	31.1	30.5
Isobutane	24.5	25.4			
Isopentane	22.2	31.1	32.0	11.7	
Isohexane	22.7	28.0	42.0	20.9	14.3
Neopentane	31.7	28.1			
2,2-Dimethylbutane	29.1	30.6	36.9	8.9	
3-Methylpentane	11.5	29.5	36.9 (18.8, 3-CH ₃)		
2,3-Dimethylbutane	19.5	34.3			
2,2,3-Trimethylbutane	27.4	33.1	38.3	16.1	
2,3-Dimethylpentane	7.0	25.3	36.3 (14.6, 3-CH ₃)		

¹³C Chemical Shift senyawa heteroatom

Compound	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	Substituent
Furan	142.7	109.6				
2-Methylfuran	152.2	106.2	110.9	141.2		13.4
Furan-2-carboxaldehyde	153.3	121.7	112.9	148.5		178.2
Pyrrole	118.4	108.0				
2-Methylpyrrole	127.2	105.9	108.1	116.7		12.4
Pyrrole-2-carboxaldehyde	134.0	123.0	112.0	129.0		
Thiophene	124.4	126.2	-			
2-Methylthiophene	139.0	124.7	126.4	122.6		14.8
Thiophene-2-carboxaldehyde	143.3	136.4	128.1	134.6		182.8
Thiazole	152.2		142.4	118.5		
Imidazole	136.2		122.3	122.3		
Pyridine	150.2	123.9	135.9			
Pyrimidine	159.5		157.4	122.1	157.4	
Pyrazine	145.6					
2-Methylpyrazine	154.0	141.8*	143.8*	144.7*		21.6

**¹³C Chemical Shift
senyawa alkil halida**

Compound	C-1	C-2	C-3
CH ₄	-2.3		
CH ₃ F	75.4		
CH ₃ Cl	24.9		
CH ₂ Cl ₂	54.0		
CHCl ₃	77.5		
CCl ₄	96.5		
CH ₃ Br	10.0		
CH ₂ Br ₂	21.4		
CHBr ₃	12.1		
CBr ₄	-28.5		
CH ₃ I	-20.7		
CH ₂ I ₂	-54.0		
CHI ₃	-139.9		
CI ₄	-292.5		
CH ₃ CH ₂ F	79.3	14.6	
CH ₃ CH ₂ Cl	39.9	18.7	
CH ₃ CH ₂ Br	28.3	20.3	
CH ₃ CH ₂ I	-0.2	21.6	
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl	46.7	26.5	11.5
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br	35.7	26.8	13.2
CH ₃ CH ₂ CH ₂ I	10.0	27.6	16.2

¹³C Chemical Shift senyawa amina asiklik dan amina alisiklik

Compound	C-1	C-2	C-3	C-4
CH ₃ NH ₂	26.9			
CH ₃ CH ₂ NH ₂	35.9	17.7		
CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	44.9	27.3	11.2	
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	42.3	36.7	20.4	14.0
(CH ₃) ₃ N	47.5			
CH ₃ CH ₂ N(CH ₃) ₂	58.2	13.8		
Cyclohexylamine	50.4	36.7	25.7	25.1
<i>N</i> -Methylcyclohexylamine	58.6	33.3	25.1	26.3 (N-CH ₃ 33.5)

**¹³C Chemical shift
gugus fungsi**


Group	¹³ C shift (ppm)
TMS	0.0
-CH ₃ (with only -H or -R at C _α and C _β)	0 - 30
-CH ₂ (with only -H or -R at C _α and C _β)	20 - 45
-CH (with only -H or -R at C _α and C _β)	30 - 60
C quaternary (with only -H or -R at C _α and C _β)	30 - 50
O-CH ₃	50 - 60
N-CH ₃	15 - 45
C≡C	75 - 95
C=C	105 - 145
C (aromatic)	110 - 155
C (heteroaromatic)	105 - 165
-C≡N	115 - 125
C=O (acids, esters, amides)	155 - 185
C=O (aldehydes, ketones)	185 - 225

ESTIMASI HARGA PERGESERAN KIMIA (δ_C)

1. Alkana dan Alkana Tersubstitusi

$$\delta C = - 2,3 + A + B) \text{ ppm}$$

Harga A (= penambahan δ_C oleh substituen berdasar posisi substituen sbg α , β , γ thd C yg diobservasi)

Substituent	Increment			Substituent	Increment		
	α	β	γ		α	β	γ
—C(sp ³)	9.1	9.4	-2.5	—CHO	29.9	-0.6	-2.7
—C≡C—	4.4	5.6	-3.4	—CO—	22.5	3.0	-3.0
—C=C—	19.5	6.9	-2.1	—COOH	20.1	2.0	-2.0
—Ph	22.1	9.3	-2.6	—COO ⁻	24.5	3.5	-2.5
—CN	3.1	2.4	-3.3	—COOR	22.6	2.0	-2.8
—O—	49.0	10.1	-6.2	—CON<	22.0	2.6	-3.2
—O—CO—	56.5	6.5	-6.0	—Cl	31.0	10.0	-5.1
—N<	28.3	11.3	-5.1	—F	70.1	7.8	-6.8
—N ⁺ <	30.7	5.4	-7.2	—Br	18.9	11.0	-3.8
—NO ₂	61.6	3.1	-4.6	—I	-7.2	10.9	-1.5
— 	21.4	2.8	-2.5	—S—	10.6	11.4	-3.6

Harga B (= penambahan δ_c oleh rantai cabang)

^{13}C atom observed	Nature of the α -substituents			
	Primary	Secondary	Tertiary	Quaternary
Primary	—	—	– 1.1	– 3.4
Secondary	—	—	– 2.5	– 7.2
Tertiary	—	– 3.7	– 9.5	– 15.0
Quaternary	– 1.5	– 8.4	– 15.0	– 25.0

Carbon equivalent	Functional group
Primary	$\text{CO}_2\text{H}, \text{CO}_2\text{R}, \text{NO}_2, \text{OH}, \text{SH}, \text{NH}_2$
Secondary	$\text{C}_6\text{H}_5, \text{CHO}, \text{CONH}_2, \text{CH}_2\text{X}, \text{COR}, \text{OR}, \text{NHR}, \text{SR}$

- Berikut beberapa contoh estimasi δ_c berdasarkan rumus di atas:

2. Alkena dan Alkena Tersubstitusi

$$\delta C = 122,8 + A \text{ ppm}$$

Harga A untuk alkena dan alkena tersubstitusi $X-CH_{(\alpha)} = CH_{(\beta)}$

Substituent X	Increment		Substituent	Increment	
	α	β		α	β
—CH ₃	13.4	— 6.9	—N ⁺ _≡	18.9	— 10.6
—Et	17.9	— 9.5	—CH ₂ Y	12	— 5
—Pr	15.7	— 8.4	—CH ₂ COOH	6.9	— 4.6
— ^t Bu	26.9	— 13.0	—CH ₂ CN	5.9	— 2.1
—CN	— 15.6	15.1	—COOR	6.0	8.0
—Ph	13.0	— 10.5	—COCH ₃	14.9	6.7
—OCH ₃	31.0	— 38.2	—CHO	15.8	14.8
—OCOCH ₃	18.9	— 26.4	—CON<	9.6	3.1
—NHCOR	7.2	— 28.5	—Cl	3.3	— 5.6
—NO ₂	22.8	— 0.4			

* Y = an electronegative atom or group.

3. Alkuna

$$\delta C = 72 + A \text{ ppm}$$

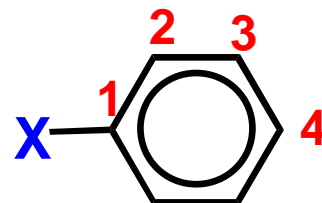
Harga A untuk alkuna $X-CH_{(\alpha)} \equiv CH_{(\beta)}$

Substituent	Increment	
	α	β
-CH ₃	70	-60
-CH ₃ CH ₂	120	-35
- <i>i</i> -Propyl	160	-35
-Ph	125	65
-CH=CH ₂	100	110
-CH ₂ OH	110	20
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CCH}_3 \end{array}$	315	40
-Cl	-120	-50

4. Aromatik benzenoid

$$\delta C = 128,5 + A \text{ ppm}$$

Harga A untuk struktur

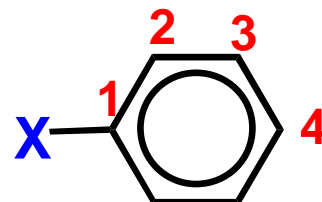


Substituent X	Increment			
	A_1	A_2	A_3	A_4
—CH ₃	9.3	0.8	0.0	−2.9
—Et	15.8	−0.4	−0.1	−2.6
— ⁱ Pr	20.3	−1.9	0.1	−2.4
— ^t Bu	22.4	−3.1	−0.2	−2.9
—CH ₂ CO ₂ R	6.0	0.1	0.9	−1.4
—CH=CH ₂	7.6	−1.8	−1.8	−3.5
—C≡CH	−6.1	3.8	0.4	−0.2
—C ₆ H ₅	13.0	−1.1	0.5	−1.0
—CHO	8.6	1.3	0.6	5.5
—COCH ₃	9.1	0.1	0.0	4.2
—CO ₂ H	2.1	1.5	0.0	5.1
—CO ₂ [−]	7.6	0.8	0.0	2.8
—CO ₂ R	2.1	1.2	0.0	4.4

bersambung

sambungan

Harga A untuk struktur



Substituent X	Increment			
	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
—CONH ₂	5.4	-0.3	-0.9	5.0
—CN	-15.4	3.6	0.6	3.9
—Cl	6.2	0.4	1.3	-1.9
—OH	26.9	-12.7	1.4	-7.3
—OCH ₃	31.4	-14.4	1.0	-7.7
—OC ₆ H ₅	29.1	-9.5	0.3	-5.3
—OCOCH ₃	23.0	-6.4	1.3	-2.3
—NH ₂	18.7	-12.4	1.3	-9.5
—N(CH ₃) ₂	22.4	-15.7	0.8	-11.8
—NO ₂	20.2	-4.8	0.9	5.8
—NHCOR	10.0	7.7	0.4	-4.1
—SH	2.2	0.7	0.4	-3.1
—SO ₃ R	7.0	1.0	-0.5	5.6
—SO ₃ H	15.0	-2.2	1.3	3.8
—CH ₂ X*	11.0	-0.5	0.0	-0.5

*X = an electronegative atom or group.

5. Aldehid dan keton

$$\delta C = 193,0 + A \text{ ppm}$$

Harga A untuk
 structure, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}_\gamma\text{C}_\beta\text{C}_\alpha^i\text{C}\text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{C}_\gamma- \end{array}$

Substituent	Increment		
	A_α	A_β	A_γ^*
$-\text{C}(\text{sp}^3)$	6.5	2.6	1.0
$-\text{C}_6\text{H}_5$	-1.2	0.0	0.0
$-\text{CH}=\text{CH}_2$	-0.8	0.0	0.0
$-\text{2-furanyl}$	-12.0	0.0	0.0

* When $\text{C}_\alpha\text{C}_\beta = \text{CH}=\text{CH}-$.

Contoh:

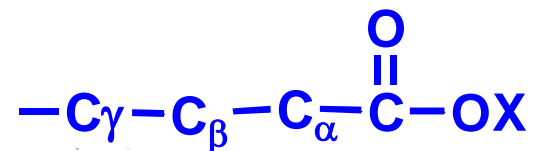
(a) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}^i\text{CHO}$: $\delta^i = 193.0 + (\alpha + \gamma)$
 $= 193.0 - 0.8 + 1.0$
 $= 193.2$ (observed 192.4).

(b) $\text{CH}_3^i\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$: $\delta^i = 193.0 + (2\alpha + 2\beta)$
 $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$
 $= 193.0 + 13.0 + 5.2$
 $= 211.2$ (observed 212.1).

6. Karboksilat dan ester

$$\delta C = 166 + A \text{ ppm}$$

Harga A untuk struktur



Substituent	Increment			
	α	β	γ	X
$-C(sp^3)$	11	3	-1	-5
$-C_6H_5$	6	1	0	-8
$-CH=CH_2$	5	0	0	-9

Contoh:

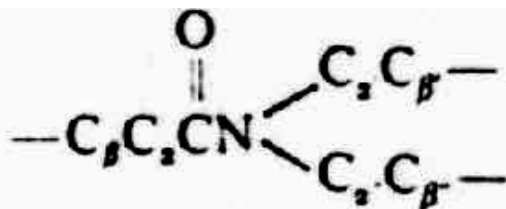


$$\begin{aligned} \delta^i &= 166 + \alpha + \beta + X \\ &= 166 + 11 + 3 - 5 \\ &= 175 \text{ (observed 172.7)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta^i &= 166 + \alpha + X \\ &= 166 + 5 - 5 \\ &= 166 \text{ (observed 165.5).} \end{aligned}$$

7. Amida

$$\delta C = 165 + A \text{ ppm}$$



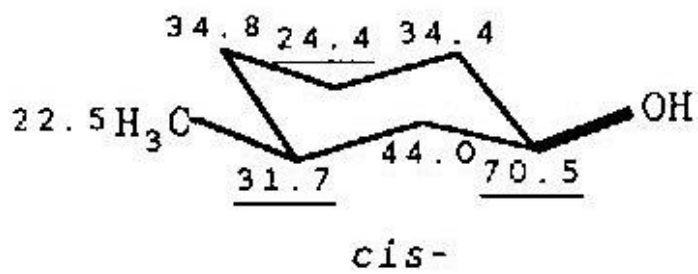
Substituent	Increment				
	α	β	γ	α'	β'
—C(sp ³)	7.7	4.5	-0.7	-1.5	-0.3
—C ₆ H ₅	4.7	—	—	-4.5	—
—CH=CH ₂	3.3	—	—	—	—

Contoh:

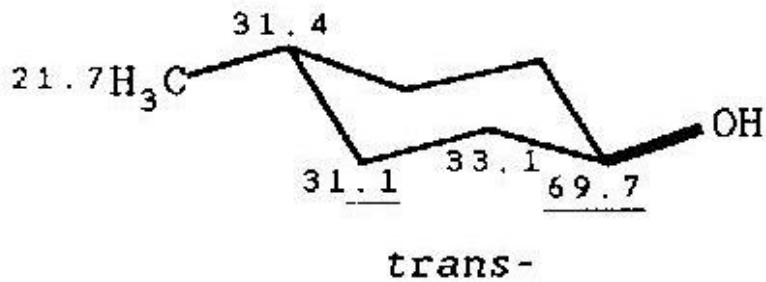
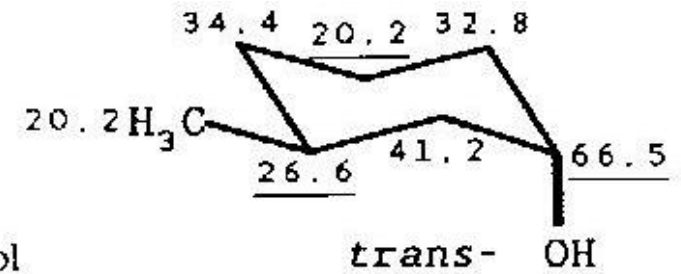


$$\begin{aligned} \delta^i &= 165 + \alpha + \beta + \alpha' \\ &= 165 + 7.7 + 4.5 - 4.5 \\ &= 172.7 \text{ (observed 172.1).} \end{aligned}$$

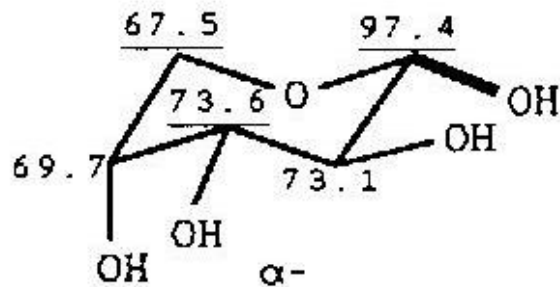
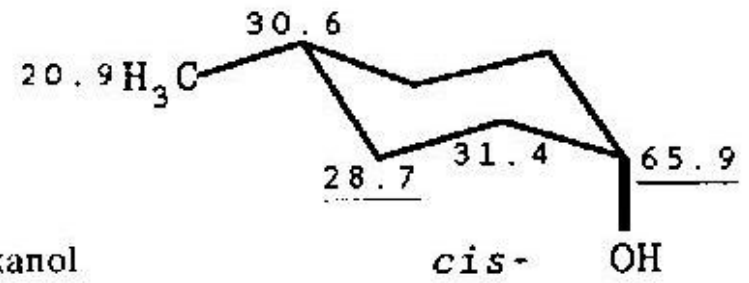
¹³C Chemical shift senyawa dengan konf. α - β , endo-exo, cis-trans



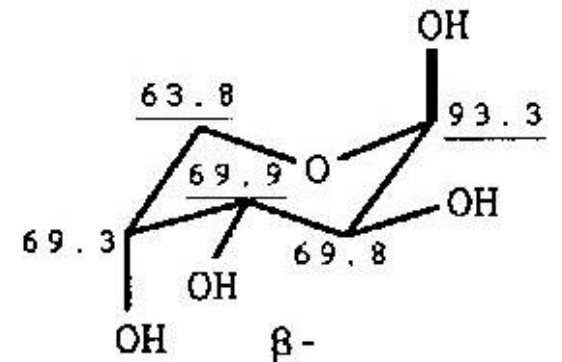
3-Methylcyclohexanol

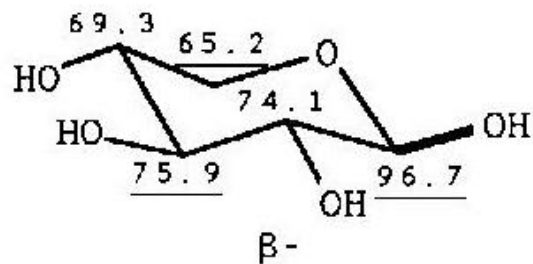


4-Methylcyclohexanol

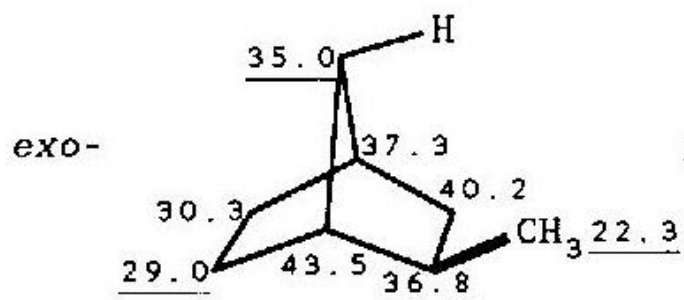
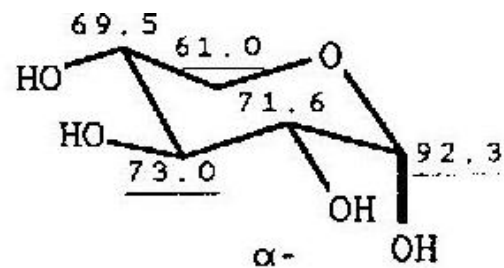


D-Arabinopyranose
(¹C₄ conformation)

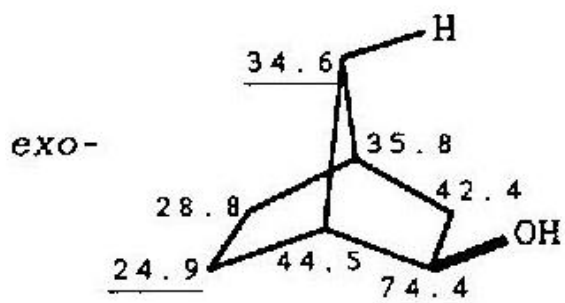
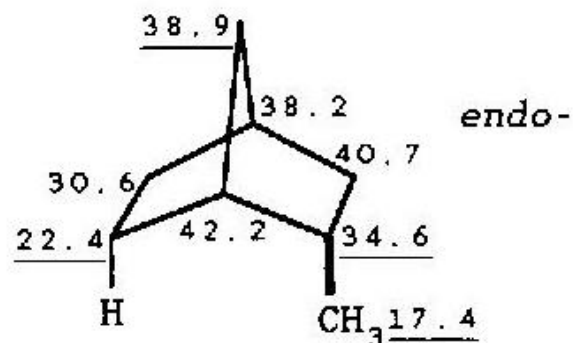




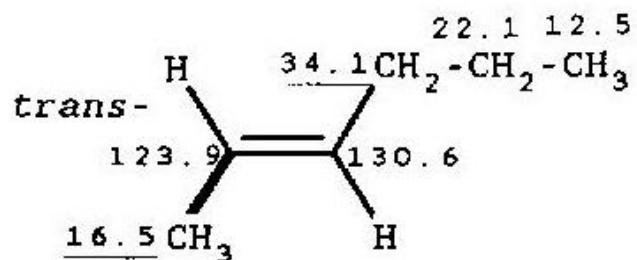
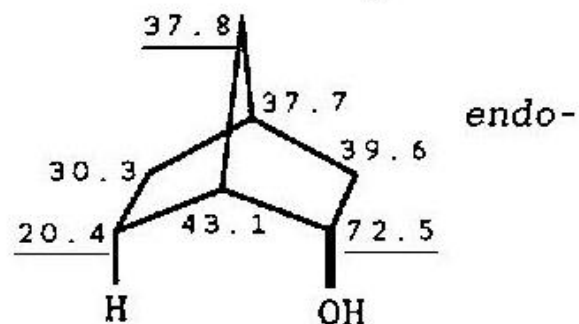
D-Xylopyranose
(4C_1 conformation)



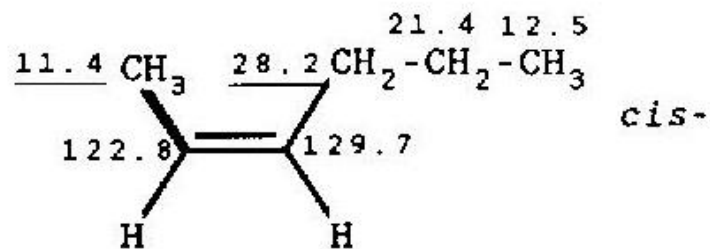
2-Methylnorbornane



2-Norbornanol



2-Hexene



DEPT

Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer

- Merupakan metode yang umum untuk menentukan multiplisitas ^{13}C
- Pada DEPT pulsa radiofrekuensi dari inti ^1H dan ^{13}C diprogram, sehingga hanya spektrum ^{13}C yang mengandung proton saja yang memberikan signal.
- Karbon yang mengandung sejumlah proton ganjil (CH dan CH_3) akan memberikan signal berlawanan dengan karbon yang mengandung sejumlah proton genap (CH_2) .

DEPT 135°

C – tidak memberikan signal
CH – signal ke atas
CH₂ – signal ke bawah
CH₃ – signal ke atas

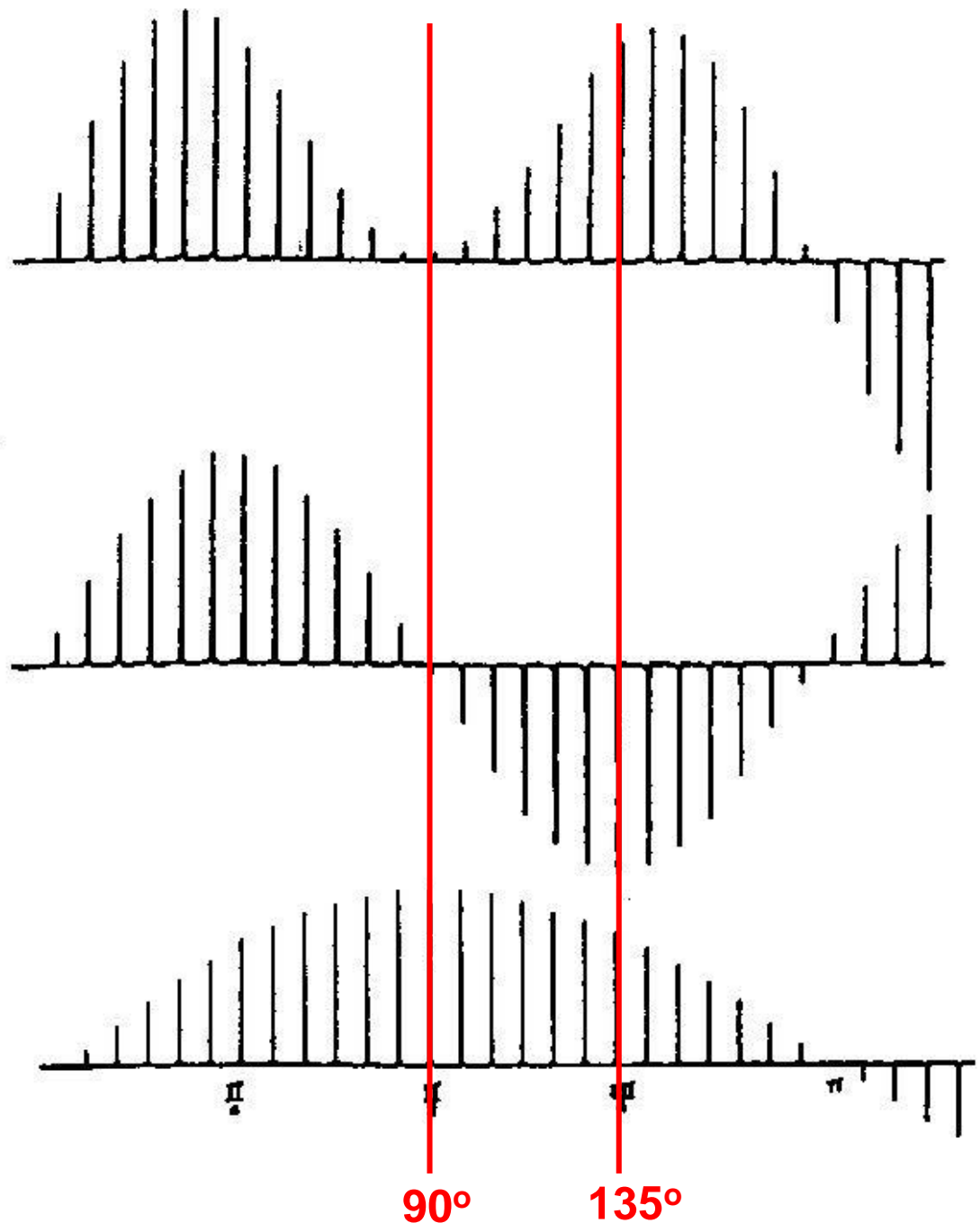
DEPT 90°

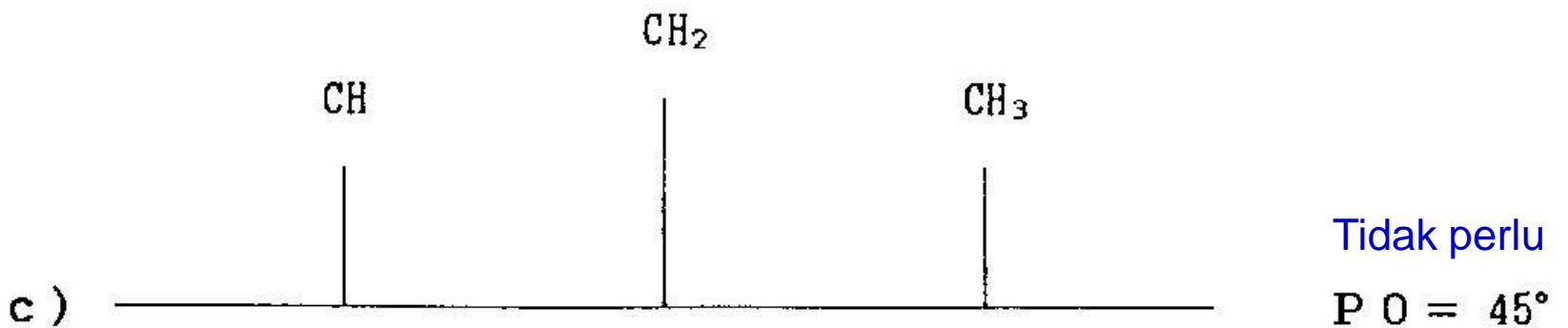
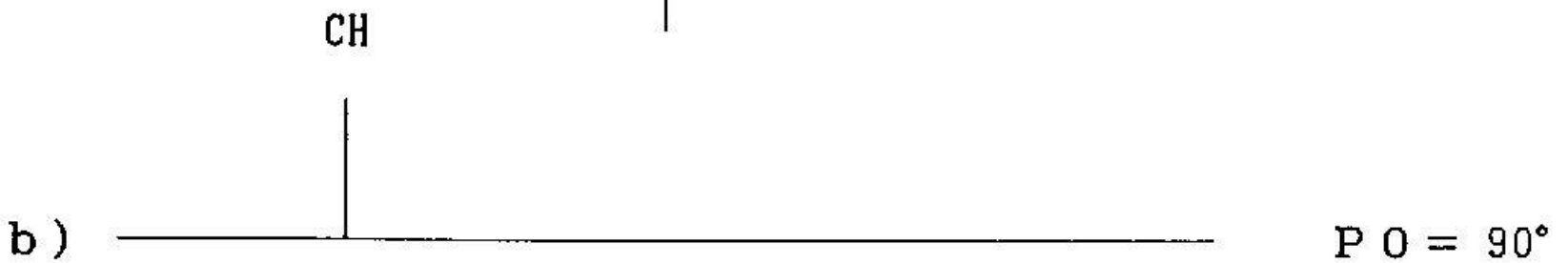
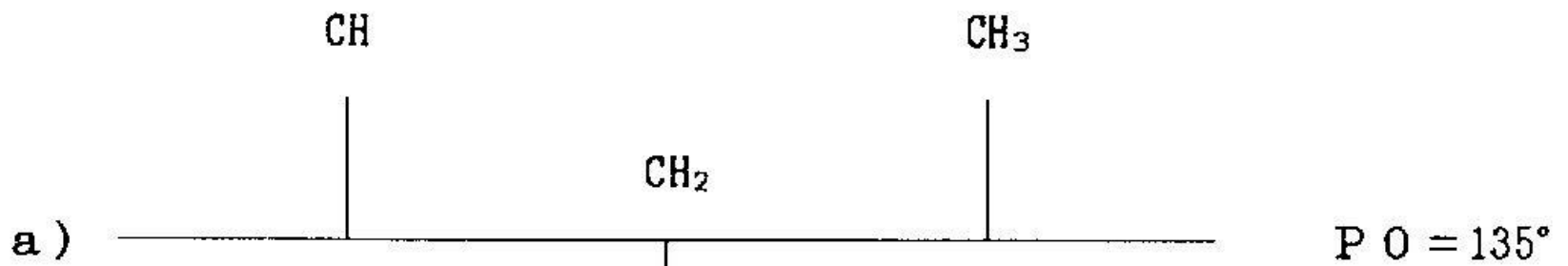
C – tidak memberikan signal
CH – signal ke atas
CH₂ – tidak memberikan signal
CH₃ – tidak memberikan signal

CH₃

CH₂

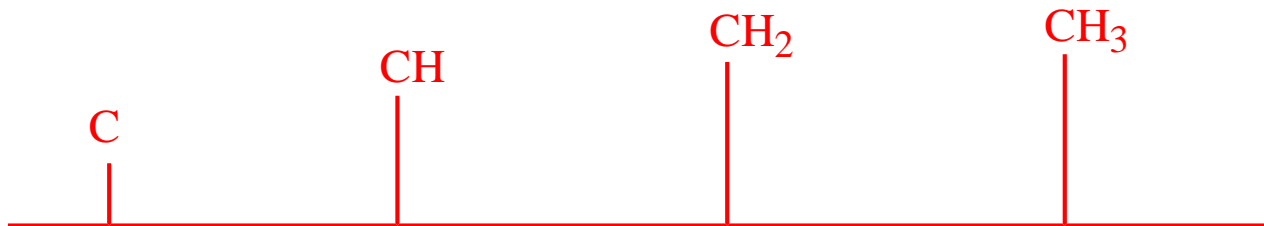
CH



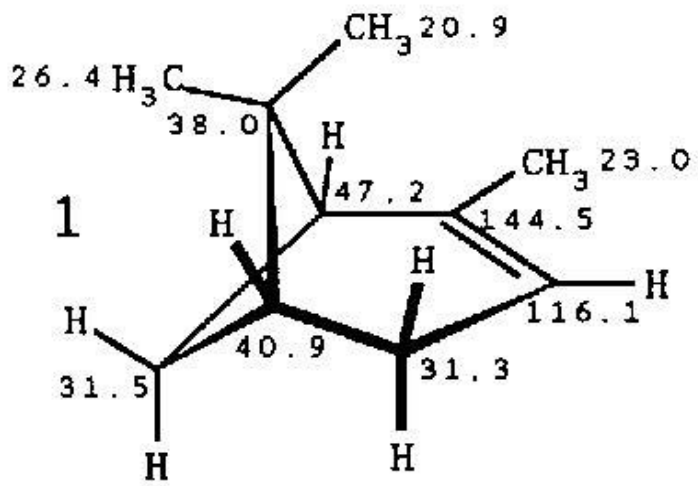


Tidak perlu

$P 0 = 45^\circ$



bcm

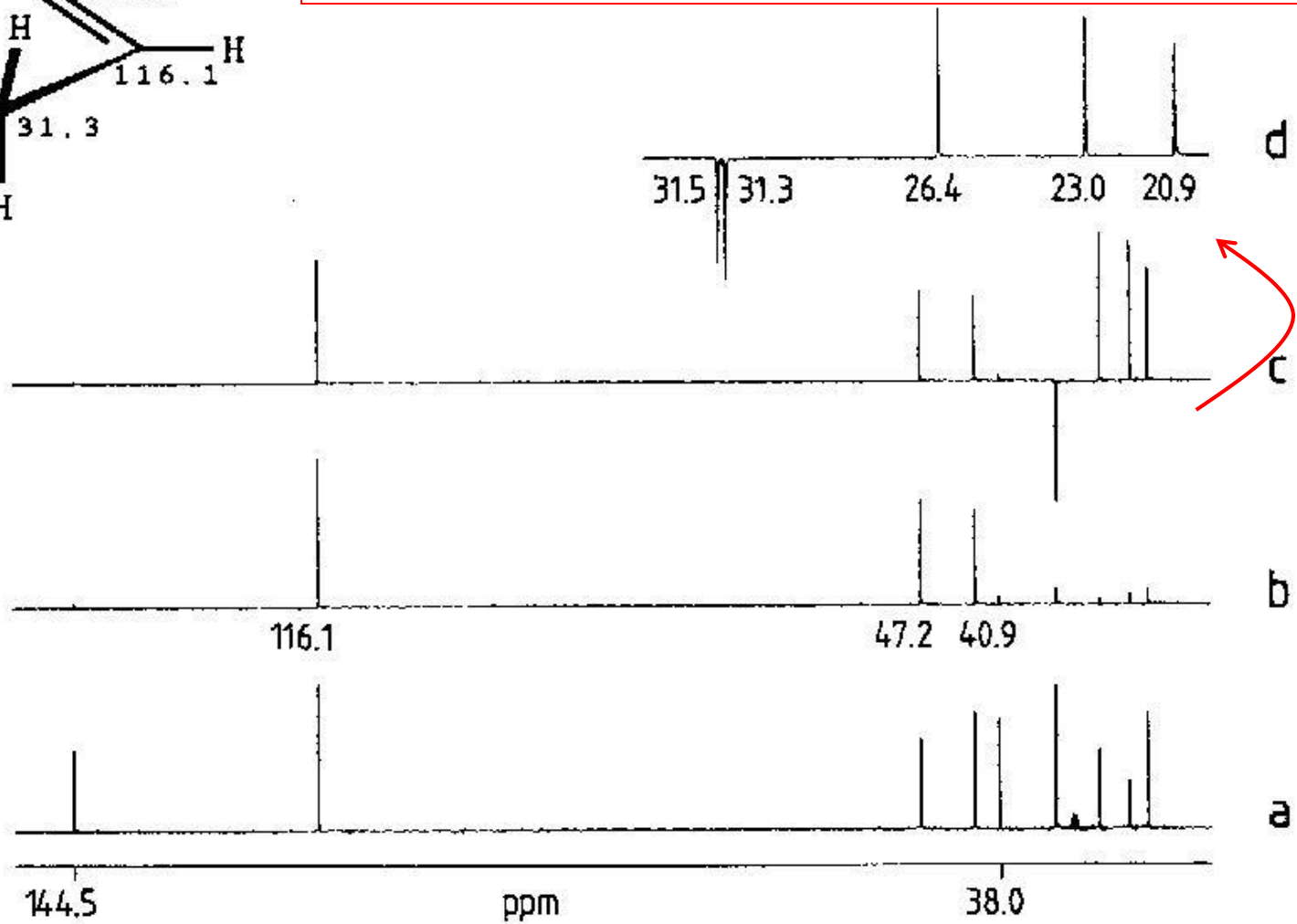


$$2C + 3CH + 2CH_2 + 3CH_3 = C_{10}H_{16}$$

DEPT 135

DEPT 90

bcm



Matur nuwun

SPEKTROMETRI MASSA (MS)

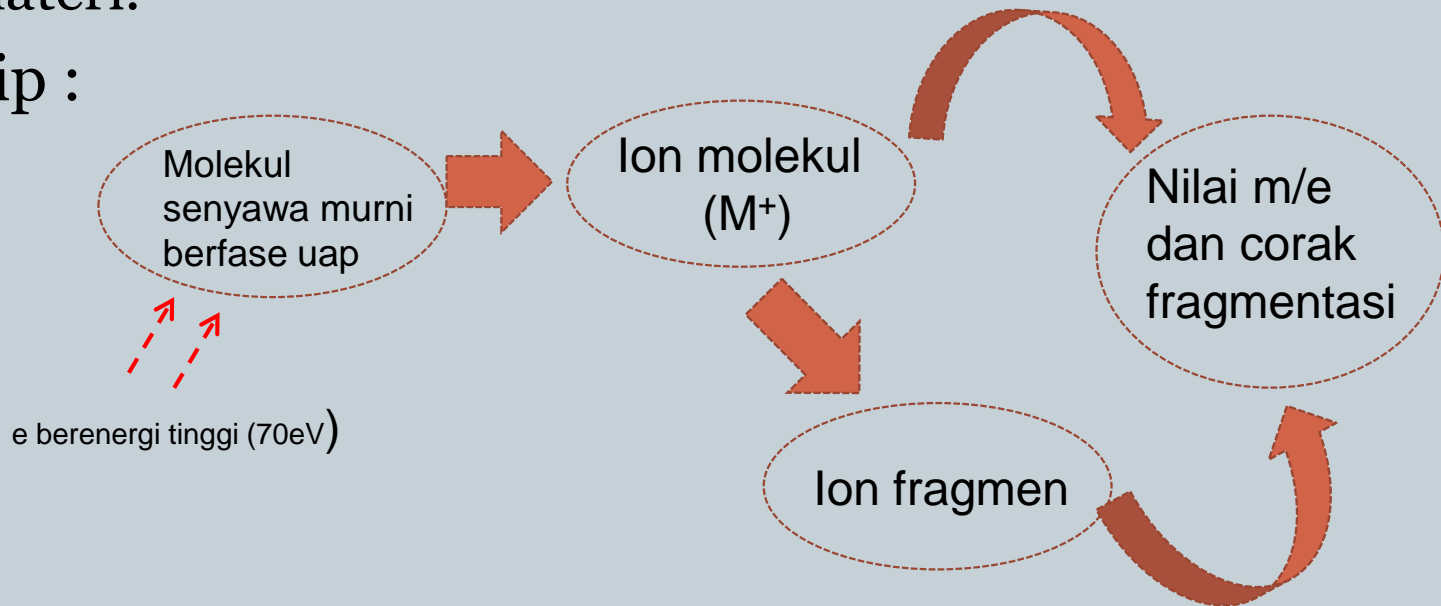


PURWANTO
FAKULTAS FARMASI UGM

Teori



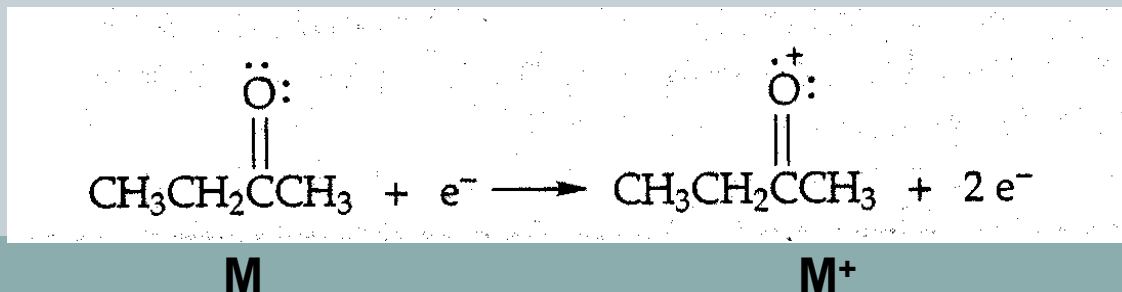
- MS adalah teknik penentuan struktur molekul organik yang didasarkan pada perbandingan massa relatif molekul terhadap jumlah muatannya = m/e
- MS tidak melibatkan interaksi antara radiasi elektromagnetik dan materi.
- Prinsip :





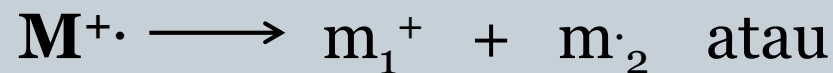
- Dalam spektrometri massa, molekul sampel dalam fase uap dibombardir dengan elektron berenergi tinggi (70 eV) yang menyebabkan lepasnya satu elektron dari kulit valensi molekul tersebut.
- Molekul yang kehilangan satu electron akan menjadi suatu **kation radikal**
- $(M) + e^- \longrightarrow (M^{+\cdot}) + 2e^-$
- Kation radikal tersebut mengandung semua atom-atom dari molekul asal, minus satu elektron, dan disebut **ion molekul /molecular ion**, dan dinyatakan dengan $M^{+\cdot}$.

- **Contoh.**





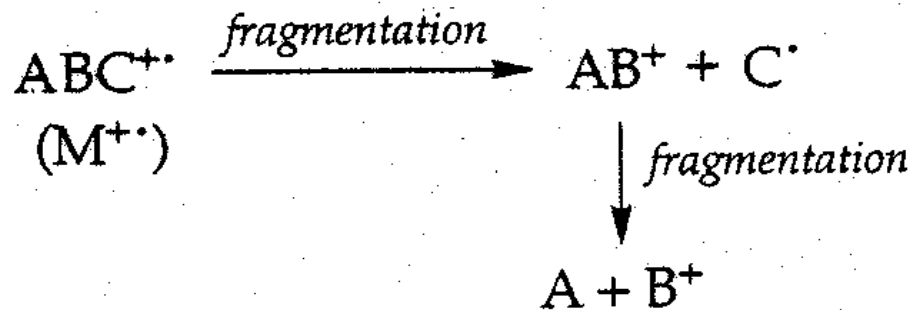
- Sebagai hasil dari tabrakan dengan elektron berenergi tinggi, ion molekul akan mempunyai energi yang tinggi dan dapat pecah menjadi fragmen yang lebih kecil (kation, radikal atau molekul netral).



- Ion molekul, ion fragmen dan ion radikal fragmen dipisahkan menggunakan medan magnet sesuai dengan perbandingan **massa /muatannya (m/e)**, dan menghasilkan arus listrik (arus ion) pada kolektor/detektor yang sebanding dengan kelimpahan relatifnya.



- Fragmen dengan m/z yang besar akan turun terlebih dahulu diikuti fragmen dengan m/z yang lebih kecil.
- Partikel netral (yang tak bermuatan) yang dihasilkan dalam fragmentasi tidak terdeteksi secara langsung dalam spektrometer massa.



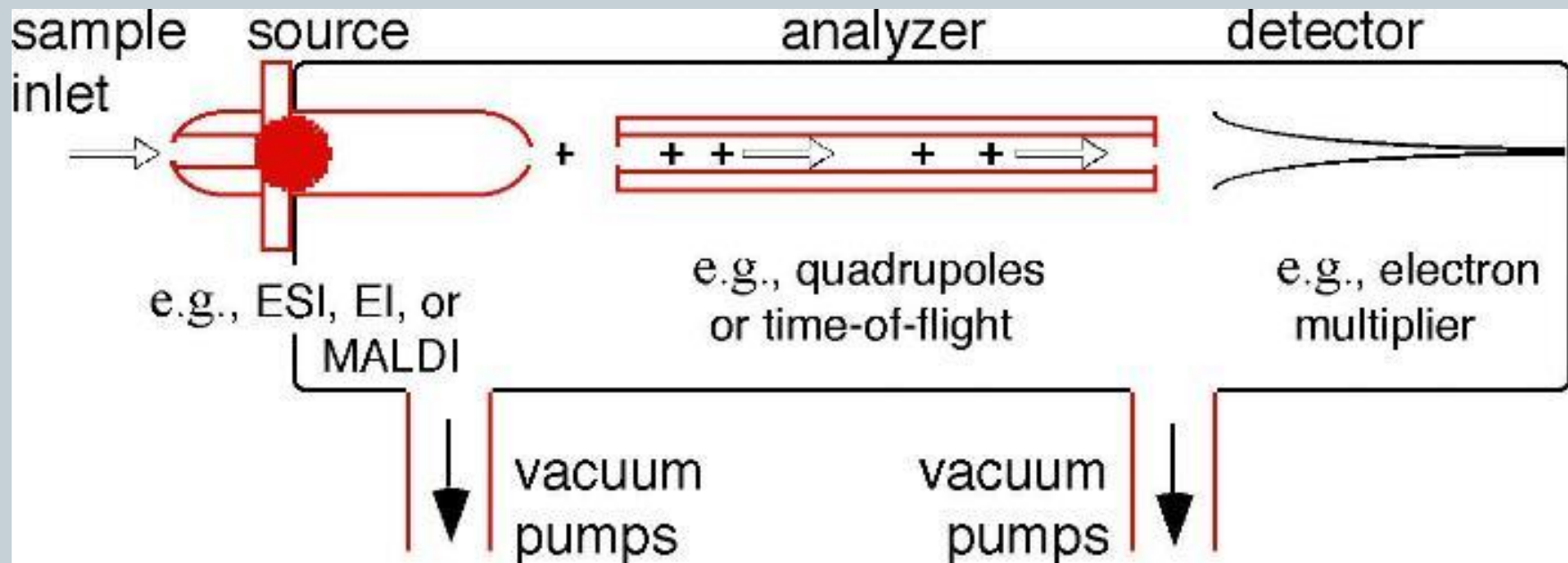
The molecular ion of molecule ABC breaks down into cation AB^+ and radical C^{\bullet} . AB^+ then decomposes into cation B^+ and neutral fragment A. The mass spectrometer detects only $\text{ABC}^{\bullet+}$, AB^+ , and B^+ .



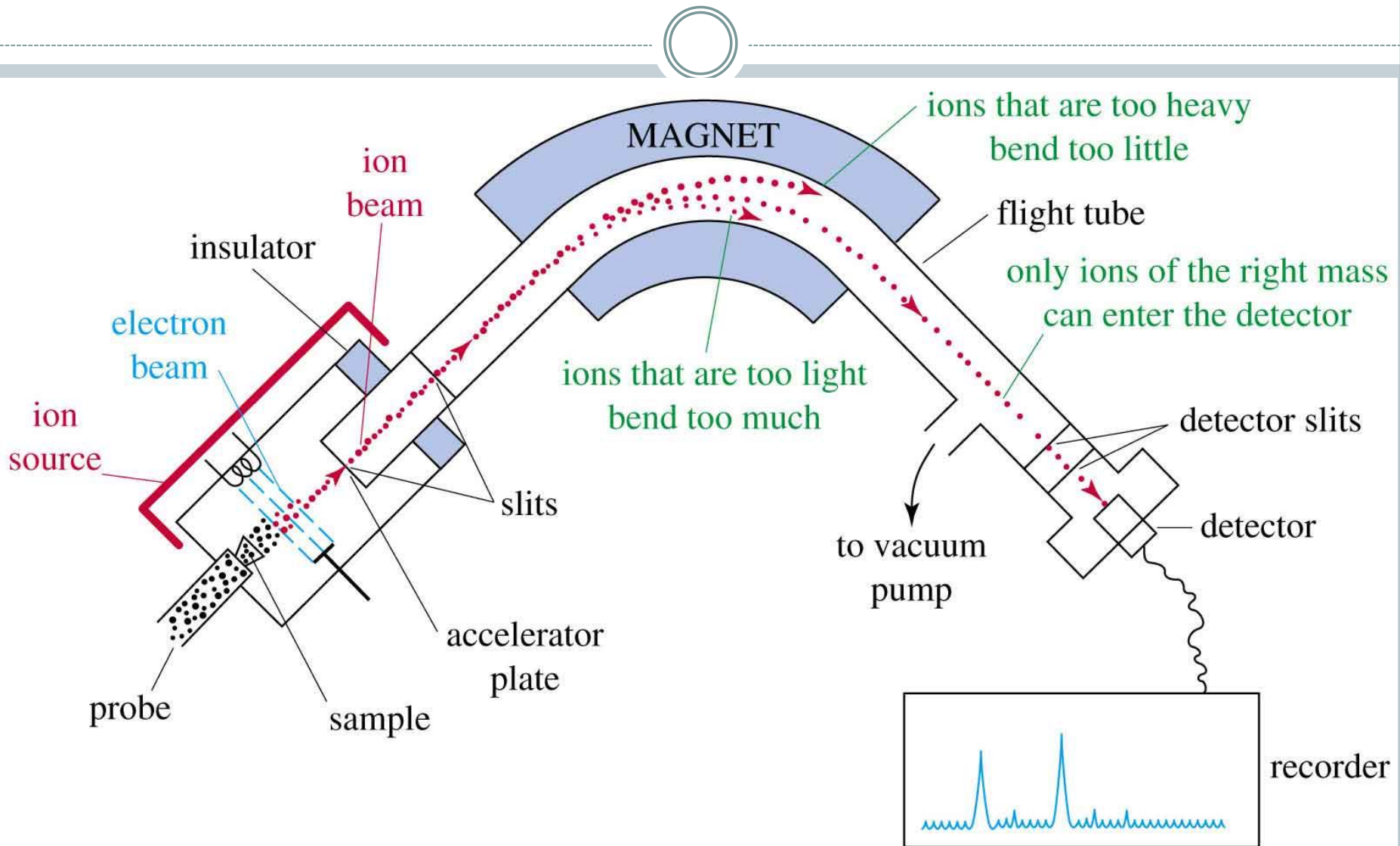
- Kebanyakan kation yang dihasilkan dalam spectrometer massa mempunyai muatan = 1 (atau $e = 1$), sehingga m/e secara langsung menunjukkan massa dari kation tersebut

Instrumentasi MS

- Secara umum :
 - Ionisation unit
 - Analyzer
 - Detector



Instrumentasi (spektrometer Massa)





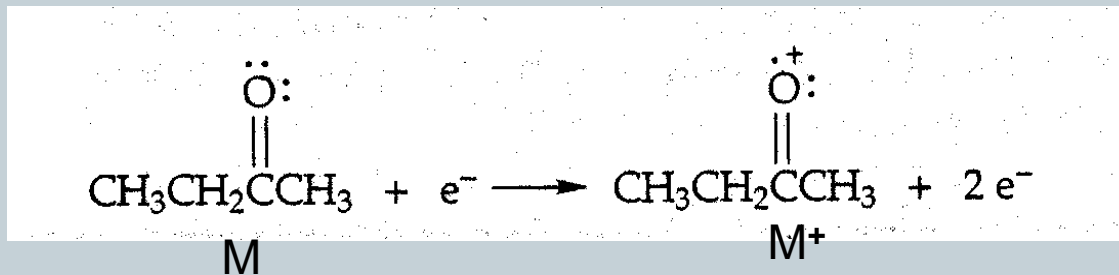
- Sampel diuapkan di bawah vakum dan diionkan menggunakan berkas elektron.
- Ion sampel dipercepat menggunakan medan listrik memasuki tabung penganalisis dan dilewatkan dalam medan magnet.
- Dalam kekuatan medan magnet yang diberikan, hanya ion-ion positif dan radikal positif yang akan sampai ke detector, sedang ion-ion yang lain (radikal netral) akan dibelokkan ke dinding tabung.
- Ion dengan m/e lebih besar akan mencapai detektor lebih dulu diikuti m/e yang lebih kecil.
- Arus listrik yang diterima detektor akan diperkuat dan spektrum massa dari sampel akan direkam.

Teknik Ionisasi

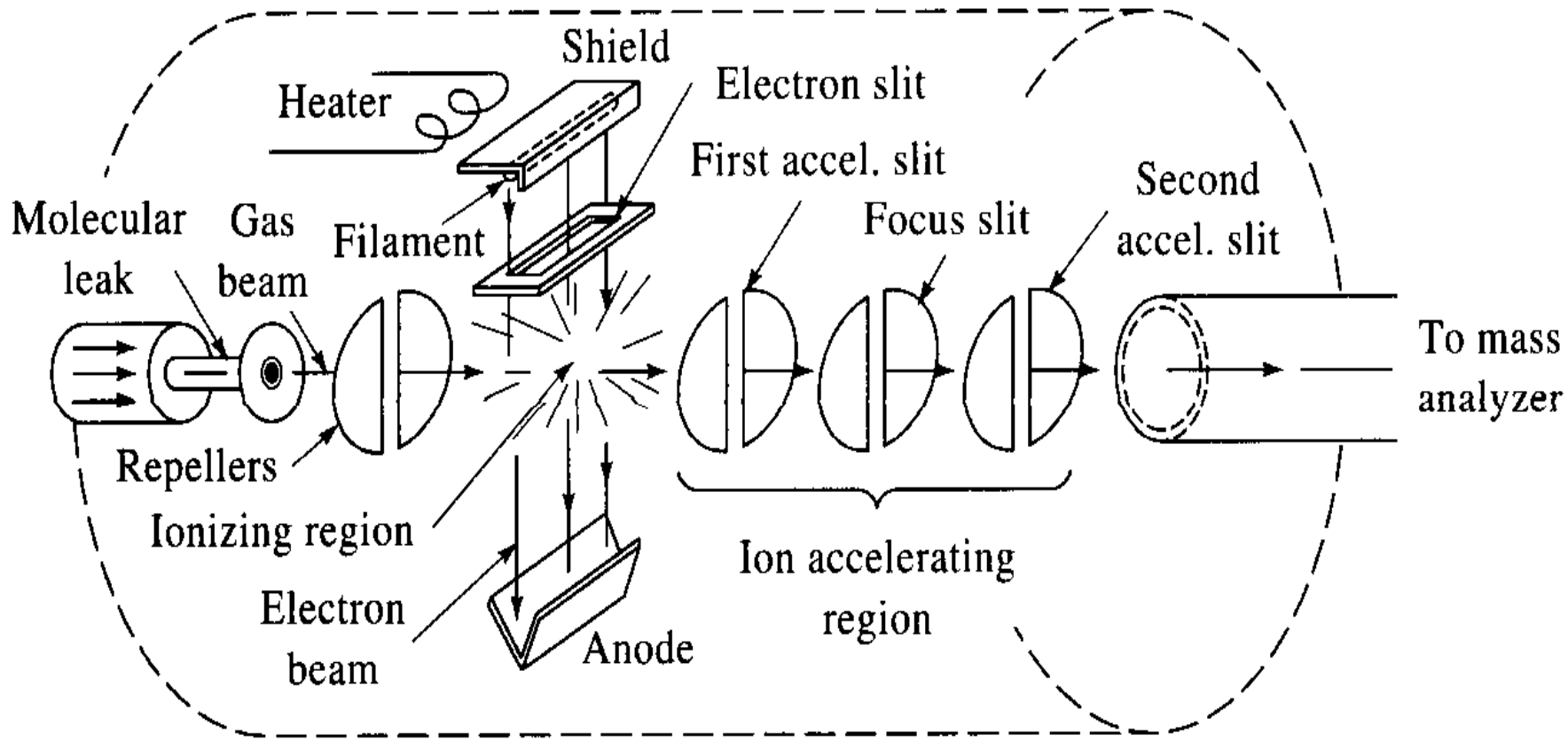


1. EI-MS: Electron Impact - Mass Spectrometer

- Ionisasi sampel dilakukan berkas elektron berenergi tinggi (electron bombardment).



- Sumber elektron: filamen rhenium/tungsten dipanaskan
- Karena energinya tinggi, maka fragmentasi banyak dan kelimpahan M^+ relatif kecil.
- Intensitas puncak ion molekul kecil, bahkan sering tidak nampak, sehingga kadang menyulitkan interpretasi spektra.

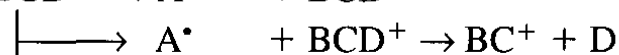
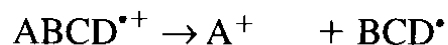
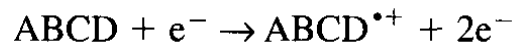




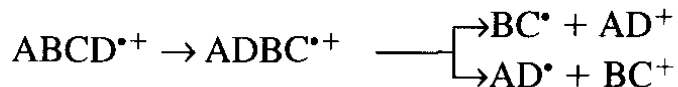
• Typical Reactions during Electron Impact

Molecular ion formation

Fragmentation



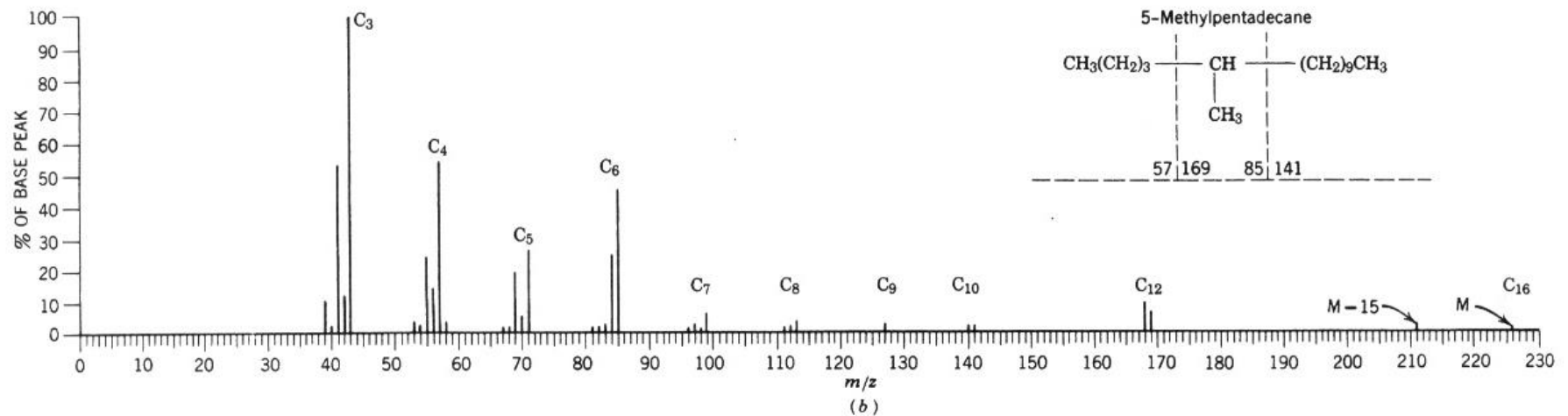
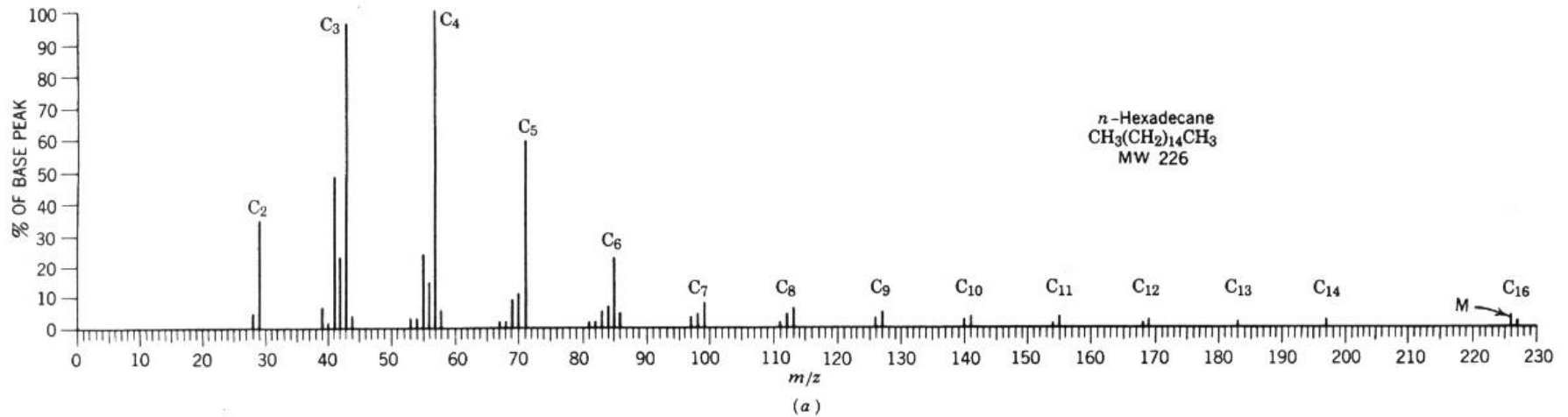
Rearrangement followed by fragmentation



Collision followed by fragmentation



- Spektra NMR pada EI-MS : banyak puncak fragmen

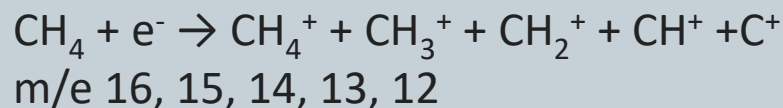




2. CI-MS: Chemical Ionization-Mass Spektro-meter

- Pola ionisasinya menggunakan gas (mis: metan, isobutan atau ammonia) yang diionkan.

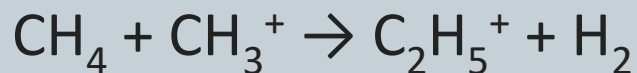
- Pada tekanan rendah : $10^{-5} - 10^{-7}$ torr



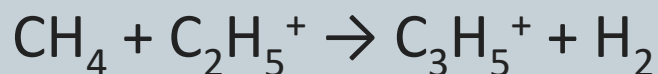
- Pada tekanan tinggi : 0,5 -1 torr



$$\text{m/e} = 17$$



$$\text{m/e} = 29$$



$$\text{m/e} = 41$$



- **3. Desorption Technique :**
 - Soft ionization techniques that usually result in spectra that consist of only M or M+1 peaks.
 - Commonly used for biological samples (i.e. proteins & DNA) or thermally unstable molecules and can measure molecular weights that exceed 10,000 amu.
 - **Jenis :**
 - FAB-MS :Fast Atom Bombardment - Mass Spectrometer
 - ESI-MS : Electrospray Ionization - Mass Spectrometer
 - MALDI : Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization

Mass Analyzer (penganalisa massa)



- Untuk memisahkan ion-ion yang didasarkan pada perbedaan massa
- Harus mampu membedakan perbedaan massa yang sangat kecil, misalnya $C_2H_4^+$ (28,031), CH_2N^+ (28,019), dan CO^+ (27,995)
- Jenis :
 - ✦ Magnetik (Single focusing dan Double-focusing)
 - ✦ Time-of-flight
 - ✦ Quadrupole (Ion Travel and Ion Trap)



a. Single focusing :

- Digunakan medan magnet
- Ion-ion dengan massa (m/e) berbeda akan terpisah oleh adanya medan magnet.
- Ion bermuatan mempunyai gaya magnet sentripetal (F)

$$F_p = H.ev \quad (H : \text{kekuatan medan magnet, } e : \text{muatan ion, } v : \text{kecepatan partikel})$$

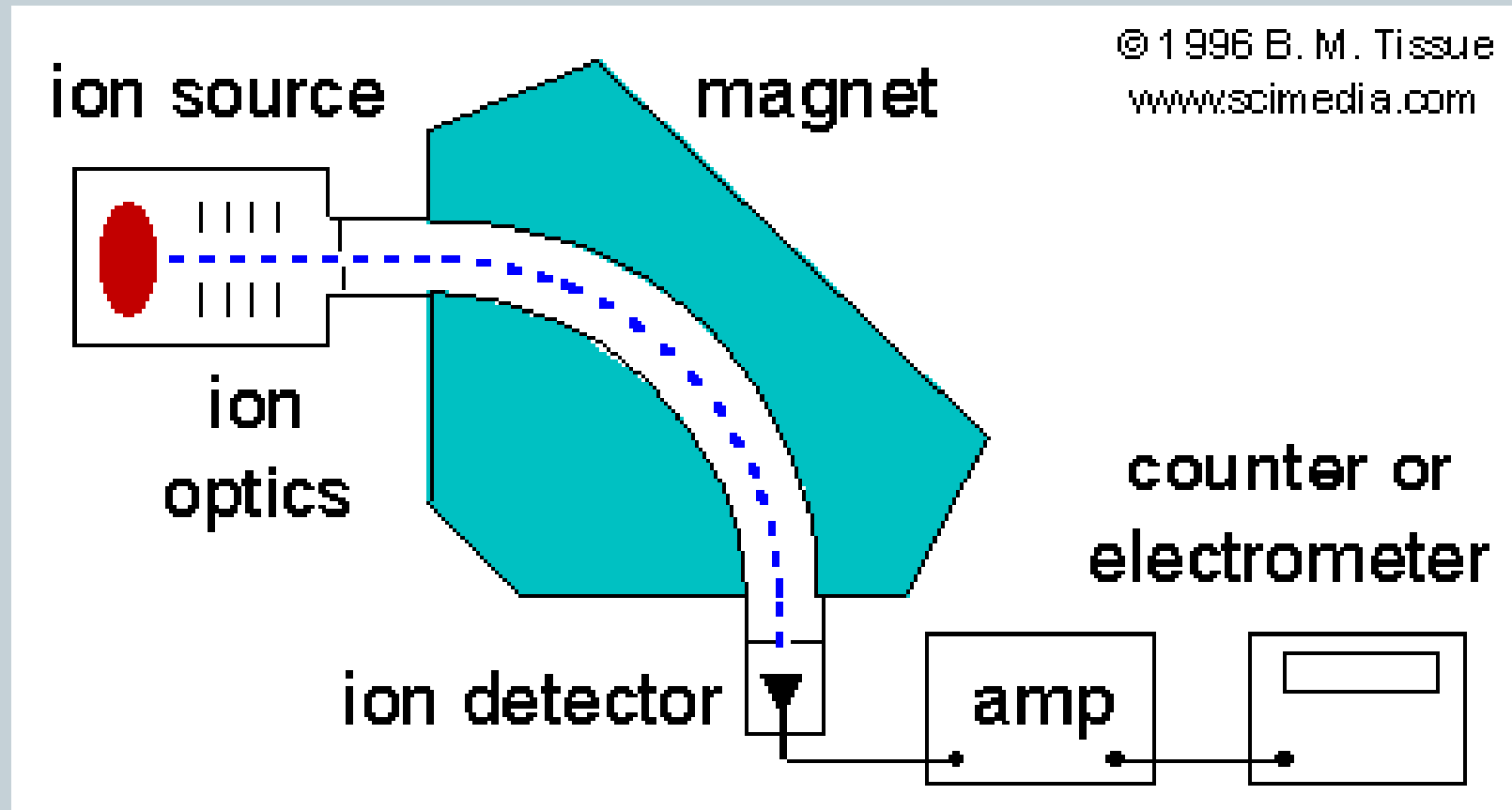
- Yang seimbang dengan gaya sentrifugal

$$F_F = m v^2 / r \quad (r : \text{jari-jari lengkungan, } m : \text{massa ion, } V : \text{tegangan percepatan yang digunakan dalam daerah ionisasi})$$

- Energi kinetik partikel (E_k) = $e.V = 1/2 m V^2$
- Semua ion yang bermuatan sama, tidak memperhatikan massa, dianggap memperoleh energi kinetik yang sama selama percepatan di medan listrik



- Instrumentasi :





b. Double focusing :

- Lebih peka daripada single focusing
- Digunakan medan listrik dan medan magnet
 - ✦ Ion-ion molekul dan hasil fragmentasi melewati medan listrik
 - ✦ Hanya ion-ion dengan kecepatan atau energi kinetik sama yang akan dipengaruhi oleh medan listrik, yang kemudian masuk ke medan magnet
 - ✦ Pada medan magnet, ion dengan m/e berbeda akan mencapai detektor dengan kecepatan berbeda
- Diperlukan arus ion yang sangat rendah



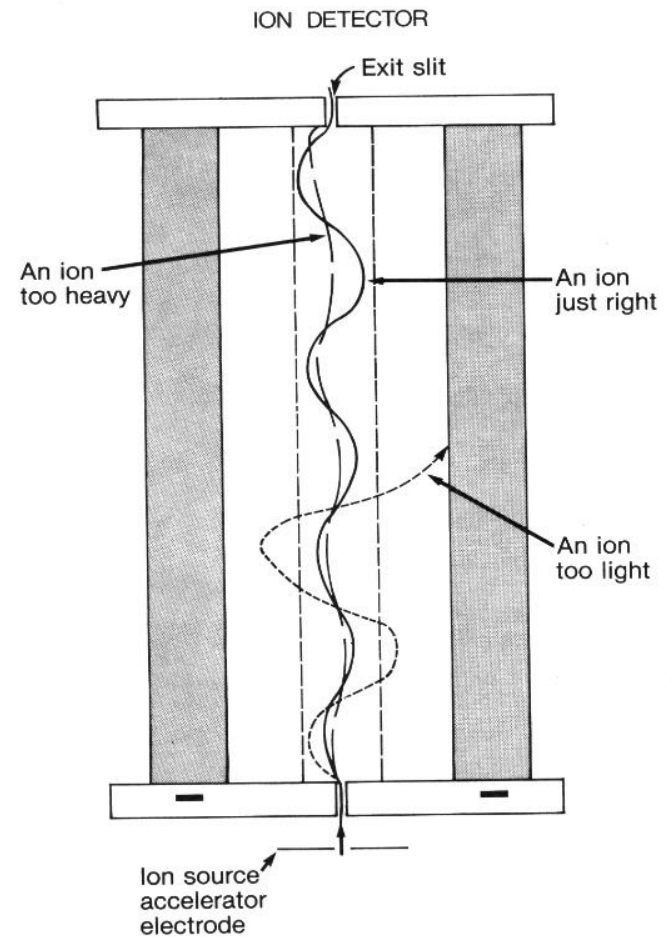
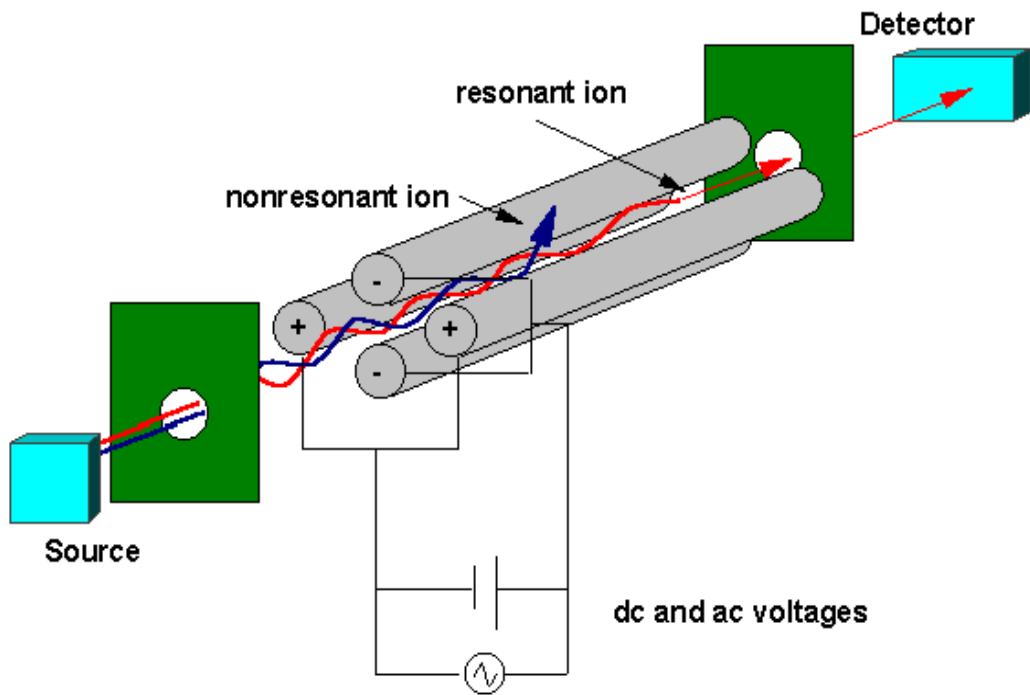
c. Time of light (waktu terbang):

- Pemisaham tanpa medan magnet
- Ion positif dihasilkan berselang-seling oleh penembakan denyut elektron.
- Frekuensi denyut elektron 10000 Hz dengan umur 0,25 mikrodetik
- Ion yang dihasilkan dipercepat oleh denyut medan listrik yang frekuensinya sama dan melewati tabung pemisahan sepanjang 1m
- Semua partikel yang masuk mempunyai energi kinetik yang sama
- Jadi *kecepatan hanya tergantung pada massa*
- $E_k = \frac{1}{2} mv^2 = eV \rightarrow v = \sqrt{2 eV/m} = d/t$
- $\rightarrow t = d \sqrt{m/2 e V} \rightarrow$ partikel yang lebih ringan akan mencapai detektor lebih awal
- (t = waktu, d = jarak, V ; kecepatan)



d. Quadrupole :

- Menggunakan 4 kutub listrik dan tanpa menggunakan medan magnet
- Ion-ion masuk dengan kecepatan yang tetap dan arahnya sejajar atau paralel dengan kutub
- Sepasang kutub dihubungkan dengan sumber arus searah (dc) pada ujung positif dan sepasang lainnya pada ujung negatif.
- Kedua pasang kutub tsb juga dialiri potensial ac dengan frekuensi radio
- Gabungan kedua medan menyebabkan m/e tertentu saja yang dapat melewatinya



Detektor

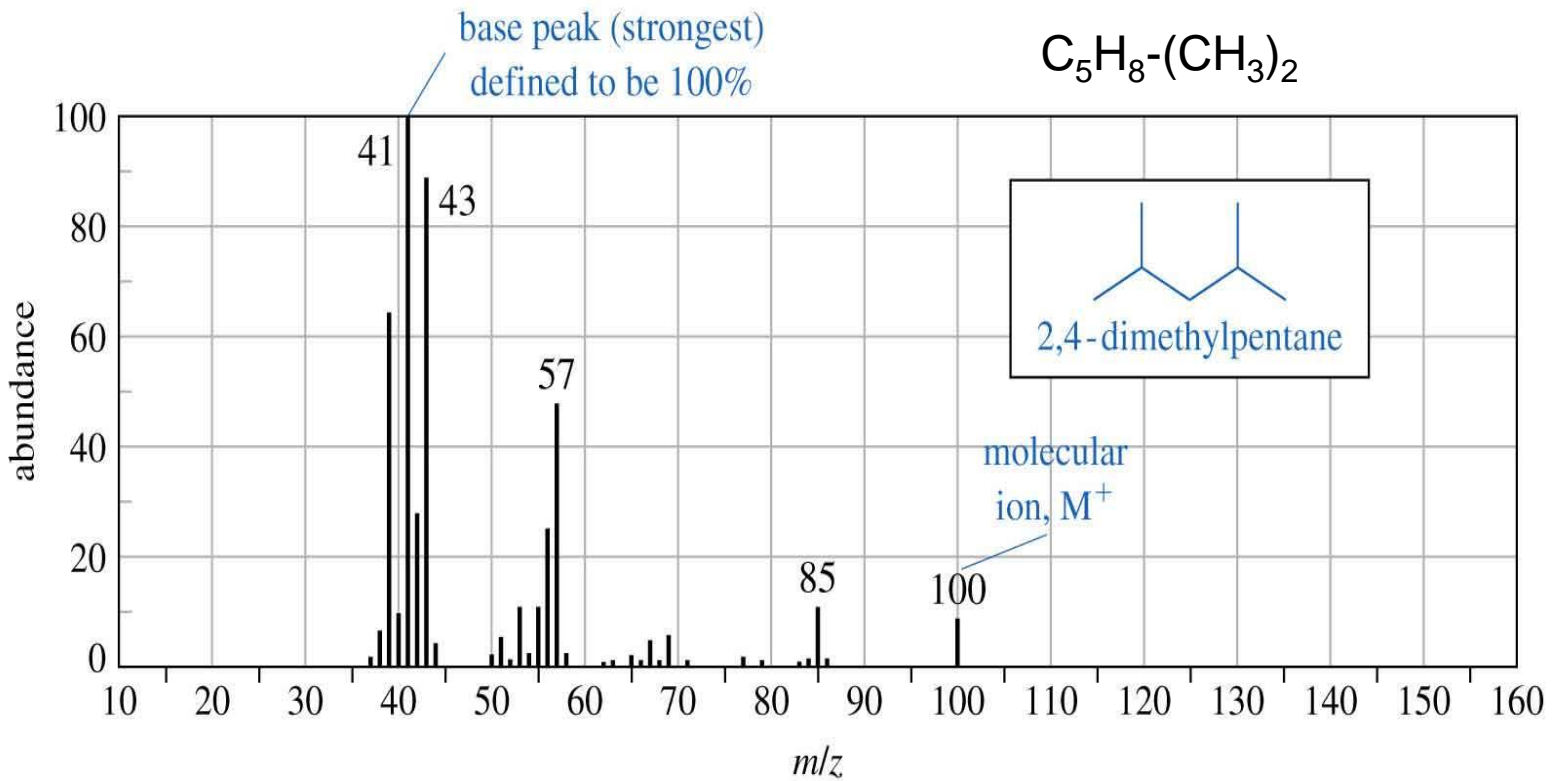


- Ion-ion yang keluar dari ruang ionisasi akan dipercepat oleh tegangan pemercepat sehingga memiliki energi translasi $E = eV$ yang kemudian diubah menjadi energi kinetik $E = \frac{1}{2} mv^2$
- Jenis detektor :
 - Faraday cup :
 - Elektron Multiplier :
- Faraday cup :
 - Berbentuk cawan (cup)
 - Terdiri dari konduktor yang diisolasi dan langsung dihubungkan dengan elektrometer amplifier
 - Cukup peka

Spektra Massa



- m/z lawan kelimpahan





- **Jenis puncak :**

- Ion puncak molekul $M^+ \rightarrow m/z = M_r$ molekul netral
- Base peak (puncak tertinggi : 100%) $\rightarrow m/z < M_r$ senyawa asli
- Puncak isotop $\rightarrow m/z > m/z$ ion utama/molekul
- Kelimpahan fragmen tergantung pada kesetimbangan antara **kecepatan pembentukan dan dekomposisinya**. Fragmen yang melimpah terbentuk dengan mudah dan mempunyai tendensi yang rendah untuk terfragmentasi lebih lanjut, atau relatif stabil.
- Fragmen yang paling melimpah dinyatakan mempunyai kelimpahan relatif (relative abundance = RA) 100% dan disebut dengan **base peak**. Kelimpahan fragmen-fragmen yang lain dinyatakan relatif terhadap base peak

Penentuan Rumus molekul

- Puncak isotop :
 - Senyawa organik : CHON Cl Br S
 - Karena adanya isotop, puncak MS muncul :
 - ✦ C, H, dan N $\rightarrow M^+ + 1$
 - ✦ O, S, Br, dan Cl $\rightarrow M^+ + 2$

TABLE 12-4 Isotopic Composition of Some Common Elements

<i>Element</i>	M^+		$M+1$		$M+2$	
hydrogen	^1H	100.0%				
carbon	^{12}C	98.9%	^{13}C	1.1%		
nitrogen	^{14}N	99.6%	^{15}N	0.4%		
oxygen	^{16}O	99.8%			^{18}O	0.2%
sulfur	^{32}S	95.0%	^{33}S	0.8%	^{34}S	4.2%
chlorine	^{35}Cl	75.5%			^{37}Cl	24.5%
bromine	^{79}Br	50.5%			^{81}Br	49.5%
iodine	^{127}I	100.0%				

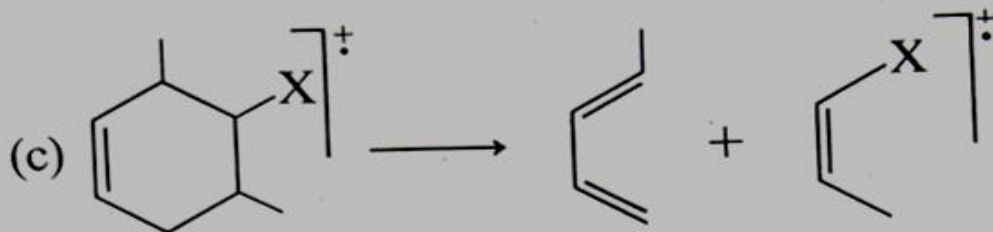
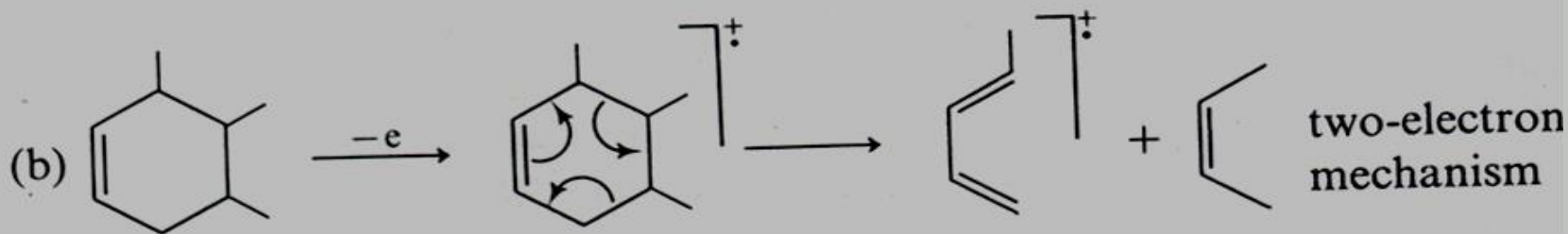
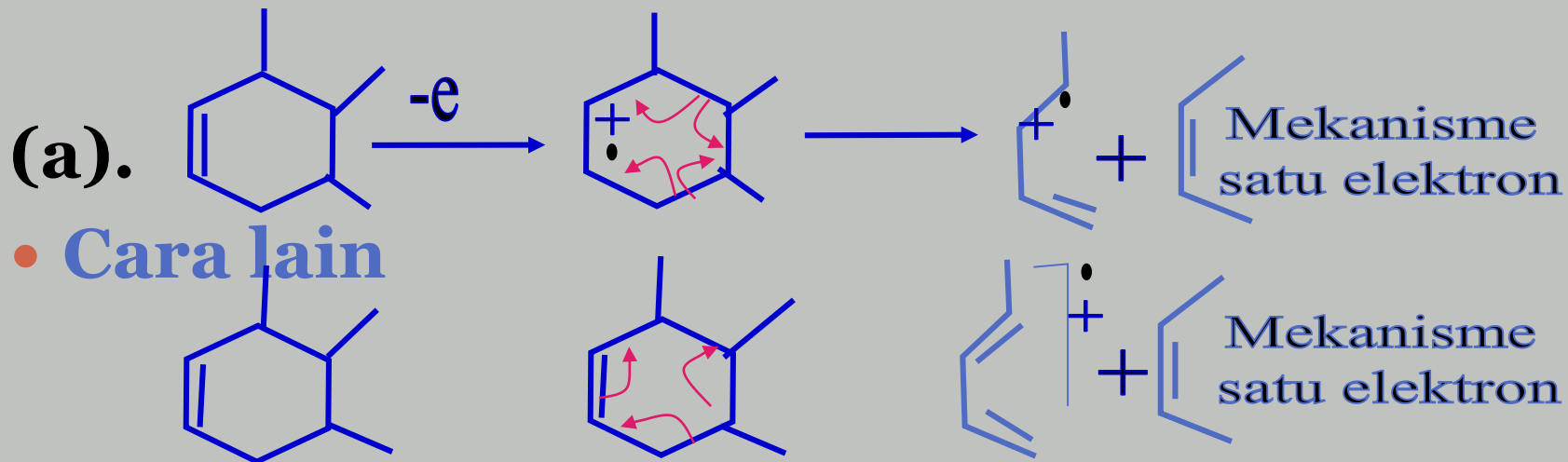
Fragmentasi



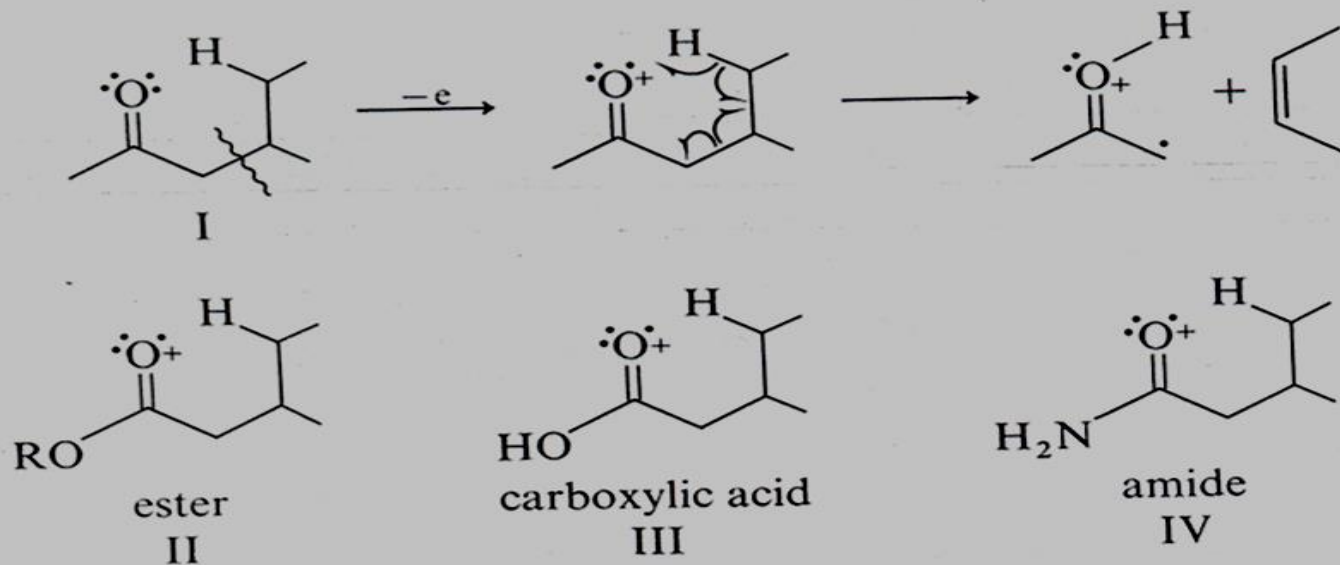
- Proses fragmentasi karena terjadinya pergeseran elektron
→ konsep stabilisasi muatan oleh induksi dan resonansi
- Fragmentasi : pemutusan ikatan
- Faktor-faktor yang mempengaruhi pemutusan iktan :
 - Ikatan kimia
 - Kestabilan relatif kation
 - Kestabilan radikal bebas

Gugus Benzen

- Pemecahan ikatan sigma yang banyak





- Hasil pemecahan C_2H_4 , dan C_2H_2 , dinamakan reaksi pemecahan Diel Alder untuk sikloheksan. Namun kemungkinan dapat terjadi seperti c,
- **Rearrangemen McLafferty**, menggambarkan pemecahan karbonil digambarkan sebagai berikut, yang juga ditunjukkan pada ion II, III dan IV.

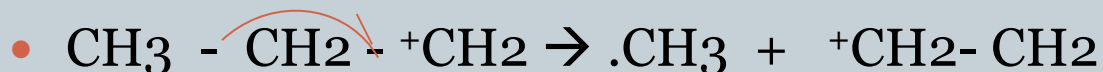




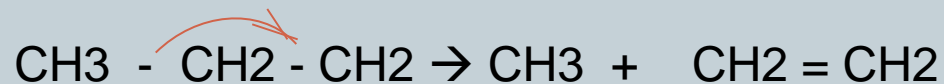
- Pemutusan Ikatan :

- Homolitik : pemindahan elektron tunggal ()
- Heterolitik : pemindahan sepasang elektron ()

- Contoh Pemutusan homolitik :



Contoh Pemutusan heterolitik :



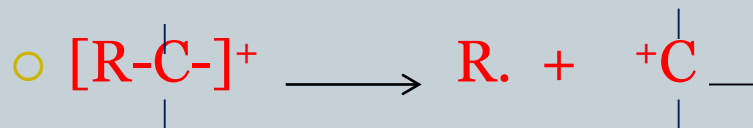


- Dalam pemutusan ikatan elektron yang paling mudah lepas adalah :
 - Ikatan sigma (ρ) : C-C lebih mudah putus daripada C-H
 - Ikatan phi (π) dari ikatan rangkap 2 dan rangkap 3
 - Elektron-elektron pada atom oksigen dan nitrogen



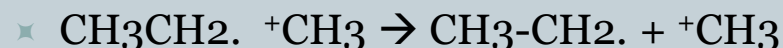
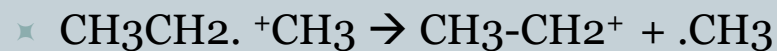
- Fragmentasi melalui Pemutusan homolitik :

- Dihasilkan 1 buah kation dan 1 radikal bebas :



- Kelimpahan relatif ion hasil pemutusan ikatan tergantung pada kestabilan karbokation dan radikal bebas, yang lebih penting karbokation

- contoh :fragmentasi propana



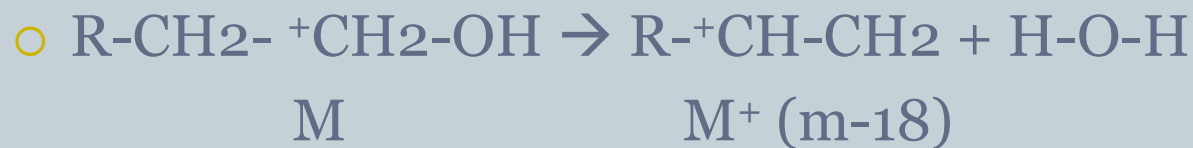
- ✦ Dari spektrum Massanya \rightarrow puncak yang muncul $m/z = 29$ (100%) dan 15 (5,6%)

- ✦ $\rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2^+$ lebih stabil daripada +CH_3



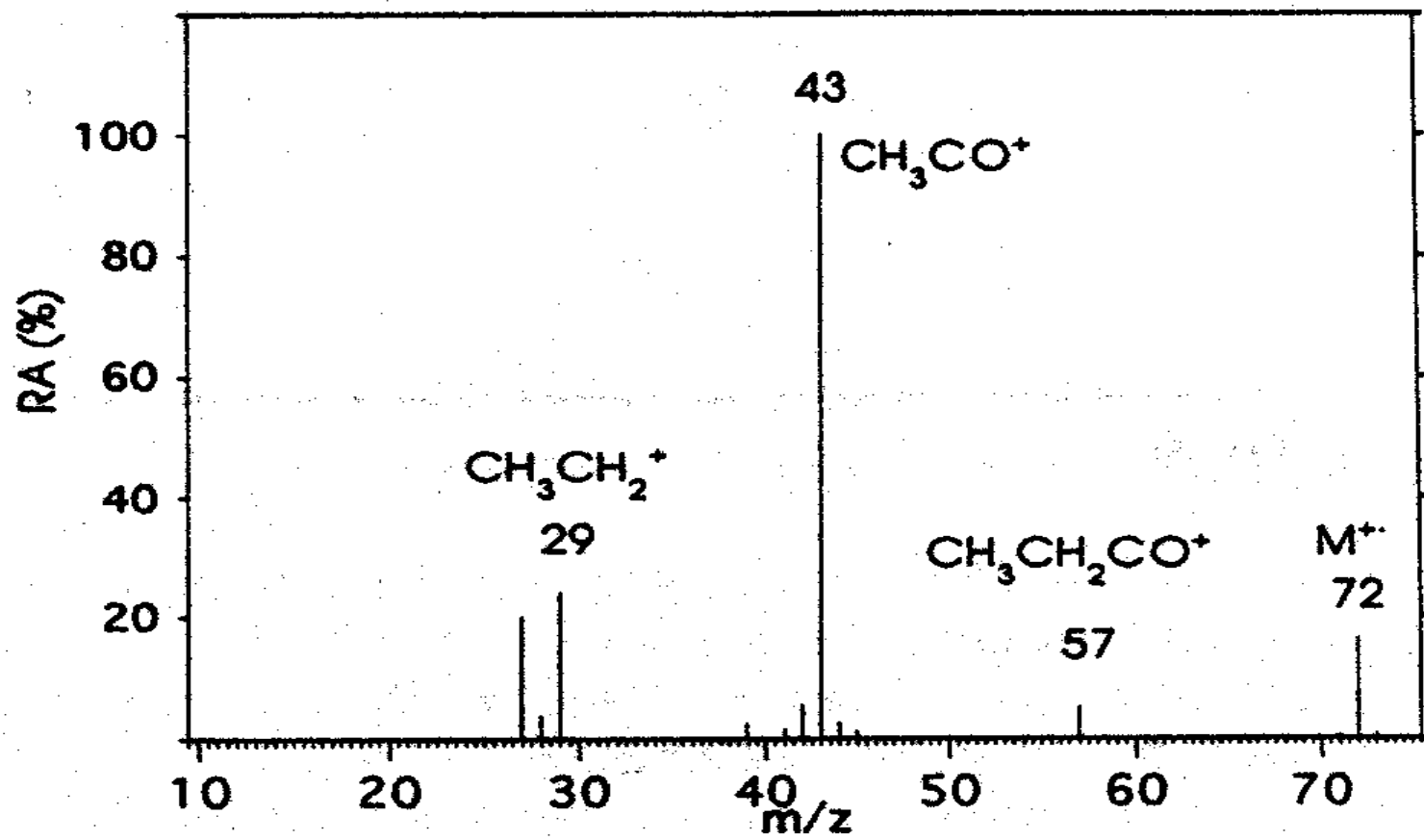
- **Pemutusan heterolitik :**

- Hasil pemutusan berupa kation radikal dan molekul netral



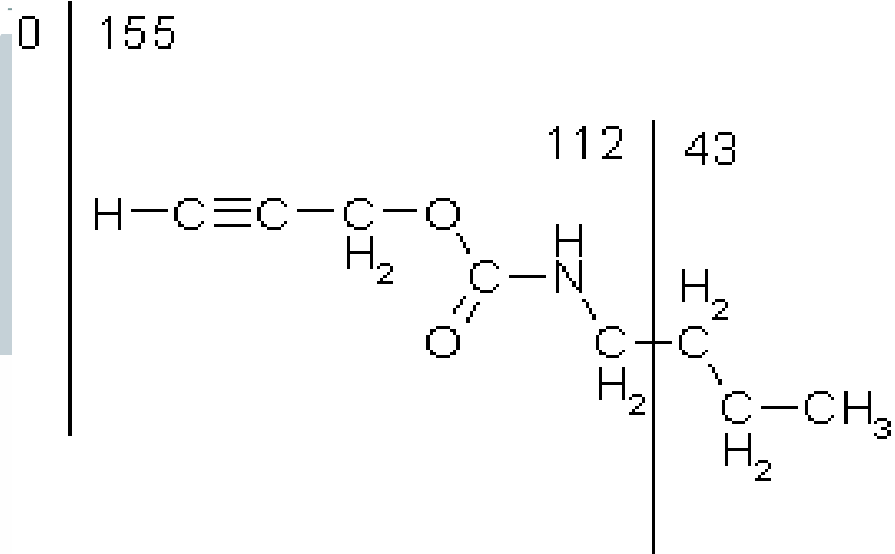
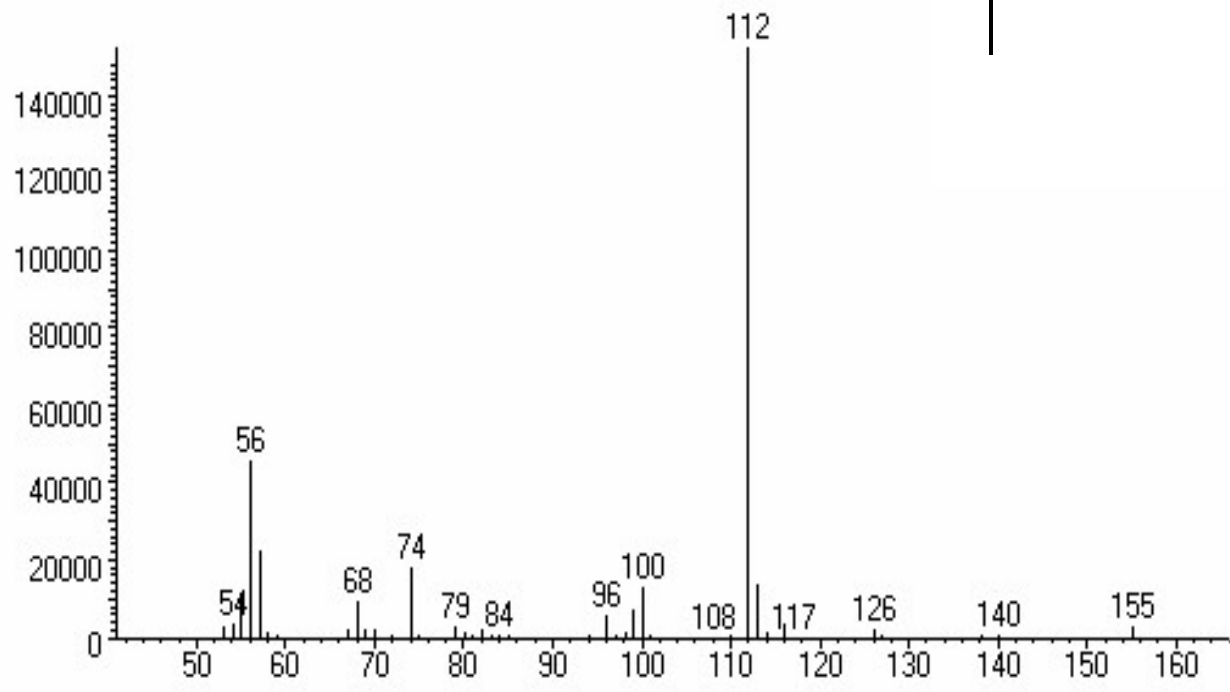


- Contoh spektra MS 1





- Contoh spektra MS 2



- Kelimpahan Isotop:

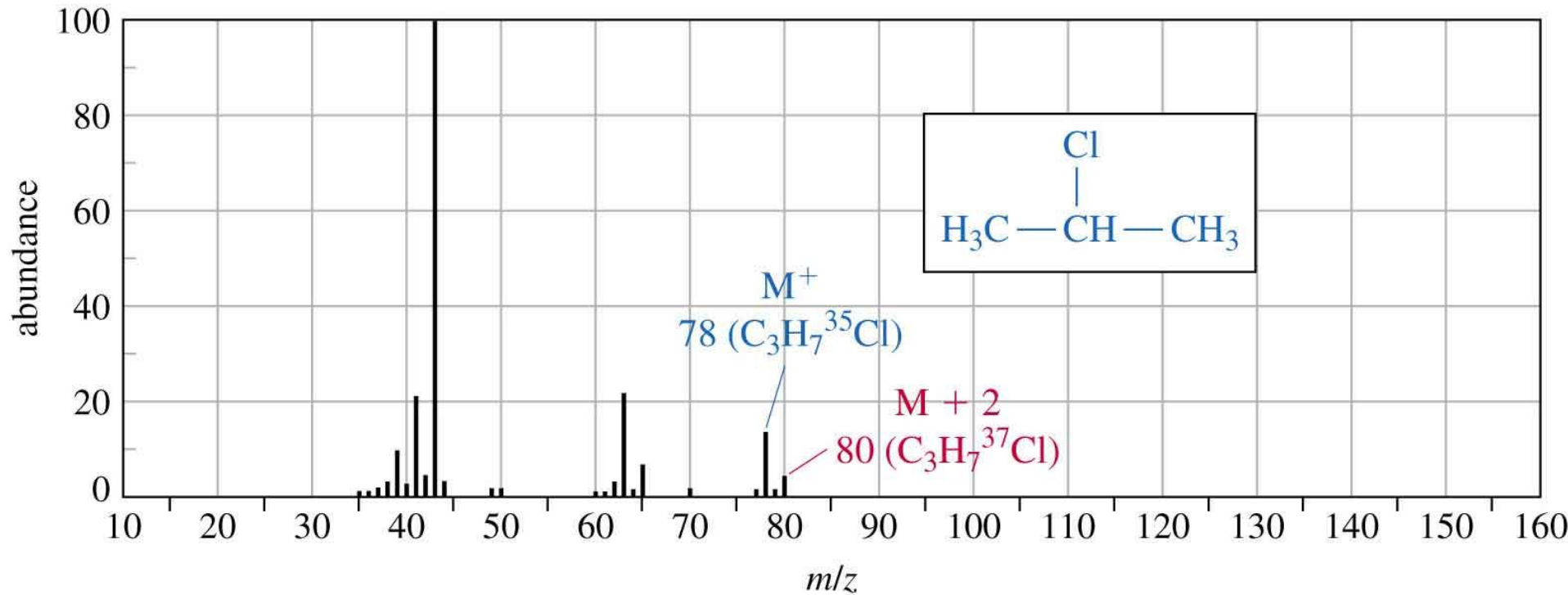
Unsur	Presen	Massa	Isotop	Presen	Massa
^1H	99.985	1.0007825	^2H	0.015	2.014102
^{12}C	98,9	12.0000	^{13}C	1.1	13.03354
^{14}N	99.64	14.00374	^{15}N	0.36	15.000108
^{16}O	99.8	15.998405	^{17}O	0.04	16.999160
^{19}F	100	18.999180	^{18}O	0.02	17.999160
^{28}Si	92.2	27.979769	^{29}Si	4.7	28.973761
^{31}P	100	30.972063	^{30}Si	3.1	29.73761
^{32}S	95.0	31.972074	^{33}S	0.76	32.967145
^{35}Cl	75.8	34.968855	^{34}S	4.2	33.967865
^{79}Br	50.5	78.916344	^{37}Cl	24.2	36.965896
^{127}I	100	126.904352	^{81}Br	49/5	80.916344



- Meskipun I dan F adalah monoisotopik, namun terdapat dua isotop Cl, yaitu ^{35}Cl dan ^{37}Cl dengan ratio kurang lebih 3:1 dan dua isotop Br, yaitu ^{79}Br dan ^{81}Br dengan ratio kurang lebih 1:1.
- Dengan demikian suatu ion molekul atau ion fragmen dengan satu atom Cl atau Br juga akan memberikan puncak pada 2 mass units lebih besar ($M+2$) dengan kelimpahan berturut-turu kurang lebih 30% dan 100% dari puncak (M^+).



- Spektra molekul terhalogenasi



- Daftar molekul isotop

Abundance, % M Peak Height				
	Formula	M + 1	M + 2	Molecular Weight
M = 83	C ₂ HN ₃ O	3.36	0.24	83.0120
	C ₂ H ₃ N ₄	3.74	0.06	83.0359
	C ₃ HNO ₂	3.72	0.45	83.0007
	C ₃ H ₃ N ₂ O	4.09	0.27	83.0246
	C ₃ H ₅ N ₃	4.47	0.08	83.0484
	C ₄ H ₃ O ₂	4.45	0.48	83.0133
	C ₄ H ₅ NO	4.82	0.29	83.0371
	C ₄ H ₇ N ₂	5.20	0.11	83.0610
	C ₅ H ₇ O	5.55	0.33	83.0497
	C ₅ H ₉ N	5.93	0.15	83.0736
	C ₆ H ₁₁	6.66	0.19	83.0861
M = 84	CN ₄ O	2.65	0.23	84.0073
	C ₂ N ₂ O ₂	3.00	0.43	83.9960
	C ₂ H ₂ N ₃ O	3.38	0.24	84.0198
	C ₂ H ₄ N ₄	3.75	0.06	84.0437
	C ₃ O ₃	3.36	0.64	83.9847
	C ₃ H ₂ NO ₂	3.73	0.45	84.0085
	C ₃ H ₄ N ₂ O	4.11	0.27	84.0324
	C ₃ H ₆ N ₃	4.48	0.08	84.0563
	C ₄ H ₄ O ₂	4.46	0.48	84.0211
	C ₄ H ₆ NO	4.84	0.29	84.0449
	C ₄ H ₈ N ₂	5.21	0.11	84.0688
	C ₅ H ₈ O	5.57	0.33	84.0575
	C ₅ H ₁₀ N	5.94	0.15	84.0814
	C ₆ H ₁₂	6.68	0.19	84.0939
	C ₇	7.56	0.25	84.0000

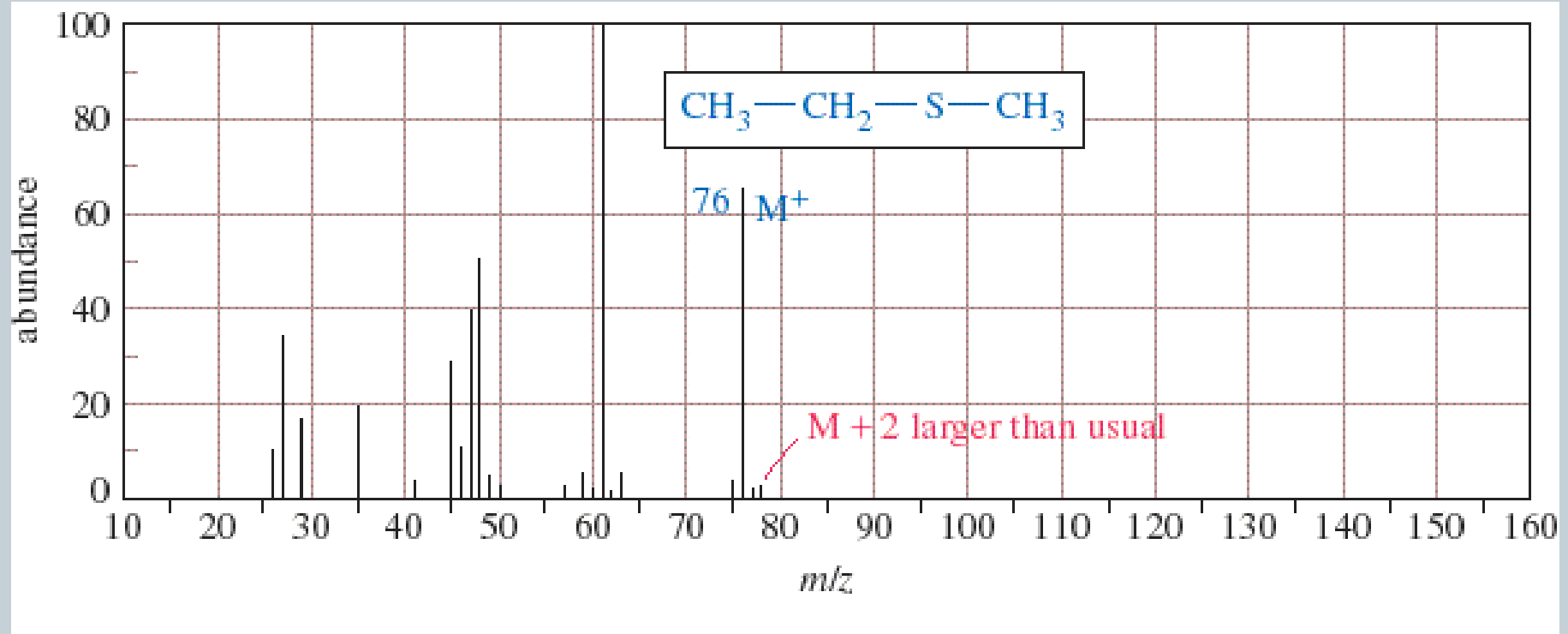
- Daftar molekul yang terfragmentasi

SOME COMMON AND REASONABLE LOSSES FROM THE MOLECULAR ION

M - 1	loss of hydrogen radical	M- ·H
M - 15	loss of methyl radical	M- ·CH ₃
M - 29	loss of ethyl radical	M- ·CH ₂ CH ₃
M - 31	loss of methoxyl radical	M- ·OCH ₃
M - 43	loss of propyl radical	M- ·CH ₂ CH ₂ CH ₃
M - 45	loss of ethoxyl radical	M- ·OCH ₂ CH ₃
M - 57	loss of butyl radical	M- ·CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
M - 2	loss of hydrogen	M- H ₂
M - 18	loss of water	M- H ₂ O
M - 28	loss of CO or ethylene	M- CO or M - CH ₂ H ₄
M - 32	loss of methanol	M- CH ₃ OH
M - 44	loss of CO ₂	M- CO ₂
M - 60	loss of acetic acid	M- CH ₃ CO ₂ H
M - 90	loss of silanol: HO-Si(CH ₃) ₃	M- HO - Si - (CH ₃) ₃

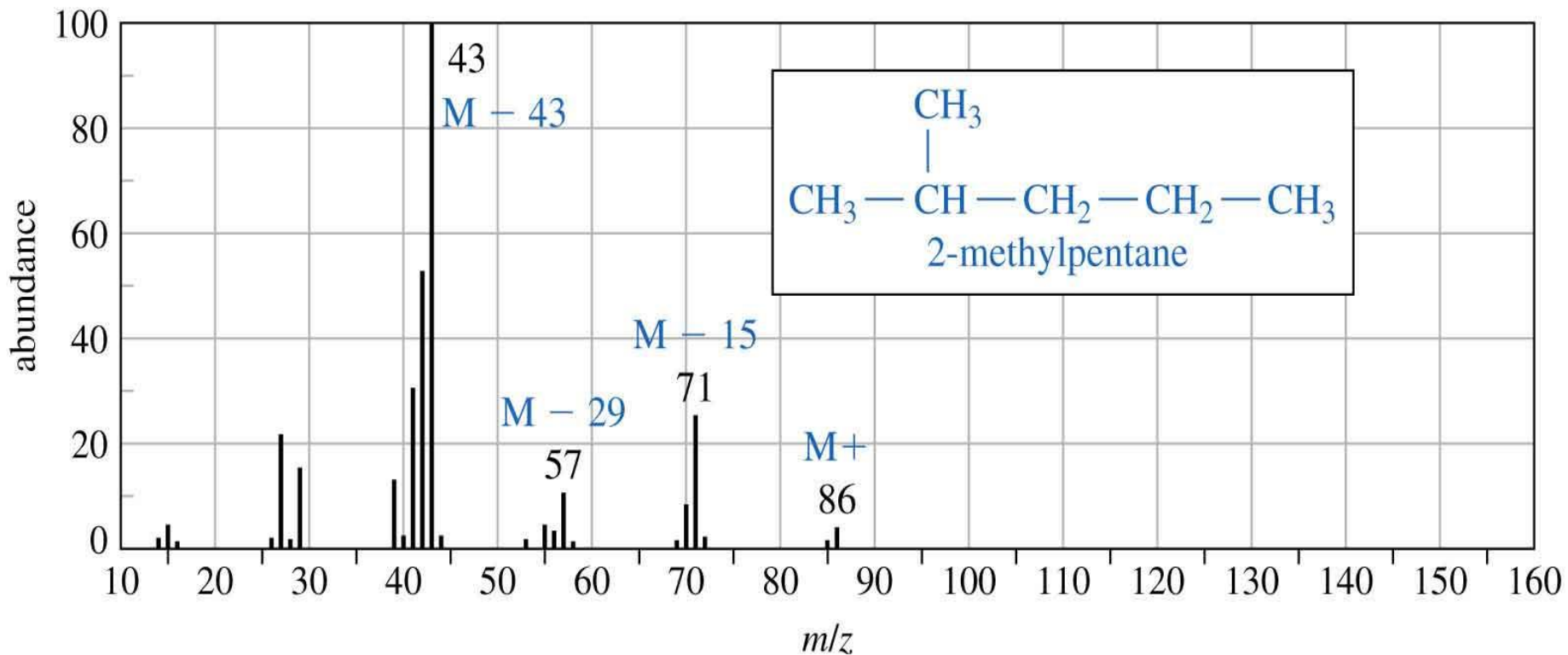


- Spektra molekul yang mengandung sulfur



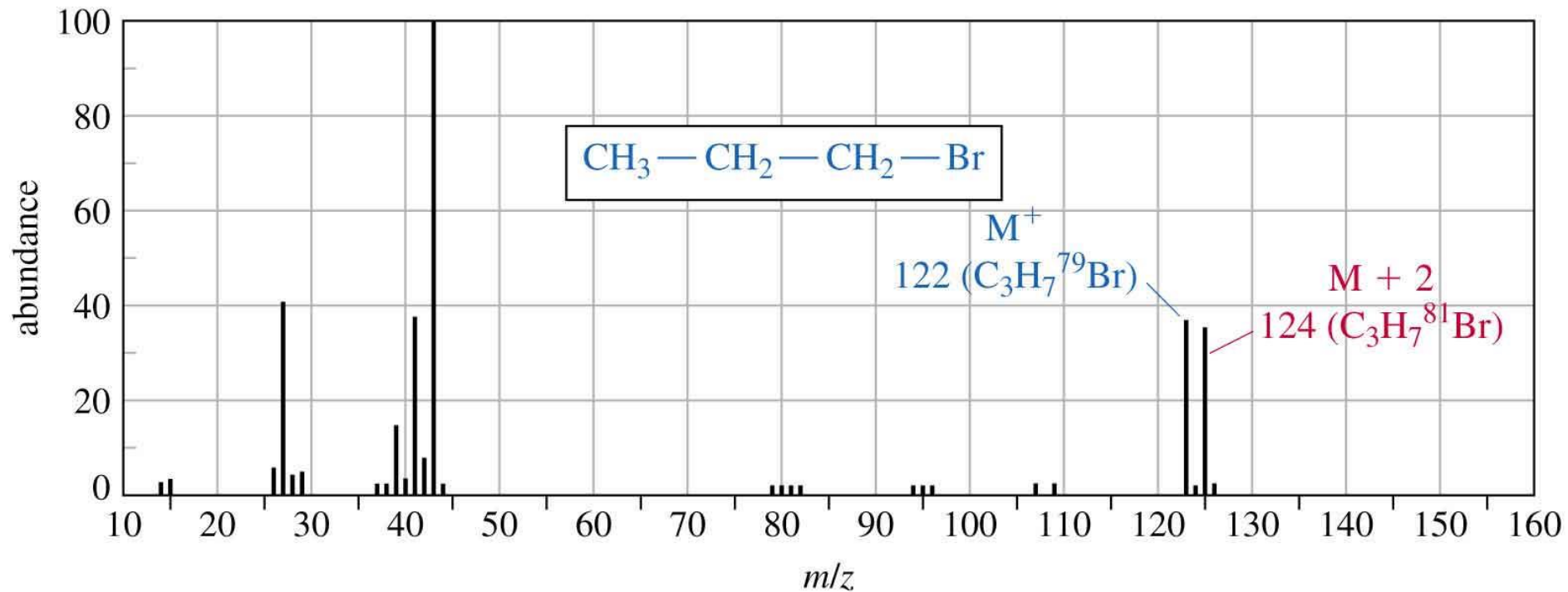


• Spektra molekul senyawa alkana

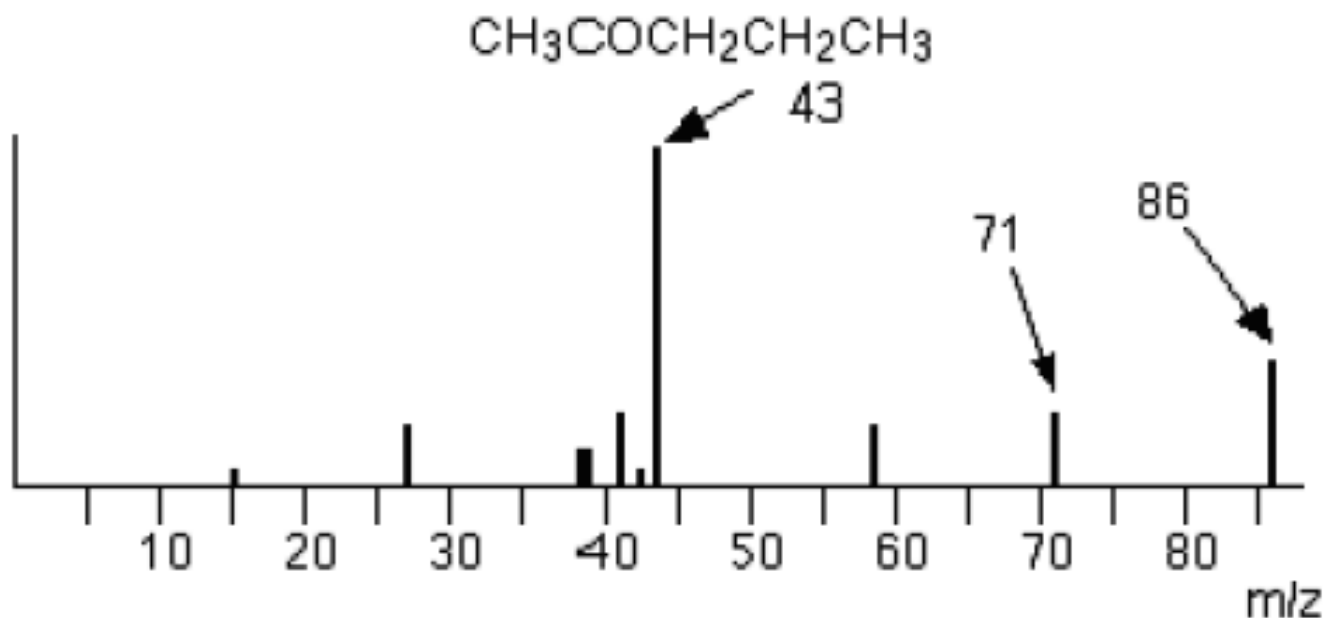




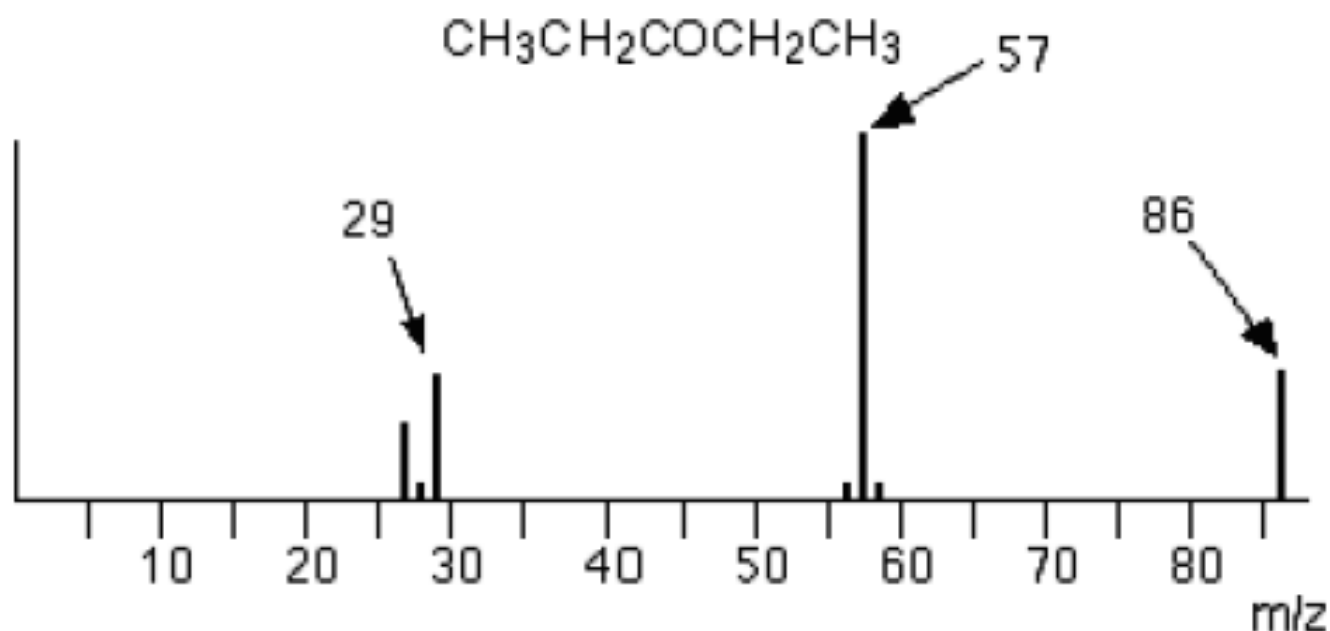
- Spektra molekul yang mengandung atom bromin



kelimpahan relatif



kelimpahan relatif



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



Terima kasih

**PENGARUH JENIS ASAM MINERAL SEBAGAI KATALIS DALAM
SINTESIS 4-FENIL-3,4-DIHIDRO-INDENO[2',1']PIRIMIDIN-2(1H)-ON (LR-1)**



Oleh:

Dian Purwita Sari

07005/FA

**FAKULTAS FARMASI
UNIVERSITAS GADJAH MADA
YOGYAKARTA**

2007

dkk., 1989). Dari tabel VII telah ditunjukkan jarak lebur dari masing-masing isolat hasil KLT preparatif. Keseluruhannya tidak menunjukkan selisih jarak lebur yang lebih besar dari 2 °C, sehingga dapat dinyatakan sebagai senyawa murni.

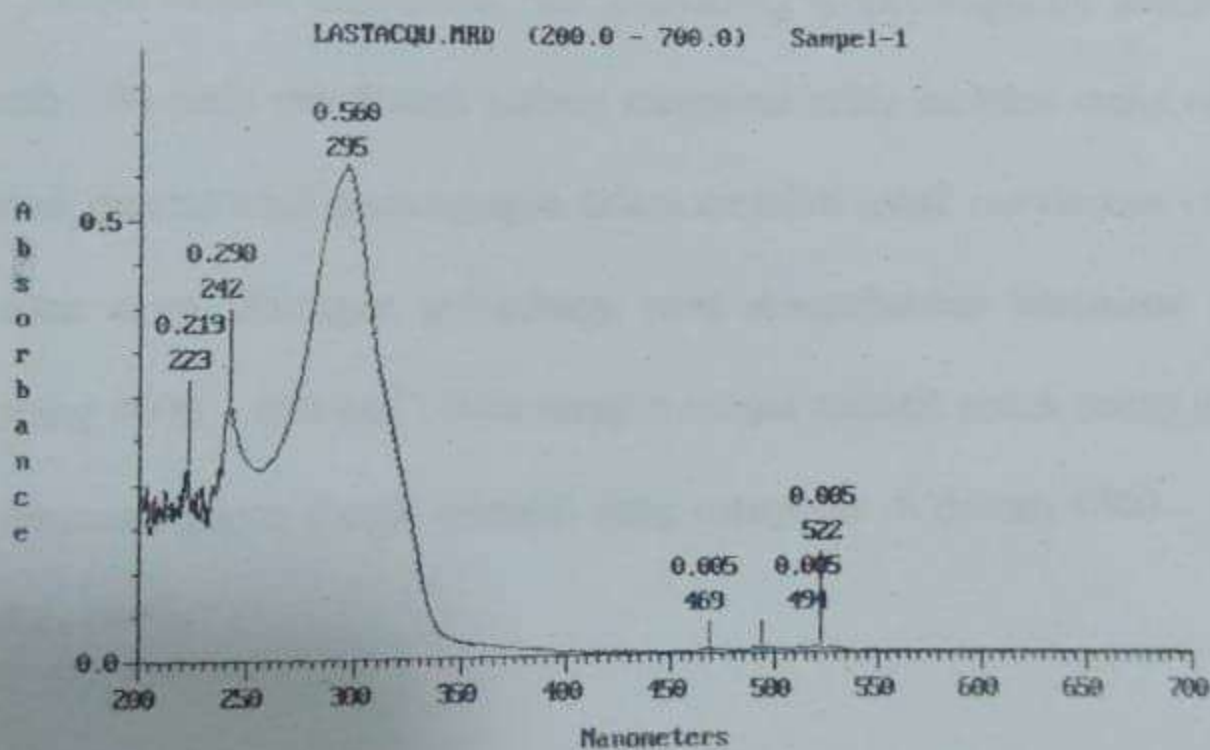
Titik lebur senyawa dengan R_f 0,2 yang diperkirakan sebagai senyawa LR-1 2 adalah 108,3 – 110 °C. Hasil ini berbeda dengan hasil penelitian sebelumnya yang menyatakan titik lebur senyawa LR-1 2 adalah 133,4 – 135 °C (Ritmaleni dan Nurcahyani, 2006; Kusuma, 2006). Dengan demikian untuk menentukan apakah bercak dengan R_f 0,2 merupakan senyawa LR-1 2, perlu dilakukan elusidasi struktur menggunakan metode spektroskopi.

C. Elusidasi Struktur

Pada saat suatu larutan encer dari senyawa yang dianalisis dikenai gelombang elektromagnetik berupa sinar, molekul-molekul senyawa akan menyerap energi dari sinar dengan panjang gelombang tertentu. Sinar dengan panjang gelombang pada rentang UV hingga *visible* akan menyebabkan terjadinya transisi elektronik (Pavia dkk., 1979). Transisi elektron yang mungkin terjadi adalah $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, dan $n \rightarrow \pi^*$. Suatu senyawa akan menunjukkan serapan pada panjang gelombang yang sesuai dengan energi yang dibutuhkannya untuk melakukan transisi elektron. Energi tertinggi yang dibutuhkan untuk transisi elektron adalah $\sigma \rightarrow \sigma^*$, yaitu pada panjang gelombang antara 120 – 200 nm yang termasuk dalam kategori *vacuum UV*. Karena tingkat energi yang terlalu tinggi, maka prinsip transisi elektron $\sigma \rightarrow \sigma^*$ jarang digunakan untuk analisis. Energi terendah yang diperlukan untuk transisi elektron adalah dari orbital $n \rightarrow \pi^*$. Namun transisi

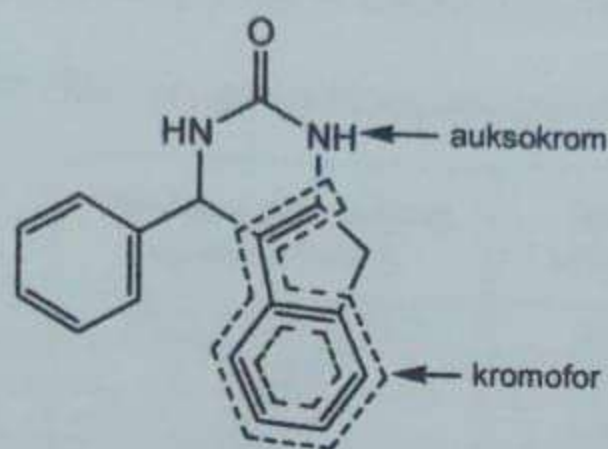
jenis ini termasuk transisi terlarang dengan harga absorbtivitas molar yang rendah, < 10.000 sehingga intensitasnya lemah. Namun demikian ada dua transisi elektronik terlarang yang dapat terukur, yaitu dekat 300 nm dari keton dan pita absorpsi benzena pada 202 nm dengan ϵ 7400 dan pada 260 nm dengan ϵ 230. Pita yang paling kuat selalu disebabkan oleh transisi elektronik $\pi \rightarrow \pi^*$ karena merupakan transisi yang diperbolehkan dan memberikan pita serapan kuat meskipun energi yang dibutuhkan lebih tinggi dari pada $n \rightarrow \pi^*$ (Silverstain dan Webster, 1998).

Pada molekul dengan ikatan π terkonjugasi, orbital-orbital π akan terpisah membentuk orbital baru, yaitu dua orbital ikatan yang dinamakan π_1 dan π_2 serta dua orbital *nonbonding* yang dinamakan π_3^* dan π_4^* . Akibatnya transisi elektron $\pi \rightarrow \pi^*$ memerlukan energi lebih rendah. Oleh karena itu, serapan terjadi pada panjang gelombang yang lebih panjang. Berdasarkan prinsip tersebut, pola spektrum UV-Vis dapat memberi gambaran ada tidaknya ikatan π terkonjugasi yang kemudian disebut kromofor serta panjang kromofor tersebut (Pavia *dkk.*, 1979).



Gambar 16. Spektrum UV-Vis senyawa hasil sintesis

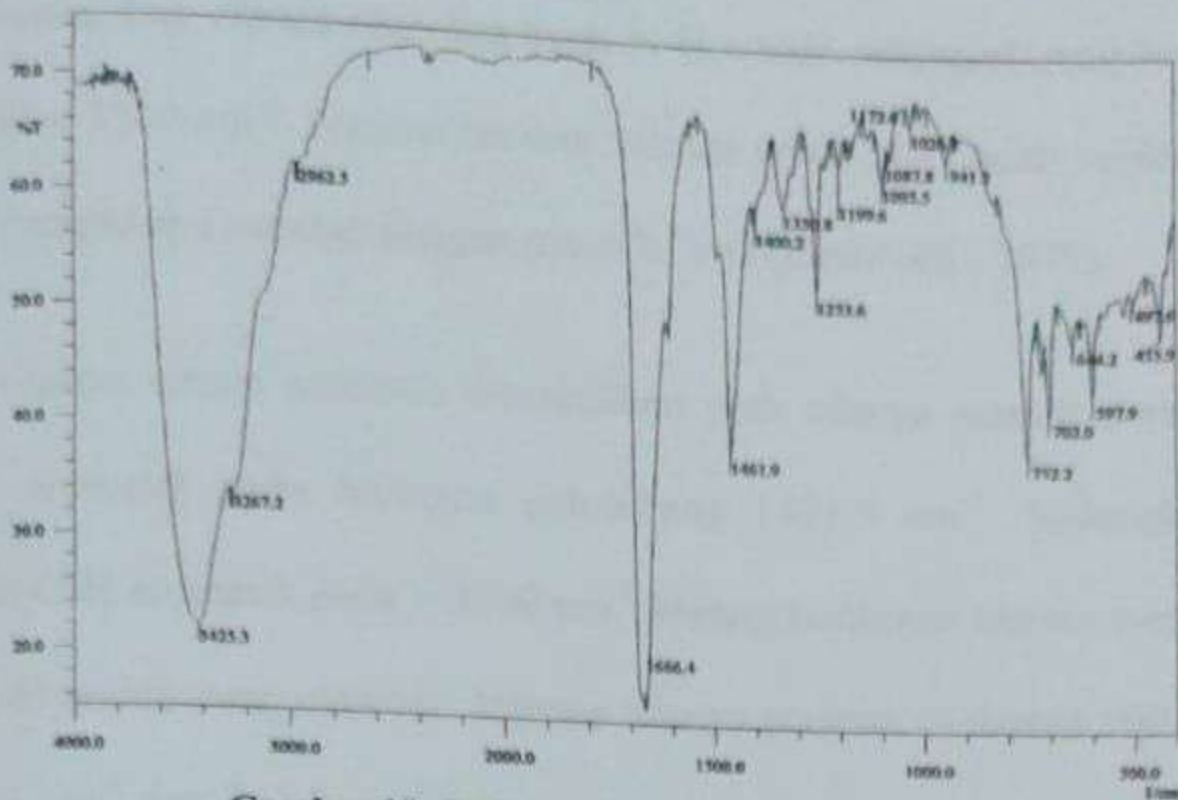
Spektrum UV-Vis dari senyawa hasil sintesis menampilkan tiga puncak panjang gelombang yaitu 223 nm, 242 nm, dan 295 nm. Puncak yang muncul pada λ_{max} 295 nm merupakan puncak serapan dari senyawa hasil sintesis. Sistem atau gugus fungsi yang bertanggungjawab terhadap serapan pada λ ini diperkirakan berupa kromofor terkonjugasi yang cukup panjang (gambar 17). Puncak pada λ 242 nm merupakan serapan pelarut kloroform. Sedangkan puncak pada λ 223 nm merupakan serapan dari cincin benzen di mana transisi elektronik yang terjadi termasuk dalam kategori transisi terlarang karena pita yang muncul dengan intensitas rendah.



Gambar 17. Sistem kromofor senyawa 4-fenil-3,4-dihidro-indeno[2',1']pirimidin-2(1H)-on (LR-1) 2

Selain transisi elektronik, bila gelombang elektromagnetik dengan kategori inframerah (IR) pada sub daerah sedang mengenai suatu molekul maka energi yang sesuai akan diserap oleh gugus-gugus dalam molekul untuk melakukan vibrasi pada ikatan antar atom. Bilangan gelombang yang menyebabkan fenomena ini berada pada rentang $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$. Pola serapan sangat spesifik untuk setiap jenis gugus fungsi, terutama gugus fungsi esensial yang menyerap di daerah $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ (Pavia dkk., 1979).

Spektra IR dari senyawa hasil sintesis ditunjukkan pada gambar 18.

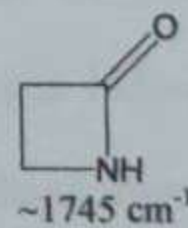
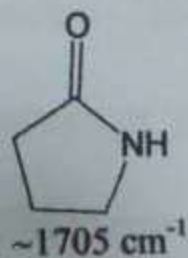
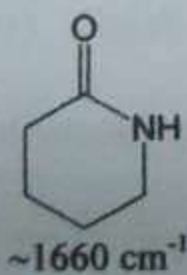


Gambar 18. Spektrum IR senyawa hasil sintesis

Tabel VIII. Data spektra IR senyawa hasil sintesis

Bilangan gelombang pustaka (cm^{-1}) (Pavia <i>dkk.</i> , 1979)	Bilangan gelombang spektra (cm^{-1})	Jenis vibrasi	Gugus fungsi yang berperan
3500 – 3100	3425,3 dan 3267,2	ulur	N–H amida sekunder
< 3000	2962,5	ulur	C–H alifatik
1670 – 1640	1666,4	ulur	C=O amida
1650 – 1450	1461,9	ulur	C=C aromatik
1350 – 1000	1253,6	ulur	C–N
900 - 650	752,2 dan 702,0	tekuk OOP	=C–H aromatik

Dari spektra, tampak puncak yang sangat kuat pada bilangan gelombang $1666,4 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan serapan dari gugus C=O amida. Pada amida siklik (laktam), puncak C=O akan muncul pada bilangan gelombang yang lebih tinggi bila ukuran cincin menjadi semakin kecil (Pavia *dkk.*, 1979).



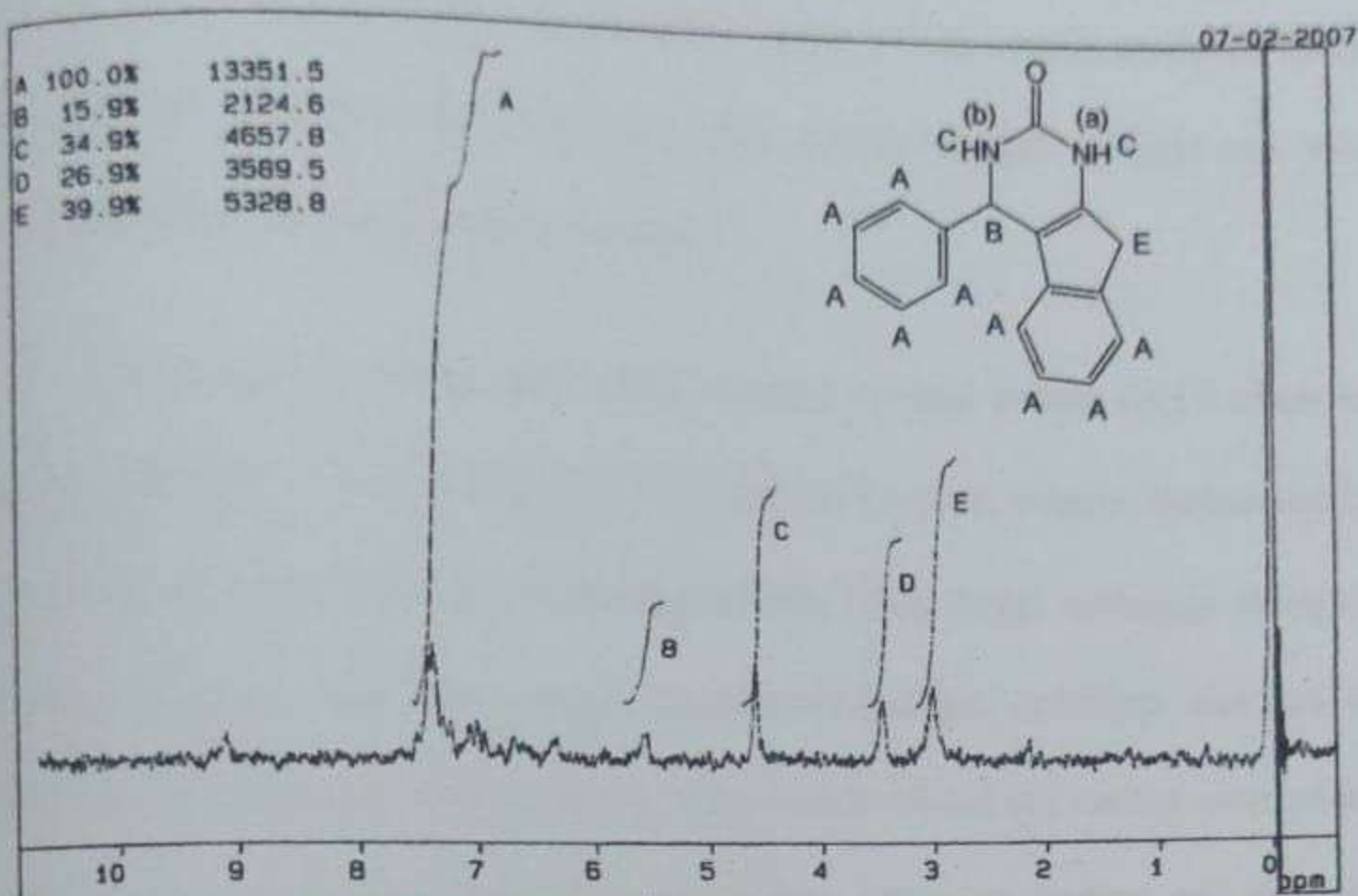
Gambar 19. Perkiraan bilangan gelombang serapan C=O pada beberapa amida siklik

Puncak pada bilangan gelombang $3425,3 \text{ cm}^{-1}$ dan $3267,2 \text{ cm}^{-1}$ merupakan puncak serapan dari vibrasi ulur dua buah N-H amida sekunder yang biasa muncul antara $3500 - 3100 \text{ cm}^{-1}$. Namun puncak vibrasi tekuk N-H tidak terekspos karena seringkali serapannya *overlap* dengan puncak C=O (Pavia dkk., 1979).

Adanya cincin aromatis ditunjukkan oleh adanya puncak serapan vibrasi ulur C=C aromatik pada bilangan gelombang $1461,9 \text{ cm}^{-1}$. Sedangkan serapan vibrasi ulur C-H aromatik pada $> 3000 \text{ cm}^{-1}$ kurang terekspos karena *overlap* dengan serapan N-H amida yang melebar. Namun adanya serapan di daerah $900 - 650 \text{ cm}^{-1}$, yaitu $752,2 \text{ cm}^{-1}$ dan $702,0 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan serapan vibrasi tekuk OOP untuk ikatan =C-H cukup mendukung keberadaan cincin aromatik.

Hal lain yang dapat terjadi saat gelombang elektromagnetik mengenai suatu molekul adalah beberapa atom dapat menyerap energi dari gelombang elektromagnetik tersebut untuk melakukan perubahan arah spin inti. Gelombang elektromagnetik yang menyebabkan fenomena ini adalah pada panjang gelombang yang besar dengan energi rendah yang berkisar pada rentang gelombang radio. Perputaran muatan atom (spin) menimbulkan dipol magnetik namun hanya terjadi pada atom-atom tertentu. Fenomena ini dimanfaatkan untuk analisis suatu senyawa yang kemudian dinamakan NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*) (William dan Fleming, 1980). Salah satunya adalah $^1\text{H-NMR}$ yang memungkinkan untuk memperoleh informasi mengenai banyaknya jenis lingkungan hidrogen, banyaknya atom hidrogen pada tiap lingkungan hidrogen, dan banyaknya atom hidrogen pada atom karbon tetangga (Sastrohamidjojo, 1991).

Banyaknya jenis lingkungan hidrogen dalam satu molekul senyawa bisa diketahui dengan banyaknya puncak pada geseran kimia yang berbeda. Banyaknya atom hidrogen pada tiap lingkungan hidrogen dapat dihitung dari perbandingan relatif tinggi integrasi. Dan banyaknya atom hidrogen pada atom karbon tetangga dapat diketahui dari pola *splittingnya* (Sastrohamidjojo, 1991).



Gambar 20. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ senyawa hasil sintesis

Spektra $^1\text{H-NMR}$ dari senyawa hasil sintesis dalam pelarut DMSO- d_6 menunjukkan ada 6 lingkungan hidrogen, yaitu pada geseran kimia 7,3 ppm; 7,00 ppm; 5,6 ppm; 4,6 ppm; 3,35 ppm; dan 3,03 ppm.

Tabel IX. Data spektra $^1\text{H-NMR}$ senyawa hasil sintesis

δ ppm	Jumlah Hidrogen	Proton pada
7,00 – 7,3	9	CH aromatik
5,6	1	CH metin
4,6	2	NH
3,35	2	traces air
3,03	2	CH metilen

Pada δ 7,00 – 7,3 ppm terdapat 9 atom hidrogen yang keseluruhannya dinyatakan sebagai proton pada cincin aromatik. Geseran kimia dasar pada proton cincin aromatik adalah 7,25 ppm bila tidak dipengaruhi oleh substituen apapun. Pergeseran δ yang muncul pada spektra akan berbeda pada tiap lingkungan hidrogen cincin aromatik, tergantung pada jenis substituen yang mempengaruhi dan letak substituen dalam cincin. Namun pergeseran δ pada proton cincin aromatik biasanya tidak jauh dari nilai dasarnya, sehingga pada spektra tampak sebagai satu puncak atau masih dalam satu lingkungan hidrogen.

Pada geseran kimia lebih kecil, muncul sebagai proton dari karbon metin yang muncul pada δ lebih *downfield*, yaitu pada δ 5,6 ppm. Karena karbon metin ini terikat pada tiga atom dengan elektronegativitas lebih tinggi sehingga mengurangi kerapatan elektron dan menurunkan daya perlindungan terhadap elektron atom hidrogen yang diikatnya. Karbon metin yang berhibridisasi sp^3 terikat atom nitrogen dengan elektronegativitas yang lebih tinggi dan dua atom karbon sp^2 dari cincin aromatik benzen dan cincin indeno. Atom karbon sp^2 memiliki karakter orbital s yang lebih tinggi dari pada atom karbon sp^3 dan hal ini menyebabkan elektronegativitas atom karbon sp^2 lebih tinggi dari pada atom karbon sp^3 .

Kedua proton NH muncul secara equivalen pada geseran kimia 4,6 ppm. Proton NH pada cincin heterosiklik alifatik biasa muncul pada geseran kimia 1,8 – 2 ppm. Pada senyawa hasil sintesis, geseran kimia NH dalam suatu struktur siklik bergeser ke daerah lebih *downfield* karena atom N yang mengikat proton terapat oleh atom-atom dengan elektronegativitas lebih tinggi. Karena pengaruh atom oksigen

yang terikat, atom karbon karbonil menjadi suatu gugus penarik elektron yang kuat sehingga mengurangi kerapatan elektron di sekitar atom N. Selain itu NH (a) terikat pada atom karbon sp² dari cincin indeno yang memiliki daya menarik elektron lebih kuat dari karbon sp³. Sedangkan NH (b) terikat karbon metin yang terikat 3 atom elektronegatif, sehingga meskipun karbon metin berhibridisasi sp³ namun pengaruh dari 3 atom elektronegatif yang mengikatnya cukup kuat. Dengan demikian kedua proton NH muncul equivalen pada δ 4,6 ppm.

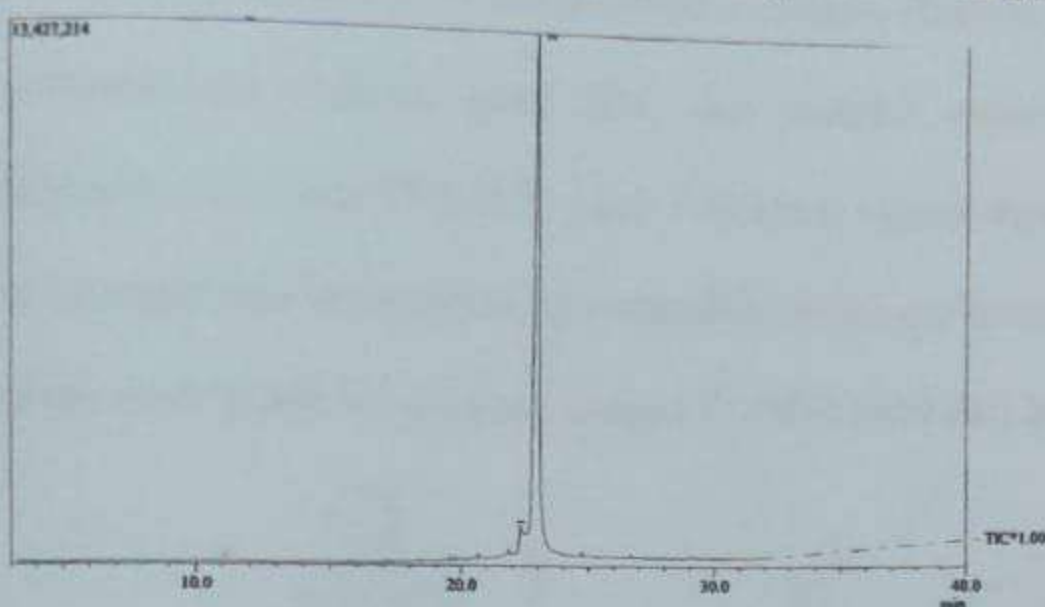
Proton yang menghasilkan puncak dengan δ 3,35 ppm bukan berasal dari molekul senyawa target. Puncak ini diidentifikasi sebagai proton air karena kemungkinan masih terdapat *traces* air saat senyawa dianalisis dengan ¹H-NMR. Pada analisis ¹H-NMR dengan pelarut DMSO-d₆, proton air kadang muncul pada δ 3,3 ppm.

Sedangkan proton dari karbon metilen muncul pada δ 3,03 ppm. Proton ini tampak pada daerah paling *upfield* karena terikat pada karbon dengan hibridisasi sp³ dan hanya dipengaruhi oleh dua atom karbon sp² yang mengapit.

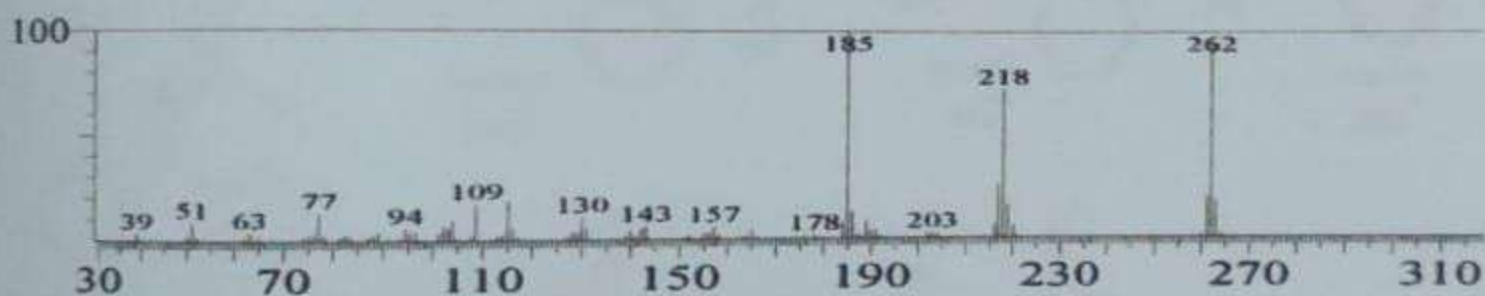
Analisis sebelumnya secara spektrometri UV-Vis, IR dan ¹H-NMR, melibatkan gelombang elektromagnetik, sedangkan analisis berikut, yaitu spektroskopi massa melibatkan penembakan elektron dengan energi tinggi yang akan mengenai molekul mengakibatkan pembentukan ion. Bila energi yang diberikan berlebih maka kemungkinan molekul menyerap energi tersebut dan menyebabkan ion molekuler dalam keadaan tereksitasi vibrasional dan dalam keadaan tidak stabil.

Energi tambahan ini dilepas dengan cara memecah diri menjadi beberapa fragmen (De Hoffmann *dkk.*, 1996).

Alat yang digunakan untuk analisis ini adalah GC-MS yang merupakan kombinasi antara sistem GC (*Gas Chromatography*) dan MS (*Mass Spektrometer*). GC digunakan sebagai sistem *inlet* untuk MS dan untuk menjamin bahwa senyawa yang masuk dalam MS adalah murni dan terpisah dari senyawa lain. Apabila terdapat campuran senyawa lain maka akan menyulitkan interpretasi hasil spektra MS karena muncul puncak baik berupa ion molekul maupun ion fragmen dari senyawa lain.



Gambar 21. Kromatogram GC senyawa hasil sintesis

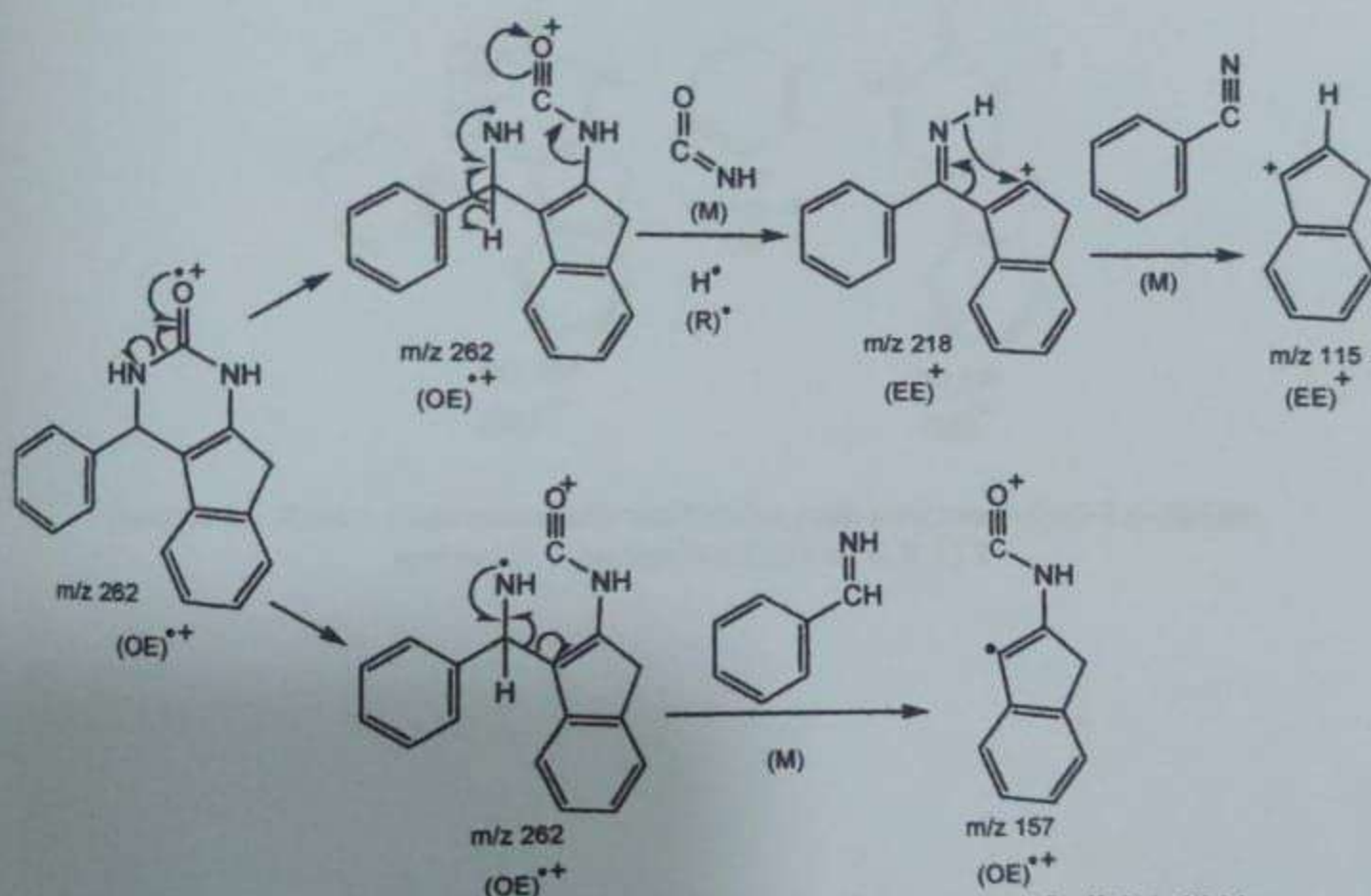


Gambar 22. Spektrum MS senyawa hasil sintesis

Dari spektrum massa dapat diperoleh informasi berupa bobot molekul senyawa dari puncak ion molekul serta pola fragmentasi yang terjadi dapat digunakan untuk merujuk asal muasal molekul tersebut. Spektra MS dari senyawa

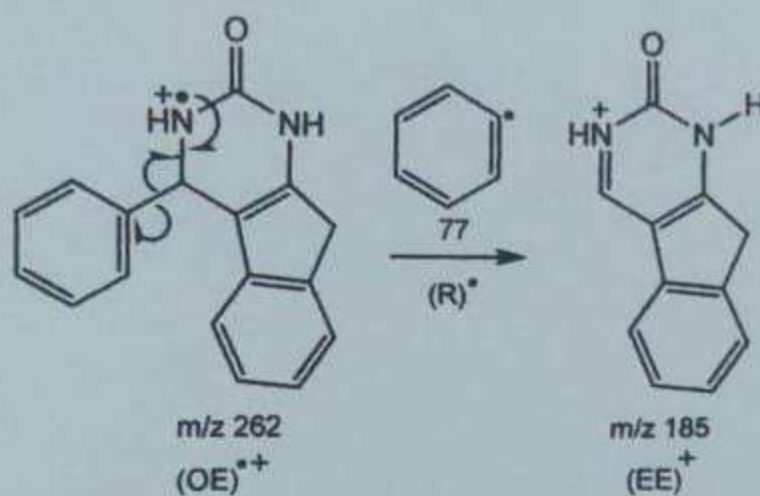
hasil sintesis memperlihatkan beberapa puncak ion. Beberapa ion yang muncul dengan kelimpahan relatif yang dapat diperhitungkan adalah ion dengan m/z 262; m/z 218; m/z 185; dan m/z 115. Gambar 22 menunjukkan bahwa puncak dengan m/z 185 merupakan *base peak* dengan kelimpahan relatif 100%.

Puncak dengan m/z 262 diidentifikasi sebagai ion molekul karena sesuai dengan bobot molekul senyawa yang diinginkan, 4-fenil-3,4-dihidroindeno[2',1']pirimidin-2(1*H*)-on (LR-1) **2**. Ion molekul ini muncul pada spectra massa (gambar 22) dengan kelimpahan relatif sebesar 92%. Ion molekul ini dihasilkan dari lepasnya 1 elektron molekul akibat tembakan elektron dari alat MS. Terdapat 2 kemungkinan elektron yang lepas dari molekul 4-fenil-3,4-dihidroindeno[2',1']pirimidin-2(1*H*)-on (LR-1) **2**, yaitu 1 elektron valensi dari atom N atau O. Dari kedua kemungkinan ion molekul ini menjadikan beberapa kemungkinan jalur fragmentasi untuk membentuk ion fragmen dengan m/z lebih kecil dari 262.



Gambar 23. Reaksi fragmentasi alternatif pertama pada senyawa 4-fenil-3,4-dihidroindeno[2',1']pirimidin-2(1*H*)-on (LR-1) **2**

Dari ion molekul yang terbentuk oleh lepasnya 1 elektron valensi dari atom O, terdapat kemungkinan fragmentasi membentuk ion fragmen dengan m/z 218 dengan kelimpahan relatif sebesar 70%; m/z 157 dengan kelimpahan relatif sebesar 5%; dan m/z 115 dengan kelimpahan relatif sebesar 20%. Ion molekul m/z 262 menghasilkan ion fragmen m/z 218 dengan melepaskan molekul CONH dan suatu radikal hidrogen. Sedangkan pemecahan yang menghasilkan ion fragmen m/z 157 akan melepaskan molekul $C_6H_5-CH=NH$. Ion fragmen m/z 218 akan terpecah kembali dan membentuk ion fragmen berikutnya dengan m/z 115 dengan melepaskan molekul C_6H_5-CN . Ion molekul yang terbentuk oleh lepasnya 1 elektron valensi dari atom N akan terpecah membentuk ion fragmen dengan m/z 185 dengan melepas radikal benzen.



Gambar 24. Reaksi fragmentasi alternatif kedua pada senyawa 4-fenil-3,4-dihidroindeno[2',1']pirimidin-2(1H)-on (LR-1) 2