

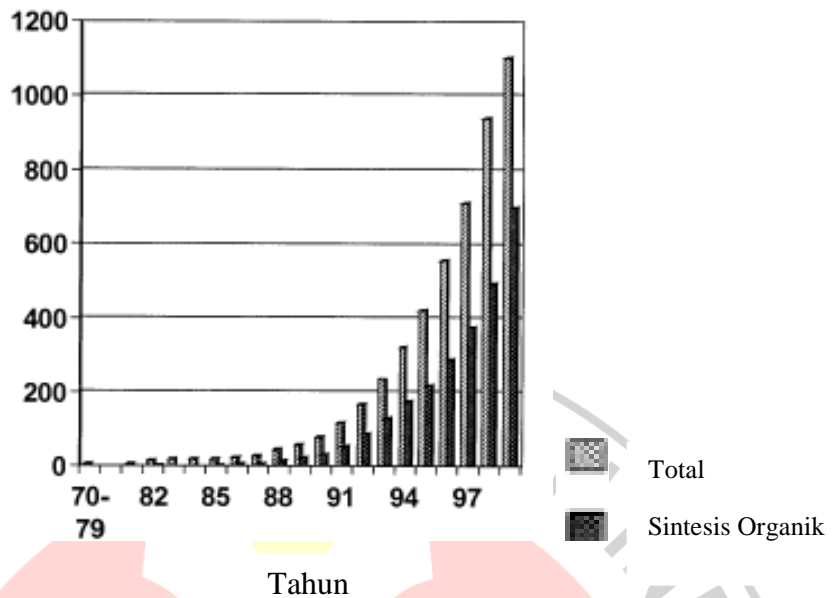
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Metode Gelombang Mikro dalam Kimia Organik

Didalam spektrum elektromagnetik, daerah radiasi gelombang mikro terletak antara radiasi infra merah dan gelombang radio. Panjang gelombang gelombang mikro sebesar 1mm-1m dengan frekuensi antara 0,3-300 GHz (Lidstrom, 2001). Radiasi gelombang mikro merupakan radiasi nonionisasi yang dapat memutuskan suatu ikatan sehingga menghasilkan energi yang dimanifestasikan dalam bentuk panas melalui interaksi antara zat atau medium. Energi tersebut dapat direfleksikan, ditransmisikan atau diabsorbsikan (Varma, 2001).

Penggunaan teknologi gelombang mikro dalam kimia anorganik telah dimulai pada akhir tahun 1970, dan mulai dikembangkan di dalam kimia organik sejak pertengahan tahun 1980 (Lidstrom, 2001). Beberapa publikasi mengenai penggunaan teknologi gelombang mikro dalam kimia organik terus berkembang dengan pesat semenjak publikasi yang diawali oleh Gedbye pada tahun 1986. Publikasi tersebut secara umum menjelaskan tentang peningkatan kecepatan reaksi organik khususnya dalam kondisi reaksi bebas pelarut (Perreux, 2001). Jumlah publikasi tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.1



Gambar 2.1. Jumlah publikasi sintesis anorganik dan organik dengan gelombang mikro (Lidstrom, 2001)

Secara umum, proses pemanasan dalam reaksi organik menggunakan pemanasan tradisional seperti dengan menggunakan penangas minyak, penangas pasir, dan penangas mantel. Pemanasan dengan cara ini biasanya membutuhkan waktu yang lebih lama sehingga dapat mengakibatkan terjadinya dekomposisi baik pada substrat, pereaksi, maupun produk yang dihasilkan. Hal ini berbeda bila proses pemanasan tersebut menggunakan teknik gelombang mikro, dimana pemanasan dengan gelombang mikro akan mengurangi terjadinya dekomposisi terhadap produk yang dihasilkan atau dekomposisi yang diakibatkan oleh produk tersebut (Lidstrom, 2001).

2.1.1. Prinsip Dasar Mekanisme Reaksi Dengan Metode

Gelombang Mikro

Secara teoritis ada dua proses mekanisme yang terjadi pada metode gelombang mikro yaitu mekanisme secara polarisasi dipolar dan mekanisme secara konduksi.

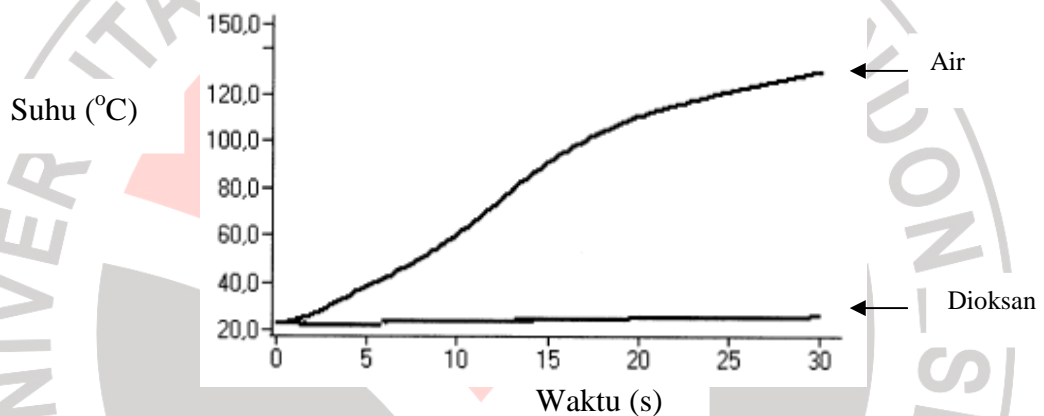
a. Mekanisme secara polarisasi dipolar

Prinsip dari mekanisme ini adalah terjadinya polarisasi dipolar sebagai akibat dari adanya interaksi dipol-dipol antara molekul-molekul polar ketika di radiasikan dengan gelombang mikro. Dipol tersebut sangat sensitif terhadap medan listrik yang berasal dari luar sehingga dapat mengakibatkan terjadinya rotasi pada molekul tersebut sehingga menghasilkan sejumlah energi. (Lidstrom, 2001). Energi yang dihasilkan pada proses tersebut adalah energi kalor sehingga hal tersebut dikenal dengan istilah efek termal (pemanasan dielektrik) (Perreux, 2001). Ilustrasi suatu pergerakan molekul secara mekanisme polarisasi dipolar saat molekul diradiasi gelombang mikro dapat dilihat pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2. Pergerakan molekul dipolar teradiasi gelombang mikro (Lidstrom, 2001)

Molekul-molekul yang dapat dipanaskan dengan gelombang mikro adalah molekul-molekul yang bersifat polar, karena pada molekul-molekul yang bersifat nonpolar tidak akan terjadi interaksi dipol-dipol antar molekulnya. Molekul-molekul nonpolar tersebut bersifat inert terhadap gelombang mikro dielektrik (Perreux, 2001). Pada Gambar 2.3 menunjukkan pengaruh jenis kepolaran molekul pada radiasi dengan gelombang mikro terhadap kenaikan suhu.



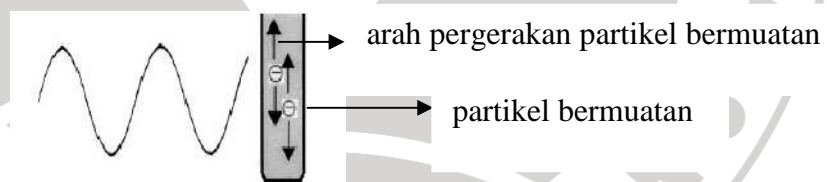
Gambar 2.3. Kenaikan suhu air dan dioksan akibat radiasi gelombang mikro 150 W (Lidstrom, 2001)

Bila dilihat pada Gambar 2.3. diatas molekul air pada saat diradiasikan dengan gelombang mikro terjadi kenaikan suhu sedangkan pada molekul dioksan perubahan suhu relatif konstan. Hal ini disebabkan adanya perbedaan kepolaran antara air yang bersifat polar dengan dioksan yang bersifat non polar. Selain sifat kepolarannya, jenis fasa suatu molekul juga berpengaruh terhadap pemanasan dengan gelombang mikro. Pada molekul dengan fasa gas akan tidak dapat diradiasikan dengan gelombang mikro, hal ini disebabkan karena jarak antara molekul

dalam fasa gas sangat berjauhan bila dibandingkan dengan molekul dalam fasa cair sehingga molekul-molekul dalam fasa gas akan sulit untuk melakukan rotasi antar molekul-molekulnya dalam suatu medan listrik (Lidstrom, 2001).

b. Mekanisme Secara Konduksi

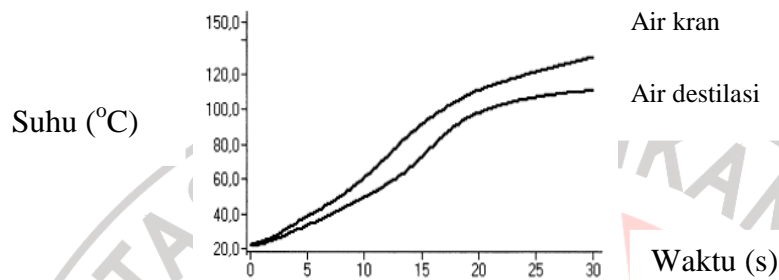
Mekanisme secara konduksi terjadi pada larutan-larutan yang mengandung ion. Bila suatu larutan yang mengandung partikel bermuatan atau ion diberikan suatu medan listrik maka ion-ion tersebut akan bergerak. Pergerakan tersebut akan mengakibatkan peningkatan kecepatan terjadinya tumbukan sehingga akan mengubah energi kinetik menjadi energi kalor. Ilustrasi mekanisme konduksi suatu larutan yang mengandung partikel bermuatan saat diradiasi gelombang mikro dapat dilihat pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4. Pergerakan partikel bermuatan dalam suatu larutan mengikuti medan listrik (Lidstrom, 2001).

Larutan-larutan yang mengandung ion akan memberikan energi kalor bila diberi medan listrik dibandingkan dengan larutan-larutan yang tidak mengandung ion. Sebagai contoh pada air kran (masih mengandung ion) akan memberikan energi kalor yang lebih tinggi pada saat

diradiasikan dengan gelombang mikro daripada air destilasi. Hal tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5. Kenaikan suhu air kran dan air destilasi akibat radiasi gelombang mikro 150 W (Lidstrom, 2001)

2.1.2. Pengaruh Radiasi Gelombang Mikro Terhadap Laju Suatu Reaksi

Reaksi

Ketergantungan konstanta laju reaksi (k) terhadap suhu dapat dinyatakan dengan persamaan Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

dimana E_a adalah energi aktivasi dari suatu reaksi (dalam kiloJoule per mol), R adalah konstanta gas ($8,314 \text{ J}^\circ\text{K.mol}$), T adalah suhu mutlak, dan e adalah basis dari skala logaritma. Besaran A menyatakan frekuensi tumbukan dan dinamakan faktor frekuensi. Faktor ini dapat dianggap sebagai konstanta untuk sistem reaksi tertentu dalam kisaran suhu yang cukup lebar (Chang, 2005)

Gelombang mikro dapat menginduksi kenaikan vibrasi suatu molekul sehingga berpengaruh terhadap faktor A pada persamaan diatas (Lidstrom, 2001). Kenaikan harga A akibat kenaikan vibrasi suatu molekul berbanding lurus dengan harga k, sehingga harga k pun juga meningkat. Bila harga k suatu reaksi meningkat maka laju reaksi pun akan ikut meningkat.

2.2. Sintesis Organik Pada Kondisi Bebas Pelarut: Prosedur Ramah Lingkungan

Pelarut dalam kimia organik memiliki peran penting untuk meningkatkan atau mengurangi kecepatan suatu reaksi. Penggantian pelarut dalam suatu reaksi dapat berpengaruh terhadap kecepatan suatu reaksi sehingga jalannya suatu reaksi dapat berubah. Hal ini juga dapat berpengaruh terhadap jumlah dan rasio produk yang dihasilkan (Nagendrappa, 2002)

Pelarut dapat diklasifikasikan berdasarkan:

- a. Berdasarkan Sifat Kimianya
 1. Cairan molekular, yaitu pelarut berupa molekul yang mudah mencair seperti air dan perflorohidrokarbon. Pada pelarut jenis ini ikatan kimia yang terjadi adalah ikatan kovalen
 2. Cairan ionik, yaitu pelarut berupa garam yang mudah meleleh seperti $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{NH}^+\text{NO}_3^-$ dan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$ yang meleleh pada suhu kamar. Pada pelarut jenis ini ikatan kimia yang terjadi adalah ikatan ionik

3. Cairan atom, yaitu pelarut yang berupa logam cair seperti raksa atau natrium cair. Pada pelarut jenis ini ikatan kimia yang terjadi adalah ikatan logam (Reichardt,2003).

b. Berdasarkan Konstanta Sifat Fisiknya

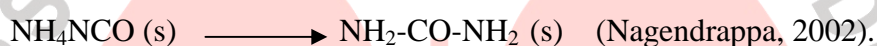
Konstanta (besaran) sifat fisik dari suatu zat seperti titik didih, titik cair, tekanan uap, panas penguapan, indeks refraksi, densitas, viskositas, tegangan permukaan, momen dipol, konduktivitas dan sebagainya dapat digunakan untuk mengkarakterisasi suatu pelarut. Sebagai contoh, pelarut berdasarkan titik didihnya dapat diklasifikasikan menjadi pelarut bertitik didih rendah bila dibawah 100 °C, bertitik didih sedang antara 100-150 °C, dan bertitik didih tinggi bila diatas 150 °C.

Hal yang sama dapat dilakukan terhadap suatu cairan yang dapat diklasifikasikan berdasarkan bilangan penguapannya dengan standar pembanding yaitu dietil eter. Bilangan penguapan tinggi memiliki harga <10, bilangan penguapan menengah memiliki harga antara 10-35, bilangan penguapan yang rendah memiliki harga antara 35-50, dan bilangan penguapan yang sangat rendah memiliki harga > 50. Berdasarkan viskositasnya dapat dikelompokkan menjadi viskositas rendah (< 2mPa pada 20 °C), menengah (2-10 mPa pada 20 °C), dan tinggi (>10 mPa pada 20 °C) (Reichardt,2003).

Prinsip dari sintesis secara organik ialah proses mentransformasikan atau mengubah zat awal menjadi produk akhir yang diinginkan. Proses ini biasanya membutuhkan beberapa tahapan baik dengan penambahan pereaksi, katalisis,

pelarut dan sebagainya. Pada proses ini, selain produk akhir yang diinginkan, juga ada zat-zat lain yang dihasilkan dikarenakan tidak selektif dan kuantitatifnya proses tersebut (Makosza, 2000). Oleh karena itu dikembangkan proses sintesis pada kondisi bebas pelarut atau dalam keadaan padat untuk mengatasi beberapa permasalahan hal tersebut.

Reaksi-reaksi dalam keadaan padat sebenarnya bukanlah konsep yang baru. Hal ini pernah dilakukan oleh Wöhler dalam mensintesis urea pertama kali pada tahun 1828.



Reaksi dalam keadaan padat dapat dikategorikan menjadi tiga jenis yaitu:

1. Reaksi antara reaktan kering.
2. Reaksi antara reagen pendukung pada mineral zat padat yang mendukung “reaksi kering” dengan cara impregnasi senyawa senyawa tersebut pada silika, alumina, atau *clay*.
3. Kondisi katalis transfer fasa bebas pelarut organik. Metode ini spesifik untuk reaksi-reaksi anion yang termasuk reaksi “aktivasi anionik”.

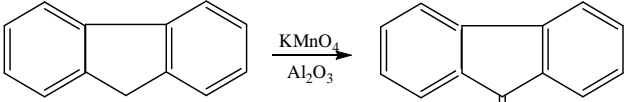
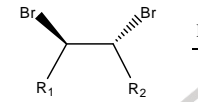
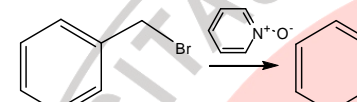
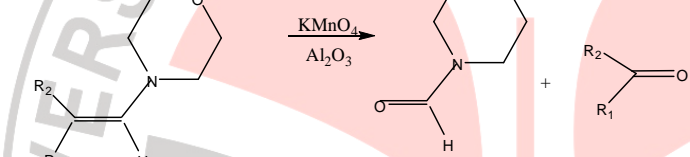
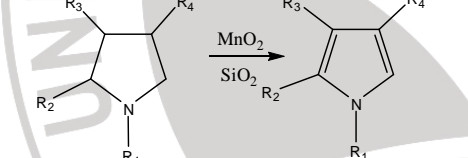
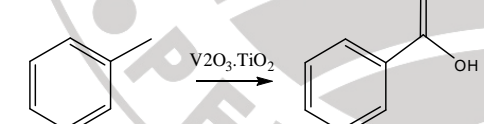
(Kidwai, 2001)

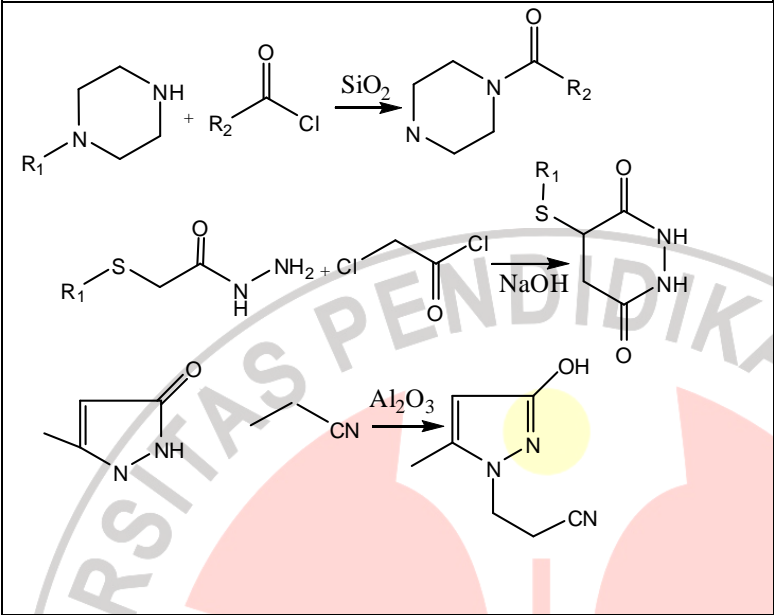
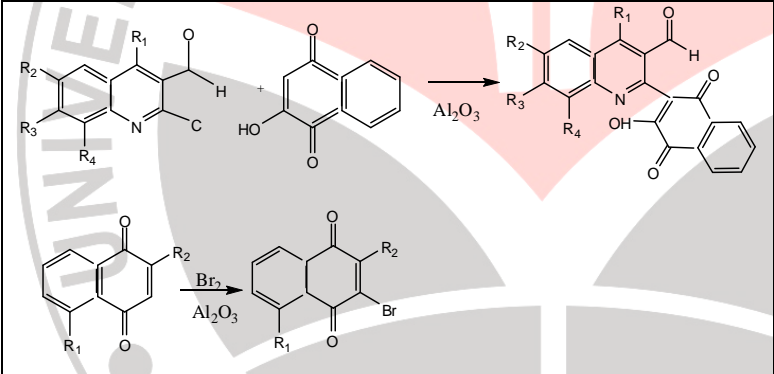
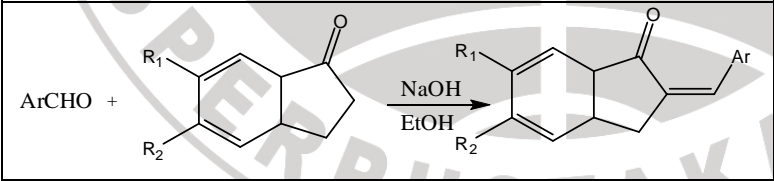
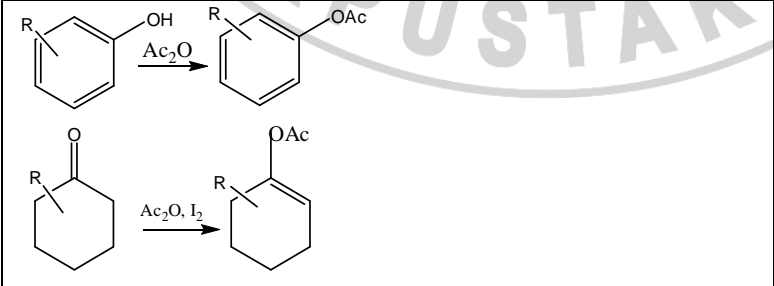
Reaksi bebas pelarut (reaksi dalam keadaan padatan) memiliki beberapa keuntungan seperti mengurangi polusi, mengurangi biaya dalam suatu prosedur, menyederhanakan suatu prosedur, dan menghemat tenaga kerja. Hal ini sangat penting sekali dalam produksi disuatu industri. Selain itu, reaksi bebas pelarut

dapat menghasilkan perubahan bentuk pada suatu produk yang dihasilkan. Produk tersebut dapat dalam bentuk fasa larutan. Hal ini disebabkan adanya orientasi spesifik suatu molekul baik dalam bentuk senyawa tunggal maupun dua atau lebih molekul pereaksi ketika bereaksi dalam bentuk kristalnya. Adanya orientasi dari suatu substrat molekul dalam keadaan kristalnya dapat memberikan kesempatan untuk mendapatkan derajat stereoselektivitas yang tinggi pada suatu produk (Nagendrappa, 2002).

Didalam aplikasi sintesis organik, reaksi dalam keadaan padat atau bebas pelarut telah banyak dilakukan seperti dalam reaksi oksidasi, reduksi, kondensasi aldol, adisi Michael, reaksi penataulangan, reaksi Diels-Alder dan lainnya. Pada Tabel 2.1 menjelaskan beberapa contoh sintesis organik dengan metode gelombang mikro dengan kondisi bebas pelarut

Tabel 2.1. Contoh sintesis organik dengan metode gelombang mikro kondisi bebas pelarut

Contoh reaksi sintesis senyawa organik	Jenis reaksi, % hasil produk
	Oksidasi arena, 70-100%
	Oksidasi 1,2- dibromida, 51-75%
	Oksidasi bromida benzilik menjadi aldehida, 15-92%
	Oksidasi pemutusan subtituen enamin, 11-83%
	Dehidrogenasi pirolidin, 58-96%
	Oksidasi toluen, 51%

Contoh reaksi sintesis senyawa organik	Jenis reaksi, % hasil produk
	<p>N-asilasi, 72-97%</p> <p>N-asilasi, 84%</p> <p>N-alkilasi, adisi Michael, 59 %</p>
	<p>Substitusi nukleofilik senyawa aromatis, 70-82%</p> <p>Brominasi quinon, 80-96%</p>
	<p>Kondesasi Aldol, 85-100%</p>
	<p>Esterifikasi, 92-98%</p> <p>Esterifikasi, 0-90%</p>

Sumber: (Lidstrom, 2001)

2.3. Proses Oksidasi dengan Kalium Permanganat

Proses redoks adalah proses yang melibatkan transfer elektron antara suatu oksidator dengan suatu reduktor. Berbagai macam jenis oksidator digunakan baik oksidator kimiawi seperti Ag (I), Fe (III), Ce (IV), Cr (VI), Mn (VII) maupun oksidator biologis seperti FAD dan NADP. Permanganat merupakan oksidator yang sering digunakan didalam reaksi redoks baik secara anorganik maupun organik. Larutan permanganat yang biasa digunakan dalam skala besar yaitu dalam bentuk garam natrium dan kaliumnya yaitu natrium permanganat dan kalium permanganat.

Ion permanganat memiliki struktur geometri tetrahedral dengan bilangan oksidasi +7. Ion permanganat dalam keadaan medium netral atau sedikit basa akan cenderung stabil dan dapat terdekomposisi oleh cahaya matahari. Bila medium tersebut merupakan suatu basa kuat maka ion permanganat akan terdisproporsionasi atau bereaksi dengan ion hidroksida menjadi Mn (V) (hipomanganat) atau Mn (VI) (manganat).



Larutan permanganat dalam suasana asam akan mengurai menjadi:



Pada Tabel 2.2 menjelaskan beberapa contoh proses oksidasi bebas pelarut dengan permanganat

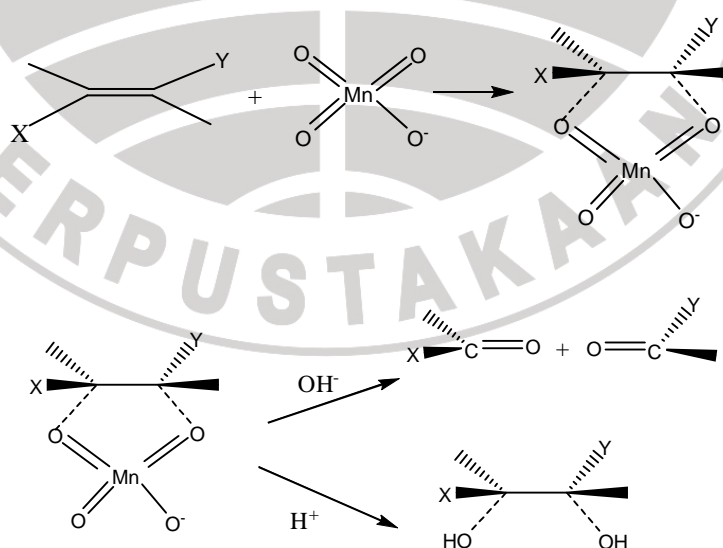
Tabel 2.2. Contoh proses oksidasi dengan permanganat pada kondisi bebas pelarut

No	Pereaksi	Waktu reaksi	Produk (% randemen)
1	Tiofenol	7 menit	Difenil disulfida
2	Butanetiol	15 menit	Dibutil disulfida
3	Siklopentanetiol	15 menit	Disiklopentil disulfida
4	Anilin	5 jam	Azobenzen
5	Dibutil sulfida	5 jam	Dibutil sulfon
6	1-pentanol	4 jam	Pentanal
7	2-sikloheksiletanol	4 jam	2-sikloheksiletanal
8	Sinamil alcohol	8 jam	Sinamaldehyda
9	2-etiltiofen	6 jam	2-asetiltiofen
10	2-oktanol	1,5 jam	2-oktanon

(Shaabani, 2001)

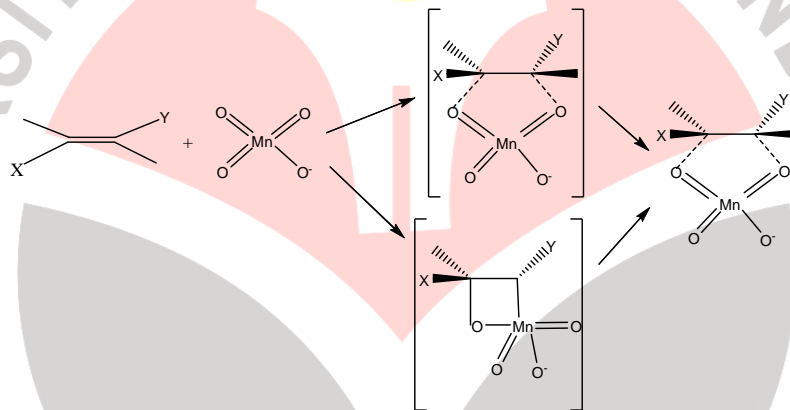
Proses oksidasi dengan permanganat merupakan proses yang ramah lingkungan dan sesuai dengan konsep *green chemistry*. Permanganat dapat di daur ulang dengan cara direduksi menjadi dalam bentuk Mn^{2+} yang kemudian dipisahkan dengan adsorpsi dengan tanah diatomik, *decalite*, atau tanah liat. Selain itu, bila mangan dalam kondisi terlarut maka dapat ditangani dengan menggunakan oksidator seperti ClO_2 , $NaClO$, atau bahkan $KMnO_4$ untuk mengubah ion Mn menjadi MnO_2 yang kemudian dapat dipisahkan pada proses pengolahan air dengan cara mikrofiltrasi atau ultrafiltrasi. Permanganat ini juga dapat berfungsi untuk mendegradasi berbagai macam polutan dan ion logam yang berasal dari industri (Corma, 2002).

Proses oksidasi pada substrat tipe olefin dengan KMnO_4 menghasilkan senyawa dihidroksi atau okso hidroksi pada suasana netral atau basa, dan pada larutan dengan suasana asam akan terjadi pemutusan pada ikatan rangkap (Viski, 1986). Bila proses oksidasi dengan permanganat dalam bentuk larutannya maka akan cepat bereaksi dengan alkena membentuk diol, ketol, atau produk akhir yang telah diputuskan ikatan rangkapnya. Secara umum mekanisme reaksi proses oksidasi alkena dan turunannya dengan permanganat dalam kondisi larutan (ion) atau dalam media organik diperkirakan melalui senyawa transisi berupa senyawa siklik mangan. Mekanisme reaksi ion permanganat (MnO_4^-) dengan alkena menghasilkan senyawa antara yaitu suatu senyawa siklik ester mangan (V) yang akan mengurai menjadi senyawa 1,2-diol atau senyawa karbonil yang tergantung dari kondisi reaksinya. Bila kondisinya asam maka akan terbentuk senyawa diol sedangkan bila kondisinya basa maka akan terbentuk dua senyawa keton. Keseluruhan mekanisme reaksi tersebut secara rinci ditunjukkan pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6. Mekanisme reaksi ion permanganat dengan alkena (Dash, 2009)

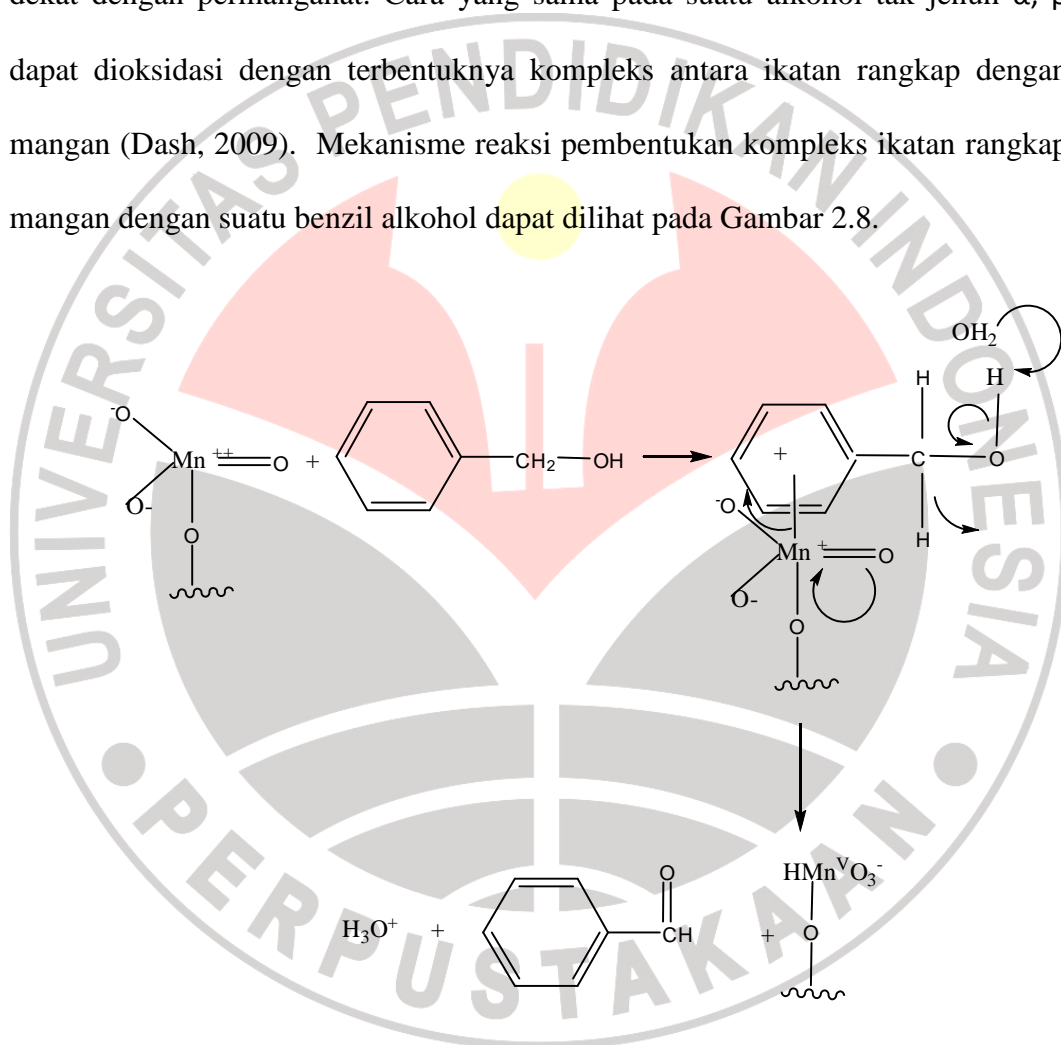
Ada dua teori yang berbeda mengenai pembentukan senyawa antara Mn (V) tersebut yaitu melalui jalur sikloadisi [3+2] dan jalur sikloadisi [2+2]. Pada mekanisme jalur sikloadisi [3+2] (a) terjadi serangan langsung atom oksigen kepada karbon tak jenuh dan menghasilkan keadaan transisi berupa siklik 5. Sedangkan pada mekanisme jalur sikloadisi [2+2] (b) menghasilkan keadaan transisi berupa siklik 4 yang kemudian akan mengalami penataan ulang membentuk senyawa antara Mn (V). Mekanisme reaksi sikloadisi tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7. Mekanisme sikloadisi pembentukan senyawa antara Mn (V)
(Dash, 2009)

Pada kondisi dengan media penunjang, bebas pelarut, dan media yang heterogen maka permanganat di adsorbs pada suatu padatan inert membentuk oksidan heterogen. Ketika permanganat tersebut di reaksi dengan suatu alkena maka beberapa alkena akan resistan terhadap proses oksidasi bahkan dapat berperan sebagai penghambat kecepatan suatu reaksi atau sebagai reduktan. Penggunaan padatan penunjang menjadi sangat populer tergantung karakteristik sifatnya seperti dapat meningkatkan selektifitas dan reaktivitas, dapat dilakukan

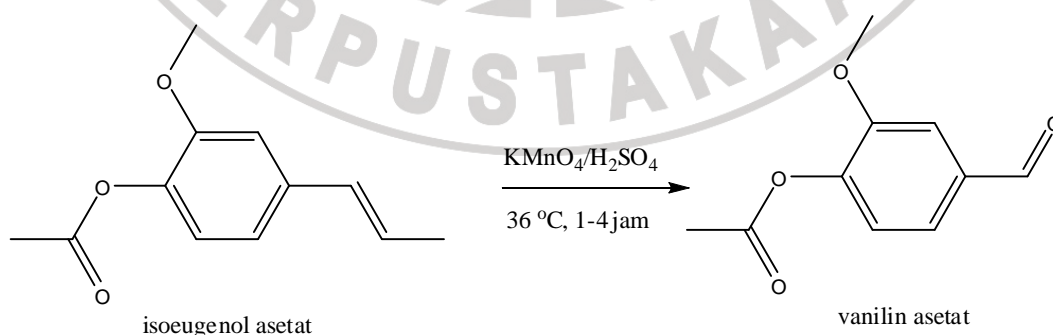
pada kondisi tidak ekstrim, dan sebagainya. Adsorpsi permanganat pada padatan seperti $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ atau alumina hidrat memudahkan reaksi oksidasi alkohol terutama pada alil dan benzil alkohol. Oksidasi suatu benzil alkohol akan mudah terjadi pada kondisi adanya hidrida yang difasilitasi oleh posisi hidrogen α yang dekat dengan permanganat. Cara yang sama pada suatu alkohol tak jenuh α , β dapat dioksidasi dengan terbentuknya kompleks antara ikatan rangkap dengan mangan (Dash, 2009). Mekanisme reaksi pembentukan kompleks ikatan rangkap mangan dengan suatu benzil alkohol dapat dilihat pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8. Mekanisme reaksi pembentukan kompleks ikatan rangkap mangan dengan suatu benzil alkohol

2.4 Konversi isoeugenol asetat menjadi vanilin asetat dengan Metode *Bacht*

Isoeugenol asetat dikonversi menjadi vanilin asetat dengan menggunakan $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ sebagai oksidator sehingga akan mengalami pemutusan pada ikatan rangkap propenil. Penambahan $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ dilakukan secara perlahan-lahan dan ditambahkan asam asetat agar kondisi reaksi lebih asam. Isoeugenol asetat dilarutkan dengan diklorometan dan air, isoeugenol asetat larut dalam diklorometan akan tetapi diklorometan tidak larut di dalam air. KMnO_4 larut dalam air tetapi tidak larut dalam diklorometan. Ditambahkan Tween 80 sebagai surfaktan agar pelarut menjadi homogen sehingga reaksi dapat terjadi. Proses oksidasi ini dilakukan pada suhu $36\text{ }^\circ\text{C}$ selama 1-4 jam. Setelah itu dilakukan penambahan asam oksalat untuk menghilangkan warna larutan dan akan terbentuk dua fasa. Fasa organik kemudian diuapkan dengan dan dilakukan rekristalisasi dengan aquades untuk mendapatkan vanilin murni. Padatan vanilin asetat yang dihasilkan berwarna kuning dikarakterisasi dengan GCMS dan FTIR (Rasasti, 2006). Reaksi konversi isoeugenol asetat menjadi vanilin asetat dapat dilihat pada Gambar 2.9



Gambar 2.9. Reaksi konversi isoeugenol asetat menjadi vanilin asetat

2.5. Karakterisasi Struktur Senyawa Organik

2.5.1. Spektroskopi Ultra Violet (UV)

Cahaya sinar UV mempunyai panjang gelombang sekitar 200-400 nm. Banyaknya energi yang berkaitan dengan cahaya ini adalah 75-150 kkal/mol. Bila dibandingkan dengan energi pada spektroskopi inframerah (2-12 kkal/mol) maka energi ini dapat membuat elektron untuk melompat dari suatu orbital molekul terisi ke orbital yang berenergi tinggi, yaitu orbital molekul kosong. Tidak seperti spektrum inframerah, spektrum sinar UV sangat lebar dan biasanya memperlihatkan beberapa puncak saja. Spektrum sinar UV umumnya digunakan untuk mendeteksi konjugasi. Pada umumnya molekul tanpa ikatan rangkap atau dengan satu ikatan rangkap saja tidak menyerap didaerah sinar tampak-UV. Namun demikian, sistem terkonjugasi akan menyerap sinar tersebut. Semakin banyak sistem terkonjugasi maka semakin panjang panjang gelombang dari serapan maksimumnya

Didalam spektroskopi UV dikenal suatu istilah yaitu kromofor. Kromofor adalah suatu sistem yang mengandung elektron yang bertanggungjawab pada proses absorpsi (Fleming, 1989). Tidak semua gugus fungsi adalah kromofor. Bila pada suatu sistem kromofor terkonjugasi terjadi peningkatan ikatan rangkap maka akan menurunkan ΔE untuk transisi $\pi - \pi^*$. Hal ini akan menyebabkan kromofor tersebut akan menyerap panjang gelombang lebih besar dan jika konjugasinya cukup besar maka kromofor dapat menyerap sinar tampak. Molekul yang

menyerap pada daerah cahaya tampak akan memiliki warna. Jenis-jenis kromofor tidak terkonjugasi sederhana dapat dilihat pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3. Jenis-jenis kromofor tidak terkonjugasi

Kromofor	Transisi	λ maks, nm
Elektron ikatan σ -C-C- dan -C-H-	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	~ 150
Pasangan elektron bebas $\begin{array}{c} \text{:} \\ \text{-O-} \\ \diagdown \\ \text{N-} \\ \diagup \\ \text{:} \\ \text{-S-} \\ \diagdown \\ \text{C=O} \\ \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \\ \text{:} \end{array}$	$n \rightarrow \sigma^*$	~ 185
	$n \rightarrow \sigma^*$	~195
	$n \rightarrow \sigma^*$	~195
	$n \rightarrow \pi$	~300
	$n \rightarrow \sigma^*$	~190
Elektron ikatan π $\text{C}=\text{C}$	$\pi \rightarrow \pi^*$	~190

(Fleming, 1989)

2.5.2 Spektroskopi Inframerah (IR)

Hampir setiap senyawa yang memiliki ikatan kovalen, baik senyawa organik maupun anorganik, akan menyerap berbagai frekuensi radiasi elektromagnetik dalam daerah spektrum infra merah yaitu sekitar 400-800 nm. Seperti halnya dengan tipe penyerapan energi yang lain maka molekul akan tereksitasi ke tingkat energi yang lebih tinggi bila mereka menyerap radiasi infra merah. Penyerapan radiasi inframerah merupakan

proses kuantitasi, hanya frekuensi (energi) tertentu dari radiasi inframerah akan diserap oleh molekul. Penyerapan radiasi inframerah sesuai dengan perubahan energi yang memiliki orde dari 2 hingga 10 kkal/mol.

Radiasi dalam kisaran energi ini sesuai dengan kisaran frekuensi vibrasi rentangan (*stretching*) dan vibrasi bengkokan (*bending*) dari ikatan kovalen dalam kebanyakan molekul. Di dalam proses penyerapan maka energi yang diserap akan menaikkan amplitudo gerakan vibrasi ikatan dalam molekul. Namun demikian, perlu dicatat, bahwa tidak semua ikatan dalam molekul dapat menyerap energi inframerah, meskipun frekuensi radiasi tetap sesuai dengan gerakan ikatan. Hanya ikatan yang mempunyai momen dipol yang dapat menyerap radiasi inframerah.

Dikarenakan setiap tipe ikatan yang berbeda mempunyai sifat frekuensi vibrasi yang berbeda, dan karena tipe ikatan yang sama dalam dua senyawa berbeda terletak dalam lingkungan yang sedikit berbeda, maka tidak ada dua molekul yang berbeda strukturnya akan mempunyai bentuk serapan inframerah yang tepat sama. Dengan membandingkan spektra inframerah dari dua senyawa yang diperkirakan identik maka seseorang dapat menyatakan apakah kedua senyawa tersebut identik atau tidak. Pelacakan tersebut dikenal dengan bentuk “sidik jari” dari dua spektrum inframerah. Jika puncak spektrum inframerah kedua senyawa tersebut tepat sama maka dalam banyak hal senyawa tersebut adalah identik (Sastrohamidjojo, 1992). Senyawa-senyawa tersebut dapat diukur baik dalam keadaan fasa gas, cair, ataupun padat, (Fleming, 1989).

Kegunaan yang lebih penting dari spektrum inframerah adalah memberikan keterangan tentang molekul. Serapan setiap tipe ikatan hanya diperoleh dalam bagian-bagian kecil tertentu dari daerah vibrasi inframerah. Kisaran serapan yang kecil dapat digunakan untuk menentukan setiap tipe ikatan (Sastrohamidjojo, 1992).

2.5.3 Spektroskopi *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR)

Jenis spektroskopi yang telah membawa dampak besar terhadap penentuan struktur senyawa organik ialah spektroskopi resonansi magnetik inti (NMR, *Nuclear Magnetic Resonance*). Pada prinsipnya setiap unsur memiliki inti. Inti tertentu menunjukkan perilaku seolah-olah mereka berputar (spin). Setiap inti memiliki muatan, oleh karena itu maka perputaran yang dilakukan oleh suatu inti dapat menimbulkan medan magnetik sehingga inti diibaratkan seperti sebuah magnet berukuran sangat kecil.

Bila inti dengan spin diletakkan diantara kutub-kutub magnet yang sangat kuat, inti akan mensejajarkan dengan medan magnetiknya atau melawan medan magnet tersebut. Inti yang sejajar dengan medan magnet terpasang tersebut mempunyai energi sedikit lebih rendah dibandingkan dengan yang arahnya melawan medan magnet. Dengan menerapkan energi dalam kisaran frekuensi radio, kita dapat mengeksitasi inti pada keadaan spin berenergi rendah ke keadaan spin berenergi lebih tinggi sehingga dapat dikatakan bahwa spinnya “membalik”.

Inti yang paling penting untuk penentuan struktur organik adalah ^1H (hydrogen) dan ^{13}C , yaitu isotop nonradioaktif yang stabil dari karbon biasa. Meskipun ^{12}C dan ^{16}O sangat banyak terdapat di dalam senyawa organik akan tetapi unsur-unsur tersebut tidak memiliki spin sehingga tidak memberikan spektrum NMR (Aisyah, 2008).

Pada spektroskopi NMR dikenal suatu istilah yang dinamakan geseran kimia (*chemichal shift*). Setiap unsur (^1H dan ^{13}C), bila terikat pada unsur lain yang dapat membentuk suatu gugus fungsi, memiliki geseran kimia yang berbeda satu sama lain bila dikenakan suatu medan magnetik. Adanya perbedaan geseran kimia inilah yang digunakan sebagai dasar untuk menentukan struktur suatu senyawa organik.

2.5.4. Spektroskopi *Gas Chromatography-Mass Spectra* (GC-MS)

Spektroskopi massa berbeda dengan jenis spektroskopi lainnya, karena spektroskopi ini tidak bergantung kepada transisi diantara keadaan energi. Di dalam hal ini, spektrometer massa mengkonversi suatu molekul menjadi suatu ion, memilahnya berdasarkan nisbah massa terhadap muatan (m/z), dan menetapkan jumlah relatif dari setiap ion yang ada.

Suatu sampel dari zat dimasukkan kedalam bilik dengan kondisi vakum tinggi. Ditempat ini sampel diuapkan dan terus menerus ditembak dengan elektron berenergi tinggi sehingga mengakibatkan keluarnya elektron yang dimiliki suatu molekul M yang menghasilkan suatu radikal kation yang disebut ion molekular atau ion induk M^+ . Berkas ion induk ini

kemudian melewati celah diantara kutub-kutub magnet yang sangat kuat, yang membiaskan berkas tersebut. Besarnya pembiasan bergantung pada massa ion. Dikarenakan M^+ memiliki massa yang pada dasarnya identik dengan massa molekul M (massa elektron yang dikeluarkan sangat kecil dibandingkan massa molekul sisanya), maka spektrofotometer massa dapat digunakan untuk menentukan bobot suatu molekul.

Jika energi yang ditembakkan cukup tinggi, tidak hanya ion induk saja yang akan teramati melainkan juga sejumlah fragmen yang disebut ion anak. Artinya, ion molekular asli pecah menjadi sejumlah fragmen yang lebih kecil, beberapa diantaranya mengion dan terpilah berdasarkan m/z oleh spektrofotometer. Contohnya, puncak tinggi dalam spektrum massa dari methanol ialah puncak M^+-1 pada $m/z = 31$. Puncak ini muncul karena lepasnya satu atom hidrogen dari ion molekular menghasilkan formaldehida yang terprotonasi yaitu suatu karbokation yang terstabilkan oleh resonansi. Oleh karena itu, suatu spektrum massa terdiri atas sederet sinyal dengan beragam intensitas pada nisbah m/z yang berbeda. Deretan sinyal tersebut memberikan suatu informasi tentang struktur molekul. Didalam praktiknya, biasanya spektrofotometer ini digabungkan dengan alat *Gas Chromatography* (GC) sehingga dikenal dengan istilah GCMS (*Gas Chromatography Mass Spectroscopy*) yang prinsip kerjanya merupakan gabungan dari prinsip kerja pada alat GC dan MS (Aisyah, 2008).