

BAB 4

SPEKTROSKOPI INFRA RED

Oleh: Imelda Fajriati, M.Si

SPEKTROSKOPI INFRAMERAH

- **PENGANTAR**

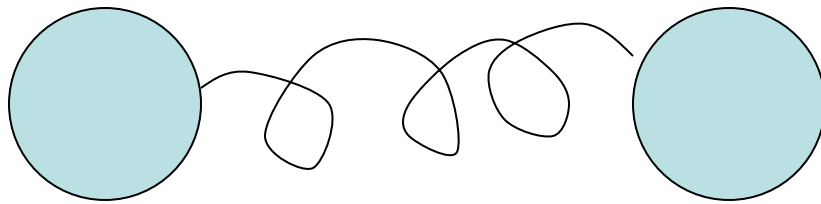
Radiasi inframerah (IR) ditemukan oleh *Sir William Herschel* pada tahun 1800. Radiasi inframerah terletak pada daerah panjang gelombang (*wavelength*): 0,78 - 1000 mm atau bilangan gelombang (*wavenumber*): 12.800 - 10 cm^{-1} . Sinar inframerah biasanya dibedakan menjadi: IR dekat (*Near IR*), IR tengah (*middle IR*) dan IR jauh (*far IR*). Secara lengkap pembagian sinar IR disajikan pada Tabel V.1. Penggolongan tersebut didasarkan pada kedekatannya dengan radiasi tampak

- Pemanfaatan radiasi IR untuk analisis kimia diperuntukkan pada awalnya untuk analisis polutan atmosfer pada daerah industri dan untuk analisis hidrokarbon C4 pada industri karet. Sekarang metode spektroskopi IR lebih banyak dipakai untuk identifikasi senyawa-senyawa organik khususnya gugus fungsional.

Spektrum IR adalah Jumlah radiasi IR yang diteruskan melalui cuplikan sebagai fungsi frekuensi (panjang gelombang) radiasi

Region	Wavelength range (mm)	Wavenumber range (cm⁻¹)
Near	0.78 - 2.5	12800 – 4000
Middle	2.5 – 50	4000 – 200
Far	50 -1000	200 - 10

Atom-atom dalam molekul tidak diam, tetapi bervibrasi (bergetar). Ikatan kimia antara dua atom ibarat dua bola yang dihubungkan oleh suatu pegas:

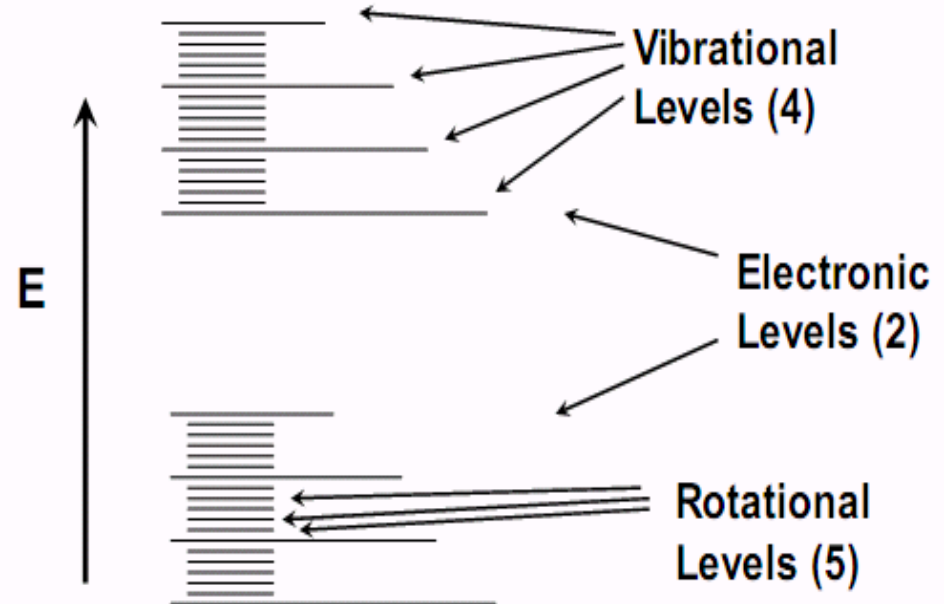


- **Bila radiasi IR dilewat pada sebuah cuplikan, maka molekul-molekulnya dapat menyerap dan terjadilah transisi diantara tingkat vibrasi dasar (groundstate) ke tingkat vibrasi tereksitasi (excited state)**
- **Contoh: ikatan C - H yang bervibrasi 90 trilliun kali dalam satu detik harus menyerap radiasi IR pada frekuensi tersebut ($9,0 \times 10^{13}$ Hz, 3000cm^{-1}).**

Vibrasi Molekul

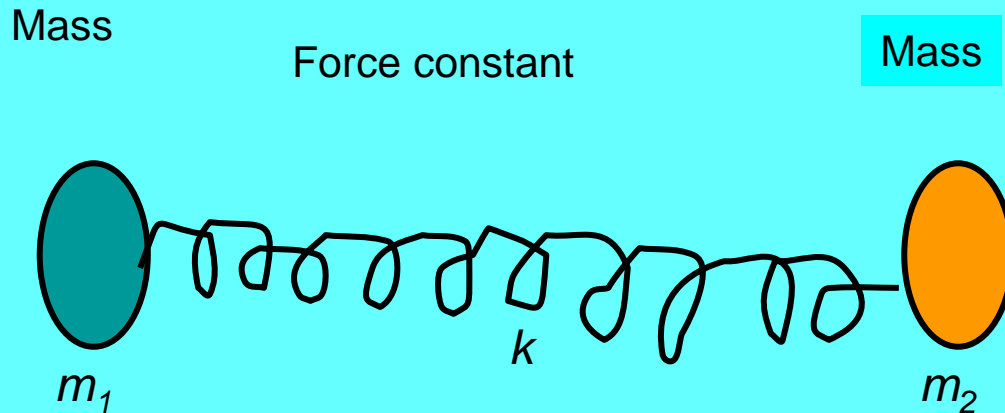
- Penyerapan radiasi IR menyebabkan perubahan tingkat energi vibrasi: (berlaku untuk molekul yang mempunyai *momen dipole*)

Simplified Energy Level Diagram



Konsep dasar vibrasi atom

- Untuk memahami konsep dasar tentang spectra vibrasi akan ditinjau ikatan kovalen sederhana dari dua atom sebagai suatu pegas/per yang menghubungkan 2 atom dengan massa m_1 dan m_2 . Kekuatan tarik pegas dinyatakan sebagai konstanta gaya, k .



Gb. Penggambaran 2 atom yang berikatan sebagai bola dan pegas yang bergetar searah dengan ikatan/pegas

Jika system tersebut digetarkan (dengan ditarik searah ikatan kemudian dilepas), maka frekuensi (ν) vibrasi yang terjadi dapat diterangkan dengan Hukum Hooke tentang getaran harmonic sederhana:

$$\nu = 1/2\pi (k/\mu)^{1/2} \quad (1)$$

di mana μ adalah massa tereduksi kedua atom yang didefinisikan dengan persamaan berikut:

$$1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2 \quad (2)$$

atau,

$$\mu = (m_1 m_2)/(m_1 + m_2) \quad (3)$$

μ dinyatakan dalam satuan massa atom, sehingga dikalikan faktor 1 sma : $1,67 \cdot 10^{-24}$

menurut teori kuantum vibrasi molekul tidak boleh terjadi dengan frekuensi yang sembarang dan energinya harus tertentu sesuai dengan bilangan kuantumnya (E_v):

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) h\nu \quad (4)$$

Di mana $v = 0, 1, 2, 3, \dots$, dst dan h adalah konstanta Planck. Sebagai contoh jika suatu molekul mengalami transisi energi vibrasi dari level terendah *ground state* ($v = 0$) ke transisi tingkat pertama ($v = 1$) dengan cara menyerap radiasi IR, maka frekuensi radiasi untuk transisi tersebut menurut prinsip Bohr adalah

$$h\nu = E_1 - E_0 \quad (5)$$

dari persamaan (4) diperoleh $E_0 = \frac{1}{2} h\nu$ dan $E_1 = \frac{3}{2} h\nu$, dengan demikian,

$$(E_1 - E_0)/h = \nu \quad (6)$$

Frekuensi Vibrasi

- Jika ikatan antara pasangan atom ibarat pegas, berdasar hukum Hook :

$$V_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}}$$

k = tetapan gaya untuk ikatan kimia,
 m_1 dan m_2 = massa dari atom-atom

Berdasarkan tinjauan secara mekanika kuantum, maka energi vibrasi itu adalah “quantisized”. Sehingga energi potensial molekul yang bervibrasi:

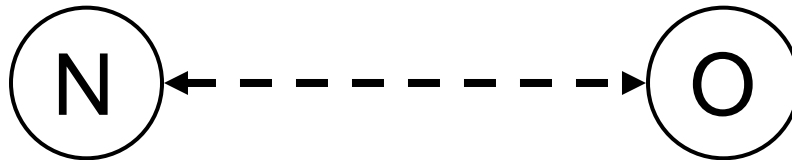
$$E = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{u}}$$

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) h V_m$$

Jadi energi vibrasi molekul hanya dapat memiliki nilai-nilai tertentu saja.

Beberapa hal penting:

- Absorpsi terhadap radiasi inframerah dapat menyebabkan eksitasi molekul ke tingkat energi vibrasi yang lebih tinggi dan besarnya absorpsi adalah terkuantitasi.
- Proses absorpsi (spektra IR) hanya dapat terjadi apabila terdapat perubahan baik nilai maupun arah dari momen dwikutub ikatan.



Oksigen memiliki keelektronegatifan sehingga $N \rightarrow$ merupakan molekul yang dipole. Jadi muatan (+) dan (-) terpisah

- Dengan cara yang sama transisi energi vibrasi juga dapat terjadi dari tingkat energi terendah ($v = 0$) ke tingkat energi kedua ($v = 2$) dengan frekuensi sebesar $2n$. Sebagai perbandingan dalam bahasa musik dikenal istilah:

n = frekuensi vibrasi dasar, sedangkan

$2n$ = frekuensi *overtone*

- **Contoh kasus**

Evaluasi frekuensi vibrasi untuk ikatan O-H menggunakan persamaan Hooke!

Menurut persamaan, maka

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{2} p (k/m)^{1/2} ; k = 7,7 \times 10^5 \\ &= \frac{1}{2} p (7,7 \times 10^5) / (0,941 \times 1,67 \cdot 10^{-24}); 1 \text{ sma} = 1,67 \cdot 10^{-24} \\ &= 1,11 \times 10^{14} \text{ Hz} \end{aligned}$$

atau

**$n = n/c$; c : kecepatan cahaya = $3,0 \times 10^{10} \text{ cm/detik}$
sehingga**

$$n = (1,11 \cdot 10^{14} / 3,0 \times 10^{10}) (\text{Hz}/(\text{cm/detik})) = 3700 \text{ cm}^{-1}$$

Jadi menurut Hukum Hooke ikatan O-H akan bervibrasi dengan frekuensi $1,11 \times 10^{14}$ getaran/detik, sehingga untuk transisi energi vibrasi diperlukan radiasi elektromagnetik dengan frekuensi $1,11 \times 10^{14}$ getaran/detik atau radiasi inframerah dengan bilangan gelombang 3700 cm^{-1} .

Hasil eksperimen menunjukkan bahwa spektra vibrasi O-H alkohol teramati dengan absorpsi yang kuat dan karakteristik pada $\pm 3600 \text{ cm}^{-1}$. Perbedaan ini terjadi OH alkohol tidak bebas tetapi terikat oleh gugus/atom lain.

- Dengan cara yang sama kita dapat menghitung frekuensi vibrasi C-C, C=C, C≡C dan akan diperoleh frekuensi vibrasi masing-masing:

C-C = $3,5 \times 10^{13}$ Hz atau bilangan gelombang = 1100 cm^{-1}

C=C = $4,9 \times 10^{13}$ Hz atau bilangan gelombang = 1640 cm^{-1}

C≡C = Hz atau bilangan gelombang = 2100 cm^{-1}

Terlihat dengan jelas bahwa IR spektroskopi dapat mengidentifikasi kombinasi dua atom yang sama yang terikat dengan kekuatan ikatan berbeda yaitu ikatan tunggal, ikatan rangkap dua dan ikatan rangkap tiga.

Konstanta kekuatan beberapa ikatan diatomik dan massa tereduksinya

Pasangan atom	Konstanta kekuatan (k)	Massa tereduksi (m)
C – C	$4,5 \times 10^5$	6
C = C	$9,6 \times 10^5$	6
C ≡ C	$15,6 \times 10^5$	6
C – O	$5,0 \times 10^5$	6,85
C = O	$12,1 \times 10^5$	6,85
C – H	$5,1 \times 10^5$	0,923
O – H	$7,7 \times 10^5$	0,941
C – N	$5,8 \times 10^5$	6,46
N – H	$6,4 \times 10^5$	0,933
C ≡ N	$17,7 \times 10^5$	6,46

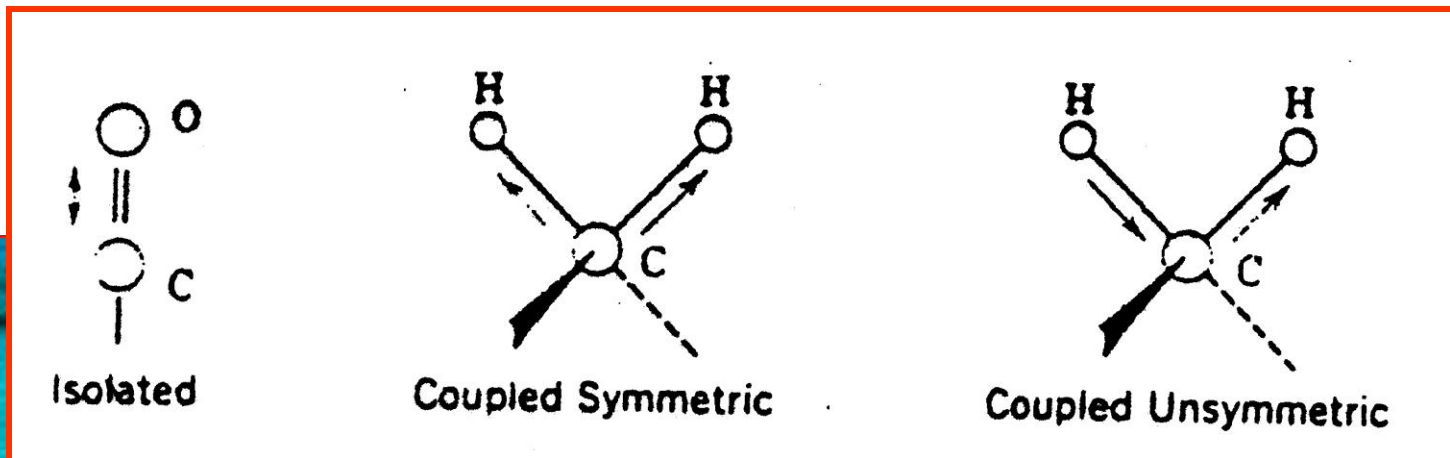


JENIS-JENIS VIBRASI IKATAN DALAM MOLEKUL

- **Vibrasi rentangan (*stretching*):** adalah vibrasi di mana 2 atom yang terikat berosilasi secara terus menerus, jarak ikat antara kedua atom tersebut terus berubah, tetapi sudut ikat/ sumbu ikatnya tidak berubah. Pada umumnya vibrasi *stretching* memerlukan energi yang lebih tinggi dan dinyatakan dengan simbol ν , n , diikuti dengan gugus kimia yang mengalami vibrasi (ditulis dalam tanda kurung)

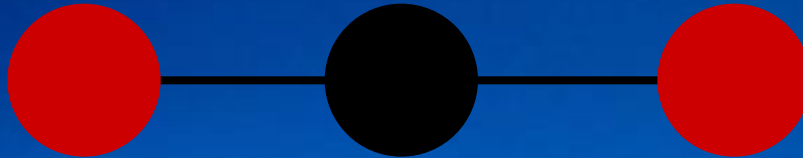
Misalnya $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1.600 \text{ cm}^{-1}$: vibrasi *stretching* dasar dari gugus karbonil teramati pada bilangan gelombang 1.600 cm^{-1} .

Vibrasi *stretching* dibagi menjadi 2 yaitu *stretching* terisolasi (misal ikatan O-H) dan *stretching* berpasangan (misal gugus metilen). Untuk *stretching* berpasangan dibedakan lagi menjadi berpasangan simetris dan non-simetris sebagaimana diilustrasikan pada Gambar V.3



Vibrational changes of CO₂

Asymmetric stretch

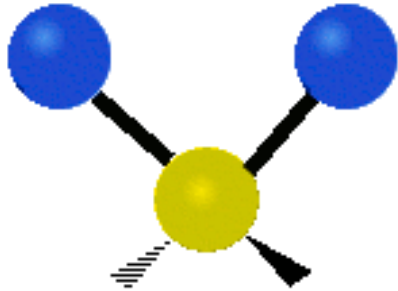


Symmetric stretch

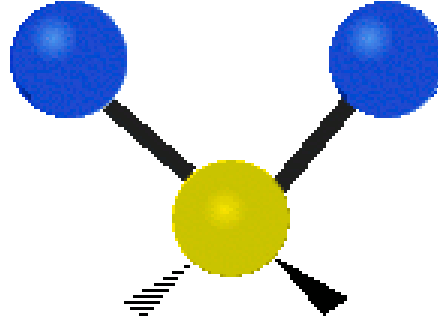


bending

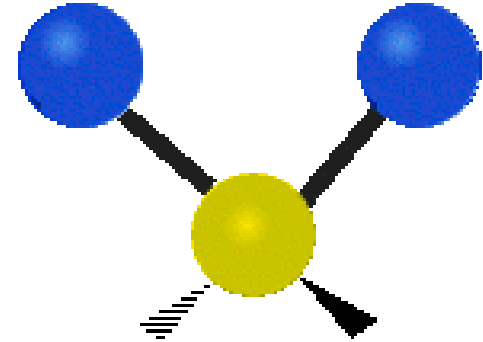




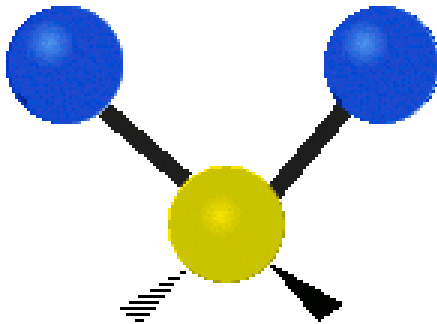
Simetric



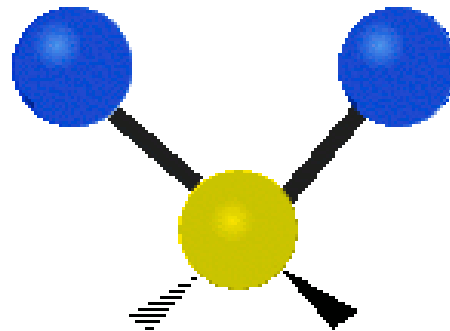
Scissoring



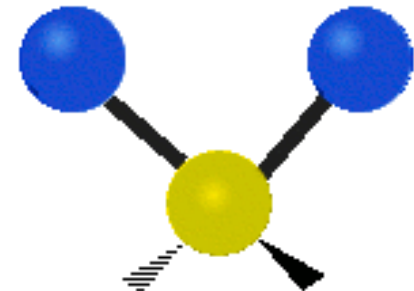
Wagging



**Asimetric
streching**



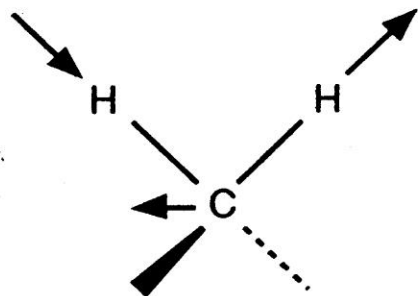
Rocking



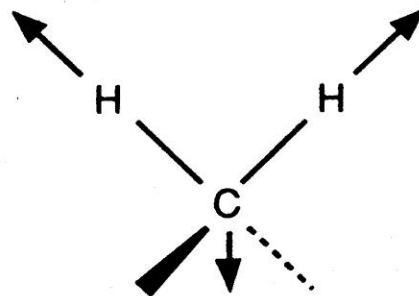
Twisting

- **Vibrasi Bengkokan (*Bending*)**: dicirikan oleh perubahan sudut ikat yang terus menerus diantara dua ikatan, misalnya vibrasi bending gugus -C-H aromatis. Vibrasi C-H aromatis yang terjadi pada bidang gugus fenil (cincin benzene) diberi simbol delta, $\delta(\text{C-H})$ (in the plane), sedangkan yang terjadi ke luar bidang (out of plane) cincin benzene diberi simbol gamma, $\gamma(\text{C-H})$. Penamaan ini juga berlaku untuk C-H alkena dan yang lain.
- **Vibrasi *Wagging***: terjadi apabila suatu unit non-linear yang terdiri dari tiga atoms berosilasi ke depan dan belakang ke luar bidang setimbang yang dibentuk oleh ketiga atom dan dua ikatan atom-atom tersebut (lihat Gambar IV.4). Vibrasi ini diberi symbol omega, $\omega(\text{H-C-H})$
- **Vibrasi *Rocking***: terjadi apabila suatu unit seperti diuraikan pada No.3 berosilasi ke kiri dan ke kanan dalam bidang setimbang yang dibentuk oleh ketiga atom dan dua ikatan atom-atom tersebut. Vibrasi ini diberi symbol rho, $\rho(\text{H-C-H})$.
- **Vibrasi *Twisting***: terjadi apabila suatu unit seperti diuraikan pada No.3 berotasi sepanjang ikatan yang menghubungkan unit atom tersebut dengan sisa molekul. Vibrasi ini diberi simbol tau, $\tau(\text{H-C-H})$.
- **Vibrasi *Scissoring***: terjadi apabila dua atom yang terikat pada satu atom yang sama bergerak saling menjauh dan medekat . Vibrasi ini diberi simbol $\sigma(\text{H-C-H})$.

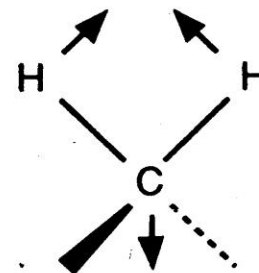
Jenis-jenis vibrasi ikatan



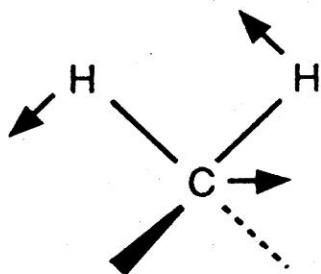
Asymmetrical stretching



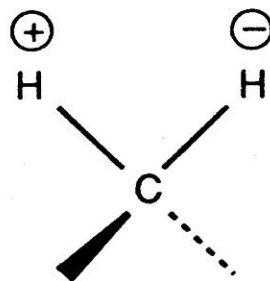
Symmetrical stretching



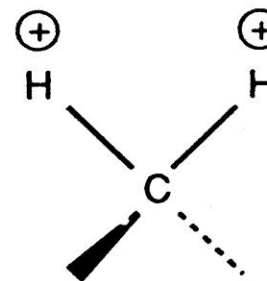
Bending or scissoring



Rocking or in plane bending



Twisting or out-of-plane bending



Wagging or out-of-plane bending

⊕ and ⊖ mean here a movement out of and into the plane of the paper respectively

Regions in the IR spectrum where typical absorptions occur

Absorption range/cm ⁻¹	Bonds responsible	Examples
4000 – 2500	Single bonds to hydrogen	O-H, C-H, N-H,
2500 – 2000	Triple bonds	C≡C, C≡N, N≡N
2000 – 1500	Double bonds	C=C, C=O
Below 1500 (fingerprint region)	Various (not used to ID functional groups)	C-O, C-X (halogen)

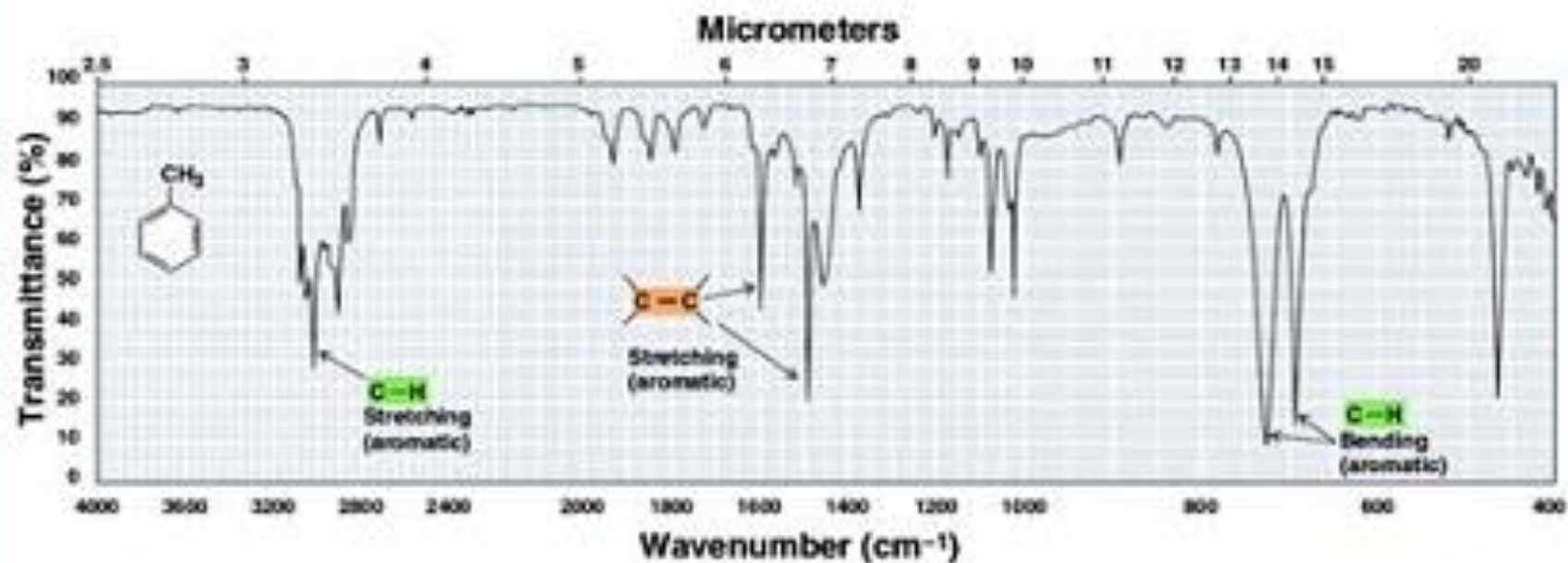
Label these regions on the previous two examples; sketch the structures and link them to the main signals. Do this for the following examples, too.

besaran untuk mengukur frekwensi yang ada pada sumbu horizontal spektrum adalah *bilangan gelombang*, yang didefinisikan sebagai berikut:

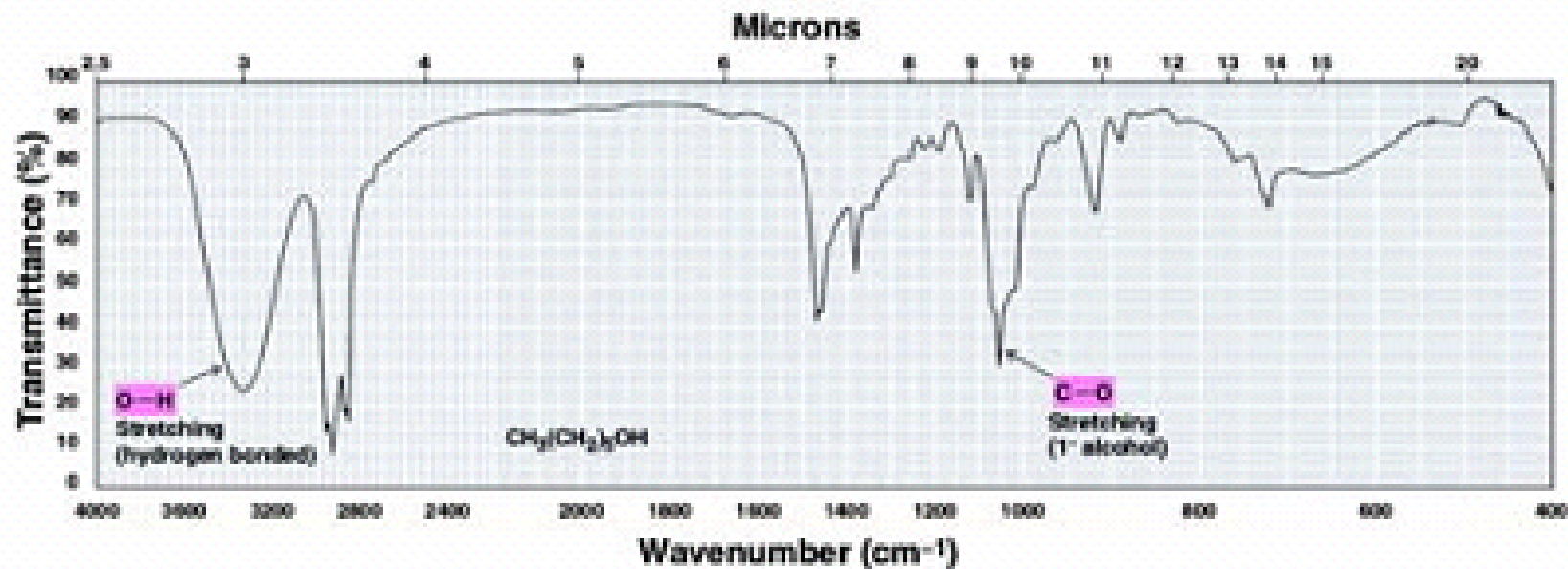
$$\text{wavenumber} = \frac{1}{\text{wavelength in cm}} \text{ cm}^{-1}$$

$$\rightarrow \nabla = 1/\lambda$$

- Energy in molecules is quantised.
- In i.r., molecules are exposed to radiation between $10^{14}\text{Hz} - 10^{13}\text{Hz}$ (wavelengths $2.5\mu\text{m} - 15 \mu\text{m}$).
Remember: $c = \lambda v$
- Bonds vibrate and stretch (pull apart then push together again) as they absorb energy.



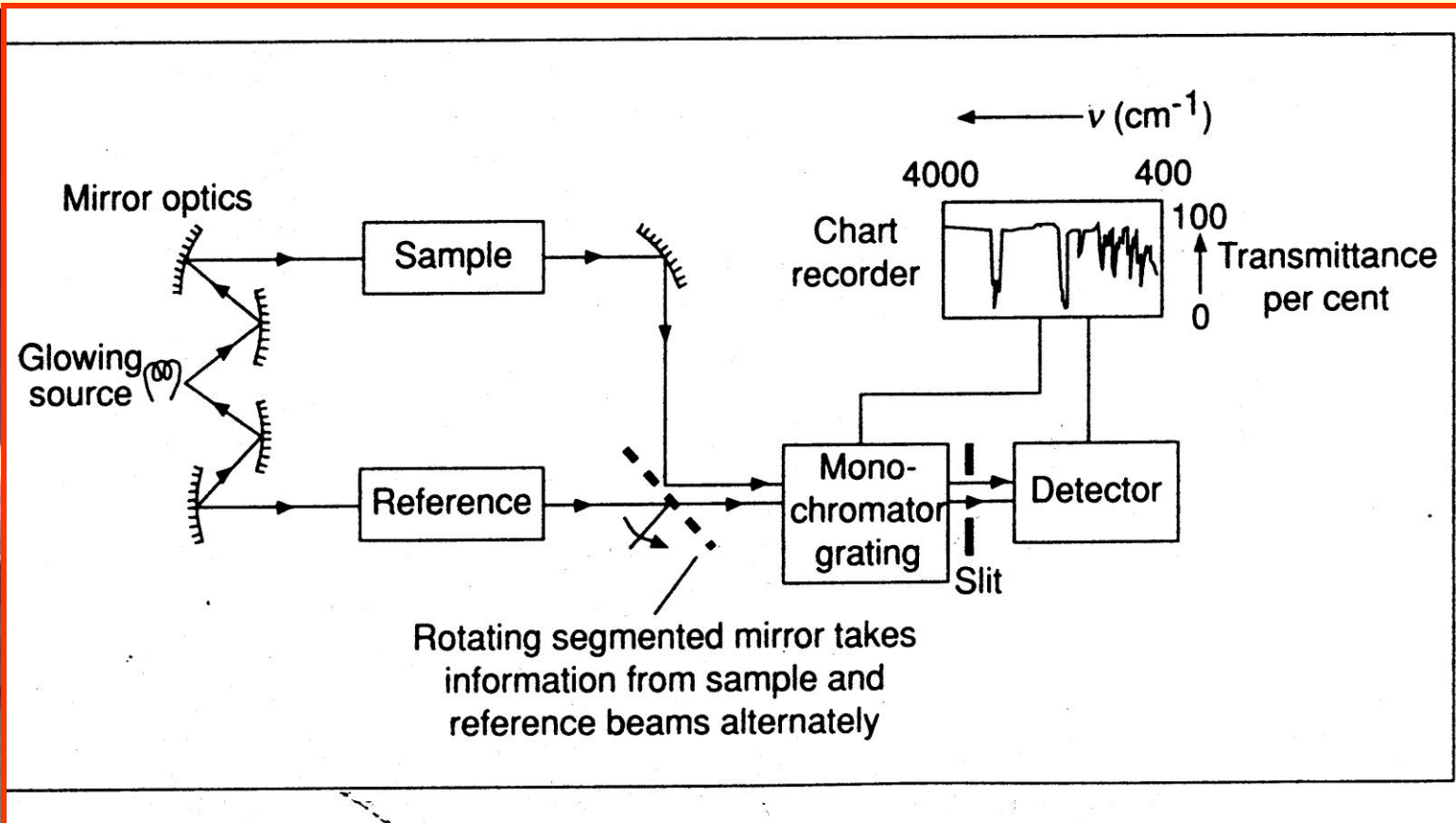
Hydrocarbon	Vibration	Frequency (cm^{-1})	Intensity
Alkane			
C—H	Stretching	2850–3000	Medium
CH ₂	Bending	1450	Medium
CH ₃	Bending	1375 and 1450	Weak to medium
C—C	(Not useful for interpretation—too many bands)		
Alkene			
C—H	Stretching	3000–3100	Weak to medium
C=C	Stretching	1600–1680	Weak to medium
Alkyne			
C—H	Stretching	3300	Medium to strong
C≡C	Stretching	2100–2250	Weak



Bond	Frequency (cm ⁻¹)	Intensity
O—H (free)	3600–3650	Weak
O—H (hydrogen bonded)	3200–3500	Medium, broad
C—O	1000–1250	Medium

INSTRUMENTASI SPEKTROMETER IR

- Pada dasarnya instrumentasi IR tidak jauh berbeda dengan instrumentasi spektrofotometer UV-visible. Peralatan spektrometer IR biasanya mempunyai dua berkas sinar (*double beam*) yang masing-masing melewati sel/ bahan sample dan sel/bahan referensi. Secara lengkap skema bagian-bagian instrumentasi spectrometer IR diberikan pada Gambar V.5.



PREPARASI SAMPEL UNTUK PENGUKURAN SPEKTRA IR

Untuk pengambilan spectra IR jumlah sample yang diperlukan antara 1-5 mg, sedangkan bentuk sample dapat berupa padatan, cairan atau dalam bentuk gas.

Sampel Dalam Bentuk Padatan

(1) *Spektra diambil dalam bentuk padatan*

- Ukuran partikel padatan harus lebih kecil dari panjang gelombang radiasi IR (1 mm), kalau tidak akan terjadi *scattering* pada sinar yang masuk sehingga spectra IR yang dihasilkan tidak mulus.
- Partikel padatan harus berada dalam medium dengan indeks bias yang seragam. Biasanya dibuat suspensi dalam “*Nujol*” (sejenis paraffin) sehingga diperoleh “*Mull*”. Mull yang diperoleh kemudian dilekatkan diantara 2 buah plat NaCl sehingga diperoleh “*thin film*”.
- Metode yang lebih umum adalah pembuatan suspensi padatan dengan KBr. Kemudian suspensi yang diperoleh di-press/ditekan dengan alat tertentu sampai didapatkan pellet (disc) KBr.

(2) *Spektra diambil dalam bentuk larutan*

- Sample padatan dilarutkan dalam pelarut yang sesuai kemudian spectra dari larutan diukur dalam sel dengan ketebalan sel 0,1 – 0,5 mm.
- Pemilihan pelarut disesuaikan dengan daerah bilangan gelombang yang akan diambil spektranya:
Missal: CCl_4 bebas spektra IR pada daerah $4000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$
 CS_2 bebas spektra IR pada daerah $1300 - 660 \text{ cm}^{-1}$
- Untuk spektrometer IR *double beam* biasanya absorpsi dari pelarut dapat dihilangkan dengan *scanning baseline* atau *autozero*.

PEMBAGIAN DAERAH SPEKTRA IR

- ***Daerah frekuensi gugus fungsional***

Terletak pada daerah radiasi $4000 - 1400 \text{ cm}^{-1}$. Pita-pita absorpsi pada daerah ini utamanya disebabkan oleh vibrasi dua atom, sedangkan frekuensinya karakteristik terhadap massa atom yang berikatan dan konstanta gaya ikatan.

- ***Daerah Fingerprint***

Yaitu daerah yang terletak pada $1400 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Pita-pita absorpsi pada daerah ini berhubungan dengan vibrasi molekul secara keseluruhan. Setiap atom dalam molekul akan saling mempengaruhi sehingga dihasilkan pita-pita absorpsi yang khas untuk setiap molekul. Oleh karena itu, pita-pita pada daerah ini dapat dijadikan sarana identifikasi molekul yang tak terbantahkan.

Catatan: Seri senyawa homolog seperti asam lemak rantai panjang biasanya mempunyai pita absorpsi yang hampir identik sehingga susah identifikasinya.