

Analisis Spektroskopi Senyawa Organik
KIMIA
WORKSHOP SMA SUTOMO MEDAN
By: Wardaya College
Oktober 2026

Part I

Definisi

Cara atau metode penentuan gugus fungsi organik yang terdapat dalam senyawa yang belum diketahui melalui metode modern, yaitu penggunaan instrumentasi spektroskopi massa (MS), spektroskopi infra-merah (IR), dan NMR (NMR hidrogen dan NMR karbon).

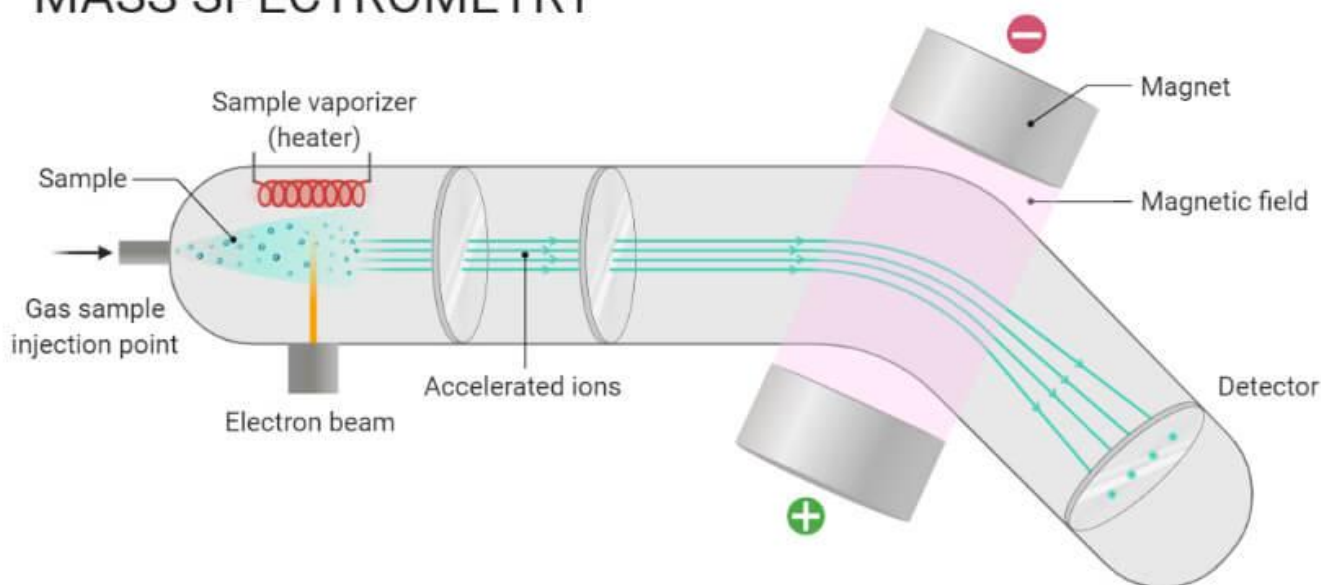
Part II

Identifikasi Gugus Fungsi Organik

1. Spektroskopi Massa (*Mass Spectroscopy/MS*) :

Spektroskopi massa adalah metode yang menggunakan instrumentasi untuk menyeleksi molekul-molekul gas bermuatan berdasarkan massanya. Prinsip kerja MS adalah membombardir molekul dengan elektron berenergi tinggi untuk menghasilkan ion positif, menghasilkan spektrum yang dapat terbaca melalui rasio massa terhadap muatan (m/z) yang memiliki intensitas yang berbeda berdasarkan kelimpahannya.

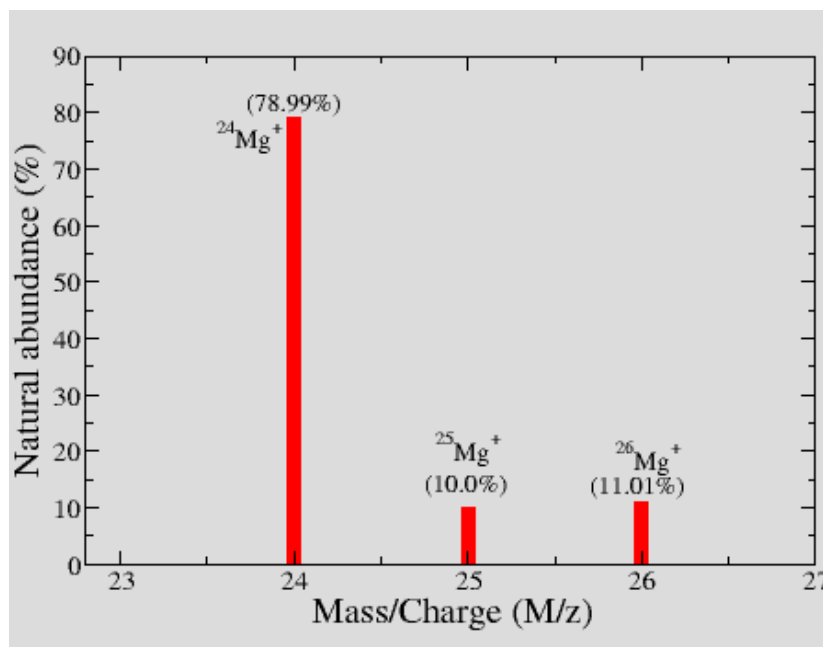
MASS SPECTROMETRY



Spektroskopi massa memiliki fungsi antara lain:

- a) Menghitung massa atom relatif dari beberapa isotop dengan kelimpahannya masing-masing.

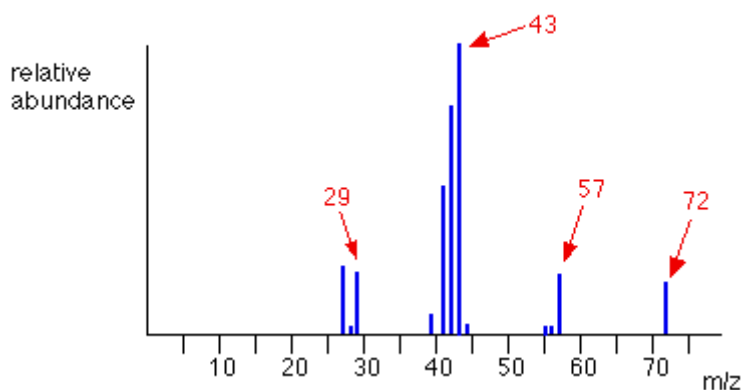
Setiap isotop dari sebuah atom memiliki kelimpahan masing-masing. Spektroskopi MS dapat membantu untuk menghitung massa atom relatif dari masing-masing isotop ini berdasarkan spektrum yang ditunjukkan.

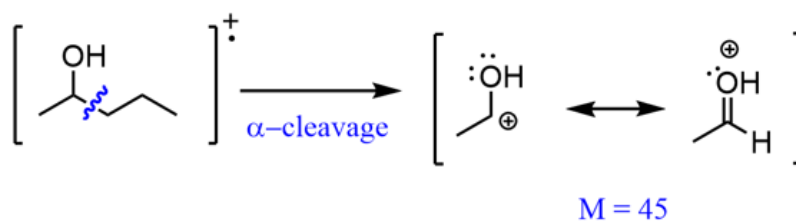
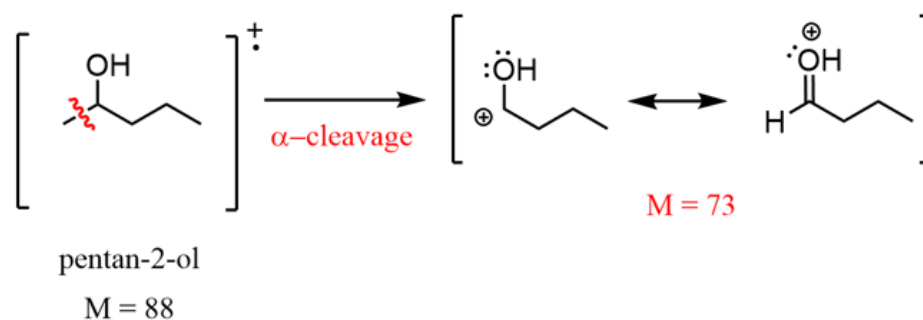
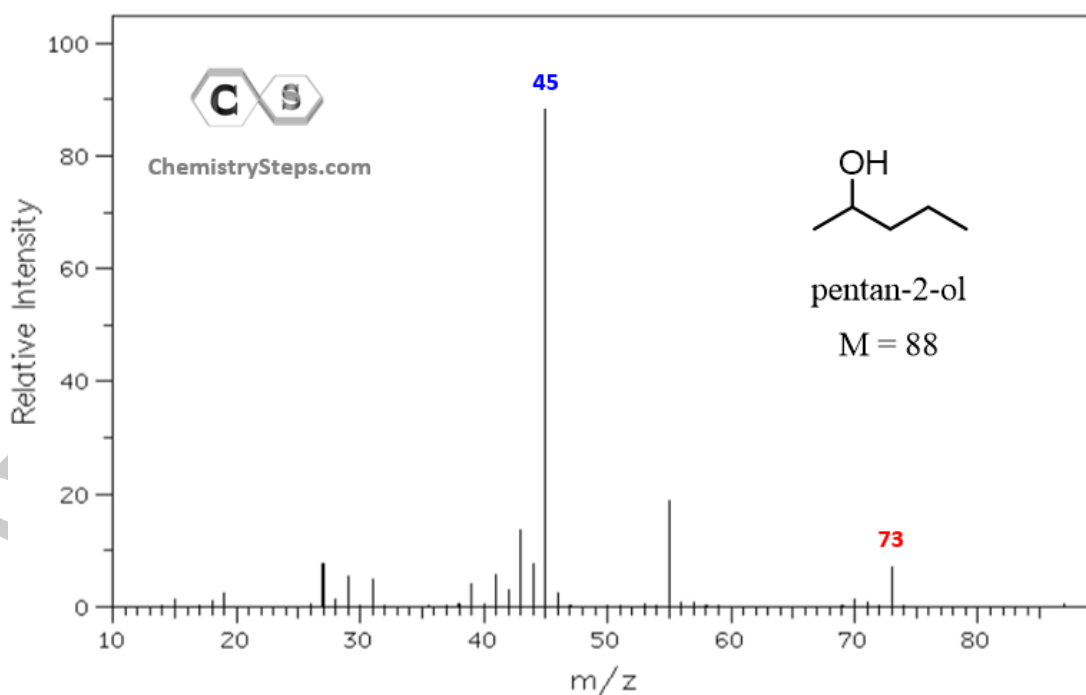
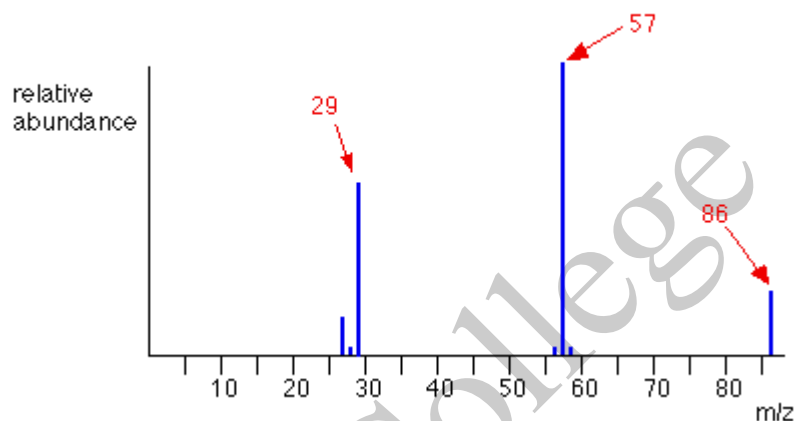


- b) Menganalisis secara kualitatif struktur senyawa organik berdasarkan pola fragmentasi.

Pada molekul senyawa organik yang kompleks, proses pengionan dapat mengakibatkan terputusnya sebuah ikatan dan menghasilkan dua fragmen struktur yang lebih kecil. Salah satu fragmen berupa ion akan terbaca sebagai puncak spektrum, sedangkan fragmen lainnya akan menjadi sebuah radikal yang terbang. Pola fragmentasi ini dapat membantu untuk menentukan struktur molekul senyawa organik secara penuh. Beberapa fragmen akan membentuk ion yang stabil sehingga menunjukkan kelimpahan yang cukup besar daripada pecahan yang lain.

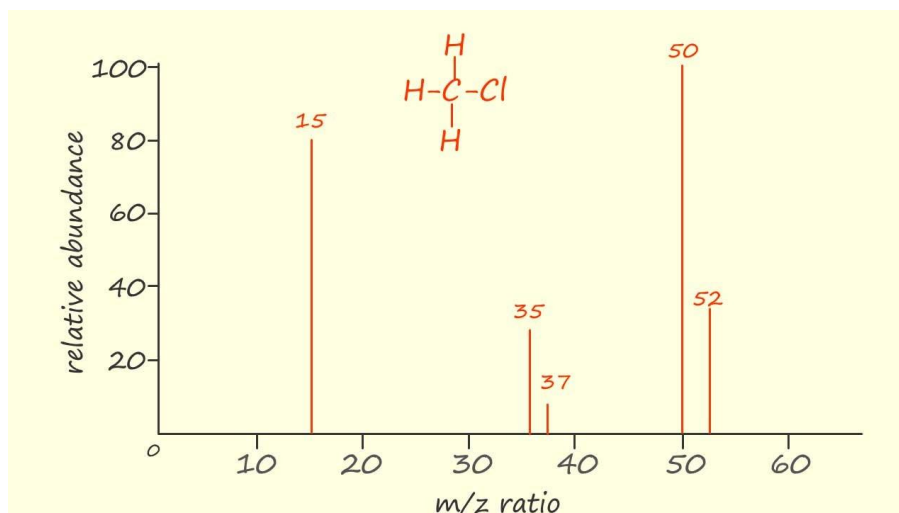
simplified mass spectrum of pentane - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$



simplified mass spectrum of pentan-3-one - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$ 

- c) Menentukan jenis atom yang terdapat pada suatu struktur senyawa berdasarkan perbandingan kelimpahan isotopnya.

Klorin, Cl memiliki dua isotop yang stabil, yaitu ^{35}Cl dan ^{37}Cl . Kelimpahan kedua isotop tersebut masing-masing adalah 25% dan 75%. Pada spektroskopi massa, sebuah senyawa yang mengandung satu atom Cl akan lebih mudah dikonfirmasi dengan adanya dua spektrum yang menunjukkan m/z M dan $M+2$ dengan rasio 1:3. Hal ini juga berlaku dengan Br, yang memiliki dua isotop stabil ^{79}Br dan ^{81}Br dengan kelimpahan masing-masing 50%.



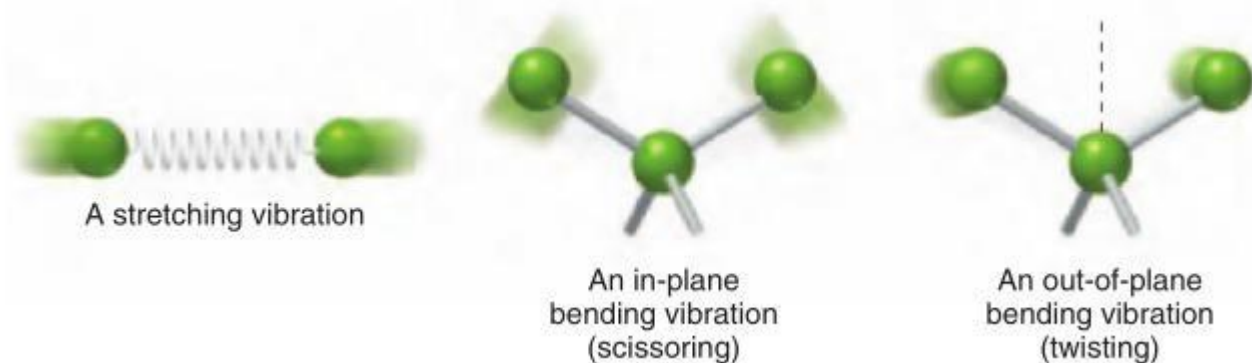
- d) Menentukan jumlah atom karbon yang terkandung dalam senyawa organik.

Karbon memiliki satu isotop yang paling stabil, yaitu C-12, dengan kelimpahan 98,9%. Salah satu isotopnya, C-13, memiliki kelimpahan 1,1%. Keberadaan isotop C-13 yang ditunjukkan dari spektrum dapat digunakan untuk menghitung jumlah karbon yang terdapat dalam sebuah molekul organik. Ingat saja bahwa setiap n atom karbon memiliki peluang 1,1% untuk menunjukkan spektrumnya sebagai C-13 terhadap C-12. Oleh karena itu, penentuan jumlah atom karbon, n , dapat dihitung menggunakan rumus berikut:

$$n = \frac{100 \times \text{abundance of } [M + 1]^+}{1.1 \times \text{abundance of } M^+}$$

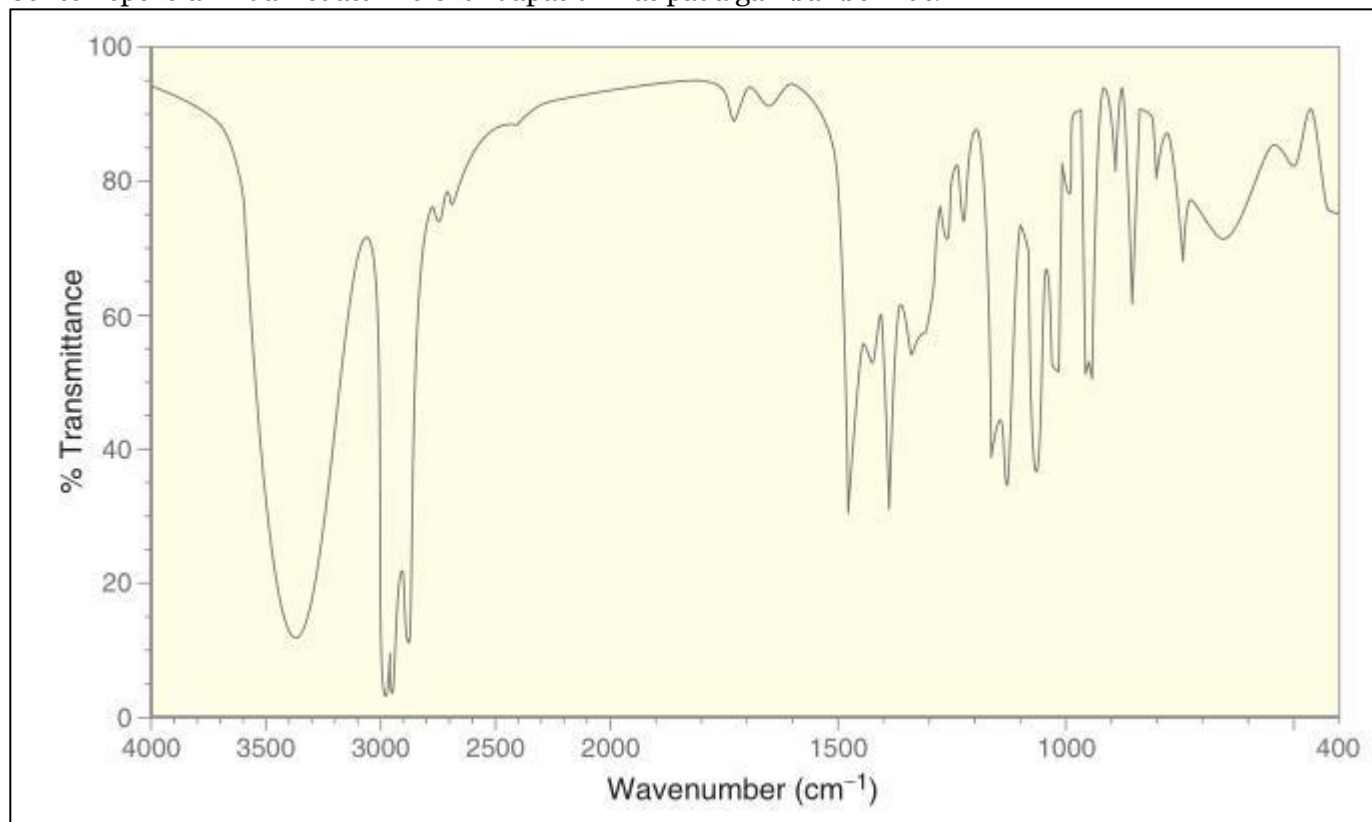
2. Spektrofotometri Infra Merah

Ketika suatu molekul disinari foton pada rentang energi inframerah (panjang gelombang 2-50 μm) terjadi penyerapan energi yang mengakibatkan vibrasi pada ikatan-ikatan di dalam molekul, dengan variasi sebagai berikut



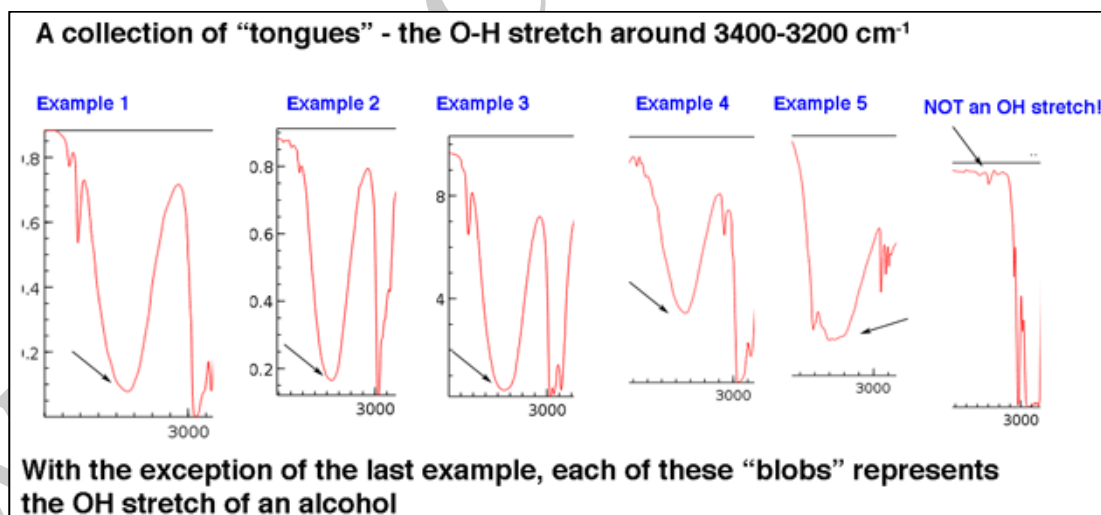
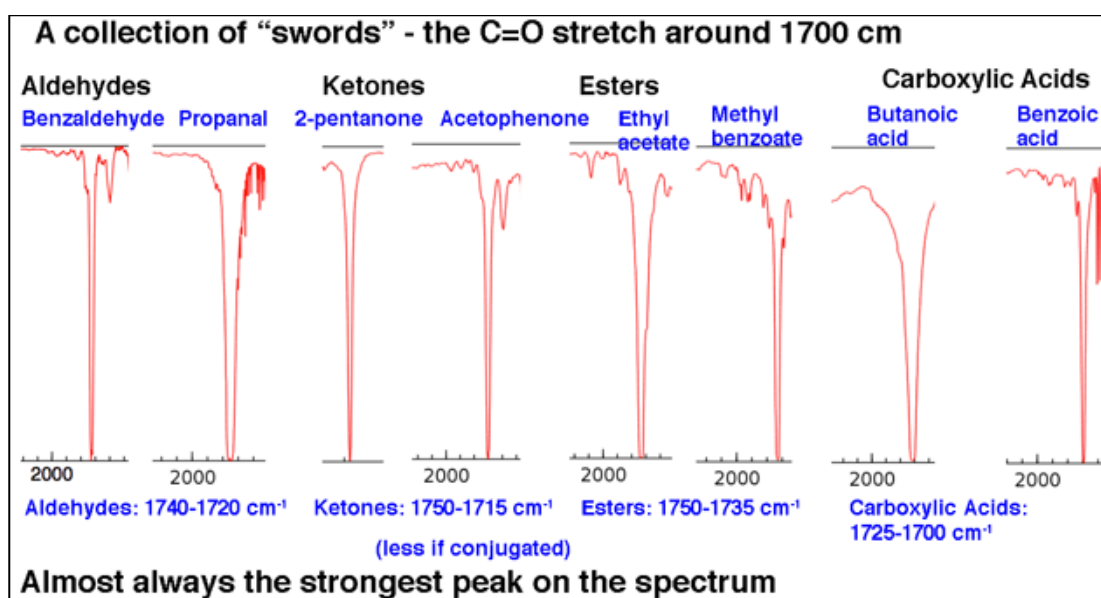
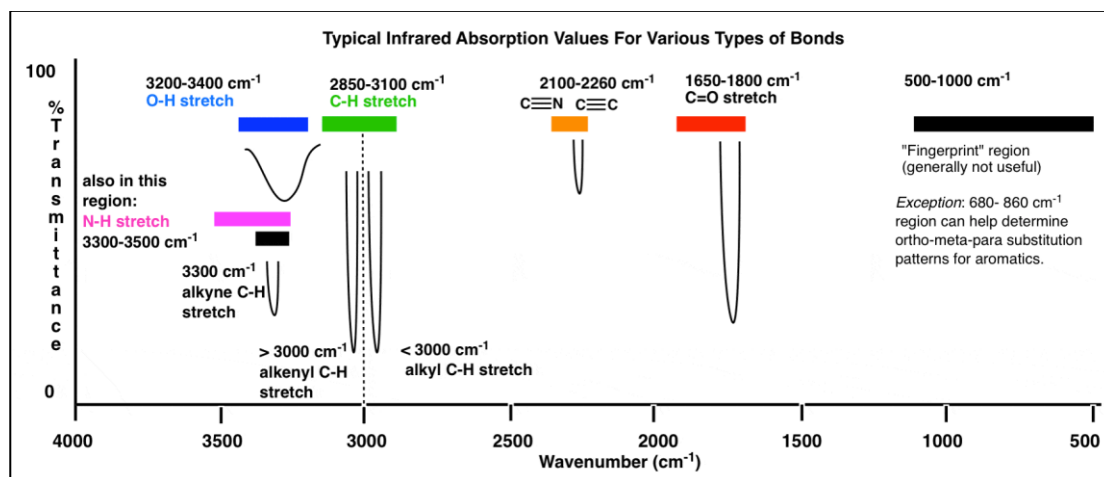
Berbagai jenis ikatan yang terdapat di dalam molekul organik memiliki nilai absorpsi yang berbeda-beda, yang dilambangkan dalam bilangan gelombang (wavenumber) dalam satuan cm^{-1} . Dalam spektra IR, sumbu X adalah bilangan gelombang (dalam *range* 400-4000 cm^{-1}) sementara sumbu Y adalah transmitans, dengan bentuk grafik yang menghadap ke bawah. Dalam membaca spektra IR maka kita perlu memperhatikan bilangan gelombang, intensitas (transmitans) dan bentuk dari puncak-puncak yang muncul.

Contoh spektra IR dari suatu molekul dapat dilihat pada gambar berikut:

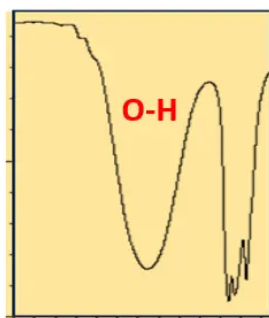


- Tabel rangkuman frekuensi spektra IR karakteristik gugus fungsi

Bond	Type of Compound	Frequency Range, cm^{-1}	Intensity
C—H	Alkanes	2850–2970	Strong
		1340–1470	Strong
C—H	Alkenes (>C=C<H)	3010–3095	Medium
		675–995	Strong
C—H	Alkynes ($\text{—C}\equiv\text{C—H}$)	3300	Strong
C—H	Aromatic rings	3010–3100	Medium
		690–900	Strong
O—H	Monomeric alcohols, phenols	3590–3650	Variable
	Hydrogen-bonded alcohols, phenols	3200–3600	Variable, sometimes broad
	Monomeric carboxylic acids	3500–3650	Medium
	Hydrogen-bonded carboxylic acids	2500–2700	Broad
N—H	Amines, amides	3300–3500	Medium
C=C	Alkenes	1610–1680	Variable
C=C	Aromatic rings	1500–1600	Variable
C≡C	Alkynes	2100–2260	Variable
C—N	Amines, amides	1180–1360	Strong
C≡N	Nitriles	2210–2280	Strong
C—O	Alcohols, ethers, carboxylic acids, esters	1050–1300	Strong
C=O	Aldehydes, ketones, carboxylic acids, esters	1690–1760	Strong
NO_2	Nitro compounds	1500–1570	Strong
		1300–1370	Strong



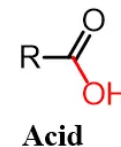
The peak **indicates** the presence of either a **hydroxyl (OH)** or a **primary or a secondary amine/amide** (RNH_2 or R_2NH).



3000

- The **OH peak** can indicate presence of an **alcohol** and/or a **carboxylic acid** (refer to functional groups).
- The **OH peaks** are generally **broad** and **stronger** than N-H peaks.

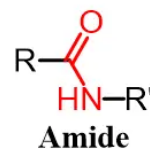
$\text{R}-\text{OH}$
Alcohol



3000

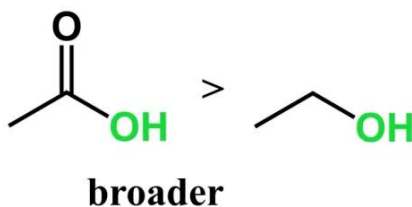
- The **N-H peak** can indicate presence of an **amine** or **amide**.
- Primary amines** have **two bands** (one from each H).
- Secondary amines** have **one band**.
- Tertiary amines do NOT** have an N-H absorption peak.

$\text{R}-\text{N}(\text{H})-\text{R}'$
Amine



$\text{R}' = \text{C or H}$

O-H: 3200-3600, s, broad



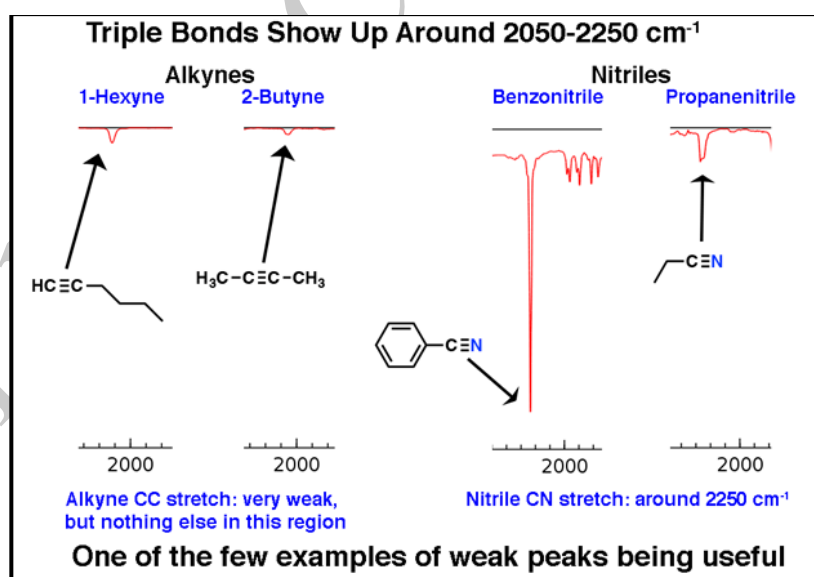
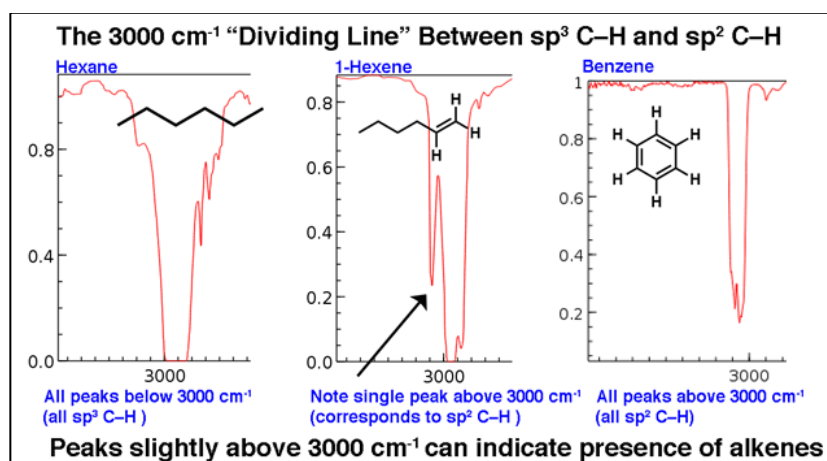
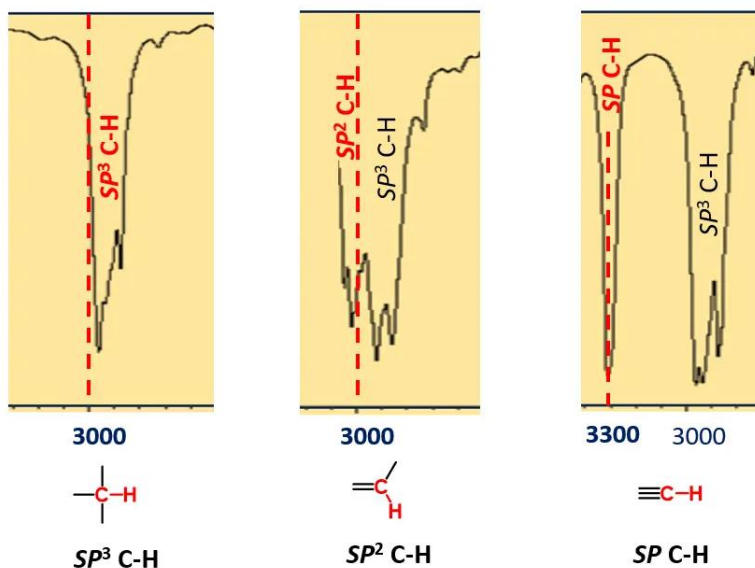
Primary and secondary
amines and amides

N-H: 3200-3600, m broad

NH₂ gives two spikes

O=C-H (aldehyde): ~2800, m (often overlapped)

- If the absorption peaks are **below 3000 cm⁻¹**, then the molecule contains
- **SP³ C-H** bond(s) only.
- If the peaks are slightly **above 3000 cm⁻¹**, the molecule contains **SP² C-H** bond(s).
- If there is a distinct **peak at 3300 cm⁻¹**, the molecule contains **SP C-H** bond(s).



3. NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE (NMR) / RESONANSI MAGNET INTI

Apa yang terjadi jika suatu inti atom ditempatkan dalam suatu medan magnet statis kemudian dipengaruhi energi dari luar? Inti atom yang dimaksud di sini adalah inti yang mempunyai jumlah proton/neutron/proton dan neutron ganjil, yang paling umum digunakan adalah ^1H (H-NMR) dan ^{13}C (C-NMR).

Inti-inti atom ini dapat diibaratkan sebagai magnet-magnet kecil, yang apabila diberikan suatu medan magnet statis akan memiliki orientasi yang tetap (searah medan magnet atau berlawanan). Bila ke dalam sistem ini diberikan suatu energi ($h\nu$) yang tepat maka akan terjadi perubahan arah spin/rotasi (*spin flip*) yang akan dideteksi, dimana besar $h\nu$ ini tergantung kepada lingkungan di sekitar inti tersebut.

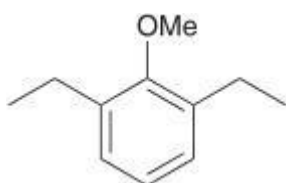
Untuk senyawa organik yang terutama tersusun atas atom C dan H, NMR yang sering dipakai adalah:

- H-NMR: menentukan tipe dan jumlah atom H dalam molekul
- C-NMR: menentukan tipe atom C dalam molekul

H-NMR

Informasi yang diperoleh pada spektra H-NMR:

- Jumlah sinyal/puncak: banyaknya proton yang berbeda lingkungan
Semua proton yang ekuivalen akan memberikan 1 buah puncak serapan. Suatu proton yang ekuivalen akan memiliki lingkungan yang sama.
Contoh: molekul di bawah ini akan memberikan LIMA sinyal H-NMR. Tentukan proton mana yang ekuivalen!



- Posisi sinyal (*chemical shift*)
Berikut ini beberapa tipe proton yang umum nilai chemical shiftnya :

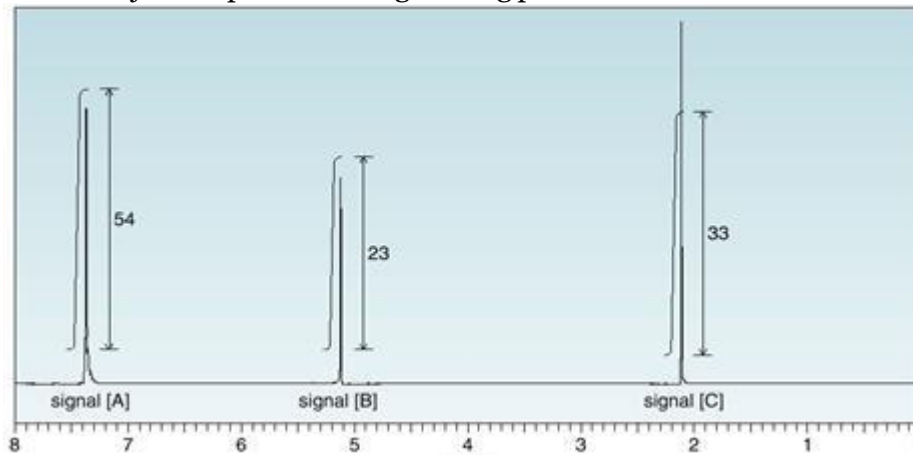
Type of proton	Chemical shift (ppm)	Type of proton	Chemical shift (ppm)
$\text{sp}^3 - \text{C} - \text{H}$ • RCH_3 • R_2CH_2 • R_3CH	0.9–2 ~0.9 ~1.3 ~1.7	$\text{sp}^2 - \text{C} = \text{C} - \text{H}$ 	4.5–6 6.5–8
$\text{Z} - \text{C} = \text{C} - \text{H}$ $\text{Z} = \text{C}, \text{O}, \text{N}$	1.5–2.5	$\text{R} - \text{C}(=\text{O}) - \text{H}$	9–10
$-\text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$	~2.5	$\text{R} - \text{C}(=\text{O}) - \text{OH}$	10–12
$\text{sp}^3 - \text{C} - \text{H}$ Z $\text{Z} = \text{N}, \text{O}, \text{X}$	2.5–4	$\text{RO} - \text{H}$ or $\text{R} - \text{N} - \text{H}$	1–5

- Intensitas sinyal: banyaknya masing-masing proton
Luas puncak serapan sebanding dengan banyaknya proton yang menyerap energi pada frekuensi tersebut. Sehingga kita dapat mengetahui perbandingan jumlah proton yang memberikan masing-masing puncak dengan melihat perbandingan tinggi/intensitas sinyalnya.

Contoh:

Suatu senyawa dengan rumus molekul $C_9H_{10}O_2$ memberikan spektrum H-NMR berikut.

Tentukan jumlah proton masing-masing puncak!



Dengan menggunakan perbandingan:

sinyal A : $\frac{54}{54+23+33} \times 10 = 4,9 \sim 5$ atom H

sinyal B : $\frac{23}{54+23+33} \times 10 = 2,1 \sim 2$ atom H

sinyal C : $\frac{33}{54+23+33} \times 10 = 3$ atom H

- Sinyal *splitting*

terjadi akibat adanya proton 'tetangga' yang juga memiliki medan magnet sehingga atom proton selain menyerap $h\nu$ juga menyerap energi pada frekuensi lain. Bila terdapat 1 proton tetangga maka dihasilkan pemisahan *doublet*, bila terdapat 2 menjadi *triplet* dan seterusnya.

Berikut ini contoh pola *splitting* yang umum dijumpai pada spektrum NMR

Example	Pattern	Analysis (H_a and H_b are not equivalent.)
[1]		H_a: one adjacent H_b proton $\rightarrow$ two peaks $\rightarrow$ a doublet H_b: one adjacent H_a proton $\rightarrow$ two peaks $\rightarrow$ a doublet
[2]		H_a: two adjacent H_b protons $\rightarrow$ three peaks $\rightarrow$ a triplet H_b: one adjacent H_a proton $\rightarrow$ two peaks $\rightarrow$ a doublet
[3]		H_a: two adjacent H_b protons $\rightarrow$ three peaks $\rightarrow$ a triplet H_b: two adjacent H_a protons $\rightarrow$ three peaks $\rightarrow$ a triplet
[4]		H_a: three adjacent H_b protons $\rightarrow$ four peaks $\rightarrow$ a quartet* H_b: two adjacent H_a protons $\rightarrow$ three peaks $\rightarrow$ a triplet
[5]		H_a: three adjacent H_b protons $\rightarrow$ four peaks $\rightarrow$ a quartet* H_b: one adjacent H_a proton $\rightarrow$ two peaks $\rightarrow$ a doublet

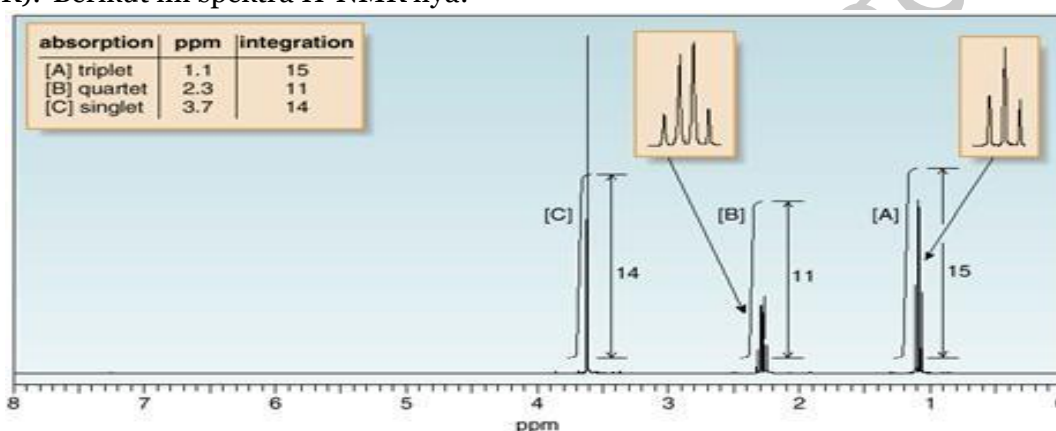
Untuk senyawa yang mengandung cincin benzena ciri khasnya adalah munculnya puncak multiplet pada range 6,5-8 ppm.

Dalam membaca spektrum H-NMR, berikut langkah-langkah yang disarankan:

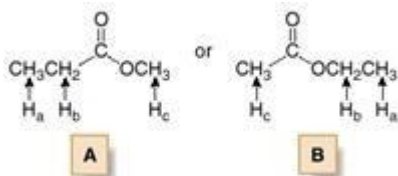
- Menentukan berapa jenis proton yang ada di dalam senyawa dengan melihat jumlah puncak serapan
- Bila ada data luas puncak tentukan jumlah proton masing-masing puncak serapan
- Tentukan jenis atom C tetangga dengan melihat *splitting*
 - Singlet*: atom C tetangga tidak mempunyai proton (H)
 - Doublet*: ada 2 proton pada atom C tetangga
 - dan seterusnya
- Gunakan data *chemical shift* dan *efek shielding/deshielding* sebagai referensi. *Efek shielding* (oleh elektron) yang tinggi akan menyebabkan puncak bergeser ke arah *upfield* (ppm rendah), dan sebaliknya *efek deshielding* yang diakibatkan gugus penarik elektron menggeser puncak ke arah *down field*.

CONTOH:

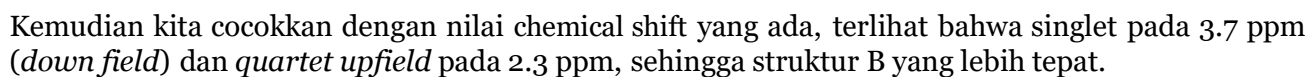
Suatu senyawa X yang belum diketahui memiliki rumus molekul $C_4H_8O_2$ dan memiliki gugus C=O (diketahui dari data IR). Berikut ini spektra H-NMR nya:



- Langkah pertama terlihat bahwa terdapat 3 jenis puncak, maka terdapat 3 jenis proton.
- Jumlah proton masing-masing:
 sinyal A : $\frac{15}{15+14+11} \times 8 = 3$ proton
 sinyal B : $\frac{11}{40} \times 8 \sim 2$ proton
 sinyal C : $\frac{14}{40} \times 8 \sim 3$ proton
- Tentukan atom C tetangga dari tiap puncak:
 sinyal A : triplet, terdapat 2 proton di C tetangga
 sinyal B : kuartet, terdapat 3 proton di C tetangga
 sinyal C : singlet, tidak terdapat proton di C tetangga, yang kemungkinan adalah C karbonil.
- Menyatukan data yang ada didapat kemungkinan struktur



Beserta kemungkinan chemical shift nya masing-masing



Setiap karbon yang tidak ekuivalen akan menghasilkan puncak serapan berbeda pada spektrum C-NMR, dan pembacaannya secara sederhana dilakukan dengan melihat *chemical shift*-nya.

Chemical shift reference chart for ^{13}C NMR spectroscopy. The x-axis represents the chemical shift δ (ppm), ranging from 220 to 0. A vertical dashed blue line is at 100 ppm.

Chemical structures and their corresponding chemical shift ranges (ppm) are shown:

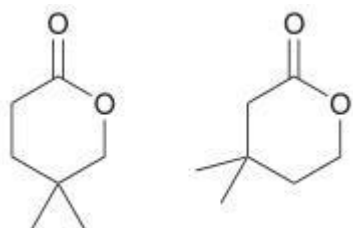
- $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$ or H (200-220 ppm)
- $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ (170-185 ppm)
- $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}$ (155-175 ppm)
- $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}$ (150-170 ppm)
- $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ (115-135 ppm)
- $\text{C}=\text{C}$ (100-150 ppm)
- $\text{C}-\text{H}$ (aromatic) (115-140 ppm)
- $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ (75-90 ppm)
- $\text{R}-\text{CH}_3$ (0-25 ppm)
- $\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$ (25-40 ppm)
- $\text{R}-\text{CH}-\text{R}$ (35-55 ppm)
- H or $\text{RO}-\text{C}$ (35-60 ppm)
- $\text{I}-\text{C}$, $\text{Br}-\text{C}$, $\text{Cl}-\text{C}$, $\text{N}-\text{C}$ (10-90 ppm)
- $\text{F}-\text{C}$ (-20 to 40 ppm)

Approximate Values of Chemical Shifts for ^{13}C NMR			
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0	* $\text{I}-\text{C}$	-20 - 40
$\text{R}-\text{CH}_3$	8 - 30	$\text{Br}-\text{C}$	25 - 65
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$	15 - 55	$\text{Cl}-\text{C}$	35 - 80
R_3CH	20 - 60	$\text{O}-\text{C}$	40 - 80
R_4C	30 - 50	$\text{N}-\text{C}$	30 - 65
		$\text{C}=\text{C}$	100 - 150
		$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{H}$	110 - 170
		$\text{C}=\text{N}$	150 - 170
		$\text{C}\equiv\text{N}$	110 - 140
		$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	155 - 185
		$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ and $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}$	165 - 185
		$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ and $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$	190 - 220

Part III

Contoh Soal dan Pembahasan

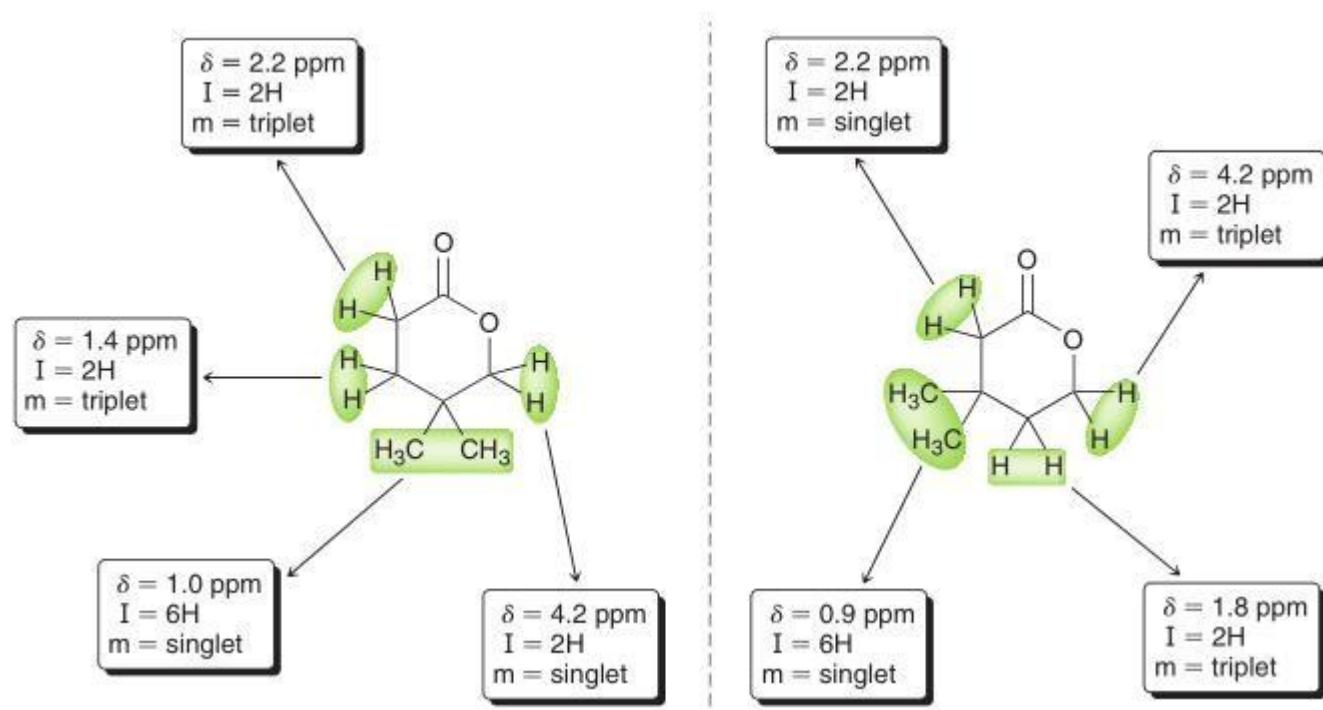
1. Bagaimanakah cara kita mengidentifikasi masing-masing senyawa berikut:



Jawaban

Kedua senyawa ini memiliki gugus fungsi yang sama, sehingga kita tidak dapat membedakannya dengan IR, lebih baik kita gunakan H-NMR.

Pertama-tama kita identifikasi proton yang berbeda pada masing-masing senyawa, kemudian perkirakan letak *chemical shift* dan *splitting* yang mungkin terjadi, maka didapat:



Perbedaan paling mudah yang terlihat adalah pada 4.2 ppm untuk senyawa A (kiri) terlihat puncak singlet, sementara untuk senyawa B berupa triplet.