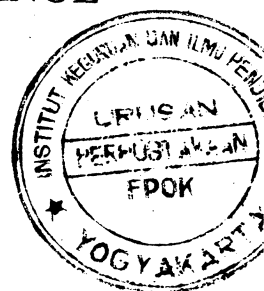


# IDENTIFIKASI ENERGI VIBRASI GUGUS-GUGUS ATOM DALAM METANOL DAN TURUNANNYA

Oleh  
K.H.Sugiyarto



## Abstrak

Spisies metanol uap dan turunannya,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OD}$  dan  $\text{CD}_3\text{OD}$ , telah berhasil diidentifikasi dalam hal energi vibrasi gugus fungsional dan gugus-gugus atom lain yang terkait atas dasar analisis komparasi antarspektrum inframerahnya, demikian juga dengan spektrum metanol cair. Vibrasi OH *str* (*Stretching*) dan COH *bend* (*bending*) secara berturutan muncul pada  $\sim 3350 \text{ cm}^{-1}$  dan  $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  untuk metanol cair, tetapi bergeser menjadi  $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$  dan  $\sim 1345 \text{ cm}^{-1}$  untuk metanol uap sebagai akibat melemah atau absennya ikatan hidrogen; vibrasi untuk gugus-gugus atom yang lain relatif tetap. Substitusi satu atau semua atom H oleh isotopnya D mengakibatkan terjadinya pergeseran-pergeseran energi vibrasi yang analog. Relatif terhadap vibrasi OH *str*, vibrasi OD *str* muncul pada energi yang lebih rendah,  $\sim 2720 \text{ cm}^{-1}$  untuk kedua spisies  $\text{CH}_3\text{OD}$  dan  $\text{CD}_3\text{OD}$  uap. Untuk  $\text{CH}_3\text{OH}$  dan  $\text{CH}_3\text{OD}$  uap, vibrasi CH *str*, CO *str* dan HCH *bend* masing-masing muncul pada  $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1010 - 1050 \text{ cm}^{-1}$  dan  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ . sedangkan untuk  $\text{CD}_3\text{OD}$  uap vibrasi yang analog, CD *str*, CO *str* dan DCD *bend* secara berturutan muncul pada energi yang relatif lebih rendah,  $2040 - 2240 \text{ cm}^{-1}$ ,  $960 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1120 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ . Relatif terhadap vibrasi COH *bend* yang muncul pada  $1345 \text{ cm}^{-1}$  untuk  $\text{CH}_3\text{OH}$  uap, vibrasi COD *bend* muncul pada energi yang lebih rendah,  $\sim 860 \text{ cm}^{-1}$  untuk  $\text{CH}_3\text{OD}$  uap dan  $\sim 765 \text{ cm}^{-1}$  untuk  $\text{CD}_3\text{OD}$  uap. Pergeseran-pergeseran tersebut khususnya untuk tipe vibrasi *stretching* ternyata mengikuti prediksi hukum Hooke secara signifikan. Pita serapan lemah yang menunjuk pada vibrasi *overtone* CO *str* juga teramati yaitu pada  $\sim 2070 \text{ cm}^{-1}$  untuk  $\text{CH}_3\text{OH}$  dan  $\text{CH}_3\text{OD}$  uap dan  $\sim 1960 \text{ cm}^{-1}$  untuk  $\text{CD}_3\text{OD}$  uap.

## 1. PENDAHULUAN

Senyawa-senyawa organik biasanya diidentifikasi atas dasar gugus fungsionalnya, yaitu gugus atom yang memberikan sifat karakteristik spisies yang bersangkutan, serta gugus atom lain yang terkait. Salah satu cara identifikasi terhadap eksistensi gugus-gugus tersebut yaitu dengan menganalisis energi (atau bilangan gelombang) vibrasi gugus-gugus atom yang bersangkutan. Energi ini relatif rendah yaitu terletak pada daerah inframerah ( $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ). Dengan kata lain, identifikasi terhadap energi vibrasi gugus dilakukan dengan analisis terhadap spektrum inframerah untuk spisies yang bersangkutan.

Salah satu senyawa organik yang paling sederhana dengan gugus fungsional alkohol -OH yang cukup menarik untuk diidentifikasi yaitu metanol. Spektrum inframerah metanol cair dapat diperoleh dari The Matheson Co., Inc. (Silverstein, 1981,159).

Secara teoritis, adanya gugus -OH yang di dalamnya perbedaan elektronegatifitas kedua atom O dan H cukup besar, yaitu  $\chi_O = 3,5$  dan  $\chi_H = 2,1$  (Pauling, 1948,60), tentulah menghasilkan ikatan hidrogen intermolekuler sebagai manifestasi gaya dipol-dipol antarmolekul (Huheey 1983,268). Karena ikatan hidrogen intermolekuler dipengaruhi oleh jarak antarmolekulnya, maka dapat dimengerti bahwa peran gaya ikat ini akan melemah atau bahkan mungkin hilang dalam metanol uap. Dengan demikian, analisis terhadap spektrum inframerah metanol uap diharapkan dapat memberikan informasi yang bermakna terhadap peran ikatan hidrogen dalam hubungannya dengan vibrasi gugus-gugus atom yang terkait. Selanjutnya, karena energi vibrasi gugus-gugus atom bergantung pada jenis ikatan dan massa atom yang bersangkutan (Allinger, 1974,198), maka substitusi salah satu atau semua atom H oleh isotopnya *Deuterium* ( $^2\text{H} = \text{D}$ ) menjadi  $\text{CH}_3\text{OD}$  atau  $\text{CD}_3\text{OD}$  tentulah mengakibatkan pergeseran-pergeseran energi vibrasi relatif terhadap energi vibrasi analog dari spesies induknya. Dengan demikian, analisis terhadap spektrum inframerah spesies  $\text{CH}_3\text{OH}$  dan  $\text{CD}_3\text{OD}$  uap diharapkan dapat memberikan informasi yang mendukung pergeseran-pergeseran tersebut sehingga karakteristik vibrasi gugus-gugus atom yang terkait dapat diidentifikasi secara meyakinkan.

Tegasnya, penelitian ini diharapkan dapat mengungkap informasi yang berkenaan dengan adanya ikatan hidrogen serta karakteristik energi vibrasi gugus-gugus atom yang berkaitan dalam spesies  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OD}$  dan  $\text{CD}_3\text{OD}$  uap.

## 2. DASAR TEORI

Molekul-molekul organik yang menyerap radiasi inframerah, mengubah energi serapan menjadi energi vibrasi molekuler. Walaupun energi serapan ini bersifat kuanta, spektrum vibrasi yang nampak bukanlah berupa spektrum garis melainkan spektrum pita (*bend*) karena suatu perubahan energi vibrasi selalu disertai oleh sejumlah perubahan energi rotasi (Silverstein, 1981,95). Spektrum pita vibrasi ini pada rentangan 650 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  secara khusus menunjuk pada vibrasi gugus-gugus fungsional serta gugus-gugus atom lain yang terkait, dalam spesies yang bersangkutan.

Pada garis besarnya, ada dua tipe vibrasi molekuler yaitu vibrasi *stretching* (*str*) dan vibrasi *bending* (*bend*). Tipe pertama menunjuk pada gerakan berirama sepanjang sumbu ikatan sedemikian sehingga jarak antara atom-atom yang saling berikatan berubah (memanjang dan menyusut), sedangkan tipe kedua menunjuk pada suatu perubahan sudut ikatan atau ge-

rakan gugus atom terhadap atom-atom lain dalam molekulnya tanpa adanya gerakan atom-atom satu terhadap yang lain dalam gugus tersebut. Namun, hanya vibrasi-vibrasi yang menghasilkan perubahan berirama dalam hal momen dipol molekul yang bersangkutan saja yang dapat teramati oleh spektrofotometer inframerah, karena perubahan medan listrik hasil vibrasi tersebut mengadakan kopling dengan medan listrik yang beroskilasi dari sumber radiasi elektromagnetik (Nakamoto, 1970,20; Silverstein, 1981,96).

Energi vibrasi diatomik A-B, secara umum dapat diturunkan dari hukum Hooke (Bogaard, 1977,1) menurut persamaan (1), dalam mana  $\bar{\nu}$  = bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $f$  = tetapan gaya ikat A-B atau kekuatan oski-

lator, massa tereduksi  $\mu = \frac{m_A + m_B}{m_A \cdot m_B}$  ( $m_A$  = massa atom A dan  $m_B$  = massa atom B) dan  $c$  = kecepatan cahaya.

$$\bar{\nu}_{A-B} = \frac{1}{2\pi c} \left( \frac{f}{\mu} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Dengan demikian, perbandingan vibrasi molekuler antara molekul H-A dengan turunannya yang mengandung isotop *deuterium* (D), D-A tentulah mengikuti persamaan (2).

$$\frac{\bar{\nu}_{H-A}}{\bar{\nu}_{D-A}} = \left( \frac{f_{H-A} \cdot \mu_{DA}}{f_{D-A} \cdot \mu_{HA}} \right)^{1/2} \quad (2)$$

Karena kedua isotop H dan D mempunyai konfigurasi elektronik yang sama (hanya berbeda massa atomnya) maka kekuatan kedua ikatan juga sama ( $f_{H-A} = f_{D-A}$ ), sehingga persamaan (2) dapat disederhanakan menjadi persamaan (3).

$$\frac{\bar{\nu}_{H-A}}{\bar{\nu}_{D-A}} = \left( \frac{m_D \cdot m_{HA}}{m_H \cdot m_{DA}} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Diterapkan pada gugus alkohol -OH, maka dari persamaan (3) diperoleh rasio  $\bar{\nu}_{OH} : \bar{\nu}_{OD} = 1,39$ .

Secara teoritis, sebuah molekul metanol (terdiri dari 6 atom) mempunyai 12 macam vibrasi (Crooks, 1978,59). Namun kenyataannya, tidak semua vibrasi ini muncul dalam spektrumnya; dari berbagai pengalaman, identifikasi terhadap banyak spektrum untuk berbagai senyawa menunjukkan bahwa paling tidak 5 macam vibrasi yang berkenaan dengan karakteristik gugus-gugus atom yang terkait muncul pada daerah  $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  (Bogaard, 1977,3). Vibrasi tersebut yaitu O-H *str*, C-O-H *bend*, C-O *str*, C-H *str* dan H-C-H *bend*.

Kelima macam vibrasi (serta vibrasi-vibrasi analog) itulah yang dianalisis dalam hal energi dan pergeserannya untuk  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OD}$  dan  $\text{CD}_3\text{OD}$  uap. Dengan mengaplikasikan rasio teoritis antara vibrasi-vibrasi analog, terjadi pergeseran-pergeseran energi dan dengan demikian energi vibrasi gugus-gugus atom yang terkait untuk ketiga sampel tersebut dapat dirasionalisasi.

### 3. CARA PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan secara eksperimental - laboratoris dengan menggunakan bahan, alat, dan cara kerja seperti diuraikan berikut.

#### 3.1 Bahan dan Alat

Bahan-bahan kimiawi yang dipergunakan yaitu udara kering bebas uap air, metanol dan turunannya yaitu  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OD}$  dan  $\text{CD}_3\text{OH}$  yang kesemuanya telah tersedia dari pabrik. Untuk membuat dalam keadaan uap, ketiga macam metanol cair tersebut masing-masing disimpan dalam labu khusus (ukuran kira-kira 1 l, dan dihubungkan dengan pipa pengering silica gel) sedemikian sehingga tiap labu masih tersisa isi kira-kira 25 ml cairan metanol untuk meyakinkan bahwa labu telah berisi uap jenuh metanol yang bersangkutan.

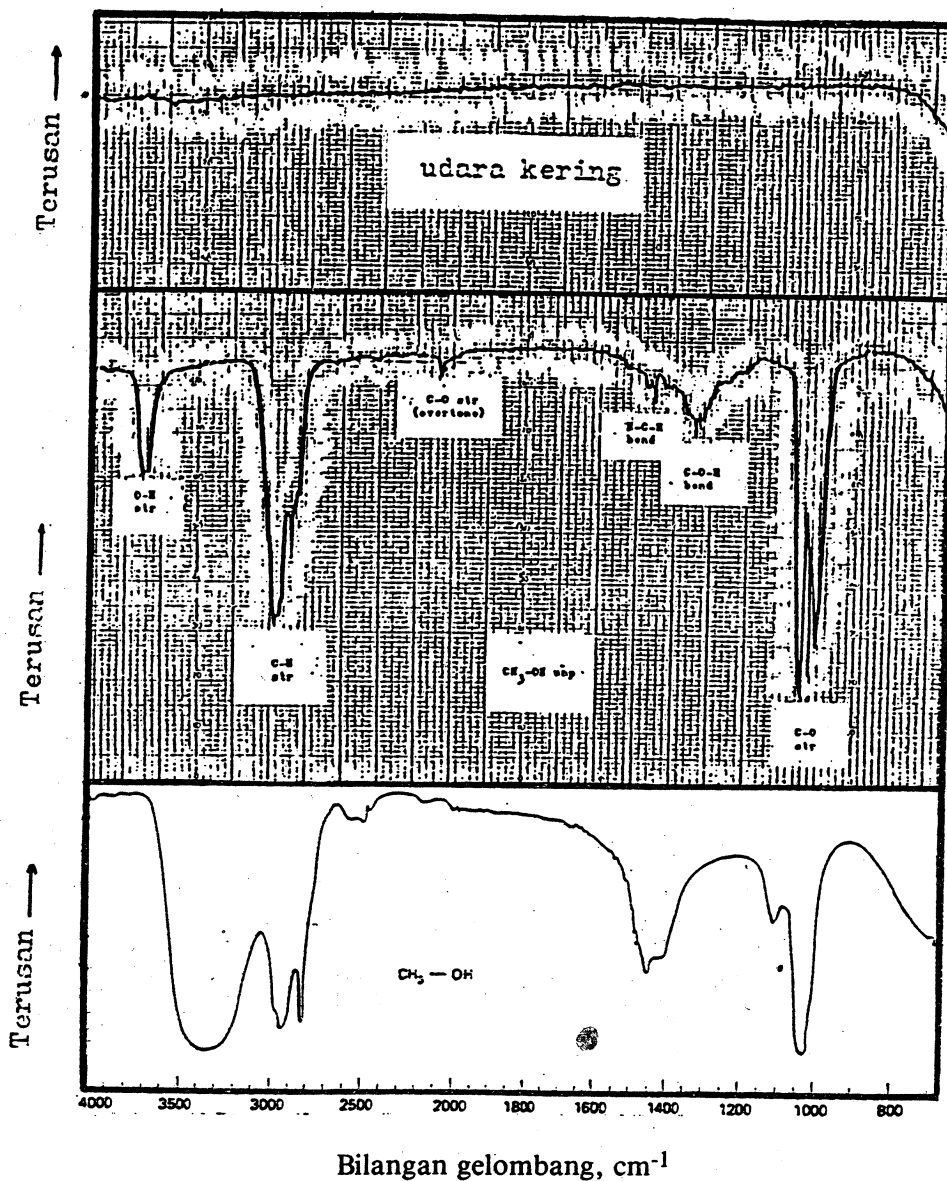
Alat yang dipergunakan untuk mencatat spektrum inframerah ketiga macam metanol tersebut yaitu spektrophotometer inframerah model JASCO - IRA - 1, *double beam* (berkas rangkap) yang beroperasi pada rentangan bilangan gelombang  $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  serta menggunakan cell khusus untuk sampel uap (gas).

#### 3.2 Cara Kerja

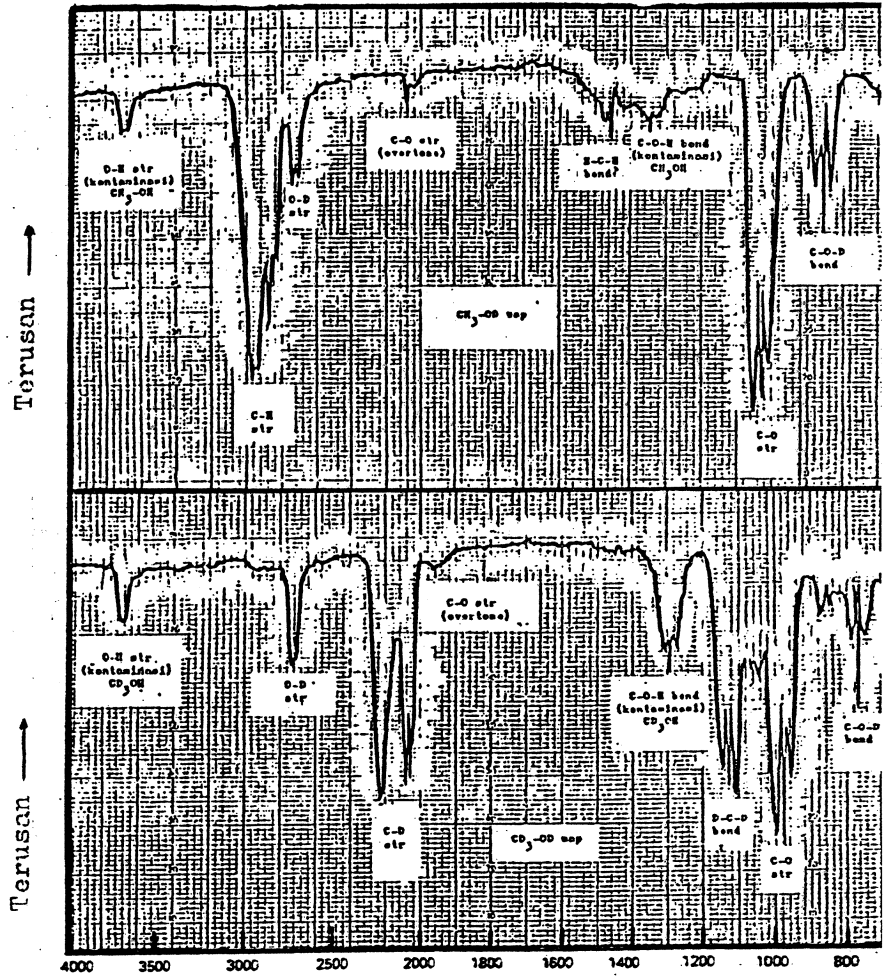
Spektrum inframerah masing-masing sampel, udara kering,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OD}$ , dan  $\text{CD}_3\text{OD}$  uap dicatat dengan spektrophotometer inframerah dengan cara kerja sebagai berikut.

- (1) Cell kosong dialiri dan diisi dengan udara kering selama kira-kira 3 menit, kemudian dipasang pada spektrophotometer untuk dicatat (dicetak) spektrumnya.
- (2) Cell kosong diisi  $\text{CH}_3\text{OH}$  uap dengan menggunakan siring (alat suntik). Baik pada pengambilan sampel dari labu maupun pengisiannya ke dalam cell dengan menggunakan siring harus dilakukan secara hati-hati untuk menghindari (memperkecil) kontaminasi oleh uap air. Kemudian cell dipasang pada spektrophotometer untuk dicatat spektrumnya.
- (3) Setelah cell dibersihkan dengan udara kering, dengan cara seperti pada (2), cell diisi dengan  $\text{CH}_3\text{OD}$  uap (dengan menggunakan siring yang

berbeda) untuk kemudian dicatat spektrumnya. Demikian pula untuk sampel  $\text{CD}_3\text{OD}$  uap.



Gambar 1. Spektrum inframerah udara kering (atas),  $\text{CH}_3\text{OH}$  uap (tengah), dan  $\text{CH}_3\text{OH}$  cair (bawah)



Bilangan gelombang,  $\text{cm}^{-1}$

Gambar 2. Spektrum inframerah  $\text{CH}_3\text{OD}$  uap (atas) dan  $\text{CD}_3\text{OD}$  uap (bawah)

Tabel 1.

Hasil identifikasi energi vibrasi untuk CH<sub>3</sub>OH cair, CH<sub>3</sub>OH uap,  
CH<sub>3</sub>OD, dan CD<sub>3</sub>OD uap

$\bar{\nu}$ , (cm <sup>-1</sup> )	Tipe vibrasi untuk spesies			
	CH <sub>3</sub> OH cair	CH <sub>3</sub> OH uap	CH <sub>3</sub> OD uap	CD <sub>3</sub> OD uap
3700	—	OH str	OH str *	OH str **
3350	OH str	—	—	—
2800 - 3000	CH str	CH str	CH str	—
2720	—	—	OD str	OD str
2040-2240	—	—	—	CD str
2070	—	CO str (overtone)	CO str (overtone)	—
1960	—	—	—	CO str (overtone)
1450	HCH bend	HCH bend	HCH bend	—
1400	COH ber.d	—	—	—
1345	—	COH bend	COH bend *	—
1300	—	—	—	COH bend **
1120 - 1150	—	—	—	DCD bend
1010 - 1050	CO str	CO str	CO str	—
960 - 1000	—	—	—	CO str
860	—	—	—	—
765	—	—	—	COD bend

Catatan: \* kontaminasi oleh CH<sub>3</sub>OH

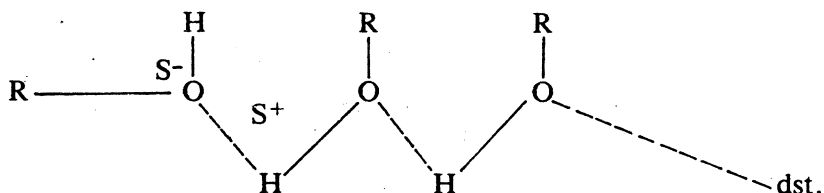
\*\* kontaminasi oleh CD<sub>3</sub>OH

#### 4. HASIL DAN DISKUSI

Spektrum udara kering seperti ditunjukkan oleh Gambar 1, tidak menunjukkan adanya pita serapan apapun, yang berarti dapat dipakai sebagai referensi. Spektrum  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OD}$ , dan  $\text{CD}_3\text{OD}$  uap serta  $\text{CH}_3\text{OH}$  cair untuk analisis komparasi ditunjukkan oleh Gambar 1 dan 2. Komparasi identifikasi masing-masing spektrum ditunjukkan oleh Tabel 1, sedangkan penjelasan analisis diuraikan pada bagian berikut.

Komparasi dengan spektrum  $\text{CH}_3\text{OH}$  cair menunjukkan adanya kesamaan pita-pita serapan dan perbedaan atau pergeseran pita-pita serapan yang cukup nyata di antara kedua keadaan fase. Perbedaan tersebut yaitu adanya pita serapan yang kuat dan luas (*broad*) pada  $\sim 3350\text{ cm}^{-1}$  dan  $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$  untuk spektrum  $\text{CH}_3\text{OH}$  cair versus pita serapan cukup kuat dan tajam pada  $\sim 3700\text{ cm}^{-1}$  dan medium pada  $\sim 1345\text{ cm}^{-1}$  untuk  $\text{CH}_3\text{OH}$  uap. Pita-pita serapan yang lain pada dasarnya relatif tetap sama.

Adanya ikatan hidrogen intermolekuler sebagaimana dapat dilukiskan menurut Gambar 3, memberikan ide adanya pengaruh langsung terhadap vibrasi OH *str* maupun COH *bend*. Pengaruh ikatan hidrogen ini tentulah cukup kuat terhadap vibrasi OH *str*, lebih lemah terhadap vibrasi COH *bend* dan relatif dapat diabaikan terhadap vibrasi gugus-gugus atom lain.



Gambar 3. Diagram ikatan hidrogen intermolekuler (-----) pada alkohol (metanol :  $\text{R} = \text{CH}_3$ )

Mudah dipahami bahwa pengaruh ini yaitu memperkuat energi vibrasi OH *str* dengan melemahnya ikatan hidrogen. Karena jarak antarmolekul dalam fase cair lebih dekat relatif terhadap jarak tersebut dalam fase uap maka ikatan hidrogen dalam metanol uap menjadi sangat lemah atau bahkan mungkin absen sama sekali. Dengan demikian pita serapan pada  $\sim 3350\text{ cm}^{-1}$  untuk metanol cair tetapi absen pada spektrum metanol uap dan sebagai gantinya muncul pita serapan yang kuat - tajam pada  $\sim 3700\text{ cm}^{-1}$  tentulah menunjuk pada energi vibrasi OH *str*. Sebagai komparasi, vibrasi OH *str* dengan bentuk pita serapan yang mirip satu sama lain untuk benzy.



alcohol, 2,6,8-trimethyl-4-nonanol dan phenol cair, masing-masing muncul pada  $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 3355 \text{ cm}^{-1}$ , dan  $\sim 3333 \text{ cm}^{-1}$  (Silverstein, 1981, 113-114). Bila dalam fase uap ikatan hidrogen dianggap absen sama sekali, maka skala pergeseran energi vibrasi OH *str* menunjuk pada energi ikatan hidrogen sebesar  $350 \text{ cm}^{-1}$  (1,00 kcal/mol), suatu harga dalam orde energi ikatan hidrogen umumnya yaitu 1 - 10 kcal/mol (Slabaugh dan Parsons, 1976, 145).

Akibat lanjut dari menguatnya energi vibrasi OH *str* dengan melemahnya ikatan hidrogen yaitu terjadinya pergeseran energi vibrasi COH *bend*. Sesungguhnya vibrasi ini dipengaruhi oleh vibrasi CO *str* dan OH *str*; namun karena perubahan ikatan hidrogen tidak memberikan efek terhadap CO *str*, maka pergeseran energi vibrasi COH *bend* tidaklah terlalu besar. Jadi, pita serapan pada  $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  untuk metanol cair dan  $\sim 1345 \text{ cm}^{-1}$  untuk metanol uap, keduanya tentulah menunjuk pada vibrasi COH *bend*.

Pita-pita serapan yang lain yang relatif tetap untuk kedua fase metanol ini yaitu pada  $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ , dan pada  $1010 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ ; harga-harga ini tentulah menunjuk pada vibrasi CH *str*, HCH *bend*, dan CO *str*. Namun, pita serapan mana yang karakteristik bagi tipe vibrasi yang sesuai, sementara belum dapat ditentukan secara meyakinkan karena pada dasarnya, ketiga tipe vibrasi ini tidak dipengaruhi secara langsung oleh perubahan ikatan hidrogen. Identifikasi akan menjadi signifikan setelah spektrum CH<sub>3</sub>OD dan CD<sub>3</sub>OD uap dianalisis sebagaimana diuraikan berikut.

#### 4.2 Spektrum CH<sub>3</sub>OD uap

Komparasi terhadap spektrum CH<sub>3</sub>OH uap, spektrum CH<sub>3</sub>OD uap menunjukkan kemiripan pita-pita serapan kecuali adanya tambahan dua pita serapan baru yang cukup tajam pada  $\sim 2720 \text{ cm}^{-1}$  dan  $\sim 860 \text{ cm}^{-1}$  serta menurunnya intensitas serapan pada  $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$  dan  $\sim 1345 \text{ cm}^{-1}$  (Gambar 2). Dapat dipikirkan, bahwa kedua pita serapan pertama tentulah menunjuk pada vibrasi OD *str* dan COD *bend*, karena substitusi atom H pada gugus OH oleh isotop D menjadi OD berakibat langsung terhadap kedua macam vibrasi tersebut. Dengan demikian, data tersebut memberikan rasio pengamatan  $\bar{\nu} \text{ OH } str : \bar{\nu} \text{ OD } str = 1,36$ , suatu hasil yang cukup realistik terhadap rasio teoritis 1,39. Penurunan energi yang cukup nyata ini,  $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$  (OH *str*) menjadi  $\sim 2720 \text{ cm}^{-1}$  (OD *str*), tentulah mengakibatkan melemahnya vibrasi COD *bend* relatif terhadap COH *bend*; karenanya tidak diragukan lagi bahwa pita serapan pada  $\sim 860 \text{ cm}^{-1}$  menunjuk pada vibrasi COD *bend*.

Munculnya dua pita serapan,  $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$  karakteristik untuk OH *str* dan  $\sim 1345 \text{ cm}^{-1}$  (COH *bend*) dengan bentuk mirip tetapi dengan intensitas lebih rendah relatif terhadap spektrum CH<sub>3</sub>OH uap, menyarankan bahwa

sampel  $\text{CH}_3\text{OD}$  terkontaminasi oleh  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Hal ini dapat terjadi karena  $\text{CH}_3\text{OD}$  sangat sensitif terhadap uap air untuk mengadakan reaksi kesetimbangan  $\text{CH}_3\text{OD} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{DOH}$ . Kontaminasi ini mungkin terjadi pada saat pengambilan sampel maupun pada saat pengisiannya ke dalam cell dengan siring.

Sesungguhnya, energi vibrasi gugus-gugus atom yang lain tentulah juga berubah; namun perubahan ini relatif sangat kecil sehingga sulit teramati. Vibrasi  $\text{CO str}$  misalnya, yang dapat dianggap sebagai hasil vibrasi  $\text{H}_3\text{C-OH}$  dan  $\text{H}_3\text{C-OD}$ , secara teoritis memberikan rasio  $\bar{\nu} \text{ CO str} (\text{CH}_3\text{OH}) : \bar{\nu} \text{ CO str} (\text{CH}_3\text{OD}) = 1,013$ ; suatu harga yang relatif sangat kecil perbedaannya untuk dapat teramati. Dengan demikian, pita serapan yang muncul pada  $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1010 - 1050 \text{ cm}^{-1}$  untuk kedua spektrum  $\text{CH}_3\text{OH}$  dan  $\text{CH}_3\text{OD}$  uap tentulah menunjuk pada vibrasi  $\text{CH str}$ ,  $\text{HCH bend}$  dan  $\text{CO str}$ . Lagi-lagi untuk sementara masih belum dapat diidentifikasi pita serapan mana yang masing-masing sesuai dengan tipe vibrasinya, sampai dengan analisis terhadap spektrum  $\text{CD}_3\text{OD}$  uap sebagaimana diuraikan berikut ini.

#### 4.3 Spektrum $\text{CD}_3\text{OD}$ uap

Sebagaimana ditunjukkan oleh Gambar 2, spektrum  $\text{CD}_3\text{OD}$  uap nampak lebih kompleks, sekalipun menunjukkan pita-pita serapan yang cukup jelas, tajam, dan kuat. Terjadinya pergeseran-pergeseran energi vibrasi yang analog sebagai akibat substitusi semua atom H oleh isotopnya D nampak sangat nyata. Secara teoritis, dapat diramalkan bahwa pergeseran energi terbesar menunjuk pada vibrasi  $\text{CD str}$  (relatif terhadap  $\text{CH str}$ ), yang berakibat lanjut pada pergeseran energi vibrasi  $\text{DCD bend}$  (relatif terhadap  $\text{HCH bend}$ ),  $\text{CO str}$  maupun vibrasi  $\text{COD bend}$ .

Serapan yang cukup tajam pada  $\sim 2720 \text{ cm}^{-1}$ , tentulah menunjuk pada karakteristik vibrasi  $\text{OD str}$ . Hal ini sesuai dengan ramalan, karena dengan asumsi bahwa vibrasi tersebut bergantung pada gugus  $\text{H}_3\text{CO}$  untuk  $\text{CH}_3\text{OD}$  dan  $\text{D}_3\text{CO}$  untuk  $\text{CD}_3\text{OD}$ , diperoleh rasio teoritis  $\bar{\nu} (\text{H}_3\text{CO-D}) : \bar{\nu} (\text{D}_3\text{CO-D}) = 1,002$ , suatu rasio perbedaan yang sangat sulit untuk diamati. Jadi, hasil ini konsisten dengan pengamatan pada vibrasi  $\text{CD str}$  untuk  $\text{CH}_3\text{OD}$  ( $\sim 2720 \text{ cm}^{-1}$ ), vibrasi  $\text{OH str}$  untuk  $\text{CH}_3\text{OH}$  uap ( $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ ), dan vibrasi  $\text{OH str}$  untuk  $\text{CH}_3\text{OH}$  cair ( $\sim 3350 \text{ cm}^{-1}$ ).

Analisis selanjutnya diarahkan pada identifikasi pergeseran energi vibrasi  $\text{CD str}$  relatif terhadap  $\text{CH str}$  serta pergeseran energi vibrasi  $\text{CO str}$ . Rasio  $\bar{\nu} \text{ CH str} : \bar{\nu} \text{ CD str}$  yaitu 1,363 untuk ikatan C-H dan C-D terisolasi, dan 1,354 untuk ikatan yang bersangkutan dalam molekul  $\text{CH}_3\text{OD}$  dan  $\text{CD}_3\text{OD}$  uap; dengan kata lain, kedua perhitungan ini memberikan rasio teoritis yang relatif sama. Untuk vibrasi  $\text{CO str}$ , rasio teoritis  $\bar{\nu} (\text{H}_3\text{C-OD})$

:  $\bar{\nu}$  ( $D_3C-OD$ ) yaitu 1,049. Atas dasar perbedaan rasio kedua macam-vibrasi yang cukup nyata ini maka dapat diidentifikasi bahwa serapan pada 2800-3000  $cm^{-1}$  (untuk  $CH_3OH$  dan  $CH_3OD$  uap) yang bergeser menjadi 2040-2240  $cm^{-1}$  (untuk  $CD_3OD$  uap) dengan skala rasio pengamatan (1,372-1,339), tentulah menunjuk pada vibrasi  $CH$  *str* (untuk  $CH_3OH$  dan  $CH_3OD$  uap) dan vibrasi  $CD$  *str* (untuk  $CD_3OD$  uap). Sedangkan pita serapan pada 1010 - 1050  $cm^{-1}$  (untuk  $CH_3OH$  dan  $CH_3OD$  uap) yang bergeser menjadi 960 - 1000  $cm^{-1}$  (untuk  $CD_3OD$ ) dengan skala rasio pengamatan (1,052 - 1,050), tentulah menunjuk pada vibrasi  $CO$  *str*. Sungguh, merupakan konfirmasi prediksi yang signifikan terhadap hasil pengamatan.

Dengan telah berhasilnya identifikasi terhadap energi vibrasi  $CH$  *str*,  $CD$  *str*, dan  $CO$  *str*, maka tipe vibrasi yang lain (sisanya) dapat pula dirasionalisasi. Melemahnya energi vibrasi  $CO$  *str* dalam  $CD_3OD$  tentulah mengakibatkan melemahnya pula energi vibrasi  $CO$  *bend* yang ternyata muncul pada  $\sim 765$   $cm^{-1}$  (vibrasi ini muncul pada  $\sim 860$   $cm^{-1}$  untuk  $CH_3OD$  uap). Paralel dengan gejala ini yaitu munculnya pita serapan pada 1120 - 1150  $cm^{-1}$ , yang tentulah menunjuk pada vibrasi  $DCD$  *bend*; sebagai komparasi, vibrasi  $HCH$  *bend* muncul pada  $\sim 1450$   $cm^{-1}$  untuk  $CH_3OH$  dan  $CH_3OD$  uap.

Munculnya pita serapan pada  $\sim 3700$   $cm^{-1}$ , karakteristik bagi vibrasi  $OH$  *str*, dan pada  $\sim 1300$   $cm^{-1}$ , yang tentunya menunjuk pada vibrasi  $COH$  *bend* dengan sedikit pergeseran ke arah lebih lemah, menyarankan bahwa sampel  $CD_3OD$  uap terkontaminasi oleh uap air dengan mengadakan reaksi kesetimbangan  $CD_3OD + H_2O \rightleftharpoons CD_3OH + DOH$  (Bogaard, 1977,2). Beberapa pita serapan medium yang muncul pada  $\sim 1050$   $cm^{-1}$  misalnya, diduga sebagai akibat hasil kontaminasi lain,  $CD_2HOD$ .

Satu pita serapan lemah yang selalu muncul pada 2070 - 2080  $cm^{-1}$  untuk  $CH_3OH$  dan  $CH_3OD$  uap dan pada  $\sim 1960$   $cm^{-1}$  untuk  $CD_3OD$  uap, menunjuk pada vibrasi *overtone*  $CO$  *str* yaitu kelipatan (dua kali) serapan induk vibrasi  $CO$  *str* untuk spisies yang bersangkutan.

## 5. KESIMPULAN

Analisis komparasi terhadap spektrum inframerah  $CH_3OH$  cair,  $CH_3OH$  uap,  $CH_3OD$  uap dan  $CD_3OD$  uap memberikan hasil-hasil yang cukup realistik terhadap karakteristik vibrasi gugus-gugus atom yang terkait.

Vibrasi  $OH$  *str* muncul pada  $\sim 3700$   $cm^{-1}$  untuk  $CH_3OH$  uap, bergeser ke arah lebih tinggi dibandingkan dengan energi vibrasi tersebut untuk  $CH_3OH$  cair (3350  $cm^{-1}$ ) sebagai akibat melemah atau absennya ikatan hidrogen. Substitusi atom H pada gugus OH oleh isotop D menunjukkan efek yang cukup nyata terhadap pergeseran energi ke arah lebih lemah pada vi-

brasi OD *str* relatif terhadap OH *str*. Vibrasi OD *str* muncul pada  $\sim 2720$   $\text{cm}^{-1}$  baik untuk  $\text{CH}_3\text{OD}$  maupun  $\text{CD}_3\text{OD}$  uap. Rasio pergeseran ini (1,36) ternyata cukup realistis terhadap rasio teoritis (1,39).

Vibrasi CO *str* untuk  $\text{CH}_3\text{OH}$  uap muncul pada  $1010 - 1050$   $\text{cm}^{-1}$ , demikian juga untuk  $\text{CH}_3\text{OH}$  cair. Substitusi atom H pada gugus OH oleh isotop D ternyata tidak memberikan pengaruh yang nyata terhadap posisi pita serapan vibrasi CO *str*; tetapi substitusi semua atom H oleh isotop D (menjadi  $\text{CD}_3\text{OD}$  uap), ternyata menurunkan energi vibrasi CO *str* menjadi  $960 - 1000$   $\text{cm}^{-1}$ . Rasio pergeseran vibrasi ini (1,052 - 1,050) ternyata juga sesuai dengan rasio teoritis (1,049).

Vibrasi CH *str* untuk  $\text{CH}_3\text{OH}$  cair,  $\text{CH}_3\text{OH}$  uap dan  $\text{CH}_3\text{OD}$  uap, muncul pada  $2800 - 3000$   $\text{cm}^{-1}$ . Dengan demikian, sesuai dengan prediksi, substitusi satu atom H pada gugus OH oleh isotop D tidak memberikan efek yang nyata. Namun, substitusi total menjadi  $\text{CD}_3\text{OD}$  uap mengakibatkan pergeseran energi ke arah lebih rendah yang sangat nyata terhadap vibrasi analog CD *str*; vibrasi ini muncul pada  $2040 - 2240$   $\text{cm}^{-1}$ . Rasio pergeseran ini (1,372 - 1,339) lagi-lagi sesuai dengan rasio teoritis (1,354).

Vibrasi COH bend untuk  $\text{CH}_3\text{OH}$  uap muncul pada  $\sim 1345$   $\text{cm}^{-1}$ , sedikit lebih rendah daripada vibrasi tersebut untuk  $\text{CH}_3\text{OH}$  cair sebagai akibat melemahnya ikatan hidrogen. Substitusi satu atom H pada gugus OH maupun semua atom H oleh isotop D, ternyata seperti yang diramalkan mengakibatkan pergeseran energi vibrasi COH bend, menjadi  $\sim 860$   $\text{cm}^{-1}$  untuk  $\text{CH}_3\text{OD}$  uap dan  $\sim 765$   $\text{cm}^{-1}$  untuk  $\text{CD}_3\text{OD}$  uap. Pergeseran ini untuk  $\text{CH}_3\text{OD}$  uap sebagai akibat melemahnya vibrasi OD *str* relatif terhadap OH *str*, sedangkan pergeseran lebih lanjut untuk  $\text{CD}_3\text{OD}$  uap sebagai akibat melemahnya CO *str* relatif terhadap CO *str* untuk  $\text{CH}_3\text{OD}$  uap.

Vibrasi HCH bend baik untuk  $\text{CH}_3\text{OH}$  cair maupun  $\text{CH}_3\text{OH}$  uap muncul pada  $\sim 1450$   $\text{cm}^{-1}$ ; demikian juga untuk  $\text{CH}_3\text{OD}$  uap. Tetapi untuk  $\text{CD}_3\text{OD}$  uap, seperti yang diharapkan terjadi pergeseran energi vibrasi analog DCD bend, yang muncul pada  $1120 - 1150$   $\text{cm}^{-1}$ . Vibrasi overtone CO *str* muncul sangat lemah pada  $\sim 2070$   $\text{cm}^{-1}$  (untuk  $\text{CH}_3\text{OH}$  dan  $\text{CH}_3\text{OD}$  uap) dan pada  $\sim 1960$   $\text{cm}^{-1}$  (untuk  $\text{CD}_3\text{OD}$  uap).

#### DAFTAR PUSTAKA

1. Allinger, N.L. et al.; *Organic Chemistry*, Worth Publishers INC., New York, 1974.
2. Bogaard, M.P., *Infrared Group Frequencies*, The University of New South Wales - School of Chemistry, 1977 (Revised BJO, 1980).
3. Crooks, J.E., *The Spectrum in Chemistry*, Academic Press, London, 1978.
4. Huheey, J.E., *Inorganic Chemistry*, Harper Interscience SI Edition, Cambridge, 1983.
5. Nakamoto, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley Interscience, New York, 1970.
6. Pauling, L., *The Nature of The Chemical Bond*, Cornell University Press, London, 1948.
7. Silverstein, R.M., et al., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1981.
8. Slabaugh, W.H. and Parsons, T.D., *General Chemistry*, John Wiley & Sons INC., New York, 1976.