

EFEK ELEKTRONIK SERAPAN INFRA MERAH PADA
PENGUKURAN TBP DAN CAPURAN MBP+DBP

Oleh :

KRIS TRI BASUKI

PPBMI - BATAN Yogyakarta

I N T I S A R I

Dilakukan pengukuran pita serapan gugus P=O dari -
Tributilpospat (TBP) dan pengukuran Dibutilpospat (DBP) +
monobutilpospat (MBP) memakai spektrofotometer infra merah.
Pengukuran ini dikerjakan dengan memakai sel cuplikan CaF_2 , -
periode 6, lebar celah 0,3 mm, gain 1, kecepatan kertas
150 cm^{-1} tiap menit dan pita serapan antara 1300-1120 cm^{-1} pa
da spektrofotometer IR-4250 buatan Beckmann. Efek elektronik
dari gugus $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (butil) menyebabkan pergeseran
pita serapan gugus P=O sehingga untuk TBP mempunyai pita sera
pan 1285 cm^{-1} sedangkan campuran (40%MBP+60%DBP) mempunyai
pita serapan 1260 cm^{-1} .

A B S T R A C T

The measurement band P=O of Trybuthylphospat (TBP)
and Dibuthylphospat (DBP)+Monobuthylphospat (MBP) mixtu
re by Infra Red absorbtion. This measurement was carried out
using CaF_2 window cell, period 6, slith width 0,3 mm, gain 1,
speed 150 cm^{-1} per minute and absorbtion band range 1300-1120
 cm^{-1} on beckmann spectrophotometer IR-4250. The electronic e-
ffect P=O band of $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (buthyl) caused absorpti

on band of TBP was 1285 cm^{-1} while (40%MBP+60%DBP) mixture was 1260 cm^{-1} .

I. PENDAHULUAN.

TBP, DBP ataupun MBP merupakan senyawa organoposporus, dimana TBP banyak dipakai dalam proses PUREX. Karena pengaruh radiasi ataupun asam nitrat TBP akan rusak dan salah satunya akan menjadi DBP atau MBP, dengan menggunakan spektrofotometer infra merah pengaruh perubahan dari TBP menjadi DBP dan MBP dipelajari dalam makalah ini. Gugus senyawa organoposporus dapat dipelajari dengan menggunakan spektrofotometer infra merah. Frekuensi vibrasi senyawa organoposporus telah dipelajari oleh Bellamy dan Thombs yaitu :

P-H Stretch	$2440-2288 \text{ cm}^{-1}$
deformasi	$1150-965 \text{ cm}^{-1}$
P-O unbonded	$1350-1160 \text{ cm}^{-1}$
bonded	$1250-1140 \text{ cm}^{-1}$
P-OH stretch	$2700-2550 \text{ cm}^{-1}$
P-O-C (alifatic)	$1055-950 \text{ cm}^{-1}$
(aromatik) Ph-O	$1250-1190 \text{ cm}^{-1}$
P-O	$944-914 \text{ cm}^{-1}$
P-O-H	$1040-909 \text{ cm}^{-1}$
P-O-P	$960-900 \text{ cm}^{-1}$

Apabila bukan merupakan ikatan hidrogen di dalamnya frekuensi P=O merupakan gugus yang sangat karakteristik akan memberikan serapan $1350-1160 \text{ cm}^{-1}$. Tetapi kalau mempunyai gugus -OH atau -NH yang terikat dalam senyawa P=O akan menyebabkan frekuensi P=O sretching akan mempunyai frekuensi lebih rendah $50-80 \text{ cm}^{-1}$,

karena terjadinya ikatan hidrogen. Frekuensi P-O-C (alifa - tik) akan memberikan serapan 1055-2550 cm^{-1} .

II. DASAR TEORI.

A. Perhitungan frekuensi infra merah.

Dari perhitungan berdasarkan persamaan Hukum Hooke :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2} \frac{1}{c} \left(\frac{k}{m_1 m_2 / m_1 + m_2} \times 176,02 \cdot 10^{23} \right)^{1/2}$$

$$= 4,12 \left(\frac{k}{m_1 m_2 / (m_1 + m_2)} \right)^{1/2}$$

dimana :

$\bar{\nu}$ = frekuensi (cm^{-1})

c = laju cahaya 3×10^{10} cm / detik

k = tetapan yang dihubungkan dengan kekuatan pegas atau ikatan (dyne/cm)

m_1 = massa atom pertama

m_2 = massa atom kedua.

misalkan untuk ikatan :

$$\text{C-H} = 4,12 \left(\frac{5 \times 10^5}{12 \times 1 / 12 + 1} \right)^{1/2}$$

$$= 3032 \text{ cm}^{-1} \text{ (terhitung)}$$

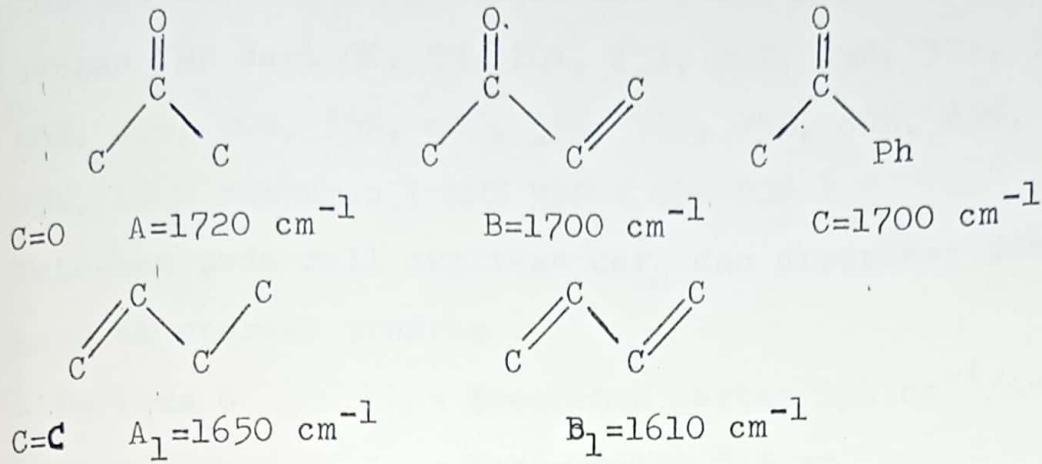
$$\text{P=O} = 4,12 \left(\frac{5 \times 10^5}{31 \times 16 / 31 + 16} \right)^{1/2}$$

$$= 897 \text{ cm}^{-1}$$

B. Efek elektronik pada serapan infra merah.

Penggabungan vibrasi sering berarti bahwa pita serapan yang teramati bukan merupakan serapan asosiasi murni dengan satu ikatan saja, hal ini adanya efek induksi dan resonansi di dalam senyawa. Konjunggasi akan menurunkan frekuensi-

C=O stretching dan C=C stretching baik dalam rangkaian tak je
nuh , maupun cincin aromatik.



A = C=O tak terjadi resonansi / delokalisasi

B = C=O terjadi delokalisasi

C = C=O terjadi delokalisasi

A_1 = C=C tak terjadi resonansi / delokalisasi

B_1 = C=C terjadi delokalisasi.

Terjadinya delokalisasi akan menaikkan karakter ikatan, yang menghubungkan ikatan C=O atau C=C dengan yang terikat sebagai delokalisasi, hal ini mengakibatkan karakter ikatan C=O atau C=C jadi lemah maka akan menurunkan frekuensi vibrasinya.

III. PERCOBAAN DAN PENGAMATAN.

A. Bahan dan Instrumentasi.

1. TBP. E. Merck

2. 40% MBP + 60% DBP E. Merck

3. Perlengkapan spektrofotometer infra merah

4. Alat alat gelas.

B. Percobaan.

1. Menyiapkan alat alat
2. Membuat larutan campuran antara (40% MBP + 60% DBP) dengan TBP dari 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95%, 100% campuran (40% MBP + 60% DBP)
3. Teteskan pada sell cuplikan CaF_2 dan diperiksa dengan kondisi operasi program :
 - Periode 6
 - Kecepatan kertas $150 \text{ cm}^{-1}/\text{menit}$
 - Gain 1
 - lebar celah 0,3 mm
 - Format kertas 2
 - Pita serapan 1300 - 1120 cm^{-1}

C. Pengamatan :

Gambar 1.

5%	(MBP + DBP)	1285 - 1276 cm^{-1}
10%	(MBP + DBP)	1286 - 1275 cm^{-1}
15%	(MBP + DBP)	1285 - 1274 cm^{-1}

Gambar 2.

20%	(MBP + DBP)	1285 - 1258 cm^{-1}
25%	(MBP + DBP)	1280 - 1257 cm^{-1}
30%	(MBP + DBP)	1270 - 1255 cm^{-1}

Gambar 3.

35%	(MBP + DBP)	1260 cm^{-1}
40%	(MBP + DBP)	1257 cm^{-1}
45%	(MBP + DBP)	1270 - 1256 cm^{-1}

Gambar 4.

50%	(MBP + DBP)	1258 - 1253 cm^{-1}
55%	(MBP + DBP)	1256 - 1252 cm^{-1}
60%	(MBP + DBP)	1254 - 1251 cm^{-1}

Gambar 5.

65%	(MBP + DBP)	1257 - 1252 cm^{-1}
70%	(MBP + DBP)	1258 - 1253 cm^{-1}
75%	(MBP + DBP)	1257 - 1251 cm^{-1}

Gambar 6.

80%	(MBP + DBP)	1261 - 1260 cm^{-1}
85%	(MBP + DBP)	1259 - 1248 cm^{-1}

Gambar 7.

90%	(MBP + DBP)	1257 - 1245 cm^{-1}
95%	(MBP + DBP)	1247 cm^{-1}

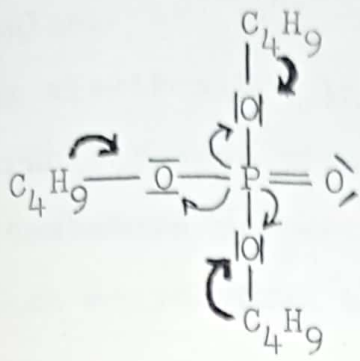
Gambar 8.

0%	(MBP + DBP)	1285 cm^{-1}
100%	(MBP + DBP)	1255 - 1240 cm^{-1}

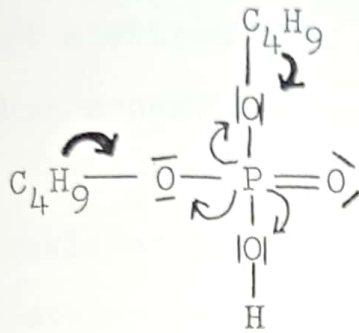
IV. PEMBAHASAN DAN KESIMPULAN

A. Pembahasan.

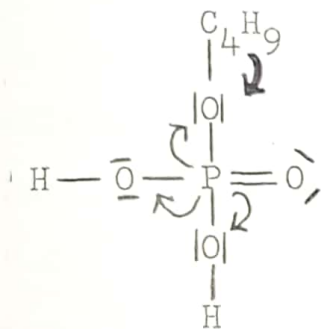
Telah dinyatakan pada bab terdahulu bahwa efek elektrokromik sangat berpengaruh terhadap serapan infra merah. Dari hasil pengamatan semakin besar prosentase campuran MBP+DBP akan semakin turun frekuensi vibrasi gugus P=O terhadap frekuensi vibrasi gugus P=O TBP, hal ini dapat diterangkan melalui gambar dibawah ini :



$A_2 = \text{TBP}$



$B_2 = \text{DBP}$



$C_2 = \text{MBP}$

Dari gambar 8 frekuensi vibrasi gugus P=O untuk senyawa TBP 1285 cm^{-1} sedangkan frekuensi vibrasi P=O untuk campuran (40% MBP + 60% DBP) $1255 - 1240 \text{ cm}^{-1}$. Adanya induksi elektron gugus $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (butil) akan menyebabkan rapat elektron atom P semakin besar, sedangkan berkurangnya induksi elektron gugus butil akan menyebabkan rapat elektron berkurang. Hal ini dapat terlihat bahwa rapat elektron dari senyawa TBP, DBP, MBP pada atom P akan menurunkan karakter kekuatan ikatan P=O dan akan menurunkan frekuensi vibrasinya.

B. Kesimpulan.

1. Efek elektronik (induksi + resonansi) sangat berpengaruh terhadap pita serapan infra merah. *→ teori*
2. Bertambahnya prosentase campuran (40% MBP + 60% DBP) akan menyebabkan berkurangnya pita serapan infra-merah. *9*
3. Rapat elektron pada atom P yang berkurang akan menyebabkan menurunnya pita serapan infra merah gugus P=O. *→ sesuai teori → pita serapan pita pembedakan*

A C U A N .

1. Donald L. Pavia at.al; " Introduction to Spectroscopy ", A Guide for student of organic chemistry , Departement of Chemistry Western Washington University, Bellingham, Washington.
2. Wilson and Wilson S. " Analytical Infra Red " , Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdams, Oxford, New York.
3. C.N.R. Rao, " Chemical Applications of Infra Red Spectroscopy ", Departement of Chemistry Indian Institute of Technology Kanjan India.
4. DR. Hardjono dkk. " Spectrometri Infra Merah ", Laboratorium Analisa Kimia Fisika Pusat Universitas Gajah Mada, Yogyakarta, September 1982.
5. Richard A. Nyquist at.al. " Infra Red Spectra of In Organic Compounds, 3800-45 cm⁻¹, Academic Press, New York, San Francisco, London, 1971.
6. Kuliah dari DR. Warsito : Analisa Organik Lanjutan 1980.
7. Robert T. Morrison at.al. " Organic Chemistry ", Prentice-Hall of India , Private Limited , New Delhi, 1978.

KETERANGAN GAMBAR.

Gambar 1. a. 5% (MBP+DBP)
b. 10% (MBP+DBP)
c. 15% (MBP+DBP)

Gambar 2. a. 20% (MBP+DBP)
b. 25% (MBP+DBP)
c. 30% (MBP+DBP)

Gambar 3. a. 35% (MBP+DBP)
b. 40% (MBP+DBP)
c. 45% (MBP+DBP)

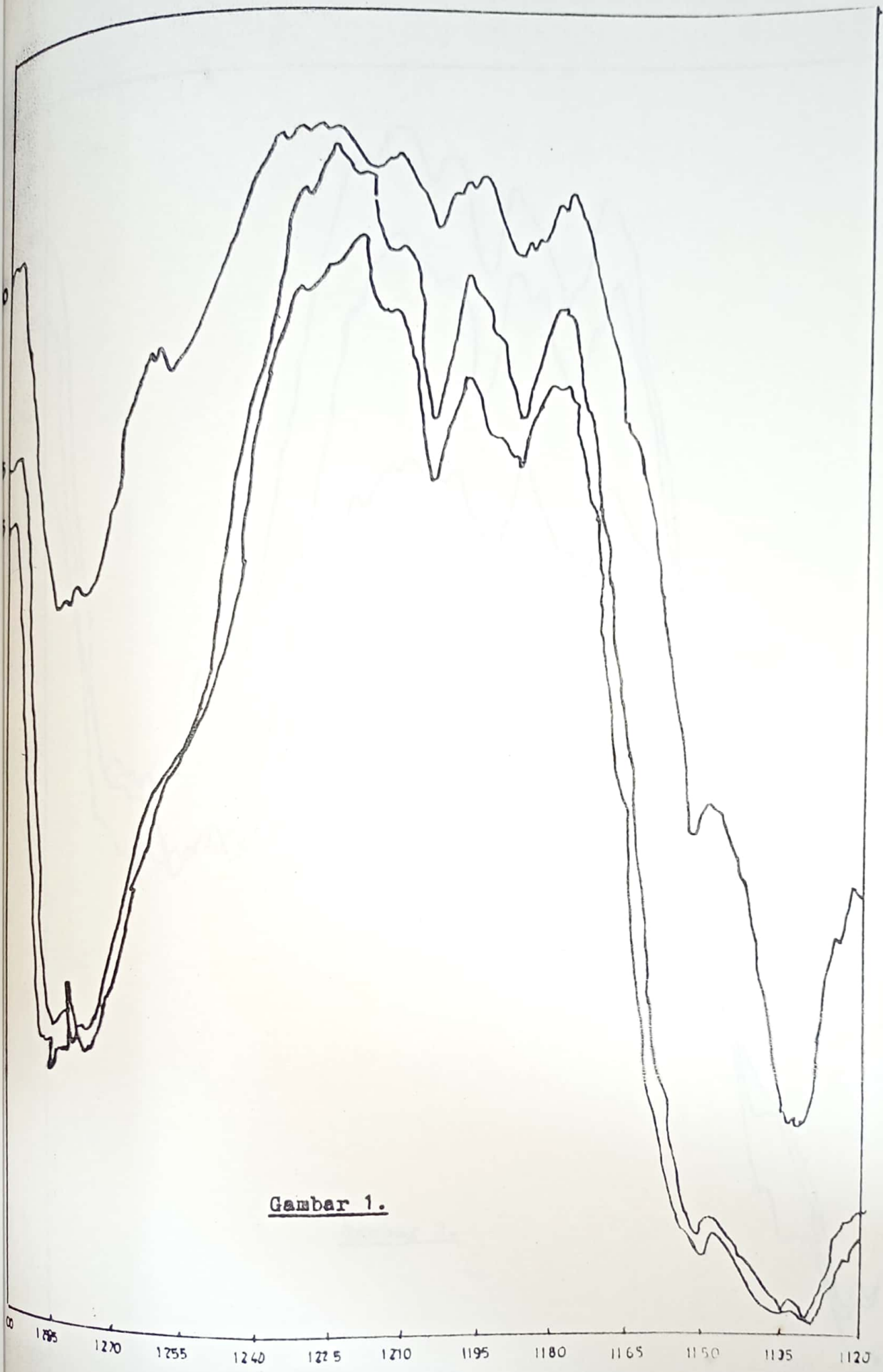
Gambar 4. a. 50% (MBP+DBP)
b. 55% (MBP+DBP)
c. 60% (MBP+DBP)

Gambar 5. a. 65% (MBP+DBP)
b. 70% (MBP+DBP)
c. 75% (MBP+DBP)

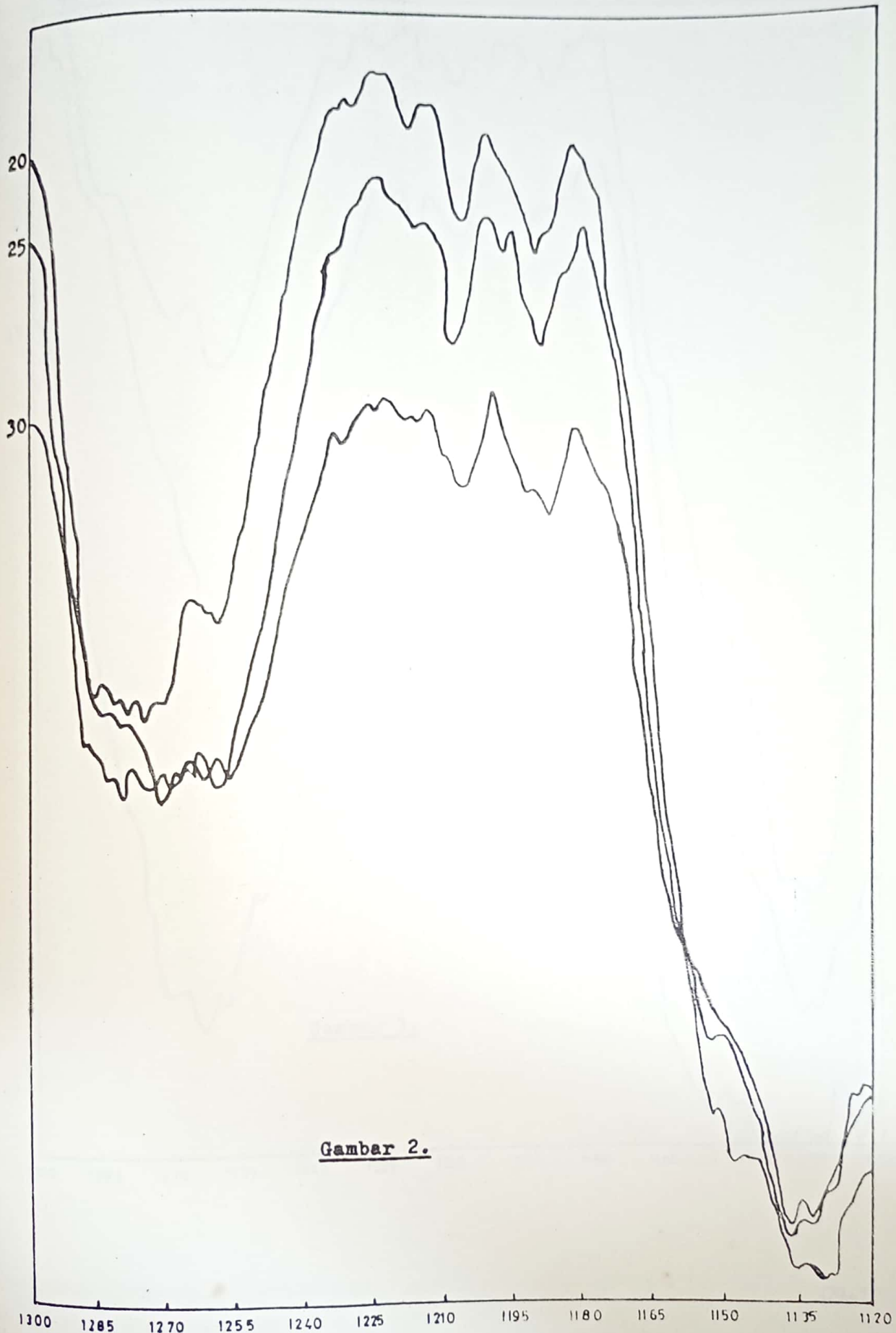
Gambar 6. a. 80% (MBP+DBP)
b. 85% (MBP+DBP)

Gambar 7. a. 90% (MBP+DBP)
b. 95% (MBP+DBP)

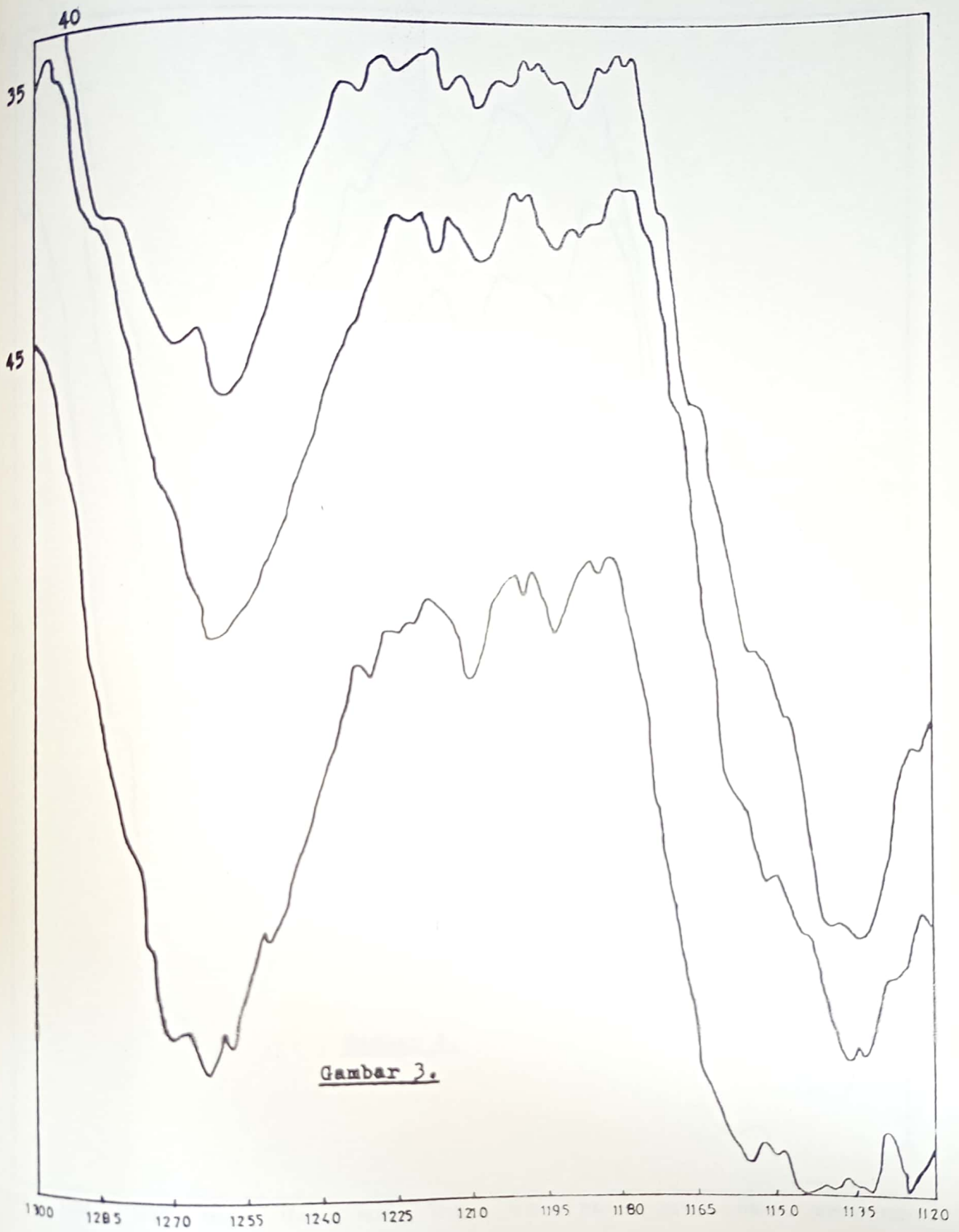
Gambar 8. a. 0% (MBP+DBP)
b. 100% (MBP+DBP)



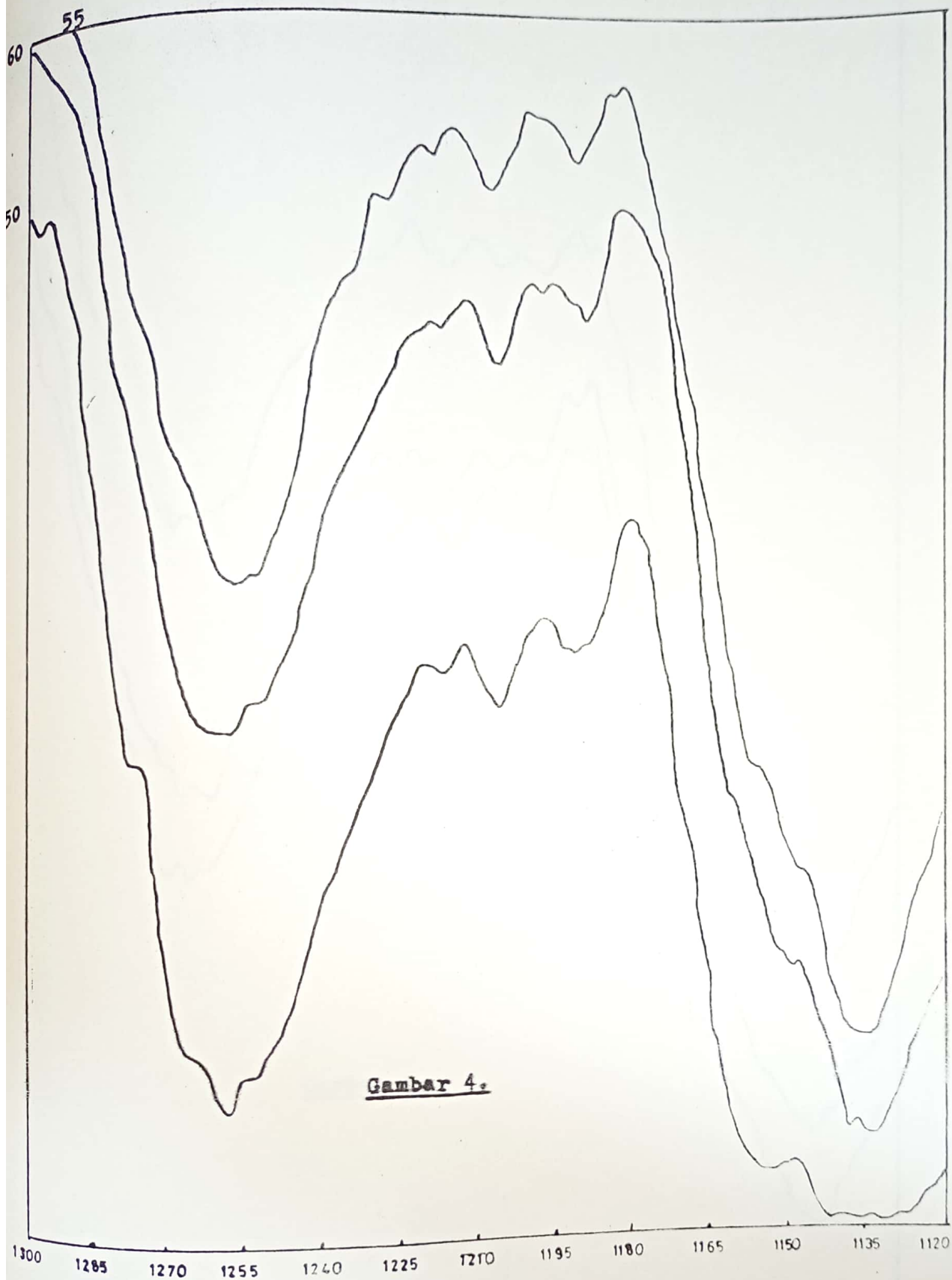
Gambar 1.

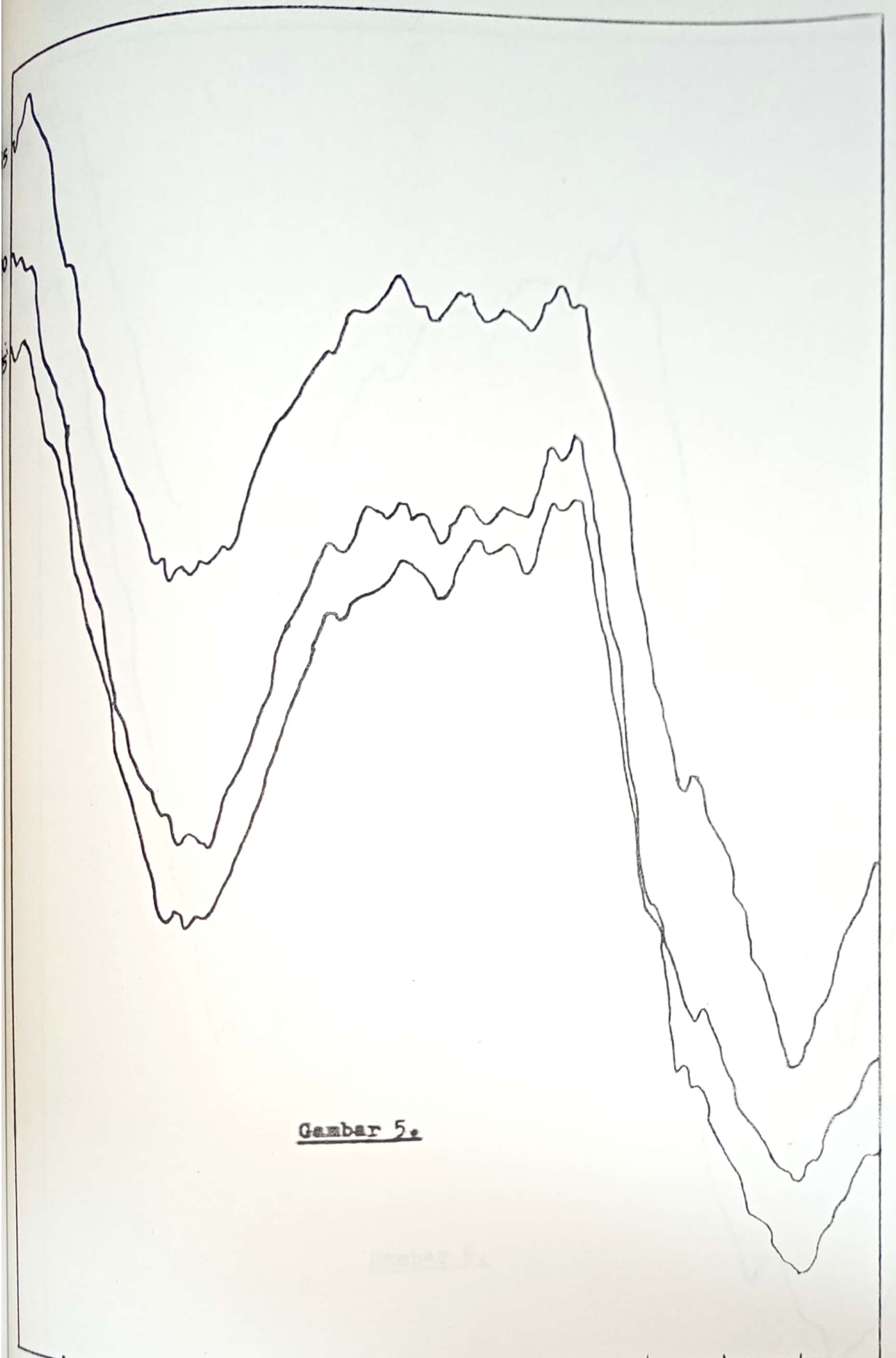


Gambar 2.



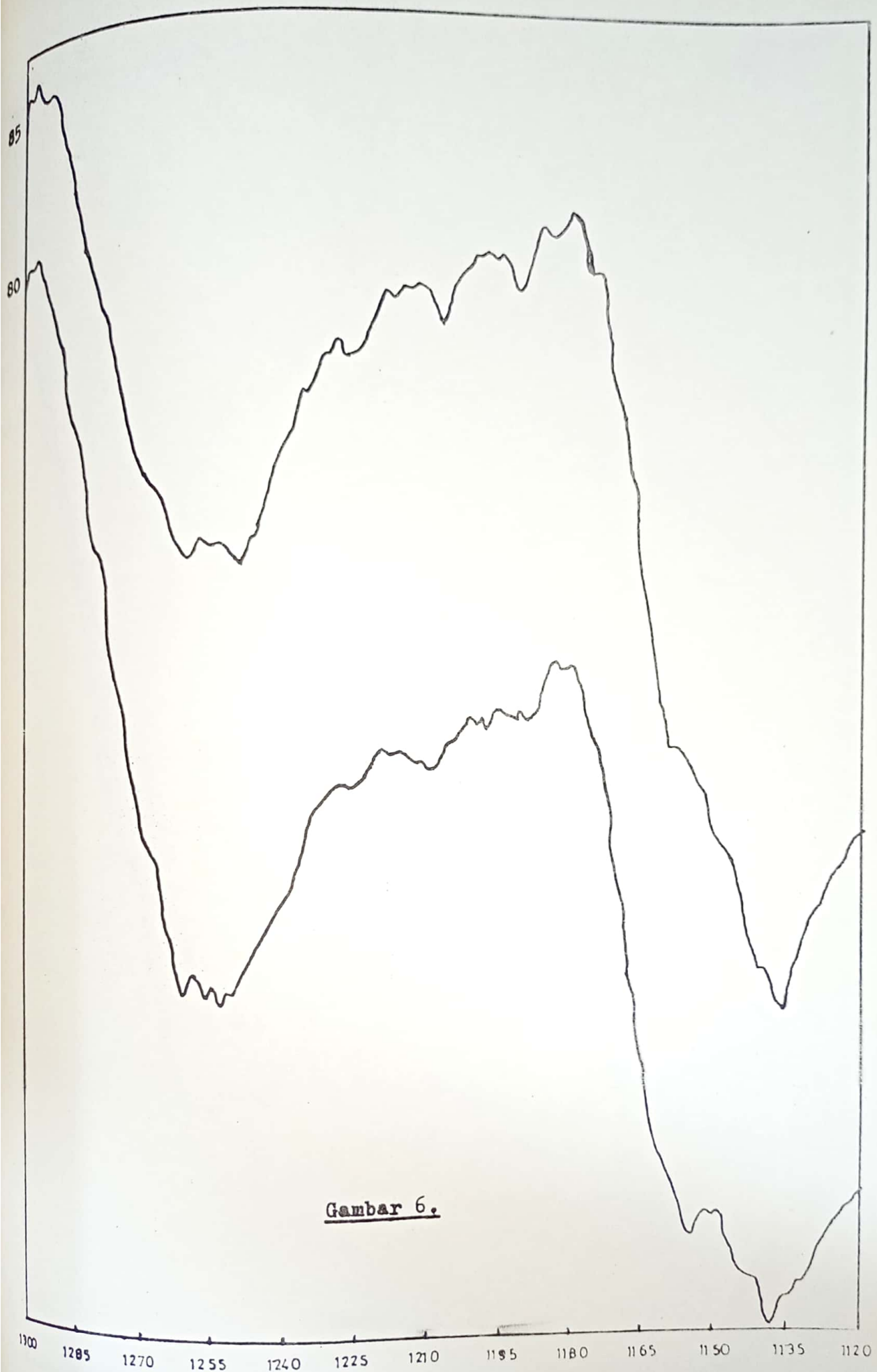
Gambar 3.



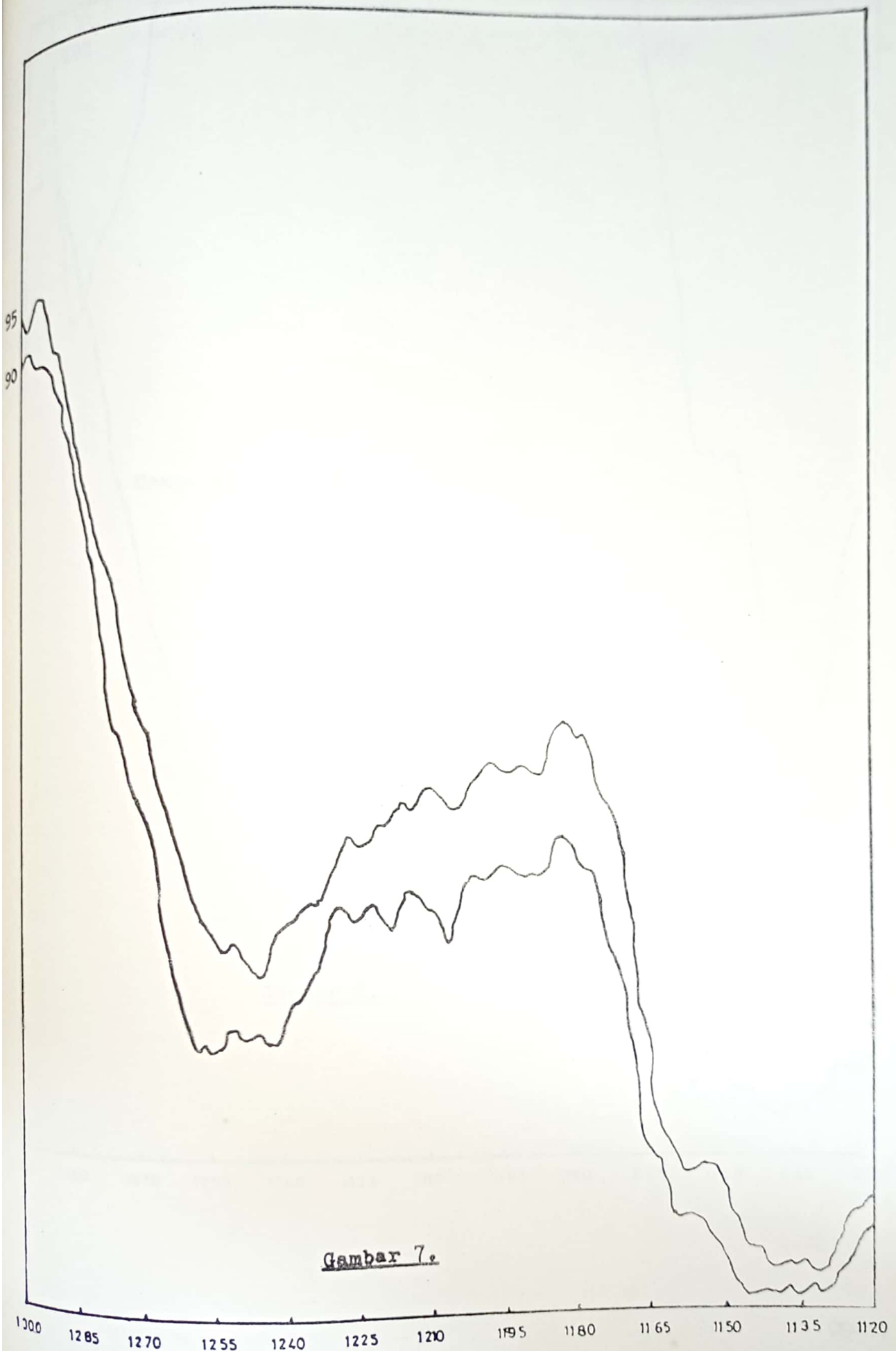


Gambar 5.

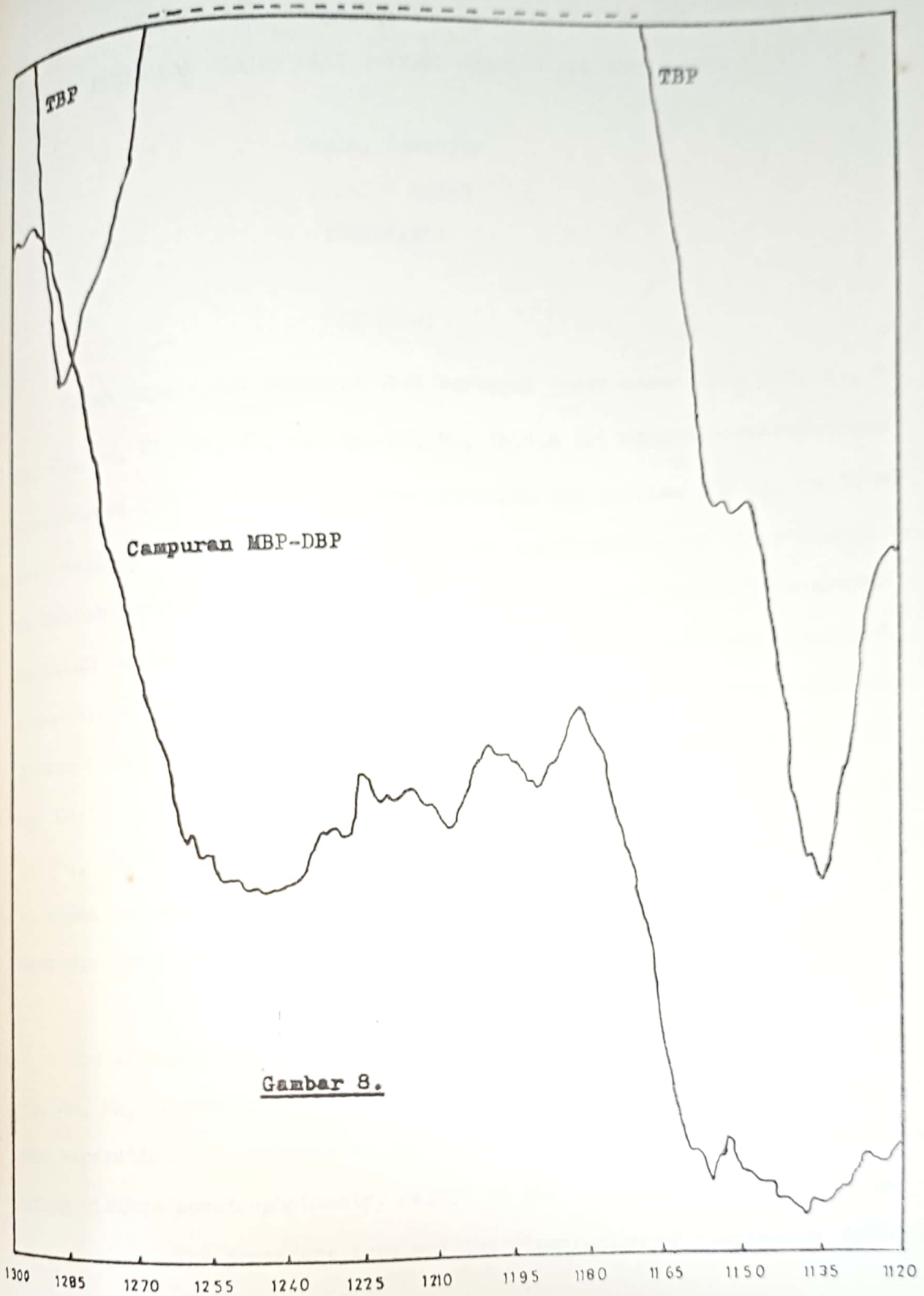
1300 1285 1270 1255 1240 1225 1210 1195 1180 1165 1150 1135 1120



Gambar 6.



Gambar 7.



Gambar 8.