

SINTESIS DAN KARAKTERISASI SENYAWA POLYOXOMETALATE



Aldes Lesbani

Abstrak : Telah dilakukan sintesa dan karakterisasi senyawa polyoxometalate $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ melalui prinsip pertukaran ion menggunakan asam nitrat. Karakterisasi senyawa polyoxometalate $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ dilakukan dengan menggunakan spektroskopi FT-IR, analisis termogravimetri, dan ^{29}Si MAS NMR. Spektrum infra merah senyawa polyoxometalate menunjukkan puncak-puncak serapan pada bilangan gelombang 980 cm^{-1} untuk gugus $W=O$, 926 cm^{-1} untuk gugus $Si-O$, 881 cm^{-1} untuk gugus $W-Oc-W$, dan 786 cm^{-1} untuk gugus $W-Oe-W$. Analisis termogravimetri menunjukkan bahwa adanya 14 molekul air terkristal didalam senyawa polyoxometalate $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$. Adanya satu puncak pada pergeseran kimia -83 ppm dari analisis menggunakan ^{29}Si MAS NMR menunjukkan bahwa hanya satu atom Si yang ada dalam senyawa polyoxometalate $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$.

Kata kunci : Polyoxometalate, $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$

Abstract : Synthesis and characterization of polyoxometalate $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ had been carried out through ion exchange method followed by extraction using nitric acid. Characterization was carried out by using FTIR, thermogravimetry, and solid-state ^{29}Si MAS NMR. The FT-IR spectrum of polyoxometalate of $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ showed that peaks at wavenumber 980 cm^{-1} for $W=O$, 926 cm^{-1} for $Si-O$, 881 cm^{-1} for $W-Oc-W$, and 786 cm^{-1} for $W-Oe-W$. Thermogravimetry analysis showed that 14 mol/mol of water of crystallization existed in the polyoxometalate of $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$. There is one peak at -83 ppm from analysis by using solid state ^{29}Si MAS NMR showed that only one Si atom in the polyoxometalate of $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$.

Keywords : Polyoxometalate, $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$

PENDAHULUAN

Perkembangan pesat telah terjadi didalam sintesis senyawa padatan anorganik dalam rangka pemanfaatan untuk katalis, proses pemisahan, dan adsorpsi selektif. Kontrol porositas seperti ukuran pori, dimensi pori, dan luas permukaan dari padatan anorganik dikembangkan untuk tujuan tersebut diatas. Salah satu senyawa yang menjadi perhatian untuk dikembang-

kan dan terus diteliti sampai saat ini adalah senyawa polyoxometalate. Senyawa polyoxometalate adalah senyawa kluster metal-oksigen yang banyak dimanfaatkan sebagai katalis karena mempunyai sifat keasaman yang tinggi yang ditunjukkan oleh nilai keasaman yang diukur dengan metode Hammett yang melebihi keasaman asam sulfat, mempunyai sifat oksidasi reduksi karena adanya muatan negatif yang tinggi

yang dimiliki senyawa polyoxometalate dan telah diaplikasikan dalam bidang industri terutama di negara-negara maju. Penelitian terhadap senyawa polyoxometalate terutama ditujukan dalam rangka keunggulannya sebagai katalis baik sebagai katalis dalam reaksi asam basa maupun reaksi oksidasi reduksi. Penggunaan katalis cairan yang dapat menyebabkan korosi seperti asam-asam mineral anorganik telah dikurangi dan sebagai gantinya padatan-padatan anorganik yang tidak korosif telah digunakan dengan tidak menimbulkan resiko bagi lingkungan dan korosi pada pabrik (Hill, 2003).

Secara umum senyawa polyoxometalate dapat diklasifikasikan menjadi dua grup yakni isopolyoxometalate dan heteropolymetalate dengan rumus umum $[M_mO_y]^{p-}$ untuk isopolymetalate dan $[X_xM_mO_y]^{q-}$ ($x < m$) untuk heteropolymetalate dimana M adalah atom-atom utama biasanya molibdenum atau tungsten dan X adalah heteroatom yang berupa atom-atom seperti silika, fosfor, arsen, germanium, kobalt, boron dan lain sebagainya (Finke dkk, 1986, Contant dkk, 2004). Senyawa polyoxometalate yang telah banyak dikenal adalah tipe Keggin contohnya $K_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ (Hill, 1995).

Dengan prinsip pertukaran ion maka kation dalam senyawa polyoxometalate dapat dipertukarkan guna mendapatkan sifat-sifat yang baru dan unik dari senyawa polyoxometalate. Pada jurnal penelitian ini akan dibahas pertukaran ion K^+ dengan ion H^+ pada senyawa polyoxometalate $[\alpha-$

$SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ dan karakterisasi terhadap senyawa hasil sintesis menggunakan spektroskopi FT-IR, analisis termogravimetri, dan analisis menggunakan ^{29}Si MAS NMR. Dengan pertukaran ion K^+ dengan ion H^+ maka senyawa polyoxometalate dapat dipergunakan sebagai katalis untuk reaksi yang dikatalis oleh asam seperti katalis untuk reaksi esterifikasi, reaksi nitrasi, dan lain sebagainya.

METODOLOGI PENELITIAN

a. Alat dan bahan

Dalam penelitian ini digunakan gelas-gelas kimia standar seperti Beker gelas, pipet tetes, dan pemanas yang dilengkapi dengan pengaduk magnetik. Bahan kimia yang dipergunakan berkualitas *analytical grade* buatan Wako. Peralatan untuk karakterisasi yakni spektrofotometer FT-IR Jasco, Termogravimetri (TG-DTA) Rigaku Corp, dan spektrometer NMR Bruker dilengkapi dengan *magic angle spinning* dan tabung zirkonia untuk tempat sample

b. Prosedur sintesis

Senyawa polyoxometalate $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ disintesa melalui ekstraksi menggunakan asam nitrat dari senyawa polyoxometalate $K_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$. Senyawa polyoxometalate $K_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ disintesa dengan prosedur sebagai berikut: sebanyak 11 g senyawa natrium metasilikat dilarutkan didalam 100 mL air. Sebanyak 182 g senyawa natrium tungsten dilarutkan didalam 300 mL air hangat. Kedalam larutan

natrium tungsten ditambahkan 165 mL larutan asam klorida 4 M sambil diaduk dengan cepat dan konstan lalu ditambahkan larutan natrium metasilikat kedalam campuran tersebut. pH larutan diatur sekitar 5-6 dan larutan dipanaskan selama 1 jam dengan suhu sekitar 100 °C. Senyawa polyoxometalate $K_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ didapat dengan menambahkan 50 g kalium klorida ke dalam larutan yang telah didinginkan diikuti dengan penyaringan dengan menggunakan vakum. Padatan putih yang diperoleh yakni senyawa polyoxometalate $K_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ (Tézé dkk, 1990).

Senyawa polyoxometalate $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ disintesa dengan melarutkan senyawa $K_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ dengan air diikuti dengan penambahan asam nitrat dan dietil eter. Ekstraksi dilakukan secara perlahan lahan untuk mendapatkan fraksi polyoxometalate terpisah dari campuran air-dietil eter. Setelah proses pemisahan, fraksi polyoxometalate dimurnikan dengan menggunakan air dan divakum dengan menggunakan rotari evaporator. Padatan putih yang diperoleh dikarakterisasi dengan menggunakan spektroskopi FT-IR, termogravimetri, dan solid-state ^{29}Si NMR

HASIL DAN PEMBAHASAN

Senyawa polyoxometalate $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ disintesa dengan terlebih dahulu mensintesa senyawa polyoxometalate $K_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$. Dengan prinsip pertukaran ion, maka ion kalium yang ada didalam senyawa polyoxometalate $K_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ dapat dipertukarkan dengan ion hidrogen yang

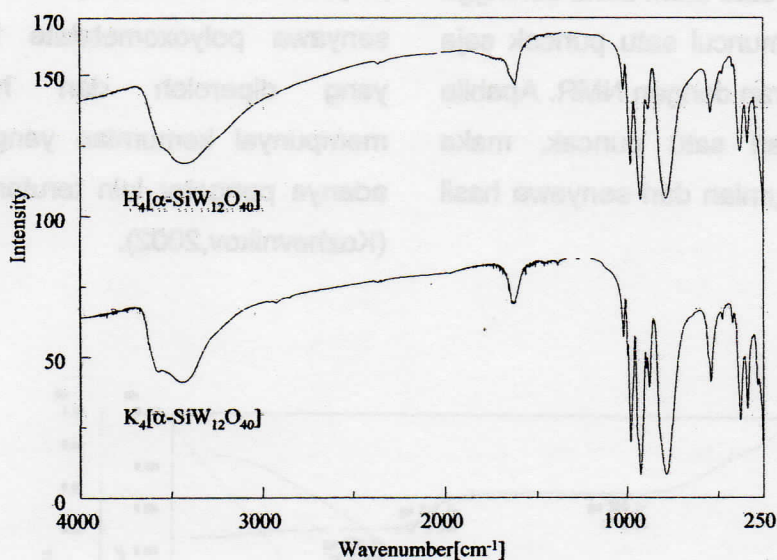
berasal dari asam nitrat. Tujuan penggantian ion kalium menjadi ion hidrogen adalah untuk mendapatkan sifat keasaman dari senyawa polyoxometalate $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ yang dapat digunakan sebagai katalis untuk reaksi asam basa. Senyawa polyoxometalate $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ hasil sintesis diperoleh sebanyak 80%(yield). Hasil pengukuran dengan menggunakan spektroskopi FT-IR menggunakan pelet KBr terhadap senyawa $K_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ dan $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ disajikan di dalam Gambar 1

Gambar 1 menunjukkan bahwa antara spektrum senyawa polyoxometalate $K_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ dan $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ tidak terdapat perbedaan yang signifikan. Hal ini disebabkan karena ion $[\alpha-SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ yang merupakan senyawa utama didalam polyoxometalate tidak mengalami perubahan, sedangkan ion kalium dan ion hidrogen yang dipertukarkan tidak memberikan serapan khusus pada bilangan gelombang yang spesifik. Serapan-serapan utama dari ion polyoxometalate $[\alpha-SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ ditunjukkan dengan adanya serapan pada bilangan gelombang 980 cm^{-1} untuk vibrasi gugus $W=O$, 926 cm^{-1} untuk vibrasi gugus $Si-O$, 881 cm^{-1} untuk vibrasi gugus $W-Oc-W$, dan 786 cm^{-1} untuk vibrasi gugus $W-Oe-W$.

Selanjutnya dilakukan pengukuran terhadap jumlah air hidrat yang ada didalam senyawa polyoxometalate. Senyawa-senyawa polyoxometalate secara umum mengandung air hidrat didalam kristalnya. Adapun jumlah air hidrat didalam senyawa

polyoxometalate bervariasi tergantung jenis senyawa polyoxometalatenya. Dengan menggunakan analisis termogravimetri,

maka jumlah air hidrat didalam senyawa polyoxometalate dapat diukur.



Gambar 1. Spektrum FT-IR Senyawa polyoxometalate $K_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ dan $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$

Hasil pengukuran air hidrat terhadap senyawa polyoxometalate $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ disajikan didalam Gambar 2. Air hidrat pada umumnya dapat dihilangkan dengan proses vakum sambil dipanaskan dari temperatur sekitar 30-100 °C. Terlihat dari pola termogravimetri bahwa pada dibawah 30 °C terjadi penurunan pola termogravimetri yang menunjukkan jumlah air hidrat yang hilang oleh meningkatnya temperatur. Pada temperatur diantara 32,8- 106,5 °C terjadi kestabilan pola termogravimetri. Hal ini dapat diterangkan karena semua air hidrat yang ada didalam senyawa polyoxometalate telah semuanya habis disebabkan karena proses meningkatnya temperatur. Jumlah air hidrat yang diperoleh dari pola termogravimetri pada rentang temperatur ini

adalah 14 molekul. Pada temperatur 196,7 °C terjadi sedikit penurunan pola termogravimetri. Hal ini dimungkinkan karena senyawa polyoxometalate mulai mengalami sedikit penguraian, terutama terjadinya pemutusan antara ion hidrogen dengan ion polyoxometalate $[\alpha-SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ namun belum menyebabkan dekomposisi sempurna ion polyoxometalate. Ion polyoxometalate sangat stabil pada temperatur yang tinggi sehingga pola termogravimetri terhenti pada temperatur sampai dengan 500 °C. Pengukuran pada temperatur diatas 500 °C tidak dapat dilakukan karena keterbatasan alat termogravimetri.

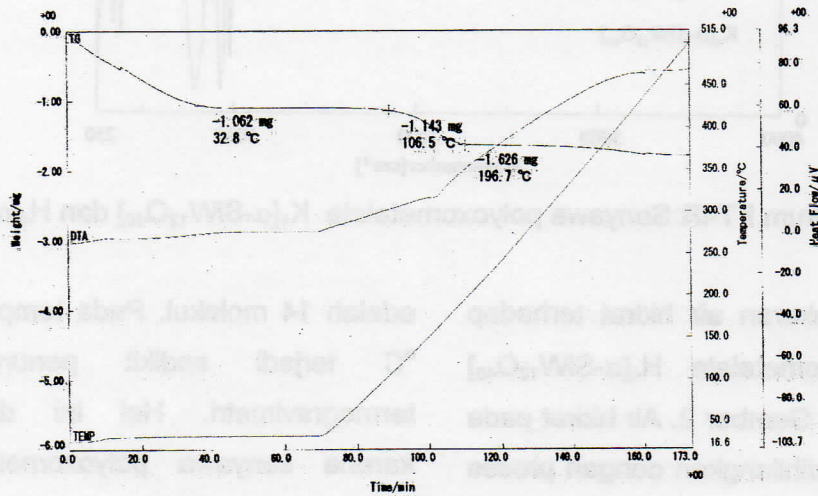
Selanjutnya dilakukan pengukuran dengan spektroskopi NMR. Adapun

spektroskopi NMR yang digunakan adalah spektroskopi NMR untuk sampel padat.

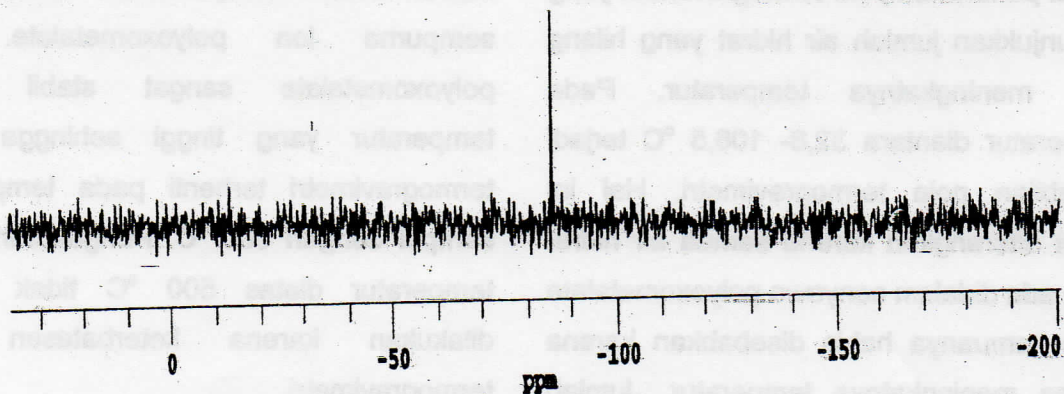
Metoda yang digunakan adalah metoda *magic angle spinning* (MAS). Senyawa polyoxometalate $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ hanya mempunyai satu atom silika sehingga diharapkan akan muncul satu puncak saja dari hasil pengukuran dengan NMR. Apabila terdapat lebih dari satu puncak, maka terdapat ketidakmurnian dari senyawa hasil

sintesis. Hasil pengukuran dengan metoda NMR ditunjukkan pada Gambar 3.

Adanya satu puncak pada pergeseran kimia pada -83 ppm menunjukkan bahwa adanya satu atom silika saja dari senyawa polyoxometalate. Dengan demikian maka senyawa polyoxometalate $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ yang diperoleh dari hasil sintesis mempunyai kemurnian yang tinggi tanpa adanya pengotor lain terutama atom silika (Kozhevnikov,2002).



Gambar 2. Pola analisis termogravimetri senyawa polyoxometalate $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$



Gambar 3. ^{29}Si MAS NMR senyawa polyoxometalate $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$

KESIMPULAN

Hasil sintesis senyawa polyoxometalate $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ menunjukkan bahwa ekstraksi menggunakan asam nitrat dari senyawa $K_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ menghasilkan produk sebesar 80% (yield). Karakterisasi terhadap senyawa polyoxometalate $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ menggunakan spektroskopi FT-IR menunjukkan puncak-puncak karakteristik untuk senyawa polyoxometalate $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$. Hasil analisis menggunakan solid-state ^{29}Si MAS NMR mengkonfirmasi bahwa adanya satu puncak yang menunjukkan bahwa adanya satu atom Si didalam senyawa polyoxometalate.

DAFTAR PUSTAKA

- Contant, R.; Abbessi, M.; Thouvenot, R.; Herve, 2004, G. *Inorg. Chem.*, 43, 3597
- Finke, R. G.; Rapko, B.; Saxton, R. J.; Domaille, P. J, 1986, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 2947.
- Hill, C. L, 2003, in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, McCleverty, J. A.; Meyer, T. J. eds.; Elsevier: Amsterdam, p 679.
- Hill, C. L.; Prosser-McCartha, C. M, 1995, *Coord. Chem. Rev.*, 143, 407.
- Kozhevnikov, I. V, 2002, *Catalysis by Polyoxometalates*; Wiley: Chichester, UK.
- Tézé, A.; Hervé, G, 1990, *Inorg.Synth.*, 27, 9