



DAFTAR ISI

Program Linear Multiobjektif <i>Fuzzy</i> dan Penerapannya pada Model Transportasi Solid EKA SUSANTI DAN WIDODO	15426-123
Model Pertumbuhan Annuitas Menggunakan Deret Matematika ENDANG SRI KRESNAWATI	15427-132
Studi Perhitungan MCNP dalam Eksperimen Kritikalitas TCA dengan Konfigurasi Kisi Kritik Yang Berbeda ZUHAIR	15428-139
Preparasi Senyawa Polioksometalat Tipe Keggin dengan Atom Utama Molibdenum $H_4[\alpha\text{-PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dan Karakterisasinya ALDES LESBANI, RISFIDIAN MOHADI, DAN NURLISA HIDAYATI	15429-145
Uji Daya Penetrasi Sediaan Gentamisin Salep Generik dan Nama Dagang Terhadap Kulit Mencit ADE ARINIA RASYAD, SARI MEISYAYATI, SISKA ELIATI	15430-149
Isolasi, Identifikasi, dan Uji Aktivitas Antibakteri Senyawa Triterpenoid dari Batang Tumbuhan Katemas (<i>Euphorbia geniculata</i> Ortega) SETIAWATI YUSUF, HERLINA, ELIZA, DAN RITA RIA GULTOM	15431-153
Korelasi Konsentrasi Logam Berat Cu Pada Daun <i>Avicennia</i> sp Terhadap Gonad <i>Scylla serrata</i> di Tanjung Api-Api, Sumatera Selatan ANNA IDA SUNARYO PURWIYANTO	15432-160
Biodiversitas Sumberdaya Ikan Ekonomis untuk Mendukung Pengelolaan Kawasan Mangrove Taman Nasional Sembilang (TNS) Kabupaten Banyuasin Provinsi Sumatera Selatan FAUZIYAH, T. ZIA ULQODRY, FITRI AGUSTRIANI, SLAMAT SIMAMORA	15433-164

Daftar Judul, Penulis, dan Penyelia Terbitan Jurnal Penelitian Sains (JPS) MIPA

UNSRI Volume 15	v15-1
Daftar Judul	v15-1
Daftar Penulis	v15-2
Daftar Penyelia	v15-3

Preparasi Senyawa Polioksometalat Tipe Keggin dengan Atom Utama Molibdenum $H_4[\alpha\text{-PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot nH_2O$ dan Karakterisasinya

ALDES LESBANI, RISFIDIAN MOHADI, DAN NURLISA HIDAYATI
 Staf Pengajar Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sriwijaya

INTISARI: Senyawa polioksometalat $H_4[\alpha\text{-PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot nH_2O$ telah disintesis dan dikarakterisasi dengan menggunakan spektroskopi FT-IR, analisis termogravimetri, dan ^{31}P NMR. Spektrum infra merah senyawa polioksometalat menunjukkan puncak-puncak serapan pada bilangan gelombang 782, 868, 961, dan 1061 cm^{-1} masing-masing untuk vibrasi gugus Mo-Oe, Mo-Oc, Mo-Ot dan P-O. Analisis termogravimetri menunjukkan bahwa adanya 27 molekul air terkristal didalam senyawa polioksometalat $H_4[\alpha\text{-PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot nH_2O$. Hasil analisis menggunakan ^{31}P MAS NMR menunjukkan bahwa ada dua puncak atom posfor yang ada dalam senyawa polioksometalat yakni pada pergeseran kimia -3,9 ppm dan -4,4 ppm. Hal ini mengindikasikan bahwa adanya campuran atom posfor didalam senyawa polioksometalat $H_4[\alpha\text{-PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot nH_2O$

KATA KUNCI: Polioksometalat, $H_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot nH_2O$, karakterisasi.

ABSTRACT: The synthesis of polyoxometalate compound of $H_4[\alpha\text{-PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot nH_2O$ had been carried out followed by characterization using FT-IR spectroscopy, thermogravimetry analysis, and ^{31}P NMR. FT-IR spectrum of polyoxometalate shows peaks at wavenumber 782, 868, 961, and 1061 cm^{-1} for vibration Mo-Oe, Mo-Oc, Mo-Ot and P-O, respectively. Thermogravimetry analysis showed that 27 waters of crystallization existed in the polyoxometalate compound. The result of ^{31}P NMR showed that 2 peaks of phosphorus in the polyoxometalate at the chemical shift of -3.9 ppm and -4.4 ppm. This phenomenon shows there is phosphorous mixture in the polyoxometalate $H_4[\alpha\text{-PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot nH_2O$.

KEYWORDS: Polyoxometalate, $H_4[\alpha\text{-PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot nH_2O$, characterization.

E-MAIL: aldeslesbani@yahoo.com

1 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 aplikasi seperti katalis dalam reaksi organik yang bersifat selektif reaktan dan produk^[1]. Salah satu senyawa yang menjadi perhatian untuk dikembangkan dan terus diteliti sampai saat ini adalah senyawa polioksometalat. Senyawa polioksometalat 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 polioksometalat dan telah diaplikasikan dalam bidang industri terutama di negara negara maju^[2].

Penelitian terhadap senyawa polioksometalat terutama ditujukan dalam rangka keunggulannya sebagai katalis baik sebagai katalis dalam reaksi asam basa maupun reaksi oksidasi reduksi serta dapat diterapkan dalam sistem homogen maupun heterogen^[3]. 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^[4].

Secara umum senyawa polioksometalat dapat diklasifikasikan menjadi dua grup yakni isopolimetalat dan heteropolimetalat dengan rumus umum $[M_mO_y]^{p-}$ untuk isopolimetalat dan $[X_xM_mO_y]^{q-}$ ($x < m$) untuk heteropolimetalat 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^[5]. Dengan mengganti atom-atom utama diharapkan sifat katalitik senyawa

polioksometalat mempunyai sifat yang unik. Karakterisasi senyawa polioksometalat tipe Keggin dengan atom utama silika telah dilakukan oleh Lesbani (2008) yang mengkarakterisasi menggunakan spektroskopi FT-IR, ^{29}Si NMR dan analisis termogravimetri. Substitusi terhadap senyawa polioksometalat tipe Keggin juga telah dilakukan oleh Lesbani (2012) yang menggunakan spektroskopi ^{51}V NMR untuk memonitoring substitusi atom vanadium pada atom utama tungsten.

Pada penelitian ini akan di bahas karakterisasi senyawa polioksometalat $\text{H}_4[\alpha\text{-PVMo}_{11}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ hasil sintesis yang mempunyai atom utama molibdenum menggunakan spektroskopi FT-IR, analisis termogravimetri, dan analisis menggunakan ^{31}P NMR. Senyawa polioksometalat $\text{H}_4[\alpha\text{-PVMo}_{11}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ diketahui telah disintesis (Tsigdinos et.al, 1968, Contant, 2004), akan tetapi karakterisasi yang menggabungkan analisis termogravimetri dengan analisis ^{31}P NMR dan FT-IR belum banyak dilaporkan terutama dalam mempelajari air kristal dengan analisis termogravimetri.

METODOLOGI PENELITIAN

a. Alat dan bahan

Dalam penelitian ini digunakan gelas-gelas kimia standar seperti Beker gelas, pipet tetes, corong pisah, dan pemanas yang dilengkapi dengan pengaduk magnetik. Bahan kimia yang dipergunakan berkualitas *analytical grade* buatan Wako, Merck dan Kanto meliputi natrium hidrogen fosfat, natrium metavanadat, asam sulfat, natrium molibdat, dietil eter, dan akuades. Peralatan untuk karakterisasi yakni spektrofotometer FT-IR Jasco, termogravimetri (TG-DTA), dan spektrometer ^{31}P NMR Jeol.

b. Preparasi senyawa polioksometalat $\text{H}_4[\alpha\text{-PVMo}_{11}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Sebanyak 3,55 g natrium hidrogen fosfat dilarutkan dalam 50 mL air sambil diaduk. Kemudian kedalam larutan tersebut ditambahkan 3,05 g natrium metavanadat yang sebelumnya telah dilarutkan didalam 50 mL air hangat. Kedalam larutan tersebut ditambah secara perlahan asam sulfat sebanyak 2,5 mL dan warna larutan menjadi merah darah serta menghasilkan panas. Kedalam larutan merah darah kemudian ditambahkan natrium molibdat sebanyak 66,5 g dan 42,5 mL asam sulfat sambil larutan terus diaduk secara konstan dengan pengaduk magnetik. Secara perlahan warna larutan

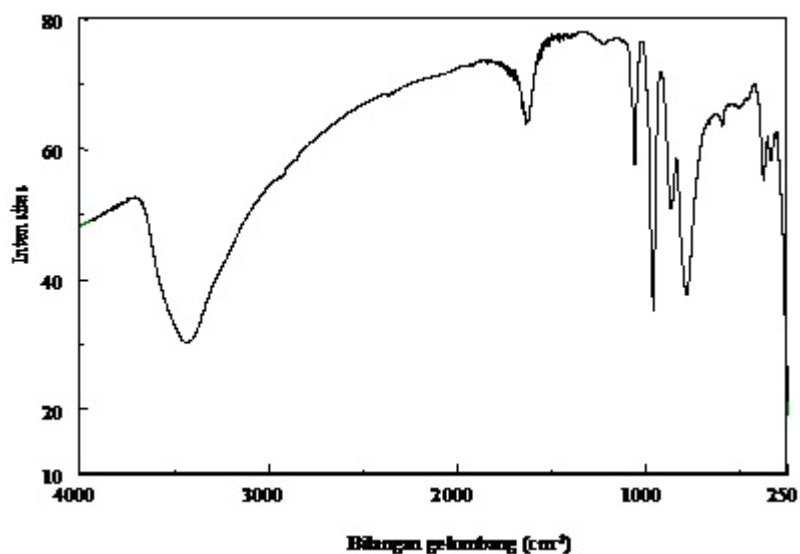
berubah menjadi merah cerah. Larutan kemudian didinginkan pada suhu ruang sambil terus diaduk secara konstan. Setelah larutan dingin maka diekstraksi menggunakan dietil eter sebanyak 50 mL dan lapisan tengah yang diperoleh divakum dan dicuci dengan akuades beberapa kali untuk diperoleh kristal $H_4[\alpha-PVMO_{11}O_{40}] \cdot nH_2O$ yang berwarna orange (Tsigdinos et.al, 1968, Yamase et.al, 2002).

c. Karakterisasi senyawa polioksometalat $H_4[\alpha-PVMO_{11}O_{40}] \cdot nH_2O$ hasil preparasi

Senyawa polioksometalat hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer FT-IR dengan pelet KBr dan dianalisis pada rentang bilangan gelombang 400-4000 cm^{-1} . Analisis menggunakan ^{31}P NMR dilakukan pada frekuensi 109 MHz. Untuk analisis menggunakan termogravimetri dilakukan dengan $\alpha-Al_2O_3$ sebagai standar.

PEMBAHASAN

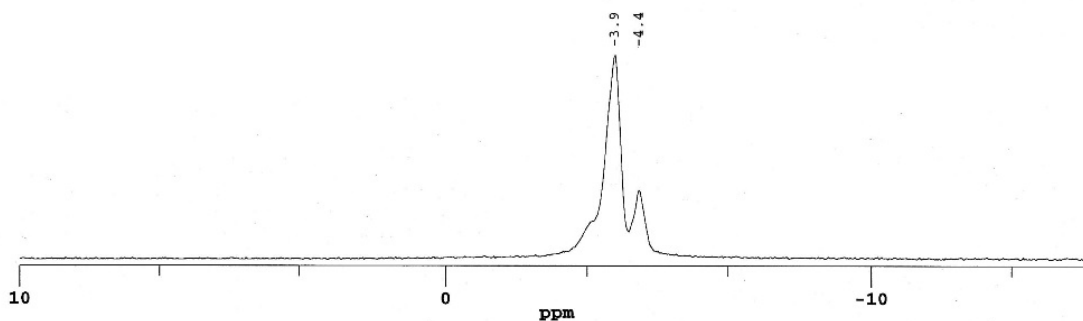
Senyawa polioksometalat $H_4[\alpha-PVMO_{11}O_{40}] \cdot nH_2O$ hasil sintesis yang berwarna orange pada tahap awal dikarakterisasi dengan menggunakan spektrofotometer FT-IR untuk memastikan gugus-gugus fungsional yang terdapat pada $H_4[\alpha-PVMO_{11}O_{40}] \cdot nH_2O$. Secara teoritis, gugus-fungsional yang terdapat pada senyawa polioksometalat $H_4[\alpha-PVMO_{11}O_{40}] \cdot nH_2O$ adalah gugus P-O, V-O dan Mo-O. Spektra FT-IR $H_4[\alpha-PVMO_{11}O_{40}] \cdot nH_2O$ tersaji pada Gambar 1.



Gambar 1. Spektra FT-IR senyawa polioksometalat $H_4[\alpha\text{-PVMo}_{11}\text{O}_{40}]\cdot nH_2O$

Pada spektra FT-IR pada Gambar 1 terlihat bahwa adanya gugus-gugus fungsional pada senyawa polioksometalat $H_4[\alpha\text{-PVMo}_{11}\text{O}_{40}]\cdot nH_2O$ ditandai dengan munculnya bilangan gelombang pada daerah dibawah 1000 cm^{-1} yang merupakan daerah serapan khas senyawa anorganik (Shriver et.al, 2006). Bilangan gelombang tersebut yakni 782 cm^{-1} untuk vibrasi gugus Mo-Oe, 868 cm^{-1} untuk vibrasi gugus Mo-Oc, 961 cm^{-1} untuk vibrasi gugus Mo-Ot, dan 1061 cm^{-1} untuk vibrasi gugus P-O. Beberapa vibrasi molibdenum-oksigen muncul di spektra FT-IR disebabkan karena oksigen berada pada beberapa posisi didalam senyawa polioksometalat $H_4[\alpha\text{-PVMo}_{11}\text{O}_{40}]\cdot nH_2O$ yakni pada posisi *edge* (tepi, Oe), pada posisi terminal (Ot), dan pada posisi *center* (pusat, Oc) yang kesemuanya memiliki ikatan dengan atom molibdenun sebagai atom utama (Jeannin, 1998).

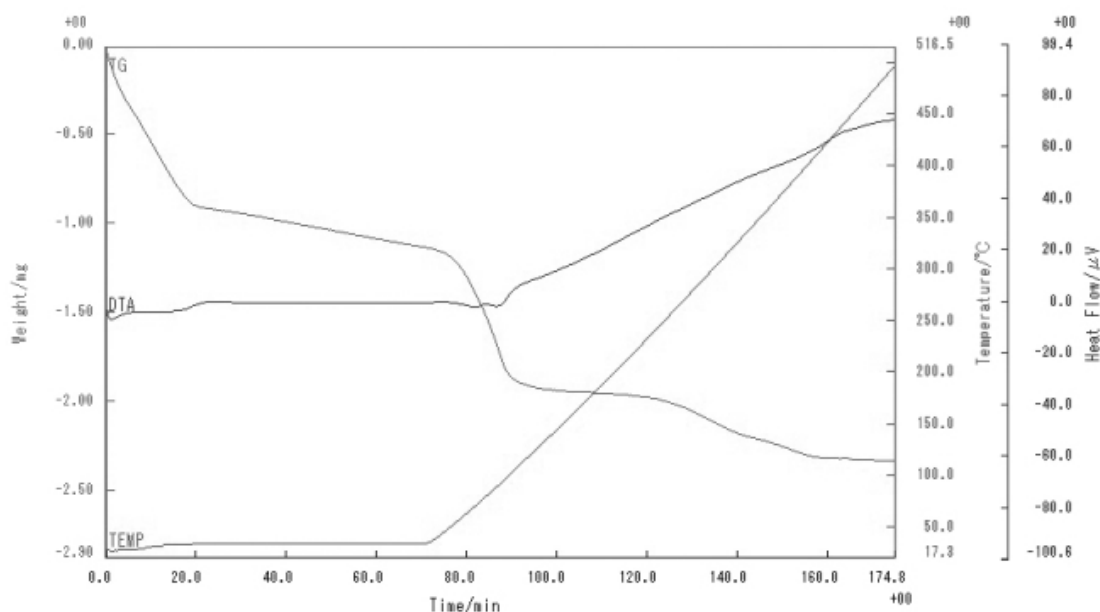
Selanjutnya terhadap senyawa polioksometalat $H_4[\alpha\text{-PVMo}_{11}\text{O}_{40}]\cdot nH_2O$ dilakukan karakterisasi menggunakan ^{31}P NMR. Spektra ^{31}P NMR senyawa polioksometalat $H_4[\alpha\text{-PVMo}_{11}\text{O}_{40}]\cdot nH_2O$ tersaji pada Gambar 2.



Gambar 2. Spektra ^{31}P NMR senyawa polioksometalat $H_4[\alpha\text{-PVMo}_{11}\text{O}_{40}]\cdot nH_2O$

Pada spektra ^{31}P NMR yang tersaji di Gambar 2 terlihat bahwa adanya dua puncak serapan posfor yakni pada pergeseran kimia $-3,9\text{ ppm}$ dan $-4,4\text{ ppm}$. Bila dilihat pada struktur senyawa polioksometalat $H_4[\alpha\text{-PVMo}_{11}\text{O}_{40}]\cdot nH_2O$ terdapat hanya satu atom posfor yang memungkinkan hanya satu puncak spektra yang ada pada spektrum

^{31}P NMR. Akan tetapi hasil pengukuran menunjukkan bahwa adanya dua puncak serapan yang muncul dan teridentifikasi pada pengukuran. Hal ini mengindikasikan bahwa satu atom posfor yang ada dalam senyawa polioksometalat merupakan campuran atom posfor yang berasal dari natrium hidrogen posfat (Iggo, 2004). Pergeseran kimia pada -3,9 ppm merupakan pergeseran kimia dari senyawa polioksometalat, sedangkan pergeseran kimia -4,4 ppm terindikasi sebagai natrium hidrogen posfat. Hal ini merupakan fenomena yang umum ditemukan dalam sintesis senyawa polioksometalat dengan atom molibdenun dan vanadium sebagai atom utama (Baker et.al, 1998). Walaupun ada indikasi ketidakmurnian dalam senyawa polioksometalat hasil sintesis namun hal ini dapat diabaikan. Selanjutnya kestabilan senyawa polioksometalat $\text{H}_4[\alpha\text{-PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ hasil sintesis dapat dilihat dari hasil pengukuran menggunakan termogravimetri yang disajikan pada Gambar 3.



Gambar 3. Pola termogravimetri senyawa polioksometalat $\text{H}_4[\alpha\text{-PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$

Pada pola gravimetri seperti yang tersaji pada Gambar 3 terlihat bahwa terjadi pola penurunan dekomposisi senyawa polioksometalat $\text{H}_4[\alpha\text{-PVMo}_{11}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sampai pada temperatur 150 °C. Pola penurunan pada dekomposisi senyawa polioksometalat dapat digunakan untuk menghitung jumlah air kristal yang terdapat dalam senyawa

polioksometalat. Senyawa-senyawa polioksometalat merupakan senyawa kluster metal-oksigen yang mempunyai air kristal pada umumnya (Yamase et.al, 2002). Dengan mengamati jumlah berat senyawa polioksometalat yang terbakar permenit pada Gambar 3 dan membandingkannya dengan berat molekul senyawa polioksometalat maka diperoleh senyawa polioksometalat $H_4[\alpha-PVMO_{11}O_{40}]$ mempunyai 27 air kristal, sehingga penulisan senyawa polioksometalat tersebut yakni $H_4[\alpha-PVMO_{11}O_{40}] \cdot 27H_2O$.

KESIMPULAN

Senyawa polioksometalat tipe Keggin dengan atom utama molibdenum yakni $H_4[\alpha-PVMO_{11}O_{40}] \cdot nH_2O$ telah dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer FT-IR, ^{31}P NMR dan analisis termogravimetri. Spektra FT-IR menunjukkan gugus-gugus utama $H_4[\alpha-PVMO_{11}O_{40}] \cdot nH_2O$ yakni vibrasi pada bilangan gelombang 782 cm^{-1} (ν_{Mo-Oe}), 868 cm^{-1} (ν_{Mo-Oc}), 961 cm^{-1} (ν_{Mo-Ot}), dan 1061 cm^{-1} (ν_{P-O}). ^{31}P NMR spektra menunjukkan dua pergeseran kimia pada $-3,9$ ppm dan $-4,4$ ppm. Analisis termogravimetri menunjukkan 27 molekul air terkristal didalam senyawa polioksometalat, sehingga senyawa polioksometalat hasil sintesis dituliskan sebagai $H_4[\alpha-PVMO_{11}O_{40}] \cdot 27H_2O$.

DAFTAR PUSTAKA

- Baker. L.C.W, Glick. D.C, 1998, Present General Status of Understanding of Heteropoly Electrolytes and a Tracing of Some Major Highlights in Their History of Their Elucidation, Chemical Reviews, 98, 3-49.
- Contant. R, Abbessi. M, Thouvenot. R, Harve. G, 2004, Dawson Type Heteropolyanions. 3. Syntheses and ^{31}P , ^{51}V and ^{183}W NMR Structural Investigation of Octadeca(molybdo-tungsto-vanado)diphosphates Related to the $[H_2P_2W_{12}O_{48}]^{12-}$ Anion, Inorganic Chemistry, 43, 3597-3604.
- Cöfen. H, Antonietti. M, 2005, Mesocrystals: Inorganic Superstructures Made by Highly Parallel Crystalization and Controlled Alignment, Angew. Chem. Int. Ed, 44, 5576-5591.
- Hill. L.C, 2003, in Comprehensive Coordination Chemistry II, Elsevier, Amsterdam.

- Iggo. J. A, 2004, NMR: Spectroscopy in Inorganic Chemistry, Oxford Chemistry Primers, Oxford.
- Jeannin. Y.P, 1998, The Nomenclature of Polyoxometalates: How To Connect a Name and a Structure, Chemical Reviews, 98, 51-76.
- Kamata. K, Yamaguchi. K, Mizuno. N, 2004, Highly Selective, Recyclable Epoxidation of Allylic Alcohols with Hydrogen Peroxide in Water Catalyzed by Dinuclear Peroxotungstate, Chemistry A European Journal, 10, 4728-4734.
- Kozhevnikov. I.V, 2002, *Catalysis by Polyoxometalates*, Wiley, Chichester, UK.
- Lesbani. A, 2012, Karakterisasi Senyawa Polioksometalat Tipe Keggin Tersubstitusi Vanadium Menggunakan FT-IR dan ^{51}V NMR, *Jurnal Molekul*, 7,1, 1-8.
- Lesbani. A, 2008, Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Polyoxometalate $\text{H}_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$, *Jurnal Penelitian Sains*, 11,1, 429-434.
- Shriver, Atkins, 2006, Inorganic Chemistry 4th Edition, Oxford University Press, UK.
- Tsigdinos. G, Hallada. C.J, 1968, Molybdovanadophosphoric Acids and Their Salts. I. Investigation of Methods of Preparation and Characterization, Inorganic Chemistry, 7, 437-441.
- Yamase. T, Pope. M. T. Eds, 2002, *Polyoxometalate Chemistry for Nano-Composite Design*; Kluwer: Dordrecht, The Netherlands.