**PENGUNAAN SPEKTROSKOPI ^{31}P NMR DAN FT-IR UNTUK
KARAKTERISASI SENYAWA POLIOKSOMETALAT TIPE DAWSON
(NH_4) $_6$ [β - $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$] DAN (NH_4) $_6$ [α - $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$]**

Aldes Lesbani*, Risfidian Mohadi, Nurlisa Hidayati

Staf Pengajar Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sriwijaya

e-mail: aldeslesbani@yahoo.com

ABSTRAK

Telah disintesis senyawa polioksometalat tipe Dawson (NH_4) $_6$ [β - $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$] dan (NH_4) $_6$ [α - $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$] yang dilanjutkan dengan karakterisasi menggunakan spektrometer ^{31}P NMR dan FT-IR. Hasil penelitian menunjukkan bahwa senyawa polioksometalat tipe Dawson memberikan sinyal ^{31}P NMR yang berbeda untuk struktur β dan α . Struktur β pada (NH_4) $_6$ [β - $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$] menghasilkan dua puncak pada pergeseran kimia -10,90 dan -11,68 ppm sedangkan struktur α memberikan satu puncak pada pergeseran kimia -12,39 ppm yang mengindikasikan adanya rotasi unit W_3O_{13} pada struktur β sebagai penyusun struktur Dawson. Hal ini diperkuat oleh perbedaan spektra FT-IR pada struktur β yang memiliki vibrasi pada bilangan gelombang 1164 cm^{-1} sedangkan struktur α tidak. Secara umum spektra FT-IR untuk polioksometalat tipe Dawson (NH_4) $_6$ [β - $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$] dan (NH_4) $_6$ [α - $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$] tidak menunjukkan adanya perbedaan yang signifikan terutama pada bilangan gelombang disekitar 1090 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi P-O.

Katakunci: **polioksometalat tipe Dawson, ^{31}P NMR, FT-IR, (NH_4) $_6$ [β - $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$], (NH_4) $_6$ [α - $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$]**

**THE USE OF ^{31}P NMR AND FT-IR FOR CHARACTERIZATION OF DAWSON
TYPE POLYOXOMETALATES (NH_4) $_6$ [β - $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$] AND (NH_4) $_6$ [α - $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$]**

ABSTRACT

The syntheses of Dawson type polyoxometalates (NH_4) $_6$ [β - $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$] and (NH_4) $_6$ [α - $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$] have been carried out followed by characterization using ^{31}P NMR and FT-IR spectrometers. The results showed that the signal of ^{31}P NMR of β and α Dawson type structures are different. There are two signals in β structure at chemical shift -10.90 and -11.68 ppm while only one signal in α structure at chemical shift -12.39 ppm due to W_3O_{13} rotation unit in β structure. This result has correlation with FT-IR spectra of β structure. There is a peak in wave number 1164 cm^{-1} in β structure while no peak at this wave number in α structure. In general, there is no essential difference of FT-IR spectra between Dawson type polyoxometalates (NH_4) $_6$ [β - $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$] and (NH_4) $_6$ [α - $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$] especially in P-O vibration around wave number 1090 cm^{-1} .

Keywords: **Dawson type polyoxometalate, ^{31}P NMR, FT-IR, (NH_4) $_6$ [β - $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$], (NH_4) $_6$ [α - $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$]**

PENDAHULUAN

Padatan-padatan anorganik merupakan material yang unik dan terus dikembangkan guna keperluan pemisahan, katalis, sensor maupun semikonduktor (Shriver & Atkins, 2006). Padatan anorganik dapat disusun oleh ikatan ionik, ikatan kovalen, maupun gabungan ikatan ionik dan kovalen serta kombinasinya dengan ikatan hidrogen (Uchida and Mizuno, 2007). Salah satu padatan anorganik yang terus dikembangkan guna keperluan diatas adalah kluster metal-oksigen (Hill, 2003). Kluster metal oksigen lebih dikenal dengan istilah polianion atau polioksometalat (Yamase and Pope, 2002). Senyawa-senyawa polioksometalat menarik perhatian untuk terus dikembangkan karena sifatnya yang fleksibel sebagai asam dan basa maupun tingkat oksidasi yang dapat diatur sesuai dengan kebutuhan aplikasi yang diinginkan (Kozhevnikov, 2002).

Lesbani (2008) telah mensintesis dan mengkarakterisasi senyawa polioksometalat $\text{H}_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$. Senyawa polioksometalat ini merupakan senyawa polioksometalat tipe Keggin. Karakterisasi yang telah dilakukan tidak sebatas identifikasi gugus fungsi menggunakan spektrofotometer FT-IR saja, akan tetapi menggunakan spektroskopi ^{29}Si NMR sangat berguna untuk menjelaskan keberadaan heteroatom Si dalam struktur Keggin tersebut. Mohadi dkk (2012) telah mengidentifikasi senyawa polioksometalat tipe Keggin $\text{H}_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ dan $\text{H}_6[\alpha\text{-CoW}_{12}\text{O}_{40}]$ menggunakan spektrofotometer FT-IR dan spektrometer ^1H NMR. Penggunaan spektroskopi FT-IR pada kasus ini ditujukan untuk mengidentifikasi perbedaan gugus fungsi antara $\text{H}_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ dan $\text{H}_6[\alpha\text{-CoW}_{12}\text{O}_{40}]$, sedangkan penggunaan ^1H NMR ditujukan untuk mengidentifikasi proton

yang terkandung dalam senyawa polioksometalat tipe Keggin tersebut.

Selain senyawa polioksometalat tipe Keggin, terdapat pula tipe Dawson yang juga menarik untuk dipelajari karena tersusun atas dua unit molekul Keggin (Hill, 2003). Aplikasi senyawa polioksometalat tipe Dawson ini juga sama pentingnya dengan tipe Keggin. Penelitian sebelumnya telah menentukan stabilitas struktur β dan α Dawson . (López, dkk, 2003). Walaupun karakterisasi senyawa Dawson tipe β dan α telah dilakukan dengan spektrometer ^{31}P NMR akan tetapi karakterisasi lanjutan dengan menggunakan spektrofotometer FT-IR belum dilakukan (Contant, dkk, 2004). Pada penelitian ini akan dikaji karakterisasi senyawa polioksometalat tipe Dawson yakni $(\text{NH}_4)_6[\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ dan $(\text{NH}_4)_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ menggunakan spektrometer ^{31}P NMR yang berbeda dengan tipe Keggin (Iggo, 2004). Terdapatnya isomer β dan α menyebabkan senyawa dengan struktur Dawson ini menarik untuk dipelajari. Hasil karakterisasi menggunakan ^{31}P NMR akan didukung dengan data spektrum FT-IR.

METODOLOGI PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat yang dipergunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat alat gelas standar seperti beker gelas dan gelas ukur, *hot plate*, pengaduk magnetik, termometer, spektrometer ^{31}P NMR JEOL dengan frekuensi 109 MHz dan FT-IR Shimadzu.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini berkualitas *analytical grade* buatan Merck dan Wako dan langsung digunakan tanpa permurnian lebih lanjut yang meliputi natrium tungsten, asam

fosfat, ammonium klorida, air dan kalium klorida.

Prosedur Penelitian

- a. Sintesis senyawa polioksometalat (Tézé, dkk, 1990)

1. Sintesis $(\text{NH}_4)_6[\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$

Sebanyak 62,5 g natrium tungsten dilarutkan dengan air sebanyak 125 mL dalam beker gelas 1 L dan ditambahkan 52,5 mL asam fosfat. Larutan yang terbentuk direfluk selama 6 jam. Setelah proses refluk maka larutan didinginkan dan ditambahkan ammonium klorida sebanyak 25 g sambil diaduk dengan pengaduk magnetik selama 10 menit untuk diperoleh padatan kuning pucat. Padatan yang diperoleh disaring dan dilanjutkan dengan pelarutan menggunakan 150 mL air. Larutan yang diperoleh ditambah dengan 25 g ammonium klorida sambil diaduk selama 10 menit sehingga diperoleh padatan. Padatan dipisahkan dengan penyaringan sehingga menghasilkan padatan putih kekuningan yang selanjutnya dilarutkan dengan 62,5 mL air hangat membentuk larutan jernih. Jika larutan tidak jernih maka dilakukan penyaringan dan larutan disimpan dalam suhu ruang selama 5 hari untuk menghasilkan $(\text{NH}_4)_6[\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$.

2. Sintesis $(\text{NH}_4)_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$

Senyawa polioksometalat $(\text{NH}_4)_6[\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ hasil sintesis dari prosedur 1 diatas dilarutkan dengan air sebanyak 100 mL. Larutan yang diperoleh ditambah 10 g kalium klorida untuk didapatkan padatan yang kemudian disaring. Padatan yang berwarna putih kekuningan tersebut dilarutkan dengan 62,5 mL air panas dan larutan yang diperoleh disimpan selama semalam. Setelah itu padatan yang terbentuk dalam larutan hasil penyimpanan disaring dan dilarutkan kembali dengan air panas sebanyak 60 mL. Larutan yang diperoleh ditambah 6,3 g kalium klorida sehingga

diperoleh padatan dalam larutan yang siap disaring. Padatan hasil saringan berwarna putih yakni $(\text{NH}_4)_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ dan siap dikarakterisasi.

- b Karakterisasi senyawa polioksometalat $(\text{NH}_4)_6[\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ dan $(\text{NH}_4)_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ menggunakan ^{31}P NMR dan FT-IR

Sebanyak 0,3 g senyawa polioksometalat $(\text{NH}_4)_6[\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ dan $(\text{NH}_4)_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ dilarutkan dalam pelarut D_2O dan dimasukkan dalam tabung NMR. Sebagai standar untuk analisis ^{31}P NMR digunakan H_3PO_4 melalui teknik standar eksternal dan memiliki pergeseran kimia 0 ppm. Analisis menggunakan spektrofotometer FT-IR dilakukan dengan membuat pelet menggunakan KBr dan sampel dianalisis pada rentang bilangan gelombang 250-4000 cm^{-1} .

HASIL DAN PEMBAHASAN

Senyawa polioksometalat tipe Dawson $(\text{NH}_4)_6[\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ dan $(\text{NH}_4)_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ tersusun atas dua unit Keggin dengan perbedaan isomer β dan α (Jeannin, 1998). Salah satu teknik analisis karakterisasi senyawa polioksometalat tipe Dawson ini adalah dengan menggunakan spektrometer NMR. Spektrometer NMR ditujukan untuk identifikasi heteroatom penyusun senyawa polioksometalat (Contant, dkk, 2004). Pada senyawa polioksometalat $(\text{NH}_4)_6[\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ dan $(\text{NH}_4)_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ yang menjadi heteroatom adalah atom pospor sehingga spektroskopi ^{31}P NMR sangat diperlukan untuk identifikasi senyawa polioksometalat tipe Dawson ini.

Spektra ^{31}P NMR senyawa polioksometalat tipe Dawson $(\text{NH}_4)_6[\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ dan $(\text{NH}_4)_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ tersaji pada Gambar 1 dan 2. Pada Gambar 1 terlihat adanya dua puncak

pospor pada senyawa polioksometalat $(\text{NH}_4)_6[\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ yakni pada pergeseran kimia -10,90 ppm dan -11,68 ppm sedangkan pada senyawa polioksometalat $(\text{NH}_4)_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ hanya terdapat satu puncak hasil pengukuran dengan spektrometer ^{31}P NMR yakni pada pergeseran kimia -12,39 ppm. Hal ini menunjukkan bahwa adanya dua atom pospor yang berbeda pada struktur β . Dua atom pospor yang tidak identik pada struktur β berasal dari struktur Dawson yang memiliki dua heteroatom. Hal ini mengindikasikan bahwa unit W_3O_{13} mengalami rotasi sedemikian sehingga atom pospor pertama mengalami perubahan sehingga tidak bersifat ekuivalen dengan atom pospor yang kedua. Unit W_3O_{13} merupakan unit penyusun dari senyawa polioksometalat (Baker and Glick, 1998).

Gambar 1. Spektra ^{31}P NMR senyawa polioksometalat tipe Dawson $(\text{NH}_4)_6[\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$

Pada spektra ^{31}P NMR pada Gambar 1 terlihat pula bahwa ratio *signal/noise* (S/N) yang sedikit besar yang disebabkan proses pengukuran yang cepat dengan jumlah sampel yang sedikit (Iggo, 2004). Sampel yang digunakan untuk mengukur struktur β lebih sedikit digunakan apabila

dibandingkan dengan struktur α dikarenakan rendemen $(\text{NH}_4)_6[\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ yang jauh lebih sedikit yakni 10% bila dibandingkan dengan $(\text{NH}_4)_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ yang memiliki rendemen sebesar 60% (dari berat natrium tungsten yang digunakan).

Gambar 2. Spektra ^{31}P NMR senyawa polioksometalat tipe Dawson $(\text{NH}_4)_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$

Pada Gambar 2 terlihat spektra ^{31}P NMR struktur α yang lebih memiliki ratio S/N yang lebih kecil sehingga spektra ^{31}P NMR terlihat lebih nyata dimana dua atom pospor penyusun struktur Dawson adalah identik dan ekuivalen. Secara umum terdapat asumsi bahwa ekuivalensi dari atom pospor pada struktur Dawson menunjukkan kemurnian dari senyawa polioksometalat tipe Dawson hasil sintesis (Tézé and Herve, 1990). Hal ini dapat diperkuat oleh hasil pengukuran menggunakan spektrofotometer FT-IR seperti halnya struktur β . Hasil pengukuran menggunakan spektrofotometer FT-IR untuk senyawa polioksometalat tipe Dawson dengan struktur β dan α dapat dilihat pada Gambar 3 dan 4.

Gambar 3. Spektra FT-IR senyawa polioksometalat tipe Dawson $(\text{NH}_4)_6[\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$

Gambar 4. Spektra FT-IR senyawa polioksometalat tipe Dawson $(\text{NH}_4)_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$

Spektra FT-IR pada Gambar 3 dan 4 menunjukkan kemiripan rentang bilangan gelombang pada daerah 250-4000 cm^{-1} . Adanya satu vibrasi yang tidak identik yang membedakan struktur β dan α adalah adanya vibrasi pada bilangan gelombang 1164 cm^{-1} untuk struktur β . Vibrasi khas senyawa

polioksometalat tipe Dawson yang mengandung atom pospor muncul dikedua struktur pada bilangan gelombang disekitar 1900 cm^{-1} (Liu, dkk, 2004). Vibrasi spesifik yang menunjukkan senyawa polioksometalat tipe Dawson terlihat pada daerah bilangan bilangan gelombang 970-975

cm^{-1} ($\nu \text{ W=O}$), $910\text{-}915 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu \text{ P-O}$), $870\text{-}875 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu \text{ W-Oe-W}$) (oksigen yang ada di tepi senyawa polioksometalat tipe Dawson), dan $780\text{-}785 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu \text{ W-Oc-W}$) (oksigen di tengah senyawa polioksometalat tipe Dawson) baik untuk struktur β maupun α (Finke, *et al.*, 1987). Hal ini menunjukkan bahwa senyawa polioksometalat telah berhasil disintesis untuk kedua struktur β dan α .

KESIMPULAN

Spektrometer ^{31}P NMR sangat berguna untuk mendeteksi perbedaan struktur β dan α dari senyawa polioksometalat tipe Dawson. Hasil analisis spektra ^{31}P NMR dapat diperkuat dengan analisis spektra FT-IR untuk mengidentifikasi senyawa polioksometalat tipe Dawson ($(\text{NH}_4)_6[\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ dan $(\text{NH}_4)_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$).

DAFTAR PUSTAKA

- Baker, L.C.W and 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, and 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 $[\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ Anion, *Inorganic Chemistry*, 43, 3597-3604.
- Finke, R.G, Droegge, M.W, Domaille, P.J, 1987, Trivacant Heteropolytungstate Derivatives. 3.¹. Rational Syntheses, Characterization, Two-Dimensional ^{183}W NMR, and Properties of $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_{68}^{10-}$ and $\text{P}_2\text{W}_{30}\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_{112}^{16-}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$), *Inorganic Chemistry*, 26, 3886-3896.
- 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.
- Kozhevnikov, I.V., 2002, *Catalysis by Polyoxometalates*, Wiley, Chichester.
- 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.
- Liu, F.X, Marchal-Roch, C, Bouchard, P, Marrot, J, Simonato, J.P, Herve, G, Sécheresse, F, 2004, $[\text{Ag}_6(\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40})](\text{CH}_3\text{COO})\cdot 8\text{H}_2\text{O}$: A 3D Macrocationic Polyoxometallic Keggin Complex, *Inorganic Chemistry*, 43, 2240-2242.
- López. X, Bo. C, Poblet. J.M, Relative Stability in α and β Wells-Dawson Heteropolyanions: A DFT Study of $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$ ($\text{M} = \text{W}$ and Mo) and $[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}]^{n-}$, *Inorganic Chemistry*, 42, 2634-2638.
- Mohadi. R, Hidayati. N, dan Lesbani. A, 2012, Karakterisasi Senyawa Polioksometalat Tipe Keggin $\text{H}_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ dan $\text{H}_6[\alpha\text{-CoW}_{12}\text{O}_{40}]$ Dengan Spektroskopi FT-IR dan ^1H NMR, *Majalah Sriwijaya*, 8-6.

Shriver and Atkins, 2006, Inorganic Chemistry, 4th Edition, Oxford University Press, Oxford.

Tézé, A and Hervé, G., 1990, Inorganic Synthesis, 27, 93.

Uchida, S and Mizuno, N, 2007, Design and Syntheses of Nano-structured Ionic Crystals With Selective Sorption Properties, Coordination Chemistry Reviews, 251, 2537-2546.

Yamase, T and Pope, M. T. Eds, 2002, Polyoxometalate Chemistry for Nano-Composite Design; Kluwer: Dordrecht.