

GRAFTING TEMBAGA(II) PADA SILIKA MODIFIKASI**Syukri^{a,b}, Hosli Hidayat^{a,c}, Admi^a and Imelda^a**^aLaboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA Unand^bsyukri.darajat@yahoo.com**ABSTRACT**

A copper(II) acetonitrile complex has been grafted on modified silica and characterized by *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) and *Energy Dispersive X-ray* (EDX). The successful experiment was confirmed by the appearance of shifted CN stretching vibration of acetonitrile on modified silica surface (FTIR analysis). The amount of copper(II) loaded by the silica was of ~ 7 % proven by EDX measurement.

Key words: *Grafting process, modified silica, metal loading*

PENDAHULUAN

Katalis memainkan peranan penting dalam berbagai proses industri seperti industri energi, bahan bakar, farmasi dan bahan kimia. Senyawa katalis juga telah menjadi salah satu unsur terpenting dalam proses sintesis, baik organik maupun anorganik dan merupakan topik yang selalu memancing minat para peneliti. Sifat dan bahan katalis juga dapat dimodifikasi, sehingga kegunaannya dapat ditingkatkan dan efek samping yang ditimbulkan ke lingkungan dapat ditekan seminimal mungkin.^[1]

Senyawa kompleks logam transisi telah banyak dipelajari sebagai katalis dalam beberapa reaksi organik. Sifat-sifat kimia yang dimiliki logam pusat akan memberikan pengaruh pada reaktifitas senyawa kompleks tersebut.^[1-3] Beberapa senyawa kompleks dari tembaga(II) dengan asetoneitril sebagai ligan pelarut (*solvent ligand*) telah berhasil disintesis baik pada fasa homogen maupun fasa heterogen. Pada fasa homogen, katalis senyawa kompleks tembaga(II) ini memberikan hasil yang signifikan pada beberapa reaksi organik seperti aziridinasi dan siklopropanasi beberapa senyawa olefin.^[4-7]

Masalah utama yang dimiliki katalis homogen pada umumnya adalah sulit untuk memisahkan katalis dengan produk yang terbentuk, sehingga tidak dapat dipakai ulang. Selain itu,

akumulasi logam transisi dan ligan organik yang bersifat toksik dapat mencemari lingkungan sekitar. Usaha alternatif yang terus dikembangkan terkait nilai ekonomi dan isu lingkungan dari katalis homogen ini adalah dengan melakukan *grafting* (ditempelkan secara kimia) pada suatu material *support*, sehingga dihasilkan katalis yang heterogen.^[8]

Senyawa kompleks tembaga(II) dilaporkan telah berhasil diamobilisasi pada beberapa material *support* baik pada *support* anorganik, seperti silika^[1-3] maupun pada *support* organik, seperti *poly-4-vinylpyridine* (P4VP).^[4] Pada banyak kasus, proses *grafting* katalis homogen pada material *support* terjadi melalui ikatan kovalen. Metoda ikatan kovalen ini dilaporkan dapat memberikan pengaruh pada kereaktifan dan selektivitas dari katalis karena berakibat mengurangi asiditas Lewis ion logam pusatnya.^[9-12]

Pada penelitian ini dilakukan penggraftingan suatu garam tembaga(II) nitrat dalam pelarut asetoneitril pada permukaan silika yang dimodifikasi. Komplek $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_6]^{2+}$ yang terbentuk dan proses *grafting*nya pada permukaan silika induk tidak dapat terjadi secara kovalen maupun ionik, maka permukaan silika terlebih dahulu dimodifikasi dengan anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) sebagai basa Brønsted dan selanjutnya direaksikan dengan aluminium triklorida (AlCl_3) yang bertindak sebagai asam Lewis sehingga terbentuk

permukaan silika bermuatan negatif. Spesies $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_6]^{2+}$ yang berhasil digrafting pada silika modifikasi selanjutnya dikarakterisasi dengan FTIR dan EDX.

METODOLOGI PENELITIAN

Prosedur Sintesis

Peralatan yang digunakan diantaranya adalah beberapa peralatan gelas, *magnetic stirrer*, timbangan, oven, furnace, corong Büchner dan desikator. Sedangkan instrument yang digunakan adalah mikroskop optik, FTIR, dan SEM-EDX. Bahan-bahan kimia yang digunakan adalah silika gel 60 mesh (SiO_2), anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), aluminium triklorida heksahidrat ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), tembaga(II) nitrat pentahidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), asetonitril (CH_3CN), toluen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) yang keseluruhan bahan tersebut diperoleh dari Merck dengan kualitas *pro analysis* (p.a) serta aquades. Pengukuran sampel dengan FTIR dilakukan di Fakultas Farmasi Unand Padang sedangkan pengukuran EDX dilakukan di Badan Survey Geologi Nasional, Bandung.

Sebelum dilakukan proses grafting, jumlah dari gugus silanol harus diketahui terlebih dahulu. Hal ini menjadi sangat penting untuk menaksir kapasitas adsorpsi dan jumlah maksimum katalis yang dapat digrafting pada *surface silanol* (silanol permukaan).^[9] Penentuan jumlah gugus silanol permukaan dapat ditentukan secara teoritis berdasarkan nilai luas permukaan dan pengaruh temperatur pemanasan silika yang sedang diuji terhadap kandungan jumlah gugus $>\text{Si}-\text{OH}$ per nm^2 .^[13] Selanjutnya, untuk reaksi modifikasi dan *grafting* ion kompleks $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_6]^{2+}$ maka nilai perbandingan mol didasarkan pada rasio molar $>\text{Si}-\text{OH} : \text{N}$ (anilin), $>\text{Si}-\text{OH} : \text{Al}$ (AlCl_3) dan $>\text{Si}-\text{OH} : \text{Cu}$ adalah 1 : 1,2.^[1]

Silika gel yang telah ditentukan jumlah gugus silanolnya dipanaskan pada suhu 200°C selama 1 jam. Prosedur ini bertujuan untuk membuka pori dan mengaktifasi permukaan silika. Kemudian bahan tersebut dicampurkan dengan 7 mL anilin dalam 50 mL toluen. Suspensi ini distirer pada temperatur ruang selama 24 jam dan setelah itu disaring dengan corong Buchner dengan bantuan pompa vakum.

Padatan yang diperoleh dikeringkan dalam desikator dan dikarakterisasi dengan FTIR. Bahan yang diperoleh diberi label Si-An.

Padatan Si-An dicampurkan dengan 10 g AlCl_3 anhidrat dalam 50 mL toluen. Campuran distirer selama 24 jam pada temperatur ruang dan suspensi biru muda (silika- AlCl_3) yang terbentuk kemudian disaring dengan corong Buchner dengan bantuan pompa vakum, dicuci dengan toluen sebanyak empat kali. Padatan yang diperoleh dikeringkan dan dikarakterisasi dengan FTIR. Material silika terfungsionalisasi ini diberi nama Si-Al dan disimpan dalam desikator hingga digunakan untuk prosedur kerja selanjutnya.

Sebanyak 3,5 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ anhidrat direaksikan dengan 50 mL asetonitril. Setelah distirer selama 30 menit kemudian ditambahkan 10 g Si-Al. Suspensi distirer lagi selama 24 jam pada temperatur ruang. Katalis yang terbentuk dicuci dengan asetonitril sebanyak empat kali, dikeringkan dan disimpan di dalam vakum hingga dilakukan karakterisasi. Pada penelitian ini, katalis tergrafting tersebut diberi nama amobilat Si-Al-CuN.

Karakterisasi Katalis Tergrafting

Pelacakan gugus-gugus fungsi yang terdapat pada Si-Al-CuN (C-N anilin, N-H anilin, CN asetonitril, Si-O-Si silika dan Si-O-H silika) dilakukan dengan pengukuran menggunakan FTIR. Sementara itu komposisi unsur-unsur penyusun Si-Al-CuN ditentukan dengan EDX.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penentuan Jumlah Gugus Silanol (α_{OH}) Silika Permukaan

Penentuan jumlah gugus $>\text{Si}-\text{OH}$ (silanol) permukaan yang dilambangkan dengan α_{OH} dari silika induk bertujuan untuk menentukan kapasitas adsorpsi dan jumlah maksimum katalis tembaga(II) asetonitril yang dapat digrafting.^[9] α_{OH} dari silika induk dapat ditentukan secara teoritis berdasarkan pada pengaruh temperatur pemanasan silika.^[13]

Pada penelitian ini, pemanasan silika induk dilakukan pada temperatur 200°C , sehingga

α_{OH} yang sesuai adalah $4,60 \text{ nm}^{-2}$. Setelah nilai α_{OH} diperoleh dan luas permukaan silika juga diketahui dari jenis dan ukuran partikel silika,^[13] maka jumlah mol $>\text{Si}-\text{OH}$ untuk sejumlah silika (gram) yang digunakan sebagai support dapat ditentukan melalui persamaan:

$$\begin{aligned} \text{Jumlah mol silanol} &= [A(\text{SiO}_2) \times \alpha_{OH} \times \\ & m(\text{SiO}_2)] / N_A \\ &= [420 \text{ m}^2\text{g}^{-1} \times 4,6 \times 10^{18} \\ & \text{m}^{-2} \times 20 \text{ g}] / 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\ &= 0,064 \text{ mol} \end{aligned}$$

Dalam pengerjaan selanjutnya, mol silanol yang diperoleh menjadi dasar untuk menentukan jumlah anilin, aluminium klorida dan tembaga(II) nitrat dengan semua perbandingan mol dibuat sesuai dengan penelitian sebelumnya^[9] dimana $>\text{Si}-\text{OH}:\text{N} = 1 : 1,2$, $>\text{Si}-\text{OH}:\text{Al} = 1 : 1,2$ dan $>\text{Si}-\text{OH}:\text{Cu} = 1 : 1,2$.

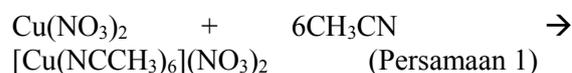
Karakterisasi

Hasil Analisis dengan *Fourier Transform Infar Red* (FTIR)

Analisis FTIR dilakukan untuk senyawa kompleks tembaga(II) asetonitril, silika induk, silika modifikasi (Si-Al) dan senyawa kompleks tembaga(II) asetonitril yang telah digrafting pada permukaan silika modifikasi (Si-Al-CuN) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.

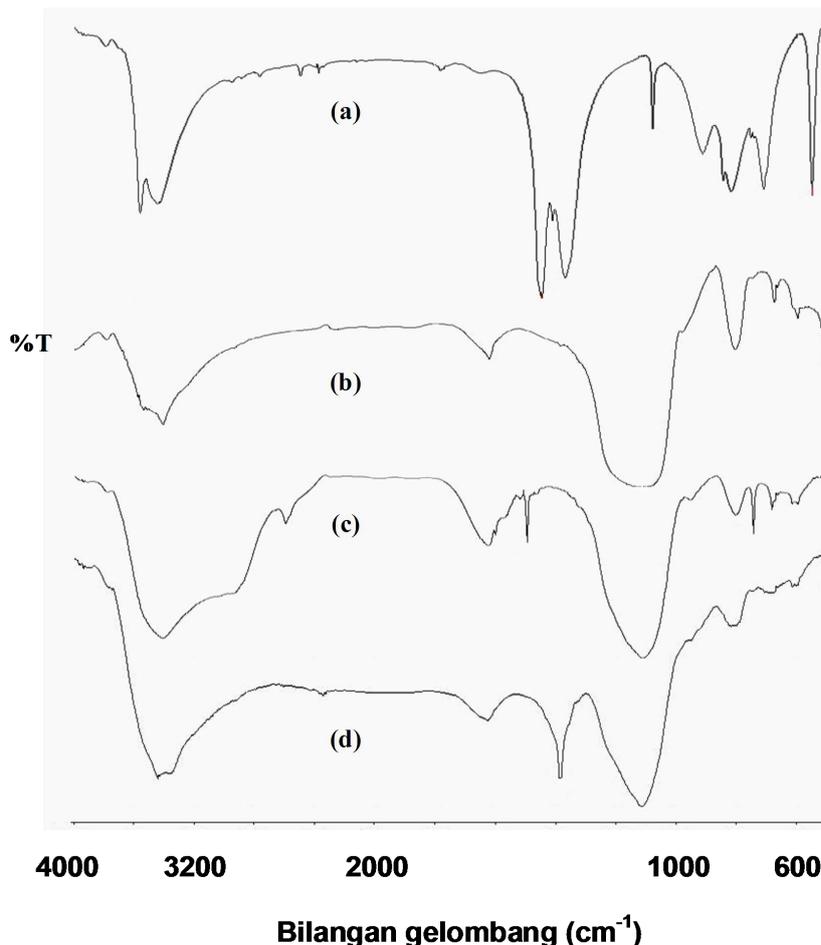
Pada Gambar 1.a. munculnya dua puncak tajam dengan intensitas lemah pada daerah sekitar $2300-2400 \text{ cm}^{-1}$ yang diasumsikan sebagai vibrasi ulur CN dari CH_3CN terikat yang telah mengalami pergeseran dari $2250-2290 \text{ cm}^{-1}$ (vibrasi CH_3CN bebas). Keberadaan

dua puncak diduga karena terbentuknya ion kompleks $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ (persamaan 1) sebab apabila hanya muncul satu puncak maka kompleknya adalah $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$.^[10] Vibrasi ulur simetris O-N-O dari anion nitrat ditunjukkan oleh puncak tajam pada daerah sekitar $1300 - 1400 \text{ cm}^{-1}$.^[15]



Puncak-puncak serapan yang karakteristik untuk silika (Gambar 1.b) terdapat pada daerah antara $1300-700 \text{ cm}^{-1}$ ($1120-1000 \text{ cm}^{-1}$ puncak lebar dan $700-850 \text{ cm}^{-1}$ puncak tajam). Puncak-puncak pada daerah tersebut, masing-masingnya berkaitan dengan vibrasi ulur Si—O—Si dan vibrasi tekuk dari Si—OH (gugus silanol).

Setelah dimodifikasi (Gambar 1.c), intensitas puncak serapan pada daerah $700-850 \text{ cm}^{-1}$ menurun drastis yang mungkin disebabkan telah terjadinya reaksi antara gugus silanol dengan AlCl_3 . Kombinasi vibrasi ulur Si—O—Si dengan Si—O—Al antara $1400-1450 \text{ cm}^{-1}$ tidak muncul sama sekali. Adanya puncak serapan yang sangat tajam pada daerah antara $1400-1500 \text{ cm}^{-1}$ diprediksi sebagai vibrasi ulur C—N aromatis (dari anilin) yang tergeser dari daerah $1250-1400 \text{ cm}^{-1}$. Sedangkan sebuah puncak tajam lagi pada daerah $750-850 \text{ cm}^{-1}$ dapat pula menjadi indikasi keberadaan H—N—H *wagging* dari $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$. Pada daerah $2400-2800 \text{ cm}^{-1}$ jelas terlihat munculnya puncak serapan yang kemungkinan besar merupakan vibrasi C—H aromatik dari anilin.^(2 dan 13) Semua data yang telah dikemukakan tersebut memberikan konfirmasi yang cukup signifikan mengenai keberadaan silika modifikasi (Si-Al).

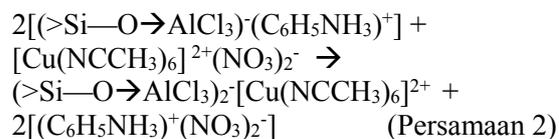


Gambar 1. Spektra FTIR kompleks Cu(II) asetonitril (a), silika induk (b), silika-AlCl₃ (c) dan amobilat (d).

Grafting ion kompleks [Cu(NCCH₃)₆]²⁺ pada permukaan silika modifikasi diperlihatkan dengan munculnya puncak serapan halus pada daerah sekitar 2450-2380 cm⁻¹ dan satu puncak serapan tajam pada daerah sekitar 1380 cm⁻¹ yang mungkin berasal dari tembaga nitrat yang terserap secara fisika (Gambar 4.d). Vibrasi gugus nitril (CN) dari asetonitril bebas akan ditemukan pada daerah sekitar 2253 dan 2293 cm⁻¹. Dikarenakan adanya koordinasi asetonitril sebagai ligan pada ion pusat Cu(II), maka kedua puncak serapan ini juga bergeser ke daerah sekitar 2300-2400 cm⁻¹.

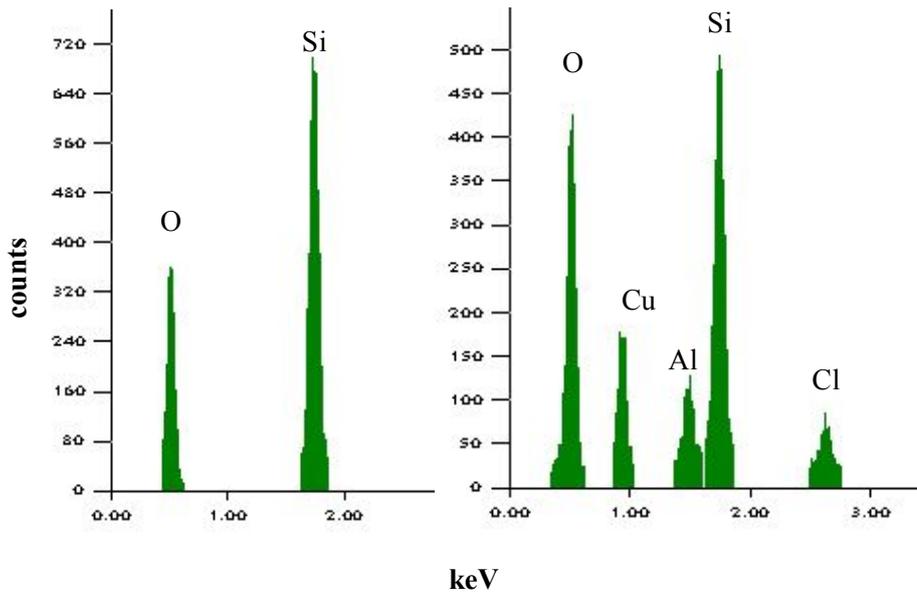
Hilangnya puncak-puncak serapan silika terfungsionalisasi yang berasal dari ion (C₆H₅NH₃)⁺ pada daerah sekitar 1400 sampai

dengan 1250 cm⁻¹ menunjukkan bahwa pertukaran ion mungkin terjadi menurut persamaan 2.



Hasil analisis Energy Dispersive X-ray (EDX)

Analisis EDX berguna untuk menyelidiki komposisi unsur-unsur penyusun dari sampel. Pada penelitian ini, sampel yang diselidiki komposisi unsur-unsur penyusunnya adalah silika induk (SiO₂) dan amobilat ([>Si—O → AlCl₃]₂[Cu(NCCH₃)₆]).



Gambar 2. Pola spektrum EDX dari silika induk (kiri) dan amobilat (kanan)

Hasil pengukuran (Gambar 2) menunjukkan bahwa material induk yang digunakan adalah silika dengan rumus molekul SiO₂ dimana presentase masing-masing unsurnya sesuai dengan perbandingan mol 1 : 2 (Tabel 1). Dari Tabel 1 juga dapat dilihat bahwa semua unsur utama penyusun dari amobilat teridentifikasi secara signifikan. Berdasarkan perhitungan teoritis, seharusnya kandungan ion logam pusat Cu adalah 12,48 % namun karena tidak

semuanya yang tergrafting pada support maka nilai yang diperoleh dari hasil analisis EDX adalah 6,69 %. Hal ini menandakan bahwa tidak seluruhnya ion tembaga(II) dapat tergrafting pada permukaan silika modifikasi sebagai ion kompleks heksaasetonitril tembaga(II), sebagiannya diperkirakan hanya teradsorpsi secara fisika sebagai tembaga(II) nitrat sebagaimana yang telah dikonfirmasi oleh spektra FTIR pada Gambar 1.d.

Tabel 1. Komposisi penyusun silika induk dan amobilat dan kandungan logam (*metal loading*) hasil analisa EDX

Unsur	Kandungan (%)	
	Silika induk	Amobilat
Si	46,74	28,85
O	53,26	37,67
Al	-	5,31
Cl	-	6,30
Cu	-	6,69

KESIMPULAN

Sintesis silika modifikasi dan katalis tergrafting telah berhasil dilakukan. Hal ini dibuktikan melalui analisis EDX yang mengkonfirmasi adanya Si, O, Al, Cl dan Cu yang merupakan unsur-unsur penyusun

amobilat. Sedangkan kandungan logam Cu pada amobilat adalah sebesar 50% dari perhitungan teoritis yang sebagian lainnya diperkirakan hanya teradsorpsi secara fisika. Keberhasilan proses modifikasi silika induk serta *grafting* ion kompleks tembaga(II) dibuktikan melalui analisis FTIR dengan

adanya puncak-puncak serapan gugus fungsi dari $C_6H_5NH_2$, $AlCl_3$, CH_3CN dan $Cu(NO_3)_2$. Terbentuknya spesies anionik ($>Si-OAlCl_3^-$) pada permukaan silika modifikasi ternyata memberikan pengaruh terhadap morfologi amobilat. Hal ini dikonfirmasi oleh hasil analisis SEM dan mikroskop optik yang memperlihatkan bentuk, ukuran dan dispersi partikel amobilat menjadi lebih homogen dibandingkan dengan silika induk.

Ucapan terima kasih

Kami mengucapkan terima kasih pertama-tama kepada Lembaga Penelitian Universitas Andalas atas Hibah Bersaing TA 2009 yang telah dipercayakan kepada kami. Selanjutnya kepada mahasiswa kami, saudara Hosli Hidayat, yang telah menyelesaikan penelitian ini dengan baik. Ucapan terima kasih juga buat pimpinan dan analis Laboratorium Kimia Material dan Pengukuran Jurusan Kimia Unand.

DAFTAR PUSTAKA

- X. S. Zhao, X. Ying Bao, Wanping Guo, and Fang Yin Lee, *Amobilizing Catalysts on Porous Materials*, Materials Today, Vol. 9, No. 3, p. 32 (2006).
- H. U. Blaser, A. Indolese, and A. Schnyder, *Applied Homogeneous Catalysis by Organometallic Complexes*, Current Science, Vol. 78, No. 11, p. 1336 (2000).
- C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Pearson Prentice Hall (2005)
- Syukri, A. K. Hijazi, A. Sakthivel, A. I. Al-Hmaideen and F. E. Kühn, *Heterogenization of Solvent-Ligated Copper(II) Complexes on Poly(4-Vinylpyridine) for the Catalytic Cyclopropanation of Olefins*, Inorganica Chimica Acta, 360, p. 197 (2007)
- C. Sumate, S. Chavadej, E. Gulari, *Borane-Functionalized Silica Supports In Situ Activate Heterogeneous Zirconocene Catalysts for MAO-Free Ethylene Polymerization*, Journal of Molecular Catalysis, 185, p. 167 (2002)
- P.K. Jal, S. Patel, B.K. Mishra, *Chemical Modification of Silica Surface by Amobilization of Functional Groups for Extractive Concentration of Metal Ions*, Talanta, 62, p. 1005 (2004).
- M. P. Price, James H. Clark and Duncan J. Macquarrie, *Modified Silicas for Clean Technology*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., p. 101 (2000)
- X. S. Zhao, X. Ying Bao, Wanping Guo, and Fang Yin Lee, *Amobilizing Catalysts on Porous Materials*, Materials Today, Vol. 9, No. 3, p. 32 (2006)
- Syukri, C. E. Fischer, A. I. Al-Hmaideen, Yang Li, Ying Zheng, F. E. Kühn, *Modified MCM-41-Supported Acetonitrile Ligated Copper(II) and its Catalytic Activity in Cyclopropanation of Olefins*, Microporous and Mesoporous Materials, 113, p. 171 (2008).
- A. Sakthivel, S. Syukri, A. K. Hijazi and F. E. Kühn, *Heterogenization of $[Cu(NCCH_3)_6][BF_4]_2$ on mesoporous AIMCM-41/AIMCM-48 and its Application as Cyclopropanation Catalyst*, Catalysis Letters, 111, p. 43 (2006)
- A. Sakthivel, A. K. Hijazi, M. Hanzlik, A. S.T. Chiang, F. E. Kühn, **2005**, *Heterogenization of $Cu(NCCH_3)_6[B(C_6F_5)_4]_2$ and its Application in Catalytic Olefin Aziridination*, Applied Catalysis A: General, 294, p. 161
- Syukri, A. K. Hijazi, A. Sakthivel, A. I. Al-Hmaideen and F. E. Kühn, *Heterogenization of Solvent-Ligated Copper(II) Complexes on Poly(4-Vinylpyridine) for the Catalytic Cyclopropanation of Olefins*, Inorganica Chimica Acta, 360, p. 197 (2007)
- Bergna, Horacio E., William O. Roberts, *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*, Surfactant Science Series, Vol. 131, CRC Press (2006)
- Herguth, William R., *Applications of Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS) to Practical Tribology Problems*, Herguth Laboratories, Inc
- Barbara Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd (2004).