

MODIFIKASI KOMPOSIT SiO₂-TiO₂ DENGAN Ni(II), Cu(II), DAN Ni(II)-Cu(II) MELALUI FUNGSIONALISASI (3-AMINOPROPIL)TRIE TOKSISILAN UNTUK KATALIS SINTESIS 1,1'-BIFENIL

DEWI AGUSTININGSIH
22/507078/SPA/00889

INTISARI

Silika dan titania sebagai komponen dalam material pendukung pada katalis heterogen dapat membentuk komposit yang memiliki sifat unggul sebagai pendispersi ion logam katalis. Abu sekam padi sering digunakan sebagai sumber silika (SiO₂) karena tingginya kadar silika yang terkandung. Untuk mengoptimalkan interaksi antara ion logam katalis dan permukaan komposit SiO₂-TiO₂, dilakukan fungsionalisasi dengan *linker agent* sehingga ion logam katalis yang terimobilisasi dapat berinteraksi secara kuat. Oleh karena itu, dalam penelitian ini telah dipreparasi komposit SiO₂-TiO₂ yang dimodifikasi dengan ion logam Ni(II), Cu(II), serta Ni(II)-Cu(II) melalui fungsionalisasi dengan *linker agent* (3-aminopropil)trietoksisilan (APTES) dan diaplikasikan sebagai katalis heterogen dalam reaksi *cross-coupling* Kumada untuk sintesis 1,1'-bifenil.

Penelitian ini diawali dengan ekstraksi SiO₂ dari abu sekam padi dengan produk utama adalah natrium silikat. Setelah itu, penelitian dilanjutkan dengan preparasi komposit SiO₂-TiO₂ menggunakan natrium silikat sebagai prekursor silika, titanium(IV) tetraisopropoksida sebagai prekursor titania, serta surfaktan polietilen glikol 40 *hydrogenated castor oil* (PHCO) dan setiltrimetilamonium bromida (CTAB) sebagai templat. Variabel yang dipelajari pada tahap ini meliputi perbandingan mol SiO₂-TiO₂ dan PHCO atau CTAB, serta jenis metode yang digunakan untuk penghilangan templat. Tahap selanjutnya adalah fungsionalisasi komposit SiO₂-TiO₂ yang memiliki luas permukaan terbesar dengan APTES dan perbandingan massa antara SiO₂-TiO₂:APTES divariasi. Tahap preparasi akhir adalah imobilisasi ion logam katalis yakni Ni(II), Cu(II), dan Ni(II)-Cu(II) pada permukaan SiO₂-TiO₂@APTES dengan metode impregnasi basah. Konsentrasi setiap ion logam dibuat bervariasi dengan satuan mmol per gram katalis. Semua material yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan IR, XRD, DLS, TGA, isotherm adsorpsi-desorpsi N₂, ICP, XPS, penganalisis CHNS, spektroskopi UV-Vis, STEM-EDS *mapping*, dan TEM.

Aktivitas katalitik material yang dihasilkan diuji pada reaksi *cross-coupling* Kumada dalam sintesis senyawa 1,1'-bifenil sebagai produk utama. Tahap awal dilakukan dengan mengisolasi senyawa 1,1'-bifenil yang dihasilkan dari reaksi katalitik *cross-coupling* Kumada pada kondisi sebelum optimasi. Kristal 1,1'-bifenil yang didapatkan kemudian divalidasi kemurniannya menggunakan IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, penganalisis CHNS, penganalisis titik leleh, dan KLT. Reaksi lalu dioptimasi dengan memvariasi parameter-parameter reaksi yang meliputi metode reaksi yakni sonikasi dan pengadukan disertai pemanasan, waktu reaksi, temperatur reaksi, massa katalis yang digunakan, jenis pelarut, konsentrasi ion logam katalis,

dan jenis katalis yang digunakan. Berdasarkan kondisi optimum reaksi yang didapatkan, dilakukan uji tambahan meliputi uji *leaching* ion logam katalis selama reaksi berlangsung, uji *reusability*, dan uji *scope* reaksi.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa SiO₂ dari abu sekam padi berhasil diperoleh dengan kemurnian mencapai 97%. Pada preparasi komposit SiO₂-TiO₂, diketahui bahwa CTAB memberikan efek *capping* yang lebih kuat dibandingkan PHCO, dengan SiO₂-TiO₂:CTAB (1:1) memiliki rata-rata ukuran partikel 146 nm, rata-rata diameter pori 4,75 nm, dan luas permukaan BET 529,81 m²/g. Selain itu, permukaan komposit SiO₂-TiO₂ berhasil difungsionalisasi APTES dengan persentase kurang dari 10% dan perbandingan massa SiO₂-TiO₂:APTES optimum adalah 1:1. Pada imobilisasi ion logam, Ni(II) membentuk ikatan koordinasi dengan APTES pada katalis SiO₂-TiO₂@APTES-Ni(II), sedangkan Cu(II) membentuk Cu(OH)₂ dalam fasa ruah pada katalis SiO₂-TiO₂@APTES-Cu(II) dan SiO₂-TiO₂@APTES-Ni(II)-Cu(II). Dari ketiga jenis katalis heterogen yang dibuat, SiO₂-TiO₂@APTES-Ni(II) 10 mmol/g memiliki aktivitas katalitik tertinggi dalam reaksi *cross-coupling* Kumada (persentase 1,1'-bifenil yang dihasilkan sebesar 97%) pada kondisi optimum, yaitu penggunaan reaktan PhMgBr dan BrPh masing-masing sebanyak 1 mmol, 2 mL pelarut THF *deoxygenated*, 50 mg katalis, temperatur reaksi 50 °C, waktu reaksi 90 menit, dan metode sonikasi. Prospek penelitian ke depan dapat difokuskan pada pengembangan lebih lanjut dari katalis heterogen berbasis SiO₂-TiO₂, termasuk eksplorasi aplikasi katalitik dalam reaksi organik lainnya serta peningkatan kestabilan dan *reusability* katalis melalui modifikasi struktur.

Kata kunci: APTES, bifenil, komposit SiO₂-TiO₂, nikel(II) dan tembaga (II), reaksi *cross-coupling* Kumada

MODIFICATION OF SiO₂-TiO₂ COMPOSITE WITH Ni(II), Cu(II), AND Ni(II)-Cu(II) THROUGH (3-AMINOPROPYL)TRIETHOXYSILANE FUNCTIONALIZATION FOR 1,1'-BIPHENYL SYNTHESIS CATALYST

DEWI AGUSTININGSIH

22/507078/SPA/00889

ABSTRACT

Silica and titania as components in support material for heterogeneous catalysts can form composite with superior properties for dispersing catalytic metal ions. Rice husk ash is often used as a source of silica (SiO₂) due to its high silica content. To optimize the interaction between catalytic metal ions and the surface of SiO₂-TiO₂ composite, functionalization with a linker agent is carried out to ensure strong interactions between the immobilized metal ions and the composite surface. Therefore, in this study, SiO₂-TiO₂ composite modified with Ni(II), Cu(II), and Ni(II)-Cu(II) ions were prepared through functionalization with the linker agent (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) and applied as heterogeneous catalyst in the Kumada cross-coupling reaction for the synthesis of 1,1'-biphenyl.

The study began with the extraction of SiO₂ from rice husk ash, producing sodium silicate as the main product. This was followed by the preparation of SiO₂-TiO₂ composite using sodium silicate as the silica precursor, titanium(IV) tetraisopropoxide as the titania precursor, as well as polyethylene glycol 40 *hydrogenated castor oil* (PHCO) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as templates. Variables studied in this step included the molar ratio of SiO₂-TiO₂ and PHCO or CTAB, as well as the method used for template removal. The next step involved the functionalization of SiO₂-TiO₂ composite with the highest surface area using APTES, with variations in the mass ratio of SiO₂-TiO₂:APTES. The final preparation step was the immobilization of Ni(II), Cu(II), and Ni(II)-Cu(II) metal ions on the surface of SiO₂-TiO₂@APTES using wet impregnation method. The concentration of each metal ion was varied in mmol per gram of catalyst. All resulting materials were characterized using IR, XRD, DLS, TGA, N₂ adsorption-desorption isotherm, ICP, XPS, CHNS analyzer, UV-Vis spectroscopy, STEM-EDS mapping, and TEM.

The catalytic activity of the prepared materials was evaluated in the Kumada cross-coupling reaction for the synthesis of 1,1'-biphenyl as the primary product. The initial step was started by isolating 1,1'-biphenyl compound produced from the catalytic Kumada cross-coupling reaction under pre-optimization conditions. The purity of the obtained 1,1'-biphenyl crystals was then validated using IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, CHNS analyzer, melting point analyzer, and TLC. The reaction was subsequently optimized by varying several reaction parameters, including the reaction method (sonication and stirring with heating), reaction time, reaction temperature, catalyst mass, solvent type, catalyst metal ion concentration, and the type of catalyst used. Based on the optimum reaction conditions obtained,

additional tests were conducted, including catalyst metal ion leaching test during the reaction, reusability test, and reaction scope test.

The results showed that SiO₂ from rice husk ash was obtained with purity of 97%. In the preparation of SiO₂-TiO₂ composite, CTAB provided stronger capping effect compared to PHCO, with SiO₂-TiO₂:CTAB (1:1) having average particle size of 146 nm, average pore diameter of 4.75 nm, and BET surface area of 529.81 m²/g. Additionally, the surface of SiO₂-TiO₂ composite was successfully functionalized with APTES at percentage of less than 10%, with optimum mass ratio of SiO₂-TiO₂:APTES being 1:1. In the immobilization of metal ions, Ni(II) formed coordination bond with APTES on SiO₂-TiO₂@APTES-Ni(II) catalyst, while Cu(II) formed Cu(OH)₂ in the bulk phase on SiO₂-TiO₂@APTES-Cu(II) and SiO₂-TiO₂@APTES-Ni(II)-Cu(II) catalysts. Among the three types of heterogeneous catalysts prepared, SiO₂-TiO₂@APTES-Ni(II) 10 mmol/g exhibited the highest catalytic activity in the Kumada cross-coupling reaction (yielding 97% of 1,1'-biphenyl) under optimum conditions: 1 mmol each of PhMgBr and BrPh as the reactants, 2 mL of deoxygenated THF as the solvent, 50 mg of catalyst, reaction temperature of 50 °C, reaction time of 90 minutes, and sonication method. Future research prospects could focus on further development of SiO₂-TiO₂-based heterogeneous catalysts, including exploration of catalytic applications in other organic reactions, as well as enhancing catalyst stability and reusability through structural modifications.

Keywords: APTES, biphenyl, Kumada cross-coupling reaction, nickel(II) and copper(II), SiO₂-TiO₂ composite