

## MODIFIKASI BETAIN FOSFAT $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$ DENGAN $\text{D}_2\text{O}$

Saryati, Ridwan, Deswita dan Sugik Sugiantoro

Puslitbang Iptek Bahan (P3IB) - BATAN  
Kawasan Puspipetek, Serpong, Tangerang 15314

### ABSTRAK

**MODIFIKASI BETAIN FOSFAT  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$  DENGAN  $\text{D}_2\text{O}$ .** Telah dipelajari modifikasi betain fosfat  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$  dengan  $\text{D}_2\text{O}$ . Digunakan cara penguapan perlahan larutan jenuh betain fosfat dalam  $\text{D}_2\text{O}$  pada suhu tetap  $40^\circ\text{C}$  dalam kotak pengering, sampai diperoleh kristal kering. Berdasarkan data NMR, diperoleh kesimpulan bahwa proses substitusi H dengan D telah berhasil dilakukan dan diperoleh betain fosfat-D,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}\cdot\text{D}_3\text{PO}_4$ . Dari data difraksi sinar X dapat disimpulkan bahwa ada perbedaan struktur kristal antara betain fosfat dan betain fosfat hasil modifikasi. Dari diagram *Differential Scanning Colorimeter* (DSC) pada suhu  $30^\circ\text{C}$  sampai  $250^\circ\text{C}$  diketahui bahwa Betain fosfat-H mengalami dua kali perubahan fasa endotermik, yaitu pada suhu  $99^\circ\text{C}$  dengan menyerap kalori sangat kecil dan pada suhu  $221,50^\circ\text{C}$  dengan  $-26,75$  kal/g. Sedangkan Betain fosfat yang telah dimodifikasi juga mengalami dua kali perubahan fasa endotermik pada suhu  $99,86^\circ\text{C}$  dengan  $-1,94$  kal/g, pada suhu  $171,01^\circ\text{C}$  dengan  $-3,48$  kal/g. Dapat disimpulkan bahwa substitusi atom H dengan atom D pada Betain fosfat, mengubah struktur kristal, suhu perubahan fasa endotermik dan panas yang diperlukan untuk perubahan fasa tersebut.

**Kata kunci :** Betain fosfat,  $\text{D}_2\text{O}$

### ABSTRACT

**BETAINE PHOSPHATE  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$  MODIFICATION USING  $\text{D}_2\text{O}$ .** Betaine fosfate  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$  modification by using  $\text{D}_2\text{O}$  has been studied. This modification was carried out by slowly evaporation the saturated Betaine phosphat in the  $\text{D}_2\text{O}$  solution in the dry box at  $40^\circ\text{C}$ , until the dry crystal were formed. Based on the NMR data, can be concluded that the exchange process with D has been runed well and Betaine phosphate-D  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}\cdot\text{D}_3\text{PO}_4$  has been resulted. From the X-ray diffraction pattern data can be concluded that there are a deferece in the crystal structure between Betaine phosphate and Betaine phosphate modification result. From the *Differential Scanning Colorimeter* (DSC) diagram at the range temperature from  $30^\circ\text{C}$  to  $250^\circ\text{C}$ , can be shown that the Betaine phosphate-H has two endotermic transition phase, at  $99^\circ\text{C}$  with a very litle adsorbed calor and at  $221.50^\circ\text{C}$  with  $-26.75$  cal/g. Modified Betaine phosphate has also two endotermic transition phase, at  $99.86^\circ\text{C}$  with  $-1.94$  cal/g and at  $171.01^\circ\text{C}$  with  $-3.48$  cal/g. It can be concloded that the D atom substitution on the H atoms in Betaine phosphate, to change the crystal and the endothermic fase temperature and energy.

**Key words:** Betaine phosphate,  $\text{D}_2\text{O}$

### PENDAHULUAN

Perkembangan dunia elektronika di bidang komunikasi, akustik, meteorologi serta peralatan yang dipakai dalam dunia kedokteran, yang membutuhkan sensitivitas tinggi, tidak dapat dipisahkan dengan kemajuan yang telah dicapai dalam penelitian tentang bahan dielektrik. Penelitian tentang gejala dan sifat bahan yang menunjukkan gejala polarisasi listrik, telah berkembang dengan pesat. Bahan yang menunjukkan sifat polarisasi listrik ini dikenal dengan bahan kristal dielektrik.

Bahan dielektrik betain fosfat dengan rumus kimia  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$ , yang merupakan gugus senyawa anorganik bahan triglisin sulfat  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ , telah diidentifikasi sebagai salah satu bahan anti ferroelektrik yang sudah sangat

dikenal[1]. Mengingat sifat-sifat dielektrik yang ditemukan pada bahan triglisin sulfat sangat menarik dan telah banyak digunakan dalam dunia industri, maka penelitian mengenai bahan gugus betain menarik untuk dilakukan, guna melihat sifat-sifat fisiknya yang mempunyai kemiripan dengan bahan triglisin sulfat.

Dalam penelitian terdahulu telah berhasil disintesis bahan betain fosfat menggunakan metoda penguapan perlahan, dan sifat-sifat bahan tersebut telah dipelajari[2]. Penggantian proton (H) dengan deuterium (D) dapat menyebabkan peningkatan suhu kritis ( $T_c$ ) tanpa merubah sifat polarisasi maupun konstanta dielektrik bahan [3]. Mengingat bahwa H bersifat *incoherent* dan hamburan neutron bersifat koheren, maka penggantian H dengan D ini memungkinkan dilakukannya

penelitian menggunakan hamburan neutron. Penggunaan neutron untuk penelitian bahan dapat diperoleh informasi yang tidak mungkin diperoleh dengan teknik konvensional. Hal ini disebabkan neutron mempunyai sifat-sifat yang menguntungkan, seperti daya tembusnya yang sangat besar, interaksi neutron-inti yang peka terhadap substitusi isotopik, dan tidak merusak bahan [4]. Oleh sebab itu, penguasaan teknik sintesis bahan dengan penggantian proton (H) dengan deuterium (D) akan sangat bermanfaat untuk pengembangan lebih lanjut terutama untuk bahan-bahan yang bersifat polimerik. Menurut pustaka[5], substitusi deuterium pada proton dari suatu molekul akan menghilangkan puncak proton dalam spektrum H-NMR molekul tersebut, pada posisi proton yang tersubstitusi.

Dalam penelitian ini dilakukan penggantian H dalam Betain fosfat hasil sintesis dengan D dari D<sub>2</sub>O melalui metoda kristalisasi ulang. Untuk melihat keberhasilan proses penggantian H dengan D dilakukan analisis dengan spektrometer NMR. Dilakukan pula analisis dengan spektrometer difraksi sinar-X dan *differential scanning calorimeter* (DSC) untuk membandingkan struktur kristal Betain fosfat yang belum disubstitusi dengan Betain fosfat yang telah disubstitusi dengan D.

## METODE PERCOBAAN

### Bahan

Betain fosfat hasil sintesis pada penelitian yang terdahulu, CCl<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, D<sub>2</sub>O, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### Alat

Glove box, tanur, perangkat peralatan spektrometer NMR-VARIAN (P3KT-LIPI), XRD SHIMADZU (P31B-BATAN), dan perangkat DSC SETARAM-DSC92 (P2TBDU-BATAN).

### Tata Kerja

Mula-mula dibuat larutan lewat jenuh betain fosfat dalam D<sub>2</sub>O. Pelarutan dilakukan didalam *glove box* yang telah divakumkan. Larutan jenuh yang diperoleh dikristalisasi kembali dengan penguapan perlahan pada suhu 40°C dalam *dry-box*. Setelah 40 hari diperoleh kembali kristal kering. Kristal yang diperoleh ini dilarutkan kembali ke dalam D<sub>2</sub>O, sehingga diperoleh larutan lewat jenuh, kemudian dikristalisasi seperti sebelumnya. Setelah 40 hari diperoleh kembali kristal kering. Kristal yang diperoleh terakhir ini, serta kristal Betain fosfat yang belum dimodifikasi dikarakterisasi dengan spektrofotometer XRD, NMR dan DSC.

### Karakterisasi dengan NMR.

Ditimbang 15 mg kristal betain fosfat (baik yang belum maupun yang sudah dimodifikasi), dilarutkan

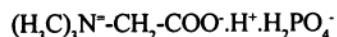
dalam pelarut deuterio dimetilsulfoksida (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sebanyak 1 mL, kemudian diamati spektrum NMR yang dilakukan di laboratorium P3KT-LIPI.

### Karakterisasi dengan XRD.

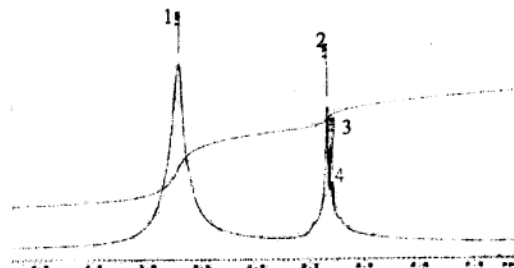
Kristal digerus hingga halus, kemudian ditempatkan di dalam wadah kedap udara dibuat sedemikian rupa sehingga tidak berhubungan dengan udara luar. Kemudian dilakukan pengamatan XRD.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Rumus molekul betain fosfat adalah gabungan dari betain dan fosfat:



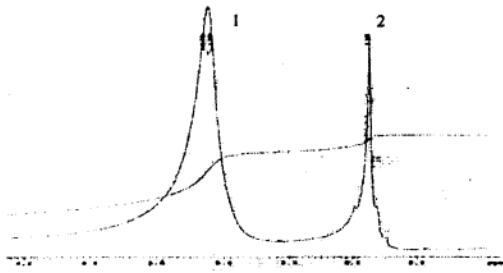
Terlihat bahwa ada 4 jenis proton yang berbeda, yaitu proton CH<sub>3</sub> (metil), proton CH<sub>2</sub> (metilen), 2 proton OH dari HPO<sub>4</sub><sup>-</sup> dan COOH. Dapat diperkirakan, bahwa dalam spektrum H-NMR ada 4 singal. Ini sesuai dengan spektrum NMR yang diperoleh, seperti terlihat pada Gambar 1. Dari spektrum tersebut terlihat bahwa tinggi integrasi singal pertama sebesar 4 kali singal ke2. Ini sesuai dengan jumlah proton dari CH<sub>3</sub> (9 proton) adalah 4,5 kali jumlah proton CH<sub>2</sub> (2 proton). Jadi singal 1 yang muncul pada pergeseran kimia  $\delta = 3,690$  ppm adalah proton dari CH<sub>3</sub> (singulet, 9H) dan singal 2 pada  $\delta = 3,139$  ppm adalah proton dari CH<sub>2</sub> (singulet 2 H). Singal 3 muncul pada  $\delta = 3,118$  ppm (singulet 2 H dari H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) dan singal 4 muncul pada  $\delta = 3,09$  ppm (singulet 1H dari COOH).



Gambar 1. Spektrum H-NMR betain fosfat -H

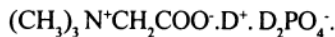
Dalam pengukuran ini digunakan pelarut polar dimetil sulfoksida, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Menurut Silverstein dkk [4], dalam pelarut polar, hidrogen dari gugus hidroksil (OH) akan mengalami ikatan hidrogen dengan oksigen dari pelarut, dan ini akan merubah posisi dan besar singalnya. Sesungguhnya dalam penelitian ini telah dicoba beberapa pelarut seperti CCl<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub> dan C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> yang tidak polar tetapi dalam pelarut-pelarut tersebut betain fosfat tidak larut. Mungkin oleh karena hal tersebut singal dalam spektrum yang diperoleh tidak proporsional.

Gambar 2, adalah spektrum H-NMR dari betain fosfat yang telah dimodifikasi dengan D<sub>2</sub>O. Terlihat bahwa spektrum tersebut mempunyai 2 singal, singal pertama

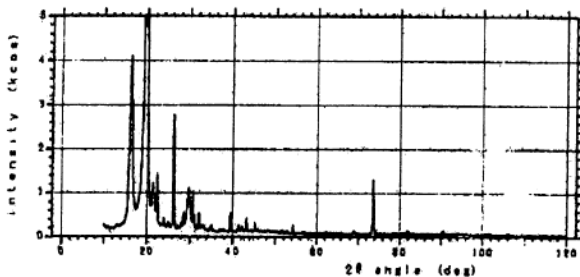
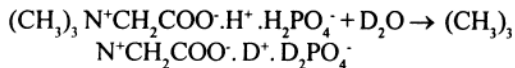


Gambar 2. Spektrum H-NMR Betain fosfat-D

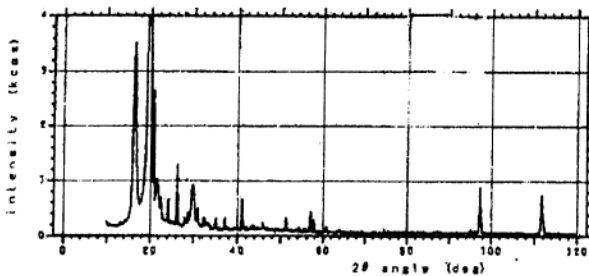
muncul pada  $\delta = 3,646$  ppm (proton dari  $\text{CH}_3$ ) dan singal ke 2 muncul pada  $\delta = 3,145$  ppm (proton dari  $\text{CH}_2$ ). Jadi Gambar 2 ini mirip dengan Gambar 1, tetapi singal proton dari hidroksil dan fosfat tidak nampak. Dari sini dapat disimpulkan bahwa proton pada hidroksil dan fosfat telah tergantikan oleh D dari  $\text{D}_2\text{O}$ , yang berarti bahwa proses substitusi H dengan D telah berhasil dilakukan, dan H yang tersubstitusi adalah H dari hidroksil dan fosfat. Kenyataan ini sesuai dengan pustaka bahwa hanya H dari fosfat saja yang dapat diganti dengan D, sedangkan H dari  $\text{CH}_3$  dan  $\text{CH}_2$  tidak dapat diganti dengan D [5,6]. Sehingga rumus molekul betain fosfat hasil modifikasi adalah



Yang hanya mempunyai 2 jenis proton, yaitu proton dari metil ( $\text{CH}_3$ ) dan proton dari metilen ( $\text{CH}_2$ ). Jadi reaksi penggantian H dengan D yang terjadi adalah :



Gambar 3. Pola difraksi sinar-X Betain fosfat-H



Gambar 4. Pola difraksi sinar-X Betain fosfat-D

Tabel 1. Pasangan data jarak antar bidang [A], Intensitas relatif [%] dari Betain fosfat-H dan Betain fosfat-D dalam variasi sudut difraksi (2 theta).

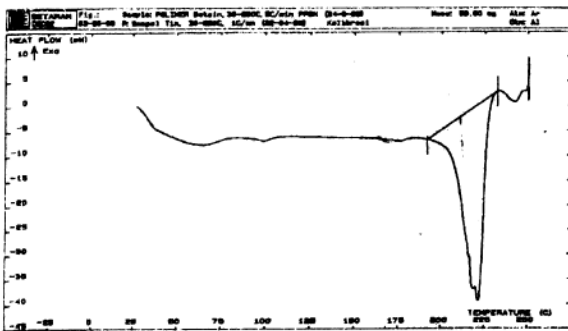
Tabel 1. Pasangan data jarak antar bidang [A], Intensitas relatif [%] dari Betain fosfat-H dan Betain fosfat-D dalam variasi sudut difraksi (2 theta).

Sudut difraksi (2 theta).	Jarak antar bidang [A]		Intensitas relatif [%]	
	Betain fosfat-H	Betain fosfat-D	Betain fosfat-H	Betain fosfat-D
111,7	-	1,0808	-	18
97,3	-	1,1915	-	18
73,65	1,4923	-	21	-
57,05	-	1,8731	-	7
41,05	-	2,5511	-	10
39,45	2,6502	-	6	-
30,95	-	3,3523	-	6
30,70	3,3790	-	11	-
29,70	3,4843	3,4786	12	12
26,25	3,9390	3,9390	37	17
24,15	-	4,2758	-	9
22,50	4,5949	4,5849	11	5
21,50	4,7954	4,7844	8	9
20,80	-	4,9549	-	32
19,70	5,2551	5,2286	100	100
16,30	6,3287	6,2903	36	38

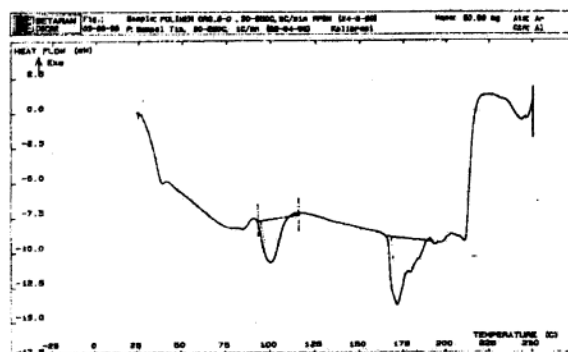
Gambar 3 dan 4 adalah gambar pola difraksi sinar-X dari Betain fosfat-H dan Betain fosfat-D. Hasil analisis menggunakan *Basic Data Processing* dari kedua pola difraksi tersebut diperoleh data puncak-puncak dari beberapa sudut difraksi (2 theta), jarak antar bidang (d) dan intensitas relatif ( $I/I_0$ ) seperti dalam Tabel 1.

Dari data di atas terlihat, bahwa untuk kedua betain fosfat mempunyai puncak tertinggi dan jarak antar bidang relatif sama pada sudut difraksi 19,70. Beberapa bidang difraksi yang tetap sama dengan intensitas yang berbeda, tetapi jarak antar bidang relatif sama, yaitu sudut difraksi (2 theta) 16,30; 21,50; 26,25; 29,70. Perbedaan antara kedua Betain fosfat tersebut adalah bidang difraksi pada sudut difraksi (2 theta) 76,65 pada Betain fosfat-H tidak nampak pada Betain fosfat-D, dan tumbuh beberapa bidang difraksi baru pada Betain fosfat-D, yaitu pada sudut difraksi (2 theta) 20,8; 24,15; 97,3 dan 111,7. Dari sini dapat disimpulkan bahwa struktur kristal Betain fosfat-H tidak sama dengan Betain fosfat D, dengan kata lain proses substitusi telah mengubah struktur kristal Betain fosfat.

Untuk mengetahui perilaku kristal pada pemanasan, telah dilakukan pengamatan dengan DSC pada daerah suhu kamar 25°C sampai 250°C. Dihasilkan kurva aliran panas terhadap suhu (Gambar 5 dan 6). Pada Gambar 5, kurva DSC untuk Betain fosfat-H, terlihat adanya dua transisi fasa endotermik, yang satu dengan intensitas sangat kecil pada suhu 99°C dan satu lagi pada 221,50°C, menyerap panas yang sangat besar, yaitu 26,751 kal/g. Pola perubahan fasa Betain fosfat ini tidak sama dengan hasil yang ditunjukkan oleh Alberts [1] dan Hanssuhl [7], yang melaporkan bahwa perubahan kristal Betain fosfat terjadi pada suhu 86°K dan 365°K. Namun



Gambar 5. Kurva DSC Betain fosfat-H



Gambar 6. Kurva DSC Betain fosfat-D

perubahan fasa yang teramati pada suhu 220°C sesuai dengan hasil yang ditunjukkan oleh W. Schildkamp dkk[8], yang menyatakan bahwa pada suhu 220°C tersebut ada perubahan orientasi molekul Betain. Sedangkan pada kurva DSC untuk Betain fosfat-D, terjadi perubahan fasa secara endotermik pada suhu 99,86°C dengan menyerap panas sebesar 1,942 kal/g dan pada suhu 171,01°C dengan menyerap panas sebesar 3,48 kal/g. Terlihat pula pada 220°C dengan menyerap panas yang sangat kecil. Dapat disimpulkan bahwa Betain fosfat-H dan Betain fosfat-D dalam pemanasan dari suhu 25°C sampai 250°C mengalami dua kali perubahan fasa yang semuanya endotermik, namun suhu perubahan fasa dan panas yang diperlukan tidak sama. Pada Betain fosfat-H panas yang diperlukan jauh lebih besar dari Betain fosfat-D ( untuk perubahan fasa pada suhu 221,5°C). Hal ini menunjukkan adanya perubahan struktur kristal, seperti yang telah ditunjukkan oleh data difraksi sinar-X.

## KESIMPULAN

Modifikasi Betain fosfat dengan cara rekristalisasi ulang dengan D<sub>2</sub>O telah berhasil dilakukan. Diperoleh Betain fosfat yang telah tersubstitusi dengan atom Deuterium pada gugus fosfatnya. Struktur kristal, suhu perubahan fasa endotermik dan panas yang diperlukan berbeda antara Betain fosfat-H dan Betain fosfat-D.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Terimakasih diucapkan kepada Drs. Sudirman MSc dan Drs. Tri Darwinto MSc dari Puslitbang Iptek Bahan-BATAN, DR. M. Hanafi dan DR. L. Broto S. Kardono dari Pusat Penelitian dan Pengembangan Kimia Terapan-LIPI serta Dra. Aslina dari Pusat Pengembangan Teknologi Bahan Bakar dan Daur Ulang-BATAN yang telah membantu terlaksananya penelitian ini.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1]. J. ALBERS *et al*, *Phys. Stat. Sol.* (a)74, (1982), 553.
- [2]. M. RIDWAN, E. YULIANTI, *Karakterisasi sifat kristal bahan dielektrik Betain fosfat*, Prosiding Seminar Nasional Hasil Litbang Fisika Terapan dan Lingkungan, (1996).
- [3]. J.C. BURFOOD, G.W. TAYLOR, *Polar Dielectrics and their Application*, The Macmillan Press LTD, London (1979).
- [4]. MARSONGKOHASI, *Teknik Hamburan Neutron Untuk Penelitian Bahan*, Forum Komunikasi Bidang Ilmu Bahan I, Puspipetek, Serpong (1992).
- [5]. R.M. SILVERSTEIN, G.C. BASSLER AND T.C. MORRIL, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4<sup>th</sup> ed, John Wiley & Son Inc, New York (1981).
- [6]. D.A. SKOOG, D.M. WEST, *Principles of Instrumental Analysis*, 2<sup>nd</sup> ed, Saunders College, Philadelphia (1980).
- [7]. S. HAUSSUHL, *Zeitschrift fur Kristallographie*, **188**, (1989), 31.
- [8]. W. SCHILDKAMP AND J. SPIKEK, *Zeitschrift fur Kristallographie*, **168**, (1984), 159.