

**SENYAWA TURUNAN ORGANOTIMAH: SINTESIS DAN STRUKTUR KRISTAL  
BIS (TRIMETIL TIMAH) KROKONAT  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

Asrial

*Jurusan Pendidikan MIPA FKIP Universitas Jambi, Kampus Pinang Masak, Jambi 36361, Indonesia  
e-mail : organozinn@yahoo.de; Telp.: 0741-7007454/081319074907*

---

**ABSTRAK**

Telah dilakukan sintesis senyawa bis (trimetil timah) krokonat,  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Senyawa ini disintesis dari trimetil timah klorida,  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ , dan natrium krokonat,  $\text{Na}_2\text{C}_5\text{O}_5$ , dengan pelarut air ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Senyawa ini mengkristal dengan struktur kristal ortorombik dan termasuk kelompok ruang Fddd. Data kristal memperlihatkan bahwa : nilai  $a = 10,6209(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 24,2110(15) \text{ \AA}$  dan  $c = 28,109(2) \text{ \AA}$ ; sudut  $\alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ$ ; volume sel =  $7228,0(10) \text{ \AA}^3$ .

Kata kunci: Krokonat, trimetil timah

**ABSTRACT**

The synthesis of the bis (trimethyltin) croconate,  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  is reported. This compound is synthesized from trimethyltin chloride,  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ , and sodium croconate,  $\text{Na}_2\text{C}_5\text{O}_5$ , in water ( $\text{H}_2\text{O}$ ). This compound has crystal system of orthorombic with space groups of Fddd with  $a = 10,6209(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 24,2110(15) \text{ \AA}$  and  $c = 28,109(2) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ$ ; and cell volume =  $7228,0(10) \text{ \AA}^3$ .

Keywords: Croconate, trimethyltin

---

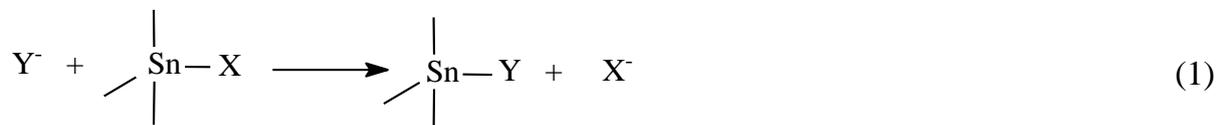
**PENDAHULUAN**

Senyawa organo timah adalah senyawa organo logam yang disusun oleh 1 atau lebih ikatan timah-karbon (Sn-C). Senyawa ini umumnya original senyawa antropogenik kecuali metil timah yang mungkin dihasilkan melalui biometylasi di lingkungan. Senyawa organo timah secara mayoritas mempunyai timah (Sn) dalam kedudukan oksidasi +4. Formulasi umum organo timah adalah  $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$ , dimana R adalah gugus alkil atau aril (seperti butil, penil, oktil, metil dsb.), X adalah gugus anionik (seperti Cl, O, OH, dsb.) dan n adalah konstanta 1 sampai 4. Sampai sekarang, senyawa ini telah digunakan

dalam berbagai macam aplikasi pemanfaatan, yaitu sebagai biosida untuk pertanian maupun industri, sebagai bahan aktif pada cat antifouling, stabilisasi panas dan cahaya pada plastik PVC, katalis pada polyurethane foam dan perlindungan permukaan gelas dari etching.<sup>8)</sup>

Satu di antara senyawa organo timah yang telah diisolasi adalah trimetil timah klorida,  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ . Senyawa ini memiliki struktur kristal yang termasuk kelompok ruang  $\text{C}_{2v}$  dengan bentuk kristal mendekati trigonal bipiramidal dengan tiga gugus metil yang menempati bidang ekuatorial. Senyawa ini bersifat racun,

kristal putih yang mudah menyublim yang mudah mengalami substitusi nukleofil sesuai dengan persamaan (1) berikut,

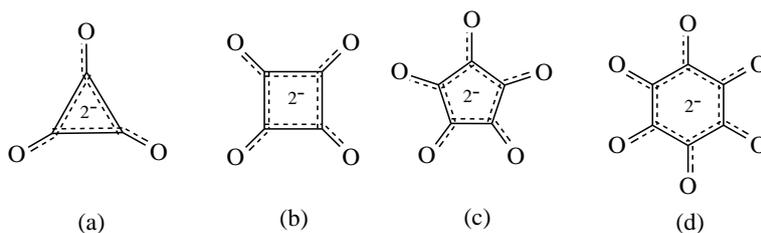


Atom klor yang dimiliki oleh senyawa trimetil timah mudah lepas dan membentuk ikatan dengan senyawa-senyawa yang mengandung ion logam positif seperti logam Natrium.<sup>5)</sup>

Pada tahun 1825 Gmelin menyintesis kristal kuning yang memiliki  $pK_{a1} = 0,32$  dan  $pK_{a2} = 1,51$  yang kemudian diberi nama asam krokonat,  $H_2C_5O_5$ , dimana anionnya,  $C_5O_5^{2-}$ , bersifat aromatik karena menempati bidang datar dan adanya elektron  $\pi$  yang terdelokalisasi di sekeliling cincin. Anion krokonat,

dimana Y merupakan anion  $HO^-$ ,  $RO^-$ ,  $R_nMO^-$ ,  $R_2N^-$ ,  $RCO_2^-$ ,  $R^-$ ,  $H^-$  dan  $R_3Sn^-$ .<sup>2)</sup>

$C_5O_5^{2-}$ , termasuk dalam deret oksokarbon (deltat, squarat, krokonat dan rodizonat) yang memiliki rumus umum  $C_nO_n^{2-}$ , seperti yang diperlihatkan Gambar 1.<sup>1,10)</sup> Struktur dianion krokonat termasuk ke dalam kelompok ruang  $D_{nh}$ . Pada spektra infra merah keberadaan gugus karbonil teramati sangat kuat sebagai sebuah pita lebar pada daerah  $1500\text{ cm}^{-1}$ .<sup>9)</sup> Sejak sintesis pertama oleh Braga dkk. (2002) sampai dewasa ini publikasi tentang sintesis turunan krokonat sedikit sekali dijumpai jika dibandingkan dengan turunan deltat dan squarat.<sup>3)</sup>



Gambar 1. Anion oxokarbon (a) deltat, (b) squarat, (c) krokonat dan (d) rodizonat

Pada penelitian ini dilakukan sintesis dan karakterisasi kristal bis (trimetil timah) krokonat  $[(CH_3)_3Sn]_2C_5O_5 \cdot 2H_2O$ .

## METODE

### Bahan dan alat

Pelarut yang digunakan pada penelitian ini adalah air. Sedangkan pereaksi metil digunakan trimetil timah klorida dan natrium krokonat. Struktur senyawa bis (trimetil timah) krokonat

$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dianalisis menggunakan analisis sinar-X merek Bruker AXS Smart CCD-System di Laboratorium Kimia Anorganik Universitas Magdeburg, Jerman dan penyelesaian akhir struktur kristal tersebut menggunakan program SHELXS-97.<sup>7)</sup> Spektra IR dalam KBr dideteksi dengan alat IR-Spektrometer System 2000 produksi Perkin-Elmer. Sedangkan analisis penentuan jumlah karbon, hidrogen dan nitrogen dalam senyawa dianalisis dalam Analisis Elemen CHNS-932 produksi LECO.

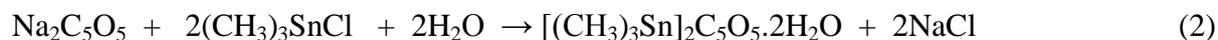
### **Sintesis senyawa bis (trimetil timah)**

#### **krokonat, $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

Sintesis senyawa ini dilakukan pada kondisi atmosfer biasa pada suhu kamar sesuai dengan persamaan (2). Dua mmol natrium krokonat,  $\text{Na}_2\text{C}_5\text{O}_5$ , dilarutkan dalam air, diaduk sambil dipanaskan. Dalam kondisi larutan natrium

krokonat masih panas, dengan tetap diaduk, ditetesi dengan 4 mmol larutan trimetil timah klorida,  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ . Larutan yang berwarna kuning cerah masih tetap dipanaskan dan diaduk selama 1 jam dan kemudian di saring. Filtrat yang diperoleh didiamkan dalam ruang gelap selama 1 hari dan kemudian ditambahkan lagi 4 mmol kristal trimetil timah klorida dan tetap diaduk sampai semua trimetil timah klorida larut sempurna.

Terakhir larutan yang diperoleh kemudian disaring dan didiamkan selama beberapa saat sampai mulai terbentuk kristal berwarna kuning cerah berbentuk jarum. Setelah kristal mulai terbentuk, larutan disimpan di dalam ruang tanpa cahaya selama tiga hari untuk membiarkan pertumbuhan kristal sehingga diperoleh kristal tunggal senyawa bis (trimetil timah) krokonat  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , yang cocok untuk dianalisis dengan Sinar-X.



Senyawa bis (trimetil timah) krokonat  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , yang diperoleh sebanyak 0,28 gram (28,70%). Senyawa ini larut dalam pelarut air dan melebur pada suhu 256,00 °C.

### **PEMBAHASAN**

Pertumbuhan kristal senyawa bis (trimetil timah) krokonat  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dilakukan melalui pendiaman larutan bis (trimetil timah) krokonat dalam ruang tanpa cahaya selama 3 hari pada suhu kamar sehingga diperoleh kristal tunggal yang sesuai untuk analisis sinar-X.

Struktur kristal senyawa kompleks bis (trimetil timah) krokonat  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Gambar 2) yang diperoleh memperlihatkan dua gugus trimetil timah menempati sisi kiri dan kanan, sehingga gugus krokonat berperan sebagai ligan bidentat dan menjadi jembatan antara dua

gugus trimetil timah. Kristal senyawa ini berbentuk ortorombik termasuk kelompok ruang  $Fddd$  berbentuk jarum berwarna kuning cerah transparan. Tabel 1. memperlihatkan parameter atom penyusun senyawa kompleks bis (trimetil timah) krokonat  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Tabel 1. Data Kristalografi bis (trimetil timah) krokonat  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

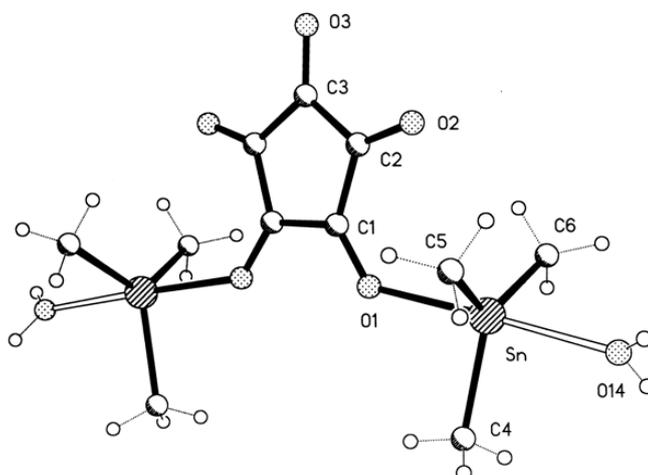
Sistem Kristal	Ortorombik
Kelompok Ruang	$Fddd$
Parameter Sel	$a = 10,6209(10) \text{ \AA}$ $b = 24,2110(15) \text{ \AA}$ $c = 28,1090(2) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ$
Volume Sel	$7228,0(10) \text{ \AA}^3$
Ukuran Kristal	$0,64 \text{ \AA} \times 0,43 \text{ \AA} \times 0,36 \text{ \AA}$
Suhu Pengukuran	$173(2),00 \text{ }^\circ\text{K}$

Pada Gambar 2 terlihat bahwa pada setiap atom timah terikat satu molekul air. Atom timah memiliki bilangan koordinasi lima dan terikat secara ekuatorial dengan 3 atom karbon gugus metil, satu atom oksigen dari gugus krokonat dan satu atom oksigen dari molekul air yang menempati sumbunya sehingga membentuk trigonalbipiramida. Gugus trimetil timah terletak pada bidang datar. Panjang ikatan masing-masing ikatan C1-C2 dan C2-C3 hampir sama panjang yaitu sekitar  $1,47 \text{ \AA}$ . Ikatan ini agak lebih panjang dari ikatan C1-C1#, ikatan antara C yang terikat ke atom O yang mengikat atom timah yaitu

$1,46 \text{ \AA}$ . Di sisi lain, meskipun sama-sama mengikat atom oksigen, panjang ikatan C1-O1 ( $1,25 \text{ \AA}$ ) lebih panjang dari pada ikatan C2-O2 ( $1,24 \text{ \AA}$ ), akan tetapi yang lebih panjang adalah panjang ikatan C3-O3 yaitu  $2,25 \text{ \AA}$ , kemungkinan hal itu karena posisi atom O3 tersebut jauh dari gugus lain yaitu pada posisi puncak krokonat. Perbedaan panjang ikatan antara C dengan O pada posisi C1, C2 dan C3 merupakan ciri khas ion aromatik krokonat yang memiliki elektron  $\pi$  yang terdelokalisasi.<sup>4)</sup> Panjang ikatan C-C yang mengikat atom oksigen yang terikat dengan atom timah relatif lebih pendek ( $1,46 \text{ \AA}$ ) jika

dibandingkan dengan panjang ikatan C-C lainnya pada cincin krokonat. Hasil ini

bersesuaian dengan publikasi Ferreira (2007).<sup>4)</sup>



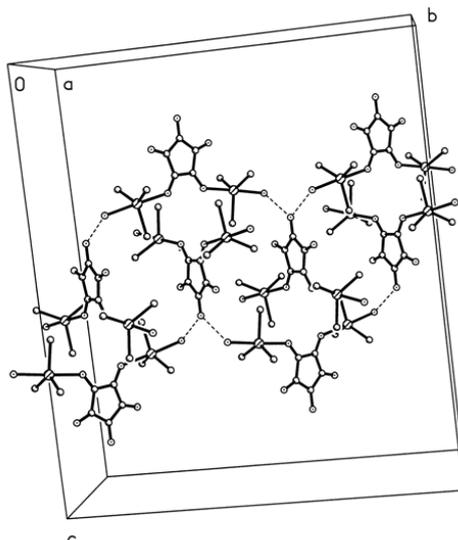
Gambar 2. Struktur kristal senyawa bis (trimetil timah) krokonat  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Panjang ikatan Sn-O (air) adalah 2,26 Å dan relatif lebih panjang jika dibandingkan dengan panjang ikatan Sn-O (krokonat) yaitu 2,20 Å. Sudut ikatan C5-Sn-C6 relatif lebih besar dari pada sudut ikatan C5-Sn-C4 dan C6-Sn-C4. Di sisi lain sudut ikatan C4-Sn-O1 lebih kecil dari

sudut ikatan C6-Sn-O1 dan C5-Sn-O1. Sudut ikatan yang terbesar adalah sudut O1-Sn-O14 yaitu sebesar 178,43(7)° yang berarti hampir linear. Beberapa panjang dan sudut ikatan senyawa bis (trimetil timah) krokonat  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ditampilkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Beberapa panjang dan sudut ikatan terpilih senyawa bis (trimetil timah) krokonat  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Panjang Ikatan (Å)		Sudut Ikatan (°)	
O1-C1	1,253(2)	C5-Sn-C6	128,47(11)
O2-C2	1,237(3)	C5-Sn-C4	115,39(12)
O3-C3	2,248(4)	C6-Sn-C4	116,00(12)
C1-C1#	1,457(4)	C5-Sn-O1	93,50(8)
C1-C2	1,468(3)	C6-Sn-O1	91,54(9)
C2-C3	1,474(3)	C4-Sn-O1	88,33(8)
Sn-O1	2,203	O1-Sn-O14	178,43(7)
Sn-O14	2,263		



Gambar 3. Susunan sel struktur kristal senyawa bis (trimetil timah) krokonat  $[(CH_3)_3Sn]_2C_5O_5 \cdot 2H_2O$

Gambar 3 di atas memperlihatkan susunan sel struktur kristal bis (trimetil timah) krokonat  $[(CH_3)_3Sn]_2C_5O_5 \cdot 2H_2O$ . Setiap monomer terhubung dengan monomer lain melalui jembatan hidrogen antara atom hidrogen molekul air pada satu monomer dengan atom oksigen yang menempati posisi puncak gugus krokonat di monomer yang lain sehingga dapat membentuk sebuah senyawa

makromolekul. Terbentuknya ikatan hidrogen antara satu atom hidrogen molekul lain dengan atom oksigen pada posisi O3 merupakan ciri khas asam krokonat atau ion aromatik krokonat.<sup>3,9)</sup>

Hasil analisis unsur-unsur pembentuk senyawa bis (trimetil timah) krokonat  $[(CH_3)_3Sn]_2C_5O_5 \cdot 2H_2O$  tercantum pada Tabel 3 berikut:

Tabel 3. Hasil analisis unsur senyawa bis (Trimetil timah) krokonat  $[(CH_3)_3Sn]_2C_5O_5 \cdot 2H_2O$

	C(%)	H(%)	n(C) : n(H)
Perhitungan	26,23	4,40	1 : 2,00
Diperoleh	25,83	4,49	1 : 2,07

Spektrum  $^1H$ -NMR memperlihatkan pita tunggal pada daerah  $\delta$  2,5 ppm dan spektrum  $^{13}C$ -NMR muncul pita pada

daerah  $\delta$  13,08 ppm sebagai pergeseran kimia gugus  $CH_3$ .<sup>6)</sup> Pada daerah  $\delta$  183,00 ppm muncul pita untuk ion krokonat.<sup>2)</sup>

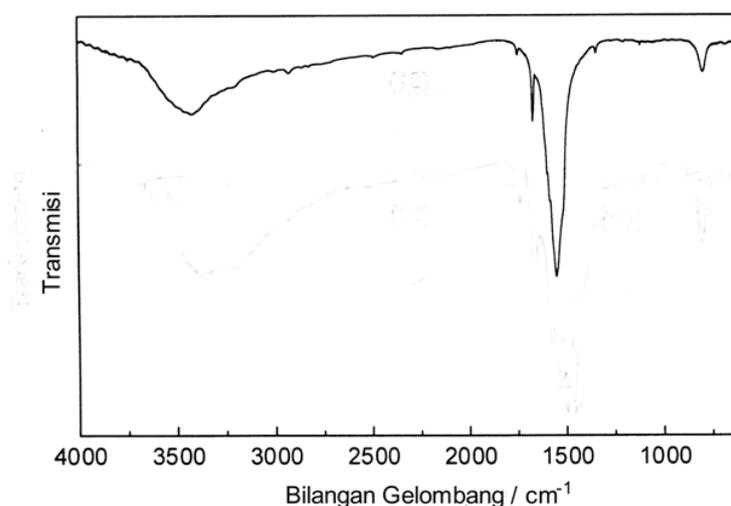
Tabel 4. Spektrum Infra merah (dalam  $\text{cm}^{-1}$ ) senyawa bis (trimetil timah) krokonat  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Spektrum	Keterangan
3419 (m, br)	vO - H air
1548 (sst, br)	vC - O Ion Krokonat

sst= sangat kuat m = medium

Spektrum Infra Merah, terlihat sebuah pita lebar yang kuat pada daerah  $1548 \text{ cm}^{-1}$  untuk C=O ion krokonat (Asrial,

2004) dan pita lebar berkekuatan sedang di daerah  $3419 \text{ cm}^{-1}$  sebagai petunjuk adanya gugus OH pada senyawa tersebut.<sup>2)</sup>



Gambar 4. Spektra Infra merah senyawa bis (trimetil timah) krokonat  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

## KESIMPULAN

Senyawa bis (trimetil timah) krokonat  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , adalah kompleks stabil yang merupakan monomer membentuk makromolekul melalui ikatan hidrogen antara hidrogen pada molekul air dengan oksigen pada ion krokonat. Struktur kristal senyawa ini adalah ortorombik dan termasuk kelompok ruang  $Fddd$ . Senyawa ini disintesis dari natrium krokonat,  $\text{Na}_2\text{C}_5\text{O}_5$ , dan trimetil

timah klorida,  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ , dalam air sebagai pelarut.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Laboratorium Kimia Anorganik, Universitas Magdeburg, Jerman untuk analisis struktur kristal senyawa bis (trimetil timah) krokonat  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{C}_5\text{O}_5$  ini.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Asrial, Olbrich, F., Spoida, M., Fischer, A., Edelmann, F. T., **2011**, Crystal Engineering with Oxo- and Cyanocarbon Anions: Synthesis and Structure Characterization of Triorganotin (IV) Pentacyanopropenides and Hexacyanoazapentadienides, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 637: 190-194.
2. Asrial, **2004**, *Synthese und Charakterisierung neuer Organozinnverbindungen*, Goettingen: Cuvillier Verlag.
3. Braga, D., Maini, L., Grepioni, F., **2002**, Croconic Acid and Alkali Metal Croconate Salts: Some New Insights into an Old Story, *Chem. Eur. J.*, 8: 1804–1812.
4. Ferreira, D. E. C., Dos Santos, H. F., De Almeida, W. B. And Junqueira, G. M. A., **2007**, Molecular properties of coordination compounds of the croconate ion with First-row divalent transition metal: a Quantum mechanical Study, *J. Braz. Chem. Soc.*, 18:7, 1379-1387.
5. Latscha, H. P., Mutz, M., **2011**, *Chemie der Elemente, Chemie – Basisswissen IV*, Heidelberg: Springer Verlag.
6. Schiller, G., **2007**, Organozinn-derivate von Cyanokohlenstoffanionen Synthese und Struktur, *Diplomarbeit*, Magdeburg: Otto-von-Guericke Universitaet Magdeburg.
7. Sheldrick, G. M., **1997**, *SHELXS Program ver. 1997*, Software for Crystal Structure Solution.
8. Sudaryanto A., Takahashi, S., Iwata, H., Tanabe, S., Muchtar, M., and Razak, H., **2005**, Organotin residues and the role of anthropogenic tin sources in the coastal marine Environment of Indonesia, *Mar. Pollut. Bull.*, 50: 208-236.
9. Vulpius, D., **2009**, Synthese und struktur von Uran- und Thoriumkomplexen mit Oxokohlenstoff- und Cyanokohlenstoff-Liganden, *Diplomarbeit*, Magdeburg: Otto-von-Guericke Universitaet Magdeburg.
10. West, R., and Niu, J., **2010**, *Oxocarbons and their reaction*, Volume 2 (ed. J. Zabicky), New York: John Wiley & Sons Ltd.