

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI SENYAWA OKSOTRINUKLIR**  
**[Ru<sub>2</sub>Co(O)(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)**

**Aldes Lesbani, Risfidian Mohadi, dan Nurlisa Hidayati**

*Staf Pengajar Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sriwijaya*  
*Kampus Inderalaya Km.32 Ogan Ilir Sumatera Selatan 30662*  
**e-mail : aldeslesbani@yahoo.com**

---

**ABSTRAK**

Telah disintesis senyawa oksotrinuklir [Ru<sub>2</sub>Co(O)(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>) menggunakan RuCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O pada temperatur ruang dengan kondisi atmosfer oksigen. Senyawa oksotrinuklir dikarakterisasi dengan menggunakan spektrofotometer FT-IR dan spektrometer massa dengan metode *cold spray ionization* (CSI-MS).

Hasil penelitian menunjukkan bahwa spektra FT-IR senyawa oksotrinuklir yang dihasilkan menunjukkan vibrasi spesifik pada bilangan gelombang 692 cm<sup>-1</sup> yang mengidentifikasi vibrasi M<sub>3</sub>O (M= logam). Hal ini diperkuat dengan spektra massa yang menunjukkan fragmentasi piridin sebagai ligan dalam senyawa oksotrinuklir Ru<sub>2</sub>Co(O)(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>3</sub>(ClO<sub>4</sub>).

Kata kunci : : senyawa oksotrinuklir, ruthenium, kobal, FT-IR, CSI-MS

**ABSTRACT**

The oxotrinuclear compound [Ru<sub>2</sub>Co(O)(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>) has been synthesized using RuCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O at room temperature under oxygen atmospheric condition. The oxotrinuclear complex was characterized by FT-IR spectrophotometer and mass spectrometer with cold spray ionization (CSI) method.

The FT-IR spectra of the resulted oxotrinuclear compound show has specific vibration at 692 cm<sup>-1</sup>. This absorption is related to M<sub>3</sub>O vibration (M= metal). CSI-mass spectra of the oxotrinuclear compound show that pyridine as ligand was fragmented in oxotrinuclear compound.

Keywords : oxotrinuclear compound, ruthenium, cobalt, FT-IR, CSI-MS

**PENDAHULUAN**

Senyawa-senyawa anorganik menunjukkan variasi tidak hanya dalam tingkat oksidasi, jenis senyawa, bentuk, dan tipe reaksi, akan tetapi juga manfaat yang beragam tergantung jenis senyawa yang disintesa atau dihasilkan (Shriver&Atkins, 2006). Salah satu pemanfaatan senyawa-senyawa anorganik yang banyak diteliti adalah penggunaannya sebagai katalis di industri kimia dalam produksi bahan setengah jadi maupun bahan jadi (Albers, *et al*, 1986). Katalis-katalis yang disintesis merupakan senyawa-senyawa anorganik baik logam murni, campuran

maupun senyawa organologam. Salah satu kajian yang menarik untuk dipelajari adalah senyawa organologam sebagai katalis. Senyawa organologam yang banyak menarik perhatian untuk terus dikembangkan adalah senyawa oksotrinuklir (Sasaki, *et al*, 1997).

Senyawa oksotrinuklir mengandung tiga atom logam yang terikat oleh oksigen membentuk jembatan logam-oksigen dan ligan yang terikat oleh logam (Losada, *et al*, 1997). Ketiga atom yang terikat dengan oksigen dapat dipertukarkan jenis atom logam maupun valensinya sesuai dengan kebutuhan. Contoh senyawa oksotrinuklir yang umum dijumpai

adalah  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCRR})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{anion})$  yang telah dikarakterisasi secara sempurna baik secara spektroskopi maupun difraksi (Harton, *et al*, 1994). Secara umum senyawa ini dituliskan dengan rumus umum  $[\text{M}_3\text{O}(\text{OOCRR})_6(\text{L})_3](\text{anion})$ , dimana M = ion logam, R = gugus organik, dan L = ligan. Senyawa oksotrinuklir dengan campuran atom logam belum terlalu banyak dijumpai dan akan terus banyak disintesa untuk berbagai keperluan seperti katalis, magnet maupun penukar anion-kation dan sensor maupun sebagai makrokation dalam sintesis makromolekul (Lesbani, 2008) yang bermanfaat sebagai material pemisah (Lesbani, *et al*, 2008) maupun katalis (Uchida, *et al*, 2012).

Pada penelitian ini akan disintesa senyawa oksotrinuklir dengan campuran atom logam yakni  $[\text{Ru}_2\text{Co}(\text{O})(\text{OOCCH}_3)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3](\text{ClO}_4)$  dan karakterisasinya menggunakan spektrofotometer FT-IR dan spektrometer massa dengan teknik CSI-MS. Walaupun sintesis senyawa ini telah dilaporkan oleh peneliti sebelumnya (Ohto, *et al*, 1995), namun kombinasi data karakterisasi menggunakan spektrofotometer FT-IR dan CSI-MS belum pernah dilakukan, sehingga akan diteliti lebih lanjut pada penelitian ini.

## MATERI DAN METODE

### Bahan

Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini adalah  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , etanol, akuades, asam asetat, kobal asetat, natrium perklorat, dan piridin.

### Peralatan

Alat-alat yang dipergunakan dalam penelitian ini adalah alat-alat gelas standar seperti beker gelas, erlenmeyer, labu leher dua, spektrofotometer FT-IR dan spektrometer massa.

### Cara Kerja

**Sintesis senyawa oksotrinuklir  $[\text{Ru}_2\text{Co}(\text{O})(\text{OOCCH}_3)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3](\text{ClO}_4)$**

Sintesis senyawa oksotrinuklir  $[\text{Ru}_2\text{Co}(\text{O})(\text{OOCCH}_3)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3](\text{ClO}_4)$  dilakukan dengan modifikasi prosedur yang diperkenalkan oleh Meesuk, *et al*. (1990).

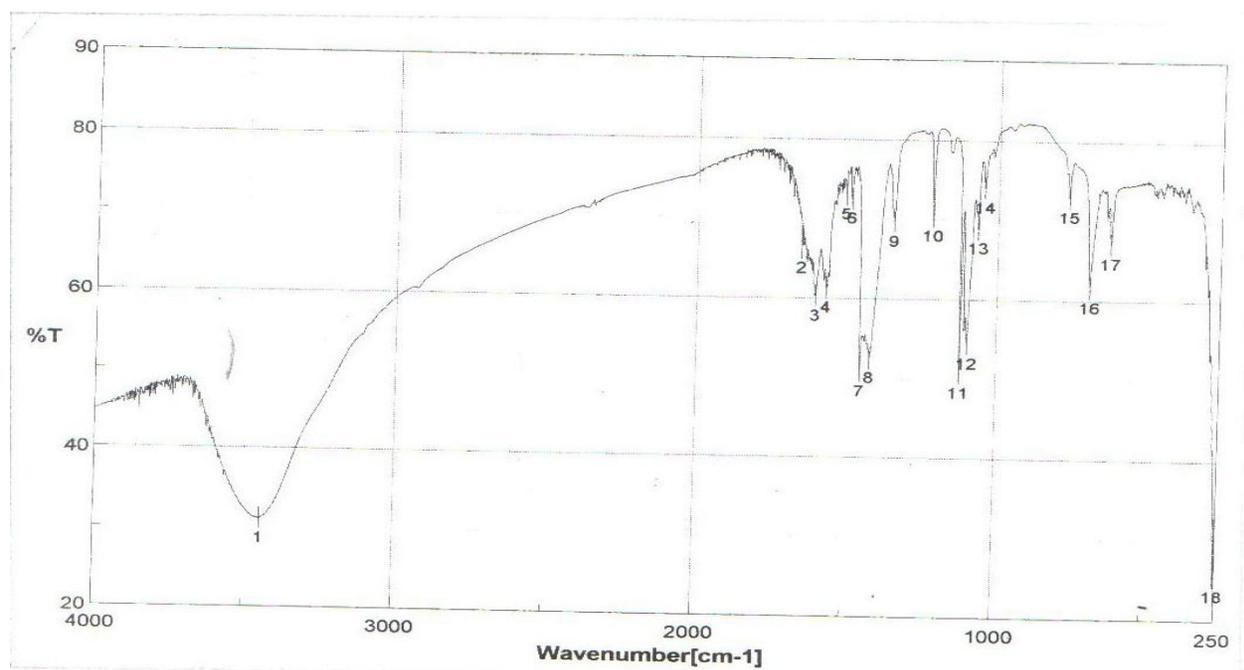
Sebanyak 0,15 g  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  dilarutkan dengan berturut-turut 20 mL etanol, 10 mL air dan 25 mL asam asetat. Larutan yang diperoleh kemudian diaduk dengan pengaduk magnetik pada suhu  $70^\circ\text{C}$  sampai diperoleh larutan yang berwarna merah. Larutan kemudian didinginkan dan ditambah dengan 0,5 g kobal asetat dengan terus diaduk selama 10-15 menit. Kemudian kedalam larutan tersebut ditambahkan secara perlahan 1,2 g natrium perklorat dalam 4 mL piridin yang telah disiapkan sebelumnya. Larutan yang terbentuk diaduk hingga 15 menit dan kemudian didiamkan selama sehari untuk diperoleh senyawa oksotrinuklir  $[\text{Ru}_2\text{Co}(\text{O})(\text{OOCCH}_3)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3](\text{ClO}_4)$  yang siap dikarakterisasi lebih lanjut.

### **Karakterisasi senyawa oksotrinuklir hasil sintesis**

Senyawa oksotrinuklir  $[\text{Ru}_2\text{Co}(\text{O})(\text{OOCCH}_3)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3](\text{ClO}_4)$  dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer FT-IR dengan metode pelat KBr dan dianalisis pada rentang bilangan gelombang  $250\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . Selanjutnya senyawa oksotrinuklir tersebut juga dianalisis dengan spektrometer massa dengan metode *cold spray ionization* (CSI) dengan menggunakan nitrogen cair sebagai pendingin dan senyawa oksotrinuklir  $[\text{Ru}_2\text{Co}(\text{O})(\text{OOCCH}_3)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3](\text{ClO}_4)$  dilarutkan dengan pelarut dikloroetana.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Senyawa oksotrinuklir  $[\text{Ru}_2\text{Co}(\text{O})(\text{OOCCH}_3)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3](\text{ClO}_4)$  disintesis pada kondisi atmosfer oksigen tanpa perlindungan khusus terhadap ligan (L) maupun gugus organik (R) sehingga mudah dilakukan. Akan tetapi identifikasi terhadap senyawa yang terbentuk hasil sintesis sangat diperlukan karena ion logam dapat mengalami perubahan baik oksidasi maupun reduksi sehingga bisa menyebabkan gagalnya sintesis yang dilakukan. Identifikasi awal terhadap senyawa oksotrinuklir hasil sintesis diidentifikasi menggunakan spektrofotometer FT-IR. Hasil identifikasi menggunakan spektrofotometer FT-IR senyawa oksotrinuklir  $[\text{Ru}_2\text{Co}(\text{O})(\text{OOCCH}_3)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3](\text{ClO}_4)$  disajikan pada Gambar 1.



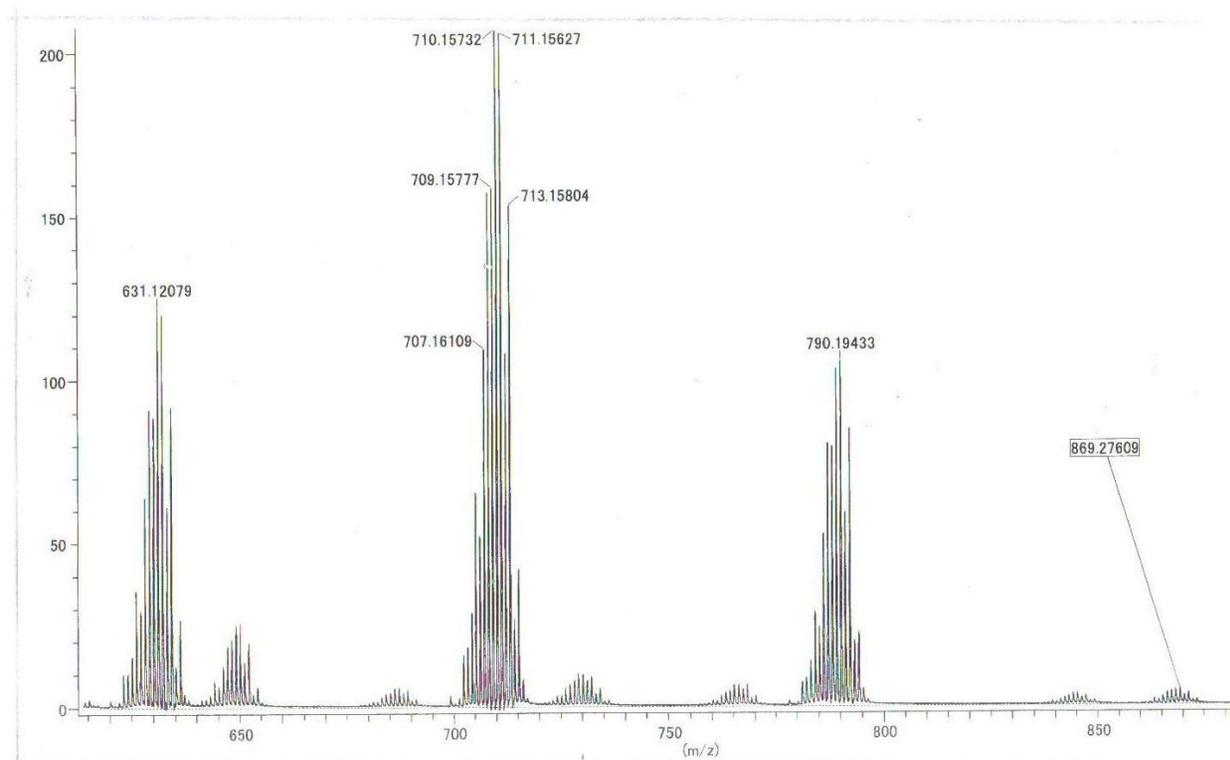
Gambar 1. Spektra FT-IR senyawa oksotrinuklir  $[\text{Ru}_2\text{Co}(\text{O})(\text{OOCCH}_3)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3](\text{ClO}_4)$

Pada spektra FT-IR yang tersaji pada Gambar 1 terlihat bahwa gugus-gugus fungsional yang muncul didominasi pada bilangan gelombang 1000-2000  $\text{cm}^{-1}$ . Menurut Ohto, *et al* (1995), bahwa spektra FT-IR senyawa oksotrinuklir dengan ligan piridin dengan rumus umum  $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}(\text{O})(\text{OOCCH}_3)_6(\text{L})_3]$  dimana L = piridin dan M = Co memiliki spektra FT-IR yang rumit pada daerah bilangan gelombang diantara 1480-1600  $\text{cm}^{-1}$ . Hal ini sesuai dengan hasil pengukuran seperti yang terlihat pada spektra FT-IR pada Gambar 1 dimana daerah pada bilangan gelombang tersebut terdapat vibrasi yang sangat lemah, lemah dan tajam.

Daerah bilangan gelombang 1480-1600  $\text{cm}^{-1}$  tersebut menunjukkan vibrasi asimetris dari OCO pada senyawa oksotrinuklir. Hal yang sama juga dikemukakan oleh Johnson, *et al* (1981), yang mengidentifikasi senyawa oksotrinuklir dengan atom kromium dan besi. Vibrasi gugus fungsional lainnya seperti vibrasi CH yang mengidentifikasi senyawa organik muncul pada bilangan gelombang 2900  $\text{cm}^{-1}$  dengan intensitas yang sangat kecil seperti perkiraan sebelumnya. Pada senyawa oksotri-

nuklir dengan rumus umum  $[\text{M}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{L})_3]$  dengan M merupakan atom pada tabel periodik secara umum seperti Mn, Co, Ru, Ni, Zn, Cr, Rh, Fe, dan Ir, maka vibrasi  $\text{M}_3\text{O}$  (M = atom logam) akan terlihat jelas pada daerah bilangan gelombang diantara 500-700  $\text{cm}^{-1}$  dengan intensitas yang tajam. Hal ini sesuai dengan spektra FT-IR pada Gambar 1 dimana pada daerah bilangan gelombang tersebut terdapat intensitas yang tajam pada bilangan gelombang 692  $\text{cm}^{-1}$ . Akan tetapi hal ini bertentangan dengan spektra Raman yang apabila diukur maka akan menunjukkan intensitas yang lemah pada bilangan gelombang tersebut (Johnson, *et al*, 1981). Untuk memperkuat hasil identifikasi terhadap senyawa oksotrinuklir  $[\text{Ru}_2\text{Co}(\text{O})(\text{OOCCH}_3)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3](\text{ClO}_4)$  maka dilakukan pengukuran spektra massa.

Hasil pengukuran menggunakan spektrometer massa dengan metoda *cold spray ionization* (CSI) pada senyawa oksotrinuklir  $[\text{Ru}_2\text{Co}(\text{O})(\text{OOCCH}_3)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3](\text{ClO}_4)$  disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Spektra massa senyawa oksotrinuklir  $[\text{Ru}_2\text{Co}(\text{O})(\text{OOCCH}_3)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3](\text{ClO}_4)$

Pada spektra massa pada Gambar 2 terlihat bahwa adanya puncak-puncak ion molekul pada  $m/z$  869,27 ; 790,19 ; 710,15 ; dan 631,12. Puncak-puncak ion molekul ini mengindikasikan fragmentasi dari senyawa oksotrinuklir  $[\text{Ru}_2\text{Co}(\text{O})(\text{OOCCH}_3)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3](\text{ClO}_4)$ . Puncak-puncak ion molekul yang muncul bukan merupakan puncak ion tunggal disebabkan karena atom Ru dan Co memiliki beberapa isotop di alam (Belyaev, *et al*, 2004).

Puncak ion molekul pada  $m/z$  869,27 menunjukkan ion molekul  $[\text{Ru}_2\text{Co}(\text{O})(\text{OOCCH}_3)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]^+$  dengan intensitas yang kecil. Fragmentasi dengan hilangnya satu molekul piridin yang mempunyai bobot molekul  $m/z$  79 muncul pada puncak ion molekul dengan  $m/z$  790,19 yang menunjukkan keberadaan molekul  $[\text{Ru}_2\text{Co}(\text{O})(\text{OOCCH}_3)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]^+$ . Intensitas tertinggi pada spektra massa senyawa oksotrinuklir  $[\text{Ru}_2\text{Co}(\text{O})(\text{OOCCH}_3)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3](\text{ClO}_4)$  ditunjukkan dengan hadirnya ion molekul dengan  $m/z$  710,15 yang mengindikasikan

fragmentasi dari hilangnya dua molekul piridin sehingga menghasilkan  $[\text{Ru}_2\text{Co}(\text{O})(\text{OOCCH}_3)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]^+$ . Puncak ion molekul terakhir yang muncul hasil fragmentasi dari hilangnya tiga molekul piridin menghasilkan  $m/z$  631,12 menunjukkan senyawa  $[\text{Ru}_2\text{Co}(\text{O})(\text{OOCCH}_3)_6]^+$ . Dari hasil keseluruhan spektra massa senyawa oksotrinuklir  $[\text{Ru}_2\text{Co}(\text{O})(\text{OOCCH}_3)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3](\text{ClO}_4)$  terlihat bahwa fragmentasi molekul terjadi pada ligan dari senyawa oksotrinuklir. Ligan ini dapat dipertukarkan dengan senyawa lain misalnya air (Belyaev, 2004), sehingga pada spektra massa molekul ligan inilah yang mengalami fragmentasi

## SIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah diuraikan diatas maka dapat disimpulkan bahwa senyawa oksotrinuklir  $\text{Ru}_2\text{Co}(\text{O})(\text{OOCCH}_3)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3](\text{ClO}_4)$  dapat diidentifikasi secara pasti

dengan menggunakan spektrofotometer FT-IR yang menunjukkan gugus fungsional yang terdapat dalam senyawa oksotrinuklir dan diperjelas dengan pengukuran menggunakan spektrometer massa yang menunjukkan bobot molekul dan pola fragmentasi yang terjadi pada senyawa oksotrinuklir.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Albers, M. O., Singleton, E., and Viney, M. M., 1986, Dinuclear Ruthenium(II) Carboxylate Complexes as Catalysts: The Selective Homogeneous Hydrogenation of Cycloocta-1,5-diene to Cyclooctene in The Presence of Conjugated Dienes, *Journal of Molecular Catalysis*, 34 : 235-239
- Belyaev, A. N. and Simanova, S. A., 2004, Ru, Rh, and Ir Trinuclear Mixed-Valence Oxygen-Bridged Carboxylate Complexes, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 30 : 197-206
- Harton, A., Nagi, M. K., Glass, M. M., Junk, P. C., Atwood, J. L., and Vincent, J. B., 1994, Synthesis and Characterization of Symmetric and Unsymmetric Oxo-bridged Trinuclear Chromium Benzoate Complexes: Crystal and Molecular Structure of  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{py})_3]\text{ClO}_4$ , *Inorganica Chimica Acta*, 217 : 171-179
- Johnson, M. K., Powell, D. B., and Cannon, R. D., 1981, Vibrational Spectra of Carboxylato Complexes-III. Trinuclear 'Basic' Acetates and Formates of Chromium(III), Iron(III) and Other Transition Metals, *Spectrochimica Acta*, 37A : 995-1006
- Lesbani, A., 2008, Syntheses of Ionic Crystals of Polyoxometalate - Organometallic Complex and Sorption Properties, *Ph.D Dissertation*, Department of Applied Chemistry, The University of Tokyo
- Lesbani, A., Kawamoto, R., Uchida, S., and Mizuno, N., 2008, Control of Structures and Sorption properties of Ionic Crystals of  $\text{A}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OCC}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$  (A = Na, K, Rb,  $\text{NH}_4$ , Cs, TMA), *Inorganic Chemistry*, 47 : 3349-3357
- Losada, G., Mendiola, M. A., and Sevilla, M. T., 1997, Synthesis, Characterization and Electrochemical Properties of Trinuclear Iron(III) Complexes Containing Unsaturated Carboxylate Bridging Ligands, *Inorganica Chimica Acta*, 255 : 125-131
- Meesuk, L., White, R. P., Templeton, B., Jayasooriya, U. A., and Cannon, R. D., 1990, Valence Localization in Triangular Trimanganese (II,2III) Complexes, *Inorganic Chemistry*, 2389-2392
- Ohto, A., Yamamoto, A. T., Abe, M., Ito, T., Sasaki, Y., Umakoshi, K., and Cannon, R. D., 1995, Structure and Vibrational Spectra of Trinuclear Metal Cluster Complexes. A Question of Symmetry, *Chemistry Letters*, 97-98
- Sasaki, Y., Umakoshi, K., Imamura, T., Kikuchi, A., and Kishimoto, A., 1997, Reactivity of Di- and Tri-Nuclear Complexes of Heavy Mid-Transition Elements: A Case of Oxo-Carboxylato Bridged Complexes, 69 : 205-210
- Shriver & Atknsis, 2006, *Inorganic Chemistry* 4<sup>th</sup> Edition, Oxford University Press, UK
- Uchida, S., Lesbani, A., Ogasawara, Y., and Mizuno, N., 2012, Ionic Crystals  $[\text{M}_3\text{O}(\text{OCC}_6\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$  (M = Cr, Fe) as Heterogeneous Catalysts For Pinacol Rearrangement, *Inorganic Chemistry*, 775-777