

Metal Organic Frameworks of CPL-4 and CPL-5 Synthesis and Characterization under Magnetic Fields

Moondra Zubir^{a,b*}, Hafni Indriati Nasution^a, Minda Shafina Syafei^a

^a Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Science, Universitas Negeri Medan, Jl. Willem Iskandar, Pasar V, Medan Estate, Medan, North Sumatera.

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Shinshu University, Asahi 3-1-1, Matsumoto, Nagano, Japan.

*Email : moondrazubir@unimed.ac.id

ABSTRACT

CPL-4 and CPL-5 were synthesized with used 2,3 pyrazine dicarboxylic acid as main ligand , 4,4'-azopyridine(Apy) as linker ligand for CPL-4 and 1,2-di-(4-pyridil)ethylene(Bpe) for CPL-5 in water-ethanol(1:1) and temperature 250C. Three methods used in various reaction time and dropping method to metal ion with no stir treatment and also stirring or shaking treatment. CPL-4 have no magnetic field effect shows same XRD pattern in all synthesis method. Otherwise, CPL-5 with used method#03 shows different XRD pattern in 0T and 6T. By changing concentration of Cu²⁺ to 0.02 M, 6T crystal also shown different XRD pattern if compared with 6T crystal with 2 hours to 1 hours reaction time. It indicate of changing reaction between Hpzdc and Bpe with metal ion or reactivity both of ligand with metal ion induce different route under 6T. This process may effect to new crystal structure during synthesis in 6T..

Keywords: main ligand, linker ligand, metal ion, magnetic fields

I. Pendahuluan

Sekarang ini, polimer koordinasi berpori telah dikembangkan yang berada di luar ruang lingkup dari dua kelas sebelumnya dari bahan berpori adalah bahan anorganik dan berbasis karbon.¹⁻⁵ Metal Organic Frameworks (MOFs) adalah keluarga baru dari kristal nanoporous. Mereka saat ini mendapat perhatian karena luas permukaan adsorpsi yang tinggi dan volume rangka yang besar di samping aplikasi menarik mereka termasuk pemurnian gas, pemisahan gas dan katalisis. Polimer koordinasi berpori yang terdiri dari rakitan ion logam dan ligan organik adalah bahan kristal dan memiliki fleksibilitas yang berasal dari kerangka kerja dengan ikatan koordinasi. Merancang properti berpori struktur dan mudah karena komponen dipilih. Dengan menggunakan

sifat ini, dimungkinkan juga untuk memodifikasi permukaan berpori dengan ligan organik yang berinteraksi dengan molekul spesifik.⁶⁻⁸

Polusi udara adalah masuknya ke atmosfer bahan kimia, partikel, atau bahan biologis yang menyebabkan ketidaknyamanan, penyakit, atau kematian bagi manusia, merusak organisme hidup lainnya seperti tanaman pangan, atau merusak lingkungan alam atau lingkungan buatan. Karbon dioksida, gas rumah kaca, adalah polutan utama yang menghangatkan Bumi. Meskipun makhluk hidup mengeluarkan karbon dioksida saat bernafas, karbon dioksida secara luas dianggap sebagai polutan ketika dikaitkan dengan mobil, pesawat, pembangkit listrik, dan aktivitas manusia lainnya yang melibatkan pembakaran bahan bakar fosil seperti bensin dan gas alam. Dalam 150 tahun

terakhir, aktivitas semacam itu telah memompa cukup karbon dioksida ke atmosfer untuk menaikkan levelnya lebih tinggi daripada ratusan ribu tahun yang lalu. Penangkapan CO₂ secara selektif dari pembangkit listrik tenaga batu bara merupakan masalah penting karena pembangkit ini menghasilkan gas buang setelah pembakaran dengan konsentrasi CO₂ 15%.⁹

Lebih dari 100 MOF individu dengan adsorpsi komponen tunggal CO₂ sejauh ini telah dilaporkan. Pengukuran pada suhu ruang (atau sedikit lebih tinggi) dan tekanan rendah paling menyerupai penangkapan CO₂ praktis, karena komponen CO₂ rendah dalam aliran gas yang perlu dipisahkan. Isoterm adsorpsi pada suhu rendah dan tekanan normal, bagaimanapun, berguna dalam mengevaluasi sifat adsorpsi, menguji kapasitas adsorpsi selektif CO₂, dan mengoptimalkan desain MOF. Lebih jauh lagi, adsorpsi di bawah suhu kamar dan tekanan tinggi diarahkan pada evaluasi kemampuan penyimpanan total CO₂ suatu MOF.¹⁰

Dalam penelitian ini, kami menyiapkan dua polimer koordinasi berpori {[Cu₂(pzdc)₂L].mH₂O}_n di mana pzdc adalah pirazin-2,3-asam dikarboksilat dan L adalah 4,4'-azopyridine (CPL-4) dan 1, 2-di (4-pyridil) ethylene (CPL-5). Medan magnet dapat membawa pengaruh serius pada struktur dan sifat kristal. Kristal disintesis dan dikarakterisasi yang dikaitkan dengan fleksibilitas struktural dalam medan magnet pada kekuatan medan magnet 6T dan tanpa medan magnet sebagai pembandingan. Untuk membangun struktur lapisan berpilar baru, dalam sintesis ini juga akan disiapkan dalam suhu kamar (25°C) dan dalam 50°C.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Sintesis Kompleks {[Cu₂(pzdc)₂L].mH₂O}_n

2.1.1. Materials

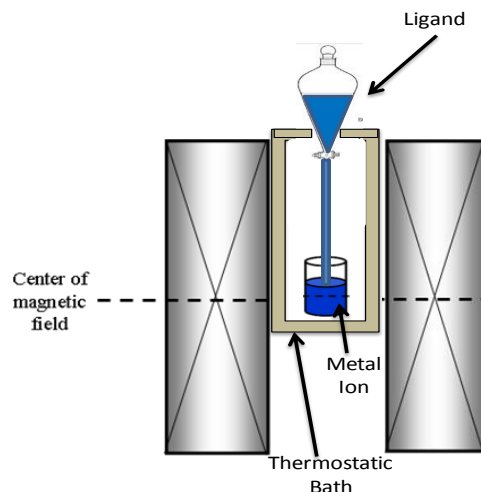
Cu(ClO₄)₂.6H₂O, Kimia Sigma-Aldrich, 98%, asam pirazin dicarboxylic 97% (Hpzdc), 4,4'-azopyridine (Apy) 97%, 1,2-di (4-pyridil) ethylene (Bpe) 97%. diperoleh dari Sigma Aldrich Chemistry. Air suling (H₂O) dan etanol (CH₂OH) digunakan sebagai pelarut dengan campuran 1: 1.

2.1.2. {[Cu₂(pzdc)₂L].mH₂O}_n 0T synthesis.

50 mL larutan campuran Hpzdc 0,01M dan Ligand 0,01M diteteskan perlahan-lahan ke 50 mL Cu (ClO₄)₂.6H₂O 0,01 M dalam 250C selama 24 jam. Serbuk hijau yang diperoleh (CPL-4) dan bubuk biru (CPL-5) dikumpulkan dengan filtrasi,

dicuci dengan air suling dan etanol kemudian dikeringkan dalam ruang hampa selama 3 jam.

2.1.3. Sintesis Porous coordination polymer [M(TCNQ-TCNQ)bpy]1.5benzene 6T

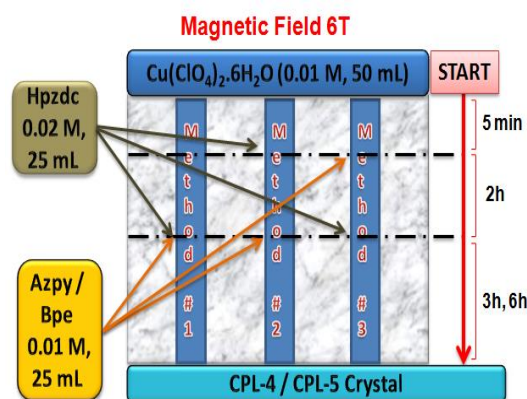


Gambar 1. Prosedur Sintesis CPL-4 dan CPL-5 dalam medan magnet 6T dan 50°C.

Cu(ClO₄)₂.6H₂O 0,01 M berdiri di medan magnet 6T selama 5 menit, kemudian 50 mL larutan campuran Hpzdc 0,01M dan Ligand 0,01M turun perlahan menjadi 50 mL Cu (ClO₄)₂.6H₂O 0,01 M dalam 250C selama 24 jam. Serbuk hijau yang diperoleh (CPL-4) dan bubuk biru (CPL-5) dikumpulkan dengan filtrasi, dicuci dengan air distilat dan etanol kemudian dikeringkan dalam ruang hampa selama 3 jam.

2.2. Metode Sintesis

Sintesis kompleks disiapkan dengan kondisi di bawah ini:



Gambar 2. Desain sintesis dalam medan magnet 6T dengan berbagai metode

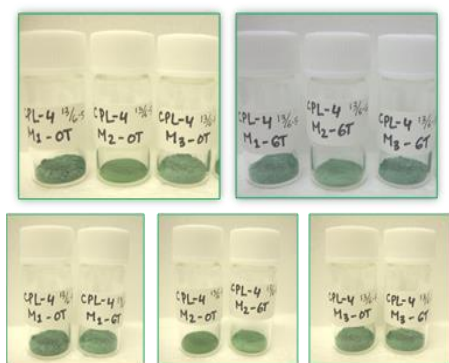
2.3. Karakterisasi Kristal

Kristal yang terbentuk dikarakterisasi dengan X-Ray Diffraction (XRD) Rigaku Multi Flex dengan monochromator Cu-K α dan morfologi kompleks diamati menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM) JEOL JSM-7600 F.

III. Hasil dan Diskusi

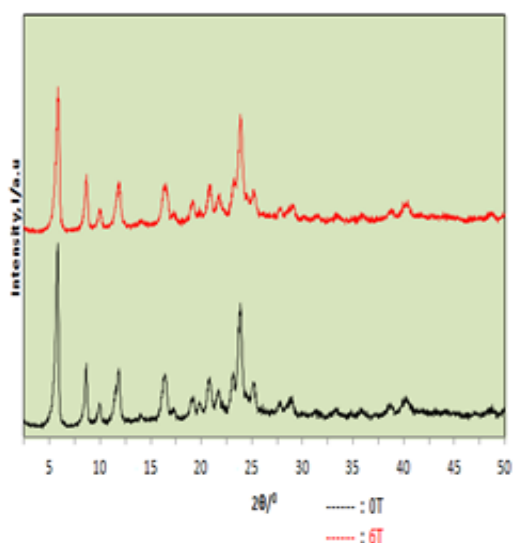
3.1. CPL-4 Crystal in 0T and 6T at 25 $^{\circ}$ C

Kristal hijau CPL-4 dalam air-etanol (1: 1) disintesis dalam 0T dan di bawah medan magnet 6T. Secara visual, tidak berbeda warna kristal yang disintesis pada kedua kondisi, tetapi untuk kristal dibentuk dengan metode #02 yang ditunjukkan kristal hijau terang seperti ditunjukkan pada gambar 3.

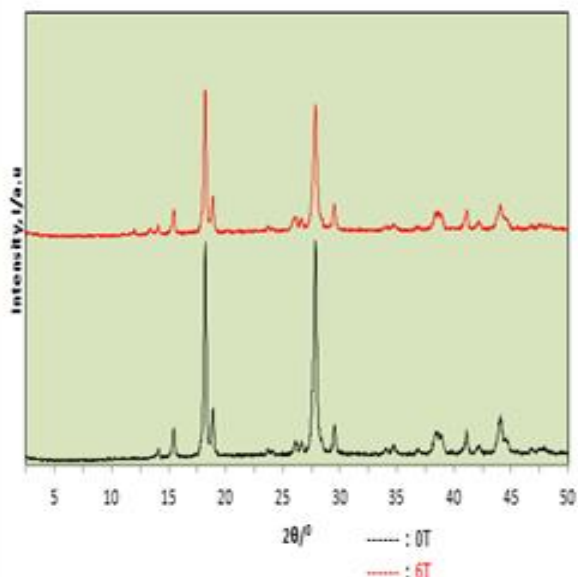


Gambar 3. Kristal CPL-4 disintesis dalam 25 $^{\circ}$ C, 0T dan 6T untuk semua metode.

3.2. Pola XRD Kristal CPL-4



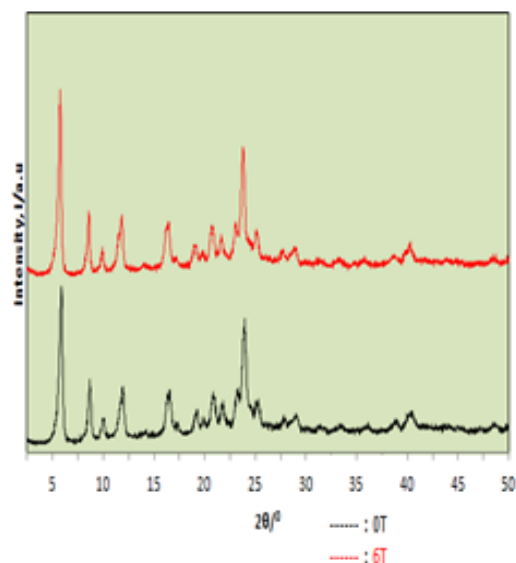
Gambar 4. Pola XRD CPL-4 tanpa medan magnet (0T) dan medan magnet 6T untuk metode # 01



Gambar 5. Pola XRD CPL-4 tanpa medan magnet (0T) dan medan magnet 6T untuk metode # 02

Pola XRD (gambar 4) kristal CPL-4 yang dibuat di bawah 0T dan medan magnet 6T untuk semua metode menunjukkan tidak ada perbedaan yang dianggap tidak memiliki efek medan magnet untuk struktur yang terbentuk. Kristal CPL-4 dibentuk dengan metode # 02 yang menunjukkan pola XRD yang identik jika dibandingkan dengan pola XRD dari kristal Cu-Hpzdc (Gambar 4).

Hal ini dimungkinkan dengan menggunakan metode # 02 kristal yang terbentuk sangat cepat antara Cu $^{2+}$ dan hpzdc dan kristal ini menjadi kristal utama yang terbentuk selama sintesis.

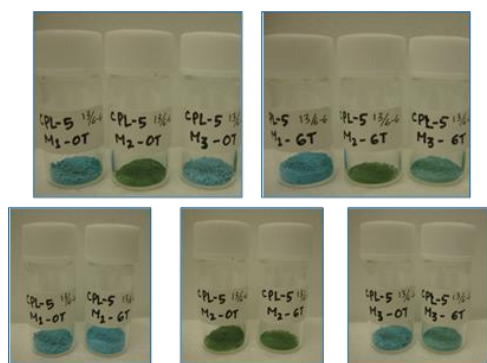


Gambar 6. Pola XRD CPL-4 tanpa medan magnet (0T) dan medan magnet 6T untuk metode # 03

Interaksi yang lebih cepat ini mungkin disebabkan karena ligan kekuatan hpzdc yang mengandung gugus karboksilat lebih kuat daripada ligan Azpy yang mengandung gugus amina.

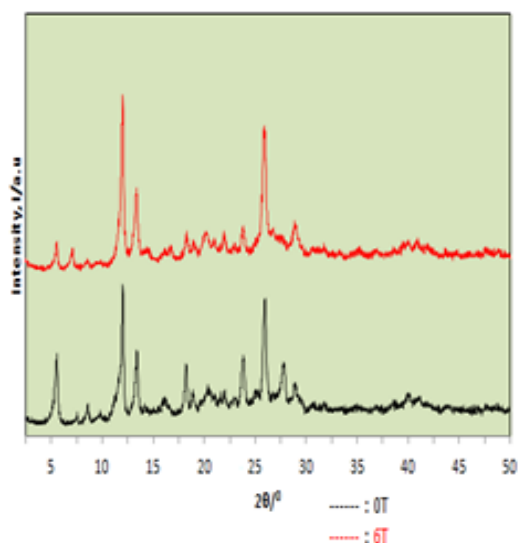
3.3. Sintesis Kristal CPL-5 0T and 6T pada 25°C

Kristal biru CPL-5 telah disiapkan dalam 0T dan di bawah medan magnet 6T dengan menggunakan metode # 1 dan metode # 03, tetapi kristal hijau dibuat dengan menggunakan metode # 02 (gambar 7). Kristal CPL-5 dengan metode yang digunakan # 03 menunjukkan perubahan warna biru dari kristal 0T menjadi warna biru tua dari kristal 6T, meskipun endapan 6T adalah campuran kristal biru tua dan kristal biru.

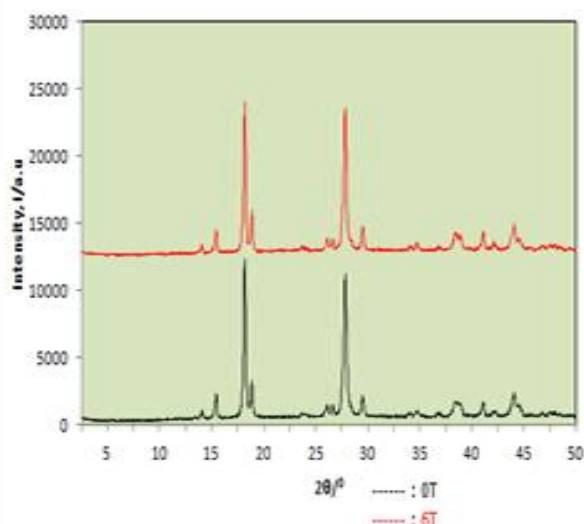


Gambar 7. Kristal CPL-5 disintesis pada 25°C, 0T dan 6T untuk semua metode.

3.4. Pola XRD Kristal CPL-5



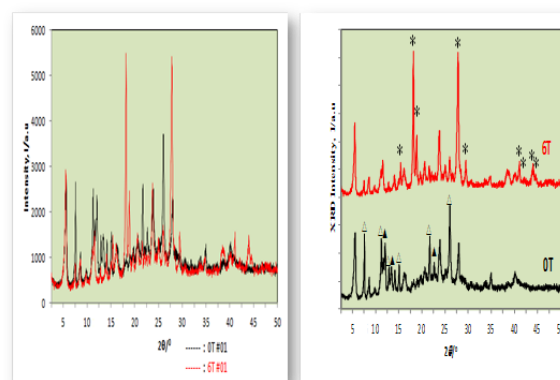
Gambar 8. Pola XRD CPL-5 tanpa medan magnet (0T) dan medan magnet 6T untuk metode # 01



Gambar 9. Pola XRD CPL-5 tanpa medan magnet (0T) dan medan magnet 6T untuk metode # 02

Kristal biru yang terbentuk dengan metode # 01 menunjukkan tidak ada perbedaan pola XRD yang signifikan antara kristal 0T dan kristal 6T, mengindikasikan medan magnet tidak berpengaruh selama sintesis (gambar 8). Kasus yang sama dengan CPL-4, kristal CPL-5 dibentuk dengan metode # 02 yang menunjukkan pola XRD yang identik jika dibandingkan dengan pola XRD dari kristal Cu-Hpzdc (gambar 9). Kemungkinan ini telah dijelaskan sebelumnya sebagai kristal Cu^{2+} dengan Hpzdc lebih cepat terbentuk selama sintesis.

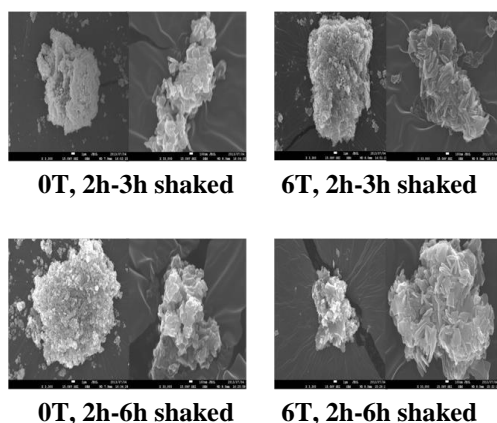
Kristal CPL-5 yang dibentuk dengan metode # 03 menunjukkan pola XRD yang berbeda antara kristal 0T dan kristal 6T yang mengindikasikan struktur berubah oleh medan magnet (gambar 10). Puncak baru dan intensitas perubahan mempromosikan struktur baru ini dalam persiapan 6T.



Gambar 10. XRD CPL-5 tanpa medan magnet (0T) dan medan magnet 6T untuk metode # 03

3.3. Gambar SEM CPL-5 crystal with method #03

Gambar SEM diamati untuk menyelidiki perubahan struktur yang ditunjukkan oleh pola XRD. Medan magnet juga memengaruhi morfologi kristal selama sintesis di bawah medan magnet. Bahkan tidak menyelesaikan semua perubahan kristal dari bentuk bulat menjadi persegi panjang tetapi kekasaran permukaan yang signifikan diamati antara kristal 0T dan kristal 6T. Kekasaran permukaan dikontrol oleh medan magnet 6T, yang dapat menyebabkan konveksi untuk menekan nukleasi di permukaan (gambar 11).



Gambar 11. Gambar SEM CPL-5 tanpa medan magnet (0T) dan medan magnet 6T untuk metode # 03

IV. Kesimpulan

1. Sintesis CPL-4 (air-etanol, 1: 1) untuk 25°C pada 0T dan medan magnet 6T tidak menunjukkan pola XRD yang berbeda.
2. Sintesis CPL-5 (air-etanol, 1: 1) untuk 25°C dalam medan magnet 6T menunjukkan pola XRD yang berbeda dengan 0T dan tidak ada perlakuan aduk yang membentuk struktur tidak stabil.
3. Sintesis CPL-5 (air-etanol, 1: 1) dengan perlakuan pengocok selama 25°C dalam 6T menunjukkan pola XRD yang berbeda dengan 0T dan mempromosikan struktur baru jika dibandingkan dengan tanpa pengadukan / pengocokan.

Referensi

1. Abraham F. Jalbout, Xin-Hua Li, Mohammad R. Hassan, G.M. Golzan Hossain, 2008. *Transition Metal Chemicals* 33, 597 – 603.
2. Daisuke Tanaka and Susumu Kitagawa, 2008. *Chem. Mater*, 20, 922 – 931.
3. Hirotohi Sakamoto, Ryotaro Matsuda, Sareeya Bureekaew, Daisuke Tanaka and Susumu Kitagawa, 2009. *Chemicals European Journal*, 15, 4985.
4. Joobeom Seo, Ryotaro Matsuda, Hirotohi Sakamoto, Charlotte Bonneau and Susumu Kitagawa, 2009. *Journal of American Chemical Society*, 131, 12792 – 12800.
5. Satoru Shimomura, Ryotaro Matsuda, Takashi Tsujino, Takashi Kawamura and Susumu Kitagawa, 2006. *Journal of American Chemical Society* 125, 1152 – 1153
6. Satoru Shimomura, Satoshi Horike, Ryotaro Matsuda and Susumu Kitagawa, 2007. *Journal of American Chemical Society* 129, 1990.
7. Shin-ichiro Noro, Susumu Kitagawa, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, 2009. *Journal of Polymer Science*, 34, 240 – 279.
8. Sujit K. Ghosh, Sareeya Bureekaew and Susumu Kitagawa, 2008. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 3403.
9. Susumu Kitagawa, Ryotaro Matsuda, 2007, *Coordination Chemistry Reviews*, 251 2490 – 2509.
10. Zubir, M., Hamasaki, A., Iiyama, T., Ohta, A., Ohki, H., Ozeki, S., 2016. *Chem. Lett.*, 45, 362-364.