

Sintesis dan Karakterisasi Material Hibrida Organik–Anorganik (RNH_3) $_2\text{MnCl}_4$ dengan $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2$ – dan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ –

Abdul Rohman Supandi* dan Djulia Onggo

Abstrak

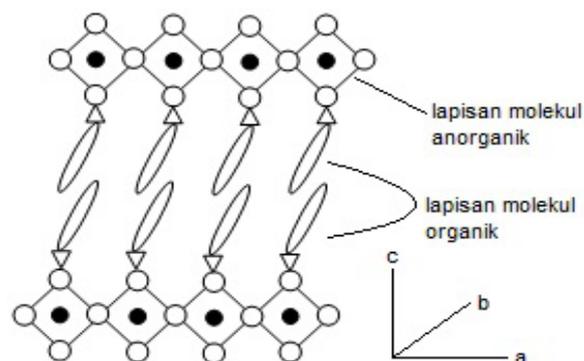
Material hibrida organik-anorganik adalah material yang dibuat dari senyawa organik dan anorganik untuk memperoleh sifat unggul dari masing-masing penyusunnya. Pada penelitian ini, material hibrida yang disintesis tersusun dari lapisan anorganik berupa anion kompleks MnCl_4^{2-} polimerik dua dimensi berbentuk perovskite dan lapisan organik berupa kation alkil ammonium yaitu $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$ (PEA^+) dan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ (PMA^+). Material hibrida disintesis dari garam $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dengan garam PEA.HCl dan PMA.HCl dalam pelarut air pada suhu 60°C . Pertumbuhan kristal material hibrida terjadi secara self-assembly melalui penguapan lambat pada suhu ruang. Kristal hibrida $(\text{PEA})_2\text{MnCl}_4$ berwarna salem transparan berbentuk persegi, sedangkan kristal hibrida $(\text{PMA})_2\text{MnCl}_4$ berwarna merah muda transparan berbentuk jajar genjang. Berdasarkan hasil uji XRD-powder, diperoleh informasi jarak antar lapisan molekul anorganik pada material hibrida $(\text{PEA})_2\text{MnCl}_4$ sebesar $19,82 \text{ \AA}$, sedangkan $(\text{PMA})_2\text{MnCl}_4$ sebesar $16,76 \text{ \AA}$. Ini menunjukkan adanya perbedaan panjang rantai alifatik molekul organik yang terdapat diantara lapisan molekul anorganik. Pola difraktogram XRD yang dapat dilihat dari indeks hkl menunjukkan bahwa pertumbuhan kristal terjadi sepanjang sumbu kartesian c. Berdasarkan pengukuran kerentanan magnet, material hibrida memiliki sifat paramagnetik dengan nilai momen magnet $5,62 \text{ BM}$ untuk $(\text{PEA})_2\text{MnCl}_4$ dan $5,69 \text{ BM}$ untuk $(\text{PMA})_2\text{MnCl}_4$. Nilai momen magnet tersebut menunjukkan adanya ion Mn(II) dengan 5 elektron tunggal dalam kristal hibrida.

Kata-kata kunci: material hibrida, self assembly, $(\text{PEA})_2\text{MnCl}_4$, $(\text{PMA})_2\text{MnCl}_4$

Pendahuluan

Material hibrida organik–anorganik adalah material yang menggabungkan senyawa organik dengan senyawa anorganik. Ide pembuatan material ini adalah keinginan untuk mendapatkan material yang memiliki kelebihan dari sifat masing-masing senyawa penyusunnya [1]. Salah satu dari material hibrida organik-anorganik memiliki rumus umum $(\text{RNH}_3)_2\text{MX}_4$, dimana RNH_3^+ merupakan lapisan kation organik, sedangkan MX_4^{2-} adalah lapisan anion kompleks anorganik polimerik, seperti yang diilustrasikan pada Gambar 1. Beberapa material hibrida ini berpotensi memiliki fungsi, diantaranya sebagai semi konduktor [2,3], material luminesens [4], dan sel surya [5,6]. Fungsi material ini bergantung pada jenis komponen molekul organik dan anorganik, termasuk jarak antar lapisan dari molekul anorganik. Studi jarak antar lapisan molekul anorganik sudah dilakukan pada hibrida yang menggunakan molekul organik rantai alkil alifatik [7,8]. Mangan merupakan salah satu logam yang dapat digunakan dalam hibrida karena dapat stabil dalam bentuk ion Mn^{2+} . Pada penelitian sebelumnya, telah dilaporkan bahwa hibrida berbasis ion Mn^{2+} yaitu $(\text{PEA})_2\text{MnCl}_4$ berhasil disintesis dalam pelarut air [9] dan etanol [10]. Pada hibrida tersebut, digunakan molekul organik dengan rantai alkil aromatik.

Berdasarkan beberapa penelitian yang telah dilaporkan, jarak antar lapisan molekul anorganik merupakan hal yang cukup penting dalam material hibrida [7,8]. Oleh karena itu, studi jarak antar lapisan molekul anorganik menarik untuk diteliti, khususnya dengan memvariasikan molekul organik yang mengandung rantai aromatik. Bagaimanapun, struktur, ukuran, dan sifat dari alkil alifatik dan aromatik memiliki perbedaan. Berdasarkan hal tersebut, pada penelitian ini akan disintesis material hibrida berbasis ion Mn^{2+} dengan molekul organik PEA.HCl dan PMA.HCl . Jarak antar lapisan molekul anorganik ditentukan melalui cara sederhana dengan karakterisasi XRD-powder.



Gambar 1. Ilustrasi struktur hibrida organik-anorganik $(\text{RNH}_3)_2\text{MnCl}_4$.

Eksperimen

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya garam $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ yang diperoleh dari Merck, *phenylmethylamine* (PMA) 99,2% dari Sigma Aldrich, garam *phenylethylamine hydrochloride* (PEA.HCl) dari Sigma Aldrich, larutan asam klorida (HCl) 32%, dan akuades (H_2O). Sedangkan alat yang digunakan diantaranya gelas kimia 25 mL, *hot plate*, batang magnetik, penangas, corong kaca, kertas saring, dan oven vakum. Alat instrumen yang digunakan untuk keperluan karakterisasi, diantaranya *Magnetic Susceptibility Balance* (MSB), *Scanning Electron Microscope* (SEM) tipe JEOL-JSM-6510LV, dan XRD-powder Bruker.

Penelitian ini diawali dengan sintesis garam PMA.HCl. Garam PMA.HCl disintesis dari 8 mL PMA yang dilarutkan dalam 2 mL etanol, kemudian direaksikan dengan larutan HCl 32% berlebih. Garam PMA.HCl yang terbentuk disaring menggunakan pompa vakum, kemudian dikeringkan menggunakan oven vakum.

Sintesis material hibrida $(\text{PEA})_2\text{MnCl}_4$ dilakukan dengan melarutkan 4,0 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dalam 8 mL akuades. Kemudian 1,53 g garam PEA.HCl dilarutkan dalam 6 mL akuades dalam wadah yang berbeda. Larutan PEA.HCl yang diperoleh dicampurkan dengan larutan MnCl_2 . Campuran larutan direaksikan di atas penangas menggunakan *hotplate* dengan kecepatan pengadukan 650 rpm pada suhu 60°C selama 2 jam. Volume larutan setelah reaksi sekitar 12 - 13 mL. Larutan hasil reaksi disimpan pada suhu dan tekanan ruang selama 2 - 3 hari agar terjadi pertumbuhan kristal hibrida secara *self-assembly*. Kristal yang terbentuk dipisahkan melalui penyaringan, kemudian dikeringkan menggunakan kertas hisap. Material hibrida $(\text{PMA})_2\text{MnCl}_4$ disintesis dengan cara yang sama seperti sintesis $(\text{PEA})_2\text{MnCl}_4$. Perbedaannya hanya pada jumlah prekursor PMA.HCl yang digunakan, yaitu 1,43 g.

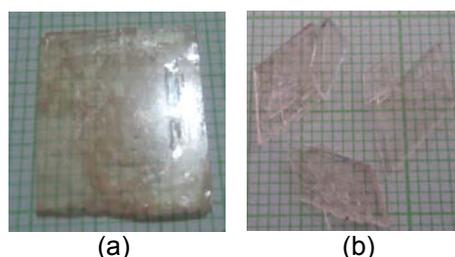
Kristal hibrida yang sudah diperoleh, dikarakterisasi menggunakan MSB, SEM, dan XRD-powder. Pada uji kerentanan magnet, kristal digerus hingga menjadi serbuk halus. Sedangkan pada uji SEM dan XRD-powder, sampel yang diuji masih dalam bentuk kristal tanpa digerus.

Hasil dan diskusi

Garam PMA.HCl yang diperoleh dari sintesis berupa padatan serbuk berwarna putih. Tampilan fisik garam PMA.HCl hasil sintesis menyerupai garam PEA.HCl yang diperoleh dari Sigma Aldrich. Ini dapat mengindikasikan bahwa

garam PMA.HCl telah berhasil disintesis. Penambahan larutan HCl dengan jumlah berlebih dimaksudkan agar semua PMA bereaksi membentuk PMA.HCl. Ini dikarenakan, jika masih ada PMA yang tidak bereaksi, PMA akan menjadi pengotor dalam PMA.HCl dan sulit untuk dihilangkan. Sedangkan kelebihan HCl akan lebih mudah dihilangkan, karena HCl berwujud gas pada suhu ruang dan dapat hilang saat dikeringkan dengan oven vakum. Meskipun HCl tidak dihilangkan, kelebihan HCl dapat dimanfaatkan dalam proses sintesis hibrida, khususnya dalam pembentukan kompleks polimerik $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ [8].

Kristal hibrida yang dihasilkan dari kedua molekul organik memiliki tampilan fisik yang berbeda. Kristal hibrida $(\text{PEA})_2\text{MnCl}_4$ berwarna salem dan berbentuk persegi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.a. Sedangkan kristal hibrida $(\text{PMA})_2\text{MnCl}_4$ berwarna merah muda berbentuk jajar genjang seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.b.

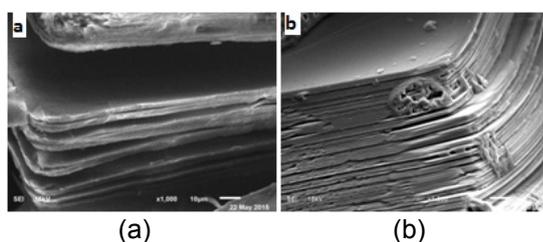


Gambar 2. Kristal hibrida (a) $(\text{PEA})_2\text{MnCl}_4$ dan (b) $(\text{PMA})_2\text{MnCl}_4$

Pada dasarnya, ion kompleks $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ memiliki warna merah muda [11]. Namun perbedaan molekul organik pada kristal hibrida menyebabkan intensitas warnanya menjadi berbeda, bahkan bisa memunculkan warna yang berbeda. Sebagai contoh, senyawa dengan rumus molekul $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{MnCl}_4]$ memiliki warna hijau [11]. Bila dikaitkan dengan molekul organik dalam masing-masing hibrida, jenis alkil yang terdapat dalam hibrida $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{MnCl}_4]$ semuanya adalah gugus etil yang merupakan gugus pendorong elektron. Dalam hibrida $(\text{PEA})_2\text{MnCl}_4$ dan $(\text{PMA})_2\text{MnCl}_4$ hanya ada satu buah alkil yaitu masing-masing *phenylethyl* dan *phenylmethyl*. PEA memiliki gugus etilen yang lebih panjang dari gugus metilen pada PMA. Oleh karena itu pendorong elektron pada PEA lebih kuat dari PMA [12]. Kecenderungannya adalah semakin kuat pendorong elektron dari alkil, maka warna yang tampak adalah warna dengan panjang gelombang lebih pendek. Namun penyebab hal tersebut merupakan hal menarik lainnya yang perlu diteliti lebih lanjut.

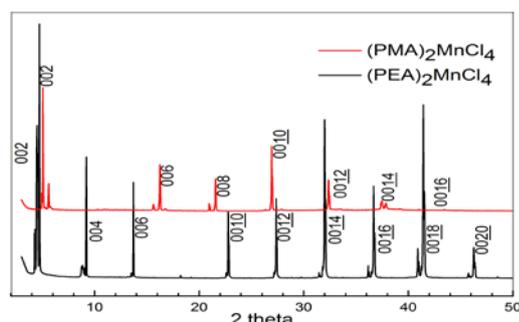
Berdasarkan hasil uji kemagnetan, kedua kristal hibrida yang dihasilkan bersifat paramagnetik pada suhu 300 K. Nilai kerentanan magnet $(\text{PEA})_2\text{MnCl}_4$ dan $(\text{PMA})_2\text{MnCl}_4$ berturut-turut adalah 5,62 BM dan 5,69 BM. Nilai ini sekaligus mengkonfirmasi bahwa kristal hibrida mengandung ion Mn^{2+} yang memiliki lima elektron tunggal di kulit terluarnya dengan arah paralel.

Adanya lapisan molekul organik dan anorganik teramati dari citra SEM kristal pada posisi penampang melintangnya, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3. Berdasarkan Gambar 3 tersebut, tumpukkan lapisan terbentuk secara vertikal. Citra SEM juga menunjukkan bahwa jarak antar lapisan pada $(\text{PEA})_2\text{MnCl}_4$ lebih besar dibandingkan $(\text{PMA})_2\text{MnCl}_4$. Struktur kristal hibrida dikonfirmasi lebih lanjut melalui uji karakterisasi XRD-powder.



Gambar 3. Citra SEM (a) $(\text{PEA})_2\text{MnCl}_4$ (b) $(\text{PMA})_2\text{MnCl}_4$

Berdasarkan hasil uji XRD, kristalinitas kristal hibrida yang disintesis cukup tinggi, yaitu $(\text{PEA})_2\text{MnCl}_4$ 93,9% dan $(\text{PMA})_2\text{MnCl}_4$ 83,1%. Pola difraktogram XRD kedua kristal hibrida pada Gambar 4 memiliki kekhasan dengan indeks hkl 002, 004, 006, ..., (002l). Ini mengindikasikan bahwa arah pertumbuhan kristal terjadi sepanjang sumbu kartesian c, yang berarti kristal ini tersusun dari tumpukkan lapisan secara vertikal [8]. Hal ini sesuai dengan citra SEM dari kristal hibrida.



Gambar 4. Difraktogram XRD kristal hibrida

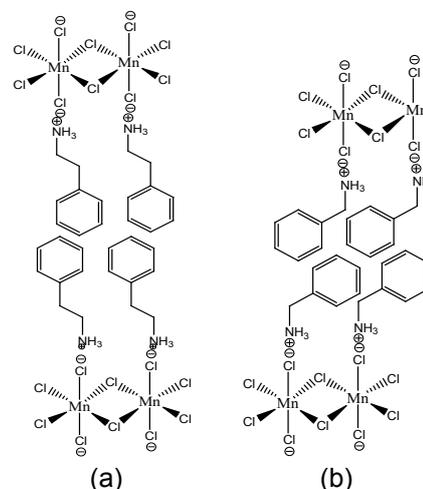
Jarak antar lapisan molekul anorganik terdekat (Mn – Mn) dalam kristal hibrida ditentukan dengan cara sederhana menggunakan nilai d dari difraktogram XRD

pada setiap puncak. Nilai d tersebut diolah menggunakan persamaan 1 [7]. Jarak antar lapisan molekul anorganik pada hibrida $(\text{PEA})_2\text{MnCl}_4$ adalah 19,82 Å, sedangkan pada hibrida $(\text{PMA})_2\text{MnCl}_4$ adalah 16,76 Å. Sebelumnya telah dilaporkan bahwa jarak antar lapisan molekul anorganik pada hibrida $(\text{PEA})_2\text{MnCl}_4$ adalah 20,04 Å menggunakan karakterisasi *single crystal* XRD [10]. Ini menunjukkan bahwa penentuan jarak antar lapisan molekul anorganik pada hibrida dapat ditentukan dengan cara sederhana menggunakan data difraktogram XRD-powder meskipun dengan ketelitian yang lebih kecil.

$$d = \sum_l^N \frac{d_{002l} \cdot xl}{N} \quad (1)$$

N = jumlah puncak yang teramati.

Pada setiap lapisan organik terdapat dua buah molekul yang posisinya berlawanan seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1. Beberapa kristal hibrida dengan molekul organik berupa rantai alkil alifatik memungkinkan terjadinya *overlap* antara kedua alkil [7]. Ini dikarenakan ukuran alkil yang kecil dan fleksibilitas yang tinggi. Sedangkan pada material hibrida $(\text{PEA})_2\text{MnCl}_4$ dan $(\text{PMA})_2\text{MnCl}_4$ tidak ada *overlap* antar rantai alkil. Ini dibuktikan dari nilai jarak antar lapisan molekul anorganik yang cukup besar meski dengan rantai alkil yang pendek. Tidak adanya *overlap* tersebut dikarenakan gugus benzena merupakan gugus yang memiliki ukuran besar dan struktur yang kaku. Perbedaan jarak antar lapisan molekul anorganik pada kedua hibrida disebabkan oleh perbedaan ukuran molekul organik penyusunnya. Struktur hibrida $(\text{PEA})_2\text{MnCl}_4$ dan $(\text{PMA})_2\text{MnCl}_4$ diilustrasikan pada Gambar 5.



Gambar 5. Struktur hibrida (a) $(\text{PEA})_2\text{MnCl}_4$ dan (b) $(\text{PMA})_2\text{MnCl}_4$

Kesimpulan

Kristal hibrida organik-anorganik $(\text{PEA})_2\text{MnCl}_4$ dan $(\text{PMA})_2\text{MnCl}_4$ telah berhasil disintesis dari larutan garam $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan garam PEA.HCl dan PMA.HCl . Kedua kristal hibrida bersifat paramagnetik dengan nilai kerentanan magnet sekitar 5,6 BM. Kristal hibrida organik-anorganik $(\text{PEA})_2\text{MnCl}_4$ dan $(\text{PMA})_2\text{MnCl}_4$ memiliki kristalinitas 93,9 % dan 83,1%. Kristal hibrida $(\text{PEA})_2\text{MnCl}_4$ dan $(\text{PMA})_2\text{MnCl}_4$ merupakan material berlapis secara mikroskopik dengan jarak antar lapisan molekul anorganik (Mn–Mn) pada $(\text{PEA})_2\text{MnCl}_4$ sebesar 19,82 Å dan $(\text{PMA})_2\text{MnCl}_4$ sebesar 16,76 Å.

Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Dirjen Pendidikan Tinggi Kemenristek dan Dikti atas dukungan finansial dalam penelitian melalui program BPPDN-calon dosen dan kerja sama penelitian luar negeri. Penulis juga berterima kasih kepada Dr. A. Agung Nugroho atas diskusinya yang bermanfaat.

Referensi

- [1] Katarzyna Lubarda-Durnaś. "Hybrid organic-inorganic layered materials precursors of semiconducting nanostructures". Doctoral Thesis: Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry Pas Xrd and Thermoanalysis Laboratory, Cracow, 2013, p. 30
- [2] K. Pradeesh, G. Sharachandar Yadava, Monika Singh, G. Vijaya Prakash. "Synthesis, structure and optical studies of inorganic-organic hybrid semiconductor, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_3\text{PbI}_4$ ". *Journal of Materials Chemistry and Physics* 124, 44 – 47 (2010)
- [3] V. K. Dwivedi, J. J. Baumberg, G. Vijaya Prakash. "Direct deposition of inorganic-organic hybrid semiconductors and their template-assisted microstructures". *Journal of Materials Chemistry and Physics* 137, 941 – 946 (2013)
- [4] Jin Hyuck Heo, Sang Hyuk Im, Jun Hong Noh, Tarak N. Mandal, Choong-Sun Lim, Jeong Ah Chang, Yong Hui Lee, Hi-jung Kim, Arpita Sarkar, Md. K. Nazeeruddin, Michael Graetzel, and Sang Il Seok. "Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors". *Articles of Nature Photonic* 80, (2013)
- [5] Raissa, Prijamboedi, B., Loi, M.A. *Synthesis, Structure, and Physical Properties of Methylammonium Lead Iodide Single Crystal*.

Tesis Magister, Institut Teknologi Bandung. (2014)

- [6] I. Saikumar, Shahab Ahmad, J.J. Baumberg, and G. Vijaya Prakash. "Fabrication of excitonic luminescent inorganic-organic hybrid nano - and microcrystals". *Scripta Materialia* 67, 834–837 (2012)
- [7] Liling Guo, Shengdong Xu, Guanghui Zhao, Hanxing Liu. "The structural significance of the interlayer distances of the layered hybrids $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MCl}_4$ ". *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 73, 688–695 (2012)
- [8] Liling Guo, Hanxing Liu, Yadong Dai, Shixi Ouyang. "Preparation and characterization of the layered hybrids $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{FeCl}_4$ ". *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68, 1663 – 1673 (2007)
- [9] Arkenbout, A. *Organic-Inorganic Hybrids: A Route towards Soluble Magnetic Electronics*. PhD thesis, Zernike Institute for Advanced Materials, University of Groningen series 2010-13.
- [10] Seong-Hun Park, In-Hwan Oh, Sungil Park, Younbong Park, Ji Hyun Kim and Young-Duk Huh. "Canted antiferromagnetism and spin reorientation transition in layered inorganic-perovskite $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ ". *Dalton Trans* 41, 1237 – 1242 (2012)
- [11] Catherine E. Housecroft dan Alan G. Sharpe. "Inorganic chemistry". Penerbit Pearson Education Limited, Pearson Education Limited, Harlow, Cetakan Ketiga, 2008, p. 713
- [12] Ralph J. Fessenden dan Joan S. Fessenden. "Kimia Organik – Jilid 1, diterjemahkan oleh Aloysius Hadyana Pudjaatmaka Ph. D.". Penerbit Erlangga, Jakarta, Cetakan ketiga, 1990

Abdul Rohman Supandi*
Program Studi Magister Kimia, FMIPA
Institut Teknologi Bandung
Abdul.rohman@live.com

Djulia Onggo
Program Studi Magister Kimia, FMIPA
Institut Teknologi Bandung
djulia@chem.itb.ac.id

*Corresponding Author