

DFT ANALYSIS OF TRIFLUOROMETHYL SUBSTITUTION EFFECTS ON THE ELECTRONIC PROPERTIES OF PCP-CH₃ METAL-ORGANIC FRAMEWORK

Michelle Ophelia
19/440467/PA/19097

ABSTRACT

Separation of hexane isomers is an important process in the petrochemical industry but remains challenging because these compounds have very similar properties and boiling points. Porous coordination polymers (PCPs) have attracted attention as alternative adsorbents for their tunable pore structures. Recent experimental studies reported that trifluoromethyl functionalization in a Zn₄O-based PCP (PCP-CF₃) significantly improves selectivity toward linear n-hexane compared with its methyl-functionalized counterpart (PCP-CH₃). However, the molecular-level explanation of this behavior has not been fully clarified yet.

This study provides a computational explanation for the adsorption behavior of n-hexane and mono-branched isomers (2-methylpentane and 3-methylpentane) in PCP-CH₃ and PCP-CF₃. Density functional theory (DFT) calculations were used to optimize the crystal structures of both frameworks. Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations were then performed to examine adsorption configurations and equilibrium uptake of the hexane isomers at 303 K. In addition, DFT-based binding energy calculations and electrostatic potential analyses were carried out to investigate host-guest interactions and pore-environment effects.

The optimized lattice parameters of PCP-CH₃ and PCP-CF₃ showed deviations of less than 1% from experimental values, indicating the reliability of the computational models. GCMC simulations revealed that CF₃ functionalization reduces accessible pore volume and alters molecular packing behavior, although single-component equilibrium adsorption capacities remain similar among the isomers. Binding energy calculations showed relatively small differences between hexane isomers in both frameworks, suggesting that adsorption thermodynamics alone cannot explain the enhanced selectivity of PCP-CF₃. Electrostatic potential and electron density analyses indicate that CF₃ substitution modifies the pore environment and increases discrimination against branched isomers, leading to the conclusion that selectivity is mainly governed by steric and kinetic effects rather than equilibrium adsorption.

Keywords: hexane isomer separation; porous coordination polymers; DFT

ANALISIS DFT TERHADAP PENGARUH SUBSTITUSI TRIFLUOROMETIL PADA SIFAT ELEKTRONIK *METAL-ORGANIC FRAMEWORK* PCP-CH₃

Michelle Ophelia
19/440467/PA/19097

INTISARI

Pemisahan isomer heksana merupakan proses penting dalam industri petrokimia, namun masih menjadi tantangan karena senyawa-senyawa ini memiliki sifat dan titik didih yang sangat mirip. Porous coordination polymers (PCPs) menarik perhatian sebagai adsorben alternatif karena struktur porinya dapat disesuaikan. Studi eksperimental terbaru melaporkan bahwa fungsionalisasi trifluorometil pada PCP berbasis Zn₄O (PCP-CF₃) secara signifikan meningkatkan selektivitas terhadap *n*-heksana linear dibandingkan dengan analognya yang terfungsionalisasi metil (PCP-CH₃). Namun demikian, penjelasan pada tingkat molekuler mengenai perilaku ini belum sepenuhnya dipahami.

Penelitian ini bertujuan memberikan penjelasan komputasional terhadap perilaku adsorpsi *n*-heksana dan isomer monobercabang (2-metilpentana dan 3-metilpentana) pada PCP-CH₃ dan PCP-CF₃. Perhitungan density functional theory (DFT) digunakan untuk mengoptimasi struktur kristal kedua kerangka tersebut. Selanjutnya, simulasi Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) dilakukan untuk mengkaji konfigurasi adsorpsi dan kapasitas adsorpsi kesetimbangan isomer heksana pada suhu 303 K. Selain itu, perhitungan energi ikat berbasis DFT serta analisis potensial elektrostatik dilakukan untuk mengevaluasi interaksi inang-tamu dan pengaruh lingkungan pori.

Parameter kisi hasil optimasi pada PCP-CH₃ dan PCP-CF₃ menunjukkan deviasi kurang dari 1% terhadap data eksperimental, yang menandakan keandalan model komputasi yang digunakan. Hasil simulasi GCMC menunjukkan bahwa fungsionalisasi CF₃ mengurangi volume pori yang dapat diakses dan mengubah perilaku pengemasan molekul, meskipun kapasitas adsorpsi kesetimbangan satu komponen antar isomer tetap relatif serupa. Perhitungan energi ikat menunjukkan perbedaan yang relatif kecil antar isomer heksana pada kedua kerangka, sehingga menunjukkan bahwa termodinamika adsorpsi saja tidak cukup untuk menjelaskan peningkatan selektivitas PCP-CF₃. Analisis potensial elektrostatik dan kerapatan elektron mengindikasikan bahwa substitusi CF₃ memodifikasi lingkungan pori dan meningkatkan diskriminasi terhadap isomer bercabang, sehingga dapat disimpulkan bahwa selektivitas terutama dikendalikan oleh efek sterik dan kinetik, bukan oleh adsorpsi kesetimbangan semata.

Kata kunci: *pemisahan isomer heksana; porous coordination polymers; DFT*