

Kajian Pengkompleksan Sebatian Bis-Tiourea dengan Ion Aluminium sebagai Ionofor dalam Pembangunan Sensor Ion Potensiometri

(Complexation Study of Bis-Thiourea Compound with Aluminium Ion as Ionophore for Development of Potentiometric Ion Sensor)

KOOK SHIH YING, FATIMATUL AKMA AWANG NGAH, SUHAILA SAPARI,
LEE YOOK HENG & SITI AISHAH HASBULLAH*

ABSTRAK

Sebatian terbitan tiourea telah banyak digunakan sebagai ionofor untuk merkuri, kadmium, kuprum, plumbum dan ferum (III) dalam bidang sensor kimia. Namun, penggunaan sebatian tiourea sebagai ionofor aluminium masih tidak banyak dilaporkan. Dalam kajian ini, satu sebatian bis-tiourea baharu 1,1'-[(metilazandiyl)bis(etana-2,1-diyil)]bis[3-(naftalen-1-yl)tiourea] ACH telah disintesis dan dicirikan dengan menggunakan spektroskopi 1H, 13C-resonans magnetik nukleus, spektroskopi inframerah dan spektrometri jisim. Untuk menilai dan menentusah kesesuaian sebatian ACH sebagai ionofor aluminium, kajian pengkompleksan antara ligan ACH dengan ion aluminium dalam komposisi pelarut H₂O-EtOH yang berbeza melalui kaedah spektrofotometri telah dijalankan. Antara lima jenis komposisi pelarut, hanya pelarut 25% H₂O-75% EtOH menunjukkan pembentukan kompleks. Nisbah stoikiometri bagi ion kompleks yang terbentuk antara ligan ACH dengan ion Al³⁺ ialah 3:1 dengan formula [Al(ACH)₃]³⁺ dan nilai pK_a yang diperoleh ialah 5.10±0.01. Struktur ion kompleks [ACH-Al]³⁺ dengan stokiometri 1:1 juga telah dioptimumkan melalui pengiraan teori fungsi ketumpatan. Kedua-dua atom sulfur daripada kumpulan berfungsi bis-tiourea didapati merupakan tapak aktif yang terlibat dalam proses pengkompleksan dan geometri separa rongga ditunjukkan pada ligan ACH untuk berkoordinat dengan ion Al³⁺. Nilai negatif yang rendah pada tenaga pengikatan [ACH-Al]³⁺, iaitu -5.560 × 10⁶ kJ/mol juga memaparkan kestabilan ion kompleks yang kuat. Sebagai kesimpulan, sebatian ACH adalah sesuai digunakan sebagai ionofor aluminium yang baharu dalam sensor ion potensiometri.

Kata kunci: 1,1'-[(metilazandiyl)-bis(etana-2,1-diyil)]bis[3-(naftalen-1-yl)tiourea]; kajian pengkompleksan; pencirian sebatian bis-tiourea; pengiraan teori fungsi ketumpatan

ABSTRACT

Thiourea compounds have been applied as ionophores for mercury, cadmium, copper, lead, and iron(III) in the field of chemical sensor. However, thiourea compound as aluminium ionophore has not yet been sufficiently explored. In this work, a new thiourea compound, 1,1'-[(methylazandiyl)bis(ethane-2,1-diyl)]bis[3-(naphthalen-1-yl)thiourea] had been synthesized and characterized by using 1H, 13C-nuclear magnetic resonance spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy and mass spectrometry. To assess and confirm the suitability of ACH compound as aluminum ionophore, complexation study of ACH ligand with aluminum ion in different solvent compositions of H₂O-EtOH via spectrofluorimetric method had been carried out. Among the five types of solvent mixtures, the study indicated that only the solvent mixture of 25% H₂O-75% EtOH showed the formation of complex. The stoichiometric ratio formed between ACH ligand and Al³⁺ ions was 3:1 with the formula of [Al(ACH)₃]³⁺ and the pK_a value was 5.10±0.01. The structure optimization of the complex ion [ACH-Al]³⁺ in the ratio of 1:1 was also conducted by using the density functional theory calculation. Both of the sulfur atoms in the functional group of bis-thiourea were found to be the main active sites for the complexation process and the ACH ligand showed a partial cavity geometry to coordinate with Al³⁺ ion. The low negative value of the binding energy [ACH-Al]³⁺, -5.560 × 10⁶ kJ/mol also showed that the complex ion formed was strong and stable. In conclusion, ACH compound was suitable as a new aluminum ionophore for potentiometric ion sensor.

Keywords: 1,1'-[(methylazandiyl)bis(ethane-2,1-diyl)]bis[3-(naphthalen-1-yl)thiourea]; bis-thiourea compound characterization; complexation study; density functional theory

PENGENALAN

Aluminium merupakan elemen yang penting terhadap pembangunan sosial-ekonomi manusia. Logam ini telah digunakan secara meluas dalam pelbagai sektor seperti industri, alat perkakasan, peralatan teknologi baharu,

pembinaan, pengangkutan, bahan aditif makanan, ubat dan produk pembersihan persendirian (Abdullahi et al. 2017; Supian et al. 2013). Namun, kepekatan aluminium yang tinggi akan mengakibatkan ketoksikan kepada kesihatan manusia (Vallejos et al. 2014). Organisasi Kesihatan

Dunia (WHO) melaporkan bahawa purata pengambilan aluminium dalam badan manusia adalah 3 hingga 10 mg sehari (Rana et al. 2016). Had kepekatan aluminium dalam air minuman ialah 0.20 ppm (Al-kindy et al. 2015). Selain itu, ketoksikan aluminium juga berbahaya kepada hidupan akuatik seperti menjejaskan pembiakan ikan dan pertumbuhan tumbuhan (Person et al. 2014; Poléo 1995). Justeru, pengesanan adalah penting untuk melindungi kesihatan manusia dan alam sekitar (Tajik et al. 2013).

Sejak kebelakangan ini, permintaan untuk menghasilkan sensor ion aluminium potensiometri yang baik dalam pengesanan ion aluminium semakin meningkat atas pengendalian yang lebih senang, instrumennya yang mudah, hanya sedikit amaun sampel diperlukan dan boleh digunakan secara langsung dalam sampel. Bagi reka bentuk sensor ion potensiometri yang peka dan selektif, ionofor yang digunakan harus mengandungi penderma elektron seperti oksigen, nitrogen atau sulfur, dan disusun dalam struktur molekul yang sesuai supaya dapat berikat dengan ion yang hendak ditentukan (Siswanta et al. 2016).

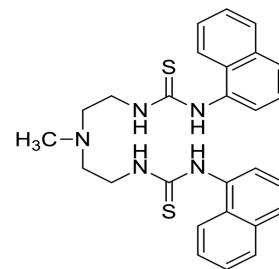
Tiourea merupakan sebatian yang mempunyai kumpulan berfungsi ($>N-C(S)-N<$) (Saeed et al. 2014). Sebatian ini merupakan ligan yang baik atas struktur kimianya yang mempunyai atom sulfur dan nitrogen yang bersifat nukleofilik, dapat berkoordinat dengan pelbagai ion logam (Tahir et al. 2018). Sifat yang unik ini telah mendorong penggunaannya sebagai ionofor dalam bidang sensor kimia (Jumal et al. 2012). Menurut kajian lepas, sebatian terbitan tiourea telah berjaya digunakan sebagai ionofor untuk merkuri seperti 1,2-bis-(N^3 -benzoyiltioureido)sikloheksana (Jumal et al. 2012), 4,4'-bis-(3-feniltiourea)difenilmetana dan 2-2-[10-[(E)-2-(aminokarbonyl)hidrazono]-1,4-dihidroksil-9(10H)-antrasiliden]-1-hidrazinkarbatoamida (Ghanei-motlagh et al. 2014), 1-dietil-3-(4-metoksilbenzoyl)tiourea, 4-metoksil-N-(1-pirolidinkarbonotioyil)benzamida, dan 4-metoksi-N-(piperidin-1-karbonotioyil)benzamida (Khairi 2016); kadmium seperti 1-furoyil-3-benzil-3-feniltiourea (Lazo et al. 2006); kuprum seperti 1-furoyil-3,3-dietiltiourea (Perez et al. 2010) dan N^1, N^3 -bis[[3,5-bis(tri-fluorometil)fenil]karbamotioyil]isofalamida (Kook et al. 2018); plumbum seperti 1,3-bis(N^3 -benzoyiltioureido)benzena dan 1,3-bis(N^3 -furoyiltioureido)benzena (Wilson et al. 2010), ferum(III) seperti 1-fenil-3-piridin-2-yiltiourea (Motlagh et al. 2010) dan aluminium seperti glioxal-bis-tiosemikarbazon (Li et al. 2008). Namun, kajian mendapati bahawa penggunaan sebatian terbitan tiourea sebagai ionofor aluminium masih tidak banyak dilaporkan.

Bagi menilai kesesuaian sebatian baharu sebagai ionofor dalam sensor ion potensiometri, kajian pengkompleksan antara sebatian tersebut dengan ion sasaran lazimnya dijalankan. Kajian tersebut adalah tergolong dalam bidang kimia supramolekul dan kompleks yang dibentuk digelarkan sebatian supramolekul atau kompleks perumah-tetamu (Vandana 2018). Interaksi yang terbentuk merupakan interaksi dwikutub-ion; ion (asid Lewis) berkoordinat dengan bahagian ligan yang berkutub (bes Lewis) melalui pasangan elektron tunggal.

Ikatan koordinat ini mempunyai komponen kovalen yang ketara, kuat dan supramolekul yang dibentuk adalah stabil (Faridbod et al. 2008).

Kajian pengkompleksan dapat dijalankan melalui pelbagai kaedah, seperti spektroskopi NMR (Misra et al. 2009), spektrofotometri (Zhang et al. 2015) dan konduktometri (Suhud et al. 2015). Walaupun kaedah tersebut mempunyai ketepatan pengukuran yang tinggi, kaedah spektrofotometri memaparkan kelebihan yang lebih unik iaitu sifat kepekaan yang sangat tinggi (Granadero et al. 2010). Isyarat pendarfluor boleh dipantau melalui spektrum pengujaan serta pemancaran, keamatan dan nisbah keamatan, memberikan maklumat penting terhadap kajian pengkompleksan (Vandana 2018). Selain itu, pergabungan ion logam dengan ligan organik untuk menghasilkan kompleks yang berpendarfluor merupakan satu kaedah analisis yang khusus (Al-kindy et al. 2015). Ion aluminium tidak berpendarfluor secara semula jadi. Namun, ion ini boleh berkompleks dengan ligan yang bersifat fluorogenik, menghasilkan ion kompleks yang akan meningkatkan atau menurunkan keamatan pendarfluor, untuk analisis pengkompleksan.

Dalam kajian ini, satu sebatian bis-tiourea baru 1,1'-[(metilazanediyil)bis(etana-2,1-diyil)]bis[3-(naftalen-1-yil)tiourea] (ACH) disintesis dan dicirikan (Rajah 1). Sebatian ini dipilih kerana sensor ion potensiometri yang direka bentuk berasaskan sebatian ACH telah menunjukkan kepekaan dan kepilihan yang tinggi terhadap ion aluminium berbanding dengan kation yang lain seperti K^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} dan Fe^{3+} (Kook 2019). Sebatian ini dijangka mempunyai penderma atom sulfur dan nitrogen untuk berkoordinat dengan ion aluminium. Selain itu, sebatian ini mempunyai lebih banyak penderma atom berbanding sebatian mono-tiourea kerana mengandungi bis-tiourea moiety sebagai kumpulan berfungsi atau digelarkan sebagai podan (Wilson et al. 2010). Kelebihan tersebut dapat meningkatkan kestabilan pengikatannya terhadap ion aluminium. Oleh itu, bagi menilai dan menentusah kesesuaian sebatian ACH sebagai ionofor aluminium, kajian pengkompleksan antara ligan ACH dengan ion aluminium melalui kaedah spektrofotometri dijalankan. Akhirnya, untuk menentukan struktur geomerti ion kompleks yang dibentuk, pengiraan teori fungsi ketumpatan (DFT) dengan menggunakan program Gaussian 09 juga dijalankan.



RAJAH 1. Struktur 1,1'-[(metilazanediyil)bis(etana-2,1-diyil)] bis[3-(naftalen-1-yil)tiourea] (ACH)

BAHAN & KAEDAH

BAHAN KIMIA

Bahan kimia yang digunakan ialah 1-naftil isotiosianat (Sigma Aldrich), 2,2'-diamino-*N*-metildietilamina (Santa Cruz Biotechnology), diklorometana, DKM (Fisher Chemicals), dimetil sulfoksida, DMSO (Friendemann Schmidt), aluminium klorida (Acros) dan etanol (SYSTEM). Air ternyahion (rintangan spesifik, 18.0MΩ cm) digunakan dalam uji kaji dan diperolehi daripada alat penyahion air (Barnstead Pure Water).

INSTRUMEN

¹H dan ¹³C spektroskopi resonan magnetik nukleus, RMN (JEOL JNM-ECP 400), spektroskopi inframerah, IM (Perkin Elmer), spektrometri jisim, SJ (Bruker Daltonics) dan spektroskopi pendarflour (Perkin Elmer) digunakan.

SINTESIS 1,1'-[(metilazandiyil)-bis(etana-2,1-diyil)] bis[3-(naftalen-1-yil)tiourea], ACH

Tindak balas refluks antara bahan pemula 1-naftil isotiosianat dengan sebatian terbitan amina, 2,2'-diamino-*N*-metildietilamina, dijalankan menggunakan pelarut DKM untuk menghasilkan sebatian 1,1'-[(metilazandiyil)-bis(etana-2,1-diyil)]bis[3-(naftalen-1-yil)tiourea]. Sepanjang tindak balas tersebut dijalankan, ujian kromatografi lapisan nipis dilakukan setiap 2 jam untuk pemantauan proses tindak balas. Seterusnya, hasil akhir tersebut ditimbang, direkodkan serta dianalisis untuk mengenal pasti komposisi dan struktur sebatianannya dengan menggunakan alat analisis seperti spektroskopi IM, ¹H dan ¹³C RMN dan SJ. Hasil pepejal sebatian ini juga turut dilakukan proses penghabluran semula untuk mendapatkan hasil hablur yang tulen dengan melarutkannya dengan pelarut DMSO.

Mp: 87.1 - 90.3°C. IM (kepingan KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3214, 3050, 2946, 1526, 1394, dan 1270. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ (ppm): 9.72 (s, 1H, NH), 7.95 (t, 1H, J= 4.0 Hz, NH), 7.85 (d, 2H, J= 7.2 Hz, Ar-H), 7.55-7.40 (m, 5H, Ar-H), 3.47 (s, 2H, CH₂), 2.50 (s, 2H, CH₂), 2.15 (s, 3H, CH₃). ¹³C RMN (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ (ppm): 182.0 (C=S), 134.7 (Ar-C), 134.4 (Ar-C), 130.2 (Ar-C), 128.5 (Ar-CH), 127.2 (Ar-CH), 126.6 (2 x Ar-CH), 126.2 (Ar-CH), 125.5 (Ar-CH), dan 123.3 (Ar-CH), 55.7 (CH₂), 42.2 (CH₃). SJ (ESI) m/z: kiraan berat molekul bagi C₂₇H₂₉N₅S₂ (487.6827), perolehan data [M+H]⁺ (488.1826).

KESAN KOMPOSISI PELARUT H₂O-ETOH TERHADAP PANJANG GELOMBANG PENGUJAJAN DAN PEMANCARAN MAKSIMUM BAGI LIGAN ACH

Lima jenis larutan H₂O-EtOH dengan komposisi 99/1, 75/25, 50/50, 25/75 dan 0/100 yang mempunyai 10⁻⁵ M ACH disediakan. Spektrum pengujian dan pemancaran bagi ligan ACH dibaca dan direkodkan. Keamatan pendarflour diukur dalam sel kuartz 1 cm dan slit pengujian dan pemancaran ditetapkan pada 5.0 nm.

KESAN KOMPOSISI PELARUT H₂O-ETOH TERHADAP PENGKOMPLEKSAN ACH-AL³⁺

Bagi kajian pengkompleksan antara ligan ACH dengan ion aluminium, kajian penitiran melalui kaedah nisbah mol dengan merujuk kepada Fakhar et al. (2017) dan sedikit pengubahsuaian dijalankan. 10⁻³ M larutan stok ACH dalam pelarut EtOH dan 10⁻³ M larutan stok ion aluminium dalam komposisi pelarut H₂O-EtOH tertentu disediakan. Sebanyak 100 μL daripada larutan stok ACH dipipetkan ke dalam 10 mL kelalang isi padu. Kemudian, isi padu daripada larutan stok ion aluminium diambil antara 0 hingga 60 μL dan dimasukkan juga ke dalam kelalang isi padu yang sama. Akhirnya, pelarut H₂O dan EtOH ditambahkan sehingga mencapai senggatan untuk mendapatkan komposisi pelarut H₂O-EtOH yang dikehendaki.

Setiap larutan ion kompleks ACH-Al³⁺ yang disediakan diujakan pada panjang gelombang pengujian maksimum masing-masing dan spektrum pemancaran direkodkan. Keamatan pendarflour bagi setiap kepekatan larutan ion kompleks ACH-Al³⁺ diukur dan dicatatkan. Graf perubahan keamatan pendarflour F-F₀ melawan [Al³⁺]/[ACH] diplotkan dengan F merupakan keamatan pendarflour bagi ion kompleks ACH-Al³⁺ dan F₀ merupakan keamatan ligan ACH sahaja. Daripada graf tersebut, kecenderungan ion kompleks dibentuk dalam komposisi pelarut tertentu dapat diketahui. Stoikiometri ion kompleks pula ditentukan melalui titik pertemuan antara dua garis linear.

PENENTUAN PEMALAR PENCERAIAN, K_d DAN PEMALAR PENYEKUTUAN, K_a

Dalam penentuan pemalar penceraian, K_d, bagi ion kompleks [Al(ACH)₃]³⁺, satu graf garis-fit diplotkan melalui persamaan regresi bukan linear dengan menggunakan program Sigma 12.0 (*Systat Software Inc.*). Persamaan regresi bukan linear yang digunakan adalah seperti berikut:

$$y = \frac{B_{\max} x}{K_d + x} \quad (1)$$

dengan B_{max} merupakan kompleks [H-G] iaitu [Al(ACH)₃]³⁺, x merupakan [Al]³⁺ dan y merupakan perbezaan keamatan pendarflour F-F₀ (Fakhar et al. 2017; Stewart 2002). Kaedah ini juga digunakan untuk penentuan nilai pekali korelasi hasil Pearson, R. Bagi nilai pemalar penyekutuan, K_a, nilai ini ditentukan melalui pengiraan 1/K_d (Fakhar et al. 2017).

PENGIRAAN TEORI FUNGSI KETUMPATAN (DFT) BAGI PENENTUAN STRUKTUR ION KOMPLEKS

Geometri pengoptimuman dan pengiraan jumlah tenaga ditentukan dalam keadaan fasa gas dengan menggunakan pengiraan teori fungsi ketumpatan (DFT). Geometri bagi ligan ACH dioptimumkan dengan kaedah RB3LYP, set asas 6-31G(d,p) manakala geometri aluminium serta kompleks [ACH-Al]³⁺ dioptimumkan dengan kaedah UB3LYP, set asas GEN. Program Gaussion 09W digunakan

$$E_{(\text{pengikatan})} = E_{(\text{kompleks tanpa diperbetulkan})} + E_{(\text{set asas ralat superposisi})} \quad (4)$$

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

PENCIRIAN SEBATIAN ACH MELALUI SPEKTROSKOPI IM, RMN-1H, RMN-13C DAN JS

Peratusan hasil yang diperoleh bagi sebatian ACH adalah 76%. Bagi pencirian sebatian ACH, spektrum IM (Rajah 2(a)) menunjukkan puncak-puncak serapan bagi kumpulan berfungsi yang diperoleh bagi ACH, iaitu NH, C-H, C-N, C=C dan C=S (kumpulan berfungsi utama). Berdasarkan spektrum tersebut, semua puncak bagi kumpulan berfungsi yang hadir dalam sebatian ini berjaya dikenal pasti dan membuktikan sebatian tersebut mungkin berjaya dihasilkan. Selain itu, spektrum RMN 1H dan 13C (Rajah 2(b) dan 2(c)) juga jelas membuktikan sebatian ACH berjaya dihasilkan dengan bilangan proton sebanyak 16 mengikut nilai kamiran pada spektrum tersebut. Spektrum SJ (Rajah 2(d)) juga berjaya diperoleh mengikut berat molekul sebatian ACH jangkaan dan satu ion hidrogen.

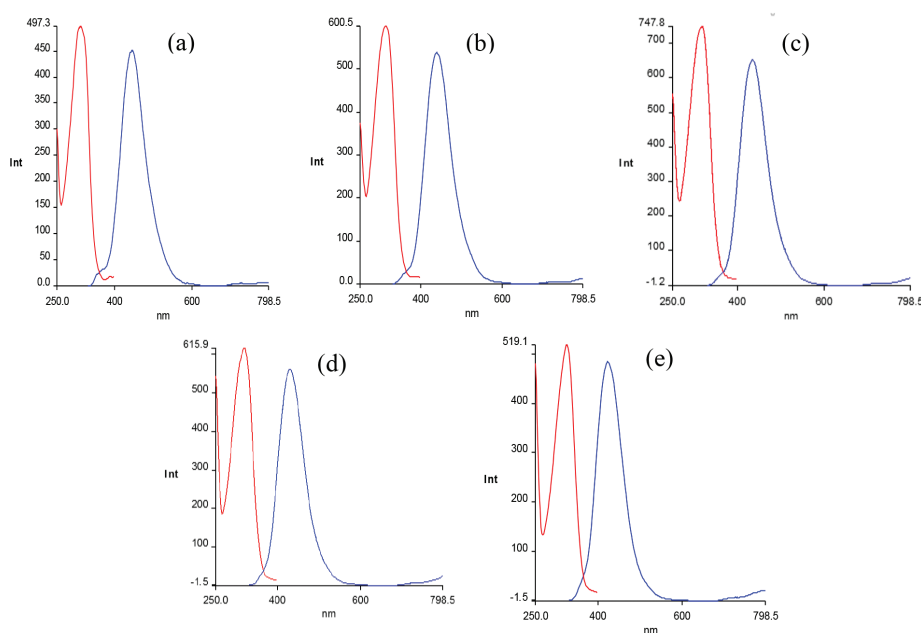
KESAN KOMPOSISI PELARUT H₂O-ETOH TERHADAP PANJANG GELOMBANG PENGUJAAAN DAN PEMANCARAN MAKSIMUM BAGI LIGAN ACH

Dalam kajian pengkompleksan, pelarut menyediakan media yang sesuai untuk tindak balas tersebut. Pelarut yang digunakan dalam kajian ini adalah etanol (EtOH) dan air (H₂O) (Payehghadr & Hashemi 2017). Pelarut H₂O-EtOH dipilih kerana ligan ACH dan ion aluminium dapat melarut secara penuh dalam campuran pelarut tersebut. Pelarutan

penuh dapat mengelakkan kesilapan akibat penyerakan cahaya.

Setiap komposisi pelarut H₂O-EtOH mempunyai kekutuban yang berbeza. Komposisi 99%H₂O-1%EtOH mempunyai kekutuban pelarut yang paling tinggi manakala komposisi pelarut 0%H₂O-100%EtOH adalah paling kurang berkutub. 100%H₂O-0%EtOH tidak dapat dijalankan kerana ligan ACH tidak melarut dalam 100%H₂O. Kekutuban persekitaran ligan akan mempengaruhi panjang gelombang pengujaan dan pemancaran maksimumnya (Lakowicz 1983). Justeru, kesan komposisi pelarut H₂O-EtOH terhadap dua jenis panjang gelombang maksimum bagi ligan ACH dikajikan sebelum kajian pengkompleksan dijalankan.

Berdasarkan kepada Rajah 3 dan Jadual 1, apabila kekutuban pelarut H₂O-EtOH semakin tinggi, didapati bahawa panjang gelombang pengujaan maksimum menghadapi peralihan biru. Peralihan biru atau hipsokromik dengan peningkatan kekutuban pelarut juga dipanggil sebagai 'solvatokromism negatif' (Reichardt 1994). Solvatokromism adalah disebabkan oleh pembezaan pensolvatan pada keadaan asas dan keadaan teruja bagi molekul tersebut. Jenis komposisi pelarut akan mempengaruhi sifat pengujaan molekul melalui kecenderungan pelarut untuk menstabilkan keadaan asas atau keadaan teruja. Bagi kekutuban pelarut yang lebih tinggi, keadaan asas adalah lebih berkutub berbanding dengan keadaan pengujaan. Situasi ini menyebabkan keadaan asas lebih cenderung distabilkan oleh pensolvatan berbanding dengan keadaan teruja. Akibatnya, jurang tenaga antara keadaan asas dan keadaan teruja ditingkatkan. Justeru, solvakromism negatif telah diperoleh (Reichardt 1994).



RAJAH 3. Spektrum pengujaan (garisan merah) dan pemancaran (garisan biru) bagi ligan ACH (1×10^{-5} M) dalam komposisi pelarut H₂O-EtOH yang berbeza (a) 99%H₂O-1%EtOH, (b) 75%H₂O-25%EtOH, (c) 50%H₂O-50%EtOH, (d) 25%H₂O-75%EtOH dan (e) 0%H₂O-100% EtOH

JADUAL 1. Komposisi pelarut H₂O-EtOH yang berbeza terhadap panjang gelombang pengujaan dan pemancaran maksimum bagi ligan ACH (1×10^{-5} M)

Jenis Pelarut	Komposisi pelarut	Panjang gelombang pengujaan maksimum (nm)	Panjang gelombang pemancaran maksimum (nm)
a	99% H ₂ O-1% EtOH	310.00	443.00
b	75% H ₂ O-25% EtOH	314.00	438.00
c	50% H ₂ O-50% EtOH	317.00	432.00
d	25% H ₂ O-75% EtOH	319.00	429.00
e	0% H ₂ O-100% EtOH	324.00	423.00

Bagi panjang gelombang pemancaran maksimum, peralihan merah diperoleh bagi pelarut H₂O-EtOH yang semakin berkutub (Rajah 3; Jadual 1). Keadaan ini boleh dijelaskan dengan fenomena pemancaran suatu fluorofor. Apabila fluorofor diujakan ke aras getaran yang lebih tinggi pada keadaan singlet teruja pertama, S₁, tenaga getaran yang berlebihan akan hilang ke molekul pelarut persekitaran sementara fluorofor mengendur secara lambat ke aras tenaga getaran terendah. Proses ini berlaku pada piko saat. Molekul pelarut pula akan membantu dalam penstabilan. Molekul pelarut akan menurunkan aras tenaga keadaan teruja melalui orientasi semula pada sekitar fluorofor yang teruja. Keadaan ini juga digelar sebagai pengenduran pelarut. Proses ini adalah lebih lambat dan memerlukan masa 10-100 piko saat. Akibatnya, proses ini membawa kepada pengurangan tenaga pemisahan antara keadaan asas dan keadaan teruja. Justeru, panjang gelombang pemancaran yang lebih panjang diperoleh. Apabila kekutuban pelarut semakin tinggi, pengurangan pada aras tenaga keadaan teruja adalah lebih besar. Oleh itu, peralihan merah diperoleh apabila kekutuban pelarut ditingkatkan (Reinhoudt 1992).

KESAN KOMPOSISI PELARUT H₂O-ETOH TERHADAP PENGKOMPLEKSAN ACH-AL³⁺

Kestabilan ion kompleks sangat bergantung kepada kebolehan pelarut dalam melarut kation dan ligan. Bagi penghasilan ion kompleks, ligan harus menggantikan pelarut secepat mungkin pada petala pensolvatan pertama kation, atau kation harus menggantikan molekul pelarut dengan ligan. Perubahan pada kekutuban pelarut akan mempengaruhi sifat pengikatan ligan (Kolusheva et al. 2012). Oleh itu, kesan komposisi pelarut H₂O-EtOH yang berbeza terhadap pembentukan ion kompleks ACH-Al³⁺ dijelaskan.

Lima jenis spektrum pemancaran diperoleh setelah diujakan pada panjang gelombang pengujaan maksimum masing-masing (Lampiran 1). Tindak balas pengkompleksan antara ligan ACH dengan ion aluminium dapat dilihat pada Rajah 4. Bagi pelarut 99% H₂O-1% EtOH dan 75% H₂O-25% EtOH, penambahan kepekatan ion aluminium dari 0 hingga 1.5×10^{-6} M (0.0/1.0 hingga 0.15/1.0 [Al³⁺]/[ACH]) telah menunjukkan peningkatan pada keamatan pendarflour. Selepas kepekatan tersebut, tiada perubahan yang ketara dan pelindapan pada keamatan pendarflour ditunjukkan. Bagi pelarut 50% H₂O-50% EtOH,

penambahan kepekatan ion aluminium daripada 0 hingga 2.0×10^{-6} M (0.0/1.0 hingga 0.2/1.0 [Al³⁺]/[ACH]) telah menunjukkan peningkatan pada keamatan pendarflour. Selepas kepekatan tersebut, pelindapan pada keamatan pendarflour ditunjukkan.

Peningkatan keamatan pendarflour sehingga nisbah 0.15/1.0 atau 0.2/1.0 [Al³⁺]/[ACH] menunjukkan stoikiometri 6 atau 5 ligan ACH berkoordinat dengan 1 ion aluminium. Namun, ligan ACH adalah bermolekul besar. Masalah halangan sterik akan dihadapi untuk pembentukan jenis ion kompleks tersebut. Justeru, pembentukan ion kompleks dikatakan tidak berjaya dalam tiga jenis komposisi pelarut tersebut.

Nisbah H₂O yang tinggi merupakan sebab kegagalan dalam penghasilan ion kompleks ACH-Al³⁺. Garam aluminium klorida yang digunakan dalam kajian ini setelah dilarutkan dalam H₂O, ion kompleks [Al(H₂O)₆]³⁺ terbentuk dengan ion aluminium dikelilingi oleh enam ligan molekul air dan mempunyai geometri oktahedral. Oleh itu, semakin tinggi nisbah H₂O dalam pelarut, semakin banyak ion aluminium disolvat oleh molekul H₂O. Akibatnya, terdapat persaingan yang kuat antara H₂O dengan ACH untuk membentuk ion kompleks ACH-Al³⁺ (Suhud et al. 2015).

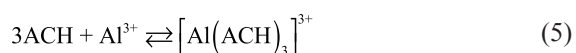
Pelindapan pada keamatan pendarflour pula disebabkan ikatan hidrogen telah berlaku antara H₂O dengan ligan ACH. Molekul H₂O, dengan struktur H-O-H, merupakan penderma dan penerima ikatan hidrogen yang bagus. Ligan ACH pula merupakan terbitan bis-tiourea yang mempunyai dua kumpulan berfungsi -S=C-NH. Dengan kehadiran H₂O yang tinggi dalam tiga komposisi pelarut tersebut, ikatan hidrogen dibentuk antara atom hidrogen daripada molekul H-O-H dengan atom nitrogen daripada HN-C=S-. Akibatnya, peralihan cas berlaku dan ligan ACH yang diprotonkan menghadapi pengurangan elektron. Justeru, pelindapan pada keamatan pendarflour ditunjukkan (Doroshenko & Pivovarenko 2003; Herbich et al. 1994).

Bagi komposisi pelarut 25% H₂O-75% EtOH, penambahan kepekatan ion aluminium daripada 0 hingga 3.5×10^{-6} M (0 hingga 0.35/1.0 [Al³⁺]/[ACH]) menunjukkan peningkatan pada keamatan pendarflour. Selepas kepekatan tersebut, keamatan pendarflour menjadi tetap. Keadaan ini menunjukkan terbentuknya ion kompleks yang stabil. Stoikiometri bagi ion kompleks yang terbentuk antara ligan ACH dan ion Al³⁺ ialah 3:1. Peningkatan pada keamatan pendarflour adalah disebabkan peningkatan dalam

ketegaran ion kompleks ACH-Al³⁺ apabila dibandingkan dengan ligan ACH sahaja (Al-kindy et al. 2015).

Bagi komposisi pelarut 0% H₂O-100% EtOH, peningkatan pada keamatan pendarflour ditunjukkan bagi penambahan kepekatan ion aluminium daripada 0 hingga 1.0×10^{-6} M (0 hingga 0.1/1.0 [Al³⁺]/[ACH]). Selepas kepekatan tersebut, tiada perubahan yang ketara dan pelindapan pada keamatan pendarflour ditunjukkan pada akhirnya. Keadaan ini menunjukkan pembentukan ion kompleks ACH-Al³⁺ adalah tidak berjaya. Kegagalan berlakunya pengkompleksan adalah disebabkan interaksi EtOH dengan AlCl₃ dalam membentuk sebatian AlCl(OEt)₂, AlCl₂(OEt)•2AlCl₃•10EtOH, AlCl₂(OEt) atau AlCl₂(OEt)•5EtOH (Starnes et al. 1997). Dalam 100% EtOH, ion aluminium, Al³⁺ yang bebas untuk berkompleks dengan ligan ACH tidak dapat dihasilkan. Justeru, didapati bahawa sedikit H₂O adalah diperlukan untuk menghasilkan ion Al³⁺ dari AlCl₃ bagi pembentukan ion kompleks.

Daripada hasil kajian, didapati hanya komposisi pelarut 25% H₂O-75% EtOH menunjukkan pembentukan ion kompleks [Al(ACH)₃]³⁺. Persamaan pembentukan ion kompleks adalah ditunjukkan seperti berikut:



PENENTUAN KESTABILAN ION KOMPLEKS [AL(ACH)₃]³⁺ SEBAGAI IONOFOR ALUMINIUM

Kestabilan ion kompleks [Al(ACH)₃]³⁺ yang dibentuk dapat ditentukan melalui nilai pemalar penceraian, K_d dan pemalar penyekutuan (K_a). Nilai K_a yang tinggi dan K_d

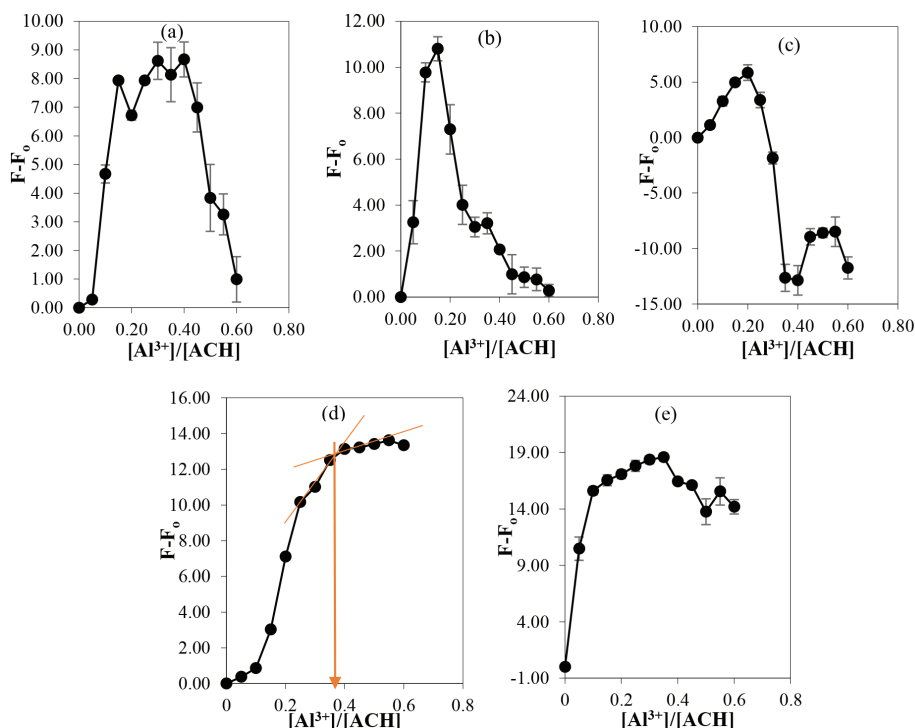
yang rendah menunjukkan bahawa sebatian ion kompleks yang dihasilkan adalah stabil.

Melalui keputusan yang diperoleh daripada program SigmaPlot, nilai K_d bagi ion kompleks [Al(ACH)₃]³⁺ ialah $(8.01 \pm 0.13) \times 10^{-6}$ M manakala nilai K_a yang dikira daripada 1/K_d ialah $(1.25 \pm 0.02) \times 10^5$ M⁻¹. Selain itu, nilai pekali kolerasi hasil Pearson, R yang diperoleh daripada graf baris-fit ialah 0.954. Nilai yang diperoleh memaparkan bahawa korelasi yang positif dan baik telah ditunjukkan bagi perubahan F-F₀ terhadap [Al]³⁺ (Fakhar & Hasbullah 2018). Justeru, ion kompleks [Al(ACH)₃]³⁺ yang dihasilkan adalah stabil.

Tambahan pula, nilai pK_a yang merupakan nilai logaritma K_a, memberikan maklumat penting bagi kesesuaian ligan digunakan sebagai ionofor (Khairi 2016). Nilai pK_a yang diperoleh dalam kajian ini ialah 5.10 ± 0.01. Nilai ini adalah setara dengan keputusan yang dilaporkan oleh Yan et al. (2014) kerana bagi sensor ion aluminium potensiometri yang berjaya dibina, ionofor yang digunakan, iaitu [(E)-N-[4-(dimetililamina)benzilidena]-1H-benzo[d]midazob-2-hidrazida] (L), menunjukkan nilai pK_a 5.25 bagi ion kompleks L-Al³⁺ yang dibentuk. Justeru, nilai pK_a yang diperoleh dalam kajian ini telah memaparkan bahawa ligan ACH adalah sesuai sebagai ionofor aluminium dalam sensor ion potensiometri.

PENENTUAN STRUKTUR ION KOMPLEKS [AL(ACH)₃]³⁺ DENGAN MENGGUNAKAN PENGIRAAN DFT

Bagi mengetahui geometri dan jenis mod pengikatan bagi ion kompleks [Al(ACH)₃]³⁺, pengoptimuman bagi



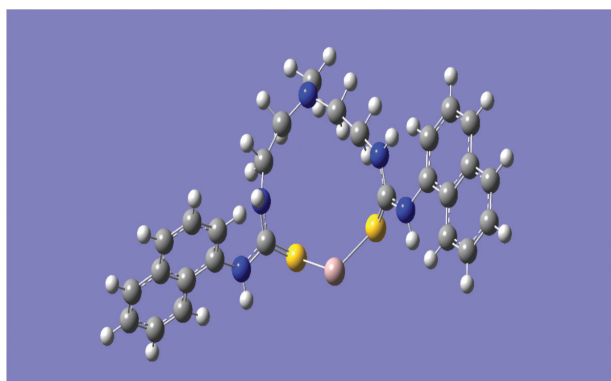
RAJAH 4. Perubahan keamatan pendarflour bagi ion kompleks ACH-Al³⁺ dalam komposisi pelarut H₂O-EtOH yang berbeza (a) 99% H₂O-1% EtOH, (b) 75% H₂O-25% EtOH, (c) 50% H₂O-50% EtOH, (d) 25% H₂O-75% EtOH dan (e) 0% H₂O-100% EtOH

geometri ion kompleks $[Al(ACH)]^{3+}$ dalam stoikiometri 1:1 dijalankan melalui pengiraan DFT. Merujuk kepada Rajah 5, selepas pengoptimuman pada geometri, dua panjang ikatan S-Al, iaitu 2.39 Å telah diperolehi dan nilai ini adalah menghampiri nilai teori. Keadaan ini menunjukkan bahawa atom sulfur daripada dua kumpulan berfungsi bis-tiourea ACH masing-masing terlibat dalam pengkoordinatan dengan ion aluminium (Carmalt et al. 2003). Ligan ACH merupakan ligan bidendat kepada ion aluminium. Bagi struktur 3 dimensi yang telah diperolehi, geometri separa rongga ditunjukkan pada ligan ACH untuk berkoordinat dengan ion aluminium. Atom nitrogen juga didapati tidak terlibat dalam pengkompleksan.

Melalui kepada pengiraan DFT, tenaga bagi ion kompleks $[Al(ACH)]^{3+}$ ialah -5.562×10^6 kJ/mol adalah lebih rendah daripada ligan ACH sahaja, -5.556×10^6 kJ/mol (Jadual 2). Tenaga yang lebih rendah

adalah disebabkan kesan pempolaran telah berlaku dengan kehadiran ion aluminium pada ligan ACH dan menunjukkan ion kompleks telah berjaya dihasilkan (Bakó & Mayer 2016). Selain itu, tenaga pengikatan bagi ion kompleks $[Al(ACH)]^{3+}$ ialah -5.560×10^6 kJ/mol. Nilai negatif yang rendah pula memaparkan bahawa ion kompleks $[Al(ACH)]^{3+}$ yang terbentuk adalah kuat dan stabil (Kaur et al. 2017).

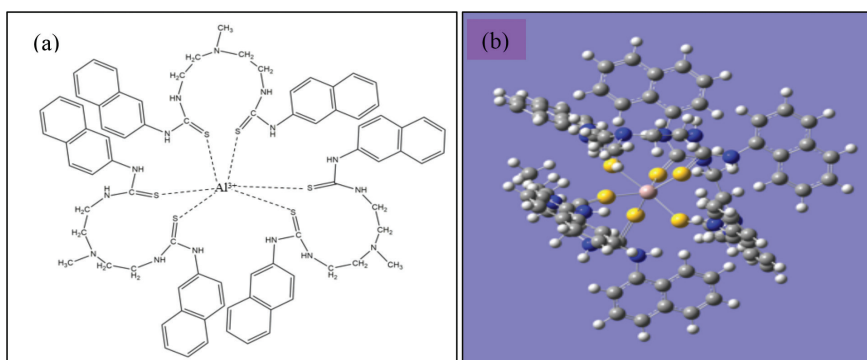
Oleh itu, bagi geometri ion kompleks $[Al(ACH)_3]^{3+}$ yang mempunyai stokiometri 3 ligan ACH kepada 1 Al^{3+} ion, dengan merujuk kepada struktur $[Al(ACH)]^{3+}$, adalah dicadangkan seperti pada Rajah 6. Dalam struktur ion kompleks $[Al(ACH)_3]^{3+}$, setiap ligan ACH akan menyumbang dua ikatan koordinat kepada ion aluminium. Justeru, 1 ion Al^{3+} akan dikelilingi dengan 3 ligan ACH melalui enam ikatan koordinat.



RAJAH 5. Struktur geometri bagi ion kompleks $[Al(ACH)]^{3+}$ yang telah dioptimumkan

JADUAL 2. Jenis tenaga atomik unit

Jenis tenaga atomik unit, E	kJ/mol ($\times 10^6$)
Aluminium	-0.008
Ligan ACH	-5.556
$[Al(ACH)]^{3+}$	-5.562
Set asas ralat superposisi (BSSE)	-5.562
Pengikatan bagi $[Al(ACH)]^{3+}$	-5.560



RAJAH 6. Struktur $[Al(ACH)_3]^{3+}$ yang dicadangkan (a) Model mudah (b) model 3D

KESIMPULAN

Sebatian bis-tiourea baru, ACH telah disintesis dan dicirikan melalui analisis spektroskopi. Daripada kajian pengkompleksan, komposisi pelarut 25% H_2O -75% $EtOH$ telah berjaya menunjukkan terbentuknya ion kompleks $[Al(ACH)_3]^{3+}$. Kegagalan penghasilan bagi komposisi pelarut yang lain adalah disebabkan oleh nisbah H_2O yang tinggi, terbentuknya ikatan hidrogen antara H_2O dengan ligan ACH dan pembentukan sebatian-sebatian $EtOH-AlCl_3$. Kajian juga mendapati bahawa sedikit H_2O adalah diperlukan untuk pembentukan ion kompleks $[Al(ACH)_3]^{3+}$. Nilai pK_a yang diperoleh bagi $[Al(ACH)_3]^{3+}$ ialah 5.10 ± 0.01 dan kedua-dua sulfur atom pada kumpulan berfungsi tiourea daripada ligan ACH merupakan tapak aktif untuk pengkompleksan. Kesemua hasil keputusan telah menentusahkan kesesuaian sebatian ACH sebagai ionofor aluminium baharu bagi reka bentuk sensor ion potensimetri.

PENGHARGAAN

Penghargaan terima kasih dirakamkan kepada pihak Universiti Kebangsaan Malaysia untuk sokongan melalui kumpulan penyelidikan, iaitu FRGS/1/2018/STG01/UKM/02/14 dan dana UP-5179-2017. Terima kasih juga kepada Kementerian Pengajian Tinggi atas pemberian biasiswa MyBrainSc kepada penulis Kook Shih Ying.

RUJUKAN

- Abdullahi, A.A., Choudhury, I.A., Azuddin, M. & Nahar, N. 2017. Effect of mixing process parameters and suitability of backbone polymer for aluminum powder injection molding feedstock. *Sains Malaysiana* 46(3): 477-483.
- Al-kindy, S.M.Z., Al-hinai, A., Al-rasbi, N.K., Suliman, F.E.O. & Al-lawati, H.J. 2015. Spectrofluorimetric determination of aluminium in water samples using N-((2-hydroxy-naphthalen-1-yl)methylene) acetylhydrazide. *Journal of Taibah University for Science* 9(4): 601-609.
- Bakó, I. & Mayer, I. 2016. On dipole moments and hydrogen bond identification in water clusters. *Journal of Physical Chemistry A* 120(25): 4408-4417.
- Carmalt, C.J., Mileham, J.D., White, A.J.P., Williams, D.J. & Rushworth, S. 2003. Synthetic and structural studies on aluminium thiolate complexes. *Polyhedron* 22(18): 2655-2660.
- Dennington, R., Keith, T. & Millam, J. 2016. *Gauss View*. Version 5. Semichem Inc., Shawnee Mission.
- Doroshenko, A.O. & Pivovarenko, V.G. 2003. Fluorescence quenching of the ketocyanine dyes in polar solvents: Anti-TICT behavior. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 156: 55-64.
- Fakhar, I. & Hasbullah, S.A. 2018. Synthesis and binding behaviour of new isomers of bis-thiourea. *Sains Malaysiana* 47(6): 1199-1208.
- Fakhar, I., Yamin, B.M. & Hasbullah, S.A. 2017. A comparative study of the metal binding behavior of alanine based bis-thiourea isomers. *Chemistry Central Journal* 11(1): 1-16.
- Faridbod, F., Ganjali, M.R., Dinarvand, R. & Norouzi, P. 2008. Schiff's bases and crown ethers as supramolecular sensing materials in the construction of potentiometric membrane Sensors. *Sensors* 8: 1645-1703.
- Ghanei-motlagh, M., Fayazi, M. & Taher, M.A. 2014. On the potentiometric response of mercury (II) membrane sensors based on symmetrical thiourea derivatives - Experimental and theoretical approaches. *Sensors & Actuators: B. Chemical* 199: 133-141.
- Granadero, D., Bordello, J., Perez-Alvite, M.J., Novo, M. & Al-Soufi, W. 2010. Host-guest complexation studied by fluorescence correlation spectroscopy: Adamantane-cyclodextrin inclusion. *International Journal of Molecular Sciences* 11(1): 173-188.
- Herbich, J., Waluk, J., Thummel, R.P. & Hung, C.Y. 1994. Mechanisms of fluorescence quenching by hydrogen bonding in various aza aromatics. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 80: 157-160.
- Jumal, J., Yamin, B.M., Ahmad, M. & Lee, Y.H. 2012. Mercury ion-selective electrode with self-plasticizing poly(n-butylacrylate) membrane based on 1,2-bis-(N'-benzoylthiourea-do)cyclohexane as ionophore. *APCBEE Procedia* 3(May): 116-123.
- Kaur, H., Chhibber, M. & Mittal, S. 2017. Acyclic arylamine-based ionophores as potentiometric sensors for Zn^{2+} and Ni^{2+} ions. *Journal of Carbon Research* 3(4): 1-13.
- Khairi. 2016. New thiourea compounds as ionophores for potentiometric sensors of $H_2PO_4^-$ and Hg^{2+} . Ph.D. Thesis. Faculty Sciences and Technology. Universiti Kebangsaan Malaysia (Tidak diterbitkan).
- Kolusheva, T., Hristova, M. & Costadinova, L. 2012. Study of the complex formation reaction between Al(III) and tannic acid. *Journal of University of Chemical Technology and Metallurgy* 47(5): 570-573.
- Kook, S.Y. 2019. Potentiometric ion sensor based on new bis-thiourea compound in the determination of aluminium. Ph.D. Thesis. Faculty Sciences and Technology. Universiti Kebangsaan Malaysia (Tidak diterbitkan).
- Kook, S.Y., Lee, Y.H., Hassan, N.I. & Hasbullah, S.A. 2018. A new copper ionophore N^1, N^3 -bis[[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]carbamothioyl]isophthalamide for potentiometric sensor. *Sains Malaysiana* 47(11): 2657-2666.
- Lakowicz, J.R. 1983. Effects of solvents on fluorescence emission spectra. In *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Boston: Springer. pp. 187-215.
- Lazo, A.R., Bustamante, M., Jimenez, J., Arada, M.A. & Yazdani-Pedram, M. 2006. Preparation and study of a 1-furoyl-3,3-diethylthiourea electrode. *Journal of the Chilean Chemical Society* 51: 975-978.
- Li, Y., Chai, Y., Yuan, R., Liang, W., Zhang, L. & Ye, G. 2008. Aluminium(III)-selective electrode based on a newly synthesized glyoxal-bis-thiosemicarbazone Schiff base. *Journal of Analytical Chemistry* 63(11): 1090-1093.
- Misra, A., Shahid, M. & Dwivedi, P. 2009. An efficient thiourea-based colorimetric chemosensor for naked-eye recognition of fluoride and acetate anions: UV-vis and 1H NMR studies. *Talanta* 80(2): 532-538.
- Motlagh, M.G., Taher, M.A. & Ali, A. 2010. PVC membrane and coated graphite potentiometric sensors based on 1-phenyl-3-pyridin-2-yl-thiourea for selective determination of iron (III). *Electrochimica Acta* 55(22): 6724-6730.
- Payehghadr, M. & Ebrahim, S. 2017. Solvent effect on complexation reactions. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 89(3): 253-271.

- Pérez, M.D.L.A.A., Yanes, S.L. & Cardona, M. 2010. Copper(II) selective electrodes based on 1-furoyl-3,3'-diethylthiourea as a neutral carrier. *Journal of the Chilean Chemical Society* 3: 371-373.
- Person, A., Moncomble, A. & Cornard, J.P. 2014. The complexation of Al^{III}, Pb^{II}, and Cu^{II} metal ions by esculetin: A spectroscopic and theoretical approach. *Journal of Physical Chemistry A* 118(14): 2646-2655.
- Poléo, A.B.S. 1995. Aluminum polymerization - A mechanism of acute toxicity of aqueous aluminum to fish. *Aquatic Toxicology* 31(4): 347-356.
- Rana, S., Mittal, S., Singh, N., Singh, J. & Banks, C. 2016. Schiff base modified screen printed electrode for selective determination of aluminium (III) at trace level. *Sensors & Actuators: B. Chemical* 239: 17-27.
- Reichardt, C. 1994. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. *Chemical Reviews* 94(8): 2319-2358.
- Reinhoudt, D.N. 1992. *Molecular Materials for the Transduction of Chemical Information into Electronic Signals by Chemical Field-Effect Transistors*. Netherland: American Chemical Society.
- Saeed, A., Flörke, U. & Erben, M.F. 2014. A review on the chemistry, coordination, structure and biological properties of 1-(acyl/aroil)-3-(substituted) thioureas. *Journal of Sulfur Chemistry* 35(3): 318-355.
- Siswanta, D., Wulandari, Y.D. & Jumina, J. 2016. Synthesis of poly(benzyleugenol) and its application as an ionophore for a potassium ion-selective electrode. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry* 11(3): 115-125.
- Starnes, W.H., Frantz, S. & Chung, H.T. 1997. Aluminum chloride [alias its reaction product(s) with ethanol] for the stabilization of poly(vinyl chloride)? *Polymer Degradation and Stability* 56(1): 103-108.
- Stewart, H.H. 2002. Binding of proflavin to chymotrypsin: an experiment to determine protein-ligand interactions by direct nonlinear regression analysis of spectroscopic titration data. *Biochemical Education* 27(2): 118-121.
- Suhud, K., Lee, Y.H., Rezayi, M., Al-Abbasi, A.A., Hasbullah, S.A., Ahmad, M. & Kassim, M.B. 2015. Conductometric studies of the thermodynamics for complexation of 1,1-diethyl-3-(4-methoxybenzoyl)thiourea and cobalt(II) cation in aqueous binary mixtures of polar organic solvents. *Journal of Solution Chemistry* 44(2): 181-192.
- Supian, S.M., Lee, Y.H., Tan, L.L. & Chong, K.F. 2013. Quantitative determination of Al (III) ion by using Alizarin Red S including its microspheres optical sensing material analytical methods. *Analytical Methods* 5: 2602-2609.
- Tahir, S.M., Al-Abbasi, A., Ghazali, Q., Arifin, K. & Kassim, M.B. 2018. Synthesis, structure and spectroscopic properties of oxovanadium tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate aroylthiourea complexes. *Sains Malaysiana* 47(8): 1775-1785.
- Tajik, S., Taher, M.A. & Sheikhsheoie, I. 2013. Potentiometric determination of trace amounts of aluminium utilizing polyvinyl chloride membrane and coated platinum sensors based on E-N¹-(2-Hydroxy-3-methoxybenzylidene) benzohydrazide. *Journal of AOAC International* 96(1): 204-211.
- Ullah, H., Shah, A.U.H.A., Bilal, S. & Ayub, K. 2013. DFT study of polyaniline NH₃, CO₂, and CO gas sensors: Comparison with recent experimental data. *Journal of Physical Chemistry C* 117(45): 23701-23711.
- Vallejos, S., Muñoz, A., Ibeas, S., Serna, F., García, F.C. & García, J.M. 2014. Selective and sensitive detection of aluminium ions in water via fluorescence "turn-on" with both solid and water soluble sensory polymer substrates. *Journal of Hazardous Materials* 276: 52-57.
- Vandana, B. 2018. Resonance. *Supramolecular Chemistry* 23: 277-290.
- Wilson, D., Ángeles, M.D.L. & Alegret, S. 2010. Lead (II) ion selective electrodes with PVC membranes based on two bis-thioureas as ionophores: 1,3-bis(N-benzoylthioureido)-benzene and 1,3-bis(N-furoylthioureido)benzene. *Journal of Hazardous Materials* 181(1-3): 140-146.
- Yan, Z., Wang, H., Xu, C., Wen, X. & Gu, B. 2014. Preparation of a new aluminum (III) selective electrode based on a hydrazone-containing benzimidazole derivative as a neutral carrier. *Journal of Molecular Liquids* 190: 185-189.
- Zhang, Z., Lu, S., Sha, C. & Xu, D. 2015. A single thiourea-appended 1,8-naphthalimide chemosensor for three heavy metal ions: Fe³⁺, Pb²⁺, and Hg²⁺. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 208: 258-266.

Centre for Advanced Materials & Renewable Resources
Faculty of Science and Technology
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan
Malaysia

*Corresponding author; email: aishah80@ukm.edu.my

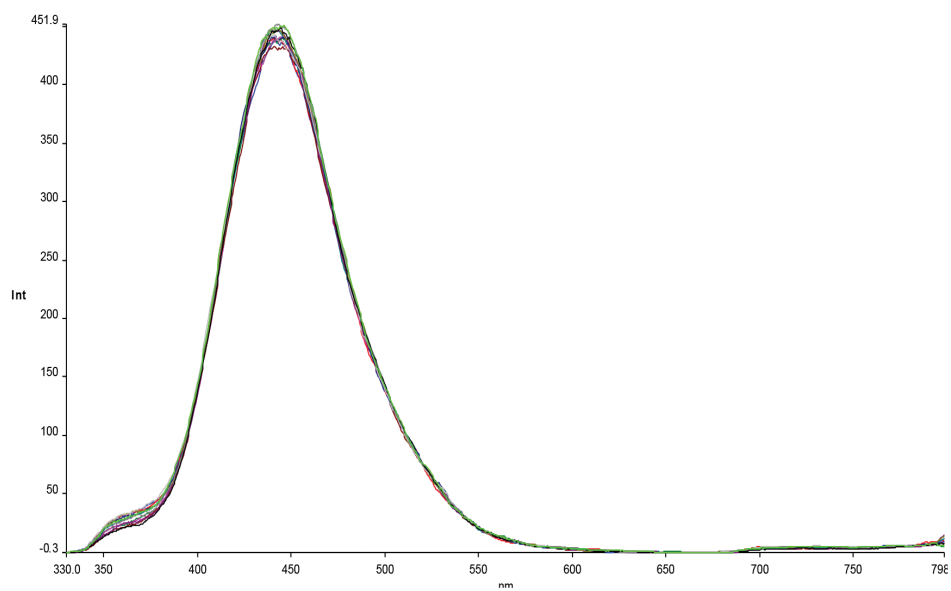
Received: 15 July 2019

Accepted: 25 September 2019

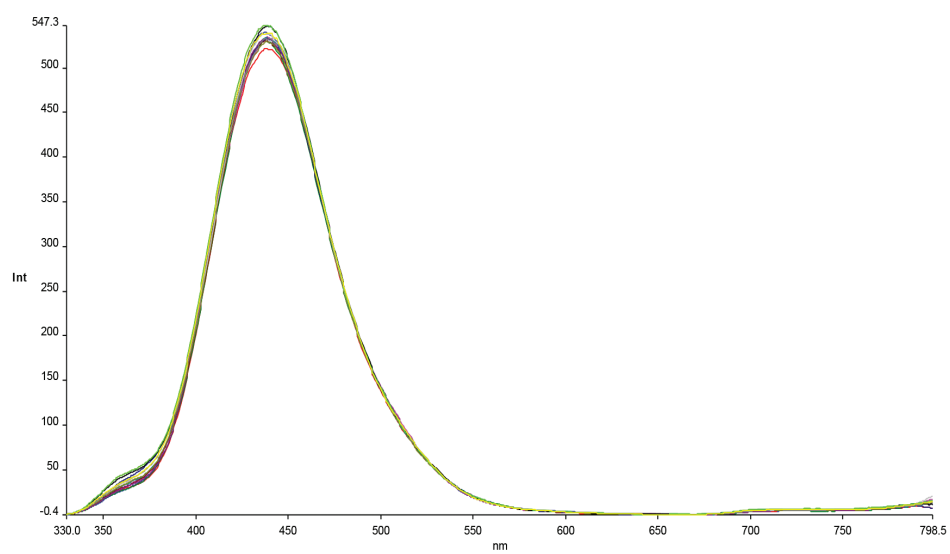
LAMPIRAN 1

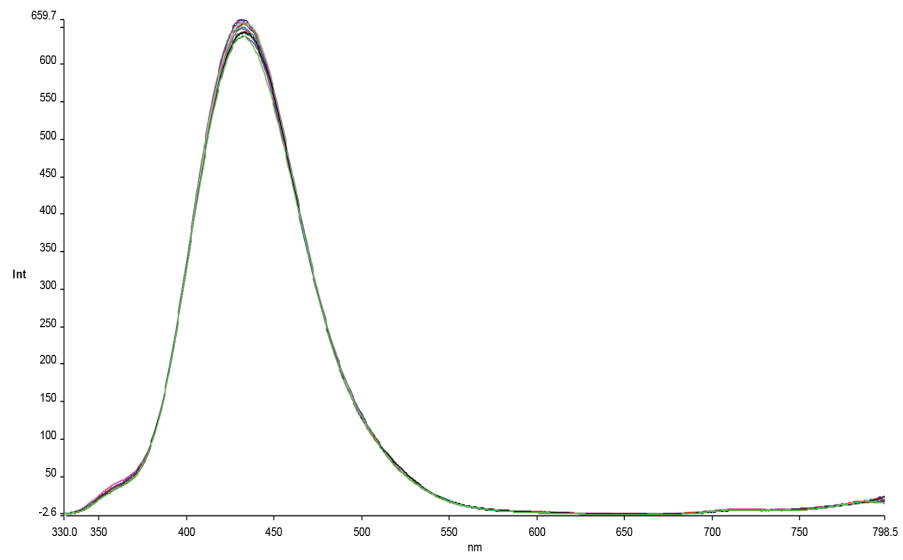
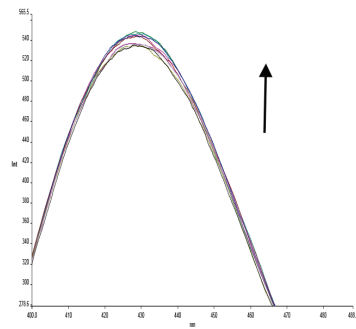
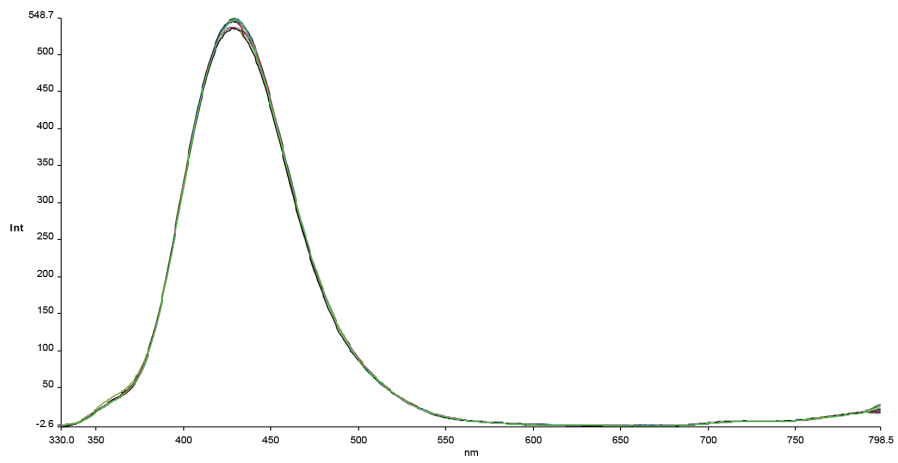
Kesan Komposisi Pelarut H₂O-ETOH yang Berbeza terhadap Spektrum Pemancaran Ion Kompleks ACH-Al³

(a) 99% H₂O-1% EtOH



(b) 75% H₂O-25% EtOH



(c) 50% H₂O-50% EtOH(d) 25% H₂O-75% EtOH

(e) 0% H₂O-100% EtOH

