

Kajian Potensi Kompleks Kuprum(II)Tetraaza sebagai Ionofor Pengesanan Ion Iodida (Study on the Potential of Copper(II)Tetraaza Complex as Ionophore for Detecting Iodide Ion)

DEVIKA NOKARAJOO¹, SUHAILA SAPARI¹, NORAISYAH ABDUL KADIR JILANI¹, FAZIRA ILYANA ABDUL RAZAK²,
BOHARI YAMIN¹ & SITI AISHAH HASBULLAH^{1,*}

¹Jabatan Sains Kimia, Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor
Darul Ehsan, Malaysia

²Jabatan Kimia, Fakulti Sains, Universiti Teknologi Malaysia, 81000 Skudai, Johor Darul Takzim, Malaysia

Diserahkan: 10 Mei 2022/Diterima: 16 November 2022

ABSTRAK

Pengesanan anion toksik secara memilih adalah penting dalam pembangunan kimosensor kolorimetri. Kompleks kuprum(II)tetraaza (CuT) pertama kali dikaji sebagai ionofor dalam pengesanan anion iodida. Kajian pengesanan anion meliputi kajian kolorimetri, kajian pengikatan menggunakan Spektroskopi Ultralembayung Boleh Nampak (ULBN) dan kajian komputeran melalui pengiraan Teori Fungsi Ketumpatan (DFT). Perubahan warna berlaku apabila kompleks CuT ditambah dengan anion iodida (I⁻), tiosianat (SCN⁻) dan sianat (CN⁻) iaitu daripada ungu kepada kuning atau merah jambu. Nilai pemalar pengikatan, K_b untuk anion I⁻, SCN⁻ dan CN⁻ masing-masing adalah 160.7, 27.1 dan 21.6 M⁻¹ membuktikan kompleks CuT mempunyai interaksi yang kuat terhadap anion I⁻. Nisbah mod pengikatan antara CuT dengan anion I⁻, SCN⁻, CN⁻ adalah 1:2 berdasarkan graf keseimbangan. Kajian interferen menunjukkan CuT mempunyai keterpilihian yang lebih tinggi terhadap anion I⁻. Pengiraan DFT membuktikan poli(n-butyl akrilat), [poli(nBA)] sesuai digunakan sebagai matriks pemegangan kompleks CuT. Nilai tenaga pengikatan ($E_{\text{pengikatan}}$) antara kompleks CuT terpegun poli(nBA) dengan anion iodida yang lebih rendah iaitu -1613.424673 eV berbanding dengan kompleks CuT dengan anion I⁻ sahaja iaitu -1567.056909 eV menunjukkan pembentukan ikatan yang lebih kuat antara kompleks CuT terpegun poli(nBA) dengan anion I⁻. Sensor optik ini dapat difabrikasikan berasaskan kompleks CuT sebagai ionofor dipegunkan menggunakan poli(nBA) bagi pembangunan sensor ion I⁻.

Kata kunci: Anion iodida; DFT; kolorimetri; kuprum(II)tetraaza; ULBN

ABSTRACT

Selective detection of toxic anions is important in developing colorimetric chemical sensors. Copper(II)tetraaza (CuT) complex is used for the first time as an ionophore in detecting iodide anions. The anion detection studies include colorimetric studies, binding studies using ultraviolet-visible spectroscopy (ULBN), and Density Functional Theory (DFT) calculation. Visible color changes occurred when the CuT complex was added to the iodide (I⁻), thiocyanate (SCN⁻), and cyanate (CN⁻) anion from purple to yellow or pink. The binding constant, K_b values for I⁻, SCN⁻, and CN⁻ anions were 160.7, 27.1, and 21.6 M⁻¹, respectively, demonstrating the strongest binding interaction towards I⁻ anion. The binding mode ratio between CuT and anions (I⁻, SCN⁻, CN⁻) is 1:2 from the equilibrium graph. Interference studies show CuT has a higher selectivity towards the I⁻ anion. DFT calculations showed that poly(n-butyl acrylate), [poly(nBA)] is suitable to be used as a solid support for CuT complex. A lower binding energy (binding) value of -1613.424673 eV for CuT complex [immobilized with poly(nBA)] with I⁻ anion compared to CuT complex with I⁻ anion alone of -1567.056909 eV indicates the formation of strong bond between CuT complex [immobilized with poly(nBA)] with I⁻ anion. An optical sensor can be fabricated on CuT complex as an ionophore and immobilized using poly(nBA) to develop an I⁻ ion sensor.

Keywords: Colorimetric; copper(II)tetraaza; DFT; iodide anion; ULBN

PENGENALAN

Sebatian ligan makrosiklik dan terbitannya merupakan sistem ligan yang bertindak sebagai hos untuk tetamu anion, molekul neutral dan kation (Singh & Kumar 2010). Ligan makrosiklik mempunyai atom penderma kumpulan amino, cas ion, nombor koordinasi dan kompleks geometri yang unik (Reddy et al. 2012). Kumpulan amino pada ligan makrosiklik tetraaza membolehkan koordinasi kepada logam peralihan seperti kuprum, nikel dan zink seterusnya membentuk kompleks empat belas gelang makrosiklik tetraaza (Hassan et al. 2014; Ismail, Yamin & Daran 2012; Ishak & Yamin 2013; Yusoff et al. 2015, 2014, 2013). Pengkompleksan ini berlaku dalam pelarut metanol atau etanol (Amaladasan & Arockiadoss 2012; Firdaus et al. 2009; Kang et al. 1995; Panchbhai et al. 2008). Selain itu, kompleks tetraaza digunakan dalam pengesanan anion disebabkan oleh molekulnya yang mempunyai cas positif (Kang, Hossain & Bowman 2006; Kennedy et al. 2011).

Mikrosfera polimer digunakan secara meluas dalam aplikasi biosensor disebabkan sifat mikrosfera yang stabil secara fizikal dan kesesuaian biologi (Yu et al. 2007). Mikrosfera polimer seperti poli(n-butyl akrilat) atau poli(nBA) juga telah digunakan sebagai matriks pemegungan ligan bis-tiourea (BT) dalam pengesanan ion Cu^{2+} secara optik dalam larutan akueus (Razak et al. 2020). Saiz yang kecil, hidrofobik, anjal dan kepolaran yang rendah membolehkan ia berfungsi sebagai bahan sokongan matrik yang baik. Penyediaan mikrosfera poli(nBA) yang mudah dan tidak memerlukan sebarang tindak balas kimia yang rumit menjadikannya pilihan yang tepat sebagai matriks pemegungan (Razak et al. 2020).

Iodin adalah antara nutrien yang penting dalam tubuh manusia. Had kepekatan iodin yang dibenarkan diambil sehari untuk kanak-kanak (1-8 tahun) adalah 90 DRI (*Dietary Reference Intakes*) manakala wanita dan lelaki adalah 120-150 DRI (Kapil 2007). Iodin digunakan dalam pembuatan pewarna, sintesis bahan kimia organik dan juga bidang perubatan (Chen et al. 2016). Iodin dikategorikan sebagai anion yang bertoksik pada kepekatan yang tinggi yang boleh menjejaskan kesihatan manusia seperti goiter, keradangan kelenjar tiroid dan kanser tiroid serta membawa kematian (Barnard et al. 2018). Iodida mempunyai ion radius yang besar, ketumpatan cas dan keupayaan ikatan hidrogen yang rendah dan menjadikan halida yang paling sukar untuk dikesan. Pembangunan sensor kimia untuk pengesanan iodida berdasarkan ikatan hidrogen telah dibangunkan dalam larutan akueus (Chen et al. 2016).

Kajian komputeran kimia digunakan untuk menyokong perolehan data uji kaji sebelum aplikasi dibangunkan. Normaya et al. (2019) telah mengkaji interaksi antara molekul kuersetin dan logam secara perolehan peta potensi elektrostatik (MEP). Hasil kajian menunjukkan serakan elektron pada kawasan serangan elektrofilik dan nukleofilik yang menjadi tapak aktif tindak balas dengan atom logam. Interaksi antara kuersetin dengan ion ferik (Fe^{3+}) dapat dilihat dengan perolehan serapan daripada uji kaji dan pengiraan DFT pada 464 nm dan 462.4 nm masing-masing menunjukkan perpindahan caj ligan kepada logam (LMCT). Selain itu perolehan orbital molekul (HOMO dan LUMO) dan jurang tenaga juga dapat menunjukkan kereaktifan sebatian terbitan dalam tindak balas. Perolehan tenaga pengikatan antara sebatian tiourea sebagai bahan ionofor dalam pengesanan ion logam merkuri adalah -5.560×10^6 kJ/mol menggunakan teori DFT dapat menyokong sensor aluminium yang dibangunkan (Ying et al. 2019).

Kompleks CuT pertama kali digunakan dalam pengesanan anion terpilih iaitu iodida (I^-), sianat (CN^-), klorida (Cl^-), bromida (Br^-), fluorida (F^-), tiosianat (SCN^-), nitrit (NO_2^-), asetat (CH_3COO^-), bikarbonat (HCO_3^-) dan tiosulfat (SO_4^{2-}) melalui kajian kolorimetri dan analisis ULBN. Kajian menggunakan sebatian makrosiklik untuk mengesan anion berat dengan lebih mudah, khusus dan pantas masih terhad. Pengiraan DFT dijalankan bagi menyokong potensi keupayaan kompleks CuT sebagai bahan pengesanan iodida serta bahan poli(nBA) sebagai pemegun kompleks CuT dalam pengesanan anion iodida juga dikaji.

BAHAN DAN KAEDAH

Bahan kimia yang digunakan adalah etilenadamina (Fluka Analytical), asetonitril (QreC), aseton (Schmidt), ammonium bromida (Schmidt), kuprum(II)klorida dihidrat (Schmidt), metanol (Schmidt), ammonium tiosianat (Sigma Aldrich), natrium bromida (Sigma Aldrich), ammonium nitrit (Schmidt), ammonium asetat (Sigma Aldrich), ammonium tiosulfat (Qrec), natrium bikarbonat (Sigma Aldrich), natrium klorida (Merck), natrium iodida (LabServ), natrium flourida (LabServ) dan natrium sianat (LabServ). Semua bahan kimia mempunyai tahap analitik dan digunakan seperti yang diperolehi tanpa penulenan. Bagi analisis ULBN, spektrofotometer UV-2600 Shimadzu digunakan.

SINTESIS DAN PENCIRIAN LIGAN TETRAAZA DAN KOMPLEKS KUPRUM(II)TETRAAZA (CuT)

Ammonium bromida (0.98 g, 10 mmol) ditindakbalaskan

dengan etilenadiamina (0.60 g, 10 mmol) dengan nisbah 1:1 dalam pelarut aseton. Campuran direfluks pada suhu 80 °C selama 2 jam. Larutan yang terhasil dituras dan dibiarkan tersejat semalaman. Pepejal yang terhasil dicuci dengan aseton untuk mendapatkan hablur tidak berwarna (Yusoff et al. 2015). Peratusan hasil ligan ialah 82% dan takat lebur adalah 119.4 - 123.3 °C (Ismail, Yamin & Daran 2012). UV: 236 nm ($\epsilon = 333 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) (C=N); IR (ATR, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 1664 (C=N), 1225 (C-N), 3459, 3400 (NH₂), 2975 (C-H); ¹H RMN (400 MHz, d₄-MEOH) δ 3.08 (NH₂), 3.70 (s, 2H, CH₂-5, CH₂-5'), 3.44 (t, J = 4 Hz, 2H, CH₂-4, CH₂-4'), 2.81 (s, 2H, CH₂-3, CH₂-3'), 2.07 (s, 3H, CH₃-2, CH₃-2'), 1.49 (s, 6H, CH₃-1, CH₃-1'); ¹³C RMN (101 MHz, DMSO) δ 175.8 (C7, C7'), 58.4 (C4, C4'), 46.9 (C6, C6'), 43.7 (C5, C5'), 42.4 (C3, C3'), 23.4 (C2, C2'), 20.5 (C1, C1').

Sebatian tetraaza bromida (47.8 mg, 0.1 mmol) dan garam kuprum, CuCl₂·2H₂O (17 mg, 0.1 mmol) dilarutkan dalam 10 mL metanol secara nisbah (1:1). Larutan dikacau selama 30 minit dan dibiarkan meruap pada suhu bilik. Selepas beberapa hari, hablur berwarna ungu terbentuk. Etanol digunakan untuk mencuci produk tindak balas (Noorhanani 2014). Peratusan hasil kompleks tetraaza ialah 67% dan takat lebur adalah antara 194.6 - 194.8 °C. UV: 512 nm (C=N); IR (ATR, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 1663 (C=N), 1065 (C-N), 3161 (NH), 2973 (C-H).

KAJIAN PENGESANAN ANION MENGGUNAKAN KOMPLEKS CUT SEBAGAI IONOFOR

Kajian pengesanan anion terpilih berasaskan kompleks CuT sebagai ionofor telah dijalankan menggunakan kaedah kolorimetri, analisis spektroskopi ULBN, analisis pentitratan ULBN dan kajian pengesanan interferen. Sistem pelarut, CH₃CN dan H₂O dengan nisbah 1:1 digunakan dalam kajian ini. Sistem pelarut, CH₃CN dan H₂O digunakan untuk meningkatkan keterlarutan logam anion. Tambahan pula, campuran CH₃CN dan H₂O memberikan perubahan warna yang paling terang dan ketara apabila kajian kolorimetrik kompleks CuT terhadap anion dilakukan. Oleh itu, sistem pelarut CH₃CN dan H₂O telah digunakan dalam kajian selanjutnya (Dessi et al. 2012).

Kajian kolorimetri merupakan suatu kaedah analisis kimia secara kualitatif yang berasas kepada tercapainya kesamaan warna antara larutan anion dan larutan kompleks CuT melalui pengesanan mata kasar. Pengikatan antara kompleks CuT dan anion terpilih diadaptasi daripada kaedah Gunnlaugsson (2005) dan dijalankan secara kaedah pentitratan ULBN untuk mengenal pasti kewujudan puncak baru dalam spektrum

ULBN. Kajian interferen pula dijalankan untuk mengenal pasti keterpilihan kompleks CuT terhadap anion iodida.

Kajian Kolorimetri secara Mata Kasar dan Kajian Saringan Anion menggunakan Kaedah Spektroskopi ULBN

Sepuluh anion terpilih, ammonium tiosianat (NH₄SCN), natrium bromida (NaBr), ammonium nitrit (NH₄NO₂), ammonium asetat (NH₄CH₃CO₂), ammonium tiosulfat [(NH₄)₂S₂O₃], natrium bikarbonat (NaHCO₃), natrium klorida (NaCl), natrium iodida (NaI), natrium flourida (NaF) dan natrium sianat (NaCN) digunakan dalam kajian ini. Larutan stok sebatian kompleks CuT dan larutan stok anion disediakan pada kepekatan 1×10^{-2} M. Sebanyak 0.3 mL daripada setiap stok larutan anion dimasukkan ke dalam botol sampel yang berbeza. Kemudian, 0.3 mL daripada stok larutan sebatian kompleks CuT dicampurkan ke dalam setiap botol sampel dan dilarutkan kepada kepekatan 1×10^{-3} M. Sebaik sahaja campuran dilakukan, perbandingan dan perubahan warna dilihat dan direkodkan. Spektra serapan kompleks CuT dengan setiap anion juga direkodkan menggunakan analisis ULBN dan serapan diukur untuk menentukan kehadiran puncak baru.

Kajian Pengikatan dengan Anion Terpilih secara Pentitratan ULBN

Sebanyak 100 μL stok larutan kompleks CuT dengan kepekatan 1×10^{-2} M dimasukkan ke dalam botol sampel diikuti dengan penambahan 10 μL anion yang dipilih daripada kajian saringan anion iaitu anion I⁻, CN⁻ dan SCN⁻. Pelarut (CH₃CN:H₂O) ditambah sehingga larutan mencapai isi padu 3 mL bagi mendapatkan kepekatan kompleks CuT sebanyak 3.3×10^{-4} M dan anion sebanyak 3.3×10^{-5} M untuk analisis pentitratan ULBN. Langkah yang sama diulangi dengan menetapkan kepekatan kompleks CuT (3.3×10^{-4} M, 100 μL) dan kepekatan anion (3.3×10^{-5} M - 1×10^{-3} M) dan dititrat secara gradual dengan peningkatan 10 μL setiap titratan. Langkah ini diteruskan dan direkodkan sehingga mencapai bacaan serapan yang seragam pada spektrum. Nilai pemalar pengikatan kompleks CuT dengan anion dihitung menggunakan persamaan *Benesi-Hildebrand* (Patil et al. 2019).

Kajian Pengesanan Interferen

Kajian pengesanan interferen dilakukan menggunakan anion I⁻, CN⁻ dan SCN⁻ yang dipilih berdasarkan perubahan warna yang berlaku antara kompleks CuT dan pelbagai anion tersebut. Dua sampel disediakan yang mempunyai

nisbah kompleks CuT kepada anion sebanyak 1:3 (100 μL larutan kompleks CuT: 100 μL larutan iodida+100 μL larutan sianat+100 μL larutan tiosianat) dan 1:1 (300 μL larutan kompleks CuT: 100 μL larutan iodida+100 μL larutan sianat+100 μL larutan tiosianat). Kedua-dua sampel disediakan pada kepekatan 1×10^{-2} M dan dilarutkan untuk mencapai kepekatan 1×10^{-3} M dengan menggunakan pelarut ($\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$) dengan nisbah 1:1. Larutan tersebut dianalisis menggunakan spektroskopi ULBN. Bacaan ULBN direkod setiap 5 minit sehingga mencapai keseimbangan.

KAJIAN KOMPUTERAN

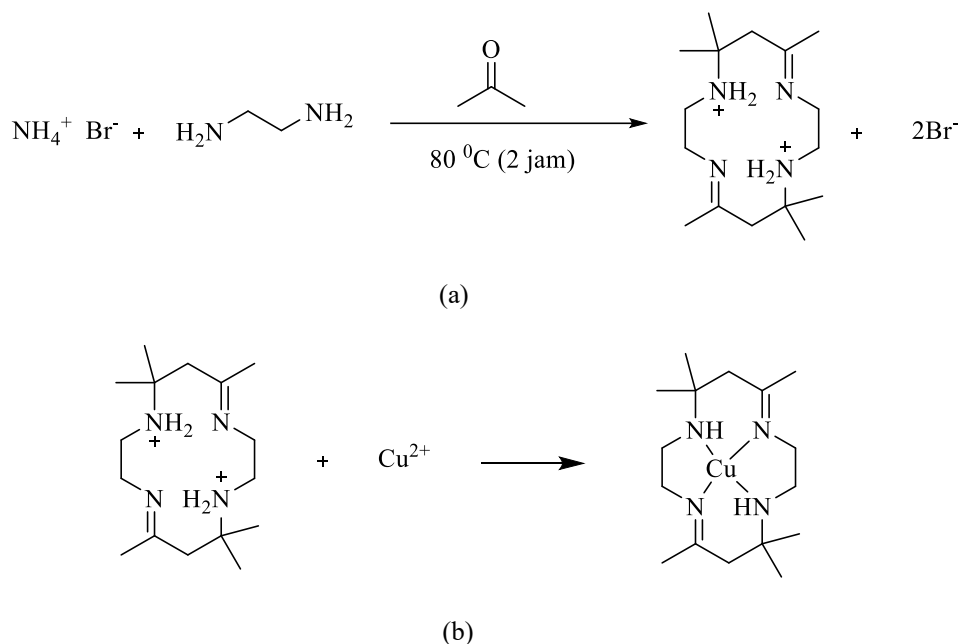
Perisian yang digunakan dalam kajian ini adalah Gaussian 16 bagi pengiraan dan Gaussview 6.0 untuk simulasi.

Pengiraan bagi pengoptimuman struktur sebatian ligan tetraaza dan poli(nBA) dijalankan menggunakan kaedah teori ketumpatan berfungsi (DFT) dengan set asas DFT/6-31G (d,p). Kaedah hibrid GEN dengan set asas LANL2DZ dan DFT/6-31G(d,p) digunakan untuk pengoptimuman kompleks CuT, kompleks CuT dengan poli(nBA) dan kompleks CuT dengan anion iodida terpegun poli(nBA) dan kompleks CuT dengan anion iodida.

HASIL DAN PERBINCANGAN

SINTESIS DAN PENCIRIAN SEBATIAN LIGAN TETRAAZA DAN KOMPLEKS KUPRUM(II)TETRAAZA CUT

Rajah 1 menunjukkan tindak balas penghasilan ligan tetraaza dan garam kompleks kuprum(II)tetraaza (CuT).



RAJAH 1. (a) Tindak balas penghasilan sebatian tetraaza; (b) Tindak balas penghasilan sebatian kompleks kuprum(II)tetraaza (CuT)

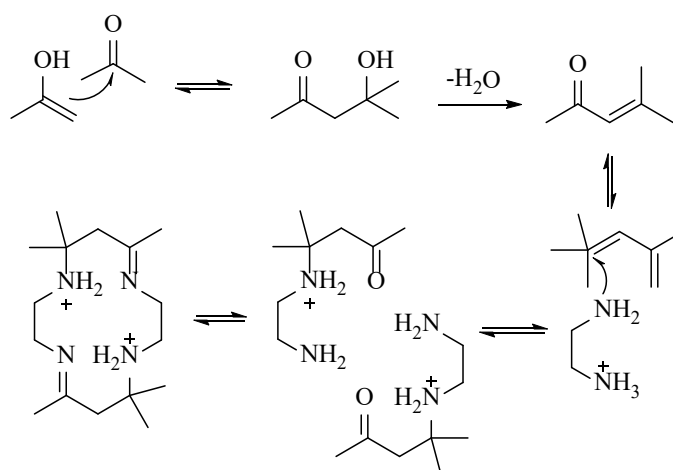
Sintesis ligan tetraaza telah berjaya dijalankan dan dibuktikan dengan kehadiran kumpulan azometin $\text{C}=\text{N}$ melalui analisis ULBN yang menunjukkan serapan peralihan elektron $\pi - \pi^*$ pada 236 nm ($\epsilon = 333 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) dan analisis inframerah menunjukkan regangan pada 1664 (Yusoff et al. 2015). Analisis

ULBN menunjukkan peralihan $d-d$ pada 512 nm dan analisis inframerah yang menunjukkan jalur regangan azometin ($\text{C}=\text{N}$) pada 1663 cm^{-1} dan imina ($\text{C}-\text{N}$) pada 1065 cm^{-1} serta regangan amina sekunder ($\text{N}-\text{H}$) pada 3161 cm^{-1} mengesahkan pembentukan kompleks CuT. Walau bagaimanapun, nilai regangan untuk kompleks

CuT adalah lebih rendah berbanding dengan nilai regangan ligan tetraaza. Pengurangan nilai regangan ini dapat dikaitkan dengan penyahprotonan amina primer yang membentuk ikatan dengan kuprum dalam pengkompleksan ligan tetraaza (Chandra, Monika & Swati 2010).

Spektrum ^1H RMN bagi ligan tetraaza menunjukkan anjakan singlet pada 1.49 ppm bagi proton kumpulan dimetil dan anjakan kimia di sekitar 2.07 ppm bagi proton metil. Proton metil lebih terahperisai daripada

proton dimetil disebabkan berikatan dengan kumpulan azometina. Anjakan yang agak lebar pada 3.44 ppm dan 3.70 ppm masing-masing merujuk kepada proton metilena yang berikatan dengan amina terproton. Data spektrum ^{13}C RMN menyokong bahawa struktur garam yang terhasil merupakan makrosiklik empat belas ahli. Anjakan kimia pada 175.8 ppm pula merujuk kepada karbon azometina, $\text{C}=\text{N}$. Mekanisme tindak balas penghasilan sebatian ligan tetraaza yang pernah dilaporkan ditunjukkan dalam Rajah 2 (Nurul Atikah 2016).



RAJAH 2. Mekanisme tindak balas penghasilan sebatian tetraaza

KAJIAN PENGESANAN ANION MENGGUNAKAN IONOFOR KOMPLEKS CUT

Kajian Kolorimetri dan Kajian Saringan Anion Terpilih menggunakan Kaedah Spektroskopi ULBN

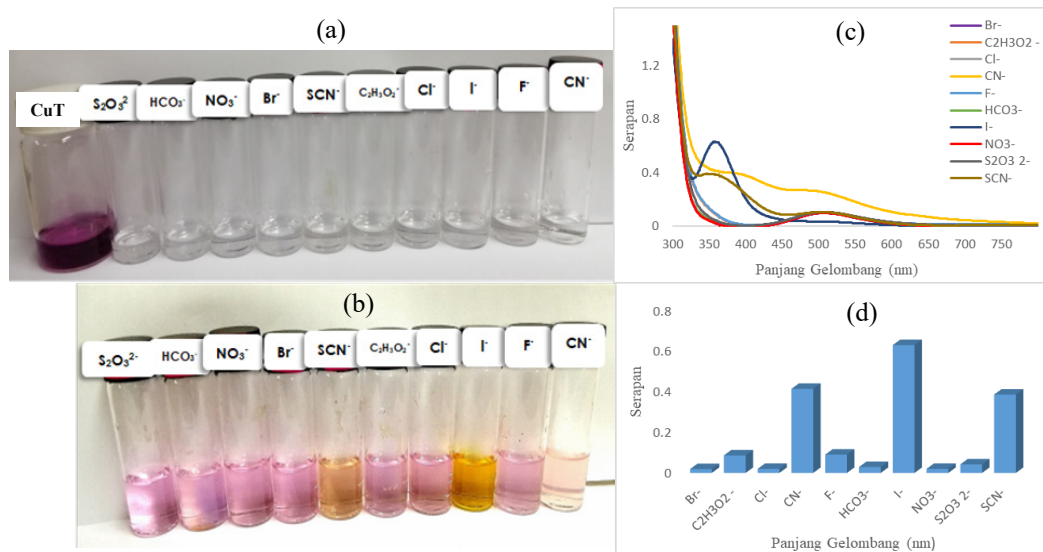
Kompleks CuT ditindakbalaskan dengan anion iodida (I^-), sianat (CN^-), klorida (Cl^-), bromida (Br^-), fluorida (F^-), tiosianat (SCN^-), nitrit (NO_2^-), asetat (CH_3COO^-), bikarbonat (HCO_3^-) dan tiosulfat (SO_3^{2-}). Perubahan warna ditunjukkan oleh kompleks CuT iaitu dari ungu ke kuning apabila dicampurkan dengan anion SCN^- dan I^- . Manakala, perubahan warna dari ungu ke merah jambu didapati berlaku apabila kompleks CuT bertindak balas dengan anion CN^- . Tiada perubahan warna ditunjukkan dengan campuran anion yang lain. Kajian ini menunjukkan terdapat interaksi kualitatif antara kompleks CuT terhadap anion I^- , CN^- dan SCN^- (Rajah 3(a)).

Seterusnya, analisis ULBN dijalankan bertujuan

untuk mengkaji kebolehan kompleks CuT berkoordinat dengan sepuluh jenis anion terpilih. Analisis ini dijalankan pada kepekatan 3.3×10^{-4} M untuk anion I^- manakala anion CN^- , Cl^- , Br^- , F^- , SCN^- , CH_3COO^- dan HCO_3^- pada kepekatan 1×10^{-3} M. Walau bagaimanapun, analisis ULBN tidak dapat dijalankan pada kepekatan 1×10^{-3} M kerana serapan berada pada luar julat bacaan. Rajah 3(c) jelas menunjukkan bahawa kompleks CuT telah berkoordinat dan membentuk ikatan dengan anion I^- , CN^- dan SCN^- . Data ini dibuktikan berdasarkan perubahan pada nilai serapan dan kewujudan puncak baru yang membuktikan peralihan cas intramolekular (ICT) dari kompleks CuT kepada I^- , CN^- dan SCN^- pada peralihan $n \rightarrow \pi^*$ dan panjang gelombang di antara 300 nm hingga 370 nm telah berlaku. Rajah 3(d) pula menunjukkan graf kuantitatif kompleks CuT berkoordinat dengan sepuluh jenis anion terpilih pada panjang gelombang 357.5 nm. Tiada perubahan puncak untuk Br^- , F^- , Cl^- , NO_3^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, HCO_3^- dan $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Selain itu, anion I^- menunjukkan nilai

serapan yang paling tinggi pada panjang gelombang 362 nm berbanding dengan anion CN^- dan SCN^- . Oleh itu, kompleks CuT mempunyai afiniti yang lebih tinggi terhadap anion I^- berbanding CN^- dan SCN^- . Menurut Pearson (1968), anion yang bersaiz atom yang besar

mempunyai kepolaran yang tinggi disebabkan kedudukan elektron yang semakin jauh dari nukleus. Atom yang lebih polar akan mempunyai kestabilan atom yang tinggi. Anion I^- mempunyai saiz monoatom yang paling besar dan keelektronegatifan yang rendah menyebabkan anion I^- mempunyai kepolaran yang tinggi.



RAJAH 3(a) Kajian kolorimetri anion I^- , CN^- , Cl^- , Br^- , F^- , SCN^- , NO_3^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, HCO_3^- dan SO_4^{2-} sebelum penambahan kompleks CuT; (b) Kajian kolorimetri anion I^- , CN^- , Cl^- , Br^- , F^- , SCN^- , NO_3^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, HCO_3^- dan SO_4^{2-} selepas penambahan kompleks CuT; (c) Spektrum ULBN kompleks CuT berkoordinat dengan sepuluh jenis anion terpilih; (d) Graf kuantitatif kompleks CuT berkoordinat dengan sepuluh jenis anion terpilih pada panjang gelombang 357.5 nm

Kajian Pengikatan Kompleks CuT dengan Anion Terpilih secara Pentitratan ULBN

Analisis pentitratan ULBN dijalankan antara ionofor CuT dengan I^- , CN^- dan SCN^- . Pemilihan tiga anion ini berdasarkan perubahan warna yang ditunjukkan melalui kaedah kolorimetri dan kewujudan puncak-puncak baru pada spektrum ULBN. Pengikatan antara kompleks CuT dengan anion dijangka mengakibatkan berlakunya peralihan hipsokromik (*blue shift*). Kehadiran puncak nilai serapan yang besar pada panjang gelombang yang tertentu berlaku disebabkan peralihan *d-d* dan juga

peralihan $\pi-\pi$. Secara teori, nilai keseimbangan antara ionofor kompleks CuT dengan anion I^- , CN^- dan SCN^- yang dicapai adalah 1:2, mengimbangi cas +2 pada logam kuprum kompleks CuT menjadikannya sebatian neutral.

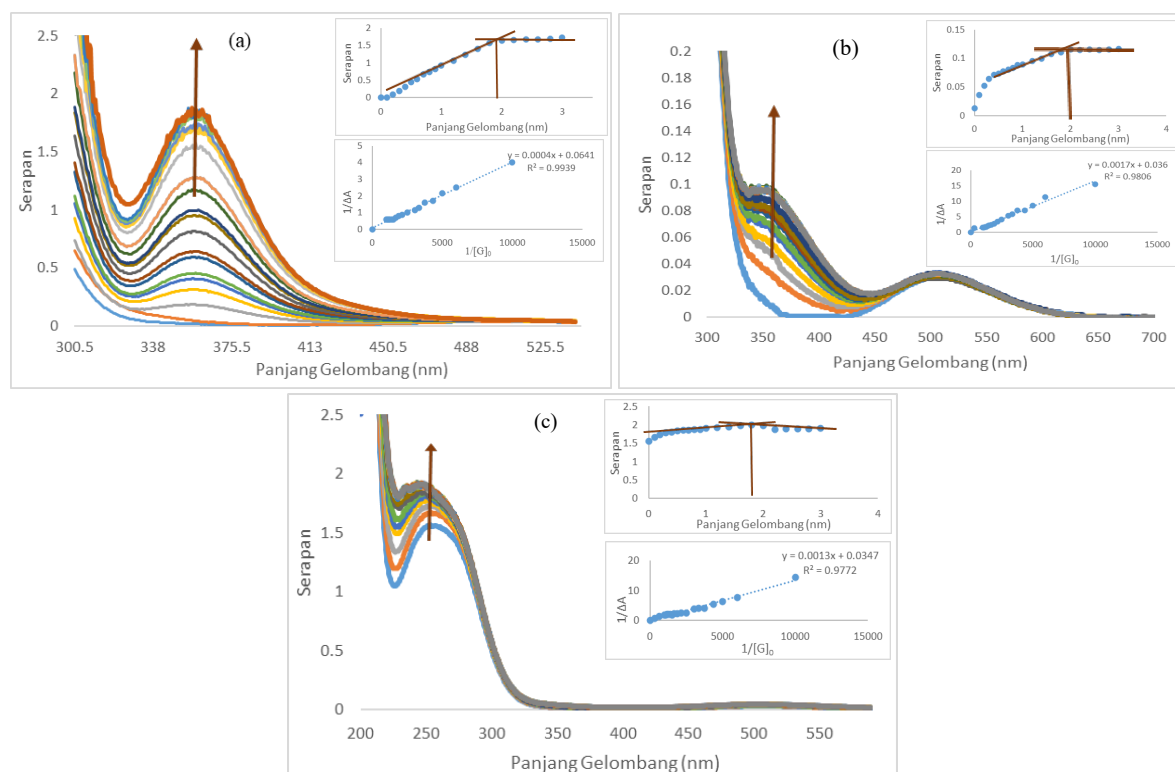
Pemalar pengikatan dihitung berdasarkan persamaan *Benesi-Hildebrand* dan didapati anion I^- mempunyai nilai pemalar pengikatan yang paling tinggi iaitu 160.7 M^{-1} berbanding dengan anion CN^- dan SCN^- masing-masing adalah 27.1 dan 21.6 M^{-1} (Jadual 1). Kaedah *Benesi-Hildebrand* digunakan untuk melihat pengikatan antara hos (ionofor CuT) dan tetamu (anion I^- , CN^- dan SCN^-) melalui serapan ULBN pada Rajah 4 (Kuntz et al. 1968).

JADUAL 1. Nilai pemalar dan sisihan piawai bagi pemalar pengikatan (K_b) kompleks CuT dengan anion

	i	ii	iii	Purata	Varians	Sisihan Piawai (Sd)
I^-	160.75/0.99	161.00/0.99	160.25/0.99	160.7	0.29	0.54
SCN^-	26.69/0.98	27.77/0.97	26.85/0.97	27.1	0.68	0.82
CN^-	22.35/0.97	21.13/0.97	21.17/0.98	21.6	0.96	0.98

Nilai serapan pada panjang gelombang 362 nm, 364 nm dan 260 nm menunjukkan peralihan cas elektron dan peralihan hipsokromik (*blue shift*) yang berlaku antara kompleks CuT masing-masing dengan anion I⁻, CN⁻ dan SCN⁻ (Rajah 4). Nilai R yang diperoleh juga

menunjukkan afiniti antara kompleks CuT dan anion. Nilai R yang lebih menghampiri +1 menunjukkan anion tersebut mempunyai afiniti yang kuat terhadap kompleks CuT dan nilai serapan akan meningkat apabila kepekatan anion meningkat.



RAJAH 4. (a) Spektrum pentitratan ULBN, graf keseimbangan dan graf nilai pemalar pengikatan kompleks CuT dengan anion I⁻; (b) Spektrum pentitratan ULBN, graf keseimbangan dan graf nilai pemalar pengikatan kompleks CuT dengan anion SCN⁻; dan (c) Spektrum pentitratan ULBN, graf keseimbangan dan graf nilai pemalar pengikatan kompleks CuT dengan anion CN⁻.

Kajian Pengesanan Interferen

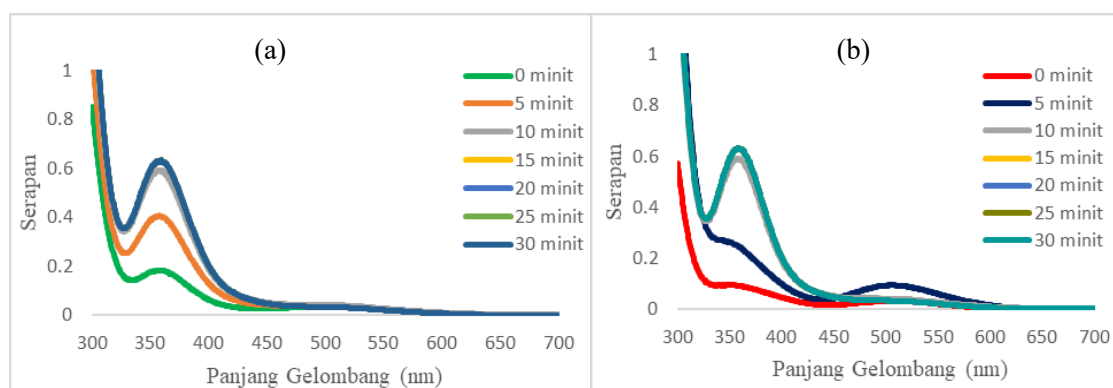
Kajian pengesanan interferen dijalankan untuk mengenal pasti keselektifan kompleks CuT terhadap anion I⁻, CN⁻ dan SCN⁻ pada nisbah (1:3) dan nisbah (1:1) seperti ditunjukkan pada Rajah 5(a) dan 5(b).

Rajah 5(a) dan 5(b) menunjukkan puncak anion iodida telah mendominasi pembentukan ikatan dengan kompleks CuT berbanding dengan CN⁻ dan SCN⁻ dalam jangka masa 30 minit. Data ini bersesuaian dengan nilai pemalar pengikatan yang paling tinggi ditunjukkan oleh anion I⁻ berbanding dengan anion CN⁻ dan SCN⁻ yang membuktikan pembentukan ikatan yang kuat antara

kompleks CuT dengan anion I⁻. Ini jelas menunjukkan kompleks CuT mempunyai nilai keselektifan yang tinggi terhadap anion I⁻ berbanding CN⁻ dan SCN⁻.

KAJIAN KOMPUTERAN DFT

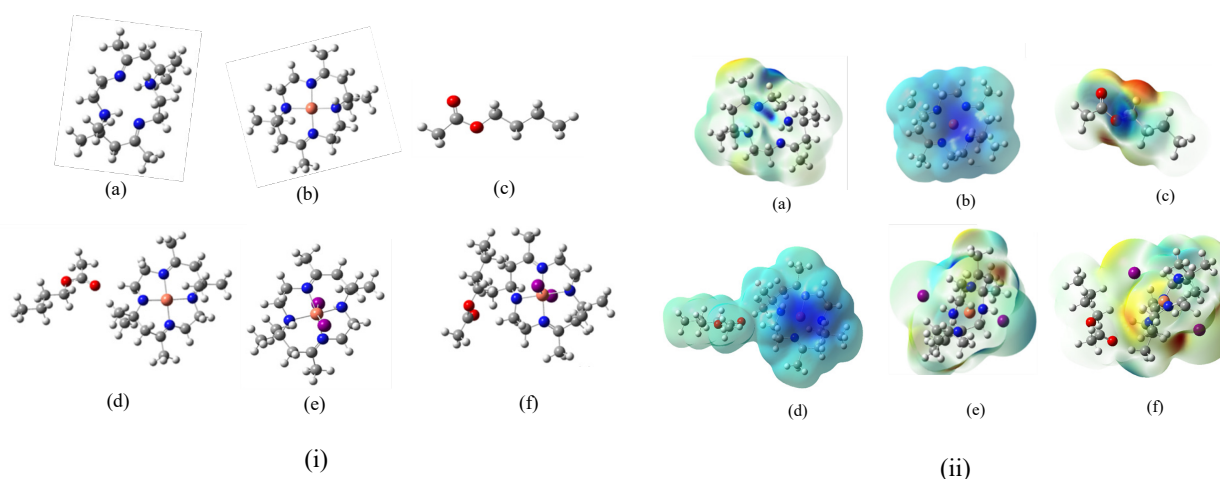
Kajian pengikatan antara kompleks CuT dengan anion menunjukkan kompleks CuT berpotensi untuk dibangunkan sebagai sensor anion I⁻. Kajian komputeran DFT dijalankan bagi menyokong data keupayaan pengikatan antara kompleks CuT dengan anion I⁻. Kajian DFT juga dijalankan ke atas bahan poli(nBA) bagi mengkaji potensinya sebagai bahan pemegungan kompleks CuT dalam fabrikasi sensor I⁻.



RAJAH 5. (a) Spektrum ULBN antara kompleks CuT dan tiga anion (I^- , SCN^- , CN^-) pada nisbah (1:3); (b) Spektrum ULBN antara kompleks CuT dan tiga anion (I^- , SCN^- , CN^-) pada nisbah (1:1)

Pengiraan DFT dijalankan terhadap struktur ligan tetraaza (a), kompleks CuT (b), bahan pemegun poli(nBA) (c), kompleks CuT terpegun poli(nBA) (d), kompleks CuT dengan anion iodida (e) dan kompleks CuT terpegun poli(nBA) dengan anion I^- (f). Pengoptimuman struktur (a) – (f) dijalankan bersama fungsi kepolaran memberikan struktur dalam Rajah 6(i). Pengiraan DFT dijalankan dalam fasa gas walaupun kajian terdahulu menunjukkan pengiraan dalam fasa larutan memberikan nilai interaksi dan simulasi yang lebih menghampiri uji

kaji (Normaya et al. 2019), tetapi ia melibatkan masa pengkomputeran yang lebih lama dan memerlukan sumber pengkomputeran yang berkapasiti tinggi. Perolehan nilai tenaga pengoptimuman bagi (a) – (f) ditunjukkan pada Jadual 2 dan menunjukkan struktur poli(nBA) (c) dan ligan tetraaza (a) memberikan nilai yang lebih rendah berbanding struktur (b), (d) dan (e). Ini disebabkan nilai atom yang kecil dan berkurangan mempengaruhi pengiraan dalam pengoptimuman struktur (Matta 2010).



RAJAH 6. (i) Struktur sebatian (a) – (f) yang telah dioptimumkan; dan (ii) Peta Potensi Elektrostatik (MEP) struktur sebatian (a) – (f)

JADUAL 2. Nilai tenaga (eV) dan momen dwikutub (D) struktur sebatian (a) – (f)

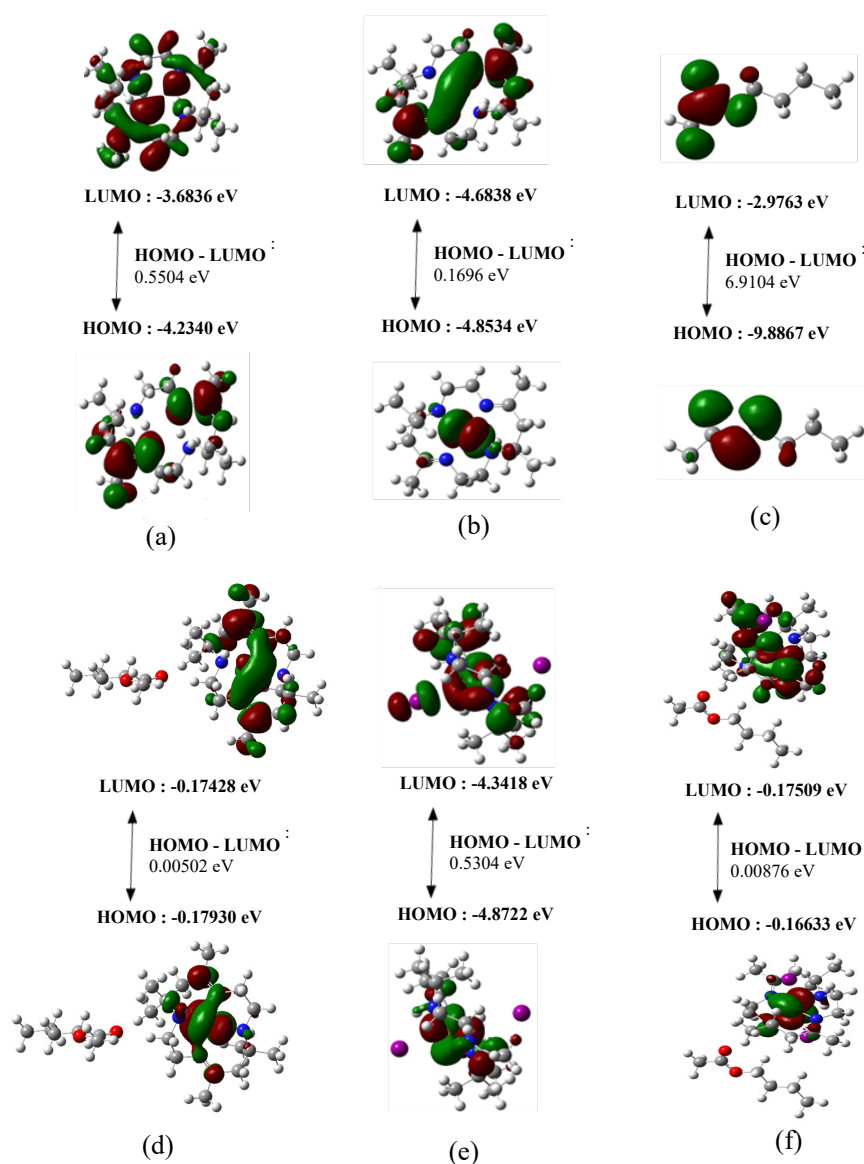
	Tenaga (eV)	Momen dwikutub (D)
Makrosiklik tetraaza (a)	-848.726741	0.451772
Kompleks CuT (b)	-1043.684981	0.518114
Poli(nBA) (c)	-386.351383	2.029848
Kompleks CuT dengan poli(nBA) (d)	-1429.424031	1.795986
Kompleks CuT dengan anion iodida (e)	-1567.056909	3.065719
Kompleks CuT terpegun poli(nBA) dan anion iodida (f)	-1613.424673	14.312980

Perolehan orbital molekul (MO) melalui Peta Potensi Elektrostatik (MEP) menunjukkan serakan ketumpatan elektron pada struktur sebatian (a) – (f) (Rajah 6 (ii)). Kajian MEP dapat menentukan tapak aktif bagi pembentukan kompleks antara ligan tetraaza dengan logam kuprum, pengikatan kompleks CuT dengan anion I⁻ dan potensi poli(nBA) sebagai bahan pemegun kompleks CuT. Seterusnya, kajian awal bagi menentukan kereaktifan sesuatu sebatian juga dapat dilihat melalui nilai tenaga yang diperolehi daripada HOMO, LUMO dan jurang tenaga (Rajah 7). Kajian MEP struktur ligan tetraaza (a) pada Rajah 6(ii) menunjukkan serakan elektron pada kumpulan azometina, CH₃-C=N yang mempunyai ketumpatan elektron yang tinggi dan selari dengan perolehan imej HOMO pada Rajah 7(a) dengan nilai 4.2340 eV. Ini disebabkan kehadiran elektron berpasangan pada atom N bersebelahan yang menjadikannya sebagai tapak aktif pengkompleksan dengan logam kuprum.

Perolehan struktur kompleks CuT pada Rajah 6(ii)(b) adalah neutral dan dapat dilihat melalui kajian MEP serta disokong dengan jurang tenaga yang lebih rendah (0.1696 eV) berbanding dengan sebelum pengkompleksan (0.5504 eV) yang menunjukkan kestabilan yang lebih tinggi. Serakan ketumpatan elektron pada HOMO dan LUMO untuk sebatian (b) adalah pada logam kuprum(II) dan tapak aktif yang dicadangkan pada sebatian (a). Serakan ketumpatan elektron bagi struktur poli(nBA) yang ditunjukkan melalui Rajah 6(ii) (c) dapat dilihat pada kumpulan berfungsi ester, CH₂ – O

– C=O. Ini adalah kesan daripada kehadiran atom O yang mempunyai elektron berpasangan dan keelektronegatifan yang tinggi seterusnya dicadangkan sebagai tapak aktif struktur sebatian poli-nBA yang dapat memegunkan kompleks CuT melalui ikatan hidrogen (Fakhar et al. 2018). Perolehan jurang tenaga yang lebih rendah untuk kompleks CuT dengan anion I⁻ terpegun poli(nBA) dengan anion I⁻ (f) iaitu 0.00876 eV berbanding dengan kompleks CuT dengan anion I⁻ (e) iaitu tanpa bahan pemegun (0.5304 eV) (d). Nilai jurang tenaga yang lebih rendah apabila kompleks CuT dipegunkan dengan poli(nBA) menunjukkan kestabilan interaksi yang lebih tinggi bahan ionofor dalam pengesanan ion logam sasaran (Abbasi & Khataee 2019).

Nilai keupayaan sebatian kompleks CuT berikatan dengan anion I⁻ (e) dan sebatian kompleks CuT terpegun poli(nBA) berikatan dengan anion I⁻ (f) diperolehi daripada pengiraan pengoptimuman seperti ditunjukkan pada persamaan (1). Perolehan nilai tenaga pengoptimuman dengan penambahan nilai *Basis Set Superposition Error* (BSSE) adalah perlu bagi menghilangkan kesan tenaga tiruan yang disebabkan oleh BSSE (Kobko & Dannenberg 2001). Tenaga interaksi yang telah dibetulkan diperolehi menggunakan persamaan (2). Perolehan tenaga pengikatan ($E_{\text{Pengikatan}}$) bagi kompleks CuT terpegun poli(nBA) dan anion I⁻ (f) adalah lebih rendah (-349.1934 eV) berbanding kompleks CuT dengan anion I⁻ (e) (-302.8074 eV) serta menunjukkan ikatan yang lebih stabil dan kuat apabila kompleks CuT terpegun poli(nBA) (Rajah 6(i) dan Jadual 3).



RAJAH 7. Diagram tenaga struktur sebatian (a) – (f) yang telah dioptimumkan

$$E_{\text{Pengikatan}}(\text{Tidak dibetulkan}) = E_{\text{Kompleks}} - (E_{\text{Ligan}} + E_{\text{Anion}}) \quad (1)$$

$$E_{\text{Pengikatan}}(\text{Dibetulkan}) = E_{\text{Pengikatan}}(\text{Tidak dibetulkan}) + E_{\text{BSSE}} \quad (2)$$

Ini menunjukkan dengan menggunakan bahan pemegun poli(nBA), sensor yang akan dibangunkan

adalah lebih stabil seterusnya dapat menyumbang kepada kadar pengesanan yang pantas dan jangka hayat yang lebih lama. Perolehan data ini boleh digunakan sebagai kajian awal dalam pembangunan sensor I⁻ dengan menjadikan poli(nBA) sebagai bahan pemegun pada masa akan datang.

JADUAL 3. Tenaga pengikatan sebatian d – f

	$E_{\text{kompleks}} \text{ (eV)}$	$E_{\text{ligan tetraaza}} \text{ (eV)}$	$E_{\text{Anion}} \text{ (eV)}$	$E_{\text{BSSE}} \text{ (eV)}$	$E_{\text{pengikatan (dibetulkan)}} \text{ (eV)}$
(d)	-1429.424031	-1043.684981	-197.271218	0.355736	-188.112375
(e)	-1567.056909	-1043.684981	-220.218703	0.345726	-302.807499
(f)	-1613.424673	-1043.684981	-220.218703	0.3275725	-349.19344165

KESIMPULAN

Sebatian kompleks CuT menunjukkan potensi yang baik sebagai bahan ionofor dalam pengesanan anion I⁻. Kajian pengikatan melalui analisis ULBN menunjukkan ionofor kompleks CuT adalah selektif terhadap anion I⁻ berbanding ion interferen iaitu anion CN⁻ dan SCN⁻. Pengiraan DFT menyokong potensi kompleks CuT sebagai bahan ionofor serta penggunaan poli(nBA) sebagai bahan penyokong kompleks CuT dalam fabrikasi sensor I⁻. Hasil penyelidikan ini adalah penting dalam menyediakan kajian awal mengenai keaifan ikatan dan keselektifan antara kompleks CuT dengan anion I⁻ bagi pembangunan kimosensor anion I⁻ serta potensi bahan poli(nBA) sebagai bahan pemegangan ionofor kompleks CuT.

PENGHARGAAN

Penulis ingin merakamkan penghargaan kepada Fakulti Sains dan Teknologi dan Pusat Penyelidikan dan Pengurusan Instrumentasi (i-CRIM), UKM dan Kementerian Pengajian Tinggi Malaysia kerana membantu menyediakan fasiliti dan instrumen untuk projek ini di bawah Skim Geran Penyelidikan Fundamental (FRGS/1/2022/STG04/UKM/02/4). Penulis juga ingin merakamkan penghargaan kepada Pusat Teknologi Maklumat dan Komunikasi (CICT), UTM kerana membantu menyediakan fasiliti komputer berprestasi tinggi (HPC) yang dapat mengurangkan masa pengiraan perisian Gaussian di bawah geran Fundamental Research Grant Scheme (FRGS, Vot R.J130000.7854.5F471).

RUJUKAN

- Abbasi, A. & Khataee, A. 2019. Band gap tunability and structural stability of metal/nonmetal codoped group-IV tin nanotubes: Effect of spin-orbit coupling. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* 114: 113644.
- Amaladasan, M. & Arockiadoss, P. V. 2012. Synthesis and characterisation of 18-membered tetraaza macrocyclic ligand and its complexes of Mn(II), Co(II), Ni(II), and Cu(II). *Synthesis* 4(3): 1114-1118.
- Barnard, B., Bode-Aluko, C. Perea, O., Fatoba, O., Luckay, R. & Petrik, L.F. 2018. *The Synthesis of Highly Selective Immobilized Ligands for Extraction of Toxic Metals Ions from Wastewater*. The Water Research Commission WRC Report No. 2391/1/18.
- Chandra, S., Monika, T. & Swati, A. 2010. Synthesis and characterization of a tetraaza macrocyclic ligand and its cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes. *Journal of The Serbian Chemical Society* 75(7): 935-941.
- Chen, J., Lin, Q., Li, W.-T., Zhang, Y.-M. & Wei, T.-B. 2016. A highly selective colorimetric chemosensor for detection of iodide ions in aqueous solution. *RSC Advances* 89(6): 86627-86631.
- Dessi, A.M., Andreae, M., Mullen, D.G., Holl, M.M.B. & Baker, J.R. 2012. Acetonitrile shortage: Use of isopropanol as an alternative elution system for ultra/high performance liquid chromatography. *National Library of Medicine* 3(1): 56-58.
- Fakhar, I., Hussien, N.J., Sapari, S. & Bloh, A.H. 2018. Synthesis, X-Ray diffraction, theoretical and anti-bacterial studies of bis-thiourea secondary amine. *Journal of Molecular Structure* 1159: 96-102.
- Firdaus, F., Fatma, K., Azam, M., Khan, S.N., Khan, A.U. & Shakir, M. 2009. Template synthesis and physico-chemical characterization of 14-membered tetraimine macrocyclic complexes, [MLX(2)] [M=Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II)]. DNA binding study on [CoLCl(2)] complex. *Journal of American Chemical Society* 138(41): 13597-13603.
- Gunnlaugsson, T., Kruger, P.E., Jensen, P., Tierney, J., Ali, H. & Hussey, G.M. 2005. Colorimetric "naked eye" sensing of anions in aqueous solution. *The Journal of Organic Chemistry* 70(26): 10875-10878.
- Hassan, N.H., Ali, N.M., Yamin, B.M., Karim, N.H.A. & Ghani, N.A.A. 2014. Sintesis dan pencirian kompleks diperklorat 5,5,7,12,12,14-heksametil-1,4,8,11-tetraazasiklotetradeka-7,14-dienium kuprum(II). *Malaysian Journal of Analytical Sciences* 18(3): 562-571.
- Ishak, N.I.M. & Yamin, B.M. 2013. Complexation of 5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeka-7,14-diene dithiocyanate with nickel(II)acetate. *AIP Conference Proceedings*. pp. 918-925.
- Ismail, W., Yamin, B.M. & Daran, J.C. 2012. 5,5,7,12,14,14-Hexamethyl-1,8-diaza-4,11-diazo-niacyclo-tetra-deca-4,11-diene dichloride trihydrate. *Acta Cryst. E* 68(5): o1476-o1477.
- Kang, S.G., Kim, M.S., Choi, J.S. & Cho, M.H. 1995. Synthesis, characterisation, and properties of new fully N-alkylated 14-membered tetraaza macrocycles and their copper (II) complexes. *Polyhedron* 14(6): 781-786.
- Kang, S.O., Hossain, M.A. & Bowman, J.K. 2006. Influence of dimensionality and charge on anion binding in amide-based macrocyclic receptors. *Coordination Chemistry Reviews* 250(23-24): 3038-3052.
- Kapil, U. 2007. Health consequences of iodine deficiency. *Sultan Qaboos University Medical Journal* 7(3): 267-272.
- Kennedy, A.R., Lutta, S.T., Morrison, C.A., Okoth, M.O. & Orang'o, D.M. 2011. 5,7,7,12,14,14-Hexamethyl-4,8-diaza-1,11-diazoniocyclotetradeca-4,11-diene diiodide dihydrate. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 67(3): 0682-0683.
- Kobko, N. & Dannenberg, J.J. 2001. Effect of basis set superposition error (BSSE) upon *ab initio* calculations of organic transition states. *Journal of Physical Chemistry A* 105(10): 1944-1950.

- Kuntz, I.D., Gasparro, F.P., Johnston, M.D. & Taylor, R.P. 1968. Molecular interactions and the Benesi-Hildebrand equation. *Journal of American Chemical Society* 90(18): 4778-4781.
- Matta, C.F. 2010. How dependent are molecular and atomic properties on the electronic structure method? Comparison of Hartree-Fock, DFT, and MP2 on a biologically relevant set of molecules. *Journal of Computational Chemistry* 31(6): 1297-1311.
- Noorhanani Mohd Ali. 2014. Pengkompleksan garam Curtis perklorat dengan kuprum dalam akueus dan cecair ionik. Tesis Sarjana, Universiti Kebangsaan Malaysia, Malaysia (Tidak diterbitkan).
- Normaya, E., Fazli, M., Norazmi Ahmad, M. & Ku Bulat, K.H. 2019. COSMO-RS and DFT studies on development and optimization of quercetin as a chemosensor for Fe³⁺ recognition in aqueous medium. *Journal of Molecular Structure* 1184: 538-545.
- Nurul Atikah binti Safiin. 2016. Pengkompleksan garam 5,5,7,12,12,14-heksametil-1,4,8,11-tetraazasiklotetradeka-7,14-dienium dibromida dengan logam lantanida. Tesis Sarjana, Universiti Kebangsaan Malaysia (Tidak diterbitkan).
- Panchbhai, M.A., Paliwal, L. & Bhave, N. 2008. Synthesis and characterisation of complex compounds of tetra-aza macrocyclic ligand. *Journal of Chemistry* 5(S1): 1048-1054.
- Pearson, R.G. 1968. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. *Journal of Chemical Education* 45(9): 581.
- Patil, D.Y., Patil, A.A., Khadke, N.B. & Borhade, A.V. 2019. Highly selective and sensitive colorimetric probe for Al³⁺ and Fe³⁺ metal ions based on 2- Aminoquinolin-3-yl phenyl hydrazone schiff base. *Inorganica Chimica Acta* 492: 167-176.
- Razak, N.H.A., Tan, L.L., Hasbullah, S.A. & Heng, L.Y. 2020. Reflectance chemosensor based on bis-thiourea derivative as ionophore for copper(II) ion detection. *Microchemical Journal* 153: 104460.
- Reddy, P.M., Rohini, R., Krishna, E.R., Hu, A. & Ravinder, V. 2012. Synthesis, spectral and antibacterial studies of copper(II) tetraaza macrocyclic complexes. *International Journal of Molecular Sciences* 13(4): 4982-4992.
- Singh, D. & Kumar, K. 2010. Macrocyclic complexes: Synthesis and characterization. *Journal of Serbian Chemical Society* 75(4): 475-482. <https://doi.org/10.2298/JSC091021028S>
- Ying, K.S., Awang Ngah, F.A., Sapari, S., Heng, L.Y. & Hasbullah, S.A. 2019. Complexation study of bis-thiourea compound with aluminium ion as ionophore for development of potentiometric ion sensor. *Sains Malaysiana* 48(12): 2649-2661.
- Yu, H., Peng, J., Zhai, M., Li, J., Wei, G. & Qiao, J. 2007. Synthesis and characterization of poly (*n*-butyl acrylate)-poly (methyl methacrylate) latex interpenetrating polymer networks by radiation-induced seeded emulsion polymerization. *Radiation Physics and Chemistry* 76(11-12): 1746-1750.
- Yusoff, S., Huddin, A., Yusoff, L., Yamin, B., Nazlina, I.N. & Leng, O. 2015. Synthesis, characterization, and antibacterial activity of Cu(II), Ni(II), and Zn(II) complexes of 14-membered macrocyclic tetraaza ligand. *Oriental Journal of Chemistry* 31(3): 1751-1758.
- Yusoff, S.F.M., Ismail, W., Yarmo, A., Ibrahim, N. & Yamin, B.M. 2014. Protonated 14-membered 5, 5, 7, 12, 12, 14-hexamethyl-1, 4, 8, 11 tetrazacyclotetradeca-7, 14-diene salts, and their biological activity. *International Journal on Advanced Science, Engineering, and Information Technology* 3(2): 142-144.
- Yusoff, L.M., Yusoff, S.F.M., Ismail, W. & Yamin, B.M. 2013. Synthesis and characterization of Ni(II) complex with 5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11 tetraazacyclotetradeca-7,14-dienium bromide. *AIP Conference Proceedings*. 1614: 358. <https://doi.org/10.1063/1.4895222>

*Pengarang untuk surat-menyurat; email: aishah80@ukm.edu.my