

***k*_{binding} PENGIKATAN SENYAWA KEMOSENSOR TURUNAN
BENZIMIDAZOL PADA PEMBENTUKAN KOMPLEKS SENSOR-CN⁻****R. Rahmawati*, Syarifa Wahidah Al-Idrus, dan Baiq Fara Dwirani Sofia***Study Program of Chemistry, Department of Education of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Mataram, Jalan Majapahit 62, Mataram, Indonesia***e-mail: rahmawati_kimia@unram.ac.id***ABSTRAK**

Tiga senyawa kemosensor untuk mendeteksi anion sianida telah disintesis. Senyawa-senyawa ini merupakan turunan dari senyawa benzimidazol (S1) dengan substituen berbeda yang terikat langsung pada posisi 2 dari sistem cincin benzena. Substituen gugus Nitro memberikan struktur senyawa **S2**, gugus Azo memberikan struktur senyawa **S5**, dan gugus Azo-Nitro memberikan struktur senyawa **S6**. Rekognisi terhadap ion CN⁻ dilakukan dengan melarutkan garam sianida dalam akuades (konsentrasi 1×10^{-7} M dan konsentrasi hingga 8 ekivalen) dan meneteskan 50 μ L ke dalam larutan Sensor/DMSO. Penentuan *k*_{binding} dihitung berdasarkan hasil analisis intensitas spektra instrumen UV-vis dan spectrometer berupa kurva Benesi-Hilderbrand dari larutan kompleks sensor-anion. Pengikatan yang paling bagus terhadap ion sianida adalah pada kompleks S2- CN⁻: 2.6×10^6 M⁻¹.

Keyword: *k*_{binding}, Kemosensor, Komplek sensor-CN⁻.

ABSTRACT

Three chemosensor compounds for detecting cyanide anions have been synthesized. These compounds are derivatives of the benzimidazole compound (S1) with different substituents bonded directly to position 2 of the benzene ring system. The substituent of the Nitro group gives the structure of the S2 compound, the Azo group gives the structure of the S5 compound, and the Azo-Nitro group gives the structure of the S6 compound. Recognition of the CN⁻ ion was carried out by dissolving the cyanide salt in distilled water (concentration 1×10^{-7} M and concentration up to 8 equivalents) and dropping 50 L into the Sensor/DMSO solution. The determination of binding was calculated based on the results of the analysis of the intensity of the UV-vis instrument and the spectrometer in the form of the Benesi-Hilderbrand curve of the sensor-anion complex solution. The best binding to the cyanide ion is in the S2-CN⁻ complex: 2.6×10^6 M⁻¹.

Keywords: *k*_{binding}, Chemosensor, Sensor-CN⁻ complex.

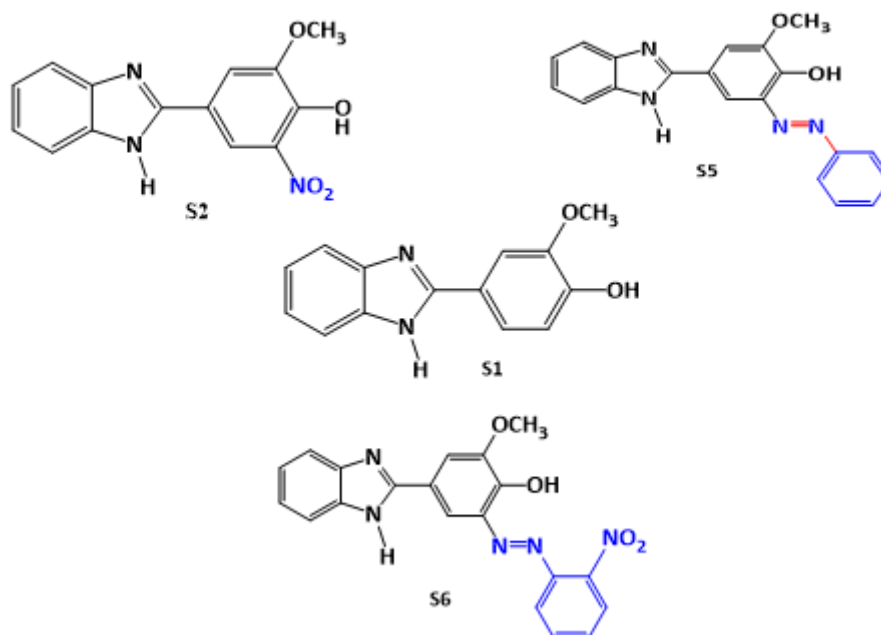
PENDAHULUAN

Anion sianida (CN⁻) dikenal sebagai anion yang sangat beracun dan secara langsung dapat menyebabkan kematian manusia dalam beberapa menit (Bao and Zhou, 2010). Penyelidikan tentang sintesis reseptor anion yang mampu mengikat dan merekognisi anion telah banyak berkembang dan menarik perhatian dari ahli kimia karena peran kunci yang dimainkan oleh anion selama proses kimia, biologis, dan lingkungan (Hu, dkk., 2014).

Rekognisi molekuler adalah dasar untuk sebagian besar fungsi biologis, mengingat tingkat kontrol yang tinggi atas sistem biologis di alam. Rekognisi Anion dapat terjadi dengan adanya pembentukan ikatan H atau dengan deprotonasi proton pada reseptor-anion dalam pelarut organik (Udayakumari, dkk., 2014). Reseptor jenis kolorimetri dan rasiometrik menjadi sangat menarik karena sifat analisisnya yang sederhana, sensitivitas dan selektivitasnya yang tinggi. Rekognisi kolorimetri memiliki kelebihan karena aplikasinya praktis dan cepat memberikan informasi kualitatif tentang analit tanpa instrumen mahal (Jin, dkk., 2012).

Benzimidazole dan turunannya telah dipelajari untuk rekognisi anion yang dapat memberikan respon berupa perubahan warna atau penningkatan fluoresensi. Substituen yang berbeda pada benzimidazol dapat memberikan pengaruh meningkatnya delokalisasi elektron intramolekul, dan meningkatkan kemampuan merekognidisi analit target melalui sensitivitas fluoresensi yang lebih besar (Batista, dkk., 2012).

Pada penelitian sebelumnya, kami telah mensintesis senyawa kemosensor golongan benzimidazol (**S1**) untuk mendeteksi ion CN^- dengan nilai pengikatan, k_{binding} , lebih bagus dari senyawa sensor lain yang serupa. Penelitian selanjutnya mensintesis tiga senyawa kemosensor turunan dari **S1** dengan memasukkan tiga substituent berbeda yang terikat langsung pada cincin utama, yakni gugus nitro (**S2**), gugus azo (**S5**), dan gugus azo-nitro (**S6**) (Gambar 1).



Gambar 1. Struktur senyawa kemosensor benzimidazol yang disintesis dan turunannya (warna biru adalah gugus fungsi yang ditambahkan).

METODE

Penentuan tetapan pengikatan (k_{binding}) menggunakan metode titrasi ion CN^- pada beberapa variasi konsentrasi, pengukuran kuantitas dan kualitas pengikatan menggunakan instrument spektrometri UV-Vis dan flourometri.

Larutan ion CN^- untuk titrasi S1 dibuat dengan konsentrasi : 1×10^{-7} M (ek. 1), 1×10^{-6} M (ek. 2), 2×10^{-6} M (ek. 3), 4×10^{-6} M (ek. 4), 8×10^{-6} M (ek. 5), 1×10^{-5} M (ek. 6), 4×10^{-5} M (ek. 7), dan 8×10^{-5} M (ek. 8). Larutan ion titrasi untuk titrasi sensor S2, S5, dan S6 CN^- dibuat dengan konsentrasi 5×10^{-7} M (ek. 1), 5×10^{-6} M (ek. 2), 2×10^{-5} M (ek. 3), 4×10^{-5} M (ek. 4), 5×10^{-5} M (ek. 5), 1.5×10^{-4} M (ek. 6), 3×10^{-4} M (ek 7), dan 5×10^{-4} M (ek. 8).

Konsentrasi larutan sensor yang digunakan dibuat berdasarkan hasil pengujian awal, yakni konsentrasi sensor yang menunjukkan absorbansi optimal pada pengukuran UV-Vis, menggunakan DMSO sebagai pelarut senyawa kemosensor, yaitu: **S1** 1×10^{-7} M, **S2** 1×10^{-7} M, **S5** 5×10^{-7} M, dan **S6** 1×10^{-8} M.

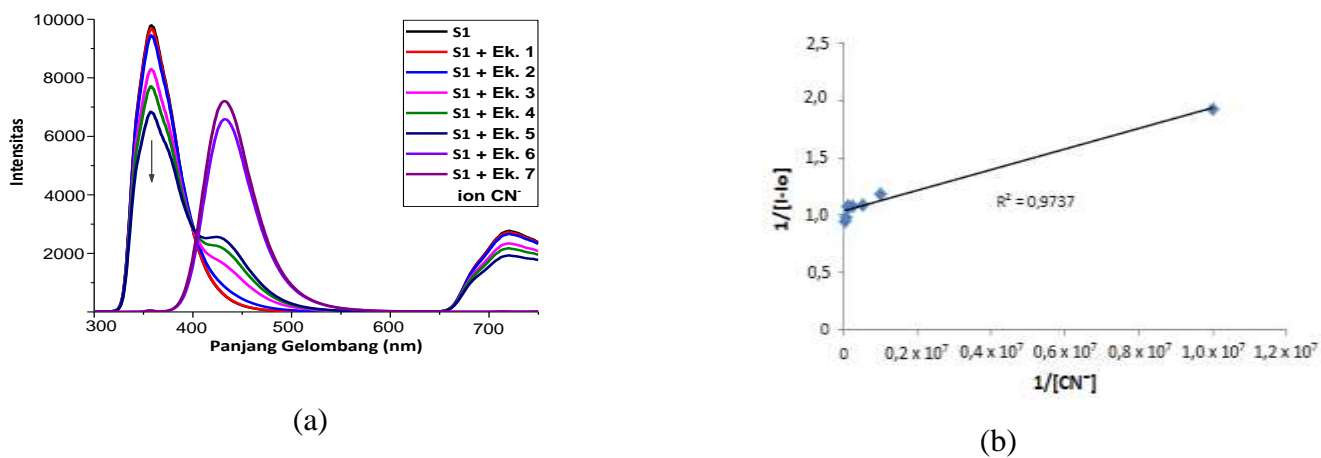
Titrasi ion CN^- . Sebanyak 3 mL dari masing-masing konsentrasi sensor dimasukkan ke dalam 9 deret vial untuk perlakuan titrasi : blangko, ek. 1, ek. 2, ek. 3, ek. 4, ek. 5, ek. 6, ek. 7, dan ek. 8. Vial yang berisi sensor blangko tidak dititrasi dengan larutan ion. Delapan vial berisi larutan dari tiap-tiap sensor diisi dengan 50 μL larutan masing-masing ion ek. 1-8, lalu vial digoyang-goyangkan agar larutan homogen. Kemudian diukur absorbansinya dengan UV-Vis pada λ 250-800 nm. Data dari absorbansi yang diperoleh dibuat kurva Benesi-Hilderbrand, dan kurva Job's plot nya, kemudian dihitung nilai k_{binding} .

PEMBAHASAN

Gugus fluorofor yang ditambahkan pada sensor S1 menghasilkan 3 senyawa sensor turunannya, dimaksudkan untuk meningkatkan delokalissi electron sehingga dapat meningkatkan keasaman gugus OH sensor sehingga mudah terprotonasi (Singh, 2018).

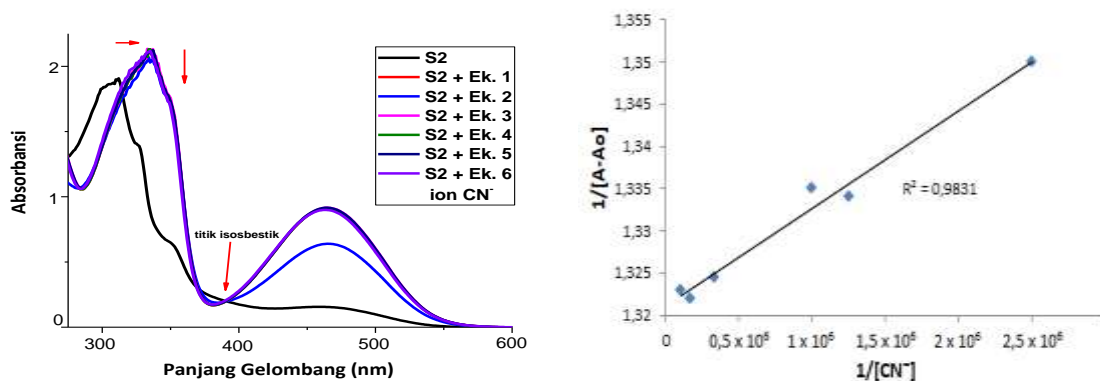
Senyawa kemosensor **S1** yang telah disintesis pada penelitian sebelumnya memberikan respon dalam bentuk floresensi terhadap keberadaan anion CN (Rahmawati, dkk., 2017). Intensitas emisi mengalami pergeseran λ terjadi pada konsentrasi S1 1×10^{-7} M dan anion CN 1×10^{-5} M yang menunjukkan telah terjadinya pengikatan (bonding) antara sensor dengan anion dalam hubungan *host-guest* (Shao, dkk., 2009). Analisis interaksi pengikatan **S1** dengan anion CN dalam kompleks **S1-CN** menghasilkan nilai k_{binding} sebesar

$2.5(\pm 0.62) \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ berdasarkan perhitungan dari data titrasi floresensi dan pembacaan kurva Benesi-Hildebrand (Qin dkk, 2015) (Gambar 2).



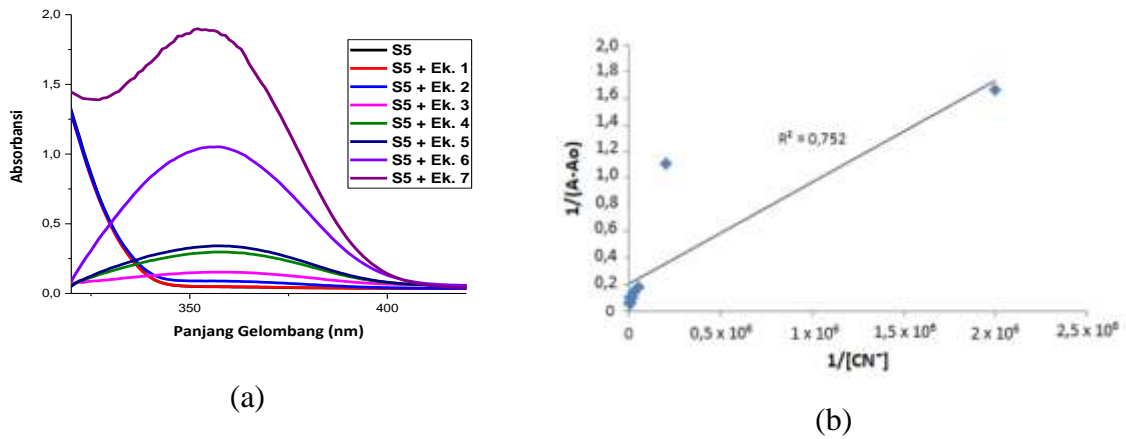
Gambar 2. (a) spektra titrasi UV-vis dan (b) kurva Benesi-Hildebrand kompleks **S1-CN⁻**

Penambahan gugus nitro pada cincin benzena sensor **S1** yang menghasilkan Sensor **S2** menyebabkan perubahan respon sensor terhadap anion CN. Sensor **S2** tidak mengalami floresensi melainkan memberikan perubahan warna pada larutannya, *amber* cerah menjadi *amber* pekat, hal ini ditandai dengan intensitas absorbansi yang terus meningkat pada λ 310 nm (Rahmawati, 2018). Pengikatan (bonding) antara **S2** dengan anion CN terindikasi terjadi pada saat terbentuk titik isosbestik di λ 410 nm pada kurva hasil titrasi UV-vis. Analisis kuantitatif pengikatan pada kompleks S2-CN menggunakan kurva Benesi-Hildebrand hasil perhitungan titrasi UV-Vis (Gambar 3) memberikan nilai k_{binding} untuk interaksi *host-guest* sebesar $2.6 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$. Nilai k_{binding} **S2** (yang mengandung gugus nitro) ini meningkat jika dibandingkan dengan nilai k_{binding} dari **S1**. Hal ini juga dibuktikan dengan perubahan respon terhadap keberadaan anion CN, yang semula hanya berfloresensi menjadi berwarna (kolori) pada **S2**.



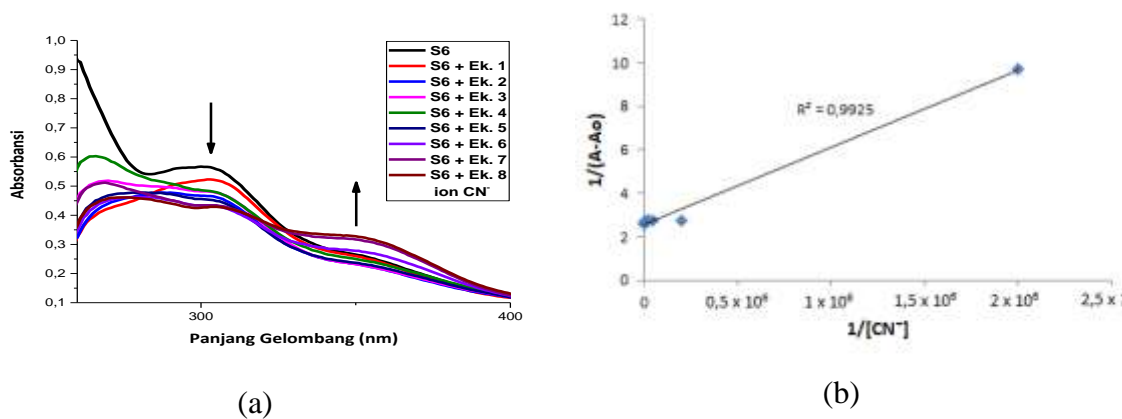
(a) (b)
Gambar 3. (a) spektra titrasi UV-vis dan (b) kurva Benesi-Hildebrand kompleks **S2-CN⁻**

Pada kemosensor **S5**, modifikasi yang dilakukan adalah memasukkan gugus azo pada cincin benzena dari sensor **S1**. Respon **S5** dengan masuknya gugus azo memperlihatkan adanya perubahan warna larutan menjadi *soft pink* dan adanya respon fluoresen (sistem ‘*off-on*’) pada pengamatan di bawah lampu UV λ 366. Pada pengukuran UV-Vis kompleks **S5-CN⁻** mengabsorpsi pada λ 360 nm. Analisis kuantitatif interaksi kompleks **S5-CN⁻** dilakukan dengan menghitung k_{ass} berdasarkan data titrasi UV-Vis kurva Benesi-Hildebrand (Qin dkk, 2015) pada Gambar 4. Diperoleh nilai $k_{binding}$ sebesar $2 \times 10^3 M^{-1}$.



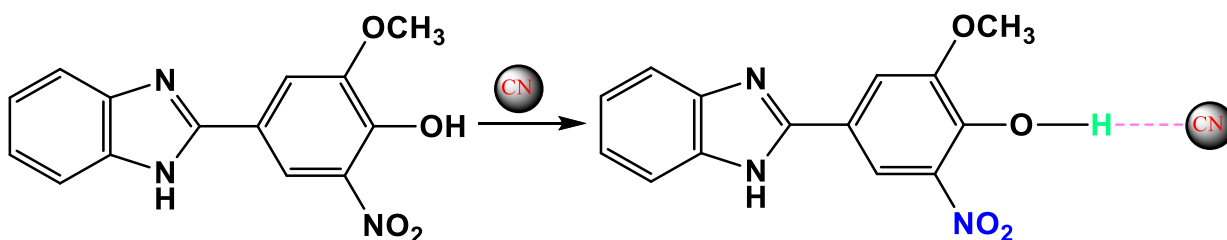
Gambar 4. (a) spektra titrasi UV-vis dan (b) kurva Benesi-Hildebrand kompleks **S5-CN⁻**.

Pada Sensor **S6**, masuknya gugus azo-nitro ke cincin benzena dari sensor **S1** ternyata tidak meningkatkan nilai $k_{binding}$. Analisis kuantitatif kompleks **S6-CN⁻** berdasarkan data titrasi UV-Vis dan kurva Benesi-Hildebrand pada (Gambar IV.91) memberikan nilai $k_{binding}$ sebesar $1.25 \times 10^4 M^{-1}$.



Gambar 5. (a) spectra titrasi UV-vis dan (b) kurva Benesi-Hildebrand kompleks **S6-CN⁻**

Membandingkan kekuatan pengikatan terhadap ion CN^- , k_{binding} , 3 turunan dari sensor **S1** dibandingkan dengan sensor **S1** sendiri maka pengikatan yang paling besar adalah pengikatan oleh **S2** dengan nilai $k_{\text{binding}} 2.6 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ (Gambar 6). Gugus florofor yang langsung terikat pada cincin benzene dari sensor **S2** adalah gugus penarik elektron NO_2 , menghasilkan proses ICT dari donor ke aseptor diikuti dengan eksitasi elektron, mengakibatkan peningkatan delokalisasi elektron. Prosedurnya adalah, proton dari gugus OH menginduksi muatan (-) pada atom O, ini menghasilkan peningkatan transisi ICT gugus NO_2 dan menjadikan sensor mengalami kolori (Pangannaya dan Trivedi, 2017). Hadirnya gugus NO_2 juga dapat meningkatkan keasaman proton gugus OH sehingga mudah terprotonasi pada saat berinteraksi dengan anion (Singh, 2018). Penambahan gugus NO_2 juga menambah keasaman gugus OH (sisi ikat) akibat meningkatnya delokalisasi elektron pada sistem dan hal ini meningkatkan kekuatan pengikatan sensor **S2** ke ion CN^- sehingga menaikkan nilai k_{binding} .



Gambar 6. Model pengikatan CN^- oleh **S2** pada pembentukan kompleks *host-guest*.

KESIMPULAN

Pengikatan senyawa kemosensor terhadap ion CN^- dengan nilai k_{binding} paling besar adalah pada pengikatan oleh senyawa **S2** dengan nilai $k_{\text{binding}} 2.6 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada bapak Bambang Purwono atas diskusi yang terbentuk sehingga materi kemosensor ini dapat dituliskan dalam paper.

DAFTAR PUSTAKA

- Bao, S., and Zhou, Y., 2010, Synthesis and Recognition Properties of a Class of Simple Colorimetric anion Chemosensors Containing OH and CONH Groups, *Sensors and Actuators B*, 147, 434-441.
- Batista, R.M.F., Ferreira, R.C.M., Raposo, M.M.M., and Costa, S.P.G., 2012, Novel Optical Chemosensors for Anions and Cations Based on an Amino Acid Core Functionalized with Benzimidazoles, *Tetrahedron*, 88, 7322-7330.

- Hu, B., Lu, P., and Wang, Y., 2014, A Highly Selective And Real-Time Ratiometric Fluorescent Chemosensor For Fluoride Anion Detection Under Either Neutral Or Basic Condition, *Sens. Actuators B*, **195**, 320-323.
- Jin, R., Sun, W., and Tang, S., 2012, A Novel Semisynthetic Anion Receptor: Synthesis and Ion Recognition of (1-H-pyrrol-2-yl)-4-oxo-perezone *Intl. J. Mol. Sci.*, **13**, 10986-10999.
- Pangannaya, S., dan Trivedi, D. R., 2017, Electrooptical Characteristics And Anion Binding Behavior Of Organic Receptors: Effect Of Substitution On Colorimetric Response, *Sens. And Actuators B*, 247,673-680.
- Qin, J., dan Yang, Z., 2015, Selective Fluorescent Sensor for Al³⁺ Using a Novel Quinoline Derivative in Aqueous Solution, *Synthetic Metals*, 209, 570-576.
- Rahmawati, R., Purwono, B., and Matsjeh, S., 2017, Novel 4-(1*H*-Benzimidazol-2-yl)-2-methoxy-phenol Derived Fluorescent Sensor for Determination of CN⁻ Ion, *Asian J. Chem.*, **29**, 9, 1959-1962.
- Rahmawati, R., Purwono, B., dan Matsjeh, S., 2018, A Naked-Eye Colorimetric Receptor For Anions Based On Nitro Group Featuring With Benzimidazole Unit. *Asian Journal Of Chemistry*, 30, 9, 1933-1936.
- Shao, J., Lin, H., dan Lin, H., 2009, A Novel Chromo and Fluorogenic Dual Responding H₂PO₄⁻ Receptor Bsed on An Azo Derivative, *Dyes and Pigments*, 80, 259-263.
- Singh, A., Sahoo, S. K., dan Trivedi, D. R., 2018, Colorimetric Anion Sensors Based on Positional Effect of Nitro Group for Recognition of Biologically Relevant Anions in Organic Aqueous Medium, Insight Real-Life Application and DFT Studies, *Spectrochim. Acta A*, 188, 596-610.
- Udhayakumari, D., Velmethi, S., Chen, W-C., dan Wu, S-P., 2014, A Dual-mode Chemosensor: Highly Selective Colorimetri Fluorescent Probe for Cu²⁺ dan F⁻ Ions, *Sens. Actuators B*, 375-381.