

Sintesis dan Pencirian Kompleks Fenolbenzimidazol dan Kajian Interaksi terhadap CT-DNA

(Synthesis and Characterization of Phenolbenzimidazole Complexes and Interaction Studies with CT-DNA)

NOR FALAHIAH ISMAIL, NUR AQILAH ZAHIRAH NORAZMI & NURUL HUDA ABD KARIM*

*Department of Chemical Sciences, Faculty of Science and Technology, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM
Bangi, Selangor Darul Ehsan, Malaysia*

Diserahkan: 30 Mac 2022/Diterima: 12 Julai 2022

ABSTRAK

Kompleks fenolbenzimidazol berjaya disintesis dan dicirikan menggunakan spektroskopi resonans magnet nukleus (RMN), spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR), penentuan julat takat lebur, analisis ultralembayung-boleh nampak (UL-BN), analisis unsur (CHNS), kerentanan magnet dan Kristalografi Sinar-X. Mod pengikatan interaksi antara kompleks fenolbenzimidazol dengan DNA timus anak lembu (CT-DNA) dikaji dengan kaedah pentitratan DNA menggunakan serapan elektronik UL-BN dan kajian nisbah kepekatan DNA menggunakan analisis pendarfluor. Berdasarkan spektrum UL-BN, anjakan hipokromism dan batokromism diperhatikan apabila kompleks fenolbenzimidazol dititratkan dengan CT-DNA dan menunjukkan pembentukan kompleks baru. Kompleks fenolbenzimidazol berinteraksi dengan CT-DNA secara pengikatan interkalasi dengan pemalar pengikatan, K_b $(1.68 \pm 1.4) \times 10^5 - (1.02 \pm 0.1) \times 10^7 \text{ M}^{-1}$. Kajian pendarfluor dijalankan untuk memerhati sifat optik kompleks fenolbenzimidazol terhadap CT-DNA. Keputusan kajian ini sangat bernilai dan berpotensi dalam menjadikan kompleks fenolbenzimidazol sebagai prob DNA sensor optik.

Kata kunci: DNA timus; interkalasi; kompleks fenolbenzimidazol

ABSTRACT

Phenolbenzimidazole complexes were successfully synthesized, and characterizations were carried out using Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR), Infrared Spectroscopy (FTIR), melting point range determination, ultraviolet-visible (UV-Vis) analysis, elemental analysis CHNS, magnetic susceptibility and X-ray crystallography. The binding modes of interaction between phenolbenzimidazole complexes and calf thymus (CT-DNA) were determined by UV-Vis titration and fluorescence using distinct ratios. Based on UV-Vis spectra, hypochromism and bathochromism (red-shift) were observed upon titration of the complexes with CT-DNA which suggested formation of new complexes. Phenolbenzimidazole complexes interact with CT-DNA by intercalation binding mode with the binding constant, K_b $(1.68 \pm 1.4) \times 10^5 - (1.02 \pm 0.1) \times 10^7 \text{ M}^{-1}$. Fluorescence study was performed to observe the optical properties of phenolbenzimidazole complexes against CT-DNA. These findings will be valuable for the potential use of phenolbenzimidazole complex as a probe in optical sensor DNA.

Keywords: Intercalation; phenolbenzimidazole complexes; thymus DNA

PENGENALAN

Benzimidazol mempunyai struktur yang sama dengan bes purina dan pelbagai sebatian semula jadi seperti vitamin B12 dan terbitannya (Singla, Luxami & Paul 2014). Benzimidazol dan terbitannya adalah kelas penting dari sebatian aromatik heterosiklik dengan

aktiviti biologi yang luas seperti antikanser, antimikrob, antivirus dan antiradang (Azwan et al. 2021; Paul, Bindal & Luxami 2013; Wu et al. 2011). Benzimidazol boleh membentuk kompleks yang stabil dengan logam yang berbeza (Cu^{II} , Zn^{II} , Ni^{II} , Pt^{II}) kerana sifat spektra, magnetik dan strukturnya yang menarik di samping mempunyai

aplikasi terapeutik seperti agen antikanser, antioksidan dan perencat enzim (Faheem et al. 2020; Kumaravel & Raman 2017; Sahki et al. 2017; Saral et al. 2016; Veerasamy et al. 2021).

Kajian terhadap interaksi kompleks logam peralihan dengan asid nukleik banyak diteroka kerana aplikasinya dalam pembangunan reagen baru untuk bioteknologi, perubatan dan penderiaan. Keupayaan ligan benzimidazol dan logam untuk mengikat dengan DNA juga telah dilaporkan. Sebagai contoh, Mann et al. (2001) mencadangkan kompleks logam benzimidazol kerana ia merupakan agen antikanser kemoterapeutik melalui pengikatan interaksi DNA secara interkalasi. Kajian pengikatan DNA diperhatikan dengan perubahan sifat optik (penyerapan dan pendarfluor) apabila bertambahnya DNA anak lembu (DNA dupleks). Wu et al. (2011) melaporkan bes ligan bis-benzimidazol dan kompleks Cu^{II} menunjukkan ikatan DNA secara interkalasi. Penstabilan kompleks Cu^{II} yang tinggi adalah disebabkan oleh susunan satah dan kehadiran logam di pusat. Selain itu, terbitan benzimidazol-bes Schiff dengan logam yang berbeza (Cu^{II} , Zn^{II} , Ni^{II} , Pd^{II}) telah dilaporkan oleh Mahmood et al. (2019) bagi aplikasi antibakteria dan baru-baru ini Khalid et al. (2020) melaporkan pengkelatan logam bagi agen antibakteria dan antikulat. Interaksi kompleks DNA telah dikaji menggunakan spektroskopi titratan UL-BN dan penyahaslian DNA terma.

Kompleks logam peralihan mendapat perhatian ramai penyelidik sebagai penunjuk penghibridan DNA kerana ia mempunyai kebolehan yang tinggi untuk berinteraksi dengan bebenang ganda dua DNA (dsDNA) secara ikatan bukan kovalen melalui tiga cara pengikatan iaitu interkalasi, perikatan alur dan perikatan elektrostatik luar (Aida Mastura & Nurul Huda 2014; Eda Yuhana et al. 2018; Mohd Sukri, Lee & Abd Karim 2017; Norhidayah et al. 2016). Kajian interaksi antara kompleks logam dengan pengikatan DNA menarik untuk dikaji disebabkan oleh struktur geometri, keadaan pengoksidaan dan nombor koordinasi yang pelbagai (Topala et al. 2014; Ying et al. 2019).

Oleh itu, kumpulan penyelidikan Nurul Huda telah melaporkan biosensor DNA menggunakan kompleks logam salfen sebagai penunjuk penghibridan DNA (Aida Mastura & Nurul Huda 2014; Arola-Arnal et al. 2008; Campbell et al. 2012; Eda Yuhana et al. 2018; Mohd Sukri, Lee & Abd Karim 2017; Norhidayah et al. 2016; Roshatiara et al. 2017). Menurut kajian Mohd Sukri, Lee dan Abd Karim (2017), kompleks logam salfen bes Schiff menunjukkan sifat pengikatan DNA yang kuat disebabkan oleh kehadiran empat kumpulan

penderma iaitu dua atom nitrogen dan dua atom oksigen pada ligan aromatik yang mengkoordinat dengan logam pusat, sekali gus dapat meningkatkan kestabilan struktur dan satah molekul (Norhidayah et al. 2016). Logam pusat memainkan peranan yang penting dalam menyelaraskan ligan kepada konformasi yang optimum untuk berinteraksi dengan DNA (contoh: geometri satah segi-empat dan segi-empat piramid).

Menurut Aida Mastura dan Nurul Huda (2014), interaksi molekul dengan DNA dikaji secara meluas melalui pelbagai teknik dan paling kerap digunakan adalah spektroskopi serapan elektronik. Teknik ini merupakan kaedah yang berkesan bagi menjalankan kajian pengikatan DNA dengan kompleks logam. Sebatiannya yang menunjukkan pemalar pengikatan yang tinggi membuktikan potensi yang baik untuk dijadikan sebagai sensor optik DNA.

Buat masa sekarang, tiada kaedah yang dilaporkan mengenai potensi kompleks logam fenolbenzimidazol sebagai prob DNA pendarfluor. Dalam kajian ini, kompleks logam Cu^{II} , Zn^{II} dan Ni^{II} fenolbenzimidazol telah disintesis dan dicirikan. Sifat biofizikal kompleks fenolbenzimidazol dengan CT-DNA dicirikan. Tujuan kajian adalah untuk meneroka sifat optik kompleks terhadap pengikatan DNA. Kompleks logam fenolbenzimidazol dijangkakan mempunyai potensi untuk mengikat dengan CT-DNA dengan kuat disebabkan oleh kehadiran logam peralihan yang memberikan struktur geometri optimum bagi membolehkan interaksi pertindihan π - π bes DNA dengan kumpulan aromatik ligan melalui interkalasi (Liu & Sadler 2011). Perubahan sifat optik kompleks terhadap DNA boleh menjadi penemuan penting dalam membangunkan biosensor optik DNA kerana aplikasi prob DNA sensor masih belum pernah dilaporkan. Tambahan pula, penemuan ini menunjukkan potensi pengesanan yang mudah, murah, cepat dan kuantitatif gen khusus dalam bidang klinikal, veterinar, alam sekitar dan industri makanan.

BAHAN DAN KAEDAH

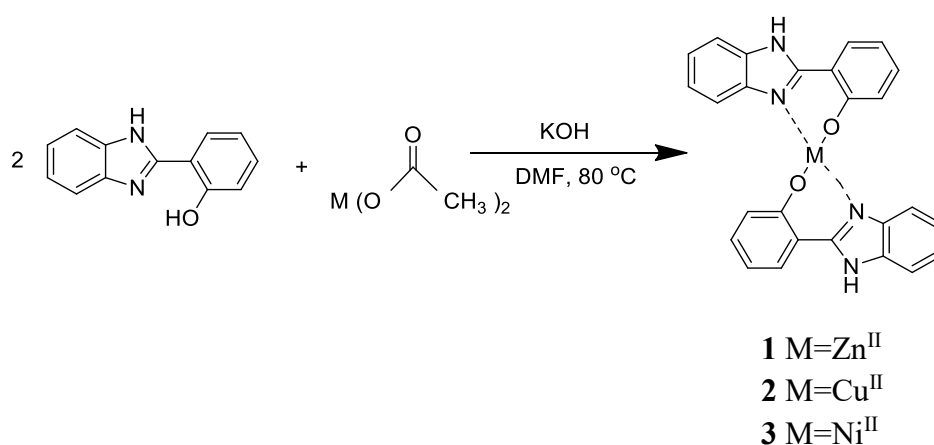
BAHAN KIMIA

Ligan 2-(2-hidroksifenil)-1H-benzimidazol diperoleh daripada Sigma Aldrich. Bahan kimia lain dan pelarut yang digunakan dalam mensintesis kompleks diperoleh daripada Sigma-Aldrich, Acros Organic, Merck dan R&M Chemicals tanpa sebarang penulenan. Spektrum Resonans Magnet Nukleus direkodkan menggunakan spektrometer Bruker AVANCE III (400 MHz) dalam

pelarut DMSO- d_6 [δ ^1H (DMSO) = 2.5 ppm and δ ^{13}C (DMSO) = 39 ppm]. Selain itu, spektrum inframerah diperoleh daripada julat 650-4000 cm^{-1} menggunakan spektrometer Perkin Elmer, analisis unsur ditentukan menggunakan penganalisis Thermo Scientific FlashSmart CHNS/O, julat takat lebur diperoleh daripada instrumen Buchi M-560, nilai kerentanan magnet diukur menggunakan penimbang Sherwood Scientific dan struktur kristal diperoleh daripada difraktometer sinar-X Bruker D8 Quest. Spektrum serapan direkodkan menggunakan spektrofotometer ultralembayung-boleh nampak Shimadzu UV-1800 dan spektrum pancaran pendarfluor direkodkan daripada Agilent Technologies pada panjang gelombang 200-800 nm.

SINTESIS KOMPLEKS FENOLBENZIMIDAZOL 1, 2 DAN 3

Kompleks fenolbenzimidazol (**1-3**) telah disintesis seperti dalam Skema 1 berdasarkan kajian yang pernah dilaporkan oleh Xu et al. (2008) dengan sedikit pengubahsuaian. Ligan 2-(2-hidroksifenil)-1H-benzimidazol (Sigma Aldrich) dalam pelarut DMF ditindak balas dengan logam(II) garam asetat iaitu zink/kuprum/nikel. Tindak balas dikacau dengan pemanasan 80 °C selama 2-8 jam dengan kehadiran larutan KOH yang bertindak sebagai bes. Campuran tindak balas tersebut disejukkan pada suhu bilik dan mendakan **1-3** yang terhasil dituras, kemudian dibilas dengan air ternyahion, etanol dan dietil eter.



SKEMA 1. Tindak balas pembentukan kompleks fenolbenzimidazol **1-3**

Kompleks 1: Logam(II) garam zink asetat (0.055 g, 0.25 mmol) ditindak balas dengan ligan (0.105 g, 0.50 mmol) dengan nisbah 1:2 dalam DMF (10 mL), kemudian 0.1 M larutan KOH (0.168 g dalam 30 mL air ternyahion) dimasukkan ke dalam campuran tindak balas dan dipanaskan selama 8 jam. Campuran tersebut dituras bagi mendapatkan hasil kompleks **1**. Pepejal putih, hablur tunggal diperoleh daripada penghabluran semula kompleks **1** dalam DMSO. Hasil: 0.1268 g (82%); Julat takat lebur: °C 373-374; ^1H RMN (400 MHz, DMSO- d_6): δ_{H} 13.40 (s, 2H, -NH), 8.01 (d, $^3J_{\text{HH}}=7.3$ Hz, 2H, H_4 , Ar-H), 7.60 (d, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, 2H, H_8 , Ar-H), 7.26 (dt, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=10.6$ Hz, 4H, H_2 , H_5 , Ar-H), 7.08 (m, 4H, H_6 , H_7 , Ar-H), 6.81 (d, $^3J_{\text{HH}}=8.3$ Hz, 2H, H_1 , Ar-H), 6.69 (t, $^3J_{\text{HH}}=7.3$ Hz, 2H, H_3 , Ar-H) ppm; ^{13}C RMN (400 MHz, DMSO- d_6) δ 111.9, 112.3, 114.5, 115.8, 123.5, 123.9, 124.2, 128.5, 132.8, 133.3, 139.7, 154.2, 168.5 ppm;

FT-IR: 3171-2873 cm^{-1} ν (N-H), 2760 cm^{-1} ν (regangan C-H), 1606 cm^{-1} ν (C=N), 1534 cm^{-1} ν (C=C), 1244 cm^{-1} ν (C-O), 1145 cm^{-1} ν (C-N), 741 cm^{-1} δ (bengkokan C-H); analisis unsur yang dihitung (%) untuk $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$. H_2O : C 62.23, H 4.02, N 11.16; diperoleh C 62.60, H 4.41, N 10.07. UL-BN dalam DMSO: λ_{max} (dalam nm) (ϵ_{max} dalam $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 294 (22633), 320 (33467), 334 (33067), 370 (2500). μ_{eff} (BM): diamagnetik.

Kompleks 2: Kompleks ini disediakan seperti prosedur yang dijelaskan pada kompleks **1**. Jumlah yang digunakan ialah: Logam(II) garam kuprum asetat (0.050 g, 0.25 mmol), ligan (0.105 g, 0.50 mmol) dan 0.1 M larutan KOH. Larutan dipanaskan selama 4.5 jam. Hasil: Pepejal coklat, 0.1040 g (96%); Julat takat lebur: °C 388.3-391.1; FT-IR: 3300-2916 cm^{-1} ν (N-H), 2760 cm^{-1} ν (regangan C-H), 1600 cm^{-1} ν (C=N), 1507 cm^{-1} ν (C=C), 1245 cm^{-1} ν (C-O), 1145 cm^{-1} ν (C-N), 742 cm^{-1}

δ (bengkokan C-H); analisis unsur yang dikira (%) untuk $C_{26}H_{18}N_4O_2Cu$: C 64.79, H 3.76, N 11.62; diperoleh C 64.29, H 3.83, N 11.31. UL-BN dalam DMSO: λ_{max} (dalam nm) (ϵ_{max} dalam $M^{-1} cm^{-1}$): 294 (33967), 320 (28233), 334 (30400), 370 (19267), 642 (65.4). μ_{eff} (BM): 2.17.

Kompleks 3: Penyediaan kompleks 3 juga adalah sama seperti prosedur kompleks 1. Jumlah yang digunakan ialah: Logam(II) garam nikel asetat (0.062 g, 0.25 mmol), ligan (0.105 g, 0.50 mmol) dan 0.1 M larutan KOH. Larutan tindak balas dipanaskan selama 2 jam. Hasil: Pepejal hijau kekuningan 0.1563 g (66%); Julat takat lebur: $^{\circ}C$ 383-384; FT-IR: 3100-2866 cm^{-1} ν (N-H), 2767 cm^{-1} ν (regangan C-H), 1606 cm^{-1} ν (C=N), 1408 cm^{-1} ν (C=C) 1252 cm^{-1} ν (C-O), 1240 cm^{-1} ν (C-N), 728 cm^{-1} δ (bengkokan C-H); analisis unsur yang dihitung (%) untuk $C_{26}H_{18}N_4O_2Ni.H_2O$: C 63.07, H 4.07, N 11.31; diperoleh C 63.31, H 3.71, N 11.49. UL-BN dalam DMSO: λ_{max} (dalam nm) (ϵ_{max} dalam $M^{-1} cm^{-1}$): 294 (30367), 320 (34267), 334 (33667), 376 (11100), 510 (15.2). μ_{eff} (BM): 2.87.

KAJIAN BIOFIZIKAL KOMPLEKS FENOLBENZIMIDAZOL-CTDNA

Kajian serapan elektronik

Larutan stok CT-DNA disediakan dengan melarutkan DNA dalam larutan penimbal 10 mM Tris-HCl/100 mM KCl pada pH 7.4. Kepekatan DNA ditentukan daripada keamatan serapan pada 260 nm menggunakan nilai pekali penyerapan molar 6600 $M^{-1} cm^{-1}$ (Ting et al. 2015). Nilai penyerapan UV pada 260 dan 280 nm, A_{260}/A_{280} ialah 1.9 dan DNA ini adalah tulen serta bebas protein (Baskaran et al. 2015).

Kajian titratan serapan kompleks fenolbenzimidazol (**1-3**) dalam larutan penimbal Tris-HCl/KCl dijalankan menggunakan kepekatan kompleks yang malar (30 μM) dengan penambahan kepekatan DNA sedikit demi sedikit sehingga larutan tersebut tepu (*plateau*). Spektum kompleks direkodkan dengan setiap penambahan DNA. Kuvet berukuran 1 cm digunakan dalam kajian interaksi ini. Nilai pemalar pengikatan (K_b) ditentukan daripada nisbah kecerunan kepada pintasan-y (Al-Zaqri et al. 2020) bagi plot salingan $[DNA] / \Delta\epsilon_{ap}$ melawan $[DNA]$ berdasarkan persamaan (1):

$$\frac{[DNA]}{\Delta\epsilon_{ap}} = \frac{[DNA]}{\Delta\epsilon} + \frac{1}{\Delta\epsilon \times K_b} \quad (1)$$

dengan $[DNA]$ adalah kepekatan DNA dalam M (nukleotida), pekali kepupusan molar ketara, $\Delta\epsilon_{ap} =$

$|\epsilon_A - \epsilon_F|$, $\epsilon_A = A_{dilihat/[kompleks]}$, $\Delta\epsilon = |\epsilon_A - \epsilon_F|$. ϵ_F dan ϵ_B masing-masing mewakili pekali molar kepupusan bagi kompleks bebas dan DNA yang mengikat dengan DNA. Berdasarkan (1), setiap set data diplot dengan $[DNA] / (\Delta\epsilon_{ap})$ melawan $[DNA]$ dan graf salingan ini masing-masing memberikan kecerunan dan pintasan-y iaitu $1/(\Delta\epsilon)$ dan $1/(\Delta\epsilon_{ap} \times K_b)$.

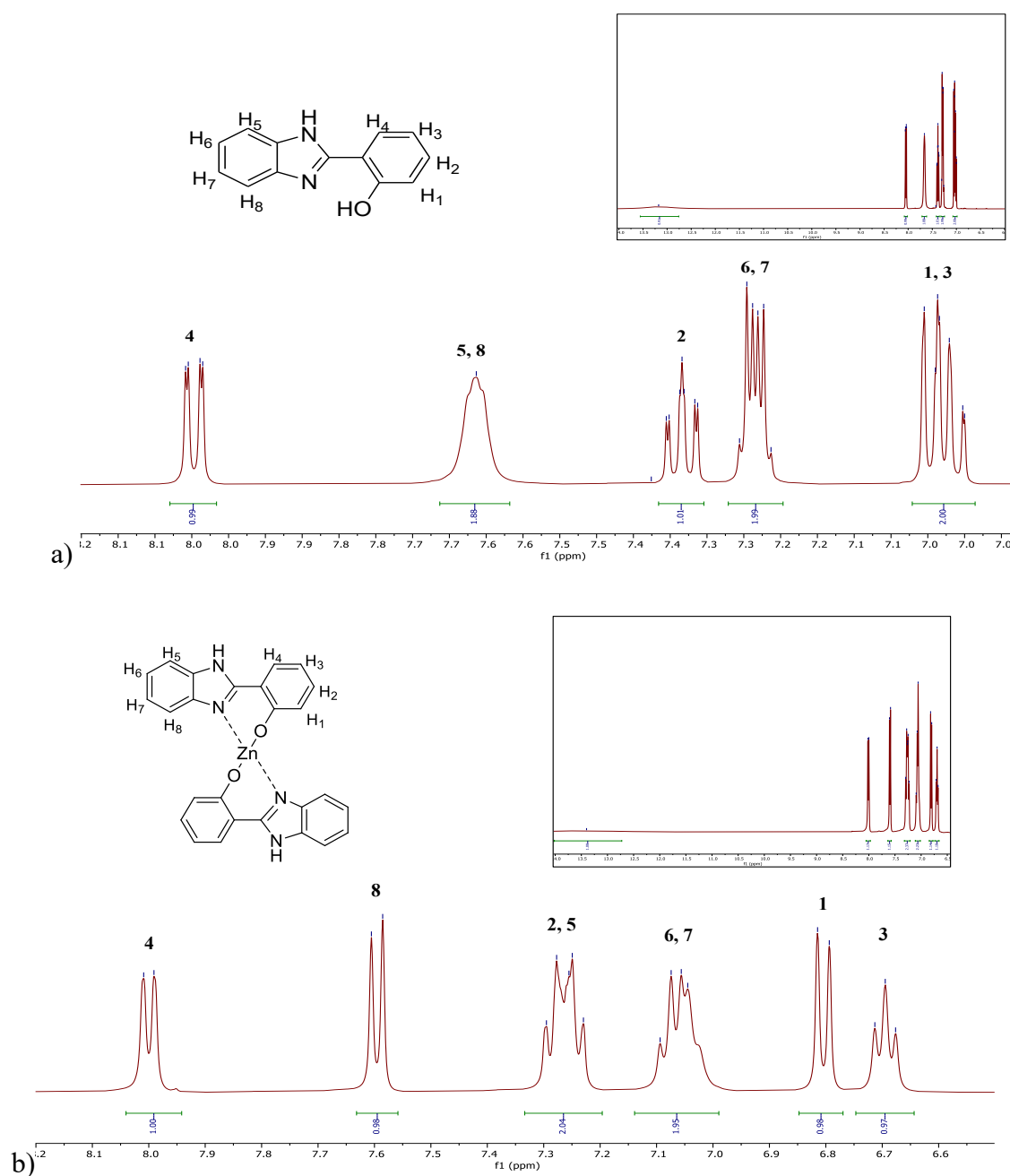
Kajian pendarfluor

Spektrum pendarfluor direkodkan pada panjang gelombang berbeza berdasarkan λ_{maks} yang diperoleh daripada spektrum UL-BN sebatian. Kajian ini dijalankan menggunakan kepekatan kompleks yang tetap (20 μM) dengan nisbah kepekatan DNA yang berbeza. Spektrum pancaran direkodkan berdasarkan: (1) Spektrum pancaran 20 μM kompleks, (2) Spektrum pancaran 20 μM kompleks dan DNA (1:1), (3) Spektrum pancaran 20 μM kompleks dan 40 μM DNA (1:2). Spektrum peningkatan dan pelindapan dengan penambahan DNA diperhatikan dan direkodkan (Sahudin et al. 2019).

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

PENCIRIAN KOMPLEKS FENOLBENZIMIDAZOL

Spektrum 1H pada kompleks 1 menunjukkan nilai integrasi dan kegandaan seperti yang dijangkakan dengan kehadiran sembilan proton disebabkan oleh kesimetrian kompleks dan kemunculan lapan proton dalam julat δ 6.50-8.00 ppm dan julat ini merujuk kepada gelang aromatik yang muncul sebagai puncak berganda. Proton -NH menunjukkan isyarat yang lemah pada δ 13.40 ppm sebagai puncak tunggal manakala, isyarat kuat (δ 13.18 ppm) pada ligan merujuk kepada kehadiran dua proton -NH dan fenol -OH yang bertindih antara satu sama lain (Rajah 1(a) dan 1(b)). Pembentukan kompleks 1 dibuktikan dengan kehilangan proton fenol -OH pada spektrum kompleks 1 disebabkan oleh pengkoordinatan atom oksigen dengan pusat ion logam zink(II) (Chandrasekar, Arunadevi & Raman 2021). Koordinasi ini juga disokong oleh anjakan kimia yang terlindung bagi kompleks 1 berbanding dengan ligan. Sebagai contoh, isyarat H_1 dan H_3 pada spektrum kompleks 1 adalah terpisah dan tidak bertindih seperti dalam spektrum ligan kerana kehadiran kumpulan elektronegatif yang telah terikat dengan pusat logam. Selain itu, isyarat H_5 dan H_8 juga terpisah dan nilai anjakan H_8 adalah lebih ternyahlindung disebabkan oleh kedudukannya yang bersebelahan dengan atom nitrogen dan atom ini terikat dengan pusat logam.



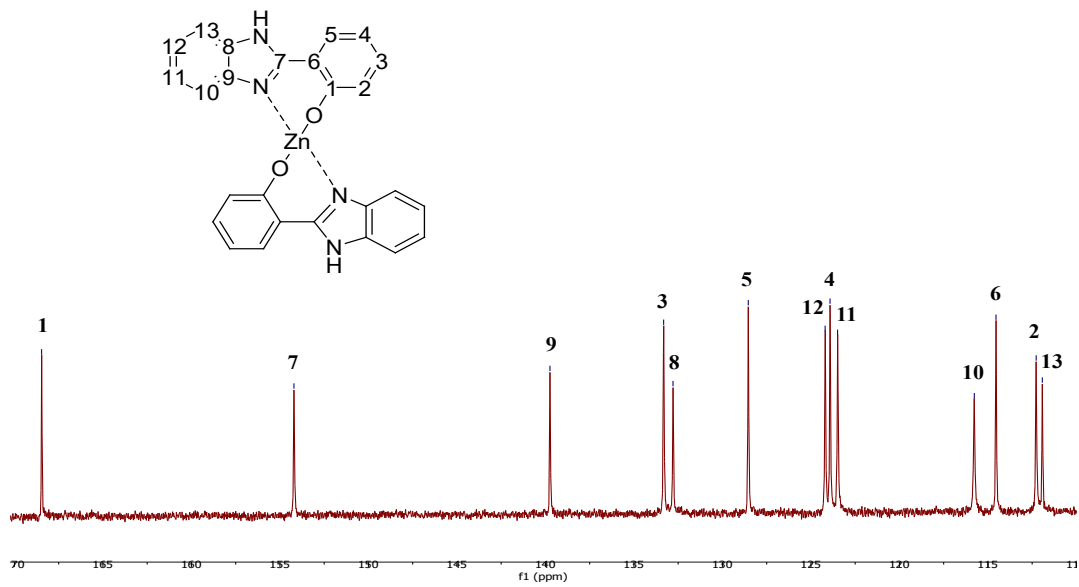
RAJAH 1. Spektrum ^1H RMN Kawasan aromatik ; a) ligan; b) kompleks
1. Inset: Spektrum penuh ^1H RMN

Spektrum ^{13}C RMN bagi ligan dan kompleks **1** menunjukkan nilai karbon aromatik pada julat δ 110-170 ppm. Ligan menunjukkan puncak bagi $-\text{C}-\text{OH}$ pada δ 158.4 ppm dan nilai ini lebih terahydrang pada δ 168.5 ppm semasa berlaku pengkoordinatan. Ini menunjukkan koordinasi $-\text{C}-\text{O}$ dengan ion Zn^{II} berlaku.

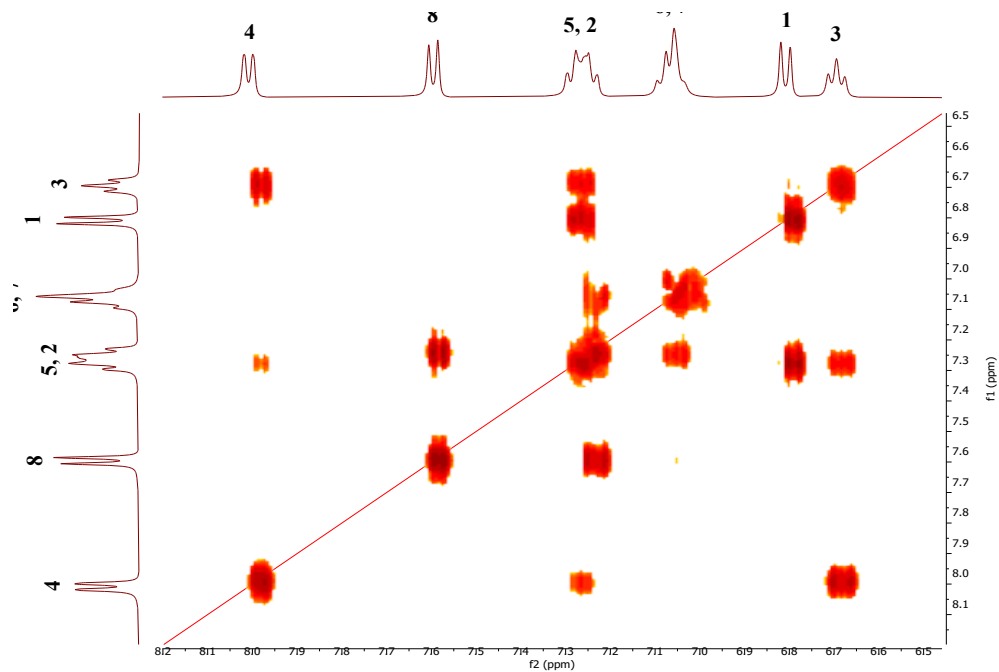
Spektrum ^{13}C RMN bagi kompleks **1** ditunjukkan pada Rajah 2. Sebagai tambahan, penentuan kesemua proton dan karbon bagi kompleks **1** ini dibantu dengan dua-dimensi $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY (Rajah 3) dan $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HMBC RMN (Lampiran 1), yang menunjukkan isyarat proton dimiliki oleh isyarat karbon tertentu. Kesemua nilai anjakan

yang diperoleh ini juga dibandingkan dengan nilai yang diperoleh daripada kajian Xu et al. (2008). Spektroskopi

^1H dan ^{13}C RMN bagi kompleks **2** dan **3** tidak dapat dijalankan disebabkan oleh sifat paramagnetik yang menunjukkan puncak yang lebar pada spektrum.



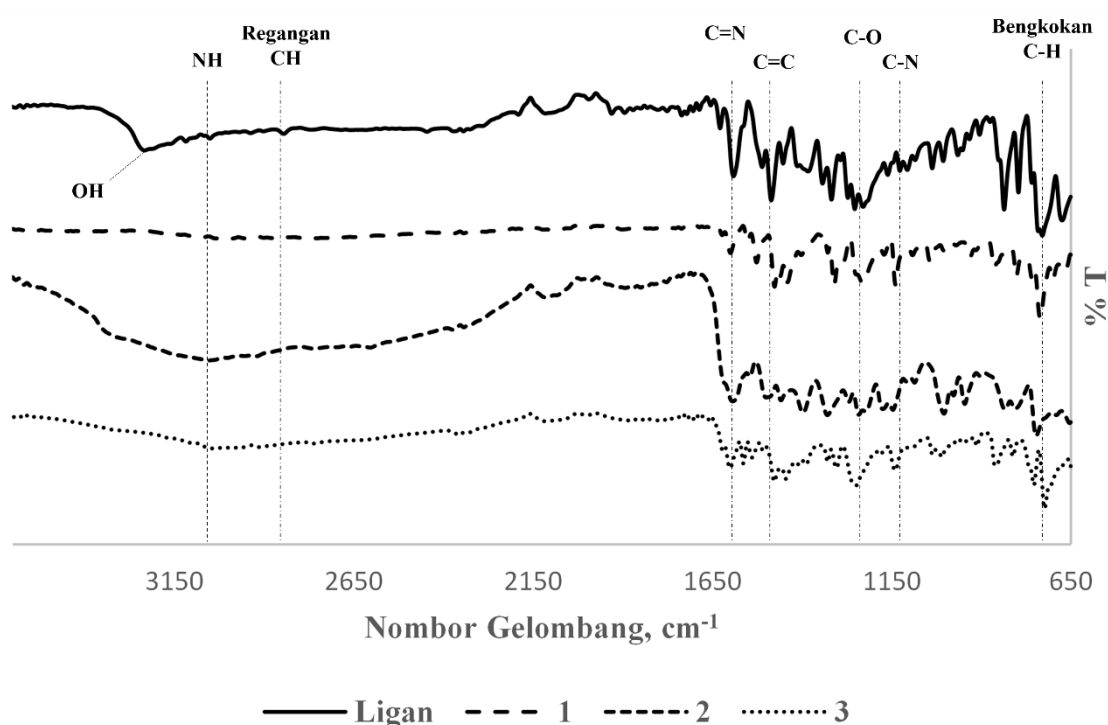
RAJAH 2. Spektrum ^{13}C RMN bagi kompleks 1



RAJAH 3. Spektrum RMN ^1H - ^1H COSY bagi kompleks 1

Spektroskopi inframerah (FTIR) digunakan untuk menentukan kumpulan berfungsi yang hadir pada struktur kompleks. Kesemua kompleks yang ditunjukkan adalah hampir sama dengan kedudukan spektrum ligan bebas seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 4. Spektrum FTIR bagi ligan menunjukkan dua jalur pada 3235 dan 3052 cm^{-1} , masing-masing disebabkan oleh kehadiran kumpulan OH dan NH. Pembentukan kompleks dibuktikan dengan kehilangan jalur regangan oksigen

fenol $\nu(\text{-OH})$ pada 3235 cm^{-1} semasa pengkompleksan berlaku, disebabkan oleh pembentukan $\nu(\text{M-O})_{\text{fenol}}$. Jalur yang muncul pada 1592 cm^{-1} merujuk kepada regangan $\nu_{\text{C=N}}$ daripada moieti benzimidazol. Pada pembentukan kompleks, jalur regangan $\nu_{\text{C=N}}$ ini lebih teranjak pada 1606 dan 1600 cm^{-1} masing-masing bagi pengkelatan kompleks 1 dan 3 serta 2. Anjakan ini disebabkan oleh koordinasi nitrogen azometin kepada pusat logam (El-Sayed et al. 2021). Kumpulan berfungsi yang lain seperti aromatik C=C dan C-O muncul pada 1408-1534 dan 1244-1252 cm^{-1} .



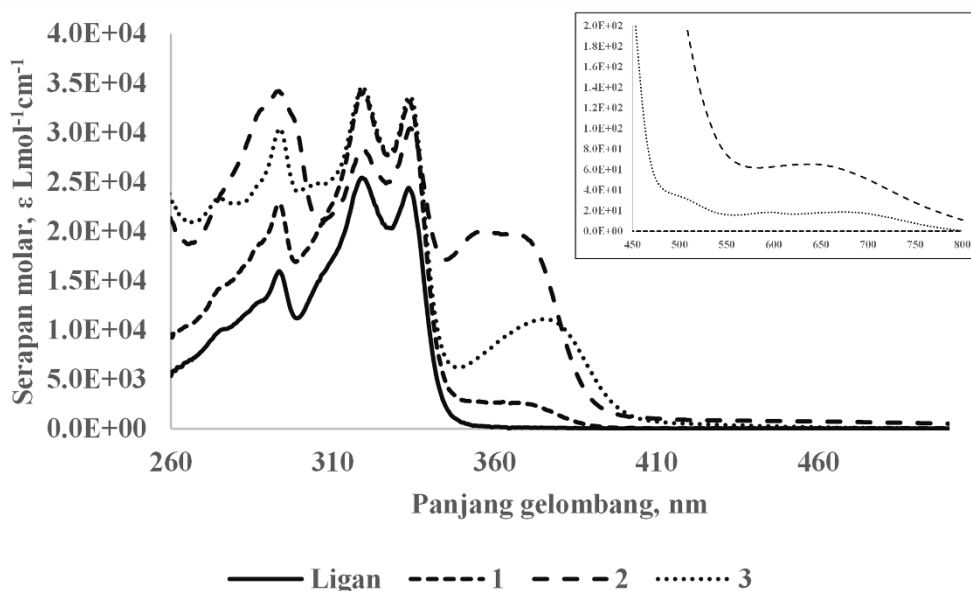
RAJAH 4. Spektrum FTIR bagi ligan dan kompleks (1-3)

Sifat serapan UL-BN dan pekali kepupusan molar bagi ligan (30 μM) dan kompleks (30 μM dan 5 mM) dikaji pada suhu bilik dalam larutan DMSO. Spektrum bagi ligan bebas menunjukkan tiga jalur pada 294 nm ($\epsilon = 15,800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 320 nm ($\epsilon = 25,267 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) dan 334 nm ($\epsilon = 24,167 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) yang merujuk kepada peralihan $\pi \rightarrow \pi^*$ dan $n \rightarrow \pi^*$ masing-masing bagi gelang benzimidazol dan kumpulan pasangan tunggal -NH (El-Sayed Gaber & El-Nahass 2021). Spektrum bagi kesemua kompleks logam adalah pada jalur serapan 294 nm ($\epsilon = 22,633$ (1), 33,967 (2), 30,367 (3) $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 320 nm ($\epsilon = 33,467$ (1), 28,233 (2), 34,267 (3) $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) dan 334 nm ($\epsilon = 33,067$ (1), 30,400 (2), 33,667 (3) M^{-1}

cm^{-1}) juga disebabkan oleh peralihan $\pi \rightarrow \pi^*$ dan $n \rightarrow \pi^*$ seperti yang diperhatikan pada spektrum ligan. Spektrum dan nilai UL-BN bagi sebatian ini ditunjukkan dalam Rajah 5 dan Jadual 1. Jalur panjang gelombang bagi kompleks pada 370 nm ($\epsilon = 2,500$ (1), 19,267 (2) $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) dan 376 nm ($\epsilon = 11,100$ (3) $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) menunjukkan interaksi peralihan cas intramolekul daripada nukleus aromatik kepada pusat penerima jiran nitro (Abdel Ghani & Mansour 2011). Kompleks 2 dan 3 menunjukkan puncak serapan peralihan d-d pada jalur tenaga 642 nm ($\epsilon = 65.4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) dan 510 nm ($\epsilon = 15.2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Ujian kerentanan magnet masing-masing menunjukkan nilai 2.17 BM dan 2.87 BM bagi kompleks 2 dan 3.

Nilai ini menunjukkan kedua-dua kompleks adalah paramagnet, bertepatan dengan jangkaan geometri kedua-dua kompleks sebagai tetrahedral terherot. Kompleks **2** ini dibandingkan dengan kompleks kuprum(II) dengan benzimidazolilpiridina yang pernah dilaporkan oleh Dey et al. (2010), menunjukkan jalur yang lebar pada 627 ($\epsilon = 112 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bagi kehadiran peralihan d-d. Selain itu, menurut kajian Anitha et al. (2011), kompleks logam dengan ligan azo bes Schiff menunjukkan jalur yang jelas bagi kompleks kuprum(II) pada 654 nm yang

merujuk kepada peralihan ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$, menunjukkan geometri satah segi empat sama dan disokong oleh kerentanan magnet dengan nilai 2.01 BM. Kompleks **1** tidak mempunyai peralihan d-d kerana kompleks zink(II) mempunyai konfigurasi d^{10} dan tidak berwarna. Ini disokong oleh nilai magnetik momen kompleks zink(II) iaitu diamagnetik. Kompleks **1** dijangka mempunyai struktur geometri yang sama dengan kompleks **2** dan **3** iaitu tetrahedral terherot. Sebagai tambahan, struktur geometri dipastikan melalui kajian hablur-tunggal.



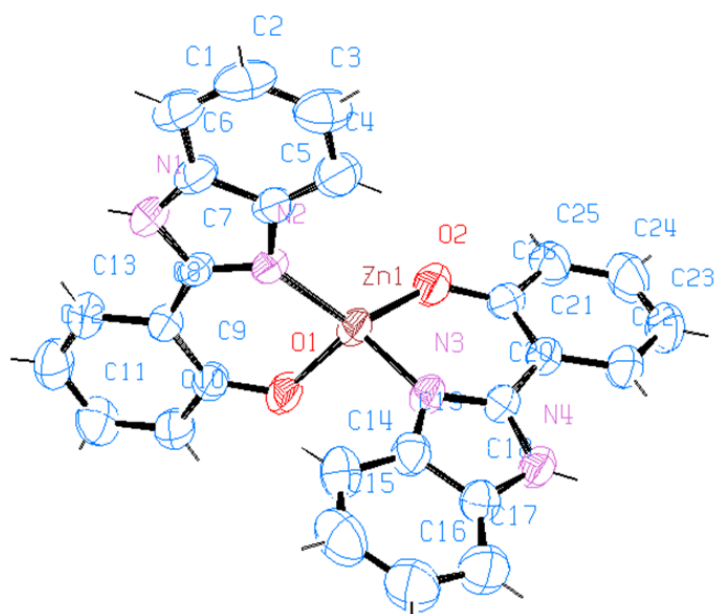
RAJAH 5. Spektrum ultralembayung-boleh nampak bagi ligan dan kompleks (1-3) dalam pelarut DMSO (30 μM) Inset: Kepekatan 5 mM

JADUAL 1. Data analisis UL-BN bagi ligan dan kompleks (1-3)

Sebatian	λ_{maks} (nm)	Nombor gelombang (cm^{-1})	Serapan molar, $\epsilon \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Peralihan
Ligan	294	3.40×10^3	15800	$\pi \rightarrow \pi^*$
	320	3.13×10^3	25267	$n \rightarrow \pi^*$
	334	2.99×10^3	24167	$n \rightarrow \pi^*$
1	294	3.40×10^3	22633	$\pi \rightarrow \pi^*$
	320	3.13×10^3	33467	$n \rightarrow \pi^*$
	334	2.99×10^3	33067	$n \rightarrow \pi^*$
	370	2.70×10^3	2500	LMCT
2	294	3.40×10^3	33967	$\pi \rightarrow \pi^*$
	320	3.13×10^3	28233	$n \rightarrow \pi^*$
	334	2.99×10^3	30400	$n \rightarrow \pi^*$
	370	2.70×10^3	19267	LMCT
3	642	1.56×10^3	65.4	d-d
	294	3.40×10^3	30367	$\pi \rightarrow \pi^*$
	320	3.13×10^3	34267	$n \rightarrow \pi^*$
	334	2.99×10^3	33667	$n \rightarrow \pi^*$
	376	2.66×10^3	11100	LMCT
	510	1.96×10^3	15.2	d-d

Geometri kompleks seterusnya dibuktikan dengan kajian kristalografi sinar-X. Hablur-tunggal kompleks **1** diperoleh sebagai hablur putih. Rajah ORTEP bagi

kompleks **1** dengan skema penomboran atom adalah seperti ditunjukkan dalam Rajah 6 dan data parameter hablur dijadualkan dalam Jadual 2 serta panjang ikatan [Å] dan sudut [°] dijadualkan dalam Jadual 3.



RAJAH 6. Struktur molekul kompleks **1**

JADUAL 2. Parameter terperinci struktur hablur kompleks **1**

Kompleks	1
Formula	$C_{26}H_{18}ZnN_4O_2$
Berat formula	483.84
Suhu	304 K
Sistem hablur, kumpulan ruang	Tetragonal, $P\bar{4}$
<i>a</i>	9.8667 (9)
<i>b</i>	10.0678 (9)
<i>c</i>	26.807 (3)
α	90
β	90
γ	90
Isi padu, Z	2662.9 (4)
Ketumpatan (terhitung)	1.1650
Pekali penyerapan (mm^{-1})	0.3680
F(000)	967
Saiz hablur (mm^3)	$0.3 \times 0.37 \times 0.5$
Indeks penghad	$-4 < h < 3, -2 < k < 8, 0 < l < 18$
Pantulan terkumpul/unik	21226 / 6230 [R(int) = 0.0292]
Rint	0.0292
Pantulan	5184
Data/ kekangan / parameter	81 / 1 / 669
Kebagusan penyuaihan F2	1.0261
Indeks R akhir	$R1 = 0.0757, wR2 = 0.2411$
Perbezaan puncak dan lubang terbesar	1.3577 and -0.6956

JADUAL 3. Panjang ikatan [\AA] dan sudut [$^\circ$] hablur bagi kompleks **1**

Zn(1)-O(1)	1.942
Zn(1)-O(2)	1.892
Zn(1)-N(2)	1.969
Zn(1)-N(3)	1.977
O(1)-Zn(1)-O(2)	33.468
O(1)-Zn(1)-N(2)	43.242
O(1)-Zn(1)-N(3)	35.980
O(2)-Zn(1)-N(2)	28.151
O(2)-Zn(1)-N(3)	41.157
N(2)-Zn(1)-N(3)	29.303

Kompleks **1** dihablurkan menggunakan pelarut DMSO dalam kumpulan ruang $P\bar{1}$. Kompleks **1** menunjukkan struktur koordinasi tetrahedral dengan pengikatan ligan melalui pengkelatan tetradentat (Şireci et al. 2011). Struktur tetrahedral terherot ini dibuktikan melalui sudut linear O(1)-Zn(1)-O(2) dengan 33.468° dan sudut linear N(2)-Zn(1)-N(3) dengan 29.303° . Pusat logam zink mengkoordinat dengan dua atom nitrogen dan dua atom oksigen daripada ligan fenolbenzimidazol dengan panjang ikatan 1.942 \AA bagi Zn(1)-O(1), 1.969 \AA bagi Zn(1)-N(2), 1.892 \AA bagi Zn(1)-O(2) dan 1.977 \AA bagi Zn(1)-N(3). Oleh itu, struktur **1** dijangka boleh bertindak sebagai interkalator DNA khinzir dengan mengikat secara tak kovalen dengan bes DNA melalui pertindihan π - π dengan satah aromatik ligan.

KAJIAN BIOFIZIKAL KOMPLEKS FENOLBENZIMIDAZOL DENGAN CT-DNA

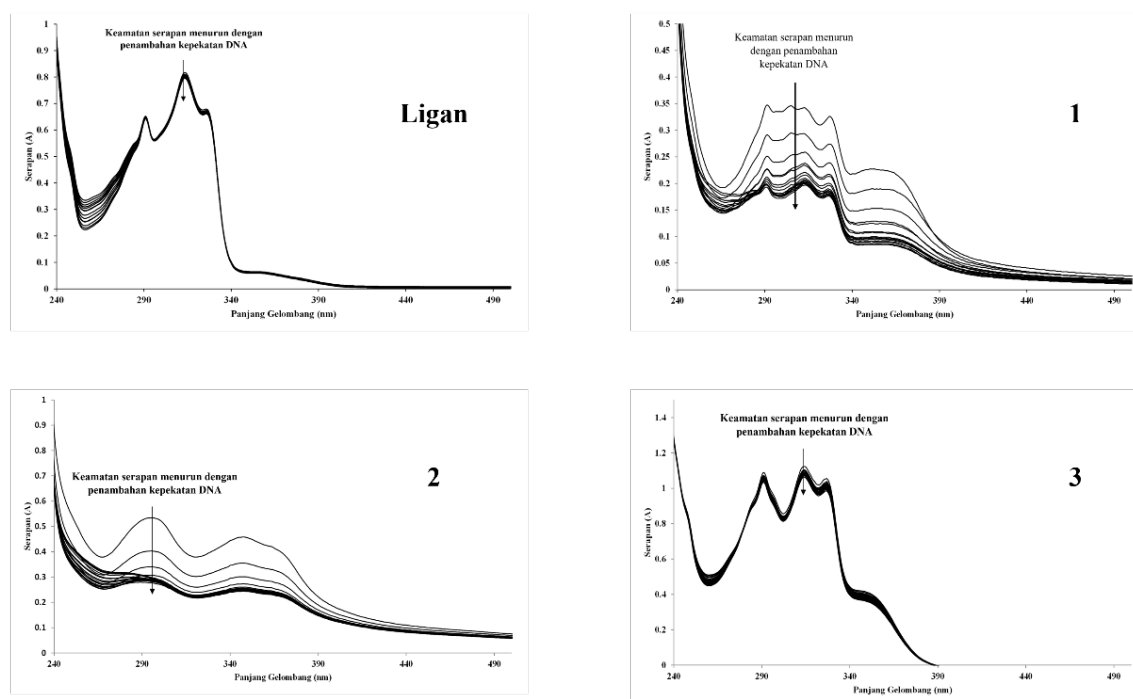
Spektrum Serapan Elektronik

Kompleks logam mampu berinteraksi dengan DNA secara ikatan bukan kovalen melalui tiga cara pengikatan iaitu perikatan alur, interkalasi dan elektrostatik luar (Chandrasekar, Arunadevi & Raman 2021). Menurut Munawar et al. (2020), interkalasi biasanya menunjukkan kesan hipokromik disebabkan oleh interaksi pertindihan $\pi \rightarrow \pi^*$ yang kuat antara kromofor aromatik dan pasangan bes nitrogen DNA. Kesan hipokromik adalah ciri spektrum DNA heliks ganda dua akibat pengecutan heliks sepanjang paksinya selepas kemasukan sebatian interkalatif ke dalam DNA ganda dua dan batokromik berlaku disebabkan oleh perubahan

konformasi DNA yang menunjukkan sebatian baru 'kompleks-DNA' terbentuk (Mohd Sukri, Lee & Abd Karim 2017). Selain itu, hiperkromism berlaku disebabkan oleh pengikatan elektrostatik. Peralihan elektronik ligan (π - π^*) digunakan untuk melihat interaksi kompleks dengan CT-DNA disebabkan oleh jalur d-d kompleks yang lemah. Anjakan panjang gelombang pada kawasan ultralembayung-boleh nampak dengan penambahan CT-DNA pada larutan kompleks menunjukkan sifat interaksi kompleks dengan CT-DNA. Spektrum serapan ditunjukkan dalam Rajah 7.

Keamatan penyerapan kompleks menurun (hipokromism) dan anjakan merah (batokromik) diperhatikan dengan penambahan DNA. Ciri spektrum menunjukkan kompleks berinteraksi dengan CT-DNA melalui mod pengikatan interkalatif. Setelah berinterkalasi dengan pasangan bes DNA, interkalasi ligan π^* boleh berganding dengan π orbital pasangan bes, dengan itu peralihan tenaga π - π^* berkurang (Chandrasekar, Arunadevi & Raman 2021). Bagi menilai kekuatan pengikatan kompleks, pemalar pengikatan intrinsik K_b dihitung berdasarkan perubahan penyerapan dengan penambahan kepekatan CT-DNA seperti ditunjukkan pada persamaan (1).

Berdasarkan nilai K_b , kompleks **1** dan **3** menunjukkan nilai yang hampir sama iaitu masing-masing adalah $(4.23 \pm 1.0) \times 10^5$ dan $(1.68 \pm 1.4) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$. Manakala, kompleks **2** menunjukkan nilai K_b tertinggi iaitu $(1.02 \pm 0.1) \times 10^7 \text{ M}^{-1}$. Kesemua kompleks menunjukkan keafinan pengikatan yang tinggi terhadap DNA dengan magnitud 10^5 - 10^7 M^{-1} . Menurut Sirajuddin, Ali dan Badshah (2013), pemalar pengikatan interkalator



RAJAH 7. Spektrum serapan UL-BN bagi ligan dan kompleks (1-3) dengan penambahan CT-DNA

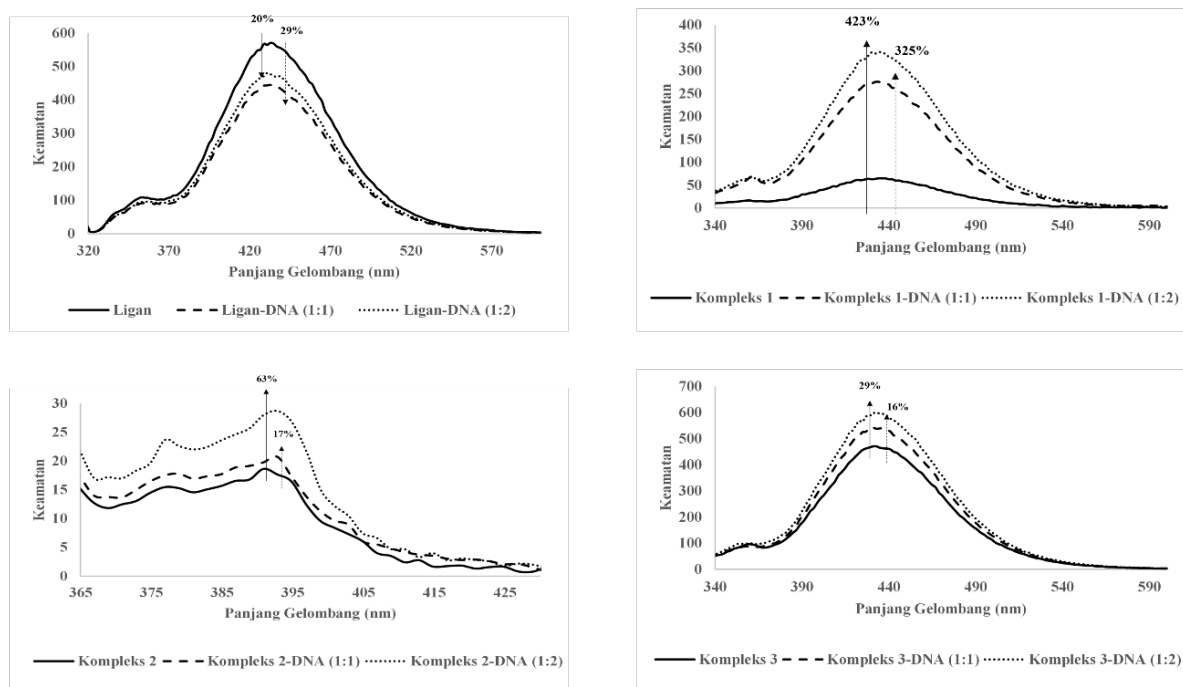
klasik dan metallointerkalator yang dilaporkan adalah pada magnitud 10^7 M^{-1} . Sebagai perbandingan antara semua kompleks logam, kompleks **2** (Cu^{II}) menunjukkan interkalasi yang baik dan susunan interkalasi secara menurun berdasarkan nilai K_b adalah $2 > 1 > 3$. Sebagai tambahan, kompleks **2** menunjukkan kesan hipokromik yang tinggi iaitu 68% dan kesan batokromik 2 nm dengan DNA. Nilai ini dibandingkan dengan nilai yang pernah dilaporkan oleh Ghosh et al. (2010) dan El-Sayed, Gaber dan El-Nahass (2021) dengan kompleks kuprum(II) melalui interkalasi dengan K_b masing-masing adalah 1.99×10^4 dan $4.04 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$. Pengikatan alur kompleks kuprum(II) yang telah dilaporkan oleh Dey et al. (2010) dengan K_b $0.8 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ menunjukkan kesan hipokromik disebabkan oleh sistem gelang aromatik yang tidak bercantum yang menghubungkan dengan kilasan bebas. Ini menunjukkan bahawa perbandingan kompleks dalam kajian ini mampu mengikat dengan DNA dengan sangat kuat dan kebanyakan kajian mengkaji aplikasi dalam bidang biologi molekul, bioteknologi dan perubatan (Kaushal, Thakur & Nehra 2016).

Spektroskopi pendarfluor merupakan kaedah lain yang sering digunakan bagi mengkaji mod pengikatan dan kecenderungan kompleks terhadap CT-DNA dalam

larutan tris-HCl. Kajian pendarfluor dijalankan bagi kesemua kompleks untuk menilai sifat optik kompleks sebagai sensor optik DNA. Teknik ini sangat sensitif, selektif dan mempunyai julat linear yang besar bagi mengkaji sifat optik sesuatu bahan (Sahudin et al. 2019). Rajah 8 menunjukkan spektrum pendarfluor bagi ligan dan kompleks terhadap dua nisbah DNA yang berbeza. Spektrum ligan menunjukkan fenomena pancaran pemelindapan disebabkan oleh perubahan struktur elektronik keadaan teruja daripada interaksi pengikatan alur. Pengikatan alur lebih sensitif kepada kesan pemelindapan oleh halida berbanding dengan agen interkalasi, kerana pasangan bes menghalang kebolehcapaian ubat oleh pelindap (Sirajuddin, Ali & Badshah 2013). Kompleks **1**, **2** dan **3** memaparkan pancaran peningkatan disebabkan oleh satah kompleks yang memasuki dan berinterkalasi dengan pertindihan bes heliks. Akan tetapi, kompleks **2** dan **3** menunjukkan peningkatan pendarfluor yang lebih rendah berbanding kompleks **1** pada penambahan DNA dalam kedua-dua nisbah. Kompleks **1** menunjukkan keamatan pendarfluor yang tinggi apabila DNA dimasukkan dengan nisbah 1:1 (325%) dan 1:2 (423%). Peningkatan pendarfluor menunjukkan kompleks **1** berinteraksi dengan kuat

terhadap DNA dan keberkesanan kuantum kompleks meningkat. Tambahan pula, kompleks zink dengan ligan aromatik adalah bersifat sedikit terpancar walaupun tanpa kehadiran DNA, oleh itu, ia menunjukkan peningkatan

ketara apabila CT-DNA ditambahkan (Shahabadi & Mohammadi 2012). Peningkatan keamatan pancaran selepas penambahan CT-DNA menunjukkan kompleks logam berasaskan fenolbenzimidazol mempunyai potensi dalam membangunkan bahan sensor optik DNA.



RAJAH 8. Spektrum pancaran pendarfluor bagi ligan dan kompleks (1-3) dengan penambahan CT-DNA

KESIMPULAN

Kompleks fenolbenzimidazol telah berjaya disintesis dan dicirikan. Pencirian melalui ^1H , ^{13}C , COSY, HMBC RMN, FTIR, penentuan julat takat lebur, ultralembayung-boleh nampak, penentuan CHNS, kerentanan magnet dan hablur-tunggal sinar-X digunakan untuk menjelaskan struktur kompleks yang diperoleh. Nilai K_b dalam julat 10^5 - 10^7 daripada kajian titratan UL-BN DNA membuktikan kompleks fenolbenzimidazol adalah pengikat yang baik terhadap CT-DNA berbanding sebatian ligan melalui interaksi interkalasi. Koordinasi ligan dengan kompleks logam telah meningkatkan kefleksibelan struktur seterusnya meningkatkan juga kebolehan kompleks untuk bertindih dan interkalasi dengan bes DNA. Peningkatan keamatan pancaran pendarfluor kompleks terhadap DNA menunjukkan potensi untuk dibangunkan sebagai prob DNA sensor pada masa hadapan.

PENGHARGAAN

Penghargaan terima kasih dirakamkan kepada pihak Universiti Kebangsaan Malaysia kerana menyediakan kemudahan penyelidikan. Terima kasih juga kepada Kementerian Pengajian Tinggi atas pemberian dana FRGS/1/2019/STG01/UKM/02/21.

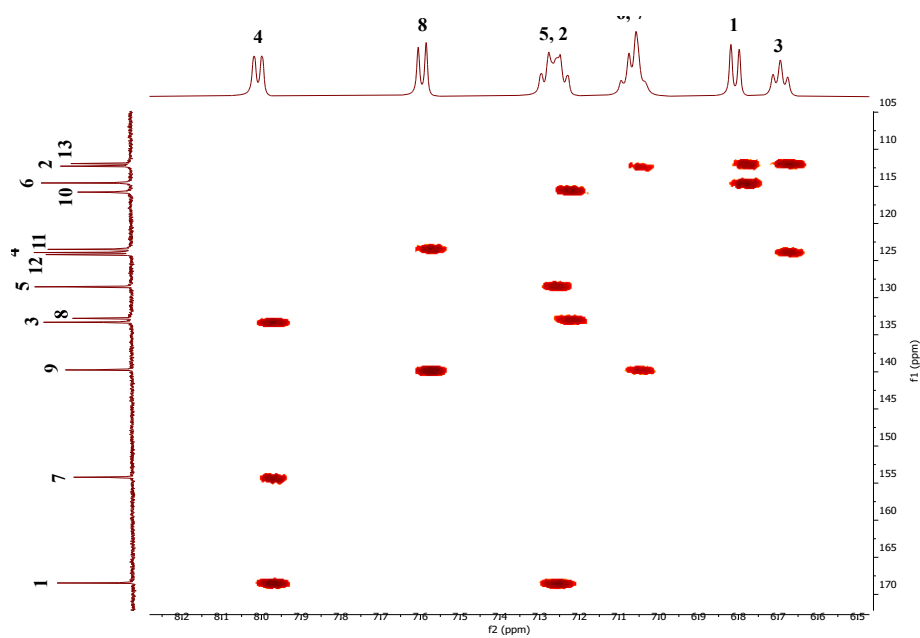
RUJUKAN

- Aida Mastura, B.M.Y. & Nurul Huda, A.K. 2014. Interaction of Bis-Zn(II) salphen complex with calf thymus-DNA. *AIP Conference Proceedings* 1614: 386-392.
- Al-Zaqri, N., Salih, K.S.M., Awwadi, F.F., Alsalmeh, A., Alharthi, F.A., Alsyahi, A., Al Ali, A., Zarrouk, A., Aljohani, M., Chetouni, A. & Warad, I. 2020. Synthesis, physicochemical, thermal, and XRD/HSA interactions of mixed $[\text{Cu}(\text{Bipy})_2(\text{X})_2]$ complexes: DNA binding and molecular docking evaluation. *Journal of Coordination Chemistry* 73(23): 3236-3248.

- Arola-Arnal, A., Benet-Buchholz, J., Neidle, S. & Vilar, R. 2008. Effects of metal coordination geometry on stabilization of human telomeric quadruplex DNA by square-planar and square-pyramidal metal complexes. *Inorganic Chemistry* 47(24): 11910-11919.
- Campbell, N.H., Karim, N.H.A., Parkinson, G.N., Gunaratnam, M., Petrucci, V., Todd, A.K., Vilar, R. & Neidle, S. 2012. Molecular basis of structure-activity relationships between salphen metal complexes and human telomeric DNA quadruplexes. *Journal of Medicinal Chemistry* 55(1): 209-222.
- Chandrasekar, T., Arunadevi, A. & Raman, N. 2021. Synthesis, spectral characterization, DNA-binding and antimicrobial profile of biological active mixed ligand Schiff base metal(II) complexes incorporating 1,8-diaminonaphthalene. *Journal of Coordination Chemistry* 74(4-6): 804-822.
- Dey, S., Sarkar, S., Paul, H., Zangrando, E. & Chattopadhyay, P. 2010. Copper(II) complex with tridentate N donor ligand: Synthesis, crystal structure, reactivity and DNA binding study. *Polyhedron* 29(6): 1583-1587.
- Eda Yuhana, A., Lee, Y.H., Tan, L.L. & Nurul Huda, A.B. 2018. Sintesis dan pencirian kompleks nikel (II) salfen dengan rantai sisi piperidina dan kajian interaksi dengan DNA denggi. *Sains Malaysiana* 47(6): 1139-1146.
- El-Sayed, Y.S., Gaber, M. & El-Nahass, M.N. 2021. Structural elucidation, spectroscopic, and metalochromic studies of 2-(2-hydroxy phenyl)-1-H-benzimidazole complexes: Metal ions sensing, DNA binding, and antimicrobial activity evaluation. *Journal of Molecular Structure* 1229: 129809.
- Faheem, M., Rathaur, A., Pandey, A., Kumar Singh, V. & Tiwari, A.K. 2020. A review on the modern synthetic approach of benzimidazole candidate. *ChemistrySelect* 5(13): 3981-3994.
- Ghosh, K., Kumar, P., Tyagi, N., Singh, U.P., Aggarwal, V. & Baratto, M.C. 2010. Synthesis and reactivity studies on new copper(II) complexes: DNA binding, generation of phenoxyl radical, SOD and nuclease activities. *European Journal of Medicinal Chemistry* 45(9): 3770-3779.
- Kaushal, R., Thakur, S. & Nehra, K. 2016. ct-DNA binding and antibacterial activity of octahedral titanium (IV) heteroleptic (benzoylacetone and hydroxamic acids) complexes. *International Journal of Medicinal Chemistry* 2016: 2361214.
- Liu, H.K. & Sadler, P.J. 2011. Metal complexes as DNA intercalators. *Accounts of Chemical Research* 44(5): 349-359.
- Mahmood, K., Hashmi, W., Ismail, H., Mirza, B., Twamley, B., Akhter, Z., Rozas, I. & Baker, R.J. 2019. Synthesis, DNA binding and antibacterial activity of metal(II) complexes of a benzimidazole Schiff base. *Polyhedron* 157: 326-334.
- Mann, J., Baron, A., Opoku-Boahen, Y., Johansson, E., Parkinson, G., Kelland, L. & Neidle, S. 2001. A new class of symmetric bisbenzimidazole-based DNA minor groove-binding agents showing antitumor activity. *Journal of Medicine* 44(2): 138-144.
- Mohd Sukri, S.A., Lee, Y.H. & Abd Karim, N.H. 2017. Synthesis, characterization and DNA-binding studies of hydroxyl functionalized platinum(II) salphen complexes. *Journal of Fluorescence* 27(3): 1009-1023.
- Munawar, K.S., Ali, S., Tahir, M.N., Khalid, N., Abbas, Q., Qureshi, I.Z., Hussain, S. & Ashfaq, M. 2020. Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray crystal structure, antimicrobial, DNA-binding, alkaline phosphatase and insulin-mimetic studies of oxidovanadium(IV) complexes of azomethine precursors. *Journal of Coordination Chemistry* 73(16): 2275-2300.
- Norhidayah, S., Lee, Y., Nurul Izzaty, H. & Nurul Huda, A. 2016. Synthesis and characterization of 6,6'-Bis (2-Hydroxyphenyl)-2,2'-Bipyridyl Ligand and its platinum complex for the interaction with Ct-DNA. *Journal of Analytical Sciences* 20(1): 111-120.
- Paul, K., Bindal, S. & Luxami, V. 2013. Synthesis of new conjugated coumarin – Benzimidazole hybrids and their anticancer activity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 23(12): 3667-3672.
- Roshatiara, S., Muhammad Ameerullah, S., Nur Hasyareeda, H. & Nurul Huda, A. 2017. Interaction of n,n'-bis[4-[1-(2-hydroxyethoxy)] salicylidene]-phenyldiamine-nickel(II) and copper(II) complexes with G-quadruplex DNA. *Malaysian Journal of Analytical Science* 21(3): 544-551.
- Sahudin, M.A., Su'ait, M.S., Tan, L.L., Lee, Y.H. & Abd Karim, N.H. 2019. Zinc(II) salphen complex-based fluorescence optical sensor for biogenic amine detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 411(24): 6449-6461.
- Shahabadi, N. & Mohammadi, S. 2012. Synthesis characterization and DNA interaction studies of a new ZN(II) complex containing different dinitrogen aromatic ligands. *Bioinorganic Chemistry and Applications* 2012: 571913.
- Singla, P., Luxami, V. & Paul, K. 2014. Benzimidazole-biologically attractive scaffold for protein kinase inhibitors. *RSC Advances* 4(24): 12422-12440.
- Sirajuddin, M., Ali, S. & Badshah, A. 2013. Drug-DNA interactions and their study by UV-Visible, fluorescence spectroscopies and cyclic voltametry. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 124: 1-19.
- Topala, T., Andreea, B., Oprean, L. & Oprean, R. 2014. Experimental techniques employed in the study of metal complexes-DNA – Interactions. *Farmacia* 62(6): 1049-1061.
- Veerasamy, R., Roy, A., Karunakaran, R. & Rajak, H. 2021. Structure-activity relationship analysis of benzimidazoles as emerging anti-inflammatory agents: An overview. *Pharmaceuticals* 14(7): 663.
- Wu, H., Kou, F., Jia, F., Liu, B., Yuan, J. & Bai, Y. 2011. Synthesis and characterization of the ligand based on benzimidazole and its copper complex: DNA binding and antioxidant activity. *Bioinorganic Chemistry and Applications* 2011: 105431.

Xu, H., Xu, Z.F., Yue, Z.Y., Yan, P.F., Wang, B., Jia, L.W., Li, G.M., Sun, W.B. & Zhang, J.W. 2008. A novel deep blue-emitting ZnII complex based on carbazole-modified 2-(2-hydroxyphenyl)benzimidazole: Synthesis, bright electroluminescence, and substitution effect on photoluminescence, thermal, and electrochemical properties. *Journal of Physical Chemistry C* 112(39): 15517-15525.

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



LAMPIRAN 1. Spektrum RMN HMBC ^1H - ^{13}C bagi kompleks 1