

FLUOROSENSOR ION SIANIDA (CN⁻) DARI LIGAN TURUNAN PIRAZOLIN
CYANIDE ION (CN⁻) FLUOROSENSOR OF THE PYRAZOLINE DERIVATIVE
LIGAND

¹Yulian Syahputri, ²Linda Jati Kusumawardani, ³Sutanto

^{1,2,3}Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Pakuan Bogor
email : ¹syahputri.yulian@unpak.ac.id

ABSTRACT

For the last few decades, ligands pyrazoline and its derivatives are very interesting because they have been widely used in biological activities and chemosensor. Pyrazoline's derivatives have a fluorescence properties, it emits a blue fluorescence, thus makes it a potential fluorensensors. This research aim to study the potential of a pyrazoline derivative ligand, namely para-di-2- (1-phenyl-3-pyridyl-4,5-dihydro-1H-5-yl)benzene as a cyanide ion fluorosensor (CN⁻). Ligand fluorescence studies and the determination of the type of fluorosensor obtained by adding cyanide ion using a spectrofluorometer. The results of this study obtained the intensity of fluorescent of 560 a.u. at 470 nm wavelengths with molar absorptivity log ϵ 5.83. The results of studies show that this pyrazoline derivative ligand can be used as cyanide ion (CN⁻) fluorensensors with "turn off-on" type.

Keywords : cyanide, fluorosensor , pyrazoline

ABSTRAK

Beberapa dekade terakhir, ligan pirazolin dan turunannya sangat menarik perhatian karena telah banyak dimanfaatkan dalam aktivitas biologis maupun *chemosensor*. Turunan pirazolin memiliki sifat dapat berfluoresensi, yaitu memancarkan fluoresensi berwarna biru sehingga berpotensi dijadikan sebagai fluorosensor. Tujuan penelitian ini mempelajari potensi ligan turunan pirazolin yaitu para-di-2-(1-fenil-3-piridil-4,5-dihidro-1H-5-il)benzena sebagai fluorosensor ion sianida (CN⁻). Studi fluoresensi ligan serta penentuan tipe fluorosensor yang diperoleh pada penambahan ion sianida dengan menggunakan spektrofotometer. Hasil penelitian diperoleh intensitas fluoresensi sebesar 560 a.u pada panjang gelombang maksimum 470 nm dengan absorptivitas molar log ϵ 5,83. Hasil studi fluorosensor menunjukkan bahwa ligan turunan pirazolin ini dapat dijadikan fluorosensor ion sianida (CN⁻) dengan tipe "turn off-on".

Kata Kunci : fluorosensor, sianida, pirazolin

PENDAHULUAN

Beberapa dekade terakhir, ligan pirazolin dan turunannya sangat menarik perhatian karena telah banyak dimanfaatkan dalam aktivitas biologis, misalnya sebagai antimikroba, antiamuba, antikanker, antidepresi dan antiinflamasi (Li *et al.*, 2012). Turunan pirazolin merupakan senyawa heterosiklik reaktif yang ditemukan sebagai pembentuk ligan dalam sintesis senyawa organik yang beragam. Selain itu, pirazolin dan turunannya memiliki sifat dapat berfluoresensi (Cao *et al.*, 2012; Ciupa *et al.*, 2012; Hakim & Zuly, 2016; Hernandez *et al.*, 2017; Rustikawati, 2017). Ligan para-di-2-(1-metil-3-piridil-4,5-dihidro-1H-pirazol-5-il)benzena termasuk turunan dari pirazolin yang merupakan senyawa heterosiklik yang mengandung dua atom nitrogen dalam cincin yang beranggota lima (Mehta *et al.*, 2016).

Ion sianida hadir dalam air yang disebabkan oleh kontaminasi dari limbah industri, asap rokok, dan zat yang terkandung dalam beberapa makanan. Jika sianida

dalam tubuh manusia mengalir dalam darah, maka akan menyebabkan sitotoksik hipoksia dan sesak nafas karena pembentukan kompleks stabil dengan sitokrom C dalam darah yang menghambat fungsi enzim, selain itu mengakumulasi laktat dalam darah (Hernandez *et al.*, 2017).

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan diatas, maka penelitian ini bertujuan untuk mempelajari potensi ligan turunan pirazolin yaitu para-di-2-(1-fenil-3-piridil-4,5-dihidro-1H-5-il)benzena sebagai fluorosensor ion sianida (CN^-).

METODE PENELITIAN

Bahan kimia yang digunakan adalah 2-asetilpiridin p.a (Sigma-Aldrich), terephthalaldehid p.a (Sigma-Aldrich), Natrium hidroksida p.a (Merck), etanol p.a (Merck), asam asetat glasial p.a (Merck),fenilhidrazin p.a (Sigma-Aldrich), metanol p.a (Merck), kloroform p.a (Merck), NaCN p.a (Merck),etil asetat p.a (Merck), n-Hexana p.a (Merck), dan silika gel 60 p.a (Merck). Peralatan yang digunakan meliputi gelas piala, labu didih, *magnetic stirrer*, mikropipet, corong, desikator, vial, spatula, kaca arloji, kertas saring whatman, pipet volumetri, bulb, neraca analitik, *hot plate*, labu ukur, kolom, plat KLT. Sedangkan instrumen yang digunakan adalah Spektrofluorometer (Hitachi F-2700), Spektrofotometer UV-Vis (Genesys 10uV), FTIR (Shimadzu IRspirit), dan $^1\text{H-NMR}$ (Agilent Varian DDR2).

Prosedur sintesis ligan mengikuti prosedur sintesis yang dilakukan oleh Rustikawati (2017), kemudian dilanjutkan dengan studi fluorosensor ion sianida dengan menggunakan spektrofotometer ultraviolet-visibel (UV-Vis) dan spektrofluorometer. Studi fluorosensor diawali dengan mengukur intensitas fluoresensi ligan yang dilarutkan dalam pelarut metanol dan kloroform dengan perbandingan 1:1 pada konsentrasi 5×10^{-7} M. Sebelum pengukuran terlebih dahulu dilakukan scanning untuk mencari panjang gelombang maksimum. Pengukuran dilakukan pada rentang panjang gelombang 220-550 nm.

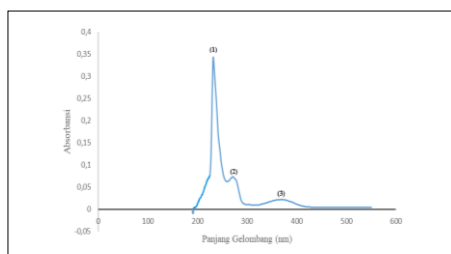
Pengukuran intensitas fluoresensi kemudian dilanjutkan untuk mengetahui konsentrasi optimum ion CN^- yang dapat menyebabkan penurunan atau peningkatan intensitas fluoresensi. Ligan pada konsentrasi 5×10^{-7} M dilarutkan dalam kloroform dan metanol dengan perbandingan 1:1 kemudian ditambah ion CN^- pada rentang konsentrasi 5×10^{-7} sampai 5×10^{-4} M, kemudian dilakukan scanning pada panjang gelombang 220-550 nm (spektrofluorometer) dan pada panjang gelombang 190-550 nm (spektrofotometer UV-Vis).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Ligan para-di-2-(1-fenil-3-piridil-4,5-dihidro-1H-5-il)benzena merupakan salah satu turunan senyawa pirazolin yang telah disintesis dengan metode Wolff-Kischner. Titik leleh ligan ini sebesar 230,9°C.

A. Analisis UV-Visibel Ligan

Spektrum UV-Visibel dari ligan memperlihatkan tiga puncak serapan pada panjang gelombang 232 nm, 272 nm dan 380 nm dengan absorbansi masing-masing sebesar 0,341 ; 0,072 dan 0,020. Ini menunjukkan senyawa ligan memiliki gugus kromofor yakni cincin aromatik fenil dan piridin yang mampu memberikan transisi elektronik dari orbital $\pi \rightarrow \pi^*$ dan transisi $n \rightarrow \pi^*$.



Gambar 1. Spektrum UV-Vis ligan

Transisi elektron $\pi \rightarrow \pi^*$ ditandai dengan harga absorptivitas molar (ϵ) yang relatif besar dan ini terlihat pada ketiga puncak serapan. Harga absorptivitas molar (ϵ) yang relatif besar juga menandakan bahwa senyawa ini memiliki intensitas fluoresensi yang kuat (Lakowicz, 2006). Hasil analisis ligan dengan konsentrasi 5×10^{-7} M dapat dilihat pada Tabel 1.

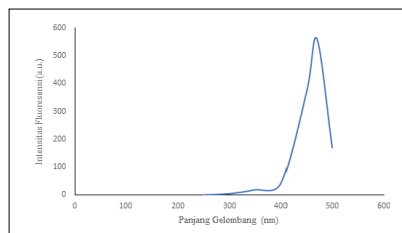
Tabel 1. Puncak serapan ligan

λ (nm)	Absorbansi	(ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)	log ϵ
232	0,341	682.000	5,83
272	0,073	146.000	5,16
380	0,020	40.000	4,60

Hasil yang diperoleh menunjukkan makin besar panjang gelombangnya maka makin kecil nilai absorbansinya. Hal ini dikarenakan adanya pengaruh dari logam natrium yang berasal dari natrium sianida.

B. Analisis Fluoresensi Ligan

Hasil yang didapat berupa spektrum emisi dari spektrum fluoresensi ligan para-di-2-(1-fenil-3-piridil-4,5-dihidro-1H-pirazol-5-il)benzena yang dapat dilihat pada Gambar 2.

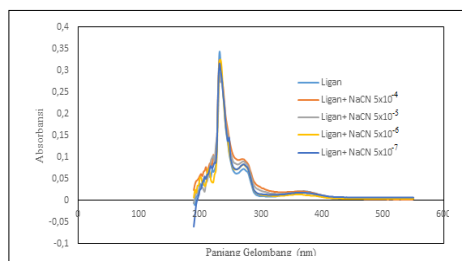


Gambar 2. Spektrum fluoresensi ligan

Berdasarkan pada Gambar 2, terdapat satu puncak absorpsi ligan yaitu pada daerah 470 nm dengan intensitas fluoresensi sebesar 560 a.u. Hasil yang didapati melampaui hasil dari Rustikawati (2017) yaitu menghasilkan 2 puncak pada panjang gelombang 362 nm dengan intensitas fluoresensi sebesar 131,4 a.u dan panjang gelombang 473 nm dengan intensitas fluoresensi sebesar 285,2 a.u . Hal ini dikarena adanya penambahan gugus benzena yang dapat meningkatkan intensitas fluoresensi dan juga harga absorptivitas molar (ϵ) yang relatif besar menandakan bahwa senyawa ini memiliki intensitas fluoresensi yang kuat (Lakowicz, 2006).

C. Studi UV-Vis Ligan pada Penambahan Ion Sianida (CN^-)

Studi penambahan ion CN^- pada ligan dipelajari untuk mengetahui jenis interaksi yang terjadi dalam proses fluoresensi. Pengukuran dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Visibel dimana ligan ditambahkan dengan ion CN^- dengan variasi konsentrasi 5×10^{-7} sampai 5×10^{-4} M.



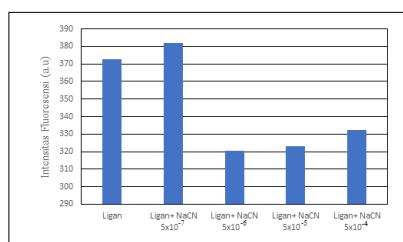
Gambar 3. Grafik pengaruh penambahan ion sianida pada ligan

Pada Gambar 3 menunjukkan ligan ketika ditambahkan ion sianida mengalami penurunan absorbansi dari konsentrasi yang tinggi ke konsentrasi yang rendah seiring dengan berkurangnya konsentrasi, sehingga terjadi pergeseran panjang gelombang ke panjang gelombang yang lebih besar (*red shift*) yakni dari 232 nm menjadi 234 nm. Hal ini menunjukkan terjadi suatu interaksi berupa pembentukan kompleks baru antara ligan dengan sianida. Reaksi pembentukan kompleks terjadi antara ligan pirazolin dengan logam dari Natrium Sianida (NaCN). Hasil yang terbentuk merupakan kompleks yang berperan dalam elektron transfer. Dimana logam sebagai donor elektron dan ligan pirazolin sebagai kromofor penyerap cahaya UV (Rustikawati, 2017). Hal inilah yg

menyebabkan terjadinya pergeseran panjang gelombang ke arah yang lebih besar (batokromik).

D. Studi Fluoresensi Ligan pada Penambahan Ion Sianida (CN⁻)

Pengujian fluorosensor pada ligan dengan menambahkan ion CN⁻ dengan variasi konsentrasi 5×10^{-7} sampai 5×10^{-4} M kedalam ligan. Pengaruh variasi konsentrasi dari ion sianida ini menghasilkan grafik pada Gambar 4.



Gambar 4. Grafik perubahan intensitas fluoresensi ligan terhadap penambahan ion CN⁻ pada berbagai konsentrasi

Penambahan variasi ion CN⁻ mengakibatkan adanya perubahan intensitas fluorosensi pada panjang gelombang emisi maksimum 470 nm. Adanya penambahan ion CN⁻ pada rentang konsentrasi 5×10^{-7} M sampai 5×10^{-4} M menghasilkan fluorosensor tipe “*turn off-on*”. Gambar 4 menunjukkan dengan penambahan ion CN⁻ 5×10^{-7} M menghasilkan kenaikan intensitas tertinggi, hasil ini disebabkan adanya *inner filter effect* atau IFE (Xu *et al.*, 2017). *Inner filter effect* atau IFE diakibatkan dari perbedaan intensitas pendar. Fluor pada sisi kanan dan sisi kiri kuvet, juga akan membuat kesalahan pengukuran (Mulja dan Suharman, 1995). Pada penambahan ion CN⁻ 5×10^{-6} M mengalami penurunan intensitas fluoresensi (*turn-off*), hal ini menunjukkan bahwa pada saat emisi, elektron yang berada pada tingkat energi tereksitasi, kembali ke keadaan dasar dengan melepaskan energi dalam bentuk fluoresensi (emisi radiatif) lebih kecil dibandingkan dengan elektron yang mengalami emisi non-radiatif, yang kemungkinan disebabkan karena sedikitnya jumlah ion CN⁻ yang terdapat di dalam kompleks, tetapi seiring dengan meningkatnya konsentrasi ion CN⁻ yang ditambahkan, intensitas emisi terus mengalami peningkatan (Syahputri, 2014). Pada konsentrasi 5×10^{-5} M dan 5×10^{-4} M dengan penambahan ion CN⁻ mengalami kenaikan intensitas fluoresensi (*turn-on*), hal ini karena adanya reaksi antara aldehid dan NaCN sehingga ligan yang dikelilingi oleh NaCN memulihkan sifat *luminescence* yang artinya saat substansi menyerap (*absorb*) cahaya pada panjang gelombang rendah (tetapi energinya tinggi) lalu mengeluarkan energi (Xu *et al.*, 2017).

KESIMPULAN

Hasil analisis ligan para-di-2-(1-fenil-3-piridil-4,5-dihidro-1H-5-il)benzena diperoleh intensitas fluoresensi sebesar 560 a.u pada panjang gelombang 470 nm dengan absorptivitas molar $\log \epsilon$ 5,83. Hasil studi fluorosensor menunjukkan bahwa senyawa ligan berpotensi untuk dijadikan sebagai fluorosensor ion CN^- dengan tipe “turn off-on”.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penelitian ini didukung secara finansial oleh Direktorat Riset dan Pengabdian kepada Masyarakat Kementerian Riset Teknologi dan Pendidikan Tinggi Republik Indonesia, dengan nomor kontrak 09/LPPM-UP/KP-PT/III/2019. Kami berterima kasih kepada Sofia Annisa Nurfitri atas bantuannya dalam analisis.

DAFTAR PUSTAKA

- Cao, X. Q., Xiao H. L., Yan, Z., Yan Q. G., Jian W. W. 2012. The Optical Properties, Synthesis and Characterization of Novel 5-aryl-3-benzimidazolyl-1-phenyl-pyrazolin derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 98: 76-80.
- Ciupa, A., et al. 2012. Simple Pyrazoline and Pyrazole “turn on” Fluorescent Sensors Selective for Cd^{2+} and Zn^{2+} in MeCN. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 10. pp. 8753-8757.
- Hakim, Y.Z. & Zulys, A. 2016. A Fluorescence study of Pyrazole Derivative 2-(1,5-diphenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-3-yl)pyridine Upon Addition of La^{3+} and Eu^{3+} Ions. *University Of Indonesia*.
- Hernandez, J., Jaime, P. 2017. Synthesis of Dicyanovinyl-Substituted 1-(2-Pyridyl)pyrazoles: Design of a Fluorescent Chemosensor for Selective Recognition of Cyanide. *Universidad de los Andes*.
- Lakowicz, J. R. 2006. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. University of Maryland School of Medicine Baltimore. Maryland, USA (3rd Ed).
- Li, X., et al. 2012. Synthesis, Biological Evaluation, and Molecular Docking Studies of N,1,3-Triphenyl-1H-pyrazole-4-carboxamide Derivatives as Anticancer Agent. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 22 3589-3593.
- Mehta, Jugal V. 2016. Design, synthesis and biological evaluation of pyrazoline nucleus based homoleptic Ru(III) compounds. *Patel, Med. Chem. Commun.* 00: 1-3.
- Mulja, H.M & Suharman. 1995. *Analisis Instrumental*. Surabaya: Airlangga University Press.
- Rustikawati. 2017. Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Kompleks Fe^{3+} dan Cu^{2+} dengan Ligan 2-(1,5-difenil-4,5-dihidro-1H-pirazol-3-yl)piridin Sebagai Detektor Ion Sianida. Tesis UI.
- Syahputri, Yulian. 2014. Sintesis ligan para-di-2-(1-methyl-3-pyridyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-5yl)benzena dan Aplikasinya Sebagai Fluorosensor Ion Logam Cd^{2+} dan Pb^{2+} . Tesis UI.
- Xu, G., et al. 2017. On-off-on Fluorescent Oligomer as a Chemosensor For The Detection Of Manganese (VII), Sulfur (II), and Aldehydes Based On The Inner Filter Effect. *RSC Advances*. Vol. 7 : 3051-3058.