



## Senyawa Hidrazone dari Vanilin-DNPH Sebagai Sensor Kolorimetri Anion Sianida

S Suharman<sup>a\*</sup>, Siti Utari Rahayu<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Departemen Kimia, FMIPA, Universitas Sumatera Utara, Jl. T. Dr. Mansyur No. 9, Kel. Padang Bulan, Kec. Medan Baru Sumatera Utara 201555 Telp. (0271) 663375

<sup>b</sup> Departemen Fisika, FMIPA, Universitas Sumatera Utara, Jl. T. Dr. Mansyur No. 9, Kel. Padang Bulan, Kec. Medan Baru Sumatera Utara 201555 Telp. (0271) 663375

\* Corresponding Author

E-mail: [suharman@usu.ac.id](mailto:suharman@usu.ac.id)

DOI: 10.20961/alchemy.16.1.34635.77-93

Received 20 September 2020, Accepted 19 February 2020, Published 1 March 2020

### ABSTRAK

Senyawa hidrazon (*E*)-4-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol telah disintesis dari vanilin dan 2,4-dinitrofenilhidrazin (DNPH). Uji sensor anion dilakukan dengan menambahkan anion F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> dan H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> dalam pelarut asetonitril. Uji limit deteksi reseptor (*E*)-4-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol terhadap anion sianida dilakukan dalam pelarut asetonitril. Hasil uji sensor anion menunjukkan bahwa reseptor selektif terhadap anion sianida dengan menghasilkan perubahan warna dari kuning ke merah. Hasil analisa dengan spektrofotometer UV-Vis reseptor memberikan perubahan panjang gelombang dari 395 nm menjadi 472 nm pada penambahan anion sianida. Reseptor (*E*)-4-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol dapat mendeteksi anion CN<sup>-</sup> dengan limit deteksi sebesar 7 mM.

**Kata kunci:** hidrazon, kemosensor, kolorimetri, sianida, vanilin

### ABSTRACT

**A Hydrazone Compound from Vanillin-DNPH as Colorimetric Sensor of Cyanide Anion.** A hydrazone compound (*E*)-4-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol has been synthesized from vanillin and 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH). The anion sensor study were done by adding Br<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> and H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> anion in acetonitrile solvent. The detection limit study of receptor (*E*)-4-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol for cyanide anion was carried out in acetonitrile. The result of anion sensor study shows that the receptor was selective to cyanide anion by providing change of color from yellow to red. The analysis result using spectrophotometer ultraviolet-visible of the receptor provided change of maximum wavelength from 395 nm to 472 nm when the cyanide anion was added. Receptor (*E*)-4-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol can detect CN<sup>-</sup> with limit of detection 7 mM.

**Keywords:** chemosensor, colorimetric, cyanide, hydrazone, vanillin

## PENDAHULUAN

Limbah anion seperti anion sianida adalah salah satu limbah yang dihasilkan dari industri tambang emas, penyepuhan, logam dan pestisida serta dihasilkan dari proses biologis bakteri, jamur dan alga yang dapat menimbulkan permasalahan tersendiri untuk kesehatan dan lingkungan (Kang *et al.*, 2013; Huang *et al.*, 2012). Anion sianida memiliki sifat toksisitas sangat tinggi dengan dosis letal sebesar 0,5-3,5 mg/Kg bahkan dalam jumlah tertentu dapat menyebabkan kematian (Pati, 2016; Jayasudha *et al.*, 2017; Cao *and* Wang, 2013). Anion sianida dapat mempengaruhi proses respirasi seluler karena dapat membentuk kompleks sitokrom c oksidase sehingga menghambat fungsi enzim tersebut dan persediaan oksigen untuk sel (Isaad *and* Perwuelz, 2010; Pati, 2016). Selain CN<sup>-</sup>, anion Fluorida dengan konsentrasi tertentu dapat menyebabkan fluorosis gigi dan tulang (WHO, 2011).

Umumnya metode yang digunakan untuk menganalisis anion adalah dengan menggunakan metode kromatografi (He *et al.*, 2019) dan elektrokimia (Lakshmi *et al.*, 2019). Selain itu, potensiometri (Mahajan *et al.*, 2007) dan voltametri (Safavi *et al.*, 2004) yang termasuk metode elektrokimia juga digunakan untuk menganalisis limbah anion. Kelemahan metode tersebut adalah kurang praktis dan kurang efisien digunakan karena membutuhkan preparasi sampel dengan biaya yang cukup tinggi dan membutuhkan waktu yang lama untuk proses analisisnya (Xu *et al.*, 2012).

Metode kolorimetri merupakan suatu metode yang dikembangkan untuk mendeteksi anion dengan memanfaatkan perubahan warna antara reseptor sensor dengan anion maupun kation. Metode kolorimetri lebih praktis dan efisien digunakan jika dibandingkan dengan metode yang selama ini digunakan untuk menganalisis anion yaitu: (i) tidak membutuhkan preparasi sampel yang merupakan tahapan analisis yang cukup rumit untuk dilakukan, (2) tidak membutuhkan instrumen tertentu karena analisis anion dapat diamati langsung oleh mata (*naked eye*) yaitu dengan menggunakan perubahan warna yang dihasilkan dari interaksi antara reseptor dengan anion (Udhayakumari, 2018).

Beberapa kriteria dari senyawa yang dapat digunakan sebagai reseptor sensor anion adalah memiliki sisi aktif (*binding site*) yang berfungsi sebagai pusat interaksi antara reseptor dengan anion dan gugus kromofor yang berfungsi sebagai penghantar sinyal (*signaling subunit*) untuk meningkatkan intensitas perubahan warna yang dihasilkan dari interaksi antara sisi aktif dengan anion (Martinez-Manez *and* Sancenon, 2003). Gugus

fungsi seperti gugus  $-OH$  (Reena *et al.*, 2013), hidrazon ( $-NH$ ) (Kim *et al.*, 2012), urea (Shao, 2010) maupun ikatan rangkap ( $C=C$ ) (Park *et al.*, 2012) dapat berperan sebagai sisi aktif.

Beberapa tahun terakhir penelitian senyawa kemosensor berkembang cukup signifikan. Salah satu senyawa kemosensor sebagai sensor anion maupun kation adalah turunan hidrazon yang merupakan senyawa dengan gugus  $-CH=N-NH-$ . Gugus tersebut dapat berperan sebagai sisi aktif melalui mekanisme interaksi kemodosimeter antara senyawa sensor dan anion dengan mengadisi ikatan rangkap  $-C=N-$  maupun melalui ikatan hidrogen atau deprotonasi antara gugus  $-NH$  dan anion. Li *et al.*, (2010) telah mensintesis senyawa azo-hidrazon yang mengandung gugus  $-NH$  yang berasal dari senyawa fenilhidrazon dan gugus donor yang berasal dari senyawa azo. Akan tetapi dalam pelarut DMSO ataupun campuran DMSO- $H_2O$ , senyawa tersebut kurang selektif sebagai sensor anion karena menghasilkan perubahan warna yang sama yaitu dari kuning menjadi merah dengan penambahan anion fluoride, asetat dan fosfat. Selain itu, Qiao *et al.* (2009) juga telah mensintesis turunan senyawa hidrazon yang berasal dari fenantrolin. Dari hasil penelitian tersebut, senyawa hasil sintesis dapat digunakan sebagai senyawa sensor untuk mendeteksi anion asetat dengan perubahan warna dari kuning menjadi hijau dalam pelarut DMSO. Cao and Wang (2013) juga sudah mensintesis senyawa turunan hidrazon untuk anion fluorida dan sianida. Akan tetapi penambahan anion tersebut pada reseptor menghasilkan perubahan warna yang sama yaitu dari kuning ke hijau sehingga kurang selektif digunakan.

Berdasarkan penjelasan tersebut, pada artikel ini telah dilakukan sintesis senyawa hidrazon (*E*)-4-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol yang memiliki sisi aktif berupa gugus  $-NH$  dan  $-C=N-$  yang digunakan sebagai sensor anion sianida. Selain itu, Reseptor (*E*)-4-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol memiliki gugus  $-NO_2$  sebagai gugus penarik elektron yang dapat meningkatkan selektivitas dan sensitivitas reseptor terhadap anion sianida dalam pelarut asetonitril.

## **METODE PENELITIAN**

### **Alat dan Bahan**

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat penentu titik lebur *Electrotermal* 9100, satu set alat refluks, satu set alat Evaporator Buchii R-124, lampu UV

(Camac UV - Cabinet II), alat timbang elektrik (Libror EB-330 Shimadzu), spektrofotometer UV-Vis (Shimadzu UV-1800), spektrofotometer FT-IR (Shimadzu Prestige-21), kromatografi gas-spektrofotometer massa (Shimadzu QP-2010S), spektrofotometer  $^1\text{H-NMR}$  (JEOL JNM ECA-500, 500MHz) dan spektrofotometer  $^{13}\text{C-NMR}$  (JEOL JNM ECA-500, 125MHz).

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah vanilin ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ ), natrium hidroksida (NaOH), asam asetat ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) glasial, asam klorida (HCL) 37%, etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), 2,4-dinitrofenilhidrazin ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$ ), DMSO, asetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), aseton ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ), natrium fluorida (NaF), natrium klorida (NaCl), natrium iodida (NaI), natrium bromida (NaBr), natrium karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), natrium sulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), natrium dihidrogen fosfat ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), natrium asetat ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), natrium (NaCN). Bahan yang digunakan diproduksi oleh Merck.

#### **Sintesis Reseptor *(E)*-4-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol**

Sebanyak 1 mmol vanilin dilarutkan ke dalam 100 mL etanol. Sebanyak 1 mmol 2,4-dinitrofenilhidrazin dan 4 tetes asam asetat glasial ditambahkan ke dalam larutan tersebut dan direfluks selama 3 jam. Hasil refluks didinginkan dan endapan yang terbentuk disaring serta dicuci dengan akuades. Padatan yang diperoleh ditentukan titik lelehnya dan dianalisis dengan FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$  dan  $^{13}\text{C-NMR}$ .

#### **Solvatokromik Reseptor *(E)*-4-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol**

Sebanyak  $3,4 \times 10^{-3}$  g reseptor *(E)*-4-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol ditambahkan masing-masing 10 mL pelarut DMSO, aseton, asetonitril dan etanol. Perubahan warna dan panjang gelombang maksimum ditentukan dengan spektrofotometer UV-Vis.

#### **Uji Selektivitas Reseptor *(E)*-4-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol**

Sebanyak 2 mL larutan reseptor *(E)*-4-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol dengan konsentrasi  $5 \times 10^{-5}$  M dalam pelarut DMSO ditambahkan masing-masing 10  $\mu\text{L}$  larutan jenuh garam NaF, NaCl, NaBr, NaI, NaCN,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  dan  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Spektra absorpsi ditentukan dengan spektrofotometer *Ultra Violet-Visible* dari panjang gelombang 200 sampai 700 nm. Cara yang sama dilakukan untuk reseptor dalam pelarut  $\text{CH}_3\text{CN}$ , aseton dan etanol.

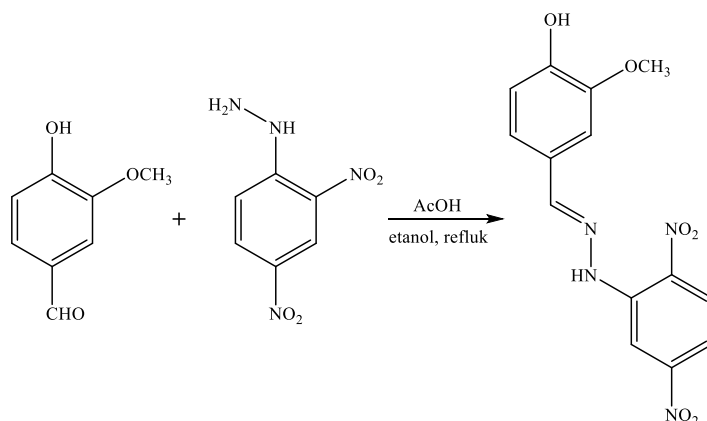
## Uji Limit Deteksi Reseptor (*E*)-4-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol

Uji titik ekuivalen dan limit deteksi anion sianda dilakukan dengan menambahkan 50  $\mu\text{L}$  larutan NaCN ( $1 \times 10^{-2}$  –  $10 \times 10^{-2}$ ) M ke dalam reseptor (*E*)-4-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol dengan konsentrasi  $5 \times 10^{-5}$  M. Spektra absorpsi ditentukan dengan *Ultra Violet-Visible* dari panjang gelombang 200 sampai 700 nm.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Sintesis dan Karakterisasi Reseptor (*E*)-4-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol

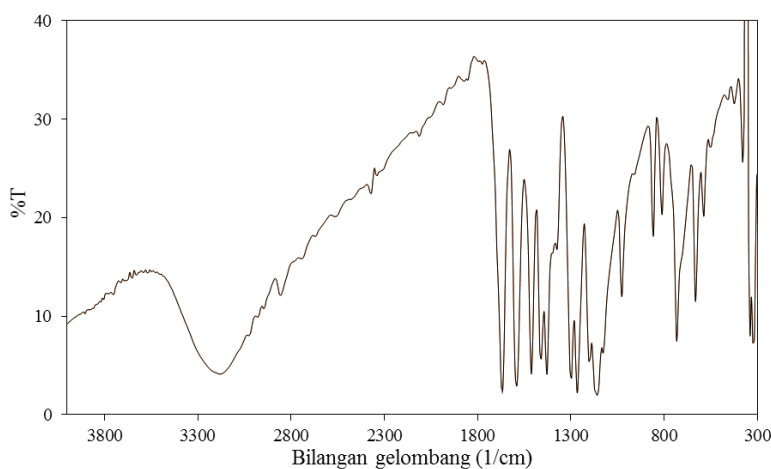
Reseptor hidrazon (*E*)-4-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol disintesis dari vanilin dan 2,4-dinitrofenilhidrazin melalui reaksi adisi-eliminasi dengan katalis asam asetat pada suhu refluks selama 3 jam (Gambar 1). Pada sintesis tersebut diperoleh padatan merah dengan titik leleh 269,8–270,2  $^{\circ}\text{C}$  dan rendemen sebesar 79%. Adanya gugus nitro pada reseptor 2,4-dinitrofenilhidrazin menyebabkan berkurangnya reaktivitas nukleofil N, sehingga kemampuan nukleofil atom N amina primer pada reseptor 2,4-dinitrofenilhidrazin untuk mengadisi gugus karbonil pada vanilin juga semakin lemah. Selanjutnya reseptor (*E*)-4-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol dikarakterisasi dengan beberapa metode spektroskopi seperti FT-IR.



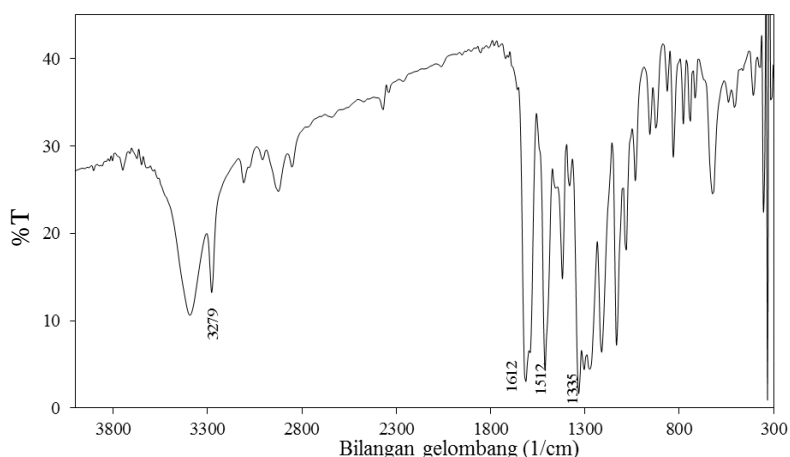
**Gambar 1.** Skema sintesis reseptor (*E*)-4-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol.

Spektra FT-IR reseptor (*E*)-4-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol dapat dilihat pada Gambar 3. Berdasarkan spektra FT-IR ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) dapat

dilihat bahwa terjadi perubahan serapan gugus fungsi reseptor vanilin. Berdasarkan spektra FT-IR reseptor (*E*)-4-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxy phenol menunjukkan puncak baru pada bilangan gelombang  $3278\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan serapan gugus fungsi N-H dari senyawa hidrazon. Sedangkan berdasarkan spektra FT-IR Vanilin (Gambar 2) tidak terdapat serapan gugus fungsi tersebut. Selain itu, serapan baru pada bilangan gelombang  $1612\text{ cm}^{-1}$  pada spektra FT-IR reseptor (Gambar 3) merupakan serapan gugus fungsi C=N yang disertai hilangnya serapan pada bilangan gelombang  $1666\text{ cm}^{-1}$  (Gambar 2) yang merupakan serapan untuk gugus fungsi C=O yang terdapat pada senyawa vanilin. Serapan lain pada bilangan gelombang  $1512$  dan  $1334\text{ cm}^{-1}$  (Gambar 3) merupakan serapan untuk gugus fungsi  $-\text{NO}_2$ .



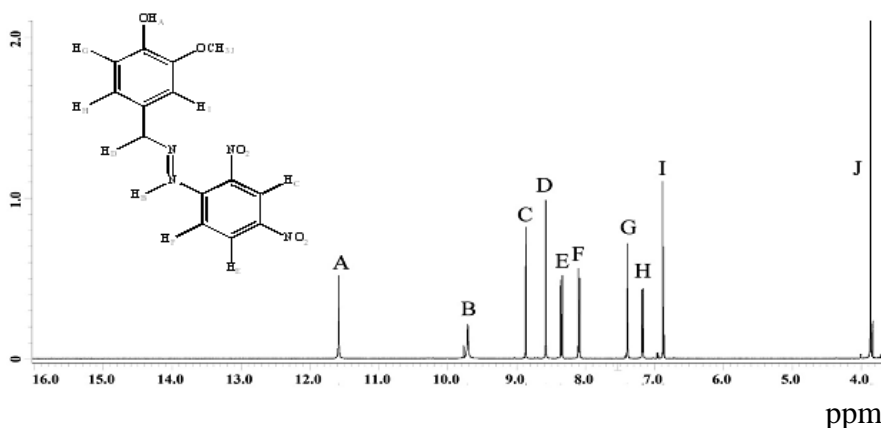
**Gambar 2.** Spektra FT-IR vanilin.



**Gambar 3.** Spektra FT-IR reseptor (*E*)-4-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol.

Senyawa hasil sintesis (*E*)-4-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol kemudian dikarakterisasi dengan  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 500 MHz,  $\delta$ ).

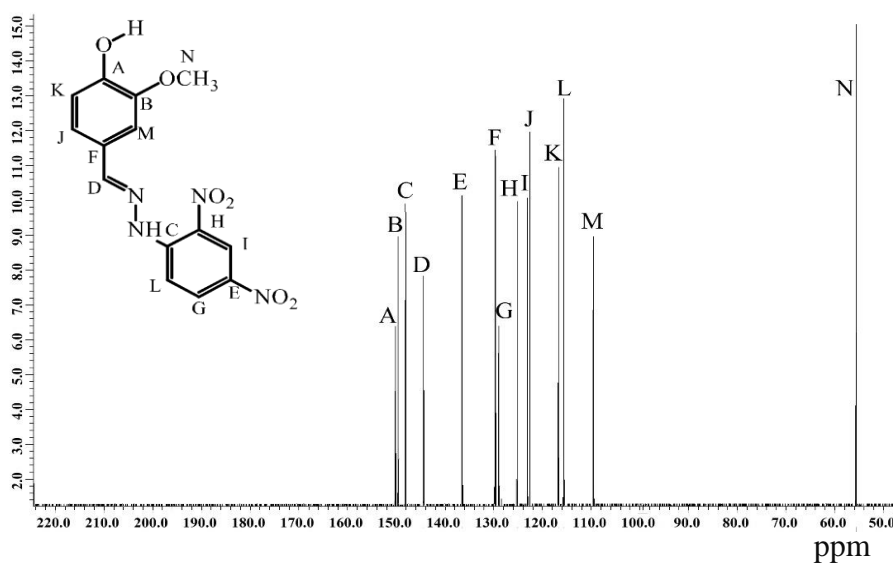
Berdasarkan spektra  $^1\text{H}$ -NMR (Gambar 4) dapat dilihat bahwa terdapat 10 puncak proton. Proton A merupakan proton dari gugus hidroksi (-OH) dengan pergeseran kimia sebesar 11,58 ppm (1H, s). Puncak proton B muncul pada  $\delta$  9,71 ppm yang merupakan proton dari gugus -NH (1H, s). Puncak proton C muncul pada  $\delta$  8,86 ppm berasal dari proton aril yang diapit oleh dua gugus nitro sehingga menyebabkan pergeseran kimia ke arah downfield (*d*,  $J = 2,6$  Hz, 1H). Puncak D merupakan puncak dari proton -CH=N dengan pergeseran kimia ( $\delta$ ) sebesar 8,58 ppm (1H, s), sedangkan proton E muncul pada  $\delta$  8,35 ppm merupakan proton aril yang mengalami kopling terhadap orto dan meta (*dd*,  $J = 2,6$  dan 9,7 Hz, 1H). Puncak F muncul pada  $\delta$  8,09 ppm merupakan puncak proton aril (*d*,  $J = 9,7$  Hz, 1H) sedangkan puncak G muncul pada  $\delta$  7,39 ppm merupakan puncak proton aril (*d*,  $J = 1,3$  Hz, 1H). Puncak H muncul pada  $\delta$  7,17 ppm merupakan puncak proton aril (*dd*,  $J = 1,95$  dan 8,7 Hz, 1H) sedangkan puncak I muncul pada  $\delta$  6,87 ppm merupakan puncak proton aril (*d*,  $J = 8,5$  Hz, 1H). Puncak J muncul pada  $\delta$  3,86 ppm merupakan puncak dari proton metil pada gugus metoksi (*s*, 3H).



**Gambar 4.** Spektra  $^1\text{H}$ -NMR reseptor (*E*)-4-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol.

Senyawa hasil sintesis (*E*)-4-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol selanjutnya dikarakterisasi dengan  $^{13}\text{C}$ -NMR (DMSO- $d_6$ , 125 MHz). Berdasarkan spektra  $^{13}\text{C}$ -NMR reseptor 4-((2-(2,4-dinitrofenil)hidrazon)metil)-2-metoksifenol dapat dilihat bahwa terdapat 14 puncak karbon yang berbeda (Gambar 5). Karbon A muncul pada  $\delta$  150,18 nm merupakan karbon aril dengan substituen gugus hidroksi, sedangkan karbon B merupakan karbon aril dengan substituen gugus metoksi muncul pada  $\delta$  149,64 ppm. Karbon C berasal dari karbon aril dengan substituen gugus amina muncul pada  $\delta$  148,13 ppm. Karbon D muncul pada  $\delta$  144,42 ppm merupakan

karbon pada gugus imina (-CH=N-). Karbon A lebih *deshielding* jika dibandingkan dengan karbon D karena atom oksigen lebih elektronegatif jika dibandingkan dengan atom nitrogen. Karbon E dan H berasal dari karbon aril dengan substituen gugus nitro (-NO<sub>2</sub>) masing-masing muncul pada  $\delta$  136,55 ppm dan 125,11 ppm. Karbon F berasal dari karbon aril muncul pada  $\delta$  129,70 ppm. Karbon G, I, J, K, L, dan M merupakan karbon aril masing-masing muncul pada  $\delta$  128,99; 123,11; 123,63; 116,74; 115,60 dan 109,58 ppm. Karbon N berasal dari karbon metoksi (-OCH<sub>3</sub>) muncul pada  $\delta$  55,66 ppm.



**Gambar 5.** Spektra <sup>13</sup>C-NMR reseptor (*(E)*-4-((2(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol.

### Uji Solvatokromik dan UV-Vis Reseptor (*(E)*-4-((2(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol

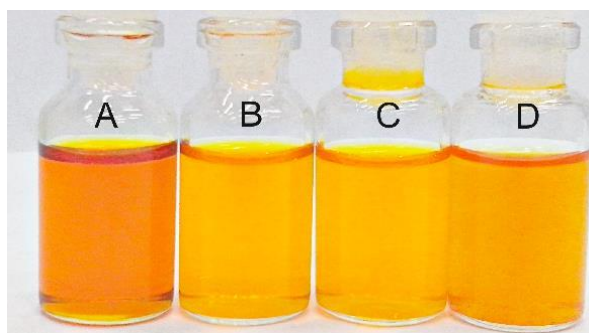
Solvatokromik merupakan suatu uji untuk melihat perubahan warna, bentuk, intensitas, dan posisi spektra UV-Vis reseptor dalam pelarut tertentu. Selain itu digunakan untuk menentukan pelarut yang sesuai untuk uji selektivitas dan sensitivitas. Solvatokromik reseptor (*(E)*-4-((2(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol dilakukan dengan melarutkan reseptor ke dalam pelarut berdasarkan kenaikan polaritas pelarut seperti DMSO, asetonitril, aseton dan etanol dengan konsentrasi masing-masing reseptor  $1 \times 10^{-3}$  M. Berdasarkan uji solvatokromik, reseptor (*(E)*-4-((2(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol larut di DMSO, asetonitril dan aseton tetapi sedikit larut dalam etanol. Dalam pelarut DMSO reseptor memberikan warna orange, sedangkan pada pelarut asetonitril dan aseton memberikan warna kuning (Gambar 6). Uji solvatokromik reseptor (*(E)*-4-((2(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-



methoxyphenol kemudian dikonfirmasi dengan spektrofotometer UV-Vis untuk menentukan panjang gelombang maksimum reseptor di masing-masing pelarut. Berdasarkan spektra UV-Vis (Gambar 7) dapat dilihat bahwa reseptor (*E*)-4-((2(2,4dinitrophenyl)hydrazineylidene) methyl)-2-methoxyphenol mempunyai panjang gelombang maksimum yang berbeda di masing-masing pelarut (Tabel 1).

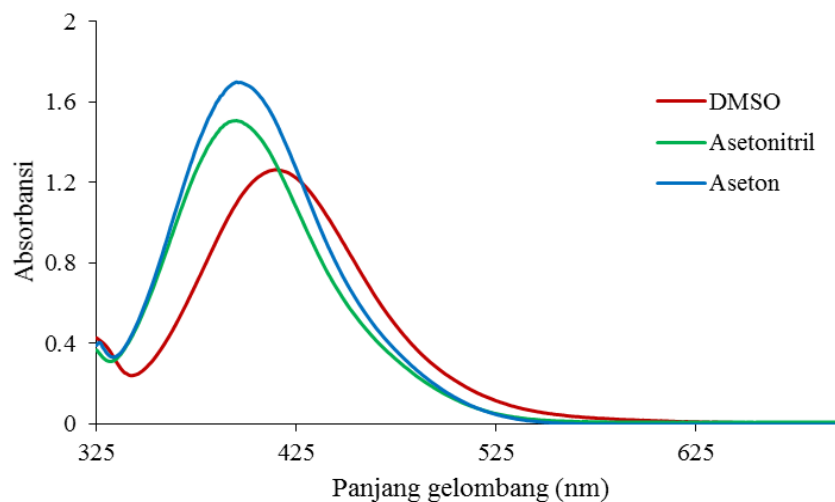
**Tabel 1.** Panjang gelombang maksimum ( $\lambda_{\text{maks}}$ ) (*E*)-4-((2(2,4dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol dalam pelarut DMSO, aseton dan asetonitril.

Pelarut	$\lambda_{\text{maks}}$ (nm)
DMSO	400
Aseton	397
Asetonitril	395



**Gambar 6.** Solvatokromik reseptor (*E*)-4-((2(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol: (a) DMSO, (b) asetonitril, (c) aseton, (d) etanol.

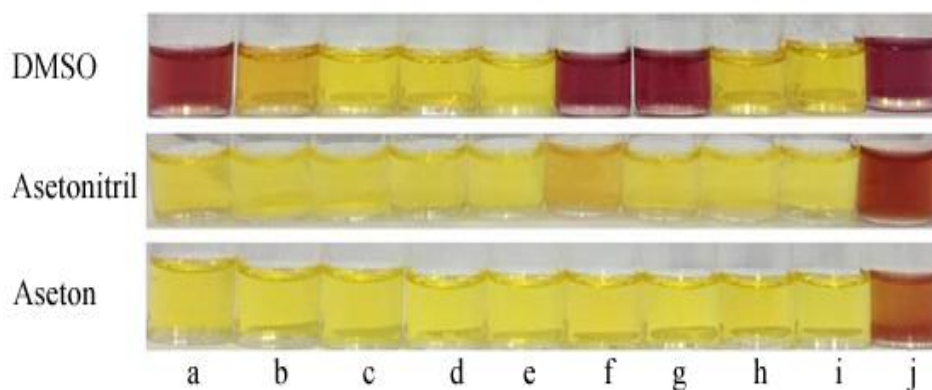
Berdasarkan spektra UV-Vis solvatokromik (Gambar 7) menunjukkan bahwa terdapat perbedaan panjang gelombang maksimum reseptor (*E*)-4-((2(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol di masing-masing pelarut. Perbedaan polaritas pelarut menyebabkan pergeseran panjang gelombang ke arah batokromik dimana semakin polar suatu pelarut maka nilai pergeseran ke arah batokromik juga semakin besar. Selain itu, pergeseran panjang gelombang juga dipengaruhi oleh interaksi antara pelarut dengan reseptor. Sebagai contoh ikatan hidrogen yang dapat terbentuk antara reseptor dengan pelarut menyebabkan pergeseran panjang gelombang ke arah batokromik semakin besar (Supratman, 2010).



**Gambar 7.** Spektra UV-Vis solvatokromik reseptor Solvatokromik reseptor (*E*)-4-((2(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol.

### Uji Selektivitas Reseptor (*E*)-4-((2(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol sebagai Sensor Anion

Uji selektivitas reseptor adalah uji yang digunakan untuk menentukan keakuratan reseptor dalam mendeteksi anion sianida terhadap anion lain berdasarkan perubahan warna yang dihasilkan. Berdasarkan uji selektivitas, reseptor (*E*)-4-((2(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol memberikan perubahan warna dari kuning ke merah terhadap anion  $F^-$ ,  $CN^-$ ,  $CO_3^{2-}$ , dan  $AcO^-$  dalam pelarut DMSO. Dalam pelarut asetonitril dan aseton, reseptor (*E*)-4-((2(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol hanya mengalami perubahan warna terhadap anion sianida tetapi dengan perubahan warna yang berbeda. Perubahan warna dari kuning ke merah dalam pelarut asetonitril sedangkan dalam pelarut aseton mengalami perubahan warna dari kuning ke orange. Berdasarkan hasil uji selektivitas dapat disimpulkan bahwa reseptor dapat digunakan sebagai senyawa sensor sianida dalam pelarut asetonitril. Perubahan warna reseptor (*E*)-4-((2(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol terhadap anion dalam beberapa pelarut dapat dilihat pada Gambar 8.

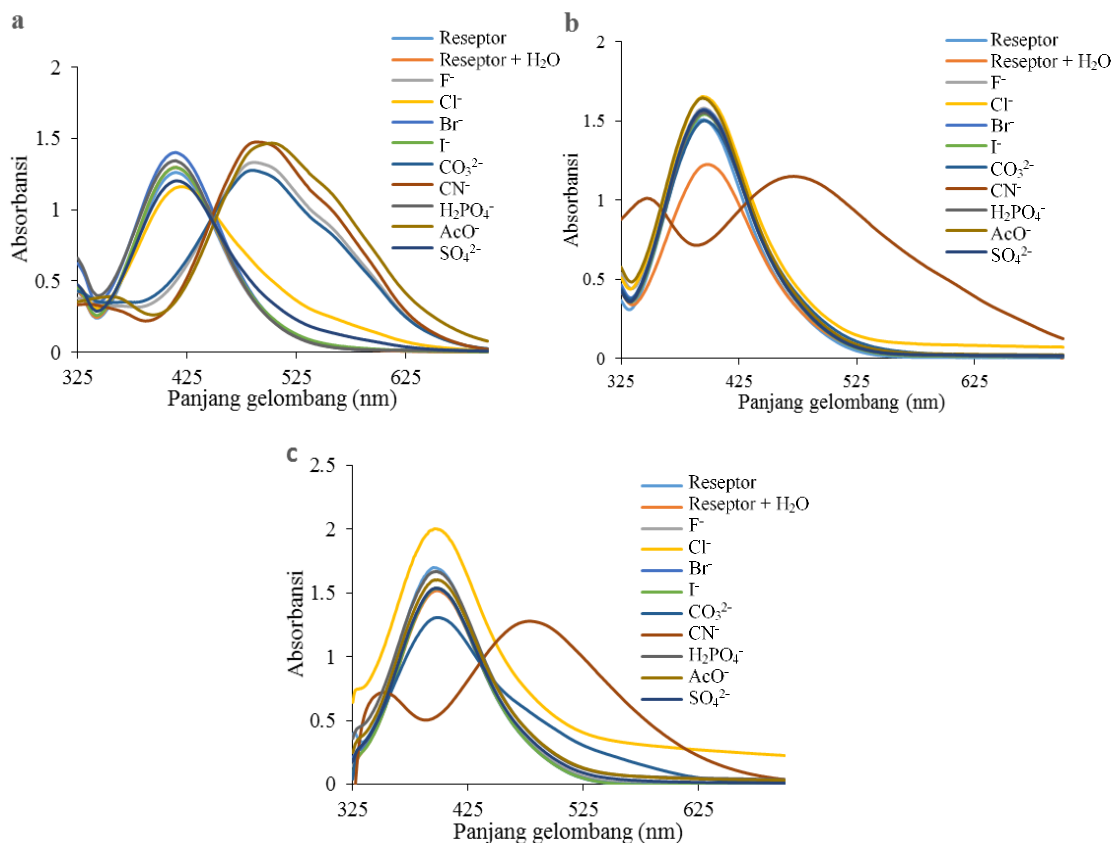


**Gambar 8.** Uji selektivitas reseptor terhadap anion: (a)  $F^-$ , (b)  $Cl^-$ , (c)  $Br^-$ , (d)  $I^-$ , (e)  $H_2PO_4^-$ , (f)  $CH_3COO^-$ , (g)  $SO_4^{2-}$  (i) reseptor, (j)  $CN^-$ .

Berdasarkan spektra UV-Vis uji reseptor (*(E)*-4-((2(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol sebagai sensor anion dapat dilihat bahwa dalam pelarut DMSO terjadi pergeseran batokromik dengan adanya anion  $F^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $CN^-$  dan  $CH_3COO^-$ , sedangkan dalam pelarut asetonitril dan aseton pergeseran batokromik terjadi hanya dengan anion sianida (Gambar 9). Dalam pelarut DMSO, perubahan panjang gelombang reseptor (*(E)*-4-((2(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol terjadi setelah penambahan anion  $F^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $CN^-$  dan  $CH_3COO^-$ . Sedangkan dalam pelarut aseton dan asetonitril, perubahan panjang gelombang reseptor (*(E)*-4-((2(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol hanya terjadi setelah penambahan anion  $CN^-$ . Hal ini membuktikan bahwa perbedaan pelarut mempengaruhi interaksi antara anion dengan reseptor. Nilai pergeseran panjang gelombang dapat dilihat pada Tabel 2.

**Tabel 2.**  $\lambda_{maks}$  (*(E)*-4-((2(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol + anion.

Pelarut	$\lambda_{maks}$			
	$F^-$	$CN^-$	$CO_3^{2-}$	$AcO^-$
DMSO	487	489	492	503
Asetonitril	-	472	-	-
Aseton	-	478	-	-

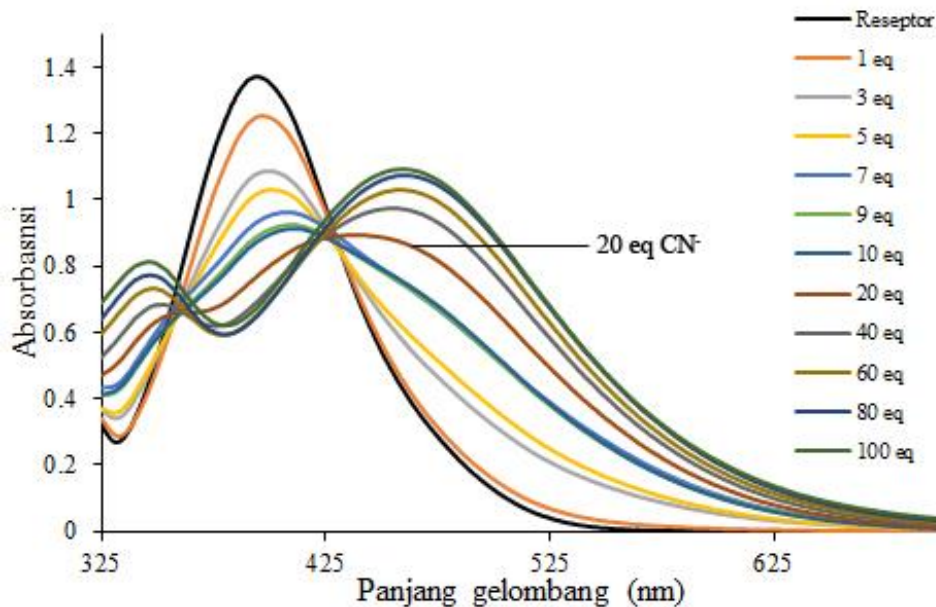


**Gambar 9.** Spektra UV-Vis (*(E)*-4-((2(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol sebagai sensor anion: (a) DMSO, (b) Asetonitril, (c) Aseton.

### Uji Limit Deteksi Reseptor (*(E)*-4-((2(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol

Uji titik ekuivalen dan limit deteksi reseptor (*(E)*-4-((2(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol terhadap anion sianida dilakukan dengan menambahkan 50  $\mu\text{L}$  larutan garam NaCN ( $1,3,5,7,9 \times 10^{-3}$  M,  $(1, 2, 4, 6,8, 10) \times 10^{-2}$  M dalam larutan reseptor (*(E)*-4-((2(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol  $5 \times 10^{-5}$  M dalam pelarut asetonitril dan kemudian dilakukan uji spektrofotometer UV-Vis yang dapat dilihat pada Gambar 10. Berdasarkan uji titik ekuivalen reseptor (*(E)*-4-((2(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol terhadap anion sianida, 7-10 ekuivalen anion sianida yang ditambahkan ke dalam reseptor hanya menyebabkan warna kuning pada reseptor berubah menjadi merah, tetapi tidak terjadi perubahan panjang gelombang. Penambahan 7-10 ekuivalen anion sianida pada reseptor hanya menyebabkan penurunan absorbansi pada panjang gelombang maksimum 395 nm. Pergeseran panjang gelombang mulai terjadi pada penambahan 20 ekuivalen anion sianida dengan ditandai munculnya puncak baru pada panjang gelombang

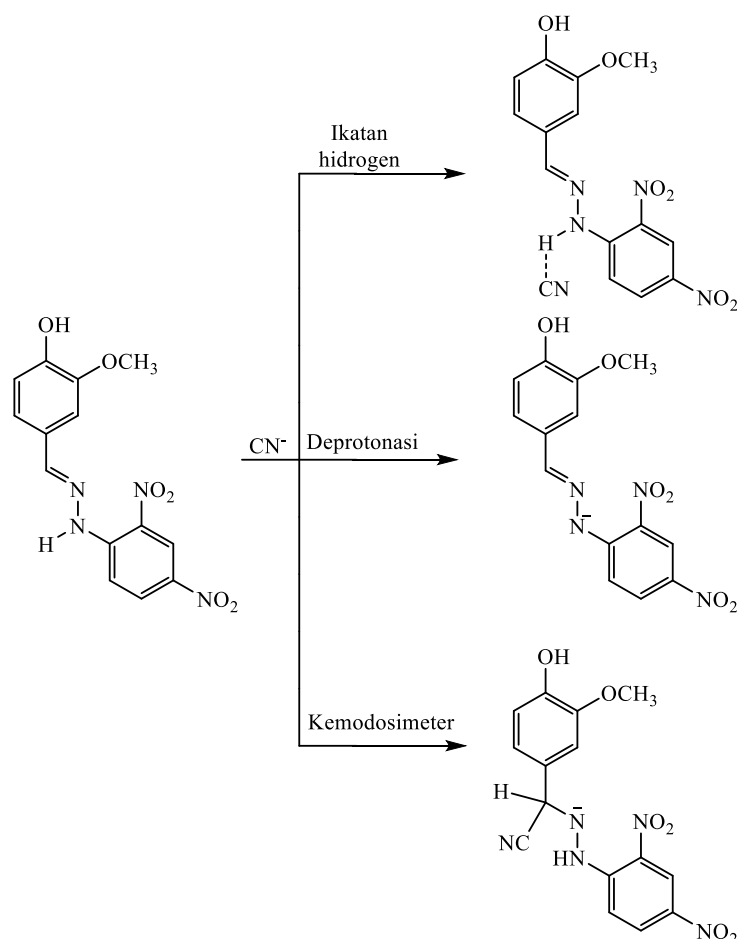
maksimum 472 nm. Berdasarkan uji titik ekuivalen, reseptor (*E*)-4-((2(2,4dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol mampu mendeteksi anion sianida dengan konsentrasi 7 mM (Gambar 10).



**Gambar 10.** Spektra UV-Vis reseptor (*E*)-4-((2(2,4dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol sebagai sensor anion sianida dengan variasi konsentrasi dalam mM.

Adanya anion sianida pada larutan reseptor (*E*)-4-((2(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol menyebabkan pergeseran panjang gelombang dari 395 nm menjadi 472 nm ( $\Delta\lambda$  77 nm). Beberapa faktor yang mempengaruhi pergeseran panjang gelombang tersebut diantaranya adalah adanya gugus penarik elektron seperti gugus nitro ( $\text{NO}_2^-$ ) pada reseptor. Gugus penarik elektron dapat meningkatkan polarisasi N-H dan kemampuan ikatan hidrogen reseptor tersebut (Qiao et al., 2009; Singhal et al., 2016). Selain itu, gugus nitro mampu mendelokalisasikan elektron pada gugus amina (-NH) ke arah gugus nitro yang menyebabkan kerapatan elektron pada gugus amina semakin berkurang sehingga dapat meningkatkan keasaman atom H dan kemampuan donor ikatan hidrogen (Singhal et al., 2016; Dalapati et al., 2014). Disisi lain gugus nitro juga dapat meningkatkan kekuatan interaksi antara reseptor dengan anion (Shang and Xu, 2009). Perbedaan tingkat keasaman antara gugus hidroksi dan gugus amina pada struktur reseptor (*E*)-4-((2(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol dimana proton pada gugus hidrazon menjadi lebih asam jika dibandingkan dengan proton pada gugus hidroksi menyebabkan proton pada gugus hidrazon lebih mudah berinteraksi dengan anion jika dibandingkan dengan proton pada gugus hidroksi.

Interaksi reseptor (*E*)-4-((2(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol dengan anion sianida dapat dilihat pada Gambar 11. Interaksi reseptor hidrazon dengan anion sianida dapat terjadi melalui ikatan hidrogen dan deprotonasi yang terjadi pada gugus amina (Mondal *et al.*, 2018) dan kemodosimeter yang terjadi C=N (Pati, 2016). Interaksi antara reseptor dengan anion sianida melalui ikatan hidrogen terjadi pada 7–10 ekuivalen yang dapat dilihat berdasarkan perubahan warna yang dihasilkan, sedangkan kemodosimeter pada gugus hidrazon terjadi pada penambahan 20 ekuivalen anion sianida dengan ditandai munculnya puncak baru pada panjang gelombang maksimum 472 nm (Gambar 10). Mekanisme interaksi antara reseptor dan anion dipengaruhi oleh karakter dari masing-masing anion seperti nukleofilisitas anion. Anion sianida yang merupakan nukleofil kuat membentuk ikatan hidrogen yang lemah tetapi cenderung melakukan serangan nukleofil terhadap ikatan rangkap C=C maupun C=N (Ferreira *et al.*, 2019).



**Gambar 11.** Interaksi reseptor (*E*)-4-((2(2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol dengan sianida.

## KESIMPULAN

Reseptor (*E*)-4-((2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol dapat digunakan dengan sebagai sensor anion sianida dalam pelarut asetonitril dengan memberikan perubahan warna dari kuning ke merah dengan limit deteksi sebesar 7 mM. Adanya gugus nitro pada struktur reseptor (*E*)-4-((2,4-dinitrophenyl)hydrazineylidene)methyl)-2-methoxyphenol dapat meningkatkan intensitas warna yang dihasilkan dari kompleks reseptor-anion sehingga menghasilkan pergeseran panjang gelombang ke arah batokromik dari panjang gelombang 395 nm menjadi 472 nm.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Penelitian ini dibiayai oleh USU sesuai dengan kontrak Pelaksanaan Penelitian Talenta USU Tahun Anggaran 2019 Nomor: 4167/UN5.1.R/PPM/2019 tanggal 01 April 2019.

## DAFTAR PUSTAKA

- Cao, J., and Wang, X., 2013. An Investigation of the Deprotonation of Hydrazone-based Receptors on Interaction with Anion : Develop A Colorimetric System Distinguishing Cyanide from Anions. *Tetrahedron* 69(48), 10267–10271. doi: 10.1016/j.tet.2013.10.030.
- Dalapati, S., Jana, S., and Guchhait, N., 2014. Anion Recognition by Simple Chromogenic and Chromo-Fluorogenic Salicylidene Schiff Base or Reduced-Schiff Base Receptors. *Spectrochim. Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 129, 499–508. doi: 10.1016/j.saa.2014.03.090.
- Ferreira, N. L., de Cordova, L. M., Schramm, A. D. S., Nicoleti, C. R., and Machado, V. G., 2019. Chromogenic and Fluorogenic Chemodosimeter Derived from Meldrum's Acid Detects Cyanide and Sulfide in Aqueous Medium. *Journal of Molecular Liquids* 282, 142–153. doi: 10.1016/j.molliq.2019.02.129.
- He, X., Mei, Y., Wang, Y., Sun, W., and Shen, M., 2019. Determination of Inorganic Anions in the Whole Blood by Ion Chromatography. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis* 163, 58–63. doi: 10.1016/j.jpba.2018.09.030.
- Huang, X., Gu, X., Zhang, G., and Zhang, D., 2012. A Highly Selective Fluorescence Turn-on Detection of Cyanide Based on the Aggregation of Tetraphenylethylene Molecules Induced by Chemical Reaction. *Chemical Communications* 48(100), 12195–12197. doi: 10.1039/c2cc37094h.
- Isaad, J., and Perwuelz, A., 2010. New Color Chemosensors for Cyanide Based on Water Soluble Azo Dyes. *Tetrahedron Lett.*, 51(44), 5810–5814. doi: 10.1016/j.tetlet.2010.08.098.
- Jayasudha, P., Manivannan, R., and Elango, K. P. 2017. Benzoquinone Based Chemodosimeters for Selective and Sensitive Colorimetric and Turn-on Fluorescent

- Sensing of Cyanide in Water. *Sens. Actuators, B: Chemical*, 251(2), 380–388. doi: 10.1016/j.snb.2017.05.105.
- Kang, J., Song, E. J., Kim, H., Kim, Y. H., Kim, Y., Kim, S. J., and Kim, C., 2013. Specific Naked Eye Sensing of Cyanide by Chromogenic Host: Studies on The Effect of Solvents. *Tetrahedron Letters* 54(8), 1015–1019. doi: 10.1016/j.tetlet.2012.12.053.
- Kim, Y. H., Choi, M. G., Im, H. G., Ahn, S., Shim, I. W., and Chang, S. K., 2012. Chromogenic Signalling of Water Content in Organic Solvents by Hydrazone-Acetate Complexes. *Dyes Pigments* 92(3), 1199–1203. doi: 10.1016/j.dyepig.2011.07.019.
- Lakshmi, P. R., Jayasudha, P., and Elango, K. P., 2019. Selective Chromogenic Detection of Cyanide in Aqueous Solution – Spectral, Electrochemical and Theoretical Studies. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 213, 318–323. doi: 10.1016/j.saa.2019.01.074.
- Li, Y., Li, J., Lin, H., Shao, J., Cai, Z.-S., and Lin, H., 2010. A Novel Colorimetric Receptor Responding AcO<sup>-</sup> Anions Based on an Azo Derivative in DMSO and DMSO/Water Solution. *Journal of Luminescence* 130(3), 466–472. doi: 10.1016/j.jlumin.2009.10.015.
- Mahajan, R. K., Kaur, R., Miyake, H., and Tsukube, H., 2007. Zn(II) Complex-based Potentiometric Sensors for Selective Determination of Nitrate Anion. *Analytical Chimia Acta* 584(1), 89–94. doi: 10.1016/j.aca.2006.11.011.
- Martinez-Manez, R., and Sancenon, F., 2003. Fluorogenic and Chromogenic Chemosensors and Reagents for Anions. *Chemical Reviews* 103, 4419–4476.
- Mondal, J., Manna, A. K., and Patra, G. K., 2018. Highly Selective Hydrazone Based Reversible Colorimetric Chemosensors for Expedient Detection of CN<sup>-</sup> in Aqueous Media. *Inorganica Chimica Acta*, 474, 22–29. doi: 10.1016/j.ica.2018.01.013.
- Park, S., Hong, K. H., Hong, J. I., and Kim, H. J., 2012. Azo Dye-based Latent Colorimetric Chemodosimeter for the Selective Detection of Cyanides in Aqueous Buffer. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 174, 140–144. doi: 10.1016/j.snb.2012.08.038.
- Pati, P. B., 2016. Organic Chemodosimeter for Cyanide: A Nucleophilic Approach. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 222, 374–390. doi: 10.1016/j.snb.2015.08.044.
- Qiao, Y.-H., Lin, H., Shao, J., and Lin, H.-K., 2009. A Highly Selective Naked-Eye Colorimetric Sensor for Acetate Ion Based on 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxyaldehyde-di-(p-substitutedphenyl-hydrazone). *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 72(2), 378–381. doi: 10.1016/j.saa.2008.10.007.
- Reena, V., Suganya, S., and Velmathi, S., 2013. Synthesis and Anion Binding Studies of Azo-Schiff Bases: Selective Colorimetric Fluoride and Acetate Ion Sensors. *Journal of Fluorine Chemistry* 153, 89–95. doi: 10.1016/j.jfluchem.2013.05.010.
- Safavi, A., Maleki, N., and Shahbaazi, H. R., 2004. Indirect Determination of Cyanide Ion and Hydrogen Cyanide by Adsorptive Stripping Voltammetry at A Mercury Electrode. *Analytical Chimia Acta* 503(2), 213–221. doi: 10.1016/j.aca.2003.10.032.
- Shang, X., and Xu, X., 2009. The Anion Recognition Properties of Hydrazone Derivatives Containing Anthracene. *BioSystems* 96(2), 165–171. doi: 10.1016/j.biosystems.2009.01.003.



- Shao, J., 2010. A Novel Colorimetric and Fluorescence Anion Sensor with A Urea Group as Binding Site and A Coumarin Group as Signal Unit. *Dyes and Pigments* 87(3), 272–276. doi: 10.1016/j.dyepig.2010.04.007.
- Singhal, D., Gupta, N., and Singh, A. K., 2016. The Anion Recognition Properties of A Novel Hydrazone Based on Colorimetric and Potentiometric Studies. *Mater. Sci. Eng. C* 58, 548–557. doi: 10.1016/j.msec.2015.08.068.
- Supratman, U. 2010. *Elusidasi Struktur Senyawa Organik*. Widya Padjadjaran. Bandung
- Udhayakumari, D., 2018. Chemical Chromogenic and Fluorogenic Chemosensors for Lethal Cyanide Ion. A Comprehensive Review of the Year 2016. *Sensors and Actuators B: Chemical* 259, 1022–1057. doi: 10.1016/j.snb.2017.12.006.
- WHO., 2011. *Guidelines for Drinking-water Quality* (fourth). WHO Press, Geneva.
- Xu, J. F., Chen, H. H., Chen, Y. Z., Li, Z. J., Wu, L. Z., Tung, C. H., and Yang, Q. Z., 2012. A Colorimetric and Fluorometric Dual-Modal Chemosensor for Cyanide in Water. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 168, 14–19. doi: 10.1016/j.snb.2011.12.101.