Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan
Vol. 12, No.1, Hlm. 37 - 45, Juni 2017
ISSN 1412-5064, e-ISSN 2356-1661
https://doi.org/10.23955/rkl.v12i1. 4957

Sintesis Kemosensor Anion Senyawa 4-(2,6-difenil-Piridin-4-Il)-2-Metoksi-Fenol Dari Vanilin

Synthesis of Anion Chemosensors 4-(2,6-diphenyl-Pyridine-4-Yl)-2-Methoxy-Phenol From Vanillin

Arfiani Nur[1*], Bambang Purwono[2]

[1]Stikes Panrita Husada Bulukumba Jl Bakti Adiguna Kab. Bulukumba Sulawesi-Selatan
[*]E-mail: arfianinur@gmail.com

Abstrak

Telah dilakukan sintesis kemosensor anion senyawa 4-(2,6-difenil-piridin-4-il)-2-metoksi-fenol (DPMF). Penelitian ini memanfaatkan bahan-bahan fenolik alam sebagai bahan dasar sintesis senyawa kemosensor. Dalam dunia industri dapat digunakan sebagai dasar pembuatan *kit-kit reagent* analisis kualitatif dalam bentuk larutan maupun *strip-indicator* untuk uji anion. Selain itu, dapat juga dikembangkan menjadi peralatan (instrumen) dalam bentuk digital. Penggunaan metoda sintesis kimianya ramah lingkungan (menggunakan pendekatan metoda *green chemistry*) sehingga dapat mengurangi bahaya di lingkungan. Sintesis senyawa target DPMF dilakukan melalui senyawa antara kalkon dengan rendemen reaksi 77%. Uji sebagai sensor anion dilakukan dalam pelarut DMSO-air terhadap anion F^-, Cl^-, Br^-, CN^- dan $H_2PO_4^-$. Senyawa DPMF ini menghasilkan perubahan warna dari tidak berwarna menjadi kuning pada penambahan anion CN^-. Analisis spektrofotometer UV-vis pada senyawa DPMF menghasilkan perubahan λ_{mak} = 320 nm ke λ_{mak} = 370 nm pada penambahan anion CN^-. Limit deteksi terhadap anion CN^- sebesar $4{,}11 \times 10^{-6}$ M. Senyawa ini juga dapat berperan sebagai kemosensor fluoresen dengan sistem "ON-OFF".

Kata kunci: Vanilin, turunan piridin, sensor anion, kemosensor fluoresen, sianida

Abstract

Compound 4- (2,6-diphenyl-pyridine-4-yl) -2-methoxy-phenol (DPMF) has been synthesized from vanillin. This study utilizes materials natural phenolic compounds as raw material synthesis chemosensor. In the industrial can be used as the basis for reagent kits qualitative analysis in the form of a solution or strip-test indicator for the anion. In addition, it can also be developed into equipment (instruments) in digital system. The use of environmentally friendly chemical synthesis methods (using the method of green chemistry approach) so as to reduce the danger in the environment. Synthesis of the target compounds DPMF was done through the intermediate chalcone with yield 77%. Test as anion sensors was performed in DMSO-water solvent towards F^-, Cl^-, Br^-, CN^- and $H_2PO_4^-$ anions. Compound DPMF makes a color change from colorless to yellow on the addition of CN^- anion. UV-Vis spectrophotometer analysis resulted in compound DPMF changed λ_{max} from 320 to 370 nm upon addition of anions CN^-. The detection limit of chemosensor this compound is 4.11×10^{-6} M. This compound also shows a fluorescent chemosensor with "ON-OFF" system.

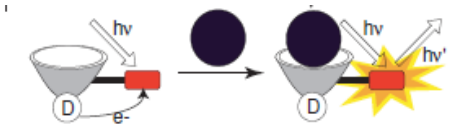
Keywords: vanillin, pyridine derivative, anion sensor, fluorescent chemosensor, cyanide

1. Pendahuluan

Kemosensor adalah senyawa kimia yang dapat digunakan sebagai sensor dimana sensor itu sendiri bekerja dengan menggunakan sisi signal. Senyawa kemosensor sangat menarik untuk dikembangkan karena aplikasinya yang sangat luas terutama di tiga bidang penting dalam kehidupan kita yaitu bidang keamanan makanan (*food security*), industri dan lingkungan serta kesehatan. Kebutuhan kemosensor dalam bidang ini sangat tinggi. Dalam bidang keamanan makanan digunakan dalam monitoring kerusakan makanan maupun kandungan anion berbahaya seperti sianida dan halogen. Dalam bidang industri dan lingkungan digunakan untuk monitoring proses industri dan dalam bidang kesehatan digunakan dalam radioimunoterapi dan teknologi fotografi sebagai alat pendeteksi kandungan senyawa/anion dalam tubuh.

Ada dua jenis kemosensor berdasarkan sisi signalnya yaitu kemosensor terkonjugasi dan kemosensor terintegrasi (Rochat, 2010). Dalam penelitian ini yang dikembangkan adalah kemosensor terkonjugasi (Gambar 1). Pada kemosensor ini terdapat 2 sisi yaitu

sisi ikat dan sisi signal. Sisi ikat adalah sisi tempat interaksi analit sedangkan sisi signal adalah sisi yang dapat memberikan respon berupa perubahan warna atau perubahan pendaran (berpendar atau tidaknya) suatu senyawa di bawah lampu fluoresen.



Gambar 1. Kemosensor terkonjugasi (Rochart, 2010)

Studi sensor kimia dengan mensintesis senyawa kimia baru untuk mendeteksi anion sianida banyak dikembangkan. Hal ini karena anion sianida memiliki toksisitas yang tinggi terhadap kesehatan manusia dan lingkungan. Dengan konsentrasi 1,9 μM dapat menyebabkan keracunan. Dalam lima tahun terakhir ini pendeteksian anion sianida banyak difokuskan dalam media air (You dkk., 2014; Zhang dkk., 2014; Tavallali dkk., 2013; Guo dkk., 2013; Xu dkk., 2012).

Senyawa turunan piridin adalah salah satu senyawa yang banyak digunakan sebagai senyawa kemosensor. Senyawa ini dapat mendeteksi anion, kation maupun senyawa netral dengan sistem deteksi dapat berupa fluoresen dan atau kolorimetri. Jenis interaksi yang terlibat dapat berupa ikatan hidrogen, dipol-dipol dan ion dipol (Goutam dkk., 2015; Christensen dkk., 2014; Jullian dkk., 2014; Lee dkk., 2014; Guan dkk., 2013).

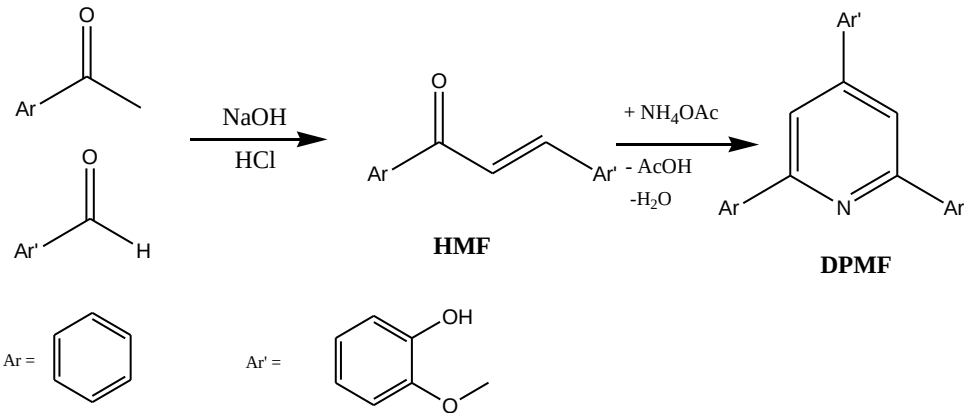
Senyawa 4-(2,6-difenil-piridin-4-il)-2-metoksi-fenol (DPMF) merupakan senyawa turunan piridin yang dikenal sebagai khronke piridin. Metode sintesis senyawa ini bervariasi. Secara tradisional, disintessis dengan mereaksikan garam N-fenasil piridinium dengan α-β tak jenuh keton dengan penambahan NH_4OAc. Metode ini memiliki kekurangan dari segi biayanya yang mahal oleh karena itu dikembangkan metode sintesis tanpa menggunakan pelarut yaitu dengan mereaksikan kalkon dengan NH_4OAc dengan katalis asam asetat (Adib dkk., 2006) Hal yang sama juga dilakukan oleh Kamnan dkk., 2013, dengan menggunakan katalis klay mormorilonit K10.

Pada penelitian ini akan disintesis senyawa DPMF (skema 1) menggunakan metode baru yaitu sintesis tanpa pelarut. Sintesis senyawa ini diawali dengan sintesis senyawa intermediet HMF kalkon yang disintesis dari vanillin dan asetofenon. Vanillin menarik dikembangkan lebih lanjut menjadi bahan-bahan kimia dengan nilai ekonomi tinggi karena vanillin mudah dihasilkan dari bahan-bahan alam (*renewable material)* dan semua gugus yang ada dalam strukturnya dapat sangat ideal untuk mendapatkan turunan senyawa kimia. Senyawa DPMF nantinya akan digunakan sebagai sensor untuk mendeteksi anion sianida dalam pelarut DMSO/air.

2. Metodologi

2.1. Alat dan bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah vanilin, asetofenon, amonium asetat, guanidin·HCl, asam asetat glasial, natrium hidroksida, metanol, DMSO, asam klorida, etanol, kloroform, petroleum eter, etil asetat dari *E Merk* kertas pH indikator, plat kromatografi lapis tipis (KLT), kertas saring Whatman dan akuades.



Gambar 1. Jalur sintesis DPMF

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *hotplate*, *magnetic stirrer*, alat penentu titik lebur *Electrothermal 9100*, Spektrofotometer UV-Vis D1800, spektrometer FTIR *Shimadzu Prestige* 21,H-NMR JEOL 500,1 MHz,C-NMR JEOL 125 MHz dan GC-MS *Shimadzu* QP2010S.

2.2. Sintesis 3-(4-Hidroksi-3-metoksi-fenil)-1-fenil-propenon (HMF)

Sebanyak 11,40 gram (0,075 mol) vanillin yang dilarutkan kedalam 100 mL methanol. Sebanyak 60 mL larutan NaOH 60% (b/v) (0,9 mol) dan 8,7 mL asetofenon (0,075 mol) ditambahkan tetes demi tetes kedalam labu alas bulat sambil diaduk dan direfluks selama 4 jam. Hasil kemudian didinginkan pada suhu ruang. Larutan kemudian diasamkan dengan HCl 10% (v/v) sampai pH~3 dan terbentuk endapan coklat yang akan menjadi padatan setelah satu malam. Kemurnian produk dianalisis menggunakan kromatografi lapisan tipis (KLT) dengan eluen kloroform : petroleum eter (4:1). Padatan direkristalisasi dengan etanol panas hingga padatan larut sempurna, lalu ditambahkan akuades sampai jenuh dan didiamkan sampai terbentuk endapan. Padatan hasil reaksi diuji titik lebur serta diidentifikasi dengan FT-IR, H-NMR, C-NMR dan GC-MS.

2.3. Sintesis 4-(2,6-difenil-piridin-4-il)-2-metoksi-fenol (DPMF)

Sebanyak 1 mmol senyawa HMF ditambahkan dengan 2 mmol NH_4OAc kemudian ditambahkan 5 tetes asam asetat glasial. Campuran dipanaskan pada suhu 100^0C selama 19 jam. Hasil reaksi didinginkan pada suhu ruang. Padatan yang terbentuk direkristalisasi dengan etanol-air. Padatan hasil rekristalisasi diuji titik lebur serta diidentifikasi dengan FT-IR, H-NMR dan GC-MS.

2.4. Uji Solvatokromik

Sebanyak 2 mg senyawa DPMF diambil dan dilarutkan masing-masing dalam 10 mL pelarut (etil asetat, metanol, DMSO dan DMSO-air (3:2)) dengan konsentrasi akhir $5,7\times10^{-4}$ M. Selanjutnya larutan diencerkan sampai $2,8\times10^{-5}$ M kemudian diamati perubahan warna dan diukur dengan spektrofotometer UV-vis pada panjang gelombang 200-800 nm. Perubahan warna diamati sebelum diencerkan (Millan dkk., 2008).

2.5. Uji senyawa kemosensor terhadap anion jenuh

Sebanyak 1 mL senyawa DPMF ($5,7\times10^{-4}$ M) dalam pelarut (metanol, etil asetat, DMSO dan DMSO-air (3:2) dimasukkan dalam vial kemudian ditambahkan 50 µL anion jenuh F^-, Cl^-, Br^-, CN^-, $H_2PO_4^-$, CO_3^{2-}, HCO_3^- dan AcO^- dari garam natrium dalam pelarut air. Diamati dan dicatat perubahan warna yang terjadi

2.6. Uji Limit Deteksi

a. Spektrofotometer UV-vis

Sebanyak 10,59 mg (0,03 mmol) senyawa DPMF dilarutkan dalam 3 mL pelarut (DMSO:air (3:2)) konsentrasi akhir menjadi 1×10^{-2} M. Sebanyak 30 µL larutan tersebut ditambahkan pelarut sebanyak 3 mL sehingga konsentrasi akhir 1×10^{-4} M. Kemudian ditambahkan berturut-turut 30, 60, 90, 120, 150, 300, 900, 1800 µL anion CN^- 1×10^{-2} M (1,47 mg, 0,03 mmol) kemudian diukur dengan spektrofotometer UV-vis pada panjang gelombang 200-600 nm.

b. Fluoresen 366 nm

Sebanyak 5 mg (0,014 mmol) senyawa DPMF dilarutkan dalam 10 mL pelarut (DMSO:air (3:2)) konsentrasi akhir $1,4\times10^3$ M. Diencerkan hingga konsentrasi $2,8\times10^{-4}$ M. Sebanyak 3 mL larutan tersebut larutan tersebut dimasukkan ke dalam vial. Kemudian ditambahkan 100 µL anion CN^- konsentrasi $2,8\times10^{-5}$ M, $1,4\times10^{-4}$ M, $2,8\times10^4$ M. selanjutnya diamati di bawah lampu fluoresen.

2.7. Uji Kompetisi Anion

Senyawa DPMF 0,03 mmol dilarutkan dalam 3 mL DMSO:air, (3:2) konsentrasi akhir 10 mM dan 120 µL larutan tersebut ditambahkan DMSO:air, 3:2 hingga konsentrasi akhir menjadi 0,4 mM. Garam natrium anion F^-, Cl^-, Br^-, $H_2PO_4^-$ 2,9 mL (0,1 mmol) dilarutkan dalam 10 mL air. Kemudian190 µL setiap larutan ditambahkan ke dalam setiap larutan turunan piridin konsentrasi 0,6 mM. Selanjutnya 190 µL NaCN konsentrasi 10 mM ditambahkan ke setiap anion dan turunan piridin. Setelah dihomogenkan beberapa menit, diukur absorbansinya pada panjang gelombang 370 nm.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Sintesis Senyawa HMF dan DPMF

Senyawa HMF telah disintesis dari vanillin dengan rendemen 55%. Senyawa DPMF telah disintesis tanpa menggunakan pelarut dengan rendemen 77%. Struktur senyawa telah diidentifikasi dengan FTIR, GC-MS, H-NMR dan C-NMR.

Hasil identifikasi senyawa HMF titik leleh 92ºC, IR (KBr) (v_{max}/cm^{-1}): 3325, 1651, 1574, 1520, 1366, 1119, 980. MS, m/z (%) 254 (100), 77 (99), 105 (50), 51 (40). ^{1}H-NMR (500,1 MHz, $CDCl_3$): δ3,96 (3H, s, CH_3), 5,92 (1H, s, OH), 6,96 (1H, d, *J* = 8,4 Hz, CH), 7,22 (1H, d, *J* = 8,4 Hz, CH), 7,38 (1H, d, *J* = 15,6 Hz, CH), 7,48-7,60 (3H, m, 3CH), 7,76 (1H, d, *J* = 15,6 Hz, CH), 8,01 (2H, d, 2CH). ^{13}C-NMR (500,1, $CDCl_3$): δ 56,21 (CH_3O), 110,21, 115,07 dan 120,06 (3CH), 123,57 (CH), 127,69 (C), 128,61, 128,75 dan 132,73 (5CH), 138,72 (C), 145,40 (CH), 147,00 (C-OH), 148,50 (C-O), 190,86 (C α-β tak jenuh keton).

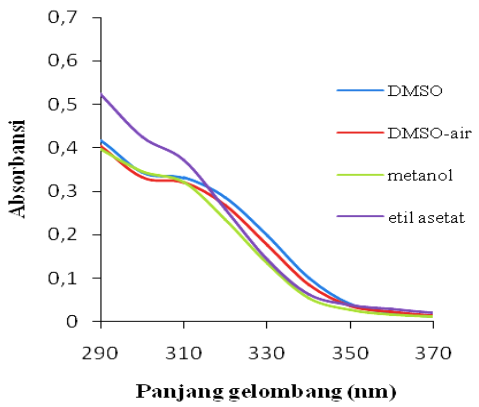
Hasil identifikasi senyawa DPMF titik leleh 117ºC, IR (KBr) (v_{max}/cm^{-1}): 3510, 1597, 1512, 1273, 1203, 1026. MS, m/z (%) 254 (100), 77 (99), 105 (50), 51 (40). ^{1}H-NMR (500,1 MHz, $CDCl_3$): δ 4,01 (3H, s, CH_3), 7,08 (1H, d, *J* = 7,75 Hz, CH), 7,22 (1H, s, CH), 7,31 (1H, d, *J* = 7,75 Hz, CH), 7,43-7,53 (6H, m, 6CH), 7,83 (2H, s, 2CH), 8,2 (4H, d, 4CH).

Rendemen senyawa HMF yang diperoleh kecil, kemungkinan karena pada reaksi kondensasi Claisen-Schmidt pembentukan ion enolat dari asetofenon tidak sempurna. Basa NaOH tidak hanya mendeprotonasi H dari asetofenon tetapi juga H dari gugus hidroksi vanillin. Hal ini karena H dari gugus hidroksi vanillin juga bersifat asam. Selain itu juga terdapat reaksi lanjut dari senyawa HMF yang terbentuk dengan ion enolat dari asetofenon. Ini dibuktikan dengan muncul-nya puncak dengan luas area 5% pada GC-MS dengan m/z 374. Adanya puncak ini menyebabkan penurunan rendemen reaksi.

3.2. Uji Solvatokromik

Solvatochromism adalah perubahan bentuk, intensitas dan atau posisi spekrtum UV/vis atau spectrum emisi dari kromofor atau fluorophore yang diinduksi oleh pelarut.
Uji solvatokromik senyawa DPMF dilakukan untuk menentukan pelarut yang mem-berikan pergeseran λ_{max} yang paling besar. Uji ini untuk menentukan pelarut yang memberikan perubahan warna yang paling besar dilihat dari pergeseran panjang gelombangnya. Semakin bergeser kekanan (panjang gelombang besar) semakin tajam/jelas warnanya. Jika warnanya semakin tajam maka fungsinya sebagai kemosensor akan semakin efektif.

Hasil uji solvatokromik senyawa turunan piridin berdasarkan spektra UV seperti diperlihatkan pada Gambar 2 menunjukkan pergeseran λ_{max} terbesar yaitu pada pelarut DMSO. Jika dilihat dari urutan kepolaran pelarut skala $E_T(30)$ dan *Z* (Tabel 1.), urutan kepolarannya adalah etil asetat, DMSO kemudian metanol dari transisi π-π* maka yang dihasilkan adalah *positive solvatochromism*. Sedangkan jika yang digunakan skala pelarut ε, maka urutan kepolarannya etil asetat, metanol dan DMSO dilihat dari transisi n-π* maka yang dihasilkan juga adalah *positive solvate-chromism*. *Positive solvatochromism* untuk senyawa turunan azo amino piridin pada transisi n-π* dilaporkan dalam penelitian yang dilakukan oleh Masoud dkk. (2004).



Gambar 2. Spektrum absorpsi UV/vis senyawa DPMF 2,8 x 10^{-5} M dalam berbagai pelarut

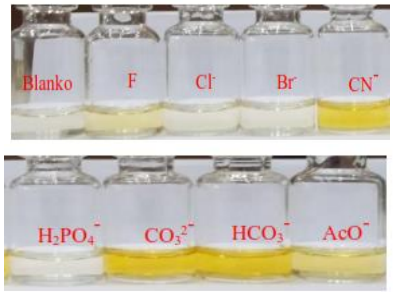
Tabel 1. Skala Pelarut (Anslyn dkk., 2004)

No	Pelarut	ε	*Z*	$E_T(30)$	π*
1	Metanol	33	84	55	0,60
2	DMSO	47	71	45	1,00
3	Etil asetat	6	-	38	0,55
5	Air	1	94	63	1.09

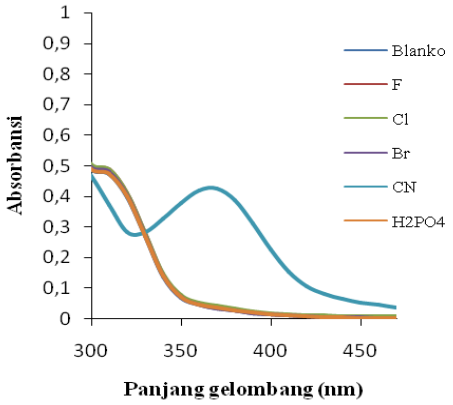
3.3. Uji senyawa kemosensor terhadap anion jenuh

Sebelum melakukan uji limit deteksi, dilakukan uji anion jenuh yang memberikan respon positif berupa perubahan warna terhadap senyawa uji dalam pelarut DMSO-air. Hasil uji untuk senyawa DPMF (Gambar

3) menunjukkan perubahan dari tidak berwarna menjadi kuning ketika larutan ditambahkan larutan jenuh anion CN, CO_3, HCO_3, dan AcO dari garam natrium. Perubahan warna ini terjadi karena adanya interaksi antara anion dengan sisi aktif senyawa kemosensor. Endapan terbentuk pada penambahan anion HCO_3, AcO, dan CO_3. Hal ini disebabkan karena kelarutan garam natrium dari anion tersebut lebih tinggi dalam pelarut air dibanding dalam campuran air-DMSO (Ellingboe dan Runnels, 1966). Oleh karena itu walaupun positif terjadi perubahan warna untuk anion tersebut tidak dilanjutkan pengukuran dengan spektrofotometer UV-vis.

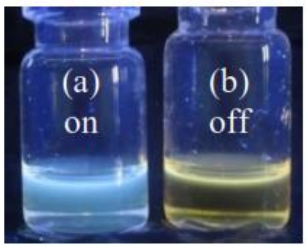


Gambar 3. Hasil uji kolorimetrik senyawa DPMF 5,7 x 10^{-4} M terhadap anion jenuh dalam pelarut



Gambar 4. Spektra UV-vis senyawa DPMF 2,8 x 10^{-5} M ditambah anion jenuh dalam pelarut DMSO- air

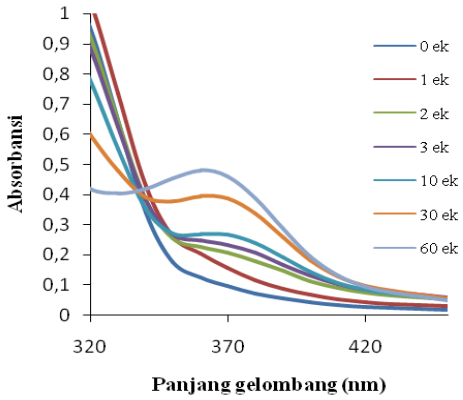
Selanjutnya diukur pergeseran panjang gelombangnya menggunakan spektro-fotometer UV-vis. Hasil pengukuran (Gambar 4) menunjukkan interaksi dengan anion CN dapat menggeser panjang gelombang. Pergeseran panjang gelombang dari 320 menjadi 370 nm. Jika dilihat dari strukturnya yang memiliki banyak gugus fenil sehingga sangat berpotensi untuk dijadikan sensor fluoresen. Namun karena keterbatasan alat, senyawa hanya diujikan pada panjang gelombang 366 nm. Hasil uji (Gambar 5) memperlihatkan dengan penambahan anion CN jenuh, dari blanko yang semula berfluoresen jadi tidak berfluoresen atau dikenal dengan sistem "On-Off" fluoresen.



Gambar 5. Interaksi senyawa DPMF 1,4 x 10^{-3} M dengan anion jenuh (a) blanko (b) setelah ditambah anion CN diukur dengan menggunakan Fluoresen 366 nm.

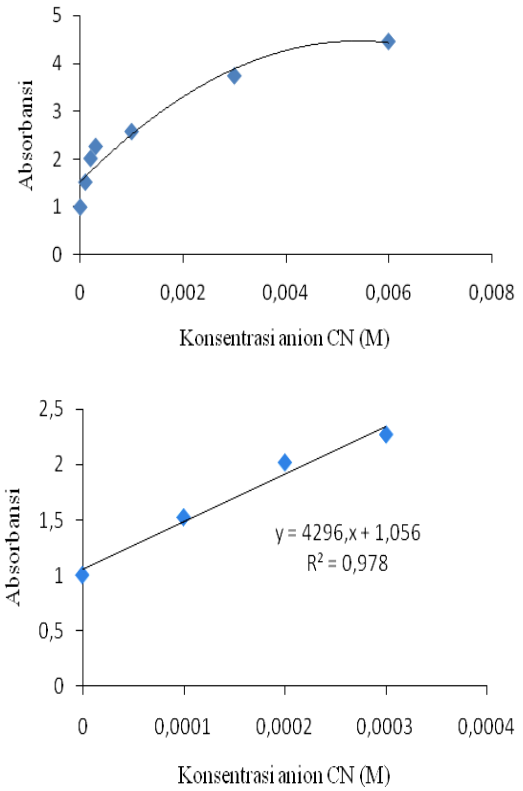
3.4. Penentuan titik ekivalen dan limit deteksi

Hasil pengukuran titik ekivalen dengan spektrofotometer UV-vis (Gambar 6) memperlihatkan titik ekivalen dicapai pada 60 ekivalen. Konsentrasi 60 ekivalen sama dengan 6 x 10^{-3} M. Jadi dengan konsentrasi senyawa 1 x 10^{-4} M ekivalen dengan anion sianida konsentrasi 6 x 10^{-3} M.



Gambar 6. Interaksi senyawa DPMF dengan anion CN dalam pelarut DMSO:air (3:2) dengan menggunakan UV-Vis.

Penentuan limit deteksi dihitung berdasarkan rumus (3 x Standar Deviasi)/slope dengan menggunakan plot A/A_0 versus konsentrasi anion CN (M). A adalah absorbansi dan A_0 adalah absorbansi blanko. Gambar 7 menunjukkan hubungan yang linier dibawah konsentrasi 3 x 10^{-4} M. Kemudian setelah dibuat korelasi linieritas diperoleh limit deteksi 4,11 x 10^{-6} M. Nilai limit deteksi ini mendekati nilai limit deteksi sianida di dalam air minum yaitu $1{,}90\times10^{-6}$ M yang ditetapkan oleh WHO, World Health Organization (1996).



Gambar 7. Plot A/A_0 vs konsentrasi anion CN (M) dalam larutan senyawa DPMF 1 x 10^{-4} M (pelarut DMSO-air (3:2)) (atas) dan Kalibrasinya (bawah)

Hasil pengukuran titik ekivalen dengan lampu flueresen 366 nm (Gambar 8) Hasil uji menunjukkan pada penambahan 10 ek CN fluoresen off. Konsentrasi 10 ek setara dengan 2,8 x 10^{-5} M. Hasil ini lebih kecil dibandingkan dengan sensor kolorimetri menggunakan spektrofotometer UV-vis.

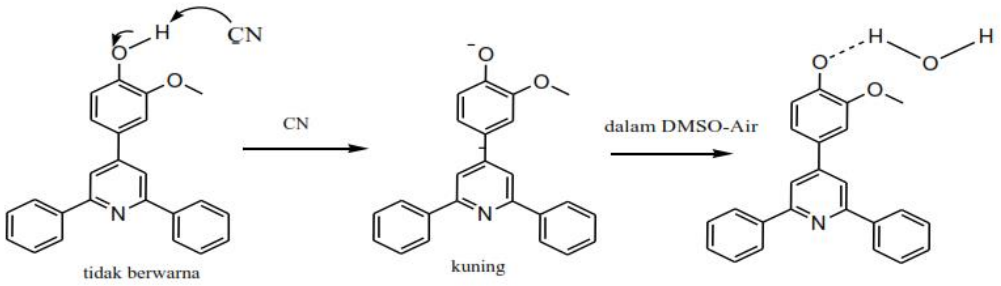
3.5. Prediksi Interaksi

Senyawa DPMF memberikan perubahan warna pada saat ditambahkan dengan anion CN dalam pelarut DMSO-air. Anion F juga memberikan perubahan warna namun intensitasnya sangat rendah. Sedangkan anion lain Cl, Br, dan H_2PO_4 tidak memberikan perubahan warna. Jika ditinjau dari kebasaan anion dan kemampuan ikatan hidrogen berdasarkan keelektronegatifan-nya, urutan kebasaan CN > F > H_2PO_4> Cl > Br.

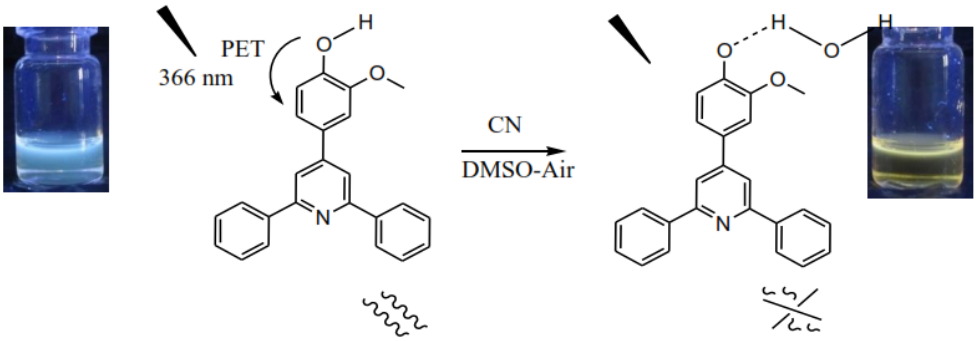
Sedangkan urutan kemampuan ikatan hidrogen F > H_2PO_4> CN (You dkk., 2014). Anion F memiliki keelektro-negatifan yang lebih besar dibandingkan Cl dan Br sehingga anion tersebut memberikan sedikit perubahan warna. Sedangkan Anion H_2PO_4 bersifat sebaliknya menggeser ke panjang gelombang lebih rendah. Hal ini kemungkinan terdapat interaksi ikatan hidrogen N dengan H dari H_2PO_4 sehingga transfer elektron internal tidak terjadi. Dalam pelarut yang mengandung air, anion F, Cl, Br, dan H_2PO_4 kemungkinan membentuk ikatan hidrogen dengan air sehingga tidak terjadi deprotonasi pada gugus hidroksi pada senyawa turunan piridin sehingga perubahan warna tidak terjadi (Zhang, dkk., 2014).

Ada dua kemungkinan interaksi Anion CN dengan senyawa DPMF. Pertama dapat berupa reaksi adisi nukleofilik pada cincin piridin dan yang kedua adalah deprotonasi pada gugus hidroksi. Pada senyawa turunan piridin, adisi nukleofilik kemungkinan tidak terjadi. Hal ini dibuktikan dengan terjadinya pergeseran merah dari spekta UV-vis. Adisi nukleofilik biasanya menghambat terjadinya delokalisasi elektron sehingga dalam spektra UV-vis terjadi pergeseran ke panjang gelombang yang lebih rendah atau terjadi penurunan intensitas serapan. Seperti yang dilaporkan Peng, dkk. (2013) terjadi reaksi adisi nukleofilik senyawa kumarin dengan anion CN yang dibuktikan dengan penurunan intensitas serapan pada λ 510 nm dengan perubahan warna dari merah ke kuning. Kemungkinan interaksi yang terjadi adalah deprotonasi pada gugus hidroksi kemudian diikuti ikatan hidrogen dengan pelarut air (Gambar 9).

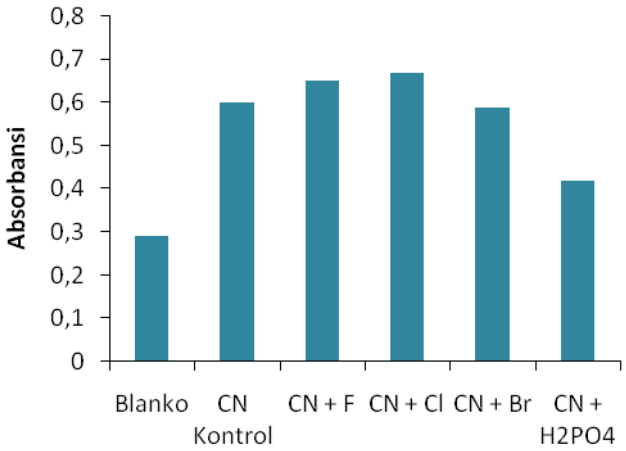
Gambar 8. Interaksi senyawa DPMF dengan anion CN 1-10 ek dengan menggunakan Fluoresen 366 nm



Gambar 9. Interaksi senyawa DPMF dengan anion CN dalam pelarut DMSO-Air



Gambar 10. Interaksi senyawa DPMF dengan anion CN dalam pelarut DMSO-Air yang diukur dibawah lampu fluoresen 366 nm.



Gambar 11. Kompetisi anion CN dengan anion lain diukur pada panjang gelombang 370 nm

Berdasarkan spektra fluoresen, interaksi senyawa DPMF dengan anion CN dalam pelarut DMSO-air diilustrasikan seperti pada Gambar 10. Adanya ikatan hidrogen dengan air menghambat terjadinya transfer fotoinduksi elektron dari gugus hidroksi ke cincin piridin sehingga dengan penambahan anion CN, senyawa tidak lagi berpendar.

3.6. Uji selektivitas (kompetisi anion)

Uji kompetisi anion dilakukan untuk melihat selektivitas anion uji terhadap anion lain. Dalam penelitian ini uji selektifitas hanya dilakukan pada senyawa DPMF. Hasil uji (Gambar 11) memperlihatkan terjadi kompetisi antara

anion CN dengan anion H_2PO_4 dilihat dari penurunan nilai absorbansi dari CN kontrol.

4. Kesimpulan

Senyawa HMF dihasilkan dari reaksi kondensasi Claisen-Schmidt dengan rendemen sebesar 55%. Senyawa DPMF disintesis melalui reaksi kondensasi dan adisi Michael dengan rendemen sebesar 77%. Senyawa DPMF ini menghasilkan solva-tokromik positif. Hasil uji kemosensor kolorimetrik dalam pelarut DMSO-air (3:2) terhadap anion sianida memberikan titik ekivalen pada konsentrasi $6{,}0 \times 10^{-3}$ M dengan nilai limit deteksi $4{,}1 \times 10^{-6}$ M dengan pergeseran panjang gelombang dari 320 nm menjadi 370 nm. Hasil uji kemosensor fluoresen dalam pelarut DMSO-air (3:2) terhadap anion sianida memberikan titik ekivalen pada konsentrasi $2{,}8 \times 10^{-5}$ M pada panjang gelombang 366 nm. Selektivitas terhadap anion sianida dalam pelarut DMSO-air (3:2) berkurang dengan adanya anion dihidrogenfosfat.

Daftar Pustaka

Adib, M., Tahermansouri, H., Koloogani, S., A., Mohammadi, B., Bijanzadeh, H. R. (2006) Krohnke Pyridine: an efficient solvent-free synthesis of 2,4,6-triarylpyridines, *Tetrahedron Letters*, 47, 5957 – 5960.

Anslyn, E. V., Dougherty, D. A. (2004) *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, USA.

Christensen, J.A., Fletcher, J.T. (2014) 2-(1,2,3-Triazol-4-yl) pyridine containing ethynylarenes asa selective 'turn-on' fluorescent chemosensors for Ni(II), *Tetrahedron Letters*, 55, 4612 – 4615.

Goutam, P.J., Iyer, P.K. (2015) Selective detection of resorcinol using a bis(benzothiazol-2-yl)pyridine based diprotic reseptor, *Sensors and Actuators B*, 211, 263 – 267.

Guan, R., Chen, H., Cao, F., Cao, D., Deng, Y. (2013) Two fluorescenc turn-on chemosensors for cyanide anions based on pyridine cation and the boronic acid moiety, *Inorganic Chemistry Communications*, 38, 112 – 114.

Guo, Y., Tang, X., Hou, f., Wu, J., Dou, W., Qin, W., Ru, J., Zhang, G., Liu, W., Yao, X. (2013) A reversible fluorescent chemosensor for cyanide in 100% aqueous solution, *Sensors and Actuators*, 181, 202 – 208.

Jullian, C., Fernandez-Sandoval, S., Rojas-Aranguiz, M., Gomez-Machuca, H., Salgado-Figueroa, P., Celis-Barros, C., Zapata-Torres, G., Adam, R., Abarca, B. (2014) Detecting Ni(II) in aqueous solution by 3-(2-pyridyl)-[1,2,3]triazolo[1,5-]pyridine and dimethyl-β-cyclodextrin, *Carbo-hydrate Polimers*, 107, 124 – 131.

Kannan, V., Sreekumar, K. (2013) Montmorillonite K10 clay catalyzed one pot synthesis of 2,4,6-tri substituted pyridine under solvent free condition, *Modern Research in Catalysis*, 2, 42 – 46.

Ellingboe, J. L., Runnels, J. H. (1966) Solubilities of sodium carbonate and sodium bicarbonate in acetone-water and methanol-water mixtures, *Journal of Chemical Engineering Data*, *11*(3), 323 – 324.

Lee, S., Rao, B.A., Son, Y. (2014) Colorimetric and "Turn-on" fluorescent determination of Hg^{2+} ions based on a rhodamine-pyridine derivative, *Sensor and Actuators B*, 196, 358 – 397.

Masoud, M.S., Ali, A.E., Shaker, M.A., Ghani, M.A. (2004) Solvatochromic behavior of the electronic absorption spectra of some azo derivatives of amino pyridines, *spectrochimica Acta Part A*, 60, 3155 – 3159.

Millan, D., Dominuez, M., Rezende, M. C. (2008) Solvatochromic hydrazone anions derived from chalcones, *Dyes and Pigments.*, 77, 441 – 445.

Peng, M., Guo, Y., Yang, X., Wang, L., An, J. (2013) A highly selective ratiometric and colorimetric chemosensor for cyanide detection, *Dyes and Pigments*, 98, 327 – 332.

Rochart, S., 2010, *Metal-Based Chemosensors for Important Bioanalytes*, Ecole Polytechnique Federale De Lausanne, Switzerland.

Tavallali, H., Deilamy-Rad, G., Parhami, A., Mousavi, P.Z. (2013) A novel development of dithizone as a dual-analyte colorimetric chemosensor: detection and determination of cyanide and cobalt (II) ions in dimethyl sulfoxide/water media with biological applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 125, 121 – 130.

World Health Organization (WHO) (1996) *Guideline for Drinking Water Quality*, Genewa.

Xu, J., Chen, H., Chen, Y., Li, Z., Wu, L., Tung, C., Yang, Z. (2012) A colorimetric and fluorometric dual-modal chemosensor for cyanide in water, *Sensors and Actuators B*, 168, 14 – 19.

You, G.R., Park, G.J., Lee, S.A., Choi, Y.W., Kim, Y.S., Lee, J.J., Kim, C. (2014) A single chemosensorfor multiple target anions: the simultaneous detection of CN^- And OAc^- in aqueous media, *Sensor and Actuators,* 202, 645 – 655.

Zhang, P., Shi, B., You, X., Zhang, Y., Lin, Q., Yao, H., Wei, Y. (2014) A highly selective and sensitive chemosensor for instant detectioncyanide via different channels in aqueous solution, *Tetrahedron*, 70, 1889 – 1894.