

**SINTESIS DAN PENCIRIAN TERBITAN BARU KALIZARENA DAN  
PENGUNAANNYA DALAM PENGEKSTRAKAN ION LOGAM**

**AMIRAH AMALINA AHMAD TARMIZI**

**Tesis yang diserahkan untuk memenuhi keperluan bagi  
Ijazah Sarjana Sains**

**UNIVERSITI SAINS MALAYSIA  
APRIL 2008**

## PENGHARGAAN

Saya ingin mengambil kesempatan ini untuk merakamkan penghargaan kepada orang yang terlibat dalam menjayakan penyelidikan ini.

Setinggi penghargaan ditujukan buat penyelia saya, iaitu Dr. Shafida Abd. Hamid atas tunjuk ajar, komen dan nasihat yang diberikan dalam usaha untuk menyiapkan projek ini. Saya juga ingin mengambil kesempatan ini untuk mengucapkan terima kasih kepada penyelia bersama saya iaitu, Professor Dr. Bahruddin Saad. Bimbingan dan idea yang diberikan sepanjang menjalankan penyelidikan ini amatlah dihargai. Tidak lupa juga buat Dr. Abdussalam Salhin dan Mohamad Hadi Al-Douh, ucapan terima kasih ditujukan terhadap nasihat dan pertolongan yang diberikan.

Seterusnya, buat staf (terutamanya buat kakitangan teknikal) di Pusat Pengajian Sains Kimia dan Pusat Pengajian Sains Biologi, ucapan terima kasih atas segala kerjasama yang diberikan. Penghargaan juga ditujukan buat En. Chow Chen Porr (Pembantu Makmal Kanan Kimia Organik), En. Ong Chin Hwie (ICP-MS), En. Arrifin Abd. Majid (Pembantu Makmal Kanan Kimia Analisis), En. Aw Yeong (FTIR), En. Burhanuddin (TGA), Pn. Jamilah (SEM & EDX) dan En. Fahmi (NMR) kerana banyak membantu dalam usaha unuk menjayakan penyelidikan ini. Terima kasih juga buat Pusat Pengajian Sains Kimia, Institut Pengajian Siswazah dan '*Fundamental Research Grant Scheme*' (FRGS) atas sumbangan kewangan yang diberikan bagi menjalankan penyelidikan ini.

Ucapan terima kasih juga ditujukan buat rakan-rakan seperjuangan yang banyak membantu dan memberi nasihat. Buat keluarga tercinta, terima kasih yang tidak terhingga atas sokongan yang diberikan. Akhir sekali, terima kasih buat sesiapa saja yang terlibat sama ada secara langsung ataupun tidak langsung.

## SUSUNAN KANDUNGAN

	Muka surat
<b>PENGHARGAAN</b>	ii
<b>SUSUNAN KANDUNGAN</b>	iii
<b>SENARAI JADUAL</b>	vi
<b>SENARAI RAJAH</b>	vii
<b>SENARAI SINGKATAN</b>	ix
<b>ABSTRACT</b>	x
<b>ABSTRAK</b>	xii

### **BAB SATU : PENGENALAN**

1.1	Kimia Supramolekul	1
1.2	Kimia Perumah-Tetamu	3
1.3	Siklodekstrin	5
1.4	Eter Mahkota	7
1.5	Kalizarena	10
	1.5.1 Revolusi Kalizarena	10
	1.5.2 Struktur dan Konformasi Kalizarena	12
	1.5.3 Terbitan Kalizarena	15
	1.5.4 Pengkompleksan Perumah-Tetamu bagi Kalizarena	18
	1.5.5 Kegunaan Kalizarena	21
	1.5.6 Kalizarena sebagai Agen Pengekstrak	22
1.6	Pengekstrakan Fasa Pepejal	24
1.7	Proses Penghasilan Kaca Sol-gel	26
1.8	Objektif	31

### **BAB DUA : EKSPERIMEN**

2.1	Bahan Kimia	32
-----	-------------	----

2.2	Peralatan	33
2.3	Sintesis dan Pencirian Terbitan Kalizarena	35
2.3.1	Sintesis Sebatian 25,27-Bis(3-bromopropoksi)-26,28 – dihidroksi - 5,11,17 - tetra( <i>tert</i> -butil) kaliz[4]arena(CBr)	35
2.3.2	Sintesis Sebatian 25,27-Bis(3-(4'-bifenil-4-hidroksi karboksilik asid)propoksi)-26,28-dihidroksi-5,11,17-tetra( <i>tert</i> -butil)kaliz[4]arena (CBiPh)	35
2.4	Penghasilan sol-gel	36
2.4.1	Penghasilan Sol-gel yang Mengandungi CBiPh (CBiPh-SG)	36
2.4.2	Penghasilan Sol-gel yang Mengandungi <i>p-tert</i> -butilkaliz[4]arena (Cax-SG)	37
2.4.3	Penghasilan Sol-gel Kawalan (SG)	37
2.5	Pengekstrakan Ion Logam	37
2.5.1	Penyediaan Larutan Stok	37
2.5.2	Pengekstrakan Ion Logam Menggunakan Kaedah Kelompok	38
2.5.3	Kepilihan dan Muatan Bahan Penjerap	39

### **BAB TIGA : KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN**

3.1	Sintesis Sebatian 25,27-Bis(3-bromopropoksi)-26,28-Dihidroksi-5,11,17-tetra( <i>tert</i> -butil)kaliz[4]arena (CBr)	41
3.1.1	Analisis FTIR	41
3.1.2	Analisis NMR	44
3.1.2.1	Spektrum <sup>1</sup> H NMR	44
3.1.2.2	Spektrum <sup>13</sup> C NMR	46
3.1.3	Analisis C, H, N	50
3.2	Sintesis Sebatian 25,27-Bis(3-(4'-bifenil-4-dihidroksi karboksilik asid)propoksi)-26,28-dihidroksi-5,7,11-Tetra( <i>tert</i> -butil)kaliz[4]arena (CBiPh)	51
3.2.1	Analisis FTIR	53
3.2.2	Analisis NMR	54
3.2.2.1	Spektrum <sup>1</sup> H NMR	55
3.2.2.2	Spektrum <sup>13</sup> C NMR	59
3.2.2.3	Spektrum COSY NMR	62
3.2.2.4	Spektrum HMQC	63
3.2.3	Analisis C, H, N	64
3.3	Pemegunan Kalizarena dan Terbitannya dalam Matriks Sol-gel	64
3.3.1	Analisis FTIR	65

3.3.2	Analisis EDX	65
3.3.3	Analisis Termogravimetri	66
3.3.3.1	Sol-gel Kawalan	66
3.3.3.2	Penjerap Sol-gel yang Mengandungi Ligan	67
3.3.3.3	Penjerap Sol-gel yang Telah Digunakan	69
3.3.4	Pengekstrakan Ion Logam dengan Menggunakan Penjerap Cax-SG dan CBiPh-SG	73
3.3.4.1	Pengaruh pH	74
3.3.4.2	Pengaruh Masa Penggoncangan	75
3.3.4.3	Pengaruh Saiz Zarah Penjerap	75
3.3.4.4	Pengaruh Kepekatan Logam	78
3.3.4.5	Pengaruh Jisim Penjerap	80
3.3.4.6	Keupayaan Penjerap Sol-gel untuk Digunakan Berulang Kali	80
3.3.4.7	Perbandingan Keupayaan SG, Cax-SG, CBiPh-SG terhadap Pengekstrakan Pelbagai Ion Logam	82
3.3.4.8	Kepilihan Penjerap	84
3.3.4.9	Muatan Penjerap Sol-gel	85
<b>BAB 4 : KESIMPULAN DAN CADANGAN</b>		
4.1	Kesimpulan	87
4.2	Cadangan	89
<b>RUJUKAN</b>		90
<b>LAMPIRAN</b>		
	Lampiran A	98
	Lampiran B	100
	Lampiran C	101

## SENARAI JADUAL

		Muka surat
Jadual 2.1	Keadaan dan parameter bagi alat ICP-MS	34
Jadual 3.1	Frekuensi FTIR utama bagi sebatian CBr	44
Jadual 3.2	Anjakan kimia dan nisbah hidrogen bagi sebatian CBr	46
Jadual 3.3	Anjakan karbon bagi CBr	50
Jadual 3.4	Keputusan analisis C, H, N bagi CBr	51
Jadual 3.5	Frekuensi FTIR bagi sebatian CBiPh	54
Jadual 3.6	Anjakan karbon bagi sebatian CBiPh	60
Jadual 3.7	Keputusan analisis C, H, N bagi sebatian CBiPh	64
Jadual 3.8	Keputusan EDX bagi Cax, CBiPh dan bahan penjerap	66
Jadual 3.9	Analisis terma bagi Cax, CBiPh, sol-gel kawalan sol-gel mengandungi ligan	71
Jadual 3.10	Analisis terma bagi penjerap sol-gel selepas digunakan	72
Jadual 3.11	Pengaruh saiz zarah penjerap sol-gel terhadap pengekstrakan ion-logam (n = 2)	78
Jadual 3.12	Keupayaan Cax-SG dan CBiPh-SG diguna berulang kali dalam pengekstrakan ion logam (n = 3)	82
Jadual 3.13	Perbandingan kepilihan (k) Ag <sup>+</sup> terhadap Hg <sup>2+</sup> bagi penjerap	85
Jadual 3.14	Perbandingan muatan bagi penjerap Cax-SG dan CBiPh-SG (n = 2)	86

## SENARAI RAJAH

		Muka surat
Rajah 1.1	Ilustrasi menunjukkan pembentukan pengkompleksan perumah-tetamu	2
Rajah 1.2	Ilustrasi menunjukkan penyatuan molekul bagi membentuk supramolekul dimmer dan supramolekul polimer	2
Rajah 1.3	Pengkompleksan perumah-tetamu bagi eter 18-mahkota-6 dengan kation kalium	3
Rajah 1.4	Keterlarutan eter mahkota, dalam (a) lipofilik (b) hidrofilik	5
Rajah 1.5	Pelbagai saiz bagi siklodekstrin	6
Rajah 1.6	Sebatian eter mahkota dengan pelbagai saiz	8
Rajah 1.7	Topologi bagi sebatian mahkota	9
Rajah 1.8	Siklotetrakomotropilena	10
Rajah 1.9	Struktur <i>p-tert</i> -butilkaliz[4]arena	11
Rajah 1.10	Struktur bagi <i>p-tert</i> -butil-kaliz[4]arena <i>p-tert</i> -butilkaliz[5]arena dan <i>p-tert</i> -butilkaliz[6]arena	12
Rajah 1.11	Konformasi bagi <i>p-tert</i> -butilkaliz[4]arena	14
Rajah 1.12	Contoh terbitan kalizarena	16
Rajah 1.13	Tindak balas penghasilan sebatian 5, 11, 17, 23- tetra- <i>tert</i> -butil-26-28-dihidroksi-25, 27-diprop-2-enoksikaliz[4]arena	17
Rajah 1.14	Logam alkoksida	26
Rajah 1.15	Proses sol-gel	29
Rajah 1.16	Ligan dipegunkan dalam matriks sol-gel	30
Rajah 3.1	Tindak balas penghasilan CBr	42
Rajah 3.2	FTIR bagi sebatian CBr	43
Rajah 3.3	Spektrum <sup>1</sup> H NMR bagi sebatian CBr	47
Rajah 3.4	Sebahagian daripada struktur CBr	48
Rajah 3.5	Spektrum <sup>13</sup> CNMR bagi sebatian CBr	49

Rajah 3.6	Spektrum FTIR bagi sebatian CBiPh	55
Rajah 3.7	Sebahagian daripada struktur CBiPh	56
Rajah 3.8	Spektrum $^1\text{H}$ NMR bagi CBiPh	58
Rajah 3.9	Spektrum $^{13}\text{C}$ NMR bagi sebatian CBiPh	61
Rajah 3.10	Spektrum COSY bagi sebatian CBiPh	62
Rajah 3.11	Spektrum HMQC bagi sebatian CBiPh	63
Rajah 3.12	Spektrum FTIR bagi (A)SG, (B)CBiPh-SG Dan (C) Cax-SG	68
Rajah 3.13	Analisis termogravimetri dan DTG (garis putus) bagi (A) SG, (B) Cax-SG dan (C) CBiPh-SG	70
Rajah 3.14	Peratus pengekstrakan ion logam apabila penjerap SG digunakan	73
Rajah 3.15	Peratus logam terekstrak E% melawan pH bagi (A) Cax-SG dan (B) CBiPh-SG	76
Rajah 3.16	Kesan masa penggoncangan terhadap peratus terekstrak bagi (A) Cax-SG dan (B) CBiPh-SG	77
Rajah 3.17	Kesan kepekatan logam terhadap pengekstrakan untuk (A) Cax-SG dan (B) CBiPh-SG	79
Rajah 3.18	Kesan jisim penjerap (A) Cax-SG dan (B) CBiPh-SG terhadap peratus pengekstrakan E%	81
Rajah 3.19	Pengekstrakan ion logam menggunakan penjerap SG, Cax-SG dan CBiPh-SG	83



## SENARAI SINGKATAN

Cax	<i>p-tert-butil</i> kaliz[4]arena
Cax-SG	<i>p-tert-butil</i> kaliz[4]arena yang dipegunkan di dalam sol-gel silika
CBiPh	25,27- Bis(3-(4'-bifenil-4-hidroksi karboksilik asid)propoksi)-26,28-dihidroksi-5,11,17-tetra( <i>tert-butil</i> )kaliz[4]arena yang dipegunkan di dalam sol-gel silika
CBr	25,27- Bis(3-bromopropoksi)-26,28-dihidroksi- 5,11,17-tetra( <i>tert-butil</i> )kaliz[4]arena
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Diklorometana
COSY	' <i>Correlation Spectroscopy</i> '
DMSO	Dimetilsulfoksida
FTIR	Spektra Inframerah
HMQC	' <i>Heteronuclear Multiple Quantum Correlation</i> '
LC	Kromatografi Cecair
PVC	Polivinilklorida
SiOH	Silanol
SiO <sub>2</sub>	Silikon dioksida
TEOS	Tetraetoksisilana
TGA	Analisis termogravimetri
THF	Tetrahidrofuran
TLC	Kromatografi lapisan nipis
TMOS	Tetrametoksisilana
SPE	Pengekstrakan fasa pepejal

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NEW CALIXARENE DERIVATIVE AND ITS UTILIZATION IN METAL IONS EXTRACTION

## ABSTRACT

The alkylation between 25,27-bis(3-bromopropoxy)-26,28-dihydroxy-5,11,17-tetra(*tert*-butyl)calix[4]arene (CBr) and 4-hydroxybiphenyl-4'-carboxylic acid in the presence of potassium hydroxide and DMSO as the solvent yielded 25, 27 – bis (3 - (4'-biphenyl-4 - hydroxy carboxylic acid) propoxy ) - 26 , 28 – dihydroxy - 5,11,17 -tetra(*tert-butyl*)calix[4]arene (CBiPh). No reaction was observed when the mixture was stirred at 40-60°C. Increasing the reaction temperature to 80°C for three days only afforded 1% yield. As the yield was very low, KI was added to the reaction mixture to increase the rate of the reaction. Unfortunately, addition of potassium iodide only increased the product to 2%.

As varying the reaction temperatures and addition of catalyst failed to increase the yield of the product, the solvents used in the reaction was varied. No change to the yield of the product was observed when protic solvents such as ethanol, tetrahydrofuran and chloroform or mixtures of the three solvents were used. However, when DMSO, an aprotic solvent was used, the yield was increased to 11%.

The product was characterized by using elemental analysis, NMR and FTIR techniques. <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectra indicated that this new macrocycle (CBiPh) preferably adopted a cone-shaped structure. Sorbent materials were formed by immobilizing the CBiPh in silica based sol-gel matrix (CBiPh-SG). Sorbent material made by immobilizing the commercially available *p-tert*-butylcalix[4]arene (Cax) in silica sol-gel matrix was also studied as comparison. These SG sorbents were characterized using FTIR, energy dispersive X-ray microanalysis (EDX) and thermogravimetric analysis (TGA/DTG). The analytical application of CBiPh-SG was demonstrated by carrying out extraction studies that contained mixtures of twelve metal ions

( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  dan  $\text{Hg}^{2+}$ ) using batch method. The metal ions in the solution mixture after equilibrating with the sorbent were studied using ICP-MS. The competitive extraction of the metal ions were optimized for key parameters such as pH, contact time, metal ion concentration, particle size and mass of sorbents. Under the optimized condition, both immobilized calixarenes exhibited highest selectivity towards  $\text{Ag}^+$  (85% for CBiPh-SG and 70% for Cax-SG), followed by  $\text{Hg}^{2+}$  (69% for CBiPh-SG dan 63% for Cax-SG). The other metal ions were minimally extracted under the studied conditions (<20%). These sorbents can be repeatedly used three times as there was no significant deterioration in the performance or interference from other metal ions.

# SINTESIS DAN PENCIRIAN TERBITAN BARU KALIZARENA DAN PENGUNAANNYA DALAM PENGEKSTRAKAN ION LOGAM

## ABSTRAK

Pengalkilan di antara sebatian 25,27- bis(3-bromopropoksi)-26,28-dihidroksi-5,11,17-tetra(*tert*-butil)kaliz[4]arena (CBr) dan 4-hidroksibifenil-4'-karboksilik asid dengan kehadiran bes dan DMSO sebagai pelarut akan menghasilkan 25,27- bis(3-(4'-bifenil-4-hidroksi karboksilik asid) propoksi- 26,28- dihidroksi - 5,11,17 -tetra(*tert*-butil)kaliz[4]arena (CBiPh). Walau bagaimanapun, tiada sebarang tindak balas diperhatikan apabila tindak balas dilakukan pada suhu 40-60°C. Apabila suhu dinaikkan ke 80°C dan tindak balas diteruskan selama tiga hari, didapati hanya 1% sahaja hasil yang diperolehi. Memandangkan hasil terlalu rendah, kalium iodida ditambah untuk meningkatkan kadar tindak balas. Namun, penambahan KI hanya berjaya menaikkan hasil sebanyak 2%.

Memandangkan kepelbagaian suhu dan penggunaan mangkin gagal meningkatkan hasil, usaha seterusnya yang dilakukan ialah mempelbagaikan penggunaan pelarut dalam tindak balas tersebut. Tiada sebarang perubahan terhadap hasil diperhatikan apabila pelarut protik seperti EtOH, THF dan CHCl<sub>3</sub> atau campuran antara ketiga-tiganya digunakan. Walau bagaimanapun, apabila DMSO, iaitu pelarut aprotik digunakan, hasil berjaya ditingkatkan ke 11%.

Sebatian tersebut dicirikan dengan menggunakan analisis NMR dan FTIR.  $^1\text{HNMR}$  dan  $^{13}\text{CNMR}$ , menunjukkan bahawa struktur CBiPh adalah berbentuk kon. Bahan penyerap dihasilkan dengan memegunkan CBiPh di dalam silika berasaskan matriks sol-gel (CBiPh-SG). Bahan penyerap yang dipegunkan dengan *p-tert*-butilkaliz[4]arena (Cax) yang diperoleh secara komersil digunakan sebagai perbandingan. Bahan penyerap yang dihasilkan ini dicirikan dengan menggunakan FTIR, mikroanalisis sinar tenaga sinar-X yang terserak (EDX) dan analisis termogravimetrik (TGA). Aplikasi analisis terhadap CBiPh-SG dilakukan dengan menjalankan pengekstrakan campuran dua belas ion logam ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  dan  $\text{Hg}^{2+}$ ) dengan menggunakan kaedah kelompok. Larutan campuran ion logam yang telah mencapai keseimbangan dengan penyerap dikaji dengan menggunakan ICP-MS.

Perbandingan pengekstrakan ion logam dikaji pada parameter yang berbeza seperti pH, masa sentuh, kepekatan ion logam, saiz zarah dan jisim bahan penyerap untuk mendapatkan keadaan yang optimum. Pada keadaan yang optimum, didapati kedua-dua sebatian kalizarena yang dipegunkan menunjukkan kepilihan yang tinggi terhadap  $\text{Ag}^+$  (85% untuk CBiPh-SG dan 70% untuk Cax-SG) diikuti oleh  $\text{Hg}^{2+}$  (69% untuk CBiPh-SG dan 63% untuk Cax-SG). Ion logam yang lain diekstrak hanya pada kadar minima (20%). Bahan penyerap ini boleh digunakan berulang kali sebanyak tiga kali kerana tiada sebarang kemusnahan pada bahan penyerap ataupun gangguan daripada ion logam lain.

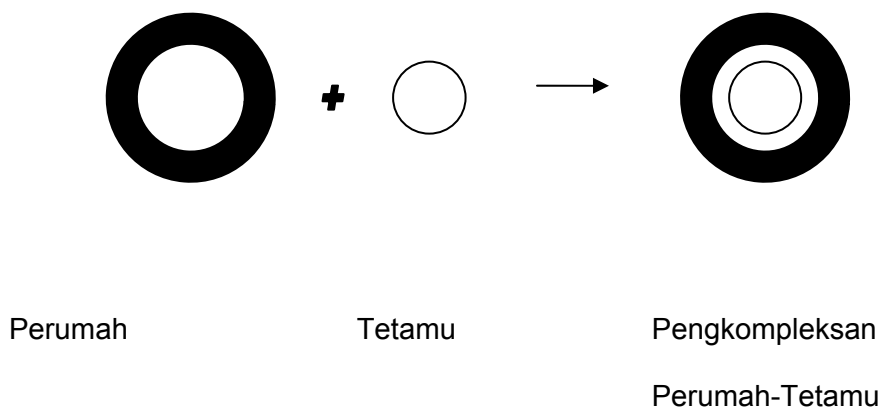
# BAB 1

## PENGENALAN

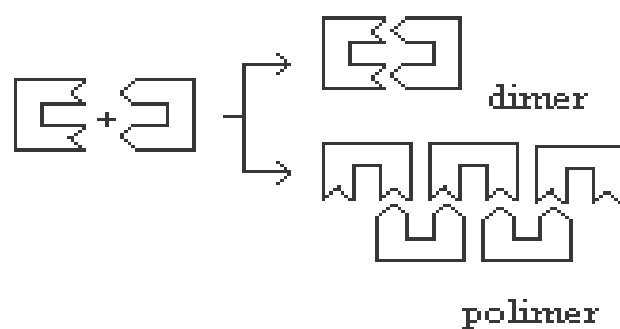
### 1.1 Kimia Supramolekul

Kimia supramolekul ialah kimia yang melibatkan penyusunan dan saling tindak antara molekul. Lehn merupakan orang pertama yang menggunakan istilah kimia supramolekul (Ungaro dan Dalcanale, 1999). Beliau mentakrifkannya sebagai kimia penyatuan molekul dan ikatan intermolekul (Ungaro dan Dalcanale, 1999). Kimia supramolekul berhubungkait dengan penyatuan dua atau lebih spesies kimia bagi membentuk penyusunan kompleks hasil daripada saling tindak intermolekul.

Pengenalpastian molekul (*'molecular recognition'*) dan penyatuan molekul (*'self-assembly'*) adalah dua prinsip asas dalam kimia supramolekul. Bagi prinsip yang pertama, ia melibatkan sebatian organik yang mempunyai ciri-ciri sebagai 'perumah' yang direka supaya dapat mengenalpasti spesies yang lebih kecil yang juga dikenali sebagai 'tetamu' (penghuraian lebih lanjut mengenai interaksi perumah-tetamu ini akan dibincangkan dalam bahagian 1.2). Bagi prinsip yang kedua pula, ia melibatkan penyusunan molekul-molekul kecil bagi membentuk sebatian makromolekul (Zheng *et al.*, 2000). Rajah 1.1 menunjukkan ilustrasi bagi pengkompleksan perumah-tetamu manakala Rajah 1.2 menunjukkan ilustrasi bagi penyatuan molekul. Secara amnya, saling tindak dalam kimia supramolekul melibatkan saling tindak ikatan bukan kovalen. Saling tindak ikatan bukan kovalen seperti ikatan hidrogen, daya Van der Waals, saling tindak kation- $\pi$ , saling tindak  $\pi$  dan pelbagai kesan elektrostatik boleh menyebabkan berlakunya penyatuan dalam kimia supramolekul.



Rajah 1.1: Ilustrasi menunjukkan pembentukan pengkomplesan perumah-tetamu (Steed dan Atwood, 2000)

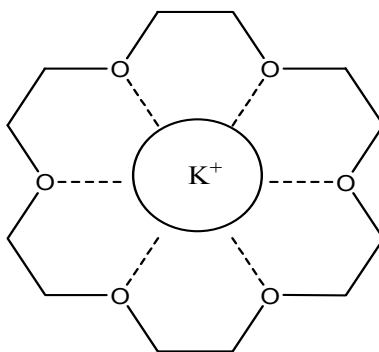


Rajah 1.2: Ilustrasi menunjukkan penyatuan molekul bagi membentuk supramolekul dimer dan supramolekul polimer (Ungaro dan Dalcanale, 1999)

Antara saintis yang paling awal menjalankan penyelidikan mengenai kimia supramolekul ialah Pedersen, Cram dan Lehn. Mereka giat menjalankan penyelidikan dalam bidang ini sehingga dianugerahkan Hadiah Nobel dalam bidang kimia pada 1987 (Pedersen, 1988). Sejak itu, kimia supramolekul semakin berkembang dan semakin ramai penyelidik menghasilkan paten yang berkaitan dengan kimia supramolekul.

## 1.2 Kimia Perumah-Tetamu

Kimia perumah-tetamu ialah kompleks yang terdiri daripada dua atau lebih molekul atau ion yang diikat bersama dalam struktur unik oleh ikatan hidrogen, elektron berpasangan, daya Van der Waals dan pelbagai daya elektrostatis. Konsep kimia perumah-tetamu adalah berlakunya pengkompleksan antara molekul yang lebih besar (perumah) dengan molekul kecil (tetamu). Perumah selalunya terdiri daripada sebatian makrosiklik ataupun enzim, tetamu boleh terdiri daripada monoatom atau sebatian ringkas (Steed dan Atwood, 2000). Contoh mudah bagi pengkompleksan perumah-tetamu adalah pengkompleksan melibatkan eter 18-mahkota-6 dengan kation kalium. Eter 18-mahkota-6 mempunyai kaviti berdiameter 2.7 Å. Apabila ion kalium  $K^+$  (diameter 2.66 Å) dimasukkan, kation tersebut muat untuk berada pada kaviti eter mahkota. Rajah 1.3 menunjukkan saling tindak perumah-tetamu bagi eter 18-mahkota-6.



Rajah 1.3: Pengkompleksan perumah-tetamu bagi eter 18-mahkota-6 dengan kation kalium (Morrison dan Boyd, 1992).

Penyelidikan dalam bidang ini melibatkan merekabentuk dan mensintesis perumah berdasarkan kepada sifat kaviti perumah untuk pengecaman, pengkompleksan dan pemangkin molekul. Perumah adalah sebatian organik yang mempunyai ciri-ciri

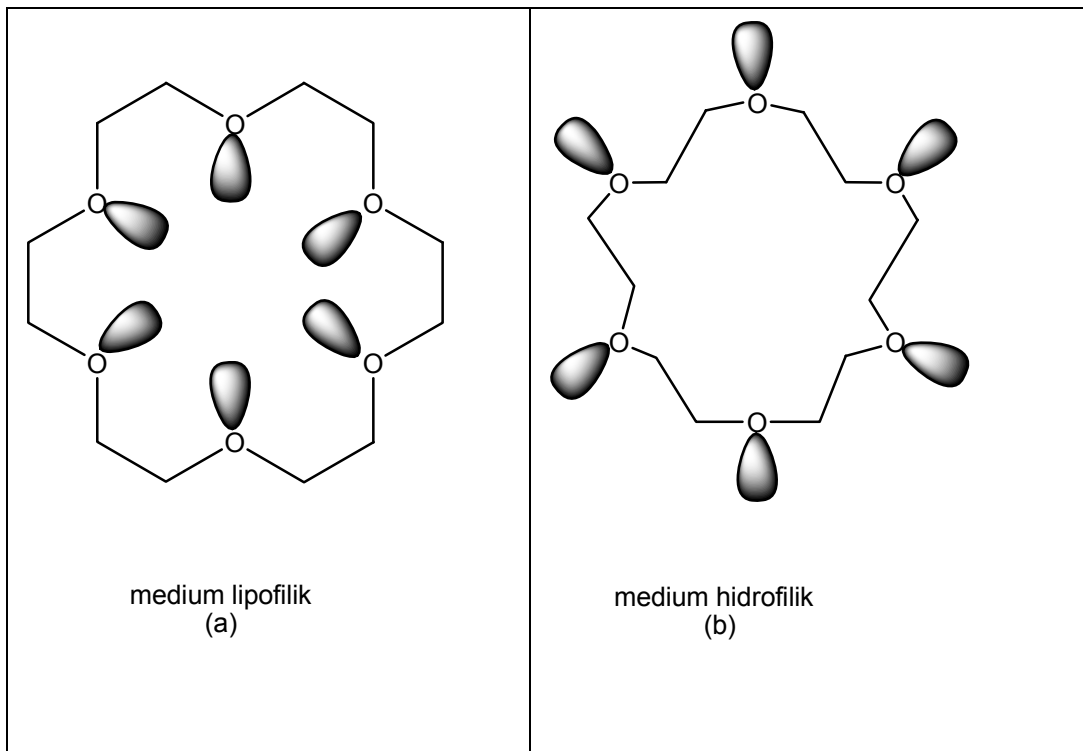


sebagai tapak pengikatan yang memusat dalam kompleks. Perkara pertama yang perlu dipertimbangkan apabila mereka suatu perumah adalah jenis dan saiz tetamu yang ingin dikompleks. Contohnya, jika tetamu yang ingin digunakan adalah kation atau anion organik, perumah yang disintesis perlulah bersifat hidrofilik atau hidrofobik (Steed dan Atwood, 2000). Perumah yang bersifat hidrofilik adalah perumah yang mempunyai kumpulan hidroksi dan kaya dengan elektron. Oleh itu, perumah ini akan cenderung untuk membentuk ikatan dengan kation. Sebaliknya, jika ingin menghasilkan perumah yang berkompleks dengan tetamu yang merupakan sebatian organik neutral, perumah yang dihasilkan perlulah bersifat polar. Perumah yang bersifat polar menyebabkan wujudnya daya ikatan antara perumah dan tetamu.

Selain mempertimbangkan kriteria tetamu, perumah yang ingin dihasilkan juga haruslah mudah disintesis dan stabil. Perumah yang stabil dapat mengikat tetamu secara memilih dan berbalik (Steed dan Atwood, 2000). Oleh itu, jenis interaksi dan bahagian mana yang terlibat dalam pengikatan perlu diketahui. Bahagian yang terlibat dalam pengikatan perlulah mempunyai saiz yang sesuai untuk memudahkan berlakunya saling tindak antara perumah dengan tetamu.

Keterlarutan perumah dan kompleksnya juga merupakan pengaruh penting dalam kajian kimia perumah-tetamu. Pelarut menentukan ciri-ciri pengkompleksan bagi perumah sama ada lipofilik ataupun hidrofilik (Vögtle, 1993). Contohnya, sebatian eter mahkota larut dalam medium hidrofilik seperti air dan alkohol manakala benzena dan kloroform merupakan medium lipofilik bagi eter mahkota. Bagi sebatian eter mahkota, pengkompleksan kation hanya boleh berlaku dalam medium lipofilik. Keadaan ini terjadi disebabkan atom oksigen bagi eter mahkota akan mengarah ke dalam dengan kumpulan  $\text{CH}_2$  menghala ke luar (Rajah 1.4 (a)). Ini seterusnya akan mengakibatkan kaviti bagi eter mahkota bersifat hidrofilik yang kaya elektron yang akhirnya cenderung untuk berlaku

pengkompleksan. Dalam medium hidrofilik pula, atom oksigen akan menghala ke keluar yang menyebabkan wujudnya keadaan lipofilik pada teras hidrokarbon (Rajah 1.4 (b)). Siklodekstrin, eter mahkota dan kalizarena merupakan antara perumah yang sering diberi perhatian dalam bidang penyelidikan.

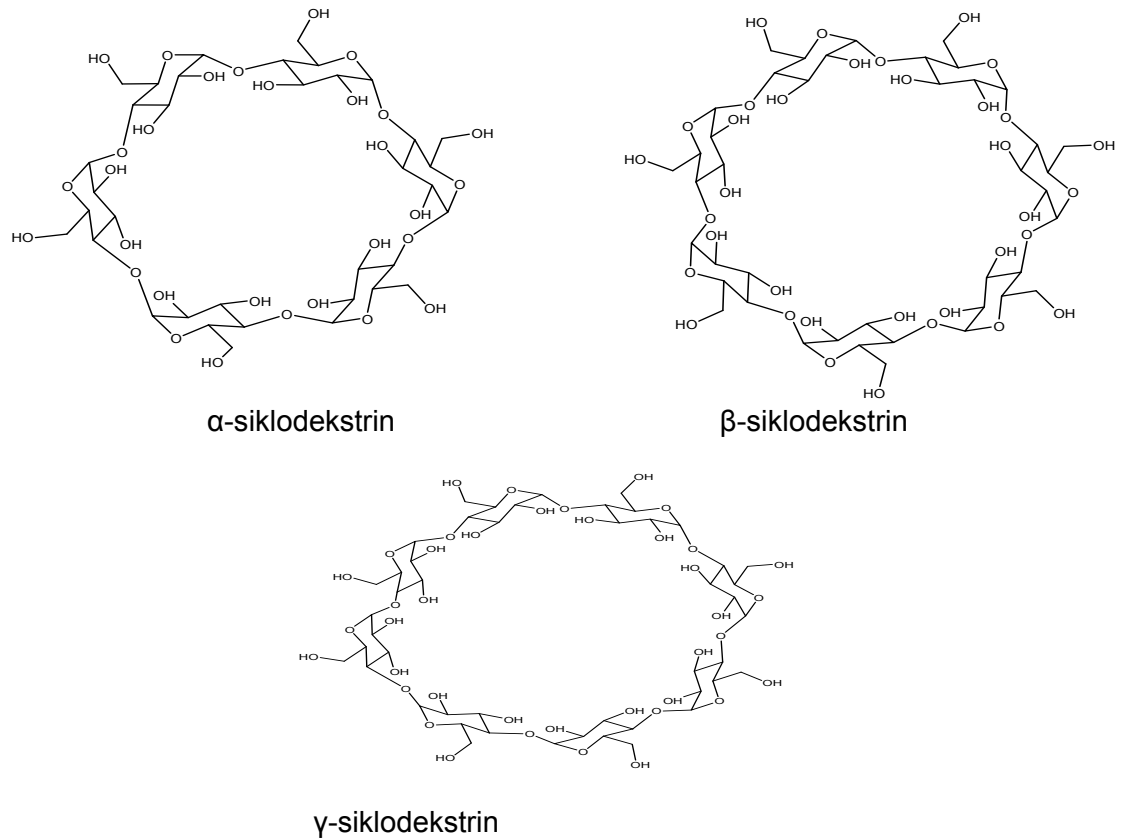


Rajah 1.4: Keterlarutan eter mahkota, dalam medium (a) lipofilik; (b) hidrofilik (Vögtle, 1993).

### 1.3 Siklodekstrin

Siklodekstrin merupakan oligomer siklik karbohidrat yang dihasilkan secara pendegradasian enzim daripada kanji. Ia terdiri daripada sebatian oligosakarida siklik yang terbentuk daripada unit glukopiranososa yang dihubungkan oleh ikatan  $\alpha$ -(1,4)-glikosidik. Sebatian ini ditemui oleh Villiers pada tahun 1891 (Vögtle, 1993) dan terbahagi kepada  $\alpha$ ,  $\beta$  dan  $\gamma$ . Ketiga-tiga jenis sebatian ini merujuk kepada perbezaan bilangan bagi

unit glukopiranos.  $\alpha$ -siklodekstrin merujuk kepada 6 unit glukopiranos manakala  $\beta$ -siklodekstrin untuk 7 unit glukopiranos dan  $\gamma$ -siklodekstrin untuk 8 unit glukopiranos (Vögtle, 1993). Bilangan unit glukopiranos ini mempengaruhi saiz siklodekstrin (Rajah 1.5).



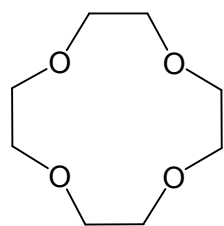
Rajah 1.5: Pelbagai saiz bagi siklodekstrin (Vögtle, 1993)

Siklodekstrin mempunyai ion hidroksil bebas di tepi atas dan bawah. Kumpulan hidroksil  $2^\circ$  yang menghalau keluar menghasilkan bukaan yang lebih besar di bahagian atas. Manakala bukaan bawah yang lebih kecil mengandungi kumpulan hidroksil  $1^\circ$ . Kawasan di antara kumpulan hidroksil yang kaya dengan elektron menyebabkan ia bersifat hidrofobik. Kawasan hidrofobik inilah yang membolehkan berlakunya pengkompleksan (Lee, 2006).

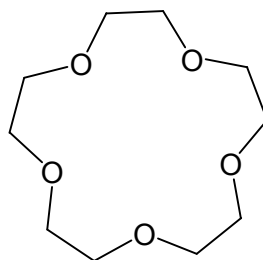
Salah satu keistimewaan siklodekstrin sebagai perumah ialah ia dapat membentuk kompleks dengan sebatian organik sama ada dalam keadaan pepejal ataupun larutan (Komiya dan Bender 1978). Selain itu, sebatian siklodekstrin juga larut dalam air dan boleh membentuk kompleks akueus yang stabil. Sebatian aromatik, rantai lurus, asid lemak, asid organik, keton, alkohol dan sebatian bersifat berkutub seperti halogen, oksiasid dan amina adalah antara tetamu yang sesuai untuk membentuk kompleks dengan sebatian siklodekstrin (Vögtle, 1993). Molekul tetamu selalunya terikat di dalam kaviti siklodekstrin.

#### **1.4 Eter Mahkota**

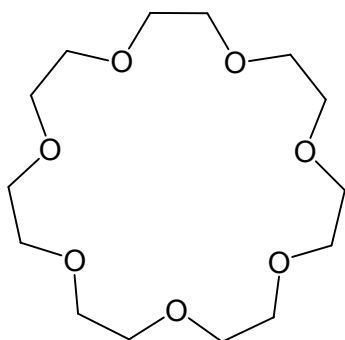
Eter mahkota adalah sebatian kimia supramolekul yang kedua penting selepas siklodekstrin. Eter mahkota adalah sebatian yang mempunyai oksigen yang terikat pada tulang belakang monosiklik. Bilangan oksigen ini mempengaruhi saiz eter mahkota. Kehadiran oksigen dengan elektron tak berpasangan ini menyebabkan berlakunya pengkompleksan. Perubahan pada saiz seterusnya akan memberi kesan pada bilangan atom yang akan menyumbang untuk pengkompleksan (Rajah 1.6).



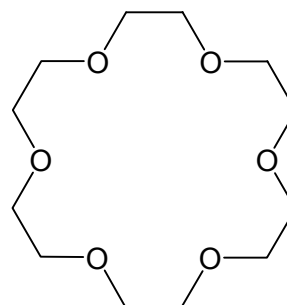
12-mahkota-4



15-mahkota-5



21-mahkota-7



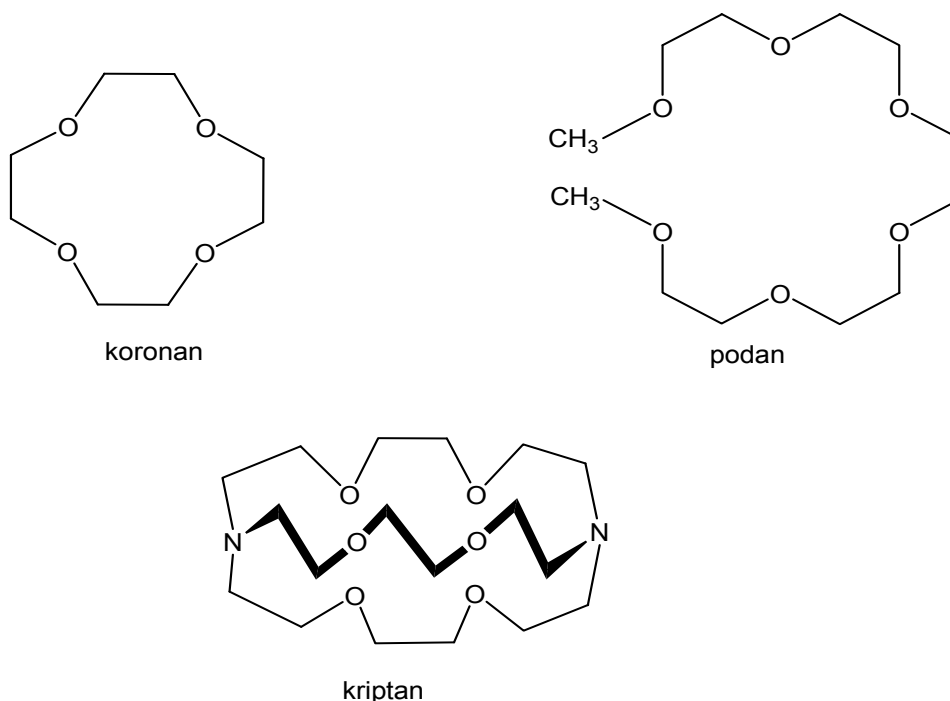
18-mahkota-6

Rajah 1.6 : Sebatian eter mahkota dengan pelbagai saiz

Charles J. Pederson merupakan orang pertama yang menemui eter mahkota iaitu sekitar tahun 1967. Beliau menemuinya sebagai hasil minor apabila ingin mensintesis bis-fenol daripada katekol dan bis-(2-kloroetil) eter (Vögtle, 1993). Sejak itu, kajian mengenai eter mahkota giat dijalankan dan pelbagai terbitan eter mahkota dihasilkan. Kajian meliputi perubahan saiz dan jenis serta bilangan tapak penderma pada gelang. Seiring dengan perkembangan tersebut, takrifan bagi eter mahkota juga diperluaskan. Istilah eter mahkota aza digunakan terhadap sebatian makrosiklik yang mempunyai atom nitrogen dan istilah eter mahkota tia merujuk kepada sebatian makrosiklik yang mempunyai atom sulfur .

Selain perubahan pada tapak penderma gelang, terdapat juga sebatian mahkota yang dihubungkan dengan titian dan terdapat juga terbitan yang dihasilkan dalam bentuk

rantai terbuka. Dari segi topologi, sebatian ini boleh dibahagikan kepada tiga kumpulan iaitu podan, koronan dan kriptan. Podan adalah sebatian rantai terbuka, manakala koronan pula merujuk kepada sistem monosiklik dan yang terakhir, kriptan merupakan ligan oligosiklik. Rajah 1.7 menunjukkan ketiga-tiga jenis topologi.

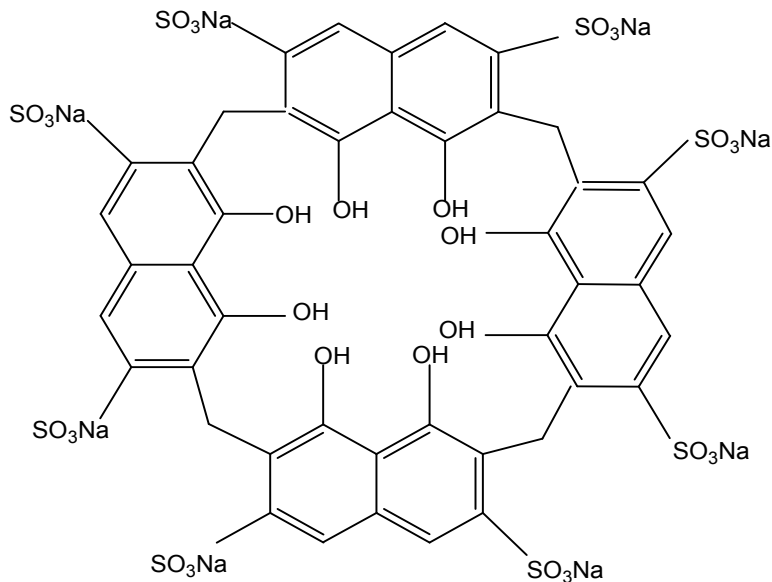


Rajah 1.7: Topologi bagi sebatian mahkota

Berbagai jenis terbitan sebatian mahkota dihasilkan memandangkan sebatian ini digunakan dengan begitu meluas dalam bidang analisis, pemisahan, elektrod pemilih ion, pengajuk biologi dan pemangkin dalam tindak balas. Sebatian eter mahkota contohnya begitu memilih dan terikat dengan kuat terhadap kation logam alkali dan logam alkali bumi (Pedersen, 1967 dan 1970). Logam-logam tersebut penting dalam sistem biologi (Ochiai, 1977), pembuatan bateri (Clarks dan Halpert, 1992) dan dalam radiokimia (Heumann, 1985). Keberkesanan sebatian eter mahkota sebagai ligan menyebabkan para penyelidik meluaskan lagi kajian dengan menjadikannya ligan yang dipegunkan dalam polimer ataupun bahan penyokong yang lain. Sebagai contoh, Lamb dan rakan-rakan (Lamb dan Smith, 1991) telah menjalankan kajian terhadap cecair kromatografi (LC) yang

mempunyai polimer yang dipegunkan dengan eter mahkota sementara Zheng dan rakan-rakan menjalankan kajian kesan kehadiran eter makota yang dipegunkan dalam fasa pegun gas kromatografi (GC) (Zheng *et al.*, 2000; Zhou *et al.*, 1994).

Eter mahkota bukan sahaja boleh digunakan sebagai perumah sebaliknya ia juga boleh menjadi tetamu bagi sebatian makrosiklik yang lebih besar. Contohnya, 15-mahkota-5, 18-mahkota-6 dan dibenzo-18-mahkota-6 boleh berkompleks dengan siklotetrakromotropilena (Rajah 1.8) (Poh dan Tan, 1995).



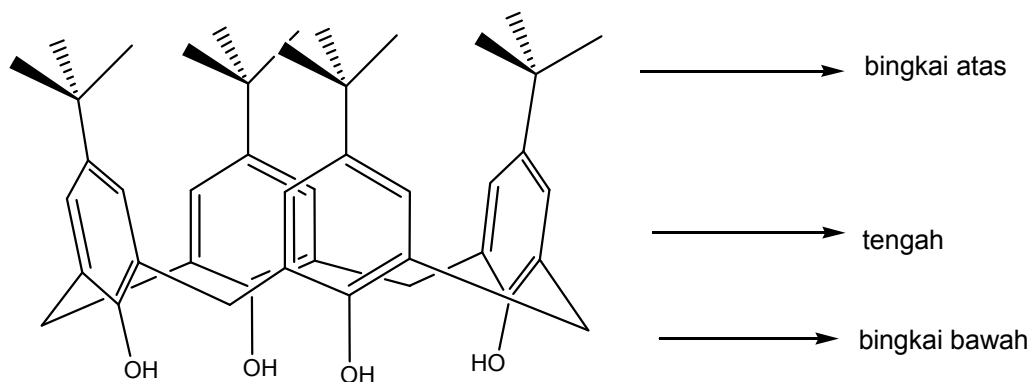
Rajah 1.8: Siklotetrakromotropilena (Poh dan Tan, 1995)

## 1.5 Kalizarena

### 1.5.1 Revolusi Kalizarena

Kalizarena merupakan generasi ketiga bagi sebatian supramolekul yang diberi perhatian selepas siklodekstrin dan eter mahkota (Zielenkiewics *et al.* 2004). Kalizarena merupakan sebatian makrosiklik yang terdiri daripada unit fenol dan dihubungkan oleh

titian metilena bagi membentuk kaviti hidrofobik (Rajah 1.9). Sebatian kalizarena mempunyai takat lebur melebihi 250°C.



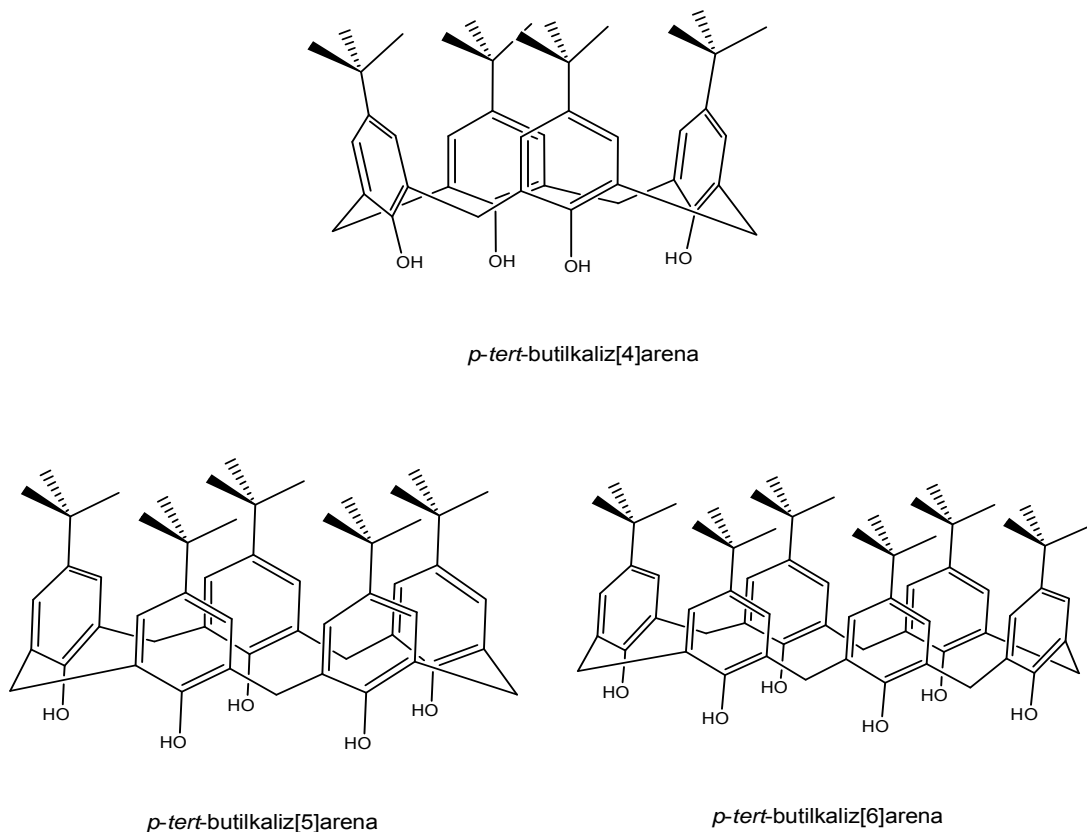
Rajah 1.9: Struktur *p*-*tert*-butilkaliz[4]arena (Ungaro dan Mandolini, 2000; Haibing *et al.*, 2006, McMahon *et al.*, 2003)

Sebatian kalizarena ditemui oleh Adolph von Baeyer (Vicens dan Böhmer, 1991) pada tahun 1872 apabila beliau menjalankan tindak balas antara fenol dan aldehid. Baeyer tidak dapat meramal struktur produk ini kerana tidak mempunyai data unsur analisis. Tiada sebarang pengenalanpastian dilakukan terhadap produk ini sehinggalah pada tahun 1940-an. Pada tahun 1944, Alois Zinke; seorang profesor kimia dari Universiti Graz di Austria dan pembantunya Erich Ziegler telah mencadangkan struktur tetramer siklik hasil daripada tindak balas kekondensasian antara *p*-*tert*-butilfenol dan formaldehid dengan kehadiran bes (Gutsche dan Bauer, 1981).

Pada tahun 1970-an, seorang profesor dari Universiti Washington, St. Louis iaitu C. D. Gutsche begitu berminat untuk mengkaji struktur oligomer siklik ini secara mendalam. Beliau menamakan oligomer siklik ini sebagai '*calixarene*'. '*Calixarene*' diadaptasi daripada bahasa Greek yang mana '*calix*' bermaksud bekas (pasu) dan '*arene*' merujuk kepada kehadiran gelang aromatik (Gutsche, 1983).



Kalizarena boleh diterbitkan dan ia boleh terdiri daripada 3 unit benzena sehingga 20 unit benzena. Saiz dan penamaan kalizarena bergantung kepada bilangan benzena yang wujud dalam gelang. Penyelidikan bagi kalizarena dengan empat, lima, enam, tujuh dan lapan unit benzena adalah paling meluas. Rajah 1.10 menunjukkan struktur bagi *p-tert*-butilkaliz[4]arena, *p-tert*-butilkaliz[5]arena dan *p-tert*-butilkaliz[6]arena. Dalam tesis ini, perbincangan dan contoh rajah adalah berdasarkan kepada *p-tert*-butilkaliz[4]arena.



Rajah 1.10: Struktur bagi *p-tert*-butilkaliz[4]arena, *p-tert*-butilkaliz[5]arena dan *p-tert*-butilkaliz[6]arena (Ungaro dan Mandolini, 2000)

### 1.5.2 Struktur dan Konformasi Kalizarena

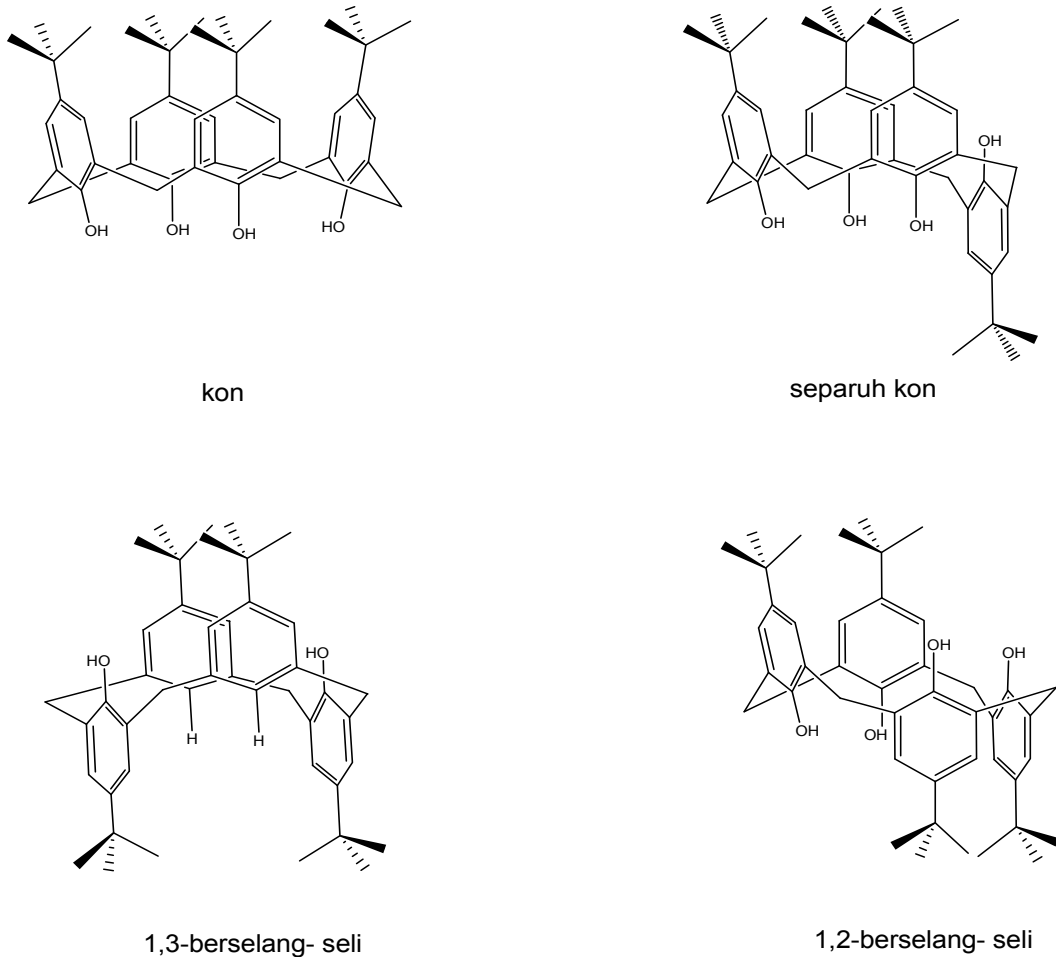
Struktur asas kalizarena terdiri daripada unit fenolik berulang yang dihubungkan oleh kumpulan metilena untuk menghasilkan ruang berbentuk silinder. Bentuk silinder ini pula boleh dibahagikan kepada tiga bahagian asas iaitu bingkai atas, tengah dan bingkai

bawah. Bingkai atas merujuk kepada bahagian rongga yang lebar manakala bingkai bawah adalah bahagian sempit yang mempunyai kumpulan hidroksil. Bahagian tengah adalah bahagian di antara bingkai atas dan bingkai bawah (Rajah 1.9)(McMahon *et al.*, 2003).

Putaran kumpulan metilena di antara fenol membawa kepada pelbagai konformasi bagi kalizarena berpenukarganti (Furer *et al.*, 2005; Gungor *et al.* 2005). Sebagai contoh, *p-tert-butilkaliz[4]arena* diandaikan konformasinya oleh C. D. Gutsche sebagai kon, separuh kon, konformasi 1,2-berselang-seli atau 1,3-berselang seli (Ungaro dan Mandolini, 2000). Merujuk kepada Rajah 1.11, apabila kesemua gelang fenolik menghala ke atas ia dikatakan mempunyai bentuk kon. Manakala bagi konformasi separuh kon, satu atau dua gelang fenoliknya menghala ke bawah. Konformasi bagi sebatian makrosiklik ini boleh dikenal pasti melalui analisis  $^1\text{HNMR}$  dan  $^{13}\text{CNMR}$ .

Kumpulan penyelidikan Kaemmer (Käemmer dan Happel,1972) dan Happel (Happel dan Käemmer,1975) telah menjalankan kajian terperinci pada puncak resonans yang muncul bagi hidrogen kumpulan metilena  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$  daripada *p*-alkilkaliz[4]arena. Mereka mendapati bahawa pada bawah suhu bilik sepasang puncak dublet (pada julat 2.0-4.5 ppm) akan kelihatan dan apabila melebihi suhu bilik, puncak singlet dapat diperhati. Puncak yang dinyatakan ini adalah merujuk kepada puncak hidrogen bagi titian metilena. Perubahan puncak yang diperhatikan ini menunjukkan bahawa konformasi kon berubah dengan cepatnya pada suhu tinggi dan sangat perlahan pada suhu yang lebih rendah. Kajian selanjutnya mengenai teori yang dikemukakan ini telah dilakukan oleh Gutsche dan Bauer (Gutsche dan Bauer, 1985). Penyelidikan ini mencadangkan bahawa data daripada  $^1\text{HNMR}$  yang menunjukkan konformasi kon adalah merujuk kepada tetramer siklik, '*winged*' adalah untuk pentamer siklik dan akhir sekali '*hinged*' menunjukkan bahawa konformasi tersebut adalah konformasi oktomer siklik.

Teori yang diutarakan ini turut disokong oleh Shinkai (Shinkai, 1986) apabila mereka menjalankan kajian terhadap terbitan heksasulfanat kaliz[6]arena dengan menggunakan  $^1\text{H}$ NMR dan  $^{13}\text{C}$ NMR dalam pelarut yang berlainan.



Rajah 1.11: Konformasi bagi *p*-*tert*-butilkaliz[4]arena (Ungaro dan Mandolini, 2000; Iki *et al.*, 1999; Petrella *et al.*, 2004)

Penghabluran adalah salah satu cara yang boleh dilakukan dalam usaha untuk mengawal kalizarena dalam berubah bentuk. Ini kerana, kalizarena dalam keadaan pepejal akan memberikan konformasi yang tertentu. Selain itu, kawalan konformasi juga boleh dicapai melalui terbitan kumpulan-kumpulan berfungsi yang besar pada bahagian

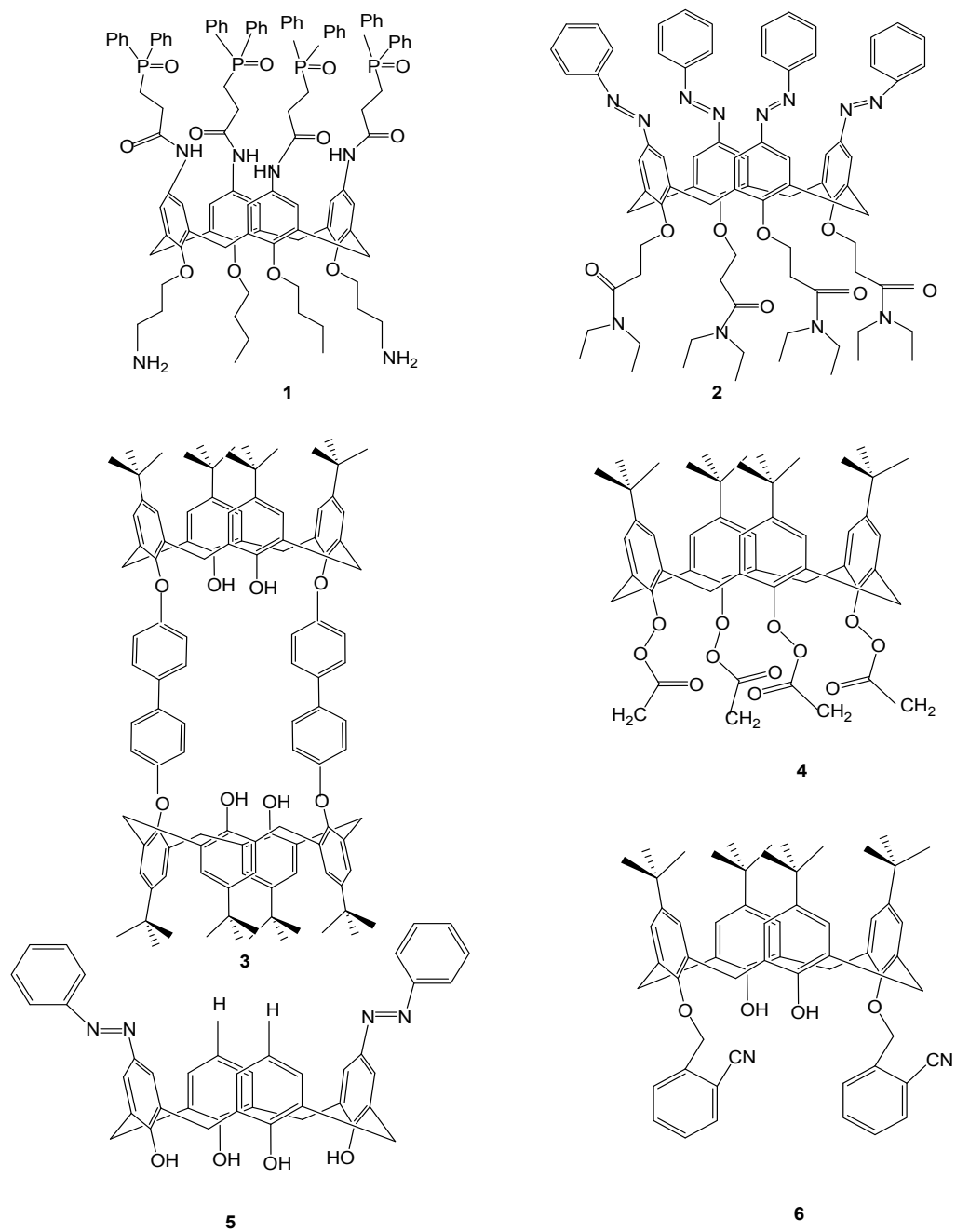
bingkai atas dan bingkai bawah. Kehadiran kumpulan-kumpulan berfungsi ini akan menghalang daripada berlakunya putaran.

### 1.5.3 Terbitan Kalizarena

Keterlarutan kalizarena yang terhad membataskan pengkajiannya sebagai pengikat substrat dalam larutan akues. Oleh sebab itu, pelbagai terbitan kalizarena cuba diterbitkan supaya ia larut dalam air. Selain perubahan pada keterlarutan, terbitan kalizarena turut mempengaruhi kepilihan terhadap tetamu (Weng *et al.*, 2000; Śliwa, 2002; Mandolini *et al.*, 2003) . Hal ini seterusnya, dapat meluaskan penggunaannya sebagai perumah. Sebatian **1- 6** dalam Rajah 1.12 menunjukkan beberapa contoh bagi terbitan kalizarena.

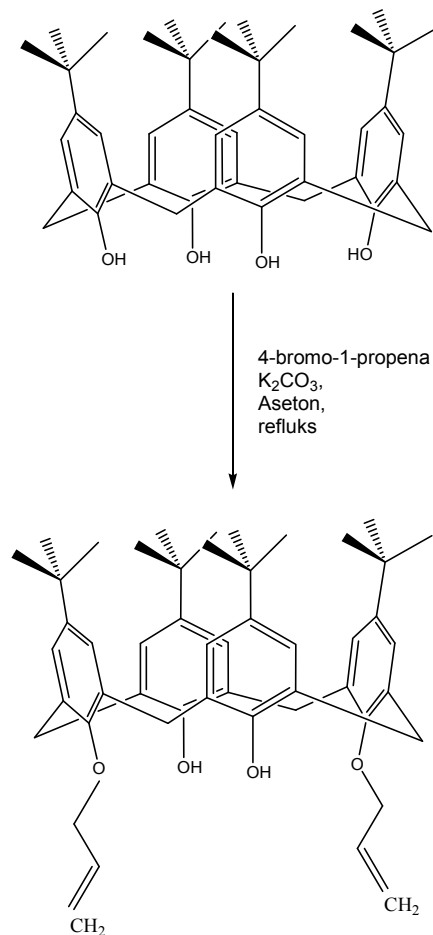
Modifikasi sebatian kalizarena juga melibatkan penambahan kumpulan berfungsi pada bahagian bingkai atas dan bingkai bawah. Walau bagaimanapun, bahagian bingkai bawah lebih mudah ditukar ganti dengan kumpulan berfungsi (Furer *et al.*, 2005). Antara kumpulan berfungsi yang selalu diterbitkan pada bingkai bawah ialah kumpulan ester, keton, amida, amina, azo, tioeter dan sianida. Antara contoh yang melibatkan pengubahsuaian pada bahagian ini adalah sebatian **1-6** (Rajah 1.12).

Selain kehadiran kumpulan penukar ganti pada bingkai, kita juga boleh melakukan modifikasi kumpulan tersebut pada kedudukan yang berbeza. Kedudukan 1,3 dan 2,4 adalah kedudukan yang boleh dipertimbangkan bagi modifikasi tersebut. Lazimnya, penukar gantian pada kedudukan 1,3 pada bingkai bawah lebih diberi perhatian. Pengalkilan pada kedudukan ini lebih diutamakan kerana kumpulan fenol pada kedudukan ini boleh disingkirkan dengan menggunakan bes tertentu.



Rajah 1.12: Contoh terbitan kalizarena (Gungor *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2005; Nabeshima *et al.*, 2004; Dumazet-Bonnamour *et al.*, 2005; Jaffrezic-Renault *et al.*, 2006; Ohto *et al.*, 1997; Grüttner *et al.*, 2002 )

Penggunaan kalium karbonat ( $K_2CO_3$ ) sebagai bes dikatakan sesuai bagi tindak balas pengalkilan pada kedudukan 1,3 bagi konformasi kon (Asfari *et al.* 2003). Sebagai contoh, sebatian 5,11,17,23- tetra- *tert*- butil- 26,28- dihidroksi- 25,27- diprop- 2-enoksikaliz[4]arena (Rajah 1.13), dihasilkan melalui tindak balas antara *p-tert*-butilikaliz[4]arena dengan 4-bromo-1-propena dengan kehadiran kalsium karbonat sebagai bes dan menggunakan aseton sebagai pelarut (Rajah 1.13). Tindak balas ini menghasilkan dua kumpulan alkena pada kedudukan 1,3 dan mempunyai konformasi kon (McKervey *et al.*, 1991).



Rajah 1.13: Tindak balas penghasilan sebatian 5,11,17,23- tetra-*tert*-butil-26,28-dihidroksi-25,27-diprop-2-enoksikaliz[4]arena (McKervey *et al.*, 1991)

Kehadiran kumpulan berfungsi pada bingkai kalizarena turut mempengaruhi keterlarutannya. Arduni dan rakan-rakan merupakan kumpulan pertama yang menghasilkan sebatian kalizarena yang larut dalam air (Arduni *et al.*, 1984). Menurut Arduni dan rakan-rakan, kehadiran kumpulan karboksimetil pada bingkai bawah menyebabkan sebatian kalizarena larut dalam air. Gutsche dan rakan-rakan pula melaporkan bahawa kehadiran kumpulan berfungsi seperti kumpulan amino dan karboksimetil (Rajah 1.12) pada bingkai atas akan menghasilkan sebatian kalizarena yang larut dalam air (Gutsche dan Bauer 1985). Shinkai dan rakan-rakan turut menghasilkan sebatian kalizarena yang larut dalam air dengan memperkenalkan kumpulan asid sulfonik pada kedudukan para di bahagian bingkai atas sebatian kalizarena (Shinkai *et al.* 1989).

Seperti yang dijelaskan, kehadiran terbitan kalizarena turut mempengaruhi kepilihan terhadap tetamu. Contohnya, pensiklikan kalizarena daripada empat kumpulan fenol yang berbeza dikatakan dapat menghasilkan sebatian kalizarena yang boleh mengenal pasti tetamu sebatian kiral. Selain itu, kalizarena kiral juga boleh dihasilkan melalui tindak balas antara sebatian kalizarena dengan sebatian kiral ataupun dengan kehadiran sebatian akiral pada kedudukan meta pada gelang aromatik kalizarena (Vicens dan Böhmer, 1991).

Penyelidikan mengenai kalizarena terus berkembang dan lebih banyak terbitan kalizarena dihasilkan. Ciri-ciri pengkompleksan kalizarena yang bergantung kepada kumpulan berfungsi dan konformasi telah berjaya menarik minat para penyelidik untuk menghasilkan terbitan kalizarena yang baru dengan ciri-ciri tertentu.

#### 1.5.4 Pengkompleksan Perumah-tetamu bagi Kalizarena

Pengkompleksan sebatian kalizarena boleh berlaku dalam keadaan pepejal, cecair dan gas. Struktur sebatian kalizarena yang terdiri daripada unit fenolik yang dihubungkan oleh sebatian metilena menghasilkan rongga yang bersifat hidrofobik. Rongga hidrofobik ini membolehkan berlakunya saling tindak perumah-tetamu bagi kalizarena. Kalizarena boleh menjadi perumah kepada molekul bio-organik yang bersifat neutral dan juga ion logam. Pengkompleksan yang berlaku selalunya melibatkan saling tindak kation dengan ikatan pi ( $\pi$ ), ikatan  $\pi$  dengan ikatan  $\pi$  dan ikatan CH dengan ikatan  $\pi$ .

Titanium, ferum, kobalt, argentum dan plumbum adalah antara contoh ion logam yang boleh membentuk kompleks dengan sebatian kalizarena. Olmstead dan rakan-rakan telah melaporkan struktur hablur X-ray yang pertama bagi pengkompleksan antara *p-tert-butil*kaliz[4]arena dengan titanium (IV), ferum (III) dan kobalt (II) (Vicens dan Böhmer, 1991). Bagi titanium dan ferum, data X-ray menunjukkan pengkompleksan yang terbentuk adalah jenis dimer berpusat simetri. Pengkompleksan berlaku disebabkan saling tindak antara atom logam dengan atom oksigen bagi *p-tert-butil*kaliz[4]arena (Vicens dan Böhmer, 1991). Kajian pengkompleksan logam bagi sebatian kalizarena terus dijalankan. Antara laporan susulan yang diterbitkan adalah laporan yang membincangkan struktur hablur x-ray bagi pengkompleksan *p-tert*-kaliz[4]arena dengan ion natrium, kalium dan Europium .

Selain pengkompleksan logam, sebatian kalizarena boleh juga membentuk kompleks dengan sebatian neutral organik. Pengkompleksan kalizarena dengan sebatian neutral organik boleh dibahagikan kepada tiga kategori iaitu pengkompleksan intramolekul, pengkompleksan intermolekul dan pengkompleksan sangkar.



Pengkompleksan intramolekul melibatkan saling tindak antara molekul organik dengan *p-tert*-butilkaliz[4]arena. Toluena, xilena dan anisol adalah contoh sebatian organik yang boleh berkompleks dengan sebatian kalizarena. Pengkompleksan intramolekul bagi sebatian kalizarena boleh berlaku pada bahagian aromatik yang bersifat hidrofobik ataupun pada bahagian kumpulan *tert*-butil. Pengkompleksan bagi toluena misalnya melibatkan kedua-dua saling tindak bahagian ini. Bahagian kumpulan metil pada toluena akan bersaling tindak dengan gelang aromatik *p-tert*-butilkaliz[4]arena, manakala gelang benzena bagi kumpulan toluena mempunyai saling tindak terhadap kumpulan alkil *tert*-butil bagi kalizarena. Saling tindak yang berlaku ini menyebabkan toluena berada dalam kaviti hidrofobik *p-tert*-butilkaliz[4]arena.

Seperti yang dijelaskan kalizarena juga boleh membentuk kompleks hasil daripada saling tindakan intermolekul. Saling tindak intermolekul akan menghasilkan '*clathrates*' atau disebut juga pepadatan hablur (*crystal packing*). Saling tindak intermolekul antara kalizarena dengan tetamu ini menyebabkan berlakunya penyusunan baris yang seterusnya menghasilkan molekul yang padat. Pengkompleksan antara *p*-(1,1,3,3)-tetrametilbutilkaliz[4]arena dengan sebatian toluena adalah contoh interaksi intermolekul yang menghasilkan pepadatan hablur.

Selain pengkompleksan 1:1, *p-tert*-butilkaliz[4]arena boleh juga membentuk pengkompleksan 2:1 dengan tetamu. Dalam pengkompleksan ini, dua sebatian *p-tert*-butilkaliz[4]arena akan berkompleks dengan satu tetamu. Tetamu akan berada di bahagian tengah kaviti kedua-dua sebatian *p-tert*-butilkaliz[4]arena disebabkan adanya saling tindak intramolekul antara *p-tert*-butilkaliz[4]arena dengan tetamu. Bentuk pengkompleksan yang seakan-akan sangkar ini menyebabkan ia dinamakan pengkompleksan sangkar. Contoh pengkompleksan jenis ini adalah pengkompleksan antara *p-tert*-butilkaliz[4]arena dengan *p*-xilena (Vicens dan Böhmer, 1991).

Kelebihan kalizarena mengikat pelbagai unsur dalam rongganya menyebabkan lebih banyak kajian pengkompleksannya dijalankan sama ada secara teori ataupun eksperimen. Kajian lanjut turut dijalankan bagi memahami faktor-faktor yang mempengaruhi kepilihan pengkompleksan yang seterusnya membawa kepada aplikasi penggunaan kalizarena.

### **1.5.5 Kegunaan Kalizarena**

Sifat kalizarena sebagai perumah yang boleh berkompleks dengan pelbagai jenis tetamu menyebabkan ia diberi perhatian untuk diketengahkan dalam pelbagai bidang. Kalizarena dan terbitannya mempunyai aplikasi yang luas sama ada dalam sektor persekitaran (Renault *et al.*, 2005), bio-medik, farmaseutikal ataupun bio-organik. Kalizarena boleh digunakan sebagai pengesan elektrokimia (Perrin *et al.*, 1993), pengesan optik (Ji *et al.*, 1999) dan pengenalpastian sebatian kiral. Walau bagaimanapun tiga kegunaan utama kalizarena yang diberi perhatian meluas oleh penyelidik ialah kegunaan sebagai pengangkut ion logam, membran dalam pengesan elektrokimia dan pengajuk enzim.

Kalizarena berkeupayaan membentuk kompleks neutral dengan kation melalui kehilangan proton daripada kumpulan fenol. Cas negatif daripada kumpulan hidroksi ini menyebabkan ia mudah bersaling tindak dengan kation yang bercas positif. Hal ini menjadikannya sesuai sebagai pengangkut ion. Selain itu, keterlarutan kalizarena yang rendah dalam air menyebabkan ia begitu sesuai digunakan sebagai pembawa ion bagi pengangkutan dalam dua fasa. Reed, Izatt dan rakan-rakan telah mengkaji keupayaan kalizarena untuk mengangkut ion logam melalui membran cecair hidrofobik (Vicens dan Böhmer, 1991). Secara amnya, kaliz[4]arena, kaliz[6]arena dan kaliz[8]arena tidak berkesan untuk mengangkut kation dalam larutan neutral, tetapi mampu mengangkut ion

logam dalam keadaan berbes. Berdasarkan penyelidikan Izatt, kalizarena menunjukkan kebolehan sebagai agen pengangkut paling baik bagi ion sesium dengan tetramer siklik paling memilih dan oktamer siklik paling berkesan (Vicens dan Böhmer, 1991).

Kepilihan kalizarena yang tinggi terhadap sesetengah unsur menyebabkan ia sesuai digunakan sebagai membran dalam pengesan elektrokimia. Ini kerana, penggunaan kalizarena sebagai membran tidak akan diganggu oleh ion atau molekul pengganggu yang wujud dalam sampel. Hal ini akan meningkatkan kepilihan membran. Salah satu contoh terbitan kalizarena yang digunakan sebagai membran ialah amida kalizarena. Gupta dan rakan telah menghasilkan membran PVC yang mengandungi amida kalizarena (Gupta *et al.*, 2005) dan mendapati kehadiran kumpulan berfungsi ini menyebabkan membran PVC tersebut mempunyai kepilihan terhadap fosfat. Jaffrezic dan rakan-rakan pula, mendapati sebatian kalizarena dengan terbitan amida (sebatian **2**, Rajah 1.12) lebih memilih terhadap logam berat (Jaffrezic-Renault *et al.*, 2006)

Kalizarena juga dapat bersifat seperti enzim. Kalizarena mempunyai kaviti yang dapat memerangkap ion atau molekul tertentu sahaja. Sifat kalizarena yang tahan pada suhu tinggi menjadikan penggunaannya lebih praktikal bagi banyak tindak balas berbanding enzim yang mudah dicemari oleh bakteria dan ternyahasli pada suhu tinggi.

#### **1.5.6 Kalizarena sebagai Agen Pengekstrakan**

Kebanyakan sebatian kalizarena mempunyai keterlarutan yang baik dalam pelarut organik yang mempunyai kekutuban yang rendah. Keadaan ini menyebabkan sebatian kalizarena sesuai digunakan dalam pengekstrakan cecair-cecair. Teknik ini merupakan salah satu cara yang baik bagi mengkaji keupayaan kalizarena sebagai perumah bagi tetamu.

Secara amnya, pengekstrakan cecair-cecair lebih mudah berlaku dengan kehadiran ion lawan. Ion lawan memainkan peranan penting kerana ia akan membentuk kompleks bercas neutral dengan kation. Apabila ini berlaku, ia akan memudahkan berlakunya pengekstrakan. Pikrat dan tetrametilammonium klorida merupakan antara ion lawan yang pernah digunakan (Dumazet-Bonnamour *et al.*, 2005; Graciá *et al.*, 2004).

Keupayaan sebatian kalizarena sebagai pengekstrak bagi sesuatu ion logam bergantung kepada kumpulan terbitan yang terdapat pada sebatian kalizarena tersebut. Kalizarena dengan kehadiran kumpulan berfungsi eter, amida, keton dan ester didapati peka terhadap ion natrium (Dumazet-Bonnamour *et al.*, 2005, Marcos *et al.*, 2001), kalium (Marcos *et al.*, 2001) dan sesium (Kazantseva *et al.*, 1997). Sementara itu, bagi ion argentum, plumbum dan merkuri, kalizarena aza dan tia didapati peka terhadap kehadiran ion logam daripada jenis ini (García *et al.*, 2004, Linghong *et al.*, 2000). Gungor dan rakan-rakan (Gungor *et al.*, 2005), turut melaporkan pengaruh kumpulan berfungsi terhadap pengkompleksan kation bagi kalizarena. Beliau melaporkan bahawa kehadiran kumpulan berfungsi akan mempengaruhi pengkompleksan kalizarena. Penyelidikan yang dijalankan oleh beliau mendapati bahawa pengkompleksan perumah-tetamu bagi sebatian **1** (Rajah 1.12) melibatkan saling tindak antara kumpulan benzil pada sebatian tersebut dengan ion merkuri.

Seterusnya, bukan semua pengekstrakan logam menunjukkan kepilihan terhadap satu jenis logam sahaja. Kadang kala terdapat juga ion logam yang merupakan ion logam pengganggu dalam sesuatu pengekstrakan. Saad dan rakan-rakan mendapati bahawa ion logam merkuri merupakan ion logam pengganggu terhadap kepilihan ion logam argentum (Saad *et al.*, 2006) bagi pengekstrakan sol-gel. Selain Saad *et al.*, Linghong dan rakan-rakan turut melaporkan bahawa ion merkuri merupakan ion logam pengganggu terhadap kepilihan ion logam argentum (Linghong *et al.*, 2000) bagi elektrod pemilih ion.

Kaedah pengekstrakan cecair-cecair tidak begitu digemari kerana menggunakan pelarut organik yang bersifat karsinogen, memerlukan masa yang panjang dan memerlukan pelarut organik dengan ketulenan yang tinggi (Camel, 2003; Thurman dan Mills 1998). Atas alasan ini, semakin ramai penyelidik yang melakukan pengekstrakan dalam fasa pepejal di mana perumah dipegunkan di dalam penyokong yang sesuai.

## **1.6 Pengekstrakan Fasa Pepejal**

Pengekstrakan fasa pepejal (SPE) diberi perhatian kerana ia dapat mengatasi kekurangan yang dihadapi apabila menggunakan kaedah pengekstrakan cecair-cecair. Antara masalah yang boleh diatasi apabila menggunakan kaedah ini ialah (Camel, 2003; Grag *et al.*, 1999; Thurman and Mills, 1998; Thurman and Snavely, 2000):

- a) mengurangkan atau menghapuskan penggunaan pelarut organik yang bersifat karsinogenik,
- b) tidak perlu melakukan pemisahan yang disebabkan oleh pembentukan emulsi,
- c) mengurangkan kos dan masa, serta
- d) bahan pengekstrak yang digunakan boleh digunakan berulang kali

Prinsip pengekstrakan fasa pepejal adalah hampir sama dengan pengekstrakan cecair-cecair yang mana ia melibatkan pencampuran sebatian dalam dua fasa. Jika dalam pengekstrakan cecair-cecair, dua fasa cecair digunakan, tetapi teknik SPE melibatkan pengekstrakan antara fasa cecair (matrik sampel) dan pepejal penyokong (yang mengandungi bahan terpegun). Secara keseluruhannya, bahan penyokong boleh