

Sintesis, Pencirian Spektroskopi dan Sifat Fotomangkin Rutenium(II) Bis(bipiridil)-2-(1H-pirazol-3-il)piridil (Synthesis, Spectroscopy and Photocatalytic Property of Ruthenium(II) Bis(bipyridyl)-2-(1H-pyrazol-3-yl)pyridyl)

WUN FUI MARK-LEE, KIM HANG NG, LORNA JEFFERY MINGGU, KHUZAIMAH ARIFIN & MOHAMMAD BIN KASSIM*

ABSTRAK

Kompleks Ru(II), [Ru(bpy)₂(pypzH)](PF₆)₂ dengan bpy = 2,2'-bipiridil dan pypzH= 2-(1H-pirazol-3-il)piridin, telah berjaya disintesis dan dicirikan dengan teknik spektroskopi transformasi Fourier inframerah (FTIR), ultralembayang dan cahaya nampak (UV-Vis), resonans magnet nukleus (RMN), serta spektrometer jisim. Pengiraan dengan kaedah teori fungsi ketumpatan (DFT) dan DFT bersandar masa (TD) telah dijalankan untuk membangunkan struktur optimum dan elektronik kompleks Ru(II). Data yang diperolehi menunjukkan orbital molekul terisi dengan tenaga tertinggi (HOMO) disetempatan pada logam Ru(II) dan ligan pypzH, manakala orbital molekul tidak terisi dengan tenaga terendah (LUMO) didapati tersebar secara menyeluruh pada kedua-dua struktur ligan bpy. Aktiviti fotomangkin kompleks telah diuji terhadap penguraian pewarna tekstil bromotimol biru (BTB) disebabkan aktiviti foto [Ru(bpy)₂(pypzH)](PF₆)₂ di bawah sinaran lampu xenon 450W (AM 1.5, penapis inframerah). Kadar dan tertib tindak balas foto-uraian BTB dikenal pasti dan dibincangkan bersama dengan mekanisma foto-uraian BTB.

Kata kunci: Bromotimol biru; DFT; fotomangkin; piridin-pirazol; rutenium bis-bipiridil

ABSTRACT

Complexes [Ru(bpy)₂(pypzH)](PF₆)₂ where bpy = 2,2'-bipyridyl and pypzH= 2-(1H-pyrazol-3-yl)pyridine was synthesised and characterised with spectroscopic techniques including Fourier transform infrared (FTIR), UV-visible (UV-Vis) and nuclear magnetic resonance (NMR) and mass spectrometry. Density functional theory (DFT) and time-dependent (TD) DFT calculations were carried out to study the structural and electronic features of the Ru(II) complex. The calculations showed the highest-occupied molecular orbital (HOMO) is mainly localised at the Ru(II) centre and pypzH ligand, while the lowest-unoccupied molecular orbital (LUMO) is dominantly spread across both bpy ligands. The photocatalytic activity was tested with a textile dye derivative, bromothymol blue (BTB) that showed the degradation of the dye by the photocatalytic action of [Ru(bpy)₂(pypzH)](PF₆)₂ under light irradiation with a xenon lamp (AM 1.5, infrared filter). The rate and order of BTB photodegradation reaction were established and the mechanism of the photodegradation of BTB was discussed.

Keywords: Bromothymol blue; DFT; photocatalyst; pyridine-pyrazole; ruthenium bis-bipyridyl

PENGENALAN

Pembuangan sisa pewarna menjadi salah satu masalah utama bagi pencemaran alam sekitar kesan daripada aktiviti industri seperti kilang pulpa dan kertas, farmasi, kosmetik, cat dan tekstil (Agarwal et al. 2016; Gumus & Akbal 2011; Khalik et al. 2015). Masalah ini telah mencetuskan usaha untuk menggunakan pelbagai kaedah rawatan fizikal dan biologi. Teknik penurasan atau penghapusan bahan pencemar menerusi proses penjerapan hanya menyingkirkan bahan pencemar yang merbahaya tanpa diuraikan dan rawatan seterusnya diperlukan (Hu et al. 2017; Li et al. 2017). Rawatan air dengan penggunaan kulat dan bakteria adalah khusus malah kurang berkesan untuk sesetengah bahan pewarna (Paz et al. 2017; Sen et al. 2016).

Pilihan alternatif untuk mengatasi masalah kekurangan teknik lazim ini adalah dengan kaedah fotokatalisis yang tergolong dalam teknologi proses lanjutan pengoksidaan

(AOP). Operasi kaedah yang menggunakan teknologi ini adalah berdasarkan penghasilan radikal bebas yang reaktif seperti •OH untuk penguraian agen pencerna air (Samsudin et al. 2015). Semikonduktor berasaskan logam oksida seperti TiO₂ dan ZnO sering dikaji sebagai fotomangkin yang berasaskan teknologi AOP. Walau bagaimanapun, semikonduktor seperti ini memiliki jurang tenaga yang lebar (>3.0 eV) dan secara langsung mengurangkan kecekapan aktiviti fotomangkin yang digunakan di bawah tenaga cahaya kerana sebahagian besar tenaga solar yang sampai di permukaan bumi merangkumi julat foton lebih daripada 400 nm (Cheunget et al. 1998). Tambahan pula, terdapat masalah penggabungan semula pasangan elektron-lohong (Han et al. 2012; Hang et al. 2012). Pelbagai cara telah diterokai untuk meningkatkan kecekapan semikonduktor seperti teknik pendopan, modifikasi permukaan dan penghasilan komposit dengan

logam tulen atau logam oksida (Ayob et al. 2016; Mun et al. 2014; Ng et al. 2017; Yin et al. 2017).

Kebelakangan ini, penggunaan fotomangkin kompleks berasaskan kompleks logam berdasarkan logam Ru(II) yang peka kepada cahaya nampak menjadi pilihan untuk meningkatkan jumlah elektron teruja untuk aktiviti foto-pemangkinan (Boyer et al. 2016; Fung et al. 2003; He et al. 2016; Mahon et al. 2017; Tan et al. 2014). Kompleks Ru(II) mempunyai ciri elektrokimia yang baik contohnya memiliki sifat redoks berbalik dan stabil (Eskelinen et al. 2000; Rozenel et al. 2017). Kompleks Ru(II) biasa digunakan sebagai fotomangkin dalam tindak balas kimia kerana ia memiliki kuasa pengoksidaan dan penurunan yang baik di bawah sinaran cahaya (Prier et al. 2013). Dalam kajian ini, kompleks baharu Ru(II) telah disintesis dan dicirikan dengan teknik spektroskopi. Pemahaman terperinci terhadap taburan elektron kompleks Ru(II) dilakukan dengan pengiraan teori DFT secara *ab initio*. Seterusnya, ciri foto-pemangkinan kompleks Ru(II) dikaji menerusi foto-uraian bahan pewarna tekstil bromotimol biru (BTB).

KAEDAH UJI KAJI

SINTESIS DAN PENCIRIAN

Penyediaan ligan dan kompleks rutenium(II) dijalankan di dalam atmosfera lengai bawah aliran gas argon melalui saluran *Schlenk*. Bahan kimia dan pelarut digunakan terus daripada pembekal. Sintesis ligan 2-(1*H*-pirazol-3-il)piridin (pypzH) telah dijalankan berdasarkan kaedah yang telah dilaporkan (Amoroso et al. 1994; Fui et al. 2016). Campuran 3-(dimetilamino)-1-(2-piridil)-2-propen-1-on (22.0 g, 0.125 mol) dan hidrazin hidrat (40 cm³) dilarutkan dengan etanol (30 cm³) di dalam kelalang bulat berleher dua. Seterusnya, campuran dipanaskan (~70°C) selama 1 jam. Setelah dibiarkan sejuk, campuran itu ditambah dengan air suling (150 mL) dan disejukkan dalam peti sejuk selama sehari. Mendakan putih, pypzH diturunkan dan dibilaskan sebanyak 3 kali dengan air suling. Kemudian, mendakan itu dibiarkan kering pada suhu bilik. Data analisis pypzH: FTIR (ATR, cm⁻¹): 3120 lebar ν(NH), 1598-1589 ν(C=N). UV-Vis (nm, ε × 10³/L mol⁻¹ cm⁻¹): 252, 15.9 (π-π*); 285, 13.1 (π-π*). ¹H-RMN [400 MHz, (CD₃)₂SO]: δ 13.17 (s, 1H), 8.58 (d, 1H), 8.11-7.56 (m, 3H), 7.30 (t, 1H), 6.85 (d, 1H).

Prakursor Ru(bpy)₂Cl₂ (bpy = 2,2'-bipiridil) disintesis mengikut cara penyediaan yang telah dilaporkan oleh Sullivan et al. (1978). RuCl₃·3H₂O (1.000 g; 3.82 mmol), 2,2'-bipyridine (1.25 g; 8.03 mmol), LiCl (0.01 g; 0.255 mmol) dan (CH₃)₂NC(O)H (8 mL) direflukskan untuk 8 jam. Selepas itu, aseton (50 mL) ditambahkan ke dalam campuran tersebut yang telah sejuk pada suhu bilik. Seterusnya, larutan tindak balas tersebut disejukkan dalam peti sejuk selama 2 hari. Hablur hitam disingkirkan daripada hasil turasan yang berwarna ungu. Hablur tersebut dibilas sebanyak 3 kali dengan air suling dan diikuti dengan 3 bahagian (30 mL) dietil eter. Data

analisis Ru(bpy)₂Cl₂: FTIR (ATR, cm⁻¹): 3100-3040 ν(CH), 1600 ν(C=N). UV-Vis (nm, ε × 10³/L mol⁻¹ cm⁻¹): 242, 14.4 (π-π*); 297, 32.4 (π-π*); 380, 5.96 (dπ-π*); 551, 5.90 (dπ-π*). ¹H-RMN [400 MHz, (CD₃)₂SO]: δ 9.97 (d, 2H), 8.63 (d, 2H), 8.48 (d, 2H), 8.06 (d, 2H), 7.76 (t, 2H), 7.67 (t, 2H), 7.51 (t, 2H), 7.10 (t, 2H).

Akhirnya, campuran Ru(bpy)₂Cl₂ dan pypzH (1:1) yang dilarutkan dalam H₂O/EtOH dan direflukskan selama 8 jam untuk menghasilkan ion Ru(II) yang memiliki formula umum [Ru(bpy)₂(pypzH)]²⁺. Larutan tindak balas itu dibiarkan sejuk pada suhu bilik dan amonium heksafluorofosfat, [NH₄][PF₆] dimasukkan ke dalam larutan tersebut untuk memendakkan kompleks ion Ru(II). Mendakan [Ru(bpy)₂(pypzH)](PF₆)₂ yang berwarna jingga dituras dan dibilaskan dengan air dan kemudiannya divakumkan sehingga mendak menjadi kering. Produk mentah tersebut dilarutkan ke dalam CH₃CN dan ditulenkan menerusi kromatografi turus yang menggunakan Sephadex LH-20 sebagai fasa pegun. Data analisis [Ru(bpy)₂(pypzH)](PF₆)₂: FTIR (ATR, cm⁻¹): 3358 lebar ν(NH), 3140-3111 ν(CH), 1606 ν(C=N), 837 ν(PF). UV-Vis (nm, ε × 10³/L mol⁻¹ cm⁻¹): 243, 21.1 (π-π*); 287, 46.1 (π-π*); 450, 6.94 (dπ-π*). ¹H-RMN [400 MHz, (CD₃)₂SO]: δ 14.19 (s, 1H), 8.80 (d, 3H), 8.76 (d, 1H), 8.41 (d, 1H), 8.25-8.01 (m, 6H), 7.78-7.74 (d, 1H), 7.74-7.70 (d, 1H), 7.68 (d, 1H), 7.65-7.56 (m, 2H), 7.56-7.48 (m, 4H), 7.48-7.42 (t, 1H), 7.37 (t, 1H). m/z 704.02 [Ru(bpy)₂(pypzH)](PF₆)⁺ (kiraan m/z = 704.07).

INSTRUMENTASI

Spektroskopi FTIR dicerap dengan menggunakan spektrofotometer *Agilent* yang dilengkapi dengan alat pantulan keseluruhan dikesilkan ZnSe (ATR, 4000-600 cm⁻¹). Analisis UV-Vis sampel dijalankan dalam pelarut CH₂Cl₂ atau CH₃CN dengan spektrofotometer UV-1650 PC SHIMADZU. Spektrum resonans magnet nukleus (RMN) untuk proton (¹H) direkodkan dengan JEOL JNM-ECP 400 MHz spektrometer. Anjakan kimia (δ) spektrum NMR dilaporkan dalam skala ppm dengan (CD₃)₂SO sebagai pelarut. Nisbah jisim-kepada-cas (m/z) sampel ditentukan melalui alat spektrometer jisim *Bruker Daltonic* (MicroTOF Q) dengan spesifikasi seperti berikut: gas kering, aerosol (0.2 Bar), pemanas (180°C) and voltan kapilari (4500 V). Sifat redoks kompleks Ru(II) dikaji menerusi kaedah votametri berkisar dengan menggunakan potentiostat Voltlab PGZ402. Sel yang digunakan terdiri daripada elektrod kerja platinum, wayar platinum sebagai elektrod pelengkap dan elektrod rujukan Ag/Ag⁺.

KAEDAH PENGIRAAN DFT

Pengoptimuman geometri dan struktur elektronik dijalankan menerusi teori fungsi ketumpatan (DFT) dan DFT bersandar masa (TD). Kaedah korelasi-pertukaran yang digunakan *Lee-Yang-Parr* (B3LYP) dengan set-asas: 6-311+G (d,p) (H, C, N, O, S dan Br); LAN2LDZ (Ru) (Becke 1993, 1988; Davidson & Feller 1986; Hehre et al. 1986; Lee et al. 1988). Pengiraan frekuensi

getaran dilakukan untuk memastikan geometri yang telah dioptimumkan mewakili minima setempat dan semua nilai eigen adalah positif. Kesemua pengiraan dijalankan dengan pakej program *Gaussian09*. Simulasi medan reaksi pelarut H₂O ($\epsilon = 78.36$) yang berasaskan model PCM (*Polarizable Continuum Model*) dilakukan pada geometri molekul yang telah dioptimumkan di dalam vakum (Cossi et al. 2003; Miertuš et al. 1981). Semua pengiraan DFT memenuhi syarat penumpuan sebanyak 10⁻⁸ a.u. untuk medan konsisten-kendiri.

KAEDAH ANALISIS FOTO-URAIAN BROMOTIMOL BIRU OLEH FOTOMANGKIN RU(II)

Uji kaji ini dijalankan di dalam kelalang kuarts yang diisi larutan akueus (air disuling dua kali) campuran kompleks ruthenium dan BTB. Larutan BTB tanpa fotomangkin disediakan sebagai sampel kawalan. Lampu xenon 450W (AM 1.5, penapis inframerah) digunakan sebagai sumber cahaya. Larutan yang telah disediakan dalam kuarts diberi sinaran cahaya dan aktiviti fotomangkin dikaji melalui spektroskopi UV-Vis. Spektrum penyerapan dicerapkan pada setiap sela masa 15 min dan perubahan optik BTB pada panjang gelombang 612 nm ditentukan untuk mengenal pasti tahap kepekatan larutan BTB dan keberkesanan fotomangkin [Ru(bpy)₂(pypz)](PF₆)₂ keatas foto-uraian BTB.

HASIL DAN PERBINCANGAN

SINTESIS DAN PENCIRIAN

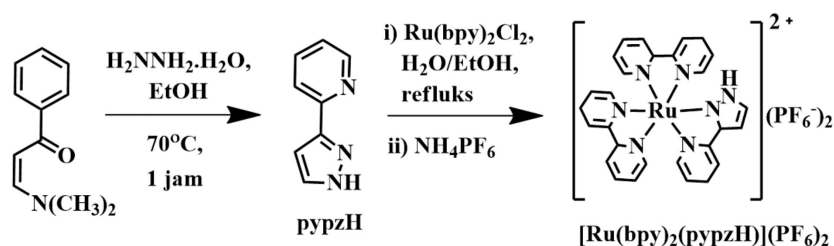
Kompleks [Ru(bpy)₂(pypzH)](PF₆)₂ telah disintesis dan dicirikan dengan teknik spektroskopi (Rajah 1). Seperti ligan pypzH, spektrum kompleks Ru(II) menunjukkan kehadiran isyarat regangan yang lebar untuk $\nu(\text{N-H})$ pada 3358 cm⁻¹. Manakala, isyarat yang dicerap pada 837 cm⁻¹ merupakan isyarat untuk ion lawan [PF₆]⁻ (Tan & Kassim 2015). Walau bagaimanapun, tafsiran spektrum ¹H-RMN untuk kompleks [Ru(bpy)₂(pypzH)](PF₆)₂ adalah rumit kerana semua proton yang wujud dalam kompleks Ru(II) mempunyai pengaruh persekitaran kimia yang hampir sama terutamanya, proton bagi dua ligan bpy. Perkara ini menyebabkan isyarat proton tertindih antara satu sama lain. Namun, kamilan puncak ¹H-RMN berpadanan dengan jumlah proton yang dimiliki kompleks. Kompleks

[Ru(bpy)₂(pypzH)](PF₆)₂ menunjukkan isyarat proton amina N-H yang dianjak jauh pada 14.19 ppm. Isyarat proton amina ini juga dipaparkan dalam ligan bebas pypzH (δ_{NH} 13.17).

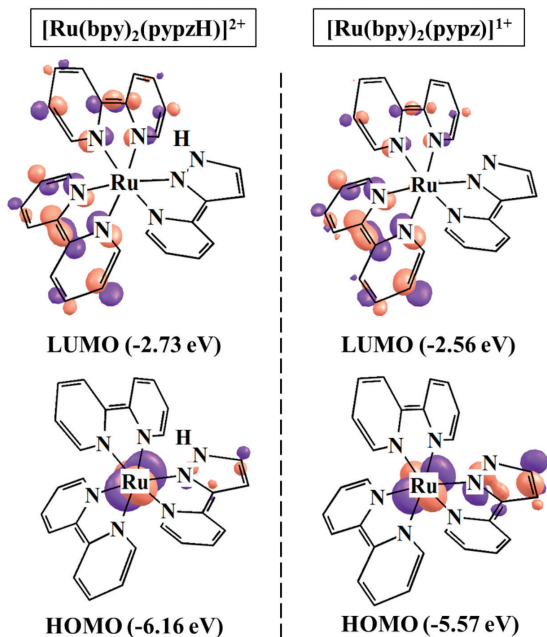
STRUKTUR DAN SIFAT ELEKTRONIK KOMPLEKS RU(II)

Model ion kompleks [Ru(bpy)₂(pypzH)]²⁺ dioptimumkan dengan mengambil kira medan reaksi H₂O. Pengiraan analisis populasi *Mulliken* untuk fotomangkin [Ru(bpy)₂(pypzH)]²⁺ melibatkan sebanyak 254 elektron yang ditaburkan ke seluruh 127 orbital molekul terisi. Sejumlah 832 orbital lain terdiri daripada orbital molekul tak-terisi. Proton N-H kompleks [Ru(bpy)₂(pypzH)]²⁺ mudah mengalami penyahprotonan dalam larutan bes dan menjadi kompleks dengan formula umum, [Ru(bpy)₂(pypz)]⁺ (Jin et al. 2012). Taburan elektron bagi HOMO dan LUMO bagi kedua-dua ion kompleks Ru(II) dipapar pada Rajah 2. Orbital HOMO bagi kompleks [Ru(bpy)₂(pypz)]¹⁺ tersebar ke seluruh moiety pirazol dan logam pusat Ru(II) secara 3-dimensi, manakala, analog [Ru(bpy)₂(pypzH)]²⁺ memiliki HOMO yang lebih tertumpu pada logam pusat Ru(II). Seterusnya, kedua-dua kompleks ion Ru(II) mempunyai LUMO yang ditempatkan pada kedua-dua ligan bpy.

Dapat diperhatikan bahawa jurang tenaga kompleks [Ru(bpy)₂(pypzH)]²⁺ (HOMO-LUMO = 3.43 eV) telah berkurangan selepas mengalami proses penyahprotonan, [Ru(bpy)₂(pypz)]¹⁺ (HOMO-LUMO = 3.01 eV). Maka, tenaga yang diperlukan untuk pengujaan elektron dijangka akan menjadi lebih rendah dan mudah berlaku dalam kompleks [Ru(bpy)₂(pypz)]¹⁺. Keadaan ini disebabkan oleh kenaikan ketumpatan elektron pada moiety pirazol yang turut menyumbang kepada penyahstabilan HOMO. Selain daripada logam pusat Ru(II), ligan pypz terutamanya moiety pirazol juga memainkan peranan penting dan lebih terlibat bagi taburan HOMO berbanding moiety pirazol dalam analog [Ru(bpy)₂(pypzH)]²⁺. Oleh yang demikian, elektron moiety pirazol yang terlibat dalam penyahstabilan HOMO akan menambahkan jumlah elektron teruja kepada aras tenaga tak-terisi dan seterusnya mempertingkatkan kebolehan turunan kompleks [Ru(bpy)₂(pypz)]¹⁺. Pada masa yang sama, lohong positif yang ditinggalkan oleh elektron teruja juga menambahkan lagi luas permukaan tapak aktif tindak balas untuk proses pengoksidaan.



RAJAH 1. Skema tindak balas bagi sintesis kompleks fotomangkin Ru(II)



RAJAH 2. Plot HOMO dan LUMO (nilai kontur = 0.062) dengan nilai aras tenaga untuk ion kompleks $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pypzH})]^{2+}$ serta spesies kompleks $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pypz})]^{1+}$ yang telah mengalami penyahprotonan

FOTO-URAIAN BROMOTIMOL BIRU OLEH FOTOMANGKIN RU(II)

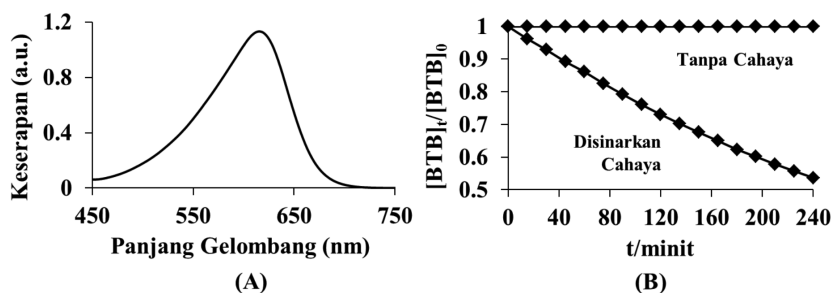
BTB menunjukkan puncak serapan UV-Vis yang lebar dan tinggi keamatannya pada $\lambda_{\text{maks}} = 612 \text{ nm}$ (Rajah 3(a)). Oleh itu, puncak serapan ini dipilih sebagai petunjuk untuk memerhati dan merekodkan aktiviti foto pemangkinan $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pypzH})](\text{PF}_6)_2$ ke atas penguraian BTB. Kecekapan kompleks fotomangkin dinilai berdasarkan penurunan keserapan optik BTB. Pengaruh cahaya terhadap aktiviti fotomangkin Ru(II) dikaji dengan menjalankan analisis foto-uraian BTB di bawah sinaran cahaya dan juga dalam keadaan gelap. Diperhatikan bahawa kepekatan BTB tidak berubah sepanjang masa analisis dijalankan dalam keadaan gelap, manakala, kepekatan BTB semakin menurun secara beransur-ansur berkadar dengan tempoh masa penyinaran cahaya (Rajah 3(b)). Pemerhatian ini mencadangkan bahawa kemerosotan keamatan serapan UV-

Vis bagi BTB adalah disebabkan oleh aktiviti fotomangkin Ru(II) yang diaktifkan oleh tenaga cahaya.

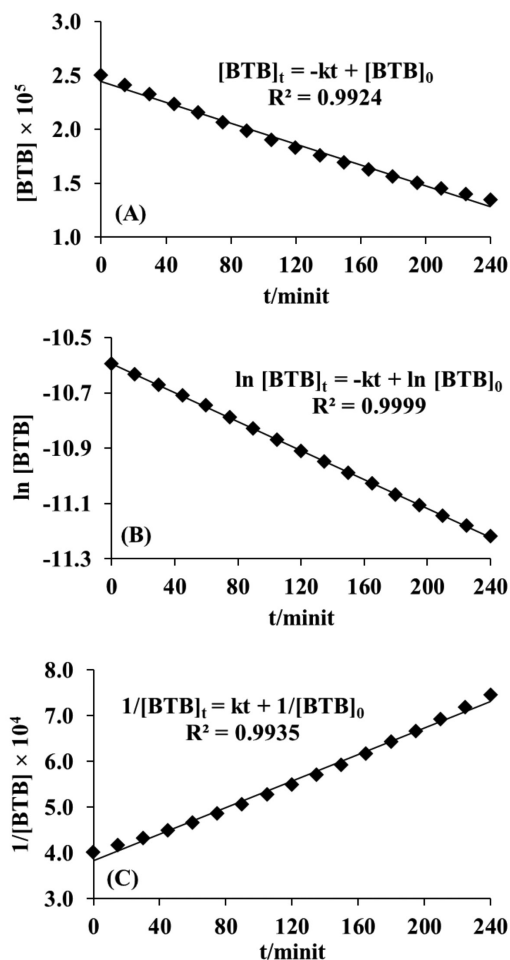
Kepekatan BTB yang direkodkan dalam larutan bes (pH12) pada permulaan uji kaji foto-uraian adalah $[\text{BTB}]_0 = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$. Perubahan kepekatan BTB kesan daripada aktiviti foto-uraian digambarkan menerusi model kinetik tertib sifar (Rajah 4(a)), pertama (Rajah 4(b)) dan kedua (Rajah 4(c)) untuk menentukan tertib tindak balas bagi proses foto-uraian pewarna tekstil BTB. Data yang diperoleh adalah berpadanan dengan model kinetik tertib pertama iaitu, $\ln[\text{BTB}]_t = -kt + \ln[\text{BTB}]_0$. Garis regresi yang dilukis melalui interpolasi data dalam Rajah 4(b) adalah bersepadanan dengan data eksperimen dan mencapai pekali penentuan, $R^2 = 0.9999$. Pemerhatian ini juga berpadanan dengan kajian yang telah dilaporkan (Hachem et al. 2001). Manakala, kadar tindak balas foto-uraian BTB bagi tertib pertama adalah sama dengan $k[\text{BTB}]$, dengan k adalah pekali kadar yang bernilai 0.0026 min^{-1} .

Kompleks Ru(II) yang teruja, Ru(II)^* memiliki kuasa penurunan dan pengoksidaan yang jauh lebih baik daripada keadaan asasnya (Bock et al. 1979; Prier et al. 2013). Skema foto-uraian BTB berdasarkan pengiraan DFT dicadangkan dalam Rajah 5. Kompleks teruja Ru(II)^* menghasilkan elektron dengan tenaga yang mencukupi untuk menurunkan O_2 kepada radikal oksigen dan seterusnya menjadi $\bullet\text{OH}$. Pada masa yang sama, kompleks teroksida Ru(III) mempunyai tenaga lohong rendah yang mengoksidakan ion hidroksi, $\text{OH}^- \rightarrow \bullet\text{OH}$ dengan radikal $\bullet\text{OH}$ berperanan untuk menguraikan BTB kepada CO_2 dan H_2O (Bessegato et al. 2016; Wang et al. 2016). Berdasarkan Rajah 5, tapak tindak balas penurunan berlaku pada dua ligan bpy (merah), manakala, ligan pypz (biru) berperanan sebagai tapak aktif untuk proses pengoksidaan.

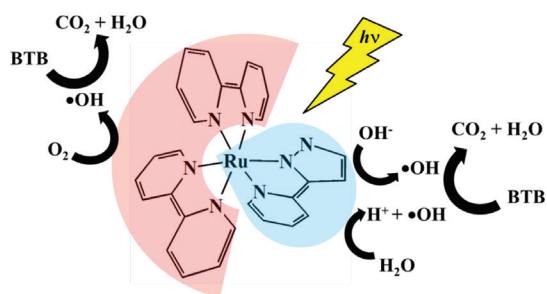
Kedudukan orbital molekul HOMO dan LUMO kompleks Ru(II) yang terlibat dalam proses penerimaan dan pendermaan elektron mempunyai arah bertentangan. Justeru, keadaan ini membantu dalam pemisahan pasangan elektron-lohong dan secara tidak langsung dapat mengurangkan kadar penggabungan semula elektron kepada lohong yang biasa dialami fotomangkin semikonduktor (Han et al. 2012). Selain itu, kompleks $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pypzH})](\text{PF}_6)_2$ menunjukkan keupayaan pengoksidaan pada, $E_{1/2} = 867 \text{ mV}$ yang bersifat berbalik. Rajah 6 menunjukkan graf voltametri berkitar untuk



RAJAH 3. (A) Serapan UV-Vis BTB ($\lambda_{\text{maks}} = 612 \text{ nm}$; $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$; pH 12) dan (B) Nisbah kepekatan BTB melawan masa (t) dalam keadaan gelap dan di bawah sinaran cahaya

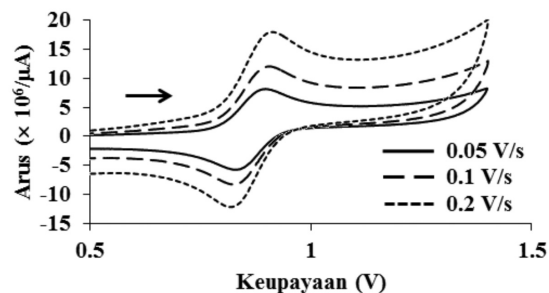


RAJAH 4. Model kinetik (A) tertib sifar, (B) tertib pertama dan (C) tertib kedua untuk penguraian BTB (2.5×10^{-5} M; pH 12)



RAJAH 5. Skema mekanisme foto-uraian BTB yang melibatkan proses pengoksidaan (tapak biru) dan penurunan (tapak merah) pada fotomangkin Ru(II) di bawah sinaran cahaya

kompleks $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pypzH})](\text{PF}_6)_2$ yang dijalankan dalam pelarut CH_3CN . Semua analisis elektrokimia yang dijalankan untuk kompleks $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pypzH})](\text{PF}_6)_2$ mempunyai nilai $E_{1/2}$ yang sama walaupun analisis dilakukan pada kadar imbasan yang berbeza. Pemerhatian ini mencadangkan bahawa kompleks Ru(II) yang teroksidasi $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ mempunyai sifat redoks yang stabil dan berbalik.



RAJAH 6. Gambarajah voltametri berkitar untuk kompleks $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pypzH})](\text{PF}_6)_2$ yang direkod pada kadar imbasan 0.05 V/s, 0.1 V/s dan 0.2 V/s $\{0.1 \text{ M } \text{CH}_3\text{CN}/[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{PF}_6]^-$ melawan skala $\text{Ag}/\text{Ag}^+\}$

KESIMPULAN

Kompleks $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pypzH})](\text{PF}_6)_2$ telah berjaya disintesis dan dicirikan secara spektroskopi dan teori DFT. Orbital HOMO bagi kompleks Ru(II) adalah berciri logam pusat ruthenium dan ligan pypzH, malahan, lebih tertumpu pada ligan pypz bagi kompleks Ru(II) yang telah mengalami penyahprotonan. Orbital LUMO pula tersebar luas pada kedua-dua ligan bpy yang berkedudukan-*cis*. Kompleks Ru(II) yang disintesis memaparkan aktiviti fotomangkin terhadap pewarna tekstil bromotimol biru di bawah tenaga cahaya. Tindak balas foto-uraian bromotimol biru oleh kompleks Ru(II) adalah mengikut model kinetik tertib pertama dan kompleks Ru(II) adalah stabil secara elektrokimia dan berupaya untuk dijana semula selepas dioksida kepada Ru^{III} .

PENGHARGAAN

Pengarang mengucapkan terima kasih kepada Kementerian Sains, Teknologi dan Inovasi (MOSTI), Kementerian Pendidikan Malaysia (MOE) dan Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM) di atas geran penyelidikan FRGS/1/2014/SG01/UKM/02/1, GGPM-2015-016, 06-01-02-SF1001 dan ERGS/1/2013/TK07/UKM/02/2 untuk membiayai kajian ini.

RUJUKAN

- Agarwal, S., Sadegh, H., Monajjemi, M., Hamdy, A.S., Ali, G.A.M., Memar, A.O.H., Shahryari-Ghoshekandi, R. Tyagi, I. & Gupta, V.K. 2016. Efficient removal of toxic bromothymol blue and methylene blue from wastewater by polyvinyl alcohol. *Journal of Molecular Liquids* 218: 191-197.
- Amoroso, A.J., Thomson, A.M.C., Jeffery, J.C., Jones, P.L., McCleverty, J.A. & Ward, M.D. 1994. Synthesis of the new tripodal ligand Tris-[3-(2'-pyridyl)pyrazol-1-yl]hydroborate, and the crystal structure of its europium(III) complex. *European Journal of Neuroscience* (24): 2751-2752.
- Ayob, M.T.M., Mohd, H.M.K., Rahman, I.A., Mohamed, F., Hidzir, N.M. & Radiman, S. 2016. Pertumbuhan dan penambahbaikan nanokomposit Ag-ZnO untuk aktiviti fotomangkin. *Sains Malaysiana* 45(8): 1265-1273.

- Becke, A.D. 1993. Density functional thermochemistry III the role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics* 98: 5648-5652.
- Becke, A.D. 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A* 38(6): 3098-3100.
- Bessegato, G.G., Cardoso, J.C., da Silva, B.F. & Zanoni, M.V.B. 2016. Combination of photoelectrocatalysis and ozonation: A novel and powerful approach applied in acid yellow 1 mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental* 180: 161-168.
- Bock, C.R., Connor, J.A., Gutierrez, A.R., Meyer, T.J., Whitten, D.G., Sullivan, B.P. & Nagle, J.K. 1979. Estimation of excited-state redox potentials by electron-transfer quenching. Application of electron-transfer theory to excited-state redox processes. *Journal of the American Chemical Society* 101: 4815-4824.
- Boyer, S.M., Liu, J., Zhang, S., Ehrlich, M.I., McCarthy, D.L., Tong, L., DeCoste, J.B. Bernier, W.E. & Jones, W.E. 2016. The role of ruthenium photosensitizers in the degradation of phenazopyridine with TiO₂ electrospun fibers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 329: 46-53.
- Cheung, S.T.C., Fung, A.K.M. & Lam, M.H.W. 1998. Visible photosensitization of TiO₂-photodegradation of CCl₄ in aqueous medium. *Chemosphere* 36(11): 2461-2473.
- Cossi, M., Rega, N., Scalmani, G. & Barone, V. 2003. Molecules in solution with the C-PCM solvation model. *Journal of Computational Chemistry* 24(6): 669-681.
- Davidson, E.R. & Feller, D. 1986. Basis set selection for molecular calculations. *Chemical Reviews* 86(4): 681-696.
- Eskelinen, E., Luukkanen, S., Haukka, M., Ahlgrén, M. & Pakkanen, T.A. 2000. Redox and photochemical behaviour of ruthenium(II) complexes with H₂dcbpy ligand (H₂dcbpy = 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 16: 2745-2752.
- Fui, M.L.W., Hang, N.K., Arifin, K., Minggu, L.J. & Kassim, M.B. 2016. Photocatalytic degradation of bromothymol blue with ruthenium(II) bipyridyl complex in aqueous basic solution. *AIP Conference Proceedings* 1784(II): 1-6.
- Fung, A.K.M., Chiu, B.K.W. & Lam, M.H.W. 2003. Surface modification of TiO₂ by a ruthenium(II) polypyridyl complex via silyl-linkage for the sensitized photocatalytic degradation of carbon tetrachloride by visible irradiation. *Water Research* 37(8): 1939-1947.
- Gumus, D. & Akbal, F. 2011. Photocatalytic degradation of textile dye and wastewater. *Water Air and Soil Pollution* 216: 117-124.
- Hachem, C., Bocquillon, F., Zahraa, O. & Bouchy, M. 2001. Decolorization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. *Dyes and Pigments* 49(2): 117-125.
- Han, Z., Liao, L., Wu, Y., Pan, H., Shen, S. & Chen, J. 2012. Synthesis and photocatalytic application of oriented hierarchical ZnO flower-rod architectures. *Journal of Hazardous Materials* 217-218: 100-106.
- Hang, N.K., Minggu, L.J., Hj. Jumali, M.H. & Kassim, M.B. 2012. Nickel-doped tungsten trioxide photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting reaction. *Sains Malaysiana* 41(7): 893-899.
- He, W.L., Chen, J.L., Chen, M. & Qian, D.J. 2016. Interfacial self-assembly, characterization, electrochemical, and photo-catalytic properties of porphyrin-ruthenium complex/polyoxometalate triad hybrid multilayers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 509: 1-10.
- Hehre, W.J., Radom, L., Schleyer, P.V.R. & Pople, J.A. 1986. *Ab initio* molecular orbital theory. *Accounts of Chemical Research* 9: 399-406.
- Hu, F., Fang, C., Wang, Z., Liu, C., Zhu, B. & Zhu, L. 2017. Poly (N-vinyl imidazole) gel composite porous membranes for rapid separation of dyes through permeating adsorption. *Separation and Purification Technology* 188: 1-10.
- Jin, W., Wang, L. & Yu, Z. 2012. Supporting information for: A highly active ruthenium(II) pyrazolyl-pyridyl-pyrazole complex catalyst for transfer hydrogenation of ketones. *Organometallics* 31(II): 5664-5667.
- Khalik, W.F., Ho, L.N., Ong, S.A., Wong, Y.S., Yusoff, N.A. & Ridwan, F. 2015. Decolorization and mineralization of batik wastewater through solar photocatalytic process. *Sains Malaysiana* 44(4): 607-612.
- Lee, C., Yang, W. & Parr, R. 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* 37(2): 785-789.
- Li, J., Zhao, Z., Li, D., Tang, X., Feng, H., Qi, W. & Wang, Q. 2017. Multifunctional walnut shell layer used for oil/water mixtures separation and dyes adsorption. *Applied Surface Science* 419: 869-874.
- Mahon, M.J., Pillai, S.C., Kelly, J.M. & Gill, L.W. 2017. Solar photocatalytic disinfection of *E. coli* and bacteriophages MS2, ΦX174 and PR772 using TiO₂, ZnO and ruthenium based complexes in a continuous flow system. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 170: 79-90.
- Miertuš, S., Scrocco, E. & Tomasi, J. 1981. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of *Ab initio* molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chemical Physics* 55(1): 117-129.
- Mun, L.K., Abdullah, A.H., Hussein, M.Z. & Zainal, Z. 2014. Synthesis and photocatalysis of ZnO/γ-Fe₂O₃ nanocomposite in degrading herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Sains Malaysiana* 43(3): 437-441.
- Ng, K.H., Minggu, L.J., Mark-Lee, W.F., Arifin, K., Jumali, M.H.H. & Kassim, M.B. 2017. A new method for the fabrication of a bilayer WO₃/Fe₂O₃ photoelectrode for enhanced photoelectrochemical performance. *Materials Research Bulletin* 98: 47-52.
- Paz, A., Carballo, J., Pérez, M.J. & Domínguez, J.M. 2017. Biological treatment of model dyes and textile wastewaters. *Chemosphere* 181: 168-177.
- Prier, C.K., Rankic, D.A. & MacMillan, D.W.C. 2013. Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes: Applications in organic synthesis. *Chemical Reviews* 113(7): 5322-5363.
- Rozenel, S.S., Azpilcueta, C.R., Flores-Leonar, M.M., Rebolledo-Chávez, J.P.F., Ortiz-Frade, L., Amador-Bedolla, C. & Martín, E. 2017. Ruthenium tris bipyridine derivatives and their photocatalytic activity in [4+2] cycloadditions. An experimental and DFT study. *Catalysis Today* (Article In Press) (<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.021>).
- Samsudin, E.M., Sze, N.G., Ta, Y.W., Tan, T.L., Abd. Hamid, S.B. & Joon, C.J. 2015. Evaluation on the photocatalytic degradation activity of reactive blue 4 using pure anatase nano-TiO₂. *Sains Malaysiana* 44(7): 1011-1019.
- Sen, S.K., Raut, S., Bandyopadhyay, P. & Raut, S. 2016. Fungal decolouration and degradation of azo dyes: A review. *Fungal Biology Reviews* 30(3): 112-133.

- Sullivan, B.P., Salmon, D.J. & Meyer, T.J. 1978. Mixed phosphine 2, 2'-bipyridine complexes of ruthenium. *Inorganic Chemistry* 17(12): 3334-3341.
- Tan, S.S. & Kassim, M.B. 2015. Structure and spectroscopic properties of ruthenium(II) bipyridyl N-benzoyl-N'-(1,10-phenanthroline-5-Y1)-thiourea. *AIP Conference Proceedings* 50010(II): 50010.
- Tan, S.S., Ng, K.H., Mark-Lee, W.F., Minggu, L.J. & Kassim, M.B. 2014. Photocatalytic degradation of bromothymol blue by novel ruthenium (II) complex. *IET Seminar Digest* CP659: 1-5.
- Wang, Z., Liu, B., Xie, Z., Li, Y. & Shen, Z.Y. 2016. Preparation and photocatalytic properties of RuO₂/TiO₂ composite nanotube arrays. *Ceramics International* 42(12): 13664-13669.
- Yin, Y.C., Kait, C.F., Fatimah, H., Wilfred, C., Taha, M.F.B. & Yunus, N.B. 2017. Preparation and characterization of Mg/TiO₂ for visible light photooxidative-extractive deep desulfurization. *Sains Malaysiana* 46(3): 493-501.
- Kim Hang Ng, Lorna Jeffery Minggu, Khuzaimah Arifin & Mohammad B. Kassim*
Institut Sel Fuel
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan
Malaysia
- *Pengarang untuk surat-menyurat; email: mb_kassim@ukm.edu.my
- Diserahkan: 30 Jun 2016
Diterima: 2 Ogos 2017

Wun Fui Mark-Lee & Mohammad B. Kassim*
Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan
Fakulti Sains dan Teknologi
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan
Malaysia