

ANALISIS SPEKTRA TRANSISI ELEKTRONIK SENYAWA TABIR SURYA MAA'S-GLY PADA KONFIGURASI DIMER DAN KONFIGURASI SOLUT-ETANOL

(Electronical Transition Spectral Analysis of MAA's-Gly as Sunscreen
Compounds on Dimer and Solute-Ethanol Configurations)

Iqmal Tahir¹, Karna Wijaya¹, Roto¹ dan Ari Ahmadi¹

¹Austrian Indonesian Centre for Computational Chemistry, FMIPA, UGM, Sekip Utara, Yogyakarta

ABSTRAK

Telah dilakukan kajian semiempirik pengaruh interaksi ikatan hidrogen terhadap spektra transisi elektronik molekul senyawa *Mycosporine Amino Acid's like* turunan Glysin (MAA's-Gly) yang bertujuan untuk mengkoreksi akurasi pemodelan senyawa tabir surya. Kajian dilakukan dengan membuat model molekul senyawa tabir surya dan dilakukan optimasi geometri menggunakan metode semiempirik PM3 yang dilanjutkan dengan analisis spektra transisi elektronik menggunakan metode ZINDO/s. Interaksi ikatan hidrogen yang menjadi obyek penelitian adalah bentuk dimer molekul senyawa tabir surya dan ikatan hidrogen antara molekul etanol sebagai pelarut dengan molekul MAAs-Gly. Hasil kajian secara umum menunjukkan pengaruh interaksi ikatan hidrogen memberikan kecenderungan pergeseran merah namun ukuran nilai pergeseran tersebut relatif tidak signifikan mendekati nilai hasil eksperimen. Interaksi dimer ikatan hidrogen antara dua molekul MAAs-Gly memberikan pergeseran nilai λ_{maks} dengan disertai perubahan jumlah transisi UV yang terjadi. Konfigurasi ikatan hidrogen antara senyawa MAAs-Gly dengan etanol menyebabkan terjadinya pergeseran nilai λ_{maks} namun jumlah transisi UV yang terjadi relatif tidak berubah.

Kata kunci: tabir surya, transisi elektronik, mycosporine, pemodelan molekul, PM3

ABSTRACT

Semiempirical study of the influence of hydrogen bond interaction on electronical transition spectra of *Mycosporine Amino Acid's like* - Glysin (MAA's-Gly) has been done. The aim of the study is to correct modeling strategy of sunscreen compounds so that it will give accurate sunscreen activities prediction as compared to experimental data. In this study the alternative of modeling was given by dimer configuration of compounds and hydrogen bond interaction of compounds with ethanol as solvent. This study was done by using semiempirical method PM3 followed by electronical transition spectral analysis calculated by ZINDO/s method. The result of the study showed that the influence of hydrogen bond interaction give tendency to the red shift of the electronical transition spectra of sunscreen compounds but the shift value was not in agreement with the experimental data. Existence of hydrogen bond interaction as dimer of MAA's-Gly molecule caused λ_{max} shift accompanied by elevation of electronical transition spectra number. Furthermore the study of hydrogen bond interaction between MAA's-Gly molecules and ethanol molecule also give λ_{max} shift but the number of electronical transition was not alter.

Keywords : sunscreen, electronical transition, mycosporine, molecular modelling, PM3

1. PENDAHULUAN

Tabir surya merupakan suatu bahan yang mempunyai kemampuan untuk melindungi kulit dari paparan sinar matahari yang berbahaya. Dengan kemampuannya sebagai *photoprotection*, tabir surya menjadi alternatif pencegahan yang digunakan para ahli dalam perlindungan kulit. Tabir surya mencegah pembentukan *squamous cell carcinoma* penyebab kanker kulit pada hewan dan manusia. Tabir surya telah banyak dikembangkan oleh negara-negara dengan angka penderita kanker kulit cukup tinggi seperti Australia dengan jumlah penderita kanker kulit mencapai seperempat juta dan Amerika dengan jumlah penderita kanker kulit mencapai satu juta setiap tahunnya (www.cancerwa.com, 2003).

Sebagian besar penelitian mengenai tabir surya ditujukan untuk mendesain dan menemukan produk atau senyawa tabir surya baru yang memiliki kemampuan melindungi dari paparan sinar ultra violet (UV) yang lebih baik dengan efek samping yang seminimal mungkin terhadap penggunaannya. Desain tabir surya ditujukan agar senyawa tersebut mampu melakukan mekanisme pencegahan yang efektif terhadap paparan tiga jenis sinar UV yaitu sinar UV-A ($\lambda = 320\text{--}400\text{ nm}$), sinar UV-B ($\lambda = 290\text{--}320\text{ nm}$) dan sinar UV-C ($\lambda = 200\text{--}290\text{ nm}$). Kemampuan tabir surya pada awalnya lebih ditujukan untuk mencegah paparan sinar UV-A dan UV-B karena sinar UV-C yang jauh lebih berbahaya secara alamiah telah diabsorpsi oleh lapisan atmosfer. Namun karena kerusakan lingkungan yang terjadi maka interupsi sinar UV-C disinyalir telah mencapai bumi dengan intensitas yang relatif kecil (Walters *et al.*, 1997). Dengan demikian dibutuhkan senyawa tabir surya yang sesuai dan dapat mencegah paparan sinar UV secara optimal.

Pengembangan senyawa tabir surya dapat dilakukan secara eksperimen dan secara pendekatan pemodelan. Masing-masing memiliki kekurangan dan kelebihan. Hasil eksperimen akan memberikan hasil yang lebih akurat dari suatu senyawa namun membutuhkan waktu dan biaya yang relatif lebih besar bila dibandingkan dengan

pemodelan menggunakan teknik kimia komputasi. Berdasarkan pendekatan ini akan dapat memberikan perkiraan mengenai sifat senyawa model dengan biaya dan waktu yang relatif lebih kecil namun ketepatan data akan sangat bergantung pada pendekatan teoritik yang dilakukan. Pemodelan senyawa tabir surya telah dilakukan oleh Tahir *et al.* (2002), yang memodelkan senyawa alkil salisilat dengan berbagai kemungkinan substitusi menggunakan piranti lunak HyperChem. Optimasi geometri dilakukan menggunakan metode semiempirik Austin Model 1 (AM1) yang dilanjutkan dengan perhitungan spektra elektronik untuk mengetahui panjang gelombang optimum dari tiap senyawa yang telah dimodelkan menggunakan metode semiempirik ZINDO/s. Dalam penelitian ini disimpulkan bahwa substitusi alkil salisilat tidak memberikan perubahan pergeseran panjang gelombang serapan dari senyawa.

Rahmi dan Tahir (2005) melakukan teknik yang sama untuk senyawa turunan oksibenzon. Walters *et al.* (1997) telah melakukan pemodelan terhadap beberapa molekul tabir surya yaitu : Oktil metoksisinamat, oksibenzon, oktil salisilat dan oktorkilen. Kajian dilakukan terhadap spektra transisi elektronik molekul tunggal senyawa tabir surya menggunakan perangkat lunak pemodelan molekul CAChe™ dengan menggunakan metode ZINDO. Setelah dibandingkan dengan data eksperimen disimpulkan bahwa data hasil penghitungan spektra elektronik memiliki nilai panjang gelombang serapan maksimum $\pm 10\text{ nm}$ dari data eksperimen.

Kemampuan suatu senyawa tabir surya dalam melindungi kulit dari paparan sinar UV identik dengan panjang gelombang serapan maksimum yaitu panjang gelombang dengan intensitas absorpsi tertinggi atau maksimum. Hal tersebut tergantung pada struktur elektronik dari setiap senyawa (Sastrohamidjojo, 1991). Untuk menentukan besarnya panjang gelombang maksimum dapat dilakukan secara eksperimen dan juga secara komputasional dengan menentukan spektra transisi elektronik senyawa. Namun hasil perbandingan yang dilakukan oleh Walters *et al.* (1997) menunjukkan bahwa terdapat perbedaan antara panjang gelombang eksperimen dan panjang

gelombang hasil prediksi secara kimia komputasi. Fenomena tersebut menunjukkan adanya perbedaan kondisi antara eksperimen dengan pendekatan kimia komputasi yang dilakukan. Namun perbedaan sedikit saja dalam panjang gelombang akan menyebabkan perubahan yang drastis dalam efektivitas tabir surya.

Senyawa berpotensi tabir surya sebagian besar merupakan senyawa organik yang memiliki gugus-gugus kromofor yang mampu menyerap sinar UV. Kemampuan ini disebabkan terjadinya transisi elektronik dalam molekul tabir surya dimana energi transisi tersebut setara dengan energi sinar UV. Selain itu senyawa berpotensi tabir surya organik pada umumnya memiliki atom hidrogen yang bermuatan parsial positif dan gugus atom bermuatan parsial negatif. Dengan demikian dimungkinkan terjadinya interaksi antara dua molekul atau antara molekul senyawa tabir surya dengan molekul pelarut berupa interaksi ikatan hidrogen. Interaksi tersebut dikarenakan adanya transfer muatan yang dapat menyebabkan berubahnya konfigurasi elektronik molekul berpotensi tabir surya.

Bures dan Bezus (1994), telah melakukan kajian terhadap metode komputasi yang digunakan dalam mempelajari ikatan hidrogen dalam molekul asam karboksilat antara AM1 dan PM3. Dari kajian tersebut diperoleh kesimpulan bahwa metode AM1 gagal dalam memberikan gambaran mengenai sistem dengan ikatan hidrogen yang kuat, dan metode PM3 dapat memberikan perkiraan ikatan hidrogen yang relatif lebih baik. Enrique et al. (2000), melakukan kajian terhadap interaksi dalam dimer dan trimer dimetilamin menggunakan metode HF, DFT/B3LYP dan MP2 *ab-initio* dengan basis set 6-31+G*. Dari hasil kajian diperoleh hasil bahwa interaksi dengan adanya ikatan hidrogen antara N – H \cdots N memberikan nilai energi interaksi sebesar - 15 kJ/mol, dan mengubah panjang ikatan N – H sebesar 0,004 Å dalam konfigurasi dimer dan 0,009 Å dalam interaksi trimer.

Dimerisasi akibat ikatan hidrogen juga telah dilakukan oleh (Pop dan Brewster, 1997) yang meneliti dimerisasi deksanabinol akibat terjadinya ikatan hidrogen antar molekul. Penelitian dilakukan menggunakan

piranti lunak HyperChem versi 5 dan optimasi dilakukan dengan menggunakan metode AM1 dan PM3, dengan kriteria panjang ikatan kurang dari 3,2 Å dan sudut yang terbentuk antara atom donor dan aseptor tidak kurang dari 120°. Dari penelitian yang dilakukan diperoleh hasil bahwa molekul deksanabinol dapat membentuk interaksi dimer ikatan hidrogen dan dengan adanya interaksi tersebut nilai momen dwikutub molekul deksanabinol menurun serta naiknya nilai log P.

Konfigurasi dimer senyawa berpotensi tabir surya telah dilakukan oleh Damayanti (2003) terhadap senyawa *mycosporine-like amino acid* (MAAs) dengan menggunakan metode semi empirik AM1 dan PM3 dan dilanjutkan dengan perhitungan spektra elektronik menggunakan ZINDO/s. Dari penelitiannya disimpulkan bahwa pembentukan dimer ikatan hidrogen menyebabkan pergeseran nilai λ_{maks} teoritik yang dapat mendekati nilai λ_{maks} eksperimen.

Selain kajian terhadap dimer ikatan hidrogen interaksi juga terjadi antara molekul berpotensi tabir surya dengan pelarut. Kajian hal ini telah dilakukan oleh Diaz *et al.* (2002) yang melakukan kajian terhadap interaksi senyawa *violacein* dengan molekul metanol sebagai pelarut menggunakan metode semiempirik AM1 dan dilanjutkan dengan ZINDO/s. Dari penelitian tersebut didapatkan hasil bahwa efek etanol terhadap spektra elektronik *violacein* menyebabkan pergeseran biru terhadap panjang gelombang maksimum.

Oleh karena itu agar pemodelan senyawa tabir surya dapat memberikan hasil dan data dengan sesedikit mungkin mengandung penyimpangan maka pemodelan yang dilakukan dapat memberikan gambaran sedekat mungkin dengan kondisi eksperimen. Hal ini dapat dilakukan dengan mengkaji pengaruh interaksi intermolekular senyawa tabir surya salah satunya interaksi ikatan hidrogen. Interaksi tersebut akan sangat mungkin terjadi dalam suatu sistem yang mengandung senyawa tabir surya karena pada umumnya senyawa tabir surya adalah senyawa organik yang mengandung atom hidrogen bermuatan parsial positif dan atom oksigen dengan muatan parsial negatif serta gugus fungsi yang berpotensi membentuk

ikatan hidrogen. Kedua interaksi tersebut diduga berpengaruh terhadap spektra transisi elektronik senyawa tabir surya. Hasil penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi bagi perkembangan kimia komputasi dalam melakukan pemodelan senyawa tabir surya.

2. METODE PENELITIAN

Peralatan

Peralatan kimia komputasi yang digunakan dalam penelitian ini berupa perangkat keras berupa satu unit komputer dengan spesifikasi: Prosesor Pentium 4 1,4 GHz, memori SDRAM 256 MB, dan HD 20 GB, serta perangkat lunak kimia komputasi HyperChem™ versi 6.0 berbasis Windows

Obyek Penelitian

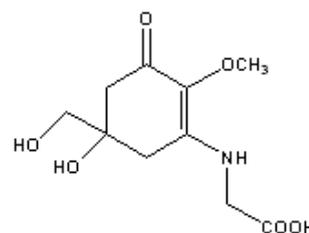
Pada penelitian ini model senyawa yang digunakan sebagai obyek penelitian adalah *Mycosporine-like Amino Acid-glycine* (MAAs-gly), dengan struktur senyawa seperti disajikan pada Gambar 1.

Prosedur Penelitian

Pada penelitian ini analisis dilakukan terhadap senyawa MAAs Gly yang berpotensi tabir surya yang menjadi obyek penelitian untuk mengetahui energi total hasil optimasi geometri, entalpi pembentukan (ΔH_f) dan spektra transisi elektronik. Pada kajian ini, untuk mencari struktur dengan energi total terendah dilakukan dengan cara optimasi geometri menggunakan metoda semiempirik PM3. Analisis transisi elektronik dilakukan dengan cara mempelajari panjang gelombang dan intensitas serapan dengan metoda ZINDO/s.

Optimasi geometri dengan metode PM3

Setiap model senyawa dibuat struktur 2D dengan paket perangkat lunak Hyperchem™ versi 6.0 selanjutnya dilengkapi dengan atom hidrogen pada setiap atom untuk melengkapi struktur sebenarnya dan kemudian dibentuk menjadi struktur 3D. Proses dilanjutkan dengan optimasi geometri struktur berupa minimisasi energi struktur untuk memperoleh konformasi struktur terstabil dengan menggunakan metoda



Gambar 1. Struktur senyawa tabir surya MAAs glisin (Khiralitas model senyawa yang dipelajari berupa S pada atom C khiral terikat gugus -OH dan -CH₂OH)

semiempirik PM3. Batas konvergensi ditentukan berdasarkan pengamatan orientasi yaitu telah mencapai batas gradien perubahan energi sebesar 0,001 kkal/(Å.mol) mencapai batas gradien sekawan. Metoda optimasi berdasarkan metoda Polak-Ribiere. Data hasil perhitungan yang meliputi data mengenai energi dan struktur elektronik senyawa direkam pada menu log.

Penentuan spektra elektronik dengan ZINDO/s

Struktur hasil optimasi geometri menghasilkan struktur senyawa MAAs-Gly terstabilkan, selanjutnya untuk mengetahui spektra transisi elektronik senyawa dilakukan perhitungan *single point* menggunakan metode semiempirik ZINDO/s. Perhitungan dilakukan dengan menjalankan secara bersamaan *Restricted Hatree-Fock* (RHF) dengan *Configuration Interaction* (CI)-*single excited* dengan batasan orbital HOMO dan LUMO masing-masing 5. Setelah perhitungan dijalankan akan dihasilkan spektrum transisi elektronik berupa panjang gelombang dan intensitas serapan berupa kekuatan osilasi yang berupa diagram spektra diskontinyu. Data hasil perhitungan disimpan dalam *file log*. Prosedur mengacu pada langkah yang telah dilakukan oleh Tahir *et al* (2004).

Hasil analisis dilakukan tinjauan terhadap nilai transisi elektronik yang berada pada daerah serapan sinar UV yang dikelompokkan ke dalam UV-A (320-400 nm), UV-B (290-320 nm) dan UV-C (200-290 nm). Pemilihan nilai panjang gelombang maksimum ditentukan dengan intensitas serapan tertinggi yang kemudian dijadikan

acuan aktivitas teoritik senyawa berpotensi tabir surya.

Kajian interaksi ikatan hidrogen senyawa MAAs-Gly

Kajian interaksi ikatan hidrogen senyawa MAAs-Gly dilakukan dalam fasa gas. Kajian ini difokuskan pada interaksi ikatan hidrogen intermolekular antara dua molekul MAAs-Gly untuk membentuk supramolekul bentuk dimer dan interaksi antara satu molekul MAAs-Gly dengan molekul-molekul etanol.

Interaksi ikatan hidrogen dilakukan dengan beberapa tahap. Pertama, dibuat *cut off* panjang ikatan sebesar $>3,2$ nm dan sudut ikatan $O-H\cdots A$ sebesar $90^\circ < \theta < 180^\circ$ (Pradipta, 2000). Selanjutnya dilakukan dua jenis optimasi geometri, yaitu menggunakan optimasi geometri parsial dan optimasi geometri global, menggunakan metoda PM3 dengan algoritma Polak-Ribiere akan memberikan estimasi ikatan hidrogen dengan ketelitian tinggi dan kebutuhan waktu untuk mencapai energi geometri teroptimasi yang relatif cepat (Bures dan Bezus, 1994) dengan batas gradien $0,001$ kkal/(Å.mol). Tahap ketiga, setelah dilakukan optimasi geometri global dilakukan kajian terhadap spektra elektronik secara *single point* menggunakan metoda ZINDO/s. Tahap keempat, adalah analisis panjang gelombang maksimum dari spektra elektronik masing-masing dimer dan interaksi dengan molekul pelarut senyawa berpotensi tabir surya.

Konfigurasi supramolekul bentuk dimer dari dua molekul MAAs-Gly dibentuk dengan cara penataan sedemikian rupa gugus-gugus fungsi yang berpotensi untuk membentuk ikatan hidrogen sehingga setelah dilakukan *Recompute Hydrogen Bond* terlihat adanya interaksi ikatan hidrogen dengan visualisasi garis putus-putus. Interaksi dengan molekul etanol dilakukan dengan variasi jumlah molekul etanol yang disesuaikan dengan jumlah gugus fungsi berpotensi ikatan hidrogen yang terdapat pada molekul MAAs-Gly. Langkah yang dilakukan mengikuti urutan seperti pada pembentukan model dimer senyawa tabir surya.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN **Pemodelan Senyawa Tabir Surya Keadaan Tunggal**

Pemodelan senyawa berpotensi tabir surya dalam keadaan tunggal dilakukan dengan metode semiempirik PM3 dengan nilai batas gradien energi optimasi geometri sebesar $0,001$ kkal/(Å.mol). Hal ini dilakukan karena pertimbangan bahwa senyawa tabir surya merupakan senyawa organik yang molekulnya tersusun atas atom-atom yang telah diparametrisasi dengan baik oleh metode semiempirik PM3 selain itu dari penelitian-penelitian terdahulu mengenai interaksi ikatan hidrogen secara umum metode PM3 memberikan gambaran yang relatif lebih baik mengenai interaksi ikatan hidrogen yang terjadi. Batas gradien energi optimasi geometri sebesar $0,001$ kkal/(Å.mol) merupakan kemampuan optimum perangkat lunak Hyperchem™ versi 6.0 dalam melakukan optimasi geometri dengan menentukan PES (Anonim, 1996). Dengan demikian untuk melakukan optimasi geometri dengan nilai batas gradien energi yang lebih kecil dari nilai tersebut akan relatif lebih sulit dan lama. Data hasil optimasi geometri senyawa MAAs-gly menggunakan metoda PM3 menghasilkan nilai energi total sebesar $-7,70 \times 10^4$ kkal/mol dan ΔH_f sebesar $-244,01$ kkal/mol.

Senyawa tabir surya memiliki kemampuan menyerap sinar UV pada panjang gelombang tertentu sebagai akibat dari adanya gugus-gugus fungsional yang dapat menghasilkan transisi elektronik yang besar energinya sesuai dengan rentang energi sinar UV. Tiap transisi memiliki intensitas yang berbeda dalam menyerap sinar UV dan yang menjadi acuan dari kemampuan suatu tabir surya dalam menyerap sinar UV adalah panjang gelombang serapan sinar UV dengan intensitas maksimal atau yang biasa disebut panjang gelombang serapan maksimal. Data analisis spektra disajikan pada tabel 1.

Tabel 1. Data spektra elektronik senyawa MAAs-Gly hasil perhitungan

Panjang gelombang (nm)	Intensitas
205,27	0,006
210,32	0,001
255,45	0,585
299,95	0,003
381,59	0,001

Tabel 2. Data komparasi nilai λ_{maks} hasil optimasi geometri metode PM3 dengan data eksperimen untuk senyawa MAAs-gly

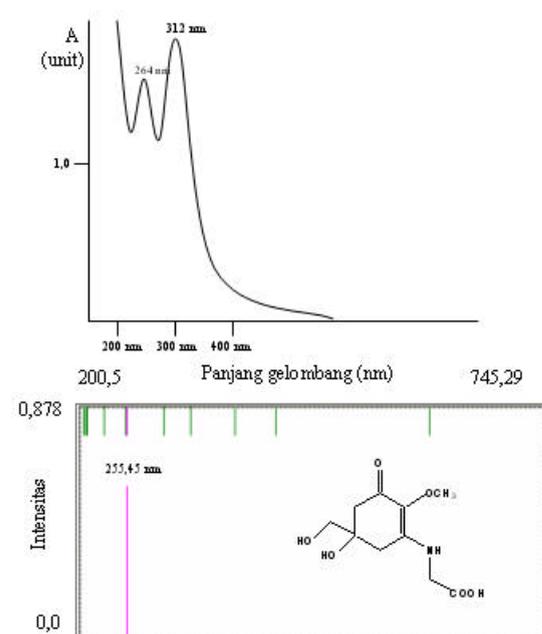
Panjang gelombang serapan maksimum (nm)	
Opt. PM3-ZINDO/s	Eksperimen (Dunlap & Yamamoto, 1995)
299,95	312
255,45	264

Untuk membandingkan akurasi metode PM3 maka data panjang gelombang transisi yang dihasilkan dari perhitungan spektra transisi menggunakan metode ZINDO/s terhadap molekul teroptimasi dibandingkan dengan data hasil eksperimen yang diambil Dunlap dan Yamamoto (1995). Data perbandingan disajikan pada Tabel 2. Pada gambar 2 disajikan spektra hasil perhitungan kimia komputasi (a) dan spektra pengukuran eksperimen.

Jika dibandingkan dengan spektra hasil eksperimen menggunakan spektrofotometer UV-Vis yang bersifat kontinu, spektra transisi elektronik dari perhitungan semiempirik ini memiliki sifat yang diskontinu dikarenakan cara pengukurannya yang berbeda. Pada spektrofotometri UV-Vis suatu senyawa dicacah dengan panjang gelombang tertentu dan kemudian intensitas pada proses tadi dicatat dalam suatu kurva serapan. Spektra transisi elektronik hasil pengukuran secara semiempirik disajikan pada Gambar 2(b). Pada metode ZINDO/s menggunakan pendekatan RHF dengan menjalankan perhitungan *CI-single excited* yang diukur adalah masing-masing selisih energi dari tiap keadaan transisi yang kemudian intensitasnya dihitung menggunakan persamaan tertentu. Hal ini

menyebabkan data hasil perhitungannya pun menjadi data yang bersifat insidental pada tingkat energi tertentu dan menjadikan ketidakkontinyuan data.

Nilai λ yang dihasilkan oleh optimasi geometri menggunakan metode PM3 yang dilanjutkan dengan perhitungan spektra transisi elektronik menggunakan metode semiempirik ZINDO/s, menunjukkan nilai λ yang berbeda cukup signifikan dengan nilai λ yang diperoleh secara eksperimen. Perbedaan yang cukup signifikan ini dapat dikarenakan



Gambar 2. Spektra serapan senyawa MAAs-Glisin (a) eksperimen Dunlap dan Yamamoto, (1995) dan (b) hasil perhitungan kimia komputasi

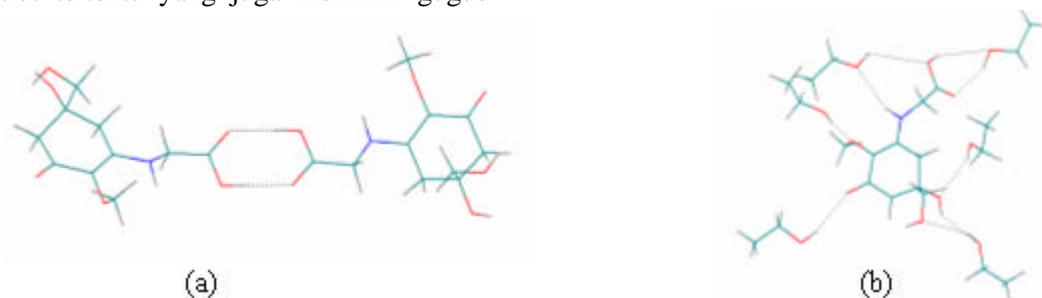
perbedaan kondisi sistem. Pada perhitungan secara kimia komputasi hanya mengukur spektra transisi elektronik suatu senyawa pada keadaan tunggal dalam fasa gas sedangkan dalam eksperimen kondisi sistem pengukuran spektra serapan sinar UV suatu senyawa berada dalam suatu pelarut tertentu yang dalam hal ini digunakan pelarut etanol.

Interaksi Ikatan Hidrogen pada Senyawa MAAs-gly

Senyawa MAAs-gly berbeda dengan senyawa organik yang umum diketahui berkhasiat sebagai tabir surya karena senyawa ini diketahui tidak memiliki cincin fenil. MAAs-gly merupakan senyawa siklo

heksana yang mengandung gugus asam amino glisin sehingga pada senyawa terdapat gugus-gugus amina, karbonil, eter dan hidroksi. Jika dalam suatu sistem dimana senyawa tabir surya dilarutkan dalam suatu pelarut tertentu yang juga memiliki gugus-

gugus fungsional tersebut maka akan sangat mungkin untuk terjadi interaksi ikatan hidrogen antar sesama molekul tabir surya salah satunya berupa dimer dan antara molekul tabir surya dengan molekul pelarut.



Gambar 3. Model struktur senyawa MAAs-gly teroptimasi (a) bentuk dimer dan (b) supramolekul dengan etanol

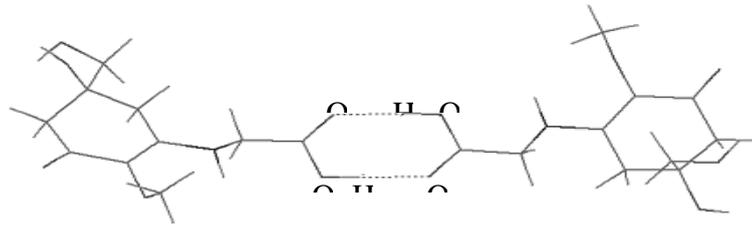
Tabel 3. Data komputasi konfigurasi dimer MAAs-gly dengan dua ikatan hidrogen

Konfigurasi	Gugus aktif	Energi total (kcal/mol)
Dimer I	Hidroksi·····karbonil Amina·····hidroksi	-154.098
Dimer II	Karboksilat·····karboksilat	-154.104
Dimer III	Hidroksi·····karboksilat Karbonil·····karboksilat	-154.099

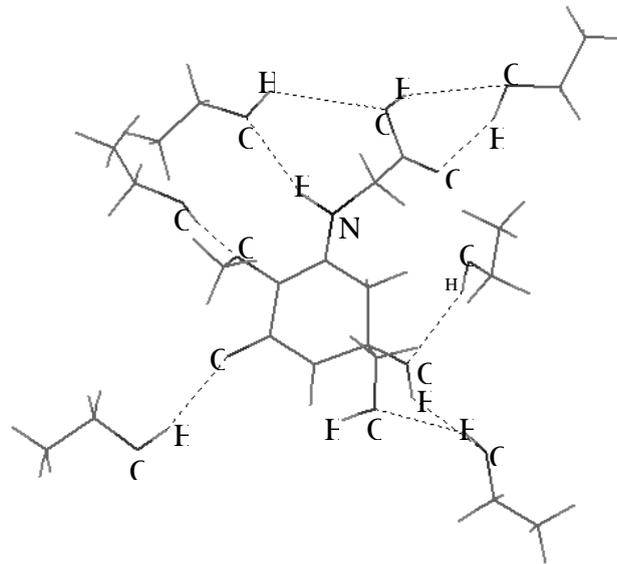
Ikatan hidrogen merupakan suatu interaksi elektrostatik yang diakibatkan oleh adanya pemusatan muatan pada atom-atom tertentu pada suatu molekul sehingga akan mengalami kecenderungan untuk dapat mendistribusikan muatan tersebut pada molekul lain yang mempunyai keadaan yang sama sehingga terjadi suatu proses transfer muatan secara parsial pada atom-atom yang berbeda muatan yang berwujud interaksi ikatan hidrogen. Oleh karena itu keberadaan ikatan hidrogen pada suatu konfigurasi molekul akan mengakibatkan perubahan keadaan elektronik suatu senyawa. Berdasarkan pada teori mekanika kuantum maka perubahan keadaan elektronik suatu senyawa akan memberikan kontribusi pada perubahan sifat molekul senyawa tersebut. Dengan demikian apabila senyawa-senyawa yang memiliki gugus potensial ikatan hidrogen akan dapat memiliki beberapa keadaan elektronik sebagai akibat adanya variasi ikatan hidrogen. Pada gambar 3 disajikan contoh model konfigurasi bentuk

dimer dan supramolekul dari interaksi MAAs-Gly dan etanol.

Konfigurasi gugus-gugus aktif pada senyawa MAAs-gly memiliki kemungkinan variasi interaksi ikatan hidrogen yang cukup besar, namun dalam percobaan ini hanya ditelaah interaksi yang memiliki jumlah ikatan hidrogen lebih banyak dan nilai energi terendah. Sebagaimana diketahui bahwa semakin banyak ikatan hidrogen yang terbentuk dalam suatu konfigurasi dimer, maka senyawa tersebut memiliki tingkat kestabilan tertinggi (Jensen, 1999). Pada kajian ini terdapat tiga konfigurasi dimer yang memiliki dua buah ikatan hidrogen, data komputasi konfigurasi dimer tersebut dapat dilihat pada Tabel 3.



Gambar 4. Model konfigurasi dimer MAAs-gly dengan dua ikatan hidrogen



Gambar 5. Model konfigurasi interaksi molekul MAAs-gly dengan etanol

Tabel 4. Data spektra transisi elektronik senyawa MAAs-gly pada beberapa konfigurasi

Molekul MAAs-gly tunggal		Molekul MAAs-gly dimer		Molekul MAAs-gly-etanol	
? (nm)	Intensitas	? (nm)	Intensitas	? (nm)	Intensitas
205,27	0,006	202,21	0,001	202,86	0,009
210,32	0,001	210,14	0,002	216,63	0,001
		227,55	0,001		
		254,08	0,300		
255,45	0,585	255,97	1,013	265,42	0,647
299,95	0,003	310,86	0,004	299,14	0,015
		361,29	0,001	367,47	0,001
381,59	0,001				

Dari data yang ditampilkan pada Tabel 3 dipilih konfigurasi dimer II sebagai dimer paling stabil. Konfigurasi dimer II dapat dilihat pada Gambar 4.

Interaksi molekul MAAs-gly dengan molekul etanol ditunjukkan pada Gambar 5.

Interaksi ikatan hidrogen yang terjadi antara molekul MAAs-gly dengan enam molekul etanol memiliki nilai energi total sebesar -163.355 kkal/mol, ΔH_f sebesar $-599,18$ kkal/mol dan momen dwikutub sebesar $2,714$ D.

Interaksi ikatan hidrogen yang lain yang dapat terjadi dalam sebuah sistem larutan adalah interaksi antara molekul senyawa tabir surya dengan molekul pelarut. Molekul pelarut yang memiliki gugus fungsi berpotensi membentuk ikatan hidrogen akan berinteraksi dengan gugus-gugus fungsi dengan muatan yang berlawanan pada molekul senyawa tabir surya. Etanol merupakan pelarut golongan alkohol yang digunakan sebagai pelarut senyawa tabir surya dalam analisis spektra secara eksperimen yang memiliki gugus hidroksi yang berpotensi membentuk ikatan hidrogen dengan senyawa tabir surya.

Masing-masing gugus fungsi yang berpotensi membentuk ikatan hidrogen akan berinteraksi sedemikian rupa sehingga ikatan hidrogen tersebut dapat terbentuk. Kemungkinan konfigurasi etanol-air yang akan terbentuk sangat banyak jumlahnya namun dalam kajian mengenai pengaruh interaksi ikatan hidrogen asumsi terbentuknya interaksi ikatan hidrogen disesuaikan dengan geometri dan ruang yang sekiranya memenuhi syarat untuk terbentuknya ikatan hidrogen.

Pengaruh masing-masing konfigurasi baik sebagai dimer maupun interaksi dengan molekul etanol terhadap spektra elektronik molekul senyawa MAAs-gly ditunjukkan pada tabel 4. Pada Tabel 4 terlihat bahwa adanya interaksi ikatan hidrogen yang terjadi pada senyawa MAAs-gly menyebabkan pergeseran merah pada panjang gelombang serapan maksimal.

5. KESIMPULAN

Kajian teoritik mengenai spektra transisi molekul tunggal senyawa berpotensi tabir surya yang menjadi obyek penelitian dengan optimasi geometri menggunakan metode semiempirik PM3 dan dilanjutkan dengan perhitungan *single-point* metode ZINDO/s masih memiliki perbedaan nilai λ_{maks} secara signifikan dengan data eksperimen. Konfigurasi dimer ikatan hidrogen menyebabkan pergeseran nilai λ_{maks} dan jumlah transisi elektronik teoritik senyawa berpotensi tabir surya. Konfigurasi interaksi ikatan hidrogen dengan molekul etanol menyebabkan pergeseran nilai λ_{maks} yang relatif

tidak disertai perubahan jumlah transisi elektronik teoritik senyawa berpotensi tabir surya.

Kajian interaksi ikatan hidrogen pada molekul senyawa berpotensi tabir surya baik sebagai dimer maupun interaksi dengan molekul etanol secara umum memberikan kecenderungan pergeseran merah namun nilai pergeseran tersebut tidak signifikan mendekati data eksperimen.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim, 1996, *Hyperchem 5 for Windows : Reference Manual*, Hypercube Inc., Ontario.
- Bures, M., and Bezus, J., 1994, Study of Hydrogen Bonding in Carboxylic Acids by The MNDO Methods, *Czechk Chem Com*, 59,6,1251-1260.
- Damayanti, R., 2003, *Pemodelan Molekul Senyawa MAAs-gly Sebagai Penyerap Sinar UV*, Skripsi, FMIPA UGM, Jogjakarta.
- Diaz, L.C., Neto, J.D, Rettori, D., and Duran, N., 2002, Semiempirical INDO/s Study on the Absorption Spectrum of Violacein, *J Mol. Struct.*, 580,85-90,
- Dunlap W.C. and Yamamoto Y., 1995, Development of Useful Product Based on Natural Sunscreens and Antioxidant from Marine Organism, *Ocean Res. Devel.*, 2,14-19.
- Enrique, M., Lago, C., and Rios M.A., 2000, An *Ab Initio* Study of Interaction in Dimethylamine Dimer and Trimer, *J. Chem. Phys.*, 113,21, 9523-9531.
- Jensen, F., 1999, *Introduction To Computational Chemistry*, John Willey and Sons Inc., New York.
- Pop, E., and Brewster, M.E., 1997, Dimerization of Dexanabiol by Hydrogen Bonding Accounts for its Hydrophobic Character, *Int. J. Quant. Chem.*, 65, 1057 – 1064.
- Pradipta, M.F., 2000, *Studi Konformasi dan Ikatan Hidrogen Etil Metil Amonium-Dimetansulfonamidat dengan Metode MM dan Semiempirik*, Skripsi, FMIPA UGM, Yogyakarta.

- Rahmi dan Tahir, I., 2005, Analisis In Silico Senyawa Tabir Surya Turunan Oksibenzon dengan Pendekatan Perhitungan Orbital Molekul ZINDO/s, *Jurnal Farmasi Indonesia*, 2, 1, 1-11
- Sastrohamidjojo, H., 1991, *Spektroskopi*, Liberty, Yogyakarta.
- Tahir, I., Wijaya, K., dan Subarni, 2002, Pemodelan Senyawa Alkil Salisilat Sebagai Penyerap Sinar UV Berdasarkan Pendekatan Transisi Elektronik Hasil Perhitungan Mekanika Kuantum Semiempirik ZINDO/s, *Indon. J Chem*, 2 53-59.
- Tahir, I., Wijaya, K., Subarni, T., dan Wahyuningsih, T.D., 2004, Analisis In Silico Senyawa Tabir Surya Alkil Sinamat Berdasarkan Perhitungan Transisi Elektronik dengan Metoda ZINDO/s, *Jurnal Farmasi Sains dan Komunitas*, II (3), 230-240
- Walters, C., Keeney, A., Wigal, C.T., Johnston, C.R., and Cornelius, R.D., 1997, Spectroscopy Analysis and Modelling of Sunscreens, *J. Chem. Educ.*, 74, 1, 99 –101.
- Website : <http://www.cancerwa.com> \ diakses 23 Februari 2004.