

Analisis *In Silico* Senyawa Tabir Surya Alkil Sinamat Berdasarkan Perhitungan Transisi Elektronik dengan Metode ZINDO/s

Iqmal Tahir, Karna Wijaya, Titik Subarni, Tutik Dwi Wahyuningsih

*Austrian-Indonesian Centre for Computational Chemistry
Gadjah Mada University, Sekip Utara - Yogyakarta*

ABSTRACT

Modelling of several sunscreen compounds of alkyl cinnamates based on electronic transition by using ZINDO/s calculation has been done. The aim of the research was to have an alternative process to design and develop new compounds that have potency to protect human skin from UV effect of solar radiation. The object of this research were assumed only alkyl cinnamates of C₄ (butyl) until C₈ (octyl) homologues with 4-7 structures of each homologue and various chemical substituents. The research covered about drawing each of the 3D structure, geometry optimization using semiempirical AM1 algorithm and followed with single point calculation using semiempirical ZINDO/s technique. ZINDO/s calculations used defined criteria that were singly excited Configuration Interaction (CI), gap of HOMO-LUMO energy transition was 2 and degeneracy level was 3. Analysis of the theoretical spectra was focused in the UV-B (290-320 nm) and UV-C (200-290 nm) areas. The result exhibited that design of the compound can be used for predicting the type of UV protection activity depending on the electronic transition in the UV area. Substitution of the alkyl homologue on non polar site of the compound relatively did not change the value of wavelength absorption. Alkyl cinnamate compounds were predicted effectively to absorb UV-B and UV-C.

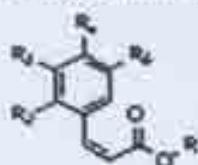
Keywords: *sunscreen, UV radiation, molecular modelling, alkyl cinnamate*

Pendahuluan

Dewasa ini kebutuhan senyawa tabir surya bagi berbagai kalangan masyarakat banyak dibutuhkan. Senyawa ini dibutuhkan untuk melindungi kesehatan kulit manusia dari pengaruh negatif sinar ultra violet (UV) dari radiasi sinar matahari. Pengembangan senyawa dengan aktivitas sebagai penyerap sinar UV saat ini banyak dilakukan dalam rangka menemukan senyawa baru yang berkhasiat lebih baik dan tidak menyebabkan efek samping pada pemakai. Senyawa tabir surya adalah senyawa yang dapat melindungi kulit dari pengaruh sinar ultra violet (UV) yang dipancarkan dari matahari. Mekanisme perlindungan sinar UV dari suatu senyawa tabir surya adalah berupa penyerapan energi sinar UV yang digunakan untuk eksitasi keadaan elektronik senyawa (Davies dan Quigley, 1995).

Salah satu contoh senyawa tabir surya yang cukup populer adalah *p*-metoksi oktil sinamat (Kimbrough, 1997). Struktur kimia senyawa *p*-metoksi oktil sinamat dapat dipilih sebagai model dasar pengembangan senyawa baru. Pada struktur senyawa tersebut (gambar 1), terdapat dua bagian pada senyawa yang bersifat non polar yakni bagian rantai alkil dan bagian dengan polar yakni cincin fenil. Senyawa turunan senyawa tersebut dapat diperoleh dengan melakukan modifikasi pada salah satu bagian struktur.

atau kombinasi pada kedua bagian. Model senyawa-senyawa turunan itu dapat dilakukan dengan menggunakan teknik kimia komputasi. Serapan cahaya oleh molekul dalam daerah spektra UV dan terlihat tergantung pada struktur elektronik dari molekul. Spektra UV yang terlihat dari senyawa-senyawa organik berkaitan erat dengan transisi-transisi di antara tingkatan tenaga elektronik (Finnen, 1987).



Gambar 1. Struktur senyawa ester alkil sinamat (R = gugus alkil)

Desain senyawa tabir surya telah dilakukan dengan beberapa cara antara lain dengan eksperimen langsung (Groves & Forber, 1982) dan dengan memanfaatkan aplikasi riset kimia komputasi (Walters et al, 1997). Desain senyawa tabir surya dengan kimia komputasi memiliki keunggulan yang lebih dibanding dengan eksperimen langsung. Biaya dan waktu yang dikeluarkan untuk proses desain suatu senyawa tabir surya dengan menggunakan kimia komputasi relatif lebih sedikit. Selain itu dengan kimia komputasi dapat diperoleh lebih banyak model senyawa baru dengan biaya relatif murah dan mudah dilakukan.

Penggunaan metoda kimia komputasi untuk riset senyawa tabir surya dapat dilakukan dengan pendekatan secara kualitatif dan kuantitatif (Tahir et al, 2001). Riset secara kualitatif digunakan dengan mengkaji model-model struktur senyawa kimia pada aspek perhitungan spektra transisi elektronik. Kajian dilakukan dengan mempelajari daerah transisi yang mungkin terjadi khususnya pada daerah UV-B dan UV-C yakni daerah sinar UV yang relatif berbahaya bagi kulit manusia (Walters et al, 1997). Hasil yang diperoleh berupa model desain senyawa-senyawa yang diprediksikan memiliki aktivitas sebagai senyawa tabir surya dengan tipe tertentu (tergantung pada daerah panjang gelombang serapannya). Selain secara kualitatif, riset tabir surya juga dapat dilakukan dengan pendekatan kuantitatif yakni menggunakan analisis *Quantitative Structure Activity Relationship* (QSAR). Desain senyawa tabir surya turunan isoamil sinamat baru dilakukan dengan menentukan hubungan kuantitatif antara struktur elektronik senyawa dengan aktivitas tabir surya untuk turunan isoamil sinamat tersubstitusi berdasar hubungan multivariat (Tahir et al, 2002^a).

Untuk perhitungan spektra transisi, metoda kimia yang digunakan adalah mekanika kuantum baik teknik *ab initio* maupun semi empirik (Leach, 1996). Teknik perhitungan semiempirik lebih disukai untuk penelitian yang melibatkan banyak struktur yang harus dihitung. Hal itu karena konsumsi perhitungan lebih sederhana dan relatif cepat dari teknik *ab initio*. Metoda semi empirik yang dapat digunakan adalah metoda ZINDO dan turunannya. Aplikasi metoda semi empirik ZINDO/s juga telah dimanfaatkan oleh penelitian sebelumnya. Mudhab (2002) telah menggunakan metoda tersebut untuk mempelajari aspek geometri dan spektra transisi dari senyawa kompleks Co(II)-fenantrolin dan Co(II)-bipiridin. Untuk itu metoda ZINDO/s dapat dipilih untuk mempelajari desain dan model senyawa-senyawa baru turunan sinamat dan salisilat. Penerapan metoda kimia komputasi untuk digunakan pada riset pengembangan senyawa tabir surya cukup banyak. Pemodelan senyawa tabir surya telah dilakukan oleh Walters et al (1997). Riset serupa telah dilakukan oleh Tahir et al (2002^b) menggunakan

perhitungan orbital molekul semiempirik ZINDO untuk mengkaji tipe aktivitas dari berbagai senyawa turunan alkil salisilat.

Tujuan penelitian ini adalah dapat melakukan pemodelan senyawa baru turunan alkil sinamat dengan menggunakan pendekatan kimia komputasi berupa perhitungan spektra transisi yang selanjutnya digunakan untuk mempelajari tipe aktivitas penyerapan sinar UV oleh senyawa.

Metodologi Penelitian

Materi penelitian yang digunakan berupa model struktur senyawa alkil sinamat yang merujuk pada jenis bahan alkil asetat dan bahan benzaldehida yang tersedia di katalog bahan kimia komersial. Jenis alkil dibatasi untuk homolog C₂ (butil) sampai C₄ (oktil).

Fasilitas-fasilitas yang digunakan dalam penelitian ini adalah perangkat keras berupa komputer Pentium IV 1,7 GHz dengan RAM 128MB ; dan perangkat lunak kimia komputasi yakni Hyperchem for Window versi 6.0 (Hypercube)

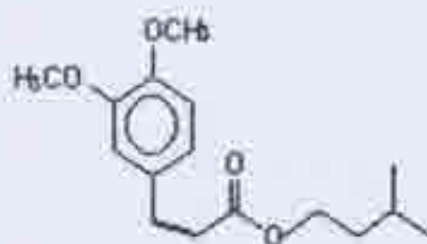
Jalannya penelitian dimulai dengan melakukan optimasi geometri, untuk setiap senyawa yang digunakan sebagai bahan penelitian, dibuat struktur secara 2D dengan paket program Hyperchem. Selanjutnya dilengkapi dengan atom hidrogen pada setiap atom untuk melengkapi struktur sebenarnya dan kemudian dibentuk menjadi struktur 3D. Proses dilanjutkan dengan optimisasi geometri struktur berupa minimisasi energi struktur untuk memperoleh konformasi struktur molekul terstabil. Metoda yang digunakan adalah metoda semiempirik AM1 (Austin Model 1) dan batas konvergensi ditentukan setelah mencapai batas gradien perubahan energi per perubahan posisi sebesar 0.001 kkal/Å.mol.

Struktur hasil optimasi dengan metoda AM1 diteruskan dengan perhitungan single point menggunakan metode semiempirik ZINDO/s untuk menghasilkan data spektra transisi elektronik. Pada perhitungan ini, kriteria yang dipenuhi untuk metoda interaksi konfigurasi adalah eksitasi tunggal (*singly excited* - CI) dan selisih lintasan energi orbital HOMO-LUMO sebesar 2, tingkat degenerasi maksimum ditentukan sampai batas 3. Pada saat perhitungan dilakukan pengaktifan pencatat proses perhitungan (*file log*) sehingga output perhitungan dapat ditunjukkan secara rinci. Data hasil perhitungan berupa spektra diskontinyu untuk daerah panjang gelombang *UV-visible* dan data rekaman perhitungan. Data ini selanjutnya digunakan untuk memprediksikan tipe aktivitas senyawa tabir surya secara teoritik.

Hasil dan Pembahasan

Komparasi Spektra Teoritik dan Hasil Eksperimen

Pengujian hasil dari kimia komputasi dilakukan dengan uji komparasi antara hasil *output* komputer dengan hasil pengujian laboratorium. Pengujian dilakukan pada senyawa 3,4-dimetoksi isoamil sinamat (Gambar 2)



Gambar 2. Struktur senyawa 3,4-dimetoksi isoamil sinamat

Pada senyawa 3,4-dimetoksi isoamil sinamat, terdapat beberapa kromoforkromofor tak terkonjugasi sederhana. Masing-masing memiliki jenis transisi elektron dan panjang gelombang serapan yang berbeda-beda.

Kromofor-kromofor tak terkonjugasi tersebut adalah:



Selain gugus kromofor tak terkonjugasi sederhana tersebut, masih terdapat beberapa gugus auxokrom, yaitu gugus jenuh yang bila terikat pada kromofor mengubah panjang gelombang dan intensitas serapan maksimum. Dalam senyawa ini yang termasuk gugus auxokrom adalah gugus metoksi ($-\text{OCH}_3$).

Senyawa 3,4-dimetoksi isoamil sinamat digolongkan pada jenis senyawa tabir surya UV-B karena memiliki panjang serapan lain pada $\lambda = 295,6$ nm dengan intensitas 0,2890 unit satuan. Hasil eksperimen laboratorium analisis UV untuk senyawa 3,4-dimetoksi isoamil sinamat dengan konsentrasi 10 ppm diperoleh spektra dengan intensitas tertinggi sebesar 0,117 unit satuan pada panjang gelombang 206 nm. Selain itu juga memiliki spektra pada panjang gelombang 313 dengan intensitas 0,102 unit satuan.

Perbedaan panjang gelombang yang ada dari analisis dengan komputasi kimia dan eksperimen laboratorium dapat dijelaskan bahwa dalam kimia komputasi senyawa dalam keadaan murni sedangkan pada analisis laboratorium senyawa yang dianalisis memiliki kemurnian yang lebih rendah. Pelarut yang digunakan juga memiliki pengaruh. Dalam pelarut-pelarut yang lebih polar serapan λ bergeser ke yang panjang, n bergeser ke panjang gelombang yang lebih pendek.

Data yang dihasilkan dari perhitungan merupakan data panjang gelombang dengan intensitas yang relatif besar yang dihasilkan dari perhitungan yang berada pada daerah UV. Spektra yang dihasilkan adalah spektra diskontinyu, berupa pita-pita diskret yang menunjukkan intensitas serapan sinar akibat terjadinya eksitasi elektron. Spektra diskontinyu ini terjadi karena dalam perhitungan kimia komputasi senyawa diasumsikan:

- Senyawa dalam keadaan gas murni, sehingga tidak ada pengaruh dari senyawa lain.
- Transisi elektronik berlaku secara terkuantumkan yakni dari satu lintasan tertentu ke lintasan yang lainnya.

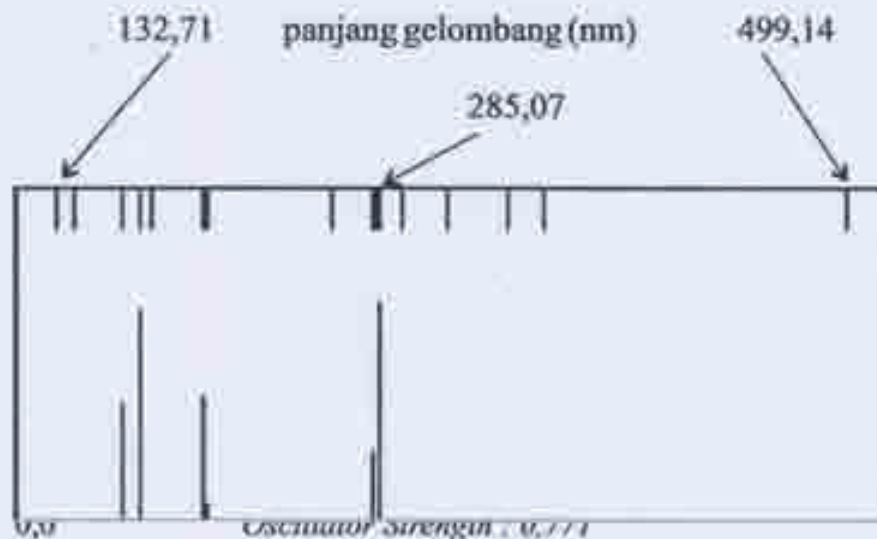
Analisis *In Silico* Senyawa Alkil Sinamat

Analisis aktivitas penyerapan radiasi UV terhadap senyawa alkil sinamat dilakukan berdasarkan pada panjang gelombang serapan maksimum yang dimilikinya apabila dilakukan beberapa perubahan substituen pada bagian alkil dan bagian fenil. Selanjutnya pengembangan desain senyawa tabir surya turunan sinamat baru dilakukan dengan memodifikasi rantai alkil dengan homolog-homolog rantai alkil atau dengan memodifikasi jenis dan posisi substituen pada bagian fenil.

a. Modifikasi senyawa alkil sinamat pada bagian alkil

Perubahan substituen pada bagian rantai alkil meliputi perubahan panjang rantai alkil serta perubahan bentuk isomer rantai alkil. Analisis dilakukan dengan menggunakan rantai alkil homolog C_4 (butil) sampai C_8 (oktil). Senyawa yang dianalisis dikelompokkan dan diberikan kode seperti yang ditunjukkan pada tabel 1. Model yang digunakan dipilih senyawa turunan *p*-metoksi alkil sinamat karena senyawa tersebut dapat dibuat dengan mudah dari *p*-benzaldehyd dan keberadaan senyawa *p*-benzaldehyd tersedia banyak di pasaran. Dari setiap homolog yang mungkin terjadi, tidak semua dilakukan sebagai contoh, homolog heksil dan homolog alkil masing-masing hanya 4 homolog saja.

Contoh hasil spektra untuk senyawa 4-metoksi butil sinamat diberikan pada gambar 3. pada gambar terlihat pita-pita diskrit yang menunjukkan semua transisi elektronik. Spektra bagian atas merepresentasikan semua transisi elektronik yang terjadi tanpa menunjukkan nilai energi, sedangkan bagian bawah merepresentasikan transisi-transisi dengan intensitas yang relatif besar.



Gambar 3. Spektra hasil perhitungan senyawa 4-metoksi butil sinamat

Tabel 1. Beberapa senyawa turunan *p*-metoksi alkil sinamat, pengkodean dan panjang gelombang serapannya

Homolog	Senyawa	Kode	UV-B		UV-C	
			(nm)	Intensitas	(nm)	intensitas
Butil	<i>p</i> -metoksi butil sinamat	A1	294,2	0,0007	285,1 184,7	0,7707 0,7421
	<i>p</i> -metoksi 2 metil propil sinamat	A2	293,4	0,0023	284,4 184,7	0,9306 0,7425
	<i>p</i> -metoksi 1 metil propil sinamat	A3	293,2	0,0282	283,5 184,8	0,8305 0,7443
	<i>p</i> -metoksi <i>t</i> -butil sinamat	A4	297,4	0,0004	284,7 184,8	0,7338 0,7435
Amil	<i>p</i> -metoksi amil sinamat	A5	294,2	0,0007	285,1 184,7	0,7676 0,7420
	<i>p</i> -metoksi isoamil sinamat	A6	293,1	0,0010	284,4 184,7	0,6890 0,7470
	<i>p</i> -metoksi 2 metil butil sinamat	A7	293,4	0,0024	284,5 184,7	0,7061 0,7449
	<i>p</i> -metoksi 1 metil butil sinamat	A8	293,0	0,0285	283,4 184,8	0,8129 0,7449
	<i>p</i> -metoksi 2,3-dimetil propil sinamat	A9	293,6	0,0225	283,4 184,8	0,5631 0,7449
	<i>p</i> -metoksi 1 etil propil sinamat	A10	293,7	0,0398	283,3 184,8	0,7532 0,7452
	<i>p</i> -metoksi 2,2-dimetil propil sinamat	A11	294,0	0,0007	285,1 184,7	0,7796 0,7423
	<i>p</i> -metoksi 1,1-dimetil propil sinamat	A12	295,6	0,0022	284,0 184,8	0,6241 0,7473
Heksil	<i>p</i> -metoksi heksil sinamat	A13	294,2	0,0007	285,0 184,7	0,7655 0,7420
	<i>p</i> -metoksi 4 -metil amil sinamat	A14	293,7	0,0007	284,5 184,7	0,6983 0,7460
	<i>p</i> -metoksi 3 -metil amil sinamat	A15	293,1	0,0013	284,4 184,7	0,6822 0,7468
	<i>p</i> -metoksi 3,3-dimetil butil sinamat	A16	293,8	0,0007	285,1 184,7	0,7720 0,7423
Pentil	<i>p</i> -metoksi heptil sinamat	A17	294,2	0,0007	285,0 184,7	0,7647 0,7420
	<i>p</i> -metoksi 5-metil heksil sinamat	A18	293,3	0,0013	284,3 184,7	0,6790 0,7469
	<i>p</i> -metoksi 4-dimetil amil sinamat	A19	294,0	0,0007	285,0 184,7	0,7675 0,7421
	<i>p</i> -metoksi 3-dimetil amil sinamat	A20	293,7	0,0007	285,0 184,7	0,7666 0,7422
Oktil	<i>p</i> -metoksi oktil sinamat	A21	294,1	0,0007	285,0 184,7	0,7636 0,7419
	<i>p</i> -metoksi 6-metil heptil sinamat	A22	293,5	0,0020	284,5 184,7	0,6935 0,7459
	<i>p</i> -metoksi-4-dimetil heksil sinamat	A23	294,0	0,0007	285,0 184,7	0,7630 0,7420

Hasil kajian panjang gelombang serapan maksimum pada senyawa senyawa turunan sinamat di atas ditunjukkan pada tabel 2. Dari hasil kajian yang ditunjukkan dalam tabel 2 dapat diketahui bahwa pergeseran panjang gelombang serapan dan intensitasnya relatif tidak dipengaruhi oleh perubahan bentuk isomer senyawa. Hal itu ditunjukkan misalnya pada senyawa homolog amil untuk senyawa-senyawa dengan kode (A5), (A6), (A9).

Hasil kajian seperti ditunjukkan pada tabel 2 menunjukkan bahwa perubahan bentuk isomer dari rantai alkil yang disubstitusikan pada senyawa *p*-metoksi alkil sinamat relatif tidak menimbulkan perubahan pada panjang gelombang serapan maksimum dan intensitas karena perubahan bentuk isomer tersebut tidak mengakibatkan jumlah penyusun rantai alkil, hanya terjadi perubahan posisi dari penyusun rantai alkil. Perubahan bentuk isomer tersebut berarti tidak diikuti oleh penambahan gugus-gugus kromofor misalnya adanya ikatan rangkap. Akibatnya panjang gelombang serapan maksimum senyawa-senyawa tersebut tidak mengalami perubahan. Perubahan bentuk isomer rantai alkil ini relatif tidak mempengaruhi tipe aktivitas dari senyawa tabir surya.

Analisis terhadap pengaruh panjang rantai alkil terhadap senyawa tabir surya juga telah dilakukan. Hasil kajian terhadap panjang gelombang serapan maksimum dan intensitasnya ditunjukkan pada tabel 3 berikut.

Tabel 3 Pengaruh panjang rantai alkil terhadap panjang gelombang serapan yang dimiliki senyawa turunan sinamat

No	Kode	Rantai alkil	UV-B		UV-C	
			(nm)	intensitas	(nm)	intensitas
1	A1	<i>n</i> -butil	294,2	0,0007	285,1	0,7707
					184,7	0,7421
2	A5	<i>n</i> -pentil	294,2	0,0007	285,1	0,7676
					184,7	0,7420
3	A13	<i>n</i> -heksil	294,2	0,0007	285,0	0,7655
					184,7	0,7420
4	A17	<i>n</i> -heptil	294,2	0,0007	285,0	0,7647
					184,7	0,7420
5	A21	<i>n</i> -oktil	294,1	0,0007	285,0	0,7636
					184,7	0,7419

Berdasar hasil kajian terhadap panjang rantai alkil yang disubstitusikan, seperti yang ditunjukkan pada tabel 3 dapat dilihat bahwa untuk jenis alkil pensubstitusi *n*-butil, *n*-amil, *n*-heptil dan *n*-oktil memiliki panjang gelombang serapan dan intensitas yang sama pada daerah UV-B. Pada jenis rantai *n*-oktil (A21) ada perbedaan panjang gelombang serapan jika dibandingkan serapan oleh rantai alkil yang lain. Perbedaan sebesar 0,1 nm ini dinilai kecil dan tidak signifikan, sehingga tidak mempengaruhi tipe aktivitas dari senyawa tabir surya. Sementara itu pada daerah UV-C senyawa memberikan serapan dengan panjang gelombang serapan yang relatif sama pula. Perbedaan panjang gelombang serapan dan

intensitasnya dinilai kecil dan tidak signifikan, sehingga perubahan panjang rantai alkil juga tidak mempengaruhi panjang gelombang serapan dan tipe aktivitas dari senyawa tabir surya turunan sinamat.

Pergeseran panjang gelombang akan maksimum jika digunakan rantai alkil yang mengandung gugus kromofor, yaitu dengan menggunakan rantai alkil yang mengandung ikatan rangkap dua maupun ikatan rangkap tiga. Adanya ikatan rangkap tersebut dapat menggeser daerah panjang gelombang serapan maksimum. Jumlah, jenis, dan posisi ikatan rangkap ini diduga dapat mempengaruhi daerah panjang gelombang serapan maksimum tersebut. Jumlah ikatan rangkap secara kuantitas meningkatkan pergeseran panjang gelombang yang terjadi. Demikian juga pergeseran panjang gelombang maksimum yang terjadi akibat ikatan rangkap dua dan ikatan rangkap tiga juga berbeda. Faktor posisi ikatan rangkap berpengaruh terhadap kestabilan struktur molekul dan dapat mengakibatkan terjadinya fenomena senyawa dengan ikatan rangkap terkonjugasi, hal ini akan berakibat pada terjadinya pergeseran panjang gelombang maksimum.

Radiasi sinar ultraviolet dengan panjang gelombang 320-400 nm tergolong dalam sinar UV-A, sinar UV dengan panjang gelombang 290-320 nm tergolong dalam jenis UV-B. Sementara itu radiasi sinar ultraviolet dengan panjang gelombang 200-290 nm termasuk dalam golongan UV-C. Jenis senyawa tabir surya yang diharapkan lebih baik adalah senyawa tabir surya yang mampu menyerap radiasi sinar UV-A ataupun UV-B. Hal ini disebabkan kerusakan yang diakibatkan oleh sinar UV golongan tersebut begitu besar. Dalam penelitian ini terlihat beberapa serapan senyawa tabir surya ada pada daerah UV-B. Senyawa-senyawa turunan *p*-metoksi alkil sinamat dengan serapan pada daerah UV-B adalah senyawa-senyawa dengan rantai 1-metil propil, 1-metil butil, 2,3-dimetil propil dan 1-etil propil.

Hasil analisis secara umum menunjukkan bahwa panjang gelombang serapan maksimum yang dihasilkan ternyata relatif tidak terpengaruh oleh pengaruh penggantian bentuk gugus alkil mulai dari rantai lurus homolog butil (C_4) sampai oktil (C_8). Demikian pula adanya bentuk percabangan pada rantai alkil ternyata juga tidak mengakibatkan pergeseran yang berarti. Fenomena tersebut dapat difahami karena gugus-gugus alkil tersebut tidak mengandung adanya gugus kromofor, yaitu gugus-gugus tak jenuh kovalen yang dapat menyerap radiasi dalam daerah ultraviolet dan terlihat. Pada senyawa alkil sinamat, substitusi gugus alkil juga tidak menghasilkan perubahan panjang gelombang yang berarti. Pergeseran panjang gelombang pada senyawa tabir surya dapat diusahakan dengan menggunakan substitusi rantai alkil yang mengandung gugus kromofor, yaitu rantai alkil yang mengandung ikatan rangkap dua, maupun ikatan rangkap tiga. Perubahan panjang gelombang pada senyawa tabir surya juga dapat diusahakan dengan mensubstitusi gugus-gugus tertentu pada cincin benzen dari senyawa tabir surya. Dalam penelitian lebih lanjut dilakukan substitusi beberapa macam gugus dan variasi posisi pada senyawa isoamil sinamat.

b. Modifikasi senyawa tabir surya pada bagian fenil

Modifikasi substituen dan posisi substituen pada bagian fenil dalam senyawa alkil sinamat dapat dilakukan dengan menggunakan beberapa substituen yang termasuk dalam golongan gugus kromofor. Substitusi pada bagian fenil oleh gugus kromofor tersebut akan mengakibatkan terjadinya pergeseran panjang gelombang serapan maksimumnya.

Dalam penelitian ini kajian terhadap pengaruh substituen dan posisi substituen pada bagian fenil dilakukan pada senyawa isoamil sinamat. Sementara itu pemilihan gugus kromofor didasarkan pada jenis senyawa benzaldehid yang ada. Hasil kajian terhadap senyawa turunan isoamil sinamat ditunjukkan pada tabel 4.

Perubahan substituen dan posisi substitusi pada bagian fenil berpengaruh pada pergeseran panjang gelombang serapan dari senyawa. Gugus-gugus yang disubstitusikan pada bagian fenil pada senyawa isoamil sinamat adalah gugus metil, dimetilamin, dioksimetilen, metoksi, serta gugus etoksi. Jika dilihat dari panjang gelombang serapan maksimum maka diantara gugus-gugus pensubstitusi tersebut, gugus metoksi dengan posisi 3,4,5-trimetoksi isoamil sinamat memiliki panjang gelombang serapan maksimum (pada daerah UV-B) yaitu pada 304,1 nm. Hal itu berarti senyawa tabir surya ini lebih baik dibanding dengan senyawa tabir surya yang lain. Senyawa tabir surya ini mampu menyerap radiasi sinar matahari pada daerah panjang gelombang UV-B yang lebih tinggi atau menyerap radiasi sinar matahari yang menyebabkan jenis kerusakan yang lebih tinggi. Namun intensitas serapan pada panjang gelombang tersebut terlalu kecil dan panjang gelombang serapan yang lebih dominan atau dengan intensitas yang lebih tinggi adalah pada $\bar{\nu} = 283,2$ nm, maka senyawa ini hanya memiliki tipe aktivitas UV-C saja.

Tabel 4 Pengaruh perubahan substituen dan posisi substitusi pada bagian fenil untuk senyawa isoamil sinamat

No	Senyawa	(nm)	Intensitas	Golongan
1.	2-Metil isoamil sinamat	278,9	0,1188	UV-C
		187,2	0,7076	
2.	3-Metil isoamil sinamat	294,4	0,0016	UV-B
		268,8	0,8190	
3.	4-Metil isoamil sinamat	293,1	0,0020	UV-B
		278,0	0,7200	UV-C
		184,7	0,7355	
4.	2,4-Dimetil isoamil sinamat	285,8	0,1236	UV-C
		272,5	0,6617	UV-C
		190,1	0,6552	
5.	2,4,6 Trimetil isoamil sinamat	291,2	0,0018	UV-B
		276,9	0,7026	UV-C
		191,0	0,6262	
6.	2-Metoksi isoamil sinamat	292,0	0,0123	UV-B
		291,0	0,3806	UV-B
		269,3	0,5643	UV-C
7.	3-Metoksi isoamil sinamat	294,3	0,0046	UV-B
		267,6	0,6977	UV-C
		190,6	0,5531	
8.	4-Metoksi isoamil sinamat	293,1	0,0010	UV-B
		284,4	0,6892	UV-C
		184,7	0,7470	
9.	2,3-Dimetoksi isoamil sinamat	293,4	0,0503	UV-B
		266,7	0,8141	UV-C
		197,8	0,5430	
10.	2,4-Dimetoksi isoamil sinamat	299,1	0,4232	UV-B
		194,1	0,6689	

11.	2,5-Dimetoksi isoamil sinamat	303,0	0,2873	UV-B
		291,4	0,0009	UV-B
		268,1	0,6314	UV-C
12.	3,4-Dimetoksi isoamil sinamat	295,6	0,2890	UV-B
		283,0	0,5645	UV-C
13.	2,3,4-Trimetoksi isoamil sinamat	301,2	0,0007	UV-B
		285,6	0,8746	UV-C
14.	3,4,5-Trimetoksi isoamil sinamat	304,1	0,0045	UV-B
		283,2	0,8746	UV-C
15.	3,4-Dioksimetilen isoamil sinamat	295,5	0,3247	UV-B
		278,6	0,6019	UV-C
16.	4-Etoksi isoamil sinamat	293,2	0,0009	UV-B
		284,8	0,7416	UV-C
17.	Isoamil sinamat	294,3	0,0017	UV-B
		269,3	0,9741	UV-C
18.	4-Dimetilamin isoamil sinamat	292,4	0,0011	UV-B
		276,0	0,9553	UV-C
19.	3,4-Dimetil isoamil sinamat	293,0	0,0011	UV-B
		277,0	0,7646	UV-C

Jika dilihat dari intensitas serapan yang dimiliki senyawa-senyawa tersebut maka dari 19 senyawa yang dianalisis, senyawa 2,4-dimetoksi isoamil sinamat adalah senyawa dengan tipe aktivitas UV-B yang lebih unggul dibanding 18 senyawa lainnya. Senyawa ini memiliki serapan pada $\bar{\epsilon} = 299,1$ dengan intensitas 0,4232 unit. Dengan demikian jenis tipe aktivitas senyawa tabir surya ini adalah dalam golongan UV-B.

Kesimpulan

1. Aktivitas penyerapan UV dari senyawa alkil sinamat dapat dilakukan dengan menggunakan metode kimia komputasi melalui pendekatan optimasi geometri dengan metoda AM1 dan dilanjutkan dengan perhitungan transisi energi elektronik menggunakan metode ZINDO/s.
2. Substitusi alkil pada senyawa alkil sinamat relatif tidak memberikan perubahan pergeseran panjang gelombang serapan dari senyawa, sedangkan substitusi gugus kimia pada daerah fenil akan mengakibatkan perubahan panjang gelombang serapan yang dimiliki oleh senyawa tersebut.

Pustaka

- Davis, M.R. dan Quigley, M.N., 1995, *J. Chem. Educ.*, 72, 279-281.
- Finnen, M.J., 1987, *J. Pharmacol. Skin*, 72, 4, 69-88
- Groves, G.A. dan Forber, P.D., 1982, *J. Intern. Cosmet. Sci.*, 20, 415-32.
- Kimbrough, D.R., 1997, *J. Chem. Ed.*, 74, 1, 5-53
- Leach, A.R., 1996, *Molecular Modelling : Principles and Application*, Addison Wesley Longman, Southampton University, London.
- Mudhab, S., 2002, *Thesis: Studi Terhadap Kompleks Kobalt-Fenantrolin dan Kobalt-Bipiridin Suatu Pendekatan Eksperimen dan Kimia Komputasi*, Tesis Program Pascasarjana UGM, Yogyakarta
- Tahir, I., Noegrohati, S., Raharjo, T.J., Wahyuningsih, T.D., 2000, *Sintesis Turunan Alkil Sinamat Tersubstitusi : Senyawa Penyerap Sinar UV dari Bahan Dasar Minyak Fusel dan Beberapa Macam Minyak Atsiri*, Laporan Penelitian Hibah Bersaing VII/2 Perguruan Tinggi Tahun anggaran 2000, Jakarta
- Tahir, I., Siswandari, A., Setiaji, B., Raharjo, T.J. Wahyuningsih, T.D., dan Noegrohati, S., 2001, *Jurnal Nasional Kimia Fisik*, III, 2, 33-37.
- Tahir, I., Setiaji, B., Wahyuningsih, T.D., Raharjo, T.J. dan Noegrohati, S., 2002*, *Majalah Gama Sains*, IV, 2, 135-141
- Tahir, I., Wijaya, K. dan Subarni, T., 2002*, *Indonesian Journal of Chemistry*, 2, 1, 53-59.
- Walters, C., Keeney, A., Wigal, C.T., Johnston, C.R., Cornelius, R.D., 1997, *J. Chem. Ed.*, 74, 1, 99-102.