

**PEMODELAN MOLEKUL SENYAWA BERPOTENSI SUNSCREEN BERBASIS
STRUKTUR MOLEKUL MYCOSPORINE-LIKE AMINO ACIDS-GLYCINE**

Iqmal Tahir*, Karna Wijaya dan Rahma Damayanti
*Austrian Indonesian Centre for Computational Chemistry (AIC),
Jurusan Kimia, Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada,
Sekip Utara, Yogyakarta 55281
Tel/Fax : 0274-545188; Email : iqmal@ugm.ac.id

ABSTRAK

Desain molekul berpotensi sunscreen atau penyerap sinar UV telah dilakukan melalui pemodelan molekul dengan berdasarkan senyawa mycosporine-like amino acids (MAAs) -*glycine* dengan tujuan untuk mendapatkan informasi tipe aktivitas dan sifat hidrofobisitas senyawa MAAs. Struktur geometri senyawa teroptimasi diperoleh dengan metoda AM1, informasi tipe aktivitas senyawa penyerap sinar UV diperoleh berdasarkan spektra transisi elektronik dengan perhitungan metoda ZINDO/s, dan informasi sifat hidrofobisitas diperoleh dengan perhitungan log P teoritik koefisien partisi senyawa dalam pelarut *n*-oktanol/air. Strategi untuk mendapatkan sifat aktivitas senyawa penyerap sinar UV yang mendekati data eksperimen dilakukan dengan pemodelan dalam bentuk dimer dan untuk mendapatkan sifat hidrofobisitas yang mendekati senyawa standar (4-metoksi oktil sinamat) dilakukan dengan memvariasikan panjang gugus alkil pada senyawa turunannya.

Hasil perhitungan spektra transisi elektronik metoda ZINDO/s menunjukkan bahwa secara umum senyawa MAAs memiliki aktivitas tabir surya pada daerah UV-C dan khusus untuk senyawa MAAs-*glycine* memiliki aktivitas tabir surya dengan spektra luas mencakup daerah UV-A, UV-B dan UV-C. Pemodelan molekul senyawa MAAs-*glycine* dalam bentuk dimer relatif dapat menunjukkan kesesuaian panjang gelombang serapan maksimum teoritik dengan data eksperimen. Penambahan panjang gugus alkil pada turunan MAAs-*glycine* menambah sifat hidrofobisitas yang mendekati senyawa standar sebagai senyawa tabir surya.

Kata kunci : sunscreen, mycosporyne, transisi elektronik

PENDAHULUAN

Kebutuhan produk konsumsi termasuk kosmetik untuk pemakaian sehari-hari dewasa ini semakin besar dan memerlukan bahan aktif yang relatif tidak sedikit, termasuk dalam hal ini adalah kebutuhan untuk perlindungan kulit dari radiasi sinar UV menggunakan bahan *sunscreen* atau *sunblock*. Beberapa bahan dengan khasiat sunscreen dapat diperoleh di alam baik yang melalui hasil budidaya pertanian ataupun eksploitasi di alam. Salah satu bahan yang diteliti memiliki khasiat perlindungan sinar UV adalah *mycosporine-like amino acids* (MAAs) yang merupakan senyawa organik dari organisma laut. Bahan ini mempunyai sifat seperti senyawa tabir surya untuk melindungi organisma laut tersebut dari paparan sinar UV. Eksploitasi MAAs di alam untuk kepentingan industri sebaiknya dihindari dan hal ini dapat diatasi apabila dilakukan upaya sintesis laboratorium untuk bahan tersebut atau bahan turunannya. Sintesis MAAs telah berhasil dilakukan oleh Dunlap dkk (2000) dan MAAs dapat menjadi salah satu alternatif senyawa penyerap sinar UV yang telah beredar saat ini dengan sifat yang relatif baik untuk memenuhi kebutuhan senyawa tabir surya.

Senyawa *mycosporine amino acid's like* (senyawa mirip asam amino mycosporina, MAAs like) secara alami berfungsi melindungi efek radiasi sinar UV dari matahari terhadap kerusakan terumbu karang. *Mycosporine-like Amino Acids (MAAs-like)* merupakan senyawa yang banyak terdapat pada organisme yang hidup di perairan dangkal maupun daerah pasang (Dunlap, 1986). *Mycosporine* pertama kali ditemukan pada jamur perairan dan metabolit ini dipercaya memberikan perlindungan UV pada spora jamur selama terkena radiasi matahari sepanjang penyebarannya di atmosfer (Dunlap, 2002). Fungsi perlindungan dari senyawa MAAs ini berdasarkan sifat efektivitas gugus-gugus kimia tersebut dalam mengabsorpsi pada daerah radiasi UV-A dan UV-B sehingga senyawa tersebut dapat berfungsi sebagai tabir surya yang stabil untuk melindungi paparan radiasi sinar UV dalam jangka waktu yang lama (Dunlap and Shick, 1998) Struktur MAAs terlihat sederhana dengan kromofor non-aromatis dengan efisiensi yang tinggi dalam menyerap radiasi sinar UV (Dunlap, 2002). Secara kimiawi, aktivitas senyawa tersebut dapat terjadi karena karakteristik gugus-gugus khromofor pada senyawa tersebut berupa ketersediaan cincin sikloheksena, gugus amino, karboksilat, serta hidroksi pada senyawa (Pathak *et al*, 1985). Dari keenam senyawa MAAs yang ditemukan pada organisme laut, yaitu MAAs-*glycine*, MAAs-*shinorine*, MAAs-*palythine*, MAAs-*porphira*, MAAs-*palythinol* dan MAAs-*asterine*, MAAs-*glycine* merupakan komponen utama MAA dalam simbiosis batu karang (koral), seperti fungsinya sebagai sunscreen alami ($\lambda_{maks} = 310 \text{ nm}$).

Desain molekul baru dewasa ini tidak harus selalu langsung menggunakan metoda eksperimen di laboratorium. Hal ini ternyata dapat dibantu dengan menggunakan bantuan kemajuan teknologi komputasi berupa aplikasi kimia komputasi. Metoda kimia komputasi (*in silico*) merupakan salah satu metoda riset alternatif yang dapat membantu memprediksi terlebih dahulu potensi dan aktivitas senyawa sebelum dilakukan langkah sintesis di laboratorium. Pada eksperimen di laboratorium akan diperlukan langkah-langkah sintesis senyawa, pemurnian, karakterisasi dan pengujian, dimana prosedur tersebut memerlukan biaya yang tidak murah dan waktu yang lama, sedangkan hasil yang diperoleh belum tentu menghasilkan

senyawa tabir surya yang memuaskan. Menurut Tahir dkk (2000) penggunaan metoda kimia komputasi untuk riset senyawa tabir surya dapat dilakukan dengan pendekatan secara kualitatif dan kuantitatif.

Pengujian aktivitas senyawa tabir surya secara kualitatif dilakukan dengan melihat transisi elektronik untuk mengetahui panjang gelombang maksimum senyawa tersebut (Walters, 1997). Berdasarkan panjang gelombangnya, klasifikasi sinar UV, golongan senyawa tabir surya dan pengaruh terhadap kulit dapat dibedakan menjadi tiga golongan (Saliba, 1981) yakni UV-A (320-400 nm), UV-B (290-320 nm) dan UV-C (200-290 nm). Metoda kimia komputasi merupakan salah satu metoda riset alternatif yang dapat membantu memprediksi terlebih dahulu potensi dan aktivitas senyawa sebelum dilakukan langkah sintesis di laboratorium. Pada eksperimen di laboratorium akan memerlukan langkah-langkah sintesis senyawa dan pengujian, dimana prosedur tersebut akan memerlukan biaya yang tidak murah dan waktu yang lama, sedangkan hasil yang diperoleh belum tentu menghasilkan senyawa tabir surya yang memuaskan.

Riset secara kualitatif digunakan dengan mengkaji model-model struktur senyawa kimia pada aspek perhitungan spektra transisi energi elektronik. Kajian dilakukan dengan mempelajari daerah transisi yang mungkin terjadi khususnya pada daerah UV-B dan UV-A. Hasil yang diperoleh berupa desain senyawa-senyawa yang diprediksikan memiliki aktivitas sebagai senyawa tabir surya dengan tipe tertentu tergantung pada daerah panjang gelombang serapannya. Untuk riset dengan pendekatan secara kuantitatif dilakukan dengan menggunakan analisis *Quantitative Structure Activity Relationship* (QSAR). Pengembangan desain senyawa tabir surya turunan baru dapat dilakukan dengan modifikasi rantai alkil yang lain seperti homolog alkil atau dengan penggunaan gugus benzil tersubstitusi lainnya (Tahir *et al*, 2000). Beberapa penelitian dengan menggunakan metoda kimia komputasi untuk mengembangkan desain senyawa tabir surya telah dilakukan, antara lain Tahir *et al* (2001), Yuliasuti *et al* (2002), Susanti *et al* (2002), dan Dwiono *et al* (2003).

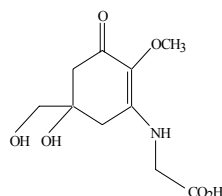
Berdasarkan teknik pendekatan kimia komputasi tersebut, peneliti telah berhasil mengembangkan berbagai senyawa tabir surya dari berbagai bahan alam. Peneliti dengan kemampuan pemodelan merumuskan berbagai senyawa teoritik yang diduga berkhasiat tabir surya, selanjutnya dengan kolaborasi bersama peneliti dalam bidang kimia sintesis dan farmakologi dilakukan tahapan sintesis senyawa dan pengujian secara *in vitro* dan *in vivo*. Senyawa-senyawa tersebut meliputi beberapa senyawa turunan isoamil sinamat yang diperoleh dari bahan berbagai minyak atsiri dan minyak fusel (Tahir *et al*, 2000), berbagai turunan senyawa alkil salisilat (Tahir *et al*, 2002), dan beberapa senyawa lainnya.

Terkait dengan pengembangan senyawa turunan MAAs ini maka pada artikel ini disajikan analisis *in silico* model senyawa MAAs khususnya dari turunan glisin yang diduga memiliki aktivitas perlindungan sinar UV yang cukup baik berdasarkan analisis spektra teoritik, serta dan memiliki kemampuan untuk digunakan sebagai suncreen dengan analisis lipofilitas senyawa.

METODE PENELITIAN

a. Bahan dan peralatan

Pada penelitian ini digunakan model senyawa turunan MAA (Gambar 1) yakni *Mycosporine-like Amino Acids-glycine* (MAAs-gly) dan model senyawa standar 4-metoksi oktil sinamat. Perangkat lunak kimia komputasi yang digunakan adalah Hyperchem for Window versi 6.0 (Hypercube).



Gambar 1 Struktur tipe MAAs-*glycine*

b. Prosedur Penelitian

Optimasi geometri dengan metoda AM1

Untuk setiap senyawa yang digunakan sebagai bahan penelitian, dibuat struktur 2D dengan paket program *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 molekul terstabil dengan menggunakan metode semiempirik AM1. Batas konvergensi ditentukan berdasarkan pengamatan orientasi, yaitu setelah mencapai batas gradien perubahan energi sebesar 0,001 kkal/(Å.mol) mencapai batas gradien sekawan. Metoda optimasi berdasarkan metoda Polak-Ribiere. Setelah diperoleh struktur terstabilkan perhitungan *single point* energi untuk pencatatan dan perhitungan. Data perhitungan meliputi energi dan struktur elektronik senyawa bisa dilihat pada *file* rekaman (*file log*).

Penentuan spektra dengan ZINDO/s

Pemodelan terhadap struktur hasil optimasi geometri dengan AM1 menghasilkan struktur terstabilkan, selanjutnya dilakukan perhitungan satu langkah atau perhitungan *single point* menggunakan metode semiempirik ZINDO/s. Perhitungan dilakukan dengan batasan *configuration interaction* (CI) dan dengan eksitasi tunggal (*singly excited-CI*), kemudian diaktifkan perintah perhitungan orbital dan dihasilkan spektra transisi elektronik berupa daerah panjang gelombang (λ) dan intensitas serapannya. Pada saat perhitungan data disimpan dalam *file log* rekaman sehingga *output* perhitungan dapat ditunjukkan secara rinci dan spektra yang dihasilkan disajikan sebagai diagram spektra diskontinyu.

Penentuan spektra ini dilakukan pada struktur senyawa MAAs dalam fasa gas bentuk tunggal dan bentuk dimernya. Untuk bentuk tunggal dalam fasa gas, dilakukan perhitungan spektra terhadap keenam struktur senyawa MAAs dan turunan MAAs-*gly* seperti yang disajikan pada gambar 4.1 dan gambar 4.2. Hasil Analisis dilakukan dengan tinjauan nilai transisi-transisi elektronik yang berada pada daerah senyawa tabir surya UV-A (320-400 nm), UV-B (290-320 nm) dan UV-C (200-290 nm). Data ini selanjutnya

digunakan untuk memprediksikan tipe aktivitas senyawa MAAs secara teoritik. Pemilihan serapan sinar UV maksimum ditentukan berdasarkan transisi elektron dengan intensitas serapan paling tinggi dan dibandingkan dengan serapan sinar UV maksimum senyawa tabir surya standar 4-metoksi oktil sinamat dan data serapan panjang gelombang maksimum sinar UV eksperimen.

Analisis sifat lipofilitas senyawa MAAs

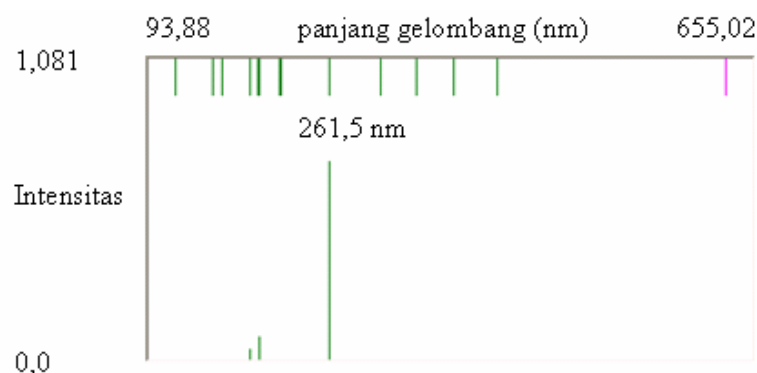
Sifat hidrofobisitas senyawa tabir surya dapat diketahui dari nilai yang dihasilkan dari perhitungan log P koefisien partisi *n*-oktanol dan air. Perhitungan log P dilakukan dengan menggunakan fasilitas perhitungan log P pada website <http://esc.syrres.com/interkow/kowdemo.htm> yang dapat diakses secara *online*. Hasil perhitungan log P senyawa MAAs dibandingkan dengan nilai log P senyawa standar 4-metoksi oktil sinamat dan diharapkan harganya mendekati harga log P senyawa standar agar dapat memiliki sifat hidrofobisitas yang baik terhadap reseptor sebagai senyawa tabir surya. Strategi untuk mendapatkan harga log P senyawa MAAs yang mendekati harga log P senyawa standar tabir surya dilakukan dengan memodifikasi rantai alkil pada struktur senyawa MAAs yang berperan dalam interaksi dengan reseptor.

Pada analisis ini dilakukan terhadap keenam senyawa MAAs dan dilakukan modifikasi rantai alkil pada ketiga turunan senyawa MAAs-*gly*. Senyawa MAAs-*gly* memiliki serapan daerah sinar UV yang luas, namun memiliki harga log P yang jauh dari harga log P standar. Oleh karena itu dilakukan modifikasi terhadap senyawa turunan MAAs-*gly* agar memiliki harga log P mendekati harga log P senyawa standar.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kajian Optimasi Geometri dengan Metode AM1

Pada analisis ini dilakukan optimasi geometri dengan metode AM1 untuk senyawa-senyawa utama MAAs. Hal ini dikarenakan peneliti sebelumnya Subarni (2002) telah menggunakan metode ini untuk senyawa tabir surya alkil sinamat dan alkil salisilat dan menghasilkan nilai yang mendekati data eksperimen. Data spektra elektronik senyawa MAAs utama tersaji pada Tabel 1 dan gambar 1.



Gambar 1 Spektra elektronik UV geometri teroptimasi MAAs-*gly*.

Tabel 1. Analisis spektra MAAs-*glycine* dengan optimasi geometri semiempirik AM1

λ_{maks} (nm)	Intensitas
376,8	0,0003
309,3	0,0023
261,5	0,7204
216,5	0,0023

Dari data Tabel 1, terlihat bahwa senyawa penyerap sinar UV MAAs-*gly* mempunyai spektra luas yang meliputi semua daerah UV, dengan λ_{maks} dan intensitas yang cukup signifikan, yaitu 376,8 nm (UV-A), 309,3 nm (UV-B), 261,5 nm (UV-C) dan intensitas masing-masing 0,0003, 0,0023 dan 0,7204. Penggolongan jenis UV dari suatu senyawa berdasarkan panjang gelombang serapan maksimum (λ_{maks}) senyawa tersebut pada daerah UV. Menurut Larsen (2001) UV-A dengan kisaran panjang gelombang 320–400 nm, UV-B dengan kisaran panjang gelombang 290–320 nm dan UV-C dengan kisaran panjang gelombang 200–290 nm.

Selain itu, dari data perhitungan spektra elektronik dan λ_{maks} untuk senyawa MAAs-*gly* yaitu 309,03 nm (UV-B) dengan intensitas 0,0023 dan 261,5 nm (UV-C) dengan intensitas 0,7204, nilainya mendekati data eksperimen yang telah dilakukan Dunlap dan Yamamoto (1995) sebesar 312 nm dan 264 nm dengan mengekstrak *Palythoa tuberculosa*, sebuah zooantida. Komparasi λ_{maks} MAAs-*gly* hasil perhitungan *in silico* metode AM1 dengan hasil eksperimen disajikan dalam Tabel 2

Tabel 2. Komparasi λ_{maks} spektra elektronik dengan eksperimen MAAs-*glycine*

AM1-ZINDO/s	λ_{maks} (nm) eksperimen (Dunlap dan Yamamoto, 1995)
309,3	312
261,5	264

Data pada Tabel 2 memperlihatkan adanya penyimpangan λ_{maks} senyawa MAAs-*gly* hasil perhitungan *in silico* dengan data eksperimen. Hal ini karena pada analisis eksperimen, MAAs-*gly* diperoleh dengan mengekstrak *Palythoa tuberculosa* dengan menggunakan pelarut metanol 80 % dan hasil ekstraksi dilarutkan dengan *aquadest* dalam perbandingan 1 : 4 kemudian diukur absorbansi maksimumnya dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis (Dunlap dan Yamamoto, 1995). Pada perlakuan analisis eksperimen ini terdapat pengaruh pelarut metanol pada proses ekstraksi, zat-zat terlarut organik, zat warna dan lemak tersuspensi pada ekstrak senyawa MAAs-*gly* yang sedikit banyak mempengaruhi hasil pengukuran absorbansi maksimum dengan spektrofotometer UV-Vis. Untuk perhitungan serapan λ_{maks} *in silico*, dilakukan dalam keadaan molekul tunggal dan dalam fasa gasnya, tanpa ada pengaruh pelarut dan lainnya. Dengan demikian terdapat perbedaan hasil perhitungan *in silico* dengan data eksperimen. Alternatif

perhitungan *in silico* untuk mendapatkan hasil perhitungan yang mendekati data eksperimen diduga dapat dilakukan dengan perhitungan serapan λ_{maks} untuk senyawa dalam bentuk dimernya.

Kajian Perhitungan log P Koefisien Partisi *n*-Oktanol/Air

Untuk senyawa MAAs dan senyawa standar 4-metoksi oktil sinamat pada analisis ini, setelah diperoleh kode SMILE dilakukan perhitungan nilai koefisien partisi *n*-oktanol/air dengan menggunakan fasilitas program perhitungan log P pada *website* <http://esc.syrres.com/interkow/kowdemo.htm> untuk membandingkan nilai yang diperoleh. Data hasil perhitungan harga log P koefisien partisi *n*-oktanol/air untuk senyawa standar 4-metoksi oktil sinamat dan senyawa MAAs-gly disajikan pada Tabel 3.

Dari Tabel 3, terlihat bahwa senyawa 4-metoksi oktil sinamat sebagai senyawa standar mempunyai spektra UV pada daerah UV-B dan UV-C dengan λ_{maks} 294,1 nm dan 285,0 nm dan intensitasnya sebesar 0,0007 dan 0,9503 dengan harga log P sebesar 5,88. MAAs-gly mempunyai sifat sebagai senyawa penyerap sinar UV dengan spektra luas yang memiliki λ_{maks} dan intensitas yang cukup signifikan, yaitu 376,8 nm (UV-A), 309,3 nm (UV-B), 261,5 nm (UV-C) dan intensitas masing-masing 0,0003, 0,0023 dan 0,7204 serta harga log P sebesar -3,87.

Tabel 3 Hasil perhitungan harga log P koefisien partisi *n*-oktanol/air, spektra elektronik senyawa MAAs utama dan 4-metoksi oktil sinamat.

Nama senyawa	Spektra elektronik			Log P
	λ (nm)	Intensitas	Golongan UV	
4-metoksi oktil sinamat	294,1	0,0007	UV-B	5,88
	285,0	0,9503	UV-C	
MAAs-glycine	376,8	0,0003	UV-A	-3,87
	309,3	0,0023	UV-B	
	261,5	0,7204	UV-C	

Semakin kecil atau semakin negatif harga log P koefisien partisi *n*-oktanol/air suatu senyawa menunjukkan semakin bersifat polar atau hidrofil cenderung larut pada fasa polar dan bila log P bernilai positif atau lebih besar dari 1 berarti lebih berinteraksi dengan reseptor (*fase non polar*) secara relatif dibandingkan interaksi terhadap fase polar. Nilai log P negatif diperoleh karena rasio $C_{n\text{-oktanol}}/C_{\text{air}}$ kurang dari 1 sehingga harga logaritmik dari angka tersebut menjadi negatif. MAAs-gly memiliki λ_{maks} pada daerah UV yang mendekati data eksperimen. Namun, memiliki harga log P yang jauh berbeda dari harga log P senyawa standar. Oleh karena itu, dilakukan variasi panjang gugus alkil pada senyawa-senyawa turunan MAAs-gly agar memiliki harga log P yang positif dan mendekati harga log P senyawa standar sehingga dapat bereaksi dengan reseptor kulit yang bersifat non polar dalam fungsinya sebagai senyawa tabir surya dengan optimal dan aman bagi kesehatan.

Harga log P koefisien partisi senyawa-senyawa turunan MAAs-gly dengan variasi panjang rantai alkil menunjukkan bahwa semakin panjang rantai alkil yang terikat pada gugus amina akan memberikan harga log P yang semakin positif atau semakin besar. Hal ini berarti semakin panjang rantai alkil yang

tersubsitusi akan memberikan sifat non polar pada senyawa dan sangat cocok untuk bereaksi dengan reseptor kulit sebagai senyawa tabir surya yang baik. Harga log P senyawa-senyawa turunan MAAs-*gly* yang mendekati harga log P senyawa standar, yaitu sebesar 5,88 diperlihatkan bahwa untuk senyawa turunan-1 memberikan harga log P sebesar 5,93 dengan variasi gugus alkil $R = C_{13}H_{27}$. Untuk senyawa turunan-2 memberikan harga log P sebesar 5,65 dengan variasi gugus alkil $R = C_{12}H_{25}$ dan untuk senyawa turunan-3 memberikan harga log P sebesar 5,71 dengan variasi gugus alkil $R = C_{11}H_{23}$.

Dari ketiga harga log P senyawa turunan MAAs-*gly* tersebut, jelaslah bahwa penambahan variasi panjang gugus alkil akan memperbesar harga log P dan juga terlihat bahwa λ_{maks} pada daerah UV dari ketiga senyawa turunan MAAs-*gly* tetap pada daerah UV-A dan UV-C dengan intensitas terbesar pada daerah UV-C.

Desain Senyawa MAAs-*glycine* Baru

MAAs-*gly* mempunyai spektra UV yang luas, sehingga dilakukan analisis terhadap senyawa-senyawa turunannya, yaitu turunan-1 dengan kerangka dasar sikloheksenon, gugus metoksi dan amina, turunan-2 dengan kerangka dasar sikloheksenon dan gugus amina serta turunan-3 dengan kerangka dasar sikloheksenon, gugus metil dan amina. Ketiga turunan tersebut dilakukan variasi panjang gugus alkil yang terikat pada gugus amina kemudian dihitung energi optimasi, spektra elektronik dan harga log P koefisien partisi *n*-oktanol/air. Besarnya harga energi geometri teroptimasi senyawa-senyawa turunan MAAs-*gly* tersaji dalam Tabel 4. Dari Tabel 4, terlihat bahwa semakin panjang rantai alkil yang terikat pada gugus amina senyawa-senyawa turunan MAAs-*gly*, semakin kecil harga energi total senyawa tersebut. Ini menunjukkan bahwa dengan memberikan rantai alkil yang semakin panjang pada gugus amina akan semakin menstabilkan kemungkinan keberadaan konfigurasi struktur senyawa tersebut di alam dan memberikan petunjuk untuk dapat disintesis atau stabil dengan panjang rantai alkil tertentu.

Data spektra elektronik senyawa-senyawa turunan MAAs-*gly* menunjukkan bahwa keseluruhan senyawa-senyawa turunan MAAs-*gly* mempunyai aktivitas senyawa tabir surya pada daerah UV-A dan UV-C. Semakin panjang rantai alkil yang terikat pada gugus amina dalam senyawa-senyawa analog MAAs-*gly* menunjukkan aktivitas tabir surya hanya pada daerah UV-C. Struktur senyawa-senyawa turunan MAAs-*gly* memiliki gugus metoksi (OCH₃), metil (CH₃) dan gugus amina (NH₂) yang mengikat variasi panjang rantai alkil sebagai auksokrom yang terikat pada struktur kerangka dasar sikloheksenon, dimana terdapat gugus karbonil (C=O) yang memiliki elektron pasangan bebas dan ikatan tak jenuh (C=C) yang memiliki elektron terikat- π , yang semuanya bersifat sebagai kromofor tak terkonjugasi sederhana.

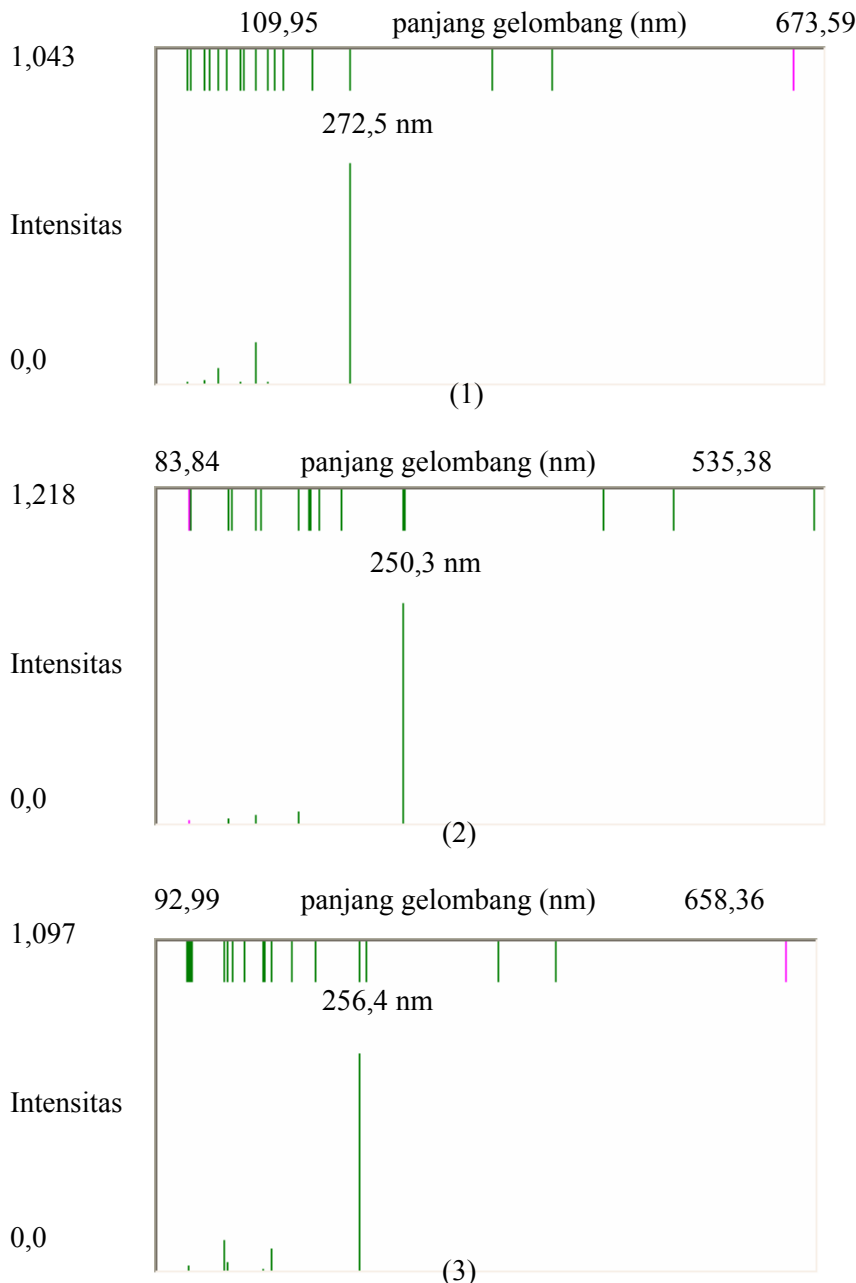
Tabel 4. Energi total senyawa-senyawa turunan MAAs-*glycine*

No	Variasi Gugus Alkil	Energi Total ($\times 10^4$ kkal/mol)		
		Turunan-1	Turunan-2	Turunan-3
1.	C ₅ H ₁₁	-6,167	-5,070	-5,429
2.	C ₆ H ₁₃	-6,527	-5,429	-5,789
3.	C ₇ H ₁₅	-6,886	-5,789	-6,148
4.	C ₈ H ₁₇	-7,245	-6,148	-6,508
5.	C ₉ H ₁₉	-7,605	-6,508	-6,867
6.	C ₁₀ H ₂₁	-7,964	-6,867	-7,226
7.	C ₁₁ H ₂₃	-8,324	-7,226	-7,582
8.	C ₁₂ H ₂₅	-8,683	-7,586	-7,945
9.	C ₁₃ H ₂₇	-9,042	-7,945	-8,304
10.	C ₁₄ H ₂₉	-9,402	-8,305	-8,664
11.	C ₁₅ H ₃₁	-9,761	-8,664	-9,023
12.	C ₁₆ H ₃₃	-1,012	-9,023	-9,383
13.	C ₁₇ H ₃₅	-1,048	-9,383	-9,742
14.	C ₁₈ H ₃₇	-10,839	-9,742	-10,101
15.	C ₁₉ H ₃₉	-11,199	-10,101	-10,461
16.	C ₂₀ H ₄₁	-11,558	-10,461	-10,820
17.	C ₂₁ H ₄₃	-11,917	-10,820	-11,179
18.	C ₂₂ H ₄₅	-12,277	-11,179	-11,539
19.	C ₂₃ H ₄₇	-12,636	-11,539	-11,898
20.	C ₂₄ H ₄₉	-12,995	-11,898	-12,258
21.	C ₂₅ H ₅₁	-13,355	-12,258	-12,617
22.	C ₂₆ H ₅₃	-13,714	-12,617	-12,976
23.	C ₂₇ H ₅₄	-14,074	-12,976	-13,336

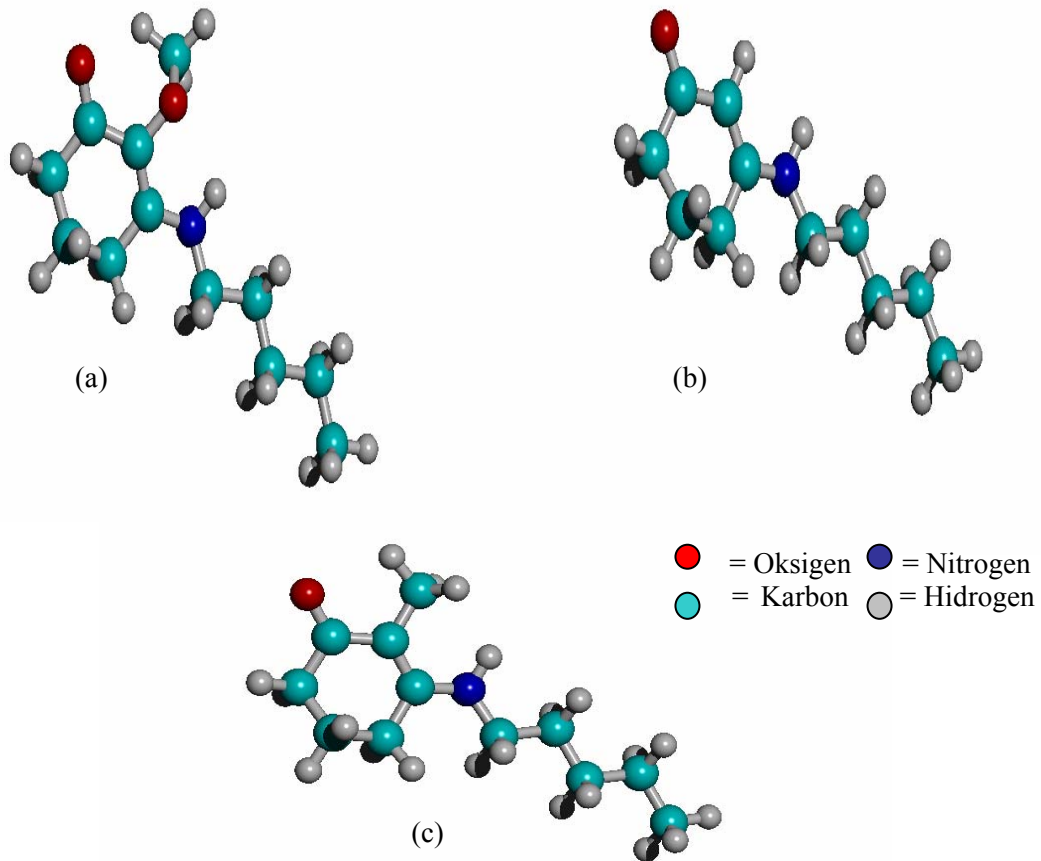
Adanya substitusi rantai alkil akan menyebabkan pergeseran hipsokromik (pergeseran biru) yaitu pergeseran menuju ke panjang gelombang yang lebih pendek dan perubahan intensitas yang terjadi rendah. Transisi yang mungkin terjadi adalah transisi $n \rightarrow \pi^*$. Transisi jenis ini juga meliputi transisi elektron-elektron heteroatom tak berikatan ke orbital anti ikatan π^* . Pada alkana yang divariasikan terjadi promosi satu elektron pada orbital σ yang terendah ke tingkat tenaga tinggi orbital anti ikatan σ^* . Proses ini membutuhkan tenaga yang lebih besar dan sinar UV dengan panjang gelombang yang pendek (sekitar 150 nm) dan diklasifikasikan sebagai transisi $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

Gugus karbonil (C=O) yang terdapat pada struktur MAAs-*gly* mempunyai peran yang sangat berarti bagi sifat senyawa MAAs-*gly* sebagai senyawa tabir surya. Gugus karbonil mengandung sepasang elektron- σ , sepasang elektron- π dan dua pasang elektron tidak berikatan (n atau p). Struktur kerangka dasar MAAs-*gly* dan senyawa turunannya ini berupa sikloheksenon yang merupakan senyawa yang mengandung gugus karbonil yang terkonjugasi dengan gugus etilen. Spektra ini memiliki jalur serapan yang kuat (jalur serapan-K) dimana terjadi pemisahan energi antara tingkat dasar ke tingkat tereksitasi berkurang dan sistem menyerap pada panjang gelombang yang lebih panjang dengan kenaikan intensitas yang besar dalam daerah 215-250 nm dengan ϵ maksimum 10.000-30.000 dan MAAs-*gly* ini memiliki $\epsilon = 28.100$ (Ito dan Hiranata, 1977).

Pada senyawa dengan kerangka dasar sikloheksenon ini juga dapat terjadi serapan lemah $n \rightarrow \pi^*$ (jalur serapan-R) sebagai akibat transisi n yang disebabkan adanya heteroatom juga mengalami pergeseran merah dengan sedikit perubahan dalam intensitas dalam daerah 310-330 nm. Transisi $n \rightarrow \pi^*$ atau transisi “forbidden” dari elektron- n ke orbital- π^* ini juga dipengaruhi dengan adanya pengikatan gugus-gugus yang mengandung pasangan elektron bebas pada gugus karbonil dan jalur serapan-R akan bergeser ke arah panjang gelombang yang lebih pendek dengan sedikit perubahan pada intensitas akibat pengaruh gabungan induksi dan resonansi. Kedudukan kedua jalur ini tergantung pada pelarut. Jalur serapan-K senyawa enon ini mengalami pergeseran batokromik dengan kenaikan polaritas pelarut dan jalur serapan-R pada daerah 310-330 nm akan menunjukkan struktur murni bila spektra ditentukan dalam pelarut non polar.



Gambar 2 Spektra elektronik senyawa-senyawa turunan MAAs-*glycine*. (1) Turunan-1 dengan $R = C_{13}H_{27}$, (2) Turunan-2 dengan $R = C_{12}H_{25}$ dan (3) Turunan-3 dengan $R = C_{11}H_{23}$.



Gambar 3 Struktur geometri teroptimasi hasil *Hyperchem* senyawa turunan MAAs-*glycine* pada variasi panjang R = C₅H₁₂. (a) senyawa turunan-1; (b) turunan-2 dan (c) turunan-3.

Data spektra elektronik yang dihasilkan berupa panjang gelombang dengan intensitas pada daerah UV dan dari hasil perhitungan *in silico* program *Hyperchem* spektra elektronik ini merupakan spektra diskontinyu, yaitu spektra yang berupa pita-pita diskret yang menunjukkan intensitas serapan sinar akibat adanya eksitasi elektron dari struktur senyawa dan senyawa diasumsikan dalam keadaan gas murni, tidak ada pengaruh dari senyawa lain. Transisi elektronik berlaku terkuantumkan yaitu dari suatu lintasan tertentu ke lintasan yang lain. Spektra ini menggambarkan hubungan intensitas dengan panjang gelombang pada daerah UV, pada bagian atas menunjukkan jumlah panjang gelombang yang telah *discanning* dengan panjang gelombang berkisar antara 100–500 nm. Spektra bagian bawah merupakan spektra utama dengan intensitas yang tinggi dari beberapa panjang gelombang senyawa tersebut.

Struktur geometri teroptimasi senyawa-senyawa turunan MAAs-*gly* pada variasi panjang rantai alkil R = C₅H₁₂ disajikan pada Gambar 3.

Dari hasil perhitungan, terlihat jelas bahwa senyawa-senyawa MAAs memiliki λ_{maks} pada daerah UV yang luas meliputi UV-A, UV-B dan UV-C dengan intensitas yang sangat berarti. Senyawa-senyawa turunan MAAs-*gly* juga memiliki spektra pada daerah UV, yaitu UV-A dan UV-C dengan intensitas yang berarti pula dengan Harga log P yang mendekati harga log P senyawa standar, yaitu sebesar 5,88. Untuk senyawa turunan-1 memberikan harga log P sebesar 5,93 dengan variasi gugus alkil R = C₁₃H₂₇ memiliki λ_{maks} pada daerah UV-A sebesar 393,4 nm dengan intensitas 0,0005 dan pada daerah UV-C dengan λ_{maks}

sebesar 272,5 nm dengan intensitas 0,6952 dan spektra elektroniknya tersaji pada Gambar 3(a). Untuk senyawa turunan-2 memberikan harga log P sebesar 5,65 dengan variasi gugus alkil $R = C_{12}H_{25}$ memiliki λ_{maks} pada daerah UV-C dengan λ_{maks} sebesar 250,3 nm dengan intensitas 0,8134. dan spektra elektroniknya tersaji pada Gambar 3(b). Untuk senyawa turunan-3 memberikan harga log P sebesar 5,71 dengan variasi gugus alkil $R = C_{11}H_{23}$ memiliki λ_{maks} pada daerah UV-A sebesar 325,2 dengan intensitas 0,0139 dan pada daerah UV-C dengan λ_{maks} sebesar 256,4 nm dengan intensitas sebesar 0,0382. dan spektra elektroniknya tersaji pada Gambar 3(c).

Desain senyawa MAAs-*gly* baru dengan melakukan pemodelan molekul *in silico* dapat diperoleh dengan memvariasikan panjang gugus alkil pada senyawa-senyawa turunannya untuk mendapatkan sifat hidrofobisitas yang baik sebagai senyawa tabir surya, yang ditunjukkan dengan besarnya nilai log P yang mendekati nilai log P senyawa standar. Dari ketiga senyawa turunan MAAs-*gly*, terlihat bahwa senyawa turunan-1 dengan variasi gugus alkil $R = C_{13}H_{27}$ merupakan senyawa yang paling dimungkinkan sebagai senyawa tabir surya dalam aplikasinya dengan tipe aktivitas golongan UV-A dan UV-C dan sifat hidrofobisitas yang baik untuk berinteraksi dengan resptor kulit yang bersifat non polar.

KESIMPULAN

Perbandingan senyawa MAAs sebagai tabir surya dengan senyawa standar tabir surya 4-metoksi oktil sinamat menunjukkan kesamaan daerah panjang gelombang serapan maksimum pada daerah UV sebagai tabir surya dan secara umum model senyawa MAAs memiliki aktivitas tabir surya pada daerah UV-C dan khusus untuk senyawa MAAs-*glycine* memiliki aktivitas tabir surya dengan spektra luas mencakup daerah UV-A, UV-B dan UV-C.

Nilai λ_{maks} senyawa MAAs-*glycine* hasil perhitungan mendekati data eksperimen dan bersifat lebih polar daripada senyawa standar. Untuk memiliki sifat kepolaran yang mendekati senyawa standar dapat dilakukan dengan penambahan panjang gugus alkil pada senyawa turunannya dan tidak mempengaruhi besarnya serapan λ_{maks} senyawa tersebut.

DAFTAR PUSTAKA

- Dunlap, W.C., Chalker B.E., and Oliver J.K., 1986, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 104, 239-248.
 Dunlap, W.C., and Yamamoto Y., 1995, *Comp. Biochem. Physiol.*, 112, 105-114.
 Dunlap, W.C., and Shick J.M., 1998, *J. Phyco.*, 34, 418-430.
 Dunlap, W.C., 2002, *J. Limnol. Ocean.*, 47(3), 101
 Dwiono, A., Jumina, dan Tahir, I., 2003, *Jurnal Pendidikan Matematika dan Sains*, VIII (1), 33-39
 Ito, S. and Hiranata, Y., 1977, *Tetrahedron Lett*, 28, 2429-2430
 Pathak, M.A., Fitzpatrick, T.B., Greiter, F.J., and Kraus, E.W., 1985, *J Dermatol Surg Oncol*, 11, 575-579.
 Subarni, T., 2002, *Desain Senyawa Tabir Surya Alkil Sinamat dan Salisilat Dengan Menggunakan Pendekatan Perhitungan Orbital Molekul Semiempirik ZINDO/s*, Skripsi, FMIPA UGM, Yogyakarta.

- Susanti, D., Tahir, I. dan Jumina, 2002, *Pemodelan Molekul dan Sintesis Senyawa Penyerap Sinar UV 2,4-Dimetoksi Amil Sinamat*, Prosiding Seminar Nasional Pendidikan MIPA, FMIPA UNY, Yogyakarta, 26 Oktober 2002
- Tahir, I., Noegrohati, S., Raharjo, T.J., dan Wahyuningsih, T.D., 2000, *Sintesis Turunan Alkil Sinamat Tersubstitusi : Senyawa Penyerap Sinar UV dari Bahan Dasar Minyak Fusel dan Beberapa Macam Minyak Atsiri*, Penelitian Hibah Bersaing VII/2 Perguruan Tinggi, Yogyakarta.
- 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., Wijaya, K. dan Subarni, T., 2002, *Indonesian Journal of Chemistry*, 2, 1, 53-59.
- Walters, C., Keeney, A., Wigal, C.T., Johnston, C.R. and Cornelius, R.D., 1997, *J. Chem. Educ.*, 74, 1, 99-102.
- Website : <http://esc.syrres.com/interkow/kowdemo.htm>
- Yuliasuti, I., Tahir, I. dan Jumina, 2002, *Pemodelan Molekul dan Sintesis Senyawa Penyerap Sinar UV 2,4-Dimetoksi Heksil Sinamat*, Prosiding Seminar Nasional Pendidikan MIPA, FMIPA UNY, Yogyakarta, 26 Oktober 2002