

STUDI KOMPUTASI SIFAT SENYAWA FLAVONOID Naringenin 7-o- β -glucopyranoside DAN Luteolin 8-c- β -glucopyranoside DARI TANAMAN *CRATAEGI FOLIUM CUM FLORE* DENGAN METODE DENSITY FUNCTIONAL THEORY (DFT)

Dwi Putri Rahayu^{1*}, Malfa Salsabilla Syailatussuraya², Mutiara Amelia Sabrina³, Refika Safitri Rizkia Taufik⁴, Robiah Nurlatifah⁵, Adisti Eka Putri⁶, Meiliany Nur Chairunisa⁷, Melinda Nurpratiwi⁸, Mutiara Erdiana⁹, Putri Amalia¹⁰

Program Studi Kimia, Fakultas Pendidikan Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Pendidikan Indonesia^{1,2,3,4,5,6,7,8,9,10}

*E-mail: dwiputri.rhy@upi.edu

Riwayat Article

Received: 11 Januari 2023; Received in Revision: 13 Februari 2023; Accepted: 20 Februari 2023

Abstract

The naringenin compound 7-O- β -D-glucopyranoside and luteolin 8-C- β -glucopyranoside belong to the flavonoid compound isolated from the herbal plant *Crataegi folium cum flore*. The structure of the naringenin 7-O- β -D-glucopyranoside and luteolin 8-C- β -glucopyranoside compound will be analyzed including analyzing the stability of the two compounds, dipole moment analysis of the compounds, hydrogen bond analysis, HOMO-LUMO energy analysis, and UV-Vis analysis for obtain the properties of the two flavonoid compounds. The research was conducted using a processing study using the Density Functional Theory (DFT) method. The software needed in this research is Avogadro and Orca. The final result of the calculation of the completion of the large thermodynamic gain is the indigo enthalpy of the two flavonoid compounds which shows that the luteolin 8-C- β -glucopyranoside compound is more stable than the naringenin 7-O- β -D-glucopyranoside compound. In addition, the dipole moment value obtain showed that the naringenin 7-O- β -D-glucopyranoside compound was more polar than the luteolin 8-C- β -glucopyranoside compound. Hydrogen bond analysis showed that the boiling point of naringenin 7-O- β -D-glucopyranoside was lower than that of the luteolin compound 8-C- β -glucopyranoside. In the HOMO-LUMO analysis, it was found that Naringenin 7-o- β -glucopyranoside had electrons easily excited and tended to be stronger than the luteolin 8-C- β -glucopyranoside. Finally, UV-Vis analysis showed differences in the spectral wave values of the two compounds in band I and band II which are related to the conjugation length of the two flavonoid compounds.

Keywords : *Flavonoid, Computation, DFT, HOMO-LUMO, UV-Vis*

Abstrak

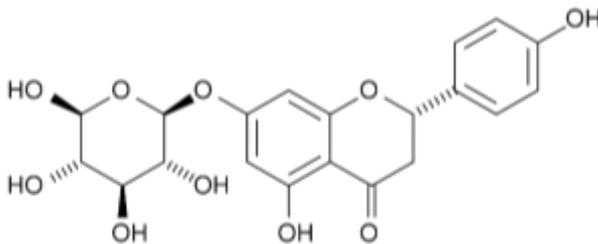
Senyawa naringenin 7-O- β -D-glucopyranoside dan luteolin 8-C- β -glucopyranoside termasuk ke dalam senyawa flavonoid yang diisolasi dari tanaman herbal *Crataegi folium cum flore*. Struktur senyawa naringenin 7-O- β -D-glucopyranoside dan luteolin 8-C- β -glucopyranoside akan dianalisis diantaranya menganalisis kestabilan kedua senyawa, analisis momen dipol senyawa, analisis ikatan hidrogen, analisis energi HOMO-LUMO, dan analisis UV-Vis untuk mendapatkan sifat dari kedua senyawa flavonoid. Penelitian dilakukan menggunakan studi komputasi dengan metode *Density Functional Theory* (DFT). Perangkat lunak yang dibutuhkan dalam penelitian ini adalah avogadro dan orca. Hasil akhir perhitungan komputasi didapatkan besaran termodinamika berupa nilai enthalpi kedua senyawa flavonoid yang menunjukkan bahwa senyawa luteolin 8-C- β -glucopyranoside lebih stabil dibanding senyawa naringenin 7-O- β -D-glucopyranoside. Selain itu, didapatkan nilai momen dipol yang menunjukkan senyawa naringenin 7-O- β -D-glucopyranoside lebih polar dibanding senyawa luteolin 8-C- β -glucopyranoside. Analisis ikatan hidrogen menunjukkan bahwa titik didih naringenin 7-O- β -D-glucopyranoside lebih rendah dibandingkan senyawa luteolin 8-C- β -glucopyranoside. Pada analisis HOMO-LUMO, didapatkan senyawa Naringenin 7-o- β -glucopyranoside elektronnya mudah tereksitasi dan cenderung lebih kuat daripada senyawa luteolin 8-C- β -glucopyranoside. Terakhir, analisis UV-Vis menunjukkan perbedaan nilai gelombang spektrum kedua senyawa pada pita I dan pita II yang berkaitan dengan panjang konjugasi dari kedua senyawa flavonoid tersebut.

Keywords: *Flavonoid, Komputasi, DFT, HOMO-LUMO, UV-Vis*

1. Introduction

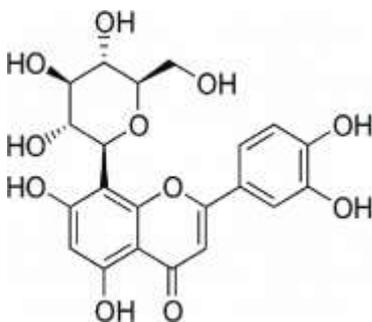
Genus Crataegus L berasal dari Yunani yaitu *Kratios* yang memiliki arti yaitu padatan. Spesies dari genus ini berasal dari Mediterania Timur. *Genus Crataegus L* berasal dari keluarga *Rosaceae* yang merupakan subfamili *Maloideae* dengan 3300 spesies yang tersebar lebih luas di belahan bumi utara (Jancic dan Lakušić., 2017). Dari 3300 spesies yang salah satunya termasuk ke dalam *Genus Crataegus L.* yaitu *Crataegus folium*. *Crataegus Folium* ini merupakan tanaman yang mengandung flavonoid dengan komposisinya yaitu 1,5% flavonoid Naringenin 7-O-β-D-glucopyranoside dan 8-C-β-glucopyranoside dihitung dari hyperoside (Ph, Eur., 2014).

Senyawa Naringenin 7-O-β-D-glucopyranoside atau yang biasa disebut dengan Prunin memiliki rumus molekul $C_{21}H_{22}O_{10}$ dan berat molekul 434,4 g/mol. Ia merupakan senyawa turunan flavonoid yaitu flavanone. Senyawa Naringenin yang terbentuk akan disubstitusi oleh gugus β-D-glucopyranoside pada posisi 7 melalui ikatan glikosidik. Prunin sendiri memiliki peran sebagai metabolit, agen hipoglikemik, obat antilipemik, dan agen antibakteri (National Center for Biotechnology Information, 2022). Senyawa Naringenin 7-O-β-D-glucopyranoside ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur Senyawa Naringenin 7-O-β-D-glucopyranoside

Senyawa Luteolin 8-C-β-glucopyranoside atau yang biasa disebut dengan orientin memiliki rumus molekul $C_{21}H_{20}O_{11}$ dan berat molekul 448,4 g/mol. Tergolong senyawa flavon C-glikosida. Dalam Traditional Chinese Medicine, senyawa ini sebagai inhibitor kuat untuk Dengue Virus (DENV) NS2B/NS3pro untuk pengembangan obat anti demam berdarah, dengan energi ikat - 7.000 dilihat dari analisis interaksi molekul menggunakan MTiOpenScreen. Struktur senyawa Orientin ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Struktur Senyawa Luteolin 8-C-β-glucopyranoside

Kedua senyawa di atas memiliki kesulitan untuk diidentifikasi karena memiliki sensitivitas yang rendah. Rendahnya sensitivitas tersebut disebabkan oleh gugus hidroksil dan bentuk molekul yang kompleks karena memiliki lebih dari satu gugus. Oleh sebab itu, akan sulit apabila senyawa diidentifikasi menggunakan alat kromatografi atau spektroskopi agar selanjutnya dapat dianalisis sifat kimia dan sifat fisiknya (Chagas, 2020). Analisis secara komputasi memberikan kemudahan untuk menganalisis sifat kedua senyawa tanpa perlu mengisolasi dan mengidentifikasi terlebih dahulu. Penulis berharap bahwa penelitian ini dapat membantu dalam meningkatkan pemahaman mengenai sifat senyawa flavonoid melalui simulasi data teoritis secara akurat, efisien dan fleksibel sehingga dapat membantu dalam identifikasi dan karakterisasi senyawa dalam situasi yang ideal secara lebih detail dan dengan kinerja tinggi.

Spektrofotometri UV-Vis adalah metode untuk menganalisis senyawa berdasarkan interaksi cahaya pada panjang gelombang tertentu dengan materi berupa molekul atau elektron valensi pada atom. Cahaya yang digunakan berupa cahaya tampak (visible), dan cahaya tidak tampak (ultraviolet). Sumber cahaya tersebut akan memancarkan radiasi elektromagnetik. Alat spektrofotometer UV-Vis memberikan data dalam bentuk interaksi serapan (transmitansi). Interaksi antara cahaya dengan materi dapat berupa emisi, absorpsi, dan hamburan. (Koesmawati, 2017). Umumnya satu set alat spektrofotometer UV-Vis terdiri dari sumber cahaya polikromatis seperti lampu deuterium untuk deteksi cahaya Ultraviolet (0-400 nm) dan lampu tungsten/ wolfram untuk deteksi cahaya Visible (400-800 nm), monokromator sebagai selektor panjang gelombang, kuvet sebagai wadah sampel, detektor untuk menangkap gelombang cahaya yang melewati sampel, serta read out yaitu suatu sistem untuk membaca gelombang cahaya dengan menangkap isyarat listrik yang ditampilkan pada display alat berupa angka transmittan atau absorbansi (Suhartati, 2017).

Celah energi atau biasa disingkat dengan E_g dapat menjelaskan stabilitas suatu molekul. E_g adalah hasil selisih dari energi LUMO (E_{LUMO}) dengan energi HOMO (E_{HOMO}). HOMO merupakan tingkat orbital tertinggi yang ditempati elektron pada pita valensi. Sedangkan LUMO merupakan tingkat orbital terendah yang ditempati elektron pada pita konduksi. Semakin besar celah energi maka semakin susah elektron untuk tereksitasi, sehingga molekul tersebut memiliki stabilitas yang tinggi dan reaktivitasnya rendah (Nindita, 2014; Ye, et al., 2021; Shafieyoon, 2019). Molekul dengan celah energi yang kecil biasa dikenal dengan molekul lunak dimana molekul lunak lebih mudah terpolarisasi daripada molekul keras. (Gandhimathi Rajendran, et al., 2015).

Teori fungsional kerapatan atau *Density Functional Theory* (DFT) merupakan salah satu metode yang banyak digunakan untuk perhitungan secara komputasi. Dengan digunakannya metode ini, energi molekul dapat ditentukan berdasarkan kerapatan elektron. Secara prinsip, kerapatan elektron dapat digunakan untuk menghitung fungsi gelombang dari banyak partikel. Jika dibandingkan dengan *Restricted Hartree-Fock* (RHF), metode DFT akan memberikan informasi mengenai struktur dan vibrasi molekul yang lebih akurat. Terdapat beberapa keuntungan lain dari metode DFT, antara lain memprediksi geometri dan energi molekul, mengetahui reaksi termokimia, dapat digunakan untuk perhitungan sistem molekul yang kompleks, tidak terpengaruh ukuran sistem, dan hasil perhitungan mendekati hasil eksperimen (Marni et al., 2019). Keuntungan dari DFT adalah tidak terpengaruh oleh ukuran sistem, di mana pada metode *ab initio* Hartree-Fock kompleksitas fungsi gelombang akan semakin meningkat dengan bertambahnya jumlah elektron, namun dalam DFT variabel kerapatan elektron dijaga tetap dan tidak terpengaruh oleh ukuran sistem (Sousa, et al., 2007).

Perhitungan dengan DFT dilakukan terlebih dahulu serangkaian aplikasi pendukung dalam perhitungan tersebut yaitu avogadro dan orca. Avogadro adalah aplikasi visualisasi komputer dan editor molekul (perangkat lunak) yang dikembangkan oleh sekelompok peneliti di University of Pittsburgh. Aplikasi ini memiliki kemampuan visualisasi molekuler yang sangat baik untuk membantu mahasiswa mempelajari teori VSEPR dan kimia organik. Aplikasi Avogadro juga digunakan saat menyusun *file* input di bidang komputasi (Taylor Cornell, 2015). Orca merupakan salah satu perangkat lunak yang dikembangkan oleh kelompok penelitian Frank Neese dan didukung oleh Max Planck Institute untuk kimia dan konversi energi. Orca ini hanya dapat digunakan untuk perhitungan suatu struktur molekul, salah satunya mampu melakukan optimasi geometri dan memprediksi sejumlah besar parameter spektroskopi pada berbagai level teori. Metode perhitungan secara umum ditandai dengan tanda seru dan berada sebelum struktur molekul. Kelebihan Orca dibandingkan perangkat lunak lainnya adalah penulisan input filenya yang «user friendly», mirip seperti penulisan input file pada perangkat lunak berbayar Gaussian. Hal ini dikarenakan komputer dan laptop generasi sekarang setidaknya sudah menggunakan 2 atau lebih processor. Software ini mempunyai lisensi yang gratis untuk penggunaan pendidikan dan riset.

Modul Kimia Komputasi, 2019). Software Orca ditunjukkan pada Gambar 3 di bawah ini.



Gambar 3. Software Orca

Kedua senyawa yang dibahas dalam penelitian ini, yaitu Naringenin 7-O- β -glucopyranoside sebagai senyawa flavonid A dan Luteolin 8-C- β -glucopyranoside sebagai senyawa flavonid B merupakan senyawa dari tanaman herbal. Untuk menganalisis sifat – sifat tersebut saat ini lebih banyak menggunakan cara konvensional seperti bekerja langsung di lab. Hal tersebut dapat berdampak pada banyaknya alat yang digunakan sehingga meningkatkan kemungkinan resiko kecelakaan ketika praktek dan cara yang tidak praktis. Selain itu, cara konvensional membutuhkan bahan yang banyak sehingga menghasilkan banyak limbah. Maka dari itu dilakukan perhitungan dengan cara komputasi. Keunggulan dari penelitian ini yaitu caranya yang praktis dan efisien juga menghasilkan hasil penelitian mengenai sifat kedua senyawa flavonoid tersebut dengan akurat karena cara komputasi bisa melakukan perhitungan yang kompleks. Keunggulan lainnya yaitu dapat mengurangi limbah hasil pekerjaan secara konvensional dan juga mengurangi resiko kecelakaan di laboratorium. Komputasi membutuhkan waktu lebih singkat untuk mengolah data, berbeda dengan cara konvensional yang bisa membutuhkan waktu beberapa hari karena harus mengecek perhitungan berkali-kali. Komputasi tidak membutuhkan banyak alat dan bahan, cukup menggunakan komputer sudah bisa dijalankan sehingga dapat mengurangi kecelakaan saat berada di laboratorium yang disebabkan oleh *human error*.

2. Methodology

2.1. Metode Komputasi

Metode komputasi ini menggunakan metode mekanika kuantum berupa Teori Struktur Elektron alternatif *ab initio* yaitu Teori Fungsional Kerapatan atau *Density Functional Theory* (DFT) dengan gabungan tiga parameter Becke dan Lee-part (B3LYP) dan menggunakan Basis set 3-21G.

2.2. Perangkat Penelitian

2.2.1 Perangkat Keras (*Hardware*)

Perangkat keras yang digunakan dalam penelitian ini berupa satu buah laptop dengan spesifikasi: Prosesor AMD Ryzen 5 5500U dengan Grafik Radeon 2.10 GHz, *Solid State Drive* (SSD) 512 GB, *Random Access Memory* (RAM) 8 GB, dan *Double Data Random* (DDR) 4.

2.2.2 Perangkat Lunak (*Software*)

Sistem operasi yang digunakan yaitu Windows 10 Home versi 64 bit sehingga semua perangkat lunak yang digunakan berbasis pada sistem operasi tersebut. Struktur dua dimensi dari molekul yang dianalisis digambar dengan menggunakan aplikasi ChemDraw Professional versi 15.0, sementara struktur tiga dimensinya digambar dengan menggunakan aplikasi Avogadro versi 1.2.0. Selain itu, Avogadro juga digunakan untuk melihat spektrum IR dan UV-Vis serta melihat data hasil perhitungan. Ekstensi ORCA versi 4.2.1 ditambahkan pada aplikasi Avogadro

untuk melakukan perhitungan yang menjadi sumber data penelitian ini. Aplikasi Notepad digunakan untuk menyunting data basis set pada *file input* yang akan digunakan untuk menjalankan perhitungan.

2.3. Prosedur Penelitian

2.3.1. Optimasi Geometri

Sebelum melakukan perhitungan dengan DFT, perlu dilakukan optimasi geometri terlebih dahulu pada semua struktur senyawa yang akan dihitung agar didapatkan struktur molekul yang paling stabil. Dalam proses ini, konformasi senyawa didapatkan dengan melakukan proses iterasi yaitu sifat tertentu dari suatu program komputer dimana langkah algoritmiknya dalam suatu urutan atau lebih dilakukan di loop program. (Yasin, 2020). Optimasi geometri dilakukan hingga diperoleh struktur dengan energi paling rendah. Kondisi ini ditandai dengan tidak ditemukannya frekuensi bernilai imajiner pada hasil perhitungan.

2.3.2. Perhitungan

Setelah berhasil melakukan optimasi geometri pada struktur senyawa terkait, *file* di *generate* dengan menggunakan ekstensi Orca yang telah dipasang pada aplikasi Avogadro. Kemudian *file input* disimpan pada folder yang disediakan. Disarankan untuk menempatkan *file* pada sistem berkas partisi seperti *Local Disk (D:)*. Hal tersebut bertujuan untuk memisahkan kerja memori agar tidak memberatkan sistem berkas utama *Local Disk (C:)* yang menjadi lokasi *file operating system* dan program lainnya. *File input* dibuka dengan aplikasi Notepad untuk mengubah basis set yang digunakan sesuai dengan data yang dibutuhkan dan jenis perhitungan yang akan dilakukan.

Pada penelitian ini, basis set yang digunakan yaitu “! RKS B3LYP 3-21G Sp Grid5 FinalGrid6 TightSCF” dengan Sp yang merupakan kode dari *Single-point energy calculation* yaitu perhitungan energi satu titik, tidak dilakukan perhitungan secara berulang dengan menggunakan Opt atau *Geometry Optimization* dikarenakan prosesnya memakan waktu yang sangat lama. Kemudian ditambahkan “%TDDFT” yang mengkalkulasi keadaan tereksitasi yang diperlukan untuk prediksi spektrum pada ruang ekspansi Davidson maksimum 5 yang dituliskan dengan “maxdim 5”. Setelah itu ditambahkan “nroots 50” yang bermakna bahwa banyaknya elektron dalam keadaan tereksitasi yang disetarakan berjumlah 50 dan ditutup oleh “end” untuk mengakhiri rumus perhitungan.

Selanjutnya Command Prompt dibuka pada folder tempat menyimpan *file input* yang diberi perintah “nama file.inp > nama file.out”. Baris perintah tersebut dieksekusi ke sistem operasi yang disediakan oleh Microsoft dalam hal ini Windows 10 Home. Perhitungan telah selesai ketika sudah terdapat *file output* pada folder terkait. *File* dapat dibuka oleh Notepad dan Avogadro untuk menganalisis data yang sudah didapatkan. Adapun output yang diperoleh berupa geometri dan sifat elektronik yaitu momen dipol, energi HOMO-LUMO, dan spektrum UV Vis.

Selain itu, digunakan pula basis set “! AM1 OPT FREQ” dengan menerapkan metode semiempirik AM1. Opt atau *Geometry Optimization* digunakan untuk melakukan perhitungan secara berulang serta Freq untuk mengkalkulasi frekuensi. *File output* yang dihasilkan berupa nilai entalpi dan ikatan hidrogen.

3. Results and Discussion

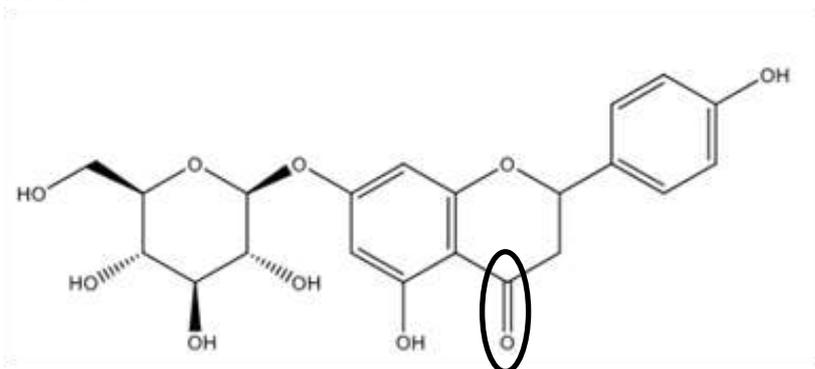
3.1. Kestabilan antara Dua Senyawa

Untuk menentukan parameter kestabilan dari senyawa Naringenin 7- α - β -glucopyranoside dan Luteolin 8- α - β -glucopyranoside maka dapat ditentukan dengan nilai enthalpi (ΔH). Berdasarkan hasil perhitungan DFT dan pengolahan data menggunakan Orca di atas, didapatkan nilai ΔH . Nilai ΔH ini akan menunjukkan kespontanan suatu reaksi dari senyawa Flavonoid A (Naringenin 7- α - β -glucopyranoside) sebesar $-227,25710112 E_h$, apabila dikonversikan menjadi satuan KJ/mol ($1 E_h = 2.625,5 KJ/mol$), maka nilai enthalpi menjadi sebesar $-596.663,519 KJ/mol$. Nilai enthalpi ini berarti reaksi menghasilkan energi dari sistem ke lingkungan atau disebut juga

dengan eksoterm. Reaksi eksoterm adalah reaksi yang menghasilkan energi bebas gibbs, yaitu energi yang digunakan untuk melakukan kerja pada temperatur dan tekanan yang tetap. Apabila dibandingkan dengan senyawa satunya lagi, yaitu senyawa Flavonoid B (Luteolin 8-c- β -glucopyranoside), nilai enthalpi yang diperoleh senyawa tersebut, yaitu sebesar -249,79079878 E_h , jika nilai enthalpi tersebut dikonversikan menjadi satuan KJ/mol didapatkan nilai enthalpi sebesar -655.825,7422 KJ/mol.

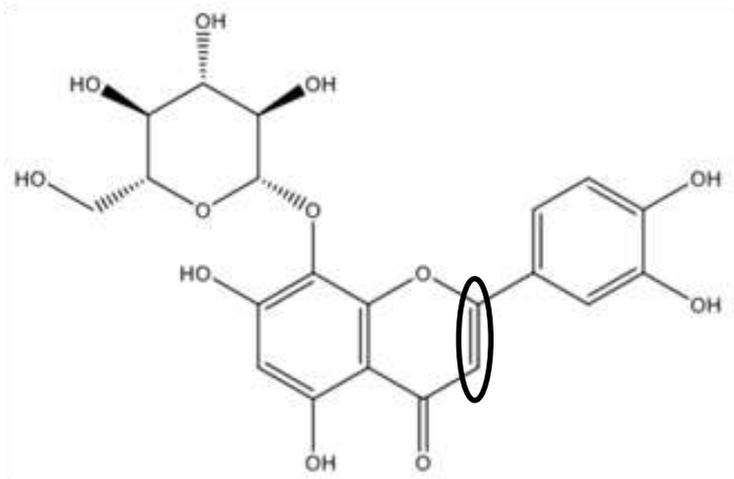
Nilai enthalpi senyawa Luteolin 8-C- β -glucopyranoside lebih kecil dibandingkan dengan senyawa Flavonoid A (Naringenin 7-o- β -glucopyranoside). Hal tersebut berarti pula bahwa tingkat energi senyawa Flavonoid B (Luteolin 8-c- β -glucopyranoside) lebih rendah dibanding dengan senyawa Flavonoid A (Naringenin 7-o- β -glucopyranoside). Oleh sebab itu, senyawa Flavonoid B (Luteolin 8-c- β -glucopyranoside) lebih stabil dibanding dengan senyawa Flavonoid A (Naringenin 7-o- β -glucopyranoside). Kedua senyawa tersebut menghasilkan Energi bebas gibbs bernilai negative yang berarti tahap reaksi tersebut bersifat spontan atau melepaskan energi agar reaksinya dapat berlangsung (Sardjono dan Aisyah, 2020). Hal ini dikarenakan pada tahap pertama maupun tahap kedua masing-masing reaksi pada kedua senyawa tersebut bernilai negative (-) atau dengan kata lain reaksi berlangsung spontan. Hal ini sesuai dengan teorinya bahwa reaksi eksoterm menyebabkan energi bebas molekul peraksi menjadi turun, karena energi bebasnya dibebaskan pada saat bereaksi, oleh karena itu energi bebas produk menjadi lebih rendah dibandingkan energi bebas pereaksi, semakin rendah energi bebas suatu molekul, maka molekul tersebut semakin stabil dan reaksi berjalan secara spontan, hal ini disebut dengan kesetimbangan termodinamika, semakin negatif energi bebas maka reaksi akan semakin spontan atau akan cepat membentuk konformasi yang stabil.

Selain itu, jika dilihat dari tingkat oksidasi kedua senyawa maka dapat ditentukan pula kestabilannya. Senyawa Flavonoid A merupakan senyawa Flavonoid dari turunan Flavanon, sedangkan senyawa Flavonoid B turunan dari senyawa Flavon. Hal tersebut dapat dilihat dari gugus fungsi kedua senyawa. Pada senyawa Flavonoid A di cincin C terdapat gugus fungsi karbonil sehingga diidentifikasi sebagai flavanon, struktur molekul Flavonoid A ditampilkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Gugus fungsi karbonil pada cincin C senyawa flavonoid A

Senyawa Flavonoid B diidentifikasi sebagai flavon karena memiliki tambahan rangkap dua pada cincin c, struktur molekul Flavonoid B ditampilkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Ikatan rangkap pada cincin C senyawa flavonoid B

Senyawa flavon lebih tinggi tingkat oksidasinya dibandingkan dengan senyawa flavanon, semakin tinggi tingkat oksidasi suatu senyawa maka semakin stabil pula senyawa tersebut. Oleh sebab itu, senyawa flavanoid B lebih stabil dari senyawa flavanoid A (Arivin dan Ibrahim, 2018).

3.2 Momen Dipol

Tabel 1. Momen dipol senyawa A dan senyawa B

No	Senyawa	Nilai Momen Dipol (Debye)
1.	A (naringenin 7-O- β -glucopyranoside)	9,23381
2.	B (Luteolin 8-C- β -glucopyranoside)	7,03039

Dapat ditunjukkan dari data yang diperoleh pada tabel 1 bahwa terdapat perbedaan nilai momen dipol yang cukup signifikan di antara senyawa A dengan senyawa B. Adanya variasi nilai momen dipol tersebut dapat disebabkan oleh substituen yang tersubstitusi pada kedua senyawa berbeda. Momen dipol biasanya digunakan sebagai parameter untuk mengukur seberapa polar suatu senyawa. Kepolaran tersebut dapat ditentukan dari elektronegativitas atom-atom penyusunnya. Dengan diperolehnya nilai momen dipol kedua senyawa lebih dari nol ($\mu > 0$) maka kedua senyawa tersebut bersifat polar. Senyawa A bersifat lebih polar dibandingkan senyawa B karena memiliki nilai momen dipol lebih besar dibandingkan senyawa B. Hal ini menunjukkan bahwa nilai momen dipol akan berbanding lurus dengan sifat kepolaran suatu senyawa (Wanita & Sanjaya, 2020).

Polaritas dari sebuah senyawa ditentukan dengan melihat elektronegativitas atom-atom yang terlibat dalam suatu senyawa tersebut. Jika suatu senyawa memiliki atom yang lebih elektronegativitas maka atom tersebut memiliki kemampuan untuk menarik elektron dari atom yang lain (elektronegativitas kecil). Jika dilihat struktur senyawa A dapat terlihat bahwa pada flavonoid cincin C terdapat atom oksigen, dimana atom oksigen tersebut memiliki kemampuan menarik elektron dari atom karbonnya sehingga menyebabkan penyebaran elektron tidak merata dan atom oksigen akan bermuatan lebih negatif. Yang membedakan dengan senyawa B yaitu pada senyawa B, cincin C terdapat ikatan rangkap yang dimana ikatan rangkap pun bersifat negatif sehingga penyebaran elektron akan merata. Dengan adanya atom keelektronegativitan ini akan membentuk ikatan terpolarisasi akibat adanya atom oksigen yang berikatan dengan atom karbon. Keseluruhan dari nilai polaritas dari senyawa tersebut didapat dari polaritas ikatan dan pengaruh pasangan elektron bebas dalam molekul, pasangan elektron bebas tersebut berasal dari atom oksigen (Yusthinus T. Male, dkk, 2015).

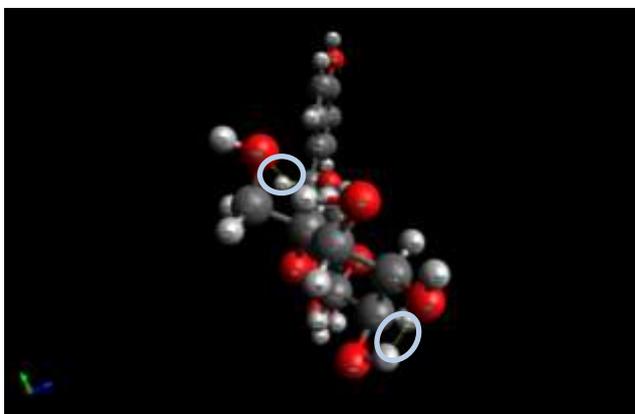
Dari data momen dipol diatas dengan struktur dari senyawa A dan B sehingga dapat dibandingkan dengan diketahui bahwa muatan dari atom karbon akan berubah seiring dengan

adanya substituen/gugus yang tersubstitusi. Baik senyawa A maupun B memiliki gugus hidroksil yang akan menyebabkan muatan atom karbon berharga positif. Pada cincin flavonoid C, karbon akan mengikat atom oksigen akan menyebabkan atom karbon berharga positif pula tetapi yang membedakan hanya pada ikatan rangkap yang membuat penyebaran elektron tersebut merata atau tidak merata. Selain itu, atom karbon yang mengikat atom oksigen dari gugus hidroksil akan cenderung bermuatan lebih positif karena terdapat efek induksi muatan parsial negatif dari oksigen sehingga menyebabkan atom karbon akan mengalami interaksi elektrostatik lebih positif.

3.3 Ikatan Hidrogen

Struktur flavonoid terutama pada senyawa naringenin 7-O- β -glucopyranoside memiliki banyak gugus hidroksil. Pada bagian glukosa yang terikat pada kerangka utama karbon C7 terdapat 4 gugus hidroksil berdekatan. Hal ini dapat berpotensi untuk membentuk ikatan hydrogen intramolekuler jika terdapat paling sedikit 2 gugus hidroksil yang berdekatan. Disebut intramolekuler karena berikatan masih dalam satu molekul yang sama antara atom hidrogen dengan atom yang memiliki keelektronegatifan tinggi seperti (N, O, dan F). Ikatan hydrogen dapat terbentuk ketika hidrogen bergerak secara abstrak. Menurut Lucarini, et al., (2004) dalam Spiegel, et al., (2020), ikatan hydrogen dapat meningkatkan stabilitas molekul dan radikal sehingga mengurangi energi yang dibutuhkan untuk membentuk radikal.

Karakteristik proton penyusun atom pada ikatan hydrogen yaitu proton dapat bergerak secara dinamis (Kurniawan & Nur, 2005 dalam Vinsiah & Fadhillah, 2018). Ikatan hydrogen digambarkan dengan garis putus-putus seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 7.



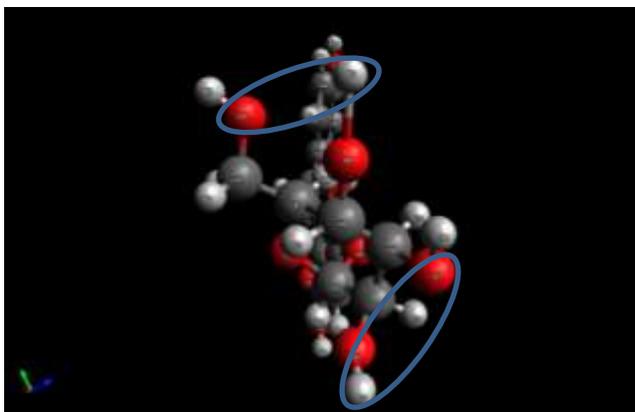
Gambar 6. Garis Putus-putus yang Menunjukkan Ikatan Hidrogen

Tabel 2. Ikatan Hidrogen berdasarkan Bilangan Gelombang yang Dianalisis dengan Bantuan Orca

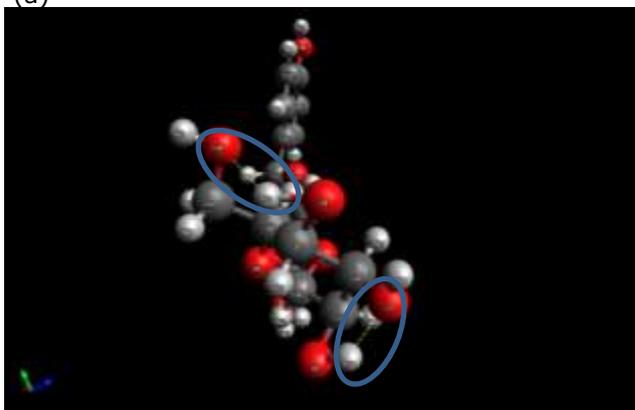
No.	Bilangan Gelombang (cm^{-1})	Ikatan Hidrogen
1.	309,79	O ₁₀ & H ₁₆
2.	327,63	O ₁₀ & H ₁₆
3.	376,90	O ₁₀ & H ₁₆
4.	404,24	O ₁₀ & H ₁₆
5.	529,84	O ₁₀ & H ₁₆
6.	611,55	O ₁₀ & H ₁₆
7.	1082,93	O ₁₀ & H ₁₆
8.	1172,59	O ₁₀ & H ₁₆
9.	1235,75	O ₇ & H ₁₈
10.	1260,36	O ₈ & H ₁₄
11.	1273,75	O ₇ & H ₁₈

12.	1350,24	O ₁₀ & H ₁₆
13.	1399,04	O ₁₀ & H ₁₆ O ₇ & H ₁₈
14.	1548,47	O ₈ & H ₁₄ O ₇ & H ₁₈
15.	1558,63	O ₁₀ & H ₁₆ O ₇ & H ₁₈
16.	1559,69	O ₁₀ & H ₁₆
17.	1570,26	O ₇ & H ₁₈ O ₁₀ & H ₁₆
18.	3436,43	O ₂ & H ₅
19.	3456,55	O ₁₀ & H ₁₆

Senyawa naringenin 7-O- β -glucopyranoside yang memiliki banyak gugus hidroksil terutama pada bagian glukosanya menyebabkan atom O dan atom H yang berdekatan membentuk ikatan hydrogen. Akan tetapi, ikatan hidrogen ini berpindah-pindah karena ketika dilakukan analisis menggunakan FTIR, atom-atom akan bervibrasi secara acak. Maka dari itu, atom H yang terikat pada atom O akan bervibrasi kemudian mendekat ke arah gugus hidroksil lain sehingga akan terjadi ikatan hydrogen atom H dengan atom O dari gugus hidroksil lain. Jika atom H bervibrasi menjauhi atom O, maka ikatan hidrogennya akan terlepas. Gambar 8 menunjukkan perpindahan ikatan hidrogen tersebut.



(a)



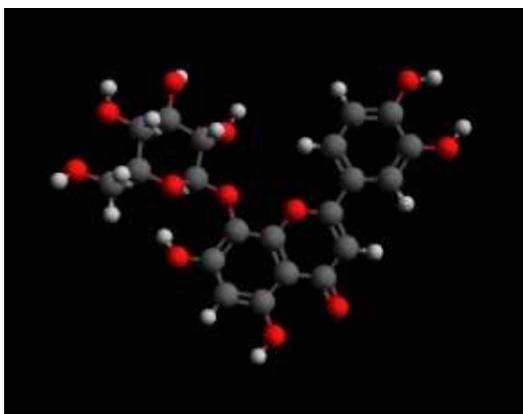
(b)

Gambar 7. (a) Atom Hidrogen Bervibrasi Menjauhi Atom Oksigen, (b) Atom Hidrogen Bervibrasi Mendekati Atom Oksigen

Atom bervibrasi pada bilangan gelombang tertentu. Seperti yang terdapat pada tabel 2 bahwa ikatan hidrogen terjadi pada gugus glukosa (yang paling banyak pada O₁₀ dengan H₁₆) sedangkan pada kerangka utama (benzena) hanya 1 yang berikatan yaitu antara gugus karbonil pada C₉ dengan atom H₅ yang terikat pada O₃. Atom lain tidak berikatan dikarenakan jarak antara gugus hidroksil dengan gugus hidroksil lain atau atom H yang terikat pada atom yang keelektronegatifannya tinggi saling berjauhan.

Adapun sifat fisika yang dipengaruhi oleh ikatan hidrogen yaitu titik didih. Senyawa yang memiliki ikatan hidrogen akan menyebabkan titik didihnya semakin tinggi dibandingkan dengan senyawa berukuran sama yang tidak memiliki gugus -OH. Semakin banyak ikatan hidrogen yang ada dalam molekul tersebut, maka titik didih senyawanya akan semakin tinggi. Hal ini dikarenakan ikatan hidrogen mampu membuat molekul menjadi lebih lekat sehingga membutuhkan energi lebih banyak untuk memisahkannya (Anon, 2022).

Pada senyawa luteolin 8-C- β -glucopyranoside, ikatan hidrogen intramolekul terjadi antara atom O dari gugus hidroksil yang satu dengan H dari gugus hidroksil lain. Disebut intramolekul karena ikatan hidrogen terjadi di dalam satu molekul. Interaksi antara hidrogen dengan atom yang lebih elektronegatif, dalam hal ini yaitu atom oksigen, menyebabkan penggunaan pasangan elektron bersama antara oksigen dan hidrogen tertarik ke arah atom yang memiliki keelektronegatifan tinggi. Hal ini menyebabkan distribusi pasangan elektron tidak merata dan mengarah pada pembentukan dua dipol parsial. Pada ikatan hidrogen terdapat karakteristik dimana proton penyusun atomnya bergerak secara dinamis dan berperan sebagai atom akseptor. Saat dianalisis menggunakan FTIR, atom-atom pada molekul akan bervibrasi secara acak sehingga atom H yang terikat pada O akan mendekat ke arah gugus hidroksil lain. Ikatan hidrogen yang terjadi pada antarmolekul ini berinteraksi dengan gambar putus-putus yang sulit diamati dengan mata sehingga termasuk ke dalam kajian mikroskopik. Dalam hal ini, kajian ikatan hidrogen pada senyawa luteolin 8-C- β -glucopyranoside diamati menggunakan eksperimen komputer (komputasi kimia) avogadro.



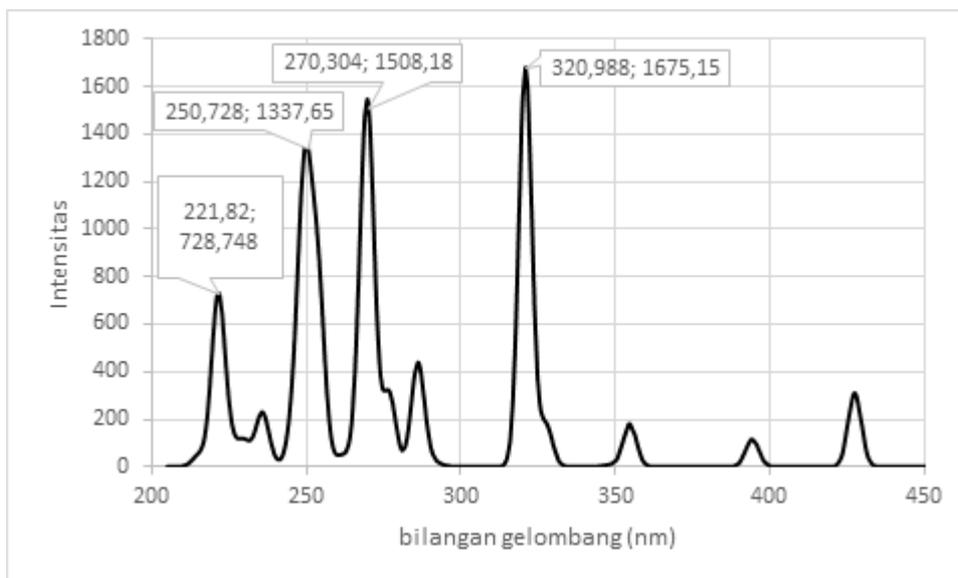
Gambar 8. Bentuk molekul tiga dimensi dari luteolin 8-C- β -glucopyranoside

Senyawa luteolin 8-C- β -glucopyranoside tergolong ke dalam senyawa aglikon yang mengalami metoksilasi sehingga bersifat kurang polar dan cenderung lebih mudah larut dalam pelarut yang bersifat kurang polar, seperti eter dan kloroform. Ikatan hidrogen yang terdapat pada senyawa ini memengaruhi sifat fisika dari luteolin 8-C- β -glucopyranoside, yaitu titik didih. Semakin banyak ikatan hidrogen yang terdapat dalam suatu molekul, maka titik didih molekul tersebut akan semakin tinggi disebabkan besarnya gaya elektrostatis dan energi ikatan yang besar. Bila dibandingkan dengan senyawa naringenin 7-O- β -glucopyranoside, senyawa luteolin 8-C- β -glucopyranoside memiliki titik didih yang lebih tinggi karena ikatan hidrogen dalam senyawa tersebut yang lebih banyak.

3.4 Spektrum UV Vis

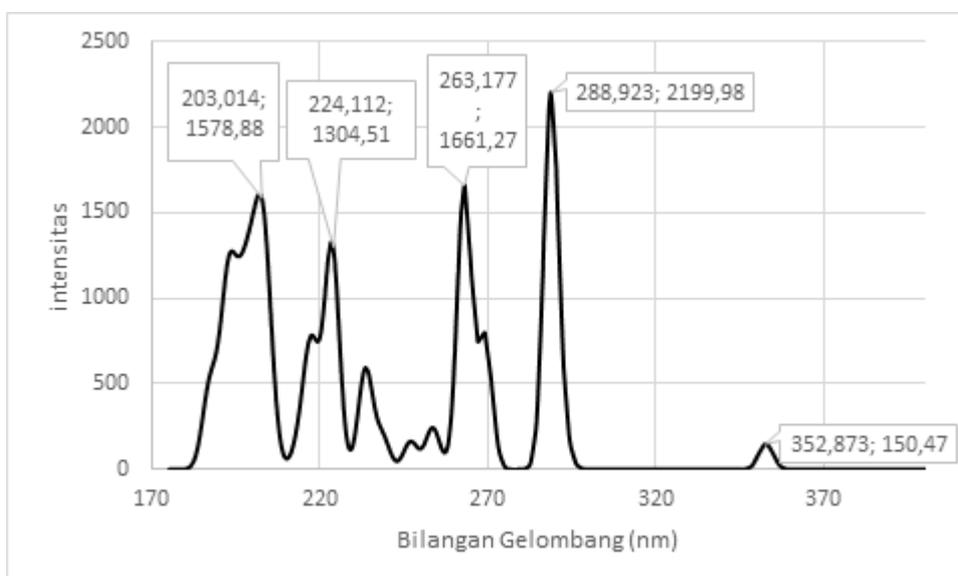
Spektrum UV-Vis senyawa A flavonoid dapat dilihat pada Gambar 9 menunjukkan serapan pada panjang gelombang maksimum 221,82; 250,728; 270,304 dan 320,988 nm, dengan nilai intensitas berturut-turut sebesar 728,748; 1337,65; 1508, 18; dan 1675,15. Berdasarkan literatur, spektrum UV suatu senyawa flavonoid dengan gugus memiliki ciri khas yang ditandai dengan munculnya pita I pada daerah panjang gelombang 320-380nm dan pita II pada daerah panjang gelombang 240-270 nm. Dalam hal ini, pita I senyawa tersebut muncul pada panjang gelombang 321 nm, yang dihasilkan oleh sistem konjugasi sinamoil, sedangkan pita II muncul pada panjang gelombang 250 dan 270 nm, yang dihasilkan oleh sistem konjugasi benzoil. Serapan yang dihasilkan oleh sistem konjugasi sinamoil muncul pada panjang gelombang yang lebih besar dikarenakan sistem konjugasinya lebih panjang dibandingkan dengan sistem konjugasi benzoil. Semakin panjang suatu sistem konjugasi, maka energi yang dibutuhkan

untuk terjadinya transisi elektronik menjadi lebih kecil, sehingga serapannya akan muncul pada panjang gelombang yang lebih besar.



Gambar 9. Spektrum UV-Vis senyawa A flavonoid

Sedangkan, spektrum UV-Vis senyawa B flavonoid dapat dilihat pada Gambar 10 menunjukkan serapan pada panjang gelombang maksimum 203,014; 224,112; 263, 177; 288,923 nm, dengan nilai intensitas berturut-turut sebesar 1578,88; 1304,51; 1661,27; dan 2199,98. Dalam hal ini, pita I senyawa tersebut muncul pada panjang gelombang 352,873 nm, tetapi intensitasnya sangat kecil, yaitu 150,47 sehingga tidak dapat disebut gelombang maksimum. Pita II muncul pada panjang gelombang 263, 177 nm. Apabila kembali memperhatikan struktur senyawa flavonoid B, pada pita I besar nilai gelombang spektrum lebih besar dibandingkan dengan pita I pada senyawa flavonoid A, hal tersebut disebabkan senyawa flavonoid B termasuk jenis flavon yang memiliki ikatan rangkap pada cincin B, sehingga panjang konjugasinya lebih besar, menyebabkan energi yang dibutuhkan untuk terjadinya transisi elektronik menjadi lebih kecil, sehingga serapannya akan muncul pada panjang gelombang yang lebih besar.



Gambar 10. Spektrum UV-Vis senyawa B flavonoid

3.5 HOMO-LUMO

Tabel 3. Energi HOMO-LUMO dari dua senyawa

	Energi Senyawa A	Senyawa B
<i>E</i> HOMO (eV)	-2,4095	-5,0067
<i>E</i> LUMO (eV)	-0,9414	-1,0143
(eV)	1,4681	3,9924

Nilai selisih energi untuk setiap senyawa berbeda sesuai dengan informasi pada tabel. Bintarti (2008) mengatakan bahwa perbedaan HOMO-LUMO didasarkan pada selisih energi. Energi yang lebih rendah mencerminkan kemudahan proses eksitasi elektron, sehingga (fotosensitivitas) cenderung lebih kuat. Dari tabel terlihat bahwa senyawa A memiliki celah energi paling rendah sebesar 1,4681 eV. Hal ini disebabkan karena adanya substituen. Pergantian yang cenderung menarik atau menolak elektron menyebabkan perubahan energi HOMO-LUMO. Oleh karena itu, senyawa A atau Naringenin 7- α - β -glucopyranoside elektronnya akan mudah tereksitasi dan cenderung lebih kuat daripada senyawa B atau Luteolin 8- α - β -glucopyranoside

4. Conclusion

Perbandingan sifat-sifat dari senyawa Naringenin 7- α - β -glucopyranoside dan Luteolin 8- α - β -glucopyranoside dapat ditinjau dari nilai energi bebas gibbs, momen dipol, ikatan hidrogen, HOMO-LUMO, dan UV-Vis. Dari hasil perhitungan didapatkan bahwa sifat pada senyawa Naringenin 7- α - β -glucopyranoside terhadap Luteolin 8- α - β -glucopyranoside yaitu lebih polar, lebih tidak stabil, memiliki titik didih lebih rendah, elektronnya lebih mudah tereksitasi, dan pada pita I memiliki nilai gelombang spektrum yang lebih kecil sehingga serapannya akan muncul pada panjang gelombang yang lebih besar. Sifat yang sebaliknya berlaku untuk senyawa Luteolin 8- α - β -glucopyranoside.

References

- Arifin, B., & Ibrahim, S. (2018). Struktur, bioaktivitas dan antioksidan flavonoid. *Jurnal Zarah*, 6(1), 21-29.
- Anon. (2022) *Hydrogen Bonding*, <https://chem.libretexts.org/@go/page/1660>. (Diakses Tanggal 27 Januari 2023).
- Chagas, M. B., Pontes, D. O., Albino, A. V., Ferreira, E. J., Alves, J. S., Paiva, A. S., ... & Ferreira, L. S. (2020) Bioinspired oxidation in cytochrome P450 of isomers orientin and isoorientin using Salen complexes. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 34, e8757.
- Gandhimathi, R., Dheivamalar, S., & Dhanasekaran, R. (2015) Geometry optimization, HOMO and LUMO energy, molecular electrostatic potential, NMR, FT-IR and FT-Raman analyzes on 4-nitrophenol, *The European Physical Journal Applied Physics*, 69(1), 10202. <https://doi.org/10.1051/epjap/2014140426>
- Jancic, R. dan Lakušić, B. (2017) *Botanika Farmaceutika*, Lento, Belgrade.
- Koesmawati, Tiny A. (2017) *Modul Pelatihan Dasar Spektrofotometer UV-Vis*, Pusat Pengembangan Kompetensi Profesi Indonesia.
- Marni, L. G., Emriadi, E., Syukri, S., & Imelda, I. (2019) Mempelajari Inhibisi Korosi Senyawa Khellin dan Visnagin pada Atom Besi Menggunakan Metode DFT (density functional theory), *Jurnal Litbang Industri*, 9(2), 111. <https://doi.org/10.24960/jli.v9i2.5403.111-118>
- Modul Praktikum Kimia Komputasi. (2019) *Workshop Aplikasi Kimia Komputasi pada Pembelajaran Struktur dan Energetika Molekul*, Bandung: Kimia, FPMIPA, Universitas Pendidikan Indonesia.

- National Center for Biotechnology Information. (2022) *PubChem Compound Summary for CID 92794, Prunin*, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Prunin>. (Diakses Tanggal 14 Desember 2022).
- Neese, F. (2017) *The ORCA program system*, Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci., 2, 73-78.
- Nindita, L. D. (2014) Modeling Hubungan Kuantitatif Struktur Dan Aktivitas (HKSA) Pinocebrin dan Turunannya Sebagai Anti Kanker modelling a Quantitative Structure and Activity Relationship (QSAR) in Pinocebrin and Its Derivative as the Anti-Cancer, *UNESA Journal of Chemistry*, (3) 2, 26 – 34.
- Ph. Eur. (2014a) *European Pharmacopoeia*, Vol. 8.1, Council of Europe, Strasbourg. 01/2010:1432.
- Ph. Eur. (2014b) *European Pharmacopoeia*, Vol. 8.1, Council of Europe, Strasbourg. 04/2013:1220.
- Ph. Eur. (2014c) *European Pharmacopoeia*, Vol. 8.1, Council of Europe, Strasbourg. 01/2010:1865.
- Ph. Eur. (2014d) *European Pharmacopoeia*, Vol. 8.1, Council of Europe, Strasbourg. 01/2008:1864.
- Sardjono, E. R. dan Aisyah, S. (2020). *Kimia Organik 2 (edisi 2)*. Tangerang Selatan: Universitas Terbuka
- Shafieyoon, P., Mehdipour, E., & Mary, Y. S. (2019) Synthesis, characterization and biological investigation of glycine-based sulfonamide derivative and its complex: Vibration assignment, HOMO-LUMO analysis, MEP and molecular docking, *Journal of Molecular Structure*, 1181, 244-252.
- Sousa, S. F., Fernandes, P. A., & Ramos, M. J. (2007). General performance of density functionals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(42), 10439-10452.
- Spiegel, M., Andruniów, T., & Sroka, Z. (2020) Flavones' and Flavonols' Antiradical Structure-Activity Relationship—A Quantum Chemical Study, *Antioxidants*, 9(6), 1–22. <https://doi.org/10.3390/antiox9060461>
- Suhartati, Tati. (2017) *Dasar-dasar Spektrofotometri Uv-Vis dan Spektrofotometri Massa untuk Penentuan Struktur Senyawa Organik*, Anugrah Utama Raharja, Bandar Lampung.
- Taylor Cornell, G. H. (2015) *Avogadro Preface*. Diambil kembali dari *Avogadro: Molecular Editor and Visualization*: <http://www.avogadro.cc/preface>.
- Vinsiah, R., & Fadhillah. (2018) Studi Ikatan Hidrogen Sistem Metanol-Metanol dan Etanol-Etanol dengan Metode Molekular Dinamik, *Sainmatika: Jurnal Ilmiah Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam*, 15(1), 14–22. <https://doi.org/10.31851/sainmatika.v15i1.1739>
- Wanita, D., & Sanjaya, I. G. M. (2020). Computative Study of Synthesis Pathway Ellagic Acid from Gallic Acid. *UNESA Journal of Chemistry*, 9(1).
- Yasin, M. (2020) *Computational thinking untuk pembelajaran dasar-dasar pemrograman komputer*, Malang: Matematika, FMIPA, Universitas Negeri Malang.
- Ye, Z., et al. (2021) High-rate aqueous zinc organic battery achieved by lowering HOMO/LUMO of organic cathode, *Energy Storage Materials*, 37, 378-386.
- Yusthinus T. Male, dkk. (2015). *Computational Study Natural Color Essence (Dyes) as Active Material On Organic Solar Cell With Density Functional Theory (DFT)*, 2, 205 – 212.