

STRUKTUR MOLEKUL DAN SIFAT ELEKTRONIK EUGENOL DAN TURUNANNYA MENGUNAKAN DFT

MOLECULAR STRUCTURE AND ELECTRONIC PROPERTIES OF EUGENOL AND ITS ANALOGUES USING DFT

Mirella Fonda Maahury*¹, Muhamad Abdulkadir Martoprawiro², Veliyana Londong Allo³

¹ Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Pattimura, Jalan Ir. M. Putuhena, Ambon, Indonesia

² Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Institut Teknologi Bandung, Bandung, Indonesia

³ Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Mulawarman, Samarinda, Indonesia

*Corresponding Author : mirellafonda@yahoo.co.id

Submitted : 25 April 2022

Accepted : 18 Mei 2022

ABSTRACT

Eugenol is the active molecule naturally found in clove oil. The calculations have been done for the eugenol and its derivatives computationally. This computational calculation aims to obtain a stable structure and electronic properties of eugenol, methyl eugenol, and acetyl eugenol. The computational calculation used DFT for geometry optimization in the gas phase using B3LYP functional and 6-31G(d) as the basis set. The optimized structure of eugenol and its derivatives is not planar. The presence of methoxy replacing hydroxy increases the bond length and decreases the bond angle and the dihedral. The electronic properties such as atomic charge and density of HOMO-LUMO show the difference between the three molecules.

Keywords : *Eugenol, Methyl Eugenol, Atomic Charge, HOMO and LUMO*

PENDAHULUAN

Eugenol merupakan suatu bahan aktif yang ditemukan pada minyak cengkih. Dari zaman dahulu eugenol mampu mengurangi rasa nyeri ketika sakit gigi. Selain itu, eugenol memiliki dapat dimanfaatkan sebagai agen pestisida nabati [1]. Dalam decade belakangan ini, manfaat eugenol dibidang Kesehatan lebih banyak disorot.

Eugenol dan asetil eugenol dari minyak cengkih dapat bertindak sebagai agen antioksidan dan antiinflamasi [2]. Selain itu, hasil percobaan yang dilakukan oleh [3] menemukan bahwa senyawa o-asetil-eugenol mampu bertindak memberikan aktivitas antileishmanial yang lebih baik daripada senyawa eugenol itu sendiri. Dengan adanya sejumlah manfaat di bidang Kesehatan dari eugenol dan turunannya, maka mendorong banyak ilmuwan untuk mencari sifat dari eugenol dan turunannya melalui perhitungan komputasi.

Eugenol dan turunannya telah diteliti secara komputasi untuk mengetahui sifat serta reaksi yang melibatkan eugenol dan turunannya. Male, Sutapa,

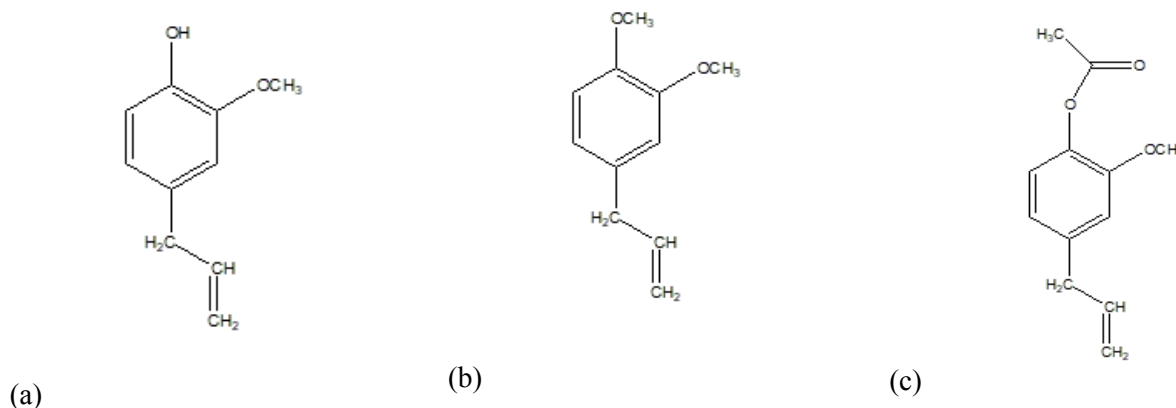
Maahury, Jamal, & Male, (2022) Male et al. (2022) telah meneliti potensi eugenol dan turunannya sebagai material aktif tabir menggunakan DFT/B3LYP [4]. Kurniawan et al. (2017) telah melakukan perhitungan reaksi konversi eugenol menjadi metil eugenol menggunakan teori DFT/B3LYP dan diperoleh nilai hasil teoritis mendekati hasil eksperimen [5]. Perhitungan secara komputasi terhadap eugenol, metil eugenol, dan asetil eugenol untuk mengetahui struktur teroptimasi (stabil) dan sifat elektroniknya seperti sebaran muatan atom, HOMO-LUMO, belum pernah dilakukan. Untuk itu, penelitian ini dilakukan perhitungan komputasi terhadap eugenol dan turunannya untuk mengetahui struktur stabil dan sifat-sifatnya menggunakan teori fungsional kerapatan (DFT) dan fungsional B3LYP.

METODOLOGI PENELITIAN

Perhitungan komputasi berupa optimasi geometri menggunakan Teori fungsional kerapatan (DFT) untuk keadaan dasar Perhitungan ini

menggunakan fungsional B3LYP dan himpunan basis 6-31G(d). Perhitungan komputasi dilakukan terhadap tiga molekul yaitu eugenol, metil eugenol,

dan asetil eugenol. Tampilan struktur awal ketiga senyawa disajikan di dalam Gambar 1.



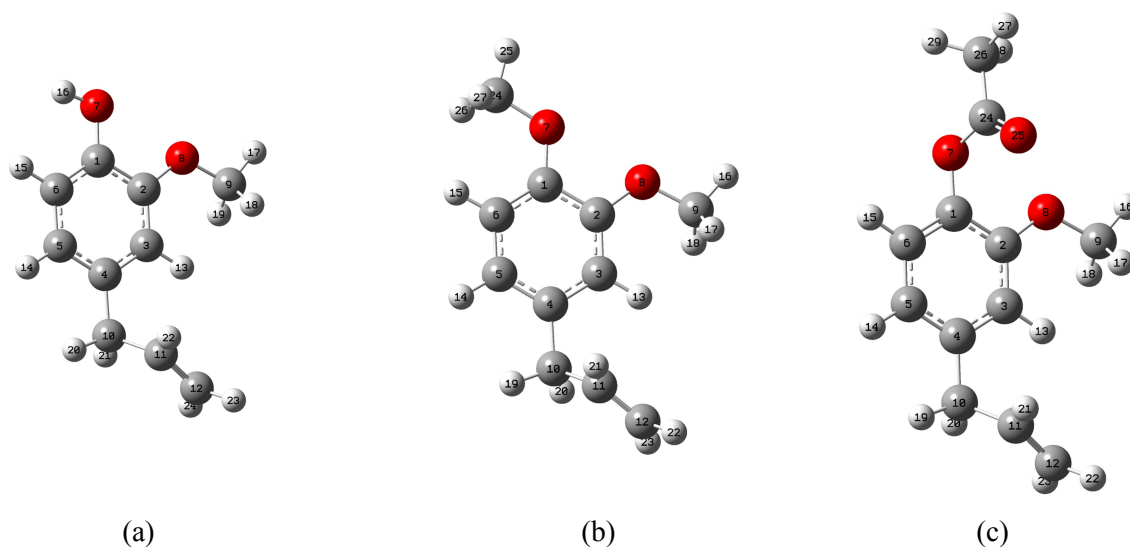
Gambar 1. Struktur eugenol (a), metil eugenol (b), dan asetil eugenol (c)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Struktur Teroptimasi

Eugenol memiliki struktur molekul yang terdiri atas tiga gugus fungsi berbeda yaitu satu hidroksi, satu metoksi, dan satu alil yang terikat pada satu gugus benzene. Metil eugenol memiliki struktur molekul dasar yang sama dengan eugenol tetapi gugus hidroksi pada eugenol diganti dengan satu gugus metoksi. Asetil eugenol, memiliki satu gugus

yang berbeda dengan eugenol yaitu memiliki satu gugus asetil pengganti gugus hidroksi. Struktur teroptimasi senyawa eugenol, metil eugenol, dan asetil eugenol adalah tidak planar. Ketidakplanaran ini terjadi karena gugus-gugus fungsi pada eugenol maupun turunannya banyak. Istilah tidak planar berarti tidak berada hanya di dalam satu bidang yang sama untuk seluruh atom penyusun molekul tersebut. Struktur stabil hasil optimasi senyawa eugenol dan turunannya ditampilkan pada gambar 2.



Gambar 2. Struktur teroptimasi eugenol (a), metil eugenol (b), dan asetil eugenol (c)

Perbedaan struktur eugenol, metil eugenol, dan asetil eugenol hanya pada gugus yang terikat pada atom C1, di mana untuk eugenol terikat gugus hidroksi, untuk metil eugenol terikat gugus metoksi. Untuk asetil eugenol terikat gugus asetil. Perbedaan

gugus ini menyebabkan perbedaan parameter struktur dari kedua molekul tersebut. Parameter struktur yaitu jarak ikatan, sudut ikatan dan sudut dihedral. Perbedaan parameter struktur eugenol dan turunannya ditampilkan pada Tabel 1

Tabel 1. Parameter struktur teroptimasi eugenol dan turunannya

Senyawa	Panjang Ikatan (Å)		Sudut Ikatan (°)		Sudut Dihedral (°)
	r ₁₋₂	r ₁₋₆	a ₁₋₂₋₆	a ₃₋₄₋₅	d ₁₋₂₋₃₋₄
Eugenol	1,4144	1,3897	119,2891	118,6134	0,1266
Metil Eugenol	1,4195	1,3912	119,0765	118,5365	0,2186
Asetil eugenol	1,4076	1,3839	120,6316	119,1719	0,6919

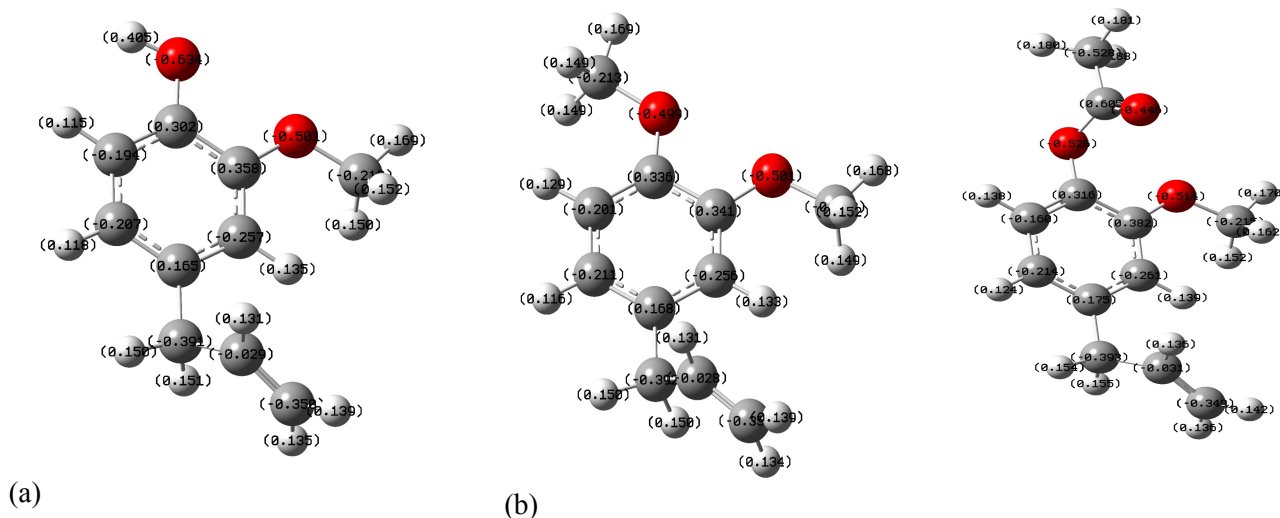
Dari data tabel 1, terlihat bahwa adanya substitusi gugus metoksi menggantikan gugus hidroksi menjadi metil eugenol memperbesar panjang ikatan pada C1-C2 dan C1-C6. Gugus metoksi memberikan efek pendorong sehingga menyebabkan panjang ikatan membesar. Hal sebaliknya terjadi pada sudut ikatan. Di mana kehadiran gugus metoksi memperkecil sudut ikatan C1-C2-C6, dan memperbesar sudut dihedral C1-C2-C3-C4.

Hal berbeda terjadi pada asetil eugenol, ketika gugus hidroksi diganti dengan gugus asetil. Panjang ikatan pada C1-C2 dan C1-C6 lebih pendek sekitar 0,0068 Å. Sudut ikatan C1-C2-C6 membesar dengan kehadiran gugus asetil menggantikan gugus hidroksi. Sudut dihedral C1-C2-C3-C4 asetil eugenol mengalami kenaikan sekitar 0,57° dibandingkan dengan sudut dihedral eugenol.

Sudut dihedral eugenol, metil eugenol, dan asetil eugenol memiliki nilai tidak sama dengan nol. Angka nol derajat pada sudut dihedral menunjukkan struktur planar [6]. Nilai sudut dihedral yang tidak sama dengan nol menyatakan bahwa struktur ketiga molekul ini tidak berada di dalam satu bidang (tidak planar).

Muatan atom

Muatan atom di dalam molekul memiliki nilai masing-masing. Muatan atom tersebut dipengaruhi oleh gugus fungsi yang terikat padanya. Pengaruh gugus fungsi yang dimaksud adalah memberikan efek pendorong ataupun penarik elektron. Efek ini dapat dilihat dari perubahan kadang membuat perubahan nilai muatan dari atom tersebut. Sebaran muatan atom dari eugenol, metil eugenol, dan asetil eugenol dan ditampilkan pada gambar 3



Gambar 3. Sebaran muatan atom eugenol (a), metil eugenol (b), dan asetil eugenol (c)

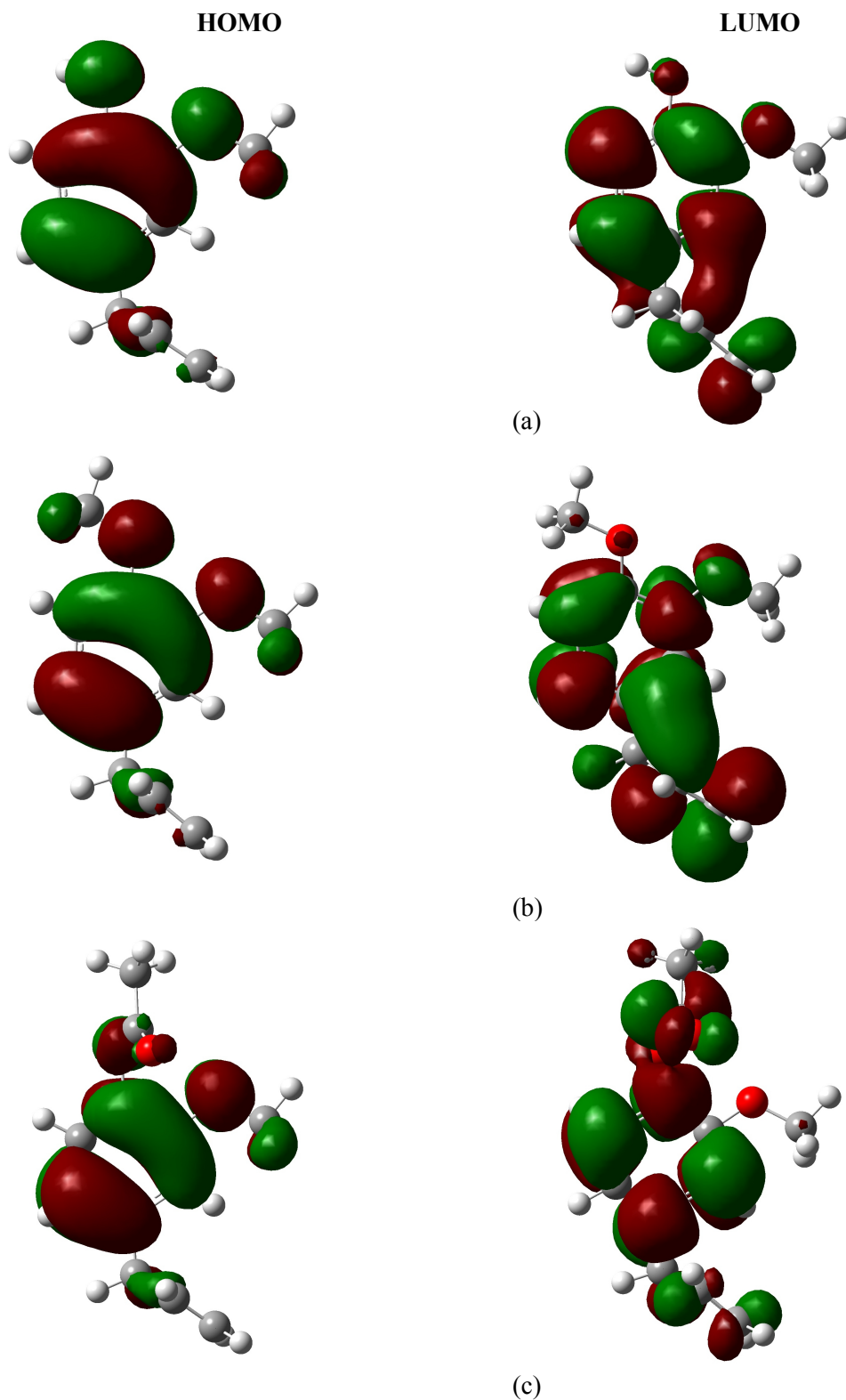
Adanya perbedaan gugus fungsi yang terikat pada eugenol, metil eugenol dan asetil eugenol menyebabkan perbedaan muatan atom yang mengikat gugus fungsi tersebut. Perbedaan muatan atom juga terjadi juga pada atom sekitarnya. Atom C1 terikat langsung dengan gugus fungsi hidroksi (eugenol), metoksi (metil eugenol), dan gugus asetil

(asetil eugenol). Pada Gambar 3, terlihat bahwa terjadi kenaikan nilai muatan ketika gugus metoksi menggantikan gugus hidroksi. Hal ini menjelaskan bahwa, metoksi merupakan efek pendorong elektron. Efek pendorong ini disebabkan oleh adanya hiperkonjugasi dari gugus metoksi.

HOMO-LUMO

Tampilan sebaran HOMO-LUMO menggambarkan letak sebaran orbital molekul terisi tertinggi dan

orbital molekul tidak terisi terendah. Kerapatan HOMO-LUMO menunjukkan sifat elektronik dari suatu molekul [7]. Sebaran HOMO-LUMO eugenol dan turunannya ditampilkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Sebaran HOMO-LUMO eugenol (a), metil eugenol (b), dan asetil eugenol (c)

Sebaran HOMO LUMO eugenol, secara keseluruhan tidak saling tumpah tindih. Hal ini juga terjadi pada kedua senyawa yang lain yaitu metil eugenol dan asetil eugenol. Terlihat untuk ketiga senyawa tersebut, tergantungnya gugus hidroksi dengan gugus metoksi dan gugus asetil maka kerapatan HOMO-LUMO semakin sedikit.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil optimasi geometri, diperoleh struktur stabil molekul eugenol dan turunannya berada di dalam struktur yang tidak planar. Adanya perbedaan gugus fungsi mengubah panjang ikatan, sudut ikatan, serta sudut dihedral. Adanya perbedaan sebaran HOMO-LUMO antara eugenol dan turunannya.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Pusat Penelitian dan Pengembangan Perkebunan, "Cengkih Berpotensi sebagai Pestisida Nabati," *Warta Penelitian dan Pengembangan Pertanian*, vol. 31, no. 6, 2009.
- [2] H.-H. Leem, E.-O. Kim, M.-J. Seo, and S.-W. Choi, "Antioxidant and Anti-Inflammatory Activities of Eugenol and Its Derivatives from Clove (*Eugenia caryophyllata* Thunb.)," *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, vol. 40, Oct. 2011, doi: 10.3746/jkfn.2011.40.10.1361.
- [3] S. M. de Moraes *et al.*, "Thymol and eugenol derivatives as potential antileishmanial agents," *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, vol. 22, no. 21, pp. 6250–6255, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.bmc.2014.08.020.
- [4] Y. T. Male, I. W. Sutapa, M. F. Maahury, M. Jamal, and D. Male, "Computational Study Potency of Eugenol and Safrole Derivatives as Active Sunscreen Material," *molekul*, vol. 17, no. 1, pp. 39–48, Mar. 2022, doi: 10.20884/1.jm.2022.17.1.5574.
- [5] M. A. Kurniawan, S. Matsjeh, and S. Triono, "Conversion of eugenol to methyleugenol: Computational study and experimental," in *AIP Conference Proceedings*, Las Vegas, Nevada, USA, 2017, p. 020109. doi: 10.1063/1.4978182.
- [6] M. F. Maahury and M. A. Martoprawiro, "Computational Study of Anthocyanin as Active Material in Dye-Sensitized Solar Cell," *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 1463, no. 1, p. 012014, Feb. 2020, doi: 10.1088/1742-6596/1463/1/012014.
- [7] M. F. Maahury, Y. T. Male, and M. A. Martoprawiro, "DFT Study of Leuco-Indigo and Indigo as Active Material in Dye-Sensitized Solar Cell," *Molekul*, vol. 15, no. 2, p. 114, Jul. 2020, doi: 10.20884/1.jm.2020.15.2.592.