[RJNAS] Rafflesia Journal of Natural and Applied Sciences
[Jurusan Kimia FMIPA Universitas Bengkulu]

Artikel

Permodelan Molekul Untuk Pengaplikasian Senyawa Anti-UV Dari Senyawa Kumarin Menggunakan Pendekatan Semi Empiris

Risfa Aliya Al-Hadi, Mokhamat Ariefin, Tety Wahyuningsih Manurung*

Didaftarkan: [28 Oktober 2023] *Direvisi:* [29 Oktober 2023] *Terbit:* [30 Oktober 2023]

ABSTRAK: Ultraviolet (UV) merupakan radiasi matahari yang masuk ke bumi sekitar 10%. Berdasarkan panjang gelombangnya, radiasi UV dikategorikan menjadi tiga jenis yaitu UV-A dengan rentang 400-320 nm dan UV-B memiliki rentang 320-280 nm, serta UVC pada rentang 100-280 nm. Radiasi sinar UV dapat memberikan beberapa manfaat bagi kehidupan. Namun, radiasi sinar UV yang berlebihan pada kulit manusia dapat menyebabkan penurunan kualitas kesehatan kulit manusia itu sendiri. Sehingga, perlu adanya penggunaan tabir surya untuk mengurangi dampak negatif dari sinar UV. Salah satu dari senyawa organik yang dapat dijadikan sebagai bahan tabir surya yaitu senyawa kumarin. Pada penelitian ini, dilakukan permodelan optimasi geometri dan spektra UV dengan menggunakan metode semi-empiris Austin Model 1 (AM1). Data spektrum UV yang dihasilkan dari permodelan menunjukkan bahwa ketiga senyawa turunan kumarin tersebut memiliki puncak absorpsi pada panjang gelombang 263 nm dan 345 nm untuk senyawa A, 266 nm, 311 nm, dan 360 nm pada senyawa B, serta 271 nm, 314 nm, dan 363 nm untuk senyawa C. Ketiga puncak serapan senyawa turunan kumarin tersebut berada pada rentang UV A, UV B, dan UV C, sehingga dapat diprediksikan bahwa ketiga senyawa tersebut dapat digunakan sebagai tabir surya anti UV-A, UV-B, dan UV-C.

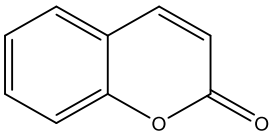
PENDAHULUAN

Radiasi matahari yang masuk ke permukaan bumi terdiri dari ultraviolet (UV), cahaya tampak, dan sinar inframerah (IR). Radiasi UV menyubang sekitar 10% dari total pancaran cahaya matahari [1]. Berdasarkan rentang panjang gelombangnya, radiasi ultraviolet (UV) dikelompokkan menjadi tiga jenis kategori. Tiga jenis UV tersebut adalah UVA pada rentang 400-320 nm, UVB pada rentang 320-280 nm, dan UVC pada rentang 100-280 nm [2]. Sinar UV memiliki peran penting bagi kesehatan manusia, salah satunya adalah sebagai pendukung dalam proses produksi vitamin D [3]. Selain itu, sinar UV memiliki efek berbahaya bagi kulit manusia [4]. Hal tersebut disebabkan karena sinar UVA yang mampu menembus kulit sampai lapisan dermis dan merusak DNA melalui pembentukan spesies oksigen reaktif, sehingga dapat menimbulkan teradinya penuaan atau *photo aging* pada kulit. Namun, UVB yang hanya 5% dari semua jenis UV, dapat diserap oleh lapisan kulit stratum korneum (lapisan terluar) dan hanya sebagian kecil yang dapat menembus lapisan atas dermis kulit. Tetapi UVB mampu menimbulkan masalah kulit seperti kulit terbakar dibandingkan dengan UVA. Sementara UVC radiasi yang dimilikinya tidak sampai permukaan bumi, karena terserap oleh ozon di atmosfer bumi [5].

Paparan sinar UV pada kulit dapat menyebabkan berbagai permasalahan pada kulit. Seperti perubahan strutur dan komposisi kulit, hingga oksidatif pada kulit. Akibatnya, efek buruk bagi kulit seperti perubahan-perubahan akut yaitu eriterma, pigmentasi dan fotosensitivitas, penuaan dini maupun kanker kulit dapat terjadi jika sinar UV terserap langsung oleh kulit [6]. Maka dari itu, pentingnya penggunaan tabir surya adalah untuk mencegah efek-efek buruk dari sinar UV pada kulit [7]. Sediaan kosmetik yang digunakan sebagai pelindung bagian terluas pada tubuh yaitu tabir surya dapat menyerap secara efektif sinar matahari. Tabir surya atau *sunscreen* merupakan bahan yang mampu memantulkan, hingga menghamburkan efek UV yang berpotensi merusak kulit [8]. Sehingga tabir surya dapat digunakan untuk melindungi kulit dari paparan sinar UV [9].

Bedasarkan bahan aktif yang terdapat dalam tabir surya dibagi menjadi bahan organik dan anorganik. Tabir surya organik dapat berpotensi untuk menyerap radiasi sinar UV [10]. Pada umumnya tabir surya organik terdiri atas senyawa organik yang berikatan dengan gugus karbonil [11]. Bahan aktif yang digunakan bisa berasal dari bahan alam dan hasil dari sintesis. Tabir surya dari bahan alam untuk pembuatan tabir surya di Indonesia saat ini cukup berkembang. Hal tersebut disebabkan oleh keberagaman sumber daya alam di Indonesia sangat berlimpah [9,12].

Sifat-sifat bahan yang belum disintesis dapat diprediksi dengan menggunakan pemodelan kimia atau kimia komputasi [13]. Evaluasi sifat perlindungan UV dapat melalui hubungan antara intensitas dan panjang gelombang. Pendekatn kimia kuantum modern memberikan pendekatan yang bermanfaat dan pendekatan yang kuat berdasarkan pada ketergantungan waktu-teori fungsional kepadatan (TD-DFT), yang secara umum digunakan untuk memprediksi penyerapan spektrum UV-tampak (vis) - inframerah dekat (NIR) yang berasal dari senyawa organik, anorganik, atau organologam[11].



Gambar 1. Struktur Kumarin

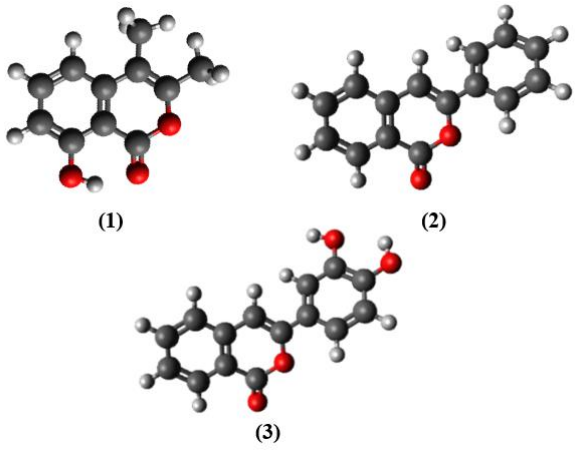
Kumarin adalah sekelompok senyawa fenolik alami yang tersebar luas di alam dan bisa ditemukan dalam banyak molekul bioaktif, baik yang alami maupun buatan [14]. Senyawa kumarin juga sering ditemukan di tanaman, bakteri, dan jamur. Sebagai senyawa metabolit sekunder, kumarin dapat ditemukan dalam biji, akar, dan daun dari banyak jenis tumbuhan, terutama dalam kadar tinggi di biji tonka [15]. Kumarin dapat ditemukan di industri sebagai bahan kosmetik dan parfum, sebagai bahan tambahan makanan, serta di industri farmasi dalam sintesis sejumlah produk farmasi [16]. Selain itu, kumarin memperlihatkan berbagai macam aktivitas biologis dan farmasi seperti antivirus, antikanker, antimikroba, dan aktivitas antioksidan [17]. Senyawa kumarin dilaporkan

memiliki aktivitas perlidungan UV, sehingga penelitian ini bertujuan untuk mengetahui senyawa kumarin dan turunannya yang berpotensi sebagai tabir surya [18] sebagai tabir surya [18]. Struktur senyawa kumarin ditunjukkan pada **Gambar 1**.

HASIL DAN PEMBAHASAN

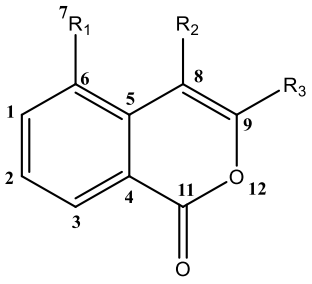
Optimasi Geometri Turunan Kumarin

Ketiga turunan senyawa kumarin tersebut kemudian dioptimasi geometri molekuler menggunakan metode semi-empiris AM1. Struktur turunan pada senyawa kumarin memiliki perbedaan pada gugus alkil. Untuk melihat kestabilan suatu molekul, sehingga model struktur molekul dapat mendekati molekul sebenarnya, maka dilakukan proses optimasi geometri molekul. Geometri turunan kumarin yang telah dioptimasi terdapat pada **Gambar 2.**



Gambar 2. Optimasi senyawa turunan kumarin

Hasil parameter geometri yang dihasilkan dari optimasi turunan kumarin dapat dilihat pada **Tabel 1**. Pada senyawa tutunan kumarin **1, 2,** dan 3, terdapat beberapa variasi dan penambahan gugus pada turunan kumarin tersebut. Pada senyawa **1** atom C8 mengingat gugus alkil (metil), sementara pada atom C6 mengikat OH. Senyawa **2** terdapat variasi pada C8 mengikat gugus fenil (benzena). Sementara senyawa **3** pada atom C8 mengikat gugus fenil yang memiliki tambahan dua hidroksil.



Gambar 3. Labeling atom senyawa turunan kumarin

Tabel 1. Parameter geometri hasil optimasi senyawa kumarin

Optimasi Molekul	Atom	Senyawa 1	Senyawa 2	Senyawa 3
Panjang Ikatan	C1-C2	1,389	1,401	1,401
	C2-C3	1,394	1,389	1,389
	C3-C4	1,399	1,405	1,405
	C5-C4	1,416	1,409	1,409
	C6-C5	1,412	1,402	1,402
	C6-C1	1,408	1,389	1,389
	C7-C4	1,451	1,439	1,439
	C7-C8	1,36	1,359	1,359
	C5-C9	1,453	1,458	1,458
	C7-C11	1,481		
	C8-C10	1,484	1,463	1,452
	C10-C11		1,403	1,403
	C11-C12		1,393	1,391
	C12-C13		1,395	1,401
	C13-C14		1,395	1,413
	C14-C15		1,393	1,394
	C15-C10		1,403	1,403
	C6-O3	1,365		
	C8-O1		1,384	1,384
	C8-O2	1,3819		
	C9-O1	1,385	1,392	1,393
	C9-O2	1,237	1,231	1,231
	C9-O3	1,23681		
	C13-O4			1,371
	C14-O3			1,381

Senyawa **1**, dengan variasi penambahan gugus alkil (metil) memiliki panjang ikatan pada C8-C10 sebesar 1,484 A. Kemudian pada C6 senyawa **1** yang mengikat OH memiliki panjang ikatan sebesar 1,365 A. Pada senyawa **2** dan **3** atom C6 tidak memiliki variasi, sehingga panjang ikatannya sebesar 1,102 A. Namun pada senyawa **2** dan **3** memiliki variasi pada gugus fenil yang diikat oleh C8. Dimana pada senyawa **2** C8-C10 memiliki panjang ikatan sebesar 1,463 A. Sementara pada senyawa **3** dengan gugus fenil yang mengikat dua OH, atom C8-C10 Senyawa **3** memiliki ikatan yang panjangnya sebesar 1,462 A. Jika kedua senyawa ini dibandingkan, panjang ikatan antara keduanya tidak memiliki perbedaan yang besar. Artinya, dengan penambahan dua OH pada fenil, hanya memberikan sedikit pengaruh pada panjang ikatan.

Apabila ketiga senyawa dibandingkan, hanya senyawa **1** yang memiliki perbedaan panjang ikatan yang signifikan, dibandingkan dengan senyawa **2** dan **3**. Senyawa **1** hanya memiliki variasi metil dan OH tidak mengikat gugus lainnya lagi. Berbeda halnya dengan senyawa **2** yang telah dijelakan sebelumnya. Artinya, apabila ada penambahan gugus fenil pada senyawa tersebut maka akan memiliki perbedaan panjang ikatan dengan senyawa yang tidak memiliki variasi penambahan gugus fenil.

Momen Dipol Senyawa Turunan Kumarin

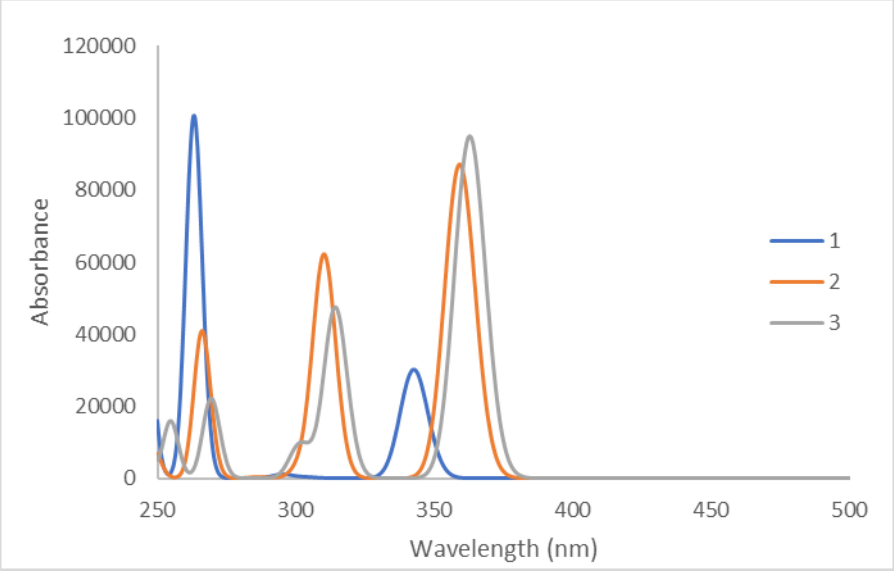
Momen dipol adalah ukuran jumlah kepolaran ikatan yang dihasilkan dari kali muatan atom dan jarak antar atom [19]. Data mengenai momen dipol dari senyawa turunan kumarin dapat dilihat pada **Tabel 2.** Senyawa yang memiliki momen dipol yang paling besar adalah senyawa **1** yaitu sebesar 100.63, sementara senyawa yang memiliki momen dipol yang paling kecil adalah senyawa **2** dengan momen dipol sebesar 66.38. Pada senyawa **1** dan **3** momen dipol yang dihasilkan lebih tinggi karena memiliki variasi gugus yang keelektonegatiftasannya tinggi. Dengan adanya penambahan OH pada gugus fenil di senyawa **3**, menjadikan momen dipol mengalami kenaikkan dibandingkan gugus fenil tanpa penambahan OH di senyawa **2**. Hal tersebut dikarenakan variasi OH tersebut memiliki sifat elektronegatifan yang lebih tinggi pada senyawa **2**.

Tabel 2. Momen Dipol dari Senyawa Turunan Kumarin

Senyawa	Momen Dipol (debye)
A	100.63
B	66.38
C	100.58

Absorbansi Senyawa Turunan Kumarin Terhadap Sinar UV

Hasil pemodelan spektra UV senyawa turunan kumarin tersedia pada **Gambar 4.** Berdasarkan spektra UV yang dihasilkan dari permodelan, senyawa turunan kumarin memiliki potensi untuk menyerap sinar UVA, UVB, dan UVC. Hal tersebut dibuktikan dari adanya hasil permodelan yang membuat turunan senyawa kumarin **1**, **2**, dan **3** memiliki puncak adsorbansi yang berada pada rentang sinar UV.



Gambar 4. Spektrum Serapan UV Turunan Kumarin

Senyawa **1** memiliki potensi untuk menyerap UVA dan UVC, hal tersebut terjadi karena adanya variasi gugus yang ditambahkan pada senyawa **1** yaitu gugus hidroksil dan gugus metil. Penambahan gugus hidroksil yang bersifat pendonor elektron tersebut membuat pergeseran panjang gelombang (*redshift*) ke arah UVA dan UVC, serta mempengaruhi panjang gelombang penyerapan UV (λ_{max}). Rentang pada UVA berkisaran antara 320-400 nm, sementara rentang UVC 100-280 nm. Puncak absorbansi pada senyawa **1** adalah 263 nm dan 345 nm. Maka, senyawa **1** dengan penambahan gugus hidroksil dan metil dapat memenuhi rentang yang ada pada UVA dan UVC.

Kemudian, pada senyawa **2** yang memiliki variasi gugus fenil akan memberikan pengaruh terhadap kemampuan untuk menyerap UV. Adanya gugus fenil pada senyawa turunan kumarin menyebabkan pergeseran panjang gelombang penyerapan ke UVA, UVB, dan UVC. Kemampuan untuk menyerap UV tersebut dapat dibuktikan dengan adanya puncak absorbansi yaitu pada 266 nm, 311 nm, dan 360 nm.

Jika dibandingkan dengan senyawa **2** yang hanya terdapat penambahan gugus fenil, puncak absorbansi senyawa **3** justru lebih tinggi. Hal tersebut dikarenakan adanya penambahan hidroksil pada cincin benzena. Senyawa hidroksil yang memiliki sifat pendonor elektron menjadikan panjang gelombang penyerapa UV mengalami pergeseran ke arah UVA. Selain itu, puncak absorbansi pada senyawa C berada di wilayah UVB dan UVC.

Senyawa **3** memiliki puncak adsorben pada 271 nm, 314 nm, dan 363. Adanya penambahan gugus metil dan hidroksil pada senyawa **1**, menjadikan senyawa tersebut efektif untuk menyerap UVA dan UVC. Sementara pada senyawa **2** dan **3**, pergeseran panang gelombang penyerapan UV tidak begitu signifikan, karena panjang gelombang tersebut hampir sama karena adanya penambahan gugus fenil. Yang membedakan adalah pada senyawa C memiliki tambahan dua OH.

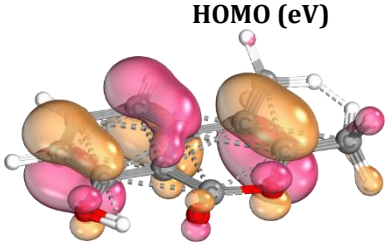
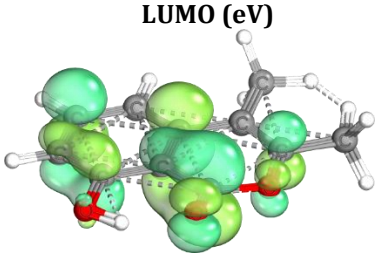
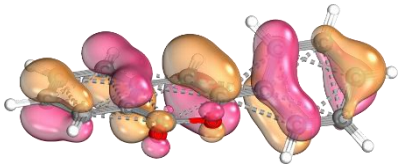
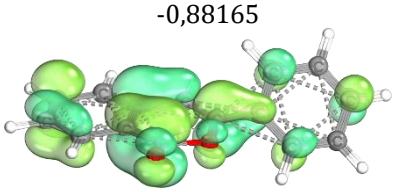
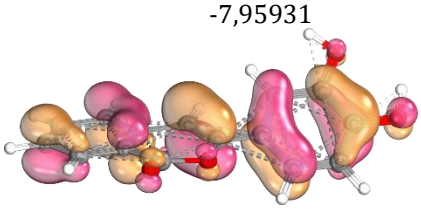
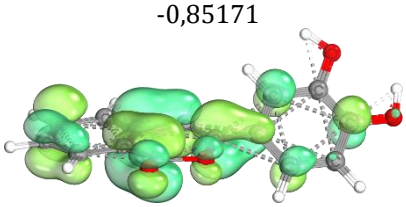
Kemampuan penyerapan UV pada senyawa turunan kumarin, menjadikan senyawa tersebut memiliki peluang sebagai bahan aktif yang dapat diolah sebagai tabir surya. Tabir surya dengan senyawa organik sendiri sudah mulai digemari oleh masyarakat luas. Tabir surya banyak digunakan masyarakat sebagai salah satu pelindung kulit dari pengaruh paparan UV [19]. Maka dari itu, turunan senyawa kumarin dapat menjadi suatu inovasi bahan aktif pada tabir surya untuk melindungi kulit dari sinar UV.

Perbedaan Energi Senyawa Turunan Kumarin

Pada perbedaan energi terdapat HOMO dan LUMO. *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) merupakan orbital molekul tertinggi yang ditempati elektron, sementara *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO) adalah orbital molekul terendah yang tidak ditempati oleh elektron [20]. Pada HOMO-LUMO terdapat energi yang diperlukan untuk menarik elektron dari HOMO ke LUMO yang dikenal sebagai *energy gap*. Hasil perhitungan dan pemdelan orbital HOMO-LUMO tersedia pada **Tabel 3**. Energi gap dari senyawa **1** lebih besar jika dibandingkan dengan senyawa **2** dan **3**. Senyawa **1** memiliki nilai HOMO yang

lebih tinggi dibandingkan senyawa lainnya. Apabila HOMO lebih rendah, maka energi gap yang dihasilkan juga akan rendah. Energi gap yang paling rendah dimiliki oleh senyawa **3**.

Tabel 3. Tingkat Energi HOMO dan LUMO Turunan Kumarin

Senyawa	HOMO (eV)	LUMO (eV)
1	 -8,36203	 -0,88165
2	 -7,95931	 -0,85171
3	 -7,95658	 -0,94695

KESIMPULAN

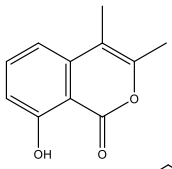
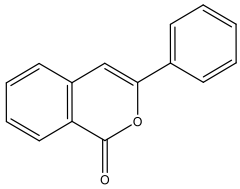
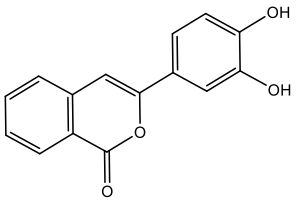
Dengan melakukan permodelan molekul menggunakan metode semi-empiris Austin Model 1 (AM1), dapat diketahui bahwa senyawa turunan kumarin memiliki potensi untuk menyerap sinar UV. Berdasarkan puncak adsorben pada senyawa 1 memiliki potensi menyerap UVA dan UVC, senyawa 2 berpotensi menyerap UVA, UVB, dan UVC, sementara senyawa 3 yang dapat diserap adalah UVA, UVB, dan UVC. Namun, senyawa yang memiliki potensi yang lebih baik adalah senyawa 3 karena memiliki energy gap yang paling rendah

PROSEDUR PENELITIAN

Penelitian komputasi ini dilakukan secara komputerisasi menggunakan laptop dengan prosesor Intel Pentium Silver N6000, CPU @ 1.10 GHz, serta RAM 4Gb. Adapun software yang digunakan pada penelitian ini yaitu Avogadro untuk menjabarkan atau mendeskripsikan struktur molekul dan menghasilkan input untuk Orca dengan format .inp, Orca 4.2.1 digunakan sebagai software yang membantu untuk perhitungan optimasi struktur senyawa dan perhitungan transisi elektron, dan IboView untuk menggambarkan orbital HOMO-LUMO.

Permodelan optimasi geometri molekuler serta perhitungan energi menggunakan metode semi-empiris AM1. Proses atau permodelan optimasi geometri dilakukan agar menghasilkan geometri molekul yang stabil. Selanjutnya, geometri yang sudah teoptimasi dapat dihitung transisinya dengan metode semi-empiris ZINDO/S. Metode ini bertujuan untuk menentukan data transisi elektron dan permodelan energi orbital molekul senyawa. Pada **Tabel 4**. terdapat tiga turunan senyawa kumarin yang menjadi bahan penelitian.

Tabel 4. Struktur Turunan Kumarin

No.	Nama Senyawa	Struktur
1.	8-hydroxy-3,4-dimethyl-1*H*-isochromen-1-one	
2.	3-phenyl-1H-isochromen-1-one	
3.	3-(3,4-dihydroxyphenyl)-1-*H*-isochromen-1-one	

DEKLARASI

Para Penulis tidak memiliki konflik dalam hal penulisan dan pendanaan.

PERSANTUNAN

Terima kasih kepada Program Studi Kimia FMIPA Universitas Palangka Raya yang telah menyediakan fasilitas untuk melakukan penelitian.

INFORMASI TENTANG PENULIS

Penulis Rujukan:

Tety Wahyuningsih Manurung
Laboratorium Kimia Analitik

Para Penulis

Risfa Aliya Al-Hadi, Mokhamat Ariefin, Tety Wahyuningsih Manurung
Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA) Universitas Palangka Raya jalan Yos Sudarso, Kota Palangka Raya, Kalimantan Tengah

PUSTAKA

[1] L. T. N. Ngoc, V. Van Tran, J. Y. Moon, M. Chae, D. Park, and Y. C. Lee, "Recent trends of sunscreen cosmetic: An update review," Cosmetics, vol. 6, no. 4, 2019, doi: 10.3390/COSMETICS6040064.
[2] A. Ryšavá, J. Vostálová, and A. Rajnochová Svobodová, "Effect of ultraviolet radiation on the Nrf2 signaling pathway in skin cells," International Journal of Radiation Biology, vol. 97, no. 10. Taylor and Francis Ltd., pp. 1383–1403, 2021. doi: 10.1080/09553002.2021.1962566.
[3] J. D'Orazio, S. Jarrett, A. Amaro-Ortiz, and T. Scott, "UV radiation and the skin," International Journal of Molecular Sciences, vol. 14, no. 6. MDPI AG, pp. 12222–12248, 2013. doi: 10.3390/ijms140612222.
[4] R. H. Damayanti, L. Meylina, and R. Rusli, "Formulasi Sediaan Lotion Tabir Surya Ekstrak Daun Cempedak (Artocarpus champeden Spreng)," Proceeding of Mulawarman Pharmaceuticals Conferences, vol. 6, pp. 167–172, Nov. 2017, doi: 10.25026/mpc.v6i1.279.
[5] P. Minerva, "Penggunaan Tabir Surya Bagi Kesehatan Kulit," vol. 11, no. 1, 2019.
[6] Y. D. Putri, H. Kartamihardja, and I. Lisna, "Formulasi dan Evaluasi Losion Tabir Surya Ekstrak Daun Stevia (*Stevia rebaudiana Bertoni* M)," Jurnal Sains Farmasi & Klinis, vol. 6, no. 1, p. 32, May 2019, doi: 10.25077/jsfk.6.1.32-36.2019.
[7] V. Avianka, Y. D. Mardhiani, and R. Santoso, "Studi Pustaka Peningkatan Nilai SPF (*Sun Protection Factor*) pada Tabir Surya dengan Penambahan Bahan Alam," Jurnal Sains dan Kesehatan, vol. 4, no. 1, pp. 79–88, Feb. 2022, doi: 10.25026/jsk.v4i1.664.
[8] H. Noviardi, D. Ratnasari, and M. Fermadianto, "Formulasi Sediaan Krim Tabir Surya dari Ekstrak Etanol Buah Bisbul (*Diospyros blancoi*) (Sunscreen Cream Formulation of Bisbul fruit (Diospyros blancoi) Ethanol Extract)," JURNAL ILMU KEFARMASIAN INDONESIA, vol. 17, no. 2, pp. 262–271, 2019.
[9] M. K. Matta et al., "Effect of Sunscreen Application on Plasma Concentration of Sunscreen Active Ingredients: A Randomized Clinical Trial," JAMA - Journal of the American Medical Association, vol. 323, no. 3, pp. 256–267, Jan. 2020, doi: 10.1001/jama.2019.20747.
[10] B. Ngurah, "Uji Fitokimia dan Aktivitas Tabir Surya Ekstrak Etil Asetat Teripang Hitam (*Holothuria edulis*) Asal Perairan Semau," 2023. [Online]. Available: http://ejurnal.undana.ac.id/index.php/jbkHalaman|72
[11] M. Ariefin and R. Alfanaar, "Molecular Modelling Based… Molecular Modelling Based on TD-DFT Applied to UV Spectra of Coumarin Derivatives," 2023, doi: 10.21580/wjc.v6i1.15696.
[12] E. Widyawati, N. D. Ayuningtyas, and A. P. Pitarisa, "Penentuan Nilai SPF Ekstrak dan Losion Tabir Surya Ekstrak Etanol Daun Kersen (*Muntingia calabura* L.) DENGAN METODE SPEKTROFOTOMETRI UV-VIS," Jurnal Riset Kefarmasian Indonesia, vol. 1, no. 3, pp. 189–202, Sep. 2019, doi: 10.33759/jrki.v1i3.55.
[13] Salmahaminati, N. Fitri, and Y. R. Kusuma, "Chemical predictive modeling of ethyl-p-methoxycinnamate and synthesis of natural lotion from kencur (Kaempferia galanga L.) as sunscreen agents," Jurnal Ilmiah Pertanian, vol. 20, no. 1, Feb. 2023, doi: 10.31849/jip.v20i1.12454.
[14] J. C. De Araujo Leite, T. M. X. De Castro, J. M. Barbosa-Filho, J. P. De Siqueira-Junior, and L. F. Marques-Santos, "Photoprotective effect of coumarin and 3-hydroxycoumarin in sea urchin gametes and embryonic cells," J Photochem Photobiol B, vol. 146, pp. 44–51, 2015, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2015.02.024.

[15] M. A. Musa, J. S. Cooperwood, M. Omar, and F. Khan, "A Review of Coumarin Derivatives in Pharmacotherapy of Breast Cancer," 2008.
[16] A. Carneiro and M. J. Matos, "Trending Topics on Coumarin and Its Derivatives in 2020," 2021. [Online]. Available: www.mdpi.com/journal/molecules
[17] R. El-Sawy, A. B. Abdelwahab, G. Kirsch, and M. J. Matos, "molecules Synthetic Routes to Coumarin(Benzopyrone)-Fused Five-Membered Aromatic Heterocycles Built on the α-Pyrone Moiety. Part 1: Five-Membered Aromatic Rings with One Heteroatom," 2021, doi: 10.3390/molecules26.
[18] M. Ariefin and R. Alfanaar, "Molecular Modelling Based… Molecular Modelling Based on TD-DFT Applied to UV Spectra of Coumarin Derivatives," 2023, doi: 10.21580/wjc.v6i1.15696.
[19] R. Abdiana and D. I. Anggraini, "Rambut Jagung (*Zea mays* L.) sebagai Alternatif Tabir Surya," vol. 7, no. 1, 2017.
[20] P. Peljo and H. H. Girault, "Electrochemical potential window of battery electrolytes: The HOMO-LUMO misconception," Energy Environ Sci, vol. 11, no. 9, pp. 2306–2309, Sep. 2018, doi: 10.1039/c8ee01286e.