



## Sintesis Amil Sinamat dari Sinamaldehyd dan Uji Aktivitas sebagai Bahan Aktif Tabir Surya

Adityo Anggadita<sup>a</sup>, Ngadiwiyana<sup>a\*</sup>, Ismiyanto<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Organic Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

\* Corresponding author: [ngadiwiyana@live.undip.ac.id](mailto:ngadiwiyana@live.undip.ac.id)

### Article Info

#### Keywords:

synthesis;  
oxidation;  
esterification;  
cinnamaldehyde;  
sunscreen

#### Kata kunci:

Sintesis; oksidasi;  
esterifikasi;  
sinamaldehyd; tabir  
surya

### Abstract

Adverse effects caused by sunlight can cause skin to be scaly black, hyperpigmentation and skin cancer. The sunscreen preparation is one way that can be used to prevent this effect. One of the active compounds that can be used in sunscreen preparations is a cinnamic derivative. In this research, synthesis of amyl cinnamic acid from cinamaldehyd using oxidation and esterification method was conducted. Determination of amyl cinnamic activity was done by UV-Vis spectrophotometry method by determining SPF (Sun Protection Factor) value. The resulting amyl cinnamate was brownish liquid and can be used as a constituent of sunscreen which provides maximum protection against UV-B rays at 25 µg/mL concentration with an SPF value of 12.88.

### Abstrak

Efek merugikan yang ditimbulkan oleh sinar matahari dapat menyebabkan kulit menjadi hitam bersisik, hiperpigmentasi dan kanker kulit. Sediaan tabir surya adalah salah satu cara yang bisa digunakan untuk mencegah efek ini. Salah satu senyawa aktif yang bisa digunakan dalam sediaan tabir surya adalah turunan sinamat. Dalam proses ini dilakukan sintesis amil sinamat dari sinamaldehyd dengan menggunakan metode oksidasi dan esterifikasi. Penentuan aktivitas amil sinamat dilakukan dengan metode spektrofotometri UV-Vis dengan menentukan nilai SPF (Sun Protection Factor). Amil sinamat yang dihasilkan berupa cairan berwarna coklat dan dapat digunakan sebagai penyusun sediaan tabir surya yang memberikan proteksi maksimum terhadap sinar UV-B pada konsentrasi 25 µg/mL dengan nilai SPF sebesar 12,88.

### 1. Pendahuluan

Sinar matahari dapat menyebabkan kulit menjadi hitam bersisik, hiperpigmentasi dan kanker kulit. Penyebab utamanya adalah sinar ultraviolet, terutama radiasi sinar ultraviolet A dan ultraviolet B. Sediaan tabir surya salah satu cara yang bisa digunakan untuk mencegah efek tersebut karena mengandung bahan aktif penangkal sinar ultraviolet yang mengganggu kesehatan kulit. Sediaan tabir surya merupakan sediaan kosmetika yang digunakan dengan maksud menyerap secara efektif cahaya matahari terutama pada daerah gelombang ultraviolet, sehingga dapat mencegah terjadinya gangguan kulit arena cahaya matahari [1].

Pengembangan tabir surya di negara-negara maju sebagian besar penelitiannya banyak dilakukan dalam mendesain dan menemukan produk atau bahan aktif tabir surya yang memiliki kemampuan melindungi dari paparan sinar ultraviolet yang lebih baik dengan efek samping yang seminimal mungkin terhadap penggunaannya [2]. Seiring bertambahnya waktu dan kebutuhan terhadap senyawa aktif tabir surya, perlu dipikirkan dan pemanfaatan bahan alam melimpah sebagai bahan aktif sediaan tabir surya. Indonesia adalah penghasil minyak atsiri di dunia namun diekspor dalam bentuk mentahnya yang harganya relatif murah dan kurang memberikan tambahan pemasukan negara. Berdasarkan hal inilah, perlu adanya peningkatan mutu

minyak atsiri dengan mengisolasi komponen-komponen penyusunnya dan mengubah menjadi senyawa turunannya yang memiliki nilai jual yang lebih tinggi.

Turunan sinamat merupakan salah satu golongan zat aktif tabir surya. Senyawa ini memiliki gugus kromofor yang dapat menyerap radiasi pada daerah ultraviolet. Komponen utama dari minyak kayu manis adalah sinamaldehyd [3]. Salah satu golongan zat aktif tabir surya adalah senyawa turunan sinamat yaitu ester sinamat [4]. Senyawa tabir surya melindungi kulit dengan menyerap atau memantulkan radiasi UV [5]. Sinamaldehyd adalah senyawa turunan sinamat yang dapat disintesis dari sinamaldehyd.

Sintesis amil sinamat melalui 4 tahapan. Tahap pertama adalah isolasi sinamaldehyd dari minyak kayu manis dengan distilasi fraksinasi pengurangan tekanan. Tahap kedua adalah oksidasi sinamaldehyd menjadi asam sinamat menggunakan asam kromat ( $H_2CrO_4$ ). Dengan menggunakan oksidator kuat ini diharapkan dapat dihasilkan asam sinamat dari sinamaldehyd. Tahap ketiga adalah esterifikasi asam sinamat menggunakan amil alkohol sehingga didapatkan amil sinamat. Tahap terakhir pengukuran efektifitasnya dengan menggunakan spektrofotometri UV-VIS untuk mengukur nilai SPF (*sun protection factor*) dan menentukan jenis perlindungan dari senyawa hasil sintesis.

## 2. Metodologi

### 2.1. Isolasi Sinamaldehyd dari Minyak Kayu Manis

Sebanyak 40 mL minyak kayu manis. Kemudian dimasukkan kedalam labu leher dua dilakukan isolasi dengan cara distilasi fraksinasi pengurangan tekanan. Hasil yang didapatkan yaitu senyawa sinamaldehyd. Hasil distilasi dilakukan pengujian dengan GC-MS dan FTIR.

### 2.2. Oksidasi Sinamaldehyd menjadi Asam Sinamat

Dalam labu leher tiga 250 mL dimasukkan 4 mL sinamaldehyd dilarutkan dalam 100 mL dietil eter. Sambil diaduk ditambahkan 7,9 g yang telah dilarutkan dalam 100 mL aquadest sedikit demi sedikit. Kemudian penambahan 4 tetes KTF dan 2 tetes  $H_2SO_4$ . Setelah itu, campuran diaduk selama 6 jam lalu didinginkan dan dibiarkan mencapai suhu kamar. Selanjutnya campuran disaring untuk memisahkan endapan  $CrO_2$  yang terbentuk. Kemudian campuran diekstraksi dengan dietil eter untuk memisahkan antara fasa air dan fasa organik, dimana pada fasa organik terdapat asam sinamat. Filtrat yang dihasilkan dievaporasi menggunakan evaporator buchi untuk menguapkan pelarut sisa dan kemudian endapannya dikeringkan dalam desikator. Hasil yang diperoleh dianalisa dengan spektrofotometer FTIR.

### 2.3 Esterifikasi Asam Sinamat dengan Amil alkohol

Ke dalam labu alas bulat leher tiga kapasitas 250 mL yang dilengkapi dengan termometer, dimasukkan 2,5 g asam sinamat hasil sintesis, 40 mL amil alkohol, 2 tetes asam sulfat pekat dan pengaduk magnet kemudian campuran diaduk selama 6 jam. Hasil refluks didinginkan dan dimurnikan dengan distilasi fraksinasi pengurangan

tekanan. Selanjutnya hasil yang diperoleh dianalisis dengan GC-MS.

### 2.4. Pengukuran Aktivitas Amil Sinamat sebagai Bahan Aktif Tabir Surya dengan Spektrofotometri UV-Vis

Penentuan aktivitas sebagai tabir surya dilakukan dengan menentukan nilai SPF secara *in vitro* dengan metode spektrofotometri. Senyawa amil sinamat dilarutkan dalam etanol dengan konsentrasi 5  $\mu\text{g/ml}$  hingga 30  $\mu\text{g/ml}$ . Kemudian diukur serapannya pada panjang gelombang 200 nm sampai 400 nm. Selanjutnya dihitung nilai log SPF yang merupakan nilai rata-rata dari serapan dan kemudian ditentukan nilai SPF serta jenis proteksi tabir surya dari amil sinamat.

## 3. Hasil dan Pembahasan

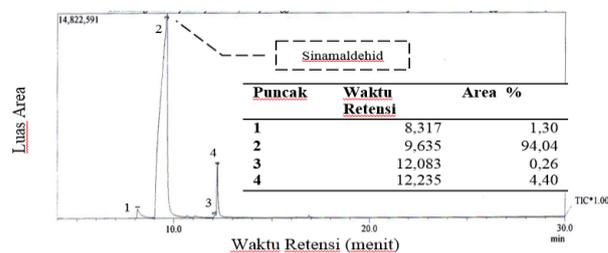
### 3.1. Isolasi Sinamaldehyd dari Minyak Kayu Manis

Dalam penelitian ini menggunakan minyak kayu manis perdagangan sebanyak 50 mL. Sinamaldehyd dapat diisolasi dari minyak kayu manis dengan metode distilasi fraksinasi pengurangan tekanan. Metode ini digunakan karena minyak kayu manis mengandung campuran senyawa-senyawa yang memiliki titik didih tinggi, maka perlu adanya pengurangan tekanan agar senyawa yang ingin dipisahkan dapat menguap pada titik didih yang lebih rendah. Data hasil isolasi sinamaldehyd menggunakan distilasi fraksinasi penurunan tekanan ditampilkan pada tabel 1 sebagai berikut:

Tabel 1. Hasil Isolasi Sinamaldehyd

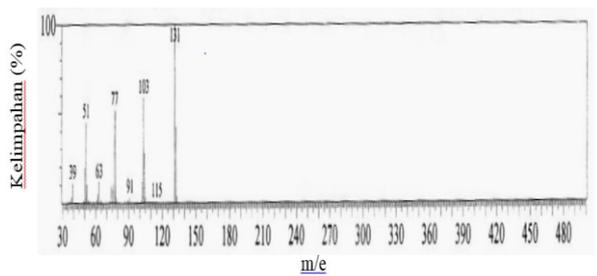
Fraksi	Suhu terkondensasi ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tekanan sistem (mmHg)	Volume distilat (mL)
I	55	85 mmHg	1,5
II	64	85 mmHg	35,5
III	80	85 mmHg	3,0

Hasil distilasi fraksinasi pengurangan tekanan pada fraksi II dianalisis dengan *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GC-MS)



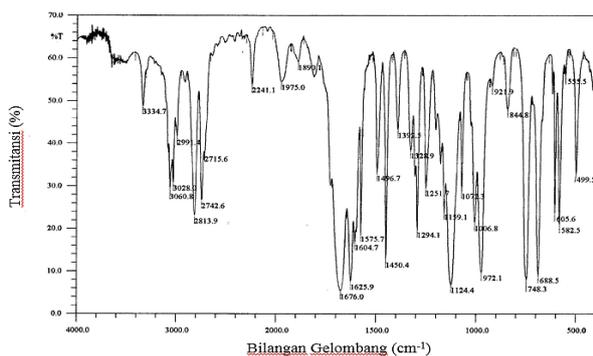
Gambar 1. Gambar Kromatografi Gas fraksi II Sinamaldehyd

Berdasarkan analisis GC-MS pada gambar 1, diketahui bahwa sinamaldehyd muncul pada puncak kedua dengan waktu retensi 9,635 menit dan kelimpahan 94,04%. Sedangkan pada gambar 2 menunjukkan spektrum massa sinamaldehyd dengan  $M^+$ : 132 sesuai berat molekul sinamaldehyd.



Gambar 2 Spektrogram Sinamaldehyd

Hasil analisis fraksi II menggunakan spektrofotometer FTIR menghasilkan spektrum seperti yang tercantum pada gambar 3 di bawah ini:



Gambar 3 Spektrum Infra Merah Sinamaldehyd

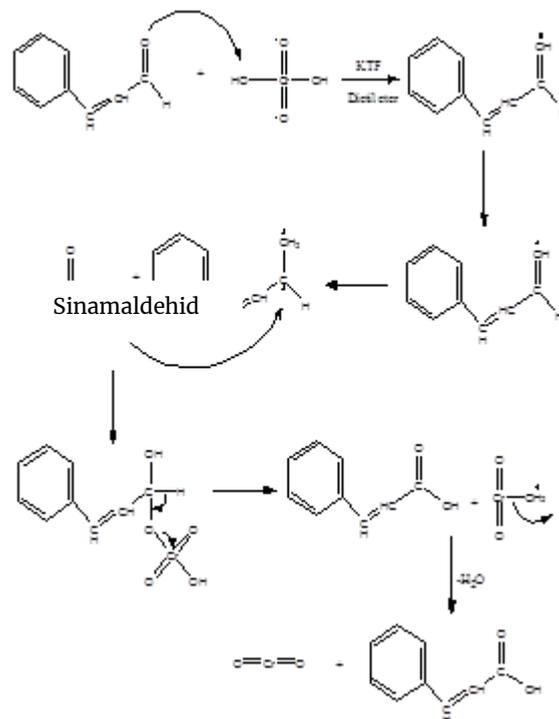
Tabel 2 Serapan Gugus Fungsi Asam Sinamat

Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )	Gugus Fungsi
1676,00	C=O (karbonil)
2813,9 dan 2742,6	-CHO (aldehid)
1604,77	C=C (alkena)
3060,88	C-H sp <sup>2</sup>

### 3.2. Oksidasi Sinamaldehyd menjadi Asam Sinamat

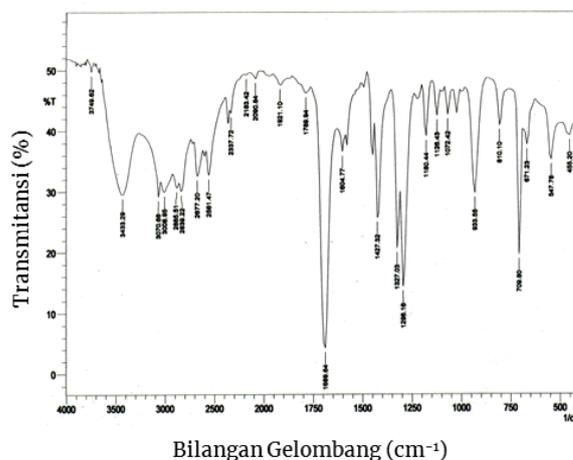
Oksidasi sinamaldehyd dilakukan dengan oksidator asam kromat menghasilkan asam sinamat dengan rendemen 41,99% dan titik lelehnya 119-125 °C. Tahap awal oksidasi adalah melarutkan CrO<sub>3</sub> dalam air dan melarutkan sinamaldehyd dalam dietil eter. Sinamaldehyd dioksidasi melalui proses refluks pada suhu kamar selama 6 jam menggunakan pelarut dietil eter yang ditambahkan sedikit demi sedikit ke dalam larutan asam kromat dengan bantuan katalis transfer fasa (KTF). Tujuan penggunaan katalis transfer fasa adalah untuk meningkatkan hasil reaksi, karena reaktan terdapat dalam sistem dua fasa, yaitu fasa air dan fasa organik. Fasa organik merupakan sinamaldehyd yang dilarutkan dalam dietil eter sedangkan fasa air merupakan oksidator (CrO<sub>3</sub>) yang larut dalam air. Ke dua fasa tersebut tidak saling bercampur sehingga reaksi hanya terjadi pada antar permukaan kedua lapisan. Adanya penambahan katalis transfer fasa, maka dapat membantu perpindahan asam kromat yang larut dalam

air melintasi antar muka kedua pelarut menuju sinamaldehyd sehingga reaksi homogen dapat terjadi dan laju reaksi meningkat. Katalis yang digunakan adalah polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurat atau polysorbate-20 yang relatif stabil dan tidak toksik. Gugus hidrofil dari senyawa ini adalah polieter atau disebut juga polyoxyethylene dan gugus hidrofobnya adalah asam laurat. Mekanisme reaksi oksidasi senyawa sinamaldehyd menggunakan oksidator asam kromat disajikan pada gambar 4 sebagai berikut:



Gambar 4 Reaksi Oksidasi Sinamaldehyd dengan Asam Kromat

Analisis asam sinamat ditentukan dengan analisis spektrofotometer FTIR ditunjukkan pada gambar 5 sebagai berikut:



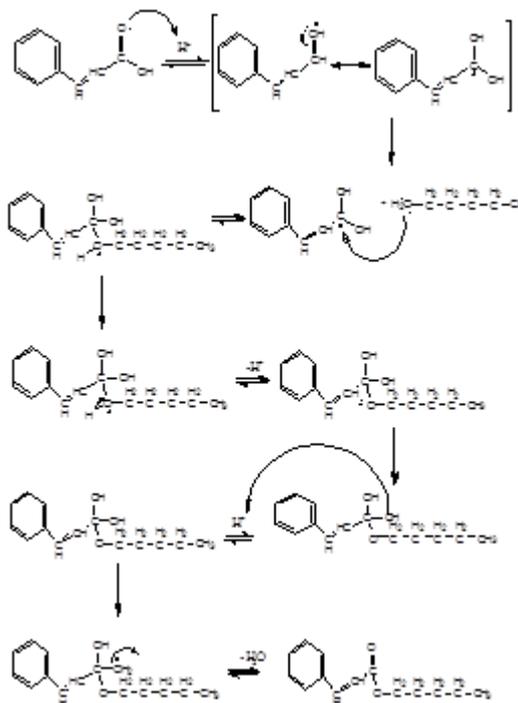
Gambar 5 Spektrum Infra Merah Asam Sinamat

Tabel 3 Serapan Gugus Fungsi Asam Sinamat

Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )	Gugus Fungsi
1689,64	C=O (karbonil)
1180,44	C-O (karboksilat)
3433,29	OH
1604,77	C=C (alkena)
3070,68	C-H sp <sup>2</sup>

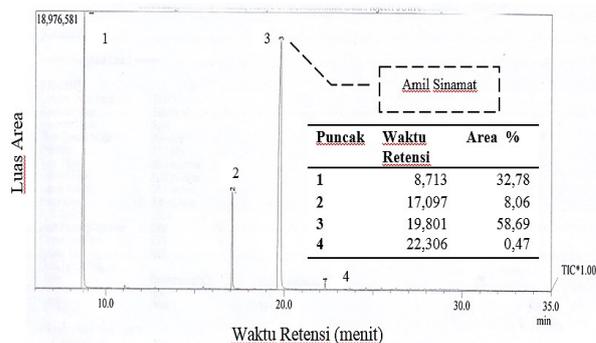
3.3. Esterifikasi Asam Sinamat dengan Amil Alkohol

Amil sinamat didapatkan dari hasil sintesis asam sinamat yang diesterkan dengan amil alkohol menggunakan katalis asam sulfat (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pekat. Selain sebagai pereaksi, amil alkohol juga berfungsi sebagai pelarut. Mekanisme reaksi esterifikasi amil sinamat disajikan pada gambar 6 sebagai berikut:

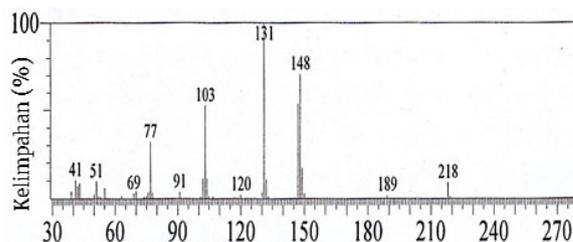


Gambar 6 Mekanisme Reaksi Esterifikasi Amil sinamat

Reaksi esterifikasi antara asam sinamat dengan amil alkohol diawali dengan protonasi asam sinamat dan selanjutnya terjadi reaksi substitusi nukleofilik oleh amil alkohol menghasilkan zat antara yang diikuti pelepasan molekul H<sub>2</sub>O sehingga menghasilkan senyawa amil sinamat. Kromatografi Gas dan spektrogram amil sinamat disajikan pada gambar 7 dan III.8 di bawah. Diketahui bahwa senyawa amil sinamat terdapat pada puncak ketiga dengan waktu retensi 19,801 menit dan kelimpahan 58,69% ditunjukkan pada gambar 7 sebagai berikut:



Gambar 7 Kromatografi Gas Hasil Esterifikasi Amil Sinamat

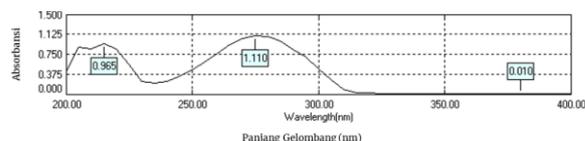


Gambar 8 Spektrogram Amil Sinamat

Spektrogram pada gambar 8 menginformasikan nilai m/e 218 yang merupakan fragmen dari ion molekuler sesuai dengan berat molekul dari amil sinamat. Selanjutnya pola fragmentasi dari amil sinamat tercantum pada lampiran H. Analisis produk dengan GC-MS menunjukkan bahwa terbentuk senyawa amil sinamat. Hasil esterifikasi didapatkan cairan coklat dan berbau harum dengan rendemen sebesar 80,73%.

3.4. Pengukuran Aktivitas Amil Sinamat sebagai Bahan Aktif Tabir Surya dengan Spektrofotometri UV-Vis

Pengukuran aktivitas amil sinamat sebagai senyawa tabir surya dapat dilakukan dengan cara in vitro menggunakan spektrofotometri ultraviolet. Pengukuran dilakukan secara tidak langsung maksudnya adalah dengan cara mengukur nilai serapan cuplikan pada panjang gelombang ultra violet yaitu diantara 200 nm – 400 nm menggunakan spektrofotometri UV-Vis kemudian dihitung nilai SPF (Sun Protection Factor). Pengukuran absorbansi dilakukan dengan kisaran konsentrasi antara 5 - 30 µg/mL dengan menggunakan pelarut etanol yang diperkirakan memberikan proteksi minimum hingga proteksi ultra terhadap ultraviolet. Penggunaan pelarut etanol sebagai pelarut karena etanol pelarut yang tidak mengganggu serapan senyawa terlarut amil sinamat. Berikut gambar 9 menampilkan kurva spektra UV-Vis amil sinamat.



Gambar 9 Kurva Spektrofotometri UV-Vis Amil Sinamat

Hasil analisis menggunakan spektrofotometri uv-vis menunjukkan adanya dua buah puncak. Puncak 275 nm

merupakan puncak serapan maksimum gugus sinamoil dalam senyawa tersebut dan pada daerah panjang gelombang 215 nm yang menunjukkan adanya serapan sistem benzena.

Senyawa amil sinamat berdasarkan data spektrum UV-Vis menyatakan bahwa dapat menyerap pada panjang gelombang antara 240 – 315 nm yang merupakan daerah ultraviolet B. Persamaan  $SPF = 10^A$  rerata digunakan untuk mencari besarnya nilai SPF masing-masing absorbansi amil sinamat. Kemudian penentuan jenis proteksinya untuk masing-masing konsentrasi. Senyawa tabir surya yang baik adalah senyawa tabir surya yang mampu memberikan perlindungan secara maksimum. Berikut ini nilai SPF amil sinamat disajikan pada tabel 2 sebagai berikut:

**Tabel 2** Analisis Senyawa Amil Sinamat dengan UV-Vis

Konsentrasi $\mu\text{g/mL}$	Nilai SPF	Jenis Proteksi
7	2,1134	Minimum
10	2,8973	Minimum
15	4,7533	Sedang
20	7,6032	Ekstra
25	12,8824	Maksimum
26	15,4881	Ultra

Pada penelitian ini senyawa amil sinamat memberikan proteksi maksimum terhadap sinar UV-B pada konsentrasi 25  $\mu\text{g/mL}$  dengan nilai SPF sebesar 12,8824, sedangkan proteksi minimum pada konsentrasi 7  $\mu\text{g/mL}$ . Senyawa dengan nilai SPF maksimum relatif lebih aman karena konsentrasi yang dibuat tidak terlalu besar sehingga mampu memmberikan proteksi terhadap kulit.

#### 4. Kesimpulan

Sinamaldehyd dapat diisolasi dari minyak kayu manis dengan cara distilasi fraksinasi pengurangan tekanan dengan kelimpahan sebesar 94,04% dan rendemen sebesar 88,75%. Asam sinamat dapat disintesis dari sinamaldehyd melalui reaksi oksidasi dengan rendemen sebesar 41,99%. Amil sinamat dapat disintesis melalui reaksi esterifikasi antara asam sinamat dengan amil alkohol. Hasil sintesis diperoleh berupa cairan coklat beraroma dengan rendemen 80,73% dan kemurnian 58,69%. Amil sinamat memberikan proteksi maksimum terhadap sinar UV-B pada konsentrasi 25  $\mu\text{g/mL}$  dengan nilai SPF sebesar 12,88.

#### 5. Daftar Pustaka

- [1] A.C. Green, G.M. Williams, Point: sunscreen use is a safe and effective approach to skin cancer prevention, *Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention*, 16 (2007) 1921-1922.
- [2] C. Walters, A. Keeney, C.T. Wigal, C.R. Johnston, R.D. Cornelius, The spectrophotometric analysis and modeling of sunscreens, *J. Chem. Educ.*, 74 (1997) 99.
- [3] N.B. Adiwibawa, N. Ngadiwiyana, Identifikasi Senyawa Penyusun Minyak Kulit Batang Kayu Manis

(*Cinnamomum cassia*) Menggunakan GC-MS, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi* 9(2006).

- [4] L.F. do Nascimento, A.P. de Aguiar, E.P. dos Santos, Synthesis of new cinnamic derivatives as potential UV sunscreens.
- [5] E.J. Collaris, J. Frank, Photoallergic contact dermatitis caused by ultraviolet filters in different sunscreens, *International journal of dermatology*, 47 (2008) 35-37.