



Sintesis Heksil Sinamat dari Sinamaldehyd dan Uji Aktivitas Sebagai Bahan Aktif Tabir Surya

Nurlina Priastuti^a, Ngadiwiyana^{a*}, Ismiyarta^a

^a Organic Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

* Corresponding author: ngadiwiyana@live.undip.a.id

Article Info	Abstract
<p>Keywords: synthesis; oxidation; esterification; cinnamaldehyde; sunscreen</p>	<p>Ultraviolet radiation from the sun with high intensity can interfere with skin health such as blackish skin, spotting or scaling. The situation can be overcome by using sunscreen preparations. One of the active compounds that can be used is a cinnamic derivative. In this process, synthesis of hexyl cinnamic synthesis of sinamaldehyd using oxidation and esterification method has been conducted. Determination of cinnamic hexyl activity was performed by UV-Vis spectrophotometry method by determining the value of Sun Protection Factor (SPF). The cinnamic hexil produced was in yellow color and could be used as a sunscreen component which provided maximum protection against UV-B rays at 25 µg / mL concentration with an SPF value of 14.65.</p>
<p>Kata kunci: sintesis; oksidasi; esterifikasi; sinamaldehyd; tabir surya</p>	<p>Abstrak</p> <p>Radiasi sinar ultraviolet dari matahari dengan intensitas tinggi dapat mengganggu kesehatan kulit seperti kulit kehitaman, timbul bercak atau bersisik. Keadaan tersebut dapat diatasi dengan menggunakan sediaan tabir surya. Salah satu senyawa aktif yang bisa digunakan adalah turunan sinamat. Dalam proses ini dilakukan sintesis heksil sinamat dari sinamaldehyd dengan menggunakan metode oksidasi dan esterifikasi. Penentuan aktivitas heksil sinamat dilakukan dengan metode spektrofotometri UV-Vis dengan menentukan nilai <i>Sun Protection Factor</i> (SPF). Heksil sinamat yang dihasilkan berupa cairan berwarna kuning 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 14,65.</p>

1. Pendahuluan

Radiasi sinar ultraviolet dari matahari dengan intensitas tinggi dapat mengganggu kesehatan kulit seperti kulit kehitaman, timbul bercak atau bersisik [1]. Keadaan di atas dapat di atasi dengan menggunakan sediaan tabir surya. Sediaan tabir surya dapat merupakan sediaan kosmetika yang digunakan dengan maksud menyerap secara efektif cahaya matahari terutama pada daerah emisi gelombang ultraviolet, sehingga dapat mencegah terjadinya gangguan kulit karena cahaya matahari [2]. Senyawa tabir surya dapat dibedakan menjadi dua bagian menurut jenis perindungannya yakni tabir surya UV-A (320-400 nm) dan tabir surya UV-B (240-320 nm). Senyawa tabir surya UV-A dapat

melindungi kulit dari *suntan* sedangkan senyawa tabir surya UV-B dapat melindungi kulit dari eritema (*sunburn*) [3].

Tabir surya telah banyak dikembangkan oleh negara-negara maju seperti Australia dan Amerika. Sebagian besar penelitian mengenai tabir surya ditujukan untuk 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 [4]. Bahan aktif yang banyak digunakan sebagai tabir surya adalah senyawa turunan sinamat, senyawa PABA (*para amino benzoic acid*) dan salisilat. Dengan banyaknya kebutuhan terhadap sediaan tabir

surya, maka perlu dilakukan penelitian sintesis senyawa aktif tabir surya dari bahan alam yang banyak terdapat di Indonesia.

Salah satu senyawa aktif tabir surya yang banyak digunakan adalah senyawa turunan sinamat. Turunan sinamat dapat disintesis dari sinamaldehyd yang merupakan komponen utama minyak kayu manis [5]. Hasil sintesis daripada senyawa sinamaldehyd dapat digunakan sebagai senyawa tabir surya yang mampu menyerap radiasi sinar ultraviolet. Serapan tersebut terjadi karena adanya gugus kromofor yaitu inti aromatis yang terkonjugasi dengan gugus karbonil. Dengan demikian, dalam penelitian ini akan dilakukan sintesis heksil sinamat dari sinamaldehyd dan uji aktivitas sebagai bahan aktif tabir surya. Sintesis heksil sinamat dari sinamaldehyd dilakukan dalam 4 tahap. Tahap pertama adalah mengisolasi sinamaldehyd dari minyak kayu manis dengan distilasi fraksinasi pengurangan tekanan dan hasilnya dikarakterisasi dengan GC-MS dan FTIR. Tahap kedua adalah oksidasi sinamaldehyd menjadi asam sinamat menggunakan oksidator KMnO_4 dan hasilnya dikarakterisasi dengan FTIR. Tahap ketiga adalah esterifikasi asam sinamat dengan menggunakan heksanol, dan hasilnya dikarakterisasi menggunakan GC-MS. Tahap terakhir adalah penentuan aktivitas heksil sinamat sebagai bahan aktif tabir surya menggunakan spektrofotometri UV-Vis dengan menentukan nilai SPF (*Sun Protection Factor*).

2. Metode Penelitian

Isolasi Sinamaldehyd dari Minyak Kayu Manis

Sebanyak 50 mL minyak kayu manis perdagangan didistilasi fraksinasi pengurangan tekanan hingga diperoleh distilat sinamaldehyd. Selanjutnya hasil dianalisis menggunakan GC-MS dan FTIR.

Oksidasi Sinamaldehyd menjadi Asam Sinamat

Dalam labu leher tiga 500 mL dimasukkan 2,64 g sinamaldehyd (0,02 mol) dilarutkan dalam 100 mL dietil eter. Sambil diaduk ditambahkan 12 g KMnO_4 (0,075 mol) yang telah dilarutkan dalam air sedikit demi sedikit. Kemudian penambahan 4 tetes KTF dan 2 tetes H_2SO_4 . Setelah itu, campuran dipanaskan dengan penangas air dan diaduk selama 6 jam. Campuran didinginkan dan dibiarkan mencapai suhu kamar. Selanjutnya campuran disaring untuk memisahkan endapan MnO_2 yang terbentuk. Kemudian campuran diekstraksi dengan dietil eter untuk memisahkan antara fasa air dan fasa organik, di mana 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.

Esterifikasi Asam Sinamat dengan Heksanol

Sebanyak 0,888 g (0,006 mol) asam sinamat hasil sintesis, 15 mL heksanol (0,119 mol), dan 2 tetes asam sulfat pekat dimasukkan ke dalam labu leher tiga kapasitas 250 mL yang dilengkapi dengan termometer, sambil diaduk. Campuran direfluks selama 7 jam pada suhu 50 °C. Selanjutnya campuran didinginkan dan

dimurnikan dengan destilasi fraksinasi pengurangan tekanan. Hasil yang diperoleh dianalisis dengan GC-MS.

Pengukuran Aktivitas Heksil Sinamat sebagai Bahan Aktif Tabir Surya

Penentuan aktivitas sebagai tabir surya dilakukan dengan menentukan nilai SPF secara in vitro dengan metode spektrofotometri. Senyawa heksil sinamat dilarutkan dalam etanol dengan konsentrasi 5 $\mu\text{g/mL}$ hingga 30 $\mu\text{g/mL}$ dan 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 heksil sinamat.

3. Hasil dan Pembahasan

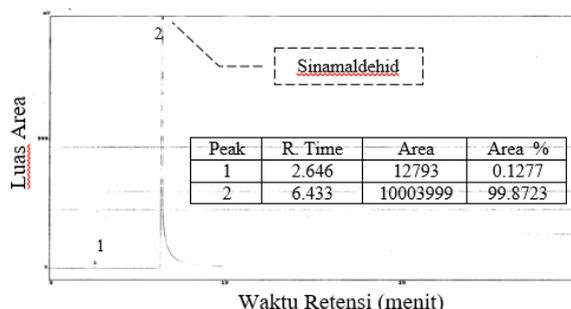
Isolasi Sinamaldehyd dari Minyak Kayu Manis

Minyak kayu manis yang digunakan dalam penelitian ini adalah 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-senyawa yang ingin dipisahkan dapat menguap pada titik didih yang lebih rendah sehingga tidak mengalami kerusakan saat dipisahkan dan lebih murni. Data hasil isolasi sinamaldehyd menggunakan distilasi fraksinasi penurunan tekanan ditampilkan pada tabel 1 sebagai berikut:

Tabel 1: Hasil Isolasi Sinamaldehyd

Fraksi	Suhu (°C)	Tekanan (mmHg)	Volume (mL)
I	90	80 mmHg	4
II	120	80 mmHg	40
III	140	80 mmHg	6

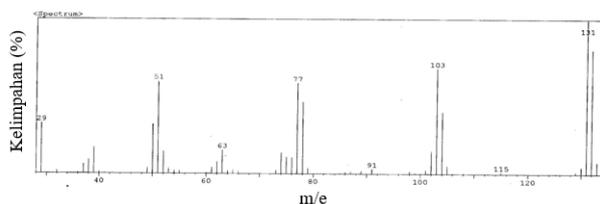
Hasil distilasi fraksinasi pengurangan tekanan pada fraksi II dianalisis dengan *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GC-MS).



Gambar 1. Kromatogram Fraksi II

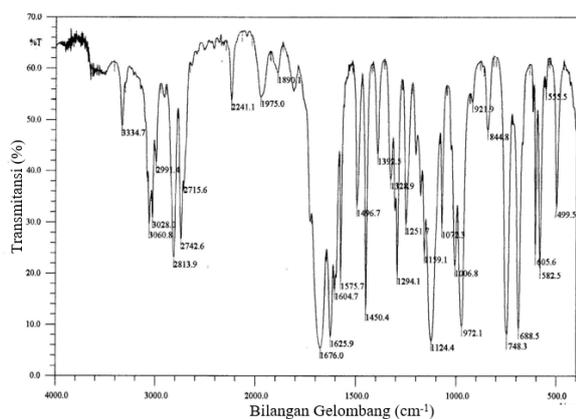
Berdasarkan analisis GC-MS pada gambar 1, diketahui bahwa sinamaldehyd muncul pada puncak kedua dengan waktu retensi 6,433 menit dan kelimpahan 99,87 %. Sedangkan pada gambar 2 menunjukkan

spektrum massa sinamaldehyd dengan M^+ : 132 sesuai berat molekul sinamaldehyd.



Gambar 2. Spektrum Massa Sinamaldehyd

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



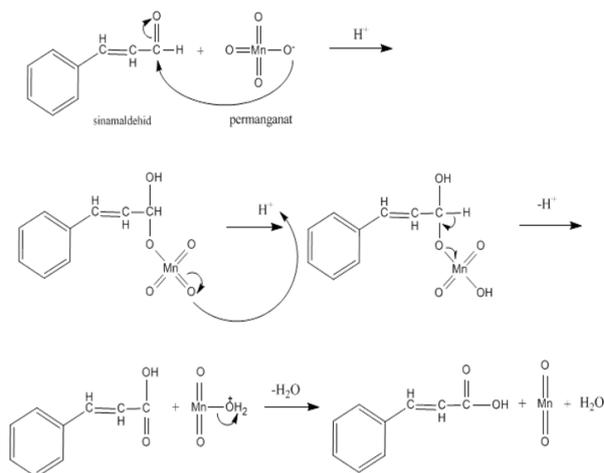
Gambar 3. Spektrum Infra Merah Sinamaldehyd

Tabel 2: Serapan Gugus Fungsi Asam Sinamat

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

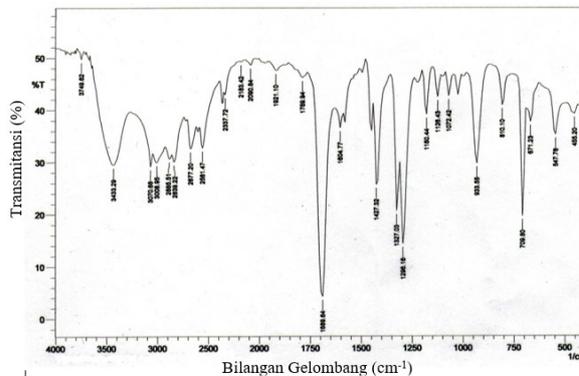
Oksidasi Sinamaldehyd dengan Kalium Permanganat (KMnO₄)

Oksidasi sinamaldehyd dilakukan dengan oksidator kalium permanganat menghasilkan asam sinamat dengan rendemen 41,99 %. Mekanisme reaksi yang terjadi antara sinamaldehyd dengan kalium permanganat adalah sebagai berikut:



Gambar 4. Reaksi Oksidasi Sinamaldehyd dengan Ion Permanganat

Reaksi di atas merupakan reaksi antar dua fasa yaitu fasa air dan fasa organik. Fasa organik merupakan sinamaldehyd yang dilarutkan dalam dietil eter sedangkan fasa air merupakan kalium permanganat yang telah larut dalam air. Sehingga untuk mengoptimalkan reaksi di atas perlu ditambahkan katalis transfer fasa (KTF). 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.



Gambar 5. Spektrum Infra Merah Sinamaldehyd

Reaksi oksidasi sinamaldehyd dilakukan pada suhu kamar dan diaduk selama enam jam untuk mengoptimalkan hasil reaksi. Selanjutnya dilakukan ekstraksi menggunakan dietil eter untuk memisahkan asam sinamat dari lapisan air. Lapisan organik yang diperoleh dievaporasi dengan rotary evaporator buchi untuk menguapkan pelarut dietileter. Hasil sintesis yang diperoleh dikarakterisasi baik secara fisik maupun kimia. Asam sinamat (3-phenyl-2-propenoic acid) hasil sintesis berupa padatan putih dengan titik leleh 120-125 oC. Hasil uji dengan FTIR menunjukkan bahwa senyawa sinamaldehyd telah teroksidasi menjadi asam sinamat yang terbukti dengan munculnya serapan gugus hidroksi (OH) pada panjang gelombang 3433,29 cm⁻¹.

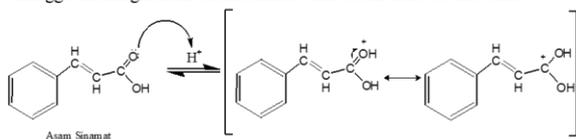
Tabel 3: Serapan Gugus Fungsi Asam Sinamat

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	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 ²

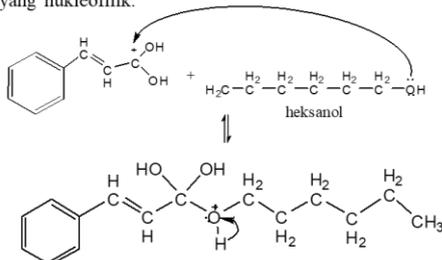
Esterifikasi Asam Sinamat dengan Heksanol

Heksil sinamat diperoleh dengan reaksi esterifikasi asam sinamat menggunakan heksanol dan asam sulfat pekat sebagai katalis. Selain sebagai pereaksi, heksanol juga berfungsi sebagai pelarut. Reaksi tersebut dilakukan dengan proses refluks selama 7 jam pada suhu 50 °C. Mekanisme reaksi esterifikasi heksil sinamat terlihat pada gambar 6.

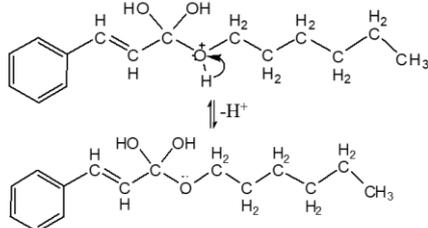
Tahap 1. Transfer proton dari katalis asam ke atom oksigen karbonil, sehingga meningkatkan elektrofilitas dari atom karbon karbonil.



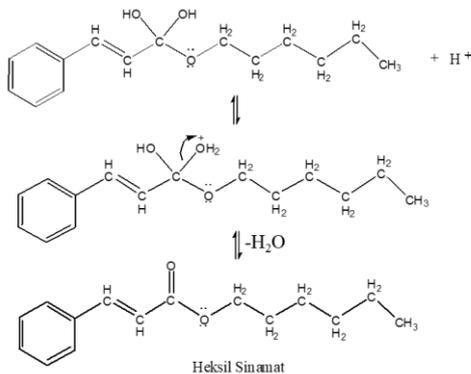
Tahap 2. Penyerangan atom karbonil oleh atom oksigen dari alkohol yang nukleofilik.



Tahap 3. Terjadi pelepasan proton dari gugus hidroksil milik alkohol

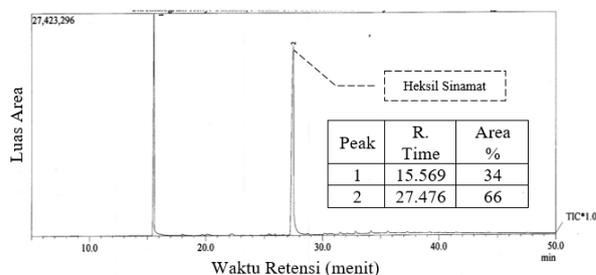


Tahap 4. Protonasi terhadap salah satu gugus hidroksil yang diikuti dengan pelepasan molekul air.

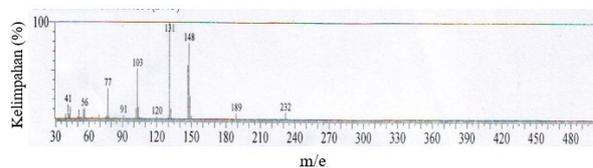


Gambar 6. Tahap-tahap Reaksi Esterifikasi Heksil Sinamat

Reaksi esterifikasi antara asam sinamat dengan heksanol diawali dengan protonasi asam sinamat dan selanjutnya terjadi reaksi substitusi nukleofilik oleh heksanol menghasilkan zat antara yang diikuti pelepasan molekul H₂O sehingga menghasilkan senyawa heksil sinamat. Heksil sinamat yang diperoleh adalah berupa cairan berwarna kuning dan beraroma khas dengan rendemen 93,96 %. Hasil esterifikasi dikarakterisasi dengan GC-MS.



Gambar 7. Kromatogram Senyawa Heksil Sinamat



Gambar 8. Spektrum Massa Heksil Sinamat

Hasil analisis produk dengan GC-MS menunjukkan dari data kromatogram pada gambar 7 diketahui bahwa terdapat senyawa heksil sinamat terdapat pada puncak kedua dengan waktu retensi 27,476 menit dan kelimpahan 66%. Sedangkan spektrum massa pada gambar 8 menghasilkan m/e 232 yang merupakan fragmen dari ion molekuler sesuai dengan berat molekul dari heksil sinamat.

Pengukuran Aktivitas Heksil Sinamat Sebagai Bahan Aktif Tabir Surya

Pengukuran aktivitas heksil sinamat sebagai senyawa tabir surya dapat dilakukan dengan cara *in vitro* menggunakan spektrofotometri ultraviolet pada panjang gelombang 200-400 nm. Penentuan absorbansi dilakukan dengan kisaran konsentrasi 5-30 µg/mL dengan menggunakan pelarut etanol. Berikut gambar spektra UV-Vis dari heksil sinamat.

Pada gambar 9 terdapat dua puncak serapan pada daerah panjang gelombang 275 nm yang menunjukkan adanya serapan sistem sinamoid dan pada daerah panjang gelombang 215 nm yang menunjukkan adanya sistem benzoil pada senyawa tersebut.

Dari data spektrum UV-Vis senyawa heksil sinamat memberikan proteksi terhadap UV-B yaitu pada panjang gelombang 275 nm. Data pengamatan nilai serapan dan nilai SPF disajikan dalam tabel 4 dengan klasifikasi jenis proteksi berdasarkan ketentuan FDA.

Tabel 4: Analisis Nilai SPF Heksil Sinamat dengan UV-Vis

Konsentrasi (µg/mL)	Absorbansi	Nilai SPF	Jenis Proteksi
5	0,260	1,82	minimum
10	0,414	2,59	minimum
15	0,630	4,27	sedang
20	0,862	7,28	ekstra
25	1,166	14,65	maksimum
30	1,344	22,08	ultra

Senyawa tabir surya yang baik adalah senyawa tabir surya yang mampu memberikan perlindungan secara maksimum. Pada penelitian ini senyawa heksil sinamat memberikan proteksi maksimum terhadap sinar UV-B pada konsentrasi 25 µg/mL dengan nilai SPF sebesar 14,65.

4. Kesimpulan

Sinamaldehyd dapat diisolasi dari minyak kayu manis dengan distilasi fraksinasi pengurangan tekanan di mana diperoleh kemurniaannya 99,87 % dan rendemennya 80 %. Heksil sinamat dapat disintesis dari sinamaldehyd melalui reaksi oksidasi dan esterifikasi. Hasil sintesis heksil sinamat yang diperoleh berupa cairan kuning beraroma dengan rendemen 93,96 % dan kemurnian 66%. Heksil sinamat memberikan proteksi maksimum terhadap sinar UV-B pada konsentrasi 25 µg/mL dengan nilai SPF sebesar 14,65.

Peralatan yang digunakan meliputi: satu set alat maserator, satu set alat evaporator putar *Buchii*, neraca analitis, batang pengaduk, gelas beaker, botol vial, corong pisah, labu ukur, plat tetes, pipet tetes, pipet mikro, gelas ukur, tabung reaksi, satu set KLT, satu set kromatografi kolom, dan spektrofotometer UV-Vis. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah rimpang bengle yang dibeli di pasar Johar Semarang. Bahan kimia yang digunakan adalah metanol teknis, etil asetat, Pereaksi Libermann-Burchard (anhidrida asam asetat p.a, asam sulfat pekat p.a), Pereaksi Meyer (merkuri klorida p.a, kalium iodida p.a), larutan 1% ferri klorida, asam klorida pekat, serbuk magnesium, amil alkohol p.a, amonia 25% teknis, kloroform p.a, n-heksana, aquades, natrium hidroksida 2M, aluminium klorida 5%, natrium asetat, asam borat, telur *Artemia salina*, garam, dan aquades.

5. Daftar Pustaka

- [1] Tutiek Purwanti, Tristiana Erawati, Etik Kurniawati, Penentuan komposisi optimal bahan tabir surya kombinasi oksibenson-oktildimetil pada dalam formula vanishing cream, *Majalah Farmasi Airlangga*, 5, 2, (2005) 1
- [2] Marianne Berwick, Counterpoint: sunscreen use is a safe and effective approach to skin cancer prevention, *Cancer Epidemiology and Prevention Biomarkers*, 16, 10, (2007) 1923-1924
- [3] Alena Svobodova, Daniela Walterova, Jitka Vostalova, Ultraviolet light induced alteration to the

skin, *Biomedical Papers-Palacky University in Olomouc*, 150, 1, (2006) 25

- [4] Christina Walters, Allen Keeney, Carl T Wigal, Cynthia R Johnston, Richard D Cornelius, The spectrophotometric analysis and modeling of sunscreens, *J. Chem. Educ*, 74, 1, (1997) 99 <http://dx.doi.org/10.1021/ed074p99>
- [5] Nor Basid Adiwibawa Prasetya, Ngadiwiyan Ngadiwiyan, Identifikasi Senyawa Penyusun Minyak Kulit Batang Kayu Manis (*Cinnamomum cassia*) Menggunakan GC-MS, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi* 9, 2, (2006) 81-83