

## PEMANJANGAN SISTEM TERKONJUGASI SINAMALDEHID DAN UJI AKTIVITAS SEBAGAI BAHAN AKTIF TABIR SURYA

Ngadiwiyana, Ismiyanto, Khairul Anam

Laboratorium Kimia Organik Jurusan Kimia  
Fakultas MIPA Universitas Diponegoro Semarang 50275

### ABSTRAK

Telah dilakukan pemanjangan sistem terkonjugasi sinamaldehyd dengan reaksi aldol kondensasi. Penelitian ini diawali dengan mengisolasi sinamaldehyd dari minyak kayu manis menggunakan pelarut natrium bisulfit. Selanjutnya sinamaldehyd direaksikan dengan asetofenon melalui reaksi kondensasi. Analisis struktur senyawa hasil menggunakan spektrometer UV-Vis dan spektrometer infra merah, selanjutnya penentuan SPF dari produk yang dihasilkan dilakukan dengan mengukur absorbansinya terhadap sinar UV. Sinamaldehyd didapatkan sebagai cairan jernih kekuningan dengan kemurnian 99,87% dan rendemen 82,00%. Senyawa hasil kondensasi didapatkan sebagai padatan berwarna kuning dengan titik lebur 54°C, rendemen 72,21%. Analisis dengan spektrometer UV-Vis memberikan serapan pada 312 nm dan 224 nm, sedangkan dengan IR mempunyai pita pada 1676,0  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{O}$ ), 1604  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{C}-$ ), 3028 ( $=\text{C}-\text{H}$ ), dan 1575  $\text{cm}^{-1}$  (cincin aromatis). Sinamaldehyd mampu memberikan perlindungan SPF maksimum pada konsentrasi 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , sedangkan senyawa hasil reaksi mampu memberikan perlindungan maksimum pada konsentrasi 6  $\mu\text{g}/\text{mL}$ .

**Kata kunci:** Sinamaldehyd, kondensasi dan tabir surya

## ELONGATING CONJUGATED SYSTEM OF CYNNAMALDEHIDE AND ITS ACTIVITY EVALUATION AS SUNSCREEN ACTIVE AGENT

### ABSTRACT

Elongate conjugated system of cinnamaldehyde and its activity evaluation as sunscreen active agent have been done. These research was started by isolating cinnamaldehyde from cinnamon oil using sodium bisulfite. Cinnamaldehyde was reacted with acetophenone by condensation reaction. Result was analyzed by spectroscopy UV-Vis and infra red spectroscopy. Product was evaluated its SPF by UV light exposure. Cinnamaldehyde found as yellowish liquid with purity of 99,87% and yield 82,00%. Product of the condensation reaction show yellow solid matter with melting point 54°C, yield 72,21%. UV-Vis analysis give absorbance of 312 nm and 224 nm, and used IR spectroscopy gave some bands 1676,0  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{O}$ ), 1604  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ), 3028 ( $=\text{C}-\text{H}$ ), and 1575  $\text{cm}^{-1}$  (aromatic ring). SPF of Cinnamaldehyde resulting maximum by 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , SPF of the product condensation show that at very low concentration in 6  $\mu\text{g}/\text{mL}$  will give maximum protection as sunscreen compound.

**Key words:** Cinnamaldehyde, condensation, sunscreen

### PENDAHULUAN

Kebutuhan manusia untuk selalu melindungi kesehatan tubuh dari berbagai ancaman dari lingkungan sekitarnya selalu bertambah. Salah satu hal yang dirasa mengganggu manusia dewasa ini adalah efek sinar matahari terhadap kulit manusia, yang dapat berakibat pada kesehatan kulit manusia dan mengganggu penempatan kulit. Sehingga pada saat ini banyak beredar di pasaran kosmetika jenis tabir surya menggunakan salah satu atau beberapa macam

zat aktif penyerap sinar UV. Pada tahun 60-70-an zat aktif banyak menggunakan PABA (asam p-amino benzoat), tetapi setelah diketahui bahwa PABA dapat menyebabkan alergi pada seseorang, maka para ahli kosmetika kemudian menemukan zat aktif lain seperti oktil salisilat, benzofenon-3 dan p-metoksi oktil sinamat.

Bahan aktif tabir surya banyak digunakan karena dapat menghindarkan seseorang dari serangan kanker kulit. Lembaga kanker kulit di Amerika memperkirakan bahwa terdapat setengah juta

kasus kanker kulit per tahun dan 90% di antaranya disebabkan oleh paparan sinar matahari (Davis and Quiqley, 1995). Dengan banyaknya kebutuhan zat aktif tabir surya, maka perlu dipikirkan untuk mendapatkan zat aktif tersebut dari bahan alam yang banyak terdapat di Indonesia.

Indonesia merupakan salah satu penghasil minyak atsiri terkemuka di dunia. Saat ini Indonesia telah mengeksport beberapa minyak atsiri antara lain: minyak cengkeh, minyak adas, minyak sereh, minyak pala, minyak kayu manis, minyak akar wangi. Pada umumnya minyak atsiri diekspor dalam bentuk minyak mentah sehingga harganya relatif murah dan kurang memberikan devisa yang besar bagi negara. Usaha untuk meningkatkan nilai tambah minyak atsiri yaitu dengan mengisolasi komponen-komponen penyusunnya dan kalau memungkinkan diubah menjadi turunannya yang lebih berguna. Salah satu golongan zat aktif tabir surya adalah senyawa turunan sinamat (Finnen, 1987). Sinamaldehyd adalah turunan sinamat yang merupakan komponen utama minyak kayu manis (Guenther, 1990). Struktur kimia sinamaldehyd terdiri dari inti benzena yang tersubstitusi oleh sistem karbonil terkonjugasi, dan ini merupakan ciri senyawa tabir surya organik. Pemanjangan sistem terkonjugasi pada sinamaldehyd akan mempengaruhi aktivitasnya sebagai senyawa tabir surya, sehingga menjadi kajian yang cukup menarik.

Sinamaldehyd dapat diisolasi dari kayu manis dengan menggunakan pelarut natrium bisulfit (Fuchs, 1948). Sedangkan pemanjangan sistem terkonjugasi dilakukan dengan kondensasi aldol silang menggunakan pereaksi asetofenon (Nwokwal, 1993). Kemudian senyawa hasil reaksi ditentukan nilai SPF (*Sun Protection Factor*) menggunakan spektroskopi UV-VIS (Shaats, 1987).

## **METODA PENELITIAN**

Alat-alat yang digunakan berupa plat TLC, spektroskopi UV-Vis, spektroskopi IR, GC-MS dan peralatan gelas. Bahan awal yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak kayu manis.

Untuk mencapai tujuan penelitian di atas, maka diperlukan tahapan-tahapan kerja sebagai berikut:

### **Isolasi sinamaldehyd dari minyak kayu manis**

Sinamaldehyd dapat dipisahkan dari minyak kayu manis dengan cara penambahan natrium bisulfit melalui reaksi adisi nukleofilik. Sinamaldehyd bereaksi dengan 1 ekuivalen natrium bisulfit menghasilkan senyawa hasil adisi berupa garam yang mudah dipisahkan dari sistem campuran.

### **Pemanjangan sistem terkonjugasi sinamaldehyd**

Metode yang digunakan adalah reaksi kondensasi aldol silang dengan pereaksi asetofenon. Asetofenon mempunyai  $H_{\alpha}$  terhadap gugus karbonil akan menghasilkan ion enolat dengan adanya basa, ion enolat ini akan bereaksi dengan sinamaldehyd melalui reaksi adisi pada karbon karbonil menghasilkan produk aldol.

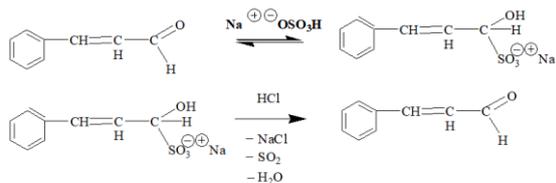
### **Pengukuran aktivitas bahan aktif tabir surya**

dilakukan dengan cara in vitro yaitu mengukur serapan atau transmitansinya pada daerah panjang gelombang ultra violet menggunakan UV-Vis.

## **HASIL DAN PEMBAHASAN**

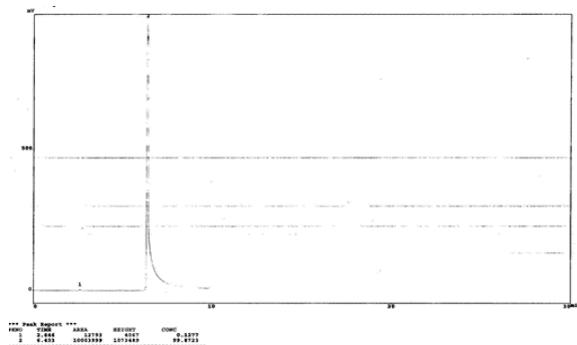
### **Isolasi sinamaldehyd dari minyak kayu manis**

Sinamaldehyd dapat dipisahkan dari minyak kayu manis dengan cara penambahan natrium bisulfit, dengan reaksi sebagai berikut:



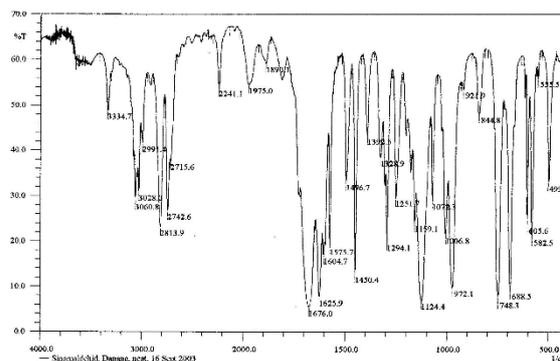
Senyawa hasil adisi bisulfit merupakan garam yang mudah dipisahkan dari sistem campuran. Reaksi adisi ini bersifat dapat balik sehingga untuk mendapatkan aldehid kembali dapat dilakukan dengan penambahan asam. Sinamaldehyd yang dihasilkan diisolasi dengan ekstraksi pelarut menggunakan pelarut eter, kemudian dicuci dengan akuades sampai netral. Selanjutnya dikeringkan dengan natrium sulfat anhidrous. Pelarut eter dihilangkan menggunakan *rotary evaporator*. Sinamaldehyd yang diperoleh dianalisis dengan kromatografi gas, spektroskopi IR dan spektroskopi massa.

Dari data kromatografi gas diperoleh bahwa kemurnian sinamaldehyd hasil isolasi sebesar 99,87% dan rendemen 82,00%. Sehingga cukup layak untuk kepentingan reaksi selanjutnya.



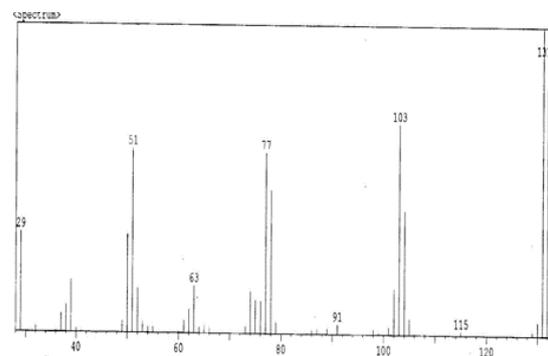
Gambar 1. Kromatogram Sinamaldehyd

Dari spektrum IR terlihat pita  $1676,0\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya serapan gugus karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ). Menurunnya harga frekuensi vibrasi rentangan gugus karbonil dibandingkan dengan harga normal karena gugus karbonil tersebut terkonjugasi dengan ikatan rangkap.

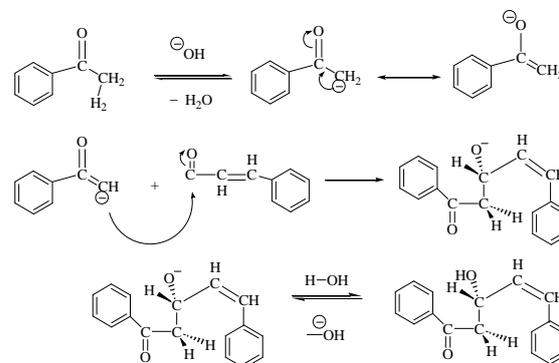


Gambar 2. Spektrum Infra Merah Sinamaldehyd

Adanya ikatan  $\text{C}=\text{C}$  ditunjukkan dengan serapan pada  $1604\text{ cm}^{-1}$  yang diperkuat dengan adanya pita dekat  $3028\text{ cm}^{-1}$  hasil dari serapan  $\text{C}-\text{H}$ . Adanya cincin aromatis ditunjukkan dengan serapan pada daerah  $1575\text{ cm}^{-1}$ . Untuk memperkuat hasil isolasi dilakukan analisa dengan spektroskopi massa dan diperoleh spektra dengan  $\text{M}^+$ : 132 yang merupakan berat molekul dari sinamaldehyd.



Gambar 3. Spektrum Massa Sinamaldehyd

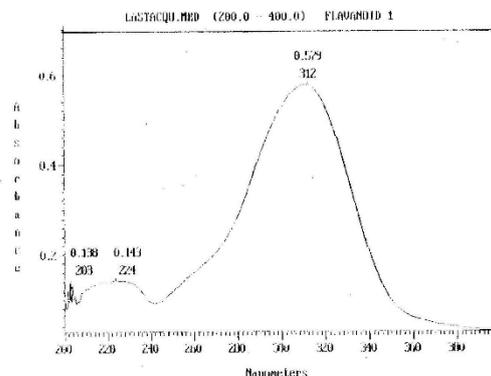


Asetofenon mempunyai atom  $\text{H}_\alpha$  terhadap gugus karbonilnya, sehingga dalam kondisi basa mampu membentuk karbanion. Karbanion tersebut relatif stabil karena dapat berkonjugasi menghasilkan ion enolat. Karbanion ini akan

bereaksi dengan sinamaldehid dengan menyerang karbon gugus karbonil melalui reaksi kondensasi. Hasil kondensasi ini mengalami transfer proton dari molekul air menghasilkan  $\beta$ -hidroksiketon. Tahap reaksi selanjutnya adalah dehidrasi senyawa  $\beta$ -hidroksiketon, hal ini dipercepat dengan adanya  $H_{\alpha}$  pada senyawa  $\beta$ -hidroksiketon yang mudah lepas dengan adanya basa. Menurut Sykes (1989) aldehid mempunyai  $H_{\alpha}$  dengan gugus karbonil akan mengalami reaksi aldol relatif lebih cepat dibandingkan dengan reaksi Cannizaro. Sehingga untuk mencegah adanya reaksi Cannizaro, karbanion dibuat dengan mereaksikan asetofenon dengan larutan basa. Karbanion yang terbentuk dengan cepat menyerang gugus karbonil sinamaldehid menghasilkan  $\beta$ -hidroksiketon. Dalam reaksi ini dihasilkan padatan berwarna kuning dengan titik lebur  $54^{\circ}\text{C}$  dengan rendemen 72,21%. Untuk mengetahui struktur senyawa yang dihasilkan, maka dilakukan analisis padatan tersebut menggunakan spektroskopi IR dan UV-Vis. Analisis hasil reaksi dengan spektrometer IR menghasilkan serapan tajam dekat  $1664\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya serapan gugus karbonil ( $\text{-C=O}$ ). Menurut harga frekuensi vibrasi rentangan gugus karbonil ini bila dibandingkan dengan frekuensi vibrasi rentangan gugus karbonil normal ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ) diduga karena gugus karbonil dari senyawa yang dianalisis terkonjugasi dengan cincin aromatis dan atau ikatan rangkap  $\text{C=C}$ . Adanya cincin aromatis dapat dilihat pada pita dekat  $1557\text{ cm}^{-1}$  dan  $1450\text{ cm}^{-1}$  hasil serapan  $\text{-C=C-}$  aromatis, sedangkan serapan gugus  $\text{-C=C-}$  terdapat pada pita  $1608\text{ cm}^{-1}$  yang diperkuat dengan adanya pita dekat  $3028\text{ cm}^{-1}$  hasil dari serapan gugus  $\text{=C-H}$ .

Hasil analisis menggunakan spektrometer UV-Vis menunjukkan adanya dua buah puncak, masing-masing dengan panjang gelombang maksimum 312 nm dan 224 nm. Puncak dengan panjang maksimum 312 nm (puncak I) menunjukkan adanya serapan sistem mirip

sinamoil dari kerangka struktur sedangkan puncak dengan panjang gelombang maksimum 224 nm (puncak II) menunjukkan adanya sistem benzoil.



Gambar 5. Spektrum UV-Vis Senyawa Hasil Reaksi

Hasil analisis menggunakan spektrometer UV-Vis menunjukkan adanya dua buah puncak, masing-masing dengan panjang gelombang maksimum 312 nm dan 224 nm. Puncak dengan panjang maksimum 312 nm (puncak I) menunjukkan adanya serapan sistem mirip sinamoil dari kerangka struktur sedangkan puncak dengan panjang gelombang maksimum 224 nm (puncak II) menunjukkan adanya sistem benzoil.

Pemanjangan sistem terkonjugasi sinamaldehid dengan pereaksi aseton belum berhasil dilakukan hal ini dikarenakan basa yang digunakan kurang kuat sehingga jumlah karbanion yang dihasilkan sangat sedikit, pada penelitian ini digunakan basa. NaOH, sehingga disarankan untuk mendapatkan konsentrasi ion enolat yang cukup tinggi haruslah digunakan basa yang jauh lebih kuat misalnya alkoksida.

### Pengukuran Aktivitas Tabir Surya

Efektivitas dari serapan senyawa tabir surya dapat diukur dengan cara *in vitro* yaitu dengan mengukur nilai serapan atau transmitansi cuplikan pada daerah panjang gelombang ultraviolet menggunakan spektroskopi UV-Vis. Penentuan dilakukan dengan kisaran konsentrasi 1  $\mu\text{g/mL}$  sampai 40  $\mu\text{g/mL}$  dengan pelarut etanol.

Dari data spektrum UV-Vis senyawa yang diukur memberikan proteksi yang baik terhadap UV-B yaitu pada panjang gelombang 312 nm. Selanjutnya dihitung nilai log SPF yang merupakan nilai rata-rata dari serapan dan kemudian ditentukan nilai SPF dan jenis proteksinya.

Data pengamatan nilai SPF disajikan dalam tabel 1 dan tabel 2 dengan klasifikasi jenis proteksi berdasarkan ketentuan yang ditetapkan oleh FDA.

Tabel 1. Nilai SPF dari Sinamaldehyd

Konsentrasi 1 µg/mL	Nilai SPF	Jenis Proteksi
1	1,265	-
2	1,560	-
3	2,420	minimal
4	2,425	minimal
5	3,124	minimal
6	4,185	sedang
8	4,950	sedang
10	10,991	maksimum
12	15,031	ultra
15	33,574	ultra
20	109,144	ultra
40	2747,820	ultra

Tabel 2. Nilai SPF Senyawa Hasil Reaksi

Konsentrasi 1 µg/mL	Nilai SPF	Jenis Proteksi
1	1,356	-
2	1,420	-
3	3,148	minimal
4	3,976	minimal
5	5,294	minimal
6	10,423	sedang
8	18,114	maksimum
10	32,356	ultra
12	76,832	ultra
15	157,391	ultra
20	749,890	ultra
40	4731,518	ultra

Dari data di atas dapat diketahui bahwa proteksi maksimum dari sinamaldehyd dihasilkan pada

konsentrasi 10 µg/mL, sedangkan proteksi maksimum dari senyawa hasil reaksi dihasilkan pada konsentrasi 6 µg/mL.

## KESIMPULAN

Setelah melakukan penelitian dan membahas hasil-hasil yang diperoleh maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Sinamaldehyd hasil isolasi dari minyak kayu manis dengan pelarut natrium bisulfit mempunyai kemurnian 99,87% dan rendemen 82,00%.
2. Senyawa hasil kondensasi sinamaldehyd dengan asetofenon berupa padatan kuning dengan titik lebur 54°C dan rendemen 82,21%
3. Proteksi maksimum terhadap sinar UV dari sinamaldehyd dihasilkan pada konsentrasi 10 µg/ml, sedangkan senyawa hasil reaksi dihasilkan pada konsentrasi 6 µg/mL

## DAFTAR PUSTAKA

- Cumpelik, B.M., 1972, Martindale: The Extra Pharmacopoeia, edisi 26, The Pharmaceutical Society of Great Britain, London.
- Carrey, F.A. dan R.I Sundberg, 1990, Advanced Organic Chemistry Part B: Reactions and Synthesis, edisi 3, Plenum Press. New York and London.
- Davis, M.R., Quiqley, M.N., 1995, Liquid Chromatographic Determination of UV Absorbers in Sunscreen, J. Chem. Educ., 72,279.
- Finnen, M.J., 1987, Skin Metabolism by Oxidation and Conjugation, J. Pharmacol. Skin., 1, 130-131.
- Fuchs, L. 1948, Determination of Cynamaldehyde in Oil of Cinnanom, *Science Pharm*, 16, 50.
- Groves, G.A., Forber, P.D., 1982, A Method for Evaluating The Photoprotective Action of Sunscreen Against UV-A Radiation, J. Intern. Cosmet. Sci.,4, 15-32.
- Guenther, E., 1990, The Essential Oils (diterjemahkan oleh Ketaren, S.), Minyak

- Atsiri, jilid II, penerbit Universitas Indonesia, Jakarta.
- Guivadan, A.J., 1988, Correlation of Spectrophotometri Data with Sun Protection Factor, *J. Intern. Cosmet. Sci.*, 10, 185-196.
- Nwaukwai, S.O., 1993, Products of Aldol Addition and Related Reactions, *J. Chem Educ.*, 70,626-628.
- Shaats, N.A., 1987, On The Theory of Ultra Violet Absorption by SunScreen Chemical, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 82,193-207.