

Sintesis Metil Sinamat dari Sinamaldehyda dan Uji Aktivitas Sebagai Bahan Aktif  
Tabir Surya  
( *Synthesis Methyl Cinnamic of Cinnamic Aldehyde and To Determine The  
Activity of Sunscreen Agent*)

Andi Suryana, Ngadiwiyana, Ismiyarta  
Kimia Organik, Jurusan Kimia Universitas Diponegoro, Semarang

Abstrak

Paparan sinar matahari yang melimpah dengan intensitas tinggi dapat mengganggu kesehatan kulit seperti hiperpigmentasi, kanker, dan bisa menyebabkan kulit hitam dan bersisik. Efek tersebut disebabkan oleh adanya radiasi sinar ultraviolet. Keadaan di atas dapat diatasi dengan menggunakan sediaan tabir surya. Salah satu senyawa aktif yang bisa digunakan dalam sediaan tabir surya adalah turunan sinamat. Dalam proses ini dilakukan sintesis metil sinamat dari sinamaldehyd dengan menggunakan metode oksidasi dan esterifikasi. Metil sinamat yang dihasilkan berupa padatan putih yang meleleh pada suhu 35 °C dan dapat digunakan sebagai penyusun sediaan tabir surya yang mampu menyerap radiasi sinar ultraviolet pada panjang gelombang 240 -320 nm dengan konsentrasi yang relatif rendah.

*Kata kunci : sintesis; oksidasi; esterifikasi; sinamaldehyd; tabir surya;*

Abstract

Sunlight exposure with high intensity can be trouble to skin health, just like hyperpigmentation, cancer, and that caused black and scale. Those effect are cause by of presence of ultraviolet radiation. This situation can be prevent with use sunscreen. One of many active compounds used as sunscreen is cinnamic derivate. The synthesis Cinnamic esthers was oxidation and estherification method. Product of methyl cinnamic was formed white crystals and melt at 35 °C, use to sunscreen agent and that methyl cinnamic could absorp at 240 – 320 nm with low consentration.

*Keywords : synthesis; oxidation; estherification; cinnamaldehyde; sunscreen;*

## I. PENDAHULUAN

Paparan sinar matahari yang melimpah dengan intensitas tinggi dapat mengganggu terhadap kesehatan kulit seperti hiperpigmentasi, kanker kulit dan menyebabkan kulit hitam dan bersisik. Efek tersebut disebabkan oleh adanya radiasi sinar ultraviolet, terutama radiasi sinar UV-A dan UV-B (Purwanti dkk, 2005). Keadaan di atas dapat diatasi dengan menggunakan sediaan tabir surya. Sediaan tabir surya adalah 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 (Soeratri dan Purwanti, 2004).

Bahan aktif yang banyak digunakan sebagai tabir surya adalah senyawa turunan sinamat, octocrylene, senyawa PABA (*para amino benzoic acid*) dan salisilat. Bahan aktif tersebut banyak digunakan karena dapat menghindarkan seseorang dari hiperpigmentasi dan serangan kanker kulit. Lembaga kanker kulit di Amerika memperkirakan bahwa terdapat setengah juta kasus kanker kulit per tahun dan 90 % diantaranya disebabkan oleh paparan sinar matahari (Davis and Quiqley, 1995). 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 (Tahir dkk, 2000). Turunan sinamat dapat disintesis dari sinamaldehyd yang merupakan komponen utama minyak kayu manis (Prasetya dan Ngadiwiyana, 2006). Hasil sintesis daripada senyawa sinamaldehyd dapat digunakan sebagai senyawa tabir surya yang mampu menyerap radiasi sinar ultraviolet. Serapan di atas terjadi karena adanya gugus kromofor karbonil dan benzen. Dengan demikian, dalam penelitian ini akan dilakukan sintesis metil sinamat dari sinamaldehyd dan uji aktivitas sebagai bahan aktif tabir surya.

Sintesis Metil sinamat dari sinamaldehyd dapat dilakukan dengan beberapa tahap. Tahap pertama yaitu oksidasi sinamaldehyd dengan menggunakan oksidator asam kromat. Asam kromat merupakan oksidator kuat yang bisa mengoksidasi sinamaldehyd menjadi asam sinamat. Analisis hasilnya dapat dilakukan dengan menggunakan FTIR. Tahap kedua yaitu esterifikasi asam sinamat dengan menggunakan metanol. Metanol merupakan salah satu senyawa alkohol paling sederhana yang hanya memiliki satu atom karbon. Rintangan sterik daripada metanol sangat kecil dibanding alkohol lainnya. Produk metil sinamat dapat dikarakterisasi menggunakan FTIR. Tahap terakhir yaitu penentuan aktivitas metil sinamat sebagai tabir surya menggunakan spektrometri ultraviolet.

## II. METODOLOGI

### 2.1. *Oksidasi Sinamaldehyd menggunakan Asam Kromat*

Ke dalam labu leher tiga 500 mL dimasukkan 2,46 gram sinamaldehyd, 100 mL dietil eter, 4 tetes KTF dan 100 mL air. Sambil diaduk ditambahkan 7,9 gram kristal krom trioksida,  $\text{CrO}_3$  sedikit-sedikit. Setelah penambahan krom trioksida, campuran diaduk selama enam jam. Campuran didinginkan menggunakan penangas es pada suhu  $4 - 5^\circ\text{C}$  kemudian dibiarkan campuran mencapai suhu kamar. Selanjutnya campuran diekstraksi dengan dietil eter untuk memisahkan  $\text{CrO}_2$  dari produk asam sinamat. Filtrat yang dihasilkan dievaporasi menggunakan *rotary evaporator* untuk menguapkan pelarut sisa dan kemudian endapannya dikeringkan dalam desikator. Selanjutnya asam sinamat yang dihasilkan dianalisis dengan *melting point* dan spektrofotometri FTIR.

## 2.2. Esterifikasi Asam Sinamat menggunakan Metanol

Ke dalam labu alas bulat leher tiga kapasitas 250 mL yang dilengkapi dengan termometer, dimasukkan 0,6724 gram asam sinamat hasil sintesis, 10 mL metanol, 2 tetes asam sulfat pekat dan pengaduk magnet serta campuran direfluks selama enam jam. Hasil refluks dievaporasi untuk menguapkan metanol sisa, dan residu yang terbentuk didinginkan hingga terbentuk kristal. Setelah terbentuk endapan dikeringkan dalam desikator. Hasil yang diperoleh dianalisis dengan *melting point* dan spektrofotometri FTIR.

## 2.3. Pengukuran Aktivitas Metil Sinamat Sebagai Tabir Surya

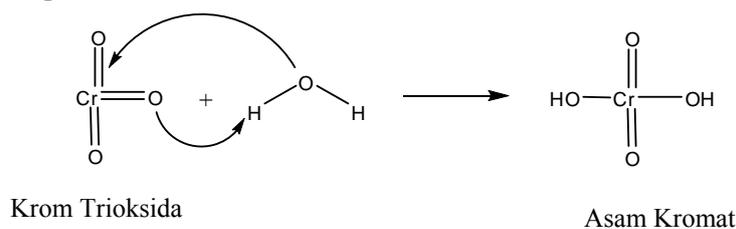
Penentuan aktivitas metil sinamat sebagai tabir surya dilakukan dengan menentukan nilai SPF secara *in vitro* dengan metode spektrofotometri. Senyawa metil sinamat dilarutkan dalam etanol dengan konsentrasi 1 µg/mL hingga 15 µg/mL dan kemudian diukur serapannya pada panjang gelombang 200 nm sampai 400 nm. Selanjutnya dihitung nilai log SPF yang merupakan nilai rata-rata dari serapan dan kemudian ditentukan nilai SPF serta jenis proteksi tabir surya dari metil sinamat tersebut.

# III. HASIL DAN PEMBAHASAN

## 4.1 Oksidasi Sinamaldehyd Menggunakan Asam Kromat ( $H_2CrO_4$ )

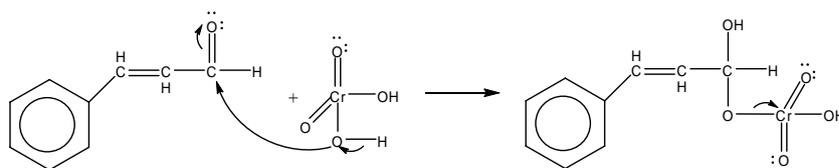
Sinamaldehyd merupakan senyawa aldehyd yang dapat diperoleh dari kulit kayu manis dengan cara destilasi, dan sekitar 90% sinamaldehyd terkandung didalamnya. Oksidasi sinamaldehyd dapat dilakukan dengan menggunakan oksidator asam kromat menghasilkan asam sinamat dengan rendemen 42,62 %. Mekanisme reaksi yang terjadi antara sinamaldehyd dengan asam kromat adalah sebagai berikut:

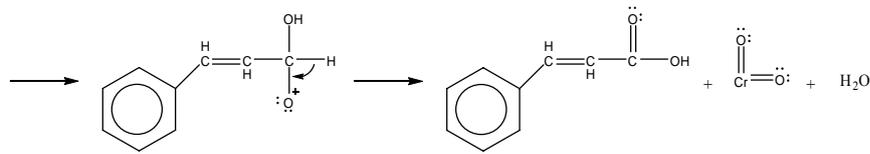
Tahap 1. Pembentukan asam kromat dari krom trioksida dan air



Kromium trioksida yang berwarna merah gelap akan bereaksi dengan air membentuk asam kromat ( $H_2CrO_4$ ). Selanjutnya asam kromat yang terbentuk akan mengoksidasi sinamaldehyd menjadi asam sinamat.

Tahap 2. Oksidasi sinamaldehyd dengan asam kromat



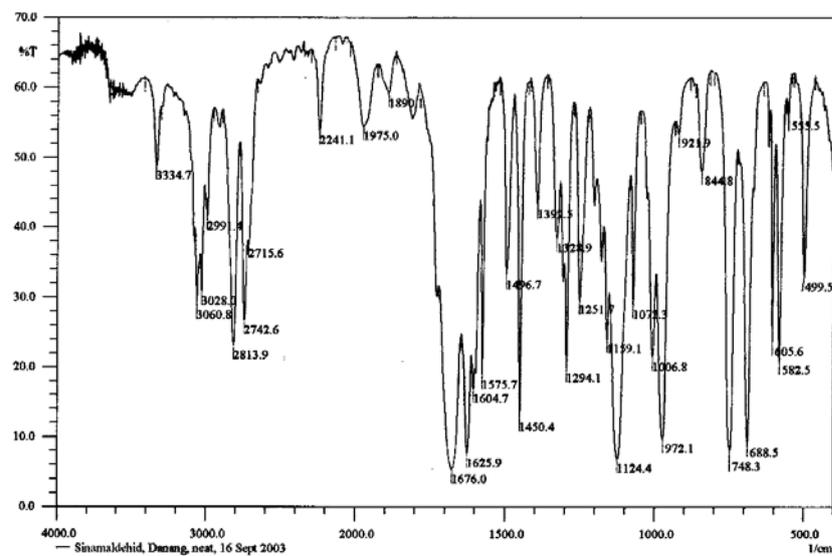


Gambar 4.1 Reaksi Oksidasi Sinamaldehyd dengan asam kromat

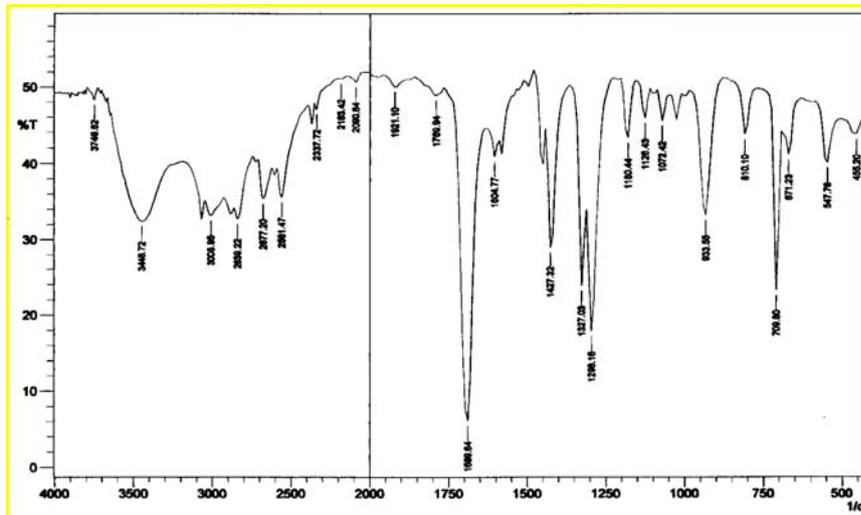
Reaksi di atas merupakan reaksi antar dua fasa antara fasa air dan fasa organik. Fasa organik merupakan sinamaldehyd yang dilarutkan dalam dietil eter sedangkan fasa air merupakan asam kromat yang telah larut dalam air. Sehingga untuk mengoptimalkan reaksi di atas perlu ditambahkan katalis transfer fasa (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.

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 kristal putih dengan titik leleh 119 – 125 °C.

Hasil uji dengan FTIR menunjukkan bahwa senyawa sinamaldehyd telah teroksidasi menjadi asam sinamat yang terbukti dengan munculnya serapan gugus hidroksi (OH) pada panjang gelombang 3448,72 cm<sup>-1</sup>.



Gambar 4.2 Spektra FTIR Sinamaldehyd



Gambar 4.3 Spektra FTIR Asam Sinamat

Berdasarkan hasil analisis kedua spektra FTIR di atas, menunjukkan bahwa sinamaldehyd dapat dioksidasi dengan menggunakan oksidator asam kromat menghasilkan asam sinamat. Berikut ini serapan gugus fungsi asam sinamat dapat dilihat pada tabel 4.1

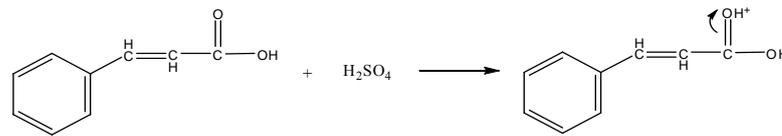
Tabel 4.1 Serapan Gugus Fungsi Asam Sinamat

Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )	Gugus Fungsi
3448,72	OH
3008,95	C-H sp <sup>2</sup>
1689,64	C=O (karbonil)
1604,77	C=C (alkena)
1180,44	C-O (asam karboksilat)

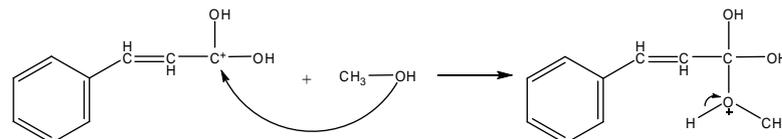
#### 4.2 Esterifikasi Asam Sinamat Menggunakan Metanol

Hasil sintesis asam sinamat yang dihasilkan diesterkan dengan metanol menggunakan katalis asam sulfat (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pekat. Mekanisme reaksi esterifikasi antara asam sinamat dengan metanol terdiri dari beberapa tahap, yaitu seperti di bawah ini:

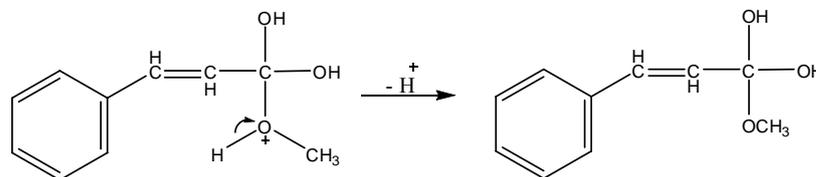
1. Transfer proton dari katalis asam ke atom oksigen karonil asam sinamat.



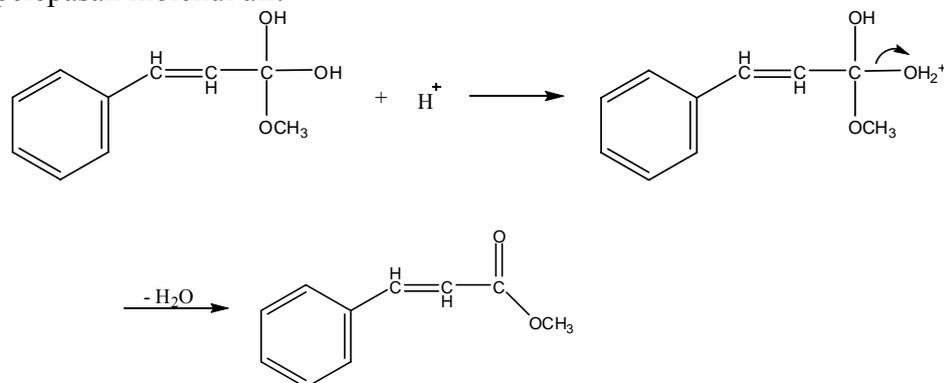
2. Penyerangan atom karbonil asam sinamat oleh atom oksigen dari metanol.



3. Pelepasan satu gugus hidrogen dari molekul metanol menghasilkan kompleks teraktivasi.



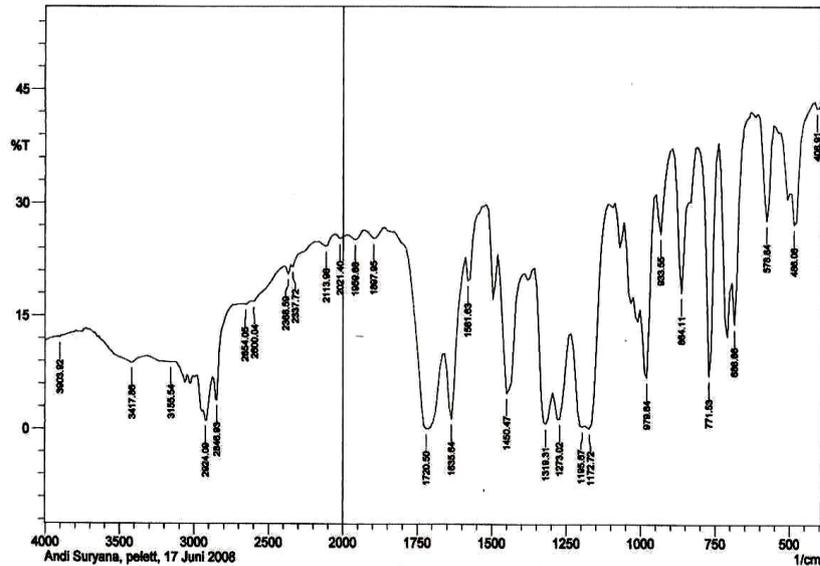
4. Protonasi terhadap salah satu gugus hidroksil yang diikuti dengan pelepasan molekul air.



Gambar 4.4 Mekanisme Reaksi Antara Asam Sinamat dan Metanol

Selama campuran bereaksi, campuran tersebut diaduk dan direfluks selama enam jam untuk mengoptimalkan hasil reaksi esterifikasi. Produk hasil esterifikasi antara asam sinamat dengan metanol masih mengandung produk samping air dan metanol sisa yang tidak bereaksi. Untuk memisahkan senyawa pengotor tersebut maka dilakukan evaporasi dengan rotary evaporator buchi. Hasil sintesis dikarakterisasi secara fisik dengan menggunakan *melting point* dan spektrofotometri FTIR. Metil sinamat yang diperoleh adalah berupa padatan putih beraroma dengan titik leleh 35 °C.

Hasil uji dengan FTIR menunjukkan bahwa metil sinamat sudah terbentuk dengan munculnya serapan C-H  $sp^3$  pada bilangan gelombang 2924,09  $cm^{-1}$  dan serapan C-O ester pada bilangan gelombang 1195,87  $cm^{-1}$ .



Gambar 4.5 Spektra FTIR Metil Sinamat

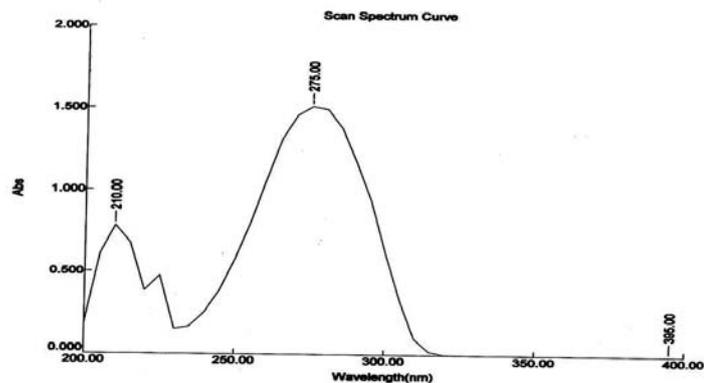
Berdasarkan spektra FTIR di atas menunjukkan bahwa metil sinamat dapat disintesis dari asam sinamat menggunakan metanol melalui reaksi esterifikasi. Berikut ini serapan gugus fungsi metil sinamat dapat dilihat pada tabel 4.2

Tabel 4.2 Serapan Gugus Fungsi Metil Sinamat

Bilangan Gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )	Gugus Fungsi
3155,54	CH $\text{sp}^2$
2924,09	CH $\text{sp}^3$
1720,50	C=O (karbonil)
1635,64	C=C (alkena)
1273,02	C-C tunggal
1195,87	C-O karbonil (ester)
1172,72	C-O metil

### 4.3 Pengukuran Aktivitas Metil Sinamat Sebagai Tabir Surya

Pengukuran aktivitas metil sinamat sebagai senyawa tabir surya dapat dilakukan dengan cara *in vitro* menggunakan spektrometri ultraviolet pada panjang gelombang 200 – 400 nm. Penentuan absorbansi dilakukan dengan kisaran konsentrasi 5 – 15  $\mu\text{g/mL}$  dengan menggunakan pelarut etanol. Berikut gambar 4.6 spektra UV-Vis dari metil sinamat.



Gambar 4.6 Spektra UV Metil Sinamat

Hasil analisis menggunakan spektrometri ultraviolet menunjukkan adanya dua buah puncak, yaitu pada panjang gelombang 275 nm (puncak I) dan 210 nm (puncak II). Puncak 275 nm merupakan puncak serapan maksimum dari senyawa metil sinamat, sedangkan puncak 210 nm menunjukkan puncak serapan benzena dari senyawa metil sinamat.

Efektivitas dari serapan senyawa tabir surya dapat dihitung dengan cara mengukur nilai serapan atau transmitansi metil sinamat pada daerah panjang gelombang ultraviolet. Penentuan dilakukan pada kisaran konsentrasi 5 – 15 µg/mL dengan menggunakan pelarut etanol.

Dari data spektrum UV-Vis menyatakan bahwa senyawa metil sinamat dapat menyerap pada panjang gelombang antara 240 – 320 nm yang merupakan daerah ultraviolet B. Pengukuran SPF dapat dilakukan dengan menghitung nilai log SPF yang merupakan nilai rata-rata dari serapan metil sinamat dan selanjutnya ditentukan jenis proteksinya untuk masing-masing konsentrasi. Data pengamatan nilai SPF disajikan dalam tabel 4.3 berikut:

Tabel 4.3 Nilai SPF Metil Sinamat

Konsentrasi 1 µg/mL	Nilai SPF	Jenis Proteksi
5	3,21	Minimum
7,5	5	Sedang
10	9,6	Maksimum
11	13	Maksimum
12,5	18,83	Ultra
15	32,508	Ultra

Dari data di atas dapat diketahui bahwa proteksi maksimum dari sinamaldehyd dihasilkan pada konsentrasi 10 µg/mL, sedangkan proteksi minimum pada konsentrasi 5 µg/mL.

#### IV. KESIMPULAN

1. Sinamaldehyd dapat dioksidasi dengan menggunakan asam kromat menghasilkan asam sinamat berbentuk kristal yang meleleh pada 119 – 125 °C dengan rendemen 42,62 %. Hasil sintesis dikarakterisasi dengan FTIR dan menunjukkan serapan gugus hidroksil (-OH pada 3448,72 cm<sup>-1</sup>).
2. Metil sinamat dapat disintesis menggunakan metanol dengan bantuan katalis asam sulfat pekat melalui reaksi esterifikasi. Hasil sintesis yang diperoleh berupa padatan putih beraroma dengan titik leleh 35 °C.
3. Hasil uji aktivitas SPF menunjukkan bahwa metil sinamat dapat menyerap radiasi sinar ultraviolet pada panjang gelombang 240 – 320 nm dengan proteksi maksimum pada konsentrasi 10 µg/ml.

#### V. DAFTAR PUSTAKA

- Davis, M. R., dan Quiqley, M. N., 1995, *Liquid Chromatographic Determination of UV Absorbers in Sunscreen*, J. Chem. Educ., 72,279.
- Prasetya, N. B. A., dan Ngadiwiyan, 2006, *Identifikasi Senyawa Penyusun Minyak Kulit Batang Kayu Manis (Cinnamomum cassia) Menggunakan GC-MS*, Jurnal Sains & Matematika, Vol. 14, No. 1, 25-28.
- Purwanti, T., Erawati, T., dan Kurniawati, E., 2005, *Penentuan Komposisi Optimal Bahan Tabir Surya Kombinasi Oksibenson-Oktildimetil Pada Dalam Formula Vanishing Cream*, Majalah Farmasi Airlangga, Vol.5 No.2.
- Soeratri, W., dan Purwanti, T., 2004, *Pengaruh Penambahan Asam Glikolat Terhadap Efektivitas Sediaan Tabir Surya Kombinasi Anti UV-A dan Anti UV-B dalam Basis Gel*, Majalah Farmasi Airlangga, Vol. 4, No. 3 , 73-75.
- Tahir, I., Noegrohati, S., Raharjo, T. J., dan Wahyuningsih, T. D., 2000, *Sintesis Turunan Alkil Sinamat Tersubstitusi; Senyawa Penyerap Sinar UV dari Bahan Minyak Fusel dan Beberapa Macam Minyak Atsiri*, Penelitian