

**Sintesis Senyawa Tabir Matahari n-Oktil Para-Metoksi Sinamat
Menggunakan Material Awal Etil Para-Metoksi Sinamat Hasil Isolasi
dari Rimpang Kencur (*Kaemferia galanga L.*)**

***Synthesis of a Sunscreen Compound n-Octyl Para-Methoxy Cinnamat
using Ethyl Para-Methoxy Cinnamat Isolated from Kencur Tuber
(Kaemferia galanga L.) as Raw Material***

Nurul Hidayati & Suyatno
Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Surabaya

ABSTRACT

A sunscreen compound namely n-octyl para-methoxy cinnamat (OPMC) had been synthesized from the ethyl para-methoxy cinnamat (EPMC) isolated from the kencur tuber (*Kaemferia galanga L.*) as the raw material. The conversion of EPMC to OPMC was conducted by hydrolysis reaction of EPMC using the alcoholic KOH solution catalyst to yield para-methoxy cinnamat acid (PMCA). Futhermore, the esterification reaction of PMCA and n-octanol, using the concentrated sulfuric acid catalyst produced OPMC as a colorless needle crystal with rendemen 53.98%. The molecular structure of OPMC was identified by spectroscopic methods including UV, IR, ¹H-NMR, and EIMS.

Keywords: Kencur (*Kaemferia galanga L.*), n-octyl para-methoxy cinnamat, sunscreen.

PENDAHULUAN

Sejak terdeteksinya lubang ozon (*ozone hole*) dilapisan statosfer bumi pada awal 1978 sebagai akibat meningkatnya penggunaan senyawa klorofluorokarbon (CFC), seperti freon, maka ancaman bahaya radiasi sinar ultraviolet dalam sinar matahari terhadap kehidupan manusia semakin tinggi (Elliot & Rowland 1987). Hal tersebut nampaknya telah mengilhami banyak produsen kosmetika untuk memproduksi senyawa yang berfungsi sebagai bahan tabir matahari (*sunscreen*). Meningkatnya penggunaan bahan tabir matahari akhir – akhir ini menunjukkan bahwa manusia mulai sadar akan kemungkinan bahaya penuaan dini (*premature aging*), mutasi gen atau kanker kulit sebagai akibat kontak dengan sinar matahari secara berlebihan.

Senyawa tabir matahari adalah senyawa yang dapat melindungi kulit terhadap eritema (panjang gelombang 290-320 nm) yang disebut sebagai *sunscreen* UV-B. Sedangkan senyawa yang mampu melindungi kulit terhadap bahaya pigmentasi (panjang gelombang di atas 320 nm) yang disebut *sunscreen* UV-A (Shaath *et al.* 1990).

Bahan tabir matahari dapat diperoleh secara sintetik maupun secara alami. Bahan tabir matahari sintetik yang sering digunakan dalam

sediaan tabir matahari sebagai pengeblok fisik dan kimia, contoh pengeblok fisik adalah TiO₂, ZnO, sedangkan pengeblok kimia sebagai anti UV-A yaitu benzofenon, turunan antranilat, dan sebagai anti UV-B yaitu turunan amino benzoat, turunan kamfor, salisilat, dan turunan sinamat, misalnya 2-etoksi etil-p-metoksi sinamat, 2-etil heksil-p-metoksi sinamat (Martindale 1989). Bahan tabir matahari alami dapat diisolasi dari tumbuh-tumbuhan yang memiliki kandungan seperti bahan tabir matahari sintetik. Beberapa jenis tanaman yang memiliki kandungan senyawa tersebut adalah kencur, bengkuang, lemon, dan anggur.

Salah satu senyawa tabir matahari yang menjadi komponen aktif beberapa produk kosmetika adalah oktil para-metoksi sinamat (OPMS). Kadar OPMS dalam beberapa produk kosmetik seperti *Citra White* produk dari Citra, *Sunblock Cream* produk dari La Tulipe, dan *Sun Crème* produk dari Nivea masing – masing adalah 1,25%, 2% dan 7%. Sementara PT. Unilever Indonesia Tbk., juga telah memproduksi *sunscreen Vaseline White AHA* dan *POND'S White Beauty* dengan kadar OPMS masing-masing 1,25%. Berdasarkan struktur molekulnya oktil para-metoksi sinamat (OPMS) merupakan turunan dari asam parametoksi sinamat dalam bentuk esternya dengan alkohol jenuh n-oktanol.

Kencur (*Kaempferia galanga L.*) merupakan salah satu tanaman obat tradisional yang tergolong rempah-rempah dan sudah dikenal oleh kalangan masyarakat luas. Kencur dikenal oleh masyarakat dengan istilah ramuan bobok atau beras kencur, karena tanaman ini memiliki kandungan minyak atsiri sekitar 2-4% yang terdiri dari 3,7,7-trimetil-bisiklo-[4,1,0]-hept-3-ena, etil sinamat, etil para metoksi sinamat (EPMS), para metoksi stirena, n-penta dekana,, borneal, dan kamfen (Anonim 2007).

Etil para metoksi sinamat (EPMS) merupakan komponen utama turunan dari senyawa sinamat yang mempunyai aktivitas sebagai bahan tabir matahari. Kadar EPMS dalam simplisia dapat mencapai 2,5% (Dyatmiko *et al.* 1995). Tingginya kadar EPMS menyebabkan kencur memiliki prospek yang baik untuk dijadikan bahan dasar sintesis senyawa tabir matahari yang daya kerjanya lebih tinggi seperti oktil para-metoksi sinamat (OPMS).

Oleh karena itu dalam penelitian ini dilakukan isolasi senyawa etil para-metoksi sinamat (EPMS) dari rimpang kencur, selanjutnya dipelajari reaksi perubahan senyawa etil para-metoksi sinamat (EPMS) menjadi senyawa oktil p-metoksi sinamat (OPMS) berturut-turut melalui reaksi hidrolisis dan esterifikasi. Hasil proses esterifikasi akan dievaluasi, diuji kemurniannya, serta diidentifikasi strukturnya menggunakan spektrofotometer UV, IR, ¹H-NMR, dan EIMS.

METODE

Percobaan umum

Titik leleh ditentukan dengan *Fisher John melting point apparatus* dan tidak dikoreksi. Spektrum UV ditentukan dengan spektrofotometer Shimadzu Pharmaspec UV-VIS –NIR 365. Spektrum IR diukur dalam lapisan tipis KBr dengan spektrofotometer JASCO FT/IR-5300. Spektrum ¹H-NMR (90 MHz) dan ¹³C-NMR (90 MHz) ditentukan dengan spektrometer Hitachi FT NMR R-1502 menggunakan TMS sebagai standart internal. Spektrum massa (MS) yang dikombinasi dengan

kromatografi gas (GC-MS) diperoleh dengan spektrometer Shimadzu OP-5000 menggunakan metode penembakan elektron (EI). Kromatografi lapis tipis dengan pelat silika gel Merck 60 F-254 digunakan untuk deteksi senyawa OPMS. Deteksi spot dilakukan dengan lampu ultraviolet pada panjang gelombang 254 nm.

Bahan tanaman

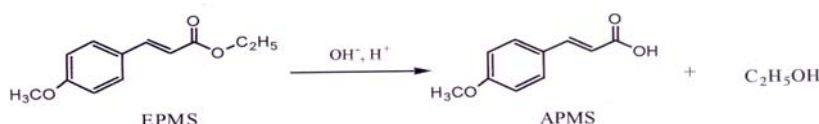
Sampel bahan tanaman yang berupa rimpang kencur (*Kaempferia galanga L.*) diperoleh dari LIPI Kebun Raya Purwodadi, Pasuruan, Jawa Timur. Sebelum diteliti lebih lanjut, sampel tersebut diidentifikasi di LIPI Kebun Raya Purwodadi. Selanjutnya sampel diseleksi, dibersihkan, dipotong-potong sampai berukuran kecil, dan dikeringkan pada suhu kamar. Sampel yang sudah kering digiling sehingga terbentuk serbuk halus yang siap diekstraksi.

Isolasi dan karakteristik senyawa etil para-metoksi sinamat (EPMS) dari rimpang kencur

Sebanyak 1 kg serbuk rimpang kencur dimaserasi dengan pelarut etanol selama 3 × 24 jam. Ekstrak etanol dipekatkan secara vakum rotavapor menghasilkan ekstrak pekat. Selanjutnya ekstrak tersebut didinginkan dalam lemari es sampai terbentuk kristal. Selanjutnya kristal tersebut disaring, dicuci dengan etanol dan dimurnikan dengan cara rekristalisasi dalam pelarut campuran etanol-air. Tingkat kemurnian isolat EPMS diuji dengan kromatografi lapis tipis dan hasilnya dibandingkan dengan senyawa EPMS standart.

Hidrolisis isolat EPMS

Sebanyak 30 g isolat EPMS dilarutkan dalam 60 ml etanol dan dimasukkan ke dalam labu dasar bulat. Kedalam labu tersebut dimasukkan 300 ml larutan KOH etanolis 5%. Campuran tersebut direfluks selama 2 jam diatas penangas air. Campuran didinginkan dan kristal kalium-p-metoksi sinamat yang terbentuk selanjutnya disaring. Garam yang terbentuk dilarutkan dalam 150 ml air dan diasamkan dengan 30 ml HCl pekat. Endapan yang terbentuk disaring dan dicuci beberapa kali dengan air. Asam para-metoksi sinamat (APMS) yang terbentuk dimurnikan dengan cara rekristalisasi dengan pelarut etanol-air (7:3). Uji kemurnian APMS dilakukan dengan kromatografi lapis tipis dan hasilnya dibandingkan dengan APMS standart.



Gambar 1. Reaksi hidrolisis etil para-metoksi sinamat (EPMS) membentuk asam para-metoksi sinamat (APMS) dengan katalis basa

Sintesis senyawa tabir matahari n-oktil para-metoksi sinamat (OPMS)

Ke dalam labu alas bulat berleher tiga yang dikeringkan dan bebas air, pada masing – masing mulut tabungnya dipasang termometer, refluks condensor, dan corong pisah. Kedalam labu alas bulat tersebut dimasukkan $\pm 0,246$ mol asam-p-metoksi sinamat dan 2,5 mol n-oktanol dan 2,7 ml H_2SO_4 pekat, dan batu didih. Campuran tersebut direfluk selama 4 jam.

Kemudian residu dituang kedalam corong pisah yang sudah berisi 50 ml air suling dan dilakukan pengulangan beberapa kali sampai suasana netral. Lapisan ester dengan air dipisahkan. Selanjutnya, $MgSO_4$ anhidrat ditambahkan dalam corong pisah dan kemudian dikocok selama 5 menit dan biarkan selama 20 menit. Keduanya dipisahkan dengan cara menyaring kemudian diuapkan untuk menghilangkan sisa n-oktanol. Kemudian filtrat didinginkan sehingga diperoleh kristal OPMS.

Kristal yang diperoleh dimurnikan dengan cara rekristalisasi dengan pelarut campuran metanol-air. Identifikasi senyawa OPMS dilakukan dengan penentuan spektrum ultraviolet, inframerah, 1H -NMR, dan spektrum massa (EIMS). Uji aktivitas tabir matahari terhadap senyawa oktil para-metoksi sinamat (OPMS) hasil sintesis secara *in vitro*

Uji aktivitas tabir matahari senyawa OPMS hasil sintesis dilakukan secara *in vitro* dengan mengukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Berdasarkan daerah panjang gelombang yang dihasilkan dapat ditentukan kemampuan absorpsi relatifnya terhadap sinar ultraviolet.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil isolasi senyawa etil para-metoksi sinamat (EPMS) rimpang kencur (*Kaempferia galanga L.*) dan hidrolisis EPMS menjadi APMS

Berdasarkan hasil penelitian, dari serbuk kering rimpang kencur (*Kaempferia galanga L.*) seberat 2970 gram dapat diisolasi senyawa EPMS sebanyak 72,605 gram. Dengan demikian rendemen hasil isolasi senyawa

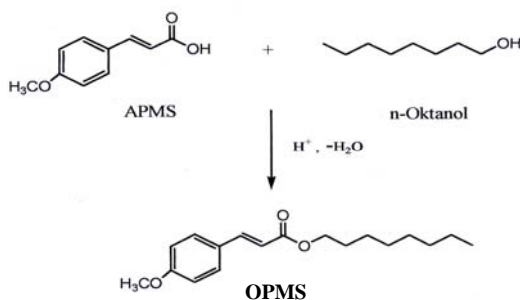
EPMS yang diperoleh sebesar 2,44%. Senyawa EPMS tersebut dihidrolisis dengan basa dan dilanjutkan dengan pengasaman sehingga menghasilkan APMS seperti reaksi yang tampak pada Gambar 1.

Secara teoritik APMS yang diperoleh dari reaksi hidrolisis EPMS adalah 25,988 gram. Dalam penelitian ini diperoleh rata – rata hasil APMS yang sebesar 24,463 gram sehingga rendemen hasil reaksinya adalah 94,13%.

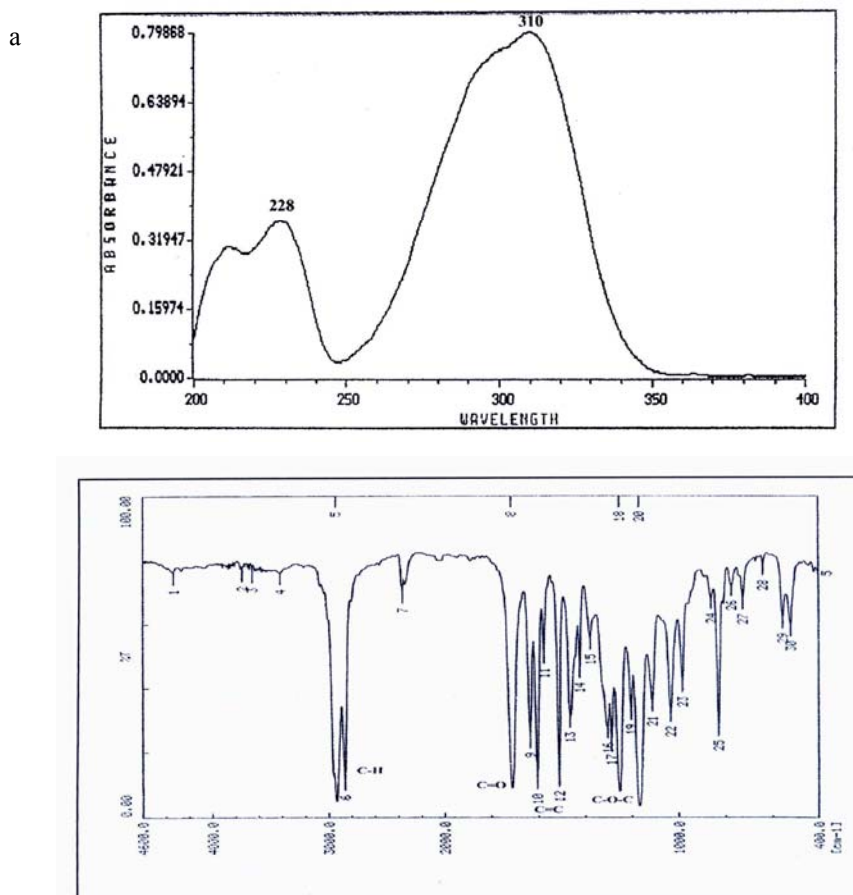
Hasil sintesis senyawa tabir matahari oktil para-metoksi sinamat (OPMS) dari APMS (Asam Para-Metoksi Sinamat)

Reaksi esterifikasi untuk sintesis senyawa OPMS dari APMS dan n-oktanol menggunakan katalis H_2SO_4 dapat dinyatakan dengan reaksi seperti yang tampak pada Gambar 2. Secara teoritik dari reaksi diatas akan dihasilkan senyawa OPMS seberat 17,83 gram, namun dari hasil penelitian ini diperoleh OPMS sebesar 9,625 gram. Dengan demikian rendemen hasil reaksinya adalah 53,98%. Senyawa OPMS diperoleh tersebut merupakan kristal jarum tak berwarna yang menunjukkan satu noda dengan $R_f = 0,26$ pada uji KLT dengan eluen n-heksana: etil asetat = 19:1.

Spektrum ultraviolet senyawa OPMS dalam pelarut metanol menunjukkan dua puncak serapan maksimum pada panjang gelombang (λ_{maks}) 228 dan 312 nm seperti yang terlihat pada Gambar 3(a). Namun demikian, pada Gambar 3(b) tampak bahwa spektrum inframerah senyawa OPMS dalam KBr menunjukkan puncak-puncak serapan pada daerah bilangan gelombang (ν_{maks}) sebagai berikut: 2928, 2856 (C-H alkil), 1712 (C=O ester), 1635, 1604, 1575, 1512 (C=C alkena dan aromatik), 1466, 1423, 1253 (C-O ester), 1167 (C-O eter), 983, 829 cm^{-1} .



Gambar 2. Reaksi sintesis n-oktil para-metoksi sinamat (OPMS) dari asam para-metoksi sinamat (APMS) dan n-oktanol dengan katalis asam



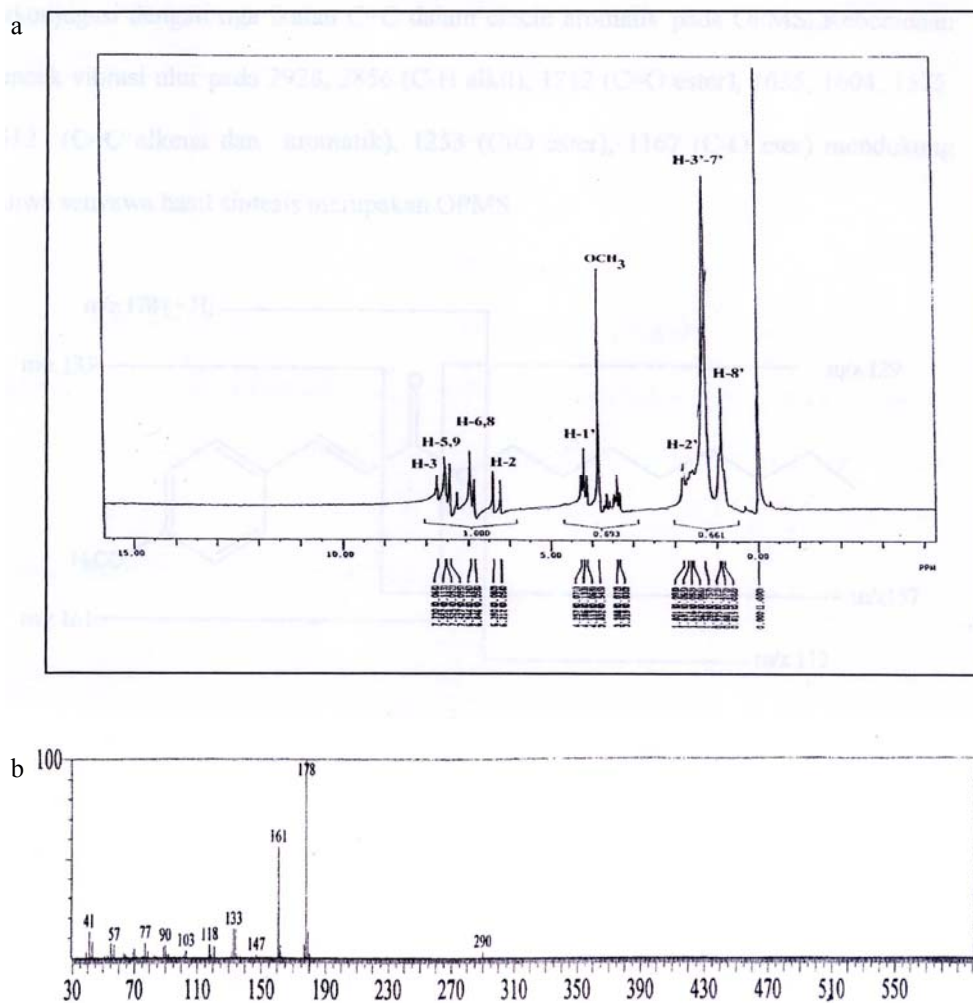
Gambar 3. (a) Spektrum Ultraviolet OPMS (b) Spektrum Inframerah OPMS.

Spektrum $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz) senyawa OPMS dalam pelarut CDCl_3 menunjukkan harga pergeseran kimia (δ) pada daerah : 0,875 (t, $J = 4,86$ Hz, H-8'); 1,289 (brs, H-3'-7'); 1,682 (m, H-2'); 3,832 (s, OCH_3); 4,185 (t, $J = 6,39$ Hz, H-1'); 6,301 (d, $J = 16,02$ Hz, H-2); 6,895 (d, $J = 8,82$ Hz, H-6,8); 7,476 (d, $J = 8,82$ Hz, H-5,9); 7,641 (d, $J = 16,02$ Hz, H-3) ppm (Gambar 4a). Spektrum massa senyawa OPMS yang dibuat menggunakan teknik penembakan elektron dengan energi 70 eV (EIMS) menunjukkan puncak-puncak pada daerah m/z : 290 (M^+), 178, 161, 147, 133, 118, 103, 90, 77, 57, 41 (Gambar 4b).

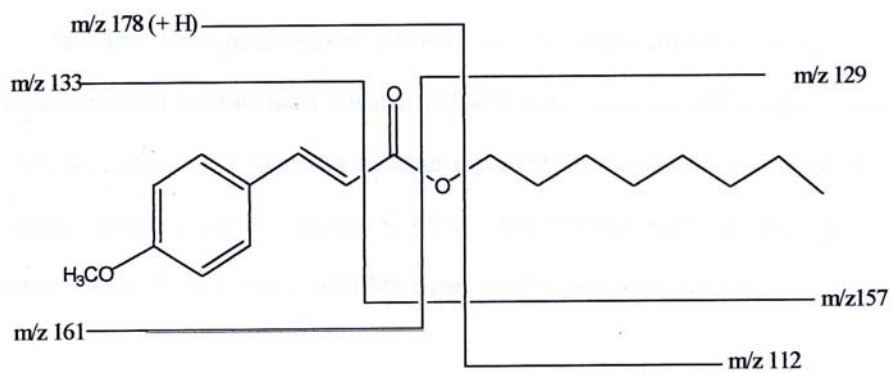
Noda tunggal pada hasil KLT menunjukkan bahwa senyawa OPMS hasil sintesis memiliki tingkat kemurnian tinggi. Puncak maksimum pada daerah λ 312 nm dalam spektrum UV (Gambar 3a) sesuai untuk gugus kromofor sistem keton tak jenuh α, β yang terkonjugasi dengan tiga ikatan $\text{C}=\text{C}$ dalam cincin aromatik pada senyawa OPMS. Secara teoritis sistem keton tak jenuh α, β memiliki panjang

gelombang serapan maksimum UV sebesar 215 nm. Sementara itu perpanjangan konjugasi dari tiga ikatan rangkap dua $\text{C}=\text{C}$ memberikan tambahan panjang gelombang serapan UV sebesar 3×30 nm yaitu 90 nm. Dengan demikian secara teoritis senyawa OPMS memiliki serapan maksimum pada panjang gelombang 305 nm (Silverstein *et al.* 1974).

Keberadaan puncak-puncak yang ditimbulkan oleh vibrasi ulur C-H alkil (2928 dan 2856 cm^{-1}), C=O ester (1712 cm^{-1}), C=C alkena dan aromatik (1635, 1604, 1575, dan 1512 cm^{-1}), C-O ester (1253 cm^{-1}), dan C-O eter (1167 cm^{-1}) dalam spektrum inframerah (Gambar 3b) mendukung bahwa senyawa hasil sintesis tersebut merupakan senyawa OPMS. Dalam spektrum $^1\text{H-NMR}$ keberadaan dua pasang proton aromatik saling orto yakni H-6,8 dan H-5,9 dalam senyawa OPMS ditunjukkan oleh sinyal proton masing-masing pada δ_{H} 6,895 dan 7,476 ppm dengan tetapan penjodohan orto sebesar 8,82 Hz.



Gambar 4. (a) Spektrum $^1\text{H-NMR}$ OPMS (b) Spektrum massa dari OPMS.



Gambar 5. Pola fragmentasi utama senyawa OPMS.

Sementara itu dua sinyal proton olefin yang berkedudukan trans yakni H-2 dan H-3 masing-masing tampak pada δ_H 6,301 dan 7,641 ppm dengan tetapan penjodohan trans sebesar 16,02 Hz. Sinyal singlet pada δ_H 3,832 ppm ditimbulkan oleh gugus metoksi yang berkedudukan para dalam cincin aromatik. Sinyal-sinyal proton lainnya yang tampak pada δ_H 0,875-1,682 ppm dan 4,185 ppm merupakan sinyal proton dari gugus n-oktil dalam senyawa OPMS (Silverstein *et al.* 1974).

Puncak ion molekul pada m/z 290 dalam spektrum massa menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis memiliki massa molekul relatif 290 seperti yang tampak pada Gambar 6. Data tersebut sesuai untuk senyawa OPMS yang memiliki rumus molekul $C_{18}H_{26}O_3$. Pola fragmentasi utama dari senyawa hasil sintesis pada Gambar 5 mendukung bahwa senyawa tersebut n-oktil para-metoksi sinamat. Ion fragmen dengan mz^{-1} 178 berasal dari OPMS yang kehilangan gugus n-oktil dan mengikat sebuah ion H^+ . Sementara itu ion fragmen dengan mz^{-1} 161 berasal dari OPMS yang kehilangan gugus n-oktoksi ($C_8H_{17}O$). Pemecahan ikatan C-C antara gugus karbonil dengan atom C alfa dalam OPMS menghasilkan ion fragmen dengan m/z 133 (Silverstein *et al.* 1974).

Berdasarkan hasil analisis data-data spektroskopi di atas maka dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil sintesis merupakan senyawa n-oktil para-metoksi sinamat (OPMS).

Hasil uji aktivitas tabir matahari senyawa OPMS secara *in vitro*

Berdasarkan hasil pengukuran spektrum UV ternyata senyawa OPMS memiliki puncak serapan pada daerah 312 nm (Gambar 3a). Karena panjang gelombang serapan UV senyawa OPMS berada antara 290 – 320 nm maka senyawa tersebut dapat digolongkan sebagai senyawa yang memiliki aktivitas sebagai tabir matahari (*sunscreen* UV B) yang dapat melindungi kulit dari bahaya eritema (Shaath *et al.* 1990). Dengan demikian senyawa OPMS dapat dimanfaatkan sebagai bahan aktif dalam berbagai sediaan tabir matahari.

KESIMPULAN

Senyawa oktil para-metoksi sinamat (OPMS) dapat disintesis menggunakan material awal etil para-metoksi sinamat (EPMS) yang diisolasi dari rimpang kencur (*Kaemferia galanga L.*). Senyawa tersebut diperoleh dalam bentuk kristal jarum tak berwarna dengan rendemen reaksi 53,98%. Berdasarkan hasil uji aktivitas tabir matahari secara *in vitro*, senyawa OPMS dapat digolongkan sebagai *sunscreen* UV B.

Ucapan terima kasih

Ucapan terima kasih kami sampaikan kepada Bapak Wardaya, SP. dari LIPI Kebun Raya Purwodadi atas bantuannya dalam pengumpulan dan identifikasi sampel rimpang kencur.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim. 2007. *Kencur*. <http://id.wikipedia.org/wiki/kencur>, diakses tanggal 10 Januari 2007.
- Afriastini JJ. 1990. *Bertanam Kencur*, Cetakan V, Jakarta: PT. Penebar Swadaya.
- ANS T. 1992. *Tanaman Obat Tradisional I*, Jakarta: Kanisius.
- Dyatmiko W, Santosa MH, Hafid, AF, Budiati AS. 1995. Validasi Senyawa Etil-p-Metoksi Sinamat Secara Densitometer Dalam Standarisasi Produk Jadi yang Mengandung Ekstrak Etanol Dari Rimpang Kencur (*Kaemferia galanga L.*). *Laporan Penelitian*. Lembaga Penelitian Universitas Airlangga Surabaya.
- Elliot S & Rowland FS. 1987. Chlorofluorocarbon and Stratospheric Ozone. *Journal of Chemical Education*. **64(5)**:387-391.
- Harry RG. 1968. *Modern Cosmeticology*, New York: Chemical Publishing Co. Inc.
- Heyne K. 1987. *Tumbuhan Berguna Indonesia*. Jilid 3. Cetakan I. Jakarta: Badan Litbang Departemen Kehutanan.
- Kusumaningati S. 1994. *Kaemferia galanga L* dalam Jamu, *Prosiding Seminar Tanaman Obat Indonesia VI*. Bandung.
- Martindale. 1989. *The Pharmacopeia*. 29th Edition. London: The Pharmaceutical Press.
- Silverstein RM, Bassler CG, Morrill TC. 1974. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 3rd Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc.