

EKSPLORASI KEMAMPUAN SENYAWA TURUNAN ESTER SINAMAT BERBAHAN DASAR ASAM SINAMAT DAN VANILIN SEBAGAI SUN SCREEN

*Exploration of the Potential of Cinnamate Ester Derivatives Based on
Cinnamic Acid and Vanillin as Sunscreen Agents*

**Damayanti Iskandar^{*1}, Suci Permata Sari², Rahma Hidayani³, Anjeli Tri Ardia
Reviana⁴, Rio Riandi⁵**

¹Jurusan Kimia Universitas Islam Negeri Raden Fatah, Indonesia,

Koresponding Penulis: damayantiiskandar_uin@radenfatah.ac.id

Abstrak

Pada penelitian ini dilakukan sintesis senyawa turunan ester sinamat melalui dua tahap yaitu sintesis senyawa asam sinamat yang berasal dari reaksi asam malonat dan veratraldehid dilanjutkan dengan melakukan reaksi esterifikasi senyawa hasil sintesis dengan vanillin. Selanjutnya dilakukan identifikasi menggunakan FTIR untuk menganalisis gugus fungsi yang terdapat pada senyawa hasil sintesis serta dilakukan uji perbedaan bentuk fisik. Berdasarkan hasil analisis yang telah dilakukan disimpulkan bahwa senyawa produk berupa 4-formyl-2-methoxyphenyl-3-(3,4-dimethoxyphenyl)acrylate telah berhasil disintesis ditandai dengan munculnya serapan FTIR pada bilangan gelombang 1717 cm^{-1} yang merupakan serapan gugus karbonil, serta serapan pada bilangan gelombang 1209 cm^{-1} yang merupakan serapan khas dari gugus ester. Selanjutnya dilakukan pengujian UV-Vis untuk mengetahui kemampuan senyawa hasil sintesis dalam menyerap radiasi UV. Berdasarkan hasil analisis UV-Vis, disimpulkan bahwa senyawa hasil sintesis memiliki nilai SPF sebesar 40 pada konsentrasi 500 ppm untuk kedua senyawa hasil sintesis. Sehingga dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil sintesis dapat menyerap radiasi UV dengan kemampuan ultra.

Kata Kunci: esterifikasi, Reflux, SPF, Sun screen

Abstract

In this research, the synthesis of cinnamate ester derivative was carried out in two stages, the initial step is synthesis of cinnamic acid compounds derived from the reaction of malonic acid and veratraldehyde. The second stage continues with esterification of the synthesized compound with vanillin. The synthesized compounds were analyzed using FTIR to analyze functional groups, and tests for differences in physical form were carried out. Based on the results of the analysis that has been carried out, it is concluded that the product compound in the form of 4-formyl-2-methoxyphenyl-3-(3,4-dimethoxyphenyl)acrylate has been successfully synthesized, marked by the appearance of FTIR absorption at a wave number of 1717 cm^{-1} which is the absorption of the carbonyl group, and absorption at a wave number of 1209 cm^{-1} which is a typical absorption of the ester group. Next, UV-Vis testing was carried out to determine the ability of the synthesized compound to absorb UV radiation. Based on the results of UV-Vis analysis, it was concluded that the synthesized compound had an SPF value of 40 at a concentration of 500 ppm for both synthesized compounds. Therefore it can be concluded that the synthesized compound can absorb UV radiation with ultra ability.

Keywords: Esterification, Reflux, SPF, Sun Screen

PENDAHULUAN

Sun screen merupakan produk *skin care* yang dapat digunakan untuk melindungi kulit dari pengaruh langsung penyerapan sinar matahari berlebih yang dialami kulit akibat paparan

sinar UV yang terlalu lama. Penggunaan *sun screen* sangat dibutuhkan untuk menjaga kesehatan kulit dalam hal melindungi lapisan terluar dari kulit. Sinar matahari yang sampai ke bumi memberi banyak manfaat bagi kehidupan makhluk di bumi khususnya manusia namun juga memberi dampak negatif terhadap kulit Donglikar (2016). Radiasi UV A dapat menyebabkan *tanning* atau kecoklatan pada kulit yang disebabkan ialah peningkatan produksi melanin dipermukaan kulit. Radiasi UV B memberikan efek *sunburn* 1000 kali lebih cepat dibandingkan radiasi UV A. Radiasi UV B juga bereaksi pada lapisan sel epidermal basal pada kulit sehingga bersifat toxic terhadap gen (genotoxic) sehingga *sunburn* yang disebabkan oleh radiasi UV B dapat memicu pada penyakit kulit yang lebih kronis salah satunya adalah kanker kulit. Sedangkan radiasi UV C terserap oleh lapisan ozon stratosfer sehingga tidak memberikan pengaruh secara langsung pada kehidupan makhluk hidup di bumi (Tahir, dkk. 2002). Sehingga inovasi terhadap senyawa aktif sunscreen menjadi permasalahan yang penting.

Senyawa aktif sunscreen merupakan senyawa yang mampu menyerap radiasi sinar UV. Ester sinamat merupakan salah satu senyawa organik yang mempunyai *conjugated double bond* dan *chromophor* yang mampu menyerap radiasi UV. Sehingga kelompok senyawa ester sinamat mampu berperan sebagai senyawa aktif *sun screen*. Beberapa senyawa Ester sinamat yang telah dimanfaatkan sebagai *sun screen* diantaranya octyl methoxycinnamate (Mayuree, 2016), Isoamyl p-methoxycinnamate. Turunan ester sinamat dapat diperoleh melalui metode sintesis senyawa organik. Peranan sintesis menjadi salah satu solusi dalam menghasilkan senyawa aktif dengan berbagai aktifitas biologis. Secara konvensional, senyawa organik dapat dibuat dengan merefluks campuran dalam pelarut organik volatil. Penggunaan pelarut organik volatil dalam jumlah besar dapat merusak lingkungan dan senyawa yang dihasilkan dapat membahayakan konsumen apabila pelarut yang digunakan tidak teruapkan sepenuhnya. Sintesis senyawa organik yang dilakukan dengan *green synthesis method* menjadi salah satu solusi untuk mengurangi tingkat bahaya dari produk yang dihasilkan sehingga dapat menjadi alternatif dalam pengembangan produk halal. Metode *green synthesis* memberikan kelebihan diantaranya lebih ramah lingkungan, efisien, mudah, dan ekonomis. Pada penelitian ini, proses pengujian juga dilakukan tanpa melibatkan hewan uji. Efisiensi penerapan *green synthesis* dalam sintesis senyawa organik juga terlihat pada penerapan prinsip *solvent less* dalam prosedur reaksi. Pengurangan penggunaan pelarut (*solvent less*) dapat mengurangi limbah kimia yang akan dihasilkan dari reaksi sintesis senyawa organik pada umumnya (secara konvensional). Dengan prinsip *green synthesis*, sintesis senyawa turunan ester sinamat dapat dilakukan dengan beberapa metode diantaranya penggerusan, penggunaan pelarut air, serta reaksi tanpa pelarut.

Kemampuan suatu senyawa dalam menyerap radiasi UV ditunjukkan dalam perhitungan nilai *Sun Protection Factor* (SPF). Semakin tinggi nilai SPF yang diperoleh menunjukkan semakin besar kemampuan senyawa hasil sintesis dalam menghambat radiasi UV. Pada penelitian ini, senyawa turunan ester sinamat yang telah disintesis dengan metode *green synthesis* dilakukan pengujian nilai SPF untuk melihat kemampuan senyawa hasil sintesis dalam menyerap radiasi UV.

METODE PENELITIAN

Sintesis senyawa asam-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-enoat yang dilakukan diambil dari metode yang telah dilakukan Julianus dan Luckyvano (2014) dengan pembaharuan. Senyawa asam malonat 5 mmol direaksikan dengan dietilamina 13 mmol diaduk selama 10 menit, selanjutnya ditambahkan veratraldehida (3,4-dimetoksi benzaldehid) ke dalam campuran

diiaduk selama 7-7,5 jam dan dipanaskan pada temperatur 80°C. Asam klorida 2N sebanyak 100 ml ditambahkan dalam larutan lalu didinginkan dalam *penangas es* dan aduk sampai terbentuk endapan. Endapan yang diperoleh disaring dan dicuci, kemudian dilakukan analisis menggunakan KLT dengan eluen n-heksena dan etil asetat. Selanjutnya dilakukan uji titik leleh, dan dikarakterisasi menggunakan FTIR.

Sintesis senyawa formil-3-metoksifenil-3-(3,4-dimetoksifenil)sinamat dilakukan dengan mengacu pada metode yang telah dilakukan oleh Kadidae, dkk. (2020). Sebanyak 10 mmol asam 4,3-dimetoksi ferulat dimasukkan ke dalam labu leher tiga alas bulat yang telah diseting reflux, selanjutnya 10 mmol vanilin ditambahkan, sebanyak 0,5 mmol H₂SO₄ ditambahkan. Campuran direfluks selama 18 jam sambil diaduk dengan *magnetic stirrer*. Produk yang diperoleh di-KLT menggunakan eluen kloroform dan etil asetat, selanjutnya dianalisis *melting point* dan FTIR.

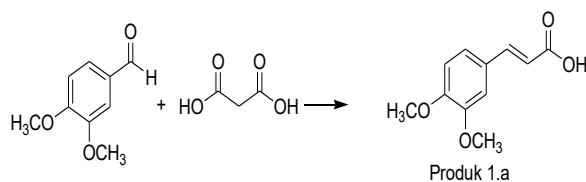
Uji serapan UV dari senyawa hasil sintesis dilakukan pada variasi konsentrasi 50, 250 dan 500 ppm. Larutan dengan konsentrasi 100 µg/mL digunakan sebagai larutan induk disiapkan dengan menimbang 2,5 mg sampel dan dilarutkan dengan metanol. Selanjutnya larutan induk diencerkan hingga diperoleh beberapa larutan dengan konsentrasi 50, 250, 500 µg/mL. Larutan senyawa hasil sintesis diukur pada λ 200-500 nm menggunakan spektrofotometer UV-Vis dengan *kuvet quartz* 1 cm (l). Mansur dkk (1986) telah mengembangkan persamaan sederhana untuk menentukan nilai SPF secara *in vitro* yang disajikan pada persamaan berikut.

$$SPF_{spektrofotometrik} = CF \times \sum_{290}^{320} EE(\lambda) \times I(\lambda) \times Abs(\lambda) \quad (1)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis senyawa Produk 1 dilakukan melalui reaksi kondensasi Knoevenagel yaitu dengan mereaksikan senyawa veratraldehid dengan senyawa yang memiliki atom karbon alfa yang diapit oleh dua gugus karbonil sebagai gugus pengaktif. Reaksi kondensasi Knoevenagel merupakan suatu reaksi kondensasi khas yang terjadi pada senyawa organik tertentu menggunakan katalis basa amina. Pada penelitian ini digunakan dietilamina sebagai katalis. Mekanisme reaksi diawali dengan pelepasan Hidrogen alfa dari senyawa asam malonat akibat reaksi yang terjadi dengan katalis dietilamina. Pelepasan hidrogen alfa dapat terjadi akibat keberadaan Hidrogen alfa pada senyawa asam malonat yang bersifat asam. dengan ditamhakkannya dietilamina yang bersifat basa, maka reaksi berjalan cepat dan terbentuklah ion karbon bermuatan negatif.

Pembentukan ion karbon bermuatan negatif (C karbanion) memudahkan reaksi adisi nukleofilik sehingga pada tahap selanjutnya dilakukan penambahan senyawa yang mengandung gugus karbonil yaitu veratraldehid sebagai sumber nukleofil. Reaksi berlangsung selama 5 jam hingga terbentuk larutan kental berwarna kuning cerah. Reaksi dihentikan dengan penambahan es akuades dan HCl 2 N tetes demi tetes. Penambahan HCl berfungsi sebagai katalis untuk proses dehidrasi. Reaksi yang terjadi disajikan pada **Gambar 1**.



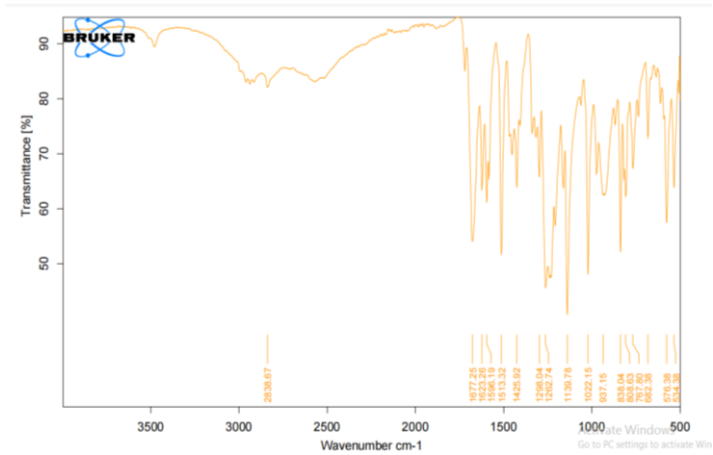
Gambar 1. Reaksi Pembentukan senyawa asam-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-enoat (asam 4,3-dimetoksi ferulat)

Produk hasil sintesis memiliki ciri fisik yang berbeda dari reaktannya, hasil analisis bentuk fisik produk dan reaktan disajikan pada **Tabel 1**.

Tabel 1 Hasil analisis bentuk fisik produk 1 dan reaktan

Poin yang dianalisis	Asam Malonat	Veratraldehid	Produk 1
Warna	Putih	Putih-kekuningan	Kuning Cerah
Bentuk	Serbuk Kristal	Padatan Pipih	Serbuk
Aroma	Tidak Ber-aroma	Aroma Khas	Aroma khas
Titik Leleh (°C)	134-137	47-49	180-181

Berdasarkan data hasil analisis yang disajikan pada **Tabel 1**, dapat disimpulkan bahwa produk hasil sintesis telah berbeda dari reaktannya sehingga dilakukan analisis lebih lanjut untuk melihat gugus fungsi yang terdapat pada produk hasil sintesis. Analisis gugus fungsi pada senyawa hasil sintesis dilakukan menggunakan instrumen FTIR. Spektra FTIR senyawa hasil sintesis disajikan pada **Gambar 2**.



Gambar 2. Spektra FTIR Produk 1

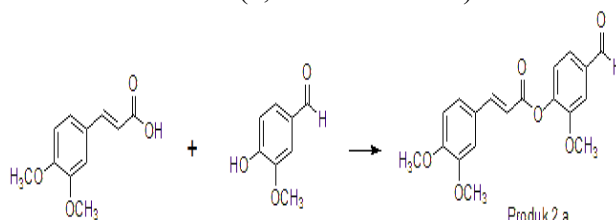
Berdasarkan spektra FTIR, terlihat adanya serapan gugus fungsi karbonil (C=O) yang muncul pada bilangan gelombang 1677 cm^{-1} sedangkan menurut Pavia, dkk. (2009) serapan gugus karbonil pada senyawa asam karboksilat muncul pada bilangan gelombang $1725\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$. Hal ini disebabkan adanya ikatan rangkap terkonjugasi antara gugus karbonil dan ikatan rangkap karbon ($\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$), konjugasi tersebut dapat menurunkan konstanta energi dari senyawa sehingga menyebabkan terjadinya penurunan frekuensi karbonil. Penurunan frekuensi tersebut berbanding lurus dengan perbandingan bilangan gelombang akibatnya terjadi penurunan serapan bilangan gelombang seperti yang disajikan pada spektra hasil sintesis. Selanjutnya serapan ikatan rangkap karbon benzen muncul di daerah $1623\text{--}1596\text{ cm}^{-1}$. Kondensasi merupakan reaksi penggabungan dua molekul menjadi satu molekul yang lebih besar. Pada senyawa produk 1, terbentuknya produk yang diharapkan ditandai dengan munculnya serapan pada bilangan gelombang 937 cm^{-1} merupakan serapan ikatan rangkap alifatik tak jenuh yang terkonjugasi dengan gugus karbonil, ikatan rangkap tersebut merupakan atom-atom karbon yang

menghubungkan kedua senyawa dengan melepaskan molekul H_2O . Berdasarkan hasil analisis FTIR, dapat disimpulkan bahwa produk yang diharapkan telah berhasil disintesis, tahap selanjutnya adalah dilakukan sintesis senyawa produk 2 yaitu Sintesis senyawa formil-3-metoksifenil-3-(3,4-dimetoksifenil)sinamat (Senyawa ester sinamat). Produk hasil sintesis disajikan pada **Gambar 3**.



Gambar 3. Produk 1 Hasil Sintesis

Sintesis Produk 2 dilakukan dengan mekanisme reaksi esterifikasi Fischer yaitu dengan mereaksikan senyawa yang mengandung gugus asam karboksilat dengan suatu alkohol. Pada penelitian ini, sumber asam karboksilat yang digunakan adalah senyawa produk 1 (senyawa asam-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-enoat atau (asam 4,3-dimetoksi ferulat) sedangkan sumber alkohol yang digunakan adalah vanilin. Reaksi dilakukan dengan metode refluks selama 5 jam. Reaksi sintesis senyawa formil-3-metoksifenil-3-(3,4-dimetoksifenil)sinamat disajikan pada **Gambar 4**.



Gambar 4. Reaksi pembentukan senyawa formil-3-metoksifenil-3-(3,4-dimetoksifenil)sinamat

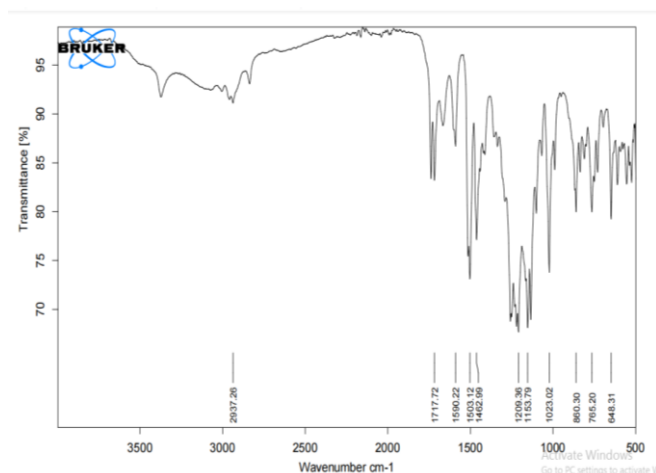
Produk hasil sintesis dianalisis bentuk fisiknya dan dibandingkan dengan reaktan yang digunakan. Data analisis produk hasil sintesis disajikan pada **Tabel 2**.

Tabel 2. Hasil analisis bentuk fisik Produk 2 dan Reaktan

Poin yang dianalisis	Produk 1	Vanilin	Produk 2
Warna	Kuning cerah	Putih	Coklat
Bentuk	Serbuk	Kristal	Serbuk
Aroma	Tidak ada	Aroma Khas Vanilin	Aroma khas
Titik Leleh ($^{\circ}C$)	180-181	81-84	183-185

Berdasarkan analisis bentuk fisik senyawa hasil sintesis, dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil sintesis merupakan senyawa yang berbeda dari reaktannya. Perbedaan titik leleh yang dihasilkan disebabkan senyawa yang dihasilkan memiliki berat molekul yang lebih besar dari reaktannya. Selanjutnya dilakukan analisis keberadaan gugus fungsi senyawa hasil sintesis

menggunakan instrument FTIR. **Gambar 5.** menunjukkan spektra serapan IR terhadap senyawa produk 2.



Gambar 5. Spektra FTIR Produk 2

Analisis FTIR pada senyawa produk 2 menunjukkan adanya serapan gugus O-aromatis pada bilangan gelombang 1209 cm^{-1} yang merupakan serapan pada gugus ester. Munculnya serapan pada bilangan gelombang gugus karbonil pada bilangan gelombang 1717 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan karbon pada gugus karbonil. Hasil analisis spectra FTIR dirangkum pada **Tabel 3**.

Tabel 3. Hasil analisis spectra FTIR senyawa produk 2.

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm^{-1})
C=O	1717
C-O(Ester aromatis)	1209
C=C-H	860
O=C-H	2937

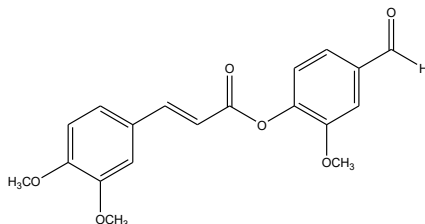
Berdasarkan analisis sifat fisik dan analisis gugus fungsi senyawa hasil sintesis produk 2, dapat disimpulkan bahwa senyawa formil-3-metoksifenil-3-(3,4-dimetoksifenil)sinamat telah disintesis dan dapat dilakukan uji aktivitas *sun screen*.



Gambar 6. Produk 2 Hasil Sintesis

Uji aktivitas *sun screen* dilakukan menggunakan instrument UV-Vis pada Panjang gelombang 290-320 nm yang merupakan serapan dari sinar UV-B. Senyawa yang digunakan

untuk pengujian aktifitas *sun screen* adalah senyawa formil-3-metoksifenil-3-(3,4-dimetoksifenil)sinamat disajikan pada **Gambar 7**.



Gambar 7. Senyawa formil-3-metoksifenil-3-(3,4-dimetoksifenil)sinamat

Senyawa produk memiliki ikatan rangkap terkonjugasi yang dapat menyerap radiasi UV pada panjang gelombang tertentu. Semakin banyak ikatan rangkap terkonjugasi yang terdapat pada suatu senyawa, semakin besar energi yang dapat diserap. Kemampuan suatu senyawa dalam menyerap radiasi UV ditentukan melalui nilai SPF. Nilai SPF senyawa hasil sintesis disajikan pada **Tabel 4**.

Tabel 4. Nilai SPF senyawa hasil sintesis

Senyawa	Nilai SPF pada Konsentrasi (ppm)		
	50	250	500
formil-3-metoksifenil-3-(3,4-dimetoksifenil)sinamat	7	37	40

Senyawa hasil sintesis menunjukkan terdapat serapan ultra dengan nilai SPF sebesar 40 pada konsentrasi 500 ppm sebagai serapan maksimal pada senyawa produk hasil sintesis.

KESIMPULAN

Senyawa turunan ester sinamat formil-3-metoksifenil-3-(3,4-dimetoksifenil) sinamat. Senyawa hasil sintesis mampu berperan sebagai kandidat senyawa *sun screen* dengan nilai SPF sebesar 40 dengan proteksi ultra.

SARAN

Melakukan analisis kestabilan senyawa dan uji sitotoksisitas pada senyawa hasil sintesis.

DAFTAR PUSTAKA

- Donglikar MM, Deore SL, 2016, Sunscreens: a review. *Pharmacogn J.*, 8(3):171-179.
- Julianus, J., & Luckyvano, E. (2014). Sintesis Asam Sinamat dari Benzaldehida dan Asam Malonat dengan Katalis Dietilamina. *Jurnal Farmasi Sains Dan Komunitas*, 11(1), 1–6.
- Kadidae La Ode, Ruslin, Laily Nurlina, dan Laode Abdul Kadir, 2020, Sintesis Ester Asam Sinamat Menggunakan Variasi Katalis Asam, *J. Pijar MIPA*, No.3 Vol. 15.

- MANSUR, J. S.; BREDER, M. N. R.; MANSUR, M. C. A.; AZULAY, R. D. Determinação do fator de proteção solar por espectrofotometria. *An. Bras. Dermatol.*, Rio de Janeiro, v. 61, p. 121-124, 1986.
- Mayuree Kanlayavattanakul, Natamon Kasikawatana, Nattaya Lourith, 2016, Analysis of octyl methoxycinnamate in sunscreen products by a validated UV-spectrophotometric method, *Journal of Cosmetic Science*.
- Pavia Donald L. Lampman Gary M. Kriz George S. Vyvyan James R., 2009, *Introduction to Spectroscopy*, Book, PrePress PMG
- Tahir I., Jumina, Yulastuti I., 2002, "Analisis Aktivitas Perlindungan Sinar UV Secara In Vitro Dan In Vivo Dari Beberapa Senyawa Ester Sinamat Produk Reaksi Kondensasi Benzaldehida Tersubstitusi Dan Alkil Asetat." Makalah pada Seminar Nasional Kimia XI, Jurusan Kimia FMIPA UGM. Yogyakarta