

Sintesis Oktil p-Metoksisinamat Berbantu Gelombang Ultrasonik dan Aktivitasnya dalam Menyerap UV

Masitoh Suryaning Prahasiwi

Abstrak

Oktil p-metoksisinamat dapat disintesis dari asam p-metoksisinamat melalui reaksi esterifikasi. Sumber energi untuk reaksi esterifikasi ini dapat menggunakan gelombang ultrasonik. Asam p-metoksisinamat sebanyak 250 mg direaksikan dengan 5 ml oktanol dengan katalis asam sulfat pada suhu 60°C dengan variasi waktu 2 dan 4 jam. Dari kedua variasi waktu tersebut, didapatkan bahwa waktu reaksi 4 jam menghasilkan yield terbesar. Hasil sintesis dikonfirmasi dengan KLT dan FTIR. Hasil FTIR menunjukkan bahwa senyawa yang diperoleh menunjukkan gugus-gugus yang diharapkan muncul dari oktil p-metoksisinamat. Uji aktifitas SPF pada oktil p-metoksisinamat dilakukan dengan metode *in vitro* dan hasilnya dihitung dengan persamaan Mansour. Seri kadar yang digunakan dalam uji SPF ini adalah 5, 10, 15, 20, dan 25 ppm dan pengukuran dilakukan pada panjang gelombang 290, 295, 300, 305, 310, 315, dan 320 nm. Dari hasil uji SPF yang dilakukan diperoleh hasil maksimum pada kadar 30 ppm dengan nilai SPF sebesar 3,1412 yang termasuk proteksi rendah.

Pendahuluan

Pertahanan kulit terhadap radiasi UV adalah dengan produksi melanin. Meskipun demikian, terkadang melanin yang dihasilkan tidak memadai untuk proteksi kulit terhadap radiasi UV. (Donglikar and Deore, 2017)

Radiasi ultraviolet A (UVA) dan ultraviolet B (UVB) dapat menimbulkan penuaan kulit. Kulit yang menua menunjukkan kerutan, kerapuhan, kehilangan elastisitas, dan dispigmentasi berbintik-bintik. Selain itu kulit yang menua menunjukkan penurunan fungsi fisiologis. (Campa and Baron, 2018)

Ciri senyawa tabir surya yang menyerap radiasi UV secara kimia adalah mempunyai cincin benzena yang tersubstitusi pada posisi orto maupun para yang terkonjugasi dengan gugus karbonil. Senyawa-senyawa tersebut antara lain derivat asam para amino benzoat (PABA), derivat salisilat, derivat antranilat, derivat benzofenon, derivat kamfer, serta derivat sinamat. Derivat sinamat yang lazim digunakan sebagai tabir surya antara lain oktil sinamat, etil 4-isopropilsinamat, dietanolamin p-metoksisinamat, dan isoamil p-metoksisinamat. (Edy Susanto, 2019) Salah satu senyawa yang dapat digunakan sebagai anti aging dan yang menjadi komponen aktif beberapa produk kosmetika adalah oktil para-metoksi sinamat (OPMS). (Hidajati and Suyatno, 2008).

Derivat asam sinamat lazim ditemukan dalam tanaman namun kuantitasnya sangat kecil sehingga tidak bisa hanya mengandalkan ekstraksi ataupun isolasi dari tanaman saja. Peningkatan produksi dari derivat asam sinamat dapat dilakukan dengan sintesis kimia (Kadidae, *et al*, 2020). Salah satu derivat asam sinamat yang dapat disintesis adalah asam p-metoksisinamat. Senyawa asam p-metoksisinamat merupakan senyawa derivat dari asam sinamat yang tersubstitusi gugus metoksi pada posisi para (Sharma, 2011). Senyawa oktil p-metoksi sinamat dapat disintesis dari asam p-metoksi sinamat dengan reaksi esterifikasi.

Sonokimia merupakan metode yang menarik untuk reaksi sintesis organik. Sonokimia memanfaatkan energi dari gelombang ultrasonik dan dapat mempengaruhi laju reaksi kimia dan hasil produk. Berbagai jenis reaksi sonokimia telah dilaporkan seperti sintesis tiodiazol (Dabholkar and Ansari, 2008), sintesis N-alkilbenzimidazole (Babu, et al, 2013), sintesis bis-kumarin (Alkadasi dan Nazeruddin, 2012), sintesis ariltioamida (Patel, et al, 2014), sintesis derivat benzotiazol (Kan, et al, 2017) dan lain-lain. Berdasarkan uraian tersebut, penelitian ini berusaha mengembangkan pendekatan sonokimia sederhana untuk sintesis oktil *p*-metoksisinamat berbantu gelombang ultrasonik dan penggunaannya UV filter.

Metode Penelitian

Objek Penelitian

Objek penelitian ini adalah sintesis oktil *p*-metoksisinamat dan aktivitasnya sebagai UV filter.

Variabel Penelitian

Variabel terikat: Kadar oktil *p*-metoksisinamat.

Variabel terkontrol: Metode sintesis dengan sonokimia.

Variabel bebas: waktu dan suhu sintesis.

Alat dan Bahan yang digunakan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat-alat gelas dalam laboratorium, sonikator, spektrometer IR, Spektrofotometer H-NMR, GC-MS, *melting point apparatus*, GC-MS, perkolator, *Vacuum rotary evaporator*, penyaring Buchner, dan pelat KLT.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah asam *p*-metoksi sinamat, oktanol, asam sulfat, natrium bikarbonat, eter, magnesium sulfat, dan aquadest.

Prosedur Kerja

Sintesis oktil *p*-metoksisinamat (OPMS) dilakukan dengan reaksi esterifikasi berdasarkan metode penelitian oleh Hidajati dan Suyatno pada tahun 2008 dengan sedikit modifikasi. Sebanyak 250 mg asam *p*-metoksisinamat dimasukkan ke dalam labu Erlenmeyer bersama dengan 5 mL oktanol dan katalis berupa 0,25 mL asam sulfat. Campuran dihomogenkan kemudian disonikasi selama 2 dan 4 jam pada suhu 60°C. Campuran kemudian dimasukkan ke dalam corong pisah dan ditambahkan NaHCO₃ anhidrat jenuh hingga pH campuran mencapai 7. Pemisahan akan terjadi antara fase air (fase bawah) dan fase ester (fase atas) di dalam corong pisah. Fase atas lalu diambil dan ditambahkan magnesium Sulfat (MgSO₄) anhidrat ke dalam corong pisah, kemudian dikocok selama 5 menit, lalu didiamkan selama 20 menit. Campuran disaring dan kemudian diuapkan untuk menghilangkan sisa oktanol. Filtrat yang dihasilkan didinginkan untuk memperoleh senyawa OPMS. Senyawa OPMS yang diperoleh dicuci menggunakan air suling dingin sebagai pelarut.

Setelah diperoleh senyawa hasil pencucian, dilakukan identifikasi, senyawa OPMS ditimbang dan dihitung rendemennya, kemudian senyawa hasil sintesis diuji kromatografi lapis tipis, kelarutan, titik leleh, spektrofotometer FTIR-ATR dan GC-MS (Pratiwi et al., 2018).

Uji tabir surya dilakukan dengan metode Mansour dengan konsentrasi OPMS sebesar 5, 10, 15, 20, 25, dan 30 ppm.

Hasil dan Pembahasan

Starting material sintesis OPMS adalah APMS yang diperoleh lewat reaksi kondensasi Knoevenagel sesuai penelitian yang dilakukan oleh Masduqi, dkk pada tahun 2021 dan Indriyanti dkk pada tahun 2022. Sintesis OPMS dalam penelitian ini dilakukan dengan reaksi esterifikasi menggunakan dengan *starting material* APMS dan oktanol dengan katalis asam sulfat dan metode sonokimia. Reaksi esterifikasi untuk sintesis senyawa OPMS dari APMS dan n-oktanol menggunakan katalis H_2SO_4 mengacu pada penelitian Hidajati dan Suyatno pada tahun 2008 dengan modifikasi. Proses sonikasi dilakukan pada suhu $60^\circ C$ selama 4 jam. Pemilihan suhu tersebut berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Indriyanti dkk. pada tahun 2022 dan penelitian oleh Masduqi, Indriyanti dan Dinurrosifa pada tahun 2021. Sebelumnya telah dilakukan uji coba yang menunjukkan bahwa pada saat suhu dinaikkan menjadi $70^\circ C$ terjadi ketidakstabilan suhu di dalam sonikator. Oktil p-metoksi sinamat (OPMS) uji KLT, uji kelarutan, uji titik leleh, spektroskopi FTIR, GC-MS, dan H-NMR untuk melihat kesesuaian senyawa target dan persentase kemurnian senyawa yang diperoleh.

Proses sintesis OPMS melibatkan reaksi esterifikasi dimana gugus OH- dari APMS digantikan dengan gugus alkoksi dari n-oktanol sehingga menjadi senyawa kimia turunan ester dengan menggunakan asam sulfat pekat sebagai katalis. Asam sulfat sebagai menghasilkan ion H^+ yang lebih banyak dibandingkan asam klorida sehingga pemutusan ikatan berlangsung lebih baik. Semakin banyak jumlah ion H^+ maka laju reaksi akan semakin cepat dan produk yang dihasilkan juga semakin banyak (Rinna Juwita, Lailan Rizki Syarif, 2012).

Katalis asam sulfat dapat menghambat suatu reaksi dengan cara mengubah struktur pereaksi dan juga menghidrolisis ester yang terbentuk. Asam sulfat dalam jumlah berlebih juga dapat berperan sebagai dehidrator yang membuat n-oktanol akan mengalami dehidrasi sehingga tidak dapat bereaksi dengan APMS membentuk ester. Selain itu asam sulfat juga dapat menghidrolisis produk ester yang terbentuk sehingga jumlah ester yang terbentuk akan berkurang dengan proses kebalikannya atau hidrolisis ester. Untuk mengantisipasi terjadinya proses dehidrasi pada n-oktanol, maka perlu diteliti jumlah asam sulfat yang digunakan (Dwipa, Nurlita dan Tika, 2014) Reaksi esterifikasi merupakan reaksi reversibel yang sangat lambat, namun adanya ion H^+ dalam asam sulfat akan mempercepat kesetimbangan dengan terbentuknya zat antara.

Penggunaan gelombang ultrasonik menghasilkan yield yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan sintesis menggunakan refluks. Gelombang ultrasonik akan membuat partikel padatan bergerak lebih cepat sehingga tumbukan antar partikel akan terus terjadi dan menyebabkan reaksi yang terjadi lebih cepat dan tuntas (Babu, Devi dan Dubey, 2013). Gelombang kejut pada metode sonikasi dapat memisahkan aglomerasi partikel Semakin lama waktu sonikasi, ukuran partikel cenderung mengecil yang akhirnya mengarah pada ukuran 45 nanopartikel yang stabil dan lebih homogen (Delmifiana dan Astuti, 2013).

Campuran hasil sonikasi lalu ditambahkan $NaHCO_3$ anhidrat jenuh hingga mencapai suasana netral. Suasana netral juga digunakan agar pada saat proses ekstraksi terjadi pemisahan.

Struktur senyawa hasil sintesis dikonfirmasi dengan spektroskopi inframerah dan H-NMR. Untuk spektra inframerah, serapan yang muncul dibandingkan dengan serapan senyawa OPMS pada penelitian Suzana, Irawati dan Budiati pada tahun 2011. Pita serapan pada 2919 dan 2851 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur gugus alkil C-H yang mirip dengan gugus alkil C-H (2928 dan 2856 cm^{-1}). Serapan ulur gugus ester C=O terjadi pada 1692 cm^{-1} mendekati ester C=O (1712 cm^{-1}). Gugus C=C alkena dan aromatik, ditunjukkan pada bilangan gelombang 1636, 1603, 1573, dan 1510 cm^{-1} . Peregangan gugus ester C-O senyawa hasil sintesis ditemukan pada bilangan gelombang 1252 cm^{-1} , serapan untuk peregangan gugus eter C-O berada pada

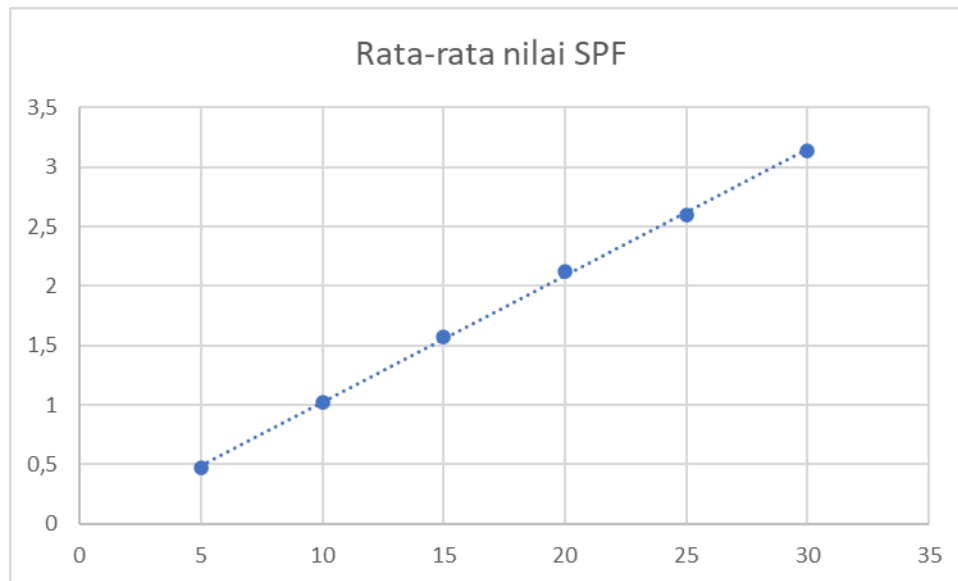
bilangan gelombang 1170 dan 1167 cm^{-1} . Fessenden dan Fessenden, 1986). Bilangan gelombang 820 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus aromatik yang tersubstitusi pada posisi para yang merupakan sidik jari. Bilangan gelombang untuk substitusi gugus aromatik pada posisi para adalah 800-860 cm^{-1} (Fessenden dan Fessenden, 1986). Analisis dengan instrumen FTIR-ATR menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis memiliki kemiripan dengan senyawa OPMS pada pustaka.

Hasil H-NMR juga menunjukkan kemiripan dengan dengan spektra OPMS pada pustaka, baik dari segi pergeseran kimia maupun *spin-spin coupling*.

Uji tabir surya dilakukan dengan metode Mansour dengan konsentrasi OPMS sebesar 5, 10, 15, 20, 25, dan 30 ppm. Absorbansi diukur pada panjang gelombang 290 – 320 nm dengan rentang panjang gelombang 5 nm. Masing-masing kombinasi kadar dan panjang gelombang dilakukan replikasi 3 kali. Hasil absorbansi yang diperoleh kemudian dihitung nilai SPFnya dengan persamaan Mansour.

Kadar (ppm)	Rata-rata nilai SPF
5,0	0,4659
10,0	1,0227
15,0	1,5697
20,0	2,1207
25,0	2,5968
30,0	3,1412

Tabel 1. Kadar OPMS dan Nilai SPF



Gambar 1. Kadar OPMS dan Nilai SPF

Dari tabel dan gambar di atas terlihat bahwa nilai SPF meningkat seiring dengan naiknya kadar OPMS dengan koefisien korelasi sebesar 0,9995. Dari keenam kadar dapat terlihat bahwa nilai SPF yang dihasilkan termasuk dalam kategori proteksi minimal. Ini disebabkan bahwa kadar yang diuji pada penelitian ini termasuk rendah dengan kadar 5 – 30 ppm, jauh lebih kecil daripada kadar OPMS pada sediaan tabir surya komersial.

Kesimpulan

OPMS dapat disintesis dengan metode sonokimia dan dikonfirmasi struktur hasil sintesisnya dengan spektroskopi IR dan NMR. Nilai SPF yang dihasilkan oleh OPMS pada rentang kadar 5,0 – 30,0 ppm sebesar 0,4659 – 3,1412.

Saran

Perlu dilakukan penelitian kembali dengan kadar OPMS yang setara dengan kadar tabir surya komersial dan kemudian membandingkannya dengan OPMS hasil metode sintesis konvensional dengan kadar yang sama.

Daftar Pustaka

- Arshad, M. A. *et al.* (2014) 'Review on methods used to determine Antioxidant activity', *Jezs*, 1(1), pp. 41–46. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/313845805>.
- Asif, M. and Imran, M. (2019) 'Synthetic methods and pharmacological potential of some cinnamic acid analogues particularly against convulsions', *Progress in Chemical and Biochemical Research*, 2(4), pp. 192–210. doi: 10.33945/sami/pcbr.2019.4.5.
- Babu, P. N. K., Devi, B. R. and Dubey, P. K. (2013) 'Ultrasound assisted convenient, rapid and environmentally benign synthesis of N-alkylbenzimidazoles', *Der Chemica Sinica*, 4(1), pp. 105–110.
- Delmifiana, B. and Astuti (2013) 'Pengaruh Sonikasi Terhadap Struktur Dan Morfologi Nanopartikel Magnetik Yang Disintesis Dengan Metode Kopresipitasi', *Jurnal fisika Unand*, 2(3), pp. 2011–2014.
- Dwipa, I. B. M. A., Nurlita, F. and Tika, I. N. (2014) 'Optimasi Proses Esterifikasi Asam Salisilat Dengan N -Oktanol', *Jurnal Wahana Matematika dan Sains*, 8(1), pp. 1–11.
- Hidajati, N. and Suyatno (2008) '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-M', *Jurnal Ilmu Dasar*, 9(1), pp. 22–27.
- Indriyanti, E. *et al.* (2022) 'Temperature Optimization Against P-Methoxycinnamic Acid Synthesis Through Ultrasonic Wave-Assisted Knoevenagel Condensation', *Jurnal Kimia*, 16(1), p. 101. doi: 10.24843/jchem.2022.v16.i01.p13.
- Indriyanti, E. and Prahasiwi, M. S. (2020) 'Synthesis Of Cinnamic Acid Based On Perkin Reaction Using Sonochemical Method And Its Potential As Photoprotective Agent', 5(1), pp. 54–61.
- Jessicaa, Budiati, T. and Caroline, C. (2021) 'Sintesis dan uji aktivitas antioksidan senyawa 4,4'- dinitrodibenzalaseton dengan metode DPPH', *Journal of Pharmacy Science and Practice*, 8(2), pp. 62–68.
- Juni Ekowati, Nuzul W.D., G.N Astika, Tutuk Budiarti, 2010 (no date) 'Pengaruh Katalis pada sintesis Asam O-Metoksisinamat dengan Material Awal O-Metoksi Benzaldehida dan Uji Aktivitas Analgesiknya'.
- Karadag, A., Ozcelik, B. and Saner, S. (2009) 'Review of methods to determine antioxidant capacities', *Food Analytical Methods*, 2(1), pp. 41–60. doi: 10.1007/s12161-008-9067-7.

- Kusuma, I. M. (2016) 'Potensi Antibakteri Senyawa Etil Para Metoksi Sinamat Terhadap Bakteri Jerawat', *Sainstech Farma*, 9(1), pp. 35–40.
- Masduqi, A. F., Indriyanti, E. and Dinurrosifa, R. S. (2021) 'Antibacterial Activity Testing on APMS (p -Methoxy Cinnamic Acid) Against Escherichia coli Bacteria Uji Aktivitas Antibakteri Senyawa APMS (Asam p _ Metoksi Sinamat) Terhadap Bakteri Escherichia coli', 21(2), pp. 155–160.
- Nimse, S. B. *et al.* (2015) 'Synthesis of Cinnamanilide Derivatives and Their Antioxidant and Antimicrobial Activity', *Journal of Chemistry*, 2015, pp. 1–6. doi: 10.1155/2015/208910.
- Pangaribowo, D. A., Sary, I. P. and Pratoko, D. K. (2014) 'Sintesis dan Aktivitas Antioksidan 3-(3,4 dimetoksifenil)-1-(4-metilfenil)-2-propen-1-on', *Journal Stomatognatic*, 11(2), pp. 43–46.
- Patel □, B. R. *et al.* (2014) 'Green Efficient Synthesis of Aryl Thioamides Using Ultrasound: A Comparative Study', *Journal of Pharmacy And Applied Sciences*, 1(1), pp. 29–33.
- Pertiwi, R. D., Kristanto, J. and Praptiwi, G. A. (2017) 'Uji Aktivitas Antibakteri Formulasi Gel Untuk Sariawan Dari Ekstrak Daun Saga (Abrus Precatorius Linn.) Terhadap Bakteri Staphylococcus aureus', *Jurnal Ilmiah Manuntung*, 2(2), p. 239. doi: 10.51352/jim.v2i2.72.
- Pratiwi *et al.* (2018) 'Comparison of esterification and transesterification method in synthesis of octyl p-methoxycinnamate (OPMC) from kaempferia galanga L. rhizome', *Rasayan Journal of Chemistry*, 11(4), pp. 1618–1623. doi: 10.31788/RJC.2018.1144036.
- Rachman, F. *et al.* (2021) 'Isolasi Dan Identifikasi Senyawa Antioksidan 2-Etilheksil-4-Metoksisinamat Dari Ekstrak Biji Alpukat (Persea americana Mill.)', *Buletin Penelitian Tanaman Rempah dan Obat*, 32(1), p. 1. doi: 10.21082/bullitro.v32n1.2021.1-9.
- Rinna Juwita¹, Lailan Rizki Syarif, A. T. (2012) 'Pengaruh Jenis Dan Konsentrasi Katalisator Asam Terhadap Sintesis Furfural Dari Sekam Padi', 1(1), pp. 34–38.
- Suzana, S., Irawati, N. and Budiati, T. (2011) 'Synthesis Octyl P-Methoxycinnamate as Sunblock by Transesterification Reaction with the Starting Material Ethyl P-Methoxycinnamate', *Indonesian Journal of Cancer Chemoprevention*, 2(2), p. 217. doi: 10.14499/indonesianjcanchemoprev2iss2pp217-221.
- Syarief, B. S. * dan S. H. (2013) 'Uji Aktivitas Tabir Surya Paduan Oktil P-Metoksi Sinamat (Opms) - Nanopartikel Emas Sebagai Bahan Kosmetik', *Unesa Journal Of chemistry*, 2(3), pp. 1689–1699.