

SYNTHESIS OF 3,4-METHYLENedioxy ISOAMYL CINNAMIC AS THE SUNSCREEN COMPOUND FROM CULLILAWANG OIL

Sintesis Senyawa Tabir Surya 3,4-Metilendioksi Isoamil Sinamat Dari Minyak Kulit Lawang

Mario Rowan Sohilait¹, Hanoch J. Sohilait², Eirene Fransina³

^{1,2,3}Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Pattimura University, Kampus Poka, Jl. Ir. M. Putuhena, Ambon 97134

Received: Juni 2013 Published: Juli 2013

ABSTRACT

Synthesis of 3,4-methylenedioxy isoamyl cinnamic as the sunscreen compound from safrole isolation of cullilawang oil had been concluded. The reactions begin from isolation safrol with reduction pressure destillation fractination yield 74.71% safrol. The isomerization of safrole to isosafrole using KOH without solvent at temperature 130 °C for 5 hours yield 86.50% isosafrole . The oxidation of isosafrole using KMnO₄ with polysorbate (Tween 80) catalyst, yield 72.33% pyperonal crystal.. The crystal of pyperonal was synthesis to become sunscreen compound of 3,4-methylenedioxy isoamyl cinnamic through Claisen condensation reaction using isoamylacetate and sodium metal, yield 56.87% with 88.16% purity. The purity was tested by GC and the elucidation of those structure was analyzed by FTIR, ¹H-NMR abd MS. The sunscreen efectivity of 3,4-methylenedioxy isoamyl cinnamic was exam using UV-Vis spectrofotometer according to Petro method showed that the compound have a protection against UV-A light with the SPF value = 5.31

Keywords: Sunscreen, isoamyl cinnamic, safrole, cullilawang oil.

PENDAHULUAN

Batuan ultrabasa merupakan batuan yang terdiri dari peridotit, olivine dan piroksin yang mengalami proses metamorfosa, batuan asalnya adalah peridotit, terjadi ubahan yang disebabkan oleh perubahan tekanan dan temperatur yang biasanya diketahui bahwa bumi selalu terjadi aktivitas tektonik yang mana pergerakan lempeng benua dan lempeng samudra, perubahan ini menyebabkan perubahan komposisi dan struktur batuan ultrabasa (Schuman, 1992).

Berdasarkan komposisi kandungan unsur logam yang terdapat dalam batuan ultrabasa maka keberadaannya di dalam batuan dalam bentuk campuran logam. Untuk mendapatkan unsur-unsur tersebut seperti logam tembaga (Cu) dan kromium (Cr) dalam bentuk yang lebih murni, maka perlu dilakukan pemisahan dari unsur-unsur yang lain.

Seiring dengan meningkatnya industri yang dapat menghasilkan dan membutuhkan kedua ion logam tersebut maka upaya penambangan terus dilakukan. Akibat dari penambangan tersebut maka limbah pembuangannya semakin banyak

dan merupakan sumber-sumber pencemaran yang diperkirakan konsentrasi ion-ion logam tersebut semakin meningkat. Oleh sebab itu diperlukan upaya untuk memperoleh logam tersebut dalam bentuk yang lebih murni serta perlu mengurangi konsentrasi logam berat tersebut dalam perairan. Salah satu metode yang diharapkan mampu memisahkan logam-logam tersebut adalah metode ekstraksi pelarut.

Pengembangan metode ekstraksi pelarut meliputi dua aspek, yaitu pengembangan teknik ekstraksi dan pengembangan ligan ekstraksi yang selektif. Dewasa ini aspek pengembangan ligan yang selektif untuk berbagai keperluan lebih mendapat perhatian para peneliti bidang tersebut (Hayashita dkk, 1994).

Senyawa 2-(aminometil) piridin merupakan ligan basa menengah yang mempunyai atom-atom donor yang bersifat elektronegatif pada gugus aminonya (-NH₂). Untuk itulah digunakan logam Cu(II) dalam penelitian ini karena berdasarkan konsep HSAB logam Cu(II) merupakan suatu asam menengah yang dapat membentuk kompleks yang stabil dengan basa menengah. Sedangkan digunakan logam Cr(III)

yang merupakan kation logam golongan asam keras dengan muatan yang lebih besar sehingga diharapkan ion logam Cr(III) juga akan membentuk kompleks ligan-logam dengan baik. Pengaruh jumlah muatan dan kekerasan logam akan mempengaruhi kemampuan ekstraksi dari kedua logam menggunakan ligan 2-(aminometil) piridin. Uji kemampuan ligan 2-(aminometil) piridin untuk mengekstraksi ion logam murni Cr(III) dan Cu(II) juga diharapkan dapat mengekstraksi kedua ion logam tersebut dari batuan ultrabasa menggunakan ligan 2-(aminometil) piridin dengan metode ekstraksi.

METODOLOGI

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Minyak kulit lawang diperoleh dari Piru, Kabupaten Seram Bagian Barat, Maluku, NaOH, KOH, HCl, Logam Na, Na₂SO₄ anhidrous, Asam sulfat, Polisorbat (Tween 80) (Brataco), Asam asetat glasial, Diklorometana, Petroleum benzene, Etanol, Dietil eter, Natrium bisulfit, Isoamil asetat, Isoamil alkohol, Natrium karbonat, Metanol, Akuades (semua pereaksi dan pelarut dan *reagent grade* dari E.Merck).

Alat

Alat yang diperlukan dalam penelitian ini adalah seperangkat alat destilasi fraksinasi pengurangan tekanan, seperangkat alat refluks, corong pisah, pengaduk magnet, pemanas listrik, evaporator Buchi, seperangkat alat gelas, refraktometer (ABBE type refraktometer AR12, Schmidt & Haensch), kromatografi gas (GC, 2010, Shimadzu), FTIR (IR, Prestige-21, Shimadzu), spektrofotometer ¹H-NMR (Jeol-JNM-MY60), spektrofotometer massa (GC-MS QP-2010 plus, Shimadzu), spektrofotometer UV-Vis (UV-1700 PharmaSpec, Shimadzu)

Prosedur Kerja

Isolasi safrol

Sebanyak 305,62 g minyak kulit lawang dimasukkan ke dalam erlenmeyer ukuran 2 L dan ditambahkan 50 g NaOH dalam 300 mL air. Campuran diaduk kuat hingga terbentuk dua lapisan. Lapisan atas dipisahkan dari lapisan bawah. Lapisan atas berupa safrol ditambahkan 40 mL NaOH 10%, diekstraksi dua kali dengan 100 mL petroleum benzene, kemudian dicuci dengan air hingga pH-nya netral dan dikeringkan dengan Na₂SO₄ anhidrous. Petroleum benzene

dipisahkan dengan evaporator dan dilakukan destilasi pengurangan tekanan. Kemurnian senyawa yang diperoleh dianalisis dengan GC dan penentuan struktur dengan ¹H-NMR dan MS.

Isomerisasi safrol menjadi isosafrol

Ke dalam labu leher tiga ukuran 500 mL yang telah dilengkapi dengan pengaduk magnet, termometer, pendingin bola dan tabung yang berisi silika gel biru dimasukkan 40 g (0,25 mol) safrol, dan 56 g (1 mol) KOH. Campuran direfluks pada suhu 130°C selama 5 jam, didinginkan dan ditambahkan 250 mL air lalu diekstraksi dua kali dengan 20 mL dietil eter. Hasil yang diperoleh dikeringkan dengan Na₂SO₄ anhidrous dan dietil eter dipisahkan dengan evaporator dan dilakukan destilasi pengurangan tekanan. Kemurnian senyawa yang diperoleh dianalisis dengan GC dan penentuan struktur dengan FTIR, ¹H-NMR dan MS.

Sintesis piperonal melalui oksidasi isosafrol menggunakan KMnO₄ dengan katalis polisorbat (Tween 80)

Ke dalam labu alas bulat ukuran 250 mL, dimasukkan 2,97 g (0,02 mol) isosafrol, 100 mL akuades, 2 mL asam asetat glasial, 15 mL larutan H₂SO₄ 50%, 100 mg Tween 80, dan 100 mL diklorometana. Selanjutnya 9,79 g (0,062 mol) padatan KMnO₄ ditambahkan sekitar 500 mg setiap menit sambil suhu dipertahankan di bawah 30°C dengan menempatkan labu dalam penangas es. Setelah semua KMnO₄ ditambahkan, labu dipanaskan perlahan-lahan pada suhu 40°C sampai semua warna ungu KMnO₄ tidak tampak (15 menit). Larutan kemudian didinginkan dalam penangas es selama beberapa menit, setelah itu disaring dengan menggunakan silika gel dan residunya dipisahkan dengan menggunakan corong pisah. Lapisan atas diekstraksi dengan diklorometana. Lapisan organik digabungkan dan diekstraksi dengan NaOH 20%, dicuci dengan akuades sampai pH-nya netral, dikeringkan dengan menggunakan Na₂SO₄ anhidrous, disaring dan dievaporasi dengan evaporator Buchi.

Ke dalam erlenmeyer 100 mL yang dilengkapi dengan pengaduk magnet dimasukkan 25 g Na₂O₅S₂, 30 mL akuades, dan distirer sampai larut sempurna. Kemudian dimasukkan piperonal (masih ada pengotor), diaduk sampai 2 jam dan setelah terbentuk 2 lapisan, disaring

filtratnya lalu dicuci dengan 3 x 10 mL etanol, dan dicuci lagi dengan 3x10 mL dietil eter. Ke dalam erlenmeyer 100 mL dimasukkan 3 g natrium karbonat, 28 mL akuades kemudian filtrat dimasukkan dan diaduk selama 10 menit. Setelah itu lapisan bawah dipisahkan dan lapisan atas diekstraksi dengan diklorometana, kemudian dicuci dengan akuades sampai pH netral, dikeringkan dengan Na₂SO₄ anhidrous, disaring dan dievaporasi dengan menggunakan evaporator Buchi. Hasil yang diperoleh dianalisis dengan menggunakan GC, FTIR dan ¹H-NMR dan MS.

Sintesis 3,4-metilendioksi isoamil sinamat melalui reaksi kondensasi piperonal dengan isoamilasetat

Ke dalam labu leher tiga ukuran 100 mL yang dilengkapi dengan pendingin refluks pendek, silika gel biru dan pengaduk mekanik dimasukkan 3 mL isoamil alkohol, 0,25 g (0,01 mol) logam natrium yang telah dipotong kecil-kecil, diaduk sampai logam natrium larut sempurna. Selanjutnya ditambahkan 7 g (0,05 mol) isoamil asetat dan 1,5 g (0,01 mol) piperonal secara perlahan sambil campuran diaduk. Suhu dijaga antara 0-50 °C. Reaksi dimulai segera setelah piperonal ditambahkan dan hal ini ditunjukkan oleh produk yang berwarna kemerahan. Pengadukan diteruskan sampai semua natrium bereaksi (6 jam setelah piperonal ditambahkan). Bila sebagian besar Na telah hilang, ditambahkan 2 mL asam asetat glasial dan campuran diencerkan dengan air secara hati-hati. Lapisan ester dipisahkan kemudian lapisan air diekstraksi dengan 1 mL isoamilasetat. Lapisan ester yang diperoleh kemudian digabung, dicuci dengan 3 mL HCl 6 N dan dikeringkan dengan Na₂SO₄ anhidrous, disaring, dan isoamilasetat didestilasi menggunakan pengurangan tekanan. Senyawa yang dihasilkan kemudian dianalisis dengan GC-MS, FTIR dan ¹H-NMR.

Penentuan nilai SPF

Senyawa 3,4-metilendioksi isoamil sinamat dilarutkan dengan etanol absolut dengan konsentrasi 0,01 g/L atau 1 mg/L bahan aktif dan kemudian diukur serapannya pada panjang gelombang 200 nm sampai 400 nm yaitu panjang gelombang sinar UV dengan interval 2 nm. Untuk menentukan apakah senyawa tersebut termasuk dalam anti UV-A, UV-B dan UV-C diambil panjang gelombang maksimum yang terbaca pada spektrum hasil. Selanjutnya dihitung nilai log SPF yang merupakan nilai rata-rata dari serapan dan kemudian ditentukan nilai SPF serta jenis proteksi tabir surya dari 3,4-metilendioksi isoamil sinamat.

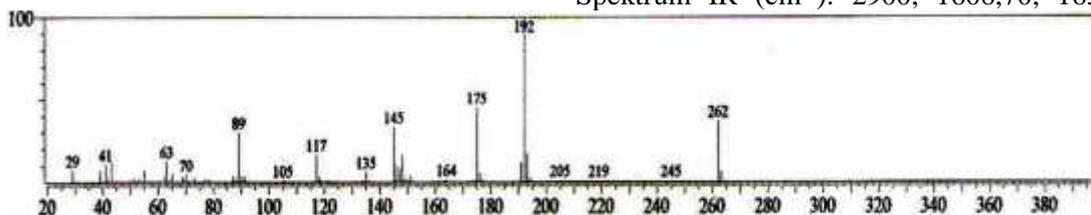
HASIL DAN PEMBAHASAN

Isolasi Safrol dari Minyak Kulit Lawang

Identifikasi minyak kulit lawang asal Desa Piru, Kabupaten SBB, Maluku dengan kromatografi gas diperoleh kandungan safrol sebesar 92,71%. Pemurnian safrol dengan destilasi pengurangan tekanan pada suhu 109 °C/10 mmHg diperoleh safrol sebanyak 77,98%, dengan kemurnian 100%. Spektrum IR (cm⁻¹): 2900, 1608,63, 1639,49, 1246,02. Spektrum ¹H-NMR-60MHz (ppm); = 3,2 (*d*, -CH₂-), = 5,0 (*d*, =CH₂), = 5,0 (*d*, =CH₂), = 5,8 (*s*, -OCH₂O-), = 6,2 (*m*, =CH-), = 6,8 (*m*, 3H, Ar). Spektrum massa safrol (m/z) : 39, 51, 63, 77, 91, 104, 119, 131, 132, 135 dan 162 [C₁₀H₁₀O₂]⁺ (puncak dasar)

Isomerisasi Safrol menjadi Isosafrol

Isomerisasi safrol tanpa menggunakan pelarut dengan perbandingan mol safrol : KOH adalah 1 : 4 pada suhu 130 °C selama 5 jam dan diperoleh isosafrol sebanyak 34,60 g (86,50%) berupa cairan kental yang berbau harum dengan kemurnian 100% yang terdiri dari *cis* isosafrol (17,02%) dan *trans* isosafrol (82,98%). Spektrum IR (cm⁻¹): 2900, 1606,70, 1639,49,



Gambar 1. Spektrum massa 3,4-metilendioksi isoamil sinamat

1192,01. Spektrum $^1\text{H-NMR-60MHz}$ (ppm); = 1,8 (*d*, $-\text{CH}_3$), = 5,8 (*s*, $-\text{OCH}_2\text{O}-$), = 6,2 (*m*, $-\text{CH}=\text{CH}-$), = 6,8 (*m*, 3H, Ar).

Sintesis Piperonal melalui Oksidasi Isosafrol dengan Menggunakan KMnO_4

Reaksi oksidasi ikatan rangkap pada gugus alil isosafrol dilakukan dengan kalium permanganat dengan menggunakan katalis polisorbitat (Tween 80) dalam suasana asam dan suhu reaksi harus dipertahankan di bawah 30°C , diperoleh hasil berupa kristal putih berbau harum (72,33%) dengan kemurnian 100%. Spektrum IR (cm^{-1}): 2900, 2738,92, 1600,92, 1687,71, 1097,70. Spektrum $^1\text{H-NMR-60MHz}$ (ppm); = 5,9 (*s*, $-\text{OCH}_2\text{O}-$), = 7,0 (*m*, 3H, Ar), 9,9 (*s*, CHO). Spektrum MS piperonal (*m/z*): 28, 39, 53, 63, 74, 91, 105, 121, 149 (puncak dasar) dan $150[\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3]^+$.

Sintesis 3,4-Metilendioksi Isoamil Sinamat

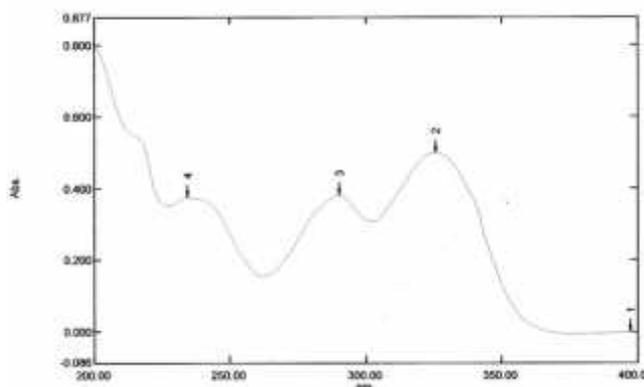
Reaksi kondensasi piperonal dengan isoamil asetat dengan menggunakan logam natrium pada suhu 50°C selama 6 jam diperoleh senyawa 3,4-metilendioksi isoamil sinamat sebanyak (68,87%) berupa cairan kuning muda kental dan berbau harum dengan kemurnian 90,92%. Spektrum IR (cm^{-1}): 1708,93, 1604,77, 1631,78, 1249,87, 1168,88. Spektrum IR senyawa 3,4-metilendioksi isoamil sinamat dapat dibuktikan dengan adanya pita serapan pada daerah $1708,93\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan ikatan $\text{C}=\text{O}$ dari senyawa ester.

Spektrum massa (*m/z*); 29, 41, 63, 70, 89, 105, 117, 135, 145, 164, 175, 192 (puncak dasar), 205, 219, 245 dan 262 $[\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4]^+$ (Gambar 1). Spektrum massa membuktikan bahwa senyawa dengan berat molekul 262 adalah senyawa 3,4-metilendioksi isoamil sinamat.

Penentuan Efektivitas dan Nilai SPF dari 3,4-Metilendioksi Isoamil Sinamat

Hasil spektrum UV-Vis dari senyawa ini terlihat bahwa terdapat 3 puncak yaitu puncak 1 pada panjang gelombang 326,00 nm dengan absorbansi 0,411, puncak 2 dengan panjang gelombang 290,40 nm dengan absorbansi 0,343 serta puncak 3 dengan panjang gelombang 234,60 dengan absorbansi 0,350. Dari hasil tersebut dapat disimpulkan bahwa senyawa 3,4-

metilendioksi isoamil sinamat mempunyai perlindungan terhadap sinar UV-A(315-400nm).



Gambar 2. Spektrum UV-Vis senyawa 3,4-metilendioksi isoamil sinamat

Penentuan efektivitas dan nilai SPF dari senyawa 3,4-metilendioksi isoamil sinamat dengan metode Petro bahwa senyawa ini memberikan perlindungan terhadap sinar UV-A dengan nilai SPF = 5,31. Dari hasil perhitungan SPF tersebut maka senyawa 3,4-metilendioksi isoamil sinamat digolongkan sebagai senyawa yang mempunyai perlindungan sedang.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian serta pembahasan dapat disimpulkan bahwa ;

1. Senyawa 3,4-metilendioksi isoamil sinamat dapat disintesis dari safrol melalui 3 tahap reaksi yaitu isomerisasi safrol menjadi isosafrol isosafrol, oksidasi isosafrol menjadi piperonal dan kondensasi piperonal dengan isoamil asetat.
2. Senyawa 3,4-metilendioksi isoamil sinamat memiliki aktivitas perlindungan terhadap sinar UV-A dengan nilai SPF sebesar 5,31.

DAFTAR PUSTAKA

- Davis, M.R., & Quigley, M.N. 1995. Liquid Chromatographic Determination of UV Absorbens in Sunscreen. *J.Chem Educ*, 72, 279.
- Guenther, E. 1990. *The Essential Oils*, Diterjemahkan oleh S. Ketaren, Minyak Atsiri, Jilid IVB, Penerbit Universitas Indonesia, Jakarta.

- Harris, R. 1987. *Tanaman Minyak Atsiri*, Cetakan Kesatu, PT Penebar Swadaya, Jakarta, 60.
- Ketaren, S. 1985. *Pengantar Minyak Atsiri*, PN. Balai Pustaka, Jakarta.
- Kimbrough, D.R. 1997. The Photochemistry of Sunscreen, *J.Chem.Educ*, 74(1), 51.
- Shaath, N.A., 1990, *Sunscreens: Development, Evaluation, and Regulatory Aspects*, Marcel Dekker Inc., New York.
- Soeratri, W. 1993. Studi Proteksi Radiasi UV Sinar Matahari Tahap 1 : Studi Efektivitas Protektor Kimia, Lembaga Penelitian Universitas Airlangga, Surabaya.
- Soeratri, W & 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.
- Soeratri, W & Erawati, T. 2004. Peningkatan Nilai *SPF (Sun Protecting Factor)* Kombinasi Tabir Surya Oksibenson dan Oktimetoksisinamat oleh Asam Glikolat, *Majalah Farmasi Airlangga*, Vol.4, No.2.
- Wahyuningsih, T.D., Raharjo, T.J., Tahir, I., & Noegrohati, I. 2002. Sintesis Senyawa Tabir Surya 3,4-dimetoksi Isoamil Sinamat dari Bahan Dasar Minyak Cengkeh dan Minyak Fusel. *Indo. J. Chem.* Vol.2, No.1, 46-52.