

**ISOLASI DAN REKAYASA SENYAWA
TURUNAN SINAMAT DARI KAEMPFERIA GALANGA L.
SEBAGAI TABIR SURYA**

3006459 983141

Ketua Peneliti :

Drs. Mulyadi Tanjung, MS.

MILIK
PERPUSTAKAAN
UNIVERSITAS AIRLANGGA
SURABAYA

LEMBAGA PENELITIAN UNIVERSITAS AIRLANGGA

Dibiayai Oleh : Proyek Pengkajian dan Penelitian Ilmu Pengetahuan Terapan
DIP Nomor : 172/XXIII/3/-/1997 Tanggal 31 Maret 1997
Kontrak Nomor : 084/P2 IPT/DPPM/LITMUD/V/1997
Ditbinlitabmas, Ditjen Dikti, Depdikbud
Nomor Urut : 12

SELESAI

DEPARTEMEN PENDIDIKAN DAN KEBUDAYAAN
DIREKTORAT JENDERAL PENDIDIKAN TINGGI
UNIVERSITAS AIRLANGGA

ISOLASI DAN REKAYASA SENYAWA
TURUNAN SINAMAT DARI *KAEMPFERIA GALANGA* L.
SEBAGAI TABIR SURYA

3000 459 983141

Tim Peneliti :

MULYADI TANJUNG
H A M A M I
ALI ROHMAN



LEMBAGA PENELITIAN UNIVERSITAS AIRLANGGA
Dibiayai Oleh : DIP P2IPT DITJEN DIKTI DEPDIKBUD
Nomor Kontrak : 172/XXIII/3/12/1997 Tanggal 31 Maret 1997



UNIVERSITAS AIRLANGGA LEMBAGA PENELITIAN

- 1. Puslit dan Pembangunan Regional
- 2. Puslit Obat Tradisional
- 3. Puslit Pengembangan Hukum
- 4. Puslit Lingkungan Hidup
- 5. Puslit dan Pengembangan Gizi
- 6. Puslit/Studi Wanita
- 7. Puslit Olahraga
- 8. Puslit Kependudukan dan Pembangunan
- 9. Puslit Bioenergi
- 10. Puslit/Studi Kesehatan Reproduksi

Jl. Darmawangsa Dalam No. 2 Telp. (031) 5342322 Fax. (031) 5342322 Surabaya 60286

LEMBAR IDENTITAS DAN PENGESAHAN LAPORAN AKHIR HASIL PENELITIAN DOSEN MUDA

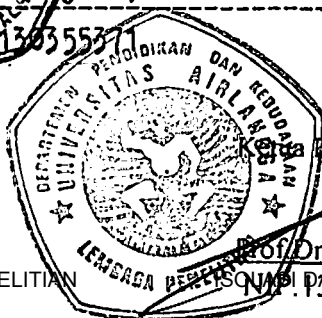
1. a. Judul Penelitian : ISOLASI DAN REKAYASA SENYAWA TURUNAN SINAMAT DARI KAMPFERIA GALANGA L. SEBAGAI TABIR SURYA
- b. Macam Penelitian : Dasar Terapan Pengembangar
- c. Kategori : I/II/III *)
2. Kepala Proyek Penelitian : Drs. Mulyadi Tanjung, MS.
- a. Nama Lengkap dan Gelar : L/P
- b. Jenis Kelamin : Penata Muda Tk. I/III-B/131932687
- c. Pangkat/Gol. dan NIP. : Asisten Ahli
- d. Jabatan Fungsional : MIPA/Kimia
- e. Fakultas/Jurusan : Universitas Airlangga
- f. Univ./Inst./Akademi/Instansi *) : Kimia Bahan Alam-Sintesis
- g. Bidang Ilmu Yang Diteliti : Kimia Bahan Alam-Sintesis
3. Jumlah Tim Peneliti : 3 orang
4. Lokasi Penelitian : Lab. Kimia Organik
5. Bila Penelitian ini merupakan peningkatan kerjasama kelembagaan sebutkan :
- a. Nama Instansi : -
- b. Alamat : -
6. Jangka Waktu Penelitian : 10 bulan
7. Biaya yang diperlukan : Rp 5.000.000.,00
8. Seminar Hasil Penelitian
- a. Dilaksanakan Tanggal : 17 Maret 1998
- b. Hasil Penilaian : Baik Sekali Baik Sedang Kurang

Surabaya, 19 Maret 1998

Ketua Peneliti,

Drs. Mulyadi Tanjung, MS.

NIP. 31932687



Menyetujui :
Kepala Lembaga Penelitian Unair

Prof. Dr. Noor Cholies Zaini

RINGKASAN

ISOLASI DAN REKAYASA SENYAWA TURUNAN SINAMAT DARI *KAEMPFERIA GALANGA* I. SEBAGAI TABIR SURYA (Mulyadi Tanjung, Hamami, Ali Rohman, 1998, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, 45 halaman)

Radiasi matahari yang berlebihan dapat menyebabkan gangguan pada kulit, baik berupa eritema, pigmentasi, dan menyebabkan timbulnya kanker kulit. Keadaan tersebut dapat dicegah dengan menggunakan produk tabir surya yang mengandung zat aktif protektor tunggal maupun campuran yang dapat mencegah transmisi sinar matahari terutama terhadap sinar ultra violet pada daerah panjang gelombang 200 - 400 nm.

Meskipun secara alamiah kulit manusia sudah memiliki sistem perlindungan radiasi matahari tersebut, tetapi tidak cukup efektif bila kontak yang berlebihan, sehingga diperlukan perlindungan tambahan.

Dalam bidang kosmetika sebagai perlindungan tambahan digunakan senyawa tabir surya. Namun kenyataannya senyawa tabir surya yang terbuat dari bahan sintesis seringkali memberikan dampak negatif pada kulit, terutama iritasi yang berlanjut ke arah infeksi.

Kencur merupakan salah satu tanaman obat tradisional Indonesia yang kaya akan kandungan senyawa-senyawa bahan alam, salah satu diantaranya adalah etil p-metoksisinamat yang merupakan kandungan utama dalam tanaman ini.

Pada penelitian ini etil p-metoksisinamat disintesis menjadi senyawa tabir surya (isoamil p-metoksisinamat) melalui tahapan hidrolisis, pembedakan klorida asam dan alkoholisa.

Untuk mengetahui aktivitas senyawa tersebut sebagai senyawa tabir surya, dilakukan uji aktivitas secara *in vitro*. Efektivitas senyawa tabir surya dapat dinyatakan dalam beberapa cara, yakni kadar aktif senyawa, persentase transmisi eritema dan pigmentasi serta nilai SPF dilakukan secara spektrometri.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa nilai SPF senyawa pada konsentrasi < 10 µg/ml termasuk jenis perlindungan minimal, 10 - 12 µg/ml sebagai perlindungan sedang, 15 - 20 µg/ml sebagai perlindungan ekstra, 20 - 30 µg/ml sebagai perlindungan maksimum dan konsentrasi > 30 µg/ml sebagai perlindungan ultra. Aktivitas tabir surya berdasarkan persentase transmisi eritema dan pigmentasi mempunyai efek perlindungan *sunblock* pada konsentrasi > 35 µg/ml dan *suntan* pada konsentrasi < 35 µg/ml.

SUMMARY

ISOLATION AND SYNTHESIS OF CINNAMATE DERIVATES FROM *KAEMPFERIA GALANGA* L. AS SUNSCREEN (Mulyadi Tanjung, Hamami, Ali Rohman, 1998, Departement of Chemistry, Airlangga University, 45 pages)

Excessively exposing to solar radiation can cause skin defects such as erythema, pigmentation, even skin cancer in seriously condition. Increasing awareness of damaging effect of solar radiation has led to significant demand for improved photoprotection by using sunscreen agents. That sunscreen are able to protect against ultraviolet induced erythema, tannin and photocarcinogenesis in the 200 to 400 nm region of the ultraviolet.

Human skin is naturally has body protection system against solar radiation effect. But the protection is not so enough to protect the skin effectively. Thus the skin need protector safety.

Sunscreen agent is widely used in cosmetic products. But inorganic synthetic sunscreen has commonly applied in cosmetic products, it must be irritant and toxic.

Kaempferia galanga L. is one of the medical plants which is rich of natural products. One of the major constituents is ethyl p-methoxycinnamate.

In this research, the synthesis isoamyl p-methoxycinnamate as agent sunscreen from ethyl p-methoxycinnamate. The steps of the experiment including are hydrolisis, acid chloride synthesis and alcoholysis.

Sunscreen agent effectiveness can be expressed by several ways, i.e. by the active compound content, the percentage of erythema transmission, the percentage of pigmentation transmission and SPF (Sun Protect Factor) value.

The result showed SPF value were known that at concentration $< 10 \mu\text{g/ml}$ (minimum protection), $15 - 20 \mu\text{g/ml}$ (extra protection), $20 - 30 \mu\text{g/ml}$ (maximum protection) and $> 30 \mu\text{g/ml}$ (ultra protection). The determination of percentage values of erythema and pigmentation the concentration were : $> 35 \mu\text{g/ml}$ as sun block and $< 35 \mu\text{g/ml}$ as suntan.

KATA PENGANTAR

Puji syukur ke hadirat Allah SWT yang telah memberikan rahmat-Nya sehingga penelitian ini terselesaikan.

Penelitian ini berkaitan dengan sintesis senyawa tabir surya turunan ester p-metoksisinamat serta menentukan uji aktivitas tabir surya dari bahan baku senyawa aktif dari rimpang *Kaempferia galanga* L. (kencur).

Dalam kesempatan ini, penulis mengucapkan terima kasih kepada :

1. Pimpinan Proyek Pengkajian dan Penelitian Ilmu Pengetahuan Terapan, Ditjen Dikti Depdikbud, yang telah berkenan memberikan dana penelitian.
2. Lembaga Penelitian Universitas Airlangga, yang telah mengusahakan dana serta banyak membantu hingga penelitian ini terselesaikan.
3. Semua pihak atas sumbangan pikiran dan bantuan yang telah diberikan.

Kami menyadari bahwa penelitian ini masih jauh dari kesempurnaan akan tetapi kami berharap penelitian ini bermanfaat bagi dunia ilmu pengetahuan.

Surabaya, 19 Maret 1998

Tim Peneliti

DAFTAR ISI

	Halaman
IDENTITAS DAN PENGESAHAN LAPORAN AKHIR PENELITIAN	i
RINGKASAN	ii
SUMMARY	iii
KATA PENGANTAR	iv
DAFTAR ISI	v
DAFTAR TABEL	vii
DAFTAR GAMBAR	viii
DAFTAR LAMPIRAN	ix
BAB I PENDAHULUAN	1
1. 1. Latar Belakang Masalah	1
1. 2. Perumusan Masalah	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	4
2. 1. Kencur	4
2. 2. Sinar Matahari	5
2. 2. 1. Efek Sinar Matahari Terhadap Kulit	6
2. 2. 2. Senyawa Tabir Surya Sebagai Pelindung Terhadap Radiasi UV	9
2. 3. Pengukuran Aktivitas Tabir Surya	11
2. 4. Sintesis Senyawa Tabir Surya Turunan Ester p-Metoksisinamat	14
2. 4. 1. Hidrolisa Dengan Basa	14
2. 4. 2. Pembuatan Klorida Asam	15
2. 4. 3. Alkoholisa	16
2. 5. Analisis Spektroskopi	16
2. 6. Karakteristik Senyawa Turunan Sinamat	17
BAB III TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN	20
3. 1. Tujuan Penelitian	20
3. 2. Manfaat Penelitian	20

BAB	IV METODE PENELITIAN	21
	4. 1. Bahan	21
	4. 2. Peralatan	21
	4. 3. Cara Kerja	21
	4. 3. 1. Isolasi dan Pemurnian Etil p-Metoksisinamat	21
	4. 3. 2. Pembuatan Asam p-Metoksisinamat	22
	4. 3. 3. Pembuatan p-Metoksisinamoil Klorida	23
	4. 3. 4. Pembuatan Isoamil p-Metoksisinamat	23
	4. 3. 5. Analisis Spektroskopi	23
	4. 3. 6. Uji Aktivitas Tabir Surya	24
BAB	V HASIL DAN PEMBAHASAN	25
	5. 1. Hasil Penelitian	25
	5. 1. 1. Isolasi Etil p-Metoksisinamat dari Kencur	25
	5. 1. 2. Hidrolisis Etil p-Metoksisinamat	26
	5. 1. 3. Pembentukan Senyawa Tabir Surya	26
	5. 1. 4. Penentuan Aktivitas Tabir Surya Berdasarkan Nilai SPF	32
	5. 1. 5. Penentuan Aktivitas Tabir Surya Berdasarkan %-T Eritema dan %-T Pigmentasi	34
	5. 2. Pembahasan	35
BAB	VI KESIMPULAN DAN SARAN	41
	6. 1. Kesimpulan	41
	6. 2. Saran	42
	DAFTAR PUSTAKA	43
	LAMPIRAN	

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 1. Faktor Efektivitas Erythema dan Pigmentasi Senyawa Tabir Surya	11
Tabel 2. Efektivitas Tabir Surya Berdasarkan Nilai SPF	13
Tabel 3. Nilai Serapan Isoamil p-Metoksisinamat Dalam Etanol.....	33
Tabel 4. Nilai %-T Erythema dan %-T Pigmentasi Isoamil p-Metoksisinamat	35
Tabel 5. Data Fisik Senyawa-senyawa Turunan Sinamat	40

DAFTAR GAMBAR

		Halaman
Gambar 1.	Skema Penembusan Sinar Matahari ke Dalam Kulit	6
Gambar 2.	Spektrum UV Etil p-Metoksisinamat	27
Gambar 3.	Spektrum IR Etil p-Metoksisinamat	27
Gambar 4.	Spektrum Massa Etil p-Metoksisinamat	28
Gambar 5.	Spektrum ¹ H-RMI Etil p-Metoksisinamat	28
Gambar 6.	Spektrum ¹³ C-RMI Etil p-Metoksisinamat	29
Gambar 7.	Spektrum Massa Asam p-Metoksisinamat	29
Gambar 8.	Spektrum ¹ H-RMI Asam p-Metoksisinamat	30
Gambar 9.	Spektrum UV Isoamil p-Metoksisinamat	30
Gambar 10.	Spektrum IR Isoamil p-Metoksisinamat	31
Gambar 11.	Spektrum ¹³ C-RMI Isoamil p-Metoksisinamat	31
Gambar 12.	Spektrum Transmitan Isoamil p-Metoksisinamat	37
Gambar 13.	Spektrum DEPT-RMI Etil p-Metoksisinamat.....	37
Gambar 14.	Pola Fragmentasi Senyawa Etil p-Metoksisinamat dan Asam p-Metoksisinamat	39

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1. Evaluasi %-T Eritema dan %-T Pigmentasi Isoamil p-Metoksisinamat Pada Konsentrasi 5 $\mu\text{g/ml}$	45

BAB I

PENDAHULUAN

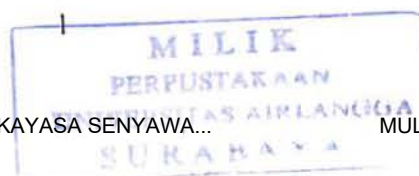
1. 1. Latar Belakang Permasalahan

Indonesia merupakan salah satu negara yang kaya akan sumber daya hayati, baik yang berasal dari tumbuhan, hewan, insekta maupun mikroorganisme. Tumbuhan sangat berguna bagi kelangsungan hidup manusia ditinjau dari segi ekonomi, pangan, obat-obatan dan juga kepentingan ilmu pengetahuan. Di samping itu juga, tumbuhan merupakan gudang senyawa kimia yang menarik untuk dikaji dan dipelajari manfaat dan potensinya bagi manusia.

Salah satu famili tanaman yang tersebar di Indonesia, famili Zingiberacea atau lebih dikenal dengan temu-temuan. Tanaman ini terdistribusi di seluruh kepulauan nusantara dan beberapa spesies tanaman ini telah dikembangkan menjadi tanaman agrobisnis. Famili tanaman ini pada umumnya digunakan masyarakat sebagai rempah bumbu masak dan ramuan obat (Anonim, 1977; Heyne, 1987).

Kencur (*Kaempferia galanga* L.) merupakan salah satu spesies famili Zingiberaceae yang cukup memasyarakat. Berdasarkan penelitian terdahulu dalam simplisia rimpang tanaman ini mengandung senyawa turunan ester p-metoksisinamat, salah satunya senyawa trans etil p-metoksisinamat dengan kadar 10% (Tanjung, 1995).

Oktil, isoamil, sikloheksil, 2-etoksi etil dan dietanolamin p-metoksisinamat merupakan turunan ester sinamat yang digunakan sebagai *agent sunscreen* (tabir



surya) yang aman, stabil dan efektif melindungi kulit dari radiasi sinar matahari (Harry, 1982).

Sinar matahari di samping sumber energi bagi kelangsungan hidup semua makhluk di bumi, tetapi pada kontak yang berlebihan radiasi sinar matahari dapat menyebabkan beberapa kelainan pada kulit diantaranya eritema, pigmentasi bahkan dapat menyebabkan kanker kulit terutama yang disebabkan oleh radiasi sinar ultra violet (UV), yang dalam hal ini radiasi UV-A ($\lambda = 320 - 400 \text{ nm}$) yang menyebabkan terjadinya reaksi pigmentasi dan UV-B ($\lambda = 290 - 320 \text{ nm}$) yang menyebabkan terjadinya reaksi eritema.

Meskipun secara alamiah tubuh manusia mempunyai sistem perlindungan terhadap radiasi UV yakni dengan penebalan *stratum corneum*, pembentukan melanin maupun pengeluaran keringat. Namun pada kontak yang berlebihan dan terlalu lama melebihi kemampuan mekanisme sistem perlindungan alamiah kulit, pengaruh sinar matahari yang merugikan akan terjadi, sehingga diperlukan perlindungan tambahan, baik perlindungan fisik maupun kimiawi. Perlindungan secara kimiawi yakni dengan memakai sediaan tabir surya (Chedekel, 1996).

Mengingat senyawa etil p-metoksisinamat sebagai komponen utama dalam rimpang kencur sedangkan beberapa turunan ester p-metoksisinamat digunakan sebagai bahan tabir surya maka bertolak dari kedua pernyataan di atas timbul suatu gagasan untuk memanfaatkan senyawa etil p-metoksisinamat disintesa menjadi senyawa tabir surya, yang dalam hal ini isoamil p-metoksisinamat.

Penelitian ini terdiri dari empat tahap. Tahap pertama, mengisolasi senyawa etil p-metoksisinamat (bahan baku). Tahap kedua, menghidrolisis bahan baku menjadi asam p-metoksisinamat (bahan *intermediate*). Tahap ketiga, mensintesis

senyawa tabir surya (isoamil p-metoksisinamat) melalui p-metoksisinamoil klorida. Tahap keempat. menentukan efektivitas senyawa tabir surya berdasarkan nilai SPF (faktor perlindungan sinar. persentase transmisi eritema dan pigmentasi).

1.2. Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang permasalahan yang telah diuraikan di atas, maka masalah pada penelitian ini adalah :

1. Berapakah rendemen senyawa tabir surya turunan sinamat yang disintesis dari senyawa etil p-metoksisinamat yang terdapat dalam rimpang *Kaempferia galanga* L. ?
2. Termasuk jenis tabir surya apakah senyawa turunan sinamat yang strukturnya disintesis ?

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2. 1. Kencur

Kaempferia galanga L. (kencur) merupakan tanaman agrobisnis di Indonesia yang termasuk dalam famili Zingiberacea. Tanaman ini banyak digunakan masyarakat sebagai rempah bumbu masak dan berbagai pengobatan tradisional.

Menurut Heyne (1987) tanaman kencur di Indonesia dikenal dengan berbagai nama daerah seperti cekur (Sunda), tekur (Sulawesi), cekuh (Bali), ceuko (Aceh), cakue (Minangkabau), kaciwer (Batak), asauli (Ambon) dan okap (Irian).

Menurut Tjitrosoepomo (1994) sistematika tanaman ini adalah sebagai berikut :

Devisi	: Spermatophyta
Subdevisi	: Angiospermae
Klas	: Monocotyledonae
Ordo	: Zingiberales
Famili	: Zingiberaceae
Genus	: <i>Kaempferia</i>
Spesies	: <i>Kaempferia galanga</i> L.

Kandungan kimia dari rimpang segar tanaman ini mengandung minyak atsiri sebesar 2.40 - 3.80% antara lain kampen, n-pentadekana, karen, borneol, dan p-metoksistirena (Guenther, 1972). Senyawa arilpropanoid yang terdapat dalam rimpang tanaman ini antara lain trans etil p-metoksisinamat, sis etil p-

metoksisinamat dan etil sinamat. Senyawa trans etil p-metoksisinamat merupakan komponen utama dengan kadar 10% (Tanjung, 1995).

2. 2. Sinar Matahari

Indonesia merupakan negara tropis yang cukup mendapatkan sinar matahari di sepanjang tahun. Di samping manfaat sinar matahari sangat besar sebagai sumber energi di bumi, juga memberikan efek yang merugikan jika kontak yang berlebihan yang dapat menyebabkan kerusakan atau kelainan pada rambut dan kulit.

Radiasi sinar matahari terdiri dari sinar ultra violet (5%), infra merah (60%) dan sinar tampak (35%). Walaupun sinar ultra violet persentasenya sangat kecil namun sangat berbahaya bagi kulit. Sinar ultra violet mempunyai panjang gelombang pendek yang dapat mengakibatkan fotosensitif. Sinar tersebut dapat menyebabkan reaksi fotokimia yang dapat mengakibatkan beberapa kelainan pada kulit maupun rambut (Kreps, 1972).

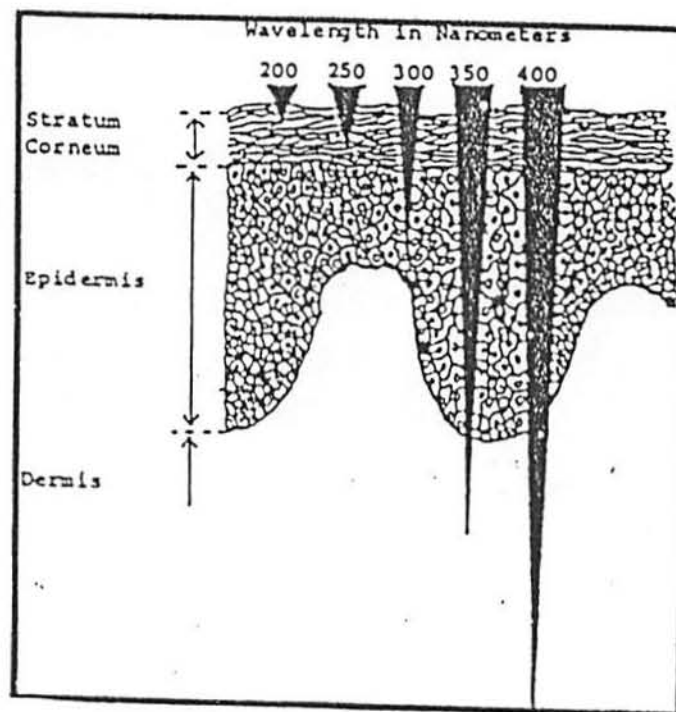
Berdasarkan efek yang ditimbulkan radiasi UV dapat dibedakan atas tiga bagian, yaitu :

1. Sinar UV-A (*near UV*) mempunyai rentang panjang gelombang 320 - 400 nm yang dikenal sebagai daerah pigmentasi dan spektrumnya disebut dengan melagonik. Spektrum ini dapat mengakibatkan warna kecoklatan pada kulit dan mencapai puncak pada serapan 340 nm.
2. Sinar UV-B (*middle UV*) mempunyai rentang panjang gelombang 290 - 320 nm dikenal sebagai daerah eritema dan spektrumnya disebut erythemogenik dan mencapai puncak pada serapan 296,7 nm.

3. Sinar UV-C (*far UV*) mempunyai rentang panjang gelombang 200 - 290 nm disebut dengan daerah germicidal. Radiasi pada daerah ini sangat berbahaya, dapat mengakibatkan kerusakan pada kulit. Radiasi ini relatif tidak mencapai bumi karena diserap ozon di stratosfer.

2. 2. 1. Efek Sinar Matahari Terhadap Kulit.

Kulit manusia terdiri dari tiga lapisan, yaitu lapisan tanduk (*stratum corneum*, epidermis, dan dermis). Radiasi sinar matahari dapat menembus kulit dengan kedalaman yang berbeda, tergantung panjang gelombangnya. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Skema penembusan sinar matahari ke dalam kulit

Radiasi sinar UV-A dapat menembus kulit hingga dermis dan dapat menyebabkan *vascular damage* dengan erythemogenik yang relatif rendah serta merangsang pembentukan melanin. Pembentukan melanin bersamaan dengan penebalan lapisan tanduk (*stratum corneum*) merupakan mekanisme perlindungan kulit terhadap pengaruh merugikan sinar UV (Harry, 1982; Price, 1996).

Radiasi UV-B atau radiasi *sunburn* dapat menembus lapisan tanduk dan epidermis. Kerusakan dapat terjadi mulai dari yang ringan tanpa gejala sampai ke bentuk yang lebih berat disertai rasa sakit, pembengkakan bahkan dapat timbul gelembung-gelembung di permukaan kulit.

Radiasi UV-C dapat menyebabkan reaksi fotokimia yang dapat mengakibatkan kanker kulit, tetapi radiasi ini tidak sampai di bumi karena diserap ozon di stratosfer.

Efek radiasi ultra violet dapat terjadi pada panjang gelombang 200 - 400 nm, yang menimbulkan reaksi kulit, yakni *sunburn* atau eritema dan *tanning* atau pigmentasi yang selanjutnya menyebabkan ketuaan dini bahkan kanker kulit.

1. Reaksi eritema atau *sunburn* (Gilchrest, 1996; Harry, 1982; Kreps, 1972)

Berdasarkan frekuensi dan lamanya penyinaran maka reaksi eritema dibagi atas 4 jenis, yaitu :

a. Eritema minimal

Pada keadaan ini kulit timbul warna merah muda akibat kontak dengan sinar matahari selama 20 menit.

b. Eritema cerah

Menyebabkan kulit berwarna merah muda tanpa disertai rasa sakit, akibat kontak dengan sinar matahari selama 50 menit

c. Luka bakar yang nyeri

Menyebabkan kulit warna merah cerah disertai rasa sakit, akibat kontak dengan sinar matahari selama 100 menit.

d. Luka bakar yang melepuh

Pada keadaan ini kulit berwarna merah cerah disertai rasa sakit yang hebat bahkan sampai terjadi pengelupasan/pelepuhan kulit akibat kontak dengan sinar matahari selama 200 menit.

2. Reaksi pigmentasi atau *tanning* (Gilchrest, 1996; Harry, 1982; Kreps, 1972)

Berdasarkan frekuensi dan lamanya penyinaran maka reaksi pigmentasi dibagi atas 3 jenis, yaitu :

a. Immediate tanning

Pigmentasi kulit terjadi 1 jam setelah penyinaran. Reaksi ini terjadi akibat fotooksidasi granula melanin di permukaan kulit pada daerah panjang gelombang sekitar 300 nm.

b. Delayed tanning

Pigmentasi terjadi 1 jam sampai beberapa hari setelah penyinaran. Dalam keadaan ini melanin yang terbentuk mulai pindah ke permukaan kulit.

c. True tanning

Pigmen melanin timbul dalam sel tertentu dan pindah melalui filamen dari melanosit ke lapisan epidermis. Granul tersebut cenderung tertimbun dan membentuk klistir supranukleat di sel basal.

2. 2. 2. Senyawa Tabir Surya Sebagai Pelindung Terhadap Radiasi UV

Meskipun secara alamiah kulit manusia memiliki sistem perlindungan terhadap radiasi UV, yakni dengan penebalan lapisan tanduk dan pembentukan melanin tetapi terhadap kontak yang berlebihan diperlukan perlindungan tambahan baik secara fisik maupun secara kimia. Perlindungan secara kimia dengan menggunakan senyawa tabir surya (Kreps, 1972; Petro, 1981).

Untuk mendapatkan perlindungan total terhadap radiasi UV sinar matahari, digunakan pelindung yang mampu menahan radiasi UV-A dan UV-B yakni dengan senyawa tabir surya jenis *sunblock*, sedangkan yang berfungsi menahan radiasi UV-B disebut dengan *suntan*.

Senyawa tabir surya berdasarkan mekanisme kerjanya dibedakan menjadi dua bagian, yaitu :

1. Pengeblok fisik

Senyawa-senyawa tabir surya yang dapat memantulkan atau menghamburkan radiasi UV antara lain titanium oksida, seng oksida, dan petroleum merah. Untuk mencapai efek yang diinginkan, senyawa ini memerlukan konsentrasi yang sangat tinggi (10 -100%).

2. Penyerap kimia

Senyawa yang menyerap radiasi UV-A dan UV-B dan mengubahnya ke bentuk lain yang mempunyai energi lebih rendah. Senyawa yang termasuk kelompok ini antara lain turunan asam p-aminobenzoat (PABA), ester p-metoksisinamat, oksibenzena dan sebagainya. Dalam pemakaian, kelompok senyawa ini efektif pada konsentrasi rendah (2 - 10%).

Senyawa tabir surya dalam sediaan dapat diformulasikan dalam bentuk krim, jelly dan losio. Selain stabil, aman dan efektif, senyawa tabir surya mempunyai beberapa kriteria spesifik antara lain :

1. Dapat menyerap radiasi UV pada daerah $\lambda = 280 - 360$ nm.
2. Mempunyai koefisien ekstingsi molar (ϵ) yang tinggi pada panjang gelombang maksimum sehingga dapat menyerap sinar UV secara maksimum.
3. Tidak larut atau sedikit larut dalam air.
4. Tidak toksik dan tidak fototoksik.

Senyawa tabir surya organik pada umumnya mempunyai rangka inti benzena yang tersubstitusi pada posisi *para*- dan atau *orto*- yang terkonjugasi dengan gugus karbonil. Senyawa dalam kelompok ini yang mempunyai aktivitas sebagai tabir surya antara lain turunan asam p-aminobenzoat (PABA), asam salisilat, antranilat, benzofenon dan ester p-metoksisinamat (Harry, 1982; Steinberg, 1996).

Senyawa-senyawa ester p-metoksisinamat yang sudah dikenal dalam perdagangan antara lain oktil, isoamil, 2-etoksietil, dietanolamin, sikloheksil dan isopropil p-metoksisinamat. Dalam pemakaian senyawa turunan sinamat ini digunakan pada konsentrasi yang rendah (0.1 - 10%) serta memiliki resiko alergi yang sangat kecil. Senyawa oktil p-metoksisinamat merupakan senyawa tabir surya dalam sediaan yang frekuensi penggunaannya paling sering dipakai (Harry, 1982; Steinberg, 1996).

2. 3. Pengukuran Aktivitas Tabir Surya

Efektifitas senyawa tabir surya dinyatakan dalam beberapa cara, antara lain kadar zat aktif yang terkandung, persentase transmisi eritema dan pigmentasi serta faktor perlindungan sinar baik secara *in vitro* maupun secara *in vivo* (Cumpelick, 1972; Guivadan, 1985; James, 1981).

Penentuan aktivitas secara *in vitro*, dilakukan dengan pengukuran nilai serapan atau transmisi pada daerah panjang gelombang UV, selanjutnya nilai persentase transmisi eritema dan pigmentasi dikalikan dengan faktor eritema dan pigmentasi yang dikembangkan Cumpelick dan Kreps (1972). Evaluasi nilai %-T eritema dan %-T pigmentasi digunakan suatu tetapan atau disebut dengan faktor efektifitas tabir surya seperti yang tertera pada Tabel 1.

Tabel 1. Faktor Aktivitas Eritema dan Pigmentasi Senyawa Tabir Surya

Panjang Gelombang (nm)	Faktor Efektifitas	
	Eritema	Pigmentasi
292.5	1.1390	
297.5	6.5100	
302.5	10.0000	
307.5	3.5770	
312.5	0.9730	
317.5	0.5670	
322.5	0.4550	1.0790
327.5	0.2890	1.0200
332.5	0.1290	0.9360
337.5	0.0456	0.7890
342.5		0.6990
347.5		0.5700
352.5		0.4880
357.5		0.4560
362.5		0.3560
367.5		0.3100
372.5		0.260

Berdasarkan nilai persentase transmisi eritema dan pigmentasi, maka senyawa tabir surya dibedakan atas dua jenis. Jenis *sunblock* bila persentase transmisi eritema $< 1\%$ dan persentase transmisi pigmentasi antara 3 - 40%, sedangkan *suntan* bila persentase transmisi eritema 6 - 18% dan persentase transmisi pigmentasi 45 - 86% (Cumpelick, Kreps, 1972).

Menurut Petro (1981), evaluasi nilai SPF (faktor perlindungan sinar) secara *in vitro* suatu senyawa tabir surya merupakan modifikasi hukum Lambert-Beer, yaitu :

$$\log \text{SPF} = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc = A_{\lambda_n - \lambda_1}$$

$$\log \text{SPF} = \frac{AUC}{\lambda_n - \lambda_1}$$

Di mana :

AUC = luas di bawah kurva

λ_n = panjang gelombang terbesar (290 nm)

λ_1 = panjang gelombang > 290 nm, di mana serapannya $\bar{0}.05$

Panjang gelombang UV-C relatif tidak mencapai bumi, maka rentang panjang gelombang yang diperhitungkan 290 - 400 nm atau lebih tepat λ_n merupakan panjang gelombang di mana serapannya diabaikan, yakni pada serapan 0.05 (Petro, 1981).



Dari nilai SPF, menurut Food and Drug Administration (FDA) Amerika Serikat, senyawa tabir surya dibagi atas lima kelompok seperti tertera pada Tabel 2.

Tabel 2. Efektivitas Tabir Surya Berdasarkan Nilai SPF

Jenis Proteksi	Nilai SPF
Proteksi minimal	2 - < 4
Proteksi sedang	4 - < 6
Proteksi ekstra	6 - < 8
Proteksi maksimum	8 - < 15
Proteksi ultra	≥ 15

Nilai SPF *in vivo* merupakan perbandingan waktu yang diperlukan terjadinya senyawa tabir surya terhadap bagian yang dilindungi atau diolesi senyawa tabir surya terhadap bagian yang tidak dilindungi. Kulit yang dilindungi merupakan bagian kulit yang telah diolesi dengan senyawa tabir surya sebanyak 2 mg/cm² atau 2 µl/cm². Evaluasi ini digunakan sinar matahari atau sumber sinar ultraviolet buatan (*solar simulator*) yang menghasilkan radiasi UV-A dan UV-B.

$$SPF = \frac{\text{Minimum Erythema Dose (MED) kulit yang dilindungi}}{\text{Minimum Erythema Dose (MED) kulit yang tak dilindungi}}$$

Dimana MED adalah waktu minimum yang diperlukan timbulnya eritema setelah penyinaran ultra violet pada kulit.

Evaluasi suatu senyawa tabir surya secara *in vivo* memerlukan waktu, biaya dan pengerjaan yang lebih sulit dibandingkan dengan cara *in vitro*. Nilai SPF suatu senyawa berkaitan erat dengan jenis kulit, kulit yang sensitif memerlukan proteksi yang tinggi (Guivadan, 1985; James, 1981).

2. 4. Sintesis Senyawa Tabir Surya Turunan Ester p-Metoksisinamat

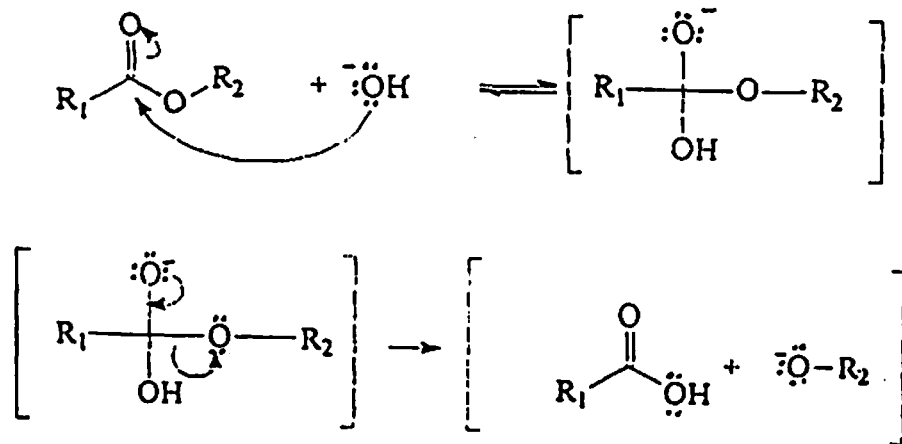
Senyawa etil p-metoksisinamat yang terdapat dalam rimpang kencur, kerangka strukturnya mirip dengan senyawa tabir surya turunan ester p-metoksisinamat. Walaupun secara *in vitro* senyawa ini mempunyai aktivitas aktivitas tabir surya, tetapi tidak memenuhi persyaratan mengingat kelarutannya dalam air cukup besar. Untuk meningkatkan daya guna senyawa sinamat tersebut, sebagai alternatif disintesis menjadi senyawa tabir surya turunan ester p-metoksisinamat melalui transformasi gugus etil menjadi gugus alkil yang rantainya lebih panjang melalui reaksi esterifikasi.

Adapun tahapan sintesis diawali dengan hidrolisa etil p-metoksisinamat dengan basa, pengasaman hasil hidrolisa, pembuatan klorida asam dengan tionil klorida, dan esterifikasi yakni reaksi antara klorida asam dengan alkohol (Geissman, 1962).

2. 4. 1. Hidrolisa Dengan Basa

Hidrolisa suatu ester dalam basa, atau penyabunan (saponifikasi) merupakan suatu reaksi *irreversible*, karena reaksinya *irreversible* menghasilkan asam karboksilat dan alkohol dengan rendemen yang lebih baik dari hidrolisa asam (Geissman, 1962; Fessenden, 1994). Hidrolisis ini mengikuti mekanisme reaksi substitusi nukleofilik, yang diawali dengan reaksi adisi diikuti dengan reaksi eliminasi.

Adapun mekanisme reaksinya adalah sebagai berikut :



2. 4. 2. Pembuatan Klorida Asam

Pembuatan senyawa klorida asam dapat disintesis dengan cara mereaksikan asam karboksilat dengan tionil klorida atau zat aktif lain seperti PCl_3 atau PCl_5 yang sedikit berlebih dan direfluks selama dua jam pada suhu $40 - 60^\circ\text{C}$. Kelebihan tionil klorida dari hasil reaksi dapat dipisahkan dengan cara menggunakan alat penguap tekanan rendah (Wilcox, 1995). Klorida asam yang terbentuk, langsung digunakan untuk keperluan sintesis mengingat senyawa ini sangat reaktif. Dalam percobaan, reaksi samping gas CO_2 dan HCl sangat toksik sehingga digunakan larutan KOH sebagai pengaman.

2. 4. 3. Alkoholisa

Klorida asam yang terbentuk sangat reaktif diantara senyawa-senyawa turunan asam karboksilat lainnya. Transformasi gugus halida asam menjadi ester dapat dilakukan melalui alkoholisa, yakni mereaksikan klorida asam secara langsung dengan alkohol. Reaksi ini berlangsung mengikuti reaksi adisi-eliminasi substitusi nukleofilik. Gas HCl hasil reaksi samping dipisahkan melalui pembentukan garam amonium kuarterner dengan menggunakan basa lemah piridin (Wilcox, 1995).

2. 5. Analisis Spektroskopi

Identifikasi dan penentuan struktur molekul senyawa hasil isolasi maupun hasil sintesis dilakukan dengan cara gabungan kimia dan spektrometri. Sebelum diidentifikasi senyawa harus murni. Oleh sebab itu, kemurnian senyawa harus diuji dengan cara kristalisasi dan uji titik leleh, jika senyawa tersebut dalam bentuk padat. Uji kemurnian dapat pula dilaksanakan pula dengan cara kromatografi lapis tipis. Apabila senyawa tersebut menunjukkan satu spot dengan berbagai larutan pengembang, maka senyawa dapat dianggap murni (Harborne, 1987). Seringkali suatu senyawa, walaupun uji sifat fisik dan kromatografi dianggap murni, tetapi masih tercampur dengan senyawa lain. Dengan perkembangan alat-alat spektroskopi akhir-akhir ini, memberikan informasi senyawa-senyawa hasil isolasi maupun sintesis ndapat diidentifikasi dan ditentukan struktur molekulnya. Analisis spektroskopi massa memberikan informasi berat molekul serta pola fragmentasi senyawa. Informasi gugus fungsional (hidroksil, aromatik, karbonil, ikatan rangkap,

amina, asam karboksilat dan turunannya) dapat diperoleh dari spektrometri infra merah (IR). Spektrometri ultra violet memberikan informasi ikatan rangkap, ikatan rangkap terkonjugasi dan karbonil terkonjugasi. Resonansi magnet inti (RMI) memberikan informasi lingkungan dan jumlah proton dan karbon senyawa. Dari karbon resonansi magnet inti dapat diketahui lingkungan karbon karboksilat, karbonil, ikatan rangkap, eter, N-metil, C-metilen, C-metin dan C-kuarterner. Pada beberapa hal kadang-kadang diperlukan difraksi sinar-X untuk menentukan struktur molekul yang rumit (Fribolin, 1993; Silverstein, 1981).

2. 6. Karakterisasi Senyawa Turunan Sinamat

Senyawa-senyawa turunan sinamat mudah dideteksi di atas kromatografi lapis tipis atau kerta, memberikan fluoresensi berwarna hijau atau biru di bawah sinar ultra violet.

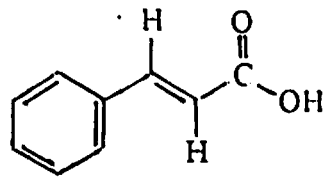
Senyawa-senyawa turunan sinamat yang ditemukan di alam, ikatan rangkap olefin pada umumnya memiliki konfigurasi trans- yang relatif lebih stabil dari pada konfigurasi cis-. Isomer trans- dan cis- sinamat mempunyai pola dan karakterisasi yang berbeda dalam pengukuran spektrofotometer. Konfigurasi dalam bentuk trans- memiliki energi dalam yang lebih kecil dari pada bentuk cis-, sehingga memiliki serapan maksimum pada panjang gelombang yang lebih besar. Asam trans-sinamat mempunyai serapan maksimum pada panjang gelombang 273 nm ($\epsilon = 21000$), sedangkan asam cis-sinamat mempunyai serapan maksimum pada panjang gelombang 264 nm ($\epsilon = 9500$). Perluasan sistem kromofor pada senyawa turunan

sinamat memperlihatkan gejala efek batokromik. misalnya trans-etil p-metoksisinamat memperlihatkan peta serapan maksimum pada panjang gelombang 225 dan 307 nm. Penambahan sistem kromofor ini. menyebabkan perpanjangan sistem konjugasi oleh pengaruh resonansi gugus metoksi pada posisi para. sedangkan pita serapan maksimum pada panjang gelombang 225 nm dikenal sebagai pita benzoid (Scott. 1964; Tanjung. 1995).

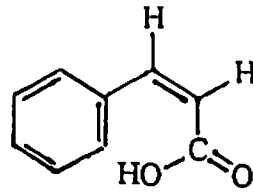
Spektrum infra merah asam p-metoksisinamat menurut Willer (1967) memperlihatkan serapan pada bilangan gelombang 3450 cm^{-1} yang karakteristik untuk gugus hidroksil. karbonil asam pada 1685 cm^{-1} . ikatan rangkap olefin pada 1630 dan 980 cm^{-1} . sistem aromatik terlihat pada daerah $1500 - 1600\text{ cm}^{-1}$ dan puncak serapan bilangan gelombang pada 830 cm^{-1} merupakan karakteristik untuk sistem aromatik yang mempunyai substituen pada posisi para.

Spektrum massa dari ester sinamat. antara lain etil sinamat (m/z 176) dan metil sinamat (m/z 162) pada dasarnya kedua senyawa ini memiliki pola fragmentasi yang identik hanya saja kelimpahan relatif dari molekul yang berbeda (Itokawa. 1981; Tanjung. 1995). Pola fragmentasi kedua senyawa ini. antara lain pembentukan ion asilium (m/z 131. puncak dasar). di samping itu terlihat puncak fragmentasi lainnya pada m/z 103 (ion asilium - molekul CO) dan m/z 77 (ion benzena).

Spektrum ¹H-RMI turunan sinamat (Kemp. 1979) memperlihatkan perbedaan lingkungan proton terutama hidrogen- α dan β dari proton olefin. Konstanta perjodohan olefin trans- lebih besar dari pada dalam bentuk cis-. Interaksi ini memberikan konstanta kopling proton trans- ($J = 12 - 18\text{ Hz}$) sedangkan cis- ($J =$



$$J_{(\text{trans})} = 15,8 \text{ Hz}$$



$$J_{(\text{cis})} = 12,3 \text{ Hz}$$

Selanjutnya spektrum $^1\text{H-NMR}$ senyawa metil trans-sinamat (Itokawa, 1981) memperlihatkan lingkungan proton pada pergeseran kimia (CDCl_3) : 3,78 (3H, s, -OMe), 6,20 (1H, d, $J = 16 \text{ Hz}$, 2-H), 7,20 - 7,60 (5H, m, aromatik) dan 7,62 ppm (1H, d, $J = 16 \text{ Hz}$, 3-H).

BAB III

TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN

3. 1. Tujuan Penelitian

Kaempferia galanga L. (kencur) merupakan tanaman agrobisnis Indonesia yang belum diupayakan secara maksimal. Nilai ekonomi tanaman ini terdapat pada rimpangnya. Penelitian ini bertujuan untuk memanfaatkan senyawa etil p-metoksisinamat dari rimpang *Kaempferia galanga* L. sebagai bahan baku pembuatan senyawa tabir surya turunan ester p-metoksisinamat. Senyawa etil p-metoksisinamat merupakan senyawa utama dalam rimpang tanaman ini yang menghasilkan asam p-metoksisinamat jika dihidrolisis. Asam tersebut digunakan sebagai bahan *intermediate*, direkayasa menjadi senyawa tabir surya turunan ester p-metoksisinamat, yang dalam hal ini adalah isoamil p-metoksisinamat.

3. 2. Manfaat Penelitian

Hasil penelitian ini diharapkan dapat bermanfaat untuk memberi konfirmasi pemanfaatan senyawa etil p-metoksisinamat dari *Kaempferia galanga* L. dalam rangka memproduksi senyawa tabir surya dengan menggunakan bahan baku yang lebih murah, di samping sarana dan peralatan yang digunakan sederhana.

BAB IV

METODE PENELITIAN

4. 1. Bahan

Bahan tanaman yang digunakan dalam penelitian ini adalah rimpang kencur. Bahan kimia yang digunakan adalah bahan berkualitas teknis yang telah direditilasi, sedangkan untuk keperluan sintesa digunakan bahan berkualitas pro analisa (p. a.). Bahan kimia yang digunakan adalah etanol, KOH, tionil klorida (SOCl_2), isoamil alkohol, kloroform, MgSO_4 anhidrat, CeSO_4 , CDCl_3 dan plat TLC silika gel GF-254.

4. 2. Peralatan.

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah perkolator, bejana kromatografi, refluks, penangas air, ratavapor vakum, lampu UV, alat gelas bergaia ukuran, pengukur titik leleh Fisher Johns, Spektrometer UV-Vis Beckman DU 7500, FT-IR 5300, Resonansi Magnit Inti Hitachi R-1900, Kromatografi Gas GC HP 5890 series II, dan Spektrometer Massa JEOL DX 303.

4. 3. Cara Kerja

4. 3. 1. Isolasi dan Pemurnian Etil p-Metoksisinamat

Bahan kering rimpang *Kaempferia galanga* L. sebanyak 1,5 kg dimasukkan alat perkolator, selanjutnya direndam pada suhu kamar dengan pelarut etanol. Ekstraksi diulangi beberapa kali sampai perkolat yang keluar negatif terhadap

pereaksi Lieberman-Bouchart. Ekstrak etanol yang diperoleh diuapkan pelarutnya menggunakan alat penguap tekanan rendah, diperoleh ekstrak kental berwarna coklat tua. Ekstrak kental yang diperoleh dari hasil isolasi ditambahkan pelarut etanol sampai ekstrak larut, kemudian ditambahkan setetes demi setetes air sampai larutan keruh, lalu ditambahkan etanol sampai warna keruh hilang. Larutan dibiarkan pada suhu kamar selama semalam, diperoleh kristal berwarna kuning muda. Kristal yang diperoleh dimurniakan dengan proses rekristalisasi menggunakan pelarut etanol-air sampai empat kali,. Diperoleh kristal jarum berwarna putih. Selanjutnya uji kemurnian dilakukan dengan menentukan titik leleh, menentukan KLT memakai berbagai eluen dengan pereaksi CeSO_4 dan lampu UV, serta menggunakan spektrometer UV-Vis, IR, NMR dan MS.

4. 3. 2. Pembuatan Asam p-Metoksisinamat

Senyawa etil p-metoksisinamat hasil isolasi sebanyak 20 gram (0,0971 mol) dilarutkan dalam 40 ml etanol dan dimasukkan ke dalam labu alas bulat, selanjutnya direaksikan dengan 200 ml KOH 5% dalam etanol. Campuran direfluks di atas penangas air pada suhu 80 - 90 °C selama 2 jam. Endapan kristal putih kalium p-metoksisinamat disaring menggunakan corong Buchner. Endapan dilarutkan dengan akuades, diasamkan dengan 20 ml HCl pekat hingga terbentuk endapan putih. Rekristalisasi endapan dengan campuran etanol-air menghasilkan kristal putih asam p-metoksisinamat sebanyak 16,52 g (0,0928 mol) atau dengan rendemen 96,5%. Uji kemurnian senyawa asam p-metoksisinamat dilakukan dengan menggunakan percobaan yang sama dengan senyawa etil p-metoksisinamat.

4. 3. 3. Pembuatan p-Metoksisinamoil Klorida

Asam p-metoksisinamat sebanyak 5 g (0.0281 mol) direaksikan dengan tionil klorida 3.1 ml (0.0422 mol) dalam labu alas bulat (kering dan bebas air) direfluks pada suhu 40 - 50 °C selama 3 jam. Hasil dari reaksi ini dilarutkan dengan 50 ml benzena kering sebanyak 3 kali untuk menghilangkan sisa tionil klorida dengan menggunakan ratavapor vakum. Selanjutnya senyawa p-metoksisinamoil klorida digunakan untuk keperluan sintesis.

4. 3. 4. Pembuatan Isoamil p-Metoksisinamat

Isoamil alkohol sebanyak 10 ml (0.028 mol) dalam labu alas bulat ditambah sedikit demi sedikit larutan yang mengandung p-metoksisinamoil klorida (0.014 mol) dalam benzena direfluks pada suhu 0 - 5 °C selama 1 jam. Senyawa isoamil p-metoksisinamat yang terbentuk dilarutkan dengan benzena sebanyak tiga kali untuk menghilangkan sisa isoamil alkohol dengan menggunakan ratavapor vakum. Selanjutnya senyawa ini dilakukan pengukuran spektrometer UV, IR dan NMR, serta untuk keperluan uji aktivitas tabir surya.

4. 3. 5. Analisis Spektroskopi

Untuk mengidentifikasi dan menentukan struktur senyawa 3.3.1., 3.3.2. dan 3.3.4. dianalisis menggunakan spektrofotometer ultra violet, infra merah, resonansi magnetik inti dan spektrometer massa.



4. 3. 6. Uji Aktivitas Tabir Surya

Senyawa isoamil p-metoksisinamat hasil sintesis dilarutkan dalam etanol dengan berbagai konsentrasi. kemudian diukur serapannya pada panjang gelombang 290 nm sampai panjang gelombang di mana serapannya 0,05 dengan interval 5 nm. Selanjutnya nilai SPF ditentukan menggunakan metode Petro (1981).

Evaluasi nilai %-T eritema dan %-T pigmentasi ditentukan dengan menggunakan metode yang dikembangkan Cumpelik dan Kreps (1972). Senyawa isoamil p-metoksisinamat dilarutkan dalam isopropanol dalam berbagai konsentrasi dan diukur transmisinya pada panjang gelombang 292,5 - 372,5 nm dengan interval 5 nm.

BAB V

HASIL DAN PEMBAHASAN

5. 1. Hasil Penelitian

5. 1. 1. Isolasi Etil p-Metoksisinamat dari Kencur

Bahan rimpang *Kacmpferia galanga* L. (kencur) diekstraksi dengan etanol pada suhu kamar dengan cara maserasi. Hasil ekstraksi diuapkan pelarutnya dengan alat penguap tekanan rendah, diperoleh ekstrak kental berwarna coklat tua. Ekstrak pekat dilakukan rekristalisasi dengan campuran etanol-air, diperoleh senyawa etil p-metoksisinamat dengan titik leleh 47 – 48 °C.

Identifikasi etil p-metoksisinamat dengan spektrofotometer UV-Vis memberikan puncak serapan maksimum dalam etanol pada panjang gelombang (λ) 225 dan 307 nm (Gambar 2). Analisis spektrofotometer IR memberikan puncak serapan pada bilangan gelombang (cm^{-1}) 3000; 2910; 1635; 1600; 1570; 1510; 1185; 1035 dan 835 (Gambar 3). Analisis spektrofotometer massa memberikan massa molekul ($M_r = 206$) dengan pola fragmentasi m/z : 191, 178, 161, 147, 134, 118, 103, 90, 81, 77, 63, 51 dan 39 (Gambar 4). Analisis proton resonansi magnetik inti dalam CDCl_3 memberikan pergeseran kimia (ppm) : 7,73; 7,55; 7,52; 7,42; 6,94; 6,84; 6,38; 6,20; 4,29; 4,21; 3,83; 1,41; 1,33 dan 1,25 (Gambar 5), sedangkan analisis karbon resonansi magnetik inti memberikan pergeseran kimia (ppm) : 166,8; 161,0; 143,8; 129,4; 126,9; 115,5; 114,0; 60,0; 55,1 dan 14,2 (Gambar 6).

5. 1. 2. Hidrolisis Etil p-Metoksisinamat

Etil p-metoksisinamat dihidrolisis dengan larutan KOH 5% menghasilkan asam p-metoksisinamat dengan rendemen 96.5%. Asam p-metoksisinamat berbentuk kristal jarum putih dengan titik leleh 172 – 173 °C.

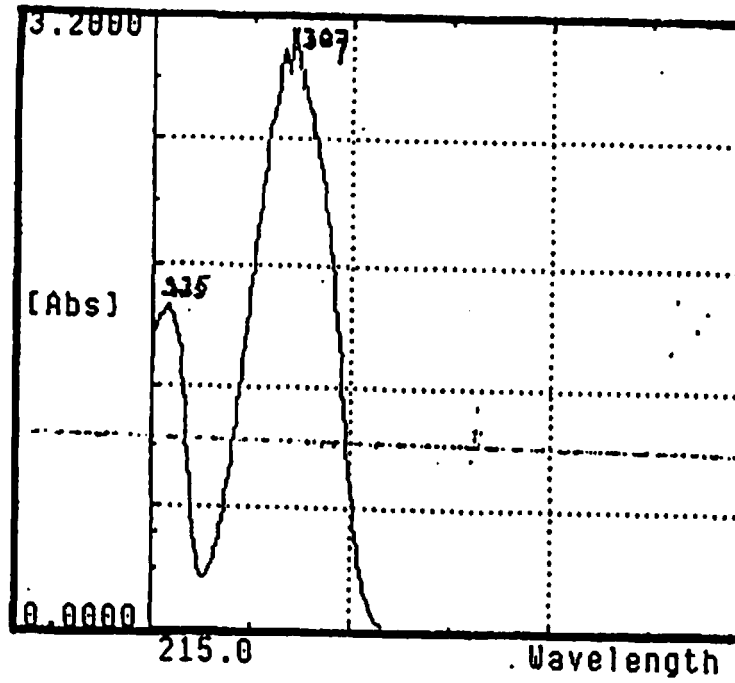
Identifikasi senyawa asam p-metoksisinamat dengan proton resonansi magnetik inti memberikan pergeseran kimia (ppm) : 7.85; 7.65; 7.44; 7.35; 6.92; 6.83; 6.41; 6.21 dan 3.82 (Gambar 7). Analisis spektrofotometer massa memberikan massa molekul ($M_r = 178$) dengan pola fragmentasi m/z : 161; 147; 133 dan 77 (Gambar 8).

5. 1. 3. Pembentukan Senyawa Tabir Surya

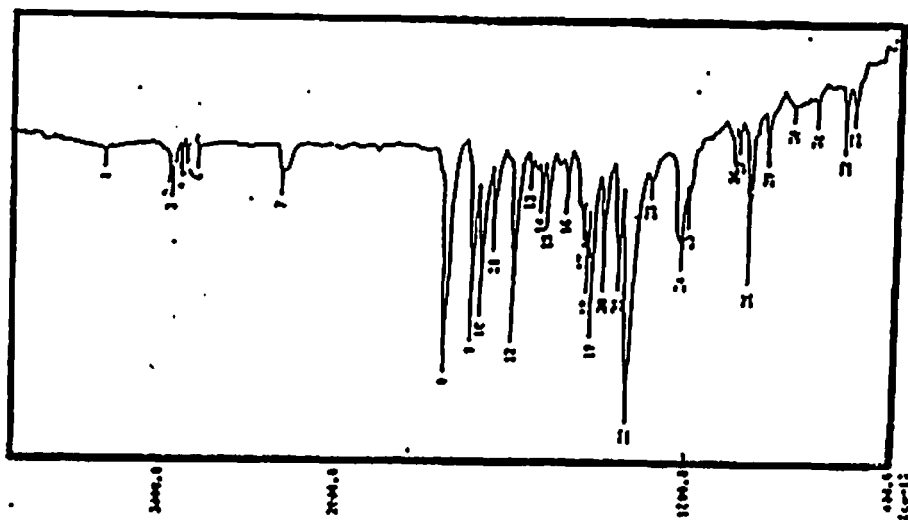
Senyawa tabir surya turunan ester p-metoksisinamat yang disintesis adalah senyawa isoamil p-metoksisinamat, melalui tahapan 5.1.1., 5.1.2., pembentukan p-metoksisinamoil klorida, yang selanjutnya diesterifikasi dengan isamil alkohol. Rendemen senyawa isoamil p-metoksisinamat yang terbentuk sebanyak 54.46%.

Identifikasi senyawa isoamil p-metoksisinamat ditentukan dengan spektrofotometer UV, IR, dan ^{13}C -RMI. Analisis spektrofotometer UV-Vis memberikan puncak serapan maksimum dalam etanol pada panjang gelombang 226 dan 309 nm (Gambar 9). Analisis spektrofotometer IR memberikan puncak serapan pada bilangan gelombang (cm^{-1}) : 1715, 1635, 1604, 1462, 1423, 1381, 1167, 1032, dan 837 (Gambar 10). Analisis spektrofotometer karbon resonansi magnetik inti dalam CDCl_3 memberikan signal pada pergeseran kimia (ppm) : 166,5; 160,9;

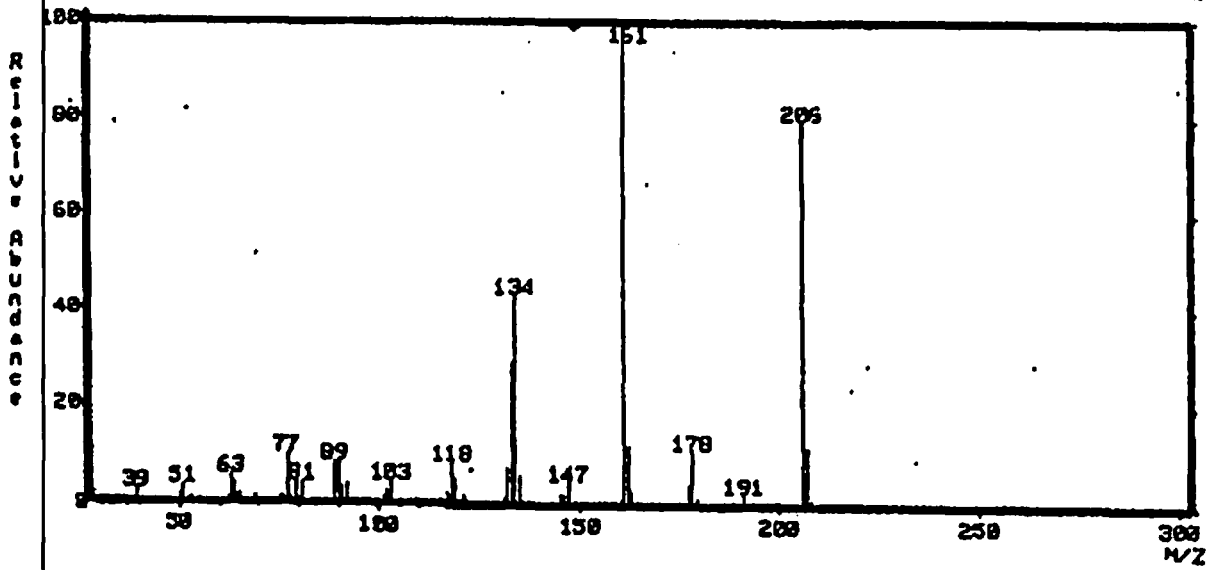
144.7; 129.1; 126.7; 115.2; 113.7; 66.1; 54.6; 28.3; 23.7; 22.7; dan 13.8 (Gambar 1).



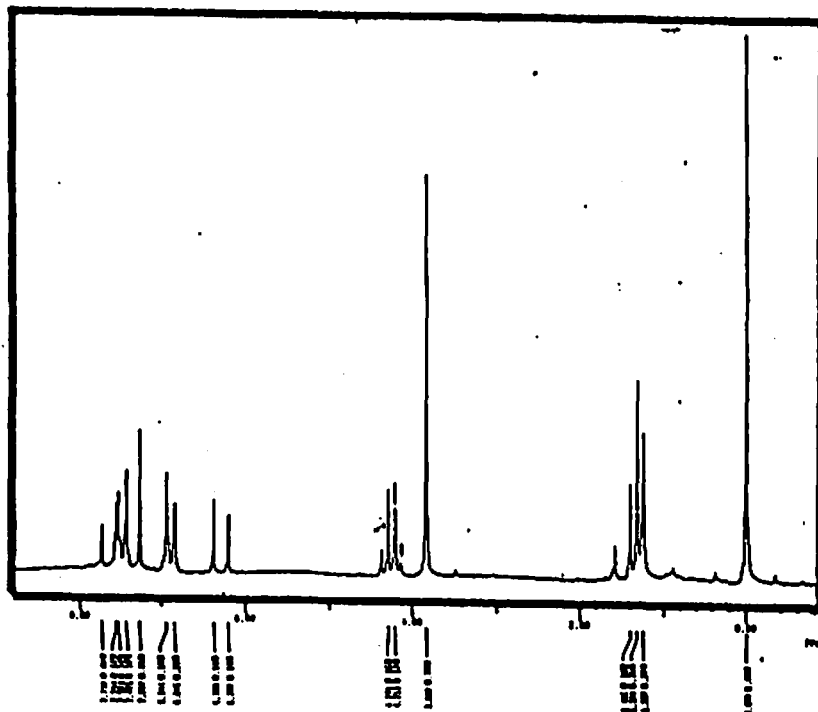
Gambar 2. Spektrum Ultra Violet senyawa etil p-metoksisinamat



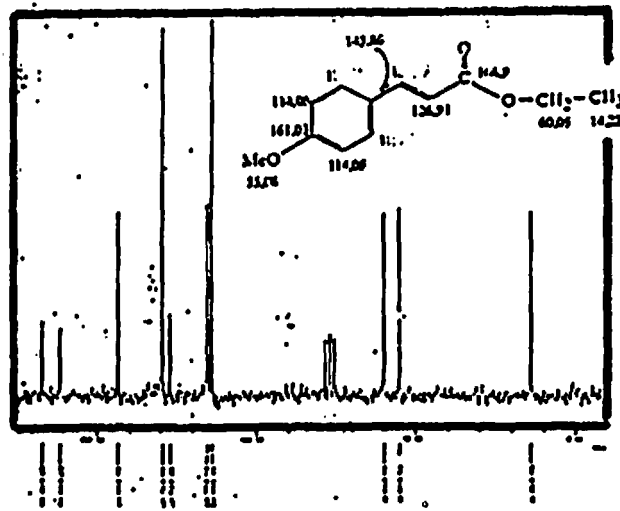
Gambar 3. Spektrum IR senyawa etil p-metoksisinamat



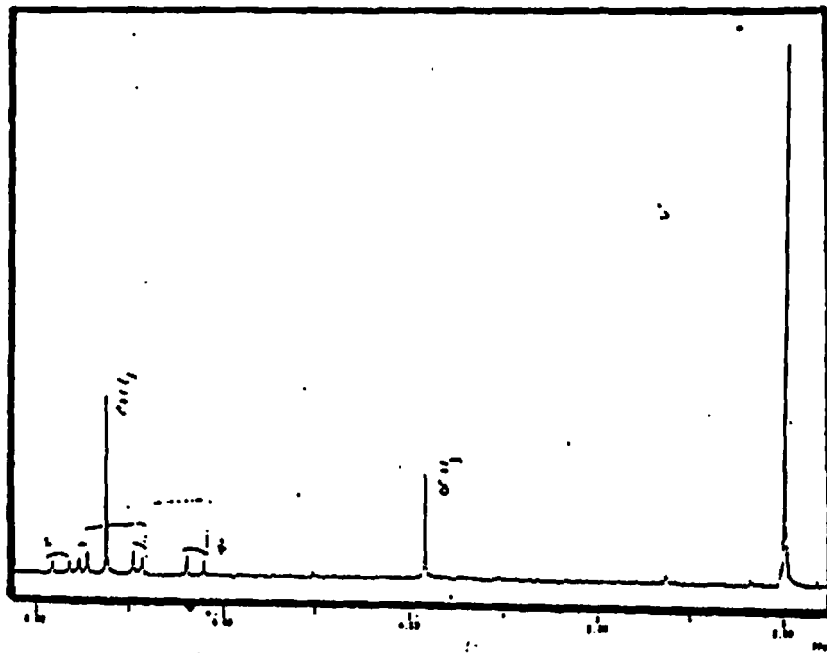
Gambar 4. Spektrum Massa senyawa etil p-metoksisinamat



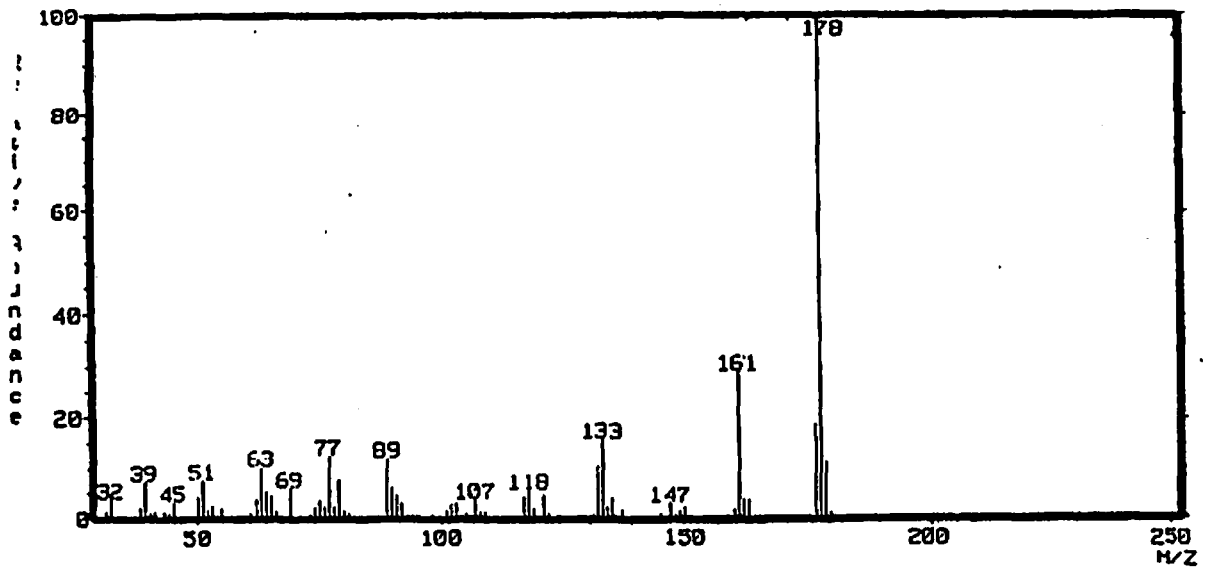
Gambar 5. Spektrum ¹H-RMI senyawa etil p-metoksisinamat



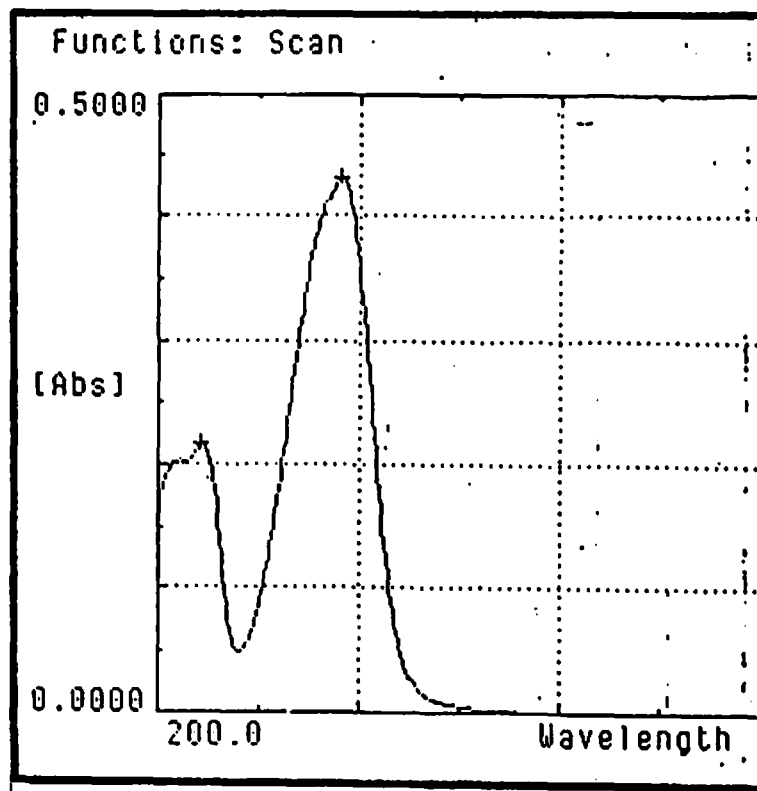
Gambar 6. Spektrum ¹³C-RMI senyawa etil p-metoksisinamat



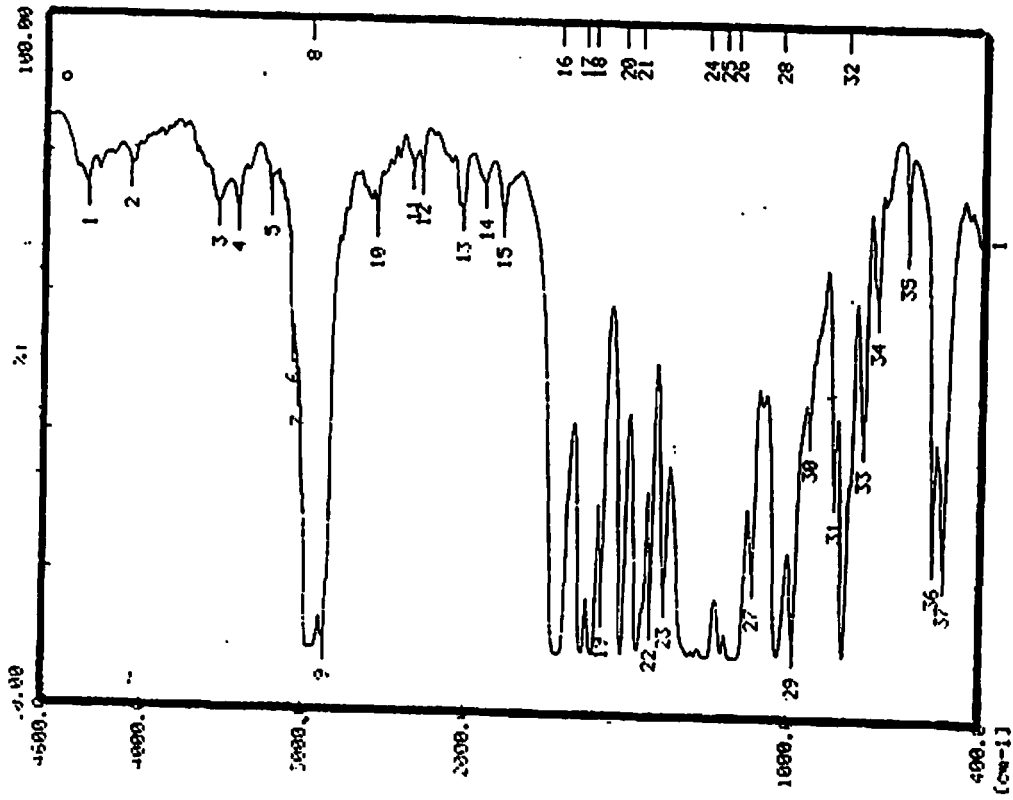
Gambar 7. Spektrum ¹H-RMI senyawa asam p-metoksisinamat



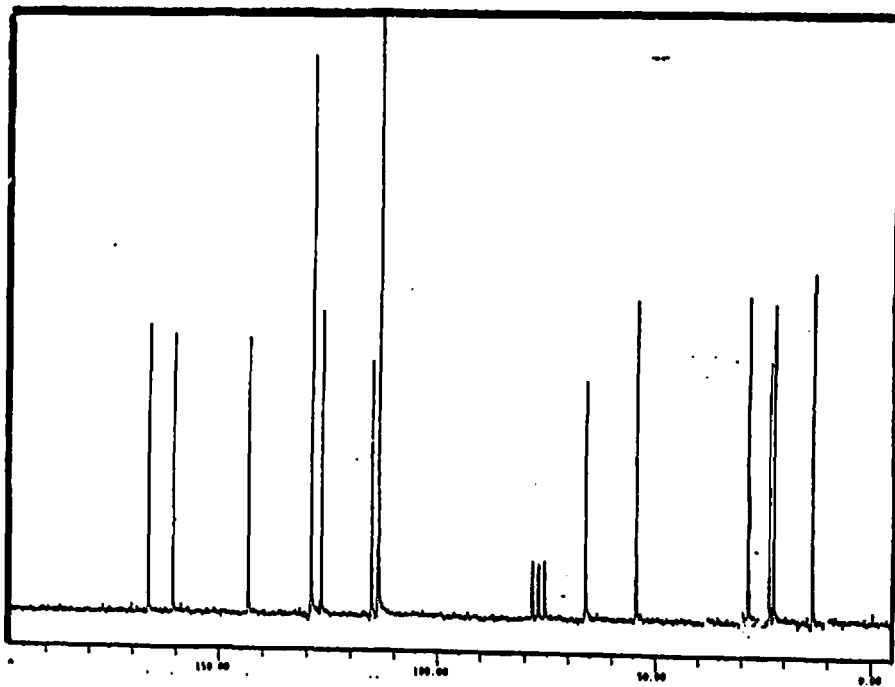
Gambar 8. Spektrum Massa senyawa asam p-metoksisinamat



Gambar 9. Spektrum Ultra Violet senyawa isoamil p-metoksisinamat



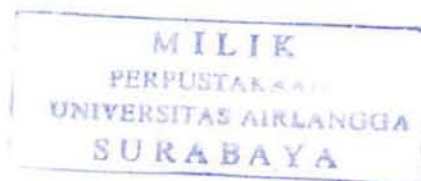
Gambar 10. Spektrum Infra Merah senyawa isoamil p-metoksisinat



Gambar 11. Spektrum ¹³C-RMI senyawa isoamil p-metoksisinat

5. 1. 4. Penentuan Aktivitas Tabir Surya Berdasarkan Nilai SPF

Senyawa hasil sintesis (isoamil p-metoksisinamat) dilarutkan dalam etanol dalam berbagai konsentrasi diukur nilai serapannya pada panjang gelombang 290 nm sampai pada panjang gelombang di mana serapannya 0.05 dengan interval 5 nm (Gambar 9). Dari data serapan tersebut dirata-ratakan untuk mendapatkan nilai SPF-nya. selanjutnya ditentukan jenis proteksi senyawa tabir surya mengacu pada Tabel 2. Hasil pengamatan serapan senyawa isoamil p-metoksisinamat dapat dilihat pada Tabel 3.

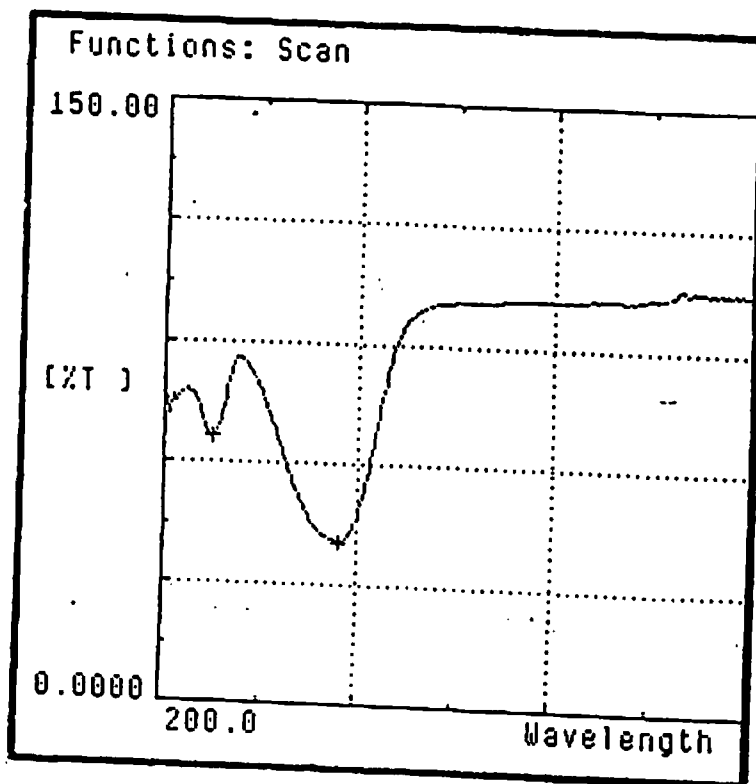


Tabel 3. Nilai serapan isoamil p-metoksisinamat dalam etanol,

λ (nm)	Nilai Serapan Pada Konsentrasi ($\mu\text{g/ml}$)													
	1	2	3	4	5	6	8	10	12	15	20	25	30	35
290	0,1095	0,1699	0,2556	0,3043	0,3598	0,4321	0,5713	0,7183	0,8643	1,0100	1,2700	1,4156	1,6981	1,8365
295	0,1145	0,1823	0,2730	0,3286	0,3915	0,4756	0,6123	0,7514	0,9301	1,1123	1,3620	1,5735	1,7966	1,9067
300	0,1243	0,1920	0,2846	0,3453	0,4127	0,5014	0,6417	0,8250	0,9823	1,1378	1,4231	1,6110	1,8389	1,9478
305	0,1268	0,1978	0,2896	0,3545	0,4296	0,5123	0,6598	0,8396	0,9963	1,1896	1,4512	1,6243	1,8401	1,9953
310	0,1293	0,2045	0,2953	0,3613	0,4375	0,5263	0,6724	0,8542	1,0960	1,2176	1,4662	1,6421	1,8526	2,2140
315	0,1254	0,1927	0,2805	0,3507	0,4187	0,5016	0,6478	0,8896	0,9755	1,1803	1,4416	1,6201	1,8450	1,9653
320	0,1109	0,1694	0,2495	0,3172	0,3861	0,4473	0,5673	0,8473	0,8400	1,1222	1,3579	1,5790	1,6015	1,7344
325	0,0965	0,1382	0,2056	0,2456	0,2988	0,3512	0,4512	0,7023	0,6832	1,0760	1,2034	1,3216	1,4125	1,6097
330	0,0710	0,1047	0,1553	0,1853	0,2368	0,2637	0,3364	0,5794	0,4993	0,7914	0,9836	1,1321	1,1306	1,5342
335	0,0514	0,0732	0,1165	0,1268	0,1542	0,1712	0,2117	0,4103	0,3336	0,5712	0,7116	0,7610	0,7954	0,9780
338		0,0514												
340			0,0810	0,0915	0,0846	0,0998	0,1160	0,1660	0,1985	0,2165	0,4523	0,4625	0,4721	0,5921
345			0,0521	0,0534	0,0526	0,0554	0,0715	0,1095	0,1273	0,1268	0,2603	0,2589	0,2479	0,2676
348							0,0499							
350								0,0603	0,0780	0,0663	0,1412	0,1763	0,1920	0,2017
355											0,0786	0,1098	0,1126	0,1520
360											0,0512	0,0593	0,0563	0,0896
log SPF	0,1059	0,1625	0,2116	0,2554	0,3052	0,3615	0,4633	0,5964	0,6619	0,8322	0,9103	1,0231	1,1261	1,2683
SPF	1,28	1,45	1,63	1,80	2,02	2,30	2,91	3,94	4,95	6,79	8,13	10,54	13,37	18,55

5. 1. 5. Penentuan Aktivitas Berdasarkan % T Eritema dan % T Pigmentasi

Senyawa hasil sintesis isoamil p-metoksisinamat dilarutkan dengan isopropanol dalam berbagai konsentrasi, diukur serapannya pada panjang gelombang 292,5 – 372,5 nm dengan interval 15 nm (Gambar 12). Dari hasil pengukuran dikalikan dengan faktor aktivitas eritema pada panjang gelombang 292,5 – 337,5 nm dan pigmentasi pada panjang gelombang 322,5 – 372,5 nm (Lampiran 1). Data hasil % T eritema dan % T pigmentasi dapat dilihat pada Tabel 4.



Gambar 12. Spektrum UV isoamil p-metoksisinamat dalam isopropanol

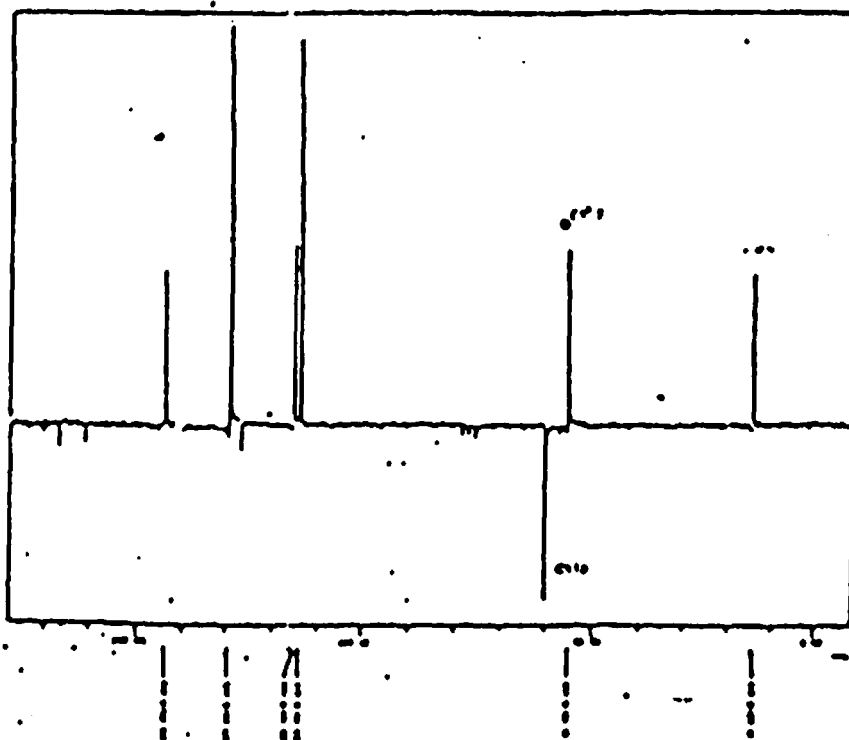
Tabel 4. Nilai % T Eritema dan % T Pigmentasi Isoamil p-Metoksisinamat

Konsentrasi ($\mu\text{g/ml}$)	Nilai % T	
	Eritema	Pigmentasi
1	80.56	91.63
2	68.71	85.70
3	55.60	80.16
4	50.12	78.88
5	42.73	78.19
6	38.15	72.13
8	25.47	68.75
10	18.98	63.60
12	14.01	60.25
15	10.29	51.31
20	5.98	50.19
25	4.21	47.64
30	3.50	44.39
35	1.82	40.12

5. 2. Pembahasan

Senyawa etil p-metoksisinamat telah diisolasi dari rimpang *Kaempferia galanga* L. (kencur) dalam jumlah yang cukup untuk keperluan karakterisasi dan sintesis senyawa tabir surya turunan ester p-metoksisinamat. Etil p-metoksisinamat hasil isolasi berwujud kristal jarum putih dengan titik leleh $47 - 48^{\circ}\text{C}$ (Tuchinda, 1994 : t. 1. $48 - 48.5^{\circ}\text{C}$). Analisis spektrofotometer UV-Vis dalam etanol memberikan panjang gelombang maksimum pada 225 dan 307 nm yang merupakan ciri khas ikatan rangkap terkonjugasi dengan karbonil atau disebut dengan sinamoil (Kemp, 1969; Scott, 1964). Analisis spektrofotometer IR memberikan pita serapan pada bilangan gelombang 1705 cm^{-1} yang merupakan ciri khas vibrasi ulur $\text{C}=\text{O}$ ester terkonjugasi. hal ini didukung

dengan vibrasi tekuk C-O-C ester pada 1185 cm^{-1} . Adanya gugus aromatik terlihat pada serapan $1510 - 1600\text{ cm}^{-1}$ dan didukung pada bilangan gelombang 835 cm^{-1} (Kemp, 1969). Analisis spektrofotometer massa memberikan informasi massa molekul relatif senyawa etil p-metoksisinamat ($M_r = 206$) dengan pola fragmentasi m/z 161 ($M^+ - \text{OC}_2\text{H}_5$), puncak dasar, m/z 147 ($M^+ - \text{C}_2\text{H}_4 + \text{OMe}$) sedangkan m/z 191 menunjukkan lepasnya gugus metil dari molekul ($M^+ - \text{Me}$). Spektrofotometer $^1\text{H-NMR}$ dalam CDCl_3 memberikan signal pergeseran kimia pada 1,33 ppm (triplet) menunjukkan lingkungan proton metil dengan perjodohan metilen. hal ini terlihat pada 4,29 ppm (kuartet) hasil perjodohan suatu metilen dengan metil. Pola perjodohan dan pergeseran kimia tersebut sesuai untuk gugus etil dari senyawa etil p-metoksisinamat. Proton pada pergeseran kimia 6,30 ppm mengadakan perjodohan inti dengan proton pada pergeseran kimia 7,64 dengan masing-masing konstanta kopling, $J = 15,84$ dan $16,02\text{ Hz}$. Letak pergeseran kimia dan besar konstanta kopling yang teramati sesuai dengan proton alkena yang terikat pada sistem aromatik (Ar-CH=CH) yang mempunyai konformasi trans-. Sedangkan proton 7,48 ppm (doublet) serta pada 6,95 ppm (doublet) merupakan hubungan proton aromatik pada posisi orto- dengan konstanta kopling $J = 8,1$ dan $9,0\text{ Hz}$ (Friebolin, 1993). Spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ memberikan 12 signal atom C dengan masing-masing 3 atom C kuarternar, 6 atom C metin, 1 atom metilen dan dua atom metil masing-masing posisi karbon metil, metilen dan metil ditunjukkan pada spektrum DEPT $^{13}\text{C-NMR}$ seperti yang terlihat pada Gambar 13.



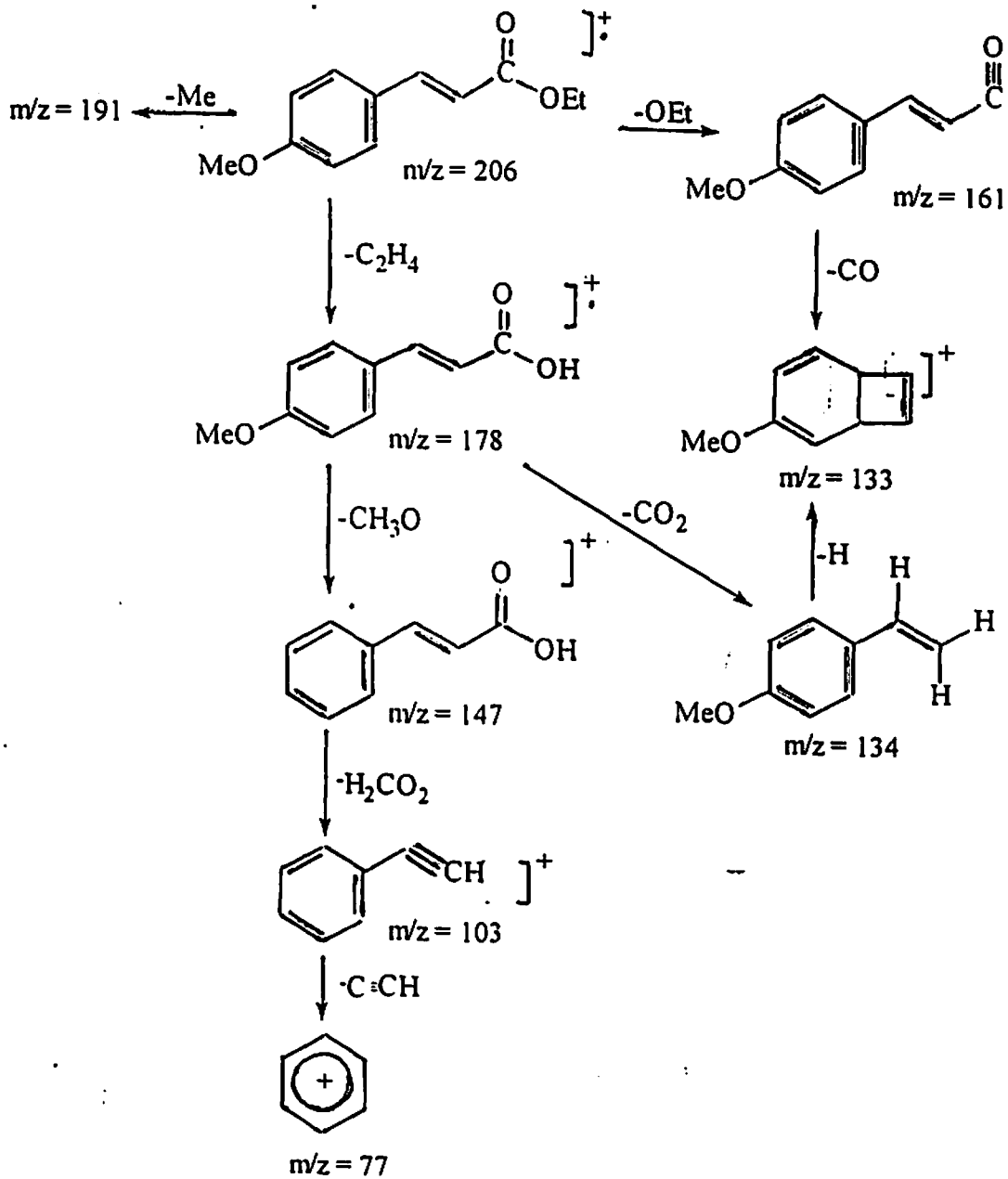
Gambar 13. Spektrum DEPT-RMI senyawa etil p-metoksisinamat

Pembentukan asam p-metoksisinamat melalui hasil hidrolisis etil p-metoksisinamat dengan larutan KOH dalam etanol, berwujud kristal jarum putih dengan titik leleh 172 - 173 °C. Selain dari titik leleh senyawa asam p-metoksisinamat yang terbentuk dibandingkan dengan spektrum massa dan ¹H-RMI dari senyawa etil p-metoksisinamat. Dari kedua spektrum tersebut terlihat bahwa gugus etil dari etil p-

metoksisinamat telah terhidrolisis sempurna dengan berubahnya massa molekul relatif ($M_r = 206$ menjadi 178) pada spektrum massa serta hilangnya puncak 1.33 ppm (triplet) dan 4.29 ppm (kuartet) pada spektrum 1H -RMI.

Pola fragmentasi senyawa etil p-metoksisinamat dan asam p-metoksisinamat idektik hanya saja kelimpahan relatif molekulnya yang berbeda, seperti yang tertera dalam Gambar 14.

Pada proses sintesis isoamil p-metoksisinamat semua zat dan pelarut bebas air sebab asam p-metoksisinamat disintesis melalui senyawa p-metoksisinamoil klorida dimana dengan adanya air akan terhidrolisis kembali menjadi asam p-metoksisinamat. Senyawa isoamil p-metoksisinamat hasil sintesis ditentukan strukturnya dengan spektrofotometer UV, IR dan ^{13}C -RMI. Spektrometer UV-Vis memberikan serapan pada panjang gelombang maksimum 226 dan 309 nm yang merupakan ciri khas dari sinamoil. Spektrofotometer IR tidak terlihat adanya gugus hidroksil pada bilangan gelombang $3400 - 3600$ cm^{-1} yang menunjukkan senyawa hasil sintesis telah teresterifikasi dengan sempurna. Hal ini didukung pada spektrofotometer ^{13}C -RMI dengan tidak terlihatnya atom C gugus hidroksil pada pergeseran kimia $70 - 80$ ppm. Spektrum ^{13}C -RMI menunjukkan adanya 15 atom C, di mana puncak pada 113.74 dan 129.08 menunjukkan masing-masing puncak overlap 2 atom C dari aromatik, hal ini terlihat dari intensitasnya dua kali lebih tinggi dari puncak metin dari gugus aromatik yang lain.



Gambar 14. Pola Fragmentasi Senyawa Etil p-Metoksisinamat dan Asam p-Metoksisinamat

Hasil penelitian dari isolasi etil p-metoksisinamat sampai sintesis isoamil p-metoksisinamat menghasilkan data seperti yang tertera pada Tabel 5.

Tabel 5. Data fisik senyawa-senyawa turunan sinamat

Senyawa	Wujud	Titik Leleh (°C)	Rendemen
Etil p- metoksisinamat	Padat	47- 48	10%
Asam p-Metoksisinamat	Padat	172-173	96,5%
Isoamil p-Metoksisinamat	Minyak	-	54,46%

Evaluasi aktivitas tabir surya dari senyawa isoamil p-metoksisinamat hasil sintesis secara *in vitro* berdasarkan nilai SPF, % T eritema dan % T pigmentasi tergantung dari konsentrasi senyawa tabir surya.

Aktivitas tabir surya berdasarkan nilai SPF-nya, senyawa isoamil p-metoksisinamat ditentukan dari absorbansinya pada panjang gelombang 290 nm sampai di mana serapannya 0.05 dengan interval 5 nm. Dari data pengamatan senyawa isoamil p-metoksisinamat pada konsentrasi < 10 µg/ml memberikan efek perlindungan minimal. 10 - 12 µg/ml memberikan efek perlindungan sedang, 15 - 20 µg/ml memberikan efek perlindungan ekstra. 20 - 30 µg/ml memberikan efek perlindungan maksimum dan > 30 µg/ml memberikan efek perlindungan ultra.

Data pengukuran nilai persentase transmisi eritema dan pigmentasi dari senyawa isoamil p-metoksisinamat, diketahui aktivitas tabir surya, termasuk jenis *suntan* pada konsentrasi < 35 µg/ml dan jenis *sunblock* pada konsentrasi > 35 µg/ml.

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat dimanfaatkan senyawa etil p-metoksisinamat dari rimpang *Kaempferia galanga* L. untuk dikembangkan menjadi senyawa tabir surya turunan ester p-metoksisinamat.

BAB VI

KESIMPULAN DAN SARAN

6. 1. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah diuraikan dalam upaya pemanfaatan senyawa etil p-metoksisinamat dari rimpang *Kaempferia galanga* L. (kencur) disintesis menjadi senyawa tabir surya, maka dapat ditarik kesimpulan :

1. Senyawa isoamil p-metoksisinamat dapat disintesis dari etil p-metoksisinamat dengan rendemen 54.46%.
2. Penentuan aktifitas tabir surya senyawa isoamil p-metoksisinamat berdasarkan nilai SPF secara in vitro dengan berbagai konsentrasi, menghasilkan efek perlindungan :
 - minimal pada konsentrasi < 10 µg/ml
 - sedang pada konsentrasi 10 -12 µg/ml
 - ekstra pada konsentrasi 15 - 20 µg/ml
 - maksimum pada konsentrasi 20 -30 µg/ml
 - ultra pada konsentrasi > 30 µg/ml
3. Penentuan aktivitas tabir surya senyawa isoamil p-metoksisinamat berdasarkan nilai persentase transmisi eritema dan pigmentasi termasuk jenis *sunblock* pada konsentrasi > 35 µg/ml dan *suntan* pada konsentrasi < 35 µg/ml.

6. 2. Saran

Berdasarkan hasil penelitian, maka disarankan :

1. Mengingat kerangka struktur etil p-metoksisinamat yang terdapat dalam rimpang *Kaempferia galanga* L., mirip dengan senyawa tabir surya turunan ester p-metoksisinamat maka dapat dijadikan sebagai bahan baku untuk disintesis menjadi berbagai senyawa tabir surya turunan ester p-metoksisinamat dalam rangka meningkatkan daya guna tanaman ini.
2. Melanjutkan penelitian lebih lanjut efektivitas protektor kimia senyawa isoamil p-metoksisinamat secara *in vivo*.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim, 1977, *Materia Medica Indonesia*, Vol. 1, Depkes RI, Jakarta.
- Chedeckel, M. R., 1996, *Cosmetics and Toilettries*, 111, 71-74.
- Cumpelick, B. M., 1972, *Soc. Cosmet. Chem.*, 23, 333-345.
- Fessenden, R. J., and Fessenden, J. S., (diterjemahkan Pudjaamaka, A. H.), *Kimia Organik II*, Edisi ke-3, Erlangga, Jakarta.
- Fribolin, H., 1993, *Basic One and Two Dimensional NMR Spectroscopy*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Geissman, T. A., 1962, *Principles of Organic Chemistry*, W. H. Freeman and Company, San Fransisco.
- Gilchrest, B., 1996, *Cosmetic and Toilettries*, 111, 93-97
- Guenther, E., 1972, *The Essential Oils*, Vol. V, Van Nostrand Reinhold Company, New York.
- Guevadan, A. J., et. al., 1988, *Intern. Cosmet. Sci.*, 10, 185-196.
- Harborne, J. B., (diterjemahkan Kosasih), 1987, *Metode Fitokimia*, ITB, Bandung.
- Harry, R. G., 1982, *Harry's Cosmeticology*, 7th ed., George Goldwin, London.
- Heyne K., 1987, *Tumbuhan Berguna Indonesia*, Balitbang Kehutanan, Yayasan Sarana Wanajaya, Jakarta.
- Itokawa, H., et. al., 1981, *Phytochemistry*, 20, 2503-06
- James, J. N., and Middleton, J. B., 1981, *Intrn. Cosmet. Sci.*, 3, 153-158.
- Kemp, W., 1979, *Organic Spectroscopy*, The Macmillan Press, London.
- Kreps, S. I., and Goldenberg, R. L., 1972, *Suntan Preparations*, John Wiley and Sons, New York.

- Silverstein, et. al., 1981, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley and Sons, New York.
- Steinberg, D. C., 1996, *Cocmetic and Toiletries*, 111, 77-85.
- Tanjung, M., 1995, Isolasi dan Penentuan Kadar **Etil p-Metoksisinamat** dari *Kaempferia galanga* L., *Prosiding HKI*, Yogyakarta.
- Wilcox, C. F., and Wilcox, M. F., 1995, *Experimental Organic Chemistry A Small - Scale Approach*, Prentice Hall, New Jersey.

Lampiran 1. Evaluasi Nilai %-T Eritema dan %-T Pigmentasi Isoamil p-Metoksisinamat Pada Konsentrasi 5 µg/ml

Panjang Gelombang (nm)	%-T	Faktor Efektifitas		%-Transmisi	
		Eritema	Pigmentasi	Eritema	Pigmentasi
292,5	44,86	1,1390		51,10	
297,5	42,91	6,5100		279,34	
302,5	41,87	10,0000		418,70	
307,5	40,86	3,5770		145,34	
312,5	41,08	0,9730		39,97	
317,5	44,19	0,5670		25,06	
322,5	50,16	0,4550	1,0790	22,82	54,12
327,5	59,18	0,2890	1,0200	17,10	60,36
332,5	70,05	0,1290	0,9360	9,04	65,56
337,5	80,75	0,0456	0,7890	3,68	64,44
342,5	86,81		0,6990		60,68
347,5	92,98		0,5700		53,00
352,5	96,45		0,4880		47,07
357,5	98,36		0,4560		44,85
362,5	99,69		0,3560		35,49
367,5	100,23		0,3100		31,07
372,5	100,55		0,260		26,14
ΣF Eritema		23,685			
ΣF Pigmentasi			6,942		
ΣF %-T Eritema				1012,15	
ΣF %-T Pigmentasi					542,78

$$\% T \text{ Eritema} = 1012,15/23,85 = 42,73$$

$$\% \text{-T Pigmentasi} = 542,78/6,942 = 78,19$$

Handwritten text at the top of the page, possibly a title or header, which is mostly illegible due to fading.

Faint grid table with multiple columns and rows, containing mostly illegible handwritten data.



Handwritten notes on a vertical strip of paper on the right side, including a name and a number.

... Rahmawati

059711880

16/11/2018

RAG.

Alum