

SINTESIS OKTIL PARA METOKSISINAMAT DARI BAHAN BAKU RIMPANG KENCUR (*Kaempferia galangae rhizoma*): REVIEW

Sheila Pratiwi, Dudi Runadi

Fakultas Farmasi Universitas Padjadjaran
Jl. Raya Bandung Sumedang km 21 Jatinangor 45363
sheilapratiwilg@gmail.com

ABSTRAK

Dilakukan sintesis senyawa oktil para metoksi sinamat (OPMS) dari bahan baku rimpang kencur (*Kaempferia galangae* Rhizoma) dengan proses transesterifikasi menggunakan pelarut oktanol. Bahan baku dalam bentuk serbuk kering lalu dimaserasi selama 3x24 jam sampai didapatkan ekstrak. Ekstrak dipekatkan dengan *rotavapor* dan didinginkan hingga terbentuk kristal etil para metoksi sinamat (EPMS). Kristal dimurnikan dengan tahap rekristalisasi. Rendemen EPMS yang dihasilkan adalah sebanyak 2,44%. Uji kemurnian dari EPMS dilakukan dengan metode KLT. Rendemen kemudian dihidrolisis hingga didapatkan asam para metoksi sinamat (APMS) dengan persen rendemen reaksi sebesar 94,13%. Kembali dilakukan pengujian perbandingan APMS dengan APMS standar melalui metode KLT. Isolat APMS kemudian ditransesterifikasi dengan oktanol dalam suasana asam H_2SO_4 untuk menghasilkan senyawa oktil para metoksi sinamat (OPMS). Kristal disaring dan direkristalisasi hingga didapatkan senyawa OPMS yang kemudian diidentifikasi dengan *Electrothermal Melting Point Apparatus*, KLT, spektrofotometri UV, spektrofotometri infra merah, dan spektroskopi massa. OPMS yang telah diidentifikasi dinyatakan dapat digunakan sebagai bahan baku potensial tabir surya karena dapat memberikan serapan pada rentang 290-320 nm tepatnya di 312 nm.

Kata Kunci: Oktil Para Metoksi Sinamat, Kencur, Sintesis

PENDAHULUAN

Kencur (*Kaempferia galanga* Linn) merupakan salah satu jenis tumbuhan yang cukup banyak di Indonesia. Kencur seringkali dimanfaatkan berbagai industri seperti industri obat, makanan, minuman, maupun industri rumah tangga dengan prospek yang cukup baik. Penggunaan bahan dari alam untuk industri memang kini lebih dipilih oleh negara-negara berkembang. Sediaan dari bahan alam

dianggap lebih aman, lebih efektif, dan memiliki efek samping yang lebih kecil. Banyak senyawa di dalam kencur yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku ataupun bahan tambahan, salah satunya adalah kandungan etil para metoksi sinamat (EPMS). EPMS ini seringkali diisolasi dan dimanfaatkan sebagai bahan baku pemutih kulit ataupun penghambat penuaan kulit.^{1,2}

Berdasarkan hasil penelitian Umar *et al.* (2012), kandungan metabolit sekunder yang terdapat di dalam ekstrak rimpang kencur diantaranya asam propionat sebanyak 4,7%, pentadekan sebanyak 2,08%, 1, 81% asam tridekanoat, 1,21-*decosadiene* sebanyak 1,47%, beta-sitosterol sebanyak 9,88%, dan komponen terbesar adalah etil para metoksi sinamat (EPMS) dengan persentase sebanyak 80,05%. Jika dilihat dari struktur kimianya, etil para metoksi sinamat (EPMS) ternyata mirip dengan oktil para metoksi sinamat (OPMS) yang selama ini banyak digunakan sebagai bahan aktif tabir surya. Senyawa yang memiliki struktur molekul mirip biasanya memiliki potensi yang hampir sama, di samping itu keduanya juga merupakan golongan sinamat yang telah lama digunakan sebagai bahan tabir surya.^{3,4,5}

Etil para metoksi sinamat (EPMS) cukup mudah untuk diisolasi dan merupakan senyawa yang amat potensial sebagai bahan dasar sintesis dari turunan sinamat karena memiliki gugus – gugus fungsi reaktif yang mudah

ditransformasikan menjadi gugus fungsi yang lain.⁶

Saat ini, modifikasi senyawa dari etil para metoksi sinamat mulai menjadi perhatian para peneliti, diantaranya untuk memproduksi oktil para metoksi sinamat (OPMS) sebagai produk tabir surya melalui reaksi transesterifikasi.⁷

OPMS banyak digunakan sebagai komponen aktif tabir surya karena memiliki rantai panjang dan sistem ikatan rangkap terkonjugasi yang akan mengalami resonansi selama terkena pancaran sinar UV, dengan rantai yang panjang senyawa ini diharapkan lebih baik sebagai tabir surya karena kelarutannya dalam air semakin kecil.⁸ Penelitian dilakukan untuk produksi senyawa oktil p-metoksisinamat dari hasil sintesis berbahan dasar rimpang kencur.

METODE

Untuk mendapatkan data sebagai bahan review jurnal, penulis melakukan teknik pengumpulan data penelitian *study literatur*.

Isolasi dan Karakterisasi Etil Para Metoksi Sinamat

Rimpang kencur segar dipilih lalu dicuci dengan air supaya bersih dari segala kotoran yang menempel. Rimpang kencur kemudian dirajang menjadi bagian – bagian yang lebih kecil lalu dikeringkan di dalam oven pada suhu 40 derajat celcius agar kandungan airnya berkurang. Pemanasan dilakukan selama 2,5 jam. Suhu tidak terlalu tinggi agar kualitas produk etil metoksi sinamat dari rimpang kencur tetap terjaga. Setelah itu, rimpang kencur kemudian dihancurkan kembali menjadi serbuk dengan penggunaan *blender* sampai terbentuk serbuk serbuk dan diayak dengan ayakan 50 mesh. Setelah didapatkan simplisia kencur dilakukan pengujian karakteristik simplisia seperti kadar abu juga kadar air.⁹

Rimpang kencur dikeringkan dan dibuat dalam bentuk serbuk kemudian ditimbang sebanyak 1 kg. Serbuk rimpang kencur tersebut kemudian diekstraksi dengan cara maserasi selama 3x24 jam. Pelarut yang digunakan adalah etanol.¹⁰

Ekstrak etanol yang dihasilkan kemudian dipekatkan dengan menggunakan *rotavapor* secara vakum

sampai seluruh ekstrak menjadi bentuk ekstrak pekat. Kemudian ekstrak pekat yang diperoleh didinginkan dalam lemari pendingin hingga terbentuk kristal.¹⁰

Kristal disaring, dicuci dengan etanol, lalu dimurnikan dengan tahapan rekristalisasi. Pelarut yang digunakan untuk rekristalisasi bisa menggunakan pelarut campuran etanol – air.^{7,10}

Tingkat kemurnian isolat EPMS diuji dengan kromatografi lapis tipis dengan pelat *silica gel Merck* 60F-254 dan deteksi spot dengan lampu *ultraviolet* pada panjang gelombang 254 nm. Hasil kromatografi kemudian dibandingkan dengan kromatogram senyawa EPMS standar^{7,10}

Hidrolisis Isolat EPMS

Ditimbang isolat EPMS sebanyak 30 gram dan dilarutkan dalam 60 ml pelarut etanol. Campuran dimasukkan ke dalam labu dasar bulat kemudian ditambahkan 300 mL larutan Kalium Hidroksida (KOH) etanolis 5%. Sistem direfluks selama kurang lebih 2 jam di atas penangas air. Setelah proses refluks, campuran didinginkan.^{7,11}

Kristal kalium para metoksi sinamat terbentuk dari tahapan proses ini. Kemudian kristal yang sudah terbentuk disaring. Garamnya dilarutan dengan air dan diasamkan dengan HCl pekat. Endapan yang terbentuk lalu disaring dan dicuci beberapa kali dengan air. Akan terbentuk Asam para-metoksi sinamat (APMS) yang dapat dimurnikan melalui cara rekristalisasi dengan pelarut etanol-air (7:3). Kembali dilakukan uji kemurnian APMS dengan kromatografi lapis tipis, membandingkan hasilnya dengan standar untuk memastikan bahwa isolat APMS sudah murni.⁷

Sintesis senyawa Oktil Para Metoksi Sinamat (OPMS)

Dibuat suatu sistem labu alas bulat leher tiga, kering bebas air, yang mulut tabungnya dipasangkan dengan termometer, kondensor refluks, dan corong pisah. Kemudian ke dalam sistem tersebut dimasukkan sekitar 0.246 mol asam p metoksi sinamat (APMS) dan 2,5 mol n-oktanol, 2,7 mL H₂SO₄ pekat, dan batu didih. Sistem kemudian direfluks dengan durasi selama 4 jam.¹⁰

Setelah melalui tahap refluks, residu dimasukkan ke dalam corong pisah berisi 50 mL aquadest. Dilakukan pemisahan lapisan ester dan air.⁷

Kemudian sistem ditambahkan Magnesium Sulfat (MgSO₄) anhidrat ke dalam corong pisah lalu dikocok selama 5 menit, biarkan selama 20 menit. Kedua campuran disaring kemudian diuapkan untuk menghilangkan pelarut oktanol yang masih ada.⁷

Filtrat yang dihasilkan didinginkan hingga diperoleh kristal. Kristal tersebut merupakan kristal OPMS.^{7,10}

Kristal OPMS direkristalisasi menggunakan pelarut metanol – air. Setelah didapatkan kristal hasil rekristalisasi kemudian dilakukan identifikasi senyawa EPMS dan OPMS beserta uji aktivitas OPMS sebagai tabir surya.^{7,10}

Identifikasi Senyawa EPMS dan OPMS

Identifikasi dari etil para metoksi sinamat dilakukan dengan determinasi titik leleh menggunakan *Electrothermal Melting Point Apparatus*, Kromatografi Lapis Tipis dengan fase diam G60F dan 3 jenis sistem fase gerak yaitu heksana:etil

asetat: aseton (65:15:5); heksana: kloroform: asam asetat (5:4:1) dan heksana: etil asetat (4:1), juga dilakukan identifikasi dengan spektrofotometri UV, spektrofotometri infra merah dan spektroskopi massa.^{7,10}

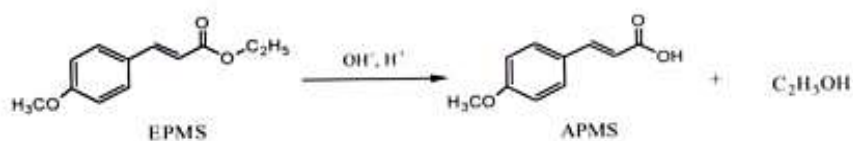
HASIL

Dalam review ini terdapat dua garis besar metode penelitian yaitu isolasi etil para metoksi sinamat (EPMS) dari rimpang kencur (*Kaempferia galangae* Rhizoma) dan reaksi transesterifikasi antara oktanol dan etil para metoksi sinamat untuk mendapatkan senyawa oktil para metoksi sinamat (OPMS). Isolasi EPMS dari kencur dilakukan dengan maserasi menggunakan pelarut etanol. Kristal yang dihasilkan didinginkan lalu dimurnikan dengan tahapan rekristalisasi menggunakan campuran pelarut metanol – air, bisa juga menggunakan campuran pelarut etanol – air. Suhu lebur yang didapatkan sekitar 47-48°C, di mana literatur menyatakan bahwa kisaran suhu leburnya adalah 48-49°C. Dari isolasi ini didapatkan etil para metoksi sinamat (EPMS) sebanyak 72,605 gram dalam

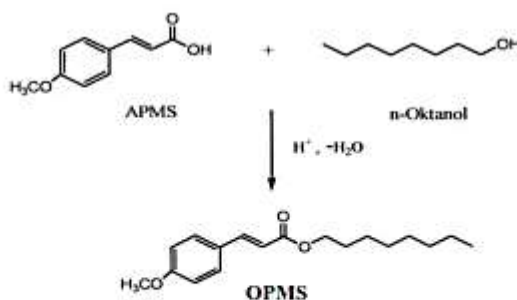
bentuk kristal bening dan tidak berbau.^{7,10,11}

Jika dihitung, rendemen EPMS yang didapatkan adalah sekitar 2.44%. Rendemen kemudian dihidrolisis dengan basa, yaitu KOH etanolis, yang dilanjutkan dengan proses pengasaman untuk mendapatkan senyawa asam para metoksi sinamat (APMS) sebanyak 24,463 gram atau persen rendemen reaksi sebesar 94,13%.^{7,10,12}

Reaksi hidrolisis dari etil para metoksi sinamat (EPMS) menjadi asam para metoksi sinamat (APMS) ditunjukkan pada Gambar 1. APMS kemudian direaksikan dengan oktanol dalam suasana asam untuk menghasilkan oktil para metoksi sinamat (OPMS) yang tertera pada Gambar 2.¹⁰

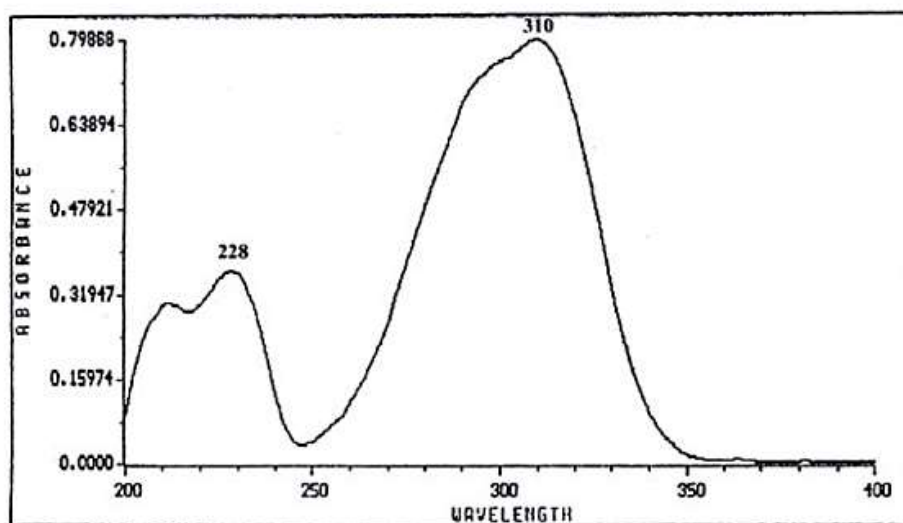


Gambar 1. Reaksi hidrolisis etil para-metoksi sinamat (EPMS) membentuk asam para-metoksi sinamat (APMS) dengan katalis basa

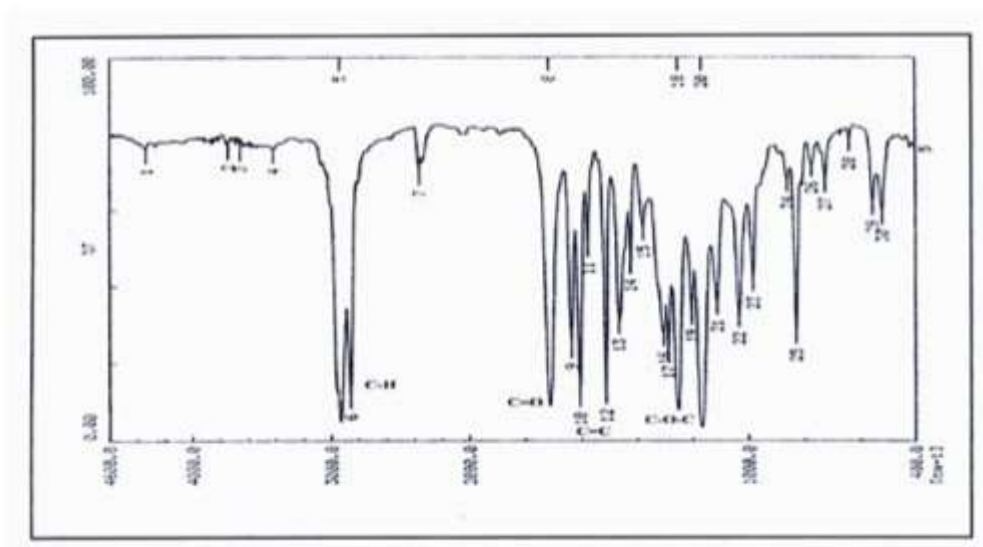


Gambar 2. Reaksi sintesis n-oktil para-metoksi sinamat (OPMS) dari asam para-metoksi sinamat (APMS) dan n-oktanol dengan katalis asam

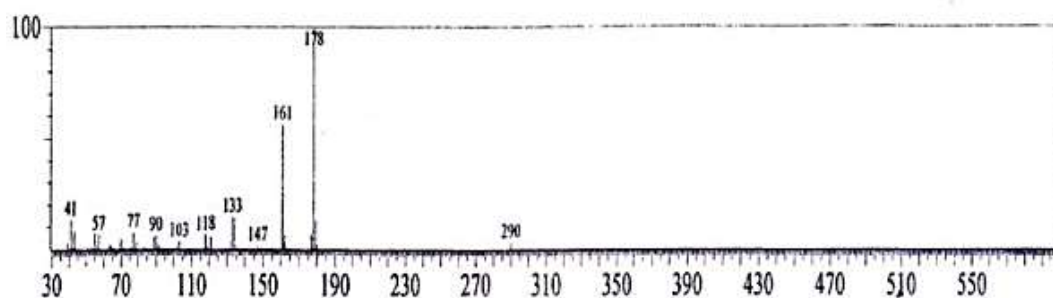
Setelah dilakukan hidrolisis untuk metoksi sinamat (OPMS) dengan reaksi menghasilkan asam para metoksi sinamat yang tertera pada gambar 2.¹⁰ (APMS), dilakukan sintesis oktil para



Gambar 3. Spektrum Ultraviolet Oktil Para Metoksi Sinamat (OPMS)



Gambar 4. Spektrum Inframerah Oktil Para Metoksi Sinamat (OPMS)



Gambar 5. Spektrum Massa dari Oktil Para Metoksi Sinamat (OPMS)

Eluen	Nilai Rf	
	Etil Para Metoksi Sinamat	Oktil Para Metoksi Sinamat
heksana:etil asetat: aseton (65:15:5)	0.66	0.76
heksana: kloroform: asam asetat (5:4:1)	0.90	0.92
heksana: etil asetat (4:1)	0.73	0.84

Tabel 1. Nilai Rf Etil Para Metoksi Sinamat (EPMS) dan Oktil Para Metoksi Sinamat (OPMS)

PEMBAHASAN

Hasil Sintesis Senyawa Oktil Para-Metoksi Sinamat (OPMS) dari Asam Para-Metoksi Sinamat (APMS)

Pada Gambar 2 telah ditunjukkan reaksi sintesis senyawa OPMS yang dilakukan. Secara teoritis, seharusnya dihasilkan senyawa OPMS sebanyak 17,83 gram. Setelah dilakukan percobaan didapatkan OPMS sebanyak 9.625 gram. Dapat disimpulkan bahwa rendemen hasilnya adalah 53.98%. Senyawa OPMS ini menunjukkan dua buah puncak serapan pada panjang gelombang 228 nm dan 312 nm (ditunjukkan pada Gambar 3). Pada gambar 4 ditunjukkan spektrum senyawa OPMS pada spektrofotometri inframerah menunjukkan puncak serapan pada 829, 983, 1167 (C-O eter), 1253 (C-O ester), 1423, 1466, 1512 (C=C alkena dan aromatis), 1575, 1604, 1635, 1712 (C=O ester), 2856 (C-H alkil), dan 2928 cm^{-1} .¹⁰

Dari hasil penelitian ini pun didapat *spot* tunggal pada pengujian KLT yang menunjukkan bahwa sintesis senyawa OPMS ini memiliki tingkat kemurnian cukup tinggi. Adanya beberapa puncak

yang menandakan keberadaan C-H alkil (2928 dan 2856 cm^{-1}), C=O ester (1712 cm^{-1}), C=C alkena dan aromatik (1635 , 1604 , 1575 , dan 1512 cm^{-1}), C-O ester (1253 cm^{-1}), dan C-O eter (1167 cm^{-1}) dalam spektrum infra merah (Gambar 4) juga jika disimpulkan membuktikan bahwa senyawa yang telah disintesis adalah benar OPMS.¹⁰

Puncak spektrum massa yang terdapat di m/z pun menunjukkan bahwa hasil sintesis penelitian ini benar adalah Oktil Para Metoksi Sinamat karena memiliki puncak m/z 290 yang berarti menunjukkan massa molekul relatif sebesar 290. Data ini sangat sesuai dengan senyawa OPMS yang mempunyai rumus molekul $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3$. Dalam gambar 5 pun terdapat fragmen m/z 187 yang diperkirakan adalah OPMS dengan gugus n-oktil yang hilang lalu mengikat ion H. Fragmen dengan m/z 161 juga merupakan senyawa OPMS, hanya saja senyawanya kehilangan gugus n-oktoksi (CO), sedangkan fragmen m/z 133 merupakan pemecahan ikatan karbon antara karbonil dan atom C alfa OPMS.^{7,10}

Identifikasi Senyawa Etil Para Metoksi Sinamat (EPMS) dan Oktil Para Metoksi Sinamat (OPMS)

Identifikasi dilakukan dengan kromatografi lapis tipis. Dalam tabel 1 dapat dilihat bahwa spot yang dihasilkan hanya terdapat satu buah *spot* yang menyatakan kemurnian senyawa tersebut dengan Rf yang berbeda tergantung pada pemilihan campuran fasa gerak yang digunakan.⁷

Dari hasil spektrum ultraviolet pun dapat dilihat bahwa senyawa target yaitu oktil para metoksi sinamat (OPMS) menunjukkan puncak pada serapan 312 nm (tertera di Gambar 3). Senyawa OPMS yang dihasilkan memiliki serapan di antara 290-320 nm yang merupakan rentang tabir surya anti UV B menurut Shaath, 1990. Sehingga dapat disimpulkan senyawa OPMS yang dihasilkan ini berpotensi untuk menjadi bahan baku sediaan tabir surya.^{7,10}

SIMPULAN

Dalam review jurnal ini dihasilkan isolat berupa senyawa Oktil Para Metoksi Sinamat (OPMS) yang disintesis dengan

bahan baku rimpang kencur (*Kaempferia galangae* Rhizoma.) dengan rendemen sebanyak 53,98%. Sintesis dilakukan dengan metode transesterifikasi menggunakan pelarut oktanol. Dilakukan juga proses KLT untuk menentukan kemurnian dan didapatkan hasil *spot* tunggal yang menyatakan kemurnian senyawa yang tinggi. Perbandingan hasil spektrofotometri UV dengan studi literatur menyatakan bahwa senyawa OPMS yang dihasilkan dapat digolongkan tabir surya yang berguna untuk melindungi kulit dari sinar UV B^{7,10}

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada seluruh pihak yang telah berperan langsung maupun tidak dalam terselesaikannya review jurnal ini. Penulis hendak secara khusus menyampaikan ucapan terima kasih kepada Bapak Dudi Runadi selaku dosen pembimbing, dan juga Bapak Rizky Abdullah selaku dosen metodologi penelitian.

KONFLIK KEPENTINGAN

Penulis menyatakan tidak terdapat potensi konflik kepentingan dengan

penelitian, kepenulisan (*authorship*), dan atau publikasi artikel ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. Rosita. S. M. D. O. Rostiana dan W. Haryudin. Respon Kencur (*Kaempferia galanga* Linn) Terhadap Pemupukan. Prosiding Seminar Nasional dan Pemeran Tumbuhan obat Indonesia XXVIII. 2006.
2. Mohammad Shan P., Dr. Jyoti Harindran, Kannaki K.S. and Revathy R. Diuretic Activity Of *Kaempferia galanga* Linn. Rhizome Extract In Albino Rat. World Journal Of Pharmacy And Pharmaceutical Sciences. 2016;5(4): 1161-1169
3. Umar, Muhammad I, Mohd Zaini Asmawi, Amirin Sadikum, Item J. Atangwho I, Mun Fei Yam, et al. Bioactivity-Guided Isolation of Ethyl-p-methoxycinnamate, an Antiinflammatory Constituent from *Kaempferia galanga* L. Extracts. Molecule. 2012. 17: 8720-8734
4. Klammer H., Schlecht C, Wuttke W, Schmutzler C, Gotthardt I, Köhrle J, et al. Effects of a 5-Day Treatment With The UV-Filter Octyl Methoxycinnamate (OMC) On The Function Of The Hypothalamo Pituitary-Thyroid Function In Rats. Toxicology. 2007 Sep 5; 238 (2-3):192-9. PubMed PMID: 17651886.
5. Gholib, D. Daya Hambat Ekstrak Kencur Terhadap *Trichophyton mentagrophytes* dan *Cryptococcus neoformans* Jamur Penyebab Penyakit Kurap Pada Kulit dan Penyakit Paru. Bul. Littro. 2009. 20 (1): 59 – 67
6. Barus,R. Amidasi Etil p-Metoksisinamat yang Diisolasi dari Kencur. Thesis. Pasca Sarjana USU. Medan. 2009
7. Suzana, Nunuk Irawati, Tutuk Budiati. Synthesis Octyl p-Methoxycinnamate as Sunblock by Transesterification Reaction with The Starting Material Ethyl p-Methoxycinnamate. Indonesian Journal of Cancer Chemoprevention. 2011. 2(2):216-220.
8. Taufikurohmah, T. Rusmini, Nurhayati. Pemilihan Pelarut Optimasi Suhu pada Isolasi Senyawa Etil Para Metoksi Sinamat (EPMS) dari Rimpang Kencur Sebagai Bahan Tabir Surya Pada Industri Kosmetik. Research Report. Malang: Universitas Negeri Malang, Faculty of Mathematics and Life Sciences. 2008
9. Herman dan Rusli, R. Analisis Kadar Mineral Dalam Abu Buah Nipa Kaliwanggu Teluk Kendari Sulawesi Tenggara. J.Trop. Phar.Chem, 2011, 1(2).
10. Nurul Hidajati dan Suyatno. Sintesis Senyawa Tabir Matahari n-Oktil Para-Metoksi Sinamat Menggunakan Material Awal Etil Para-Metoksi Sinamat Hasil Isolasi dari Rimpang Kencur (*Kaempferia galanga* L.). Jurnal Ilmu Dasar. 2008, 9(1): 22-27
11. Juni Ekowati, Marcellino Rudyanto, Shigeru Sasaki, Tutuk Budiati, Sukardiman, Adam Hermawan, et al. Structure Modification of Ethyl p-methoxycinnamate Isolated from *Kaempferia galanga* Linn. and Citotoxicity Assay of The Products on WiDr Cells. Indonesian Journal of Cancer Chemoprevention. 2010, I(1):12-18
12. Umar MI, Asmawi MZ, Sadikun A, et al. Ethyl-p-methoxycinnamate isolated from *Kaempferia galanga* inhibits inflammation by suppressing interleukin-1, tumor necrosis factor- α , and angiogenesis by blocking endothelial functions. Clinics. 2014;69(2):134-144.