

Digeranilasi Santon pada Ekstrak Diklorometana Kulit Batang Wadung (*Garcinia tetranda* Pierre)

Hesti Selfiana Dwi Jayanti dan Taslim Ersam
Departemen Kimia, Fakultas Ilmu Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)
e-mail: paktichem@gmail.com

Abstrak—Penelitian ini melanjutkan penelitian terdahulu tentang spesies *Garcinia tetrandra* Pierre yang termasuk dalam genus *Garcinia* dan keluarga besar *Clusiaceae* yang mengandung turunan senyawa santon terprenilasi, didapatkan dari Koleksi Taman Nasional Meru Betiri, Jember, Jawa Timur. Senyawa 1 yang merupakan mangostanasanton I (1) telah berhasil diisolasi dari ekstrak diklorometana kulit batang *G. tetrandra* Pierre menggunakan metode ekstraksi secara maserasi yang dielus dengan berbagai pelarut dengan menaikkan kepolarannya, fraksinasi menggunakan berbagai metode kromatografi (kromatografi cair vakum dan kromatografi kolom grafitasi), dan pemurnian menggunakan rekristalisasi dua pelarut. Penentuan struktur senyawa didasarkan pada analisa spektroskopi IR, UV, ¹H-NMR, dan ¹³C-NMR.

Kata Kunci— Santon, *Garcinia tetranda* Pierre.

I. PENDAHULUAN

DUNIA menyimpan begitu banyak sumber daya alam. Diperkirakan terdapat 25.000 spesies tumbuhan tingkat tinggi tersebar di seluruh dunia, 30.000 diantaranya berada di Indonesia. Oleh karena itu, Indonesia disebut sebagai megabiodiversitas [1]. Selain jumlah kepulauan yang besar serta laut yang luas, membuat Indonesia memiliki hutan hujan tropis yang selalu menjadi sorotan utama, karena didalam hutan hujan tropis tersebut tersimpan variabilitas baik tanaman, hewan, maupun mikroorganisme [2]. Namun, keanekaragaman hayati tersebut secara bertahap akan berkurang secara terus menerus dikarenakan eksplorasi berlebihan dengan cara yang tidak tepat berupa penebangan liar maupun pembukaan lahan guna pertanian maupun pemukiman yang tidak disertai dengan penanaman kembali. Padahal sejatinya, tumbuhan merupakan salah satu aspek penting dalam kehidupan manusia sebab bisa dimanfaatkan sebagai sandang pangan, dan papan. Selain itu, tumbuhan tertentu juga dapat dimanfaatkan sebagai obat-obatan herbal dan setelah diteliti, ternyata mengandung senyawa kimia yang bermanfaat bagi kesehatan manusia. Senyawa yang dimaksud adalah senyawa metabolit sekunder. Bagi tanaman, senyawa metabolit sekunder merupakan bentuk adaptasi terhadap lingkungan, sehingga jumlah yang diproduksi

juga relatif sedikit. Dalam satu famili, kemungkinan ditemukan senyawa yang sama relatif tinggi. Salah satu tumbuhan yang banyak diteliti karena kandungan senyawa metabolit sekundernya adalah famili *Clusiaceae*.

Clusiaceae atau *Guttiferae* merupakan famili tumbuhan tingkat tinggi yang dikenal sebagai penghasil damar atau getah resin [3]. Umumnya famili *Clusiaceae* berupa pohon atau semak, dan jarang ditemukan dalam bentuk herba [4]. Famili ini memiliki 40 genus dan 1000 spesies yang tersebar merata di dunia dengan empat genus utama yaitu *Calophyllum*, *Mesua*, *Mammea*, dan *Garcinia* [5]. Genus *Garcinia* memiliki banyak manfaat seperti pencegah erosi, buah nya dapat dikonsumsi sebagai obat herbal, dan kayunya dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar. Senyawa metabolit sekunder yang banyak terdapat dalam genus *Garcinia* diantaranya adalah santon, flavonoid, biflavonoid, dan depsidon [6].

Salah satu spesies *Garcinia* yang belum banyak dilaporkan namun mengandung senyawa bioaktif yang baik bagi kesehatan adalah *Garcinia Tetranda* Pierre. Tanaman ini dapat ditemukan di Taman Nasional Meru Betiri, Jember, yang biasa disebut masyarakat sebagai “wadung”. Pada penelitian sebelumnya, telah berhasil ditemukan senyawa santon dan turunannya [7]. Senyawa santon yang diisolasi dari tumbuhan *G. tetranda* Pierre ini ditemukan pada bagian kayu batang [8], kulit akar [9][10], kayu akar [11], dan kulit batang [12].

II. METODE PENELITIAN

A. Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam percobaan ini adalah seperangkat alat *rotatory evaporator* vakum BUCHI, peralatan kromatografi cair vakum (KCV), *chamber*, spektrofotometer UV Shimadzu pada panjang gelombang 200-600 nm, spektrometer FTIR Shimadzu dengan metode pelet KBr pada daerah 4000-400 cm^{-1} , spektrometer NMR ¹H dan NMR ¹³C (NME JEOL-ECA 400 MHz), seperangkat alat gelas pinset, oven, neraca analitik, gelas beker, pengaduk kaca, erlemeyer, pipet tetes, botol vial, oven, labu bundar, pipa kapiler, dan seperangkat alat ukur titik leleh (*micro-melting poin apparatus Fischer John*).

Bahan-bahan yang digunakan dalam percobaan ini antara lain bagian tumbuhan dari *G. tetranda* Pierre, *n*-heksana, diklorometana (CH₂Cl₂), etil asetat (EtOAc), aseton (C₃H₅O), metanol (MeOH), kloroform (CHCl₃), silika gel 60 G Merck untuk kromatografi kolom, silika gel GF₂₅₄ Merck 60 F₂₅₄ 0,25 mm ukuran 20x20 cm dengan aluminium sebagai penyangga fasa diam, larutan penampak noda 1,5% serium sulfat (Ce(SO₄)₂) dalam H₂SO₄ 2N, kapas, kertas saring, aluminium foil, plastic wrap, reagen geser UV antara lain NaOH, AlCl₃, dan HCl, KBr untuk uji IR, dan pelarut CHCl₃ untuk uji NMR.

B. Ekstraksi dan Isolasi

Kulit Batang *Garcinia tetranda* Pierre diperoleh dari Taman Nasional Meru Betiri Jember, Jawa Timur. Fraksi E₅ berasal dari ekstrak diklorometana sampel kulit batang *Garcinia Tetranda* Pierre dari penelitian sebelumnya [13] yang telah di KCV menggunakan berbagai pelarut dengan menaikkan kepolarannya.

Fraksi E₅ tersebut difraksinasi lanjutan menggunakan KCV dengan eluen *n*-heksanaa 100%, etil asetat: *n*-heksanaa (5%, 7%, 10%, 15%, 30%, 50%, dan 75%). Fraksi-fraksi yang masih berupa larutan dipekatkan dengan *rotatory evaporator* dan didapatkan 8 fraksi gabungan yaitu E_{5/1} – E_{5/8}. Padatan E_{5/5/3} didapatkan dari fraksi E_{5/5} namun masih mengandung lapisan minyak sehingga dilakukan proses pemurnian lanjutan menggunakan sephadex untuk memisahkan antara sampel dan minyak. Padatan yang diperoleh dari sub fraksi E_{5/5/3/3} di rekristalisasi dan diuji kemurniannya menggunakan tiga eluen menggunakan KLT dan didapatkan noda tunggal yang menunjukkan padatan tersebut telah murni. Selanjutnya padatan yang diperoleh disebut senyawa 1 (616,8 mg) dan dilakukan penentuan struktur dengan menggunakan spektrofotometri UV-Vis, Inframerah (IR), ¹H-NMR, dan ¹³C-NMR.

Mangostanton I (1) berbentuk padatan berwarna kuning, titik leleh 152-153 °C, UV (MeOH) λ_{maks} 260 dan 310 nm; (MeOH + NaOH) λ_{maks} 275 dan 335 nm; (MeOH + AlCl₃) λ_{maks} 235 dan 335 nm; (MeOH + AlCl₃ + HCl) λ_{maks} 235 dan 335 nm. IR (KBr) ν_{maks} 3394, 2966, 2918, 2852, 1649, 1612, 1577, 1518, 1460, 1427, dan 1296 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) dan ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) data spektroskopi dapat dilihat pada Tabel 1.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Senyawa 1 berbentuk padatan berwarna kuning terang dengan massa 616,8 mg. Dari data spektrofotometer UV senyawa 1 dengan pelarut metanol (MeOH), didapatkan dua puncak serapan yaitu pada panjang gelombang (λ, nm) 260 dan 310. Pada puncak serapan (λ_{maks}) 260 nm diketahui terdapat transisi elektron π → π* yang menunjukkan adanya ikatan rangkap terkonjugasi (-C=C-C=C-) dari suatu cincin aromatik. Sedangkan pada panjang gelombang 310 nm menunjukkan adanya transisi elektron dari n → π* yang mengindikasikan

terdapat sistem konjugasi heteroatom dengan ikatan rangkap (-C=C-C=O). Berdasarkan data tersebut, dapat dihipotesiskan bahwa senyawa 1 mengandung sistem aromatik tersubstitusi keton.

Ketika sampel (senyawa 1) ditambahkan reagen geser berupa NaOH, terjadi pergeseran batrokromik dari λ_{maks} 260 nm menjadi 275 nm dan λ_{maks} 310 nm menjadi 335 nm. Hal ini menunjukkan adanya gugus hidroksi yang tersubstitusi pada posisi para terhadap gugus karbonil yang membentuk kesetimbangan keto-enol. Selain itu, ketika ditambahkan reagen geser AlCl₃ juga terjadi pergeseran batrokromik yaitu dari λ_{maks} 230 nm menjadi 235 nm serta dari λ_{maks} 310 nm menjadi 335 nm. Adanya pergeseran batrokromik ini mengindikasikan bahwa senyawa 1 mengandung sistem orto hidroksi dengan karbonil atau dengan kata lain terdapat gugus hidroksi (-OH) yang terkhelat dengan gugus karbonil (C=O). Hal ini diperkuat dengan data spektroskopi IR yang mana muncul puncak pada bilangan gelombang 1612 cm⁻¹ mengindikasikan bahwa senyawa 1 mengandung gugus karbonil (C=O) terkhelat dengan hidroksi dan didukung dengan munculnya puncak pada bilangan gelombang 3394 cm⁻¹ yang merupakan ciri khas gugus hidroksi terkhelat, dua bilangan gelombang ini merupakan ciri khas dari turunan senyawa santon [14]. Data ini mendukung dugaan adanya sistem konjugasi heteroatom dengan ikatan rangkap (-C=C-C=O) akibat transisi elektron dari n → π* dari data sebelumnya.

Selain itu, data spektroskopi IR menunjukkan adanya ikatan rangkap karbon sp² cincin aromatik (-C=C-) pada bilangan gelombang 1612 cm⁻¹, 1577 cm⁻¹, 1518 cm⁻¹, 1460 cm⁻¹, 1427 cm⁻¹, mendukung pernyataan bahwa pada senyawa 1 terdapat ikatan rangkap terkonjugasi (-C=C-C=C-) dari suatu cincin aromatik yang ditimbulkan oleh transisi elektron dari π → π*.

Kemudian analisa lanjutan menggunakan spektra ¹H-NMR dan ¹³C-NMR (Tabel 1) menunjukkan adanya sinyal *singlet downfield* pada pergeseran kimia proton δ_H 13,41 ppm (1H, s) dan pergeseran kimia karbon δ_C 182,36 ppm yang menegaskan keberadaan gugus hidroksi yang terkhelat dengan gugus karbonil [15].

Selain itu terdapat dua proton aromatik pada δ_H (ppm) 6,24 (1H, s) dan δ_H 6,86 (1H, s) dan dua belas karbon aromatik pada δ_C (ppm) 161,66; 98,57; 161,29; 104,07; 153,87; 154,65; 101,63; 155,88; 142,78; 135,76; 112,11; 104,26; 182,36; data ini memperkuat dugaan senyawa 1 tersusun atas kerangka dasar santon yang terdiri atas dua belas karbon dan delapan proton aromatik, karena pada senyawa 1 hanya terdapat dua proton aromatik, maka dapat dihipotesiskan enam proton aromatik lainnya telah tersubstitusi dengan substituen yang lain.

Salah satu substituen tersebut adalah gugus metoksi yang mana diketahui dari δ_H 3,80 ppm (3H, s) dan δ_C 62,19 ppm yang merupakan ciri khas dari pergeseran kimia gugus metoksi. Selain itu, substituen yang memungkinkan lainnya adalah gugus geranil. Hal ini diketahui dari data pergeseran kimia ¹H-NMR dan ¹³C-NMR yang memunculkan 6 proton singlet, empat proton metilen, dan empat proton metin seperti pada Tabel 1.

Satu gugus geranil terdiri atas tiga proton singlet, dua proton metilen, dan dua proton metin. Maka dapat dihipotesiskan

Tabel 1.
Data perbandingan pergeseran proton $^1\text{H-NMR}$ dan karbon $^{13}\text{C-NMR}$ *Mangostasanton I*
dan Senyawa 1

Posisi	Mangostasanton I		Senyawa 1	
	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$
1	-	161,7	-	161,66
2	6,24 s	98,5	6,24 (1H, s)	98,57
3	-	161,2	-	161,29
4	-	104,1	-	104,07
4a	-	153,7	-	153,87
4b	-	154,5	-	154,65
5	6,87 s	101,5	6,86 (1H, s)	101,63
6	-	155,8	-	155,88
7	-	142,7	-	142,78
8	-	135,7	-	135,76
8a	-	112,0	-	112,11
8b	-	104,1	-	104,26
9	-	182,1	-	182,36
1'	3,53 d(6,9)	21,6	3,49 (2H, d, J = 7,2 Hz)	21,68
2'	5,26 brt (6,9)	121,0	5,26 (1H, t, J = 8 Hz)	121,54
3'	-	138,9	-	138,68
4'	2,10 m	38,8	2,09 (2H, m)	26,62
5'	2,01 m	26,3	2,01 (2H, m)	25,72
6'	5,02 brt (6,9)	124,3	4,99 (1H, t, J = 12 Hz)	124,34
7'	-	130,4	-	131,39
8'	1,60 brs	26,3	1,63 (3H, s)	21,73
9'	1,54 brs	17,6	1,56 (3H, s)	17,79
10'	1,86 brs	16,3	1,73 (3H, s)	16,38
1''	4,10 d(7,0)	26,5	4,08 (2H, d, J = 6 Hz)	26,46
2''	5,26 brt (6,9)	121,3	5,26 (1H, t, J = 8 Hz)	121,37
3''	-	138,4	-	137,20
4''	2,05 m	39,7	2,05 (2H, m)	39,78
5''	2,03 m	25,6	2,03 (2H, m)	25,92
6''	5,04 brt (7)	123,7	5,08 (1H, t, J = 6 Hz)	123,16
7''	-	132,0	-	132,10
8''	1,67 brs	26,4	1,69 (3H, s)	18,33
9''	1,57 brs	17,7	1,53 (3H, s)	17,75
10''	1,82 brs	16,5	1,59 (3H, s)	16,58
7-OMe	3,80 s	62,0	3,80 (3H, s)	62,19
1-OH	13,80 s	-	13,41 (1H, s)	-
3-OH	-	-	6,44 (1H, s)	-
6-OH	-	-	6,24 (1H, s)	-

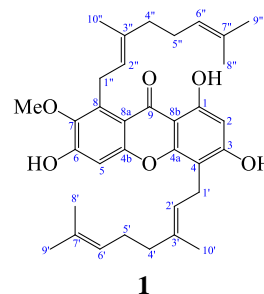
bahwa senyawa **1** mengikat dua gugus geranil karena proton singlet, proton metilen, dan proton metin nya berjumlah dua kali lipat. Apabila satu gugus geranil terikat pada senyawa santon, lazimnya gugus geranil tersebut terikat pada C-8. Namun apabila terdapat dua gugus geranil terikat, maka akan menghasilkan banyak kemungkinan yaitu geranil dapat terikat pada C-4 dan C-8, C-4 dan C-5, C-5 dan 8, C-2 dan C-8, C-2 dan C-4, atau C-2 dan C-5.

Berdasar perbandingan data $^1\text{H-NMR}$ dan $^{13}\text{C-NMR}$ tersebut diketahui gugus metoksi (-OMe) terikat pada C-7 sehingga C-7 tidak masuk dalam kemungkinan terikatnya gugus geranil. Apabila geranil tersubstitusi pada C tertentu, tidak akan ada proton yang terdeteksi pada spektrum $^1\text{H-NMR}$. Setelah dilakukan perbandingan data $^1\text{H-NMR}$ dan $^{13}\text{C-NMR}$ dari senyawa **1** dan senyawa Mangostasanton I [16], diketahui C-2 dan C-5 memberikan pergeseran kimia proton (δ_{H}) pada 6,24 6,86 ppm (3H, s) dengan kata lain pada C-2 dan C-5 tidak ada substituen terikat yang menggantikan hidrogen. Sehingga kemungkinan besar, geranil akan terikat pada C-4 dan C-8.

Pada C-4 dan C-8, sesuai prediksi tidak ditemukan pergeseran kimia proton (δ_{H}) dan pergeseran kimia karbonnya (δ_{C}) adalah 104,07 ppm dan 135,76 ppm. Data pergeseran

proton dan karbon tersebut mendukung dugaan bahwa terdapat suatu substituen yang terikat pada C-4 dan C-8. Maka diketahui bahwa gugus geranil pada senyawa **1** terikat pada C-4 dan C-8.

Dengan menggabungkan data yang didapatkan dari spektrofotometer UV, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ dan senyawa Mangostasanton I [16], diketahui bahwa senyawa **1** merupakan suatu senyawa turunan santon yang tersubstitusi oleh tiga gugus hidroksi, satu gugus metoksi, dan dua gugus geranil. Sehingga diketahui senyawa **1** yang diisolasi dari fraksi E₅ ekstrak diklorometana kulit batang *G. tetrandra* Pierre merupakan mangostasanton I dengan struktur sebagai berikut.



IV. KESIMPULAN/RINGKASAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat diketahui bahwa senyawa 1 berdasarkan data yang ada parobabilitas tertingginya adalah mangostanasanton I. Senyawa ini diisolasi dari ekstrak diklorometana kulit batang *G. tetrandra* Pierre. Hasil ini dapat melengkapi usulan peta biogenesis santon dari *G. tetrandra* Pierre dan memperkaya afinitas kimia dari tumbuhan ini

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat (DRPM) kemristek DIKTI yang mendanai penelitian tim penelitian hibah pasca sarjana, kepala laboratorium Kimia Bahan Alam dan Sintesis departemen Kimia FIA-ITS, Direktorat Pendidikan Tinggi, Departemen Pendidikan dan Kebudayaan Republik Indonesia yang telah memberikan dukungan finansial melalui Beasiswa Bidik Misi tahun 2014-2017.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] T. Ersam, "Senyawa Kimia Mikromolekul Beberapa Tumbuhan *Artocarpus* Hutan Tropika Sumatera Barat," Institut Teknologi Bandung, 2011.
- [2] Kosela, "Penggalian Sumber Bahan Baku Obat dari Tumbuhan," Jakarta, 1999.
- [3] V. Peres and T. Nagem, "Trioxigenated Naturally Occuring Xanthoness," *Phytochemistry*, vol. 44, pp. 191–214, 1997.
- [4] G. G. J. V Steenis, D. Hoed, S. Bloembergen, and P. J. Eyma, *Flora untuk Sekolah di Indonesia*. Jakarta: Pradnya Paramita, 1975.
- [5] M. Sultanbawa, "Xathonoids of tropical plants," *Tetrahedron*, vol. 36, pp. 1465–1506, 1980.
- [6] E. Sukandar, "1-Hidroksi-5,6,7,8-Tetrametoksi-(3',3':2,3)-DimetilPiranosanton dari Ekstrak Metanol Kulit Batang *Garcinia cylindrocarpa* Konstern," Surabaya, 2014.
- [7] T. Ersam, "Pemberdayaan Keanekaragaman Hayati Hutan Tropika: Fenolat Terprenilasi dari *Artocarpus* dan *Garcinia* (Nangka dan Manggis)," Surabaya, 2005.
- [8] Y. Purwaningsih, "Dua Senyawa Santon Sebagai Anti Oksidan dari Kayu Batang *Garcinia tetrandra* Pierre.," Surabaya, 2006.
- [9] S. E. Y. Astuti, " α -mangostin dan 3-isomangostin dari Fraksi Polar Diklorometana pada Ekstrak Metanol Kulit Batang Wadung (*Garinia tetrandra* Pierre)," Surabaya, 2005.
- [10] A. Meilani, "Santon Terprenilasi dan Tersiklisasi Baru Fraksi Non-polar dari Ekstrak n-heksan pada Akar *Garcinia tetrandra* Pierre," Surabaya, 2006.
- [11] A. Riyanto, "Isolasi dan Uji Bakterial Senyawa Santon dari Kayu Akar *Garcinia tetrandra* Pierre," Surabaya, 2006.
- [12] B. Wijayanto and T. Ersam, "Isolasi 1,3,6-trihidroksi-7-metoksi-2-(3-metoksi-3-metilbut-1-enil)-8-prenilsanton dari Fraksi Polar Diklorometana pada Ekstrak Metanol Kulit Batang Wadung (*Garcinia tetrandra* Pierre)," Surabaya, 2006.
- [13] A. W. Wulandari, "Isolasi Dua Senyawa Santon dari Ekstrak Batang Metilen Klorida *Garcinia tetrandra* Pierre," Surabaya, 2017.
- [14] H. Jung and et al, "Antioxidant Xanthoness from the Pericarp of *Garcinia mangostana* (Mangosteen)," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 54, pp. 2077–2082, 2006.
- [15] A. Silva, "Structure Elucidation of Xanthone Derivatives: Studies of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy," *Curr. Med. Chem.*, vol. 12, pp. 2481–2497, 2005.
- [16] G. A. Mohamed, S. R. Ibrahim, M. I. Shaaban, and S. A. Ross, "Mangostanaxanthoness I and II, new xanthoness from the pericarp of *Garcinia mangostana*," *Fitoterapia*, vol. 98, pp. 215–221, 2014.