

# Isolasi Senyawa Rubrasanton dan Parvifolisanton C dari Ekstrak Kulit Batang *Garcinia tetrandra* Pierre

Rizaldy Nizzah Kurniawan dan Taslim Ersam

Departemen Kimia, Fakultas Ilmu Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

*e-mail*: beckers@chem.its.ac.id

**Abstrak**—Spesies *Garcinia tetrandra* Pierre adalah salah satu spesies dari keluarga besar *Clusiaceae* yang telah dikenal mengandung turunan senyawa santon terpenilasi. Dua senyawa turunan santon berhasil didapatkan dari ekstrak diklorometana kulit batang *Garcinia tetrandra* yaitu rubrasanton (1) dan parvifolisanton C (2). Isolasi dua senyawa tersebut menggunakan metode ekstraksi secara maserasi, fraksinasi menggunakan berbagai metode kromatografi (kromatografi cair vakum dan kromatografi radial) dan pemurnian menggunakan rekristalisasi dua pelarut. Penentuan struktur senyawa tersebut berdasarkan analisis spektroskopi IR, UV,  $^1\text{H-NMR}$  dan  $^{13}\text{C-NMR}$ .

**Kata Kunci**—*Garcinia tetrandra* Pierre, Santon.

## I. PENDAHULUAN

DI belahan dunia ini diperkirakan terdapat 250.000 spesies tumbuhan tingkat tinggi sedangkan 30.000 spesies lainnya terdapat di Indonesia. Indonesia merupakan negara kepulauan yang memiliki iklim tropis setiap tahun sehingga terdapat berbagai macam ekosistem. Oleh karena itu, negara Indonesia disebut sebagai megabiodiversitas [1]. Salah satu tumbuhan tingkat tinggi Indonesia yang berpotensi sebagai bahan kimia hayati bioaktif adalah tumbuh-tumbuhan yang termasuk famili *Clusiaceae* yang di masyarakat dikenal sebagai keluarga manggis. Taksa memiliki 40 genus dan 1000 spesies tersebar di daerah tropis dan sub-tropis, yang terdiri dari 4 genus utama yaitu *Chalophyllum*, *Mesua*, *Garcinia* dan *Mammea* [2].

*Garcinia* merupakan sumber senyawa-senyawa turunan fenolat dari golongan santon, kumarin dan benzofenon yang memiliki beraneka ragam bioaktivitas [3]. Salah satu spesies dari genus *Garcinia* penghasil senyawa-senyawa kimia santon adalah *Garcinia tetrandra* Pierre, atau di masyarakat lebih dikenal dengan nama wadung. Tumbuhan ini banyak tersebar di daerah Indonesia Timur dan merupakan koleksi Taman Nasional Meru Betiri, Jember. Berdasarkan penelitian sebelumnya, tumbuhan ini dikenal menghasilkan senyawa-senyawa santon terpenilasi dan memiliki sifat aktifitas sebagai antioksidan, antibakteri, antimikroba dan antimalaria. Beberapa senyawa santon telah berhasil diisolasi dari *G. tetrandra* Pierre oleh peneliti-peneliti sebelumnya seperti pada bagian kulit akar yaitu 1,6-dihidroksi-7-metoksi-8-prenil-(3,4)-kromanosanton [4], kayu akar yaitu Dulsanton D [5] dan kulit batang yaitu 3-isomangostin [6].

Apabila ditinjau dari jalur biogenesisnya, masih terdapat peluang ditemukannya senyawa-senyawa baru dalam isolasi *Garcinia tetrandra* Pierre. Selain itu, perbedaan spesies dan lingkungan dapat menjadi salah satu faktor yang menyebabkan perbedaan senyawa yang dihasilkan pada isolasi suatu tumbuhan. Oleh karena itu, perlu dilakukan

penelitian lebih lanjut tentang isolasi senyawa metabolit sekunder khususnya senyawa santon dari tumbuhan *Garcinia tetrandra* Pierre dan uji bioaktivitas senyawa yang diperoleh.

Pada penelitian ini dilakukan isolasi dan identifikasi senyawa turunan santon dari ekstrak diklorometana kulit batang *Garcinia tetrandra* Pierre dengan menggunakan metode ekstraksi secara maserasi, fraksinasi menggunakan berbagai metode kromatografi (kromatografi cair vakum dan kromatografi radial) dan pemurnian menggunakan rekristalisasi dua pelarut.

## II. URAIAN PENELITIAN

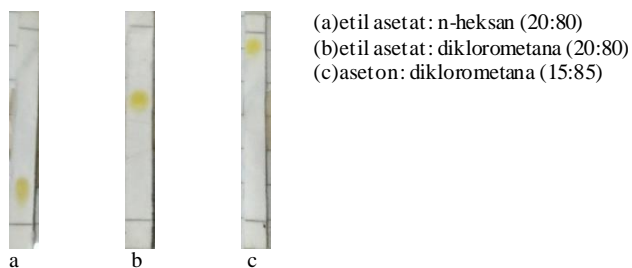
### A. Alat dan Bahan

Alat yang diperlukan dalam percobaan ini adalah rotari evaporator vakum (BUCHI), gelas ukur, pipet tetes, pengaduk kaca, kaca arloji, pinset, pipa kapiler, botol vial, peralatan kromatografi cair vakum (KCV), chamber kromatografi lapis tipis preparatif (KLTp), seperangkat alat uji titik leleh Fisher-John, spektrometri UV (Shimadzu) pada panjang gelombang 200-600 nm, spektrometer FTIR (Shimadzu) dengan metode pelet KBR pada daerah 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , seperangkat alat kromatografi lapis tipis (KLT), kromatotron, lampu UV dengan panjang gelombang 254 nm dan 366 nm dan spektrometer NMR Bruker 400 AVANCE (400 MHz untuk  $^1\text{H-NMR}$  dan 400 MHz untuk  $^{13}\text{C-NMR}$ ).

Bahan yang digunakan dalam percobaan ini adalah kulit batang dari *G. tetrandra* Pierre sebanyak 4 kg yang didapatkan dari Taman Nasional Meru Betiri, Jember, Jawa Timur dan telah diidentifikasi di Kebun Raya Purwodadi dengan nomor spesimen XVII.J.11.22, silika gel 60 G untuk kromatografi kolom, alumunium *sheets* 20x20 cm silika gel 60 F254 *merck* untuk kromatografi lapis tipis (KLT), Sephadex<sup>TM</sup> LH-20, silika gel 60 (70-230 *mesh*) untuk impregnasi, larutan penampak noda serum sulfat  $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]$  1,5% dalam  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N, KBr untuk spektrometri *infra red* (IR), pelarut teknis maupun pro analisis seperti n-heksan ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ), diklorometana ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), etil asetat (EtOAc), metanol (MeOH), natrium hidroksida (NaOH), asam klorida (HCl) dan alumunium klorida ( $\text{AlCl}_3$ ).

### B. Uji Pendahuluan

Sampel sebanyak 1 g dilakukan maserasi menggunakan empat pelarut yang berbeda tingkat kepolarannya yaitu n-heksan, diklorometana, etil asetat dan metanol. Sampel direndam pada masing-masing pelarut selama 1x24 jam. Selanjutnya dilakukan monitoring ekstrak sampel dari masing-masing pelarut dengan menggunakan kromatografi lapis tipis (KLT). Eluen yang digunakan adalah n-heksan, diklorometana, etil asetat dan metanol masing-masing 100%.



Gambar 1. Kromatogram hasil uji tiga eluen senyawa (1).

### C. Ekstraksi Sampel

Sampel kulit batang *G. tetrandra* sebanyak 3,25 kg diekstraksi secara maserasi menggunakan pelarut diklorometana selama 3x24 jam.

### D. Fraksinasi Senyawa

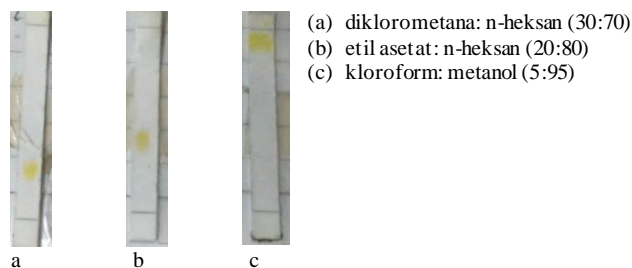
Terdapat beberapa langkah untuk melakukan fraksinasi ekstrak diklorometana pekat kulit batang *G. tetrandra*. Langkah pertama yakni fraksinasi menggunakan metode kromatografi cair vakum (KCV). Pada awal proses KCV digunakan eluen 100% n-heksan dilanjutkan dengan eluen diklorometana: n-heksan mulai dari perbandingan (10:90; 25:75 dan 60:40) lalu dinaikkan kepolaran eluen menggunakan etil asetat: n-heksan yang dimulai dari perbandingan (15:85 dan 35:85). Selanjutnya digunakan eluen 100% etil asetat dan diakhiri dengan 100% metanol. Proses selanjutnya dimonitoring menggunakan KLT namun hanya vial yang bernomor ganjil yang diuji. Eluen yang digunakan adalah etil asetat: n-heksan (20:80) lalu dilihat dibawah sinar UV kemudian disemprot menggunakan cerium sulfat sebagai penampak noda. Profil kromatogram yang memiliki Rf dan noda yang mirip maka akan dikelompokkan lagi. Hasil KCV didapatkan 8 fraksi yaitu fraksi A (0,22 g), B (2,69 g), C (11,10 g), D (21,64 g), E (48,92 g), F (28,03 g), G (8,75 g) dan H (0,23 g).

Berikutnya fraksi F difraksinasi menggunakan sephadex dengan eluen metanol: diklorometana (1:1). Selanjutnya dimonitoring menggunakan KLT dengan eluen metanol: diklorometana (2:98). Didapatkan 3 subfraksi yaitu FA (7310 mg), FB (9660 mg) dan FC (9110 mg).

Subfraksi FB difraksinasi menggunakan metode KCV. Eluen awal yang digunakan adalah etil asetat: n-heksan. Persentase perbandingan eluen dinaikkan kepolarannya (5%, 10%, 15%, 20% dan 50%), lalu digelontor dengan 100% etil asetat dan 100% metanol. Hasil fraksinasi dimonitoring menggunakan KLT. Profil kromatogram yang memiliki Rf yang sama dikelompokkan lagi sehingga didapat 2 subfraksi yaitu J (2790 mg) dan K (4510 mg).

Subfraksi J difraksinasi menggunakan kromatotron. Eluen yang digunakan aseton: n-heksan (15:85). Dimonitoring menggunakan KLT, lalu profil kromatogram yang sama digabung menjadi JC (1810 mg). Fraksi JC dipisahkan menggunakan sephadex. Hasil fraksinasi dimonitoring menggunakan KLT dengan eluen etil asetat: n-heksan (20:80). Profil kromatogram JC11 (34 mg) menunjukkan noda tunggal sehingga proses selanjutnya dilakukan uji kemurnian sehingga disebut senyawa (1).

Subfraksi FC difraksinasi menggunakan kromatotron. Eluen yang digunakan adalah etil asetat: n-heksan (20:80). Dimonitoring menggunakan KLT lalu profil kromatogram yang sama digabungkan sehingga didapatkan subfraksi DA (21 mg), DB (4211 mg), DC (3142 mg), DD (136 mg). Subfraksi DD dipisahkan menggunakan sephadex lalu dimonitoring menggunakan KLT dengan eluen etil asetat: n-



Gambar 2. Kromatogram hasil uji tiga eluen senyawa (2).

heksan (10:90). Profil kromatogram DD17 (24 mg) menunjukkan noda tunggal dan dilakukan uji kemurnian. Senyawa ini disebut senyawa (2).

### E. Uji Kemurnian

Uji kemurnian yang pertama yaitu dengan uji tiga eluen. Proses uji tiga eluen pada senyawa (1) menggunakan campuran eluen yaitu etil asetat: n-heksan (20:80), etil asetat: diklorometana (20:80) dan aseton: diklorometana (15:85). Pada senyawa (2) menggunakan campuran diklorometana: n-heksan (30:70), etil asetat: n-heksan (20:80) dan kloroform: metanol (5:95)

Uji kemurnian yang kedua yaitu uji titik leleh. Titik leleh sampel yang telah murni diukur dengan meletakkan padatan sampel pada plat titik leleh *Fisher John*. Suhu dinaikkan secara bertahap sehingga titik leleh diperoleh saat padatan mulai meleleh sampai meleleh sempurna dengan rentang suhu  $\pm 1$  °C. Senyawa (1) mempunyai rentang suhu sebesar 202-203 °C dan senyawa (2) mempunyai rentang suhu sebesar 154-155 °C.

### F. Pengujian dengan spektroskopi

Spektroskopi UV-Vis diatur pada  $\lambda$  200-600 nm dan dicatat  $\lambda_{maks}$  yang diserap dalam bentuk spektrum antara  $\lambda$  dan absorbansi. Kristal murni diambil 1 mg, kemudian dilarutkan ke dalam blanko yaitu 10 mL metanol p.a. Larutan metanol sampel dimasukkan kedalam kuvet. Selanjutnya sampel dilakukan uji pengukuran panjang gelombang UV, kemudian larutan ditambahkan NaOH, 2-3 tetes  $AlCl_3$  serta HCl secara berurutan sebagai pereaksi geser untuk melihat pergeseran puncak pada spektrum yang diperoleh dan dilakukan uji pengukuran panjang gelombang UV.

Kristal murni diambil 1 mg dan dilarutkan kedalam KBr dengan cara digerus sampai homogen. Setelah itu campuran dimasukkan kedalam alat pembuat pellet. Pellet diletakkan pada wadah plat kemudian diukur serapannya dengan alat FTIR-8400 Shimadzu dengan tampilan spektrum menunjukkan puncak-puncak yang menunjukkan gugus-gugus tertentu.

Kristal murni diambil  $\pm 10$  mg, kemudian dilarutkan dalam 0,5 mL pelarut bebas proton. Larutan sampel senyawa dimasukkan kedalam tabung injeksi kemudian diletakkan dalam spektrometer NMR Bruker 400 AVANCE.

## III. HASIL DAN PEMBAHASAN

### A. Senyawa I

Kristal senyawa (1) dilakukan uji kemurnian dengan cara monitoring menggunakan KLT dengan tiga eluen yang berbeda tingkat kepolarannya. Senyawa (1) diuji KLT menggunakan eluen etil asetat: n-heksan (20:80), etil asetat: diklorometana (20:80), aseton: diklorometana (15:85) (Gambar 1). Selain itu, uji kemurnian juga dilakukan dengan

Tabel 1.  
Data pergeseran  $^1\text{H}$  dan  $^{13}\text{C}$  NMR senyawa (1)

Posisi C	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^1\text{H}$ -NMR
1	165,38	
2	98,82	6.04 (d, $J=2.0$ Hz)
3	164,92	-
4	93,89	6.16 (d, $J=2.0$ Hz)
4a	156,31	-
5	102,88	6,69 (1H, s)
5a	156,31	-
6	157,5	-
7	144,70	-
8	138,38	-
8a	112,13	-
9	182,75	-
9a	103,79	-
1'	27,39	3.97 (d, $J=8.0$ Hz)
2'	124,89	5,13 (1H, t, $J=8,0$ Hz)
3'	135,23	-
4'	40,54	1,88 (4H, m)
5'	26,87	1,88 (4H, m)
6'	125,89	4,89 (1H, t, $J=6,3$ Hz)
7'	131,64	-
8'	25,83	1.37 (3H,s).
9'	17,77	1.41 (3H,s)
10'	16,67	1.68 (3H,s)
7-OMe	61,50	3,65 (3H, s)
1-OH		13.34 (1H,s)

Tabel 2.  
Data pergeseran  $^1\text{H}$  dan  $^{13}\text{C}$  NMR senyawa (2)

Posisi C	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^1\text{H}$ -NMR
1	161,75	
2	98,35	6,24 (s,1H)
3	161,09	
4	104,16	
4a	153,96	
5	101,70	6,87 (s,1H)
5a	154,73	
6	155,96	
7	142,89	
8	137,31	
8a	112,21	
9	182,43	
9a	104,16	
1'	21,70	3,51 (d, $J=8$ Hz, 2H)
2'	121,64	5,27 (t, $J=8$ Hz, 1H)
3'	139,06	-
4'	39,84	2,11-2,03 (m)
5'	26,63	2,03-1,96 (m)
6'	124,43	5,02 (t, $J=8$ Hz, 1H)
7'	131,27	-
8'	17,65	1,54 (s, 3H)
9'	25,95	1,60 (s, 3H)
10'	16,48	1,82 (s, 3H)
1''	26,55	4,09 (d, $J=8$ Hz, 2H)
2''	123,7	5,27 (t, $J=8$ Hz, 1H)
3''	135,81	-
4''	17,95	1,87 (s, 3H)
5''	25,60	1,74 (s, 3H)
1-OH		13,41 (s)
7-OCH <sub>3</sub>	62,08	3,80 (s, 3H)

pada pita II dari  $\lambda_{\text{maks}}$  241 ke 262 nm. Pergeseran ini menunjukkan bahwa senyawa (1) tersubstitusi dengan hidroksi (-OH) terkhelat dengan karbonil (C=O). Namun penambahan pereaksi geser HCl tidak menyebabkan pergeseran pada pita I maupun pita II yang menunjukkan tidak terdapat gugus dihidroksi berposisi orto.

Dugaan adanya gugus hidroksi yang terkhelat dengan karbonil pada spektroskopi UV diperkuat dengan spektroskopi IR, dimana muncul puncak pada bilangan gelombang  $3429,55\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan puncak khas untuk gugus hidorksi (-OH) bebas, pada  $1643,41\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan puncak khas untuk gugus karbonil (C=O) yang terkhelat dengan gugus hidroksi dan pada  $1298,14\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan puncak khas untuk gugus (C-O). Selain itu juga muncul puncak-puncak lain pada spektroskopi IR, diantaranya pada  $2966,62\text{ cm}^{-1}$ ,  $2922,25\text{ cm}^{-1}$  dan  $2852,81\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya gugus metil (C-H  $\text{sp}^3$ ) yang dapat berasal dari gugus metoksi maupun prenil/geranil. Kemudian puncak pada  $1512,24 - 1433,16\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya ikatan rangkap dalam sistem aromatik.

Hasil dugaan sementara struktur senyawa (1) berdasarkan spektroskopi UV dan IR bahwa senyawa (1) memiliki gugus hidroksi terkhelat dengan karbonil diperkuat dengan spektroskopi  $^1\text{H}$ -NMR, dimana muncul puncak pada pergeseran proton  $\delta_{\text{H}}$  13,34 (s,1H) yang merupakan pergeseran khas untuk proton hidroksi yang terkhelat dengan karbonil pada senyawa santon. Adanya gugus karbonil ini juga dapat terlihat dari munculnya puncak pergeseran karbon  $\delta_{\text{C}}$  182,75 pada  $^{13}\text{C}$ -NMR.

Pada  $^1\text{H}$ -NMR munculnya puncak pada  $\delta_{\text{H}}$  6,04 (d,  $J=2$  Hz) dan 6,16 (d,  $J=2$  Hz) menunjukkan adanya dua proton aromatik yang berposisi meta. Kemudian juga terdapat pergeseran yang khas untuk proton aromatik terisolasi pada  $\delta_{\text{H}}$  6,69 (1H, s). Selain itu, keberadaan proton metoksi ditunjukkan oleh  $\delta_{\text{H}}$  3,65 (s,3H) dan diperkuat dengan

uji titik leleh menggunakan alat titik leleh *Fisher John*. Senyawa (1) memiliki titik leleh dengan rentang suhu 202-203 °C.

Setelah itu dilakukan uji spektroskopi UV pada  $\lambda$  200-600 nm ditambah dengan pereaksi geser NaOH,  $\text{AlCl}_3$  dan HCl, uji spektroskopi IR dan uji spektroskopi  $^1\text{H}$  dan  $^{13}\text{C}$  NMR.

Dari hasil spektroskopi UV senyawa (1) didapatkan puncak serapan pita I pada  $\lambda_{\text{maks}}$  345 dan 307 nm pita II pada  $\lambda_{\text{maks}}$  241 nm yang dapat dilihat pada. Pada puncak serapan pita I menunjukkan adanya eksitasi elektron  $n \rightarrow \pi^*$  yang dapat terjadi pada gugus heteroatom yang terkonjugasi pada ikatan rangkap atau pada cincin aromatik (-C=C-C=O), sedangkan puncak serapan pada pita II menunjukkan adanya eksitasi elektron  $\pi \rightarrow \pi^*$  yang dapat terjadi pada ikatan rangkap yang terkonjugasi pada sistem aromatik (=C-C=C-C). Dari hasil ini, struktur senyawa (1) dapat disarankan memiliki kerangka dasar santon.

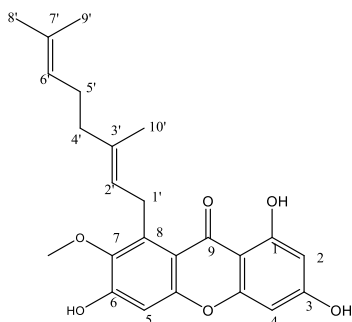
Pengukuran spektroskopi UV selanjutnya dilakukan dengan penambahan pereaksi geser NaOH. Setelah penambahan NaOH dapat terlihat adanya pergeseran batokromik pita I dari  $\lambda_{\text{maks}}$  345 ke 362 nm. Adanya pergeseran ini menunjukkan terdapat gugus hidroksi (-OH) yang tersubstitusi pada posisi para terhadap gugus karbonil yang mengakibatkan terjadinya kesetimbangan keto-enol.

Selain penambahan pereaksi geser NaOH, juga dilakukan penambahan  $\text{AlCl}_3$  dan HCl untuk mengetahui keberadaan gugus hidroksi terkhelat dengan karbonil dan gugus orto hidroksi. Dari hasil penambahan  $\text{AlCl}_3$  didapatkan adanya pergeseran batokromik puncak serapan pita I dari  $\lambda_{\text{maks}}$  344 ke 394 nm dan 307 ke 335 nm serta pergeseran batokromik

munculnya pergeseran karbon pada  $\delta_C$  61,50. Selanjutnya adanya kelompok pergeseran proton pada  $\delta_H$  3,97 (d,  $J = 8,0$  Hz) yang menunjukkan proton metilen, 5,13 (1H, t,  $J = 8,0$  Hz) dan 4,89 (1H, t,  $J = 6,3$  Hz) yang merupakan proton metin, 1,88 (4H, m) serta tiga proton metil pada 1,37 (3H, s), 1,41 (3H, s) dan 1,68 (3H, s) mengindikasikan adanya gugus geranil pada senyawa. Pergeseran yang umum untuk proton metilen yang khas untuk prenil/geranil adalah pada  $\delta_H$  3,2 - 3,6 ppm, sedangkan sinyal proton metilen pada senyawa (1) ini berada pada pergeseran  $\delta_H$  3,97 ppm. Kemunculan pergeseran yang lebih downfield ini dapat dikarenakan oleh adanya tetangga karbonil. Sehingga terdapat kemungkinan gugus geranil tersubstitusi pada posisi C1 atau C2.

Kemudian untuk mengetahui posisi gugus metoksi dan proton aromatik serta untuk menguatkan dugaan sementara struktur senyawa (1), dilakukan perbandingan data  $^{13}\text{C}$ -NMR dan  $^1\text{H}$ -NMR dengan senyawa-senyawa santon yang pernah ditemukan sebelumnya (Tabel 1).

Dari hasil perbandingan senyawa (1) dengan rubrasanton, terlihat pada data-data pergeseran proton dan karbon memiliki kemiripan. Sehingga didapatkan struktur senyawa (1) merupakan 1,3,6-trihidroksi-7-metoksi-8-(3,7-dimetil-2,6-oktadienil) santon. Maka struktur senyawa (1) adalah:



## B. Senyawa 2

Kristal senyawa (2) dilakukan uji kemurnian dengan cara monitoring menggunakan KLT dengan tiga eluen yang berbeda tingkat kepolarannya. Senyawa (2) diuji KLT menggunakan eluen diklorometana: n-heksan (30:70), etil asetat: n-heksan (20:80), kloroform: metanol (5:95) (Gambar 2). Selain itu, uji kemurnian juga dilakukan dengan uji titik leleh menggunakan alat titik leleh *Fisher John*. Senyawa (2) memiliki titik leleh dengan rentang suhu 154-155 °C.

Dari hasil spektrofotometer UV senyawa (2) dengan pelarut MeOH didapatkan puncak serapan pita I pada  $\lambda_{\text{maks}}$  358 dan 315 nm dan pita II pada  $\lambda_{\text{maks}}$  261 dan 243 nm yang dapat dilihat pada. Puncak serapan pita I mengindikasikan adanya eksitasi elektron  $n \rightarrow \pi^*$  yang dapat terjadi pada gugus heteroatom yang terkonjugasi pada ikatan rangkap atau pada cincin aromatik ( $\text{-C=C-C=O}$ ). Puncak serapan pada pita II menunjukkan adanya eksitasi elektron  $\pi \rightarrow \pi^*$  yang dapat terjadi pada ikatan rangkap yang terkonjugasi pada sistem aromatik ( $\text{=C-C=C-C}$ ). Dari hasil ini struktur senyawa (2) dapat disarankan memiliki kerangka dasar santon.

Kemudian pengukuran spektroskopi UV dilanjutkan dengan penambahan pereaksi geser NaOH. Pada penambahan NaOH dapat terlihat adanya pergeseran batokromik pita I dari  $\lambda_{\text{maks}}$  358 ke 373 nm serta  $\lambda_{\text{maks}}$  315 ke 360 nm yang ditunjukkan oleh. Pergeseran ini menunjukkan adanya substitusi gugus hidroksi (-OH) pada posisi para terhadap gugus karbonil yang mengakibatkan terjadinya kesetimbangan keto-enol.

Selain penambahan pereaksi geser NaOH untuk identifikasi struktur senyawa (2), digunakan juga pereaksi geser  $\text{AlCl}_3$ . Setelah ditambahkan  $\text{AlCl}_3$  terdapat pergeseran pada pita I dari  $\lambda_{\text{maks}}$  358 ke 408 nm dan 315 ke 338 nm serta pergeseran pada pita II dari  $\lambda_{\text{maks}}$  261 ke 279 nm dan 243 ke 267 nm yang dapat dilihat pada Gambar 4.19. Pergeseran ini menunjukkan adanya substitusi hidroksi (-OH) terkhelat dengan gugus karbonil ( $\text{C=O}$ ). Hal ini diperkuat dengan pada spektroskopi IR yaitu munculnya puncak pada bilangan gelombang 1656,91  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan puncak khas untuk gugus karbonil ( $\text{C=O}$ ) yang terkhelat dengan hidroksi (-OH) dan munculnya puncak pada 3392,9  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan puncak khas untuk gugus hidroksi (-OH) bebas, selain itu juga adanya puncak pada 1294  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya gugus C-O.

Selanjutnya pada penambahan pereaksi geser HCl tidak terjadi pergeseran yang menunjukkan bahwa tidak terdapat substitusi otoidroksi pada senyawa (2). Identifikasi struktur selanjutnya dilakukan dengan spektroskopi IR. Pada spektrum IR adanya ikatan rangkap dalam sistem aromatik ditunjukkan oleh munculnya puncak pada 1512,24 -1427,37  $\text{cm}^{-1}$ . Kemudian muncul puncak pada bilangan gelombang 2854,74  $\text{cm}^{-1}$ , 2920,32  $\text{cm}^{-1}$  dan 2968,55  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan puncak khas untuk C-H  $\text{sp}^3$  yang kemungkinan berasal dari gugus prenil/geranil atau metoksi.

Dari hasil spektroskopi UV dan IR dapat disarankan struktur senyawa (2) mengandung kerangka dasar santon yang tersubstitusi OH pada posisi para terhadap karbonil, OH yang terkhelat terkhelat dengan karbonil. Selain itu terdapat juga substitusi prenil/geranil atau metoksi. Untuk lebih memperkuat saran struktur senyawa (2) tersebut, dilakukan spektroskopi  $^1\text{H}$ -NMR dan  $^{13}\text{C}$ -NMR.

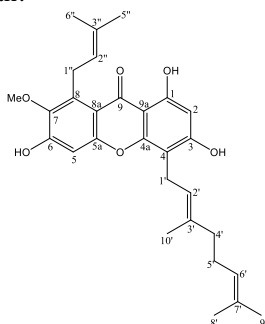
Hasil analisa pada spektra  $^1\text{H}$ -NMR menunjukan 14 sinyal proton seperti tampak pada dan pada spektra  $^{13}\text{C}$ -NMR menunjukan 29 sinyal karbon yang tampak pada. Sinyal pada pergeseran kimia proton  $\delta_H$  13,41 ppm (s) merupakan sinyal khas untuk gugus hidroksi terkhelat dengan karbonil pada senyawa santon yang diperkuat dengan munculnya pergeseran kimia karbon  $\delta_C$  182,43 ppm. Sinyal proton pada  $\delta_H$  6,87 ppm (s, 1H) dan 6,24 ppm (s, 1H) menunjukkan pergeseran khas untuk dua proton aromatik. Sinyal proton pada pergeseran  $\delta_H$  3,80 (s, 3H) menunjukkan adanya proton metoksi pada senyawa (2), hal ini diperkuat dengan munculnya pergeseran karbon pada  $\delta_C$  62,08 ppm yang merupakan pergeseran khas untuk karbon metoksi. Kemudian munculnya sinyal proton pada  $\delta_H$  4,09 (d,  $J = 8$  Hz, 2H) yang merupakan proton metilen,  $\delta_H$  5,27 (t,  $J = 8$  Hz, 1H) yang merupakan proton metin dan dua proton metil pada  $\delta_H$  1,87 (s, 3H) dan 1,74 (s, 3H) menunjukkan adanya gugus prenil. Umumnya proton metilen pada gugus prenil terletak pada pergeseran  $\delta_H$  3,2 - 3,6 ppm, namun pada spektra  $^1\text{H}$  NMR senyawa (2) proton metilen muncul lebih downfield ( $\delta_H$  4,0 - 4,2 ppm), hal ini menunjukkan bahwa gugus prenil tersebut bertetangga dengan gugus karbonil (Silva, 2005).

Senyawa (2) kemungkinan juga memiliki gugus geranil yang ditunjukkan oleh pergeseran proton pada  $\delta_H$  3,51 (d,  $J = 8$  Hz, 2H) yang merupakan proton metilen, dua proton metin pada  $\delta_H$  5,27 (t,  $J = 8$  Hz, 1H) dan 5,02 (t,  $J = 8$  Hz, 1H), 2,11-2,03 (m), 2,03-1,96 (m), dan tiga proton metil pada  $\delta_H$  1,54 (s, 3H), 1,60 (s, 3H) dan 1,82 (s, 3H) (Silva, 2005). Dari data  $^1\text{H}$  NMR tersebut dapat diambil dugaan sementara bahwa senyawa (2) memiliki kerangka santon yang tersubstitusi oleh gugus hidroksi terkhelat

karbonil, gugus metoksi, gugus hidroksi berposisi para terhadap karbonil, gugus gerani, dua proton aromatik terisolasi dan gugus prenil.

Untuk mengetahui posisi substituen pada senyawa (2), dilakukan perbandingan data  $^{13}\text{C-NMR}$  dan  $^1\text{H-NMR}$  pada senyawa santon yang telah ditemukan sebelumnya (Tabel 2).

Dari Tabel 2 dapat dilihat bahwa senyawa (2) dan parvifolisanton C memiliki pergeseran proton dan karbon yang hampir sama walaupun terdapat perbedaan pergeseran karbon pada C-3 dan C-7'. Namun senyawa (2) dengan pergeseran  $\delta_{\text{C}}$  161,09 (C-3) dan 131,27 (C-7') ini memiliki kecocokan dengan senyawa mangostanasanton I dengan pergeseran  $\delta_{\text{C}}$  161,2 (C-3) dan 130,4 (C-7'), dimana mangostanasanton I ini memiliki struktur cincin B yang sama dengan parvifolisanton C. Hal ini memperkuat dugaan bahwa senyawa (2) memiliki struktur yang mirip dengan parvifolisanton C. Sehingga dapat disarankan struktur senyawa (2) adalah 1,3,6-trihidroksi-7-metoksi-8-(3-metil-2-butenil)-4-(3,7-dimetil-2,6-oktadienil) santon. Maka struktur senyawa (2) adalah:



#### IV. KESIMPULAN

Telah berhasil diisolasi dua senyawa murni yaitu rubrasanton (1) dan parvifolisanton C (2) dari ekstrak kulit batang *G. tetrandra* Pierre yang berasal dari Taman Nasional Meru Betiri Jember, Jawa Timur. Senyawa 1 dan 2 dapat melengkapi afinitas kimia dari tumbuhan *G. tetrandra* Pierre sehingga mampu memenuhi jalur biogenesis senyawa santon dari *G. tetrandra* Pierre.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Taman Nasional Meru Betiri Jember, kepala laboratorium Kimia Bahan Alam dan Sintesis, departemen Kimia FIA-ITS.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] T. Ersam, "Senyawa Kimia Mikromolekul Beberapa Tumbuhan Artocarpus Hutan Tropika Sumatera Barat," Institut Teknologi Bandung, 2011.
- [2] K. Heyne, *Tumbuhan Berguna Indonesia*. Jakarta: Yayasan Sarana Wana Jaya, 1987.
- [3] S. Kosela, L. Hu, T. Rachmatia, M. Hanafi, and K. Sim, "Dulxanthones F-H, three new pyranoxanthones from *Garcinia dulcis*," *J. Nat. Prod.*, vol. 63, pp. 406-407, 2000.
- [4] A. Meilani, "Santon Terpenilasi dan Tersiklisisasi Baru Fraksi Non-polar dari Ekstrak n-heksan pada Akar *Garcinia tetrandra* Pierre," Surabaya, 2006.
- [5] A. Riyanto, "Isolasi dan Uji Bakterial Senyawa Santon dari Kayu Akar *Garcinia tetrandra* Pierre," Surabaya, 2006.
- [6] S. E. Y. Astuti, " $\alpha$ -mangostin dan 3-isomangostin dari Fraksi Polar Diklorometana pada Ekstrak Metanol Kulit Batang Wadung (*Garcinia tetrandra* Pierre)," Surabaya, 2005.