

SENYAWA GERANIL-1", 3"-DIOKSO-PARA-KRESOL DARI EKSTRAK ETIL ASETAT (EtOAc) KULIT AKAR PALIASA (*Kleinhovia hospita* Linn.)

Asriani Ilyas

Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Alauddin Makassar

E-mail: ayyi_ilyas@yahoo.co.id

Abstract : *Isolation and identification of secondary metabolites from EtOAc extract of the root bark of Kleinhovia hospita Linn. plant had been performed. Separation techniques used consisted of extraction, fractionation, and purification. The compounds obtained were tested and elucidated based on UV, IR, and NMR spectroscopy data. A compound obtained was geranil-1",3"-dioxo-para-chresol.*

Keywords : *Kleinhovia hospita* Linn., geranil-1",3"-dioxo-para-chresol.

1. PENDAHULUAN

Metabolit sekunder merupakan senyawa organik yang dapat mempengaruhi aktivitas fisiologis organ, jaringan, atau sel tertentu sehingga dijadikan bahan dasar obat. Penelitian kimiawi tumbuhan sebagai sumber metabolit sekunder didasarkan pada penyelidikan etnobotani yang didukung dengan sifat farmakologi dan potensi kimia tumbuhan. Hasil survei etnobotani yang dilakukan memperlihatkan bahwa salah satu tumbuhan yang potensial adalah tumbuhan tropika Indonesia yang dikenal dengan nama kayu katimahar. Tumbuhan tersebut banyak ditemukan di daerah Sulawesi Selatan dengan nama daerah *pali* (Makassar) atau *aju pali* (Bugis) (Heyne, 1987), dan nama latinnya *Kleinhovia hospita* Linn. (famili Sterculiaceae).

Daun *K. hospita* digunakan untuk pengobatan penyakit hati, penyakit kuning, dan hepatitis yang didukung dengan sifat farmakologis sebagai anti radang hati (Raflizar *et al.*, 2006). Potensi kimia *K. hospita* terlihat dari metabolit sekunder yang telah diisolasi, diantaranya adalah kaemferol dan quercetin yang diperoleh dari daun (Latiff, 1997) dengan aktivitas anti inflamasi dan anti viral (Lyu *et al.*, 2005), scopoletin, dan beberapa senyawa dari kulit batang yang belum diketahui strukturnya namun bersifat toksik terhadap udang *Artemia salina* Leach (korelasi positif sebagai anti kanker) (Anderson *et al.*, 1990), yaitu turunan stilben dengan LC50 198,67 µg/mL, turunan asam karboksilat dengan LC50 128,99 µg/mL (Dini, 2005); dua senyawa fenilpropanoid bentuk ester dengan LC50 86,62 dan 29,14 µg/mL, triterpenoid asam karboksilat dengan LC50 42,97 µg/mL, dan golongan alkaloid dengan LC50 5,07 µg/mL (Ulfa, 2006).

Sebagian besar senyawa bioaktif yang telah diisolasi dari *K. hospita* termasuk dalam golongan senyawa fenol seperti flavonoid, stilben, dan fenilpropanoid (Latiff, 1997; Dini, 2005; Ulfa, 2006). Penelitian tentang kandungan fenol dalam tumbuhan menunjukkan bahwa senyawa fenol terdistribusi berdasarkan jenis pelarut yang digunakan, dan jumlah fenol tertinggi terdapat pada ekstrak etil asetat (Pambayun *et al.*, 2007).

Berdasarkan uraian di atas maka dalam penelitian ini eksplorasi metabolit sekunder pada kulit akar tumbuhan *K. hospita* dilakukan dengan menggunakan pelarut EtOAc. Penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi yang berharga terhadap pemberdayaan keanekaragaman hayati Indonesia, terutama yang berpotensi sebagai tumbuhan obat. Pada artikel ini akan dibahas mengenai penemuan satu senyawa, yaitu senyawa gerani-1",3"-diokso-para-kresol (**1**) dari ekstrak EtOAc kulit akar tumbuhan ini. Struktur molekul senyawa tersebut ditetapkan berdasarkan data spektroskopi UV, IR dan NMR.

2. METODE PENELITIAN

Pada penelitian ini digunakan bahan-bahan organik, yaitu larutan metanol teknis, n-heksan teknis, metilen klorida (CH_2Cl_2) teknis, etil asetat (EtOAc) teknis, aseton teknis dan aseton p.a., kloroform (CHCl_3) p.a., silika gel kasar (merck, no.katalog 7733), silika gel (merck, no. katalog 7734), silika gel (merck, no.katalog 7730), plat KLT (merck, no. katalog 1.05553), $\text{CeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, NaCl laut (sigma, no.katalog S-9883), DMSO (merck, no. katalog 802912), telur *Artemia salina* Leach, dan aquades. Alat-alat yang digunakan antara lain alat gelas yang umum di Laboratorium, rotary evaporator, timbangan digital, kromatografi kolom vakum, kromatografi kolom gravitasi, kromatografi kolom flash, mikropipet, penyaring kristal, alat titik leleh, wadah penetasan, Alat KLT (chamber KLT, pipa kapiler, pensil, cutter, dan mistar), Lampu UV, spektroskopi UV Cary Varian 100 Conc., spektroskopi Shimadzu FT-IR, dan NMR (*Jeol* ECA 500).

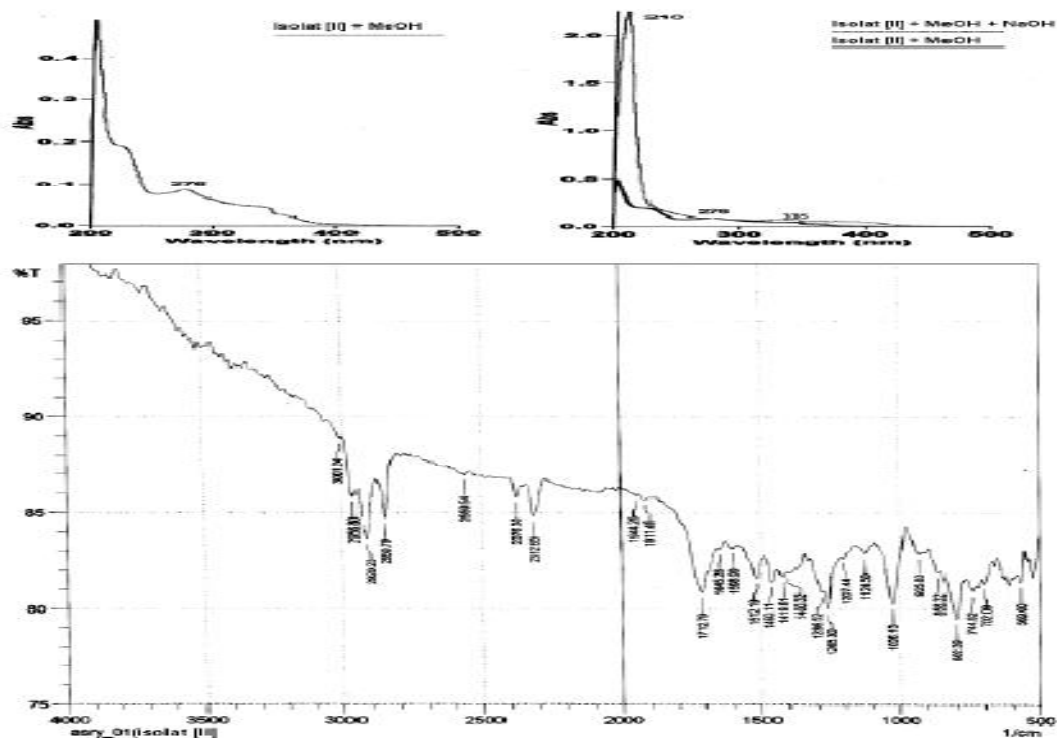
Bahan tumbuhan yang digunakan adalah serbuk kulit akar *Kleinhovia hospita* Linn., diperoleh dari Kabupaten Bone. Spesimen tumbuhan diidentifikasi oleh Herbarium Bogoriense, LIPI Bogor.

Serbuk kulit akar *Kleinhovia hospita* Linn. seberat 3,2 kg dimaserasi dengan pelarut metanol selama 24 jam sebanyak empat kali. Maserat metanol tersebut dievaporasi hingga diperoleh residu kental yang kemudian dipartisi secara kontinyu, mulai dari pelarut nonpolar yaitu n-heksan kemudian semipolar CHCl_3 dan pelarut polar etil asetat. Hasil partisi etil asetat berupa residu berwarna merah bata seberat 15,59 gram.

Hasil partisi dianalisis dengan KLT dan difraksinasi awal melalui KKV dengan eluen *n*-heksan, EtOAc:*n*-heksan, EtOAc, aseton, dan metanol dengan urutan kepolaran yang terus meningkat. Proses ini menghasilkan sepuluh fraksi A-J. Fraksi E seberat 67,9 mg difraksinasi melalui kromatografi kolom tekan dengan eluen 30% CHCl₃ dalam *n*-heksan dan 1% EtOAc dalam CHCl₃. Berdasarkan kromatogram hasil analisis dengan KLT dari fraksinasi tersebut, diperoleh 10 fraksi utama yaitu fraksi E₁ sampai E₁₀. Kromatogram KLT fraksi utama E₁ – E₁₀ menunjukkan noda tunggal (pendar biru) pada fraksi E₄, dengan berat fraksi 1,7 mg berupa padatan kuning. Fraksi ini kemudian diuji kemurnian melalui analisis dengan KLT dan menunjukkan 1 noda yang selanjutnya dinyatakan sebagai senyawa **(1)**.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Senyawa geranil-1",3"-diokso-para-kresol (1). Senyawa **(1)** (1,7 mg) berbentuk padatan kuning. Analisis data spektroskopi UV (MeOH) menunjukkan adanya serapan maksimum pada panjang gelombang (λ_{maks}) 276 nm yang mengindikasikan adanya eksitasi elektron yang sesuai untuk sistem ikatan rangkap terkonjugasi (-C=C-C=C-) homoanular dan disarankan sebagai cincin aromatik yang khas untuk senyawa fenol. Pola konjugasi ini didukung dengan pola spektrum pada penambahan pereaksi geser NaOH dengan pergeseran batokromik sepanjang 39 nm (276 → 335 nm) yang mengindikasikan adanya gugus hidroksil bebas. Analisis data spektroskopi IR (KBr) memperlihatkan pita serapan (ν_{maks}) pada 1598, dan 1512 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi C=C aromatik yang didukung dengan serapan =C-H aromatik pada 3001 cm⁻¹ dan overtone pada 2000 – 1667 cm⁻¹ serta serapan yang tajam pada 802 cm⁻¹ yang menunjukkan pola aromatik *disubstitusi para*; pada 2958, 2920, dan 2850 cm⁻¹ menunjukkan serapan C-H alifatik; dan pada 1265 dan 1026 menunjukkan vibrasi C-O. Serapan OH hanya berupa overtone pada daerah >3400 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi OH bebas tanpa pengaruh ikatan hidrogen intramolekuler. Berdasarkan hasil analisis spektrum UV dan IR, maka dapat diusulkan bahwa senyawa **(1)** mempunyai gugus hidroksil, gugus C-H alifatik, alkena, dan aromatik.



Gambar 1. Spektrum UV dan IR senyawa 1

Analisis data spektroskopi $^1\text{H-NMR}$ memperlihatkan adanya sinyal pada daerah geseran kimia aromatik, yaitu pada δ 7,70 ppm (2H, *dd*, $J = 9$ & 2 Hz) dan δ 7,53 ppm (2H, *dd*, $J = 9$ & 2,5 Hz) yang menunjukkan pola kopling *orto/meta* untuk dua atom H yang identik. Pola ini menggambarkan suatu unit aromatik di-substitusi pada posisi *para* dalam sistem spin AA'BB'. Salah satu substituen dari unit aromatik ini adalah OH dengan adanya sinyal pada δ 6,10 ppm (*brs*).

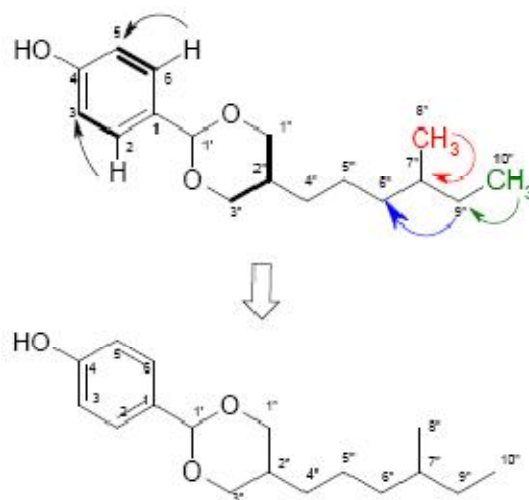
Pada daerah alifatik terlihat pula beberapa sinyal yang mengindikasikan suatu unit geranil, yaitu sinyal untuk gugus metil ujung (H-10'') pada δ 0,90 ppm (3H, *t*, $J = 6,7$ Hz); metil H-8'' pada δ 0,92 ppm (3H, *d*, $J = 7,4$ Hz); enam metilen masing-masing untuk H-9'' pada δ 1,30 ppm (2H, *m*), H-6'' dan H-4'' pada δ 1,24 ppm (4H, *m*), H-5'' pada δ 1,32 ppm (2H, *m*), serta H-1'' dan H-3'' pada δ 4,21 ppm (4H, *dd*, $J = 15$ & 2 Hz) yang menunjukkan adanya pengaruh elektronegativitas yang menyebabkan pergeseran ke daerah *dishelding*; dan dua metin H-2'' dan H-7'' pada δ 1,66 ppm (2H, *m*). Sepuluh sinyal H ini membentuk kerangka geranil tanpa ikatan rangkap dengan dua atom C ujung mengikat gugus O (dioksan). Unit geranil dan aromatik dihubungkan oleh satu metin H-1' pada δ 3,95 ppm (1H, *s*).

Analisis data spektroskopi ^{13}C -NMR memperlihatkan 12 sinyal C namun ada lima sinyal yang menunjukkan 2C yang identik sehingga total karbonnya 17, yang teridentifikasi sebagai berikut: pada δ 167,9 ppm menunjukkan karbon okso-aril (C-4); pada δ 132,5 ppm (C-1), 128,9 ppm (C-2 dan C-6), dan 131,1 ppm (C-3 dan C-5) menunjukkan karbon aromatik; dan pada δ 56,5 ppm (C-1'), 68,3 ppm (C-1'' dan C-3''), 38,8 ppm (C-2'' dan C-7''), 29,8 ppm (C-4'' dan C-6''), 23,8 ppm (C-5''), 11,1 ppm (C-8''), 23,1 ppm (C-9''), dan 14,3 ppm (C-10'') menunjukkan karbon alifatik, yang didukung dengan spektrum DEPT yang memperlihatkan 2 sinyal metil (CH_3), 6 metilen (CH_2), dan 3 metin (CH).

Hubungan antara sinyal proton (^1H) dan karbon (^{13}C) ditunjukkan pada spektrum 2Dimensi-NMR, yaitu HMQC, dan antara sinyal $\text{H} \leftrightarrow \text{H}$ satu ikatan dapat dilihat pada spektrum COSY. Berdasarkan analisis data spektroskopi UV, IR dan NMR dapat diusulkan struktur untuk senyawa **(1)**, yaitu geranil-1'',3''-diokso-*para*-kresol. Pembuktian struktur senyawa **(1)** diperlihatkan pada spektrum HMBC yang menunjukkan adanya korelasi jarak jauh $\text{H} \rightarrow \text{C}$. Pada spektrum HMBC terlihat adanya korelasi jarak jauh antara H-2/H-6 dengan C-3/C-5, H-8'' dengan C-7'', H-9'' dengan C-6'', dan H-10'' dengan C-9'' sehingga dapat dipastikan bahwa senyawa **(1)** adalah geranil-1'',3''-diokso-*para*-kresol. Data lengkap senyawa **(1)** dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Data NMR lengkap senyawa **(1)**

Posisi	^1H -NMR δ ppm (H, multiplicitas, konst.kopling)	^{13}C -NMR δ ppm	HMBC (H \rightarrow C)	COSY (H \leftrightarrow H)
1	-	132,5	-	-
2 & 6	7,70 (2H, <i>dd</i> , $J = 9 \text{ \& } 2 \text{ Hz}$)	128,9	C-3/C-5	H-3/ H-5
3 & 5	7,53 (2H, <i>dd</i> , $J = 9 \text{ \& } 2,5 \text{ Hz}$)	131,1	-	H-2/ H-6
4	6,10 (<i>brs</i> , 4-OH)	167,9	-	-
1'	3,95 (1H, <i>s'</i>)	56,5	-	-
1'' & 3''	4,21 (4H, <i>dd</i> , $J = 15 \text{ \& } 2 \text{ Hz}$)	68,3	-	H-2''
2'' & 7''	1,66 (2H, <i>m</i>)	38,8	-	-
4'' & 6''	1,24 (4H, <i>m</i>)	29,8	-	-
5''	1,32 (2H, <i>m</i>)	23,8	-	-
8''	0,92 (3H, <i>td</i> , $J = 7,4 \text{ Hz}$)	11,1	C-7''	-
9''	1,30 (2H, <i>m</i>)	23,1	C-6''	-
10''	0,90 (3H, <i>t</i> , $J = 6,7 \text{ Hz}$)	14,3	C-9''	-



Gambar 2. Struktur geranyl-1'',3''-diokso-*para*-kresol (1)

4. KESIMPULAN

Proses isolasi dari ekstrak EtOAc kulit akar *Kleinhovia hospita* Linn. ini diperoleh satu senyawa yaitu senyawa geranyl-1'',3''-diokso-*para*-kresol (1) yang memiliki pola struktur golongan fenol. Berdasarkan data yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa *Kleinhovia hospita* Linn. termasuk tumbuhan yang mengandung senyawa fenol, sehingga spesies ini merupakan salah satu sumber senyawa kimia yang unik.

DAFTAR PUSTAKA

- Anderson, J.E., Goetz, C.M. and McLaughlin, J. L., 1990, A Blind Comparison of Simple Bench-top Bioassays and Human Tumour Cell Cytotoxicities as Antitumor Prescreen, *Phytochemical Analysis*, **6**: 107-111.
- Dini, I., 2005, *Penelusuran Metabolit Sekunder Ekstrak Kulit Batang Tumbuhan Paliasa (Kleinhovia hospita Linn.) dan Bioaktivitasnya terhadap Artemia salina Leach.*, Tesis tidak diterbitkan, Makassar: Program Pascasarjana Universitas Hasanuddin.
- Ersam, T., Achmad, S.A., Ghisalberty, E.L., Hakim, E.H., Tamin, R., 2000, *Some Phenolic Compounds from Artocarpus Altilis (Park.) Fosb.* Proceeding in International Seminar on The Role of Chemistry in Industry and Enviromental, Andalas University, Padang, August 30th – 31st.
- Ersam, T., 2004, *Keunggulan Biodiversitas Hutan Tropika Indonesia dalam Merekayasa Model Molekul Alami*, Makalah disajikan dalam Seminar Nasional Kimia VI, Jurusan Kimia FMIPA ITS.

- Heyne, K., 1987, *Tumbuhan Berguna Indonesia*, Jakarta: Departemen Kehutanan.
- Latiff., 1997; dalam Hanum, I.F. and van der Maesen, L.J.G. 2007. *Plant Resources of South-East Asia No. 11. Auxiliary Plants*. LIPI Press, Jakarta, **Online**, <http://www.worldagroforestrycentre.org/sea/products/afdbases/af/asp/SpeciesInfo.asp?SpID=18130>.
- Lyu *et al.* 2005; dalam Berenguer, B., Trabadela, C., Sánchez-Fidalgo, S., Quílez, A., Miño, P., De la Puerta, R. and Martín-Calero, M.J. 2007. The Aerial Parts Of *Guazuma Ulmifolia* Lam. Protect Against NSAIDInduced Gastric Lesions. *Journal of Ethnopharmacology*, 114(2) : 153-160.
- Rafizar, Adimunca, C., dan Tuminah, S., 2006, Dekok Daun Paliasa (*Kleinhovia hospita* Linn.) sebagai Obat Radang Hati Akut, *Cermin Dunia Kedokteran*, 50 : 10 – 14.
- Ulfa, M., 2006, *Isolasi, Karakterisasi, dan Uji Bioaktivitas Metabolit Sekunder Ekstrak Kulit Batang Tumbuhan Paliasa (Kleinhovia hospita L.)*, Tesis tidak diterbitkan, Makassar: Program Pascasarjana Universitas Hasanuddin.