

SANTON DARI KULIT BATANG TUMBUHAN ASAM KANDIS (*Garcinia cowa*)

Darwati¹, Anni Anggraeni¹, dan Sri Adisumiwi²

¹Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Padjadjaran, Bandung, Indonesia

²Fakultas Farmasi Universitas Padjadjaran, Bandung, Indonesia

E-mail: darwatititi@yahoo.co.id

Diterima : 6 Januari 2012; Disetujui : 8 Februari 2012

ABSTRAK

Genus *Garcinia* diketahui kaya dengan senyawa santon teroksigenasi, santon terprenilasi dan benzofenon poliisoprenilasi. Beberapa dari golongan senyawa ini memiliki aktivitas biologi yang bervariasi antara lain sebagai antibakteri, antioksidan, sitotoksik, dan antimalaria. *Garcinia cowa* termasuk famili Guttiferae dan di Indonesia dikenal dengan nama asam kandis. Dalam rangka investigasi berkelanjutan dari tumbuhan genus *Garcinia* asal Indonesia suatu senyawa santon kowanin telah berhasil diisolasi dari bagian kulit batang *Garcinia cowa*. Struktur molekul dari senyawa ini telah ditetapkan berdasarkan data spektroskopi meliputi UV, IR, dan NMR 1-D serta data yang diperoleh dibandingkan dengan data literatur.

Kata kunci: *G. cowa*, santon, kowanin

ABSTRACT

The genus Garcinia is known to be a rich source of oxygenated xanthone, prenylated xanthone, and polyisoprenylated benzophenones. Some of them exhibiting various biological activities such as antimicrobacterial, antioxidant, cytotoxic, and antimalaria activities. Garcinia cowa belonging to the Guttiferae family, in Indonesia this plant is locally named asam kandis. In our continuing phytochemical investigation of Garcinia plants is found in Indonesia a xanthone cowanine compound has been isolated from the steam bark of Garcinia cowa. The structure of this compound has been determined base on spectroscopic data

including UV, IR, 1-D NMR, and these are compared with the literature data.

Keywords: *Garcinia cowa, xanthone, cowanine*

PENDAHULUAN

Garcinia adalah genus dari famili Guttiferae (manggis-manggisan) yang kaya dengan senyawa fenol tipe flavonoid, santon, dan benzofenon benzofenon^(1,5,7). Golongan senyawa-senyawa ini diketahui memiliki aktivitas biologis yang beraneka ragam seperti antioksidan, antimikroba, sitotoksik, dan antimalaria^(2,4,9).

Salah satu spesiesnya adalah *Garcinia cowa* dan di Indonesia dikenal dengan nama asam kandis⁽³⁾. Penelusuran literatur yang dilakukan menunjukkan masih terbatas informasi kandungan kimia dan aktivitas biologis dari spesies ini. Dalam rangka studi kandungan kimia dan aktivitas biologi dari tumbuhan *G.cowa*, telah dilakukan isolasi suatu senyawa santon dari kulit batang *G. cowa*. Pada tulisan ini akan dilaporkan elusidasi struktur dari senyawa santon yang berhasil diisolasi dari kulit batang *G. cowa*. Berdasarkan data spektroskopi yang meliputi spektrum UV, IR, dan NMR 1-D.

BAHAN DAN METODA

Bahan

Bahan tumbuhan berupa kulit batang *G. cowa* dikumpulkan dari Hutan Raya Bogor pada bulan April 2011. Spesimen tumbuhan ini diidentifikasi di Herbarium Bogoriensis, Bogor.

Bahan kimia yang digunakan terdiri dari : *n*-heksana, etil asetat, metanol, silika gel Merck 60 GF₂₅₄ (230-400 mesh), silika gel Merck 60 G (70-230 Mesh), plat aluminium berlapis silika gel Merck 60 GF₂₅₄, 0,25 mm, 20 x 20 cm.

Peralatan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini berupa alat gelas dan perangkat instrumentasi yang biasa digunakan di Laboratorium Kimia Organik Bahan Alam, spektrometer NMR JEOL JNM ECA-500 yang bekerja pada 500 MHz (¹H) dan 125 MHz (¹³C), spektrofotometer UV-vis.

Metoda Ekstraksi buah *G. cowa*

Kulit batang tumbuhan *G. cowa* (3 kg), dibersihkan, lalu dipotong-potong tipis. Selanjutnya dikeringkan pada suhu kamar di ruangan terbuka yang tidak terkena langsung cahaya matahari sampai berat sampel konstan. Hasil pengeringan didapatkan sampel kering kulit batang (1450 g) Sampel kering tersebut selanjutnya digiling halus sampai kehalusan 100 mesh. Bubuk kering, kulit batang (400 g), difraksinasi menggunakan pelarut dengan kepolaran meningkat (*n*-heksana, etil asetat, dan metanol) dan dilanjutkan dengan evaporasi hingga diperoleh ekstrak pekat *n*-heksana (25 g), etil asetat (30 g), dan ekstrak pekat metanol (28 g).

Pemisahan dan pemurnian senyawa fenolat dari ekstrak EtOAc kulit batang *G. cowa*

Ekstrak EtOAc kulit batang *G. cowa* (10 g), dilakukan pemisahan dengan kromatografi kolom vacum (KVC). Sampel disiapkan secara preadsorpsi, dimasukkan ke dalam kolom (adsorben silika gel) secara merata dan dielusi menggunakan eluen secara bergradien (campuran *n*-heksana - EtOAc = 9:1 2:8, dan EtOAc). Hasil kolom ditampung dengan botol (volume kira-kira 100 mL) dan dianalisis dengan KLT dengan penampak noda lampu UV. Eluat dengan pola noda yang sama digabung menjadi satu fraksi, dipekatkan, dan diperoleh 6 fraksi gabungan F1-F6.

Pemisahan fraksi F2 (3 g) selanjutnya menggunakan kromatografi kolom grafitasi (KKG) dengan adsorben silika gel, eluen bergradien (campuran *n*-heksan - EtOAc = 9:1 0:10). Hasil kolom ditampung dengan vial (volume kira-kira 10

mL) dan di KLT. Eluat dengan pola noda yang sama digabung menjadi satu fraksi. Dari hasil penggabungan didapatkan lima subfraksi F2.1-F2.5. Fraksi F2.2 dimurnikan dengan teknik KKG, didapatkan empat fraksi F2.2.1 - F2.2.3. Dari F2.2.2 didapatkan senyawa murni.

Karakterisasi dan penentuan struktur senyawa hasil isolasi

Terhadap senyawa murni (1) dilakukan penentuan struktur molekul dengan metoda spektroskopi NMR 1-D (¹H NMR, ¹³C NMR, dan DEPT).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penentuan struktur senyawa hasil isolasi

Senyawa hasil isolasi berupa kristal berwarna kuning dengan titik leleh 136-137 °C. Spektrum UV (MeOH) menunjukkan serapan maksimum pada λ_{maks} (log ϵ) nm: , 205, 240, dan 310 nm yang karakteristik untuk senyawa golongan santon dan mengalami pergeseran batokromik pada penambahan pereaksi geser NaOH dengan λ_{maks} (log ϵ) nm: 209, 266, dan 348, yang menunjukkan adanya OH fenolik bebas. Spektrum IR memperlihatkan adanya pita-pita serapan (ν_{maks} cm⁻¹) seperti ditunjukkan pada Tabel 1.

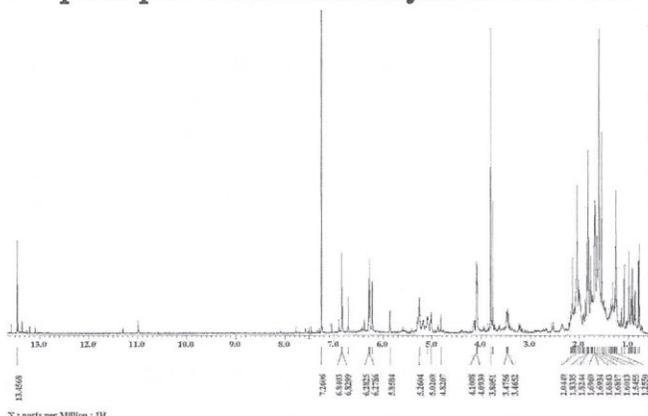
Tabel 1. Puncak-puncak serapan pada spektrum IR dari senyawa hasil isolasi.

Bil. Gelombang (λ^{-1})	Bentuk Pita	Intensitas	Gugus Dugaan
3429	tajam	kuat	-OH bebas
3064	tajam	lemah	C-H aromatik
2916, 2852	tajam	lemah	C-H asimetrik dan simetrik
1647	tajam	kuat	C=O keton
1606, 1521 dan 1467	Tajam	kuat	C=C terkonjugasi
1298	tajam	kuat	C-O asimetrik
1163	tajam	kuat	C-O simetrik

Serapan pada 3429 cm⁻¹ merupakan serapan yang khas untuk gugus hidroksil (3429), dan bentuk pita yang tajam menunjukkan serapan dari OH yang tidak mengalami ikatan hidrogen atau dikatakan OH dalam keadaan bebas. Hal ini

didukung oleh spectrum UV dimana terjadinya pergeseran puncak serapan ke panjang gelombang yang lebih tinggi dengan menggunakan pereaksi geser NaOH. Serapan pada (2916, 2852) merupakan serapan untuk CH bending dan CH strecing dari C-H alifatik. Serapan pada 1647 merupakan serapan khas untuk gugus karbonil terkelasi (1647) dari keton. Selanjutnya serapan pada 3064 merupakan serapan untuk C-H aromatik yang didukung oleh adanya serapan pada (1606, 1521 dan 1467) yang merupakan serapan untuk C=C terkonyugasi dari cincin aromatik. Selanjutnya juga terlihat serapan pada yang diduga merupakan serapan untuk gugus C-O eter atau alkohol.

Spektrum ^1H NMR dari senyawa hasil isolasi dalam kloroform- d , memperlihatkan sinyal-sinyal yang karakteristik untuk senyawa golongan santon yang terprenilasi. Spektrum ^1H NMR (Tabel 2) menunjukkan adanya sinyal untuk gugus hidroksil yang terkelasi pada δ_{H} 13,46 (1H, *s*) yang ditempatkan pada posisi C-1. Tidak adanya sinyal proton aromatik pada daerah δ_{H} 7,40 - 7,60 menunjukkan bahwa tidak adanya proton yang berdekatan dengan gugus karbonil. Dua sinyal proton aromatik terlihat pada δ_{H} 6,29 (1H, *s*) dan 6,84 (1H, *s*) mengindikasikan kedua proton aromatik ini tidak memiliki proton tetangga. Sinyal untuk proton metoksi juga terlihat muncul pada δ_{H} 3,80 ppm. Pada spektrum ^1H NMR juga terlihat sinyal-sinyal karakteristik untuk proton metilen pada δ_{H} (3,47 (2H, *d*, 7,1 Hz); dan proton metin pada δ_{H} 5,02 (1H, *t*, 7,1 Hz). Hal ini mengindikasikan adanya unit prenil pada struktur dari senyawa hasil isolasi.

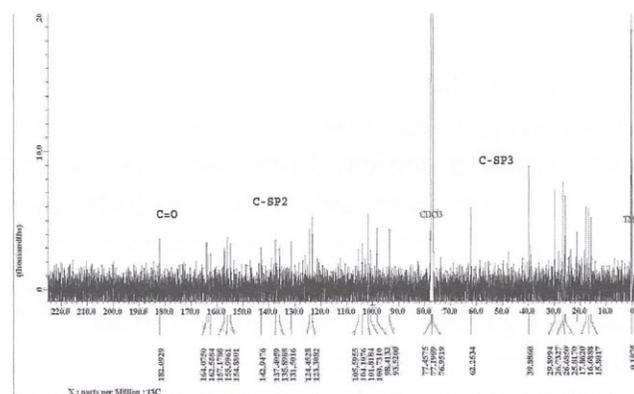


Gambar 1. Spektrum ^1H NMR total senyawa hasil isolasi

Selanjutnya juga terlihat sinyal-sinyal yang karakteristik untuk suatu unit geranil pada

pergeseran kimia [δ_{H} 4,1 (2H, *d*) yang merupakan gugus metilen dari geranil; δ_{H} 5,26 (2H, *t*, 6,1 Hz); yang merupakan sinyal untuk dua buah proton metin dari unit geranil, serta sinyal pada δ_{H} 1,99 (2H, *m*); dan 2,04 (2H, *m*) yang merupakan sinyal dari proton metilen pada posisi tengah (C-4'' dan C-5'') dari unit geranil. Analisis ini diperkuat dengan munculnya sinyal-sinyal untuk proton metil δ_{H} 1,5 - 1,8 dengan karakteristik sinyal dengan intensitas tinggi dan integrasi proton lebih dari 3 buah seperti ditunjukkan pada Gambar 2. Berdasarkan analisis data ^1H NMR diduga senyawa hasil isolasi memiliki unit geranil dan 1 unit prenil sebagai substituen.

Pada spektrum ^{13}C NMR senyawa 3 dalam kloroform- d , terlihat adanya 27 sinyal karbon (Gambar 2), dan setelah dilakukan pelebaran puncak pada daerah daerah tertentu ternyata senyawa hasil isolasi mengandung 31 sinyal atom C. Sinyal karakteristik muncul untuk gugus C karbonil yang terkelasi dengan gugus hidroksil pada pergeseran kimia δ_{C} 182,1 ppm, dimana sinyal ini khas untuk inti senyawa golongan santon. Selanjutnya juga terlihat adanya satu sinyal khas untuk karbon metoksi pada δ_{C} 62,3 ppm. Pada spektrum ^{13}C NMR terlihat sinyal-sinyal pada daerah 93 - 164 ppm merupakan sinyal-sinyal untuk karbon SP^2 , dan sinyal-sinyal pada pergeseran kimia 15 - 40 ppm merupakan sinyal-sinyal untuk karbon SP^3 . Hal ini memperkuat dugaan pada spektrum ^1H NMR bahwa senyawa hasil isolasi memiliki substituen prenil dan geranil. Sinyal sinyal ini memperkuat dugaan pada analisis ^1H NMR bahwa senyawa hasil isolasi adalah tipe santon yang terprenilasi. Sinyal-sinyal SP^2 yang lebih *deshielding* merupakan sinyal karbon yang mengikat gugus O.



Gambar 2. ^{13}C NMR senyawa hasil isolasi.

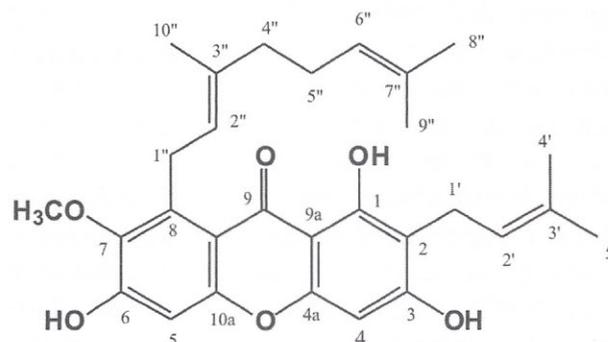
Berdasarkan data ini diduga senyawa hasil isolasi disamping memiliki gugus metoksi juga memiliki substituen hidroksil selain OH yang terkelasi dengan gugus karbonil. Selanjutnya dilakukan perbandingan data Spektroskopi ^1H NMR dan ^{13}C NMR dari senyawa hasil isolasi dengan data NMR senyawa yang telah dilaporkan yaitu kowanin seperti ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Data geseran kimia proton dan karbon dari spektrum ^1H dan ^{13}C NMR senyawa hasil isolasi pada 500 MHz untuk ^1H dan 125 Mhz untuk ^{13}C , dalam kloroform-*d* serta data kowanin pembanding ⁽⁶⁾.

Posisi C	δC (ppm) Pembandin g	δC (ppm) Senyawa hasil isolasi	H pembanding	H Senyawa hasil isolasi
1	160,8	163,4		
1-OH			13,81 (1H, s)	13,46 (1H, s)
2	108,6	105,6		
3	161,8	164,1		
3-OH			6,,19 (1H, s)	6,27 (1H, s)
4	93,5	93,5	6,29 (1H, s)	6,29 (1H, s)
4a	155,0	155,9		
5	101,7	101,8	6,83 (1H, s)	6,84 (1H, s)
6	154,6	154,8		
6-OH			6,34	6,28 (1H, s)
7	142,7	142,9		
7-OMe	62,3	62,3	3,82 (3H, s)	3,80 (3H, s)
8	136,0	135,9		
8a	112,4	100,7		
9	182,0	182,1		
9a	103,8	104,1		
10a	156,0	157,2		
1''	21,6	21,4	3,45 (2H, d, 7,3)	3,47 (2H, d, 7,1)
2''	124,4	124,5	5,02 (1H, t, 7,3)	5,02 (1H, t, 7,1)
3''	132,0	131,5		
4''	25,8	26,7	1,59 (3H, s)	1,60 (3H, s)
5''	18,1	15,8	1,54 (3H, s)	1,54 (3H, s)
1'''	26,7	26,8	4,09 (2H, d, 6,1)	4,1 (2H, d, 6,1)
2'''	123,4	123,3	5,28 (1H, t, 6,1)	5,26 (1H, t, 6,1)
3'''	137,3	137,4		
4'''	39,9	39,9	1,99 (2H, m)	1,99 (2H, m)
5'''	25,8	25,8	2,04 (2H, m)	2,04 (2H, m)
6'''	121,6	123,3	5,26 (1H, t)	5,26 (1H, t)
7'''	136,0	137,4		
8'''	26,1	26,0	1,77 (3H, s)	1,69 (3H, s)
9'''	17,9	17,9	1,88 (3H, s)	1,83 (3H, s)
10'''	16,7	16,7	1,82 (3H, s)	1,82 (3H, s)

Pada data Tabel 2 terlihat bahwa data spektrum ^1H NMR dan ^{13}C NMR dari senyawa hasil isolasi dengan data NMR senyawa pembanding yaitu kowanin terlihat kemiripan yang sangat tinggi. Namun berdasarkan data ^{13}C NMR pada senyawa hasil isolasi terdapatnya beberapa sinyal pengotor yaitu satu sinyal C yang tidak terpakai. Hal ini juga didukung oleh data spektroskopi ^1H NMR yang juga menunjukkan adanya beberapa sinyal pengotor yang ditunjukkan dengan integrasi yang kecil dari 0,5.

Dari analisis yang telah dilakukan terhadap spektrum ^1H NMR, dan ^{13}C NMR, dan dengan membandingkan data spektroskopi dengan senyawa pembanding kowanin yang telah dilaporkan sebelumnya serta dengan membandingkan sifat fisik titik leleh kowanin pembanding 135-137 °C dan senyawa hasil isolasi 136-137 °C dapat disimpulkan bahwa senyawa (1) adalah jenis santon terprenilasi yaitu 1,3,6-trihidroksi-7-metoksi-2-(3-metilbut-2-enil)-8-(3,7-dimetil-2,6-oktadienil)santon (kowanin), dengan rumus molekul $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{O}_6$, BM = 478. Senyawa memiliki DBE = 13 terdiri dari sembilan ikatan rangkap C=C (enam diantaranya untuk rangka dasar santon, satu untuk unit prenil dan dua untuk unit geranyl), satu karbonil (C=O) dan tiga cincin dari rangka dasar santon. Dengan struktur seperti ditunjukkan pada Gambar 3. Senyawa ini bukan senyawa baru tapi telah pernah dilaporkan sebelumnya dari spesies *G. cowa* ⁽⁶⁾.



Gambar 3. Struktur senyawa hasil isolasi

KESIMPULAN

Satu senyawa santon telah diisolasi dari ekstrak etil asetat kulit batang *G.cowa*. Berdasarkan analisis data spektroskopi disimpulkan bahwa senyawa hasil isolasi adalah senyawa santon yaitu 1,3,6-trihidroksi-7-metoksi-2-(3-metilbut-2-enil)-8-(3,7-dimetil-2,6-oktadienil)santon (kowanin).

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih disampaikan pada kepala staf LIPI Serpong yang telah membantu pengukuran spektrum ini dan juga kepada staf Herbarium Bogoriensis Bogor yang telah mengidentifikasi sampel tumbuhan yang digunakan dalam penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. S. Baggett, P. Protiva, E.P. Mazzola, H. Yang, E.T. Ressler, M. J. Basile, I. B. Weinstein, and E. J. Kennelly. Bioactive benzophenones from *Garcinia xanthochymus* fruits. *Journal of Natural Products* 68 : 354-360 (2005)
2. A. E. Hay, M. C. Aumond, S. Mallet, V. Dumonted, M. Litaudon, D. Rondeau, and P. Richomme. Antioxidant xanthenes from *Garcinia vieillardii*. *Journal of Natural Products* 67 : 707-709 (2004)
3. K. Heyne. Tumbuhan Berguna Indonesia. Jilid III. Jakarta: Yayasan Sarana Wana Jaya. 390, (1987)
4. C. Ito, M. Itoigawa, Y. Mishina, H. Tomiyasu, M. Litaudon, J. P. Casson, T. Mukainama, H. Tokuda, H. Nishino, and H. Furukawa. Cancer chemopreventive agents new depsidones from *Garcinia* plants. *Journal of Natural Products* 64 : 147-150 (2001)
5. A. M. Lannang, J. Komguem, F. N. Ngninzeke, J. G. Tangmouo, D. Lontsi, A. Ajaz, M. I. Choudhary, R. Ranjit, K. P. Devkota, and B. L. Sondengam. Bangangxanthone A and B, two xanthone from the stem bark of *Garcinia polyantha* Oliv. *Phytochemistry* 66 : 2351-2355 (2005)
6. W. Mahabusarakam, P. Chairerk, and W.C. Taylor. Xanthenes from *Garcinia cowa* Roxb. latex. *Phytochemistry* 66 : 1148-1153 (2005)
7. H. Minami, K. Hamaguchi, M. Kubo, and Y. Fukuyama. A benzophenone and a xanthone from *Garcinia subelliptica*. *Phytochemistry* 49 : 1783-1785 (1998)
8. P. Na Pattalung, W. Thongtheeraparp, P. Wiryachitra, W.C. Taylor. Xanthone of *Garcinia cowa*, *Journal Planta Medica* 60 : 365-368 (1994)
9. S. Suksamrarn, N. Suwannapoch, P. Ratanukul, Aroonlerk, A. Suksamrarn. Xanthone from the green fruit hull of *Garcinia mangostana*. *Journal of Natural Products* 65 : 761-763 (2002)