

Isolasi dan Karakterisasi Senyawa Kimia dari Kulit Batang Manggis (*Garcinia mangostana* Linn)

Isolation and Characterization of Chemical Compound from Bark of Mangosteen (*Garcinia mangostana* Linn)

Lia Destiarti, Ari Widiyantoro, Elvi Rusmiyanto, Maryati, Harlia, Ratu Safitri, Unang Supratman

Abstract

The purpose of this research is to isolate and characterize chemical compound from bark of mangosteen. Bark of mangosteen was macerated with methanol. The extract from that process was fractionated with *n*-hexane, methylen chloride, and ethyl acetate. Ethyl acetate fraction was separated and purified by vacuum column chromatography, gravitation column chromatography, and preparative thin layer chromatography. The relative pure compound was afforded from ethyl acetate fraction of mangosteen bark (8.5 mg) resulting from 1.5 kg of mangosteen bark. The yellow amorphous powder of compound melts at 114 ~ 116°C (uncorrected). The purity of compounds was tested by 1 and 2 dimension thin layer chromatography which gave one spot on TLC plate. The ultraviolet-visible (in CH₃OH solvent) spectrum showed absorption maximum at 318 nm (sinamoyl group/band I), 258 (shoulder), and 243 nm (benzoyl group/band II). Addition of NaOH caused bathochromic shift of band I and band II predicted as two hydroxyl at C-4' and C-7, respectively. The infrared spectrum displayed absorption bands of OH stretching at 3436 cm⁻¹, C-H stretching at 2920 cm⁻¹, C=O stretching at 1631 cm⁻¹, C-O-C stretching at 1094 cm⁻¹, and C-H aromatics bending at 970-800 cm⁻¹. A molecular ion in the FABMS at *m/z* 271.36 [M+H]⁺ was consistent for the molecular formula C₁₅H₁₀O₅. The ¹H NMR spectrum showed characteristic resonances of a flavone. Based on the result of phytochemical test and analysis of the spectrum, it is predicted that the compound belongs to flavone, a kind of flavonoids which has hydroxyl at C-5, C-7, and C-4.

Key words: *Garcinia mangostana* Linn, flavonoids, ethyl acetate fraction, chromatography

Pendahuluan

Indonesia memiliki potensi besar untuk menemukan bahan alam baru, karena lebih dari 30.000 spesies tumbuh-tumbuhan berada di hutan tropika Indonesia. Sebagian besar dari tumbuhan tersebut belum pernah diselidiki apalagi dieksploitasi untuk diambil manfaatnya. Famili Guttiferae genus *Garcinia* tersebar luas di Indonesia terutama daerah Kalimantan Barat (Kosela 2005). Kajian secara kimiawi menunjukkan bahwa di dalam Manggis terdapat kandungan senyawa mayor santon. Selain santon, Manggis juga kaya akan sumber senyawa bioaktif lainnya yaitu flavonoid, benzofenon, lakton dan asam fenolat serta tannin (Mahabusarakam *et al.* 1987; Kosela 2005).

Penyebaran senyawa dalam tumbuhan menunjukkan kecenderungan yang kuat bahwa tumbuhan dari famili yang sama akan menghasilkan senyawa dari golongan yang sama atau secara umum mengandung konstituen terkait (Nakanishi *et al.* 1974). Pada tanaman yang berada dalam satu famili Guttiferae, *Garcinia dioica* sebagai tumbuhan daerah tropis juga dikenal sebagai tumbuhan yang kaya akan kandungan xanton dan biflavonoid (Linuma *et al.* 1996a). Pada *Crotoxyllum formosanum* ditemukan pula 2 jenis flavonoid (Linuma *et al.* 1996b).

Selain itu, telah ditemukan 11 senyawa biflavonoid dari *Garcinia multiflora* (Lin *et al.* 1997). Kolaviron adalah jenis biflavonoid yang diperoleh dari *Garcinia kola* (Souza *et al.* 2002; Farombi *et al.* 2004; Adaramoye *et al.* 2005). Biflavonoid jenis morelloflavon ditemukan dari kulit batang *Garcinia atroviridis* (Permana *et al.* 2003) Selanjutnya, dalam buah *Garcinia scortechinii* terdapat 2 senyawa biflavonoid (Sukpondma *et al.* 2005). Pada buah *Garcinia dulcis* ditemukan dulcinoside, dulcisoflavon, dulcisflavan, morelloflavon dan pada bagian buahnya mengandung biflavonoid lain (Deachathai *et al.* 2005; Deachathai *et al.* 2006). Senyawa bioaktif tersebut mempunyai efek farmakologis yang tinggi yaitu sebagai antibakteri, antijamur, antiinflamasi, dan antitumor. Isolasi dan karakterisasi senyawa flavonoid dari kulit batang Manggis belum ditemukan publikasinya. Padahal dalam tanaman satu genus/famili lain telah ditemukan.

Oleh karena itu, perlu dilakukan penentuan struktur senyawa flavonoid yang terdapat pada kulit batang Manggis. Selanjutnya dapat dilakukan uji aktivitas dari ekstrak yang diperoleh, sehingga pengembangannya dalam dunia kesehatan dapat ditingkatkan. Diharapkan pula agar populasi Manggis dapat dipertahankan karena selain mengingat produksi buah yang dihasilkan, Manggis memiliki prospek yang cerah karena terdapat pula nilai tambah yang cukup penting.

Bahan dan Metode

Bahan dan Peralatan

Kulit batang Manggis (*Garcinia mangostana* L.) diperoleh dari kebun Manggis di Jalan Kakap Pal VII Pontianak. Identifikasi spesies tanaman dilakukan di Herbarium Bogoriense LIPI Bogor.

Bahan-bahan yang digunakan adalah larutan asam sulfat, natrium hidroksida, asam klorida, besi klorida, reagen serum sulfat, pita magnesium, berbagai jenis pelarut organik diantaranya metanol (teknis dan merk p.a), *n*-heksana (teknis), metilena klorida (teknis), etil asetat (teknis), kloroform (merk p.a), silika gel G-60 ukuram 230-400 mesh dan 70-230 mesh untuk kromatografi kolom, serta plat kromatografi lapis tipis silika gel 60 F₂₅₄ (merk).

Alat-alat yang digunakan diantaranya adalah alat-alat gelas kimia yang umum digunakan di Laboratorium Kimia Organik, neraca analitik (Mettler AE 2000), seperangkat alat kromatografi kolom, evaporator yang dilengkapi dengan sistem vakum (*rotary* Heidolph WB 2000), lampu UV (Vettler GMBH), *melting point apparatus* (Melting Point SMP 10 Stuart Scientific), spektrofotometer UV-Vis (UV

Varian Cary 100 Conc), dan spektrometer IR (FTIR ONE Perkin Elmer), FABMS (JEOL JMS HX-110A) dan ¹H-NMR (Unity Plus Variant 400 MHz).

Metode Penelitian

Kulit batang *Garcinia mangostana* L. (1.5 kg) diekstraksi dengan metanol. Ekstrak metanol (110.65 g) kemudian dipartisi corong pisah menggunakan pelarut *n*-heksana, metilena klorida, dan etil asetat secara berturut-turut. Ekstrak etil asetat (4.57 g) selanjutnya dimurnikan dengan menggunakan kromatografi kolom vakum (eluen bergradien). Diperoleh 5 fraksi gabungan dari proses tersebut, yaitu A, B, C, D, dan E. Kemudian fraksi B (1.24 g) diteruskan untuk dimurnikan dengan menggunakan kromatografi kolom gravitasi (KKG) I eluen etil asetat:*n*-heksana (2:1). Hasilnya adalah fraksi B₂ (358.5 mg). Pemurnian kembali dengan KKG II eluen metilena (1). Fraksi B_{2,2} (91.5 mg) dikromatografi dengan lapis tipis preparatif eluen kloroform:metanol (9:1). Dengan demikian diperoleh fraksi B_{2,2,5} sebanyak 10 mg. Diagram identifikasi dan isolasinya dapat dilihat pada Gambar 1 dan Gambar 2.

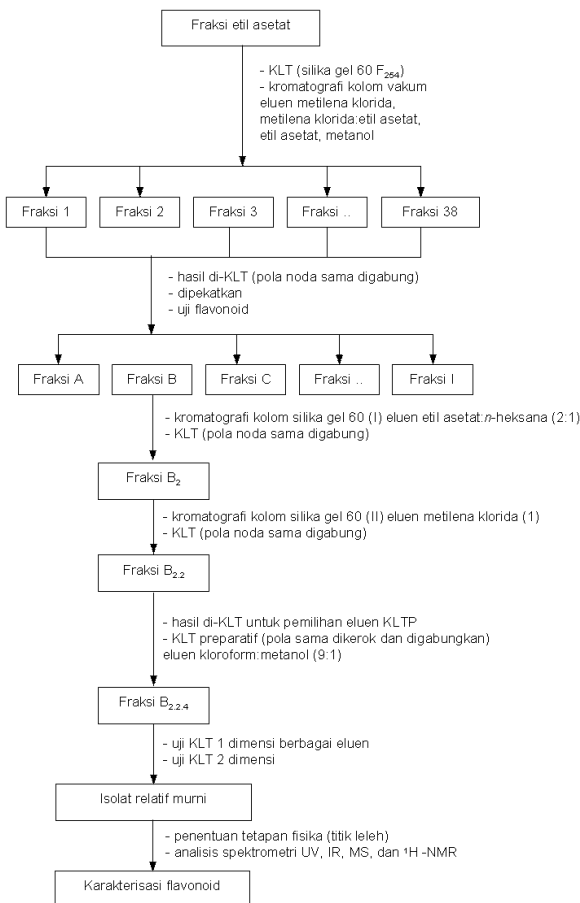


Figure 1. Identification Diagram

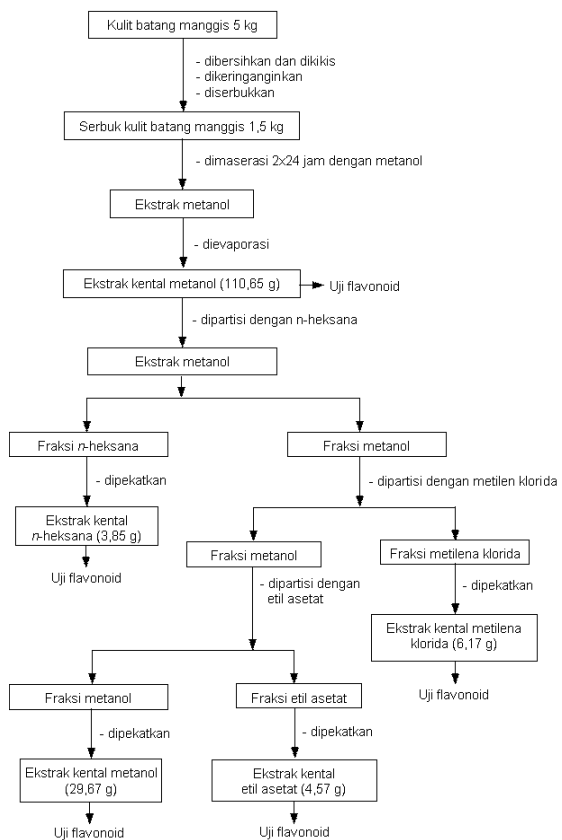


Figure 2. Isolation Diagram.

Hasil dan Pembahasan

Hasil

Isolat diperoleh sebagai serbuk kuning amorf (8.5mg); t.l. 114-116°C; UV (CH₃OH) λ_{maks} (Absorbansi): 436 (0,04), 317 (0,10), 243 (0,17), 204 (0,22); UV (CH₃OH+NaOH) λ_{maks} (Absorbansi): 368 (0,20), 243 (0,30), 205 (1,71). FABMS m/z (% intensitas relatif) ([M+H]⁺ 271,36) (27), 179,56 (40), 162, 60 (100). ¹H-NMR (DMSO-d₆) (δ ppm) 13,28 (1H, s, 5-OH), 7,8 (2H, d, J=9,3 Hz, H-2', H-6'), 6,92 (2H, d, J=9,3 Hz, H-3', H-5'), 6,60 (1H, s, H-3), 6,50 (1H, s, H-8).

Pembahasan

Hasil penapisan fitokimia ekstrak kental metanol menunjukkan bahwa senyawa yang terkandung dalam kulit batang Manggis (*Garcinia mangostana* L.) adalah golongan senyawa flavonoid, alkaloid, polifenol, kuinon, dan saponin. Analisis kemurnian terhadap fraksi B_{2.2.4} yang diperoleh, dilakukan secara kromatografi lapis tipis dengan menggunakan berbagai eluen, yaitu kloroform:metanol (9:1), *n*-heksana:etil asetat (3:2), metilena klorida:aseton (4:1), dan aseton:*n*-heksana (1:1).

Berdasarkan spektrum UV-Vis yang diperoleh menunjukkan beberapa puncak maksimum, yaitu 441 nm, 318 nm, 258 nm, 243 nm, dan 203 nm. Puncak maksimum pada 436 nm diasumsikan sebagai puncak senyawa isolat dalam sistem terkonjugasi panjang. Transisi yang terjadi sehingga panjang gelombang besar adalah transisi dengan energi kecil ($n-\pi^*$). Kromofor C=O yang mengalami transisi $n-\pi^*$ akan memberikan puncak maksimum pada 258 nm.

Kekhasan untuk senyawa flavonoid adalah terdapatnya pita sinamoil (pita I) dan pita benzoil (pita II), dalam hal ini ditunjukkan oleh λ_{maks} 318 nm dan 243 nm. Prediksi adanya kerangka flavon pada isolat diperkuat dengan munculnya pita I dan II dengan intensitas pita I lebih rendah dibandingkan intensitas pita II. Rentang nilai pita tersebut dicocokkan dengan karakteristik dari pita I dan II masing-masing jenis golongan flavonoid yang telah ditemukan. Berdasarkan hal tersebut, kerangka senyawa isolat adalah flavon dengan rentang pita I (310-350 nm) dan pita II (250-280 nm) (Markham, 1998).

Fraksi B_{2.2.4} berbentuk serbuk warna kuning. Hasil identifikasi spektrum UV menunjukkan bahwa senyawa merupakan sistem aromatik, yang ditandai dengan munculnya cincin benzen pada panjang gelombang 243 nm. Sistem terkonjugasi panjang akan memberikan nilai panjang gelombang 318 nm. Hal tersebut dapat diprediksikan sebagai adanya cincin aromatik dengan jumlah lebih dari 1 dalam kerangka struktur senyawanya. Penambahan reagen geser metanol ditujukan untuk mengetahui adanya gugus OH pada isolat.

Pergeseran nilai sebesar 50 nm (318 nm menjadi 368 nm) menunjukkan adanya OH pada senyawa isolat. Pada penafsiran spektrum IR menguatkan adanya OH

(3437 cm⁻¹) dan sistem aromatik (1505-1464 cm⁻¹ → cincin aromatik dan 900-700 cm⁻¹ → C-H tekuk aromatik). Disamping itu, dapat diketahui bahwa terdapat gugus karbonil (1642 cm⁻¹), dan eter (1170 cm⁻¹) pada kerangka senyawa isolat (Deachathai *et al.* 1996; Silverstein, *et al.* 1986). Berdasarkan spektrum MS yang diperoleh, senyawa isolat B_{2.2.4} memiliki berat molekul 270,36 dengan rumus molekul C₁₅H₁₀O₅.

Tabulasi hasil pengukuran isolat dengan menggunakan spektrometer UV-Vis dibandingkan dengan senyawa dulcinoside (Deachathai *et al.*, 2005) adalah sebagai berikut:

Table 1. Wavelength (λ max) of isolate B_{2.2.4} and Dulcinoside (UV-Vis)

λ max (nm) (CH ₃ OH) B _{2.2.4}	λ max (nm) (CH ₃ OH + NaOH) B _{2.2.4}	λ max (nm) (CH ₃ OH) Dulcinoside	Information
441	-	-	-
318	368	334	band I
258	-	272	-
243	244	238	band II
203	206	216	-

Tabulasi hasil pengukuran isolat dengan menggunakan spektrometer IR dibandingkan dengan senyawa dulcinoside (Deachathai *et al.*, 2005) adalah sebagai berikut:

Table 2. Absorption frequencies of isolate B_{2.2.4} and Dulcinoside (IR)

Absorption frequencies (cm ⁻¹) isolate B _{2.2.4}	Absorption frequencies (cm ⁻¹) Dulcinoside	Functional group
3446	3402	-OH
2927	-	-CH
1642	1650	C=O
1096	-	C-O (eter)

Tabulasi hasil pengukuran isolat dengan menggunakan spektrometer ¹H-NMR dibandingkan dengan senyawa dulcinoside (Deachathai *et al.*, 2005) adalah sebagai berikut:

Table 3. Chemical shift of isolate B_{2.2.4} and Dulcinoside (¹H-NMR)

H	δ (ppm) isolate B _{2.2.4}	δ (ppm) Dulcinoside
5-OH	13,28 (1H,s)	13,31
H-2'	7,80 (2H,d,J=9,3Hz)	7,83
H-3', H-5'	6,92 (2H,d,J=9,3 Hz)	6,90
H-3	6,60 (1H,s)	6,63
H-8	6,50 (1H,s)	6,51

Karakteristik dari spektrum NMR-H menunjukkan kemiripan dengan senyawa yang telah ditemukan sebelumnya, yaitu dulcinoside (5,7,4'-trihidroksiflavan-6-C-[α -rhamnpiranosil-(1→6)]- β -glukopiranosid) (Deachathai *et al.* 2005). Proton flavon terdapat pada 6,60

ppm, ikatan hidrogen dari OH terdapat pada 13.28 ppm, proton aromatiknya terdapat pada 6.50 ppm.

Kesimpulan

Berdasarkan data spektrometri maka senyawa B_{2.2.4} adalah 5,7,4'-trihidroksiflavin dengan titik leleh 114-1160°C.

Daftar Pustaka

- Adaramoye, O.A.; E.O. Farombi; E.O. Adeyemi and G.O. Emerole. 2005. Comparative Study on the Antioxidant Properties of *Garcinia cola* Seed. *J. Med. Sci.* 21(3): 331-339.
- Deachathai, S.; Mahabusarakam, W.; Phongpaichit, S. and Taylor, W.C., 2005, Phenolic compounds from the fruit of *Garcinia dulcis*, *J. Phytochem.*, 66:2368-2375.
- Deachathai, S.; Mahabusarakam, W.; Phongpaichit, S.; Taylor, W.C.; Zhang, Y.J. and Yang, C.R., 2006, Phenolic compounds from the flowers of *Garcinia dulcis*, *J. Phytochem.*, 67:464-469.
- Farombi, E.O.; M. Hansen; P. Moller and L.O. Dragsted. 2004. Commonly Consumed and Naturally Occurring Dietary Substances Affect Biomarkers of Oxidative Stress and DNA Damage in Healthy Rats. *Food and Chem Toxicology*: 1315-1322.
- linuma, M.; H. Tosa; T. Tanaka and S. Riswan. 1996a. Three New Xanthones from the Bark of *Garcinia dioica*. *J. Chem. Pharm. Bull.* 44(1): 232-234.
- linuma, M.; H. Tosa; T. Ito; T. Tanaka and D.A. Madulid. 1996b. Two Xanthones from Roots of *Croton formosanus*. *J. Phytochem* 42(4): 1195-1198.
- Kosela, S. 2005. Kandungan Senyawa Kimia dari Tanaman *Garcinia* spp yang Tumbuh di Indonesia. *J. S. Chem ITB - UKM VI*.
- Lin, Y.M.; H. Anderson; M.T. Flavin and Y.H.S. Pai. 1997. In vitro Anti HIV Activity of Biflavonoids from *Rhus succedanea* and *Garcinia multiflora*. *J. Nat. Product* 60(9): 884-888.
- Mahabusarakam, W.; P. Iriyachitra; W.C. Taylor. 1987. Chemicals Constituents of *Garcinia mangostana*. *J. Nat. Product* 474-478.
- Markham, K.R., 1988, Cara Mengidentifikasi Flavonoid, Padmawinata, K. (alih bahasa), Institut Teknologi Bandung, Bandung.
- Nakanishi, K.; T. Goto; S. Ito; S. Natori and S. Nazoe. 1974. *Natural Product Chemistry Vol. 1*. Academic Press Inc.
- Permana, D.; N.H. Lajis; M. Kitajima; H. Takayama and N. Aimi. 2003. Morelloflavin, A Biflavonoid from the Trunk Barks of *Garcinia atroviridis*. *J. Bull. Soc. Nat. Product Chem.* 3: 67-70.
- Silverstein, R.M.; Bassler, G.C. and Morrill, 1986, *Penyidikan Spektrometri Senyawa Organik*, ed ke-4, Hartomo, A.J. dan Purba, A.V. (alih bahasa), Erlangga, Jakarta.
- Souza, A.E.; T.M.S. Silva; C.C.F. Alves; M.G. Carvalho; R.B. Filho and Echevarria. 2002, Cytotoxic Activities Against Ehrlich Carcinoma and Human K 562 Leukaemia of Alkaloids and Flavonoid from Two Solanum Species. *J. Braz. Chem. Soc.* 13(6): 838-842.
- Sukpondma, Y.; Rukhacaisirikul, V. and Phongpaicit, S., 2005, Xanthone and Sesquiterpene Derivatives from the Fruits of *Garcinia scortechinii*, *J. Nat. Product.*, 68(7):1010-1017.
- Lia Destiarti, Ari Widiyantoro, Maryati, Harlia,
Jurusan Kimia FMIPA Universitas Tanjungpura
(Department of Chemistry, Faculty of Mathematic and Natural Sciences, Tanjungpura University)
Jl. A. Yani Pontianak, West Kalimantan
- Elvi Rusmayanto.P.W
Jurusan Biologi FMIPA Universitas Tanjungpura
(Department of Biology, Faculty of Mathematic and Natural Sciences, Tanjungpura University)
Jl. A. Yani Pontianak, West Kalimantan
- Ratu Safitri
Jurusan Biologi FMIPA Universitas Padjadjaran
(Department of Biology, Faculty of Mathematic and Natural Sciences, Padjadjaran University)
Jl.Raya Sumedang, Jatinangor, Sumedang, West Java
- Unang Supratman
Jurusan Kimia FMIPA Universitas Padjadjaran
(Department of Chemistry, Faculty of Mathematic and Natural Sciences, Padjadjaran University)
Jl.Raya Sumedang, Jatinangor, Sumedang, West Java
E-mail: ariyant2@yahoo.com