



**SKRIPSI**

**ISOLASI SENYAWA RUBRASANTON DAN  
PARVIFOLISANTON C DARI EKSTRAK  
KULIT BATANG *Garcinia tetrandra* Pierre**

**RIZALDY NIZZAH KURNIAWAN  
NRP. 0121134000023**

**Dosen Pembimbing  
Prof. Dr. Taslim Ersam**

**DEPARTEMEN KIMIA  
FAKULTAS ILMU ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2018**



**SCRIPT**

**ISOLATION OF RUBRAXANTHONE AND  
PARVIFOLIXANTHONE C FROM WOOD BARK  
OF *Garcinia tetrandra* Pierre**

**RIZALDY NIZZAH KURNIAWAN  
NRP. 0121134000023**

**Advisor  
Prof. Dr. Taslim Ersam**

**DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
FACULTY OF SCIENCES  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2018**

**ISOLASI SENYAWA RUBRASANTON DAN  
PARVIFOLISANTON C DARI EKSTRAK KULIT BATANG  
*Garcinia tetrandra* Pierre**

**SKRIPSI**

Merupakan Salah Satu Syarat Untuk  
Memperoleh Gelar Sarjana Sains  
Pada

Program Studi S-1 Departemen Kimia  
Fakultas Ilmu Alam  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Surabaya

Oleh:

**RIZALDY NIZZAH KURNIAWAN  
NRP.0121134000023**

Surabaya, 23 Januari 2018

**DEPARTEMEN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUANALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2018**

**LEMBAR PENGESAHAN**  
**ISOLASI SENYAWA RUBRASANTON DAN**  
**PARVIFOLISANTON C DARI EKSTRAK KULT**  
**BATANG *Garcinia tetrandra* Pierre**

**SKRIPSI**

Oleh :

**RIZALDY NIZZAH KURNIAWAN**  
**NRP. 01211340000023**

Surabaya, 23 Januari 2018

Menyetujui,  
Dosen Pembimbing



**Prof. Dr. Taslim Ersam**  
**NIP. 19520816 197903 1 004**

Mengetahui,  
Kepala Departemen Kimia,



**Prof. Dr. Didik Prasetyoko, S.Si., M.Sc**  
**NIP. 19710616 199703 1 002**

*Karya ini aku persembahkan kepada*  
*Kedua orang tuaku yang tercinta*  
*Dhita Herni Febriyanti*  
*Teman-teman Laboratorium Kimia Bahan Alam dan Sintesis*

**ISOLASI SENYAWA RUBRASANTON DAN  
PARVIFOLISANTON C DARI EKSTRAK KULIT  
BATANG *Garcinia tetrandra* Pierre**

**Nama** : Rizaldy Nizzah Kurniawan  
**NRP** : 0121134000023  
**Departemen** : Kimia ITS  
**Dosen Pembimbing** : Prof. Dr. Taslim Ersam

**ABSTRAK**

Spesies *Garcinia tetrandra* Pierre adalah salah satu spesies dari keluarga besar *Clusiaceae* yang telah dikenal mengandung turunan senyawa santon terprenilasi. 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 tetranda* Pierre, santon

**ISOLATION OF RUBRAXANTHONE AND  
PARVIFOLIXANTHONE C FROM WOOD BARK OF  
*Garcinia tetrandra* Pierre**

**Name** : Rizaldy Nizzah Kurniawan  
**NRP** : 0121134000023  
**Department** : Chemistry ITS  
**Advisor Lecturer** : Prof. Dr. Taslim Ersam

**ABSTRACT**

The species of *Garcinia tetrandra* Pierre is one of the species of the *Clusiaceae* family which has been known containing derivatives of prenylated xanthone compounds. Two derivatives of xanthone were obtained from dichloromethane extract of *Garcinia tetrandra* wood bark namely rubraxanthone (**1**) and parvifolixanthone C (**2**). Isolation of the two compounds using the method of maceration extraction, fractionation using various methods of chromatography (liquid chromatography vacuum and radial chromatography) and purification by recrystallizing two solvents. Determination of the structure of the compound is based on spectroscopic analysis of IR, UV, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR.

**Keywords** : *Garcinia tetrandra* Pierre, xanthone

## KATA PENGANTAR

*Alhamdulillahirobbil'alamin.* Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga naskah Skripsi berjudul **“ISOLASI SENYAWA RUBRASANTON DAN PARVIFOLISANTON C DARI EKSTRAK KULIT BATANG *Garcinia tetrandra* Pierre”** dapat diselesaikan dengan baik. Tulisan ini tidak akan terwujud dengan baik tanpa bantuan dan dukungan dari semua pihak. Untuk itu penulis sangat berterima kasih kepada :

1. Prof. Dr. Taslim Ersam selaku dosen pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama proses penyusunan naskah Skripsi ini.
2. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, selaku Ketua Jurusan Kimia atas fasilitas yang telah diberikan hingga naskah Skripsi ini dapat terselesaikan.
3. Dr. Djoko Hartanto, M.Si, selaku dosen wali saya yang telah memberikan semangat dan masukan selama ini.
4. Kedua orang tua saya yang selalu memberikan semangat, dukungan dan doa untuk saya.
5. Dhita Herni Febriyanti, yang selalu mendukung dan memotivasi saya.
6. Mas Edwin dan Pak Theo yang telah banyak membantu penelitian ini hingga selesai
7. Anggota Laboratorium Kimia Bahan Alam dan Sintesis, yang selalu membantu dan memberikan semangat

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa penulisan naskah skripsi ini tidak lepas dari kekurangan. Oleh karena itu penulis terbuka terhadap kritik dan saran yang membangun. Semoga Skripsi ini memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca

Surabaya, 23 Januari 2018

# DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN .....	iii
ABSTRAK.....	v
KATA PENGANTAR.....	vii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR TABEL .....	xiv
BAB I.....	1
PENDAHULUAN .....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	2
1.3 Tujuan .....	2
BAB II.....	5
TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Tinjauan Botani Tumbuhan <i>Garcinia</i> (Clusiaceae) .....	5
2.2 Kandungan Senyawa Fenolat Famili Clusiaceae .....	7
2.3 Senyawa Santon dalam <i>G. tetrandra</i> Pierre .....	9
2.4 Metode Pemisahan dan Pemurnian Senyawa .....	11
2.4.1 Ekstraksi .....	11
2.4.2 Kromatografi .....	12
2.4.3 Rekristalisasi.....	13
2.4.4 Uji Titik Leleh.....	14

2.5 Tinjauan Spektroskopi Senyawa Santon .....	14
2.5.1 Spektrometri Nuclear Magnetic Resonance (NMR) .....	14
2.5.2 Spektrofotometri <i>Infra Red</i> (IR) .....	15
2.5.3 Spektrofotometri UV-Vis.....	16
BAB III.....	17
METODOLOGI PERCOBAAN .....	17
3.1 Alat .....	17
3.2 Bahan .....	17
3.3 Prosedur Penelitian.....	18
3.3.1 Uji Pendahuluan.....	18
3.3.2 Ekstraksi dan Fraksinasi .....	19
3.3.3 Uji Kemurnian dan Titik Leleh .....	21
3.3.4 Penentuan Struktur Senyawa .....	21
3.3.4.1 Spektroskopi UV-Vis.....	21
3.3.4.2 Spektroskopi IR .....	22
3.3.4.3 Spektrokopi <sup>1</sup> H-NMR .....	22
3.3.4.4 Spektroskopi <sup>13</sup> C-NMR .....	22
BAB IV.....	23
PEMBAHASAN .....	23
4.1 Uji Pendahuluan.....	23
4.2 Maserasi .....	24
4.3 Fraksinasi Ekstrak Diklorometana .....	25

4.4 Elusidasi Struktur .....	29
4.4.1 Penentuan Struktur Senyawa 1 .....	29
4.4.2 Penentuan Struktur Senyawa 2 .....	38
BAB V.....	51
KESIMPULAN DAN SARAN.....	51
5.1 Kesimpulan.....	51
5.2 Saran .....	51
DAFTAR PUSTAKA .....	53
LAMPIRAN.....	59
BIODATA PENULIS.....	71

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1 Jalur biogenesis pembentukan senyawa santon hasil isolasi tumbuhan <i>G. tetrandra</i> Pierre.....	3
Gambar 2.1 Tumbuhan <i>G. tetrandra</i> Pierre.....	6
Gambar 2.2 Kerangka dasar santon.....	7
Gambar 4.1 Profil KLT hasil uji pendahuluan dengan masing- masing eluen. (a) n-heksan, (b) diklorometana, (c) etil asetat,(d) metanol.....	23
Gambar 4.2 Profil kromatogram KLT hasil maserasi. (a) hari ke-1, (b) hari ke-2 dan (c) hari ke-3.....	24
Gambar 4.3 Profil kromatogram KLT hasil KCV.....	25
Gambar 4.4 Profil kromatogram KLT hasil gabungan dari pemisahan KCV.....	26
Gambar 4.5 Profil kromatogram KLT hasil KCV subfraksi FB.....	26
Gambar 4.6 Profil kromatogram KLT hasil kromatotron subfraksi J.....	27
Gambar 4.7 Profil kromatogram KLT dari hasil uji 3 eluen, (a) etil asetat :n-heksan (20:80), (b) etil asetat : diklorometana (20:80), (c) aseton : diklorometana (15:85).....	28
Gambar 4.8 Profil kromatogram KLT dari hasil uji 3 eluen, (a) diklorometana : n-heksan (30:70), (b) etil asetat : n-heksan (20:80), (c) kloroform : metanol (5:95).....	28
Gambar 4.9 Spektrum UV Senyawa (1) dengan pelarut MeOH.....	30
Gambar 4.10Keseimbangan keto-enol pada senyawa fenolat akibat penambahan basa NaOH.....	30

Gambar 4.11 Spektrum UV Senyawa <b>(1)</b> dengan pelarut MeOH + pereaksigesor NaOH.....	31
Gambar 4.12 Spektrum UV Senyawa <b>(1)</b> dengan pelarut MeOH + pereaksigesor AlCl <sub>3</sub> dan HCl.....	32
Gambar 4.13 Spektrum IR senyawa <b>(1)</b> dalam pelet KBr.....	33
Gambar 4.14 Hipotesa untuk senyawa <b>(1)</b> berdasarkan data analisis dari UV dan IR.....	33
Gambar 4.15 Spektra <sup>1</sup> H NMR Senyawa <b>(1)</b> dalam Aseton..	34
Gambar 4.16 Spektra <sup>13</sup> C NMR Senyawa <b>(1)</b> dalam Aseton.	35
Gambar 4.17 Spektrum UV Senyawa <b>(2)</b> dengan pelarut MeOH.....	39
Gambar 4.18 Spektrum UV Senyawa <b>(2)</b> dengan pelarut MeOH + pereaksi geser NaOH.....	40
Gambar 4.19 Spektrum UV Senyawa <b>(2)</b> dengan pelarut MeOH + pereaksi geser.....	41
Gambar 4.20 Spektrum IR senyawa <b>(2)</b> dalam pelet KBr.....	42
Gambar 4.21 Spektra <sup>1</sup> H NMR Senyawa <b>(2)</b> dalam CDCl <sub>3</sub> ..	43
Gambar 4.22 Spektra <sup>13</sup> C NMR Senyawa <b>(2)</b> dalam CDCl <sub>3</sub> ..	44
Gambar 4.23 Saran jalur biogenesis baru <i>G. Tetrandra</i> Pierre.....	50

## DAFTAR TABEL

Tabel 4.1 Perbandingan $^{13}\text{C}$ NMR dan $^1\text{H}$ NMR senyawa (1) dengan Rubrasanton.....	36
Tabel 4.2 Perbandingan $^{13}\text{C}$ NMR dan $^1\text{H}$ NMR senyawa (2) dengan parvifolisanton C.....	46

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

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 (Ersam, 2001). 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* (Heyne, 1987).

*Garcinia* merupakan sumber senyawa-senyawa turunan fenolat dari golongan santon, kumarin dan benzofenon yang memiliki beraneka ragam bioaktifitas (Kosela, 2000). 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 terprenilasi 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 (Meilani, 2006), kayu akar yaitu dulsanton D (Riyanto, 2006) dan kulit batang yaitu 3-isomangostin (Astuti S. E., 2005).

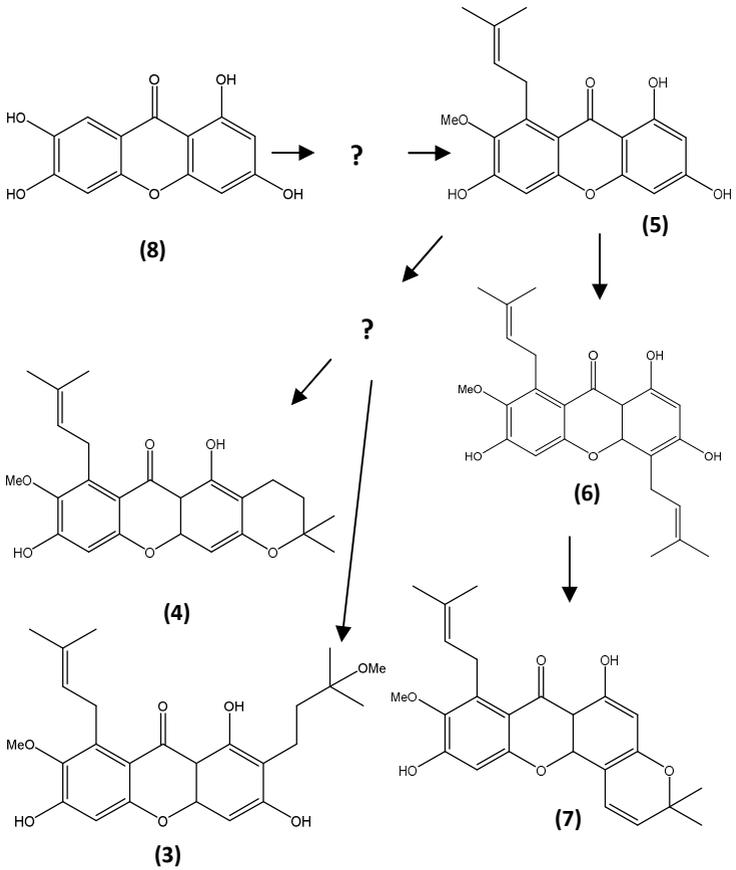
Apabila ditinjau dari jalur biogenesisnya pada Gambar 1.1 masih terdapat peluang ditemukannya senyawa-senyawa baru dalam isolasi *Garcinia tetrandra* Pierre. Selain itu, perbedaan spesies dan lingkungan dapat menjadi salah satu faktor yang menyebabkan perbedaan senyawa yang dihasilkan pada isolasi suatu 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.

## **1.2 Rumusan Masalah**

Permasalahan dalam penelitian ini didasarkan pada senyawa-senyawa yang sudah ditemukan dari spesies *G. tetrandra* Pierre yang dapat dilihat dalam jalur biogenesis pembentukan senyawa (Gambar 1.1) yang masih memiliki potensi untuk didapatkan senyawa lanjutan atau senyawa antara.

## **1.3 Tujuan**

Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh senyawa-senyawa santondari kulit batang *G. tetrandra*.



Gambar 1.1 Jalur biogenesis pembentukan senyawa santon hasil isolasi tumbuhan *G. tetrandra* Pierre

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Tinjauan Botani Tumbuhan *Garcinia* (Clusiaceae)

Clusiaceae termasuk famili tumbuhan tingkat tinggi yang hidup di daerah beriklim tropis dan subtropis. Famili ini memiliki 40 genus dan 1000 spesies yang tersebar merata di dunia dengan empat genus yang utama yaitu *Calophyllum*, *Mesua*, *Mammea*, dan *Garcinia*. Penyebaran terbanyak berada pada kawasan Asia Tenggara seperti Indonesia, Malaysia dan Thailand (Sultanbawa, 1980).

Famili Clusiaceae (Guttiferae) yang memiliki potensi sebagai sumber bahan kimia hayati yang bersifat bioaktif. Taksa ini banyak dikenal oleh masyarakat luas karena dapat dimanfaatkan untuk memenuhi kebutuhan seperti bahan bangunan, bahan pangan, obat-obatan tradisional dan bahan bakar. Senyawa-senyawa fenolat dari golongan santon, kumarin, benzofenon dan sejumlah senyawa tersebut memiliki berbagai aktifitas seperti antimikroba, antifungal, antioksidan, antimalarial, sitotoksik dan antileukimia (Peres, 2000; Kosela, 2000).

Salah satu spesies dari *Garcinia* yaitu *Garcinia tetrandra* Pierre yang dapat tumbuh hampir di seluruh pulau Jawa, Indonesia. Habitat tumbuhan ini berada pada ketinggian 1200 meter di atas permukaan laut. Tumbuhan ini berupa pohon yang mempunyai tinggi mencapai 18 meter dan diameter batangnya 30 cm. Spesies ini dilestarikan di kawasan pelestarian alam Taman Nasional Meru Betiri (TNMB) yang terletak di

daerah perbatasan Banyuwangi dan Jember (Balai Taman Nasional Meru Betiri, 2002). Secara taksonomi, tumbuhan ini dapat diklasifikasikan sebagai berikut :

- Divisio : Spermatophyta  
Subdivisio : Angiospermae  
Klas : Dicotyledoneae  
Subklas : Archichlamideae  
Ordo : Parietales  
Famili : Clusiaceae/Guttiferae  
Genus : *Garcinia*  
Spesies : *G. tetrandra* Pierre

(Heyne,1987)

*G. tetrandra* Pierre memiliki ciri-ciri yaitu tinggi tumbuhannya mencapai 18 meter dengan diameter batang 30 cm. Bentuk daun lonjong, mahkota merah maron yang berlekatan dengan benang sari empat. Buahnya bulat berwarna orange kemerahan.



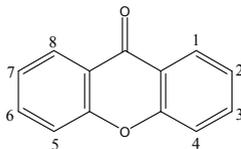
**Gambar 2.1 Tumbuhan *G. tetrandra* Pierre**

## 2.2 Kandungan Senyawa Fenolat Famili Clusiaceae

Senyawa fenolat, alkaloid, flavonoid, steroid merupakan senyawa metabolit sekunder. Senyawa metabolit sekunder berfungsi sebagai *repellent* yaitu mendatangkan serangga untuk kebutuhan reproduksi, *protectan* yakni perlindungan diri dari hama penyakit dan *atractan* atau sebagai pertahanan diri dari gangguan (Ersam, 2005).

Famili Clusiaceae banyak menghasilkan senyawa santon yang memiliki keanekaragaman struktur senyawa. Senyawa ini terbentuk dari jalur asetat berupa C 1-4 dan jalur sikimat berupa C 5-8 (lihat Gambar 2.2). Senyawa santon yang telah dilaporkan sebelumnya pada spesies-spesies Clusiaceae menurut penyelidikan fitokimia antara lain adalah santon teroksigenasi, santon terprenilasi, santon tersiklisasi dan santon tergeranilasi (Harborne, 1987).

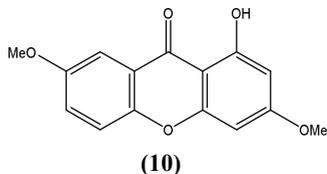
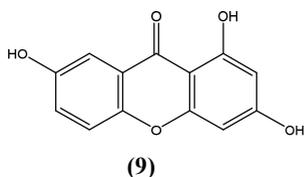
Santon dapat diklasifikasikan mejadi lima jenis yaitu santon teroksigenasi sederhana, santon terakilasi, santonolignoid, glikosida santon dan santon berjenis. Pada umumnya *Garcinia* ditemukan dua jenis santon yaitu santon teroksigenasi sederhana dan santon terprenilasi (Peres, 2000).



Gambar 2.2 Kerangka dasar santon

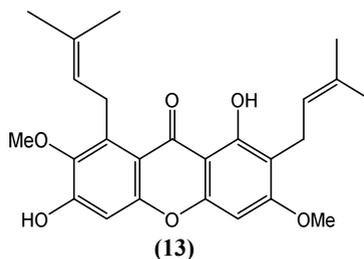
**Santon teroksigenasi** adalah santon yang atom hidrogennya pada cincin A atau B tergantikan dengan gugus yang mengandung atom oksigen seperti gugus hidroksi (OH).

Contoh senyawa teroksigenasi adalah 1,3,7-trihidroksisanton (**9**) ditemukan pada *Mamea siamensis*. Gugus hidroksil dari senyawa santon juga dapat termetilasi, seperti pada 1-hidroksi-3,7-dimetoksi santon (**10**) yang telah diisolasi dari *G. buchani* (Peres and Nagem, 1997).

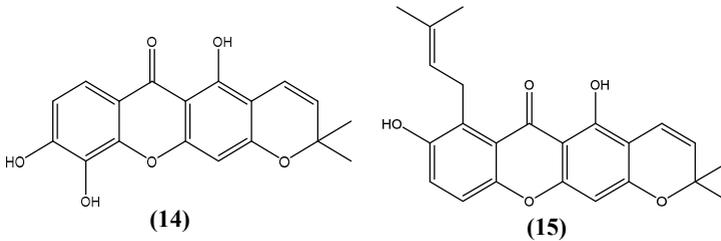


**Santon terprenilasi** adalah santon yang atom hidrogennya pada cincin A atau B tergantikan dengan gugus prenil. Gugus prenil yang tersubstitusi pada senyawa santon dapat berupa gugus prenil sederhana ataupun isoprenil. Contoh senyawa turunan santon terprenilasi antara lain dulsanton D (**11**) yang telah diisolasi dari *G. dulcis* mengalami substitusi oleh gugus isoprenil pada posisi C-8 (Ito et al., 1997) yang juga ditemukan pada spesies *G. tetrandra* (Riyanto, 2006).

$\alpha$ -mangostin (**12**) dan  $\beta$ -mangostin (**13**) juga merupakan senyawa terprenilasi yang banyak ditemukan pada famili clusiaceae (Peres and Nagem, 2000).



**Santon tersiklisasi** adalah santon terprenilasi yang telah mengalami siklisasi oksidatif contohnya santon **V(14)** dan kalabsanton **(15)** (Peres and Nagem, 1997).

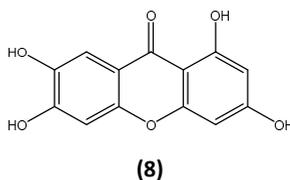
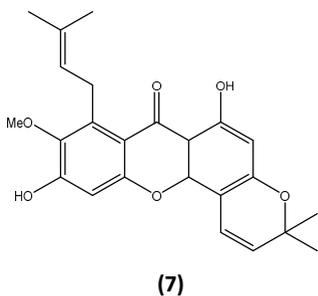
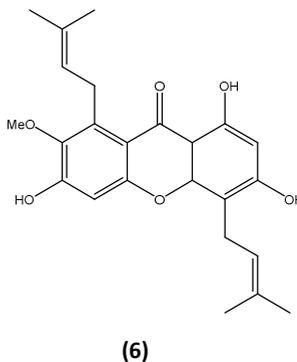
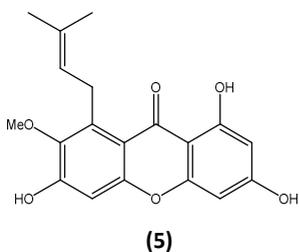
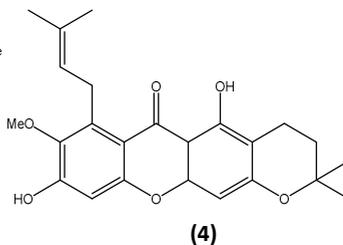
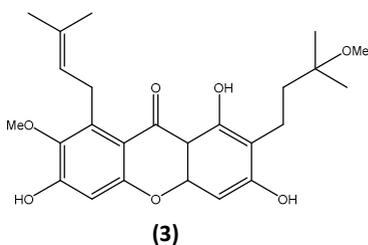


### 2.3 Senyawa Santon dalam *G. tetrandra* Pierre

Berdasarkan laporan dari kelompok Penelitian Kimia Tumbuhan Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) mengenai senyawa santon yaitu terdapat beberapa senyawa santon trioksigenasi dan tetraoksigenasi yang telah termodifikasi pada *G. tetrandra* Pierre. Adapun bagian-bagian tumbuhan yang pernah diteliti yaitu bagian kulit akar dan kulit batang. Pada tumbuhan ini belum ditemukan manfaatnya sebagai obat walaupun sudah ada kajian dari fitokimia yang telah meneliti lebih dari 50 spesies *Garcinia* (Hartati dkk., 2000, 2001, 2002).

Beberapa senyawa yang pernah dilaporkan pada *G. tetrandra* Pierre dari bagian kulit batang yaitu 1,3,6-trihidroksi-7-metoksi-8-isoprenil-2-(3-metoksi-3-metil-1-butenil)santon **(3)** (Wijayanto, 2006), 3-isomangostin **(4)** (Astuti S. E., 2005), dan 1,3,6-trihidroksi-7-metoksi-2-(3-metoksi-3-metilbut-1-enil)-8-prenilsanton (Wijayanto, 2006). Senyawa-senyawa santon yang diisolasi dari kulit akar adalah 1,3,6-trihidroksi-7-metoksi-4,8-diprenilsanton **(6)** (Rizani,

2006) serta 1,6-dihidroksi-7-metoksi-8-prenil-(3,4)-kromanosanton (**7**) (Meilani, 2006). Senyawa-senyawa santon yang ditemukan pada kayu akar yaitu 1,3,6,7-tetrahidroksi santon (**8**) dan dulsanton D (**5**) (Riyanto, 2006).



## 2.4 Metode Pemisahan dan Pemurnian Senyawa

Ada beberapa metode pemisahan dan pemurnian senyawa yang biasa digunakan yaitu sebagai berikut :

### 2.4.1 Ekstraksi

Ekstraksi merupakan suatu teknik pemisahan campuran berdasarkan perbedaan kelarutan komponen zat terlarut dalam pelarut. Distribusi pemisahan tersebut mengikuti prinsip *like dissolve like* yang berdasarkan pada perbedaan kepolaran yaitu senyawa yang non-polar akan larut dalam pelarut non-polar dan senyawa yang polar akan larut dalam pelarut polar maka komponen atau senyawa yang diinginkan dapat dipisahkan dari campurannya secara selektif dalam pelarut yang digunakan (Harborne, 1987). Secara teknik, ekstraksi dibedakan atas tiga cara, yaitu:

- Metode maserasi, yaitu suatu teknik ekstraksi dengan cara perendaman bahan yang sudah halus pada temperatur kamar dengan pelarut yang sesuai supaya zat-zat dapat larut secara sempurna.
- Metode sokletasi, yaitu suatu teknik ekstraksi dengan menggunakan alat soklet. Pelarut pada labu alas bulat diuapkan dan mengalami kondensasi setelah sampai di kondensor, selanjutnya bersama ekstrak turun kembali ke dalam labu bundar. Proses ini berlangsung secara kontinu dan terjadi berulang-ulang.
- Metode perkolasi, yaitu suatu teknik ekstraksi dengan bahan yang sudah halus diekstraksi dalam pelarut yang sesuai dengan cara pelarut secara perlahan-lahan dialirkan ke dalam suatu kolom yang berisi sampel.

### 2.4.2 Kromatografi

Kromatografi adalah suatu teknik untuk menganalisa atau memisahkan campuran gas, cairan atau zat-zat terlarut. Pada umumnya semua jenis kromatografi melibatkan dua fasa yang berbeda, yaitu fase stasioner (bahan penyerap dalam kolom) dan fase gerak (eluen). Pemisahan bergantung pada persaingan berbagai molekul dalam sampel terhadap fase stasioner dan fase gerak.

- Kromatografi Cair Vakum adalah kromatografi kolom yang didasarkan pada metode pemisahan campuran larutan dengan perbandingan pelarut dan kerapatan dengan menggunakan bahan kolom. Prinsip dasar KCV adalah pemisahan secara adsorpsi dan partisi yang dipercepat dengan pompa vakum. Kromatografi cair vakum menggunakan tekanan yang rendah untuk meningkatkan laju aliran fase gerak (Skoog dkk., 1980).
- Kromatografi Sistem Radial (Kromatotron) adalah kromatografi yang memiliki prinsip sama seperti kromatografi klasik dengan aliran fase gerak yang dipercepat oleh gaya sentrifugal. Kromatografi jenis ini menggunakan rotor yang dimiringkan dan terdapat dalam ruang tertutup oleh plat kaca kuarsa, sedangkan lapisan penyerapnya berupa plat kaca yang dilapisi oleh silika gel. Plat tersebut dipasang pada motor listrik dan diputar dengan kecepatan 800 rpm. Pelarut pengelusi dimasukkan ke bagian tengah pelarut melalui pompa torak sehingga dapat mengalir dan merambat melalui lapis tipis karena gaya sentrifugal. Untuk mengetahui jalannya proses elusi dimonitor dengan lampu UV. Pemasukan sampel itu diikuti dengan pengelusan menghasilkan pita-pita

komponen berupa lingkaran sepusat. Pada tepi plat, pita-pita akan terputar keluar dengan gaya sentrifugal dan ditampung dalam botol fraksi dan kemudian dimonitoring dengan KLT (Hostettmann dkk., 1995).

- Kromatografi Lapis Tipis (KLT) yaitu kromatografi yang menggunakan lempeng gelas atau aluminium yang dilapisi dengan lapisan tipis alumina, silika gel, atau bahan serbuk lainnya. Sampel yang berupa campuran senyawa organik yang diteteskan pada salah satu sisi lempeng dengan pipa kapiler. Noda yang telah ditetesi dengan senyawa organik dielusi dengan eluen yang sesuai. Pelarut bergerak keatas sepanjang lapis tipis zat padat dan bersamaan dengan noda senyawa yang dielusi (Poole dkk., 1991). Metode KLT menggunakan nilai *Retardation factor* (Rf) yang memiliki persamaan seperti dibawah ini:

$$R_f = \frac{\text{jarak yang digerakkan oleh senyawa}}{\text{Jarak yang digerakkan oleh permukaan pelarut}}$$

(Sastrohamidjojo, 2002)

### 2.4.3 Rekristalisasi

Rekristalisasi merupakan suatu teknik pemurnian senyawa dari pengotornya dengan mengkristalkan kembali zat tersebut setelah dilarutkan dengan pelarut yang sesuai. Prinsipnya berdasarkan perbedaan kelarutan antara zat yang dimurnikan dengan pengotornya. Pemilihan pelarut yang tepat yaitu pelarut harus dapat melarutkan senyawa yang direkristalisasi dalam keadaan panas namun tidak melarutkan dalam keadaan dingin, tidak mudah bereaksi secara kimia dengan campuran yang akan dipisahkan komponen-

komponennya, dan mempunyai titik didih yang lebih rendah dari senyawa yang direkristalisasi. Penyaringan dilakukan dalam keadaan panas karena untuk menghilangkan pengotor-pengotor yang tidak larut (Tanaka, 2009).

#### **2.4.4 Uji Titik Leleh**

Titik leleh adalah suhu dimana zat padat berubah menjadi zat cair pada tekanan satu atmosfer. Dengan kata lain titik leleh merupakan suhu ketika fase padat dan cair sama-sama berada dalam kesetimbangan. Titik leleh suatu zat padat adalah tidak mengalami perubahan yang berarti dengan adanya perubahan tekanan. Perbedaan titik leleh senyawa-senyawa dapat dipengaruhi oleh beberapa hal yaitu perbedaan kuatnya ikatan yang dibentuk antara unsur dalam senyawa tersebut. Perbedaan titik leleh antara senyawa-senyawa pada golongan yang sama dapat dijelaskan dengan elektronegativitas unsur-unsur pembentuk senyawa-senyawa tersebut (Harbone, 1987).

### **2.5 Tinjauan Spektroskopi Senyawa Santon**

Senyawa murni yang didapatkan dari pemisahan, selanjutnya dianalisa untuk mengetahui struktur serta komponen apa saja yang ada didalam senyawa yang dihasilkan dari proses isolasi tersebut. Penentuan struktur senyawa dapat ditentukan dengan beberapa metode yaitu:

#### **2.5.1 Spektrometri Nuclear Magnetic Resonance (NMR)**

Spektrometri *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR) digunakan untuk menentukan struktur dari suatu senyawa berdasarkan serapan gelombang elektromagnetik dengan frekuensi radio oleh inti atom yang berada dalam medan

magnetic (Oxtoby, 2003). Metode NMR akan memberikan gambaran mengenai jenis atom, jumlah maupun lingkungan atom hidrogen ( $^1\text{H-NMR}$ ) maupun karbon ( $^{13}\text{C-NMR}$ ).

Spektroskopi NMR proton khusus untuk mengukur momen magnet atom dari hidrogennya sehingga muncul sinyal-sinyal spektrum yang menunjukkan banyaknya proton dibagian-bagian molekul. Sedangkan spektroskopi  $^{13}\text{C-NMR}$  menunjukkan jumlah karbon yang terdapat dalam molekul yang diukur (Hart, 2003).

Pada spektroskopi NMR ini digunakan senyawa standar Tetrametilsilain (TMS). TMS ini paling sering digunakan karena atom-atomnya sangat stabil sehingga sangat terlindungi untuk diresonansi oleh medan magnet dari luar ( $B_0$ ). Sedangkan untuk atom-atom lain dapat mengalami pergeseran kimia karena perbedaan lingkungan sekitar dari atom tersebut. Puncak atom akan muncul pada daerah *upfield* (mendekati TMS), jika lingkungan sekitar atom bersifat melindungi (*shielding*) dari  $B_0$  menyebabkan sulitnya terjadi resonansi. Sebaliknya jika puncak atom muncul pada daerah *downfield* (menjauhi TMS) maka lingkungan sekitar atom bersifat *deshielding* terhadap  $B_0$  dan mudah mengalami resonansi (Hart, 2003).

### **2.5.2 Spektrofotometri *Infra Red* (IR)**

Identifikasi senyawa dengan menggunakan IR bertujuan untuk menentukan gugus fungsi serta jenis suatu ikatan senyawa dengan mengamati pita-pita serapan yang karakteristik dalam spektrum IR. Posisi pita pada spektra IR ditunjukkan dengan nilai gelombang satuan percentimeter ( $\text{cm}^{-1}$ ). Suatu molekul yang menyerap sinar IR mengakibatkan besarnya sinar sinar yang diserap akan diubah

menjadi energi getaran molekul dan menyebabkan perubahan tingkat energi getaran molekul (Silverstein, 1991).

Spektrometri IR dapat dimanfaatkan untuk melihat struktur sampel secara keseluruhan dengan cara membandingkan spektrum sampel dengan spektrum standar IR yang ada. Adapun puncak serapan khas untuk tiap ikatan dalam molekul seperti C-H pada  $3300\text{ cm}^{-1}$ , C=C pada  $1680\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ , C=O pada  $1630\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$ , O-H pada  $3650\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ , dan N-H pada  $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  (McMurry, 1999).

### **2.5.3 Spektrofotometri UV-Vis**

Spektrofotometri UV-Vis merupakan analisis spektroskopik yang memakai sumber radiasi elektromagnetik ultraviolet dekat ( $200\text{-}400\text{ nm}$ ) dan sinar tampak ( $400\text{-}780\text{ nm}$ ) dengan memakai instrumen spektrometri untuk menentukan gugus pengabsorpsi dalam suatu molekul. Pada umumnya elusidasi struktur organik dengan spektroskopi UV menggunakan daerah serapan antara  $200\text{-}400\text{ nm}$ . Adsorpsi cahaya tampak dan radiasi ultraviolet meningkat energi elektronik untuk transisi elektronik sebuah molekul. Molekul-molekul yang memerlukan lebih banyak energi untuk bertransisi akan menyerap gelombang yang lebih dekat. Selanjutnya saat relaksasi pada tingkat energi semula, molekul memancarkan foton yang nantinya teramati oleh detektor (Fessenden dkk., 1986).

## BAB III

### METODOLOGI PERCOBAAN

#### 3.1 Alat

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  $^{13}\text{C-NMR}$ ).

#### 3.2 Bahan

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, aluminium *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 serium 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

(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>), diklorometana (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), etil asetat (EtOAc), metanol (MeOH), natrium hidroksida (NaOH), asam klorida (HCl) dan aluminium klorida (AlCl<sub>3</sub>).

### **3.3 Prosedur Penelitian**

#### **3.3.1 Uji Pendahuluan**

Pada penelitian ini sampel dari kulit batang tumbuhan *G. tetrandra* Pierre yang didapatkan dari Taman Nasional Meru Betiri dipotong-potong hingga berbentuk serbuk berwarna kuning kecokelatan. Pada uji pertama, sampel sebanyak 1 g dilakukan maserasi menggunakan empat pelarut yang berbeda tingkat kepolarannya. Hal ini untuk mengetahui pelarut yang sesuai pada saat proses ekstraksi. Adapun pelarut yang digunakan yaitu n-heksan, diklorometana, etil asetat dan metanol. Sampel direndam pada masing-masing pelarut selama 1x24 jam. Selanjutnya dilakukan monitoring untuk mengetahui profil dari 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%. Setelah dielusi, kromatogram KLT dapat dideteksi dibawah sinar ultraviolet yang selanjutnya disemprot dengan larutan Cerium sulfat [Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] 1,5% dalam asam sulfat (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) agar noda-noda senyawa lebih tampak kemudian dipanaskan dalam oven sekitar 2 menit pada suhu 60 °C. Noda yang sudah terlihat pada kromatogram KLT dilakukan perbandingan terhadap masing-masing pelarut untuk menentukan proses ekstraksi selanjutnya.

### 3.3.2 Ekstraksi dan Fraksinasi

Berat kering dari kulit batang yang telah dihaluskan sebanyak 3,25 kg. Sampel tersebut dilakukan ekstraksi secara maserasi menggunakan pelarut diklorometana selama 3x24 jam. Setiap 1x24 jam hasil ekstraksi ditampung dan pelarut diganti dengan yang baru. Hasil ekstraksi yang berupa cairan dilakukan uji KLT. Hal ini bertujuan untuk mengetahui apakah maserasi bisa dilanjutkan atau tidak. Setiap hasil ekstraksi yang berupa cairan dievaporasi menggunakan *rotary evaporator* untuk mendapatkan ekstrak padat. Dari proses maserasi didapatkan ekstrak padat sebanyak 193,7 g. Selanjutnya dilakukan proses fraksinasi dengan menggunakan kromatografi cair vakum (KCV).

Pada awal proses KCV ekstrak dibagi menjadi tiga bagian yaitu A, B dan C. Setelah itu 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 ; 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 R<sub>f</sub> 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-heksan (10:90). Profil kromatogram DD17 (24 mg)

menunjukkan noda tunggal dan dilakukan uji kemurnian. Senyawa ini disebut senyawa (2).

### **3.3.3 Uji Kemurnian dan Titik Leleh**

Hasil dari uji KLT sebelumnya menunjukkan bahwa senyawa (1) dan senyawa (2) memiliki noda tunggal yang menunjukkan bahwa senyawa tersebut sudah murni. Untuk menguatkan hipotesa tersebut maka dilakukan uji tiga eluen dengan menggunakan eluen yang berbeda-beda.

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)

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.

### **3.3.4 Penentuan Struktur Senyawa**

#### **3.3.4.1 Spektroskopi UV-Vis**

Analisa spektroskopi UV-Vis dilakukan dengan menggunakan seperangkat alat spektrometer UV-Vis. Pertama-tama sampel sebanyak 1 mg dilarutkan dalam metanol p.a. sebagai blanko. Selanjutnya kedua kuvet diletakkan pada tempat sampel dalam alat. Absorbansi sampel diukur pada panjang gelombang 200-600 nm. Dicatat  $\lambda_{max}$  yang diserap dalam bentuk spektrum antara  $\lambda$  dan absorbansi.

Kemudian larutan pada sampel ditambah dengan 2-3 tetes NaOH sebagai reagen geser untuk melihat pergeseran puncak pada spektrum. Berikutnya sampel dalam kuvet ditambahkan 3 tetes  $\text{AlCl}_3$  dan diukur absorbansinya, kemudian kuvet dikeluarkan dan ditambahkan 3 tetes HCl dan kembali diukur absorbansinya.

#### **3.3.4.2 Spektroskopi IR**

Analisa spektroskopi *Infra Red* (IR) diawali dengan sampel yang berupa padatan digerus dengan menggunakan KBr sampai homogen kemudian dipadatkan hingga membentuk pelet dengan menggunakan alat press tekanan. Selanjutnya pelet tersebut dimasukkan ke dalam alat spektrometri IR dan dianalisa pada bilangan gelombang 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **3.3.4.3 Spektrokopi $^1\text{H}$ -NMR**

Analisa spektroskopi  $^1\text{H}$ -NMR dilakukan dengan menggunakan alat spektrometer NMR Bruker 400 AVANCE. Sampel dilarutkan dalam metanol kemudian dimasukkan dalam tabung sampel dan diletakkan pada alat spektrometer. Pergeseran kimia pada proton diukur anantara 0-15 ppm.

#### **3.3.4.4 Spektroskopi $^{13}\text{C}$ -NMR**

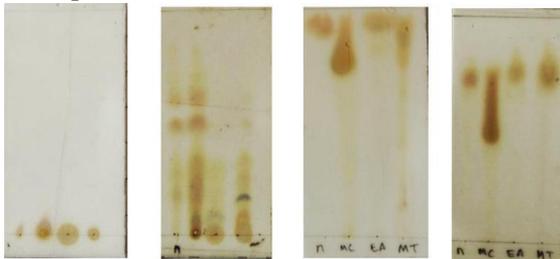
Analisa spektroskopi  $^{13}\text{C}$ -NMR dilakukan dengan menggunakan alat spektrometer NMR Bruker 400 AVANCE. Sampel dilarutkan dalam metanol lalu dimasukkan dalam tabung sampel dan diletakkan pada alat spectrometer. Sinyal resonansi karbon diukur pada pergeseran 0-200 ppm.

## BAB IV

### PEMBAHASAN

#### 4.1 Uji Pendahuluan

Uji pendahuluan dilakukan untuk mengetahui kandungan senyawa-senyawa metabolit sekunder yang terdapat dalam sampel. Pada penelitian ini sampel yang digunakan adalah bagian kulit batang *G. tetrandra* Pierre yang didapatkan dari Taman Nasional Meru Betiri Jember, Jawa Timur. Pengujian ini menggunakan metode ekstraksi maserasi yaitu sebanyak 1 g sampel yang telah dihaluskan dimasukkan dalam vial dan masing-masing ditambahkan pelarut dengan kepolaran yang berbeda. Pelarut yang digunakan adalah n-heksan, diklorometana, etil asetat dan metanol. Proses ini dilakukan 24 jam supaya kandungan senyawanya larut dalam pelarut secara maksimal. Selanjutnya dimonitoring dengan KLT dan disemprot dengan cerium penampak noda untuk mengetahui profil senyawa. Kromatogram KLT hasil uji pendahuluan dapat dilihat pada Gambar 4.1.

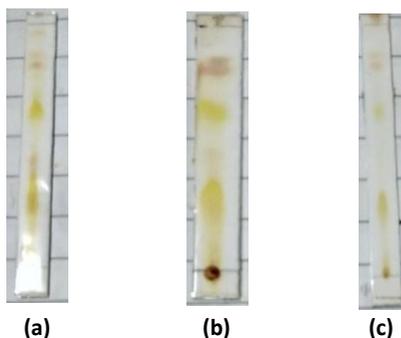


Gambar 4.1 Profil KLT hasil uji pendahuluan dengan masing-masing eluen. (a) n-heksan, (b) diklorometana, (c) etil asetat, (d) metanol

Berdasarkan profil KLT pada Gambar 4.1 dapat ditarik kesimpulan bahwa pemisahan yang baik ditunjukkan oleh pelarut diklorometana. Proses maserasi berikutnya adalah dengan menggunakan pelarut diklorometana.

#### 4.2 Maserasi

Sampel sebanyak 3,25 kg diekstraksi dengan cara maserasi menggunakan pelarut diklorometana. Lamanya maserasi ditentukan dari hasil monitoring KLT hingga profil nodanya tipis. Setiap 1 x 24 jam maserasi dimonitoring dengan KLT menggunakan eluen etil asetat : n-heksan (15:85). Hasil KLT diamati dibawah sinar UV kemudian disemprot menggunakan penampak noda cerium sulfat dan dipanaskan hingga noda senyawa tampak lebih jelas. Pada kromatogram hasil maserasi yang ke-3 profil noda sudah tipis sehingga proses maserasi dihentikan. Kromatogram hasil maserasi seperti tampak pada Gambar 4.2.



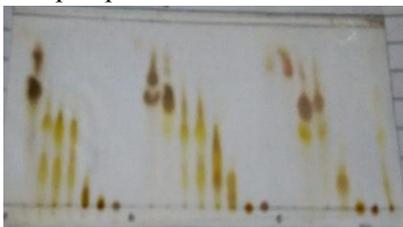
Gambar 4.2 Profil kromatogram KLT hasil maserasi. (a) hari ke-1, (b) hari ke-2 dan (c) hari ke-3

Ekstrak cair diklorometana yang diperoleh dari proses maserasi kemudian diuapkan menggunakan *rotary evaporator* dan menjadi ekstrak pekat berwarna coklat kehitaman. Ekstrak pekat dari hasil maserasi tersebut didapatkan sebanyak 193,7 g.

### 4.3 Fraksinasi Ekstrak Diklorometana

Ekstraksi pekat dari diklorometana difraksinasi menggunakan kromatografi cair vakum (KCV). Metode ini dipilih berdasarkan atas pemisahan yang lebih cepat dengan sampel yang jumlahnya relatif banyak dan dapat memisahkan senyawa-senyawa target kedalam fraksi-fraksi yang lebih sederhana.

Berdasarkan hasil uji pendahuluan maka dipilih eluen diklorometana : n-heksan untuk proses KCV. Selanjutnya kepolaran eluen dinaikkan. Uji KLT ini menggunakan eluen etil asetat : n-heksan (20:80). Hasil dari kromatogram dengan nilai  $R_f$  dan pola noda yang sama dikelompokkan menjadi satu fraksi seperti tampak pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3 Profil kromatogram KLT hasil KCV

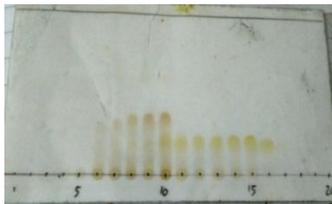
Hasil KCV didapatkan 8 fraksi yaitu fraksi A, B, C, D, E, F, G, dan H. Kromatogram hasil KLT 6 fraksi seperti terlihat pada Gambar 4.4.



Gambar 4. 4 Profil kromatogram KLT hasilgabungan dari pemisahan KCV

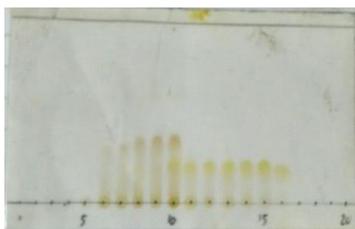
Fraksi F difraksinasi menggunakan sephadex dengan eluen metanol : diklorometana (1:1). Selanjutnya dimonitoring menggunakan KLT dengan eluen metanol : diklorometana (2:98). Didapatkan 3 subfraksi yaitu FA (7310 mg), FB (9660 mg) dan FC (9110 mg).

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).



Gambar 4.5 Profil kromatogram KLT hasil KCV subfraksi FB

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).

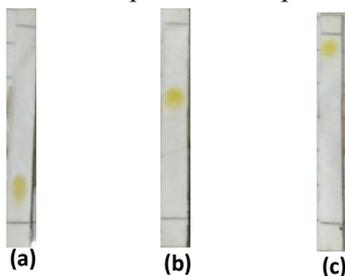


Gambar 4.6 Profil kromatogram KLT hasil kromatotron subfraksi J

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-heksan (10:90).

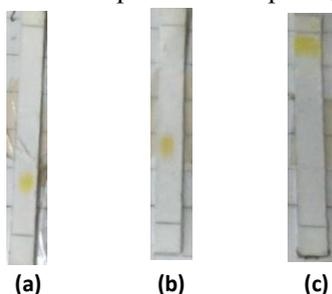
Profil kromatogram JC11 (34 mg) menunjukkan noda tunggal sehingga proses selanjutnya dilakukan uji kemurnian menggunakan campuran 3 eluen yang memiliki kepolaran berbeda dan uji titik leleh. Pengujian dapat dilakukan dengan menggunakan tiga komposisi eluen diantaranya adalah etil asetat : n-heksan (20:80) noda tunggal berada dibawah, etil asetat : diklorometana (20:80) noda

tunggal berada ditengah, aseton : diklorometana (15:85) noda tunggal berada diatas seperti terlihat pada gambar 4.7.



Gambar 4.7 Profil kromatogram KLT dari hasil uji 3 eluen, (a) etil asetat : n-heksan (20:80), (b) etil asetat : diklorometana (20:80), (c)aseton : diklorometana (15:85)

Profil kromatogram DD17 (24 mg) menunjukkan noda tunggal dan dilakukan uji kemurnian. Pengujian dapat dilakukan dengan menggunakan tiga komposisi eluen diantaranya adalah diklorometana : n-heksan (30:70) noda tunggal berada dibawah, etil asetat : n-heksan (20:80) noda tunggal berada ditengah, kloroform : metanol (5:95) noda tunggal berada diatas seperti terlihat pada gambar 4.8.



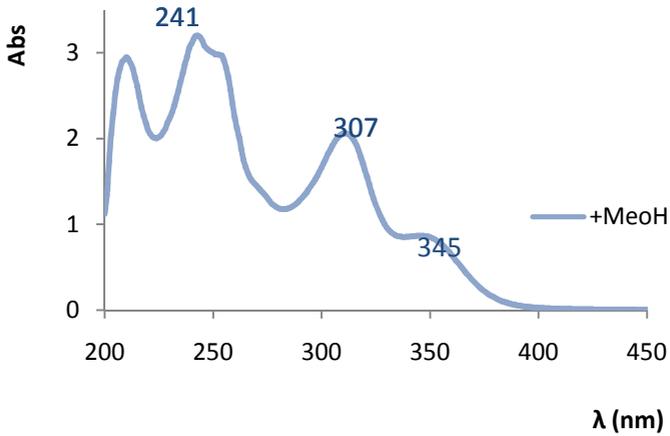
Gambar 4.8 Profil kromatogram KLT dari hasil uji 3 eluen, (a) diklorometana : n-heksan (30:70), (b) etil asetat : n-heksan (20:80),(c) kloroform : metanol (5:95)

Kemudian dilakukan uji titik leleh dengan meletakkan sampel pada plat titik leleh *Fisher John*. Pada senyawa **(1)** didapatkan titik leleh 202-203°C. Hasil tersebut menunjukkan bahwa senyawa sudah murni karena memiliki rentang titik leleh  $\pm 1$  °C yang merupakan rentang suhu saat mulai meleleh hingga meleleh sempurna. Pada senyawa **(2)** titik leleh yang didapatkan 154-155 °C

## 4.4 Elusidasi Struktur

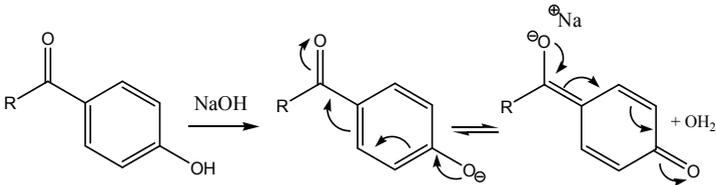
### 4.4.1 Penentuan Struktur Senyawa 1

Penentuan struktur senyawa **(1)** dilakukan dengan analisis data dan pengujian menggunakan spektrofotometri UV-Vis, IR, <sup>1</sup>H-NMR dan <sup>13</sup>C-NMR. Dari hasil spektroskopi UV senyawa **(1)** didapatkan puncak serapan pita I pada  $\lambda_{maks}$  345 dan 307 nm pita II pada  $\lambda_{maks}$  241 nm yang dapat dilihat pada Gambar 4.9. 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 (Scott,1964).



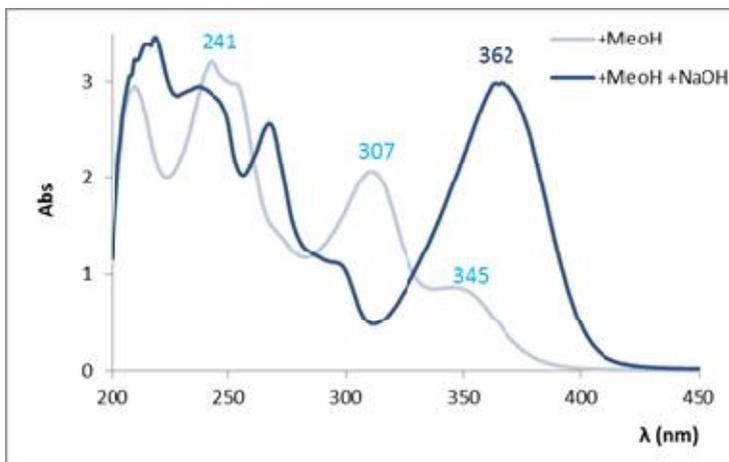
Gambar 4.2 Spektrum UV Senyawa (1) dengan pelarut MeOH

Pengukuran spektroskopi UV selanjutnya dilakukan dengan penambahan pereaksi geser NaOH. Setelah penambahan NaOH dapat terlihat adanya pergeseran batokromik pita I dari  $\lambda_{\text{maks}}$  307 ke 362 nm (Gambar 4.11).



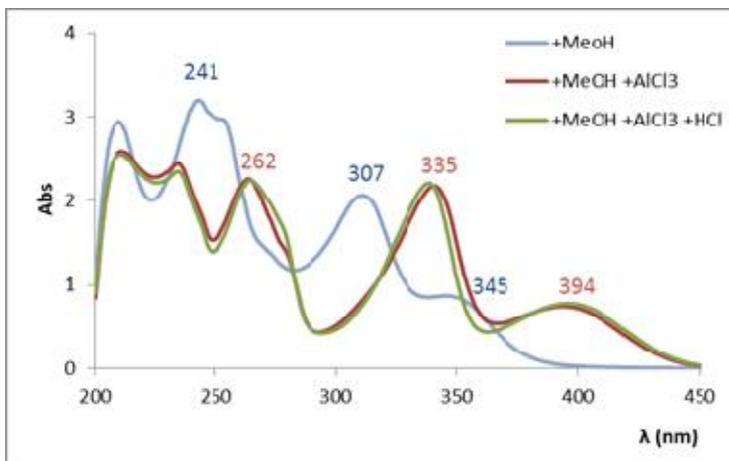
Gambar 4.10 Kestimbangan keto-enol pada senyawa fenolat akibat penambahan basa NaOH

Adanya pergeseran ini menunjukkan terdapat gugus hidroksi (-OH) yang tersubstitusi pada posisi para terhadap gugus karbonil yang mengakibatkan terjadinya kestimbangan keto-enol.



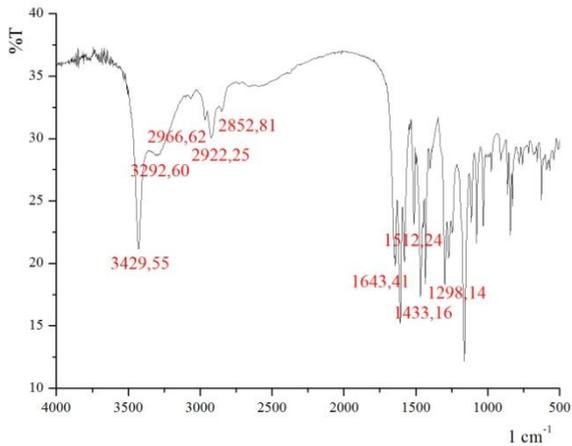
Gambar 4. 11 Spektrum UV Senyawa (**1**) dengan pelarut MeOH + pereaksi geser NaOH

Selain penambahan pereaksi geser NaOH, juga dilakukan penambahan  $\text{AlCl}_3$  dan HCl untuk mengetahui keberadaan gugus hidksi terkhelat dengan karbonil dan gugus orto hidroksi. Dari hasil penambahan  $\text{AlCl}_3$  didapatkan adanya pergeseran batokromik puncak serapan pita I dari  $\lambda_{\text{maks}}$  345 ke 394 nm dan 307 ke 335 nm serta pergeseran batokromik pada pita II dari  $\lambda_{\text{maks}}$  241 ke 262 nm (Gambar 4.12). Pergeseran ini menunjukkan bahwa senyawa (**1**) tersubstitusi dengan hidrokisi (-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.



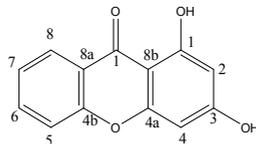
Gambar 4.12 Spektrum UV Senyawa (1) dengan pelarut MeOH + pereaksi geser AlCl<sub>3</sub> dan HCl

Dugaan adanya gugus hidroksi yang terkhelat dengan karbonil pada spektroskopi UV diperkuat dengan spektroskopi IR (Gambar 4.13), dimana muncul puncak pada bilangan gelombang 3429,55 cm<sup>-1</sup> yang merupakan puncak khas untuk gugus hidroksi (-OH) bebas, pada 1643,41 cm<sup>-1</sup> yang merupakan puncak khas untuk gugus karbonil (C=O) yang terkhelat dengan gugus hidroksi dan pada 1298,14 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan puncak khas untuk gugus (C-O). Selain itu juga muncul puncak-puncak lain pada spektroskopi IR, diantaranya pada 2966,62 cm<sup>-1</sup>, 2922,25 cm<sup>-1</sup> dan 2852,81 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan adanya gugus metil (C-H sp<sup>3</sup>) yang dapat berasal dari gugus metoksi maupun prenil/geranil. Kemudian puncak pada 1512,24 – 1433,16 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya ikatan rangkap dalam sistem aromatik.

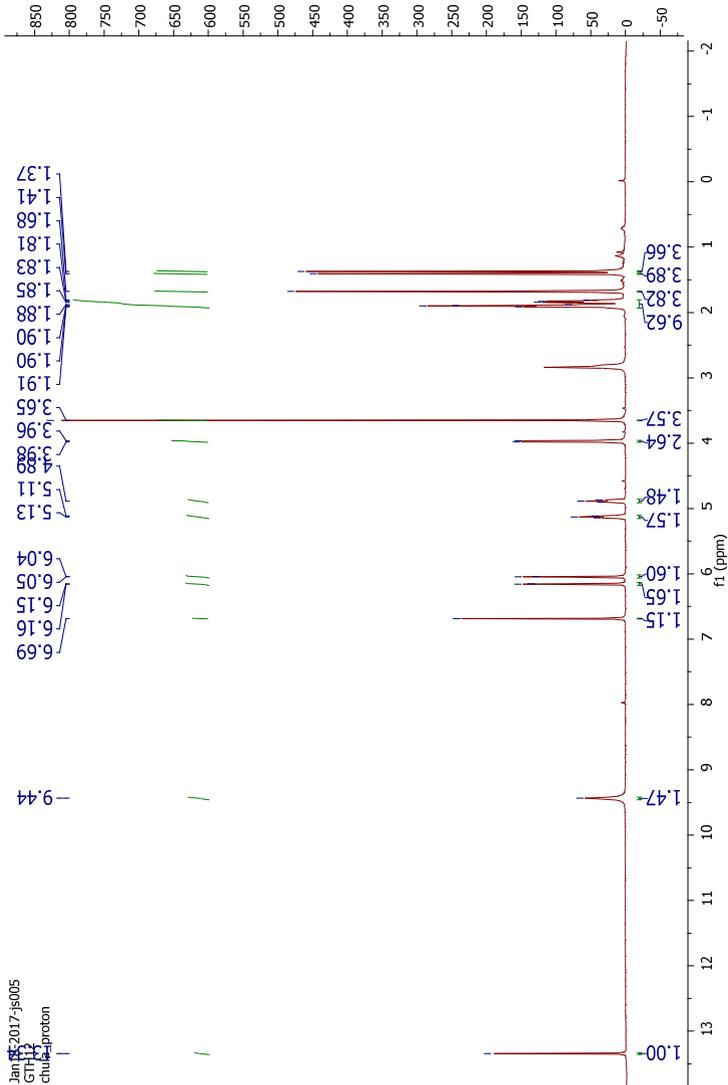


Gambar 4.13 Spektrum IR senyawa (1) dalam pelet KBr

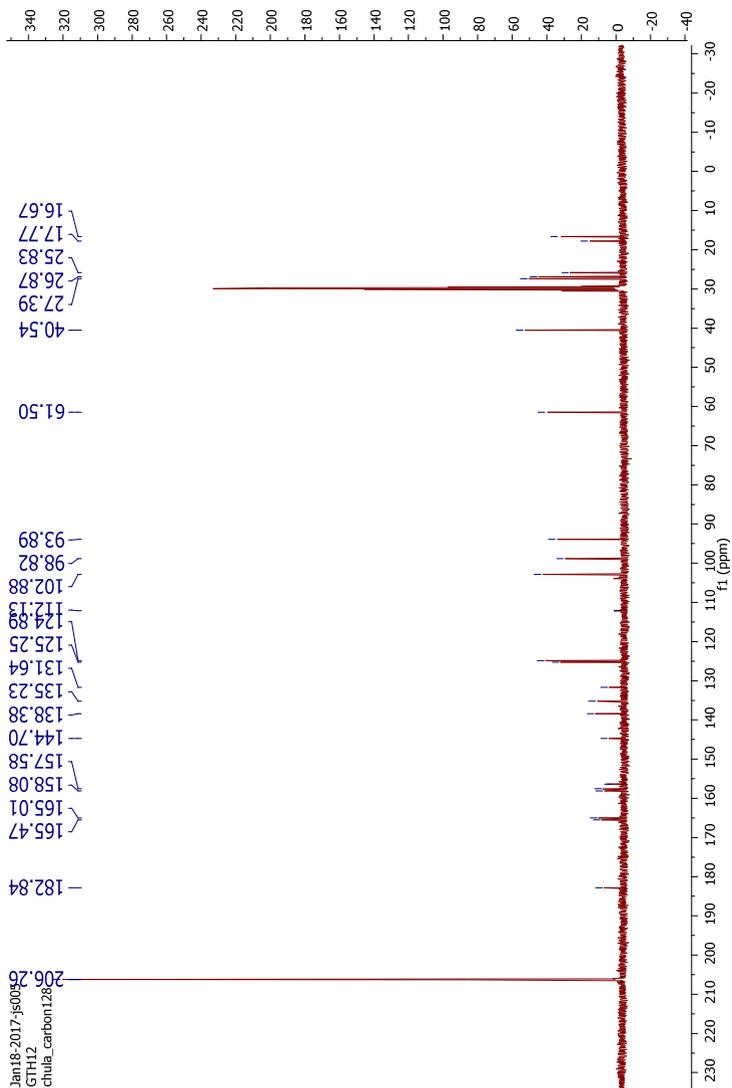
Hasil dugaan sementara struktur senyawa (1) berdasarkan spektroskopi UV dan IR bahwa senyawa (1) memiliki gugus hidroksi terkhelat dengan karbonil diperkuat dengan spektroskopi  $^1\text{H-NMR}$ , dimana muncul puncak pada pergeseran proton  $\delta_{\text{H}}$  13,34 (s, 1H) yang merupakan pergeseran 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  $^{13}\text{C-NMR}$ .



Gambar 4.14 Hipotesa untuk senyawa (1) berdasarkan data analisis dari UV dan IR



Gambar 4.15 spektra  $^1\text{H-NMR}$  Senyawa (1) dalam Aseton



Gambar 4. 16 Spektra  $^{13}\text{C}$ -NMR Senyawa (1) dalam Aseton

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 munculnya pergeseran karbon pada  $\delta_{\text{C}}$  61,50. Selanjutnya adanya kelompok pergeseran proton pada  $\delta_{\text{H}}$  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  $\delta_{\text{H}}$  3,2 - 3,6 ppm, sedangkan sinyal proton metilen pada senyawa (**1**) ini berada pada pergeseran  $\delta_{\text{H}}$  3,97 ppm. Kemunculan pergeseran yang lebih downfield ini dapat dikarenakan oleh adanya tetangga karbonil (Silva, 2005). 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 4.1).

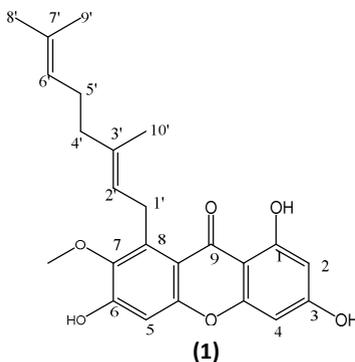
Tabel 4.1 Perbandingan  $^{13}\text{C-NMR}$  dan  $^1\text{H-NMR}$  senyawa (**1**) dengan Rubrasanton

Posisi C	Senyawa 1		Rubrasanton	
	$^{13}\text{C-NMR}$	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^1\text{H-NMR}$
1	165,38		165,4	
2	98,82	6.04 (d, $J=$	98,8	6,19 (d, $J=$

		2.0 Hz)		2 Hz)
3	164,92	-	164,9	
4	93,89	6.16 (d, $J=2.0$ Hz)	93,8	6,29 ( $J=2$ Hz)
4a	156,31	-	156,3	-
5	102,88	6,69 (1H, s)	102,8	6,81 (1H,s)
5a	156,31	-	156,6	-
6	157,5	-	157,5	-
7	144,70	-	144,7	-
8	138,38	-	138,3	-
8a	112,13	-	112,0	-
9	182,75	-	182,7	-
9a	103,79	-	103,0	-
1'	27,39	3.97 (d, $J=8.0$ Hz)	27,3	4,12 (d, $J=7$ Hz)
2'	124,89	5,13 (1H, t, $J=8,0$ Hz)	124,8	5,29 (1H,t, $J=7$ Hz)
3'	135,23	-	135,1	-
4'	40,54	1,88 (4H, m)	40,2	
5'	26,87	1,88 (4H, m)	26,8	
6'	125,89	4,89 (1H, t, $J=6,3$ Hz)	125,2	5,05 (1H,m)
7'	131,64	-	131,5	-
8'	25,83	1.37 (3H,s).	25,8	1,57 (3H, s)
9'	17,77	1.41 (3H,s)	17,7	17,7
10'	16,67	1.68 (3H,s)	16,6	1,83 (3H,s)

7-OMe	61,50	3,65 (3H, s)	61,4	3,80 (3H,s)
1-OH		13.34 (1H, s)		13,38 (1H,s)

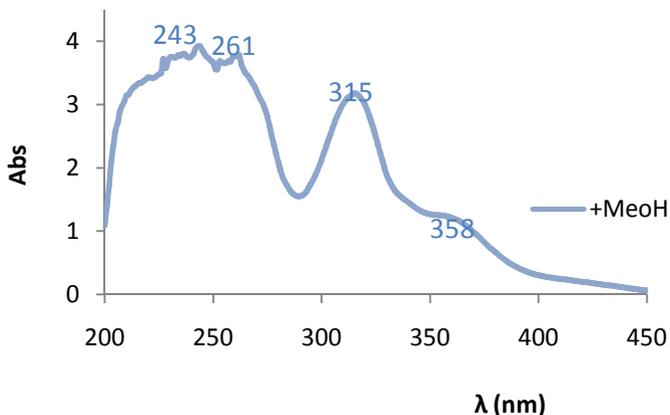
Dari hasil perbandingan senyawa **(1)** dengan rubrasanton, terlihat pada data-data pergesern proton dan karbon memiliki kemiripan. Sehingga didapatkan struktur senyawa **(1)** merupakan 1,3,6-trihidroksi-7-metoksi-8-(3,7-dimetil-2,6-oktadienil) santon. Maka struktur senyawa **(1)** adalah :



#### 4.4.2 Penentuan Struktur Senyawa 2

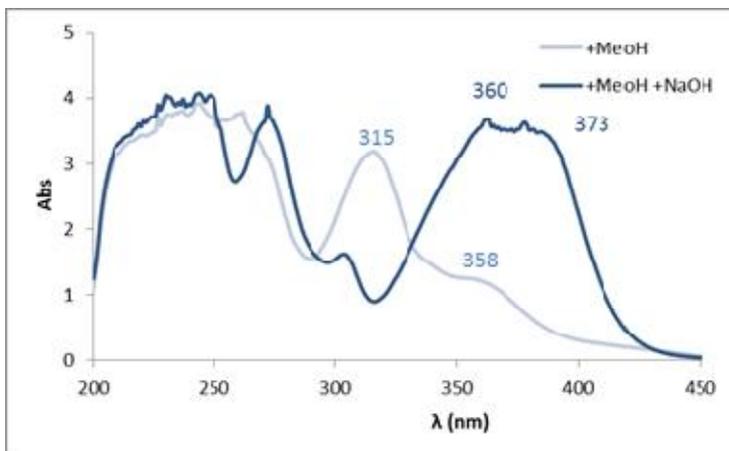
Pengujian spektrofotometer UV dilakukan pada panjang gelombang ( $\lambda$ ) 200-600 nm. Dari hasil spektrofotometer UV senyawa **(2)** dengan pelarut MeOH didapatkan puncak serapan pita I pada  $\lambda_{\text{maks}}$  358 dan 315 nm dan pita II pada  $\lambda_{\text{maks}}$  261 dan 243 nm yang dapat dilihat pada Gambar 4.17. 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 ( $-C=C-C=O$ ). Puncak serapan pada pita II menunjukkan adanya eksitasi elektron  $\pi \rightarrow \pi^*$  yang dapat terjadi pada ikatan rangkap yang

terkonjugasi pada sistem aromatik ( $=C-C=C-C$ ). Dari hasil ini struktur senyawa (**2**) dapat disarankan memiliki kerangka dasar santon (Scott, 1964).



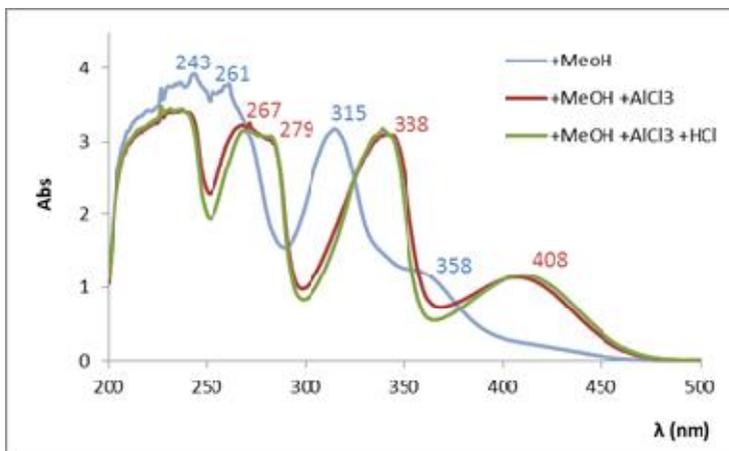
Gambar 4.17 Spektrum UV Senyawa (**2**) dengan pelarut MeOH

Kemudian pengukuran spektroskopi UV dilanjutkan dengan penambahan pereaksi geser NaOH. Pada penambahan NaOH dapat terlihat adanya pergeseran batokromik pita I dari  $\lambda_{maks}$  358 ke 373 nm serta  $\lambda_{maks}$  315 ke 360 nm yang ditunjukkan oleh Gambar 4.18. Pergeseran ini menunjukkan adanya substitusi gugus hidroksi (-OH) pada posisi para terhadap gugus karbonil yang mengakibatkan terjadinya kesetimbangan keto-enol.



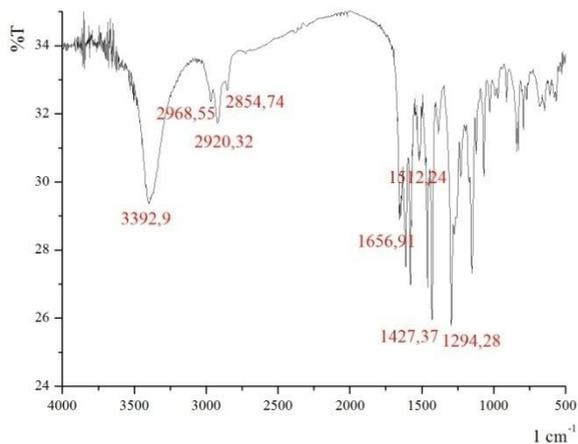
Gambar 4.18 Spektrum UV Senyawa (2) dengan pelarut MeOH + pereaksi geser NaOH

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 (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 (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 (Gambar 4.20).



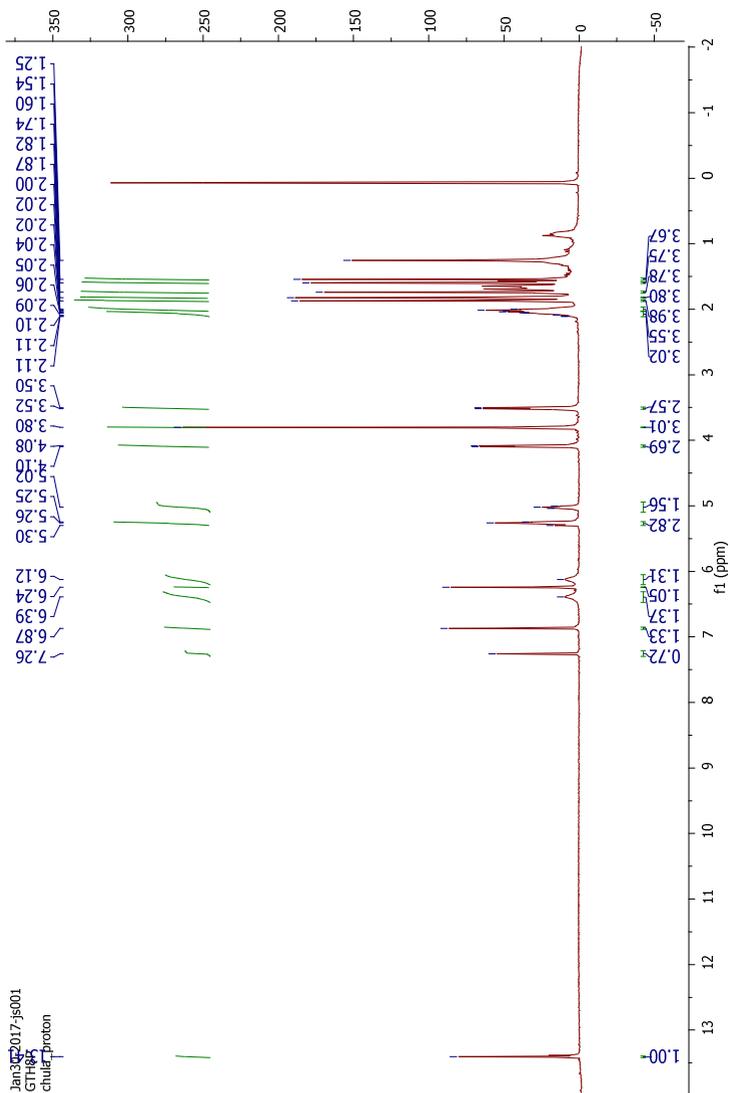
Gambar 4. 19 Spektrum UV Senyawa (2) dengan pelarut MeOH + pereaksi geser

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 (Gambar 4.20) 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.

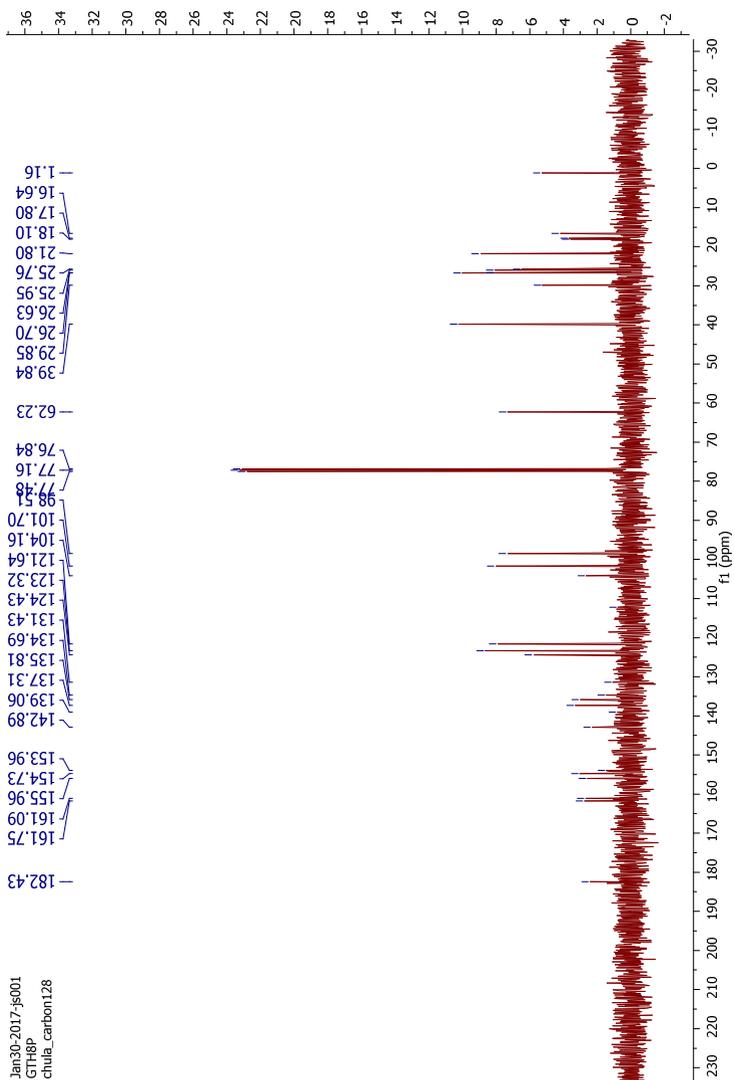


Gambar 4.20 Spektrum IR senyawa **(2)** dalam pelet KBr

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 dengan karbonil. Selain itu terdapat juga substitusi prenil/geranil atau metoksi. Untuk lebih memperkuat saran struktur senyawa **(2)** tersebut, dilakukan spektroskopi <sup>1</sup>H-NMR dan <sup>13</sup>C-NMR.



Gambar 4.21 Spektra  $^1\text{H-NMR}$  Senyawa **2** dalam  $\text{CDCl}_3$



Gambar 4.22 Spektra  $^{13}\text{C}$ -NMR Senyawa **2** dalam  $\text{CDCl}_3$

Hasil analisa pada spektra  $^1\text{H-NMR}$  menunjukan 14 sinyal proton seperti tampak pada Gambar 4.21 dan pada spektra  $^{13}\text{C-NMR}$  menunjukan 29 sinyal karbon yang tampak pada Gambar 4.22. Sinyal pada pergeseran kimia proton  $\delta_{\text{H}}$  13,41 ppm (s) merupakan sinyal khas untuk gugus hidroksi terkhelat dengan karbonil pada senyawa santon yang diperkuat dengan munculnya pergeseran kimia karbon  $\delta_{\text{C}}$  182,43 ppm (Silva,2005). Sinyal proton pada  $\delta_{\text{H}}$ 6,87 ppm (s,1H) dan 6,24 ppm (s,1H) menunjukkan pergeseran khas untuk dua proton aromatik. Sinyal proton pada pergeseran  $\delta_{\text{H}}$  3,80 (s, 3H) menunjukkan adanya proton metoksi pada senyawa (**2**), hal ini diperkuat dengan munculnya pergeseran karbon pada  $\delta_{\text{C}}$  62,08 ppm yang merupakan pergeseran khas untuk karbon metoksi. Kemudian munculnya sinyal proton pada  $\delta_{\text{H}}$ 4,09 (d,  $J=8$  Hz, 2H) yang merupakan proton metilen,  $\delta_{\text{H}}$  5,27 (t,  $J = 8$  Hz, 1H) yang merupakan proton metin dan dua proton metil pada  $\delta_{\text{H}}$  1,87 (s, 3H) dan 1,74 (s, 3H) menunjukkan adanya gugus prenil. Umumnya proton metilen pada gugus prenil terletak pada pergeseran  $\delta_{\text{H}}$ 3,2 - 3,6 ppm, namun pada spektra  $^1\text{H}$  NMR senyawa (**2**) proton metilen muncul lebih downfield ( $\delta_{\text{H}}$  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  $\delta_{\text{H}}$ 3,51 (d,  $J=8$  Hz, 2H) yang merupakan proton metilen, dua proton metin pada  $\delta_{\text{H}}$ 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  $\delta_{\text{H}}$ 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 geranil, 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.

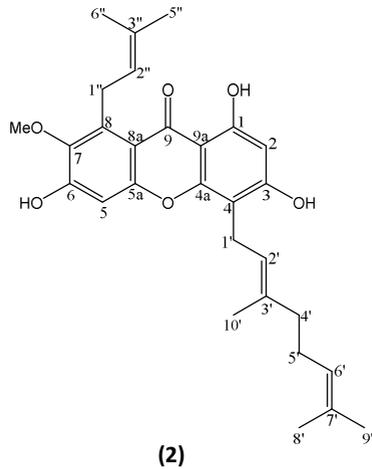
Tabel 4.2 Perbandingan  $^{13}\text{C-NMR}$  dan  $^1\text{H-NMR}$  senyawa **2** dengan parvifolisanton C

Posisi C	Senyawa 2		Parvifolisanton C	
	$^{13}\text{C-NMR}$	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^1\text{H-NMR}$
1	161,75		161,7 (s)	
2	98,35	6,24 (s,1H)	98,5 (d)	6,25 (s,1H)
3	161,09		138,8 (s)	5,97 (br s)
4	104,16		104,1 (s)	
4a	153,96		154,0 (s)	
5	101,70	6,87 (s,1H)	101,6 (d)	6,88 (s,1H)
5a	154,73		154,6 (s)	
6	155,96		155,8 (s)	6,33 (br s)
7	142,89		142,7 (s)	
8	137,31		137,1 (s)	
8a	112,21		112,2 (s)	
9	182,43		182,4 (s)	
9a	104,16		104,1 (s)	

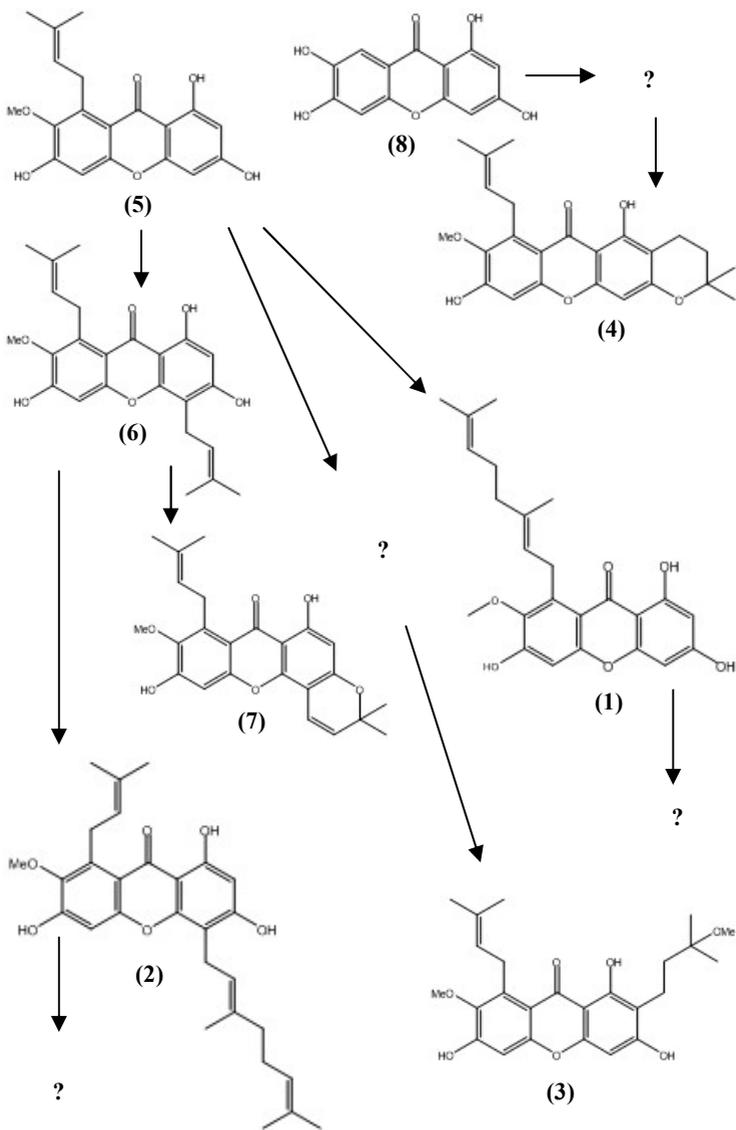
1'	21,70	3,51 (d, $J = 8$ Hz, 2H)	21,6 (t)	3,53 (d, $J = 6,6$ Hz, 2H)
2'	121,64	5,27 (t, $J = 8$ Hz, 1H)	121,3 (d)	5,28 (mt, $J = 6,6$ Hz, 1H)
3'	139,06	-	138,8 (s)	
4'	39,84	2,11-2,03 (m)	39,7 (t)	2,09 (m)
5'	26,63	2,03-1,96 (m)	26,4 (t)	2,09 (m)
6'	124,43	5,02 (t, $J = 8$ Hz, 1H)	123,7 (d)	5,03 (mt, $J = 6,6$ Hz, 1H)
7'	131,27	-	124,3 (s)	-
8'	17,65	1,54 (s, 3H))	18,0 (q)	1,60 (d, $J = 0,9$ Hz, 3H)
9'	25,95	1,60 (s, 3H)	25,7 (q)	1,66 (d, $J = 0,9$ Hz, 3H)
10'	16,48	1,82 (s, 3H)	18,2 (q)	1,89 (d, $J = 0,9$ Hz, 3H)
1''	26,55	4,09 (d, $J = 8$ Hz, 2H)	26,6 (t)	4,10 (d, $J = 6,0$ Hz)

				, 3H)
2''	123,7	5,27 (t, J= 8 Hz, 1H)	123,1 (d)	5,27 (mt, J= 6,0 Hz, 1H)
3''	135,81	-	135,7 (s)	-
4''	17,95	1,87 (s, 3H)	18,2 (q)	1,83 (d, J 1,2 Hz , 3H)
5''	25,60	1,74 (s, 3H)	25,8 (q)	1,70 (d, J= 1,2 Hz , 3H)
1-OH		13,41 (s)		13,35 (s)
7-OCH <sub>3</sub>	62,08	3,80 (s, 3H)	62,1 (q)	3,82 (s)

Dari Tabel 4.2 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  $\delta_C$  161,09 (C-3) dan 131,27 (C-7') ini memiliki kecocokan dengan senyawa mangostanasanton I dengan pergeseran  $\delta_C$  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.



Dari kedua senyawa yang telah ditemukan pada penelitian ini maka disarankan jalur biogenesis baru pembentukan senyawa santon hasil isolasi dari *G.tetandra* (Gambar 4.22). Senyawa **(1)** merupakan turunan dari senyawa **(5)** yang mengalami prenilasi sehingga membentuk sistem geranil pada C-8. Selain itu, ditemukan senyawa **(2)** yang merupakan santon tergeranilasi pada posisi C-4, dimana senyawa ini merupakan turunan dari senyawa **(6)**. Dengan didapatkannya kedua senyawa tersebut maka membuat peluang baru untuk didapatkan senyawa-senyawa santon yang lainnya.



Gambar 4.23 Saran jalur biogenesis baru *G. Tetrandra* Pierre

## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **5.1 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.

#### **5.2 Saran**

Berdasarkan saran jalur biogenesis baru pembentukan senyawa santon dari *G. tetrandra* Pierre, dapat diketahui bahwa masih berpeluang didapatkannya senyawa-senyawa santon lainnya yang belum ditemukan. Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian lanjutan.

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

## DAFTAR PUSTAKA

- Arifin, Hadi Susilo dan Nobukazu Nakagoshi, 2011. *Landscape Ecology and Urban Biodiversity in Tropical Indonesia Cities*, Springer 7; 33-43
- Astuti, S. 2005. *Dua Diprenilsanton pada Kulit Batang Wadung (Garcinia tetranda Pierre)*. Surabaya: ITS.
- Astuti, S. E. 2005.  *$\alpha$ -mangostin dan 3-isomangostin dari Fraksi Polar Diklorometana pada Ekstrak Metanol Kulit Batang Wadung (Garcinia tetranda Pierre)*. Surabaya: ITS.
- Betiri, B. T. 2002. *Laporan Identifikasi dan Inventarisasi Tanaman Obat di Tanaman Meru Betiri*. Jember: Departemen Kehutanan Direktur Jendral Perlindungan Hutan dan Konservasi Alam Taman Nasional Meru Betiri.
- Cannell, Richard J.P. 1998. *Natural Products Isolation Methods in Biotechnology* ; 4. Totowa : Humana Press.
- Day, R.A dan Underwood, A.L.2001. Analisis Kimia Kuantitas. Jakarta : Erlangga.
- Ersam, T. 2001. *Senyawa Kimia Mikromolekul Beberapa Tumbuhan Artocarpus Hutan Tropika Sumatera Barat*. Disertasi, ITB, Bandung.
- Ersam, T. 2005. Pemberdayaan Keanekaragaman Hayati Hutan Tropika: Fenolat Terprenilasi dari Artocarpus dan Garcinia (Nangka dan Manggis). *Prosiding Seminar Nasional Kimia* (hal. 22-23). Surabaya: Universitas Negeri Surabaya.

- Furniss et al, 1989, *Vogel's TextBook of Practical Organic Chemistry*, 5th Cole Publishing, California, 183, 696.
- Harbone, J. B. 1987. *Metode Fitokimia Penuntun Cara Modern Menganalisis Tumbuhan*. Bandung: ITB Press.
- Hart, H. 2003. *Organic Chemistry A Short Course* (6th ed.). Boston: Houghton Mifflin Company.
- Hartati, S., Kardono, L., & Hanafi, M. 2002. Bioactivity Cambogin and Camboginol (polyisoprenyl benzophenones) from *Garcinia tetranda* Pierre. *Proceeding National Seminar on Chemical, Industry and Environmental Chemistry*. Yogyakarta.
- Hartati, S., Kosela, S., Hanafi, M., & Leonardus, L. 2000. Isolation and Elucidation Structure of Coumpounds of Stem Bark of *Garcinia tetranda* Pierre. *J. Applied Chem*, 10(1), 344-349.
- Hartati, S., Kosela, S., Kardono, L., & Sim, K. 2001. Chemical Constituents of Stem Bark of *Garcinia tetranda* Pierre. *Proceeding International Seminar of Natural Resources* (hal. 344-349). Depok: UNESCO, Universitas Indonesia.
- Harvey, David. 2000. *Modern Analytical Chemistry*. The McGraw-Hill Companies. USA.
- Heyne, K., 1987. *Tumbuhan Berguna Indonesia*, Yayasan Sarana Wana Jaya, Jakarta.
- Hostettmann, K., Hostettmann, M. dan Marston, A. 1995. *Cara Kromatografi Preparatif*. Diterjemahkan oleh Kosasih Padmawinata. Bandung : Penerbit ITB. Halaman 9-11, 33.

- Kosela, S., Hu, L., Rachmatia, T., Hanafi, M., and Sim, K., 2000. *Dulxanthonones F-H, three new pyranoxanthonones from Garcinia dulcis*. J. Nat. Prod. 63. 406-407.
- Kristanti, Alfinda Novi., dkk. 2008. Buku Ajar Fitokimia. Airlangga University Press. Surabaya.
- Likhitwitayawuid, K., Phadungcharoen, T., Mahidol. C., Ruchirawat. S. 1997. *7-o-Methylgarcinone E from Garcinia cowa*, Phytochemistry, 45(6), 1299-1301.
- Mahabusarakam, W.; Kuaha, K.; Wialirat, W.; & Taylor, W.C. 2006, *Prenylated Xanthonones as Potential Antiplasmodial Substances*, Planta Med 2006; 72; 912-916
- McMurry. J. 1999. *Organic chemistry. 5th ed.* USA: Brooks / Cole.
- Meilani, A. 2006. *Santon Terprenilasi dan Tersiklisisasi Baru Fraksi Non-polar dari Ekstrak n-heksan pada Akar Garcinia tetranda Pierre*. Surabaya: ITS.
- Merza, J., Aumond, M. C., Rondeau, D., Dumontet, V., Le Ray, A.M., Seraphin, D., and Richomme, P. 2004. *Prenylated xanthonones and tocotrienols from Garcinia virgata*, Phytochemistry, 65, 2915-2920
- Parveen, M., Ilyas, M., Mushfiq, M., Busudan, O, A., and Muhaisen, M.H. 2004. *A new biflavonoid from leaves of Garcinia nervosa*. J. Nat. Prod. 18, 269-275.
- Pattalung, P., Thogtheeraparp, W., Wiriyachitra, P., and Taylor, W.C. 1994. *Xanthonones of Garcinia cowa*, Planta Med. 60 (4), 365-368
- Pavia D.L., Lampman. G.M., Knitz. G.S. 1990. *Introduction to organic laboratory techniques a contemporary approach. second edition*. New York: Sainders Colleege Publishing.

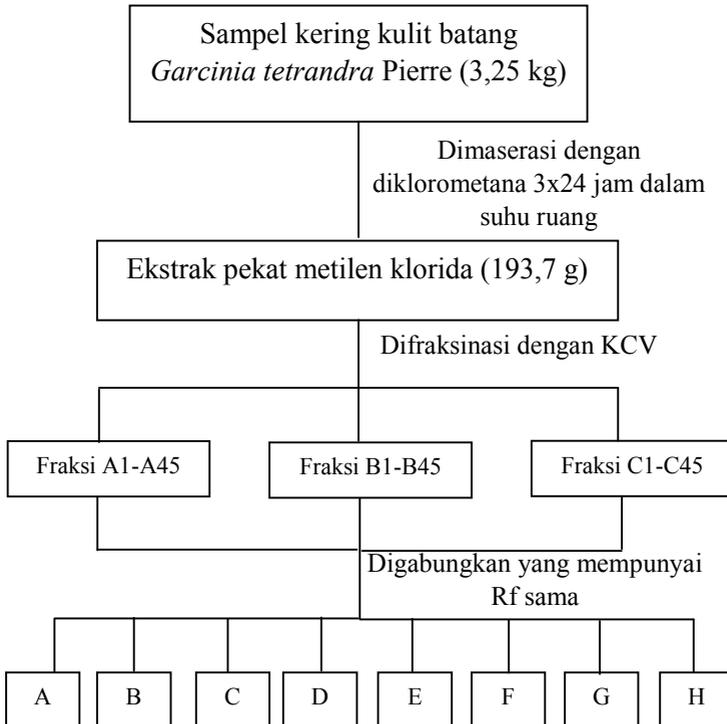
- Peres, V., Nagem, T. J., and Oliveria, F. F. 2000. *Tetraoxygenated naturally occurring xanthenes*, *Phytochemistry*. 55, 683-710.
- Peres, V. dan Nagem, T. J., 1997, *Trioxxygenated Naturally occurring Xanthenes*, *Phytochemistry*, 44, 191-214.
- Permana, D., Lajis, N., Mackeen, M., Ali, A. M., Aimi, N. dan Kitajama, M., 2001, *Isolation and Bioaktivities of Constituents of the Roots of Garcinia atroviridi*, *J. Nat. Prod*, 64, 976-979
- Pers, Siaran. Lokakarya Nasional Tanaman Obat Indonesia. Kementrian Kehutanan News 22 Juli 2010. <http://www.dephut.go.id/index.php/news/details/7043> diakses Jum'at 26 Agustus 2016 pukul 19.37 WIB.
- Poole, C.F., Salwa, K., 1991, *Chromatography Today*, Elsevier Science Publisher, Amsterdam.
- Riyanto, A.2006. *Isolasi dan Uji Bakterial Senyawa Santondari Kayu Akar Garcinia tetranda Pierre*. Surabaya:ITS.
- Sastrohamidjojo, H. 2002. *Kromatografi*. Yogyakarta: Liberty.
- Silva, A. M. S., 2005, *Structure Elucidation of Xanthone Derivatives: Studies of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, *Current Medical Chemistry* 12, 2481-2497.
- Silverstein, R. M., Webster, F., and Kiemle, D. 2005. *Spectrometric Identification of Organic Compounds 7th Edition*. John Wiley and Sons, Inc.
- Skoog, D., & West, D. 1980. *Principles of Instrumental Analysis* (Kedua ed.). Philadelphia: Saunders College.
- Suksamram, S., Suwannapoch, N., Phakhodee, W., Thanuhiranlert, J., Ratananukul, P., Chimnoi, N.,

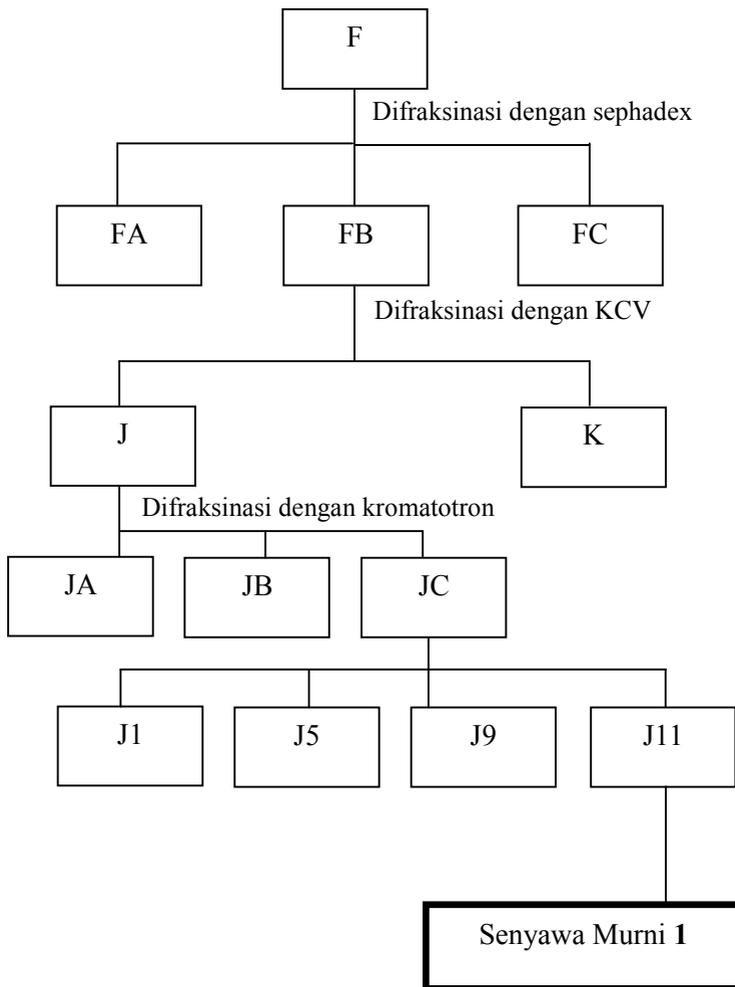
- Suksamram, A., 2003. *Antimycobacterial Activity of Prenylated xanthenes from the Fruits of Garcinia mangostana*. Chem. Pharm. Bull., 51 (7), 857-859
- Sultanbawa, M. 1980. Xanthonoids of tropical plants. *Tetrahedron*, 36, 1465-1506.
- Sumaryono, W., 1999, Produksi Metabolit Sekunder Tanaman Secara Bioteknologi, Prosiding Seminar Nasional Kimia Bahan Alam 1999 , Penerbit Universitas Indonesia, Jakarta
- Tanaka, N., Kashiwada, Y., Yong, S., & Takaishi, Y. 2009. Xanthenes From Hypericum Chinense and Their Cytotoxicity Evaluation. *Phytochemistry*, 70, 1456-1461.
- Underwood, A. L., Day, R. A., 1998, Analisis Kimia Kuantitatif, Edisi keenam, hal 388-390, diterjemahkan oleh Iis Sopyan, Jakarta: Erlangga.
- Waterman, P.G., Crichton, E.G. 1980. *Xanthenes and Biflavonoid from Garcinia densivinea Steam Bark*, *Phytochemistry*, 19, 2723-2726
- Wijayanto, B. 2006. *Isolasi Santon Terprenilasi dari Fraksi Polar Diklorometana pada Ekstrak Metanol Kulit Batang Wadung*. Surabaya: ITS.
- Wijayanto, B., & Ersam, T. 2006. 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 tetranda* Pierre). *Prosiding Seminar Nasional Kimia* (hal. 114-122). Surabaya: Unesa.

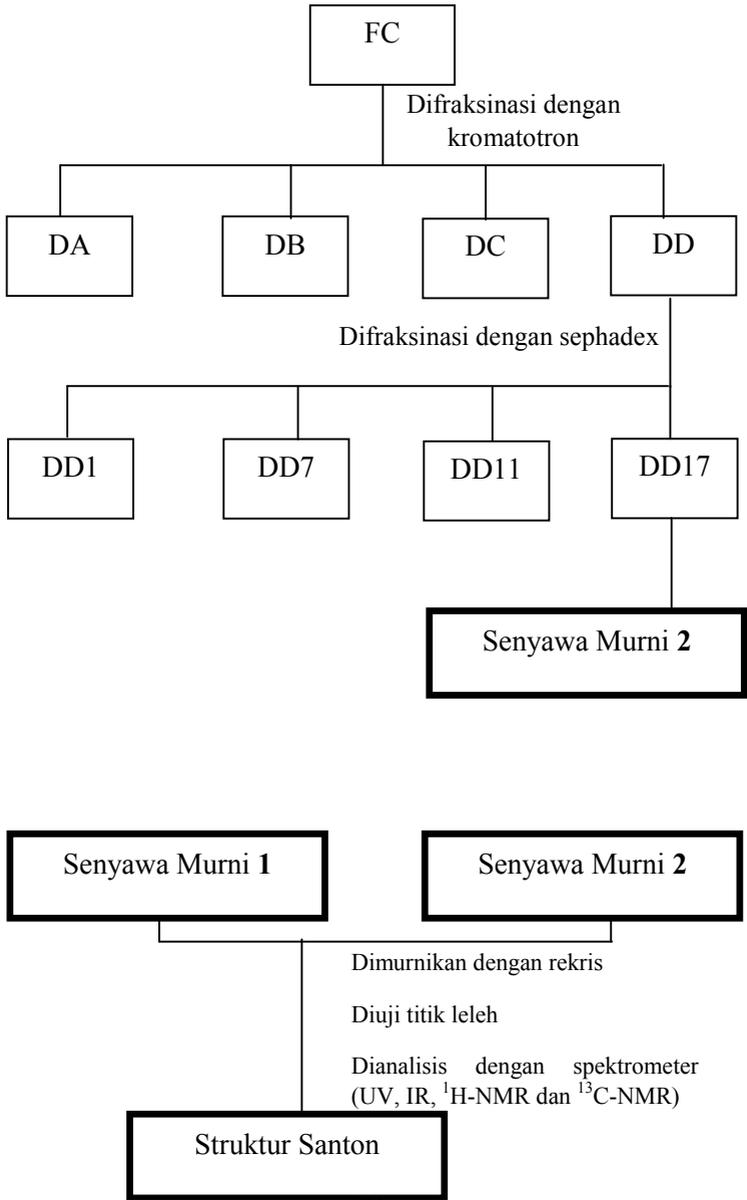
*“Halaman ini sengaja dikosongkan”*

## LAMPIRAN

### A. SKEMA KERJA





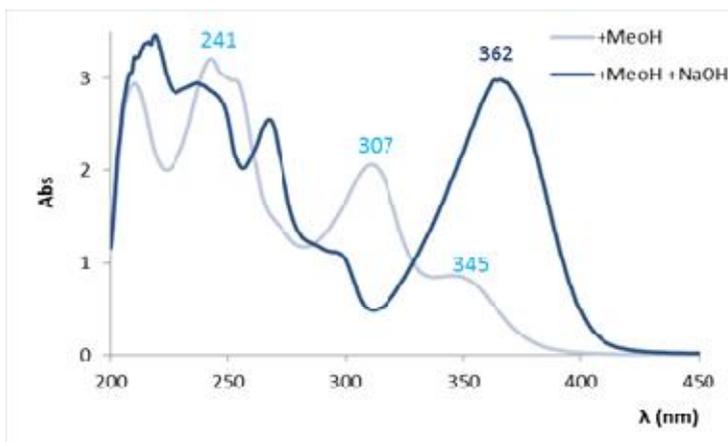


***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

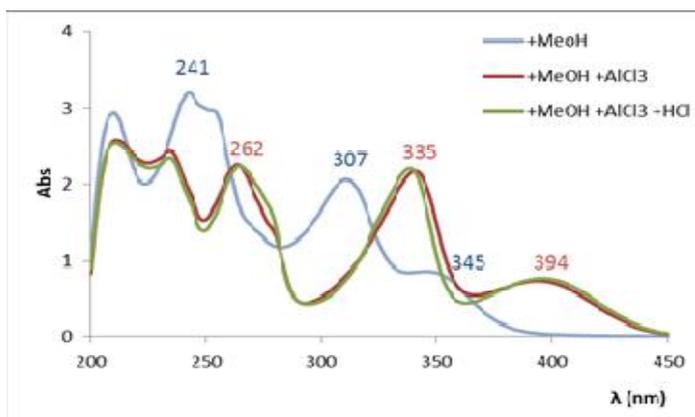
## B. DATA PENENTUAN STRUKTUR

### SENYAWA 1

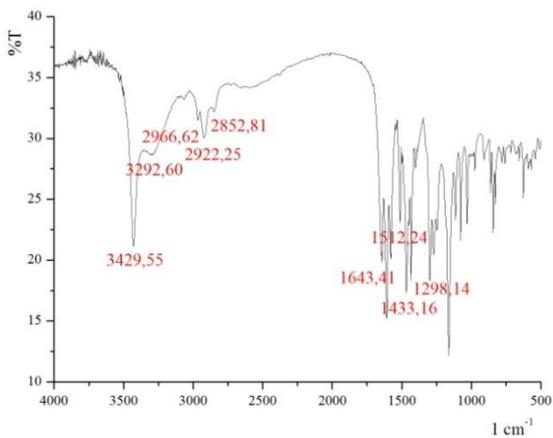
1. Spektrum UV senyawa 1 dalam pelarut MeOH dan setelah ditambahkan reagen geser NaOH



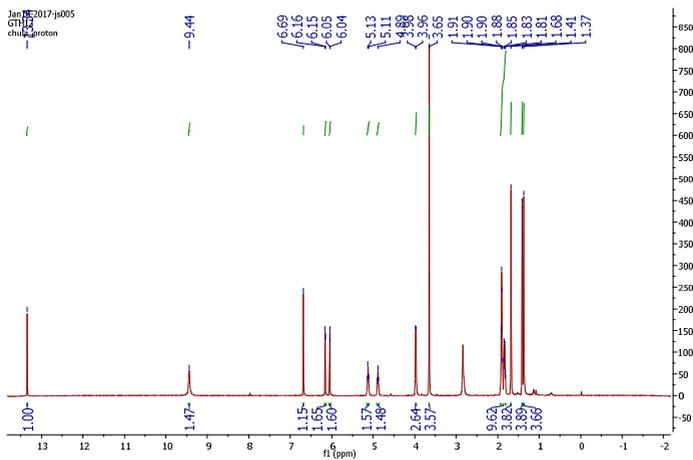
2. Spektrum UV senyawa 1 dalam pelarut MeOH dan setelah ditambahkan reagen geser  $\text{AlCl}_3$  dan HCL



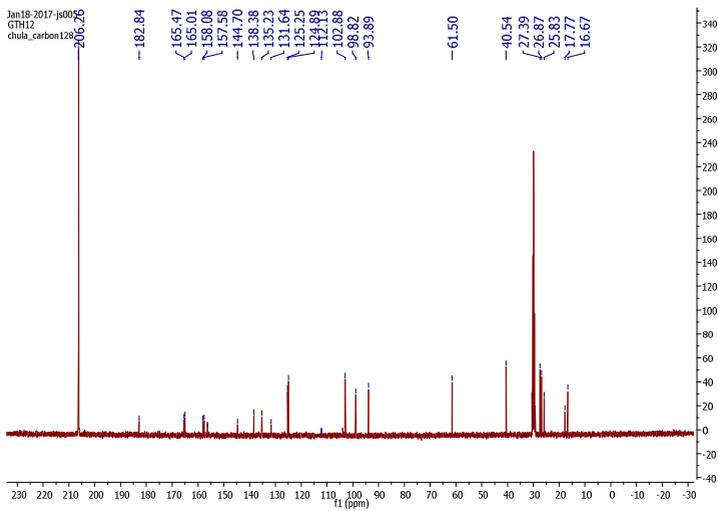
### 3. Spektrum IR senyawa 1



### 4. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ senyawa 1

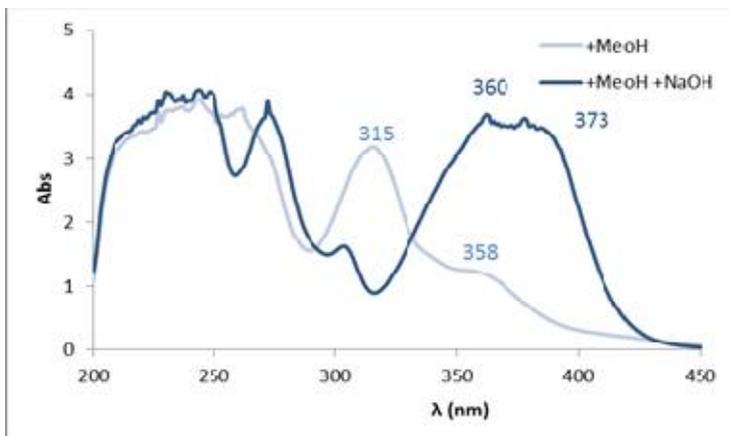


## 5. Spektrum $^{13}\text{C}$ -NMR senyawa1

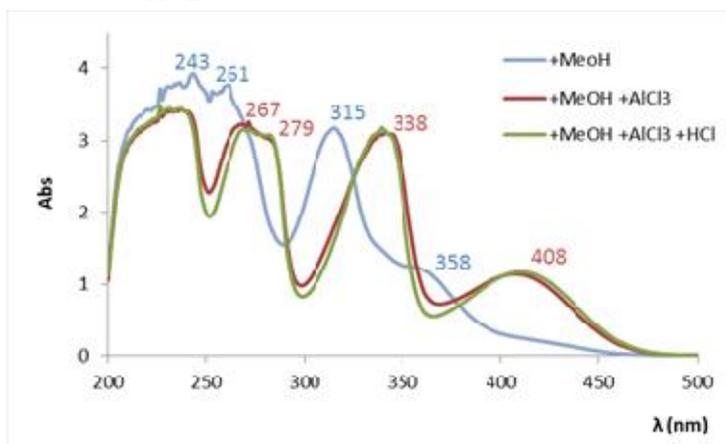


## SENYAWA 2

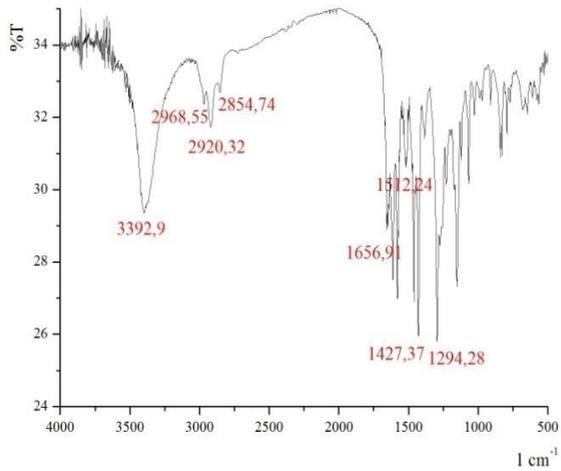
1. Spektrum UV senyawa 2 dalam pelarut MeOH dan setelah ditambahkan reagen geser NaOH



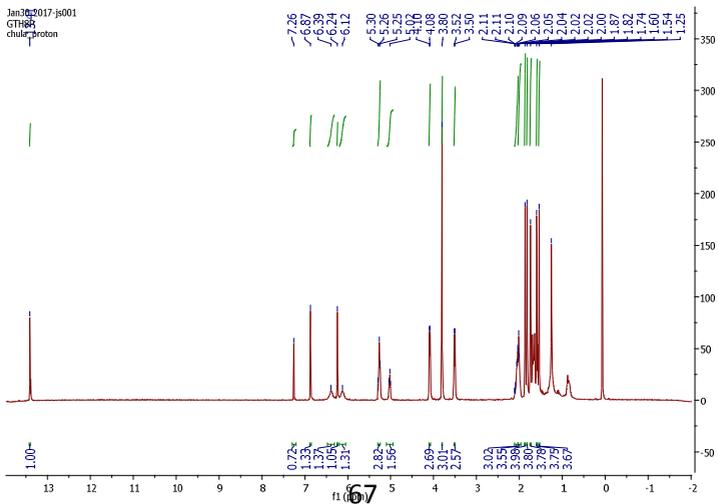
2. Spektrum UV senyawa 2 dalam pelarut MeOH dan setelah ditambahkan reagen geser  $\text{AlCl}_3$  dan HCL



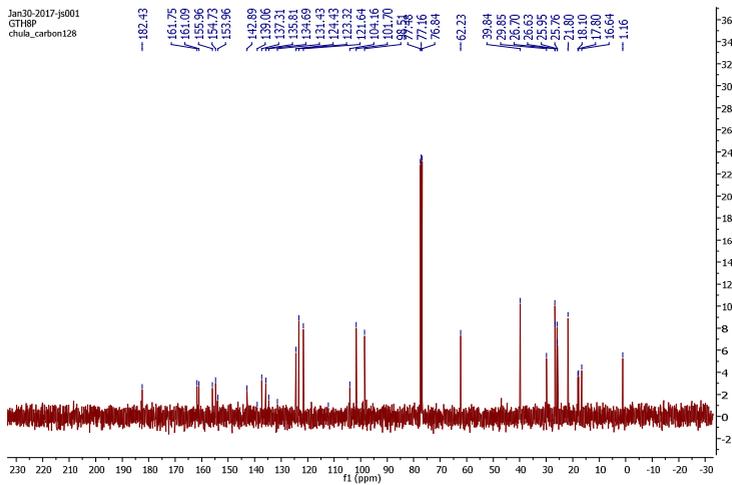
#### 4. Spektrum IR senyawa 2



#### 5. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ senyawa 2



## 6. Spektrum $^{13}\text{C}$ -NMR senyawa 2



### C. Surat keterangan Identifikasi tumbuhan dari *Garcinatetrandra* Pierre

 **LEMBAGA ILMU PENGETAHUAN INDONESIA**  
(INDONESIAN INSTITUTE OF SCIENCES)  
**UPT BALAI KONSERVASI TUMBUHAN**  
**KEBUN RAYA PURWODADI**  
Jl. Raya Surabaya - Malang Km. 65 Purwodadi - Pasuruan 67163  
Telp. (+62 343) 615033, Faks. (+62 343) 4268046  
website : <http://www.krpurwodadi.lipi.go.id>



---

**SURAT KETERANGAN IDENTIFIKASI**  
No. 22 C4 /IPIL.6/HM/II/2017

Kepala UPT Balai Konservasi Tumbuhan Kebun Raya Purwodadi dengan ini menesengikan bahwa material tanaman yang dibawa oleh

**Rizaldy Nizzah Kurniawan, NRP : 1413 100 023**

Mahasiswa Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Institut Teknologi Sepuluh Nopember, datang di UPT Balai Konservasi Tumbuhan Kebun Raya Purwodadi pada tanggal 10 Februari 2017, berdasarkan hasil identifikasi/determinasi spesimen herbarium, dan koleksi kebun serta, menurut buku An Alphabetical List of Plant Species Cultivated in The Purwodadi Botanic Garden tahun 2013

nama ilmiahnya adalah :

Genus : *Garcinia*  
Species : *Garcinia tetrandra* Pierre

Adapun menurut buku An Integrated System of Classification of Flowering plants, karangan Arthur Cronquist tahun 1981, halaman XVI klasifikasinya adalah

sebagai berikut :

Divisio : *Magnoliophyta*  
Class : *Magnoliopsida*  
Subclass : *Dilleniidae*  
Ordo : *Theales*  
Family : *Clusiaceae*

Demikian surat keterangan ini dibuat untuk dapat dipergunakan sebagaimana mestinya.

Purwodadi, 17 Februari 2017  
An. Kepala  
Bidang Seksi Eksplorasi dan Koleksi Tumbuhan

  
  
Hedra Mudlana, S.Hut, M.Si

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

## BIODATA PENULIS



Penulis bernama Rizaldy Nizzah Kurniawan dilahirkan di Surabaya, 01Desember 1995 merupakan anak pertama dari duabersaudara dari pasangan Agoes Joedijono dan Riza Zuroida.

Penulis telah menempuh Pendidikan formal yaitu di SDN Sidodadi 2, SMPN 1 Taman dan SMAN 1Taman.

Setelah lulus dari SMAN 1Taman tahun 2013, penulis diterima di Jurusan Kimia FMIPA ITS melalui jalur SNMPTN danterdaftar dengan NRP 1413 100 023. Selama menempuh pendidikan di ITS penulis aktif dalam berbagai kepanitiaan dan organisasi mahasiswa diantaranya yaitu staf Departemen Minat Bakat Himpunan Mahasiswa Kimia 2014-2015 dan sebagai kepala Departemen Dalam Negeri Himpunan Mahasiswa Kimia 2015-2016. Dalam menyelesaikan tugas akhir, penulis mengambil bidang Kimia Organik Bahan Alam. Penulis dapat dihubungi melalui email [nizzahkurniawan@gmail.com](mailto:nizzahkurniawan@gmail.com)