



SKRIPSI

ISOLASI SENYAWA SANTON DARI KULIT AKAR *Garcinia dulcis*

ZAHIDATUL MUSTABSYIROH

NRP 1410100025

Dosen Pembimbing

Prof. Dr. TASLIM ERSAM

Jurusan Kimia

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan alam

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Surabaya

2014



SCRIPT

**ISOLATION XANTHONES COMPOUNDS FROM THE ROOT BARK
of *Garcinia dulcis***

ZAHIDATUL MUSTABSYIROH

NRP 1410100025

Supervisor

Prof. Dr. TASLIM ERSAM

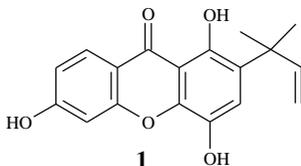
Chemistry Department
Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Sepuluh Nopember Institute of Technology
Surabaya
2014

ISOLASI SENYAWA SANTON DARI KULIT AKAR *Garcinia dulcis*

Nama Mahasiswa : Zahidatul Mustabsyiroh
NRP : 1410100025
Jurusan : Kimia FMIPA-ITS
Pembimbing : Prof. Dr. Taslim Ersam

Abstrak

Senyawa santon, 1,4,6-trihidroksi-2-(1,1-dimetilalil) santon **1** berhasil diisolasi dari kulit akar *Garcinia dulcis*. Proses pemisahan dilakukan menggunakan metode kromatografi cair vakum (KCV). Pemurnian senyawa dilakukan dengan rekristalisasi menggunakan pelarut CH_2Cl_2 . Penentuan struktur senyawa yang telah murni dilakukan menggunakan metode spektroskopi UV, IR, $^1\text{H-NMR}$ dan $^{13}\text{C-NMR}$.



Kata kunci: *Clusiaceae, Garcinia dulcis, santon.*

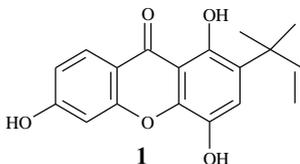
"Halaman Ini Sengaja Dikosongkan"

ISOLATION XANTHONES COMPOUNDS FROM THE ROOT BARK of *Garcinia dulcis*

Student's Name : Zahidatul Mustabsyiroh
NRP : 1410100025
Department : Chemistry, Faculty of Mathematics
and Science-ITS
Supervisor : Prof. Dr. Taslim Ersam

Abstract

A xanthone, 1,4,6-trihydroxy-2-(1,1-dimethylallyl) xanthone **1**, was successfully isolated from the root bark of *Garcinia dulcis*. The fractionation was done by liquid vacuum chromatography. The purification of compound was done by recrystallitation with CH_2Cl_2 . The structure was elucidated by spectroscopic methods with UV, IR, $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$.



Keywords: *Clusiaceae, Garcinia dulcis, xanthones.*

"Halaman Ini Sengaja Dikosongkan"

ISOLASI SENYAWA SANTON DARI KULIT AKAR
Garcinia dulcis

SKRIPSI

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar
Sarjana pada Bidang Studi Kimia, Program S-1
Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

Zahidatul Mustabsyiroh
NRP 1410 100 025

JURUSAN KIMIA
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
SURABAYA
2014

LEMBAR PENGESAHAN

**ISOLASI SENYAWA SANTON DARI KULIT AKAR
*Garcinia dulcis***

Oleh:

Zahidatul Mustabsyiroh
NRP 1410 100 025

Surabaya, 16 Juli 2014

Menyetujui,
Dosen Pembimbing

Prof. Dr. Taslim Ersam
NIP. 195208 16197903 1 004

Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia FMIPA



Hamzah Fansuri, Ph.D
NIP: 19691017 199412 1 001

KATA PENGANTAR

Assalamualaikum Wr., Wb.

Alhamdulillahirobbil' alamin. Puji syukur saya panjatkan kepada Allah SWT atas segala ridho dan rahmat-Nya sehingga dapat menyelesaikan penulisan naskah skripsi “**ISOLASI SENYAWA SANTON DARI KULIT AKAR *Garcinia dulcis***” ini dengan lancar.

Penyelesaian Tugas Akhir ini tidak lepas dari bantuan berbagai pihak. Oleh karena itu, pada kesempatan ini saya mengucapkan terima kasih kepada:

1. Ayah dan Ibu saya tercinta yang telah membesarkan, mendoakan dan mendidik saya serta memberikan motivasi untuk segala hal yang saya kerjakan selama kuliah.
2. Kedua kakak saya yang selalu memberikan doanya dan semangat untuk menjalankan perkuliahan dan pengerjaan skripsi ini.
3. Prof. Dr. Taslim Ersam selaku Kepala Laboratorium Kimia Bahan Alam dan dosen pembimbing tugas akhir saya yang dengan sabar dan tidak ada hentinya memberikan bimbingan, motivasi, arahan, saran dan kritik dalam mengerjakan skripsi ini.
4. Teman satu tim, Aviarina W. dan Rizky V., yang telah bekerja sama dengan baik untuk mengerjakan penelitian ini baik suka maupun duka dan selalu saling mensupport satu sama lain.
5. Kakak-kakak dan teman-teman di kelompok Laboratorium Kimia Bahan Alam (Mbak Dini, Mbak Wiwit, Mbak Prima, Mbak Mutya, Mbak Debora, Pak Wahyu, Ms Aziz, Edwin, Siska, Mb Amelinda yang banyak memberikan bantuan motivasi, penjelasan dan masukan ketika bekerja dilab dan membantu dalam penyelesaian naskah ini.
6. Teman-teman pejuang 110 di Lab KBA (Devin, Rizka dan Zahra) atas semua motivasi dan kerja sama selama masa-masa kerja di laboratorium.
7. Teman-teman terdekat dan keluarga C-28 yang telah banyak membantu dalam penyelesaian tugas akhir ini.

8. Semua pihak yang tidak bisa saya sebutkan satu persatu yang telah memberikan bantuan, dukungan dan doa selama pengerjaan laporan tugas akhir ini.

Penulis menyadari bahwa dalam penyusunan tugas akhir ini tidak lepas dari kekurangan. Hal itu semata-mata karena keterbatasan yang ada pada penulis. Untuk itu penulis mengharapkan kritik dan saran yang bersifat membangun dari semua pihak agar dapat lebih baik di masa yang akan datang.

Besar harapan penulis bahwa buku tugas akhir ini dapat memberikan informasi dan manfaat yang seluas-luasnya bagi pembaca pada umumnya dan mahasiswa Jurusan Kimia pada khususnya.

Wassalamualaikum, Wr, Wb.

Surabaya, 17 Juli 2014

Penulis

Zahidatul Mustabsyiroh

1410100025

DAFTAR ISI

ABSTRAK.....	v
ABSTRACT.....	vii
KATA PENGANTAR.....	ix
DAFTAR ISI.....	xi
DAFTAR GAMBAR.....	xiii
DAFTAR TABEL.....	xv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xvii
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	4
1.3 Hipotesis.....	4
1.4 Tujuan Penelitian.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1.Tinjauan Botani <i>Garcinia dulcis</i>	5
2.2. Tinjauan Senyawa Santon.....	6
2.3. Metode Pemisahan.....	9
2.3.1 Ekstraksi.....	9
2.3.2 Kromatografi.....	10
2.4.Rekristalisasi.....	10
2.5.Metode Uji Kemurnian pada Senyawa.....	11
2.6.Karakterisasi Struktur Senyawa Berdasarkan Tinjauan Spektroskopi.....	12
2.6.1 Spektrofotometer UV-Visible.....	12
2.6.2 Spektrofotometer <i>Infra Red</i>	13
2.6.3 Spektrosmeter Magnetik Inti.....	13
BAB III METODOLOGI.....	15
3.1. Alat.....	15
3.2. Bahan.....	15
3.3. Prosedur Kerja.....	15

3.3.1. Uji Pendahuluan.....	15
3.3.2. Fraksinasi dan pemurnian senyawa dari <i>G.dulcis</i>	16
3.3.3. Uji Kemurnian.....	17
3.3.4. Pengujian Spektrsokopi.....	17
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	19
4.1. Pemisahan Senyawa dari Ekstrak Etil Asetat dan Ekstrak Kloroform <i>Garcinia dulcis</i>	19
4.1.1. Uji Pendahuluan.....	19
4.1.2. Fraksinasi dan pemurnian senyawa dari <i>G.dulcis</i>	20
4.2. Uji Kemurnian.....	25
4.4. Elusidasi Struktur.....	25
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	33
5.1 Kesimpulan.....	33
5.2 Saran.....	33
DAFTAR PUSTAKA.....	35
LAMPIRAN.....	39
BIODATA PENULIS.....	41

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Judul Gambar	Halaman
1.1	Saran jalur pembentukan senyawa santon pada tumbuhan <i>G. dulcis</i>	3
4.1	Perbandingan kromatogram ekstrak cair EtOAc dan ekstrak cair kloroform dengan eluen EtOAc:CHCl ₂ 30%	19
4.2	Kromatogram campuran ekstrak cair dengan empat eluen tunggal	20
4.3	Kromatogram hasil monitoring proses KCV 1-3 dengan eluen EtOAc: <i>n</i> -heksana 50%	21
4.4	Kromatogram fraksi gabungan menggunakan eluen EtOAc: <i>n</i> -Heksana 50%	22
4.5a	Kromatogram hasil monitoring proses fraksinasi fraksi B dengan eluen EtOAc: <i>n</i> -heksana 30% untuk vial 1-101	22
4.5b	Kromatogram hasil monitoring proses fraksinasi fraksi B dengan eluen EtOAc: <i>n</i> -heksana 30% untuk vial 103-133	23
4.6	Kromatogram subfraksi gabungan menggunakan eluen EtOAc: <i>n</i> -heksana 30%	23
4.7	Kromatogram hasil rekristalisasi awal pada subfraksi B3 dengan EtOAc: <i>n</i> -heksana	24
4.8	Kromatogram hasil rekristalisasi lanjut dengan eluen EtOAc: <i>n</i> -heksana 30%	24
4.9	Kromatogram hasil monitoring tiga	

	campuran eluen berbeda pada senyawa 1 yaitu (a) MeOH:CHCl ₃ 3%, (b) EtOAc: <i>n</i> -Heksana 30% dan (c) EtOAc:CHCl ₂ 5%.	25
4.10	Spektrum UV senyawa 1 dengan pelarut MeOH dengan Penambahan Pereaksi Geser NaOH	26
4.11	Spektrum UV senyawa 1 dengan pelarut MeOH dan penambahan pereaksi geser AlCl ₃	27
4.12	Spektrum IR senyawa 1 dalam plat KBr	28

DAFTAR TABEL

Tabel	Judul Tabel	Halaman
2.1	Taksonomi tumbuhan <i>G. dulcis</i>	6
4.1	Proses fraksinasi sampel dengan metode KCV	21
4.2	Data $^1\text{H-NMR}$ dan $^{13}\text{C-NMR}$ senyawa 1 dan senyawa pembanding 9	30

"Halaman Ini Sengaja Dikosongkan"

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

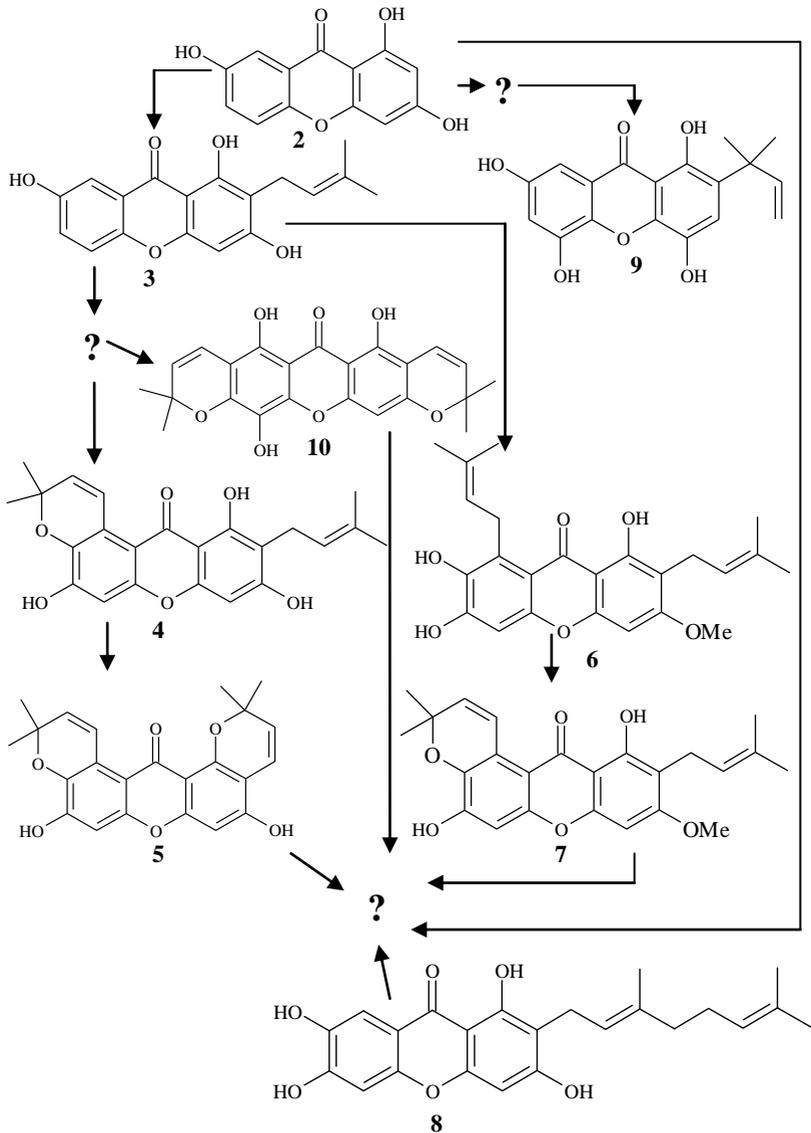
Indonesia dikenal sebagai negara *megabiodiversity* karena memiliki curah hujan yang tinggi serta beriklim tropis. Curah hujan yang tinggi menyebabkan Indonesia sebagai salah satu negara yang memiliki flora terkaya setelah Brazil (Gontijo, dkk., 2011). Keanekaragaman hayati yang ada di Indonesia kebanyakan berasal dari famili Guttiferae atau yang dikenal dengan Clusiaceae. Menurut Piccinelli (2005), famili ini memiliki 47 macam genus dan 1000 lebih spesies yang tersebar luas di Asia Tropis, Afrika, New Caledonia, Pollinesia, Brazil dan Indonesia.

Salah satu genus terbanyak dari famili Clusiaceae adalah *Garcinia*. *G. dulcis* adalah salah satu spesies dari famili tersebut dan banyak ditemukan dan tumbuh di beberapa daerah di Indonesia seperti daerah pulau Jawa, pulau Kalimantan dan Papua. Tumbuhan ini banyak dimanfaatkan oleh masyarakat, pada bagian daun dan biji munda untuk mengobati limpatitis, parotitis dan struma sedangkan bagian buah digunakan sebagai jus yang bermanfaat sebagai ekspektoran (Kosela, dkk., 1999). Banyaknya pemanfaatan tumbuhan tersebut sebagai tanaman obat dilaporkan oleh para peneliti berpotensi memiliki berbagai macam bioaktivitas dan farmakologis seperti antioksidan, antifungal (Kosela, dkk., 2000) anti-inflamatori, anti radikal dan anti bakteri (Rukachaishirikul, dkk., 1989). Hal ini dibuktikan dengan adanya penelitian oleh Deachathai pada tahun 2005 yang menyebutkan bahwa hasil isolasi senyawa pada bagian buah dan bunga *G. dulcis* memiliki aktivitas antibakteri dan antiradikal. Bioaktivitas yang terkandung dalam tumbuhan itu disebabkan adanya senyawa metabolit primer dan senyawa metabolit sekunder. Senyawa metabolit primer ini berperan aktif dalam kelangsungan hidup tumbuhan tersebut (Dewick, 1999) sedangkan senyawa metabolit sekunder sendiri sebagai pelindung tumbuhan dari gangguan hama (Sumaryono, 1999). Beberapa senyawa yang termasuk dalam kategori senyawa metabolit

sekunder adalah alkaloid, fenolat, terpenoid dan steroid. Banyak peneliti yang melaporkan bahwa pada tumbuhan tersebut ditemukan banyak senyawa golongan fenolat yang terkandung didalamnya.

Pada tahun 1997, penelitian pada *G. dulcis* ini telah dilakukan oleh Ito dkk dan berhasil diisolasi dua senyawa santon dari bagian batang *G. dulcis* yaitu 1,3,7-trihidroksi santon **2**, 1,3,7-trihidroksi-2-prenilsanton **3**. Penelitian pada tumbuhan tersebut berlanjut enam tahun kemudian yang dilakukan oleh Deachatai pada tahun 2005, dilaporkan pada bagian buah berhasil diisolasi tiga senyawa yaitu 1,3,6-trihidroksi-2-(3-metil-2-butenil)-2",2"-dimetil kromen(5",6":8,7) santon **4**, isonormangostin **5**, 1,6,7-trihidroksi-3-metoksi-2,8-bis(3-metil-2-butenil) santon **6**. Pada tahun yang sama, penelitian dilakukan pada bagian bunga dan berhasil diisolasi dua senyawa yaitu 1,6-dihidroksi-2-(3-metil-2-butenil)-3-metoksi-2",2"-dimetoksi kromen-(5",6";8,7) santon **7** dan 1,3,6,7-tetrahidroksi-2-(3,7dimetil-2,6-oktadienil)-5(3-metil-2butenil) santon **8** (Deachathai, dkk., 2005).

Pada tahun 2006, peneliti dari jurusan kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember berhasil mengisolasi beberapa senyawa santon yaitu 1,4,5,7-tetrahidroksi-(1,1-dimetilalil) santon **9** (Herlina, 2006). Pada bagian kulit batang dilaporkan bahwa ditemukan tiga senyawa yaitu 1,5,8-trihidroksi-6,6-dimetilpiran-(2,3:6,7)-6",6"-dimetilpiran-(2",3":2,3) santon **10**, 1,3,4,5,8-pentahidroksi santon **11** (Ainiyah, 2006) sedangkan isolasi bagian kayu batang berhasil diisolasi dua senyawa santon yaitu senyawa **11** dan 1,4,5,8-tetrahidroksi santon **12** (Sukamat, 2006).



Gambar 1.1 Saran jalur pembentukan senyawa santon pada tumbuhan *G. dulcis*

Senyawa-senyawa yang telah dilaporkan dapat dipetakan jalur pembentukan senyawa santon pada Gambar 1.1. Berdasarkan saran jalur pembentukan, senyawa santon memiliki pola tertentu pada setiap gugus substitusi karena terjadi proses kimia yaitu oksidasi, metilasi, prenilasi dan siklisasi dalam kerangka santon. Hal ini memberikan peluang besar dilakukan penelitian lanjutan dari penelitian sebelumnya, untuk mengisolasi turunan senyawa santon dari tumbuhan *G. dulcis*.

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah pada penelitian lanjutan ini adalah apakah dalam penelitian ini akan diperoleh senyawa turunan santon pada tumbuhan *G. dulcis*.

1.3 Hipotesis

Berdasarkan saran jalur pembentukan senyawa santon bahwa dalam suatu genus atau spesies yang sama dapat menghasilkan senyawa turunan santon dengan pola yang sama. Hipotesis yang diajukan pada penelitian ini adalah ditemukan senyawa turunan santon yang memiliki pola yang sama dengan senyawa yang sudah dilaporkan dari tumbuhan *G. dulcis*.

1.4 Tujuan

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan senyawa turunan santon yang terdapat dalam tumbuhan *G. dulcis*.

BAB III

METODOLOGI PERCOBAAN

3.1 Alat

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah seperangkat alat gelas seperti erlenmeyer, pengaduk, pipet tetes, pipet kapiler, pipet ukur, gelas ukur, botol vial dan chamber; seperangkat alat kromatografi seperti kromatografi cair vakum (KCV), kromatografi lapis tipis (KLT), pompa vakum, seperangkat alat *rotary evaporator* dan penguji titik leleh serta seperangkat alat spektrofotometer UV-Vis (Shimadzu 1700), spektrofotometer FTIR (Shimadzu 8400) dan spektrometer ^1H NMR dan ^{13}C NMR (NMR JEOL RESONANCE 400 MHz).

3.2 Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah ekstrak tumbuhan *G. dulcis*, silika gel 60, kertas saring *whatman*, auminium foil, plastik wrap, penampak noda KLT yaitu serum sulfat, beberapa macam pelarut seperti metanol (MeOH), etil asetat (EtOAc), metilen klorida (CH_2Cl_2), kloroform (CHCl_3) dan *n*-heksana, beberapa reagen geser UV seperti NaOH, AlCl_3 dan HCl, KBr untuk uji IR dan aseton- d_6 untuk uji NMR.

3.3 Prosedur Kerja

3.3.1 Uji Pendahuluan

Kulit akar kering *G. dulcis* sebanyak 2,7 kg dari Yogyakarta diekstraksi maserasi dengan pelarut EtOAc dan CHCl_3 yang telah dilakukan pada penelitian sebelumnya. Ekstrak cair EtOAc dan ekstrak cair CHCl_3 digabung menjadi satu ekstrak cair (sampel) kemudian dilakukan monitoring menggunakan plat KLT dengan empat macam eluen tunggal dan tingkat kepolaran yang berbeda. Eluen yang digunakan adalah MeOH 100%, EtOAc 100%, CH_2Cl_2 100% dan *n*-heksana 100%.

3.3.2 Fraksinasi dan Pemurnian Senyawa dari *G.dulcis*

Sampel (192,13 gram) dilarutkan dalam MeOH dan diimpregnasi dengan silika gel 60 (35-70 mesh ASTM). Hasil impregnasi difraksinasi dengan metode KCV. Proses selanjutnya, dielusi dengan campuran eluen. Eluen yang digunakan adalah EtOAc:*n*-heksana (2%, 10%, 25%, 50%), EtOAc 100%, MeOH 100% dan ditingkatkan kepolaran eluen sedikit demi sedikit.

Hasil elusi ditampung dalam vial dan dilakukan monitoring hasil kromatogram KLT dengan eluen EtOAc:*n*-heksana 50%. Fraksi dengan harga R_f dan penampakan noda yang hampir sama digabung menjadi satu fraksi kemudian diuapkan dengan rotary evaporator. Fraksi gabungan dilakukan monitoring hasil kromatogram KLT dengan eluen EtOAc: *n*-heksana 50%.

Fraksinasi lanjut dilakukan pada fraksi B dengan metode KCV. Fraksi B difraksinasi dan dielusi dengan campuran eluen. Eluen yang digunakan yaitu EtOAc:*n*-heksana (5%, 8%, 10%, 15%) EtOAc 100% dan MeOH 100%. Hasil proses fraksinasi tersebut dilakukan monitoring hasil kromatogram KLT dengan eluen EtOAc:*n*-heksana 30%. Hasil subfraksi gabungan dilakukan monitoring kromatogram KLT dengan eluen EtOAc:*n*-heksana 30%.

Subfraksi B3 dilakukan uji kelarutan dengan cara, diambil sedikit dan dilarutkan dalam beberapa macam pelarut yaitu MeOH, EtOAc, CH₂Cl₂, C₃H₆O dan *n*-heksana. Selanjutnya dilakukan rekristalisasi dengan subfraksi B3 dilarutkan dalam EtOAc dan ditambahkan *n*-heksana hingga terjadi perubahan. Dari proses rekristalisasi didapatkan kristal (B3₁) yang dipisahkan dari filtratnya (B3₂). Selanjutnya dilakukan monitoring hasil kromatogram KLT dengan eluen EtOAc:*n*-heksana 30%. Kristal berupa serbuk berwarna kuning dilakukan rekristalisasi lanjut. Proses rekristalisasi lanjut dilakukan dengan cara kristal dilarutkan dalam CH₂Cl₂ panas dan didapatkan kristal yang dipisahkan dari filtratnya. Kristal yang diperoleh disebut sebagai senyawa **1** berupa serbuk berwarna kuning.

3.3.3 Uji Kemurnian

Uji kemurnian dilakukan dengan dua cara yaitu pertama dilakukan uji tiga campuran eluen berbeda. Uji tiga eluen, dilakukan dengan cara kristal senyawa **1** ditotolkan pada plat KLT dan dielusi dengan tiga campuran eluen. Campuran eluen yang digunakan yaitu EtOAc:*n*-heksana 30%, MeOH:CHCl₃ 3% dan EtOAc:CH₂Cl₂ 5%.

Cara kedua uji kemurnian suatu senyawa yaitu dengan uji titik leleh. Kristal senyawa **1** diambil sedikit dan diletakkan diatas *object glass* yang sudah ada pada plat titik leleh *Fisher John*. Kemudian, diamati sampai terjadi perubahan dengan ditingkatkan suhu secara perlahan. Titik leleh diperoleh dari sampel mulai meleleh hingga sampel meleleh sempurna dengan rentang suhu $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

3.3.4 Pengujian Spektroskopi

Penentuan struktur dilakukan dengan tiga macam pengujian spektroskopi yaitu UV, IR dan NMR.

Pengujian spektrofotometer UV, dilakukan menggunakan alat UV Shimadzu tipe 1700. Sampel dilarutkan dalam metanol p.a dan dimasukkan dalam kuvet. Metanol p.a digunakan sebagai blanko yang dimasukkan dalam kuvet lain. Blanko dan sampel dimasukkan dalam alat UV dan diukur pada panjang gelombang (λ) sekitar 200-400 nm. Dicatat λ_{maks} yang diserap. Selanjutnya, larutan sampel ditambah 2-3 tetes larutan NaOH 2N dan dilakukan perlakuan yang sama dalam pengukuran λ serta dicatat λ_{maks} yang diserap. Dilakukan perlakuan yang sama dalam pengukuran λ dengan penambahan 2-3 tetes larutan AlCl₃.

Pengujian spektrofotometer IR, dilakukan menggunakan alat IR Shimadzu tipe 8400. Sampel digerus dengan bubuk KBr dalam cawan agat hingga homogen. Campuran yang sudah homogen dibentuk pelet dengan ketebalan ± 1 mm dengan bantuan alat *pressing*. Selanjutnya pelet diletakkan dalam sampel holder dan dimasukkan dalam spektrometer IR kemudian diukur vibrasinya pada bilangan gelombang 400-4000 cm⁻¹.

Pengujian spektrometer NMR, dilakukan menggunakan alat NMR JEOL RESONANCE 400 MHz. Sampel diambil sebanyak 5 mg dan dilarutkan dalam pelarut bebas proton yaitu aseton- d_6 . Larutan sampel diinjeksikan dalam tabung *injection* dan dianalisis untuk mengukur ^1H -NMR dan ^{13}C -NMR.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tinjauan Botani *Garcinia dulcis*

Clusiaceae adalah salah satu tumbuhan tingkat tinggi yang tersebar didaerah tropis dataran rendah dengan 40 macam genus dan 1200 spesies. *G. dulcis* merupakan salah satu spesies dari famili Clusiaceae. Tumbuhan tersebut dikenal oleh masyarakat dengan sebutan daerah yaitu mundu. Mundu tumbuh dan tersebar diberberapa daerah di Indonesia seperti pulau Jawa, Kalimantan dan Papua. Tumbuhan ini tumbuh liar dan memiliki tinggi pohon sekitar 12 m dengan diameter batang pohon sebesar 20-45 cm (Sukat, 2006). Daun dari tumbuhan tersebut memiliki ciri bentuk tulang daun yang menyirip, membelah diantara dua daunnya yang selalu berpasangan. Daun dari tumbuhan ini memiliki panjang sekitar 29 cm dan lebar sekitar 13,5 cm yang berbentuk bulat telur dengan bagian bawah mengecil sedangkan bagian ujung tebal (Herlina, 2006). Secara taksonomi tumbuhan *G. dulcis* dapat diklasifikasikan pada Tabel 2.1.

Berdasarkan penelitian sebelumnya yang telah dilakukan pada tumbuhan *G. dulcis*, tumbuhan tersebut berhasil diisolasi beberapa senyawa seperti santon, flavon dan flavan. Pada penelitian tahun 2004 yang dilakukan oleh Deachathai, dkk., dilaporkan tumbuhan tersebut memiliki bioaktivitas seperti antiradikal, aktivitas antibakteri dan anti inflamatori. Dari penelitian yang telah dilaporkan beberapa senyawa memiliki bioaktivitas-bioaktivitas tersebut seperti senyawa **4-6** (Deachathai, dkk., 2005). Senyawa tersebut memiliki bioaktivitas dan digolongkan dalam senyawa metabolit sekunder. Senyawa metabolit sekunder adalah senyawa kimia yang memiliki kemampuan bioaktivitas dan sebagai pelindung tumbuhan dari gangguan hama (Sumaryono, 1999).

Tabel 2.1 Taksonomi tumbuhan *G. dulcis*

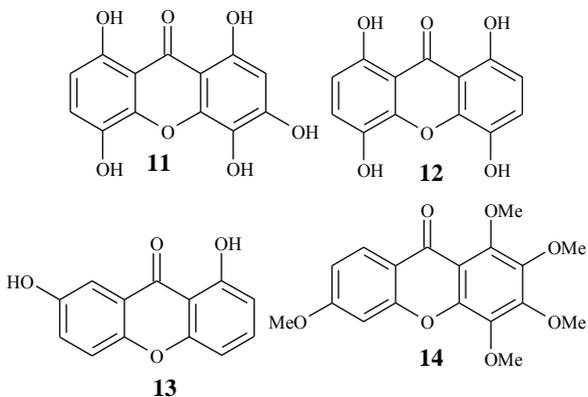
Kingdom	Plantae
Divisio	Spermatophyta
Subdivisio	Angiospermae
Class	Dycotyledoneae
SubClass	Archichlamydae
Ordo	Parietales
Famili	Clusiaceae
Genus	<i>Garcinia</i>
Spesies	<i>Garcinia dulcis</i>

(Herlina, 2006)

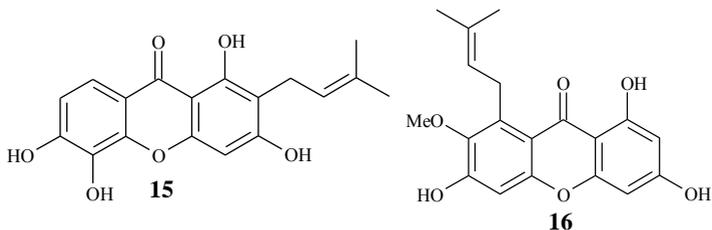
2.2 Tinjauan Senyawa Santon

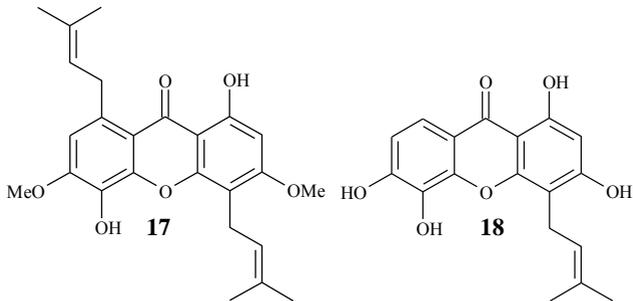
Senyawa santon adalah salah satu turunan fenolat yang banyak dilaporkan dalam penelitian pada genus *Garcinia*. Senyawa santon yang telah dilaporkan sebelumnya memiliki pola tertentu pada setiap gugus fungsinya seperti santon teroksigenasi, santon terprenilasi dan santon tersiklisasi.

Santon teroksigenasi merupakan senyawa santon yang memiliki gugus substituen berupa gugus yang mengandung atom oksigen seperti hidroksi (-OH) dan metoksi (OMe) (Peres, dkk., 2000). Beberapa senyawa santon teroksigenasi yang telah dilaporkan dari tumbuhan *G. dulcis* adalah senyawa **2** (Ito, dkk., 1997) dan senyawa **11** (Sukamat, 2006). Senyawa **12** berhasil diisolasi dari kayu batang berupa padatan berwarna kuning dengan titik leleh 223-224°C. Pada tahun 1998, Likhitwittayawuid, dkk berhasil mengisolasi senyawa 1,7-dihidroksi santon dari *G. dulcis* **13**. Pada bagian bunga *G. dulcis* berhasil diisolasi senyawa 1-hidroksi-2,3,4,6-tetrametoksi **14** yang berupa padatan kuning dengan titik leleh sekitar 125-128°C.

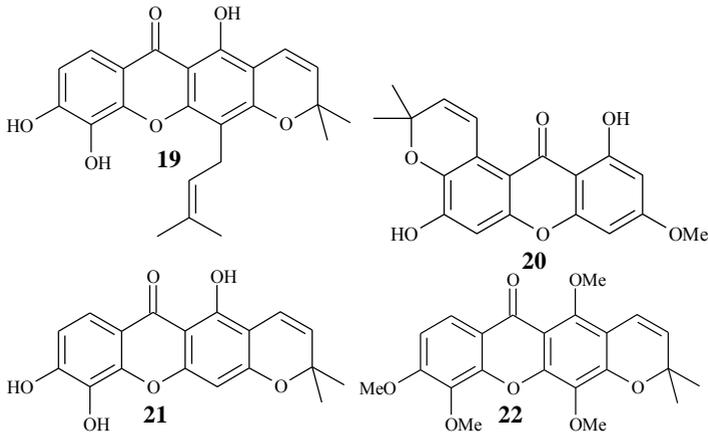


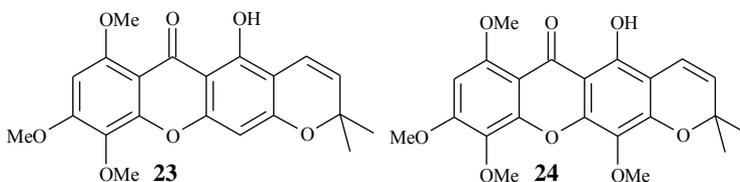
Santon terprenilasi adalah senyawa santon yang memiliki gugus substituen berupa gugus prenil (Peres, 2000). Senyawa santon terprenilasi yang berhasil diisolasi dari bagian batang tumbuhan *G. dulcis* adalah isoprenil santon **15**, dulsanton D **16**, dulsanton C **17**, ugasanton **18**, (Ito, dkk., 1997). Senyawa 1,4,5,7-tetrahidroksi-1,1-dimetil alil santon **8** berhasil diisolasi dari bagian kayu batang tumbuhan tersebut (Herlina, 2006).





Santon tersiklisasi adalah senyawa santon yang tersubstitusi gugus prenil yang telah mengalami siklisasi secara oksidatif antara karbon dari gugus prenil dengan atom oksigen pada posisi orto yang dapat membentuk cincin berupa furan atau piran (Lannang, dkk., 2005). Senyawa santon tersiklisasi yang sudah dilaporkan dari hasil isolasi bagian batang adalah santon V₁ **19**, toksilosanton B **20** dan jacareubin **21** (Ito, dkk., 1997). Pada bagian lain tumbuhan tersebut juga dilaporkan adanya senyawa santon tersiklisasi yaitu dulsanton E **22**, dulsanton F **23** dan dulsanton G **24** (Kosela, dkk., 1999).





2.3 Metode Pemisahan

2.3.1 Ekstraksi

Ekstraksi merupakan salah satu cara pemisahan sampel yang menggunakan dua pelarut yang berbeda berdasarkan perbedaan kelarutan dan prinsip *like dissolve like* yang ditingkatkan kepolarannya berdasarkan tingkat kepolaran pelarut (Cannell, 1998). Pemisahan tersebut dibagi menjadi dua berdasarkan fasa sampel yang akan diekstraksi yaitu

Ekstraksi Padat Cair, ekstraksi yang memisahkan komponen dalam campuran yang berupa padatan. Proses ini dapat dilakukan beberapa macam cara yaitu maserasi, perkolasi dan sokletasi. Maserasi, metode ini sangat sederhana yang dilakukan dengan perendaman sampel menggunakan pelarut organik pada suhu ruang. Pada metode perkolasi dilakukan dengan cara melewatkan pelarut organik pada sampel sehingga senyawa organik akan terbawa oleh pelarut dalam alat perkolasi. Sedangkan untuk metode sokletasi dilakukan dengan cara sampel dan pelarut dimasukkan dalam labu alas bulat dari bagian alat soklet dengan bantuan pemanasan (Cannell, 1998).

Ekstraksi Cair-Cair, ekstraksi yang memisahkan komponen dalam campuran yang berupa cair. Pemisahan ini dilakukan dengan cara sampel yang berupa padatan dilarutkan dengan pelarut yang memiliki perbedaan kepolaran dengan pelarut ekstraksi sehingga nantinya akan terbentuk dua fasa (Cannell, 1998). Salah satu metoda ini dilakukan dengan cara sampel dilarutkan dengan pelarut dan dimasukkan dalam corong pisah kemudian dikocok yang nantinya akan terbentuk dua fasa apabila salah satu fasa telah jenuh (Zubrick, 2011).

2.3.2 Kromatografi

Kromatografi adalah proses pemisahan campuran berdasarkan prinsip perbedaan distribusi dari komponen-komponen campuran antara dua fasa yaitu fasa gerak dan fasa diam. Kromatografi dapat dibagi menjadi tiga berdasarkan teknik pemisahan yang dilakukan yaitu kromatografi cair vakum, kromatografi kolom gravitasi dan kromatografi lapis tipis.

Kromatografi Cair Vakum (KCV) adalah metode pemisahan padat cair pada kondisi vakum dengan fasa diam berupa silika gel dan fasa geraknya berupa pelarut tunggal atau campuran pelarut (Cannell, 1998). Metode KCV dilakukan pada kolom dalam kondisi vakum agar didapatkan kerapatan adsorben yang maksimal. Kolom akan dielusikan dengan eluen, dimulai dari eluen yang memiliki kepolaran yang rendah dan nantinya ditingkatkan kepolarannya sedikit demi sedikit.

Kromatografi Kolom Gravitasi (KKG) adalah metode pemisahan yang dilakukan dengan bantuan gravitasi (Cannell, 1998). Kolom yang digunakan pada metode KKG ini biasanya berupa kolom kaca dengan kran dibagian bawah untuk mengatur keluarnya eluen dari hasil elusi. Kolom diisi dengan adsorben yang berupa silika gel dan dihindari adanya gelembung-gelembung udara didalam kolom saat pengisian, agar kerapatan adsorben maksimal. Sampel yang akan dipisahkan dimasukkan dalam kolom dan dielusikan dengan eluen yang sesuai.

Kromatografi Lapis Tipis (KLT) adalah pemisahan yang dilakukan menggunakan plat lapis tipis dimana fasa diamnya berupa plat yang dilapisi silika gel dan fasa geraknya berupa pelarut. Metode pemisahan dilakukan dengan menotolkan sampel yang akan dianalisis dengan pipet kapiler kemudian dielusikan dengan eluen sesuai (Cannell, 1998).

2.4 Rekrystalisasi

Rekrystalisasi adalah proses kristalisasi dan dilakukan secara berulang-ulang agar diperoleh kristal yang murni. Rekrystalisasi dilakukan bertujuan untuk memurnikan kristal hasil fraksinasi yang kemungkinan masih terdapat sedikit pengotor

yang didasarkan pada perbedaan kelarutan dalam suhu panas atau dingin dalam suatu pelarut (Cannell, 1998). Senyawa target akan larut pada suhu tinggi dan akan membentuk kristal pada suhu rendah (Zubrick, 2011).

2.5 Metode Uji Kemurnian pada Senyawa

Uji kemurnian dilakukan untuk mengetahui kemurnian suatu senyawa dari hasil fraksinasi. Ada dua metode untuk mengujinya yaitu uji titik leleh dan uji kromatografi lapis tipis.

Uji Titik Leleh adalah salah satu metode untuk mengetahui kemurnian suatu senyawa dengan diamati titik leleh sampel. Metode ini dilakukan dengan bantuan sebuah alat uji titik leleh, untuk mengetahui senyawa tersebut murni atau tidak yaitu senyawa murni cenderung memiliki titik leleh yang tetap meskipun suhu dinaikkan secara perlahan selama proses penentuan (Zubrick, 2011). Proses penentuan titik leleh sampel dipengaruhi ada tidaknya pengotor didalamnya dimana pengotor mempengaruhi penurunan atau peningkatan suhu awal ketika terjadi pelelehan (Cannell, 1998). Suatu senyawa dikatakan murni apabila memiliki rentang titik leleh ± 1 °C ketika kristal mulai meleleh hingga kristal meleleh sempurna.

Uji Kromatografi Lapis Tipis merupakan metode lain untuk mengetahui kemurnian suatu senyawa selain uji titik leleh. Metode ini dilakukan dengan menotolkan sampel diatas plat kromatografi lapis tipis dan dielusi dengan eluen (Cannell, 1998). Uji ini dilakukan menggunakan tiga macam eluen dan tingkat kepolaran yang berbeda. Hal ini dilakukan sebagai perbandingan apakah senyawa tersebut benar-benar murni. Senyawa dikatakan murni apabila noda yang dihasilkan pada kromatogram berupa noda tunggal namun bila dihasilkan noda berekor pada kromatogram maka dapat dikatakan bahwa senyawa tersebut belum murni.

2.6 Karakterisasi Struktur Senyawa Berdasarkan Tinjauan

Spektroskopi

2.6.1 Spektrofotometer UV-Visible

Spektrofotometer UV-Visible adalah salah satu spektrofotometer yang dapat membantu untuk mengetahui adanya gugus fungsi dalam senyawa organik. Spektrofotometer ini menggunakan sumber ultraviolet dekat (190-380 nm) dan sinar tampak (380-780 nm). Absorpsi cahaya UV-Vis menyebabkan terjadinya eksitasi elektron dimana terjadi perpindahan elektron dari tingkat energi dasar ke tingkat energi yang lebih tinggi (Brown, dkk., 1988).

Absorbansi didapatkan dari suatu sampel yang diberi sumber sinar dengan panjang gelombang tertentu yang nantinya diserap oleh suatu gugus kromofor seperti alkena, alkuna dan aromatis (Brown, dkk., 1988).

Spektrofotometer UV juga memberikan informasi adanya gugus hidroksi yang tersubstitusi pada cincin aromatis seperti fenol yang ditunjukkan adanya pergeseran batokromik pada λ_{maks} sebesar 10-40 nm (Gontijo, dkk., 2011). Terjadinya pergeseran batokromik disebabkan adanya delokalisasi \bar{e} dari struktur senyawa organik karena adanya penambahan pereaksi geser seperti NaOH (Brown, dkk., 1988).

Dua gugus hidroksi yang tersubstitusi pada posisi orto dalam sistem aromatik dapat diketahui dari adanya pergeseran batokromik pada λ_{maks} sebesar 10-20 nm sebanyak dua kali. Pergeseran tersebut terjadi karena adanya penambahan pelarut AlCl_3 yang menyebabkan kedua kromofor menjadi lebih panjang namun adanya penambahan asam seperti HCl akan menyebabkan λ_{maks} bergeser secara hipsokromik. Apabila kedua gugus hidroksi tidak berada pada posisi orto maka tidak terjadi pergeseran λ_{maks} (Gontijo, dkk., 2011).

2.6.2 Spektrofotometer Infra Red

Spektrofotometer IR adalah salah satu spektrofotometer yang dapat mengidentifikasi ada tidaknya gugus fungsi dan tipe ikatan tertentu pada suatu molekul dengan menggunakan cahaya

IR. Spektrofotometer ini berdasarkan pada penyerapan panjang gelombang suatu molekul, bila suatu molekul menyerap energi dari sinar IR maka molekul akan terjadi eksitasi elektron (Brown, dkk., 1988).

Pada spektrofotometer ini akan muncul beberapa pita serapan penting untuk mengidentifikasi suatu senyawa. Pada daerah $4000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ teridentifikasi senyawa yang memiliki gugus fungsional seperti OH, C=C, C-C, C-H yang menunjukkan puncak yang khas (Brown, dkk., 1988). Identifikasi senyawa yang telah diketahui dapat dilakukan dengan cara membandingkan antara bilangan gelombang yang khas absorpsi vibrasi dari gugus tertentu dengan data bilangan gelombang lain yang sudah ada. Berbeda apabila identifikasi senyawa yang belum diketahui, dapat dilakukan dengan membandingkan data bilangan gelombang yang terdapat pada spektra data yang diperoleh dengan standar IR yang sudah ada. Beberapa puncak serapan yang khas adalah C-H pada $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, C=O pada $1600\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$ dan OH pada $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ (Pavia, dkk., 2001).

2.6.3 Spektrometer Magnetik Inti

Spektrometer resonansi magnetik inti (NMR) adalah salah satu metode analisis spektrometer yang digunakan untuk mengidentifikasi jumlah, tipe dan lingkungan proton dalam molekul organik serta dapat menentukan struktur karbon dalam molekul organik. Spektrometer ini berdasarkan pada penyerapan gelombang radio oleh inti-inti tertentu dalam molekul organik bila molekul tersebut berada dalam medan magnet yang kuat. Ada dua cara dalam pengukuran spektrometer NMR dalam kimia organik yaitu pengukuran spektrometer $^1\text{H-NMR}$ dan spektrometer $^{13}\text{C-NMR}$.

Spektrometer $^1\text{H-NMR}$ merupakan salah satu alat spektrometer yang dapat mengetahui jumlah, posisi dan lingkungan tiap atom hidrogen yang terikat dalam suatu molekul (Pavia, dkk., 2001). Beberapa nilai pergeseran kimia yang khas pada proton-proton yaitu proton aromatis memiliki pergeseran

kimia kisaran 6,5-8 ppm dan untuk proton metil memiliki pergeseran kimia 0-2 ppm (Pavia, dkk., 2001).

Spektrometer ^{13}C -NMR yaitu spektrometer yang mengidentifikasi jumlah karbon yang terdapat dalam suatu molekul dengan semua pergeseran kimia sehingga dapat mengetahui sifat lingkungannya (Pavia, dkk., 2001).

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pemisahan Senyawa dari Ekstrak Etil Asetat dan Ekstrak Kloroform *Garcinia dulcis*

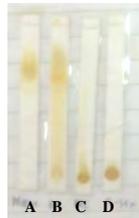
4.1.1 Uji Pendahuluan

Uji pendahuluan dilakukan pada ekstrak etil asetat (EtOAc) dan ekstrak kloroform (CHCl_3) yang bertujuan untuk mengetahui adanya potensi senyawa fenolat yang dapat dipisahkan. Dari hasil monitoring kromatogram Kromatografi Lapis Tipis (KLT) pada Gambar 4.1, R_f EtOAc dan CHCl_3 dari kedua ekstrak hampir sama sehingga kedua ekstrak digabung menjadi satu.



Gambar 4.1 Perbandingan hasil kromatogram ekstrak cair EtOAc dan ekstrak cair CHCl_3 dengan eluen EtOAc: CH_2Cl_2 30%.

Ekstrak EtOAc dan ekstrak CHCl_3 dilarutkan dalam 400 mL metanol. Hasil campuran kedua ekstrak cair (sampel) dilakukan uji pendahuluan untuk mengetahui kemampuan eluen dalam proses pemisahan lebih lanjut nantinya. Uji pendahuluan dilakukan dengan eluen tunggal yaitu metanol (MeOH) 100%, EtOAc 100%, metilen klorida (CH_2Cl_2) 100% dan *n*-heksana 100%. Hasil monitoring kromatogram KLT pada sampel menggunakan empat eluen tunggal ada pada Gambar 4.2.



Keterangan
 A : MeOH
 B : EtOAc
 C : CH₂Cl₂
 D : *n*-heksana

Gambar 4.2 Kromatogram campuran ekstrak cair dengan empat eluen tunggal

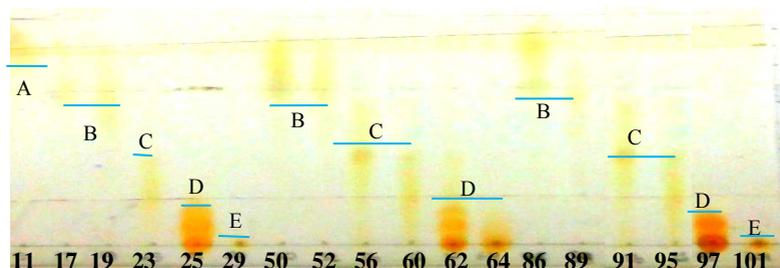
4.1.2 Fraksinasi dan Pemurnian Senyawa dari *G. dulcis*

Sampel (masa 192,13 gram) diimpregnasi dengan silika gel 60 (35-70 mesh ASTM). Hasil impregnasi difraksinasi menggunakan metode Kromatografi Cair Vakum (KCV) dan dielusi dengan campuran eluen. Eluen yang digunakan adalah EtOAc:*n*-heksana (2%-50%), EtOAc 100% dan MeOH 100% yang ditingkatkan kepolaran eluen sedikit demi sedikit saat proses fraksinasi. Ini dilakukan agar sampel terpartisi secara bertahap dari yang paling non polar hingga polar sehingga sampel dapat terelusi berdasarkan kepolarannya. Proses fraksinasi dilakukan sebanyak tiga kali untuk lebih detail ada pada Tabel 4.1.

Dari proses fraksinasi diperoleh 107 vial dan dilakukan monitoring menggunakan plat KLT dengan eluen EtOAc:*n*-heksana 50% Gambar 4.3. Pada hasil kromatogram KLT, fraksi yang memiliki harga R_f dan penampakan noda yang sama digabung menjadi satu fraksi dan diperoleh lima fraksi gabungan. Lima fraksi gabungan dipisahkan dengan alat rotary evaporator dan dilakukan monitoring hasil kromatogram KLT dengan eluen EtOAc:*n*-heksana 50% Gambar 4.4. Lima fraksi gabungan tersebut adalah fraksi A (37,71 gram), B (30,28 gram), C (13,98 gram), D (128,45 gram) dan E (17,20 gram).

Tabel 4.1 Proses fraksinasi sampel dengan metode KCV

Pemisahan Ke	Eluen	Jumlah
I masa sampel: 64,93 gram	EtOAc: <i>n</i> -Heksana 2%	5x300 mL
	EtOAc: <i>n</i> -Heksana 10%	6x300 mL
	EtOAc: <i>n</i> -Heksana 20%	6x300 mL
	EtOAc: <i>n</i> -Heksana 50%	6x300 mL
	EtOAc 100%	6x300 mL
	MeOH 100%	6x300 mL
II masa sampel: 64,93 gram	EtOAc: <i>n</i> -Heksana 2%	6x300 mL
	EtOAc: <i>n</i> -Heksana 10%	6x300 mL
	EtOAc: <i>n</i> -Heksana 20%	6x300 mL
	EtOAc: <i>n</i> -Heksana 50%	6x300 mL
	EtOAc 100%	6x300 mL
	MeOH 100%	6x300 mL
III masa sampel: 62,26 gram	EtOAc: <i>n</i> -Heksana 2%	6x300 mL
	EtOAc: <i>n</i> -Heksana 10%	6x300 mL
	EtOAc: <i>n</i> -Heksana 20%	6x300 mL
	EtOAc: <i>n</i> -Heksana 50%	6x300 mL
	EtOAc 100%	6x300 mL
	MeOH 100%	6x300 mL

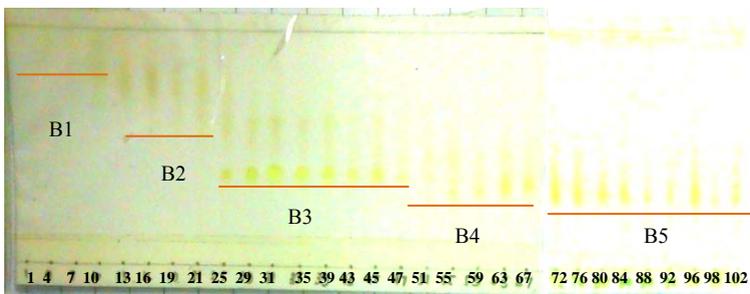
Gambar 4.3 Kromatogram hasil monitoring proses KCV 1-3 dengan eluen EtOAc:*n*-eksana 50%



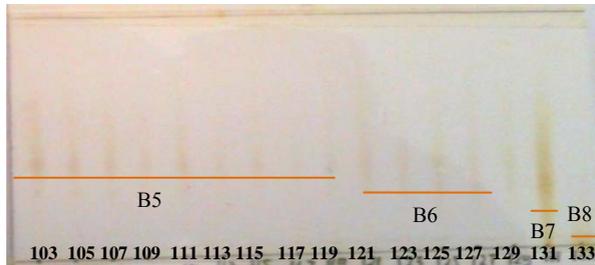
Gambar 4.4 Kromatogram fraksi gabungan dengan eluen EtOAc:*n*-heksana 50%.

Berdasarkan hasil monitoring kromatogram KLT fraksi gabungan, fraksi B memiliki penampakan noda yang sederhana sehingga dilakukan fraksinasi lebih lanjut.

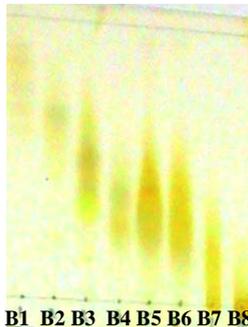
Fraksi B (masa 30,28 gram) dilakukan fraksinasi menggunakan metode KCV dengan eluen EtOAc:*n*-heksana (8%-15%) EtOAc 100% dan MeOH 100%. Proses selanjutnya, dilakukan monitoring menggunakan plat KLT dengan eluen EtOAc:*n*-heksana 30% Gambar 4.5a dan 4.5b. Berdasarkan hasil kromatogram KLT proses fraksinasi fraksi B dihasilkan delapan subfraksi gabungan Gambar 4.6. Kedelapan subfraksi gabungan tersebut yaitu B1 (0,56 gram), B2 (1,84 gram), B3 (1,27 gram), B4 (5,45 gram), B5 (2,02 gram), B6 (0,84 gram), B7 (6,72 gram) dan B8 (4,01 gram).



Gambar 4.5a Kromatogram hasil monitoring proses fraksinasi fraksi B dengan eluen EtOAc:*n*-heksana 30% untuk vial 1-101.



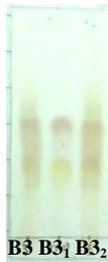
Gambar 4.5b Kromatogram hasil monitoring proses fraksinasi fraksi B dengan eluen EtOAc:*n*-heksana 30% untuk vial 103-133



Gambar 4.6 Kromatogram subfraksi gabungan dengan eluen EtOAc:*n*-heksana 30%.

Subfraksi B3 (1,27 gram) menampilkan noda yang lebih sederhana dibandingkan subfraksi lain sehingga subfraksi tersebut dilakukan proses rekristalisasi. Sebelum proses rekristalisasi, dilakukan uji kelarutan pada subfraksi B3. Dari hasil pengujian kelarutan, subfraksi B3 larut dalam pelarut EtOAc, aseton dan MeOH pada suhu ruang, dalam CH_2Cl_2 tidak larut dalam suhu ruang sedangkan dalam pelarut *n*-heksana tidak larut. Uji kelarutan pada subfraksi B3 dilakukan untuk mengetahui penggunaan pelarut yang tepat dalam proses rekristalisasi. Proses rekristalisasi dilakukan dengan cara melarutkan dalam pelarut EtOAc dan ditambahkan *n*-heksana. Dari proses tersebut dihasilkan kristal (B3_1) dan filtrat (B3_2) dipisahkan. Selanjutnya

dilakukan monitoring menggunakan KLT dengan eluen EtOAc:*n*-heksana 30% pada gambar 4.7.



B3 : Subfraksi sebelum rekristalisasi
 B3₁ : Kristal berupa serbuk
 B3₂ : Filtrat

Gambar 4.7 Kromatogram hasil rekristalisasi awal pada subfraksi B3 dengan eluen EtOAc:*n*-heksana 30%.

Kristal (0,60 gram) berupa serbuk berwarna kuning dilakukan rekristalisasi lanjut dengan cara dilarutkan dalam CH₂Cl₂ panas sekitar 70 mL. Dari proses rekristalisasi lanjut dihasilkan kristal yang dipisahkan dari filtratnya. Selanjutnya dilakukan monitoring menggunakan KLT dengan eluen EtOAc:*n*-heksana 30% yang ada pada. Berdasarkan hasil monitoring kromatogram (Gambar 4.8), kristal menghasilkan noda tunggal sehingga dilakukan uji kemurnian untuk mengetahui kemurnian kristal yang terbentuk. Masa kristal 110 mg dari kulit akar kering sebanyak 2,7 k g. Kristal yang diperoleh disebut sebagai senyawa **1**.

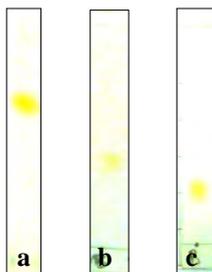


B3₁ : Kristal hasil rekristalisasi awal
 S1 : Senyawa **1**

Gambar 4.8 Kromatogram hasil rekristalisasi lanjut dengan eluen EtOAc:*n*-heksana 30%.

4.2 Uji Kemurnian

Pada senyawa **1** dilakukan uji kemurnian dengan cara uji tiga campuran eluen yang berbeda dan uji titik leleh. Uji tiga campuran eluen yang berbeda dilakukan dengan cara, kristal ditotolkan diplat KLT dan dielusi dengan tiga campuran eluen yang berbeda. Eluen yang digunakan adalah MeOH:CHCl₃ 3%, EtOAc:*n*-heksana 30% dan EtOAc:CH₂Cl₂ 5%. Suatu senyawa dikatakan murni apabila menghasilkan noda tunggal (Cannell, 1998).



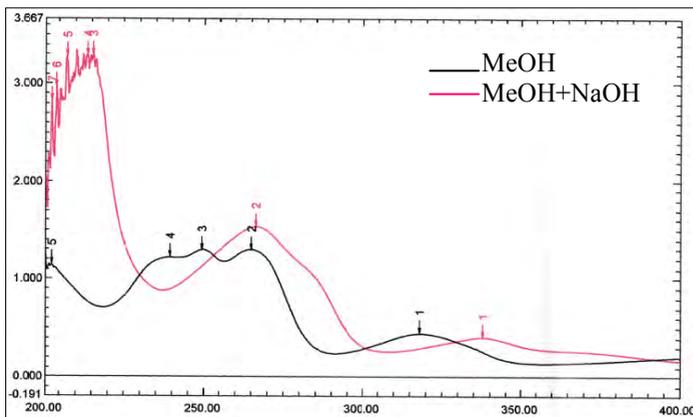
Gambar 4.9 Kromatogram hasil monitoring dengan tiga campuran eluen berbeda pada senyawa **1** yaitu (a) MeOH:CHCl₃ 3% (b) EtOAc:*n*-heksana 30% dan (c) EtOAc:CH₂Cl₂ 5%.

Uji kemurnian dilakukan kembali dengan cara uji titik leleh untuk memperkuat data. Suatu senyawa dikatakan murni apabila memiliki rentang antara kristal mulai meleleh sampai kristal meleleh sempurna dengan titik leleh ± 1 °C. Kristal memiliki rentang titik leleh sekitar 179-180 ° C. Berdasarkan hasil uji kemurnian, senyawa **1** sudah murni dan berupa serbuk berwarna kuning.

4.3 Elusidasi Struktur

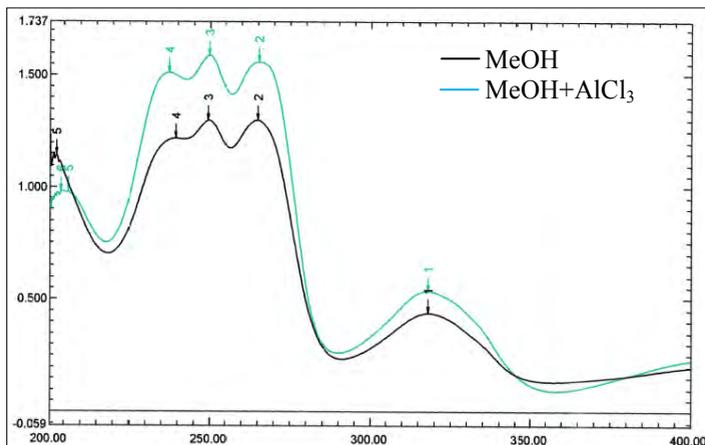
Pada senyawa **1** dilakukan uji spektrofotometer UV pada λ 200-400 nm dan ditambah dengan beberapa pereaksi geser seperti NaOH, AlCl₃ dan HCl, spektrofotometer FTIR dan spektrometer ¹H-NMR serta ¹³C-NMR dengan pelarut bebas proton yaitu aseton-d₆.

Berdasarkan hasil pengukuran spektrofotometer UV pada senyawa **1** (Gambar 4.10), menunjukkan terdapat puncak λ_{maks} 318 nm mengindikasikan adanya eksitasi elektron pada orbital $n \rightarrow \pi^*$ menandakan adanya sistem konjugasi dari suatu heteroatom dengan ikatan rangkap terkonjugasi ($C=C-C=O$). Pada λ_{maks} 264,6 nm yang menunjukkan adanya ikatan rangkap terkonjugasi pada sistem aromatis ($-C=C-C=C$) (Nilar, dkk.,2005). Penambahan pereaksi geser seperti NaOH menyebabkan adanya pergeseran batokromik sebesar λ_{maks} 318 nm menjadi 337,8 nm dan 264,2 nm menjadi 266,2 nm yang mengindikasikan adanya gugus hidroksi ($-OH$) yang tersubstitusi pada posisi para dengan karbon karbonil (Gontijo, dkk., 2011).



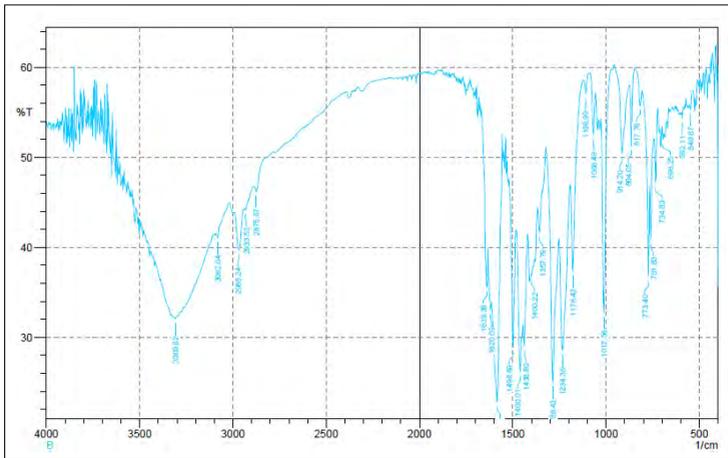
Gambar 4.10 Spektrum UV senyawa **1** dengan pelarut MeOH dan penambahan pereaksi geser NaOH.

Proses selanjutnya penambahan pereaksi geser $AlCl_3$ untuk mengetahui ada tidaknya hidroksi yang tersubstitusi pada posisi orto dan ditandai dengan adanya pergeseran batokromik (Gontijo, dkk., 2011). Pada hasil spektrofotometer UV dengan penambahan $AlCl_3$ menunjukkan tidak ada pergeseran batokromik yang mengindikasikan tidak adanya orto hidroksi pada senyawa **1** ada pada Gambar 4.11. Struktur senyawa **1** dapat disarankan memiliki sistem aromatik yang tersubstitusi oleh gugus hidroksi pada posisi para dengan karbon karbonil.



Gambar 4.11 Spektrum UV senyawa **1** dengan pelarut MeOH dan penambahan pereaksi geser AlCl_3 .

Uji spektroskopi berikutnya untuk senyawa **1** adalah spektrofotometer IR. Hasil spektrofotometer IR menunjukkan adanya pita serapan untuk beberapa gugus fungsi yaitu adanya pita serapan melebar pada ν_{maks} $3309,62 \text{ cm}^{-1}$ yang mengindikasikan adanya gugus hidroksi (-OH) (Magadula, 2010, Pavia, dkk., 2001). Adanya gugus karbonil terkhelat dengan gugus OH ditunjukkan pada serapan 1639 cm^{-1} (Chen, dkk., 2010; Magadula, 2010). Pada ν_{maks} 1286 dan 1234 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus eter (C-O) sedangkan 2875 , 2933 dan 2968 merupakan ciri khas dari serapan C-H alifatik dari gugus prenil metoksi atau kromen (Pavia, dkk., 2001). Pada ν_{maks} 1498 dan 1583 cm^{-1} mencirikan adanya serapan khas untuk ikatan rangkap pada sistem aromatis (Jabit, dkk., 2007). Berdasarkan data analisis spektrofotometer UV dan IR, senyawa **1** dapat disarankan memiliki gugus hidroksi, gugus karbonil, metoksi atau prenil yang tersubstitusi pada kerangka santon.



Gambar 4.12 Spektrum IR senyawa **1** dalam plat KBr.

Untuk memperkuat data dalam hipotesis struktur, maka dilakukan uji spektrometer $^1\text{H-NMR}$ dan $^{13}\text{C-NMR}$ dengan menggunakan pelarut bebas proton aseton- d_6 . Data spektrometer $^1\text{H-NMR}$ menunjukkan adanya beberapa kelompok sinyal yang terdiri dari 15 proton dan terbagi menjadi 3 kelompok proton yaitu proton dari cincin aromatis, proton dari gugus hidroksi yang tersubstitusi dan proton gugus 1,1-dimetil allil. Terdapat dua sinyal yang merupakan ciri dari proton gugus hidroksil yaitu pada pergeseran proton (δ_{H}) 12,89 dan 8,83. Sinyal singlet pada δ_{H} 12,89 ppm adalah ciri khas dari pergeseran gugus hidroksi (OH) yang berikatan hidrogen dengan gugus karbonil dari kerangka santon sedangkan pada δ_{H} 8,83 ppm adalah ciri dari gugus hidroksi (OH) bebas (Chen, dkk., 2010; Iinuma, dkk., 1994; Magadula, dkk., 2010;). Pada pergeseran δ_{H} 7,38 (1H, d, $J=7$ Hz); 7,72 (1H, d, $J=7$ Hz); 7,34 (1H, s); 7,32 (1H, d) adalah sinyal dari proton aromatik (Chen, dkk., 2010; Iinuma, dkk., 1997; Jabit, dkk., 2007). Adanya gugus dimetilalil yang tersubstitusi diperkuat dengan adanya δ_{H} 1,54 (6H, s); 5,03 (2H, dd, $J=10\text{Hz}\&14\text{Hz}$) dan 6,31 (1H, dd, $J=10,4$ Hz dan 10,8 Hz) (Chen, dkk., 2010; Iinuma, dkk., 1995; Goh, dkk., 1991). Pada senyawa **1** dapat

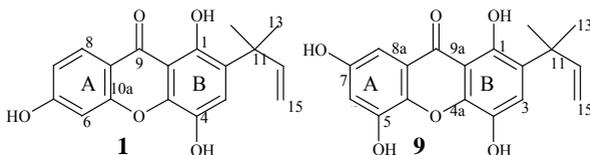
disarankan terdapat beberapa gugus yang tersubstitusi yaitu gugus dimetilalil, gugus hidroksi bebas pada posisi para dengan karbon karbonil dan gugus hidroksi yang terkhelat.

Berdasarkan spektroskopi ^{13}C -NMR diperoleh data bahwa terdapat 16 karbon. Pada pergeseran karbon (δ_{C}) 183,0 (C-9) merupakan khas dari pergeseran karbon karbonil (Chen, dkk., 2010; Iinuma, dkk., 1994; Tala, dkk., 2013). Sinyal δ_{C} pada 122,4 (C-3), 124,3 (C-5), 115,7 (C-7), 115,7 (C-8) dan 147 (C-14) merupakan lima atom karbon metin, sembilan atom karbon quartener pada δ_{C} 152,4 (C-1), 128,3 (C-2), 136,0 (C-4), 144,7 (C-6), 141,2 (C-4a), 121,1 (C-8a), 108,4 (C-9a), 146,1 (C-10a) dan 40,1 (C-11) (Iinuma, dkk., 1995), satu atom karbon metilen pada δ_{C} 110,0 (C-15). Pergeseran δ_{C} 26,0 (C-12) dan 26,0 (C-13) untuk karbon metil (Iinuma, dkk., 1994; Pavia, dkk., 2001).

Berdasarkan data hasil UV-VIS, FTIR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR sehingga dapat disarankan struktur senyawa **1** adalah 1,4,6 trihidroksi-2-(1,1 dimetilalil) santon. Saran struktur dari senyawa **1** diperkuat dengan adanya data pembandingan ^1H -NMR dan ^{13}C -NMR senyawa **9** yang telah ditemukan sebelumnya Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Data $^1\text{H-NMR}$ dan $^{13}\text{C-NMR}$ senyawa **1** dan senyawa pembanding **9**.

Pos isi C	Senyawa 1		Senyawa 9	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
1	12,89 (1H,s,1-OH)	152,4	13,09 (1H,s,1-OH)	153,5
2		128,3		129,5
3	7,34 (1H, s)	122,4	7,28 (1H,s)	122,7
4		136		136
4a		141,2		142,3
5	7,32 (1H, d)	124,3	8,80 (1H, s, 5-OH)	133,2
6	8,83 (1H, s, 6-OH)	144,7	7,69 (1H,d, $J=9\text{Hz}$)	114,2
7	7,72 (1H,d, $J=7\text{Hz}$)	115,7	8,80 (1H, s, 7-OH)	152,4
8	7,38 (1H,d, $J=7\text{Hz}$)	115,7	7,00 (1H,d, $J=9\text{Hz}$)	117,9
8a		121,1		114,7
9		183		183,1
9a		108,4		108,8
10a		146,1		142,3
11		40,1		41,0
12	1,54(3H, s)	26	1,54(3H,s)	27
13	1,54(3H, s)	26	1,54(3H,s)	27
14	6,33 (1H,dd, $J=10,8\text{Hz}\&J=10,4\text{Hz}$)	147	6,31 (1H,dd, $J=18,1\text{Hz}$)	148,1
15	5,03(1H,dd, $J=14\text{Hz}$) 5,03(1H,dd, $J=10\text{Hz}$)	110	5,00(1H,dd, $J=18,1\text{Hz}$) 5,04(1H,dd, $J=11,1\text{Hz}$)	110,9

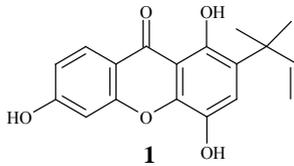


Berdasarkan Tabel 4.2 diperoleh data bahwa pada senyawa **9** memiliki data $^1\text{H-NMR}$ dan $^{13}\text{C-NMR}$ hampir sama dengan senyawa **1** pada cincin B. Senyawa **9** terjadi beberapa δ_{C} pada cincin B yaitu 153,5 (C-1-OH), 129,5 (C-2), 122,7 (C-3), 136 (C-4), 142,3 (C-4a), 183,1 (C-9) dan 108,8 (C-9a). Senyawa **1** terjadi beberapa δ_{C} yaitu 152,4 (C-1-OH), 128,3 (C-2), 122,4 (C-3), 136 (C-4) 141,2 (C-4a), 183 (C-9), dan 108,4 (C-9a). Pada cincin B dalam kerangka santon diposisi C-1 tersubstitusi gugus OH khelat dengan karbon karbonil yang diperkuat dengan adanya δ_{C} 152,4. Pada posisi C-2 tersubstitusi gugus 1,1-dimetilallil yang diperkuat adanya δ_{C} 128,3. Adanya gugus allil yang tersubstitusi dibuktikan dengan δ_{C} 40,1; 26; 147 dan 110 serta δ_{H} 1,54 (6H, s, 2CH₃), 6,33 (1H,dd, $J=10,8$ Hz & $J=10,4$ Hz) serta 5,03 (2H,dd, $J=14\text{Hz}\&10\text{Hz}$) (Inuma, 1994; Magadula, 2010). Pada data $^1\text{H-NMR}$ hanya terdapat satu pergeseran proton untuk gugus hidroksi bebas yang tersubstitusi namun pada senyawa **1** muncul gugus hidroksi bebas yang lain pada posisi C-4 (Inuma, dkk., 1995). Hal itu dibuktikan dengan adanya δ_{C} 136 dicincin B yang merupakan pergeseran gugus hidroksi bebas. Sinyal pada δ_{C} 141,2 dan 108,4 adalah pergeseran C-kuartener pada posisi C-4a dan C-9a. Adanya karbon karbonil diperkuat dengan δ_{C} 183 pada posisi C-9. Senyawa **1** di cincin B, sudah tersubstitusi oleh dua gugus hidroksi (C-1 dan C-4) dan satu gugus 1,1-dimetilallil (C-2). Pada senyawa **1** terdapat proton aromatis pada posisi C-3 yang diperkuat dengan adanya δ_{C} 122,4 dan sinyal singlet pada δ_{H} 7,34.

Berdasarkan data pergeseran karbon dan proton pada senyawa **1**, ada dua pergeseran proton yang khas untuk gugus hidroksi. Pada cincin A dalam kerangka santon tersubstitusi gugus hidroksi (OH) pada posisi para dengan karbon karbonil yang diperkuat adanya δ_{C} 144,7 pada posisi C-6. Pada cincin A muncul sinyal doublet pada δ_{H} 7,32 (1H,d); 7,72 (1H,dd, $J=7$ Hz) dan 7,38 (1H,d, $J=7$ Hz) merupakan ciri khas dari pergeseran proton aromatis pada sistem ABX (Deachathai, dkk., 2006). Hal itu

diperkuat dengan adanya δ_C 124,3 (C-5), 115,7 (C-7) dan 115,7 (C-8) pada sistem ABX dicincin A pada kerangka santon.

Berdasarkan data hasil UV-VIS, FTIR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ serta data perbandingan pada senyawa lain maka struktur senyawa **1** adalah 1,4,6-trihidroksi-2-(1,1-dimetilalil) santon.



BAB V

KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa telah berhasil dilakukan isolasi pada campuran ekstrak pekat dari kulit akar *G. dulcis* dan diperoleh senyawa 1,4,6-trihidroksi-2-(1,1-dimetilalil) santon sebanyak 110 mg. Senyawa **1** berupa serbuk berwarna kuning dengan titik leleh 179-180°C.

5.2 Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut terhadap ekstrak lain serta fraksi-fraksi yang belum diperlakukan, sehingga dapat berpeluang untuk mendapatkan senyawa turunan fenolat lainnya serta perlu dilakukan pengujian bioaktivitas. Selain itu penelitian terhadap tumbuhan *G. dulcis* masih jarang dilakukan sehingga berpotensi untuk dilakukan penelitian lebih lanjut.

"Halaman ini sengaja dikosongkan"

DAFTAR PUSTAKA

- Ainiyah, N. (2006). *Tiga turunan santon sebagai antioksidan dari kulit batang mundu *Garcinia dulcis* (roxb) kurz*. Kimia FMIPA ITS. Surabaya.
- Brown, D. W., Floyd, A. J. and Sainsbury, M. (1988). *Organic spectroscopy*. Bath press Ltd. Avon.
- Cannell, Richard J. P. (1998). *Natural products isolation*. Humana press. New Jersey.
- Chen, Y., Fan, H., Guang, Z. Y., Jiang, Y., Zhong, F. and Hong, W. (2010). Prenylated xanthenes from the bark of *Garcinia xanthochymus* and their 1,1-diphenil-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical scavenging activities. *Chinese Journal of Chemistry*, 15,7438-7449.
- Deachathai, S., Mahabusarakam, W., Phongpaichit, S. and Taylor, W. (2005). Phenolic compounds from the fruit of *Garcinia dulcis*. *Phytochemistry*, 66,2368-2375.
- Dewick, P. M. (1999). *Medicinal natural product*. JohnWiley& Sons Ltd, England.
- Goh, S. W., Jantan, I., Gray, A. and Peter, G. W. (1991). Prenylated xanthenes from *Garcinia opaca*. *Phytochemistry*. 31, 1383-1386.
- Gontijo, V. S., Souza, T. C., Rosa, I. A., Silva, M. A., Vilegas, W., Junior, C. V. and Santos, M. H. (2011). Isolation and evaluation of the antioxidant of phenolic constituent of the *Garcinia brasiliensis* epicarp. *Food chemistry*. 132, 1230-1235.
- Herlina, S. (2006). *Tiga senyawa santon dari kulit akar mundu *Garcinia dulcis* (roxb) kurz*. Kimia FMIPA ITS. Surabaya

- Iinuma, M., Hideki, T., Toshiyuki, T., Fujio, A., Ryoyu, S. Fujio, A. and Shigetomo, Y. (1994). Two xanthone with a 1,1-dimethylallyl group in root bark of *Garcinia subelliptica*. *Phytochemistry*. 35, 1355-1360.
- Iinuma, M., Hideki, T., Toshiyuki, T. and Shigetomo, Y. (1995). Two xanthones from roots of *Calophyllum inophyllum*. *Phytochemistry*. 38, 725-728.
- Iinuma, M., Hideki, T., Toshiyuki, T. Fujio, A. and Ryoyu, S. (1995). Three xanthone from root bark of *Garcinia subelliptica*. *Phytochemistry*. 38, 247-249.
- Iinuma, M., Tetsuro, I., Hideki, T., Toshiyuki, T. Ryoko, M. and Veliah, C. (1997). Prenylated xanthonoids from *Calophyllum apetalum*. *Phytochemistry*. 46, 1423-1429.
- Iinuma, M., Tetsuro, I., Ryoko, M., Hideki, T., Toshiyuki, T. and Chelladurai, V. (1997). A xanthone from *Garcinia cambogia*. *Phytochemistry*. 47, 1169-1170.
- Jabit, L. M., Rozida, K., Faridah, A., Khoizirah, S., Lim, S. H., Johnso, S. and Nordin, H. L. (2007). Cytotoxic xanthonones from *Garcinia penangiana* Pierre. *Malaysia Journal of Chemistry*. 62, 786-792.
- Ito, C., Miyamoto, Y., Nakayama, M., Kawai, Y., Rao, K. S., and Furukawa, H. (1997). A novel depsidone and some xanthone from *Garcinia species*. 45, 1403-1413.
- Kosela, S., Hu, L., Yip, S. C., Rachmatia, T., Sukri, T., Daulay, T. S., Tan, G. K., Vittal, J. J. and Sim, K. Y. (1999). Dulxanthone E: a pyranoxanthone from the leaves of *Garcinia dulcis*. *Phytochemistry*. 52, 1375-1377.

- Kosela, S. H. I. H., Rachmatia, T. and Hanafi, M. (2000). Dulxanthonenes F-H, Three new pyranoxanthonenes from *Garcinia dulcis*. *Journal of Natural Product*. 63,406-407.
- Lannang, A. M., Komguem J, Ngninzeke F. N.,Tangmoua J. G., Lonsti D., Ajaz A., Choudhary M. I., Ranjit R., Devkota K. P. and Sondengam B. L. (2005). Bagangxanthone A and B, two xanthonenes from the stem bark of *Garcinia polyantha Oliv.* *Phytochemistry*. 66, 2351-2355.
- Likhitwittayawuid, K., Phadungchareon, T.,Mahidol, C. and Ruchirawat, S. (1997). 7-o-.Methylgarcinone E from *Garcinia cowa*. *Phytochemistry*. 45, 1299-1301.
- Magadula, J.J. (2010). A bioactive isoprenylated xanthonenes and other constituent of *Garcinia edulis*. *Fitoterapia*.81, 420-423.
- Nilar, N. L.H., Venkatraman, G., Sim, KY. and Harrison, L. (2005). Xanthonenes and benzophenone from *Garcinia griffithii* and *Garcinia mangostana*. *Phytochemistry*. 66, 1718-1723.
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S. (2001). *Introduction to spectroscopy*. 3rd Edition. Thomson learning Inc. Washington.
- Peres,V., Nagem, TJ. and Faustino,OF. (2000). Tetraoxygenated naturally occurring xanthonenes. *Phytochemistry*.55,683-710
- Piccinelli, Cuesta, R., and Chica. (2005). Structural revision of clusianone and 7-epiclusianone anti HIV activity of polyisoprenylated benzophenones. *Tetrahedron*. 61, 8206-8211.

- Rukachaisirikul V., Ritthiwigrom T., Pinsa A., Sawanghote P., Taylor WC. (1989). Xanthenes from the stem bark of *Garcinia nigrolineata*. *Phytochemistry*.64, 1149-1156.
- Sukamat. (2006). *Dua senyawa santan dari kayu batang mundu Garcinia dulcis (roxb) kurz sebagai antioksidan*. Kimia FMIPA ITS. Surabaya.
- Sumaryono, W. (1999). *Produksi metabolit sekunder tanaman secara bioteknologi*. Prosiding Seminar Nasional kimia bahan alam '99. Penerbit UI. Jakarta.
- Tala, M. F., Wabo, H. K., Zeng, G. Z., Ji, C. J., Tane, P. and Tan, N. H. (2013). A prenylated xanthenes and antiproliferative compounds from leaves of *Pentadesma butyracea*. *Phytochemistry Letters*. 6, 326-330.
- Zubrick, J. W. (2011). *The organic chem lab survival manual*. John Wiley&Sons Inc. USA.



Penulis bernama Zahidatul Mustabsyiroh dan lahir di Jombang Jawa Timur. Penulis bertempat tinggal di Jalan Anggrek VII/3D Candimulyo Jombang. Penulis telah menempuh pendidikan formal di MI Nidhomiyah, MTsN Denanyar dan SMAN 2 Jombang. Pada tahun 2010, penulis mengikuti seleksi PMDK reguler ITS dan diterima di Jurusan Kimia, FMIPA dengan NRP 1410100025.

Penulis mengambil bidang kimia bahan alam dan sintesis dibawah bimbingan Prof. Dr. Taslim Ersam. Selama masa perkuliahan, penulis mengikuti berbagai kegiatan organisasi untuk mengisi waktu luang dan mencari pengalaman dalam berorganisasi. Penulis pernah diberi amanah sebagai kepala departemen sosial masyarakat di BEM FMIPA pada tahun 2012/2013, asisten direktur administrasi umum KOPMA 2012/2013 dan bendahara paguyuban KSE ITS pada tahun 2013/2014. Selain berorganisasi penulis, berkesempatan mengikuti pelatihan pengembangan diri CAMP I-IV yang diadakan oleh BISMA. Penulis dapat dihubungi melalui ieza14_25@yahoo.com.

"Halaman Ini Sengaja Dikosongkan"

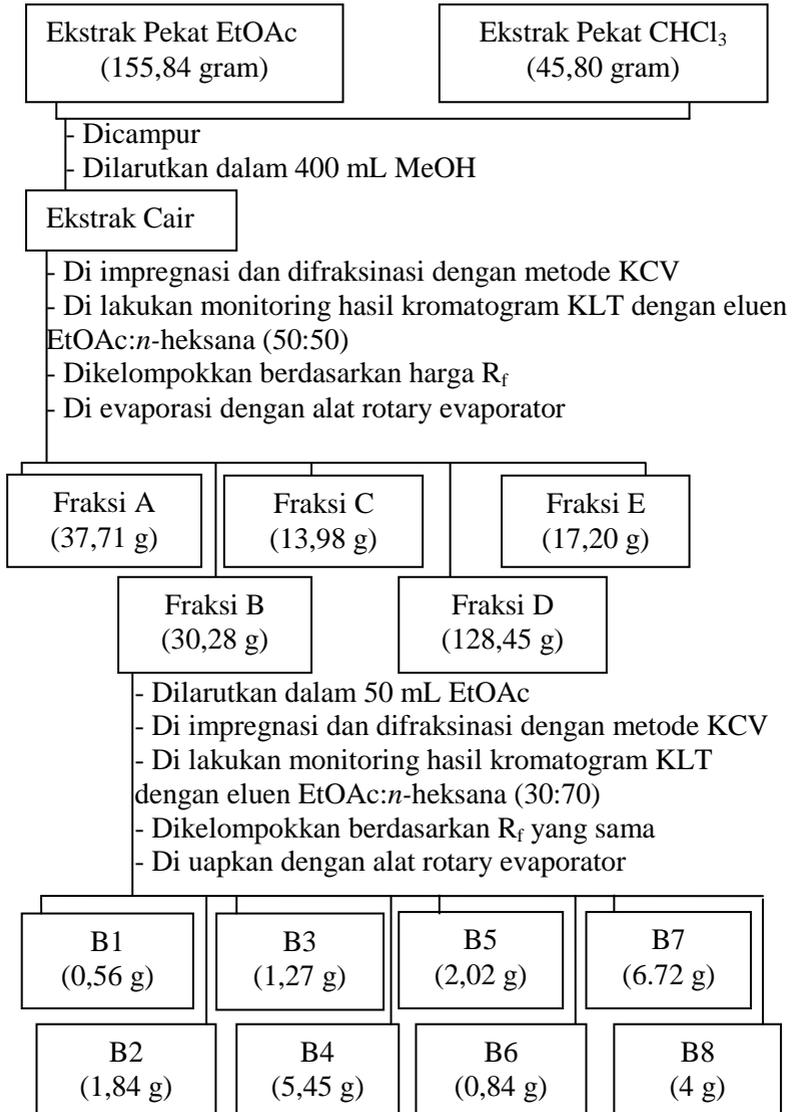
DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Judul Lampiran	Halaman
1	Skema Kerja Fraksinasi Senyawa dari <i>G. dulcis</i>	39
2	Skema Kerja Pemurnian pada Subfraksi B3	40

"Halaman Ini Sengaja Dikosongkan"

LAMPIRAN

1. Skema Kerja Fraksinasi Senyawa dari *G. dulcis*



2. Skema Kerja Pemurnian pada Subfraksi B3

