

STUDI EKSTRAK *n*-HEKSANA DARI KULIT BATANG KANDIS HUTAN (*Garcinia cymosa*) (*The Study of n-Hexana Extract From Kandis Hutan (Garcinia cymosa) Bark*)

Darwati, Nurlelasari, Tri Mayanti, & Unang Supratman

Departemen kimia, Fakultas MIPA, Universitas Padjadjaran

Jl. Raya Sumedang-Jatinangor Km. 21, Telp/Faks. (022) 7794391

E-mail: darwati@unpad.ac.id

Diterima 4 Juni 2019, direvisi 27 Oktober 2021, disetujui 8 November 2021

ABSTRACT

Plants of *Garcinia* genera (Fam: *Guttiferae*) that grows in Indonesia's tropical forests are potential of triterpenoid compounds contents. *Garcinia cymosa* has been reported as the main source of triterpenoid compounds which provided useful biological activity such as anti-inflammatory, antibacterial, antifungal, antioxidant, cytotoxic, and anti-HIV. Currently, data and information of triterpenoid compounds in the *G. cymosa* is relatively low. This paper studies triterpenoid compound of *G. cymosa*. This compound was obtained from macerated *G. cymosa* stem bark using *n*-hexane solvent. *G. cymosa* bark was macerated using *n*-hexane solution, which was then separated and purified by chromatography method, to produce pure isolate in the form of white needle crystals (10.8 mg). The chemical structure was then determined by using spectroscopy methods of IR, 1D-NMR, 2D-NMR, and mass spectroscopy compared with published structure. Result show friedelin compound was successfully isolated from extracted *n*-heksana of *G. cymosa* bark.

Keywords: *Garcinia cymosa*, bark extract, triterpenoid, friedelin

ABSTRAK

Tanaman dari *Garcinia* (Famili *Guttiferae*) yang tumbuh di hutan tropis Indonesia memiliki potensi kandungan senyawa triterpenoid. *Garcinia cymosa* telah dilaporkan memiliki potensi sebagai sumber utama senyawa triterpenoid yang memiliki aktivitas biologis yang bermanfaat, seperti anti-inflamasi, antibakteri, antijamur, anti-oksidan, sitotoksik, dan anti-HIV. Saat ini data dan informasi mengenai senyawa triterpenoid yang terkandung di dalam *G. cymosa* relatif masih sangat sedikit. Tulisan ini mempelajari senyawa triterpenoid dari kulit batang *G. cymosa*. Kulit batang *G. cymosa* dimaserasi dengan menggunakan pelarut *n*-heksana yang kemudian dipisahkan dan dimurnikan dengan metode kromatografi hingga diperoleh isolat murni berupa kristal jarum putih (10,8 mg). Struktur kimia isolat murni ditentukan dengan metode spektroskopi IR, 1D-NMR, 2D-NMR dan spektroskopi massa serta dilakukan perbandingan dengan literatur. Hasil penelitian menunjukkan senyawa friedelin berhasil diisolasi dari *n*-heksana kulit batang *G. cymosa*.

Kata kunci: *Garcinia cymosa*, ekstrak kulit batang, triterpenoid, friedelin

I. PENDAHULUAN

Garcinia adalah genus terbesar dari famili *Guttiferae* yang memiliki sekitar 400 spesies tersebar luas di Asia, Afrika, Amerika Selatan, dan Kepulauan Polinesia (Sari, Elya,& Katrin, 2017). Di Asia Tenggara terdapat sekitar 30 spesies yang menghasilkan buah yang dapat dimakan, seperti *G. mangostana* (buah manggis), *G. parvifolia* (kandis), dan *G. dulcis* (mundu). Beberapa spesies *Garcinia* juga tumbuh di daerah subtropis, seperti di Kepulauan Jepang, Korea dan sebagian wilayah dataran Cina (Elya, 2003).

Tumbuhan *Garcinia* dikenal sebagai sumber dari senyawa metabolit sekunder yang terdiri dari flavonoid, triterpenoid, santon, dan floroglucinol. Tumbuhan *G. cymosa* adalah salah satu spesies dari tumbuhan tersebut. Penelitian tumbuhan *Garcinia* sudah banyak dilakukan dan diketahui memiliki banyak aktivitas biologis yang baik seperti anti-oksidan, anti-inflamasi, antibakteri, anti-HIV, antivirus, dan antikanker (Sari et al., 2017). Salah satu spesies *Garcinia* yang tumbuh di Indonesia adalah *G. cymosa*. Data dan informasi karakteristik *G. cymosa* masih terbatas, sehingga masih diperlukan penelitian

lebih lanjut. Tulisan ini mempelajari isolasi senyawa triterpenoid dari kulit batang *G. cymosa* dan elusidasinya menggunakan metode spektroskopi MS, FTIR, NMR-1D, dan NMR-2D.

II. BAHAN DAN METODE

A. Bahan dan Alat

Sampel yang digunakan adalah kulit batang *G. cymosa* yang dikumpulkan dari Kebun Raya Bogor. Bahan kimia adalah berbagai jenis pelarut teknis (redistilasi) *n*-heksana, etil asetat, metanol, aseton, dan air, silika gel 60 GF₂₅₄, silika gel 60 (0,063-0,200 nm), dan penampak noda H₂SO₄ 10% dalam etanol. Peralatan yang digunakan meliputi peralatan gelas Laboratorium Kimia Organik Bahan Alam, alat destilasi (redistilasi), alat maserasi, rotary evaporator tipe R144 Buchi yang dilengkapi dengan B169 vakum sistem Buchi, dan kromatografi kolom terbuka, lampu detektor UVλ254 dan 365 nm, spektrofotometer ultraviolet (UV) 8452A diode array, alat FTIR Shimadzu 8400, spektrofotometer NMR merk JEOL tipe ECA 500, 500 MHz, dan spektrometer massa (Water QTOF MS).

B. Metode

Serbuk kulit batang *G. cymosa* (1,03 kg) dimaserasi dengan *n*-heksana, dan dipekatkan dengan rotary evaporator pada suhu kurang lebih 40°C, hingga diperoleh ekstrak *n*-heksana. Ekstrak *n*-heksana (10,24 g) difraksinasi dengan kromatografi vakum cair (KCV) eluen *n*-heksana:etil asetat gradien 5%, aseton 100%, metanol 100% hingga menghasilkan sembilan fraksi gabungan A-J. Fraksi A₁ (271,5 mg) dipisahkan menggunakan kromatografi kolom dengan eluen *n*-heksana:kloroform:etil asetat (7:2:1) menghasilkan lima fraksi gabungan A_{1.1}-A_{1.5}. Fraksi A_{1.5} dicuci dengan metanol 90% dan diperoleh kristal jarum berwarna putih (10,8 mg).

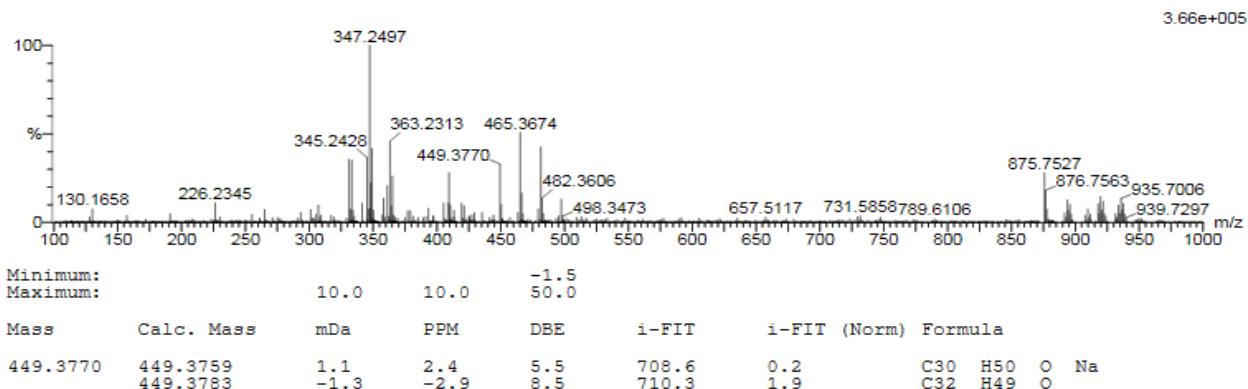
III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Dari pengukuran spektrofotometer massa diperoleh ion molekul [M+Na] = 449,3770, sehingga rumus molekul isolat A_{1.5} ditetapkan sebagai C₃₀H₅₀O (Gambar 1). Spektrum FT-IR isolat A_{1.5} menunjukkan adanya pita vibrasi regang C-H *sp*³ dengan intensitas kuat dan bentuk tajam (2942 cm⁻¹), vibrasi regang C=O (1746 cm⁻¹), vibrasi regang gem-dimetil (1375-1455 cm⁻¹). Dari data IR dapat diduga bahwa isolat A_{1.5} adalah senyawa yang memiliki gugus-gugus fungsi seperti ditunjukkan dalam Gambar 2.

Dari spektrum ¹³C-NMR yang dirinci oleh DEPT 135⁰ tampak bahwa 30 karbon terdiri dari delapan metil *sp*³ pada (δ _C) 6,9 ; 14,8 ; 18,1; 18,8; 20,4; 32,2; 35,1 dan 31,9 ppm, sebelas metilen *sp*³ pada (δ _C) 22,4; 41,6; 41,4; 18,3; 35,7; 29,8; 32,5; 36,1; 35,4; 32,9; dan 39,4 ppm. Selain itu, terdapat empat metin *sp*³ pada (δ _C) 58,3; 53,2; 59,6; dan 42,9 ppm. Adanya tujuh karbon kuartener ditunjukkan pada (δ _C) 28,3; 30,1; 38,4; 39,4; 37,6; dan 42,2, sedangkan gugus C=O pada spektrum FTIR (1746 cm⁻¹) diperkuat dengan adanya geseran kimia pada 213,3 ppm. Dari data ¹³C-NMR dan DEPT dilaporkan dugaan bahwa isolat A_{1.5} memiliki kerangka triterpenoid, yang didukung oleh adanya serapan gem-dimetil pada spektrum FTIR. Senyawa triterpenoid yang diperoleh diduga merupakan triterpenoid dengan kerangka sederhana, karena tidak ditemukan serapan gugus hidroksil dan olifenik pada spektrum IR. Demikian juga pada spektrum ¹³C-NMR dan DEPT tidak ada sinyal yang menunjukkan CH teroksigenasi dan Csp² (Gambar 3).

Hasil dari spektrum ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) menunjukkan adanya delapan sinyal proton alifatik pergeseran (δ H) 0,88; 0,73; 0,87; 0,95; 1,05; 1,18; 1,00; dan 1,01 ppm. Hal ini mendukung dugaan kerangka triterpenoid sederhana yang tidak memiliki sinyal olifenik atau aromatik (Gambar 4). Berdasarkan data analisis spektrum MS, FTIR, ¹³C-NMR, dan ¹H-NMR, diperoleh ion molekul [M+Na] = 449,3770, dengan rumus molekul C₃₀H₅₀O. Dengan demikian diperoleh enam derajat ketidakjenuhan sama dengan enam yang terdiri dari satu ikatan C=O, sedangkan sisa lima derajat ketidakjenuhan menunjukkan bahwa isolat A_{1.5} memiliki kerangka triterpenoid pentasiklik.

Untuk mengetahui kepemilikan proton dan karbon dilakukan analisis spektrum HSQC. Spektrum HSQC (Gambar 5) dari isolat A_{1.5} memperkuat adanya metil tersier, 11 metilen, metin *sp*³, karbon kuarterner *sp*³ dari adanya korelasi proton dan karbon serta gugus karbonil dari 30 karbon. Berdasarkan data MS, FTIR, ¹³C-NMR, ¹H-NMR serta DEPT 135⁰, dapat disimpulkan bahwa isolat A_{1.5} merupakan kelompok senyawa triterpenoid pentasiklik. Dari beberapa struktur triterpenoid yang telah ditemukan sebelumnya pada Genus *Garinia*, senyawa triterpenoid memiliki kerangka pentasiklik tarakserol, tarakseron, kanopiol, dan friedelin. Dari jumlah karbon dari isolat A_{1.5} terdiri dari delapan metil,



Keterangan (Remarks):

Single Mass Analysis

Tolerance = 10.0 PPM / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 5

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

198 formula(e) evaluated with 2 results within limits (up to 50 closest results for each mass)

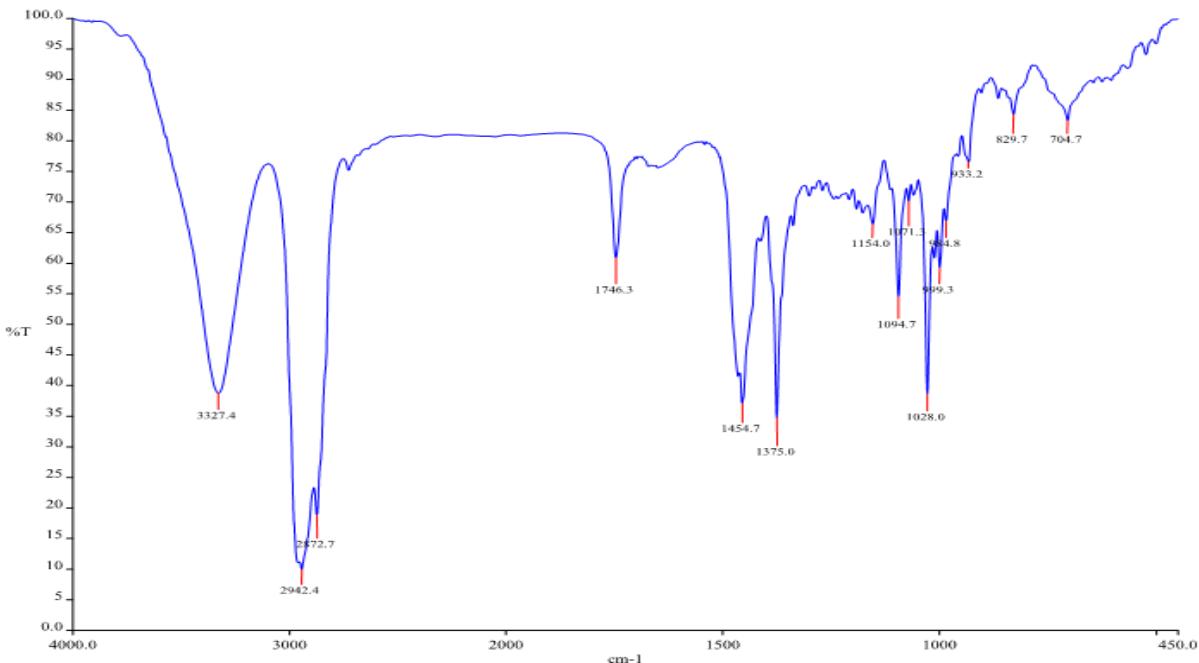
Elements Used:

C: 0-50 H: 0-100 O: 0-200 Na: 0-1

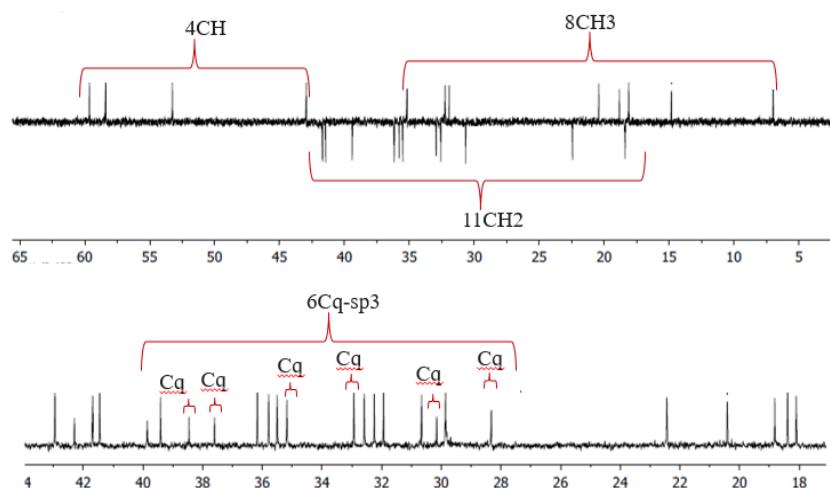
LIZA 11 (0.204) Cm (2:24)

TOF MS ES+

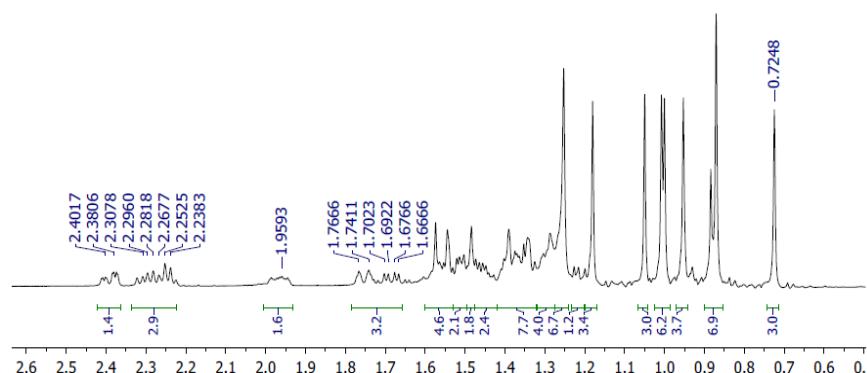
Figure 1. Spektrum MS isolat A_{1.5}
Figure 1. MS spectra from A_{1.5} isolate



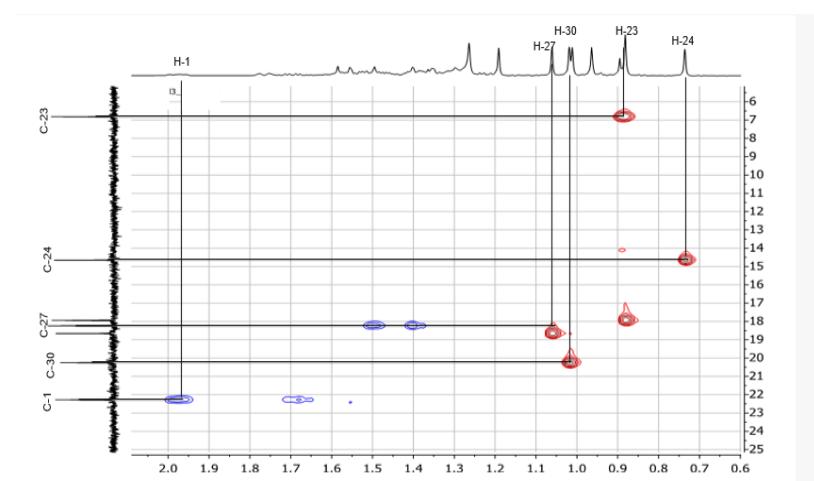
Gambar 2. Spektrum IR isolat A_{1.5} (KBr)
Figure 2. IR spectra (KBr) from A_{1.5} isolate



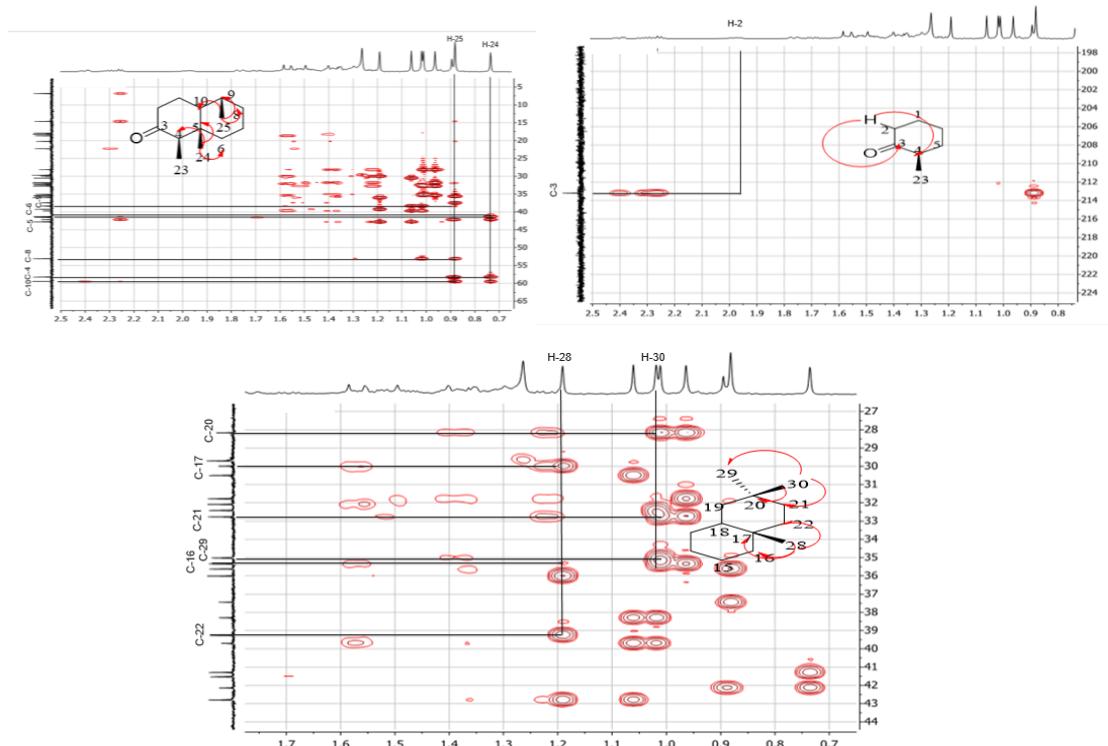
Gambar 3. Spektrum ¹³C-NMR isolat A_{1.5} (dalam CDCl₃) 125MHz
Figure 3. ¹³C-NMR spectra (in CDCl₃) 125 MHz from A_{1.5} isolate



Gambar 4. Spektrum ¹H-NMR isolat A_{1.5} (dalam CDCl₃) 500MHz
Figure 4. ¹H-NMR (in CDCl₃) 500 MHz from A_{1.5} isolate



Gambar 5. Spektrum HSQC isolat A_{1.5}
Figure 5. HSQC spectra from A_{1.5} isolate



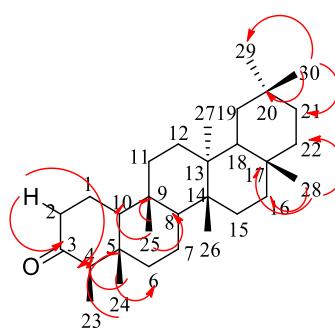
Gambar 6. Spektrum HMBC terpilih dari isolat A_{1.5}
Figure 6. HMBC selected spectra from A_{1.5} isolate

empat metin, 11 metilen dan satu karbonil tidak sesuai dengan senyawa tarakserol, tarakseron, dan kanopilol namun sesuai dengan senyawa friedelin. Maka dari itu, dapat diduga bahwa isolat A_{1.5} merupakan senyawa friedelin.

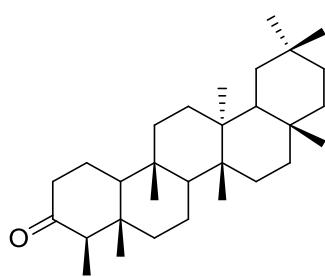
Untuk memastikan struktur senyawa friedelin maka dilakukan analisis spektrum HMBC yang menunjukkan korelasi antara proton-karbon berjarak dua sampai tiga ikatan. Adanya korelasi H-30 ke C-29, C-19, dan C-21 menunjukkan adanya gema dimetil pada C-20 memperkuat struktur pentasiklik pada isolat A_{1.5} yang didukung adanya enam metil tersier pada C-23, C-24, C-25, C26, C-27, dan C28. Korelasi antara H-2 ke C-3, dan H-2 ke C-4 membuktikan bahwa senyawa friedelin memiliki gugus karbonil yang terletak pada C-3 (Gambar 7).

Untuk memperkuat dugaan struktur senyawa friedelin dari isolat A_{1.5} dilakukan perbandingan dengan literatur yaitu senyawa friedelin yang diperoleh dari kulit batang *Garcinia latissima* (Ambarwati, 2019). Data perbandingan ¹H-NMR dan ¹³C-NMR isolat A_{1.5} dengan friedelin ditunjukkan pada Tabel 1. Perbandingan dengan pustaka menunjukkan nilai pergeseran kimia yang identik, sehingga berdasarkan data spektrum MS, FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, dan 2D-NMR diidentifikasi bahwa isolat A_{1.5} adalah senyawa friedelin (Gambar 8).

Tabel 1 menunjukkan perbandingan nilai geseran kimia baik proton maupun karbon dari isolat A_{1.5} dengan pustaka yang ada.



Gambar 7. Spektrum HMBC isolat A_{1.5}
Figure 7. HMBC spectra from A_{1.5} isolate



Gambar 8. Struktur friedelin
Figure 8. Friedelin structure

Tabel 1. Perbandingan senyawa hasil isolat A_{1.5} dan senyawa friedelin

Table 1. Comparison of compounds isolated from A_{1.5} and friedelin

C	Isolat A _{1.5} (#)		Friedelin (*)	
	δ ¹³ C-NMR	δ ¹ H-NMR (mult; J dalam Hz)	δ ¹³ C-NMR	δ ¹ H-NMR (mult; J dalam Hz)
1.	22,4	1,95; 1,72 (2H, m)	22,3	1,95; 1,71 (2H, m)
2.	41,6	2,39; 2,29 (2H, m)	41,5	2,37; 2,27 (2H, m)
3.	213,3	-	213,2	-
4.	58,3	2,25 (1H, q)	58,2	2,25 (1H, q)
5.	42,2	-	42,1	-
6.	41,4	1,73; 1,28 (2H; d; J = 1,5)	41,3	1,74; 1,28 (2H, d)
7.	18,3	1,49; 1,35 (2H, m)	18,2	1,49; 1,36 (2H, m)
8.	53,2	1,45 (H, dd)	53,1	1,38 (1H, dd)
9.	37,6	-	37,4	-
10.	59,6	1,52 (1H, m)	59,5	1,53 (1H, m)
11.	35,7	1,46; 1,28 (2H, m)	35,7	1,45; 1,26 (2H, m)
12.	29,8	1,33; 1,32 (2H, m)	30,5	1,33; 1,32 (2H, m)
13.	39,4	-	39,7	-
14.	38,4	-	38,3	-
15.	32,5	1,47; 1,27 (2H, m)	32,4	1,47; 1,27 (2H, m)
16.	36,1	1,52; 1,35 (2H, m)	36,0	1,58; 1,35 (2H, m)
17.	30,1	-	30,0	-
18.	42,9	1,52 (1H, m)	42,8	1,56 (1H, m)
19.	35,4	1,37; 1,27 (2H, m)	35,3	1,37; 1,22 (2H, m)
20.	28,3	-	28,2	-
21.	32,9	1,45; 1,30 (2H, m)	32,8	1,50; 1,31 (2H, m)
22.	39,4	1,46; 0,96 (2H, m)	39,2	1,51; 0,95 (2H, m)
23.	6,9	0,88(3H; d; J = 0,87)	7,0	0,88 (3H, d)
24.	14,8	0,73 (3H, s)	14,6	0,73 (3H, s)
25.	18,1	0,87 (3H, s)	17,9	0,87 (3H, s)
26.	20,4	0,95(3H, s)	20,2	0,94 (3H, s)
27.	18,8	1,05 (3H, s)	18,6	1,05 (3H, s)
28.	32,2	1,18 (3H, s)	32,1	1,18 (3H, s)
29.	35,1	1,00(3H, s)	35,0	1,00 (3H, s)
30.	31,9	1,01 (3H, s)	31,8	1,01 (3H, s)

Keterangan (Remarks): # isolat A_{1.5} diukur pada ¹H-NMR (500 MHz), ¹³C-NMR (125 MHz) pada pelarut CDCl₃; * friedelin diukur pada ¹H-NMR (600 MHz), ¹³C-NMR (150 MHz) pada pelarut CDCl₃

IV. KESIMPULAN

Senyawa friedelin telah berhasil diisolasi dari ekstrak *n*-heksana kulit batang *G. cymosa* (10,8 mg). Struktur kimia senyawa ini ditentukan berdasarkan analisis data spektroskopi serta perbandingan dengan senyawa yang telah ditemukan dan diidentifikasi bahwa senyawa isolat A_{1,5} adalah senyawa friedelin.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terima kasih disampaikan pada Kemenristek Dikti untuk Hibah PDUPT (D, 2020), kepala staf Pusat Penelitian kimia LIPI serpong, Dr. Ahmad Darmawan dan Dr. Sofa Fajriah yang telah membantu pengukuran NMR, kepada staf herbarium Bogoriensis Bogor yang telah mengidentifikasi sampel tumbuhan yang digunakan dalam penelitian ini.

KONTRIBUSI PENULIS

Ide, desain, dan rancangan percobaan dilakukan oleh DR; percobaan dan perlakuan pengujian dilakukan oleh DR dan NUR; pengumpulan data dan analisis data dilakukan oleh DR, NUR, dan TM; penulisan manuskrip oleh DR, NUR, dan TM; perbaikan dan finalisasi manuskrip dilakukan oleh DR, NUR, RI, dan UN.

DAFTAR PUSTAKA

Ambarwati. (2019). Isolasi dan karakterisasi senyawa friedelin dari *Garcinia latissima* yang beraktivitas sebagai antibakteri. *Jurnal Kimia Bahan Alam*,

14(03), 23–27.

Auranwiwat (2014). Anticancer T47D triterpenoids from the *Garcinia cowa*. *Fitoterapia*, 98(2) 179–183.

Bui, T. Q., Bui.T.A., Nguyen, T.K., Nguyen, T.V., Trinh, B.T.D., Nguyen, L.H.D., (2016) 'A depsidone and six triterpenoid from the bark of *Garcinia celebica*'. *Tetrahedron Letters*. Elsevier, 57(23), 2524–2529.

Elya, B. (2003). Isolasi dan karakterisasi senyawa kimia dari ekstrak *n*-heksana kulit batang *Garcinia rigidida*. *Makara Sains*, 7(2), 45-51.

Harborne, J.B. (1987). Metode fitokimia penunun cara modern menganalisis tumbuhan. (Terjemahan). Kosasih Padmawinata dan Iwang Soediro. Bandung: Penerbit ITB.

Muharni, Supriyatna, Bahti, Husein H, & Dachariyanus (2011). Senyawa triterpenoid dari *Garcinia cymosa*. *Jurnal Penelitian Sains*, 12(3C), 12307(1-3).

Sukarman, S. (2012). Cytotoxic prenylated triterpenoids from the young fruit of *Garcinia mangostana*. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, (54), 301-305.

Sari, A. Elya, B., & Katrin. (2017). Antioxidant activity and lipoxygenase enzyme inhibition as say with total flavonoid assay of *Garcinia laness*. Stem Bark Extracts. *Pharmacognosy Journal*, 9(2), 257–266.