

SENYAWA GOLONGAN 2-ARYLBENZOFURAN DAN STILBEN DARI EKSTRAK METILEN KLORIDA (CH₂CL₂) DAUN *Artocarpus fretessi* HASSK

Asriani Ilyas

Dosen pada Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi
UIN Alauddin Makassar e-mail : ayyi_ilyas@yahoo.co.id

ABSTRACT: *Isolation and identification of secondary metabolites from CH₂Cl₂ extract of the leaves of Artocarpus fretessi Hassk plant had been performed. Separation techniques used consisted of extraction, fractionation, and purification. The classes of compounds obtained were tested and elucidated based on UV and IR spectroscopy data. Two compounds obtained were 2-arylbenzofuran and stilbene.*

Keyword : *Artocarpus fretessi Hassk, 2-arylbenzofuran, stilbene*

PENDAHULUAN

Moraceae merupakan famili tumbuhan yang besar, yang terdiri atas enam puluh genus dan sekitar 1400 spesies. Salah satu genus utama yang termasuk dalam famili ini adalah *Artocarpus* yang terdiri atas kurang lebih enam puluh spesies. Genus ini dikenal sebagai sumber beranekaragam senyawa fenol (Soekamto dkk, 2002^a). Berdasarkan penelitian terdahulu diketahui bahwa genus *Artocarpus* mengandung senyawa kimia dari golongan terpenoid, steroid, flavonoid, santon, dan senyawa *adduct* Diels-Alder. Beberapa senyawa ini menunjukkan pula aktivitas fisiologis yang menarik, yaitu antiulserogenik, antihipertensif, antialergi, antitumor, antibakteri, dan sitotoksik (Hegnauer, 1969; dalam Tukiran dkk, 1999). *Artocarpus* telah dikenal oleh masyarakat karena dapat dimanfaatkan untuk berbagai keperluan hidup seperti bahan pangan, bahan bangunan, bahan industri serat pakaian, dan bahan perekat. Selain itu, tumbuhan ini telah lama digunakan oleh masyarakat sebagai obat tradisional (Heyne, 1987). Genus *Artocarpus* ini sejenis nangka, keanekaragamannya tersebar mulai dari India, Srilangka, hingga Kepulauan Solomon, tetapi yang terbesar terdapat di wilayah Indonesia (Verhey dan Koronel, 1992; dalam Erwin dkk, 2001). Beberapa spesies yang umum kita temukan di Indonesia antara lain, nangka (*Artocarpus heterophyllus* Lamk), cempedak (*Artocarpus champeden*), sukun (*Artocarpus altilis* [Park] Fosberg), cempedak hutan (*Artocarpus dasyphylla* MIQ var. *Flava* J.J SM), dan ada yang endemik Sulawesi Selatan seperti *Artocarpus teysmanii* Miq dengan nama daerah bugis “tipulu”, *Artocarpus fretessi* Hassk, dan sebagainya.

Artocarpus fretessi Hassk merupakan spesies yang endemik di Indonesia dan dikenal dengan nama "Maumbi". Nama lain dari spesies ini adalah *Artocarpus dasyphylla* MIQ, sejenis cempedak hutan yang pohonnya terdapat di Sulawesi. Beberapa bagian dari tumbuhan ini telah diteliti dan ditemukan 10 senyawa, yang terdapat pada kulit batang dan kulit akarnya (Soekamto, 2003). Enam senyawa diantaranya diisolasi dari fraksi metilen klorida (CH_2Cl_2), termasuk dua senyawa baru, yang masing-masing memiliki keunikan. Berdasarkan potensinya dilakukan penelitian lanjutan pada bagian lain dari tumbuhan ini yang belum diteliti, yaitu bagian daunnya, dengan menggunakan pelarut yang sama.

Pada artikel ini akan dibahas mengenai penemuan dua senyawa, yaitu senyawa golongan 2-arylbenzofuran dan golongan stilben dari ekstrak metilen klorida (CH_2Cl_2) daun tumbuhan ini. Struktur molekul kedua senyawa tersebut ditetapkan berdasarkan data spektroskopi UV dan IR, serta perbandingan dengan data sejenis yang telah dilaporkan.

METODE PENELITIAN

Pada penelitian ini digunakan bahan-bahan organik, yaitu larutan metanol teknis, n-heksan teknis, metilen klorida (CH_2Cl_2) teknis, etil asetat (EtOAc) teknis, aseton teknis dan aseton p.a., kloroform (CHCl_3) p.a., silika gel kasar (merck, no.katalog 7733), silika gel (merck, no.katalog 7734), silika gel (merck, no.katalog 7730), plat KLT (merck, no.katalog 1.05553), $\text{CeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, NaCl laut (sigma, no.katalog S-9883), DMSO (merck, no.katalog 802912), telur *Artemia salina* Leach, dan aquades. Alat-alat yang digunakan antara lain alat gelas yang umum di Laboratorium, rotary evaporator, timbangan digital, kromatografi kolom vakum, kromatografi kolom gravitasi, kromatografi kolom flash, mikropipet, penyaring kristal, alat titik leleh, wadah penetasan, Alat KLT (chamber KLT, pipa kapiler, pensil, cutter, dan mistar), Lampu UV, spektroskopi UV Cary Varian 100 Conc., dan spektroskopi Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR.

Bahan tumbuhan yang digunakan adalah serbuk daun *Artocarpus fretessi* Hassk, diperoleh dari Desa Kalaena Kiri, Kecamatan Mangkutana, Kabupaten Luwu Timur. Spesimen tumbuhan diidentifikasi oleh Herbarium Bogoriense, LIPI Bogor.

Serbuk daun *Artocarpus fretessi* Hassk seberat 2,6 kg dimaserasi dengan pelarut metanol selama 24 jam sebanyak empat kali. Maserat metanol tersebut kemudian dievaporasi hingga diperoleh residu kering berwarna coklat seberat 147,82 gram. Residu (ekstrak metanol) ini masih mengandung klorofil yang kemungkinan dapat mengganggu proses partisi dengan metode ekstraksi cair-cair. Oleh karena itu, klorofilnya dipisahkan dengan cara menambahkan aquades kira-kira 1 : 2. Endapan yang terbentuk selanjutnya disaring dan filtratnya diproses lebih lanjut. Berat kering filtrat tanpa klorofil adalah 121,75 gram.

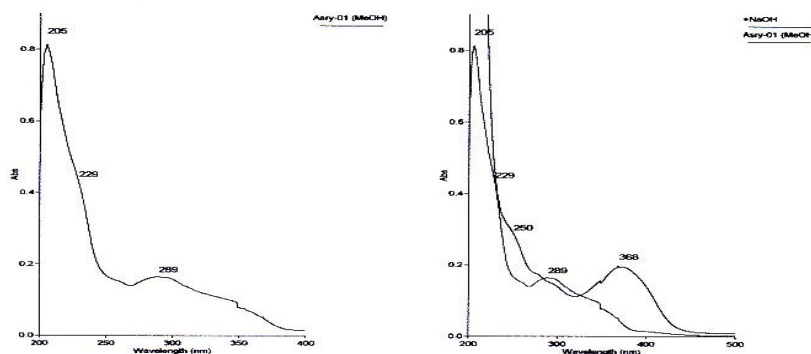
Filtrat metanol-air dipartisi secara kontinyu, mulai dari pelarut nonpolar yaitu n-heksan kemudian semipolar CH_2Cl_2 dan pelarut polar etil asetat. Masing-

masing hasil partisi dievaporasi sampai kering. Hasil partisi n-heksan diperoleh berupa residu berwarna coklat seberat 1,485 gram, hasil partisi CH_2Cl_2 berupa residu berwarna hijau kehitam-hitaman seberat 2,77 gram, sedangkan hasil partisi etil asetat berupa residu berwarna coklat seberat 9,9 gram.

Hasil partisi CH_2Cl_2 seberat 2,77 gram dianalisis dengan KLT dan difraksinasi awal melalui kromatografi kolom vakum dengan eluen n-heksan, EtOAc : n-heksan, EtOAc, aseton, dan metanol dengan urutan kepolaran yang terus meningkat. Proses ini menghasilkan sebelas fraksi A-K. Fraksi K seberat 1,1485 gram difraksinasi lanjut melalui kromatografi kolom vakum dengan menggunakan eluen EtOAc : n-heksan dengan kepolaran yang terus meningkat, EtOAc, aseton, dan metanol, dan diperoleh sepuluh fraksi utama yaitu fraksi K_1 sampai K_{10} . Fraksi K_4 dimurnikan melalui kromatografi kolom flash dengan menggunakan eluen EtOAc : CHCl_3 (1 : 19), dan diperoleh **senyawa 1**. Sedangkan fraksi C seberat 44 mg diproses lanjut dengan cara kristalisasi dan rekristalisasi menggunakan pelarut EtOAc, kemudian disaring dan selanjutnya dianalisis dengan KLT menggunakan dua macam sistem eluen. Berdasarkan kromatogram analisis, dinyatakan bahwa endapan yang diperoleh melalui proses tersebut merupakan isolat tunggal (**senyawa 2**).

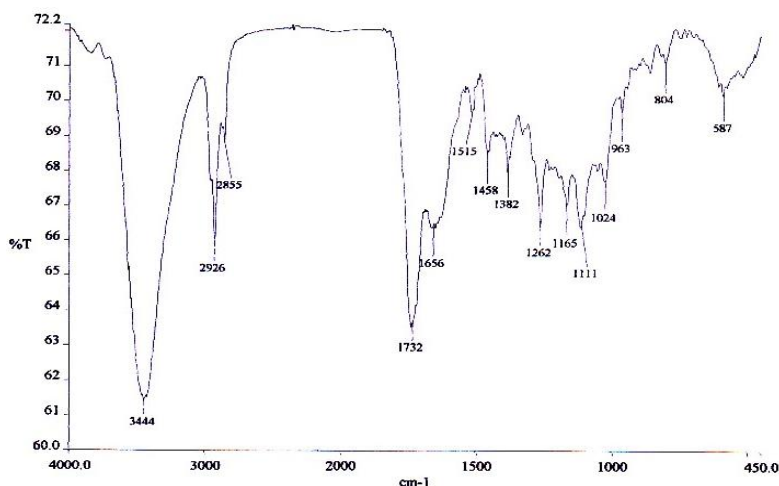
HASIL DAN PEMBAHASAN

Senyawa 1, diperoleh dalam bentuk pasta berwarna kuning seberat 1,5 mg. Strukturnya ditentukan melalui analisis data spektroskopi UV dan IR. Spektrum UV untuk **senyawa 1** dengan pelarut MeOH memperlihatkan geseran kimia pada λ_{maks} (Abs), 205 (0,81), 229 (0,44), 289 (0,16) nm yang merupakan karakter untuk senyawa fenol terkonjugasi, tetapi bukan golongan flavonoid karena tidak terdapat dua pita pada panjang gelombang tertentu. Pada spektrum ini hanya ada satu pita serapan. Selanjutnya, pada spektrum dengan penambahan pereaksi geser NaOH terjadi pergeseran batokromik sepanjang 79 nm (dari 289 nm bergeser menjadi 368 nm) yang menandakan adanya gugus hidroksil (OH bebas). Jadi, berdasarkan spektrum UV ini dapat disimpulkan bahwa **senyawa 1** ini merupakan senyawa fenol terkonjugasi dengan gugus samping OH bebas.



Gambar1. Spektrum UV senyawa 1

Spektrum IR menunjukkan adanya pita-pita serapan (ν_{maks}) antara lain, yang khas untuk gugus hidroksil bebas dengan munculnya peak tajam pada serapan 3444 cm^{-1} , C-H alifatik pada 2926 dan 2855 cm^{-1} , gugus karbonil dengan peak tajam pada 1732 cm^{-1} , dan C=C aromatik pada serapan 1656 , 1515 , dan 1458 cm^{-1} .



Gambar 2. Spektrum IR senyawa 1

Data ini memperkuat kesimpulan sementara bahwa **senyawa 1** tersebut merupakan senyawa fenol terkonjugasi dengan gugus samping OH bebas dan substituen isoprenil.

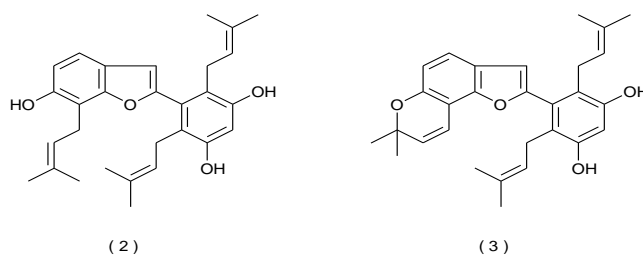
Struktur **senyawa 1** ini belum bisa ditentukan berdasarkan data UV dan IR karena tidak ada kemiripan dengan spektrum standar, sehingga diperlukan data perbandingan untuk memperkirakan struktur dari senyawa ini. Seperti kita ketahui bahwa isolasi dari daun *Artocarpus fretessi* Hassk ini merupakan penelitian lanjutan, yang sebelumnya telah ditemukan sepuluh senyawa. Data spektrum dari senyawa ini dibandingkan dengan data spektrum kesepuluh senyawa yang telah ditemukan. Dari kesepuluh senyawa tersebut, ada dua senyawa yang memiliki pola spektrum yang mirip dengan senyawa ini yaitu artoindonesianin X dan artoindonesianin Y, yang merupakan senyawa fenol turunan 2-arilbenzofuran. Data perbandingannya dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1 Data perbandingan spektrum senyawa pada *Artocarpus fretessi* Hassk*

Data spektrum	Senyawa 1	Atroindonesianin X	Artoindonesianin Y
UV(MeOH)	205	-	203
[λ_{maks} , nm]	229	221	231
	289	297	279
IR(KBr) [cm^{-1}]			
* OH bebas	3444	3419	3429
* C-H alifatik	-	2973	2975
	2926	2914	2927
	2855	2855	-
* C=C aromatik	1656	1596	1598
	1515	1488	1478
	1458	1421	1423
* karbonil	1732	-	-

*) Sumber : Soekamto, 2003

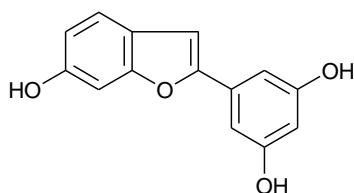
Pada data pembanding di atas terlihat bahwa senyawa ini sangat mirip dengan artoindonesianin Y dengan spektrum UV yang identik dan jumlah pita-pita serapan yang sama pada spektrum IR, yaitu pada daerah OH bebas, CH alifatik, dan C=C aromatik. Serapan yang sama dari kedua senyawa ini dapat dibandingkan dengan pita serapan CH alifatik untuk artoindonesianin X yakni pada 2973, 2914, dan 2855 cm^{-1} (lihat Tabel 1). Serapan **senyawa 1** dan artoindonesianin Y berkorelasi dengan serapan pada artoindonesianin X. Asumsi ini terkait dengan keberadaan senyawa artoindonesianin X [2] dan artoindonesianin Y [3]. Kedua senyawa ini merupakan turunan 2-arylbenzofuran yang memiliki tiga substituen prenil yaitu pada posisi C-7, C-2', dan C-6'. Yang membedakan adalah pada artoindonesianin Y substituen prenil di C-7 mengalami siklisasi membentuk cincin 2,2-dimetilpiran (Soekamto, 2003), sehingga serapan untuk CH alifatik artoindonesianin Y hanya ada dua sedangkan untuk artoindonesianin X ada tiga pita serapan.



Gambar3. Struktur senyawa artoindonesianin X dan artoindonesianin Y

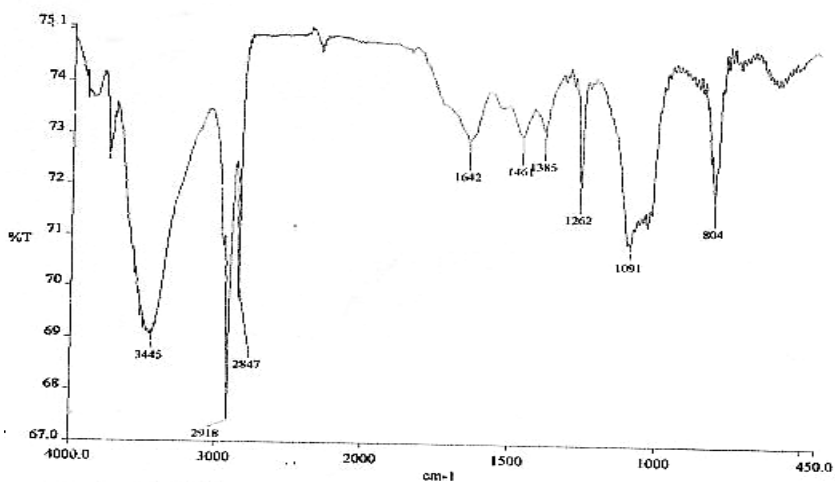
Pola seperti ini dapat pula dirancang untuk **senyawa 1** yang juga mempunyai dua pita serapan CH alifatik. Kemungkinan pada **senyawa 1** salah

satu substituen prenilnya juga mengalami siklisasi. Namun ada satu yang berbeda pada **senyawa 1** yakni terdapat pita serapan karbonil pada 1732 cm^{-1} yang tidak dimiliki artoindonesianin X dan Y serta senyawa-senyawa turunan 2-arilbenzofuran lainnya. Dari serapan ini dapat diartikan bahwa **senyawa 1** kemungkinan merupakan senyawa yang termodifikasi atau ada CO_2 yang terperangkap pada isolatnya. Berdasarkan hasil perbandingan ketiga senyawa tersebut dapat disimpulkan sementara bahwa **senyawa 1** berbeda dengan artoindonesianin X dan Y tetapi memiliki pola yang sama, yakni mengarah pada turunan 2-arilbenzofuran.



Gambar 4. Kerangka dasar 2-arilbenzofuran

Senyawa 2, diperoleh dalam padatan putih seberat 1,1 mg. Identifikasi strukturnya melalui analisis data IR. Spektrum IR **senyawa 2** menunjukkan adanya pita-pita serapan (v_{maks}) antara lain yang khas untuk gugus hidroksil bebas dengan munculnya peak tajam pada serapan 3445 cm^{-1} , C-H alifatik pada 2918 dan 2847 cm^{-1} , C=C aromatik pada serapan 1642 dan 1461 cm^{-1} , dan para-disubstitusi benzen pada 804 cm^{-1} .



Gambar 5. Spektrum IR senyawa 2

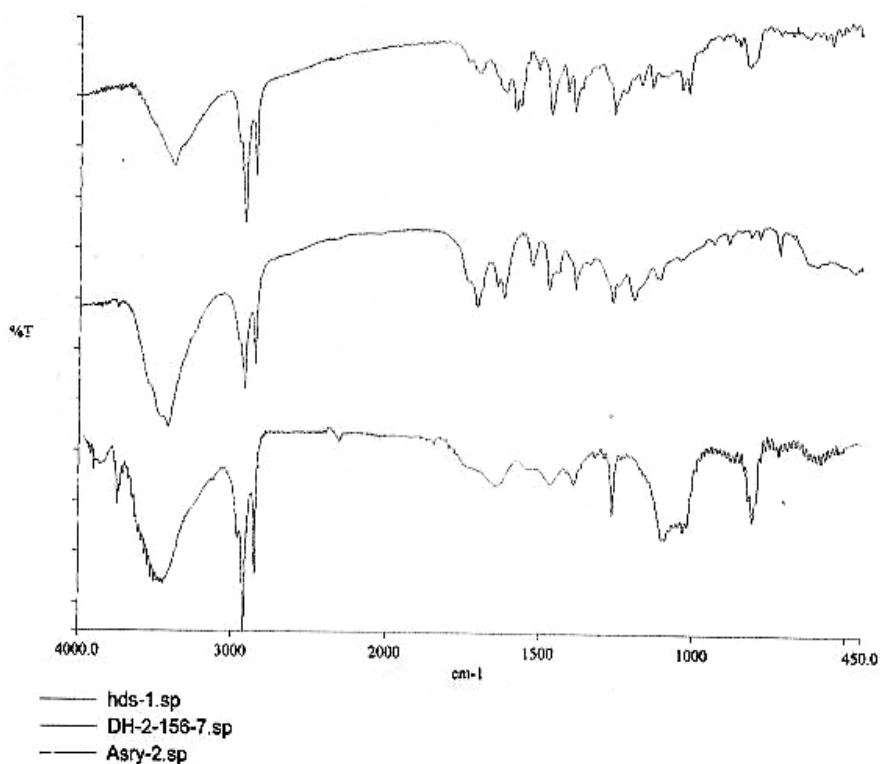
Berdasarkan data ini dapat disimpulkan bahwa **senyawa 2** memiliki struktur aromatik dengan gugus samping OH bebas dan substituen alifatik. Untuk menentukan pola struktur yang memungkinkan pada senyawa ini, spektrumnya dibandingkan dengan spektrum standar yang ada. Data korelasi **senyawa 2** dengan

spektrum standar dapat dilihat pada Tabel 2, dan perbandingan spektrumnya pada Gambar 6.

Tabel 2 Data Perbandingan Spektrum IR **Senyawa 2***

File	Korelasi	Faktor	Ket.
* Asry-2.sp (senyawa 2)	1,000	1,000	
* hds-1.sp (α -viniferin)	0,9028	0,3788	90,3%
* α -viniferin (<i>s.pinanga</i>).sp	0,8569	1,7470	85,7%

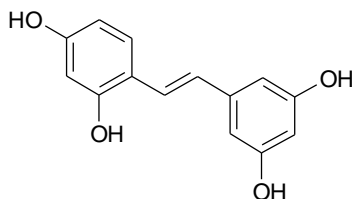
*) Sumber: Data Based FTIR Dept. Kimia-ITB, Bandung, 2005



Ket: asry-2.sp (senyawa 2)

Gambar 6. Perbandingan spektrum senyawa 2

Pada data perbandingan ini terlihat bahwa **senyawa 2** memiliki gugus fungsi yang mirip dengan α -viniferin (tabel 2). Senyawa α -viniferin merupakan senyawa fenol turunan **stilben**, yang banyak ditemukan dalam famili Dipterocarpaceae seperti pada spesies *Shorea seminis* (Achmad, 2004), *Shorea rugosa* Heim (Haryoto dkk, 2004), dan *Hopea dryobalanoides* (Sahidin dkk, 2004). Dari kemiripan ini dapat diasumsikan bahwa **senyawa 2** ini kemungkinan termasuk dalam golongan stilben.



Gambar 7. Kerangka dasar stilben

KESIMPULAN

Pada isolasi fraksi CH_2Cl_2 dari daun *Artocarpus fretessi* Hassk ini diperoleh dua senyawa yaitu **senyawa 1** yang memiliki pola struktur golongan 2-arilbenzofuran, dan **senyawa 2** yang memiliki pola struktur golongan stilben. Berdasarkan data yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa *Artocarpus fretessi* Hassk termasuk tumbuhan yang mengandung senyawa fenol yang beranekaragam sehingga spesies ini merupakan sumber senyawa kimia yang unik.

DAFTAR RUJUKAN

- Achmad, S., A. 2004. Empat Puluh Tahun dalam Kimia Organik Bahan Alam Tumbuh-Tumbuhan Tropika Indonesia: Rekoleksi dan Prospek, *Bull. Soc. Nat. Prod. Chem. (Indonesia)*, **4** : 35-54.
- Geissman, 1969; dalam Soekamto, N. H. 2003. *Profil Fitokimia Beberapa Spesies Moraceae Indonesia*. Disertasi tidak Diterbitkan, Kimia ITB, Bandung.
- Haryoto, Achmad, S. A., Hakim, E. H., Syah, Y. M., Juliawaty, L. D., Makmur, L., Din, L. B., Latip, J. 2004. *Vatikanol A dan α -viniferin, Oligomer Resveratrol dari Ekstrak Aseton Kulit Batang Shorea rugosa*. Makalah disajikan pada Simposium Nasional Kimia Bahan Alam XIV, Himpunan Kimia Bahan Alam Indonesia, Bandung, 16-17 Desember.
- Heyne, K. 1987. *Tumbuhan Berguna Indonesia*. Jakarta: Departemen Kehutanan.
- Sahidin, Hakim, E. H., Syah, Y. M., Juliawaty, L. D., Achmad, S. A., Din, L. B., Latip, J. 2004. *Heimiol A, Dimer Resveratrol Baru Pada Genus Hopea dari Hopea dryobalanoides (Dipterocarpaceae)*. Makalah disajikan pada Simposium Nasional Kimia Bahan Alam XIV, Himpunan Kimia Bahan Alam Indonesia, Bandung, 16-17 Desember.
- Soekamto, N. H., Achmad, S. A., Ghisalberty, E. L., Hakim, E. H., Syah, Y. M., 2002^a, Mulberine dan Muberokromen dua Senyawa Bioaktif dari *Artocarpus fretessi*, *Bull.Soc.Nat.Prod.Chem Indonesia*, **2** : 45-50.

- , 2002^b, *Beberapa Senyawa Flavonoid dari Artocarpus fretessi* Hassk, Makalah Disajikan pada Seminar Nasional Kimia, Himpunan Kimia Indonesia Cabang Jawa Barat, Bandung 28-29 Mei.
- , 2003. Artoindonesianin X and Y, two isoprenylated 2-arylbenzofurans, from *Artocarpus fretessi* (Moraceae). *J. phytochemistry* (Online), Vol.64, (www.elsevier.com/locate/phytochem, diakses 4 Agustus 2011).
- Soekamto, N. H. 2003. *Profil Fitokimia Beberapa Spesies Moraceae Indonesia*. Disertasi tidak Diterbitkan, Kimia ITB, Bandung.
- Tukiran, Achmad, S. A. , Makmur, L. 1999. *Artobilokromen : Suatu Senyawa Turunan Flavon Terdiisoprenilasi dari Kulit Batang Artocarpus teysmanii* MIQ (Moraceae). Makalah disajikan dalam Seminar Nasional Kimia Bahan Alam di Depok, Pusat Penelitian Sains dan Teknologi Universitas Indonesia, Depok, 16-17 November.
- Verhey dan Koronel, 1992; dalam Erwin dkk. 2001. Artoindonesianin-B suatu senyawa yang bersifat sitotoksik terhadap sel tumor P-388 dari tumbuhan *Artocarpus altilis*. *Bull.Soc. Nat Prod. Chem (Indonesia)*, **1** : 20-27.