

SENYAWA 4-HIDROKSI SINAMAMIDA DARI EKSTRAK ETIL ASETAT (EtOAc) KULIT AKAR PALIASA (*Kleinhovia hospita* Linn)

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 EtOAc extract of the root bark of *Kleinhovia hospita* Linn. plant had been performed. Separation techniques used consisted of extraction, fractionation, and purification. The compounds obtained were tested and elucidated based on UV, IR, and NMR spectroscopy data. A compound obtained was 4-hydroxy cinnamamide.*

Keyword : *Kleinhovia hospita* Linn., 4-hydroxy cinnamamide

I. PENDAHULUAN

Metabolit sekunder merupakan senyawa organik yang dapat mempengaruhi aktivitas fisiologis organ, jaringan, atau sel tertentu sehingga dijadikan bahan dasar obat. Lebih dari 30% bahan obat yang beredar di perdagangan adalah berasal dari bahan alam (Atun, 2005). Pengobatan dipandang sebagai suatu proses interaksi molekular antara obat dengan molekul biologis dari sumber penyakit. Interaksi tersebut bersifat dinamis sesuai dengan kondisi dan situasi sehingga resistensi obat terhadap penyakit dapat terjadi. Hal ini adalah suatu tantangan dan sekaligus peluang bagi para peneliti kimia bahan alam pada masa-masa yang akan datang. Penelitian kimiawi tumbuhan sebagai sumber metabolit sekunder baru adalah salah satu alternatif yang dapat menjawab dan memecahkan permasalahan kesehatan tersebut (Ersam, 2004). Penelitian ini didasarkan pada penyelidikan etnobotani yang didukung dengan sifat farmakologi dan potensi kimia tumbuhan.

Hasil survei etnobotani yang dilakukan memperlihatkan bahwa salah satu tumbuhan yang potensial adalah tumbuhan tropika Indonesia yang dikenal dengan nama kayu katimabar. Tumbuhan tersebut banyak ditemukan di daerah Sulawesi Selatan dengan nama daerah *paliasa* (Makassar) atau *aju pali* (Bugis) (Heyne, 1987), dan nama latinnya ***Kleinhovia hospita* Linn.** (famili Sterculiaceae). Daun *K. hospita* digunakan untuk pengobatan penyakit hati, penyakit kuning, dan

hepatitis yang didukung dengan sifat farmakologis sebagai anti radang hati (Raflizar *et al.*, 2006). Potensi kimia *K. hospita* terlihat dari metabolit sekunder yang telah diisolasi, diantaranya adalah kaemferol dan quercetin yang diperoleh dari daun (Latiff, 1997) dengan aktivitas anti inflamasi dan anti viral (Lyu *et al.*, 2005), scopoletin, dan beberapa senyawa dari kulit batang yang belum diketahui strukturnya namun bersifat toksik terhadap udang *Artemia salina* Leach (korelasi positif sebagai anti kanker) (Anderson *et al.*, 1990), yaitu turunan stilben dengan LC50 198,67 µg/mL, turunan asam karboksilat dengan LC50 128,99 µg/mL (Dini, 2005); dua senyawa fenilpropanoid bentuk ester dengan LC50 86,62 dan 29,14 µg/mL, triterpenoid asam karboksilat dengan LC50 42,97 µg/mL, dan golongan alkaloid dengan LC50 5,07 µg/mL (Ulfa, 2006).

Sebagian besar senyawa bioaktif yang telah diisolasi dari *K. hospita* termasuk dalam golongan senyawa fenol seperti flavonoid, stilben, dan fenilpropanoid (Latiff, 1997; Dini, 2005; Ulfa, 2006). Penelitian tentang kandungan fenol dalam tumbuhan menunjukkan bahwa senyawa fenol terdistribusi berdasarkan jenis pelarut yang digunakan, dan jumlah fenol tertinggi terdapat pada ekstrak etil asetat (Pambayun *et al.*, 2007). Penelitian ini didukung oleh penemuan senyawa-senyawa bioaktif golongan fenol yang diisolasi dari ekstrak EtOAc, misalnya morusin dan artonin E dari kulit batang, serta sikloartobilosanton dari kulit akar *Artocarpus altilis* (Moraceae) yang bersifat toksik terhadap *A. salina* dengan LC50 berturut-turut: 55,0; 5,6 dan 33,7 µg/mL (Ersam *et al.*, 2000); dan satu senyawa fenilpropanoid turunan kumarin pada batang *Garcinia balica* Miq. yang memiliki aktivitas yang tinggi sebagai antioksidan (Mudjirahmini dan Ersam, 2006). Berdasarkan uraian di atas maka dalam penelitian ini eksplorasi metabolit sekunder pada kulit akar tumbuhan *K. hospita* dilakukan dengan menggunakan pelarut EtOAc. Penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi yang berharga terhadap pemberdayaan keanekaragaman hayati Indonesia, terutama yang berpotensi sebagai tumbuhan obat.

Pada artikel ini akan dibahas mengenai penemuan satu senyawa, yaitu senyawa 4-hidroksi sinamamida (**1**) dari ekstrak EtOAc kulit akar tumbuhan ini. Struktur molekul senyawa tersebut ditetapkan berdasarkan data spektroskopi UV, IR dan NMR.

II. METODE

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., spektroskopi Shimadzu FT-IR, dan NMR (*Jeol* ECA 500).

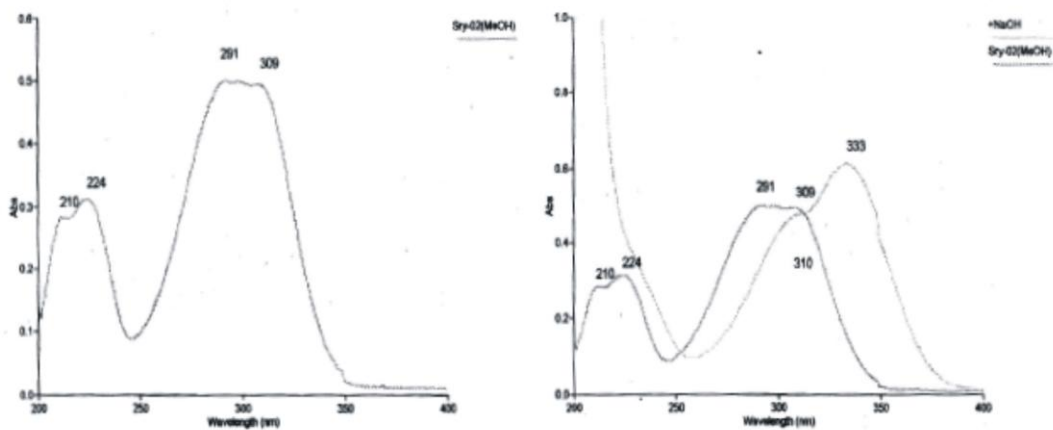
Bahan tumbuhan yang digunakan adalah serbuk kulit akar *Kleinhovia hospita* Linn., diperoleh dari Kabupaten Bone. Spesimen tumbuhan diidentifikasi oleh Herbarium Bogoriense, LIPI Bogor.

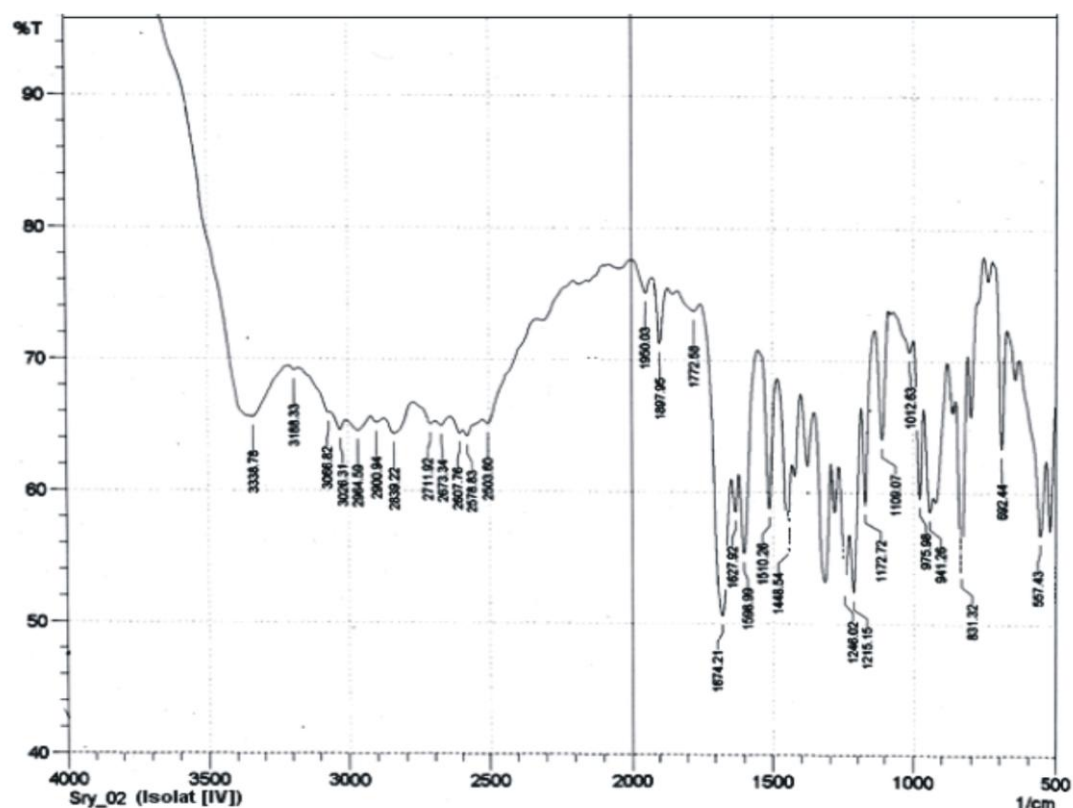
Serbuk kulit akar *Kleinhovia hospita* Linn. seberat 3,2 kg dimaserasi dengan pelarut metanol selama 24 jam sebanyak empat kali. Maserat metanol tersebut dievaporasi hingga diperoleh residu kental yang kemudian dipartisi secara kontinyu, mulai dari pelarut nonpolar yaitu n-heksan kemudian semipolar CHCl_3 dan pelarut polar etil asetat. Hasil partisi etil asetat berupa residu berwarna merah bata seberat 15,59 gram.

Hasil partisi 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 sepuluh fraksi A-J. Fraksi F seberat 241,7 mg difraksinasi melalui kromatografi kolom tekan dengan eluen 2% aseton/n-heksan dan 30% aseton/n-heksan. Berdasarkan kromatogram hasil analisis dengan KLT diperoleh 11 fraksi utama, yaitu fraksi F1-F11. fraksi F8 dikristalisasi dengan 30% aseton dalam n-heksan dan direkristalisasi dengan CHCl_3 sehingga diperoleh kristal putih seberat 5 mg dengan titik leleh 210°C . Pada analisis dengan KLT, kristal tersebut memberikan 1 noda dan selanjutnya dinyatakan sebagai senyawa (1).

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Senyawa 4-hidroksi sinamida (1). Senyawa (1) (5 mg) berbentuk kristal putih dengan titik leleh 210°C. Analisis data spektroskopi UV (MeOH) menunjukkan adanya serapan maksimum pada λ_{maks} 291 nm yang mengindikasikan adanya sistem ikatan rangkap terkonjugasi (-C=C-C=C-) yang khas untuk senyawa fenol. Pola konjugasi ini didukung dengan pola spektrum pada penambahan pereaksi geser NaOH dengan pergeseran batokromik sepanjang 42 nm (291 → 333 nm) yang mengindikasikan adanya gugus hidroksil bebas. Analisis data spektroskopi IR (KBr) memperlihatkan pita serapan (ν_{maks}) cukup tajam pada 1674 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus karbonil (C=O) dari suatu amida yang didukung dengan serapan pada 1627 cm^{-1} untuk vibrasi N-H primer dan overtone pada 3188 cm^{-1} . Serapan pada 1598 dan 1510 cm^{-1} menunjukkan vibrasi C=C aromatik yang didukung dengan serapan =C-H aromatik pada 3066 dan 3026 cm^{-1} dan overtone pada 2000 – 1667 cm^{-1} serta serapan yang tajam pada 831 cm^{-1} yang menunjukkan pola aromatik *disubstitusi para*. Sedangkan pada 2964, 2900, dan 2839 cm^{-1} menunjukkan serapan C-H alifatik. Satu pita serapan yang tajam juga terlihat pada 975 cm^{-1} yang menunjukkan suatu alkena dengan pola *trans 1,2-disubstitusi*. Berdasarkan hasil analisis spektrum UV dan IR, maka dapat diusulkan bahwa senyawa (1) mempunyai gugus hidroksi, gugus karbonil amida, gugus C-H alifatik, alkena, dan aromatik (fenol).





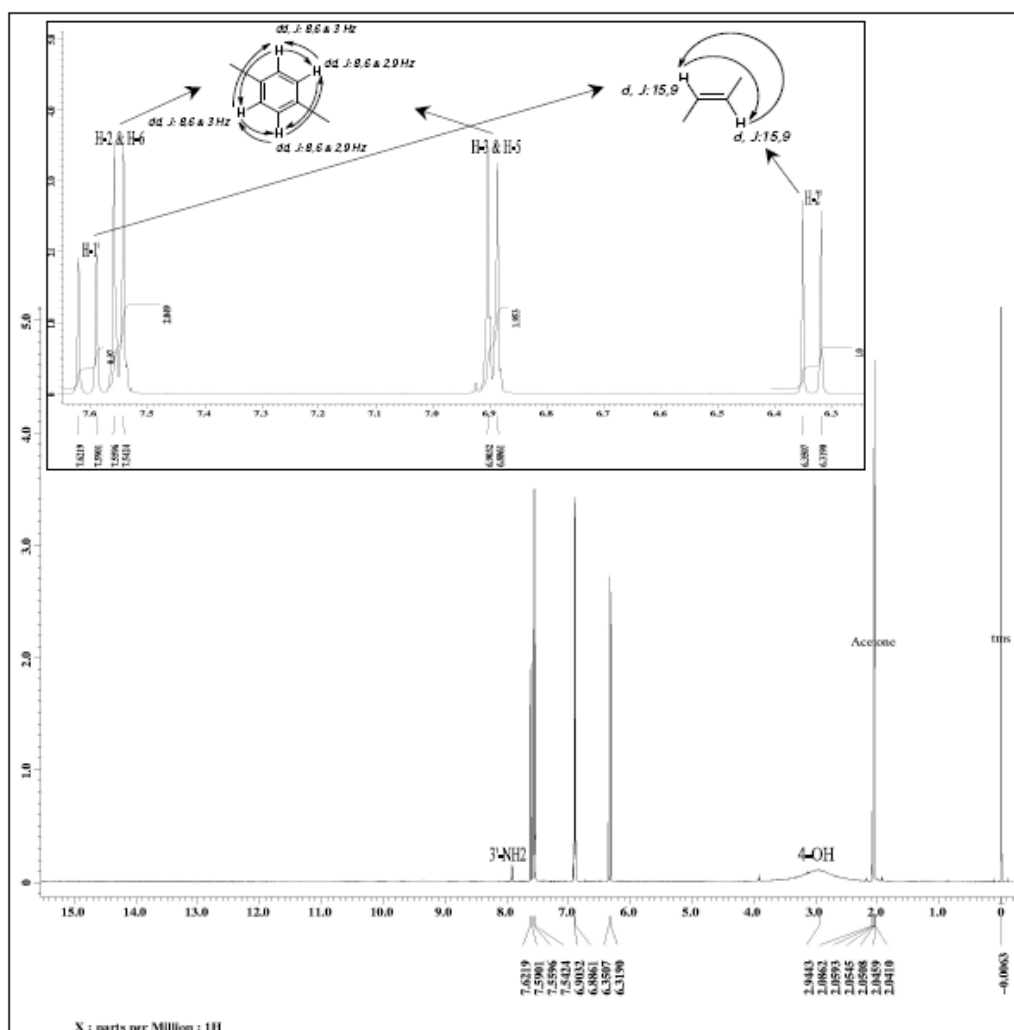
Gambar 1. Spektrum UV dan IR senyawa 1

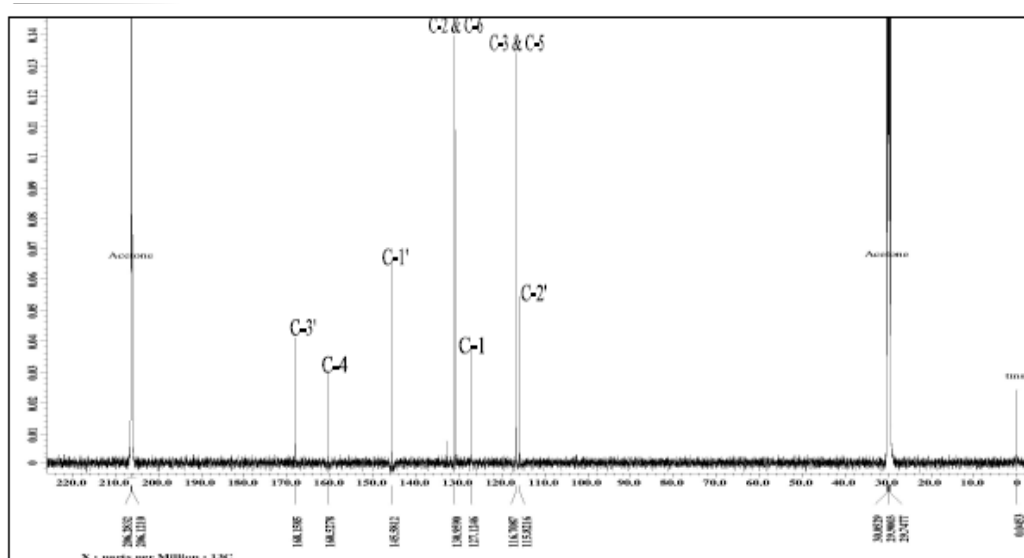
Analisis data spektroskopi $^1\text{H-NMR}$ memperlihatkan beberapa sinyal diantaranya pada daerah geseran kimia aromatik, yaitu pada δ 7,55 ppm (2H, *dd*, $J = 8,6$ & $2,9$ Hz) dan δ 6,89 ppm (2H, *dd*, $J = 8,6$ & 3 Hz) yang menunjukkan pola kopling *orto/meta* untuk dua atom H yang identik. Pola ini menggambarkan suatu unit aromatik di-substitusi pada posisi *para* dalam sistem spin $\text{AA}'\text{BB}'$. Salah satu substituen dari unit aromatik ini adalah OH dengan adanya sinyal pada δ 3,00 ppm (*brs*). Pada δ 7,61 ppm (1H, *d*, $J = 15,9$ Hz) dan δ 6,33 ppm (1H, *d*, $J = 15,9$ Hz) juga menunjukkan suatu pola kopling namun bukan untuk sistem aromatik. Pola ini menunjukkan satu ikatan rangkap (alkena) dengan posisi *trans*, dan berada pada lingkungan *dishelding* sehingga geseran kimianya berada pada daerah aromatik. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ juga memperlihatkan satu sinyal pada δ 7,91 ppm (*s*) yang khas untuk gugus NH_2 yang mendukung adanya gugus amida.

Analisis data spektroskopi $^{13}\text{C-NMR}$ memperlihatkan 7 sinyal C namun ada dua sinyal yang menunjukkan 2C yang identik sehingga total karbonnya 9, yang teridentifikasi sebagai berikut: pada δ 168,1 ppm menunjukkan karbon karbonil yang spesifik untuk gugus amida; pada δ 160,5 ppm menunjukkan karbon oksil-aril; pada δ 116,7, 127,1, dan 130,9 ppm menunjukkan karbon

aromatik; dan pada δ 145,5 dan 115,8 ppm menunjukkan karbon alkena, yang didukung dengan spektrum DEPT yang memperlihatkan 4 sinyal karbon tersier (CH). Spektrum $^1\text{H-NMR}$ dan $^{13}\text{C-NMR}$ pada Gambar 2.

Hubungan antara sinyal proton (^1H) dan karbon (^{13}C) ditunjukkan pada spektrum 2Dimensi-NMR. Berdasarkan analisis data spektroskopi UV, IR dan NMR dapat diusulkan struktur untuk senyawa (**1**), yaitu 4-hidroksi sinamamida. Pembuktian struktur senyawa (**1**) diperlihatkan pada spektrum HMBC yang menunjukkan adanya korelasi jarak jauh $\text{H} \rightarrow \text{C}$. Pada spektrum HMBC terlihat adanya korelasi jarak jauh antara H-2/H-6 dengan C-3/C-5, C-1, dan C-4; H-3/H-5 dengan C-1 dan C-4; H-1' dengan C-2/C-6 dan C-2'; serta H-2' dengan C-1' dan C-3' sehingga dapat dipastikan bahwa senyawa (**1**) adalah **4-hidroksi sinamamida**. Data lengkap senyawa (**1**) dapat dilihat pada Tabel 1.

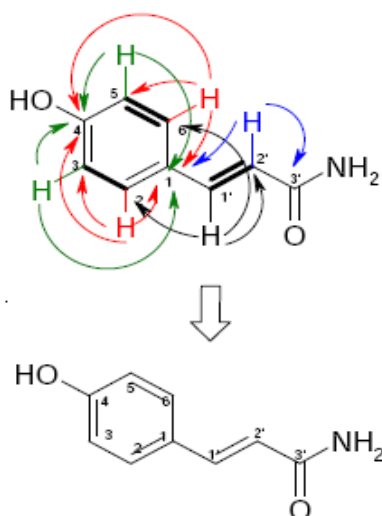




Gambar 2. Spektrum ¹H-NMR dan ¹³C-NMR senyawa (1)

Tabel 1. Data NMR lengkap senyawa (1)

Posisi	¹ H-NMR δ ppm (H, <i>multiplicitas</i> , <i>konst.kopling</i>)	¹³ C-NMR δ ppm	HMBC (H→C)	COSY (H↔H)
1	-	127,1	-	-
2 & 6	7,55 (2H, <i>dd</i> , <i>J</i> = 8,6 & 2,9 Hz)	130,9	C-3/C-5, C-1, C-4	H-3/ H-5
3 & 5	6,89 (2H, <i>dd</i> , <i>J</i> = 8,6 & 3 Hz)	116,7	C-1, C-4	H-2/ H-6
4	- 3,00 (<i>brs</i> , 4-OH)	160,5	-	-
1'	7,61 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> = 15,9 Hz)	145,5	C-2/C-6, C-2'	H-2'
2'	6,33 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> = 15,9 Hz)	115,8	C-1, C-3'	H-1'
3'	- 7,91 (<i>s</i> , NH ₂)	168,1 -	- -	- -



Gambar 3. Struktur 4-hidroksi sinamamida (1)

IV. KESIMPULAN

Proses isolasi dari ekstrak EtOAc kulit akar *Kkleinhovia hospita* Linn. ini diperoleh satu senyawa yaitu senyawa 4-hidroksi sinamamida (1) yang memiliki pola struktur fenilpropanoid (golongan fenolik). Berdasarkan data yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa *Kkleinhovia hospita* Linn. termasuk tumbuhan yang mengandung senyawa fenol, sehingga spesies ini merupakan salah satu sumber senyawa kimia yang unik.

DAFTAR RUJUKAN

- Anderson, J.E., Goetz, C.M. and McLaughlin, J. L. 1990. A Blind Comparison of Simple Bench-top Bioassays and Human Tumour Cell Cytotoxicities as Antitumor Prescreen. *Phytochemical analysis* **6**: 107 - 111.
- Atun, S. 2005. *Pengembangan Potensi Bahan Alam sebagai Sumber Penemuan Obat Baru*. Makalah disajikan dalam Seminar Nasional Kimia, Universitas Negeri Yogyakarta, Yogyakarta, 24 September.
- Dini, I. 2005. *Penelusuran Metabolit Sekunder Ekstrak Kulit Batang Tumbuhan Paliasa (Kleinhovia hospita Linn.) dan Bioaktivitasnya terhadap Artemia salina Leach*. Tesis tidak diterbitkan. Makassar: Program Pascasarjana Universitas Hasanuddin.
- Ersam, T., Achmad, S.A., Ghisalberti, E.L., Hakim, E.H., Tamin, R. 2000. *Some Phenolic Compounds from Artocarpus Altilis (Park.) Fosb*. Proceeding in

International Seminar on The Role of Chemistry in Industry and Environmental, Andalas University, Padang, August 30th – 31st.

Ersam, T. 2004. *Keunggulan Biodiversitas Hutan Tropika Indonesia dalam Merekayasa Model Molekul Alami*. Makalah disajikan dalam Seminar Nasional Kimia VI, Jurusan Kimia FMIPA ITS.

Heyne, K. 1987. *Tumbuhan Berguna Indonesia*. Jakarta: Departemen Kehutanan.

Latiff. 1997; dalam Hanum, I.F. and van der Maesen, L.J.G. 2007. *Plant Resources of South-East Asia No. 11. Auxiliary Plants*. LIPI Press, Jakarta (Online), (<http://www.worldagroforestrycentre.org/sea/products/afdbases/af/asp/SpeciesInfo.asp?SpID=18130>).

Lyu *et al.* 2005; dalam Berenguer, B., Trabadelo, C., Sánchez-Fidalgo, S., Quílez, A., Miño, P., De la Puerta, R. and Martín-Calero, M.J. 2007. The Aerial Parts Of *Guazuma Ulmifolia* Lam. Protect Against NSAID Induced Gastric Lesions. *Journal of Ethnopharmacology*, **114(2)**: 153-160.

Raflizar, Adimunca, C., dan Tuminah, S. 2006. Dekok Daun Paliasa (*Kleinhovia hospita* Linn.) sebagai Obat Radang Hati Akut. *Cermin Dunia Kedokteran* **50**: 10 – 14.

Ulfa, M. 2006. *Isolasi, Karakterisasi, dan Uji Bioaktivitas Metabolit Sekunder Ekstrak Kulit Batang Tumbuhan Paliasa (Kleinhovia hospita L.)*. Tesis tidak diterbitkan. Makassar: Program Pascasarjana Universitas Hasanuddin.