

SATU SENYAWA STEROID DARI KULIT BATANG TUMBUHAN PALIASA (*Kleinhovia hospita* L.) ASAL SULAWESI SELATAN

Imran Gaffar¹ dan Lexie P. Mamahit²

¹Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Haluoleo Kendari Sulawesi Tenggara

²Jurusan Teknologi Pertanian Fakultas Pertanian

Universitas Sam Ratulangi, Manado

Diterima 03-11-2009; Diterima setelah direvisi 17-12-2009; Disetujui 24-01-2010

ABSTRACT

Gaffar, I. and L. Mamahit, 2010. One steroid compound of bark of *Kleinhovia hospita* L. from South Sulawesi.

The study aims to isolate and identify the metabolite structure of *Kleinhovia hospita* L. To achieve the purpose, and extraction of bark with methanol was performed. This extract was partitioned into several organic solutions: *n*-hexane, chloroform, and ethyl acetate. The partitioned were fractioned and purified by means of several appropriate methods like liquid vacuum chromatography and pressure column chromatography, and melting point determination. To determine the chemical structure of the isolate, a combination of several spectroscopic methods, such as infrared (IR), nuclear magnetic resonance (NMR), and advanced NMR technique (HMQC, HMBC and COSY). Result of this research shown that one major constituent was isolated from bark: β -sitosterol.

Key words : β -sitosterol, *kleinhovia hospita*, steroid.

PENDAHULUAN

Indonesia memiliki keanekaragaman tumbuhan tropis dan menjadi salah satu pusat penyebaran berbagai tumbuhan tropis di dunia, diperkirakan 30 000 spesies terdapat di seluruh kepulauan yang ada di Indonesia. Dari sekian banyak spesies tumbuhan tingkat tinggi yang ada, masih sekitar 99,6 % yang belum diteliti kandungannya, padahal lebih dari 25 % resep obat-obatan yang digunakan saat ini mengandung bahan bioaktif yang bersumber dari tumbuhan tingkat tinggi.

Tumbuhan tropis diyakini mempunyai kemampuan merekayasa beranekaragam senyawa kimia yang mempunyai berbagai bioaktivitas yang menarik. Kemampuan tersebut salah satunya akibat mekanisme pertahanan diri terhadap ancaman lingkungan, karena pada umumnya hidup di bawah kondisi lingkungan yang keras, baik faktor iklim maupun gangguan dari herbivora, serangga, dan hama penyakit. Untuk itu, tumbuhan tropis dapat menghasilkan senyawa-senyawa kimia alami yang bersifat pestisida, insektisida, antifungi, dan sitotoksik.

Tumbuhan paliasa (*Kleinhovia hospita* L.) termasuk salah satu jenis tumbuhan tropis yang tersebar secara luas di kepulauan Indonesia dan sangat potensial untuk diteliti. Tumbuhan ini termasuk dalam genus *Kleinhovia* famili Sterculiaceae dan merupakan salah satu famili tumbuhan yang cukup besar sekitar 700 spesies. Telah dilaporkan daun paliasa

mengandung senyawa kimia seperti sianogenin, alkaloid, sianidin, flavonol kaemferol dan kuersetin.

Pelusuran pustaka memperlihatkan bahwa kajian fitokimia bagian kulit batang tumbuhan paliasa (*Kleinhovia hospita* L. Medik) sebagai obat tradisional di Sulawesi Selatan belum dilaporkan sebelumnya. Dalam makalah ini akan dilaporkan isolasi dan penentuan struktur senyawa β sitosterol yang diisolasi dari tumbuhan tersebut.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Sampel kulit batang tumbuhan paliasa dikumpulkan dari beberapa tempat di kota Makassar Propinsi Sulawesi Selatan. Identifikasi tumbuhan tersebut ditentukan oleh staf Herbarium Bogoriense, Bogor. Titik leleh ditentukan dengan menggunakan alat penentuan titik leleh mikro. Spektrum ¹H dan ¹³C NMR diukur menggunakan spektrometer Bruker AM 300 yang bekerja pada 500,13 MHz (¹H) dan 125,8 MHz (¹³C), menggunakan puncak residu dan pelarut terdeuterasi sebagai standar. Kromatografi vakum cair (KVC) dilakukan menggunakan Si gel Merck 60 GF₂₅₄, kromatografi tekan dengan Si Merck 60 (230-400 mesh), dan analisis kromatografi lapis tipis (KLT) pada pelat aluminium berlapis Si gel Merck Kiesgel 60 F₂₅₄,

0,25 mm. Pelarut yang digunakan pada percobaan ini adalah berkualitas p.a. dan teknis yang didestilasi terlebih dahulu sebelum digunakan.

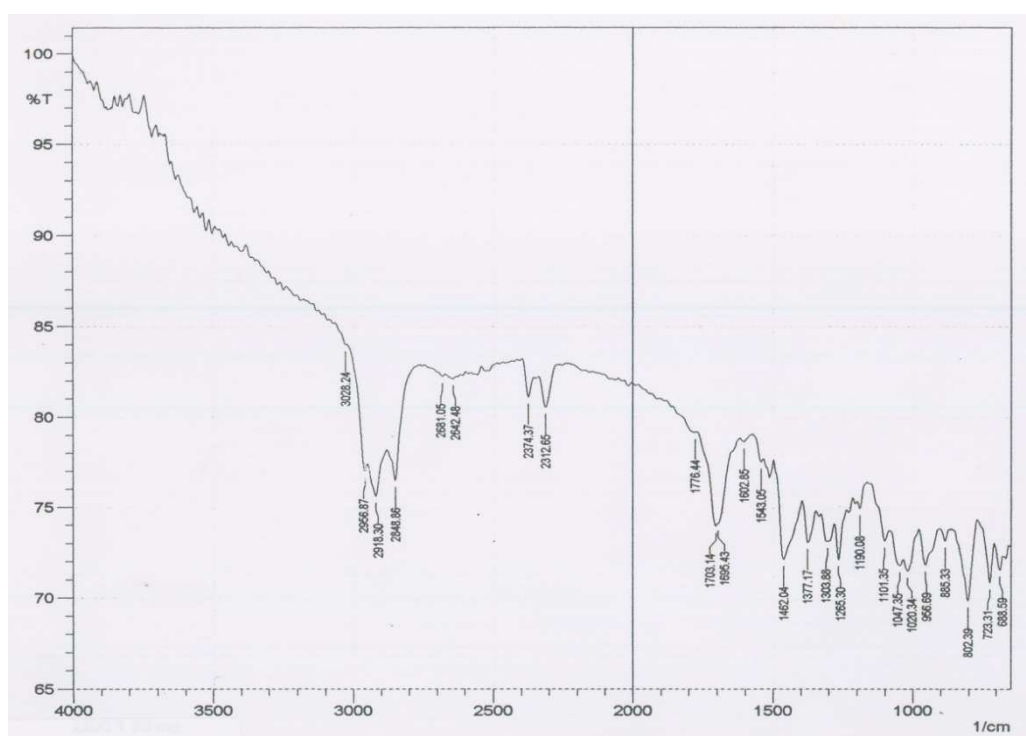
Ekstraksi dan Isolasi

Serbuk kulit batang tumbuhan paliasa (2 kg) dimaserasi dengan metanol (3 x 24 jam). Ekstrak metanol dipartisi dengan *n*-heksana menghasilkan ekstrak *n*-heksana, dikeringkan pada tekanan rendah menghasilkan padatan berwarna coklat gelap (20 g). Ekstrak tersebut difraksinasi menggunakan kolom vakum cair yang dielus dengan campuran *n*-heksana-EtOAc yang meningkat kepolarannya, memberikan 12 fraksi utama (A-L). Fraksi L difraksinasi lebih lanjut dengan EtOAc dalam

n-heksana yang meningkat kepolarannya menghasilkan 6 fraksi utama (L₁-L₆). Fraksi L₆ dimurnikan dengan kromatografi tekan EtOAc yang dielus dengan EtOAc dalam *n*-heksana menghasilkan β -sitosterol pada fraksi L_{6f}.

HASIL DAN PEMBAHASAN

β -sitosterol, diperoleh sebagai kristal putih berbentuk jarum, titik leleh 126 °C, IR (KBr) $\nu_{\text{maks}} \text{ cm}^{-1}$: 2956, 2918, 2848, 1703, 1462, 1377, 1303, 1265, 1020, 956, 802; lihat Gambar 2; ¹H NMR (kloroform -*d*₆) δ ppm: ¹³C NMR (kloroform -*d*₆) δ ppm: COSY dan HMBC lihat pada Tabel 1.



Gambar 1. Spektrum IR senyawa β sitosterol

Maserasi serbuk kering kulit batang paliasa dengan metanol menghasilkan ekstrak metanol berupa padatan gum berwarna coklat gelap. Ekstrak metanol tersebut dipartisi menggunakan pelarut *n*-heksana menghasilkan ekstrak *n*-heksana. Fraksinasi ekstrak *n*-heksana menggunakan teknik KVC-silika gel menghasilkan 12 fraksi utama A-L. Fraksinasi lebih lanjut fraksi L dengan teknik KKV-silika gel menghasilkan 10 fraksi utama. Pemurnian fraksi L₆ dengan teknik KKT-silika gel menghasilkan senyawa murni, lihat Lampiran 1. Senyawa murni diperoleh sebagai kristal jarum berwarna putih bening, titik leleh 130 °C. Spektrum IR senyawa menunjukkan adanya gugus C-H alifatik 2920 dan 2850 cm^{-1} , C-O

stretching 1712 cm^{-1} , C-H bending (metilen) 1462 cm^{-1} , C-H bending (metil) 1375 cm^{-1} ; lihat Gambar 1.

Spektrum ¹³C NMR senyawa memperlihatkan 29 sinyal yang mewakili 29 jumlah total karbon. Teknik DEPT 135 dapat menunjukkan karbon dengan sinyal-sinyal positif antaranya: 6 karbon metil (δ_{C} 12,0; 12,1; 18,9; 19,1 19,5; 19,9 ppm), dan karbon metin (δ_{C} 140,8, 71,9; 56,8; 56,1; 50,2; 45,9; 36,6 32,0; 29,2 ppm). Spektrum DEPT 135 memperlihatkan karbon dengan sinyal-sinyal negatif yaitu: 11 karbon metilen (δ_{C} , 21,2; 23,1; 24,4; 26,1; 28,4; 31,7; 32,0; 34,0; 37,3; 39,8; 42,4 ppm), tetapi

tidak memperlihatkan 2 sinyal karbon quartener pada (δ_C 36,2 ; 42,4 ppm).

Tabel 1. Data Spektrum ^1H , ^{13}C NMR, COSY dan HMBC

No	δ_H (multiplisitas, J dlm Hz) (ppm)	δ_C (ppm)	COSY	HMBC
1 _{eq}	1,15 (2H, dt, J=11,0; 3,65Hz)	37,3	2	5, 10, 19
ax	1,08 (1H, m)			
2 _{eq}	1,84 (1H, m)	31,7	1, 3	3, 4
ax	1,54 (1H, m)			
3	3,51 (1H, m)	140,8	2, 4	-
4 _{eq}	2,28 (1H, m)	42,4	3	3, 5
ax	2,22 (1H, m)			
5	3,51 (1H, m)	71,9	2, 4	-
6	5,34 (3H, d, J=4,90 Hz)	121,8	7	7
7 _{eq}	1,98 (1H, m)	32,0	6, 8	8, 14
ax	1,94 (1H, m)			
8	1,49 (1H, m)	32,0	7, 9, 14	5, 9
9	0,91 (1H, m)	50,2	8, 11	10
10	-	36,2	-	-
11	1,48 (2H, m)	21,2	9, 12	8, 9, 12
12 _{eq}	2,00 (1H, m)	39,8	11	-
ax	-	42,4	-	-
14	0,98 (1H, m)	56,8	8, 15	8, 13
15 _{eq}	1,58 (1H, m)	24,4	14, 16	8, 14
ax	-			
16	1,82 (1H, m)	28,4	15, 17	-
17	1,07 (1H, m)	56,1	16, 20	13, 16
18	0,67 (3H, s)	12,1	-	12, 13, 14, 17
19	1,00 (3H, s)	19,1	-	5, 9, 10
20	1,34 (1H, m)	36,6	17, 21, 22	-
21	0,91 (3H, d, J=6,1 Hz)	18,9	20	17, 20, 22
22 _{eq}	1,98 (1H, m)	34,0	20, 23	17, 20, 23
ax	-			
23	1,14 (2H, m)	26,1	22, 24	-
24	0,89 (1H, m)	45,9	23, 25, 28	-
25 _{eq}	1,65 (1H, m)	29,2	24, 28, 27	24
ax	-			
26	0,82 (3H, d, J=6,7 Hz)	19,9	25	24, 25
27	0,80 (3H, d, J=6,7 Hz)	19,5	25	24, 25
28	1,23 (2H, m)	23,1	24, 29	23, 24, 29
29	0,83 (3H, t, J=6,7 Hz)	12,0	28	-

Spektrum ^1H NMR senyawa memperlihatkan adanya 2 gugus metil dengan multiplisitas sinyal singlet pada δ_H 0,67 (3H, s) dan 1,00 (3H, s), adanya 4 gugus metil dengan sinyal pada δ_H 0,80 (3H, d, J = 6,7), 0,82 (3H, d, J = 6,7), 0,83 (3H, t, J = 6,7), 0,91 (3H, t, J = 6,1).

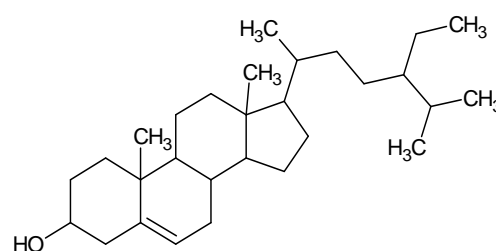
Analisis spektrum COSY senyawa menunjukkan korelasi ^1H – ^1H tetangga antara sinyal proton pada δ_H 1,15 (H-1) dengan sinyal proton pada δ_H 1,84 (H-2), sinyal proton pada δ_H 1,84 (H-2) dengan sinyal proton pada δ_H 3,51 (H-3), sinyal proton pada δ_H 3,51 (H-3) dengan sinyal proton pada δ_H 14,2 (H-4), serta sinyal proton pada δ_H 5,34 (H-6) dengan sinyal proton pada δ_H 1,98 (H-7), sinyal proton pada

δ_H 1,98 (H-7) dengan sinyal proton pada δ_H 1,49 (H-8), sinyal proton pada δ_H 1,49 (H-8) dengan sinyal proton pada δ_H 0,91 (H-9), sinyal proton pada δ_H 1,48 (H-11) dengan sinyal proton pada δ_H 2,00 (H-12), juga sinyal proton pada δ_H 1,49 (H-8) dengan sinyal proton pada δ_H 0,98 (H-14), sinyal proton pada δ_H 1,58 (H-15) dengan sinyal proton pada δ_H 1,82 (H-16), sinyal proton pada δ_H 1,82 (H-16) dengan sinyal proton pada δ_H 1,07 (H-17), sinyal proton pada δ_H 1,07 (H-17) dengan sinyal proton pada δ_H 1,34 (H-20). Analisis spektrum COSY juga menunjukkan korelasi ^1H – ^1H tetangga antara sinyal proton pada δ_H 1,34 (H-20) dengan sinyal proton pada δ_H 1,98 (H-22), sinyal

proton pada δ_H 1,98 (H-22) dengan sinyal proton pada δ_H 1,14 (H-23), sinyal proton pada δ_H 1,14 (H-23) dengan sinyal proton pada δ_H 0,89 (H-24), sinyal proton pada δ_H 0,89 (H-24) dengan sinyal proton pada δ_H 1,23 (H-28), sinyal proton pada δ_H 1,23 (H-28) dengan sinyal proton pada δ_H 0,83 (H-29), sinyal proton pada δ_H 0,89 (H-24) dengan sinyal proton pada δ_H 1,65 (H-25), sinyal proton pada δ_H 1,65 (H-25) dengan sinyal proton pada δ_H 0,80 (H-27), serta sinyal proton pada δ_H 1,65 (H-25) dengan sinyal proton pada δ_H 0,82 (H-26). Berdasarkan data-data spektroskopi di atas memberikan petunjuk bahwa senyawa ini merupakan senyawa β -sitosterol.

Untuk membuktikan struktur senyawa ini dapat dilihat pada spektrum HMBC yang menunjukkan jarak jauh $^1H - ^{13}C$ antara sinyal proton pada δ_H 1,15 (H-1) dengan sinyal-sinyal karbon pada δ_C 19,1 (C-19), 36,2 (C-10), 71,9 (C-5), sinyal proton pada δ_H 1,84 (H-2) dengan sinyal-sinyal karbon pada δ_C 37,3 (C-1), 42,4 (C-4) 140,8 (C-3), sinyal proton pada δ_H 2,28 (H-4) dengan sinyal-sinyal karbon pada δ_C 71,9 (C-5), 140,8 (C-3), sinyal proton pada δ_H 2,28 (H-4) dengan sinyal-sinyal karbon pada δ_C 71,9 (C-5), 140,8 (C-3), sinyal proton pada δ_H 5,34 (H-6) dengan sinyal-sinyal karbon pada δ_C 32,0 (C-7), sinyal proton pada δ_H 1,98 (H-7) dengan sinyal-sinyal karbon pada δ_C 32,0 (C-8), 56,8 (C-14), sinyal proton pada δ_H 1,49 (H-8) dengan sinyal-sinyal karbon pada δ_C 50,2 (C-9), 71,9 (C-5), sinyal proton pada δ_H 0,91 (H-9) dengan sinyal karbon pada δ_C 36,2 (C-10), sinyal proton pada δ_H 2,28 (H-11) dengan sinyal-sinyal karbon pada δ_C 32,0 (C-8), 39,8 (C-12), 50,2 (C-9), sinyal proton pada δ_H 0,98 (H-14) dengan sinyal-sinyal karbon pada δ_C 32,0 (C-8), 42,4 (C-13), sinyal proton pada δ_H 1,58 (H-15) dengan sinyal-sinyal karbon pada δ_C 32,0 (C-8), 56,8 (C-14), sinyal proton pada δ_H 1,07 (H-17) dengan sinyal karbon pada δ_C 42,4 (C-13), sinyal proton pada δ_H 2,28 (H-18) dengan sinyal-sinyal karbon pada δ_C 39,8 (C-12), 42,4 (C-13), 56,8 (C-14), 56,1 (C-17), sinyal proton pada δ_H 2,28 (H-4) dengan sinyal-sinyal karbon pada δ_C 71,9 (C-5), 140,8 (C-3), sinyal proton pada δ_H 1,00 (H-19) dengan sinyal-sinyal karbon pada δ_C 36,2 (C-10), 50,2 (C-9), 71,9 (C-5). Analisis spektrum HMBC senyawa juga menunjukkan korelasi jarak jauh $^1H - ^{13}C$ antara sinyal proton pada δ_H 0,91 (H-21) dengan sinyal-sinyal karbon pada δ_C 34,0 (C-22), 36,6 (C-20), 56,1 (C-17), sinyal proton pada δ_H 1,98 (H-22) dengan sinyal-sinyal karbon pada δ_C 26,1

(C-23), 36,6 (C-20), 56,1 (C-17), sinyal proton pada δ_H 2,28 (H-4) dengan sinyal-sinyal karbon pada δ_C 71,9 (C-5), 140,8 (C-3), sinyal proton pada δ_H 1,65 (H-25) dengan sinyal-sinyal karbon pada δ_C 71,9 (C-5), 140,8 (C-3) 45,9 (C-24), sinyal proton pada δ_H 1,23 (H-26) dengan sinyal-sinyal karbon pada δ_C 29,2 (C-25), 45,9 (C-24), sinyal proton pada δ_H 0,83 (H-27) dengan sinyal-sinyal karbon pada δ_C 29,2 (C-25), 45,9 (C-24), sinyal proton pada δ_H 0,82 (H-28) dengan sinyal-sinyal karbon pada δ_C 12,0 (C-29), 26,1 (C-23), 45,9 (C-24). Dengan demikian dapat dipastikan bahwa senyawa ini adalah β -sitosterol, dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Struktur senyawa β -sitosterol

Senyawa β sitosterol diduga terbentuk dari asam asetat melalui jalur asam mevalonat kemudian mengalami beberapa reaksi kondensasi, siklisasi dan sebagainya. Senyawa ini memiliki efek farmakologis yaitu mampu menghambat kerja enzim yang mengkonversi testosteron menjadi dehidrotestosteron (DHT) yang merupakan penyebab terjadinya kanker prostat (Slaga and Keuneke, 2005). Penelusuran pustaka menunjukkan bahwa senyawa ini baru diisolasi untuk pertamakalinya dari bagian kulit batang tumbuhan paliasa (*Akleinhovia hospita* L.)

KESIMPULAN

Senyawa β -sitosterol dapat diisolasi dari fraksi *n*-heksana dari kulit batang tumbuhan paliasa (*Kleinhovia hospita* L.). Senyawa β -sitosterol baru diisolasi untuk pertamakalinya dari bagian kulit batang tumbuhan paliasa (*Kleinhovia hospita* L.).

DAFTAR PUSTAKA

- Achmad, S. A. 1986. Kimia Organik Bahan Alam. Karunia Universitas Terbuka. Jakarta.
- Anastasia, T. A. 2005. Eksplorasi Senyawa Aktif Daun Paliasa (*Kleinhovia hospita* L.) pada fraksi etil asetat. Skripsi. Jurusan Kimia FMIPA Unhas. Makassar.
- Harbone, J. B 1987. *Metode Fitokimia; Penuntun Cara Modern Menganalisis Tumbuhan*. ITB Bandung.

- Kamiya, K., Y. Saiki., T. Hama., Y. Fujimoto., H. Endang., M. Umar and T. Satake. 2001. Flavonoid Glucuronides from *Helicteres isora*. *Phytochemistry*. 57:297-301.
- Salisbury, F. B. and C. W. Roos. 1995. *Plant Physiology*, 4th edition. Wadsworth Publ.Co. A division of Wadsworth, Inc., New York.
- Slaga, T. J. and R. Keuneke. 2005. *The Detox Revolution.. a powerful New Program for Boosting Your Body's Ability to Fight Cancer and Other Disease*. McGraw-Hill Co.
- Syah, Y. M., M. D. Surya., E. L. Ghisalberti., E. H. Hakim., L. D. Juliawaty dan S. A. Achmad. Trimer dan Tetramer Resveratrol dari Kayu Akar *Shorea Javanica*. *Bull. Soc Nat. Prod. Chem.(Indonesia)*. 2005, 5, 13-22.
- Wirjowidagdo, S. dan M. Sitanggang. 2005. *Tanaman Obat untuk Penyakit Jantung, Darah Tinggi, & Kolesterol*. Agro Media Pustaka, Jakarta.