

DUA ISOMER SENYAWA FLAVONOID DARI BATANG *Sesbania grandiflora*

Tjitjik Srie Tjahjandarie^{1,*),} Ratih Dewi Saputri¹⁾, Nathasa Aquila Putri¹⁾, Bella Kur-niawati Dewi¹⁾, Mulyadi Tanjung¹⁾

¹⁾Natural Products Chemistry Research Group, Organic Chemistry Division,
Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Universitas Airlangga, Surabaya 60115, Indonesia

Korespondensi: tjitjiktjahjandarie@fst.unair.ac.id

ABSTRACT

Two isomer flavonoids, 7,4'-dihydroxyflavanon (**1**) and 7,4'-dihydroxyisoflavanon (**2**) were isolated from the bark of *Sesbania grandiflora* L. Their structures were determined based on spectroscopic data such as UV, IR, MS, 1D and 2D NMR.

Keywords : *Sesbania grandiflora* L., flavonoid, 7,4'-dihydroxyflavanon, 7,4'-dihydroxyisoflavanon

ABSTRAK

Dua isomer senyawa flavonoid, 7,4'-dihidroksiflavanon (**1**) dan 7,4'-dihidroksiisoflavanon (**2**) telah berhasil dipisahkan dari batang *Sesbania grandiflora* L. Kedua struktur senyawa isomer ditetapkan berdasarkan analisis spektroskopi UV, IR, MS, 1D dan 2D NMR.

Kata kunci : *Sesbania grandiflora* L., flavonoid, 7,4'-dihidroksiflavanon, 7,4'-dihidroksiisoflavanon

PENDAHULUAN

Sesbania grandiflora L. dikenal dengan daerah ‘turi putih’ merupakan salah satu spesies Fabaceae. Bunga tumbuhan terasa gurih dan manis digemari di Jawa dan sebagai bahan campuran pecal. Tumbuhan ini digunakan masyarakat untuk pengobatan sariawan, disentri dan luka (Heyne, 1987). Kegunaan tumbuhan turi putih sebagai tumbuhan obat tentunya sangat berkaitan dengan senyawa aktif yang terkandung dalam *S. grandiflora* L.

Informasi fitokimia tumbuhan *Sesbania* sampai saat ini sangat terbatas. Senyawa flavonoid dan 2-arlbenzofuran merupakan senyawa fenolik utama yang diisolasi dari kulit batang *S. grandiflora* L. Senyawa flavonoid *Sesbania* mempunyai ciri khas seperti tumbuhan famili Fabaceae yakni tidak adanya gugus hidroksi di C-5. Senyawa flavonoid yang telah ditemukan pada *S. grandiflora* L. merupakan golongan isoflavan (Noviany, 2018).

Tujuan penelitian ini adalah mengisolasi dan mengidentifikasi senyawa flavonoid yang terdapat dalam batang *S. grandiflora* L. Dalam paper ini akan dilaporkan dua isomer flavonoid, 7,4'-dihidroksiflavanon (1) dan 7,4'-dihidroksiisoflavanon (2). Penentuan struktur kedua isomer senyawa ditentukan berdasarkan spektroskopi UV, IR, MS, 1D and 2D NMR yang menjadi fokus utama dalam paper ini.

METODE PENELITIAN

Prosedur umum

Serapan panjang gelombang maksimum senyawa ditetapkan dengan spektrofotometer UV-Vis Shimadzu 1900. Gugus fungsi senyawa flavonoid diukur dengan spektrofotometer IR Perkin Elmer. Berat molekul dan rumus molekul senyawa ditetapkan dengan spektrometer massa HR-ESI-MS merck Waters LCT XE ESI. Spektrum NMR ditentukan dengan spektrometer NMR JEOL ECA 400 yang beroperasi pada 400 MHz ($^1\text{H-NMR}$) and 100 MHz ($^{13}\text{C-NMR}$). Kromatografi kolom gravitasi menggunakan silika gel 60 (Merck), kromatografi radial menggunakan

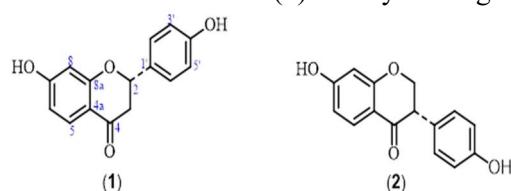
silika gel 60 PF₂₅₄ (Merck) dan kromatografi lapis tipis (KLT) menggunakan plat KLT silika gel 60 GF₂₅₄ 0.25 mm (Merck).

Sampel penelitian

Sampel tumbuhan yang digunakan dalam penelitian ini berupa batang *S. grandiflora* L. berasal dari Siwalan Panji, Sidoarjo dan diidentifikasi di Kebun Raya LIPI Purwodadi, Jawa Timur.

Ekstraksi dan isolasi flavonoid

Ekstraksi senyawa flavonoid yang terdapat dalam batang kering *S. grandiflora* L. (4 kg) dengan metanol sebanyak 15 L pada suhu ruang sebanyak dua kali masing-masingnya selama dua hari. Ekstrak metanol dipekatkan dengan alat penguap bertekanan rendah menghasilkan ekstrak kental coklat kehitaman (150 g). Ekstrak metanol dipartisi berturut-turut dengan *n*-heksana dan etil asetat sebanyak tiga kali menghasilkan ekstrak *n*-heksana dan ekstrak etil asetat (Tanjung, 2018; Tjahjandarie, 2015). Fraksinasi senyawa flavonoid dalam ekstrak etil asetat (10 g) dengan kromatografi kolom gravitasi menggunakan fasa gerak campuran *n*-heksana:etil asetat (9:1, 4:1, dan 1:1) menghasilkan lima fraksi utama A-E. Analisis KLT, fraksi D memperlihatkan pendaran ungu dengan sinar UV. Pemisahan fraksi D dengan cara yang sama menggunakan eluen *n*-heksana:etil asetat (9:1 sampai 7:3) diperoleh tiga subfraksi D₁-D₃. Pemisahan dan pemurnian subfraksi D₂ dengan planar kromatografi radial menggunakan eluen *n*-heksana : diisopropileter (1:1 sampai 3:7) dan diisopropileter diperoleh senyawa 7,4'-dihidroksiflavanon (1) sebanyak 10 mg dan 7,4'-dihidroksiisoflavanon (2) sebanyak 7 mg.



Gambar 1. Struktur 7,4'-dihidroksiflavanon (1) dan 7,4'-dihidroksiisoflavanon (2)

HASIL DAN PEMBAHASAN

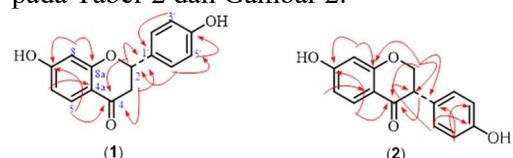
Dua isomer senyawa flavonoid, 7,4'-dihidroksiflavanon (**1**) dan 7,4'-dihidroksiisoflavanon (**2**) telah berhasil dipisahkan dari ekstrak EtOAc batang *S. grandiflora* L. Penentuan struktur kedua senyawa isomer ditetapkan berdasarkan spektrum UV, IR, MS, 1D dan 2D NMR.

7,4'-Dihidroksiflavanon (**1**) berwujud padatan kuning dan memperlihatkan ion molekul $[M+H]^+$ pada m/z 257,0730 yang sesuai dengan rumus molekul $C_{15}H_{12}O_4$ berdasarkan pengukuran spektrum HRE-SIMS. Spektrum UV senyawa **1** dalam metanol menunjukkan serapan maksimum pada λ_{maks} ($\log \epsilon$) : 290 (4,81) dan 306 *sh* (3,10) yang merupakan ciri khas senyawa flavanon (Marliana, 2016; 2015). Spektrum IR senyawa **1** dalam KBr memperlihatkan gugus fungsi hidroksi (3215 cm^{-1}), karbonil terkonyugasi (1715 cm^{-1}), C=C aromatik ($1546\text{-}1448\text{ cm}^{-1}$) dan eter (1110 cm^{-1}) (Tjahjandarie, 2015). Analisis spektrum $^1\text{H-NMR}$ (Tabel-1) senyawa **1** dalam aseton- d_6 memperlihatkan tiga buah sinyal proton doublet doublet pada pergeseran kimia δ_H 5,44 (1H, *dd*, $J = 13,0; 2,8\text{ Hz}$; H-2), δ_H 3,04 (1H, *dd*, $J = 16,8; 13,0\text{ Hz}$; H-3_{ax}) dan δ_H 2,66 (1H, *dd*, $J = 16,8; 2,8\text{ Hz}$, H-3_{eq}) yang khas struktur flavanon (Fatmawati, 2018). Sinyal proton aromatik sistem ABX di cincin A terlihat pada δ_H 7,71 (H-5), δ_H 6,58 (H-6) dan δ_H 6,40 (H-8). Sinyal proton aromatik di cincin B terlihat pada δ_H 7,39 (H-2'/6') dan δ_H 6,88 (H-3'/5') yang khas untuk sinyal 1,4-benzena disubstitusi (Tanjung, 2014). Analisis spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ (Tabel-1) senyawa **1** memperlihatkan komplet 15 sinyal atom karbon yang terpisah secara sempurna. Sinyal karbon pada δ_C 80,5; δ_C 44,6 dan δ_C 190,5 karakteristik untuk kerangka flavanon. Berdasarkan analisis spektrum ^1H dan ^{13}C NMR maka senyawa **1** adalah 7,4'-dihidroksiflavanon atau dikenal sebagai likuritigenin (Varizi, 1981). Penempatan sinyal proton dan sinyal karbon yang mendukung senyawa **1** diperkuat oleh spektrum HMQC dan HMBC seperti terlihat pada Gambar 2

Tabel 1. Data spektrum NMR senyawa 7,4'-dihidroksiflavanon (**1**) dalam aseton- d_6 .

No. C	δ_H (mult, J dalam Hz)	δ_C	HMBC
2	5,44 (<i>dd</i> , 13,0; 2,8)	80,5	C-1', C-2'/6', C-4
3	3,04 (<i>dd</i> , 13,0; 16,8) _{ax}	44,6	C-2, C-4
	2,66 (<i>dd</i> , 16,8; 2,8) _{eq}		
4	-	190,5	-
4a	-	115,2	-
5	7,71 (<i>d</i> , 8,6)	129,4	C-4, C-7
6	6,56 (<i>dd</i> , 8,6; 2,3)	111,1	C-4a
7	-	165,2	-
8	6,40 (<i>d</i> , 2,3)	103,6	C-4a, C-7
8a	-	164,5	-
1'	-	131,2	-
2'/6'	7,39 (<i>d</i> , 8,6)	128,9	C-2, C-2'/6', C-4'
3'/5'	6,88 (<i>d</i> , 8,6)	116,1	C-1', C-3'/5', C-4'
4'	-	158,5	-

7,4'-Dihidroksiisoflavanon (**2**) memperlihatkan spektrum UV, IR dan HRE-SIMS sangat mirip dengan senyawa **1**. Analisis spektrum $^1\text{H-NMR}$ senyawa **2** (Tabel-2) dalam aseton- d_6 memperlihatkan sinyal proton aromatik sistem ABX di cincin A pada δ_H 7,73 (H-5), δ_H 6,58 (H-6), δ_H 6,39 (H-8) serta sinyal proton 1,4-benzena disubstitusi di cincin B pada δ_H 7,12 (H-2'/6') dan δ_H 6,78 (H-3'/5'). Perbedaan utama sinyal proton senyawa **2** dengan senyawa **1** memperlihatkan sinyal proton metilen pada δ_H 4,60 (H-2) dan sinyal proton metin pada δ_H 3,84 (H-3) yang khas untuk senyawa isoflavanon (Saputri, 2018; Tjahjandarie, 2015). Analisis spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ senyawa **2** memperlihatkan 15 sinyal karbon yang terpisah secara sempurna. Berdasarkan analisis spektrum ^1H dan ^{13}C NMR maka senyawa **2** adalah 7,4'-dihidroksiisoflavanon atau dikenal dengan nama dihidrodaidzein (Varizi, 1981). Korelasi yang penting pada spektrum HMBC yang mendukung struktur senyawa 7,4'-dihidroksiisoflavanon dapat dilihat pada Tabel-2 dan Gambar 2.



Gambar 2. Korelasi HMBC yang penting pada senyawa **1**-**2**

Tabel 2. Data spektrum NMR senyawa 7,4'-dihidroksiisoflavanon (2) dalam aseton-d6.

No. C	δ_H (mult, J dalam Hz)	δ_C	HMBC
2	4,60 (d, 6,6)	72,6	C-3, C-4, C-8a, C-1'
3	3,84 (t, 6,6)	51,7	C-2, C-4, C-1', C-2'/6'
4	-	191,1	-
4a	-	115,3	-
5	7,73 (d, 8,6)	130,1	C-4, C-7
6	6,56 (dd, 8,6; 2,3)	111,3	C-4a
7	-	165,1	-
8	6,39 (d, 2,3)	103,3	C-4a, C-7
8a	-	164,4	-
1'	-	127,9	-
2'/6'	7,12 (d, 8,6)	130,5	C-2, C-2'/6', C-4'
3'/5'	6,78 (d, 8,6)	116,1	C-1', C-3'/5', C-4'
4'	-	157,5	-

Berdasarkan data spektrum 1D dan 2D NMR maka senyawa 1 dan 2 merupakan senyawa isomer. Biosintesis senyawa 2 merupakan reaksi penataan ulang, migrasi C-2 ke C-3 cincin aromatik di cincin B dari senyawa 1.

KESIMPULAN

Dua isomer senyawa flavonoid yakni 7,4'-dihidroksiflavanon (**1**) dan 7,4'-dihidroksiisoflavanon (**2**) telah berhasil diisolasi dari batang *S. grandiflora* L. Penemuan kedua senyawa tersebut mempertegas tumbuhan *Sesbania* memproduksi senyawa flavonoid yang tidak mempunyai gugus hidroksi di C-5 seperti flavonoid yang umum ditemukan.

DAFTAR PUSTAKA

- Fatmawati, N., Anggreini, N., Saputri, R.D., Tjahjandarie, T.S., Tanjung, M. (2018). Aktivitas antimalaria senyawa flavanon terisoprenilasi dari kulit batang Phenolic compounds from the stem bark of *Erythrina fusca* L., *J. Pharmascience*. 5(1), 55-62.
- Heyne, K., (1987). Tumbuhan Berguna Indonesia, Jilid II, Badan Penelitian dan Pengembangan Kehutanan, Departemen Kesehatan RI, Jakarta.

Marliana, E., Tjahjandarie, T.S., Tanjung, M. (2016). Aktivitas antioksidan senyawa flavonoid dari *Macaranga pearsonii* Merr. *J. Kimia Mulawarman*. 13(2), 97-100.

Marliana, E., Tjahjandarie, T.S., Tanjung, M. (2015). Isoprenylated flavanone derivatives from *Macaranga hosei* King ex Hook F. *Der Pharmacia Lettre*. 7(3), 153-156.

Noviany, N., Nurhidayat, A., Hadi, S., Suhartati, T., Aziz, M., Purwitasari, N., Subasman, I. (2018). Sesbania-grandiflorain A and B: isolation of two new 2-arylbenzofurans from the stem bark of *Sesbania grandiflora*. *Nat. Prod. Res.* 32(21), 2558-2564.

Saputri, R.D., Tjahjandarie, T.S., Tanjung, M. (2018). Meliglabrin, a new flavonol derivative from the leaves of *Melicope glabra* (Blume) T.G. Hartley. *Nat. Prod. Sci.*, 24(3), 155-158.

Tanjung, M., Rachmadiarti, F., Saputri, R.D., Tjahjandarie, T.S. (2018). Mesucalophyllumdin, a new isoprenylated 4-phenylcoumarin from *Mesua calophyloides* (Ridl.) Kosterm. *Nat. Prod. Res.*, 32(9), 1062-1067.

Tanjung, M., Tjahjandarie, T.S. (2014). Isolasi dan uji aktivitas antioksidan senyawa flavonoid dari batang *Bauhinia excelsa*. *Bionatura*, 16(2), 103-105.

Tjahjandarie, T.S., Tanjung, M. (2015). Phenolic compounds from the stem bark of *Erythrina orientalis* and their cytotoxic and antioxidant activities. *Der Pharma Chem*, 7(1), 206-211.

Tjahjandarie, T.S., Tanjung, M. (2015). Lead compound antimalaria dan antioksidan senyawa alkaloid, flavonoid, dan kumarin dari *Limonia accidisima* L. Laporan Akhir Penelitian Unggulan

Perguruan Tinggi, Universitas Airlangga, 1-45.
Vaziri, A., Keen, N.T., Erwin, D.C. (1981). Correlation of medicarpin

production with resistance to Phytophthora megasperma f. sp. medicaginis in alfalfa seedlings. Resistance, 71(12), 1235-1238.