

Identifikasi Senyawa Kimia dalam Buah Mahkota Dewa (*Phaleria macrocarpa*), Thymelaceae

PARTOMUAN SIMANJUNTAK*

Pusat Penelitian Bioteknologi-LIPI, Jalan Raya Bogor Km 46 Cibinong 16911

Diterima 28 Januari 2008, Disetujui 1 April 2008

Abstract: Consecutive extraction of Indonesian medicinal plant, fruit of mahkota dewa, *Phaleria macrocarpa* (Thymelaceae), by *n*-hexane, aethylacetate, methanol and then water afforded fatty acids, steroids, benzophenone and carbohydrate. Elucidation of the chemical structure of the isolated compounds was based upon the spectroscopic spectra such as ultra violet, infrared, and nuclear magnetic resonance (proton and carbon).

Keywords: Indonesian medicinal plant, mahkota dewa, *Phaleria macrocarpa*, Thymelaceae, fatty acids, steroids, benzophenone, carbohydrate.

PENDAHULUAN

ALAM tumbuhan Indonesia sangat kaya akan sumberdaya plasma nutfah untuk bahan baku obat-obatan. Kcadaan ini dapat membantu upaya mengatasi semakin berkembangnya berbagai jenis penyakit yang mengancam kehidupan manusia. Salah satu tumbuhan obat Indonesia yang sangat populer saat ini adalah mahkota dewa (*Phaleria macrocarpa* L.) dari suku Thymelaceae.

Mahkota dewa tergolong tanaman perdu yang tumbuh dari dataran rendah hingga ketinggian 1200 meter di atas permukaan laut⁽¹⁾. *Phaleria macrocarpa* ini adalah tanaman tropis yang berasal dari Pulau Papua dan banyak digunakan sebagai bahan obat untuk menyembuhkan kanker dan diabetes melitus. Di kota-kota besar seperti Jakarta, Bandung, dan Yogyakarta, mahkota dewa telah menjadi populer dan banyak dijual secara komersial di toko-toko obat, apotik dan di rumah sakit. Mahkota dewa bahkan telah menjadi tanaman primadona sebagai obat serba guna⁽²⁾.

Penampilan tumbuhan ini sangat menarik, terutama saat buahnya mulai tua sehingga banyak dipelihara sebagai tanaman hias. Buah mahkota dewa sesungguhnya dapat dimakan, meskipun bijinya mengandung racun. Buah mahkota dewa yang bulat, berwarna hijau ketika muda dan merah marun ketika tua, dengan ukuran bervariasi dari sebesar bola pingpong sampai sebesar apel dengan ketebalan kulit 0,1-0,5 mm⁽³⁾. Akhir-akhir ini, tumbuhan mahkota

dewa banyak digunakan sebagai obat tradisional, baik secara tunggal maupun dicampur dengan obat-obatan tradisional lainnya. Hal tersebut disebabkan karena tumbuhan mahkota dewa mengandung senyawa-senyawa alkaloid, saponin, flavonoid, resin, tanin, dan sebagainya yang berkhasiat untuk antihistamin, antioksidan, obat asam urat, liver, rematik, kencing manis, ginjal, tekanan darah tinggi sampai kanker⁽⁴⁾.

Menurut Gotama, dkk (1999) di dalam kulit buah mahkota dewa terkandung senyawa alkaloid, saponin, dan flavonoid, sementara dalam daunnya terkandung alkaloid, saponin, serta polifenol. Mereka juga melaporkan bahwa senyawa saponin diklasifikasikan berdasarkan struktur aglikon ke dalam triterpenoid dan steroid saponin. Kedua senyawa tersebut mempunyai efek anti inflamasi, analgesik, dan sitotoksik^(5,6).

Penelusuran pustaka mengenai studi kimia dalam tanaman ini belum banyak menemukan tulisan yang melaporkan kandungan kimianya. Peneliti dari Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, melaporkan bahwa bagian daun mahkota dewa mengandung suatu senyawa benzofenon glikosida yang disebut sebagai phalerin⁽⁷⁾. Peneliti dari LIPI telah mengisolasi dan menetapkan struktur kimia benzofenon glikosida yang berbeda dari senyawa phalerin⁽⁸⁾.

Pada tulisan ini, dilaporkan hasil isolasi, pemurnian, dan identifikasi senyawa kimia dari beberapa ekstrak pelarut nonpolar ke polar (*n*-heksan, etilasetat, metanol, dan air) dari bagian buah mahkota dewa. Struktur kimia ditentukan berdasarkan analisis spektroskopis inframerah, resonansi magnet inti

* Penulis korespondensi, Tlp. (021)-875-4587
e-mail: partomsimanjtk@yahoo.com

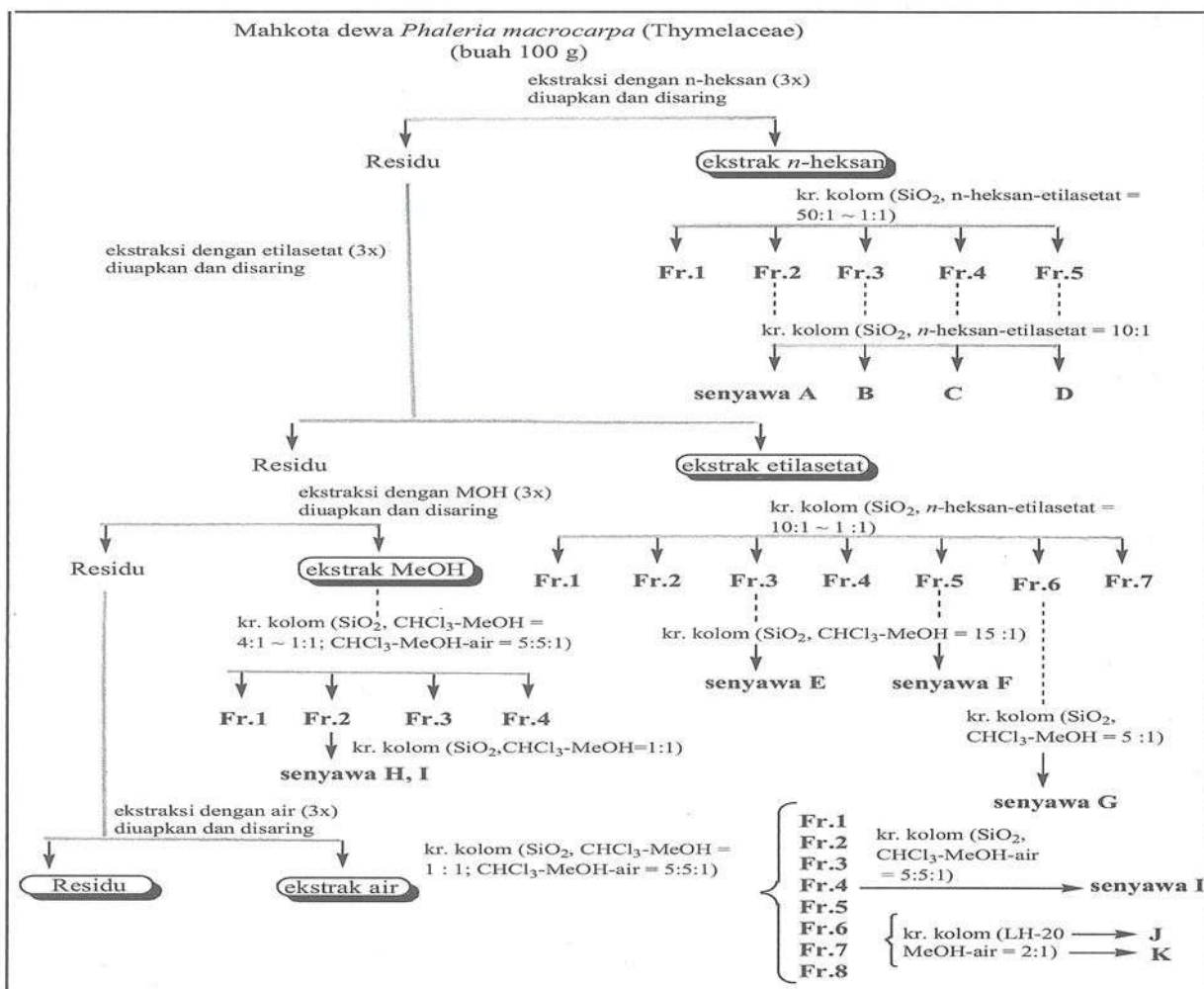
(RMI proton, karbon), dan RMI 2 dimensi (1H-1H COSY, 13C-1H COSY, COLOC, HMBC).

BAHAN DAN METODE

BAHAN. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah buah mahkota dewa yang dikumpulkan dari Desa Karya Sari, Leuwiliang, Jawa Barat. Pelarut kimia yang digunakan untuk ekstraksi dan partisi adalah metanol, *n*-heksan, etil asetat, dan kloroform yang mempunyai standar teknis, serum sulfat, *celite*, dan silika gel. Spektra inframerah (IR) diukur dalam cakram tipis KBr dengan menggunakan Shimadzu FT-IR 8500 spektrophotometer, Spektra 1H (500

MHz) dan 13C (125 MHz) NMR diperoleh dengan menggunakan JEOL JNM lambda 500 spektrometer.

METODE. Ekstraksi. Buah mahkota dewa yang telah dikeringkan dan dipotong kecil-kecil sebanyak 200 g diekstraksi dengan *n*-heksan selama 3 jam dan dilakukan sebanyak 3 kali, kemudian diuapkan dan ditimbang. Terhadap bagian residu dilanjutkan pengekstraksiannya dengan pelarut etilasetat dengan cara yang sama, kemudian metanol, dan terakhir dengan air. Dari penimbangan terhadap semua ekstrak diperoleh berat ekstrak *n*-heksan sebanyak 200 mg (0,001%); ekstrak etilasetat 2,3 g (0,012%); ekstrak MeOH 16,5 g (0,083%); dan ekstrak air 14,7 g (0,074%).



Gambar 1. Skema kerja ekstraksi dan isolasi senyawa kimia dari buah mahkota dewa (*Phaleria macrocarpa*).

Fraksinasi terhadap semua ekstrak (*n*-heksan, etilasetat, MeOH, dan air). 1. **Ekstrak *n*-heksan.** Ekstrak *n*-heksan sebanyak 200 mg dikromatografi kolom secara gradien (SiO_2 , *n*-heksan-etilasetat = 50:1 ~ 1:1), memberikan 5 fraksi. Empat fraksi (fr-2 ~ fr-5) secara terpisah dimurnikan dengan kromatografi kolom (*n*-heksan-etilasetat = 10:1), memberikan senyawa isolat murni A ~ D.

2. **Ekstrak etilasetat.** Ekstrak etilasetat sebanyak 1,2 g dimurnikan dengan kromatografi kolom (SiO_2 ; *n*-heksan-etilasetat = 10:1 ~ 1:1), memberikan 7 fraksi. Fraksi 3 dan fraksi 5 masing-masing dikromatografi kolom kembali (SiO_2 , kloroform-metanol = 15:1) dan memberikan senyawa isolat E dan F. Fraksi 6 dikromatografi kolom (SiO_2 , kloroform-metanol = 5:1), memberikan senyawa isolat G.

3. **Ekstrak metanol.** Untuk isolasi dan pemurnian ekstrak metanol, sebanyak 2 g dikromatografi kolom (SiO_2 , kloroform-metanol = 4:1 ~ 1:1; kloroform-metanol-air = 5:5:1), memberikan 4 fraksi. Fraksi 2 dikromatografi kolom (SiO_2 , kloroform-metanol = 1:1), memberikan senyawa isolat H dan I. Senyawa I ini juga telah diisolasi dan dimurnikan oleh Tambunan dkk. dari fraksi *n*-butanol dalam ekstrak MeOH buah mahkota dewa⁽⁸⁾.

4. **Ekstrak air.** Pemurnian ekstrak air sebanyak 10 g dilakukan dengan silika gel menggunakan pelarut kloroform-metanol = 1:1; kloroform-metanol-air = 5:5:1, dan memberikan 8 fraksi. Fraksi 4 dikromatografi kolom (SiO_2 , kloroform-metanol-air = 5:5:1), memberikan senyawa isolat I. Fraksi 6 dan fraksi 7 dikromatografi kolom (LH-20, metanol-air = 2:1), memberikan senyawa isolat J dan K.

Identifikasi/elusidasi struktur kimia. Identifikasi maupun elusidasi dilakukan dengan pengambilan data spektra ultra violet (UV), infra merah (IR), resonansi magnet inti (proton dan karbon) dan RMI 2 D (COSY, HMQC dan HMBC). Skema kerja ekstraksi dan isolasi senyawa kimia dari buah mahkota dewa disajikan pada Gambar 1.

HASIL DAN PEMBAHASAN

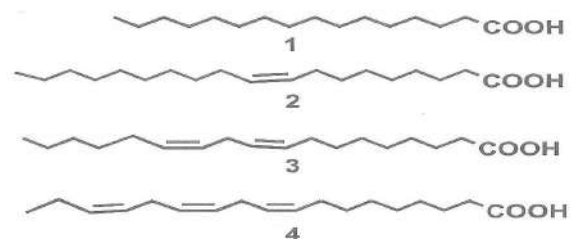
Identifikasi struktur kimia dari ekstrak *n*-heksan. Analisis spektra inframerah (IR) untuk senyawa isolat A memberikan bilangan gelombang pada 3457 cm^{-1} yang karakteristik untuk gugus hidroksil, dan pada 1725 cm^{-1} untuk gugus karboksil. Penyidikan data spektra RMI proton menunjukkan adanya gugus metil pada δH 0,98 (triplet) yang karakteristik untuk $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$, sementara spektra RMI karbon memberikan jumlah karbon 14 sinyal. Membandingkan hasil ini dengan data pergeseran kimia karbon pada daftar pustaka⁽⁹⁾ diketahui bahwa

isolat A dapat ditetapkan sebagai asam palmitat (Gambar 2-1).

Spektra IR dan RMI proton untuk senyawa isolat B juga memberikan pola yang hampir sama dengan senyawa 1, kecuali terdapatnya pergeseran kimia proton δH 5,42 (d) yang spesifik untuk proton ikatan rangkap dua. Spektra RMI karbon memberikan jumlah karbon sebanyak 18 dan adanya ikatan rangkap dua pada δC 131,72 dan 129,33 ppm. Membandingkan hasil ini dengan data pergeseran kimia karbon pada daftar pustaka⁽⁹⁾, disimpulkan bahwa isolat B dapat ditetapkan sebagai asam oleat (Gambar2-2).

Spektra IR dan RMI proton untuk senyawa isolat C juga memberikan pola yang hampir sama dengan senyawa 2, kecuali bertambahnya sinyal pada δH 4,43 (d); 5,37 (dd) dan 5,39 (d) yang menunjukkan adanya 2 ikatan rangkap dua. Analisis ini juga diperkuat oleh data pergeseran kimia pada δC 123,80; 123,81; 133,20; dan 133,21 ppm. Membandingkan hasil ini dengan data pergeseran kimia pada daftar pustaka⁽⁹⁾, senyawa isolat C dapat ditetapkan sebagai asam linoleat (Gambar2-3).

Spektra IR dan RMI proton untuk senyawa isolat D juga memberikan pola yang hampir sama dengan senyawa 3, kecuali munculnya sinyal baru pada δH 4,43; 5,37; 5,38, dan pada RMI karbon δC 123,81; 124,50; 125,32; 125,34; 129,89; dan 129,82 ppm yang menunjukkan adanya 3 ikatan rangkap pada struktur kimia. Membandingkan hasil ini dengan data pergeseran kimia karbon pada daftar pustaka⁽⁹⁾, dapat ditetapkan bahwa senyawa isolat D adalah asam linolenat (Gambar2-4).

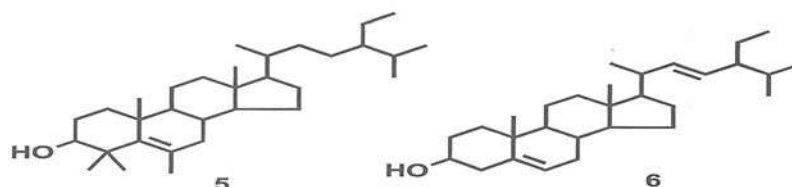


Gambar 2. 1. Isolat A: asam palmitat; 2. Isolat B: asam oleat; 3. Isolat C: asam linoleat; 4. Isolat D: asam linolenat.

Identifikasi struktur kimia dari ekstrak etilasetat. Melalui penyidikan terhadap data pergeseran kimia RMI proton dan karbon untuk senyawa isolat E dan F dan perbandingan data pergeseran kimia dalam daftar pustaka⁽⁹⁾, dapat ditetapkan senyawa isolat E dan F (yang diperoleh dari identifikasi struktur kimia ekstrak etilasetat) sebagai senyawa steroid: β -sitosterol (Gambar 3-5)

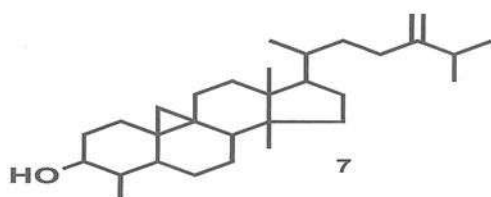
dan stigmasterol (Gambar 3-6).

Penyidikan data pergeseran kimia proton untuk senyawa isolat G menunjukkan adanya 5 gugus metil yang terdapat pada δ_H 0,90 (d, $J=5,0$ Hz); 0,89 (s); 0,97 (s); 0,98 (d, $J=7,0$ Hz); 1,01 (d, $J=2,5$ Hz) dan 1,03 (d, $J=2,5$ Hz) dan adanya ikatan rangkap



Gambar 3. 5. Isolat E: β -sitosterol; 6. Isolat F: stigmasterol.

karbon *doublet* (CH) dan 5 karbon *singlet* (C). Data RMI 2 dimensi (HMQC, H-H COSY dan HMBC) menunjukkan bahwa terdapat hubungan antara proton dengan proton dan proton dengan karbon, sehingga senyawa isolat G dapat ditetapkan sebagai senyawa steroid sikloargentenol (Gambar 4-7). Data pergeseran kimia proton dan karbon untuk senyawa 7 disajikan pada Tabel 1.

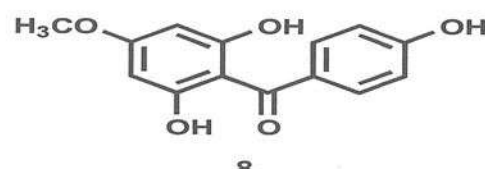


Gambar 4. 7. Isolat G: sikloargentenol.

Identifikasi struktur kimia dari ekstrak metanol. Penyidikan data pergeseran kimia proton untuk senyawa isolat H menunjukkan bahwa semua spektra berada di daerah medan rendah (*low field*) kecuali pada δ_H 3,77 ppm yang menunjukkan adanya gugus metoksi (OCH₃). Pergeseran kimia δ_H 5,98 (s) dan 6,78 (dd, $J=8,8$; 2,0); 7,62 (dd, $J=9,0$; 2,2) menunjukkan adanya proton pada cincin benzena tersubstitusi. Penyidikan data pergeseran kimia karbon dan analisis DEPT menunjukkan bahwa senyawa isolat H mempunyai 14 karbon yang terdiri dari 1 karbon kuarter (OCH₃); 6 karbon *doublet* (-CH=) dan 7 karbon *singlet* (6 atom -C= dan 1 atom -C=O). Berdasarkan korelasi antara proton dengan proton; proton dengan karbon oleh analisis RMI 2 dimensi seperti HMQC, 1H-1H COSY dan HMBC, maka senyawa isolat H ditetapkan sebagai senyawa aglikon benzofenon (Gambar 5-8). Data

dua pada δ_H 4,61 (s) dan 4,71 (s). Penyidikan data pergeseran kimia karbon dan analisis DEPT menunjukkan bahwa senyawa isolat G mempunyai 30 atom karbon yang terdiri dari 6 atom karbon gugus metil pada δ_C (14,39; 17,78; 18,31; 19,12; 21,85 dan 21,98 ppm); 12 karbon tersier (CH₂); 7

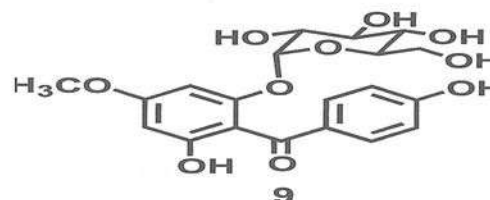
pergeseran kimia proton dan karbon untuk senyawa 8 dapat dilihat pada Tabel 2.



Gambar 5. 8. Isolat H: benzofenon.

Penyidikan data pergeseran kimia proton dan karbon untuk senyawa isolat I menunjukkan kemiripan spektra dengan senyawa isolat H kecuali ada tambahan pada δ_H 3,5 ~ 5,2 ppm yang karakteristik untuk pergeseran kimia suatu senyawa glukosida dan jumlah atom karbon menjadi 20 sinyal. Keenam atom karbon yang muncul pada δ_C 62,56; 71,21; 74,74; 77,77; 78,26 dan 102,43 (ikatan C glikosidik) yang karakteristik untuk pergeseran kimia karbon dari suatu glukosa. Struktur kimia dari senyawa isolat I ini ditetapkan sebagai suatu senyawa benzofenon glikosida (Gambar 6-9). Data pergeseran kimia proton dan karbon untuk senyawa 9 disajikan pada Tabel 2.

Identifikasi struktur kimia dari ekstrak air. Penyidikan data spektra proton untuk senyawa isolat J memberikan pergeseran kimia pada daerah δ_H



Gambar 6. 9. Isolat I: benzofenon glikosida.

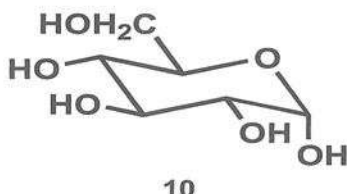
Tabel 1. Pergeseran kimia RMI proton dan karbon untuk senyawa 7.

No.	RMI karbon	RMI proton	No.	RMI karbon	RMI proton
1.	34,78 (t)	1,64 (m); 1,52 (m)	16		
2.	28,09 (t)	1,96 (m); 1,92 (m)	17	52,17 (d)	1,57 (m)
3.	76,56 (d)	3,21 (t, br)	18	43,30 (d)	1,19 (m)
4.	36,10 (d)	1,46 (m)	19	31,28 (t)	2,12 (m); 1,88 (m)
5.	46,87 (d)	1,19 (m)	20	32,84 (t)	1,66 (m); 1,62 (m)
6.	25,15 (t)	1,35 (m); 1,29 (m)	21	156,89 (s)	-
7.	26,94 (t)	0,14 (m)	22	33,77 (d)	2,22 (t)
8.	43,30 (d)	1,19 (m)	23	105,90 (t)	4,61 (s); 4,71 (s)
9.	23,51 (s)	-	24	21,85 (q)	1,01 (d, J=2,5)
10.	29,48(s)	-	25	21,98 (q)	1,03 (d, J=2,5)
11.	30,77 (t)	1,57 (m); 1,46 (m)	26	18,31 (q)	0,98 (d, J=7)
12.	34,96 (t)	2,10 (m); 1,97 (m)	27	27,24 (t)	0,38 (d, br); 0,14 (d)
13.	45,31 (s)	-	28	19,12 (q)	0,97 (s)
14.	48,87 (s)	-	29	17,78 (q)	0,89 (s)
15.			30	14,39 (q)	0,90 (d, J=5,0)

Tabel 2. Pergeseran kimia RMI (proton dan karbon) untuk senyawa aglikon (8) dan benzofenon glikosida (9).

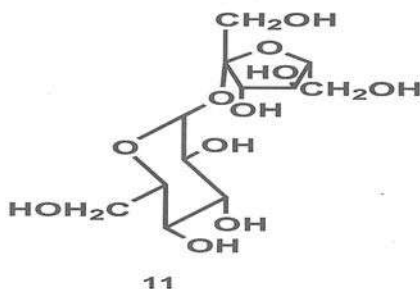
No.	RMI proton		RMI karbon	
	aglikon	glikosida	aglikon	glikosida
1	-	-	108,10 (s)	111,05 (s)
2	-	-	161,26 (s)	158,40 (s)
3	5,98 (s)	6,17 (d, J=2,0)	94,35 (d)	94,93 (d)
4	-	-	165,69 (s)	164,23 (s)
5	5,98 (s)	6,39 (d, J=2,0)	94,35 (d)	96,77 (d)
6	-	-	161,26 (s)	158,97 (s)
1'	-	-	132,79 (s)	131,87 (s)
2'	7,62 (dd, J=9,0; 2,2)	7,69 (d, J=9,0)	133,01 (d)	133,58 (d)
3'	6,78 (dd, J=8,8; 2,0)	6,79 (d, J=9,0)	115,56 (d)	115,93 (d)
4'	-	-	163,04 (s)	163,77 (s)
5'	6,78 (dd, J=8,8; 2,0)	6,79 (d, J=9,0)	115,56 (d)	115,93 (d)
6'	7,62 (dd, J=9,0; 2,2)	7,69 (d, J=9,0)	133,01 (d)	133,58 (d)
1''	-	4,87 (d, J=9,0)	-	102,43 (d)
2''	-	3,13 (t, J=9,0)	-	74,74 (d)
3''	-	3,37 (m)	-	77,77 (d)
4''	-	3,26 (t, J=9,0)	-	71,21 (d)
5''	-	3,39 (m)	-	78,26 (d)
6''	-	3,85 (dd, J=6,0; 12,5)	-	62,56 (t)
OMe	3,77 (s)	3,76 (s)	55,79 (q)	55,97 (q)
CO	-	-	198,59 (s)	197,10 (s)

3,41 ~ 5,41 ppm. Dengan adanya proton anomerik pada δH 5,41 ppm dan karbon glikosidik pada δC 98,93 ppm, senyawa J ditetapkan sebagai senyawa karbohidrat glukosa (Gambar 7-10).



Gambar 7. 10. Isolat J: glukosa.

Penyidikan data spektra proton untuk senyawa isolat K menunjukkan adanya proton anomerik pada δH 4,01 dan 5,03 ppm dan spektra RMI karbon dan analisis DEPT memberikan jumlah karbon 12 sinyal dengan karbon glikosidik pada δC 94,31 dan 103,23 ppm. Dengan demikian, isolat K (Gambar 8-11) dapat ditetapkan sebagai senyawa karbohidrat sukrosa.



Gambar 8. 11. Isolat K: sukrosa.

SIMPULAN

Hasil identifikasi senyawa kimia dari buah mahkota dewa (*Phaleria macrocarpa*), diperoleh bahwa kandungan kimia terdiri dari asam lemak, steroid, benzofenon glikosida, dan karbohidrat.

SARAN

Perlu penelitian lanjutan untuk mencari kandungan kimia lainnya dari fraksi yang belum diisolasi dan dimurnikan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada Prof. Hirotaka Shibuya, *Faculty of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, Fukuyama University, Fukuyama-Hiroshima* atas fasilitas pengukuran RMI selama penelitian ini dilakukan di Jepang.

DAFTAR PUSTAKA

- Burkill IH. A dictionary of the economic products of the malay penninsula. Vol. II. Kuala Lumpur: Ministry of Agriculture and Co-operatives; 1988. p. 1732.
- Harmanto N. Sehat dengan ramuan tradisional mahkota dewa. Cetakan Keempat. Tangerang: PT. Agromedia Pustaka; 2002. hal. 5.
- Harmanto N. Conquering disease in unison with mahkota dewa *Phaleria macrocarpa*. First edition. Jakarta: PT Mahkotadewa Indonesia; 2003. p. 14.
- Harmanto N. Mahkota dewa, obat pusaka para dewa. Jakarta: Penerbit Agromedia Pustaka; 2003. hal. 19.
- De PLS, Bunyapraphatsara N, Lemmens RHMS. Plant resources of south east asia. medical and poisonous plants. Printed in Bogor Indonesia (PROSEA). Leyden: Backhuys Publishers; 1999. p. 36.
- Gotama IBI, Sugiarto S, Nurhadi M, Widiyastuti Y, Wahyono S, Prapti IJ. Inventaris tanaman obat Indonesia. Jilid V. Jakarta: Departemen Kesehatan Badan Penelitian dan Pengembangan Kesehatan; 1999. hal. 147-8.
- Hartati SM, Sofia M, Gandjar IG, Hamann MT, Rao KV, Wahyuono S. Phalerin, glukosida benzofenon baru diisolasi dari ekstrak metanolik dan mahkota dewa [*Phaleria macrocarpa* (Scheff). Boerl.]. *Majalah Farmasi Indonesia*. 2005.16(1):51-7.
- Tambunan R, Simanjuntak P. Penentuan struktur kimia antioksidan benzofenon glikosida dari ekstrak *n*-butanol buah mahkota dewa {*Phaleria macrocarpa* (Scheff) Boerl.}. *Majalah Farmasi Indonesia*. 2006.17(4):184-9.
- Kalinowski H, Berger S, Braun S. Carbon 13 NMR spectroscopy. New York: John Wiley & Sons Publ; 1988. p. 128, 213.