SESKUITERPEN DARI *Zingiber aromaticum*

Afrizal, Rizal Fahmi, dan Edmiral S
Laboratorium Kimia Organik Bahan Alam Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas

INTISARI

Suatu seskuiterpen keton yang diduga 2,6,9,9-tetrametilsikloundeka-2,6,10-(E)-triena-1-on telah diisolasi dari *Zingiber aromaticum*. Isolasi dilakukan dengan metode maserasi menggunakan pelarut n-heksana dan kristalisasi dengan pendinginan dan rekristalisasi dilakukan dalam metanol-air. Karakterisasi struktur dilakukan dengan metode spektroskopi dan uji dengan pereaksi kimia.

ABSTRACT

Sesquiterpene 2,6,9,9-tetramethylcycloundeca-2,6,10(E)-triena-1-one has been isolated from *Zingiber aromaticum* by maceration and crystallization methods. Structure elucidation was using by spectroscopic and chemically methods.

PENDAHULUAN

Sebagaimana diketahui bahwa tumbuhan mengandung bermacam-macam senyawa organik, baik senyawa metabolit primer ataupun metabolit sekunder. Diantara senyawa metabolit sekunder itu banyak yang bersifat aktif atau mempunyai efek fisiologis tertentu. Banyak pula dari tumbuhan itu yang digunakan sebagai bahan dalam pengobatan tradisional. Salah satu dari tumbuhan itu adalah lempuyang wangi (*Zingiber aromaticum* Val). Tumbuhan ini sudah lama dikenal dan merupakan salah satu bahan pembuatan jamu dan dapat bermanfaat untuk mengobati berbagai macam penyakit seperti malaria, influenza, masuk angin, radang jantung, kurang darah dan lain sebagainya. Lempuyang emprit (*Z. amaricans*) digunakan untuk mengobati encok, kolera, radang usus dan kepala pusing [1]. Beberapa dari rhizoma tumbuhan ini bersifat anti oksidan [2].

Pada penelitian ini dilakukan isolasi senyawa metabolit sekunder dari *Zingiber aromaticum* Val. yang bertujuan untuk mengetahui kandungan kimianya.

BAHAN DAN ALAT YANG DIGUNAKAN

Bahan yang digunakan adalah rhizoma lempuyang wangi (*Zingiber aromaticum* Val), plat kromatografi lapisan tipis (D.C aluviolen, Kiesegel 60 F_{254} Merck), n-heksana, metanol, kloroform, etilasetat, kalium permanganat, dan 2,4-dinitrofenilhidrazin.

Alat yang digunakan adalah maserator, rotary evaporator, Melting point apparatus Fisher-John, dan spektroskopi GC-MS, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, IR dan UV

METODE PENELITIAN

500 g rhizoma lempuyang wangi kering dimaserasi dengan pelarut n-heksana, dan dilakukan sampai filtrat yang diperoleh tidak kental. Perendaman setiap maserasi selama 24 jam. Kemudian filtrat dipekatkan dengan rotary evaporator. Ekstrak pekat yang didapat didinginkan di dalam lemari es sehingga diperoleh suatu padatan dan kemudian disaring. Padatan dicuci dengan n-heksana dingin sehingga di dapat kristal, dan kemudian dilakukan rekristalisasi dengan melarutkan dalam metanol dan dipanaskan di atas penangas air suhu 60 -70 ^{o} C.

kemudian ditambahkan air setetes demi setetes sampai larutan tepat keruh. Dalam keadaan panas campuran disaring dan filtrat segera didinginkan sampai terbentuk kristal. Kristal disaring dan dikeringkan. Terhadap kristal dilakukan analisis kromatografi lapisan tipis, pengujian titik leleh dan gas kromatografi spektroskopi massa (GC-MS), spektoskopi magnit inti, inframerah dan ultraviolet dan menggunakan pereaksi kimia.

HASIL DAN DISKUSI

Dari maserasi terhadap 500 g rhizoma kering, diperoleh 9,432 g ekstrak pekat (3,512 g berupa padatan). Setelah dilakukan pemurnian didapatkan 1,843 g kristal, berbentuk jarum, tidak berwarna dengan titik leleh 64 – 65 °C. Pengujian dengan kromatografi lapisan tipis terhadap kristal dengan menggunakan berbagai sistim eluen selalu diperoleh noda tunggal yang memberikan indikasi bahwa kristal ini telah murni. Analisis dengan GC-MS terhadap kristal menunjukkan bahwa kristal tersebut masih belum murni, terdiri dari 2 senyawa yang memberikan puncak ion molekul (M^+) pada harga m/z 218 dengan waktu retensi 20,364 menit (96 %) dan puncak ion molekul (M^+) pada harga m/z 191 dengan waktu retensi 21,3 menit (4 %). Ion molekul ini (m/z 218) sesuai harga kisaran massa molekul seskuiterpen. Ion fragmen lain yang dihasilkan terjadi pada harga m/z 203 (M^+-CH_3), 189 (M^+-C_2H_5), 175 (M^+-C_3H_7), 135, 121, dan 107 (100 %, 135-CO), menunjukkan corak fragmentasi suatu hidrokarbon teroksigenasi [5]. Fragmentasi dari m/z 107 menjadi m/z 91 sesuai dengan pembebasan 1 atom oksigen.

Hasil analisis ^{1}H- NMR terhadap kristal menunjukkan adanya 22 proton pada senyawa, sesuai dengan perbandingan integrasi luas puncak dalam molekul. Harga pergeseran kimia (δ, ppm) 1,07(s) ; 1,20(s) ; 1,54(s) ; 1,79 (s) merupakan signal dari gugus metil (CH_3) , 2,2 – 2,5 (multiplet) merupakan signal dari gugus metilen (-CH_2) , 5,8 – 6,0 (kuartet J = 16,4 Hz) merupakan signal dari proton yang berorientasi trans dari suatu sistim alkena (Tabel 1)

Hasil analisis ^{13}C-NMR menunjukkan terdapatnya 15 atom karbon pada senyawa. Delapan sinyal yang muncul pada harga pergeseran kimia (δ, ppm) 11 – 42 diduga berasal dari karbon metil dan metilen (CH_3 dan CH_2), dan enam sinyal yang terjadi pada harga pergeseran kimia 124 – 160 ppm berasal dari 6 atom karbon dari tiga sistim olefinik dalam molekul dan sinyal pada harga pergeseran kimia 204 ppm adalah khas untuk karbonil [6,7] (Tabel 2).

Tabel 1. Data spektrum ^{1}H-NMR dari senyawa isolasi

No	Pergeseran kimia (ppm)	Jumlah proton	Keterangan
1	5,99-6,03 (m)	1	H pada C_1
2	5,83-6,00 (q)	2	H pada $C_{10,11}$
3	5,22-5,27 (m)	1	H pada C-
4	1,88-2,47 (m)	6	H pada $C_{4,5,8}$
5	1,79 (s)	3	H pada C_{12}
6	1,54 (s)	3	H pada C_{13}
7	1,20	3	H pada C_{14}
8	1,07	3	H pada C_{15}

Tabel 2. Data spektrum ^{13}C-NMR dari senyawa isolasi

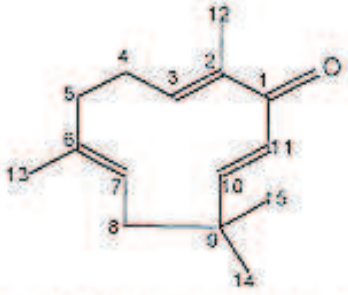
No	Pergeseran kimia (ppm)	Atom karbon
1	11,75	C_{14} (CH_3)
2	15,18	C_{15} (CH_3)
3	24,15	C_{12} (CH_3)
4	24,35	C_{13} (CH_3)
5	29,38	C_4 (CH_2)
6	37,81	C_9 (C)
7	39,39	C_5 (CH_2)
8	42,35	C_8 (CH_2)
9	77	$CDCl_3$ (pelarut)
10	124,93	C_7 (CH)
11	127,10	C_{10} (CH)
12	136,23	C_6 (C)
13	137,89	C_2 (C)
14	148,80	C_3 (CH)
15	160,71	C_{11} (CH)
16	204,33	C_1 (C=O)

Dari data di atas dapat disimpulkan bahwa rumus molekul dari senyawa tersebut adalah C_{15} H_{22} O sesuai harga ion molekul m/z 218, yaitu suatu seskuiterpen yang mempunyai gugus karbonil.

Spektrum inframerah memberikan adanya serapan pada frekuensi 3150 dan 2963 cm^{-1} yang menunjukkan regang C - H sp^2, serapan pada frekuensi 1655 cm^{-1} menunjukkan adanya C = O sistim α-β tak jenuh. Adanya gugus karbonil dan alkena ini juga memberikan uji positif dengan pereaksi 2,4-dinitrofenilhidrazin dan kalium permanganat. Serapan lain terjadi pada frekuensi (cm^{-1}) 1456 (tekuk CH_2) ; 1385 dan 1365 (gem dimetil), 3487 dan 347 cm^{-1} (regang O-H) mungkin berasal dari senyawa kedua [4,5].

Spektrum ultraviolet menunjukkan suatu pergeseran batokromik dari serapan pada λ_{maks} (n-heksana) 242,2 nm ke λ_{maks} (metanol) 249,2 nm, menunjukkan adanya sistim α-β tak jenuh [4,5].

Dari data di atas dapat disimpulkan bahwa senyawa pertama adalah suatu seskuiterpen keton yang diduga sebagai 2,6,9,9- tetrametilsikloundeka-2,6,10-(E)-triena-1-on dengan rumus molekul C_{15} H_{22} O, dan struktur sebagai berikut :



Suatu seskuiterpen epoksida juga telah disolasi dari *Zingiber zerumbet* dimana posisi epoksidanya sesuai dengan seskuiterpen keton ini [6].

KESIMPULAN

Dari percobaan yang telah dilakukan dapat diisolasi suatu senyawa dari rhizoma tumbuhan *Zingiber aromaticum*. Dari data spektroskopi dapat disimpulkan bahwa senyawa tersebut adalah suatu seskuiterpen keton yang diduga sebagai 2,6,9,9-tetrametilsikloundeka-2,6,10-(E)-triena-1-on dengan rumus molekul C_{15} H_{22} O.

DAFTAR PUSTAKA

1. Soejono, R., (1978), *Lempuyang Sebagai Tanaman Obat*, LIPI Bogor, hal 125 - 126.
2. Jitoe, A and T. Masuda (1992), Antioxidant Activity of Tropical Ginger Extracts and Analysis of The Contained Curcuminoids, *J. Agric. Food Chemistry*, 40, pp. 1337 -1340.
3. Budzikiewicz, H., C. Djerassi and D.H. Williams (1964), *Structure Elucidation of Natural Product by Mass Spectrometry*, Volume II, Holden-Day, Inc., San Francisco, London, Amsterdam.
4. Creswell, C.J., *O.A. Runquist and M.M. Campbell, (1982), Analisis Spektrum Senyawa* Organik, Terjemahan Kosasih Padmawinata dan Ny. Iwang Soediro, edisi kedua, ITB, Bandung.
5. Silverstein, R. M., G. C. Bassler, and T.C. Morrill (1981), *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4th ed., John Wiley and Sons, New York.
6. Tsui, W. Y. and G.D. Brown (1996), Sesquiterpenes from *Baeckea frutescens* , *J. Nat. Prod.*, 59, 1084-1086.