

**ISOLASI DAN ELUSIDASI STRUKTUR TRITERPENOID  
KULIT BATANG SURIAN *Toona sinensis*  
DAN UJI TERHADAP HAMA *Crosidolomia pavonana***

**Adlis Santoni<sup>1\*</sup>, Hazli Nurdin<sup>1</sup>, Yunazar Manjang<sup>1</sup>, Sjamsul A. Achmad<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas

<sup>2</sup>Program Studi Kimia Institut Teknologi Bandung

\*Telp & Fax: (0751) 71681,

email: adlis\_1962@yahoo.com

**ABSTRACT**

Tryterpenoid compound (3-hydroxyeupha-7-ene) were isolated from hexane fraction the steam bark of *Toona sinensis* (Meliaceae). The structures of these compounds were established base on spectroscopic evidence, including UV, IR, <sup>3</sup>C-NMR, <sup>1</sup>H-NMR, HMBC, HMQC and COSY spectra and literature survey this is new compound in family Meliaceae. Insect activity of the hexane fraction (1.0%) and against *Crosidolomia pavonana* were tested. The activity of hexane were mortality (37.5%), antifeeding (75.5%). The activity of the 3-hydroxyeupha-7-ene showed mortality (52.0%), Lc<sub>50</sub>; 0.39847 and Lt<sub>50</sub>; 5.53931.

**Keywords:** *Toona sinensis* (Meliaceae), 3-hydroxyeupha-7-ene, *Crosidolomia pavonana*, Antifeeding, Mortality Lc<sub>50</sub> and Lt<sub>50</sub>

**PENDAHULUAN**

Tumbuhan surian (*Toona sinensis*) merupakan spesies dari famili Meliaceae dan potensial sebagai insektisida nabati<sup>[1]</sup>. Tumbuhan ini merupakan tanaman serbaguna, pohonnya digunakan sebagai bahan bangunan, daunnya digunakan sebagai pengobatan diare, penyakit usus, tonikum, obat demam dan pembengkakan ginjal. Daun surian juga digunakan sebagai pengusir serangga terutama untuk membunuh kutu busuk yang hidup dicelah-celah papan, pengusir hama tanaman padi dan digunakan juga sebagai penyedap rendang belut<sup>[2-5]</sup>. Daun tumbuhan ini dilaporkan mengandung 48 senyawa minyak atsiri dengan 8 komponen utama yaitu, germakren-D, germakren-B,  $\alpha$ -terpinen,  $\alpha$ -humulen,  $\beta$ -kariofilen,  $\alpha$ -elemen, bisiklogermakren dan  $\alpha$ -kopaen<sup>[6]</sup>.

Penelitian lebih lanjut terhadap kulit batang tumbuhan ini diperoleh dua senyawa flavonoid yakni 3, 5, 7, 3', 4'-pentahidroksi flavanol

(katekin) dan senyawa 3, 5, 7, 2', 4'-pentahidroksi flavanol (isomer katekin)<sup>[7]</sup>. Ekstrak etanol daun surian dilaporkan juga mengandung steroid yakni surenon dan surenin dan sendrelon<sup>[8-14]</sup> dan karotenoid yang terdiri dari  $\beta$ -karoten, zeasantin dan laktukasantin. Ekstrak kasar karotenoid dari daun surian ini dilaporkan mempunyai sifat anti-hiperlipidemis<sup>[2]</sup>. Fakta tersebut memperlihatkan kemungkinan pemanfaatan tumbuhan surian (daun dan kulit batang) sebagai insektisida yang ramah lingkungan.

Penelitian yang dilakukan terhadap fraksi heksan kulit batang tumbuhan ini diharapkan akan menemukan senyawa triterpenoid yang aktif terhadap larva *Crosidolomia pavonana*, dimana larva ini merupakan hama utama tanaman kubis. Dari penelitian ini diharapkan senyawa triterpenoid yang diperoleh juga memberikan respon positif terhadap hama lainnya atau mempunyai spektrum yang luas dalam hal membunuh hama tanaman.

## METODOLOGI

### Alat dan Bahan

Alat yang digunakan adalah *Fisher melting point apparatus*, spektrum UV ditetapkan dengan spektrofotometer UV/Vis (Type UV-160A; Shimadzu), spektrum IR ditetapkan dengan Spektrometer IR Perkin Elmer Spectrum, MS JEOL JMS-700/6I mass spectrometer,  $^{13}\text{C}$ -NMR dan  $^1\text{H}$ -NMR ditentukan dengan alat JEOL JNM-ECA. Kromatografi Vakum Cair (KVC) menggunakan silica gel 60 G Art 7731 kode 1194358 (Merck), analisis KLT menggunakan pelat KLT Kiesegel 60 GF<sub>254</sub> (Merck).

Pelarut yang digunakan berkualitas teknis yang telah didistilasi kecuali pelarut untuk proses kristalisasi menggunakan pelarut *pure analysis (pa)*. Pengujian aktifitas insektisida menggunakan seperangkat alat uji bioaktifitas (injektor, serbet, pipet mikro, kaca petri, kotak plastik, pinset, dan kuas). Agistik dan daun kubis.

Bahan tumbuhan yaitu kulit batang *Toona sinensis* seberat 5,5 kg kering dan identifikasi dari tumbuhan dilakukan di Herbarium Jurusan Biologi FMIPA Universitas Andalas. Tercatat sebagai spesimen No. 1 atas nama Adlis Santoni. Bahan uji yang digunakan adalah larva *Crosidolomia pavonana*.

### Prosedur

#### Isolasi

Kulit kering batang *Toona sinensis* yang telah digiling halus sebanyak 5,5 kg dimaserasi dengan 31,5 L metanol, kemudian dikisatkan pelarutnya dengan menggunakan rotary-evaporator sehingga diperoleh ekstrak kental metanol 824 g.

#### Ekstraksi dan Pemurnian Fraksi Heksan

Fraksi heksan sebanyak 5 g dilakukan proses pemurnian dengan metoda kromatografi vakum cair dan dielusi secara bergradien menggunakan pelarut heksan, etil asetat dan metanol.

Selanjutnya dilakukan kristalisasi menggunakan sistim dua pelarut yaitu heksan dan metanol. Padatan putih kekuningan yang diperoleh dilarutkan menggunakan pelarut heksan kemudian ditambahkan pelarut metanol secara perlahan tetes per tetes. Penambahan metanol dihentikan sebelum terbentuk kekeruhan, kemudian larutan ini disimpan pada suhu kamar dan dibiarkan selama 12 jam sehingga terbentuk kristal jarum putih sebanyak 200 mg.

#### Pengujian Aktifitas Insektisida

Pengujian aktifitas insektisida dilakukan dengan metoda percobaan makan terhadap larva *Crosidolomia pavonana*. Ekstrak heksan 1%, diteteskan pada sehelai daun kubis yang telah dipotong bulat dengan diameter 3 cm dan dikeringkan. Selanjutnya diletakkan kedalam cawan petri (diameter 9 cm) yang telah dialas dengan tisu. Ke dalam cawan petri dimasukkan 10 ekor larva *Crosidolomia pavonana* instar II yang telah dilaparkan selama 3 jam. Dibiarkan selama 48 jam kemudian diganti dengan daun tanpa perlakuan setiap 24 jam sekali. Setelah perlakuan, larva yang mati di hitung setiap hari sampai menjadi pupa. Pada perlakuan kontrol, serangga uji hanya diberi makan daun yang dicelup dengan pelarut saja. Prosedur yang sama juga dilakukan terhadap 3-hidroksieupha-7-en pada konsentrasi 0,5%, kemudian ditentukan mortalitas, antifeeding. Penentuan nilai  $\text{Lc}_{50}$  dan  $\text{Lt}_{50}$  dilakukan dengan analisis probit dengan program komputer<sup>[15]</sup>.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Pemurnian 5 g fraksi heksan kulit batang surian dengan metoda kromatografi vakum cair dengan elusi bergradient dan dikristalisasi (heksan : metanol) diperoleh kristal jarum putih (200 mg). Senyawa hasil isolasi menghasilkan endapan berwarna merah-ungu dengan peraksi Lieberman-Burchard, ini mengindikasikan bahwa senyawa hasil isolasi termasuk golongan triterpenoid. Titik leleh senyawa hasil isolasi adalah 136-138°C. Selanjutnya dilakukan elusidasi struktur dengan spektrofotometer,  $^{13}\text{C}$ -NMR,  $^1\text{H}$ -NMR, DEPT, HMBC, HMQC dan COSY.

Pengukuran spektrofotometer  $^{13}\text{C}$ -NMR (Tabel 1) dijumpai tiga puluh signal dimana tiga signal merupakan signal pelarut, dengan demikian signal yang terdeteksi hanya dua puluh tujuh signal.

Dari kajian literatur diperkirakan triterpenoid hasil isolasi memiliki kerangka euphan dengan jumlah atom karbon dua puluh delapan, tidak munculnya satu signal diperkirakan adanya signal yang overlap, terjadinya overlap diperkirakan pada puncak karbon metil pada C-25 dan C-26, hal ini disebabkan karena lingkungan kimia kedua karbon metil hampir sama, kasus ini juga sering terjadi pada spektrum triterpenoid lainnya<sup>[16]</sup>.

Selanjutnya diketahui adanya satu substituen hidroksi dengan munculnya signal karbon pada pergeseran kimia 71,8 ppm dan juga ditemukan satu ikatan rangkap yaitu muncul signal karbon pada pergeseran kimia 121,7 dan 140,7 ppm, maka senyawa triterpenoid hasil isolasi memiliki atom karbon dua puluh delapan dan satu atom oksigen dan memiliki satu ikatan rangkap.

Selanjutnya spektrum NMR DEPT dilakukan percobaan pada frekuensi 45, 90 dan 135 MHz

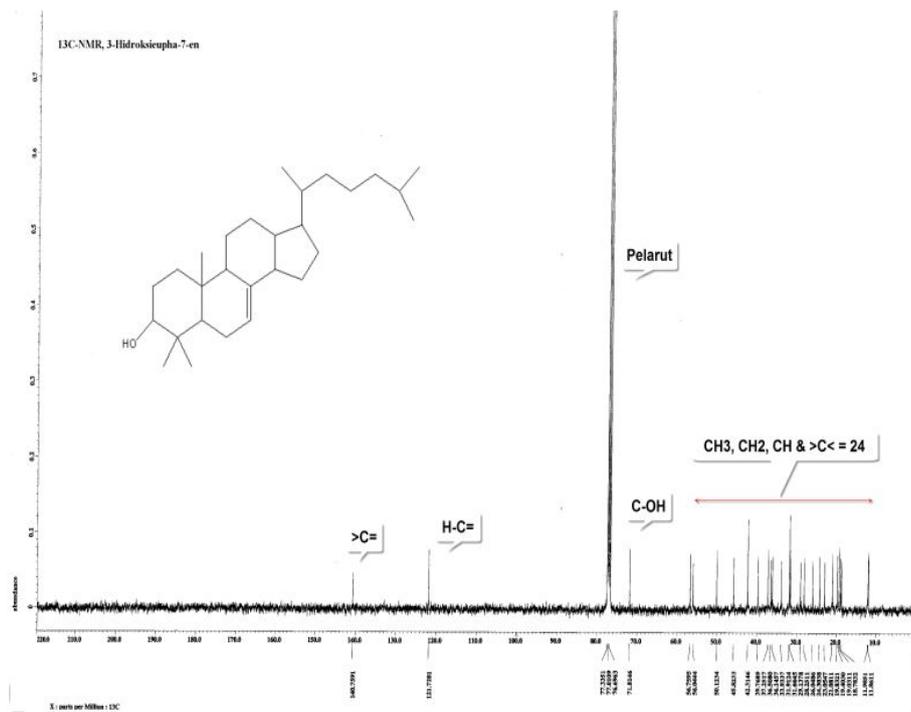
(Gambar. 2), pengukuran spektrum DEPT-45, dijumpai dua puluh empat puncak yang merupakan signal dari CH, CH<sub>2</sub> dan CH<sub>3</sub>.

Pada spektrum DEPT-90 ditemukan sembilan puncak yang merupakan signal dari CH, kesembilan puncak CH tersebut terdiri dari tujuh signal CH dari Sp<sup>3</sup> yaitu CH dengan pergeseran kimia 36 – 46 ppm, satu signal dari CH alkena (Sp<sup>2</sup>) yaitu pada pergeseran kimia 121,7 ppm dan satu signal dari CH-OH pada pergeseran kimia 71,8 ppm. Sedangkan sepuluh signal yang muncul menghadap kebawah pada DEPT-135 dengan pergeseran kimia sebesar 19,8 – 33,9 ppm merupakan signal dari CH<sub>2</sub>.

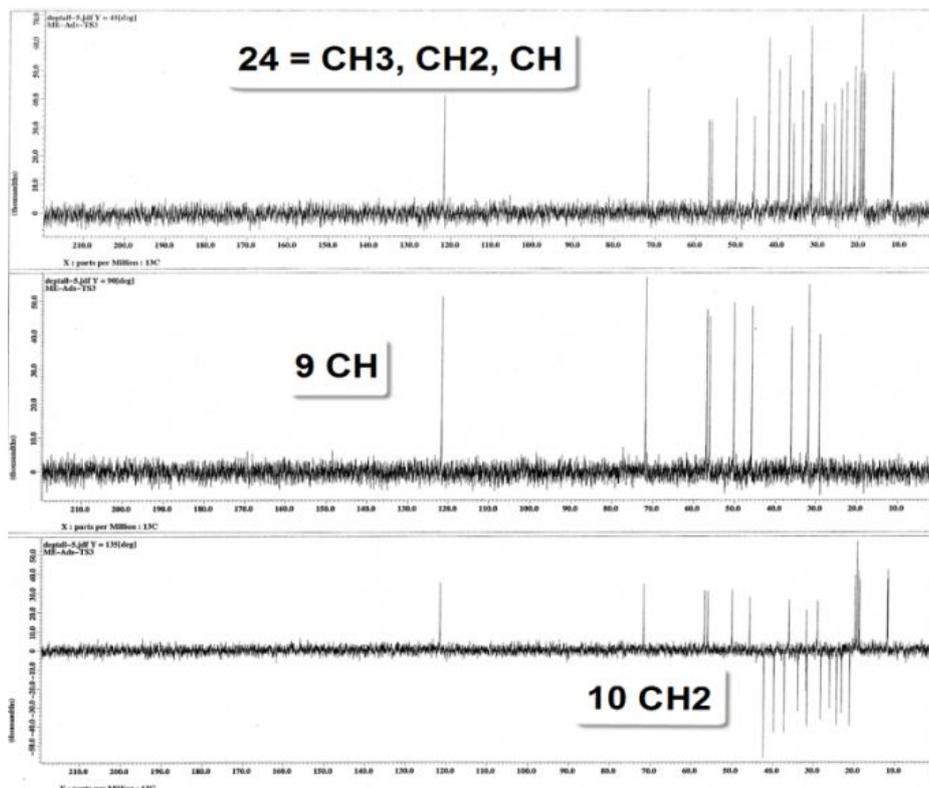
Berdasarkan data tersebut dapat diketahui bahwa dari dua puluh empat signal yang muncul pada spektrum DEPT-45, sembilan merupakan signal CH dan sepuluh merupakan signal CH<sub>2</sub> maka signal CH<sub>3</sub> adalah 24-(9+10) = 5 (lima). Dengan adanya satu signal metil yang overlap maka kerangka senyawa ini memiliki karbon kwarternar, dimana sejumlah 28-25 = 3 (tiga) karbon kwarternar yang muncul pada puncak 56,8 ppm (C-4), 50,3 ppm (C-9) dan 140,8 ppm (C-8, =C<).

**Tabel 1. Data Pergeseran Kimia  $^{13}\text{C}$ -NMR Triterpenoid**

No	Pergeseran kimia	Jenis	No	Pergeseran kimia	Jenis
1	140,7591	>C=	16	33,9337	H <sub>2</sub> C<
2	121,7281	H-C=	17	31,9124	H <sub>2</sub> C<
3	77,3351	Pelarut	18	31,6645	H <sub>2</sub> C<
4	77,0109	Pelarut	19	29,1378	H <sub>2</sub> C<
5	76,6963	Pelarut	20	28,2511	H <sub>2</sub> C<
6	71,8146	HC-OH	21	26,0486	H <sub>2</sub> C<
7	56,7595	>C<	22	24,3038	H <sub>2</sub> C<
8	56,0444	>C<	23	23,0547	H <sub>2</sub> C<
9	50,1234	H-C<	24	21,0811	H <sub>2</sub> C<
10	45,8233	H-C<	25	19,8321	H <sub>2</sub> C<
11	42,3146	H-C<	26	19,4030	H <sub>3</sub> C-
12	39,7689	H-C<	27	19,0311	H <sub>3</sub> C-
13	37,2517	H-C<	28	18,7832	H <sub>3</sub> C-
14	36,5080	H-C<	29	11,9851	H <sub>3</sub> C-
15	36,1457	H-C<	30	11,8611	H <sub>3</sub> C-



Gambar 1. Spektrum <sup>13</sup>C-NMR senyawa triterpenoid



Gambar 2. Spektrum DEPT senyawa triterpenoid

Mempedomani jumlah dan jenis karbon yang diketahui dan berdasarkan analisis DEPT maka senyawa ini adalah turunan euphane. Senyawa ini merupakan senyawa terpenoid dengan dua puluh delapan atom karbon yang memiliki empat siklik, satu ikatan rangkap dan satu substituen hidroksi.

Dari spektrum  $^1\text{H-NMR}$  (Gambar 3) senyawa triterpenoid, diketahui bahwa terdapat empat puluh delapan signal. Masing-masing signal terdistribusi pada kelompok proton  $\text{CH}_3$  dan  $\text{CH}_2$  sejumlah tiga puluh delapan signal dan kelompok proton  $\text{CH}$  tujuh signal. Kelompok proton  $\text{HC-OH}$  dua signal dan kelompok proton alkena  $\text{HC=C}$  ada satu signal. Dengan demikian senyawa triterpenoid hasil isolasi memiliki satu substituen hidroksi dan satu ikatan rangkap dua.

Berdasarkan spektrum HMQC (Gambar 4) dari senyawa triterpenoid hasil isolasi dapat diketahui bahwa proton H-3 pada  $\delta$  3,52 ppm berkorelasi dengan C-3 pada  $\delta$  71,8 ppm, korelasi ini menjelaskan bahwa C-3 yang memiliki substituen hidroksi (C-OH) juga mengikat satu proton.

Selanjutnya proton H-7 pada  $\delta$  5,36 ppm yang merupakan proton  $\text{sp}^2$  (alkena) berkorelasi dengan C-7 ( $\text{HC=C}$ ) pada  $\delta$  121,7 ppm. Hal ini membuktikan bahwa pada C-7 terikat satu buah proton, sedangkan pada C-8 dengan  $\delta$  140,7 ppm tidak terdapat proton, ini dibuktikan dengan tidak adanya spot yang menghubungkan antara C-8 dengan H-8. Dengan demikian ikatan rangkap yang terjadi pada C-7 dengan C-8, dapat dibuktikan, sekaligus mendukung posisi ikatan rangkap yang diusulkan.

Spektrum NMR-COSY dipergunakan untuk mengetahui korelasi yang terjadi antar proton yang terikat pada karbon tetangga. Berdasarkan spektrum NMR-COSY dengan memperhatikan daerah pada pergeseran kimia ( $\delta$ : 0,7 – 2,5 ppm) diketahui adanya korelasi antara proton metil pada C-13 dengan proton metil pada C-14, hal ini mendukung bahwa pada C-13 tidak terdapat substituen metil. Dengan demikian spektrum NMR-COSY ini

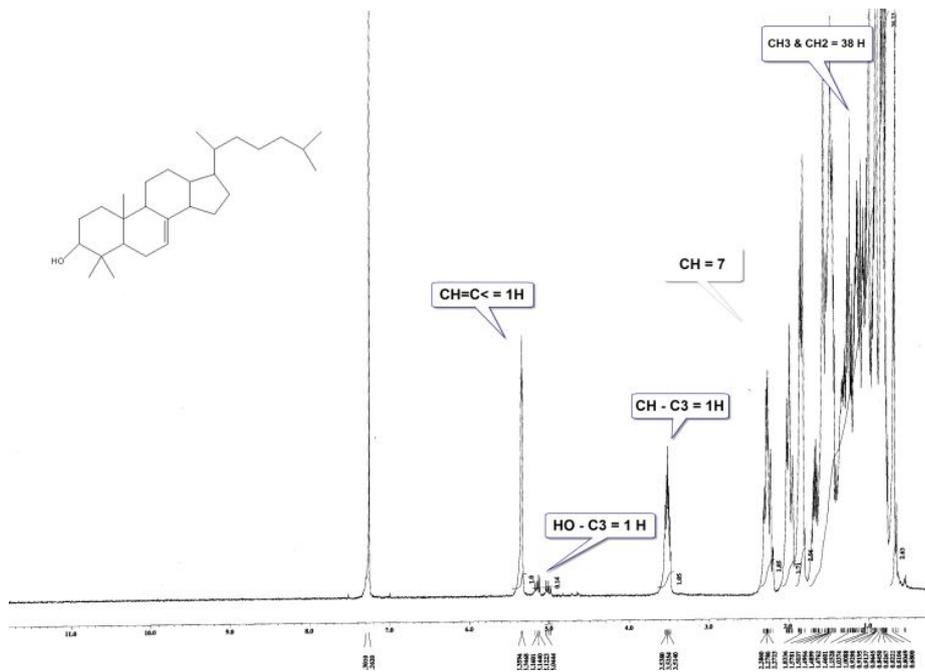
mendukung bahwa senyawa 3-hidroksieupha-7-en merupakan senyawa hasil isolasi.

Dari spektrum HMBC (Gambar 6) diatas diketahui bahwa terjadi korelasi antara proton OH pada C-3 dengan C-1, C-2 dan C-4. Dengan demikian diketahui bahwa substituen hidroksi benar terletak pada C-3. Selanjutnya dari spektrum HMBC juga diketahui bahwa terjadi korelasi antara H-14 dengan C-7, C-8, C-13 dan C-15, korelasi ini mengisyaratkan bahwa pada C-14 terdapat proton, dimana proton tersebut berdekatan dengan karbon  $\text{Sp}^2$  ( $>\text{C}=\text{C}$ ), dengan nilai pergeseran kimia 121,7 dan 140,7 ppm yang merupakan C-7 dan C-8. Analisis spektrum HMBC tersebut mendukung usulan bahwa senyawa triterpenoid hasil isolasi adalah 3-hidroksieupha-7-en.

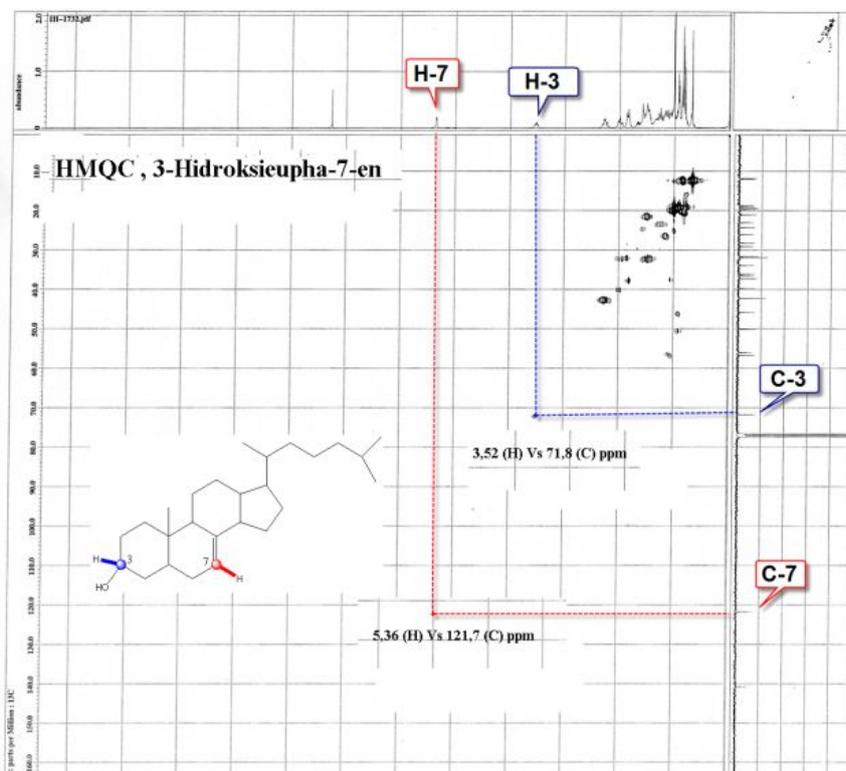
Berdasarkan analisis spektroskopi  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $^1\text{H-NMR}$ , DEPT, HMBC, HMQC dan COSY serta pengujian dengan pereaksi Liebermann-Burchard maka senyawa triterpenoid hasil isolasi memiliki tiga puluh delapan atom karbon yang terdistribusi pada enam atom karbon dari  $\text{CH}_3$ , sepuluh atom karbon dari  $\text{CH}_2$ , sembilan atom karbon dari  $\text{CH}$  dan satu C kwarterner serta empat puluh delapan atom hidrogen yang terdiri dari delapan belas proton metil, dua puluh proton metilen, sembilan proton metin dan satu proton hidroksi. Berdasarkan data tersebut senyawa triterpenoid hasil isolasi memiliki rumus molekul  $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{O}$  yang merupakan senyawa triterpenoid golongan euphan dan dikenal dengan nama 3-hidroksieupha-7-en.

## KESIMPULAN

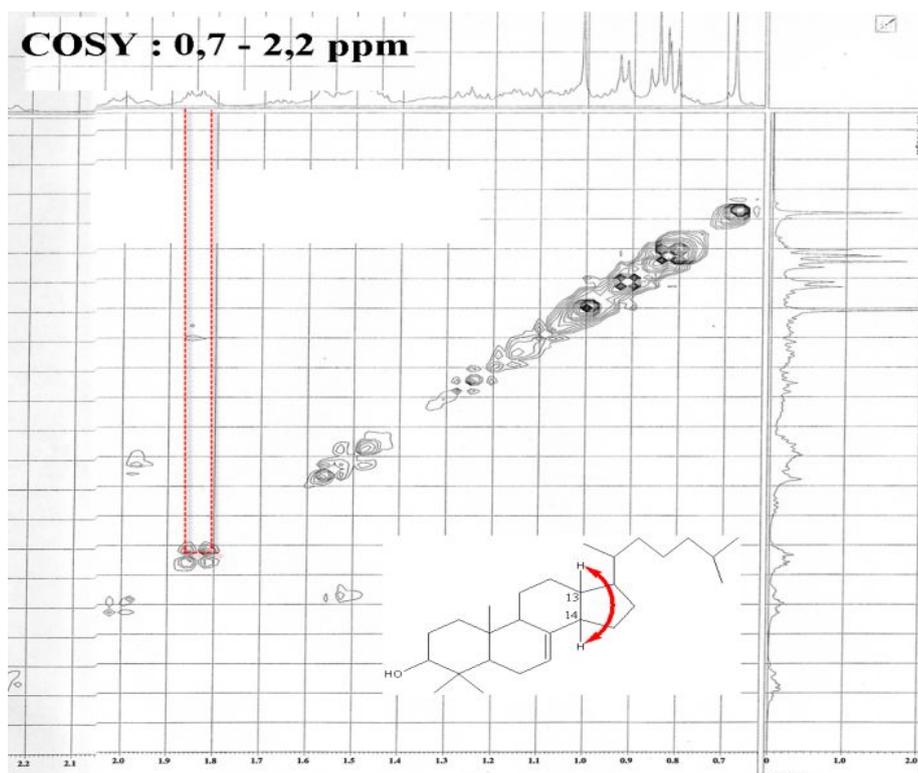
Isolasi dan elusidasi struktur triterpenoid dari fraksi heksan kulit batang surian *Toona sinensis* diperoleh senyawa triterpenoid (3-hidroksieupha-7-en). Dari penelusuran literatur diketahui bahwa senyawa ini baru ditemukan pada famili tumbuhan Meliaceae. Pengujian fraksi heksan (1%) terhadap hama *Crosidolomia pavonana* menunjukkan nilai mortalitas (37,5%), antifeedant (75,5%). Pengujian senyawa 3-hidroksieupha-7-en memberikan nilai mortalitas (52%),  $\text{LC}_{50}$  0,39847 dan  $\text{LT}_{50}$  5,53931.



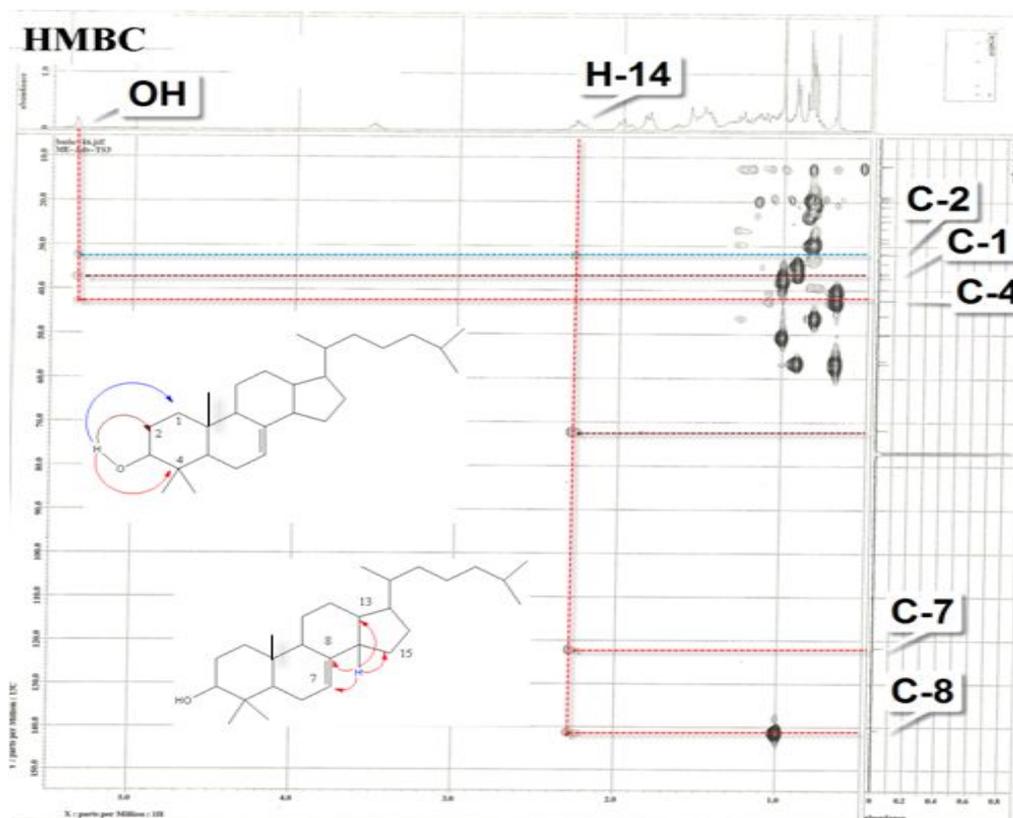
Gambar 3. Spektrum <sup>1</sup>H-NMR senyawa triterpenoid



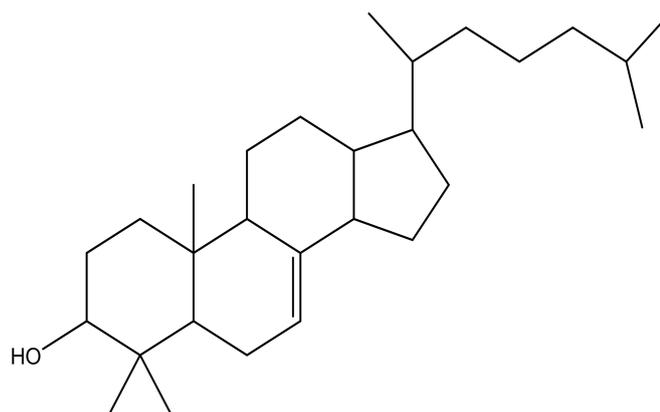
Gambar 4. Spektrum HMQC triterpenoid



Gambar 5. Spektrum COSY triterpenoid



Gambar 6. Spektrum HMBC senyawa triterpenoid



**Gambar 7.** 3-hidroksieupha-7-en

### UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih disampaikan kepada Kepala Laboratorium Taksonomi Tumbuhan Jurusan Biologi FMIPA Universitas Andalas yang telah mendeterminasi tumbuhan, Mai Efdi, M.Si (Gifu University, Japan) yang telah membantu pengukuran spektroskopi  $^{13}\text{C}$ -NMR,  $^1\text{H}$ -NMR, HMBC, HMQC dan COSY. Ucapan terima kasih juga disampaikan kepada Laboratorium Hama Penyakit Tanaman Fakultas Pertanian Universitas Andalas yang telah membantu untuk pengujian aktifitas insektisida.

### DAFTAR PUSTAKA

1. J. T. Arnason, S. Mackinnon, A. Durst, BJR. Philogene, Hasbun, P. Sanchez, L. Poveda, L. San Roman, M. B. Isman, C. Satasook, GHN Towers, P. Wiriyachitra, and JLMC. Laughlin, Insecticides in tropical plants with non-neurotoxic modes of action, *Phytochemical Potential of Tropical Plants*, 107-151, (1993).
2. H. Nurdin, *Pencarian dan Pengujian Bioaktifitas Pigmen Karotenoid serta Kemungkinan Pemanfaatannya untuk Pencegahan Penyakit Jantung Koroner dan Kanker*, Pidato Pengukuhan Guru Besar Unand, 2008.
3. L. M. Perry, *Medicinal Plants of East and Southeast Asia*, The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1980, 262.
4. A.S. Sastroamidjojo, *Obat Asli Indonesia*, Penerbit Dian Rakyat, 1967, (3): 344-355.
5. Suharti, J. Jubahar, dan Fairuz, Penapisan Aktifitas Farmakodinamik Ekstrak Etanol Daun Surian (*Toona sureni* Bl Merr), *Jumpa*, 3:(2), (1994).
6. A. Santoni, H. Nurdin, Y. Manjang, S. A. Achmad, Minyak Atsiri dari *Toona sinensis* dan Uji Aktifitas Insektisida, *J. Ris. Kim.*, 2:(2), (2009).
7. A. Santoni, H. Nurdin, Y. Manjang, S.A. Achmad, Katekin dari Kulit Batang Surian (*Toona sinensis*) dan Uji Aktifitas Insektisida, *Jurnal Bulletin Of The Indonesian Society Of natural Products Chemistry*, 8: 1-2, (2008).
8. W. Kraus, H. Gutzeit, M. Bokel, Inst. Chem., Univ. Hohenheim, Stuttgart, Fed. Rep. Ger. *Tetrahedron Letters*, 30(14): 1797-1798, (1989).
9. Chowdhury, R *12a -Hydroxystigmast-4-en-3-one: A New Bioactive Steroid from Toona ciliata (Meliaceae)*, 2003.
10. Chen Hua-Dong, Yang Sheng-Ping, Yan Wu, Lei Dong and Yue Jian-Min Terpenoids from *Toona ciliata*, *J. Nat. Prod.*, 72(4): 685-689, (2009).
11. D. J. Mabberley, C. M. Pannel & A. M. Sing, *Flora Malesiana. Series I-Spermathophyta: Flowering plants*, Leiden University, 1995, 12: 1-20.
12. S. G. Liao, S. P. Yang, T. Yuan, C. R. Zhang, H.D. Chen, Wu Y, Y. K Xu, J.M. Yue, Limonoids from the leaves and stems of *Toona ciliata*, *J. Nat. Prod.*, 70(8): 68-73, (2007).

13. D. J. Mabberley, C. M. Pannell, A. M. Sing, Flora Malesiana (Series I, Spermatophyta, *Flowering Plants*, 12(1): 1 – 407, (1995).
14. B. H. L. N. S. Maia, *Essential oils of Toona and Cedrela species (Meliaceae): Taxonomic and Ecological Implications*, 2000.
15. SAS Institut, SAS/STAT User's Guide, North Carolina, SAS Institut Inc, Version 6, fourth edition, Volume 2, 1990.
16. D. E. Champagne, M. B. Isman, G H. N. Towers, *Insecticidal activity of phytochemicals and extracts of the Meliaceae*, Di dalam: J. T. Arnason, B. J. R. Philogne, P. Morand, editor, *Insecticides of plant origin*, Washington DC: ACS, 1989, 95-109.