

Kuersetin dan Kuersetin-3-O-Glukosida dari Kulit Batang *Sonneratia Alba* (Lythraceae)

Harizon^{1,2}, Betry Pujiastuti¹, Dikdik Kurnia¹, Dadan Sumiarsa¹, Unang Supratman¹,
Yoshihito Shiono³

¹Kelompok Penelitian Kimia Organik Bahan Alam, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran, Jalan Raya Bandung-Sumedang Km 21, Jatinangor 45363, Sumedang, Indonesia.

²Program Studi Pendidikan Kimia, Fakultas Pendidikan Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jambi, Kampus Mendalo Darat, Jalan Jambi-Muara Bulian Km 15, Jambi 36361, Indonesia.

³Laboratory of Natural Products Chemistry, Department of Bioresources Engineering, Faculty of Agriculture, Yamagata University, 1-23 Wakabamachi, Tsuruoka 997-8555, Japan

E-mail: u_supratman@unpad.ac.id

Received: January 2015; Revised: February 2015; Accepted: May 2015; Available Online: August 2016

Abstrak

Dua senyawa flavonoid, kuersetin (1) dan kuersetin-3-O-glukosida (2) telah diisolasi dari kulit batang *Sonneratia alba* (Lythraceae). Struktur kimia kedua senyawa tersebut telah ditetapkan berdasarkan data spektroskopi dan perbandingan data spektra dari literatur. Senyawa 1 dan 2 menunjukkan aktivitas antibakteri terhadap bakteri Gram-positif *Staphylococcus aureus* dan *Streptococcus mutans* dengan nilai MIC berturut-turut 51.2; 48.8; 72.5; dan 100.7 µg/mL.

Kata kunci : antibakteri, kuersetin, kuersetin-3-O-glukosida, *Sonneratia alba*.

Abstract

Two flavonoid compounds, quercetin (1) and quercetin-3-O-glucoside (2) have been isolated from the bark of *Sonneratia alba* (Lythraceae). Chemical structure of both compounds were determined on the basis of spectroscopic data and comparison with those spectra data previously reported. Compound 1 and 2 exhibited antibacterial activity against Gram-positive bacteria, *Staphylococcus aureus* and *Streptococcus mutans* with MIC values of 51.2; 48.8; 72.5; dan 100.7 µg/mL respectively.

Keywords : antibacterial, quercetin, quercetin-3-O-glucoside, *Sonneratia alba*.

DOI : <http://dx.doi.org/10.15408/jkv.v0i0.3151>.

1. PENDAHULUAN

Sonneratia alba adalah tanaman mangrove (bakau) termasuk ke dalam famili Lythraceae (dikenal di Indonesia sebagai Pidara Putih) dan terdistribusikan secara luas di daerah pesisir Asia Tenggara dan Samudera Hindia (Azuma *et al.*, 2002). Tanaman ini digunakan secara tradisional di masyarakat pesisir Indonesia untuk pengobatan luka, diare, dan demam (Nooret *et al.*, 2006). Penyelidikan fitokimia sebelumnya pada tanaman genus

Sonneratia telah melaporkan adanya senyawa triterpenoid (Chaiyadej *et al.*, 2004; Mingqing *et al.*, 2009), steroid (Priya *et al.*, 2012), asam lemak (Oku *et al.*, 2009), lipid (Chaiyadej *et al.*, 2004), flavonoid (Mingqing *et al.*, 2009), dan bifenil (Priya *et al.*, 2012), yang menunjukkan aktivitas biologis beragam, seperti antibakteri, anti-inflamasi, dan efek insektisidal. Adanya asam 2-kromenkarboksilat juga telah dilaporkan dari jamur endofit, *Altenaria* sp. yang diperoleh dari daun *S. alba* (Kjer *et al.*, 2009). Meskipun

kandungan metabolit sekunder dari spesies *Sonnetaria* telah dilaporkan sebelumnya, tetapi senyawa antibakteri dari kulit *S. alba* belum dilaporkan. Pada paper ini, kami akan melaporkan isolasi dan identifikasi struktur senyawa kuersetin dan kuersetin-3-*O*-glukosida dari kulit batang *S. alba* serta aktivitas antibakteri terhadap bakteri Gram-positif *Staphylococcus aureus* and *Streptococcus mutans*.

2. METODE PENELITIAN

Bahan tanaman

Kulit batang *Sonnetaria alba* diperoleh dari kawasan hutan mangrove, pantai Bojonegoro, Propinsi Jawa Timur, Indonesia pada bulan Juli 2010 dan telah diidentifikasi oleh Drs. Joko Kusmoro (Laboratorium Taksonomi Tumbuhan, Jurusan Biologi, Universitas Padjadjaran), contoh spesimen (No. 011/HB-04/2010) tersimpan di Herbarium Jurusan Biologi, Universitas Padjadjaran, Jatinangor, Sumedang, Indonesia.

Ekstraksi dan Isolasi

Serbuk kering kulit batang *S. alba* (5.9 Kg) diekstraksi berturut-turut dengan *n*-heksana, etil asetat dan metanol pada temperatur kamar. Setelah penguapan pelarut pada tekanan rendah dihasilkan berturut-turut ekstrak *n*-heksana (120 g), etil asetat (138 g) dan metanol (146 g). Sebagian dari ekstrak etil asetat (90 g) dipisahkan dengan kromatografi cair vakum (KCV) dengan eluen *n*-heksana-etil asetat, yang meningkat kepolarannya sehingga dihasilkan 8 fraksi (A-H), digabungkan berdasarkan analisis KLT. Selanjutnya fraksi F (3.7 g) dipisahkan dengan kromatografi kolom pada silika gel (230-400 mesh) dengan eluen *n*-heksana-aseton (10:0-1:1) sehingga dihasilkan 12 fraksi (F01-F12), digabungkan berdasarkan analisis KLT. Fraksi F5 (67 mg) dipisahkan dengan KLT preparatif pada silika gel GF₂₅₄ dengan campuran eluen *n*-heksana:aseton (2:8) diperoleh senyawa **1** (15 mg) dan **2** (18 mg).

Analisis Hasil Isolasi

Titik leleh diukur dengan peralatan titik leleh Fisher-John (tidak terkoreksi).

Spektra IR diperoleh dari spektrum-100 FT-IR Perkin-Elmer pada KBr. Spektra ¹H- dan ¹³C-NMR diperoleh dengan spektrometer JEOL JNM A-500 menggunakan TMS sebagai internal standar. Spektra MS diperoleh dengan Water UP-LC MS/MS. Pemisahan kromatografi dilakukan pada silika gel G60, silika gel (70-230 dan 200-400 mesh, Merck). KLT plat diisi dengan silika gel GF₂₅₄ (Merck, 0.25 mm) dan deteksi dilakukan dengan penampak noda 10% H₂SO₄ dalam etanol diikuti dengan pemanasan.

Uji Aktivitas Antibakteri (Okoth *et al.*, 2013; Eloff *et al.*, 1999)

Konsentrasi penghambatan inimum (MIC) ditentukan dengan teknik uji dilusi mikro air daging dalam 96 lubang plate mikrotiter. Kultur air daging disimpan semalam dengan masing-masing organisme uji (10 uL) ditambahkan pada masing-masing lubang pada konsentrasi mengecil dimulai 1000-75 ugL⁻¹. Plat diinkubasi selama 24 jam pada temperatur 35±1 °C dan 1% larutan klorheksidin digunakan sebagai indikator pertumbuhan mikroba. Nilai MIC ditentukan pada konsentrasi terendah dari senyawa yang menghambat pertumbuhan organisme uji.

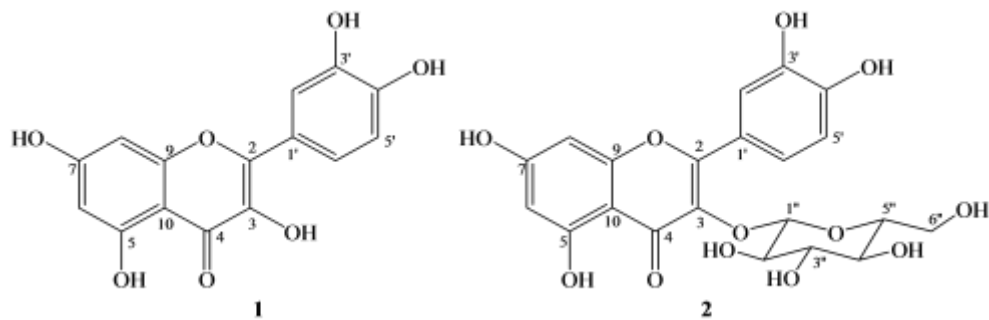
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Kuersetin

Kuersetin diperoleh berupa padatan berwarna kuning; UV (MeOH): λ_{maks} 254 nm (ε 6.200), 380 (ε 7.200); IR (KBr) ν_{maks} 3409, 1665, 1611, 1015 cm⁻¹. ¹H- dan ¹³C-NMR (aseton-*d*₆, 500 MHz untuk ¹H- dan 125 MHz untuk ¹³C-NMR): lihat Tabel 1. UP-LC MS/MS: *m/z* 301.03 [M-H]⁺.

Kuersetin-3-*O*-glukosida

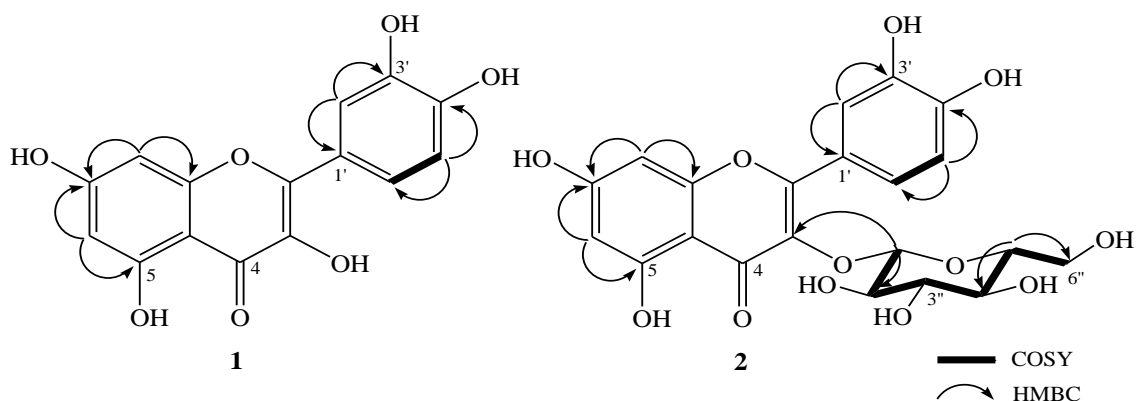
Kuersetin-3-*O*-glukosidase yang diperoleh berupa padatan berwarna kuning; UV (MeOH): λ_{maks} 260 nm (ε 5.600); IR (KBr) ν_{maks} 3445, 1640, 1611, 1060 cm⁻¹. ¹H- dan ¹³C-NMR (aseton-*d*₆, 500 MHz untuk ¹H- dan 125 MHz untuk ¹³C-NMR): lihat Tabel 1. UP-LC MS/MS: *m/z* 487.41 [M+Na]⁺.



Gambar 1. Struktur senyawa kuersetin (1) dan kuersetin-3-O-glukosida (2)

Senyawa (1) diperoleh berupa padatan berwarna kuning. Rumus molekul senyawa (1) ditetapkan sebagai $C_{15}H_{10}O_7$ berdasarkan spektrum UP-LC-MS/MS (m/z 301,03 $[M-H]^+$) bersama dengan data NMR (Tabel 1), dengan demikian senyawa (1) memiliki 11 derajat ketidakterjenuhan. Spektrum UV (MeOH) λ_{maks} 254 nm (ϵ 6200) dan 380 (ϵ 7200), menunjukkan adanya pita benzoil dan sinamoil dari kerangka flavonol. Spektrum IR menunjukkan adanya gugus fungsi yang berasal dari gugus hidroksil (ν_{maks} 3409 cm^{-1}), karbonil terkonjugasi (ν_{maks} 1665 cm^{-1}), ikatan rangkap dua dari cincin aromatik (ν_{maks} 1611 cm^{-1}) dan eter (ν_{maks} 1060 cm^{-1}). Spektrum 1H NMR menunjukkan adanya proton-proton aromatik yang terjodoh meta pada δ_H 6.27 (1H, d, $J=2.5$ Hz) dan 6.52 (1H, d, $J=2.5$ Hz), tiga proton aromatik tipe ABC pada δ_H 7.00 (1H, d, $J=8.5$ Hz), 7.69 (1H, dd, $J=2.5$; 8.5 Hz) dan 7,83 (1H, d, $J=2.5$ Hz). Spektrum ^{13}C NMR

menunjukkan adanya 15 sinyal karbon yang diperinci dengan percobaan DEPT dan HMQC sebagai satu karbonil terkonjugasi pada δ_C 176.6; lima sinyal karbon sp^2 metin, dan sembilan karbon sp^2 kuarterner. Fungsionalitas ini dihitung sebagai delapan dari sebelas total derajat ketidakterjenuhan, tiga derajat ketidakterjenuhan yang tersisa sesuai dengan kerangka flavonol (Eloff *et al.*, 2009; Son *et al.*, 2013). Untuk menentukan posisi gugus fungsi pada senyawa (1), percobaan COSY dan HMBC dilakukan dan hasilnya dapat dilihat pada Gambar 2. Dua proton aromatik pada δ_H 7.00 dan 7.69 saling terjodoh satu sama lain dan berkorelasi dengan C-4' (δ_C 147.0) dan C-1' (δ_C 121.5), sedangkan proton aromatik pada δ_H 7.83 berkorelasi dengan C-3' (δ_C 145.8) dan C-1' (δ_C 121.5), menyarankan bahwa dua gugus hidroksil terletak pada C-3' dan C-4' dari cincin C kerangka flavonol.



Gambar 2. Korelasi HMBC terpilih senyawa 1 dan 2

Tabel 1. Data NMR untuk senyawa **1** dan **2** dalam aseton- d_6

Posisi C	1		2	
	δ_C ppm (Mult.)	δ_H ppm (Int.; Mult., $J=Hz$)	δ_C ppm (Mult.)	δ_H ppm (Int.; Mult. $J=Hz$)
1	-	-	-	-
2	157.8 (s)	-	159.1 (s)	-
3	136.8 (s)	-	135.8 (s)	-
4	176.6 (s)	-	179.9 (s)	-
5	162.4 (s)	-	163.2 (s)	-
6	99.2 (d)	6.27 (1H, d, 2.5)	100.0 (d)	6.27 (1H, d, 2.5)
7	165.0 (s)	-	166.3 (s)	-
8	94.5 (d)	6.52 (1H, d, 2.5)	94.8 (d)	6.52 (1H, d, 2.5)
9	148.4 (s)	-	158.6 (s)	-
10	104.2 (s)	-	105.8 (s)	-
1'	121.5 (s)	-	123.2 (s)	-
2'	116.2 (d)	7.83 (1H, d, 2.2)	117.6 (d)	7.83 (1H, d, 2.2)
3'	145.8 (s)	-	146.0 (s)	-
4'	147.0 (s)	-	150.0 (s)	-
5'	116.0 (d)	7.00 (1H, d, 8.5)	116.1 (d)	7.00 (1H, d, 8.5)
6'	124.0 (d)	7.69 (1H, dd, 2.2; 8.5)	123.3 (d)	7.69 (1H, dd, 2.2; 8.5)
1''	-	-	104.4 (d)	5.25 (1H, d, 7.5)
2''	-	-	78.5 (d)	3.34 (1H, dd, 9.0; 9.5)
3''	-	-	75.8 (d)	3.47 (1H, dd, 7.5; 9.5)
4''	-	-	71.3 (d)	3.42 (1H, dd, 8.5; 9.5)
5''	-	-	78.2 (d)	3.21 (1H, m)
6''	-	-	62.7 (d)	3.71 (1H, d, 12)
			-	3.57 (1H, d, 12)

Proton aromatik pada δ_H 6.27 berkorelasi dengan C-5 (δ_C 162.4) dan C-7 (δ_C 165.0), sedangkan proton aromatik pada δ_H 6.52 berkorelasi dengan C-7 (δ_C 165.0) dan C-9 (δ_C 148.4), menunjukkan bahwa kedua gugus hidroksil yang lain terletak pada C-5 dan C-7 pada cincin B. Perbandingan data NMR senyawa **1** dengan kuersetin ((Eloff *et al.*, 2009; Son *et al.*, 2013), menunjukkan bahwa kedua senyawa tersebut menunjukkan kesesuaian yang sangat tinggi, dengan demikian senyawa **1** diidentifikasi sebagai kuersetin.

Senyawa **2** diperoleh berupa padatan berwarna kuning. Rumus molekul senyawa **2** ditetapkan sebagai $C_{21}H_{20}O_{12}$ berdasarkan spektrum UP-LC-MS/MS (m/z 487.41 $[M+Na]^+$ bersama dengan data NMR (Tabel 1), dengan demikian senyawa **2** memiliki 12 derajat ketidakjenuhan. Spektrum UV (MeOH) λ_{maks} 260 nm (ϵ 5600) menunjukkan adanya pita benzoil dari kerangka flavonol. Spektrum IR menunjukkan adanya gugus fungsi yang berasal dari gugus hidroksil (ν_{maks} 3445 cm^{-1}),

karbonil terkonyugasi (ν_{maks} 1640 cm^{-1}), ikatan rangkap dua dari cincin aromatik (ν_{maks} 1638 cm^{-1}) dan eter (ν_{maks} 1060 cm^{-1}). 1H NMR menunjukkan adanya sinyal dari proton aromatik yang terletak pada posisi meta pada δ_H 6.19 (1H, d, $J=2.5$ Hz) dan 6.38 (1H, d, $J=2.5$ Hz), tiga proton aromatik tipe ABC pada δ_H 7.58 (1H, dd, $J=2.5$; 8.5 Hz), 7.69 (1H, d, $J=2.5$ Hz) dan 6,86 (1H, d, $J=8.5$ Hz), dan enam proton metin teroksidasi dari gugus gula pada δ_H 5.25 (1H, d, $J=7.5$ Hz), 3.34 (1H, dd, $J=9.0$; 9.5 Hz), 3.47 (1H, dd, $J=7.5$; 9.5 Hz), 3.42 (1H, dd, $J=8.5$; 9.5 Hz), 3.21 (1H, m), 3.71 (1H, dd, $J=2.5$; 1.2 Hz), dan 3.57 (1H, dd, $J=5.0$; 12.0 Hz). Spektrum ^{13}C NMR menunjukkan adanya 21 sinyal karbon yang diperinci dengan percobaan DEPT dan HMQC sebagai satu karbon karbonil terkonyugasi pada δ_C 179.6, satu karbon anomerik pada δ_C 104.4 (d), lima karbon sp^2 metin, sembilan karbon sp^2 quarterner dan lima karbon metin sp^3 teroksidasi. Fungsionalitas tersebut dihitung sebagai 8 dari total 12 derajat ketidakjenuhan, 4 derajat ketidakjenuhan yang

tersisa sesuai dengan kerangka flavonol-glukosida (Kong *et al.*, 2014; Mohammed *et al.*, 2014). Untuk menentukan posisi gugus fungsi pada senyawa **2**, percobaan COSY dan HMBC dilakukan dan hasilnya dapat dilihat pada Gambar 1. Dua proton aromatik pada δ_H 6.86 dan 7.58 saling terjodoh satu sama lain dan berkorelasi dengan C-4' (δ_C 150.0) dan C-1' (δ_C 123.2), sedangkan proton aromatik pada δ_H 7.69 berkorelasi dengan C-3' (δ_C 146.0) dan C-1' (δ_C 123.2), menyarankan bahwa dua gugus hidroksil terletak pada C-3' dan C-4' dari cincin C kerangka flavonol. Proton aromatik pada δ_H 6,19 berkorelasi dengan C-5 (δ_C 163.2) dan C-7 (δ_C 166.3), sedangkan proton aromatik pada δ_H 6.38 berkorelasi dengan C-7 (δ_C 166,3) dan C-9 (δ_C 158,6), menunjukkan bahwa kedua gugus hidroksil yang lain terletak pada C-5 dan C-7 pada cincin B. Proton anomerik pada δ_H 5.25 berkorelasi dengan C-3 (δ_C 135.8) dan C-2'' (δ_C 78.5), menyarankan bahwa gugus gula terikat pada C-3.

Perbandingan NMR senyawa **2** dengan kuersetin-3-O-glukosida (Kong *et al.*, 2014; Mohammed *et al.*, 2014), menunjukkan bahwa kedua senyawa tersebut menunjukkan kesesuaian yang sangat tinggi, dengan demikian senyawa **2** diidentifikasi sebagai kuersetin-3-O-glukosida. Stereokimia gugus gula pada senyawa **2** sesuai dengan kuersetin-3-O-glukosida berdasarkan perbandingan nilai tetapan penjodohan (*J*) pada spektrum $^1\text{H-NMR}$.

4. SIMPULAN

Aktivitas antibakteri senyawa **1** dan **2** terhadap Gram-positif bakteri *Staphylococcus aureus* and *Streptococcus mutans* memperlihatkan nilai MIC masing-masing 51.2; 48.8 dan 72.5; 100.7 $\mu\text{g/mL}$. Berdasarkan data tersebut terlihat bahwa adanya gugus gula pada C-3 dapat menurunkan aktivitas antibakteri dari senyawa flavonol.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih disampaikan kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi, Kementerian Pendidikan dan Kebudayaan, Indonesia atas dana penelitian Hibah Pendidikan Doktor atas nama Harizon (BOPTN, Universitas Jambi, tahun 2013).

Terima kasih juga kami sampaikan kepada Rizky Amalia pada Laboratorium Penelitian Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Padjadjaran atas pengujian aktivitas antibakteri.

DAFTAR PUSTAKA

- Azuma H, Toyota M, Asakawa Y, Takaso T, Tobe H. 2002. Floral scent chemistry of mangrove plants. *J. Plant Res.* 115: 47-53.
- Chaiyadej K, Wongthap H, Vadhanavikit S, Chantrapromma K. 2004. Bioactive constituents from the twigs of *Sonneratia alba*. *Walaik J. Sci. and Tech.* 1(1): 15-22.
- Eloff JN. 1999. A sensitive and quick microplate method to determine the minimal inhibitory concentration of plant extracts for bacteria. *Planta Med.* 64: 711-713.
- Kjer J, Wray V, Edrada-Ebel R, Ebel R, Pretsch A, Lin W, Proksch P. Xanalteric acids I and II and related phenolic compounds from an endophytic *Alternaria* sp Isolated from the mangrove plant *Sonneratia alba*. *J. Nat. Prod.* 72: 2053-2057.
- Kong NNa, Fang ST, Wang JH, Wang ZH, Xia CH. Two new flavonoid glycosides from the halophyte *Limonium franchetii*. *Journal of Asian Natural Products Research.* 16(4): 370-375.
- Minqing T, Haofu D, Xiaoming L, Bingui W. 2009. Chemical constituents of marine medicinal mangrove plant *Sonneratia caseolaris*. *Chinese J. of Oceanology and Limnology.* 27(2): 288-296.
- Mohammed RS, Abou Zeid A, H El-Kashoury EA, Sleem AA, Waly DA. 2014. A new flavonol glycoside and biological activities of *Adenantha pavonina* L. Leaves. *Natural Product Research.* 28(5): 282-289.
- Noor YS, Khazali M, Suryadipura INN. 2006. Introduction guide of Indonesian mangroves. Bogor (ID): Directorate general of forest protection, ministry of forest, Indonesia.
- Okoth DA, Chenia HY, Koorbanally NA. 2013. Antibacterial and antioxidant activities of flavonoids from *Lannea alata* (Engl.) Engl. (*Anacardiaceae*). *Phytochemistry Letters.* 6: 476-481.
- Oku H, Baba S, Koga H, Takara K, Iwasaki H. 2003. Lipid composition of mangrove and

- its relevance to salt tolerance. *J. Plant Res.* 116: 37-45.
- Priya PD, Niranjana CS, Anjali SB. 2012. *Sonneratia alba* in J Smith. 2012. A vital source of gamma linolenic acid (GLA). *Asian J. of Pharmaceutical and Clinical Research.* 5(1): 171-175.
- Son HL, Phuc AN. 2013. Phytochemical composition, in vitro antioxidant and anticancer activities of quercetin from methanol extract of *Asparagus cochinchinensis* (LOUR.) Merr. *Journal of Medicinal Plants Research.* 7(46): 3360-3366.