

KOMPONEN-KOMPONEN LIKEN DARI BUKIT BENDERA

OLEH

CHOONG LAI FAN

DISERTASI BAGI MEMENUHI SEBAHAGIAN DARIPADA
KEPERLUAN KURSUS KUE 400 - PROJEK PENYELIDIKAN

PUSAT PENGAJIAN SAINS KIMIA
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA
PULAU PINANG

APRIL 1992

PENGHARGAAN

Di sini, saya ingin mengucapkan ribuan terima kasih kepada Pusat Pengajian Sains Kimia, Universiti Sains Malaysia kerana telah menyediakan peluang, berbagai kemudahan kepada saya untuk menjalankan projek tahun akhir ini.

Dengan seikhlas hatinya, saya sangat menghargai sumbangan daripada penyelia projek saya, Profesor Madya Dr. Sam Teng Wah yang sudi meluangkan masanya untuk memberi tunjukajar dan bantuan demi menjayakan projek ini. Beliau yang sangat bermurah hati telah memberikan banyak latihan, galakan dan nasihat membina kepada saya. Saya ingin mengambil kesempatan ini untuk mengucapkan ribuan terima kasih kepada beliau.

Selain daripada itu, saya juga tidak melupakan pensyarah-pensyarah dan kakitangan lain di Pusat Pengajian Sains Kimia serta rakan-rakan saya kerana banyak membantu saya semasa melaksanakan projek saya, terutamanya.

Mr Tan Chin Tong

Mr Clement De Silva

Mr Chow Cheng Por

Mr Chee Sai Snow

Mr Aw Yeong

Mr Yee

ABSTRAK

Kajian fitokimia dijalankan ke atas tumbuhan liken *Parmotrema melliessii*, *Usnea sp.* dan *Ramalina peruviana*. Dengan menggunakan kaedah spektroskopi dan kimia, beberapa sebatian telah dikenalpasti.

Atranorin dan metil- β -orsinolkarboksilat telah dipencilkan daripada *Parmotrema melliessii*. Asid salazinik dan asid usnik merupakan komponen-komponen yang utama dalam *Usnea sp.* yang dikaji. Asid usnik juga dijumpai dalam *Ramalina peruviana*. Selain daripada itu, satu sebatian yang tidak dikenali telah diekstrak daripada *Ramalina peruviana*.

Ujian bioasai dilakukan ke atas ekstrak etil asetat bagi ketiga-tiga liken dan asid salazinik daripada *Usnea sp.* Keputusan ujian bioasai menunjukkan bahawa ketoksikan ketiga-tiga ekstrak tersebut adalah sangat tinggi manakala ketoksikan asid salazinik adalah rendah.

ABSTRACT

Phytochemical study has been done on three lichens : *Parmotrema mellissii*, *Usnea sp.* and *Ramalina peruviana*. A few compounds have been identified using spectroscopy and chemical methods.

Atranorin and methyl- β -orcinolcarboxylate were isolated from *Parmotrema mellissii*. Salazinic acid and usnic acid are the two major components in *Usnea sp.* Usnic acid can also be found in *Ramalina peruviana*. Besides, an unknown compound has been extracted from *Ramalina peruviana*.

The results of the bioassay test indicated that the toxicity of the ethyl acetate extracts of the lichens are very high. However, Salazinic acid from *Usnea sp.* has a very low toxicity.

SENARAI KANDUNGAN

	muka surat
BAB 1 PENGENALAN	
1.1 Liken	1
1.2 Bentuk-bentuk pertumbuhan talus liken	2
1.2.1 Liken 'crustose'	2
1.2.2 Bentuk perantaraan liken 'crustose' dan 'foliose'	3
1.2.3 Liken 'foliose'	4
1.2.4 Bentuk perantaraan liken 'foliose' dan 'fruticose'	5
1.2.5 Liken 'fruticose'	5
1.2.6 Talli liken dengan ciri dua-lipatan	6
1.2.7 Talli liken menyerupai rambut	7
1.2.8 Talli liken bergelatin	7
1.3 Sebatian-sebatian yang dijumpai dalam liken	9
1.3.1 Struktur sebatian-sebatian liken	
1.3.1.1 Hasil metabolisme primer	10
1.3.1.2 Asetogenin	
1.3.1.3 Terbitan fenilalanin	27
1.3.1.4 Vitamin	30
1.3.1.5 Sebatian yang dipencilkan daripada 'mycobiont'	30

BAB 2 EKSPERIMENTAL

2.1	<i>Parmotrema mellissii</i>	32
2.1.1	Pengekstrakan <i>Parmotrema mellissii</i>	32
2.1.2	Pemisahan <i>Parmotrema mellissii</i>	33
2.1.2.1	Pemisahan pepejal tidak berwarna	35
2.1.2.2	Pemisahan baki ekstrak etil asetat	36
2.1.2.3	Ekstrak metanol	37
2.2	<i>Usnea sp.</i>	38
2.2.1	Pemisahan <i>Usnea sp.</i>	38
2.2.1.1	Pepejal putih	39
2.2.1.2	Sintesis heksaasetilsalazinik asid	39
2.2.1.3	Pemisahan ekstrak etil asetat	39
2.3	<i>Ramalina peruviana</i>	40
2.3.1	Pengekastrakan <i>Ramalina peruviana</i>	41
2.4	Ujian bicasai	43
2.5	Bahan dan instrumen-instrumen yang digunakan	45

BAB 3 HASIL DAN KEPUTUSAN

3.1	<i>Parmotrema mellissii</i>	46
3.1.1	Pengekstrakan dan pemisahan <i>Parmotrema mellissii</i>	47
3.1.1.1	Pengenalpastian CLF 1	48
3.1.1.2	Pengenalpastian CLF 2	54

SENARAI JADUAL

muka surat

(1)	Data spektrum NMR ^1H bagi CLF 1. asid barbatik, asid norstiktik dan fernaktin	51
(2)	Data penyerapan UV bagi CLF 1 dan atranorin	52
(3)	Data NMR ^1H bagi CLF 1	53
(4)	Peruntukan isyarat-isyarat spektrum NMR ^1H bagi CLF 2	54
(5)	Perbandingan puncak-puncak m/e antara CLF 2 dan metil- β -orsinolkarboksilat	57
(6)	Data spektrum NMR ^1H CLF 2 berbanding dengan metil- β -orsinolkarboksilat	58
(7)	Data spektrum NMR ^1H bagi CLF 3	62
(8)	Data spektrum NMR ^1H bagi CLF 3, asid norstiktik dan asid galbinik	62
(9)	Data spektrum NMR ^1H dengan integrasi proton	63
(10)	Data spektrum NMR ^1H bagi CLF 3 dan asid salazinik	64
(11)	Data spektrum NMR ^{13}C bagi CLF 3	64
(12)	Data penyerapan UV bagi CLF 3 dan asid salazinik	65
(13)	Data spektrum NMR ^1H bagi CLF 3(A)	66

(14) Data spektrum NMR ^1H bagi CLF 3(A) dan heksaasetilsalazinik asid	67
(15) Data spektrum IR bagi CLF 3(A)	68
(16) Data NMR ^1H bagi CLF 4	70
(17) Data NMR ^1H bagi CLF 4	71
(18) Data penyerapan UV bagi CLF 4 dan asid usnik	73
(19) Data spektrum NMR ^1H bagi CLF 4	74
(20) Data spektrum NMR ^1H bagi CLF 5 berbanding dengan CLF 4	76
(21) Keputusan ujian bioasai bagi ekstrak etil asetat liken-likem (6 jam)	78

SENARAI RAJAH

muka surat

(1) Formula struktur asas bagi kelas utama depsida	19
(2) Pengekstrak 'soxhlet' yang digunakan untuk mengekstrak <i>Parmotrema mellissii</i>	32
(3) Ringkasan langkah-langkah pengekstrakan <i>Parmotrema mellissii</i>	33
(4) Pemisahan ekstrak etil asetat	34
(5) TLC bagi ekstrak etil asetat, baki ekstrak etil asetat dan pepejal tidak berwarna	36
(6) Analisis TLC pecahan-pecahan yang dikumpulkan dengan kromatografi turus	35
(7) Analisis TLC bagi pecahan-pecahan pemisahan F3	36
(8) Analisis TLC untuk pecahan-pecahan pemisahan baki ekstrak etil asetat	37
(9) Langkah-langkah pengekstrakan <i>Usnea sp.</i>	38
(10) Langkah-langkah pengekstrakan <i>Ramalina peruviana</i>	41
(11) Penyemaian sista-sista <i>Artemia salina</i> dalam piring kaca	44
(12) <i>Parmotrema mellissii</i>	47

(13) Penyerpihan CLF 1 semasa pengambilan spektrum jisim	50
(14) Penyerpihan molekul CLF 2 yang berlaku semasa spektrum jisim diambil	56
(15) Tindak balas tranesterifikasi atranorin	59
(16) <i>Usnea sp.</i>	60
(17) Penyerpihan molekul CLF 3(A) semasa pengambilan spektrum jisim	69
(18) Penyerpihan molekul CLF 4 semasa melakukan spektrum jisim	72
(19) <i>Ramalina peruviana</i>	75

SENARAI LAMPIRAN

- (1) Spektrum NMR ^1H bagi CLF 1 (CDCl_3 , TMS)
- (2) Spektrum jisim CLF 1
- (3) Jadual spektrum jisim CLF 1
- (4) Spektrum IR CLF (KBr)
- (5) Spektrum UV CLF 1 (etanol)
- (6) Spektrum NMR ^1H CLF 2 (CDCl_3 , TMS)
- (7) Spektrum jisim CLF 2
- (8) Jadual spektrum jisim CLF 2
- (9) Spektrum IR CLF 3 (KBr)
- (10) Spektrum NMR ^1H CLF 3 (CDCl_3 , TMS)
- (11) Spektrum NMR ^1H (integrasi proton)
CLF 3 (DMSO-d_6 , TMS)
- (12) Spektrum UV CLF 3 (etanol)
- (13) Spektrum NMR ^{13}C CLF 3 (DMSO-d_6 , TMS)
- (14) Spektrum NMR ^1H CLF 3(A) (CDCl_3 , TMS)
- (15) Spektrum IR bagi CLF 3(A) (nujol)
- (16) Spektrum jisim CLF 3(A)
- (17) Jadual spektrum jisim CLF 3(A)
- (18) Spektrum NMR ^1H CLF 4 (CDCl_3 , TMS)
- (19) Spektrum NMR ^1H CLF 4 (CDCl_3 , TMS)
- (20) Spektrum jisim CLF 4
- (21) Jadual spektrum jisim CLF 4
- (22) Spektrum UV CLF 4 (metanol)

- (23) Spektrum UV CLF 4 (etanol)
- (24) Spektrum IR CLF
- (25) Spektrum NMR ^1H CLF 5 (CDCl_3 , TMS)
- (26) Spektrum jisim CLF 5
- (27) Jadual spektrum jisim CLF 5
- (28) Spektrum NMR ^1H CLF 6 (CDCl_3 , TMS)
- (29) Spektrum jisim CLF 6
- (30) Jadual spektrum jisim CLF 6
- (31) Graf \log_{10} (kepekatan) melawan peratusan

BAB 1 PENGENALAN

1.1 Liken

Liken merupakan tumbuhan yang terdiri daripada dua organisma yang berbeza iaitu, alga ('phycobiont') dan kulat ('mycobiont'). Alga dalam liken adalah alga hijau atau biru-hijau mikroskopik yang berkaitan dengan alga lain yang hidup bebas. Kedua-dua komponen ini hidup bersama dalam satu perhubungan yang dikenali sebagai simbiosis iaitu bererti "hidup bersama". Simbiosis liken pada dasarnya berbeza daripada jenis tumbuhan simbiosis yang lain kerana satu tumbuhan baru iaitu talus terbentuk. Talus liken ini langsung tidak menyerupai kulat atau alga yang hidup bebas.

Kulat tidak dapat menjalankan proses fotosintesis seperti alga. Kulat dalam liken mendapat makanan dalam bentuk gula dengan merangsang alga untuk menghasilkan gula yang berlebihan. Manakala alga mendapat perlindungan untuk mengelakkan suhu, cahaya dan kelembapan yang melampau serta memperolehi garam mineral yang dilarut lesap oleh kulat daripada substratum.

Tetapi mengikut hasil kajian baru-baru ini, kulat lebih bersifat parasit kepada alga. Bentuk pertumbuhan yang dicenderung oleh liken lebih memberi faedah kepada kulat. Walau bagaimanapun, perhubungan dalam liken adalah sangat berjaya sehingga membolehkannya untuk menakluki banyak habitat yang sukar dijelajahi oleh

tumbuhan lain. Malahan banyak spesies liken telah wujud sejak beberapa ribu tahun dahulu.

1.2 Bentuk-bentuk Pertumbuhan Talus Liken

Genera liken dapat dibahagikan kepada 'ascomycete', 'basidiomycete', 'hyphomycete' dan 'pycomycete'. Tetapi kebanyakan liken adalah tergolong dalam 'ascomycete'. Talus liken 'ascomycete' mempunyai warna dan bentuk yang kompleks. Untuk mengkelaskan dan menyusun liken yang mempunyai berbagai-bagai tabiat pertumbuhan talus, mereka digolongkan mengikut bentuk pertumbuhan talus. Dengan itu, liken dapat dibahagikan ke dalam tiga kumpulan iaitu 'crustose', 'foliose' dan 'fruticose'. Di samping itu, bentuk-bentuk perantaraan juga wujud di antara tiga bentuk pertumbuhan yang asas. Selain daripada itu, liken yang menyerupai rambut dan liken bergelatin membentuk dua kumpulan berlebihan kerana tidak dapat dimasukkan ke dalam mana-mana tiga kumpulan tersebut.

1.2.1 Liken 'Crustose'

Liken 'crustose' tidak mempunyai korteks bawah. Biasanya talus mereka adalah lebih superfisial, ketara dan tersebar pada permukaan substratum. Talus kebanyakan liken 'crustose' terdiri daripada 'scale' yang kecil dikenali sebagai 'areoles' (segmen). Hifa bawah

'areoles' bertumbuh dengan lebih cepat daripada bagian utama talus dan membentuk satu lapisan di sekeliling talus. Hifa ini biasanya berwarna gelap dan dikenali sebagai 'prothallus'.

Liken 'crustose' yang mempunyai 'areoles' yang kecil adalah 'homoiomerous'. 'Areoles' yang lebih besar mula menunjukkan pembezaan kepada lapisan. Alga bertimbun di bahagian atas talus dan korteks akan terbentuk pada permukaan talus. Lapisan sel yang mati akan tertanggal dan diperbaharui dengan talus yang bertumbuh. Contoh jenis liken ini ialah *Acarospora*.

Liken 'crustose' melekat pada tanah, batu atau kulit pokok dengan hifa medula. Kadang-kala keseluruhan talli liken bertumbuh menumbusi ke dalam substratum. Spesies yang bertumbuh ke dalam batu dan kayu masing-masing dikenali sebagai 'endolithic' dan 'endophloeodic'.

1.2.2 Bentuk Perantaraan Liken 'Crustose' dan 'Foliose'

Bagi kebanyakan liken 'crustose' yang memanjang, lobus kecil akan menggantikan 'areoles'. Keseluruhan permukaan bawah lobus melekat kepada substratum atau dengan talus yang bebas. Pinggir liken menjadi 'effigured' jika pinggir talus terbentuk daripada lobus yang kecil dan memanjang. Permukaan bawah talli dalam liken jenis 'effigured' dan 'placoid' merapat kepada substratum. Talus 'squamulose' spesies *Heppia*.

Lecanora, *Lecidea* dan *Placynthium* terbentuk daripada 'scale' yang kecil.

Pengembangan talus 'squamulose' yang selanjutnya diperhatikan dalam lichen 'peltat'. Hanya bahagian tengah 'scale' melekat kepada substratum. Jenis liken ini mempunyai tabiat yang sama dengan liken genera 'umbilicate foliose'.

1.2.3 Liken 'Foliose'

Talus liken 'foliose' terbentuk daripada lobus yang mendatar dan berstruktur 'heteromorous' dan 'dorsoventral'. Ia boleh dikelaskan kepada dua jenis yang utama iaitu bentuk pertumbuhan 'laciniate' dan 'umbilicate'. Talli 'laciniate' melekat kepada substratum dengan hifa rizina atau rizoidal. Liken 'umbilicate' menyerupai pinggan dan dilekatkan oleh satu pelekap 'discoid' pusat yang dikenali 'umbilicus'.

a. Liken 'laciniate foliose'. Liken 'laciniate' membentuk satu kumpulan 'polimorphous'. Tabiat dan cara pelekatan talusnya adalah berbeza-beza dan mempunyai anatomi yang kompleks. Kebanyakan jenis liken ini adalah tumbuhan yang besar, misalnya panjang lobus *Lobaria pulmonaria* mencapai 30 cm. Liken 'foliose' biasanya mempunyai rizina, silia, urat pada permukaan talus dan struktur vegetatif yang lain.

b. Liken 'umbilicate foliose'. Liken 'umbilicate' mempunyai talus yang menyerupai cakera yang melekat kepada substratum dengan satu pelekap pusat. Semua spesies *Umbilicaria* mempunyai jenis talus ini. Talus 'umbilicate' juga wujud dalam liken lain yang tidak mempunyai perhubungan rapat dengan genus *Umbilicaria* seperti genus *Dermatocarpon*, *Glypholecia*, *Omphalodium* dan *Xanthopeltis*.

1.2.4 Bentuk Perantaraan Liken 'Foliose' dan 'Fruticose'

Talli liken 'foliose' jenis 'laciniate' misalnya *Certraria* sentiasa tegak sehingga mereka dianggap sebagai 'fruticose'. Lobus dilekatkan kepada permukaan bawah dan dasar pada talli yang tua mula mereput.

1.2.5 Liken 'Fruticose'

Bentuk lobus liken 'fruticose' menyerupai talli atau benang dengan satu talus jejarian atau 'dorsiventral'. *Ramalina* dan *Rocella* adalah contoh liken yang menyerupai benang dan mempunyai talli jejarian. Banyak talli jejarian berbentuk tali dan melekat kepada substratum dengan satu pelekap. Talli yang menyerupai benang bagi spesies *Usnea* tergantung dari cabang-cabang pokok. Liken 'fruticose' lain bertumbuh di tanah dan membentuk selingan yang terdiri daripada lobus tegak yang berasingan dan tidak melekat pada tanah. Jika dasarnya merosot, maka tumbuhan ini

akan bebas daripada substratum. misalnya spesies *Cladonia*, *Cladina* dan *Cornicularia*.

Kekerasan lobus 'fruticose' disebabkan oleh hifa dalam korteks yang bertindak sebagai tisu penyokong. Mereka membentuk satu tiub silinder pada pinggir talus sedangkan pusat liken adalah berongga dan dipenuhi oleh satu medula seperti kapas. Tisu penyokong adalah satu 'prosoplectenchyma' atau 'pseudoparenchyma' dengan hifa yang telah disimenkan. Tisu penyokong jenis lain ditempatkan dalam pusat medula. Satu korda pusat atau benang paksi dibina daripada hifa yang berdinding tebal, tagak dan 'agglutinated'. Misalnya, *Uenea* mempunyai satu korda elastik yang menyerupai benang.

1.2.6 Talli Liken Dengan Ciri Dua-Lipatan

Terdapat liken yang mempunyai talli yang terdiri daripada satu bahagian mendatar yang terletak pada substratum dan satu bahagian 'fruticose' tegak yang menghasilkan badan berbuah. Talus mendatar ini mungkin merupakan liken 'crustose', misalnya spesies *Baeomyces* atau 'foliose' seperti *Cladonia*. Talus mendatar mungkin wujud pada masa yang singkat sahaja pada peringkat muda. Liken yang dewasa hanya terdiri daripada talus 'fruticose'.

Talus dua-lipatan wujud dalam beberapa keluarga liken yang berbeza. Dalam *Cladonia*, talus tegak terbentuk daripada tisu pembiakan yang mengelilingi

organ berseks dan menghasilkan 'ascocarp'. Jenis talus 'fruticose' ini dikenali sebagai 'podetium'.

Pengembangan talus tegak dalam *Stereocaulon* dan *Pilophorus* adalah berbeza. Sebahagian daripada 'squamuloses' bagi talus mendatar atau keseluruhan granula talus bertumbuh secara tegak ke atas dan berkembang menjadi satu talus tegak yang bercabang. 'Primordium' badan berbuah terbentuk di atas cabang tersebut. Tisu pembiakan menghasilkan 'ascocarp'. 'Stipe' jenis ini dikenali sebagai 'pseudopodetium'.

1.2.7 Talli Liken Menyerupai Rambut

Tabiat jenis liken ini menyerupai liken 'fruticose'. Liken ini lebih kecil dan tingginya hanya beberapa milimeter. Ia berbeza daripada kebanyakan liken kerana tabiatnya ditentukan oleh 'phycobiont'. Alga berfilamen yang tergolong dalam *Chlorophyceae* atau *Cyanophyceae* diselaputi oleh hifa 'mycobiont'.

1.2.8 Talli Liken Bergelatin

Bentuk pertumbuhan bagi liken bergelatin ditentukan oleh alga ('phycobiont') biru-hijau. Ciri pembengkakan talus yang dipenuhi oleh air kerana selaput gelatin 'phycobiont'. Biasanya, struktur talus adalah 'homoiomerous' tetapi anatomi ini berbeza daripada liken 'homoiomerous crustaceous'. Dalam liken 'crustose', alga

tertabur di dalam satu 'mycelium' hifa tetapi hifa liken bergelatin bertumbuh di dalam bahan alga bergelatin yang memenuhi talus. Hifa tersebut biasanya tidak bersentuhan dengan alga. Pinggir talus kadang-kala terbentuk daripada selaput bergelatin sel-sel alga.

Dalam beberapa genera, kulat menghasilkan satu korteks pada permukaan talus. Kebanyakan spesies *Collema* tidak mempunyai korteks tetapi dalam beberapa spesies, hifa tegak bertumbuh hingga ke permukaan talus. Lapisan korteks dalam *Leptogium* hanya setebal satu sel sahaja. Ia terdiri daripada sel yang berbentuk tidak seragam dan meretak, atau satu lapisan seragam sel 'isodiametric'. Liken yang dikelaskan dalam *Collemataceae* mempunyai korteks yang bertebalan beberapa sel.

Semua jenis pembentukan dijumpai dalam liken bergelatin. Kebanyakan spesies adalah sangat kecil kecuali talli 'foliose' yang berdiameter lebih daripada 10 cm. Talusnya berwarna hijau, kehitaman atau kelabu. Bahan liken atau pigmen yang berwarna cerah tidak hadir dalam kumpulan ini. Terdapat juga spesies yang menjadi merah atau ungu semasa lembap. Ini berpunca daripada selaput bergelatin bagi 'phycobiont' biru-hijau seperti *Glaucocapsa*.

1.3 Sebatian-sebatian Yang Dijumpai Dalam Liken

Beratus-ratus sebatian organik telah diekstrak daripada liken. Walaupun sifat kimia sebatian-sebatian liken adalah sangat berbeza, tetapi pengkelasan dapat dilakukan berdasarkan kepada biogenesis sebatian-sebatian ini. Sebahagian besar sebatian liken tergolong dalam kumpulan asetogenin misalnya, alifatik, sikloalifatik, terbitan aromatik, terpenoid seperti terbitan mevalonat, asid poliporik, teleforik dan terbitan asid pulvinik yang diterbitkan daripada fenilalanin.

1.3.1 Struktur Sebatian-sebatian Liken

1.3.1.1 Hasil-hasil metabolisme Primer

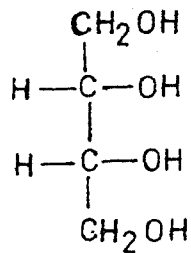
1. Asid Amino, Amina, Peptida dan Protein

Semua asid amino yang diperlukan oleh manusia dapat diekstrak daripada liken. Asid amino lain yang dijumpai dalam liken adalah alanin, asid γ -aminobutirik, asid α -aminobutirik, asparagin, asid aspartik, betain, sistin, asid glutamik, glutamin, glisin, prolin, sarkosin, serin dan tirosin.

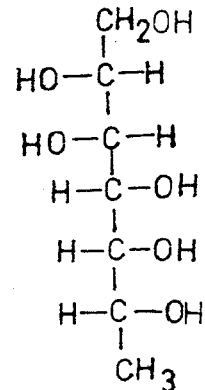
2. Polioliol serta Mono-, Oligo- dan Polisakarida

Polioliol dan karbohidrat disintesis pada proses fotosintesis yang dijalankan oleh 'phycobiont'. Polioliol yang dapat dipencilkan daripada liken termasuk gliserin, ribitol, D-arabitol, Mesoeritritol (1), mio-inositol.

D-volemitol dan D-sifulitol (2). Kesemua poliol tersebut terlarut dalam air. Seperti tumbuhan peringkat tinggi, liken juga mensintesis mono- dan disakarida seperti D-glukosa, D-fruktosa, D-galaktosa, D-xilosa, D-tagolosa, arabinosa, sakarosa dan trehalosa.



(1)



(2)

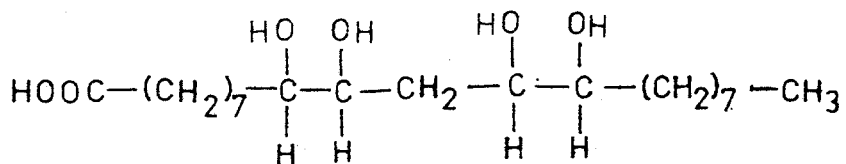
3. Sebatian yang Mengandungi Sulfur

Sebatian-sebatian yang mengandungi sulfur telah didapati daripada liken seperti dimetil sulfona, garam internal bagi kolin asid sulfurik dan tioetanol amina.

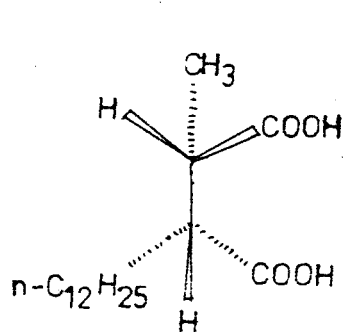
1.3.1.2 Asetogenin

1. Terbitan-terbitan Asetat dan Melonat

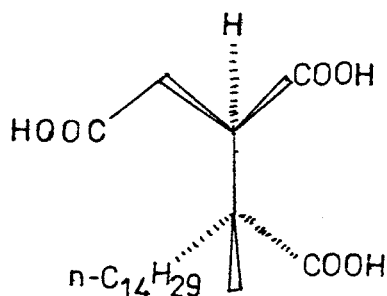
a. Mono-, di- dan tribasik asid alifatik. Setakat ini, asid oleik dan oleinik hanya dapat diekstrak daripada *Alectoria ochroleuca*. Kebanyakan liken menghasilkan 9,10,12,13-tetrahidroksiheineikosanoik (3) dan 9,10,12,13-hidroksidokosanoik asid. Asid lemak dibasik seperti (+)-2S-metil-3R-dodesilsuksinik asid (4), asid alifatik tribasik seperti asid norrangiformik (5) dan asid caperatik juga dijumpai daripada liken.



(3)

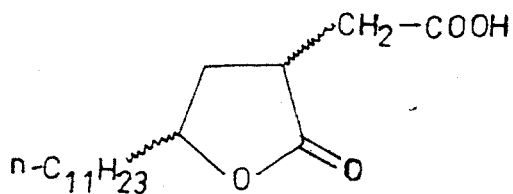


(4)

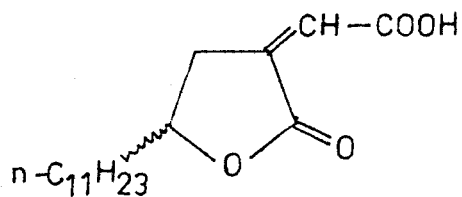


(5)

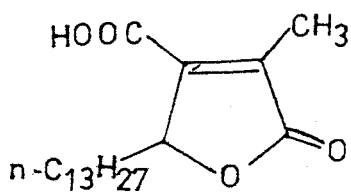
b. Terbitan asid γ -laktonik. Asid γ -laktonik rantai panjang yang dilaporkan hadir dalam liken ialah asid akaranoik (6), asid akarenoik (7), asid lichesterinik (8), asid nefromopsik (9), asid nefrosteranik, asid nefrosterinik, (+)-prorolichesterinik asid (10), asid alloprotolichesterinik dan (+)-rokselanik asid (11).



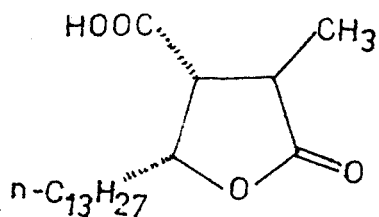
(6)



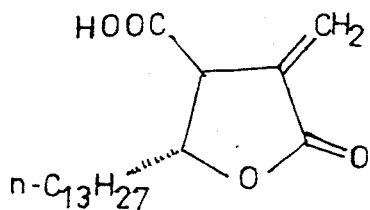
(7)



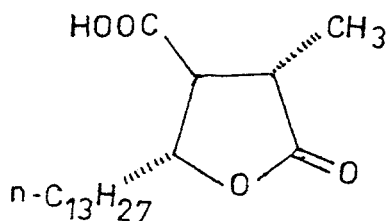
(8)



(9)

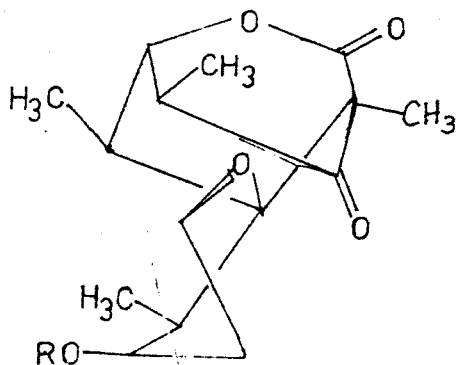


(10)



(11)

c. **Sebatian sikloalifatik.** Hanya dua sebatian dalam kumpulan ini telah dijumpai dalam liken iaitu portentol (12) dan asetilportentol (13). Kedua-dua sebatian ini telah diekstrak daripada berbagai spesies *Rocella*.

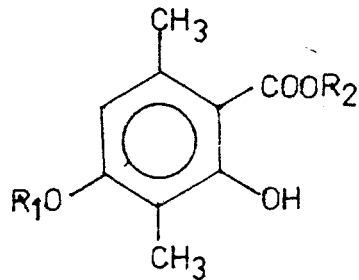


(12) R = H

(13) R = COCH₃

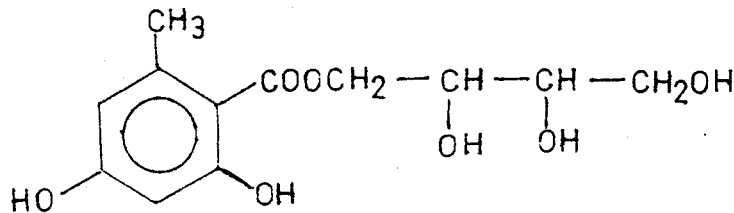
2. Sebatian Aromatik

a. Terbitan orsinol. Setakat ini, orsinol, stiloselinat, metil- β -orsinolkarboksilat (14), 4-O-metil- β -orsinolkarboksilik asid (15) dan (+)-montagnetol (16) telah dilaporkan hadir dalam liken.



(14) $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$

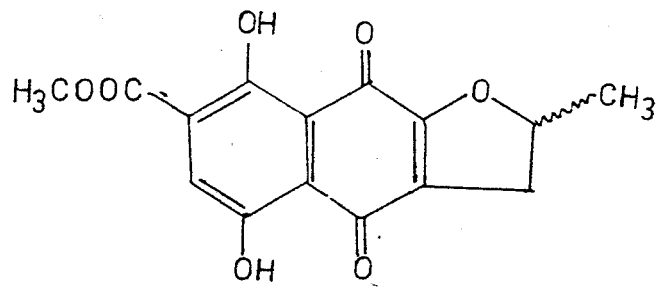
(15) $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CH}_3$



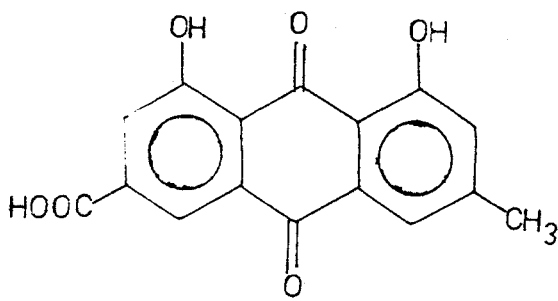
(16)

b. Terbitan naftokuinon. Pigmen yang diekstrak daripada *Haematomma ventosum* telah dikenalpasti sebagai haemoventosin (17), merupakan satu dihidrofuranonaftokuinon.

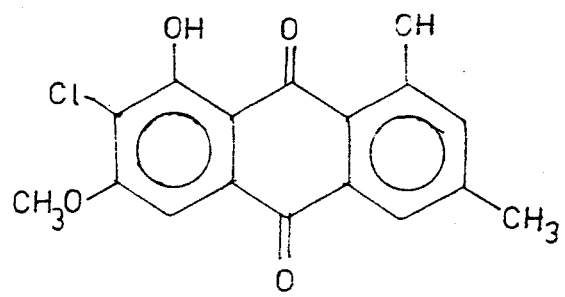
c. Antrakuinon dan antron. Pigmen jingga dan merah yang dijumpai daripada genera *Xanthoria* dan *Caloplaca* adalah hidroksiantrakuinon. Di antara antrakuinon-antrakuinon ini ialah parietin (18), fragilin (19), asid solorinik (20) dan averitrin-6-monometileter (21).



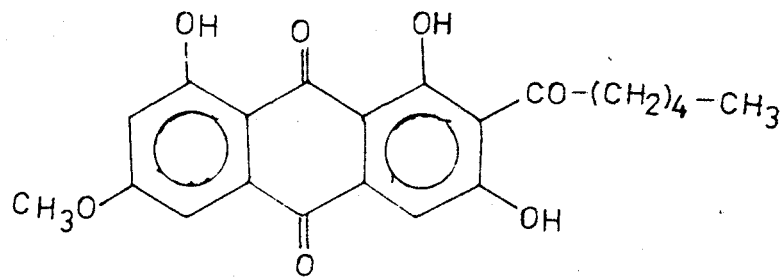
(17)



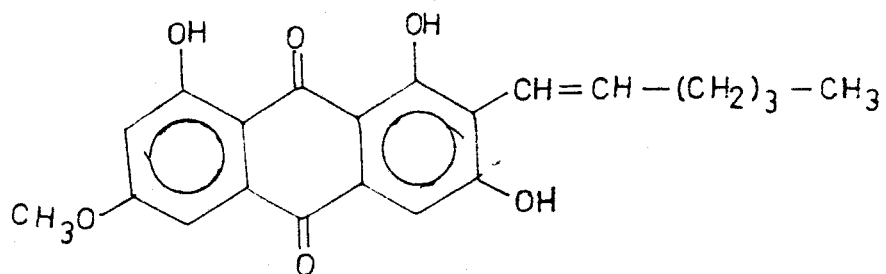
(18)



(19)

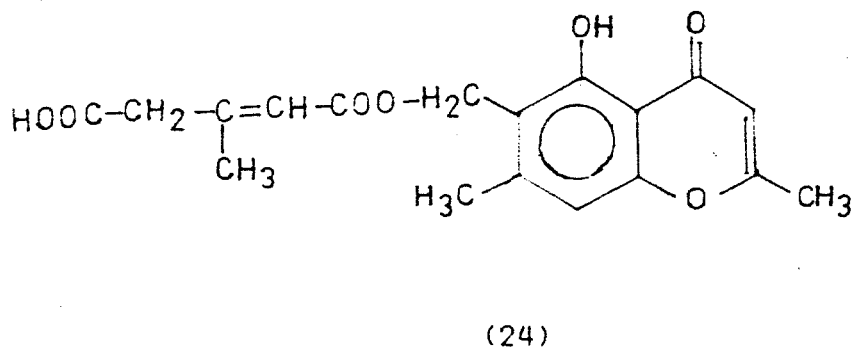
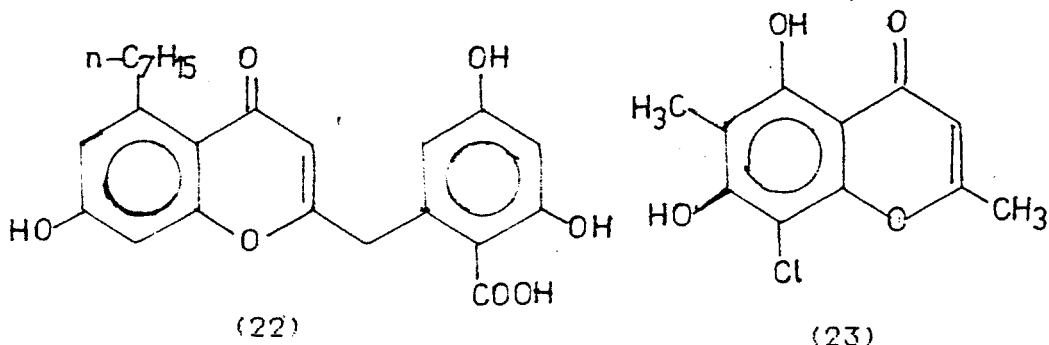


(20)

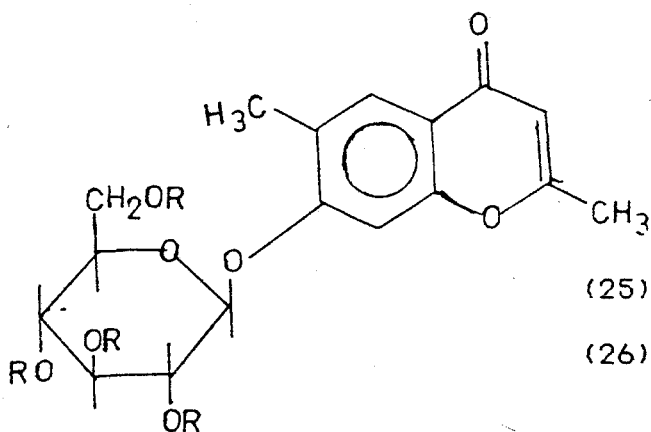


(21)

d. Kromon. Beberapa kromon yang tidak berwarna atau berwarna kuning pucat diketahui hadir dalam liken. Ini termasuk sifulin (22) daripada *Siphulaceratites*, kromon 8-kloro-5,7-dihidroksi-2,6-dimetil (23) daripada *Lecanora rupicola* dan *L. carpinea* serta asid leprarik (24) daripada *Lepraria latebrarum*.

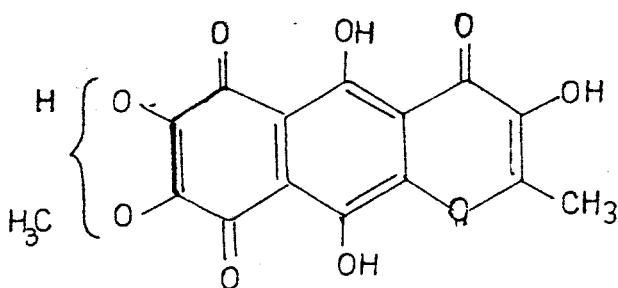


Roselin (25), molin (26) dan galapagin adalah sebatian-sebatian fenolik glikosida pertama yang diekstrak daripada liken. Mereka telah dipencilkan daripada *Roccecellaria mollis*, *Schiematomma accedens* dan *Roccella galapagoensis*. Asid kiodektonik (27) telah didapati daripada *Chiodecton sanguineum*.



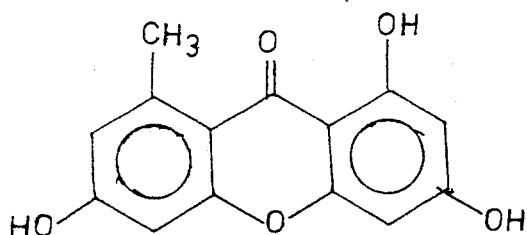
(25) R = H, H, Ac, Ac

(26) R = H, H, H, Ac

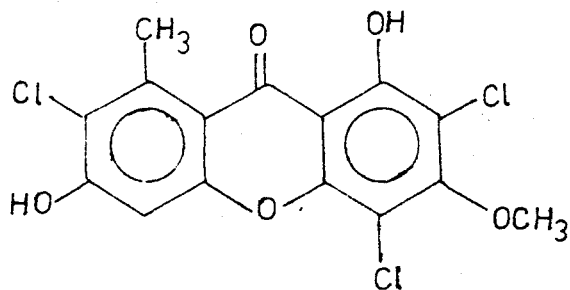


(27)

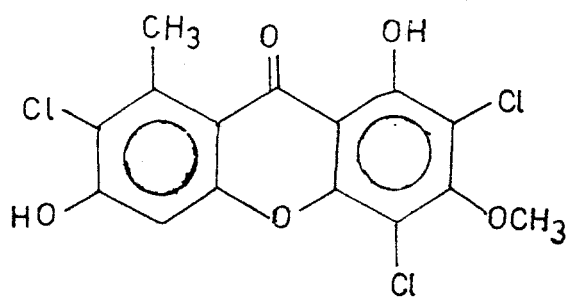
e. Xanton. Semua xanton liken diterbitkan daripada norlichesxanton (28) yang dijumpai daripada *Lecanora straminea* dan *L. reuteri*. Contoh-contoh xanton ini adalah turingion (29) dan asid tiofanik (30).



(28)

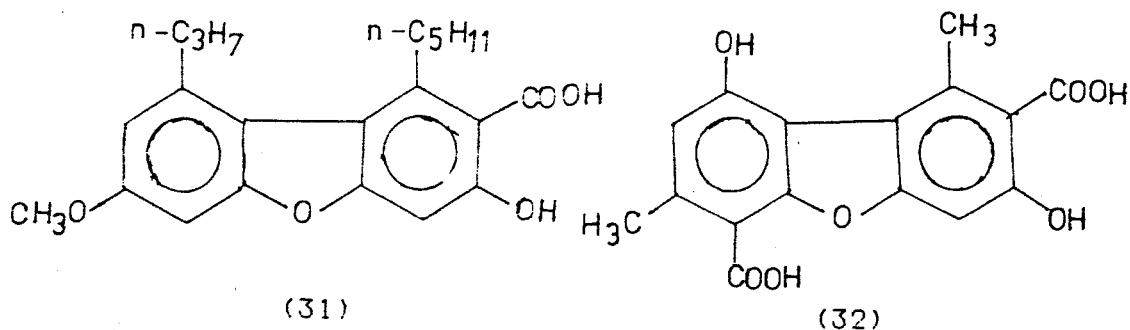


(29)



(30)

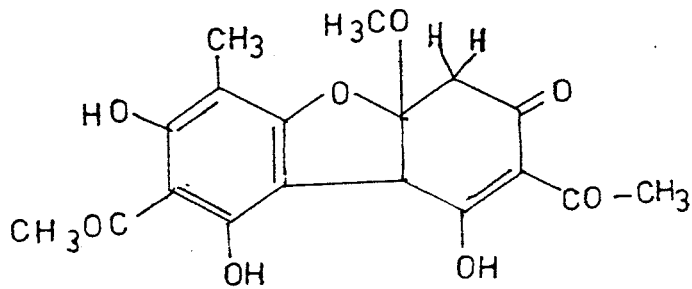
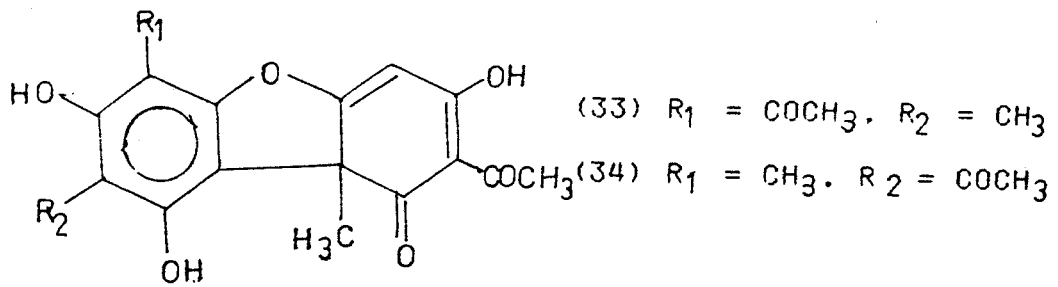
f. Dibenzofuran. Dibenzofuran yang diekstrak daripada liken ialah asid didimic (31), asid pannarik (32), asid porfirilik, asid schizopeltik dan strepsilin.



(31)

(32)

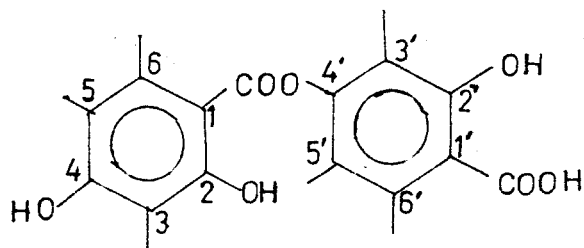
g. Asid usnik, asid isousnik dan asid plakodiolik. Asid usnik (33) merupakan sebatian yang dijumpai dalam kebanyakan liken. Asid isousnik (34) hanya berbeza sedikit daripada asid usnik. Kedua-dua sebatian ini adalah aktif optis. Asid plakodiolik (35) merupakan (-)-isousnik asid isometoksida.



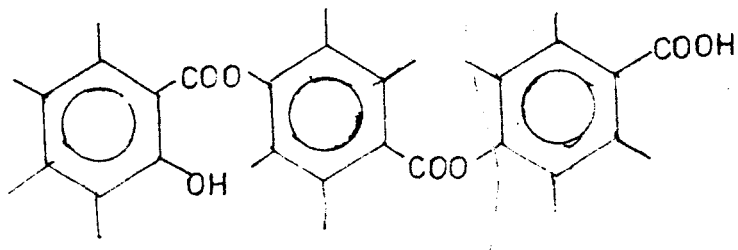
(35)

h. Depsida. Depsida liken dapat dikategorikan seperti di bawah. Sebatian depsida mempunyai penyerapan UV yang tipikal dengan dua jalur. Misalnya, asid lekanorik menunjukkan penyerapan λ_{max} ($\log_{10} \epsilon$) pada 270 (4.3) dan 307 nm (4.2).

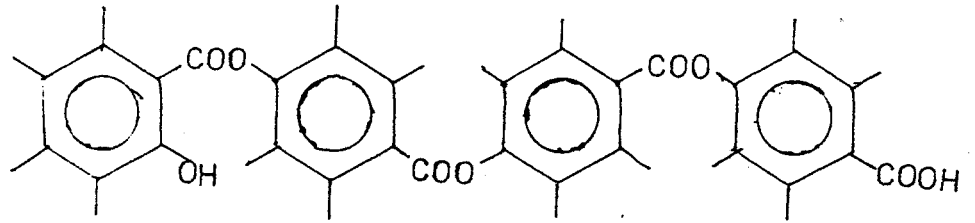
Depsida
(didepsida)



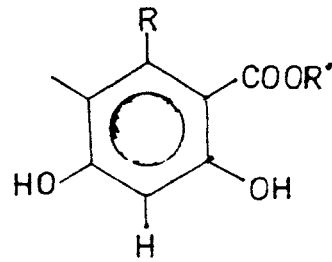
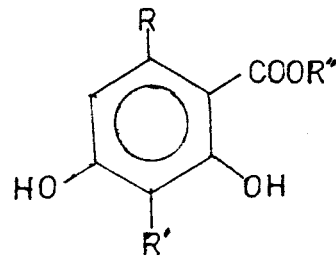
Tridepsida



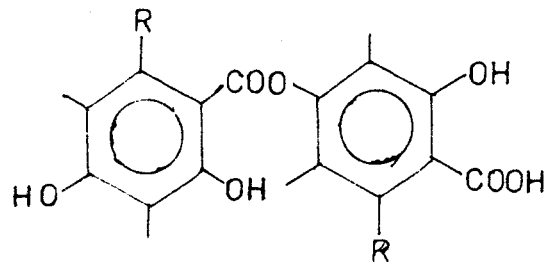
Tetradepsida



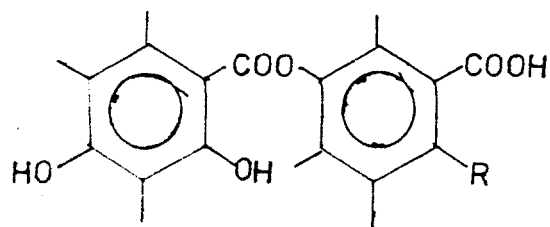
Orsinol-unit

 β -Orsinol-unit

p-Depsida

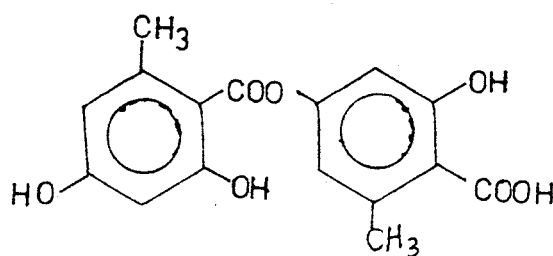


m-Depsida

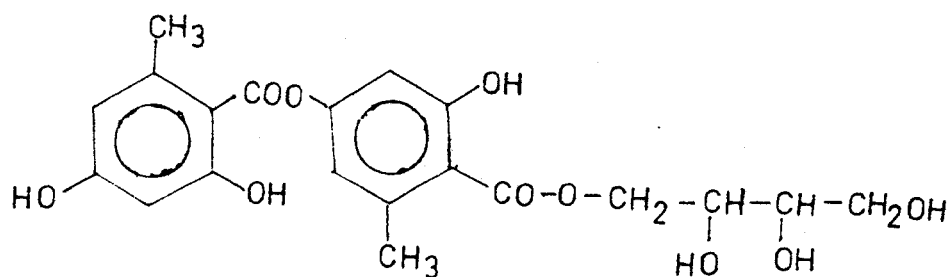


Rajah 1. Formula struktur asas bagi kelas utama depsida.

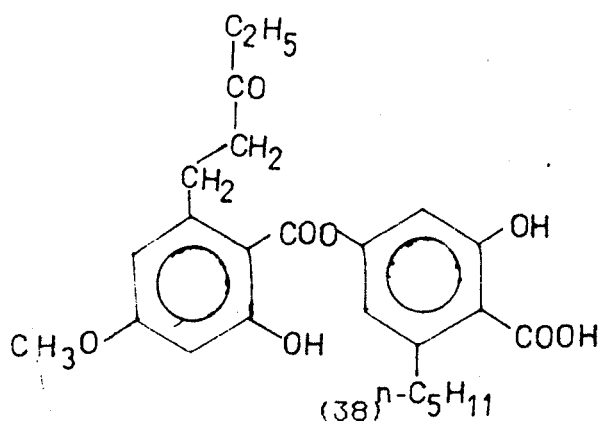
Sebatian p-depeida bagi siri orsinol termasuk asid likanorik (36), eritrin (37) dan asid mirikuidik (38). Sebatian-sebatian tersebut diterbitkan daripada peraturan asetat dengan merujuk kepada kedudukan rantai sisi bagi kumpulan karbonil.



(36)

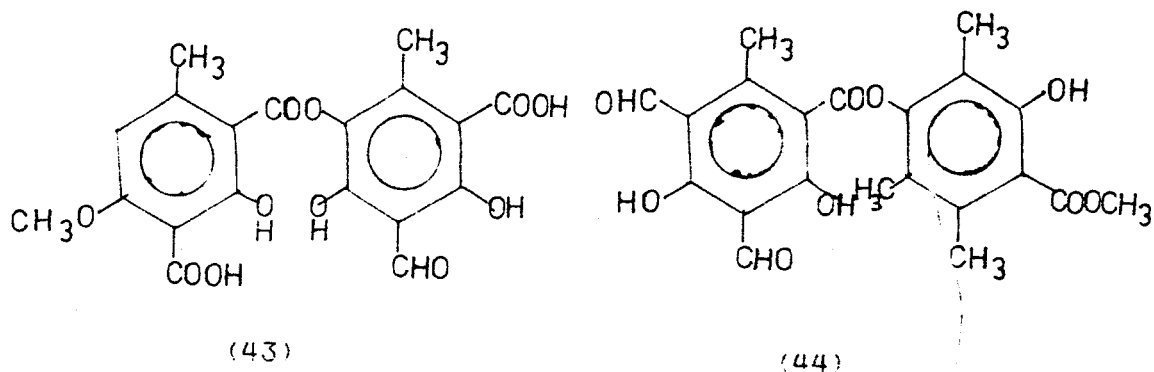
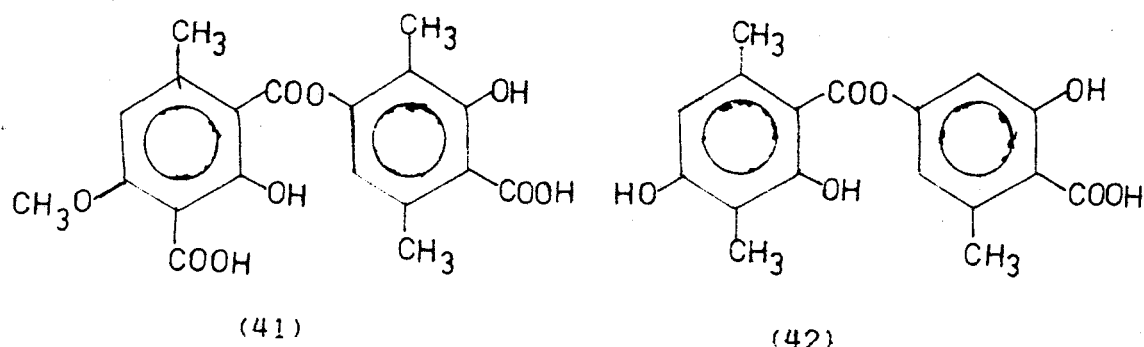
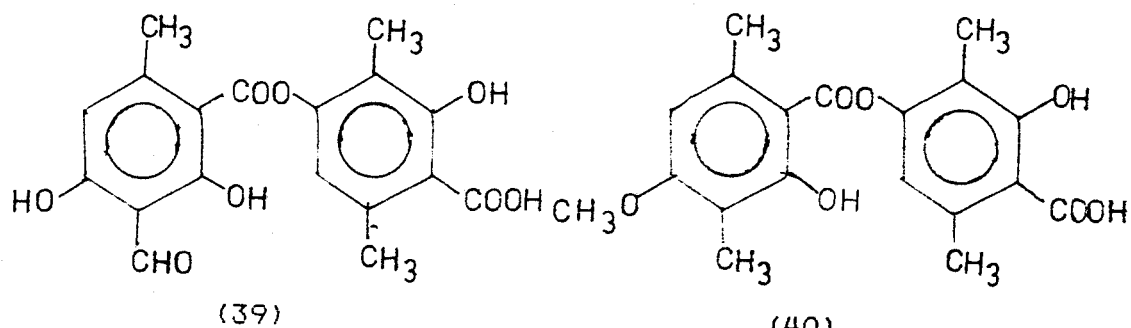


(37)

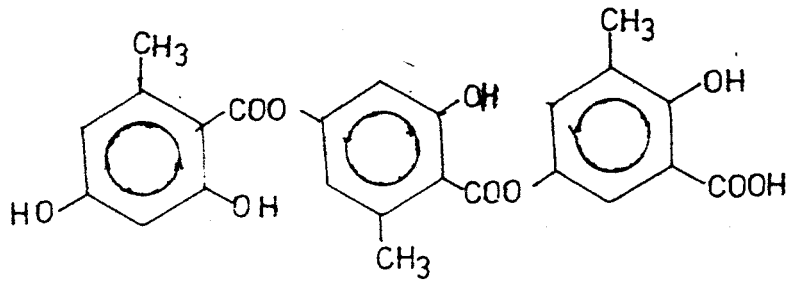


(38)

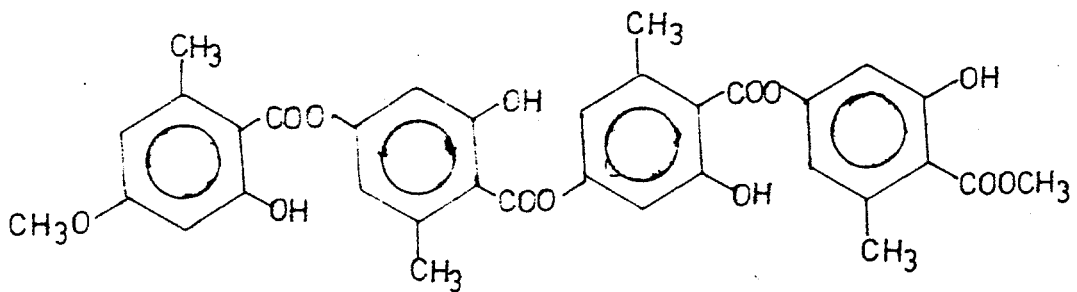
Sebatian p-depsida dalam eiri β -orsinol yang biasa diperolehi daripada liken adalah atranorin (39). Sebatian yang lain dalam kumpulan ini ialah asid barbatik (40), asid skuamatik (41), dan asid norobtusatik (42). Sebatian m-depsida yang paling biasa dijumpai dalam lichen ialah asid tambolik (43). Fenarktin (44) telah dikenalpasti sebagai m-depsida yang mempunyai penukargantian sepenuhnya pada rangka depsida.



Sebatian tridepsida asid giroforik (45) merupakan komponen yang utama dalam *Umbilicariaceae*. Manakala aftosin (46) telah dipencilkan daripada *Peltigera aphthosa*.

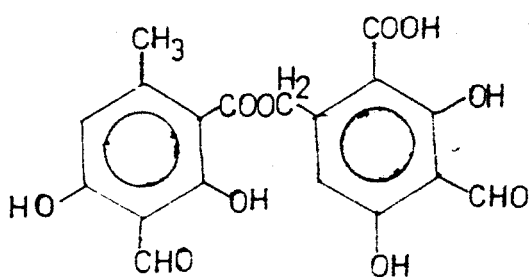


(45)

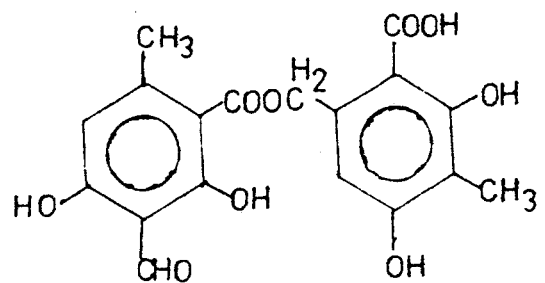


(46)

i. Terbitan benzil ester. Asid barbatolik (47) dan asid alektorialik (48) adalah dua benzil ester yang berhubungan rapat daripada liken.

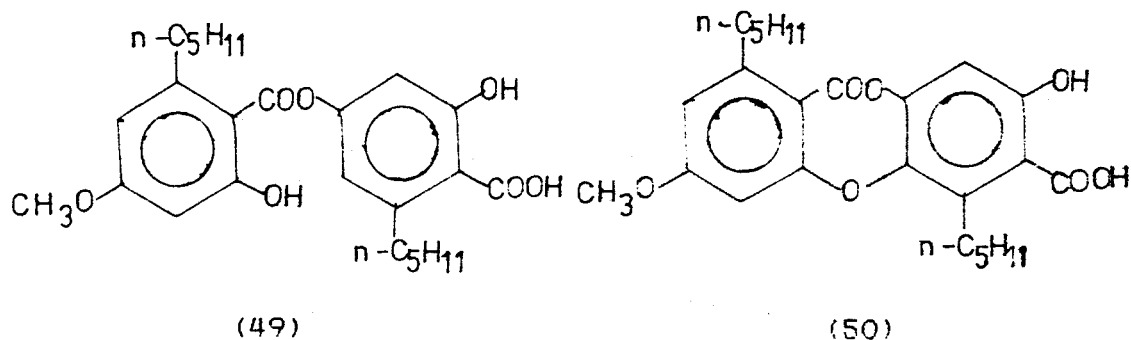


(47)

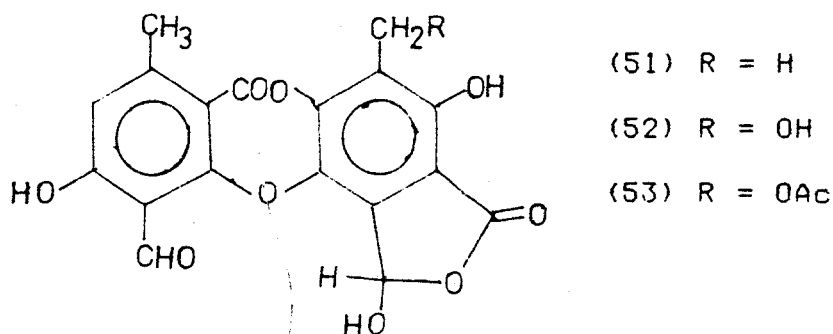


(48)

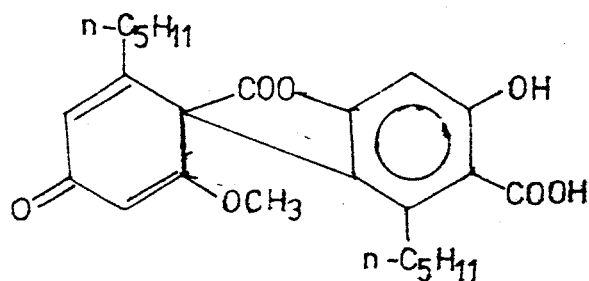
j. **Depsidon.** Banyak depsidon liken diterbitkan daripada depsida secara fenoloksidasi menghasilkan pasangan-pasangan depsida-depsidon seperti : 4-O-desmetilbarbatik-asid-asid hipoprotosetrarik, asid mikrofilinik-asid- α -kolatolik dan asid perlatolik (49)-asid kolensoik (50). Seperti depsida, spetra UV depsidon juga menunjukkan dua jalur, misalnya asid hipoprotosetrarik menyerap λ_{\max} ($\log_{10} \epsilon$) pada 256 (4.14) dan 314 nm (3.55).



Sebilangan depsidon dalam siri meta adalah aldehyd : asid fumarprotosetrarik, asid stiktik, asid norstiktik (51), asid konstiktik, pannarin, asid fisodalik, asid protosetrarik, asid psoromik, asid salazinik (52) dan asid galbinik (53).

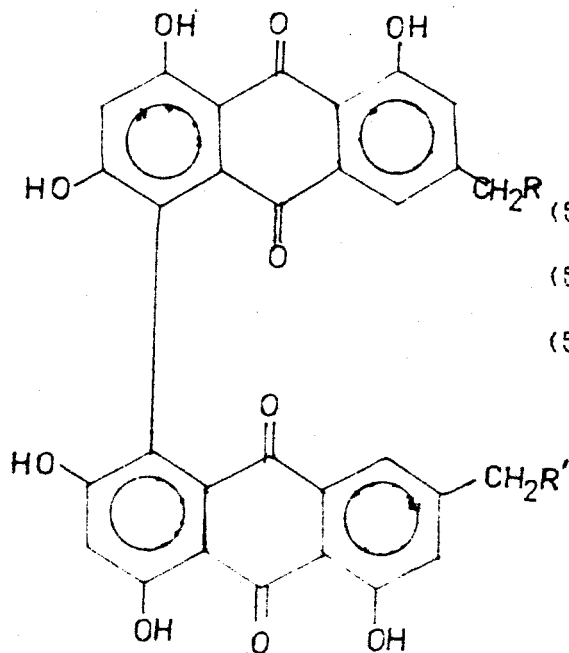


k. Depson. Setakat ini, hanya asid pikrolichenik (54) telah dikenalpasti daripada liken.



(54)

1. Bisantrakuinon dan bisantronil. Terbitan bisantrakuinon daripada liken ialah (+)-dibromodehidrotetrahidronugulosin, skirin (55), oksikirin (56) dan skirinol (57). Skirin (55) adalah kiral kerana putaran terhadap paksi C-5--C-5' dan menunjukkan kesan Cotton positif. Manakala terbitan bisantronil yang telah dijumpai ialah flavoobskurin A.

(55) $R = R' = H$ (56) $R = H, R' = OH$ (57) $R = R' = OH$