



www.esaunggul.ac.id

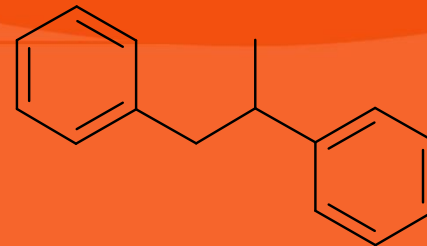
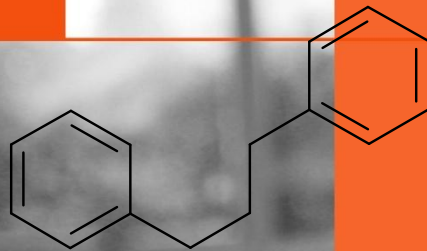
BIOTEKNOLOGI BAHAN ALAM

IBT 452

By Seprianto S.Pi, M.Si

Pertemuan 6

Flavonoida



Sasaran Perkuliahan

- Mahasiswa mampu memahami tentang pengelompokan senyawa Flavonoida serta biosintesis senyawa tersebut
- Mahasiswa mampu mengetahui sumber senyawa flavonoida
- Mahasiswa mampu mengenal struktur senyawa flavonoid
- Mahasiswa mampu menjelaskan manfaat dari senyawa flavonoida

PENDAHULUAN

Flavonoid merupakan salah satu kelompok senyawa metabolit sekunder yang paling banyak ditemukan di dalam jaringan tanaman.

Flavonoid termasuk dalam golongan senyawa fenolik dengan struktur kimia $C_6-C_3-C_6$.

Kerangka flavonoid terdiri atas satu cincin aromatik A, satu cincin aromatik B, dan cincin tengah berupa heterosiklik yang mengandung oksigen dan bentuk teroksidasi cincin ini dijadikan dasar pembagian flavonoid ke dalam sub-sub kelompoknya.





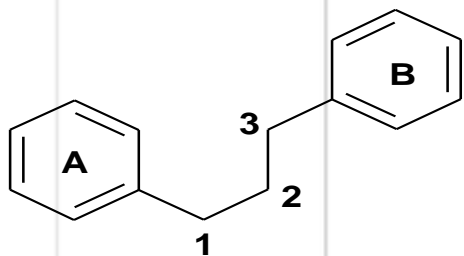
Flavonoid

Flavonoid dapat dibagi ke dalam 14 kelas menurut tingkat oksidasi dari cincin pusat (cincin C).

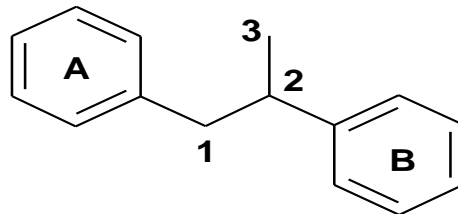
- Biasanya sebagian besar adalah antosianin seperti flavonon dan flavonol.
- Beberapa flavonoid adalah memiliki pigmen, sebagian lagi tidak berpigmen.
- 3 dari senyawa flavonoid, pelargonidin, cyanidin, dan delphinidin adalah anthocyanidins.
- Warna pigmen ini ditemukan pada bunga dan buah dan sering juga di dalam interaksi polinator dan pada buah dan biji, tetapi hal itu juga menjadi bagian vegetatif dari tumbuhan.



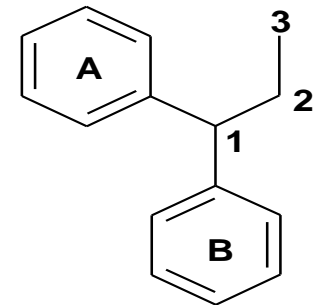
- Biogenesis berasal dari kombinasi antara jalur shikimat dan jalur asetat-mevalonat.
- Merupakan senyawa fenol terbanyak ditemukan di alam.
- Merupakan zat warna merah, ungu, biru, dan sebagian zat warna kuning.
- Kerangka dasar terdiri atas 15 atom karbon yang membentuk susunan $C_6-C_3-C_6$.



**1,3-diarilpropana
flavonoid**



**1,2-diarilpropana
isoflavonoid**



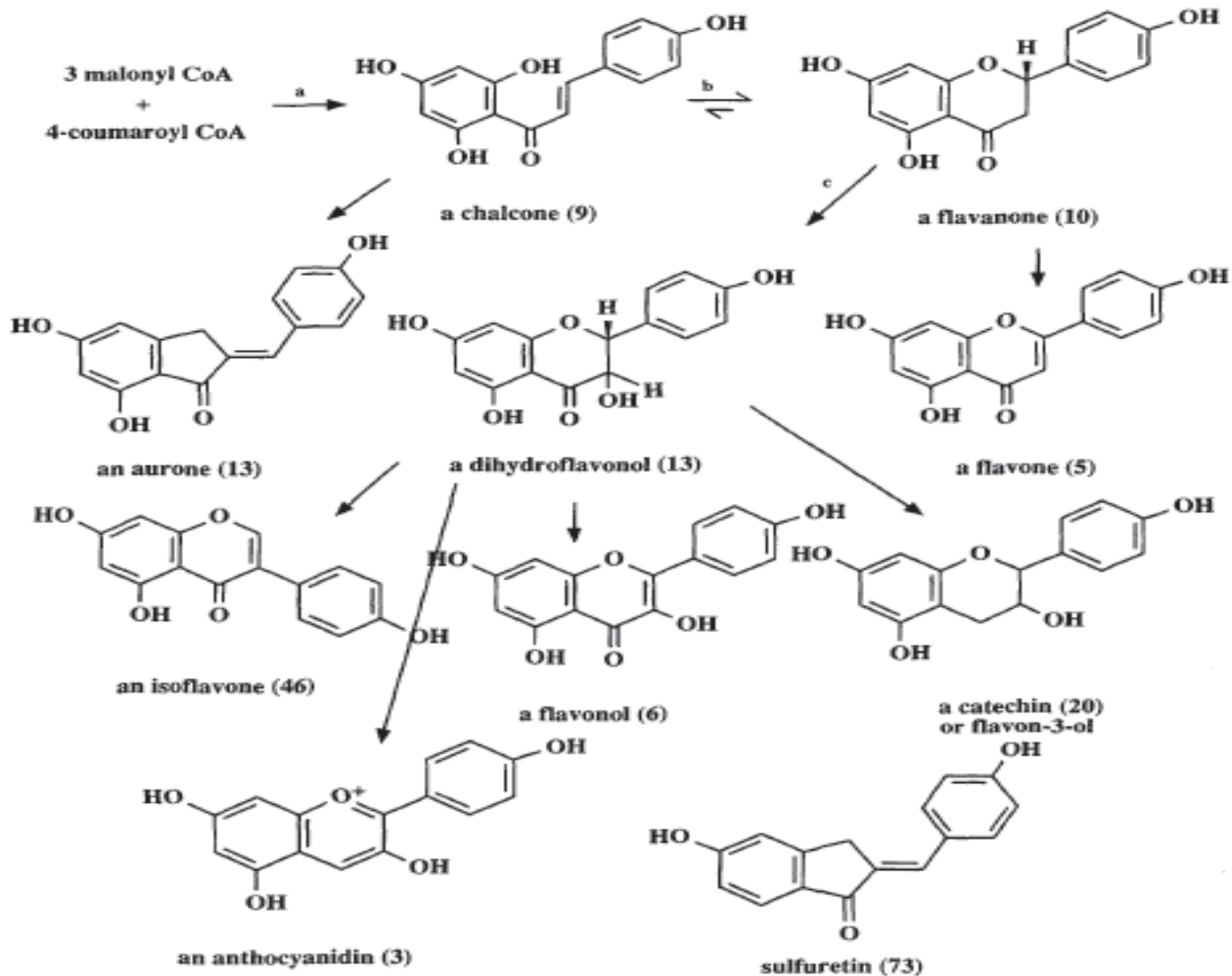
**1,1-diarilpropana
neoflavonoid**

Ciri struktur flavonoid

- Cincin B flavonoid seringkali mempunyai gugus gugus hidroksil atau alkoksil pada posisi 4', atau 3' & 4'.
- Adanya tiga gugus hidroksil atau alkoksil, atau tidak teroksigenasi sama sekali, atau teroksigenasi pada posisi 2', sangat jarang ditemukan.
- Hal tersebut disebabkan biogenesis dari flavonoid.
- Glikosida senyawa flavonoid berikatan dengan gula pada gugus hidroksil yang ada.



BIOSINTESIS FLAVONOID



a chalcone synthase

b chalcone isomerase

c flavanone 3-hydroxylase

Tahapan Awal Biosintesis Flavonoid

Kebanyakan flavonoid diturunkan dari fenilalanin melalui asam sinamat dan p-kumarin dengan penambahan 3 unit malonat dan pensiklisan lanjut. Fenilalanin amonia liase (PAL) yang mengkatalis langkah awal dari proses biosintesis, ditemukan pada sel-sel parenkim pada banyak tumbuhan. Aktivitas PAL in vivo dapat diregulasi oleh penghambatan produk akhir oleh flavonoid.



Chalcones sebagai senyawa antara pada biosintesis flavonoid

- Enzim umum yang pertama pada biosintesis semua flavonoid, sintase chalcone (naringenin-chalcone sintase), mengkatalisi siklisasi dari sebuah prekursor yang dibentuk dari p-kumarin CoA dan tiga unit malonil CoA.
- Enzim tersebut, biasanya ditemukan pada sel-sel epidermis tumbuhan, memiliki berat molekul sekitar 42.000, tidak membutuhkan kofaktor, dan telah diisolasi dari beberapa kultur sel tumbuhan seperti kacang Prancis (*Phaseolus vulgaris*), daun sup (*Petroselinum crispum*), dan bunga anyelir (*Dianthus caryophyllus*, Caryophyllaceae).
- Asam p-kumarin dan malonil CoA adalah prekursor yang utamakan, malonil ACP tidak akan berjalan.



Kelompok Besar Flavonoid

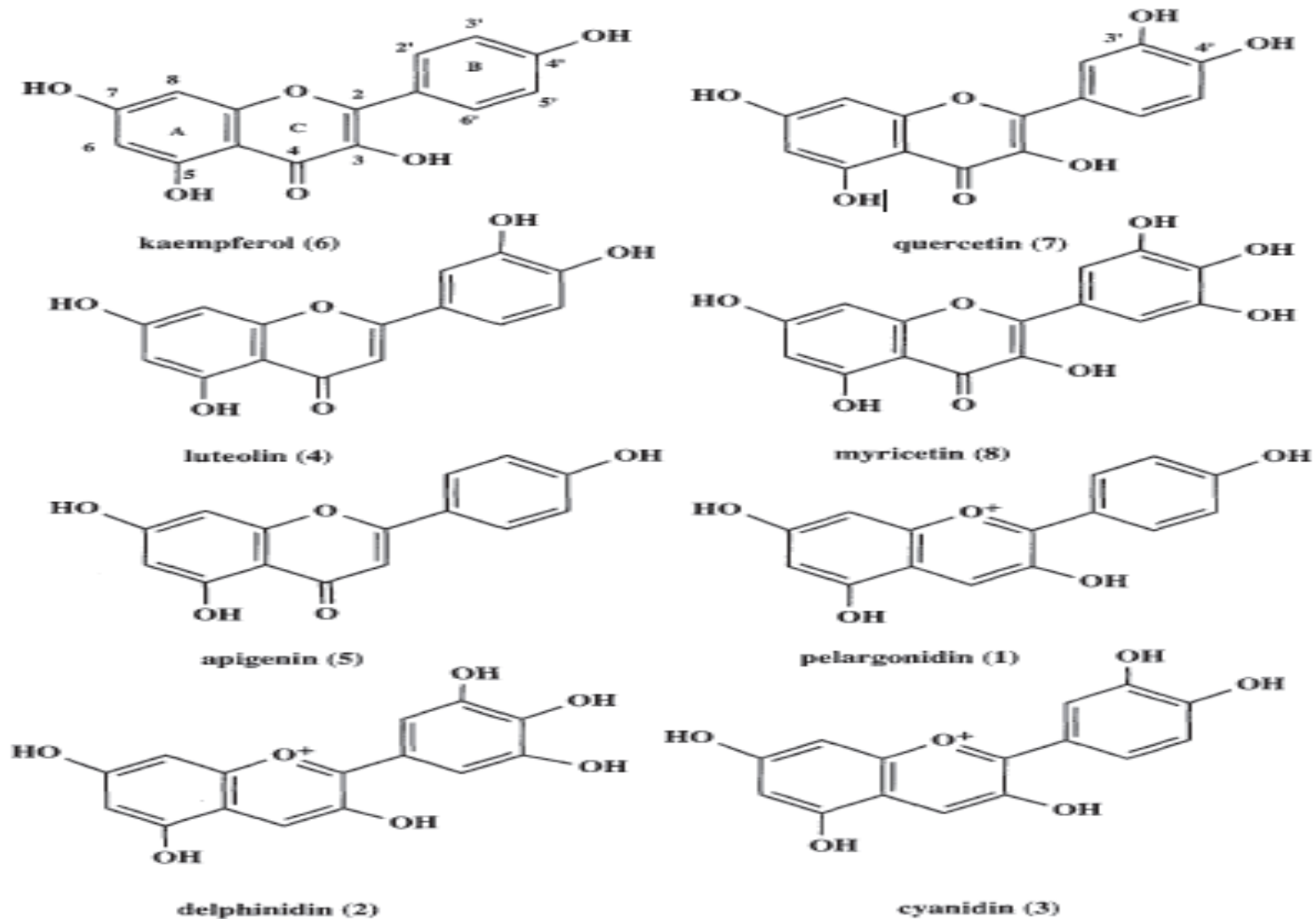
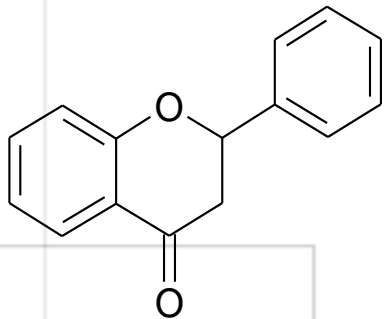
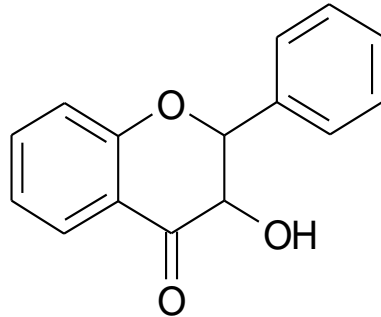


Fig. 11.1. The eight most common flavonoid nuclei.

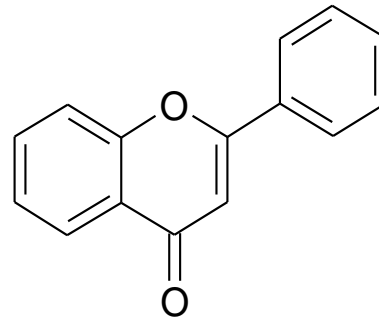
Kelompok Besar Flavonoid



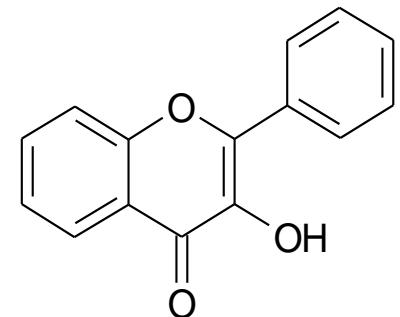
flavanon



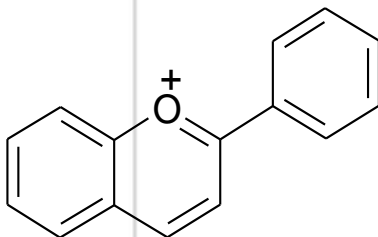
flavanonol



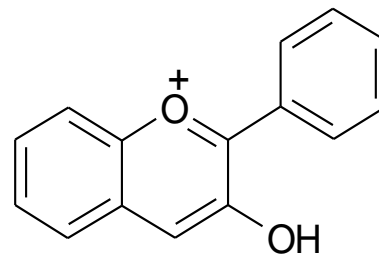
flavon



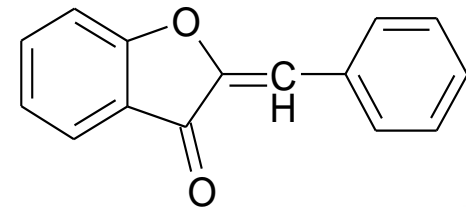
flavonol



garam flavilium



antosianidin



auron



Flavanon

- Flavanon yang berperan sebagai senyawa antara biosintetik, yang terjadi pada sebagian besar tumbuhan, tetapi senyawa tersebut juga terakumulasi secara luas. Sebagian besar dari sekitar 320 flavanon yang diketahui memiliki konfigurasi (-)-(2S). Flavanon umumnya dijumpai pada asteraceae dan Fabaceae, dan pada genus sitrus dari Rutaceae, tetapi flavanon telah ditemukan pula sedikitnya pada 60 famili lainnya.



Flavon

- Sekitar 650 yang sudah diketahui berasal dari flavonon melalui proses oksidatif.
- Sebagian besar senyawa ini adalah glikosida dari 200 flavon aglikon.
- Dengan menyiapkan enzim terlarut dari kultur suspensi sel daun sup yang tidak teradiasi, perubahan naringenin atau eriodiktiol menjadi dihidroflavonon, flavonol, dan flavon telah diamati: semua reaksi membutuhkan 2-oksoglutarat, Fe^{2+} , dan asam askorbat sebagai kofaktor (Flavon sintase 1).
- Sebuah enzim dari daun sup yang mengkatalis oksidasi narigenin menjadi flavon, apigenin, dengan tersedianya Fe^{2+} dengan sebuah kofaktor nonprotein telah dilakukan. Pada daun sup, 2 oksoglutarat (α -ketoglutarat), Fe^{2+} , dan asam askorbat dibutuhkan sebagai kofator untuk perubahan menjadi flavon dan flavonon.



Dihydroflavonol

- Dihidrokaemferol terbentuk melalui hidroksilasi langsung dari naringenin pada posisi 3, dikatalis oleh dioksigenase, flavonon 3-hidroksilase. Enzim ini memerlukan 2 oksoglutarat, Fe^{2+} dan asam askorbat sebagai kofaktor. (2S) Naringenin (tapi bukan (2R) enasiomer) adalah substrat untuk enzim.
- Produk yang terbentuk telah diidentifikasi sebagai (2R, 3R)-dihidrokuersetin). Walaupun intermediasi dari dari chalkon 2,3 epoksida untuk sintesis dihydroflavonol seperti taxifolin telah dikemukakan, sintesis tersebut bisa terjadi dengan senyawa antara terhidroksilasi.



Flavonol

- Sekitar 1030 flavonol telah diketahui. Kebanyakan Flavonol adalah glikosida yang diturunkan dari sekitar 300 flavonoid aglikon.
- Biosintesis flavonol kemungkinan terjadi melalui sebuah senyawa antara 2-hidroksi dengan dehidrasi lanjut, seperti cara yang sama seperti pembentukan flavon.
- Pembentukan flavon dari ekstrak bunga Matthiola dan Petunia membutuhkan dioksigenase yang tergantung pada 2-oksoglutarat terlarut. Pengubahan dihidroflavonol menjadi flavonol, antosianin, dan katekin (Flavan-3-ols) telah didemonstrasikan oleh sebuah studi



Flavonol

-
- Saat ini asal dari oksigen dihidroflavonol masih belum jelas, walaupun sebuah enzim yang menghantarkan oksigen pada posisi tersebut dinaringenin telah diisolasi.
- Ekstrak protein yang sama yang dijelaskan di atas untuk sintesis flavon juga memiliki kemampuan untuk menghidroksilasi naringenin, menghasilkan dihidrokaemferol, dan kemampuan mengoksidasi dihidrokaemferol menjadi kaemferol. Dihidrokaemferol berperan sebagai suatu prekursor efisien dari sianidin (sebuah antosianidin) dan kuersetin (sebuah flavonol) pada (*Fagopyrum esculentum*, Polygonaceae).



ISOFLAVON

- Isoflavon berbeda secara strukturnya dari flavon pada cincin B yang mengikat pada posisi 3.
- Lebih dari 234 isoflavon aglikon ditemukan pada famili Fabaceae. Banyak isoflavon telah diketahui efek fisiologi dalam sistem biologi dan sering ditemukan pada interaksi dengan organisme lain.
- Isoflavon biasanya terbentuk di dalam tanaman berupa glikosida dan memiliki banyak gugus prenil yang menempel pada cincin fenolik. Sejumlah besar isoflavon lain adalah turunan kedua dari isoflavon. Secara khas turunan ini terbentuk sebagai aglikon dan jarang sebagai glikosida.

Biosintesis Isoflavon

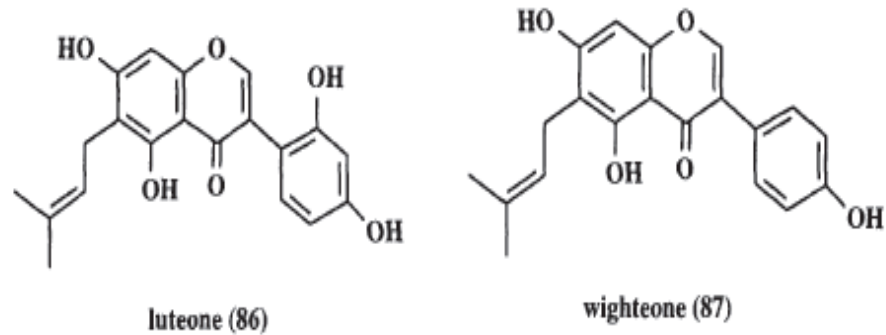
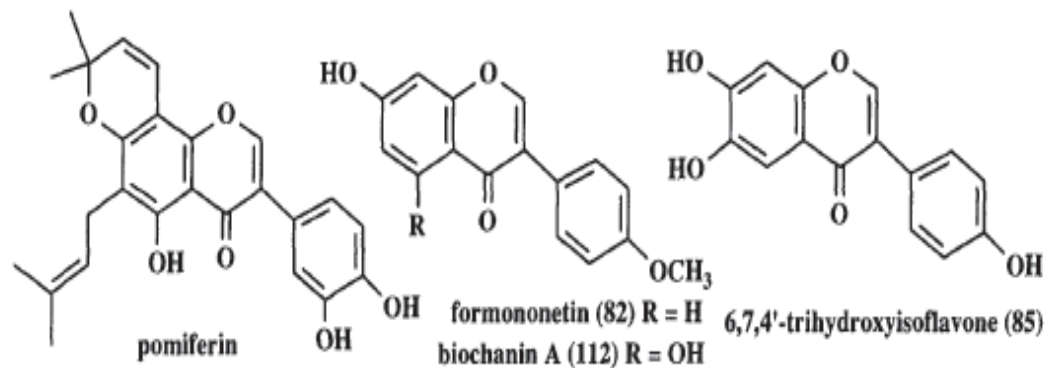
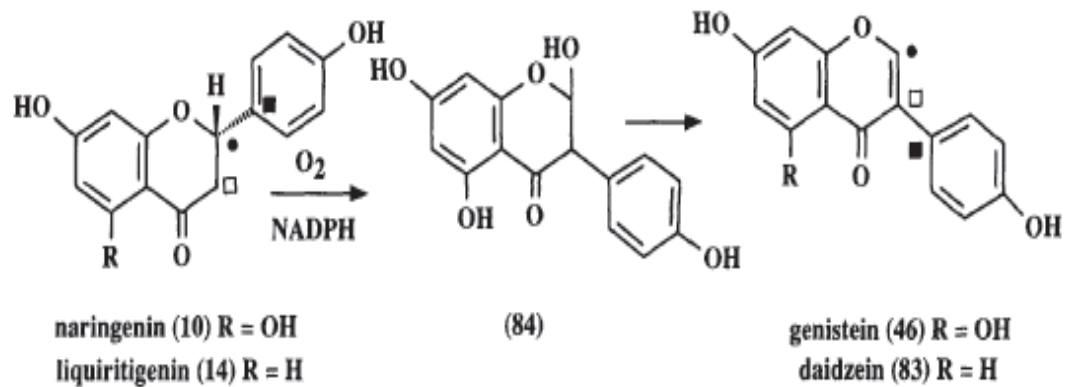
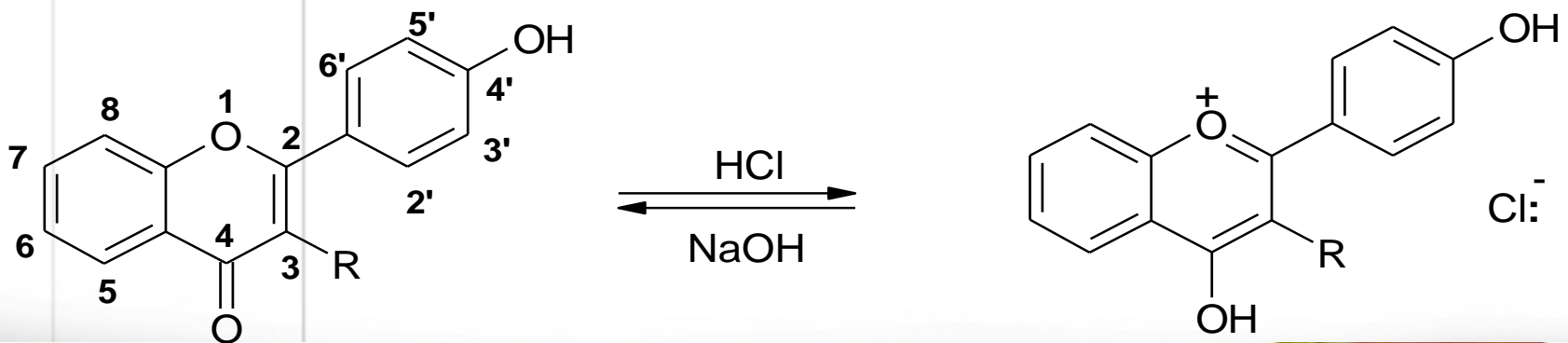


Fig. 11.26. Proposed biosynthesis of isoflavones (modified from Kochs and Grisebach, 1986) and some representative isoflavones.

Reaksi flavon dan flavonol

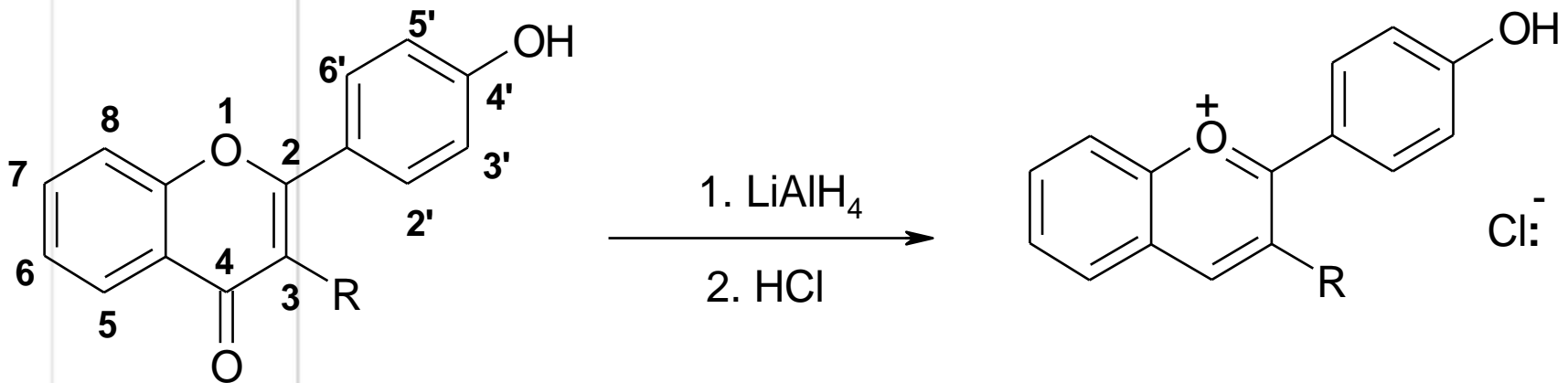
- Flavon dan flavonol dengan asam mineral menghasilkan garam flavilium yang berwarna. Garam tersebut dengan basa menghasilkan kembali flavonoid semula.
- Gugus fungsi oksigen pada posisi 5, 7, 4' dapat meningkatkan stabilitas ion flavilium.



R=H flavon
R=OH flavonol

Reaksi flavon dan flavonol

- Reduksi gugus keton yang selanjutnya disertai diperlakukan dengan asam mineral, akan dihasilkan garam flavilium.

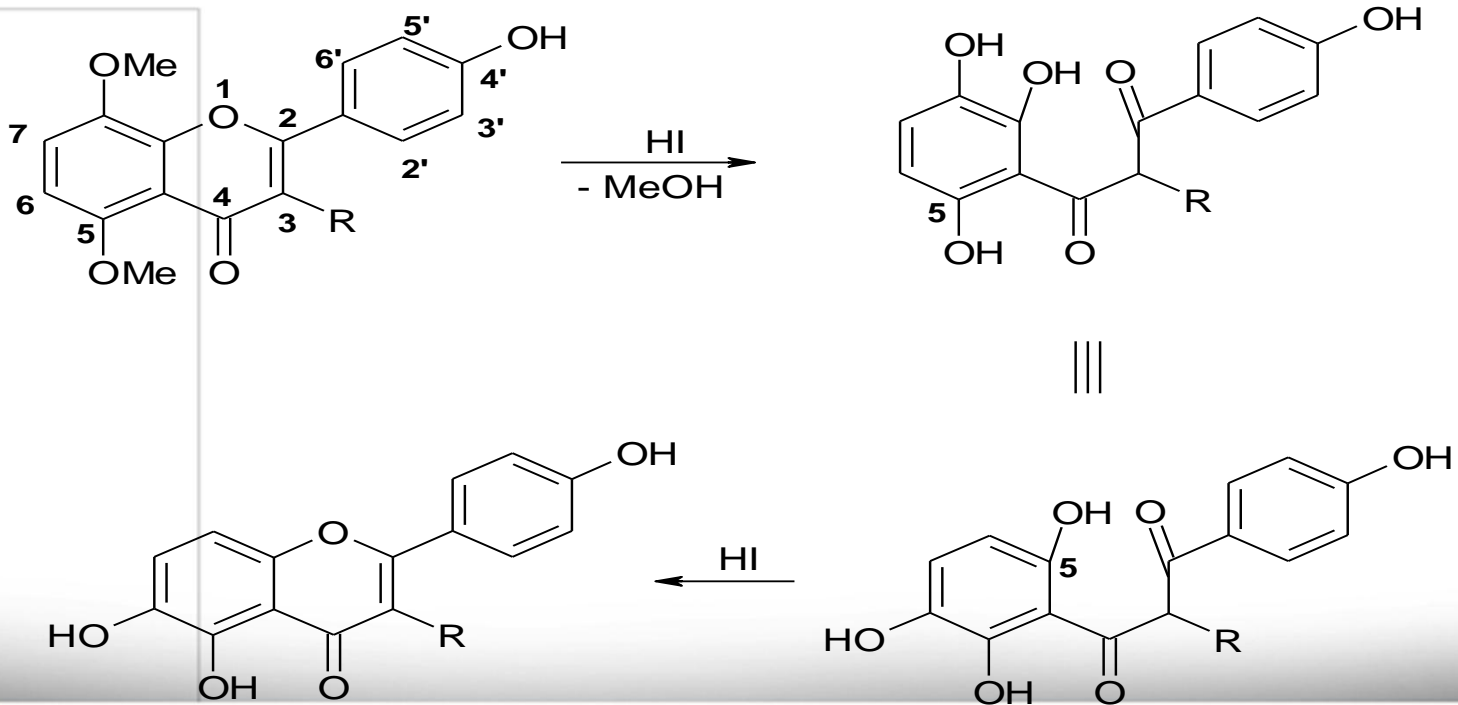


R= H flavon
R=OH flavonol



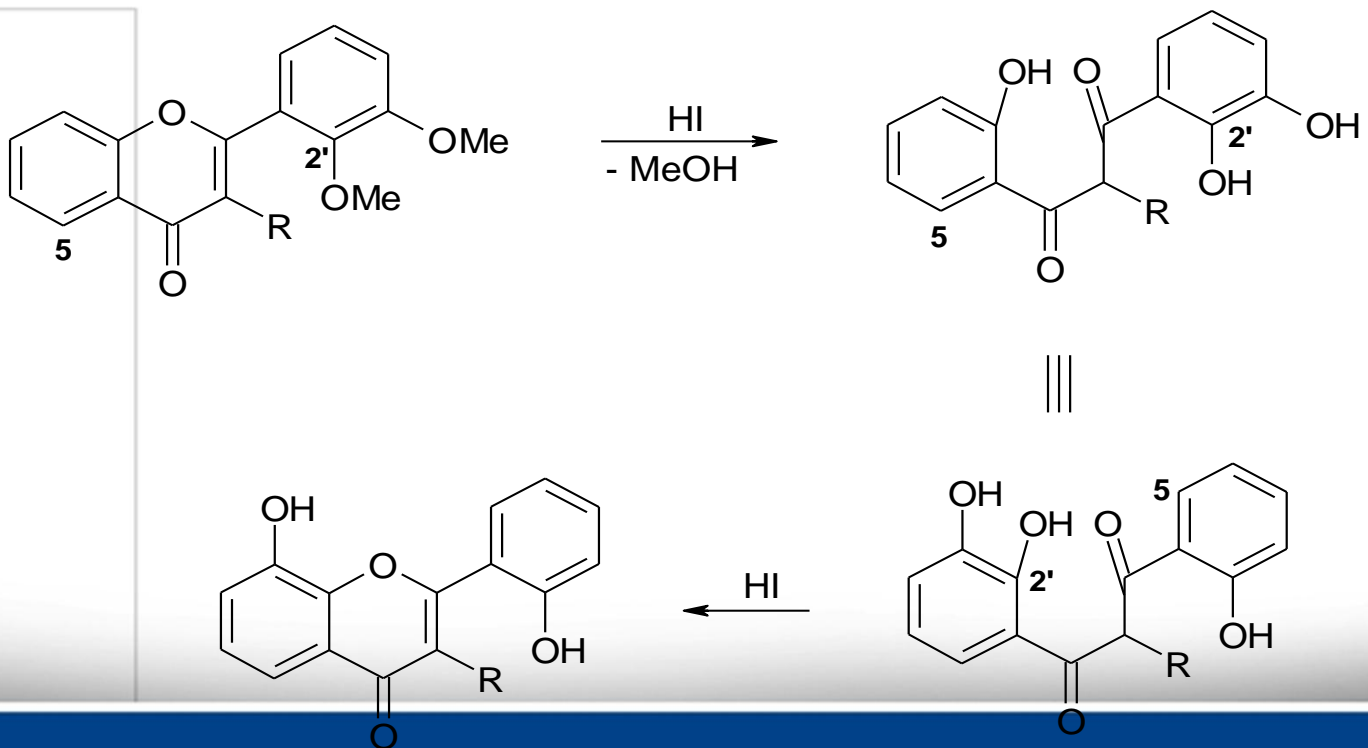
Reaksi flavon dan flavonol

- Gugus metoksi pada posisi 5 bila dipanaskan dengan HI akan mengalami demetilasi, diikuti penataan ulang dan resiklisasi, yang disebut penataan ulang Wesley-Moser.



Reaksi flavon dan flavonol

- Bila cincin B mengandung gugus fungsi oksigen pada posisi 2', maka dapat terjadi penataan ulang Wessley-Moser.





Distribusi Flavonoid

- Dalam perbandingan kelompok lain dari flavonoid, isoflavone lebih dibatasi pada satu kelompok pada tumbuhan, subfamili Papilionoideae dari Fabaceae (Leguminosae), Walaupun adakalanya itu terbentuk dalam subfamili Caesalpinioideae dan Mimosoideae dari Fabaceae dalam famili Amaranthaceae, Asteraceae, Brassicaceae, Chenopodiaceae, Podocarpaceae, Rosaceae, Scrophulariaceae, Stemonaceae, dan Zingiberaceae. Isoflavonoid juga telah diisolasi *Juniperus* (Cupressaceae) and *Podocarpus* (Podocarpaceae) dan lumut, *Bryum capi/lare*.



alamy stock photo





wiseGEEK

