**Общая характеристика дубильных веществ (таннидов). Классификация, биосинтез, физико-химические свойства, распространение и значение для растений.**

 **Дубильные вещества**

**Дубильные вещества (танниды)** - это сложные смеси растительных

высокомолекулярных полимеров фенольных соединений с молекулярной массой от 300 до 5000 (порядка 500-3000), обладающие вяжущим вкусом, способные образовывать прочные связи с белками, превращая невыделанную шкуру животных в дубленую кожу.

Сущность процесса дубления заключается в образовании прочных

водородных связей между фенольными гидроксилами дубильных веществ и

молекулами белка коллагена. В результате возникает прочная поперечно связанная структура - кожа, устойчивая к воздействию тепла, влаги, микроорганизмов, ферментов, т.е. не поддающаяся гниению.

Полифенольные соединения с более низкой молекулярной массой (менее 300) только адсорбируются на белках, но не способны образовывать устойчивые комплексы, и в качестве дубителей не используются. Высокомолекулярные полифенолы (с молекулярной массой более 5000) также не являются дубителями, так как их молекулы слишком велики и не проникают между фибриллами коллагена.

Таким образом, главное отличие дубильных веществ от других

полифенольных соединений - это способность образовывать прочные водородные связи с белками.

Термин «дубильные вещества» был впервые использован французским

ученым Сегеном в 1796 году для обозначения присутствующих в экстрактах

некоторых растений веществ, способных осуществлять процесс дубления. Другое название дубильных веществ – «танниды» происходит от латинизированной формы кельтского названия дуба – «*tan*», кору которого издавна использовали для обработки кож.

Первые научные исследования в области химии дубильных веществ относятся ко второй половине XVIII века. Они были вызваны практическими запросами кожевенной промышленности. Первая опубликованная работа - работа Гледича (1754 г.) «Об использовании плодов черники как сырья для получения дубильных веществ». Первой монографией была монография Деккера, вышедшая в 1913 году, которая обобщала весь накопленный материал по дубильным веществам. Поиском, выделением и установлением структуры дубильных веществ занимались отечественные ученые Л.Ф. Ильин, A.Л. Курсанов, М.Н. Запрометов, Ф.М.Флавицкий, Г. Поварнин, А.И. Опарин и др.; зарубежные ученые Г. Проктер, К.Фрейденберг, Э. Фишер, П. Каррер и др.

**Распространение в растительном мире**

Дубильные вещества широко распространены в живой природе. Встречаются

преимущественно в растениях, обнаружены также в водорослях, грибах и

лишайниках. Наиболее распространены дубильные вещества среди представителей двудольных, в которых они накапливаются в максимальных количествах.

Однодольные обычно не содержат дубильных веществ, в папоротниках дубильные вещества встречаются, а у хвощей, мхов, плаунов их практически нет, или они находятся в минимальных количествах. Наиболее высоким содержанием дубильных веществ отличаются семейства: сумаховые - Anacardiaceae (сумах дубильный, скумпия кожевенная); розоцветные - Rosaceae (кровохлебка лекарственная, лапчатка прямостоячая); буковые - Fagaceae (дуб обыкновенный (д. черешчатый) и д. скальный); гречишные - Polygonaceae (змеевик большой и з. мясо-красный); вересковые - Еricасеае (толокнянка, брусника); березовые - Betulaceae (ольха серая и

о. клейкая) и др. Содержание таннидов в растениях доходит до 20-30 %, наивысшее содержание дубильных веществ найдено в патологических образованиях – галлах (до 50-70 %).

**Роль для жизни растений**

Биологическая роль для жизни растений до конца не выяснена. Существует

несколько гипотез:

1. дубильные вещества - отбросы жизнедеятельности растительных

организмов;

2. дубильные вещества - одна из форм запасных питательных

веществ. На это указывает их локализация в подземных органах и коре;

3. дубильные вещества выполняют защитную функцию, т.к. при

повреждении растений они образуют комплексы с белками, которые создают

защитную пленку, препятствующую проникновению фитопатогенных

организмов. Обладают бактерицидными и фунгицидными свойствами;

4. дубильные вещества участвуют в окислительно-восстановительных процессах, являются переносчиками кислорода в растениях.

**Классификация дубильных веществ**

Так как дубильные вещества представляют собой смеси различных

полифенолов с разнообразным химическим составом, классификация их затруднена.

Наибольшее признание получила классификация Г. Поварнина (1911 г.) и К.

Фрейденберга (1933 г.), основанная на химической природе дубильных веществ и их отношении к гидролизующим агентам. Согласно этой классификации дубильные вещества делятся на две большие группы:

1. гидролизуемые танниды;

2. конденсированные танниды.

1. ***Гидролизуемые дубильные вещества*** - это смеси сложных эфиров

фенолкарбоновых кислот с сахарами и несахаридами. В водных растворах под действием кислот, щелочей и ферментов они способны гидролизоваться на составные части фенольной и нефенольной природы. Гидролизуемые дубильные вещества можно разделить на три группы.

1.1. *Галлотаннины* – сложные эфиры кислоты галловой, дигалловой и других ее полимеров с циклическими формами cахаров (обычно D-глюкозой).

Кислота галловая *бета*-Глюкогаллин Промышленными источниками галлотаннинов, применяемых в медицине (медицинского таннина), являются галлы турецкие – патологические наросты, образующиеся на дубе красильном (Quercus infectoria Oliv.), галлы китайские, образующиеся на сумахе китайском (Rhus chinensis Mill.), листья сумаха дубильного

(Rhus coriaria L.) и листья скумпии кожевенной (Cotinus coggygria Scop.). Таннин представляет собой гетерогенную смесь веществ различного строения. Встречаются моно-, ди-, три-, тетра-, пента- и полигаллоильные эфиры. Детальная расшифровка строения таннина была дана в 1961-1963 гг. В.Хэуорсом. Китайский таннин, выделенный из китайских галлов, является окта- и нонагаллоилглюкозой.

Структура китайского таннина Турецкий таннин, выделенный из турецких галлов, представляет собой гекса- и гептагаллоилглюкозу.

Структура турецкого таннина (R3 = кислота галловая; R4 = кислота m-дигалловая)

Дубильные вещества этой группы содержатся и преобладают в корневищах и

корнях кровохлебки, корневищах змеевика, корневищах бадана, соплодиях ольхи, коре дуба.

1.2. *Эллаготаннины* - эфиры кислоты эллаговой и других кислот, имеющих с ней биогенетическое родство, с циклическими формами cахаров (D-глюкозой). Эллаготаннины сложны по структуре и содержатся главным образом в тропических и субтропических растениях. Найдены в околоплоднике плодов гранатника, коре эвкалипта, околоплоднике грецкого ореха, коре дуба, соплодиях ольхи, листьях и соцветиях кипрея узколистного (иван-чая). Галлотаннины и эллаготаннины в растениях могут встречаться одновременно.

1.3. *Несахаридные эфиры фенолкарбоновых кислот* представляют собой эфиры кислоты галловой с кислотами хинной, гидроксикоричными (хлорогеновой, кофейной, гидроксикоричной), а также с флаванами (катехингаллат).

Эта группа широко распространена в растениях. Эфиры кислоты галловой и

катехинов находятся в листьях чая китайского – Camellia sinensis (L.) Kuntze. Из зеленого чая выделен теогаллин, представляющий собой эфир кислот хинной и галловой (кислота 3-О-галлоилхинная).

2. ***Конденсированные дубильные вещества*** не обладают характером эфиров, полимерная цепь этих соединений образована посредством углерод-углеродных связей (-С-С-), что обусловливает их устойчивость к воздействию кислот, щелочей и ферментов. При действии минеральных кислот они не расщепляются, а увеличивают молекулярную массу с образованием продуктов окислительной конденсации – *флобафенов*, или красеней, красно-коричневого цвета.

Конденсированные дубильные вещества - это продукты конденсации

катехинов (флаван-3-олов), лейкоантоцианидинов (флаван-3,4-диолов), реже

гидроксистильбенов (фенилэтиленов).

Конденсированные дубильные вещества содержатся и преобладают в коре

калины, корневищах лапчатки, плодах черники, плодах черемухи, траве зверобоя, листьях чая.

В состав смесей дубильных веществ входят также простые фенолы (резорцин, пирокатехин, пирогаллол, флороглюцин и др.) и свободные фенолкарбоновые кислоты (галловая, эллаговая, протокатеховая и др.).

Чаще всего в растениях встречается смесь гидролизуемых и конденсированных таннидов с преобладанием той или иной группы, поэтому

классифицировать лекарственное растительное сырье по типу дубильных веществ достаточно сложно. В некоторых видах сырья отмечено почти одинаковое содержание обеих групп дубильных веществ (например, корневища змеевика).

**Биосинтез, локализация и накопление дубильных веществ в растениях**

Биосинтез гидролизуемых дубильных веществ идет по шикиматному пути,

конденсированные дубильные вещества образуются по смешанному пути

(шикиматному и ацетатно-малонатному).

Дубильные вещества находятся в растворенном состоянии в вакуолях

растительных клеток, при старении клеток адсорбируются на клеточных стенках.

Локализуются в клетках эпидермиса, обкладочных клетках, окружающих

проводящие пучки (жилки листьев), в паренхимных клетках сердцевинных лучей, коры, древесины и флоэмы.

Дубильные вещества в больших количествах накапливаются, главным

образом, в подземных органах многолетних травянистых растений (корневища бадана, змеевика, лапчатки, корневища и корни кровохлебки), в коре и древесине деревьев и кустарников (кора дуба, калины), в плодах (плоды черемухи, черники, соплодия ольхи), реже в листьях (листья скумпии, сумаха, чая).

Накопление таннидов зависит от генетических факторов, климатических и

экологических условий. У травянистых растений, как правило, минимальное

количество дубильных веществ отмечается весной в период отрастания побегов, затем их содержание увеличивается и достигает максимума в период бутонизации и цветения (например, корневища лапчатки). К концу вегетации количество дубильных веществ постепенно снижается. У кровохлебки максимум дубильных веществ накапливается в фазу развития розеточных листьев, в фазу цветения их содержание снижается, а осенью вновь увеличивается. Фаза вегетации влияет не только на количество, но и на качественный состав дубильных веществ. Весной, в период сокодвижения в коре деревьев и кустарников и в фазу отрастания побегов у травянистых растений преимущественно накапливаются гидролизуемые танниды, а

осенью в фазу отмирания растений - конденсированные танниды и продукты их полимеризации - флобафены (красени).

Наиболее благоприятными для накопления таннидов являются условия

умеренного климата (лесная зона и высокогорный альпийский пояс).

Наибольшее содержание дубильных веществ отмечено у растений,

произрастающих на плотных известковых почвах, на рыхлых черноземных и

песчаных почвах их содержание меньше. Способствуют накоплению дубильных веществ почвы, богатые фосфором, богатые азотом почвы снижают содержание таннидов.

**Физические и химические свойства дубильных веществ**

Дубильные вещества выделяются из растительного сырья в виде смеси

полимеров и представляют собой аморфные вещества желтого или желто-бурого цвета, без запаха, вяжущего вкуса, очень гигроскопичные. Хорошо растворяются в воде (особенно в горячей) с образованием коллоидных растворов, растворимы также в спиртах этиловом и метиловом, ацетоне, этилацетате, бутаноле, пиридине.

Нерастворимы в хлороформе, бензоле, диэтиловом эфире и других неполярных растворителях, оптически активны.

Легко окисляются на воздухе. Способны образовывать прочные

межмолекулярные связи с белками и другими полимерами (пектиновые вещества, целлюлоза и др.). Под действием ферментов и кислот гидролизуемые дубильные вещества распадаются на составные части, конденсированные дубильные вещества -полимеризуются.

Из водных растворов осаждаются желатином, алкалоидами, свинца основного ацетатом, калия бихроматом, кардиотоническими гликозидами.

Как вещества фенольной природы, дубильные вещества легко окисляются

калия перманганатом в кислой среде и другими окислителями, образуют

окрашенные комплексы с солями тяжелых металлов, трехвалентного железа,

бромной водой. Способны легко адсорбироваться на кожном порошке, целлюлозе, вате.

**Заготовка, сушка и хранение сырья, содержащего дубильные вещества**

Заготовку лекарственного растительного сырья, содержащего дубильные

вещества, проводят по общим правилам. Однако имеются некоторые исключения изправил:

корневища лапчатки заготавливают летом, во время цветения, т.к.

содержание конденсированных дубильных веществ в них достаточно большое, а также учитывают то обстоятельство, что после отцветания растения и увядания его надземной части, осенью, лапчатку практически невозможно обнаружить в травостое болотистых мест;

корневища змеевика выкапывают сразу после отцветания растения;

корневища и корни кровохлебки надо выкапывать в период плодоношения, когда темно-красные соцветия легко заметны в травостое;

соплодия ольхи собирают поздней осенью или зимой, когда не мешают

листья.

Сушат собранное сырье в сушилках при температуре не выше 60 ºС (40-60 ºС).

При естественной сушке сырье раскладывают тонким слоем на открытом воздухе или в закрытом проветриваемом помещении.

Сырье можно сушить на солнце, т.к. дубильные вещества не разлагаются под

действием ультрафиолетовых лучей.

Хранить сырье, содержащее дубильные вещества, следует по общим

правилам. Плоды черемухи и черники хранят отдельно, вместе с другими плодами.

Соплодия ольхи хранят вместе со всеми видами сырья, т.к. соплодия деревянистые и, как показал опыт, не подвергаются порче амбарными вредителями.