

РАЗДЕЛ 4. РАСТИТЕЛЬНЫЕ ФЕНОЛЫ

ТЕМА 7. РАСТИТЕЛЬНЫЕ ФЕНОЛЫ.

- 1 Классификация и функции растительных фенолов.
- 2 Фенольные соединения с одним ароматическим кольцом.

1 Классификация и функции растительных фенолов

К фенольным соединениям относят вещества, содержащие в своей молекуле бензольное кольцо, которое несет одну или несколько гидроксильных групп, называемых также «фенольными». Соединения, имеющие две и более фенольные гидроксигруппы, получили название полифенолов. И хотя растительные фенолы отнесены к веществам вторичного или специализированного метаболизма, которым по определению свойственна хемоспецифичность, многие из них, например, флавоноиды или лигнин, универсальны по своей распространенности в природе.

Фенольные соединения – химически активные вещества, у которых мобильные электроны бензольного кольца и неспаренные электроны кислорода фенольной группировки взаимодействуют как представлено на схеме:

Это смещает электроны кислорода, в результате чего электронная плотность кислорода снижается и появляется частично положительный заряд. Следовательно, разорвать связь между кислородом и водородом легче, чем между углеродом и кислородом, что объясняет кислую природу фенольных соединений, причем она повышается с увеличением гидроксильных группировок. Например, пикриновая кислота (2,4,6-тринитрофенол) является очень сильной кислотой, так как нитрогруппировки увеличивают поляризацию фенольной группы, а, соответственно, и кислотные свойства. Тот же самый эффект наблюдается в случае флавоноидов, имеющих γ -пироновое кольцо, где карбонильная группа ($=C=O$) оттягивает электроны с бензольного кольца на себя и тем самым увеличивает поляризацию фенольной группировки.

Фенольные соединения характеризуются способностью к образованию внутримолекулярных водородных связей, например, между гидроксильными группировками в орто-дифенолах, а также между гидроксильной группой и кислородом пиранового кольца во многих флавоноидах. Как видно из схемы, межмолекулярные водородные связи часто образуются между гидроксильной группировкой фенольной молекулы и пептидной связью белка или гидроксильной группировкой углеводов клеточной стенки:

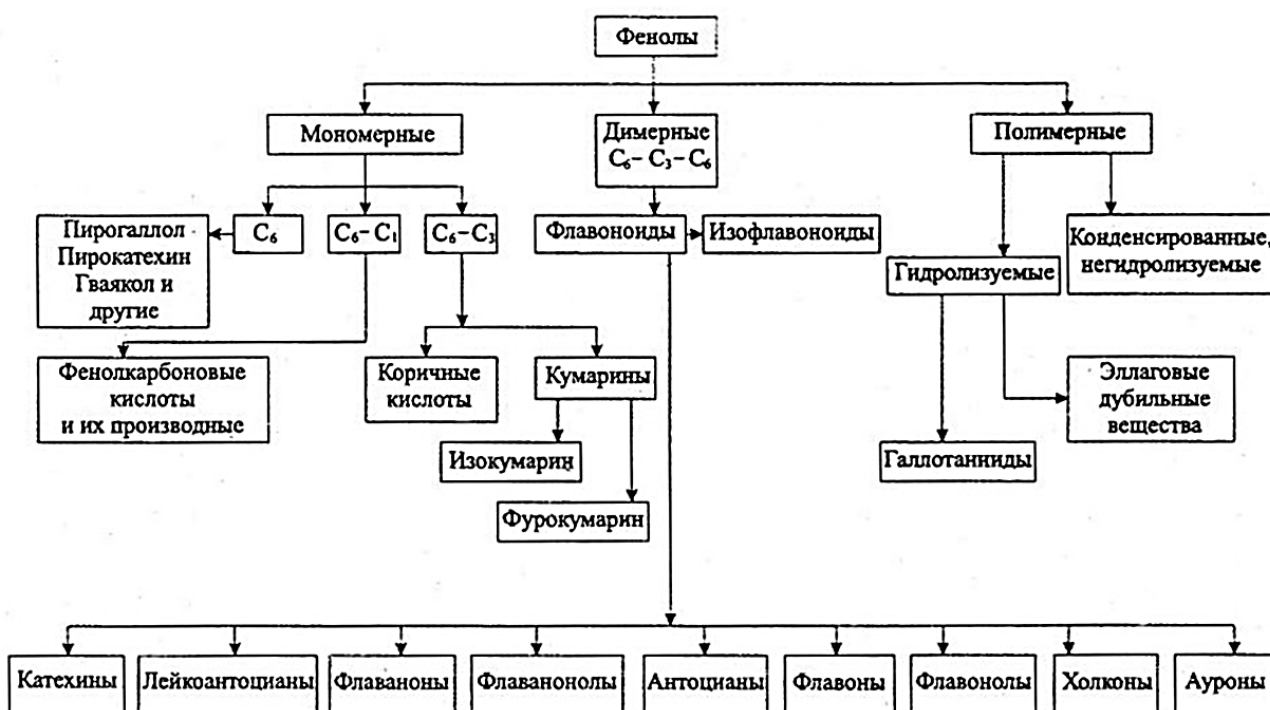
Фенольные соединения образуют простые и сложные эфирные связи, что является одной из причин разнообразия данных вторичных метаболитов. Простые эфирные связи (метоксильные, гликозидные) более распространены, чем сложные. Сложноэфирные связи характерны для кумаринов, эллаговой кислоты, депсидов и др.

Другим важным свойством фенольных соединений является способность образовывать хелаты с металлами. Так, одной из причин разнообразия антоциановых пигментов является их комплексообразование с другими группами флавоноидов, а также различными ионами металлов – Al^{3+} , Fe^{3+} , K^{+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} .

Важным и распространенным свойством фенольных соединений является их способность к окислению, что обуславливает большое природное разнообразие фенольных соединений, в том числе полимерных. Наиболее лабильные фенольные соединения окисляются в аэробных условиях при действии солнечного освещения. Следует отметить, что при этом значение имеет картина гидроксирования бензольного ядра: мета-замещенные дифенолы окисляются значительно труднее, чем пара- и особенно орто-дифенолы. Окисление протекает через промежуточное образование феноксильных свободных радикалов, возникающих при отрыве атома водорода. Гидроксирование является еще одним из способов окисления, участвующих в биосинтезе и превращениях фенольных соединений. В растениях обнаружены специфические ферменты, такие как фенолазы, которые окисляют монофенолы до дифенолов и хинонов.

В основу классификации природных фенолов положен биогенетический принцип, согласно которому группы располагают в порядке усложнения молекулярной структуры:

- 1) C_6 -ряда – простые фенолы;
- 2) C_6C_1 -ряда – производные бензойной кислоты (фенольные кислоты);
- 3) C_6C_2 -ряда – фенолоспирты и фенилуксусные кислоты;
- 4) C_6C_3 -ряда – производные фенилпропана (оксикоричные кислоты и спирты, кумарины);
- 5) C_6C_4 -ряда – нафтохиноны;
- 6) $C_6C_2C_6$ -ряда – антрахиноны и стильбены;
- 7) $C_6C_3-C_6$ -ряда – флавоноиды и изофлавоноиды;
- 8) $(C_6C_3)_2$ -ряда – лигнаны и неолигнаны;
- 9) полимерные фенольные соединения (лигнины, танины, меланины).



Фенольные соединения разнообразны как по своей структуре, так и по функциональным значениям, которые они выполняют в растительном организме. Практически все фенольные соединения играют важную роль в защитных реакциях растений. Хорошо установлено, что растительные клетки реагируют на механические повреждения или проникновения патогенов повышением активности фенилаланинаммиаклиазы, гидроксилазы транскоричной кислоты, пероксидазы и других ферментов. Это сопровождается «вспышкой» новообразования фенольных соединений. Связываясь с нефенольными полимерами клеточных стенок, лигнин и оксикоричные кислоты способствуют их упрочнению и таким образом препятствуют проникновению патогенов, а также неконтролируемой потере воды. Следует отметить, что усиление процессов лигнификации является одной из стратегий метаболической адаптации к действию стресс-факторов разной природы. Так, холодное закаливание растений пшеницы приводило к повышению содержания фенольных веществ в 2,5-3 раза, причем в молодых органах синтез их мономерных форм происходил достаточно интенсивно. При этом фенольные соединения, сходные, но не идентичные лигнину древесины, могут участвовать в индукции апоптоз-подобных процессов.

Среди защитных функций фенольных соединений выделяют фотопротекторную роль. Известно, что растения, произрастающие в тропических районах и альпийских зонах, содержат большее количество фенолов, чем растения умеренных широт. Пигментированные формы культурных растений с высоким содержанием антоцианов происходят в основном из горных районов, например, столовая свекла по сравнению со своим предшественником – листовой свеклой мангольд. Установлено, что эпидермальные клетки, пропуская видимый свет, поглощают до 95 % УФ лучей, благодаря повышенному содержанию фенольных соединений, в первую очередь, флавоноидов.

Считается, что флавоноиды, в частности, антоцианы, снижают риск фотоокислительных повреждений клеток за счет уменьшения количества активных форм кислорода. Кроме того, они могут связывать ионы тяжелых металлов в устойчивые комплексы. Установлено, что флавоноиды зеленого чая, красного винограда и вина, а также содержащийся у последних стильбен резвератрол обладают выраженными противораковыми свойствами именно благодаря своему антиоксидантному характеру действия.

Защитная функция фенольных соединений проявляется и в качестве так называемых детеррентов (от лат. *deterreo* – отпугивать) или антифидантов (от *anti* – против и англ. *feed* – питание) - соединений, снижающих привлекательность и пищевую ценность растительных тканей для фитофагов. Увеличение содержания лигнанов, таннинов, пирокатехола, феруловой кислоты и т.д., наблюдаемое в немолодых листьях, делает их малосъедобными для личинок и взрослых насекомых. Кроме того, прочные белково-танниновые комплексы трудно перевариваемы, поэтому многие млекопитающие избегают есть растения или их части, накапливающие таннины.

Для многих фенольных соединений характерна сигнальная функция в индукции *pod*-генов, ответственных за формирование клубеньков у бобовых растений. Салициловая кислота запускает процесс термогенеза у початков цветущих

щих растений многих видов семейства Ароидные, а также реакцию сверхчувствительности при ранениях и атаке патогенов. Часто фенольные соединения определяют взаимоотношения между представителями растительного и животного царств, выполняя, таким образом, роль пищевых аттрактантов. Например, привлекающая насекомых и птиц окраска цветов, фруктов и семян обусловлена антоцианами, флавононами, флавонолами, нафтохинонами, меланинами и др.

Растительные фенолы являются своего рода модуляторами процессов роста и развития растений, оказывая при этом как стимулирующее, так и ингибирующее влияние.

Фенольные соединения, содержащие ортогидроксильную группировку, ингибируют активность ИУК-оксидазы, а монофенолы и мета-дифенолы, наоборот, ее стимулируют. Фенольные соединения наряду с фитогормоном АБК входят в состав так называемого β -ингибиторного комплекса, который ответственен за физиологический покой как семян, у которых он предотвращает прорастание даже в сочных плодах (томаты, огурцы и т.д.), так и вегетирующих растений. На культуре зародышей бересклета показано, что пара-кумаровая кислота предотвращает выведение их из состояния покоя. Выявлена также прямая корреляция между увеличением количества фенольных соединений и образованием эмбриоидов в процессе соматического эмбриогенеза в культурах клеток разных растений.

Важная роль фенольных соединений в регуляции ростовых процессов тесно связана с их структурной функцией. Фенольные соединения могут ограничивать рост клеток растяжением посредством образования поперечных связей (преимущественно из диферуловой кислоты) со структурными полисахаридами и гидроксипролином белков первичной клеточной стенки. Более жесткий матрикс образуется при откладывании лигнина, что обуславливает необратимое торможение роста при формировании вторичной клеточной стенки.

Не вызывает сомнений значение фенольных соединений и как аллелопатических агентов, которые участвуют во взаимоотношениях между растениями. Следует отметить, что количественную оценку аллелопатической активности соединений, имеющих различную химическую природу, принято выражать в условных кумариновых единицах.

Кроме того, фенольные соединения являются резервными веществами. Экспериментально доказано, что в клетках высших растений за один день может подвергаться катаболизму, с разрывом бензольного кольца и дальнейшим окислением до углекислого газа, до 10-20 % ранее образовавшихся флавонолгликозидов.

Хорошо известно, что фенольные соединения играют важную роль в окислительно-восстановительных реакциях, например, в качестве компонентов электрон-транспортных цепей дыхания и фотосинтеза (уби-, филло- и пластохиноны). Некоторые фенольные соединения служат, наоборот, разобщителями или ингибиторами дыхания (салициловая кислота, кумарин, ротенон, платанетин и др.), что широко используется в практике исследований.

2 Фенольные соединения с одним ароматическим кольцом

Простые фенолы относятся к соединениям С₆-ряда и по числу гидроксильных групп делятся на одноатомные, двухатомные и трехатомные. Чаще всего они находятся в связанном виде в форме гликозидов и сложных эфиров или являются структурными элементами более сложных соединений, в том числе полимерных (дубильные вещества, меланины).

1) Сам фенол обнаружен в иглах и шишках *Pinus silvestris*, эфирных маслах листьев *Nicotiana tabacum*, *Ribes nigrum*, некоторых лишайниках.

2) Дигидроксипроизводные – двухатомные фенолы (дифенолы)

а) Пирокатехин (1,2-диоксибензол) найден в листьях эфедры, чешуе лука, плодах грейпфрута. Из диоксибензолов можно также отметить метиловый эфир пирокатехина (катехола) – гваякол, который содержится в дегте и используется в медицине и биологии. При введении в молекулу гваякола альдегидной группы получают ванилин.

б) резорцин (1,3-диоксибензол) является одним из основных натуральных фенолов, содержащихся в аргановом масле (изготавливаемое из плодов аргании колючей, юг Марокко).

в) Из диоксибензолов наиболее распространен гидрохинон (1,4-диоксибензол). Гидрохинон – один из немногих простых фенолов, который может присутствовать в растениях в несвязанном виде.

Гидрохинон легко окисляется до бензохинона, очень активного и токсического вещества, образуемого как защитное вещество против насекомых и микроорганизмов. Это свойство обусловило широкое применение листьев толокнянки обыкновенной (*Arctostaphylos uva-ursi*) и других представителей семейства Вересковые для лечения воспалительных процессов мочевого пузыря и мочевыводящих путей издревле.

Его гликозид арбутин, содержащийся в представителях семейств: Ericaceae (листья толокнянки), Vacciniaceae (брусники), Saxifragaceae (бадана). Арбутин – β-гликозид гидрохинона – стойкое соединение, переносящее кипячение и длительное хранение (до 5 лет), однако при изменении pH оно легко дегликозилируется с последующим окислением до бензохинона.

Наряду с арбутином в этих растениях присутствует метиларбутин. Агликоном его является метилгидрохинон

3) Трехатомные фенолы (трифенолы).

Существует три изомера трехатомных фенолов, производных бензола, с рядовым, симметричным и несимметричным расположением гидроксильных групп: пирогаллол, оксигидрохинон, флороглюцин.

Флороглюцин в природе входит в состав флавонов и катехинов в виде гликозидов. В частности, находится в составе флавоновых и антоциановых пигментов, придающих окраску цветкам. Название вещества обусловлено именно его распространенностью в растениях (*флоро-*) и сладким вкусом (*-глюцин*).

Изопренилированными производными резорцина являются тетрагидроканнабиолы – галлюциногенные и обезболивающие вещества растений рода *Cannabis*, вызывающие наркотическое пристрастие. Из триоксибензолов интересен ацилфлороглюцинол из корневищ щитовника мужского *Dryopteris filix-mas*, которые издавна используются как антигельминтное средство.

Фенольные кислоты (фенолокислоты, C_6C_1 -ряд) – производные бензойной кислоты, содержащие одну или несколько гидроксильных групп. Сама бензойная кислота – хороший антисептик, поэтому содержащие ее ягоды (брусника, клюква, калина) при хранении долго не портятся, а также оказывают выраженное противомикробное действие. Бензойная кислота (E210), бензоат натрия (E211) или калия (E212) широко используется в пищевой промышленности как относительно безопасные консерванты. Однако из-за их взаимодействия с аскорбиновой (E300) и/или лимонной (E330) кислотами, которые используются как регуляторы кислотности, может образоваться «чистый» бензол, канцерогенный эффект которого хорошо установлен. Именно по этой причине, по данным ВОЗ, возможно многократное превышение предельной концентрации бензола в газированных напитках, особенно при нарушении температурного режима хранения.

В зависимости от положения гидроксильной группы относительно карбоксильной различают *пара*- и *орто*-оксибензойные кислоты.

Салициловая кислота (СК), получила название от *Salix* – ива. Кора ив издавна используется в народных медицинах для лечения воспаления суставов и была источником выделения салицина (глюкозида салицилового спирта) в 1838 г. Позднее была синтезирована ацетилсалициловая кислота и ее водорастворимая лекарственная форма, названная компанией Bayer аспирином (1898г.), отрицающим природное происхождение из соцветий спиреи (*Spiraea*). Аспирин обладает широким спектром лечебного действия – противовоспалительного, болеутоляющего, особенно эффективного при ревматоидном артрите, противомикробного, а также в предотвращении тромбообразования, уменьшении вязкости крови, рассасывании мозолей и др. Аспирин был назван лекарством XX века: объемы его производства в мире превышают 100 тыс.т/год, только в США закупается более 16 тыс.т/год на сумму 2 млрд. долларов. Множественное действие салицилатов на организм человека до конца не изучено. Предполагается, что одним из механизмов действия является блокирование индуцируемого воспалением синтеза простагландинов из арахидоновой кислоты. Кроме того, салицилаты могут разрушать клеточные взаимодействия, предотвращая активацию нейтрофилов и других клеток, вовлеченных в первую стадию воспаления.

В растениях СК играет важную защитную роль, участвуя в реакции сверхчувствительности и индуцируя синтез многих PR-белков (от англ. pathogenesis related – связанных с патогенезом), таких как глюканазы, хитиназы и др. Кроме того, СК может ингибировать синтез этилена, индуцировать цветение (у рясковых и ароидных), образование адвентивных корней, регулировать устьичные движения и др. Большинство исследователей относят СК к новому классу фитогормонов, однако его внутриклеточные концентрации при патогенезе могут достигать 1мМ, что на два-три порядка выше верхней границы диапазона физиологических концентраций классических фитогормонов.

Наиболее полно механизм действия СК расшифрован при развитии уникального для растительного царства явления термогенеза, впервые описанного еще в 1778 г. Ж.Б. Ламарком для растений семейства Ароидные (Araceae). Оно заключается в том, что во время цветения придатки початка (осмофор) нагреваются на 15-20 °С выше температуры окружающей среды, в результате чего

низкомолекулярные соединения начинают расщепляться до летучих аминов и индолов, запах которых привлекает опыляющих насекомых и делает процесс опыления максимально независимым от неблагоприятных условий среды, в первую очередь пониженных температур. Роль СК как сигнального вещества состоит в индукции биогенеза новой популяции митохондрий с такими структурно-функциональными особенностями, которые обеспечивают значительное усиление интенсивности дыхания. Скорость дыхания увеличивается на порядок и полностью теряет чувствительность к дыхательному яду цианистому калию. Отсюда перенос электронов по альтернативному, цианид-резистентному пути дыхательной цепи происходит не с запасанием энергии, а с ее диссипацией, то есть рассеиванием в виде тепла.

Полиоксibenзойные кислоты, содержащие две или три OH-группы, широко распространены в природе и имеют важное практическое значение. Одним из таких является ванилин, альдегид ванилиновой кислоты, содержащийся в плодах тропической лианы ванили душистой (*Vanilla planifolia*) в виде гликозида глюкованилина. В процессе длительного созревания собранных стручков высвобождается ванилин, имеющий характерный ароматный запах, благодаря которому он используется в кулинарии и кондитерской промышленности. Букет старого коньяка обусловлен наличием именно ванилина, которого в нем в 15 раз больше, чем в молодом коньяке вследствие более длительного высвобождения ванилина из кониферилового спирта древесины дубовых бочек.

Галловая кислота была открыта Шееле в вытяжках из чернильных орешков. Сложные эфиры галловой кислоты содержатся в дубильных веществах и танине, которые находятся в чернильных орешках, листьях чая и сумаха, в дубовой коре, гвоздике, в почках березы. Чернильные орешки – частный вид галлов, образуемых личинками ряда насекомых на молодых ветвях и листьях некоторых видов дуба. Чернильные орешки получили свое название потому, что в старину из них изготавливали чернила для письма. С солями железа танины образуют комплекс, окрашенный в черный цвет, – на этом и было основано получение чернил. Чернильные орешки были известны и использовались в производстве чернил по крайней мере со времен Римской империи. Долгое время, начиная со Средних веков, данные чернила были стандартны для применения в письме. На Руси переписчики рукописей также использовали «чернять дубом с железинью» – «железные» чернила, которые готовили из железного купороса путем добавления в него отвара из чернильных орешков с дубовых листьев.

Сиреневая кислота встречается в разных частях многих растений, в том числе винограде, сливе, груше, различных citrusовых, некоторых папоротниках, а также грибах и дрожжах. Широко применяется в органическом синтезе, парфюмерии и медицине. Антиоксидант. Обладает слабым антибактериальным и противогрибковым действием, может использоваться для местной анестезии. Ингибитор α -глюкозидазы, способный регулировать уровень сахара в крови.

Леканоровая кислота встречается в лишаях из родов *Lecanora* и *Variolaria*, отсюда извлекается эфиром. Депсид орселлиновой кислоты – леканоровая кислота (от *Lecanora* – род накипных лишайников) является специфическим лишайниковым метаболитом, обуславливающим их бактерицидное и антиоксидантное действие. Депсид – это тип полифенольного соединения, со-

стоящего из двух или более моноциклических ароматических единиц, связанных эфирной связью. Депсиды чаще всего встречаются в лишайниках, но также были выделены из высших растений, включая виды *Ericaceae*, *Lamiaceae*, *Paraveraceae* и *Myrtaceae*.

Фенолоспирты и фенилуксусные кислоты включают соединения C_6C_2 -ряда. Наиболее известным фенолоспиртом является *n*-оксифенилэтанол, агликон гликозида салидрозида, являющегося одним из основных действующих веществ родиолы розовой *Rhodiola rosea* семейства Толстянковые (*Crassulaceae*). Корень родиолы, или золотой корень долгое время оставался легендарным средством, так как коренное население Горного Алтая тщательно скрывало места его произрастания, которые были обнаружены лишь в 1961 г. экспедицией во главе с проф. Г.В. Крыловым. Золотой корень обладает прежде всего выраженным стимулирующим действием, т.е. положительным влиянием на качество и количество выполняемой человеком умственной или физической работы, что приближает его к фармакологическим эффектам растений семейства Аралиевые (женьшень, элеутерококк и др.).

Фенилпропаноиды (C_6C_3 -ряд) – класс растительных органических соединений ароматического ряда, которые синтезируются шикиматным путем, преимущественно через аминокислоту фенилаланин. Характерным структурным фрагментом является бензольное кольцо с присоединенной к нему неразветвленной трехуглеродной цепью. Включает оксикоричные кислоты, оксикоричные спирты, кумарины и др. В растениях часто встречаются сложные эфиры оксикоричных кислот и гидроароматических кислот (хинной, шикимовой), а также – комплекс оксикоричных кислот с полиоксигирными кислотами (суберин).

Оксикоричные кислоты – *n*-кумаровая или *n*-оксикоричная и кофейная, и их метилированные производные феруловая и синаповая образуются из коричной кислоты и обычно находятся в связанном состоянии за исключением кофейной кислоты, которая более распространена в свободном виде. Так, в плодах кофе *Coffea arabica* сем. Мареновые она достигает до 9%. Производными *n*-кумаровой, феруловой и синаповой кислот являются соответственно кумаровый, кониферилловый и синаповый спирты – непосредственные предшественники лигнина. Следовательно, оксикоричные кислоты и их производные в основном локализируются в клеточной стенке, играя существенную роль в регуляции ее физико-химических свойств. Они связываются с молекулами полисахаридов и/или лигнина простыми и сложными эфирными связями, образуя множество поперечных связей между полимерными молекулами клеточных стенок, сшивая в одну огромную структуру и снижая их растяжимость. Следует отметить, что число эфиров оксикоричных кислот превосходит число эфиров любых других растительных фенолов.

Характерной особенностью оксикоричных кислот является индуцируемая УФ-светом *транс-цис*-изомерия. При освещении *транс*-оксикоричные кислоты преобразуются в более богатые энергией *цис*-формы. При спонтанном обратном переходе в *транс*-форму в темноте происходит преобразование поглощенной энергии, которая может быть использована на физиологические процессы. Предполагается, что *цис*-формы могут действовать как рецепторы УФ и кон-

тролировать фототропические реакции. Кроме того, *цис-транс*-изомерия является важным этапом образования кумаринов.

Фенилпропаноидные лактоны или **кумарины** – летучие вещества с приятным запахом свежего сена, усиливающимся по мере высушивания. Сам кумарин в свободном виде обнаруживается редко, среди исключений можно отметить листья донника лекарственного (*Melilotus officinalis*), где его содержание достигает до 0,9%. Чаще кумарин образуется при повреждении тканей, когда происходит отщепление глюкозы от гликозида *орто*-оксикоричной кислоты с последующей ее изомеризацией и циклизацией. Благодаря леучим свойствам кумарины обладают как фитонцидными и репеллентными свойствами, так и высокой физиологической активностью, ингибируя прорастание семян, процессы роста и развития. Предполагается, что его неспецифическое действие на метаболизм растений осуществляется за счет подавления активности многих ферментов, синтеза хлорофилла, антоцианов и др. Как отмечалось выше, аллелопатическую активность разных видов растений принято выражать в условных кумариновых единицах.

Кумарины широко распространены в растительном мире: насчитывается около 1500 производных у 800 видов растений разных семейств. Наиболее известные представители – эскулетин, скополетин и умбеллиферон образуются из *п*-кумаровой, кофейной и феруловой кислот, соответственно. Умбеллиферон, часто встречающийся у видов зонтичных, получил свое название от латинского названия семейства Umbelliferae. Диоксикумарин эскулетин, выделенный из околоплодников семян конского каштана *Aesculus hippocastanum*, входит во многие коммерческие препараты, предназначенные для профилактики и лечения варикозной болезни благодаря специфическому антикоагуляционному действию. Кумарин и его производные являются антагонистами витамина K₁, необходимого для синтеза факторов свертывания крови, и вместе со снижением количества протромбина уменьшают содержание протоконвертина, замедляют рекальцификацию плазмы. При этом содержащийся в крови протромбин постепенно разрушается, а его образование *de novo* подавляется угнетением соответствующих биохимических систем печени. Учитывая тот факт, что за последние 50 лет вязкость крови у людей увеличилась в 2-3 раза, следует отметить важное значение данных соединений в профилактике и лечении заболеваний, связанных с нарушением периферического кровообращения, особенно нижних конечностей, а также при тромбозах коронарных сосудов и стенокардии.

Димерные соединения оксикумарина – дикумарин или дикумарол – препятствуют свертыванию крови в 1000-5000 раз сильнее, чем сами кумарины. Дикумаролы образуются, в частности, при активации нежелательных микробиологических процессов при неправильном хранении сена из бобовых растений и могут вызывать при длительном применении у домашних животных внутренние кровотечения вплоть до смертельного исхода. На геморрагическом эффекте основано и их широкое практическое использование как современных средств борьбы с грызунами (зоокумарины).

Кстати, одно из самых ядовитых растений нашей зоны – волчник, или волчегодник обыкновенный (*Daphne mezereum*), (*mezereum* – смертельный), обязан своему названию и действию содержащимся в ягодах дикумаролам.

Важное практическое значение имеют и фурукумарины или фуранокумарины, представляющие собой изопренилированные кумарины с дополнительным фурановым кольцом. Они обладают выраженными коронарно-расширяющим, спазмолитическим, противосудорожным, противоопухолевым и антисептическим эффектами. Благодаря способности линейных фурукумаринов – псораленов увеличивать чувствительность кожи к УФ (фотосенсибилизирующий эффект), они интенсивно изучаются в связи с перспективой использования в фотохимиотерапии раковых заболеваний. Специфически связываясь с пиримидиновыми основаниями (цитозином и тиминном) ДНК, они блокируют процессы транскрипции, а при действии УФ в области 320-400 нм становятся цитотоксичными. Было также установлено, что при действии света фуранокумарины способны модифицировать биологические молекулы, вызывая в конечном счете стимуляцию работы иммунной системы.

Фурукумарины содержатся в ряде пряных растений семейства Зонтичные (пастернак, борщевик, любисток, сельдерей, петрушка), руте душистой, инжире, цитрусовых и др. Не рекомендуется использовать содержащие их продукты перед контактом с солнечными лучами, поскольку это может привести к фотофитодерматитам. Особенно болезненные, длительно незаживающие ожоги появляются при контакте кожи с видами пастернака и борщевика (*Heracleum sosnowskyi*). Оксифурукумарин бергаптол является компонентом бергамотового эфирного масла, который может служить причиной фотодерматитов даже в составе духов. Вместе с тем метоксифурукумарин бергаптен из плодов пастернака посевного (*Pastinaca sativa*) в малых дозах используют для повышения пигментации кожи при лечении витилиго («географическая болезнь»).

Витилиго (песь) – нарушение пигментации, выражающееся в исчезновении пигмента меланина на отдельных участках кожи. Возникает на коже, предположительно, в результате действия некоторых лекарственных и химических веществ, нервно-трофических, нейроэндокринных и аутоиммунных факторов меланогенеза, а также после воспалительных и некротических процессов на коже. Предрасположенность к витилиго может наследоваться. Природа заболевания до конца не изучена.

Нафтохиноны (C_6C_4 -ряд) являются хиноидными пигментами растений и часто выделяются в форме окрашенных продуктов. Производные 1,4-нафтохинона могут содержать гидроксильные, метильные, пренильные и другие группировки.

При окислении фенолов образуются хиноны (бензохиноны). В свободном состоянии хиноны в растениях практически не встречаются, зато распространены их производные. Всего известно более 100 этих веществ. Например, производными бензохинонов являются пластохинон и убихинон.

Пластохинон содержит длинную изопреноидную боковую цепь, имеющую от 6 до 10 изопреновых звеньев, является компонентом фотосинтетической системы переноса электронов в хлоропластах, выполняя роль «челнока» между двумя фотосистемами.

Убихинон применяется в медицине в качестве антиоксиданта. Препараты на его основе рекомендованы для повышения работоспособности при нагрузках и в неблагоприятных климатических условиях, при умственном и физическом

перенапряжении, а также при хронических заболеваниях легких, недостаточности кровообращения и других заболеваниях, сопровождающихся гипоксией. К производным бензохинона относится красный пигмент мухомора красного – мускаруфин, проявляющий антибиотическое и противоопухолевое действие и входящий в состав некоторых лекарственных средств. Бензохинон примин – жгучее вещество некоторых видов примулы (*Primula obconica*), вызывающее аллергические реакции при контакте с растением.

Свободные нафтохиноны встречаются в составе ядровой древесины деревьев часто в виде ди-, три- и тетрамеров. При экстрагировании нафтохиноны часто окисляются и выделяются в виде окрашенных продуктов. Нафтохиноны – пигменты растений, которые найдены в различных органах (в корнях, древесине, коре, листьях, плодах и реже в цветках). Обычно эти соединения встречаются в восстановленной и гликозилированной форме.

Природными нафтохинонами являются филлохинон и менахинон, относящиеся к витаминам группы К и участвующие в процессе передачи электронов при фотосинтезе. Филлохинон – это первичный акцептор электрона в фотосистеме I, менахинон – переносчик протонов и электронов в фотосистеме II. Филлохинон (витамин К₁) обладает кровоостанавливающим действием; способствует нормальному свертыванию крови, катализируя образование белка протромбина. Филлохинон содержится в листьях люцерны, шпината, цветной капусте, плодах шиповника, хвое сосны и зеленых томатах. В растениях обнаружены и другие нафтохиноны.

Известными темноокрашенными пигментами нафтохинонового происхождения являются юглон и его предшественник гидроюглон, содержащиеся в листьях и околоплодниках разных видов рода *Juglans*. Фитонцидные и аллелопатические свойства юглона настолько сильны, что вокруг орехового дерева подавляется почвенная микрофлора и прорастание семян.

Среди наиболее известных можно привести лавсон из лавсонии неколючей (*Lawsonia alba*), юглон из оболочек ореха черного (*Juglans nigra*) и производное юглона гидроюглон, содержащийся в листьях грецкого ореха (*Juglans regia*). Для растений юглон имеет защитное значение. Образуясь в опавших листьях ореха, юглон ингибирует прорастание семян других видов, подавляет почвенную микрофлору. Антибактериальное и противовирусное действие юглона используется в медицине. Препараты из околоплодников и листьев грецкого ореха обладают бактерицидным, общеукрепляющим, кровоостанавливающим, противовоспалительным, ранозаживляющим действием. В косметике юглон используется как краситель для волос.

Еще в Древнем Египте применяли желто-коричневую краску хну, основной компонент которой – лавсон – получил свое название от растительного источника - *Lawsonia alba* семейства Дербенниковые, а также красный пигмент алканин из корней растений семейства Бурачниковые. Остальная листва перерабатывается в краску для волос. Из стеблей получают бесцветную хну. Хна укрепляет волосы, препятствуя их выпадению, поэтому при длительном использовании хны волосы становятся, крепкими и блестящими. Красящим веществом хны является нафтохинон лавсон. Красный пигмент алканин и его оптический изомер шиконин выделяют из корней некоторых представителей семей-

ства Бурачниковые, в т.ч. алканна красильная (*Alkanna tinctoria*), воробейник краснокорневой (*Lithospermum erythrorhizon*), синяк (*Echium vulgare*) и др.

В настоящее время оптический изомер алканина шиконин получают из культуры клеток воробейника краснокорневого (*Lithospermum erythrorhizon*), который обладает антибактериальными, противовоспалительными и противоопухолевыми свойствами, а также используется как пищевой краситель.

Так, из корня алканны можно получить красивую красную краску. В Египте обнаружены окрашенные алканной ткани, которые датируются XIV в. до н.э. Спиртовой настой корней алканны, содержащий алканин, употребляют в микроскопии в качестве реактива на масла и жиры, иногда применяют для окраски вин и пищевых продуктов, а также как краситель для шерсти и шелка. На основе клеточной культуры воробейника получают препарат «Масло шикониновое», являющийся нестероидным противовоспалительным средством.

ТЕМА 8 РАЗНООБРАЗИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

- 1 Ксантоны, бензофеноны, стильбены и антрахиноны.
- 2 Флавоноиды и изофлавоноиды.
- 3 Катехины и антоцианы.
- 4 Полимерные фенольные соединения.

1 Ксантоны, бензофеноны, стильбены и антрахиноны.

Ксантоны – класс природных фенольных соединений, имеющих структуру дибензо- γ -пирона. Название ксантонов происходит от греческого *xanthos*, что значит желтый, так как природные производные ксантона имеют желтую или кремовую окраску. В настоящее время насчитывается до 300 ксантоновых производных, выделенных из растений. Среди большого числа известных ксантонов особенно широко распространены С-гликозиды мангиферин и изомангиферин. Они плохо растворимы в воде, растворимы в спирте, ацетоне, этилацетате, нерастворимы в хлороформе, дихлорэтане. Ксантоны содержат два ароматических кольца, соединенных мостиком из одного углеродного атома (соединения $C_6-C_1-C_6$ -ряда). Эти вещества представлены в основном в растениях семейств горечавковые и камеденосные. У растений широко распространен мангиферин, который встречается даже у папоротников. Из листьев многолетних травянистых растений семейства Бобовые – копеечника альпийского (*Hedysarum alpinum*) и копеечника желтеющего (*H. flavescens*), получен препарат алпизарин, в состав которого входит ксантон мангиферин. Алпизарин применяют при лечении герпеса и других кожных заболеваний.

Ксантоном является гентизеин, выделенный из горечавки желтой (*Gentiana lutea*) – травянистого многолетника семейства горечавковые. Из корней горечавки получают желтый краситель гентизин, который обуславливает окраску корневищ растения. Лекарственные препараты горечавки желтой улучшают функциональную деятельность практически всех органов пищеварения – возбуждают аппетит, стимулируют секрецию желудочных желез, усиливают моторику пищеварительного тракта.

Бензофеноны являются ароматическими кетонами. Содержатся в качестве вторичных метаболитов в некоторых цветковых растениях, но в основном синтезируются промышленным способом. Особенностью бензофенонов, которые, как и ксантоны, являются соединениями $C_6-C_1-C_6$ -ряда, является способность поглощать УФ-лучи. Это определяет их применение во многих косметических средствах (кремы, лосьоны, мази для загара, шампуни, губная помада, лаки для ногтей и т.д.) в качестве солнцезащитных фильтров. В последние годы установлено, что бензофеноны провоцируют аллергическую реакцию организма даже при небольших количествах. Попадая в морскую воду с кожи купающихся людей, бензофенон-3 (оксибензон), содержащийся в кремах от загара, уничтожает личинки кораллов, препятствуя их размножению. Некоторые из бензофенонов обладают противомикробной активностью и могут использоваться как консерванты.

Стильбены – сравнительно небольшая группа $C_6C_2C_6$ -ряда веществ (известно около 300), которые встречаются в основном в древесине различных видов деревьев. Так, пиносильвин из древесины сосны *Pinus* и резвератрол – *Eucalyptus* играют защитную роль в ингибировании созревания спор и роста гифов патогенных грибов, обладают фитоалексиновыми и нематодоцидными свойствами. Наиболее распространенным стильбеном является лунуларовая кислота, которая у печеночных мхов и водорослей выполняет функции ингибитора роста, подобно абсцизовой кислоте.

В последнее время широко обсуждается значение резвератрола, содержащегося в красном вине и винограде, как эффективного противоопухолевого средства. Для него характерна высокая антиоксидантная активность, превышающая таковую витамина Е. Кроме того, резвератрол проявляет эстрогенную активность, связываясь с теми же рецепторами, что и эстрадиол. В отличие от эстрадиола, который способен приводить к ускорению развития ряда гормон-зависимых опухолей, фитоэстроген резвератрол, ингибируя рибонуклеотидредуктазу и подавляя синтез ДНК, напрямую блокирует размножение опухолевых клеток млекопитающих. Кроме того, стильбен-триазиновые производные используют как оптические отбеливатели для целлюлозных материалов благодаря их способности поглощать ультрафиолетовые лучи и преобразовывать их в синий или фиолетовый свет, который компенсирует недостаток синих лучей в отражаемом материалом свете.

Антрахиноны являются производными антрацена. Антраценопроизводные – это группа природных соединений желтой, оранжевой или красной окраски, в основе строения которых лежит антрацен разной степени окисления. В растениях, грибах и лишайниках выделено более 200 антрахинонов. Они встречаются как в свободном виде, так и в виде гликозидов главным образом в коре, древесине и корнях цветковых растений. В зависимости от степени окисления антрацена антраценопроизводные делятся на две группы – окисленные (производные антрахинона) и восстановленные (производные антрона, антранола и др.).

Большинство природных антраценопроизводных относится к антрахиноновому типу, т.к. антрон и антранол лабильны и легко окисляются кислородом

воздуха до антрахинонов. Антраценопроизводные – кристаллические вещества желтого или оранжево-желтого цвета. Агликоны их хорошо растворимы в этиловом эфире, хлороформе, бензоле и др. неполярных органических растворителях, а также в водных растворах щелочей, образуя окрашенные феноляты. Значительно хуже агликоны растворяются в воде. Гликозиды, напротив, хорошо растворимы в воде и в полярных органических растворителях.

Присутствие антраценопроизводных легко обнаружить по характерной оранжевой окраске корней и коры. Растения, содержащие антраценопроизводные, принадлежат к семействам крушиновые, гречишные, цезальпиниевые, лилейные, мареновые, зверобойные. Источниками сырья, содержащего производные антрацена, служат дикорастущие виды: зверобой продырявленный (*Hypericum perforatum*), крушина ольховидная (*Frangula alnus*), крушина слабительная, или жостер, (*Rhamnus cathartica*), а также культивируемые растения: кассия остролистная, или сенна, (*Cassia acutifolia*), алоэ древовидное (*Aloe arborescens*), ревень тангутский (*Rheum palmatum*), марена красильная (*Rubia tinctorum*).

Накапливаются антраценопроизводные в различных органах, поэтому растительным сырьем являются листья (алоэ и кассия), надземная часть растений (зверобой продырявленный), корни и корневища (ревень тангутский, марена красильная), кора (крушина ольховидная), плоды (крушина слабительная). В лекарственное сырье обычно входит смесь антраценопроизводных. Многие антраценопроизводные усиливают перистальтику толстых кишок, поэтому лекарственное растительное сырье, их содержащее, применяют в качестве слабительных средств (сенна, крушина ольховидная, жостер, ревень) в форме настоев, сухих экстрактов и различных комплексных препаратов.

Алоэ древовидное (*Aloe arborescens*) – многолетний листовый суккулент семейства асфodelовые. Это сильно ветвящееся дерево высотой 2-3 м или кустарник. Родиной является южная и тропическая Африка. В комнатной культуре алоэ известно под названием столетник. Кроме того, антраценосодержащие растения используются при заболеваниях почек и печени (марена красильная) как антисептические, противовоспалительные средства (зверобой продырявленный).

Сгущенный при нагревании в твердую массу сок из листьев различных видов алоэ, известный под названием сабур, с древних времен широко использовался как лекарственное средство. В трудах арабского путешественника и географа Ирдиси упоминается о том, что остров Сокотра был завоеван войском Александра Македонского из-за производства целебного сухого сока алоэ, который высоко ценился как лекарство. В настоящее время из различных видов алоэ (*Aloe arborescens*, *Aloe barbadensis* и др.) получают лекарственные препараты и биологически активные добавки, используют в медицине, ветеринарии, косметологии, пищевой промышленности.

Крушина ольховидная (*Frangula alnus*) и крушина слабительная, или жостер, (*Rhamnus cathartica*) относятся к разным родам семейства крушиновые. Сырьем крушины ольховидной, или ломкой, которая широко произрастает в Европе, является кора, которую заготавливают ранней весной до появления ли-

стве и применяют после хранения в течение года. Отвар незрелых плодов даст желтую окраску, спелых – зеленую. Крушина слабительная, или жостер, (*Rhamnus cathartica*) распространена в тех же районах, что и крушина ломкая, но является менее холодостойкой. Сырьем являются зрелые плоды (костянки), которые заготавливают осенью.

Из плодов получают краску (желтую – из незрелых, зеленую – из зрелых), которую используют для окрашивания тканей и в живописи. Краску извлекают и из коры: из свежей – ярко-желтую, из высушенной – коричневую. Кассия остролистная, или сенна, (*Cassia acutifoli*) – полукустарник семейства цезальпиниевые. Родина растения Африка. Поскольку листья сенны раньше вывозили на мировой рынок через порт Александрию, сырье получило другое название – александрийский лист. Кроме листа используются плоды сенны (александрийский стручок).

Реже антраценопроизводные содержатся в растениях в виде производных 1,2-дигидрокси-9,10-антрахинона, или ализарина. В античные времена ализарин был самым распространенным красителем. Этот антрахиноновый краситель до сих пор не потерял свое промышленное значение. Для крашения ализарином ткань сначала пропитывают раствором соли сульфированного касторового масла, затем раствором квасцов (алюминиевых – для красного цвета, хромовых – для фиолетово-черного цвета). Таким образом, сульфокислота закрепляется на ткани и превращается в нерастворимую соль трехвалентного металла.

Затем протравленную таким образом ткань кипятят с ализарином, который образует с трехвалентным металлом окрашенный нерастворимый лак. Ализарин содержится в корнях и корневищах марены красильной (*Rubia tinctorum*) – многолетнего травянистого растения семейства мареновые. Видовое название растения связано с использованием марены до искусственного получения ализарина из каменноугольного дегтя (1868 г.) в качестве основного источника получения красной краски (марена, кумач), отличающейся большой прочностью. Толченый корень марены носил название крапп.

Еще в древнем Египте крапп использовали для получения красок разных цветов. Содержащийся в краппе ализарин давал с железной протравой фиолетовые и черные краски, с алюминиевой – ярко-красные и розовые, а с оловянной – огненно-красные. В настоящее время краску из марены в незначительном количестве получают для окрашивания ковров и тканей. Именно красителем, изготовленным на основе ализарина, и окрашивают знаменитые крапвые береты военнослужащих Внутренних войск МВД России. Из сырья марены изготавливают таблетки, жидкий и сухой экстракты, комплексный препарат цистенал. Препараты марены способствуют выведению солей из организма (фосфатов, оксалатов, уреатов), поэтому применяются при почечных заболеваниях, подагре, желчнокаменной болезни.

Антрахиноны обуславливают окраску некоторых насекомых, морских лилий, многощетинковых червей. Вещества хиноновой природы издавна употреблялись как красители. Наиболее известным античным красителем, приготовляемым из насекомых, является кармин, который в больших количествах получа-

ли из червецов (*Kermococcus ilicis*). Красящую основу кармина составляет кермезиновая кислота, являющаяся антрахиноном.

Активное начало другого красителя – кошенили составляет карминовая кислота, получали из другого насекомого отряда равнокрылые (*Dactylopius coccus*). В начале XIX в. во многих странах был широко распространён кошенильный кактус нопалея кошениленосная (*Nopalea cochenillefera*), на котором в огромных количествах размножалась тля кошениль. Из высушенных насекомых получали алую краску, которую использовали для шелка и сукна, а также как пищевой краситель.

2 Флавоноиды и изофлавоноиды.

Флавоноиды – фенольные соединения, в основе структуры которых лежит скелет, состоящий из $C_6-C_3-C_6$ -углеродных единиц. Свое название флавоноиды получили от латинского «flavus», что означает «желтый», т.к. впервые выделенное Шевроле в 1814 г. из коры одного из видов дуба вещество флавоноидной природы, впоследствии названное кверцетином, было желтой окраски. Большую работу по изучению антоцианов провел Р. Вильштеттер. Исследованиями катехинов занимались А.Л. Курсанов, М.Н. Запрометов, К. Фрейденберг и др. Интерес к флавоноидным соединениям особенно возрос в 40-е годы XX в.

Флавоноиды привлекают внимание ученых биологической активностью, низкой токсичностью и высокой избирательностью действия на человеческий организм. Это одна из наиболее распространенных групп ФС. К концу XX в. число выделенных из растений и идентифицированных флавоноидов составляло около 6500 соединений. Разнообразие достигается за счет различной природы и расположения заместителей в ароматических кольцах, наличия асимметрических атомов углерода, способности образовывать гликозиды с различными сахарами. Флавоноиды объединяет общность путей биосинтеза в растениях.

Флавоноиды – кристаллические соединения, бесцветные (изофлавоны, катехины, флавононы, флавононолы), желтые (флавоны, флавонолы, халконы и др.), красные или синие (антоцианы). Флавоноиды обладают оптической активностью, способны к кислотному и ферментативному гидролизу, под влиянием света и щелочей легко окисляются. При нагревании до температуры 200 °С эти соединения возгоняются, а при более высокой температуре разрушаются.

Флавоноиды широко распространены в растительном мире. Они обнаружены у мхов, зеленых водорослей, папоротникообразных, голосеменных, покрытосеменных растений. Наиболее богаты флавоноидами семейства цитрусовые, гречишные, яснотковые, розовые, бобовые, сложноцветные и др. Локализуются флавоноиды в основном в надземной части: листьях (горец перечный, горец почечуйный, горец птичий, сушеница топяная, череда, зверобой); цветках (пижма, бессмертник песчаный, василек синий); плодах (софора японская, рябина черноплодная, цитрусовые). Реже они накапливаются в стеблях и корнях (солодка, шлемник байкальский).

В растениях флавоноиды содержатся в свободном состоянии и в виде гликозидов. Большинство флавоноидов обнаруживается в клеточном соке, но небольшие количества могут присутствовать в хлоропластах высших растений.

Содержание флавоноидов в растениях в среднем составляет 0,5-5 %, но иногда достигает 20 % (в цветках софоры японской). На биосинтез флавоноидов существенное влияние оказывают внешние факторы. Накоплению флавоноидов способствуют умеренная влажность и температура, обеспеченность азотом, калием, фосфором. Свет стимулирует синтез флавоноидов, особенно антоцианов, влияя, главным образом, на активность ферментов, участвующих в этом процессе.

В надземной части максимальное накопление флавоноидов отмечается в период бутонизации и цветения, в подземных органах – в период плодоношения. Однако проявляются и индивидуальные различия. Установлено, что максимальное содержание флавоноидов в соцветиях пижмы наблюдается в период бутонизации, в листьях вахты трехлистной – в период плодоношения. В хвоще полевом выделяют два периода максимального накопления флавоноидов: в фазу активного роста и в конце вегетации. Динамику накопления флавоноидов учитывают при сборе лекарственного сырья.

Так, в фазу цветения собирают цветки василька синего, пижмы, бессмертника; траву сушеницы, горцев. Траву череды собирают в период бутонизации. В молодых тканях содержится больше флавоноидов, чем в зрелых, поэтому молодые побеги и листья приобретают красную окраску в отличие от зеленых зрелых листьев. Примером является темно-красная окраска стеблей и листьев у первых весенних побегов розы. Ранней весной часто можно наблюдать красно-зеленую окраску проростков злаков. Можно предположить, что антоциановые пигменты отражают яркие солнечные лучи, предохраняя растение от чрезмерного перегрева.

Биологическая роль флавоноидов выяснена недостаточно. Предполагается, что их функции связаны с процессами размножения, участием в процессах фотосинтеза и окислительного фосфорилирования, о чем свидетельствует высокая интенсивность дыхания у антоциан-содержащих растений. Флавоноиды играют роль фильтров в растениях, предохраняя ткани от вредного воздействия УФ-лучей, выполняют защитную функцию в отношении сопротивляемости болезням. Еще Ч. Дарвин заметил, что мутанты диких видов, у которых отсутствует антоцианы, бывают не жизнестойкими, подвергаясь различным заболеваниям, вызываемым грибами.

Флавоноиды отличаются широким спектром действия на организм человека. Они имеют Р-витаминную активность, уменьшают хрупкость кровеносных капилляров, оказывают успокаивающее, кардиотоническое и спазмолитическое действие. Флавоноиды используются как противовоспалительные, противоязвенные, диуретические средства. Этим объясняется применение растений, накапливающих флавоноиды, в медицине. Некоторые обладают кровоостанавливающими свойствами (горец перечный, горец почечуйный), служат хорошими желчегонными средствами (бессмертник, пижма).

В последние годы установлено противоопухолевое и противолучевое действие флавоноидов. Они связывают и выводят из организма радионуклиды. Обычно флавоноиды находятся в растениях в комплексе с другими биологически активными веществами и используются суммарно. Изучение флавоноидов

in vitro показало, что они являются мощными антиоксидантами, защищают клетки от свободно-радикального окисления. К числу важнейших биологических свойств флавоноидов относится их антимикробное и противовирусное действие.

Общепринятая классификация флавоноидов предусматривает их деление на 10 основных классов, исходя из степени окисленности трехуглеродного фрагмента: катехины; лейкоантоцианидины; флаваноны; дигидрохалконы; халконы; антоцианы и антоцианидины; флавононолы; флавоны и изофлавоны; флавонолы; ауроны.

Изофлавоноиды – класс фенольных соединений флавоноидов, многие из которых являются биологически активными веществами. Изофлавоноиды и их производные иногда называют фитоэстрогенами, поскольку многие из них оказывают свой биологический эффект через взаимодействие с рецептором эстрогена. В медицине изофлавоноиды и их производные используются в биологических добавках, хотя медицинское и научное сообщество в целом относится к этому скептически. Недавно, было обнаружено, что некоторые природные изофлавоноиды являются токсинами.

3 Катехины и антоцианы

Катехины – производные флавана, наиболее восстановленная группа флавоноидных соединений, поэтому в отличие от большинства из них находятся в свободном виде. В растениях существуют в виде мономеров или более сложных конденсированных соединений, относящихся к дубильным веществам. Среди катехинов наиболее известны катехин и галлокатехин. Катехин впервые был выделен из древесины акации катеху (*Acacia catechu*), отсюда и название этой группы веществ. Катехины найдены у более чем 200 видов растений. Они содержатся во многих плодах (яблоки, груши, вишня, айва, персики, сливы, абрикосы, ежевика, земляника, брусника, смородина, виноград), в коре и древесине деревьев (ива, дуб, сосна, пихта, кипарис, акация, эвкалипт).

Особенно много катехинов в листьях и молодых побегах чая (до 30 %). К числу катехинов чайного листа относятся эпикатехин (R -H, R 1 -H), эпигаллокатехин (R -H, R 1 -OH), эпикатехингаллат (R – остаток галловой кислоты, R 1 -H) и эпигаллокатехингаллат (R – остаток галловой кислоты, R 1 -OH). Катехины, как правило, существуют в свободном состоянии, но могут образовывать эфиры с галловой кислотой (катехингаллаты и галлокатехингаллаты). Катехины не имеют окраски, но могут давать начало окрашенным продуктам. Так, коричнево-красный цвет настоя черного чая обусловлен продуктами, образующимися из катехинов в процессе ферментации листьев чайного дерева.

Катехины играют важную роль в производстве какао, виноделии и чайной промышленности. Это связано с тем, что продукты окисления катехинов обладают характерной окраской и приятным слабо-вяжущим вкусом. Это определяет цвет и вкусовые качества конечного продукта. При этом катехины обладают высокой Р-витаминной активностью, укрепляют капилляры и нормализуют проницаемость стенок сосудов. Такой же активностью обладают и димеры ка-

техинов в чае. Катехины в качестве мономеров входят в состав конденсированных дубильных веществ.

Антоцианы (от греческого *antos* – цветок и *cyanos* – синий) являются основными красящими веществами растений. Именно антоцины обеспечивают растительным организмам многообразие окраски цветов, плодов и листьев широкого спектра оттенков – от розового до черно-фиолетового. Строение антоцианов установлено в 1913-1916 гг. немецким химиком и биохимиком Р. Вильштеттером. Антоцианы содержат в гетероциклическом ядре оксониевый кислород. Благодаря такой структуре антоцианы легко образуют прочные твердые интенсивно окрашенные соли.

Антоцианы поглощают лучи, малодоступные для хлорофилла. Спектр поглощения имеет два максимума в областях 250-300 нм и 500-550 нм. Антоцианы растворимы в воде и находятся в клеточном соке. Все антоцианы – гликозиды, соответствующие им агликоны носят название антоцианидины. В настоящее время известно более 20 антоцианидинов. Название антоцианов, как правило, дается по названию цветка, из которого они были выделены впервые. Установлена корреляция между окраской цветков и структурой антоцианов, которые в них содержатся.

Большинство красно-оранжевых цветков содержат пеларгонидин, красно-вишневых – цианидин, а пурпурно-синих – дельфинидин. Пеларгонин содержится в цветках герани розовой (*Geranium roseum*), васильков (*C. entaurea*), георгин (*Dahlia*), астр (*Aster*), в плодах земляники (*Fragaria vesca*). Малиновый цианидин обнаружен в цветках тюльпанов (*Tulipa*), львиного зева (*Antirrhinum*), в плодах брусники (*Vaccinium vitis-idaea*), смородины (*Ribes*), рябины (*Sorbus*), ежевики (*Rubus*), вишни (*Cerasus*). Розово-лиловый дельфинидин встречается в ягодах черники (*Vaccinium myrtillus*) и винограда (*Vitis*), в кожуре баклажана синего (*Solanum melongena*), в соке плодов гранатового дерева (*Punica granatum*), в цветках петунии (*Petunia*), пролески (*Scilla*) и садового гиацинта восточного (*Hyacinthus orientalis*).

Разные антоцианы могут присутствовать одновременно в одном и том же растении, но в разных его частях. Так, у настурции в лепестках обнаружен пеларгонидин, в коробочках – цианидин, в листьях – дельфинидин. Более распространенным является присутствие в растениях только одного антоциана.

Содержание антоцианов в клеточном соке колеблется в широких пределах – от 0,01 до 15 %. В лепестках георгина найдено 15-24 % красящего вещества, в цветках сине-фиолетовых анютиных глазок – до 33 % антоциана, у пеларгонии – до 7 %. Антоцианы могут синтезироваться и накапливаться в различных частях растений – в листьях, древесине, корнях, плодах, семенах, во всех частях цветков, главным образом в лепестках. Окрашенными благодаря присутствию антоцианов могут быть листья (краснокочанная капуста, колеус), стебли (ревень), корнеплоды (свекла). Антоциановая окраска характерна для многих красных плодов, таких как земляника, малина, вишня, яблоки, в которых наличие антоцианов является признаком зрелости.

В плодах антоцианы находятся, прежде всего, в эпидермальном слое. У некоторых сортов вишни и черешни они встречаются только в эпидермисе, у

других – и в мякоти, причем в эпидермисе их больше. Окраска антоцианов зависит от ряда факторов, не случайно М.С. Цвет называл их «растительными хамелеонами».

Во-первых, от концентрации антоцианов. В васильке синем содержится 0,05 % цианина, а в темно-пурпурном – 13-14 %. Большинство «черных» плодов (ежевика, черный виноград и др.) на самом деле окрашены в интенсивный красный или пурпурный цвет благодаря присутствию антоцианов в чрезвычайно высоких концентрациях. Эта подтверждается тем фактом, что черный виноград даст красное вино, в котором содержание антоцианов значительно ниже.

Во-вторых, от значения pH клеточного сока. Все антоцианы – кислотно-основные индикаторы. В кислой среде их окраска сдвигается в сторону красных оттенков, а в щелочной – в сторону синих (или сине-зеленых) оттенков, в нейтральной среде окраска является фиолетовой. При значении pH меньше 6 окраска карминово-красная, 6 – фиолето-вая, 8 – синяя, 10 – зеленая. Таким образом, один и тот же антоциан может являться причиной окраски как синих, так и красных цветков. Кислая почвенная среда вызывает изменение окраски, при этом, например, у герани скальной с синими цветками появляются розовые лепестки.

Некоторые розовые и красные цветы при завядании синеют, что указывает на изменение значения pH в отмирающих клетках. У таких растений, как медунца (*Pulmonaria*), окопник (*Symphytum*), синяк (*Echium*) после опыления окраска цветов изменяется от розовой до синей, что связано с реакцией клеточного сока. Изменения в окраске антоцианов можно наблюдать, добавляя кислоту или щелочь к окрашенному соку смородины, вишни, свеклы или краснокочанной капусты. Если красную розу некоторое время подержать в парах аммиака, ее окраска меняется на синюю.

В-третьих, от комплексообразования антоцианов с катионами. В лепестках василька и розы содержится цианин, который в свободном виде присутствует в лепестках красной розы и обуславливает красную окраску. В лепестках синего василька цианин образует комплекс с железом (4 молекулы цианина связаны с одним атомом Fe). Mg - и Ca -соли придают антоцианам синюю окраску, а K-соли – пурпурную. У гортензий дельфинидин присутствует как в розовых, так и в синих цветках, однако в синих дельфинидин образует комплексы с ионами аммония и молибдена. Обогащение питательной среды соответствующими ионами металлов приводит к изменению окраски цветков. Так, если гортензию (*Hydrangea*) с розовыми цветками выращивать на минеральной среде с добавлением алюминия и молибдена, то цветки приобретают синюю окраску.

В-четвертых, окраска зависит от смеси антоцианов и присутствия в клеточном соке других веществ фенольной природы – копигментация. В растениях чаще всего встречаются несколько антоцианов, определенная комбинация которых и обеспечивает характерную окраску. Например, в цветках и клубнях картофеля обнаружено 10 антоцианов. Окраска плодов черники обусловлена копигментацией дельфинина и мальвина. На окраску влияет также копигмента-

ция антоцианов с другими веществами, например, с дубильными веществами, флавонами, флавонолами.

Так, пурпурные и темно-красные розы содержат один и тот же цианин, но у темно-красных он копигментирован с большим количеством танина. Окраска цветков синего ириса обусловлена присутствием дельфинидина, стабилизированного флавоном путем копигментации. И наконец, окраска антоцианов зависит от содержания в одном из ароматических колец групп $-OH$ и $-OCH_3$. Увеличение количества групп $-OH$ в молекуле антоциана усиливает интенсивность синей окраски, а групп $-OCH_3$ – красной. Различная окраска антоцианов связана также с сочетанием с пигментами, содержащимися в пластидах. Так, при сочетании синих антоцианов клеточного сока и желто-оранжевых каротиноидов хромопластов получается коричневая окраска лепестков некоторых цветков.

4 Полимерные фенольные соединения

К полимерным фенольным соединениям относятся дубильные вещества, лигнины и меланины.

Дубильные вещества. Термин «дубильные вещества» был введен в конце XVIII в. Сегеном для обозначения веществ, способных осуществлять процесс дубления, т.е. дубить (модифицировать) невыделанную шкуру животных, превращая ее в кожу.

Под влиянием этих веществ шкура животного становилась эластичной, гидрофобной, устойчивой к внешним воздействиям, прочной и приобретала способность длительное время противостоять гниению.

Поскольку для обработки шкур использовалась кора и все части дуба, особенно «дубильные орешки» – галловые образования на листьях дуба, то процесс обработки получил название дубления, а вещества – дубильными. Дубильными (чаще пищевыми дубильными) называют также более низкомолекулярные вещества, обладающие вяжущим вкусом, но не способные к настоящему дублению. Они присутствуют во многих плодах (айва, яблоки, хурма, виноград), в листьях чая. Дубильные вещества, или танины, – растительные высокомолекулярные фенольные соединения, способные кроме белков осаждать и алкалоиды. По химической структуре танины представляют собой глюкозу, ацилированную остатками м - галлоилгалловой кислоты.

Главное практическое свойство танинов – способность связываться с белками, модифицировать их, осаждать белки из раствора, т.е. «дубить». Дубление основано на взаимодействии дубильных веществ с белком кожи коллагеном, что приводит к образованию устойчивой структуры. Процесс обработки кож включает несколько стадий. На первом этапе производят удаление всех побочных продуктов, которые заполняют промежутки между волокнами коллагена путем выщелачивания или вымачивания в растворе золы. Только после этого для скрепления коллагеновых волокон используют дубильные вещества.

Дубильные вещества широко встречаются у водорослей, грибов, лишайников, в плаунах, хвощах, папоротниках, у представителей покрытосеменных и голосеменных растений. Особенно их много у двудольных растений. Значительное количество дубильных веществ содержат представители семейств иво-

вые, гречишные, вересковые, буковые, сумаховые. У представителей некоторых семейств, например, розовые, бобовые, миртовые их содержание достигает до 20-30 % и более. Вместе с тем, у растений семейств пасленовые, мальвовые дубильные вещества не обнаружены.

Наибольшее количество дубильных веществ используется в кожевенной промышленности. Начало применения растительных дубителей для обработки шкур теряется в глубокой древности. Так, в северной Германии дубленые кожи найдены в раскопках поселений человека, жившего за 10 000 лет до н.э. Отмечая важную роль растительных дубителей, нельзя не отметить изменения в их потреблении. В XIX в. в мире наиболее распространенными были дубители, получаемые из дуба.

В России первый завод по выделке сафьяна (тонкой и мягкой кожи из шкур коз и овец), грубых кож и крашеного шелка был организован «по указу царскому» под Москвой во второй половине XVII в. (слобода Кожевники). Но поскольку завод работал исключительно на привозном сырье, он был закрыт, т.к. привозимый товар стоил дешевле отечественного. Однако в XVIII в. русские кожи (особенно прочная и мягкая юфть) экспортировались за границу. Дубильная промышленность России получила развитие в XIX в. после того, как стали применяться дубильные экстракты, которые впервые были получены в 1853 г. из коры ели.

Использование таннинов в виноделии связано с их ингибирующим действием на ферменты и микроорганизмы, что предотвращает помутнение вин и улучшает их качество. С помощью чайного таннина стабилизируют бетацианин – пищевой красный краситель, получаемый из столовой свеклы. В медицинской практике дубильные вещества применяют как вяжущие, обволакивающие и антацидные средства. Водный раствор таннина при нанесении на слизистые оболочки или на раневую, обожженную поверхность вызывает частичное связывание ядовитых белковых продуктов распада тканей и способствует заживлению ожоговых ран.

В качестве фармацевтических средств используют дубильные вещества из листьев скумпии и сумаха (танальбин), коры дуба, травы зверобоя и череды, корневища змеевика, лапчатки (калгана) и кровохлебки, соплодия ольхи, плоды черники и черемухи, листья шалфея (сальвин), цветки ромашки (рекутан, роко-тан).

Существует несколько классификаций дубильных веществ. Одна из них основана на способности дубильных веществ разлагаться при нагревании с образованием пирокатехина или пирогаллола. Согласно классификации К. Фрейденберга, дубильные вещества подразделяют на: гидролизуемые, распадающиеся в условиях кислотного или энзиматического гидролиза на более простые соединения фенольной и нефенольной природы; конденсированные, не распадающиеся под действием кислот, а образующие продукты конденсации – флобафены.

Гидролизуемые дубильные вещества при нагревании с разбавленными кислотами распадаются на фенольные кислоты и сахара. К этой группе относятся галлотаннины, эллаготаннины и несахаридные эфиры карбоновых кислот.

Галлотаннины – сложные эфиры сахара и галловой кислоты. В растениях встречаются моно-, ди-, три-, тетра-, пента- и полигаллоильные эфиры. Дубильные вещества, экстрагируемые из некоторых растительных тканей, например, из коры дуба, представляют собой производные депсидов. Примером простейшей структуры моногаллоильного производного глюкозы может служить глюкогаллин, обнаруженный в корнях ревеня.

Конденсированные дубильные вещества, в отличие от гидролизуемых, при нагревании с разбавленными кислотами подвергаются дальнейшему уплотнению с образованием аморфных, нерастворимых в воде полимерных соединений – флобафенов, которые имеют коричнево-красную окраску. Они являются линейными высокомолекулярными полимерами катехинов или лейкоантоцианов, или их сополимерами. Оксистильбены могут конденсироваться, образуя при этом сополимеры флаванов и оксистильбенов.

Лигнин входит в состав клеточных оболочек. В древесине содержится около 25 % лигнина. Он откладывается между микрофибриллами целлюлозы, что придаст клеточным оболочкам твердость и прочность. При этом нарушается связь между клетками, что приводит к отмиранию содержимого, поэтому лигнификация является заключительным этапом онтогенеза клетки. Хотя про пути биосинтеза лигнина известно многое, окончательно они еще не выяснены.

Меланины – полимеры фенольной природы, которые широко распространены в растительных и животных организмах как пигменты, ответственные за большинство природных окрасок черного цвета. Черные пигменты животных называют эумеланинами, а черные пигменты растений – алломеланинами. Меланины имеют черный или коричнево-черный цвет и у растений обуславливают окраску оболочек семян и плодов. Меланины обнаружены в семенах подсолнечника, арбуза, в оболочках конских бобов и люпина. На цветках иногда можно заметить черные пятна, полосы и другие метки, которые служат указателями направления для насекомых, их опыляющих.