

## ТЕМА 14. ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

- 14.1. Особенности вторичного метаболизма у растений
- 14.2. Фенольные соединения
- 14.3. Функции фенольных соединений

### 14.1. ОСОБЕННОСТИ ВТОРИЧНОГО МЕТАБОЛИЗМА У РАСТЕНИЙ

Растения отличаются от микроорганизмов и особенно от животных многообразием синтетических процессов, конечными продуктами которых является множество соединений, многие из которых биологически активны.

Биологически активные растительные соединения могут воздействовать различным образом на микроорганизмы, животных и человека. Это послужило основой их использования в медицине и создания из них лекарственных средств.

Природные молекулы растительного происхождения служат и ещё будут долго служить моделями для синтеза полезных человеку соединений. Примером такого соединения может служить салициловая кислота выделенная из коры ивы и некоторых других растений. На её основе было создан аспирин (ацетилсалициловая кислота). В настоящее время, несмотря на огромные успехи химиков-синтетиков, из растений получают более 1/3 препаратов, структура которых настолько сложна, что растения ещё долго будут их единственным источником.

Целебные действие лекарственных растений обусловлено присутствием в них биологически активных веществ, относящихся обычно к веществам *вторичного метаболизма*. Реакции и соединения *первичного метаболизма* являются общими для всех живых организмов. В то же время существуют огромное число метаболических путей, приводящих к образованию соединений, присущих немногим видам растений.

Чем больше химических реакций необходимо для синтеза какого-либо вторичного соединения, тем более ограничено его распространение. Вторичный метаболизм – это особенность дифференцированных растительных клеток и тканей. Он присущ обычно только специализированным органам и только определенным фазам развития растений. Вторичные метаболиты обладают таксономической специфичностью, то есть каждый из них синтезируется определенным таксоном (на уровне семейства, рода, вида). Следует отметить связь между первичным и вторичным обменами: как правило, предшественники вторичных метаболитов образуются в процессах первичного обмена, а многие продукты вторичного обмена участвуют в жизненно важных процессах роста и развития (рис.14.1).

К основным классам вторичных метаболитов растений относятся алкалоиды, изопреноиды и фенольные соединения.

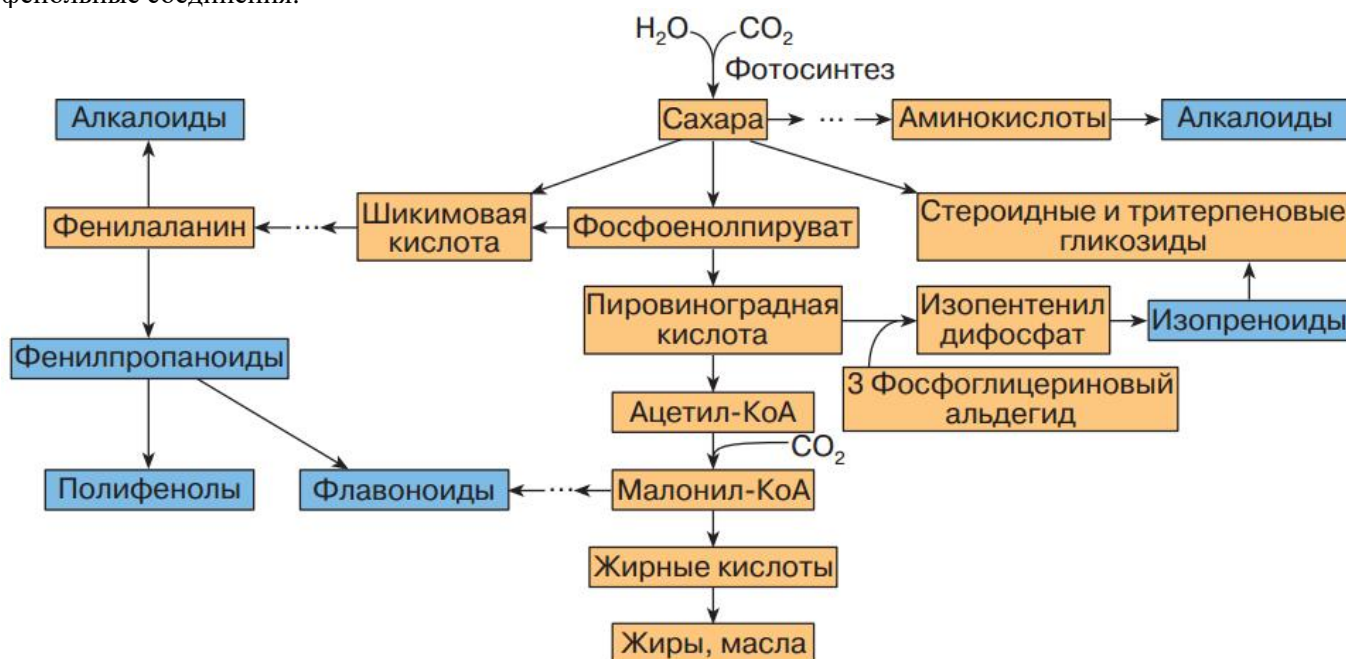
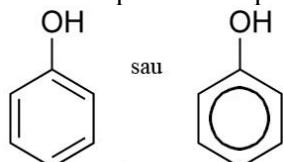


Рис. 14.1. Схема путей биосинтеза основных классов вторичных метаболитов из продуктов первичного обмена (названия классов вторичных метаболитов выделены голубым цветом)

## 14.2. ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

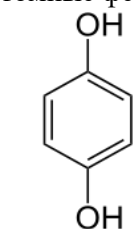
Фенолы – органические соединения ароматического ряда, в молекулах которых гидроксильные группы связаны с атомами углерода ароматического кольца. В естественных условиях фенолы образуются при биохимическом окислении и трансформации органических веществ. Фенольные соединения — один из наиболее распространенных и многочисленных классов природных соединений, обладающих биологической активностью. Основной их структуры является углеродный скелет, в строение которого число и расположение гидроксильных групп, а также других группировок и углеводородных радикалов вносят достаточное разнообразие. Образование фенольных соединений – одна из характерных особенностей растительной клетки.

Простейшие представители фенольных мономеров имеют совершенно одинаковый шестичленный углеродный скелет – бензольное ядро и никаких боковых цепочек. В растениях эти вещества в свободном состоянии встречаются крайне редко.

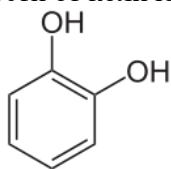


Так, фенол ( $C_6H_5OH$ ) (рис. 14.2 А) содержится в иглах и шишках сосны, в некоторых лишайниках, пирокатехин – в чешуе лука, плодах грейпфрута, флороглюцин – в шишках секвойи. Гидрохинон несколько более распространён: его довольно много, главным образом в виде глюкозида арбутина, в листьях, коре и семечках груши. Гораздо шире распространены сложные олиго- и полимерные фенолы, в состав

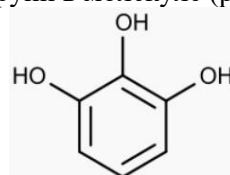
которых входят остатки пирогаллола, пирокатехина, и флороглюцина. Различают одно-, двух-, трехатомные фенолы в зависимости от количества ОН-групп в молекуле (рис. 14.2 В).



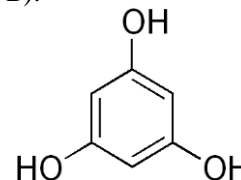
Гидрохинон



Пирокатехин



Пирогаллол



Флороглюцин

Рис. 14.2 В. Структура простых фенолов с двумя и тремя гидроксильными группами

Мономерные фенольные соединения могут быть разбиты на три основные группы исходя из углеродного скелета:

1)  $C_6-C_1$ -соединения; 2)  $C_6-C_3$ -соединения; 3)  $C_6-C_3-C_6$ -соединения.

В свою очередь полимерные фенольные соединения также делят на 3 группы:

а) танины; б) лигнин; в) меланин.

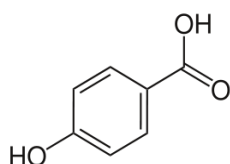
### Мономерные фенольные соединения

Мономерные фенольные соединения, в зависимости от углеродного скелета, (количество бензольных колец и атомов углерода а углеродном скелете) классифицируются на 3 основные группы (таб. 14.1)

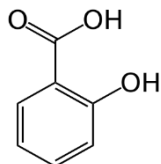
Таблица 14.1. Основные группы мономерных фенольных соединений

Кол-во атомов углерода	Углеродный скелет	Кол-во бензольных колец	Группа соединений
7	$C_6-C_1$	1	Фенольные (оксибензойные) кислоты, фенольные альдегиды
9	$C_6-C_3$	1	Оксикоричные кислоты, кумарины
15	$C_6-C_3-C_6$	2	Флаванойды

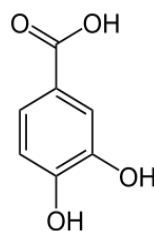
**14.2.1. Группа  $C_6-C_1$ -соединений** представлена оксибензойными кислотами и фенольными альдегидами. Оксибензойные кислоты включают следующие соединения: п-оксибензойную ( $C_7H_6O_3$ ), салициловую ( $C_6H_4(OH)COOH$ ), протокатеховую ( $C_7H_6O_4$ ), ванилиновую ( $C_8H_8O_4$ ), галловую ( $C_7H_6O_5$ ), сиреневую ( $C_9H_{10}O_5$ ) кислоты и др. (рис. 14.3).



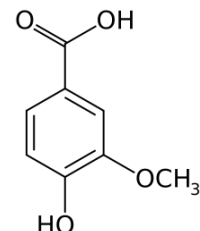
п-Оксибензойная кислота



Салициловая кислота



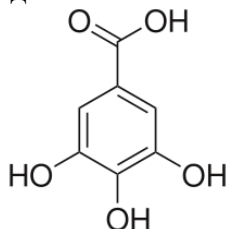
Протокатеховая кислота



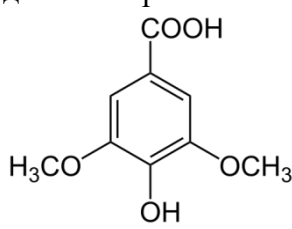
Ванилиновая кислота

Рис. 14.3 А. Оксибензойные кислоты

Это соединения, у которых короткая боковая цепочка представлена карбоксильной кислотной группой – COOH. Эти вещества распространены достаточно широко у покрытосеменных растений в свободном виде, а п-оксибензойная, ванилиновая и сиреневая кислоты образуются при деструкции лигнина. Димеры галловой кислоты встречаются в свободном состоянии, так и в виде полимерных гало- и эллаготаннинов.



Галловая кислота



Сиреневая кислота

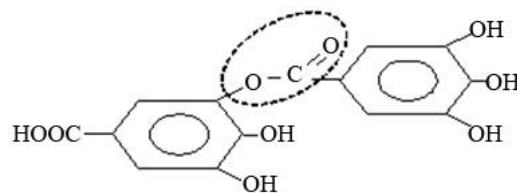


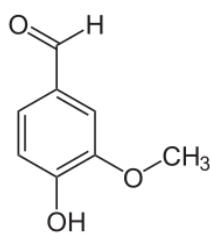
Рис. 14.4. Димер галловой кислоты

Рис. 14.3 В. Оксибензойные кислоты

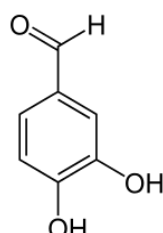
Оксибензолные кислоты, как правило, находятся в связанном состоянии и освобождаются в результате гидролиза. Так, ванилиновая и сиреневые кислоты входят в состав лигнина. В свободном состоянии и в форме димера встречается галловая кислота. Эфирная связь которая образуется между гидроксильной группы одной фенолкарбоновой кислоты и карбоксильной группой другой фенолкарбоновой кислоты называется депсидной связью. Соединения содержащие депсидную связь называются депсидами. Депсиды галловой кислоты входят в состав танинов (дубильных веществ).

Самыми распространенными фенольными альдегидами являются ванилин (альдегид ванилиновой кислоты) (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>), протокатеховый альдегид (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>), салициловый альдегид (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) и др. (рис. 14.5)

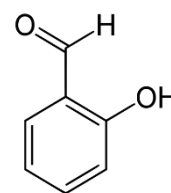
Из фенольных альдегидов широко известен *ванилин* (альдегид ванилиновой кислоты), обладающий характерным приятным запахом. Ванилин содержится в плодах и листьях растений рода Ваниль (*Vanilla*) семейства Орхидные (*Orchidaceae*) и является основным компонентом экстракта ванили.



Ванилин



Протокатеховый альдегид



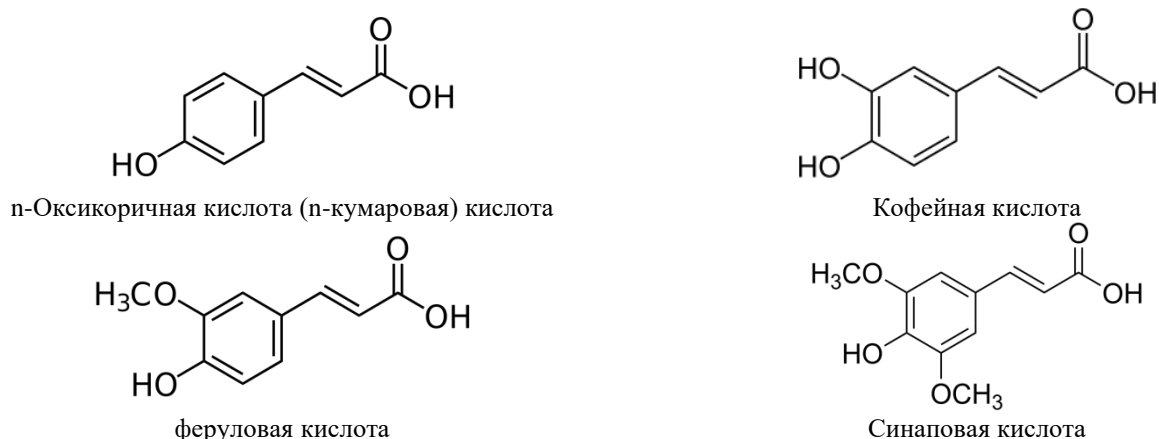
Салициловый альдегид

Рис. 14.5. Структура фенольных альдегидов

Ванилин широко применяется в мыловырочной и кондитерской промышленности в качестве душистого вещества. Букет старого коньяка связан с наличием ванилина – в молодых коньяках его в 10-15 раз меньше, чем в старых. При изготовлении коньяка ванилин образуется в результате окисления кониферолового спирта. Последний содержится в клепке дубовых бочек, в которых производится многолетняя выдержка коньяков с целью улучшения их аромата.

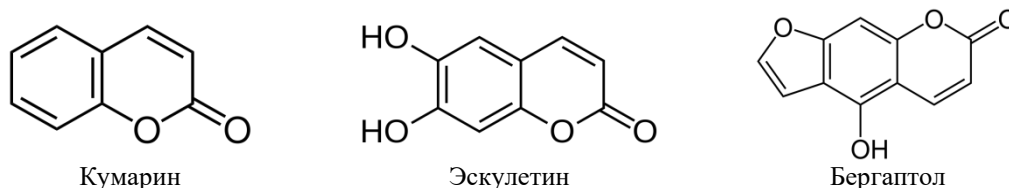
**14.2.2. Группа С<sub>6</sub>-С<sub>3</sub>-соединений** делится на подгруппы *оксикоричных (кумариновых)* кислот (рис. 14.6) и *кумаринов* (рис. 14.7).

*Оксикоричные (кумариновые) кислоты.* Сама коричная кислота фенольным соединением не является ввиду отсутствия в её молекуле гидроксила в бензольном ядре. Среди её многочисленных оксипроизводных наиболее распространены следующие кислоты:



**Рис. 14.6.** Соединения C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub> – n-оксикоричная кислота (n-кумаровая), кофейная, феруловая, синаповая кислоты.

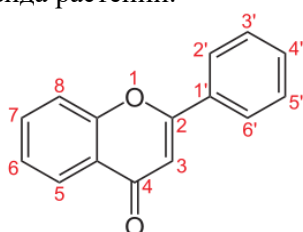
*Кумарин.* У кумаринов трехуглеродная боковая цепь через атом кислорода замыкается в дополнительный шестичленный гетероцикл. Кумарины образуются в результате гидратации кумариновых кислот.



**Рис. 14.7.** Структура кумаринов

Сам кумарин, как и другие исходные представители рядов фенольных соединений, строго говоря, к последним не относится ввиду отсутствия фенольной гидроксильной группы. Но традиционно его относят к полифенолам. Кумарин – летучий компонент многих растений, с запахом свежескошенного сена (именно он придаёт сену такой запах). Эскулетин содержится в околоплодниках конского каштана в виде глюкозида эскулина. В масле бергамота (ароматизатора чая) содержится *бергаптол* или *фуранокумарин* (рис. 14.7).

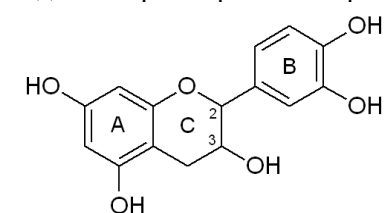
**14.2.3. Группа C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-соединений** особенно разнообразна. Принадлежащие к этой группе фенольные соединения называются также *флавоноидами* (лат. *flavus* – жёлтый), которые являются производными *флавона* – C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (рис. 14.8). Её представители встречаются в тканях практически каждого вида растений.



**Рис. 14.8.** Молекулярная структура флавона

В состав молекулы флавоноидов входят два бензольных кольца, соединенные между собой трёхуглеродным мостиком. В большинстве случаев этот мостик образует (с участием атома кислорода) гетероцикл. Многочисленное семейство флавоноидов делится на десять структурных групп в зависимости от строения трёхуглеродного мостика и степени его окисления. Самыми распространенными в природе являются катехины и антоцианиды

**Катехины** – органические вещества из группы флавоноидов (рис. 14.9). Они представляют собой полифенольные соединения растительного происхождения и являются сильными антиоксидантами. Катехины это бесцветные вещества, часто обладают горьковато-вяжущим вкусом, хорошо растворимы в воде и спирте. При полимеризации катехинов образуются дубильные вещества.



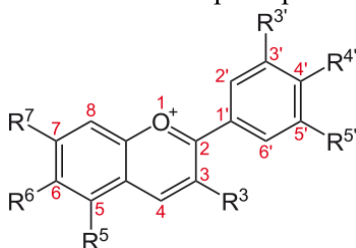
**Рис. 14.9.** Молекулярная структура катехина

Характерные представители это катехин и эпикатехин, являющиеся стереоизомерами (их строение показано приведенной формулой). Катехины содержатся в плодах многих съедобных растений (яблоки, груши, айва, абрикосы), в ягодах (земляника, малина, брусника), а также в коре и древесине дуба, ивы, сосны, акации и других деревьев. Особенно много катехинов в молодых побегах чайного растения (до 20–25% от сухой массы), в винограде (главным образом в косточках и кожице), бобах какао. Катехины получают в промышленном масштабе из листьев чая.

Катехины это вещества которые:

- обладают высокой биологической активностью;
- регулируют проницаемость капилляров и увеличивают упругость их стенок;
- способствуют более эффективному использованию организмом аскорбиновой кислоты и используются при лечении заболеваний, связанных с нарушениями функций капилляров, отеках сосудистого происхождения и т.п.;
- обладают антимикробными свойствами и применяются при лечении дизентерии.

Окислительные превращения катехинов играют важную роль в технологии пищевых производств, таких как ферментация чая, виноделие, изготовление какао. Они легко окисляются при нагревании, освещении лучами солнца, особенно в щелочной среде при действии окислительных ферментов. Потемнение плодов и овощей при механической и термической обработке обусловлено окислением катехинов. Одним из самых известных катехинов является танин, вещество, обладающее дубильными свойствами и характерным вяжущим вкусом.



**Рис. 14.10. Молекулярная структура антоцианидов**

(мальвидин). Кроме того, имеет значение образование комплексов антоцианов с металлами: ионы магния и кальция способствуют проявлению синей окраски, а соли калия – пурпурной.

**Антоцианиды** – основные пигменты цветков, плодов, ягод, листьев, о чём говорит само их название (antos – по-гречески цветок, kyano – синий). Но окраска, создаваемая этими веществами, различная – от розового до фиолетового цвета. Антоцианиды имеют положительный заряд. Поэтому в растениях они присутствуют в виде солей соответствующих кислот. Разнообразие окраски цветов зависит от числа гидроксильных групп в молекуле – с их увеличением окраска сдвигается в направлении синего цвета (дельфинидин – содержится в цветках дельфиниумах); при метилировании гидроксильных групп – красного



**Рис. 14.11. Растения с высоким содержанием антоцианов.**

Антоцианы используются в пищевой промышленности в качестве красителей E163.

### Полимерные фенольные соединения

Полимерные фенольные соединения это гетерогенные органические соединения, производные полифенолов (таб. 14.2).

**Таблица 14.2. Полимерные фенольные соединения**

Основная единица			
	Галловая кислота	Флаван	Цианомовая кислота
Группа соединений	<b>Гидролизуемые танины</b>	<b>Конденсированные (негидролизуемые) танины</b>	<b>Лигнин</b>

**14.2.4. Танины** – группа фенольных соединений растительного происхождения, содержащих большое количество групп – OH. Танины обладают дубящими свойствами и характерным вяжущим вкусом. Дубящее действие танинов основано на их способности образовывать прочные связи с белками, полисахаридами и другими биополимерами.

Танины делятся на 2 класса: *гидролизуемые* и *конденсированные (негидролизуемые)* танины (таб. 14.2). Основа гидролизуемых танинов – сложные эфиры галловой кислоты или родственных ей дигалловой



и тригалловой кислот с многоатомным спиртом (например, глюкозой). Типичный представитель этой группы – *галлотанин* или *китайский танин*. При кислотном гидролизе галлотанин распадается до галловой кислоты и глюкозы. Основной компонент галлотанина это *пентагаллоглюкоза*. Количество остатков галловой кислоты варьирует.

Конденсированные танины представляют собой производные флавоноидов, образованные конденсацией катехинов. Конденсированные танины содержится в древесине каштана, дуба, в коре ели, пихты. При нагревании с кислотами танины конденсируются.

В промышленности танины используются для дубления кожи и меха, приготовлении чернил, протравливания текстильных волокон, для придания различным напиткам терпкого и вяжущего вкуса и как пищевой краситель (E181). Танин представляет собой аморфный светло-жёлтый порошок, со слабым своеобразным запахом, вяжущего вкуса, растворимый в воде, этаноле и глицерине. В воде образует коллоидные растворы, имеющие кислую реакцию и обладающие сильным дубильным действием. Водные растворы образуют осадки с алкалоидами, растворами белка и желатины, солями тяжелых металлов. Применяют в качестве вяжущего и местного противовоспалительного средства.

**14.2.5. Лигнин** (от лат. *Lignum* – дерево, древесина) – смесь ароматических полимеров, содержащиеся в клетках сосудистых растений и некоторых водорослях. Одеревеневшие клеточные оболочки обладают ультраструктурой, которую можно сравнить со структурой железобетона: микрофибриллы целлюлозы по своим свойствам соответствуют арматуре, а лигнин, обладающий высокой прочностью на сжатие, – бетону. С химической точки зрения лигнин является ароматической негидролизуемой частью древесины. Древесина лиственных пород содержит 18-24% лигнина, хвойных – 27-30%. Мономерные звенья макромолекулы лигнина называют фенилпропановыми единицами (ФПЕ), поскольку эти структурные единицы являются производными фенилпропана. Лигнин ценное химическое сырьё, используемое во многих производствах и в медицине.

При гидролизе лигнина с нитробензолом в щелочной среде образуются ароматические альдегиды: сиреневый альдегид, ванилин, оксибензольный альдегид (рис. 14.12).

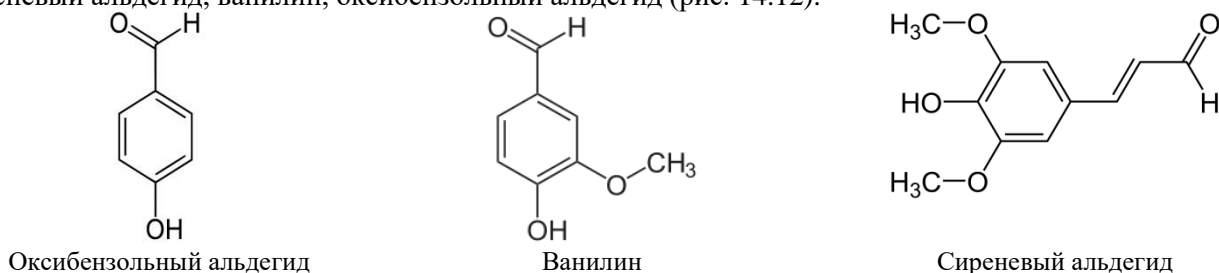


Рис. 14.12. Структура ароматических альдегидов

**14.2.6. Меланины** – природный тёмный пигмент, содержащийся в коже, волосах, сетчатке глаза, тканях, шерсти и др. Меланины у позвоночных образуются в специализированных клетках – меланоцитах. Они откладываются в виде гранул, в связанном с белком виде (т.н. меланопротеиды). Это продукты окислительных превращений аминокислоты тирозина. При гидролизе меланина в щелочной среде образуются пирокатехин, протокатехиновая и салициловая кислоты.

Большинство фенольных соединений ведет начало от общего предшественника – шикимовой кислоты, в связи с этим говорят об общем шикиматном пути их биосинтеза. Шикиматный путь биосинтеза фенольных соединений начинается с продуктов обмена сахаров, образованных в результате фотосинтеза, специфических предшественников шикимовой кислоты: *эритрозо-4-фосфата* и *фосфоенолпирувата*. Далее из шикимовой кислоты образуются ароматические аминокислоты: L-фенилаланин, L-тирозин, L-триптофан. Из L-фенилаланина через промежуточную стадию оксикоричных кислот образуются флавоноиды и катехины. В самой многочисленной и широко распространенной в растениях группе фенольных соединений – флавоноидах молекула содержит два ароматических кольца, причем одно из них образуется по шикиматному пути, а второе – из трех молекул активированного ацетата.

### 14.3. ФУНКЦИИ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**1. Фенольные соединения участвуют в окислительно-восстановительных процессах.** Дыхание растений связано с обратимым окислением и восстановлением некоторых фенольных соединений и, в частности, флавоноидов. По гипотезе Палладина фенольные соединения, окисляясь кислородом воздуха при участии фермента полифенолоксидазы, превращается в соответствующие хиноны. Последние восстанавливаются за счет атомов водорода дыхательного субстрата и вновь становится доступным для действия полифенолоксидазы. Таким образом, система полифенол+полифенолоксидаза служит переносчиком атомов водорода на конечных этапах дыхания.

Фенольные соединения окисляют ряд соединений (аминокислоты, аскорбиновую кислоту, яблочную и лимонную кислоты и др.). Так окисление триптофана хиноном приводит к образованию стимулятора роста растений –  $\beta$ -индолилуксусной кислоты.

**2. Фенольные соединения участвуют в процессах роста растений.** Наиболее интенсивное образование фенольных соединений происходит в молодых тканях. Они способны не только стимулировать ростовые процессы, но и подавлять их.

**3. Фенольные соединения выполняют в растениях защитные функции.** При механических повреждениях тканей в них начинается интенсивное новообразование фенольных соединений, сопровождающееся окислительной конденсацией в поверхностных слоях; продукты конденсации образуют защитный слой. Кроме того, некоторые фенольные соединения способны сообщать растениям устойчивость к заболеваниям. В некоторых случаях растения в ответ на поражение патогенами образуют *фитоалексины* – специфические соединения имеющие фенольную природу, токсичные для патогена.

**4. Многие фенольные соединения являются антиоксидантами.** Антиоксидантная активность фенольных соединений объясняется двумя обстоятельствами:

- Фенольные соединения связывают ионы тяжелых металлов в устойчивые комплексы, тем самым лишая последние каталитического действия;
- они служат акцепторами образующихся при аутооксидации свободных радикалов, т.е. они способны инактивировать свободнорадикальные процессы.