

ДУБИЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА (ТАННИДЫ)-

- растительные высокомолекулярные полифенольные соединения с молекулярной массой 500-3000, способные образовывать прочные связи с белками и алкалоидами, осаждая их, и обладающие вяжущим действием

Термин “дубильные вещества” сложился исторически, благодаря способности этих соединений превращать сырую шкуру животных в прочную кожу, устойчивую к воздействию влаги и микроорганизмов.

Не все дубильные вещества способны к истинному дублению. Этим свойством отличаются соединения, имеющие молекулярную массу 1 000 и более.

Полифенольные соединения с массой менее 1 000 не способны дубить кожу и обладают только вяжущим действием. Именно они используются в медицине.

Дубильные вещества широко встречаются у представителей покрыто- и голосеменных растений, водорослей, лишайников, папоротников и грибов.

Они содержатся во многих высших растениях, **особенно двудольных**. Наибольшее их количество выявлено у видов из семейств **Polygonaceae, Ericaceae, Rosaceae, Anacardiaceae, Fagaceae** и др.

Дубильные вещества в растении находятся в клеточных вакуолях и при старении клеток адсорбируются на клеточных стенках. В больших количествах накапливаются **в подземных органах, коре, древесине**, но могут быть в листьях и плодах.

Сушка ЛРС, содержащего дубильные вещества, проводится на воздухе в тени или при 50-60⁰С. Подземные органы и кору дуба можно сушить на солнце.

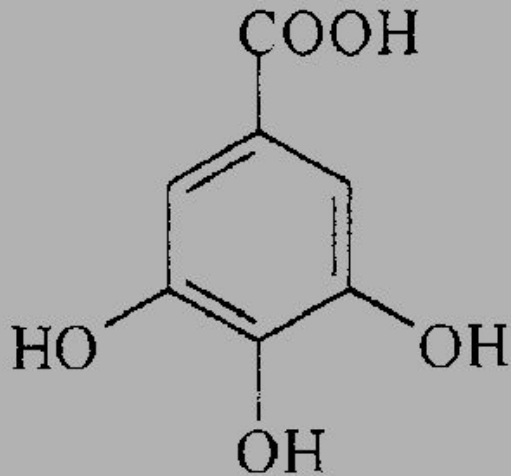
Классификация дубильных веществ

1. Гидролизуемые дубильные вещества (таннины)

Построены по типу **сложных эфиров**. При кислотном или энзиматическом гидролизе распадаются на составляющие компоненты:

- 1) сахар;
- 2) кислоты - галловую, эллаговую, хинную и др.

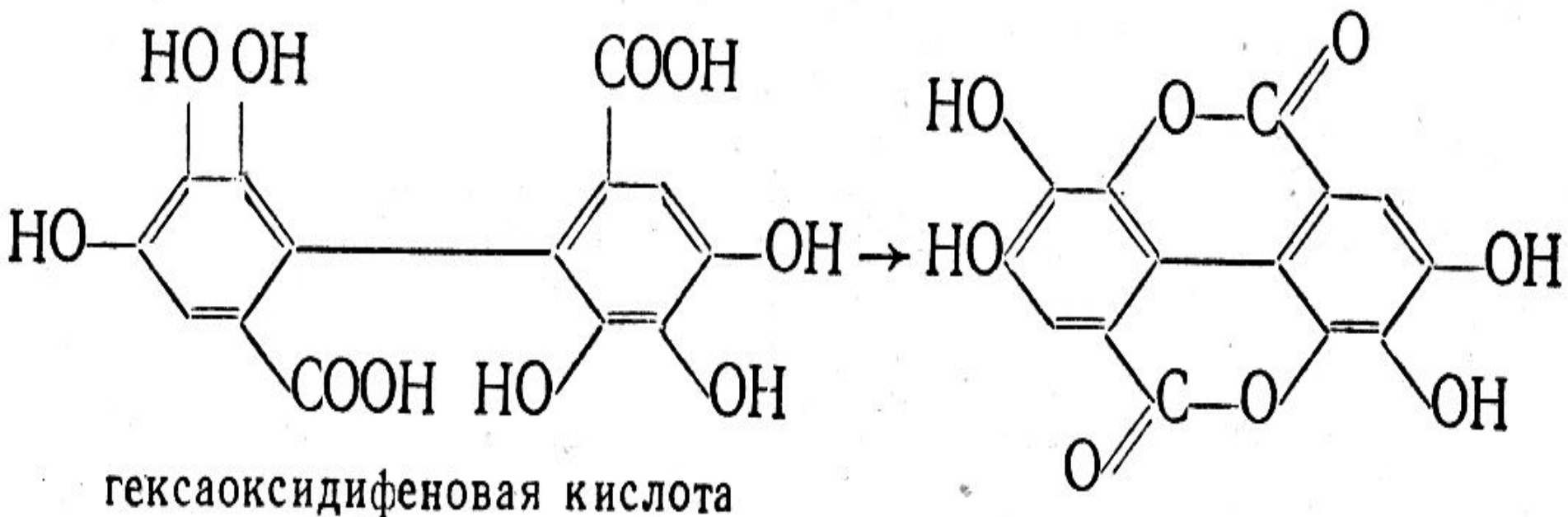
1.1. Галлотаннины – сложные эфиры циклических гексоз и галловой или дигалловой кислоты



Галловая кислота

Содержатся в коре дуба, соплодиях ольхи, корневищах и корнях кровохлебки лекарственной, корневищах змеевика, листьях сумаха дубильного, скуппии кожевенной, турецких галлах (на листьях лузитанского дуба), китайских галлах (на листьях сумаха полукрылатого).

1.2. Эллаготаннины - сложные эфиры D-глюкозы и кислот гексагидроксидифеновой, хебуловой, других производных эллаговой кислоты



эллаговая кислота

Содержатся в коре эвкалипта, околоплоднике плодов гранатника, грецкого ореха.

1.3. Несахаридные эфиры

фенолкарбоновых кислот - сложные эфиры галловой кислоты и несахарного компонента, такого как хинная кислота, гидроксикоричная к-та, флаваны и др.

2. Конденсированные дубильные вещества

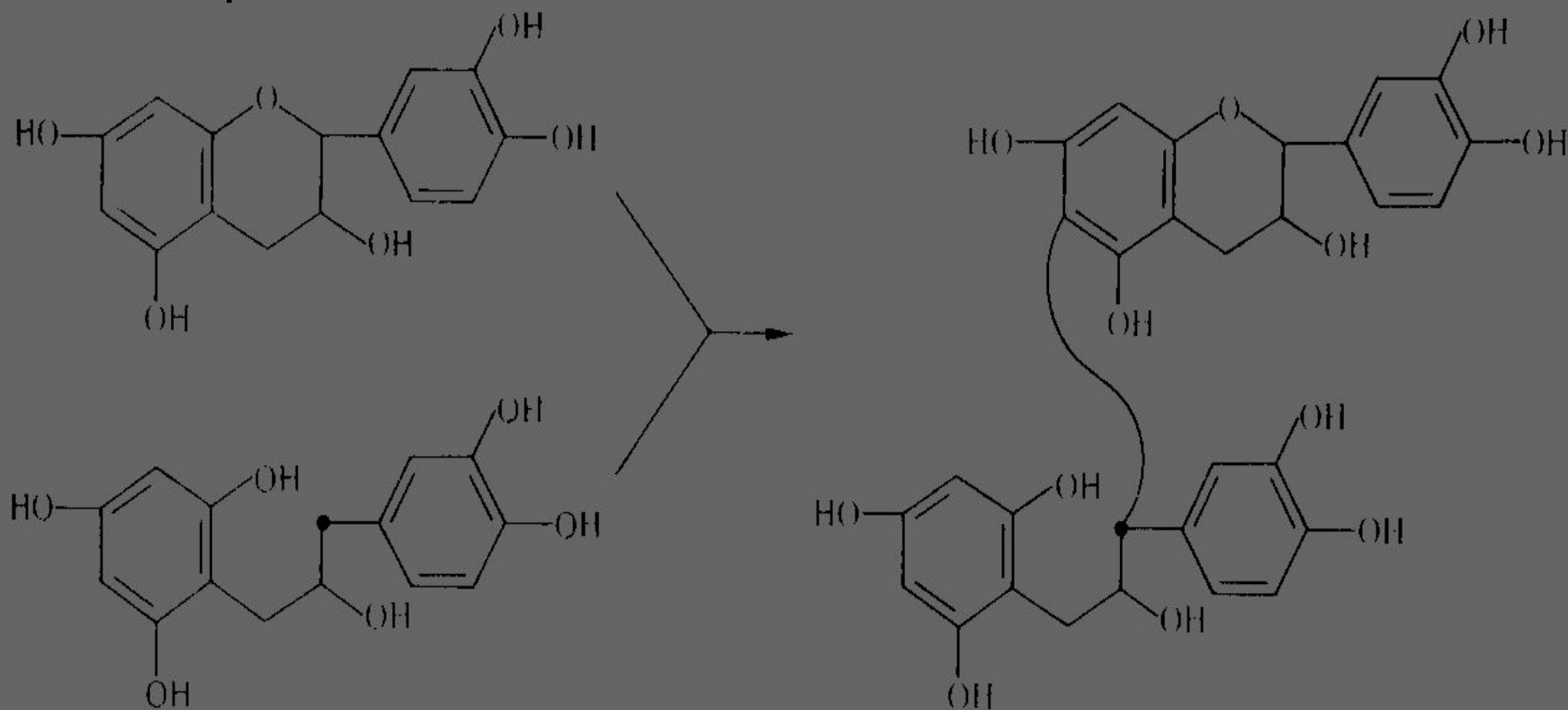
В отличие от гидролизуемых дубильных веществ не обладают эфирным характером, полимерная цепь образована посредством **углерод-углеродных** связей. Образованы, главным образом, **катехинами и лейкоцианидинами**.

При обработке кислотами не происходит их расщепления (гидролиза) на составляющие компоненты, а, наоборот, под действием минеральных кислот образуются плотные красно-коричневые продукты полимеризации – флобафены (красени).

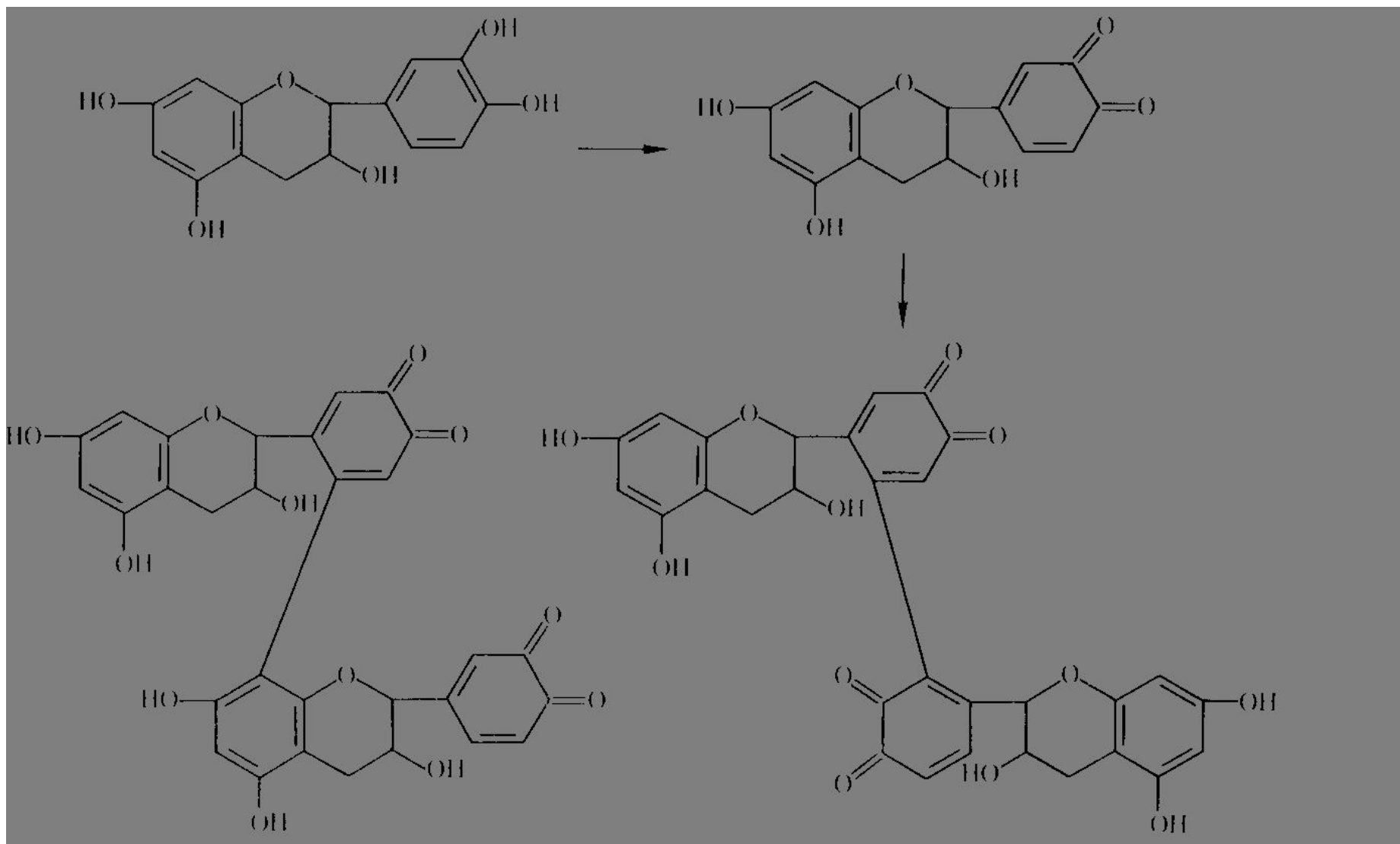
Содержатся в листьях чая, корневищах лапчатки, плодах черники и черемухи, коре калины, траве зверобоя.

Пути образования конденсированных дубильных веществ

1. Неферментативная аутоконденсации катехинов или лейкоцианидинов (или их перекрестная конденсация) в результате воздействия кислорода воздуха, тепла и кислой среды



2. Ферментативная окислительная конденсация катехинов
или лейкоцианидинов по типу “голова к хвосту” (кольцо А к
кольцу В) или “хвост к хвосту” (кольцо В к кольцу В)



Физико-химические свойства дубильных веществ

Известны только в аморфном состоянии, т.к. представляют собой смеси соединений, сходных по химической структуре, но различающихся по молекулярной массе.

Желтого или **бурого** цвета. Вкус вяжущий, запаха нет, очень гигроскопичны.

Легко окисл-ся на воздухе (поэтому хранят в цельном виде, в плотной упаковке)

Растворимы в воде (особенно в горячей) с образованием коллоидных растворов.

Растворимы в этаноле, ацетоне, бутаноле, этилацетате.

Нерастворимы в неполярных растворителях - хлороформе, бензоле, диэтиловом эфире и т.п.

Качественный анализ дубильных веществ

1. Реакции осаждения

1.1. Образование осадка или помутнение раствора при взаимодействии с 1% р-ром желатина, приготовленном на 10% растворе натрия хлорида. При добавлении избытка желатина помутнение исчезает.

1.2. Осаждение растворами алкалоидов (хинина, кодеина, кофеина, пахикарпина), а также некоторыми азотистыми основаниями (уротропин, новокаин, дибазол).

1.3. При взаимодействии с 10% р-ром среднего ацетата свинца и 10% р-ром уксусной кислоты **гидролизуемые** дубильные вещества образуют белый хлопьевидный осадок (**конденсированные** дубильные вещества остаются в растворе).

1.4. Дубильные вещества **конденсированной группы** образуют хлопьевидный **оранжево-желтый** осадок при нагревании с бромной водой.

1.5. Проба Стиасни: с 40% р-ром формальдегида и конц. HCl (при нагревании) дубильные вещества **конденсированной группы** дают **кирпично-красный** осадок.

Качественный анализ дубильных веществ

2. Цветные реакции

2.1. Дубильные вещества гидролизуемой группы с 1% раствором железоаммонийных квасцов образуют черно-синие окрашенные соединения, а конденсированной группы – черно-зеленые.

2.2. Осаждение солями тяжелых металлов (Fe^{3+}) и образование окрашенных соединений. Гидролизуемые дубильные вещества дают темно-синее окраш-е, а конденсированные – темно-зеленое.

2.3. Конденсированные дубильные вещества с 1% р-ром ванилина в конц. HCl дают оранжево-красное окрашивание (реакция на катехины).

Количественное определение дубильных веществ

Государственной Фармакопеей XIV издания рекомендованы **два метода** количественного определения дубильных веществ

1. Перманганатометрический (метод Левенталья) - определение дубильных веществ **в пересчете на танин**. Основан на окислении фенольных ОН-групп перманганатом калия в слабокислой среде в присутствии индикатора индигосульфокислоты; в точке эквивалентности окраска меняется от синей до золотисто-желтой.

2. Спектрофотометрический метод: определение дубильных веществ **в пересчете на пирогаллол**

Фармакологические свойства дубильных веществ

Вяжущее, кровоостанавливающее, антимикробное, действие.

Противовоспалительное действие гидролизуемых дубильных веществ: проникают в межклеточные пространства и связывают ферменты, вызывающие местные воспалительные реакции; образуется плотная пленка, защищающая от раздражения нервные окончания. Происходит уплотнение клеточных мембран, сужение кровеносных сосудов.

Капилляроукрепляющая, антигипоксическая, антисклеротическая, Р-витаминная активность.

Противоядия при отравлении кардиогликозидами, алкалоидами, солями тяжелых металлов (осаждают их).

Конденсированные дубильные вещества - антиоксиданты, проявляют противоопухолевые свойства.