

Биологически активные соединения живых организмов

А.М. Чибиряев

Подготовлен в рамках реализации
Программы развития НИУ-НГУ

Липиды – жиры и жироподобные вещества, являющиеся производными высших жирных кислот, высших жирных спиртов или высших жирных альдегидов. Как правило, это низкомолекулярные жирорастворимые органические вещества, которые извлекаются из клеток животных, растений и микроорганизмов неполярными растворителями.

Основные биологические функции липидов:

- главные компоненты биологических мембран;
- запасной, изолирующий и защищающий органы материал;
- наиболее калорийная часть пищи;
- важная составная часть диеты человека и животных;
- транспорт некоторых витаминов внутри организма;
- регуляторы транспорта воды и солей;
- иммуномодуляторы; регуляторы активности некоторых ферментов;
- эндогормоны;
- передатчики биологических сигналов.

Основные источники липидов: молоко, растительные масла (оливковое, подсолнечное, льняное, кукурузное, кокосовое и т.д.), свиное сало и другие животные жиры, яйца, мозг и внутренности животных и др.

В состав липидов, помимо жирных кислот, спиртов и альдегидов, могут входить азотистые основания, фосфорная кислота, углеводы, аминокислоты, белки и т.п.

Подразделяются на простые и сложные. К простым относятся липиды, молекулы которых содержат только остатки жирных кислот (или альдегидов в енольной форме) и спиртов. Из простых липидов в растениях и животных встречаются жиры и жирные масла, представляющие собой триацилглицерины (триглицериды) и воски.

Воски состоят из сложных эфиров высших жирных кислот и одно- или двухатомных высших спиртов.

К жирам близки простагландины, образующиеся в организме из полиненасыщенных жирных кислот (в первую очередь - арахидоновой). По химической природе это производные протаноевой кислоты со скелетом из 20 атомов углерода и содержащие циклопентановое кольцо.

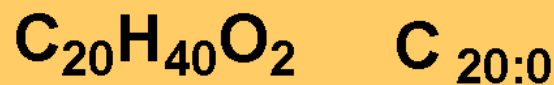
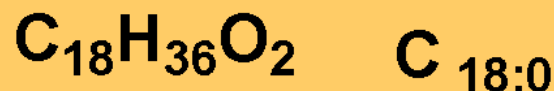
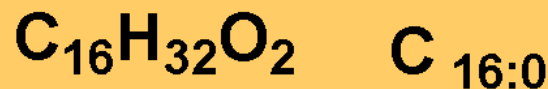
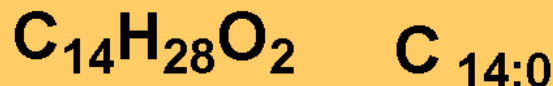
Сложные липиды делят на три большие группы: фосфолипиды (соединения, имеющие в своей структуре остаток фосфорной кислоты), гликолипиды (соединения, имеющие в своей структуре углеводный компонент) и сфинголипиды. Иногда сложные липиды дополнительно подразделяют на нейтральные, полярные и оксилипины.

Составные части липидов - жирные кислоты

3

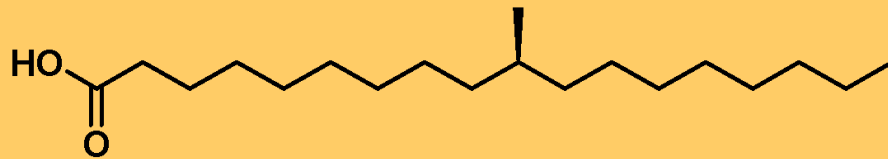
Известно более 800 жирных кислот, отличающихся по длине углеродной цепи, по степени и характеру её разветвления, числу и положению С=С связей, по природе и количеству других функциональных групп (COOH, OH, SH, NH₂ и др.).

Í àñû ù áí í û á æøđí û á èèñëî ù



Составные части липидов - жирные кислоты

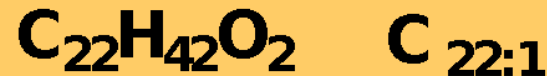
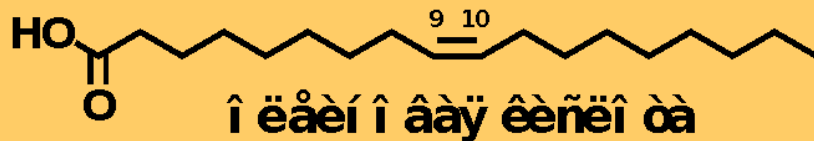
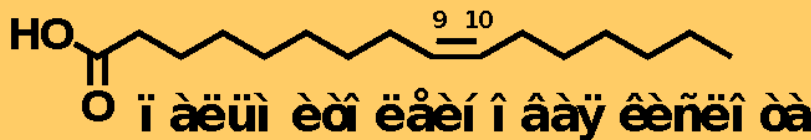
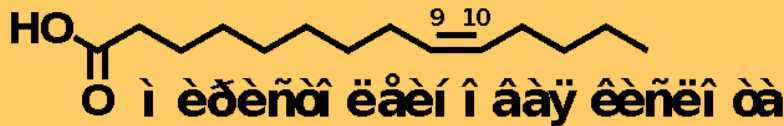
À ñî ñòàâà èèì èäîî â áàèòàððèàèüîí ù õ èèäòî è ÷àñòîî àñòðà÷àð òñý ðàççàâòàèäîíí ù á æèðîí ù á èèñèè òù, ñ òèèèè ï ðîí àíîî àùî ò ðàâ àíîî èèè ñ Ì Ì -äðîí ï è.



òòááððèèè ñòààððèè ï ààý èèñèè òà

í áí àñòù ù áí í ù á æèðîí ù á èèñèè òù

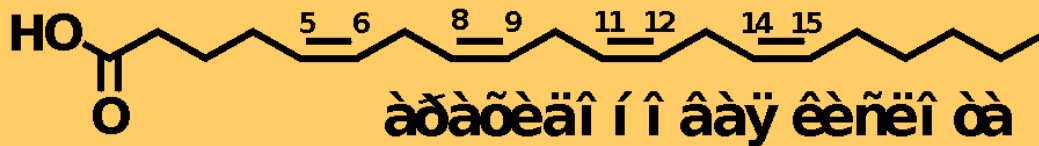
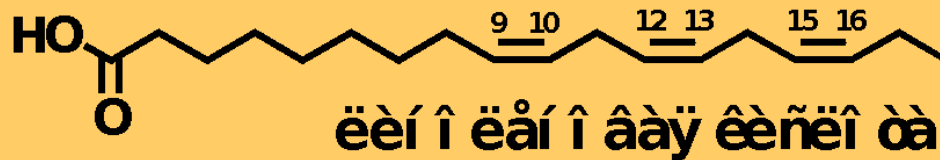
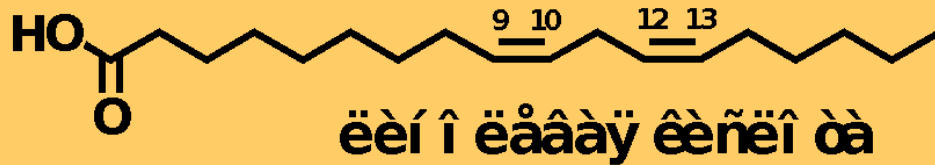
í ï ï áí ï àù à



(í ò42 äí 55% á ï àñèà ðàí ñà è ä ð÷èòù)

Составные части липидов - жирные кислоты

ï î ëèáí î âùà
ï î ëèáí î âùà
ï î ëèáí î âùà



ï ëàèí î âàÿ è ëèí î ëääàäÿ êèñëî òù ñí ñòàâëÿð ò î ëî ëî 60%
 àññö ÆË òàññòèòàëüí ù õ ì àññö.

Состав жирных кислот некоторых растительных жиров и масел

Жирная кислота	Кокосовый орех	Арахис	Оливки	Масличная пальма (мяк.)	Рапс обычный	Рапс селекционный	Соевые бобы	Подсолнечник обычный	Подсолнечник селекц.	Семена льна
<12:0	21.5									
12:0	48.8			1.2						
14:0	14.8			1.0				0.2	0.1	
16:0	6.9	12.5	10.3	45.0	3	4	11	6.0	3.6	6.1
18:0	2.0	2.5	2.3	4.5	1	2	3.5	5.6	4.9	3.2
18:1n-9	4.5	37.9	78.1	37.5	16	56	22	17.8	80.6	16.6
18:2n-6	1.4	41.1	7.3	10.5	14	26	53	68.7	8.4	14.2
18:3n-3		0.3	0.6	0.4	10	10	7.5	0.2	0.1	59.8
20:1n-9			0.3		6	2	1.0	0.1	0.3	
22:1n-9					49	следы				

Состав жирных кислот некоторых ЖИВОТНЫХ жиров и масел

Жирная кислота	Сливочное масло	Свиной жир	Говяжий жир	Бараний жир	Жир тихоокеанской сельди	Жир трески	Жир тихоокеанского анчоуса
<12:0	10.1						
12:0	2.8			0.6	0.2		
14:0	10.1	2.0	2.5	5.6	6.8	3.3	8.3
16:0	25.0	27.1	27.0	27.0	22.7	13.4	19.5
16:1	1.5	4.0	10.0	1.6	8.0	9.6	9.1
18:0	12.1	11.0	7.4	31.7	2.7	2.7	3.2
18:1n-7					5.0		2.5
18:1n-9	27.1	44.4	47.5	31.7	29.7	23.4	12.9
18:2n-6	2.4	11.4	1.7	1.6	0.7	1.4	0.9
18:3n-3	2.0		1.1	0.2	0.2	0.6	0.4
20:1n-9					4.4	7.8	1.2
20:1n-11					1.0		0.1
20:4n-6						1.4	0.5
20:5n-3					5.3	11.5	18.2
22:1n-11					3.9	5.3	1.4
22:5n-3					0.2	1.6	1.2
22:6n-3					1.5	12.5	10.9

Мировое производство важнейших жиров и масел.

Жиры и масла	Миллионы тонн (% всего)				
	1965	1975	1985	1995	2005
Соевое	4.1 (13.0)	8.5 (19.7)	14.1 (22.1)	19.5 (22.1)	27.3 (23.8)
Пальмовое	1.4 (4.4)	2.8 (6.5)	6.7 (10.5)	13.9 (15.7)	21.4 (18.7)
Рапсовое	1.4 (4.4)	2.6 (6.1)	6.0 (9.4)	9.5 (10.7)	12.0 (10.5)
Подсолнечное	2.9 (9.2)	3.7 (8.6)	6.5 (10.2)	8.9 (10.0)	10.8 (9.4)
Хлопковое	2.6 (8.3)	2.9 (6.8)	3.4 (5.3)	4.4 (5.0)	5.2 (4.5)
Арахисовое	3.0 (9.5)	2.9 (6.8)	3.3 (5.2)	4.2 (4.7)	5.1 (4.4)
Кокосовое	2.0 (6.3)	2.6 (6.1)	2.7 (4.2)	3.2 (3.6)	3.5 (3.1)
Пальмитоядерное	0.4 (1.3)	0.5 (1.2)	0.9 (1.4)	1.7 (1.9)	2.7 (2.4)
Кукурузное	0.4 (1.3)	0.6 (1.4)	1.0 (1.6)	1.6 (1.8)	2.0 (1.7)
Всего по группе	18.2 (57.7)	27.1 (63.2)	44.6 (69.9)	66.9 (75.5)	90.0 (78.5)
Сливочное	4.6 (14.6)	5.3 (12.4)	6.3 (9.9)	6.7 (7.6)	7.3 (6.4)
Технический жир	4.3 (13.7)	5.5 (12.8)	6.1 (10.0)	7.3 (8.2)	8.1 (7.1)
Свиной	3.5 (11.1)	4.0 (9.3)	5.0 (7.8)	6.2 (7.0)	7.5 (6.6)
Рыбий	0.9 (2.9)	1.0 (2.3)	1.5 (2.4)	1.5 (1.7)	1.6 (1.4)
Всего по группе	13.3 (42.3)	15.8 (36.8)	19.2 (30.1)	21.7 (24.5)	24.5 (31.5)
ВСЕГО	31.5	42.9	63.8	88.6	114.5

Масло растений с необычным составом жирных кислот.

Касторовое масло из клещевины – 90% рицинолевой кислоты 12-OH-18:1(n-9); годовое производство – более 500 тыс. т.



Hydnocarpus laurifolia
 $8H_{34}O_2$
 Масло дерева – 69% годовое производство – 12-OH-18:1 (9t) $8H_{30}O_2$
 энденовой кислоты $8H_{30}O_2$



Масло индийских растений рода *Hydnocarpus*

Hydnocarpus laurifolia (*H. wightiana*) – 49% глицеридов

Hydnocarpus Kurzii – 27% чаульмугровой к-ты



82.2% каприновой кислоты 10:0

Cuphea polycephala – 80.1% лауриновой кислоты 12:0

Масло растений с необычным составом жирных кислот.

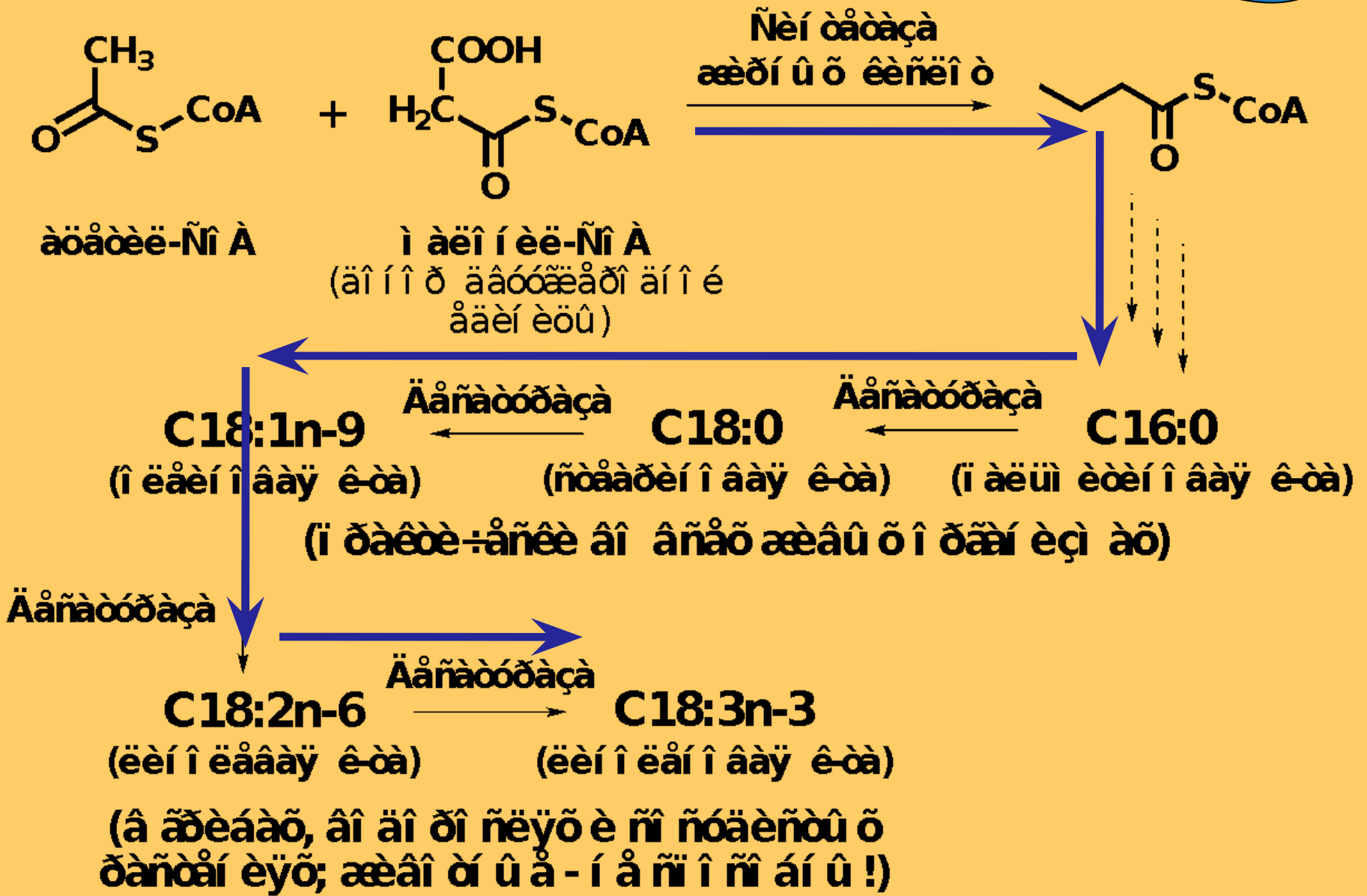
Масла с высоким содержанием стеариновой кислоты (18:0):

масло какао из шоколадного дерева (*Theobroma cacao*) – 34.4% (+ 34.8% олеиновой кислоты);

масло салового дерева (*Shorea robusta*) – 44.3% (+ 40.4% олеиновой кислоты); в 1975 году было произведено 35 тыс. т.;

масло масляного дерева карите (*Butyrospermum parkii*) – 44.3% (+ 45.6% олеиновой кислоты); в 1979 году было произведено 35 тыс. т.

Биосинтез жирных кислот



Биосинтез жирных кислот



Аа̃а̃а̃о̃о̃д̃д̃а̃а̃ç̃а̃
 æèâî òí ù õ

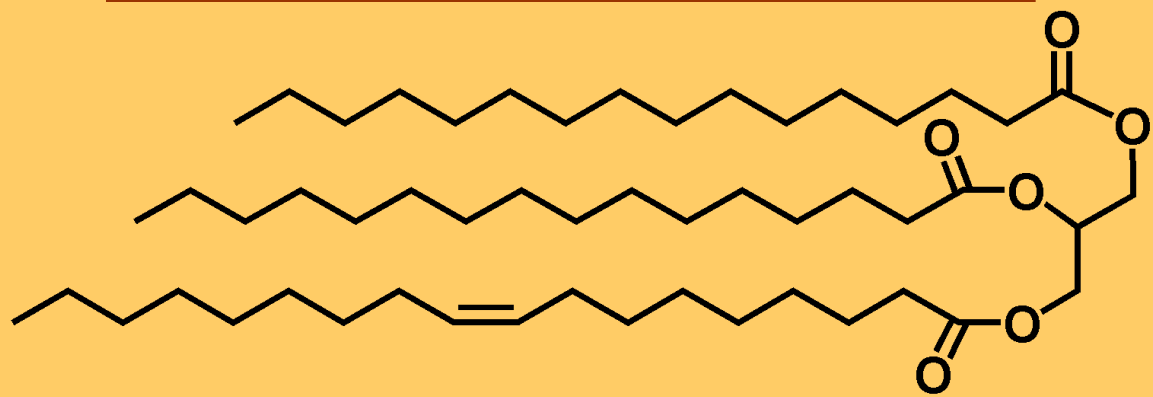
Аа̃а̃а̃о̃о̃д̃д̃а̃а̃ç̃а̃
 ðàñçáí èé

Èèí î ëâààÿ è èèí î ëâáí î âàÿ èèñëî òù í à ñèí òàçèðòò òñÿ â
 î ðãáí èçì àõ âú ñø èõ æèâî òí ù õ, í î í áí áõí æè ù äëÿ í î ðè àëüí î ã
 æèðí áí ã î áí áí à => ÿâëÿð òñÿ í çàè áí è ù ù è èèñëî àà è.

Биосинтез полиеновых кислот.

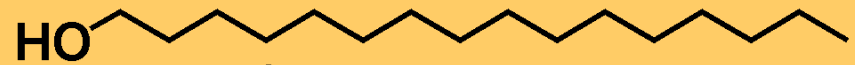
Ê-òù èèí î ëââí ã ðÿäà
18:2n-6 → 18:3n-6 → 20:3n-6 → 20:4n-6 → 22:4n-6 → 22:5n-6
Ê-òù èèí î ëâáí î ââ ã ðÿäà
18:3n-3 → 18:4n-3 → 20:4n-3 → 20:5n-3 → 22:5n-3 → 22:6n-3
 (í ðàèèè ðàñèè âí âñâõ æèâú õ î ðãáí èçì àõ, êðí ò à æèâî òí ù õ-
 òèù í èèí â è òââòèí âú õ ðàñçáí èé!)

Простые липиды – жиры.



одеаөеëãëöåдеі û (æèđû)

Составные простых липидов – жирные спирты.



оåөеëі âû é ñі èдò

C₁₆H₃₃OH



оåдеëі âû é ñі èдò

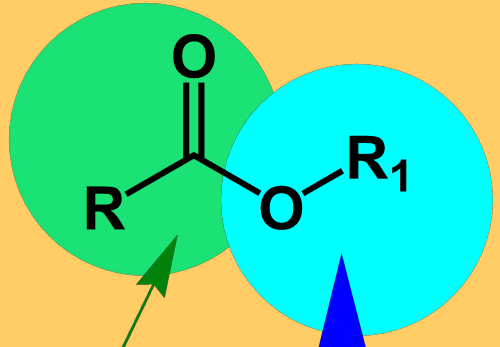
C₂₆H₅₃OH



і èдөөëëі âû é ñі èдò

C₃₀H₆₁OH

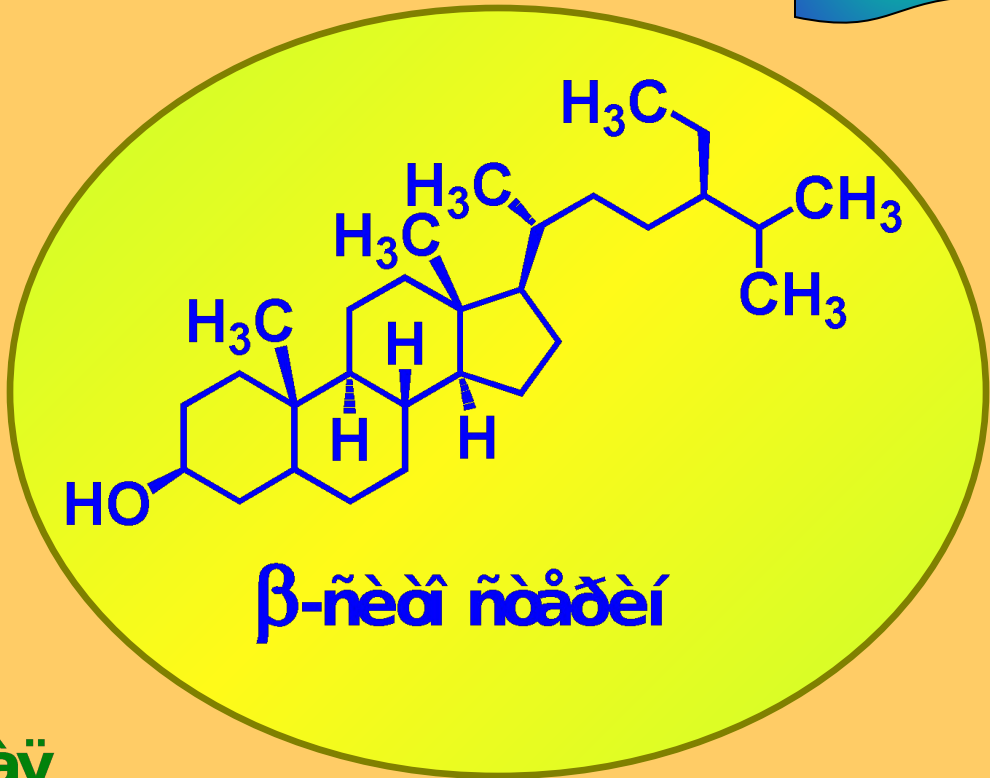
Простые липиды – воски.



R - $\hat{\imath} \tilde{\eta} \acute{o} \grave{a} \acute{o} \hat{\imath} \acute{e}$
 $\acute{e} \grave{a} \acute{d} \acute{a} \hat{\imath} \acute{\imath} \hat{\imath} \acute{a} \hat{\imath} \acute{e}$
 $\acute{e} \grave{e} \tilde{\eta} \acute{e} \hat{\imath} \acute{o} \hat{\imath}$

R₁ - $\hat{\imath} \tilde{\eta} \acute{o} \grave{a} \acute{o} \hat{\imath} \acute{e}$
 $\tilde{\eta} \acute{\imath} \acute{e} \acute{d} \acute{o} \acute{a}$

$C_{15}H_{31} \tilde{\eta} \acute{o} \hat{\imath} \acute{e}$ OH - $\acute{\imath} \acute{a} \acute{e} \acute{u} \acute{\imath} \acute{e} \acute{o} \acute{e} \acute{\imath} \hat{\imath} \acute{a} \acute{a} \acute{y}$
 $C_{25}H_{51} \tilde{\eta} \acute{o} \hat{\imath} \acute{e}$ OH - $\acute{o} \acute{a} \acute{d} \hat{\imath} \acute{o} \acute{e} \acute{\imath} \hat{\imath} \acute{a} \acute{a} \acute{y}$

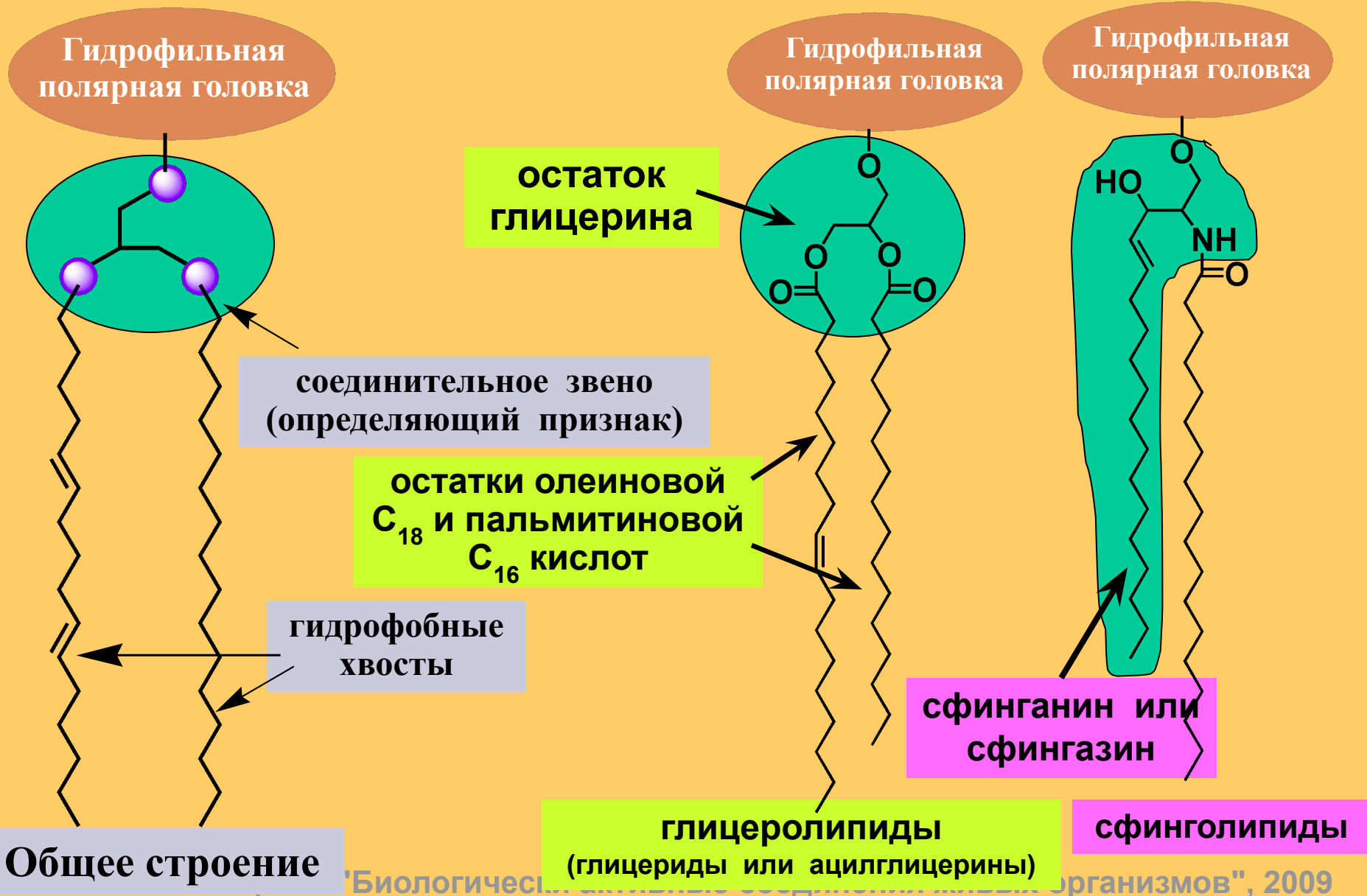


β - $\tilde{\eta} \acute{o} \acute{e} \hat{\imath} \tilde{\eta} \acute{o} \acute{a} \acute{d} \acute{e} \acute{\imath}$

$C_{19}H_{39}$ -OH- C_6H_{11} - $\acute{\alpha} \phi \acute{\imath} \hat{\imath} \acute{\imath}$
 n - $C_{30}H_{61}OH$ - $\acute{o} \acute{d} \acute{e} \acute{a} \acute{e} \hat{\imath} \acute{\imath} \acute{o} \acute{a} \acute{\imath} \hat{\imath} \acute{e}$

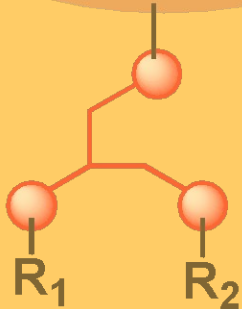
Первичная классификация липидов биологических мембран

15



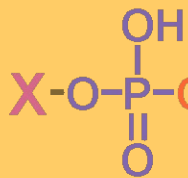
Фосфолипиды – главные компоненты биологических мембран

æäöäđî ô èëüí àÿ
 î î ëÿöí àÿ ã ëí áêà



èèì èäü

L-đÿä



æèöäđî ô î ñô î èèì èäü

(ñëí æ ú é ýô èđ ô î ñô î đí í é èèñëí òü è äèæèöäđèäà)

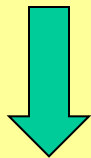
Õ=Í , õî èèí , ýòáí î èàì èí , ñäðëí , èí î çèí è äđ.

Õ=Í - ô î ñô àèèäí âàÿ èèñëí òà

(1-5% î òî áù äã ëí èè÷áñòâà ô î ñô î èèì èäí â; í àéäáí à â òèàí ÿö æèâí òí ú õ, ðàñòáí èé è ì èèđí î đãáí èçí î â; î đãäø áñòâáí í èé âñãõ äđóæö æèöäđî ô î ñô î èèì èäí â)

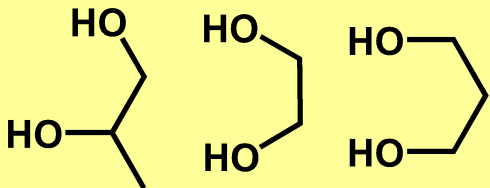
Составные части липидов биологических мембран

ãëèöäðî ëèë èäû

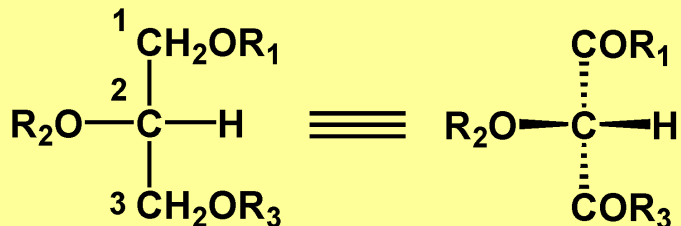


более 50% от встречающихся в природе

ЖК + глицерин (или другие полиолы)



äèî ëüí û ă ëèë èäû



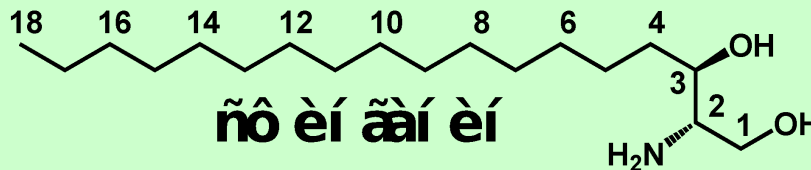
ï ðî äëöèü Õèø äðà ãëèöäðèäèäî ä

ñô èí ã ëèë èäû

Строительный материал нервных тканей и мозга

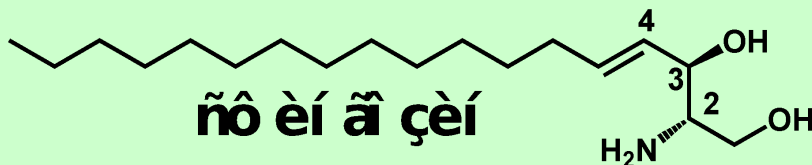


жирные кислоты + сфингозиновые основания



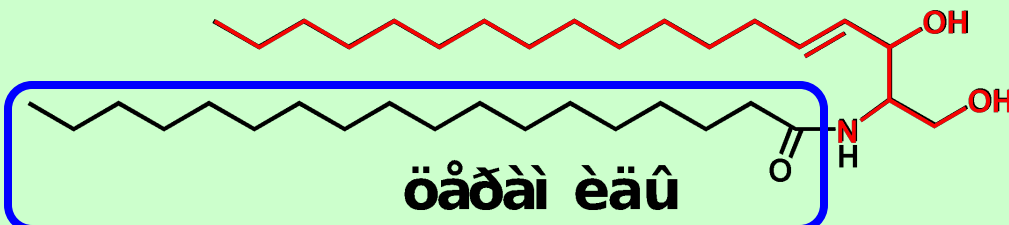
ñô èí ãäí èí

(2S, 3R)-2-àì èí î î èòäääèäèäè äèè è-1,3



ñô èí ã çèí

(2S, 3R, 4A)-2-àì èí î î èòäääöäèäè -4-äèè è-1,3

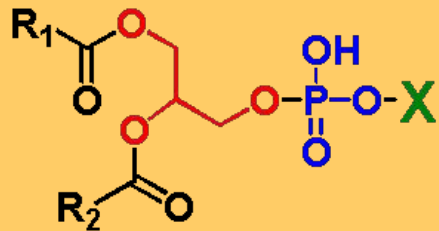


öäðàì èäû

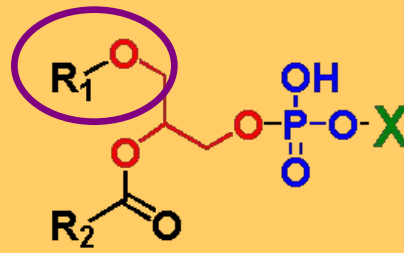
Глицерофосфолипиды
 $\text{R}_1\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}_2\text{COO})\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{X}$

Сфингофосфолипиды
 $\text{R}_1\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}_2\text{COO})\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{X}$

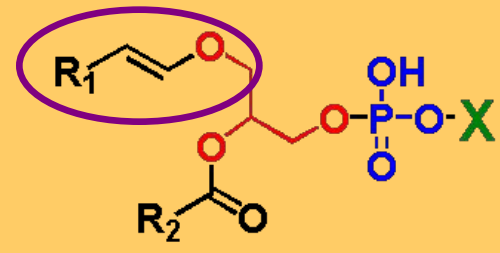
Глицерофосфолипиды с ненасыщенной жирной кислотой
 $\text{R}_1\text{CH=CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{R}_2\text{COO})\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{X}$



Глицерофосфолипиды



Сфингофосфолипиды

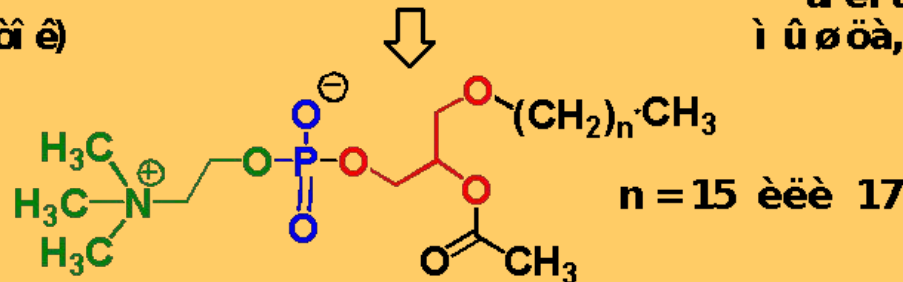


Глицерофосфолипиды с ненасыщенной жирной кислотой

(глицерофосфолипиды с насыщенными жирными кислотами)
 являются основными компонентами мембран животных и растений, а также мембран микроорганизмов.

(сфингофосфолипиды с насыщенными жирными кислотами)
 являются основными компонентами мембран животных и растений, а также мембран микроорганизмов.

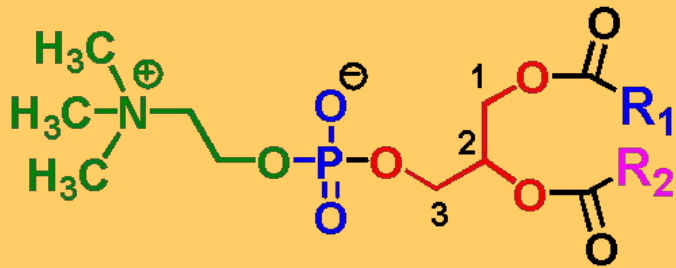
(глицерофосфолипиды с ненасыщенной жирной кислотой)
 являются основными компонентами мембран животных и растений, а также мембран микроорганизмов.



Фосфолипиды с катионными головками

(фосфолипиды с катионными головками) являются основными компонентами мембран животных и растений, а также мембран микроорганизмов.

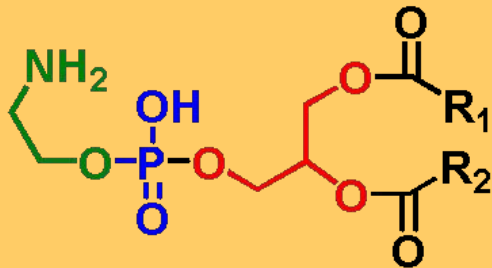
Фосфолипиды



R_1CO , R_2CO - преимущественно C_{16} - и C_{18} -кислоты, причем R_1 - насыщенные, а R_2 - ненасыщенные.

Они обладают свойствами

А 50% их содержание в мембранах животных и растений. А также в мембранах эритроцитов и лейкоцитов. А также в мембранах клеток печени и почек.

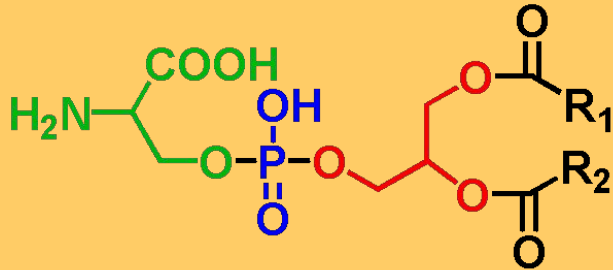


Их содержание в мембранах животных и растений составляет 15-30%. Их содержание в мембранах эритроцитов и лейкоцитов составляет 15-30%. Их содержание в мембранах клеток печени и почек составляет 15-30%.

Они обладают свойствами

А также в мембранах животных и растений. А также в мембранах эритроцитов и лейкоцитов. А также в мембранах клеток печени и почек.

Фосфолипиды

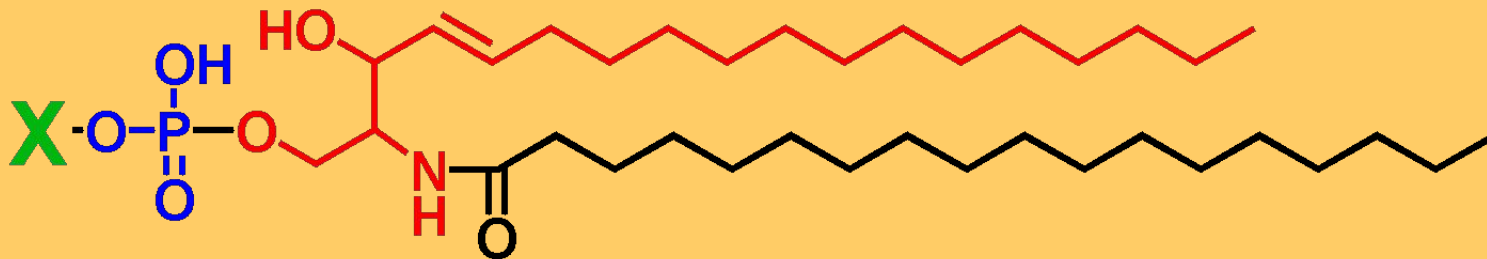


Аи 10-15% иò иáùáã ëì èè-аñoàà
 ô î ñô î èèì èäî â â òèáí ýõ ì èäëì ì èòàр-
 ù èõñü. Èì èàèèçàöèÿ: ì î çã, ñãäöä, ì
 ì á-áí ù, ì î ÷èè, ñãèäç, í èà, è, äèèä.

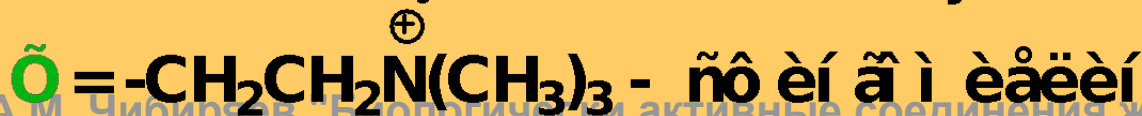
Ôî ñô àèèäèèñãèè í

Âù ñòóí ààò äãäèÿü ðì ì àèèèáí î ñèè ðÿäà ì àì áðáí î ñãÿçáí í ù õ
 ô äðì áí õí â; ÿäèÿäòñü ì äãäèäñoäáí í èèì ì ì ðè àèì ñèì öãçã
 ô î ñô àèèäèèÿòáí î èàì èì î â.

Ñò èì ã ô î ñô î èèì èäù .

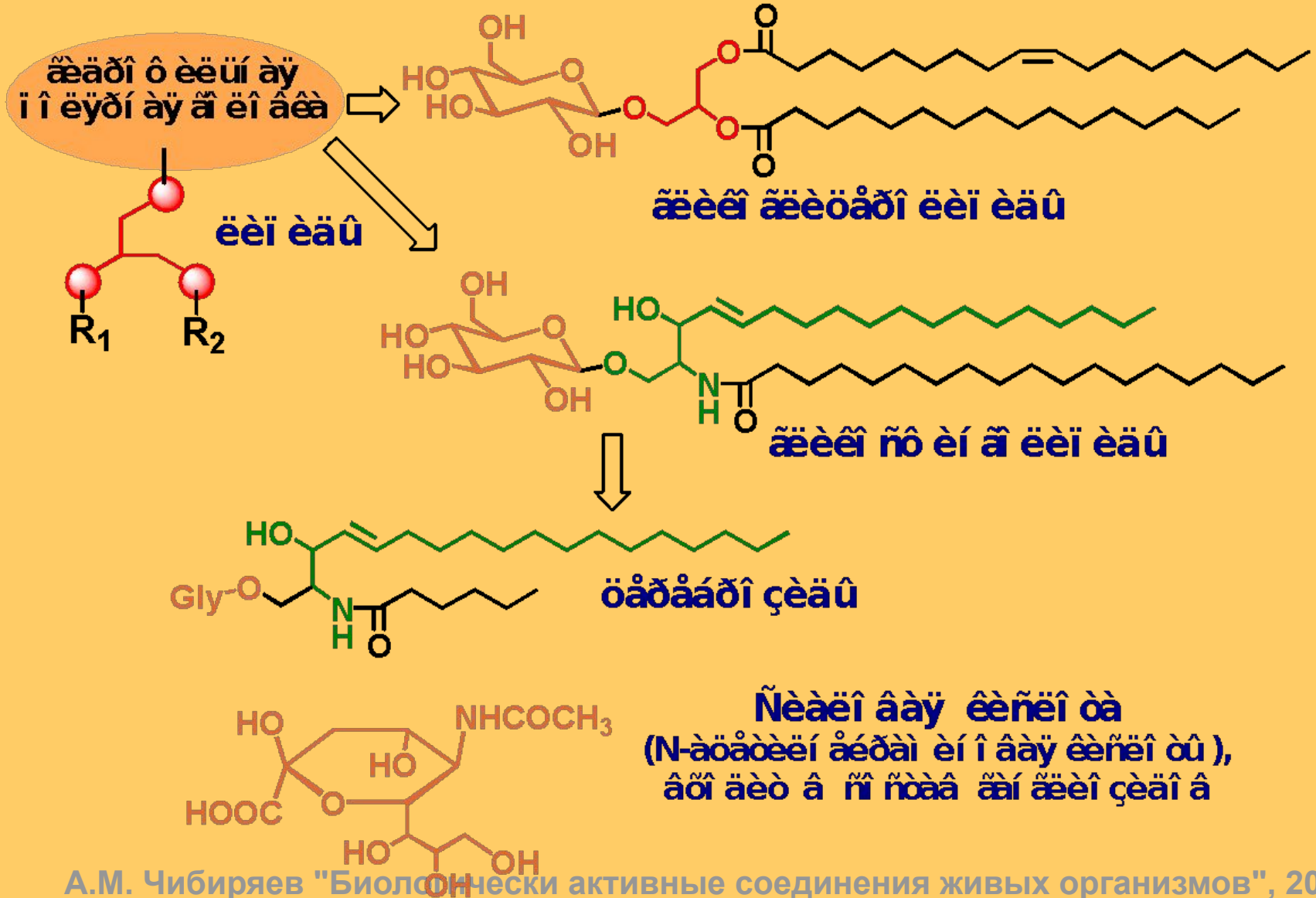


(ñèì æ ù é ýò èð ô î ñô î ðí î é èèñèì ù è
 ñò èì ã çèì î áí ã ì ñí î ááì èÿ)



Фосфолипиды

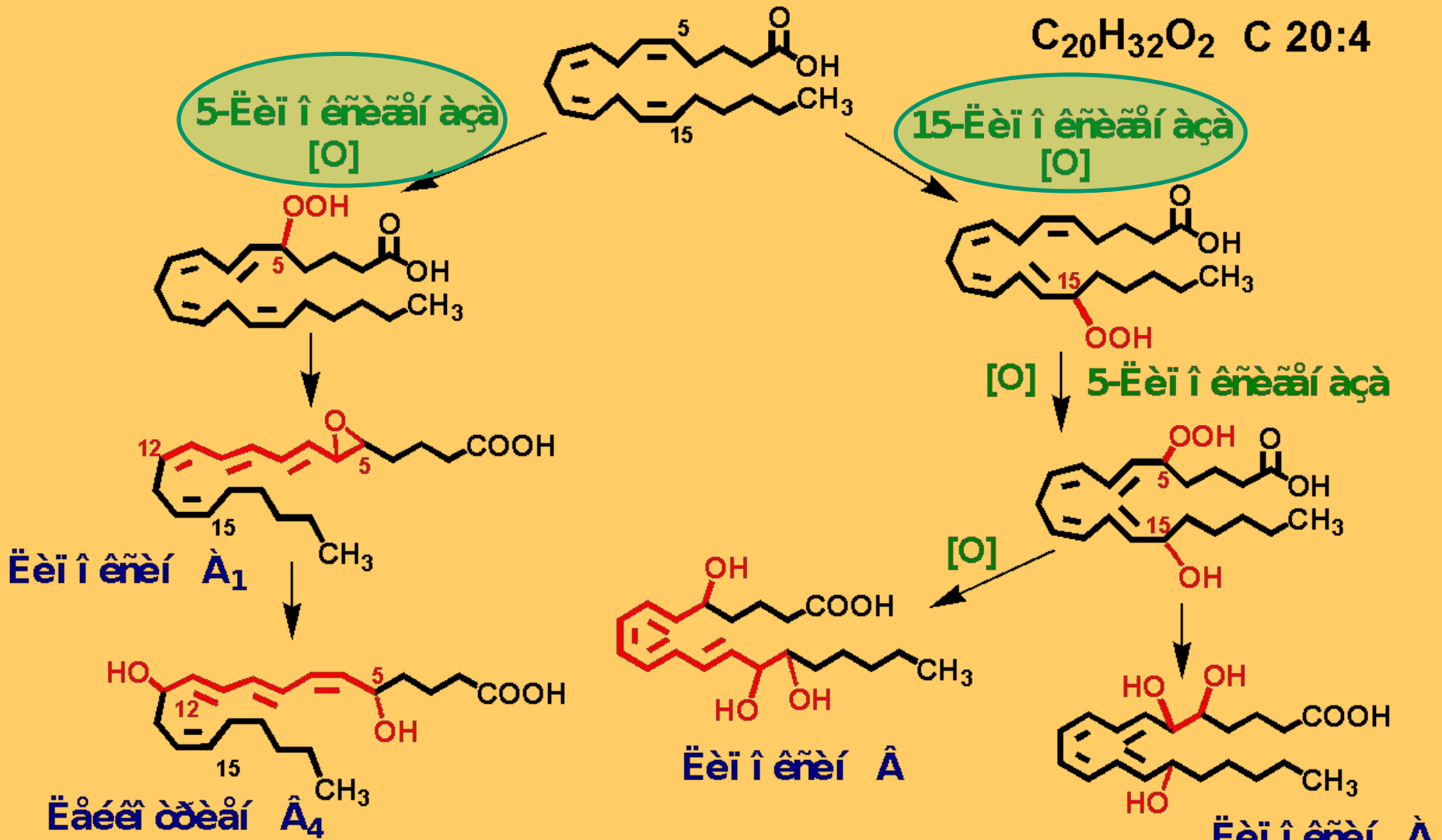
Азотистые фосфолипиды.



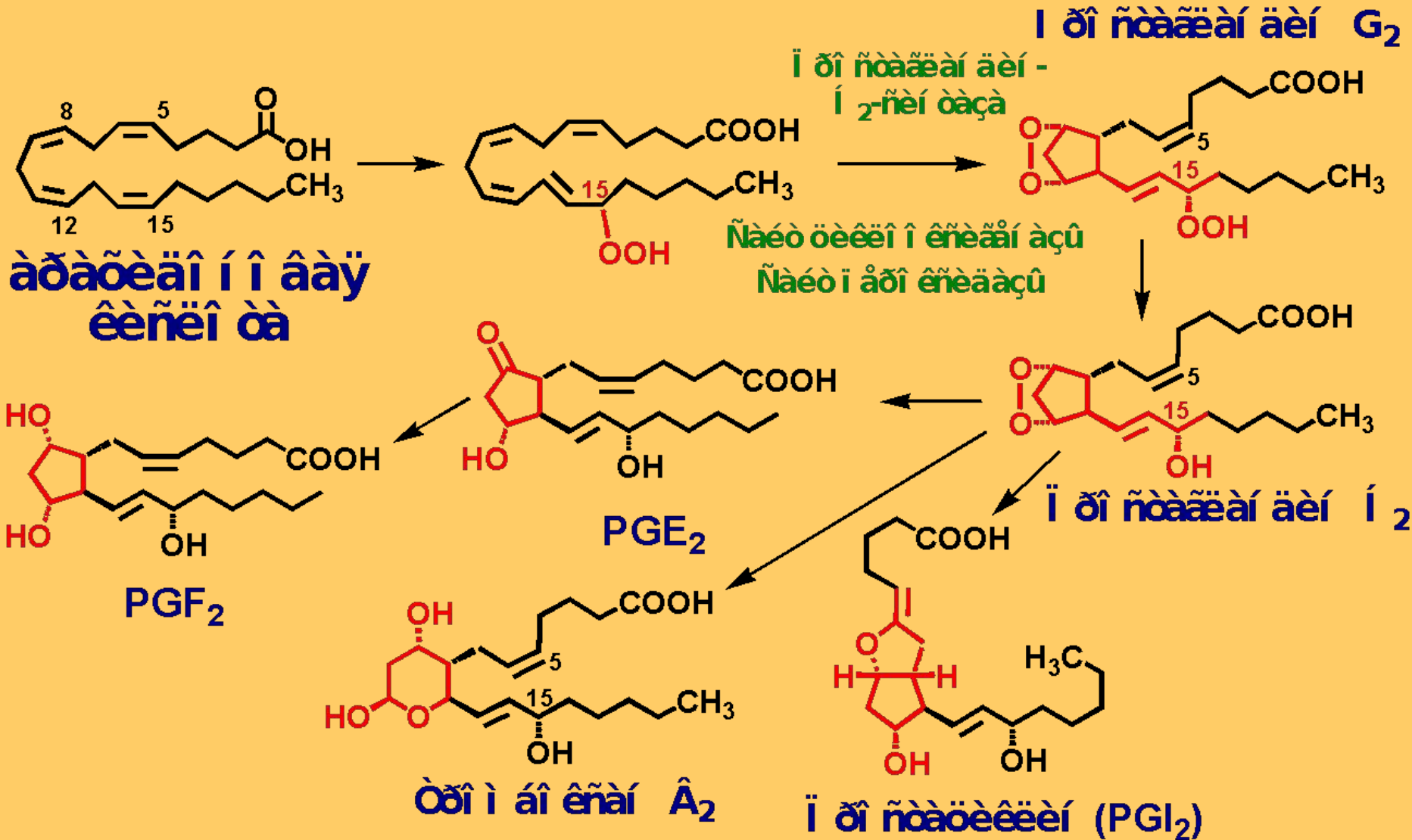
Каскад арахидоновой К-ТЫ

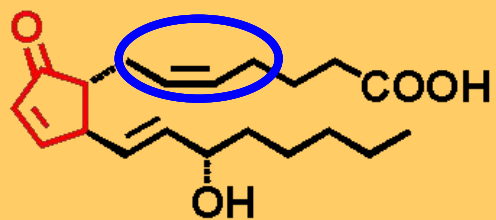
àðàõèäî í î âàü èèñèî à

Öèñ, öèñ, öèñ, öèñ - Ýéë çà-5,8,11,14-òàððàáî í âàü èèñèî à

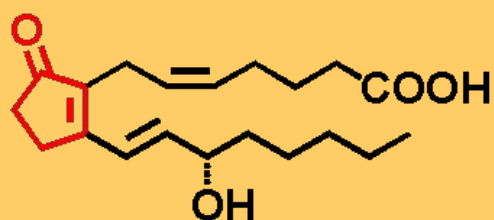


Каскад арахидоновой К-ТЫ

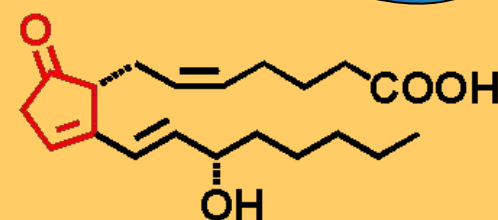




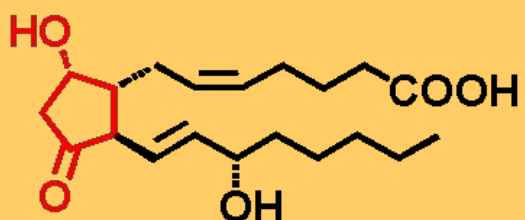
PGA₂



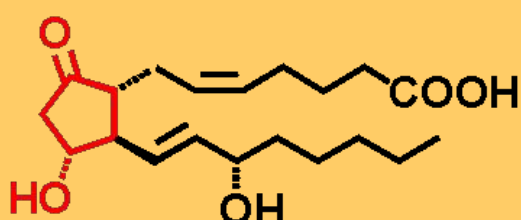
PGB₂



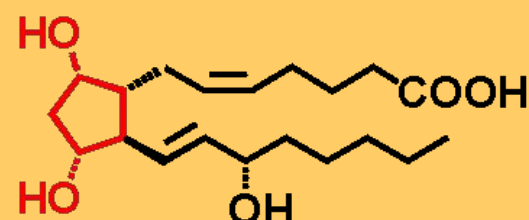
PGC₂



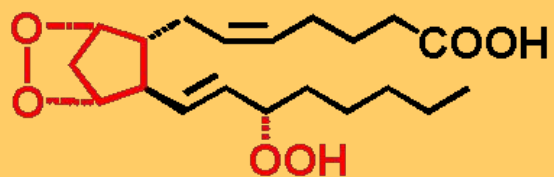
PGD₂



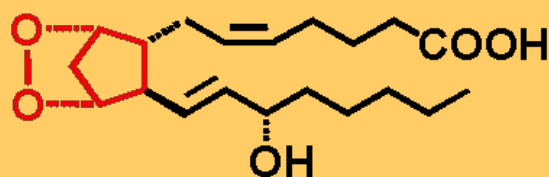
PGE₂



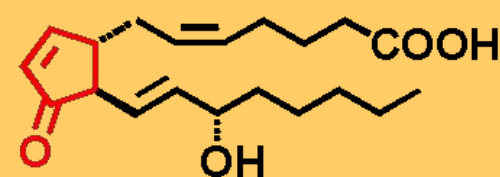
PGF₂



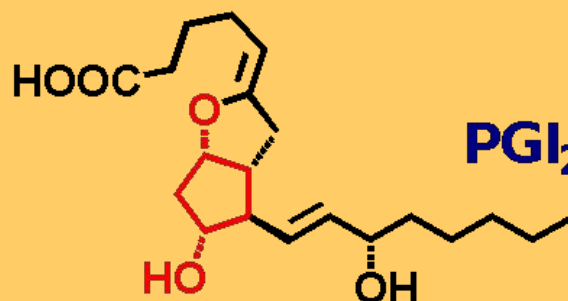
PGG₂



PGH₂



PGJ₂



PGI₂ (и др. простагландины)

Простаноиды

25

ферментативно

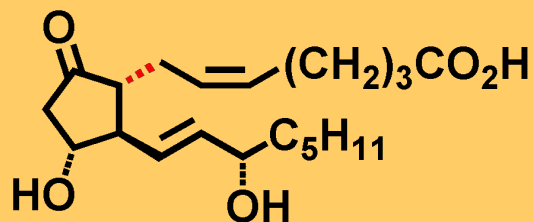
не ферментативно

α - ω 18:3

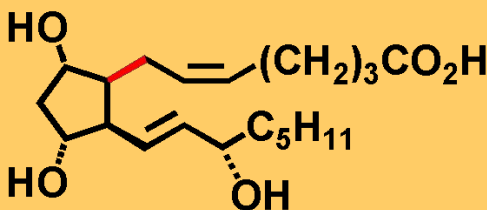
α - ω 20:4

γ - ω 20:5

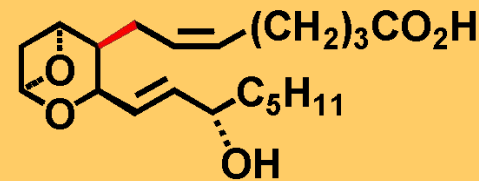
α - ω 22:6



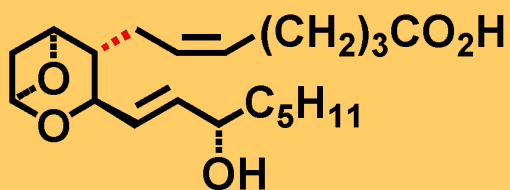
E_2



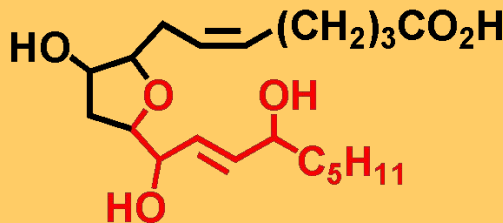
15-F_{2t}



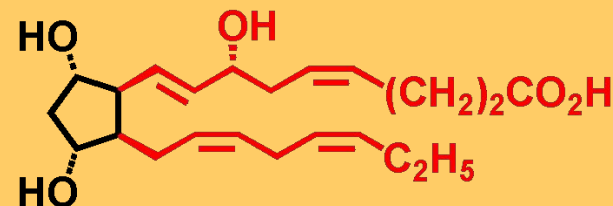
15-A₂



A₂



7-F_{4t}



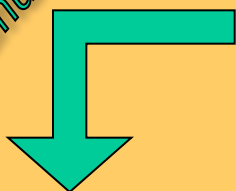
7-F_{4t}

Объект - животные

Простаноиды

26

ферментативно



α - ω -18:3

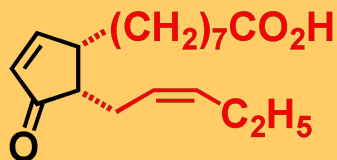
α - ω -20:4

γ - ω -20:5

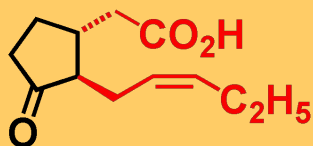
α - ω -22:6



не ферментативно

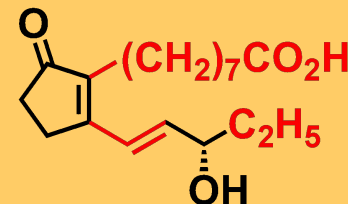


12- ω -6 -
 α - ω -18:3

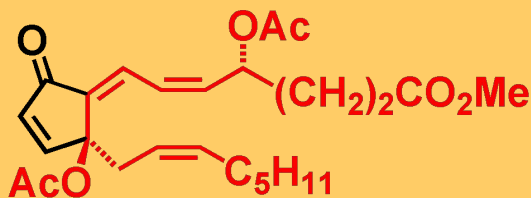


α - ω -18:3

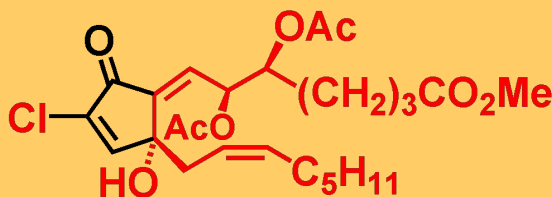
растения



ω -6- Δ ₁



ω -6- Δ ₁



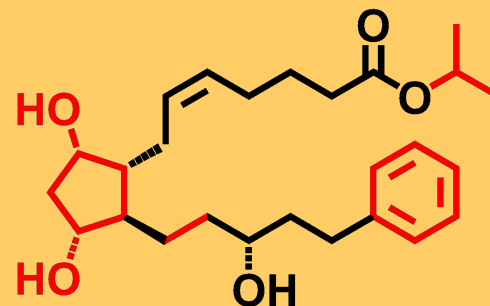
ω -6- Δ ₁

морские
 организмы

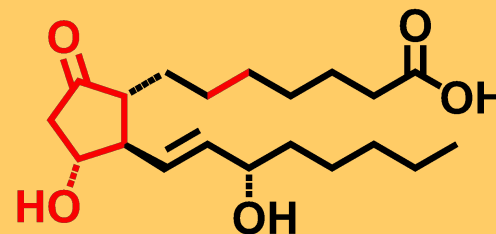
Препараты простагландинов.

27

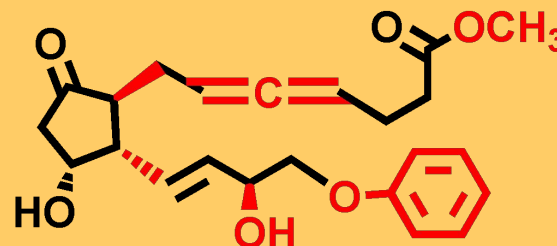
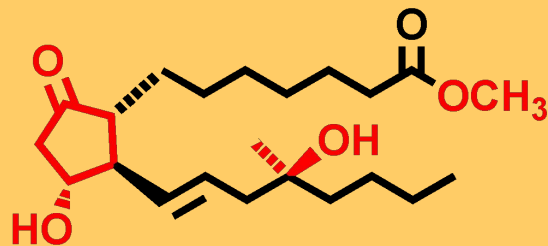
Латанопрост (Ксалатан) – антиглаукомное средство (на основе синтетического простагландина группы $F_{2\alpha}$).



Алпростадил – для лечения эректильной дисфункции (на основе синтетического простагландина группы E_1).



Мизопростол и Энпростил – противоязвенные средства (на основе синтетических простагландинов группы E_1).



Динопрост (PGF_{2α}) и Динопростон (PGE₂) – в акушерской практике для стимулирования родовой деятельности в любой период беременности