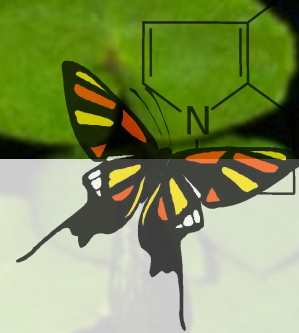


Биологически активные соединения живых организмов



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.

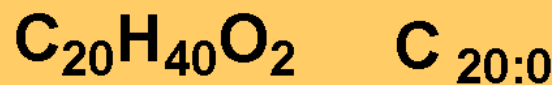
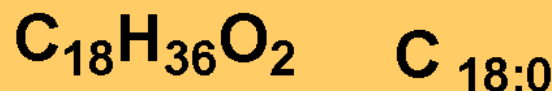
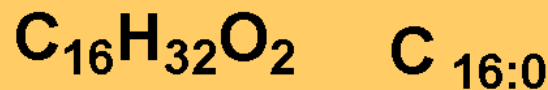
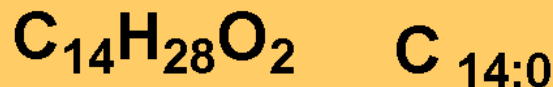
Сложные липиды делят на три большие группы: фосфолипиды (соединения, имеющие в своей структуре остаток фосфорной кислоты), гликолипиды (соединения, имеющие в своей структуре углеводный компонент) и сфинголипиды. Иногда сложные липиды дополнительно подразделяют на нейтральные, полярные и оксилипины.

Составные части липидов - жирные кислоты

3

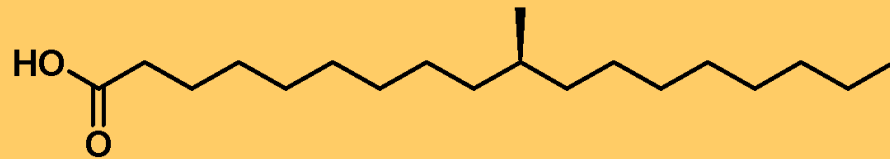
Известно более 800 жирных кислот, отличающихся по длине углеродной цепи, по степени и характеру её разветвления, числу и положению С=С связей, по природе и количеству других функциональных групп (COOH, OH, SH, NH₂ и др.).

Í àñû ù áí í û á æøđí û á èèñëî ù



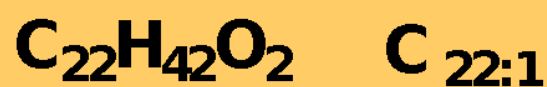
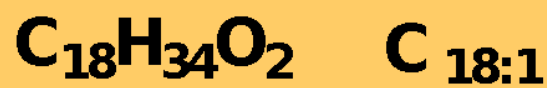
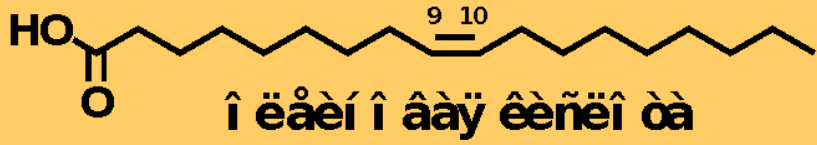
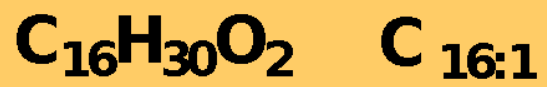
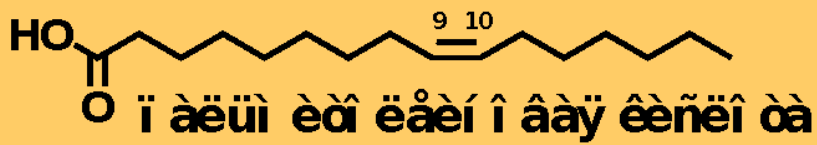
Составные части липидов - жирные кислоты

À ñî ñòàââ èèì èäîî â áàèòàððèàèüîí ù õ èèäòî è ÷àñòîî àñòòà÷àð òñÿ ðàççààòàèäîíí ù á æèðíî ù á èèññèî ù, ñ òèèèè ï ðî ï àíîî àùî ò ðàà áî òî èèè ñ Ì Ì -äðîî ï î é.



òòááððèèè ñòààððèè ï ààÿ èèññèî àà
ï áî àñòò ù áî ï ù á æèðíî ù á èèññèî ù

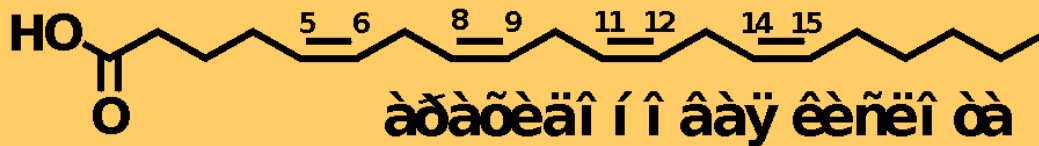
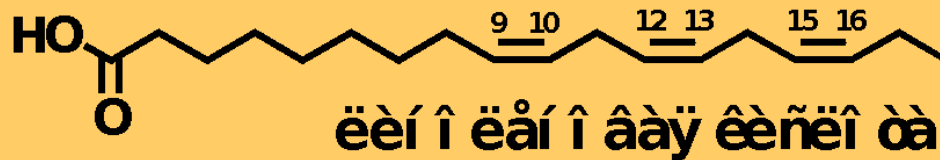
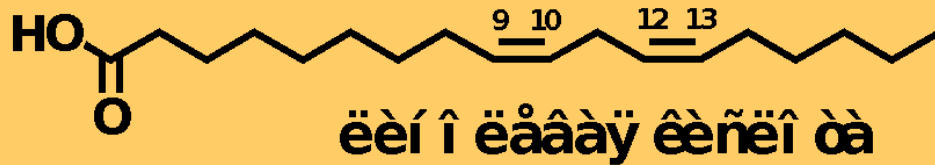
ï ï ï áî ï àù à



(ï ò42 äî 55% â ï àññèà ðàî ñà è ä ð÷èòò)

Составные части липидов - жирные кислоты

ï î ëèáí î âùâ



î ëääèí î âàÿ è ëèí î ëääàäÿ êèñëî òù ñî 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
 -OH-18:1 (9t)
 $8H_{30}O_2$
 энденовой кислоты
 $8H_{30}O_2$



Масло индийских растений рода *Hydnocarpus*

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

Hydnocarpus Kurzii – 27% чаульмугровой к-ты



2.2% каприновой кислоты 10:0

Cuphea palustris – 80.1% лауриновой кислоты 12:0

Масло растений с необычным составом жирных кислот.

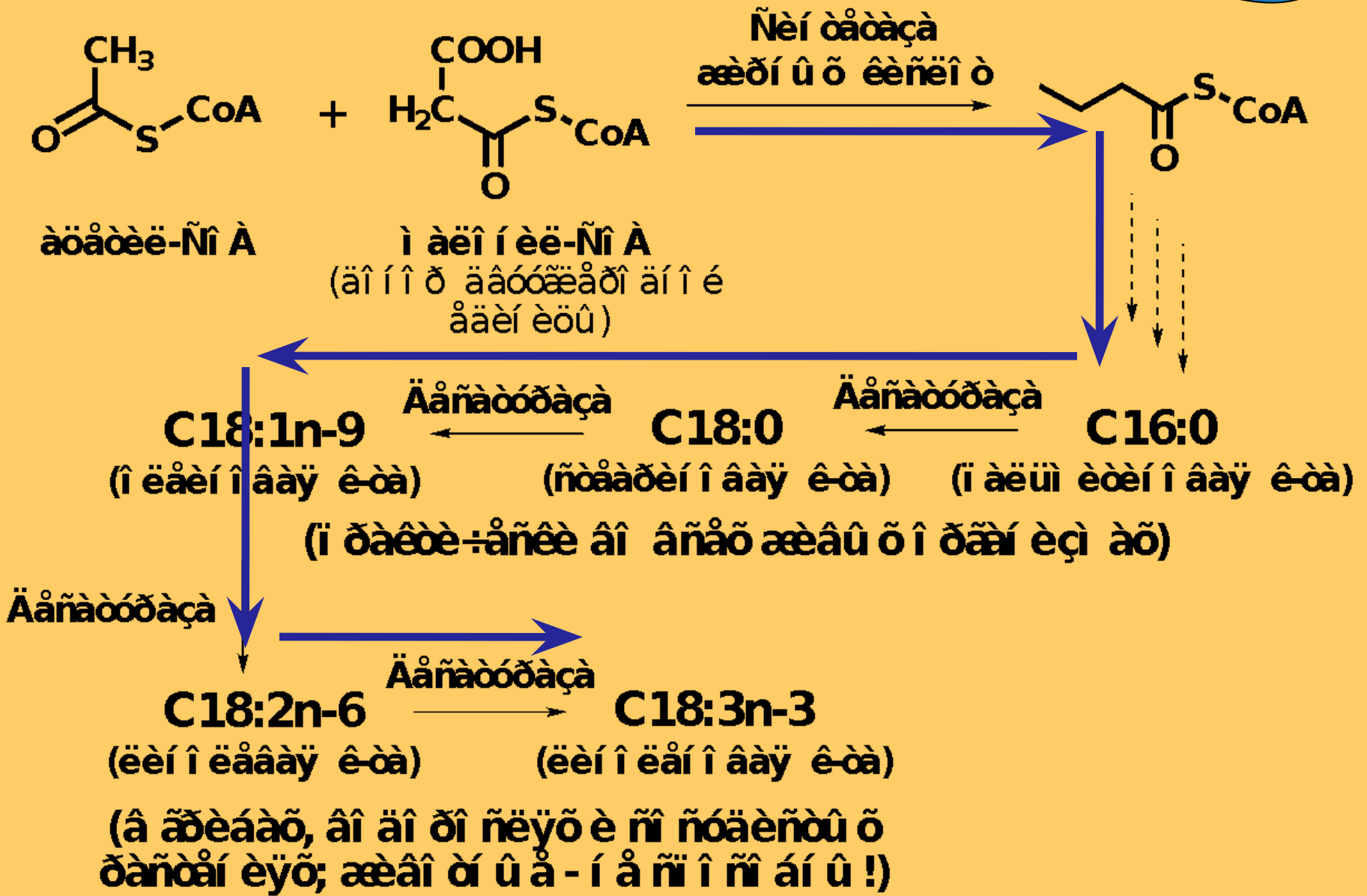
Масла с высоким содержанием стеариновой кислоты (18:0):

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



АаÑаооòàçà
 æèâî òí ù õ

АаÑаооòàçà
 ðàñòáí èé

Èèí î ëååàÿ è èèí î ëáí î áàÿ èèñëîà í ã ñèí òàçèðòò òñÿ á
 î ðãáí èçì àõ áúñò èõ æèâî òí ù õ, í î í áí áõí æè ù æèÿ í î ðì àèüí î ã
 æèðí áí ã î áí áí à => ÿæèÿð òñÿ í áçàì áí è ù ù è èèñëîà è.

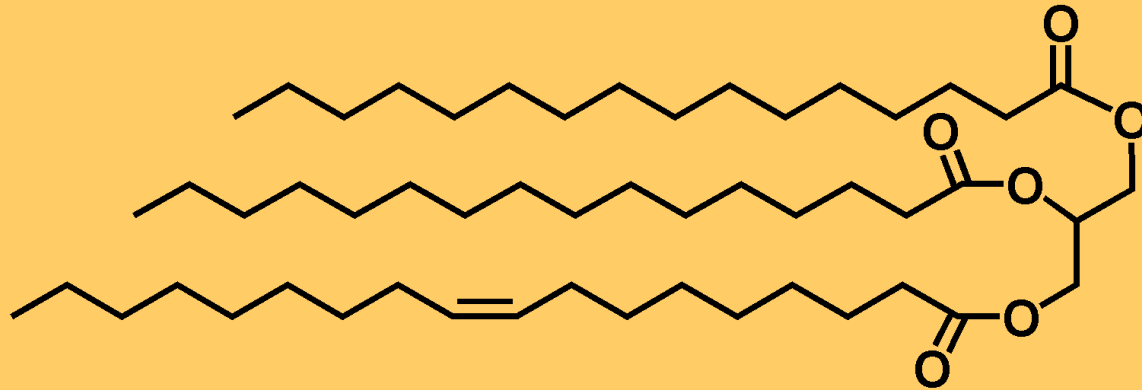
Биосинтез полиеновых кислот.

Ê-òú èèí î ëåâî ã ðÿäà
 18:2n-6 → 18:3n-6 → 20:3n-6 → 20:4n-6 → 22:4n-6 → 22:5n-6

Ê-òú èèí î ëáí î âí ã ðÿäà
 18:3n-3 → 18:4n-3 → 20:4n-3 → 20:5n-3 → 22:5n-3 → 22:6n-3

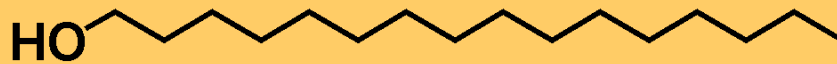
(î ðàèèè÷áñèè áí áñáõ æèáú õ î ðãáí èçì àõ, êðí ò ã æèâî òí ù õ-
 òèù í èèí á è òááòèè áú õ ðàñòáí èé!)

Простые липиды – жиры.



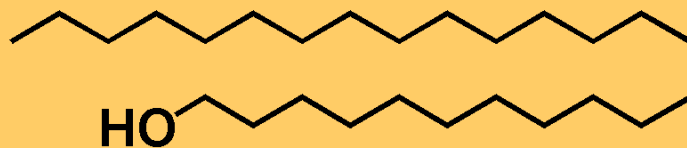
òèàöèëãëèöåðèí û (æèðû)

Составные простых липидов – жирные спирты.



öåðèëí âû é ñí èðò

$C_{16}H_{33}OH$



öåðèëí âû é ñí èðò

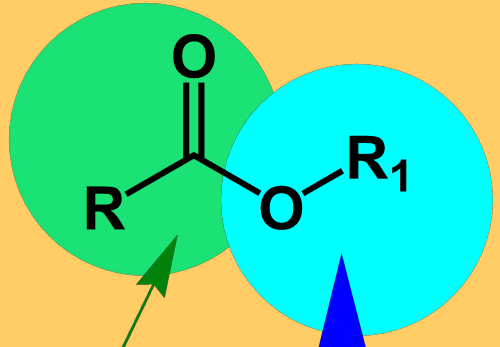
$C_{26}H_{53}OH$



ì èðèöèëí âû é ñí èðò

$C_{30}H_{61}OH$

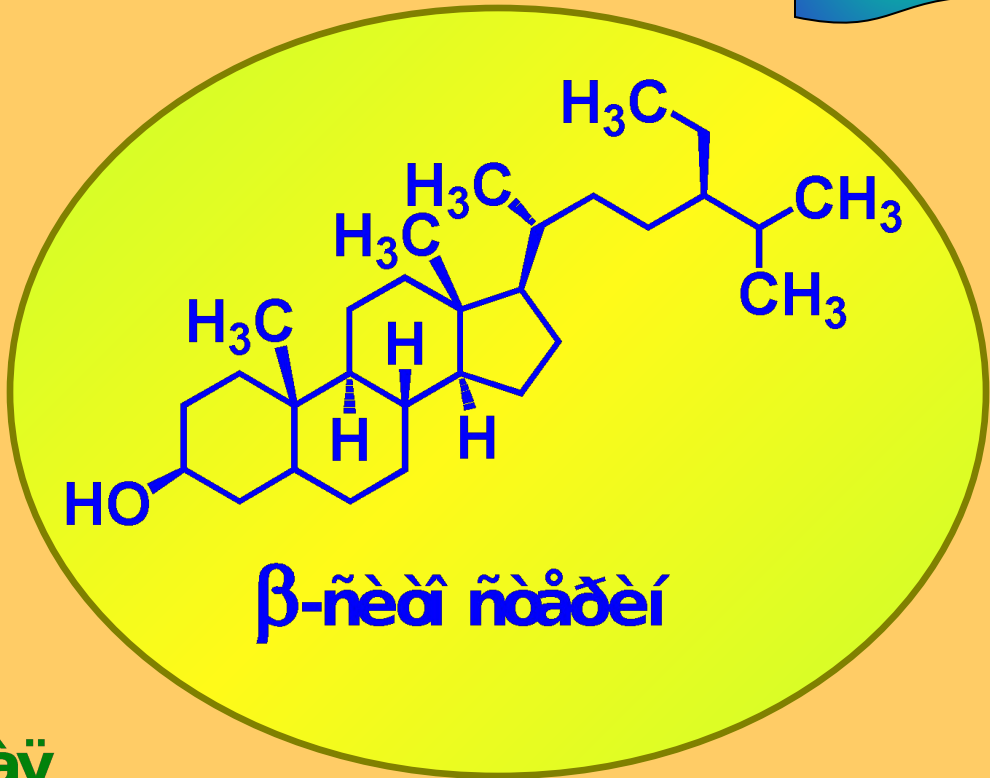
Простые липиды – воски.



R - $\hat{i} \hat{n}\hat{o}\hat{a}\hat{o}\hat{i} \hat{e}$
 $\hat{e}\hat{a}\hat{d}\hat{a}\hat{i} \hat{i} \hat{i} \hat{a}\hat{i} \hat{e}$
 $\hat{e}\hat{e}\hat{n}\hat{e}\hat{i} \hat{o}\hat{u}$

R₁ - $\hat{i} \hat{n}\hat{o}\hat{a}\hat{o}\hat{i} \hat{e}$
 $\hat{n}\hat{i} \hat{e}\hat{d}\hat{o}\hat{a}$

$C_{15}H_{31}OH$ - $\hat{i} \hat{a}\hat{e}\hat{u}\hat{i} \hat{e}\hat{o}\hat{e}\hat{i} \hat{i} \hat{a}\hat{a}\hat{y}$
 $C_{25}H_{51}OH$ - $\hat{o}\hat{a}\hat{d}\hat{i} \hat{o}\hat{e}\hat{i} \hat{i} \hat{a}\hat{a}\hat{y}$



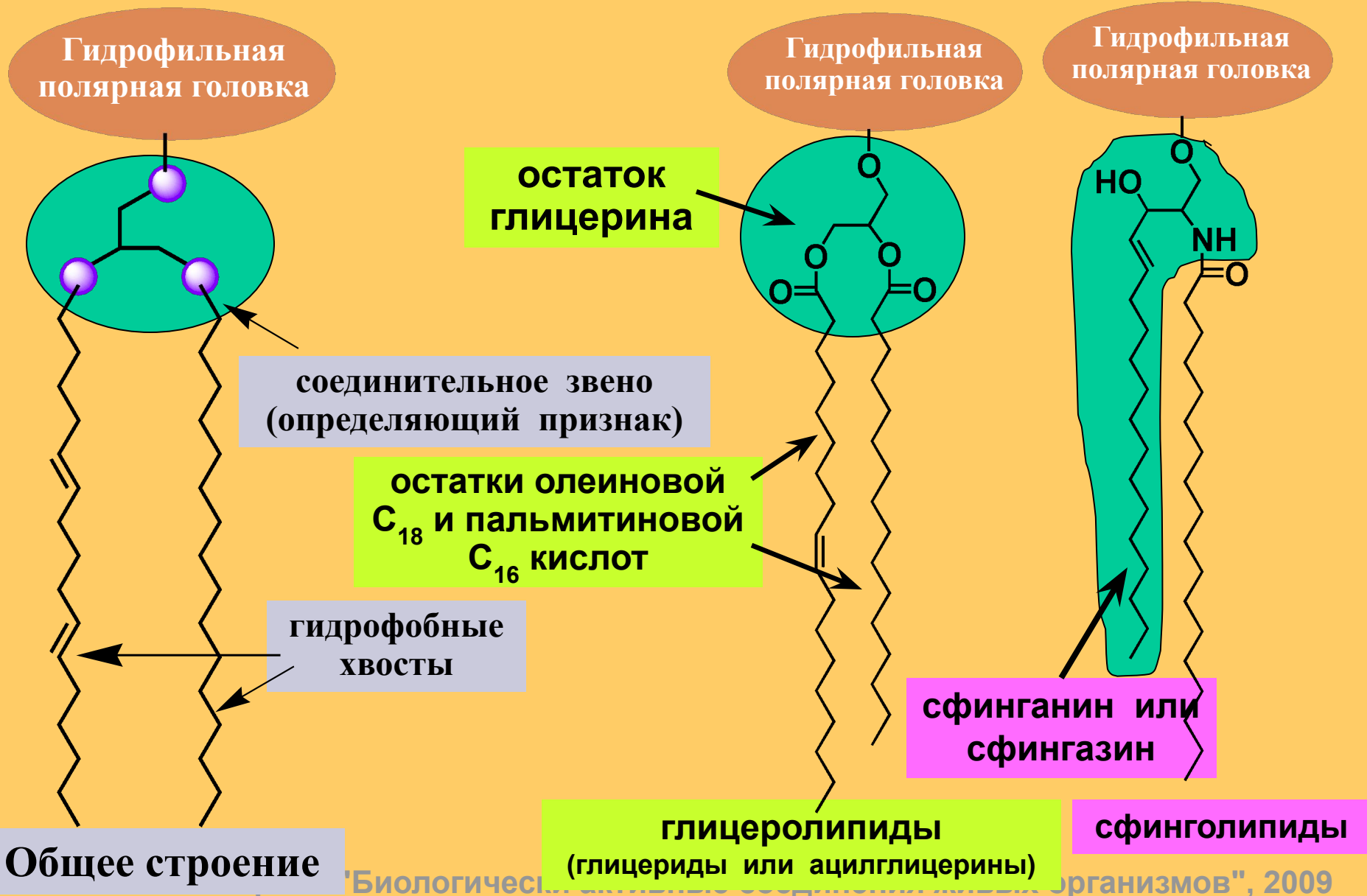
β - $\hat{n}\hat{e}\hat{o}\hat{i} \hat{n}\hat{o}\hat{a}\hat{d}\hat{e}\hat{i}$

$C_{19}H_{39}OH$ - $\hat{\alpha}\hat{f}\hat{i}\hat{i}\hat{i}$

$n-C_{30}H_{61}OH$ - $\hat{o}\hat{d}\hat{e}\hat{a}\hat{e}\hat{i} \hat{i} \hat{o}\hat{a}\hat{i} \hat{i} \hat{e}$

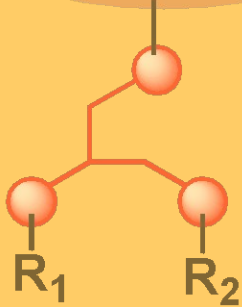
Первичная классификация липидов биологических мембран

15

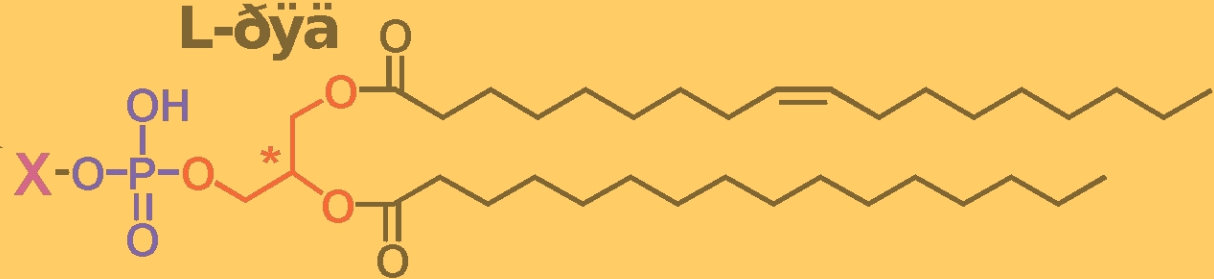


Фосфолипиды – главные компоненты биологических мембран

R_1 и R_2 – это гидрофобные группы, которые могут быть насыщенными или ненасыщенными углеводородными цепями.



Гидрофильная группа



Гидрофильная группа (содержит фосфор и кислород) и гидрофобные группы (углеводородные цепи).

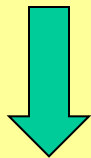
R_1 и R_2 – это гидрофобные группы, которые могут быть насыщенными или ненасыщенными углеводородными цепями.

Гидрофильная группа – это группа, которая взаимодействует с водой.

(1-5% от общего количества липидов в мембране; они обеспечивают текучесть и эластичность мембраны; участвуют в передаче сигналов и регуляции клеточных процессов).

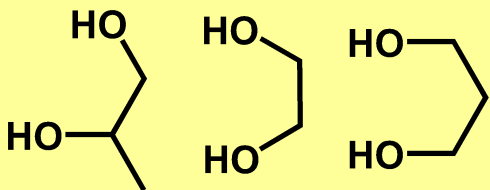
Составные части липидов биологических мембран

ãëèöäðî ëèë èäû

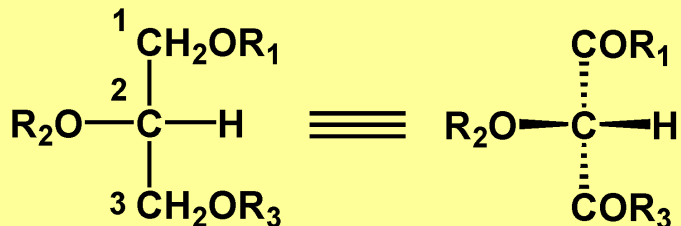


более 50% от встречающихся в природе

ЖК + глицерин (или другие полиолы)



äèî ëüí û ă ëèë èäû



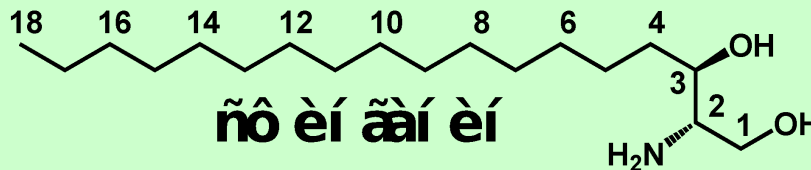
ï ðî äëöëÿ Ôèø äðà ãëèöäðèäèäî ä

ñô èí ã ëèë èäû

Строительный материал нервных тканей и мозга

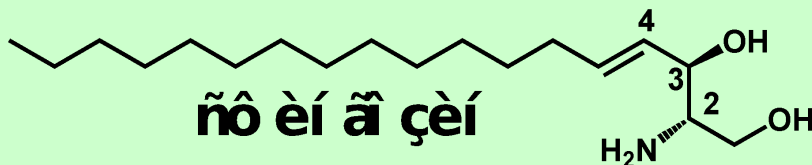


жирные кислоты + сфингозиновые основания



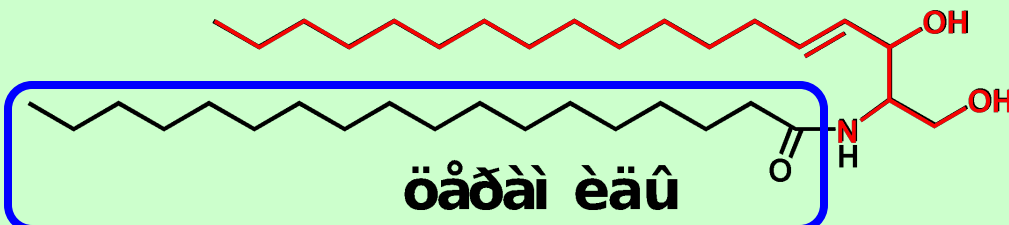
ñô èí ãäí èì

(2S, 3R)-2-àì èí î î èòäääèäèäí äèì ë-1,3



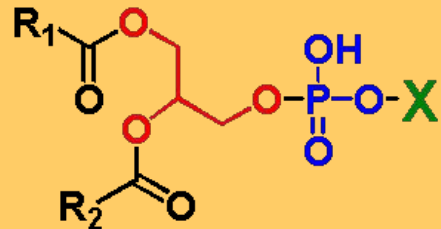
ñô èí ã çèí

(2S, 3R, 4A)-2-àì èí î î èòäääöäèäí -4-äèì ë-1,3



öäðàì èäû

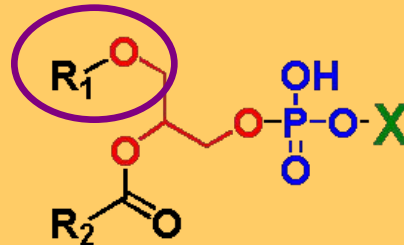
Диацетилфосфатиды
 $\text{R}_1\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}_2\text{COO})\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{X}$



о́тí ñò àèèäèè

(и́ а́у́çàòäèüí û é
 èí ì í î í áí ò áí èüø èí ñòää
 ì àí áðáí æèáí öí û ö,
 ðàñòèòäèüí û ö è
 áàèòäèèèèüí û ö èèäòí è)

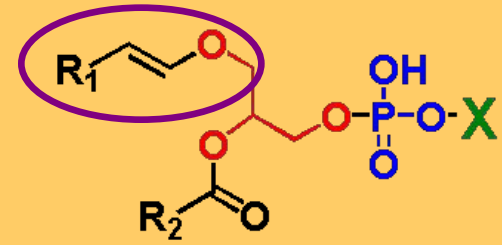
Моноацилфосфатиды
 $\text{R}_1\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{X}$



í èàçì áí èè

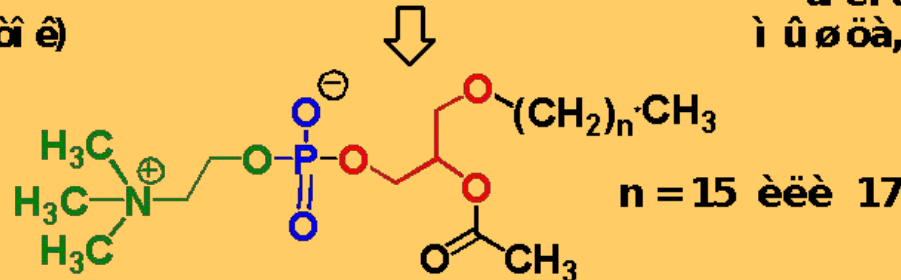
(-àñòí àñòä-ààòñý â òèáí ýö
 æèáí öí û ö í ðááí èçí í á ì í ðáè
 è í èááí í á)

Глицерофосфатиды
 $\text{R}_1\text{CH=CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{X}$



í èàçì áí èè

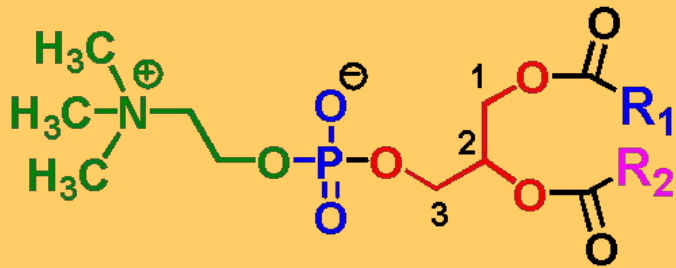
(áí 22% í òí áù ááí èí èè-àñòää
 ò í ñò í èèè èáí á; á í ðááí èçí á
 -àèí áàèà - í áðáí û á òèáí è,
 á èí áí í é ì í çá, ñàðäá-í àý
 ì û ø òà, í ááí í -á-í èèè, ñí áðí à)



Фосфатидилхолин

(á èí í òáí ðäèèèýö <í áí í ì í èü èçí áí ýàò ì í ðó í èí æð òðí ì áí òèðí á, áù çú áààò èö
 ààðááèèèè è í òèáí àèò è áù ñáí áí æááí èð 5-æèäòí èñèòèèè çàì èí à; ó-àñòäòäò á ðáçáèèèè
 ðýäà í ñòú ö æèèäèèè-àñèèè è áí ñí àèèòäèüí û ö ðáàèèèè ó æèáí öí û ö è -àèí áàèà)

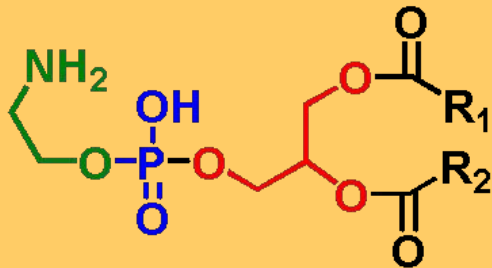
Фосфолипиды



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 состав составляет фосфолипиды с фосфатной группой. А фосфолипиды с фосфатной группой обладают свойствами амфифильности.

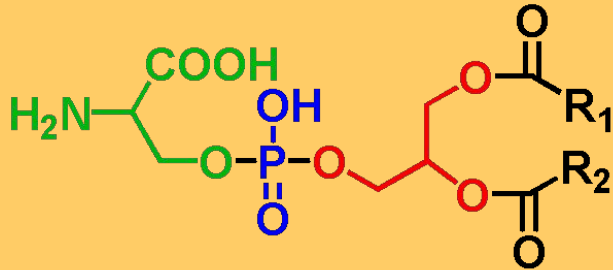


Их состав составляет 15-30% от общего количества фосфолипидов. А фосфолипиды с фосфатной группой обладают свойствами амфифильности.

Они обладают свойствами

А фосфолипиды с фосфатной группой обладают свойствами амфифильности. И их состав составляет 15-30% от общего количества фосфолипидов. А фосфолипиды с фосфатной группой обладают свойствами амфифильности.

Фосфолипиды

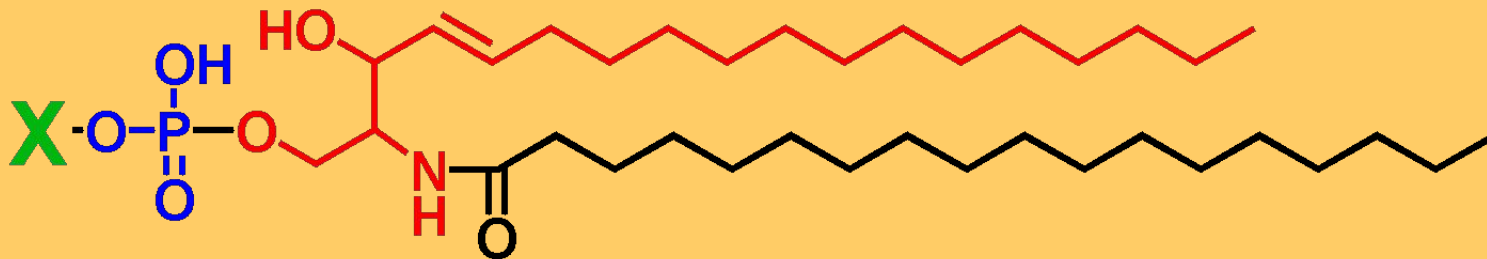


Аи 10-15% иò иáùãã ã èè-ãñòâà
 ô î ñô î èèè èäî â â òèáí ýõ ì èäèí ì èòàð-
 ù èõñý. Èí èàèèçàöèý: ì î çã, ñãäöâ,
 ì á-áí ü, ì î ÷èè, ñãèãç, í èà, è, ãèèã.

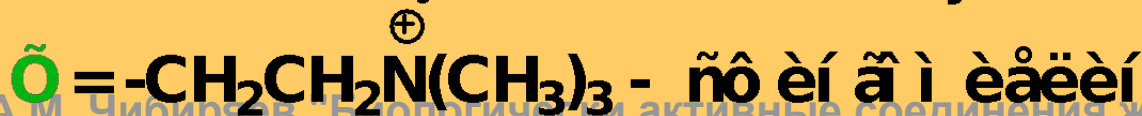
Ôî ñô àèèäèèñãðèí ù

Âù ñòóí ààò ðããðèýöí ðí ì àèèèáí ì ñèè ðýãà ì àì áðáí ì ñãýçáí ì ù ò
 ô áðì áí òí â; ýãèýãòñý ì ðããð ãñòâáí ì èèè ì ì ðè áèè ñèí òãçã
 ô î ñô àèèäèèýòáí ì èàì èí ì â.

Ñò èí ã ô î ñô î èèè èäü .



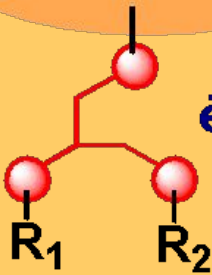
(ñèí æ ù é ýò èð ô î ñô î ðí ì é èèñèí òù è
 ñò èí ã çèí ì âí ã ì ñí ì âáí èý)



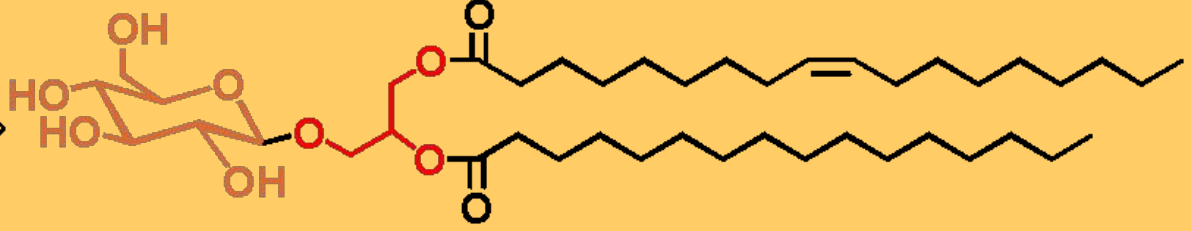
Фосфолипиды

Аэеëî ëèì èäû .

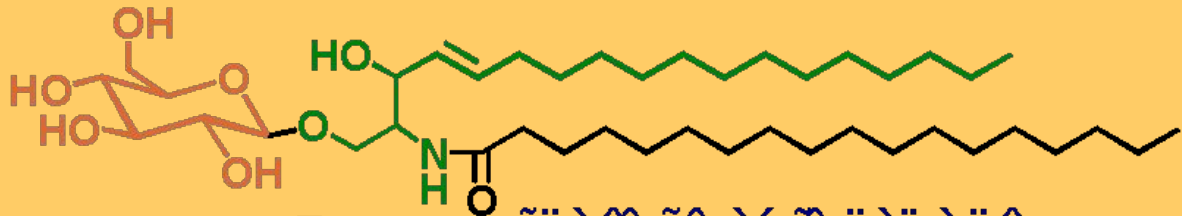
æäðî ô èëüí àÿ
ï î ëÿðí àÿ ã ëî âèà



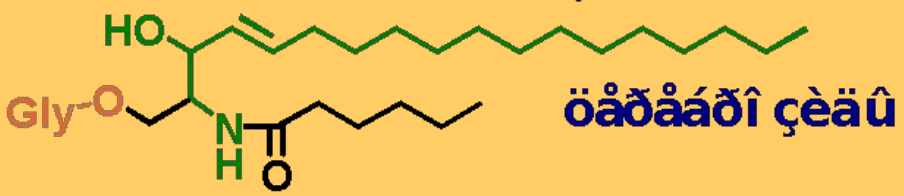
ëèì èäû



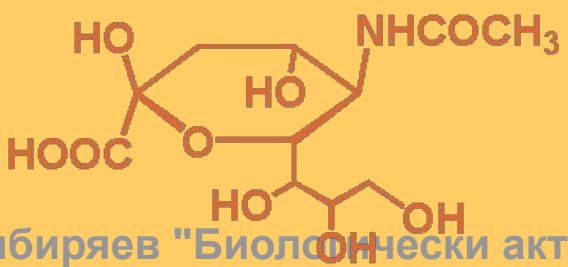
æëëî æèèòäðî ëèì èäû



æëëî ñò èí ã ëèì èäû



öäðáðî çèäû



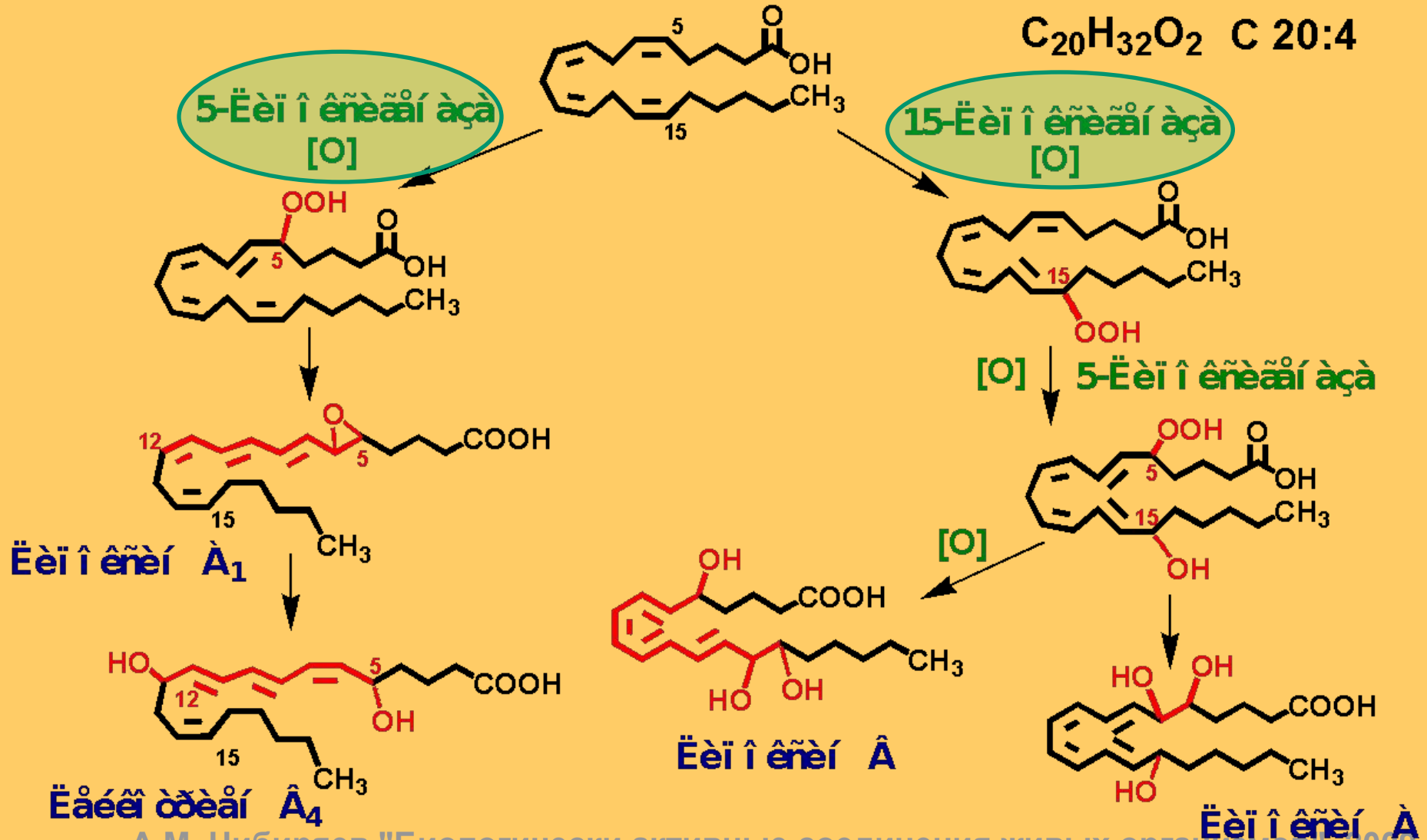
Ñèàëî âàÿ èèñèî à
(N-àöäòèëí áéðàí èí î âàÿ èèñèî òù),
âðí àèò â ñí ñòàà ááí æèë çèáí â

Каскад арахидоновой К-ТЫ

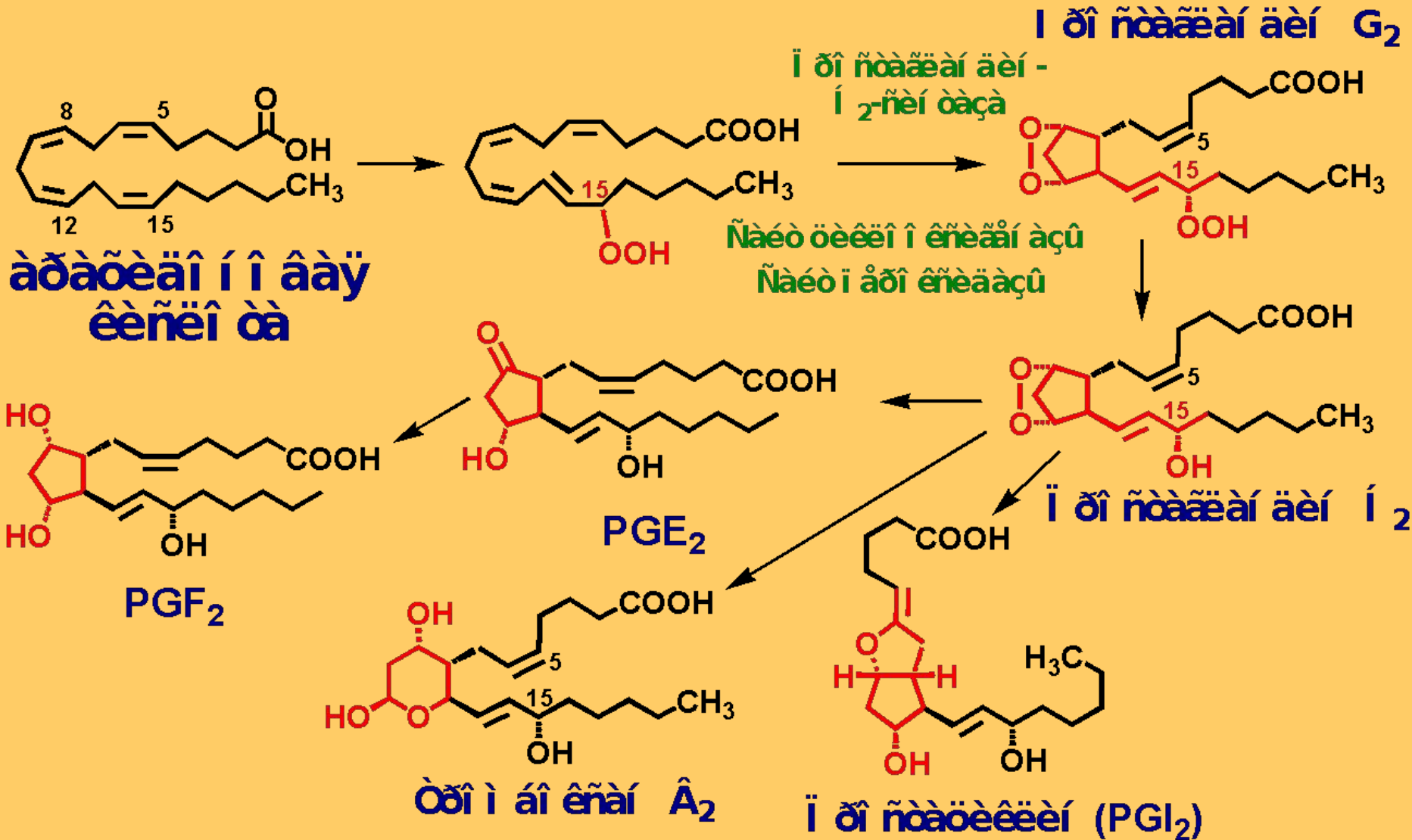
àðàõèäî í î âàü èèñèî à

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

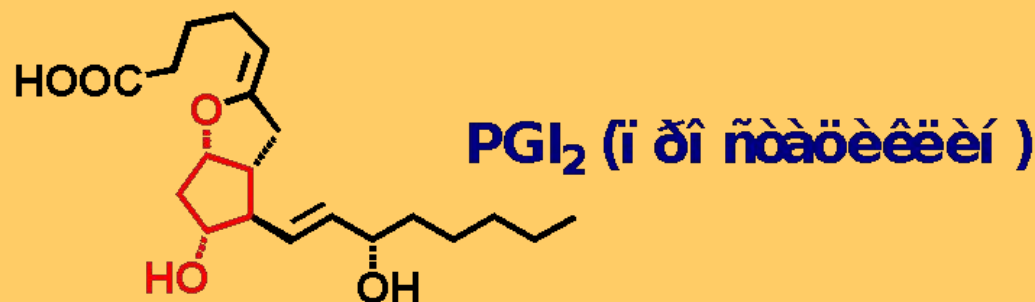
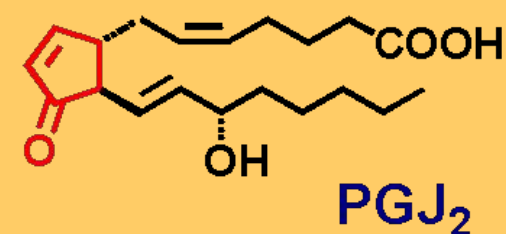
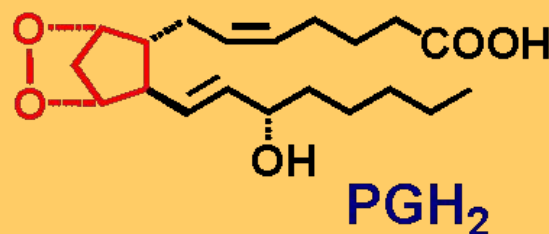
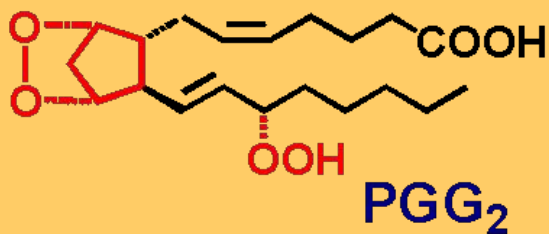
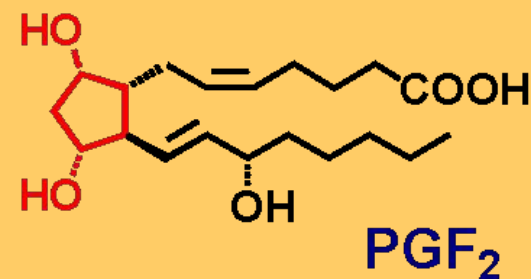
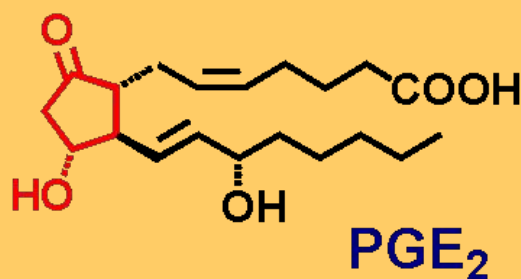
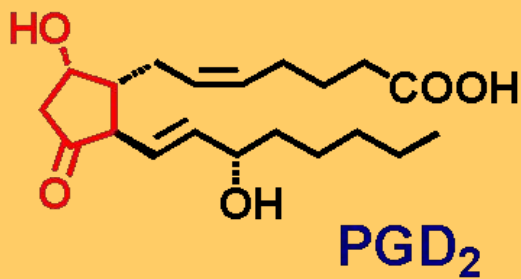
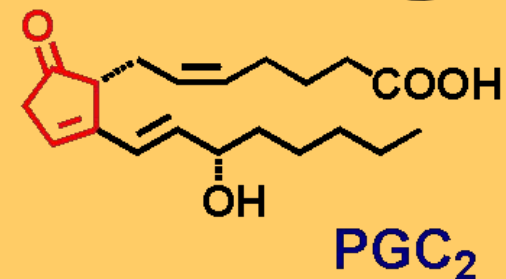
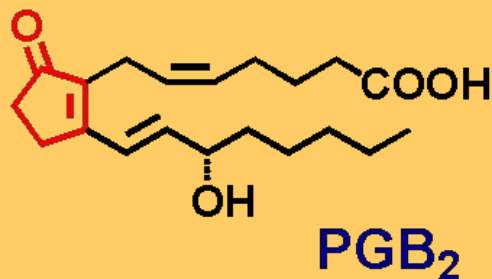
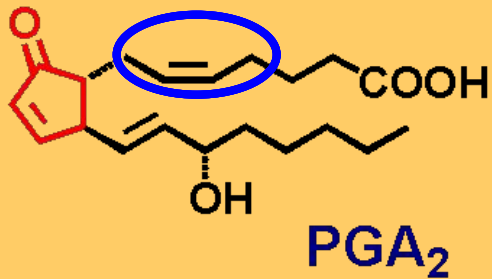
$C_{20}H_{32}O_2$ C 20:4



Каскад арахидоновой К-ТЫ



Простагландины



Простаноиды

25

ферментативно

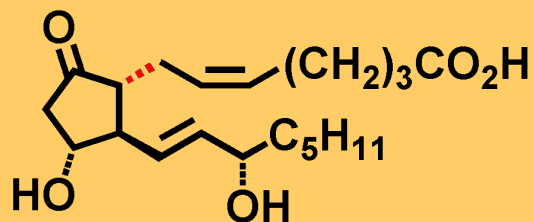
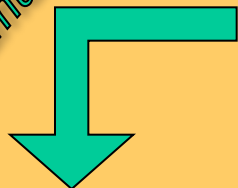
не ферментативно

α - ω 18:3

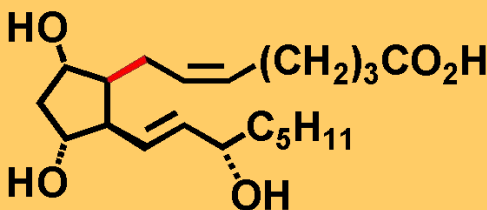
α - ω 20:4

γ - ω 20:5

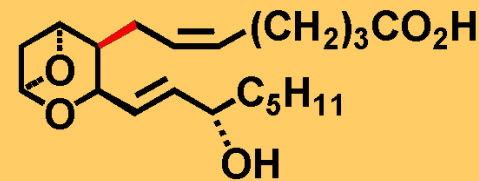
α - ω 22:6



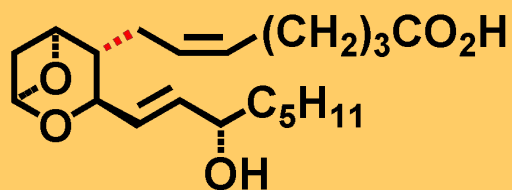
E_2



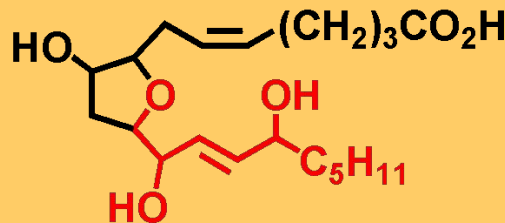
15-F_{2t}



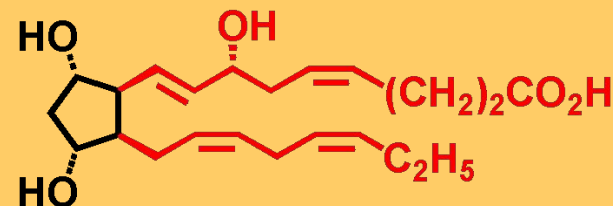
15-A₂



A₂



7-F_{4t}



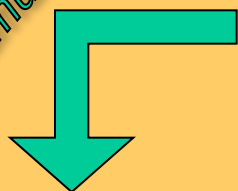
7-F_{4t}

Объект - животные

Простаноиды

26

ферментативно



α - ω -18:3

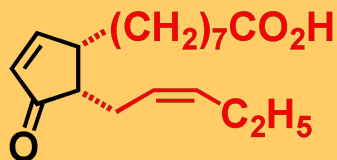
α - ω -20:4

γ - ω -20:5

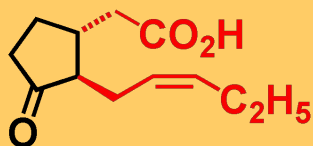
α - ω -22:6



не ферментативно

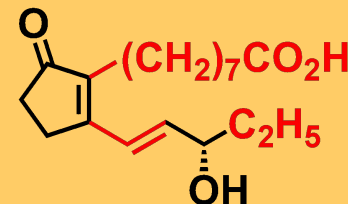


12- ω -7 -
- ω -7

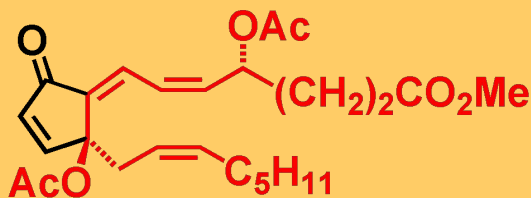


ω -6

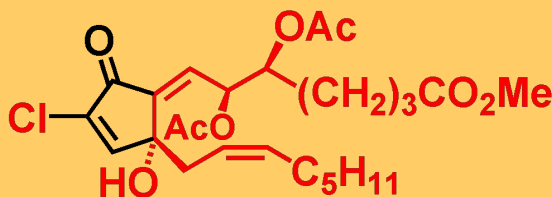
растения



ω -7 6- Δ_1



ω -7



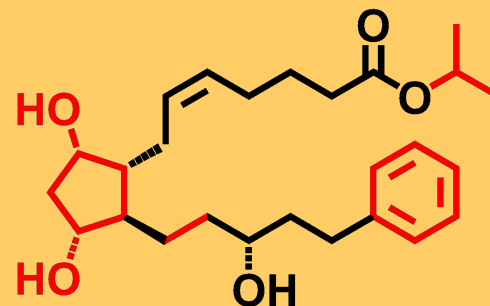
ω -7

морские организмы

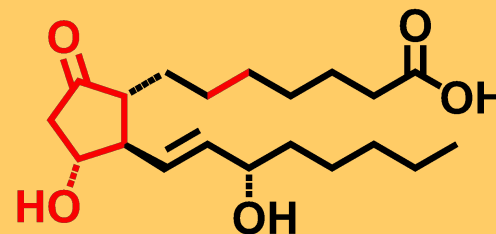
Препараты простагландинов.

27

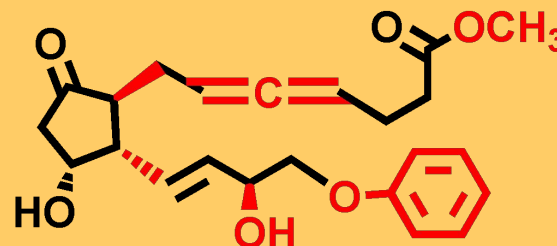
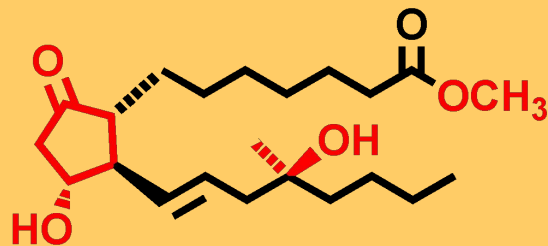
Латанопрост (Ксалатан) – антиглаукомное средство (на основе синтетического простагландина группы $F_{2\alpha}$).



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 ($PGF_{2\alpha}$) и Динопростон (PGE_2) – в акушерской практике для стимулирования родовой деятельности в любой период беременности