

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.

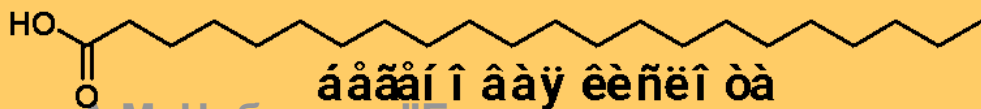
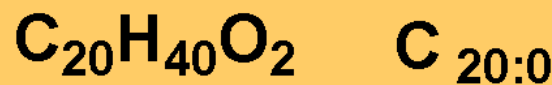
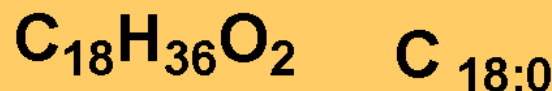
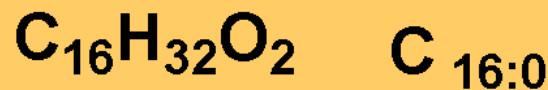
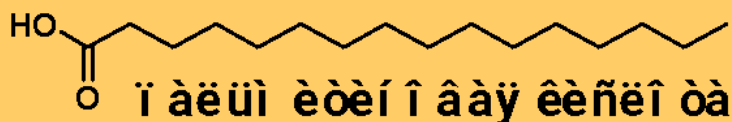
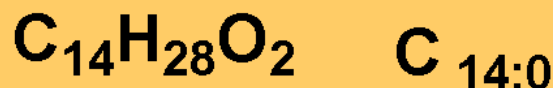
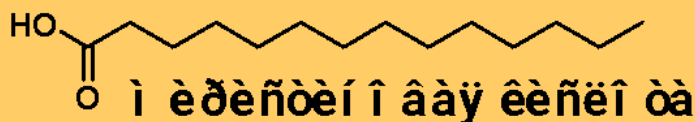
Сложные липиды делят на три большие группы: фосфолипиды (соединения, имеющие в своей структуре остаток фосфорной кислоты), гликолипиды (соединения, имеющие в своей структуре углеводный компонент) и сфинголипиды. Иногда сложные липиды дополнительно подразделяют на нейтральные, полярные и оксилипины.

Составные части липидов - жирные кислоты

3

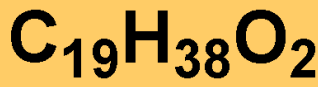
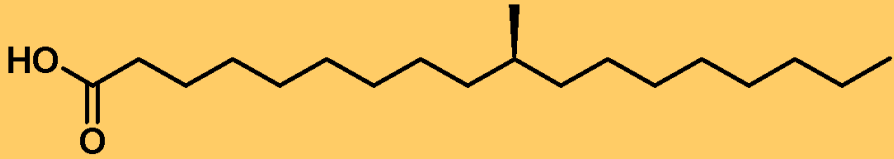
Известно более 800 жирных кислот, отличающихся по длине углеродной цепи, по степени и характеру её разветвления, числу и положению С=С связей, по природе и количеству других функциональных групп (COOH, OH, SH, NH₂ и др.).

Í àñû ù áí í û á æèđí û á èèñëî òû



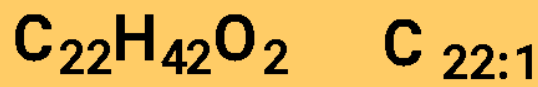
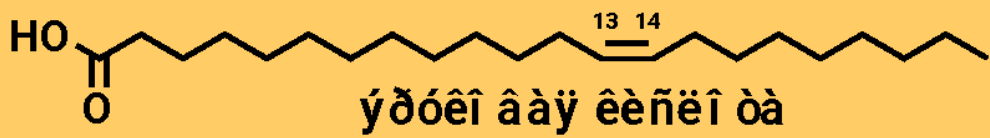
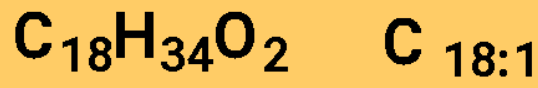
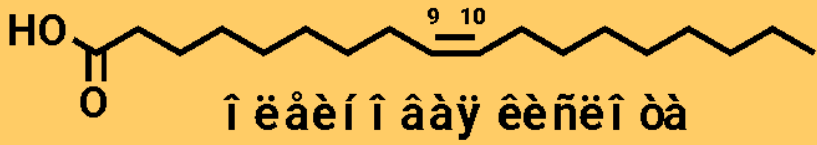
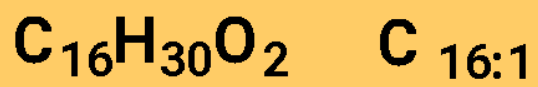
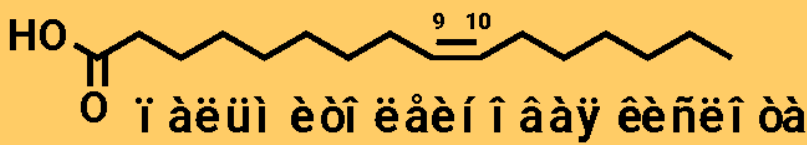
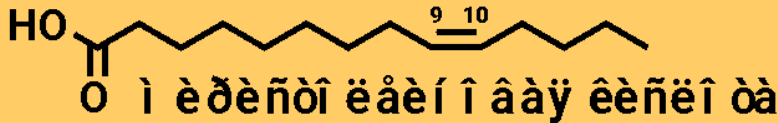
Составные части липидов - жирные кислоты

À ñî ñòàâå èèì èäîî â áàèòàððèàëüüí ù õ èëåòîì è ÷àñòîì àñòðà÷àð òñý ðàççàòàèäâîðîî ù á æèðíîì ù á èèñëèòó, ñ òèèèîððîòîî àíîî ù ò ðàâîòîî èèè ñ îî -äðîòîî è.



òóáàððèè ñòàððèè î ààü èèñëè òà
 í àí àñòó ù áí î ù á æèðíî ù á èèñëèòó

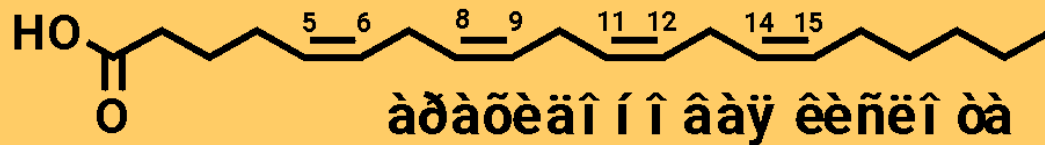
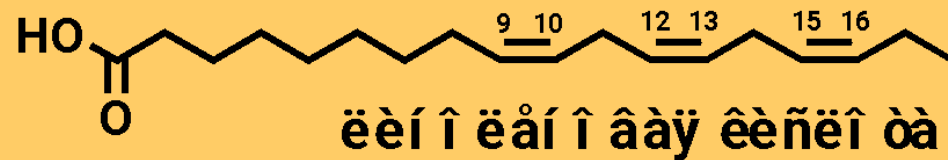
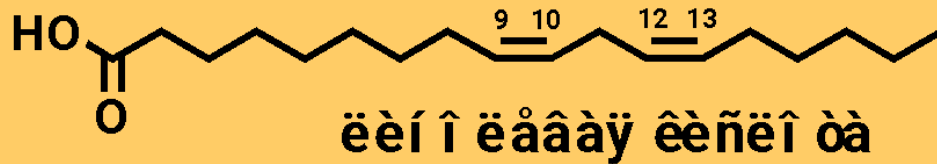
î î î àí î ù á



(î ò 42 äî 55% â î àñèä ðàî ñà è ã ð÷èòó)

Составные части липидов - жирные кислоты

ï î ëäí î âü à



î ëäèí î âü è èèí î ëääâü èèñëî òü ñî ñòàâëÿð ò î êî ëî 60%
 ãñãõ ÆÊ ðàññòòàëüí ù õ ì àñäë.

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
 $C_{18}H_{34}O_2$
 этого дерева – 69% годовое производство – 12-OH-18:1 (9t) каприновой кислоты
 $C_{18}H_{30}O_2$
 $C_{18}H_{30}O_2$



Масло индийских растений рода *Hydnocarpus*

Hydnocarpus laurifolia (*H. wightiana*) – 49% гиднокарповой кислоты 18:3 (9t, 11t, 13c)
Hydnocarpus Kurzii – 27% чаульмугровой к-ты



Cuphea ternstroemii – 82.2% каприновой кислоты 10:0
Cuphea polytricha – 80.1% лауриновой кислоты 12:0

Масло растений с необычным составом жирных кислот.

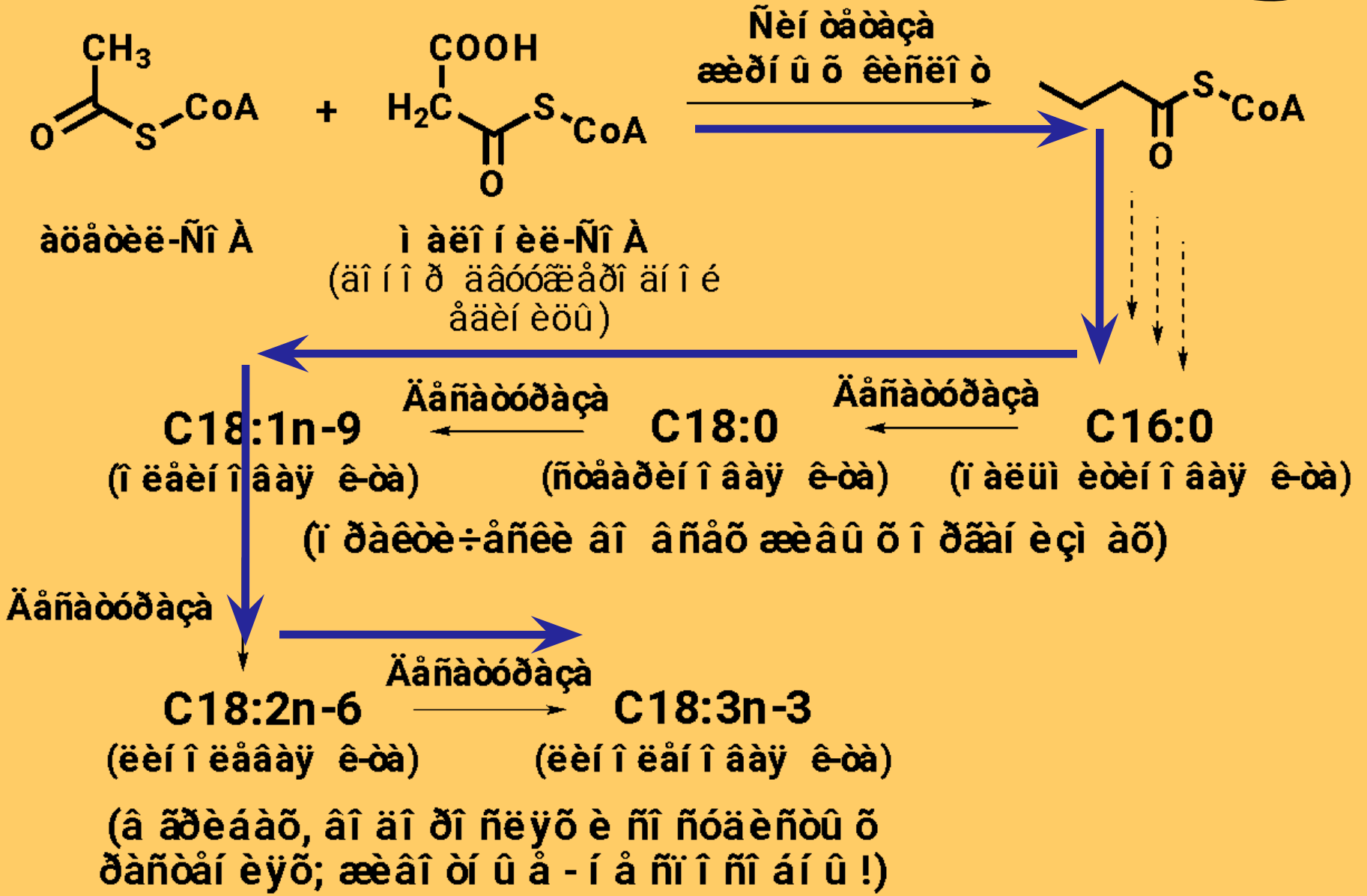
Масла с высоким содержанием стеариновой кислоты (18:0):

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

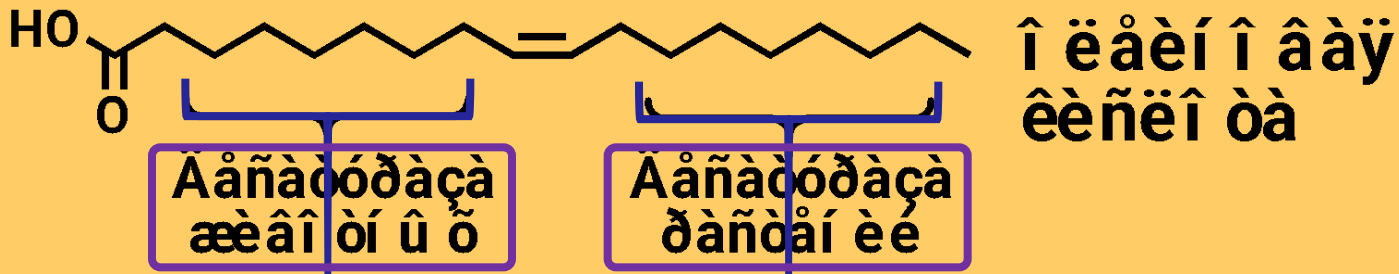
масло салового дерева (*Shorea robusta*) – 44.3% (+ 40.4% олеиновой кислоты); в 1975 году было произведено 35 тыс. т.;

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



È è í î ë å à à ÿ è è è í î ë å á í â à ÿ ê ñ ë î ò ù í à ñ è í ò à ç è ð ó þ õ ÿ â
 î ð å à í è ç ì à õ â û ñ ø è õ æ è â î ó í û õ, í î í á î á ó ì â è ì û ä ë ÿ í î ð ì à ë ü í â
 æ è ð ì â î ã î á ì á í à => ÿ å ë ÿ þ õ ÿ í à ç à ì á í è ì û ì è ê ñ ë î ò à ì è.

Биосинтез полиеновых кислот.

↙

Ê-òû è è í î ë å â î ã ð ÿ ä à

18:2n-6 → 18:3n-6 → 20:3n-6 → 20:4n-6 → 22:4n-6 → 22:5n-6

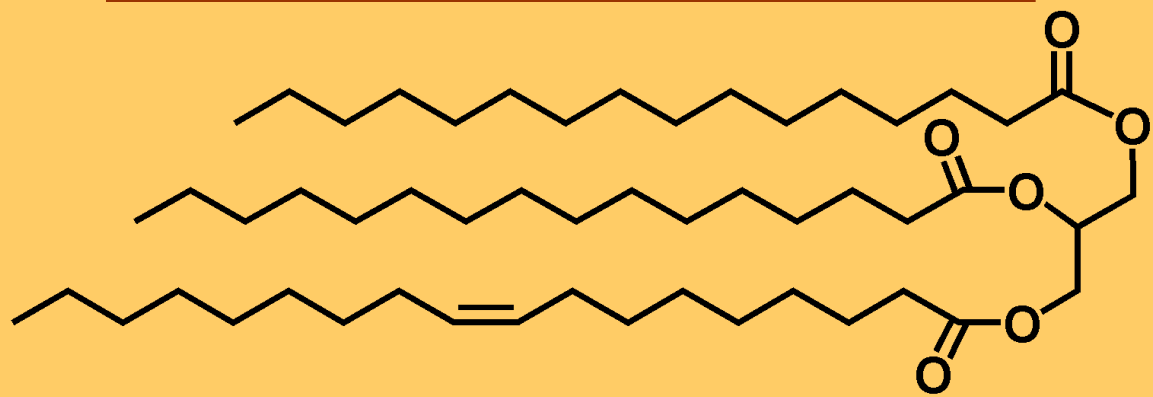
↘

Ê-òû è è í î ë å á í â â ã ð ÿ ä à

18:3n-3 → 18:4n-3 → 20:4n-3 → 20:5n-3 → 22:5n-3 → 22:6n-3

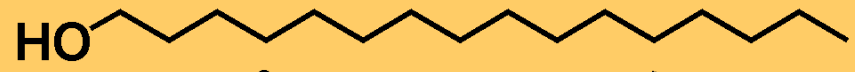
(ì ð à è ò è ÷ à ñ è è â î â ñ à õ æ è â û õ î ð å à í è ç ì à õ, ê ð ì ì à æ è â î ó í û õ-
 ò è ù í è è î â è ö å à ò è î â û õ ð à ñ ò à í è é!)

Простые липиды – жиры.



òðèàöèëæèöåðèí û (æèðû)

Составные простых липидов – жирные спирты.



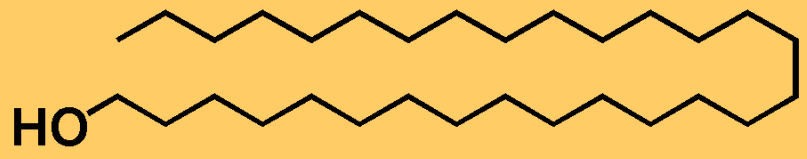
öåðèëî âû é ñî èðò

$C_{16}H_{33}OH$



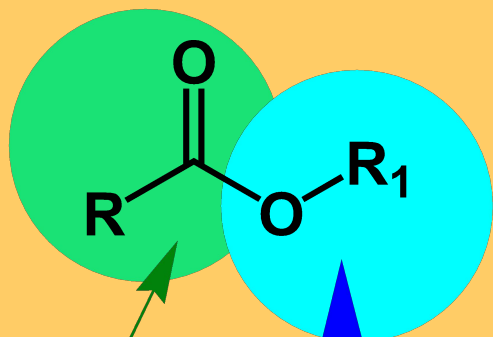
öåðèëî âû é ñî èðò

$C_{26}H_{53}OH$



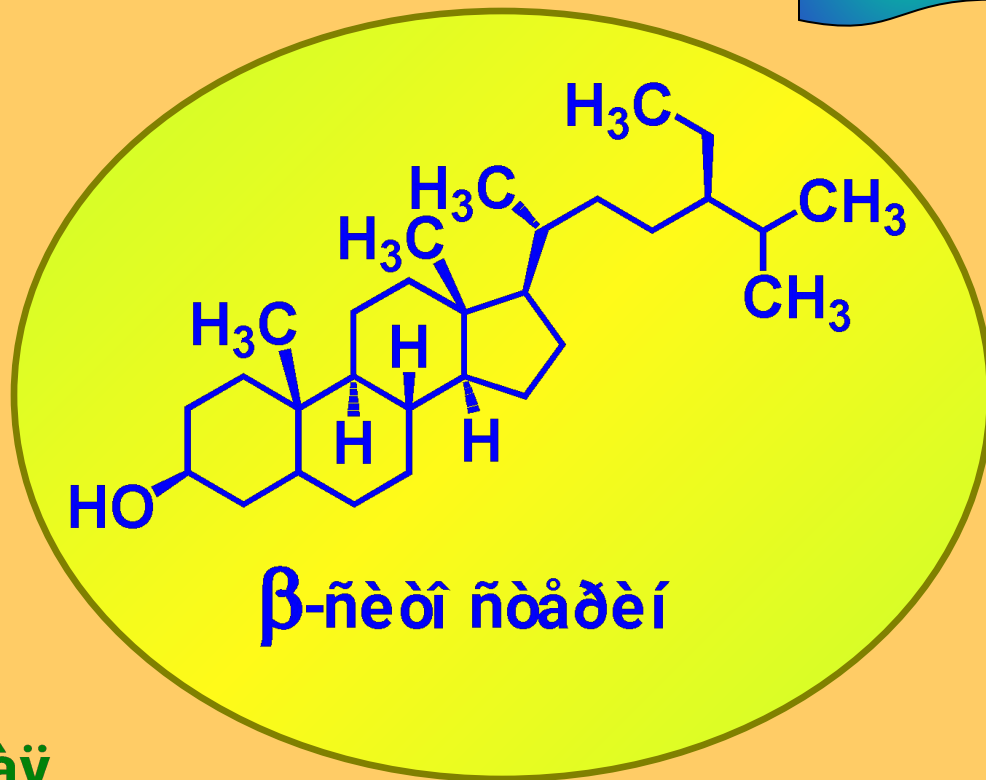
òðèàöèëî âû é ñî èðò

$C_{30}H_{61}OH$



Группа R
группа R₁

Группа R₁



β -ситостерин

$C_{15}H_{31}NOH$ - пальмитин

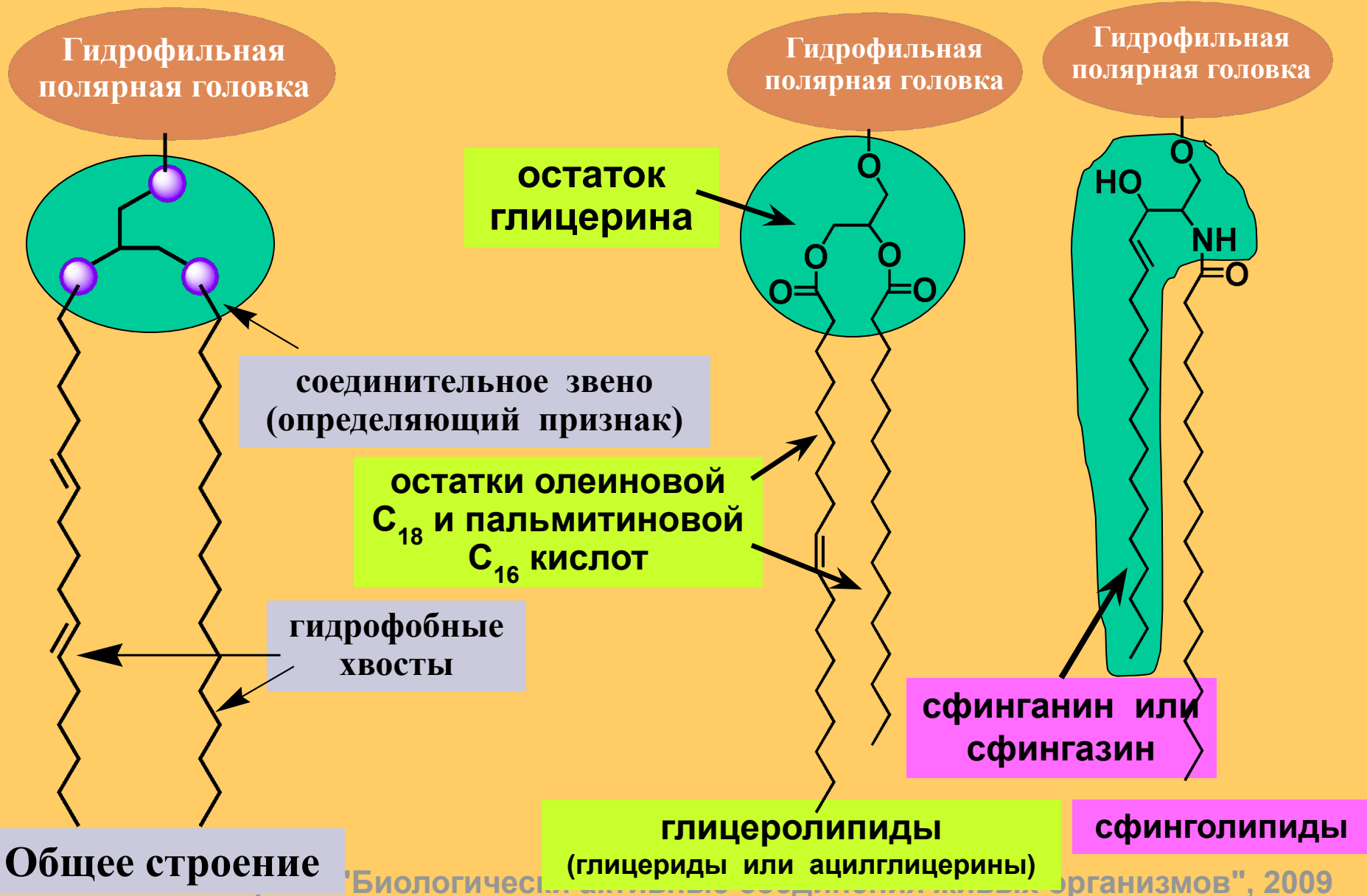
$C_{25}H_{51}NOH$ - стеарин

$C_{19}H_{39}NOH$ - холестерин

$n-C_{30}H_{61}OH$ - триаколин

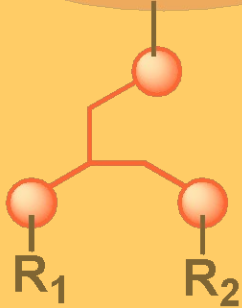
Первичная классификация липидов биологических мембран

15

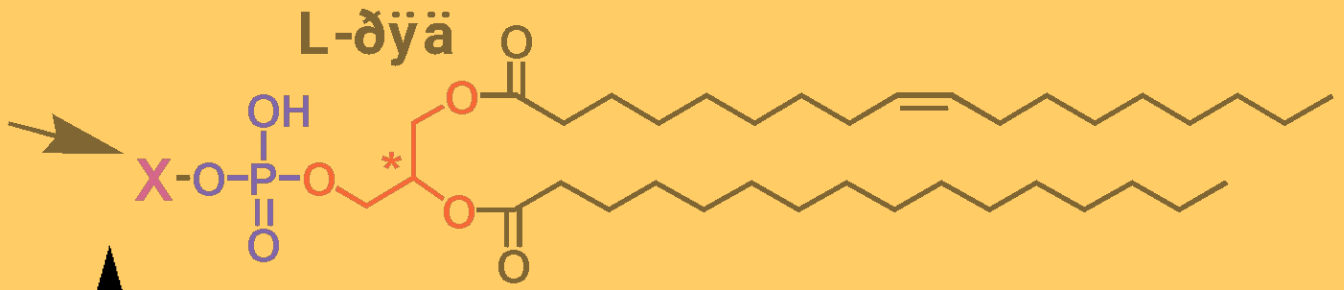


Фосфолипиды – главные компоненты биологических мембран

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



Гидрофильная группа



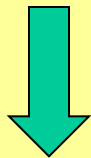
Гидрофильная группа
 (гидрофильная группа)

О = I - O I ñô àèäî âàÿ èèñëî à

(1-5% î ò î áù åã ãî èè÷ãñòâà ô î ñô î èèî èäî â; í àéääáí à
 â òèàí ÿõ æèâî òí ù õ, ðãñòáí èé è ì èêðî î ðãáí èçî î â;
 î ðãäø åñòâáí í èê âñãõ äðóæõ æèèöððî î î ñô î èèî èäî â)

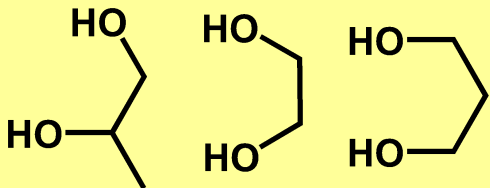
Составные части липидов биологических мембран

äèöåđî ëèì èäû

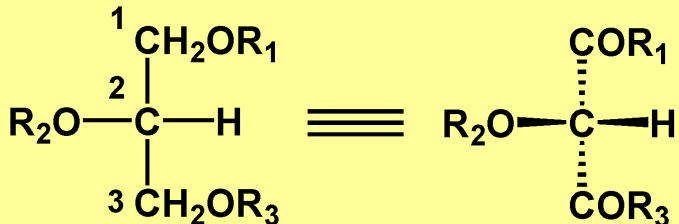


более 50% от встречающихся в природе

ЖК + глицерин (или другие полиолы)



äèî ëüí û â ëèì èäû



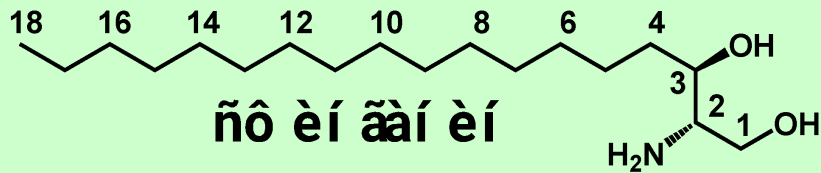
ï ðî âêöëÿ Ôèø åđà äèèöåđèâî â

ñô èí ãñ ëèì èäû



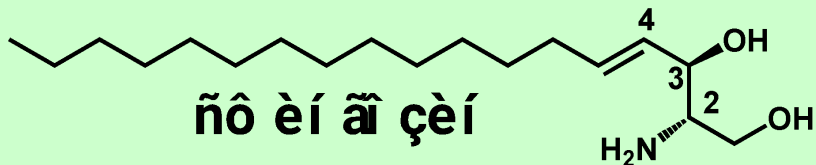
Строительный материал нервных тканей и мозга

жирные кислоты + сфингозиновые основания



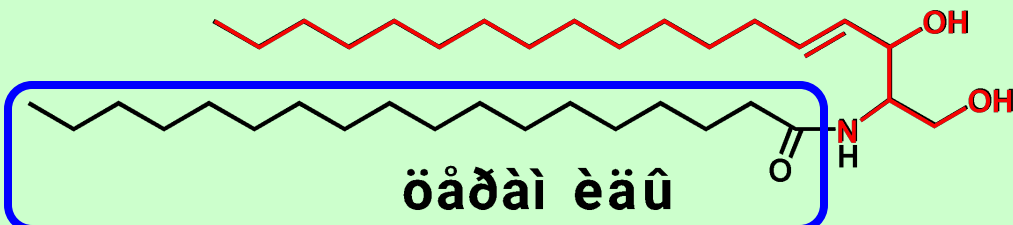
ñô èí ãñîí èí

(2S, 3R)-2-àí èí îî èòääâèâí äèì è-1,3



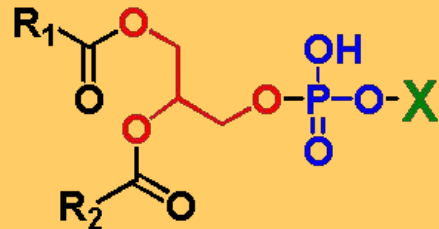
ñô èí ãñçèí

(2S, 3R, 4A)-2-àí èí îî èòääâöâí -4-äèì è-1,3



öåđàì èäû

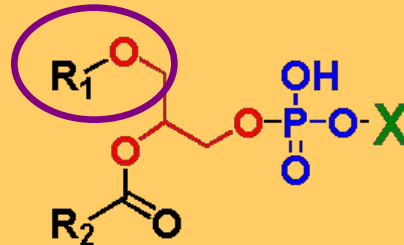
Äèàöèëüí û á
æèèöäðí ô î ñô î èèí èäû



ô î ñô àèèäèè

(í áÿçàðäëüí û é
èí ì î í í áí ò áí èüø éí ñòää
ì àí áðáí æèáí òí û ò,
ðàñòèðäëüí û ò è
áàèðäðèàèüí û ò èèäòí è)

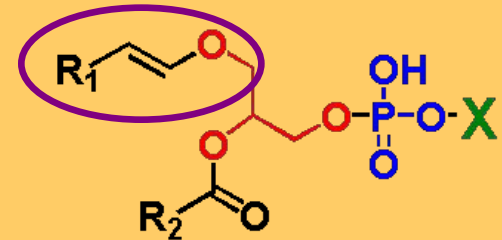
Äèèèèàöèèüí û á
æèèöäðí ô î ñô î èèí èäû



í èàçì áí èè

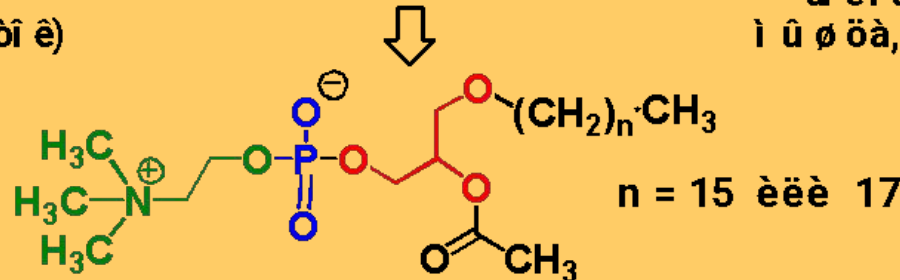
(÷àñòí àñòðä÷àäòñÿ á òèáí ÿò
æèáí òí û ò í ðääí èçì í á ì í ðáé
è í èäáí í á)

Ï èàçì àèí äáí û



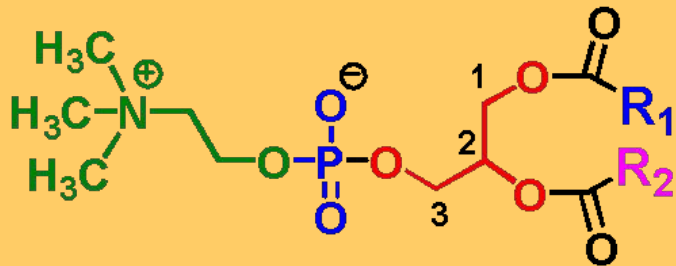
í èàçì áí èè

(áí 22% í òí áú ááí èí èè÷àñòää
ò í ñô î èèí èäí á; á í ðääí èçì á
÷àèí áàèà - í áðáí ú á òèáí è,
á èí áí í é ì í çá, ñáðäá÷í áÿ
ì ú ø òà, í äáí í ÷á÷í èèè, ñí áðí à)



Òðí ì áí öèðàèèèèèðóð ù èé ô àèòí ð

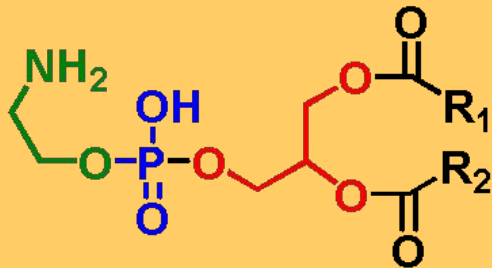
(á èí í òáí ððàöèÿò <1 í áí ì ì èü èçì áí ÿà ò ì ì ðò í èí æð òðí ì áí öèòí á, áú çú áääò èò
áäðääöèð è í ðèáí àèò è áú ñáí áí æááí èð 5-æäðí èñèððèí òàí éí à; ó÷àñòáóàò á ðàçàèèèè
ðÿàà í ñòðú ò àèèäðäè÷àñèè è áí ñí àèèðäëüí û ò ðáàèèèé ó æèáí òí û ò è ÷àèí áàèà)



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

Особенности строения

~ 50% от общего количества фосфолипидов в мембранах животных клеток. Асимметричное строение: в головной группе преобладают холин, этаноламин, инозит, серин. В хвостовой группе преобладают насыщенные и мононенасыщенные жирные кислоты.

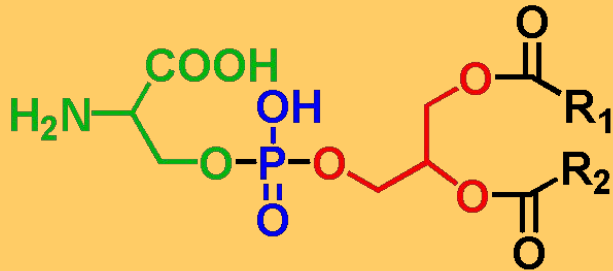


~ 15-30% от общего количества фосфолипидов в мембранах животных клеток. Асимметричное строение: в головной группе преобладают холин, этаноламин, инозит, серин. В хвостовой группе преобладают насыщенные и мононенасыщенные жирные кислоты.

Особенности строения

Асимметричное строение: в головной группе преобладают холин, этаноламин, инозит, серин. В хвостовой группе преобладают насыщенные и мононенасыщенные жирные кислоты.

Фосфолипиды

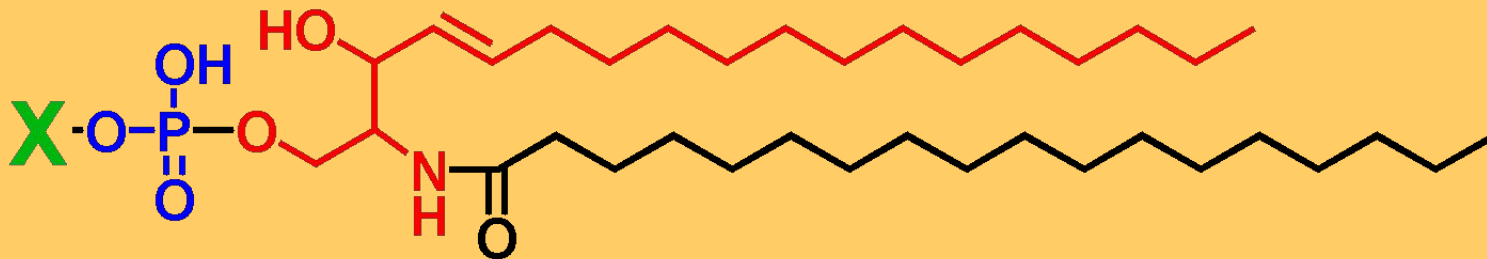


Äî 10-15% î ò î áù áãî êî èè÷ãñòâà
 ô î ñô î èèî èäî â â òèáí ýõ ì èãèî ì èòàð -
 ù èõñý. Èî èæèèçàöèý: ì î çã, ñãðãöã,
 î á÷áí ü, î î ÷èè, ñãèãç, í èà, è, ãèèã.

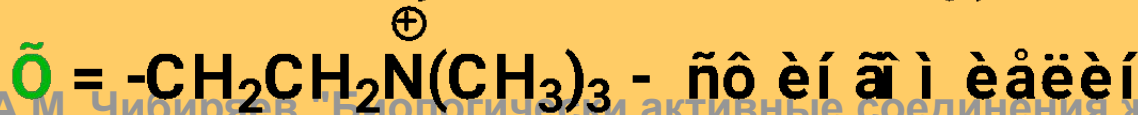
Ô î ñô àèèèèñãðèí ù

Âù ñòóí àãò ðããóèýòí ðí ì àèèèáí î ñèè ðýãà ì àì áðáí î ñãýçáí í ù õ
 ô áðí áí òí â; ýãèýãòñý ì ðããø ãñòâáí í èèî ì ì ðè áèè ñèí òãçã
 ô î ñô àèèèèýòáí î èàì èí î â.

Ñô èí ãñ ô î ñô î èèî èäü .

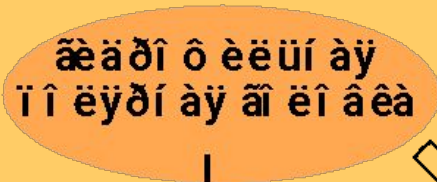


(ñèî æí ù é ýõ èð ô î ñô î ðí î é èèñèî ù ù è
 ñô èí ãñ çèí î âí ã î ñí î âáí èý)

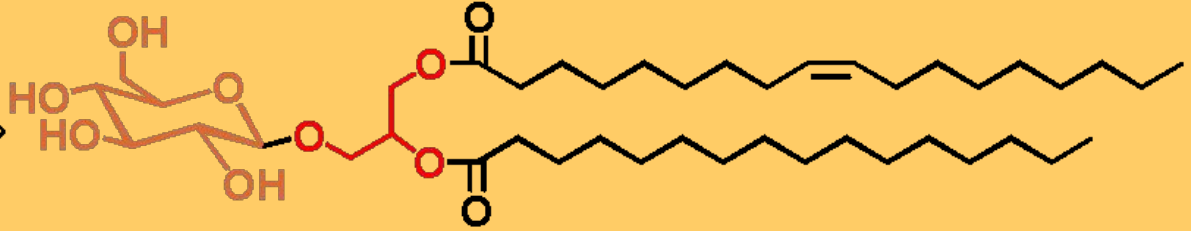
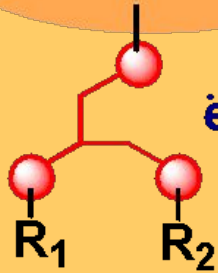


Фосфолипиды

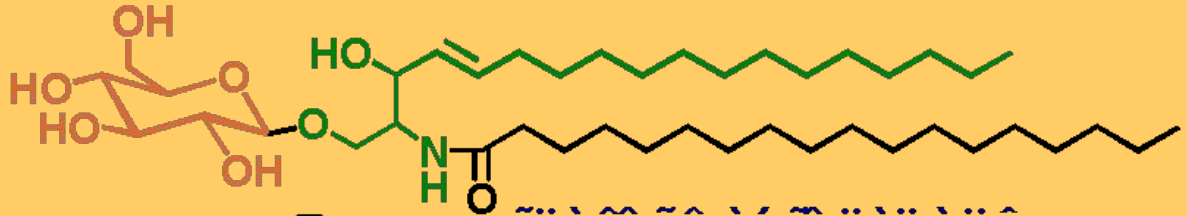
Аэеëî ëèì èäû .



ëèì èäû



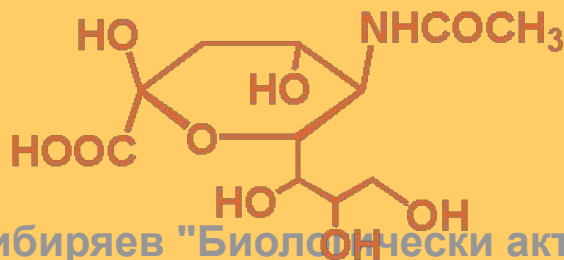
ãëèëî ãëèöäðî ëèì èäû



ãëèëî ñò èí ãî ëèì èäû



öäðááðî çèäû



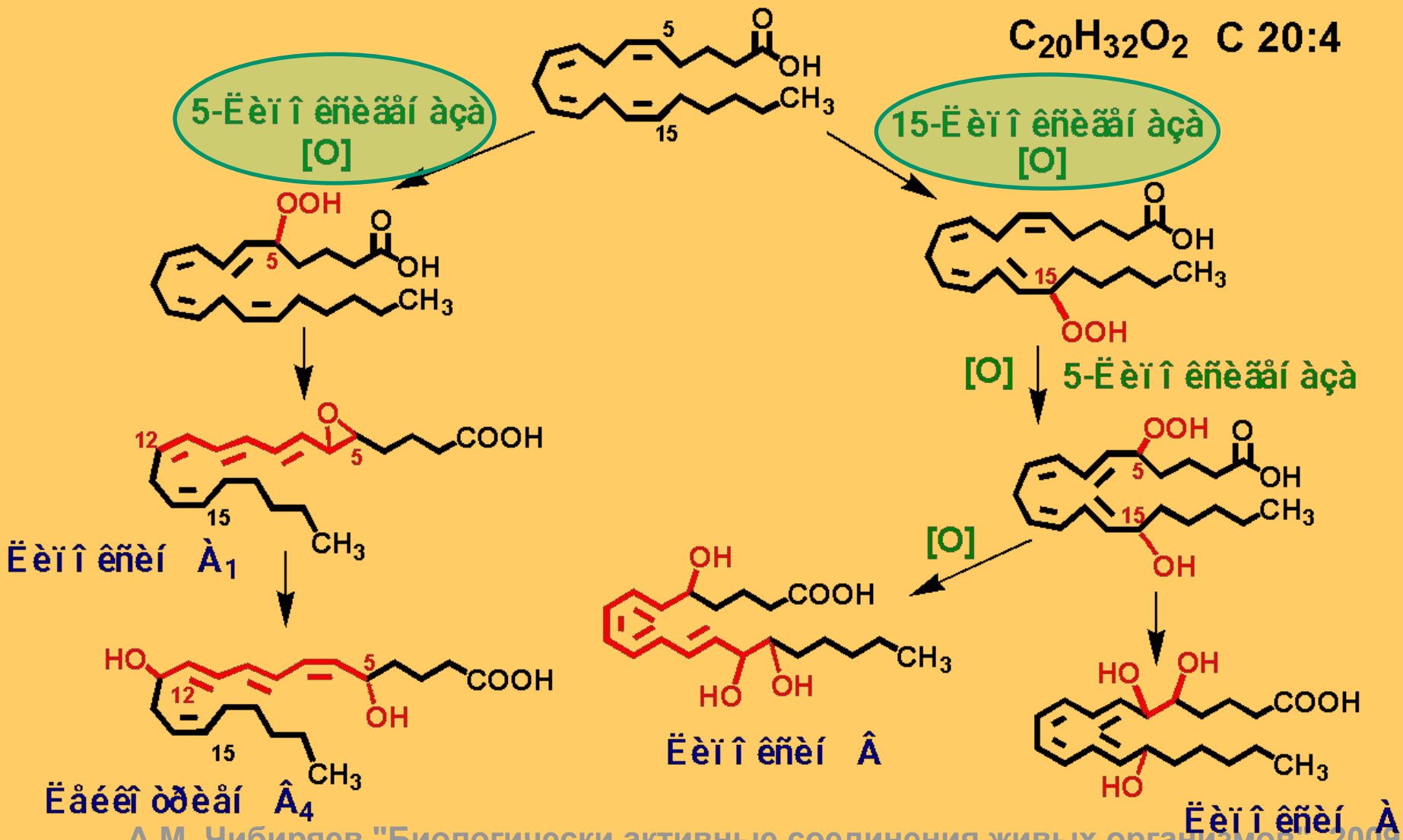
Ñèàëëî áàÿ èèñëî à

(N-àöäòèëí áéðàì èí î áàÿ èèñëî òù),
 áõî àèò á ñî ñòàá áàí áëèè çèáî á

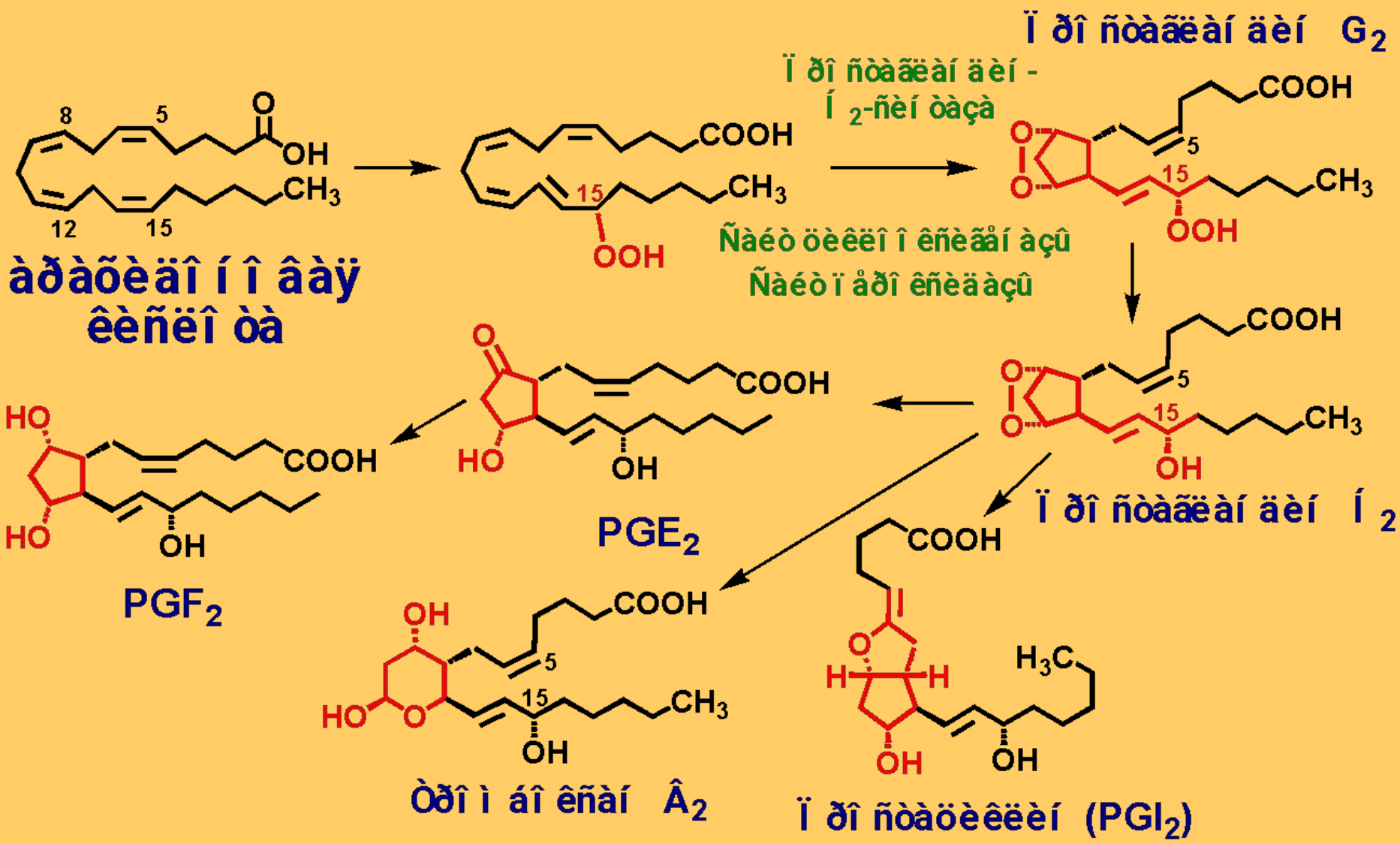
Каскад арахидоновой К-ТЫ

àðàõèäîí í î âàü êèñèî àà

Öèñ, öèñ, öèñ, öèñ - Ýéè çà-5,8,11,14-òàððàáí î âàü êèñèî àà

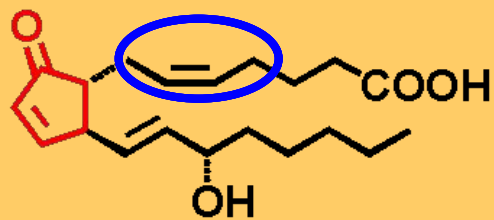


Каскад арахидоновой К-ТЫ

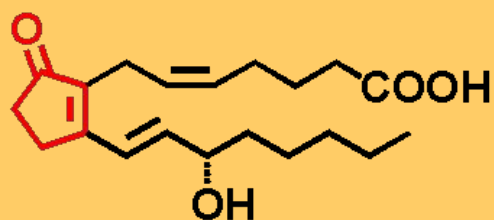


Простагландины

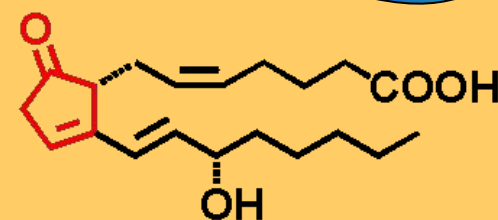
24



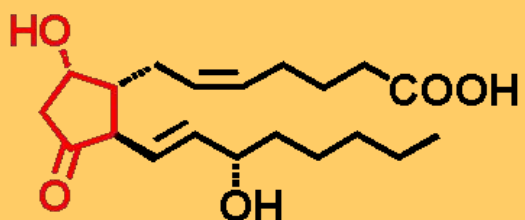
PGA_2



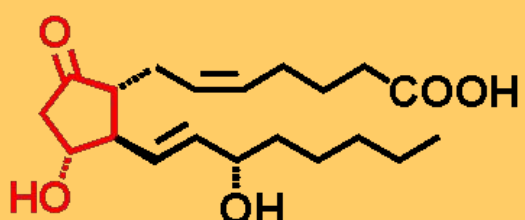
PGB_2



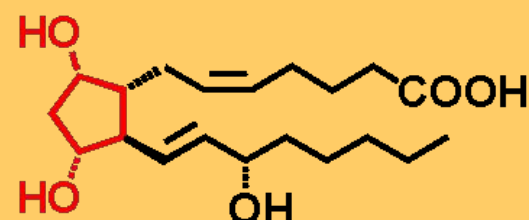
PGC_2



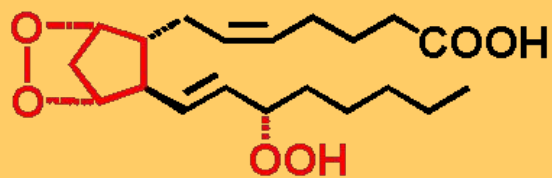
PGD_2



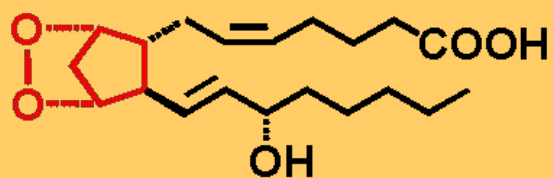
PGE_2



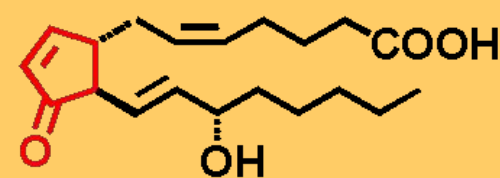
PGF_2



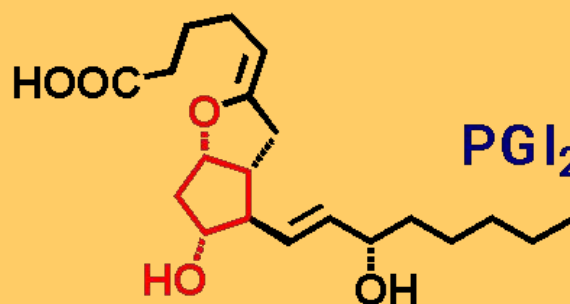
PGG_2



PGH_2



PGJ_2

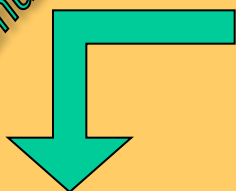


PGI_2 (i ðî ñàòèèèèèì)

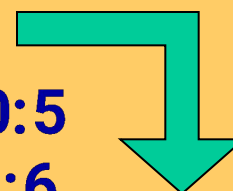
Простаноиды

25

ферментативно



не ферментативно

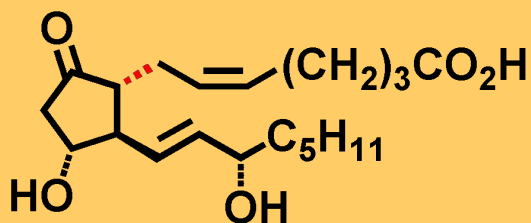


α - ω 18:3

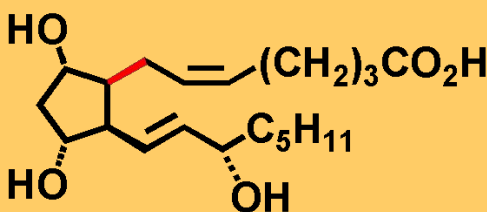
α - ω 20:4

α - ω 20:5

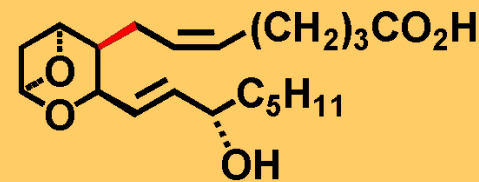
α - ω 22:6



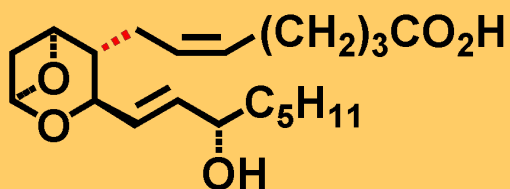
E_2



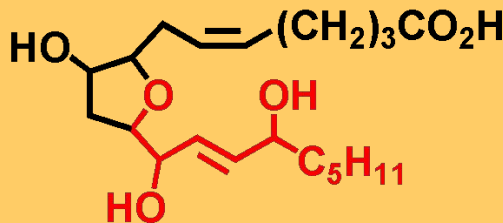
15-F_{2t}



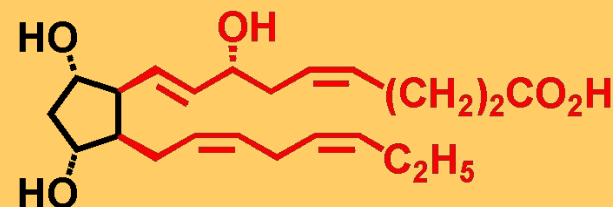
15-A₂



A₂



7-F_{4t}



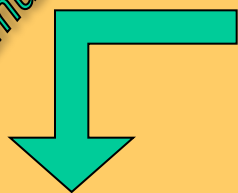
7-F_{4t}

Объект - животные

Простаноиды

26

ферментативно

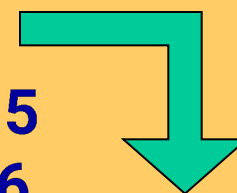


α - ω 18:3

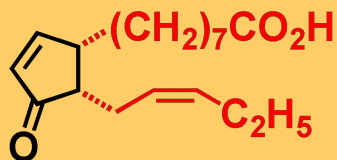
α - ω 20:4

γ - ω 20:5

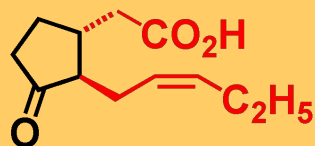
α - ω 22:6



Не ферментативно

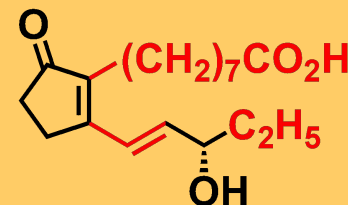


12- ω -
 α - ω 18:3

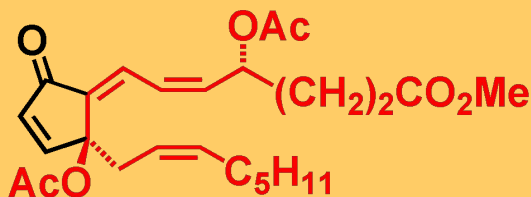


α - ω 18:3

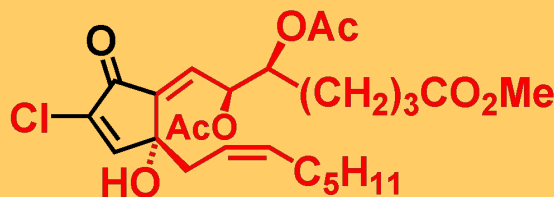
растения



ω - ω 6- Δ ₁



ω - ω 18:3



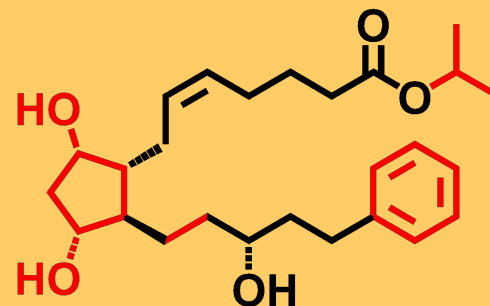
ω - ω 18:3

морские организмы

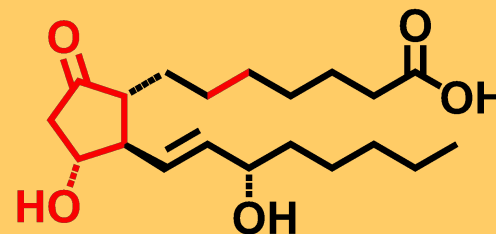
Препараты простагландинов.

27

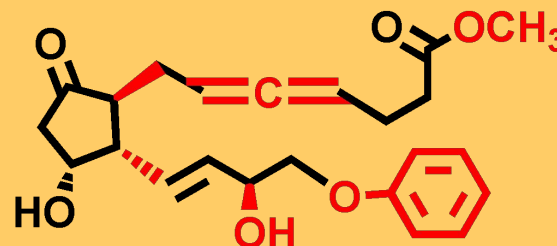
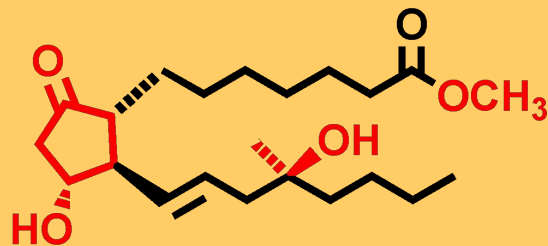
Латанопрост (Ксалатан) – антиглаукомное средство (на основе синтетического простагландина группы $F_{2\alpha}$).



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