

ИЗУЧЕНИЕ ЛИПИДОВ И ЖИРНЫХ КИСЛОТ ВОДОРΟΣЛЕЙ ВОСТОЧНОГО ПОБЕРЕЖЬЯ КАСПИЙСКОГО МОРЕЯ

Текаев Ш.Д.¹, Бердиев А.А.², Болмаммедов Ы.Ч.³, Гурбанов И.Г.⁴

¹Текаев Шатлык Довлетгелдиевич – студент,
лечебный факультет,

²Бердиев Атамырат Амангелдиевич – преподаватель-стажёр,
кафедра фармации,

³Болмаммедов Ыклым Чарьмухаммедович – клинический ординатор,
кафедра госпитальной терапии с курсом клинической фармакологии и эндокринологии;

⁴Гурбанов Илмурад Гурбанович – к.х.н., заведующий кафедрой,
кафедра фармации,

Государственный медицинский университет Туркменистана им. Мырата Гаррыева,
г. Ашхабад, Туркменистан

Аннотация: с помощью метода инфракрасной спектроскопии было установлено качество, количество и строение сложных жирных кислот, входящих в состав липидов четырех разновидностей красных водорослей и двух разновидностей зеленых водорослей, произрастающих в Каспийском море. Кроме этого установили, что под воздействием валентных колебаний карбонильных и гидроксильных групп, кислоты в растворе содержатся в виде ацетилированных макромолекул. Первичное увеличение количества соединений, входящих в состав кислот, снижает частоту валентных колебаний карбонильных групп и оно расширяется в соответствии с кислотами, не сохраняющими первичное соединение. Полученные результаты позволяют объяснить взаимосвязь между строением и биологической активностью кислот.

Ключевые слова: инфракрасная спектроскопия, Каспийское море, сложные жирные кислоты, красные и зеленые водоросли.

В настоящее время известно более 200 жирных кислот, отличающихся по степени и характеру разветвления углеродной цепи, числу и положению двойных связей, природе и количеству функциональных групп, длине углеродной цепи [6-8]. Несмотря на значительные успехи, достигнутые в области синтеза и изучения свойств, строения жирных кислот, интерес к этим биологически важным соединениям возрастает.

Наряду с другими физико-химическими методами для идентификации состава сложных смесей природных соединений, в т.ч. и смесей жирных кислот, широко применяется инфракрасная (ИК) спектроскопия [1-3, 5].

В Каспийском море произрастает 187 видов водорослей — макрофитов [4], жирнокислотный состав липидов которых до настоящего времени не изучен. Биологическая активность липидов водорослей определяется их жирнокислотным составом и строением.

В связи с этим, цель настоящей работы — определение строения углеродного скелета жирных кислот липидов 4 красных (*Lourensia caspica* A.Zin et Zaberzh — I, *Polysiphonia caspica* Kütz — II, *Polysiphonia deaadata* (Dillw) Kütz — III, *Polysiphonia violaceae* (Roth) Grev — IV) и 2 зеленых (*Cladophora vagabunda* (L.) Hoek — V, *Enteromorpha linza* (L.) I.Ag — VI) водорослей Каспийского моря методом ИК спектроскопии.

Поглощение смесей насыщенных и ненасыщенных высших жирных кислот липидов водорослей (I-VI) состоит из поглощений их двойных связей ($-\text{HC}=\text{CH}-$, $\text{C}=\text{O}$) и насыщенной части ($-\text{C}-\text{H}$, $-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{C}-$, $-\text{O}-\text{H}$, $-\text{C}-\text{O}-$) молекулы. Поэтому особенно привлекла наше внимание область от 4000 до 650 cm^{-1} (2,5—15,3 мкм), которая охватывает поглощение, обусловленное колебаниями всех характеристических групп и связей жирных кислот.

Полоса поглощения, отвечающая валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ жирных кислот липидов водоросли (I), обнаружена в спектре без труда — 1900-1580 cm^{-1} (рис.1). Однако взаимодействия валентных колебаний связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$ (3300-2500 cm^{-1}) приводят к появлению 2 новых полос при 1440-1395 и 1320-1210 cm^{-1} . В ИК спектре липидов водоросли (I) доминируют полосы валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ с $-\text{O}-\text{H}$. Часто эта полоса очень широка, что, вероятно, связано с большим разбросом энергии таких колебаний вследствие многочисленности разных вариантов образования водородных связей между молекулами жирных кислот.

Известно, что межмолекулярные водородные связи разрушаются по мере разбавления раствора [4]. Однако путем регистрации спектра смесей жирных кислот липидов водорослей (I— VI) при разных концентрациях не удалось получить информацию о разрыве водородных связей. Во всех случаях димеры насыщенных и ненасыщенных жирных кислот очень прочны и существуют только в виде димеров.

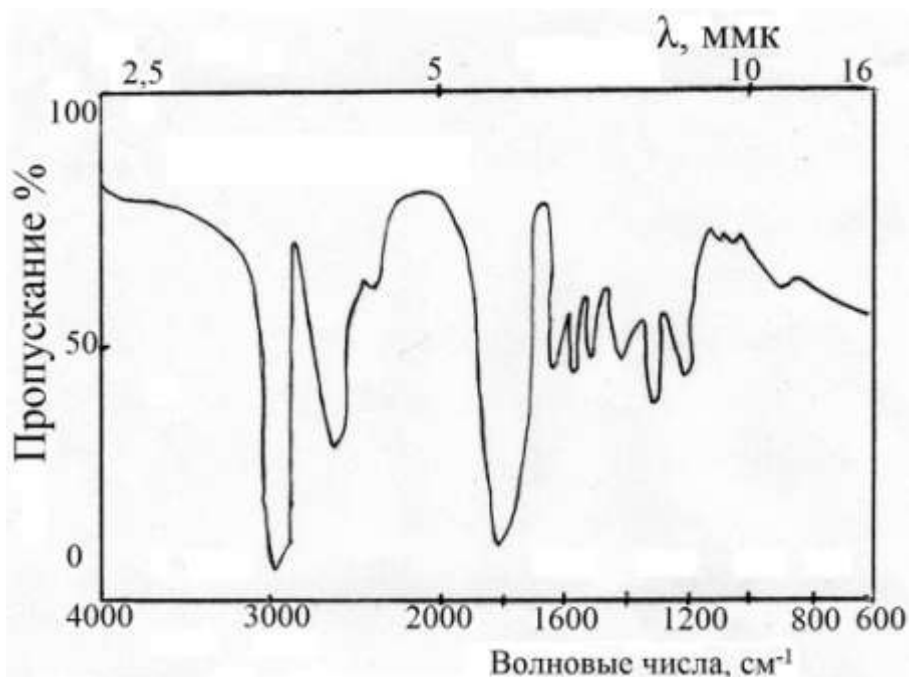


Рис. 1. ИК спектры смесей жирных липидов водоросли *Lourenzia caspica* (в жидкой пленке)

Отмечено, что частота колебаний $C=O$ понижается примерно на 30 см^{-1} при сопряжении с одной связью $-C=C-$ на 15 см^{-1} при сопряжении одной связью

$-C=C-$ и еще на 15 см^{-1} при сопряжении с 2 двойными связями. Дальнейшие сопряжения почти не приводят к сдвигам частот. В этих случаях интенсивность полосы колебания $C=O$ повышается и она расширяется по сравнению с полосами жирных кислот, в которых сопряжение отсутствует.

Полоса поглощения, отвечающая карбоксильной группе, появляется при $1715-1700\text{ см}^{-1}$.

Хотя ИК спектры применяются для идентификации транс-двойных связей, полосы поглощения при 968 см^{-1} , обусловленные внеплоскостными деформационными колебаниями атомов водорода при двойной связи, плохо появляются (рис. 1).

Это, вероятно, объясняется локальной симметрией окружения двойной связи.

В изученных смесях высших жирных кислот липидов также проявляется интенсивное поглощение в области $1420-1200\text{ см}^{-1}$, вызванное деформационными колебаниями $-C-O-$ связей.

В области $1625-1585\text{ см}^{-1}$ появляется несколько полос, иногда сливающихся в одну широкую (рис.2), обусловленную сопряжением 2 и более $-C=C-$ связей. Интенсивность полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям сопряженных $-C=C-$ связей, обычно невелика.

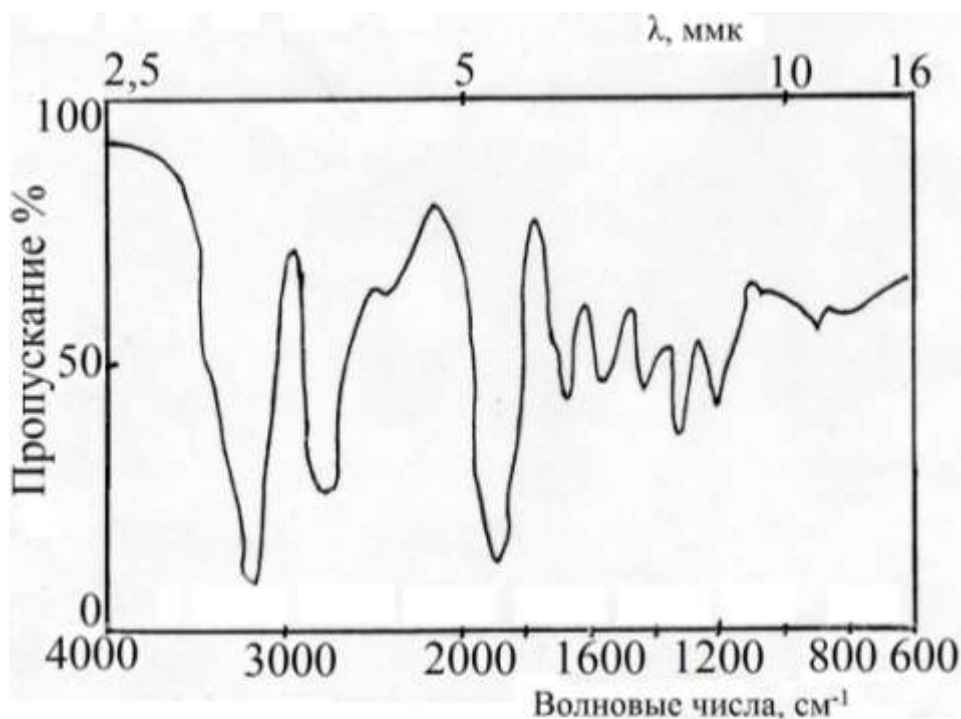


Рис. 2. ИК спектры смесей жирных кислот липидов водоросли *Polysiphonia caspica* (в жидкой пленке)

Поглощение в области $3000-2800\text{ см}^{-1}$ обусловлено валентными колебаниями метановых групп ($=\text{C}-\text{H}$), которое перекрывается интенсивными полосами поглощения групп $-\text{C}-$ и $-\text{C}-\text{H}$ и практически для идентификации не используется.

Наблюдается ожидаемое слияние и увеличение поглощения валентных колебаний групп $-\text{C}-$ и $-\text{C}-\text{H}$ в области $2940-2850\text{ см}^{-1}$, что соответствует большему содержанию этих групп в составе липидов изучаемых водорослей (I-VI).

ИК спектры жирных кислот липидов водорослей III, VI аналогичны спектрам жирных кислот липидов водорослей I, II.

Исходя из полученных данных ИК спектров, удалось установить тип углеродного скелета жирных кислот, входящих в состав липидов водорослей (I-VI), и отношение карбоксильной группы жирных кислот к расположенным в линейной неразветвленной цепи насыщенным и ненасыщенным группировкам. Эти данные представляют большой интерес для установления взаимосвязи фармакологической активности липидов водорослей с их жирнокислотным составом и строением, что позволяет создать высокоэффективные и рациональные лекарственные формы на их основе.

ИК спектры высших жирных кислот липидов водорослей (I-VI) Каспийского моря получены на спектрофотометре фирмы «Карл Цейсс Йена» в широком интервале частот $4000-650\text{ см}^{-1}$ на четвертой щелевой программе при скорости развертки $12\text{ мм}/100\text{ см}^{-1}$ и скорости протяжки бумаги $150\text{ см}^{-1}/\text{мин}$.

Объекты для исследования приготовлены в виде тонкой капиллярной пленки на окнах из калия бромистого. Толщина пленки образцов подобрана таким образом, чтобы максимум полос поглощения находился между 20 и 80% пропускания.

Выводы

1. В результате взаимодействия валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$ жирные кислоты липидов образуют ассоциированные макромолекулы.

2. С увеличением количества $\text{C}=\text{C}$ связей частота валентных колебаний карбонильной группы понижается, а интенсивность полосы повышается, и эта полоса расширяется по сравнению с полосами жирных кислот, в которых отсутствует двойная связь.

3. Полученные результаты по составу и строению жирных кислот липидов водорослей могут позволить создать высокоэффективные и рациональные лекарственные средства на их основе.

Список литературы

1. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л., 1986.
2. Браун Д., Флорид А. и др. // Спектроскопия органических веществ. М., 1992. С. 59.
3. Казизина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии.- М., 1979.
4. Касымов А.Г. // Каспийское море. Л., 1987. С. 152.
5. Общая органическая химия. /Под ред. Бартона Д., Оллиса У.Д. М., 1986. Т.II. С. 22, 33, 34.
6. Печенников В.М., Серебрянников Н.В. и др. // Простагландины. Рига, 1974. С.26-29.
7. Сакандалидзе О.Г., Арашавили А.И. и др. // Биологически активные вещества гидробионтов новый источник лекарств. Кишенев, 1979. С. 37-71.
8. Серебрянников Н.В., Сарычева И.К. и др. // Фармация, 1976. № 5. С. 29-31.