ИЗУЧЕНИЕ ЛИПИДОВ И ЖИРНЫХ КИСЛОТ ВОДОРОСЛЕЙ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

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 Чарымухаммедович – преподаватель-стажёр,
кафедра госпитальной терапии с курсом клинической фармакологии и эндокринологии;

⁴Гурбанов Илмырат Гурбанович – кандидат химических наук, 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 карбониловых и гидроксиловых групп кислоты в растворе содержатся в виде ацетилированных макромолекул. Первичное увеличение количества соединений, входящих в состав кислот, снижает частоту валентных колебаний карбониловых 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, воздействие валентных колебаний карбониловых и гидроксиловых групп.

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].

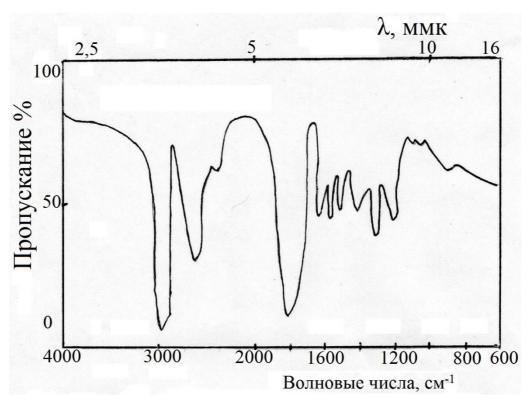
В Каспийском море произрастает 187 видов водорослей — макрофитов [4], жирнокислотный состав липидов которых до настоящего времени не изучен. Биологическая активность липидов водорослей определяется их жирнокислотным составом и строением.

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 deaudata (Dillw) Kütz — III, Polysiphonia violaceae (Roth) Grev — IV) и 2 зеленых (Cladaphora 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 (-HC=CH-, C=0) и насыщенной части (-C-H, -C-, -C-C-, -O-H, -C-0-) молекулы. Поэтому особенно привлекла наше внимание область от 4000 до 650 см $^{-1}$ (2,5—15,3 ммк), которая охватывает поглощение, обусловленное колебаниями всех характеристических групп и связей жирных кислот.

Полоса поглощения, отвечающая валентным колебаниям связи C=0 жирных кислот липидов водоросли (I), обнаружена в спектре без труда — 1900-1580 см $^{-1}$ (рис.1). Однако взаимодействия валентных колебаний связей C=0 и O-H (3300-2500 см $^{-1}$) приводят к появлению 2 новых полос при 1440-1395 и 1320-1210 см $^{-1}$. В ИК спектре липидов водоросли (I) доминируют полосы валентных колебаний связи C=0 с -O- 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.



Puc. 1. ИК спектры смесей жирных липидов водоросли Lourensia caspica (в жидкой пленке)

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

-C=C- и еще не 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 см⁻¹.

Хотя ИК спектры применяют 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 см¹, вызванное деформационными колебаниями -C-О-связей.

В области 1625-1585 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.

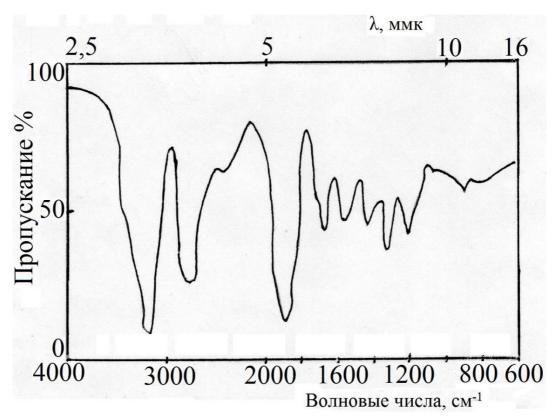


Рис. 2. ИК-спектры смесей жирных кислот липидов водоросли Polysiphonia caspica (в жидкой пленке)

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

Наблюдаются ожидаемое сливание и увеличение поглощения валентных колебаний групп -С- и -С- Н в области 2940-2850 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 см $^{-1}$ на четвертой щелевой программе при скорости развертки 12 мм/100 см $^{-1}$ и скорости протяжки бумаги 150 см $^{-1}$ /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.

Заключение.

- 1. В результате взаимодействия валентных колебаний С=О и О-Н жирные кислоты липидов образуют ассоциированные макромолекулы.
- 2. С увеличением количества С=С 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., Флойд А. и др. // Спектроскопия органических веществ. М., 1992. С. 59.
- 3. *Казицина 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. // Про-стагландины. Рига, 1974. С. 26-29.
- 7. *Сакандалидзе О.Г., Аразашвили А.И. и др.* // Биологически активные вещества гидробионтов новый источник лекарств. Кишинев, 1979. С. 37-71.
- 8. Серебрянников Н.В., Сарычева И.К. и др. //Фармация, 1976. № 5. С. 29-31.