



УДК 547.427 + 547.915.5
© 1991 г.

Г. А. Савин, Д. А. Предводителев, Э. Е. Нифантьев

ПЕНТАЭРИТРИТ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ТИПОВ ФОСФОЛИПИДОВ

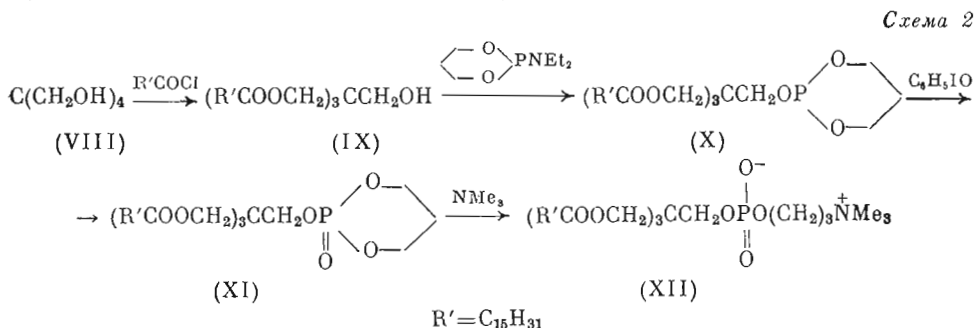
Московский государственный педагогический институт им. В. И. Ленина

Энергичное развитие химии фосфолипидов диктует необходимость синтеза новых типов этих соединений. Таковыми являются, например, производные, в молекулах которых содержатся остатки не глицерина, а других полиолов [1]. Нами синтезированы первые представители ранее неизвестных типов пентаэритритофосфолипидов на основе легкодоступного изопростиленового производного пентаэритрита (I) (схема 1).

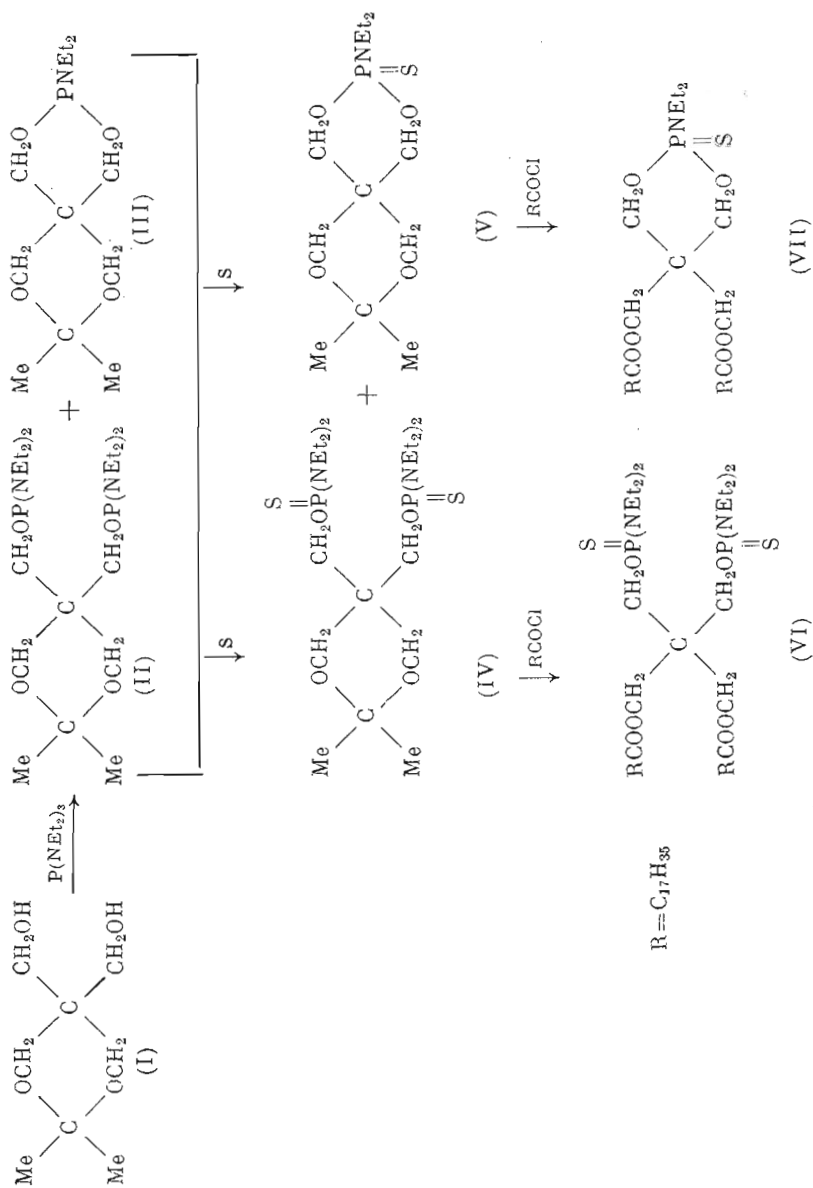
Фосфорилирование изопростиленпентаэритрита (I) проводили нагреванием его с гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты при 90—100° С. Получали продукты ди- (II) и монофосфорилирования (III), переведенные далее в тиамидофосфаты (IV) и (V), которые разделяли хроматографией на силикагеле, элюируя продукты (IV) и (V) смесью бензол — диоксан, 10 : 1 (система А). Выход последних зависит от мольных соотношений диола (I) и фосфорилирующего агента: при эквимольном соотношении веществ выход тиофосфатов (IV) и (V) составил 8 и 52%, а при 2-кратном избытке триамида — 50 и 12%. Тиамидофосфат (IV), т. пл. 49—51° С, δ_r 79,4 м. д., R_f 0,70 на силуфоле UV-254 (система А). Тиофосфат (V), т. пл. 137—139° С, δ_r 75,3 м. д., R_f 0,55 (система А).

Амидотиофосфаты (IV) и (V) далее подвергали прямому ацилированию стеароилхлоридом (мольное соотношение 1 : 2) при 20° С по методу [2]. Полученные дистеариламидотиофосфаты (VI) и (VII), являющиеся фосфоамидными аналогами тиофосфатидных кислот, выделяли на колонке с силикагелем, элюируя их смесью гексан — диоксан, 10 : 1 (система Б), с выходами до 70%. Липид (VI), т. пл. 18—20° С, R_f 0,37 (система Б); липид (VII), т. пл. 44—46° С, R_f 0,42 (система Б). Спектры ^{31}P -ЯМР дистеариламидотиофосфатов (VI) и (VII) совпадали со спектрами соединений (IV) и (V) соответственно.

Другой линией использования пентаэритрита в фосфолипидном синтезе было получение на его основе фосфогомохолина (XII), содержащего три ацильных радикала в молекуле (схема 2):



Трипальмитоилпентаэритрит (IX) был синтезирован ацилированием пентаэритрита (VIII) 3 моль пальмитоилхлорида в пиридине (выход 60%, т. пл. 58—60° С). Фосфорилированием соединения (IX) диэтиламинопропиленфосфитом и окислением подозобензолом первично образующегося



фосфита (X) с выходом 49% получен фосфат (XI), который выделяли хроматографией на силикагеле, элюируя продукт (XI) смесью бензол — диоксан, 3 : 1. Т. пл. фосфата (XI) 76—78° С, δ_D —7,5 м. д., R_f 0,65 (бензол — диоксан, 1 : 1).

Далее фосфат (XI) вводили в реакцию алкилирования триметиламина. Синтез проводили в запаянной ампуле в бензольном растворе в течение 24 ч при 110° С. Образующийся осадок фосфогомохолина (XII) отсасывали, растворяли в метаноле, фильтровали и раствор выпаривали, а продукт (XII) промывали последовательно смесью ацетон — вода (10 : 1) эфиром. Выход липида (XII) 71%, т. пл. 208—210° С, δ_D 0,3 м. д., R_f 0,35 (хлороформ — метанол — вода, 65 : 25 : 4).

Строение полученных соединений было подтверждено данными элементного анализа и ^1H -ЯМР-спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богомолов О. В., Каплун А. П., Швец В. И. // Успехи химии. 1988. Т. 57. Вып. 4. С. 684—710.
2. Нифантьев Э. Е., Предводителев Д. А., Смирнова Л. И., Фурсенко И. В. // Био-
органич. химия. 1980. Т. 6. № 9. С. 1346—1353.

Поступило в редакцию
13.VII.1990

G. A. SAVIN, D. A. PREDVODITELEV, E. E. NIFANTYEV
PENTAERITRITOL IN THE SYNTHESIS OF NEW TYPES
OF PHOSPHOLIPIDS

V. I. Lenin State Pedagogical Institute, Moscow

First representatives of new types of phospholipids, pentaeritritol derivatives containing two or three acyl residues, have been synthesized by the phosphoramidite approach. These phospholipids can be used in studies of biomenbranes and in enzymology.