БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, 1995, том 21, № 5, с. 399 - 400

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

УДК 547.915.5:577.125.33:581.198

ОБРАЗОВАНИЕ НОВЫХ ОКСИРАНИЛАЛЛИЛЬНЫХ СПИРТОВ ЛИПОКСИГЕНАЗОЙ ИЗ КЛУБНЕЙ КАРТОФЕЛЯ

© 1995 г. А. Н. Гречкин, Ф. Н. Фазлиев, А. В. Ильясов*

Казанский институт биологии;

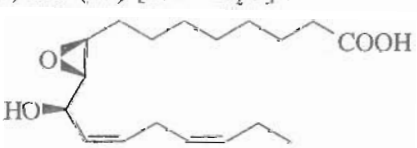
** Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, Казань*

Поступило в редакцию 01.12.94 г.

Ключевые слова: линолевая кислота, линоленовая кислота, метаболизм, липоксигеназа, оксилипины, картофель (Solanum tuberosum L.).

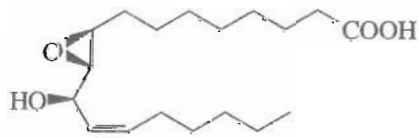
Ранее нами была обнаружена возможность двойного диоксигенирования α-линоленовой кислоты, контролируемого липоксигеназой из клубней картофеля (ЛКК) [1, 2]. При окислении линолената этим ферментом помимо сопряженных триенов и оксотриенов, продуктов двойного диоксигенирования, образуется умеренно полярный продукт (I) [2]. В настоящей работе описана идентификация этого соединения, а также аналогичного метаболита линолевой кислоты.

Получение препарата ЛКК и условия его инкубации с 1-^{14}C-мечеными линоленатом, линолеатом или (9*S*,10*E*,12*Z*)-9-гидроперокси-10,12-октадекадиеновой кислотой (для всех общая активность 37 кБк, удельная – 5.18 МБк/ммоль), экстракции и анализа продуктов описаны ранее [2]. Соединение (I) идентифицировано как (12*Z*,15*Z*)-9,10-эпокси-11-гидрокси-12,15-октадекадиеновая кислота с помощью ХИМС (изобутан, прямой ввод; приведены *m/z* (*I*, %)): 311 (7), $C_{18}H_{31}O_4$ [*M* + H]$^+$, 293 (64) [*M* + H–H_2O]$^+$; 275 (58) [*M* + H–2H_2O]$^+$; 173 (100) [C1 - C9]$^+$; 155 (83) [173 - H_2O]$^+$.



(I)

Соединение (II) идентифицировано как (9*S*,10*S*,11*R*,12*Z*)-9,10-эпокси-11-гидрокси-12-октадеценовая кислота. (ХИМС, изобутан), *m/z* (*I*, %): *m/z* 313 (14), $C_{18}H_{33}O_4$ [*M* + H]$^+$; 295 (77) [*M* + H–H_2O]$^+$; 277 (69) [*M* + H–2H_2O]$^+$; 173 (100) [C1 - C9]$^+$; 155 (92) [173 - H_2O]$^+$. ЭУМС (70 эВ, прямой ввод), *m/z* (*I*, %): 276 (2) [*M*–2H_2O]$^+$; 215 (3) [C1 - C11]$^+$; 197 (6) [215 - H_2O]$^+$; 186 (1) [C1 - C10]$^+$; 179 (2) [215 - H_2O]$^+$; 173 (32) [Cl - C9]$^+$; 168 (35) [186 - H_2O]$^+$; 155 (100) [173 - H_2O]$^+$; 150 (8) [168 - H_2O]$^+$. ^{1}H-ЯМР (250 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.93 т (H-18, 3H, $J_{17,18}$ 6.8), 1.38 м (H-4/H-7, H-15/H-17, 14H), 1.60 - 1.75 м (H-3, H-8), 2.13 м (H-14, 2H), 2.39 т (H-2, 2H, $J_{2,3}$ 7.5), 2.82 дд (H-10, 1H, $J_{9,10}$ 2.5, $J_{10,11}$ 5.2), 2.96 дт (H-9, 1H, $J_{8,9}$ 5.5), 4.33 ддд (H-11, 1H, $J_{11,12}$ 8.6, $J_{11,13}$ 1.1), 5.51 ддт (H-12, 1H, $J_{12,13}$ 10.6, $J_{12,14}$ 1.5), 5.67 ддт (H-13, 1H, $J_{13,14}$ 7.3). Значения констант $J_{9,10}$ 2.5 и $J_{10,11}$ 5.2 Гц указывают на *транс*-конфигурацию оксирана и *эритро*-конфигурацию диастереомерной пары C-10/C-11 [3]. Данные ВЭЖХ* свидетельствуют о высокой степени оптической чистоты (75 - 85%) соединений (I) и (II). По спектру ^{1}H-ЯМР для соединения (II) установлена конфигурация 9*S*,10*S*,11*R*. Очевидно, такую же конфигурацию имеет соединение (I).



(II)

Представляется вероятным, что эпоксиспирты (I) и (II) могут быть или предшественниками, или побочными продуктами биосинтеза дивиниловых эфиров, "колнепевой" и "колнеленовой" кислот, образуемых ЛКК [4]. В дальнейшем планируется изучить метаболизм ^{14}C-меченого соединения (II) в присутствии ферментных препаратов из клубней картофеля.

Исследование, описанное в настоящей работе, стало возможным отчасти благодаря грантам RH3000 от Международного научного фонда и 93-04-20744 от Российского фонда фундаментальных исследований.

Сокращения: ЛКК – липоксигеназа из клубней картофеля, ХИМС – масс-спектрометрия с химической ионизацией, ЭУМС – масс-спектрометрия электронного удара.

Адрес для переписки: 420503, Казань, а/я 30, Гречкину А.Н.

* Условия ВЭЖХ: колонка Separon SGX (Tessek, Чехия, 5 мкм; 3.2 × 150 мм), растворитель – гексан–изопропанол–уксусная кислота, 98.2 : 1.7 : 0.1 (по объему), скорость потока 0.7 мл/мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гречкин А.Н., Курамшин Р.А., Ефремов Ю.Я., Латыпов Ш.К., Сафонова Е.Ю., Ильясов А.В.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 314. № 5. С. 1247 - 1249.
2. *Grechkin A.N. Kuramshin R.A. Safonova E.Y., Yefremov Y.J., Latypov S.K., Ilyasov A.V., Tarchevsky I.A.* // Biochim. et biophys. acta. 1991. V. 1081. № 1. P. 79 - 84.
3. *Corey E.J., Mehrotra M.* // Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. № 45. P. 4921, 4922.
4. *Gardner H.W.* // Biochim. et biophys. acta. 1991. V. 1084. № 3. P. 221 - 239.

Potato Tubers Lipoxygenase-Catalyzed Formation of New 9,10-Epoxy-11-hydroxy Compounds from Linoleic and Linolenic Acids

A. N. Grechkin, F. N. Fazliev, and A. V. Il'yasov*

Kazan' Institute of Biology

** Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, ul. Lenina 18, Kazan' 8, 420008 Tatarstan, Russia*

Key words: linoleic acid, linolenic acid, metabolism, lipoxygenase, hydroxylipins, potato (Solanum tuberosum L.).

Сдано в набор 03.02.95 г. Подписано к печати 04.04.95 г. Формат бумаги 60 × 88 1/8
Офсетная печать Усл. печ. л. 10.0 Усл. кр.-отт. 4,8 тыс. Уч.-изд. л. 10.7 Бум. л. 5.0
Тираж 461 экз. Зак. 2454

Отпечатано в Московской типографии № 2 РАН, 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 6