



УДК 547.593'.261'.118'.426.24

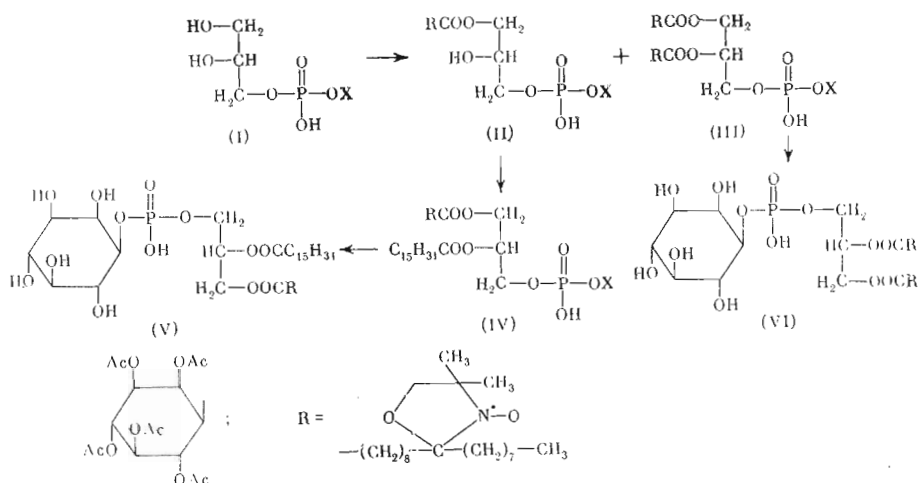
## СПИН-МЕЧЕННЫЕ МОНОФОСФОИНОЗИТЫ

Суханов В. А., Жданов Р. И\*, Швец В. И.,  
Евстигнева Р. П.

Московский институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

С целью изучения мембранных белок-липидных взаимодействий нами на основе ранее полученной спин-меченой стеариновой кислоты [1] осуществлен синтез спин-меченых по гидрофобной части монофосфоинозитидов моно- и бирадикального типа.

1(3)-О-(Глицеро-3-О-фосфорил)-2,3(1),4(6),5,6(4)-пента-О-ацетил-*sn*-миоинозит (I) ацилировали ангидридом октадекан-10-спиро-2'-(*N*-оксил-4',4'-диметилксазолидин)-овой кислоты в присутствии ее К-соли методом, подобным описанному [2] (схема).



С помощью препаративной ТСХ выделили 1(3)-О-{1-О-[октадекан-10-спиро-2'-(*N*-оксил-4',4'-диметилксазолидин)-оил]-глицеро-3-О-фосфорил}-2,3 (I), 4(6), 5,6(4)-пента-О-ацетил-*sn*-миоинозит (II), выход 56,5%, и 1(3)-О-{1,2-ди-О-[октадекан-10-спиро-2'-(*N*-оксил-4',4'-диметилксазолидин)-оил]-глицеро-3-О-фосфорил}-2,3(1), 4(6), 5,6(4)-пента-О-аце-

\* Научно-исследовательский институт по биологическим испытаниям химических соединений, Купавна, Московской области.

тил-*sn*-миоинозит (III), выход 23,3%. Доацилированием соединения (II) имидазольным производным пальмитиновой кислоты [3] с выходом 80,3% получили 1(3)-O-{1, O-[октадекан-10-спиро-2'-(N-оксил-4', 4'-диметилоксазолидин)-оил]-2-O-пальмитоил-глицеро-3-O-фосфорил}-2, 3(1), 4(6), 5, 6(4)-пента-O-ацетил-*sn*-миоинозит (IV). Удаление ацетильных защитных групп фосфатидилинозитов (III), (IV) осуществлялось мягким гидразинолизом в смеси метанола и воды (3 : 1) с двухкратным избытком гидразин-гидрата на каждую ацетильную группу при кратковременном нагреве (45—50°). Реакция дезацетилирования сопровождается восстановлением иминоксильных радикалов в гидроксилламинные фрагменты. Последние доокисляли в иминоксильные радикалы действием двуокиси свинца и кислорода на вещества, полученные при гидразинолизе защищенных монофосфоинозитидов (III), (IV), в метаноле, содержащем 1% хлороформа. Из соединения (IV) таким путем получили (выделение препаративной ТСХ) 1(3)-O-{1-O-[октадекан-10-спиро-2'-(N-оксил-4', 4'-диметилоксазолидин)-оил]-2-O-пальмитоил-глицеро-3-O-фосфорил}-*sn*-миоинозит (V), выход 56,4%, а из производного (III) синтезировали 1(3)-O-{1, 2-ди-O-[октадекан-10-спиро-2'-(N-оксил-4', 4'-диметилоксазолидин)-оил]-глицеро-3-O-фосфорил}-*sn*-миоинозит (VI), выход 45,7%.

Все полученные соединения представляли собой желтые масло- или воскообразные вещества, гомогенные по данным ТСХ на силикагеле в системах хлороформ — ацетон — метанол (4 : 1 : 1) и хлороформ — метанол — вода (65 : 25 : 4). Строение монофосфоинозитидов (II—VI) подтверждено характерными цветными реакциями, результатами ИК-, ЭПР-спектроскопии, а для соединения (II) — и масс-спектроскопией, а также сравнением с образцами подобных веществ с остатками пальмитиновой кислоты, элементным анализом. Так, в ИК-спектрах образцов (II) — (VI) присутствуют характерные для фосфолипидов полосы поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ): 1730—1750 (C=O в COOR), 1230 (P=O), 1050—1110 (C—O в P—O—C, C—O—C) и 3100—3500 (OH) для соединений (II), (V), (VI). Масс-спектр лизопроизводного (II) содержит слабоинтенсивный пик молекулярного иона ( $M$  911). По данным ЭПР-спектроскопии, содержание иминоксильных радикалов в сравнении с исходной спин-меченой стеариновой кислотой [1] составляло для монорадикала (II)  $(4,3 \pm 0,5) \cdot 10^{23}$ , для бирадикала (III) —  $(8,3 \pm 0,5) \cdot 10^{23}$ , а в образцах (V), (VI) —  $(3,4 \pm 0,5) \cdot 10^{23}$  и  $(6,7 \pm 0,5) \cdot 10^{23}$  спин/моль соответственно. Соединения (II) — (VI) имеют константу сверхтонкой структуры 15,0 Гс (спирт).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жланов Р. И., Сухапов В. А., Капитанова Н. Г., Швец В. И., Евсигнеева Р. П., Розанцев Э. Г. (1976) Биоорг. химия, 2, 395—398.
2. Hubbell W., McConnell H. (1971) J. Amer. Chem. Soc., 93, 314—326.
3. Boss W., Kelley C., Landsberger F. (1975) Anal. Biochem., 64, 289—292.

Поступило в редакцию  
8.VI.1976  
После доработки  
9.IX.1976

Технический редактор *Е. С. Кузьмишина*

Сдано в набор 20/X-1976 г. Т-21633 Подписано к печати 10/XII-1976 г. Тираж 835 экз.  
Зак. 1273 Формат бумаги 70×108 $\frac{1}{16}$  Усл. печ. л. 12,6 \* Бум. л. 4,5 Уч.-изд. л. 13,2