



УДК 547.455.623'118

АЛКИЛФОСФАТЫ β -D-ГЛЮКОПИРАНОЗЫ — НОВЫЙ ВИД
ДЕТЕРГЕНТОВ АНИОННОГО ТИПА*Себякин Ю. Л., Волкова Л. В., Маркин В. С.,
Евстигнеева Р. П.**Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова*

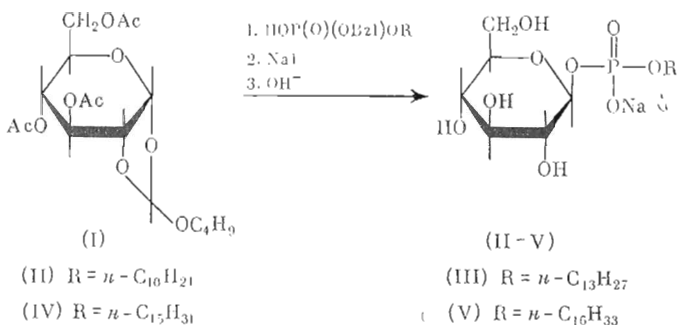
Осуществлен синтез анионных детергентов нового вида: β -D-глюкопиранозил-1-децил-, -тридецил-, -пентадецил- и -цетилфосфатов путем размыкания 1, 2-ортоацетата 3,4,6-три-O-ацетил- α -D-глюкопиранозы соответствующими алкилмонобензилфосфатами [1]. Определены величины поверхностного натяжения и критической концентрации мицеллообразования полученных соединений.

При изучении структуры и функций мембранных белков применяется способ солюбилизации этих компонентов биологических мембран с помощью различных детергентов и последующая характеристика выделенных соединений. Обычно для целей солюбилизации используются так называемые мягкие, неионные, детергенты. Среди производных углеводов в качестве детергентов наиболее распространены алкилглюкозиды [2]. Важным требованием, предъявляемым к солюбилизации, является селективность, с которой различные компоненты освобождаются из мембран. Однако в ряде случаев при использовании неионных детергентов эта селективность не достигается: компоненты мембран выделяются в виде блоков. Это объясняется тем, что связи, соединяющие плазматические мембраны соседних клеток в животных тканях, характеризуются сильным нековалентным белок-белковым взаимодействием, и они устойчивы к действию мягких детергентов [3]. В этом случае используют ионные (анионные и катионные) детергенты. Кроме того, селективность в солюбилизации белковых компонентов мембран зависит от типа взаимодействия между белком и детергентом и, следовательно, от природы используемого детергента. Все это делает синтез новых поверхностно-активных веществ важной задачей.

Нами осуществлен синтез алкилфосфатов β -D-глюкопиранозы, являющихся новым видом детергентов анионного типа.

Натриевые соли β -D-глюкопиранозил-1-децил-, -тридецил-, -пентадецил- и -цетилфосфорной кислот были получены раскрытием диоксолапорового цикла 3,4,6-три-O-ацетил-1,2-O-*грет*-бутилортоацетил- α -D-глюкопиранозы (I) соответствующими кислыми алкилбензилфосфатами в сухом бензоле при 19–20° С по методу [4] (см. схему).

Защитную бензильную группировку удаляли анионным дебензилированием подистым натрием в кипящем ацетоне. Снятие ацетильных защит проводили метилатом натрия в метаноле.



Поверхностное натяжение полученных соединений при различных концентрациях определяли тензиометрическим методом. Величины критической концентрации мицеллообразования были определены в изотоническом фосфатном буфере (рН 7,2) методом солюбилизации розина [5] (см. таблицу).

Экспериментальная часть

ТСХ проводили на силикагеле L40/100 μ (Chemapol, СССР) в системе хлороформ — метанол — вода, 60 : 25 : 4. Углы оптического вращения определяли на спектрополяриметре Perkin-Elmer 241 МС.

β -D-Глюкопиранозил-1-децилфосфат натрия (II). 1,1 г децилбензилфосфата растворяли в 25 мл сухого бензола и прибавляли 1,3 г ортоацетата (I). Через 30 мин для удаления избытка исходного фосфата реакционную массу пропускали через слой Al_2O_3 (активность II), вымывая продукт реакции бензолом. Растворитель удаляли в вакууме и получали 1,45 г 2,3,4,6-тетра-О-ацетил- β -D-глюкопиранозил-1-децилбензилфосфата. Его растворяли в 15 мл сухого ацетона, прибавляли 0,6 г подистого натрия и нагревали при 60° С в течение 4 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодным ацетоном, сушили в вакууме. Выход 2,3,4,6-тетра-О-ацетил- β -D-глюкопиранозил-1-децилфосфата натрия 1,1 г (85%), т.пл. 215–216° С, $[\alpha]_D^{20} +1,7^\circ$ (с 1, метанол). Найдено, %: С 48,59; Н 6,80; Р 4,81. $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_{13}\text{PNa}$. Вычислено, %: С 48,81; Н 6,78; Р 5,25.

К раствору этого вещества в 10 мл метанола прибавляли 3 мл 0,1 н. раствора мезилата натрия, выдерживали 1 ч при 19–20° С и нейтрализовали до рН 7,0 катионитом КУ-2 (H^+). Смолу отфильтровывали, растворитель удаляли в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из смеси метанол — ацетон. Выход β -D-глюкопиранозил-1-децилфосфата натрия 0,7 г (90%), т.пл. 148–150° С, $[\alpha]_D^{20} +3,9^\circ$ (с 1, метанол), R_f 0,15. Найдено, %: С 45,59; Н 7,48; Р 7,28. $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_9\text{PNa}$. Вычислено, %: С 45,50; Н 7,58; Р 7,35.

β -D-Глюкопиранозил-1-тридецилфосфат натрия (III). Из 1,3 г тридецилбензилфосфата и 1,4 г ортоацетата (I) в условиях, указанных выше, получали 1,0 г (78%) 2,3,4,6-тетра-О-ацетил- β -D-глюкопиранозил-1-тридецилфосфата натрия, т.пл. 219–220° С, $[\alpha]_D^{20} +1,1^\circ$ (с 1, метанол). Найдено, %: С 52,69; Н 7,50; Р 4,66. $\text{C}_{21}\text{H}_{50}\text{O}_{13}\text{PNa}$. Вычислено, %:

Соединение	Поверхностное натяжение (эрг/см ²) при концентрациях			ККМ*, М
	0,001%	0,005%	0,01%	
(II)	65,1	62,7	54,2	$8,0 \cdot 10^{-3}$
(III)	64,3	62,3	53,4	$6,2 \cdot 10^{-4}$
(IV)	62,3	54,2	49,8	$8,8 \cdot 10^{-5}$
(V)	60,7	53,4	47,7	$3,7 \cdot 10^{-5}$

* ККМ — критическая концентрация мицеллообразования.

C 51,26; H 7,28; P 4,90. После щелочной обработки получали 0,7 г (80%) β -D-глюкопиранозил-1-тридецилфосфата натрия, т.пл. 134–135°С, $[\alpha]_D^{20} +1,0^\circ$ (с 1, метанол), R_f 0,15. Найдено, %: С 48,95; Н 8,10; Р 6,88. $C_{49}H_{98}O_9PNa$. Вычислено, %: С 49,14; Н 8,19; Р 6,70.

β -D-Глюкопиранозил-1-пентадецилфосфат натрия (IV). Из 0,75 г пентадецилбензилфосфата и 0,9 г ортоацетата (I) аналогичным образом получали 0,6 г (60%) 2,3,4,6-тетра-О-ацетил- β -D-глюкопиранозил-1-пентадецилфосфата натрия, т.пл. 236–237°С, $[\alpha]_D^{20} +0,8^\circ$ (с 1, метанол). Найдено, %: С 52,69; Н 7,50; Р 4,66. $C_{29}H_{50}O_{13}PNa$. Вычислено, %: С 52,72; Н 7,58; Р 4,70. После щелочной обработки получали 0,4 г (90%) β -D-глюкопиранозил-1-пентадецилфосфата натрия, т.пл. 149–150°С, $[\alpha]_D^{20} +1,0^\circ$ (с 1, метанол), R_f 0,20. Найдено, %: С 51,10; Н 8,41; Р 6,25. $C_{21}H_{42}O_9PNa$. Вычислено, %: С 51,21; Н 8,54; Р 6,30.

β -D-Глюкопиранозил-1-цетилфосфат натрия (V). Из 1,6 г цетилбензилфосфата и 1,5 г ортоацетата (I) по описанному методу получали 1,4 г (70%) 2,3,4,6-тетра-О-ацетил- β -D-глюкопиранозил-1-цетилфосфата натрия, т.пл. 227–228°С, $[\alpha]_D^{20} +1,3^\circ$ (с 1, метанол). Найдено, %: С 53,25; Н 7,50; Р 4,60. $C_{30}H_{52}O_{13}PNa$. Вычислено, %: С 53,41; Н 7,77; Р 4,62. После обработки метилатом натрия получали 0,9 г (75%) β -D-глюкопиранозил-1-цетилфосфата натрия, т.пл. 188–190°С, $[\alpha]_D^{20} +0,8^\circ$ (с 1, метанол), R_f 0,20. Найдено, %: С 51,84; Н 8,52; Р 6,10. $C_{22}H_{44}O_9PNa$. Вычислено, %: С 52,10; Н 8,76; Р 6,13.

ЛИТЕРАТУРА

1. Себякин Ю. Л., Волкова Л. В., Маркин В. С., Евстигнеева Р. П. (1978) Заявка № 2610879/23-04, положительное решение от 30.11.78.
2. Stubbs G. W., Smith H. G., Litman J. J., Litman B. J. (1976) *Biochim. et biophys. acta*, 425, 46–56.
3. Helenius A., Simons K. (1975) *Biochim. et biophys. acta*, 415, 29–79.
4. Данилов Л. Л., Волкова Л. В., Евстигнеева Р. П. (1977) *Ж. общ. химии*, 47, 2137–2139.
5. Harkins W. D., Corrin M. L. (1947) *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 679–682.

Поступила в редакцию
11.V.1979

β -D-GLUCOPYRANOSIDE ALKYLPHOSPHATES: A NOVEL KIND OF ANIONIC DETERGENTS

SEBYAKIN Yu. L., VOLKOVA L. V., MARKIN V. S., EVSTIGNEEVA R. P.
M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technology, Moscow

The synthesis of β -D-glucopyranosyl-1-decyl-, -tridecyl-, -pentadecyl- and -cetylphosphates, a novel kind of anionic detergents, has been accomplished via the reaction of α -D-glucopyranose 1,2-orthoacetate with the corresponding alkylmonobenzylphosphates. The values of the surface tension and critical micelle concentration have been measured.