

УДК 547.9

ХИМИЯ

М. М. КАБАЧНИК, В. К. ПОТАПОВ, З. А. ШАБАРОВА,
член-корреспондент АН СССР М. А. ПРОКОФЬЕВ

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ НУКЛЕОЗИДОВ

Известно, что фосфористая кислота легко окисляется до фосфорной ионами металлов переменной валентности. Окисление фосфористой кислоты сулемой в водной среде является аналитическим методом определения HPO_3^{2-} ионов; недавно для окислительного фосфорилирования спиртов фосфористой кислотой была использована сулема⁽¹⁾.

В настоящей работе принцип этого метода использован для фосфорилирования 3'- и 5'-гидроксильных групп дезоксинуклеозидов. В реакцию

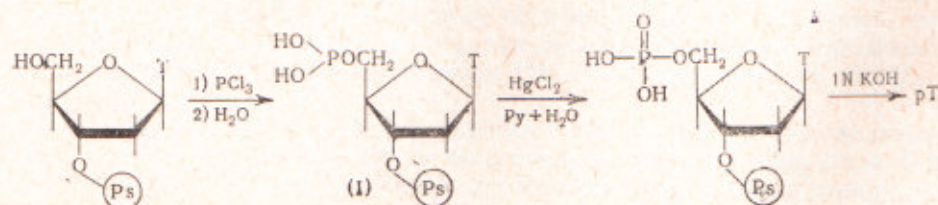
Таблица 1

Исходные нуклеозиды	5'-нуклеотид	3'-нуклеотид	2' : 3'-цикло- нуклеотид
T	—	51 *	—
A	31	—	28
G	40	—	9
C	36,5	—	23,5
dC	—	35 *	—
dA	—	25 *	—
dG	—	26 *	—
TrT	—	30	—
3'-AcT	34	—	—

* Приводится суммарный выход 3'- и 5'-нуклеотидов.

вводились как защищенные по одной из гидроксильных групп, так и незащищенные дезоксинуклеозиды. Необходимо отметить, что во всех случаях фосфорилирования по аминогруппе гетероцикла не наблюдалось. Реакция проводилась в среде абсолютного диметилформамида в присутствии триэтиламина или в среде абсолютного пиридина при 60—65° в течение четырех часов; фосфористая кислота и сулема при этом были взяты в избытке по отношению к нуклеозиду. Выходы (%) полученных таким путем нуклеотидов приведены в табл. 1.

Реакция окисления фосфористой кислоты сулемой была также нами использована для получения нуклеотидов из соответствующих нуклеозид-5'-фосфитов. В этом случае реакция проводилась с дезоксинуклеозидом, присоединенным к полимерному носителю 3'-гидроксильной группой рибозы. Фосфорилирование проводилось треххлористым фосфором в среде абсолютного пиридина при 2° в течение одного часа с последующим гидролизом водой образующегося при этом нуклеозиддихлорфосфита.



Окисление связанного с полимером нуклеозид-5'-фосфита (I), проводилось в тех же условиях, что и реакция окислительного фосфорилирования фосфористой кислотой нуклеозида, но при добавлении воды. Таким путем после удаления нуклеотида с полимера были получены тимидин-5'-фосфат и уридин-5'-фосфат с практически количественными выходами.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Obata, T. Makaijama, J. Org. Chem., **32**, 4063 (1967).