



УДК 547.914.4'118.057

## СИНТЕЗ 11-[(2-ПИРИДИЛ)АМИНО]- И 11-[(9-АНТРАЦЕНИЛКАРБОНИЛ)-АМИНО]УНДЕЦИЛФОСФАТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ АКЦЕПТОРНЫХ СВОЙСТВ В ФЕРМЕНТАТИВНОЙ РЕАКЦИИ, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ ГАЛАКТОЗИЛФОСФОТРАНСФЕРАЗАМИ ИЗ КЛЕТОК *SALMONELLA*

© 2014 г. Л. Л. Данилов, Н. М. Балагурова, А. Н. Винникова, Н. С. Уткина<sup>#</sup>, В. И. Торгов,  
Н. А. Калинин, Т. Н. Дружинина, В. В. Веселовский

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 47

Поступила в редакцию 23.07.2013 г.

Принята к печати 4.09.2013 г.

Синтезированы производные ундецилфосфата, содержащие новые флуоресцентные метки: 11-[(2-пиридил)амино]ундецилфосфат и 11-[(9-антраценилкарбонил)амино]ундецилфосфат. Показана способность этих соединений служить субстратом-акцептором остатка галактозилфосфата в ферментативной реакции, катализируемой галактозилфосфотрансферазами препаратов мембран из клеток *Salmonella anatum* или *S. newport*.

**Ключевые слова:** 11-[(2-пиридил)амино]ундецилфосфат, 11-[(9-антраценилкарбонил)амино]ундецилфосфат, галактозилфосфотрансфераза, биосинтез О-антигена, *Salmonella anatum*, *Salmonella newport*.

DOI: 10.7868/S0132342314010035

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее было показано, что при исследовании биохимических реакций с участием гликозилтрансфераз *E. coli* природный субстрат-акцептор (ундекапренилдифосфат-2-ацетамидо-2-дезоксид- $\alpha$ -D-глюкопираноза) может быть заменен синтетическим производным неизопреноидного строения, содержащим вместо ундекапренильного радикала феноксиундецильную группу [1]. Наличие фенокси группы позволяло детектировать содержащие ее соединения по специфическому УФ-поглощению ( $\lambda_{\text{max}} = 260 - 280$  нм) при исследовании ферментативных реакций сборки О-антигенных полисахаридов. Были изучены биохимические реакции роста олигосахаридной цепи, минуя стадию инициации – переноса остатка соответствующего гликозилфосфата на 11-феноксиундецилфосфат. Нами был разработан простой метод синтеза 11-феноксиундецилфосфата и впервые продемонстрирована возможность его применения в качестве субстрата-ак-

цептора бактериальных гликозилфосфотрансфераз [2, 3]. Затем были синтезированы 11-феноксиундецилдифосфатсахара (в том числе не описанные в литературе) и использованы в биохимических реакциях сборки повторяющихся звеньев О-антигенов *Salmonella* и *Escherichia coli*, катализируемых соответствующими гликозилфосфотрансферазами и гликозилтрансферазами [4, 5]. С целью повышения чувствительности детектирования неизопреноидных субстратов мы осуществили синтез первых представителей производных этого ряда, содержащих флуоресцентную метку при  $\omega$ -углеродном атоме алкильного радикала: 11-[(9-антраценил)метокси]ундецилфосфата и  $P^1$ -{11-[(9-антраценил)метокси]ундецил}- $P^2$ -( $\alpha$ -D-галактопиранозил)дифосфата [6]. Была продемонстрирована способность первого соединения служить субстратом-акцептором остатка галактозилфосфата, а второго – остатка маннозы в ферментативных реакциях, катализируемых соответственно галактозилфосфотрансферазой и маннозилтрансферазой препарата мембран из клеток *S. newport*. Нами также были синтезированы содержащие флуоресцентную метку производные ундецилдифосфат-2-ацетамидо-2-дезоксисахаров и была показана возможность их применения в качестве субстратов-акцепторов бактериальных глико-

Сокращения: DBU – 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ен; DHP – 3,4-дигидро-2H-пиран; PCC – хлорхромат пиридиния; PPTS – *p*-толуолсульфонат пиридиния; Thr – 2-тетрагидропиранил.

<sup>#</sup> Автор для связи (тел.: +7 (499) 137-75-70, эл. почта: utkinans@yahoo.com).

зилтрансфераз [7–9]. Введение флуорофорной группы позволило значительно увеличить чувствительность детектирования продуктов биохимических реакций по сравнению с аналогичными соединениями, содержащими фенокси группу, и сделать ее сопоставимой с таковой для производных, содержащих радиоактивную метку.

Настоящая работа является развитием наших исследований. Синтезированы два новых производных ундецилфосфата: 11-[(2-пиридил)амино]ундецилфосфат (**VIII**) и 11-[(9-антраценилкарбонил)амино]ундецилфосфат (**XVI**), в которых флуорофорная группа присоединена к алкильному радикалу посредством amino- или амидогруппы соответственно (в отличие от синтезированных нами ранее соединений этого ря-

да, в которых для этой цели использовали простую эфирную связь). Изучена способность этих соединений служить субстратами-акцепторами остатка галактозилфосфата в ферментативных реакциях инициации биосинтеза O-антигенного полисахарида, катализируемых галактозилфосфотрансферазой препарата мембран из клеток *S. anatum* или *S. newport*.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

11-[(2-Пиридил)амино]ундецилфосфат (**VIII**) получали двумя альтернативными способами (схема 1) исходя из коммерчески доступных 11-бромундеканол (**I**) (способ 1) или ундец-10-ен-1-ола (**II**) (способ 2).

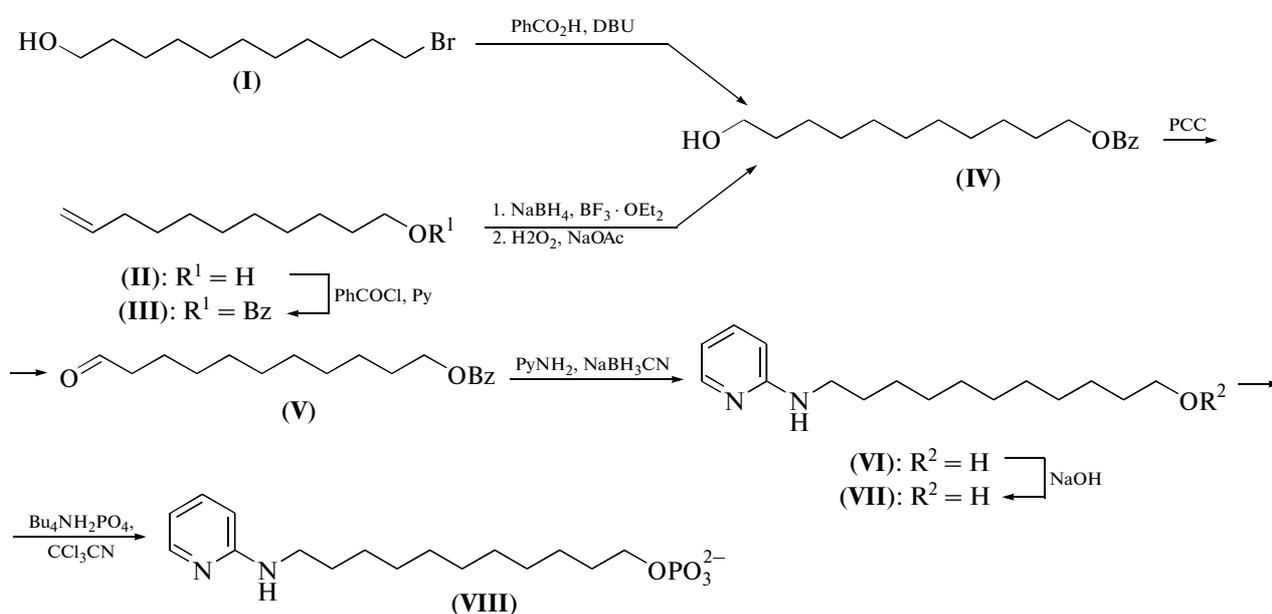


Схема 1. Синтез 11-[(2-пиридил)амино]ундецилфосфата (**VIII**).

Для этого 11-бромундеканол (**I**) превращали в 11-(бензоилокси)ундеканол (**IV**) обработкой бензойной кислотой в присутствии 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU) в среде ацетонитрила в течение 3.5 ч и выделяли целевой продукт колоночной хроматографией на силикагеле с выходом 65% (способ 1).

Нами был разработан также альтернативный метод получения бензоата (**IV**), исходя из ундец-10-ен-1-ола (**II**). Для этого соединения (**II**) обрабатывали бензоилхлоридом в присутствии пиридина, полученный функционализированный алкен (**III**) гидроборировали дибораном, генерируемым *in situ* из NaBH<sub>4</sub> и BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub> в среде THF, алкилборные соединения без выделения окисляли пероксидом водорода в присутствии водного

раствора NaOAc и выделяли целевой 11-(бензоилокси)ундеканол (**IV**) колоночной хроматографией на силикагеле с выходом 87% (способ 2).

Соединение (**IV**) окисляли до 11-(бензоилокси)ундеканала (**V**) действием хлорхромата пиридина (PCC) в среде CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. После выделения альдегида (**V**) флеш-хроматографией на силикагеле в атмосфере аргона его подвергали восстановительному аминированию реакцией с 2-аминопиридином в среде CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в присутствии NaBH<sub>3</sub>CN. После обработки реакционной смеси целевой 11-[(2-пиридил)амино]ундецилбензоат (**VI**) выделяли кристаллизацией из петролейного эфира с выходом 85%. В аналогичных условиях применение NaBH(OAc)<sub>3</sub> в качестве восстанавливающего реагента приводило к целевому про-

дукту с выходом лишь 36%. Защитную бензоильную группу из соединения (VI) удаляли и после обработки реакционной смеси получали 11-[(2-пиридил)амино]ундекан-1-ол (VII) с выходом 85%.

Фосфорилирование соединения (VII) дигидрофосфатом тетрабутиламмония в присутствии трихлорацетонитрила с последующей экстракцией продукта фосфорилирования и выделением его колоночной хроматографией на DEAE-целлюлозе DE-52 (AcO<sup>-</sup>) привело к целевому 11-[(2-пиридил)амино]ундецилфосфату (VIII) с выходом 26%. Строение всех вновь полученных соединений было подтверждено данными масс-спектрометрии ESI высокого разрешения, <sup>1</sup>H- и <sup>31</sup>P-ЯМР-спектрометрии и ИК-спектроскопии. Масс-спектр целевого соединения (VIII) содержал сигнал *m/z* 345.1930, который соответствует [M + H]<sup>+</sup> для 11-[(2-пиридил)амино]ундецилфосфата с брутто-формулой C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>P (*m/z* 345.1938). В спектре <sup>1</sup>H-ЯМР этого соединения наблюдались характерные сигналы протонов соответствующим образом замещенного углеводородного радикала {мультиплеты при δ 3.32 м.д. (CH<sub>2</sub>N) и при δ 3.88 м.д. (CH<sub>2</sub>OP), сигнала

внутренних метиленовых групп в области 1.41–1.22 м.д.} и сигналы протонов пиридинового остатка {мультиплет при δ 7.72 м.д., дублет при δ 6.95 м.д. и триплет при δ 6.77 м.д.}. Спектр <sup>31</sup>P-ЯМР соединения (VIII) содержал единственный синглет при δ 1.3 м.д., что характерно для фосфомоноэфиров.

Для синтеза 11-[(9-антраценилкарбонил)амино]ундецилфосфата (XVI) в качестве исходного вещества также использовали 11-бромундеканол (I) (схема 2). Обработка соединения (I) фталимидом калия (IX) по известной методике [10] привела к 2-(11-гидроксиундецил)изоиндолин-1,3-диону (X), который вводили в реакцию с дигидропираном (DHP) в присутствии *n*-толуолсульфоната пиридиния (PPTS) в качестве катализатора. Полученный 2-[11-(тетрагидро-2*H*-пиран-2-илокси)ундецил]изоиндолин-1,3-дион (XI) обрабатывали гидразином в среде этилового спирта в атмосфере аргона, и целевой 11-(тетрагидро-2*H*-пиран-2-илокси)ундециламин (XII) выделяли колоночной хроматографией на силикагеле с выходом 90%.

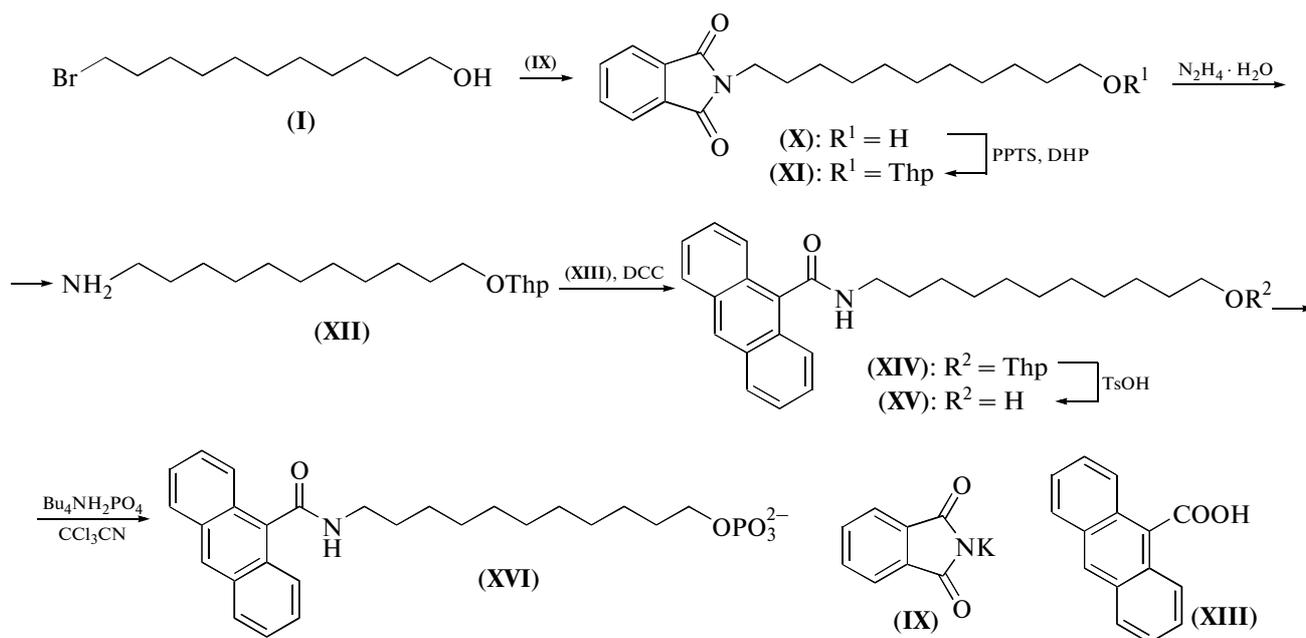


Схема 2. Синтез 11-[(9-антраценилкарбонил)амино]ундецилфосфата (XVI).

Аминопроизводное (XII) вводили в реакцию с 9-антраценкарбоновой кислотой (XIII) в присутствии N,N'-дициклогексилкарбодиимида (DCC). Реакцию проводили в среде CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при комнатной температуре в атмосфере аргона в течение 15 ч. Образующийся N-[11-(тетрагидро-2*H*-пиран-2-илокси)ундецил]антрацен-9-карбоксамид (XIV)

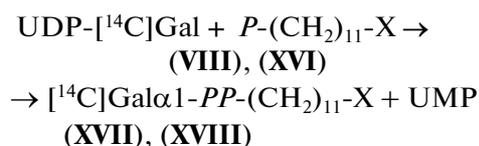
выделяли колоночной хроматографией на силикагеле с выходом 50%. Тетрагидропиранильную защиту удаляли обработкой каталитическим количеством TsOH в среде метанола при 20°C в течение 3 ч.

Полученный 11-[(9-антраценилкарбонил)амино]ундекан-1-ол (XV) фосфорилировали в среде

1,2-дихлорэтана избытком дигидрофосфата тетрабутиламмония и трихлорацетонитрила. После экстракции продукта реакции, обработки водным раствором NaOH в метаноле и охлаждения выпавший осадок отфильтровывали, высушивали и получали динатриевую соль 11-[(9-антраценкарбонил)амино]ундецилфосфата (**XVI**) в виде бесцветных кристаллов. Строение продукта (**XVI**) в солевой форме было подтверждено данными ИК- и УФ-спектроскопии и масс-спектрометрии. В УФ-спектре соединения (**XVI**) наблюдались максимумы поглощения ( $\lambda_{\max}$  250 и 360 нм), подтверждающие наличие антраценильной группы. Масс-спектр ESI высокого разрешения содержал сигнал  $m/z$  516.1885, который соответствует  $[M + H]^+$  для фосфата (**XVI**) с брутто-формулой  $C_{26}H_{32}NO_5PNa_2$  ( $m/z$  516.1886). Из-за низкой растворимости соединения (**XVI**) в солевой форме не удалось получить удовлетворительных спектров ЯМР и использовать фосфат в биохимических экспериментах. Подкислением водной суспензии полученных кристаллов до pH ~ 0 с последующей экстракцией этилацетатом получали более растворимую дигидроформу соединения (**XVI**) с выходом 41%. Строение дигидрофосфата (**XVI**) было подтверждено данными масс- и  $^1H$ -,  $^{13}C$ - и  $^{31}P$ -ЯМР-спектроскопии. Масс-спектр ESI содержал сигнал  $m/z$  470.2102, который соответствует  $[M - H]^-$  для фосфата (**XVI**) с брутто-формулой  $C_{26}H_{34}NO_5P$  ( $m/z$  470.2102). В спектре  $^1H$ -ЯМР этого соединения наблюдались характерные сигналы протонов соответствующим образом замещенного углеводородного радикала {мультиплет при  $\delta$  3.77 м.д. ( $CH_2N$ ), мультиплет при  $\delta$  3.43 м.д. ( $CH_2OP$ ) и сигналы внутренних метиленовых групп в области 1.60–1.20 м.д.} и ароматического радикала в области 8.29–7.24 м.д. Спектр  $^{31}P$ -ЯМР соединения (**XVI**) содержал единственный синглет при  $\delta$  0.9 м.д., что характерно для фосфоноэфиров в  $H^+$ -форме. Строение синтезированных нефосфорилированных производных (**IX**)–(**XV**) было подтверждено данными ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии ESI высокого разрешения.

Способность фосфатов (**VIII**) и (**XVI**) служить акцепторами галактозилфосфатного остатка от UDP-[ $^{14}C$ ]Gal под действием галактозилфосфотрансфераз из клеточных мембран *S. anatum* или *S. Newport* определялась в реакции с UDP-[ $^{14}C$ ]Gal (схема 3) аналогично описанному ранее протоко-

лу для 11-[(9-антраценил)метокси]ундецилфосфата [6].



(VIII), (XVII) X = PyNH

(XVI), (XVIII) X = AntCONH,

Ant = антрацен-9-ил

**Схема 3.** Ферментативный синтез  $P^1$ -[11-(2-пиридил)аминоундецил]- $P^2$ -( $\alpha$ -D-[ $^{14}C$ ]галактопиранозил)дифосфата (**XVII**) и  $P^1$ -{11-[(9-антраценкарбонил)амино]ундецил}- $P^2$ -( $\alpha$ -D-[ $^{14}C$ ]галактопиранозил)дифосфата (**XVIII**).

Субстрат-акцептор (**VIII**) вводили в инкубационную смесь, содержащую препарат мембран из клеток *S. anatum* и радиоактивную UDP-[ $^{14}C$ ]Gal. После проведения инкубации, коагуляции белка и осаждения коагулята центрифугированием супернатант фракционировали на картридже C18 (ДиаПак). Водорастворимые компоненты, включая непрореагировавший нуклеотидсахар, элюировали водой, а липидсодержащие компоненты, в том числе ожидаемый продукт ферментативной реакции, – метанолом. Фракции элюатов анализировали методом ТСХ. На пластинках фракций метанольного элюата наблюдалась зона с хроматографической подвижностью  $R_f$  0.80 (Г), которая была радиоактивной, что соответствовало наличию остатка радиоактивной галактозы, а также флуоресцировала при облучении пластинки УФ-светом с длиной волны 254 нм, что указывало на наличие 2-пиридиламиногруппы

В случае 11-[(9-антраценкарбонил)амино]ундецилфосфата (**XVI**) инкубационная смесь содержала препарат мембран из клеток *S. Newport* и на пластинках фракций метанольного элюата наблюдалась зона с подвижностью  $R_f$  0.60 (В). Она была радиоактивной и флуоресцировала при облучении пластинки УФ-светом с длиной волны 254 и 360 нм.

Поскольку зоны продуктов реакций отличаются от зон каждого из исходных соединений, можно с большей долей вероятности предполагать, что взаимодействие исходных веществ происходит с участием галактозилфосфотрансферазы, содержащейся в использованном препарате мембран, и приводит к продуктам, изображенным на схеме 3.

Таким образом, синтезированы производные ундецилфосфата, содержащие новые флуоресцентные метки: 11-[(2-пиридил)амино]ундецилфосфат (**VIII**) и 11-[(9-антраценкарбонил)амино]ундецилфосфат (**XVI**). Показана способность

этих соединений служить субстратом-акцептором остатка галактозилфосфата в ферментативной реакции, катализируемой галактозилфосфотрансферазами препаратов мембран из клеток *S. anatum* или *S. newport*.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ( $\delta$ , м.д.;  $J$ , Гц) соединений (**VIII**) и (**XV**) регистрировали на спектрометре "Bruker AVANCE II-600" (для  $^1\text{H}$  600.13, для  $^{31}\text{P}$  – 242.93 МГц), соединения (**XVI**) – на спектрометре "Bruker AM-300" (для  $^{13}\text{C}$  75.47, для  $^{31}\text{P}$  – 121.49 МГц), остальных соединений на спектрометре "Bruker AC-200" (для  $^1\text{H}$  200.13, для  $^{31}\text{P}$  – 121.50 МГц). Химические сдвиги измерены относительно  $\text{Me}_4\text{Si}$ . Масс-спектры (ESI) высокого разрешения регистрировали на спектрометре "Bruker micrOTOF II" при потенциале капилляра 4500 В с прямым (шприцевым) вводом раствора образца в метаноле (3 мкл/мин). УФ-спектр ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм) для соединения (**XVI**) получен на спектрофотометре "LKB biochrom ultrospec 4050", ИК-спектры ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) записывали на спектрофотометре "Specord M-80". Растворы упаривали в вакууме при температуре не выше 40°C. Анионообменную хроматографию проводили на колонке (1.2 × 12 см) с DEAE-целлюлозой DE-52 (OAc<sup>-</sup>) (Whatman, Англия). Аналитическую хроматографию проводили на пластинках с закрепленным слоем Silica Gel 60 (Merck, Германия) в системах петролейный эфир– $\text{MeOBu}'$ , 1 : 1 (система А), петролейный эфир– $\text{MeOBu}'$ , 1 : 3 (система Б),  $\text{CHCl}_3$ – $\text{CH}_3\text{OH}$ – $\text{H}_2\text{O}$ , 60 : : 25 : 4 (система В) и  $\text{CHCl}_3$ – $\text{CH}_3\text{OH}$ – $\text{H}_2\text{O}$ , 10 : 10 : 3 (система Г). Продукты ферментативных реакций анализировали на пластинках DC-Alufolien Kieselgel F<sub>254</sub> (Fluka) в системах В (для соединения (**XVI**)) или Г (для соединения (**VIII**)). Вещества обнаруживали при облучении УФ-светом (254 нм или 360 нм, лампа Vilber Lourmat, Франция), обработкой парами  $\text{I}_2$  и 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в метаноле с последующим нагреванием. Колоночную хроматографию проводили на колонке (1.5 × 30 см) с силикагелем (40–60 мкм, Acros Organics) в системе петролейный эфир– $\text{MeOBu}'$  (в линейном градиенте от 9 : 1 до 1 : 1, по 60 мл), контролируя разделение по ТСХ. Обратенно-фазовую хроматографию осуществляли на картриджах с фазой C18 (ДиаПак, БиоХим-Мак, РФ). 11-Бромундеканол (**I**), ундец-10-ен-1-ол (**II**) и 9-антраценкарбоновая кислота (**IX**) приобретены от Acros Organics. Препараты мембран получали из клеток *S. anatum* или *S. newport*, как описано ранее в работе [11]. UDP-[ $^{14}\text{C}$ ]Gal, 285 мКи/ммоль (Amersham, Англия), UDP-Gal (Sigma, США).

**11-Бензоилоксиундекан-1-ол (IV)**. Способ А. К перемешиваемой при 20°C в атмосфере аргона суспензии бензойной кислоты (2.33 г, 19 ммоль) в ацетонитриле (15 мл) прибавляли последовательно DBU (2.85 г, 19 ммоль) и 11-бромундеканол (**I**) (3.97 г, 15.8 ммоль). Реакционную смесь нагревали до 50°C, перемешивали в течение 3.5 ч, разбавляли  $\text{MeOBu}'$  (30 мл), промывали насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$  (2 × 12 мл) и насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  (2 × 15 мл), сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и растворитель удаляли в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем. Фракции, содержащие целевой продукт, концентрировали в вакууме. Выход соединения (**IV**) 3.0 г (10.2 ммоль, 65%),  $R_f$  0.52 (А). ИК-спектр ( $\text{NaCl}$ ): 668, 688, 712, 1028, 1072, 1112, 1176, 1276, 1316, 1388, 1452, 1464, 1492, 1520, 1584, 1600, 1616, 1700, 1720, 2856, 2924, 3064, 3400, 3584. Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 8.08–8.02 (2 H, м, аром. H), 7.60–7.39 (3 H, м, аром. H), 4.32 (2 H, т,  $J_{11,10}$  6.6, H11), 3.63 (2 H, т,  $J_{1,2}$  6.5, H1), 1.85–1.69 (2 H, м, H10), 1.59–1.52 (2 H, м, H2), 1.43–1.30 (14 H, м,  $\text{CH}_2$ ). Масс-спектр ESI высокого разрешения найден:  $m/z$  293.2110, вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_3$  [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup>: 293.2111.

Способ Б. К суспензии  $\text{NaBH}_4$  (0.63 г, 16.6 ммоль) в абс. THF (30 мл) при перемешивании в атмосфере аргона в течение 15 мин прибавляли по каплям раствор  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (3.0 г, 22 ммоль) в абс. THF (15 мл) при 20°C. Реакционную смесь выдерживали 10 мин, порциями в течение 12 мин прибавляли ундец-10-ен-1-бензоат (**III**) (6.48 г, 23.6 ммоль), перемешивали 1.5 ч, охлаждали до –10°C и прибавляли по каплям  $\text{MeOH}$  (10 мл), 3 М водный раствор  $\text{NaOAc}$  (10 мл) и 30% водный раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  (4.5 мл). Выдерживали 18 ч, разбавляли  $\text{MeOBu}'$  (50 мл), органический слой промывали  $\text{H}_2\text{O}$  (2 × 25 мл), насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  (2 × 25 мл), сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и растворитель удаляли в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем. Фракции, содержащие целевой продукт, концентрировали в вакууме. Выход соединения (**IV**) 6.21 г (21.2 ммоль, 90%).

**Ундец-10-енилбензоат (III)** [12]. К раствору ундец-10-ен-1-ола (**II**) (7.76 г, 45.6 ммоль) в безводном  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 мл) прибавляли бензоилхлорид (7.0 г, 50 ммоль) и пиридин (3.9 г, 50 ммоль). Реакционную смесь выдерживали в течение 4 ч при 20°C, разбавляли  $\text{MeOBu}'$  (50 мл), промывали водой (50 мл), насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  (2 × 25 мл), сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворители удаляли, остаток перегоняли в вакууме. Выход бензоата (**III**) 12.0 г (43.8 ммоль, 97%), т. кип. 125–130°C (0.1 мм рт. ст.). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 8.09–8.00 (2 H, м, аром. H), 7.62–7.37 (3 H, м, аром. H), 5.93–5.73 (1 H, м, H10), 5.08–4.88 (2 H, м, H11), 4.33 (2 H, т,  $J_{1,2}$  6.6, H1), 2.11–2.00 (2 H, м, H9), 1.85–1.73 (2 H, м, H2), 1.55–1.33 (14 H, м,  $\text{CH}_2$ ).

**11-(Бензоилокси)ундеканаль (V).** Суспензию РСС (2.76 г, 12.84 ммоль) и 11-бензоилоксиундекан-1-ола (IV) (2.5 г, 8.56 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (18 мл) перемешивали при 20°C в атмосфере аргона в течение 2 ч, осадок отфильтровывали через слой силикагеля, растворитель удаляли в вакууме. Выход альдегида (V) 2.21 г (7.6 ммоль, 89%),  $R_f$  0.70 (A). ИК-спектр (NaCl): 668, 688, 712, 808, 936, 956, 1028, 1072, 1112, 1176, 1272, 1316, 1388, 1412, 1452, 1464, 1492, 1520, 1540, 1576, 1584, 1600, 1616, 1700, 1716, 1748, 2928, 2856, 3064, 3584, 3648. Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 9.76 (1 H, уш.с,  $\text{HC}=\text{O}$ ), 8.10–7.97 (2 H, м, аром. H), 7.61–7.36 (3 H, м, аром. H), 4.32 (2 H, т,  $J_{11,10}$  6.6, H11), 2.42 (2 H, м, H2), 1.79–1.72 (2 H, м, H3), 1.68–1.60 (2 H, м, H10), 1.48–1.16 (16 H, м,  $\text{CH}_2$ ). Масс-спектр ESI высокого разрешения найдено:  $m/z$  308.2229, вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3$  [ $M + \text{NH}_4$ ] $^+$ : 308.2220.

**11-[(2-Пиридил)амино]ундецилбензоат (VI).** К перемешиваемому при 20°C в атмосфере аргона раствору 11-бензоилоксиундеканала (V) (2.89 г, 10 ммоль) в абс.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (34 мл) прибавляли 2-аминопиридин (1.89 г, 20 ммоль),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0.6 г, 9 ммоль) и  $\text{NaNH}_3\text{CN}$  (1.03 г, 16.4 ммоль). После перемешивания в течение 3.5 ч реакционную смесь промывали 18% соляной кислотой (2 × 7 мл). Объединенные водные фракции нейтрализовывали 6 M водным раствором NaOH до pH 7. Целевой продукт экстрагировали  $\text{MeOBu}'$  (50 мл), промывали  $\text{H}_2\text{O}$  (2 × 15 мл), насыщенным раствором NaCl (2 × 15 мл), сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель удаляли в вакууме, остаток кристаллизовали из петролейного эфира. Выход соединения (VI) 3.16 г (8.6 ммоль, 86%),  $R_f$  0.31 (B). ИК-спектр (KBr): 668, 684, 708, 724, 736, 768, 804, 852, 956, 980, 988, 992, 1024, 1068, 1084, 1096, 1108, 1124, 1132, 1160, 1176, 1280, 1292, 1312, 1336, 1368, 1388, 1436, 1452, 1472, 1532, 1572, 1600, 1652, 1716, 1900, 2852, 2924, 2964, 3032, 3088, 3272. Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 8.10–8.03 (3 H, м, аром. H), 7.60–7.37 (4 H, м, аром. H), 6.55 (1 H, м, аром. H), 6.37 (1 H, уш. д,  $J$  8.4, аром. H), 4.52 (1 H, уш.с, NH), 4.32 (2 H, т,  $J_{1,2}$  6.6, H1), 3.29–3.19 (2 H, м, H11), 1.84–1.70 (2 H, м, H2), 1.65–1.55 (2 H, м, H10) 1.48–1.30 (14 H, м,  $\text{CH}_2$ ). Масс-спектр ESI высокого разрешения найдено:  $m/z$  369.2550, вычислено для  $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2$  [ $M + \text{H}$ ] $^+$ : 369.2537.

**11-[(2-Пиридил)амино]ундекан-1-ол (VII).** К раствору бензоата (VI) (0.76 г, 2.08 ммоль) в MeOH (35 мл) прибавляли NaOH (0.25 г, 6.2 ммоль) и перемешивали в течение 2 ч при 40°C. Метанол удаляли в вакууме, остаток растворяли в  $\text{H}_2\text{O}$  (20 мл), экстрагировали  $\text{MeOBu}'$  (30 мл), сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и растворитель удаляли. Остаток кристаллизовали из смеси  $\text{Et}_2\text{O}$ –петролейный эфир. Выход соединения (VII) 0.47 г (1.8 ммоль, 86%),  $R_f$  0.73 (B).

ИК-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ): 620, 660, 684, 808, 928, 984, 1048, 1152, 1232, 1288, 1328, 1448, 1476, 1508, 1568, 1600, 1652, 1684, 1700, 1716, 2652, 2856, 2932, 3008, 3032, 3688, 3136, 3168, 3212, 3304, 3428, 3620. Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 8.06 (1 H, д,  $J$  5.0, аром. H), 7.42 (1 H, м, аром. H), 6.55 (1 H, м, аром. H), 6.37 (1 H, д,  $J$  8.5, аром. H), 4.51 (1 H, уш.т, NH), 3.65 (2 H, м, H11), 3.29–3.19 (2 H, м, H1), 1.69–1.51 (4 H, м, H2 и H10) 1.43–1.30 (м, 14H,  $\text{CH}_2$ ). Масс-спектр ESI высокого разрешения найдено:  $m/z$  265.2278, вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{ON}_2$  [ $M + \text{H}$ ] $^+$ : 265.2274.

**11-[(2-Пиридил)амино]ундецилфосфат (VIII).** К раствору соединения (VII) (0.132 г, 0.5 ммоль) в абс.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 мл) прибавляли раствор  $\text{Bu}_4\text{NH}_2\text{PO}_4$  (0.34 г, 1 ммоль) в ацетонитриле (1 мл) и  $\text{CCl}_3\text{CN}$  (0.16 г, 1.1 ммоль). Через 48 ч при 20°C реакционную смесь концентрировали в вакууме, остаток растворяли в верхней фазе равновесной смеси  $\text{BuOH}-\text{H}_2\text{O}$  (7 мл) и промывали нижней фазой этой смеси (3 × 3 мл). Верхнюю фазу концентрировали в вакууме, остаток растворяли в MeOH (50 мл), прибавляли насыщенный водный раствор аммиака (0.32 мл) и перемешивали с Dowex 50 × 8 ( $\text{NH}_4^+$ ) (4 г). Через 48 ч смолу отфильтровывали, растворитель удаляли в вакууме. Остаток растворяли в MeOH (12 мл), разделяли на четыре порции, каждую из которых разбавляли MeOH до 50 мл, наносили на колонку с DEAE-целлюлозой, промывали колонку MeOH (30 мл) и элюировали 50 mM раствором  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в MeOH (150 мл). Фракции элюатов, содержащие целевой продукт, объединяли и упаривали в вакууме. Выход соединения (VIII) 0.28 г (80 мкмоль, 16%),  $R_f$  0.88 (Г). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3-\text{CD}_3\text{COOD}$ , 10 : 1): 7.72 (2 H, м, аром. H), 6.95 (1 H, д,  $J$  9.0, аром. H), 6.77 (1 H, т,  $J$  6.6, аром. H), 3.88 (2 H, м, H1), 3.32 (2 H, м, H11), 1.65 (2 H, м, H2), 1.57 (2 H, м, H10), 1.41–1.22 (14 H, м,  $\text{CH}_2$ ). Спектр  $^{31}\text{P}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3-\text{CD}_3\text{COOD}$ , 10 : 1): 1.3. Масс-спектр ESI высокого разрешения найдено:  $m/z$  345.1930, вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{N}_2\text{P}$  [ $M + \text{H}$ ] $^+$ : 345.1938.

**2-(11-Гидроксиундецил)изоиндолин-1,3-дион (X)** [10]. К перемешиваемому при 20°C раствору 11-бромундеканола (I) (2.12 г, 8.45 ммоль) в абс. DMF (20 мл) добавляли фталимид калия (IX) (1.72 г, 9.3 ммоль). Смесь выдерживали 4.5 ч при 80°C, охлаждали до 20°C, осадок отфильтровывали, фильтрат упаривали до 3 мл, разбавляли  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 мл), органический слой промывали  $\text{H}_2\text{O}$  (2 × 15 мл), насыщенным раствором NaCl (2 × 15 мл), высушивали  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и растворитель удаляли в вакууме. Выход соединения (X) 1.62 г (5.1 ммоль, 60%), т. пл. 84–85°C (лит. [10] т. пл. 85–86°C),  $R_f$  0.33 (A). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.90–7.78 (2 H, м, аром. H), 7.77–7.65 (2 H, м, аром. H),

3.73–3.59 (4 Н, м, Н1 и Н11), 1.78–1.47 (4 Н, м, Н2 и Н10), 1.45–1.20 (14 Н, м, СН<sub>2</sub>).

**2-[11-(Тетрагидро-2H-пиран-2-илокси)ундецил]изоиндолин-1,3-дион (XI).** К перемешиваемому при 20°C раствору PPTS (0.125 г, 0.5 ммоль) в СН<sub>2</sub>Сl<sub>2</sub> (20 мл) прибавляли спирт (X) (1.55 г, 4.88 ммоль) и дигидропиран (0.62 г, 7.32 ммоль). Через 15 ч реакционную смесь концентрировали до 5 мл, разбавляли MeOBu' (30 мл), осадок отфильтровывали. Фильтрат промывали H<sub>2</sub>O (2 × 15 мл), насыщенным раствором NaCl (2 × 15 мл), сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали в вакууме. Выход соединения (XI) 1.92 г (4.78 ммоль, 98%), *R<sub>f</sub>* 0.69 (A). ИК-спектр (NaCl): 668, 720, 816, 868, 904, 988, 1032, 1076, 1120, 1200, 1368, 1396, 1436, 1468, 1540, 1616, 1716, 1772, 2856, 2928. Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 7.87–7.76 (2 Н, м, аром. Н), 7.74–7.63 (2 Н, м, аром. Н), 4.55 (1 Н, т, *J* 3.4, ОСНО), 3.91–3.28 (8 Н, м, Н11 и Н1), 1.88–1.18 (22 Н, м, СН<sub>2</sub>). Масс-спектр ESI высокого разрешения найдено: *m/z* 440.2201, вычислено для C<sub>24</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>4</sub>, [*M* + K]<sup>+</sup>: 440.2198.

**11-(Тетрагидро-2H-пиран-2-илокси)ундецил-амин (XII).** К перемешиваемому при 53°C в атмосфере аргона раствору соединения (XI) (0.89 г, 2.22 ммоль) в EtOH (45 мл) прибавляли N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (1.11 г, 22.2 ммоль). Через 3 ч реакционную смесь профильтровывали, фильтрат концентрировали в вакууме, остаток растворяли в петролейном эфире (30 мл) и оставляли при 0°C на 18 ч. Осадок отфильтровали, фильтрат упаривали, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем. Фракции, содержащие целевой продукт, концентрировали в вакууме. Выход амина (XII) 0.54 г (2 ммоль, 90%). ИК-спектр (NaCl): 668, 724, 816, 868, 904, 988, 1032, 1076, 1120, 1184, 1320, 1352, 1440, 1464, 1648, 1684, 2852, 5924. Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 4.55 (1 Н, т, *J* 3.3, ОСНО), 3.87–3.23 (4 Н, м, Н11 и Н1), 2.59 (2 Н, т, *J*<sub>НН,1</sub> 6.8, Н<sub>2</sub>N), 1.82–1.12 (22 Н, м, СН<sub>2</sub>). Масс-спектр найдено: *m/z* 272.2595, вычислено для C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>2</sub>, [*M* + H]<sup>+</sup> 272.2584.

**N-[11-(Тетрагидро-2H-пиран-2-илокси)ундецил]антрацен-9-карбоксамид (XIV).** К перемешиваемому при 20°C в атмосфере аргона раствору амина (XII) (0.27 г, 1 ммоль) в абс. СН<sub>2</sub>Сl<sub>2</sub> (20 мл) добавляли 9-антраценкарбоновую кислоту (XIII) (0.36 г, 1.6 ммоль) и DCC (0.31 г, 1.5 ммоль). Через 15 ч реакционную массу упаривали, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем. Фракции, содержащие целевой продукт, концентрировали в вакууме. Выход амида (XIV) 0.235 г (0.5 ммоль, 50%), т. пл. 80–83°C, *R<sub>f</sub>* 0.47 (A). ИК-спектр (KBr): 430, 453, 559, 602, 646, 733, 792, 815, 847, 870, 903, 967, 1023, 1077, 1137, 1155, 1166, 1184, 1201, 1265, 1293, 1355, 1441, 1466, 1553, 1629,

2343, 2361, 2852, 2928, 3055, 3084, 3262. Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 8.49 (1 Н, с, аром. Н), 8.14–7.97 (4 Н, м, аром. Н), 7.62–7.43 (4 Н, м, аром. Н), 6.08 (1 Н, т, *J*<sub>НН,1</sub> 5.3, ОСНН), 4.58 (1 Н, т, *J* 3.4, ОСНО), 3.95–3.31 (8 Н, м, Н1 и Н11), 1.91–1.25 (22 Н, м, СН<sub>2</sub>). Масс-спектр ESI высокого разрешения найдено: *m/z* 498.2975, вычислено для C<sub>31</sub>H<sub>41</sub>O<sub>3</sub>N, [*M* + Na]<sup>+</sup> 498.2979.

**11-[(9-Антраценилкарбонил)амино]ундекан-1-ол (XV).** К перемешиваемой при 20°C суспензии амида (XIV) (0.47 г, 1 ммоль) в MeOH (30 мл) добавляли TsOH · H<sub>2</sub>O (0.05 г, 0.26 ммоль). Через 3 ч растворитель удаляли, остаток экстрагировали бензолом (150 мл), экстракт промывали насыщенным раствором NaHCO<sub>3</sub> (2 × 30 мл), H<sub>2</sub>O (2 × 30 мл), насыщенным раствором NaCl (2 × 30 мл), сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и концентрировали в вакууме. Остаток кристаллизовали из этилового спирта. Выход соединения (XV) 0.21 г (0.53 ммоль, 53%), *t*<sub>пл</sub> = 142–145°C, *R<sub>f</sub>* 0.67 (MeOBu'). ИК-спектр (KBr): 430, 470, 557, 601, 646, 730, 788, 840, 878, 972, 1032, 1052, 1073, 1135, 1161, 1255, 1265, 1295, 1428, 1464, 1544, 1631, 1719, 1788, 2847, 2924, 2936, 3028, 3049, 3258, 3433. Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 8.49 (1 Н, с, аром. Н), 8.10–8.01 (4 Н, м, аром. Н), 7.54–7.48 (4 Н, м, аром. Н), 6.03 (1 Н, уш. т, *J*<sub>НН,1</sub> 5.3, ОСНН), 3.71 (2 Н, м, Н11), 3.64 (2 Н, т, *J*<sub>1,2</sub> 7.8, Н1), 1.75 (2 Н, м, Н2), 1.60–1.30 (16 Н, м, СН<sub>2</sub>). Масс-спектр ESI высокого разрешения найдено: *m/z* 392.2587, вычислено для C<sub>26</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>2</sub>, [*M* + H]<sup>+</sup> 392.2584.

**11-[(9-Антраценилкарбонил)амино]ундецилфосфат (XVI).** К перемешиваемому при 50°C в атмосфере аргона раствору спирта (XV) (0.07 г, 0.178 ммоль) в 1,2-дихлорэтаноле (7 мл) добавляли дигидрофосфат тетрабутиламмония (0.24 г, 0.7 ммоль) и CCl<sub>3</sub>CN (0.116 г, 0.8 ммоль). Через 3 ч реакционную смесь концентрировали в вакууме, остаток растворяли в верхней фазе равновесной смеси BuOH–H<sub>2</sub>O (4 мл), промывали нижней фазой (4 × 1.5 мл), органическую фазу упаривали в вакууме, остаток растворяли в MeOH (3 мл), прибавляли 5 М водный раствор NaOH (0.08 мл) и выдерживали в течение 12 ч при –18°C. Осадок отфильтровывали и высушивали. Выход динатриевой соли фосфата (XVI) 41 мг, т. пл. 215–217°C, *R<sub>f</sub>* 0.35 (B). ИК-спектр (KBr): 555, 733, 913, 1135, 1234, 1444, 1466, 1525, 1637, 2853, 2926, 3056, 3306, 3406. УФ-спектр (MeOH), λ<sub>max</sub> (ε): 250 (65500), 360 (4625). Масс-спектр ESI высокого разрешения найдено: *m/z* 516.1885, вычислено для C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>N Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P, [*M* + H]<sup>+</sup> 516.1886.

Полученные кристаллы суспендировали в H<sub>2</sub>O (7 мл), подкисляли суспензию конц. HCl до pH ~ 0 и экстрагировали EtOAc (30 мл). Экстракт промы-

вали насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$  ( $2 \times 7$  мл),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $2 \times 7$  мл), насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  ( $2 \times 7$  мл), сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и растворитель удаляли в вакууме. Выход дигидрофосфата (XVI) 34 мг (0.073 ммоль, 41%),  $R_f$  0.33 (В). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ - $\text{CD}_3\text{OD}$ , 2 : 1): 8.29 (1 H, с, аром. H), 7.90–7.75 (4 H, м, аром. H), 7.38–7.24 (4 H, м, аром. H), 3.77 (2 H, м,  $J_{11,10}$  6.63, H11), 3.43 (2 H, м,  $J_{1,2}$  7.1, H1), 1.60–1.38 (4 H, м, H2 и H10), 1.27 (14 H, м,  $\text{CH}_2$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ - $\text{CD}_3\text{OD}$ , 2 : 1): 128.21, 127.83, 126.36, 125.21, 124.58, 66.58, 39.93, 30.08, 29.99, 29.26, 29.19, 29.11, 28.98, 28.90, 26.81, 25.18. Спектр  $^{31}\text{P}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ - $\text{CD}_3\text{OD}$ , 2 : 1): 0.9. Масс-спектр ESI высокого разрешения найден:  $m/z$  470.2102, вычислено для  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{NO}_5\text{P}$ ,  $[M - \text{H}]^-$  470.2102.

**Акцепторные свойства 11-[(2-пиридил)амино]ундецилфосфата (VIII).** Инкубационная смесь для определения акцепторных свойств соединения (VIII) (конечный объем 70 мкл) содержала 30 нмоль синтетического акцептора (VIII) в 10 мкл смеси  $\text{MeOH-Et}_3\text{N}$ , 100 : 1, 20 мкл 50 мМ Трис- $\text{HCl}$ , pH 8.0, 4 мкл 0.2 М  $\text{MgCl}_2$ , 2 нмоль UDP- $^{14}\text{C}$ Gal (200000 имп./мин), 20 мкл препарата мембран из клеток *S. anatum* (200 мкг белка). Инкубацию проводили в течение 20 мин при 30°C, затем, для увеличения суммарного выхода продукта, вносили нерадиоактивную UDP-Gal (10 нмоль, 2 мкл) и инкубировали еще 20 мин при 25°C. Ферментативную реакцию останавливали охлаждением до 0°C, разбавляли дистиллированной водой (0.8 мл) и выдерживали смесь 12 ч при 4°C для коагуляции белка. Белок осаждали центрифугированием при 10000 об./мин и супернатант наносили на картридж C18 (ДиаПак). Картридж промывали водой до прекращения элюции радиоактивности (6 мл). Продукт реакции элюировали метанолом (5 мл), собирая фракции по 1 мл. Метанольные фракции, в которых была обнаружена радиоактивность, объединяли, концентрировали в токе инертного газа до объема 100 мкл и анализировали методом ТСХ на пластине DC-Alufohlen Kieselgel F<sub>254</sub> в системе Г. При облучении пластинки УФ-светом ( $\lambda_{254}$ ) визуализировалась зона с  $R_f$  0.80. Пластинку разрезали на квадраты 0.5 × 0.5 см, погружали их в диоксидный сцинтиллятор типа ЖС-7 (Реахим) и измеряли радиоактивность на сцинтилляционном счетчике Delta-300 (Tracor Analytic). Анализ показал, что радиоактивная зона совпадала по хроматографической подвижности с флуоресцирующей зоной.

**Акцепторные свойства 11-[(9-антрацилкарбонил)амино]ундецилфосфата (XVI).** Инкубационная смесь для определения акцепторных свойств соединения (XVI) (конечный объем

205 мкл) содержала 60 нмоль синтетического акцептора (XVI) в 30 мкл метанола, 60 мкл 50 мМ Трис- $\text{HCl}$ , pH 8.0, 15 мкл 0.2 М  $\text{MgCl}_2$ , 30 нмоль UDP- $^{14}\text{C}$ Gal (100000 имп./мин, Amersham, Англия), 70 мкл препарата мембран из клеток *S. Newport* (200 мкг белка). Инкубацию проводили в течение 30 мин при 33°C. После обработки, аналогичной описанному выше, фракции метанольного элюата, в которых была обнаружена радиоактивность, объединяли, концентрировали в токе инертного газа и анализировали методом ТСХ в системе Г. При облучении УФ-светом ( $\lambda_{254}$  или  $\lambda_{360}$ ) визуализировалась флуоресцирующая зона с  $R_f$  0.60. Анализ хроматографических пластин на локализацию радиоактивности показал, что радиоактивная зона совпадала по хроматографической подвижности с флуоресцирующей зоной.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 13-04-00358).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Montoya-Peleaz P.J., Riley J.G., Szarek W.A., Valvano M.A., Schutzbach J.S., Brockhausen I. // Bioorgan. Med. Chem. Lett. 2005. V. 15. P. 1205–1211.
2. Данилов Л.Л., Веселовский В.В., Балагурова Н.М., Дружинина Т.Н. // Биоорганическая химия. 2009. Т. 35. С. 431–432. [Danilov L.L., Veselovsky V.V., Balagurova N.M., Druzhinina T.N. // Russ. J. Bioorgan. Chem. 2009. V. 35. P. 301–302.]
3. Druzhinina T.N., Danilov L.L., Torgov V.I., Utkina N.S., Balagurova N.M., Veselovsky V.V., Chizhov A.O. // Carbohydr. Res. 2010. V. 345. P. 2636–2640.
4. Уткина Н.С., Данилов Л.Л., Дружинина Т.Н., Веселовский В.В. // Биоорганическая химия. 2010. V. 36. P. 853–855. [Utkina N.S., Danilov L.L., Druzhinina T.N., Veselovsky V.V. // Russ. J. Bioorgan. Chem. 2010. V. 36. P. 783–785.]
5. Уткина Н.С., Данилов Л.Л., Веселовский В.В., Торгов В.И., Дружинина Т.Н. // Биоорганическая химия. 2012. Т. 38. С. 472–476. [Utkina N.S., Danilov L.L., Veselovsky V.V., Torgov V.I., Druzhinina T.N. // Russ. J. Bioorgan. Chem. 2012. V. 38. P. 412–416.]
6. Винникова А.Н., Уткина Н.С., Данилов Л., Торгов В.И., Дружинина Т.Н., Веселовский В.В. // Биоорганическая химия. 2013. Т. 39. С. 1–6. [Vinnikova A.N., Utkina N.S., Danilov L.L., Torgov V.I., Druzhinina T.N., Veselovsky V.V. // Russ. J. Bioorgan. Chem. 2013. V. 39. P. 87–91.]
7. Gao Y., Strum S., Liu B., Strumm S. S., Schutzbach J., Druzhinina T.N., Utkina N.S., Torgov V.I., Danilov L.L., Veselovsky V.V., Vlahakis J.Z., Szarek W.A., Wang L., Brockhausen I. // Glycobiology. 2012. V. 22. P. 1092–1102.

8. Vinnikova A.N., Druzhinina T.N., Danilov L.L., Utkina N.S., Torgov V.I., Veselovsky V.V., Wang S., Liu B., Wang L., Brockhausen I. // *Carbohydr. Res.* 2013. V. 366. P. 17–24.
9. Gao Y., Vinnikova A., Brockhausen I. // *Meth. Mol. Biol.* 2013. V. 1022. P. 199–214.
10. Ihara M., Hyrayama C., O'Brien D.F. // *Langmuir.* 1992. V. 8. P. 1548–1553.
11. Шибяев В.Н., Кусов Ю.Ю., Дружинина Т.Н., Калинин Н.А., Кочетков Н.К., Килессо В.А., Рожнова С.Ш. // *Биоорганическая химия.* 1978. Т. 4. С. 47–56.
12. Débieux J.-L., Cosandey A., Helgen C., Vochet C. G. // *Eur. J. Org. Chem.* 2007. V. 13. P. 2073–2077.

## Synthesis of 11-[(2-Pyridyl)amino]- and 11-[(9-Anthracenylcarbonyl)amino]undecyl Phosphate and Investigation of Their Acceptor Properties in the Enzymic Reaction Catalyzed by Galactosylphosphotransferases from *Salmonella*

L. L. Danilov, N. M. Balagurova, A. N. Vinnikova, N. S. Utkina<sup>#</sup>, V. I. Torgov,  
N. A. Kalinchuk, T. N. Druzhinina, V. V. Veselovsky

<sup>#</sup>Phone: +7 (499) 137-75-70; e-mail: utkinans@yahoo.com

*Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 47, Moscow, 119991 Russia*

11-[(2-Pyridyl)amino]undecyl phosphate and 11-[(9-anthracenylcarbonyl)amino]undecyl phosphate were chemically synthesized. The ability of these new fluorescent derivatives of undecyl phosphate to serve as acceptor substrate of galactosyl phosphate residue in the enzymic reaction catalyzed by galactosylphosphotransferase from *Salmonella anatum* or *Salmonella newport* membrane preparation was demonstrated.

*Keywords: 11-[(2-pyridyl)amino]undecyl phosphate, 11-[(9-anthracenylcarbonyl)amino]undecyl phosphate, galactosylphosphotransferase, O-antigen biosynthesis, Salmonella anatum, Salmonella newport*