

Синтез *N*-(*N*-бромацетилглицил)- β -D-гликопиранозиламинов, производных моно- и ди- α -L-фукозилсодержащих ди- и трисахаридов

Л. М. Лихошерстов,^{а*} О. С. Новикова,^а Н. Г. Колотыркина,^а Б. Б. Березин,^б В. Е. Пискарев^б

^аИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 47.
Факс: (495) 135 5328. E-mail: likhosherstov@mail.ru

^бИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
Российская Федерация, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Осуществлен синтез *N*-(*N*-бромацетилглицил)- β -гликопиранозиламинов ди- и трисахаридов: α -L-Fucp-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-GlcNAcp-NHCOCH₂NHCOCH₂Br, α -L-Fucp-(1 $\rightarrow$ 3)- β -D-GlcNAcp-NHCOCH₂NHCOCH₂Br, α -L-Fucp-(1 $\rightarrow$ 6)-[α -L-Fucp-(1 $\rightarrow$ 3)]- β -D-GlcNAcp-NHCOCH₂NHCOCH₂Br, α -L-Fucp-(1 $\rightarrow$ 4)-[β -D-Galp-(1 $\rightarrow$ 3)]- β -D-GlcNAcp-NHCOCH₂NHCOCH₂Br, α -L-Fucp-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-Galp-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-Glcp-NHCOCH₂NHCOCH₂Br. Синтез с использованием *N*-бромацетоксисукцинимидов проведен в водном DMF на соответствующих *N*-глицил- β -гликопиранозиламинах ди- и трисахаридов. Полученные с выходом ~70% бромпроизводные ди- и трисахаридов планируется использовать для получения неогликоконъюгатов физиологически активных соединений, в частности, антибиотика даунорубина.

Ключевые слова: α -L-фукоза, 2-ацетида-2-дезоксид-глюкоза, олигосахариды, *N*-бромацетоксисукцинимид, *N*-глицил- β -гликопиранозиламины, *N*-(*N*-бромацетилглицил)- β -гликопиранозиламины.

N-Бромацетилпроизводные гликопиранозиламинов моно- и олигосахаридов часто используются для получения неогликоконъюгатов физиологически активных соединений (ФАС) или белков в результате их *N*- или *S*-алкилирования (см. работу¹ и указанные там ссылки). Введение углеводов в ФАС позволяет надеяться, в частности, на повышение селективности доставки ФАС к клеткам-мишеням за счет углевод-белковых взаимодействий². Существенную роль в этом может оказать структура углеводного фрагмента в полученных неогликоконъюгатах, так как на поверхности многих нормальных и опухолевых клеток животных и человека находятся белки (лектины) с различными углевод-специфическими рецепторами². Злокачественная трансформация клеток часто сопровождается гиперэкспрессией ряда лектинов³, например, фуколектинов и галектинов, способных связываться с терминальными остатками α -L-фукозы или β -D-галактозы⁴ соответственно. При этом в зависимости от специфичности лектина на эффективность связывания оказывает влияние тип связи с другим моносахаридным остатком. Считается, что связывание неогликоконъюгатов с клетками-мишенями может облегчаться за счет длинного спейсера между углеводным и фармакофорным фрагментами из-за возможного отсутствия препятствия в связывании углеводного лиганда с лектином поверхности клетки⁵. Еще большая эффективность взаимодействия неогликоконъюгатов с рецепторами может быть достигнута в случае присутствия в неогликоконъюгатах нескольких одинаковых углеводных остатков (так называемый

мультивалентный или кластерный эффект)⁶. В этой связи ранее мы синтезировали производные β -лактозиламина с аминогруппой или атомом брома в терминальном положении агликона с различной длиной спейсера и содержащие от одного до трех остатков β -лактозиламина, которые были использованы для синтеза неогликоконъюгатов карборанов, потенциально пригодных для бор-нейтронозахватной терапии рака⁷.

Данная работа посвящена синтезу *N*-(*N*-бромацетилглицил)- β -гликозиламинов олигосахаридов, содержащих один или два остатка α -L-фукозы или по одному остатку α -L-фукозы и β -D-галактозы, присоединенных к различным гидроксильным группам соседнего моносахаридного остатка. В качестве исходных соединений для введения бромацетильного остатка были использованы синтезированные ранее^{8,9} спейсированные глицином *N*-гликозиды ди- и трисахаридов: α -L-Fucp-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-GlcNAcp-NHCOCH₂NH₂ (**1**), α -L-Fucp-(1 $\rightarrow$ 3)- β -D-GlcNAcp-NHCOCH₂NH₂ (**2**), α -L-Fucp-(1 $\rightarrow$ 6)-[α -L-Fucp-(1 $\rightarrow$ 3)]- β -D-GlcNAcp-NHCOCH₂NH₂ (**3**), α -L-Fucp-(1 $\rightarrow$ 4)-[β -D-Galp-(1 $\rightarrow$ 3)]- β -D-GlcNAcp-NHCOCH₂NH₂ (**4**) и α -L-Fucp-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-Galp-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-Glcp-NHCOCH₂NH₂ (**5**). Соединения **1–3** — модифицированные фрагменты региона углевод-пептидной связи фукозилированных *N*-гликопротеинов, в которых присутствует остаток глицина вместо остатка аспарагина, соединение **4** — спейсированный фрагмент Le^a антигена, а соединение **5** — спейсированный фрагмент глюкоаналога H анти-

гена, полученный из трисахарида, выделенного из грудного молока⁹.

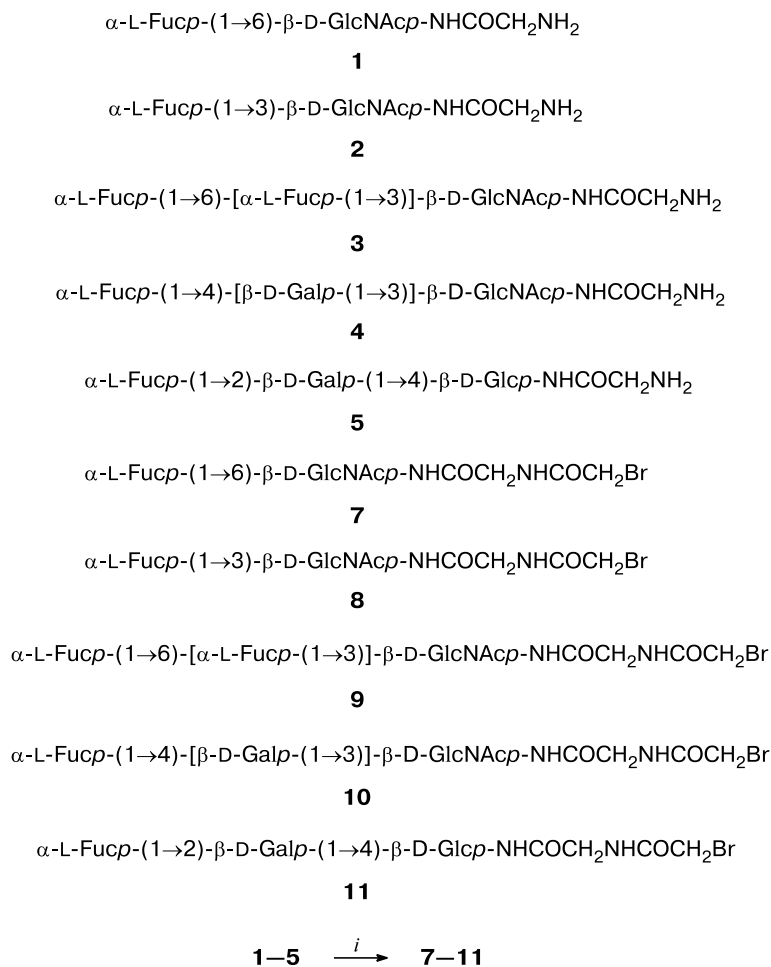
Для *N*-бромацетилирования обычно использовали ангидрид бромуксусной кислоты в DMF, и продукт реакции очищали хроматографией на силикагеле и/или кристаллизацией (см. работу¹⁰ и указанные там ссылки). Так как в этих условиях возможна побочная реакция *O*-бромацетилирования моносахаридных остатков, в данной работе мы использовали *N*-бромацетоксисукцинимид (**6**)^{7b} в водном DMF, в котором, судя по данным контрольного опыта (действие *N*-бромацетоксисукцинимид на целлобиозу), продукта *O*-бромацетилирования не обнаружено. *N*-Бромацетилирование аминокислот **1–5** проводили избытком (2 моля) *N*-бромацетоксисукцинимид **6** в водном DMF в течение 3 ч при 0 °C (схема 1). Судя по данным электрофореза, в конце реакции оставалось ~10% исходного аминокислотного соединения, наблюдалось образование ~80% нейтрального продукта и ~10% побочного положительно заряженного продукта с меньшей электрофоретической подвижностью, чем у аминокислот **1–5** (вероятно, образовывался *N*-алкилированный побочный продукт,

на что указывало присутствие в реакционной массе бромид-аниона, обнаруженного с помощью AgNO₃). После выделения и очистки нейтрального продукта с использованием анионита и катионита были получены с выходом 65–70% бромсоединения **7–11**.

Структура соединений **7–11** подтверждена данными масс-спектрометрии высокого разрешения и спектроскопии ЯМР ¹H. В спектрах ЯМР сигналы протонов бромсоединений **7–11** и соответствующих исходных аминокислот **1–5** (см. лит.^{8,9}) были практически одинаковы за исключением смещения в слабое поле (на δ_H ~0.5 м.д.) сигналов протонов CH₂NH₂-групп после *N*-бромацетилирования и появления сигналов протонов CH₂Br-групп (синглет при δ_H ~3.98 м.д. в мультиплете δ_H ~3.5–4.0 м.д.).

Отметим, что если в масс-спектрах отрицательных ионов соединений **7–11** регистрируются только соответствующие молекулярные ионы, то в масс-спектрах положительных ионов дополнительно присутствуют минорные ионы, свидетельствующие о разрыве в условиях регистрации¹¹ гликозидной связи C(1)—O между остатком *N*-ацетилглюкозамина и остатками фукозы и/или галактозы (см. Экспериментальную часть).

Схема 1



Реагенты и условия: *i*. BrCH₂COOSu (Su — сукцинимидил) (**6**), DMF—H₂O (4 : 1), 0 °C, 3 ч.

Таким образом, впервые синтезированы *N*-(*N*-бром-ацетилглицил)- β -гликозиламины, производные α -L-фукозилсодержащих ди- и трисахаридов, в которых остаток фукозы связан за счет гидроксильных групп у атомов C(3), C(4) или C(6) (соединения **7–9**), в соединении **10** остатки фукозы связаны у двух гидроксильных групп у атомов C(3) и C(6) остатка *N*-ацетилглюкозамина, а в соединении **11** остаток фукозы связан за счет гидроксильной группы у атома C(2) остатка галактозы. В отличие от большинства полученных ранее бромпроизводных гликозиламинов моно- и дисахаридов со спейсерами из двух атомов¹⁰, бромпроизводные **7–11** содержат пять атомов в спейсере, что, возможно, увеличит эффективность связывания с клетками-мишенями⁵ неогликоконъюгатов, синтезированных на их основе. Бромпроизводные **7–11** с терминальным остатком фукозы, присоединенным в различные положения соседнего моносахаридного остатка, а также бромпроизводные с одним, двумя и тремя остатками лактозы, полученные ранее^{7b}, планируется далее использовать для *N*-алкилирования остатка дауноамина в антрациклиновом хиноновом антибиотике даунорубине с целью потенциально возможного направленного транспорта модифицированного антибиотика к опухолевым клеткам. Бромспейсерированные *N*-гликозиды **7–11** можно использовать также для получения других конъюгатов с ФАС, (био)полимерами или наночастицами, которые могут применяться в различных тест-системах, например, для определения специфичности фуколектинов¹² и исследования фукоспецифичной адгезии бактерий и вирусов¹³.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H регистрировали в D₂O на спектрометре «Bruker DRX 500» (рабочая частота 500.13) относительно сигналов ацетона δ_{H} 2.225 (внутренний стандарт). Масс-спектры высокого разрешения регистрировали на приборе «Bruker micrOTOF II», ионизация методом электрораспыления¹¹. Измерения выполнены на положительных и отрицательных ионах (напряжение на капилляре –4500 или 3200 В соответственно). Приведены значения *m/z* экспериментальных наиболее интенсивных пиков изотопных кластеров и соответствующие им расчетные значения *m/z*. Использовали шприцевой ввод раствора вещества в смеси MeOH–H₂O (1 : 1). Оптическое вращение определяли на поляриметре «Jasco P-2000» (Япония). Электрофорез (30 В·см^{–1}, 1 ч) проводили на бумаге Filtrak FN1 в пиридин-ацетатном буфере (0.025 *M* по Py, pH 4.5). Вещества обнаруживали нингидрином и последовательностью реагентов KIO₄–AgNO₃–KOH¹⁴. Концентрирование проводили при ~10 Торр, температура бани ~30 °C. Для реакций использовали свежеперегнанный в вакууме (~10 Торр) DMF.

***N*-(*N*-Бромацетилглицил)- β -гликопиранозиламины **7–11** (общая методика).** Аминосоединения **1–5**^{8,9} (по 0.1 ммоль) растворяли в смеси 0.1 мл H₂O и 0.1 мл DMF, прибавляли 0.3 мл DMF, охлаждали льдом и прибавляли 47.2 мг (0.2 ммоль) *N*-бромацетоксисулцинимид **6**^b, перемешивали до растворения и выдерживали 3 ч при ~0 °C. Реакционные смеси разбавляли 4 мл MeOH, концентрировали

до ~0.5 мл и эту операцию повторяли 3 раза. К остаткам (~0.4 мл) прибавляли при перемешивании 10 мл Et₂O. Жидкость после просветления отфильтровывали, осадки промывали Et₂O, смесью Et₂O–ацетон (1 : 2), ацетоном и высушивали. Остатки растворяли в 1 мл H₂O, прибавляли 100 мг промытого MeOH и высушенного анионита Dowex 1×4 (CO₃^{2–}), перемешивали в течение 30 мин, смолу отфильтровывали, промывали 2 мл H₂O. К фильтратам прибавляли 0.7 мл катионита Dowex 50×8 (H⁺), перемешивали в течение 30 мин, смолу отфильтровывали, промывали 3 мл H₂O. Растворы концентрировали, лиофилизовали, высушивали и получали соединения **7–11** с выходом 65–70%.

2-Ацетамидо-*N*-(*N*-бромацетилглицил)-2-дезоксиг-6-*O*-(α -L-фукопиранозил)- β -D-гликопиранозиламин (7**),** [α]_D²¹ –33.0 (с 1, H₂O). Масс-спектр (отрицательные ионы), *m/z*: 542.0979, 544.0959. Вычислено, *m/z*: 542.0991, 544.0972 [M – H][–]. Масс-спектр (положительные ионы), *m/z*: 544.1121, 546.1098, 566.0936, 568.0916, 582.0673, 584.0660. C₁₈H₃₀BrN₃O₁₁. Вычислено, *m/z*: 544.1136, 546.1117 [M + H]⁺; 566.0956, 568.0937 [M + Na]⁺; 582.0695, 584.0679 [M + K]⁺. Фрагменты (минорные ионы) *m/z*: 398.0548, 400.0530. C₁₂H₂₀BrN₃O₇. Вычислено, *m/z*: 398.0557, 400.0538 [M – {M₁(Fuc) – OH + H} + H]⁺. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., *J*/Гц): 1.193 (д, 3 H, Me_{Fuc}, *J* = 6.5); 1.998 (с, 3 H, NAc); 3.450–3.960 (м, 11 H); 3.982 (с, 2 H, CH₂Br); 4.101 (к, 1 H, H_{Fuc}(5), *J* = 6.5); 4.894 (д, 1 H, H_{Fuc}(1), *J* = 3.8); 5.051 (д, 1 H, H_{GlcNAc}(1), *J* = 9.7).

2-Ацетамидо-*N*-(*N*-бромацетилглицил)-2-дезоксиг-3-*O*-(α -L-фукопиранозил)- β -D-гликопиранозиламин (8**),** [α]_D²³ –53.7 (с 1, H₂O). Масс-спектр (отрицательные ионы), *m/z*: 542.0993, 544.0976. Вычислено, *m/z*: 542.0991, 544.0972 [M – H][–]. Масс-спектр (положительные ионы), *m/z*: 544.1139, 546.1121, 566.0954, 568.0930, 582.0691, 584.0669. C₁₈H₃₀BrN₃O₁₁. Вычислено, *m/z*: 544.1136, 546.1117 [M + H]⁺; 566.0956, 568.0937 [M + Na]⁺; 582.0695, 584.0679 [M + K]⁺. Фрагменты (минорные ионы) *m/z*: 398.0547, 400.0532. C₁₂H₂₀BrN₃O₇. Вычислено, *m/z*: 398.0557, 400.0538 [M – {M₁(Fuc) – OH + H} + H]⁺. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., *J*/Гц): 1.172 (д, 3 H, Me_{Fuc}, *J* = 6.6); 2.000 (с, 3 H, NAc); 3.574 (уш.д, 2 H, *J* = 5.2); 3.600–3.970 (м, 9 H); 3.982 (с, 2 H, CH₂Br); 4.341 (к, 1 H, H_{Fuc}(5), *J* = 6.6); 5.025 (д, 1 H, H_{Fuc}(1), *J* = 3.7); 5.095 (д, 1 H, H_{GlcNAc}(1), *J* = 9.7).

2-Ацетамидо-*N*-(*N*-бромацетилглицил)-2-дезоксиг-3,6-ди-*O*-(α -L-фукопиранозил)- β -D-гликопиранозиламин (9**),** [α]_D²³ –62.1 (с 0.6, H₂O). Масс-спектр (отрицательные ионы), *m/z*: 688.1579, 690.1566. Вычислено, *m/z*: 688.1570, 690.1551 [M – H][–]. Масс-спектр (положительные ионы), *m/z*: 690.1728, 692.1711, 712.1532, 714.1518. C₂₄H₄₀BrN₃O₁₅. Вычислено, *m/z*: 690.1716, 692.1697 [M + H]⁺; 712.1535, 714.1516 [M + Na]⁺. Фрагменты (минорные ионы) *m/z*: 544.1136, 546.1119, 566.0948, 568.0930, 398.0544, 400.0530. C₁₈H₃₀BrN₃O₁₁. Вычислено, *m/z*: 544.1136, 546.1119 [M – {M₁(Fuc) – OH + H} + H]⁺; 566.0955, 568.0938 [M – {M₁(Fuc) – OH + H} + Na]⁺. C₁₂H₂₀BrN₃O₇. Вычислено, *m/z*: 398.0557, 400.0538 [M – {2 M₁(Fuc) – 2 OH + 2 H} + H]⁺. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., *J*/Гц): 1.161 (д, 3 H, Me_{Fuc1→3}, *J* = 6.5); 1.211 (д, 3 H, Me_{Fuc1→6}, *J* = 6.5); 1.999 (с, 3 H, NAc); 3.550–3.980 (м, 14 H); 3.992 (с, 2 H, CH₂Br); 4.118 (к, 1 H, H_{Fuc1→6}(5), *J* = 6.3); 4.320 (к, 1 H, H_{Fuc1→3}(5), *J* = 6.4); 4.903 (д, 1 H, H_{Fuc1→6}(1), *J* = 3.5); 4.999 (д, 1 H, H_{Fuc1→3}(1), *J* = 3.6); 5.089 (д, 1 H, H_{GlcNAc}(1), *J* = 9.7).

2-Ацетамидо-*N*-(*N*-бромацетилглицил)-3-*O*-(β -D-галактопиранозил)-2-дезоксиг-4-*O*-(α -L-фукопиранозил)- β -D-гликопиранозиламин (10**),** [α]_D²³ –41.9 (с 1, H₂O). Масс-спектр (отрицательные ионы), *m/z*: 704.1528, 706.1512. C₂₄H₄₀BrN₃O₁₆. Вычислено, *m/z*: 704.1519, 706.1501 [M – H][–].

Масс-спектр (положительные ионы), m/z : 706.1659, 708.1646, 728.1475, 730.1455, 744.1194, 746.1174. $C_{24}H_{40}BrN_3O_{16}$. Вычислено, m/z : 706.1665, 708.1646 $[M + H]^+$; 728.1484, 730.1466 $[M + Na]^+$; 744.1224, 746.1205 $[M + K]^+$. Фрагменты (минорные ионы) m/z : 560.1102, 562.1088; 582.0880, 584.0875, 544.1146, 546.1134, 398.0550, 400.0531. $C_{18}H_{30}BrN_3O_{12}$. Вычислено, m/z : 560.1085, 562.1068 $[M - \{M_1(Fuc) - OH + H\} + H]^+$; 582.0905, 584.0887 $M - \{M_1(Fuc) - OH + H\} + Na]^+$. $C_{18}H_{30}BrN_3O_{11}$. Вычислено, m/z : 544.1136, 546.1119 $[M - \{M_2(Gal) - OH + H\} + H]^+$. $C_{12}H_{20}BrN_3O_7$. Вычислено, m/z : 398.0557, 400.0538 $[M - \{M_1(Fuc) - M_2(Gal) - 2 OH + 2 H\} + H]^+$. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., $J/Гц$): 1.182 (д, 3 H, Me_{Fuc} , $J = 6.5$); 2.000 (с, 3 H, NAc); 3.450–3.980 (м, 15 H); 3.989 (с, 2 H, CH_2Br); 4.000–4.140 (м, 2 H); 4.503 (д, 1 H, $H_{Gal}(1)$, $J = 7.6$); 4.883 (к, 1 H, $H_{Fuc}(5)$, $J = 6.6$); 5.039 (д, 1 H, $H_{Fuc}(1)$, $J = 3.6$); 5.099 (д, 1 H, $H_{GlcNAc}(1)$, $J = 9.5$).

N-(N-Бромацетилглицил)-4-O-[2-O-(α -L-фукопиранозил)- β -D-галактопиранозил]- β -D-глюкопиранозиламин (11), $[\alpha]_D^{25} -58.6$ (с 1, H_2O). Масс-спектр (отрицательные ионы), m/z : 663.1268, 665.1247. $C_{22}H_{37}BrN_2O_{16}$. Вычислено, m/z : 663.1254, 665.1235 $[M - H]^-$. Масс-спектр (положительные ионы), m/z : 665.1385, 667.1369, 687.1204, 689.1185. $C_{22}H_{37}BrN_2O_{16}$. Вычислено, m/z : 665.1399, 667.1381 $[M + H]^+$; 687.1219, 689.1200 $[M + Na]^+$. Фрагменты (минорные ионы) m/z : 541.0639, 543.0609. $C_{16}H_{27}BrN_2O_{12}$. Вычислено, m/z : 541.0640, 543.0620 $[M - \{M_1(Fuc) - OH + H\} + Na]^+$. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., $J/Гц$): 1.240 (д, 3 H, Me_{Fuc} , $J = 6.5$); 3.450–4.050 (м, 19 H); 4.230 (к, 1 H, $H_{Fuc}(5)$, $J = 6.5$); 4.536 (д, 1 H, $H_{Gal}(1)$, $J = 7.7$); 4.990 (д, 1 H, $H_{GlcNAc}(1)$, $J = 9.1$); 5.313 (д, 1 H, $H_{Fuc}(1)$, $J = 3.0$).

Список литературы

1. Л. М. Лихошерстов, О. С. Новикова, А. О. Желтова, В. Н. Шибаев, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2005, 1256 [L. M. Likhoshesterov, O. S. Novikova, A. O. Zheltova, V. N. Shibaev, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2005, **54**, 1294].
2. E. V. Moiseeva, E. M. Rapoport, N. V. Bovin, A. I. Miroshnikov, A. V. Chaadaeva, M. S. Krasilschikova, V. K. Bojenko, C. Bijleveld, J. E. van Dijk, W. van der Otter, *Breast Cancer Res. Treat.*, 2005, **91**, 227; (b) R. T. Lee, Y. C. Lee, in *Neoglycoconjugates: Preparation and Applications*, Eds Y. C. Lee, R. T. Lee, Academic Press Inc., San Diego, California, 1994, 27–37.
3. (a) M. S. Wadhwa and K. G. Rice, *J. Drug Target*, 1995, **3**, 111; (b) N. Yamazaki, S. Kojima, N. V. Bovin, S. Andre, S. Gabius, H.-J. Gabius, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2000, **43**, 225.
4. (a) *Trends Glycosci. Glycotechnol. (TIGG)*, special issue «Recent Topics on Galectins»; 1997, No. 45, 1–184; (b) R. S. Bresalier, P.-S. Yan, J. C. Byrd, R. Lotan, A. Raz, *Cancer*, 1997, **80**, 776; (c) T. Ouchi, Y. Ohya, in *Neoglycoconjugates: Preparation and Applications*, Eds Y. C. Lee, R. T. Lee, Academic Press Inc., San Diego, California, 1994, 481–484.
5. Y. C. Lee, in *Neoglycoconjugates: Preparation and Applications*, Eds Y. C. Lee, R. T. Lee, Academic Press Inc., San Diego, California, 1994, 15.
6. R. T. Lee, Y. C. Lee, in *Neoglycoconjugates: Preparation and Applications*, Eds Y. C. Lee, R. T. Lee, Academic Press Inc., San Diego, California, 1994, 38–47.
7. (a) Л. М. Лихошерстов, О. С. Новикова, Л. О. Кононов, И. Б. Сиваев, В. И. Брегадзе, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2010, 2241 [L. M. Likhoshesterov, O. S. Novikova, L. O. Kononov, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2010, **59**, 2297]; (b) Л. М. Лихошерстов, О. С. Новикова, А. О. Чижов, И. Б. Сиваев, В. И. Брегадзе, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2011, 2312 [L. M. Likhoshesterov, O. S. Novikova, A. O. Chizhov, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2011, **60**, 2359].
8. (a) Л. М. Лихошерстов, О. С. Новикова, Н. Н. Малышева, В. Е. Пискарев, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2015, 1134 [L. M. Likhoshesterov, O. S. Novikova, N. N. Malysheva, V. E. Piskarev, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2015, **64**, 1134]; (b) Л. М. Лихошерстов, О. С. Новикова, Н. Н. Малышева, В. Е. Пискарев, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2015, 1445 [L. M. Likhoshesterov, O. S. Novikova, N. N. Malysheva, V. E. Piskarev, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2015, **64**, 1445].
9. Л. М. Лихошерстов, О. С. Новикова, И. А. Ямсков, В. Е. Пискарев, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2012, 1800 [L. M. Likhoshesterov, O. S. Novikova, I. A. Yamskov, V. E. Piskarev, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2012, **61**, 1816].
10. Л. М. Лихошерстов, О. С. Новикова, А. О. Желтова, В. Н. Шибаев, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2004, 676 [L. M. Likhoshesterov, O. S. Novikova, A. O. Zheltova, V. N. Shibaev, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2004, **53**, 709].
11. P. A. Belyakov, V. I. Kadentsev, A. O. Chizhov, N. G. Kolotyckina, A. S. Shashkov, V. P. Ananikov, *Mendeleev Commun.*, 2010, **20**, 125.
12. В. Е. Пискарев, Т. Л. Бушуева, И. А. Ямсков, *Биоорганическая химия*, 2007, **33**, 182 [*Russ. J. Bioorgan. Chem. (Engl. Transl.)*, 2007, **33**, 170].
13. J. Shang, V. E. Piskarev, M. Xia, P. Huang, X. Jiang, L. M. Likhoshesterov, O. S. Novikova, D. S. Newburg, D. M. Ratner, *Glycobiology*, 2013, **23**, 1491.
14. А. И. Усов, М. А. Рехтер, *Журн. общ. химии*, 1969, **39**, 912 [*J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 1969, **39**].

Поступила в редакцию 7 августа 2016;
после доработки — 7 октября 2016