ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ნატო ბოგვერაძე

D-გლუკოზისა და D-გალაქტოზის O-, S- და Se-გლიკოზიდების სინთეზი

ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის სამეცნიერო ხარისხის მოსაპოვებლად წარმოდგენილი

დ ი ს ე რ ტ ა ც ი ა

02.00.10 – ბიოორგანული ქიმია

სამეცნიერო ხელმძღვანელები: რამაზ გახოკიძე

ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი

ნელი სიდამონიძე

ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი

თბილისი

2006

შ ი ნ ა ა რ ს ი

შ ე ს ა ვ ა ლ ი

ნახშირწყლები სხვა ბიოპოლიმერებთან ერთად (ცილები და ნუკლეინის მჟავები) ძირითად როლს ასრულებენ სასიცოცხლო პროცესებში ისინი წარმოადგენენ ფოტოსინთეზის ძირითად პროდუქციას. ნახშირწყლებიდან წარმოიქმნება ყველა ბუნებრივი ნაერთი ჩვენს პლანეტაზე.

ნახშირწყლების ქიმიის გამოყენებითი მნიშვნელობა დაკავშირებულია ნახშირწყალშემცველი ბიოპოლიმერების მნიშვნელოვან ფუნქციებთან სასიცოცხლო პროცესებში, ნახშირწყლების ნაწარმთა ბიოლოგიურ აქტიურობასთან და სხვადასხვა პოლისაქარიდის, როგორც პოლიმერული მასალების გამოყენებასთან ტექნიკაში. ამიტომ ნახშირწყლები ფართო გამოყენებას პოულობენ ბიოლოგიის, მედიცინის, სოფლის მეურნეობის და სახალხო მეურნეობის სხვა დარგებში.

პოლისაქარიდების და ნახშირწყალშემცველი ბიოპოლიმერების ბიოლოგიური ფუნქციები და მექანიკური თვისებები განპირობებულია მაკრომოლეკულის კონფორმაციით და მასში რეაქციის უნარიანი ჯგუფების განლაგებით. ყველა ეს ფაქტორი საბოლოო ჯამში დამოკიდებულია პოლიმერის პირველად სტრუქტურაზე. ამიტომ იმ ფაქტორების კვლევა, რომლებიც განსაზღვრავენ ნახშირწყალშემცველი ნაერთების ბიოლოგიური ფუნქციის სპეციფიურობას და პოლისაქარიდების ტექნიკურ თვისებებს, პირველ რიგში დამოკიდებულია აგებულების, კონფორმაციის, რეაქციის უნარიანობის და პოლისაქარიდებისა და შერეული ბიოპოლიმერების ფიზიკურ – ქიმიურ თვისებებს შორის კავშირის შესახებ თეორიული შეხედულებების განვითარებაზე.

ამ კავშირების დადგენა წარმოადგენს წინა პირობას შესაბამის ფიზიოლოგიურად აქტიურ ნაერთთა მიმართული სინთეზის და პოლი-

საქარიდების მოდიფიკაციის განსახორციელებლად წინასწარ განსაზღვრული თვისებების მქონე მასალების მისაღებად. ნახშირწყალშემცველი პოლიმერების ეს პრობლემები, ბუნებრივია, არ შეიძლება გადაწყდეს მონომერის შესწავლის გარეშე. ამიტომ მონოსაქარიდების ქიმია წარმოადგენს ფუნდამენტს უფრო მაღალმოლეკულური ნახშირწყლების თვისებების შესასწავლად.

ქიმიური თვალსაზრისით ნახშირწყლები ძლიერ ლაბილური ნივთიერებებია, რომელთაც აქვთ მიდრეკილება მრავალი სხვადასხვაგვარი გარდაქმნებისადმი. ნახშირწყლები წარმოადგენენ პოლიფუნქციონალურ ნაერთებს, რომლებიც შეიცავენ კარბონილის და ჰიდროქსილის ჯგუფებს.

ნახშირწყლების მრავალრიცხოვანი რეაქციების განხილვისას შეიძლება გამოვყოთ მონოსაქარიდების ქიმიური რეაქციების სამი ძირითადი ტიპი:

1. კარბონილის ჯგუფის ჩანაცვლების, დაჟანგვისა და აღდგენის რეაქციები, ალდონური მჟავების ნაწარმების მიღება, ლაქტონური ციკლის გახსნა.

2. ჰიდროქსილის ჯგუფებთან დაკავშირებული მჟავათა ეთერების, სხვადასხვა კარბონილური ნაწარმების, გლიკოზიდების, უჯერი და დეზოქსიშაქრების, ანჰიდრიდებისა და სხვათა წარმოქმნასთან.

3. ნახშირწყლის მოლეკულის ნახშირბადული ჩონჩხის ცვლილება, მისი გაზრდა ან შემცირება იზომერაცია და ა.შ.

ნახშირწყლების ქიმია იპყრობს მკვლევართა სულ უფრო მზარდ ყურადღებას მთელ მსოფლიოში.

პირველი ქართველი მეცნიერი, რომელმაც დაიწყო კვლევა ნახშირწყლების ქიმიაში, იყო პროფესორი აკაკი გახოკიძე. მან დაამუშავა დისაქარიდების მიღებისა და მათი სტრუქტურის დადგენის, ლიმონმჟავას და სხვა ორგანულ მჟავათა მიღების მეთოდები. "გახოკიძის

სინთეზი" – ასე უწოდებენ მსოფლიოს სამეცნიერო ლიტერატურაში ქართველი მეცნიერის მიერ დამუშავებული ახალი ტიპის ნახშირწყლების მიღების ორიგინალურ მეთოდს.

პროფ. ა. გახოკიძე დიდ ყურადღებას უთმობდა ფიზიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებათა მიღებას. მან პირველმა გამოიყენა ნახშირწყლები სამკურნალო პრეპარატების ტრანსპორტიორებად (გადამტანად ბიოლოგიურ მემბრანებში). მის მიერ მოწოდებულია სამკურნალო საშუალებათა გლიკოზილირების პრინციპი, რომელიც დაფუძნებულია უჯრედულ მემბრანებში ნახშირწყლოვანი ფრაგმენტების აქტიურ ტრანსპორტზე, ეს კი წარმოადგენს მიზანმიმართული მოქმედების ეფექტურ სამკურნალო პრეპარატთა შექმნის პრობლემის გადაჭრისადმი ახალ მიდგომას. მის მიერ სინთეზირებულია წყალში ხსნადი სულფამიდური პრეპარატები (სტრეპტოციდი, სულფიდინი, სულფაზოლი და სხვ.), რომლებმაც განსაკუთრებით დიდი მნიშვნელობა მოიპოვეს სამედიცინო პრაქტიკაში როგორც ბაქტერიოსტატიკურმა საშუალებებმა მთელი რიგი პათოგენური მიკრობების მიმართ. მის მიერ სინთეზირებულია ხსნადი ასპირინიც, რაც მის საინექციოდ გამოყენების საშუალებას იძლევა. ნახშირწყლების მოლეკულასთან დაკავშირებით უხსნადი პრეპარატები წყალში იხსნება და ადვილად იწოვება ორგანიზმში, საგრძნობლად მცირდება მათი ტოქსიკურობაც, რაც ზრდის სამკურნალო პრეპარატების ეფექტურობას [2].

ნახშირწყლების ნაწარმებიდან ჩვენი ყურადღება შევაჩერეთ შემდეგ მნიშვნელოვან ნაერთებზე: თიოშაქრებზე, რომელთა შესახებაც ლიტერატურაში არცთუ ისე ბევრი მასალა მოგვეპოვება, Se-შაქრებზე კიდევ უფრო მწირი ინფორმაცია გაგვაჩნია.

<u>*ნაშრომის აქტუალურობა.*</u> უკანასკნელ პერიოდში იხსნება ფართო პერსპექტივა გოგირდის, აზოტის, სელენის და სხვა ჰეტეროატომის

შემცველი ორგანული ნაერთების გამოყენებისა სოფლის მეურნეობასა და მედიცინაში.

ჩვენ მიერ შემუშავებულია გოგირდის, აზოტის, სელენის, სილიციუმის, კალის და დარიშხანის შემცველი ნახშირწყლების წარმოებულების სინთეზის მეთოდები ბიოლოგიურად აქტიურ ნაერთთა მიღების მიზნით.

კვლევის მიზანი: სადისერტაციო ნაშრომის მიზანს წარმოადგენდა:

– ნახშირწყლების ბაზაზე ახალი, ბიოლოგიურად აქტიურ ნაერთთა სინთეზი.

– ტრიფენილქლორმეთანთან, ტრიმეთილქლორსილანთან, ტრიფენილქლორსილანთან, ტრიბუთილკალაქლორიდთან, დიბუთილქლორარსინთან და დიფენილქლორარსინთან თიო- და სელენალდოზების კონდენსაციის რეაქციების შესწავლა.

– ახალი S-C, S-Si, S-Sn, S-As, Se-C, Se-Si, Se-As ბმის შემცველი გლიკოზიდების მიღება.

– ახალი ჰეტეროციკლების შემცველი O-გლიკოზიდების მიღება.

– აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიის გამოყენებით სინთეზირებულ ნაერთთა ქრომატოგრაფიული მახასიათებლების შესწავლა.

– კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით სინთეზირებულ ნაერთთა აღნაგობის დადგენა და მათი ბიოლოგიური აქტიურობის შესწავლა.

მეცნიერული სიახლე. შესწავლილია თიოგლუკოზის, თიოგალაქტოზის, სელენგლუკოზისა და სელენგალაქტოზის კონდენსაციის რეაქციები ტრიფენილქლორმეთანთან, ტრიმეთილქლორსილანთან, ტრიფენილქლორსილანთან, ტრიბუტილკალაქლორიდთან, დიბუთილქლორარსინთან და დიფენილქლორარსინთან.

– სინთეზირებულია S-C, S-Si, S-Sn, S-As, Se-C, Se-Si, Se-As ბმის შემცველი ნახშირწყლების წარმოებულები.

– სინთეზირებულია ზოგიერთი ჰეტეროციკლების შემცველი O-გლიკოზიდები.

– აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიის გამოყენებით შესწავლილია სინთეზირებულ ნაერთთა ქრომატოგრაფიული მახასიათებლები.

პრაქტიკული მნიშვნელობა. დამუშავებულია C-S, C-Se, S-C, S-Si, S-Sn, S-As, Se-C, Se-Si, Se-As ბმის შემცველი ნახშირწყლების სინთეზის მეთოდები. მიღებულ ნაერთთა შორის გამოვლენილია ნივთიერებები, რომლებიც პერსპექტიულია პრაქტიკული გამოყენებისათვის მიკრობიოლოგიასა და სოფლის მეურნეობაში.

პუბლიკაციები. დისერტაციის მასალები გამოქვეყნებულია 8 ნაშრომის, მათ შორის 5 სამეცნიერო სტატიისა და 3 სამეცნიერო კონფერენციის მოხსენების თეზისის სახით.

სამუშაოს აპრობაცია. აპრობირებულია, მოხსენდა საქართველოს ახალგაზრდა ქიმიკოსთა VI რესპუბლიკურ სამეცნიერო კონფერენციაზე (2005 წლის 13-14 დეკემბერი); რუსეთის მეათე საერთაშორისო კონფერენციაზე, (მოსკოვი, 2005 წლის 26-30 მაისი); საერთაშორისო სამეცნიერო კონფერენციაზე "ავანგარდული მასალები და ტექნოლოგიები" (თბილისი, 2006 წლის 10-11 მაისი).

სამუშაოს მოცულობა და სტრუქტურა. სადისერტაციო ნაშრომი მოიცავს 123 ნაბეჭდ გვერდს, მათ შორის შესავალს, ლიტერატურის მიმოხილვას, მიღებული შედეგების განსჯას, ექსპერიმენტულ ნაწილს, ციტირებული ლიტერატურის ნუსხას (120 დასახელება), 9, ცხრილს, 2 ნახაზს და დანართს (9 სპექტრი).

დისერტაციის პირველ თავში (ლიტერატურული მიმოხილვა) განხილულია გლიკოზიდური ჰიროქსილის ჯგუფის დამახასიათებელი რეაქციები და მის ბაზაზე წარმოებულების მიღება. ამ ჯგუფის სპეციფიურობა განპირობებულია იმით, რომ ისინი ადვილად განიცდიან ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციებს, რაც დაკავშირებულია ციკლის ჟანგბადის ატომის ინდუქციურ ეფექტთან, რომელიც ზრდის

გლიკოზიდური ნახშირბადის ატომზე ელექტრონულ სიმკვრივეს და აადვილებს ნუკლეოფილური რეაქციების დროს გარდამავალი მდგომარეობის წარმოქმნას. ნახშირწყლების წარმოებულებიდან ძირითადად ყურადღება გამახვილებულია D-, C-, S- და N-გლიკოზიდებზე, სელენორგანულ ნაერთებზე და ასევე შენზოლის ბირთვის შემცველ ჰეტეროციკლურ ნაერთებზე.

დისერტაციის მეორე თავში (ექსპერიმენტული შედეგების განსჯა) განხილულია ჩვენს მიერ ნახშირწყლების ბაზაზე ახალი, ბიოლოგიურად აქტიურ ნაერთთა სინთეზი, კერძოდ, მიღებულია S-C, S-Si, S-Sn, S-As, Se-C, Se-Si, Se-As ბმის შემცველი გლიკოზიდები. მათი აგებულება დადგენილია კვლევის ფიზიკო-ქიმიური მეთოდებით. გამოვლენილია ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთები.

მესამე თავი მოიცავს ექსპერიმენტულ ნაწილს, რომელშიც დაწვრილებით არის აღწერილი ჩვენ მიერ ჩატარებული კვლევითი სამუშაოები.

დისერტაციის ბოლოს მოტანილია დასკვნები, გამოყენებული ლიტერატურა და დანართი, რომელიც მოიცავს სპექტრებს.

სინთეზირებულ ნაერთთა სტრუქტურის დასადგენად გამოყენებულია ელემენტური ანალიზი, პოლარიმეტრული მეთოდი, იწ- და ბმრ^{13}C- და ბმრ^{1}H-სპექტროსკოპიის მეთოდები.

თავი I
ლიტერატურის მიმოხილვა

1.1. გლიკოზიდური ჰიდროქსილის ჯგუფის რეაქციები და მისი წარმოებულები

ციკლურ ფორმებში ნახევარაცეტალური (გლიკოზიდური) ჰიდროქსილის ჯგუფის თვისებები მკვეთრად განსხვავდება შაქრებში დანარჩენი ჰიდროქსილის ჯგუფებისაგან. ამ ჯგუფის სპეციფიურობა განპირობებულია იმით, რომ ისინი ადვილად განიცდიან ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციებს. ეს თვისება დაკავშირებულია ციკლის ჟანგბადის ატომის ინდუქციურ ეფექტთან, რომლიც ზრდის გლიკოზიდური ნახშირბადის ატომზე ელექტრონულ სიმკვრივეს და აადვილებს ნუკლეოფილური რეაქციების დროს გარდამავალი მდგომარეობის წარმოქმნას. ფურანოზებში ნუკლეოფილური ჩანაცვლება გლიკოზიდურ ცენტრში მიმდინარეობს უფრო იოლად, ვიდრე პირანოზულ ფორმებში. მონოსაქარიდების გლიკოზიდური ჰიდროქსილის წარმოებულები შეიძლება განხილულ იქნეს როგორც პროდუქტები, სადაც ეს ჰიდროქსილის ჯგუფი ჩანაცვლებულია რომელიმე ანიონოიდური ჯგუფებით. ასეთი წარმოებულები მრავალია და სხვადასხვაგვარი. მაგალითად:

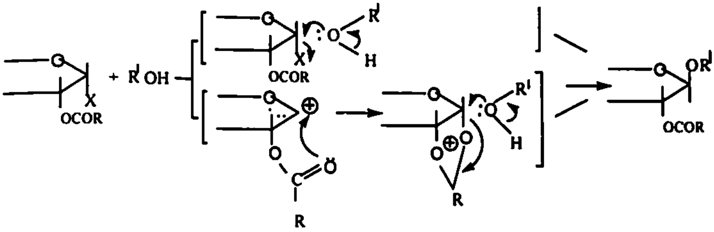
1. აცილური წარმოებულები, სადაც ნახევარაცეტალური ჰიდროქსილის ჯგუფი ჩანაცვლებულია აცეტოქსიჯგუფით.
2. გლიკოზილჰალოგენიდები – გლიკოზიდური ჰიდროქსილის ჯგუფი ჩანაცვლებულია ჰალოგენით.
3. შაქრების ორთოეთერები – ციკლური ეთერები, რომლებიც წარმოიქმნება ნახევარაცეტალური და რომელიმე სხვა ჰიდროქსილის ჯგუფისაგან.

4. გლიკოზიდები – ყველაზე გავრცელებული კლასია შაქრებში, რომელთაც მიეკუთვნება ნაერთები, სადაც ნახევარაცეტალური ჰიდროქსილის ჯგუფი ჩანაცვლებულია ალკიოქსი-, არილოქსი-, ალკილთიო-, ამინო და სხვა ჯგუფებით.

1.1.1. შაქრებში გლიკოზიდური ცენტრის ნუკლეოფილური ჩანაცვლების სპეციფიურობა

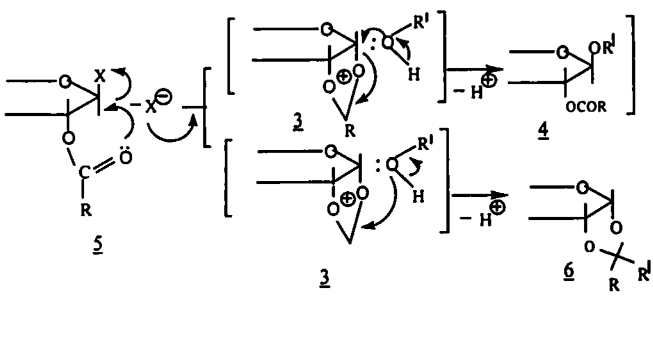
შაქრების გლიკოზიდურ ცენტრში ჩამნაცვლებლის შეყვანისას ფართოდ გამოიყენება ჰალოგენის ატომი, რადგან აცეტილჰალოგენიდებში ჰალოგენის ატომი საკმაოდ ადვილად განიცდის ნუკლეოფილურ ჩანაცვლებას. გლიკოზიდურ ცენტრში ნუკლეოფილური ჩანაცვლება შეიძლება მიმდინარეობდეს როგორც S_N1, ისე S_N2 მექანიზმით. ამ რეაქციების სტერეოქიმიის შესაბამისი კანონზომიერებიდან გამომდინარე, ჩანაცვლებასთან ერთად შეიძლება მოხდეს ნაწილობრივი, ან მთლიანი რაცემიზაცია გლიკოზიდურ ცენტრში ან კონფიგურაციის შემობრუნება [3-5].

ცნობილია, რომ 1,2-cis-აცილგლიკოზილჰალოგენიდების 1 კონდენსაცია სპირტებთან, როგორც წესი, იძლევა 1,2-trans-გლიკოზიდებს C1-ის შემობრუნებით. ეს შეიძლება იყოს როგორც S_N2 რეაქციის, ასევე C1-ჰალოგენის მონომოლეკულური ჰეტეროლიზის შედეგი, რომელიც იძლევა გლიკოზილ-კათიონს 2. ეს უკანასკნელი დაუყოვნებლივ სტაბილიზირდება შიდამოლეკულური ნუკლეოფილური შეტევით C2 რთულეთერულ ჯგუფზე ციკლური აცილოქსონიუმის იონის 3 წარმოქმნით. სპირტის შეტევას ამ იონის გლიკოზიდურ ცენტრზე მივყავართ 1,2-trans-გლიკოზიდების 4 წარმოქმნამდე, ე.ი. ხდება C1-ის სრულად შემობრუნება.



1   2   3   4

1,2-ტრანს-აცილგლიკოზილჰალოგენიდების 5 კონდენსაციით სპირტებთან, როგორც წესი მიმდინარეობს C1-ჰალოგენის მონომოლეკულური ჰეტეროლიზით მეზობელ აცილოქსიჯგუფის მონაწილეობის ხარჯზე. წარმოქმნილმა აცილოქსონიუმის იონმა 3 შეიძლება შემდეგ იმოქმედოს სპირტებთან 1,2-trans-გლიკოზიდების წარმოქმნით (როგორც ზემოთაა აღწერილი), ან სპირტის პირდაპირი შეტევით დამუხტულ ცენტრზე ორთოეთერის 6 წარმოქმნით [6-7].



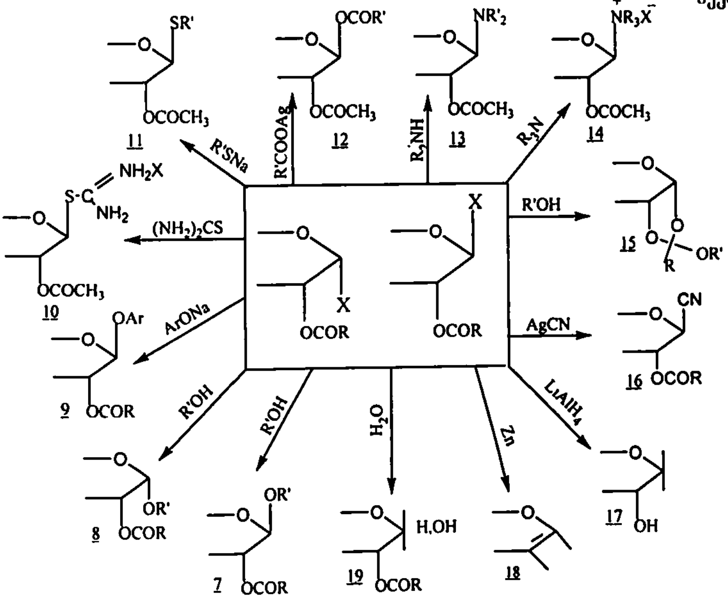
1.2.2. ნახშირწყლების გლიკოზიდური წარმოებულები

1.2.1. გლიკოზილჰალოგენიდები

გლიკოზილჰალოგენიდები მნიშვნელოვან როლს ასრულებენ ნახშირწყლების ქიმიაში და გამოიყენებიან როგორც საწყისი პროდუქტები შაქრების სხვადასხვა წარმოებულების მისაღებად. ბუნებაში თავისუფალი სახით არ არსებობენ. შაქრების ქიმიაში ძირითადად გავრცელებულია აცეტილირებული და ბენზოილირებული ჰალოგენგლიკოზიდები. ჰალოგენის ბუნებაზე დამოკიდებულებით მათი რეაქციისუნარიანობა იზრდება რიგში F < Cl < Br < I. ამიტომ სინთეზურ პრაქტიკაში ძირითადად იყენებენ ქლორიდებსა და ბრომიდებს [7-9].

აცილჰალოგენიდების ძირითადი გარდაქმნები მოცემულია 1 სქემაზე. უმრავლესობა რეაქციებისა დაკავშირებულია ჰალოიდის ჩანაცვლებაზე გლიკოზიდურ ცენტრში.

სქემა 1



უმრავლესობა ამ რეაქციებისა მიმდინარეობს ჰალოგენის ნუკლეოფილური ჩანაცვლებით, რომელიც შეიძლება განხორციელდეს როგორც S_N1, ისე S_N2 მექანიზმით, ან მეზობელი აცილოქსიჯგუფის მონაწილეობით [10].

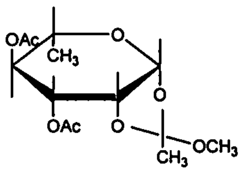
ამგვარად, კონდენსაციის რეაქციების სტერიული შედეგი შეიძლება იყოს კონფიგურაციის შემობრუნება, ან შენარჩუნება, ან რაცემიზაცია მიუხედავად ამისა, ჩვეულებრივ ეს რეაქციები მიმდინარეობს 1,2-trans-ანომერების წარმოქმნით, რაც დამოკიდებულია მეზობელი აცილოქსიჯგუფის მონაწილეობაზე.

აცილჰალოგენიდების კონდენსაცია იონურ ნაერთებთან მიდის S_N2 მექანიზმით, რასაც თან სდევს კონფიგურაციის შემობრუნება (9, 11, 12, 16 რეაქციები). 1,2-trans-წარმოებულების შემთხვევაში კონფიგურაცია უცვლელი რჩება. ნაკლებადაა განსაზღვრული აცილჰალოგენიდების რეაქციის სტერეოქიმია სუსტ ნუკლეოფილებთან – წყალთან (რეაქცია 19), სპირტთან (რეაქცია 7, 8, 15) და სხვა. ასეთი კონდენსაცია შეიძლება წარიმართოს ნაწილობრივი რაცემიზაციით, ამის გამო სტერიული შედეგი ძირითადად დამოკიდებულია რეაქციის პირობებზე.

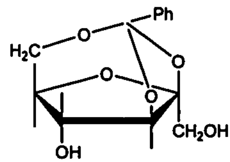
ამგვარად, ამ რეაქციებზეა დამყარებული მრავალი საერთო მეთოდი გლიკოზიდების, ორთოეთერების, უჯერი ნაერთების და სხვა წარმოებულების მისაღებად. ამ მეთოდების გამოყენებით ჩვენს მიერ სინთეზირებულია S-, Se-, O-გლიკოზიდები, სადაც საწყის ნივთიერებად აღებულია აცეტილირებული გლუკო- და გალაქტო-ჰალოგენწარმოებულები.

1.2. შაქრების ორთოეთერები

შაქრების ორთოეთერები, რომელთაგან ძირითადად ცნობილია ორთოაცეტატები და ორთობენზოატები შეიძლება დაიყოს ორ ტიპად: ბიციკლური და ტრიციკლური. პირველს ეკუთვნის, მაგალითად, 3,4-დი-O-აცეტილ-1,2-O-მეთილორთოაცეტილ-β-L-რამნოპირანოზა 20, ხოლო მეორეს – 2,3,6-O-ორთობენზოილ-β-D-ფრუქტოფურანოზა 21.

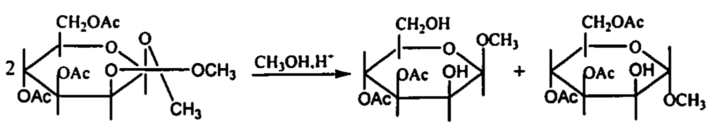


20

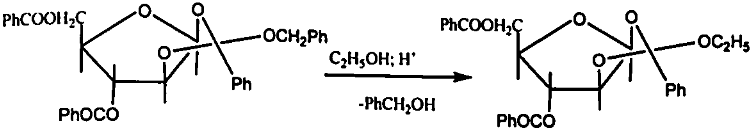


21

ორთოეთერები მდგრადებია ფუძეების მიმართ, მაგრამ მჟავა კატალიზატორების თანაობისას ისინი ძლიერ რეაქციისუნარიანები ხდებიან და ადვილად რეაგირებენ ნუკლეოფილურ აგენტებთან. შაქრების ორთოეთერების ალკოჰოლიზი მჟავა არეში მიმდინარეობს ნაწილობრივ ჩანაცვლებული ანომერული გლიკოზიდების წარმოქმნით. მაგალითად, მანოზის წარმოებულის (22) ალკოჰოლიზით, ან გადაეთერებით, ახალი ორთოეთერების წაროქმნით – ფრუქტოზის ორთობენზოატის (23) მსგავსად.

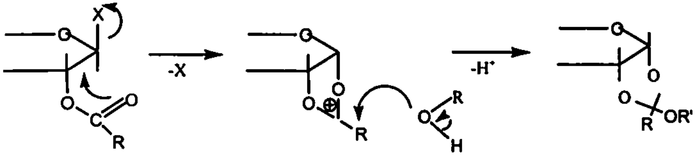


22

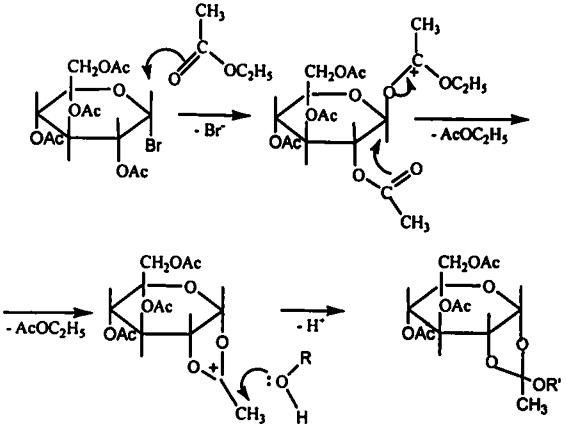


23

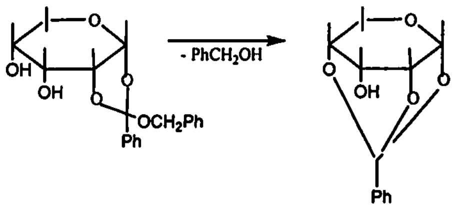
ბიციკლური ორთოეთერები მიიღება 1,2-trans-აცილჰალოგენების კონდენსაციით სპირტებთან. რეაქცია მიმდინარეობს მეზობელი აცილოქსიჯგუფის მონაწილეობით ორთოეთერული კათიონის წარმოქმნით, რომელზედაც სპირტის მოქმედებით წარმოიქმნება ორთოეთერები.



ეს რეაქცია მიმდინარეობს მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ სწრაფად და ეფექტურად მოხდება წარმოქმნილი ჰალოგენწყალბადის ბლოკირება, რისთვისაც იყენებენ ვერცხლის ოქსიდს, ან მესამად ამინებს. გარდა ამისა, ბიციკლური ორთოეთერები შეიძლება სინთეზირებულ იქნას 1,2-cis-აცილჰალოგენებიდან მათი სპირტებთან კონდენსაციით ნიტრომეთანში კოლიდინის თანაობისას, ან ეთილაცეტატში ტყვიის კარბონატის თანაობისას. ამ პირობებში ორთოეთერების წარმოქმნა მიმდინარეობს გამხსნელის მოლეკულის მონაწილეობით.



ტრიციკლური ორთოეთერების სინთეზისათვის იყენებენ ბიციკლური ორთოეთერების შიდამოლეკულური გადაეთერების რეაქციებს.



ბიციკლურ ეთერებში მესამე ციკლის წარმოქმნა (თუ ეს შესაძლებელია სტერიულად) მიმდინარეობს ადვილად და ზოგიერთ შემთხვევა'ში თავისუფლად. ორთოეთერები შეიცავენ დამატებით ასიმეტრულ ცენტრებს. მათი კონფიგურაციის დადგენა შესაძლებელია ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსის სპექტროსკოპიით.

1.3. გლიკოზიდები

ბუნებრივ გლიკოზიდებში, ოლიგოსაქარიდებში, პოლისაქარიდებში და შერეულ ბიოპოლიმერებში გლიკოზიდური ბმა აერთიანებს ერთმანეთთან მონოსაქარიდულ რგოლებს და ასევე არანახშირწყლოვან კომპონენტებს. აგებულების მიხედვით ცნობილია O-, S-, N-, C- და Se-გლიკოზიდები, რომლებიც ერთმანეთისგან განსხვავდებიან როგორც აგებულებით, ასევე თვისებებით. მიუხედავად ამისა, მათ აქვს საერთო თვისებები ქიმიური თვალსაზრისით. ეს საერთო თვისებები მდგომარეობს შემდეგში:

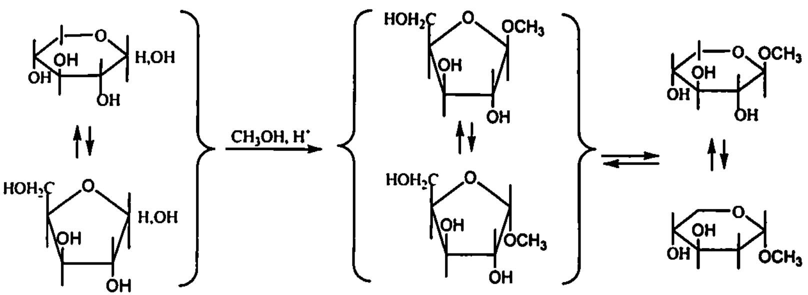
1 გლიკოზიდები განიცდიან ჰიდროლიზს, რის შედეგადაც ხდება გლიკოზიდური ბმის გახლეჩვა შესაბამისი მონოსაქარიდის წარმოქმნით. ჰიდროლიზი მიმდინარეობს მჟავა კატალიზატორების და, იშვიათად, ფუძეების თანაობისას. გლიკოზიდების უმრავლესობა მდგრადია ფუძეების მიმართ.

2. გლიკოზიდები (გლიკოზილამინების გამოკლებით) არსებობს ციკლურ ფორმებში და ხასიათდება მკაცრად განსაზღვრული გლიკოზიდური ცენრტის კონფიგურაციით.

1.3.1. O- და C-გლიკოზიდები

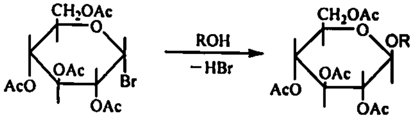
მონოსაქარიდების სპირტებით დამუშავებისას მჟავა კატალიზატორების თანდასწრებით ადგილი აქვს ნახევარაცეტალური ჰიდროქსილის ჯგუფის ჩანაცვლებას ალკოქსიჯგუფით. ეს რეაქცია აღმოჩენილია ფიშერის მიერ და წარმოადგენს გლიკოზიდების სინთეზის მარტივ მეთოდს. რეაქციის დროს ადგილი აქვს ოთხივე შესაძლო იზომერის

წარმოქმნას, მაგრამ, როგორც წესი, ჭარბობს პირანოზული ფორმა. პირველ სტადიაზე ადგილი აქვს ფურანოზული ფორმის წარმოქმნას, რის შედეგადაც ანომერიზაციით წარმოიქმნება ფურანოზიდების თანაბარი რაოდენობის ნარევი. რეაქციის შემდგომ ეტაპზე ხდება ფურანოზიდების იზომერიზაცია პირანოზიდებში და მიიღება ყველა ოთხი იზომერის თანაბარი რაოდენობა. ქვემოთ მოყვანილია D-ქსილოზის მეთანოლიზი, რაც მიმდინარეობს შემდეგი სქემით [11].



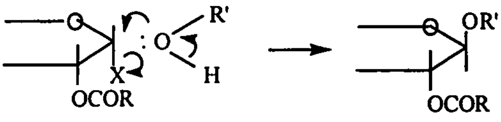
თავდაპირველად რეაქცია მიმდინარეობს საკმაოდ სწრაფად, ვიდრე დამამთავრებელი სტადია. იზომერების სიმრავლის გამო ამ მეთოდს იშვიათად იყენებენ.

O-გლიკოზიდების სინთეზი, რომელიც დაფუძნებული იყო აცილჰალოგენიდების კონდენსაციაზე სპირტებთან ვერცხლის ოქსიდის თანაობისას მოწოდებულიქნა კენიგს-კნორის მიერ. მეთოდის არსი მდგომარეობს ჰალოგენის ატომის ალკოქსიჯგუფით შეცვლაში და ადგილი აქვს ჰალოგენწყალბადის მოხლეჩვას. მაგალითად, აცეტობრომგლუკოზაზე სპირტის მოქმედება მიმდინარეობს შემდეგნაირად:



ჰალოგენწყალბადის შესაბოჭად იყენებენ აქცეპტორებს, ამიტომ აქცეპტორის თვისებები მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს რეაქციის მიმდინარეობაზე. კენიგს-კნორის რეაქციის მრავალრიცხოვანი მოდიფიკაციები უპირველეს ყოვლისა განსხვავდება გამოყენებული აქცეპტორებით. იმ უამრავი მოდიფიკაციიდან მხოლოდ სამი გამოიყენება სინთეზის პრაქტიკაში.

კლასიკური ვარიანტი. ამ მოდიფიკაციით ჰალოგენწყალბადის აქცეპტორად გამოიყენება ვერცხლის ოქსიდი ან კარბონატი. რეაქციას ატარებენ ნაკლებპოლარულ ინდიფერენტულ გამხსნელებში (ეთერი, ქლოროფორმი, ბენზოლი და ა.შ.). 1,2-cis-აცილჰალოგენიდების კონდენსაციით სპირტებთან, როგორც წესი, ადგილი აქვს კონფიგურაციის შემობრუნებას და სტერეოსპეციფიურად წარმოიქმნება 1,2-trans-გლიკოზიდები.

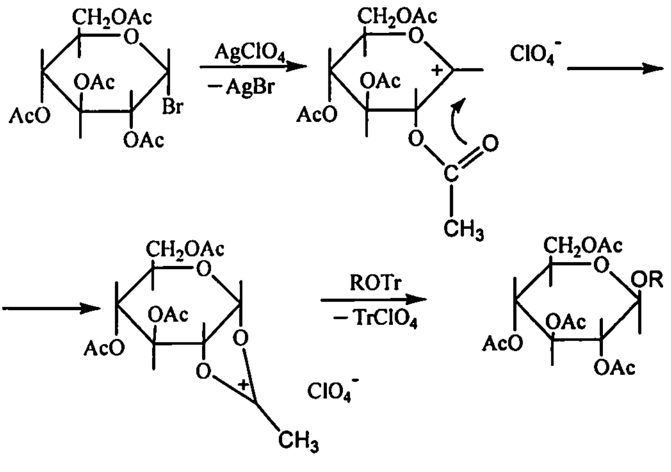


ეს მეთოდი იქნა გამოყენებული ჩვენ მიერ აცილჰალოგენიდებისა და დიბენზოოქსაბიციკლოწარმოებულების კონდენსაციის რეაქციების ჩატარებისას.

ცნობილია აგრეთვე აქცეპტორად ვერცხლისწყლის აცეტატის ან ციანიდის გამოყენება – ზემპლენისა და ჰელფერიხის მოდიფიკაცია.

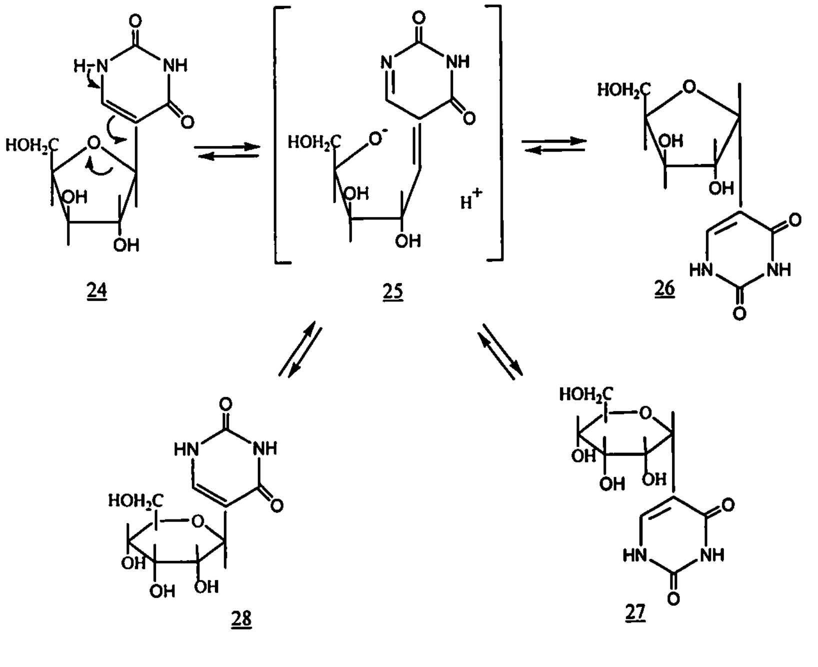
რეაქციას ატარებენ ნიტრომეთანის ან აცეტონიტრილის არეში, ან ნაკლებპოლარულ გამხსნელებში – ბენზოლში ან ქლოროფორმში – ოთახის ტემპერატურაზე. მართალია, ეს მეთოდი გამორიცხავს წყლის წარმოქმნას რეაქციის მსვლელობისას, მაგრამ აქ ადგილი აქვს 1,2-trans-იზომერების წარმოქმნას.

ბრედერეკის მოდიფიკაცია მდგომარეობს 1,2-cis-აცილჰალოგენიდების კონდენსაციაში პირველადი სპირტების ტრიტილეთერებთან ნიტრომეთანში, ვერცხლის პერქლორატის თანაობისას. ეს რეაქცია მიმდინარეობს სტერეოსპეციფიურად 1,2-trans-გლიკოზიდების წარმოქმნით. ავტორები თვლიან, რომ ამ რეაქციის სტერეოსპეციფიურობა აიხსნება ორთოეთერული კათიონი-პერქლორატანიონის იონური წყვილის წარმოქმნით, რომელიც შემდგომში მეზობელი აცილოქსიჯგუფის მოქმედებით იზომერიზდება ორთოეთერულ კათიონში. ასეთ შუალედურ ნაერთებში ელექტროფილური ცენტრი ეკრანირებულია პერქლორატის ანიონით და ერთადერთი მიმართულება რეაქციისა არის 1,2-trans-გლიკოზიდების წარმოქმნა.

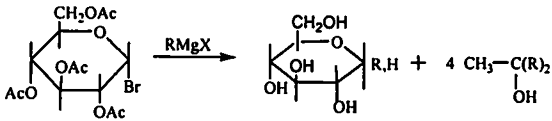


ეს მოდიფიკაცია საკმაოდ მოხერხებულია, მაგრამ სირთულეს წარმოადგენს საწყისი სპირტების ტრიტილის ეთერების მიღება.

ცნობილია უამრავი ბუნებრივი ნაერთი, რომლისთვისაც დამახასიათებელია C-გლიკოზიდური ბმა. ყველა C-გლიკოზიდებისათვის დამახასიათებელია მჟავების მიმართ მდგრადობა. ზოგადად გლიკოზიდების ჰიდროლიზით მჟავა არეში წარმოიქმნება აგლიკონი და მონოსაქარიდი, რაც არ შეიმჩნევა C-გლიკოზიდების შემთხვევაში. ზოგიერთი C-გლიკოზიდი მჟავების ან ფუძეების მოქმედებით განიცდის იზომერიზაციას. მაგალითად, ფსევდოურიდინი 24 მჟავებით ან ფუძეებით დამუშავებისას შუალედური პროდუქტის 25 წარმოქმნით, გარდაიქმნება ნარევში – ფსევდოურიდინი 26, ფსევდოურიდინი 27 და ფსევდოურიდინი 28.



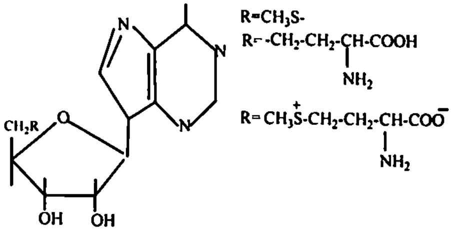
C-გლიკოზიდებს ახასიათებს პოლიოქსინაერთების თვისებები: ისინი იძლევიან ჰიდროქსილის ჯგუფების შესაბამის წარმოებულებს (მარტივ ან რთულ ეთერებს, ალკილიდენურ წარმოებულებს), იჟანგებიან ნატრიუმის აცეტატით და ტყვიის ტეტრააცეტატით და ა.შ. [12]. ყველაზე გავრცელებულ მეთოდად C-გლიკოზიდების სინთეზისა ითვლება აცილჰალოგენიდების მოქმედება ჭარბ მეტალორგანულ ნაერთებთან – გრინიარის რეაქტივთან.



ამ მეთოდით სინთეზირებულ იქნა უამრავი C-გლიკოზიდი, რომელიც შეიცავდა არომატულ, ალიფატურ და უჯერ აგლიკონებს.

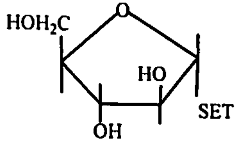
1.3.2. S-გლიკოზიდები

ნახშირწყლების ნაწარმებს შორის მნიშვნელოვანი ადგილი უჭირავს თიოშაქრებს. თიოშაქრები ეწოდება მონოსაქარიდებს, რომელთა მოლეკულაში ჟანგბადის ერთი ან რამდენიმე ატომი ჩანაცვლებულია ორვალენტიანი გოგირდით. ბუნებაში გავრცელებული თიოშაქრებიდან აღსანიშნავია 5-მეთილ-თიო-5-დეზოქსიადენოზინი და მისი ანალოგები. ეს ნაერთები შეიცავენ ჰომოცისტეინის სტრუქტურულ ერთეულს და აგრეთვე მეთიონინს, რომლებიც ასრულებენ მთავარ როლს მეთილის ჯგუფის გადატანის განხორციელებისათვის ბიოლოგიურ სისტემებში [13, 14].



თიოშაქრებიდან მნიშვნელოვანია ჰეტეროპოლისაქარიდი ჰეპარინი, რომელიც გავრცელებულია ცხოველური ორგანიზმის ქსოვილებში და განსაკუთრებით დიდი რაოდენობით შედის ღვიძლში, გულში, კუნთებში, ფილტვებში. ჰეპარინის მცირე რაოდენობა აჩქარებს სისხლის შედედებას. ამ თვისების გამო ჰეპარინმა დიდი პრაქტიკული გამოყენება ჰპოვა მედიცინაში. ჰეპარინს იყენებენ პარკისონის დაავადების, სულემით მოწამვლის შემთხვევაში და მთელი რიგი მძიმე დაავადებების წინააღმდეგ. ჰეპარინის მოლეკულის სტრუქტურულ ერთეულს წარმოადგენს ტეტრასაქარიდი, რომელიც შედგება გლუკოზამინისა და გლუკურონის ნაშთებისაგან და შეიცავს გოგირდმჟავას ხუთ ნარჩენს. H_2SO_4-ის სამი ნარჩენი შედის რთული ეთერების სახით, ხოლო ორი დაკავშირებულია ამინოჯგუფებთან სულფამატის ტიპით.

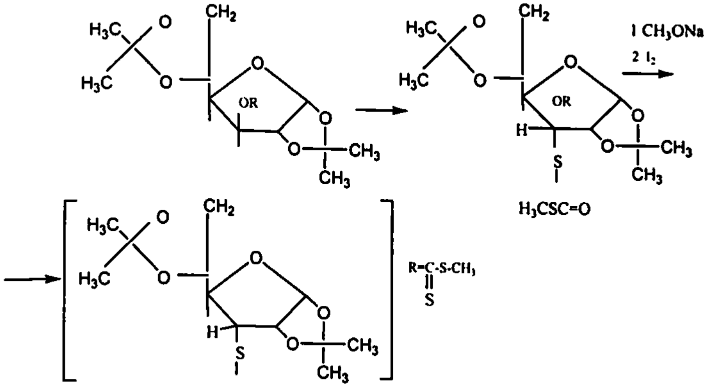
ზოგიერთი სხვა პოლისაქარიდების პოლისულფატები ასევე საკმაოდ ძლიერი მოქმედების ანტიკოაგულანტებია. ჰეპარინისაგან განსხვავდებიან დიდი ტოქსიკურობით. თიოშაქრებიდან კიბოს საწინააღმდეგო აგენტს წარმოადგენს ეთილ 1-თიო-D-არაბინოფურანოზა [15].



თიონაწარმები წარმოადგენენ ჟანგბადოვან ნაერთთა უახლოეს ანალოგებს, მაგრამ ნივთიერებათა ამ ორი ჯგუფის უნარში შეიმჩნევა მნიშვნელოვანი განსხვავება. გოგირდი ადვილად იჟანგება და გადადის უმაღლეს ვალენტურ მდგომარეობაში და შესაძლებელია მოსცილდეს აღდგენით- დეზოქსიჯგუფის წარმოქმნით. S-H ჯგუფის დაჟანგვით რბილ პირობებში მიიღება დისულფიდები. S=O ჯგუფი ნაკლებად მდგრადია, ვიდრე C=O და გვხვდება იშვიათად. გოგირდის ატომს აქვს დიდი ზომა, ვიდრე ჟანგბადის ატომს, რამაც შეიძლება გამოიწვიოს მნიშვნელოვანი სივრცული დაბრკოლებანი და ბევრად დიდი პოლარიზება.

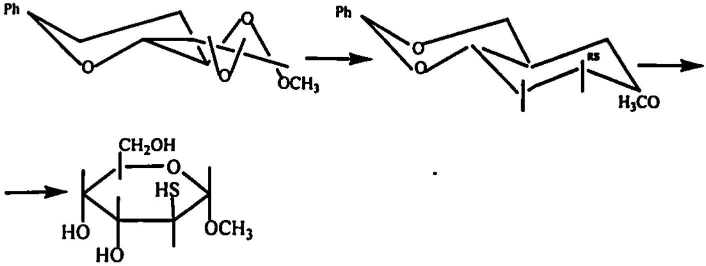
უკანასკნელ ხანს თიოშაქრებმა დაიკავეს მნიშვნელოვანი ადგილი ქიმიოთერაპიულ საშუალებებს შორის, გამოიყენებიან ძირითადად როგორც სხივური დაზიანების, მძიმე მეტალთა მარილებით მოწამვლის და საბრძოლო მომწავლელ ნივთიერებათა საწინააღმდეგოდ.

ერთ-ერთი პირველი მაგალითი თიოშაქრების სინთეზური მიღებისა მდგომარეობდა დიიზოპროპილიდენგლუკოზის ქსანტოგენატის თერმულ გადაჯგუფებაში შესაბამისი დისულფიდის მიღებით [16]:

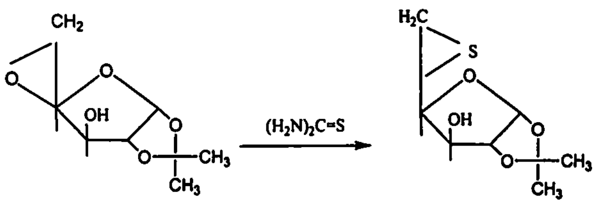


თიოშაქრების სინთეზის მნიშვნელოვან გზას წარმოადგენს ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციები. საწყის ნაერთებად იყენებენ შაქრების ტოზილატებს, იშვიათად ჰალოგენნაწარმებსაც. თიოჯგუფის (ალკილთიოჯგუფის) შეყვანას ახდენენ ისეთი რეაგენტებით, როგორიცაა ჰიდროსულფიდები, მერკაპტიდები, როდანიდები, თიოსულფატები, თიოაცეტატები და ა.შ. თიოჯგუფის შეყვანა ადვილად ხდება პირველადი ჰიდროქსილის ნაცვლად, ხოლო მეორადი ჰიდროქსილის ჯგუფების ჩანაცვლება ხდება იმ შემთხვევაში, როცა ნუკლეოფილური იერიშის დროს ადგილი არა აქვს სივრცულ დაბრკოლებებს. მეორადი ჰიდროქსილის ჯგუფის ნაცვლად თიოჯგუფის შეყვანა ჩვეულებრივ ხორციელდება ნახშირწყლების შესაბამის ნაწარმებში. α-ჟანგური ციკლების გახსნის რეაქციებით. ანჰიდროციკლის გამხსნელად ნუკლეოფილური რეაგენტის სახით გამოყენებულია ნატრიუმის ეთილ მერკაპტიდი. ამ ხერხით არ შეიძლება მონოსაქარიდების მიღება თავისუფალი მერკაპტოჯგუფით ეს მხოლოდ შესაძლებელია Na-ის ბენზილმერკაპტიდის გამოყენებით და შემდეგში მიღებული ნატრიუმის ბენზილთიონაწარმის

დამუშავებით თხევად ამიაკში. აქ დროულად ქრება როგორც ბენზილის, ისე ბენზილიდენის ჯგუფი [17, 18].

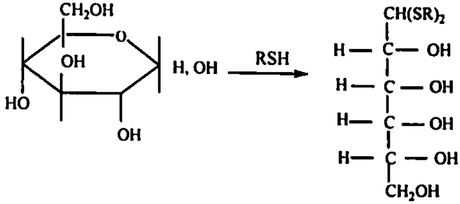


ძალზედ საინტერესო მეთოდია ეპოქსიდების გარდაქმნა ეპისულფიდებად. რეაქცია მიმდინარეობს ეპოქსიდზე თიოშარდოვანას, ან როდანიდ-იონის მოქმედებით [19].



ეპოქსიდის გარდაქმნას ეპისულფიდში თან ახლავს ვალდენის შემობრუნება.

ნახშირწყლებზე მერკაპტანების მოქმედებით მჟავე არეში მიიღება თიოაცეტალები (მერკაპტალები), რომელთაც აქვთ აციკლური სტრუქტურა.

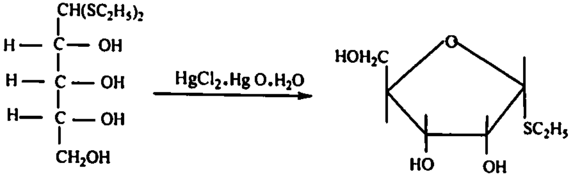


ცნობილია გოგირდშემცველი პენტოზები, ჰექსოზები და ჰეპტოზებიც. ამ სინთეზებში მთავარ სტადიას წარმოადგენდა 5-თიო-შაქრების ნაწარმების მიღება, რომლებიც შემდგომში განიცდიან ციკლიზაციას 5-თიოპირანოზულ ფორმაში.

O-გლიკოზიდებისაგან განსხვავებით თიოგლიკოზიდები არ მიიღებიან მონოსაქარიდების პირდაპირი მერკაპტოლიზით, ე.ი. ანალოგიურად O-გლიკოზიდების სინთეზისა ფიშერის მიხედვით, რადგან გამოსავლიანობა მცირეა, ამიტომ ალკილთიოგლიკოზიდების სინთეზისათვის მიმართავენ არაპირდაპირ გზას. კატალიზატორად იყენებენ ვერცხლისწყლის იონებს. ეს რეაქცია მიმდინარეობს ორ სტადიად: მერკაპტილი

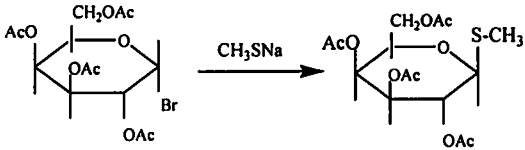
→ თიოგლიკოზიდი → ალდოზა. I და II სტადიის რეაქციის სიჩქარეები სხვადასხვა მონოსაქარიდისათვის განსხვავებულია.

თუ რეაქცია მიმდინარეობს ვერცხლისწყლის ოქსიდის და $HgCl_2$-ის წყალხსნარით, ან HCl-ის თანაობისას და შემდეგში HgO-ს მიმატებით, ძირითად პროდუქტად ჰიდროლიზისა გვევლინება თიოფურანოზა; მაგ. α-ეთილთიო-D-რიბოფურანოზა მიღებულია ასე:

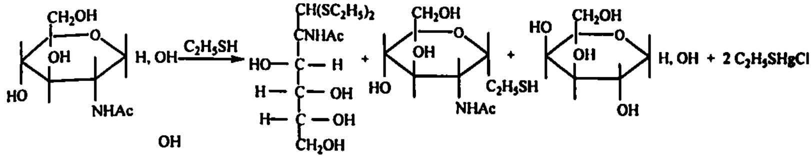


თიოფურანოზა მჟავე არეში განიცდის იზომერიზაციას შესაბამის პირანოზიდში გადასვლით, ამიტომ მერკაპტანების ნაწილობრივი ჰიდროლიზის დროს, როცა კატალიზატორად გამოყენებულია მინერალური მჟავა, შეიძლება მიღებულ იქნას თიოპირანოზიდები [20].

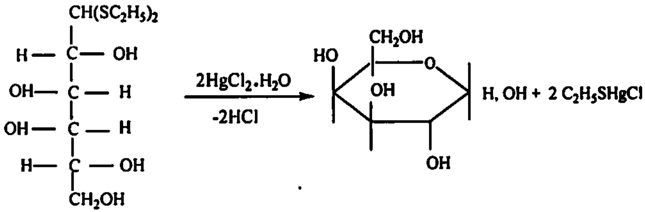
თიოგლიკოზიდები შეიძლება მივიღოთ მერკაპტანების კონდენსაციით აცილ-ჰალოგენიდებთან. ეს მეთოდი ფართო გამოყენებას პოულობს ალკილთიო და არილთიოგლიკოზიდების სინთეზისათვის, მაგ: β-მეთილთიო-D-გალაქტოპირანოზა.



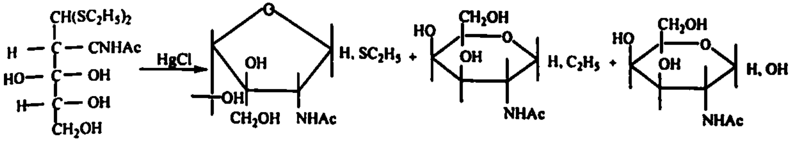
მერკაპტანები მიიღებიან კონცენტრირებული HCl თანაობისას, მაგრამ ისინი არამდგრადები არიან ძლიერი მჟავების მიმართ და თანდათანობით გადადიან თიოგლიკოზიდებში, რომლებიც წარმოადგენენ თანამდე პროდუქტებს მერკაპტალის მიღების დროს და ყოველთვის შეიძლება მათი აღმოჩენა სარეაქციო არეში. მაგ: დიეთილმერკაპტალის ურთიერთქმედებით N-აცეტილ-D-გლუკოზამინთან, ერთდროულად იქნა მიღებული α- და β-თიოეთილ-D-გლუკოზამიდები.



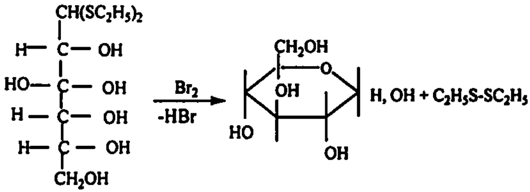
რეაქცია მიმდინარეობს სწრაფად, გაციების პირობებში. გამოსავალი მონოსაქარიდის აღსადგენად მერკაპტალს ამუშავებენ სულემის ნაშთით კადმიუმის კარბონატის ან ვერცხლისწყლის ოქსიდის თანდასწრებით, რომელიც შეყავთ გამოყოფილი HCl-ის ნეიტრალიზაციისათვის.



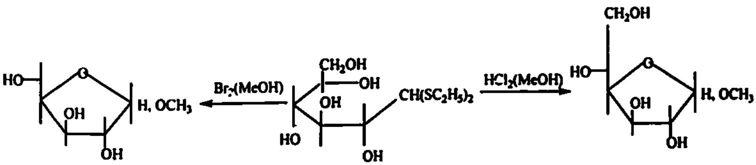
თუ თიოაცეტალური ჯგუფის მოცილების მიზნით გამოიყენებენ 1 ექვივალენტ სულემას, მაშინ საწყის მონოსაქარიდთან ერთად წარმოიქმნება თიოგლიკოზიდების ნარევი, სადაც მიიღება თიოგლიკოზიდი ფურანოზულ ფორმაში.



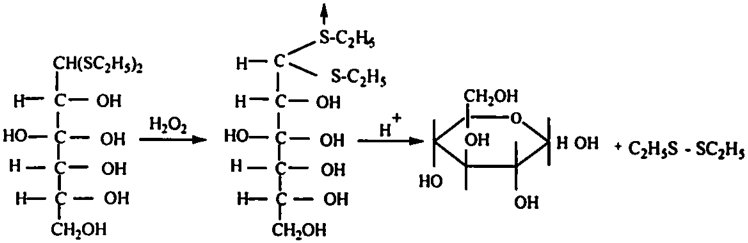
თიოაცეტალის ჯგუფი ადვილად სცილდება ბრომით და თუ რეაქციას ატარებენ განზ. ძმარმჟავის არეში, მერკაპტალი ადვილად გარდაიქმნება საწყის მონოსაქარიდად [21].



თუ აცეტალის ჯგუფის მოხლეჩვას აწარმოებენ სულემით ან ბრომით აბსოლუტურ სპირტში, მაშინ მერკაპტალები გარდაიქმნებიან გლიკოზიდებად:

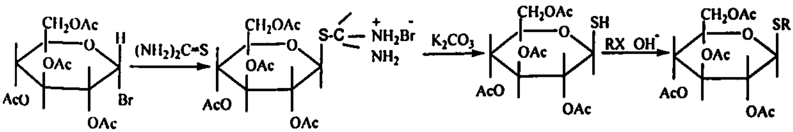


თუ მონოსულფოქსიდების მჟავურ გახლეჩვას ატარებენ აბსოლუტურ სპირტში, მაშინ მაღალი გამოსავლიანობით ღებულობენ გლიკოზიდებს. მონოსულფოქსიდები წარმოიქმნება მერკაპტალების ფრთხილი დაჟანგვით H_2O_2-ის თანაობისას, რომელიც ადვილად იშლება გამოსავალ მონოსახარიდად და დიალკილდისულფიდად.



თიოგლიკოზიდები განიცდიან ჰიდროლიზს მჟავების თანდასწრებით მერკაპტანებისას და შესაბამისი მონოსახარიდების წარმოქმნით. ეს ნაერთები შედარებით მდგრადებია ჰიდროლიზის დროს, ვიდრე მათი ჟანგბადოვანი ანალოგები – O-გლიკოზიდები.

S-გლიკოზიდების სინთეზის შედარებით მარტივი მეთოდი დაამუშავეს ჩეხმა ქიმიკოსებმა, რაც მდგომარეობს აცილჰალოგენიდების კონდენსაციაში თიოშარდოვანასთან და მიღებული თიორონიუმის მარილის გარდაქმნაში I-თიოალდოზად ფუძის მოქმედებით, რომლის S-ალკილირებით შეიძლება ალკილთიოგლიკოზიდების მიღება.



1.3.3. სელენორგანული ნაერთები

უკანასკნელ წლებში დიდი ყურადღება ექცევა სელენის დეფიციტს ორგანიზმში. სელენი იმ ცხრამეტ ელემენტთაგანია, რომელიც აუცილებელია ადამიანის ორგანიზმისათვის. იგი შედის სხვადასხვა ფერმენტების შემადგენლობაში, მაგალითად როგორიცაა გლუტათიოპეროქსიდაზა, ფოსფოლიპიდჰიდროპეროქსიდაზა, გლიცინრედუქტაზა, ფორმიატდეჰიდროგენაზა და სხვა [22]. ფერმენტებში იწვევს ლიპიდების დაჟანგვას ენდოზეჟანგამდე. მონაწილეობას ღებულობს ვიტამინ E–ს სინერგიზმში და ხელს უშლის ზედმეტი გემოგლობინის დაგროვებას ორგანიზმში. სელენი სელენცისტეინის სახით შედის 25 ცხოველურ ცილაში.

კვების რაციონში სელენის დეფიციტის დროს შეიძლება ადგილი ჰქონდეს იმუნიტეტის დაქვეითებას [23-37]. სელენი შედის თევზის, სოკოს-განსაკუთრებით ქამა სოკოს შემადგენლობაში. ზრდასრული ადამიანის ორგანიზმი სელენს შეიცავს: ქალის 55 მკგ/დღე-ღამეში, მამაკაცის 70 მკგ/დღე-ღამეში, ფეხმძიმეთათვის კი 65 მკგ/დღე-ღამეში ნორმალური დოზა, თუმცა მაქსიმალური არასაშიში დოზა შეიძლება იყოს 819 ± 126 მკგ/დღე-ღამეში, სელენს საჭირო რაოდენობით შეიცავს დედის რძე [38]. როგორც ასეთი, სელენის დეფიციტი ორგანიზმში იწვევს სხვადასხვა დაავადებას: ღვიძლის ფუნქციის მოშლას, კანის, თმის და ფრჩხილების დაავადებას (სხვათა შორის ამიტომაც არსებობს სელენშემცველი შამპუნები), კატარაქტას, ათეროსკლეროზს ზრდის შეჩერებას, ფილტვების პათოლოგიას, იმუნური სისტემის დარღვევას ანთებითი დაავადებისადმი მიდრეკილების გაზრდას, გულის უკმარისობის სინდრომს ანუ როგორც მას უწოდებენ კეშენის დაავადებას, სიმსივნურ დაავადებებს და სხვა [39-50].

სელენი წარმოადგენს ანტაგონისტს ისეთი ელემენტებისათვის, როგორიცაა დარიშხანი, თუთია, კადმიუმი, ტელური, ვერცხლისწყალი და იცავს ორგანიზმს ამ ელემენტებით მოწამვლისაგან.

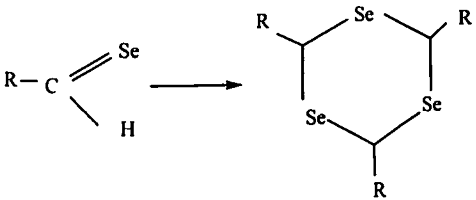
საინტერესოა როგორ შევავსოთ სელენის დეფიციტი ორგანიზმში?

ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ პათოლოგიური უჯრედები ხასიათდებიან უფრო ინტენსიური გლიკოლიზით, ვიდრე ნორმალური და ეს გამოწვეულია გლუკოზის უჩვეულო შეღწევადობის უნარით პათოლოგიურ უჯრედში [51-54], ე.ი. გლუკოზას შეუძლია მატარებლის როლის შესრულება ორგანიზმში. თუ მასთან დავაკავშირებთ სელენს, მაშინ შეიძლება ხელოვნურად შევავსოთ სელენის დეფიციტი ორგანიზმში. ცნობილია სხვადასხვა სელენორგანული ნაერთი.

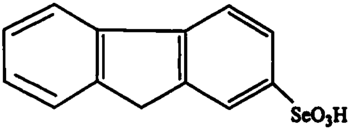
რაც შეეხება Se-გლიკოზიდებს მათზე ინტერნეტშიც კი მწირი ინფორმაცია მოიპოვება. არსებობს ვაგნერისა და ჰანჩის შრომები (1965-66), სადაც განხილულია ფენოლის, თიოფენოლისა და Se-ფენოლის თვისებები და დანიელ ჯამეში რ-ის და ზინგარო რაელფი ა-ს შრომები (1978) სადაც შესწავლილია 1-S- და 1-Se- გალაქტოზა, როგორც კარცეროგენული აგენტები.

სელენორგანული ნაერთები იშვიათი ნაერთებია, მათი მიღება და შესწავლა დაკავშირებულია ზედმიწევნით სიძნელეებთან პროდუქტთა არამდგრადობის გამო.

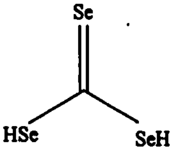
სელენანჰიდრიდები მონომერების სახით არ არსებობენ, ისინი ტრიმერებს წარმოქმნიან [55].



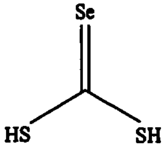
ფლუორენი H_2SeO_4-თან მოქმედებს, ძმარმჟავა და ძმარმჟავა ანჰიდრიდის თანაობისას შემდეგი ნაერთის წარმოქმნით [56]:



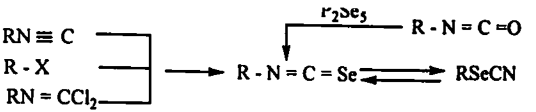
ტრისელენ ნახშირმჟავა წითელი ზეთის სახით მიიღება ბარიუმის ტრისელენ კარბონატის ქლორწყალბადით დამუშავებისას [57-58].



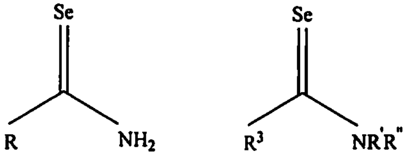
ცნობილია სელენოდითიონახშირმჟავა, რომელსაც ღებულობენ ბარიუმის სელენოდითიოკარბონატზე მარილმჟავას დამატებით.



ცნობილია იზოსელენოციანატები:

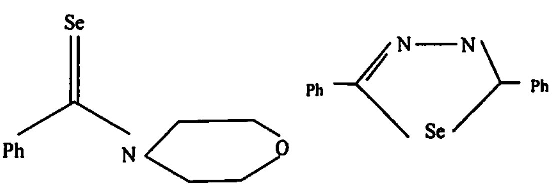


ნიტრილების რეაქციას წყალბადის სელენიდებთან მივყავართ პირველადი სელენოამიდების წარმოქმნამდე. თუმცა გამოსავლიანობა საკმაოდ მცირეა, პროდუქტთა არამდგრადობის გამო. უფრო სტაბილურია მეორადი და მესამედი Se-ამინები. მათი მიღება შესაძლებელია შესაბამისი ამინების ფოსფორის პენტასელენიდებთან ურთიერთქმედებით მდუღარე ბენზოლში [59-61].



სელენოამიდები ადვილად ჰიდროლიზდებიან კარბონის მჟავებამდე. საინტერესოა ნაერთი Se-პიროდონის, რომელიც Se-იდანიონის ურთიერთქმედებით გარდაიქმნება Se-იდ ამინად.

Se-ამიდები გამოიყენებიან სელენშემცველი ჰეტეროციკლური ამიდების სინთეზისათვის. სელენობენზამიდის ქლორაცეტონთან რეაქციას მივყავართ 2-ფენილ-4-მეთილსელენაზოლის მიღებამდე.



განსხვავებით სელენოამიდებისა სელენოშარდოვანები მდგრადი და ადვილად მისაღები ნაერთებია.

სელენოშარდოვანები მიიღებიან ციანამიდების ან კარბოდიიმიდების Se-წყალბადთან რეაქციით.

$$PhN = C = Se \xrightarrow{PhNH_2} PNH - \overset{\overset{Se}{\|}}{C} - NHPh$$

$$CSe_2 \xrightarrow{PhNH_2} PhNH - \overset{\overset{Se}{\|}}{C} - NHPh$$

$$R^1 N = C \xrightarrow{Se,\, R^2 NH_2} R^1 NH - \overset{\overset{Se}{\|}}{C} - NHR^2$$

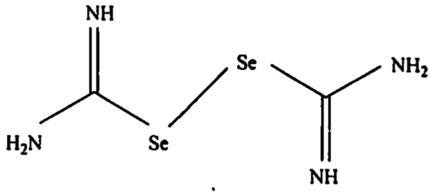
$$R^1 R^2 N - \overset{\overset{SMe}{|}}{C} = \overset{+}{N} R^3 R^4 \xrightarrow{HSe^-} R^1 R^2 N - \overset{\overset{Se}{\|}}{C} = \overset{+}{N} R^3 R^4$$

სადაც $R^{1-4} = H$

სელენშარდოვანას მიღებისათვის კატალიზატორად გამოიყენება HCl, კერძოდ ციანამიდის წყალხსნარისა და სელენწყალბადის ურთიერთქმედებით მჟავე არეში წარმოიქმნება 1-ფენილ-2-Se-შარდოვანა. ამ მეთოდით მიიღება სხვა ჩანაცვლებული Se-შარდოვანები [62].

სელენშარდოვანა იძლევა სელენშემცველ ჰეტეროციკლებს სხვადასხვა ნაერთებთან. ქლორაცეტონისა და სელენშარდოვანას ურთიერთქმედებით მიიღება ამინოსელენაზოლი.

სელენშარდოვანას დამჟანგველი აგენტებით დამუშავებისას, როგორიცაა წყალბადის ზეჟანგი, ფეროციანიდი, იოდი, მიიღება დიმერი.



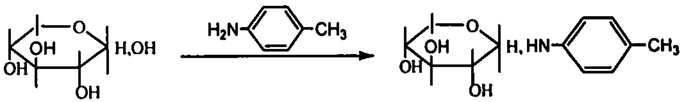
სელენორგანული ნაერთების მნიშვნელოვანი თვისებებიდან გამომდინარე ჩვენ მიზნად დავისახეთ შეგვესწავლა სელენგლუკოზისა და სელენგალაქტოზის კონდენსაციის რეაქციები და მიღებულ იქნა Se-C, Se-Si, Se-As ბმის შემცველი გლიკოზიდები

1.3.4. N-გლიკოზიდები

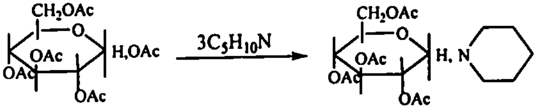
უკანასკნელ ათწლეულში სამედიცინო პრაქტიკაში მეცნიერებათა ინტერესი და ფართო პრაქტიკული მნიშვნელობა მოიპოვეს ნაერთებმა, რომლებიც ციკლში შეიცავენ N-გლიკოზიდებს. მათი ნაწარმები გამოიყენება ცენტრალური ნერვული სისტემის მედიატორებად, სტიმულატორებად. ისინი გამოიყენებიან აგრეთვე სოფლის მეურნეობაში მავნებლების წინააღმდეგ. ამიტომ N-გლიკოზიდების ნაწარმთა სინთეზს და სინთეზის მეთოდების დამუშავებას უდიდესი მნიშვნელობა ენიჭება [63].

ძირითადად ცნობილია N-გლიკოზიდების სამი ტიპის ნაერთები: ა) გლიკოზილამინები; ბ) გლიკოზილშარდოვანები; გ) ნუკლეოზიდები. უმრავლესობა გლიკოზილამინებისა წარმოადგენენ კრისტალურ ნივთიერებებს, ამიტომ მათ ხშირად იყენებენ შაქრების იდენტიფიკაციისათვის.

ა) გლიკოზილამინების სინთეზის ძირითადი მეთოდი დამყარებულია ამინების პირდაპირ კონდენსაციაზე მონოსაქარიდებთან. ეს რეაქცია მიმდინარეობს სპირტ-წყალხსნარში ან სპირტულ ხსნარებში, შეიძლება გამხსნელის გარეშეც. მაგალითად, D-ქსილოზის კონდენსაციით პ-ტოლუიდინთან წარმოიქმნება N-п-ტოლილქსილოპირანოზილამინი [64].

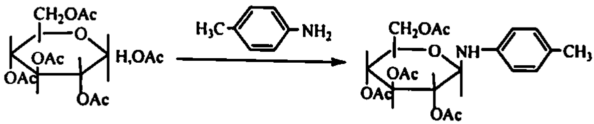


მონოსაქარიდების სრული აცეტატების კონდენსაცია ამინებთან მიმდინარეობს გლიკოზილამინების წარმოქმნით, მაგრამ ხშირად ეს პროცესი გართულებულია, კერძოდ, გლუკოზის პენტააცეტატის კონდენსაციით ჭარბ პიპერიდინთან, ადგილი აქვს C 2 ნახშირბადთან დეზაცეტილირებას.

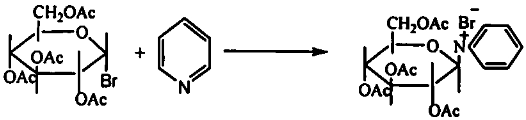


გლიკოზილამინების სრული აცეტილირებული ნაწარმები მიიღება აცილჰალოგენიდების კონდენსაციით ამინებთან. მაგალითად, სინთეზი-

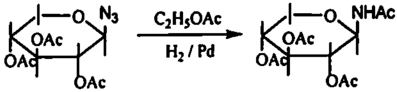
რებულ იქნა N-ნ-ტოლილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილამინი:



აცილჰალოგენიდების კონდენსაციით მესამად ამინებთან წარმოიქმნება მეოთხეული მარილები:

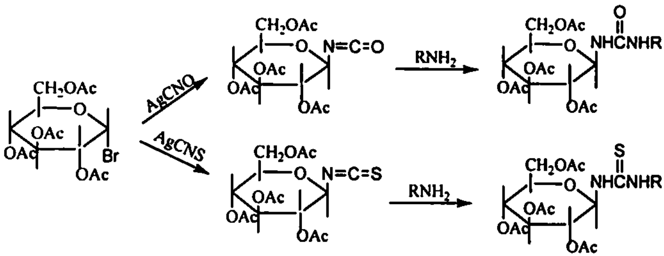


პირველადი გლიკოზილამინები და მათი აცილირებული ნაწარმები შეიძლება სინთეზირებულ იქნეს გლიკოზილაზიდების ჰიდრირებით. მაგალითად, 2,3,4-ტრი-0-აცეტილ-β-D-ქსილოპირანოზილაზიდის ჰიდრირებით ეთილაცეტატში მიმდინარეობს აზიდური ჯგუფის აღდგენა და წარმოქმნილი გლიკოზილამინის N-აცეტილირება [65].



ბ) გლიკოზილშარდოვანები ბევრად მდგრადებია მჟავეებისა და ტუტეების მიმართ, ვიდრე გლიკოზილამინები და არ განიცდიან მუტაროტაციას. ისინი შეიძლება სინთეზირებულ იქნან გლიკოზილამინების

ანალოგიურად მონოსაქარიდების კონდენსაციით შარდოვანასთან. ეს რეაქცია მიმდინარეობს მინერალური მჟავების წყალხსნარებში, გაცხელებით. გლიკოზილშარდოვანას სინთეზის მეტად გავრცელებულ მეთოდს წარმოადგენს გლიკოზილიზოციანატების ამინირება; იზოთიოციანატებიდან წარმოიქმნება გლიკოზილთიოშარდოვანები. ამ სინთეზისათვის საწყისი ნივთიერებებს იღებენ აცილჰალოგენიდების კონდენსაციით ციანის ან თიოციანის მჟავას ვერცხლის მარილთან. მაგალითად:



გლიკოზილშარდოვანები საინტერესოა ნუკლეოზიდებისა და მისი ანალოგების სინთეზისათვის როგორც საწყისი პროდუქტები.

გ) გლიკოზილამინებისაგან განსხვავებით ნუკლეოზიდები, რომლებიც წარმოადგენენ პურინის და პირიმიდინის ფუძეების N-გლიკოზიდებს, მდგრადებია ფუძეებისადმი და საკმაოდ ნელა ჰიდროლიზდება მჟავე არეში, არ განიცდიან მუტაროტაციას. ისინი თვისებებით O-გლიკოზიდების მსგავსნი არიან. ნუკლეოზიდებში გლიკოზიდური ბმების შენების ძირითად მეთოდს წარმოადგენს აცილჰალოგენიდების კონდენსაცია ჰეტეროციკლური ფუძეების ვერცხლის, ვერცხლისწყლის, ან ტრიმეთილსილილირებულ ნაწარმებთან. ყველაზე მნიშვნელოვანი ნუკლეოზიდები შედგებიან რიბოზის ან დეზოქსირიბოზისაგან და ჰეტეროციკლური ამინებისაგან [66].

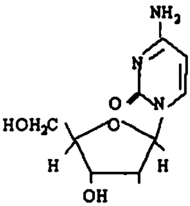
ნუკლეოზიდების სინთეზის სამი ძირითადი მეთოდია ცნობილი:

1. უშუალოდ ნახშირწყლებისა (ან მათი ნაწარმების) და ფუძეების ურთიერთქმედება;

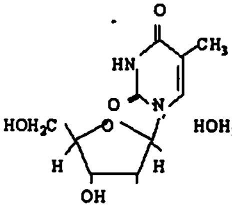
2. ჩვეულებრივი N-გლიკოზიდი შეიძლება გარდაიქმნას ნუკლეო-ზიდში;

3. ერთი ნუკლეოზიდიდან შეიძლება სინთეზირებულ იქნას მეორე ნუკლეოზიდი.

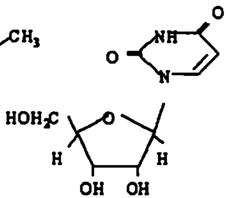
პირიმიდინის შემცველი N-გლიკოზიდებიდან ბუნებაში ყველაზე მეტად გავრცელებულია ტიმიდინი, ურიდინი, დეზოქსიციტიდინი:



დეზოქსიციტიდინი

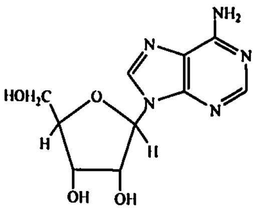


ტიმიდინი

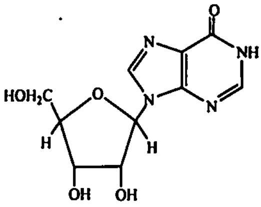


ურიდინი

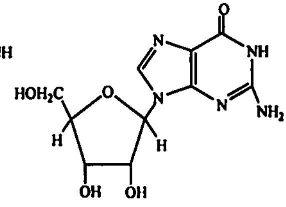
ხოლო პურინის შემცველი N-გლიკოზიდებიდან კი – ადენოზინი, ინოზინი და გუანოზინი:



ადენოზინი



ინოზინი



გუანოზინი

ბოლო წლებში მედიკოს-მკვლევართა დიდ ყურადღებას იპყრობს ლაქტამების, განსაკუთრებით კი α-პიროლიდონის და ε-კაპროლაქტამის ნაწარმები, რომლებიც ხასიათდებიან სედატიური, ტრანკვილიზაციური და ფსიქოტროპიული მოქმედებით.

ლიტერატურიდან [67, 68] ცნობილია ε-კაპროლაქტამისა და α-პიროლიდონის N-ტრიმეთილსილილწარმოებულები, რომლებიც მიიღება ბის(დიეთილამინო)ტრიმეთილსილანის მოქმედებით შესაბამის ლაქტამებზე. რეაქცია მიმდინარეობს 120^{0}C ტემპერატურაზე შემდეგი სქემის მიხედვით:

$$\underline{CO-(CH_2)_n-NH} + (CH_3)_3SiN(C_2H_5)_2 \xrightarrow[-\,Et_2NH]{} \underline{CO-(CH_2)_n-N}-Si(CH_3)_3$$

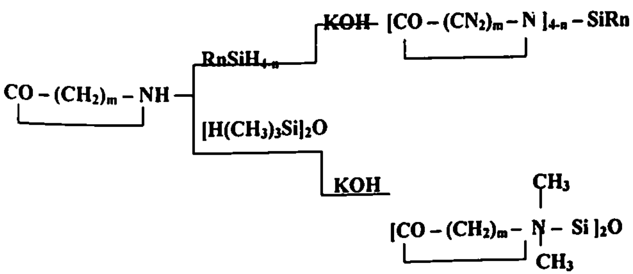
სადაც n=3,5

ტრიმეთილქლორსილანისა და შესაბამისი ლაქტამების ურთიერთქმედებით მესამადი ამინის თანაობისას მიღებულ იქნა ორგანოსილილლაქტამები:

$$(CH_3)_3SiCl + \underline{NH-(CH_2)_n-CO} \longrightarrow (CH_3)_3Si-\underline{N-(CH_2)_n-CO}$$

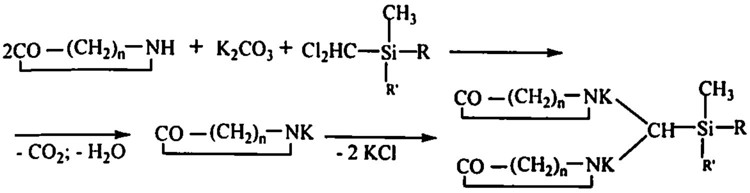
სადაც n=3,5

კ. ანდრიანოვისა და მისი თანამშრომლების [69-72] მიერ დამუშავებულ იქნა α-პიროლიდონისა და ε-კაპროლაქტამის სილილწარმოებულების მიღების ახალი მეთოდი, რომელიც დაფუძნებულია ε-კაპროლაქტამისა და α-პიროლიდონის ორგანოჰიდროსილანთან და ორგანოსილოქსანებთან დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებზე:



სადაც: R – ალკილი, არილი; $n = 2, 3$; $m = 3, 5$.

ცნობილია α-პიროლიდონისა და ε-კაპროლაქტამის ურთიერთქმედების რეაქციები დიქლორმეთილენმეთილდიეთილ- და დიქლორმეთილენმეთილდიფენილსილანთან შემდეგი სქემის მიხედვით [73]:



სადაც $n=3, 5$; $R=R'=C_2H_5$

$R=R'=C_6H_5$

რეაქცია ტარდება 150-160^{0}C გამხსნელის არეში. გამხსნელად იყენებენ აბსოლუტურ ტოლუოლს. Me_2CO_3-ის (Me=Na, K) საშუალებით იღებენ შუალედურ პროდუქტებს $CO–(CH_2)n$ –NK, რომლებიც შემდგომ ადვილად შედიან რეაქციაში სილანებთან. ამჟამად სინთეზირებული ლაქტამები საინტერესოა ბიოლოგიური თვალსაზრისით.

ავტორების [74-78] მიერ შესწავლილია არომატული ამინებისა და მათი შესაბამისი N–გლიკოზიდების გარდაქმნა, N-გლიკოზიდების წარმოქმნის ძირითადი კანონზომიერებანი არომატული N-გლიკოზიდების მონაწილეობის შესწავლა მელანოიდური მაკრომოლეკულების წარმოქმნის პროცესში და ა.შ.

ბიოლოგიურად აქტიური ლაქტამების მიღების მიზნით ბიოორგანული ქიმიის კათედრაზე ავტორების [79-82] მიერ სინთეზირებულია გლუკოზის, გალაქტოზის, მანოზის და რამნოზის წარმოებულები α-პიროლიდონიდან და ε-კაპროლაქტამიდან.

1.4. ბიოლოგიურად აქტიური ჰეტეროციკლური ნაერთები

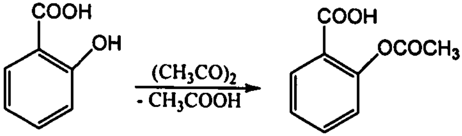
როგორც ცნობილია, ამ ჯგუფს მიეკუთვნება ნაერთები, რომლებიც მოლეკულაში შეიცავენ ჰეტეროციკლურ რგოლებს. უფრო ხშირად ჰეტეროციკლური რგოლების წარმოქმნაში გარდა ნახშირბადის ატომებისა მონაწილეობს აზოტი, გოგირდი და ჟანგბადი. მრავალი მათგანი საფუძვლად უდევს ბუნებრივ ფიზიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებებსა და სამკურნალო საშუალებებს. ჰეტეროციკლური ნაერთების კლასიფიკაციას ახდენენ ჰეტეროატომის ბუნებისა და რიცხვის, ციკლების რაოდენობისა და სიდიდის, გაჯერებულობის ხარისხისა და სხვა კრიტერიუმების მიხედვით [78].

1.4.1. ბენზოლის ბირთვის შემცველი ჰეტეროციკლური ნაერთების მნიშვნელოვანი წარმომადგენლები

მედიცინაში განსაკუთრებით მნიშვნელოვანი ადგილი უკავია ბენზოლის ბირთვის შემცველ ჰეტეროციკლურ ნაერთებს. ისინი ძირითადად გამოიყენება სამკურნალო პრეპარატების სახით. ამ ტიპის ნაერთებიდან საინტერესოა ფენოლმჟავები, არომატული ამინმჟავები და მათი წარმოებულები.

ფენოლმჟავებში არომატულ ბირთვთან დაკავშირებულია ჰიდროქსილისა და კარბოქსილის ჯგუფები. ჰიდროქსიბენზომჟავას სამი იზომერიდან განსაკუთრებულ ყურადღებას იმსახურებს ო-ჰიდროქსი-ბენზომჟავა ანუ სალიცილმჟავა და აცეტილსალიცილმჟავა (ასპირინი),. სალიცილმჟავას გააჩნია ანტირევმატული, ანტისოკოვანი და სიცხის დამწევი თვისებები, მაგრამ, როგორც ძლიერი მჟავა, იწვევს საჭმლის მომნელებელი ტრაქტის გაღიზიანებას, რის გამოც იყენებენ მხოლოდ

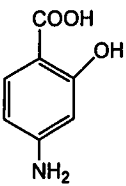
მალამოების სახით. შინაგანი მიღებისათვის კი ხმარობენ მის მარი-ლებსა და ეთერებს, რომელთა სინთეზი ხორციელდება სალიცილმჟა-ვაზე შესაბამისი რეაგენტების მოქმედებით.



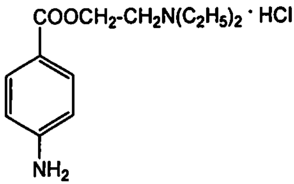
სალიცილმჟავა აცეტილსალიცილმჟავა

აცეტილსალიცილმჟავა (ასპირინი) დიდი ხნის განმავლობაში გამოიყენებოდა ანთების საწინააღმდეგო, სიცხის დამწევ საშუალებად. მას გააჩნია ანტითრომბული აქტივობა, რაც დაკავშირებულია თრომბოციტების აგრეგაციის (შეწებების) ინჰიბირების უნართან. ამის გამო ამ პრეპარატის სპეციალური ფორმა თრომბოასპირინი უკანასკნელ წლებში ფართოდ გამოიყენება ინფარქტებისა და ინსულტების რისკის შესამცირებლად. სალიცილმჟავას სხვა ნაწარმებიდან ინტერესს იწვევს პ-ამინოსალიცილმჟავა (პასმ), რომელსაც ტუბერკულოზის საწინააღმდეგო მოქმედება გააჩნია.

ამინბენზოიმჟავას სამი იზომერიდან განსაკუთრებული მნიშვნე-ლობა აქვს პ-ამინობენზომჟავას (პაბმ). მედიცინაში ადგილობრივი ანესთეზიისათვის იყენებენ მის ეთერებს, რომელთაგან აღსანიშნავია ნოვოკაინი.

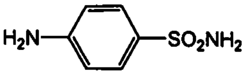


პაბმ



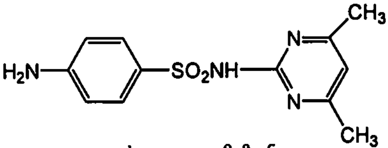
ნოვოკაინი

პრაქტიკული თვალსაზრისით ძალიან დიდი მნიშვნელობა აქვს პ-ამინობენზოსულფომჟავას და მის ნაწარმებს. სულფანილმჟავას ამიდი ცნობილია სტრეპტოციდის სახელწოდებით.

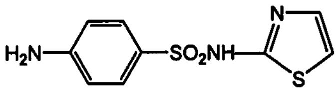


სტრეპტოციდი

სინთეზირებულია სტრეპტოციდის მრავალი ნაწარმი, მაგრამ მხოლოდ რამდენიმემ ჰპოვა პრაქტიკული გამოყენება. განსაკუთრებით აქტიურია ის ნაწარმები, რომლებშიც ჩანაცვლებულია ჰეტეროციკლური ბუნების რადიკალი, მაგალითად:

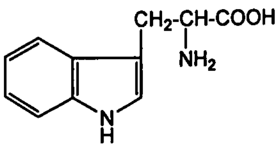


სულფადიმეზინი

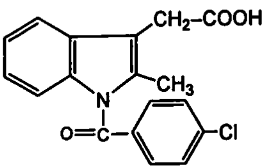


ნორსულფაზოლი

ბენზოლისა და პიროლის შემცველი ნაერთები ცნობილია ინდოლის სახელწოდებით. ინდოლის წარმოებულებს მიეკუთვნება შეუცვლელი ამინმჟავა ტრიპტოფანი და ინდომეტაცინი (გამოიყენება რევმატიული ართრიტის, სახსრების დაავადების დროს).

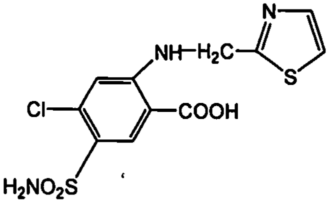


ტრიპტოფანი



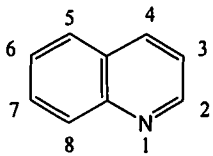
ინდომეტაცინი

ბენზოლისა და ფურანის ბირთვის შემცველ ნაერთს წარმოადგენს ფუროსემიდი, რომელსაც გააჩნია ანტიჰიპერტონული (წნევის დამწევი) მოქმედების უნარი და გამოიყენება თირკმელების ქრონიკული და მწვავე უკმარისობის, ფილტვებისა და ტვინის შეშუპების დროს.

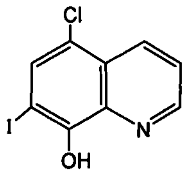


ფუროსემიდი

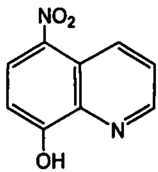
ფარმაციაში ფართოდ გამოიყენება ბენზოლისა და ექვსწევრიანი ჰეტეროციკლის – პირიდინის წარმოებული ქინოლინი და მისი ნაწარმები. ნაწლავურ დაავადებათა მკურნალობისას იხმარება ენტეროსეპტოლი (7-იოდ-5-ქლორ-8-ჰიდროქსიქინოლინი). ძლიერი ბაქტერიოციდული თვისებები გააჩნია აგრეთვე 5-ნიტრო-8-ჰიდროქსიქინოლინს (5-NOK), რომელიც გამოიყენება ცისტიტის, პროსტატიტისა და სხვა დაავადებების დროს.



ქინოლინი



ენტეროსეპტოლი

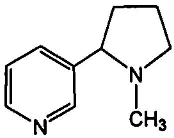


5-NOK

ფიზიოლოგიური აქტივობა ახასიათებთ ალკალოიდებს, რომლებიც წარმოადგენენ მცენარეული წარმოშობის ჰეტეროციკლურ

აზოტშემცველ ფუძეებს. უკანასკნელ დროს მსგავსი ნაერთები აღმოჩენილ იქნა ზოგიერთ ცხოველში, სოკოსა და წყალმცენარეში. ალკალოიდთა როლი, ბიოლოგიური თვალსაზრისით, ბოლომდე არაა გარკვეული. ისინი შეიძლება წარმოადგენდნენ თავისებურ კატალიზატორებს ბიოქიმიურ პროცესებში, ასრულებდნენ ინსექტიციდების მსაგვსად დაცვით ფუნქციებს და ა.შ. აღსანიშნავია, რომ მცენარეებში ალკალოიდები უპირატესად ორგანულ მჟავათა მარილების სახითაა.

პირიდინის ჯგუფის ალკალოიდს წარმოადგენს ნიკოტინი. იგი ლიმონმჟავასა და ვაშლმჟავას მარილების სახით გვხვდება თამბაქოს ფოთლებში (8%-მდე). ნიკოტინი ტოქსიკური ალკალოიდია, 40 მგ ადამიანისთვის სასიკვდილოა. სოფლის მეურნეობაში იყენებენ ინსექტიციდად (მავნებლებთან საბრძოლველად).



ნიკოტინი

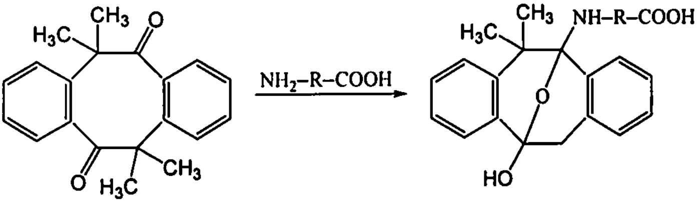
1.4.2. დიბენზოწარმოებულების სინთეზი და გარდაქმნები

წინა საუკუნის 40-50-იან წლებში საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის წევრ-კორესპონდენტის, პროფესორ რამაზ ლაღიძის ხელმძღვანელობით ჩატარებულ იქნა სამუშაოები, რომელიც ეძღვნებოდა დიბენზოპენტანალებისა და მისი სტრუქტურული

ანალოგების სინთეზს [84-89]. ეს ნივთიერებები წარმოადგენენ ოქსა-ჰეტეროციკლურ ნაერთებს, რომლებიც შეიცავენ ბენზოლის ბირთვს. ეს სამუშაოები დღემდე გრძელდება.

დიბენზოპენტანალებიდან მნიშვნელოვანია 1,2,5,6-დიბენზო-3,3,7,7-ტეტრამეთილციკლოოქტანდიონ-4,8 (29), რომელიც ადვილად განიცდის დებლოკირებას NaOH-ის ხსნარით. ამიტომ პეპტიდურ სინთეზში მისი N-დამცველ რეაგენტად გამოყენების შესაძლებლობის დადგენა ძალზედ საინტერესო საკითხია პრაქტიკული ორგანული სინთეზისათვის.

ავტორების [90-93] მიერ დადგენილია, რომ აღნიშნული დიკეტონის გლიცინთან, β-ალანინთან, γ-ამინოერბოსმჟავასთან ურთიერთქმედებით მიიღება ოქსა-ჰეტეროციკლური ნაერთები: 4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო (3,3,1) ნონან-1-ილ-ამინძმარმჟავა-5-ოლი (30), 4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო (3,3,1) ნონან-1-ილ-ამინპროპიონის მჟავა-5-ოლი (31) და 4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო (3,3,1) ნონან-1-ილ-γ-ამინოერბოსმჟავა-5-ოლი (32).

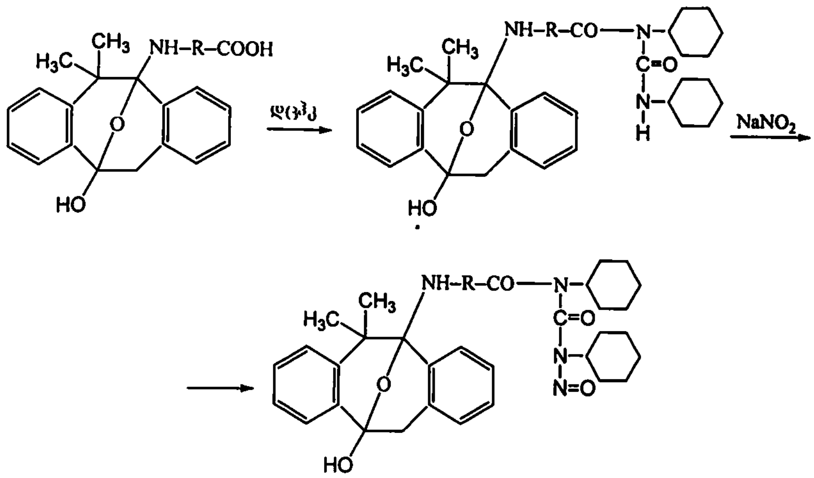


29 30-32

R= –NH–CH_2– COOH (30)
R= –NH–$(CH_2)_2$– COOH (31)
R= –$(CH_2)_3$– COOH (32)

აღნიშნული ნაერთები წარმოადგენენ ეფექტურ რეაგენტებს ბიოლოგიურად აქტიური ნიტროზოშარდოვანების მისაღებად [86]. მათი ურთიერთქმედებით დიციკლოჰექსილკარბოდიიმიდთან მიიღება

შესაბამისი აცილშარდოვანები, ხოლო ნიტროზირებით – ნიტროზოშარდოვანები (33-35).



33-35

R= –NH–CH$_2$– COOH (33)
R= –NH–(CH$_2$)$_2$– COOH (34)
R= –(CH$_2$)$_3$– COOH (35)

ეს ნაერთები საინტერესოა ბიოლოგიური თვალსაზრისით. დადგენილია, რომ ალკილნიტროზოშარდოვანები 80-95 %-ით ამუხრიჭებენ სარკომა-180-ის ზრდას, ხოლო სარკომა-45-ის ზრდას ამუხრიჭებენ 60-70 %-ით.

ჩვენთვის საინტერესო იყო ამ ოქსა-ჰეტეროციკლების დაკავშირება ნახშირწყლებთან და სინთეზირებული ნაერთების ბიოლოგიური და ფიზიოლოგიური თვისებების შესწავლა. ამ მიზნით ჩატარებულ იქნა აცეტილირებული ქლორგლუკოზისა და ქლორგალაქტოზის კონდენსაციის რეაქციები ჰეტეროციკლურ ნაერთებთან.

1.5. ნახშირწყლების წარმოებულების ანალიზი აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიით

ქრომატოგრაფია ერთ-ერთი ყველაზე გავრცელებული და გამოყენებული მეთოდია რთული ნარევების შემადგენელ კომპონენტებად დასაყოფად. პირველად ქრომატოგრაფიული მეთოდი აღმოჩენილ იქნა რუსი მეცნიერის ცვეტის მიერ 1903 წ. ცვეტმა თავისი სამეცნიერო მოღვაწეობა მიუძღვნა მცენარეული პიგმენტების კვლევას. მას განსაკუთრებით აინტერესებდა მცენარეული პიგმენტების დაყოფისა და სუფთა სახით გამოყოფის შესაძლებლობა. იმ დროისთვის უკვე ცნობილი იყო ნივთიერებათა გასასუფთავებლად ადსორბენტების გამოყენების მთელი რიგი ხერხები. გასუფთავება ხორციელდებოდა როგორც სტატიკურ, ისე დინამიურ პირობებში. სხვადასხვა ადსორბენტების კვლევამ უჩვენა, რომ ადგილი აქვს ცალკეული პიგმენტის განაწილებას ადსორბენტის სვეტში ინდივიდუალური, სხვადასხვა შეფერილობის მქონე ზონების სახით. იმასთან დაკავშირებით, რომ ამ ზონებს ჰქონდათ დამახასიათებელი ფერი, ცვეტმა თავის მეთოდს დაარქვა "ქრომატოგრაფიული მეთოდი", რაც ბერძნული სიტყვაა და ნიშნავს "ქრომო" – ფერი და "გრაფია" – ვწერ. დღეისათვის ანალიზური სამუშაოების 50 % ხორციელდება ქრომატოგრაფიული მეთოდებით.

კლასიკური ქრომატოგრაფიის ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი მეთოდია აირ-თხევადი ქრომატოგრაფია. ეს მეთოდი პირველად შეიმუშავეს ჯეიმსმა და მარტინმა 1952 წ. ისინი ქრომატოგრაფიულ სვეტში ადსორბენტის მაგივრად იყენებდნენ მყარ სარჩულს, რომელზედაც დაფენილი იყო მაღალმდუღარე სითხე, ე.წ. თხევადი ფაზა. ამ სამუშაოსათვის მეცნიერები დაჯილდოვებულები იყვნენ ნობელის პრემით. ასე ჩაეყარა საფუძველი აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიის

მეთოდს, რომელშიც მოძრავი ფაზა არის აირი, ხოლო უძრავი ფაზა – მყარ ზედაპირზე დაფენილი სითხე.

ამჟამად ქრომატოგრაფია გამოიყენება არა მარტო ნივთიერებების დასაყოფად, არამედ "ქრომატოგრაფიულად სუფთა" ანუ აბსოლუტურად სუფთა ნივთიერებების მისაღებად [94-96].

აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიის მეთოდი წარმატებით შეიძლება გამოყენებულ იქნას ნახშირწყლების ანალიზისთვის, მაგრამ საქარიდების და დისაქარიდების ანალიზის შემთხვევაში ადგილი აქვს გარკვეულ სირთულეს. საქმე იმაშია, რომ ნივთიერების ანალიზი ჩასატარებლად ის უნდა გადაყვანილ იქნას აირად მდგომარეობაში, საქარიდები კი, როგორც ცნობილია, არააქროლადი ნივთიერებებია და მათი უშუალო ქრომატოგრაფირება შეუძლებელია. ამიტომ, აუცილებელია ამ ნივთიერებების გადაყვანა ისეთ ნაერთებში, რომლებიც აქროლადია და რომელთა გადაყვანა აირად მდგომარეობაში ხდება შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე, ეს შესაძლებელია დერივატიზაციის მეშვეობით. დერივატიზაციის დროს ხდება ორგანული ნივთიერებების (მაგალითად, ნახშირწყლების) მოლეკულების ფუნქციონალური ჯგუფების ტრანსფორმაცია აირადი წარმოებულში. ნახშირწყლებისათვის ძირითადად იყენებენ სილილირებულ პროდუქტებს. სილილირებას აწარმოებენ ტრიმეთილქლორსილანით. ეს მეთოდი პირველად გამოიყენა სვილლიმ 1963 წელს ნახშირწყლების თვისებითი ანალიზისათვის [4, 5]. შაქრების ტრიმეთილსილილირებული წარმოებულების აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიის მეთოდით ანალიზმა საყოველთაო აღიარება მიიღო და გამოიყენება როგორც სტანდარტული მეთოდი შაქრების ანალიზში. ამ მეთოდის დადებითი მხარეა სისწრაფე და წარმოებულების მიღების სიმარტივე. გარდა ამისა, სილილირების მეთოდის მეშვეობით შესაძლებელი ხდება ნახშირწყლების აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიისათვის შაქრების ყველა კლასების წარმოებულების

მიღება, ურონის მჟავებისა, ლაქტონებისა, მარილებისა და სხვა წარმოებულების ნათვლით, შესაძლებელია α- და β-ანომერების დაყოფა და პროცენტული თანაფარდობების დადგენა და ა.შ. [97-104].

თავი 2. ექსპერიმენტული შედეგების განხილვა

O-გლიკოზიდური ბმა, ბუნებრივ პოლიმერებში მონოსაქარიდებს შორის დამაკავშირებელი ერთ-ერთი ძირითადი ბმის ტიპს წარმოადგენს. ეს ბმა როგორც სტრუქტურული ელემენტი გვხვდება ბაქტერიების, მცენარეების და ცხოველების ოლიგოსაქარიდებსა და პოლისაქარიდებში. მისი დახმარებით ხორციელდება ნახშირწყლოვანი ნაშთის მიერთება ოქსიამინმჟავებთან (სერინი, თეონინი) ცილებისა და გლიკოპროტეინების წარმოქმნისას.

გლიკოპროტეინებში ცილები ოლიგოსაქარიდებს უკავშირდება არა მარტო O-გლიკოზიდური, არამედ N-გლიკოზიდური და S-გლიკოზიდური ბმებითაც. ამასთან, მათი შედგენილობა და აგებულება სხვადასხვაა [105, 106].

ზემოთ აღნიშნულის გამო დღეისათვის O-, S- და Se-გლიკოზიდური ბმების შესწავლა მნიშვნელოვან ყურადღებას იპყრობს ნახშირწყლების ქიმიაში.

ჩვენი სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა O-, S- და Se-გლიკოზიდური ბმების შემცველი მონოსაქარიდების სინთეზი და მათი კვლევა.

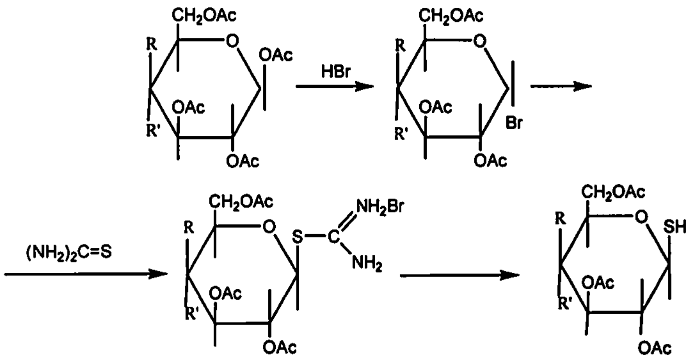
2.1. S-გლიკოზიდების სინთეზი და გარდაქმნები

2.1.1. S-C, S- Si, S-Sn, S-As ბმების შემცველი გლიკოზიდების სინთეზი

როგორც ცნობილია თიოშაქრებს განსაკუთრებული ადგილი უკავიათ ქიმიოთერაპიულ საშუალებებს შორის, ამიტომ საინტერესოა ისეთი S-გლიკოზიდების სინთეზი, რომელშიც გოგირდი აგლიკონთან

დაკავშირებული იქნება C, Si, As, Sn-ის ხიდით.

S-C, S- Si, S-Sn, S-As ბმების შემცველი β-გლიკოზიდების სინთეზის მიზნით, ჩვენ მიერ შესწავლილ იქნა თიოგლუკოზისა და თიოგალაქტოზის კონდენსაციის რეაქციები ტრიფენილქლორმეთანთან, ტრიფენილქლორსილანთან, ტრიმეთილქლორსილანთან, ტრიბუტილკალაქლორიდთან, დიფენილქლორარსინთან და დიბუტილქლორარსინთან. მიღებულ იქნა შესაბამისი გლუკოთიო- და გალაქტოთიოწარმოებულები. თიოგლუკოზა (I) და თიოგალაქტოზა (II) მიღებულ იქნა შემდეგი სქემის მიხედვით:

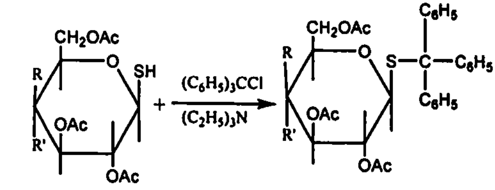


I,II

R=H, R'=OAc (I)
R=OAc, R'=H; (II)
Ac=$COCH_3$

თიოგლუკოზის კონდენსაციით ტრიფენილქლორმეთანთან 30°-60°C ტემპერატურაზე მუდმივი მორევის პირობებში ტრიეთილამინის თანამყოფობისას მშრალ ქლოროფორმში მიიღება 1-S-ტრიფენილმეთილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა (III) 60.7%-ის გამოსავლიანობით.

თიოგალაქტოზის კონდენსაციით ტრიფენილქლორმეთანთან სინთეზირებულ იქნა 1-S-ტრიფენილმეთილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა (IV) 52,3%-ის გამოსავლიანობით.

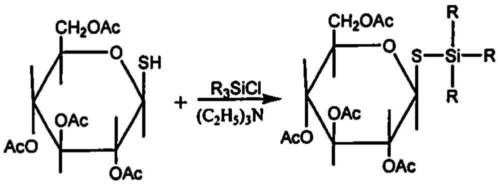


I, II

III, IV

R=H; R'=OAc (I, III)
R=OAc, R'=H; (II, IV)
Ac=$COCH_3$

თიოგლუკოზის კონდენსაციით ტრიმეთილქლორსილანთან და ტრიფენილქლორსილანთან ტრიეთილამინის თანამყოფობისას აბსოლუტურ ეთერში 30^0-50^0C-ზე მუდმივი მორევის პირობებში სინთეზირებულ იქნა 1-S-ტრიმეთილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა (V) 66,1%-ის გამოსავლიანობით და 1-S-ტრიფენილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა (VI) 61,5%-ის გამოსავლიანობით.

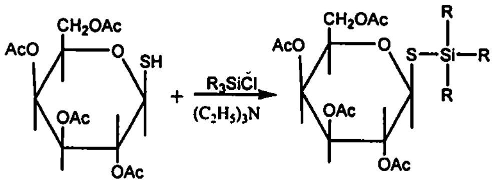


V, VI

R=-CH_3 (V);
R= -C_6H_5 (VI)

ანალოგიურ პირობებში თიოგალაქტოზის კონდენსაციით ტრიმე-

თილქლორსილანთან და ტრიფენილქლორსილანთან სინთეზირებულ იქნა 1-S-ტრიმეთილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა (VII) 62,7%-ის გამოსავლიანობით და 1-S-ტრიფენილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა (VIII) 59,2%-ის გამოსავლიანობით.



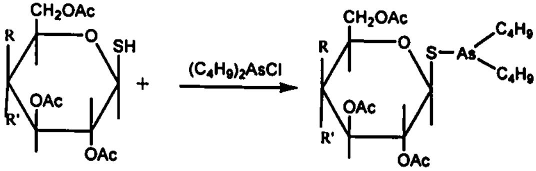
R=-CH_3 (VII),
R= -C_6H_5 (VIII)

VII, VIII

დღეისათვის განსაკუთრებული ყურადღება ექცევა დარიშხანშემცველი ნაერთების სინთეზს და მათი ბიოლოგიური თვისებების შესწავლას. დარიშხანის დაკავშირებით ნახშირწყლის მოლეკულასთან შესაძლებელია თვისობრივად ახალი ნაერთების წარმოქმნა. ამ მიზნით ჩვენ მიერ შესწავლილი იქნა თიოგლუკოზისა და თიოგალაქტოზის კონდენსაციის რეაქციები დიბუტილქლორარსინთან და დიფენილქლორარსინთან.

თიოგლუკოზის ხსნარს აბსოლუტურ ეთერში ტრიეთილამინის თანამყოფობისას 30^0-50^0C-ტემპერატურაზე წვეთ-წვეთობით ვუმატებდით დიბუთილქლორარსინის ეთერხსნარს მუდმივი მორევის პირობებში. სინთეზირებულ იქნა 1-S-დიბუტილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა (IX) 65%-ის გამოსავლიანობით.

ანალოგიურ პირობებში სინთეზირებულ იქნა 1-S-დიბუტილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა (X) 59,8%-ის გამოსავლიანობით.

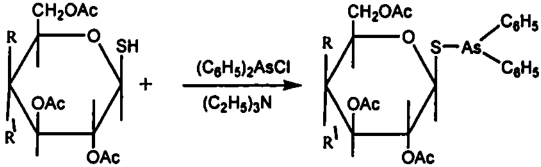


IX, X

R=H, R'=OAc (IX)
R=OAc, R'=H, (X)

თიოგლუკოზის ხსნარს აბსოლუტურ ეთერში ტრიეთილამინის თანამყოფობისას 30°-50°C-ტემპერატურაზე წვეთ-წვეთობით ვუმატებდი დიფენილქლორარსინის ეთერხსნარს მუდმივი მორევის პირობებში. სინთეზირებულ იქნა 1-S-დიფენილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა (XI) 63%-ის გამოსავლიანობით

ანალოგიურ პირობებში სინთეზირებულ იქნა 1-S-დიფენილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა (XII) 53.1%-ის გამოსავლიანობით.



XI, XII

R=H, R^1=OAc (XI)
R=OAc, R^1=H, (XII)

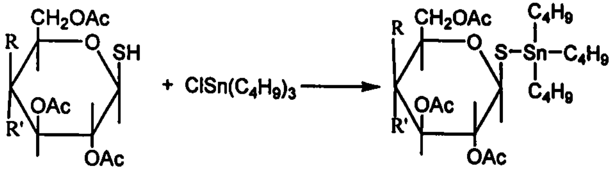
წარმოდგენილი სამუშაოს შემდგომ ეტაპს წარმოადგენდა კალას შემცველი S-გლიკოზიდების მიღება. როგორც ცნობილია, კალაორგანული ნაერთები წარმოადგენენ ძალზე ტოქსიკურ ნივთიერებებს. ზოგიერთმა მათგანმა ჰპოვა პრაქტიკული გამოყენება, მაგალითად

იხმარება პოლივინილქლორიდის ეფექტურ სტაბილიზატორად, კაუჩუკის ანტიოქსიდანტად. ტრიალკილკალის რიგის ნაერთები გამოიყენება ფუნგიციდებად და ანტისეპტიკებად ქაღალდის წარმოებაში და ა. შ.

ნახშირწყალშემცველი კალაორგანული ნაერთები ლიტერატურაში არ იყო ცნობილი. ამ ტიპის ნაერთების მიღებას აქვს როგორც თეორიული, ისე პრაქტიკული ინტერესი, რადგანაც მოსალოდნელია აღნიშნული ნაერთების ტოქსიკურობის შემცირება და სასარგებლო ბიოლოგიური ეფექტის შენარჩუნება.

ამ მიზნით შესწავლილ იქნა თიოაცეტილგლუკოზის და თიოაცეტილგალაქტოზის კონდენსაციის რეაქციები ტრიბუტილკალაქლორიდთან. თიოგლუკოზის ხსნარს აბსოლუტურ ეთერში ტრიეთილამინის თანამყოფობისას 30°-50°C-ტემპერატურამდე გაცხელების პირობებში წვეთ-წვეთობით ვუმატებდით ტრიბუტილკალაქლორიდს მუდმივი მორევის პირობებში სინთეზირებულ იქნა 1-S-ტრიბუტილკალა-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა (XIII) 53,07%-ის გამოსავლიანობით.

ანალოგიურად თიოგალაქტოზის ხსნარს აბსოლუტურ ეთერში ტრიეთილამინის თანამყოფობისას 30^0-50^{0}C ტემპერატურამდე გაცხელების პირობებში ვუმატებდით წვეთ-წვეთობით ტრიბუტილკალაქლორიდს, მუდმივი მორევის პირობებში. მიღებულ იქნა 1-S-ტრიბუტილკალა-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა (XIV) 50,5%-ის გამოსავლიანობით.



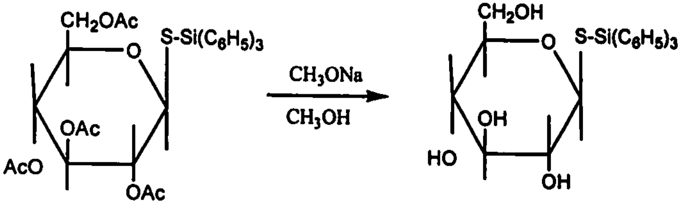
XIII, XIV

R=H; R'=OAc (XIII)
R=OAc; R'=H; (XIV)

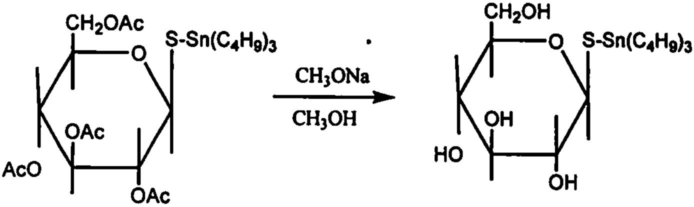
ცნობილია, რომ უმარტივესი ალკილთიოსილანები ადვილად განიცდიან ჰიდროლიზს წყლით და ზოგიერთ შემთხვევაში ჰაერის სინესტითაც კი შესაბამისი აკლანთიოლებისა და სილანოლების წარმოქმნით.

$$\equiv Si-SR + H\text{-}OH \longrightarrow \equiv Si-OH + R\text{-}SH$$

ჩვენ მიერ სინთეზირებული ნაერთები საკმაოდ მდგრადია. 1-S-ტრიფენილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის (VI) და 1-S-ტრიბუტილკალა-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის (XIII) დეზაცეტილირებით ტემპლენის მეთოდით S-Si და S-Sn ბმა უცვლელი რჩება და მიიღება 1-S-ტრიფენილსილილ-β-D-გლუკოპირანოზა (XV) და 1-S-ტრიბუტილკალა-β-D-გლუკოპირანოზა (XVI).



VI XV



XVI

XIII

სინთეზირებულ ნაერთთა (III-XVI) აღნაგობა დადგენილ იქნა კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით: ელემენტური ანალიზით, პოლარიმეტრული მეთოდით, იწ- და ბმრ^{13}C-სპექტროსკოპული მეთოდებით. ნივთიერებების სისუფთავეს ვამოწმებდით თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით.

სინთეზირებული S-გლიკოზიდების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები მოცემულია 1 ცხრილში.

ცხრილი 1

S-გლიკოზიდების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები

ნივთიერება	საწყისი ნივთ. რაოდ		რეაქციის ხანგრძლივობა სთ	$T_{ლღ.}$ °C	$[\alpha]^t_D$ $CHCl_3$	R'_f	გამოსავლიანობა	
	გ	მოლი					გ	%
III	2	0,005	17	103-104	$+11,2^0$(c 0,62 ,t=17^0)	0,78*	2,01	60,7
IV	2	0,005	18	81-92,5	$+10,4^0$(c 0,54 ,t=17^0)	0,55*	1,73	52,3
V	2	0,005	18	57-58	$+5,4^0$(c 0,33 ,t=18^0)	0,72**	1,58	66,1
VI	2	0,005	20	211,5-213	$+12,4^0$(c 0,3, t=18^0)	0,9**	2,1	61,5
VII	2	0,005	18	59-60	$+8,6^0$(c 0,45,t=16^0)	0,63**	1,45	62,7
VIII	2	0,005	20	215-216	$+10,8^0$(c 0,42, t=16^0)	0,86**	1,78	59,2
IX	2	0,005	17	111-112,5	$+8,3^0$(c 0,38, t=16^0)	0,33****	1,95	65
X	2	0,005	18	105-106	$+6,7^0$(c 0,41, t=17^0)	0,52****	1,8	59,8
XI	2	0,005	16	113-114	$+15,2^0$(c 0,32, t=17^0)	0,47****	2,04	63
XII	2	0,005	17	118-119,5	$+10,4^0$(c 0,35, t=18^0)	0,40****	1,9	53,1
XIII	2	0,005	18	სიროფი	$+24,8^0$(c 0,65, t=18^0)	0,98***	1,90	53,7
XIV	2	0,005	18	სიროფი	$+21,6^0$(c 0,52, t=18^0)	0,95***	1,81	50,5
XV	1	0,01	16	198,5-200	$+31,6^0$(c 0,4, t=16^0)	0,44**	0,4	55,5

* სისტემა ჰექსანი-ეთილაცეტატი 6:4

** სისტემა ბენზოლი-დიოქსანი 3:1

*** სისტემა ქლოროფორმი-მეთანოლი 4:1

**** სისტემა პეტროლეინის ეთერი-ბენზოლი 1:1

ინფრაწითელ სპექტრებში არ შეიმჩნევა S-H ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის მაქსიმუმი 2590 სმ$^{-1}$ უბანზე და ჩნდება S-C, S-Si, S-As და S-Sn ბმებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები შესაბამისად 630 სმ$^{-1}$, 488 სმ$^{-1}$, 385 სმ$^{-1}$, 340სმ$^{-1}$ უბნებში. იწ-სპექტრით დამტკიცებულ იქნა, რომ (VI) და (XIII) ნივთიერებების დეზაცეტილირებით ნატრიუმის მეთილატით მეთილის სპირტში ადგილი აქვს S-Si და S-Sn ბმების შენარჩუნებას, რაც ადასტურებს ჩვენ მიერ სინთეზირებული ნაერთების მდგრადობას.

ზოგიერთი ნივთიერების ბმრ^{13}C, სპექტრალური მახასიათებლები მოცემულია მე-2 ცხრილში.

ცხრილი 2.

სინთეზირებულ ნაერთთა ბმრ^{13}C სპექტრალური მონაცემები

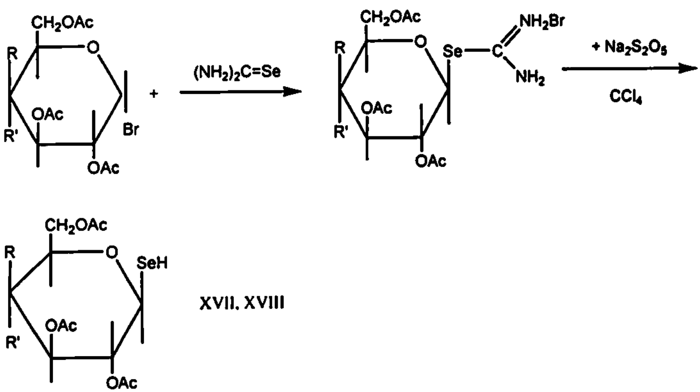
ნივთიერება	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	CH_3	CO	CH_2
V	92.8	70.6	74.0	67.9	78.2	61.8	14.8-23	165-172.8	-
IX	90.0	70.0	73.8	68.5	77.5	62.0	15-24	162.5-172	35 9-.42.0

2.2. Se-გლიკოზიდების სინთეზი და გარდაქმნები

2.2.1. Se-C, Se- Si, Se-As ბმების შემცველი გლიკოზიდების სინთეზი

ცნობილია, რომ Se-ის დეფიციტი ორგანიზმში იწვევს სხვადასხვა დაავადებებს. იგი ტოქსიკური ბუნებისაა, მისი დაკავშირებით ნახშირწყალბადებთან მოსალოდნელია ტოქსიკურობის შემცირება და ბიოლოგიური ეფექტის გაზრდა.

ისეთი ნაერთების მიღება, რომლებიც მოლეკულაში შეიცავენ სელენს, დიდი ხანია იპყრობს ქიმიკოსების ყურადღებას. ამ მიზნით ჩვენ მიერ სინთეზირებულ იქნა Se-C, Se- Si, Se-As ბმის შემცველი გლიკოზიდები. საწყისი, 1-Se-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკო(გალაქტო)პირანოზა სინთეზირებულ იქნა შემდეგი სქემის მიხედვით:



XVII, XVIII

R=H: R'-OAc (XVII)

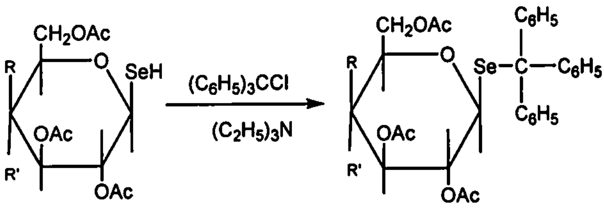
R=OAc: R'=H: (XVIII)

α-ბრომ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზაზე Se-შარდოვანას მოქმედებით აცეტონის არეში და მიღებულ პროდუქტზე

ნატრიუმის თიოსულფიტის დამატებით სინთეზირებულ იქნა სელენ-გლუკოზა. Se-გლუკოზის ანალოგიურად სინთეზირებული იქნა Se-გალაქტოზაც.

ჩატარებულ იქნა 1-Se-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის და 1-Se-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის კონდენსაციის რეაქციები ტრიფენილქლორმეთანთან, ტრიმეთილქლორსილანთან, ტრიფენილქლორსილანთან, დიბუტილქლორარსინთან და დიფენილ-ქლორარსინთან. რეაქციას ვატარებდით ტრიეთილამინის თანდასწრებით მშრალი ქლოროფორმის არეში [108].

ტეტრააცეტილსელენგლუკოზის კონდენსაციით ტრიფენილქლორმეთანთან 40^0-60^0C ტემპერატურაზე მუდმივი მორევის პირობებში ტრიეთილამინის თანამყოფობისას მშრალ ქლოროფორმში სინთეზირებულია 1-Se-ტრიფენილმეთილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა (XIX) 61,5%-ის გამოსავლიანობით.



R=H. R=OAc' (XIX)

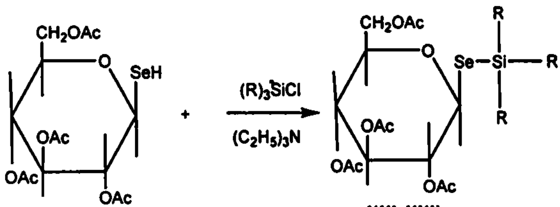
R=OAc. R'=H. (XX)

XIX, XX

ანალოგიურ პირობებში ტეტრააცეტილსელენგალაქტოზის კონდენსაციით ტრიფენილქლორმეთანთან სინთეზირებულ იქნა 1-Se-ტრიფენილმეთილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა (XX) 57,8%-ის გამოსავლიანობით.

1-Se-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის კონდენსაციით ტრიმეთილქლორსილანთან და ტრიფენილქლორსილანთან

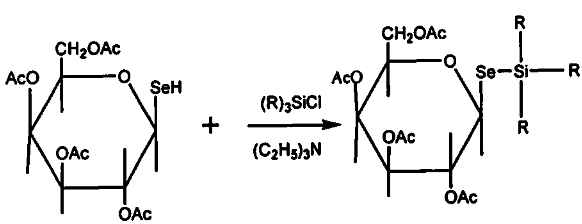
მუდმივი მორევის პირობებში 40^0-60^0C ტრიეთილამინის თანამყოფობისას მშრალ ქლოროფორმში მიღებულია 1-Se-ტრიმეთილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-გლუკოპირანოზა (XXI) 60,5% გამოსავლიანობით, ხოლო 1-Se-ტრიფენილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-გლუკოპირანოზა (XXII). 62,6%-ის გამოსავლიანობით.



XXI ,XXII

R=- CH_3 (XXI)
R=- C_6H_5 (XXII)

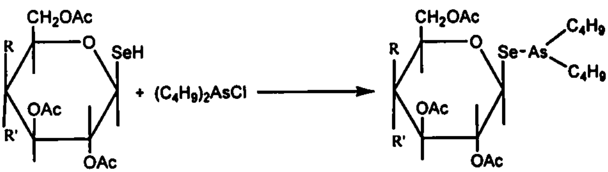
ანალოგიურად სინთეზირებულ იქნა 1-Se-ტრიფენილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-გალაქტოპირანოზის წარმოებულები: 1-Se-ტრიმეთილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-გალაქტოზა (XXIII) 52,7%-ის გამოსავლიანობით და 1-Se-ტრიფენილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-გალაქტოპირანოზა (XXIV). 52,4%-ის გამოსავლიანობით.



R=- CH_3 XXIII
R=- C_6H_5 (XXIV)

ამჟამად აპრობირებულია დარიშხანშემცველი სხვადასხვა ორგანული თუ არაორგანული ბაქტერიო- და ფუნგიციდური თვისებების მქონე ნაერთები, რომლებიც წარმატებით გამოიყენება ბიოდეგრადაციაში მონაწილე რიგი პათოგენური მიკროორგანიზმების მიმართ.

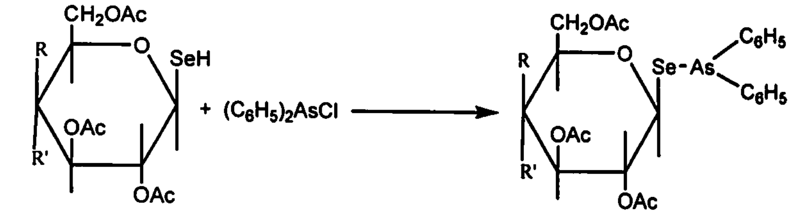
ჩვენ მიერ შესწავლილ იქნა სელენგლუკოზისა და სელენგალაქტოზის კონდენსაციის რეაქციები დიბუტილქლორარსინთან მშრალ ქლოროფორმში მუდმივი მორევის პირობებში 40^0-60^0C ტემპერატურაზე ტრიეთილამინის თანამყოფობისას. სინთეზირებულ იქნა 1-Se-დიბუტილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა (XXV) 54,8%-ის გამოსავლიანობით და 1-Se-დიბუტილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა (XXVI) 50,1%-ის გამოსავლიანობით.



XXV, XXVI

R=H, R'=OAc (XXV)
R=OAc, R'=H, (XXVI)

1-Se-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზისა და 1-Se-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის კონდენსაციით დიფენილქლორარსინთან მშრალ ქლოროფორმში მუდმივი მორევის პირობებში 40^0-60^0C ტემპერატურაზე ტრიეთილამინის თანამყოფობისას, სინთეზირებულ იქნა 1-Se-დიფენილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა (XXVII) 51,2%-ის გამოსავლიანობით და 1-Se-დიფენილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა (XXVIII) 49,2%-ის გამოსავლიანობით.



XXVII, XXVIII

R=H; R'=OAc (XXVII)

R=OAc; R'=H; (XXVIII)

Se-C, Se-Si და Se-As ბმის შემცველი გლიკოზიდების აღნაგობა დადგენილ იქნა კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით: ელემენტური ანალიზით, პოლარიმეტრული მეთოდით, იწ- და ბმრ^{13}C სპექტროსკოპული მეთოდებით. ნივთიერებების სისუფთავეს ვამოწმებდით თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით.

Se-გლიკოზიდების გამოსავლიანობა და ძირითადი მახასიათებლები მოცემულია მე-3 ცხრილში.

ინფრაწითელ სპექტრში ქრება Se-H ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის სიგნალები 2560 სმ$^{-1}$ უბანზე და ჩნდება Se-C, Se-Si და Se-As ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები შესაბამისად 590 სმ$^{-1}$, 640 სმ$^{-1}$, 470სმ$^{-1}$ და 360სმ$^{-1}$ უბნებში.

ბმრ^{13}C სპექტრალური მონაცემები სინთეზირებული ნაერთებისათვის მოცემულია მე-4 ცხრილში.

ცხრილი 3

Se-გლიკოზიდების მახასიათებლები

სინთეზირებული ნივთიერებები	რეაქციის ხანგრძლივობა, სთ	$T_{ლღ}$ °C	$[\alpha]_D^t$ (ქლოროფორმის კონც., t °C)	R_f^*	გამოსავლიანობა	
					გ	%
XIX	20	124-125	+21,8° (C 0,62; t=19° C)	0,63*	0,6	61,5
XX.	20	103-104	+15,6° (C 0,31, t=19° C)	0,72*	0,56	57,8
XXI	18	96-97	+13,4° (C 0,32, t=18° C)	0,51**	0,44	62,6
XXII.	18	192-193	+22,7° (C 0,4; t=18° C)	0,32***	0,63	60,5
XXIII.	18	98-99	+9,4° (C 0,31; t=17° C)	0,44**	0,38	52,7
XXIV	18	196-197	+11,5° (C 0,48; t=18° C)	0,37***	0,54	52,4
XXV	18	114-115	+20,1° (C 0,3; t=17° C)	0,54****	0,82	54,8
XXVI.	18	101-102,5	+23,4° (C 0,53, t=18° C)	0,42****	0,75	50,1
XXVII.	18	131-132,5	+15,7° (C 0,47, t=18° C)	0,31****	49,3	51,2
XXVIII.	18	123-124	+19,8° (C 0,3; t=17° C)	0,40****	47,2	49,2

* სისტემა ჰექსანი-ეთილაცეტატი 6:4
** სისტემა ბენზოლი-დიოქსანი 3:1
*** სისტემა ქლოროფორმი-მეთანოლი 4:1
**** სისტემა პეტროლეინის ეთერი-ბენზოლი 1:1

ცხრილი 4

Se-გლიკოზიდების ბმრ ^{13}C სპექტრალური მონაცემები (δ.მ.ნ.) $CD Cl_3$

ნივთიერება	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	Ph	CO	CH_3
XIX	92.5	71.0	76.0	70.7	77.9	60.1	101.8	128.7-133.8	171.4-176.8	20.1-28.7
XX	94.8	77.3	76.6	72.7	82.6	61.4	101.1	126.7-138.3	168.9-171.0	20.5-28.9
XXI	91.8	84.7	74.5	70.8	71.9	69.2	–	–	168.2-170.6	10.2-27.5
XXII	95.5	71.2	73.6	66.8	77.0	62.5	–	127.4-133.6	170.4-175.6	20.6-29.7
XXVII	95.5	71.2	73.5	68.8	73.7	62.5	–	126.0-137.0	168.0-171.0	20.0-21.0

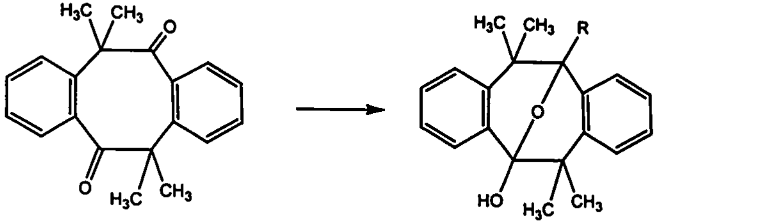
2.3. ჰეტეროციკლების შემცველი O-გლიკოზიდების სინთეზი

2.3.1 დიბენზოოქსაბიციკლო წარმოებულების კონდენსაციის რეაქციები ჰალოგენგლიკოზიდებთან

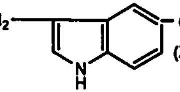
უკანასკნელ წლებში დიდი ყურადღება ექცევა ნახშირწყლებსა და მათ წარმოებულებს. ისინი ფართოდ არიან გავრცელებული როგორც ცხოველურ, ისე მცენარეულ სამყაროში, სხვადასხვა ნაწარმების სახით შედიან ნებისმიერი ცოცხალი ორგანიზმის უჯრედის შემადგენლობაში. ფიზიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებებიდან აღსანიშნავია აგრეთვე ჰეტეროციკლური ნაერთები - ვიტამინები, ანტიბიოტიკები, ალკალოიდები, ჰორმონები და ა.შ., რომლებიც ციკლში შეიცავენ აზოტის, ჟანგბადისა და გოგირდის ატომებს. ნახშირწყლების შემცველი ჰეტეროციკლური ნაერთების შესახებ ლიტერატურაში მწირი ინფორმაცია არსებობს. მათი მოდიფიკაციისათვის ნახშირწყლების გამოყენებამ შეიძლება შეცვალოს მათი როგორც ბიოლოგიური, ასევე ფიზიოლოგიური თვისებები.

ამ მიზნით ჩვენ მიერ სინთეზირებულ იქნა ჰეტეროციკლების შემცველი β-D-გლიკოზიდები.

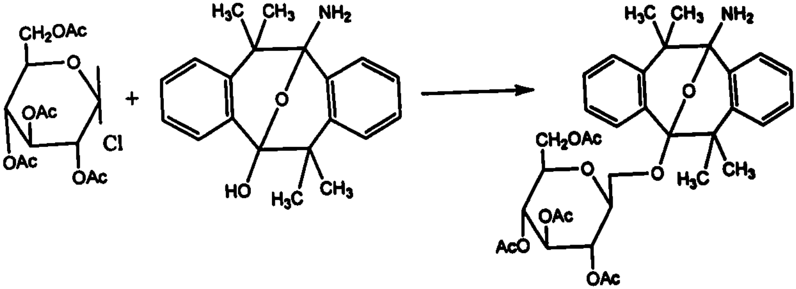
ავტორების მიერ [93, 109] საწყისი ნაერთები სინთეზირებულ იქნა ციკლური დიკეტონის-1,2,5,6-დიბენზო-3-3,7,7-ტეტრამეთილციკლოოქტანდიოს-4,8-ის (XXIX) ურთიერთქმედებით ამიაკთან, გლიცილგლიცინის მეთილის ეთერთან და 5-მეთოქსიტრიპტამინთან; შესაბამისად მიღებულ იქნა 4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო (3,3,1) ნონან-1-ილ-ამინო-5-ოლი (XXX), 4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო (3,3,1) ნონან-1-(ილ-აცეტოგლიცინმეთილის ეთერი-5-ოლი (XXXI) და 4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო (3,3,1) ნონან-1 (5'-მეთოქსიინდოლ-3-β-ეთილ)-5-ოლი (XXXII).



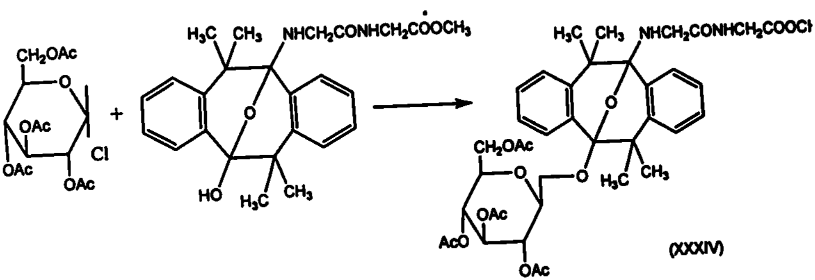
XXIX

R=-NH_2 (XXX), -$NHCH_2CONHCH_2COOCH_3$ (XXXI), -$NHCH_2CH_2$-  (XXXII)

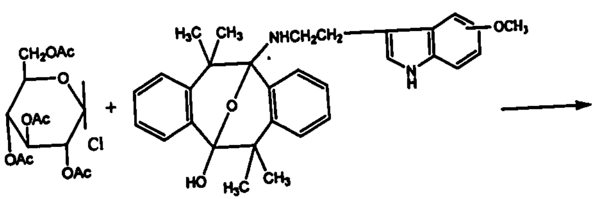
აღნიშნული ჰეტეროციკლების კონდენსაციით α-ქლორ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილგლუკოზასთან ახლადდამზადებული ვერცხლის კარბონატის თანაობისას ეთერ ხსნარში (კენიგს-კნორის მეთოდი), სინთეზირებულ იქნა შესაბამისი ჰეტეროციკლების შემცველი β-გლუკოზიდები: 5-O-(2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-4,4,8,8,-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო-(3,3,1)ნონან-1-N-ამინი (XXXIII); 5-O-(2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-4,4,8,8,-ტეტრამეთილ -2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო-(3,3,1)ნონან-1-N-აცეტილგლიცინის მეთილის ეთერი (XXXIV) და 5-O-(2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-4,4,8,8,-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო-(3,3,1)ნონან-1-N-5-მეტოქსიტრიპტამინი (XXXV) [110].

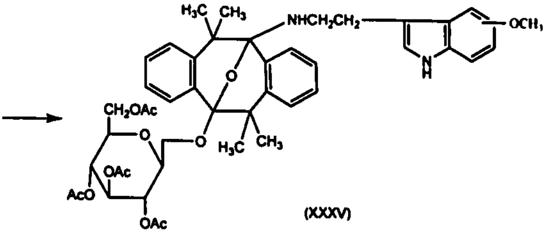


(XXXIII)



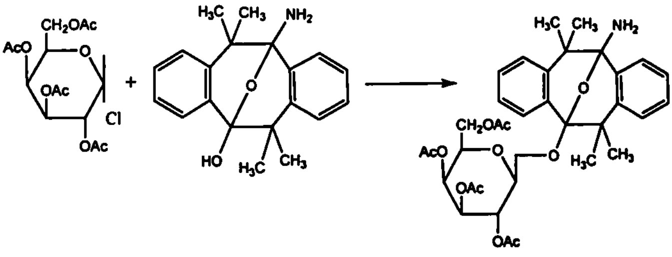
(XXXIV)



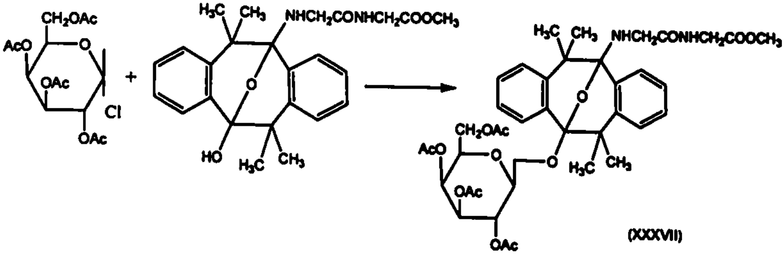


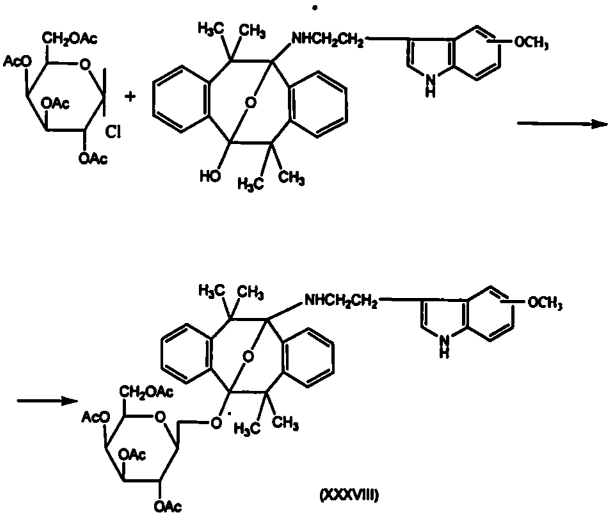
(XXXV)

ანალოგიურ პირობებში ჰეტეროციკლების (XXX-XXXII) კონდენსაციით α-ქლორ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილგალაქტოზასთან სინთეზირებულ იქნა შესაბამისი ჰეტეროციკლების შემცველი β-გალაქტოზიდები: 5-O-(2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზილ)-4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო-(3,3,1)ნონან-1-N-ამინი (XXXVI); 5-O-(2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზილ)-4,4,8,8,-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო-(3,3,1)ნონან-1-N-აცეტილგლიცინის მეთილის ეთერი (XXXVII) და 5-O-(2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზილ)-4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო-(3,3,1)ნონან-1-N-5-მეტოქსიტრიპტამინი (XXXVIII).



(XXXVI)





სინთეზირებულ ნაერთთა აღნაგობა დადგენილ იქნა კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით: ელემენტური ანალიზით, პოლარიმეტრული მეთოდით, იწ-, ბმრ^{13}C- და ბმრ^{1}H-სპექტროსკოპული მეთოდებით.

O-გლიკოზიდების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები მოცემულია მე-5 ცხრილში.

ცხრილი 5

O-გლიკოზიდების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები

ნივთი-ერება	Tლღ. ^0C	R^*_f	$[\alpha]^t_D$ $CHCl_3$	ელემენტური ანალიზი: ნაპოვნი / გამოთვლი, %			გამოსავლიანობა	
				C	H	N	გ	%
XXXIII	115-116	0,72	$+52,6^0$ (C 0,5 $t=18^0$)	63,21 / 63,85	6,34 / 6,4	2,05 / 2,2	0,64	58
XXXIV	179-180	0,83	$+27,2^0$ (C 0,32 $t=17^0$)	60,33 / 60,92	6,62 / 6,25	3,33 / 3,64	0,8	70
XXXV	159-160	0,57	$+37,4^0$ (C 0,47 $t=17^0$)	66,38 / 66,5	6,11 / 6,40	3,14 / 3,44	0,31	47
XXXVI	128-129,5	0,41	$+63,4^0$ (C 0,42 $t=19^0$)	63,52 / 63,85	6,34 / 6,4	2,38 / 2,2	0,54	51,3
XXXVII	151-152	0,54	$+34,2^0$ (C 0,5 $t=19^0$)	60,53 / 60,92	6,83 / 6,25	3,58 / 3,64	0,40	55,7
XXXVIII	149-150,5	0,37	$+40^0$ (C 0,37 $t=19^0$)	66,01 / 66,5	6,98 / 6,4	3,80 / 3,44	0,39	44,5

ბმრ^{1}H (δ,ვ.მ.ნ.), $CDCl_3$: 7,0-7,5 მ (8H, არომატული ბირთვის პრო-ტონები); 2,9 ს. (2H, $N\underline{H}_2$); 1,45 და 1,47 ს (გემ-დიმეთილის ჯგუფების პროტონები, $4C\underline{H}_3$, 12H); 1,75-2,10 4ს (12H, $4COC\underline{H}_3$); 4,52 დ. (1H, H-1, $J_{1,2}$=8,0 ჰც); 5,09 დ.დ. (1H, H-2, $J_{2,1}$=8,0ჰც. $J_{2,3}$=10,4 ჰც); 3,70 დ.დ (1H, H-3, $J_{3,2}$=10,4 ჰც. $J_{3,4}$=3,3 ჰც); 5,18 დ. (1H, H-4, $J_{4,3}$=3,0 ჰც, $J_{4,5}$=9,5 ჰც); 3,87 დ.დ.დ. (1H, H-5, $J_{5,4}$=9,5 ჰც, $J_{5,6}{}^1$=5,0 ჰც , $J_{5,6}{}^2$=2,5 ჰც); 4,11 დ.დ. (1H, H-$6_2{}^1$, $J_6{}^1{}_6{}^2$=12,0 ჰც, $J_6{}^2{}_5$=2,5 ჰც), 4,22 დ.დ. (1H, H-6^2, $J_6{}^2{}_6{}^1$=12,0 ჰც, $J_6{}^1{}_{.5}$=5,0 ჰც) – (XXXIII) ნივთიერებისათვის.

ბმრ^{1}H (δ,ვ.მ.ნ.), $CDCl_3$: 7,0-7,5 მ (8H, არომატული ბირთვის პრო-ტონები); 3,68 ს. (3H, $COOC\underline{H}_3$); 3,20 ს (1H, $N\underline{H}$); 1,75-2,07 4ს (12H, $4COC\underline{H}_3$); 3,5-2,5 (4H, $2C\underline{H}_2$); 1,43 და 1,45 ს (12H, გემ-დიმეთილის ჯგუფების პროტო-ნები $4C\underline{H}_3$); 4,43 დ. (1H, H-1, $J_{1,2}$=8,0 ჰც); 5,05 დ.დ. (1H, H-2, $J_{2,1}$=8,0 ჰც. $J_{2,3}$=9,5 ჰც); 3,75 დ.დ (1H, H-3, $J_{3,2}$=9,5 ჰც. $J_{3,4}$=3,0 ჰც); 5,20 დ. (1H, H-4, $J_{4,3}$=3,0 ჰც, $J_{4,5}$=9,5 ჰც); 3,84 დ.დ.დ. (1H, H-5, $J_{5,4}$=9,5 ჰც, $J_{5,6}{}^1$=5,0 ჰც, $J_{5,6}{}^2$=2,5 ჰც); 4,11 დ.დ. (1H, H-6^1, $J_6{}^1{}_6{}^2$=12,0 ჰც, $J_6{}^2{}_5$=2,5 ჰც), 4,22 დ.დ. (1H, H-6^2, $J_6{}^2{}_6{}^1$=12,0 ჰც, $J_6{}^1{}_{.5}$=5,0 ჰც) – (XXXIV) ნივთიერებისათვის.

ბმრ^{1}H (δ,ვ.მ.ნ.), $CDCl_3$: 10,7 ს (8H, ტრიპტამინის $N\underline{H}$); 7,5-6,8 მ (11H, არომატული ბირთვის პროტონები); 3,0-2,5 მ. (5H, $C\underline{H}_2$– $C\underline{H}_2$+ $N\underline{H}$); 3,63 ს (3H, $OC\underline{H}_3$); 1,32 და 1,41 ს (12H, გემ-დიმეთილის ჯგუფების პროტონები $4C\underline{H}_3$); 4,46 დ. (1H, H-1, $J_{1,2}$=8,0 ჰც); 5,09 დ.დ. (1H, H-2, $J_{2,1}$=8,0 ჰც, $J_{2,3}$=9,5 ჰც); 3,70 დ.დ (1H, H-3, $J_{3,2}$=9,5 ჰც. $J_{3,4}$=3,0 ჰც); 5,13 დ. (1H, H-4, $J_{4,3}$=3,0 ჰც, $J_{4,5}$=9,5 ჰც); 3,84 დ.დ.დ. (1H, H-5, $J_{5,4}$=9,5 ჰც, $J_{5,6}{}^1$=5,0 ჰც, $J_{5,6}{}^2$=2,5 ჰც); 4,10 დ.დ. (1H, H-6^1, $J_6{}^1{}_6{}^2$=12,0 ჰც, $J_6{}^2{}_5$=2,5 ჰც), 4,20 დ.დ. (1H, H-6^2, $J_6{}^2{}_6{}^1$=12,0 ჰც, $J_6{}^1{}_5$=5,0 ჰც); 1,96; 198; 2,02; 2,08 4 ს (12H, $4COC\underline{H}_3$)– (XXXV) ნივთიერებისათვის.

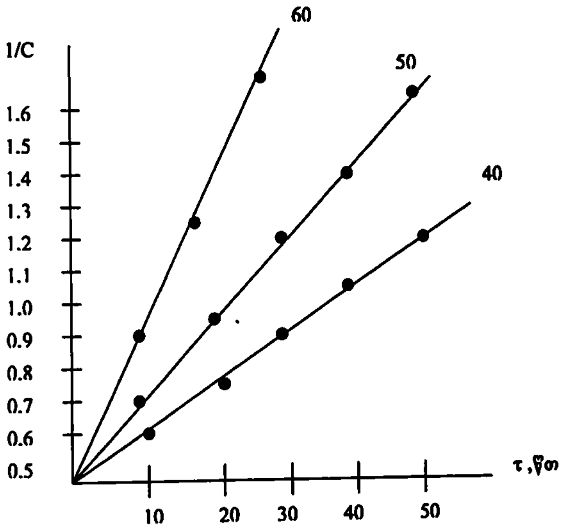
ბმრ^{13}C (δ,ვ.მ.ნ.), $CDCl_3$: 104,4; 80,8; 84,5; 76,9; 72,3; 71,6 (გალაქტოზის $\underline{C}_{1\text{-}6}$); 168,5-170,0 (C=O); 13,9-24,7 ($4CO\underline{C}H_3$); 124,39; 120,5; 133,93; 113,87

(ბენზოლის ერთი რგოლის $C_{1'-4'}$); 121,37; 129,69; 119,05; 125,73 (ბენზოლის მეორე რგოლის $C_{1''-4''}$); 46,52 და 44,74 ($2\underline{C}(CH_3)_2$); 24,34 და 24,13 (გემ-დიმეთილის ჯგუფების $2\underline{C}(CH_3)_2$); 157,9; 138,5; 60,0; 46,5; 153,4; 134,7; 65,5; 44,74 (ოქტაციკლის $\underline{C}_{1-8}$) – (XXXVI) ნივთიერებისათვის.

ბმრ^{1}H (δ,ე.მ.ნ.), $CDCl_3$: 7,0-7,5 მ (8H, არომატული ბირთვის პროტონები); 3,60 ს. (3H, $COOC\underline{H}_3$); 3,20 ს (1H, N$\underline{H}$); 2,0-3,0 (4H, $2C\underline{H}_2$); 1,43 და 1,45 ს (12H, გემ-დიმეთილის ჯგუფების პროტონები $4C\underline{H}_3$); 5,67 დ. (1H, H-1, $J_{1,2}$=8,3 ჰც); 5,31 დ.დ. (1H, H-2, $J_{2,1}$=8,0 ჰც. $J_{2,3}$=10,4 ჰც); 5,05 დ.დ (1H, H-3, $J_{3,2}$=10,4 ჰც. $J_{3,4}$=3,4 ჰც); 5,40 დ.დ. (1H, H-4, $J_{4,3}$=3,4 ჰც, $J_{4,5}$=9,5 ჰც); 4,01დ. (1H, H-5, $J_{5,4}$=9,5 ჰც, $J_{5,6^1}$=5,0 ჰც, $J_{5,6^2}$=2,5 ჰც); 4,11 დ.დ. (1H, H-6^1, $J_{6^1 6^2}$=12 ჰც, $J_{6^2 5}$=2,5 ჰც), 4,18 დ.დ. (1H, H-6^2, $J_{6^2 6^1}$=12 ჰც, $J_{6^1,5}$=5,0 ჰც); 2,02-2,14 4S(12H, $4CO-CH_3$) – (XXXVII) ნივთიერებისათვის.

2.4. კონდენსაციის რეაქციის კინეტიკა

1-Se-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზასა (XVII) და ტრიმეთილქლორსილანს შორის მიმდინარე რეაქციის კინეტიკის შესწავლის მიზნით განვსაზღვრეთ SeH-ის აქტიური წყალბადის კონცენტრაციის ცვლილება დროში, 40°-50°-60°C ტემპერატურაზე (ნახაზი 1).



ნახ. 1. SeH-ის აქტიური წყალბადის კონცენტრაციის ცვლილება დროში

გამოვთვალეთ რეაქციის სიჩქარის მუდმივები – $K_{40^0C}=1,05.10^{-2}$; $K_{50^0C}=1,661.10^{-2}$; $K_{60^0C}=4,172.10^{-2}$ – და აქტივაციის ენერგია 32,49 კჯ/მოლი (ცხრილი 6).

ცხრილი 6

რეაქციის სიჩქარის გამოსათვლელი ცხრილი

C=2 მოლ/ლ

40°C			50°C			60°C		
t	$\frac{1}{C}$	$\frac{1}{C}$	t	$\frac{1}{C}$	$\frac{1}{C}$	t	$\frac{1}{C}$	$\frac{1}{C}$
0	$\frac{1}{2}$	0.50	0	$\frac{1}{2}$	0.50	0	$\frac{1}{2}$	0.5
10	$\frac{0.5}{0.83}$	0.60	10	$\frac{0.5}{0.72}$	0.69	10	$\frac{0.5}{0.56}$	0.9
20	$\frac{0.5}{0.7}$	0.71	20	$\frac{0.5}{0.59}$	0.85	20	$\frac{0.5}{0.38}$	1.3
30	$\frac{0.5}{0.63}$	0.80	30	$\frac{0.5}{0.49}$	1.03	30	$\frac{0.5}{0.3}$	1.69
40	$\frac{0.5}{0.54}$	0.93	40	$\frac{0.5}{0.4}$	1.24	40	$\frac{0.5}{0.24}$	2.06
50	$\frac{0.5}{0.49}$	1.03	50	$\frac{0.5}{0.36}$	1.38	50	$\frac{0.5}{0.2}$	2.49

2.5. სინთეზირებულ ნივთიერებათა ქრომატოგრაფიული ანალიზი

სინთეზირებული ნაერთების სისუფთავის კონტროლის მიზნით ჩვენ მიერ გამოყენებულ იქნა აირ-თხევადი ქრომატოგრაფია, კერძოდ, შევისწავლეთ 1-Se-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის (XVII), და 1-S-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის (I) აგრეთვე მათი კონდენსაციის პროდუქტების 1-Se-ტრიფენილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-

აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის (XXII) და 1-S-დიფენილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის (XI) ქრომატოგრაფიული მახასიათებლები.

ვინაიდან ნახშირწყლები და მათი წარმოებულები არააქროლადი ნივთიერებებია, მათი დერივატიზაციით (სვილის მეთოდი) პირიდინის არეში ტრიმეთილქლორსილანისა და ჰექსამეთილდისილაზანის საშუალებით [94-99] მიიღება ტრიმეთილსილილირებული წარმოებულები, რომლებიც კარგად იხსნება ჰექსანში და აქროლადნი არიან 180 °C ტემპერატურაზე [100-106].

ზემოთხსენებული ნივთიერებების ქრომატოგრაფიული ანალიზი ჩატარებულ იქნა ЛХМ-8МД ტიპის ქრომატოგრაფზე (სვეტის სიგრძე 2 მ, დიამეტრი-3მმ), სვეტი შევსებული იყო ჩეხური ადსორბენტით – Chromaton NAW-DMCS. იგი შედგება მყარი სარჩულისაგან (Chromaton–N), რომელზეც დაფენილია თხევადი ფაზა SE-30, 5%-ის რაოდენობით (მყარი სარჩულის წონიდან). სვეტის ტემპერატურა იყო $T_{სვ}$=200°C, ამაორთქლებლის – $T_{ამაორთ}$=250°C; აირმატარებლი – ჰელიუმი. ანალიზი ჩატარებულ იქნა სამ სიჩქარეზე (V_1=20 მლ/წთ, V_2=40 მლ/წთ, V_3=60 მლ/წთ).

როგორც ცნობილია, ქრომატოგრაფიული სვეტის ეფექტურობა ბევრად არის დამოკიდებული თთეს-ზე (თეორიული თეფშის ექვივალენტური სიმაღლე). კერძოდ, ქრომატოგრაფიული სვეტი მით უფრო ეფექტურია, რაც უფრო მცირეა თთეს. ვან-დეემტერის განტოლების მიხედვით თთეს პირდაპირდამოკიდებულებაშია აირ-მატარებლის სიჩქარესთან [107].

$$H=A+B/\bar{U} +C \bar{U}$$

სადაც: H – თთეს; A – განტოლების წევრი, რომელიც ითვალისწინებს ქრომატოგრაფიული პიკის განთხმას ტურბულენტური

დიფუზიის ხარჯზე; $\bar{U}$ – აირ-მატარებლის ხაზოვანი სიჩქარე; $B/\bar{U}$ – განტოლების წევრი, რომელიც ითვალისწინებს აირად ფაზაში კომპონენტის გასწვრივ დიფუზიას; C – განტოლების წევრი, რომელიც აღწევს მოლეკულური დიფუზიის ქრომატოგრაფიული პიკის განთხმას.

თეორიული თეფშის ექვივალენტური სიმაღლე H გამოითვლება ფორმულით:

$$H=\frac{L}{N}$$

სადაც: L არის სვეტის სიგრძე; N-თეორიული თეფშის რიცხვი.

თეორიული თეფშის რიცხვი გამოითვლება ფორმულით:

$$N=16\left(\frac{X}{Y}\right)$$

სადაც: X არის შეკავების დაყვანილი დრო; Y – პიკის სიგანე ფუძესთან.

ყველა საკვლევი ნივთიერებებისთვის სამივე სიჩქარეზე (V_1=20 მლ/წთ, V_2=40 მლ/წთ, V_3=60 მლ/წთ) გამოვთვალეთ დაყოფის კოეფიციენტი R_S (ცხრილი 7).

ცხრილი 7.

დაყოფის კოეფიციენტის (R_S) ცვლილება აირ-მატარებლის ოპტიმალური სიჩქარისაგან დამოკიდებულებით

№	ნივთიერება	R_S		
		V_1=20 მლ/წთ	V_2=40 მლ/წთ	V_3=60 მლ/წთ
1	ჰექსანი–სილილირებული-1-Se-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა	1,30	1,65	1,29
2	ჰექსანი–სილილირებული-1-Se-ტრიფენილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა	2,21	2,71	2,40
3	ჰექსანი–სილილირებული-1-S-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა	1,31	1,69	1,34
4	ჰექსანი–სილილირებული-S-დიფენილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა	2,90	3,70	3,32

$$R_S = \frac{\Delta V}{\mu_1 + \mu_2}$$

სადაც: ΔV არის შეკავების დაყვანილი მოცულობების სხვაობა; $\mu_1+\mu_2$ – პირველი და მეორე პიკის სიგანე ნახევარსიმაღლეზე.

R_S (დაყოფის კოეფიციენტის), აგრეთვე, თთეს-ის მონაცემებმა (იხ. ცხრილი 8) გვიჩვენა, რომ აირ-მატარებლის ოპტიმალური სიჩქარე არის 40 მლ/წთ.

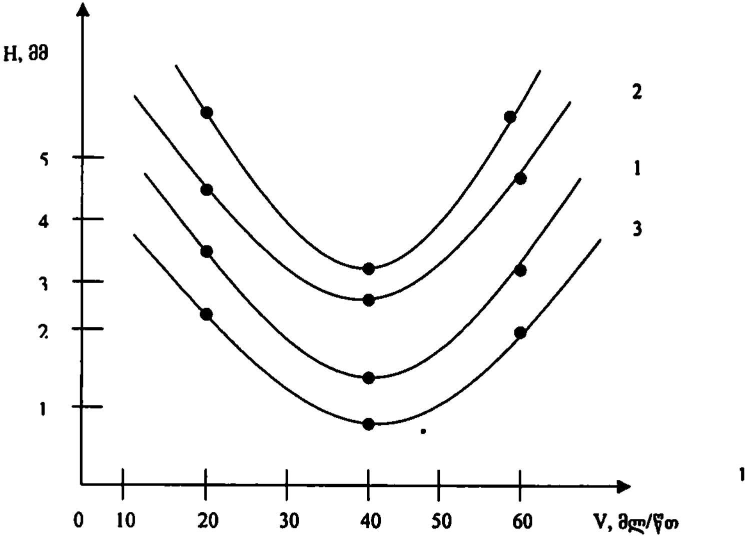
ქრომატოგრაფიული მონაცემებიდან ჩანს, რომ მიიღება სუფთა ნივთიერება, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება მხოლოდ ერთი პროდუქტი.

ცხრილი 8.

თთეს სიდიდის ცვლილება აირ–მატარებლის სიჩქარის ცვლილებისაგან დამოკიდებულებით

№	ნივთიერება	*თთეს- H*		
		V_1=20 მლ/წთ	V_2=40 მლ/წთ	V_3=60 მლ/წთ
1	სილილირებული–1-Se-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა	1,65	1,2	1,92
2	სილილირებული–1-Se-ტრიფენილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა.	2,90	1,9	3,2
3	სილილირებული–1-S-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა	1,52	1,0	1,36
4	სილილირებული–1–S-დიფენილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა.	5,20	2,68	4,80

დამოკიდებულება თთეს-სა და აირ-მატარებლის სიჩქარეს შორის სინთეზირებული ნივთიერებებისათვის მოცემულია ნახ. 2.



ნახ. 2. დამოკიდებულება თთეს-სა და აირმატარებლის სიჩქარეს შორის სინთეზირებული ნივთიერებებისათვის

1. სილილირებული 1-Se-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა.
2. სილილირებული 1-Se-ტრიფენილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა.
3. სილილირებული 1-S-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა.
4. სილილირებული 1-S-დიფენილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა.

2.6. სინთეზირებულ ნაერთთა ბიოლოგიური აქტიურობა

შესწავლილია 1-Se-ტრიმეთილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის (XXI), 1-Se-ტრიფენილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის (XXII), 1-Se-დიბუტილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის (XXV) და 1-Se-დიფენილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის (XXVI) გავლენა მიკროორგანიზმების ზრდა-განვითარებაზე. ტესტ-ობიექტებად გამოყენებულია აქტინომიცეტები, ფიზიოლოგიურად აქტიური ნაერთების პროდუცენტები – Actinomyces griseus, Actinomyces streptomicini და ფიტოპათოგენური ბაქტერია – Xanthomonas compestris.

ტესტ-მიკროორგანიზმთა გამოსაზრდელად ვიყენებდით მყარ საკვებ არეებს: აქტინომიცეტებისათვის – კრასილნიკოვის არეს (KNO_3 – 1 გ, K_2HPO_4 – 0.5 გ, NaCl – 0.5 გ, $MgSO_4$ – 0.5 გ, $FeSO_4$ – კვალი, $CaCO_3$ – 1 გ, სახამებელი – 20 გ, აგარი – 20 გ, ონკანის წყალი), ბაქტერიებისათვის – ხორცპეპტონიან აგარს (ხპა). [107] ნივთიერებების მოქმედება მიკროორგანიზმების ზრდა-განვითარებაზე შესწავლილია "ჭის" მეთოდით. ცდის შედეგები მოცემულია მე-9 ცხრილში.

ცხრილი 9.

ნივთიერებების XXI და XXII გავლენა მიკროორგანიზმების ზრდაზე

ტესტ-კულტურები	ნივთიერება								
	XXI		XXII		XXV		XXVI		საკონტ-როლო
	კონცენტრაცია, გ/ლ								
	1.0	0.1	1.0	0.1	1.0	0.1	1.0	0.1	0,0
Actinomyces griseus	3.0	2.0	7.0	4.0*	3.0	1.0	10.0	7.0	0.5
Actinomyces streptomicine	5.0	1.5	2.5	3.5	4.0	1.5	8.0	4.5	0.4
Xanthomonas compestric	1.5	0	1.5	10	0	0	5.0	2.0	0 1
	ტესტ-კულტურების დათრგუნვის ზონა, მმ								

როგორც მე-9 ცხრილიდან ჩანს, აღნიშნული ნივთიერებები შერჩევით მოქმედებენ საკვლევი კულტურების ზრდა-განვითარებაზე. ყველაზე მაღალ აქტიურობას იჩენს XXVI ნივთიერება. Actinomyces griseus-ის მიმართ დათრგუნვის სიდიდეა 10,0 მმ 1,0 გ/ლ კონცენტრაციის დროს. შედარებით დაბალ აქტიურობას ავლენს XXI და XXII ნივთიერებები Actinomyces griseus-ისა და Actinomyces streptomicini-ის მიმართ 0,1 გ/ლ კონცენტრაციის დროს (დათრგუნვის ზონის სიდიდეა 7,0 მმ და 5,0 მმ). XXV ყველაზე მაღალ აქტიურობას იჩენს Actinomyces streptomicini-ის მიმართ 1 გ/ლ კონცენტრაციის დროს (დათრგუნვის ზონის სიდიდეა 4,0 მმ).

ამრიგად, შესწავლილი ნივთიერებების დამთრგუნველი მოქმედება საკვლევი ნივთიერებათა ზრდა-განვითარებაზე შერჩევითი ბიოციდური თვისებებისაა, რაც სავარაუდოდ დამოკიდებულია საკვლევი

ნივთიერებების სტრუქტურაზე და მათში აქტიური ფუნქციური ჯგუფების თავისებურებებზე.

მონაცემებიდან გამომდინარე, XXII და XXVI ნივთიერებების მაღალი აქტიურობა შეიძლება გამოწვეული იყოს ამ ნაერთებში ფენოლის ჯგუფების არსებობით.

ოპტიკური ბრუნვის სიდიდეები გაზომილია უნივერსალურ საქარიმეტრზე CY-3. ი.წ. სპექტრები მიღებულია "AVAKA-250" სპექტრომეტრზე კალიუმის ბრომიდში. ბმრ ^{13}C სპექტრები გადაღებულია $CDCl_3$-ში "BRUKEK AC-300" მარკის ხელსაწყოზე, ხოლო პმრ ^1H სპექტრები გადაღებულია "BRUKEK -360" მარკის ხელსაწყოზე $CDCl_3$-ში.

პმრ^1H სპექტრების მონაცემები მოცემულია შემოკლებით: ს-სინგლეტი, დ-დუბლეტი, ტ-ტრიპლეტი, მ-მულტიპლეტი, დ.დ-დუბლეტის დუბლეტი, დ.დ.დ- დუბლეტის დუბლეტის დუბლეტი.

თხელფენოვან ქრომატოგრაფიას ვატარებდით სილიკაგელის L 5/40 მკმ და L 40/100 მკმ (ჩეხური) ფირფიტებზე და Silufol UV-254-ზე. ნივთიერების გამჟღავნება ხდებოდა 25%-იანი გოგირდმჟავას შესხურებით და ~250^{0}C-მდე ფირფიტის შემდგომი გახურებით. თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიისათვის გამოყენებულ იქნა გამხსნელთა შემდეგი სისტემები: ჰექსანი-ეთილაცეტატი 6 : 4 (ა), ქლოროფორმი-მეთანოლი 4 : 1 (ბ), ბენზოლი-დიოქსანი 3 : 1 (გ), პეტროლეინის ეთერი-ბენზოლი 1 : 1 (დ), ბენზოლი-ქლოროფორმი 2 : 3 (ე), ჰექსანი-ეთერი 2 : 1 (ვ). სვეტის ქრომატოგრაფიას ვატარებდით სილიკაგელზე L 40/100 მკმ გამხსნელთა სისტემის ბ) და გ) გამოყენებით.

ქლოროფორმს ვაშრობდით $CaCl_2$-ზე და შემდეგ გადავდენიდით $CaCO_3$ –ზე. აცეტონს გამოხდამდე ვაშრობდით 1 სთ-ით P_2O_5 -ზე და შემდეგ ვახდენდით მის გადადენას. ძმარმჟავას ანჰიდრიდის გადადენას ვახდენდით P_2O_5 -ზე. ეთერს ვაშრობდით $CaCl_2$ -ზე. გააქტივებული ნახშირის მისაღებად ნახშირს ვამუშავებდით 20%-იანი აზოტის მჟავით, 2-3 სთ-ის განმავლობაში ვაცხელებდით, ვრეცხავდით ნეიტრალურ

რეაქციამდე და ვაშრობდით 100-110^{0}C. ექსპერიმენტის ჩასატარებლად ვიყენებდით მხოლოდ ახლადგადადენილ გამხსნელებს.

Ag_2CO_3-ის მიღება: Ag_2CO_3-ის მიღება ხდებოდა სიბნელეში ე.წ. წითელი ნათურის შუქზე. ვამზადებდით ტოლი მოცულობის K_2CO_3-ისა და Ag_2NO_3-ის ნაჯერ ხსნარებს და ვურევდით ერთმანეთში, მიღებულ ხსნარ-ნალექს ვფილტრავდით ბიუხნერის ძაბრზე. ნალექს ვრეცხავდით სპირტით, ეთერით და ვაშრობდით ვაკუუმ – ექსიკატორში, სიბნელეში.

3.1. S-C, S-Si, S-As და S-Sn ბმის შემცველი გლიკოზიდების სინთეზი

3.1.1. აცეტობრომგლუკოზისა და აცეტობრომგალაქტოზის კონდენსაცია ტრიფენილქლორმეთალთან

<u>α-ბრომ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-D-გლუკოპირანოზა.</u> 100 მლ ახლადგადადენილი ძმარმჟავას ანჰიდრიდის ხსნარს 1 მლ ქლორის მჟავაში თანდათანობით ვუმატებდით 25 გ. გლუკოზას (t-ს ვიცავდით 30-40^{0}C-ის ფარგლებში). ჭურჭლის ყინულით გაცივების შემდეგ ნარევს ვუმატებდით 7,5 გ. წითელ ფოსფორს და 45 გ ბრომს ისეთი სიჩქარით, რომ სარეაქციო მასა არ გაცხელებულიყო 20^{0}C-ზე მაღლა. მთელი ბრომის მიმატების შემდეგ გარედან გაცივებულ მასას ვუმატებდით 9 მლ. ცივ წყალს. 2 სთ-ის განმავლობაში ოთახის ტემპერატურაზე დაყოვნების შემდეგ სარეაქციო მასას ვამატებდით 75 მლ. ქლოროფორმს და ნარევს ვასხავდით 200 მლ. ყინულოვან წყალში. ქლოროფორმიან ფენას ვრეცხავდით ყინულიანი წყლით (2-ჯერ 200 მლ-ის რაოდენობით), ვფილტრავდით ფოსფორის ნარჩენების მოცილების მიზნით, ფილტრატს ვანჯღრევდით გამყოფ ძაბრში ნატრიუმის ჰიდროკარბონატის ნაჯერ ხსნართან სრულ ნეიტრალიზაციამდე და ქლოროფორმიან ფენას ვაყოვნებდით ღამის

განმავლობაში უწყლო კალციუმის ქლორიდზე და გააქტივებულ ნახშირზე. გაფილტვრის შემდეგ ხსნარს ვაორთქლებდით ვაკუუმზე (60^0-C).

დარჩენილ მასას (კრისტალური) ვხსნიდით მშრალ ეთერში და ვამატებდით ჰექსანს ნივთიერების სრულ დალექვამდე. მიიღება თეთრი ფერის კრისტალები, გამოსავლიანობა 43 გ. (86%). $T_{ლღ}$ 85 - 87^0C. $[\alpha]_D+98$ (c 0,52 ქლოროფორმი) ლიტერატურული მონაცემით [111]. $T_{ლღ}$ 87-88^0C. $[\alpha]_D$+101.

α-ბრომ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-D-გალაქტოპირანოზა. ზემოთ აღწერილი ცდის ანალოგიურად ვიღებდით აცეტობრომგალაქტოზას, მიღებულ სიროფს ვხსნიდით აბსოლუტურ ეთერში და ვამატებდით ჰექსანს ნივთიერების სრულ დალექვამდე. მიიღება აცეტობრომგალაქტოზის მოყვითალო კრისტალები. გამოსავლიანობა 27 გ. (58,7%). $T_{ლღ}$ 83-84^0C. (ლიტ. $T_{ლღ}$ 85^0C) $[\alpha]^{17}_D$+217.

2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β,D-გლუკოპირანოზილიზოთიორონიუმ ბრომიდი. 43 გ. α-ბრომ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-D-გლუკოპირანოზისა და 7 გ. თიოშარდოვანას ხსნარს 60 მლ. ქლოროფორმში ვადუღებდით 15 წთ-ის განმავლობაში წინასწარ 85^0C-მდე გაცხელებულ წყლის აბაზანაზე. გაცივების შემდეგ, გამოყოფილ ნალექს ვფილტრავდით ბიუხნერის ძაბრში, ვრეცხავდით მცირე რაოდენობა აცეტონით და ვაკრისტალებდით ეთანოლიდან. მიიღება თეთრი ფერის კრისტალები. გამოსავლიანობა 26 გ. (61, 36%).

2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β,D-გალაქტოპირანოზილიზოთიორონიუმ ბრომიდი. ანალოგიურად მიმდინარეობს 3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ- β,D-გალაქტოპირანოზილიზოთიორონიუმ ბრომიდის სინთეზი. გამოსავლიანობა 15 გ. (54%) .$T_{ლღ}$ 134-136^0C. (ლიტ. $T_{ლღ}$ 139-147^0C, $[\alpha]_D+16^0$)

1-S-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა (თიოგლუკოზა) (I). 27 გ. იზოთიორონიუმ ბრომიდს ვუმატებდით წინასწარ 85^0C-მდე

გაცხელებულ 108 მლ წყალში გახსნილ 10,8გ $Na_2S_2O_5$-ს(ბრომიდი იხსნება), 55 მლ. ოთხქლორიან ნახშირბადს და მორევის პირობებში ვაცხელებდით ნარევს წყლის აბაზანაზე. გაცივების შემდეგ ორგანულ ფენას ვრეცხავდით წყლით (2X30მლ), ვუმატებდით გლაუბერის მარილს და ვაყოვნებდით 20 საათის განმავლობაში ოთახის ტემპერატურაზე. ფილტრატს ვაორთქლებდით ვაკუუმზე (40^0C). გამოსავლიანობა 13,6 გ. (72%). მეთანოლიდან ორჯერ გადაკრისტალების შემდეგ მიიღება თეთრი ფერის კრისტალები $T_{ლღ}$ 111-112^{0}C. ლიტერატურული მონაცემებით [112]: . $T_{ლღ}$ 110-112^{0}C.

<u>თიოგალაქტოზა (II).</u> თიოგლუკოზის მსგავსად მოვახდინეთ თიოგალაქტოზის სინთეზი. გამოსავლიანობა 7 გ. (66,6%). $T_{ლღ}$ 80-81^{0}C. (ლიტ. $T_{ლღ}$ 83^{0}C, $[\alpha]_D$+11,3^0).

<u>1-S-ტრიფენილმეთილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა. (III).</u> 0,51გ. (0,0014 მოლი) თიოგლუკოზის ხსნარს 25მლ. აბსოლუტურ ეთერში და 0,32მლ. ტრიეთილამინში 30-40^{0}C ტემპერატურაზე ვუმატებდით წვეთ-წვეთობით 0,52გ. (0,0018მოლი) ტრიფენილქლორმეთანის ხსნარს 30მლ. აბსოლუტურ ეთერში. წარმოქმნილ ნალექს $(C_2H_5)_3N{\cdot}HCl$ ვფილტრავდით 20 სთ-ის დაყოვნების შემდეგ. ფილტრატს ვაკონცენტრირებდით ვაკუუმში კრისტალების გამოყოფამდე. ნალექის გადაკრისტალების შემდეგ ეთანოლიდან გამოსავლიანობა 0,6გ. (61,5%). $T_{ლღ}$ 124-125^{0}C. R_f 0,63 (სისტემა ბ) $[\alpha]^{18}_D$+22,8^0 (c 0,52 $CHCl_3$): ნაპოვნია; % C 64,85; H 5,20. S 4,98. გამოთვლილია C 65,3; H 5,6; S 5,12.$C_{33}H_{34}SO_9$.

<u>1-S-ტრიფენილმეთილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-Dგალაქტოპირანოზა (IV).</u> თიოგალაქტოზის კონდენსაციის რეაქციას ტრიფენილქლორმეთანთან ვატარებდით ზემოთაღწერილის ანალოგიურად, გამოსავლიანობა 0,52გ. (54,2%) $T_{ლღ}$ 103-104^{0}C. R_f 0,71 (სისტემა ბ) $[\alpha]^{19}_D$+14,7^0 (c 0,30; $CHCl_3$): ნაპოვნია %; C 64,1; H 5,08; S 5,56. $C_{33}H_{34}SO_9$. გამოთვლილია % C 65,3; H 5,6; S 5,12.

3.1.2. აცეტილირებული თიოგლუკოზისა და თიოგალაქტოზის კონდენსაცია ტრიმეთილქლორმეთანთან

<u>1-S-ტრიმეთილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა (V).</u> 2გ. (0,005 მოლი) თიოგლუკოზის ხსნარს 35 მლ აბსოლუტურ ეთერში ვუმატებდით 0,82 მლ. ტრიეთილამინს და ვაცხელებდით 30-50^{0}C-ს ფარგლებში მუდმივი მორევის პირობებში, შემდეგ საწვეთი ძაბრიდან ვამატებდით 0,7 მლ. ახლადგადადენილ (n^{20}_D=1,3890, 56^0/721 ატმ) ტრიმეთილქლორსილანს და ვაგრძელებდით მორევას 1 სთ. 18 სთ-ის დაყოვნების შემდეგ ვფილტრავდით. ნალექს $(C_2H_5)_3N$. HCl ვრეცხავდით ეთერით და ფილტრატს ვაკონცენტრირებდით ვაკუუმზე (40^{0}C) ნალექის გამოყოფამდე. მოყვითალო ფერის ნალექს ვაკრისტალებდით ეთანოლიდან. გამოსავლიანობა 1,58გ. (66,6%) $T_{ლღ}$ 57-58^{0}C. ნაპოვნია %: C 46,6; H 5,98; S 6,84; Si 6,33. $C_{17}H_{28}O_9$ S- Si. გამოთვლილია %: C 46,6; H 6,4; S 7,2; Si 6,4. R_f 0,72 სისტემა (დ). $[\alpha]^{18}_D$+5,4^0 (c 0,33; $CHCl_3$). ბმრ^{13} C(δ,მ.ნ.) $CDCl_3$. 92,8(C-1); 70,6(C-2); 74,0(C-3); 67,9(C-4); 78,2(C-5); 61,8(C-6); 165,0-172,8(c=0); 14,8-23,0(CH_3).

<u>1-S-ტრიმეთილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა (VII).</u> წინა ცდის მსგავსად ჩატარებულ იქნა 1-S-ტრიმეთილსილილ-2-3-4-6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის სინთეზი თიოგალაქტოზის კონდენსაციით ტრიმეთილქლორსილანთან. მიღებულ იქნა თეთრი ფერის კრისტალები. გადაკრისტალების შემდეგ (ეთანოლიდან) გამოსავლიანობა 1,45 (62,7%) $T_{ლღ}$ 59-60^{0}C. R_f 0,63 სისტემა (დ). $[\alpha]^{18}_D$+8,6^0 (c 0,45; $CHCl_3$). ნაპოვნია %: C 47,51; H 5,84; S 7,55; Si 6,25. $C_{17}H_{28}O_9$ S- Si. გამოთვლილია %: C 46,8; H 6,4; S 7,2; Si 6,4.

3.1.3. თიოგლუკოზისა და თიოგალაქტოზის კონდენსაცია ტრიფენილქლორსილანთან.

<u>1-S-ტრიფენილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა (VI).</u> 35 მლ. აბსოლუტური ეთერისა და 0,82 მლ. ტრიეთილამინის ნარევში ვუმატებდით 2გ. (0,005 მოლი) თიოგლუკოზას მორევის პირობებში 40^0C ტემპერატურაზე, წვეთ-წვეთობით ვამატებდით 1,6გ. ტრიფენილქლორსილანს გახსნილს 15 მლ. აბსოლუტურ ეთერში. 20 სთ-ის დაყოვნების შემდეგ წარმოქმნილ ნალექს $(C_2H_5)_3N \cdot HCl)$ ვფილტრავდით. ფილტრატს ვაორთქლებდით ვაკუუმზე (40^0C) კრისტალების გამოყოფამდე. ვაკრისტალებდით ეთანოლიდან. გამოსავლიანობა 2,1 (61,5%) $T_{\text{ლღ}}$ 211,5-213^0C. R_f 0,9 სისტემა (ვ). $[\alpha]^{18}_D+12,4^0$ (c 0,3; $CHCl_3$). ნაპოვნია %: C 61,73; H 5,45; S 5,14; Si 4,50. $C_{33}H_{34}O_9SSI$ გამოთვლილია %: C 61,73; H 5,45; S 5,14; Si 4,50. ი.წ. სპექტრი (ν, $სმ^{-1}$) 488 (S-Si); 1430 (Si-C_6H_5); 1120, 1090, 1025 (C-O-C); 750 ($C\text{-}H_{\text{არომ}}$); 570 (C-S).

<u>1-S-ტრიფენილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა (VIII).</u> თიოგალაქტოზის კონდენსაციის რეაქცია ტრიფენილქლორსილანთან ვატარებდით ზემოთაღწერილის ანალოგიურად, გამოსავლიანობა 1,78გ. (59,2%) $T_{\text{ლღ}}$ 215-216^0C. R_f 0,86 (სისტემა ვ) $[\alpha]^{18}_D+10,8^0$ (c 0,42; $CHCl_3$) ნაპოვნია, %: C 61,03; H 4,87; Si 4,03. $C_{33}H_{34}O_9S$-Si. გამოთვლილია % C 61,73; H 5,45; S 5,14; Si 4,50.

3.1.4. 1-S-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოზისა და 1-S-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოზის კონდენსაცია დიბუტილქლორარსინთან და დიფენილქლორარსინთან

1-S-დიბუტილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა (IX). 2 გ (0,005 მოლი) თიოგლუკოზას 35 მლ აბსოლუტურ ეთერში ვუმატებდით 0,82 მლ ტრიმეთილამინს და მუდმივი მორევის პირობებში ვაცხელებდით 30-50°C-მდე, შემდეგ წვეთ-წვეთობით ვუმატებდით ახლადგადადენილ დიბუთილქლორარსინის ეთერხსნარს, მორევას ვაგრძელებდით. 17 სთ-ის დაყოვნების შემდეგ ვფილტრავდით ნალექს $(C_2H_5)_3N{\cdot}HCl$, ფილტრატს ვაკონცეტრირებდით ვაკუუმზე ნალექის მიღებამდე. ნალექს ვაკრისტალებდით ეთანოლიდან. გამოსავლიანობა 1,95 გ (65%). $T_{ლღ}$ 111-112,5 °C. R_f 0,33 სისტემა (დ). $[\alpha]^{16}_D$+8,3^0 (c 0,38; $CHCl_3$). ნაპოვნია %: C 48,0; H 6,9; As 13,63. გამოთვლილია %: C 47,8; H 6,7; As 13,6.ბმრ^{13} C(δ,მ.ნ.) $CDCl_3$. 90,0(C-1); 70,0(C-2); 73,8(C-3); 68,5(C-4); 77,5(C-5); 62,0(C-6); 162,5-172 (4CO); 35,9-42,0(CH_2); 15-24(CH_3).

1-S-დიბუთილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა (X). 1-S-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის კონდენსაციით დიბუტილქლორარსინთან ანალოგიურ პირობებში მიღებულ იქნა 1-S-დიბუთილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა გამოსავლიანობით 1,8 გ (59,8%). $T_{ლღ}$ 105-106 °C. R_f 0,52 (სისტემა დ). $[\alpha]^{17}_D$+6,7^0 (c 0,41; $CHCl_3$). ნაპოვნია %: C 48,3; H 7,0; As 13,7. გამოთვლილია %: C 47,8; H 6,7; As 13,6.

1-S-დიფენილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა (XI). 2 გ (0,005 მოლი) თიოგლუკოზას 35 მლ აბსოლუტურ ეთერში ვუმატებდით 0,82 მლ ტრიმეთილამინს მუდმივი მორევის პირობებში, სარეაქციო არეს ვაცხელებდით 50°C-მდე, შემდეგ წვეთ-წვეთობით ვუმა-

ტებდით ახლადგადადენილ დიფენილქლორარსინის ეთერხსნარს, მორევას ვაგრძელებდით. შემდეგ ვფილტრავდით, ფილტრატს ვტოვებდით მეორე დღემდე, ვაკონცენტრირებდით ნალექის მიღებამდე. ნალექს ვაკრისტალებდით ეთანოლიდან. გამოსავლიანობა 2,04 გ (63%). $T_{ლღ}$ 113-114 °C. R_f 0,47 (სისტემა დ). $[\alpha]^{17}_{D}+15,2^0$ (c 0,32; $CHCl_3$). ნაპოვნია %: C 53,0; H 5,1; S 5,5; As 13,0. გამოთვლილია %: C 52,7; H 4,9; S 5,4; As 12,7.

<u>1-S-დიფენილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β- D-გალაქტოპირანოზა (XII).</u> თიოგალაქტოზის კონდენსაციის რეაქციას დიფენილქლორარსინთან ვატარებდით ზემოთ აღწერილის ანალოგიურად. მიღებული 1-S-დიფენილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის გამოსავლიანობაა 1,9 გ (53,1%). $T_{ლღ}$ 118-119,5 °C. R_f 0,40 (სისტემა დ). $[\alpha]^{18}_{D}+10,4^0$ (c 0,35; $CHCl_3$). ნაპოვნია %: C 53,1; H 5,0; S 5,7; As 13,2. გამოთვლილია %: C 52,7; H 4,9; S 5,4; As 12,7.

3.1.5. ტრიბუტილკალაქლორიდის კონდენსაციის რეაქციები თიოგლუკოზასთან და თიოგალაქტოზასთან

<u>1-S-ტრიბუტილკალა-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა (XIII).</u> 2 გ (0,005 მოლი) თიოგლუკოზის ხსნარს 35 მლ აბსოლუტურ ეთერში და 0,8 მლ ტრიეთილამინში 30-50°C გაცხელების პირობებში, წვეთ-წვეთობით ვუმატებდით 2,06 მლ ტრიბუტილკალაქლორიდს. 18სთ დაყოვნების შემდეგ წარმოქმნილ თეთრი ფერის ნალექს $(C_2H_5)_3N.HCl$ ვაცილებდით გაფილტვრით. ფილტრატს ვაორთქლებდით ვაკუუმში (40^0 C) და დარჩენილ სიროფს ვაკრისტალებდით ეთანოლიდან. ამოსავლიანობა 1,9 გ (53,07%). R_f 0,98 (სისტემა ა). $[\alpha]^{18}_{D}+24,8^0$ (c 0,65; $CHCl_3$). ნაპოვნია %: C 48,62; H 7,56; S 3,8; Sn 19,09. $C_{26}H_{46}O_9SSn$. გამოთვლილია %: C 47,96; H 7,04; S 4,27; Sn 18,6.

1-S-ტრიბუტილკალა-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა (XIV). 1-S-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის კონდენსაციას ტრიბუტილკალაქლორიდთან ვატარებდით ანალოგიურ პირობებში. სინთეზირებული ნაერთის გამოსავლიანობა 1,81გ (50,5%). $[\alpha]^{18}_{D}$+21,6^0 (c 0,52 ქლოროფორმი). იწ სპექტრი (ν, სმ$^{-1}$): 340(S-Sn); 1020, 111^0, 1310(C-O-C). 595(Sn-C). ნაპოვნია, %: C48,43; H 6,93; S 3,96; Sn 18,28. $C_{26}H_{46}O_9SSn$ $CHCl_3$). გამოთვლილია %: C 47,96; H 7,04; S 4,27; Sn 18,6.

3.1.6. დეზაცეტილირება

1-S-ტრიბუტილკალა-β-D-გლუკოპირანოზას სუსპენზიას, რომელიც შეიცავს 1გ (0,0015 მოლი) 1-S-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზას (XIII) ნივთიერებას და 0,21 მლ აბსოლუტურ მეთანოლს, ვუმატებდით 0,1 მლ 1N ნატრიუმის მეთილატის ხსნარს და ვურევდით ნალექის სრულ გახსნამდე. ვაყოვნებდით 18 სთ 5^{0}C-ის ფარგლებში. გამოიყოფა თეთრი ფერის კრისტალები (XVI). გაფილტვრისა და გადაკრისტალების შემდეგ (იზოპროპილის სპირტი), გამოსავლიანობა 0,4გ (54,0%) $T_{ლღ}$ 171-172^{0}C, %). $[\alpha]^{16}_{D}$+8,2^0 (c 0,42 ეთანოლი). ნაპოვნია, %: C43,92; H 7,64; S 6,83; Sn 24,07. $C_{18}H_{38}O_5SSn$. გამოთვლილია %: C 44,5; H 7,8; S 6,5; Sn 24,5. იწ სპექტრი (ν, სმ$^{-1}$): 370(S-Sn); 1050(C-O-C). 470(Sn-C).

1-S-ტრიფენილსილილ-β-D-გლუკოპირანოზა 1,0გ. (0,001 მოლი) 1-S-ტრიფენილსილილ-2-3-4-6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის სუსპენზიას 0,11 მლ აბსოლუტურ მეთანოლში ვუმატებდით 0,1 მლ 2N ნატრიუმის მეთილატს და ვურევდით ნალექის გახსნამდე. ვაყოვნებდით 18 სთ-ს 5^{0}C ტემპერატურაზე. გამოიყოფოდა თეთრი ფერის კრისტალები. მეთანოლიდან გადაკრისტალების შემდეგ გამო-

სავლიანობა 0,4გ. (55,5%) $T_{ლღ}$ 198,5-200^{0}C. R_f 0,44 (სისტემა გ) $[\alpha]^{16}$+31,6^0 (c 0,4 ეთილაცეტატი) ნაპოვნია, %: C 62,94; H 6,13; S 7,09; Si 6,08. $C_{24}H_{26}O_5S$-Si. გამოთვლილია % C 63,11; H 5,77; S 7,11; Si 6,22.

3.2. Se-C, Se-Si, Se-As ბმის შემცველი გლიკოზიდების სინთეზი

3.2.1.აცეტოსელენგლუკოზისა და აცეტოსელენგალაქტოზის კონდენსაცია ტრიფენილქლორმეთანთან

2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილსელენ ბრომიდი
41გ. α-ბრომ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-D-გლუკოპირანოზას ვუმატებდით 12,3გ. სელენშარდოვანას, 50 მლ. აცეტონს (ბრომაცეტილგლუკოზა გაიხსნა აცეტონში) და ვადუღებდით 15 წთ. წინასწარ 85^{0}C-მდე გაცხელებულ წყლის აბაზანაზე. გაცივების შემდეგ გამოიყოფა ნალექი, ბიუხნერის ძაბრზე გაფილტერისა და მცირე რაოდენობა აცეტონით ჩარეცხვის შემდეგ მიიღება თეთრი ფერის კრისტალები. გამოსავლიანობა 28გ. (62%).

2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-D-გალაქტოპირანოზილსელენ ბრომიდი. ანალოგიურად, წინა ცდის მსგავსად ჩავატარეთ 2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-D-გალაქტოპირანოზილსელენ ბრომიდის სინთეზი. დაკონცენტრირების შემდეგ რჩება სიროფისებური მასა, რომელსაც ვაკრისტალებდით აცეტონიდან. $T_{ლღ}$ 139-142^{0}C, გამოსავლიანობა 12 გ. (47%).

1-Se-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D–გლუკოპირანოზა (XVII). 10 გ. (0,019 მოლი) გლუკოპირანოზილსელენ ბრომიდეს ვუმატებდით წინასწარ 85^{0}C-მდე გაცხელებულ 40 მლ. წყალში გახსნილ 4 გრ. $Na_2S_2O_5$ (ბრომიდი იხსნება) 20 მლ CCl_4 და მორევის პირობებში ვაცხელებდით ნარევს წყლის აბაზანაზე 15 წთ. წარმოიქმნება ორი ფენა CCl_4-ის და წყლის. გამყოფი ძაბრით. ორი ფენის დაყოფის შემდეგ ორგანულ

ფენას ვრეცხავდით ცივი წყლით (2X50მლ). გაერთიანებულ ორგანულ ფენას ვაყოვნებდით გლაუბერის მარილზე 20 სთ-ის განმავლობაში ოთახის ტემპერატურაზე. ფილტრატს ვაკონცენტრირებდით წყლის ვაკუუმზე 40-50-მდე დარჩენილ სიროფს შევინახავდით მაცივარში, მეორე დღეს გამოიყოფა თეთრი ფერის კრისტალები. ეთანოლიდან გადავაკრისტალების შემდეგ მიიღება ნივთიერება რომელსაც ვაშრობდით P_2O_5-ზე. გამოსავლიანობა 5,2 (67,5%) სისტემა (ა) R_f 0,65 $T_{ლღ}$ 94-95^{0}C. R_f 0,9 $[\alpha]^{19}_D+21^0$ (c 0,62 ქლოროფორმი). ნაპოვნია, %: C 40,02; H 5,11. $C_{14}H_{20}SeO_9$. გამოთვლილია %: C 40,87; H 4,6. ი.წ. სპექტრი (ν, სმ$^{-1}$): 2580 (Se-H); 1650 (C=O); 1010, 1040 (C-O-C).

<u>1-Se-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა (XVIII).</u>

სელენგალაქტოზილბრომიდის მოქმედებით $Na_2S_2O_5$-თან CCl_4-ის თანაობისას ანალოგიურ პირობებში სინთეზირებულ იქნა 2-3-4-6-ტეტრა-0-აცეტილ-1-Se-β-D-გალაქტოპირანოზა. გამოსავლიანობა 2,62გ. (43,7%) $T_{ლღ}$ 100-101^{0}C. R_f 034 (სისტემა ა) $[\alpha]^{17}_D+34,2^0$ (c 0,43 ქლოროფორმი). ნაპოვნია, %: C 41,24; H 5,06. $C_{14}H_{20}SeO_9$. გამოთვლილია %: C 40,7; H4,6.

<u>1-Se-ტრიფენილმეთილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა (XIX).</u> 0,62 გ. (0,0014 მოლი) სელენგლუკოზის ხსნარს 25 მლ ქლოროფორმში და 0,32 მლ. ტრიეთილამინში 60^{0}C-დე გაცხელების პირობებში, ვუმატებდით წვეთ-წვეთობით 0,52 (0,0018 მოლი) ტრიფენილქლორმეთანის ხსნარს 30 მლ აბსოლუტურ ეთერში. წარმოქმნილ ნალექს $(C_2H_5)_3N\cdot HCl$ ვფილტრავდით 20 სთ-ის დაყოვნების შემდეგ. ფილტრატს ვაკონცენტრირებდით ვაკუუმში კრისტალების გამოყოფამდე. ნალექის გადაკრისტალების შემდეგ (ეთანოლიდან) გამოსავლიანობა 0,6გ. (61,5%) $T_{ლღ}$=124-125^{0}C. R_f 0,63 (სისტემა ე) $[\alpha]^{18}_D+21,8^0$ (c 0,62 $CHCl_3$). ნაპოვნია, %: C 61,05; H 5,08. $C_{33}H_{34}SeO_9$. გამოთვლილია %: C 60,64; H 5,2. იწ. სპექტრი (υსმ$^{-1}$); 1090, 1110 (C-O-C); 1720 (C=O); 590 (Se-C); 1420, 1460 (CH_3); 710, 740

(ph). ბმრ^{13}C სპექტრი (σ მ.ნ) 92,5 (C-1); 71,0 (C-2); 76,0 (C-3); 70,7 (C-4); 77,9 (C-5); 60,08 (C-6); 101,8 (C-7); 171,4 -176,8 (C=O); 128,7-133,8 (ph); 20,0-28,7 (CH_3).

<u>1-Se-ტრიფენილმეთილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-Dგალაქტოპირანოზა (XX).</u> სელენგალაქტოზის კონდენსაციით ტრიფენილქლორმეთანთან ვატარებდით ზემოთ აღწერილის ანალოგიურად, გამოსავლიანობა 0,56 გ. (57,8%). $T_{ლღ}$ 103-104^{0}C. R_f 0,72 (სისტემა ვ) $[\alpha]^{19}_D$+15,6^0 (c 0,31 $CHCl_3$). ნაპოვნია, %: C 60,19; H 5,77. $C_{33}H_{34}SeO_9$. გამოთვლილია %: C 60,64; H 5,2. იწ. სპექტრი (ν,სმ$^{-1}$); 1150, 1240 (C-O-C); 1725 (C=O); 640 (Se-C); 1410-1430, 1460 (CH_3); 700, 750, 800 (ph). ბმრ^{13}C სპექტრი (δ, მ.ნ) 94,8 (C-1); 77,3 (C-2); 76,6 (C-3); 72,7 (C-4); 82,6 (C-5); 61,3 (C-6); 101,1 (C-7); 168,9 -171,0 (C=O); 126,7-138,3 (ph); 20,5-28,9 (CH_3).

3.2.2. სელენგლუკოზისა და სელენგალაქტოზის კონდენსაცია ტრიმეთილქლორსილანთან

<u>1-Se-ტრიმეთილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა (XXI).</u> 0,62გ (0,0014 მოლი). სელენგლუკოზის ხსნარს 25 მლ. ქლოროფორმში ვუმატებდით 0,32 მლ. ტრიეთილამის და ვაცხელებდით 50-60^{0}C-ის ფარგლებში, მუდმივი მორევის პირობებში, შემდეგ საწვეთი ძაბრიდან ვამატებდით 0,7 გრ. ახლადგადადენილ ტრიმეთილქლორსილანის და ვაგრძელებდით მორევას 1 სთ. 18 სთ-ის დაყოვნების შემდეგ გავფილტრე. ნალექს $(C_2H_5)_3N\cdot HCl$ ვრეცხავდით ეთერით და ფილტრატს ვაკონცენტრირებდით ვაკუუმზე (40^{0}C) ნალექის გამოყოფამდე. ვაკრისტალებდით ეთანოლიდან. გამოსავლიანობა 0,44გ. (60,5%). $T_{ლღ}$ 96-97^0 C R_f 0,51 (სისტემა გ) ნაპოვნია, %: C 43,6; H 6,0; Si 6,1; $C_{17}H_{28}SeSi$. ამოთვლილია %: C 42,2; H 5,8, Si 5,8; R_f 0,69 სისტემა (დ) . ბმრ^{13}C სპექტრი (σ

მ.ნ) 91,8 (C-1); 84,7 (C-2); 74,5 (C-3); 70,8 (C-4); 71,9 (C-5); 69,2 (C-6); 168,2 (C-7); 170,6 (C=O); 10,2-27,5 (CH_3).

1-Se-ტრიმეთილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა (XXIII). სელენგალაქტოზის კონდესაციის რეაქციას ტრიმეთილქლორსილანთან ვატარებდით ზემოთ აღწერილის ანალოგიურად, გამოსავლიანობა 0,38 გ. (52,7%) $T_{ლღ}$ 98-99^{0}C R_f 0,44 (სისტემა გ) $[\alpha]^{17}_D$+9,4^0 (c 0, 31 ქლოროფორმი). ნაპოვნია, %: C 42,6; H 5,9; Si 5,89. გამოთვლილია %: C 42,2; H 5,8, Si 5,8.

3.2.3.აცეტილირებული სელენგლუკოზისა და სელენგალაქტოზის კონდენსაცია ტრიფენილქლორსილანთან

1-Se-ტრიფენილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა (XXII) 0,62 გ (0,0014 მოლი) სელენგლუკოზის ხსნარს 25 მლ ქლოროფორმში ვუმატებდით 0,32 მლ ტრიეთილამინს, ვაცხელებდით 50-60°C-მდე და მუდმივი მორევის პირობებში წვეთ-წვეთობით ვუმატებდით 0,55 გ (0,0018 მოლი) ტრიფენილქლორსილანის ეთერხსნარს, მორევას ვაგრძელებდით 18 სთ. შემდეგ ვფილტრავდით, ფილტრატს ვაკონცენტრირებდით ვაკუუმზე კრისტალების გამოყოფამდე. ნალექს ვაკრისტალებდით ეთანოლიდან. გამოსავლიანობა 0,63 გ (62,6%). $T_{ლღ}$ 192-193°C. R_f 0,63 (სისტემა ბ) $[\alpha]^{18}_D$+22,7^0 (c 0, 4 ქლოროფორმი). ნაპოვნია %: C 57,7; H 5,1; Si 4,23. გამოთვლილია %: C 57,4; H 5,08; Si 4,2. ბმრ^{13}C სპექტრი (σ მ.ნ) 95,5 (C-1); 71,2 (C-2); 73,6 (C-3); 66,8 (C-4); 77,0 (C-5); 62,5 (C-6); 170,4 (C-7); 175,6 (C=O); 20,6-29,7 (CH_3); 127,1-133,6 (ph).

1-Se-ტრიფენილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა (XXIV). 1-Se-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის მოქმედებით ტრიფენილქლორსილანთან ვატარებდით ზემოთ

აღწერილის ანალოგიურად. მიღებულ იქნა 1-Se-ტრიფენილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა. გამოსავლიანობაა 0,54 გ (52,4%). $T_{ლღ}$ 196-197°C. R_f 0,37 (სისტემა გ) $[\alpha]^{18}_D$+11,5^0 (c 0, 48 ქლოროფორმი). ნაპოვნია %: C 57,8; H 5,12; Si 4,3. გამოთვლილია %: C 57,4; H 5,08; Si 4,2.

3.2.4. 1-Se-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოზის და 1-Se-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოზის კონდენსაცია დიბუტილქლორარსინთან და დიფენილქლორარსინთან

1-Se-დიბუტილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა (XXV). 0,62 გ (0,0014 მოლი) სელენგლუკოზის ხსნარს 25 მლ ქლოროფორმში ვუმატებდით 0,32 მლ ტრიეთილამინს და ვაცხელებდით 50-60°C-მდე მუდმივი მორევის პირობებში, წვეთ-წვეთობით ვუმატებდით 0,49 გ (0,0018 მოლი) ტრიბუთილქლორარსინის ეთერხსნარს, მორევას ვაგრძელებდით 18 სთ. შემდეგ ვფილტრავდით, ფილტრატს ვაყოვნებდით მეორე დღემდე და ვაკონცეტრირებდით ვაკუუმზე კრისტალების გამოყოფამდე. ნალექს ვაკრისტალებდით ეთანოლიდან, მიიღება თეთრი ფერის კრისტალები. გამოსავლიანობა 0,82 გ (54,8%). $T_{ლღ}$ 114-115 °C. R_f 0,82 (სისტემა დ) $[\alpha]^{17}_D$+20,1^0 (c 0, 3 ქლოროფორმი). ნაპოვნია %: C 44,35; H 6,2; As 14,11. გამოთვლილია %: C 44,1; H 6,18; As 12,5.

1-Se-დიბუტილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა (XXVI). 1-Se-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის კონდენსაციით დიბუტილქლორარსინთან ზემოთ აღწერილის ანალოგიურად მიღებულ იქნა 1-Se-დიბუთილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა. გამოსავლიანობა 0,75 გ (50,1%). $T_{ლღ}$ 101-102,5 °C. R_f

0,42 (სისტემა დ) $[\alpha]^{18}_{D}+23,4^0$ (c 0, 53 ქლოროფორმი). ნაპოვნია %: C 44,3; H 6,2; As 14,18. გამოთვლილია %: C 44,1; H 6,18; As 12,5.

<u>1-Se-დიფენილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა (XXVII).</u> 0,62 გ (0,0014 მოლი) სელენგლუკოზის ხსნარს 25 მლ ქლოროფორმში ვუმატებდით 0,32 მლ ტრიეთილამინს და ვაცხელებდით 50-60°C-მდე მუდმივი მორევის პირობებში. სელენგლუკოზის გახსნის შემდეგ წვეთ-წვეთობით ვუმატებდით 0,48 გ (0,0018 მოლი) დიფენილქლორარსინის ეთერხსნარს, მორევას ვაგრძელებდით 18 სთ-ის განმავლობაში. შემდეგ ვფილტრავდით, ფილტრატს ვაყოვნებდით მეორე დღემდე და ვაკონცენტრირებდით ვაკუუმზე კრისტალების გამოყოფამდე. ნალექს ვაკრისტალებდით ეთანოლიდან, მიიღება თეთრი ფერის კრისტალები. გამოსავლიანობა 49,3 გ (51,2%). $T_{ლღ}$ 131-132,5 °C. R_f 0,31 (სისტემა დ) $[\alpha]^{18}_{D}+15,7^0$ (c 0, 47 ქლოროფორმი). ნაპოვნია %: C 49,2; H 4,9; As 12,4. გამოთვლილია %: C 48,8; H 4,5; As 11,7. ბმრ ^{13}C სპექტრი (σ მ.ნ) 95,5(C-1); 71,2 (C-2); 73,5 (C-3); 68,8 (C-4); 73,7 (C-5); 62,5 (C-6); 168-171 (C=O); 20,0-21,0 (CH_3); 126-137 (ph).

<u>1-Se-დიფენილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა (XXVIII).</u> სელენგალაქტოზის რეაქციას დიფენილქლორარსინთან ვატარებდით ზემოთ აღწერილის ანალოგიურად. მიღებული 1-Se-დიფენილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის გამოსავლიანობაა 47,2 გ (49,2%). $T_{ლღ}$ 123-124 °C. R_f 0,40 (სისტემა დ) $[\alpha]^{17}_{D}+19,8^0$ (c 0, 3 ქლოროფორმი). ნაპოვნია %: C 49,5; H 4,7; As 12,5. გამოთვლილია %: C 48,8; H 4,5; As 11,7.

3.3. ჰეტეროციკლების შემცველი O–გლიკოზიდების სინთეზი

3.3.1. α-ქლორ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-D-გლუკოპირანოზის რეაქციები ჰეტეროციკლურ ამინებთან

α-ქლორ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-D-გლუკოპირანოზა. 20 გ გლუკოზის პენტააცეტატის ხსნარს 60 მლ ქლოროფორმში ვუმატებდით 13 გ PCl_5 და 5 გ $AlCl_3$ და ვადუღებდით 2 სთ-ის განმავლობაში. 500 მლ ყინულიანი წყლის დამატებისას და ორგანული ფენის ნატრიუმის ჰიდროკარბონატის ნაჯერი ხსნარით დამუშავების შემდეგ ქლოროფორმიან ფენას ვტოვებდით ღამის განმავლობაში. უწყლო $CaCl_2$-ზე და ნახშირზე. გაფილტვრის შემდეგ ფილტრატს ვუმატებდით პეტროლეინის ეთერს და ვტოვებდით ამწოვ კარადაში ფაიფურის ჯამზე ასაორთქლებლად. მიიღება თეთრი ფერის კრისტალები. გამოსავლიანობა 14,8 გ (79%) მეთანოლიდან გადაკრისტალების შემდეგ. $T_{ლღ}$ 115-116^{0}C. $[\alpha]_D^{20}$ +165,7. (C 0,61 ქლოროფორმი).

α-ქლორ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა.

ცდას ვატარებდით ზემოთ აღწერილის ანალოგიურად. მიღებული α-ქლორაცეტილირებული გალაქტოპირანოზის გამოსავლიანობაა 14,1 გ. (75,2%).

5-0-(2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო-(3,3,1)-ნონან-1-N-ამინი (XXXIII).

0,08გ (0,0002 მოლი) α-ქლორ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილგლუკოპირანოზისა და 0,5გ (0,0016 მოლი) ადუქტი (XXX)-ის ხსნარს 20-25 მლ მშრალ ეთერში, ოთახის ტემპერატურაზე ვუმატებდით ახლადდამზადებულ 0,09 გ ვერცხლის კარბონატს (მიღებისთანავე ვფილტრავდით, ვრეცხავდით სპირტით), ეთერით და ვაშრობდით ვაკუუმ-ექსიკატორში). იმის გამო, რომ მორევის პირობებში ენერგიულად ხდებოდა ნახშირბადის (IV) ოქსიდის გამოყოფა, ხშირად ვხდიდით კოლბას საცობს. ერთი საათის შემდეგ გაზის გამოყოფა მცირდებოდა. მექანიკურ მორევას ვაგრძელებდით 15-18 საათი. ნალექს ვაცილებდით გაფილტვრით. ფილტრატს ვაორთქლებდით ვაკუუმში. წარმოქმნილ სიროფს ვხსნიდით ქლო-

როფორმში, ვამუშავებდით გააქტივებული ნახშირით, ვფილტრავდით და კვლავ ვაორთქლებდით. მიღებული ნალექის გადაკრისტალების შემდეგ (ჰექსანიდან) მიიღება თეთრი ფერის კრისტალები. გამოსავლიანობა 0,64 გ (58%). Tლღ 115-116^{0}C. მისი შერეული სინჯი საწყის ადუქტთან (XXX), რომლის ლღობის ტემპერატურაა 232-2330C, ლღვება 142-145^{0}C-ზე, ე.ი. იძლევა ლღობის ტემპერატურის დეპრესიას. რეაქციის მიმდინარეობას ვამოწმებდით თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის საშუალებით. R_f 0,72 (სისტემა ქლოროფორმი-მეთანოლი 19:1). ნაპოვნია %: C 63,21; H 6,34; N 2,05. $C_{34}H_{41}O_{11}$. გამოთვლილია %: C 63,85; H 6,4; N 2,2. იწ. სპექტრი (νსმ$^{-1}$); 732,763 (მიუთითებს ბენზოლის ბირთვში 1,2 ჩანაცვლებაზე); 3479 (NH_2 ვალენტ.); 1689 (NH_2 დეფორმ.); 948-1025 (გემ.-დიმეთილის ჯგუფი); 1720(C=O); 586-624 (C-H არომ.); 1040-1120 (C-O-C); 2923-2854(CH_3). ბმრ^{1}H (δ,ვ.მ.ნ.), $CDCl_3$: 7,0-7,5 მ (8H, არომატული ბირთვის პროტონები); 2,9 ს. (2H, N$\underline{H}_2$); 1,45 და 1,47 ს (გემ-დიმეთილის ჯგუფების პროტონები, 4C$\underline{H}_3$, 12H); 1,75-2,10 4ს (12H, 4COC$\underline{H}_3$); 4,52 დ. (1H, H-1, $J_{1,2}$=8,0 ჰც); 5,09 დ.დ. (1H, H-2, $J_{2,1}$=8,0ჰც. $J_{2,3}$=10,4 ჰც); 3,70 დ.დ (1H, H-3, $J_{3,2}$=10,4 ჰც. $J_{3,4}$=3,3 ჰც); 5,18 დ. (1H, H-4, $J_{4,3}$=3,0 ჰც, $J_{4,5}$=9,5 ჰც); 3,87 დ.დ.დ. (1H, H-5, $J_{5,4}$=9,5 ჰც, $J_{5,6}{}^1$=5,0 ჰც , $J_{5,6}{}^2$=2,5 ჰც); 4,11 დ.დ. (1H, H-$6_2{}^1$, $J_6{}^1{}_6{}^2$=12,0 ჰც, $J_6{}^2{}_5$=2,5 ჰც), 4,22 დ.დ. (1H, H-6^2, $J_6{}^2{}_6{}^1$=12,0 ჰც, $J_6{}^1{}_5$=5,0 ჰც)..

<u>5-0-(2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ-(4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო-(3,3,1)-ნონან-1-N-აცეტოგლიცინის მეთილის ეთერი (XXXIV).</u> 0,55გ (0,0015 მოლი) α-ქლორ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილგლუკოპირანოზის, 0,62 გ(0,0014 მოლი) ადუქტი (XXXI)-ის და 0,063 გ ვერცხლის კარბონატის ურთიერთქმედებით ანალოგიური მეთოდით სინთეზირებულ იქნა (XXXIV) ნივთიერება, რომელიც წარმოქმნის თეთრი ფერის კრისტალებს, გამოსავლიანობა 0,8 გ (70%). $T_{ლღ}$ 179-180°C. ამ ნაერთის შერეული სინჯი საწყის

ადუქტთან (XXXI), რომლის ლღობის ტემპერატურა არის 186-188^{0}C, ლღვება 160-161^{0}C-ზე, ე.ი. იძლევა ლღობის ტემპერატურის დეპრესიას. R_f 0,83 (სისტემა ბ). ნაპოვნია %: C 60,33; H 6,62. N3,33; $C_{39}H_{48}O_{14}N_2$. გამოთვლილია %: C 60,92; H 6,25; N 3,64. იწ. სპექტრი (სმ$^{-1}$); 763, 972 (მიუთითებს ბენზოლის ბირთვში 1,2 ჩანაცვლებაზე); 1650 (CO-NH); 1735 (C=O); 586 (C-H არომ.); 1040-1120 (C-O-C); 28542913 (CH_3); 1226-1373 (გემ.-დიმეთილის ჯგუფები).

ბმრ^{1}H (δ,ე.მ.ნ.), $CDCl_3$: 7,0-7,5 მ (8H, არომატული ბირთვის პროტონები); 3,68 ს. (3H, COOC$\underline{H}_3$); 3,20 ს (1H, N$\underline{H}$); 1,75-2,07 4ს (12H, 4COC$\underline{H}_3$); 3,5-2,5 (5H, 2C$\underline{H}_2$ +N$\underline{H}$); 1,43 და 1,45 ს (12H, გემ-დიმეთილის ჯგუფების პროტონები 4C$\underline{H}_3$); 4,43 დ. (1H, H-1, $J_{1,2}$=8,0 ჰც); 5,05 დ.დ. (1H, H-2, $J_{2,1}$=8,0 ჰც. $J_{2,3}$=9,5 ჰც); 3,75 დ.დ (1H, H-3, $J_{3,2}$=9,5 ჰც. $J_{3,4}$=3,0 ჰც); 5,20 დ. (1H, H-4, $J_{4,3}$=3,0 ჰც, $J_{4,5}$=9,5 ჰც); 3,84 დ.დ.დ. (1H, H-5, $J_{5,4}$=9,5 ჰც, $J_{5,6^1}$=5,0 ჰც, $J_{5,6^2}$=2,5 ჰც); 4,11 დ.დ. (1H, H-6^1, $J_{6^1,6^2}$=12,0 ჰც, $J_{6^2,5}$=2,5 ჰც), 4,22 დ.დ. (1H, H-6^2, $J_{6^2,6^1}$=12,0 ჰც, $J_{6^1,5}$=5,0 ჰც).

<u>5-0-(2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ-(4,4,8,8-ტეტრა-მეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო-(3,3,1)-ნონან-1-N-5-მეტოქსიტრიპ-ტამინი (XXXV). 0</u>,029გ (0,00008 მოლი) α-ქლორ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-გლუკოპირანოზის, 0,39გ (0,00008 მოლი) ადუქტი (XXXII)-ის და 0,0343 გ ვერცხლის კარბონატის ურთიერთქმედებით ანალოგიური მეთოდით მიღებულ იქნა (XXXV) ნივთიერების თეთრი ფერის კრისტალები. გამოსავალი 0,31 გ (47%). $T_{ლღ}$ 159-160^{0}C. მიღებული ნაერთის შერეული სინჯი საწყის ადუქტთან (XXXII), რომლის ლღობის ტემპერატურა არის 187-188^{0}C ლღვება 166-168^{0}C-ზე, ე.ი. იძლევა ლღობის ტემპერატურის დეპრესიას. R_f 0,57 (სისტემა ქლოროფორმი-მეთანოლი 3:1). ნაპოვნია %. C 66,38; H 6,11. N 3,14. $C_{45}H_{52}O_{12}N_2$.გამოთვლილია %: C 66,5; H 6,4; N 3,44.

ბმრ[1]H (δ,ვ.მ.ნ.), $CDCl_3$: 10,7 ს (8H, ტრიპტამინის NH); 7,5-6,8 მ (11H, არომატული ბირთვის პროტონები); 3,0-2,5 მ. (5H, CH_2– CH_2+ NH); 3,63 ს (3H, OCH_3); 1,32 და 1,41 ს (12H, გემ-დიმეთილის ჯგუფების პროტონები $4CH_3$); 4,46 დ. (1H, H-1, $J_{1,2}$=8,0 ჰც); 5,09 დ.დ. (1H, H-2, $J_{2,1}$=8,0 ჰც, $J_{2,3}$=9,5 ჰც); 3,70 დ.დ (1H, H-3, $J_{3,2}$=9,5 ჰც. $J_{3,4}$=3,0 ჰც); 5,13 დ. (1H, H-4, $J_{4,3}$=3,0 ჰც, $J_{4,5}$=9,5 ჰც); 3,84 დ.დ.დ. (1H, H-5, $J_{5,4}$=9,5 ჰც, $J_{5,6^1}$=5,0 ჰც, $J_{5,6^2}$=2,5 ჰც); 4,10 დ.დ. (1H, H-6[1], $J_{6^1,6^2}$=12,0 ჰც, $J_{6^2,5}$=2,5 ჰც), 4,20 დ.დ. (1H, H-6[2], $J_{6^2,6^1}$=12,0 ჰც, $J_{6^1,5}$=5,0 ჰც); 1,96; 198; 2,02; 2,08 4 ს (12H, $4COCH_3$).

3.3.2. α-ქლორ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილგალაქტოპირანოზის კონდენსაცია ჰეტეროციკლურ ამინებთან

5-0-(2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზილ-(4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო (3,3,1) ნონან-1-N-ამინი (XXXVI). ცდას ვატარებდით ზემოთ აღწერილის ანალოგიურად. მიღებული ნივთიერების გამოსავლიანობაა 0,54 გ. (51,3%). R_f37,4 $[\alpha]^{17}_D$+37,4 +165,7. (c 0,47ქლოროფორმი). ნაპოვნია %: C 63,52; H 6,34; N 2,38. $C_{34}H_{41}O_{11}N$. გამოთვლილია %: C 63,85; H 6,4; N 2,2. ბმრ[13]C (δ,ვ.მ.ნ.), $CDCl_3$: 104,4; 80,8; 84,5; 76,9; 72,3; 71,6 (გალაქტოზის C_{1-6}); 168,5-170,0 (C=O); 13,9-24,7 ($4COCH_3$); 124,39; 120,5; 133,93; 113,87 (ბენზოლის ერთი რგოლის $C_{1'-4'}$); 121,37; 129,69; 119,05; 125,73 (ბენზოლის მეორე რგოლის $C_{1''-4''}$); 46,52 და 44,74 ($2C(CH_3)_2$); 24,34 და 24,13 (გემ-დიმეთილის ჯგუფების $2C(CH_3)_2$); 157,9; 138,5; 60,0; 46,5; 153,4; 134,7; 65,5; 44,74 (ოქტაციკლის C_{1-8}).

5-0-(2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზილ-(4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო-(3,3,1)-ნონან-1-N-აცეტოგლიცინის მეთილის ეთერი (XXXVII). ცდას ვატარებდით ზემოთ აღწერილის ანალოგიურად. მიღებული ნივთიერების გამოსავლიანობაა 0,4 გ.

(55,7%). $C_{39}H_{48}O_{14}N_2$ნაპოვნია. %: C 60,53; H 6,83; N 3,58. R_f0,54 $[\alpha]^{19}_D$+34,2. (C $0,_5$CHCl$_3$). გამოთვლილია %: C 60,92; H 6,25; N 3,64.იწ. სპექტრი (νსმ$^{-1}$); 3332 (NH_2 ვალენტ.); 1234-1457 (გემ.-დიმეთილის ჯგუფი); 1710 (C=O); 580-600 (C-H არომ.); 1041-1172 (C-O-C); 1627,2854,2923(CH_3). ბმრ^{1}H (δ,ე.მ.ნ.), $CDCl_3$: 7,0-7,5 მ (8H, არომატული ბირთვის პროტონები); 3,60 ს. (3H, COOC$\underline{H}_3$); 3,20 ს (1H, N$\underline{H}$); 2,0-3,0 (5H, 2C$\underline{H}_2$+N$\underline{H}$); 1,43 და 1,45 ს (12H, გემ-დიმეთილის ჯგუფების პროტონები 4C$\underline{H}_3$); 5,67 დ. (1H, H-1, $J_{1,2}$=8,3 ჰც); 5,31 დ.დ. (1H, H-2, $J_{2,1}$=8,0 ჰც. $J_{2,3}$=10,4 ჰც); 5,05 დ.დ (1H, H-3, $J_{3,2}$=10,4 ჰც. $J_{3,4}$=3,4 ჰც); 5,40 დ.დ. (1H, H-4, $J_{4,3}$=3,4 ჰც, $J_{4,5}$=9,5 ჰც); 4,01დ. (1H, H-5, $J_{5,4}$=9,5 ჰც, $J_{5,6}{}^1$=5,0 ჰც, $J_{5,6}{}^2$=2,5 ჰც); 4,11 დ.დ. (1H, H-6^1, $J_6{}^1{}_6{}^2$=12 ჰც, $J_6{}^2{}_5$=2,5 ჰც), 4,18 დ.დ. (1H, H-6^2, $J_6{}^2{}_6{}^1$=12 ჰც, $J_6{}^1{}_5$=5,0 ჰც); 2,02-2,14 4s(12H, 4CO-CH_3).

<u>5-0-(2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზილ)-(4,4,8,8-ტეტ-რამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო-(3,3,1)-ნონან-1-N-5-მეტოქსიტრი-პტამინი (XXXVIII).</u> ცდას ვატარებდით ზემოთ აღწერილის ანალოგიურ-ად. მიღებული ნივთიერების გამოსავლიანობაა 0,39გ. (44,5%). $C_{45}H_{52}O_{12}N_2$. $T_{ლღ}$=149-160^{0}C R_f0,37 $[\alpha]^{19+40}_D$+40. (C 0,37CHCl$_3$). $C_{45}H_{52}O_{11}N_2$ ნაპოვნია %: C 66,01; H 6,98; N 3,80. გამოთვლილია %: C 66,5; H 6,4; N 3,44

დ ა ს კ ვ ნ ე ბ ი

1.სინთეზირებულია 1-S-ტრიფენილმეთილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა და 1-S-ტრიფენილმეთილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა.

2.სინთეზირებულია S-S_i ბმის შემცველი ნახშირწყლების წარმოებულები; 1-S-ტრიფენილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა, 1-S-ტრიმეთილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა. 1-S-ტრიფენილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა და 1-S-ტრიმეთილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა.

3.სინთეზირებულია S–Sn ბმის შემცველი ნახშირწყლების წარმოებულები; 1-S-ტრიბუთილკალა-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა, 1-S-ტრიბუთილკალა-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა.

4.სინთეზირებულია S-As ბმის შემცველი ნახშირწყლების წარმოებულები, კერძოდ 1-S-დიბუტილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა, 1-S-დიბუტილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა, 1-S-დიფენილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა და 1-S-დიფენილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა.

5.სინთეზირებულია Se-გლიკოზიდები Se-C ბმით. კერძოდ 1-Se-ტრიფენილმეთილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა, 1-Se-ტრიფენილმეთილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა.

6.სინთეზირებულია Se-S_i ბმის შემცველი ნახშირწყლების წარმოებულები, კერძოდ 1-Se-ტრიმეთილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა, 1-Se-ტრიფენილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-

გლუკოპირანოზა, 1-Se-ტრიფენილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა და 1-Se-ტრიმეთილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა.

7.სინთეზირებულია Se-As ბმის შემცველი ნახშირწყლების წარმოებულები, კერძოდ 1-Se-დიბუტილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა, 1-Se-დიფენილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა, 1-Se-დიბუტილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა, 1-Se-დიფენილარსინ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა.

8.სინთეზირებულია ლაღიძის ნახშირწყლების შემცველი O-გლიკოზიდები, კერძოდ 1-O-(4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო (3,3,1) ნონან-1-ილ-ამინო-5-ოლი)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა, 1-O-(4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო (3,3,1) ნონან-1-ილ-ამინო-5-ოლი)- 2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა, 1-O-(4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო (3,3,1) ნონან-1-N-ილ-აცეტოგლიცინმეთილის ეთერი-5-ოლ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა, 1-O-(4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო (3,3,1) ნონან-1N-ილ-აცეტოგლიცინმეთილის ეთერი-5-ოლ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა, 1-O-(4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო (3,3,1) ნონან-1N-(5^{1}-მეთოქსიინდოლ-3^{1}-β-ეთილ-5-ოლ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა, 1-O-(4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო (3,3,1) ნონან-1N-(5^{1}-მეთოქსიინდოლ-3^{1}-β-ეთილ-5-ოლ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა.

9.სინთეზირებულ ნაერთთა სტრუქტურა შესწავლილ იქნა ელემენტური ანალიზით, პოლიმეტრული ანალიზით, ი.წ. სპექტროსკოპიით, ბმრ^{13}C და ბმრ^{1}H სპექტროსკოპიით.

10.სინთეზირებული ნაერთები საინტერესოა სპეციფიური ბიოლოგიური აქტივობის გამო. მათ გააჩნიათ გამოყენების რეალური პერსპექტივა

ლიტერატურა

1. Химия углеводов. Кочетков Н.К., Бочков А.Ф., Дмитриев Б.А., Усов А.И., Чижов С.С., Шибаев В.Н. М., Химия, 1967, с. 235-240.
2. Химия и обмен углеводов. Докюване Д., Дегутис Ю. Москва, Изд. «Наука». 1975.
3. Курс теоретических основ органической химии. Темникова Т.И. Москва, Химия, 1968, с. 132-139.
4. Kochetkov N.K., Dochkov A.F., Sokolovskaya T.A., Snyatkova V.I. O-glycosides. Carbohydrate Research; 1971, vol 16, p.17-19.
5. Бочков А.Ф., Афанасьев В.А. Заиков Г.Е. образование и расщепление гликозидных связей. Изд. «Наука». М; 1978, с. 14-18.
6. Теоретические основы органической химии. Ингольд К. М., Мир, 1973, с. 165-192.
7. Hemieux R.U., Hayami Jun-ichi. Synthesis of glycosilhalogenides. Can. J.Chem; 1965, v.43, p.2162-2163.
8. Schmidt O.T., Herok I., Synthesis of 1-chloro-2,3,4,6-tetra-O-acetylglycosides. Ann, 1969, v.63, p.587-589.
9. Hemieux R.U., Morgan A.R., Synthesis of 1-chloro-2,3,4,6-tetra-O-acetygalactisides. Can. J.Chem; 1966, v.43, p.2190-2192.
10. Fisher E., Synthesis of O-glycosides. Her., 1995, v.28. p.1145-1151.
11. Hirst E.L., Mitchell W.E.A. Percival E.E., Percival E.G.V. Synthesis of methyl Esthers. Of D-xylose. J. Chem. Soc; 1969, p 3170-3175.
12. perlin A.S. Methanolysis of Carbohydrate orthoacetates. Canad. Journ., Chem., 1963, v.41, p.555-558.
13. Некоторые вопросы химии серусодержащих соединений Челинлжер Ф. М., Изд. иностр. лит. 1963. с 32-67.
14. Метаболизм соединений серы.Янг Л., моу Дж. М., изд. иностр. лит., 1961.
15. Пептиды. Шродер Э., Любке К. Москва, Мир, 1967, с. 72-74.

16. Основы учения об антибиотиках. Егоров Н.С. Москва, изд. высшая школа, 1979, с. 135-141.
17. Химия пестицидо.в Мельников Н.Н.. Ь., Изд. химия, 1968, с. 72-78.
18. Фунгициды в сельском хозяйстве.Гольшин Н.М. Москва,Изд. Колос, 1970, с. 32-62.
19.The Monosaccharides. Stenek I., Gerny M., Kocourek I. Praque, 1963, p. 614-642.
20. "Кремнеорганические фосфора и серы",Борисов С.Н., Воронков М.Г., Лукевиц Э.Я. Л., 1968, с. 75-89.
21. Микроэлементоы человека Бабенко Г.А. М. 1989, с. 37-89
22. Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. т.VIII. Оболенщев Р.Д., Гальперн Г.Д., Гурьянова Е.Н. 1968 Москва изд "высшая школа". 1968.
23. Селен В продуктах питания. Голубкина Н. А., Хотимченко С.АМ. 1994, с. 23-38.
24. Christ H.W. Selenium and host defence towards viruses. Review.Proc Nutr Soc. 1999, Vol.58. p.238- 239.
25. Chazot G. Selenium et neurologic. Med. and nutr. 1987, Vol. 34, № 5. p.296-298.
26. Геохимическая экология.- Ковальский В.В. М.: Наука. 1974, с. 189 - 198.
27. Tyrala E. E., Borschel M. W., Jacobs J. R. Selenate fortification of infant formulas improves the selenium status of preterm infants .Am J Clin Nutr. 1996, Vol. 64, №6. p. 860-865.
28. Torra M., Rodamilans M., Montero F. et al. Serum selenium concentration of a healthy northwest Spanish population. Biol. Trace Elem Res. 1997, Vol. 58, №2. p.127-133.
29. Tong W.M., Wang F. Alterations in rat pancreatic islet beta cells induced by Keshan disease pathogenic factors: protective action of selenium and vitamin E Metabolism. 1998, №4, p.74-75.

30. Zimmermann T., Albrecht S., Kuhne H. et al. Selenium administration in patients with sepsis syndrome. A prospective randomized study. Med Klin. 1997, №2, p. 3-4.

31. Kukreja R., Khan A. Effect of selenium deficiency and its supplementation on DTH response, antibody forming cells and antibody titre. Indian J. Exp. Biol. – 1998, №2, p.36-38.

32. Kiremidjian-Schumacher L., Roy M. Selenium and immune flinction. Z Emahrungswiss. 1998, №2, p. 125-127.

33. Kostakopoulos A., Kotsalos A., Alexopoulos J. et al. Serum selenium levels in healthy adults and its changes in chronic renal failure. Int-Urol-Nephrol. 1990, Vol. 22, №4. p. 397-401.

34. Spagnolo A., Morisi G., Marano G. et al. Serum selenium and precursors ofcardiovascular risk factors in adolescents. Eur.J.Epidemiol. 1991,Vol.7 №6. p. 654-657.

35. Thomas A.G., Miller V., Shenkin A., et al. Selenium and glutathione peroxidase status in paediatric health and gastrointestinal disease. J-Pediatr-Gastroenterol-Nutr. 1994, Vol.19, №2, p. 213-219.

36. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология. Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С. М., 1991, с. 496-497.

37. Селен в организме человека. Тутелян В. А.. М. Изд-во РАМН. 2002, с. 218-225.

38. Клиническая биохимия микроелементов. Панченко Л. Ф. М., 2004, с. 363-365.

39. Решетник Л.А. Биохимическое и Клиническое значение селена для здоровья человека. микроэлементы медицине. 2001, т. 2, с. 2-8.

40. Незаменимый селен. Саноцкий И. В.М., 2001, с. 96-98.

41. El-Bayoumy K, Sinhar. Mjlecular chemoprevention by selenium: A gonomic approach. Mutat Res/ 2005, №4, p. 3-6. №

42. Обшая органическая химия.Леви В.Г., Винаградова М.Г. и Кокорокной В.А., под редакцией академика Кочеткова Н.К. Москва, "Химия", 1984, т. 6, с. 34-62.

43. Селен и здоровые человека. Сборник Научных трудов. Решетник Л.А. Порфенова Е. О., 2000, с. 20-25.

44. Longnecker M. P., Taylor P.R., Levander O.A., Selenium in diet, blood andtoenails in relation to human healt in seleniferous area. Amer. I. Clin. Nutr. 1991, Vol. 53, p.1288-1289.

45. Голубкина Н. А. , мазо В.К., Гмошинский И. В., Зорин С.Н., Татбиев А. К., кириакова Н. Н., Гомеостаз селена в ходе реакции зкспериментальной анафилаксии у крыс получавших восстановленный глутатион и обогащенную селеном спирулину. Вопросы медицинской химии. 2000, т. 46, №1. с. 22-27.

46. Rannern T., Hylander E., Ladefoged K. et al. The metabolism of [75Se]selenite in patients with short bowel syndrome. JPEN J. Parenter Enteral Nutr. 1996, Vol. 20, №6. p. 412 - 416.

47. Ramaekers V. T., Calomme M., Vanden-Berghe D. et al. Selenium deficiency triggering intractable seizures. Neuropediatrics. 1994, Vol. 25, №4. p. 217-223.

48. Steinmaus C., Arsenic in drinking vater and bledder cancer. Review. Cancer Inveat 2000, Vol 18, №2, p. 174-182.

49. Wagner G. Nuhn P. Uber. Die Alkalispaltung von selenoglucosiden. ЖОрХ, 19666 т.12 с.762-763.

50. როგავა მ., გუწუა ე., გახოკიძე რ., ბოჭორიშვილი თ., Se და Pb-ის ნაერთების გავლენა კონტრაქტილურ ცილათა სისტემის კუმშვადობის უნარზე ციტოკინდამოკიდებული ინდუცირებული ჰეპატიტის მოდელირებისას განვითარებული მოოკარდიუმის დისფუნქციის დროს. სამეცნიერო პრაქტიკული ჟურნალი კარდიო-ლოგია და შინაგანი მედიცინა. თბილისი, 2003, ტ. №4, გვ. 74-75.

51. Обшая органическая химия.Леви В.Г., Винаградова М.Г. и Кокорокной В.А., под редакцией академика Кочеткова Н.К. Москва, "Химия", 1984, т. 6, с. 34-62.

52. Cernu M., Stanek U. und Pacak I. Aus dem Institut bur Organic Chemie. der Korls-Universitat. Prag. CSSR, 1983, Vol. 4, №4, p.125-127

53. Barczai-Martos M., Rorosu P. Nature, 1950, №16, p.922-923.

54. Wagner G., Nuhn P. Uber die saurekatysierte Hydrolyse von Selenoglucosiden. "Arch pharmaz und Ber. Dtsech. pharmas Ges", 1965, Vol. 15, №10, p.675-676.

55. Wagner G., Nuhn P.Milt, uber @Selenoglukoside@ Arch Pharmaz und Ber. Dtsch. Pharmaz Ges@, 1965, №4, p.472-473.

56. Denid Jams R. Zingaro Ralph A. Dimethlarsinous acid esters of 1-htio- and Selenogalaktose. A new class of potentiall carcinostatic agents "phosph and sulfar", Tetrahedronleter 1978, №5, p.623-624.

57. Remion J. Dimont W. and Krief A. New regiospecific routos to olefins from B. hydroxy selenides. Tetrahedronlet. 1976, №17, p. 537-539.

58. Токсичность редких металлов. Медгиз, М., М.,1963.

59. Селен и Теллур Гиллебранд И. Москва "Химия", 1956.

60. Селен и Теллур. Бусев А.И. Москва "Химия", 1969.

61. Аналитическая химия Селена и Телура. Назаренко И.И. Ермаков А.Н. М., Наука, 1971.

62. Бусев А.И., Вавенко Н.Л. Хоанг Минь Тяу, Селенидиб, ЖОрХ, 1963, №17. с.972-973.

63. Полиамиды. Кореч Г., Мюлер Е., Венгер Ф. Госхимздат, М., 1957.

64. Ellis G.P., Honeyman J.O. Synthesis of Glukozilamins. J. Chem. Soc., 1952, p. 102-115.

65. By Hiromichi Kato. Chemical Studies on Amino-Carbonyl Reaction. Agr. Biol. Chem., 1962, v. 26, N 3, p. 187-192.

66. Современная органическая химия. Москва. Изд. Мир. 1981.

67. Методы элементарнторганической химии Кремний. Андрианов К.А. М., Изд. Наука. 1968.

68. Синтез и свойства кремнийсодержащих лактонов и лактамовю НИИТЭ. Едотов Н.С., Рыболка И.Г., Миронов В.Ф. НИИТЭ. ХИМИЯ М., 1975, с.15-40.

69. Взаимнодействие ε-капролактама диалкиларилдихлорсиланами и триэтилхлорсиланом. Андрианов К.А., Ногайдели А.И., Хананашвили Л.М., Ахобадзе Д.Ш., Ткешелашвили Р.Ш. Изд. АН СССР, сер. Хим. 1970, №5, с.1157-1159.

70. О реакциях α-пиролидона и ε-капролактама с органигидридсиланами и органогидридсилоксанами. Андрианов К.А., Ногайдели А.И., Хананашвили Л.М., Ахобадзе Д.Ш., Вардосанидзе Ц:Н. Сообщ. АН СССР, 1971, т. 63, №3, с.605-608.

71. Синтез некоторых силилированных лактамов. Ногайдели А.И., Ахобадзе Д.Ш., Хананашвили Л.М., Джибгашвили Г.Г. Сообщ. АН СССР, 1972, т.67, №2, с. 346-348.

72. Реакция алкил(арил)хлорсиланов и 1,4-дихлордисилоксанов с и ε-капролактамом и 2-пирролидоном. Андрианов К.А., Ногайдели А.И., Хананашвили Л.М., Ахобадзе Д.Ш., Ткешелашвили Р.Ш. Изд. АН СССР, 19726 №5, с.1150-1152.

73. Докторская дисертация Ахобадзе Д.Ш. Кремний- и сарасодержащие лактамы и кремнийорганические полиамиды. Синтез, свойства и применение. Тбилиси, 1996.

74. Kublaschvili R., Labartkava M., N-Glycosylation of isomeric aminobenzoic acids by glucose and mannose, Bull. Georgian Acid. Sci. 2003, v.168, №2 p269-271.

75. Kublaschvili R., Labartkava M., Samsoniya Sh., Synthesis of N-phenylglycosylamines on the basis of amino benzoic acids, proc. Georgian Acid. Sci. 2004, v.30, №3-4, p241-247.

76. Kublaschvili R., Gudavadze M., Bochoridze L., Sophromadze T., Effect of pH on activity of amino acids in Maillards reaction, proc. Georgian Acid. Sci. 2004, v.30, №3-4, p248-252.

77. Kublaschvili R., Labartkava M., Ugrekhelidze D., N-Glycosylation of isomeric aminophenols by mannose, rhamnose and maltose, J. Biol. Phys.and Chem., 2004, v.4, №2 p169-173.

78. კუბლაშვილი რ., ჩაჩუა ლ., სამსონია შ., თავისუფალი და N-გლიკოზილირებული ამინობენზოის მჟავების მონაწილეობით მაილარდის რეაქციაში, როც. ეორგ. ციდ. შცი. 2005. ტ.31, გვ.64-69.

79. Sidamonidze N., Janiashvili L., Tabatadze L., Bedukadze L., Tatarisvili M., Gakhokidze R. Synthesis of N-glycosides from α-pyrrolidone and ε-caprolactam. Bull. Georg. Acad. Sci. 2000, Г61, N1, p. 67-70.

80. Синтез 9-β-D-рибофуранозилгипоксантина-8-^{13}C. Гахокидзе Р.А., морчиладзе З.Г., Сидамонидзе Н.Н., Николаишвили С.А., Вардиашвили Р.О. Известия АН Грузии, 1993, т.19, №3, 4, с.243-245.

81. Сидамонидзе Н.Н. Джаниашвили Л.Н. Вардиашвили Р.О. Синтез некоторых лактамосодержащих N-гликозидов. Химия природных соединении. 2006, №2, с. 105-107.

82. Sidamonidze N., Janiashvili L., Vardiaschvili R., Gakhokidze R. Synthesis of 2,3,4,6-tetra-O-acetil-β-D-gluco-(galacto)piranozylcaprolactans and 2,3,4,6-tetra-O-acetil-β-D-gluco-(galacto)piranozylpyrrolidones Chemistry of Natural compounds, 2006, v. 42, N2, p127-129.

83. გაბრიჩიძე ი. სამედიცინო ქიმია, თბილისი, “უნივერსალი” 2005.

84. Лагидзе Р.М., Гатилов Ю.В., Стреленко Ю.А. Структура продукта трананнулярного взаимодействия 1,2,5,6-дибензо-3,3,7,7-тетраметил-циклооктандиона-4,8 с метиламином. Сообщ. АНГ СССР, 1989, №2, с.632-634.

85. Лагидзе. Р.М., Гатилов Ю.В., Стреленко Ю.А. Структура продукта трансаннулярного взаимодействия 1,2,5,6-дибензо-3,37,7-тетраметилци-клооктандиона-4,8 с метиламином. Сообщ. АНГСССР, 1989, №2, с.345-347.

86. Лагидзе Р.М., Иремадзе Н.К., Вашакидзе М.Ш. Синтез замещенных дибензо-9- азабицикло(3,3,1)-нонана. ЖОрХ 1968, т. 4, с. 205-206.

87. Лагидзе Р.М., Иремадзе Н.К. и др. Химия природных соед. Изд-во "Фан". Уз. ССР Ташкент, 1979, №1, с.43-45.

88. Лагидзе Р.М., Петров А.Д. Об алкилировании бензола диацетатом 1,4-бутиндиола в присуствии $AlCl_3$. Труды института химии ДАН СССР, 1952, с. 202-203.

89. Лагидзе Р.М. Реакции конденсации уксуснокислых эфиров некоторых многоатомных спиртов с ароматическими углеводородами в присуствии безводного хлористого алюминия. Труды института химии АН ГССР им. П.Г. Меликишвили и материалы первой научной сесии институтов химии АН трех республик Закавказья. 1950, т.2, с.125-126.

90. ლაღიძე რ., ირემაძე ნ., ლურსმანაშვილი., კირიაკიდი ა., ლაღიძე ჯ. 1,2,5,6-დიბენზო-3,3,7,7-ტეტრამეთილციკლოოქტადიონ-4,8-ახალი N-დამცველი რეაგენტი პეპტიდების სინთეზში. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მოამბე. 1983, 111, .№2, გვ. 305-308.

91. ლაღიძე ჯ., ირემაძე ნ., ლურსმანაშვილი მ., ქერდიყოშვილი ე., კირიაკიდი ა., ლაღიძე რ. ალკილნიტროზოშარდოვანას ახალი ანალოგების სინთეზი 4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-O-ბიციკლო-(3,3,1)-ნონან-1-N-ერბოს მჟავა-5-ოლისა და დცგკ-ს საფუძველზე. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მოამბე. 1986, 122, №2, გვ. 317-320.

92. ლაღიძე რ., კირიაკიდი ა., ირემაძე ნ., ჩაგელიშვილი ლ., ლაღიძე ჯ. ალკილნიტროზოშარდოვანების ანალოგების სინთეზი 1,2,5,6-დიბენზო-3,3,7,7-ტეტრამეთილციკლოოქტადიონ-4,8-ის გლიცინის, β-ალანინის და დიციკლოჰექსინკარბოდიიმიდის საფუძველზე საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მოამბე. 1987, 127, №1, გვ. 81-84.

93. კირიაკიდი ა., ლურსმანაშვილი მ., აბესაძე ი., დოლიძე ა. 1,2,5,6-დიბენზო-3,3,7,7-ტეტრამეთილციკლოოქტადიონ-4,8-ის საფუძველზე

ოქსა-ჰეტეროციკლური ნაერთების სინთეზი და კვლევა. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე. 2003, №3, გვ. 3-4.
94. Рукаводство к практическим работам по газовой хроматографии. Толяров В.В., Савинов И.М., Витенбург А.Г. М., Мир, 1984.
95. Оптимизация селективности в хроматографии. Хунмакерс П. М., Мир, 1989.
96. Газо-жидкостная хроматография. Ногаре С.Д., Джуувет Р.С. Москва. Изд-«Наука». 1996.
97. Peterson H., Riedl O. Samuelson. Gas chromatografic Separation of Aldonic Acids as Trimethylsilyl derivatives. I. Chromatografic. 1970. c. 159-172.
98. Verhaar L.A. Th. and H.G.j. Wilt. The gas chromatographic determination of polihydroxy monocarbonic acids obtained by oxygenation of hexoses in agueous alkaline solutions. I. Chromatographic, 1969, c 168-179.
99. Гахокидзе Р., Сидамонидзе Н., Вардиашвили Р. Иследование кислотного преврвщения преврвщения производных фруктозы газо-жидкостной храматографией. Georgian chemical Journal, 2005, v.5, 125.
100. R.Gakhokidze R.A, N. Sidamonidze N.N, N. Okujava N.B., N. Itriashvili N.O. Study of Acidic Isomerization of some Disaccharides by Gas-Liquid Chromatography. Bull. Georgian Academy of Sciences, 1998, v.158,№1 p.68-71.
101. გახოკიძე რ., სიდამონიძე ნ., ვარდიაშვილი რ., ოკუჯავა ნ., მონო- და დისაქარიდების ნაწარმთა მჟავური იზომერაციის შესწავლა აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიით. საქ. მეცნ. აკად. მაცნე , 2001, ტ.27, №3-4, გვ.248-252.
102. R. Gakhokidze R.A,. Sidamonidze N.N, Itriashvili N.O. The problem of Acidic Isomerization of some Disaccharides. Bull. Georgian Academy of Sciences, 2001, v.164, №2 p.295-299.
103. გახოკიძე რ., ჯიქია ნ., სიდამონიძე ნ., ვარდიაშვილი რ., ოკუჯავა ნ.. ცელობიოზის წარმოებულების მჟავური იზომერიზაციის შესწავლა აირ-

თხევადი ქრომატოგრაფიით. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი, 2005, №2, გვ. 122-125..

104. გახოკიძე რ., სიდამონიძე ნ., ჯიქია ნ., ოკუჯავა ნ. ლაქტოზის ნაწარმთა მჟავური გადაჯგუფების შესწავლა აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიით. საქართველოს მეცნ. კად. აცნე. 2006, ტ.32, №1-2 გვ210-214.

105 Rosu S.K., Chattopodhyay I. Sinthesis and antibacteriale evaluation ob some phenolic antiseptic salts ob 9-aminoacridine. I.Inst. chem.. (India), 1986, Vol. 58, №6, p. 201-202.

106. Микроэлементы человека. Бабенко Г.А. М. 1989.

107. გახოკიძე რ., სიდამონიძე ნ., ნიქვინიძე რ., ბოგვერაძე ნ., ზოგიერთი S-Sn ბმის შემცველი გლიკოზიდების სინთეზი. Georgia Chemical Journal, 2005, Vol. 5, №4, p. 357-358.

108. გახოკიძე რ., სიდამონიძე ნ., ბოგვერაძე ნ., ბედუკაძე ლ., ზოგიერთი სელენგლიკოზიდის სინთეზი. Georgia Chemical Journal, 2005, Vol. 5, №5, p. 435-436.

109. ქვარცხავა გ., კირიაკიდი ა., ჩანაცვლებული დიბენზოპენტალანების საფუძველზე ზოგიერთი ბრომ- და ნიტროწარმოებულის მიღება. ხალგაზრდა ქიმიკოსთა მეოთხე რესპუბლიკური კონფერენცია. თბილისი, 2003 წელი, 1-3 ივლისი, 20.

110. სამსონია გ., გახოკიძე რ., სიდამონიძე ნ., სამსონია თ., ჭავჭანიძე დ., რამიშვილი მ., ბოგვერაძე ნ., ზოგიერთი ჰეტეროციკლის შემცველი O-გლიკოზიდების სინთეზი. Georgia Chemical Journal, 2006, Vol. , № , p. .

110. Rasu S.K., Chattopodhyay I. Sinthesis and anti bacteriale evaluation of some phenolic antiseptic saltis of 9-aminoacridine. I. Inst. Chem.. (India) 1986, Vol. 58, №6, p. 201-202.

111. Fiscyth E. Sinthesis of 1-α-bromo-2,3,4,6-tetra-O-acetil-D-glycopiranozidis. Ber., 1996, 49, 584-585.

112. Barezai-Martos M., Korosy P. Tiosaccharides. Natura, 1990, 165, 369-370.

113. Биологическая роль микроелементов в жизнедеятельности человека и животних. Вайнар А.О. М., 1953, с. 225-228.

114. ბიოორგანული ქიმია. ტაბატაძე ლ, გახოკიძე ა. თსუ. 2005.

115. ბიოორგანულ ნაერთთა კვლევის მეთოდები. ამირხანაშვილი კ., გახოკიძე რ., სიდამონიძე ნ. თსუ. 2003.

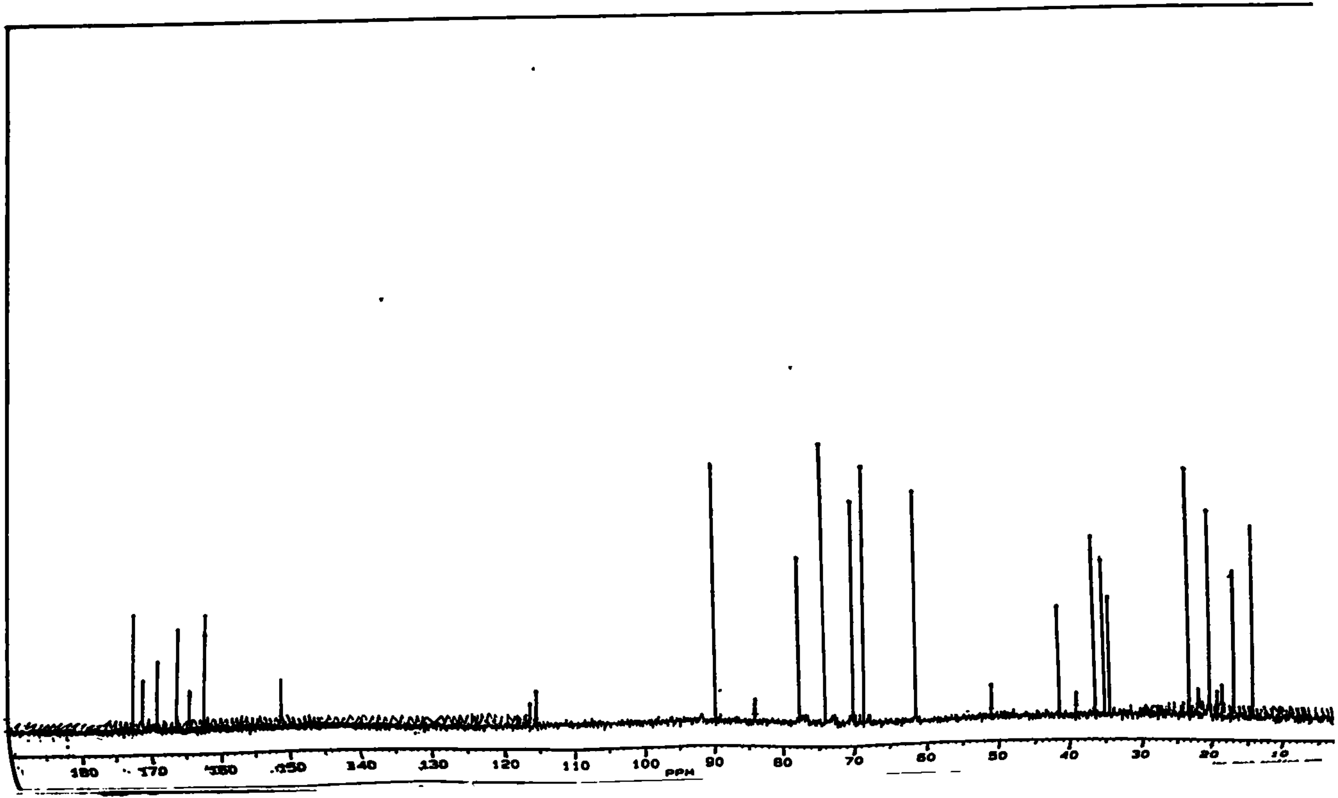
116. ბიოორგანულ რეაქციათა მექანიზმები გვერდწითელი მ, გახოკიძე რ, თსუ. 2006.

117. ლაბორატორიული პრაქტიკუმი ნახშირწყლების ქიმიაში გახოკიძე რ., სიდამონიძე ნ., მამულია ს., ვარდიაშვილი რ., ტაბატაძე ლ. თსუ. 2006.

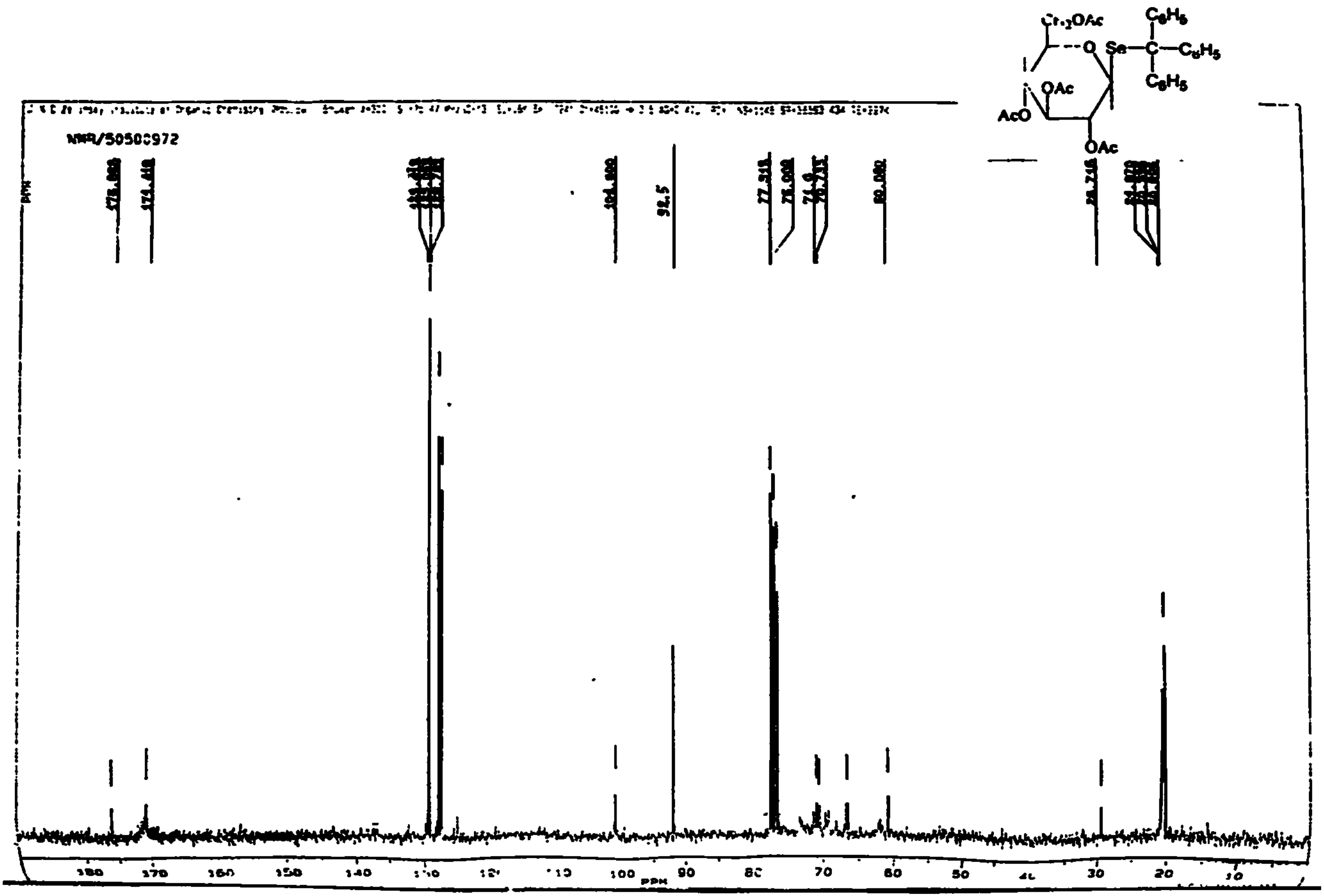
118. აკაკი გახოკიძე. ნებიერიძე ნ., ბოლქვაძე ნ., ბოჭოიძე ლ., ცინცაძე გ., გვერდწითელი მ. თსუ. 2006.

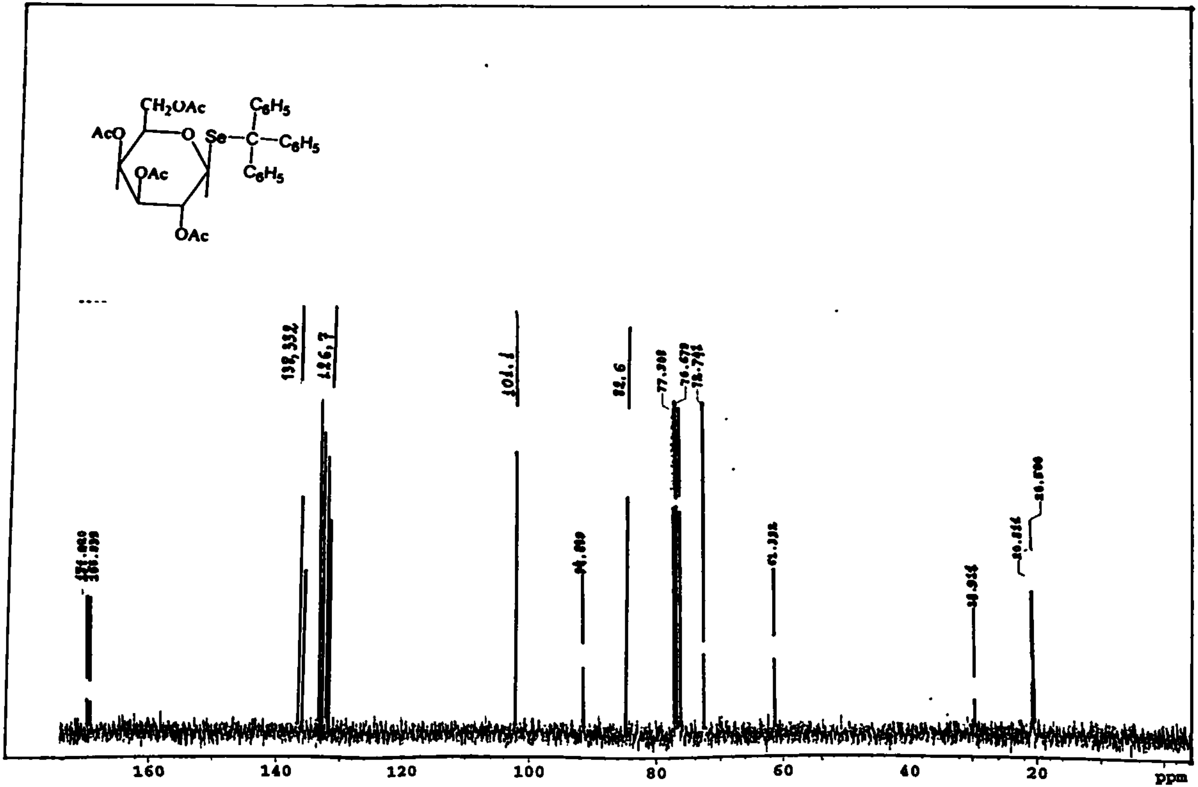
119. Основы Биохимии растений. Кретович В Л., ИЗД Высшая Школа Москва 1964.

120. Remion J. Dimont W. and Krief A. New regiospecific routos to olefins from B. hydroxy selenides. Tetrahedronlet. 1976, Vol. 5, №17, p.637-638.

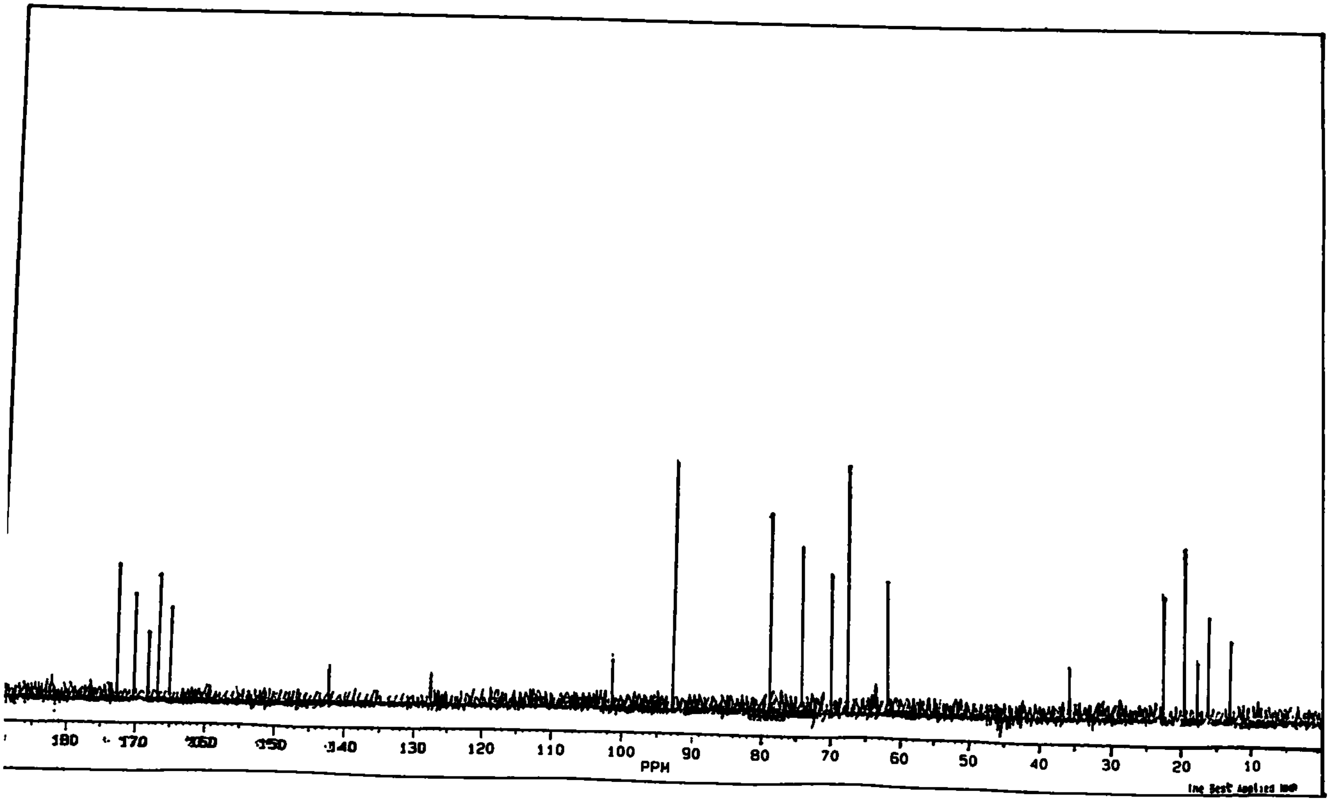


180 170 160 150 140 130 120 110 100 PPM 90 80 70 60 50 40 30 20 10

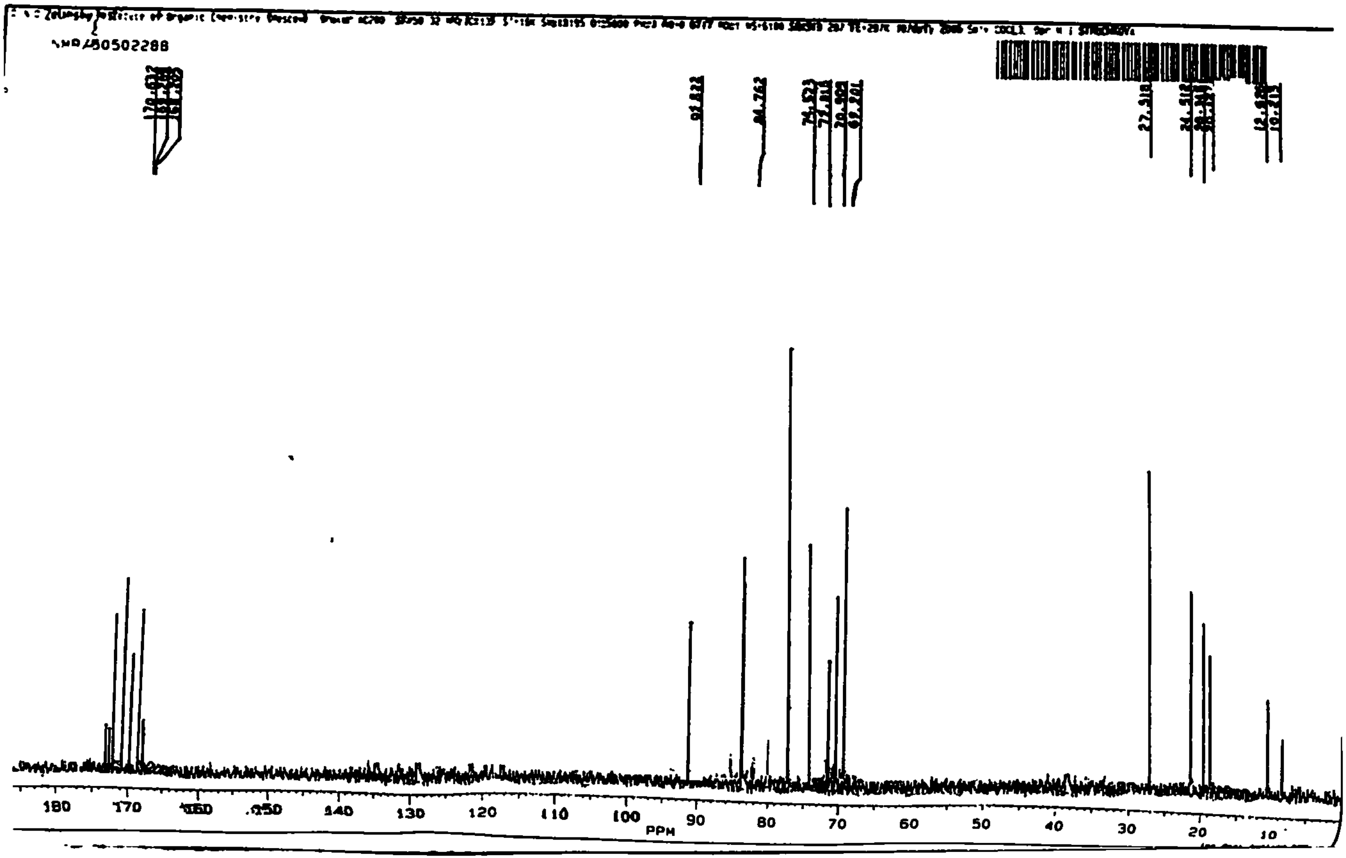

NMR/50500972
92.5
77.318
71.0
60.000
PPM
ppm
180
170
160
150
140
100
90
80
70
60
50
30
20



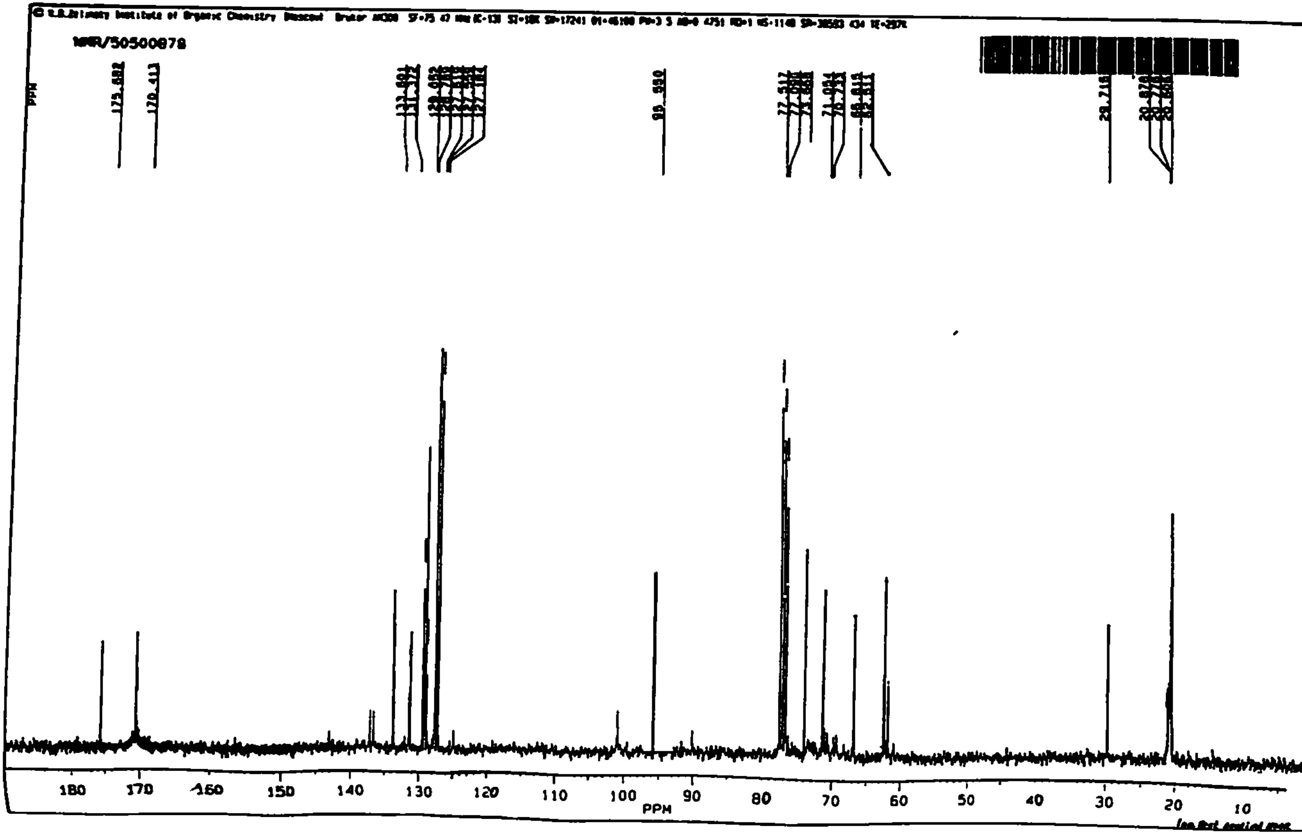
სურ. 3. 1-Se-ტრიფენილმეთილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა ბმრ ^{13}C სპექტრი

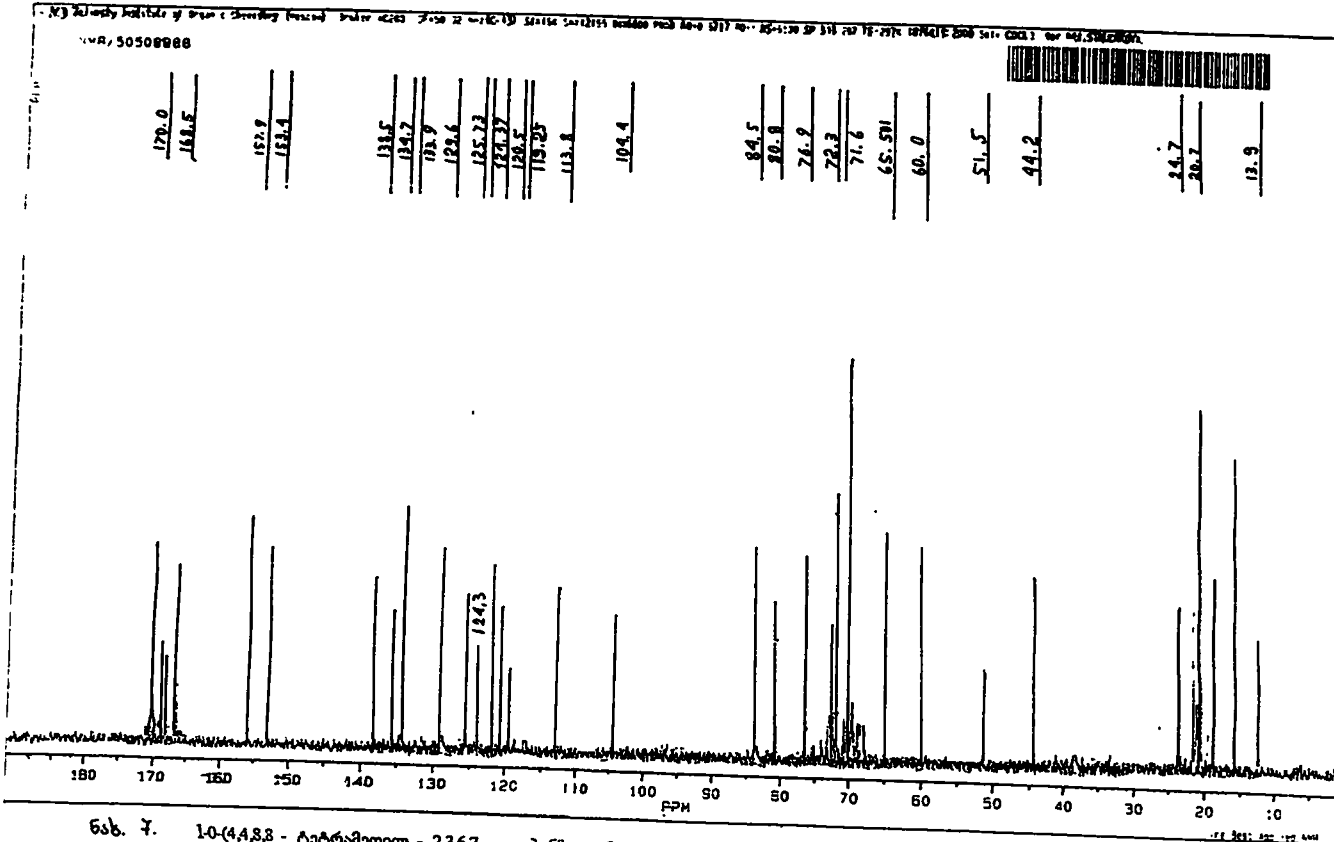


ნახ. 4 1-Se-ტრიმეთილსილილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის ბმრ ^{13}C სპექტრი

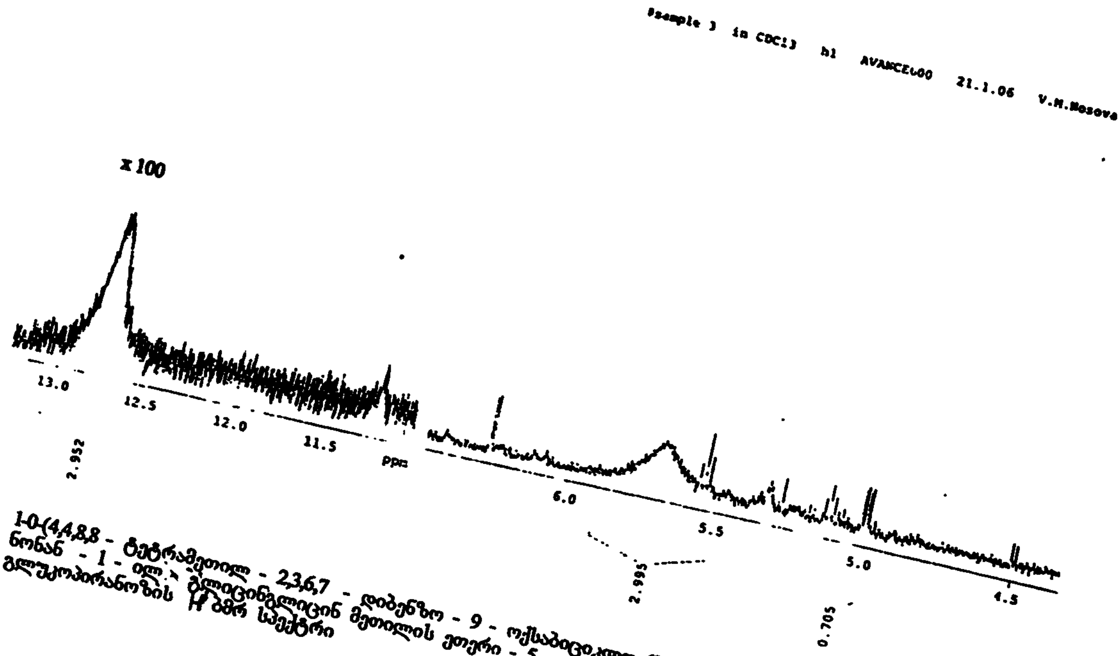


NMR/80502288
170.632
84.762
74.523
70.909
69.201
27.918
10.213
180
170
140
130
120
110
100
PPM
90
80
70
60
50
40
30
20
10

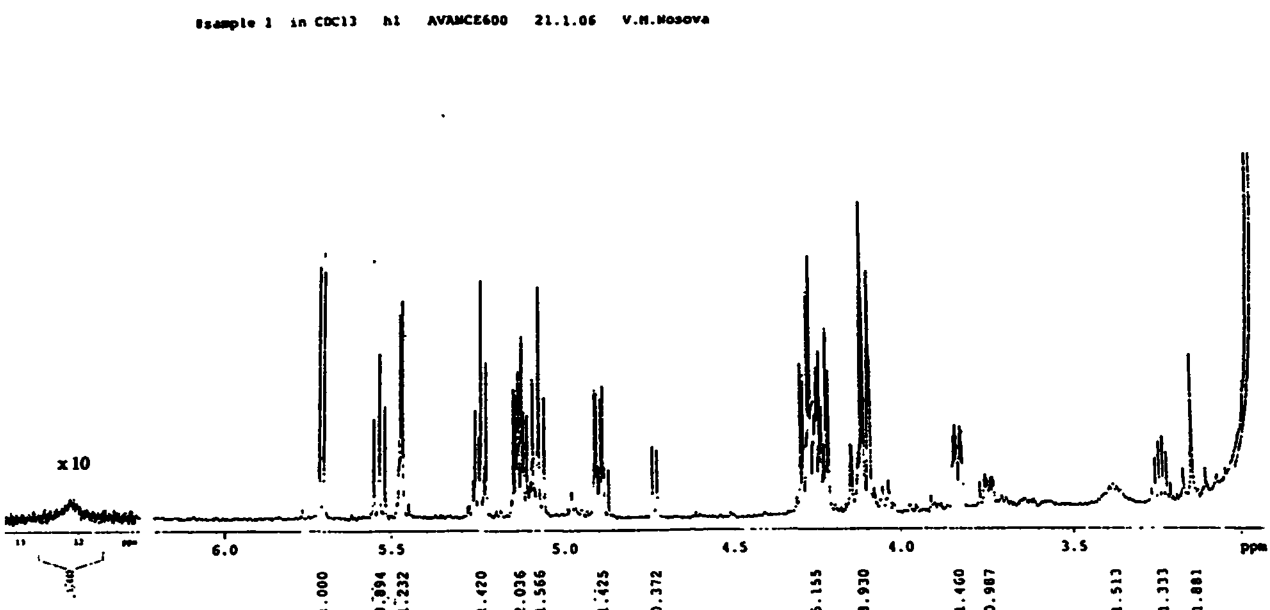

NMR/50500878
PPM
175.682
170.413
29.718
180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10
PPM



ნახ. 7. 1-O-(4,4,8,8 - ტეტრამეთილ - 2,3,6,7 - დიბენზო - 9 - ოქსაბიციკლო (3,3,1) ნონან - 1 - ილ - ამინო - 5 - ოლ) - 2,3,4,6 - ტეტრა - O - აცეტილ - β -D- გლუკოპირანოზიდის ^{13}C ბმრ სპექტრი



ნახ. 8. 1-O-(4,4,8,8 - ტეტრამეთილ - 2,3,6,7 - დიბენზო - 9 - ოქსაბიციკლო (3,3,1) ნონან - 1 - ილ - γ - ბლოცინგლიცინ მეთილის ეთერი - 5 - ილ) - 2,3,4,6 - ტეტრა - O - აცეტილ - β - D - გლუკოპირანოზის ^1H ბმრ სპექტრი



ნახ. 9. 1-O-(4,4,8,8 - ტეტრამეთილ - 2,3,6,7 - დიბენზო - 9 - ოქსაბიციკლო (3,3,1) ნონან - 1 - ილ - ამინო - 5 - ოლ) - 2,3,4,6 - ტეტრა - O - აცეტილ - β - D- გლუკოპირანოზის H^1 ბმრ სპექტრი