

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო
უნივერსიტეტი

მაია ისაკაძე

სილიციუმის და გოგირდის შემცველი ზოგიერთი
O-გლიკოზიდის 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:

ნელი სიღამონიძე

ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი,
პროფესორი

რუსუდან ვარდიაშვილი

ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი

თბილისი

2006

შესავალი.....	4
თავი I. ლიტერატურის მიმოხილვა.....	9
1.1. ნახშირწყლების გლიკოზიდური წარმოებულები.....	9
1.1.1. O-გლიკოზიდები.....	10
1.1.2. 1,2-trans-გლიკოზიდების სინთეზი.....	16
1.2. ჰიდროსილილირების რეაქციები.....	26
1.2.1. C = C ბმის ჰიდროსილილირების რეაქციები.....	26
1.2.2. ნახშირწყლების ჰიდროსილილირების რეაქციები.....	32
1.3. გოგირდორგანული ნაერთები.....	37
1.3.1. ალკილალილსულფიდების სინთეზი.....	39
1.3.2. 2-ალენილქლორეთილთიო – და 3-ალენილოქსი- პროპილთიოალკანები.....	40
1.3.3. თიოშაქრები.....	43
თავი II ექსპერიმენტული შედეგების განსჯა.....	50
2.1. ალილგლიკოზიდების ჰიდროსილილირების რეაქციები.....	50
2.1.1. 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის ჰიდროსილილირების რეაქცია 1,3-ბის-(დიფენილსილილ)- 2,2,4,4-ტეტრა-ფენილციკლოდისილაზანთან.....	50
2.1.2. 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის ჰიდროსილილირების რეაქცია 1,3-ბის-(დიფენილსილილ)- 2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანთან.....	53
2.1.3. 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის ჰიდროსილილირების რეაქცია 1,3-ბის-(დიმეთილსილილ)- 2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანთან.....	56
2.1.4. 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის ჰიდროსილილირების რეაქცია 1,3-ბის-(დიმეთილსილილ)-	

2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანთან.....	58
2.2. ალილგლიკოზიდების ჰიდროსულფირების რეაქციები	60
2.2.1. 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის ჰიდროსულფირების რეაქცია ეთილ-, პროპილ- და ნ-ბუტილმერკაპტანებთან.....	61
2.2.2. 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის ჰიდროსულფირების რეაქცია ეთილ-, პროპილ- და ნ-ბუტილ- მერკაპტანებთან.....	64
2.3. ზოგიერთი ალდოზის შემცველი S-გლიკოზიდის სინთეზი	67
2.3.1 2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის კონდენსა- ციის რეაქცია L-ცისტეინის ჰიდროქლორიდთან.	67
2.3.1. 2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის კონდენ- საციის რეაქცია L-ცისტეინის ჰიდროქლორიდთან	69
2.4. ალილგლიკოზიდების ჰიდროსილილირების და ჰიდრო- სულფირების რეაქციების პროცესის შესწავლა აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიით.....	70
2.5. ალილგლიკოზიდების ჰიდროსილილირების და ჰიდროსულ- ფირების რეაქციების მიმართულების დადგენა კვანტურ-ქიმიური გათვლებით.....	76
2.6. სინთეზირებულ ნაერთთა ბიოლოგიური აქტივობა.....	80
თავი III ექსპერიმენტული ნაწილი	85
დასკვნები.....	99
ლიტერატურა	101
დანართი (სპექტრები და დიაგრამები).....	112

შ ე ს ა ვ ა ლ ი

ნახშირწყლები და მათი წარმოებულები ფართოდ არიან გავრცელებული ბუნებაში და დომინანტურ როლს ასრულებენ სასიცოცხლო პროცესებში. ისინი სხვადასხვა წარმოებულების სახით შედიან ნებისმიერი ცოცხალი ორგანიზმის უჯრედის შედგენლობაში. ნუკლეინის მჟავებთან, ცილებთან და ლიპიდებთან ერთად ნახშირწყლები შეადგენენ იმ რთულ მაღალმოლეკულურ კომპლექსებს, რომლებიც ცოცხალი მატერიის საფუძველს წარმოადგენენ. პურის ცხობა, მერქნის გადამუშავება, ქაღალდის წარმოება, დულილი – ყოველივე ეს უშუალოდ არის დამოკიდებული ნახშირწყლების გადამუშავებასთან. ნახშირწყლები გვევლინებიან ფოტოსინთეზის პირველად პროდუქტებად და, ამგვარად, ასრულებენ შემაკავშირებელი ხიდის როლს მინერალურ და ორგანულ ნივთიერებებს შორის [1,2].

ინტერესი ნახშირწყლების ქიმიის მიმართ განუწყვეტლივ იზრდება მთელ მსოფლიოში, რაც იმით არის გამოწვეული, რომ ეს ნივთიერებები მონაწილეობენ სხვადასხვა ბიოქიმიურ პროცესებში, უშუალო გამოყენებას პოულობენ ბიოლოგიის, მედიცინის, სოფლის მეურნეობის, ბიოტექნოლოგიის, კვების მრეწველობის და სხვა დარგებში. ნახშირწყლებისაგან იღებენ ქაღალდს, კინო- და ფოტოფირებს, ხელოვნურ აბრეშუმს, ცელოფანს, პლასტმასებს, რომლებიც რამდენიმე ათას გრადუს ტემპერატურას და ათეული ტონობით დატვირთვას უძლებენ.

დღეს თანამედროვე ქიმიური მრეწველობა, ძირითადად ემყარება ნავთობსა და ბუნებრივ აირს. მათგან ღებულობენ ორგანული მასალების 95%-ს. ბუნებრივი ორგანული ნედლეულის ყველა მარაგი კატასტროფულად კლებულობს ყოველწლიურად. ამიტომ დღის წესრიგში დადგა მათი სხვა ნედლეულით შეცვლის პრობლემა. უკვე განხორციელებულია საწვავის მიღება გლუკოზისაგან. თუ გავითვალისწინებთ

იმას, რომ დედამიწაზე მზის ენერგიის საშუალებით არაორგანული ნივთიერებებისაგან ყოველწლიურად წარმოიქმნება დაახლოებით ასი მილიარდი ტონა ცელულოზა, შეიძლება ვთქვათ, რომ ორგანულ ნივთიერებებს შორის ყველაზე გავრცელებულია გლუკოზა, რომლის ნაშთებისაგან აგებულია ცელულოზა. ენერგიის რაოდენობა, რომელსაც დედამიწის ზედაპირი მზისგან იღებს ნახევარი წლის განმავლობაში, ეკვივალენტურია ნავთობისა და ქვანახშირის მთელი მარაგისა დედამიწაზე.

ნახშირწყლების ბიოსინთეზის მართვისა და ქიმიური გარდაქმნების დაუფლების შედეგად შესაძლებელია კაცობრიობის უზრუნველყოფა საკვებით, ენერგიით, ნედლეულით მრეწველობისათვის ძალიან დიდი ხნის პერსპექტივით – სანამ ანათებს მზე.

ნახშირწყლების ქიმიის დარგში მიღწეულმა წარმატებებმა მნიშვნელოვანი როლი შეასრულეს სტერეოქიმიის, კონფორმაციული ანალიზის და ტაუტომერიის შესახებ წარმოდგენათა განვითარებაში.

ნახშირწყლების ნაწარმებს შორის გლიკოზიდებს, როგორც მნიშვნელობით, ისე ბუნებაში გავრცელების მიხედვით განსაკუთრებული ადგილი უკავიათ. ბუნებრივი გლიკოზიდები მეტად მრავალფეროვანი ნაერთებია და დიდ როლს ასრულებენ მცენარეული და ცხოველური ორგანიზმების ცხოველმყოფელობისათვის [3].

ცოცხალ სისტემებში ხშირად მიმდინარეობს ნახშირწყლების მიერთების პროცესები წყალში მცირედხსნად სხვადასხვა ტიპის ნაერთებთან, მათი ჰიდროფილურობის გაზრდისათვის, მანვე მეტაბოლიტების ტოკსიკურობის შესამცირებლად და სხვა. შაქრების მიერთების ძირითადი, თითქმის უნივერსალური მეთოდია გლიკოზიდური ბმის წარმოქმნა. სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, მონოსაქარიდების გლიკოზიდური ცენტრი წარმოადგენს უნივერსალურ "მარყუქს" ნახშირწყლების როგორც ერთმანეთთან, ისე სხვა სისტემებთან კავშირის დასამყარებლად.

ნახშირწყლების ახალი ტიპის წარმოებულების სინთეზის მეთოდების დამუშავება, ფიზიკური და ბიოლოგიური თვისებების კვლევა ბიორგანული ქიმიის ერთ-ერთ ძირითად ამოცანას წარმოადგენს. გამოკვლევებმა ამ სფეროში მოსალოდნელია განაპირობოს ახალი, ბიოლოგიურად და ფიზიოლოგიურად აქტიური პრეპარატების შექმნა.

ამ მიზნით, ჩვენ მიერ განხორციელებულია ახალი ტიპის – სილიციუმის და გოგირდის შემცველი გლიკოზიდების სინთეზი.

სილიციუმორგანული ნაერთი, რომელიც აღმოჩენილ იქნა ცხოველებში, იყო ქოლესტერინის ორთოსილიციუმის ეთერი, იგი გამოყოფილ იქნა ჩიტის ფრთიდან. სილიციუმი ასრულებს მნიშვნელოვან როლს ადამიანის თმის და ფრჩხილების ზრდაში, ფრინველებში-ფრთების ზრდაში, ცხოველებში-რქის, მატყლის ზრდაში და ა. შ. Si-ორგანული ნაერთები გამოიყენება ტუბერკულოზის საწინააღმდეგოდ. ცნობილია, სილიციუმორგანული პრეპარატი “Muryren” (MIT-2), რომელიც ეფექტურად მოქმედებს მრავალი სახის სიმსივნეებზე.

ბიოლოგიურად აქტიური ხაზოვანი და ციკლოხაზოვანი სილაზანების, აგრეთვე გოგირდორგანული ნაერთების მოდიფიკაციისათვის გლიკოზიდური რგოლის გამოყენებამ შესაძლოა მნიშვნელოვანად შეცვალოს აღნიშნულ ნაერთთა ბიოლოგიური და ფიზიოლოგიური აქტივობა, შეამციროს ტოქსიკურობა და გააფართოვის მათი გამოყენების არეალი.

ჩვენ მიერ ჩატარებული სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა:

- მონოსაქარიდების ალილწარმოებულების სინთეზი და ჰიდროსილილირების რეაქციების შესწავლა ციკლოდისილაზანებთან.
- 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის და 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის ჰიდროსილილირების რეაქციების შესწავლა 1,3-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანთან და 1,3-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამე-

თილციკლოდისილაზანთან. ნეიტრალური კატალიზატორის დიკობალტოქტაკარბონილის თანაობისას.

– აცეტილირებული ალილგლუკო- და ალილგალაქტოპირანოზის ჰიდროსულფირების რეაქციების პირობების დადგენა.

– 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის და 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის ჰიდროსულფირების რეაქციების ჩატარება ეთილ-, პროპილ- და ნ-ბუტილმერკაპტანებთან კატალიზატორის დიკობალტის ოქტაკარბონილის თანაობისას.

– ჰიდროსულფირების რეაქციების შესწავლა კატალიზატორის ბენზონილის ზეჟანგის თანაობისას.

– ჰიდროსულფირების და ჰიდროსილილირების რეაქციების პროცესის შესწავლა აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიით.

– ჰიდროსილილირების და ჰიდროსულფირების რეაქციათა მიმართულუბის თეორიული დასაბუთება კვანტურ-ქიმიური გათვლებით.

– ჰიდროსილილირების და ჰიდროსულფირების რეაქციათა მექანიზმის შესწავლა.

– სინთეზირებულ ნაერთთა აგებულების დადგენა კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით.

– სინთეზირებულ ნაერთთა ^{13}C ბმრ და ^1H ბმრ სპექტრული ანალიზით.

– სინთეზირებულ ნაერთთა ბიოლოგიური აქტიურობის შესწავლა.

სადისერტაციო ნაშრომი შედგება შესავლის, ლიტერატურული მიმოხილვის, ექსპერიმენტების შედეგების და მათი განხილვის, ექსპერიმენტული ნაწილის, გამოყენებული ლიტერატურის სიისაგან, დასკვნების და დანართისგან.

დისერტაციის პორველ თავში (ლიტერატურული მიმოხილვა) განხილულია გლიკოზიდების სინთეზის მეთოდები, მათი წარმოქმნის მექანიზმები, აგრეთვე ბიოპოლიმერულ სტრუქტურაში შემავალი გლიკოზიდების თვისებები. განხილულია 1,2-ტრანს-გლიკოზიდების სინთეზი აცილ-

პალოგენწარმოებულებიდან აღნიშნულია ჰიდროსილილირებისა და ჰიდროსულფირების რეაქციების მნიშვნელობა, განხილულია ამ რეაქციების მიმდინარეობა კატალიზატორის – პლატინაქლორწყალბადის გამოყენებით. განხილულია ნახშირწყლების ჰიდროსილილირების რეაქციები, სადაც კატალიზატორად გამოყენებულია დიციკლოპენტანდიენილპლატინა (II)-დიქლორიდი. განხილულია გოგირდშემცველი ორგანული ნაერთების სინთეზის მეთოდები და მათი გამოყენების სფეროები.

დისერტაციის მეორე თავში (ექსპერიმენტული შედეგების განსჯა) განხილულია ჩვენ მიერ სინთეზირებული 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის და 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის ჰიდროსილილირების და ჰიდროსულფირების რეაქციები კატალიზატორის დიკობალტოქტაკარბონილისა და ბენზოილის ზეჟანგის თანაობისას. შესწავლილია რეაქციების პროცესი აირ-თხევადი ქრომატოგრაფით. ჰიდროსილილირების და ჰიდროსულფირების რეაქციათა მიმართულება დასაბუთებულია ქვანტურ-ქიმიური გათვლებით. ჩატარებულია სინთეზირებულ ნაერთთა ფიზიკურ-ქიმიური ანალიზი (¹³C-ბმრ, ¹H ბმრ, იწ სპექტროსკოპია, ხვედრითი ბრუნვა და ა.შ.) შესწავლილია სინთეზირებულ ნაერთთა ბიოლოგიური აქტივობა.

დისერტაციის მესამე თავი მოიცავს ჩვენ მიერ ჩატარებულ ექსპერიმენტულ ნაწილს, სადაც ყველა ნივთიერება გამოყოფილია ინდივიდუალურად და წარმოადგენს ქრომატოგრაფიულად სუფთა ნაერთს.

დისერტაციის ბოლოს მოყვანილია დასკვნები, გამოყენებული ლიტერატურის სია – (123) და დანართი: 21 – სურათით, 8 – ცხრილით და 9 – დიაგრამით.

სამუშაო შესრულებულია თბილისის ივ. ჯავახიშვილის სახელობის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ბიორგანული ქიმიის კათედრაზე.

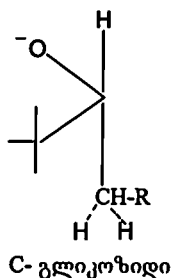
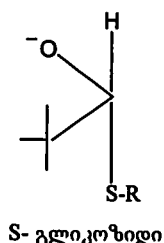
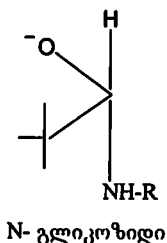
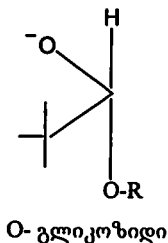
ლიტერატურის მიმოხილვა

1.1. ნახშირწყლების გლიკოზიდური წარმოებულები

იმ მრავალფეროვან ნაერთებს შორის, რომლებიც ხასიათდებიან სპეციფიკური ბიოლოგიური აქტივობით, გლიკოზიდებს განსაკუთრებული ადგილი უკავიათ. გლიკოზიდები წარმოადგენენ ნახშირწყლების ნაწარმებს, რომელთა მოლეკულებში ნახევარაცეტალური ჰიდროქსილის ჯგუფის წყალბადის ატომი ჩანაცვლებულია მარტივი ან რთული რადიკალით-აგლიკონით. გლიკოზიდები ფართოდ არიან გავრცელებული ბუნებაში. მცენარეული პიგმენტების, ფიზიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების უმეტესობა, მრავალი ალკალოიდი გლიკოზიდების სახით არსებობს და ბოლოს, ბუნებრივი ნახშირწყლების უმთავრესი წარმომადგენლები - პოლისაქარიდები გლიკოზიდური ბუნების პოლიმერებია.

გლიკოზიდური ბმა წარმოადგენს ძირითად კავშირს ყველა ნახშირწყალშემცველი ნაერთისათვის. ბუნებაში უმთავრესად გავრცელებულია O-გლიკოზიდური კავშირი და ნახშირწყლების ქიმაში მნიშვნელოვან ბმას წარმოადგენს. ცნობილია აგრეთვე N-, S- და C-გლიკოზიდური კავშირებიც [4]. S-გლიკოზიდები და C-გლიკოზიდები შედარებით იშვიათად გვხვდება.

გლიკოზიდები უმთავრესად შედგებიან გლუკოზის, რამნოზის და გალაქტოზის ნაშთებისაგან. გლიკოზიდების აგლიკონები მიეკუთვნებიან ორგანულ ნივთიერებათა სხვადასხვა კლასს: სპირტებს, ფენოლებს, ალდეჰიდებს, მჟავებს და სხვა. ორგანიზმზე გლიკოზიდთა მოქმედება უმთავრესად განპირობებულია აგლიკონებით, ნახშირწყლის არსებობა იწვევს ზემოქმედების დაჩქარებას და ხსნადობის გაზრდას.

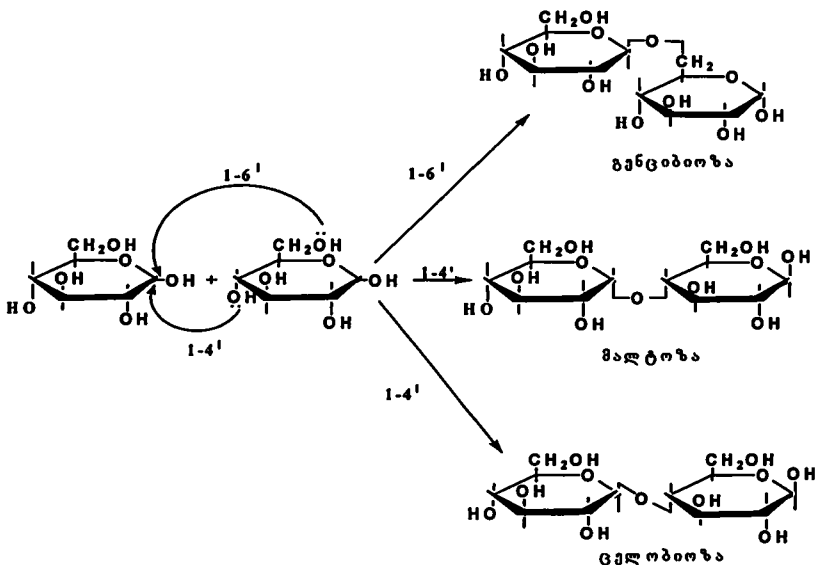


1.1.1. O-გლიკოზიდები

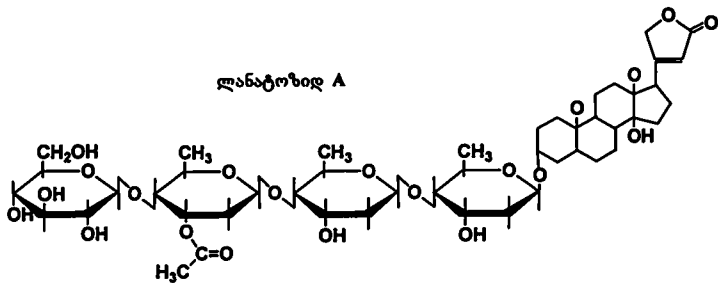
O-გლიკოზიდები წარმოადგენენ როგორც მარტივი აღნაგობის (ძირითადად მცენარეული წარმოშობის ნაერთები), ასევე რთული სტრუქტურისა და მრავალფეროვანი ბიოლოგიური ფუნქციების მქონე ნაერთებს, რომლებიც მოიცავენ ბიოპოლიმერულ სტრუქტურებს.

O-გლიკოზიდები წარმოიქმნებიან სხვადასხვა ბუნების სპირტების ურთიერთქმედებით მონოსაქარიდების ციკლურ ფორმებთან. იმის გამო, რომ ნახშირწყლები შეიცავენ სხვადასხვა ტიპის ჰიდროქსილის (პირველად, მეორად, ნახევრადაცეტალურ) ჯგუფებს, ბუნებრივია რომ ბუნება ამ ეს გარემოება შესანიშნავად გამოიყენა ახალი ტიპის სტრუქტურების და ბმების შესაქმნელად. ნახშირწყლები ერთმანეთს უკავშირდებიან O-გლიკოზიდური ბმით, რის შედეგადაც წარმოიქმნება დისაქა-

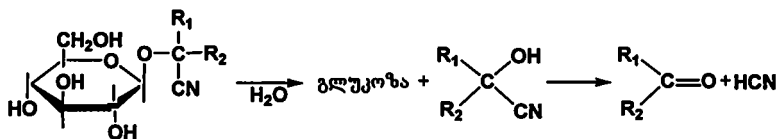
რიდები, რომლებიც ერთმანეთისაგან განსხვავდებიან შედგენილობით და წარმოქმნილი O-გლიკოზიდური ბმის ბუნებით.



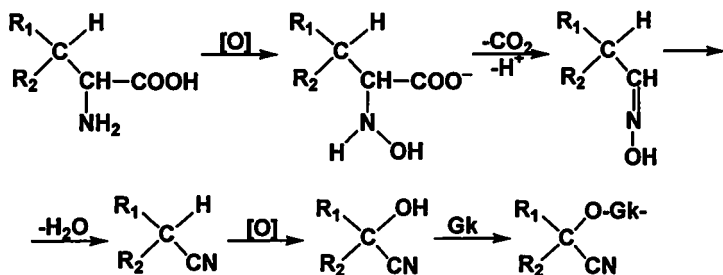
ცნობილია სტეროიდების O-გლიკოზიდები: მცენარეთა დაახლოებით თერთმეტ ოჯახში ნაპოვნია ასეთი წარმოებულები, რომელთაც საგულე გლიკოზიდებს უწოდებენ. ისინი წარმოიქმნებიან მონოსაქარიდების ან პოლისაქარიდებისაგან, რომლებიც β-გლიკოზიდური ბმით არიან დაკავშირებული მცენარეულ სტეროიდების სპირტულ ჯგუფებთან. ასეთი ტიპის გლიკოზიდების მაგალითია ლანატოზიდ A.



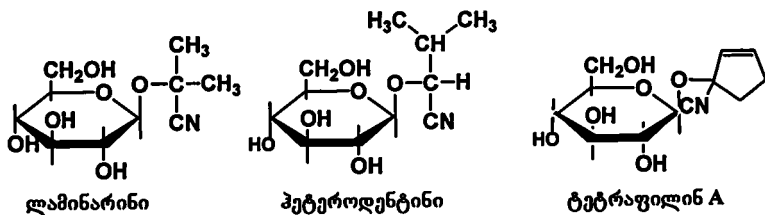
O-გლიკოზიდების საინტერესო წარმომადგენლები არიან ციანოგენური გლიკოზიდები, რომელთა აგლიკონი წარმოიქმნება ციანჰიდრინებისგან [5]. ფერმენტული ჰიდროლიზის შედეგად ციანოგენური გლიკოზიდები იშლებიან, რასაც მოყვება "მწარე ნუშის" სუნის გაჩენა:

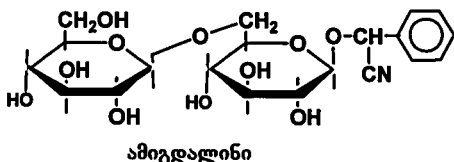
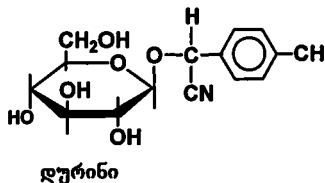


ციანოგენური გლიკოზიდების ციანჰიდრინები წარმოიქმებიან შესაბამისი ამინმჟავებიდან. ნახშირწყლის ნაშთს ყოველთვის წარმოადგენს D-გლუკოზა, ხოლო გლიკოზიდურ ბმას აქვს β-კონფიგურაცია:

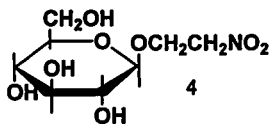
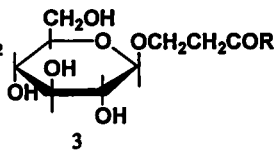
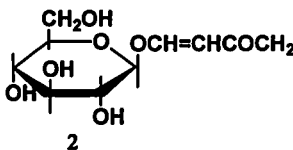
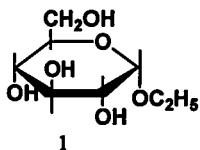


ციანოგენური გლიკოზიდების წარმომადგენლებია:





გლიკოზიდების ძირითად მახასიათებელ თვისებას, რომელიც განსაზღვრავს მათ ქიმიურ მოქმედებას, წარმოადგენს გლიკოზიდური ბმების შედარებით იოლი გახლეჩვის უნარი. ეს პროცესი ადვილად მიმდინარეობს მჟავა არეში. ტუტეების მიმართ როგორც წესი, გლიკოზიდები მდგრადები არიან, თუმცა, ცნობილია მათი ზოგიერთი წარმომადგენელი, რომლებიც ლაბილური არიან ამ პირობებში და განიცდიან ჰიდროლიზურ დაშლას. მათ მიეკუთვნებიან ფენოლების 1 ენოლების 2 და β-მდგობარეობაში ძლიერი ელექტრონოაქტივაციური ჯგუფების (-NO₂, -COR და სხვა) შემცველი სპირტების გლიკოზიდები 3:



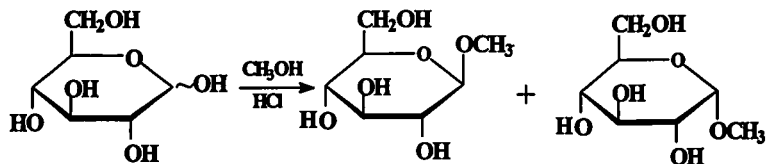
გლიკოზიდების მჟავა ჰიდროლიზი სრულყოფილად არის შესწავლილი. მნიშვნელოვან ფაქტორს წარმოადგენს გლიკოზიდის, როგორც აგლიკონის სტრუქტურა, ასევე ნახშირწყალის ნაშთის აღნაგობა. ცნობილია, რომ ალკილგლიკოზიდები უფრო მდგრადები არიან, ვიდრე არილგლიკოზიდები, ხოლო ცხიმოვან-არომატული რიგის გლიკოზი-

დებს შუალედური ადგილი უკავიათ. აგლიკონის ხასიათის მიხედვით გლიკოზიდების ჰიდროლიზური მდგრადობა იცვლება რიგში:



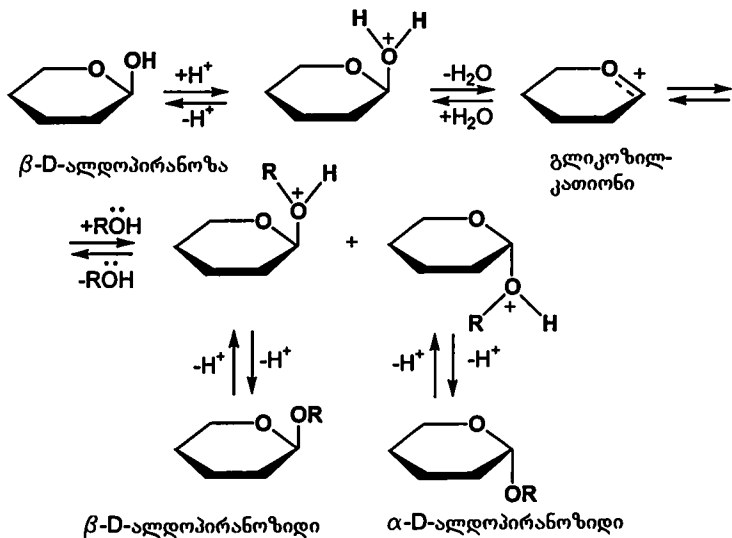
ჰიდროლიზური მდგრადობის მნიშვნელოვან ფაქტორს წარმოადგენს ნახშირწყლის ოქსიდური ციკლის ზომა. ფურანოზიდების ჰიდროლიზის სიჩქარე 50-200-ჯერ აღემატება პირანოზიდებისას. ალბათ ამით არის განპირობებული ის ფაქტი, რომ ბუნებრივი გლიკოზიდები ძირითადად პირანოზული აღნაგობის არიან. ცნობილია, რომ დეზოქსიშაქრების გლიკოზიდები ნაკლებად მდგრადები არიან ჰიდროლიზის მიმართ, რაც მიუთითებს, რომ გლიკოზიდური ბმის მდგრადობა მცირდება ნახშირწყლოვან ფრაგმენტში ჰიდროქსილის ჯგუფების შემცირებით [6].

გლიკოზიდების მიღების ხელსაყრელი მეთოდი არის აიროვანი HCl-ის (კატალიზატორი) გატარება მონოსაქარიდის სპირტხსნარში, მაგ: მეთანოლში, ეთანოლში და ა.შ. პროცესის შედეგად მიიღება მეთილ და ეთილგლიკოზიდები.

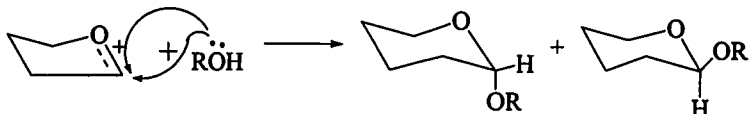


მონოსაქარიდების გარდაქმნა გლიკოზიდებად რთული პროცესია, რომელიც მთელი რიგი რეაქციებით მიმდინარეობს. ტაუტომერიის და გლიკოზიდების წარმოქმნის რეაქციის შექცევადობის შედეგად ხსნარში შეიძლება წონასწორობაში იყოს გამოსავალი მონოსაქარიდის ტაუტომერული ფორმები და შესაბამისად, ოთხი დიასტერეომეტრული გლიკოზიდი (ფურანოზის და პირანოზის α - და β -ანომერები).

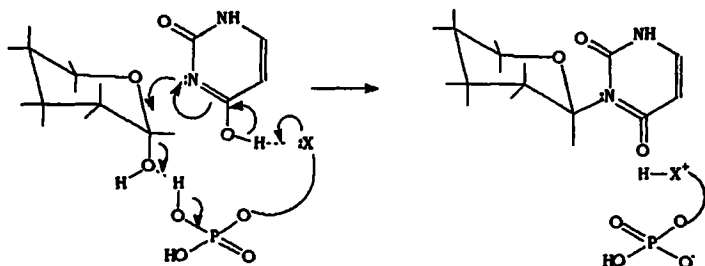
ზოგადად რეაქციის მექანიზმი ანალოგიურია აციკლური აცეტალფების მიღებისა. მუავა კატალიზატორების მოქმედებით ხდება გლიკოზიდური პიდროქსილის ჯგუფის პროტონირება (პარალელურად მიმდინარე ოქსიდური ჟანგბადის პროტონირებამ შეიძლება მიგვიყვანოს მხოლოდ ციკლური ფორმის დიაჯაჭვიან ფორმაში ტაუტომერული გადასვლის დაჩქარებამდე). წარმოქმნილი ალკილოქსონიუმის იონი შემდგომში მოიწყვეტს წყლის მოლეკულას და გარდაიქმნება გლიკოზილ-კათიონად, რომლის დადებითი მუხტი დელოკალიზებულია ციკლური ჟანგბადის ატომის მონაწილეობის ხარჯზე. გლიკოზილ-კათიონში ბრტყელი sp^2 -ჰიბრიდიზირებული ნახშირბადის ატომზე ნუკლეოფილის



ზემოქმედება ხორციელდება ორი მხრიდან, რის შედეგადაც მიიღება α - და β - გლიკოზიდები: გლიკოზილ-კათიონს გააჩნია ნახევარ-სავარძლის კონფიგურაცია, რომელშიც პირანოზული რგოლი ერთ სიბრტყეშია. ეს ქმნის პირობებს ნუკლეოფილური რეაგენტის სიბრტყის ორივე მხრიდან დაჯახებისათვის.



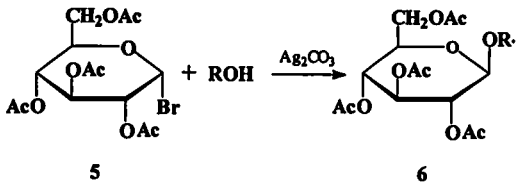
ცოცხალი უჯრედის შიგნით პროცესი კატალიზდება ფერმენტებით, რომელთა სტერეოსპეციფიკური მოქმედების გამო რეაქცია წარიმართება ერთი განსაზღვრული მიმართულებით, რასაც მოჰყვება ერთი პროდუქტის წარმოქმნა. [7]



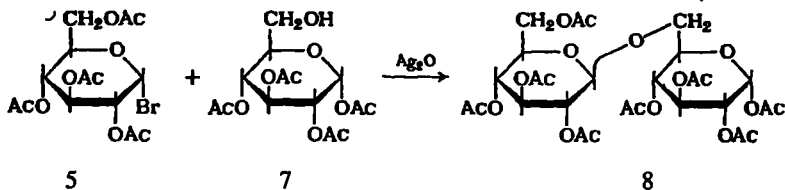
1.1.2. 1,2-trans-ბლიკოზიდების სინთეზი

კენიგს-კნორის მეთოდი - გლიკოზიდების მიღების შედარებით უნივერსალური მეთოდია და გულისხმობს აცილგლიკოზილჰალოგენიდების ურთიერთქმედებას ჰიდროქსილ შემცველ ნაერთებთან (მათ შორის მარტივ სპირტებთანაც), ვერცხლის ოქსიდის ან კარბონატის თანაობისას.

მაგალითად: ბრომაცეტოგლუკოზა 5 ადვილად ურთიერთქმედებს სპირტებთან და ჰიდროქსილის ჯგუფის შემცველ სხვა ნაერთებთან, რის შედეგადაც წარმოიქმნება β-კონფიგურაციის გლიკოზიდები 6:



ბრომაცეტოგლუკოზის კონდენსაცია ტეტრა-*O*-აცეტილ- α -D-გლუკოპირანოზასთან 1 ვერცხლის ოქსიდის თანაობისას წარმოიქმნება ოქტა-*O*-აცეტილ- α -D-გენციობიოზა 8:

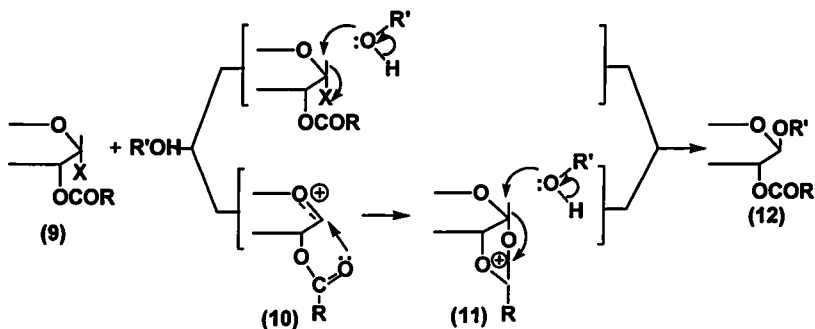


გლიკოზიდების მიღების სხვა ქიმიური მეთოდები, თავისი აქტუალობით ჩამორჩებიან კენიგს-კნორის მეთოდს [8].

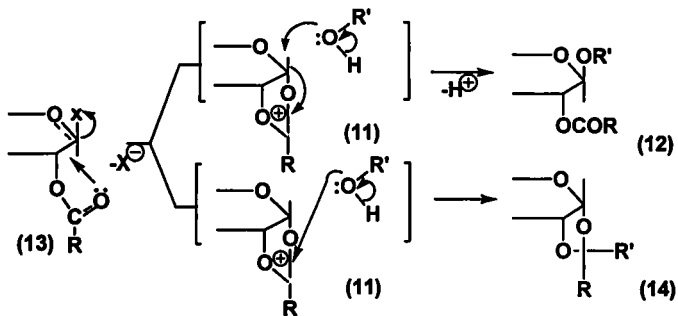
როგორც ცნობილია, ჰალოგენის ატომი ფართოდ გამოიყენება სინთეზურ პრაქტიკაში შაქრების გლიკოზიდურ ცენტრში ჩამნაცვლების შეყვანისას. აცილ-ჰალოგენიდებში ჰალოგენის ატომი საკმაოდ ადვილად განიცდის ნუკლეოფილურ ჩანაცვლებას. გლიკოზიდურ ცენტრში ნუკლეოფილური ჩანაცვლება შეიძლება მიმდინარეობდეს როგორც S_N1 , ისე S_N2 მექანიზმით. ამ რეაქციების სტერეოქიმიის შესაბამისი კანონზომიერებიდან გამომდინარე, ჩანაცვლებასთან ერთად შეიძლება მოხდეს ნაწილობრივი ან მთლიანი რაცემიზაცია გლიკოზიდურ ცენტრში ან კონფიგურაციის შემობრუნება.

1,2-*cis*-აცილგლიკოზიდჰალოგენიდების 2 კონდენსაცია სპირტებთან, როგორც წესი მიმდინარეობს 1,2-*trans*-გლიკოზიდების წარმოქმნით C-1-ის შემობრუნებით. ეს შეიძლება იყოს S_N2 რეაქციის, ასევე C 1 პა-

ლოგენის მონომოლეკულური პეტეროლიზის შედეგი, რომელიც იძლევა გლიკოზიდ-კათიონს **10**. ეს უკანასკნელი დაუყონებლივ სტაბილიზირდება შიდამოლეკულური ნუკლეოფილური შეტევით C 2 რთულეთერულ ჯგუფზე ციკლური აცილოქსონიუმის იონის **11** წარმოქმნით. სპირტის შეტევას ამ იონის გლიკოზიდურ ცენტრზე მიყვავართ 1,2- trans- გლიკოზიდების **12** წარმოქმნამდე, ე.ი. ხდება C 1-ის სრულად შემობრუნება. ამიტომ აცილგლიკოზიდპალოგენიდების მონომოლეკულური რეაქციები, რომლის შედეგად უნდა წარმოქმნილიყო ანომერული ნარევი, სინამდვილეში მიმდინარეობს სტერეოსპეციფიკურად სტერეოქიმიური კონტროლის წყალობით მეზობელი აცილოქსიჯგუფის მონაწილეობის ხარჯზე [9].



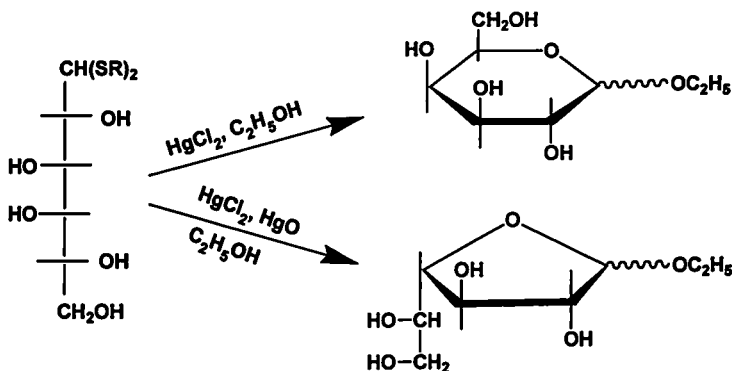
1,2-trans-აცილგლიკოზიდპალოგენიდების **13** კონდენსაცია სპირტებთან, როგორც წესი, მიმდინარეობს პალოგენის პეტეროლიზით მეზობელი აცილოქსი ჯგუფის მონაწილეობის ხარჯზე. წარმოქმნილმა აცილოქსონიუმის იონმა **11** შეიძლება შემდეგ იმოქმედოს სპირტებთან 1,2-trans-გლიკოზიდების წარმოქმნით **12** (როგორც ზემოთაა აღწერილი) ან სპირიტს პირდაპირი შეტევით დამუხტულ ცენტრზე ორთოეთერის **14** წარმოქმნით.



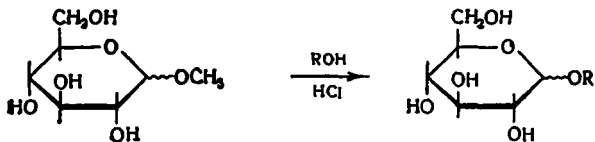
ჩვენ მიერ სინთეზირებულია α -ჰალოგენალდოზებიდან აცეტილირებული (β -O-გლიკოზიდები), ალილის სპირტისა და კატალიზატორის $\text{BF}_3[(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ -ის თანაობისას.

გლიკოზიდების მიღების სხვა ქიმიური მეთოდები, თავისი აქტუალობით ჩამორჩებიან კენიგს-კნორის მეთოდს.

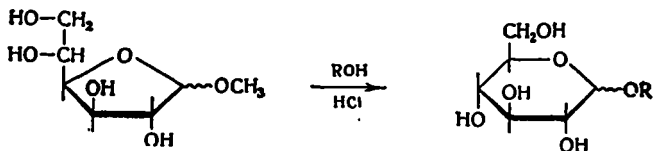
პრეპარატული თვალსაზრისით შედარებით მოუხერხებელია გლიკოზიდების მიღების მეთოდი მონოსაქარიდების თიოაცეტალებიდან:



ზოგ შემთხვევებში გლიკოზიდებს იღებენ მარტივი გლიკოზიდების საჭირო აგლიკონით მიმოცვლის რეაქციით:



აღნიშნული რეაქცია ფურანოზიდებთან, მიმდინარეობს უფრო მდგრად პირანოზიდში გადასვლით:

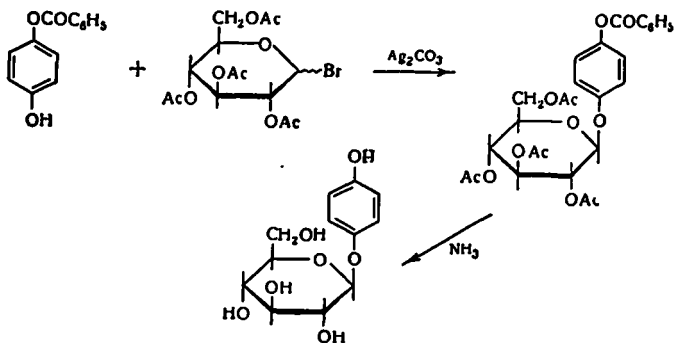


ცნობილია, გლიკოზიდების სინთეზის ფერმენტული მეთოდი. სპეციფიკური ფერმენტები, რომლებსაც შეიცავენ მცენარეები, წარმოადგენენ შექცევადი რეაქციის კატალიზატორებს და გამოიყენებიან როგორც გლიკოზიდების ჰიდროლიზური დაშლისათვის, ისე მათი სინთეზისათვის.

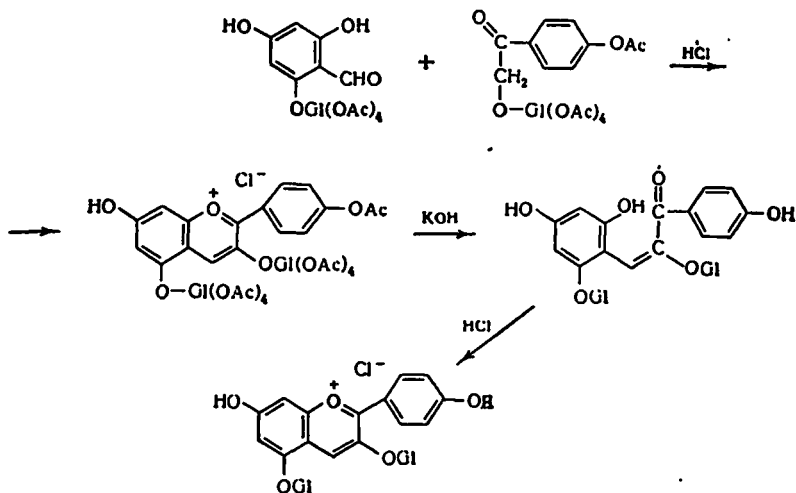


ცნობილია ზოგიერთი ბუნებრივი გლიკოზიდის მიღების სინთეზური მეთოდი.

რობერტსონისა და უოტერსის მიერ სინთეზირებულ იქნა არბუტინი:



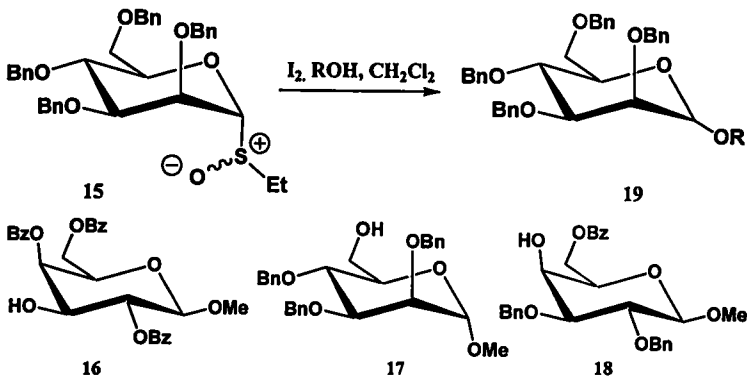
რობინსონმა და ტოდმა განახორციელეს ბუნებრივი ანტოციანების სინთეზი:



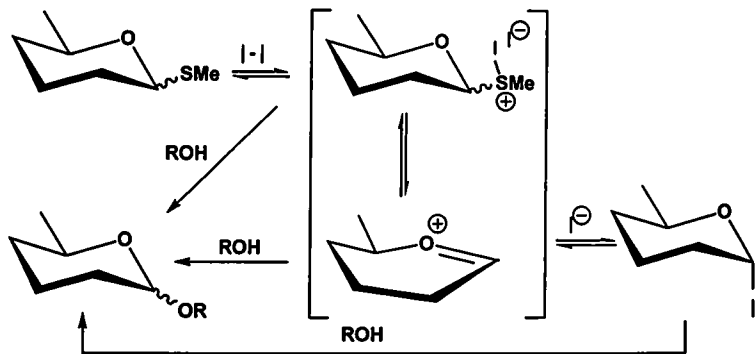
სადაც Gl- გლუკოზის ნაშთია.

კლასიკური ნახშირწყლების ქიმია დიდი ხნის მანძილზე ფოკუსირდებოდა ბუნებრივი O-გლიკოზიდების სინთეზზე. ბოლო წლებში ინტენსიური კვლევები გამოიწვია სინტეზური შაქრების მიღების ახალმა მეთოდებმა, რომლებიც გულისხმობს სხვადასხვა ტიპის მონოსაქარიდებიდან ოლიგოსაქარიდების სტერეოსელექტიურ სინთეზს, როგორც თხევად, ისე მყარ ფაზაში. [10,11]

ავტორების [12,13] მიერ შესწავლილია სტერეოსელექტიური, იოდით აქტივირებული გლიკოზილირების რეაქცია მანოზის სულფოქსიდებზე 15 ნაკლებად აქტიური სპირტების-გლიკოზილაქცეპტორების 16-18 მოქმედებით. რეაქციის შედეგად ძირითადად მიიღება β-გლიკოზიდები 19.



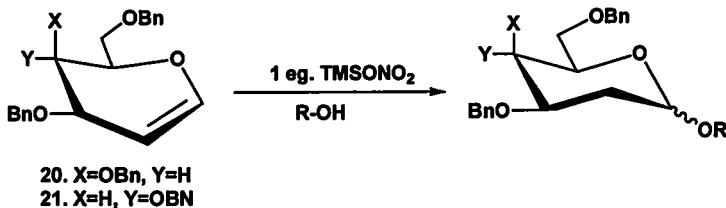
ანალოგიური ტიპის რეაქცია განახორციელა მკვლევართა ჯგუფმა [14], რომლებმაც O-გლიკოზილირების რეაქცია ჩაატარეს სილიკაგელი-ან ფირფიტაზე დახურულ კამერაში იოდის ორთქლის არეში. საწყის რეაგანტებად გამოყენებულ იქნა გლიკოზიდ-დონორები თიოგლიკოზიდები და შაქრების აქციპტორები:



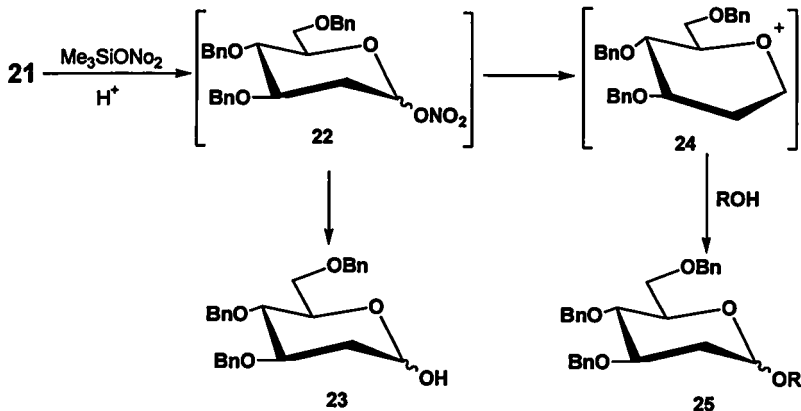
2-დეზოქსი-O-გლიკოზიდები, O-გლიკოზიდების მნიშვნელოვანი წარმომადგენლებია, რომლებიც შედიან საგულე გლიკოზიდების, აურინების და კიბოსსაწინააღმდეგო ზოგიერთი პრეპარატის შემადგენლობაში. ამის გამო, 2-დეზოქსი-O-გლიკოზიდების სტერეოსპეციფიკური სინთეზის მეთოდების შესწავლა აქტუალურ პრობლემას წარმოადგენს.

ლიტერატურაში ცნობილია 2-დეზოქსი-O-გლიკოზიდების მიღების მეთოდები დეზოქსიშაქრებიდან, თუმცა O-გლიკოზიდური ბმის სტერეოქიმიურ კონტროლს ართულებს C-2 ნახშირბადის ატომთან სტერეოწარმართველი ჩამნაცვლებლის არარსებობა. ამასთან აღნიშნული მეთოდისათვის აუცილებელია ანომერულ ცენტრთან სასურველი მიმავალი ჯგუფის (ჰალოიდი, სულფოქსიდი, ფოსფატი და სხვ.) შემცველი დეზოქსიშაქრის მომზადება.

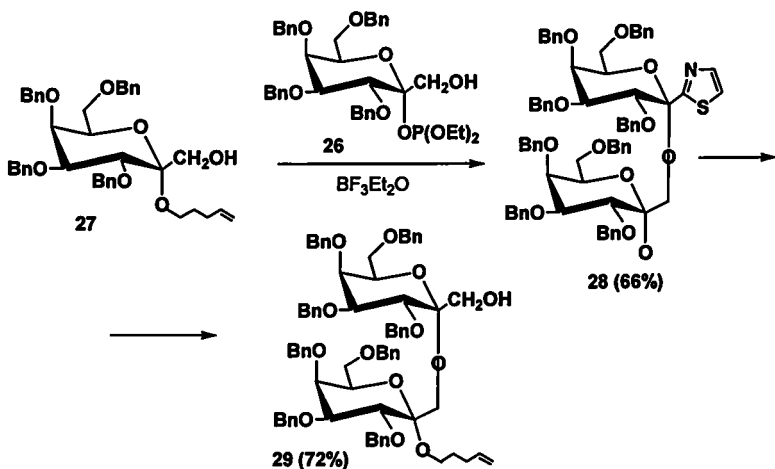
ავტორების [15] მიერ შემუშავებულია O-გლიკოზიდების სინთეზის მეთოდი, რომელიც გულისხმობს სპირტების მოქმედებით გლიკალების პირდაპირ გარდაქმნას 2-დეზოქსი-O-გლიკოზიდებად ტრიმეთილსილანიტრატის თანაობისას. რეაქცია მიმდინარეობს ოთახის ტემპერატურაზე კარგი გამოსავლიანობით. გალაქტალზე **20** ან გლუკალზე **21** მეთანოლის, ბუტანოლისა და ალილის სპირტის მოქმედებისას ძირითადად მიიღება α -იზომერი, ხოლო სხვა სპირტების (იზოპროპილის სპირტი, პროპარგილის სპირტი, ბენზილის სპირტი, 1-ოქტანოლი) გამოყენების შემთხვევაში α - და β -იზომერების ნარევი (სადაც სჭარბობს α -იზომერი). ტრიმეთილსილანიტრატი მიიღება ClSiMe_3 და AgNO_3 ურთიერთქმედებით და აღნიშნულ სინთეზში გამოიყენება $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ კავშირში.



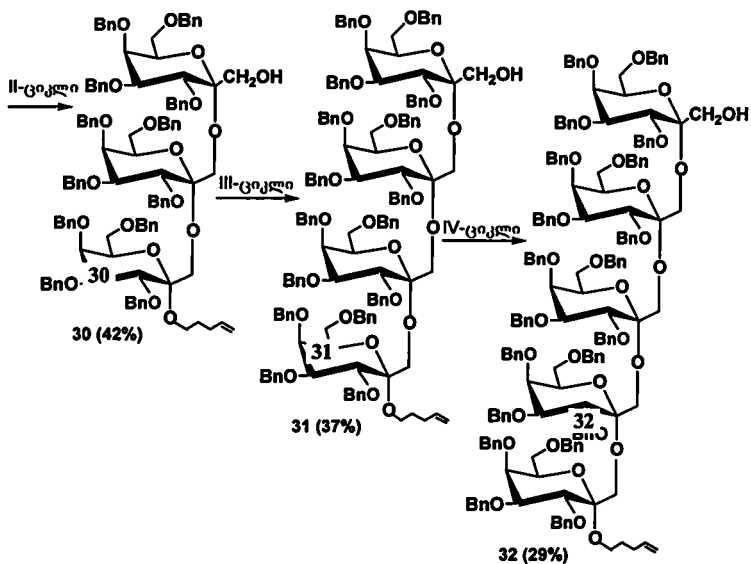
რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი მექანიზმით. თავდაპირველად წარმოიქმნება შესაბამისი ნიტრატული **22**, რომელიც მუავა არეში სპირტებით ნუკლეოფილური ჩანაცვლების შედეგად გარდაიქმნება 2-დეზოქსი-O-გლიკოზიდად **25**



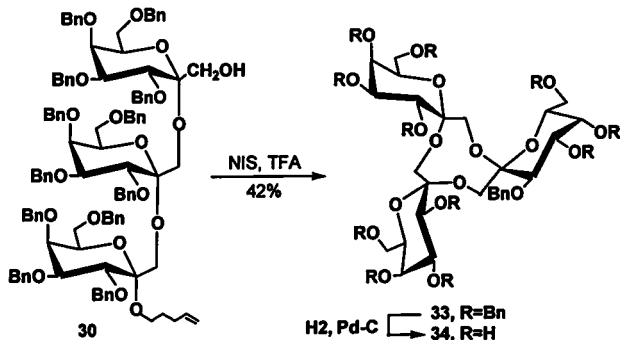
აღნიშნული მეთოდი [16] გულისხმობს ღიაჯაჭვიან და ციკლურ კეტოზიდ-ოლიგომერების სინთეზს. პროცესის პირველი ციკლი მოიცავს O-პენტენილ-ჰიდროქსიმეთილ-კეტოზიდის 27 გარდაქმნას თიაზოლილ-კეტოზიდისაქარიდში 28. თიაზოლილკეტოზიდის ფოსფიტით 26, როგორც კეტოზიდ დონორით გლიკოზილირებისას. მიღებული α -კეტოზიდი 28 წარმოადგენს ერთადერთ სტერეოიზომერს, რომელიც შემდგომ გარდაიქმნება ახალ კეტოზიდ აქცეპტორად 29 შემდეგი სქემის მიხედვით:



აღნიშნული ციკლის განმეორებით მიიღება ოლოგოკეტოსაქარიდები **30-32** რომლებიც შეიცავენ შესაბამისად სამ, ოთხ და ხუთ გალაქტოპირანოზის რგოლს:



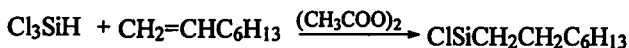
N-იოლოსუქცინიმიდის (NIS) და ტრიფლუორომეთანსულფონის მუავას მოქმედებით ნაერთები **30**, **31** განიცდიან ციკლიზაციას რის შედეგადაც მიიღება ციკლური კეტოდისაქარიდები **33**, **34**. ამასთან ნაერთი **34** წყალში ხსნადია.



1.2. ჰიდროსილილირების რეაქციები

ჰიდროსილილირების რეაქციები ფართოდ გამოიყენება სილილირებული დაბალმოლეკულური და მაღალმოლეკულური ნაერთების მისაღებად და მათი მოდიფიკაციისათვის. აღნიშნული ტიპის რეაქციებისადმი დიდი ინტერესი გამოწვეულია მეთოდის სიმარტივით, მოხერხებულობით და შესაძლო სინთეზების ფართო სპექტრით.

პირველად უჯერი ორგანული ნაერთის ჰიდროსილილირების რეაქცია ტრიქლორსილანთან აღწერილ იქნა ნაშრომში [17].

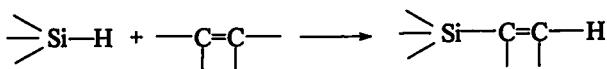


ჰიდროსილილირების რეაქციების კვლევის შემდგომი წარმატება უკავშირდება კატალიზატორებად - პლატინის ნაერთების გამოყენებას. მათ შორის ფართოდ გამოიყენება პლატინაქლორწყალბადმჟავა იზოპროპილის სპირტში - სპაიერის კატალიზატორი.

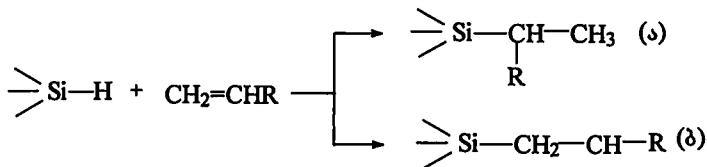
ცნობილია $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv$ ტიპის ორგანულ ნაერთთა ჰიდროსილილირების რეაქციები როგორც ორგანულ, ისე არაორგანულ ჰიდროსილაზანებთან [18].

1.2.1. $\text{C}=\text{C}$ ბმის ჰიდროსილილირების რეაქციები

უჯერ ორმაგბმიან ნაერთებთან ჰიდროსილანების მიერთების რეაქცია ზოგადად ასე შეიძლება გამოისახოს:

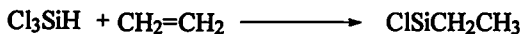


აღნიშნული რეაქცია შეიძლება ორი მიმართულებით წარიმართოს: მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით (ა) ან მის საწინააღმდეგოდ - ფარმერის წესით (ბ).



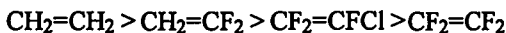
მიერთების რეაქციის მექანიზმი მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული ინიციატორზე, კატალიზატორისა და გამხსნელის ტიპზე [19,20].

ეთილენთან ტრიქლორსილანის მიერთების რეაქცია იოლად მიმდინარეობს 280°C ტემპერატურაზე, წნევის ქვეშ [21]:



რეაქციის დაწყებიდან 35 სთ-ის შემდეგ ეთილტრიქლორსილანის გამოსავლიანობა შეადგენს დაახლოებით 60%.

ჩანაცვლებულ ოლეფინებთან მიერთების რეაქციის დროს, რომელიც კატალიზდება H_2PtCl_6 -ით, წყალბადის ატომის ელექტროუარყოფითი ჯგუფებით ჩანაცვლებისას, შეიმჩნევა რეაქციის სიჩქარის შემცირება შემდეგ რიგში [22]:



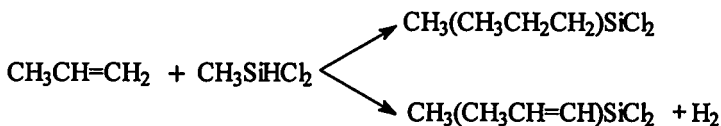
მეთილდიქლორსილანის ურთიერთქმედებისას პროპილენთან სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას, ოთახის ტემპერატურაზე მიიღება ბუტილდიქლორსილანი 92% გამოსავლიანობით [23].

ჰიდროსილილირების რეგიო- და სტერეოსელექტიურობის კონტროლი, რეაქციის ტემპერატურის და დროის შემცირება, აგრეთვე გამოსავლიანობის გაზრდა შესაძლებელია სხვადასხვა კატალიზატორის გამოყენებით [24].

ჰიდროსილილირების რეაქციის კარგ კატალიზატორებს წარმოადგენს პლატინის შავი [25] და პლატინა დაფენილი მატარებელზე [26]

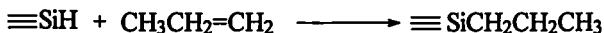
რომელთა გამოყენება ტემპერატურის დაწვევისა და რეაქციის ხანგრძლივობის შემცირების საშუალებას იძლევა. კატალიზატორად 0,2% Pt/C გამოიყენება საშუალებას იძლევა 130°C-ზე 1 სთ-ის გაცხელების შედეგად მიღებულ იქნას ეთილტრიქლორსილანი 97%-იანი გამოსავლიანობით. ამ უკანასკნელის რაოდენობითი გამოსავალი აღინიშნება $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ -ს გამოყენების შემთხვევაშიც [27].

ჰიდროსილილირების რეაქციის მიმართულებას, კატალიზატორის და უჯერი ნაერთის ბუნებასთან ერთად, განსაზღვრავს სილიციუმის ატომის მუხტი და მასთან მდგომი ჯგუფების ბუნება.



სპაიერის კატალიზატორის გამოყენებისას მეთილდიქლორსილანი უერთდება პროპილენს ოთახის ტემპერატურაზე $CH_3(C_3H_7)SiCl_2$ -ის 92% გამოსავლიანობით [28].

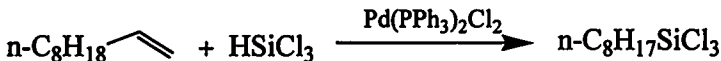
პროპილენთან მიერთების ყველა რეაქცია მიმდინარეობს ფარმერის წესის მიხედვით და წარმოიქმნება პროპილის რადიკალის ნორმალური აღნაგობის მქონე პროპილსილანები:



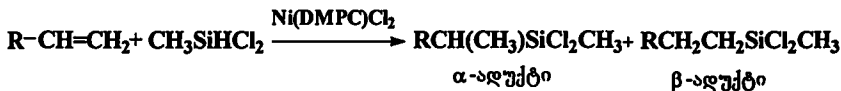
შესწავლილია ტრიქლორსილანის და მეთილდიქლორსილანის ჰიდროსილილირების რეაქციები ოქტენ-1-თან კატალიზატორების: პოლიმეთაკრილატურ და პოლისტიროლურ რეზინებზე დაფენილი პლატინა (II)-ის ამინური კომპლექსების თანაობისას. ლიგანდან გამოიყენებოდა ეთილენდიამინი, რეაქციებს ატარებდნენ ოთახის ტემპერატურაზე გამხსნელის გარეშე. რეაქცია ძირითადად (90%) მიმდინარეობდა ფარმერის

წესის მიხედვით. პოლისტიროლურ რეზინებზე დაფენილი პლატინის კომპლექსები უფრო აქტიურ კატალიზატორებს წარმოადგენს ჰიდროსილილირების რეაქციებისათვის, ვიდრე პოლიმეთაკრილატურ რეზინებზე დაფენილი პლატინა (II)-ის ამინური კომპლექსები [24].

აგტორების [29] მიერ შესწავლილია ნ-დეცენ-1-ის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ტრიქლორსილანთან კატალიზატორად $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ -ის თანაობისას. რეაქცია ძირითადად (~90%) მიმდინარეობდა ფარმერის წესის მიხედვით:

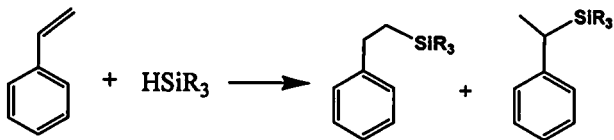


შესწავლილია [30] ოლეფინების ჰიდროსილილირების რეაქციები მეთილდიქლორსილანთან ელექტრონოაქცეპტორული კარბორანილდიფოსფინის შემცველი ნიკელის კომპლექსების თანაობისას:



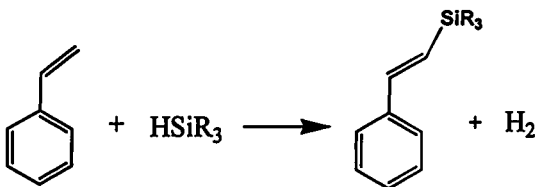
α/β თანაფარდობა ნ-ალკენებისათვის იცვლება 2:3-დან 1:2-მდე. აღსანიშნავია, რომ იზობუტენის შემთხვევაში α -ადუქტი საერთოდ არ წარმოიქმნება [31, 32].

სტიროლის ჰიდროსილილირების რეაქციები ხშირად მიმდინარეობს ოთახის ტემპერატურაზე. კატალიზატორებად გამოიყენება Pt, Pd, Rh და Ni-ის ნაერთები. გამოყენებული სილანის ტიპის მიხედვით ჰიდროსილანის მიერთება შეიძლება წარიმართოს ორმაგ ბმასთან მდგომი როგორც α - ისე β - ნახსირბადის ატომთან [33]:

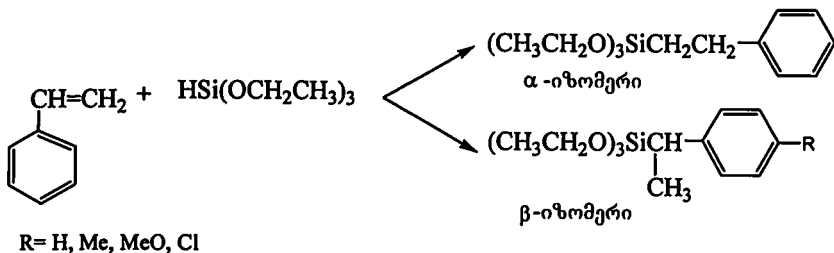


$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ის თანაობისას ტმქს ძირითადად ურთიერთქმედებს სტიროლის კიდურა ნახშირბადის ატომთან, მაშინ როდესაც მეთილ- ან ეთილდიქლორსილანი უერთდება ორმაგ ბმასთან მდგომ როგორც ერთ, ისე მეორე ნახშირბადის ატომს [34,35]. ფენილდიქლორსილილური ჯგუფი უერთდება მხოლოდ კიდურა ნახშირბადის ატომს.

რუთენიუმის და ნიკელის კარბონილური კომპლექსების თანაობისას შესაძლებელია წარიმართოს სტიროლის დეჰიდროკონდენსაციური სილილირება [36]:



აგტორების [37] მიერ შესწავლილია სტიროლის და მონოჩანაცვლებული სტიროლის ურთიერთქმედება ტრიმეთილქლორსილანთან კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას. დადგენილია, რომ რეაქცია მიმდინარეობს ორი მიმართულებით: α - და β -იზომერების წარმოქმნით. სტიროლის შემთხვევაში პროდუქტებს შორის თანაფარდობა შეადგენს $\alpha:\beta=39:61$, 4-მეთილსტიროლის შემთხვევაში ეს თანაფარდობა იგივეა, 4-მეთოქსისტიროლის შემთხვევაში 34:66, ხოლო 4-ქლორსტიროლის შემთხვევაში თანაფარდობა შეადგენს 40:60.



შესწავლილია [38] სტიროლის ჰიდროსილილირების რეაქცია კატალიზატორის (პლატინას N-ჰეტეროციკლური კარბენის, რომელიც სარეაქციო სისტემაში წარმოიქმნება) თანაობისას. დადგენილია, რომ აღნიშნული კატალიზატორი, სხვა ყველა კატალიზატორისაგან განსხვავებით, იწვევს სელექტიურ ჰიდროსილილირებას და გამოსავალი როგორც წესი აღწევს 100%-ს.

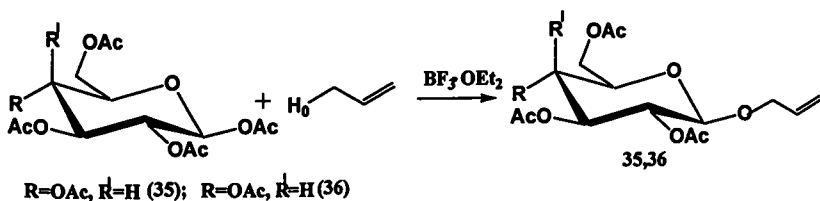
C=C ბმის ჰიდროსილილირების განხილვისას უნდა აღინიშნოს გამსხნელის გავლენაც. მიუხედავად იმისა, რომ ეს უკანასკნელი სრულყოფილად არ არის შესწავლილი, ცნობილია, რომ გამსხნელის ბუნება გავლენას ახდენს რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი იზომერების თანაფარდობაზე. მაგალითად, მეთილდიქლორსილანის სტიროლთან ჰიდრიდული მიერთების დროს, 2%-იანი Pt/Al₂O₃-ის თანაობისას, გამსხნელის გარეშე, წარმოქმნილ α- და β-იზომერებს შორის თანაფარდობა შეადგენს 45:55. პოლარული გამსხნელის გამოყენების შემთხვევაში აღნიშნული თანაფარდობა გადანაცვლებულია β-იზომერის წარმოქმნის მხარეს. ტეტრაჰიდროფურანის გამოყენებისას მხოლოდ β-იზომერები მიიღება [39].

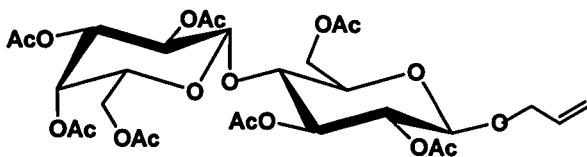
1.2.2. ნახშირწყლების ჰიდროსილილირების რეაქციები

ნახშირწყლებით მოდიფიცირებული ხაზოვანი პოლისილოქსანების სინთეზი წარმატებით იქნა განხორციელებული ფუნქციონალიზირებული და დაცული ნახშირწყლების ნაწარმების ჰიდროსილილირებით. ფუნქციონალიზაცია (ალილგლიკოზილირება) შესაძლებელია განხორციელდეს აღდგენითი ნახშირწყლების ფართო სპექტრში. არაპოლარულ პოლიმერულ მატრიცაში ნახშირწყლოვანი კომპონენტის შეყვანა იწვევს ამფიფილური თვისებების პოლიმერის მიღებას, რომელსაც მიდრეკილება აქვს თვითშეგროვებისაკენ (კოაგულაციისაკენ). ჰიდროფილური ნახშირწყლოვანი ბლოკები ზრდიან ურთიერთქმედებას გამხსნელებთან და განაპირობებენ პოლისილოქსანების ზედაპირულად აქტიურ ნივთიერებებად გამოყენების საშუალებას. მეორეს მხრივ შეუძლიათ ბიოლოგიურად აქტიური ნახშირწყლებით მოდიფიცირებული ხაზოვანი პოლისილოქსანების ზედაპირზე ბიოქიმიური და ბიოლოგიური რეაქციების ჩატარება.

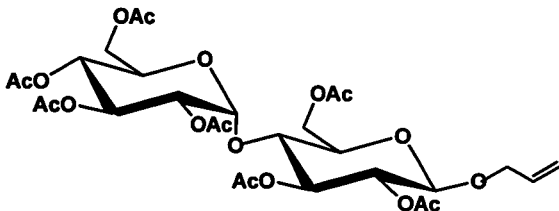
აეტორების [40] მიერ განხორციელებულია გვერდითი ჯაჭვის სახით მონო- და ოლიგოსაქარიდული ბლოკების შემცველი პოლისილოქსანების სინთეზი.

რეაქციის პირველ საფეხურს წარმოადგენს აცეტილირებული მონო- და ოლიგოსაქარიდების გლიკოზილირება ალილის სპირტით კატალიზატორის $\text{BF}_3[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$ -ის თანაობისას. აცეტილირებული გლუკოზისა და გალაქტოზისაგან [41] წარმოიქმნება შესაბამისად ალილირებული გლუკოზა **35** და გალაქტოზა **36** [42-45].

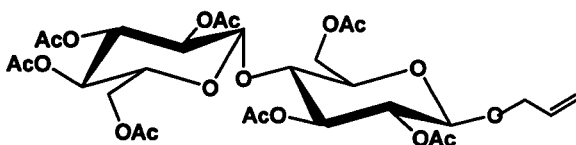




37

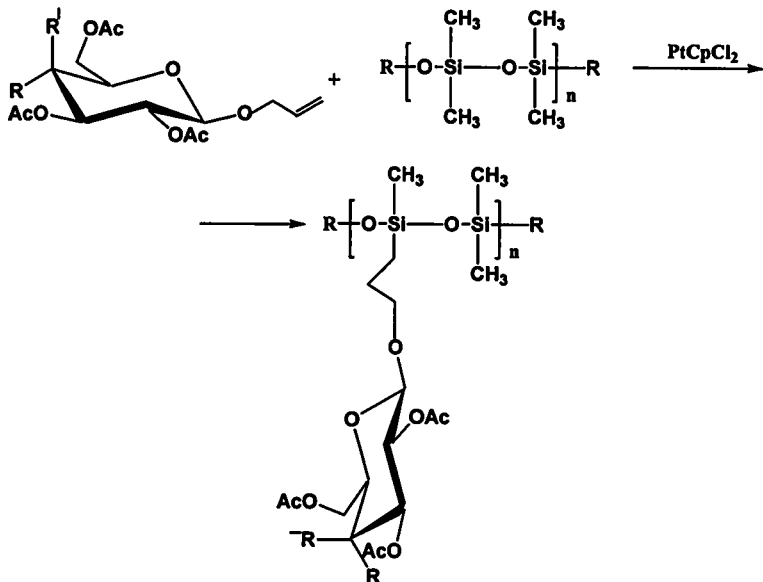


38



39

ალილწარმოებულების სხვადასხვა პოლი(დიმეთილ-CO-ჰიდრომე-
თილ) სილოქსანებთან ჰიდროსილირებით მიიღება, შესაბამისი სი-
ლილირებული ნაწარმები, რომლებშიც Si-ის ატომი დაკავშირებულია
ალილრი ჯგუფის მხოლოდ კიდურა ნახშირბადის ატომთან (ე.ი მიი-
ღება ანტიმარკოვნიკოვის მიერთების პროდუქტები). საწყის პოლიმერში
Si-H ჯგუფის რაოდენობის მიხედვით მიიღება 1,5%-დან 56%-მდე ნახ-
შირწყალშემცველი პოლისილოქსანები. რეაქცია მიმდინარეობს შემ-
დეგი სქემის მიხედვით: [46]

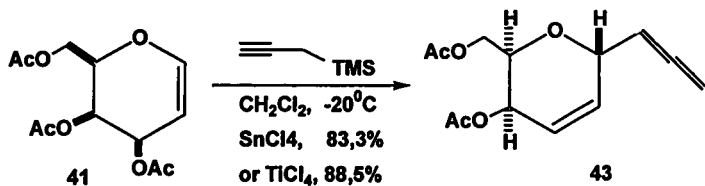
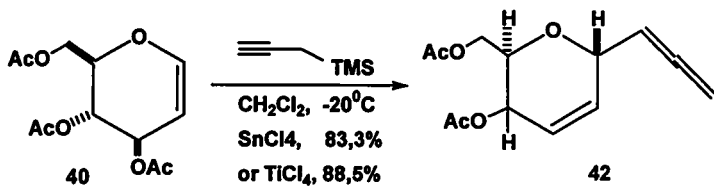


აღნიშნული რეაქცია მიმდინარეობს კატალიზატორის დიციკლო-
პენტანდიენილპლატინა-(II)-დიქლორიდის თანაობისას. ძლიერი მჟაუ-
რი ბუნების სპაიერის კატალიზატორი არ შეიძლება იყოს გამოყენებუ-
ლი, ვინაიდან მან შეიძლება გამოიწვიოს ალილური ორმაგი ბმის
იზომერიზაცია და გლიკოზიდური ბმის მჟაური გახლეჩვა. ამ მიზეზე-
ბის თავიდან აცილების გამო ავტორებმა გამოიყენეს ნეიტრალური
ბუნების კატალიზატორი.

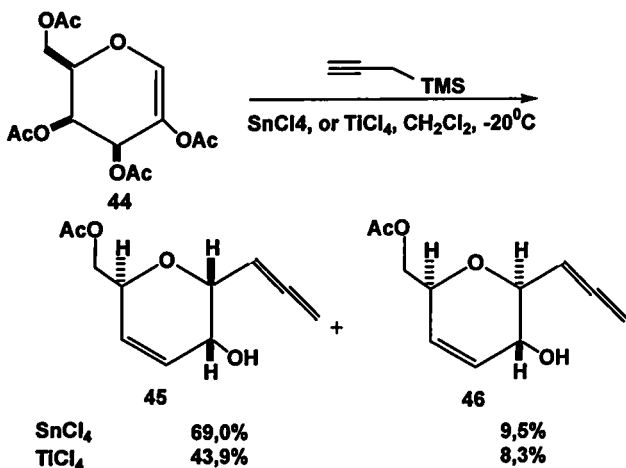
ავტორთა მიერ შესწავლილია ალენური შაქრების ჰიდროსილილი-
რების რეაქცია რომლის შედეგადაც მიიღება შესაბამისი ვინილსილა-
ნები.

α-ალენური შაქრების სტერეოსელექტიური სინთეზი განხორციე-
ლებულია შესაბამის გლუკალეზზე პროპარგილტრიმეთილსილანის მოქ-
მედებით ლუისის მჟავების თანაობისას.

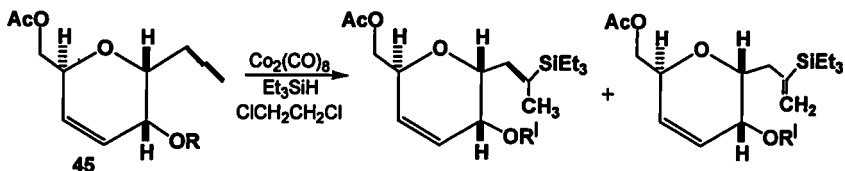
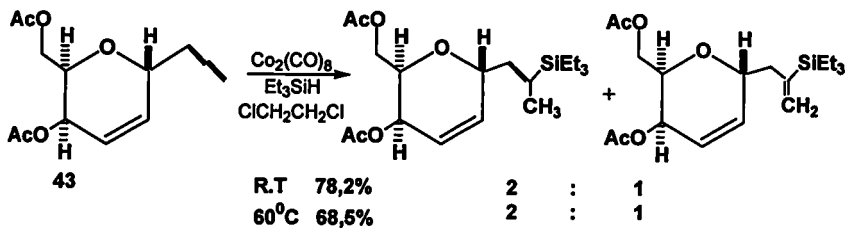
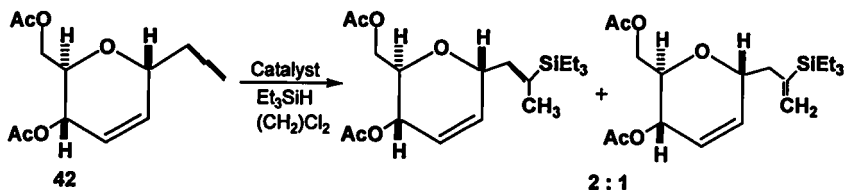
ტრი-O-აცეტილ-D-გლუკალებზე **40**, **41** პროპარგილტრიმეთილსილანის მოქმედებით დიქლორმეთანის არეში კატალიზატორების SnCl₄ ან TiCl₄-ის თანაობისას მიიღება α-C-ალენური პროდუქტები **42**, **43**.



ანალოგიურ პირობებში ტეტრა-O-აცეტილ-D-გლუკალიდან **44** წარმოიქმნება α- და β- ალენური პროდუქტების **45**, **46** ნარევი, შემდეგი თანაფარდობით: 7,3:1 SnCl₄-ის შემთხვევაში და 5,1:1 TiCl₄-ის დროს.



სინთეზირებული ალენური შაქრების 42, 43, 45 ჰიდროსილილირებით Et_3SiH 60°C ტემპერატურაზე კატალიზატორის დიკობალტოქტაკარბონილის თანაობისას, მიიღება ვინილსილანების ნარევი [47].



ჩვენ მიერ შესწავლილია 1-0-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის და 1-0-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის ჰიდროსილილირების რეაქციები 1,3-ბის-(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილანთან. პირველად გამოყენებული იქნა კატალიზატორად დიკობალტის ოქტაკარბონილი და სინთეზირებულ იქნა ნახშირწყლების ახალი წარმოებულები.

13. გოგირდორგანული ნაერთები

გოგირდის ორგანული ნაერთების ქიმიის განვითარება უკავშირდება ადვილად ხელმისაწვდომი გოგირდის შემცველი ორგანული ნაერთების მიღებას და მათ შემდგომ გამოყენებას. ცნობილია უამრავი შრომა, რომელიც ეხება გოგირდნაერთების გამოყოფას ბუნებრივი აირიდან თუ ნაფთობიდან.

დიდი მნიშვნელობა ენიჭება გოგირდნაერთების სინთეზის განსახორციელებლად რადიაციული ზემოქმედების გამოყენებას. დასხივებით გოგირდი ადვილად იცვლის ქანგვის ხარისხს. რაც განაპირობებს გოგირდნაერთების საჭირო თვისებების მიზანმიმართულ ცვლილებებს შემდგომი სინთეზების განსახორციელებლად. ჰომოლიტური გახლეჩვა საშუალებას იძლევა წარმოქმნას შესაბამისი რადიკალები, რაც განაპირობებს რადიაციულ-ქიმიური სინთეზების მაღალ რეაქციუნარიანობას. [48-50] უნდა აღინიშნოს მაღალი ენერგიების ნაწილაკების ზემოქმედება სულფირების, ან სულფოქლორირების სინთეზში. რადიოლიზის საშუალებით ალკალთიოლთა მიღების მაგალითი შესაძლებლობას იძლევა გაფართოვდეს გოგირდორგანული ნაერთის სინთეზის გზები.

γ - კვანტის მოქმედებით მიმდინარეობს აკლანთიოლთა მოლეკულის იონიზაცია.



ბოლო ათწლეულების მანძილზე მსოფლიოში ინტენსიურად მიმდინარეობს კვლევები გოგირდორგანული ნაერთების ქიმიის და ტექნოლოგიის სფეროში. გოგირდორგანული ნაერთებისადმი ყურადღების გაძლიერება დაკავშირებულია მედიცინაში, სოფლის მეურნეობასა და მრეწველობის სხვადასხვა დარგში მათი გამოყენების პერსპექტიულობასთან.

მედიცინაში დიდი რაოდენობით გამოიყენება მეთიონინი, რომლის მოხმარება საკმაოდ მაღალია. ცოცხალ ორგანიზმში მეთიონინი გამოიყენება ცისტინის ბიოსინთეზისათვის და წარმოადგენს მეთილური ჯგუფის წყაროს ხოლინის, სარკოზინის, აქსერინის და სხვა ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების მისაღებად. ის გამოიყენება ღვიძლის დაავადებების, ათეროსკლეროზის სამკურნალოდ – კერძოდ; ხელს უწყობს ღვიძლიდან ზედმეტი ცხიმის მოშორებას და ათეროსკლეროზით დაავადებულთა სისხლში ქოლესტერინის შემცველობის შემცირებას. [51]

დიმეთილსულფოქსიდი (დმსო) უნივერსალური გამხსნელია, რომელიც ფართოდ გამოიყენება სახალხო მეურნეობის სხვადასხვა დარგში. იგი დამტკიცებულია, როგორც გარეგანი დანიშნულების სამკურნალო პრეპარატი, ფარმაკოკომიტეტის მიერ. დმსო-დან დამზადებული მაღამოები: ოქსაცილინი და მონომიცილინი გამოიყენება ჩირქოვანი დაავადებების დროს პედიატრიასა და ოფთალმოლოგიაში [52], ეთანთიოლის საფუძველზე შექმნილია ძილისმომგვრელი საშუალება – სულფონალი [53].

დადგენილია S-ეთილთიოპროპიონის მჟავის ანტიტუბერკულოზური მოქმედება. [54]

სადღეისოდ სამკურნალოდ გამოიყენება გოგირდის დაახლოებით ორასამდე შენაერთი, ხოლო 1000-მდე ცნობილი პესტიციდიდან $\approx 20\%$ შეადგენს გოგირდშემცველ ნივთიერებებს. ყველაზე მეტად გოგირდის შენაერთები გვხვდება ფუნგიციდებში, აკაროციდებში და ნემატოციდებში, ყველაზე ნაკლებად ჰერბიციდებში. [55]. დმსო აჩქარებს ნერვების და ბალახოვანი საფარის ფესვებისა და ყლორტების წარმოქმნას, ზრდის შაქრიანობას შაქრის ჭარხალში, ასტიმულირებს სასოფლო-სამეურნეო კულტურების ზრდას.

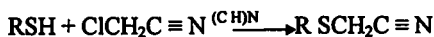
მეთილთიოფენი ხელს უწყობს ცხოველების ბეწვის საფარის აღდგენას და ბეწვეულის ხარისხობრივი მაჩვენებლის ზრდას [56]. გარდა

ზემოთაღნიშნული მნიშვნელობებისა დიორგანოსულფიდებმა და მათმა ნაწარმებმა უდიდესი გამოყენება ჰპოვეს მრეწველობის სხვადასხვა დარგებში, როგორც საწყისმა და შუალედურმა პროდუქტებმა. დიალკილსულფიდები გამოიყენებიან პლასტიფიკატორებისა და ექსტრაგენტების სახით.

თიანიზოლიდან მიღებული ნაერთები წარმოადგენენ კარგ დიელექტრიკებს, ისინი შეყავთ პოლიმერის შედგენილობაში, გამოიყენებიან ქაღალდისა და ქსოვილების გასაუღენთად. [57]

13.1. ალკილალილსულფიდთა სინთეზი

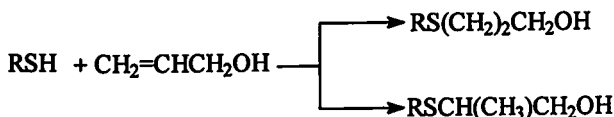
ცნობილია ამ ტიპის ნაერთთა საერთო მიღების ხერხები, რომელიც ეფუძნება ქლორაცეტონიტრილთან ალკანთიოლის რეაქციას ტრიეთილამინის თანაობისას 47.



სადაც R-C₂H₅; -C₃H₇; -C₄H₉; -C₅H₁₁

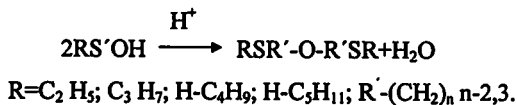
უნდა აღინიშნოს ალკილ-(3-ჰიდროქსილპროპილ)სულფიდთა სინთეზი. 1-ალკანთიოლი, (C₂+C₃) შემადგენლობით, უერთდება ალილის სპირტს ჰაერის ჟანგბადის თანაობისას 20°C ტემპერატურაზე. იგივე რეაქცია მიმდინარეობს აგრეთვე აირად ფაზაშიც 100-300°C.

ორივე შემთხვევაში მიიღება ნარევი (3) და (2) ალკილთიოპროპანოლ-1 48



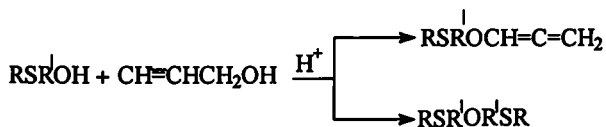
სადაც, R=C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁

ზოგიერთი ნაერთი ყურადღებას იქცევს, როგორც ნახევარპროდუქტი ბიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებათა სინთეზებში. დ. გაჯიევის მიერ პირველად იქნა განხორციელებული ალკანთა დეჰიდრატაცია 2-ჰიდროქსი(ეთილთიო)- და 3-ჰიდროქსი(პროპილთიო) 49 გოგირდშემცველი მარტივი ეთერებისა [58].



1.3.2. 2-ალენილქლორეთილთიო და 3-ალენილ-ოქსიპროპილთიოალკანები

იმისათვის რომ მიეღოთ შერეული გოგირდშემცველი მარტივი ეთერები გამოიყენეს 2-ჰიდროქსი(ეთილთიო)- და 3-ჰიდროქსი(ეთილთიო) ალკანების სპირტებთან რეაქციები. კერძოდ; მოლეკულური დეჰიდრატაცია პროპარგილის სპირტთან. 90-150°C. H-ფორმის KY-ის თანდასწრებით 50.



სადაც, $R=C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}, R'-(CH_2)_n \text{ } n=2,3$

აგრძელებდა რა მიზანმიმართულ კვლევას თიოლებიდან დიორგანოსულფიდების მისაღებად დ.გაჯიევა თანამშრომლებთან ერთად [59-77] დაამუშავა 2-ჰიდროქსი(ეთილთიო)ალკანების მიღების უწყვეტი მეთოდი ეთილენის ოქსიდისა და ალკანთიოლებისაგან გამტარისტიქმაში აეროვან ფაზაში ატმოსფერული წნევის პირობებში [78].

-C=C- შედგენილობის ალკანთიოლებისა და ალილის სპირტის ადვილად ხელმისაწვდომობის გამო 3-ჰიდროსი(პროპილთიო)ალკანების მი-

ღების ერთ-ერთ პერსპექტიულ მეთოდად ითვლება თიოლების რეაქცია ალილის სპირტთან [79].

მონაცემები ლიტერატურაში ალილის სპირტისა და თიოლების ურთიერთქმედების შესახებ ძალზე მცირეა.

გამოქვეყნებულია იაპონელი მეცნიერების მიერ მიღებული მონაცემები მეთანთიოლის მიერთების შესახებ ალილის სპირტთან. მათ უჩვენეს, რომ თიოლი რეაგირებს ალილის სპირტთან $\text{Hg}(\text{SCH}_3)_2$, მზის შუქის და O_2 -ის თანაობისას. 3-ჰიდროქსი(პროპილთიო)მეთანის გამოსავლიანობა ამ შემთხვევაში შეადგენს 93%, მზის შუქზე და O_2 -ის თანაობისას 22%; პრომოტორების გარეშე უბრალო განათებისას რეაქცია არ მიმდინარეობს [80].

დაპატენტებულია 3-ჰიდროქსი(პროპილთიო)მეთანის მიღების მეთოდი [81]. მეთანთიოლის ურთიერთქმედებით ალილის სპირტთან $0\pm 15^\circ\text{C}$ -ზე 2,2'-აზობისიზობუტილის (აიბნ) თანაობისას და ულტრაიისფერი დასხივებით.

თიოპროპანოლები მიღებულია ალილის სპირტის მოქმედებით ალიფატურ და არომატული თიოლების ნარევეზე ულტრაიისფერი დასხივებით 60°C . [82]

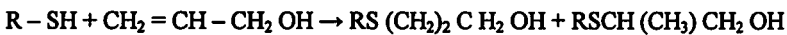
დამუშავებულია მერკაპტოპროპანოლის მიღების წესი ნახშირბადის 2÷8 ატომის შემცველი ალკანთიოლებისა და ალილის სპირტის ურთიერთქმედებით აიბნ-ის თანაობისას [83].

ეთანთიოლის მიერთება ალილის სპირტთან განხორციელებულია 120°C -ზე 67 საათის განმავლობაში გოგირდის თანაობისას. ნაჩვენებია, რომ რეაქციის ძირითად პროდუქტს წარმოადგენს ეთილ-2-ჰიდროქსი-იზოპროპილსულფიდი, რომლის გამოსავალი შეადგენს 59%. ამ შემთხვევაში მიერთება წარიმართება მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით [84].

ალკანთიოლების და ალილის სპირტისაგან სინთეზირებული 3-ჰიდროქსი(პროპილთიო)ალკანებისადმი ინტერესი განპირობებულია მათი

გამოყენების შესაძლებლობით ორგანულ და ნავთობქიმიურ სინთეზებში შუალედური და ძირითადი პროდუქტების სახით. მაგალითად, 3-ჰიდროქსიპროპილეთილ-, ბუთილ-, ალილ-, ჰექსილ-, ფენილ-, ბენზილსულფიდები მიღებული შესაბამისი თიოლებისა და ალილის სპირტის ნარევი ულტრაიისფერი დასხივებით გამოყენებულია ვინილირებისათვის [85]. ნაჩვენებია, [86] რომ 1-ალკანთიოლები $C=C$ უერთდებიან ალილის სპირტს $20^{\circ}C$ -ზე ეგზოთერმულად ჰაერზე სპეციალური ინიციატორების დამატების გარეშე. რეაქციის შედეგად ძირითადად წარმოიქმნება 3-ალკილთიოპროპანოლ-1, ამასთანავე ადგილი აქვს მცირე რაოდენობით 2-ალკილთიოპროპანოლ-1-ის წარმოქმნას 51.

რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით:



სადაც $R=C_2H_5; C_3H_7; C_4H_9; C_5H_{11}$.

აღსანიშნავია, რომ მოცემული რეაქცია მიმდინარეობს თავისუფალ რადიკალური მექანიზმით. ამასთან, სავარაუდოა, რომ რეაქციის ინიციატორს წარმოადგენს ჰაერის ჟანგბადი ან ძნელად მოსაშორებელი პეროქსიდი. არგონის არეში $20^{\circ}C$ -ზე თიოლი არ რეაგირებს ალილის სპირტთან, გოგირდის დამატება რეაქციას წარმართავს იონური მექანიზმით.

თიოლის რადიკალის ჯაჭვის სიგრძის გაზრდით მცირდება ალკილ-3-ჰიდროქსიპროპილსულფიდის გამოსავალი (როცა $R=C_2H_5; C_3H_7; C_4H_9; C_5H_{11}$. შესაბამისად ტოლია 45; 28; 24 და 12%).

დადგენილია, რომ ალკანთიოლების მიერთება ალილის სპირტთან უფრო თანაბრად მიმდინარეობს აირად ფაზაში $100-300^{\circ}C$ ტემპერატურის დროს და ამ შემთხვევაში ახლად გადაგენილი, ქრომატოგრაფიულად სუფთა რეაგენტების ურთიერთქმედებას მიეყვართ აღნიშნული ჰიდროქსიალკილსულფიდების ნარევის წარმოქმნასთან [87].

2-ჰიდროქსი(ეთილთიო)- და 3-ჰიდროქსი(პროპილთიო)ალკანების განსაკუთრებული თვისებები მოლეკულათშორისი და შიდამოლეკულური გარდაქმნებისადმი (მყარი მადვიდრატორებელი კატალიზატორების თანაობისას, თხევად და აირად ფაზებში) პრაქტიკულად არ არის გამოკვლეული. არსებული მონაცემები აღნიშნული ნაერთების გარდაქმნების შესახებ განეკუთვნებიან უპირატესად 2-ჰიდროქსი(ეთილთიო)-ალკანების ჰიდროქსილის ჯგუფის ჩანაცვლების რეაქციებს ჰალოგენის ატომით, ძლიერი მინერალური მჟავების თანაობისას. ამგვარი რეაქციების ჩატარების შესაძლებლობა პირველად ნაჩვენები იყო დი-(2-ქლორეთილ)სულფიდის მიღების მაგალითზე. მარილმჟავას თანაობისას გაცხელების პირობებში 2-ალკილ(არილ)თიოეთანოლების მცირე ხსნადობა მარილმჟავაში ხელს უშლის ზემოთაღნიშნული მეთოდით მათ ბოლომდე პროგენირებას. ამგვარი გარდაქმნები მიიღწევა მხოლოდ სპირტების ხსნარებში [88].

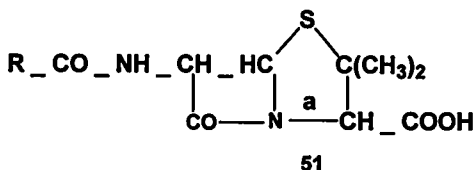
13.3. თიოშაქრები

ნახშირწყლების ნაწარმებიდან მნიშვნელოვან ნაერთებს წარმოადგენენ თიოშაქრები, რომელთა შესახებაც ლიტერატურაში არც თუ ისე ბევრი მასალა მოიპოვება. როგორც უკანასკნელი პერიოდის გამოკვლევები მიგვითითებენ, ამ ტიპის ნაერთებს ახასიათებს ძალზე მნიშვნელოვანი ბიოლოგიური (მათ შორის, სიმსივნის საწინააღმდეგო) აქტივობა, შედიან ფერმენტების, ვიტამინების და სხვა მნიშვნელოვან ნაერთთა შემადგენლობაში [89].

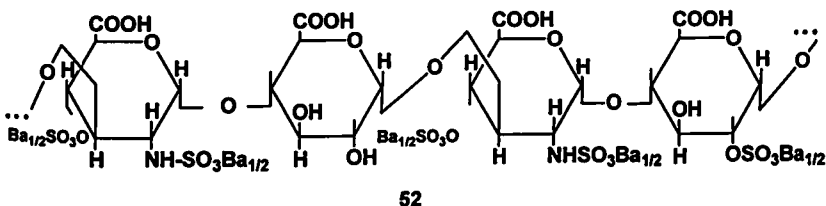
ცხოველებისაგან განსხვავებით მრავალი მცენარე და მიკროორგანიზმი გოგირდს ითვისებს არაორგანული ნაერთების სახით.

უკანასკნელ პერიოდში იხსნება ფართო პერსპექტივა გოგირდშემცველი ორგანული ნაერთების გამოყენებისა ქიმიოთერაპიაში [90]. ნათქვამის საილუსტრაციოდ საკმარისია გავიხსენოთ, რა დიდი რევო-

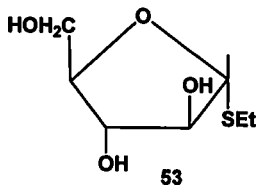
ლუცია მოახდინა ქიმიოთერაპიაში სულფამიდური პრეპარატების აღმოჩენამ და აგრეთვე პირველმა ანტიბიოტიკმა - პენიცილინმა 51 (შეიცავს თიაზოლიდინურ (ა) რგოლს), რომელმაც მსოფლიო აღიარება მოიპოვა. [91]



თიოშაქრებიდან მნიშვნელოვანია ჰეტეროპოლისაქარიდი ჰეპარინი, რომელიც გავრცელებულია ცხოველური ორგანიზმის ქსოვილებში და განსაკუთრებით დიდი რაოდენობით შედის ღვიძლში, გულში, კუნთებში. ჰეპარინის მცირე რაოდენობა აჩერებს სისხლის შედედებას. ამ მხრივ ჰეპარინმა დიდი პრაქტიკული გამოყენება ჰპოვა მედიცინაში. ჰეპარინის მოლეკულის სტრუქტურულ ერთეულს წარმოადგენს ტეტრასაქარიდი, რომელიც შედგება გლუკოზამინისა და გლუკურონის ნაშთებისაგან და შეიცავს გოგირდმჟავას ხუთ ნაშთს – სამი შედის რთული ეთერის სახით, ხოლო ორი დაკავშირებულია ამინოჯგუფთან სულფამატის ტიპით. ჰეპარინის ბარიუმის მარილისათვის მოწოდებულია შემდეგი ფორმულა: [92]



თიოშაქრებიდან მაგალითად, კიბოს საწინააღმდეგო აგენტს წარმოადგენს ეთილ-1-თიო-D-არაბინოფურანოზა.



მართალია, თიონაწარმები წარმოადგენენ ჟანგბადოვან ნაერთთა უახლოეს ანალოგებს, მაგრამ ნივთიერებათა ამ ორი ჯგუფის რეაქციის უნარში შეიმჩნევა მნიშვნელოვანი განსხვავება. გოგირდი ადვილად იჟანგება და გადადის უმაღლეს ვალენტურ მდგომარეობაში და შესაძლებელია ადღენით მოსცილდეს დეზოქსიჯგუფების წარმოქმნით. S-H ჯგუფის დაჟანგვით რბილ პირობებში მიიღება დისულფიდები. >C=S ჯგუფი ნაკლებად მდგრადია, ვიდრე >C=O და გვხვდება იშვიათად. გოგირდის ატომს აქვს უფრო დიდი ზომა, ვიდრე ჟანგბადის ატომს, რამაც შეიძლება გამოიწვიოს მნიშვნელოვანი სივრცული დაბრკოლებანი და ბევრად დიდი პოლარიზება. თიოშაქრების ქიმიური თვისებების შესწავლა აშუქებს მთელ რიგ საკითხებს, რომლებიც დაკავშირებულია ნახშირწყლებთან.

ნახშირწყლების ქიმიის მიღწევები უშუალო გამოყენებას პოპულარობენ ბიოლოგიის, მედიცინის, სოფლის მეურნეობის და სახალხო მეურნეობის სხვა დარგებში. საინტერესოა მათი გამოყენება მცენარეთა დაცვის საქმეში. [93]

მცენარეთა დაცვის ქიმიური მეთოდის არსი მდგომარეობს მავნე ორგანიზმების წინააღმდეგ სხვადასხვა ქიმიური ნივთიერებების, უმთავრესად შხამების გამოყენებაში. შხამიანობა, ანუ ტოქსიკურობა ქიმიური ნივთიერების უნარია გამოიწვიოს ცოცხალი ორგანიზმების ცხოველმყოფელობის მოშლა. ამასთან იგი დამოკიდებულია მომწამლავი ნივთიერებების ორგანიზმში მოხვედრის გზაზე, მოქმედების ხან-

გრძლივობაზე, ორგანიზმის მდგომარეობაზე, გარემო ფაქტორზე და სხვა. [94-96]

მცენარეთა ქიმიური დაცვა გამოირჩევა მაღალი ეფექტურობით და უნივერსალობით, ამასთანავე იწვევს მოსავლის მნიშვნელოვან გადიდებას. მართალია, ზოგიერთი ქიმიური შენაერთი იწვევს გარემოს დანაგვიანებას, რაც არც თუ იშვიათად საშიშია ადამიანებისა და სხვა თბილსისხლიანებისათვის, მაგნე ორგანიზმები მათ მიმართ მალე იმუშავებენ იმუნიტეტს და აუცილებელია ახალი, სხვა შენაერთების ძიება და ა.შ., მაგრამ ამჟამად და მომავალშიც ქიმიური მეთოდი კვლავ დარჩება სასოფლო-სამეურნეო კულტურების მოსავლიანობის მაღალი დონის შენარჩუნების ერთადერთ საშუალებად.

ნივთიერებებს, რომელთაც იყენებენ მცენარეთა დასაცავად, პესტიციდები ეწოდებათ (Pestis-ზიანი, cide-კვლავ). პესტიციდები იყოფა შემდეგ ძირითად ჯგუფებად: მავნე მწერების წინააღმდეგ გამოიყენებიან ინსექციდები (Insectum-მწერი); სარეველა მცენარეების წინააღმდეგ – პერბიციდები (Herba-ბალახი); ბაქტერიული დაავადების წინააღმდეგ-ბაქტერიციდები (Bactria-ბაქტერია); მცენარეთა სოკოვანი ავადმყოფობის წინააღმდეგ-ფუნგიციდები (fungus-სოკო); და ა.შ. [97]. ჩვენ შევჩერდებით ფუნგიციდებზე.

ფუნგიციდები თავის მხრივ იყოფიან კონტაქტური და სისტემური მოქმედების პრეპარატებად. კონტაქტური, ანუ დაცვითი (პროფილაქტიკური) მოქმედების ფუნგიციდებით იფარება მცენარის ზედაპირი და მასზე მოხვედრილი ავადმყოფობის გამომწვევი სოკოს სპორები კარგავენ გაღივების უნარს და ილუპებიან, რის გამოც მცენარის ეს ნაწილი აღარ ავადდება. სისტემური მოქმედების ფუნგიციდები იჭრებიან მცენარეში, გადაადგილდებიან ჭურჭლოვანი სისტემით და მცენარის ორგანოები იძენენ მათზე გარედან მოხვედრილი სოკოს სპორების დათრგუნვის უნარს. ცნობილია, ფუნგიციდური აქტივობის მქონე

მრავალი არაორგანული და ორგანული ნივთიერება. არაორგანულ პრეპარატებს მიაკუთვნებენ ფუნგიციდების ორ ღიდ ჯგუფს: სპილენძის და გოგირდის შემცველებს, აგრეთვე ვერცხლისწყლის, რკინის, მაგნიუმის და კალიუმის შემცველ პრეპარატებს. ორგანულს მიაკუთვნებენ დითიოკარბამინის მჟავას, გუანიდინის დითიოკარბამატს, არომატულ ნიტრონაერთებს, ალდეჰიდებს, ქინონების წარმოებულებს, აგრეთვე დარიშხანორგანულ, ფოსფორორგანულ, სპილენძის და ვერცხლისწყალშემცველ ორგანულ ნაერთებს და სხვა. [98]

პათოგენურ მიკროორგანიზმებზე ფუნგიციდების მოქმედების ბუნება ყველაზე ნაკლებ შესწავლილი პრობლემაა მცენარეთა ქიმიური დაცვის სფეროში. ფუნგიციდების მოქმედების მექანიზმის შესწავლას ღიდი მნიშვნელობა აქვს, რადგან იგი გვეხმარება ავხსნათ ის ბიოლოგიური, ფიზიოლოგიური და ბიოქიმიური პროცესები, რომლებსაც ადგილი აქვს ფუნგიციდისა და ფიტოპათოგენური ობიექტის ურთიერთქმედების დროს.

მცენარეული და ცხოველური ორგანიზმების, ბაქტერიების და უმარტივესთა ნებისმიერი უჯრედი დაფარულია თხელი გარეგანი საფარით, რომელსაც ციტოპლაზმური მემბრანა ეწოდება. მის შემადგენლობაში შედის 25 Å სისქის სამი შრე. გარეთა და შიგნითა შრე შედგება ერთრიგად განლაგებული ცილის მოლეკულებისგან. შუა შრის შემადგენლობაში შედიან ორრიგად განლაგებული ლიპიდების მოლეკულები. ციტოპლაზმურ მემბრანას სხვადასხვა ნივთიერებისათვის გააჩნია შერჩევითი შეღწევადობის უნარი. იგი ადვილად ატარებს უჯრედში ზოგ ნივთიერებას, მათ შორის შხამებს, ამავე დროს ძლიერ აფერხებს სხვა ნივთიერებების უჯრედში შეღწევას. [99-100]

ამჟამად წამოყენებულია ციტოპლაზმურ მემბრანაში ნივთიერებების შეჭრის რამოდენიმე მექანიზმი. ნივთიერებათა უჯრედში შეღწევა შეიძლება მოხდეს მემბრანის ფორებში, როგორც უბრალო დიფუზიის

გზით, ასევე მემბრანის ქიმიურ კომპლექსებთან შეერთების შედეგადაც, ვარაუდობენ, რომ მემბრანაში არსებობენ განსაკუთრებული შენაერთები, ე.წ. გადამტანები, რომელთა დანიშნულებას შეადგენს მემბრანის ერთი ბოლოდან მეორეში ნივთიერებათა "ტრანსპორტი" და ნივთიერება - გადამტანის კავშირის სპეციფიურობას. თანამედროვე მოსაზრებით ასეთი გზით აღწევენ შაქრები და ამინომჟავები. შეაღწევენ რა უჯრედში ფუნგიტოქსიური ნივთიერებები ცვლიან მის ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებებს.

ქიმიური ნივთიერებების ფუნგიტოქსიურობის ძირითადი მექანიზმი მდგომარეობს ფერმენტების ინაქტივაციაში. ზოგიერთი ფუნგიციდი, ან მისი დაშლის პროდუქტი, შედის რეაქციაში უჯრედში მიმდინარე ფიზიოლოგიურ-ბიოქიმიური პროცესების კატალიზატორ ლითონებთან და წარმოქმნის მდგრად კომპლექსებს ან მარილებს. ასეთი ნივთიერებებია: გოგირდწყალბადი, ციანიდები, აზიდები, თიოლები.

გოგირდის ფუნგიციდური აქტივობა დამოკიდებულია მისი დაჟანგვის ან აღდგენის პროდუქტებზე, რადგან თვითონ გოგირდი არააქტიურია. გოგირდი ერთადერთი ფუნგიციდია, რომელიც არ გროვდება სპორებში. იგი გარდაიქმნება გოგირდწყალბადად და ორთქლდება. არსებობდა შეხედულება, რომ გოგირდის ფუნგიტოქსიურობას განაპირობებდა გოგირდწყალბადის წარმოქმნა, მაგრამ ცდებით დადგინდა, რომ წერილად დაფხენილი გოგირდი უფრო ტოქსიურია, ვიდრე გოგირდწყალბადი. გოგირდი წარმოადგენს წყალბადის აქცეპტორს, ამიტომ ხელს უშლის სპორებში მიმდინარე ჰიდრირების და დეჰიდრირების რეაქციებს. გოგირდწყალბადის წარმოქმნა ფუნგიციდის დეტოქსიკაციის შედეგია, თუმცა იგი მაინც ახდენს ტოქსიურ მოქმედებას, რადგან იწვევს ზოგიერთი ფერმენტის - კატალიზის, ციტოქრომოქსიდაზის, ლაქტაზის ინაქტივაციას.

მცენარეთა დაცვის საქმეში, როგორც ფუნგიციდები, ნახშირწყალ-შემცველი ნაერთები, გამოყენებული დღემდე არ ყოფილა. ნახშირწყლები ხასიათდებიან მცენარეთა უჯრედში ტრანსპორტირების უნარით. ისინი თავისუფლად გადაადგილდებიან ჭურჭლებისა და ტრაქების საშუალებით. გარდა ამისა, თავისთავად წარმოადგენენ საკვებ ნივთიერებებს, ამავე დროს არიან იაფნი და ხელმისაწვდომნი. ამიტომ ჩვენი აზრით სასურველი იქნებოდა მათი დაკავშირება იმ ელემენტებთან, რომლებიც ხასიათდებიან მცენარეთა დაავადებების გამომწვევის მიმართ ანტაგონისტური თვისებებით.

გაეითვალისწინეთ, რა გოგირდის ფუნგიციდური აქტივობა, გადაუწყვიტეთ მიგველო გოგირდის შემცველი ნახშირწყლების ახალი წარმოებულები. ჩვენ მიერ შესწავლილ იქნა: 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის და 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის ჰიდროსულფირების რეაქციები ეთილ-, პროპილ- და ნ-ბუტილმერკაპტანებთან, ასევე სინთეზირებულ იქნა ნახშირწყლების და ამინომჟაეების რადიკალების შემცველი S-გლიკოზიდები. კერძოდ, 2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-1-S-ცისტეილ-β-D-გლუკოპირანოზა და 2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-1-S-ცისტეილ-β-D-გალაქტოპირანოზა.

მძსპერიმენტული შედეგების განსჯა

ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების მიღების მიზნით, შემუშავებულია სილიციუმის და გოგირდის შემცველი გლიკოზიდების სინთეზის ახალი მეთოდი.

ჩვენ მიერ განხორციელებულია D-გლუკოზისა და D-გალაქტოზის ალილწარმოებულების ჰიდროსილილირების და ჰიდროსულფირების რეაქციები ციკლოდისალაზანებთან და მერკაპტანებთან. სინთეზირებულია ახალი ტიპის ნახშირწყალშემცველი სილაზანები და თიოლები. დადგენილია აღნიშნულ რეაქციათა ოპტიმალური პირობები და სინთეზირებულ პროდუქტთა ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები.

2.1. ალილგლიკოზიდების ჰიდროსილილირების რეაქციები

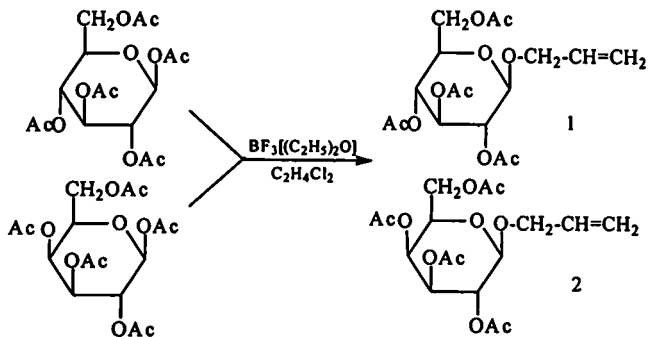
ნახშირწყლების გამოყენება ხაზოვანი და ციკლოხაზოვანი სილოქსანების მოდიფიკაციისათვის ბოლო წლებში მნიშვნელოვან ადგილს იკავებს როგორც ბიოლოგიურ, ისე ფარმაკოლოგიურ კვლევებში. სილიციუმის ატომის შეყვანამ ცნობილ სამკურნალო პრეპარატებში შესაძლოა მნიშვნელოვნად შეცვალოს პრეპარატის მოქმედების ხასიათი, რიგ შემთხვევებში კი შესძინოს მათ ახალი თვისებები.

2.1.1. 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის ჰიდროსილილირების რეაქცია 1,3-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანთან

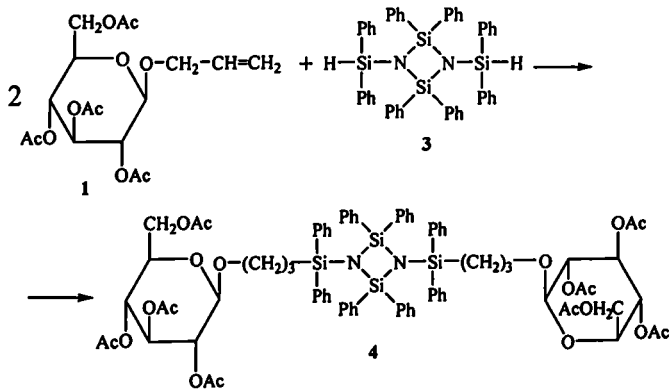
ჩვენ მიერ პირველად იქნა განხორციელებული ალილგლიკოზიდების ჰიდროსილილირების რეაქცია ციკლოდისილაზანებთან.

გლუკოზაზე და გალაქტოზაზე ძმარმეავას ანჰიდრიდისა და ნატრიუმის აცეტატის მოქმედებით მიიღება β-აცეტილირებული პროდუქტები. რომელთა ალილირებით (კატალიზატორის-BF₃[(C₂H₅)₂O]-ის თანაობისას) სინთეზირებულ იქნა შესაბამისი ალილწარმოებულები:

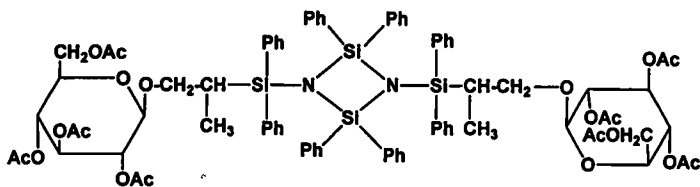
1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა 1 [102] და 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა 2 [103]



1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის 1 ჰიდროსილირებით 1,3-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანთან 3, მიიღება 1,3-დი(O-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი 4 [104]. რეაქციას ვატარებდით მშრალ ქლოროფორმში, აზოტის არეში $60-65^\circ\text{C}$ ტემპერატურაზე, მორეაგირე ნივთიერებების მოლური თანაფარდობით 2:1, კატალიზატორის $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ თანაობისას შემდეგი სქემის მიხედვით:



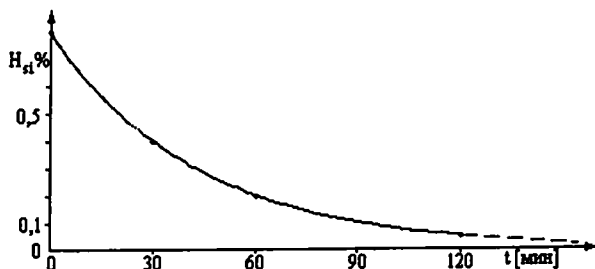
ჰიდროსილილირების რეაქცია ძირითადად მიმდინარეობს ფარმერის წესით, თუმცა მცირე რაოდენობით (3-5%) მიიღება აგრეთვე მარკოვნიკოვის წესით მიმდინარე მიერთების რეაქციის პროდუქტი 1,3-დი(O-2-მეთილეთილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა.



ნარევის დაყოფას ვახდენდით სვეტის ქრომატოგრაფით (სისტემა ბენზოლი-ქლოროფორმი 2:1), სილიკაგელზე L 50/100 მკმ.

ჰიდროსილილირების რეაქციებს ზოგადად ატარებენ პლატინის კატალიზატორების გამოყენებით (სპაიერის კატალიზატორი, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ტეტრაჰიდროფურანში). ნახშირწყლების შემთხვევაში Pt იწვევს მათ გადაჯგუფებებს და დესტრუქციებს, ამიტომ ჩვენ გამოვიყენეთ შედარებით ინერტული კატალიზატორი $Co_2(CO)_8$.

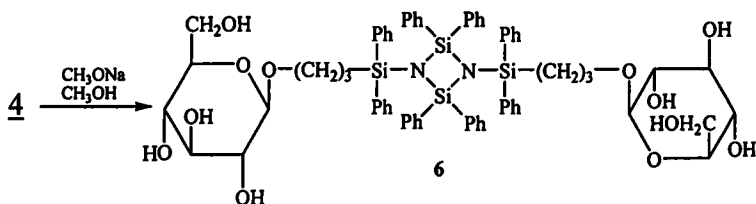
რეაქციის მსვლელობას ვაკონტროლებდით სილიციუმის ატომთან მდგომი აქტიური წყალბადის კონცენტრაციის შემცირებით დროში (ნახ.1).



ნახ.1. სილიციუმის ატომთან მდგომი აქტიური წყალბადის კონცენტრაციის შემცირება დროში 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის ჰიდროსილილირების რეაქციისას.

როგორც ჩანს, მონოსაქარიდების ალილური ეთერების ჰიდროსილილირების რეაქცია საწყის სტადიაზე მიმდინარეობს სწრაფად, შემდგომ რეაქციის სიჩქარე კლებულობს და 3-3,5 სთ-ის შემდეგ $\equiv\text{Si-H}$ ჯგუფის წყალბადი მთლიანად ქრება, რაც დასტურდება იწ სპექტროსკოპიით, სადაც 2165 სმ^{-1} არეში $\equiv\text{Si-H}$ ჯგუფის შესაბამისი სიგნალი ქრება და 690 და 710 სმ^{-1} უბანში ჩნდება $\equiv\text{Si-C}\equiv$ ბმის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი. [105]

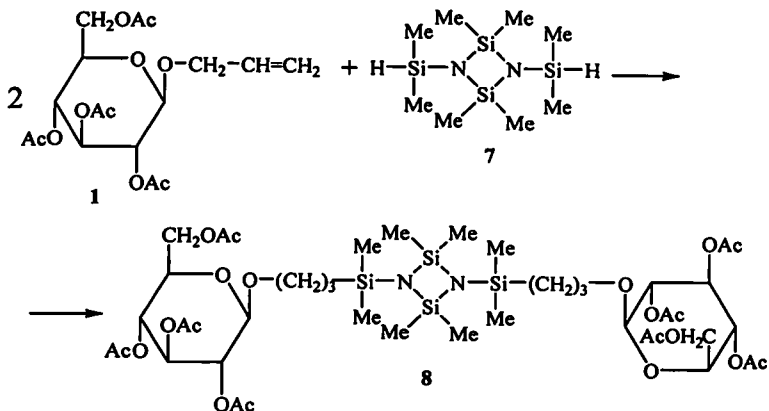
1,3-დი(0-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ- β -D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანის 4 დეზაცეტილირებით აბსოლუტურ მეთანოლში ნატრიუმის მეთილატის თანაობისას მიღებულია 1,3-დი(0-პროპილ- β -D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი 6:



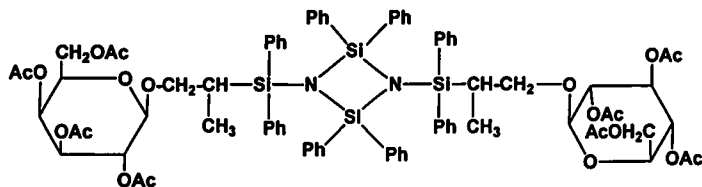
2.1.2. 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ- β -D-გალაქტოპირანოზის ჰიდროსილილირების რეაქცია 1,3-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანთან

1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ- β -D-გალაქტოპირანოზის 2 ჰიდროსილილირებით 1,3-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანთან 3. რეაქციას ვატარებდით მშრალ ქლოროფორმში, აზოტის არეში 60-65 °C ტემპერატურაზე, მორეაგირე ნივთიერებების მოლური თანაფარდობით 2:1, კატალიზატორის $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ თანაობისას შემდეგი სქემის მიხედვით. მიღებულია 1,3-დი(0-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-

β-D-გალაქტოპირანოზილ)-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი 5 [106].



პიდროსილილირების რეაქცია ძირითადად მიმდინარეობს ფარმერის წესით, თუმცა მცირე რაოდენობით (3-5%) მიიღება აგრეთვე მარკოვნიკოვის წესით მიმდინარე მიერთების რეაქციის პროდუქტი 1,3-დი(O-2-მეთილეთილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზი).



ნარევის დაყოფას ვახდენდით სეპტის ქრომატოგრაფით (სისტემა ბენზოლი-ქლოროფორმი 2:1), სილიკაგელზე L 50/100 მკმ.

სინთეზირებულ ნაერთთა აღნაგობა დადგენილ იქნა კვლევის ფიზიკურ ქიმიური მეთოდებით: ელემენტური ანალიზით, პოლარიმეტრული მეთოდებით, იწ-, ¹³C- ბმრ და ¹H-ბმრ სპექტროსკოპიით.

გლუკოზისა და გალაქტოზის ალილწარმოებულებიდან მიღებული ნაერთების 4-6 გამოსავლიანობა და ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები მოცემულია ცხრილში 1.

ცხრილი 1

სინთეზირებულ პროდუქტთა ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები

ნაერთი №	გამოსავლიანობა		T _{ღვ} °C	R _f ^o	[α] _D ^t	ელემენტური ანალიზი ნაპოვნია, % გამოთვლილია, %			
	g	%				C	H	N	Si
4	4.7	57	152-153	0.61	+115° (t=17) (c 0,81, CHCl ₃)	<u>64.45</u> 64.14	<u>6.01</u> 5.86	<u>2.03</u> 1.82	<u>7.63</u> 7.23
5	3.5	40	98-99	0.73	+68° (t=18) (c 1,5, CHCl ₃)	<u>64.71</u> 64.14	<u>6.32</u> 5.86	<u>1.54</u> 1.82	<u>6.97</u> 7.23
6	0.5	42	170-171	0.4	+60 (t=18) (c 0,52, H ₂ O)	<u>66.27</u> 66.11	<u>6.02</u> 6.17	<u>2.02</u> 2.33	<u>8.99</u> 9.3

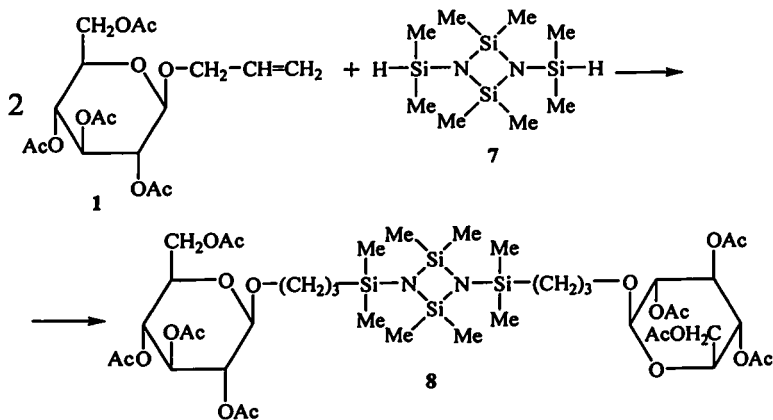
სადაც *სისტემა ბენზოლი-ქლოროფორმი 3:1 4-5; ეთილაცეტატი 6

ნივთიერებების 4 და 5 იწ სპექტრში შეიმჩნევა შემდეგი შთანთქმის ზოლები: 680, 702 სმ⁻¹ (Si-C); 1760, 1743 სმ⁻¹ (C=C_{არომ}); 1100, 1040, 1020 სმ⁻¹ (C-O-C); 1730, 1715 სმ⁻¹ (C=O); 932, 940 სმ⁻¹ (CSi-N); 732, 839 სმ⁻¹ (C-H_{არომ}). ნაერთი 4-ის (ნახ. 2) ¹³C- ბმრ სპექტრში შეინიშნება რეზონანსული სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით: 91,4 და 89,9 ვმნ, რომელიც დამახასიათებელია გლუკოზის ანომერული ნახშირბადის ატომებისთვის (C-1 და C-1'), აგრეთვე: 67.5 -77.3 ვმნ (C_{2,5} და C_{2,5}); 61.29 და 60.97 ვმნ (C-6 და C-6')-ისთვის; 170.4-169 ვმნ (RO-CO-CH₃), სპექტრში შეიმჩნევა სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით δ=170.4-169 ვმნ დამახასიათებელი (CH₂-); 20.6; 20.5 და 20.4 ვმნ (RO-CO-CH₃)-

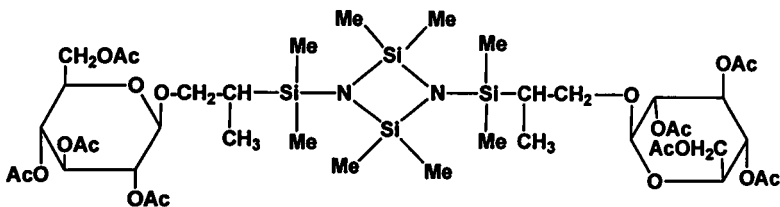
ისტოვის; 124-130 ვმნ (Si-C₆H₅). ნივთიერება δ -ისტოვის (ნახ. 3) ¹³C- ბმრ სპექტრში შეინიშნება რეზონანსული სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით: 91,1 და 89,7 ვმნ (C-1 და C-1'); 67,0 და 67,1 ვმნ (C-6 და C-6'); 60,9-77,3 ვმნ (C_{2,5} და C_{2,5'}); 126-137 ვმნ (Si-C₆H₅); 20,6; 20,5 ვმნ (CH₂-) ჯგუფისთვის.

2.1.2. 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ- β -D-გლუკოპირანოზის პიდროსილილირების რეაქცია 1,3-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანთან.

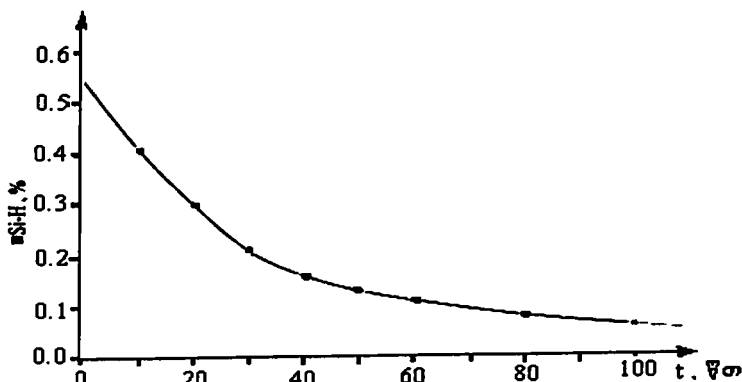
1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ- β -D-გლუკოპირანოზის **1** პიდროსილილირებით 1,3-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანთან **7** კატალიზატორის Co₂(CO)₈ თანაობისას, ჩვენ მიერ პირველად იქნა სინთეზირებული 1,3-დი(O-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ- β -D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანი **8** რეაქციას ვატარებდით მშრალ ქლოროფორმში აზოტის არეში, 60-65°C ტემპერატურაზე, მორეაგირე ნივთიერებების მოლური თანაფარდობით 2:1 შემდეგი სქემის მიხედვით:



რეაქცია ძირითადად მიმდინარეობს ფარმერის წესით, თუმცა მცირე რაოდენობით (2-7%) მიიღება აგრეთვე მარკოვნიკოვის წესით მიმდინარე მიერთების რეაქციის პროდუქტიც. 1,3-დი(O-2-მეთილეთილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანი.

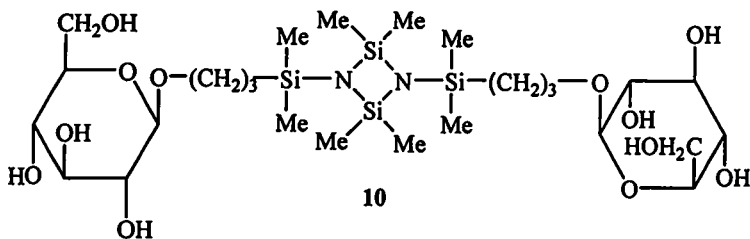


ნარევის დაყოფას ვახდენდით სვეტის ქრომატოგრაფით (სისტემა ჰექსანი-ქლოროფორმი 3:2 სილიკაგელი L 50/100). რეაქციის მსვლელობას ვაკონტროლებდით სილიციუმის ატომთან მდგომი აქტიური წყალბადის $\equiv\text{Si-H}$ შემცირებით დროში (ნახ. 4). დადგენილია, რომ 1,5 საათის შემდეგ რეაქცია მთავრდება.



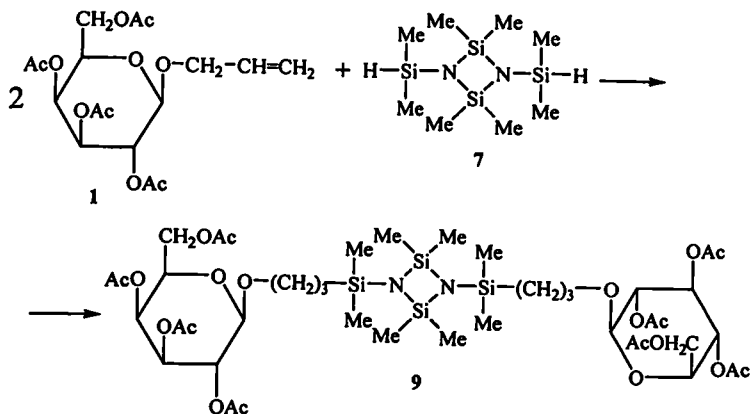
ნახ.4. სილიციუმის ატომთან მდგომი აქტიური წყალბადის კონცენტრაციის შემცირება დროში 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის ჰიდროსილილირების რეაქციისას.

1,3-დი(O-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანის 8 დეზა-აცეტილირებით აბსოლუტურ მეთანოლში ნატრიუმის მეთილატის თანაობისას მიღებულია 1,3-დი(O-პროპილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანი 10.



2.1.4. 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის პიდროსილილირების რეაქცია 1,3-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანთან [107].

1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის 2 პიდროსილილირებით 1,3-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანთან 7 კატალიზატორის $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ თანაობისას, ჩვენ მიერ პირველად იქნა სინთეზირებული 1,3-დი(O-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზილ)-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანი 9 რეაქციას ვატარებდით მშრალ ქლოროფორმში აზოტის არეში, 60-65°C ტემპერატურაზე, მორეაგირე ნივთიერებების მოლური თანაფარდობით 2:1 შემდეგი სქემის მიხედვით:



სინთეზირებულ ნაერთთა აღნაგობა დადგენილი იქნა კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით: იწ, ¹³C - ბმრ და ¹H- ბმრ სპექტროსკოპიით, პოლიმეტრიული მეთოდით, ელემენტური ანალიზით.

მე-2 ცხრილში მოცემულია 8-10 ნივთიერებების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები

ცხრილი 2

სინთეზირებულ პროდუქტთა ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები

ნაერთი №	გამოსავლიანობა		T _{ღღ} °C	R _f °	[α] _D ^t	ელემენტური ანალიზი ნაბუნია, % გამოთვლილია, %			
	გ	%				C	H	Si	N
8	5.91	61.72	152-153	0.61	+98° (t=18) (c,52, CHCl ₃)	48.73 48.55	7.02 7.12	10.33 10.79	2.81 2.72
9	4.92	51.4	161.5	0.37	+102° (t=17) (c,81, CHCl ₃)	48.94 48.55	7.53 7.12	10.02 10.79	2.43 2.72
10	0.23	34	170-171	0.42	+62° (t=17) (c 0,47, H ₂ O)	50.22 52.44	7.02 7.16	15.9 15.29	4.0 3.81

სადაც, * სისტემა ბენზოლი-ქლოროფორმი 2:1

ნივთიერებების 3 და 2 იწ სპექტრში შეიმჩნევა შემდეგი შთანთქმის ზოლები: 690, 710 სმ^{-1} (Si-C); 1700, 1715 სმ^{-1} (C=O); 1120-1050 სმ^{-1} (C-C-O); 925, 920 სმ^{-1} (Si-N); 1445, 1460 სმ^{-1} (CH_3). ნივთიერება 3 (ნახ. 5) ^{13}C - ბმრ (ბ, მ.ნ.), CDCl_3 ; სპექტრში შეინიშნება რეზონანსული სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით: 90.9 და 100.8 (C-1, C-1'); 60.98 და 60.8 (C6, C-6') 66.8-77.5 ($\text{C}_{2.5}$ და $\text{C}_{2.5}$); 20.7-29.3 (შეესაბამება მეთილენურ პროტონებს) 8.05-13.4 (Si- CH_3). მე-3 ნივთიერების (ნახ. 6) ^1H - ბმრ (ბ, მ.ნ.) CDCl_3 ; სპექტრში შეიმჩნევა შემდეგი რეზონანსული სიგნალები: 4.35 და 5.55 ვმზ (გლუკოზის ანომერული ნახშირბადის ატომებისთვის). 4.38; 5.67; 4.22; 3.62 ($\text{H}_{1.5}$); 4.78; 5.60; 5.29; 3.9 ($\text{H}_{1.5}$); 4.18-4.21 (2H, H-6); 4.11-4.14 (2H, H-6'); 4.14 (2H, H-6'); 1.62-4.11 (შეესაბამება მეთილენურ პროტონებს), 1.05-1.10 (24H, მ, Si- CH_3); 2.13-2.18 (24H, მ, 8 CO- CH_3) .

ზოგადად, ალილგლიკოზიდების ჰიდროსილილირების შედეგად მიღებული ნაერთების 5 და 2 ^{13}C -ბმრ სპექტრში ქრება ალილური ფრაგმენტის ორმაგ ბმასთან მდგომი β - და γ -ნახშირბადის ატომების შესაბამისი სიგნალები 133.2 (ბ, მ.ნ.) და 117.5 (ბ, მ.ნ.) უბნებში და შესაბამისად ჩნდება ორი ახალი სიგნალი (β -C) 29,7 (ბ, მ.ნ.), და 20,5 (ბ, მ.ნ.), (γ -C), რომელიც შეესაბამება წარმოქმნილ მეთილენის ჯგუფების ნახშირბადის ატომებს. ამასთან წარმოიქმნება სიგნალები 124-130 (ბ, მ.ნ.) (Si- C_6H_5) ნაერთი 5-ისთვის და 8.05-13.40 (ბ, მ.ნ.) (Si- CH_3) ნაერთი 2-ისთვის. გლიკოზიდური ფრაგმენტის სპექტრის ყველა სხვა სიგნალი, განიცდის მხოლოდ უმნიშვნელო წანაცვლებას.

2.2. ალილგლიკოზიდების ჰიდროსულფირების რეაქციები მერკაპტანებთან.

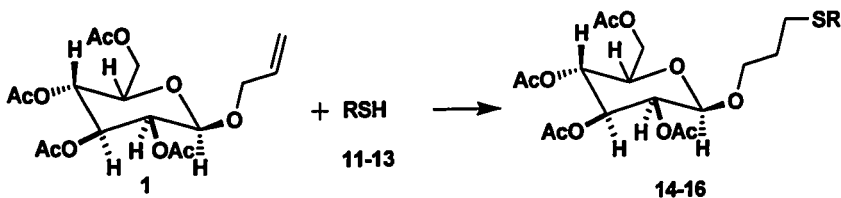
ცოცხალი ორგანიზმების სიცოცხლისუნარიანობაში გოგირდორგანულ ნაერთებს მნიშვნელოვანი როლი უკავიათ. ამ ტიპის ნაერთები

ფართოდ გამოიყენება მედიცინის, სოფლის მეურნეობის და მრეწველობის სხვადასხვა დარგებში.

გოგირდშემცველი ორგანული ნაერთების უდიდესი თეორიული და პრაქტიკული მნიშვნელობის გათვალისწინებით ნაშრომში წარმოდგენილია ახალი ტიპის - გოგირდშემცველი გლიკოზიდების სინთეზის მოხერხებული მეთოდი.

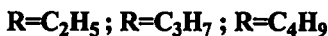
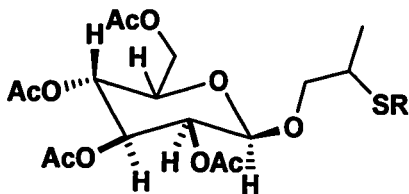
2.2.1. 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის პიდროსულფიდების რეაქციები ეთილ-, პროპილ- და ნ-ბუტილმერკაპტანებთან [108]

ჩვენ მიერ შესწავლილია 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის 1 პიდროსულფიდების რეაქცია ეთილ-, პროპილ- და ნ-ბუტილმერკაპტანებთან 11-13, რომლის შედეგადაც მიიღება შესაბამისად 1-O-(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა 14, 1-O-(3-პროპილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა 15, 1-O-(3-ბუტილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა 16, რეაქციას ვატარებდით მშრალ ქლოროფორმში 75-80 °C ტემპერატურაზე, მორეაგირე ნივთიერებების მოლური თანაფარდობით 1:1, კატალიზატორის $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ თანაობისას შემდეგი სქემის მიხედვით:



$\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ (11,14); $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$ (12,15); $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$ (13,16)

ჰიდროსულფიდრების აღნიშნული რეაქციები ძირითადად მიმდინარეობდა ფარმერის წესით, თუმცა მცირე რაოდენობით (6-9%) ადგილი ჰქონდა მარკონიკოვის წესით მიღებული პროდუქტების (17-19) წარმოქმნასაც. 1-O-(2-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა ნარევის გასუფთავებას ვაწარმოებდით სვეტის ქრომატოგრაფით (სისტემა; ბენზოლი-ქლოროფორმი 2:1) სილიკაგელიზე L 50/100.



რეაქციის მსვლელობას ვაკონტროლებდით თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით. რეაქცია მიმდინარეობდა 5-6 სთ-ის განმავლობაში. მიღებული ნაერთები **14-16** წარმოადგენენ მოყვითალო ფერის კრისტალურ ნივთიერებებს, რომლებიც კარგად იხსნებიან ქლოროფორმში, ტეტრაქლორეთანსა და ეთანოლში.

სინთეზირებული პროდუქტების გამოსავალიანობა თიოლებთან მდგომი რადიკალის მოცულობის ზრდასთან ერთად მცირდება, რაც უთუოდ სტერიული ფაქტორით უნდა იყოს განპირობებული.

სინთეზირებულ პროდუქტთა **14-16** ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებელი მოცემულია ცხრილში 3.

სინთეზირებულ პროდუქტთა ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური
მახასიათებელი

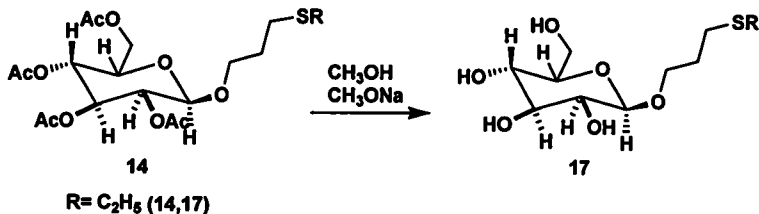
ნაერთი №	გამოსავლი- ანობა		T _{ღლ} °C	R _f *	[α] _D ^t CHCl ₃	ელემენტური ანალიზი ნაპოვნია, % გამოთვლილია, %		
	გ	%				C	H	S
14	2,95	65,5	117,5-118	0,35	+48,2° (c 0,47, 18°)	<u>50,08</u> 50,66	<u>7,14</u> 6,71	<u>7,53</u> 7,12
15	2,75	59,9	130-131	0,48	+76° (c 0,41 t=16°)	<u>51,13</u> 51,71	<u>6,48</u> 6,94	<u>6,62</u> 6,90
16	2,64	55,1	142-143	0,71	+112,7° (c 0,53 t=16°)	<u>52,22</u> 52,71	<u>6,78</u> 7,16	<u>6,41</u> 6,70

* სისტემა ბენზოლი-ქლოროფორმი 2:1

ნივთიერება **14** (ნახ.7) ¹³C- ბმრ (δ, მ.ე.) CDCl₃; სპექტრში შეიმჩნევა შემდეგი რეზონანსული სიგნალები: 96.22 (C-1); 72.36 (C-2); 76.9 (C-3); 71.6 (C-4); 68.8(C-6); 20.7-16.3 (RO-CO-CH₃); 72.2 (RO-CH₂-CH₂-); 25.4 (RO-CH₂-CH₂-); 18.1 (RO-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 21.3 (RO-(CH₂)₃-S-CH₂-); 14.0 (RO-(CH₂)₃-S-CH₂-CH₃). ხოლო ნივთიერება **15** (ნახ.7) ¹³C- ბმრ (δ, მ.ე.) CDCl₃; სპექტრში შეიმჩნევა რეზონანსული სიგნალები: 99.1 (C-1); 71.2 (C-2); 76.8 (C-3); 66.8 (C-4); 72.2 (C-5); 61.8 (C-6); 168.2-172.0 (RO-CO-CH₃); 20.1-20.3 (RO-CO-CH₃); 72.2 (RO-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 27.5 (RO-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 24.5 (RO-(CH₂)₂-CH₂-S-); 13.5 (RO-(CH₂)₃-S-CH₂-CH₂-); 10.2 (RO-(CH₂)₃-S-CH₂-CH₂-CH₃); 8.92 (RO-(CH₂)₃-S-CH₂-CH₂-CH₃); ასევე შეინიშნება ნაერთ **16**-ის (ნახ.9) ¹³C- ბმრ (δ, მ.ე.) CDCl₃; სპექტრში შემდეგი რეზონანსული სიგნალები: 100.8 (C-1); 70.4 (C-2); 77.5 (C-3); 66.8 (C-4); 72.8 (C-5); 61.8 (C-6); 168.7-170.4 (RO-CO-CH₃); 20.5-20.6 (RO-CO-CH₃); 72.2 (RO-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 30,0 (RO-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 27,8 (RO-(CH₂)₂-CH₂-S); 12,57 (RO-

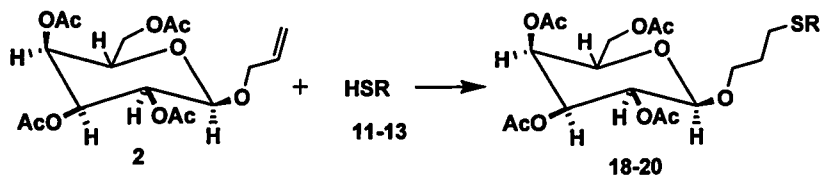
$(\text{CH}_2)_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2$); 10.5 $(\text{RO-}(\text{CH}_2)_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3)$; 9.92 $(\text{RO-}(\text{CH}_2)_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3)$; 7.1 $(\text{RO-}(\text{CH}_2)_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3)$.

ნაერთის **14** დეზაცეტილირებით აბსოლუტურ მეთანოლში ნატრიუმის მეთილატის თანაობისას მიღებულია შესაბამისად 1-O-(3-ეთილთიოპროპილ)- β -D-გლუკოპირანოზა **17**:



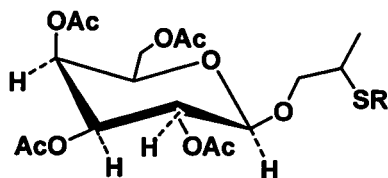
2.2.2. 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ- β -D-გალაქტოპირანოზის პიდროსულფირების რეაქციები ეთილ-, პროპილ- და ნ-ბუტილ მერკაპტანებთან

1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ- β -D-გალაქტოპირანოზის **2** პიდროსულფირებით ეთილ-, პროპილ- და ნ-ბუტილმერკაპტანებთან **11-13** [109] ბენზოილის ზეჟანგის თანაობისას აზოტის არეში 70°C ტემპერატურაზე მიიღება შესაბამისად 1-O-(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ- β -D-გალაქტოპირანოზა **18**, 1-O-(3-პროპილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ- β -D-გალაქტოპირანოზა **19**, 1-O-(3-ბუტილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ- β -D-გალაქტოპირანოზა **20** შემდეგი სქემის მიხედვით:



$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ (**11,18**); C_3H_7 (**12,19**); C_4H_9 (**13,20**)

ჰიდროსულფიდრების თანამდე პროდუქტის სახით ადგილი აქვს მარკონიკოვის წესით მიმდინარე რეაქციებს. რის გამოც ნარევის გასუფთავებას ვაწარმოებდით სვეტის ქრომატოგრაფით (სისტემა ბენზოლი-ქლოროფორმი 2:1) სილიკაგელი L 50/100



რეაქციის მსვლელობას ვაკონტროლებდით თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით. რეაქცია მიმდინარეობდა 5-6 სთ-ის განმავლობაში.

აღნიშნული რეაქციები ძირითადად მიმდინარეობდა ფარმერის წესით, თუმცა მცირე რაოდენობით (6-9%) ადგილი ჰქონდა მარკონიკოვის წესით მიღებული პროდუქტების წარმოქმნასაც. ნარევის გასუფთავებას ვაწარმოებდით სვეტის ქრომატოგრაფით (სისტემა ბენზოლი-ქლოროფორმი 2:1) სილიკაგელიზე L 50/100.

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

ნივთიერებების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებელი მოცემულია ცხრილში 4.

სინთეზირებულ პროდუქტთა ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური
მახასიათებელი

ნაერთი №	გამოსავლი- ანობა		T _{ღვ} °C	R _f *	[α] _D ²⁰ CHCl ₃	ელემენტური ანალიზი ნაპოვნია,% გამოთვლილია,%		
	ა	%				C	H	S
<u>18</u>	2.79	62	105-106	0.51	+17.2° (c 0.35, t=16°)	<u>50.22</u> 50.66	<u>7.09</u> 6.71	<u>7.42</u> 7.12
<u>19</u>	2.53	55.2	111-112	0.42	+9.8° (c 0.41, t=17°)	<u>51.43</u> 51.71	<u>6.68</u> 6.94	<u>6.86</u> 6.90
<u>20</u>	2.35	49	98-99	0.64	+112.7° (c 0.53, t=16°)	<u>52.12</u> 52.71	<u>6.94</u> 7.16	<u>6.53</u> 6.70

* სისტემა ქლოროფორმი-მეთანოლი 5:1 18; ბენზოლი-ქლოროფორმი 3:1 19; ქლოროფორმი-მეთანოლი 3:1 23.

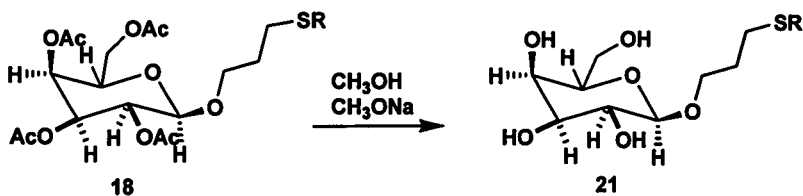
ნაერთის 18 (ნახ. 10) ¹³C- ბმრ (δ, მ.ვ.), CDCl₃; სპექტრში შეიმჩნევა შემდეგი შთანთქმის ზოლები: 103.2-62.2 (C₁₋₆); 168.5-170.2 (4RO-CO-CH₃); 20.7-16.3 (RO-CO-CH₃); 72.3 (RO-CH₂-CH₂-); 27.4 (RO-CH₂-CH₂-); 24.08 (RO-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 20.6 (RO-(CH₂)₃-S-CH₂-); 12.9 (RO-(CH₂)₃-S-CH₂-CH₃)
ნაერთის 18 (ნახ. 11) ¹H- (δ, მ.ვ.), CDCl₃; შეიმჩნევა შემდეგი შთანთქმის ზოლები: 4.43 დ (1 H, H-1, I_{1,2}=8.05 პ(ვ)); 5.18 დ.დ (1 H, H-2, I_{2,1}=8.05 პ(ვ); I_{2,3}=10.4 პ(ვ)); 4.98 დ.დ (1 H, H-3, I_{3,2}=10.5 პ(ვ); I_{3,4}=3.3 პ(ვ)); 5.36 დ.დ (1 H, H-4, I_{4,3}=3 პ(ვ)); 3.40-3.36 ტ (1 H, H-5); 4.08-4.15 ტ (2H, 2* H-6); 2.11; 2.02; 1.95 4 S* (12H, CO-CH₃); 3.88-3.79 ტ (2H, RO-CH₂-CH₂- 1.61-1.57 ტ (2H, RO-CH₂-CH₂); 0.48-0.41 ტ (2H, RO-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 0.98-0.72 ტ (2H, RO-(CH₂)₃-S-CH₂-); 0.18-0.00 ტ (3H, RO-(CH₂)₃-S-CH₂-CH₃).

ნიეთიერების 19 (ნახ. 12) ¹³C- ბმრ (δ, მ.ვ.), CDCl₃; სპექტრში შეიმჩნევა სიგნალები: 100.8-72.6 (C₁₋₆); 168.7-170.4 (4RO-CO-CH₃); 20.6-20.8

(RO-CO-CH₃); 72.2(RO-CH₂-CH₂-); 24.9 (RO-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 17.5 (RO-(CH₂)₂-CH₂-S-); 12.5 (RO-(CH₂)₃-S-CH₂-); 60.9 (RO-(CH₂)₃-S-CH₂-CH₂-CH₃); 8.2 (RO-(CH₂)₃-S-CH₂-CH₂-CH₃).

ნივთიერების 20 (ნახ 13) ¹³C- ბმრ (δ, მ.ე.), CDCl₃; სპექტრში შეიმჩნევა შემდეგი შთანთქმის ზოლები: 104.4-66.8 (C₁₋₆); 168.5-170(RO-CO-CH₃); 20.6-20.8 (RO-CO-CH₃); 72.8(RO-CH₂-CH₂-); 22.7 (RO-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 16.6 (RO-(CH₂)₂-CH₂-S-); 13.9 (RO-(CH₂)₃-S-CH₂-); 11.5 (RO-(CH₂)₃-S-CH₂-CH₂-); 16.0 (RO-(CH₂)₃-S-CH₂-CH₂-CH₃); 7.5 (RO-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-CH₃).

ნაერთის 18 დეზაცეტილირებით აბსოლუტურ მეთანოლში ნატრიუმის მეთილატის თანაობისას მიღებულია შესაბამისად 1-O-(3-ეთილთიოპროპილ)-β-D-გალაქტოპირანოზა 21



R = C₂H₅ 18, 21

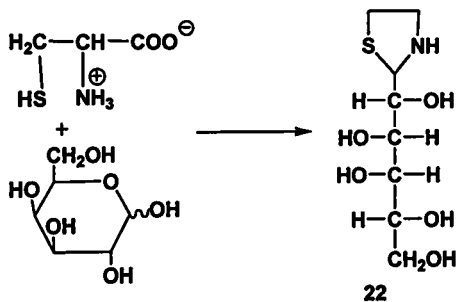
2.3. ზოგიერთი ალდოზის შემცველი S-გლიკოზიდის სინთეზი [110]

2.3.1. 2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-1-S-ციხტილ-β-ბრომ-D-გლუკოპირანოზა

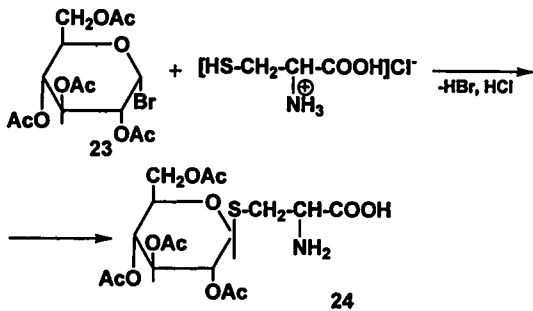
ლიტერატურაში გოგირდის შემცველ შაქრებზე საკმაოდ მწირი ინფორმაცია არსებობს, მაშინ, როდესაც ისინი ხასიათდებიან ძალზე მნიშვნელოვანი ბიოლოგიური აქტივობით – მათ შორის სიმსივნის საწინააღმდეგო [111-112] ისეთი ნაერთების მიღება, რომლებიც მოლეკულაში შეიცავენ ნახშირწყლების და ამინომჟავების ნაშთებს, დიდი

ხანია იპყრობს ქიმიკოსების ყურადღებას. ცნობილია, რომ ბიოპოლიმერების მნიშვნელოვან კლასს მიეკუთვნება გლიკოპროტეინები, რომლებიც შეიცავენ ერთდროულად პეპტიდურ და პოლისაქარიდულ ჯაჭვებს და დიდი ხანია ნაპოვნი არიან ცხოველთა ორგანიზმში, მცენარეებში და მიკროორგანიზმებში. ამიტომ გლიკოპროტეინების რიგი თავისებური თვისებების ასახსნელად ამ დარგში მომუშავე მკვლევარების ყურადღება მიპყრობილია მოდელური გლიკოპეპტიდების სინთეზის მეთოდების დამუშავებისაკენ.

ლიტერატურაში ცნობილია მხოლოდ ერთი შრომა, რომელშიაც შესწავლილია L-ცისტეინის და მისი ჰიდროქლორიდის კონდენსაცია ნახშირწყლებთან 2-პოლიჰიდროქსიალკილ-თიაზოლიდინ-კარბომჟაგების სინთეზის მიზნით [113]

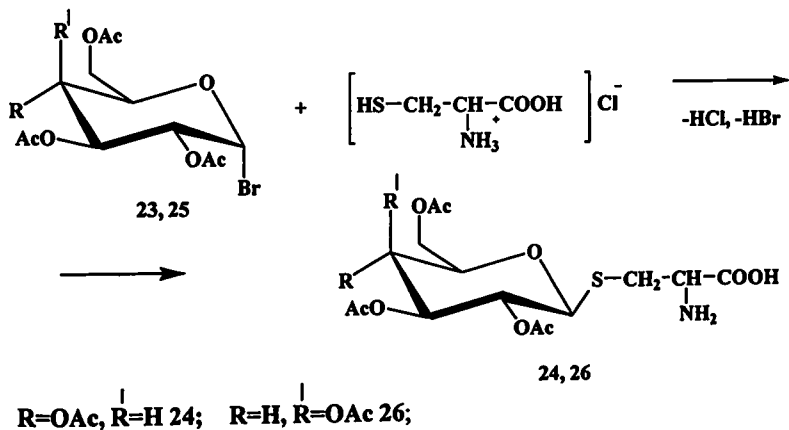


ჩვენ შევისწავლეთ 2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-α-ბრომ-D-გლუკოზის 23 კონდენსაციის რეაქცია L-ცისტეინის ჰიდროქლორიდთან 22 და მივიღეთ 2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-1-S-ცისტეიდ-β-D-გლუკოპირონოზა 24 რეაქცია მიმდინარეობდა კალიუმის კარბონატის ნაჯერ ხსნარში აცეტონის თანაობისას ოთახის ტემპერატურაზე 1,5 სთ მორვეის პირობებში. მორეაგირე ნივთიერების მოლური თანაფარდობად 3:1.



2.3.2. 2,3,4,6-ტეტრა-*O*-აცეტილ-1-*S*-ცისტეილ-β-*D*-გალაქტოპირანოზა

ანალოგიურ პირობებში, აცეტობრომგალაქტოზის **25** კონდენსაციით *L*-ცისტეინის ჰიდროქლორიდთან ოთახის ტემპერატურაზე 2,5 სთ განუწვევტელი მორევის პირობებში, კალიუმის კარბონატის ნაჯერ ხსნარში აცეტონის თანაობისას, სინთეზირებულ იქნა 2,3,4,6-ტეტრა-*O*-აცეტილ-1-*S*-ცისტეილ-β-*D*-გალაქტოპირანოზა **26**



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

ნივთიერება 24 (ნახ. 14) იწ სპექტრში შემჩნევა შთანთქმის შემდეგი ზოლები: (ν , სმ^{-1}): 1690 ($\text{C}=\text{O}$); 1592 (NH_2); 1035, 1050 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 630 ($\text{C}-\text{S}$). ნივთიერების 24 (ნახ. 14) მას-სპექტრში შეიმჩნევა იონთა შემდეგი პიკები მოლეკულური მასებით: 450 ($\text{M}-1$)⁺; 436 ($\text{M}-15$)⁺; 434 ($\text{M}-17$)⁺; 332 ($\text{M}-59-60$)⁺; 391 ($\text{M}-69$)⁺; 392 ($\text{M}-59$)⁺; 328 ($\text{M}-123$)⁺; 215 ($\text{M}-4.59$)⁺; 177, 205 და 73 მასური რიცხვის მქონე იონების წარმოქმნა გამოწვეულია C_3 - C_4 , C_2 - C_3 და C_5 - C_6 ბმების გახლეჩვით. ნაერთის 26 მას-სპექტრში შეიმჩნევა იონთა შემდეგი პიკები მოლეკულური მასებით: 1720 ($\text{C}=\text{O}$); 1350 (NH_2); 1110, 1090, 1240 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 710 ($\text{C}-\text{S}$). 26-ე ნაერთის (ნახ.15) ^{13}C -ბმრ (δ , მ.ვ.) CDCl_3 ; სპექტრში შეიმჩნევა სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით 162,5-172, რომელიც დამახასიათებელია ხუთი კეტონის ჯგუფისათვის; აგრეთვე 4CH_3 ჯგუფისთვის მახასიათებელი რეზონანსული სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით $\delta=15-24$ ემნ და 2CH_2 ჯგუფისთვის დამახასიათებელი სიგნალი $\delta=35,9-42$ ემნ.

2.4. ალილგლიკოზიდების ჰიდროსილილირების და ჰიდროსულფიდირების რეაქციების პროცესის შესწავლა აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიით

ჰიდროსილილირების და ჰიდროსულფიდირების რეაქციების კონტროლის მიზნით ჩვენ მიერ გამოყენებულ იქნა აირ-თხევადი ქრომატოგრაფია. კერძოდ, შევისწავლეთ 1-*O*-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-*O*-აცეტილ- β -D-გლუკოპირანოზის 1 ჰიდროსილილირების რეაქცია, 1,3-ბის(დიფენილ-სილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანთან 2, მივიღეთ 1,3-დი(*O*-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-*O*-აცეტილ- β -D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიფენილ-

სილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი 4. ასევე შესწავლილ იქნა 1-O-ალილ-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის 1 ეთილმერკაპტანთან 11 პიდროსულფირების რეაქციის შედეგად მიღებული პროდუქტის 1-O-(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის 14 ქრომატოგრაფიული მახასიათებლები.

ვინაიდან ნახშირწყლები და მათი წარმოებულები არაქროლადი ნაერთებია, მათი დერივატიზაციით (სვილის მეთოდით) პირიდინის არეში ტრიმეთილქლორსილანისა და ჰექსამეთილდისილაზანის საშუალებით [116-119] მივიღეთ ტრიმეთილსილილირებული წარმოებულები, რომლებიც კარგად იხსნება ჰექსანში და აქროლადია 180°C-ზე.

ზემოთხსენებული ნივთიერებების ქრომატოგრაფიული ანალიზი ნატარებულ იქნა JXM-8MD ტიპის ქრომატოგრაფზე (სვეტის სიგრძე 2მ, დიამეტრი 3 მმ). სვეტი შევსებული იყო ჩეხური ადსორბენტით N-A-W-DMCS (შედგება მყარი სარჩულისაგან (Chromaton-N), რომელსედაც დაფენილია თხევადი ფაზა SE-30, სარჩულის მასის 5%-ის ოდენობით). აირმატარებლად გამოყენებული იყო ჰელიუმი. სვეტის ტემპერატურა იყო $T_{სვე} = 200^{\circ}\text{C}$, ამბოროტქლებლის $T_{ამბოროტ} = 250^{\circ}\text{C}$. ანალიზი ნატარებულ იქნა სინქარზე (20 მლ/წთ, 40 მლ/წთ, 60 მლ/წთ).

როგორც ცნობილია, ქრომატოგრაფიული სვეტის ეფექტურობა ბევრად არის დამოკიდებული თეთს-ზე (თეორიული თეფშის ექვივალენტური სიმაღლე). კერძოდ, ქრომატოგრაფიული სვეტი მით უფრო ეფექტურია, რაც უფრო დაბალია თეთს. ვან-დემეტერის განტოლების მიხედვით თეთს პირდაპირპროპორციულ დამოკიდებულებაშია აირმატარებლის სინქარესთან [119].

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

სადაც: H- თეთს; A-განტოლების წვერი, რომელიც ითვალისწინებს ქრომატოგრაფიული პიკის განთხმას ტურნბულენტური დიფუზიის ხარჯზე; \bar{U} -აირმატარებლის ხაზოვანი სინქარე; B/ \bar{U} -განტოლების

წვერი, რომელიც ითვალისწინებს აირად ფაზაში კომპონენტის გასწვრივ დიფუზიას; C-განტოლების წვერი, რომელიც აღწერს მოლეკულური დიფუზიის ქრომატოგრაფიული პიკის განთხმას.

თეორიული თეფშის ექვივალენტური სიმაღლე H - გამოითვლება ფორმულიდან:

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

სადა, L არის სვეტის სიგრძე;

N - თეორიული თეფშის რიცხვი.

თეორიული თეფშის რიცხვი $N = 16 \left(\frac{X}{Y} \right)^2$

სადაც, X არის შეკაეების დაყვანილი დრო;

Y -პიკის სიგანე ფუძესთან.

საკვლევი ნივთიერებებისათვის სამივე სინქარეზე ($V_1=20$ მლ/წთ, $V_2=40$ მლ/წთ, $V_3=60$ მლ/წთ) გამოთვლილ იქნა დაყოფის კოეფიციენტი R_s (ცხრილი 5):

$$R_s = \frac{\Delta V}{\mu_1 \cdot \mu_2}$$

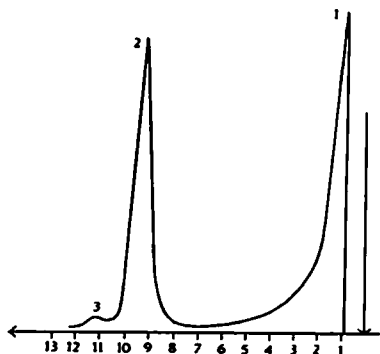
სადაც, ΔV არის შეკაეების დაყვანილი მოცულობის სხვაობა;

μ_1 და μ_2 - პირველი და მეორე პიკის სიგანე ნახევარ სიმაღლეზე.

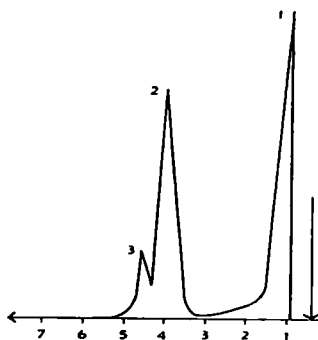
R_s (დაყოფის კოეფიციენტის), აგრეთვე, თეთს-ის მომენტებმა (ცხრილი 6) გვიჩვენა, რომ აირმატარებლის ოპტიმალური სინქარე არის 40 მლ/წთ.

ანალიზის შედეგად დადგენილი იქნა რომ ჰიდროსილილირების რეაქციის პროცესში წარმოიქმნება ორი ნივთიერება. უნდა აღინიშნოს რომ მათი თანაფარდობაა 19:1. (ნახ. 16), მაგრამ სვეტზე გასუფთაების შედეგად მიიღება სუფთა ნივთიერება მინარევის გარეშე (ნახ. 17). ასევე ჰიდროსულფირების რეაქციის პროცესშიც ადგილი აქვს მცირე რაოდენ-

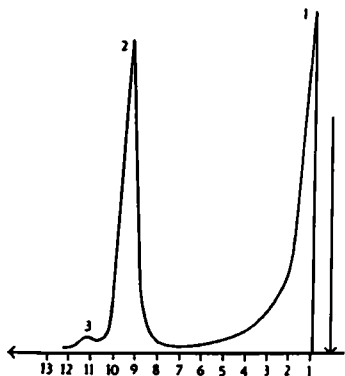
ნობით მინარევის წარმოქმნას თანაფარდობით 10,9:1 (ნახ. 18), რომელიც ასევე სვეტზე დაყოფის შემდეგ იყოფა სუფთა სახით (ნახ.19)



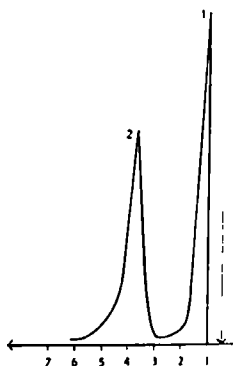
ნახ. 16. 1) პექსანი; 2) სილილირებული 1,3-დი(0-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი; 3) სილილირებული 1,3-დი(2-მეთილეთილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიფენილსილილ-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი



ნახ.17. 1) პექსანი; 2) სილილირებული 1-0-(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა; 3) სილილირებული 1-0-(2-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა.



ნახ.18. 1) პექსანი; 2) სილილირებული 1,3-დი(0-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი;



ნახ.19. 1) პექსანი; 2) სილილირებული 1-0-(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა;

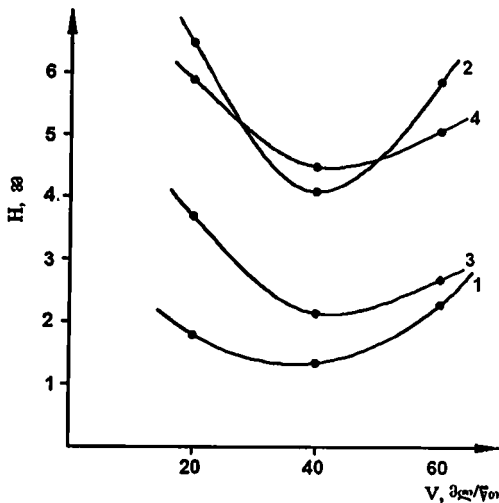
დაყოფის კოეფიციენტის R_f ცვლილება აირმატარებლის
სიჩქარისაგან დამოკიდებულებით

№	ნიეთ-ის ბინარული ნაერთი	R_f		
		$V=20\text{მლ/წ}$	$V=40\text{მლ/წ}$	$V=60\text{მლ/წ}$
1	ჰექსანი-სილილირებული 1,3-დი-(<i>O</i> -პროპილ-2,3,4,6- <i>O</i> -ტეტრა- <i>O</i> -აცეტილ- β - <i>D</i> -გლუკოპირონოზიდ)-ბის(დიფენილსილილ-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლიკლოდისილაზანი 4	3.10	3.85	0.20
2	სილილირებული 1,3-დი-(<i>O</i> -პროპილ-2,3,4,6- <i>O</i> -ტეტრა- <i>O</i> -აცეტილ- β - <i>D</i> -გლუკოპირონოზიდ)-ბის(დიფენილსილილ-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი 4	1.15	1.50	1.22
3	ჰექსანი: 1- <i>O</i> -(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა- <i>O</i> -აცეტილ- β - <i>D</i> -გლუკოპირონაზა 14	3.10	3.45	2.80
4	სულფირებული 1- <i>O</i> -(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა- <i>O</i> -აცეტილ- β - <i>D</i> -გლუკოპირანოზა 14	1.10	1.12	1.15
5	სულფირებული 1- <i>O</i> -(2-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა- <i>O</i> -აცეტილ- β - <i>D</i> -გლუკოპირანოზა.	1.12	1.14	1.15

თთვის სიდიდის ცვლილება აირმატარებლის სინქარის
ცვლილებისაგან დამოკიდებულებით

	ნივთიერება	თთვის- M,მმ		
		V=20მლ/წ	V=40მლ/წ	V=60მლ/წ
1	ჰექსანი	2.16	2.10	2.90
2	1) ჰექსანი; 2) სილილირებული 1,3-დი(ო-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-ო-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი; 3) სილილირებული 1,3-დი(ო-2-მეთილეთილ-2,3,4,6-ტეტრა-ო-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი	1.80	1.35	2.30
3	1) ჰექსანი; 2) სილილირებული 1-ო-(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-ო-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა; 3) სულფირებული 1-ო-(2-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-ო-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა.	6.50	4.10	5.9.
4	1) ჰექსანი; 2) სილილირებული 1,3-დი(ო-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-ო-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი;	3.70	2.15	2.70
5	1) ჰექსანი; 2) სულფირებული 1-ო-(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-ო-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა; 3) სულფირებული 1-ო-(2-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-ო-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა	5.90	4.50	5.10

დამოკიდებულება თეთს-სა და აირმატარებლის სინქარეს შორის სინთეზირებული ნივთიერებებისათვის მოცემულია ნახ. 18-ში.



ნახ. 18. დამოკიდებულება თეთს-სა და აირმატარებლის სინქარეს შორის სინთეზირებული ნივთიერებებისათვის

მოცემული მეთოდი შეიძლება გამოყენებულ იქნას ნახშირწლების ანალიზის და მიღებულ პროდუქტთა სისუფთავის კონტროლის მიზნით.

2.5. ალილგლიკოზიდების ჰიდროსილილირებისა და ჰიდროსულფირების რეაქციათა მიმართულების დადგენა კვანტურ-ქიმიური გათვლებით

ალილგლიკოზიდების ჰიდროსილილირებისა და ჰიდროსულფირების რეაქციათა მიმართულების თეორიული დასაბუთების მიზნით ჩვენ მიერ ჩატარებულ იქნა კვანტურ-ქიმიური გათვლები. გათვლები შესრულებულ იქნა CS MOPAC-ის (Chem 3D Ultra-version 8.03) საშუალებით.

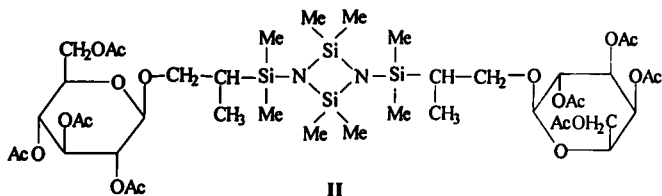
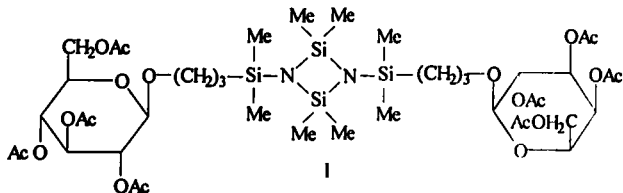
AM1 (Austin Model 1) მეთოდით თითოეულ გათვლას წინ უსწრებდა ნაერთის ოპტიმიზაცია-ენერჯის მინიმიზაცია, როგორც მოლეკულური მექანიკის (MM), ისე კვანტურ-ქიმიური მეთოდებით [120].

ნახევრადემპირიული მეთოდით გაანგარიშებული იქნა მუხტის სიმკვრივეები და ბმის სიგრძეები. და ბმის კუთხე და რეაგენტთა და პროდუქტთა წარმოქმნის სითბოები ($\Delta H_{\text{წარმ.}}$).

გლობალური მინიმუმის მიღწევისათვის ოპტიმიზირებული მოლეკულის გეომეტრიას ვარდევედით უმნიშვნელოდ და ხელახლა ვახორციელებდით მინიმიზაციას. მინიმალური ენერჯის ერთი და იგივე სიდიდის მიღების შემთხვევაში ოპტიმიზირებულ სტრუქტურას ეთვლიდით შემდგომი გათვლებისთვის ვარჯისად.

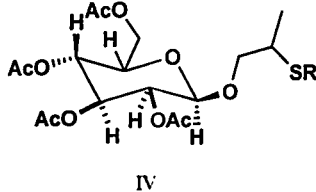
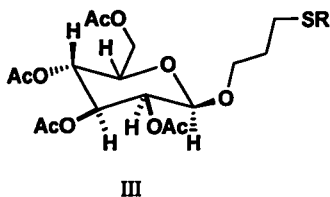
მოდელურ რეაქციებად შერჩეულ იქნა 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის I ჰიდროსილილირების რეაქცია 1,3-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანთან II და 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის I ჰიდროსულფირების რეაქცია ეთილმერკაპტანთან III აღნიშნული რეაქციები განხილული იქნა ორი მიმართულებით ფარმერისა და მარკოვნიკოვის წესის თანახმად.

ჰიდროსილილირების აღნიშნული რეაქციის ფარმერის წესით მიმდინარეობისას მიიღება I სტრუქტურის მქონე 1,3-დი(O-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანი II, ხოლო მარკოვნიკოვის წესით მიმდინარეობისას III სტრუქტურის მქონე 1,3-დი(O-2-მეთილეთილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანი:

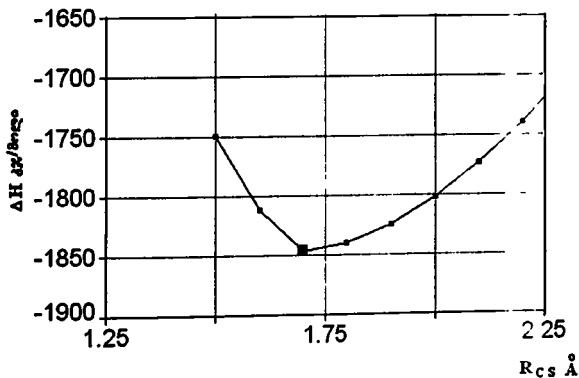
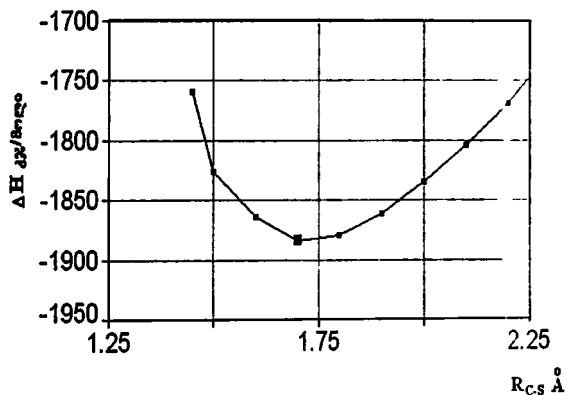


რეაქციის პროდუქტების წარმოქმნის სიტბოთა გამოთვლამ გეინვენა, რომ უფრო მეტად სააღბათოა I სტრუქტურის მქონე პროდუქტის წარმოქმნა, რომლის $\Delta H_{წარმ} = -4114.57$ კჯ/მოლი, ხოლო $\Delta H_{რეაქ} = -14.65$ კჯ/მოლი (II სტრუქტურის პროდუქტის $\Delta H_{წარმ} = -4081.91$ კჯ/მოლი, $\Delta H_{რეაქ} = 18.01$ კჯ/მოლი)

პიდრისულფირების ზემოთ აღნიშნული რეაქციის ფარმერის წესით მიმდინარეობისას მიიღება III სტრუქტურის მქონე 1-O-(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა 14 ხოლო მარკოვნიკოვის წესით მიმდინარეობისას - IV სტრუქტურის მქონე 1-O-(2-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა 17.



ნაერთთა I და III გლობალური მინიმუმის დასადგენად შესწავლილ იქნა მათი წარმოქმნის სითბოს ($\Delta H_{\text{წარმ.}}$) ცვლილების დამოკიდებულება $\equiv\text{C-S}$ - ბმის სიგრძეზე 1,5-2,0 Å ინტერვალში. $\equiv\text{C-S}$ - ბმის 2,0Å-ზე მეტი მანძილით გაზრდისას ადგილი ჰქონდა აღნიშნული ბმის გახლეჩვას. მანძილის ცვლილება ხდებოდა 0,05Å-ის ინტერვალით. ნაერთების (III და IV) წარმოქმნის სითბოთა ($\Delta H_{\text{წარმ.}}$) ცვლილების დამოკიდებულება $\equiv\text{C-S}$ - ბმის სიგრძეზე მოცემულია ნახ. 16 სახით [121].



ნახ.19 წარმოქმნის სითბოს ცვლილების დამოკიდებულება $\equiv\text{C-S}$ - ბმის მანძილზე, (III და IV) სტრუქტურის ნაერთისათვის

რვაქციის პროდუქტების წარმოქმნის სითბოთა გასითვლამ გვინყენა, რომ უფრო მეტად სააღბათოა III სტრუქტურის პროდუქტის წარმოქმნა, რომლის $\Delta H_{წარმ.} = -1885.30$ კჯ/მოლი, ხოლო $\Delta H_{რვაქ} = -178.65$ კჯ/მოლი (IV სტრუქტურის პროდუქტის $\Delta H_{წარმ.} = -1846.84$ კჯ/მოლი, $\Delta H_{რვაქ} = -140.15$ კჯ/მოლი). მიღებული შედეგები სრულ შესაბამისობაშია ^{13}C -ბმრ და ^1H - ბმრ სპექტრულ მონაცემებთან.

ოპტიმიზირებული ზოგიერთი ნაერთის შესაბამისი მუხტის სიმკვრივეები და ბმის სიგრძეები მოცემულია დიაგრამების (1-9) სახით (იხილეთ დანართი).

2.5. სინთეზირებულ ნაერთთა ბიოლოგიური აქტივობა

სილიციუმის და გოგირდის შემცველი ორგანული ნაერთები როგორც ავლნიშნეთ, ფართოდ გამოიყენება მედიცინის, სოფლის მეურნეობის და მრეწველობის სხვადასხვა დარგებში. მათი უდიდესი თეორიული და პრაქტიკული მნიშვნელობის გათვალისწინებით საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ნ. კეცხოველის სახელობის ბოტანიკის ინსტიტუტის მიკრობიოლოგიის განყოფილებაში გამოცდილ იქნა ჩვენ მიერ სითეზირებული სილიციუმის და გოგირდის შემცველი O-გლიკოზიდები: 1,3-დი(O-პროპილ-β-D-გლიკოპირანოზილ)-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი **6**, 1,3-დი(O-პროპილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანი **10**, 1-O-(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა **20** როგორც ცნობილია, ბიოლოგიურად აქტიურ ნაერთებს ახასიათებთ შედგენილობისა და აღნაგობის გარკვეული სპეციფიკა. ნაერთთა სტრუქტურული მოდიფიცირებით, მათ მოლეკულებში სხვადასხვა ატომებისა თუ ატომთა ჯგუფების შეყვანის, შეიძლება დადგინდეს მოლეკულის ცალკეული ფრაგმენტების გავლენა ბიოაქტიუობაზე. სტრუქტურული მოდიფიკაციის საშუალებით შეიძლება მოხდეს პრეპა-

რატის ტოქსიკურობის შეცვლა, ბიოლოგიური მოქმედების ტიპის შეცვლა ან მისი პროლონგირება. დადგენილია, რომ ფენილ-, მეთილ-, ეთილ-, ჯგუფების შემცველ ნაერთებს მაღალი ანტიბაქტერიული აქტივობა გააჩნიათ გრამდადებითი ბაქტერიებისა და საფუარების მიმართ, თუმცა ეს აქტივობა სოკოების მიმართ მცირდება [121]. ამავე დროს ცნობილია, რომ ფენოლურ ნაერთებს უფრო მცირე ანტიბაქტერიული აქტივობა გააჩნიათ არაფენოლურ ნაერთებთან შედარებით მაგალითად, ავტორების [122] მიერ შესწავლილია სხვადასხვა საღებავების გავლენა *Streptomyces*-ის გვარის მიკროორგანიზმებზე. აღმოჩნდა, რომ ამ ნაერთების მოქმედების ეფექტურობა განპირობებულია მათ სტრუქტურაში არსებული რგოლების არსებობით.

რაც შეეხება ნახშირწყლების წარმოებულებს, მიუხედავად იმისა, რომ ისინი ფართოდ გამოიყენება სახალხო მეურნეობაში. მათი ანტიბაქტერიული აქტივობა ნაკლებადაა შესწავლილი. ამცოქმ დიდი მნიშვნელობა აქვს მათი ბიოაქტიურობის განსაზღვრას. როგორც თეორიული, ასევე პრაქტიკული თვალსაზრისით განსაკუთრებით საინტერესოა „აღნაგობა-ბიოაქტივობა“ კავშირის შესწავლა, იმის დადგენა, თუ რომელი ფრაგმენტი ანიჭებს ნაერთს ბიოლოგიურ აქტივობას. სწორედ ამ მიზანს ემსახურება ჩვენი კვლევები.

ცხრილი 7-ში მოცემულია 6 და 10 ნივთიერების კავლენა სხვადასხვა მიკროორგანიზმების, კერძოდ, *Bacterium tumefaciens*-, *Pectobacterium aroideae* – და *Xantomonas campestris*-ის ზრდა-განვითარებაზე. ამასთანავე, ნივთიერების კვლევისას განსაკუთრებული ყურადღება ექცეოდა მისი ბიოლოგიური თვისებების კავშირს სტრუქტურასთან. კონკრეტულად R-რადიკალის აღნაგობასთან.

სილიციუმის შემცველი ნაერთების 6 და 10 კაულენა
მიკროორგანიზმების ზრდა-განვითარებაზე

№	მიკროორგანიზმები	კონტროლი	ნაერთები					
			ნაერთების კონცენტრაცია გ/ლ					
		ეთანოლი- ქლოროფორმი 1:1	6		10			
		0.01	0.1	1.0	0.01	0.1	1.0	
1	<i>Bacterium tumefaciens</i>	0.2	1.5	3.0	5.0	3.0	6.5	7.5
2	<i>Tectobacterium aroideae</i>	0.1	0.5	2.5	4.0	3.5	6.0	6.5
3	<i>Xantomonas campestris</i>	0.1	2.0	4.0	4.5	2.5	5.0	7.0
		მიკროორგანიზმების ღატრგუნვის ზონა (მმ)						

როგორც ცხრილიდან ჩანს, გამოსაცდელი ნივთიერებები საკმაოდ აქტიურად აფერხებენ ფიტოპათოგენური ბაქტერიების ზრდას და განვითარების. ამასთან, ფენოლის ჯგუფის შემცველი 6 ნივთიერება ხასიათდება შედარებით მცირე ზრდამინიბირებელი აქტივობით, ვიდრე მეთილის ჯგუფების შემცველი 10 ნაერთი.

ნივთიერებების ბაქტერიციდულ აქტივობას ვსახდურავდით, სტერილურობის ზონის შესწავლით [123]. ბაქტერიების კულტივაციისათვის ვიყენებდით ბურკხოლტერის არეს (კარტოფილის ნასარში-1ღ, პეპტონი-5გ, Na_2HPO_4 -2გ, NaCl -2გ, გლუკოზა-6გ, ღიმონმუკერი ნახარში-1გ, აგარა-20გ, გამოსხილი წყალი-1ლ). ორდღიანი ინკუბაციის შემდგომ ხდებოდა სტერილურობის ზონის შემოწმება. კონტროლი ეთილის სპირტი-ქლოროფორმი 1:1.

გამოკვლეულია 1-O-(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრ -O-ს ეტილ-β-D-

გლუკოპირანოზის 14, 1-O-(3-პროპილთიოპროპილ) 2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის 15 და 1-O-(3-ბუტათიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის 16 გავლენა ზოგიერთი მიკროორგანიზმის ზრდა-განვითარებაზე.

ტესტ-ობიექტებად გამოყენებულია აქტინომიციდები, ფიზიოლოგიურად აქტიური ნაერთების პროდუცენტები-Actinomyces griseus, Actinomyces streptomycini და ფიტოპათოგენური ბაქტერია-Xanthomonas campestris (ბაღჩეულის, კერძოდ, კომბოსტოს სიღამულის გამომწვევი)

ნივთიერებების მოქმედება მიკროორგანიზმების ზრდა-განვითარებაზე შესწავლილია "ორმოების მეთოდით".

ტესტ-მიკროორგანიზმთა გამოსაზრდელად ვიყენებდით მყარ საკვლევ არეებს: აქტინომიციტებისთვის-კრასილნიკოვის არე (KNO₃-0.5გ, K₂HPO₄-0.5გ, NaCl-0.6გ, FeSO₄-კვადრი, CaCO₃-1გ, ხასამქიელი-20გ, აგარი-20გ, ონკანის წყალი). ბაქტერიებისათვის-ხორცპენტონიან აგარს (ხპა).

ცხრილი 8

მიკროორგანიზმები	კონტროლი	ნივთიერება								
		14			15			16		
		კონცენტრაცია, % კვლ								
		0.001	0.01	0.1	0.001	0.01	0.1	0.001	0.01	0.1
		მიკროორგანიზმების დასახელების ზნის, მმ								
Actinomyces griseus	0.1	2.0	3.5	12.5	15	2.0	2.0	1.5	2.5	11.0
Actinomyces streptomycine	0.2	0.5	5.0	8.0	15	2.0	2.0	2.5	2.0	5.0
Xanthomonas campestris	0.1	1.5	1.0	2.0	2.0	0.5	1.0	0	0.5	0.5

როგორც ცხრილი 8-დან ჩანს, საკვლევი ნივთიერებები შერჩევით მოქმედებენ საკვლევი კულტურების ზრდა-განვითარებაზე. ყველაზე მაღალ აქტიურობას იჩენს 14 ნივთიერება 0.1გ/ლ კონცენტრაციის დროს. *Actinomyces griseus*-ის მიმართ დათრგუნვის სიდედეა 12.5 მმ 0.1გ/ლ კონცენტრაციის დროს. შედარებით ნაკლებ აქტიურობას აქლენს მე-15 და მე-16 ნივთიერებები *actinomyces griseus*-ის და *actinomyces streptomycine*-ს მიმართ 0.1გ/ლ კონცენტრაციის დროს (დათრგუნვის ზონის სიდიდეა 12.0 მმ და 11მმ).

ამრიგად, შესასწავლი ნივთიერებების უმრავლესობის დამთრგუნველი მოქმედება საკვლევი ნივთიერებათა ზრდა-განვითარებაზე შერჩევითი ბიოციდური თვისებისაა, რაც სავარაუდოდ დამოკიდებულია საკვლევი ნივთიერებების სტრუქტურაზე და მათში აქტიური ფუნქციური ჯგუფების თავისებურებებზე. ჩვენს შემთხვევაში ყველაზე მაღალი აქტიურობა გამოავლინა ნივთიერებამ, რომელიც შეიცავდა ეთილთიოჯგუფს, ვიდრე პროპილთიო- და ბუთილთიოჯგუფის შემცველმა შაქრებმა. ე.ი. რადიკალის გაზრდა არ იწვევს მკვეთრად გამოხატული ტოქსიურობის გაზრდას.

თავი III

ექსპერიმენტული ნაწილი

ოპტიკური ბრუნვის კუთხეს ვსაზღვრავდით უნივერსალურ საქარიმეტრზე CY-3; იწ სპექტრები მიღებულია UR-20 ტიპის ხელსაწყოზე KBr ტაბლეტებში. როგორც ^1H - ბმრ, ისე ^{13}C - ბმრ სპექტრები გადაღებულია CDCl_3 -ის ხსნარში, რომელშიც შინაგან სტანდარტს წარმოადგენს ქლოროფორმის ნარჩენი პროტონები. სპექტრები გადაღებულ იქნა შემდეგ ხელსაწყოებზე: ^1H - ბმრ Bruker WM-250 ტიპის სპექტრომეტრზე, (სამუშაო სიხშირით-250 მგპ პროტონის მიმართ და 62.5 მგპ ^{13}C -ის მიმართ) ^{13}C - ბმრ სპექტრები გადაღებულია Bruker AC-200 (სამუშაო სიხშირე 200 მგპ. პროტონის სიხშირე 50.32 მგპ), Bruker AM-300 სამუშაო სიხშირე 300 მგპ, პროტონის სიხშირე 75.47 მგპ); მას-სპექტრი გადაღებულია „Variation Match-6“ ტიპის ხელსაწყოზე.

მიღებულ ნაერთთა სისუფთავეს ვამოწმებდით თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით და R_f ვსაზღვრავდით Silufol UV-254. ფირფიტებზე ნივთიერების გამჟღავნება ხდებოდა 25%-იანი გოგირდმჟავას შესხურებით და შემდგომში ფირფიტის $\sim 150^\circ\text{C}$ -ით გაცხელებით, ან იოდირებული ექსიკატორის გამოყენებით. ექსპერიმენტის დროს გამოყენებული იყო გამხსნელთა შემდეგი სისტემები: ბენზოლი-ქლოროფორმი 3:1 (ა), ეთანოლი-ნ-ჰექსანი (ბ); ბენზოლი-ქლოროფორმი 2:1 (გ) კექსანი-ეთილის სპირტი 2:1 (დ). სვეტის ქრომატოგრაფიისათვის ვიყენებდით სილიკა-გელს L 50/100 და გამხსნელთა შემდეგ სისტემებს: ბენზოლი-ქლოროფორმი 2:1 (ე); ბენზოლი-ქლოროფორმი 3:2 (ვ), ქლოროფორმი-მეთანოლი 5:1 (ზ), ქლოროფორმი-მეთანოლი 3:1 (თ), ეთილის სპირტი-ქლოროფორმი 1:1 (ი), ეთილაცეტატი-დიოქსანი (კ). ქლოროფორმს ვაშრობდით CaCl_2 და გადადენას ვახდენდით CaCO_3 -ზე. ძმარმჟავას ანჰიდრიდის გადადენას ვახდენდით P_2O_5 -ზე. ექსპერიმენტის ჩასატარებლად ვიყენებ-

დით მხოლოდ ახლადგადადენილ გამხსნელებს, კერძოდ: ეთილმერკაპტანს ვხდით და ვაგროვებდით ფრაქციას 33-35°C ტემპერატურაზე, პროპილმერკაპტანს – 65°-67°C, ხოლო ნ-ბუტილმერკაპტანს – 97-98°C.

ტექნიკური ბენზოლი ყოველთვის შეიცავს თიოფენს (T_{დულ.} 84°) და მცირე რაოდენობით (0,2 %) წყალს. თიოფენის მოცილების მიზნით ბენზოლს ვუმატებდით გოგირდმჟავას თანაფარდობით (10:1) და 1 სთ-ის ენერგიული მორევის შემდეგ მასში თიოფენის არსებობას ვამოწმებდით იზატინით, (რომელიც იფერება მომწვანო-მოლურჯო ფერად) ვიდრე არ გაქრებოდა შეფერილობა. ბენზოლს გამოყოფის შემდეგ ვრეცხავდით წყლით, 10%-იან სოდით და ისევ წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე. ღამის განმავლობაში ვტოვებდით კალციუმის ქლორიდზე. ვაგროვებდით ფრაქციას 80-81°.

გაუწყლოებული მეთილის სპირტის გამოხდისას ვაგროვებდით ფრაქციას 78°.

ალილის სპირტს ვადუღებდით კალიუმის კარბონატთან ერთად გაციების შემდეგ ვახდენდით მის გამოხდას. ვაგროვებდით ფრაქციას 94-97°.

ნახშირის გააქტივებას ვაწარმოებდით 20%-იანი აზოტმჟავით 2-3 საათის განმავლობაში ნახშირის გახურებით, ვრეცხავდით რეაქციამდე და ვაშრობდით 100-110°C.

3.1. 1,3-დი(0-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანთან სინთეზი [103]

1,2,3,4,6-პენტა-0-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა [104]. 25გ D-გლუკოზისა და ახლადგამომშრალი 12 გ ნატრიუმის აცეტატის ხსნარს 125 მლ ძმარმჟავას ანჰიდრიდში ვაცხელებდით წყლის აბაზანაზე 2სთ-ის გან-

მაველობაში. სარეაქციო მასა გადაგეჰონდა 1ლ ყინულიან წყალში და 2-3 საათიანი მორევის შემდეგ ნალექს ვფილტრავდით, ვრეცხავდით ცივი წყლით. 120 მლ 95%-იანი ეთილის სპირტიდან გადაკრისტალების შემდეგ მიიღება თეთრი ფერის ნივთიერება გამოსავლიანობით 40გ (74.1%). $T_{\text{ფლ}} 131-132^{\circ}$, $[\alpha]_D^{16}+3.80$ (C 0.5, CHCl_3). ნაპოვნია %: C 48.52, H 4.98. გამოთვლილია %: C 49.23, H 5.6.

1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა 1 0.117გ (0.0003 მოლი) გლუკოზის β-პენტააცეტატისა და 0.1 მლ (0.0015მლ) ალის სპირტის ხსნარს 2მლ CH_2Cl_2 -ში ეუმატებდით 0.37მლ $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -ს (0.003 მოლი) და ვურევდით 5 სთ 0°C ტემპერატურაზე. ეთილაცეტატით განზავების და NaHCO_3 -ით გარეცხავის შემდეგ ფილტრატს ვაყოვნებდით Na_2SO_4 -ზე ღამის განმავლობაში. ხსნარს ვაორთქლებდით ვაკუუმზე. შეფერილი სიროფის დაკონცენტრირების და გადაკრისტალების, (ეთანოლი-ნ-ჰექსანიდან) შემდეგ ვიღებდით სუფთა თეთრი ფერის კრისტალურ ნივთიერებას 1 გამოსავლიანობით 0,07გ (60,8%). $T_{\text{ფლ}} 85-86,5^{\circ}\text{C}$. [102]. $T_{\text{ფლ}} 86,5^{\circ}\text{C}$). $R_f 0,32$ (სისტემა გ); $[\alpha]_D^{20}+44^{\circ}$ (ქლოროფორმი). ნაპოვნია,%: C 52.45; H 6,14. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$. გამოთვლილია, %: C 52.58; H 6.19.

1,3-დი(O-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზიდ)-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი 4 3,88გ (0,01 მოლი) 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის 1 ხსნარს 15 მლ მშრალ ქლოროფორმში, ეუმატებდით 10 მლ ქლოროფორმში გახსნილ 3.79გ (0.005 მოლი) 1,3-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანს 3 და 0.1გ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. რეაქციას ვატარებდით აზოტის არეში მუდმივი მორევის პირობებში 3-3.5 სთ-ის განმავლობაში $60-65^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურაზე. გაცივების და სექტზე დაყოფის

(სისტემა (დ), სილიკატული L 50/100) შემდეგ ვიღებდით ქრომატოგრაფიულად სუფთა პროდუქტს 4.37გ (57.0%)გამოსავლიანობით. $T_{\text{მლ}} 86-87^{\circ}\text{C}$; $R_f 0.61$ (სისტემა ა); $[\alpha]_D^{25} +115^{\circ}$ (c 0.81, ქლოროფორმი). ნაპოვნია, %: C 64.45; H 6.01; N 2.03; Si 7.63. $\text{C}_{82}\text{H}_{90}\text{O}_{20}\text{N}_2\text{Si}_4$. გამოთვლილია, %: C 64.14; H 5.86; N 1.82; Si 7.23. იწ სპექტრი (ν , სმ^{-1}): 702 (Si-C); 1743 ($\text{C}=\text{C}_{\text{არომ}}$); 1100, 1040, 1020 სმ^{-1} (C-O-C); 1730 სმ^{-1} (C=O); 940 (CSi-N); 732, 839 (C-H_{არომ}).

^{13}C - ბმრ (δ, მ.მ.) CDCl_3 (ნახ.2): 91.4 და 89.9 (C-1 და C-1'); 72.5 და 72.460 ($\text{RO}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiR}_3$); 67.5-77.3 ($\text{C}_{2,5}$ და $\text{C}_{2',5'}$); 61.29 და 60.97 (C-6 და C-6'); 170.4-169 ($\text{RO}-\underline{\text{C}}\text{O}-\text{CH}_3$); 20.680 და 20.566 ($\text{RO}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{SiR}_3$); 20.452-20.422 ($\text{RO}-\text{CO}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 20.543-20.490 ($\text{RO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{SiR}_3$); 124-130 (Si- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$).

3.2 1,3-დი(0-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზილ)-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანის სინთეზი [105].

1-0-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა 2, 0,117გ (0,0003 მოლი) გალაქროზის β-პენტააცეტატისა და 0.1 მლ (0.0015მლ) ალილის სპირტის ხსნარს 2მლ CH_2Cl_2 -ში ეუმატებით 0.37მლ $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -ს (0.003 მოლი) და ვურევდით 5 სთ 0°C ტემპერატურაზე. ეთილაცეტატი განზავების და NaHCO_3 -ით გარეცხავის. შემდეგ ფილტრატს ვაყოვნებდით Na_2SO_4 -ზე ღამის განმავლობაში. ხსნარს ვაკონცენტრირებდით ვაკუუმზე. მიიღებულნი შეფერილი სიროფის (ეთანოლი-ნ-ჰექსანიდან) გაკრისტალების შემდეგ ვიღებდით სუფთა, თეთრი ფერის კრისტალურ ნივთიერებას 2, რომლის გამოსავლიანობაა 0.07გ (60.8%). $T_{\text{მლ}} 86-87^{\circ}\text{C}$.

1,3-დი(0-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზილ)-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი 2, 3,88გ (0,01 მოლი) 1-0-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის 2

ხსნარს 15 მლ მშრალ ქლოროფორმში, ეუმატებლით 10 მლ ქლოროფორმში გახსნილ 3.79გ (0.005 მოლი) 1,3-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანს 3 და 0.1გ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. რეაქციას ვატარებდით აზოტის არეში მუდმივი მორევის პირობებში 3-3.5 სთ-ის განმავლობაში 60-65°C ტემპერატურაზე. გაცივების და სვეტზე დაყოფის (სისტემა (დ), სილიკაგელი L 50/100) შემდეგ ვიღებდით ქრომატოგრაფიულად სუფთა პროდუქტს 5.437გ (57.0%) გამოსაველიანობით. $T_{\text{გლ}} 98-99^\circ\text{C}$; $R_f 0.73$ (სისტემა ა); $[\alpha]_D^{25} +115^\circ$ (c 1.5, ქლოროფორმი). ნაპოვნია, %: C 64.71; H 6.32; N 1.54; Si 6.97. $\text{C}_{82}\text{H}_{90}\text{O}_{20}\text{N}_2\text{Si}_4$. გამოთვლილია, %: C 64.14; H 5.86; N 1.82; Si 7.23. იწ სპექტრი (ν , სმ^{-1}): 680 (Si-C); 1760 ($\text{C}=\text{C}_{\text{არომ}}$); 1100, 1080 (C-O-C); 932 (Si-N); 820, 701 ($\text{C}-\text{H}_{\text{არომ}}$), 1715 ($\text{C}=\text{O}$). ^{13}C - ბმრ (δ , მ.ე.) CDCl_3 : 91.4 და 89.9 (C-1 და C-1'); 60.9-77.3 ($\text{C}_{2,5}$ და $\text{C}_{2',5'}$); 61.29 და 60.97 (C-6 და C-6'); 170.4-169 (RO-CO-CH₃) 20.680 და 20.566 (RO-CH₂-CH₂-CH₂-SiR₃); 20.452-20.422 (RO-CO-CH₃); 20.543-20.490 (RO-CH₂-CH₂-CH₂-SiR₃); 124-130 (Si-C₆H₅).

3.3. 1,3-დი(1-O-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანის სინთეზი [106]

1,3-დი(1-O-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანი 5. 4.85გ (0.0125 მოლი) 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის 1 ხსნარს 25 მლ მშრალ ქლოროფორმში, წვეთ-წვეთობით ეუმატებლით 15 მლ მშრალ ქლოროფორმში გახსნილ 1.15გ (0.005 მოლი) 1,3-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანს 3 და კატალიზატორს, 0.15გ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. რეაქციას ვატარებდით აზოტის არეში მუდმივი მორევის პირობებში 1,5 სთ-ის განმავლობაში 60-65°C ტემპერატურა-

ზე. გაცივების და სვეტზე დაყოფის (სისტემა გ, სილიკაგელი L 50/100) შემდეგ ვიღებდით ქრომატოგრაფიულად სუფთა პროდუქტს გ. 5.91გ (61.72%) გამოსავლიანობით. $T_{\text{ღლ}} 152-153^{\circ}\text{C}$; $R_f 0.61$ (სისტემა დ); $[\alpha]_D^{+98^{\circ}}$ (c 0.52, ქლოროფორმი). ნაპოვნია, %: C 48.73; H 7.02; N 2.81; Si 10.33. $\text{C}_{42}\text{H}_{74}\text{O}_{20} \text{N}_2\text{Si}_4$. გამოთვლილია, %: C 48.55; H 7.12; N 2.72; Si 10.79. იწ სპექტრი (ν , სმ^{-1}): 690 (Si-C); 1715 (C=O); 1120, 1030 (C-O-C); 920 (Si-N); 1460 ($-\text{CH}_3$).

^1H - ბმრ (დ.მ.6) CDCl_3 , ($J/\text{ჰც}$): 4.35 (1H, H-1, დ $J_{1,2}=8$); 5.55 (1H, H-1', დ, $J_{1,2}=4$); 4.38 (1H, H-2, დ,დ, $J_{2,1}=8.1$; $J_{2,3}=9.4$); 4.78 (1H, H-2', დ,დ, $J_{2,1}=4$; $J_{2,3}=10.6$); 5.67 (1H, H-3, დ,დ, $J_{3,2}=9.4$, $J_{3,4}=10$); 5.60 (1H, H-3', დ,დ, $J_{3,2}=10.6$, $J_{3,4}=9.8$); 4.22-4.28 (1H, H-4, დ,დ, $J_{4,3}=10$; $J_{4,5}=12.3$); 5.29-5.30 (1H, H-4', დ,დ, $J_{4,3}=9.8$; $J_{4,5}=9.9$); 3.62-3.68 (1H, H-5, მ); 3.90-4.0 (1H, H-5', მ); 4.08-4.1 (2H, H-6, დ,დ, $J_{5,6}=4,6$; $J_{5,6}=2,7$; $J_{6,6}=12,5$); 4.11-4.14 (2H, H-6', დ,დ, $J_{5,6}=3,2$; $J_{5,6}=1,9$; $J_{6,6}=12,3$ $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$); 3.55-3.60 და 3.78-3.84 (2H, 2მ, $\text{RO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiR}_3$); 1.85-1.90 და 1.92-1.98 (2H, 2მ, $\text{RO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiR}_3$); 1.62-1.70 და 1.73-1.82 (2H, 2მ, $\text{RO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiR}_3$); 1.05-1.10 (24H, მ, Si- CH_3); 2.13-2.18 (24H, მ 8 CO-CH_3).

3.4. 1,3-დი(0-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზილ)-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანის სინთეზი [107]

1,3-დი(0-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზილ)-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანი 2 მიღებულია ანალოგიურად 4.85გ (0.0125 მოლი) 1-0-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზისა 2 და 1.15გ (0,005 მოლი) 1,3-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანს 3 ჰიდროსილილირებით. გამოსავლიანობა 4.92გ (51.4%). $T_{\text{ღლ}} 160-161.5^{\circ}\text{C}$; $R_f 0.73$ (სისტემა

დ); $[\alpha]_D^{17} + 102^\circ$ (c 0.81, ქლოროფორმი). ნაპოვნია, %: C 48.94; H 7.53; N 2.43; Si 10.02. $C_{42}H_{74}O_{20}N_2Si_4$. გამოთვლილია, %: C 48.55; H 7.12; N 2.72; Si 10.79. იწ სპექტრი (ν , cm^{-1}): 710 (Si-C); 1700 (C=O); 1020, 1050, 1110 (C-O-C); 925 (Si-N); 1445(-CH₃). ^{13}C - ბმრ (δ , მ.ბ.) $CDCl_3$: 170-175.88 (RO-CO-CH₃); ^{13}C - ბმრ (δ , მ.ბ.) $CDCl_3$: 170-175.88 (RO-CO-CH₃); 20.62 (RO-CO-CH₃); 70.82-71.05 (RO-CH₂-CH₂-CH₂-SiR₃); 29.38-29.73 (RO-CH₂-CH₂-CH₂-SiR₃); 20.78-22.72 (RO-CH₂-CH₂-CH₂-SiR₃); 8.05-13.40 (Si-CH₃); 91.90 და 100.88 (C-1 და C-1'); 60.98 და 61.80 (C-6 და C-6'); 66.80-77.51 (C₂₋₅ და C₂₋₅).

3.3.1. დეზაცეტილირება

1,3-დი(0-პროპილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი 5, 1.54 გ (0,001 მოლი) ნიეთიერება 4-ის სუსპენზიას 10 მლ აბს. მეთანოლში ვაცხელებდით წყლის აბაზანაზე 5 წთ 1,5 მლ 0,1 N ნატრიუმის მეთილატის ხსნართან. მიღებულ ხსნარს ეტოვებდით ღამის განმავლობაში. ფილტრავდით და ფილტრატს ვუმატებდით ეთერს კრისტალების გამოყოფამდე. კვლავ ვფილტრავდით, ნალექს ვრეცხავდით ეთერით და მეთანოლით. მიღებული პროდუქტის 5 გამოსავლიანობაა 0.5 გ (42%). $T_{\text{მლ}} 170-171^\circ C$; $R_f 0.42$ (სისტემა ბ); $[\alpha]_D^{17} + 60^\circ$ (c 0.52, H₂O). ნაპოვნია, %: C 66.27; H 6.02; N 2.02; Si 8.94. $C_{66}H_{74}O_{12}N_2Si_4$. გამოთვლილია, %: C 66.11; H 6.17; N 2.33; Si 9.3. ბ.მ.რ. ^{13}C - (δ , მ.ბ.) $CDCl_3$: 91.106 და 89.722 (C-1 და C-1'); 69.293 და 67.794 (RO-CH₂-CH₂-CH₂-SiR₃); 67.041 და 67.151 (C-6 და C-6'); 60.990 და 76.673-77.310 (C₂₋₅ და C₂₋₅); 20.697 და 20.661 (RO-CH₂-CH₂-CH₂-SiR₃); 20.600 და 20.570 (RO-CH₂-CH₂-CH₂-SiR₃); 126-137 (Si-C₆H₅).

1,3-დი(0-პროპილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაამეთილციკლოდისილაზანი 10, 1.038 გ (0,001 მოლი) ნიეთ-

თიერება ξ სუსპენზიას 20 მლ აბს. მეთანოლში ვაცხელებდით წყლის აბაზანაზე 10 წთ 1.5 მლ 0.1 N ნატრიუმის მეთილატის ხსნართან და მიღებულ ხსნარს ვტოვებდით ღამის განმავლობაში. გაფილტურის შემდეგ, ფილტრატს ვაკონცენტრირებდით ვაკუუმში და დარჩენილ მასას ეუმატებდით ეთერს კრისტალების გამოყოფამდე. ვფილტრავდით და ვაკრისტალებდით ჰექსანიდან. პროდუქტის გამოსავლიანობა 0.23გ (34%). $T_{\text{მლ}} 170-171^{\circ}\text{C}$; $R_f 0.42$ (სისტემა ბ); $[\alpha]_D^{25} +62^{\circ}$ (c 0.47, H_2O). ნაპონია, %: N 4.0; Si 15.9. $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_{12}\text{N}_2\text{Si}_4$. გამოთვლილია, %: C 44.44; H 8.26; O 27.35; N 3.81; Si 15.29. იწ სპექტრი ($\nu, \text{სმ}^{-1}$): 3580-3650 (OH); 1220-1248 (Si-CH₃); 1000, 1150 (C-O-C); 1390-1410 (-CH₂-) 915 (Si-N).

3.4. 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის პირობულფორების რეაქციები [108]

1-O-(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-β-D-გლუკოპირანოზა (14).

3,88 გ (0,01 მოლი) 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის 1 ხსნარს 20 მლ მშრალ ქლოროფორმში, ეუმატებდით 10 მლ ქლოროფორმში გახსნილ 0,62გ (0,01 მოლი) ეთილმერკაპტანს 15 და 0,1გ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. რეაქციას ვატარებდით აზოტის არეში მუდმივი მორვეის პირობებში 3-3,5 სთ-ის განმავლობაში $75-80^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურაზე. მორვაგირე ნივთიერებების მოლური თანაფრდობით 1:1 გაცივების და სვეტზე დაყოფის (სისტემა (დ), სილიკაგელი 50/100) შემდეგ ვიღებდით 1-O-(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის 14 ქრომატოგრაფიულად სუფთა პროდუქტს 2.95გ (65.5%) გამოსავლიანობით. ნაპონია, %: C 50.08; 7.14; S 7.53; $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{O}_{10}\text{S}$. გამოთვლილია, %: C 50.76; H 7.53; S 7.12; ^{13}C - ბმრ (δ, მ.ე.) CDCl_3 ; 96.22 (C-1); 72.36 (C-2); 76.9 (C-3); 71.6 (C-4); 68.8 (C-6); 20.7-16.3 (RO-CO-CH₃); 72.2 (RO-CH₂-CH₂); 25.4 (RO-

$\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}_2}$ -); 18.1 ($\text{RO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-}$); 21.3 ($\text{RO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-}\underline{\text{CH}_2}$ -); 14.0 ($\text{RO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}_3}$).

1-O-(3-პროპილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა 15. 3.88გ (0.01 მოლი) 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის 1 ხსნარს 20მლ. მშრალ ქლოროფორმში ეუმატებდით 0.76გ (0.01) პროპილმერკაპტანს 12 და 0.1გ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -ს გახსნილს 10მლ მშრალ ქლორომში, ვაცხელებდით 75-80 C⁰ მორეაგირე ნიეთიერებების მოლური თანაფარდობით 1:1. გაცივების და სვეტზე დაყოფის (სისტემა (დ), სილიკაგელი 50/100) შემდეგ ვიღებდით 1-O-(3-პროპილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა 19 2,75 გ (59,9%) გამოსავლიანობით. T_{გლ} 130-131⁰C; R_f=0,48 (სისტემა ა); [α]_D¹⁷+76⁰ (C 0,41, t=16 CHCl₃). ნაპოვნია, %: C 51,13; H 6,48; S 6,62 C₂₀H₃₁O₁₆S გამოთვლილია, %: C 51,8; H 6,69; S 6,91

¹³C- ბმრ (δ, მ.ვ.) CDCl₃; 99,25 (C-1); 72,2 (C-2); 76,8 (C-3); 66,8(C-4); 72,2(C-5); 61,8 (C-6); 168,2-172,0 (RO-CO-CH₃); 20,1-20,3 (RO-CO-CH₃); 72,2 (RO-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 27,5 (RO-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 24,5 (RO-(CH₂)₂-CH₂-S-); 13,5(RO-(CH₂)₃-S-CH₂-CH₂-); 10,2 (RO-(CH₂)₃-S-CH₂-CH₂-CH₃); 8,92 (RO-(CH₂)₃-S-CH₂-CH₂-CH₃)

1-O-(3-ბუტილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა 16. 3,88გ (0,01 მოლი) 1-O-ალილ-2,3,4,6-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის (1) ხსნარს 20მლ. მშრალ ქლოროფორმში ეუმატებდით 0,76გ (0,01) ნ-ბუტილმერკაპტანს 17 და 0.1გ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -ს გახსნილს 10 მლ მშრალ ქლოროფორმში, ვაცხელებდით 75-80C⁰ მორეაგირე ნიეთიერებების მოლური თანაფარდობით 1:1 გაცივების და სვეტზე დაყოფის (სისტემა (დ) სილიკაგელი 50/100) შემდეგ ვიღებდით 1-O-(3-ბუტილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის 20 2.64გ (55.1%). T_{გლ} 142-143⁰C; R_f=0.71 (სისტემა დ); [α]_D¹⁷+112.7⁰ (C 0.53, t=16⁰ CHCl₃). ნა-

პონია, %: C 52.22; H 6.78; S 6.41 $C_{21}H_{33}O_{10}S$ გამოთვლილია, %: C 51.8; H 6.69; S 6.91.

^{13}C - ბმრ (δ , მ.ე.) $CDCl_3$; 100.8 (C-1); 70.4 (C-2); 77.5 (C-3); 66.8(C-4); 72.8(C-5); 61.8 (C-6); 168.2-170.4 (RO-CO-CH₃); 20.5-20.6 (RO-CO-CH₃); 72.2 (RO-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 30.0 (RO-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 27.8 (RO-(CH₂)₂-CH₂-S-); 12.57(RO-(CH₂)₃-S-CH₂-CH₂-); 10.5 (RO-(CH₂)₃-S-CH₂-CH₂-CH₃); 9.22 (RO-(CH₂)₃-S-CH₂-CH₂-CH₃); 7,1 RO-(CH₂)₃-S-CH₂-CH₂-CH₃)

3.5. 1-ო-ალლილ-2,3,4,6-ტეტრა-ო-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის ჰიდროსულფიდრების რეაქციები []

1-ო-(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-ო-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა **21**. 3.88 გ (0.01 მოლი) 1-ო-ალლილ-2,3,4,6-ტეტრა-ო-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის **2** ხსნარს 20 მლ მშრალ ქლოროფორმში, ეუმატებდით 10მლ ქლოროფორმში გახსნილ 0.62გ (0.01 მოლი) ეთილმერკაპტანს **15** და 0.1გ. ბენზოლის ზეჟანგს რეაქციას ვატარებდით აზოტის არეში მუდმივი მორევის პირობებში 70°C ტემპერატურაზე 3-3.5 სთის განმავლობაში გაცივების და სვეტზე დაყოფის (სისტემა (დ), სილიკაგელი 50/100) შემდეგ მიიღება ქრომატოგრაფიულად სუფთა პროდუქტი გამოსავლიანობით 2.79გ (62%) $T_{\text{გლ}} 105-106^{\circ}C$; $R_f=0.51$ (სისტემა ზ); $[\alpha]_D^{20} +17.2^{\circ}$ (C 0.35, ქლოროფორმი). ნაპონია, %: C 50.22; H 7.09; S 7.42 $C_{19}H_{29}O_{10}S$ გამოთვლილია, %: C 50.7; H 6.45; S 7.12

^{13}C - ბმრ (δ , მ.ე.) $CDCl_3$; 103.2 (C-1); 71.6 (C-2); 72.1 (C-3); 74.6(C-4); 77.9(C-5); 62.2 (C-6); 168.5-170.2 (4RO-CI-CH₃) 20.7-16.3 (RO-CO-CH₃); 72.3 (RO-CH₂-CH₂-); 27.4 (RO-CH₂-CH₂-); 24.08 (RO-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 20.6 (RO-CH₂-CH₂-CH₂-S-CH₂-); 12.9(RO-CH₂-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₃)

1H ბმრ (δ , მ.ე.) $CDCl_3$, 4.43 (1H, H-1, დ, $J_{1,2}=8.05$ ჰც); 5.18(1H, H-2, დ,დ, $J_{2,1}=8.05$ ჰც, $J_{2,3}=10.4$ ჰც); 4.98 (1H, H-3, დ,დ, $J_{3,2}=10.5$ ჰც, $J_{3,4}=3.3$ ჰც); 5.36(1H, H-4, დ,დ, $J_{4,3}=3.0$ ჰც); 3.40-3.36 (1H, H-5 ტ); 4.08-4.15 (2H, 2° H-6 ტ); 2.11; 2.02;

2.01; 1.95; 4S^o (12H, -OCO-CH₃); 3.88-3.79(2H, ტ RO-CH₂-CH₂-); 1.61-1.57 (2H, ტ RO-CH₂-CH₂-); 0.48-0.41(2H, ტ RO-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 0.98-0.72 (2H, ტ RO-CH₂-CH₂-CH₂-S-CH₂-); 0.18-0.00 (3H, ტ RO-CH₂-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₃-)

3.6. 1-O-(3-პროპილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა 22. 3.88 გ (0.01 მოლი) 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის 2 ხსნარს 20 მლ მშრალ ქლოროფორმში, ეუმატეზდით 10მლ ქლოროფორმში გახსნილ 0.76გ (0.01 მოლი) პროპილმერკაპტანს 16 და 0.1გ. ბენზოლის ზეჟანგს რეაქციას ვატარებდით აზოტის არეში მუდმივი მორევის პირობებში 70^oC ტემპერატურაზე 3-3.5 სთ-ის განმავლობაში გაცივების და სვეტზე დაყოფის (სისტემა (დ). სილიკაგელი 50/100) შემდეგ ვიღებდით ქრომატოგრაფიულად სუფთა პროდუქტს 22 გამოსავლიანობით 2.53გ (55.2%) T_{გლ} 111-112^oC; R_f 0.51 (სისტემა თ); [α]_D²⁰ +9.8^o (C 0.41, ქლოროფორმი). ნაპოვნია, %: C 51.43; H 6.86; S 6.86; C₂₀H₃₁O₁₀S გამოთვლილია, %: C 51.7; H 6.69; S 6.91

¹³C- ბმრ (δ, მ.ე.) CDCl₃; 100.8 (C-1); 80.5 (C-2); 84.6 (C-3); 78.2(C-4); 77.5(C-5); 72.6 (C-6); 168.7-170.4 (RO-CO-CH₃); 20.5-20.8 (RO-CO-CH₃); 72.2 (RO-CH₂-CH₂-); 24.9 (RO-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 17.5 (RO-(CH₂)₂-CH₂-S-); 12.5(RO-(CH₂)₃-S-CH₂-); 60.9 (RO-(CH₂)₃-S-CH₂-CH₂-CH₃); 8.2 (RO-(CH₂)₃-S-CH₂-CH₂-CH₃);

1-O-(3-ბუტილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა 23. 3.88 გ (0.01 მოლი) 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის 2 ხსნარს 20 მლ მშრალ ქლოროფორმში, ეუმატეზდით 20 მლ ქლოროფორმში გახსნილ 0.90გ (0,01 მოლი) ბუტილმერკაპტანს 17 და 0,1გ. ბენზოლის ზეჟანგს. რეაქციას ვატარებდით აზოტის არეში მუდმივი მორევის პირობებში 70^oC ტემპერატურაზე 3 სთ-ის განმავლობაში. გაცივების და სვეტზე დაყოფის (სისტემა (გ),

სილიკატული 50/100) შემდეგ ვიღებდით ქრომატოგრაფიულად სუფთა პროდუქტს 23. 2.53გ (55.2%) გამოსავლიანობით. $T_{\text{ღლ}} 98-99^{\circ}\text{C}$; $R_f 0.64$ (სისტემა ი); $[\alpha]_D^{17} +112.70^{\circ}$ (C 0.53, ქლოროფორმი). ნაპოვნია, %: C 52.12; H 6.72; S 6.41; $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{O}_{10}\text{S}$ გამოთვლილია, %: C 52.8; H 6.91; S 6.70

^{13}C - (δ, მ. მ.) CDCl_3 ; 104.4 (C-1); 70.5 (C-2); 71.6 (C-3); 74.9 (C-4); 77.1 (C-5); 66.8 (C-6); 168.4-170 (RO-CO-CH₃); 20.6-20.8 (RO-CO-CH₃); 72.8 (RO-CH₂-CH₂-); 22.7 (RO-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 16.6 (RO-(CH₂)₂-CH₂-S-); 13.9 (RO-(CH₂)₃-S-CH₂-); 11.5 (RO-(CH₂)₃-S-CH₂-CH₂-CH₂-); 16.0 (RO-(CH₂)₃-S-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 7.5 (RO-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-CH₃);

2,3,4,6-ტეტრა-აცეტილ-α-ბრომ-D-გლუკოპირანოზა 30 [], 100 მლ ძმარმჟავას ანჰიდრიდში ფრთხილად ეხსნიდით 1მლ ქლორის მჟავას და ჭურჭლის ყინულით გაცივების პირობებში ხსნარს ვუმატებდით 7,5 გ წითელ ფოსფორს, წვეთ-წვეთობით 45გ ბრომს (20°C) და 15 მლ ცივ წყალს (ენერგიული მორევის პირობებში). სარეაქციო მასას ვტოვებდით თავდახურულს 2 სთ-ის განმავლობაში ოთახის ტემპერატურაზე. შემდეგ ვუმატებდით 90 მლ ქლოროფორმს, ნარევი გადაგვქონდა 400 მლ ყინულიან წყალში, ქლოროფორმთან ფენას ვრეცხავდით ყინულიანი წყლით (2×200 მლ) და ვფილტრავდით (ფოსფორის ნარჩენის მოცილების მიზნით). ფილტრატს ვამუშავებდით გამყოფ ძმარში ნატრიუმის პიდრო-კარბონატის ნაჯერ ხსნართან ერთად ნეიტრალური რეაქციამდე და ქლოროფორმიან ფენას ვურევდით 30 წთ-ის განმავლობაში კალციუმის ქლორიდთან, კალციუმის კარბონატთან და 2 გ გააქტიურებულ ნახშირთან ერთად. ფილტრატს ვაორთქლებდით ვაკუუმში წყლის აბაზანაზე (60°C). დარჩენილ მასას ვამუშავებდით მშრალი ეთერით და ვუმატებდით პეტროლეინის ეთერს (შეიძლება ნ. პექსანიც) ნივთიერების სრულად დალექვამდე. მიიღება თეთრი ფერის ნივთიერება 30, რომლის გამოსავლიანობაა 50გ. მეთანოლიდან გადაკრისტალების შემდეგ $T_{\text{ღლ}} 86-87^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D^{18} 198^{\circ}$, (C 0.62, ქლოროფორმი).

2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-1S-ცისტეილ-β-D-გლუკოპირანოზა 31 3.15გ (0.022 მოლი) L-ცისტეინჰიდროქლორიდის, 117მლ აცეტონიოს და 24გ (0,06 მოლი) აცეტობრომგლუკოზის ნარევეს ვუმატევედით კალიუმის კარბონატის ნაჯერ ხსნარს და ვურევედით 1.5 სთ ოთახის ტემპერატურაზე. ძმარმჟავით განეიტრალების შემდეგ ვაზავებდით წყლით ნალექის გამოყოფის შეწყვეტამდე. გაფილტერისა და მეთანოლიდან ორჯერადი. გამოასველიანობა 13,3 გ (50,5%). $T_{\text{ლლ}} 203-205^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} +8.7^{\circ}(\text{C } 0.63, \text{CHCl}_3)$; $R_f 0.82$ სისტემა (კ). ნაპოვნია, %: $[\alpha]_{\text{D}}^{18} \text{C } 44.82$; $\text{H } 5.19$; $\text{S } 6.84$; $\text{N } 2.78$. $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_{11}\text{SN}$. გამოთველილია, %: $\text{C } 5.28$; $\text{H } 5.5$; $\text{S } 7.1$; $\text{N } 3.1$. მას-სპექტრში შეინიშნევა მოლეკულური იონის პიკები m/z : 450 (M-1)⁺; 436 (M-15)⁺; 434(M-17)⁺; 332(M-59-60)⁺; 391 (M-60)⁺; 392(M-59)⁺; 328 (M-123)⁺; 215(M-4-59)⁺; 177. 205 და 73 მასური რიცხვის მქონე იონების წარმოქმნა გამოწვეულია C₃-C₄, C₂-C₃ და C₅-C₆ ბმების გახლეჩვით.

2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-1S-ცისტეილ-β-D-გალაქტოპირანოზა 33. აცეტობრომგალაქტოზა 32 სინთეზირებული იქნა აცეტობრომგლუკოზის ანალოგიურად. აგრეთვე ჩვენ მიერ მიღებული 33 ნივთიერების სინთეზს ვაწარმოებდით 31 ნივთიერების სინთეზის ანალოგიურად, (განსხვავდებოდა მხოლოდ წარმართვის ხანგრძლივობით), რეაქცია მიმდინარეობდა 2,5 სთ განმავლობაში. გამოსავლიანობა 14.25გ (54,22%). $T_{\text{ლლ}} 145-146^{\circ}\text{C}$. $T_{\text{ლლ}} 0,69$ სისტემა (კ). ნაპოვნია, %: $\text{C } 45.67$; $\text{H } 5,78$; $\text{S } 7,24$; $\text{N } 2,84$. $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_{11}\text{SN}$. გამოთველილია, %: $\text{C } 45.23$; $\text{H } 5.5$; $\text{S } 7.1$; $\text{N } 3.1$. გმრ ^{13}C (δ, მ.ვ.), CDCl_3 : 90.0 (C-1); 79.9(C-2); 73.8 (C-3); 68.5 (C-4); 77.5(C-5); 62.0 (C-6); 162.5-172(SCO); 35.42,0 (2CH₂); 15-24 (4CH₃)

ნახშირწყლების წარმოებულების დერივატიზაცია. 0.2 გ ნიმუშს ეხსნიდით 4 მლ პირიდინში ოთახის ტემპერატურაზე, ვამატებდით 0.6 მლ ჰექსამეთილდისილაზანსა და 0.4 მლ ტრიმეთილქლორსილანს. ვანჯღრევედით 2-5 წთ. გაფილტერის შემდეგ ხსნარს ვაორთქლებდით

2.01; 1.95; 4S* (12H, -OCO-CH₃); 3.88-3.79(2H, ტ RO-CH₂-CH₂-); 1.61-1.57 (2H, ტ RO-CH₂-CH₂-); 0.48-0.41(2H, ტ RO-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 0.98-0.72 (2H, ტ RO-CH₂-CH₂-CH₂-S-CH₂-); 0.18-0.00 (3H, ტ RO-CH₂-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₃-)

3.6. 1-O-(3-პროპილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა 22 3.88 გ (0.01 მოლი) 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის 2 ხსნარს 20 მლ მშრალ ქლოროფორმში, ვუმატებდით 10მლ ქლოროფორმში გახსნილ 0.76გ (0.01 მოლი) პროპილმერკაპტანს 16 და 0.1გ. ბენზოლის ზეჟანგს რეაქციას ვატარებდით აზოტის არეში მუდმივი მორევის პირობებში 70°C ტემპერატურაზე 3-3.5 სთ-ის განმავლობაში გაცივების და სვეტზე დაყოფის (სისტემა (დ). სილიკაგელი 50/100) შემდეგ ვიღებდით ქრომატოგრაფიულად სუფთა პროდუქტს 22 გამოსავლიანობით 2.53გ (55.2%) T_{გლ} 111-112°C; R_f 0.51 (სისტემა თ); [α]_D²⁰ +9.8° (C 0.41, ქლოროფორმი). ნაპოვნია, %: C 51.43; H 6.86; S 6.86; C₂₀H₃₁O₁₀S გამოთვლილია, %: C 51.7; H 6.69; S 6.91

¹³C- ბმრ (δ, მ.ე.) CDCl₃; 100.8 (C-1) 80.5 (C-2); 84.6 (C-3); 78.2(C-4); 77.5(C-5); 72.6 (C-6); 168.7-170.4 (RO-CO-(CH₃)); 20.5-20.8 (RO-CO-CH₃); 72.2 (RO-CH₂-CH₂-); 24.9 (RO-CH₂-CH₂-CH₂-S-); 17.5 (RO-(CH₂)₂-CH₂-S-); 12.5(RO-(CH₂)₃-S-CH₂-); 60.9 (RO-(CH₂)₃-S-CH₂-CH₂-CH₃); 8.2 (RO-(CH₂)₃-S-CH₂-CH₂-CH₃);

1-O-(3-ბუტილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა 23. 3.88 გ (0.01 მოლი) 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის 2 ხსნარს 20 მლ მშრალ ქლოროფორმში, ვუმატებდით 20 მლ ქლოროფორმში გახსნილ 0.90გ (0,01 მოლი) ბუტილმერკაპტანს 17 და 0,1გ. ბენზოლის ზეჟანგს. რეაქციას ვატარებდით აზოტის არეში მუდმივი მორევის პირობებში 70°C ტემპერატურაზე 3 სთ-ის განმავლობაში. გაცივების და სვეტზე დაყოფის (სისტემა (გ),

დასკვნები

1. ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების მიღების მიზნით სინთეზირებულია სილიციუმის და გოგირდის შემცველი O-გლიკოზიდები.
2. შესწავლილია 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის ჰიდროსილილირების რეაქციების მიმდინარეობა 1,3-ბის-(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანთან და 1,3-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრა-მეთილციკლოდისილაზანთან, კატალიზატორის $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ თანაობისას. სინთეზირებულია ახალი ტიპის 1,3-დი(O-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი და 1,3-დი(O-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრა-მეთილციკლოდისილაზანი.
3. პირველადაა განხორციელებული 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის ჰიდროსილილირების რეაქციები 1,3-ბის-(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანთან და 1,3-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრა-მეთილციკლოდისილაზანთან. სინთეზირებულია 1,3-დი(O-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზილ)-ბის(დიფენილციკლოდისილაზანი და 1,3-დი(O-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიმეთილციკლოდი სილაზანი.
4. პირველადაა შესწავლილია 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის ჰიდროსულფირების რეაქციები ეთილ-, პროპილ- და ნ-ბუტილ- მერკაპტანებთან კატალიზატორის $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ თანაობისას, რომლის შედეგადაც მიიღება შესაბამისად 1-O-(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა, 1-O-(3-პროპილთიო-

- პროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა, 1-O-(3-ბუტილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა.
5. განხორციელებულია 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის ჰიდროსულფირების რეაქციები ეთილ-, პროპილ- და ნ-ბუტილმერკაპტანებთან ბენზოილის ზეჟანგის თანაობისას აზოტის არეში. სინთეზირებულია ახალი ტიპის შესაბამისი თიონაწარმები.
 6. სინთეზირებულ ნაერთთა დეზაცეტილირებით C-Si, C-O და N-Si ბმა არ წყდება, რაც მიუთითებს ამ კავშირების სიმტკიცეზე ნახშირწყლშემცველ ნაერთებში.
 7. სინთეზირებულ ნაერთთა აგებულება დადგენილია კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით: ელემენტური ანალიზით, პოლარიმეტრიით, იწ-, ¹³C-ბმრ- და ¹H-ბმრ სპექტროსკოპიით. სპექტრული მონაცემების საფუძველზე დადგენილია, რომ ალილგლიკოზიდების ჰიდროსილილირების და ჰიდროსულფირების რეაქციები მიმდინარეობს მარკოვნიკოვის წესის საწინააღმდეგოდ.
 8. აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიის გამოყენებით შესწავლილია სინთეზირებულ პროდუქტთა ქრომატოგრაფიული მახასიათებლები.
 9. ალილგლიკოზიდების ჰიდროსილილირების და ჰიდროსულფირების რეაქციათა მიმართულების თეორიული დასაბუთების მიზნით ჩატარებულია კვანტურ-ქიმიური გათვლებების ნახევრადემპირული AM1 მეთოდით.
 - 10 ჩატარებულია 1,3-დი(O-პროპილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანისა და 1,3-დი(O-პროპილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანის მიკრობიოლოგიური გამოცდა. დადგენილია, რომ ფენილის ჯგუფების შემცველი ნივთიერება ხასიათდება შედარებით მცირე ზრდამინიპიბირებელი აქტივობით ვიდრე მეთილის ჯგუფების შემცველი ნაერთი.

ஐந்தாம் பகுதி

1. Химия углеводов. Кочетков Н.К., Бочков А.Ф., Дмитриев Б.А., Усов А.И., Чижов С.С., Шибаев В.Н. М., Химия, 1967.
2. Углеводы, Бочков А.Ф., Афанасьев В.А., Зайков Г.Е., Изд. Наука, 1980, с.3.
3. Химия биологически активных природных соединений. Евстигнеева Р.П., Серебренникова Г.А., Звонкова Е.И., Филиппович Е.И., Митрофанова Т.К., Скляр Ю.Е. М., Химия, 1976.
4. Биоорганическая химия. Сорочинская Е.И. Изд. Санкт-Петербургского университета, с. 92-93.
5. Введение в химию природных соединений. Племенков В.В. Казань, 2001, с. 52-54.
6. Химия природных соединений. Кочетков Н.К., Торгов И.В., Ботвиник М.М. Институт химии природных соединений. 1961, с. 87,91
7. Fraser-Reid B. and Madsen. R. Oligosaccharide Synthesis by *n*-Pentenyl Glycosides. Preparative Carbohydrate Chemistry, Hanessian S. (Ed.), Dekker M. New York, 1997.
8. Essential of Carbohydrate Chemistry, Springer-Verlag, New York, 1998.
9. Marsh Steven J., Ravindranatan Kartha K.P., Field Robert A. Observations on Iodine-promoted β -Mannosylation. Synlett. 2003, №9, pp. 1376-1378.
10. Kartha K.P.R., Ballell L., Bilke J., Field R.A.. Iodine: a Versatile Reagent in Carbohydrate Chemistry. J. Chem. Soc., Perkin Trans, 2001, 770
11. Mukhopadhyay B., Cura P., Kartha K.P.R. and Field R.A.. Use of Iodine in Glykozilation Reactions: Carbohydrate Chemistry on a TLC Plate. Synlett, 2000, pp. 1279-1280.
12. Gopal Reddy B. and Vankar Yashwant D. Trimethylsilylnitrate: a useful reagent for direct synthesis of 2-deoxy-*O*-glycosides from glycals. ARKIVOC 2004 (viii) pp. 12-19.

13. Dondoni Alessandro. Formulation of carbohydrates and the evolution of synthetic routes to artificial oligosaccharides and glycoconjugates. *Pure Appl. Chem.*, 2000, vol. 72, № 9, pp.1577 –1588.
14. “Silicon-Containing Polymers”; Jones R.G., Ando W., Chojnowski J., Dordrecht, Kluwer Academic Publisher, 2000, pp. 79-112.
15. Gray G.Hawthorne W.D., Lacey D., Wnhe M.S., Semlyen J.A., 29 SiNMR Investigations of Polysiloxanes. *Liq. Cryst.*, 1989, vol. 6, № 5 pp. 503-513.
16. Richard H., Mauzac M., Sigaud G., Achard M-F., Hardouin F., “side-Chain Liquid Crystalline Polymers. *Liq. Cryst.* 1991, vol. 6, № 6 p. 679-688.
17. Hu J.-Sh., Zhang B.-Y., Liu Z.-J., Zang B.-L., Synthesis and phase behavior of chiral side-chain liquid-crystal-crystalline polysiloxanes containing two mesogenic groups. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, vol. 86, №11 p. 2670-2676.
18. Zhu Z., Einset A. G., Yang C.-Y., Chen W.-X., Wnek G.E., “synthesis of Polysiloxanes Bearing Cyclic Carbonate Side Chains. Dielectric Properties and Ionic Conductivities of Lithium Triflate Complexes. *Macromolecules*, 1994, vol. 27, №15 p. 4076-4079.
19. Bisberg J., Cumming W. J., Gaudiana R.A., Hutchinson K.D., Ingwall R.T., Kolb E. S., Mehta P.G., Minns R.A., Petersen C.P., Excimer Emission and Wavelength Control from Light-Emitting Diodes Based on Side-Chain Polymers. *Macromolecules*, 1995, vol. 28, №1 p. 386-389.
20. Фрейдлина С.Х., Чуковская Е.Ц., Просеидинение гидридов кремния к непредельным соединениям в присутствии карбонила никеля” *Изв.АН СССР, сер.хим.*, 1963, №4, с. 761-763.
21. “Encyclopedia of Catalysis”, Marciniac B., Guli J., Maciejewski H., John Wiley & Sons Inc., 2002, p.1028.
22. Sommer L.H., Pietrusza E.W., Withmore F. C., “Peroxide-catalyzed Addition of Trichlorosialane to 1-Octene” *J. Amer.Chem Soc.*, 1947, vol. 69, №1, p.188.

23. "Comprehensive Handbook on Hydrosilylation", Marciniec B., Pergamon Press, Oxford, 1992, p.1-776.
24. Speier J.L., Hook P.F., "Organosilicon Compounds" 5 Dec. 1955-11 Feb. 1958, USP 2823218, (Dow Corning Corp.); C.A. 1959, vol. 53, p.16965.
25. Wagner G.H., Strother C.O., "Organosilicon Compounds", 6 mar. 1951-17 mar. 1953, USP 2632021 (Union Carbide and Carbon Corp); C.A., 1954, p 48.
26. Giorgi G., De Angelis F., Re N., Sgamellotti A., "A density functional study on the Pt(0)-catalysed hydrosilylation of ethylene" Journal of Molecular Structure: Theochem, 2003, vol. 623, №1-3, p. 277-288.
27. Drake R., Sherrington D. C., Thomson S. J., "Polymethacrylate and polystyrene-based resin-supported Pt catalysts in room temperature, solvent-less, oct-1-ene hydrosilylations using trichlorosilane and methyldichlorosilane" Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, vol. 177, №1, p.49-69.
28. Tsuji J., Hara M., Ohno K., "Organic synthesis by means of noble metal complexes – XCIV: Palladium catalyzed hydrosilylation of monoenes and conjugated dienes", Tetrahedron, 1974, vol. 30, №14, p.2143.
29. Marciniec B., Foltynowicz Z., Urbaniak W., "Aminoorganosiloxane-silicate-supported rhodium complexes as catalyces as catalysts for hydrosilylation of alkenes and vinylsilanes" Journal of Molecular Catalysis, 1987, vol. 42, №2, p.195-203.
30. Kiso Y., Kumada M., Maeda K., Sumitani K., Tamao K., "Silicon hydrides and nickel complexes: II. Mechanism of the hydrosilylation catalyzed by nickel-phosphine complexes", J. Organometal. Chem., 1973, vol. 50, №1, p.311-318.
31. Журинская Н.Т., Миронов В.Ф., Петров А.Д., "Присоединение германийгидридов к непредельным соединениям ", Докл АН СССР, 1961, т. 138, №5, с. 1107-1110.
32. "Реакция Гидросилилирования Олефинов", Юрьев В.П., Салимгарева И.М., Издательство, Москва, 1982, с.1-224.

23. "Comprehensive Handbook on Hydrosilylation", Marciniec B., Pergamon Press, Oxford, 1992, p.1-776.
24. Speier J.L., Hook P.F., "Organosilicon Compounds" 5 Dec. 1955-11 Feb. 1958, USP 2823218, (Dow Corning Corp.); C.A. 1959, vol. 53, p.16965.
25. Wagner G.H., Strother C.O., "Organosilicon Compounds", 6 mar. 1951-17 mar. 1953, USP 2632021 (Union Carbide and Carbon Corp); C.A., 1954, p 48.
26. Giorgi G., De Angelis F., Re N., Sgamellotti A., "A density functional study on the Pt(0)-catalysed hydrosilylation of ethylene" Journal of Molecular Structure: Theochem, 2003, vol. 623, №1-3, p. 277-288.
27. Drake R., Sherrington D. C., Thomson S. J., "Polymethacrylate and polystyrene-based resin-supported Pt catalysts in room temperature, solvent-less, oct-1-ene hydrosilylations using trichlorosilane and methyldichlorosilane" Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, vol. 177, №1, p.49-69.
28. Tsuji J., Hara M., Ohno K., "Organic synthesis by means of noble metal complexes – XCIV: Palladium catalyzed hydrosilylation of monoenes and conjugated dienes", Tetrahedron, 1974, vol. 30, №14, p.2143.
29. Marciniec B., Foltynowicz Z., Urbaniak W., "Aminoorganosiloxane-silicate-supported rhodium complexes as catalyces as catalysts for hydrosilylation of alkenes and vinylsilanes" Journal of Molecular Catalysis, 1987, vol. 42, №2, p.195-203.
30. Kiso Y., Kumada M., Maeda K., Sumitani K., Tamao K., "Silicon hydrides and nickel complexes: II. Mechanism of the hydrosilylation catalyzed by nickel-phosphine complexes", J. Organometal. Chem., 1973, vol. 50, №1, p.311-318.
31. Журинская Н.Т., Миронов В.Ф., Петров А.Д., "Присоединение германийгидридов к непредельным соединениям ", Докл АН СССР, 1961, т. 138, №5, с. 1107-1110.
32. "Реакция Гидросилилирования Олефинов", Юрьев В.П., Салимгарева И.М., Издательство, Москва, 1982, с.1-224.

33. Ryan J.W., Speier J.L., "Addition of silicon hydride to Olefinic Double Bonds. IV The Addition of Styrene and -Methylstyrene" *J.Org.Chem.*, 1959, vol. 24, №10, p.2052-2053.
34. Saam J.S., Speier J.L., "The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. Part VI. Addition to Branched Olefins" *J. Amer.Chem. Soc.*, 1961, vol. 83, №6, p. p.1351-1355.
35. Bogdan Marciniec "Catalysis of Hydrosilylation of Carbon-carbon Multiple Bonds". *Silicon Chemistry*, 2002, №1, p.155-175.
36. Larry N. Lewis "On the Mechanism of Metal Colloid Catalyzed Hydrosilylation: proposed Explanations for Electroic Effects and Oxygen Cocatalysis" *J.Am.Chem. Soc.* 1990, vol. 112, №16, p. 5998-6004.
37. Sprengers J.W., Mars M.J., Duin M.A., Cavell K.J., "Selective hydrosilylation of styrene using an in situ formed platinum(1,3-dimesityldihydromidazol-2-ylidene)catalyst" *J.Organometal. Chem.*, 2003, vol 679 №2, p.149-152.
38. Pike R.A., Bochert R. C., "Process for preparing beta-phenylethylchlorosilanes". 5 Dec. 1957-27 Sept. 1960, USP 2954390, (Union Carbide Corp.) *РЖХ*, 1962, т.7, Л116.
39. Заметкин Н.С., Топчиев А.В., Чернышева Т.И., "Образование непредельных кремнийорганических соединений при взаимодействии гидридсиланов с олефинами в присутствии платиновых катализаторов". *Докл. АН СССР*, 1959, т.126, №5, с. 1001-100
40. Jonson G. and Stadler R. Carbohydrate modified polysiloxanes II. Synthesis via hydrosilylation of mono-, di- and oligosaccharide allylglycosides. *Acta Poiymer.*, 1994, vol. 45, pp. 14-20.
41. Takano K., Nakatsubo F., Murakami K. A facile allyl O-glycosylation in the presence of a benzyl protecting group, using boron trifluoride etherate. *Carbohydr. Res.*, 1990, vol. 203, p. 341.

42. Haskins W.T., Hann R.M. and Hudson C.S. Syntheses of Epi-Lactose and Lactose. *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, vol. 64, p. 1852-1859.
43. Hudson C.S. and Johnson J.M. The Isomeric Alpha and Beta Octaacetates of Maltose and of Cellulose. *J. Am. Chem. Soc.* 1915, vol. 37, p. 1276-1279.
44. Okamoto K., Kondo T., Goyo T. *Tetrahedron*, 1987, vol.43 (24), p. 5919.
45. Huang Guobin and Isobe Minoru. Stereoselective synthesis of sugar allenes and their hydrosilylation catalyzed by bis(cobaltoctacarbonyl). *Tetrahedron*, 2001, vol.. 57, pp. 10241-10246.
46. Капланский С.Я., Озерцовская Н.Е., Ширвиндт Б.Г. Вопросы питания, 1953, с.21
47. Уждамини Е.Р., Абрамова Ж.И. Пленарные доклады XIII научной сессии по химии серы и сернистых нефтей. Душамбе, 1974, с.116-119.
48. Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Бикбулатов Н.Т. 1972, т. 9, с. 67-71.
49. Нанобашвили Е. М., Радиодиз сернистых соединений. Тбилиси, Мецниереба В. 7ч. Ч.1. 1967, с. 148., ч.6. 1981. с. 124.
50. Regis R.R. *Doweyno A.M. Tetrahedron Lett.* 1982. v.23 p.2539-2542.
51. Озерцовская Н.Е., Ширвиндт Б.Г. Вопросы питания 12,16, с. 21, 1953.
52. Тукевич Н.М., Терещук С.Н., Владимирская Е.В. Тезисы докладов XIII, научной сессии по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. Изд-во "Знание" Рига, с. 61, 1974.
53. Новожилов В.А. В мире запахов (химия). 8, с. 224., 1988.
54. Карер П. Курс органической химии. Госкомиздат. с. 224. 1962.
55. Богданов А.В., Кучатова-Шемякина Г.П., Волков А.Н., Ушакова Т.М. Химия ацетилена. М. Наука, с. 424, 1968.
56. Уждамини Е.Р., Абрамова Ж.И., О биологической активности некоторых соединений серы, исследованных в СССР, Пленарные доклады XIII научной сессии по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. Душанбе. с. 116-119, 1974.

57. Бикбулатов Н.Т. Сераорганические соединения нефти-стимуляторы роста шерсти. Химия сероорганических соединений, Содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. т.9, с. 67-71, 1972.
58. Гаджиев М.К., Арешидзе Х.И., Гоголадзе Д.Д. Новый способ получения тиоалканов. Жорх, 1980, 16, 5, с. 672.
59. Anglign for new aromatics. Chem., 1964, 94, w8, p. 29-30. РЖХим 17П 109, 1964.
60. Беленький Л.И., Бжезовский В.М., Власова Н.Н. и др, имияорганических соединений серы. Москва, "Химия", 1988.
61. Гаджиев М.К. Каталитические превращения сераорганических соединений на алюмосиликатах. Изд-во «Мецниереба», с. 180, 1974.
62. Гаджиев М.К. Синтез некоторых диорганосульфидов на основе алкантиолов и их превращение Препринт. Тбилиси, с. 12, 1990.
63. А.с. (СССР) №810684 Способ получения низших алкилаллилсульфидов. (Гаджиев М.К. Небиеридзе Н.М.), 1982.
64. Гаджиев М.К. Арешидзе Х.И. Каталитические превращения меркаптанов в сульфиды. Тезисы докл. 12 науч.сессии по химии и технологии органич. соед. Серы и сернистых нефтей. Изд-во «Знание», с. 315, 1971.
65. Гаджиев М.К. Арешидзе Х.И. Небиеридзе Н.М. Каталитический синтез Н- алкиларилсульфидов. Нефтехимия, т. 6, №6, с. 898-901, 1976.
66. Гаджиев М.К. Арешидзе Х.И. Барабадзе Ш.Ш. Каталитический синтез циклопентил-, циклогексил-, и метилциклогексилфенилсульфидов. Азер. Хим., ж. №4, с. 48-50, 1977.
67. Гаджиев М.К. Арешидзе Х.И. Каталитическое алкилирование тиофенола метанолом. Сообщения АН ГССР, т.87, №3, с. 609-612, 1977.
68. Гаджиев М.К. Арешидзе Х.И. Гоголадзе Д.Д. Аллилирование меркаптанов (C2-C4). Сообщения АН ГССР, т.98, №3, 594-596, 1980.
69. Гаджиев М.К. Гоголадзе Д.Д., Маисурадзе Г.В. Реакция Н-пропантиола с аллиловым спиртом. Азерб. Хим., ж. №1, с. 47-49, 1979.70.

70. Гаджиев М.К., Небиеридзе Н.М., Арешидзе Х.И. Взаимодействие меркаптаном. Нефтехимия, т. 20, №1, с. 127-130, 1980.
71. Гаджиев М.К., Арешидзе Х.И., Гоголадзе Д.Д., Новый способ получения тиоалканов. ЖорХ, т. 16, с. 888-889, 1980.
72. Гаджиев М.К., Небиеридзе Н.М., Амиридзе З.С., Шарашенидзе Т.В., Взаимодействие меркаптанов с 1-хлорциклогексаном. Извест. АН ГССР, т. 12, №1, 70-72, 1986.
73. Гаджиев М.К. А.С. (ГССР) №1317886 Способ получения 2-ациллокси-(этилтио)алканов. (Гаджиев М.К.), 1986.
74. Гаджиев М.К., Амиридзе З.С., Кереселидзе Р.В., К вопросу о реакции этантиола с этиленгликолов в присутствии гетерогенного катализатора. Сообщения АН ГССР, т. 139, №3, с.518, 1990.
75. Гаджиев М.К., Небиеридзе Н.М., Амиридзе З.С. Межмолекулярная деградация катализаторами. Сообщения АН ГССР, т. 141, №1, с. 129, 1991.
76. Гаджиев М.К., Иоселиани К.Б. Синтез алкил-и аллил(циамети)сульфидов. Сообщения АН ГССР, т.142, №1, с. 77-79, 1991.
77. Гаджиев М.К., Цицишвили В.Г. Амиридзе З.С. Синтез аллил(3-хлорпропил) сульфидов. Сообщения АН ГССР, т. 142, №3, с. 533-535, 1991.
78. Гаджиев М.К., Небиеридзе Н.М., Амиридзе З.С. О реакции алкантиолов с уравьиной кислотой Сообщ. АН ГССР, т. 145. №2, с. 349-352, 992.
79. Суворов Н.Н. Глицидные эфиры. Успехи химии, 1948, т.17, № 4, с. 449.
80. Хушвахтова С., Викторова Е. Н., Данилова Т. А., Нигматулина Р.В. Взаимодействие тиофенола с окисями алкенов. Весник Моск. Университета, №4. 1970, с. 492-492.
81. Schuet R. The reaction of Tropylen oxide with Thiopenol. J. Am. Chem. Soc., 1951, vol. 73, №4, p.583.

82. Зильберман Е. Н., Шилов Г. И. Механизм действия катализаторов на реакцию окиси этилена с меркаптанами. ЖорХ, 1966, т. 2, №2, с.248-255.
83. Хаземова А.Л., Альбицкая В.М., Радикальное присоединение тиолов к α - окисям ЖорХ, 1969, т.5 № 6, с.1008-1010.
84. Синтез некоторых диорганилсульфинов на основе алкантиолов и их превращение. Гаджиев М. К. Изд-во «Мецниереба», 1974, с. 180.
85. Гаджиев М.К. Арешидзе Х.И., Небиеридзе Н.М. Каталические превращения меркаптанов в сульфиды. Тезисы докл. 12науч. сесии по химии и технологии органич. соед. серы и сернистых нефтей. Изд-во «Знание», 1971, с. 315.
86. Гаджиев М.К. Арешидзе Х.И., Гоголадзе Д.Д. Аллилирование меркаптанов (C₂-C₄) Сообщение АНГССР, 1977, т. 87, №3, с.594-596.
87. Гаджиев М.К. Гоголадзе Д.Д. Майсурадзе Г. В.Реакция Н-пропантиола с аллиловыв спиртом. Азерб. хим., ж., 1979, №1, с. 47-49.
88. Гаджиев М.К. Арешидзе Х.И., Гоголадзе Д.Д. Термическое взаимодействие этантиола саллиловым спиртом. Сообщения АН ГССР, т. 95, 1979, №1, с. 93-96.
89. Челинджер Ф. Некоторые вопросы химии серусодержащих соединений. М. Изд., иностр. лит. 1963.
90. Staněk I., Gerny M., Kocourek I., Pačák I., The Monosaccharids. Prague, 1963, p. 614-642.
91. Шредер Э., Любке К. Пептиды. Москва. Мир, 1967.
92. Егоров Н.С. Основы учения об антибиотиках. Москва Изд. Высшая школа. 1979.
93. Тарр С., Основы патологии растений. М., Изд. Мир, 1975.
94. Берим Н. С. Химическая защита растений. Л., Изд. Колос. 1972.
95. Мельников Н.Н. Химия пестицидов. М., Изд-во Химия. 1968.
96. Гар К.А. Химическая защита растений. М., Россельхозизд. 1978.

97. Эванс Э. Болезни растений и химическая борьба с ними. М., Изд-во Колос. 1971, с. 239.
98. Гольшин Н.М. Фунгициды в сельском хозяйстве. Москва, Изд-во Колос. 1970.
99. Роляков И. М. Химический метод защиты растений от болезней. М., Изд-во иностр. Колос. 1971.
100. Стэкман Э., Харрар Дж. Основы патологии растений. М., Изд-во иностр. лит. 1979.
101. T. Takano, F. Nakatsubo, and K. Murakati, Cellulose Chem. Technol., 22 (1988) 135-145.
102. Жданов Ю.А. Практикум по химии углеводов. М., Изд. "Висшая школа". 1973, с. 46-47.
103. Сидамонидзе Н.Н., Исакадзе М.О., Джаниашвили Л.К., Вардиашвили Р.О. Реакция гидросилилирования аллиловых эфиров моносахаридов 1,3-бис-(дифенилсилил)-2,2,4,4- тетрафенилциклодисилазаном. Georgia Enginee-ring News, 2005, №5, p. 153-155.
104. Toshiyuki „Takano., Fumiaki., Nakatsubo. Carbohydrate Research, 1990, 203,341-342.
105. Sidamonidze N.N., Janiashvili L. K., Vardiashvili R.O., Isakadze M.O.Hidrosilylation of allil esters of Monosaccharides. Chemistry of heterocyclic Compounds, 2005, vol.41. №12, p. 1534-1536. 0009-3122/05/4112-1534©2005 Springer Science +Business Media, Inc.
106. Сидамонидзе Н.Н., Джаниашвили Л.К., Вардиашвили Р.О., Исакадзе М.О.Гидросилилирование аллиловых эфиров моносахаридов. Химия Гетероциклических Соединений, 2005, №12, с. 1859-1862.
107. Б.Б. სიდამონიძე, ლ. ჯანიაშვილი, რ. ვარდიაშვილი, მ. ისაკაძე. Способ синтеза 1,3-ди(О-пропил-2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-галактопиранозил)-бис(диметилсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилдзана. სამე-

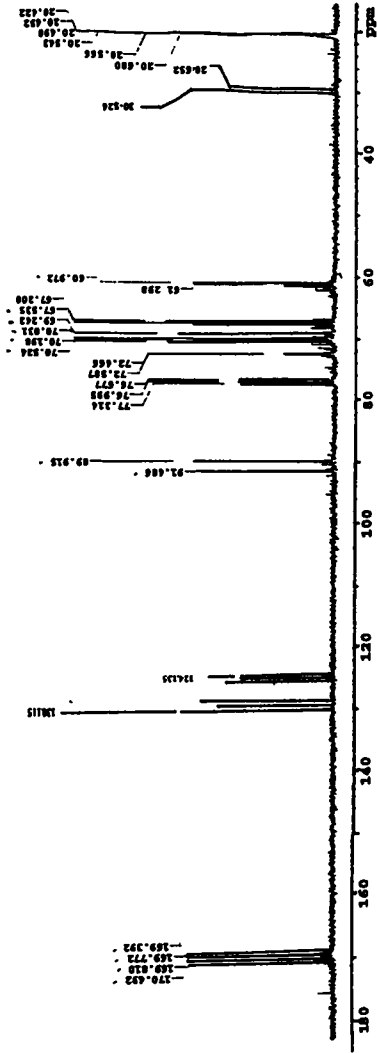
ცნიერო ნაშრომი. თბილისი, 09.14.2005წ. (საავტორო უფლება, სერტიფიკატი №1556.

108. ნ.ნ. სიღამონიძე, ე. ჭაჭუა, რ. ვარდიაშვილი, მ. ისაკაძე. 1-O-ალ-ლილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალუკოპირანოზის ჰიდროსულფირების რეაქციები. ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები. ქიმია, 2006, გვ. 44-47.
109. Sidamonidze N.N., Vardiashvili R.O., Chachua E.I. and Isakadze M.O. Hydro-sulfation of 1-O-allil-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-galactopiranoze. In: International Conference "Advanced Materials and Technologies", Tbilisi, Georgia, 10-11 May 2006. p.49.
110. ნ. სიღამონიძე, რ. ჩიქვინიძე, მ. ისაკაძე, რ. გახოკიძე. ზოგიერთი ალდოზის შემცველი S-გლიკოზიდის სინთეზი. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი. 2005, ტ.5. №2. გვ.126-128.
111. Э. шрегер., К. Любке., Пептиды. М., 1987. т.1. с. 378-390.
112. Общая органическая химия. Под. ред. Д. Бартона. М., Химия, 1986, т.11.
113. Гринитеин Дж., Виниц М., Химия аминокислот и пептидов. М., Мир. 1965.
114. რ.ო. ვარდიაშვილი, ნ.ნ. სიღამონიძე, მ. ისაკაძე ბ.გ. გორგილაძე-ალილგლიკოზიდების ჰიდროსულფირების რეაქციის მიმართულების დადგენა კვანტურ-ქიმიური გათვლებით. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი, 2006, გვ, 431-433.
115. Бочков А.Ф., Афанасьев В.А, Зайков Г.Е. Углеводы. М., Наука, 1980, с. 3
116. Хефтман Е. Хроматография. Практическое применение метода. М., Мир, 1986.
117. Васильев В.П. Аналитическая Химия. М., Высшая школа. 1989.

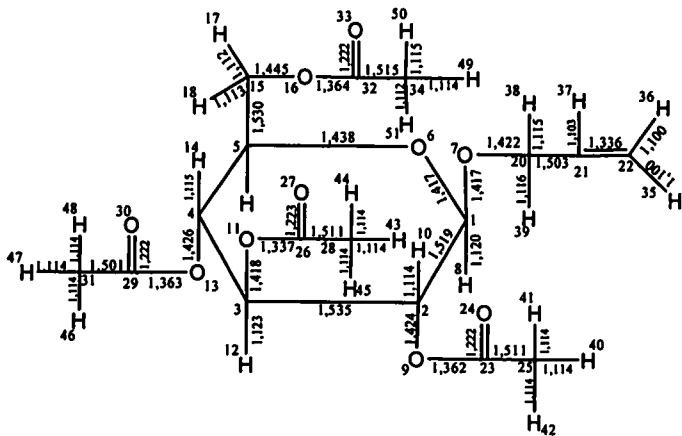
118. Peterson H., Riedl O.Samuelson. Gas chromatographic Separation of Aldonic Acids as Trimethylsilyl derivatives. I. Chromatographic, 1970, p. 159-172
119. Ногаре С.Д., Джувет Р.С. Газо-жидкостная хроматография. Москва. Изд. Наука, 1966.
120. Племенков В.В. Введение в химию природных соединений. Казань, 2001, с. 52-54.
121. Basu S.K., Chattopadhyay I.E. Sintesis and antibacterial evaluation of some phenolic antiseptic salts of 9-aminoacridine. I. Inst chem. (India), 1996, v. 58, №6, p.201-215.
122. Родионова И.И., Даниленко В.Н., Факторы генетической нестабильности стрептомицетов и их использование в генетико-селективной практике. Антибиотики и химиотерапия. 1988, т.33, №3, с. 171-177.
123. Н. С. Егоров. в кн. Основы учения об антибиотиках. Изд. "Высшая школа". М., 1989.

13C OBSERVE

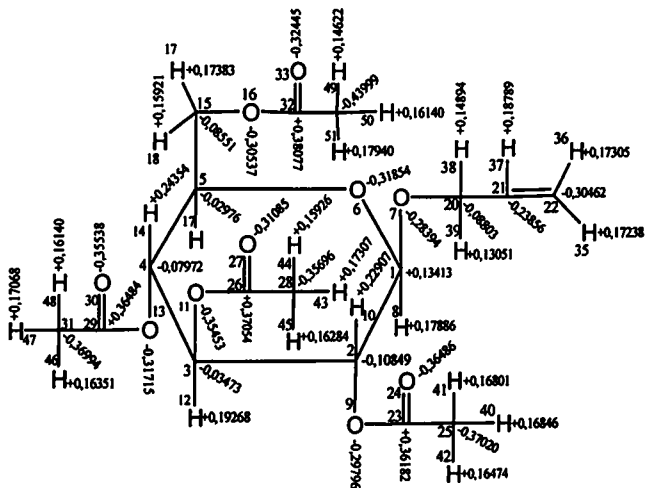
Pulse Sequence: zgpg1
 Nucleus: 13C, 200.1 K
 WALTZ-168
 Date: 2002
 Time: 11:00
 Pulse delay: 1.000 sec
 Pulse width: 12.000 usec
 Flip angle: 90.000 deg
 170 200.100 Hz
 170 200.100 Hz
 Frequency: 300.67 MHz
 Channel: 13C
 Power: 46 dB
 Solvent: DMSO
 Nucleus-13 lock: on
 Magic angle spinning: on
 Magic angle: 35.265 deg
 MAS rate: 3.0 KHz
 Total time: 8 minutes



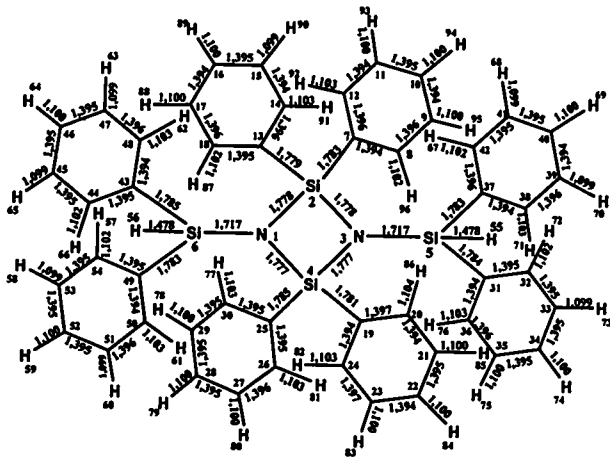
ნახ. 2. 1,3-დი(0-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზიდ)-
 ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდიხლოზანი 4



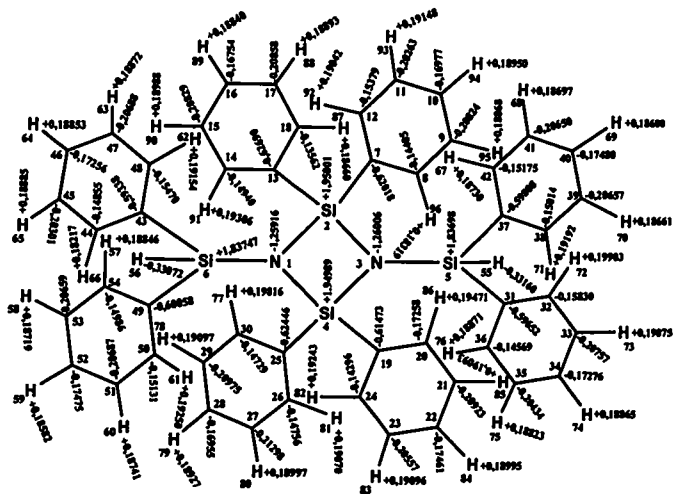
დიაგრამა 1. ბმის სიგრძეები ალილ-გლუკოპირანოზიდიში 1.



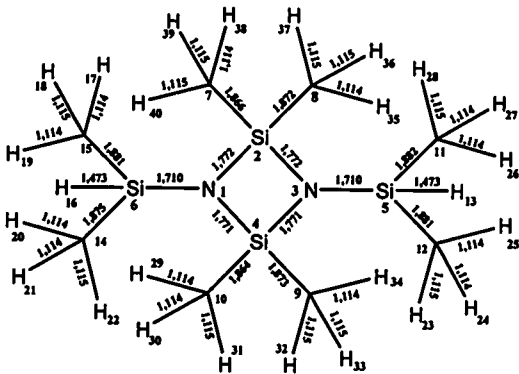
დიაგრამა 3. ელექტრონული სიმკვრივების განაწილება ალილ-გლუკოპირანოზიდიში 1.



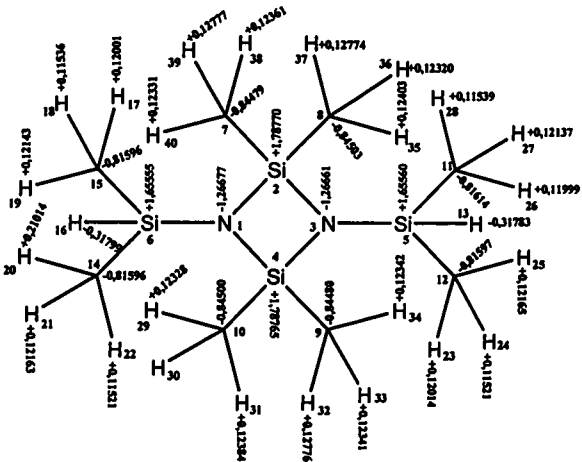
დიაგრამა 3. ბმის სიგრძეები 1,3-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანში 3.



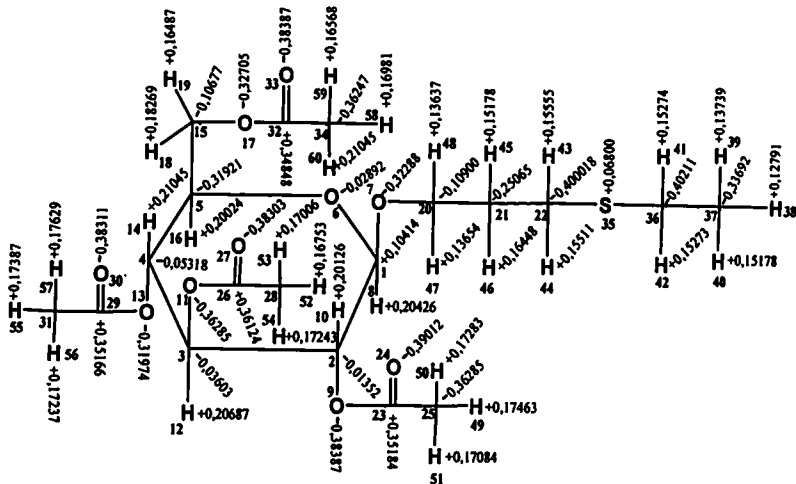
დიაგრამა 4. ელექტრონული სიმკვრივების განაწილება 1,3-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანში 3.



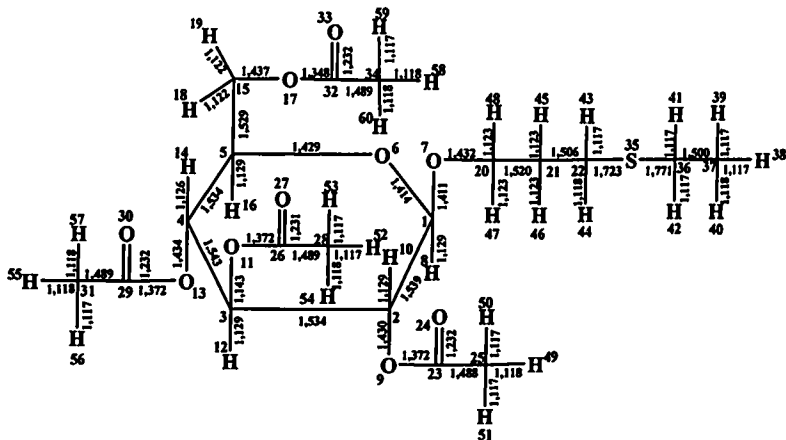
დიაგრამა 5. ბმის სიგრძეები 1,3-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაამეთილციკლოდისილაზანში 7.



დიაგრამა 6. ელექტრონული სიმკვრივეების განაწილება 1,3-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანში 7.



დიაგრამა 7. ელექტრონული სიმკვრივეების განაწილება 1-O-(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზაში 14.



დიაგრამა 8. ბმის სიგრძეები 1-O-(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზაში 14.