

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

## შინაარსი

შესავალი.

თავი I. ლიტერატურის მიმოხილვა.

- 1.1. ნახშირწყლების გლიკოზიდური წარმოებულები.
  - 1.1.1. O-გლიკოზიდები.
  - 1.1.2. 1,2-trans-გლიკოზიდების სინთეზი.
- 1.2. ჰიდროსილილირების რეაქციები.
  - 1.2.1. C = C ბმის ჰიდროსილილირების რეაქციები.
  - 1.2.2. ნახშირწყლების ჰიდროსილილირების რეაქციები.
- 1.3. გოგირდორგანული ნაერთები.
  - 1.3.1. ალკილალისულფიდების სინთეზი.
  - 1.3.2. 2-ალენილქლორეთილითიო \_ და 3-ალენილოქსი-პროპილთიოალკანები.
  - 1.3.3. თიოშაქრები.

თავი II ექსპერიმენტული შედეგების განსჯა.

- 2.1. ალილგლიკოზიდების ჰიდროსილილირების რეაქციები.
  - 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.
  - 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.
  - 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.
  - 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.
- 2.2. ალილგლიკოზიდების ჰიდროსულფირების რეაქციები

მერკაპტანებთან.

**2.2.1.** 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის ჰიდროსულფირების რეაქცია ეთილ-, პროპილ- და ნ-ბუტილმერკაპტანებთან.

**2.2.2.** 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის ჰიდროსულფირების რეაქცია ეთილ-, პროპილ- და ნ-ბუტილმერკაპტანებთან.

**2.3.** ზოგიერთი ალდოზის შემცველი S-გლიკოზიდის სინთეზი.

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

**2.3.1** 2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-1-L-ცისტეილ-β-D-გალაქტოპირანოზა.

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

**2.5.** ალილგლიკოზიდების ჰიდროსილილირების და ჰიდროსულფირების რეაქციების მიმართულების დადგენა კვანტურ-ქიმიური გათვლებით.

**2.6.** სინთეზირებულ ნაერთთა ბიოლოგიური აქტივობა.

**თავი III ექსპერიმენტული ნაწილი.**

დასკვნები.

ლიტერატურა.

დანართი (სპექტრები და დიაგრამები).

## 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 ცხოვა, მერქნის გადამუშავება, ქალაქის წარმოება, დუღილი – 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 ქალაქს, 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. მათგანღებულობენ 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 ენერჯის საშუალებით არაორგანული ნივთიერებებისაგან ყოველწლიურად წარმოიქმნება დაახლოებით ასი მილიარდი ტონა ცელულოზა, შეიძლება ვთქვათ, რომ ორგანულ

ნივთიერებებს შორის ყველაზე გავრცელებულია გლუკოზა, რომლის ნაშთებისაგან აგებულია ცელულოზა. 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 დიდ როლს ასრულებენ მცენარეული და ცხოველური ორგანიზმების ცხოველმყოფელობისათვის [3].

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

ნახშირწყლების ახალი ტიპის წარმოებულების სინთეზის მეთოდების დამუშავება, ფიზიკური და ბიოლოგიური თვისებების კვლევა ბიოორგანული 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 “Мигуген” (МГГ-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 ჰიდროსილი-ლირების 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-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანთან.
- 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-ბუტილმერკაპტანებ-თან კატალიზატორის დიკობალტის ოქტაკარბონილის თანაობისას.
  - ჰიდროსულფირების რეაქციების შესწავლა კატალიზატორის ბენზოილის ზეჟანგის თანაობისას.
  - ჰიდროსულფირების და ჰიდროსილილირების რეაქციების პროცესის შესწავლა აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიით.
  - ჰიდროსილილირების და ჰიდროსულფირების რეაქციათა მიმართულე-ბის თეორიული დასაბუთება კვანტურ-ქიმიური გათვლებით.
  - ჰიდროსილილირების და ჰიდროსულფირების რეაქციათა მექანიზმის შესწავლა.

- სინთეზირებულ ნაერთთა აგებულების დადგენა კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით.
- სინთეზირებულ ნაერთთა  $^{13}\text{C}$ - ბმრ და  $^1\text{H}$ - ბმრ სპექტრული ანალიზით.
- სინთეზირებულ ნაერთთა ბიოლოგიური აქტივობის შესწავლა.

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

დისერტაციის პირველ თავში (ლიტერატურული მიმოხილვა) განხილულია გლიკოზიდების სინთეზის მეთოდები, მათი წარმოქმნის მექანიზმები, აგრეთვე ბიოპოლიმერულ სტრუქტურაში შემავალი გლიკოზიდების თვისებები. განხილულია 1,2-ტრანს-გლიკოზიდების სინთეზი აცილჰალოგენწარმოებულებიდან 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 ( $^{13}\text{C}$ -ბმრ,  $^1\text{H}$  ბმრ,  $^{19}\text{F}$  სპექტროსკოპიები, განსაზღვრულია 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 8 – დიაგრამით.

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

## თავი 1

### ლიტერატურის მიმოხილვა

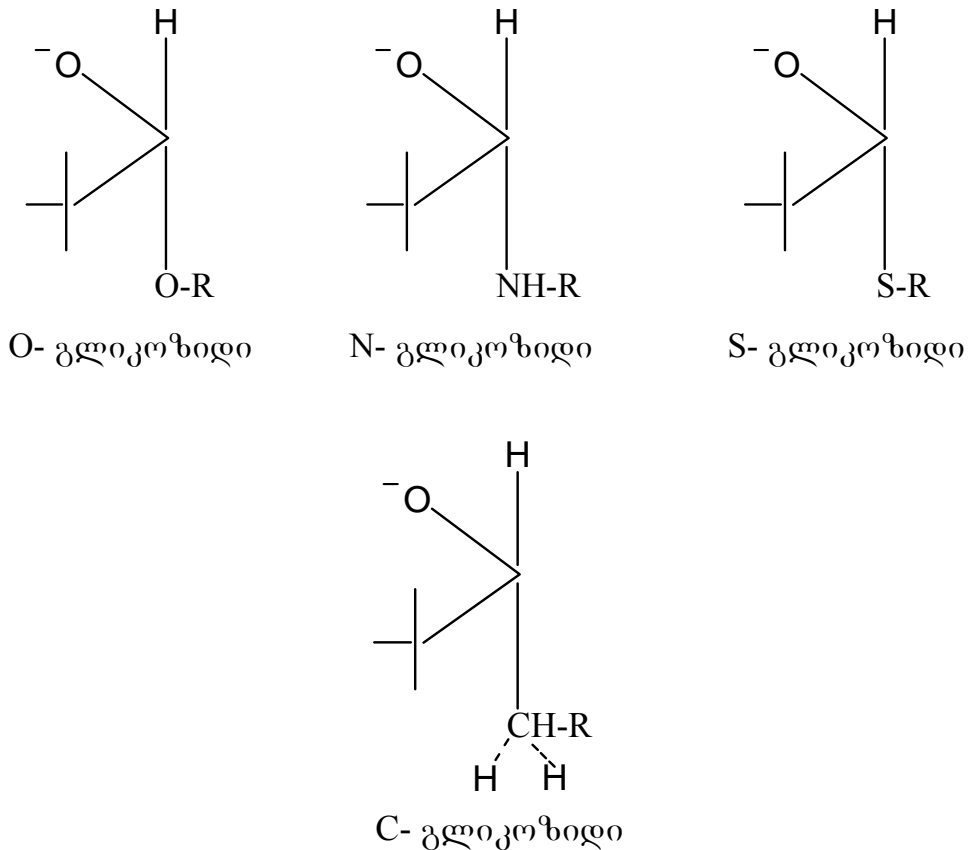
#### *1.1. ნახშირწყლების გლიკოზიდური წარმოებულები*

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 ქიმიაში 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.

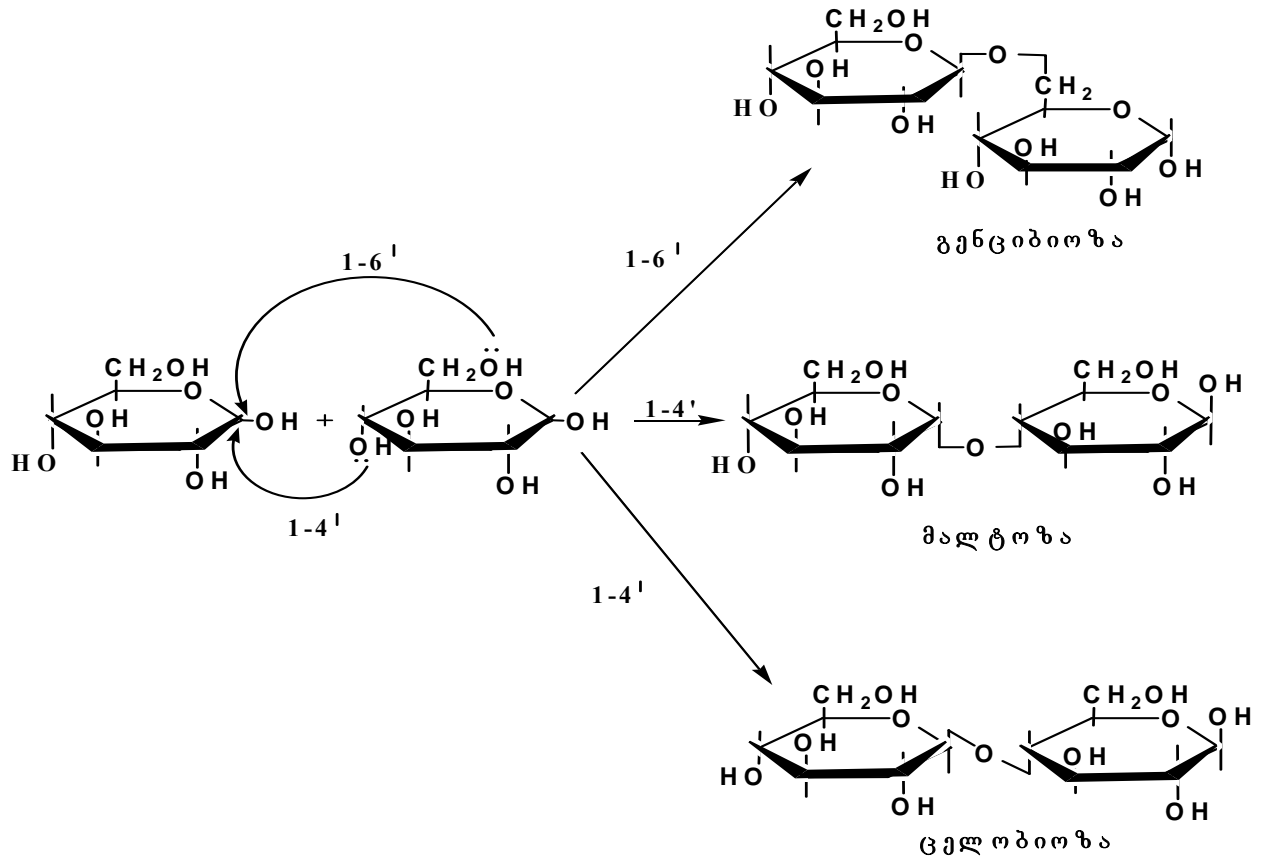


### 1.1.1. O-გლიკოზიდები

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

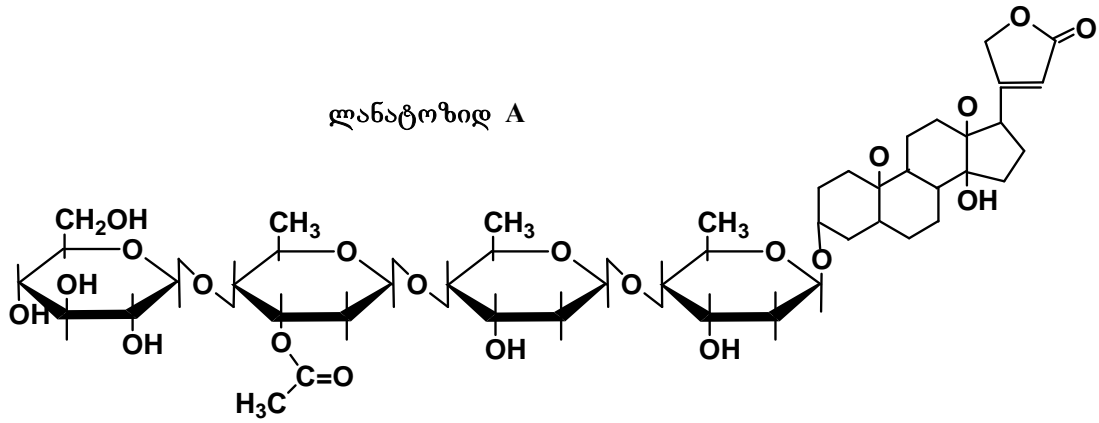
O-გლიკოზიდები წარმოიქმნიებიან სხვადასხვა ბუნების სპირტების ურთიერთქმედებით მონოსაქარიდების ციკლურ ფორმებთან. იმის გამო, რომ ნახშირწყლები შეიცავენ სხვადასხვა ტიპის ჰიდროქსილის (პირველად, მეორად, ნახევრადაცეტალურ) ჯგუფებს, ბუნებრივია რომ ბუნებამ ეს გარემოება

შესანიშნავად გამოიყენა ახალი ტიპის სტრუქტურების და ბმების შესაქმნელად. ნახშირწყლები ერთმანეთს უკავშირდებიან O-გლიკოზიდური ბმით, რის შედეგადაც წარმოიქმნება დისაქარიდები, რომლებიც ერთმანეთისაგან განსხვავდებიან შედგენილობით და წარმოქმნილი O-გლიკოზიდური ბმის ბუნებით.

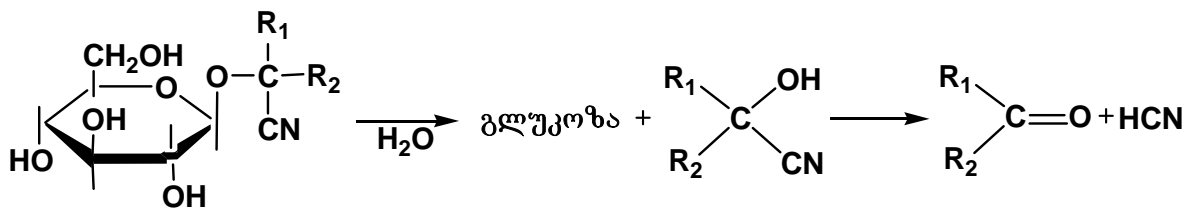


ცნობილია სტეროიდების O-გლიკოზიდები: მცენარეთა დაახლოებით თერთმეტ ოჯახში ნაპოვნია ასეთი წარმოებულები, რომელთაც საგულე გლიკოზიდებს უწოდებენ. ისინი წარმოიქმნებიან მონოსაქარიდების ან პოლისაქარიდებისაგან, რომლებიც β-გლიკოზიდური ბმით არიან დაკავშირებული მცენარეული სტეროიდების სპირტულ ჯგუფებთან. ასეთი ტიპის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

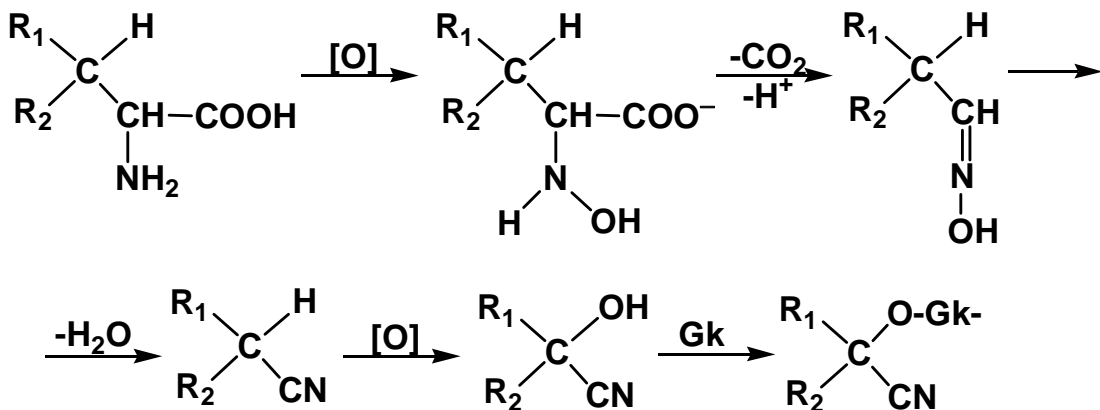
ლანატოზიდ A



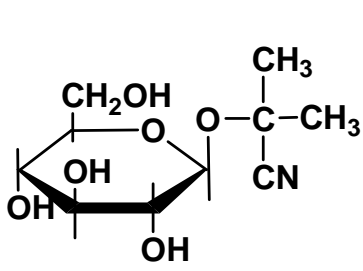
O-გლიკოზიდების საინტერესო წარმომადგენლები არიან ციანოგენური გლიკოზიდები, რომელთა აგლიკონი წარმოიქმნება ციანჰიდრინებისგან [5]. ფერმენტული ჰიდროლიზის შედეგად ციანოგენური გლიკოზიდები იშლებიან, რასაც მოყვება "მწარე ნუშის" სუნის გაჩენა:



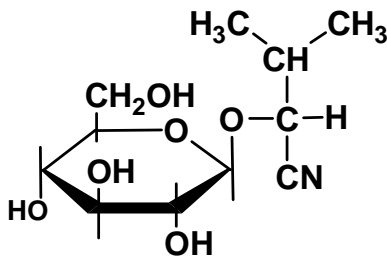
ციანოგენური გლიკოზიდების ციანჰიდრინები წარმოიქმნიან შესაბამისი ამინმჟავებიდან. ნახშირწყლის ნაშთს ყოველთვის წარმოადგენს D-გლუკოზა, ხოლო გლიკოზიდურ ბმას აქვს β-კონფიგურაცია:



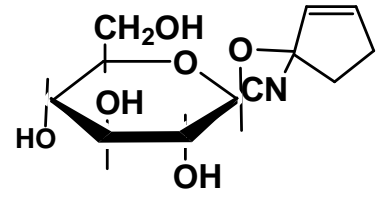
ციანოგენური გლიკოზიდების წარმომადგენლებია:



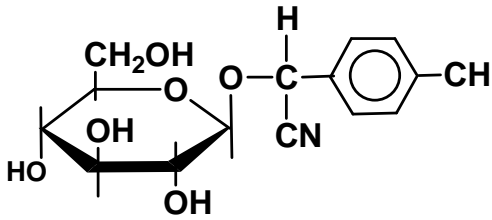
ლამინარინი



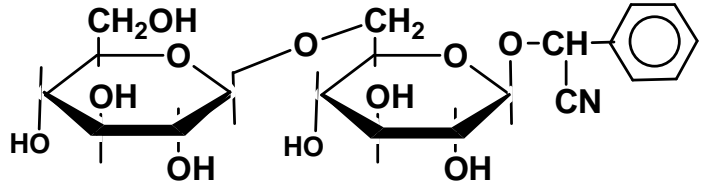
ჰეტეროდენტინი



ტეტრაფილინ A

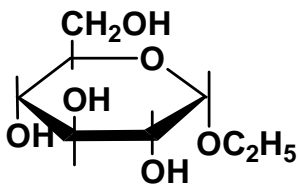


ღურინი

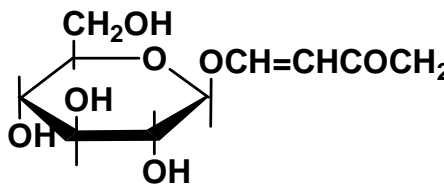


ამიგდალინი

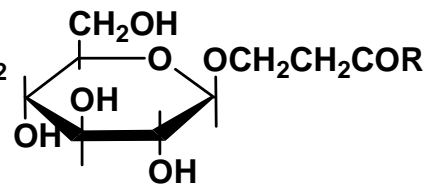
გლიკოზიდების ძირითად მახასიათებელ თვისებას, რომელიც განსაზღვრავს მათ ქიმიურ მოქმედებას, წარმოადგენს გლიკოზიდური ბმების შედარებით იოლი გახლეჩვის უნარი. ეს პროცესი ადვილად მიმდინარეობს მჟავა არეში. ტუტეების მიმართ როგორც წესი, გლიკოზიდები მდგრადები არიან, თუმცა, ცნობილია მათი ზოგიერთი წარმომადგენელი, რომლებიც ლაბილური არიან ამ პირობებში და განიცდიან ჰიდროლიზურ დაშლას. მათ მიეკუთვნებიან ფენოლების 1, ენოლების 2 და β-მდგობარეობაში ძლიერი ელექტრონოაქცეპტორული ჯგუფების (-NO<sub>2</sub>, -COR და სხვა) შემცველი სპირტების გლიკოზიდები 3:



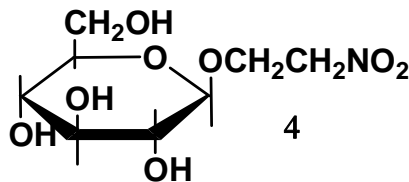
1



2



3



4

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

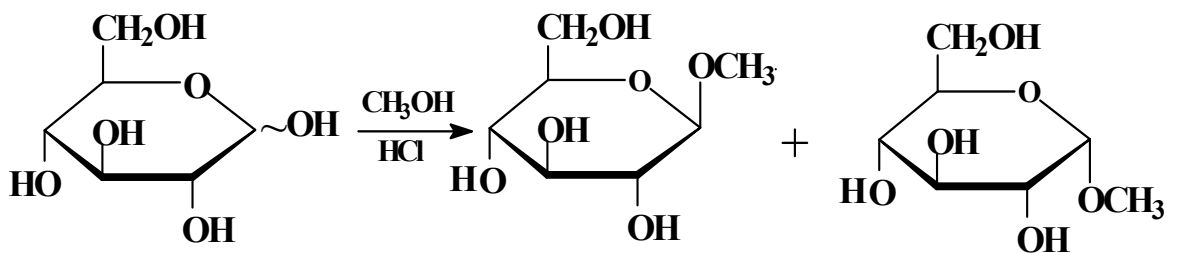


ჰიდროლიზური მდგრადობის მნიშვნელოვან ფაქტორს წარმოადგენს ნახშირწყლის ოქსიდური ციკლის ზომა. ფურანოზიდების ჰიდროლიზის სიჩქარე 50-200-ჯერ აღემატება პირანოზიდებისას. ალბათ ამით არის განპირობებული ის ფაქტი, რომ ბუნებრივი გლიკოზიდები ძირითადად პირანოზული აღნაგობის არიან. ცნობილია, რომ დეზოქსიშაქრების გლიკოზიდები ნაკლებად მდგრადები არიან ჰიდროლიზის მი-

მართ, რაც მიუთითებს, რომ გლიკოზიდური ბმის მდგრადობა მცირ-

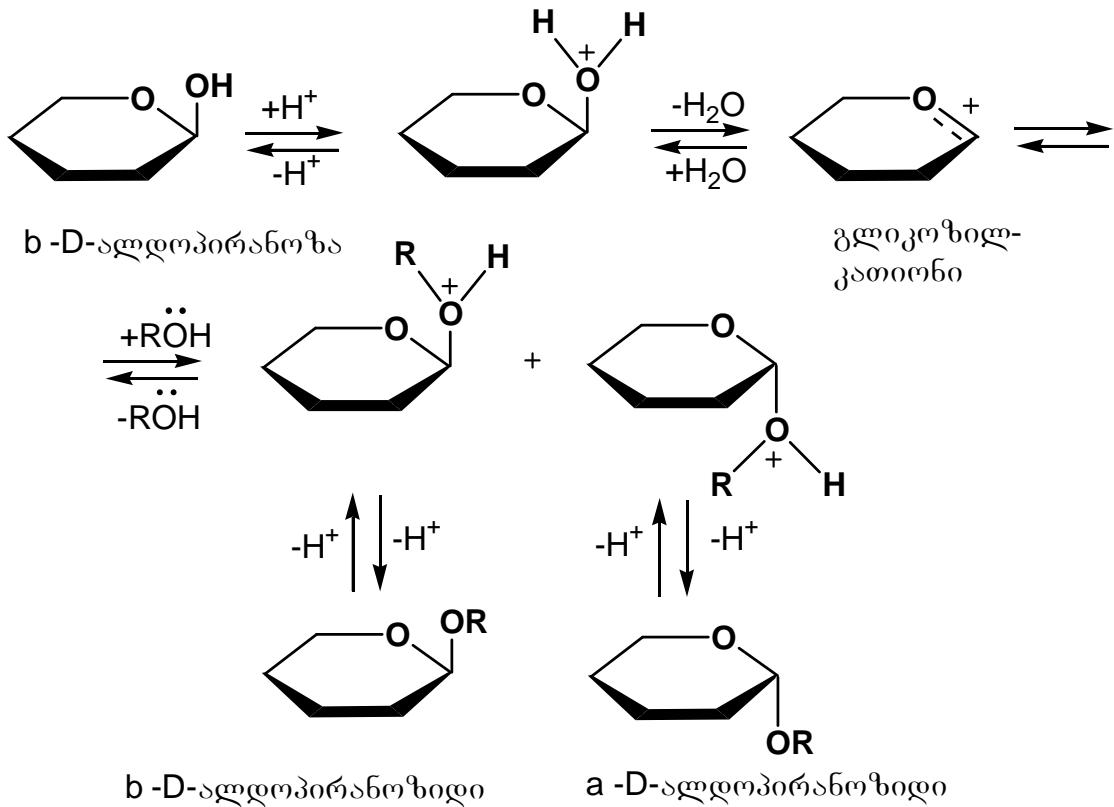
დება ნახშირწყლოვან ფრაგმენტში ჰიდროქსილის ჯგუფების შემცირებით [6].

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

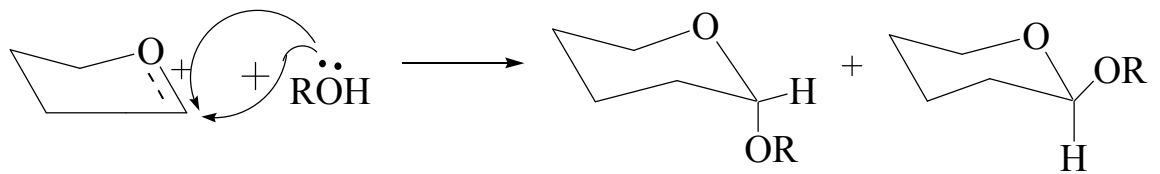


მონოსაქარიდების გარდაქმნა გლიკოზიდებად რთული პროცესია, რომელიც მთელი რიგი რეაქციებით მიმდინარეობს. ტაუტომერიის და გლიკოზიდების წარმოქმნის რეაქციის შექცევადობის შედეგად ხსნარში შეიძლება წონასწორობაში იყოს გამოსავალი მონოსაქარიდის ტაუტომერული ფორმები და შესაბამისად, ოთხი დიასტერეომეტრული გლიკოზიდი (ფურანოზის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

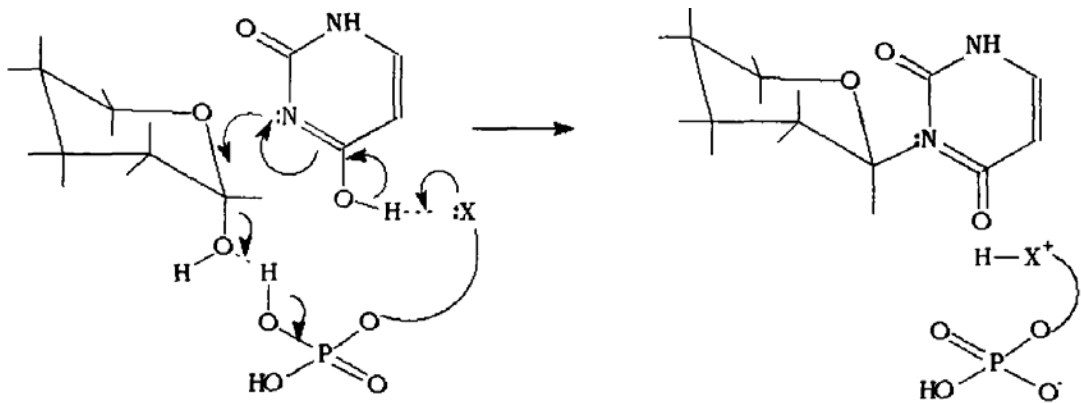
ზოგადად რეაქციის მექანიზმი ანალოგიურია აციკლური აცეტალების მიღებისა. მჟავა კატალიზატორების მოქმედებით ხდება გლიკოზიდური ჰიდროქსილის ჯგუფის პროტონირება (პარალელურად მიმდინარე ოქსიდური ჟანგბადის პროტონირებამ შეიძლება მიგვიყვანოს მხოლოდ ციკლური ფორმის დიაჯაჭვიან ფორმაში ტაუტომერული გადასვლის დაჩქარებამდე).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



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



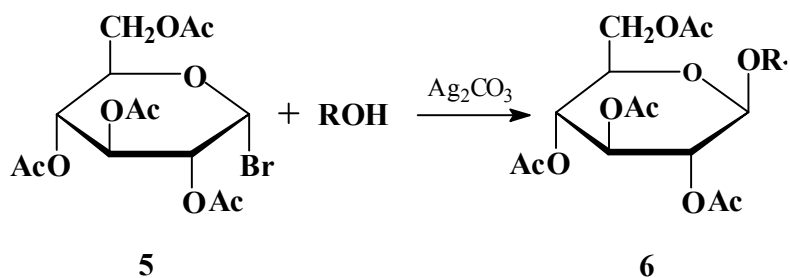
ცოცხალი უჯრედის შიგნით პროცესი კატალიზდება ფერმენტებით, რომელთა სტერეოსპეციფიკური მოქმედების გამო რეაქცია წარიმართება ერთი განსაზღვრული მიმართულებით, რასაც მოჰყვება ერთი პროდუქტის წარმოქმნა. [7]



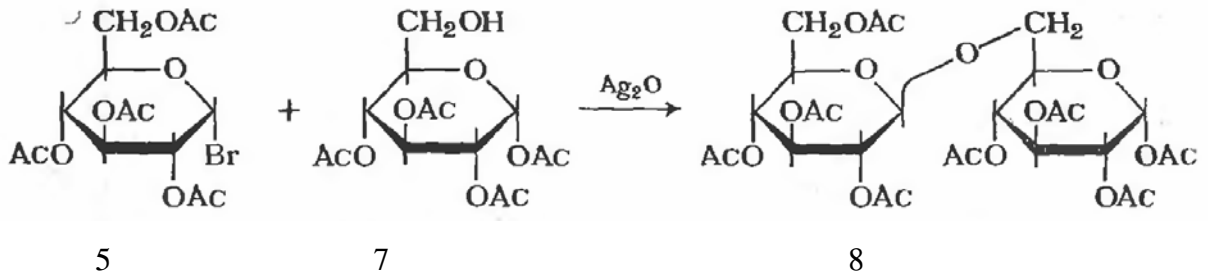
### 1.1.2. 1,2-trans-გლიკოზიდების სინთეზი

კენიგს-კნორის მეთოდი - გლიკოზიდების მიღების შედარებით უნივერსალური მეთოდია და გულისხმობს აცილგლიკოზილჰალოგენიდების ურთიერთქმედებას ჰიდროქსილშემცველ 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- $\alpha$ -D-გლუკოპირანოზასთან **7** ვერცხლის ოქსიდის თანაობისას წარმოიქმნება ოქტა-O-აცეტილ- $\alpha$ -D-გენციობიოზა **8**:



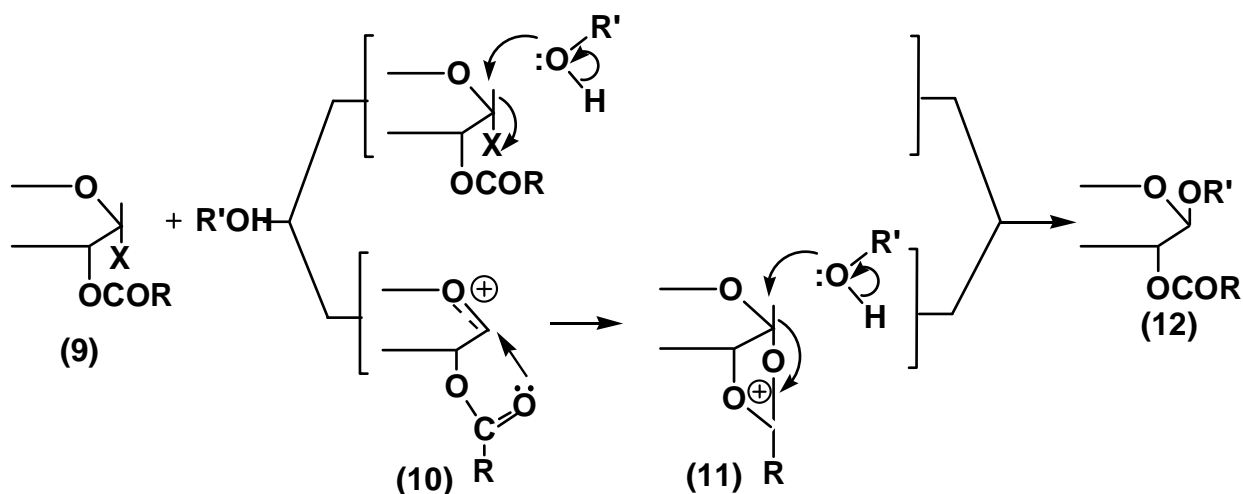
გლიკოზიდების მიღების სხვა ქიმიური მეთოდები, თავისი აქტუალობით ჩამორჩებიან კენიგს-კნორის მეთოდს [8].

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 SN1, ისე SN2 მექანიზმით. ამ რეაქციების სტერეოქიმიის შესაბამისი კანონზომიერებიდან გამომდინარე, ჩანაცვლებასთან ერთად შეიძლება მოხდეს ნაწილობრივი ან მთლიანი რაცემიზაცია გლიკოზიდურ ცენტრში ან კონფიგურაციის შემობრუნება.

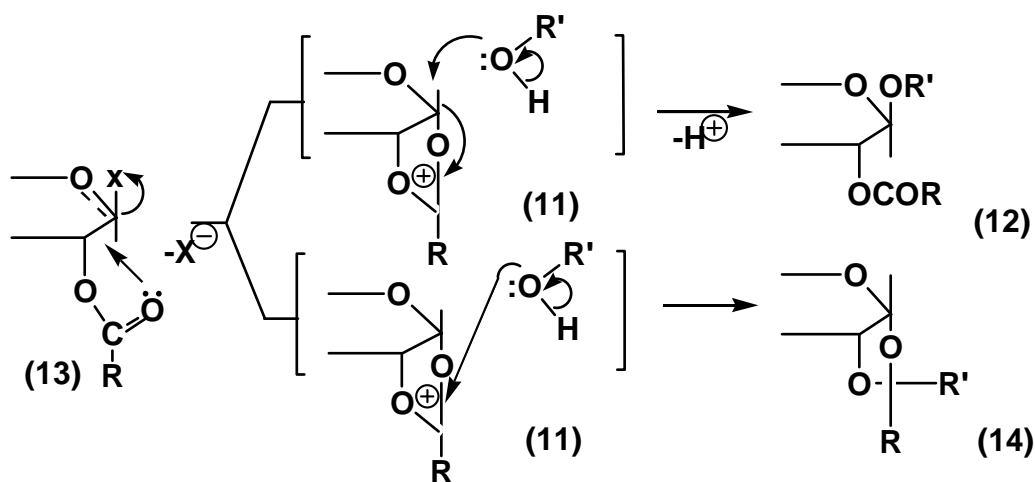
1,2-cis-აცილგლიკოზილჰალოგენიდების **9** კონდენსაცია სპირტებთან, როგორც წესი მიმდინარეობს 1,2-trans-გლიკოზიდების წარმოქმნით C-1-ის შემობრუნებით. ეს შეიძლება იყოს SN2 რეაქციის, ასევე C 1 ჰალოგენის მონომოლეკულური ჰეტეროლიზის შედეგი, რომელიც იძლევა გლიკოზილ-კათიონს **10**. ეს უკანასკნელი დაუყონებლივ სტაბილიზირდება შიდამოლეკულური ნუკლეოფილური შეტევით C 2 რთულეთერულ ჯგუფზე ციკლური აცილოქსონიუმის იონის **11** წარმოქმნით. სპირტის შეტევას ამ იონის გლიკოზიდურ ცენტრზე მიყვართ 1,2- trans- გლიკოზიდების **12** წარმოქმნამდე, ე.ი. ხდება C 1-ის სრულად შემობრუნება. ამიტომ აცილგლიკოზილჰალოგენიდების მონომოლეკულური რეაქციები, რომლის შედეგად უნდა წარმოქმნილიყო ანომერული ნარევი, სინამდვილეში



მიმდინარეობს სტერეოსპეციფიკურად სტერეოქიმიური კონტროლის წყალობით მეზობელი აცილოქსიჯგუფის მონაწილეობის ხარჯზე [9].



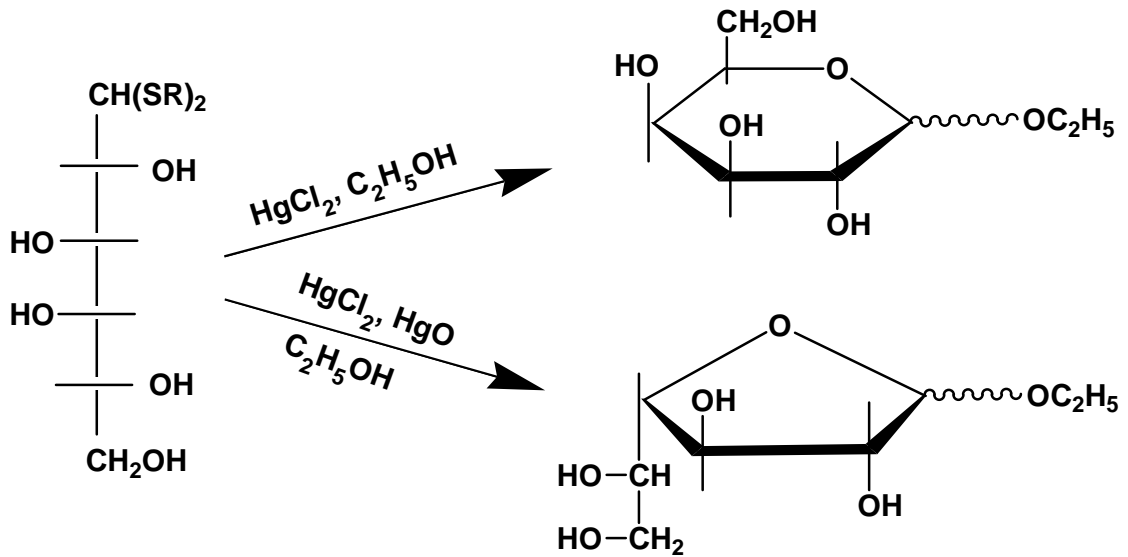
1,2-trans-აცილგლიკოზილჰალოგენიდების 13 კონდენსაცია სპირტებთან, როგორც წესი, მიმდინარეობს ჰალოგენის ჰეტეროლიზით მეზობელი აცილოქსიჯგუფის მონაწილეობის ხარჯზე. წარმოქმნილმა აცილოქსონიუმის იონმა 11 შეიძლება შემდეგ იმოქმედოს სპირტებთან 1,2-trans-გლიკოზიდების წარმოქმნით 12 (როგორც ზემოთაა აღწერილი) ან სპირიტს პირდაპირი შეტევით დამუხტულ ცენტრზე ორთოეთერის 14 წარმოქმნით.



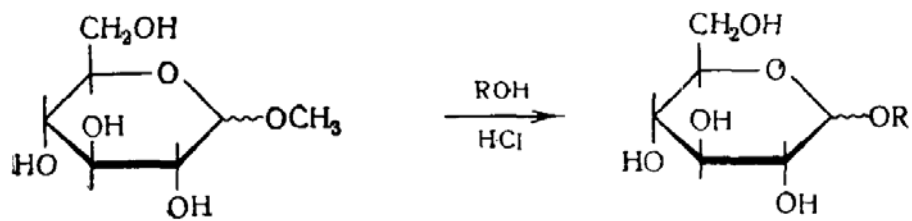
ჩვენ მიერ სინთეზირებულია  $\alpha$ -ჰალოგენალდოზებიდან აცეტილირებული ( $\beta$ -O-გლიკოზიდები), ალილის სპირტისა და კატალიზატორის  $\text{BF}_3[(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ -ის თანაობისას.

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

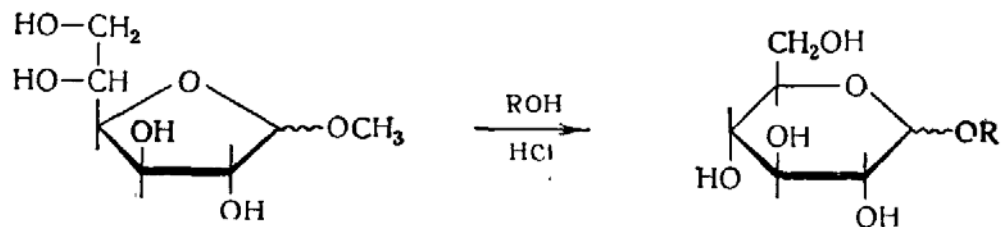
პრეპარატიული თვალსაზრისით შედარებით მოუხერხებელია გლიკოზიდების მიღების მეთოდი მონოსაქარიდების თიოაცეტალებიდან:



ზოგ შემთხვევებში გლიკოზიდებს იღებენ მარტივი გლიკოზიდების საჭირო აგლიკონით მიმოცვლის რეაქციით:



აღნიშნული რეაქცია ფურანოზიდებთან, მიმდინარეობს უფრო მდგრად პირანოზიდში გადასვლით:



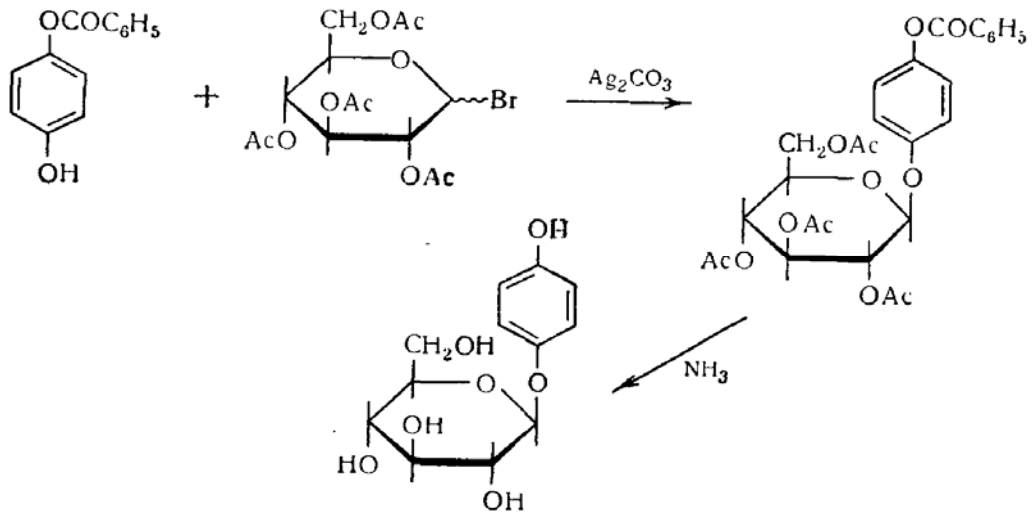
ცნობილია, გლიკოზიდების სინთეზის ფერმენტული მეთოდი. სპეცი-

ფიკური ფერმენტები, რომლებსაც შეიცავენ მცენარეები, წარმოადგენენ შექცევადი რეაქციის კატალიზატორებს და გამოიყენებიან როგორც გლიკოზიდების ჰიდროლიზური დაშლისათვის, ისე მათი სინთეზისათვის.

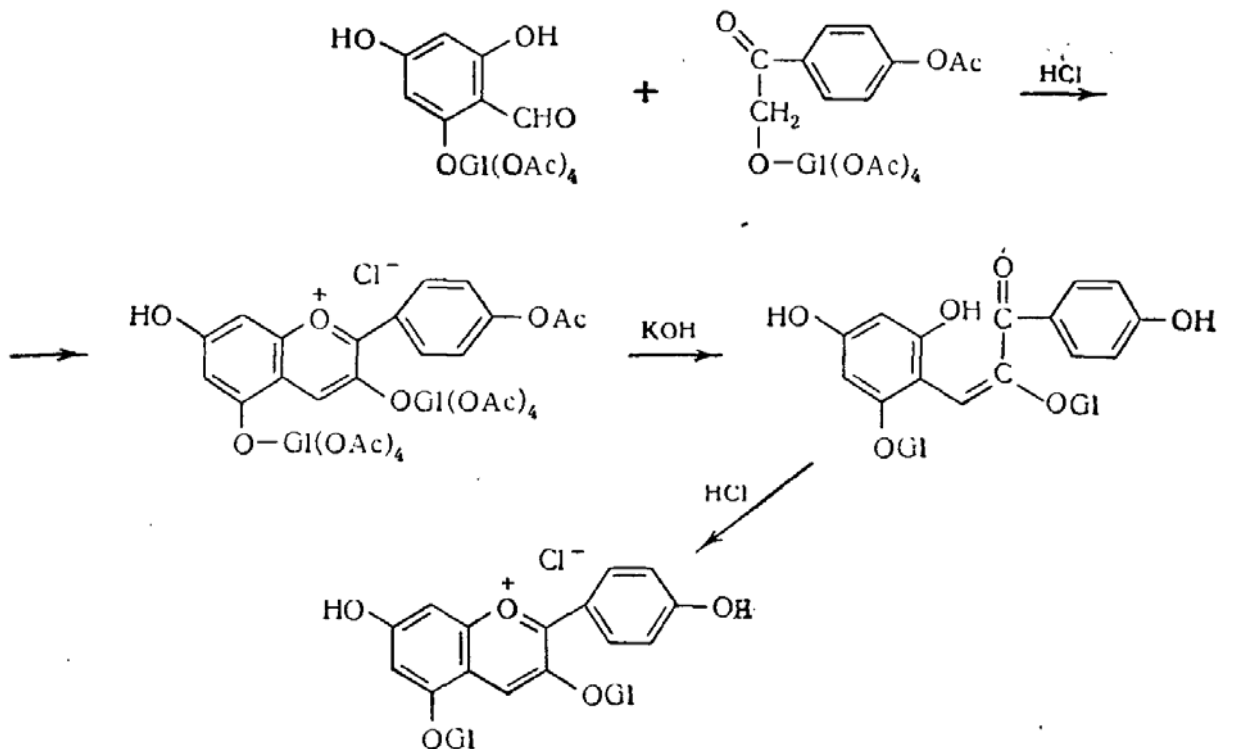


ცნობილია ზოგიერთი ბუნებრივი გლიკოზიდის მიღების სინთეზური მეთოდი.

რობერტსონისა და უოტერსის მიერ სინთეზირებულ იქნა არბუტინი:



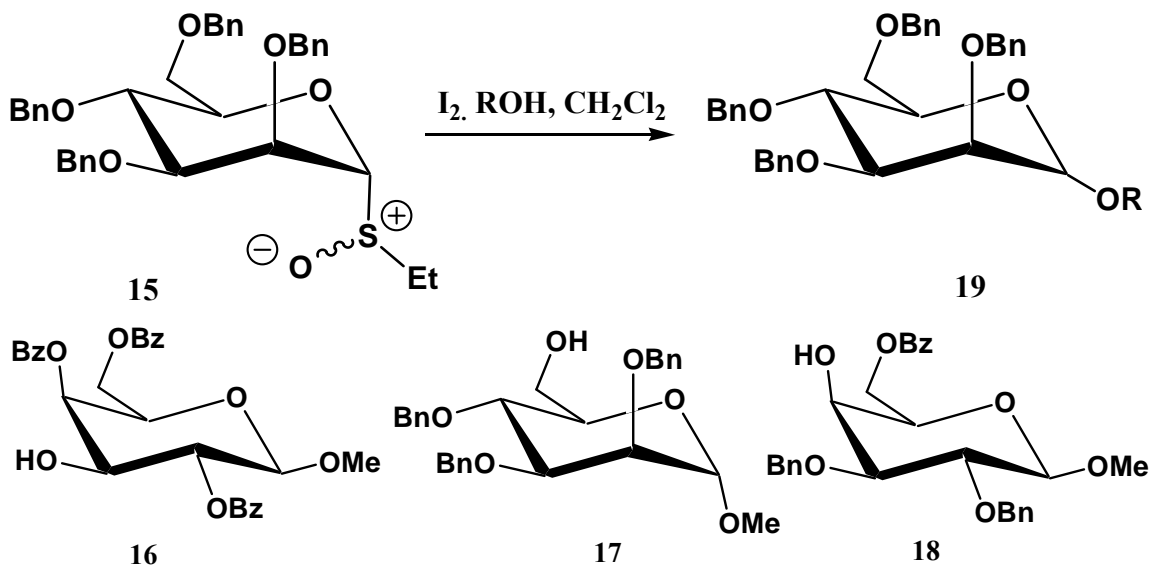
რობინსონმა და ტოდმა განახორციელეს ბუნებრივი ანტოციანების სინთეზი:



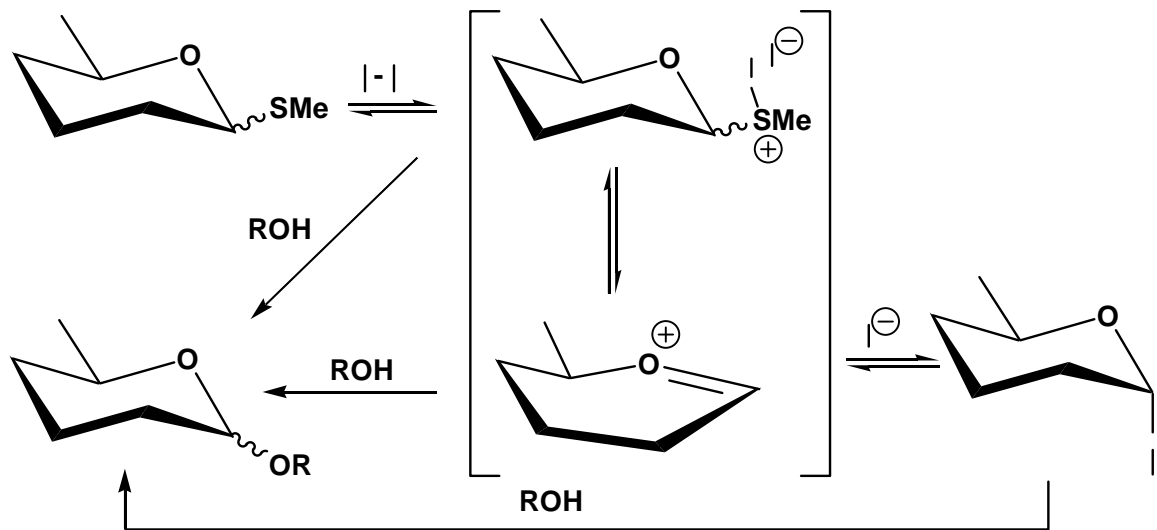
სადაც GI- გლუკოზის ნაშთია.

კლასიკური ნახშირწყლების ქიმია დიდი ხნის მანძილზე ფოკუსირდებოდა ბუნებრივი O-გლიკოზიდების სინთეზზე. ბოლო წლებში ინტენსიური კვლევები გამოიწვია სინთეზური 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** ნაკლებადაქტიური 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 გლიკოზილ-დონორები თიოგლიკოზი- დები და შაქრების აქცეპტორები:

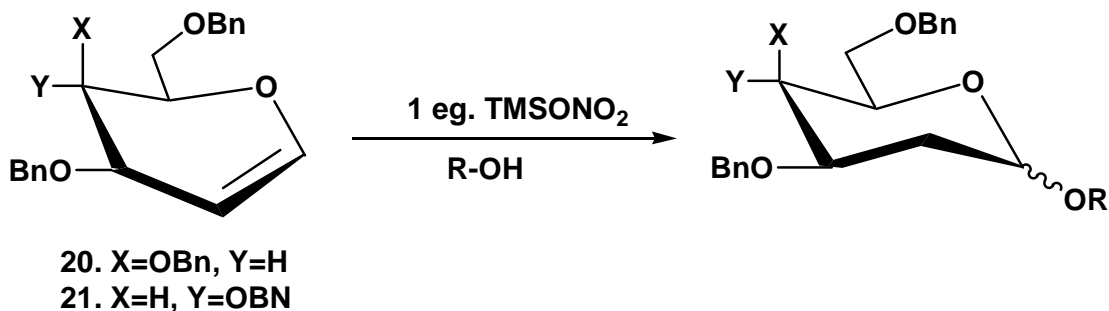


2-დეზოქსი-O-გლიკოზიდები, O-გლიკოზიდების მნიშვნელოვანი წარმომადგენლებია, რომლებიც შედიან საგულე გლიკოზიდების, აურინების და კიბოსსაწინააღმდეგო ზოგიერთი პრეპარატის შემადგენლობაში. ამის გამო, 2-დეზოქსი-O-გლიკოზიდების სტერეოსპეციფიკური სინთეზის მეთოდების შესწავლა აქტუალურ პრობლემას წარმოადგენს.

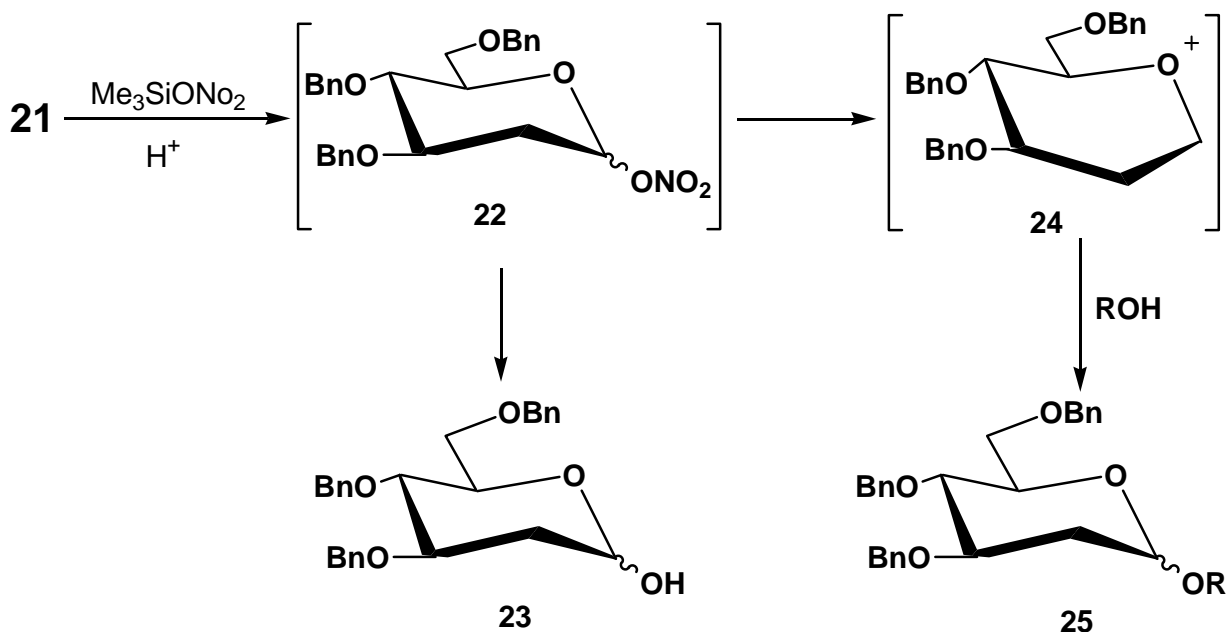
ლიტერატურაში ცნობილია 2-დეზოქსი-O-გლიკოზიდების მიღების მეთოდები დეზოქსიმაქრებიდან, თუმცა O-გლიკოზიდური ბმის სტერეოქიმიურ კონტროლს ართულებს C-2 ნახშირბადის ატომთან სტერეოწარმართველი ჩამნაცვლებლის არარსებობა. ამასთან აღნიშნული მეთოდისათვის აუცილებელია ანომერულ ცენტრთან სასურველი მიმავალი ჯგუფის (ჰალოიდი,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

ავტორების [15] მიერ შემუშავებულია O-გლიკოზიდების სინთეზის მეთოდი, რომელიც გულისხმობს სპირტების მოქმედებით გლიკალების პირდაპირ გარდაქმნას 2-დეზოქსი-O-გლიკოზიდებად ტრიმეთილსილ-ნიტრატის თანაობისას. რეაქცია მიმდინარეობს ოთახის ტემპურატურაზე კარგი გამოსავლიანობით. გალაქტალზე **20** ან გლუკალზე **21** მეთანოლის, ბუტანოლისა და ალილის სპირტის მოქმედებისას ძირითადად მიიღება  $\alpha$ -იზომერი, ხოლო სხვა სპირტების (იზოპროპილის სპირტი, პროპარგილის სპირტი, ბენზილის სპირტი, 1-ოქტანოლი) გამოყენების შემთხვევაში  $\alpha$ - და  $\beta$ -იზომერების ნარევი (სადაც სჭარბობს  $\alpha$ -იზომერი). ტრიმეთილსილნიტრატი მიიღება  $\text{ClSiMe}_3$  და

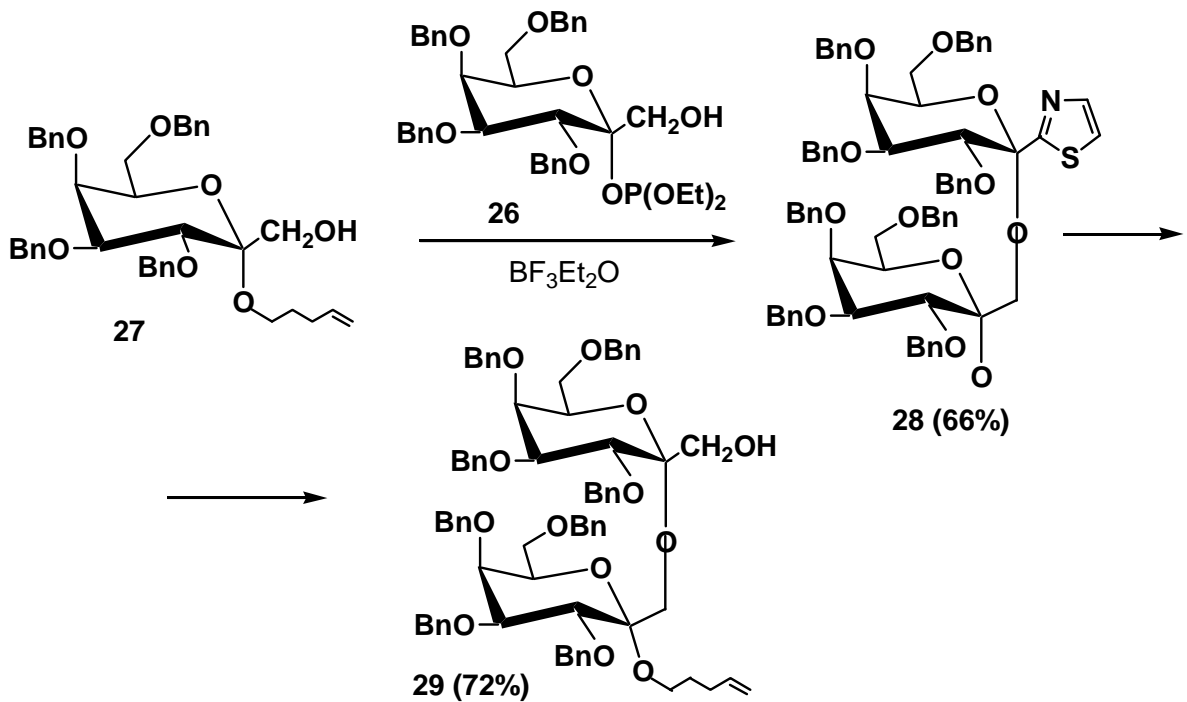
AgNO<sub>3</sub> ურთიერთქმედებით და აღნიშნულ სინთეზში გამოიყენება BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O კავშირში.



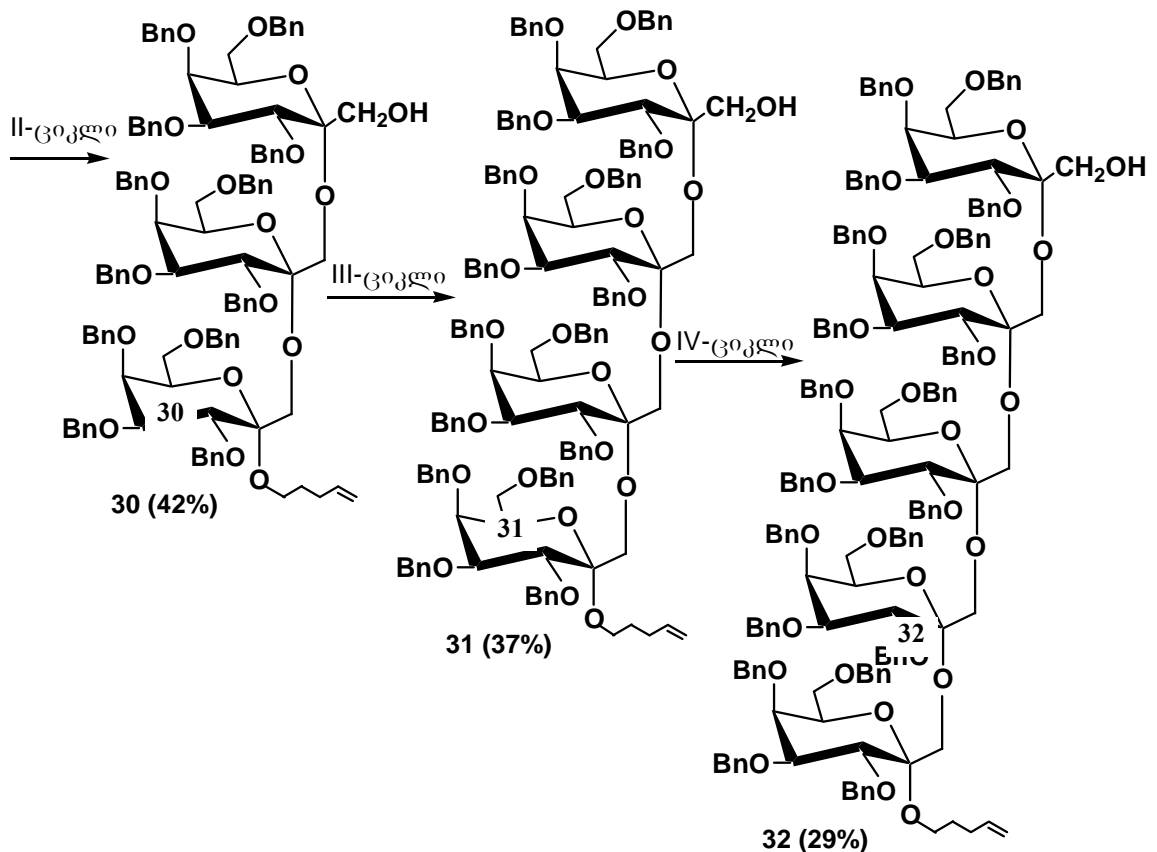
რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი მექანიზმით. თავდაპირველად წარმოიქმნება შესაბამისი ნიტრატული 22, რომელიც მჟავა არეში სპირტებით ნუკლეოფილური ჩანაცვლების შედეგად გარდაიქმნება 2-დეზოქსი-O-გლიკოზიდად 25



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

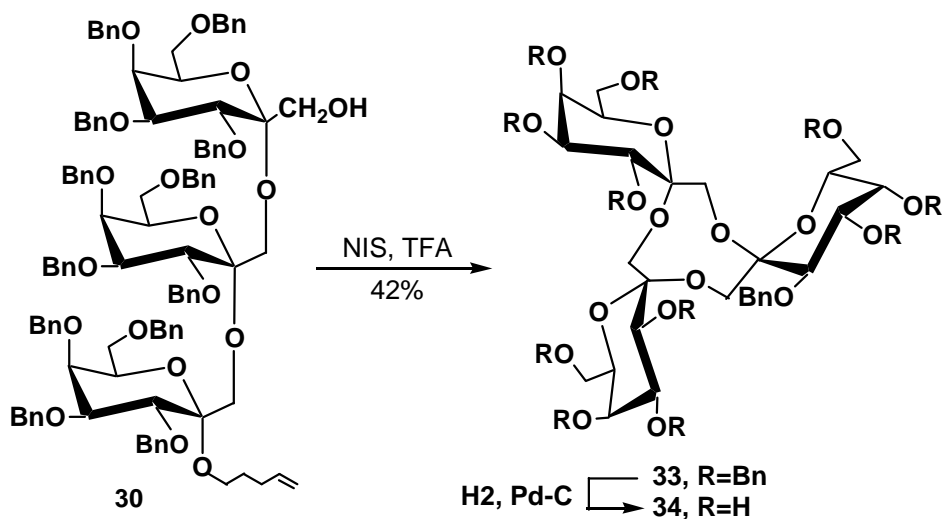


აღნიშნული ციკლის განმეორებით მიიღება ოლოგოკეტოსაქარიდები 30-32 რომლებს შეიცავენ შესაბამისად სამ, ოთხ და ხუთ გალაქტოპირანოზის რგოლს:



N-იოდოსუქცინიმიდის (NIS) და ტრიფლუორომეთანსულფონის მჟავას მოქმედებით ნაერთები 30, 31 განიცდიან ციკლიზაციას რის შედეგად

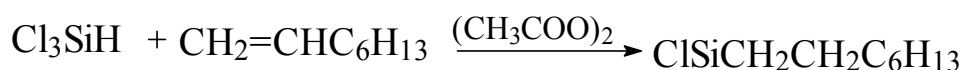
გადაც მიიღება ციკლური კეტოდისაქარიდები **33**, **34**. ამასთან ნაერთი **34** წყალში ხსნადია.



## 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].



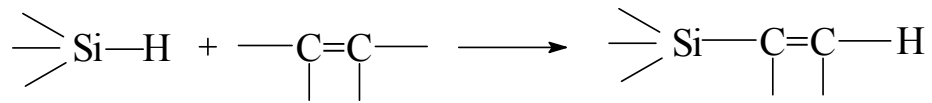
ჰიდროსილილირების რეაქციების კვლევის შემდგომი წარმატება უკავშირდება კატალიზატორებად - პლატინის ნაერთების გამოყენებას. მათ შორის ფართოდ გამოიყენება პლატინაქლორწყალბადმჟავა იზოპროპილის სპირტში - სპაიერის კატალიზატორი.

ცნობილია C=C, C≡C, C=O, C≡ ტიპის ორგანულ ნაერთთა ჰიდროსილილირების რეაქციები როგორც ორგანულ, ისე არაორგანულ ჰიდროსილანთან [18].

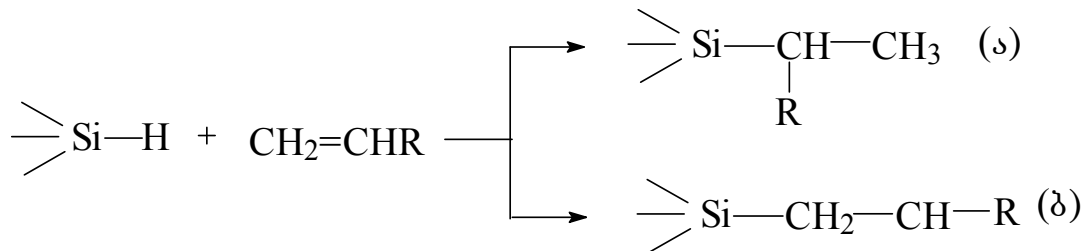
### 1.2.1. C=C ბმის ჰიდროსილილირების რეაქციები



უჯერ ორმაგბმიან ნაერთებთან ჰიდროსილანების მიერთების რეაქცია ზოგადად ასე შეიძლება გამოისახოს:

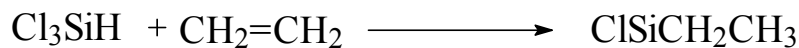


აღნიშნული რეაქცია შეიძლება ორი მიმართულებით წარიმართოს: მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით (ა) ან მის საწინააღმდეგოდ - ფარმერის წესით (ბ).



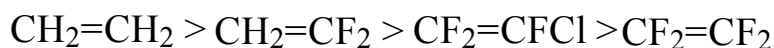
მიერთების რეაქციის მექანიზმი მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული ინიციატორზე, კატალიზატორისა და გამხსნელის ტიპზე [19,20].

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



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

ჩანაცვლებულ ოლფენებთან მიერთების რეაქციის დროს, რომელიც კატალიზდება  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -ით, წყალბადის ატომის ელექტროუარყოფითი ჯგუფებით ჩანაცვლებისას, შეიმჩნევა რეაქციის სიჩქარის შემცირება შემდეგ რიგში [22]:

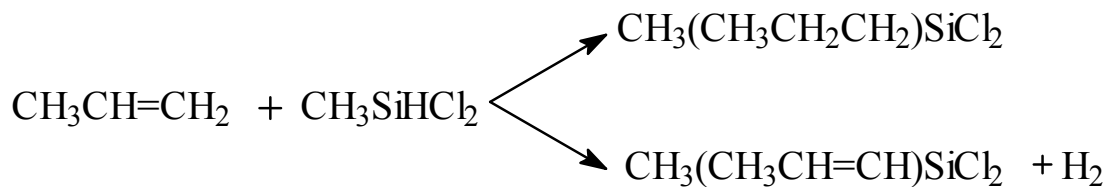


მეთილდიქლორსილანის ურთიერთქმედებისას პროპილენთან სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას, ოთახის ტემპერატურაზე მიიღება ბუტილდიქლორსილანი 92% გამოსავლიანობით [23].

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

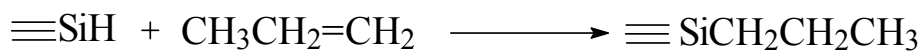
ჰიდროსილილირების რეაქციის კარგ კატალიზატორებს წარმოადგენს პლატინის შავი [25] და პლატინა დაფენილი მატარებელზე [26] რომელთა გამოყენება ტემპერატურის დაწვეისა და რეაქციის ხანგრძლივობის შემცირების საშუალებას იძლევა. კატალიზატორად 0,2% Pt/C გამოიყენება საშუალებას იძლევა 130°C-ზე 1 სთ-ის გაცხელების შედეგად 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].

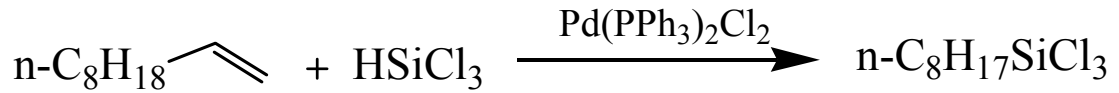
პროპილენთან მიერთების ყველა რეაქცია მიმდინარეობს ფარმერის წესის მიხედვით და წარმოიქმნება პროპილის რადიკალის ნორმალური აღნაგობის მქონე პროპილსილანები:



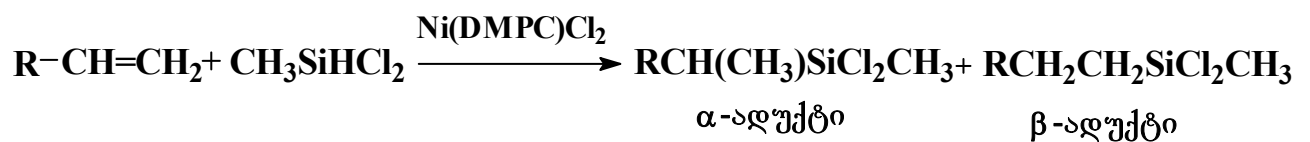
შესწავლილია ტრიქლორსილანის და მეთილდიქლორსილანის ჰიდროსილილირების რეაქციები ოქტენ-1-თან კატალიზატორების: პოლიმეთაკრილატურ და პოლისტიროლურ რეზინებზე დაფენილი პლატინა (II)-ის ამინური კომპლექსების თანაობისას. ლიგანდანი გამოიყენებოდა ეთილენდიამინი, რეაქციებს ატარებდნენ ოთახის ტემპერატურაზე გამხსნელის გარეშე. 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].

ავტორების [29] მიერ შესწავლილია ნ-დეცენ-1-ის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ტრიქლორსილანთან კატალიზატორად Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-ის თანაობისას. რეაქცია ძირითადად (~90%) მიმდინარეობდა ფარმერის წესის მიხედვით:

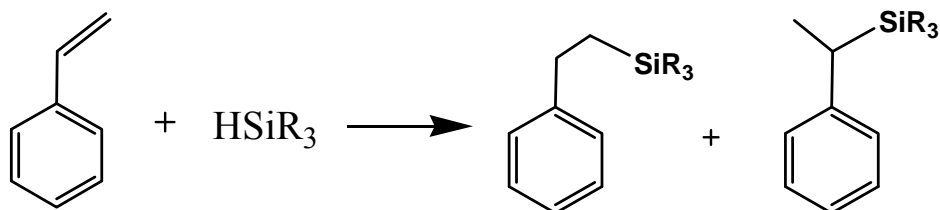


შესწავლილია [30] ოლეფინების ჰიდროსილილირების რეაქციები მეთილდიქლორსილანთან ელექტრონოაქცეპტორული კარბორანილდი-ფოსფინის შემცველი ნიკელის კომპლექსების თანაობისას:



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

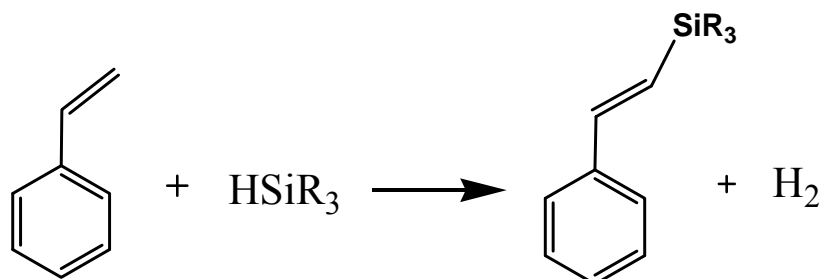
სტიროლის ჰიდროსილილირების რეაქციები ხშირად მიმდინარეობს ოთახის ტემპერატურაზე. კატალიზატორებად გამოიყენება Pt, Pd, Rh და Ni-ის ნაერთები. გამოყენებული სილანის ტიპის მიხედვით ჰიდროსილანის მიერთება შეიძლება წარიმართოს ორმაგ ბმასთან მდგომი როგორც α- ისე β- ნახსირბადის ატომთან [33]:



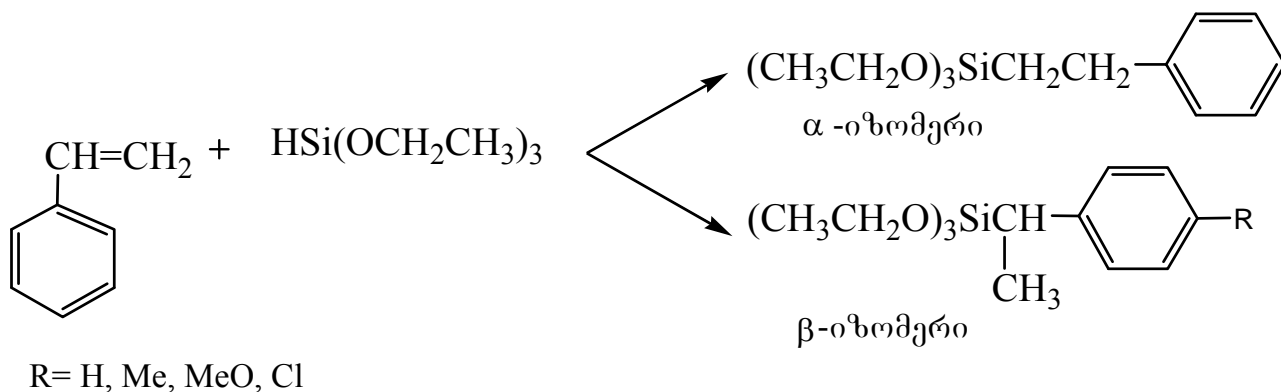
H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O-ის თანაობისას ტმქს ძირითადად ურთიერთქმედებს სტიროლის კიდურა ნახსირბადის ატომთან, მაშინ როდესაც მეთილ- ან ეთილდიქლორსილანი უერთდება ორმაგ ბმასთან მდგომ როგორც ერთ, ისე

მეორე ნახშირბადის ატომს [34,35]. ფენილდიქლორსილილური ჯგუფი უერთდება მხოლოდ კიდურა ნახშირბადის ატომს.

რუთენიუმის და ნიკელის კარბონილური კომპლექსების თანაობი-სას შესაძლებელია წარმართოს სტიროლის დეჰიდროკონდენსაციური სილილირება [36]:



ავტორების [37] მიერ შესწავლილია სტიროლის და მონოჩანაც- ვლებული სტიროლის ურთიერთქმედება ტრიმეთილქლორსილანთან კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას. დადგენილია, რომ რეაქცია მიმდინარეობს ორი მიმართულებით:  $\alpha$ - და  $\beta$ -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 გამხსნელის გავლენაც. მიუხედავად იმისა, რომ ეს უკანასკნელი სრულყოფილად არ არის შესწავლილი, ცნობილია, რომ გამხსნელის ბუნება გავლენას ახდენს რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი იზომერების თანაფარდობაზე. მაგალითად, მეთილდიქლორსილანის სტიროლთან ჰიდრიდული მიერთების დროს, 2%-იანი Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ის თანაობისას, გამხსნელის გარეშე, წარმოქმნილ α- და β-იზომერებს შორის თანაფარდობა შეადგენს 45:55. პოლარული გამხსნელის გამოყენების შემთხვევაში აღნიშნული თანაფარდობა გადანაცვლებულია β-იზომერის წარმოქმნის მხარეს. ტეტრაჰიდროფურანის გამოყენებისას მხოლოდ β-იზომერები მიიღება [39].

## თავი II

### ექსპერიმენტული 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

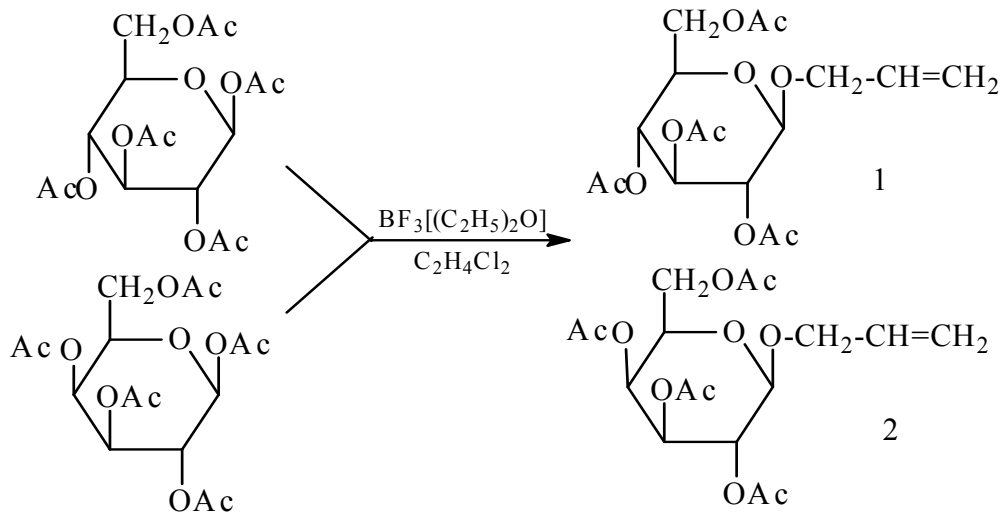
ნახშირწყლების გამოყენება ხაზოვანი და ციკლოხაზოვანი სილოქსანების მოდიფიკაციისათვის ბოლო წლებში მნიშვნელოვან ადგილს იკავებს როგორც ბიოლოგიურ, ისე ფარმაკოლოგიურ კვლევებში. სილიციუმის ატომის შეყვანამ ცნობილ სამკურნალო პრეპარატებში შესაძლოა მნიშვნელოვნად შეცვალოს პრეპარატის მოქმედების ხასიათი, რიგ შემთხვევებში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

### 2.1.1. 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის

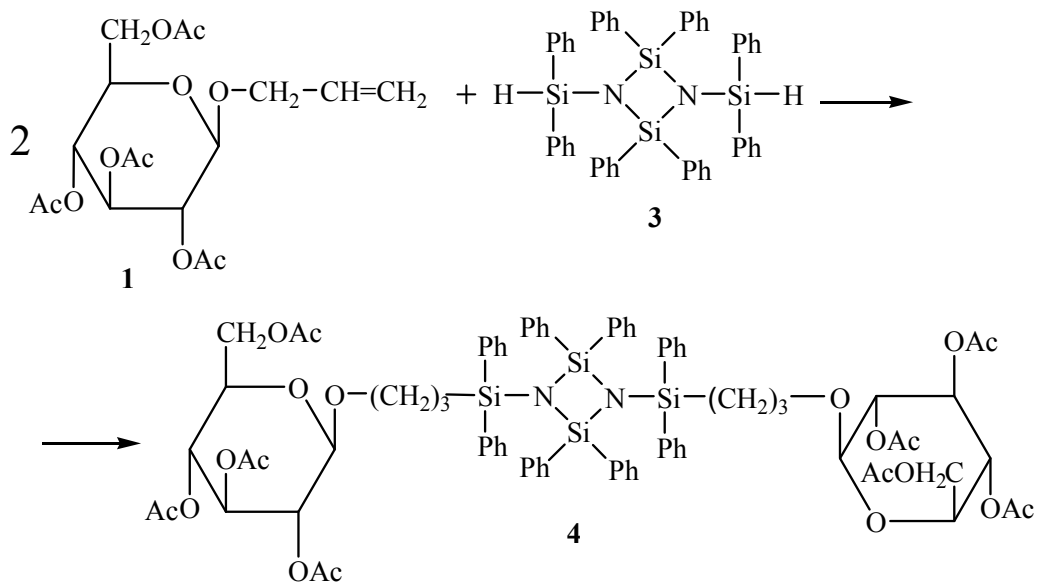
#### ჰიდროსილილირების რეაქცია 1,3-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანთან

ჩვენ მიერ პირველად იქნა განხორციელებული ალილგლიკოზიდების ჰიდროსილილირების რეაქცია ციკლოდისილაზანებთან.

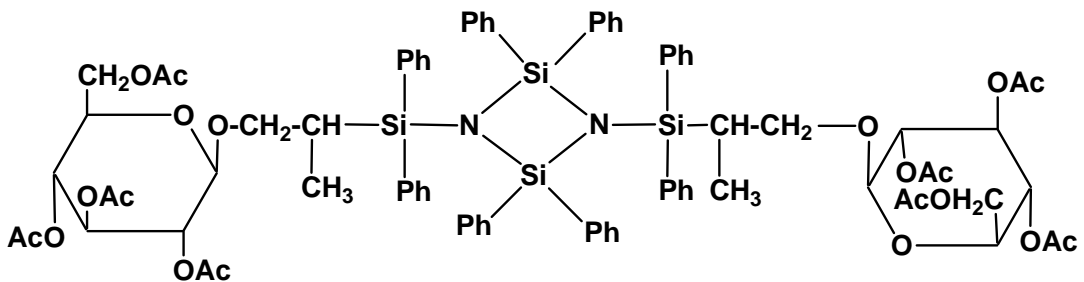
გლუკოზაზე და გალაქტოზაზე ძმარმჟავას ანჰიდრიდისა და ნატრიუმის აცეტატის მოქმედებით მიიღება β-აცეტილირებული პროდუქტები. რომელთა ალილირებით (კატალიზატორის-BF<sub>3</sub>[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O]-ის თანაობისას) სინთეზირებულ იქნა შესაბამისი ალილწარმოებულები: 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა **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** ჰიდროსილილირებით 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°C ტემპერატურაზე, მორეაგირე ნივთიერებების მოლური თანაფარდობით 2:1, კატალიზატორის, Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> თანაობისას შემდეგი სქემის მიხედვით:



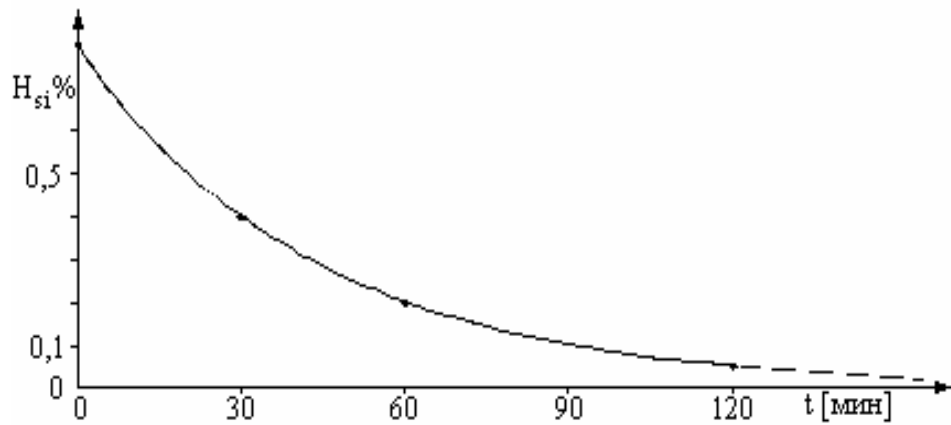
ჰიდროსილილირების რეაქცია ძირითადად მიმდინარეობს ფარმერის წესით, თუმცა მცირე რაოდენობით (3-5%) მიიღება აგრეთვე მარკოვნიკოვის წესით მიმდინარე მიერთების რეაქციის პროდუქტი 1,3-დი(O-2-მეთილეთილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა).



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  $Co_2(CO)_8$ .

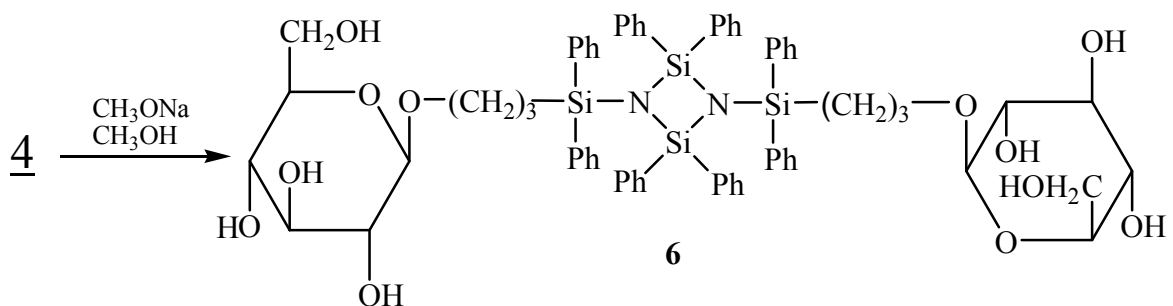
რეაქციის მსვლელობას ვაკონტროლებდით სილიციუმის ატომთან მდგომი აქტიური წყალბადის კონცენტრაციის შემცირებით დროში ნახ.1).



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 ნახაზიდან 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  $2165\text{ სმ}^{-1}$  არეში  $\equiv\text{Si-H}$  ჯგუფის შესაბამისი სიგნალი ქრება და  $690$  და  $710\text{ სმ}^{-1}$  უბანში ჩნდება  $\equiv\text{Si-C}\equiv$  ბმის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი. [105]

1,3-დი(O-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(O-პროპილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი **6**:

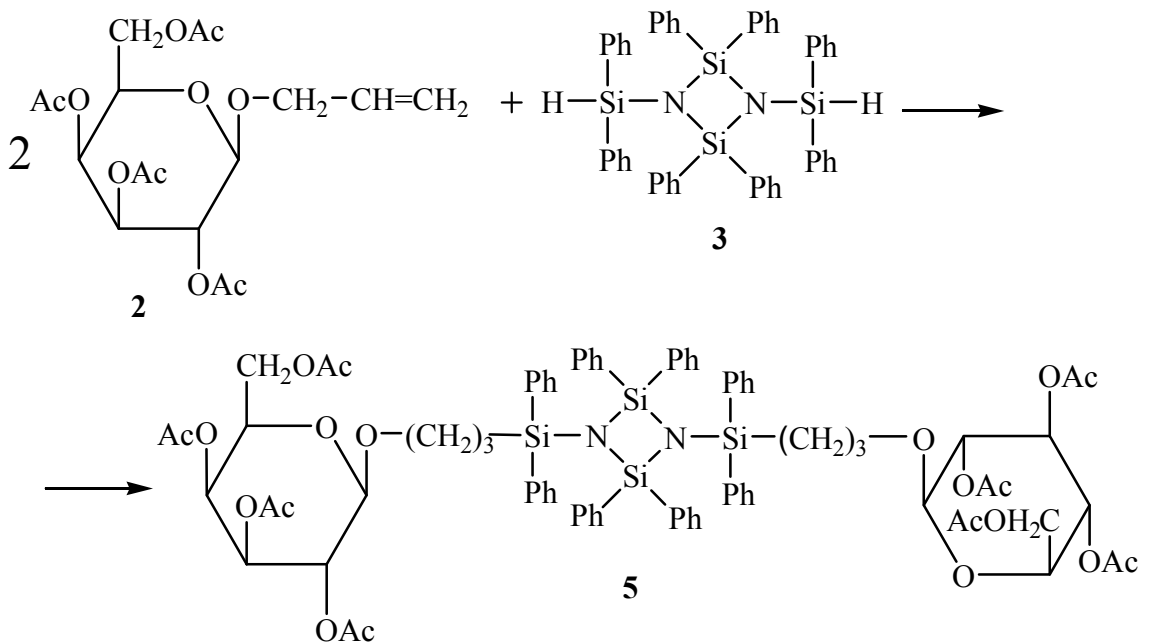


### 2.1.2. 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის

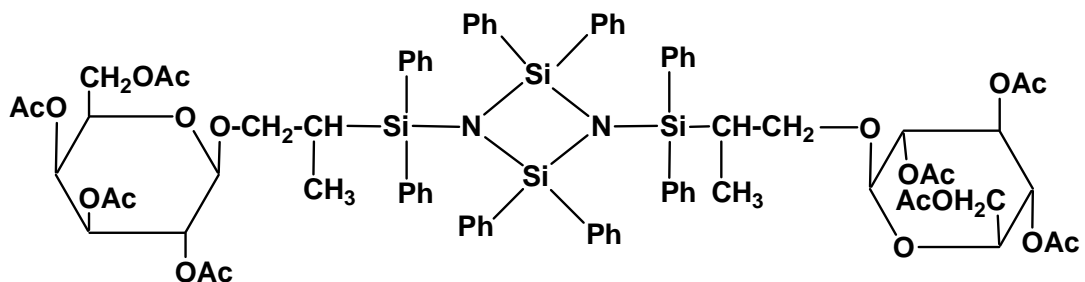
ჰიდროსილილირების რეაქცია 1,3-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანთან



1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის **2** ჰიდრო-სილილირებით 1,3-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდი-სილაზანთან **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. მიღებულია 1,3-დი(O-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზილ)-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი **5** [106]. 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-გალაქტოპირანოზა).



წარევის დაყოფას ვახდენდით სვეტის 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-, <sup>13</sup>C-ბმრ და <sup>1</sup>H-ბმრ სპექტროსკოპიით.

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

ცხრილი 1

სინთეზირებულ პროდუქტთა ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები

ნაერთი 1	გამოსავლიანობა		T <sub>ლ</sub> °C	R <sub>f</sub> <sup>*</sup>	[α] <sub>D</sub> <sup>t</sup>	ელემენტური ანალიზი ნაპოვნია,% გამოთვლილია,%			
	გ	%				C	H	N	Si
<b>4</b>	4.7	57	152-153	0.61	+115° (t=17) (c 0,81, CHCl <sub>3</sub> )	<u>64.45</u> 64.14	<u>6.01</u> 5.86	<u>2.03</u> 1.82	<u>7.63</u> 7.23
<b>5</b>	3.5	40	98-99	0.73	+68° (t=18) (c 1,5, CHCl <sub>3</sub> )	<u>64.71</u> 64.14	<u>6.32</u> 5.86	<u>1.54</u> 1.82	<u>6.97</u> 7.23
<b>6</b>	0.5	42	170-171	0.4	+60 (t=18) (c 0,52, H <sub>2</sub> 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

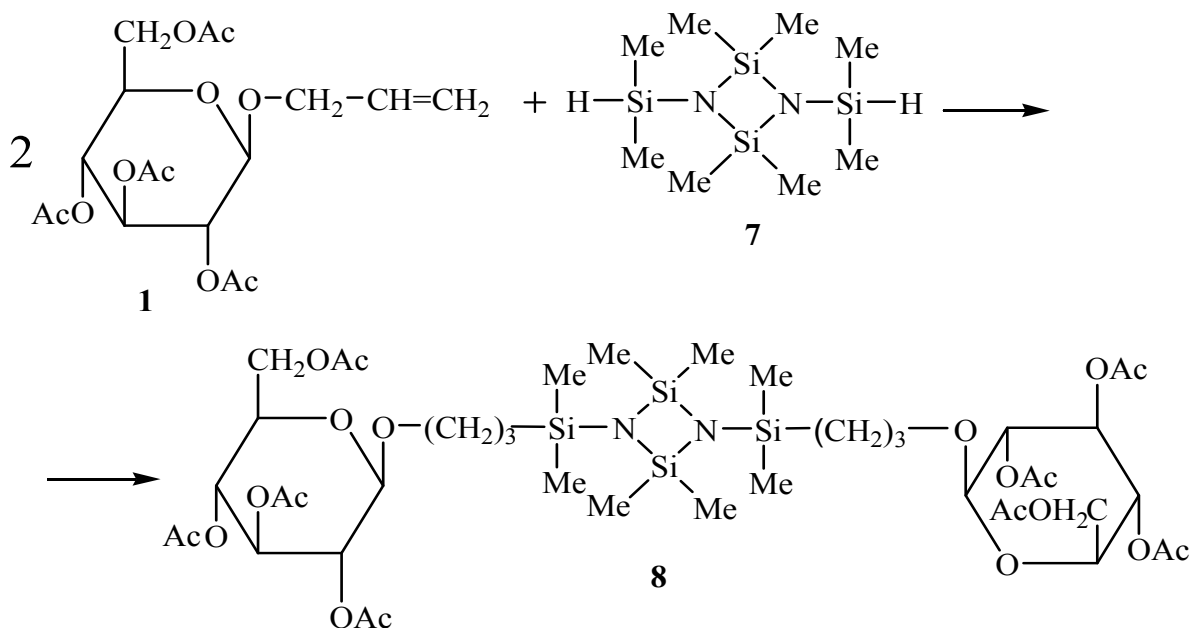
სადაც \*სისტემა ბენზოლი-ქლოროფორმი 3:1 **4,5**; ეთილაცეტატი **6**

ნივთიერებების **4** და **5** იწ სპექტრში შეიმჩნევა შემდეგი შთანთქმის ზოლები: 680, 702 სმ<sup>-1</sup> (Si-C); 1760, 1743 სმ<sup>-1</sup> (C=C<sub>არომ</sub>); 1100, 1040, 1020 სმ<sup>-1</sup> (C-O-C); 1730, 1715 სმ<sup>-1</sup> (C=O); 932, 940 სმ<sup>-1</sup> (CSi-N); 732, 839 სმ<sup>-1</sup> (C-H<sub>არომ</sub>). ნაერთი **4**-ის (ნახ. 2) <sup>13</sup>C-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<sub>2-5</sub> და C<sub>2'-5'</sub>); 61.29 და 60.97 ვმნ (C-6 და C-6')-ისთვის; 170.4-169 ვმნ (RO-CO-CH<sub>3</sub>), სპექტრში შეიმჩნევა სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით δ=170.4-169 ვმნ დამახასიათებელი (CH<sub>2</sub>- ); 20.6; 20.5 და 20.4 ვმნ (RO-CO-CH<sub>3</sub>)-ისთვის; 124-130 ვმნ (Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). მე-**6** ნივთიერების (ნახ. 3) <sup>13</sup>C-ბმრ სპექტრში შეინიშნება რეზონანსული სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით: 91,1 და 89,7 ვმნ (C-1 და C-1');

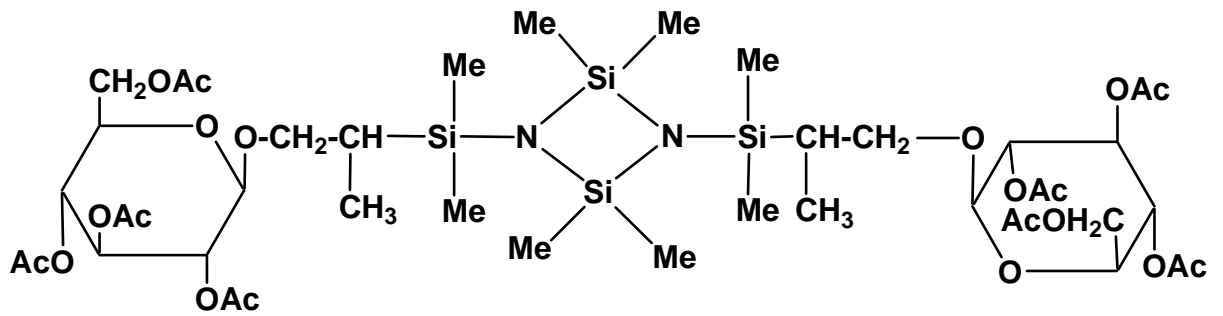
67,0 და 67,1 ვმნ (C-6 და C-6'); 60,9-77,3 ვმნ (C<sub>2-5</sub> და C<sub>2'5'</sub>); 126-137 ვმნ (Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 20,6; 20,5 ვმნ (CH<sub>2</sub>-) ჯგუფისთვის.

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

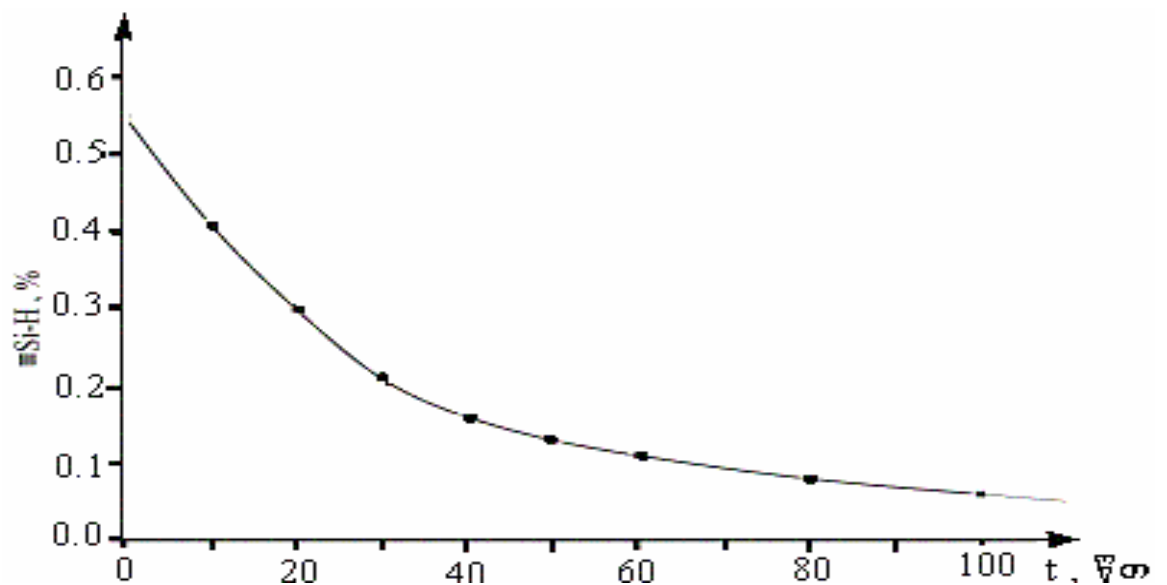
1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის **1** ჰიდროსილილირებით 1,3-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანთან **7** კატალიზატორის C<sub>02</sub>(CO)<sub>8</sub> თანაობისას, ჩვენ მიერ პირველად იქნა სინთეზირებული 1,3-დი(O-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანი **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.

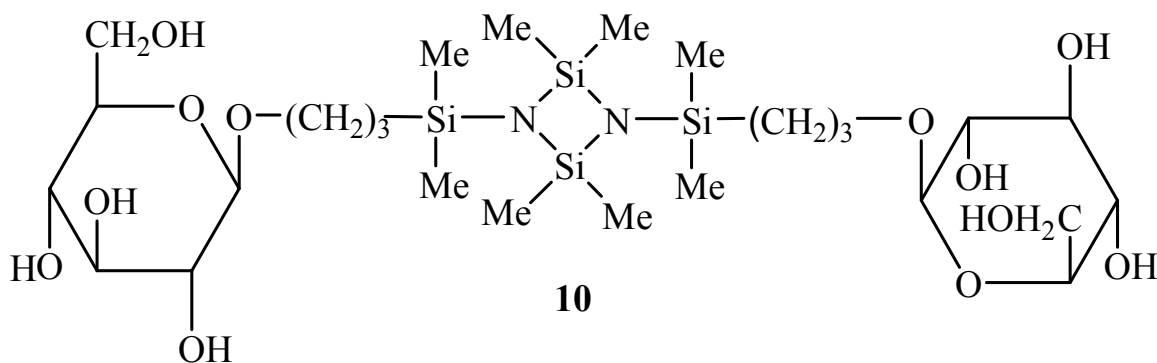


ნარევის დაყოფას ვახდენდით სვეტის ქრომატოგრაფით (სისტემა ჰექსანი-ქლოროფორმი 3:2 სილიკაგელი L 50/100). რეაქციის მსვლელობას ვაკონტროლებდით სილიციუმის ატომთან მდგომი აქტიური წყალბადის  $\equiv\text{Si-H}$  შემცირებით დროში (ნახ. 4). დადგენილია, რომ 1,5 საათის შემდეგ რეაქცია მთავრდება.



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

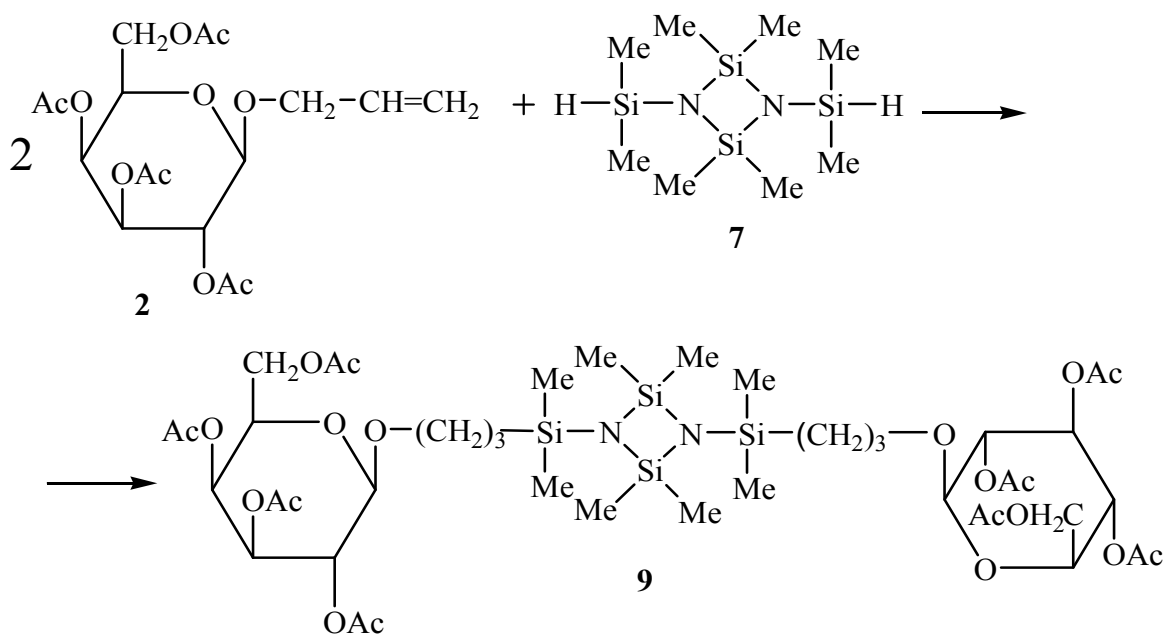
1,3-დი(O-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანის 8 დეზაცეტილირებით აბსოლუტურ მეთანოლში ნატრიუმის მეთილატის თანაობისას მიღებულია 1,3-დი(O-პროპილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანი 10.



**2.1.4. 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის**

*ჰიდროსილილირების 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** ჰიდროსილილირებით 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:  $^{13}\text{C}$ -ბმრ და  $^1\text{H}$ -ბმრ სპექტროსკოპიით, პოლარიმეტრიული მეთოდით, ელემენტური ანალიზით.

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

ცხრილი 2

სინთეზირებულ პროდუქტთა ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები

ნაერთი 1	გამოსავლიანობა		$T_{\text{ლ}}$ °C	$R_f^*$	$[\alpha]_D^{25}$	ელემენტური ანალიზი ნაპოვნია, % — გამოთვლილია, % —			
	გ	%				C	H	Si	N
<b>8</b>	5.91	61.72	152-153	0.61	+98° (t=18) (c, 52, $\text{CHCl}_3$ )	<u>48.73</u> 48.55	<u>7.02</u> 7.12	<u>10.33</u> 10.79	<u>2.81</u> 2.72
<b>9</b>	4.92	51.4	161.5	0.37	+102° (t=17) (c, 81, $\text{CHCl}_3$ )	<u>48.94</u> 48.55	<u>7.53</u> 7.12	<u>10.02</u> 10.79	<u>2.43</u> 2.72
<b>10</b>	0.23	34	170-171	0.42	+62° (t=17) (c 0.47, $\text{H}_2\text{O}$ )	<u>50.22</u> 52.44	<u>7.02</u> 7.16	<u>15.9</u> 15.29	<u>4.0</u> 3.81

სადაც, \* სისტემა ბენზოლი-ქლოროფორმი 2:1

ნივთიერებების **8** და **9**  $^{13}\text{C}$  სპექტრში შეიმჩნევა შემდეგი შთანთქმის ზოლები: 690, 710  $\text{cm}^{-1}$  (Si-C); 1700, 1715  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); 1120-1050  $\text{cm}^{-1}$  (C-C-O); 925, 920  $\text{cm}^{-1}$  (Si-N); 1445, 1460  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ). ნივთიერება **8** (ნახ. 5)  $^{13}\text{C}$ -ბმრ (δ, მ.ნ.),  $\text{CDCl}_3$ ; 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 (C<sub>2-5</sub> და C<sub>2'-5'</sub>); 20.7-29.3 (შეესაბამება მეთილენურ პროტონებს) 8.05-13.4 (Si- $\text{CH}_3$ ). მე-**8** ნივთიერების (ნახ. 6)  $^1\text{H}$ -ბმრ (δ, მ.ნ.)  $\text{CDCl}_3$ ; სპექტრში შეიმჩნევა შემდეგი რეზონანსული სიგნალები: 4.35 და 5.55 ვმნ (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- $\text{CH}_3$ ); 2.13-2.18 (24H, მ, 8 CO- $\text{CH}_3$ ) .

ზოგადად, ალილგლიკოზიდების ჰიდროსილილირების შედეგად მიღებული ნაერთების **5** და **9**  $^{13}\text{C}$ -ბმრ სპექტრში ქრება ალილური ფრაგმენტის ორმაგ ბმასთან მდგომი β- და γ-ნახშირბადის ატომების შესაბამისი სიგნალები 133.2 (δ,

მ.ნ.) და 117.5 (δ, მ.ნ.) უბნებში და შესაბამისად ჩნდება ორი ახალი სიგნალი (β-C) 29,7 (δ, მ.ნ.), და 20,5 (δ, მ.ნ.), (γ-C), რომელიც შეესაბამება წარმოქმნილ მეთილენის ჯგუფების ნახშირბადის ატომებს. ამასთან წარმოიქმნება სიგნალები 124-130 (δ, მ.ნ.) (Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ნაერთი 5-ისთვის და 8.05-13.40 (δ, მ.ნ.) (Si-CH<sub>3</sub>) ნაერთი 2-ისთვის. გლიკოზიდური ფრაგმენტის სპექტრის ყველა სხვა სიგნალი, განიცდის მხოლოდ უმნიშვნელო წანაცვლებას.

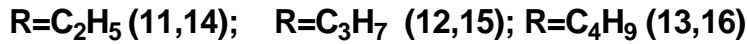
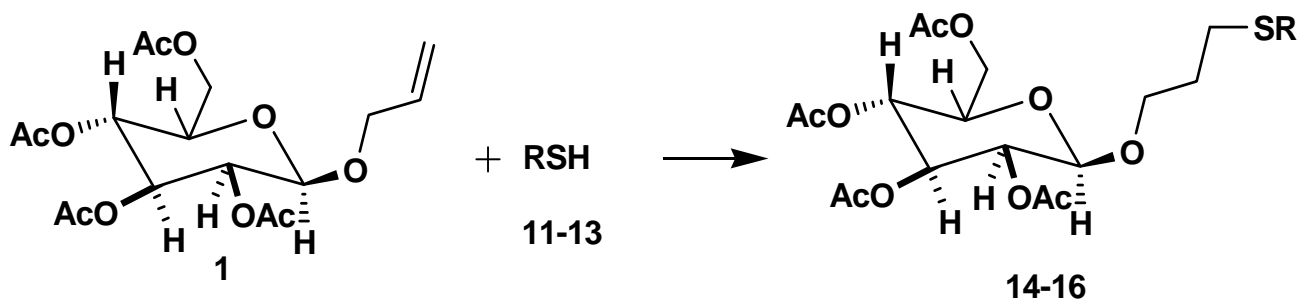
## **2.2. ალილგლიკოზიდების ჰიდროსულფირების რეაქციები მერკაპტანებთან.**

ცოცხალი ორგანიზმების სიცოცხლისუნარიანობაში გოგირდორგანულ ნაერთებს მნიშვნელოვანი როლი უკავიათ. ამ ტიპის ნაერთები ფართოდ გამოიყენება მედიცინის, სოფლის მეურნეობის და მრეწველობის სხვადასხვა დარგებში.

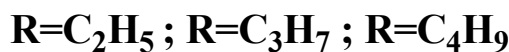
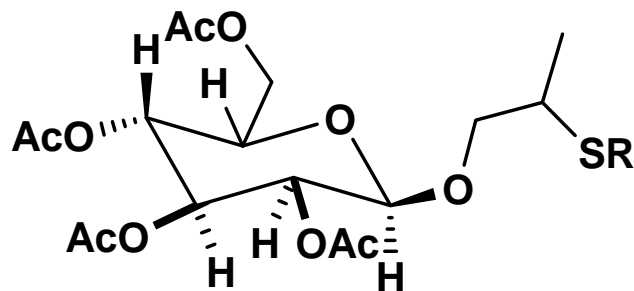
გოგირდშემცველი ორგანული ნაერთების უდიდესი თეორიული და პრაქტიკული მნიშვნელობის გათვალისწინებით ნაშრომში წარმოდ- გენილია ახალი ტიპის - გოგირდშემცველი გლიკოზიდების სინთეზის მოხერხებული მეთოდი.

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

ჩვენ მიერ შესწავლილია 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის **1** ჰიდროსულფირების რეაქციები 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 Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> თანაობისას შემდეგი სქემის მიხედვით:



ჰიდროსულფირების აღნიშნული რეაქციები ძირითადად მიმდინარეობდა ფარმერის წესით, თუმცა მცირე რაოდენობით (6-9%) ადგილი ჰქონდა მარკოვნიკოვის 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 ქრომატოგრაფით. 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.

ცხრილი 3

სინთეზირებულ პროდუქტთა ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებელი

ნაერ-თი 1	გამოსავლიანობა		T <sub>ღ</sub> °C	R <sub>f</sub> *	[α] <sub>D</sub> <sup>t</sup> CHCl <sub>3</sub>	ელემენტური ანალიზი ნაპონია, % გამოთვლილია, %		
	გ	%				C	H	S
<b>14</b>	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
<b>15</b>	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
<b>16</b>	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

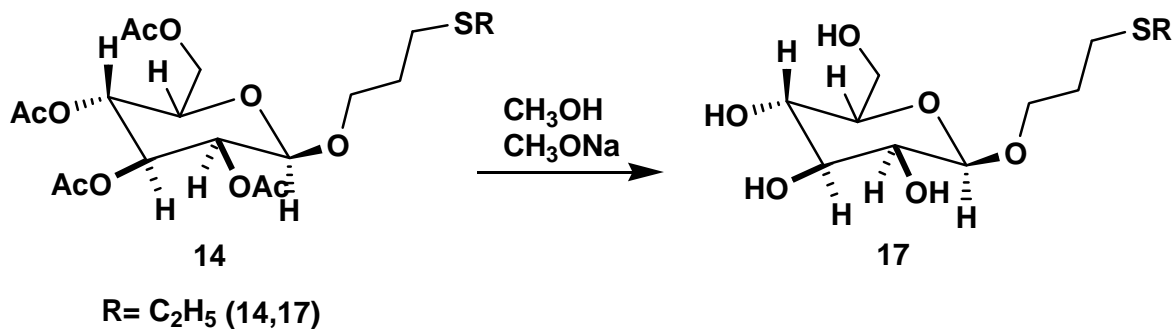
ნივთიერება **14** (ნახ.7) <sup>13</sup>C-ბმრ (δ, მ.წ.) CDCl<sub>3</sub>; სპექტრში შეიმჩნევა შემდეგი რეზონანსული სიგნალები: 96.22 (C-1); 72.36 (C-2); 76.9 (C-3); 71.6 (C-4); 68.8(C-6); 20.7-16.3 (RO-CO-CH<sub>3</sub>); 72.2 (RO- CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 25.4 (RO-CH<sub>2</sub>- CH<sub>2</sub>-); 18.1 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 21.3 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-); 14.0 (RO- (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>- CH<sub>3</sub>).

ხოლო მე-**15** ნაერთის (ნახ.7) <sup>13</sup>C-ბმრ (δ, მ.წ.) CDCl<sub>3</sub>; 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-CH<sub>3</sub>); 20.1-20.3 (RO-CO-CH<sub>3</sub>); 72.2 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 27.5 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 24.5 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 13.5 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 10.2 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 8.92 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);

ასევე შეინიშნება მე-**16** ნაერთის (ნახ.9) <sup>13</sup>C-ბმრ (δ, მ.წ.) CDCl<sub>3</sub>; 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-CH<sub>3</sub>); 20.5-20.6 (RO-CO-CH<sub>3</sub>); 72.2 (RO-CH<sub>2</sub>-

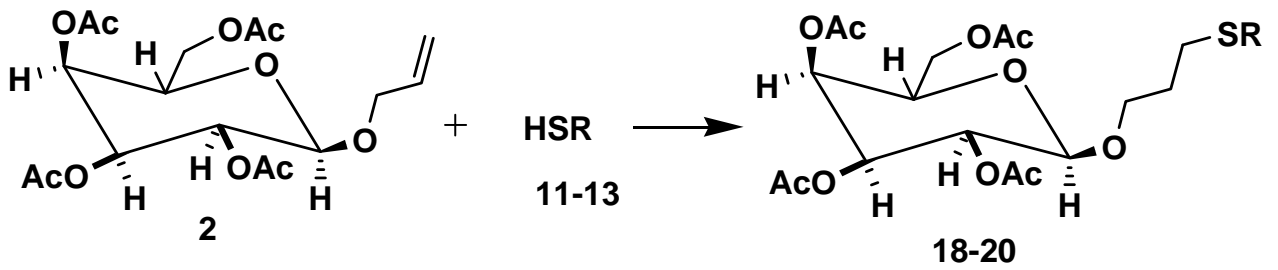
CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 30,0 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 27,8 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S); 12,57 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 10,5 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 9,92 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 7,1 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

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

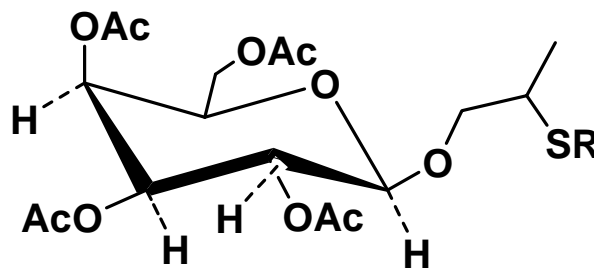


**2.2.2. 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის ჰიდროსულფირების რეაქციები ეთილ-, პროპილ- და ნ-ბუტილმერკაპტანებთან [109].**

1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის **2** ჰიდროსულფირებით ეთილ-, პროპილ- და ნ-ბუტილმერკაპტანებთან, **11-13** მშრალი ქლოროფორმის არეში 70°C ტემპერატურაზე, აზოტის გატარებით მუდმივი მორევისას, მორეაგირე ნივთიერებების თანაფარდობით 1:1, კატალიზატორის, C<sub>12</sub>(CO)<sub>8</sub> თანაობისას მიიღება 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:



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



$\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$

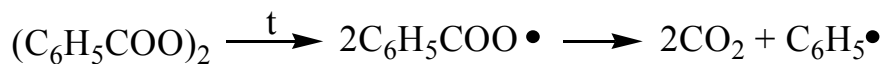
$\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$

$\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$

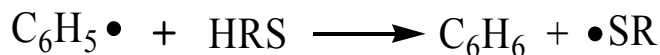
რეაქციის მსვლელობას ვაკონტროლებდით თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით. რეაქცია მიმდინარეობდა 5-6 სთ-ის განმავლობაში.

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

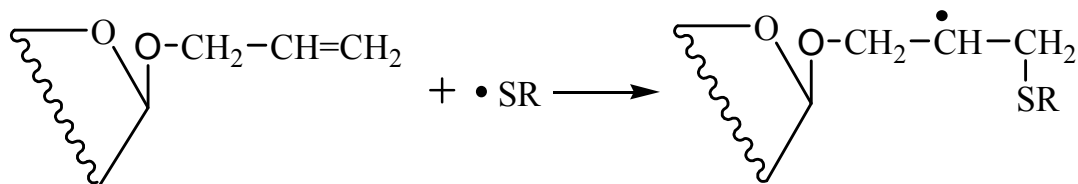
ჰიდროსულფირების აღნიშნული რეაქციები მიმდინარეობს რადიკალური მექანიზმით. ბენზოლის ზეჟანგი მაღალი ტემპერატურის პირობებში იშლება ნახშირბადის ოქსიდისა და არომატული რადიკალის წარმოქმნით:



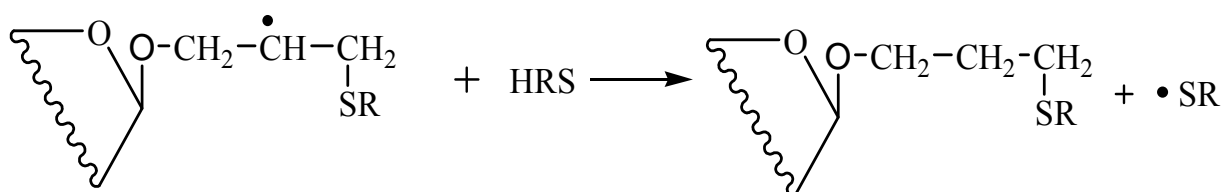
წარმოქმნილი თავისუფალი რადიკალი ახორციელებს შეტევას მერკაპტანის წყალბადის ატომზე და წარმოიქმნება ბენზოლი და თიორადიკალი:



თავისუფალი  $\cdot\text{SR}$  რადიკალი შემდგომში მოქმედებს ალილგალაქტოზიდთან:



წარმოქმნილი რადიკალი თავის მხრივ უერთდება მერკაპტანის შემდეგ მოლეკულას:



პირველი სტადია მაინიცირებელია. მეორე და მესამე სტადია მიმდინარეობს მოლეკულებს შორის არსებული შიდაკავშირების ხარჯზე.

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

ნივთიერებების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებელი მოცემულია ცხრილში 4.

სინთეზირებულ პროდუქტთა ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური  
მახასიათებელი

ნაერთი 1	გამოსავლიანობა		T <sub>ლ</sub> °C	R <sub>f</sub> <sup>*</sup>	[α] <sub>D</sub> <sup>t</sup> CHCl <sub>3</sub>	ელემენტური ანალიზი ნაპოვნია,% გამოთვლილია,%		
	გ	%				C	H	S
<b>18</b>	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
<b>19</b>	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
<b>20</b>	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**.

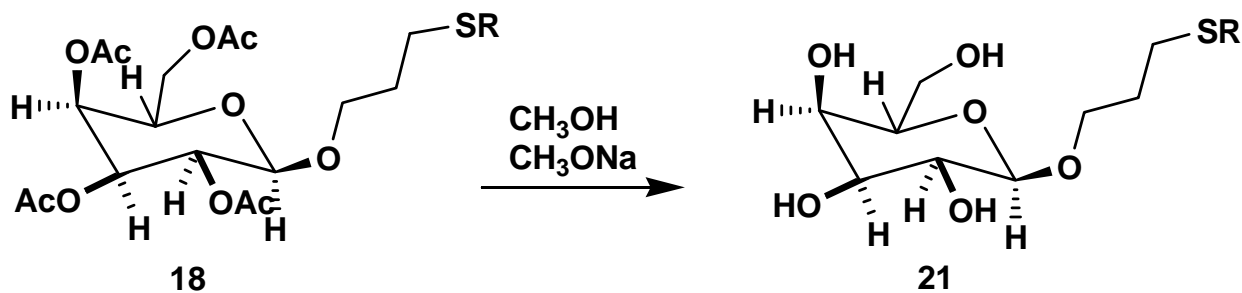
ნაერთის **18** (ნახ. 10) <sup>13</sup>C-ბმრ (δ, მ.წ.), CDCl<sub>3</sub>; სპექტრში შეიმჩნევა შემდეგი  
შთანთქმის ზოლები: 103.2-62.2 (C<sub>1-6</sub>); 168.5-170.2 (4RO-CO-CH<sub>3</sub>); 20.7-16.3 (RO-CO-  
CH<sub>3</sub>); 72.3 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 27.4 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 24.08 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 20.6 (RO-  
(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-); 12.9 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ნაერთის **18** (ნახ. 11) <sup>1</sup>H-ბმრ (δ, მ.წ.),  
CDCl<sub>3</sub>; შეიმჩნევა შემდეგი შთანთქმის ზოლები: 4.43 დ (1 H, H-1, I<sub>1,2</sub>=8.05 ჰც); 5.18  
დ.დ (1 H, H-2, I<sub>2,1</sub>=8.05 ჰც; I<sub>2,3</sub>=10.4 ჰც); 4.98 დ.დ (1 H, H-3, I<sub>3,2</sub>=10.5 ჰც; I<sub>3,4</sub>=3.3 ჰც);  
5.36 დ.დ (1 H, H-4, I<sub>4,3</sub>=3 ჰც); 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-CH<sub>3</sub>); 3.88-3.79 ტ (2H, RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 1.61-1.57 ტ (2H, RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>);  
0.48-0.41 ტ (2H, RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 0.98-0.72 ტ (2H, RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-); 0.18-0.00 ტ  
(3H, RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**მე-19** ნივთიერების (ნახ. 12) <sup>13</sup>C-ბმრ (δ, მ.წ.), CDCl<sub>3</sub>; სპექტრში შეიმჩნევა  
სიგნალები: 100.8-72.6 (C<sub>1-6</sub>); 168.7-170.4 (4RO-CO-CH<sub>3</sub>); 20.6-20,8 (RO-CO-CH<sub>3</sub>);  
72.2(RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 24.9 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 17.5 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 12.5 (RO-  
(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-); 60.9 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 8.2 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

ნივთიერების **20** (ნახ 13) <sup>13</sup>C-ბმრ (δ, მ.წ.), CDCl<sub>3</sub>; სპექტრში შეიმჩნევა შემდეგი  
შთანთქმის ზოლები: 104.4-66.8 (C<sub>1-6</sub>); 168.5-170 (RO-CO-CH<sub>3</sub>); 20.6-20.8 (RO-CO-CH<sub>3</sub>);  
72.8(RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 22.7 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 16.6 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 13.9 (RO-

(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-); 11.5 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 16.0 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 7.5 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

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



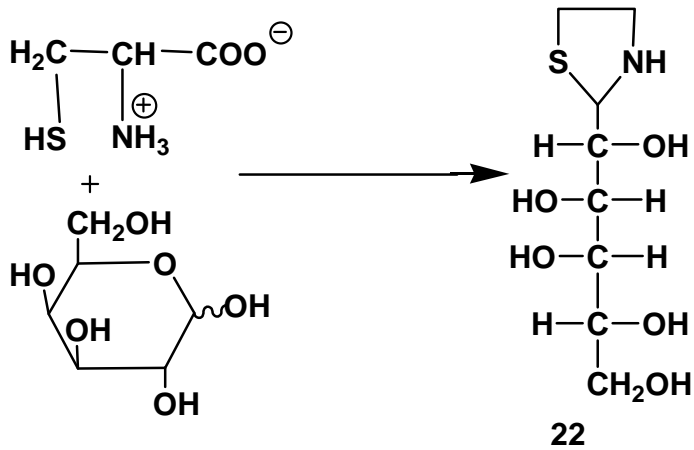
R= C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> **18**, **21**

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

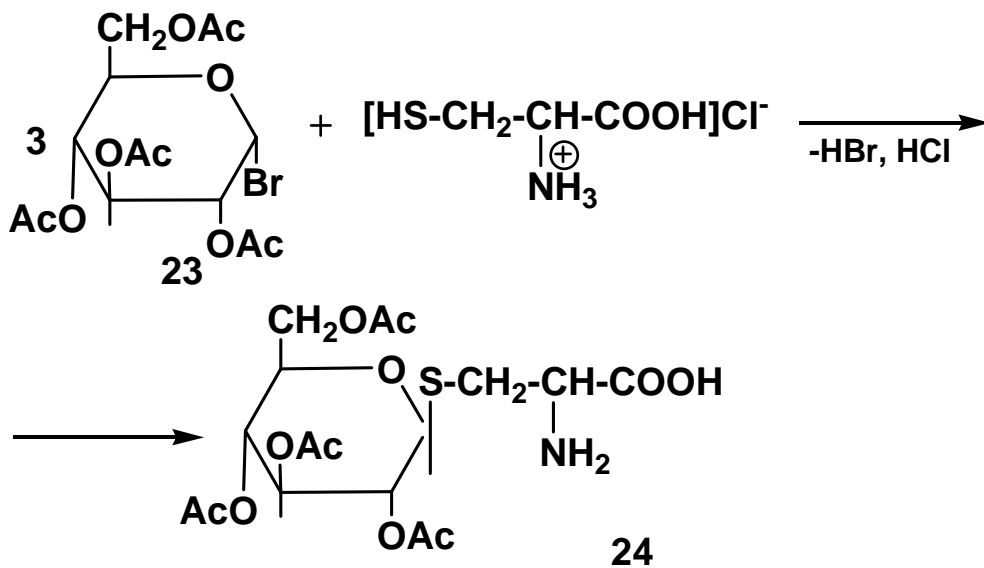
#### 2.3.1. 2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-1-S-ცისტეილ-β-D-გლუკოპირანოზა

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-პოლიჰიდროქსიალკილთიაზოლიდინკარბომჟავების სინთეზის მიზნით [113].

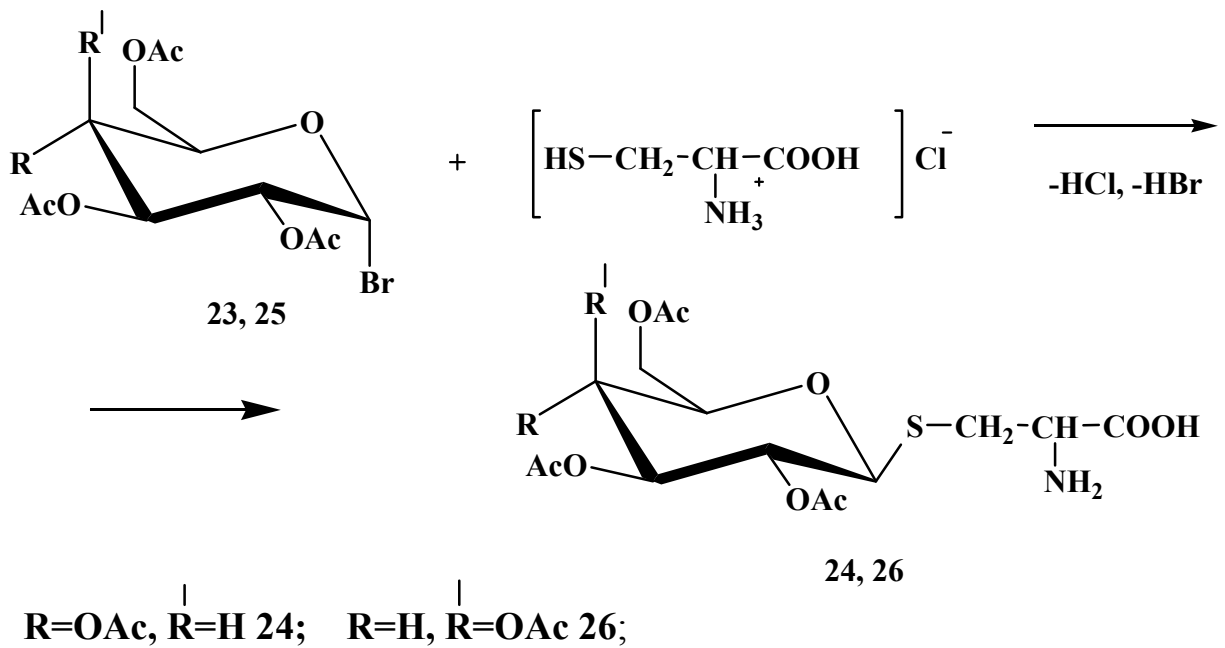


ჩვენ შევისწავლეთ 2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ- $\alpha$ -ბრომ-D-გლუკოზის **23** კონდენსაციის რეაქცია L-ცისტეინის ჰიდროქლორიდთან **22** და მივიღეთ 2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-1-S-ცისტეილ- $\beta$ -D-გლუკოპირანოზა **24** რეაქცია მიმდინარეობდა კალიუმის კარბონატის ნაჯერ ხსნარში აცეტონის თანაობისას, ოთახის ტემპერატურაზე, 1,5 სთ მორევის 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 განუწყვეტელი 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, <sup>13</sup>C-ბმრ და მას-სპექტრომეტრით.

ნივთიერება 24 (ნახ. 14) იწ სპექტრში შეიმჩნევა შთანთქმის შემდეგი ზოლები: (ν, სმ<sup>-1</sup>): 1690 (C=O); 1592 (NH<sub>2</sub>); 1035, 1050 (C-O-C); 630 (C-S). ნივთიერების 24 (ნახ. 14) მას-სპექტრში შეიმჩნევა იონთა შემდეგი პიკები მოლეკულური მასებით: 450 (M-1)<sup>+</sup>; 436 (M-15)<sup>+</sup>; 434 (M-17)<sup>+</sup>; 332 (M-59-60)<sup>+</sup>; 391 (M-69)<sup>+</sup>; 392 (M-59)<sup>+</sup>; 328 (M-123)<sup>+</sup>; 215 (M-4.59)<sup>+</sup>; 177, 205 და 73 მასური რიცხვის მქონე იონების წარმოქმნა გამოწვეულია C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> და C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> ბმების გახლეჩვით.

ნაერთის 26 მას-სპექტრში შეიმჩნევა იონთა შემდეგი პიკები მოლეკულური მასებით: 1720 (C=O); 1350 (NH<sub>2</sub>); 1110, 1090, 1240 (C-O-C); 710 (C-S).



**26-ე** ნაერთის (ნახ.15)  $^{13}\text{C}$ -ბმრ ( $\delta$ , მ.ვ.)  $\text{CDCl}_3$ ; სპექტრში შემჩნევა სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით 162,5-172, რომელიც დამახასიათებელია ხუთი კეტონის ჯგუფისათვის; აგრეთვე  $4\text{CH}_3$  ჯგუფისთვის მახასიათებელი რეზონანსული სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით  $\delta=15-24$  ვმნ და  $2\text{CH}_2$  ჯგუფისთვის დამახასიათებელი სიგნალი  $\delta=35,9-42$  ვმნ.

#### 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- $\beta$ -D-გლუკოპირანოზის **1** ჰიდროსილილირების რეაქცია, 1,3-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანთან **3**. მივიღეთ 1,3-დი(O-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ- $\beta$ -D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი **4**. ასევე შესწავლილ იქნა 1-O-ალილ-ტეტრა-O-აცეტილ- $\beta$ -D-გლუკოპირანოზის **1** ეთილმერკაპტანთან **11** ჰიდროსულფიდირების რეაქციის შედეგად მიღებული პროდუქტის 1-O-(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ- $\beta$ -D-გლუკოპირანოზის **14** ქრომატოგრაფიული მახასიათებლები.

ვინაიდან ნახშირწყლები და მათი წარმოებულები არააქროლადი ნაერთებია, მათი დერივატიზაციით (სვილის მეთოდით) პირიდინის არეში ტრიმეთილქლორსილაზისა და ჰექსამეთილდისილაზანის საშუალებით [116-119] მივიღეთ ტრიმეთილსილილირებული წარმოებულები, რომლებიც კარგად იხსნება ჰექსანში და აქროლადია  $180^\circ\text{C}$ -ზე.

ზემოთხსენებული ნივთიერებების ქრომატოგრაფიული ანალიზი ჩატარებულ იქნა JIXM-8M $\mu$  ტიპის ქრომატოგრაფზე (სვეტის სიგრძე 2მ, დიამეტრი 3 მმ). სვეტი შევსებული იყო ჩეხური ადსორბენტით N-A-W-DMCS. (აირმატარებლად გამოყენებული იყო ჰელიუმი. სვეტის ტემპერატურა იყო  $T_{\text{სვ}}=200^\circ\text{C}$ , ამართქლებლის  $T_{\text{ამართ}}=250^\circ\text{C}$ . ანალიზი ჩატარებულ იქნა სიჩქარეზე (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-დეემტერის განტოლების მიხედვით თეთს პირდაპირპროპორციულ დამოკიდებულებაშია აირმატარებლის სიჩქარესთან [119].

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

სადაც: H-თეთს; A-განტოლების წევრი, რომელიც ითვალისწინებს ქრომატოგრაფიული პიკის განთხმას ტურნბულენტური დიფუზიის ხარჯზე;  $\bar{U}$ -აირმატარებლის ხაზოვანი სიჩქარე;  $B/\bar{U}$ -განტოლების წევრი, რომელიც ითვალისწინებს აირად ფაზაში კომპონენტის გასწვრივ დიფუზიას; C-განტოლების წევრი, რომელიც აღწერს მოლეკულური დიფუზიის ქრომატოგრაფიული პიკის განთხმას.

თეორიული თეფშის ექვივალენტური სიმაღლე H – გამოითვლება ფორმულიდან:

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

სადაც, L არის სვეტის სიგრძე;

N – თეორიული თეფშის რიცხვი.

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

სადაც, X არის შეკავების დაყვანილი დრო;

Y-პიკის სიგანე ფუძესთან.

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

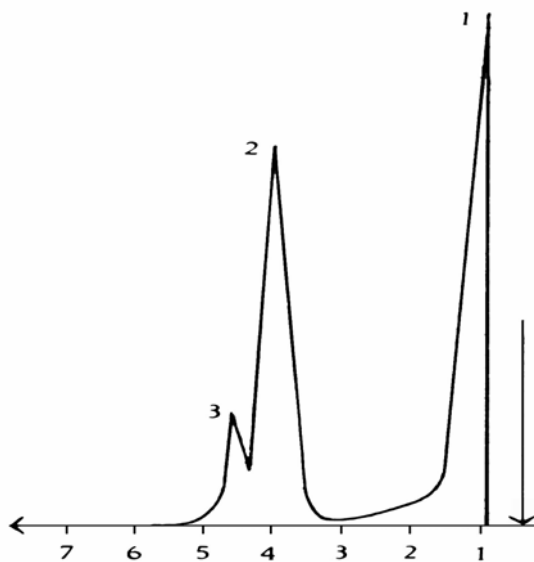
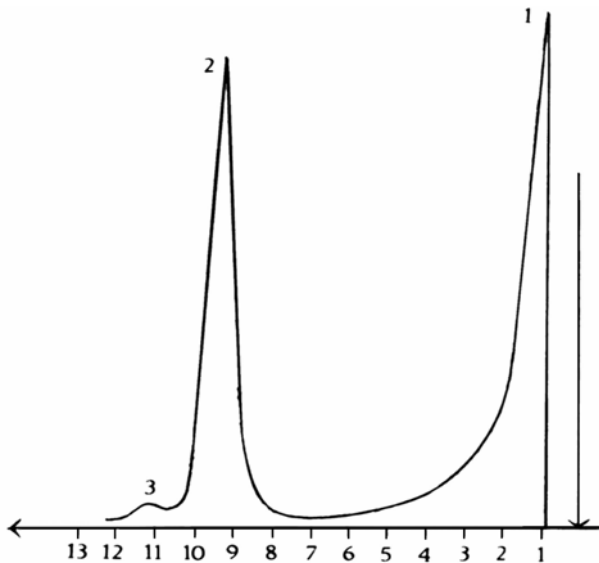
$$R_s = \frac{\Delta V}{\mu_1 + \mu_2}$$

სადაც,  $\Delta V$  არის შეკავების დაყვანილი მოცულობის სხვაობა;

$\mu_1$  და  $\mu_2$ -პირველი და მეორე პიკის სიგანე 1/2 სიმაღლეზე.

$R_s$  (დაყოფის კოეფიციენტის), აგრეთვე, თეთს-ის მომენტებმა (ცხრილი 6) გვიჩვენა, რომ აირმატარებლის ოპტიმალური სიჩქარე 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 გასუფთავების შედეგად მიიღება სუფთა ნივთიერება მინარევის გარეშე (ნახ. 17). ასევე ჰიდროსულფირების რეაქციის პროცესშიც ადგილი აქვს მცირე რაოდენობით მინარევის წარმოქმნას თანაფარდობით 10,9:1 (ნახ. 18), რომელიც ასევე სვეტზე დაყოფის შემდეგ იყოფა სუფთა სახით (ნახ.19)



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

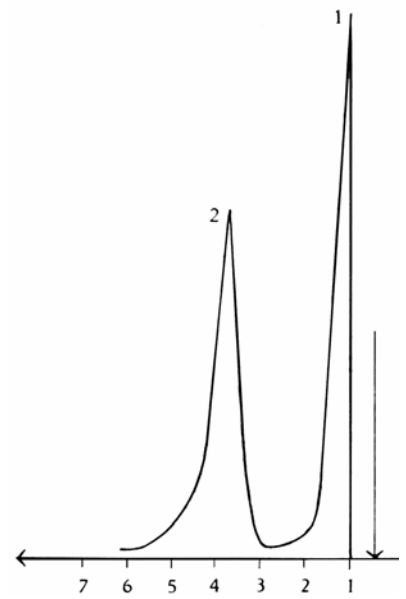
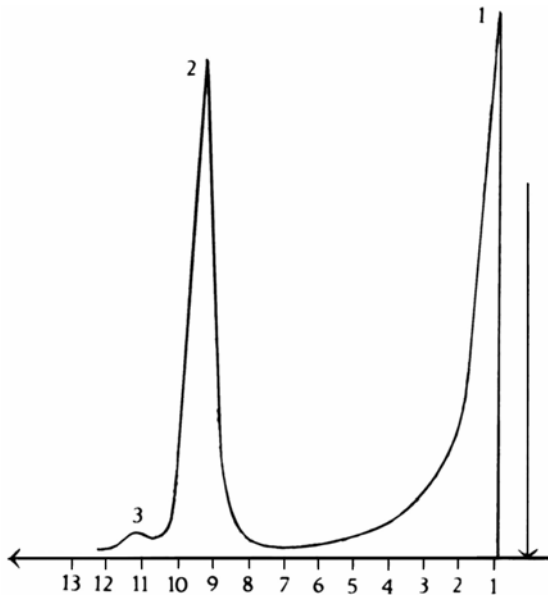
ნახ.17. 1) ჰექსანი; 2) სილილირებული

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-

2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი

გლუკოპირანოზა.



ნახ.18. 1) ჰექსანი; 2) სილილირებული 1,3-დი-(*O*-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-*O*-აცეტილ-β-*D*-გლუკოპირანოზილ)-ზის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი;

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

ცხრილი 5

დაყოფის კოეფიციენტის  $R_f$ ) ცვლილება აირმატარებლის სიჩქარისაგან დამოკიდებულებით

№	ნივთ-ის ბინარული წაერთი	$R_f$		
		$V=20\text{მლ/წ}$	$V=40\text{მლ/წ}$	$V=60\text{მლ/წ}$
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> -გლუკოპირანოზილ)-ზის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი 4	3.10	3.85	0.20

2	სილილირებული 1,3-დი-(O-პროპილ-2,3,4,6-0-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ზის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი <u>4</u>	1.15	1.50	1.22
3	ჰექსანი- 1-O-(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზი <u>14</u>	3.10	3.45	2.80
4	სილილირებული 1-O-(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზი <u>14</u>	1.10	1.12	1.15
5	სილილირებული 1-O-(2-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზი	1.12	1.14	1.15

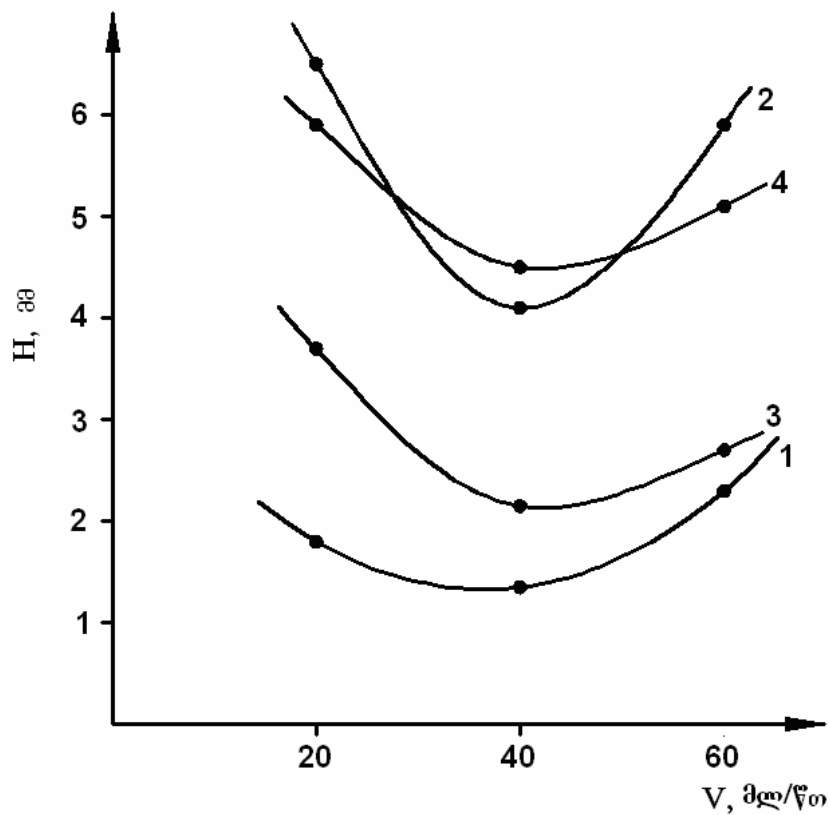
ცხრილი 6

თეთს სიდიდის ცვლილება აირმატარებლის სიჩქარის ცვლილებისაგან დამოკიდებულებით

	ნივთიერება	თეთს– 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(O-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ზის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი; 3) სილილირებული 1,3-დი(O-2-მეთილეთილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ზის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი.	1.80	1.35	2.30

3	1) ჰექსანი; 2) სილილირებული 1-O-(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O- აცეტილ-β-D-გლუკო-პირანოზა; 3)სილილირებული 1-O-(2-ეთილთიოპროპილ)- 2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა.	6.50	4.10	5.9.
4	1) ჰექსანი; 2)სილილირებული 1,3-დი(O-პროპილ- 2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ- ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილცი- კლოდისილაზანი;	3.70	2.15	2.70
5	1) ჰექსანი; 2)სილილირებული <b>18</b> 1-O-(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O- აცეტილ-β- D-გლუკო- პირანოზა; 3) სილილირებული 1-O-(2-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუ- კოპირანოზა.	5.90	4.50	5.10

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



ნახ. 20. დამოკიდებულება თეთს-სა და აირმატარებლის სიჩქარეს შორის  
სინთეზირებული ნივთიერებებისათვის

1. სილილირებული 1,3-დი-(O-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი;
- 2 სილილირებული 1,3-დი(O-2-მეთილეთილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი.
3. სილილირებული 1-O-(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა;
4. სილილირებული 1-O-(2-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა.

მოცემული მეთოდი შეიძლება გამოყენებულ იქნას ნახშირწყლების 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].

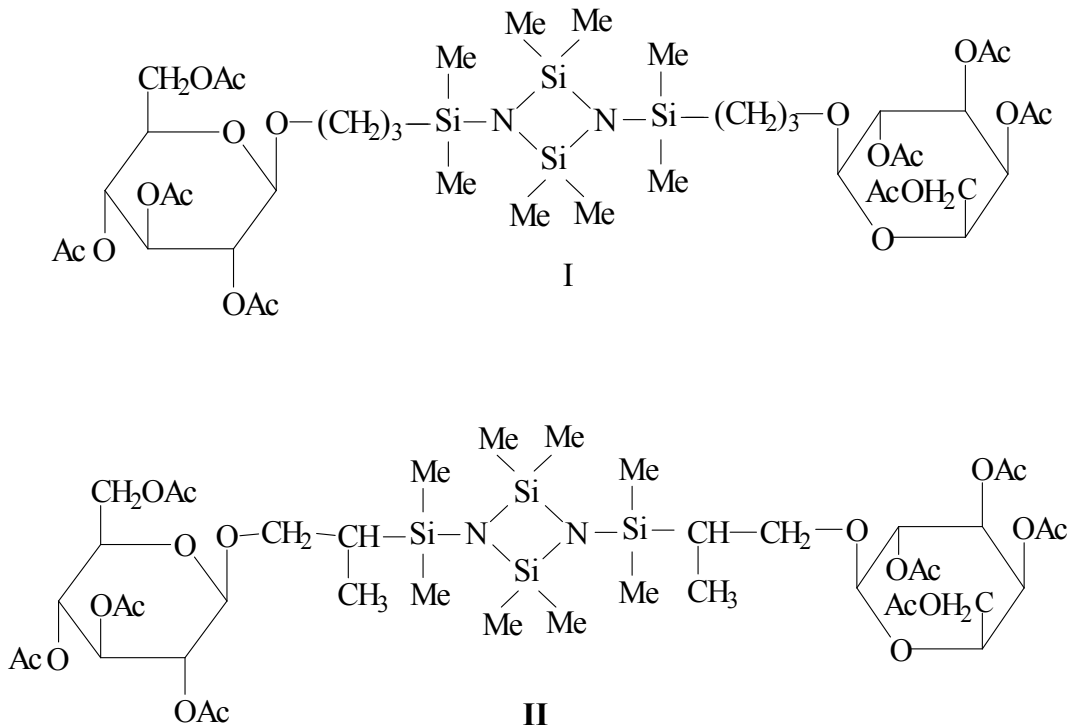
ნახევრადემპირიული მეთოდით გაანგარიშებული იქნა მუხტის სიმკვრივეები და ბმის სიგრძეები. და ბმის კუთხე და რეაგენტთა და პროდუქტთა წარმოქმნის სითბოები ( $\Delta H_{\text{წაგ.}}$ ).

გლობალური მინიმუმის მიღწევისათვის ოპტიმიზირებული მოლეკულის გეომეტრიას ვარდევდით უმნიშვნელოდ და ხელახლა ვახორციელებდით მინიმიზაციას. მინიმალური ენერჯის ერთი და იგივე სიდიდის მიღების

შემთხვევაში ოპტიმიზირებულ სტრუქტურას ვთვლიდით შემდგომი გათვლებისთვის ვარგისად.

მოდელურ რეაქციებად შერჩეულ იქნა 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის **1** ჰიდროსილილირების რეაქცია 1,3-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანთან **7** და 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის **1** ჰიდროსულფირების რეაქცია ეთილმერკაპტანთან **11**. 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 **8**, ხოლო მარკოვნიკოვის წესით მიმდინარეობისას **II** 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:

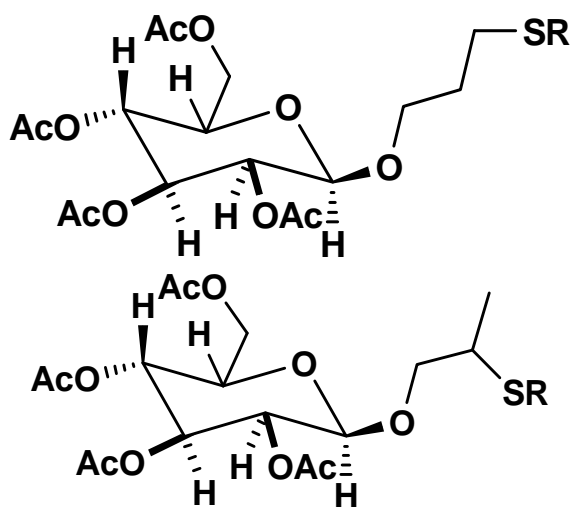


რეაქციის პროდუქტების წარმოქმნის სითბოთა გამოთვლამ გვიჩვენა, რომ უფრო მეტად სააღბათოა **I** სტრუქტურის მქონე პროდუქტის წარმოქმნა, რომლის  $\Delta H_{\text{წარმ.}} = -$



4114.57 კჯ/მოლი, ხოლო  $\Delta H_{რეაქ} = -14.65$  კჯ/მოლი (III სტრუქტურის პროდუქტის  $\Delta H_{წარმ} = -4081.91$  კჯ/მოლი,  $\Delta H_{რეაქ} = 18.01$  კჯ/მოლი)

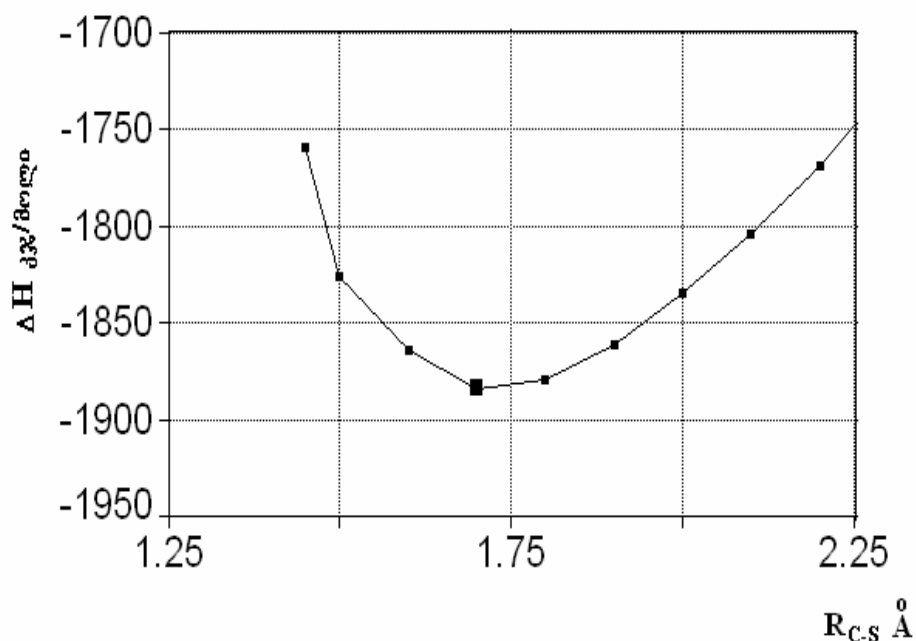
ჰიდრისულფირების ზემოთ აღნიშნული რეაქციის ფარმერის წესით მიმდინარეობისას მიიღება III სტრუქტურის მქონე 1-O-(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა 14 ხოლო მარკოვნიკოვის წესით მიმდინარეობისას - IV სტრუქტურის მქონე 1-O-(2-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა 17.



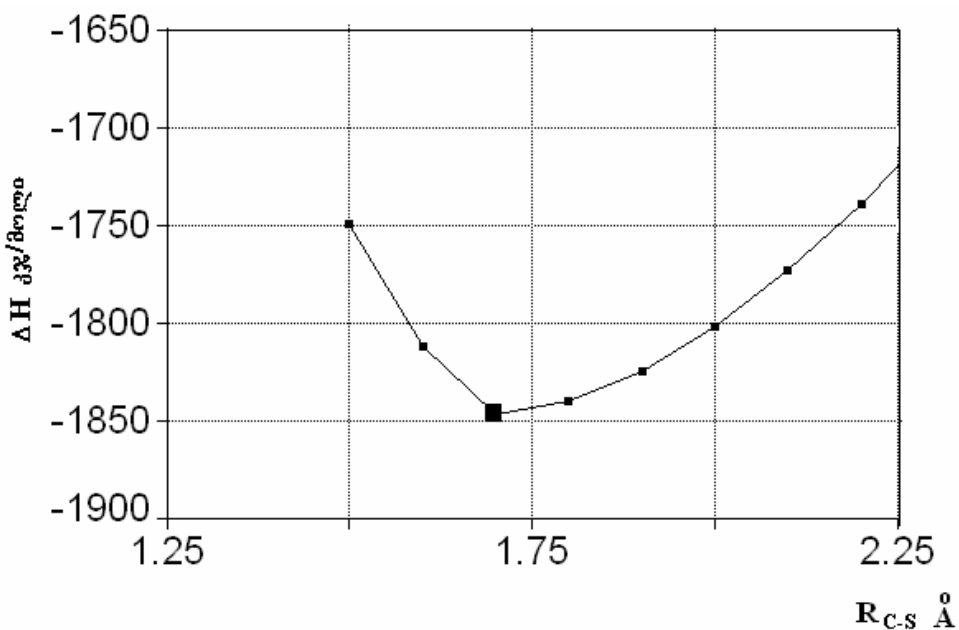
III

IV

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



ნახ. 21. წარმოქმნის სითბოს ცვლილების დამოკიდებულება  $\equiv\text{C-S}$ - ბმის მანძილზე, III სტრუქტურის ნაერთისათვის



ნახ. 22. წარმოქმნის სითბოს ცვლილების დამოკიდებულება  $\equiv\text{C-S}$ - ბმის IV სტრუქტურის ნაერთისათვის

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

ოპტიმიზირებული ზოგიერთი ნაერთის შესაბამისი მუხტის სიმკვრივეები და ბმის სიგრძეები მოცემულია დიაგრამების (1-8) სახით (იხილეთ დანართი).

## **2.6. 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 სინთეზირებული სილიციუმის და გოგირდის შემცველი O-გლიკოზიდები: 1,3-დი(O-პროპილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი **6**, 1,3-დი(O-პროპილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრა-მეთილციკლოდისილაზანი **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 შეყვანით, შეიძლება დადგინდეს მოლეკულის ცალკეული ფრაგმენტების გავლენა ბიოაქტივობაზე. სტრუქტურული მოდიფიკაციის საშუალებით შეიძლება მოხდეს პრეპარატის ტოქსიკურობის შეცვლა, ბიოლოგიური მოქმედების ტიპის შეცვლა ან მისი პროლონგირება. დადგენილია, რომ მეთილ-, ეთილ-, ფენილ-, 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. ავტორების [122] მიერ აგრეთვე შესწავლილი იყო სხვადასხვა საღებავების გავლენა Streptomycines-ის გვარის მიკროორგანიზმებზე, აღმოჩნდა, რომ ამ ნაერთების მოქმედების ეფექტურობა განპირობებულია მათ სტრუქტურაში არომატული რგოლების არსებობით.

რაც შეეხება ნახშირწყლების წარმოებულებს, მიუხედავად იმისა, რომ ისინი ფართოდ გამოიყენება სახალხო მეურნეობაში, მათი ანტიბაქტერიული აქტივობა ნაკლებადაა შესწავლილი. ამიტომ 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 გავლენა 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.

ცხრილი 7

სილიციუმის შემცველი ნაერთების **6** და **10** გავლენა  
მიკროორგანიზმების ზრდა-განვითარებაზე

№	მიკროორგანიზმები	კონტროლი	ნაერთები					
			ნაერთების კონცენტრაცია გ/ლ					
			6			10		
		ეთანოლი-ქლოროფორმი 1:1	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 დათრგუნვის ზონა (მმ)					

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

ნივთიერებების ბაქტერიციდულ აქტივობას ვსაზღვრავდით, სტერილურობის ზონის შესწავლით [123]. ბაქტერიების კულტივაციისათვის ვიყენებდით ბურკ-

ხოლტერის არეს (კარტოფილის ნახარში-1ლ, პეპტონი-5გ, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-2გ, NaCl-2გ, გლუკოზა-6გ, ლიმონმჟავური ნახარში-1გ, აგარა-20გ, გამობდილი წყალი-1ლ). ორდღიანი ინკუბაციის შემდგომ ხდებოდა სტერილურობის ზონის შემოწმება. კონტროლი ეთილის სპირტი-ქლოროფორმი 1:1.

გამოკვლეულია 1-O-(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-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 compestris (ბალჩეულის, კერძოდ, კომბოსტოს სიდამპლის გამომწვევი).

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

ტესტ-მიკროორგანიზმთა გამოსაზრდელად ვიყენებდით მყარ საკვლევ არეებს: აქტინომიციტებისთვის-კრასილნიკოვის არეს (KNO<sub>3</sub>-0,5გ, K<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>-0.5გ, NaCl-0.6გ, FeSO<sub>4</sub>-კვალი, CaCO<sub>3</sub>-1გ. სახამებელი-20გ, აგარი-20გ, ონკანის წყალი). ბაქტერიებისათვის-ხორცპენტონიან აგარს (ხპა).

მე-8 ცხრილიდან ნათლად ჩანს, რომ ჩვენ მიერ სინთეზირებული ნივთიერებები შერჩევით მოქმედებენ საკვლევ 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 ავლენს 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).

ცხრილი 8

მიკროორგანიზმები	კონტროლი	ნივთიერება								
		14			15			16		
		კონცენტრაცია, % გ/ლ								
		0.001	0.01	0.1	0.001	0.01	0.1	0.001	0.01	0.1

მიკროორგანიზმების დათრგუნვის ზონა, მმ

Actinomyces griseus	0.1	2.0	3.5	12.5	1.5	2.0	12.0	1.5	2.5	11.0
Actinomyces streptomycine	0.2	0.5	5.0	8.0	1.5	3.0	7.5	2.5	4.0	5.0
Xantomonas campestris	0.1	1.5	1.0	2.0	2.0	0.5	1.0	0	0.5	0.5

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.

### თავი III

#### ექსპერიმენტული ნაწილი

ოპტიკური ბრუნვის კუთხეს ვსაზღვრავდით უნივერსალურ საქარიმეტრზე CY-3; იწ სპექტრები მიღებულია UR-20 ტიპის ხელსაწყოზე KBr ტაბლეტებში. როგორც  $^1\text{H}$ - ბმრ, ისე  $^{13}\text{C}$ -ბმრ სპექტრები გადაღებულია  $\text{CDCl}_3$ -ის ხსნარში, რომელშიც შინაგან სტანდარტს წარმოადგენს ქლოროფორმის ნარჩენი პროტონები. სპექტრები გადაღებულ იქნა შემდეგ ხელსაწყოებზე:  $^1\text{H}$ - ბმრ— Bruker WM-250 ტიპის სპექტრომეტრზე, (სამუშაო სიხშირით-250 მგჰ პროტონის მიმართ და 62.5 მგჰ  $^{13}\text{C}$ -ის მიმართ)  $^{13}\text{C}$ -ბმრ სპექტრები გადაღებულია Bruker AC-200 (სამუშაო სიხშირე 200 მგჰ. პროტონის სიხშირე 50.32 მგჰ), Bruker AM-300 სამუშაო სიხშირე 300 მგჰ, პროტონის სიხშირე 75.47 მგჰ); მას-სპექტრი გადაღებულია «Varian 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 ექსიკატორში გამჟღავნებით.

გამოყენებულ იქნა გამხსნელთა შემდეგი სისტემები: ბენზოლი-ქლოროფორმი 3:1 (ა), ეთანოლი-ნ-ჰექსანი (ბ); ბენზოლი-ქლოროფორმი 2:1 (გ) ჰექსანი-ეთილის სპირტი 2:1 (დ). სვეტის ქრომატოგრაფიისათვის ვიყენებდით სილიკაგელს- 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  $\text{CaCl}_2$  და გადადენას ვახდენდით  $\text{CaCO}_3$ -ზე. ძმარმჟავას ანჰიდრიდის გადადენას ვახდენდით  $\text{P}_2\text{O}_5$  -ზე. ექსპერიმენტის ჩასატარებლად ვიყენებდით მხოლოდ ახლადგადადენილ გამხსნელებს, კერძოდ: ეთილმერკაპტანს ვხდიდით და ვაგროვებდით ფრაქციას  $33-35^\circ\text{C}$  ტემპერატურაზე, პროპილმერკაპტანს –  $65-67^\circ\text{C}$ , ხოლო ნ-ბუტილმერკაპტანს –  $97-98^\circ\text{C}$ .

ტექნიკური ბენზოლი ყოველთვის შეიცავს თიოფენს ( $T_{\text{დუღ.}} 84^\circ$ ) 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  $80-81^\circ$ .

გაუწყლოებული მეთილის სპირტის გამოხდისას ვაგროვებდით ფრაქციას  $78^\circ$ .

ალილის სპირტს ვადულებდით კალიუმის კარბონატთან ერთად და გაციების შემდეგ ვახდენდით მის გამოხდას. ვაგროვებდით ფრაქციას  $94-97^\circ$ .

ნახშირის გააქტივებას ვაწარმოებდით 20%-იანი აზოტმჟავით 2-3 საათის განმავლობაში ნახშირის გახურებით, ვრეცხავდით ნეიტრალურ რეაქციამდე და ვაშრობდით  $100-110^\circ\text{C}$ .

### ***3.1. 1,3-დი(O-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანო-ზილ)-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისი-ლაზანთან სინთეზი [103]***

***1,2,3,4,6-პენტა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზა [104].*** 25გ D-გლუკოზისა და ახლადგამომშრალი 12 გ ნატრიუმის აცეტატის ხსნარს 125 მლ ძმარმჟავას

ანჰიდრიდში ვაცხელებდით წყლის აბაზანაზე 2სთ-ის განმავლობაში. სარეაქციო მასა გადაგვქონდა 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. გამოსავლიანობა 40გ (74.1%).  $T_{\text{ლ}}. 131-132^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{16}+3.80$ (c 0.5,  $\text{CHCl}_3$ ). 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) ალილის სპირტის ხსნარს 2მლ  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -ში ვუმატებდით 0.37მლ  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -ს (0.003 მოლი) და ვურევდით 5 სთ  $0^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე. ეთილაცეტატით განზავების და  $\text{NaHCO}_3$ -ით გარეცხავის შემდეგ ფილტრატს ვაყოვნებდით  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -ზე ღამის განმავლობაში. ხსნარს ვაორთქლებდით ვაკუუმზე. მიიღება შეფერილი სიროფი. პროდუქტს ვაკრისტალებდით ეთანოლი-ნ-ჰექსანიდან. გამოსავლიანობა 0,07გ (60,8%).  $T_{\text{ლ}} 85-86,5^{\circ}\text{C}$ . [102].  $T_{\text{ლ}} 86,5^{\circ}\text{C}$ ).  $R_f 0,32$  (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-ბის(O-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-  
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, ვუმატებდით 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. რეაქციის მსვლელობას ვაკვირდებოდით თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით. გაცივების და სვეტზე დაყოფის (სისტემა დ), სილიკაგელი L 50/100) შემდეგ ვიღებდით ქრომატოგრაფიულად სუფთა პროდუქტს 4.37გ (57.0%)გამოსავლიანობით.  $T_{\text{ლ}} 86-87^{\circ}\text{C}$ ;  $R_f 0.61$  (სისტემა ა);  $[\alpha]_D^{17}+115^{\circ}$  (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<sup>-1</sup>): 702 (Si-C); 1743 (C=C<sub>არომ.</sub>); 1100, 1040, 1020 სმ<sup>-1</sup> (C-O-C); 1730 სმ<sup>-1</sup> (C=O); 940 (CSi-N); 732, 839 (C-H<sub>არომ.</sub>).

<sup>13</sup>C-ბმრ (δ, მ.ბ.) CDCl<sub>3</sub> (ნახ.2): 91.4 და 89.9 (C-1 და C-1'); 72.5 და 72.460 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SiR<sub>3</sub>); 67.5-77.3 (C<sub>2,5</sub> და C<sub>2',5'</sub>); 61.29 და 60.97 (C-6 და C-6'); 170.4-169 (RO-CO-CH<sub>3</sub>); 20.680 და 20.566 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SiR<sub>3</sub>); 20.452-20.422 (RO-CO-CH<sub>3</sub>); 20.543-20.490 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SiR<sub>3</sub>); 124-130 (Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

### 3.2. 1,3-დი(0-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-

#### ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანის სინთეზი

**8** [106]. 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 ვუმატებდით 15 მლ მშრალ ქლოროფორმში გახსნილ 1.15გ (0,005 მოლი) 1,3-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანს **3** და კატალიზატორს, 0.15გ Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>. რეაქციას ვატარებდით აზოტის არეში მუდმივი მორევის პირობებში 1,5 სთ-ის განმავლობაში 60-65°C ტემპერატურაზე. რეაქციის მსვლელობას ვაკონტროლებდით თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით. გაცივების და სვეტზე დაყოფის (სისტემა გ, სილიკაგელი L 50/100) შემდეგ ვიღებდით ქრომატოგრაფილად სუფთა პროდუქტს **8**. 5.91გ (61.72%) გამოსავლიანობით. T<sub>მლ</sub> 152-153°C; R<sub>f</sub> 0.61 (სისტემა დ); [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> +98° (c 0.52, ქლოროფორმი). ნაპოვნია, %: C 48.73; H 7.02; N 2.81; Si 10.33. C<sub>42</sub>H<sub>74</sub>O<sub>20</sub> N<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>. გამოთვლილია, %: C 48.55; H 7.12; N 2.72; Si 10.79. იწ სპექტრში შეინიშნება შემდეგი შთანთქმის ზოლები (ν, სმ<sup>-1</sup>): 690 (Si-C); 1715 (C=O); 1120, 1030 (C-O-C); 920 (Si-N); 1460 (CH<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H-ბმრ (δ.მ.ბ) CDCl<sub>3</sub>, (J/ჰც): 4.35 (1H, H-1, დ, J<sub>1,2</sub>=8); 5.55 (1H, H-1<sup>1</sup>, დ, J<sub>1,2</sub>=4); 4.38 (1H, H-2, დ,დ, J<sub>2,1</sub>= 8.1; J<sub>2,3</sub> = 9.4); 4.78 (1H, H-2<sup>1</sup>, დ.დ, J<sub>2,1</sub>= 4; J<sub>2,3</sub> = 10.6); 5.67 (1H, H-3, დ,დ, J<sub>3,2</sub>= 9.4 ; J<sub>3,4</sub> = 10); 5.60 (1H, H-3<sup>1</sup>, დ,დ, J<sub>3,2</sub>= 10.6; J<sub>3,4</sub> = 9.8); 4.22-4.28 (1H, H-4, დ,დ, J<sub>4,3</sub>=10; J<sub>4,5</sub> = 12.3); 5.29-5.30 (1H, H-4<sup>1</sup>, დ,დ, J<sub>4,3</sub>= 9.8; J<sub>4,5</sub> = 9.9); 3.62-3.68 (1H, H-5, მ); 3.90-4.0 (1H, H-5<sup>1</sup>, მ); 4.08-4.1 (2H, H-6, დ,დ, J<sub>5,6</sub>=4,6; J<sub>5,6<sup>1</sup></sub> = 2,7; J<sub>6,6<sup>1</sup></sub> = 12,5); 4.11- 4.14 (2H, H-6<sup>1</sup>, დ,დ, J<sub>5,6</sub>=3,2; J<sub>5,6<sup>1</sup></sub> = 1,9; J<sub>6,6<sup>1</sup></sub> = 12,3 CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>3</sub>); 3.55-3.60 და 3.78-3.84 (2H, 2მ, RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SiR<sub>3</sub>); 1.85-1.90 და 1.92-1.98 (2H, 2მ, RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SiR<sub>3</sub>); 1.62-1.70 და 1.73-1.82 (2H, 2მ, RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SiR<sub>3</sub>); 1.05-1.10 (24H, მ, Si-CH<sub>3</sub>); 2.13-2.18 (24H, მ 8 CO-CH<sub>3</sub>).

### 3.3. დეზაცეტილირების რეაქციები

#### *1,3-დი(0-პროპილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ზის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-*

*ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი 6.* 1,54გ (0,001 მოლი) მე-4 ნივთიერების სუსპენზიას 10 მლ აბს. მეთანოლში ვაცხელებდით წყლის აბაზანაზე 5 წთ 1,5 მლ 0,1 N ნატრიუმის მეთილატის ხსნართან. მიღებულ ხსნარს ვტოვებდით ღამის განმავლობაში. ვფილტრავდით და ფილტრატს ვუმატებდით ეთერს კრისტალების გამოყოფამდე. კვლავ ვფილტრავდით, ნალექს ვრეცხავდით ეთერით და მეთანოლით. რეაქციის მსვლელობას ვაკვირდებოდით თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით. პროდუქტის 5 გამოსავლიანობაა 0.5გ (42%).  $T_{\text{ლ}} 170-171^{\circ}\text{C}$ ;  $R_f 0.42$  (სისტემა ბ);  $[\alpha]_{\text{D}}^{17} +60^{\circ}$  (c 0.52, H<sub>2</sub>O). ნაპოვნია, %: C 66.27; H 6.02; N 2.02; Si 8.94. C<sub>66</sub>H<sub>74</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>. გამოთვლილია, %: C 66.11; H 6.17; N 2.33; Si 9.3. ბმრ <sup>13</sup>C- (δ.მ.ნ.) CDCl<sub>3</sub>: 91.106 და 89.722 (C-1 და C-1'); 69.293 და 67.794 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SiR<sub>3</sub>); 67.041 და 67.151 (C-6 და C-6'); 60.990 და 76.673-77.310 (C<sub>2-5</sub> და C<sub>2'-5'</sub>); 20.697 და 20.661 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SiR<sub>3</sub>); 20.600 და 20.570 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SiR<sub>3</sub>); 126-137 (Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

#### *1,3-დი(0-პროპილ-β-D-გლუკოპირანოზილ)-ზის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-*

*ტეტრამეთილციკლოდისილაზანი 10.* 1.038გ (0.001 მოლი) ნივთიერება 8 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. ვაფილტვრის შემდეგ, ფილტრატს ვაკონცენტრირებდით ვაკუუმში და დარჩენილ მასას ვუმატებდით ეთერს კრისტალების გამოყოფამდე. ვფილტრავდით და ვაკრისტალებდით ჰექსანიდან. პროდუქტის გამოსავლიანობა 0.23გ (34%).  $T_{\text{ლ}} 170-171^{\circ}\text{C}$ ;  $R_f 0.42$  (სისტემა ბ);  $[\alpha]_{\text{D}}^{17} +62^{\circ}$  (c 0.47, H<sub>2</sub>O). ნაპოვნია, %: N 4.0; Si 15.9. C<sub>26</sub>H<sub>58</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>. გამოთვლილია, %: C 44.44; H 8.26; O 27.35; N 3.81; Si 15.29. იწ სპექტრი (ν, სმ<sup>-1</sup>): 3580-3650 (OH); 1220-1248 (Si-CH<sub>3</sub>); 1000, 1150 (C-O-C); 1390-1410 (-CH<sub>2</sub>-) 915 (Si-N).

**3.4. 1,3-დი(0-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზილ)-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდი-**

**სილაზანის სინთეზი [105].**

**1,2,3,4,6-პენტა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა.** 100მლ მმარმჟავას ანჰიდრიდისა და 300მლ მშრალი პირიდინის მდულარე ნარევეს თანდათანობით ვუმატებდით 20გ უწყლო D-გალაქტოზას. მყარი მასის მთლიანად გახსნის შემდეგ შიგთავსს ვადულებდით 10 წთ. მიღებულ ხსნარს ვაორთქლებდით ვაკუუმზე ბლანტ სიროფამდე, შემდეგ ვამატებდით 65მლ ქლოროფორმს. ქლოროფორმიან ხსნარს ვრეცხავდით ცივი წყლით, 3N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> -ით, ნატრიუმის ჰიდროკარბონატით და ვაშრობდით ღამის განმავლობაში ნატრიუმის სულფატზე. გაფილტვრის შემდეგ ხსნარს ვამუშავებდით გააქტივებული ნახშირით, გამხსნელს ვაორთქლებდით ვაკუუმზე, დარჩენილ სიროფს ვანზავებდით 15-20 მლ სპირტით და კვლავ ვაორთქლებდით. მიღებულ მასას ვხსნიდით 65 მლ 96%-იან სპირტში, ვუმატებდით β-D-გალაქტოზის პენტააცეტატის მცირე რაოდენობას და ვტოვებდით მაცივარში ღამის განმავლობაში. გამოიყოფა თეთრი ფერის კრისტალები. მიღებული ნივთიერების გამოსავლიანობაა 13გ (31%). T<sub>ლ</sub> 143-144°C, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>+25.2° (c 0.51, ქლოროფორმი).

**1-0-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა** 2. 0,117გ (0,0003 მოლი) გალაქტოზის β-პენტააცეტატისა და 0.1 მლ (0.0015მლ) ალილის სპირტის ხსნარს 2მლ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-ში ვუმატებთ 0.37მლ BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O-ს (0.003 მოლი) და ვურევდით 5 სთ 0°C ტემპერატურაზე. ეთილაცეტატით განზავების და NaHCO<sub>3</sub>-ით გარეცხავის შემდეგ ფილტრატს ვაყოვნებდით Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ზე ღამის განმავლობაში. ხსნარს ვაკონცენტრირებდით ვაკუუმზე. მიიღება შეფერილი სიროფი. გაკრისტალების შემდეგ ეთანოლი-ნ-ჰექსანიდან ვღებულობდით თეთრი ფერის კრისტალურ ნივთიერებას გამოსავლიანობით 0.07გ (60.8%). T<sub>ლ</sub> 86-87°C.

**1,3-დი(0-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზილ)-ბის-(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი** 5. 3,88გ (0,01 მოლი) 1-0-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-0-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის 2 ხსნარს 15 მლ მშრალ ქლოროფორმში, ვუმატებდით 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. რეაქციის მსვლელობას ვაკვირდებოდით თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით. ნარევის გაცივების და სვეტზე დაყოფის (სისტემა (დ), სილიკაგელი L 50/100) შემდეგ ვიღებდით ქრომატოგრაფიულად სუფთა პროდუქტს **5**. 4.37გ (57.0%) გამოსავლიანობით.  $T_{\text{ლღ}}$   $98-99^\circ\text{C}$ ;  $R_f$  0.73 (სისტემა ა);  $[\alpha]_D^{18} +115^\circ$  (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 ( $\nu$ ,  $\text{სმ}^{-1}$ ): 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 ( $\text{C}=\text{O}$ ).  $^{13}\text{C}$ -ბმრ (δ, მ.წ.)  $\text{CDCl}_3$ : 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-CH<sub>3</sub>) 20.680 და 20.566 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SiR<sub>3</sub>); 20.452-20.422 (RO-CO-CH<sub>3</sub>); 20.543-20.490 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SiR<sub>3</sub>); 124-130 (Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**3.5. 1,3-ბის(1-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-*O*-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზილ)-**

**ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისი-ლაზანის სინთეზი **9** [107]**

4.85გ (0.0125 მოლი) 1-*O*-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-*O*-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის **2** ხსნარს 15 მლ მშრალ ქლოროფორმში ვუმატებდით 10 მლ მშრალ ქლოროფორმში გახსნილ 1.15გ (0,005 მოლი) 1,3-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანს **3** და 0,1 გ კატალიზატორს,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , ჰიდროსილილირების რეაქციას მიმდინარეობდა აზოტის არეში  $60-65^\circ\text{C}$  ტემპერატურაზე, მუდმივი მორევის პირობებში 3-3.5 სთ-ის განმავლობაში. გაცივების და სვეტზე დაყოფის (სისტემა (დ), სილიკაგელი L 50/100) შემდეგ ვიღებდით ქრომატოგრაფიულად სუფთა პროდუქტს **9** გამოსავლიანობით 4.92გ (51.4%).  $T_{\text{ლღ}}$   $160-161.5^\circ\text{C}$ ;  $R_f$  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.  $\text{C}_{42}\text{H}_{74}\text{O}_{20}\text{N}_2\text{Si}_4$ . გამოთვლილია, %: C 48.55; H 7.12; N 2.72; Si 10.79. იწ სპექტრი ( $\nu$ ,  $\text{სმ}^{-1}$ ): 710 (Si-C); 1700 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1020, 1050, 1110 (C-O-C); 925 (Si-N); 1445(-CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$ -ბმრ (δ, მ.წ.)  $\text{CDCl}_3$ : 170-175.88(RO-CO-CH<sub>3</sub>)  $^{13}\text{C}$ -ბმრ (δ, მ.წ.)  $\text{CDCl}_3$ : სპექტრში შეიმჩნევა შემდეგი შთანთქმის ზოლები: 170-175.88 (RO-CO-CH<sub>3</sub>); 20.62 (RO-CO-CH<sub>3</sub>); 70.82-71.05 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SiR<sub>3</sub>); 29.38-29.73 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SiR<sub>3</sub>); 20.78-22.72 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SiR<sub>3</sub>); 8.05-13.40 (Si-CH<sub>3</sub>); 91.90 და 100.88 (C-1 და C-1'); 60.98 და 61.80 (C-6 და C-6'); 66.80-77.51 ( $\text{C}_{2-5}$  და  $\text{C}_{2'-5}'$ ).

3.6. 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის  
ჰიდროსულფირების 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, ვუმატებდით 10 მლ ქლოროფორმში გახსნილ 0,62გ (0,01 მოლი) ეთილმერკაპტანს 11 და 0,1გ  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . რეაქციას ვატარებდით აზოტის არეში მუდმივი მორევის პირობებში 3-3,5 სთ-ის განმავლობაში 75-80°C ტემპერატურაზე. მორეაგირე 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. ნაპოვნია, %: 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;  $^{13}\text{C}$ -ბმრ (δ, მ.ე.)  $\text{CDCl}_3$ ; 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-CH<sub>3</sub>); 72,2 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 25,4 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 18,1 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 21,3 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-); 14,0 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

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 ვუმატებდით 0,76გ (0,01) პროპილმერკაპტანს 12 და 0,1გ  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -ს გახსნილს 10მლ მშრალ ქლოროფორმში, რეაქციას ვატარებდით 75-80°C აზოტის არეში, მუდმივი მორევის პირობებში, მორეაგირე ნივთიერებების მოლური თანაფრდობით 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-გლუკოპირანოზას 15 2,75 გ (59,9%).  $T_{\text{ლ}}$  130-131°C;  $R_f=0,48$  (სისტემა ა);  $[\alpha]_D^{17} +76^0$  (c 0,41, t=16  $\text{CHCl}_3$ ). ნაპოვნია, %: C 51,13; H 6,48; S 6,62  $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}_{10}\text{S}$  გამოთვლილია, %: C 51,71; H 6,94; S 6,90.

$^{13}\text{C}$ -ბმრ (δ, მ.ე.)  $\text{CDCl}_3$ ; 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-CH<sub>3</sub>); 20,1-20,3 (RO-CO-CH<sub>3</sub>); 72,2 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 27,5 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 24,5 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 13,5(RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 10,2 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 8,92 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)

***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 ვუმატებდით 0,76გ (0,01) ნ-ბუტილმერკაპტანს **13** და 0.1გ  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -ს გახსნილს 10 მლ მშრალ ქლოროფორმში, რეაქცია მიმდინარეობდა 75-80°C აზოტის გატარებით და მუდმივი მორევით, მორეაგირე ნივთიერებების მოლური თანაფარდობით 1:1. გაცივების და სვეტზე დაყოფის (სისტემა (დ) სილიკაგელი 50/100) შემდეგ ვიღებდით სუფთა 1-O-(3-ბუტილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზას **16** 2.64გ (55.1%).  $T_{\text{ლლ}}$  142-143°C;  $R_f=0.71$  (სისტემა დ);  $[\alpha]_D^{17}+112.7^0$  (c 0.53, t=16°C  $\text{CHCl}_3$ ). ნაპოვნია, %: C 52.22; H 6.78; S 6.41  $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{O}_{10}\text{S}$  გამოთვლილია, %: C 52.71;

H 7.16; S 6.70.

$^{13}\text{C}$ -ზმრ (δ,მ.წ.)  $\text{CDCl}_3$ ; 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-CH<sub>3</sub>); 20.5-20.6 (RO-CO-CH<sub>3</sub>); 72.2 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 30.0 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 27.8 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 12.57(RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 10.5 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 9.22 (RO-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 7,1

***3.7 . 1-O-ალილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზის***

***ჰიდროსულფირების რეაქციები [109]***

***1-O-(3-ეთილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა 18.***

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 0.62გ (0.01 მოლი) ეთილმერკაპტანს **11** და 0.1გ ბენზოილის ზეჟანგს. რეაქციას ვატარებდით აზოტის არეში მუდმივი მორევის პირობებში 70°C ტემპერატურაზე 3-3.5 სთ-ის განმავლობაში, მორეაგირე ნივთიერებების მოლური თანაფარდობით 1:1. გაცივების და სვეტზე დაყოფის (სისტემა (დ), სილიკაგელი 50/100) შემდეგ მიიღება ქრომატოგრაფიულად სუფთა პროდუქტი **21** გამოსავლიანობით 2.79გ (62%).  $T_{\text{ლლ}}$  105-106°C;  $R_f=0.51$  (სისტემა ზ);  $[\alpha]_D^{17}+17.2^0$  (c 0.35, ქლოროფორმი). ნაპოვნია, %: C 50.22; H 7.09; S 7.42  $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{O}_{10}\text{S}$  გამოთვლილია, %: C 50.66; H 6.71; S 7.12

$^{13}\text{C}$ -ზმრ (δ,მ.წ.)  $\text{CDCl}_3$ ; 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-CH<sub>3</sub>) 20.7-16.3 (RO-CO-CH<sub>3</sub>); 72.3 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 27.4 (RO-

CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 24.08 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 20.6 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-); 12.9(RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-ბმრ (δ,მ.წ.) CDCl<sub>3</sub>, 4.43 (1H, H-1, დ, J<sub>1,2</sub>=8.05 ჰც); 5.18(1H, H-2, დ,დ, J<sub>2,1</sub>=8.05 ჰც, J<sub>2,3</sub>=10.4 ჰც); 4.98 (1H, H-3, დ,დ, J<sub>3,2</sub>=10.5 ჰც, J<sub>3,4</sub>=3.3 ჰც); 5.36(1H, H-4, დ,დ, J<sub>4,3</sub>=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\* (12H, -OCO-CH<sub>3</sub>); 3.88-3.79(2H, ტ RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.61-1.57 (2H, ტ RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 0.48-0.41(2H, ტ RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 0.98-0.72 (2H, ტ RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-); 0.18-0.00 (3H, ტ RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-)

***1-O-(3-პროპილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა 19***

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 12 და 0.1გ ბენზოლის ზეჟანგს. რეაქციას ვატარებდით აზოტის არეში მუდმივი მორევის პირობებში 70°C ტემპერატურაზე 3-3.5 სთ-ის განმავლობაში. მორეაგირე ნივთიერებების მოლური თანაფარდობით 1:1. გაცივების და სვეტზე დაყოფის (სისტემა (დ), სილიკაგელი 50/100) შემდეგ ვიღებდით ქრომატოგრაფიულად სუფთა პროდუქტს 19 გამოსავლიანობით 2.53გ (55.2%). T<sub>ლ</sub> 111-112°C; R<sub>f</sub> 0.51 (სისტემა თ); [α]<sub>D</sub><sup>17</sup> +9.8° (c 0.41, ქლოროფორმი). ნაპოვნია, %: C 51.43; H 6.86; S 6.86; C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>O<sub>10</sub>S გამოთვლილია, %: C 51.7; H 6.69; S 6.91;

<sup>13</sup>C-ბმრ (δ,მ.წ.) CDCl<sub>3</sub>; 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-CH<sub>3</sub>); 20.5-20.8 (RO-CO-CH<sub>3</sub>); 72.2 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 24.9 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 17.5 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 12.5(RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-); 60.9 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 8.2 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);

***1-O-(3-ბუტილთიოპროპილ)-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზა 20.***

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. მორეაგირე ნივთიერებების მოლური თანაფარდობით 1:1. გაცივების და სვეტზე დაყოფის (სისტემა (გ), სილიკაგელი 50/100) შემდეგ ვიღებდით ქრომატოგრაფიულად სუფთა პროდუქტს 20 2.53გ

(55.2%) გამოსავლიანობით.  $T_{\text{დ}} 98-99^{\circ}\text{C}$ ;  $R_f$  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

$^{13}\text{C}$ -ბმრ (δ,მ.წ.)  $\text{CDCl}_3$ ; 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-CH<sub>3</sub>); 20.6-20.8 (RO-CO-CH<sub>3</sub>); 72.8 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 22.7 (RO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 16.6 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-); 13.9(RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-); 11.5 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 16.0 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 7.5 (RO-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);

### **3.8. აცეტილირებული გლუკოზის და გალაქტოზის 1-S-ცისტეილ წარმოებულების სინთეზი [110]**

**2,3,4,6-ტეტრა-აცეტილ-α-ბრომ-D-გლუკოპირანოზა** 100 მლ ძმარმჟავას ანჰიდრიდში ფრთხილად ვხსნიდით 1მლ ქლორის მჟავას და ჭურჭლის ყინულით გაცივების პირობებში ხსნარს ვუმატებდით 7,5 გ წითელ ფოსფორს, წვეთ-წვეთობით 45გ ბრომს (20<sup>0</sup>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, ქლოროფორმიან ფენას ვრეცხავდით ყინულიანი წყლით (2×200მლ) და ვფილტრავდით (ფოსფორის ნარჩენის მოცილების მიზნით). ფილტრატს ვამუშავებდით გამყოფ ძმარში ნატრიუმის ჰიდროკარბონატის 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<sup>0</sup>C). დარჩენილ მასას ვამუშავებდით მშრალი ეთერით და ვუმატებდით პეტროლენის ეთერს (შეიძლება ნ. ჰექსანიც) ნივთიერების სრულად დალექვამდე. მიიღება თეთრი ფერის ნივთიერება. გამოსავლიანობა 50გ. მეთანოლიდან გადაკრისტალების შემდეგ  $T_{\text{დ.}} 86-87^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{18} 198^{\circ}$ , (c 0.62, ქლოროფორმი).

### **2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-1-S-ცისტეილ-β-D-გლუკოპირანოზა 24**

3.15გ (0.022 მოლი) L-ცისტეინჰიდროქლორიდის, 117მლ აცეტონის და 24გ (0,06 მოლი) აცეტობრომგლუკოზის ნარევის ვუმატებდით კალიუმის კარბონატის



ნაჯერ ხსნარს და ვურევდით 1.5 სთ ოთახის ტემპერატურაზე. ძმარმჟავით განეიტრალების შემდეგ ვაზავებდით წყლით ნალექის გამოყოფის შეწყვეტამდე. გაფილტვრისა და მეთანოლიდან ორჯერადი გადაკრისტალების შემდეგ მიიღება ქრომატოგრაფიულად სუფთა პროდუქტი. გამოსავლიანობა 13,3 გ (50,5%).  $T_{\text{ლ}} 203-205^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} +8.7^{\circ}$  (c 0.63,  $\text{CHCl}_3$ );  $R_f$  0.82 სისტემა (კ). ნაპოვნია, %:  $[\alpha]_{\text{D}}^{18}$  C 44.82; H 5.19; S 6.84; N 2.78.  $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_{11}\text{SN}$ . გამოთვლილია, %: C 5.28; H 5.5; S 7.1; N 3.1. მას-სპექტრში შეინიშნება მოლეკულური იონის პიკები  $m/z$ : 450 ( $\text{M}-1$ )<sup>+</sup>; 436 ( $\text{M}-15$ )<sup>+</sup>; 434( $\text{M}-17$ )<sup>+</sup>; 332( $\text{M}-59-60$ )<sup>+</sup>; 391 ( $\text{M}-60$ )<sup>+</sup>; 392( $\text{M}-59$ )<sup>+</sup>; 328 ( $\text{M}-123$ )<sup>+</sup>; 215( $\text{M}-4-59$ )<sup>+</sup>; 177. 205 და 73 მასური რიცხვის მქონე იონების წარმოქმნა გამოწვეულია  $\text{C}_3-\text{C}_4$ ,  $\text{C}_2-\text{C}_3$  და  $\text{C}_5-\text{C}_6$  ბმების გახლეჩვით.

### *2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-1-S-ცისტეილ-β-D-გალაქტოპირანოზა [26]*

აცეტობრომგალაქტოზა **25** სინთეზირებული იქნა აცეტობრომგლუკოზის ანალოგიურად. მხოლოდ რეაქცია მიმდინარეობდა 2,5 სთ განმავლობაში. გაფილტვრისა და მეთანოლიდან ორჯერადი გადაკრისტალების შემდეგ მიიღება ქრომატოგრაფიულად სუფთა პროდუქტი [26] გამოსავლიანობა 14,25გ (54,22%).  $T_{\text{ლ}} 145-146^{\circ}\text{C}$ .  $R_f$  0,69 სისტემა (კ). ნაპოვნია, %: C 45,67; H 5,78; S 7,24; N 2,84.  $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_{11}\text{SN}$ . გამოთვლილია, %: C 45,23; H 5,5; S 7,1; N 3,1.  $^{13}\text{C}$ - ბმრ (δ, მნ.),  $\text{CDCl}_3$ : 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(5CO); 35,42,0 ( $2\text{CH}_2$ ); 15-24 ( $4\text{CH}_3$ )

ნახშირწყლების წარმოებულების დერივატიზაცია. 0,2 გ ნიმუშს ვხსნიდით 4 მლ პირიდინში ოთახის ტემპერატურაზე, ვამატებდით 0,6 მლ ჰექსამეთილდისილანსა და 0,4 მლ ტრიმეთილქლორსილანს. ენერგიულად ვურევდით 2-5 წთ. გაფილტვრის შემდეგ ხსნარს ვაორთქლებდით ვაკუუმზე ( $40^{\circ}\text{C}$ ). შემდეგ კი ნიმუშს ვხსნიდით ნ.ჰექსანში და უშუალოდ შეგვყავდა ქრომატოგრაფში.

## 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-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანთან, 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-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანი.
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-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანთან. სინთეზირებულია 1,3-დი(O-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზილ)-ბის(დიფენილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრაფენილციკლოდისილაზანი და 1,3-დი(O-პროპილ-2,3,4,6-ტეტრა-O-აცეტილ-β-D-გალაქტოპირანოზილ)-ბის(დიმეთილსილილ)-2,2,4,4-ტეტრამეთილციკლოდისილაზანი.
4. პირველადაა შესწავლილი 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-პროპილთიოპროპილ)-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 ნახშირწყლისშემცველ ნაერთებში.
7. სინთეზირებულ ნაერთთა აგებულება დადგენილია კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით: ელემენტური ანალიზით, პოლარიმეტრიით, იწ-, <sup>13</sup>C-ბმრ- და <sup>1</sup>H-ბმრ სპექტროსკოპიით. სპექტრული მონაცემების საფუძველზე დადგენილია, რომ აღნიშნული რეაქციები მიმდინარეობს მარკოვნიკოვის წესის საწინააღმდეგოდ.
8. აირ-თხევადი ქრომატოგრაფის გამოყენებით დადგენილ იქნა სინთეზირებულ პროდუქტთა ქრომატოგრაფიული მახასიათებლები.
9. ალილგლიკოზიდების ჰიდროსილილირების და ჰიდროსულფირების რეაქციათა მიმართულების თეორიული დასაბუთების მიზნით ჩატარებულია კვანტურ-ქიმიური გათვლები ნახევრადემპირიული **AM1** მეთოდით.
10. ჩატარებულია სინთეზირებული პროდუქტების მიკრობიოლოგიური გამოცდა.

დადგენილია, რომ საკვლევი ნივთიერებები ხასიათდებიან ბაქტერიოციდული თვისებებით. ისინი შერჩევითად მოქმედებენ მიკროორგანიზმთა ზრდა-განვითარებაზე, აინჰიბირებენ ფიტოპათოგენურ ბაქტერიებსა და ტესტ-მიკროორგანიზმებს.

## ლიტერატურა

1. Химия углеводов. Кочетков Н.К., Бочков А.Ф., Дмитриев Б.А., Усов А.И., Чижов С.С., Шибаев В.Н. М., Химия, 1967.
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  $\beta$ -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 Glikozilation 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., Промеждение гидридов кремния к непредельным соединениям в присутствии карбонила никеля" *Изв.АН СССР, сер.хим.*, 1963, №4, с. 761-763.
21. "Encyclopedia of Catalysis", Marciniak 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", Marciniak 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. Marciniak B., Foltynowicz Z., Urbaniak W., “Aminoorganosiloxane-silicate-supported rhodium complexes as catalyzed 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. Жури́нская Н.Т., Миро́нов В.Ф., Петро́в 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 Marciniak “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-dimesityl-dihydromidazol-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, Л1116.

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. 1001-1000
40. Jonson G. and Stadler R. Carbohydrate modified polysiloxanes II. Synthesis via hydrosylation of mono-, di- and oligosaccharide allylglycosides. *Acta Polymer.*, 1994, vol. 45, pp. 14-20.
41. Takano K., Nakatsubo F., Murakami K. 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 Isebe Minoru. Stereoselective synthesis of sugar allenes and their hydrosilylation catalyzed by bis(cobalto)octacarbonyl. *Tetrahedron*, 2001, vol. 57, pp. 10241-10246.
46. Капланский С.Я., Озерецковская 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. Озерецковская 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. Госхимиздат. 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. Уждавини 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. Каталические 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. Каталические 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 Каталический синтез Н-алкиларилсульфидов. Нефтехимия, т. 6, №6, с. 898-901, 1976.
66. Гаджиев М.К. Арешидзе Х.И. Барабадзе Ш.Ш. Каталический синтез циклопентил-, циклогексил-, и метилциклогексилфенилсульфидов. Азерб. Хим., ж. №4, с. 48-50, 1977.
67. Гаджиев М.К. Арешидзе Х.И. Каталическое 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-ацилокси-(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 дегидратация 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. Вестник 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  $\alpha$ -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. 12 науч. сессии 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 (С2-С4) Сообщение АНГССР, 1977, т. 87, №3, с.594-596.
87. Гаджиев М.К. Гоголадзе Д.Д. Майсурадзе Г. В.Реакция Н-пропантиола с аллиловым 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 серосодержащих 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.Стекман 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. "Высшая 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 Engineering News, 2005, №5, p. 153-155.
104. Toshiyuki T., Takano, F., Fumiaki, Nakatsubo. Carbohydrate Research, 1990, 203,341-342.
105. Sidamonidze N.N., Janiashvili L. K., Vardiashvili R.O., Isakadze M.O. Hydrosilylation 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. ნ.ნ. სიდამონიძე, ლ. ჯანიაშვილი, რ. ვარდიასვილი, 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. სამეცნიერო ნაშრომი. თბილისი, 09.14.2005წ. (საავტორო უფლება, სერტიფიკატი №1556).
108. ნ.ნ. სიდამონიძე, ე. ჭაჭუა, რ. ვარდიასვილი, მ. ისაკაძე. 1-О-ალ-ილ-2,3,4,6-ტეტრა-О-აცეტილ-β-D-გლუკოპირანოზის ჰიდროსულ-ფირების 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-galactopiranosе. International Conference "Advanced Materials and Technologies", Tbilisi, Georgia, 10-11 May 2006. p.49.
110. ნ. სიდამონიძე, რ. ჩიქვინიძე, მ. ისაკაძე, რ. გახოვიძე. 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., Вениц М., Химия аминокислот и пептидов. М., Мир. 1965.
114. რ.ო. ვარდიასვილი, ნ.ნ. სიდამონიძე, მ. ისაკაძე ბ.გ. გორგილაძე. ალილ-გლიკოზიდების 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. Проктическое 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.