

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემია
პ.მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული
ქიმიის ინსტიტუტი

ნინო ქავთარაძე

იუგლონისა და მისი ნაწარმების სინთეზი და კვლევა

ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის სამეცნიერო ხარისხის
მოსაპოვებლად წარმოდგენილი

დ ი ს ე რ ტ ა ც ი ა

02.00.22 – ქიმიური ეკოლოგია

სამეცნიერო ხელმძღვანელები: ავთანდილ დოლიძე
ქიმიის მეცნიერებათა
დოქტორი, პროფესორი

როინ ჭედია
ქიმიის მეცნიერებათა
კანდიდატი

სარჩევი

შესავალი.

თავი I. ლიტერატურის მიმოხილვა.

1. ბუნებრივი ნაერთები, როგორც მცენარეთა დაცვის საშუალებები.

1.1. ალელოპათია. მცენარეთა შორის ურთიერთქმედების ფორმები.

1.2. ქიმიური ურთიერთქმედებები მცენარესა და ცოცხალ ორგანიზმებს შორის.

1.3. ნაფთოქინონები.

1.3.1. 1,4-ნაფთოქინონების სინთეზი.

1.3.2 1,4-ნაფთოქინონების ქიმიური თვისებები.

1.4. ბუნებაში გავრცელებული ნაფთოქინონები.

1.5.1. იუგლონი. იუგლონის სინთეზი.

1.5.2. იუგლონის ქიმიური თვისებები.

თავი II. მიღებული შედეგების განსჯა.

2.1. იუგლონის გამოყოფა ბუნებრივი ნედლეულიდან.

2.2. იუგლონის სინთეზის მეთოდები.

2.3. იუგლონისა და მისი ნაწარმების მიღება და გამოყენების შესაძლო სფეროების დადგენა.

თავი III. ექსპერიმენტული ნაწილი.

3.1. იუგლონის ექსტრაქცია ბუნებრივი ნედლეულიდან.

3.2. იუგლონის მიღების I სქემა.

3.3. იუგლონის მიღების II სქემა.

3.4. იუგლონის სინთეზი შუალედური

პროდუქტების გამოყოფის გარეშე.

3.5.1. ქრიზანტემას მჟავის სინთეზი.

3.5.2. ქრიზანტემას მჟავის ქლორანჰიდრიდის სინთეზი.

3.6. იზონაფთაზარინის მიღება ნაფთალინიდან.

3.7. იზონაფთაზარინის მიღება β -ნაფთოლიდან.

3.8. 2-(1-ნაფთილმეთილ)-იმიდაზოლინის მიღება.

3.9. იუგლონის ნაწარმების სინთეზი.

დასკვნები.

ლიტერატურა.

შესავალი

თანამედროვე სოფლის მეურნეობა შეუძლებელია მცენარეთა დაცვის ეფექტური საშუალებების გარეშე, რომლებიც გამოიყენებიან მცენარეთა მავნებლებთან, დაავადების გამომწვევ მიკროორგანიზმებთან და სარეველებთან საბრძოლველად. პესტიციდების გამოყენება მაღალეფექტურია, მაგრამ ამავე დროს დიდ ეკოლოგიურ პრობლემებსაც ქმნის. ამიტომ სასურველია მცირე ეკოლოგიური დატვირთვის მქონე მცენარეთა დაცვის ახალი საშუალებების შექმნა.

ამასთან დაკავშირებით, ახალი თაობის მცენარეთა დაცვის ქიმიური საშუალებების შემუშავებაში, პერსპექტიულია იმ იდეების გამოყენება, რომლებიც ბუნებამ თავად შექმნა. კერძოდ, ისეთი ნაერთების მიღება, რომლებიც მცენარეთა დაცვის ბუნებრივი საშუალებების ანალოგიურია. ბუნებამ ევოლუციის პროცესში მრავალი ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთი შექმნა, რომლებიც მცენარეთა დაცვის ენდოგენურ ქიმიურ საშუალებებსა და ბიორეგულატორებს წარმოადგენენ. მათი აქტიური დოზები უმნიშვნელოა, ხშირ შემთხვევაში დაბალპერსისტენტული, ხოლო ბიოლოგიური მოქმედება კი მაღალსელექტიური.

მცენარეები და ცხოველები აწარმოებენ ორგანულ ნაერთებს, რომლებიც გავლენას ახდენენ სხვა მცენარეებისა და ცხოველების ზოგად მდგომარეობაზე, ყოფაქცევაზე და ბიოლოგიაზე. ორგანიზმებს შორის ამ ტიპის ქიმიურ ურთიერთქმედებებს მნიშვნელოვანი ადგილი უკავიათ ბუნებრივ ეკოსისტემებში. ისინი მნიშვნელოვან როლს ასრულებენ მიწათმოქმედებაში, მეხალეობაში, მეტყევეობაში და სხვ.

მეორეს მხრივ, მეორადი მცენარეული მეტაბოლიტები და მათ საფუძველზე მიღებული ნივთიერებები ფართოდ გამოიყენებიან

სამედიცინო დანიშნულების პრეპარატების წარმოებაში. ამ მხრივ მნიშვნელოვან გამოყენებას პოულობენ ნაფთოქინონები, რომლებიც წარმოადგენენ K ვიტამინების წარმოებისათვის საბაზისო ნივთიერებებს. ერთ-ერთ მნიშვნელოვან მცენარეულ მეტაბოლიტს წარმოადგენს იუგლონი – 5-ჰიდროქსი-1,4-ნაფთოქინონი. იგი გამოყოფილ იქნა ჩვეულებრივი კაკლის (*Juglans regia*) ნაყოფის მწვანე გარსიდან. მას გააჩნია მრავალმხრივი მოქმედება (ჰერბიციდური, ფიტოციდური, ანტიკანცეროგენული და სხვ.). მისგან სინთეზირებულია სიმსივნური წარმონაქმნების ინჰიბიტორები, ტეტრაციკლური ანტიბიოტიკები, რომლებიც გამოიყენებიან მედიცინაში ასევე პნევმონიის, ჰონორეის, ბრუცელიოზის, ტიფის, მენინგიტის და სხვა ინფექციური დაავადებების სამკურნალოდ.

ხალხური მედიცინა ფართოდ იყენებდა კაკლის ფოთლების, მწვანე ნაყოფისა და ნაჭუჭის ექსტრაქტებს (ნახარშები) მრავალი დაავადების სამკურნალოდ. ნახარშს ასევე იყენებდნენ შალის შესაღებად. მთლიანად კაკალს უნიკალური თვისებები გააჩნია და ის წარმოადგენს ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების წყაროს.

ბუნებრივი ნედლეულიდან იუგლონისა და მისი ნაწარმების სინთეზი და გამოყენების შესაძლო სფეროების დადგენა აქტუალური პრობლემაა. ამასთან ერთად, იუგლონის სინთეზის ოპტიმალური სქემის დამუშავება, ასევე მისი ანალოგების (1,4-ნაფთოქინონების ნაწარმები) მიღება და მათი შემდგომი მოდიფიკაცია, იუგლონისა და მისი ნაწარმების იმობილიზაცია ორგანულ და არაორგანულ სარჩულებზე ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი საკითხია ქინონური ნაერთების ქიმიაში.

თავი I. ლიტერატურის მიმოხილვა

1. ბუნებრივი ნაერთები, როგორც მცენარეთა დაცვის საშუალებები

1.1. ალელოპათია. მცენარეთა შორის ურთიერთქმედების ფორმები

ქიმიურ ნივთიერებებს, რომელთა მეშვეობითაც ერთი სახეობის ორგანიზმები გავლენას ახდენენ სხვა სახეობის ორგანიზმების პოპულაციების საერთო მდგომარეობაზე, ზრდა-განვითარებაზე, ქცევაზე და ბიოლოგიაზე “ალელოქიმიკატებს” (allelochemicals) უწოდებენ. ეს საერთო ტერმინი ამერიკელმა მეცნიერმა უითიკერმა შემოიტანა [1]. ბუნებრივია, ნაერთთა ამ ჯგუფს არ მიეკუთვნებიან ის ნივთიერებები, რომლებსაც სხვა სახეობის წარმომადგენლები საკვებად იყენებენ.

ალელოპათია მეცნიერების დარგია, რომელიც სხვადასხვა სახეობის მცენარეებს შორის არსებულ რთულ ბიოქიმიურ ურთიერთქმედებებს შეისწავლის, ხოლო ქიმიურ ნივთიერებებს, რომელთა მეშვეობითაც ეს ხორციელდება ალელოპათიური აგენტები ეწოდებათ. ეს ურთიერთქმედებები შეიძლება განხორციელდეს მცენარეების უშუალო მეზობლობისას მათი ფესვებისა და ფოთლების მიერ ქიმიური ნივთიერებების გამოყოფის გზით. მცენარის ფოთლები გამოყოფენ აქროლად ნივთიერებებს (მაგ. ძლიერ არომატული მცენარეები) ან წყალში ხსნად ნაერთებს, რომლებიც მორწყვის პირობებში ან წვიმის დროს ჩამოირეცხებიან და ნიადაგში ხვდებიან. მაგალითად, კრიზანტემას (*Chrysanthemum morifolium*) ფოთლებიდან ჩამორეცხილი ქიმიური ნივთიერება თრგუნავს ბევრი სხვა სახეობის

მცენარის ზრდა-განვითარებას [2]. ამ საკითხთან დაკავშირებით უამრავი მაგალითის მოყვანაა შესაძლებელი [3-4].

მცენარეთა ფესვები ასევე დიდი რაოდენობით ბიოლოგიურად აქტიურ წყალში ხსნად ორგანულ ნივთიერებებს გამოყოფენ, რომლებიც წარმოადგენს ზრდა-განვითარების სტიმულატორებს ან პირიქით, ინჰიბიტორებს. ეს ქიმიური ნაერთები მეზობელი მცენარეების ფესვთა სისტემებით შეიწოვებიან და გარკვეულ გავლენას ახდენენ მათზე [5-9].

მცენარეთა თითოეულ სახეობას თავისი, განსაკუთრებული, მხოლოდ მისთვის დამახასიათებელი ნივთიერებათა ცვლის პროცესი ახასიათებს. ქიმიურმა ნივთიერებამ, რომელსაც მცენარე გარემოში გამოყოფს და რომელიც მისთვის უმნიშვნელოა (ზიანის მომტანი არ არის) შესაძლოა სხვა სახეობის მეზობელ მცენარეზე ძლიერი დადებითი ან უარყოფითი გავლენა იქონიოს.

მცენარეებს შორის ურთიერთქმედება ნიადაგის საშუალებითაც ხორციელდება. ნიადაგში მუდმივად მიმდინარეობს ადამიანისათვის უხილავი ცვლილებები, მცენარეებს და ნიადაგს შორის ნივთიერებათა ცვლის განუწყვეტელი პროცესების ხარჯზე ნიადაგი თვისობრივად იცვლება, იცვლება მისი ორგანული ან მინერალური ნივთიერებების შემცველობა, რამაც მისი ნაყოფიერება შეიძლება გაზარდოს ან შეამციროს.

მცენარის ფესვები ნიადაგში დიდი რაოდენობით ორგანულ ნივთიერებებს გამოყოფენ. დადგენილია, რომ ეს მცენარის მასის 5-10%-ს შეადგენს. ნიადაგში თესლის გაღივების მომენტიდან ნივთიერებათა გამოყოფის პროცესი იწყება, რომელიც ძირითადად მცენარის ყვავილობისას აღწევს მაქსიმუმს და მცირდება ნაყოფის წარმოქმნა-მომწიფების მომენტში.

მცენარის მიერ ნიადაგში გამოყოფილ ზოგიერთ ქიმიურ ნივთიერებას სხვა მცენარის ფესვები შეიწოვენ [10]. ამ შემთხვევაში მცენარეთა შორის თავისებური ხიდების როლს ასრულებენ ბუნებრივი ფესვთაშორისი ან ყლორტოვანი შენაზარდები, სოკოები და სხვა.

ალელოპათიაში ერთი სახეობის მცენარის მიერ გამოყოფილ ტოქსიკურ ნივთიერებებს, რომლებიც სხვა სახეობებისათვის საზიანოა, კოლინებს უწოდებენ. მათი ზემოქმედება სხვადასხვა სახეობის მცენარეზე სპეციფიური და განსხვავებულია. ნიადაგში კოლინების დაგროვება ნიადაგის დაღლას იწვევს. ზოგიერთი მცენარის ერთ ადგილზე დიდი დროის განმავლობაში ზრდამ შეიძლება მისივე განადგურება გამოიწვიოს, რის გამოც სოფლის მეურნეობაში ფართოდ იყენებენ კულტურული მცენარეების დარგვის მონაცვლეობის პრინციპს.

ჩატარებულია მრავალი კვლევა მცენარეთა შორის არსებული რთული ბიოქიმიური ურთიერთქმედებების გამოსავლენად და შესასწავლად. ცნობილია, რომ მრავალი სარეველა მცენარე გარკვეულ გავლენას ახდენს კულტურულ მცენარეებზე. აღსანიშნავია, რომ ეს მათ შორის მხოლოდ მინერალური ნივთიერებების, წყლისა და სინათლისათვის კონკურენციით არ შემოიფარგლება, არამედ ხშირ შემთხვევაში ადგილი აქვს ალელოპათიურ გავლენას. მაგალითად, სელის მოსავალი მნიშვნელოვნად მცირდება სარეველა სელის წიწმატას (*Camelina alyssum*) გავლენით. მისი ფესვები ტოქსინებს არ გამოყოფენ, თუმცა, მისი ფოთლები ძლიერ ინჰიბიტორებს შეიცავენ [11]. ბევრი სარეველა მცენარის წყლიანი ექსტრაქტები ზოგიერთი კულტურული მცენარის თესლების გაღვივებას აფერხებს [12]. ასევე, ბევრი სარეველა და კულტურული მცენარის თესლების ნიადაგში ერთად შეტანისას, უკანასკნელის ზრდა ფერხდება.

ეს ქიმიური ურთიერთქმედებანი კულტურულ და სარეველა მცენარეებს შორის კულტურული მცენარეებისათვის ყოველთვის საზიანო არ არის. ცნობილია კულტურული მცენარეების მიერ სარეველა მცენარეებისათვის მავნე ნაერთების პროდუცირების მრავალი მაგალითი.

აქედან გამომდინარე, შესაძლებელია ბუნებრივი ალელოპათიური აგენტების სინთეზი და მათი გამოყენება სოფლის მეურნეობაში სარეველებთან საბრძოლველად.

ცნობილია, რომ ალელოპათიური აგენტები მონაწილეობას იღებენ მცენარეთა დაავადებებთან დაკავშირებულ პროცესებში, როგორცაა პათოგენების განვითარება და მორფოგენეზი, პათოგენებისა და მცენარეების ანტაგონიზმი, დაავადების სიმპტომების განვითარება და პათოგენებისადმი ამ მცენარის მდგრადობა. ზოგჯერ მცენარეზე მოხვედრილი პარაზიტული სოკოები იღუპება, რაც ძირითადად ამ მცენარის ანტაგონიზმით აიხსნება. ალელოპათია ანტაგონიზმის ერთ-ერთი ფორმაა. მაგალითად, ანტიბიოტიკები, რომლებიც ერთი სახის მიკრობების მიერ სინთეზირდებიან და სხვა სახის მიკროორგანიზმებზე მოქმედებენ, შეიძლება განხილულ იქნას, როგორც ალელოპათიური აგენტები [13]. ზოგიერთი მიკროორგანიზმის ანტაგონისტური აქტივობა შეიძლება გამოყენებულ იქნას, როგორც მცენარის დაავადებებთან ბრძოლის ბიოლოგიური საშუალება [14-16].

1.2. ქიმიური ურთიერთქმედებები მცენარეებსა და ცოცხალ ორგანიზმებს შორის

ეკოსისტემაში მიმდინარე ბიოლოგიურ პროცესებში ერთ-ერთ მნიშვნელოვან ადგილს უკავია მცენარეებსა და ნემატოდებს შორის არსებულ ურთიერთქმედებს. რამდენადაც ნემატოდების გავრცელების არეალი საკმაოდ ფართოა მათ შეუძლიათ მცენარის ფესვთა სისტემის, ღეროს, ფოთლის, ყვავილის, ნაყოფის ან თესლის დაზიანება გამოიწვიონ. მაგრამ ამავედროულად ცნობილია ბევრი მცენარე, რომელიც პირიქით, ნემატოდების ცხოველქმედებას ამცირებს. მაგალითად, კიტრის, ნივრის და სხვა ასობით მცენარის ექსტრაქტი ტოქსიკურია ცხოველთა პარაზიტი ნემატოდებისათვის. ბევრი სამკურნალო მცენარე ანადგურებს ან ორგანიზმიდან განდევნის პარაზიტ ჭიებს [17]. მცენარესა და ნემატოდებს შორის არსებული ქიმიური ურთიერთქმედებანი მთელ რიგ ქვეყნებში გამოიყენება, როგორც მცენარის პარაზიტ ნემატოდებთან ბრძოლის ბუნებრივი საშუალებანი.

მცენარეებისა და ცხოველური ორგანიზმების მნიშვნელოვან და საშიშ პარაზიტებს წარმოადგენენ მწერები, რომლებიც დედამიწაზე ყველაზე ფართოდაა გავრცელებული. ამავე დროს, მცენარეების მიერ გამოყოფილი ქიმიური ნივთიერებები ზემოქმედებენ მწერებსა და სხვა ცოცხალ ორგანიზმებზე. თავიანთი მოქმედების მექანიზმების მიხედვით განასხვავებენ ამ ნაერთთა რამდენიმე კლასს. ატრაქტანტი ქიმიური ნივთიერებაა, რომელიც აიძულებს ცხოველებს იმოძრაონ ამ ნივთიერების წყაროს მიმართულებით. ამ პროცესში ის ქიმიური ნივთიერებები იღებენ მონაწილეობას, რომლებიც საკვებს არ წარმოადგენენ. მაგალითად, აბრეშუმის ჭია ყნოსვითი ორგანოების

მეშვეობით შეიგრძნობს თუთის ფოთლებს და მათი მიმართულებით იწყებს მოძრაობას [18]. ამავე დროს, მცენარეები გამოყოფენ ისეთ ქიმიურ ნივთიერებებს, რომლებიც ცხოველთა ინდივიდების მიერ დაჯგუფებების (აგრეგაციების) წარმოქმნას იწვევენ - არესტანტები. მრავალი ატრაქტანები მაღალი კონცენტრაციით არესტანტებს წარმოადგენენ. მაგალითად, კარტოფილის მცენარის სუნი ატრაქტანული მოქმედების გარდა იწვევს მფრინავი კოლორადოს ხოჭოს აგრეგაციას [19].

მცენარეები გამოყოფენ ისეთ ქიმიურ ნივთიერებებს, როგორცაა სტიმულატორები, დეტერენტები, რეპელენტები და სხვ. სტიმულატორები იწვევენ ცხოველურ ორგანიზმებში ისეთ ქმედებებს, როგორცაა კვება, კვერცხის დადება და სხვა. დადგენილია რომ *Euproctis crysorrhoca*-ის მატლები, რომლებიც ჟუნჟრუკის ფოთლებით იკვებებიან, საკვებად გამოიყენებენ სხვა მცენარეებსაც თუკი მათ ჟუნჟრუკისათვის დამახასიათებელ ტანინის პასტას წავუსმევთ [20].

დეტერენტებს სტიმულატორების საპირისპირო ბუნება აქვთ. ისინი პირიქით, უარყოფითად მოქმედებენ ცხოველური ორგანიზმების კვებასა და ზრდა-განვითარებაზე [21].

რეპელენტები ქიმიური ნივთიერებებია, რომლებიც აიძულებენ ცხოველურ ორგანიზმებს იმოძრაონ ამ ნივთიერების წყაროს საწინააღმდეგო მიმართულებით, ანუ გააჩნიათ დამფრთხობი თვისებები. რეპელენტები და დეტერენტები მცენარეთა დაცვის მნიშვნელოვანი ქიმიური საშუალებებია, რომლებიც ამჟამად ფართოდ გამოიყენებიან სოფლის მეურნეობაში კულტურული მცენარეების პარაზიტებისაგან დასაცავად. ასეთ ნაერთებს მიეკუთვნებიან ალკალოიდები, ეთერები, გლიკოზიდები, საპონინები, ციანოგენური ნივთიერებები, ქინონები, არომატული ნაერთები, ფენოლები და სხვ

[22]. მრავალ ორლებნიან ფარულთესლოვან მცენარეებში ვხვდებით ჯირკვლოვან ბუსუსებს ანუ ტრიქომებს, რომლებიც მეორად პროდუქტებს პროდუცირებენ [23]. ტრიქომების მიერ გამოყოფილი ზოგიერთი ნივთიერების აქროლადი კომპონენტი რეპელენტური ბუნებით გამოირჩევა. მაგალითად, ბალახოვანი მცენარის სუროს (*Andropogon nardus*) ეთეროვანი ზეთი, რომლის ძირითადი კომპონენტი გერანიოლია, წლების განმავლობაში ფართოდ გამოიყენებოდა კოლოების საწინააღმდეგოდ. მცენარეული წარმოშობის რეპელენტებს მიეკუთვნებიან ასევე ევკალიპტის, პიტნის, სამყურას, ანისულას ეთერზეთები.

ასევე ცნობილია მცენარესა და მწერებს შორის ქიმიური ურთიერთქმედების მრავალი სხვა მაგალითი, რომელთაც დიდი მნიშვნელობა ენიჭებათ სოფლის მეურნეობასა და ზოგადად ბიოლოგიაში.

მცენარის მიერ გამოყოფილმა ერთმა და იმავე ნივთიერებამ შესაძლოა ცხოველის ორგანიზმზე მრავალნაირი ზემოქმედება მოახდინოს. ამავე დროს ნებისმიერი მოცემული ეფექტი შესაძლოა ერთი ან რამოდენიმე ქიმიური ნივთიერების მოქმედებით იყოს გამოწვეული.

მცენარეებმა ევოლუციის პროცესში გამოიმუშავეს თავდაცვის ბიოლოგიური საშუალებები პათოგენებისა და ფიტოფაგების წინააღმდეგ [24].

მცენარეთა მიერ პროდუცირებული ეს ნივთიერებები აფრთხობენ მწერებს, ხელს უშლიან მათ კვებას, გამრავლებას, ზრდა-განვითარებას.

ბუნებრივ ეკოსისტემებში მცენარეები თავს ამ ქიმიური საშუალებებით იცავენ. ეს დამატებით ადასტურებს თუ რამდენად ეფექტურია

მცენარეთა თავდაცვის ბუნებრივი საშუალებების გამოყენება სოფლის მეურნეობაში.

სოფლის მეურნეობაში პესტიციდების (ჰერბიციდების, ინსექტიციდების და სხვ.) გამოყენებამ გამოიწვია გარემოს დაბინძურება. მათი საკვებ პროდუქტებში, ჰაერსა და წყალში მოხვედრის საშიშროება აუცილებელს ხდის მოიძებნოს ბუნებისა და ადამიანისათვის ნაკლებად სახიფათო მცენარეთა დაცვის ახალი თაობის ქიმიური საშუალებები.

ბიოლოგიურად აქტიური ბუნებრივი ნაერთების ქიმიური მოდიფიცირებით შესაძლებელი გახდა ეფექტური სასოფლო-სამეურნო დანიშნულების პრეპარატების მიღება. ამის ერთ-ერთი თვალსაჩინო მაგალითია გვირილის ყვავილებიდან გამოყოფილი ქრიზანტემას მჟავის ქიმიური მოდიფიკაციით ახალი სინთეზური ინსექტიციდების – პირეტროიდების წარმოების განვითარება.

ასევე აღსანიშნავია სხვა პერსპექტიული მიმართულებანი მაღალშერჩევითი და ეკოლოგიურად უსაფრთხო პესტიციდების შექმნაში, როგორცაა პროპესტიციდები, ფოტოდაშლადი პესტიციდები და ფოტოდინამიური მოქმედების ჰერბიციდები.

ფოტოდაშლად პესტიციდებს მიეკუთვნებიან ის ნაერთები, რომლებიც სიბნელეში ავლენენ ფუნგიციდურ და ჰერბიციდულ ეფექტს, ხოლო სინათლეზე არააქტიურ და არატოქსიკურ ნაერთებად გარდაიქმნებიან.

ფოტოდინამიური ჰერბიციდების მოქმედების საფუძველია ბიოსინთეზის პროცესების ენდოგენური რეგულაციის მექანიზმები. კერძოდ, ქლოროფილის წინამორბედის ტეტრაპიროლური ნაერთების ბიოსინთეზი. მსგავსი ფოტოდამოკიდებულების ჰერბიციდები, რომლებიც ბუნებრივი მეტაბოლიტის – ამინოლევულინის მჟავას

საფუძველზეა დამზადებული, გამოირჩევა მაღალშერჩევითობით. იგი აზიანებს ორლებნიან სარეველა მცენარეებს, ხოლო მარცვლოვანი კულტურებისთვის კი უსაფრთხოა.

ფოტოდინამიური ჰერბიციდები ეკოლოგიურად უსაფრთხო პრეპარატებია. ეს განპირობებულია იმით, რომ ამ პრეპარატის მოქმედების საფუძველს წარმოადგენს უჯრედშიდა ბიოქიმიური პროცესების ბუნებრივი რეგულატორების ანალოგების გამოყენება. ტოქსიკური მოქმედების მაღალშერჩევითობა დამყარებულია მცენარეული ორგანიზმებში მიმდინარე ბიოლოგიური ეფექტის ფოტოდამოკიდებულებაზე. ფოტოდინამიური პროცესების თავისებურებები შესაძლებელს ხდის მომქმედი პრეპარატების კონცენტრაციების შემცირებას, რაც მნიშვნელოვანია როგორც ეკოლოგიური, ასევე ეკონომიური თვალსაზრისით. ფოტოდინამიური ჰერბიციდებისადმი მცენარეთა სახეობების მიერ რეზისტენტული ფორმების წარმოქმნა ნაკლებად სავარაუდოა.

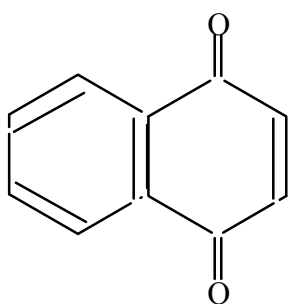
მცენარის ფერმენტული სისტემების ზემოქმედებით პროპესტიციდების მოლეკულები (ქიმიური ნაერთები, რომლებიც საწყისი პესტიციდური აქტივობით არ ხასიათდებიან) განიცდიან ბიოქიმიურ აქტივაციას რის შედეგადაც მცენარის უჯრედში პესტიციდის მოლეკულების გენერაცია–დაგროვებას აქვს ადგილი. ამ პრეპარატების სახეობრივი სპეციფიურობა დამყარებულია კულტურულ და სარეველა მცენარეებში ფერმენტების განსხვავებულ აქტივობაზე [25].

1.3. ნაფთოქინონები

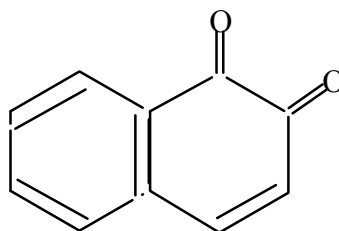
ქინონები ორგანულ ნაერთთა მნიშვნელოვანი კლასია და წარმოადგენენ ციკლურ დიკეტონებს, რომელთა მოლეკულებშიც

კეტოჯგუფები შეუღლებული ორმაგი ბმების სისტემებში შედის. პრაქტიკული ღირებულებით გამოირჩევიან o- და n- ბენზოქინონები; o- და n- ნაფთოქინონები; 9-10 ანტრაქინონები. ქინოიდურ ჯგუფს ზოგიერთი ორგანული საღებარი შეიცავს, ასევე, ბევრი ბუნებრივი ნაერთი.

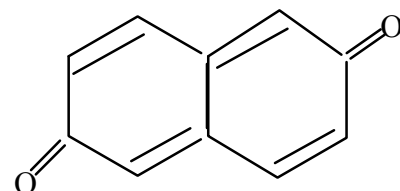
ცნობილია ნაფთოქინონების სამი იზომერი: 1,2-, 1,4- და 2,6- ნაფთოქინონები, რომელთაც ხშირად, შესაბამისად n-, o- და ამფი-ნაფთოქინონებს უწოდებენ.



1,4-ნაფთოქინონი



1,2-ნაფთოქინონი



2,6-ნაფთოქინონი

ფიზერის მიერ [26] განხილულ იქნა იზომერების არსებობის შესაძლებლობები. აღმოჩნდა, რომ 1,5-ნაფთოქინონი არამდგრადია, ხოლო 2,3-ნაფთოქინონის წარმოქმნა არარეალურია ნაფთალინის ბირთვის აღნაგობიდან გამომდინარე (წინააღმდეგ შემთხვევაში დაირღვეოდა ნახშირბადის ოთხვალენტობის პრინციპი). ამფი-ნაფთოქინონისა და ზოგიერთი წარმოებულის მიღება შესაძლებელია, მაგრამ მათ არანაირი პრაქტიკული ღირებულება არ გააჩნიათ. ხოლო 1,2- და 1,4-ნაფთოქინონებსა და მათ ნაწარმებს დიდი თეორიული და პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვთ, განსაკუთრებით კი 1,4-ნაფთოქინონებს. მის წარმოებულებს მიეკუთვნებიან ვიტამინები, ბუნებრივი წარმოშობის მრავალი პიგმენტი, მთელი რიგი ბუნებრივი

და სინთეზური საღებარები, გამოიყენება, როგორც მთრთილავი საშუალება ღებვისას, დამჟანგველად ფოტოგრაფიაში და სხვ. [27,28].

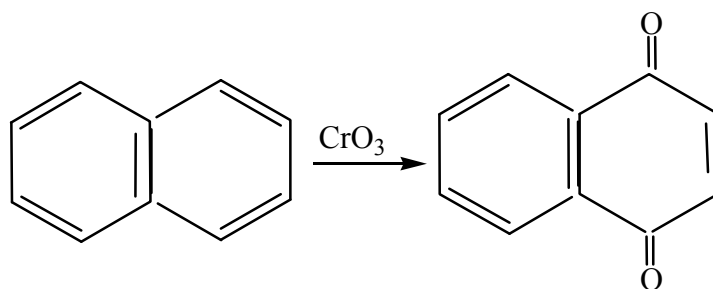
ნაფთოქინონების შეფერილობა სხვა ქინონების მსგავსად დამოკიდებულია ქინონის მოლეკულაში კარბონილური ჯგუფების ურთიერთგანლაგებაზე. 1,2-ნაფთოქინონი წითელი ფერის კრისტალური ნივთიერებაა, არ არის აქროლადი წყლის ორთქლთან, ხოლო 1,4-ნაფთოქინონი ნაკლებად ინტენსიური შეფერილობის ყვითელი ფერის კრისტალურია მკვეთრი სუნით და აქროლადია წყლის ორთქლთან. ამფი-ნაფთოქინონი კი ნარინჯისფერი კრისტალურია.

1.3.1. ნაფთოქინონების სინთეზი

ნაფთოქინონების მიღება სხვადასხვა გზით ხორციელდება.

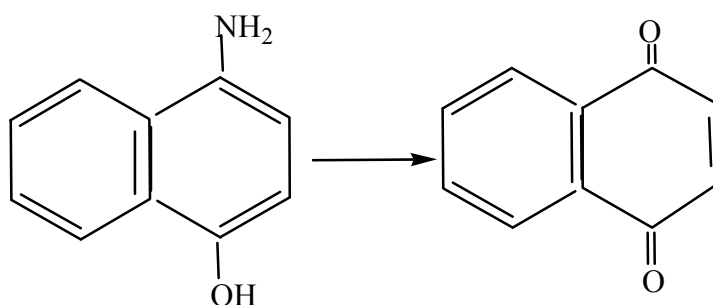
1. ნაფთოქინონების სინთეზის ძირითადი მეთოდი დაჟანგვაა. ეს შეიძლება განხორციელდეს შესაბამისი ნახშირწყალბადების, დიამინო ან ჰიდროქსიამინონაფთალინის, o- ან n- დიჰიდროქსინაფთალინიდან. დაჟანგვის რეაქცია მით უფრო ადვილად და მაღალი გამოსავლით მიმდინარეობს, რაც უფრო ახლოსაა საწყისი ნივთიერების ჟანგვითი ხარისხი ქინონთან.

ნაფთალინის უშუალო დაჟანგვისას ქრომის მჟავით მიიღება 1,4-ნაფთოქინონი:

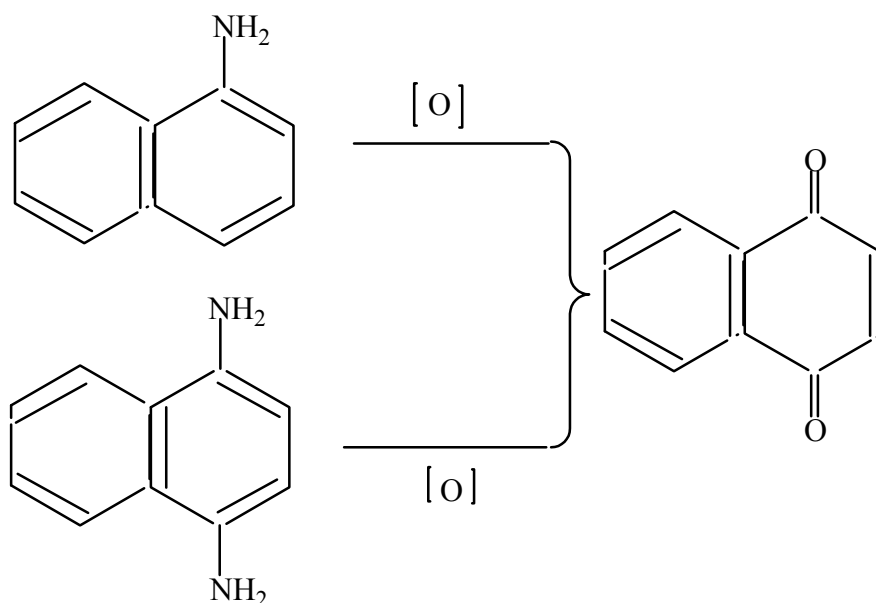


იგი წარმოადგენს ნაფთალინის ჰაერის ჟანგბადით კატალიზური დაჟანგვის თანაურ პროდუქტს. რეაქციის ტემპერატურის გაზრდით

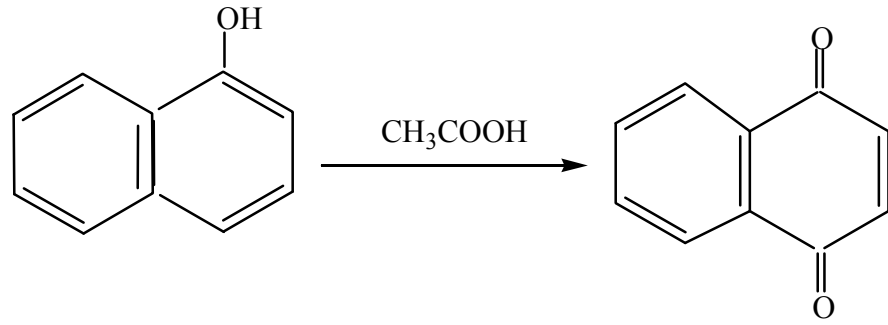
მისი გამოსავლიანობაც იზრდება. კატალიზატორად იყენებენ V_2O_5 , პროცესი 300-600 C-ზე მიმდინარეობს [29]. ნაფთალინის დაჟანგვა ასევე შესაძლებელია წყალბადის პეროქსიდით AcOH-ის არეში კატალიზატორის თანაობისას. კატალიზატორად იყენებენ სულფირებული პოლისტიროლის ფისზე დაფენილ პალადიუმს. გამოსავალი 55% [30]. ნაფთოქინონების სინთეზი შესაძლებელია ამინონაფთოლის ქრომმჟავით დაჟანგვისას ოთახის ტემპერატურაზე, გამოსავალი 78-81%-ია.



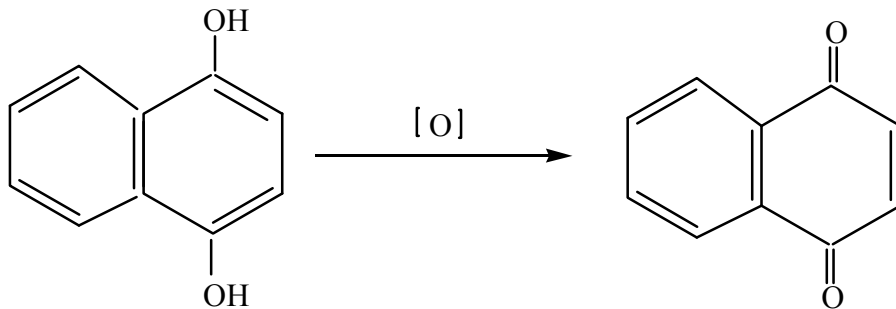
1,4-ნაფთოქინონს ღებულობენ 1-ნაფთილამინის ან 1,4-ნაფთილენდიამინის დაჟანგვისას ქრომის მჟავით. გამოსავალი 50-60%-ია.



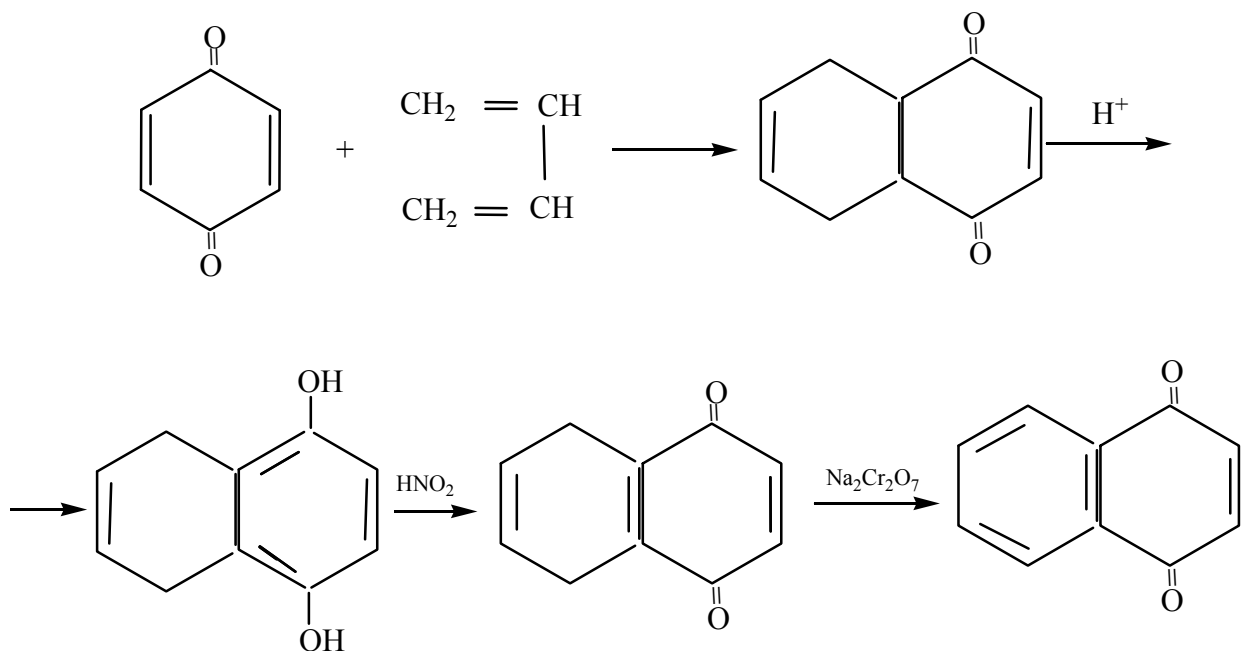
1-ნაფთოლის დაჟანგვისას ზემმარმჟავით მიიღება 1,4-ნაფთოქინონი. გამოსავალი 22%.



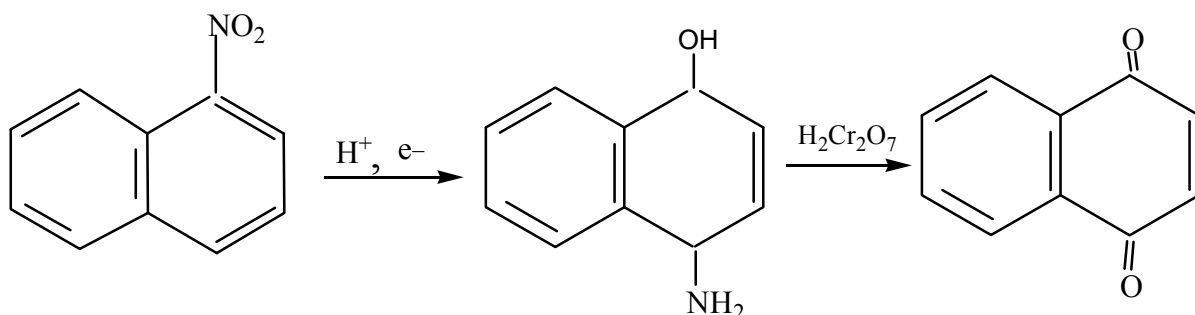
1,4-დიჰიდროქსინაფთალინის დაჟანგვისას ქრომმჟავით ან FeCl_3 -ის წყალხსნარით მიიღება 1,4-ნაფთოქინონი.



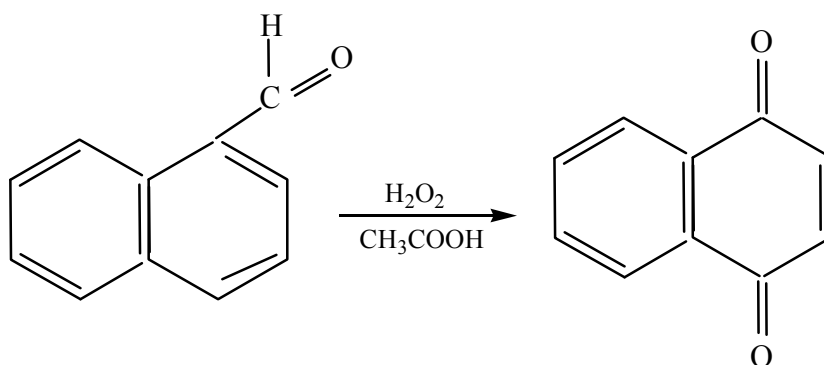
n-ბენზოქინონის კონდენსაციით თხევად 1,3-ბუტადიენთან გაცხელების გარეშე (48სთ) და მიღებული 5,8 დიჰიდრო-1,4-ნაფთოქინონის შემდგომი დაჟანგვით ნატრიუმის ბიქრომატით $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -ით $60-70^\circ\text{C}$ -ზე 1,4-ნაფთოქინონი მიიღება. გამოსავალი 71-83% [31].



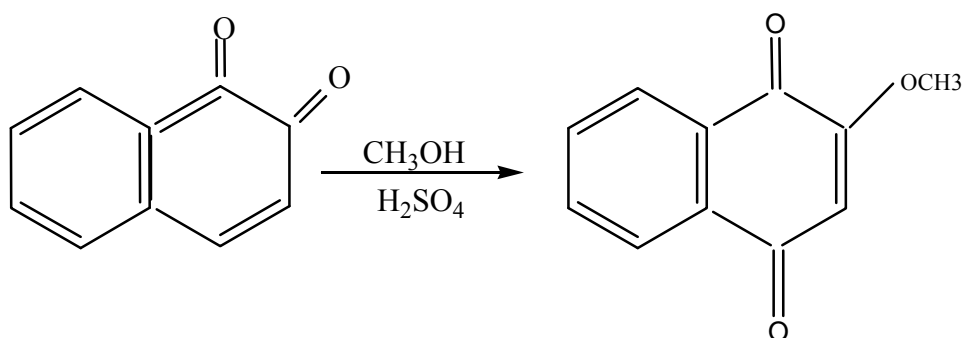
1-ნიტრონაფთალინის გოგირდმჟავისა და ძმარმჟავის თანაობისას ელექტროქიმიური აღდგენით და მიღებული 4-ამინო-1-ნაფთოლის ქრომის მჟავით დაჟანგვისას 90°C-ზე ასევე 1,4-ნაფთოქინონი მიიღება:



1-ნაფთალდეჰიდის დაჟანგვით 30%-იანი წყალბადის პეროქსიდით ძმარმჟავის არეში მიიღება 1,4-ნაფთოქინონი.

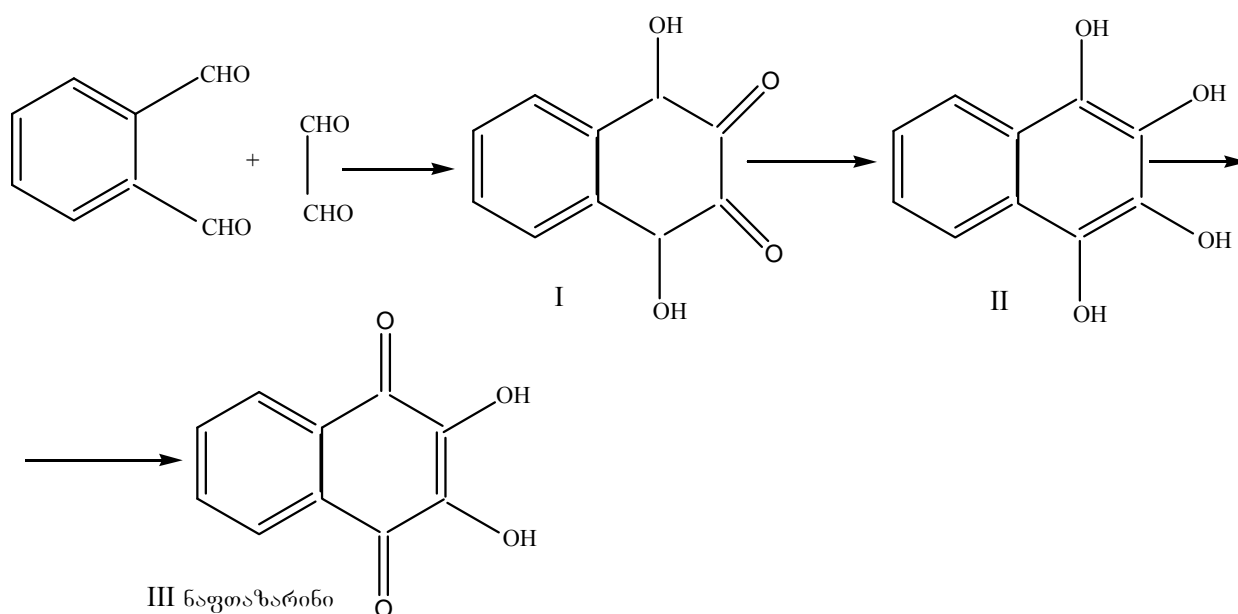


1,2-ნაფთოქინონების ალკოქსირებით შესაძლებელია სხვა ნაფთოქინონების სინთეზი. მაგალითად, 1,2-ნაფთოქინონიდან მიიღება 2-მეთოქსი-1,4-ნაფთოქინონი:

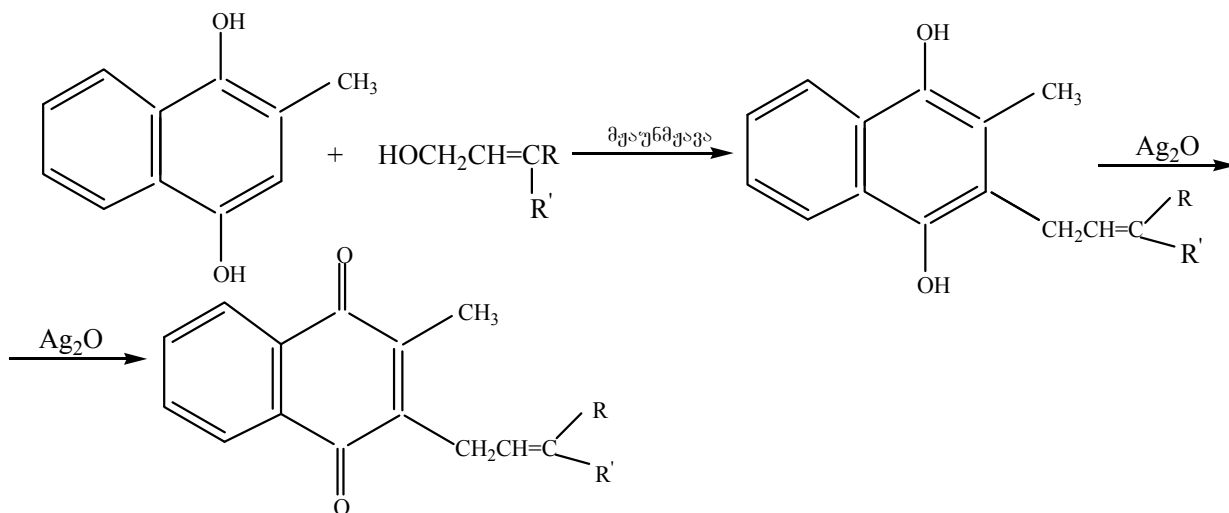


1,2-ნაფთოქინონ-4-ამონიუმის სულფონატი სელენის (IV) ოქსიდით დაჟანგვისას გარდაიქმნება 2-ჰიდროქსი-1,4-ნაფთოქინონად [32].

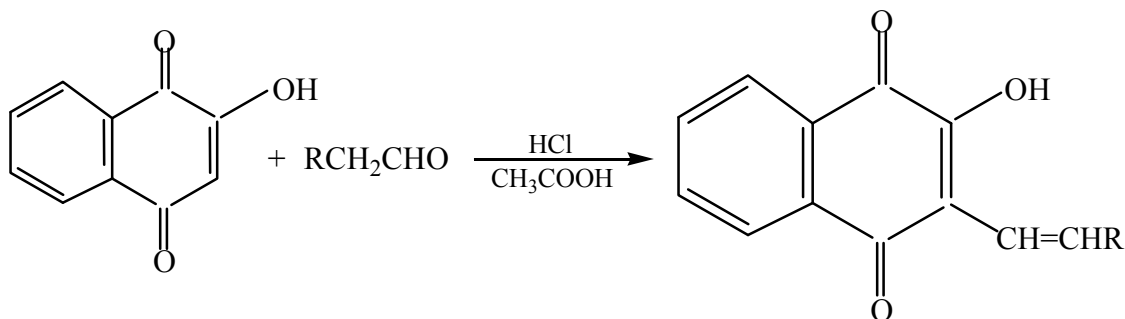
2,3-დიალდეჰიდბენზოლისა და გლიოქსალის ურთიერთქმედებით ციანიდ-იონისა და ჰაერის თანაობისას სუსტ ტუტე არეში მიიღება ქინონი. ამ დროს ადგილი აქვს ორმაგ ბენზოინურ კონდენსაციას, რომლის დროსაც მიმდინარეობს გადაადგილება დიკეტო-დიჰიდროქსი-ტეტრაჰიდრონაფთალინის (I) 1,2,3,4-ტეტრაჰიდროქსინაფთალინში (II), რომელიც ჰაერზე 2,3-დიოქსი-1,4-ნაფთოქინონამდე (ნაფთაზარინი) იჟანგება.



1,4-ნაფთოქინონის ანალოგების მიღება შესაძლებელია 3-მეთილ-1,4-დიჰიდროქსინაფთალინის ალილური სპირტებით აღკვირებისას ფრიდელ-კრაფტის მიხედვით. ეს რეაქცია გამოიყენება სინთეზური ვიტამინების მისაღებად.



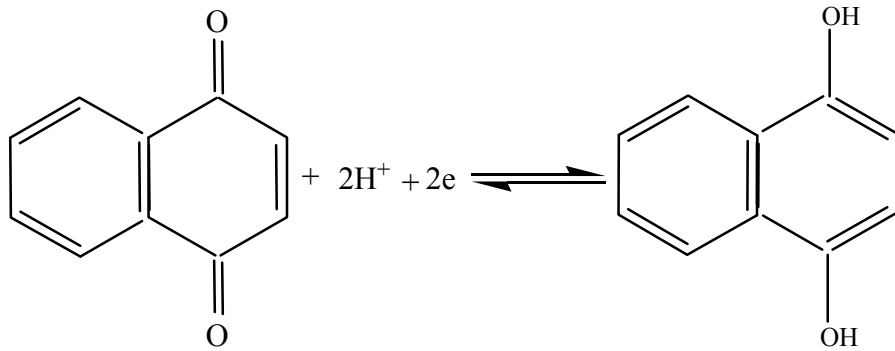
ასევე, 2-ჰიდროქსი-1,4-ნაფთოქინონის ვინილირებით [33,34]:



1.3.2. 1,4-ნაფთოქინონების თვისებები

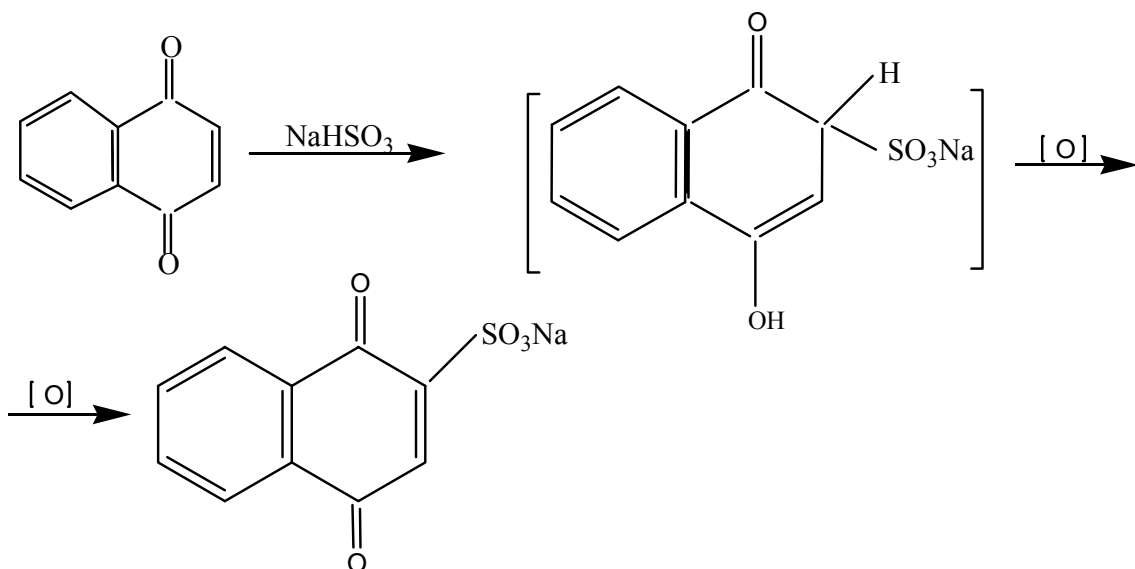
1,4-ნაფთოქინონი ანუ 1-ნაფთოქინონი ყვითელი ფერის ნემსისებრი კრისტალური ნივთიერებაა, მისი ლღობის ტემპერატურაა 128,5⁰C. ადვილად გადაედინება წყლის ორთქლთან. წყალში ცუდად ხსნადია (0,35%), კარგად იხსნება ეთილის სპირტში, ბენზოლში და სხვა ორგანულ გამხსნელებში. 1,4-ნაფთოქინონი უფრო სუსტი დამჟანგველია, ვიდრე 1,2- და 2,6-ნაფთოქინონები. 1,4-ნაფთოქინონი ძლიერი აღმდგენლების მოქმედებით, მაგ. SnCl₂-HCl, P-H₂O₂ და სხვ. აღდგება 1,4-დიჰიდროქსინაფთალინამდე. ანალოგიურად, ის ადვილად ჰიდრირდება მეთილის სპირტში. წყალხსნარებში ნაფთოქინონის აღდგენა ნაფთოჰიდროქინონამდე რაოდენობრივად მიმდინარეობს და

წარმოადგენს შექცევად პროცესს, რომელიც შეიძლება განხილულ იქნას, როგორც ელექტროქიმიური რეაქცია:

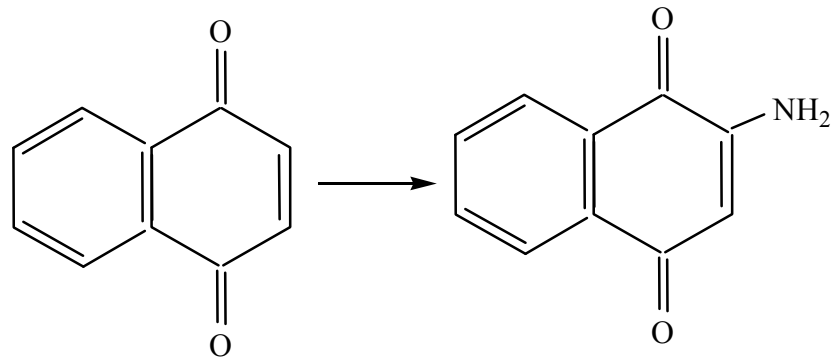


ფიზერმა განსაზღვრა მრავალი ქინონის და მათი ნაწარმების ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალები. აღმოჩნდა, რომ ჯგუფები, რომლებიც ბენზოლის ბირთვში აადვილებენ ჩანაცვლებას, ამცირებენ საწყისი ქინონის ჟანგვა-აღდგენით პოტენციალს. ხოლო ჯგუფები, რომლებიც, პირიქით, აძნელებენ ბენზოლის ბირთვში ჩანაცვლებას, ამ პოტენციალს ზრდიან ანუ აძლიერებენ ქინონის ჟანგვით ბუნებას [35].

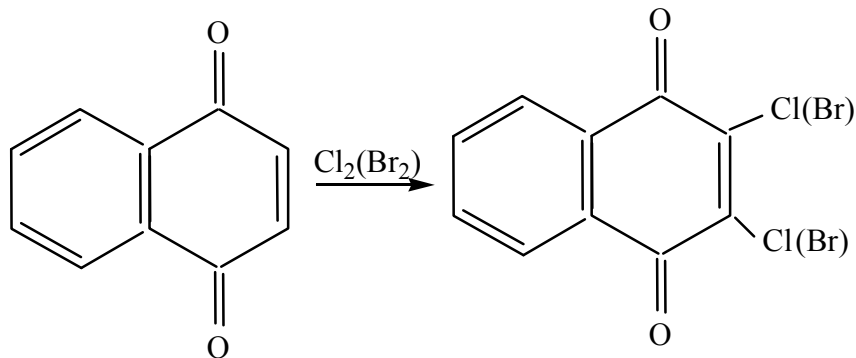
რამდენადაც ქინონები უჯერ კეტონებს წარმოადგენენ, მათთვის დამახასიათებელია 1,4-მიერთების რეაქციები. 1,4-ნაფთოქინონის დამუშავებით ნატრიუმის სულფიტის ხსნარით დაბალ ტემპერატურაზე, ნარევის შემდგომი დამუშავებით განზავებული გოგირდმჟავით და ქრომმჟავით $25^{\circ}C$ -ზე მიიღება 1,4-ნაფთოქინონ-2-სულფომჟავანატრიუმის მარილი:



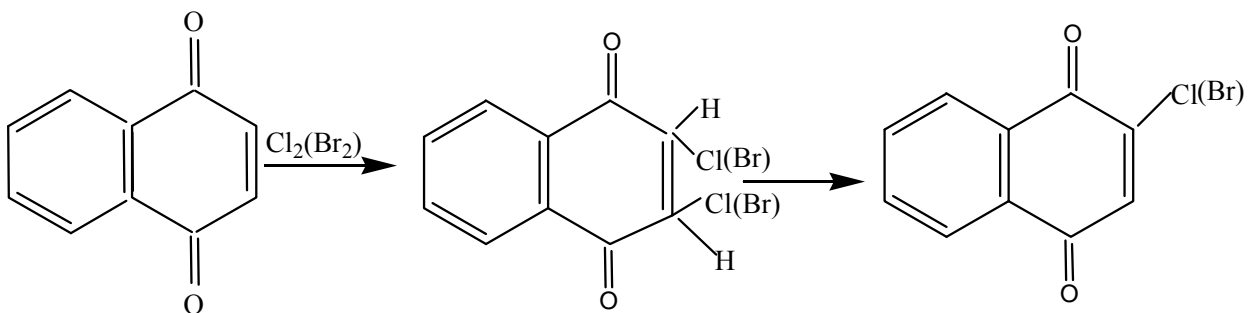
1,4-ნაფთოქინონი ნატრიუმის აზიდის (NaN_3) წყალხსნარის მოქმედებით გარდაიქმნება 2-ამინო-1,4-ნაფთოქინონში.



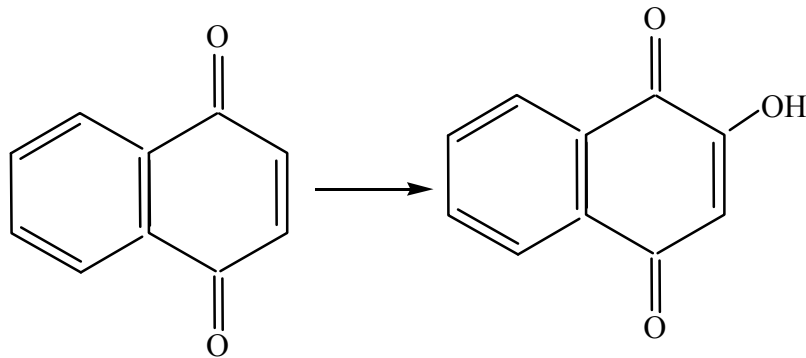
ქლორთან ან ბრომთან ურთიერთქმედებისას მდულარე ძმარმჟავაში იოდის თანაობისას მიიღება 2,3-დიჰალოგენწარმოებულები. აღსანიშნავია, რომ ამ გზით მიიღება 2,3-დიქლორ-1,4-ნაფთოქინონი (დიქლონი), რომელსაც დიდი პრაქტიკული გამოყენება აქვს სოფლის მეურნეობაში, კერძოდ, მწვანე მცენარეების, მცენარეთა თესლების შესაწამლად, წყალმცენარეების საწინააღმდეგოდ:



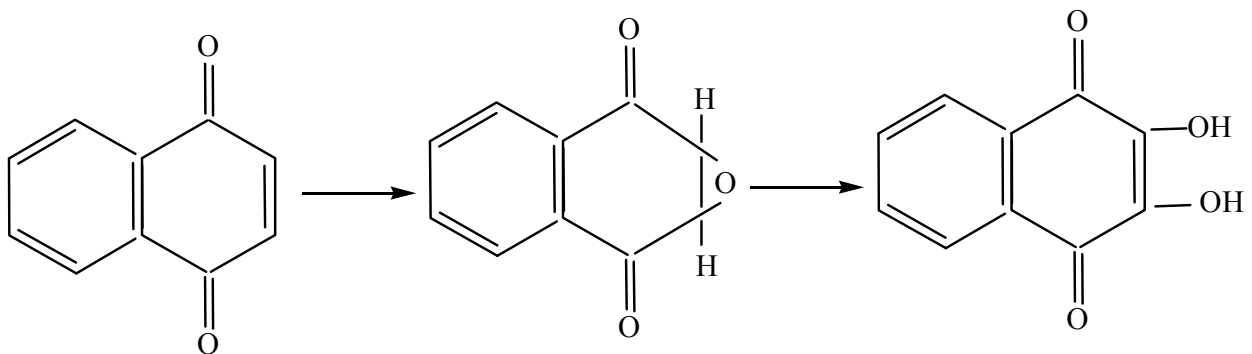
ძმარმჟავას არეში კატალიზატორის გარეშე 1,4-ნაფთოქინონის ჰალოგენირებისას მიიღება 2,3-დიჰალოგენ-2,3-დიჰიდრო-1,4-ნაფთოქინონი, რომლის შემდგომი ურთიერთქმედებით ნატრიუმის აცეტატთან მიიღება 2-ჰალოგენ-1,4-ნაფთოქინონი:



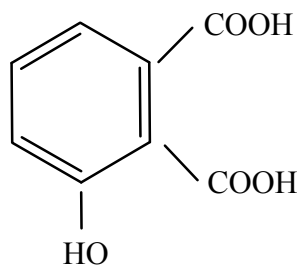
ჰაერის ზემოქმედებით 1,4-ნაფთოქინონზე ტუტე არეში მიიღება 2-ჰიდროქსი-1,4-ნაფთოქინონი:



ჰიპოქლორიტთან ან წყალბადის ზეჟანგისა და ნატრიუმის კარბონატის ეთილის სპირტხსნარებთან ურთიერთქმედებისას 40°C-ზე მიიღება 2,3-ეპოქსიდი, რომელიც მჟავა არეში ჰიდრირებით გადადის იზონაფტაზარინში, რომელიც წარმოადგენს მნიშვნელოვანი სამკურნალო პრეპარატის ოქსოლინის სინთეზის საწყის რეაგენტს.

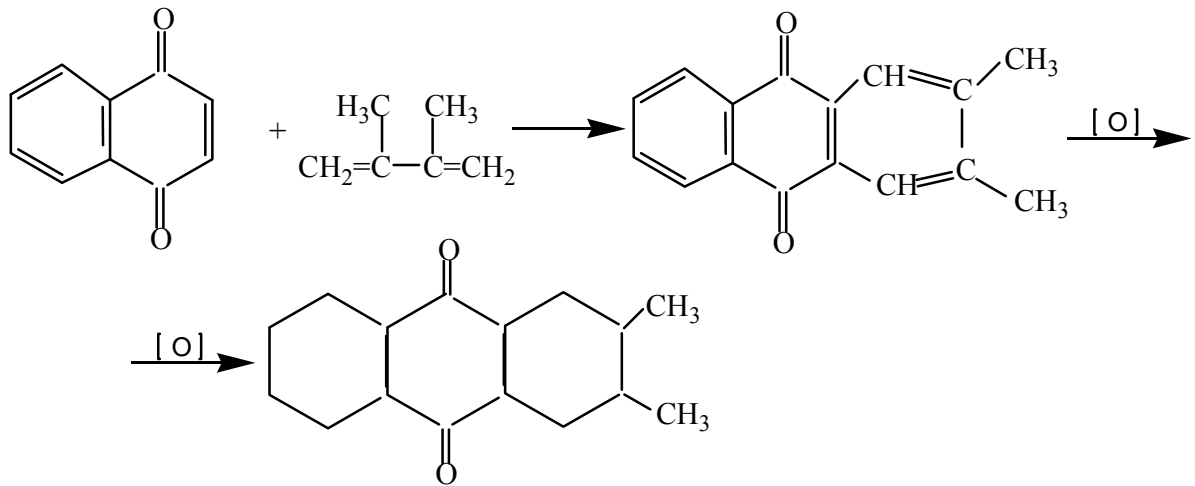


1,4-ნაფთოქინონის უფრო მკაცრ პირობებში დაჟანგვისას, მაგ. პერმანგანატით მჟავე არეში, აზოტმჟავით, ან ჰაერის ჟანგბადით ძირითადად მიიღება 3-ჰიდროქსი-ფთალის მჟავა:

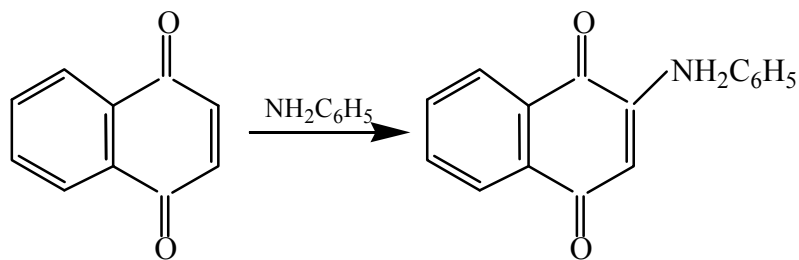


1,4-ნაფთოქინონი შედის კონდენსაციის რეაქციებში (დილს-ალდერის რეაქცია) იმ ნაერთებთან, რომელთაც ორი შეუღლებული ორმაგი ბმა აქვთ. 1,4-ნაფთოქინონის 1,3-ბუტადიენური კონდენსაციისა

და მიღებული ანტრაქინონის დიჰიდროწარმოებულების დეჰიდრირებით შესაძლებელია ანტრაქინონური ჯგუფის ნაერთების მიღება. ასე მაგალითად, 1,4-ნაფთოქინონისა და 2,3-დიმეთილ-1,3-ბუტადიენის კონდენსაციით ეთილის სპირტში 70°C-ზე და რეაქციის პროდუქტის შემდგომი დაჟანგვისას ჰაერის ჟანგბადით მიიღება 2,3-დიმეთილ-ანტრაქინონი:



1,4-ნაფთოქინონის ეთილის სპირტის ხსნარის ჭარბ ანილინთან ურთიერთქმედებისას (100°C) წარმოიქმნება 2-ფენილამინო-1,4-ნაფთოქინონი.



1,4-ნაფთოქინონის დიაზოტირებულ ანილინთან ურთიერთქმედებისას ეთილის სპირტში ჭარბი ძმარმჟავა ნატრიუმის მარილის თანაობისას მიიღება როგორც მონო, ისე 2,3-დიფენილამინო-1,4-ნაფთოქინონი.

1.4. ბუნებაში გავრცელებული ნაფთოქინონები

მებითაა წარმოდგენილი. K_2 ვიტამინების განსასხვავებლად ფრჩხილებში მიუთითებენ გვერდით ჯაჭვში ნახშირბადატომების რაოდენობას ან მასში შემავალი იზოპრენოიდული რგოლების რაოდენობას.

ბუნებრივი K ვიტამინების მოლეკულაში უჯერი ბმების არსებობა განაპირობებს მათ ყვითელ შეფერილობას. ისინი განსხვავდებიან ლლობის ტემპერატურით, მაგალითად, ფილოქინონის ლღ.ტ 20°C , ხოლო მენაქინონ-7-ის $+53,5^{\circ}\text{C}$. ბუნებრივი ვიტამინები წყალში პრაქტიკულად უხსნადებია, მცირედ იხსნებიან ორგანულ გამხსნელებში. ამ ნაერთების ულტრა-იისფერი სპექტრები მსგავსია, რაც მიუთითებს მათი სტრუქტურის იდენტურობაზე. (ულტრა-იისფერი სპექტრები არ არის დამოკიდებული იზოპრენოიდული რგოლების რაოდენობაზე).

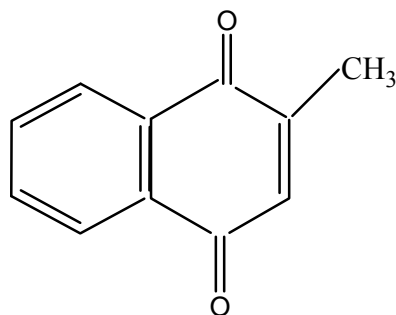
ფილოქინონი ბუნებაში ფართოდ გავრცელებულია, ძირითადად კი მცენარის მწვანე ნაწილებია K_1 -ით მდიდარი. (ამაზე მისი სახელწოდებაც მიუთითებს). მას შეიცავს ყვავილოვანი კომბოსტო, მწვანე ტომატები, კანაფი, ისპანახი, ლუცერნა. მენაქინონები ბაქტერიების, მათ შორის ნაწლავებში მცხოვრებლების ცხოველქმედების პროდუქტია. ამგვარად, ბუნებრივი ვიტამინები ადამიანისა და ცხოველის ორგანიზმში მცენარეულ საკვებთან ერთად ხვდებიან და ნაწილობრივ ნაწლავის მიკროფლორითაც სინთეზირდებიან. მედიცინაში პრეპარატის სახით არ გამოიყენებიან, ამიტომ K ვიტამინების ნაკლებობა მხოლოდ ახალშობილებს შეიძლება ჰქონდეთ, ხოლო ზრდასრულ ადამიანებში ეს შეიძლება გამოწვეული იყოს

ნაღველის უკმარისობით ან ნაწლავებში მიკრობების სულფიდებით ან ანტიბიოტიკებით დათრგუნვით.

K_1 და K_2 ვიტამინები აუცილებელია ცხოველისა და ადამიანის ორგანიზმში სისხლის შედედების პროცესის ნორმალიზაციისა და დაჩქარებისათვის. ვიტამინები თრომბის შედედებისა და წარმოქმნის პროცესში უშუალოდ არ მონაწილეობენ, არამედ სისხლის შედედების მარეგულირებელი სისტემების შემადგენლობაში შედიან. ისინი წარმოადგენენ მცენარეებში ფოტოსინთეზის დროს ფერმენტების კოფაქტორებს. მნიშვნელოვან როლს ასრულებენ ჟანგვითი ფოსფორილირების პროცესში, მონაწილეობას იღებენ რა ცხოველის ორგანიზმებში ენერჯის შენახვის პროცესში.

K_1 და K_2 ვიტამინები მონაწილეობენ პროთრომბინის და VII, IX, X ფაქტორებს შორის რთული სისტემის წარმოქმნაში, კერძოდ, გლუტამინის მჟავის ნარჩენების γ -კარბოქსილირებაში γ -კარბოქსიჯგუფების წარმოქმნით, რომლებიც აუცილებელია კალციუმის იონების შესაბოჭად. ბუნებრივი K_1 და K_2 ვიტამინების გარდა ცნობილია მათი ბევრი სინთეზური ანალოგი, რომელთაც ხშირად უფრო მაღალი ბიოლოგიური აქტიურობა ახასიათებთ [39,40].

აღსანიშნავია, რომ K_1 -ში გრძელი გვერდითი ჯაჭვი არ წარმოადგენს აუცილებელ კომპონენტს სისხლის შედედების პროცესზე მისი მოქმედებისათვის, რამდენადაც K_3 იგივე ფუნქციით ხასიათდება.



აღმოჩნდა, რომ მას სამჯერ მაღალი ბიოლოგიური აქტიურობა ახასიათებს, ვიდრე ფილოქინონს, თუმცა დიდი დოზებით ტოქსიკურია.

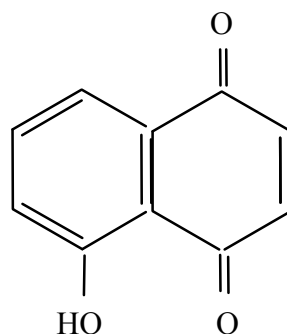
მენადიონი წყალში მცირედ ხსნადი ყვითელი ფერის კრისტალებია, დამახასიათებელი მწვავე სუნით. იწვევს კანისა და ზედა სასუნთქი გზების გაღიზიანებას. სინთეზირებულია მისი ანალოგი ვიკასოლი, რომელიც მენადიონის მსგავსი მაღალი ბიოლოგიური აქტიურობით გამოირჩევა, მაგრამ წყალში ხსნადია და მცირედ ტოქსიკურია. მათი სინთეზი ხორციელდება მეთილნაფთალინის დაჟანგვით და შემდგომი გადაყვანით ხსნად ფორმაში [41].

ვიკასოლი გამოიყენება როგორც K ჯგუფის პრეპარატი სპეციფიური სისხლდენების სამკურნალოდ, რომლებიც დაკავშირებულია პროთრომბინის დაბალ შემცველობასთან. ინიშნება ასევე ბოტკინის, მწვავე ჰეპატიტის, წერტილოვანი და სხვა ტიპის სისხლჩაქცევების დროს, მშობიარობამდე, წინა საოპერაციო პერიოდში.

1.5. იუგლონი

1.5.1. იუგლონის სინთეზის მეთოდები

იუგლონი 1,4-ნაფთოქინონის წარმოებულია. იგი წარმოადგენს 5-ჰიდროქსი-1,4-ნაფთოქინონს. მისი სტრუქტურული ფორმულაა:

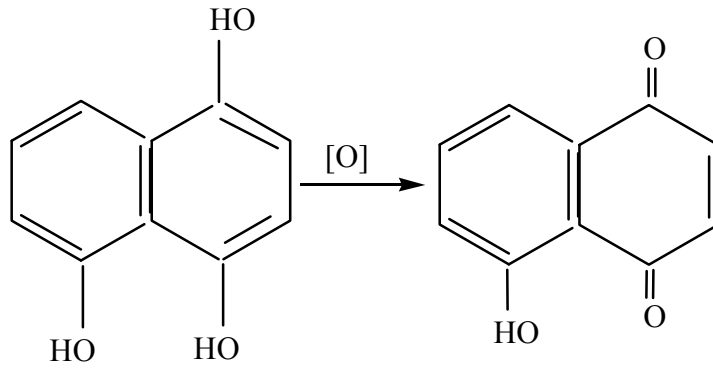


იუგლონის რენტგენოსტრუქტურული გამოკვლევის შედეგად დადგენილია მისი კრისტალური სტრუქტურა. მოლეკულაში ბმების სიგრძე და ვალენტური კუთხეები, რომელთაც გააჩნიათ სტატისტიკური თანმიმდევრობა კრისტალში, დამახასიათებელია ამ ტიპის ქინონური ნაერთების მოლეკულებისათვის. იუგლონის მოლეკულის აღნაგობა ახლოს დგას ნაფთაზარინთან (5,8-დიჰიდროქსი-1,4-ნაფთოქინონი) [42]. ასევე პროტონულ მაგნიტური რეზონანსული სპექტრების (pH - H^1) მონაცემების მიხედვით დამტკიცებულ იქნა იუგლონის მოლეკულაში წყალბადური ბმების არსებობა. ჰიდროქსილური პროტონი სუსტ ველში მდებარეობს (123), რაც შიდამოლეკულური წყალბადური ბმებისთვისაა დამახასიათებელი [43,44]. შესწავლილია იუგლონის წყალხსნარების რადიოლიტიკური გარდაქმნები ნანოსეკუნდური იმპულსური რადიოლიზისა და სპექტროფოტომეტრული რეგისტრაციის მეთოდების მეშვეობით [45].

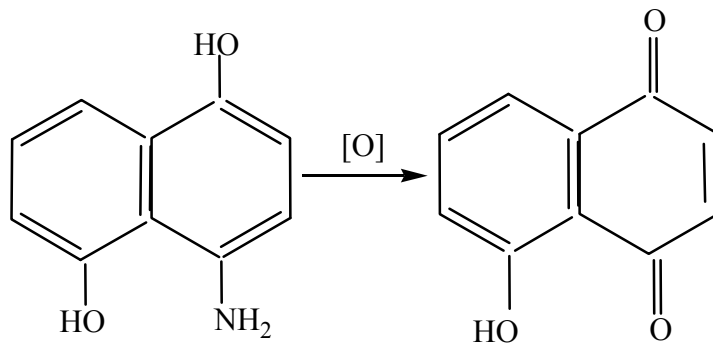
იუგლონი ნარინჯისფერი ნემსისებრი კრისტალებია, მისი ლღობის ტემპერატურაა 153-154 °C. შესაძლებელია მისი წყლის ორთქლის მეშვეობით სარეაქციო ნარევიდან გამოყოფა. მცირედ ხსნადია წყალში, კარგად იხსნება მთელ რიგ ორგანულ გამხსნელებში, ეთერში, სპირტში. სხვა ჰიდროქსინაფთოქინონების მსგავსად ახასიათებს იისფერი შიდამოლეკულური კომპლექსები სპილენძთან და ნიკელთან.

იუგლონის სინთეზი სხვადასხვა მეთოდით ხორციელდება. საწყის ნივთიერებებად გამოყენებულია ნაფთალინის ნაწარმები. ძირითადად ყველა ეს მეთოდი დაბალი გამოსავალით ხასიათდება (2-19%). განვიხილოთ ზოგიერთი მათგანი.

იუგლონის სინთეზი შეიძლება 1,4,5-ტრიჰიდროქსინაფთალინის ანუ α -ჰიდროიუგლონის დაჟანგვით FeCl_3 -ით ან ბრომიანი წყლით:



იუგლონი მიღებულია უშუალოდ 5,8-დიაამინო-1-ნაფთოლის და-
ქანგვითაც. გარდა ამისა, შესაძლებელია 4-ამინო-1,5-დიჰიდროქსინაფთა-
ლის დაქანგვა FeCl_3 -ით [46].



8-ამინო-1-ნაფთოლის ურთიერთქმედებით დიაზოტირებულ სულ-
ფანილის მჟავასთან წარმოიქმნება აზოსალეზარი, რომლის აღდგენით Zn
და H_2SO_4 -ით და მიღებული ამინონაერთის FeCl_3 -ით დაქანგვით
მიიღება იუგლონი.

იუგლონის სინთეზი შესაძლებელია ნაფთალინ-1,5-დიოლის
მეთილის სპირტის არეში თალიუმის ნიტრიტით $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
დაქანგვით (0°C , 10წთ) [47].

ცნობილია ნაფთალინ-1,5-დიოლიდან იუგლონის სინთეზის
შემდეგი გზა: დაქანგვა ხორციელდება K_2O_2 –ის სუსპენზიით
ტოლუოლში და შემდგომი ჰიდროლიზით მიიღება 2,5- და
3,5-დიჰიდროქსი-1,4-ნაფთაქინონების ნარევი (თანაფარდობით 1:2).
დაქანგვა მიმდინარეობს ფაზების გაყოფის საზღვარზე, ამიტომ
რეაქციის გამოსავალი დამოკიდებულია K_2O_2 –ის დაქუცმაცების
ხარისხზე. სარეაქციო ნარევი თხევადი ქრომატოგრაფიისა და მას-

სპექტრომეტრული მეთოდებით იდენტიფიცირებულია 5-ჰიდროქსი-1,4-ნაფთოქინონი. იუგლონი ნაფთალინ-1,5-დიოლის დაჟანგვის შუალედური პროდუქტია [48].

როგორც ზემოთაღნიშნულიდან ჩანს, ოპტიმალურია იუგლონის სინთეზი ნაფთალინის იმ ნაწარმებიდან, რომლებიც 1,5-მდგომარეობაში შეიცავენ ფუნქციონალურ ჯგუფებს. ძირითადად იუგლონს ღებულობენ 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის დაჟანგვით. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ამ ნაერთს სხვადასხვა ლიტერატურულ წყაროებში სხვადასხვა სახელწოდებით მოიხსენიებენ: ნაფთალინ-1,5-დიოლი, 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინი, 1,5-დიოქსინაფთალინი და სხვა.

დამჟანგველად შესაძლებელია სხვადასხვა ნაერთის გამოყენება. 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის დაჟანგვით ფრემის მარილის ბისკალიუმის ნიტროზოსულფონატის მეშვეობით ($\cdot\text{ONSO}_3\text{K}$)₂ მიიღება იუგლონი [49-51]. ამ შრომებში შესწავლილია სარეაქციო არის pH-ის, ტემპერატურის, დამჟანგავების რაოდენობისა და რეაქციის მიმდინარეობის ხანგრძლივობის გავლენა იუგლონის გამოსავალზე. დადგენილია პროცესის ოპტიმალური პირობები და წარმოდგენილია იუგლონის საწარმოო სინთეზის ახალი სქემა. pH - 6,5; ტემპ. 5-10°C, სარეაქციო ნარევის დაყოვნების დრო 30წთ.

1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის დაჟანგვით ნატრიუმის ბიქრომატით $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ განზავებული გოგირდმჟავას თანაობისას (50°C, 30წთ) მიიღება იუგლონი 3,5%-იანი გამოსავალით [52,53].

დამჟანგველად შეიძლება გამოყენებულ იქნას CrO_3 , PbO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის ქრომის მჟავით დაჟანგვისას მიიღება იუგლონი შედარებით მაღალი გამოსავალით 16% [54]. დამჟანგველად შეიძლება გამოყენებულ იქნას სპილენძის კომპლექსი, ჟანგბადისა და აცეტონიტრილის თანაობისას [55].

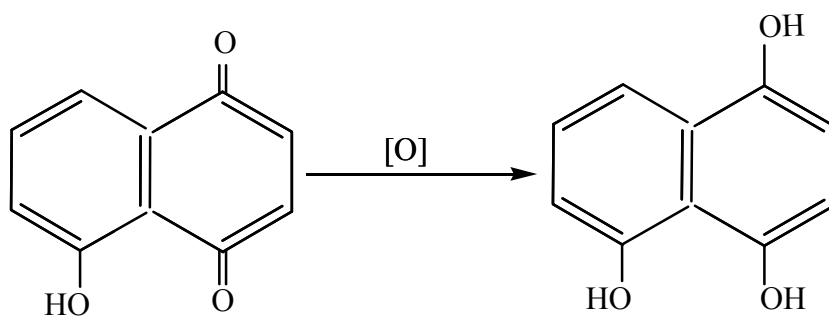
1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის იზოპროპილის წყალხსნარის ფოტოლიზისას მეთილენლურჯის თანაობისას (ვერცხლისწყლის ნატურა, 25°C, 45სთ) მიიღება 5-ჰიდროქსი-1,4-ნაფთოქინონი. მიჩნეულია, რომ ფოტოქიმიური დაჟანგვისას თავდაპირველად ადგილი აქვს 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის მოლეკულის OH-ჯგუფიდან H-ატომის მოწყვეტას. ეს ხორციელდება სინგლეტური ჟანგბადით. იუგლონის გამოსავალი 7,0-7,5%-ია [56,57].

ლიტერატურაში [81] აღწერილია იუგლონის სინთეზის შემდეგი ხელსაყრელი და ეფექტური მეთოდი: 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის დაჟანგვა ხორციელდება ჟანგბადის მოლეკულით, კატალიზატორად იყენებენ სალკომინს (ნეიტრალური პირობები). საწყისი ნივთიერების MeCN-ის ხსნარის ჟანგბადის ატმოსფეროში 30წთ-ის განმავლობაში დაყოვნების შემდეგ (20°C), 10 მოლი სალკომინის თანაობისას მიიღება 5-ჰიდროქსი-1,2-ნაფთაქინონისა და 5-ჰიდროქსი-1,4-ნაფთაქინონის ნარევი. უკანასკნელი მიიღება 7,1%-იანი გამოსავალით.

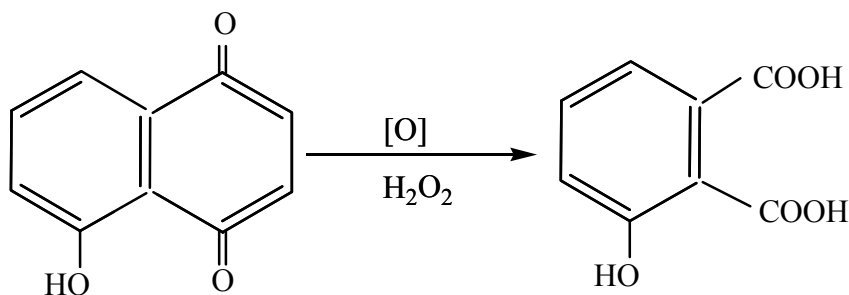
1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის ელექტროქიმიური დაჟანგვისას 2M HClO₄-ის თანაობისას ნახშირის ელექტროდზე ადგილი აქვს არომატული ბირთვის ანოდურ ჰიდროქსილირებას. ჰიდროქსილ-ჯგუფი მეოთხე ნახშირბადს უერთდება და ჯერ α-ჰიდროიუგლონი (1,4,5-ტრიჰიდროქსინაფთალინი), შემდეგ კი იუგლონი მიიღება [59]. ანოდური ჰიდროქსილირება შეიძლება განხილულ იქნას როგორც ქინონთან წყლის ნუკლეოფილური 1,4 მიერთების ტიპური რეაქცია, რომელიც წარმოიქმნება საწყისი 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის დაჟანგვის შედეგად.

1.5.2. იუგლონის ქიმიური თვისებები

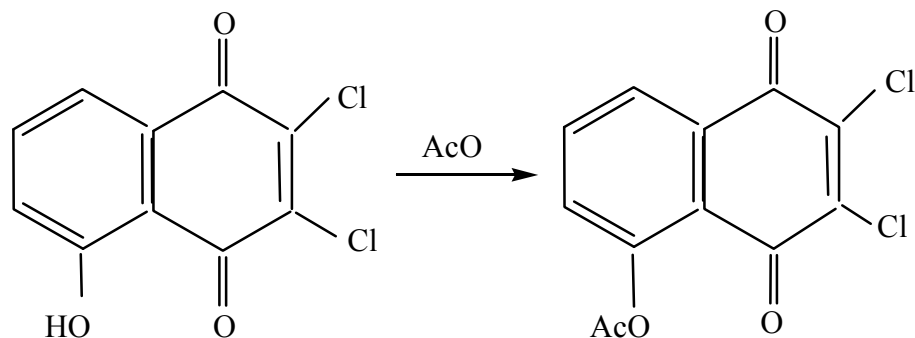
მიუხედავად იმისა, რომ იუგლონი 1,4-ნაფთოქინონიდან ნაფთაზარინის (5,8-დიჰიდროქსი-1,4-ნაფთოქინონი) სინთეზის შუალედურ პროდუქტს წარმოადგენს. მას არ ახასიათებს ნაფთოქინონების მსგავსი სიმარტივე და არც ნაფთაზარინისთვის დამახასიათებელი სიმეტრია. ფენოლური 5-OH ჯგუფი ზრდის იუგლონის მოლეკულის მგრძნობელობას ალკალ-რადიკალისა და დამჟანგველი რეაგენტების მიმართ და შესაბამისად ზრდის იუგლონის შესაძლო ნაწარმთა რიცხვს. იუგლონი უფრო სუსტი დამჟანგველია ვიდრე 1,4-ნაფთოქინონი. იგი SnCl_2 ან Zn -ის მოქმედებით მარილმჟავას არეში აღდგება 1,4,5-ტრიჰიდროქსინაფთალინამდე (α -ჰიდროიუგლონი):



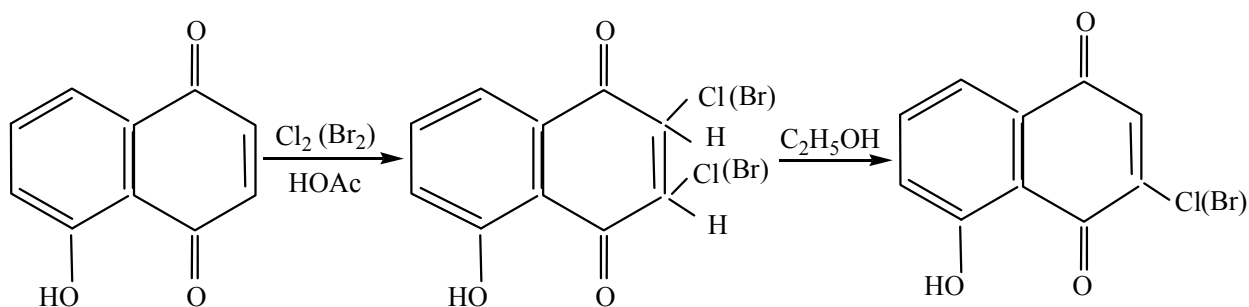
წყალბადის პეროქსიდის მოქმედებით იჟანგება 3-ჰიდროქსი-ფთალის მჟავამდე:



დიქლორიუგლონის აცეტილირებით (ფრიდელ-კრაფტის რეაქცია) მოლეკულაში შეჰყავთ აცილ-რადიკალი:



იუგლონის ქლორირებით ცინულოვანი ძმარმჟავის თანაობისას მიიღება 2,3-დიქლორიუგლონი, რომელსაც სპირტში გაცხელებისას ადვილად მოწყდება HCl და მიიღება მონო ჩანაცვლებული (3-ქლორიუგლონი). ანალოგიურად მიმდინარეობს იუგლონის ბრომირების რეაქციაც [60].

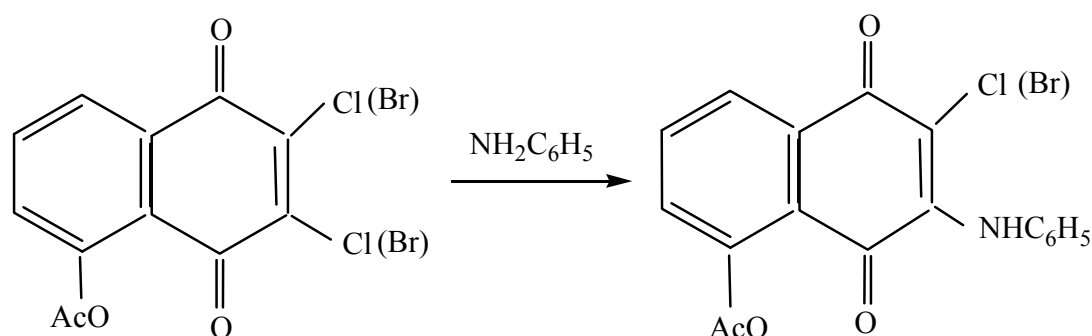
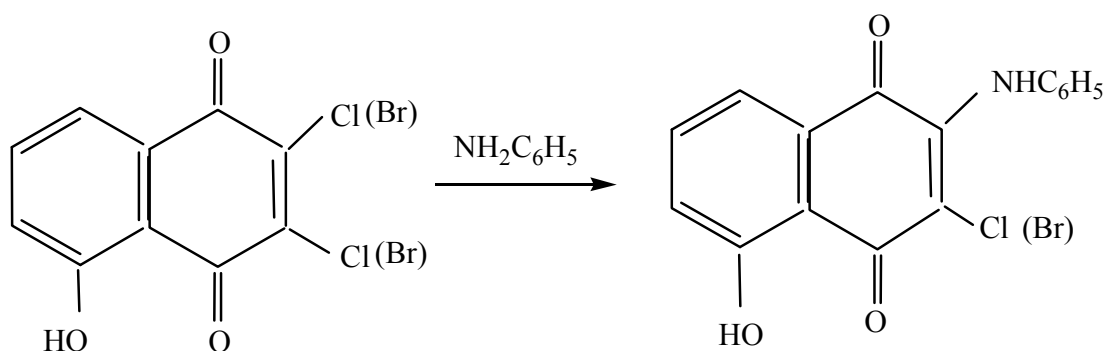


დიქლორიუგლონის აცეტილრებით შესაძლებელია მოლეკულაში აცილ-რადიკალის შეყვანა [61].

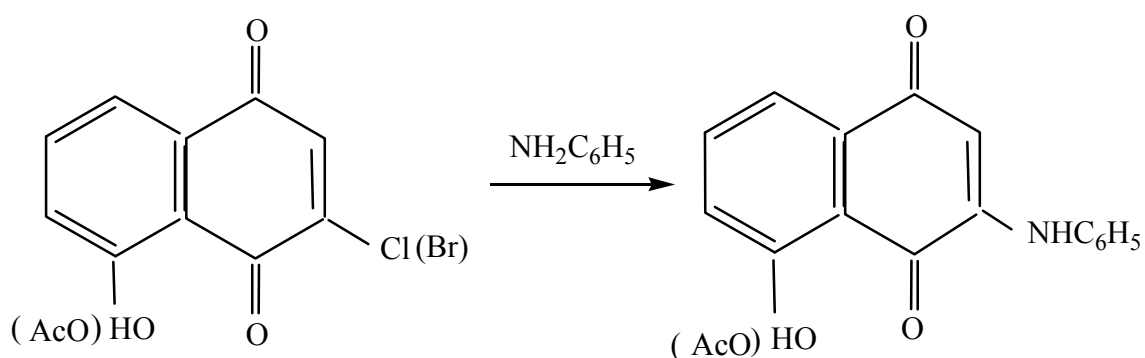
იუგლონი უშუალოდ არ რეაგირებს ანილინთან და სხვა არილამინებთან. ამიტომაც მისი ნაწარმების სინთეზი შესაძლებელია ქლორიუგლონებიდან. ეს რეაქციები ფართოდ არის შესწავლილი [62-64].

2,4-დიქლორ-5-ჰიდროქსი-1,4-ნაფთოქინონი ადვილად რეაგირებს ანილინთან, ჩანაცვლებს რა ქლორის ერთ ატომს მეორე ნახშირბადატომთან და მიიღება 2-არილამინ-3-ქლორ-5-ჰიდროქსი-1,4-ნაფთოქინონი. აღსანიშნავია, რომ 2,3-დიქლორიუგლონში მეორე ნახშირბადთან მდგომი ქლორატომი უფრო რეაქციისუნარიანია, ხოლო

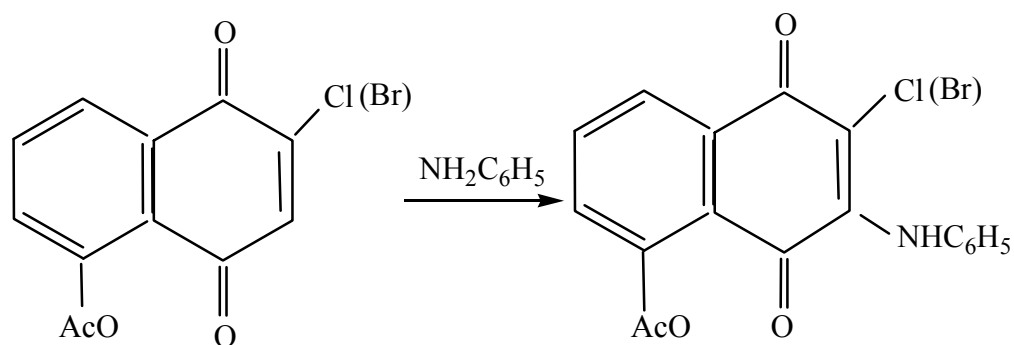
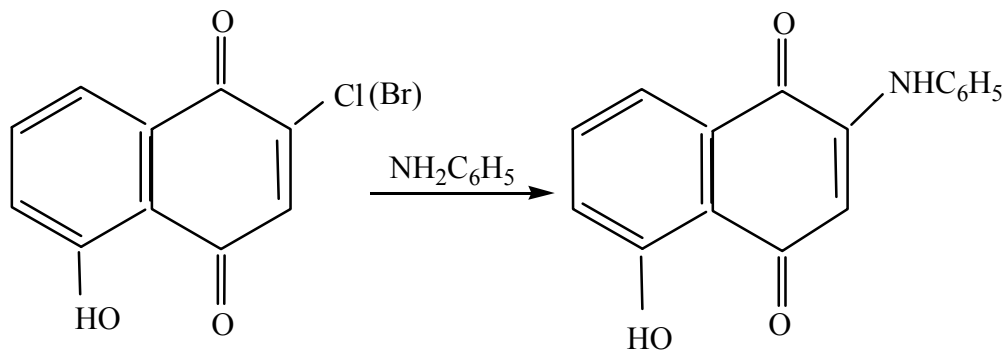
2,3-დიქლორიუგლონის აცეტატის შემთხვევაში კი მესამე ნახშირბადატომთან მდგომი ქლორის ატომი.



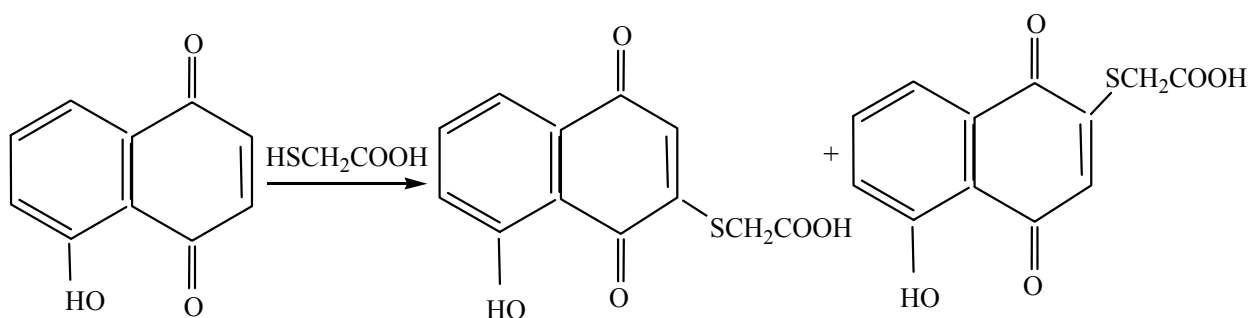
3-ქლორიუგლონის ანილინთან ურთიერთქმედება წარმართება როგორც ჩანაცვლების ტიპის რეაქცია (ანალოგიურად მიმდინარეობს ქლორიუგლონის აცეტატის შემთხვევაშიც).



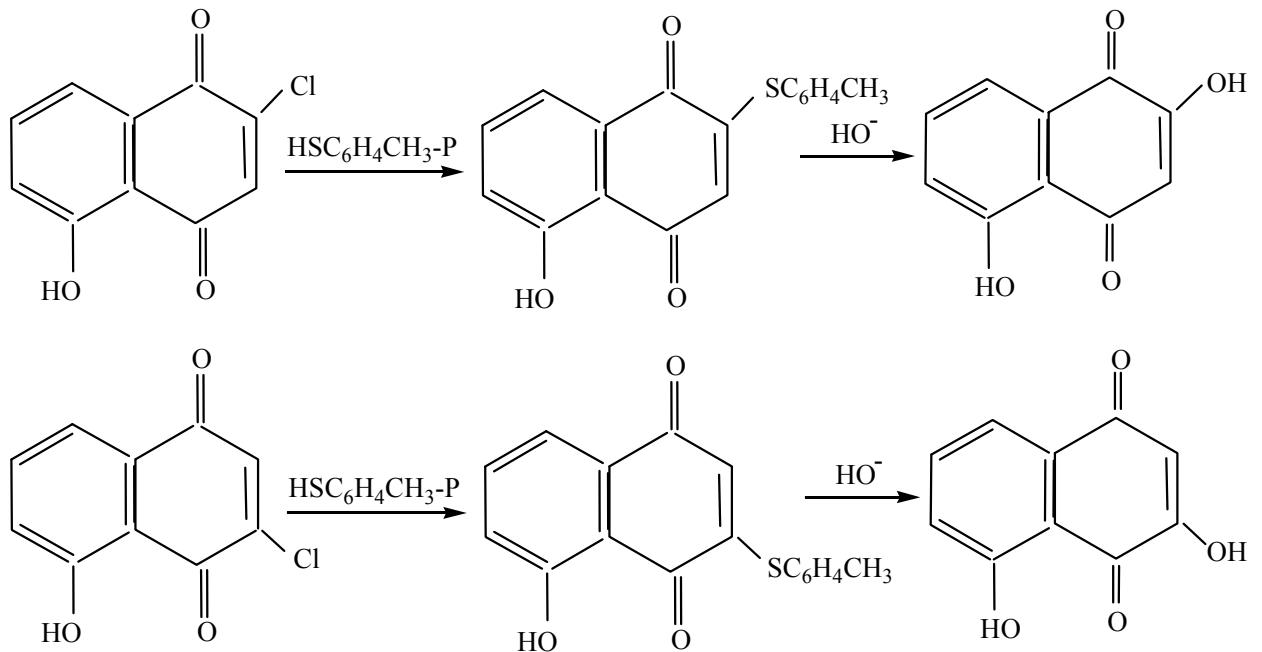
2-ქლორიუგლონის შემთხვევაში ანილინი ჩანაცვლებს ქლორის ატომს, ხოლო 2-ქლორიუგლონის აცეტატის შემთხვევაში კი მესამე ნახშირბადატომთან წარმოქმნის ბმას.



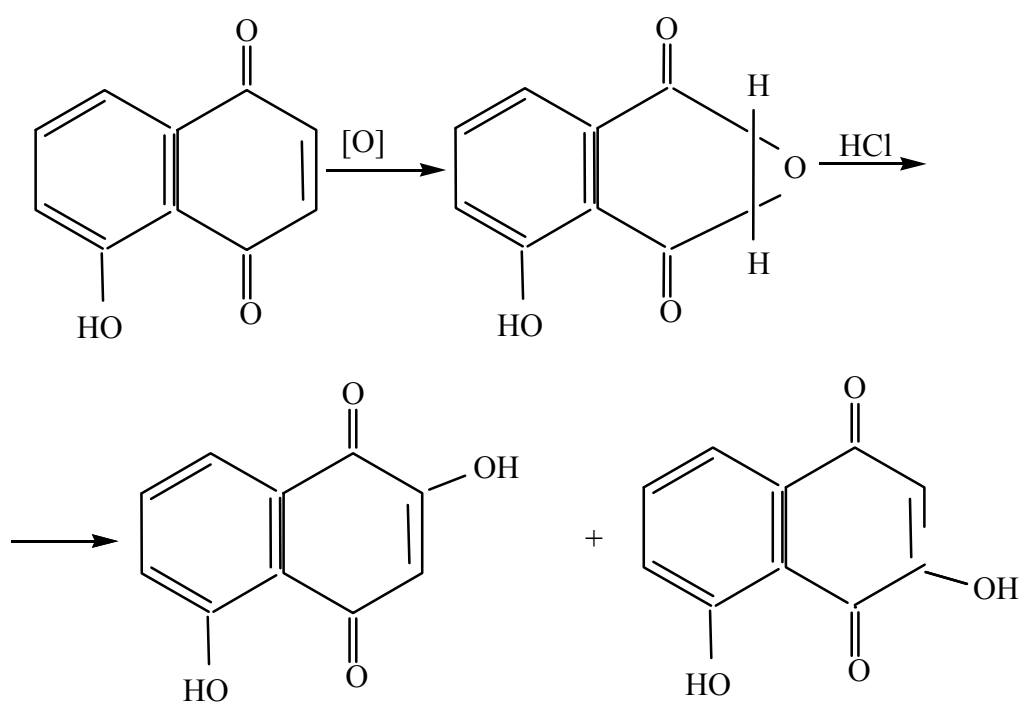
იუგლონის ურთიერთქმედებისას თიოგლიკოლის მჟავასთან მიიღება ორი იზომერი იუგლონ 2- და 3-თიოგლიკოლის მჟავები [65]:



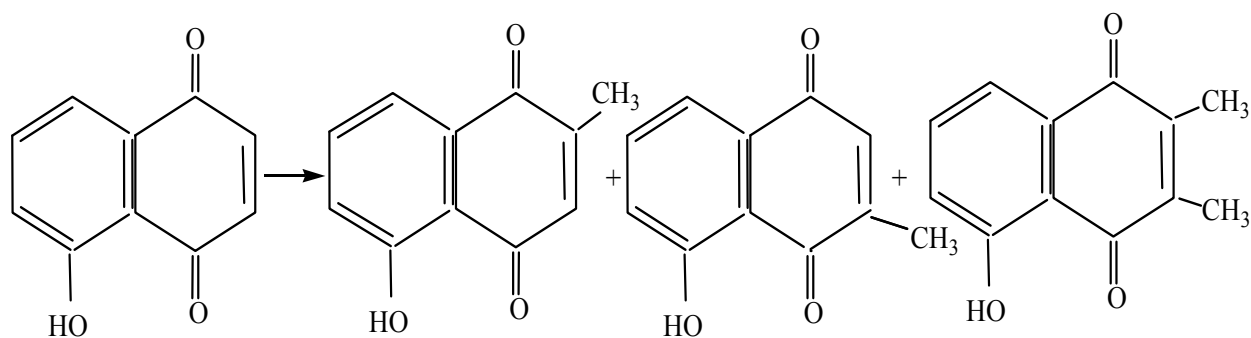
შესწავლილა 2- ან 3-კლორიუგლონების ურთიერთქმედების რეაქცია პარათიოტოლუოლის ან პირიდინის თანაობისას. ამ შემთხვევაში მიიღება შესაბამისად 2- ან 3-ჩანაცვლებული იუგლონები, შემდგომი აღდგენის კი 2- და 3-ჰიდროქსიიუგლონები [66]:



შესაძლებელია იუგლონის ეპოქსიდირება და მის საფუძველზე ზოგიერთი ნაწარმის სინთეზი. იუგლონის ეპოქსიდირება ორი გზით შეიძლება განხორციელდეს. იუგლონის ცივ სპირტსნარზე ნატრიუმის პერბორატის მოქმედებით, შემდეგ სარეაქციო ნარევის განზავებული მარილმჟავით შემჟავებით მიიღება იუგლონის ეპოქსიდი – 5-ჰიდროქსი-2,3-ეპოქსი-1,4-ნაფთოქინონი 73%-იანი გამოსავალით. იუგლონზე, ტუტე არეში წყალბადის ზეჟანგის მოქმედებისას ასევე ეპოქსიდი მიიღება, ოღონდ დაბალი 20%-იანი გამოსავალით. ეპოქსიდის კონცენტრირებული მარილმჟავით დამუშავებისას მიიღება 2- და 3-ჰიდროიუგლონები (თანაფრდობით 1:1) [67,68]

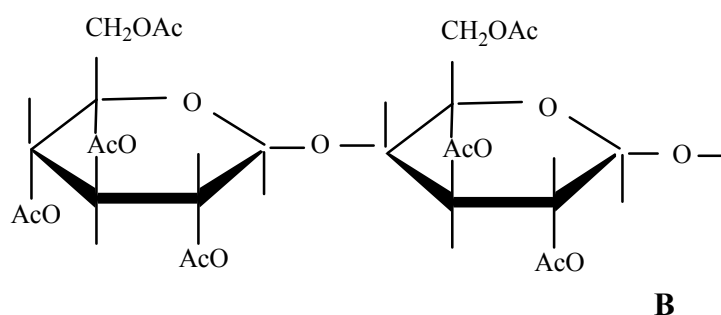
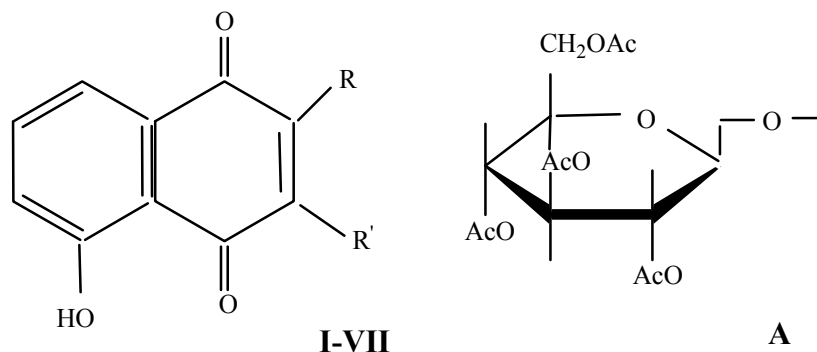


იუგლონის რადიკალური მეთილირებისას შემდეგი სისტემით $\text{AcOH}-(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-AgNO}_3\text{-MeCN}$ მიიღება 5-ჰიდროქსილ-3-მეთილ-1,4-ნაფთოქინონის, პლუმბაგინისა და 2,3-დიმეთილ-5-ჰიდროქსი-1,4-ნაფთოქინონის ნარევი [69].



იუგლონისა (I) და მისი ჰიდროქსიწარმოებულების (II, III) ბიომელწვეადობის გაზრდის მიზნით განხორციელებულია ავტოკატალიზური კონდენსაცია D-გლუკოზისა და მალტოზის 1,2-ორთოეთერებთან (IV, VII) მიღებულია აცეტილგლიკოზიდები 66-82%-იანი გამოსავალით. შესწავლილია მათი ფუნქციდური აქტივობა *Trichophyton mentayraphites* სოკოებთან მიმართებაში. აღმოჩნდა, რომ IV

და V მაღალი აქტივობით გამოირჩევიან. მაშასადამე, O-გლიკოზილირება ზოგიერთ შემთხვევაში იწვევს ბაზური ქინონების აქტიურობის გაზრდას და იძლევა სოკოების საწინააღმდეგო ახალი ნაერთების მიღების შესაძლებლობას [70].



I. R=R¹=H

II. R=OH; R¹=H

III. R=H; R¹=OH

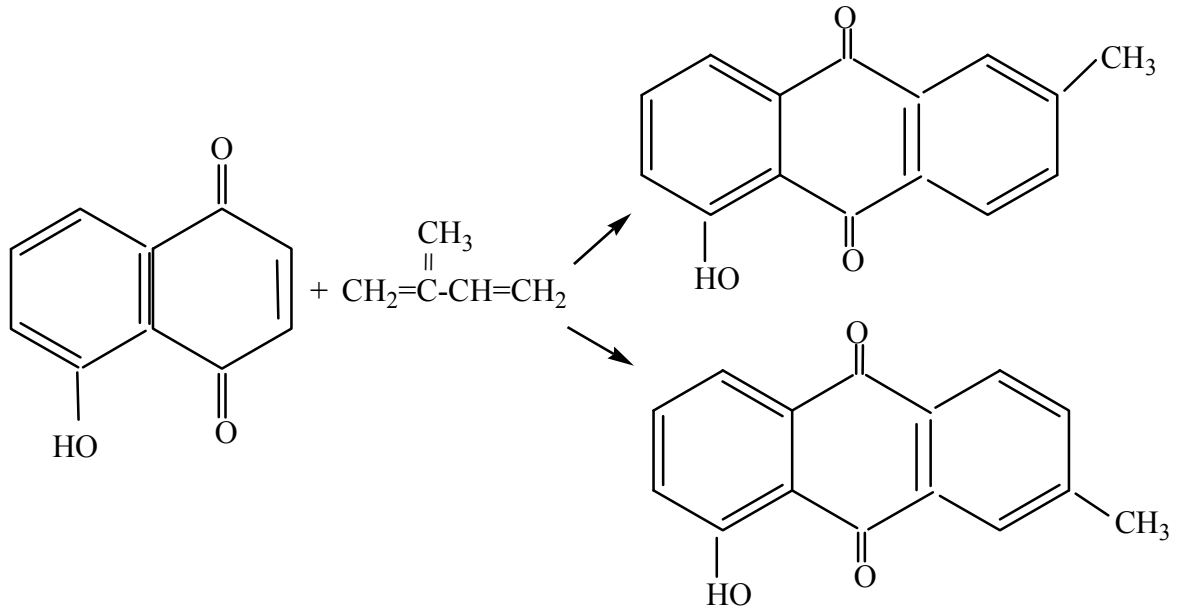
IV. R=A; R¹=H

V. R=H; R¹=A

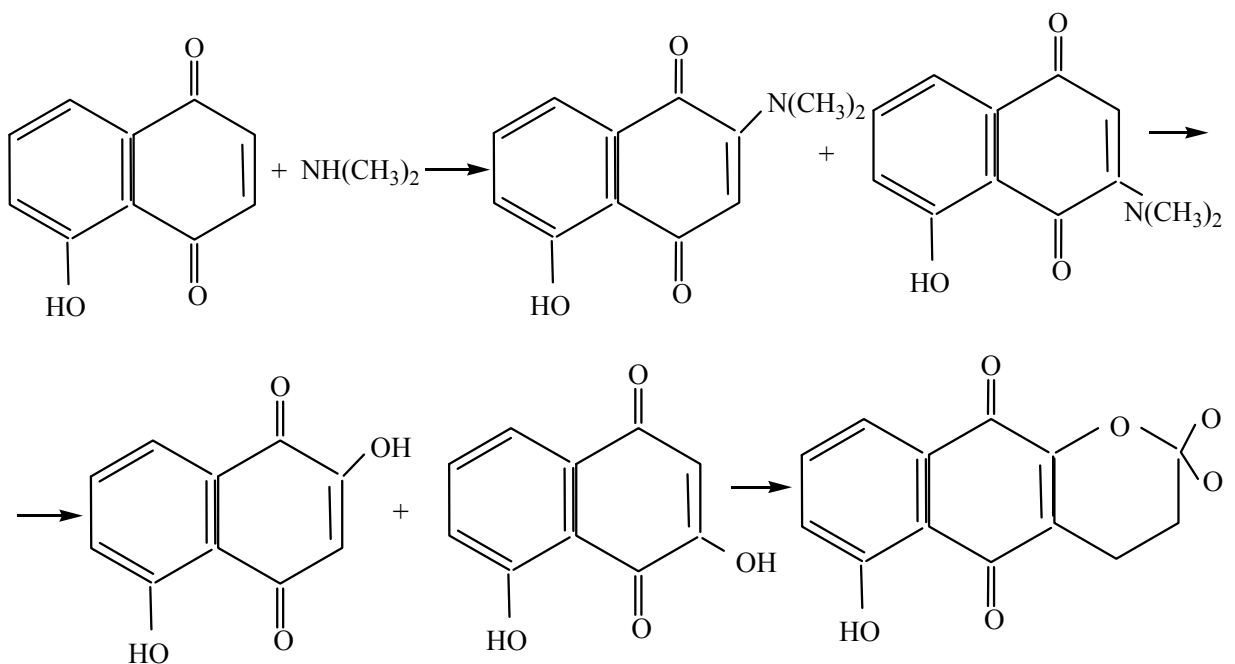
VI. R=B; R¹=H

VII. R=H; R¹=B

იუგლონისა და იზოპრენის ურთიერთქმედებით BF₃-ის თანაობისას 0°C და სარეაქციო ნარევის შემდგომი არომატიზაციით მიიღება 1-ჰიდროქსი-7-მეთილანტრაქინონი, ხოლო B(OAc)₃-ის თანაობისას კი ძირითადად 1-ჰიდროქსი-6-მეთილანტრაქინონი [71].

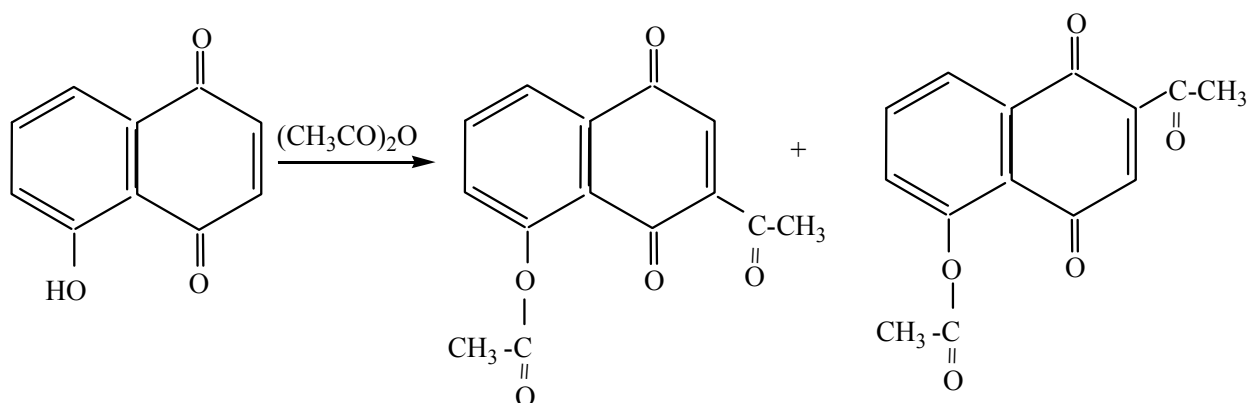


იუგლონის ამინირებისას 33%-იანი დიმეთილამინის ხსნარით ოთახის ტემპერატურაზე (20°C-ზე) მიიღება 2- და 3- დიმეთილამინოიუგლონების ნარევი, რომელთა ჰიდროლიზისას (დულილი, კონც. მარილმჟავა) კი 2- და 3- ჰიდროქსიიუგლონები წარმოიქმნება (გამოსავალი 90%). ამ ნაერთების 3-მეთილ-2-ბუტენალეტან დულილით ბენზოლის არეში ტრიეთილამინის თანაობისას მიიღება 6-ჰიდროქსი- α -ლაპახონი, შემდეგ კი 6-ჰიდროქსი-დიჰიდრო- α -ლაპახონი [55]:

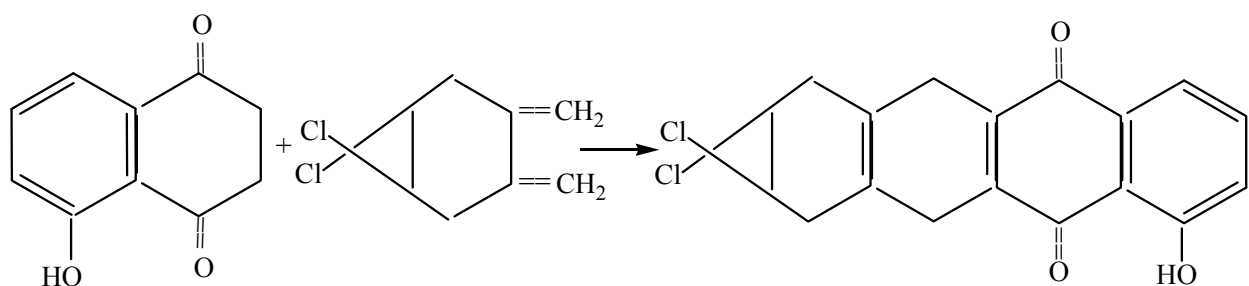


იუგლონის ჰიდროქსიწარმოებულებიდან მიიღება იუგლონის დიეთანოლამინური ნაწარმები. [ზოგიერთი მათგანი ანტიმიკრობული მოქმედებით გამოირჩევა] მაგ.: 2- და 3-დიეთანოლამინოიუგლონი, 3-ბრომ-2-დიეთანოლ-ამინოიუგლონი, 3-დიეთანოლ-ამინოიუგლონი და სხვ. [72].

იუგლონისა და ძმარმჟავას ანჰიდრიდის დასხივებისას სამი კვირის განმავლობაში 64%-იანი გამოსავალით მიიღება 2- და 3-აცეტილ-5-აცეტოქსი-1,4-ნაფთოქინონი (თანაფარდობით 4:1; $C_{14}H_{12}O_5$) [73]:

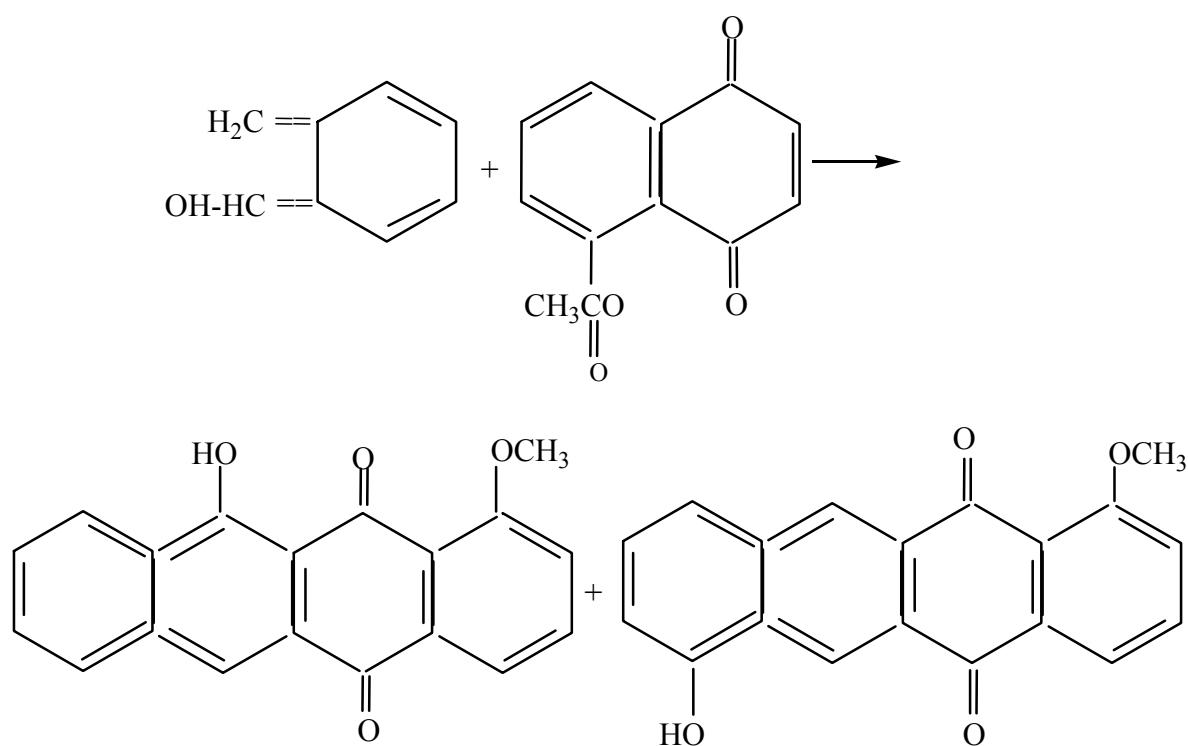


5-ჰიდროქსი-1,4-ნაფთოქინონის ურთიერთქმედებით 3,4-დემეთილენ-7,7-დიქლორბიციკლო-[4,1,0]-ჰეპტანთან ბენზოლის არეში (10სთ, $80^{\circ}C$) მიიღება 8',8'-დიქლორბიციკლო-[1,0]5,12-ტეტრაცენქინონი (დილს-ალდერის რეაქცია) [74]:

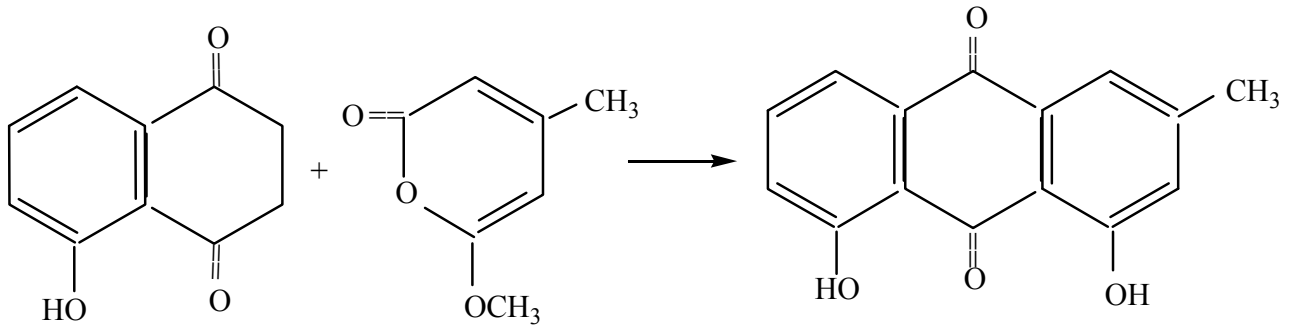


აღსანიშნავია, რომ იუგლონის ნაწარმები ფართოდ გამოიყენა სიმსივნური წარონაქმნების ინჰიბიტორების სინთეზში. განვიხილოთ ზოგიერთი მათგანი:

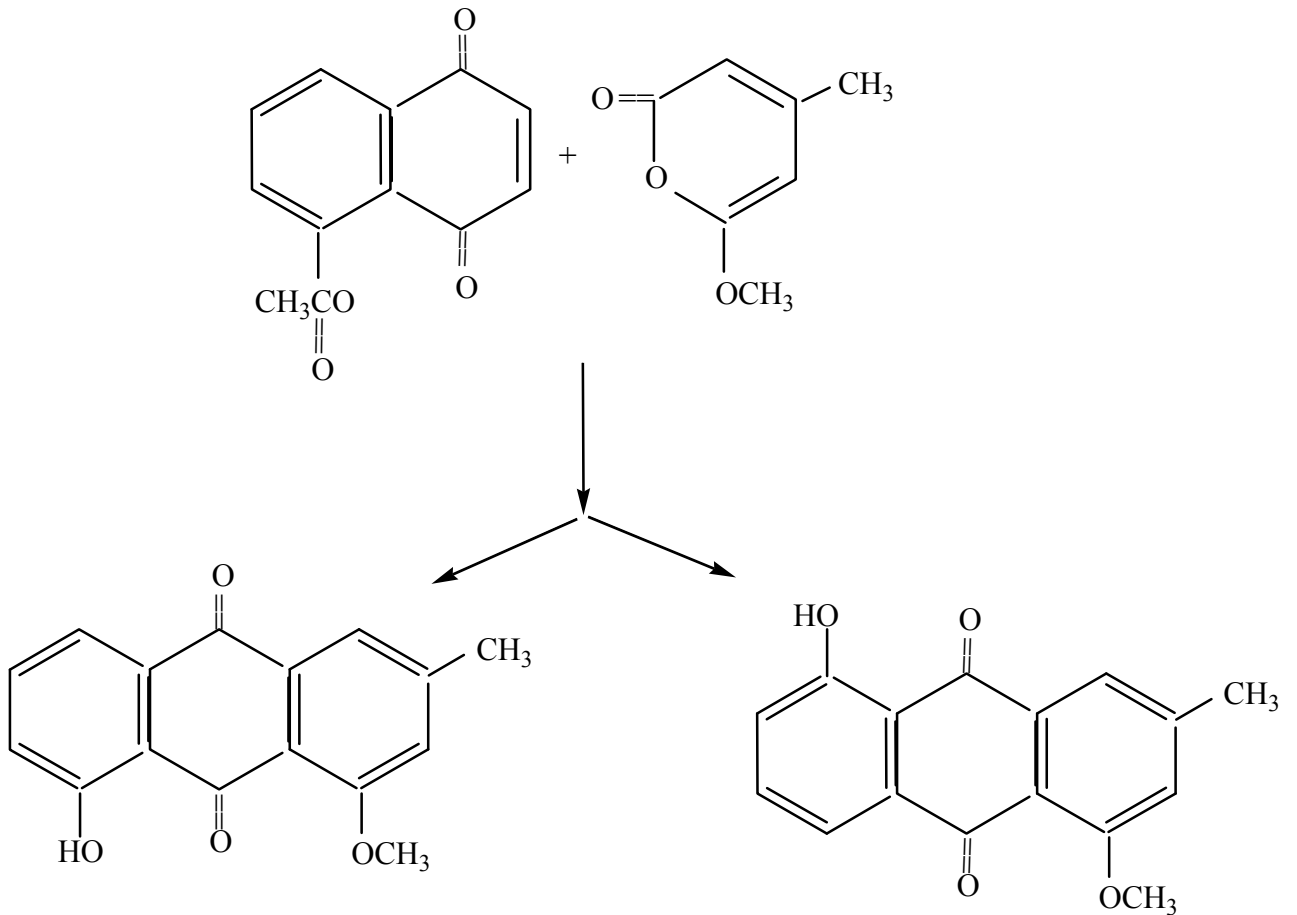
[75]-ში აღწერილია სიმსივნის საწინააღმდეგო ანტრაციკლური ანტიბიოტიკების, აგლიკონების სინთეზის შესაძლო გზები დილს-ალდერის რეაქციების საფუძველზე (ციკლომერება). 5-ჰიდროქსი-მეთილენ-6-მეთილენციკლოპექსან-1,3-დიენის, რომელსაც ღებულობენ 1,2-დიჰიდრობენზოციკლობუტენოლ-1-ის გაცხელებით, იუგლონის აცეტატთან ურთიერთქმედებისას მიიღება შემდეგი რეგიოიზომერების ნარევი: 11- და 6-ჰიდროქსი-1-აცეტოქსი-5a, 11a-ტეტრაჰიდრო-5,12-ნაფტაცენქინონები (1:4), ხოლო იუგლონთან ურთიერთქმედებისას კი შემდეგი რეგიო და სტერეოიზომერების ნარევი მიიღება: 1,11- და 6-დიჰიდროქსი-5a, 6,11-11a-5,12-ნაფტაცენქინონი. ეს რეაქციები წამოადგენენ საკვანძო საფეხურებს ზემოთ აღნიშნული ანტიბიოტიკების სინთეზში.



იუგლონისა და 6-მეტოქსი-4-მეთილ-2-პირანოლ-2-ის ურთიერთ-ქმედებით, დაჟანგვისა (ქსილოლი; დუღილი 5 დღე) და დემეთილირების ($\text{Ag}_2\text{O} + \text{MgSO}_4$, 20°C , 12სთ) შედეგად მიიღება 1,8-დიჰიდროქსი-3-მეთილანტრაქინონი – ქრიზოფანოლი 62% გამოსავალით.



იუგლონის აცეტატის შემთხვევაში კი მიიღება ქრიზოფანოლის მეთილის ეთერისა და ზიგანეინის მეთილის ეთერების (5-ჰიდროქსი-1-მეთოქსი-3-მეთილანტარქინონი) ნარევი 13,5% გამოსავლით (თანაფარდობით 1:1) [52].



იუგლონისა და 1-მეთილ ან 1-ეთილ-3-მეთილენ-4-ეთოქსი(ტრიმეთილსილილოქსი)მეთილენ]-1-ციკლოჰექსენის ურთიერთე-

მედებით მიიღებენ შესაბამისად 2-მეთილ- და 2-ეთილ-5,7-დიჰიდროქსი-3,4-დიჰიდრო-6,11-ნაფთაცენდიონებს [76].

იუგლონი აღებულია საწყის ნივთიერებად ტეტრაციკლინის სინთეზში, რომლებიც ფართოდ გამოიყენებიან მედიცინაში პნევმონიის, დიზინტერიის, ჰონორეის, ბრუცელიოზის, ტიფის, ქოლერისტიტის, მენინგიტის და სხვა ინფექციური დაავადებებისას, ასევე ქირურგიაში ჩირქოვანი გართულებებისას.

ლიტერატურის მიმოხილვის დასკვნა

როგორც ლიტერატურის მიმოხილვიდან ჩანს, ბუნებამ ევოლუციის პროცესში მრავალი ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთი შექმნა, რომელთა მეშვეობით გარკვეული ურთიერთობა მყარდება მცენარეებს შორის, ასევე მცენარეებსა და ცოცხალ ორგანიზმებს შორის. მცენარეებს შორის ურთიერთქმედება ხორციელდება როგორც აქროლადი ნივთიერებებით, ასევე იმ ნაერთებით, რომელსაც ისინი ნიადაგში გამოყოფენ. ზოგიერთ შემთხვევაში ნიადაგში გამოყოფილი ალელოპათიური ნივთიერებების მასა მცენარის მასის 10% აღწევს. ასეთი დიდი რაოდენობით ორგანული ნაერთების გამოყოფის შედეგია ის რთული ბიოქიმიური ურთიერთქმედებები, რომლებიც იწვევენ სახეობებს შორის კონკურენციასა და სხვადასხვა ხასიათის ალელოპათიურ გავლენას.

მცენარეების მიერ პროდუცირებული მეორადი მეტაბოლიტები და მათ საფუძველზე სინთეზირებული ნივთიერებები ფართოდ გამოიყენებიან როგორც სამედიცინო, ასევე სასოფლო-სამეურნეო პრეპარატების წარმოებაში. ერთ-ერთ მნიშვნელოვან მცენარეულ მეტაბოლიტს წარმოადგენს იუგლონი, რომელსაც მრავალმხრივი

მოქმედება გააჩნია. ლიტერატურის მიმოხილვის ერთ-ერთ ნაწილში განხილულია იუგლონის ქიმიური თვისებები. იუგლონის საფუძველზე სინთეზირებულია ტეტრაციკლური ანტიბიოტიკები, რომლებიც გამოიყენებიან როგორც სიმსივნური წარმონაქმნების ინჰიბიტორები, ასევე სხვადასხვა დაავადებების სამკურნალოდ.

იუგლონის მირება შესაძლებელია ბუნებრივი ნედლეულიდან ექსტრაქციით და სინთეზური გზით. იუგლონის ნაერთები საინტერესოა თეორიული და პრაქტიკული თვალსაზრისით. ქიმიური თვისებებიდან გამომდინარე შესაძლებელია OH-ჯგუფის აცილირება ან ჩანაცვლება მე-2 და მე-3 ნახშირბადატომებთან. ავილირებით შესაძლებელია პირეტროიდული ტიპის ნაერთების მიღება. ამ მხრივ განსაკუთრებულ ინტერესს იწვევს სხვადასხვა ტიპის მცენარეული მეორადი მეტაბოლიტების ფრაგმენტების შეერთება (იუგლონი-ალელოპათიური აგენტი, ქრიზანტემის მჟავა-ბუნებრივი ბიორეგულატორი). იუგლონის რთული ეთერის მისაღებად გამოყენებულ იქნა ბუნებრივი ნაერთები.

იუგლონისა და მისი ნაწარმების გამოყენების ფართო პერსპექტივის გამო აქტუალურია მათი ნაფთალინიდან მიღების ოპტიმიზაცია.

წინამდებარე ნაშრომის მიზანია იუგლონისა და მისი ნაწარმების მიღება, მიღების მეთოდების შედარებითი დახასიათება, ასევე 1,4-ნაფთოქინონების საფუძველზე ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების სინთეზი და გამოყენების შესაძლო სფეროების დადგენა.

თავი II. მიღებული შედეგების განსჯა

2.1. იუგლონის გამოყოფა ბუნებრივი ნედლეულიდან

ქიმიური ეკოლოგიის ერთ-ერთი მიზანია მცენარეთა სხვადასხვა სახეობებს შორის, მცენარეებსა და მავნებლებს, დაავადებების გამომწვევთა შორის არსებული რთული ქიმიური ურთიერთქმედების გამოვლენა და შესწავლა. პერსპექტიულია მცენარეთა დაცვის ბუნებრივი საშუალებების სინთეზური ანალოგების მიღება და მათი ბუნებრივი პესტიციდების სახით გამოყენება სოფლის მეურნეობაში.

ამჟამად მრავალი სპეციფიური ქიმიური ნაერთია იდენტიფიცირებული, რომლებიც სხვადასხვა ტიპის ორგანიზმებს შორის ურთიერთქმედებაში იღებენ მონაწილეობას [77-85]. ეს ქიმიური აგენტები ასობით სხვადასხვა კლასის წარმომადგენლებია [86-88]. ცხრილში 1 ზოგიერთი ასეთი ნაერთია მოცემული.

როგორც ცხრილიდან ჩანს, კაკლის მრავალი სახეობა (*Juglans nigra*; *Juglans regia*) გარემოში გამოყოფს ქიმიურ ნივთიერება იუგლონს, რომელიც ალელოპათიურ აგენტს წარმოადგენს და ბევრი მცენარის ზრდა-განვითარებას თრგუნავს (პიონების, ვაშლის, ბოსტნეული მცენარეების და სხვ).

პეკანზე ჩატარებულმა კვლევებმა ნათელყო, რომ ეს მცენარე ლაფანჭამია მწერს *S. multistriatus* აფრთხობს და ქიმიური ნივთიერება, რომლის მეშვეობითაც ეს ხორციელდება იუგლონია (5-ჰიდროქსი-1,4-ნაფთოქინონი) [24]. მცენარის ჯანმრთელი უჯრედი ამ ნივთიერებას გლუკოზიდის სახით შეიცავს, თუმცა, უმნიშვნელო რაოდენობით მას

მცენარეები ატმოსფეროშიც გამოყოფენ. როცა მცენარის უჯრედი იშლება ან სტრესულ ზემოქმედებას განიცდის (მაგ. გვალვის პერიოდში), ასევე დაავადების შემთხვევაში, ატმოსფეროში იუგლონის დამატებითი რაოდენობა გამოიყოფა. პეკანის საბოლოოდ დაავადების შემთხვევაში მცენარე იუგლონს აღარ გამოყოფს და მასზე მეორადი პარაზიტები ჩნდებიან, რომლებიც მომაკვდავ მცენარეებს ესხმიან თავს.

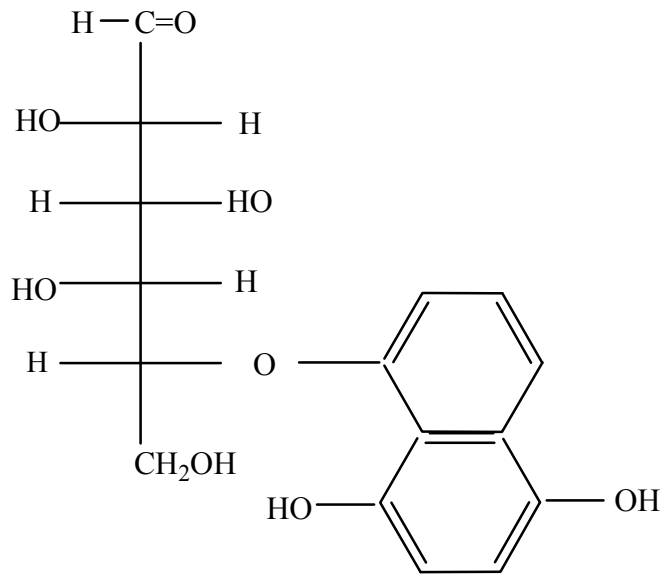
შავი კაკლის ხის (*Juglans nigra*) მნიშვნელოვან რეპელენტს ლაფანჭამია მწერის *S.Multistriatus* მიმართ ასევე იუგლონი წარმოადგენს. ამ მწერის წინააღმდეგ რამდენიმე 1,4-ნაფთოქინონი იქნა გამოცდილი და აღმოჩნდა, რომ ამ ნივთიერებების ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალის გაზრდა ნივთიერების დამფრთხობ ეფექტს ზრდის. მოლეკულაში წყალბადის ატომის შეცვლა ჰიდროქსილის ჯგუფებით იწვევს ნაფთოქინონის რეპელენტური და კვების ინჰიბიტორული მოქმედების გაზრდას. კაკლის ხეების ფოთლები, განსაკუთრებით კი ჩვეულებრივი კაკლის ხის (*Juglans nigra*), ასევე შეიცავს იუგლონს და საყოფაცხოვრებო ბუზების, ჩრჩილის რეპელენტიცაა.

ალელოპათიური ურთიერთქმედების შესახებ პირველ ლიტერატურულ მონაცემებს ვხვდებით ჩვ. წელთაღრიცხვამდე პირველ საუკუნეში პლინიუსის მიერ დაწერილ წიგნში “ბუნების ისტორია”. პლინიუსი აღნიშნავს, რომ «კაკლის (სავარაუდოდ ნაგულისხმევია ბერძნული კაკალი *Juglans regia*) ჩრდილი როგორც ადამიანისათვის, ასევე ამ ხის გარემოცვაში მყოფი მცენარეებისთვისაც საზიანოა”. პლინიუსის შემდგომი მსჯელობიდან ჩანს, რომ იგი სიტყვა “ჩრდილში” არა მარტო უსინათლობას გულისხმობდა, არამედ მცენარეების მიერ გარემოში ქიმიური ნივთიერების გამოყოფასაც. შემდგომში ბევრ სხვა სამედიცინო წიგნშიც ვხვდებით ცნობებს იმის შესახებ, რომ კაკლის ხეები თავის ტკვილს, თავბრუსხვევას,

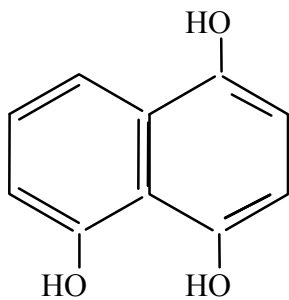
მხედველობის დაზიანებას იწვევენ [90]. ასე რომ, მისი «შხამიანი» ბუნება ჯერ კიდევ საუკუნეების წინათ იყო ცნობილი. სწორედ ამით აიხსნებოდა, თუ რატომ უჭირდათ კაკლის ხის გარემოცვაში სხვა სახეობის მცენარეებს არსებობა. მიჩნეული იყო, რომ ტოქსიკური ქიმიური ნივთიერება კაკლის ხის ფოთლებიდან წვიმის წყლით ჩამორეცხებოდა, ამგვარად ხვდებოდა სხვა მცენარეებზე და თრგუნავდა მათ ზრდა-განვითარებას. კაკლის ნაყოფის მწვანე ნაჭუჭს იყენებდნენ თევზის დასაჭერად, შალის შესადებად, ასევე სამკურნალოდ, კერძოდ, კანის დაავადებების შემთხვევაში, როგორც ეფექტურ დასაცემინებელ საშუალებას და სხვ. [91]. იუგლონს მრავალმხრივი მოქმედება ახასიათებს: წარმოადგენს ალელოპათიურ აგენტს, რეპელენტური ბუნებით ხასიათდება, აქვს სამკურნალო თვისებები [92,93], ასევე მონაწილეობს მცენარეულ და ცხოველურ უჯრედებში მიმდინარე რთულ ბიოქიმიურ პროცესებში [94,95].

როგორც აღვნიშნეთ, იუგლონი გვხვდება ჩვეულებრივ კაკალში *Juglans regia*-ში. სავარაუდოდ, აქედან წარმოდგება მისი ტრივიალური ქიმიური სახელწოდება. მას კაკლის სხვა სახეობებიც შეიცავენ (მაგ. შავი კაკალი), ასევე პეკანის (*Carya illinoensis*) ფოთლები და ნაყოფი, ლაფანჭამიას (*Pterocarya fraxinifolia*) ფოთლები. მცენარეებში იუგლონის რაოდენობრივი განსაზღვრა დამყარებულია სპექტროფოტომეტრულ მეთოდზე. დადგენილია, რომ მცენარე იუგლონს ყველაზე დიდი რაოდენობით შეიცავს ვეგეტაციის დროს [96]. კაკლის მომწიფებასთან ერთად იუგლონისა და მისი ნაწარმების შემცველობა რაოდენობრივად მცირდება და იგი ძირითადად ნაყოფის გარშემო ქსოვილში ლოკალიზდება [97]. უნდა აღინიშნოს, რომ ბუნებაში გავრცელებული იუგლონის ნაწარმთა რიცხვი დიდი არ არის.

Juglans regia-ში იუგლონი 1,4,5-ტრიჰიდროქსინაფთალინ-5-გლუკოზიდის სახით გვხვდება:

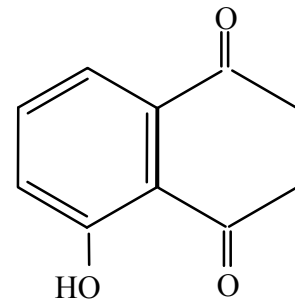


არსებობს მოსაზრება, რომ მცენარე იუგლონს შეიცავს α - და β -ტაუტომერული ფორმების ნარევის სახით და ზემოთ აღნიშნულ პროცესში გამოიყოფა ჰიდროქსიქინონის სახით [98]. ამ ფაქტს იუგლონის აღდგენის რეაქციაც ამტკიცებს, მჟავე არეში Zn აღდგენისას α - და β -ფორმები მიიღება:



α -ჰიდროიუგლონი

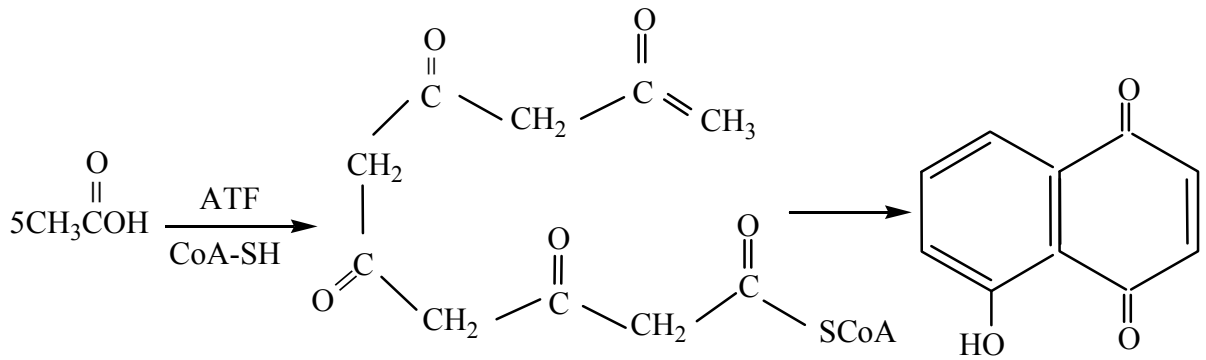
(1,4,5-ტრიჰიდროქსინაფთალინი)



β -ჰიდროიუგლონი

(5-ჰიდროქსი-1,4-დიკეტო-1,2,3,4-ჰიდრონაფთალინი)

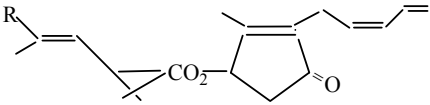
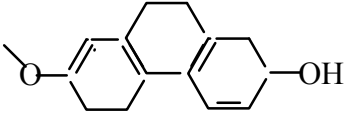
მიჩნეულია, რომ მცენარეებში იუგლონი შესაძლოა წარმოიქმნება ხუთი მოლეკულა ძმარმჟავიდან შემდეგი სქემის მიხედვით [99]:

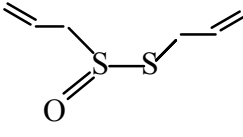
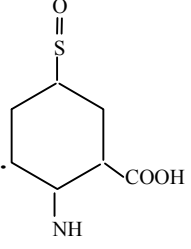


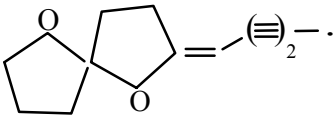
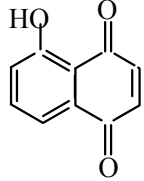
იუგლონის ექსტრაქცია მცენარეული ნედლეულიდან

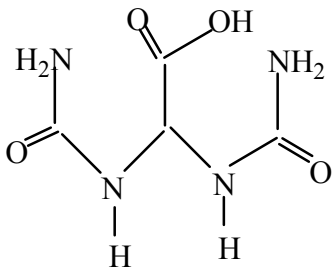
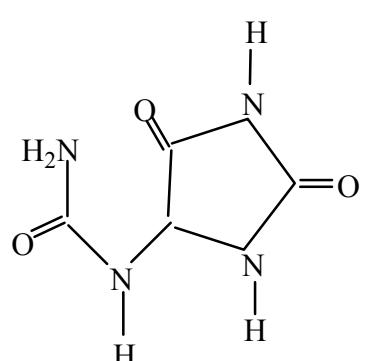
დაფუძნებულია ზემოთაღნიშნული ნაწარმების ექსტრაქციაზე ეთილის ეთერით ან წყლის ორთქლით და ექსტრაქტის შემდგომი დაჟანგვით. ამ მიზნით ჩვენს მიერ შეგროვილ იქნა მწვანე ნაყოფის ნიმუშები დასავლეთ და აღმოსავლეთ საქართველოს რეგიონებში. ნედლი ნედლეულის გამოშრობით 30-40⁰C-ზე 2-3 კვირის განმავლობაში, ყოველი 1კგ ნედლეულიდან მიღებულ იქნა 0,32-0,34კგ მშრალი ნედლეული. იუგლონის ნაერთების გამოყოფა შესაძლებელია მარტივი ეთერების მეშვეობით (დიეთილეთერი, დიიზოპროპილის ეთერი, ასევე დიმეთილცელლოზოლვით). ჩვენს მიერ ძირითადად გამოყენებულ იქნა ეთილის ეთერი, თუმცა უსაფრთხოების ტექნიკის მოთხოვნებიდან გამომდინარე უმჯობესია მაღალმდუღარე გამხსნელების გამოყენება. დამტკიცებულია, რომ გამხსნელების ბუნება ძირითადად არ ახდენს გავლენას იუგლონის გამოსავალზე. როგორც ცხრილი 2 ჩანს იუგლონის გამოსავალი ექსტრაქტების დაჟანგვის შემდეგ ყოველი კილოგრამი მშრალი ნედლეულიდან აღწევს 0,5გ, ხოლო გამოყენებული რეაქტივების დანახარჯი ~3კგ არის.

ცხრილი 1. მცენარეული მეორადი მეტაბოლიტები

	ნივთიერებათა კლასი	ნივთიერება	წარმოშობა სპეც. აქტივობა
I.	ბუნებრივი ბიორეგულატორები		<p><u>გვირილას ყვავილები</u></p> <p>ინსექტიციდი</p>
II.	ფიტოალექსინები	 <p>ორქინოლი</p>	<p><u>ორქიდეა (Orchidaceae)</u></p> <p>M. Fructicola, Phytohtora in festans და სხვა განვითარების ინჰიბიტორი</p>

III.	ფიტონციდები	 <p>ალიცინი</p>  <p>ციკლოალიინი</p>	<p><u>ხახვი</u> <u>Allium Nothoscordum</u></p> <p>პროფიტონციდები და ანტიბიოტიკები</p>
------	-------------	---	---

	ნივთიერებათა კლასი	ნივთიერება	წარმოშობა სპეც. აქტივობა
IV.	ალელოპათიური აგენტები	 <p>სპირანი</p>  <p>იუგლონი</p>	<p><u>ქრიზანტემა</u> <u>Chrysanthemum coronarium</u></p> <p><u>ბერძნული კაკლი</u> <u>Juglans regia</u></p> <p><u>შავი კაკლი</u> <u>Juglandis nigra</u></p> <p>ბევრი სარეველა და კულტურული მცენარის ზრდის ინჰიბიტორი</p>

V.	<p>ზრდის ბიორეგულატორები, აუქსინები</p>	<div style="text-align: center;">  <p>ალანტოილის მჟავა</p>  <p>ალანტოილი</p> </div>	<p><u>ნ.ჭიოტას</u> <u>თესლები</u> ხორბლის ზრდის სტიმულატორი</p>
----	---	--	---

2.2. იუგლონის სინთეზის მეთოდები

იუგლონის შემცველობა ბუნებრივ ნედლეულში დიდი არ არის, სამეცნიერო-კვლევითმა სამუშაოებმა კი მოითხოვა 300გ-მდე იუგლონის მიღება. იუგლონის სინთეზისათვის საჭირო საწყისი ნივთიერებების მიღება საკმაოდ შრომატევადია და მოითხოვს მრავალი სხვადასხვა ოპერაციის განხორციელებას. ოპტიმალურია ნაფთალინის იმ ნაწარმების გამოყენება, რომლებიც ნაფთალინის ბირთვის 1,8- და 1,5-მდგომარეობაში შეიცავენ ფუნქციონალურ ჯგუფებს. ასეთი ნაერთების სინთეზი შეიძლება განხორციელდეს სხვადასხვა სქემით, რომელთა

რეალიზაცია დამოკიდებულია როგორც საწყისი ნივთიერებების ხელმისაწვდომობაზე, ასევე სინთეზის ტექნოლოგიურ გაფორმებაზე.

ქიმიური რეაქტივების დეფიციტის პირობებში აქტუალურია ორგანულ ნაერთთა გამოყოფა და მათი შემდგომი გამოყენება ხელმისაწვდომი პროდუქტებიდან ან ქიმიური წარმოების ნარჩენებიდან. კმელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტში დამუშავებულ იქნა ქვანახშირის მაღალტემპერეტურული დაკოქსვის ფისიდან და საქართველოს მცირე დებეტიანი ნავთობის თერმული კრეკინგის პროდუქტებიდან ნაფთალინის გამოყოფისა და გასუფთავების მეთოდი. ამ წყაროებიდან მიღებული ნაფთალინის ფიზიკო-ქიმიური მონაცემები სავსებით შეესაბამება არსებულ სტანდარტებს.

ჩვენს მიერ შერჩეულ და რეალიზებულ იქნა ნაფთალინიდან იუგლონის სინთეზის შემდეგი სქემები:

1. ნაფთალინი \longrightarrow ნაფთალინ-1,5-დისულფომჟავა დინატრიუმი \longrightarrow
 \longrightarrow 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინი \longrightarrow იუგლონი
2. ნაფთალინი \longrightarrow ნაფთალინ-1-სულფომჟავა ნატრიუმი \longrightarrow
1-ნიტრონაფთალინ-5-სულფომჟავა ნატრიუმი \longrightarrow 1-ნაფთილამინ-5-
სულფომჟავა ნატრიუმი \longrightarrow 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინი \longrightarrow
იუგლონი
3. ნაფთალინი \longrightarrow 1,8-დინიტრონაფთალინი \longrightarrow
1,8-ნაფთილენდიამინი \longrightarrow 8-ამინ-1-ნაფთოლი \longrightarrow იუგლონი

იუგლონის სინთეზის ზემოთაღნიშნული სქემებიდან ოპტიმალური აღმოჩნდა პირველი სქემა.

სამეცნიერო-კვლევითი სამუშაოების დაწყებამდე დეტალურად განხილულ იქნა იუგლონის სინთეზის ცნობილი მეთოდები. ამ მეთოდების მიხედვით საბოლოო ეტაპზე ხდებოდა 1,5- და 1,8-

დიჩანაცვლებული ნაერთების სუსპენზიების დაჟანგვა სხვადასხვა დამჟანგველებით. ამ მეთოდებით იუგლონის გამოსავალი 3,5-17%-ია (1,5-დიჰიდროქსინაფთალინზე გადაანგარიშებით). მცირე გამოსავალის ერთ-ერთი მიზეზია ის, რომ 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინი დამჟანგველ ხსნარში შეაქვთ სუსპენზიის სახით, ამიტომ დაჟანგვა ხორციელდება ფაზების გაყოფის ზედაპირზე. ამავე დროს, წარმოქმნილი იუგლონი, რომელიც ცუდად ხსნადია წყალში, ეფინება 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის ნაწილაკების ზედაპირს და ანელებს დაჟანგვის პროცესს. ამიტომ, ჩვენს მიერ იუგლონის სინთეზი განხორციელებულ იქნა იმ ორგანული გამხსნელების წყალხსნარებში, რომლებშიც იხსნება როგორც 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინი, ასევე დაჟანგვის პროდუქტი იუგლონი.

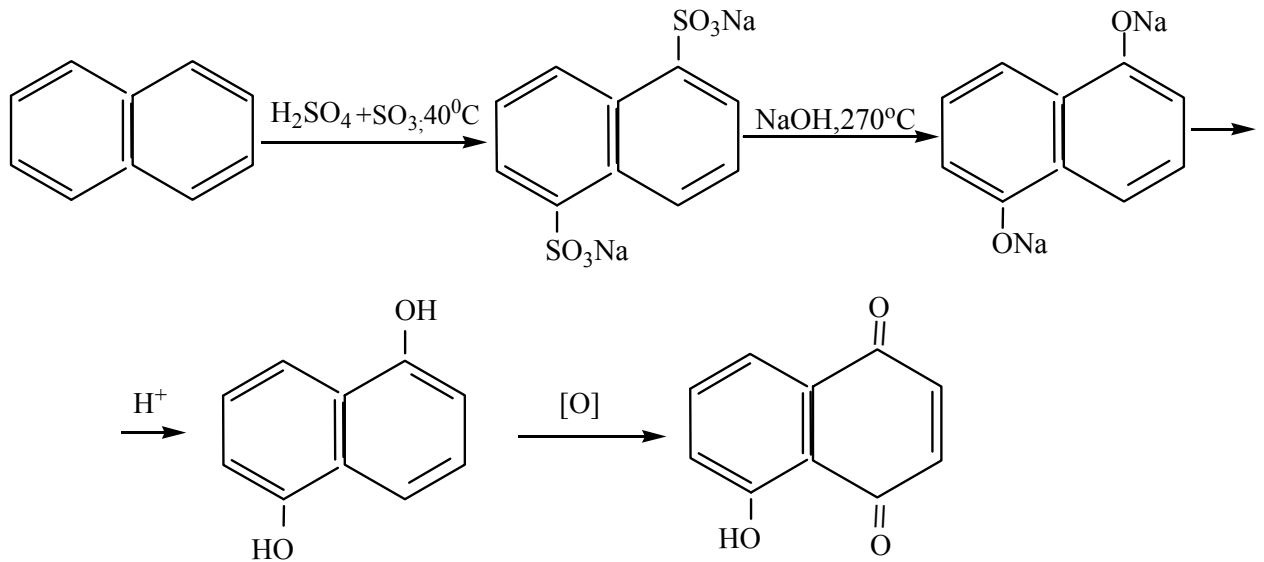
დეტალურად იქნა შესწავლილი 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის დაჟანგვის პროცესი პოლარული ორგანული გამხსნელების წყალხსნარებში. 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინი კარგად იხსნება სხვადასხვა სისტემებში (დიმეთილსულფოქსიდი – წყალი; დიმეთილფორმამიდი – წყალი; ტეტრაჰიდროფურანი – წყალი; აცეტონიტრილი – წყალი). 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის გახსნით პოლარული გამხსნელების წყალხსნარებში და მისი შერევისას დამჟანგველ ხსნართან ადგილი აქვს მის სწრაფ დაჟანგვას, ამავე დროს, წარმოქმნილი ქინონი განიცდის შემდგომ გარდაქმნებს; ადგილი აქვს ქინონური ბირთვის გახლეჩას, შეინიშნება CO₂-ის გამოყოფა, წარმოიქმნება სხვადასხვა ნაერთი (მათ შორის ჰიდროქსი-ფტალის მჟავა, ჰიდროქსი-ბენზოის მჟავა და სხვ.), რის შედეგადაც მცირდება სამიზნო პროდუქტის გამოსავალი. იუგლონი სხვადასხვა გამხსნელებით ამოიწვლილება როგორც ხსნარიდან, ასევე მყარი ფაზიდან. იუგლონის გამოსავალი ცნობილ სისტემებთან შედარებით გაიზარდა. დაჟანგვის ოპტიმალური პირობების დადგენის

შემდეგ იუგლონის გამოსავალმა 27%-მდე მიაღწია (1,5-დიჰიდროქსინაფთალინზე გადაანგარიშებით) (ცხრ. 2; ნახ. 1).

როგორც ნახ. 2 ჩანს იუგლონის გამოსავალი დამოკიდებულია როგორც ორგანული გამხსნელის ბუნებაზე, ასევე ტემპერატურაზე. ამავე დროს ჩვენი კვლევებით დადგენილია, რომ არ არსებობს ცალსახად გამოხატული დამოკიდებულება გამხსნელის პოლარობასა და იუგლონის გამოსავალს შორის მოცემულ ტემპერატურაზე (ცხრ. 3).

როგორც ნახ. 1 ჩანს წყალთან შედარებით ორგანული გამხსნელების გამოყენება უფრო ეფექტურია შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე (5-10°C), მაშინ როდესაც მხოლოდ წყლიან სისტემებში 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის დაჟანგვის ოპტიმალური ტემპერატურაა 20-30°C.

როგორც ზემოთაღნიშნული სქემიდან ჩანს (იხ. ექსპერიმენტული ნაწილი) იუგლონის სინთეზი საკმაოდ შრომატევადია, რადგან შუალედური ნივთიერებების მიღება და მათი გასუფთავება მოითხოვს საკმაოდ დიდი რაოდენობით ქიმიურ ნივთიერებებს. იუგლონის სინთეზის მეთოდის გამარტივების მიზნით შემუშავებულ იქნა მისი მიღების მეთოდი, რომელიც გამორიცხავს შუალედური პროდუქტების გამოყოფის აუცილებლობას. მეთოდის არსი მდგომარეობს შემდეგში: ნაფთალინის სულფირებით და მიღებული მასის შემდგომი გადამუშავებით მიიღება ნაფთალინ-1,5-დისულფომჟავა დინატრიუმის ხსნარი, რომლის დაკონცენტრირებით 70-75%-მდე, შელღობით ნატრიუმის ტუტესთან და მიღებული ნარევის დაჟანგვით წარმოიქმნება იუგლონი. მისი გამოყოფა სარეაქციო მასიდან ხდება ორგანული გამხსნელებით. იუგლონის სინთეზი განხორციელებული იქნა შემდეგი სქემით:



ამ სქემის რეალიზაციისას 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის მინარევად შეიძლება აღმოჩნდეს NaCl, Na₂SO₄ და ნაფთალინ-1,5-დისულფომჟავა და სხვ. როგორც ცხრილიდან (2) ჩანს 10-15% Na₂SO₄ ან C₁₀H₈(SO₃H)₂-ის არსებობა დამჟანგველ სისტემაში მხოლოდ 4-6%-ით ამცირებს იუგლონის გამოსავალს. ამიტომ პრაქტიკულად შესაძლებელია იუგლონის სინთეზი სარეაქციო ნარევიდან 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის გამოყოფის გარეშე.

იუგლონის სინთეზის არსებული მეთოდების შედარებითი შესწავლისა და 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის სხვადასხვა პოლარული გამხსნელების სისტემებში დაჟანგვით, შემოთავაზებულია იუგლონის მიღება შუალედური პროდუქტების გამოყოფის გარეშე, ამით შემცირებულია ჩასატარებელი ოპერაციების რაოდენობა და პროცესის ხანგრძლივობა. იუგლონის გამოსავალი ნაფთალინზე გადაანგარიშებით აღწევს 11%-ს.

სადისერტაციო ნაშრომის ერთ-ერთი მიზანი იყო იუგლონის სინთეზის მეთოდების შედარებითი დახასიათება და შეფასება ეკოლოგიური თვალსაზრისით. ამ მიზნით ჩვენს მიერ შედარებულ იქნა სამი მეთოდი: I. იუგლონის გამოყოფა ბუნებრივი ნედლეულიდან, II.

იუგლონის სინთეზი ნაფთალინიდან შუალედური პროდუქტების გამოყოფით და III. იუგლონის მიღება შუალედური პროდუქტების გამოყოფის გარეშე.

როგორც ცხრილი 4 ჩანს სინთეზური მეთოდი მრავალსაფეხურიანია და მოითხოვს მრავალ ნივთიერებას. ერთი გრამი იუგლონის მიღებას სჭირდება 700გ ქიმიური ნივთიერება, ხოლო ჩანარეცხი წყლის მოცულობა 15-20ლ აღწევს. გარდა ამისა, წარმოიქმნება დიდი რაოდენობით SO_2 , Na_2SO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, ფისოვანი ნივთიერებები და სხვ. მესამე მეთოდის განხორციელებისას გამხსნელების დანახარჯი და ჩასატარებელი ოპერაციების რაოდენობა პრაქტიკულად ნახევრდება.

ბუნებრივი ნედლეულიდან იუგლონის ექსტრაქცია ეკოლოგიური თვალსაზრისით უფრო გამართლებულია. თუ ჩავთვლით რომ ექსტრაქციისას პრაქტიკულად შესაძლებელია გამოყენებული გამხსნელების რეგენერაცია და წარმოებაში კვლავ დაბრუნება, მაშინ დანარჩენი ნივთიერებების დანახარჯი უმნიშვნელოა და 1გ იუგლონზე შეადგენს ~200გ. აღსანიშნავია, რომ ბუნებრივი ნედლეული განახლებადია, რაც თავის მხრივ უპირატესობას ანიჭებს ამ მეთოდს ქიმიურ მეთოდთან შედარებით. თუმცა, მას გააჩნია მნიშვნელოვანი ნაკლიც, რაც მდგომარეობს ბუნებრივ ნედლეულში იუგლონის მცირე შემცველობაში და მისი მოპოვების სეზონურობაში.

ქიმიური მეთოდების უპირატესობა გამოიხატება მათ მობილურობაში და ნებისმიერ დროს სინთეზის განხორციელების შესაძლებლობაში. თუმცა ქიმიური რეაქტივების წარმოება წარმოადგენს ეკოსისტემის გაჭუჭყიანების ერთ-ერთ წყაროს. მიუხედავად იმისა, რომ ქიმიური მეთოდი ეკოლოგიური თვალსაზრისით არაადამაკმაყოფილებელია, იუგლონი ძირითადად მიიღება ქიმიური

მეთოდით. ამიტომ იუგლონის გამოსავალის გაზრდა ან მისი მიღების ახალი ეფექტური მეთოდების შემუშავება უახლოეს მომავალშიც საკმაოდ აქტუალური პრობლემა იქნება. ჩვენს მიერ შესრულებული სამეცნიერო-კვლევითი სამუშაოების შედეგად იუგლონის მაქსიმალურმა გამოსავალმა 27% შეადგინა.

უნდა აღინიშნოს, რომ ჩვენს მიერ მხედველობაში მიღებულ იქნა მხოლოდ ქიმიური ნივთიერებების პირდაპირი დანახარჯი, ხოლო რაც შეეხება ენერგეტიკულ დანახარჯებს ქიმიური სინთეზის მეთოდის შემთხვევაში, ის 30-50-ჯერ მეტია ბუნებრივი ნედლეულიდან ექსტრაქციის მეთოდთან შედარებით. ამდენად, ყოველ კონკრეტულ შემთხვევაში საჭიროა, რომ შედარებულ იქნას იუგლონის ბუნებრივი ნედლეულიდან მიღების დანახარჯები და ქიმიური მეთოდის დანახარჯები ეკოლოგიური საფრთხის გათვალისწინებით.

ცხრილი 1. იუგლონის გამოსავალის დამოკიდებულება

1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის დაჟანგვის პირობებზე

N	დამჟანგველი სისტემის კომპონენტების მოლური თანაფარდობა	გამხსნელი სისტემის კომპონენტები (მოლი)	რეაქციის ჩატარების ტემპ. (t ° C)	რეაქციის მიმდინარეობის დრო (სთ)	გამოსავალი %(მას.)
1.	Na ₂ Cr ₂ O ₇ - H ₂ O - H ₂ SO ₄ 0,017 – 2,28 – 0,07	H ₂ O *	15	2	22%
2.	K ₂ Cr ₂ O ₇ - H ₂ O - H ₂ SO ₄ 0,035 – 2,28 – 0,07	H ₂ O *	15	2	17%
3.	FeCl ₃ - H ₂ O - H ₂ SO ₄ - 0,95 – 0,83 - 0,12	H ₂ O - HCl*	5	2	5%
4.	Na ₂ Cr ₂ O ₇ - H ₂ O - H ₂ SO ₄ 0,017 – 2,28 – 0,07	H ₂ O - დმფა 0,5 - 0,2	5	2	20%
5.	K ₂ Cr ₂ O ₇ - H ₂ O - H ₂ SO ₄ 0,017 - 2,28 – 0,07	H ₂ O *	5	2	18%
6.	Na ₂ Cr ₂ O ₇ - H ₂ O - H ₂ SO ₄ 0,017 – 2,28 – 0,07	H ₂ O - დმფა 0,5 - 0,2	15	2	22%
7.	Na ₂ Cr ₂ O ₇ - H ₂ O - H ₂ SO ₄ 0,017 – 2,28 – 0,07	H ₂ O - დმსო 0,7 - 0,2	5	2	19%
8.	Na ₂ Cr ₂ O ₇ - H ₂ O - H ₂ SO ₄ 0,017 – 2,28 – 0,07	H ₂ O - დმსო 0,7 - 0,2	5	1	27%
9.	Na ₂ Cr ₂ O ₇ - H ₂ O - H ₂ SO ₄ 0,017 – 2,28 – 0,07	H ₂ O - აცნტ 0,7 - 0,2	15	1	12%
10.	CrO ₃ - H ₂ O - H ₂ SO ₄ 0,02 - 3 - 0,07	H ₂ O - დმფა 0,7 - 0,2	15	1	17%
11.	Na ₂ Cr ₂ O ₇ - H ₂ O - H ₂ SO ₄ 0,017 – 2,28 – 0,07	H ₂ O - დმსო (+Na ₂ SO ₄)	15	1	20%
12.	Na ₂ Cr ₂ O ₇ - H ₂ O - H ₂ SO ₄ 0,017 – 2,28 – 0,07	H ₂ O - დმსო (+C ₁₀ H ₆ (SO ₃ H) ₂)	20	1	18%

*1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის სუსპენზია

1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის რაოდენობა 0,063 მოლი

დმფა – დიმეთილფორმამიდი

დმსო - დიმეთილსულფოქსიდი

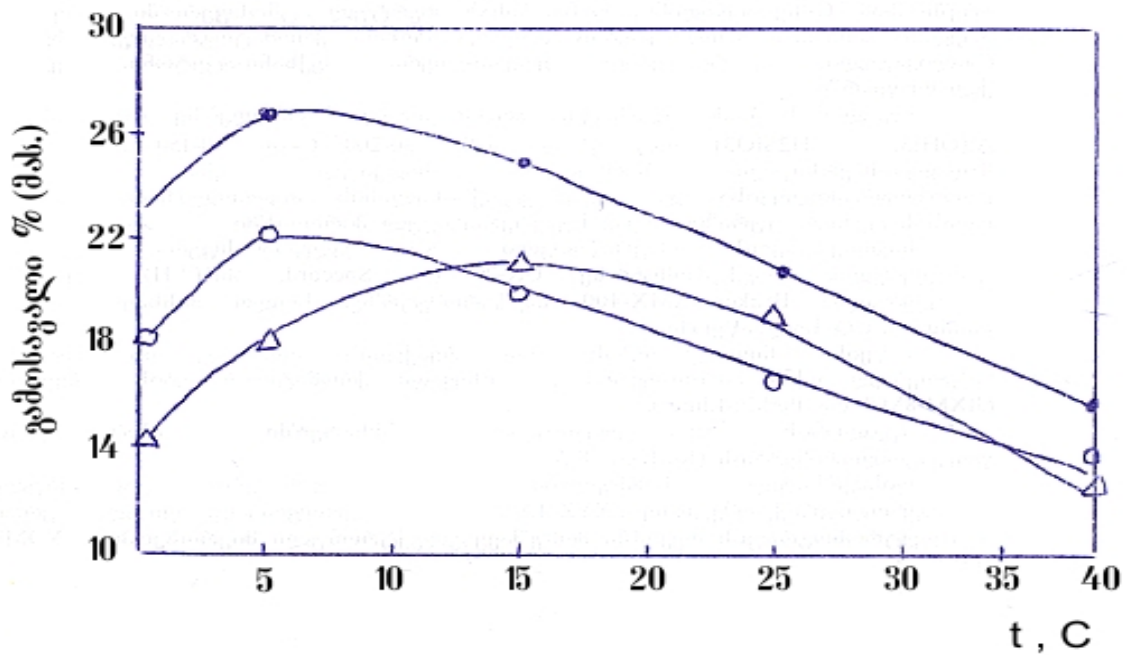
აცნტ - აცეტონიტრილი

ცხრილი 2. იუგლონის მიღების მეთოდების შედარებითი დახასიათება

გამოყენებული რეაქტივები და სტადიები

ექსტრაქციის მეთოდი	სინთეზის მეთოდი	სინთეზის მეთოდი შუალედური პროდუქტების გამოყოფის გარეშე
<p>მშრალი ნედლეული – 1კგ(2) დიეთილეთერი – 2,1ლ(4,2) $K_2Cr_2O_7$ – 10გ/20 ქლოროფორმი – 50მლ/100 პეტროლ. ეთერი – 150მლ/300</p> <p>მიიღება 0,5გ/1გ იუგლონი</p>	<p>1.სულფირება ნაფთალინი – 120გ/14 H_2SO_4 – 154მლ/18 ოლეუმი – 281გ/33 Na_2CO_3 - 286გ/34 $Ba CO_3$ – 780გ/90,5 მიიღება – 164გ/19 1,5-ნაფთალინდისულფომჟ. დინატრიუმი</p> <p>2.შელღობა 1,5-ნაფთალინდისულფ.მჟ. დინატრიუმი – 180გ/19 $NaOH$ – 140გ /15 H_2SO_4 – 210მლ/18 C_2H_5OH – 700მლ/74 მიიღება – 67გ/7,1 1,5-დიჰიდროქსინაფთალი</p> <p>3.გასუფთავება ტექნიკური 1,5-დიოქსინაფთალი–40გ/7,1 CH_3OH – 267მლ/63,2 SO_2 – 6ლ/1,4 მიიღება – 30გ/5,3 სუფთა 1,5-დიჰიდროქსინაფთალი</p> <p>4. დაჟანგვა 1,5- დიჰიდროქსინაფთალი–20გ/5,3 $Na_2Cr_2O_7$ – 52გ/14 H_2SO_4 – 50მლ/13,2 პეტროლ. ეთერი – 500მლ/150 ბენზოლი – 190მლ/50</p> <p>მიიღება – 3,7გ/1 იუგლონი</p>	<p>ნაფთალინი – 116გ/21 ოლეუმი – 150გ/21 H_2SO_4 – 3ლ/410მლ $NaCl$ – 100გ/18 $NaOH$ – 600გ/82,2 $Na_2Cr_2O_7$ – 100გ/14 პეტრ. ეთერი–500მლ/150 ბენზოლი – 190მლ/50</p> <p>მიიღება 7,3გ/1გ იუგლონი</p>

--	--	--



ნახ.N1. იუგლონის გამოსავალის დამოკიდებულება გამხსნელის ბუნებაზე და ტემპერატურაზე

დამუანგველი სისტემა $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

რეაქციის მიმდინარეობის დრო – 1სთ

● –დმსო; ○ – დმფა; △–წყალი

ცხრილი 3. იუგლონის გამოსავალის დამოკიდებულება გამხსნელის
პოლარობაზე

გამხსნელი	აცეტონი	დიმეთილ- ფორმამიდი	აცეტონიტრი- ლი	დიმეთილ- სულფოქსიდი	წყალი
გამხსნელის დიელექტრული შელწევადობის მუდმივა ϵ (20°C)	21.5	36.7	38.8	48.9	80.4
იუგლონის გამოსავალი (%)	18	20	15	24	22

$$v(\text{ორგანული გამხსნელი}) : v(\text{წყალი}) = 7 : 2$$

$$t \text{ } ^\circ\text{C} = 15^\circ\text{C}$$

2.3. იუგლონისა და მისი ნაწარმების მიღება და გამოყენების შესაძლო სფეროები

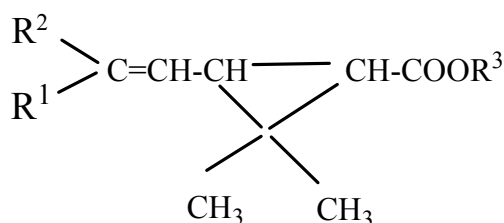
2.3.1. იუგლონისა და იზონაფთაზარინის ურთიერთქმედება ქრიზანტემას მჟავის ქლორანჰიდრიდთან

ბუნებამ ევოლუციის პროცესში თავად შექმნა მრავალი ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერება, რომლებიც წარმოადგენენ ენდოგენურ ქიმიური დაცვის საშუალებებსა და ბიორეგულატორებს. მათი აქტიური დოზები უმნიშვნელოა და ნაკლებად პერსისტენტულია, ხოლო ბიოლოგიური აქტივობა კი მაღალსელექტიურია. ასეთი ნაერთების ზოგიერთი მაგალითი წარმოდგენილია ცხრილი 1.

ახალი თაობის ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების (პესტიციდები, ფუნგიციდები, ჰერბიციდები, სამკურნალო საშუალებები და სხვ.) მიღება შესაძლებელია იმ იდეების გამოყენებით, რომლებიც ბუნებამ თავად შექმნა ევოლუციის პროცესში. კერძოდ, ისეთი ნაერთების მიღება, რომლებიც წარმოადგენენ ბუნებრივი ნაერთების ანალოგებს ან მათ ქიმიურ მოდიფიკაციებს. ამ მხრივ, გარკვეულ ინტერესს იწვევს ორი სხვადასხვა კლასის ნაერთების იუგლონისა (ალელოპათიური აგენტი) და ქრიზანტემას მჟავის შემცველი პირეტრინების (ბუნებრივი ბიორეგულატორები, აუქსინები, ციტოქსინები) საფუძველზე ახალი ნაერთების მიღება. ცნობილია, რომ ბუნებრივი ქრიზანტემას მჟავის ქიმიური მოდიფიკაციით მიღებულ იქნა ეფექტური სინთეზური ინსექტიციდების მთელი კლასი – პირეტროიდები. პრაქტიკულად ყოველი მათგანის მჟავური კომპონენტი შეიცავს ჰემ-დიმეტილ ჩანაცვლებულ ციკლოპროპანის ჯგუფს. იუგლონისა და ქრიზანტემას მჟავის ფრაგმენტების შეერთებით შესაძლებელია პირეტროიდული ნაერთების მიღება, რომლებსაც

ქნებათ ნაერთა ორი კლასის – ალელოპათიური აგენტებისა და პირეტრინების (ან პირეტროიდების) ანალოგიური თვისებები. მოსალოდნელია, რომ მათ გამოამყდებონ იუვენალური ჰორმონების მსგავსი მოქმედებაც, კერძოდ მწერებში გამოიწვიონ ქიტინის ბიოსინთეზის ბლოკირება. ნაფთოქინონები მსგავსი აქტივობით ხასიათდებიან. მაგალითად, იუგლონის ანალოგი პლუმბაგინი – 2-მეთილ-5-ჰიდროქსი-1,4-ნაფთოქინონი არღვევს ზოგიერთი მწერის ქიტინის ცვლის პროცესს მატლის განვითარების გარკვეულ ეტაპზე.

პირეტროიდები მიიღებიან სპირტული და მჟავური კომპონენტების კონდენსაციით, წარმოადგენენ რთულ ეთერებს:



სადაც, R_1 და R_2 სხვადასხვა ატომები ან ორგანული ჯგუფებია, ხოლო R_3 არის სპირტული კომპონენტი.

ასეთი ტიპის ნაერთების მიღება დაფუძნებულია სამ ძირითად სამრეწველო მეთოდზე: I. სპირტული კომპონენტისა და ციკლოპროპანის მჟავის რთული ეთერის გადაეთერიფიკაცია, II. სპირტის ან შესაბამისი ალკოჰოლატისა და ციკლოპროპანმჟავის ქლორანჰიდრიდის ურთიერთქმედება, III. ციკლოპროპანმჟავას მარილების და სპირტული კომპონენტის ჰალოგენაწარმების ურთიერთქმედება:

1. $\text{RCOOR}^1 + \text{HOR}^2 \longrightarrow \text{RCOO R}^2 + \text{R}^1\text{OH}$
2. $\text{RCOCl} + \text{HOR}^2 (\text{NaO R}^2) \longrightarrow \text{RCOO R}^2 + \text{HCl} (\text{NaCl})$
3. $\text{RCOONa} + \text{XR}^2 \longrightarrow \text{RCOO R}^2 + \text{NaX}$

1,4-ნაფთოქინონების ნაწარმებმა ფართო გამოყენება ჰპოვეს სასოფლო-სამეურნეო დანიშნულების, ასევე ანტივირუსული, ანტიბაქტერიული, ანტიმიკრობული და ანტიკანცეროგენური პრეპარატების წარმოებაში. იუგლონისა და მისი ანალოგიური ნაერთების ბიოლოგიური აქტივობის მიზანმიმართული გაზრდა შესაძლებელია რამდენიმე გზით: 1. ჰიდროქსილის ჯგუფის აცილირებით; 2. მეორე და მესამე ნახშირბადის ატომებთან სხვადასხვა ჯგუფების ჩანაცვლებით; 3. იუგლონის კონდესაციით დიენურ ნაერთებთან. ჩვენი კონკრეტული ამოცანის გადასაწყვეტად ოპტიმალური აღმოჩნდა იუგლონისა და ქრიზანტემას მჟავის ქლორანჰიდრიდის ურთიერთქმედება.

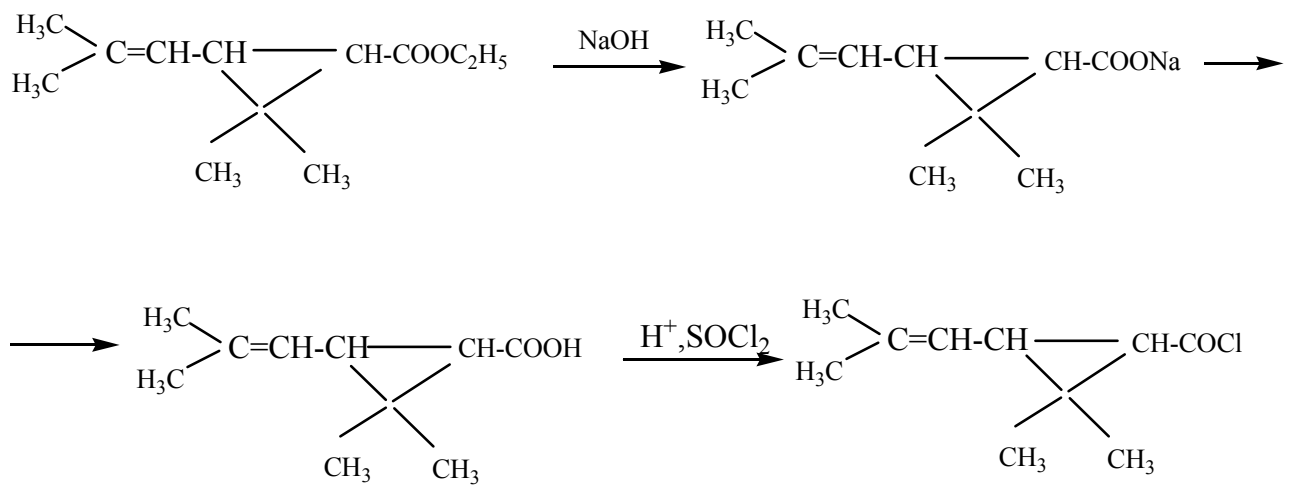
ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების მიღება შესაძლებელია ბუნებრივი მეორადი მეტაბოლიტების კონდესაციით. ამ მიზნით შესწავლილ იქნა პირეტროიდული ნაერთის მიღების შესაძლებლობა იუგლონისა და ქრიზანტემის მჟავის ქლორანჰიდრიდის საფუძველზე.

ცნობილია, რომ ქრიზანტემას მჟავა მიიღება გარკვეული სახეობის გვირილას ყვავილების ექსტრაქტებიდან და მათი შემდგომი ჰიდროლიზით. გვირილას ყვავილები შეიცავენ 6 ძირითად ინსექტიციდურ კომპონენტს: (1R) – ტრანს-ქრიზანტემას მჟავისა და პირეტრინის მჟავის ეთერებს. სპირტულ კომპონენტებს წარმოადგენენ ალიციკლური კეტოსპირტები – პირეტროლონი, ჟასმოლონი და ცინეროლონი. ყველაზე მაღალი ინსექტიციდური აქტივობით ხასიათდება პირეტრინ-1, რომელიც წარმოადგენს ქრიზანტემას მჟავისა და პირეტროლონის რთულ ეთერს. აღსანიშნავია, რომ ქრიზანტემას მჟავის ოთხი ოპტიკური იზომერიდან ინსექტიციურ აქტივობას ამჟღავნებს მხოლოდ R-კონფიგურაციის C₁ ნახშირბადის შემცველი ნაერთები: (1R,3R)-(+)-ტრანს- და (1R,3S)-(+)-ცის-, ხოლო (1S,3R)-(-)-ცის-

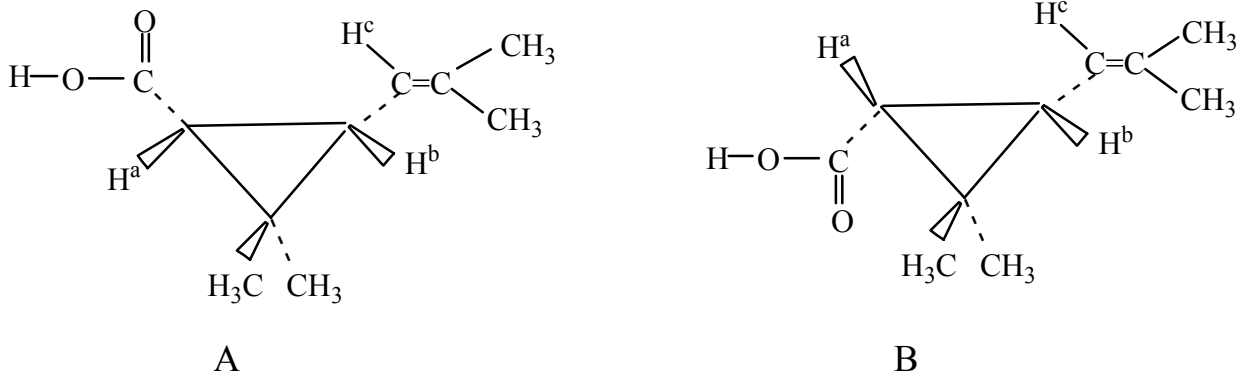
და (1S,3S)-(-)-ტრანს- ფორმები კი არ წარმოადგენენ ბიოლოგიურად აქტიურებს.

სამეცნიერო-კვლევითი სამუშაოებისათვის საჭირო ქრიზანტემას მჟავის ნაერთების გამოყოფა ბუნებრივი ნედლეულიდან შესაძლებელია ტრადიციული მეთოდებით სხვადასხვა გამხსნელების გამოყენებით. ასევე მისი გამოყოფა ოპტიმალურია ჩატარდეს სუპერკრიტიკული ნახშირბადის (IV) ოქსიდით ($P=80^0\text{ატმ}$; $T=70-120^0\text{C}$). მაგრამ ინტენსიური კვლევითი სამუშაოები ძირითადად ჩატარდა კომერციული ქრიზანტემას მჟავის ეთილის ეთერის გამოყენებით, რომელშიც ცის- და ტრანს-იზომერების ფარდობა შეადგენდა 1:1,7.

ჩვენს მიერ ქრიზანტემას მჟავის ქლორანჰიდრიდი მიღებულ იქნა ქრიზანტემას მჟავის ეთილის ეთერის ჰიდროლიზით 80°C -ზე, მიღებული მჟავის ექსტრაქციით ეთერის მეშვეობით, ხსნარის გაშრობით მაგნიუმის სულფატზე, გამხსნელის აორთქლებით და ურთიერთქმედებით ქლორთიონილთან 20°C -ზე (72სთ). სარეაქციო არედან გამოყოფილი გაზების (HCl და SO_2) მოცილება ხდებოდა გასუფთავებული არგონის ნაკადით:

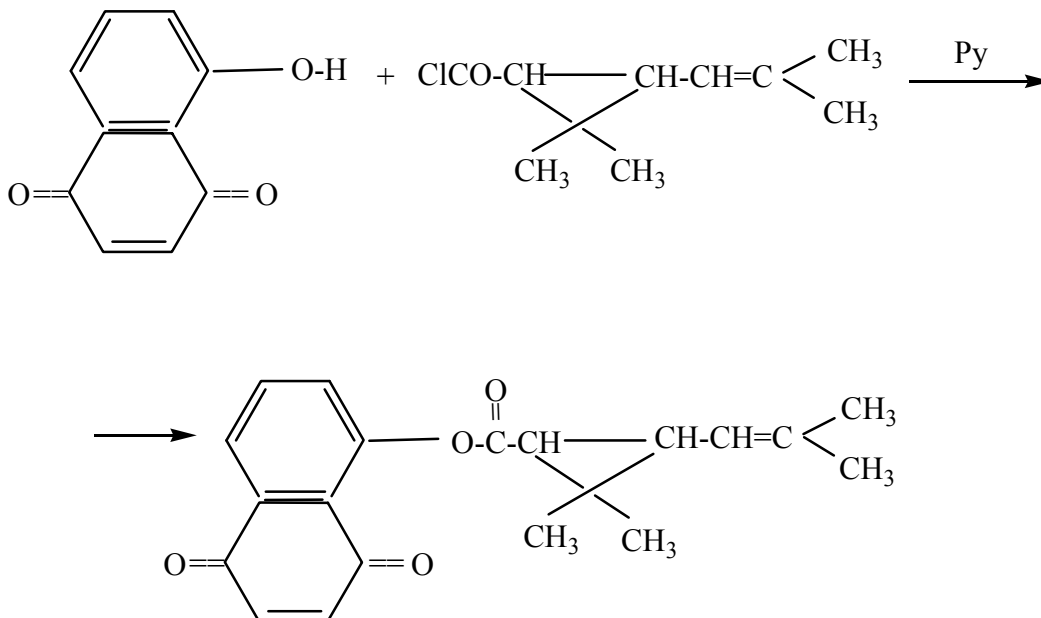


სინთეზირებული ქლორანჰიდრიდის ჰიდროლიზით მიღებულ იქნა ქრიზანტემას მჟავის ნიმუში, რომელშიც ცის-(A) და ტრანს-(B) იზომერების თანაფარდობა აღწევს 1:1.5.

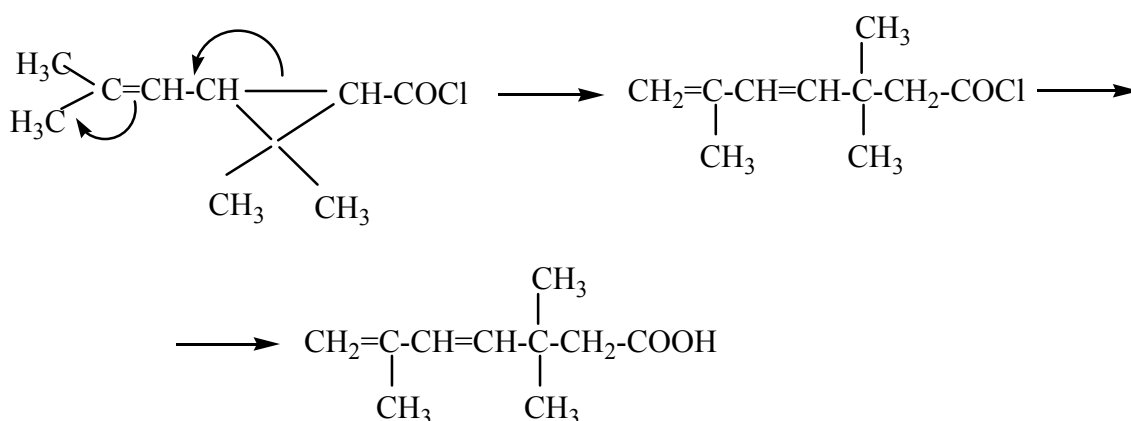


მიღებული ქრიზანტემას მჟავის აღნაგობა დამტკიცებულია ბმრ(^1H) ანალიზის მეთოდით. ბმრ(^1H) სპექტრი (CDCl_3 , 23°C): A იზომერი: δ 5,17(d.sept., $^1J_{\text{H}^c-\text{H}^b}=8,4$ Hz, $^{\prime\prime}J_{\text{H}^c-\text{HCH}_3}=1,2$ Hz, 1H, H^c), 3,90(q, $J=7,2$ Hz, 2H, OCH_2), 1,64($^{\prime\prime}dd^{\prime\prime}$, $J_{\text{H}^b-\text{H}^a}=8,8$ Hz, $^{\prime\prime}J_{\text{H}^b-\text{H}^c}=8,4$ Hz, 1H, H^b), 1,52(br.s., 3H, CH_3), 1,46(br.s., 3H, CH_3), 1,42(d, $J_{\text{H}^a-\text{H}^b}=8,8$ Hz, 1H, H^a), 1,03(s, 3H, CH_3), 1,02(t, $J=7,2$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 0,98(s, 3H, CH_3). B იზომერი: δ 4,69(d.sept., $^1J_{\text{H}^c-\text{H}^b}=8,0$ Hz, $^{\prime\prime}J_{\text{H}^c-\text{HCH}_3}=1,0$ Hz, 1H, H^c), 3,87(q, $J=7,2$ Hz, 2H, OCH_2), 1,82($^{\prime\prime}dd^{\prime\prime}$, $J_{\text{H}^b-\text{H}^a}=5,2$ Hz, $^{\prime\prime}J_{\text{H}^b-\text{H}^c}=8,0$ Hz, 1H, H^b), 1,49(br.s., 3H, CH_3), 1,48(br.s., 3H, CH_3), 1,20(d, $J_{\text{H}^a-\text{H}^b}=5,2$ Hz, 1H, H^a), 1,05(s, 3H, CH_3), 1,02(t, $J=7,2$ Hz, 3H, CH_3), 0,91(s, 3H, CH_3).

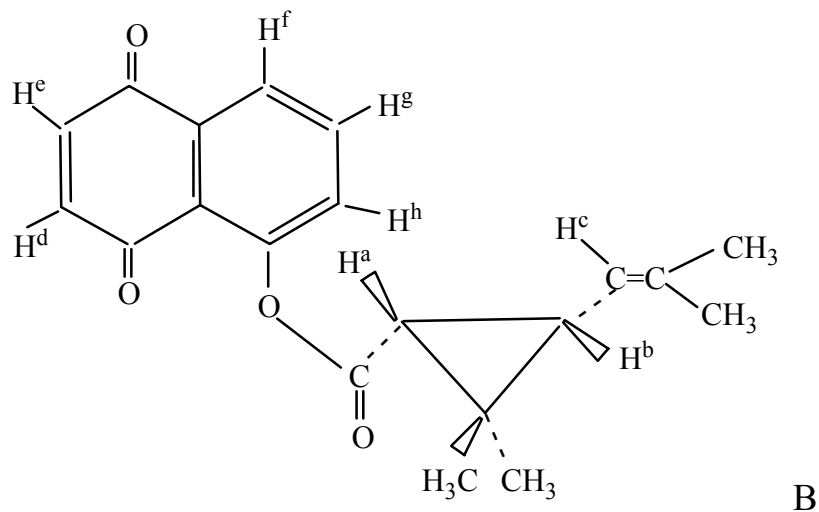
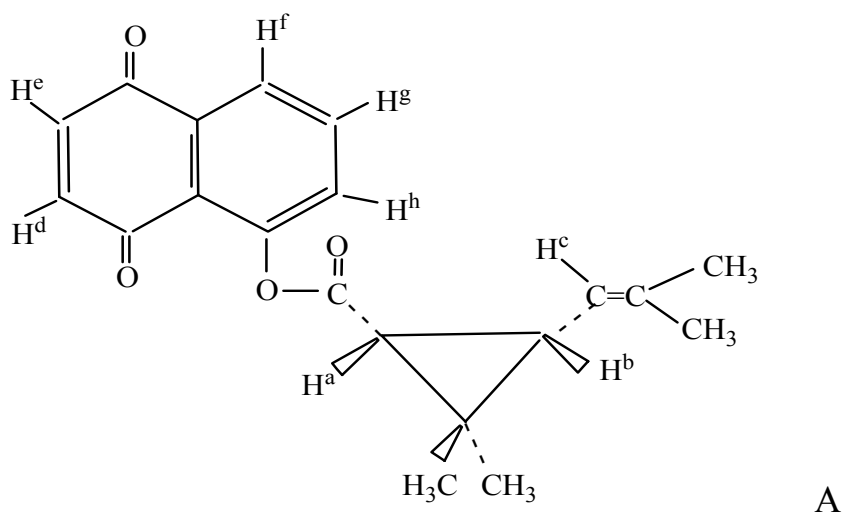
იუგლონისა და ქრიზანტემას მჟავის ქლორანჰიდრიდის ურთიერთქმედება ჩატარებულ იქნა არგონის ნაკადში ტეტრაჰიდროფურანისა ან ქლორმეთილენის არეში პირიდინის თანაობისას:



იუგლონის აცილირება აცეტილქლორიდით ან დიქლორმმარმჟავის ქლორანჰიდრიდით საკმაოდ რბილ პირობებში მიმდინარეობს მაღალი გამოსავალით (50-65%). რადგან კრიზანტემას მჟავის ქლორანჰიდრიდთან რეაქციისას შესაძლებელია მისი იზომერიზაცია ან ციკლის გახსნა, ამიტომ აცილირება ტარდება დაბალ ტემპერატურაზე (0-30 °C). შედარებით მაღალ ტემპერატურაზე 70-80 °C-ზე ადგილი აქვს კრიზანტემას მჟავის ქლორანჰიდრიდის იზომერიზაციას. სარეაქციო ნარევის ჰიდროლიზის შემდეგ გამოყოფილ იქნა არაციკლური ნაერთი 3,3,6-ტრიმეთილ-4,6-პენტადიენ-1 მჟავა და წარმოიქმნება დიდი რაოდენობით ფისოვანი ნივთიერებები, რომლებიც წარმოადგენენ წარმოქმნილი დიენური ნაერთების პოლიმერიზაციის პროდუქტებს. ციკლის გახსნის შესაძლო სქემა ასეთია:



სარეაქციო ნარევის დაყოფა მოხდა ქრომატოგრაფიულ სვეტზე (სილიკაგელი, ელუანტი – აცეტონი : პეტროლენის ეთერი = 1:3). წარმოქმნილი ნივთიერებების მეთანოლიდან გადაკრისტალებით მიღებულ იქნა ყვითელი ფერის ფირფიტოვანი კრისტალები, T_{ლღ}=93-95 °C. იუგლონილქრიზანტემატის გამოსავალი რეაქციის პირობების მიხედვით 20-45%-ია. ბმრ(¹H, ¹³C) და მას-სპექტრომეტრული ანალიზით დადგენილია, რომ იუგლონილქრიზანტემატი მიიღება ცის-(A) და ტრანს-(B) იზომერების სახით თანაფარდობით 1:2.

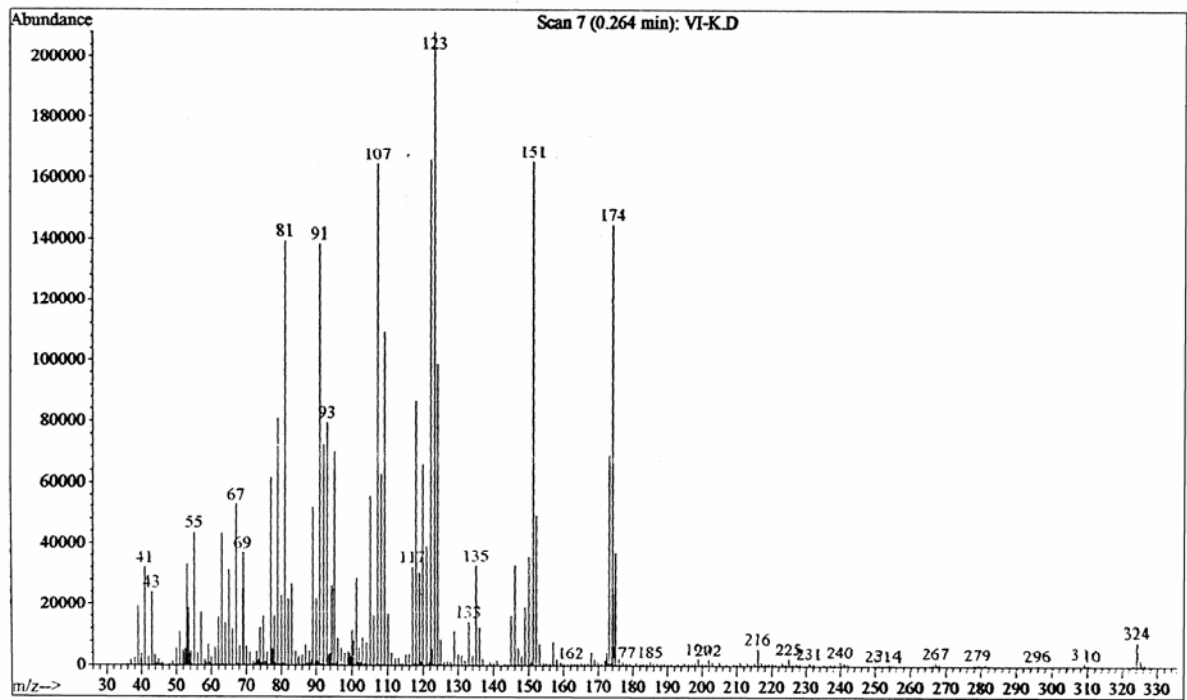
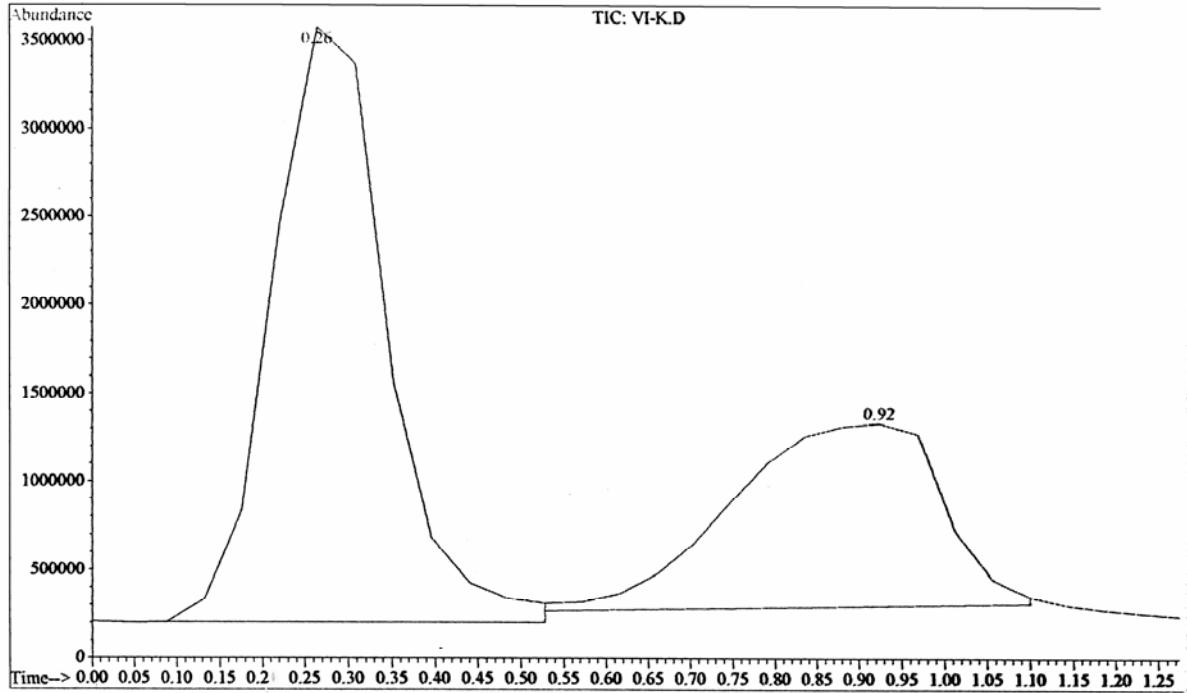


საწყის ქრიზანტემას მჟავის ეთილის ეთერში ცის- და ტრანს-იზომერებს შორის თანაფარდობა 1:1,7 (იხ. ექსპ.ნაწილი). რადგანაც შეიცვალა ცის- და ტრანს-იზომერების თანაფარდობა საწყის ქრიზანტემის მჟავისა და მის ნაწარმებს შორის, შესაძლოა დავასკვნათ,

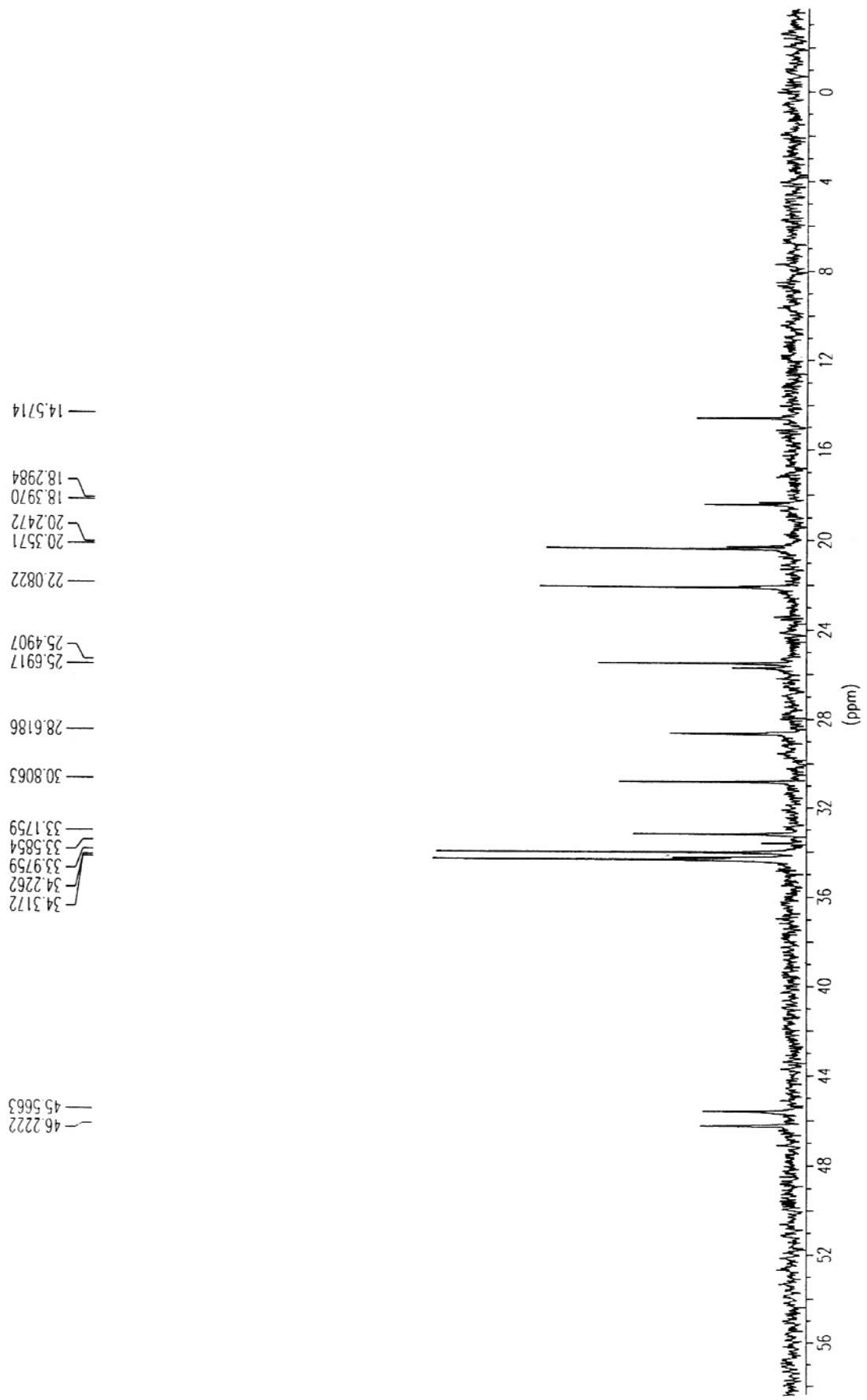
რომ სინთეზის პირობებში ადგილი აქვს ცის-იზომერის ციკლის გახსნას და თანამდე პროდუქტების წარმოქმნას.

მიღებული იუგლონილქრიზანტემატის აღნაგობა დამტკიცებულია ბმრ(^1H , ^{13}C) და მას-სპექტრომეტრული ანალიზის მეთოდებით. მიღებული ნაერთის მოლეკულური იონის (M^+) მასური რიცხვია 324, რაც შეესაბამება იუგლონილქრიზანტემატის მოლეკულურ მასას (ნახ. 2). ბმრ(^1H) სპექტრი (CDCl_3 , 23°C). A იზომერი: δ 7,97(dd, $^1J=7,4$ Hz, $^2J=1,2$ Hz, 1H, H^f ან H^h), 7,69(t, $J=7,8$ Hz, 1H, H^e), 7,35(dd, $^1J=8,0$ Hz, $^2J=1,2$ Hz, 1H, H^h ან H^f), 6,89(d, $J=10,3$ Hz, 1H, H^e ან H^d), 6,81(d, $J=10,3$ Hz, 1H, H^d ან H^e), 5,32(2d , $^2J_{\text{H}^c-\text{H}^b}=8,0$ Hz, 1H, H^c), 2,10(2d , $^2J_{\text{H}^a-\text{H}^b}=8,5$ Hz, 1H, H^b), 1,72(s, 3H, CH_3), 1,70(s, 3H, CH_3), 1,69(ნაწილობრივ გადაფარულია CH_3 ჯგუფის სიგნალით, H^a), 1,35(s, CH_3), 1,27(გადაფარულია B იზომერის სიგნალით, 3H, CH_3). B იზომერი: δ 7,98(dd, $^1J=7,7$ Hz, $^2J=1,2$ Hz, 1H, H^f ან H^h), 7,70(t, $J=7,9$ Hz, 1H, H^e), 7,36(dd, $^1J=8,0$ Hz, $^2J=1,2$ Hz, 1H, H^h ან H^f), 6,89(d, $J=10,3$ Hz, 1H, H^e ან H^d), 6,82(d, $J=10,3$ Hz, 1H, H^d ან H^e), 5,01(2d , $^2J=7,8$ Hz, 1H, H^c), 2,16(2d , $^2J_{\text{H}^a-\text{H}^b}=5,6$ Hz, $^1J_{\text{H}^a-\text{H}^b}=7,6$ Hz, H^b), 1,75(s, 3H, CH_3), 1,70(s, 3H, CH_3), 1,74(s, 3H, CH_3), 1,36(s, 3H, CH_3), 1,33(d, ნაწილობრივ გადაფარულია

File : E:\SHILOVA\ANALIT-1\02MR05\120\VI-K.D
Operator :
Acquired : 18 Feb 5 11:19:21 using AcqMethod DEFAULT.M
Instrument :
Sample Name:
Misc Info : VI-K 02.03.05 250 oC g=3.0
Vial Number: 0



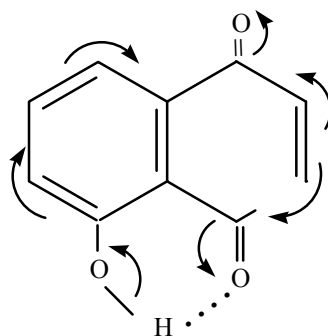
ნახ. 2 იუგლონილქროზანტემატის მას-სპექტრი.



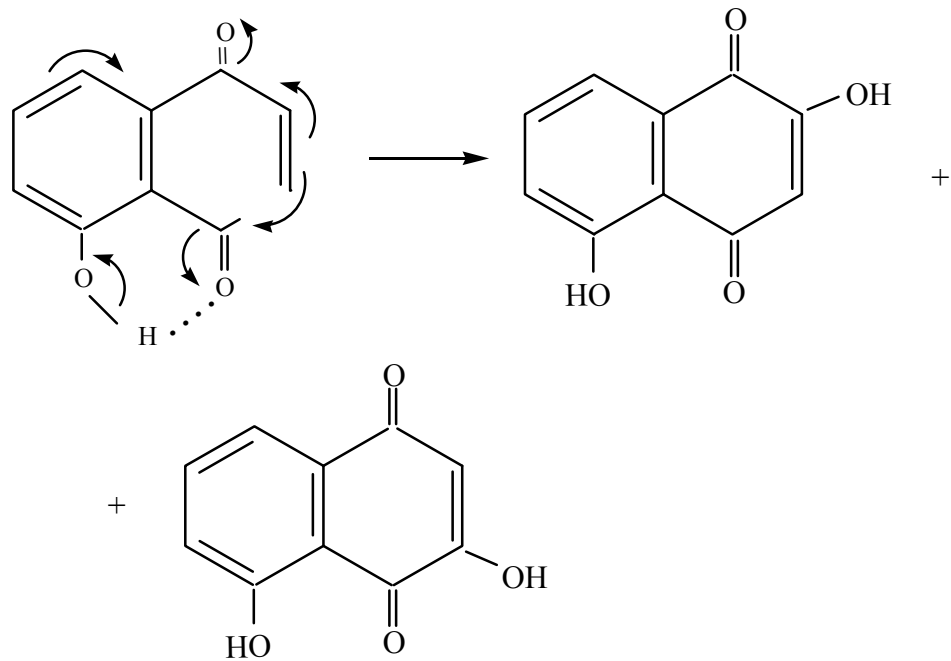
ნახ.№3. იუგლონილქრობანტეგების ბმრ(¹³C) სპექტრი.

CH₃ ჯგუფის სიგნალით), 1,35(s, CH₃), 1,21(s, 3H,CH₃). ნაერთის ბმრ(¹³C) სპექტრი მოცემულია ნახ. 3.

დადგენილია, რომ ქრიზანტემის მჟავის ქლორანჰიდრიდის ურთიერთქმედება იუგლონთან ეფექტურად მიმდინარეობს HCl-ის აქტეპტორების თანაობისას (პირიდინი, მესამეული ამინები, პიპერიდინი და სხვ). ამ რეაქციის ჩატარებისას ერთ-ერთ აუცილებელი პირობაა ჟანგბადის მოშორება სარეაქციო არიდან და შესაბამისად რეაქციის ჩატარება ინერტულ ატმოსფეროში. პირიდინის ან ამინების თანაობისას ჟანგბადი ჟანგავს იუგლონს, რის შედეგადაც წარმოიქმნება 2- და 3- ჰიდროქსიიუგლონების ნარევი თანაფარდობით 2:1. ყოველივე ეს შეიძლება აიხსნას იუგლონის მოლეკულაში ელექტრონული სიმკვრივეების გადანაწილების თავისებურობით და შესაბამისად იუგლონის ქიმიური თვისებებით. იუგლონის მოლეკულაში მე-2 და მე-3 მდგომარეობაში ადვილად ხდება ნუკლეოფილური ჩანაცვლება, რაც შეიძლება აიხსნას შემდეგი სქემით:

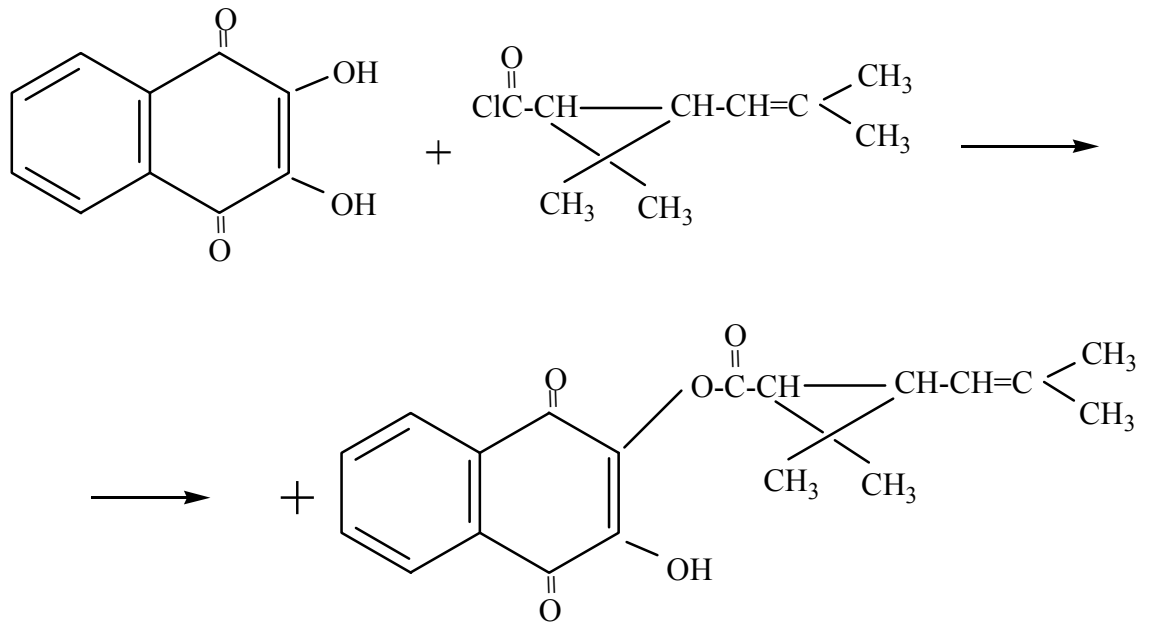


რეაქციის შემდეგ აცილირების პროდუქტების წყლით დაშლისას მე-2 და მე-3 ნახშირბადატომებთან ადვილად ხდება OH⁻ ჯგუფების ჩანაცვლება, რის შედეგადაც წარმოიქმნება 2- და 3- ჰიდროქსიიუგლონი:



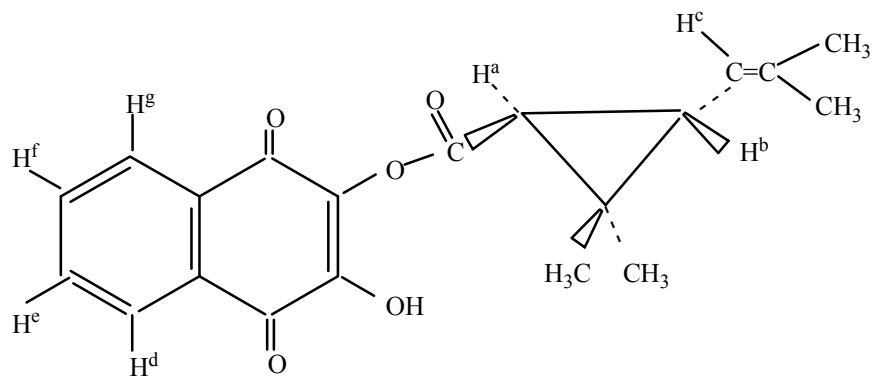
ტუტე არეში იუგლონი ან მისი აცეტატი სწრაფად (წამებში) ჰიდროქსილირდება მე-2 და მე-3 მდგომარეობაში. იუგლონის ეს თვისება ჩვენს მიერ გამოყენებულ იქნა იმიდაზოლინის ბირთვის შემცველ ნაერთებთან ურთიერთქმედებისთვის.

ანალოგიურად ჩატარებულ იქნა იზონაფთაზარინის – 2,3-დიჰიდროქსი-1,4-ნაფთოქინონის აცილირება ქრიზანტემას მჟავის ქლორანჰიდრიდით. განსხვავებით იუგლონისაგან, რომელშიც არსებობს შიდა მოლეკულური წყალბადური ბმა, რის გამოც საკმაოდ გართულებულია აცილირება, იზონაფთაზარინი სწრაფა შედის რეაქციაში ქრიზანტემას მჟავის ქლორანჰიდრიდთან ქლორმეთილენისა და ბენზოლის ხსნარებში (5-10წთ, 0-20°C). რეაქცია ასევე კარგად მიდის ტეტრაჰიდროფურანში და დიოქსანში. იუგლონთან განსხვავებით ჟანგბადი ხელს არ უშლის აცილირების პროცესს და ადგილი არა აქვს როგორც ქინოიდური, ასევე მეორე ბირთვის ჰიდროქსილირებას. იზონაფთაზარინში ორი ჰიდროქსილის ჯგუფის არსებობა უნდა განაპირობებდეს მონო და დიეთერის წარმოქმნას. იზონაფთაზარინისა და ქრიზანტემას მჟავის ქლორანჰიდრიდის ურთიერთქმედება ჩატარებულ იქნა პირიდინის თანაობისას შემდეგი სქემის მიხედვით:

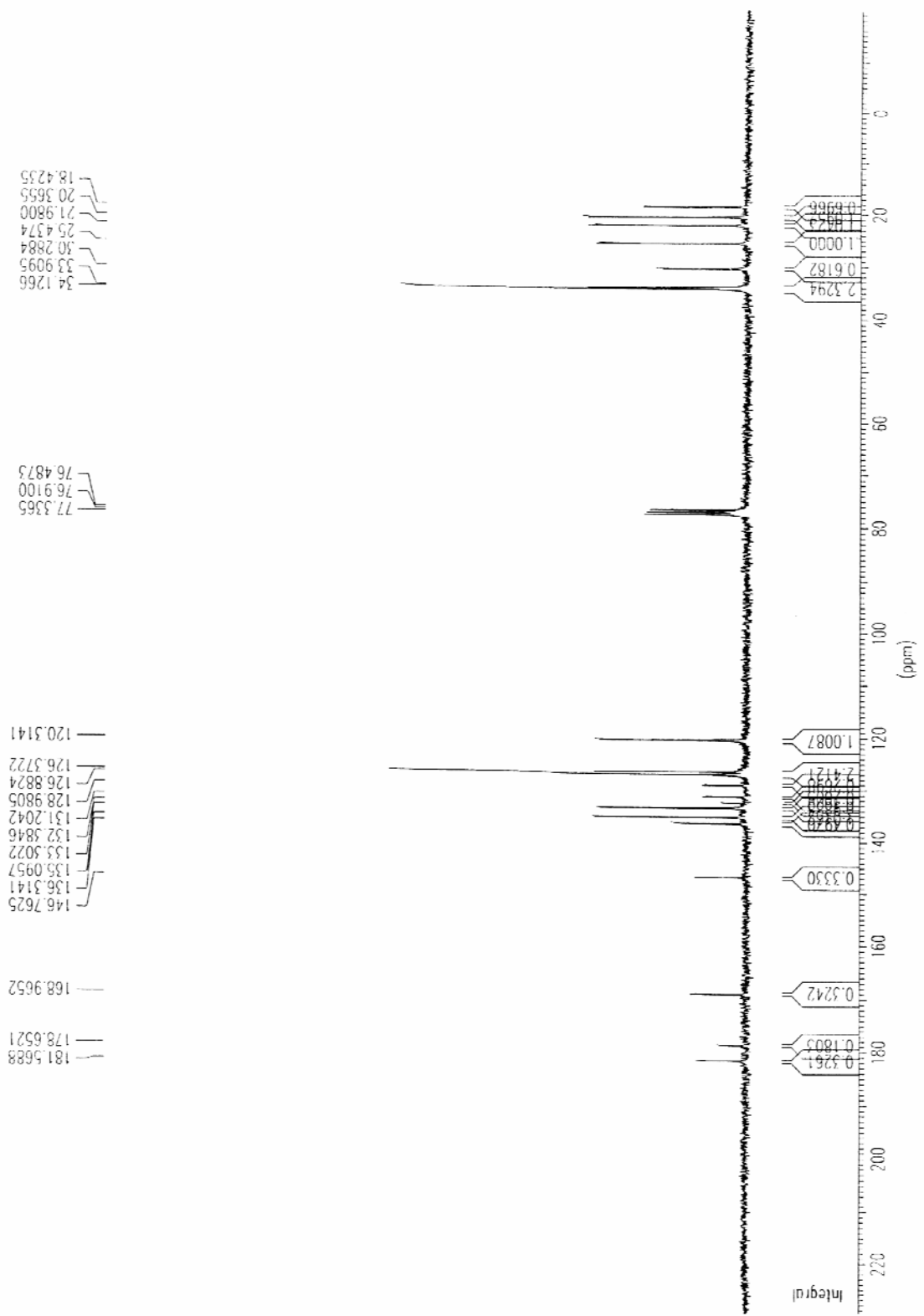


მიღებული ნაერთის გამოყოფა სარეაქციო ნარევიდან ჩატარდა ქრომატოგრაფიულ სვეტზე დაყოფით (სილიკაგელი, ელუანტი – აცეტონი : პეტროლეინის ეთერი = 1:4). შესაბამისი ფრაქციის გადაკრისტალებით მეთანოლიდან მიღებულ იქნა ყვითელი ფერის კრისტალები, $t_{\text{ლ}}=148-149^{\circ}\text{C}$. გამოსავალი 65%.

ჩვენს მიერ, ცალსახად დამტკიცებულ იქნა, რომ დაბალ ტემპერატურაზე იზონაფთაზარინსა და ქრიზანტემას მჟავის ქლორანჰიდრიდს შორის ურთიერთქმედების შედეგად წარმოიქმნება ტრანს-კონფიგურაციის მქონე მონო-ეთერი:

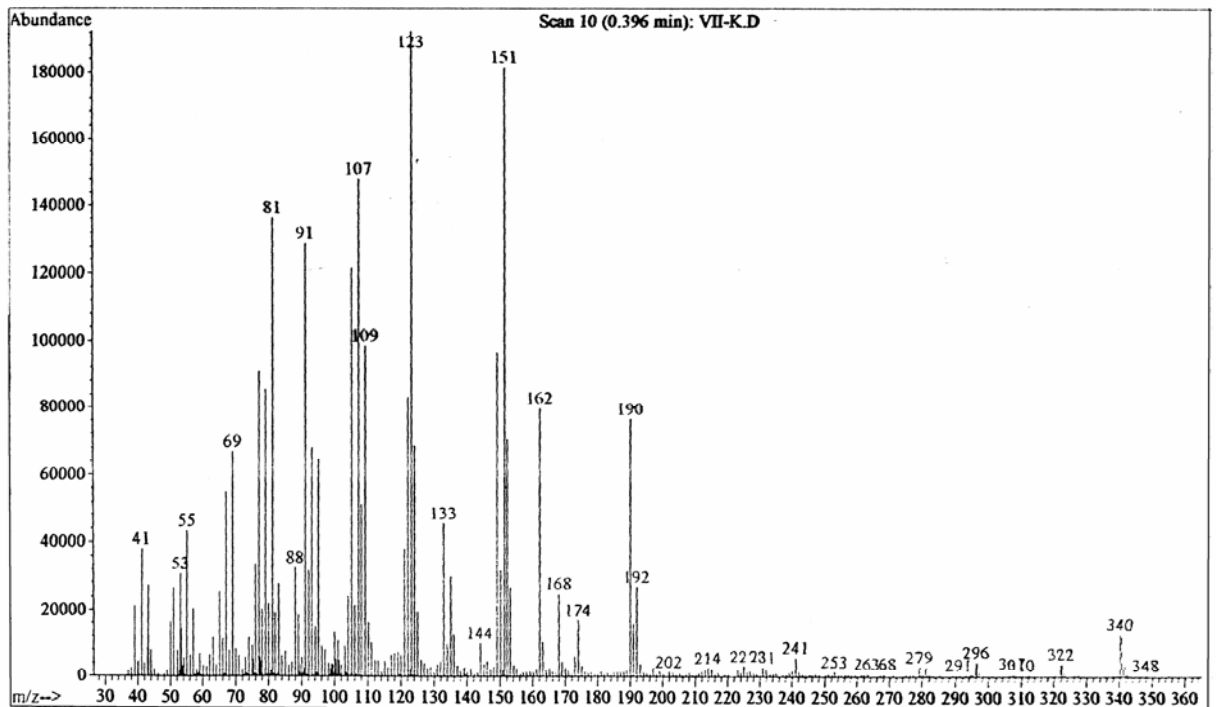
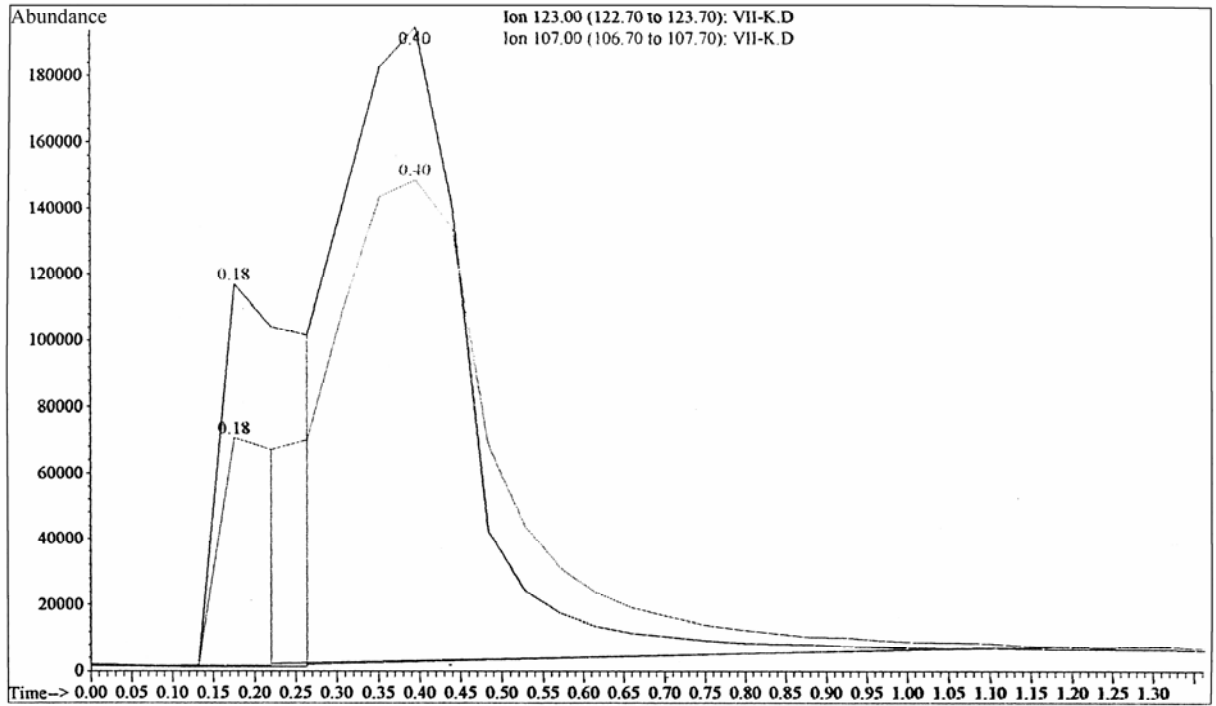


ბმრ(^1H) სპექტრი (CDCl_3 , 23°C): $\delta 8,10(\text{dd}, \text{'}J=7,6 \text{ Hz}, \text{''}J=1,1 \text{ Hz}, 1\text{H})$, $8,05(\text{dd}, \text{'}J=7,6 \text{ Hz}, \text{''}J=1,1 \text{ Hz}, 1\text{H})$, $7,72(\text{dt}, \text{'}J=7,5 \text{ Hz}, \text{''}J=1,4 \text{ Hz}, 1\text{H})$, $7,67(\text{dt}, \text{'}J=7,5 \text{ Hz}, \text{''}J=1,4\text{Hz}, 1\text{H}$ ოთხივე არომატული პროტონებია), $7,37(\text{br.s}, 1\text{H}, \text{OH})$,



ნახ. 4. იზონაფთაზარინილქრიზანტემატის ბმრ(^{13}C) სპექტრი

File : E:\SHILOVA\ANALIT-1\02MR05\120\VII-K.D
 Operator :
 Acquired : 18 Feb 5 11:24:07 using AcqMethod DEFAULT.M
 Instrument :
 Sample Name:
 Misc Info : VII-K 02.03.05 250 oC g=3.0
 Vial Number: 0



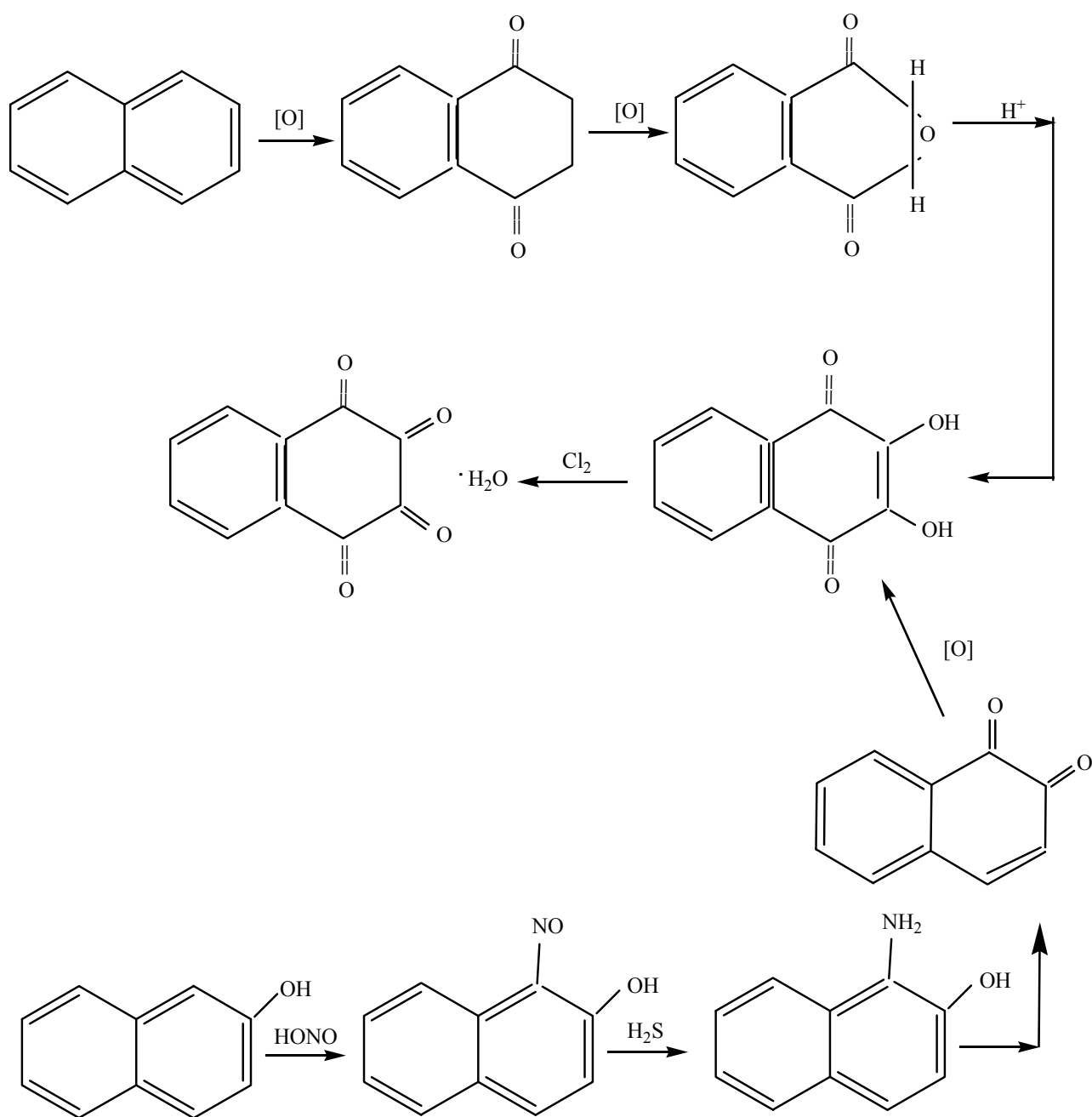
ნახ. 5 იზონაფთაზარინილქრიზანტემატის მას-სპექტრი.

4,96(d.sept., $^1J_{H^c-H^b}=8,9\text{Hz}$, $^2J_{H^c-H^3}=1,3\text{ Hz}$, 1H, H^c), 2,18(dd, $^1J_{H^a-H^b}=5,7\text{Hz}$, $^2J_{H^b-H^c}=8,7\text{ Hz}$, 1H, H^b), 1,73(H^a სიგნალი დაფარულია მეთილის ჯგუფის სიგნალით) 1,73(s, 3H, CH₃), 1,72(s, 3H, CH₃), 1,22(s, 3H, CH₃). მიღებული ნივთიერების მასსპექტრულმა ანალიზმა აჩვენა, რომ მოლეკულური იონის მასური რიცხვია 340, რაც შეესაბამება იზონაფთაზარინილქრიზანტემატის მოლეკულურ მასას (ნახ. 4). ნაერთის ბმრ(¹³C) სპექტრი მოცემულია ნახაზი 5.

სამეცნიერო-კვლევითი სამუშაოების ჩასატარებლად საჭირო იზონაფთაზარინი მიღებულ იქნა ქვემოთ მოყვანილი მეთოდებით:

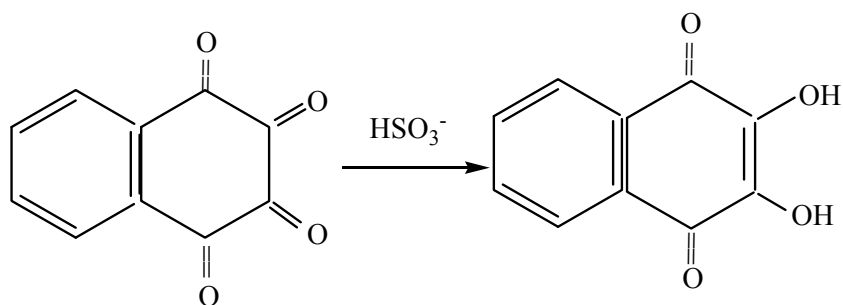
იზონაფთაზარინი(2,3-დიჰიდროქსი-1,4-ნაფთოქინონი) წარმოადგენს მალამო «ოქსოლინის» 1,2,3,4-ტეტრაჰიდროქსი-1,2,3,4-ტეტრაჰიდრო-ნაფთალინის დიჰიდრატის სინთეზისათვის საწყის ნივთიერებას. მისი მიღების რამდენიმე მეთოდი რეალიზებულია წარმოებაში. კ.მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტისა და სამეცნიერო-კვლევითი ფირმა «აპოდიქსის» თანამშრომლობის შედეგად დამუშავებულ იქნა პრეპარატ «ოქსოლინის» წარმოების სრული ტექნოლოგიური სქემა.

ოქსოლინის მიღება დაფუძნებულია იზონაფთაზარინის დაჟანგვაზე ქლორით, ხოლო იზონაფთაზარინი მიღებულ იქნა რამოდენიმე მეთოდით. მათ შორის ყველაზე მისაღები აღმოჩნდა შემდეგი სქემები:



იზონაფთაზარინის ქლორით დაჟანგვით მიიღება ოქსოლინი. ამჟამად ცნობილი მეთოდებით ოქსოლინის მიღება ხორციელდება 65% გამოსავლით. ჩვენ ინსტიტუტში დამუშავებული გაუმჯობესებული მეთოდით ბოლო ეტაპზე დაჟანგვის რეაქციის სელექტიურობამ 67-80%-ს მიაღწია, მაგრამ პროდუქტის გამოყოფა დიქლორმეთილენიდან დალექვის მეთოდით 70-73% ფარგლებშია. მნიშვნელოვანი ნაწილი

ოქსოლინისა რჩება დედახსნარში. ჩვენი სამუშაოს ერთ-ერთ მიზანს შეადგენდა ოქსოლინის სრულად გამოყოფა დედახსნარიდან. აღმოჩნდა, რომ ყველაზე პერსპექტიულია ოქსოლინის გამოყოფა იზონაფთაზარინის სახით. ამ მიზნით, ხდება დედახსნარის კონცენტრირება ვაკუუმში (50-69°C, 2-10 მმ. Hg სვ.) საწყისი ხსნარის 1/4-მდე, შემდეგ ემატება NaHSO₃ და შემდგომი დუღილით (10-15წთ) გამოილექებოდა იზონაფთაზარინი:



გამოყოფილი იზონაფთაზარინი გაფილტვრის, გარეცხვისა და გაშრობის შემდეგ კვლავ უბრუნდებოდა წარმოებას. ამ მეთოდით შესაძლებელია ნარჩენ ხსნარებში არსებული ოქსოლინის გადაყვანა იზონაფთაზარინში.

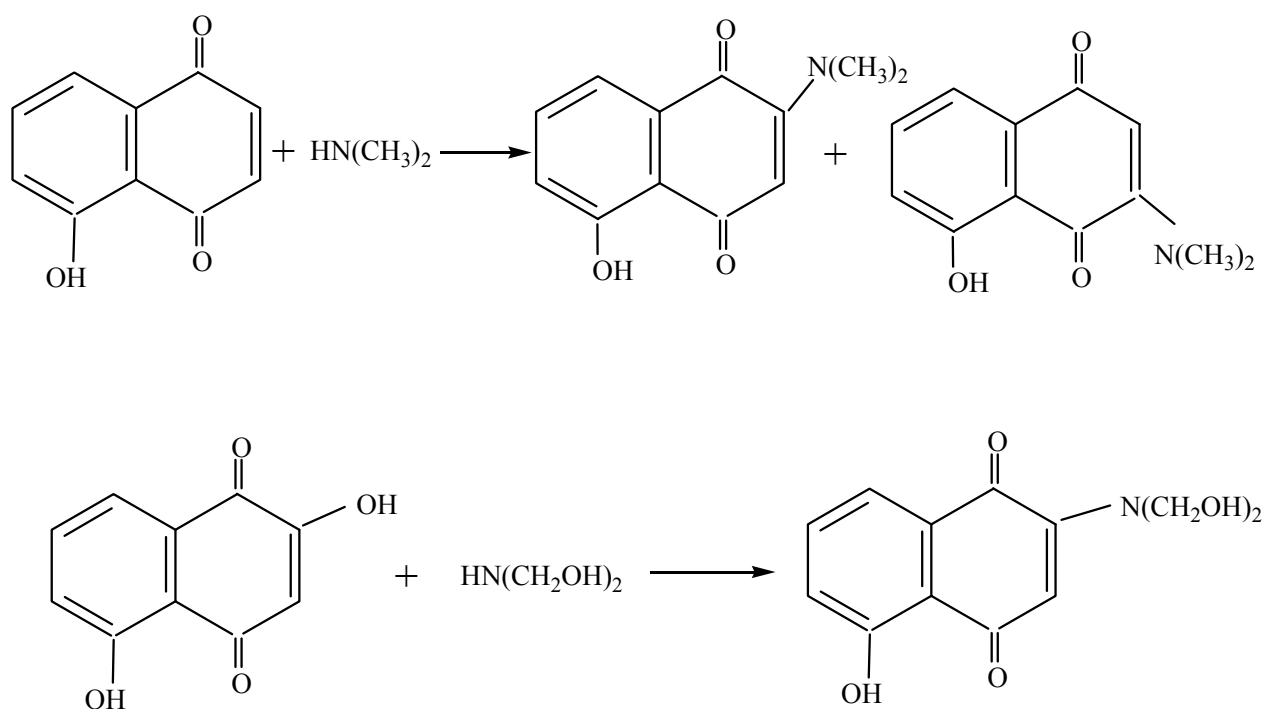
აღსანიშნავია, რომ ნებისმიერ ქიმიურ პროცესში სამიზნო პროდუქტების გამოსავალის გაზრდით მცირდება მოხმარებული ქიმიური რეაგენტების რაოდენობა, რაც მნიშვნელოვანი ფაქტორია პროცესის ეკოლოგიური მახასიათებლების გასაუმჯობესებლად.

2.3.2. იუგლონისა და 2-(1-ნაფთილმეთილ)-იმიდაზოლინის ურთიერთქმედება

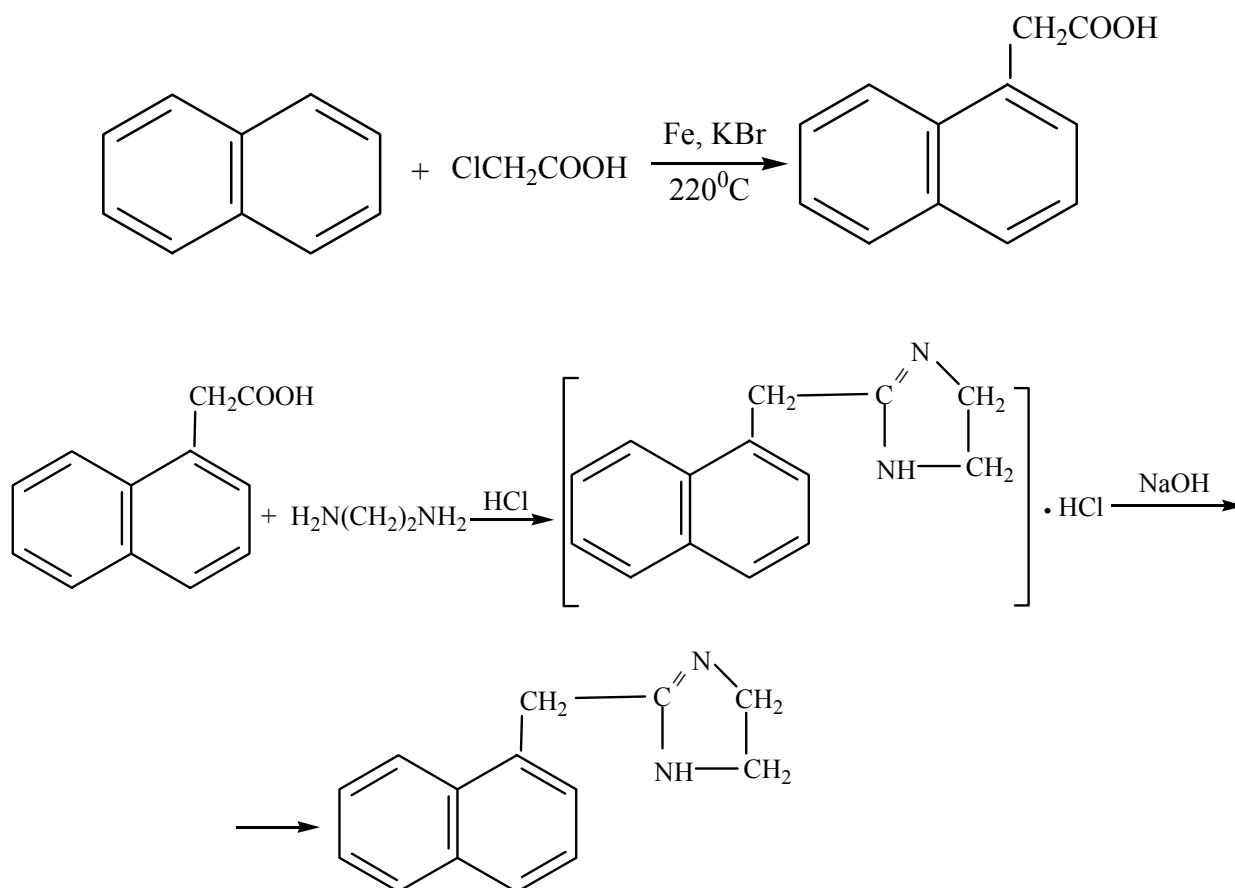
ცნობილია, რომ იმიდაზოლინის ციკლის შემცველი ნაერთები ძირითადად გამოიყენებიან სიმპტომიმატიკური (სისხლძარღვების შემავიწროვებელი) პრეპარატების წარმოებაში. ისეთი პოპულარული პრეპარატები როგორცაა სანორინი, ნაფთიზინი, დინაზინი,

გალაზოლინი, ქსილომეთაზოლინი წარმოადგენენ 2-(1-ნაფთილმეთილ)-
 იმიდაზოლისა და 2-(4¹-მეოთხეულიბუთილ-2¹,6¹-დიმეთილბენზილ)-2-
 იმიდაზოლის ჰიდროქლორიდულ ან ნიტრატული ფორმების
 წყალხსნარებს ან სუსპენზიებს. ისინი ძირითადად გამოიყენებიან მწვავე
 რინიტის, ჰაიმორიტის და ცხვირიდან სისხლდენის შესაჩერებლად.

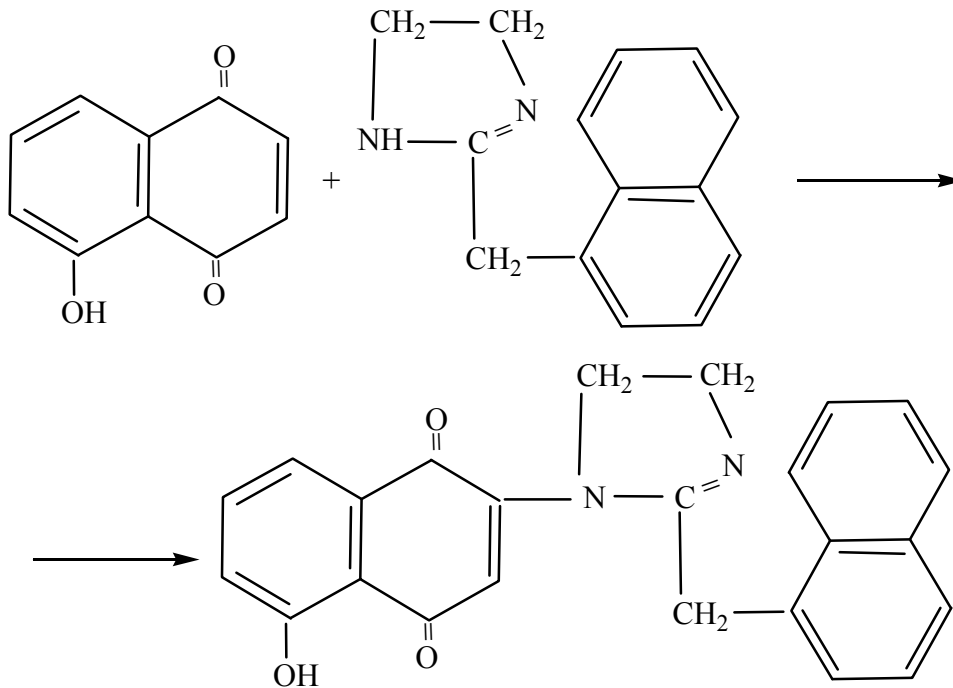
როგორც ავღნიშნეთ, 1,4-ნაფთოქინონის ნაწარმები წარმოადგენენ
 ეფექტურ დასაცემინებელ საშუალებებს და შესაძლებელია მათი
 გამოყენება მწვავე რინიტის შემთხვევაში. ჩვენს მიერ მიზნად იქნა
 დასახული იუგლონისა და 2-(1-ნაფთილმეთილ)-იმიდაზოლის
 კონდენსაციის შესაძლებლობის დადგენა. ამ ნივთიერებებს შორის
 ურთიერთქმედება დაფუძნებულ იქნა იუგლონის ქიმიურ თვისებაზე
 ადვილად ჩაინაცვლოს ნუკლეოფილური აგენტები მე-2 და მე-3
 ნახშირბადატომებთან. კერძოდ, დიეთილამინი, დიეთანოლამინი,
 ანილინი და სხვა ადვილად შედიან რეაქციაში იუგლონთან და მის
 ნაწარმებთან შემდეგი სქემის მიხედვით:



იუგლონის ამ თვისების საფუძველზე ჩატარებულ იქნა მისი კონდენსაცია 2-(1-ნაფთილმეთილ)-იმიდაზოლინთან. საწყისი იმიდაზოლინი მიღებულ იქნა შემდეგი სქემის მიხედვით:



იუგლონისა და 2-(1-ნაფთილმეთილ)-იმიდაზოლინის კონდენსაცია ჩატარებულ იქნა მეთილის სპირტის არეში $30-35^\circ\text{C}$ -ზე. რეაქციის დამთავრება მოწმდებოდა იუგლონის ლაქის გაქრობით თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის მეშვეობით. რადგან 2-(1-ნაფთილმეთილ)-იმიდაზოლინის წყალხსნარს ტუტე რეაქცია აქვს, ის ადვილად ჩაენაცვლება იუგლონის ქინოიდურ რგოლში მე-2 და მე-3 ნახშირბადატომებთან. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგნაირად:



მიიღება ყვითელი ფერის კრისტალები, $T_{\text{ლ}}=210-213^{\circ}\text{C}$. მიღებული 1-[(2-იუგლონილ)]-2-[(1-ნაფთილმეთილ)]-იმიდაზოლინი შეიძლება გამოყენებულ იქნას როგორც დასაცემინებელი და რინიტის საწინააღმდეგო საშუალება.

2.3.3. იუგლონისა და მისი ნაწარმების იმობილიზაცია ორგანულ და არაორგანულ სარჩულებზე

იმობილიზაციის არსი მდგომარეობს ორგანულ და არაორგანულ სარჩულებზე სხვადასხვა დანიშნულების ფუნქციონალური რეაგენტების დამაგრებაში. იმობილიზაცია ფართოდ გამოიყენება მეტალოკომპლექსურ კატალიზში, სადაც მეტალოკომპლექსი დამაგრებულია წინასწარ მოდიფიცირებულ პოლიმერულ ან სხვა ბუნების მქონე სარჩულებზე, რომლებსაც გააჩნიათ ისეთი აქტიური ცენტრები, როგორცაა $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{PR}_2$ და სხვ. შესაძლებელია გარკვეული პარალელის გავლება ცოცხალ ორგანიზმში არსებულ მეტალოფერმენტებთან, რომლებიც წარმოადგენენ

ბიოპოლიმერებზე დამაგრებულ მეტალოკომპლექსებს და უზრუნველყოფენ მრავალი ბიოქიმიური რეაქციის კატალიზს.

იმობილიზაციისას შესაძლებელია შემდეგი შედეგების მიღწევა: სარჩულს შეუძლია ხელი შეუწყოს სუბსტრატის სასურველ ორიენტაციას დამაგრებულ ფუნქციონალურ ცენტრზე და გაზარდოს რაიმე ქიმიური ან ბიოქიმიური პროცესის სელექტიურობა; ორგანული ფუნქციონალური ჯგუფები (ან ლიგანდები) წარმოქმნიან დონორულ-აქცეპტორულ ან კოვალენტურ ბმას იმობილიზირებულ ნივთიერებასთან და განიცდიან სპეციფიურ ზემოქმედებას, რაც ცვლის მათ რეაქციისუნარიანობას და განაპირობებს გარკვეულ სხვაობას იმობილიზირებულ და არაიმობილიზირებულ ნივთიერებებს შორის; ხშირად სარჩული გარკვეულწილად იცავს იმობილიზირებულ აქტიურ რეაგენტებს შემდგომი გარდაქმნებისაგან (დაჟანგვისაგან, აქტიური ცენტრების მოწამლისაგან და სხვ.)

ნაფთოქინონები და მათი ნაწარმები ხასიათდებიან მაღალი ბიოლოგიური აქტივობით, ამიტომ მათ საფუძველზე დამზადებული პრეპარატები წარმატებით გამოიყენებიან მედიცინაში სხვადასხვა დაავადებების სამკურნალოდ. გარდა ამისა, ნაფთოქინონები წარმოადგენენ საღებარებს, ზოგიერთ შემთხვევაში კი კომპლექსწარმომქმნელებსა და ინდიკატორებს.

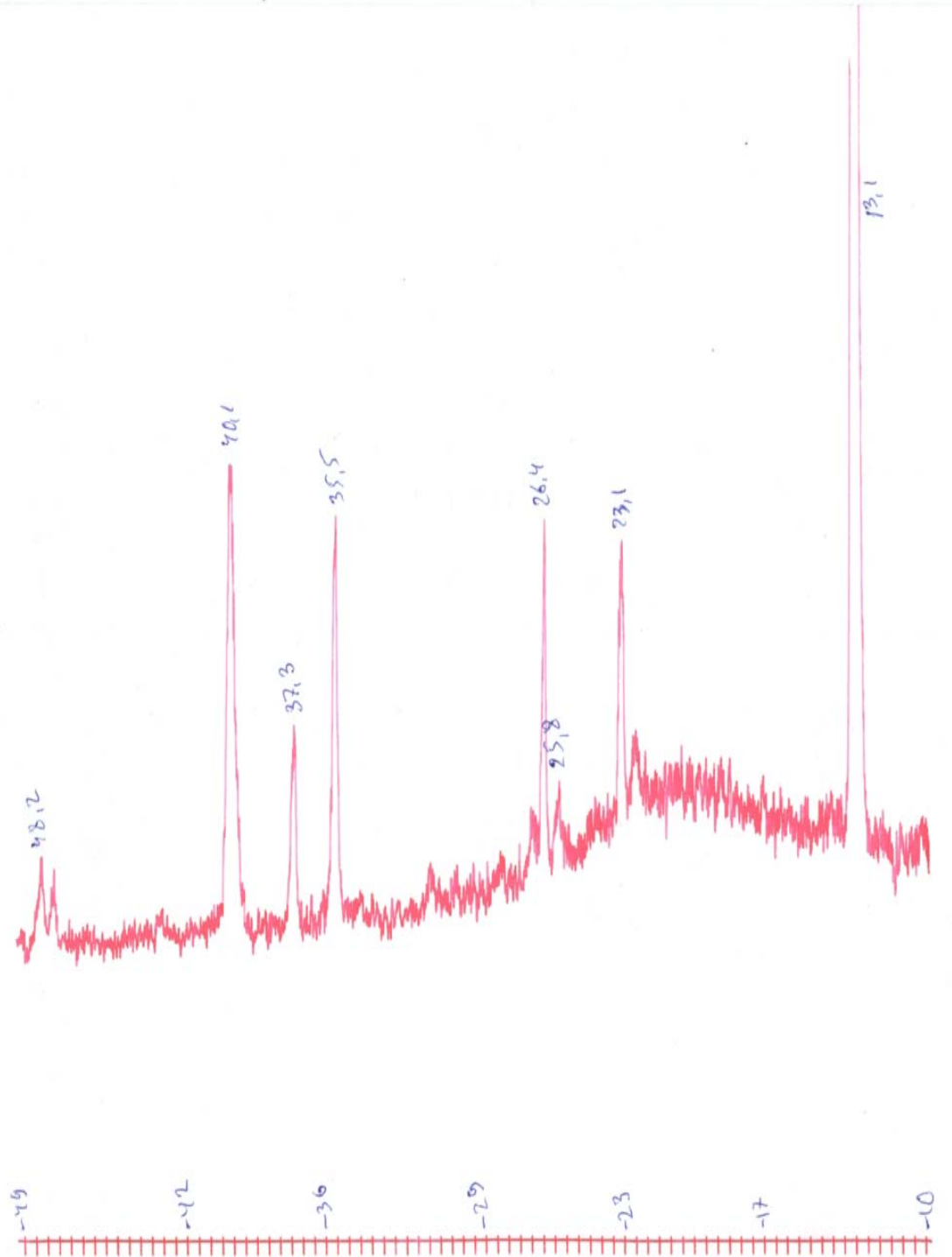
ნაფთოქინონების იმობილიზაციით სხვადასხვა ტიპის სარჩულებზე შესაძლებელია ბაქტერიოციდული ქსოვილების, საფენებისა და ფხვნილების მიღება. მსგავსი მასალები ხასიათდებიან პროლონგირების უნარით და გარკვეული დოზებით გამოყოფენ აქტიურ ნივთიერებებს გარემოში. ეს შესაძლებელს ხდის გაიზარდოს აქტიური ნივთიერებების მოქმედების დრო პათოგენურ ორგანიზმებზე.

შესწავლილია იუგლონის, 2- და 3- ჰიდროქსიიუგლონებისა და β-ჰიდროიუგლონის იმობილიზაცია ცელულოზის ბოჭკოებში, მაღალ დისპერსიული ალუმინისა და სილიციუმის ოქსიდების აეროგელებში, ასევე ალუმინის ჰიდროქსიდისა და სილიციუმის მჟავის გელებში. იუგლონისა და მისი ნაერთების დამაგრება (იმობილიზაცია) ჩატარებულ იქნა აქტიური ფუნქციონალური ჯგუფების შემცველი ნაერთებით ჰექსამეთილენდიიზოციანატით, ქლორსილანებით, ალუმინორგანული ნაერთებით და სხვ.

ცელულოზაში $[C_6H_7(OH)_3O_2]_n$ შემავალი ჰიდროქსილის ჯგუფების საშუალებით შესაძლებელია მისი მოდიფიცირება და საექსპლუატაციო თვისებების გაზრდა. აზოტის და გოგირდის შემცველი ზოგიერთი ნაერთები ზრდიან ცელულოზისაგან დამზადებული ნაკეთობების ფოტო- და სიდამპლისადმი მდგრადობას. ცელულოზის ბოჭკოებში 1,4-ნაფთოქინონების ჯგუფების იმობილიზაციით შესაძლებელია მათ მივანიჭოთ ბაქტერიოციდული, ანტისეპტიკური და სხვა თვისებები. ამ მიზნით ჩვენს მიერ გამოყენებულ იქნა ცელულოზის ჰიდროქსილის ჯგუფის თვისება ადვილად შევიდეს ჰექსამეთილენდიიზოციანატთან. ამ შემთხვევაში შესაძლებელია ორი ვარიანტი: ორივე იზოციანატის ჯგუფი შევიდეს ცელულოზის -OH ჯგუფებთან ან მხოლოდ ერთი. ამ ჯგუფების მეშვეობით იზოციანატი შევა რეაქციაში იუგლონის ჰიდროქსილის ჯგუფთან და მოხდება ქინონის დამაგრება ცელულოზაში.

ინფრაწითელი სპექტრული მონაცემებით დამტკიცებულია, რომ ცელულოზის ბოჭკოს ჰექსამეთილენდიიზოციანატით დამუშავებისას 2280სმ^{-1} უბანში შეიმჩნევა $N=C=O$ - ჯგუფის ინტენსიური შთანთქმის ზოლი (ვალენტური რხევა), ხოლო 1470 და 1360სმ^{-1} უბნებში CH_2 ჯგუფის დეფორმაციული რხევების ზოლი. ცელულოზის ჰიდროქსილის

ჯგუფის მოქმედებით იზოციანატის ჯგუფთან წარმოიქმნება C=O და NH ჯგუფები, რომელთა შთანთქმის ზოლები ჩნდება 1680 და 1650 სმ^{-1} უბნებში. იუგლონთან ურთიერთქმედების შემდეგ კი ადგილი აქვს იზოციანატის ჯგუფის (N=C=O) შესაბამისი შთანთქმის ზოლის გაქრობას. ცელულოზაში იუგლონი გადანაწილებულია მონომოლეკულურად და არა მიკროკრისტალების სახით. ამ ფაქტს ადასტურებს რენტგენოსტრუქტურული გამოკვლევა. იუგლონი კრისტალური ნივთიერებაა (იხ. დიფრაქტოგრამა ნახ. 6). ცელულოზაში მისი იმობილიზაციის შემდეგ მიღებული პროდუქტის დიფრაქტოგრამაზე არ ჩანს იუგლონის კრისტალური მესრის შესაბამისი რეფლექსები, რაც მიუთითებს იუგლონის მონომოლეკულურ განაწილებაზე. იმობილიზაციის შედეგად ადგილი აქვს ცელულოზის (მიკროკრისტალური ცელულოზის შემთხვევაში) სტრუქტურის ნაწილობრივ რღვევას (ნახ. 7).

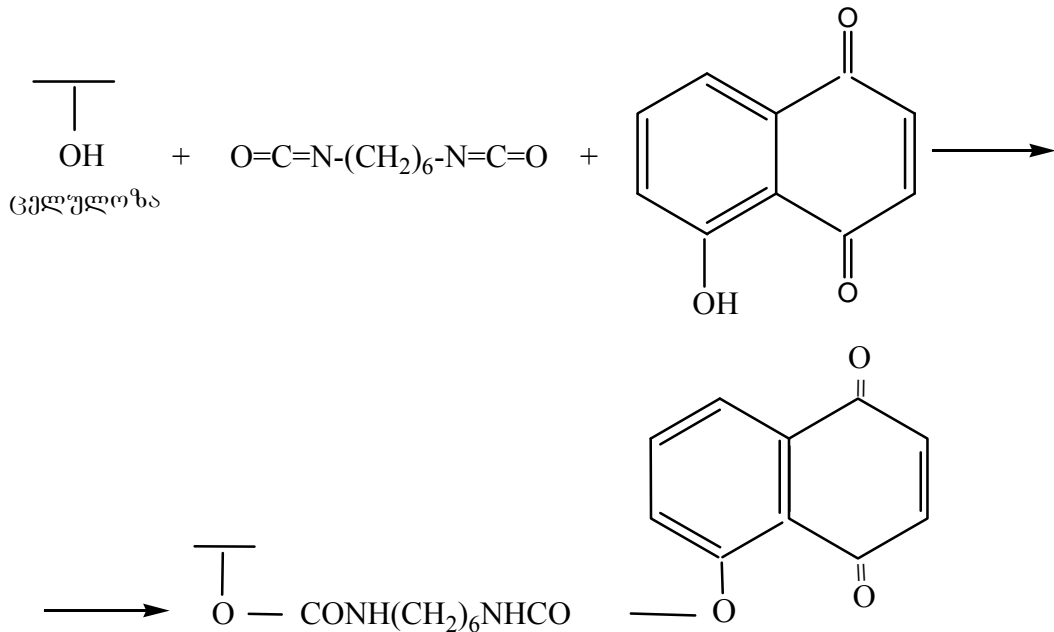


ნახ. 6 იუგლონის დიფრაქტოგრამა

ნახ. 7 კრისტალური ცელულოზის(I) და იუგლონიმობილიზირებული
კრისტალური ცელულოზის (II) დიფრაქტოგრამა

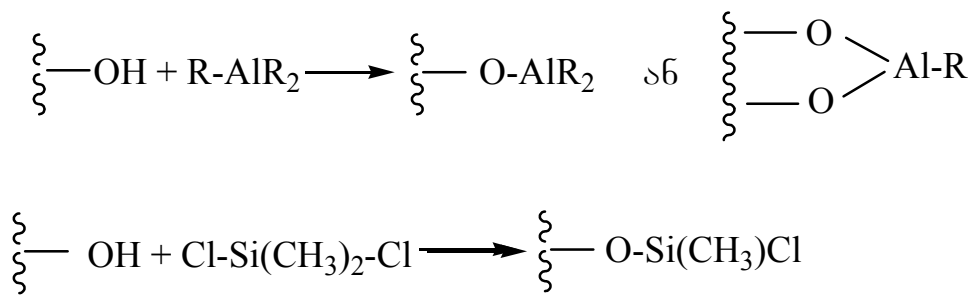
მიღებული მასალის კვლევამ მასკანირებელი ელექტრონული მიკროსკოპის მეშვეობით გვიჩვენა, რომ ცელულოზის მარცვლების ზომები და ფორმები ძირითადად შენარჩუნებულია (8).

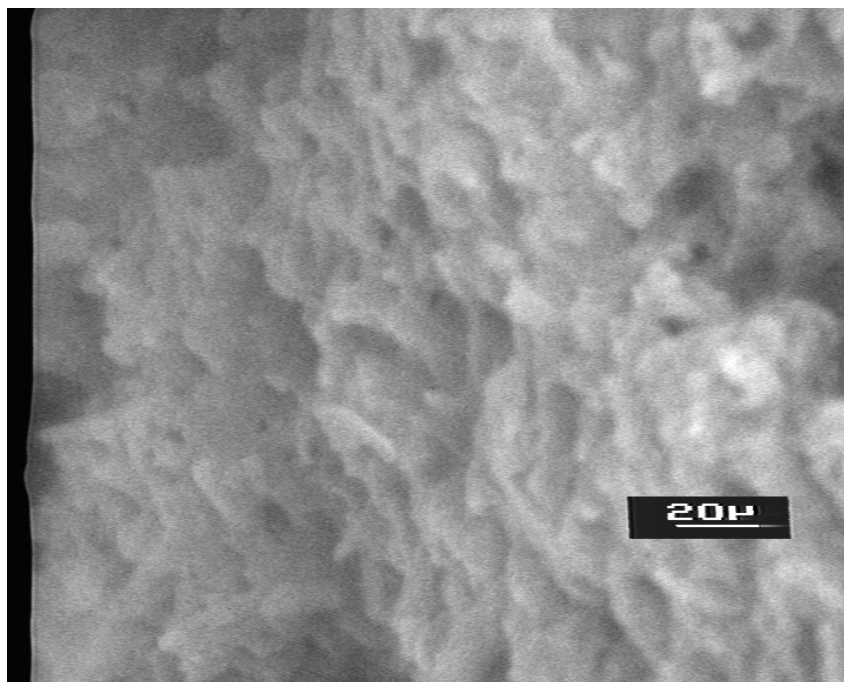
ცელულოზის ბოჭკოებზე იუგლონი ქიმიურად დაკავშირებულ იქნა შემდეგი სქემის მიხედვით:



ამ მეთოდით შესაძლებელია ~10%-მდე იუგლონის დამაგრება ცელულოზაზე. მიღებულია ყვითელი ფერის ბოჭკო.

აღმოჩნდა, რომ ანალოგიურად ხდება იუგლონის სხვა ნაწარმების იმობილიზაცია (2- და 3-ჰიდროიუგლონი, იზონაფთაზარინი და სხვ.). ჰექსამეთილენდიიზოციანატის გარდა ასევე აქტიურ დამაკავშირებელ ნივთიერებებად შეიძლება გამოყენებულ იქნას ალუმინორგანული ნაერთები და ქლორსილანები. მათი ურთიერთქმედება ცელულოზასთან დაფუძნებულია შემდეგ რეაქციებზე:





I



II

ნახ. 8 კრისტალური ცელულოზის (I) და იუგლონილიმობილიზირებული ცელულოზის (II) მიკროფოტოგრაფია

დარჩენილი Al-R ან Si-Cl ბმები ადვილად შედიან რეაქციაში იუგლონის $-\text{OH}$ ჯგუფებთან, რის შედეგადაც ადგილი აქვს მის დაკავშირებას ცელულოზაში.

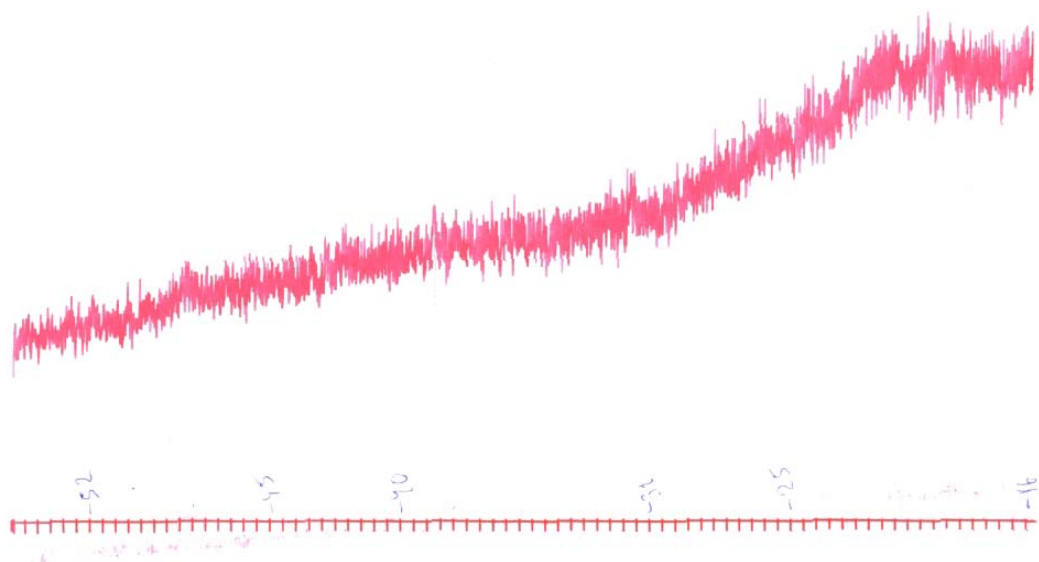
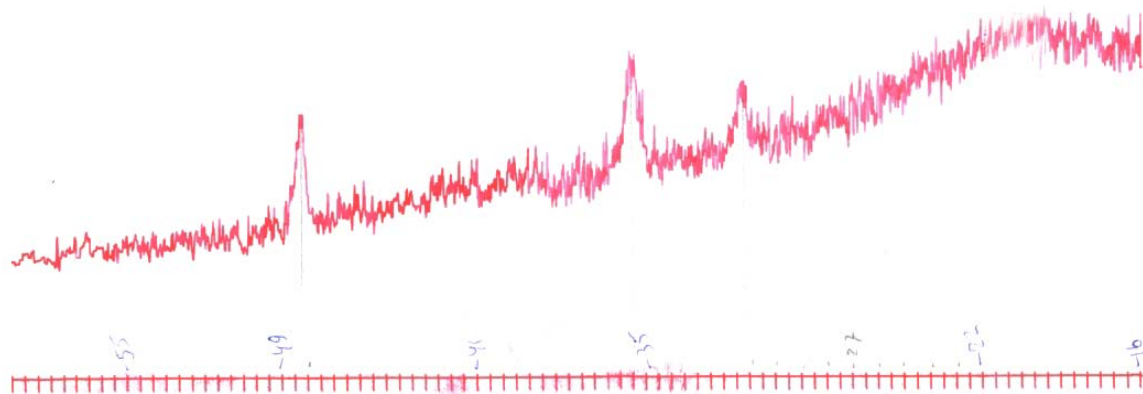
ჩატარებულია სამეცნიერო-კვლევითი სამუშაოები, რომელთა მიზანს წარმოადგენდა იუგლონისა და მისი ნაწარმების იმობილიზაცია არაორგანულ სარჩულებზე. ამ მიზნით სარჩულებად გამოყენებულ იქნა ალუმინის ჰიდროქსიდისა და სილიციუმის მჟავის გელი, ასევე ალუმინისა და სილიციუმის ოქსიდების აეროგელი. აეროგელები მიღებულია ალუმინის მესამეული-ბუთილატისა და ტეტრაეტოქსისილანის ჰიდროლიზით სპეციალურ პირობებში უახლოესი ტექნოლოგიების გამოყენებით [100-105]. მიღებული აეროგელების ხვედრითი ფართობი $300-800\text{მ}^2$ აღწევს, ხოლო ფორიანობა 80%-ზე მეტია. ხრუბემის მიერ დაპატენტებული მეთოდით ალუმინის აეროგელის ფორიანობა 98,5%-ია.

ალუმინის აეროგელში ქინონების იმობილიზაცია ჩატარებულ იქნა შემდეგი მეთოდით: ალუმინის ალკოჰოლატის ჰიდროლიზი ტარდება $60-62^\circ\text{C}$ -ზე 2სთ-ის განმავლობაში ეთილის სპირტის არეში, სადაც გახსნილია სამიზნო ქინონი. 45 წთ-ის შემდეგ სარეაქციო ნარევი განზავდება მეთილის სპირტით და მიღებულ მასას გადაიტანენ ავტოკლავში. აცხელებენ 200°C -მდე (2სთ), შემდეგ აციებენ. მიღებულ აეროგელს Ar-ის არეში აშორებენ გამხსნელებს და რეაქციაში შეუსვლელ რეაგენტებს. აღმოჩნდა, რომ ზემოთაღნიშნულ პირობებში იუგლონის იმობილიზაცია ალუმინის ჰიდროქსიდის აეროგელში არ მოითხოვს დამაკავშირებელ აქტიური ჯგუფების შემცველ ნაერთებს, რადგან ის ადვილად შედის რეაქციაში Al-R ბმასთან და ადგილი აქვს მის ქიმიურ დაკავშირებას სარჩულთან. მიიღება იასამნისფერი

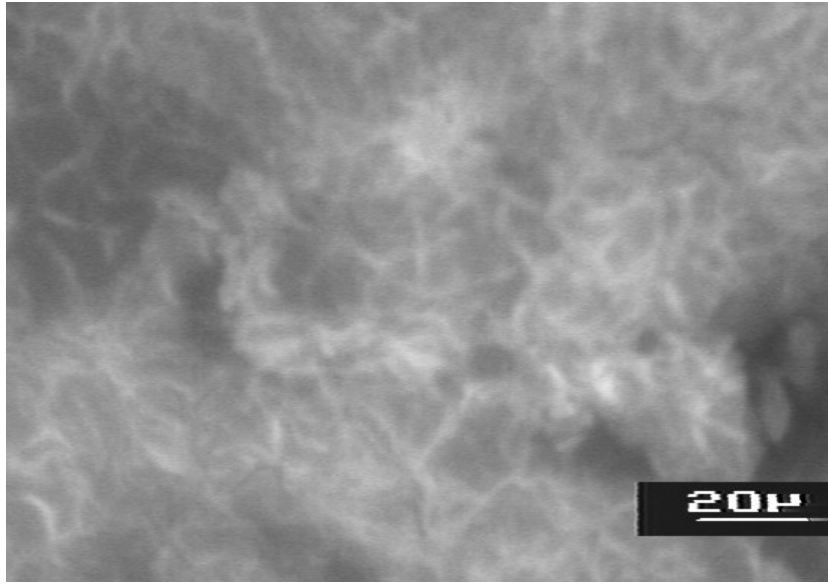
ფხვნილი. რენტგენოდიფრაქციული მეთოდით დაგენილია, რომ საწყის ალუმინის აეროგელს გააჩნია გარკვეული კრისტალური სტრუქტურა, ხოლო მასში იუგლონის იმობილიზაციის შემდეგ ადგილი აქვს კრისტალური სტრუქტურის დარღვევას და ამორფული მასის წარმოქმნას (ნახ. 9). საწყისი და იმობილიზირებული მასალის მიკროფოტოგრაფია მოცემულია ნახ. 10.

მიღებული ფხვნილები რეკომენდირებულია საცხების დასამზადებლად ვაზელინისა და სინთეზური პოლიმერების საფუძველზე (პოლიეთილენგლიკოლი, პოლისილოქსანები და სხვ.). ასევე მათი გამოყენება შესაძლებელია მედიცინაში სირსველას, კანის ტუბერკულოზური დაზიანებების სამკურნალოდ.

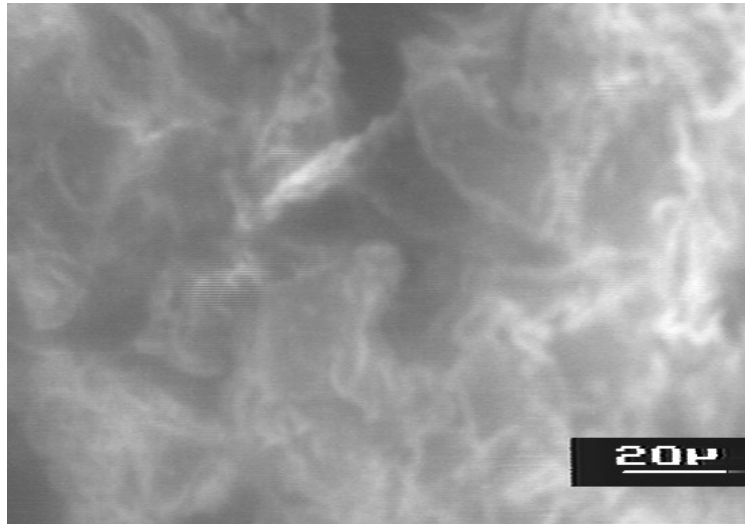
არაორგანულ სარჩულებზე (Al_2O_3 , SiO_2) 1,4-ნაფთოქინონების ქიმიური დაკავშირება შესაძლებელია იზოციანატების, ქლორსილანების და ალუმინორგანული ნაერთების გამოყენებით. დადგენილია, რომ ტუტე ბუნების ზედაპირებზე იუგლონისა და მისი ნაწარმების დამაგრებისას ადგილი აქვს მათ დაჟანგვას და შეფისვას. ამრიგად, იმობილიზაცია დამოკიდებულია, როგორც ქინონების ქიმიურ თვისებებზე, ასევე მყარი სარჩულების ბუნებაზეც.



ნახ. 9. ალუმინის აეროგელის(I) და იუგლონიმოზილიზირებული ალუმინის აეროგელის (II) დიფრაქტოგრამა



I



II

ნახ. 10 ალუმინის აეროგელის(I) და იუგლონიმოზილიზირებული ალუმინის აეროგელის (II) მიკროფოტოგრაფია

თავი III. ექსპერიმენტული ნაწილი

ნივთიერებების ინფრაწითელი სპექტრები გადაღებულია სპექტრომეტრზე UR-20.

ბმრ(^1H , ^{13}C) სპექტრები გადაღებულია Bruker AMX-400 სპექტრომეტრზე, სამუშაო სიხშირით 400,13 და 161,92 მგც შესაბამისად ^1H და ^{13}C ბირთვებისათვის.

მას-სპექტრები გადაღებულია Finnigan LCQ ხელსაწყოზე.

საწყისი ნივთიერებებისა და რეაქციის პროდუქტების ანალიზი ჩატარებულ იქნა აირ-თხევადი და თხევადი ქრომატოგრაფების მეშვეობით (JIXM-8MД და Gilson Model 116[Zorbax OD₃. L 6მმx25სმ, UV 240 nm, UV Detector]).

იუგლონის კონცენტრაცია ხსნარებში ისაზღვრებოდა სპექტროფოტომეტრის (Lambda EZ-150, uv-vis) მეშვეობით.

დისპერსიული სარჩულების დიფრაქტოგრამები გადაღებულია რენდგენოდიფრაქტომეტრზე «XYZ-4A», ხოლო მიკროფოტოგრაფიული სურათი ელექტრონული მიკროსკოპით «NANO-100J».

3.1. იუგლონის ექსტრაქცია ბუნებრივი ნედლეულიდან

ჩვეულებრივი კაკლის (*Juglans regia*) მწვანე ნაჭუქს - წენგოს ამრობენ მშრალ ადგილას 2-3 კვირის განმავლობაში 20-30°C-ზე. საშუალოდ ყოველი კილოგრამი მწვანე მასიდან მიიღება 0,34კგ-მდე მშრალი ნედლეული. 5 ლიტრიან კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს უკუმაცივარი, ჩატვირთავენ 1კგ გამომშრალ კაკლის წენგოს, 2ლ დიეთილეთერს და ადუღებენ 24სთ-ის განმავლობაში. ეთერხსნარს

დეკანტაციით აცილებენ ნაჭუჭს და აკონცენტრირებენ 100მლ-მდე, ფილტრავენ სილიკაგელის ფენაში და ჩარეცხავენ მცირე რაოდენობა ეთერით (25მლ x 2ჯერ). ფილტრატს ოთახის ტემპერატურაზე ამუშავებენ ბიქრომატის ხსნარით (10გ კალიუმის ბიქრომატი, 20გ კონც. გოგირდმჟავა, 100მლ წყალი). 1,5სთ-ის შემდეგ სარეაქციო ნარევს აცილებენ ეთერის ფენას, ეთერს აორთქლებენ და მყარ ნაშთს ექსტრაგირებენ ქლოროფორმისა და პეტროლეინის ეთერის ნარევით (1:3). გამხსნელების აორთქლების შემდეგ მიიღება 0,52გ იუგლონი მოყვითალო-წითელი ფერის ნემსისებური კრისტალების სახით, $T_{\text{ლდ}}=153-154^{\circ}\text{C}$.

3.2. იუგლონის მიღების I სქემა

იუგლონის მიღების I სქემა რეალიზებულ იქნა შემდეგი ქიმიური გარდაქმნებით: პირველ საფეხურზე ნაფთალინის სულფირებით მიღებულ იქნა ნაფთალინ-1,5-დისულფომჟავა დინატრიუმი. მისი შელღობით ნატრიუმის ტუტესთან და წარმოქმნილი 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის გასუფთავებით და დაჟანგვით მიღებულ იქნა 5-ჰიდროქსი-1,4-ნაფთოქინონი – იუგლონი.

ნაფთალინ-1,5-დისულფომჟავა დინატრიუმის მიღება. სამყელა ლიტრიან კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს თერმომეტრი, საწვეთი ძაბრი და მექანიკური მოძრევი, შეაქვთ 154მლ 100%-იანი გოგირდმჟავა და თანდათანობით ამატებენ წვრილად გაფხვიერებულ 120გ ნაფთალინს. შემდეგ მორევის პირობებში აწვეთებენ 281გ 64%-იან ოლეუმს, რის შედეგადაც სარეაქციო ნარევის ტემპერატურა 30°C -მდე იწევს. ოლეუმის დაწვეთების შემდეგ კოლბის შიგთავს 8სთ-ის განმავლობაში ურევინ 40°C-ზე, შემდეგ გადმოიტანენ ცინულზე და ნაწილობრივ ანეიტრალეზენ სოდით (286გ). ჭარბ გოგირდმჟავას ანეიტრალეზენ ბარიუმის კარბონატით (780გ). სარეაქციო ნარევს

ფილტრავენ, ნალექს რეცხავენ წყლით. ფილტრატი მოყვითალო ფერის ხსნარია, რომელიც შეიცავს წყალში ხსნად ნაფთალინ-1,5-დისულფომჟავა დინატრიუმს. ხსნარს აორთქლებენ მოცულობის განახევრებამდე და აცივებენ, რის შედეგადაც გამოკრისტალდება 164გ თეთრი ფერის ნაფთალინ-1,5-დისულფომჟავა დინატრიუმი (გამოსავალი 53% ნაფთალინზე გადაანგარიშებით).

1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის მიღება. 500მლ მოცულობის მქონე ფოლადის რეაქტორში, რომელიც აღჭურვილია ღუზის ფორმის მომრევით, თანმიმდევრობით შეაქვთ 100მლ წყალი, 140გ ნატრიუმის ტუტე და 180გ ნაფთალინ-1,5-დისულფომჟავა დინატრიუმი (მორევის პირობებში). ამ დროს ადგილი აქვს ნარევის უმნიშვნელო გაცხელებას. ჩატვირთვის შემდეგ მასას თანდათანობით აცხელებენ. ტემპერატურა აყავთ 260-265°C-მდე და აყოვნებენ 6სთ-ის განმავლობაში.

შეღობისას ადგილი აქვს სარეაქციო მასის აქაფებას, პროცესის დასაწყისში თხევადი და მოძრავი მასა სქელდება, შემდეგ კი ფხვნილად გარდაიქმნება. ამ ეტაპზე სარეაქციო ნარევის მორევას წყვეტენ. ჰაერზე შეღობისას (>270°C-ზე) ადგილი აქვს სარეაქციო არეს დანახშირებას, რის შედეგადაც გამოიყოფა ნაფთალინი და გოგირდის (IV) ოქსიდი. ჰაერის ჟანგბადთან კონტაქტი იწვევს გამოსავალის მნიშვნელოვნად შემცირებას, რის გამოც შეღობას ატარებენ ინერტულ არეში (Ar, N₂).

შეღობის დასრულებისა და რეაქტორის გაცივების შემდეგ სარეაქციო მასას ხსნიან 800მლ ცხელ წყალში, ადუღებენ 10-15წუთს და მინარევების მოშორების მიზნით ცხლადვე ფილტრავენ (50°C), ნალექს რეცხავენ წყლით. ფილტრატი შეიცავს ნაფთალინ-1,5-დისულფომჟავა დინატრიუმს, რომელსაც ანეიტრალებენ 210მლ 93%-იანი გოგირდმჟავით (უმატებენ მორევის პირობებში) სუსტ მჟავა რეაქციამდე. ამ დროს

გამოიყოფა გოგირდის (IV) ოქსიდი, რაც იწვევს ხსნარის ძლიერ აქაფებას. შემდეგ ხსნარს ფილტრავენ, ნალექს რეცხავენ სულფატ-იონების (SO_4^{2-}) მოშორებამდე და აშრობენ არაუმეტეს $60-70^\circ\text{C}$. გამშრალ და გაფხვიერებულ 1,5-დიჰიდრო-ქსინაფთალინს მინარევების მოსაშორებლად ხსნიან 700მლ ეთილის სპირტში და ფილტრავენ. ფილტრატს ანზავებენ 3ლ წყლით, აყოვნებენ 1 სთ-ს, ფილტრავენ და რეცხავენ. ნალექს აშრობენ $60-70^\circ\text{C}$ -ზე. მიიღება 67გ (78%) ტექნიკური 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინი რუხი ფერის ნემსისებური კრისტალების სახით, $T_{\text{ლ}}=258^\circ\text{C}$.

ტექნიკური 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის გასუფთავება ჩატარდა შემდეგი მეთოდით: 5 ლიტრიან სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს უკუმაცივარი, თერმომეტრი და კაპილარი, შეაქვთ 267მლ მეთილის სპირტი და 4ლ წყალი. შემდეგ ხსნარს უმატებენ 40გ ტექნიკური 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის პასტას. მიღებულ ნარევს ადუღებენ 3სთ-ის განმავლობაში. შემდეგ აჯერებენ გოგირდის (IV) ოქსიდით (80°C) და ამ ტემპერატურაზე აყოვნებენ 1სთ-ის განმავლობაში (სპილენძზე კონც. გოგირდმჟავის მოქმედებით მიღებულ გოგირდის (IV) ოქსიდს ატარებენ დრექსელის ჭურჭელში, რომელშიც კობალტის ქლორიდის კონცენტრირებული ხსნარია მოთავსებული წარმოქმნილი გოგირდწყალბადის დასაჭერათ). ამის შემდეგ ხსნარს ცხლად ფილტრავენ და ფილტრატს გადმოიტანენ ყინულზე, გამოიყოფა ნემსისებური კრისტალები, რომელსაც ფილტრავენ. მიღებულ მასას აშრობენ $<70^\circ\text{C}$. მიიღება 30გ (75%) 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინი, $T_{\text{ლ}}=258-260^\circ\text{C}$.

5-ჰიდროქსი-1,4-ნაფთოქინონის (იუგლონის) სინთეზი. 1ლ გამოხდილ წყალში ხსნიან 52გ ნატრიუმის ბიქრომატს (შესაძლებელია ნატრიუმის ბიქრომატის შეცვლა კალიუმის ბიქრომატით). ხსნარს

შეამჟავებენ 50მლ 96%-იანი გოგირდმჟავით. შემდეგ ამზადებენ 20გ 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის პასტას 50მლ წყალში, რომელსაც ულუფობით უმატებენ დამჟანგავ ხსნარს (მორევის პირობებში). სარეაქციო ხსნარს ურევენ 1სთ. ხსნარი თანდათანობით მუქ წითელ შეფერილობას ღებულობს. შემდეგ ფილტრავენ, რეცხავენ მცირე რაოდენობა წყლით. მიღებულ ნალექს აშრობენ 35-40°C-ზე. მიიღება 8-10გ მუქი რუხი ფერის ფხვნილი, რომელსაც ათავსებენ სოქსლეტში და იუგლონს გამოწვლილავენ პეტროლეინის ეთერისა და ბენზოლის ნარევით (3:1). იუგლონი მცირედ ხსნადია წყალში, რის გამოც მის ექსტრაქციას ახორციელებენ ფილტრაციდანაც. გამხსნელების გადადენისა და დარჩენილი ნაშთის ორჯერადი გადაკრისტალებით მეთილის სპირტიდან ან ჰექსანების ნარევიდან მიიღება 3,8გ (18%) იუგლონი ნარინჯისფერი ნემსისებური კრისტალების სახით, $T_{\text{ლღ}}=152-154^{\circ}\text{C}$. იუგლონის ბმრ $^1\text{H}(\text{CDCl}_3, 23^{\circ}\text{C})$ სპექტრი: δ 11,84(s, 1H, OH), 7,58(t, $J=7,5$ Hz, 1H, H^b), 7,54 (dd, $^{\prime}J=7,5$ Hz, $^{\prime\prime}J=1,4$ Hz, 1H, H^a ან H^c), 7,22(dd, $^{\prime}J=8,0$ Hz, $^{\prime\prime}J=1,4$ Hz, 1H, H^c ან H^a), 6,90(s, 2H, $\text{H}^d + \text{H}^d$). ნაერთის ბმრ $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3, 23^{\circ}\text{C})$ სპექტრი მოცემულია ნახ. 11.

3.3. იუგლონის მიღების II სქემა

იუგლონის მიღების II სქემა რეალიზებულ იქნა შემდეგი ქიმიური გარდაქმნებით: პირველ საფეხურზე ნაფთალინის სულფირებითა და ნიტრირებით, ნიტრო-ჯგუფის ამინირებით მიღებულ იქნა 1-ნაფთილამინ-5-სულფომჟავა. მისი შელღობით ნატრიუმის ტუტესთან მიიღება 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინი, რომლის შემდგომი დაჟანგვით მიღებულ იქნა 5-ჰიდროქსი-1,4-ნაფთოქინონი – იუგლონი.

1-ნაფთილამინ-5-სულფომჟავის მიღება. 50გ ნაფთალინის ფხვნილი შეაქვთ 50მლ 96%-იან გოგირდმჟავაში და ოთახის ტემპერატურაზე

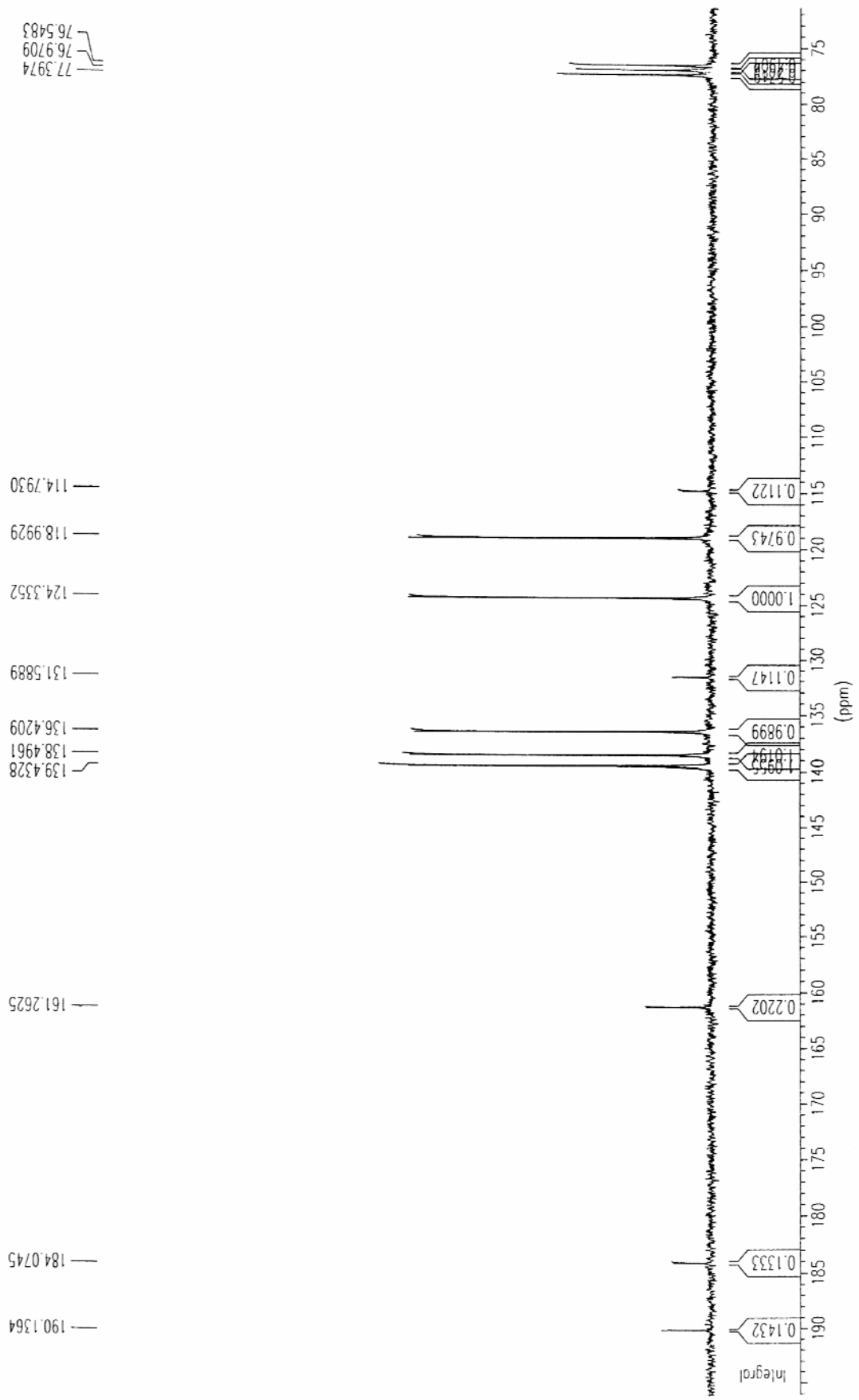
ურევნ 2სთ. შემდეგ უმატებენ 25მლ კონც. გოგირდმჟავას და 8სთ-ის განმავლობაში აგრძელებენ მორევას 30-50°C-ზე. სარეაქციო ნარევს აცივებენ 20°C-მდე და უმატებენ 30მლ 70% აზოტმჟავას. სარეაქციო მასას ანეიტრალებენ მაგნიუმისა და კალციუმის კარბონატების ნარევით (1:1) და ცხლად ფილტრავენ. მიღებულ ფილტრატს უმატებენ 50გ რკინის ნაქლიბს (ფხვნის), 300მლ 45-55%-იან გოგირდმჟავას და ნარევს ადულებენ. 2-3სთ-ის შემდეგ რკინის მარილებს ლექავენ ტუტის ხსარით და ცხლად ფილტრავენ. ფილტრატს 90-95°C-ზე შეამჟავებენ (pH=5), რის შედეგად ილექება 1-ნაფთილამინ-8-სულფომჟავა, რომელსაც ფილტრავენ, ხოლო ფილტრატს უმატებენ გოგირდმჟავას (pH=1-2-მდე), რის შედეგადაც გამოიყოფა 1-ნაფთილამინ-5-სულფომჟავა (15გ, 16%).

1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის მიღება 1-ნაფთილამინ-5-სულფომჟავიდან. 50გ 1-ნაფთილამინ-5-სულფომჟავა შეაქვთ ფოლადის ავტოკლავში და უმატებენ 100მლ 40% ნატრიუმის ტუტის ხსნარს. ავტოკლავს აცხელებენ 280-300°C-მდე 3სთ-ის განმავლობაში, შემდეგ აცივებენ და სარეაქციო ნარევს ამუშავებენ 50მლ 45%-იანი გოგირდმჟავის ხსნარით. გამოყოფილ 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინს ფილტრავენ და აშრობენ 60-70°C-ზე. მიიღება 25გ (72%) 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინი.

3.4. იუგლონის სინთეზი შუალედური პროდუქტების გამოყოფის გარეშე

მუდმივი მორევის პირობებში 150გ 30%-იან ოლეუმში მცირე რაოდენობებით შეაქვთ 116გ ნაფთალინის ფხვნის (ფრაქცია <0,01მკმ) ისე რომ, სარეაქციო არეს ტემპერატურა არ აღემატებოდეს 5°C-ს. ნარევს 7-10°C-ზე აჩერებენ 5სთ-ის განმავლობაში და შემდეგ წყლის აბაზანაზე აცხელებენ (55°C-მდე) 80წთ-ის განმავლობაში. მიღებული

მასა გადააქვთ 10%-იანი ნატრიუმის ქლორიდის ხსნარში, რომელიც - 5°C-მდეა გაცივებული. გამოლექილ ნაფთალინ-1,5-დისულფომჟავა დინატრიუმს ფილტრავენ და სველი მასა გადააქვთ რკინის ან თუჯის რეაქტორში და უმატებენ 600გ ნატრიუმის ტუტეს მორევის პირობებში. ნარევის მორევა მიმდინარეობს ლუზის ფორმის ფოლადის მომრევით 300°C-ზე 3სთ-ის განმავლობაში. მიღებულ შელღობილ მასას ხსნიან 3ლ 30%-იან გოგირდმჟავას წყალხსნარში. ხსნარს აცივებენ ოთახის ტემპერატურამდე და შეაქვთ დამჟანგავ ხსნარში, რომელიც შეიცავს 100გ ნატრიუმის ბიქრომატს გახსნილს 1,2ლ წყალში და შემჟავებულს 100მლ გოგირდმჟავით. ხსნარს აყოვნებენ 3სთ-ს, ნალექს ფილტრავენ, აშრობენ 40°C-ზე, აფხვიერებენ და გამოწვილავენ ბენზინის ფრაქციით (40-120°C) ან პეტროლეინის ეთერისა და ბენზოლის ნარევით (3:1). გამხსნელების აორთქლებისა და დარჩენილი ნაშთის გადაკრისტალებით პეტროლეინის ეთერიდან ან მეთილის სპირტიდან მიიღება 7,3გ იუგლონი (11% საწყის ნაფთალინზე გადაანგარიშებით) ნარინჯისფერი ნემსისებური კრისტალების სახით, $T_{\text{ლღ}}=152-154^{\circ}\text{C}$.



ნახ. №11. იუგლონის ბმრ(13C) სპექტრი

3.5.1. ქრიზანტემას მჟავის სინთეზი

ორეულ კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს თერმომეტრი და უკუმაცივარი შეაქვთ 0,1 მოლი (21,6მლ) ქრიზანტემას მჟავის ეთილის ეთერი, რომელსაც უმატებენ 0,4 მოლ ნატრიუმის ტუტის 25%-იან ხსნარს (5,6გრ ნატრიუმის ტუტე გახსნილი 17მლ წყალში) და 0,2 მოლ (11,4მლ) 96%-იან ეთანოლს. კოლბას აცხელებენ წყლის აბაზანაზე და ურევენ მაგნიტურ მოძრევეზე. რეაქციას ატარებენ 3,5-5 სთ-ის განმავლობაში 85°C-ზე. რეაქციის დასრულებას განსაზღვრავენ თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით სილუფოლზე გამხსნელთა სისტემით დიეთილეთერი : ჰექსანი (2:1). რეაქციის დასრულების შემდეგ მასას ანეიტრალებენ გოგირდმჟავას 30%-იანი ხსნარით (pH=7,2-8,5). სარეაქციო მასას ეთანოლის წყალხსნარის მოსაცილებლად გადადენიან ვაკუუმზე. მიღებულ ნაშთს ხსნიან 50მლ ეთერი-ჰექსანის (1:1) ნარევიში, რეცხავენ წყლით (30მლ x 2ჯერ), ხოლო ორგანულ ფენას ამრობენ მაგნიუმის სულფატზე. ხსნარს ფილტრავენ სილიკაგელის ფენაში, გამხსნელების აორთქლების შემდეგ გამოკრისტალდა ქრიზანტემას მჟავა თეთრი ფერის კრისტალის სახით. მიიღება 14გ (90%) ქრიზანტემას მჟავა, T_{დღ}=105-110°C.

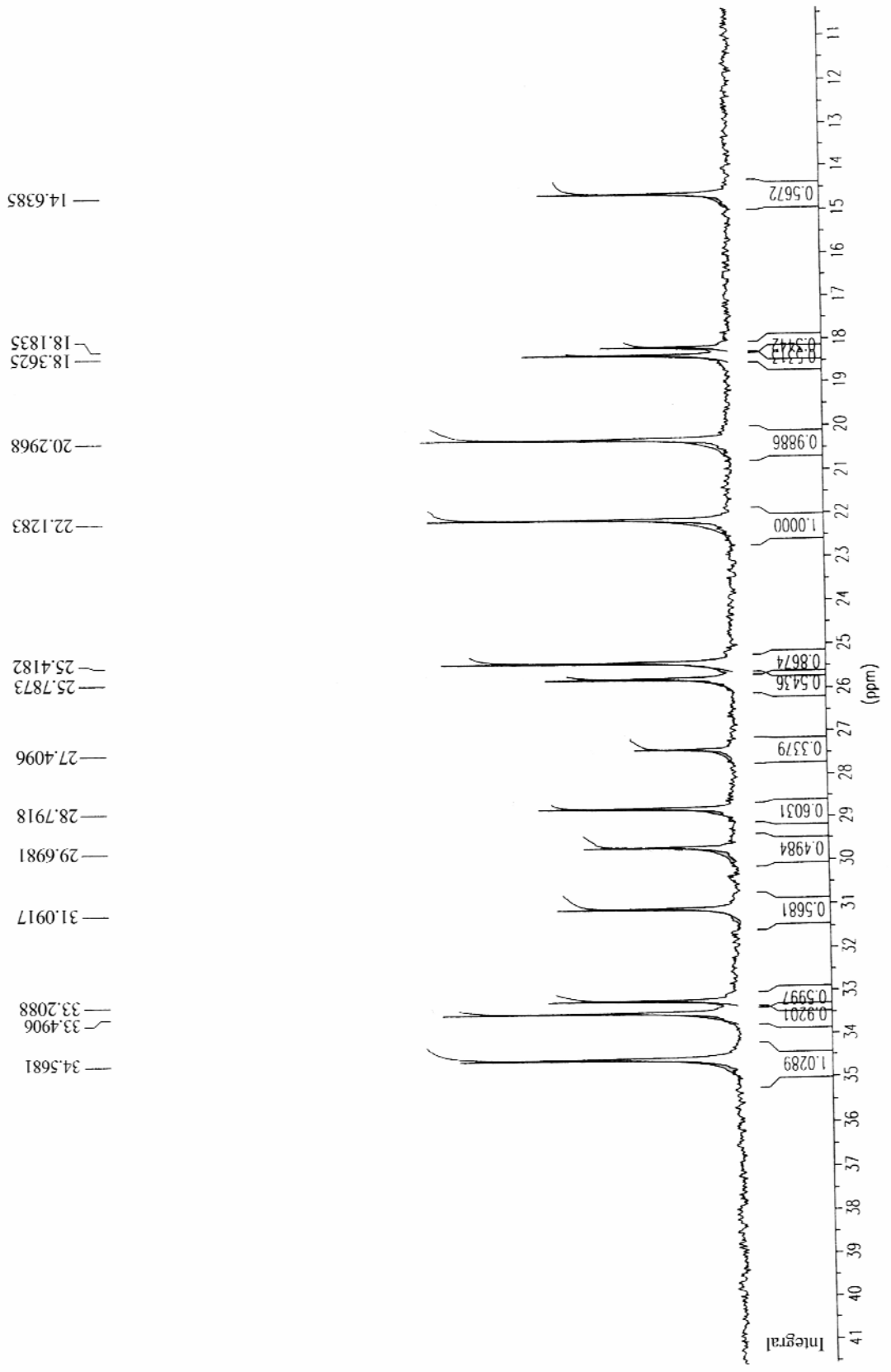
საწყისი ქრიზანტემას მჟავის ეთილის ეთერის ბმრ ¹H(CDCl₃, 23°C) სპექტრი: იზომერი A: δ12,09(br.s,1H, COOH), 5,34(d.sept., J_{H^c-H^b}=8,6Hz, J_{H^c-H^cH₃}=1,4Hz, 1H, H^c), 1,95(//dd//, J_{H^a-H^b}=8,7Hz, J_{H^b-H^c}=8,6 Hz, 1H, H^b), 1,74(//s//, 3H, CH₃), 1,68(d, J_{H^c-H^cH₃}=1,2Hz, 3H, CH₃), 1,67(d, J_{H^a-H^b}=8,7Hz, H^a), 1,24(s,3H, CH₃), 1,19(s,3H, CH₃). იზომერი B: δ12,09(br.s, 1H, COOH), 4,88(d.sept., J_{H^c-H^b}=7,8Hz, J_{H^c-H^cH₃}=1,3Hz, 1H, H^c), 2,08(//dd//, J_{H^a-H^b}=5,3Hz, J_{H^b-H^c}=7,8 Hz, 1H, H^b), 1,70(//s//, 3H, CH₃), 1,68(d, J_{H^c-H^cH₃}=1,2Hz, 3H, CH₃), 1,37(d, J_{H^a-H^b}=8,7Hz, H^a), 1,28(s,3H, CH₃), 1,14(s,3H, CH₃). ბმრ ¹³C(CDCl₃, 23°C) სპექტრი მოცემულია ნახ. 12. ქრიზანტემას მჟავის ეთილის ეთერის ქრომატოგრამა მოცემულია ნახ. 13.

მიღებული ქრიზანტემას მჟავის ბმრ $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3, 23^\circ\text{C})$ სპექტრი მოცემულია ნახ. 14.

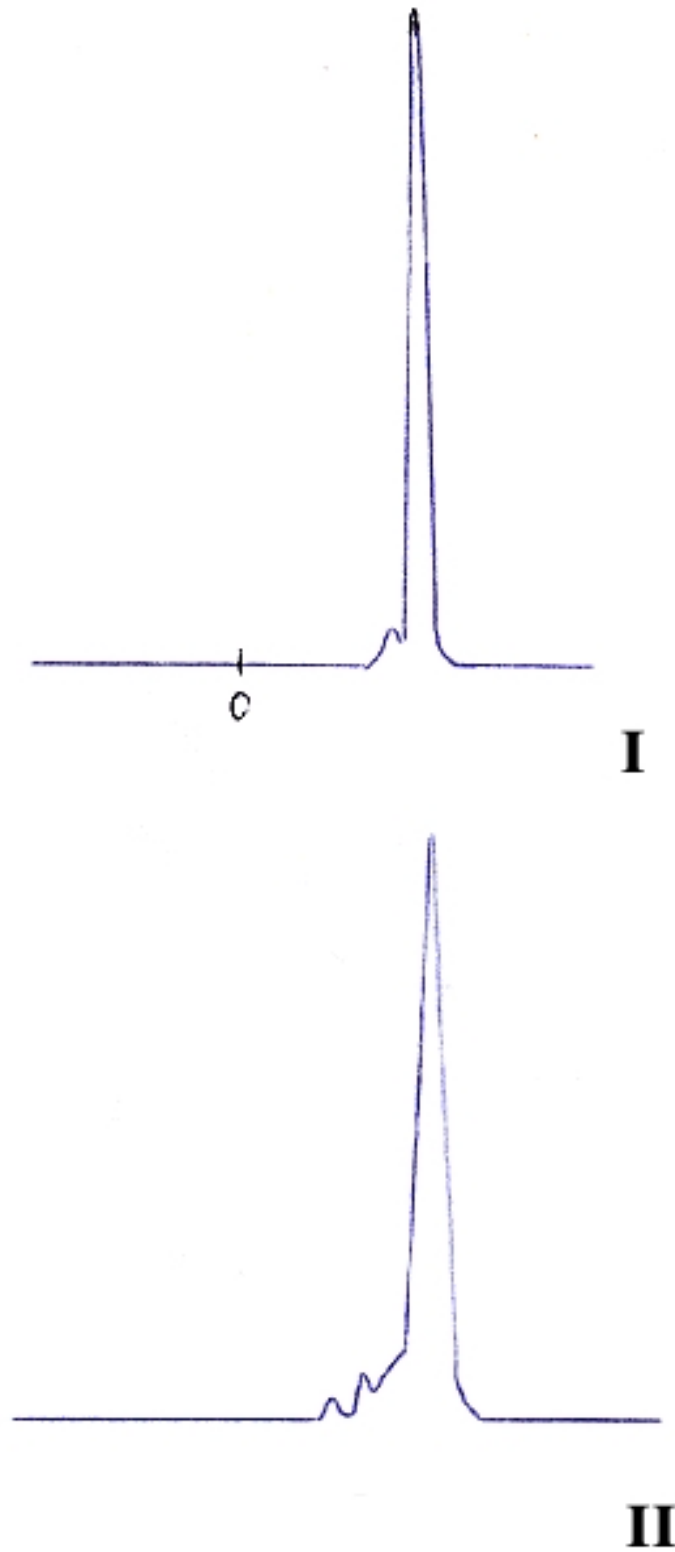
3.5.2. ქრიზანტემას მჟავის ქლორანჰიდრიდის სინთეზი

ა) ქრიზანტემას მჟავის ქლორანჰიდრიდის მიღება ფოსფორის (III) ქლორიდის მეშვეობით ჩატარებულია მრგვალძირა სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს თერმომეტრი, უკუმაცივარი და გაზგამყვანი მილი. კოლბაში 20 წუთის განმავლობაში ატარებენ აზოტს და შემდეგ ათავსებენ 20გ ქრიზანტემას მჟავას და 4,5მლ ფოსფორის (III) ქლორიდს. სარეაქციო ნარევეს 3სთ-ის განმავლობაში აცხელებენ 50°C -ზე. მიღებულ ხსნარს კოლბის ძირზე დალექილ ფოსფოროვან მჟავასაგან ამორებენ დეკანტაციით და ხდიან ვაკუუმში. $82-86^\circ\text{C}$ ინტერვალში გამოიხდება ქრიზანტემას მჟავის ქლორანჰიდრიდი (10,3გ, 43%).

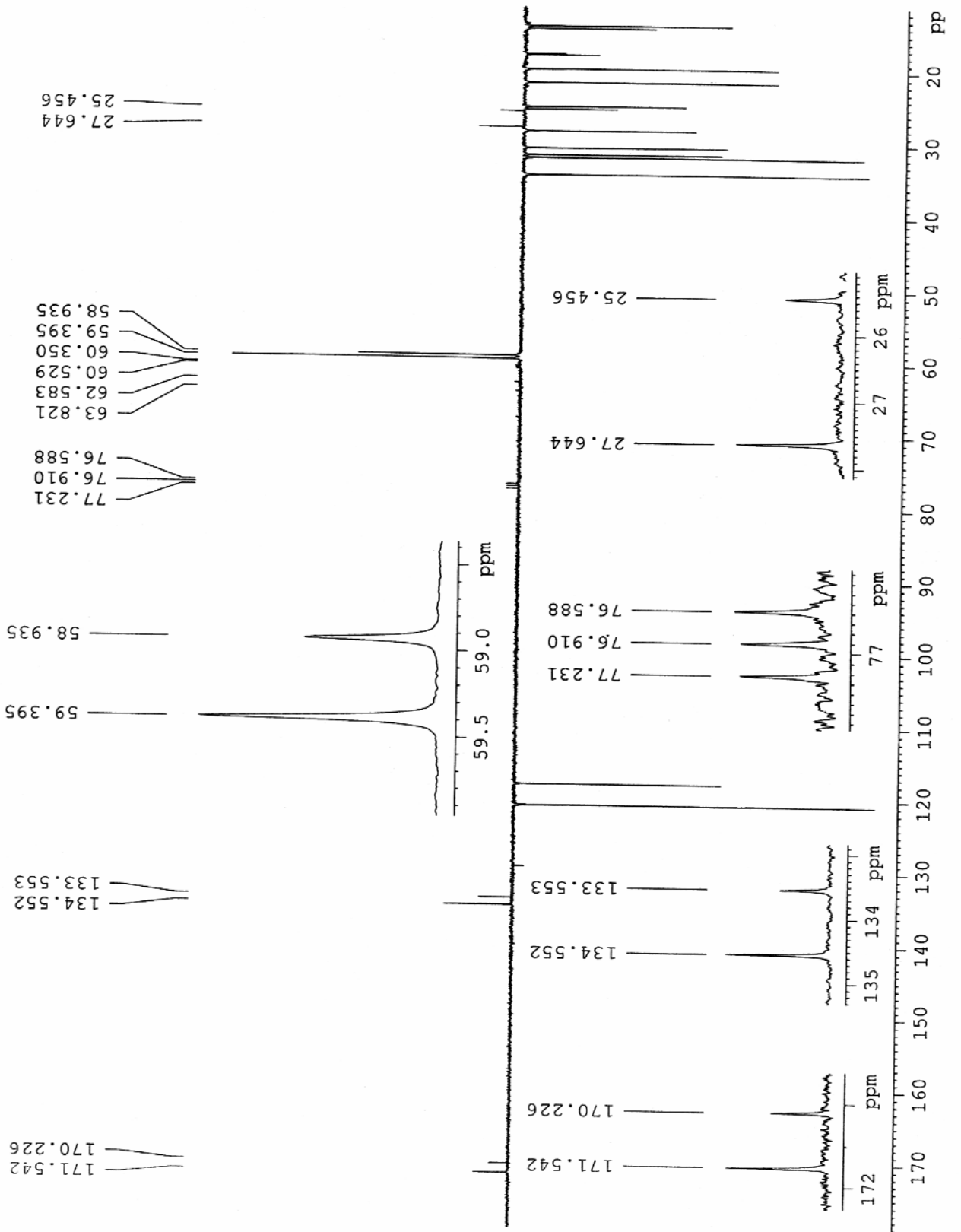
ბ) ქრიზანტემას მჟავის ქლორანჰიდრიდის მიღება ქლორთიონილის მეშვეობით ჩატარდა მრგვალძირა სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს თერმომეტრი, უკუმაცივარი და გაზგამყვანი მილი. ათავსებენ ქრიზანტემას მჟავასა და ქლორთიონილის ნარევეს (1:1), აჩერებენ ოთახის ტემპერატურაზე 72-80სთ-ის განმავლობაში. კოლბაში მცირე სიჩქარით ატარებენ არგონის ნაკადს, რომელიც სარეაქციო არედან გამოდევნის წარმოქმნილ გოგირდის (IV) ოქსიდსა და ქლორწყალბადს. ამის შემდეგ ხსნარს დაბალ წნევაზე (40-100მმ ვერცხ.წყლის სვტ.) აცილებენ გახსნილ გაზებს და რეაქციაში შეუსვლელ ქლორთიონილს. დანარჩენი სითხის ფრაქციონირებით გამოყოფენ 12,7გ (63,5%) ქრიზანტემას მჟავის ქლორანჰიდრიდს.



ნახ. 12 ქრიზანტემას მჟავის ეთილის ეთერის ბმრ(^{13}C) სპექტრი



ნახ. 13. ქრიზანტემას მჟავის ეთილის ეთერის (I) და ქრიზანტემას
მჟავის (II) ქრომატოგრამა



ნახ. 14 ქრიზანტემას მჟავის ბმრ(^{13}C) სპექტრი

3.6. იზონაფთაზარინის მიღება ნაფთალინიდან

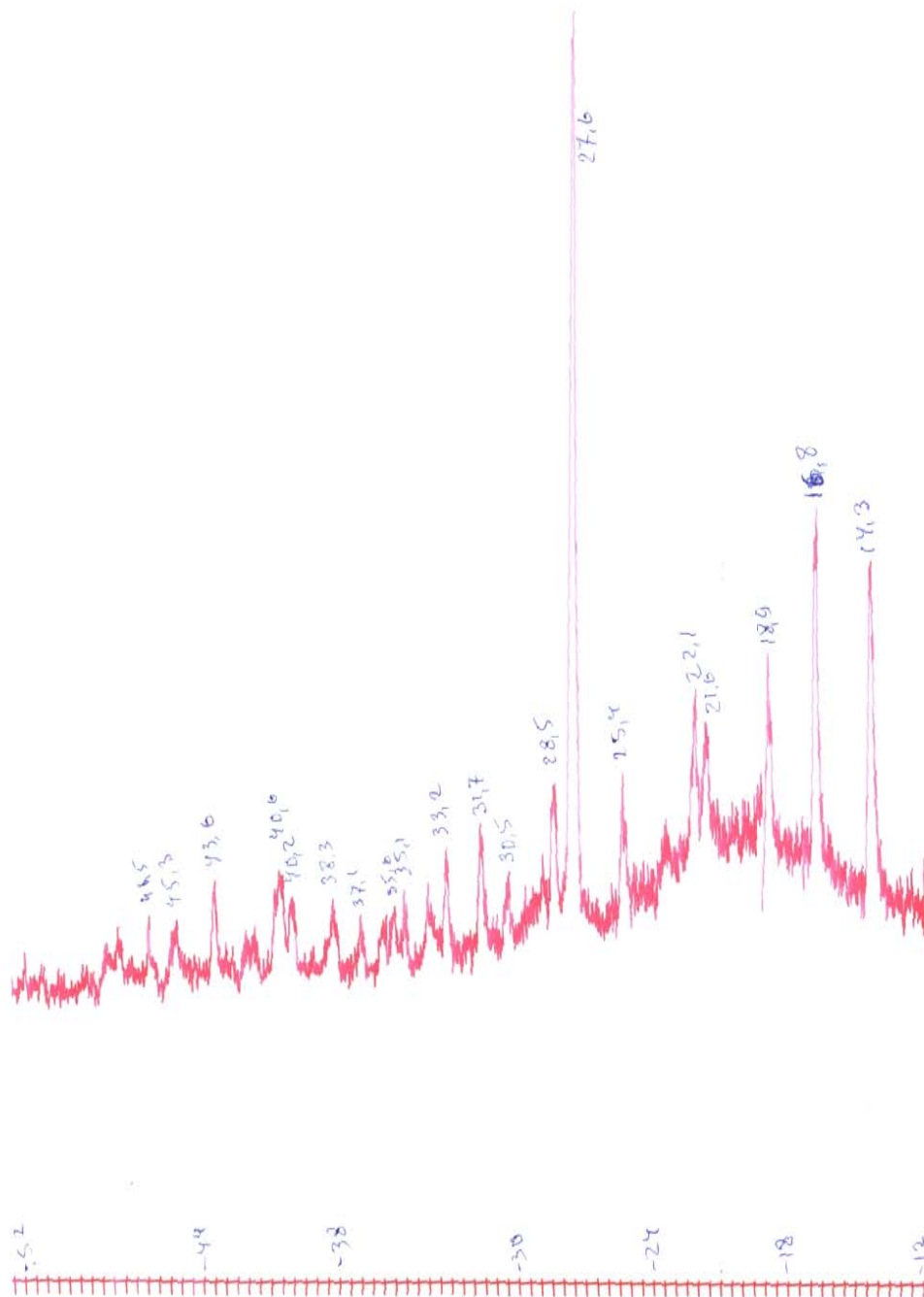
1,4-ნაფთოქინონის მიღება. 0,5ლ მოცულობის კოლბაში შეაქვთ 32გ ნაფთალინის ფხვნილი და 350მლ ძმარმჟავა. ნარევს აცხელებენ 60°C -მდე და წვეთობით უმატებენ 125გ ქრომის (III) ოქსიდს, რომელიც გახსნილია 200მლ 50%-იან ძმარმჟავას ხსნარში. დამჟანგველის დამატების შემდეგ სარეაქციო მასას ურევენ 1,5-2სთ, აცივებენ ოთახის ტემპურატურამდე, ანზავებენ გამოხდილი წყლით და ფილტრავენ. მიიღება 15გ (38%, მას.) 1,4-ნაფთოქინონი.

1,4-ნაფთოქინონის ეპოქსიდირება და ჰიდროლიზი. 15გ 1,4-ნაფთოქინონს ხსნიან 300მლ დიოქსანში, უმატებენ 100მლ 6%-იან ჰიპოქლორიტის (NaOCl) ხსნარს 20-40წთ-ის განმავლობაში. შემდეგ სარეაქციო ნარევს უმატებენ 50მლ წყალს, 50მლ 30%-იან გოგირდმჟავას და ადუღებენ 2სთ. შემდეგ სარეაქციო ნარევს აცივებენ 40°C -მდე და ფილტრავენ. მიღებულ ნალექს რეცხავენ აცეტონით (20მლ x 2ჯერ) და აშრობენ. მიიღება 10,5გ (58%) იზონაფთაზარინი, $T_{\text{ლღ}}=282-287^{\circ}\text{C}$. მიღებული იზონაფთაზარინის დიფრაქტოგრამა მოცემულია ნახ. 15.

3.7. იზონაფთაზარინის მიღება β -ნაფთოლიდან

1,2-ნაფთოქინონის მიღება β -ნაფთოლიდან. 4 ლიტრიან ფაიფურის ჭურჭელში შეაქვთ 50გ β -ნაფთოლი, 14გ ნატრიუმის ტუტისა (250მლ წყალი) და 25გ ნატრიუმის ნიტრიტის (1ლ წყალი) წყალხსნარები. შემდეგ უმატებენ 500გ ყინულს და მორევის პირობებში წვეთწვეთობით უმატებენ 700მლ 10%-იან გოგირდმჟავას. 1სთ-ის შემდეგ სარეაქციო ნარევს ფილტრავენ, ნალექს რეცხავენ წყლით სუსტ მჟავა რეაქციამდე. მიიღება 1-ნიტროზო- β -ნაფთოლი ყვითელი ფერის ნალექის სახით,

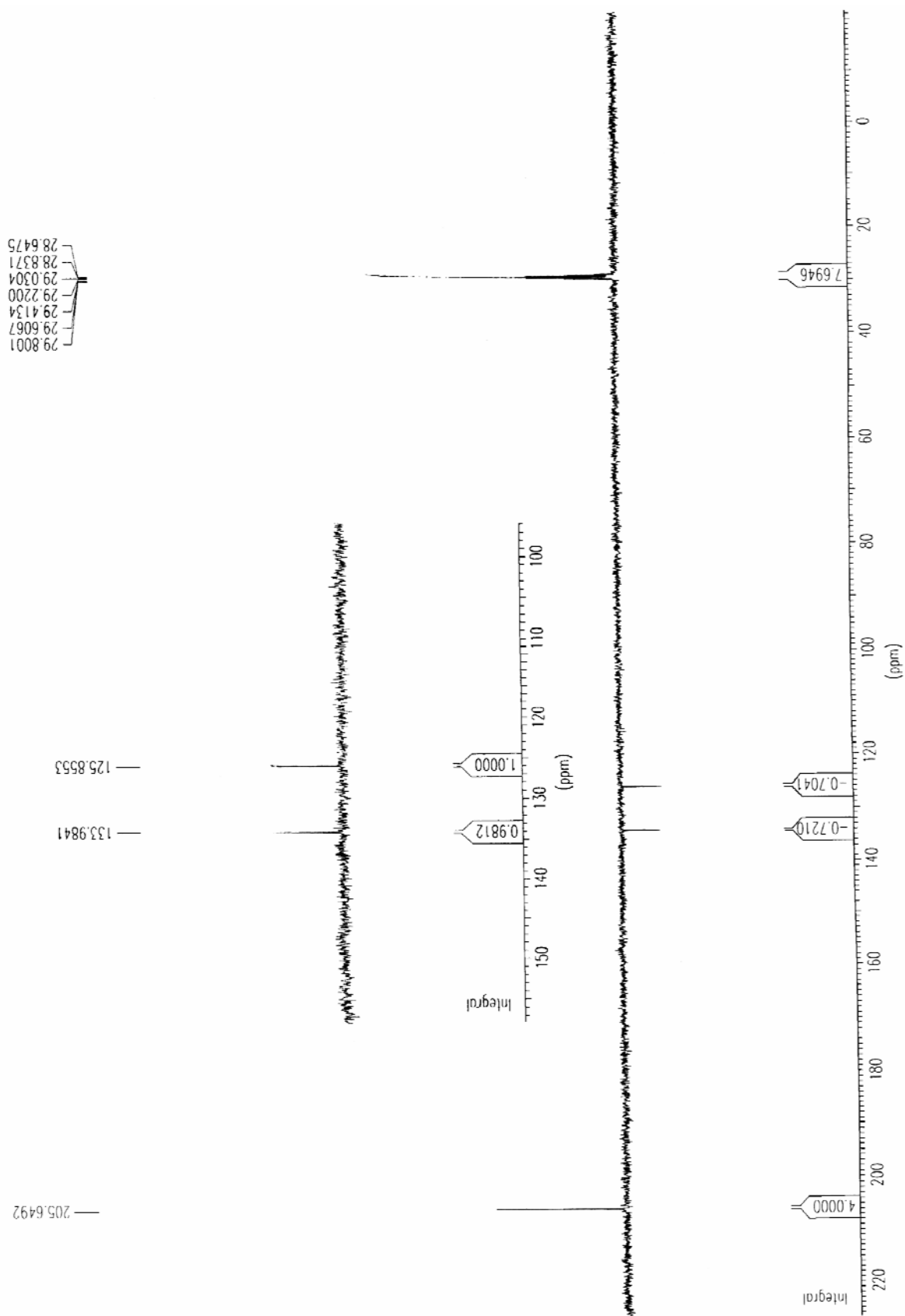
რომელსაც ხსნიან 300მლ 10%-იან ნატრიუმის ტუტის ხსნარში და უმატებენ 700 მლ-მდე წყალს. აცხელებენ წყლის



ნახ. 15 იზონაფთაზარინის დიფრაქტოგრამა

აბაზანაზე და აჯერებენ გოგირდწყალბადის ნაკადით. გამოიყოფა 1-ამინო- β -ნაფთოლის უფერო კრისტალები. სარეაქციო მასას ფილტრავენ, რეცხავენ. ნალექს ხსნიან 700მლ 5%-იან გოგირდმჟავას წყალხსნარში 70-80°C-ზე და ფილტრავენ. გოგირდის მოსაშორებლად ნალექს რეცხავენ 5%-იანი გოგირდმჟავას ხსნარით. მიღებული გოგირდმჟავა ამინონაფთოლის ხსნარი გადააქვთ ცინულზე და უმატებენ 35გ კალიუმის ბიქრომატის წყალხსნარს. 0,5-1სთ-ის შემდეგ სარეაქციო ნარევს ფილტრავენ, ნალექს რეცხავენ და აშრობენ. მიიღება 47გ (86%) 1,2-ნაფთოქინონი ნარინჯისფერი ნემსისებური კრისტალების სახით.

1,2-ნაფთოქინონის დაჟანგვა იზონაფთაზარინამდე. ორყელა კოლბაში შეაქვთ 26გ 1,2-ნაფთოქინონის სუსპენზია (530მლ წყალი) და მორევის პირობებში აწვეთებენ 80მლ 6%-იან ნატრიუმის ჰიპოქლორიტის ხსნარს 15-20წთ-ის განმავლობაში. (ნატრიუმის ჰიპოქლორიტის მისაღებად 6%-იან ნატრიუმის ტუტის ხსნარში ატარებენ ქლორს pH 9,0-10,5-მდე). მიღებულ სარეაქციო ნარევს ფილტრავენ, ფილტრატს მორევის პირობებში უმატებენ 5მლ ძმარმჟავისა და 3მლ კონცენტრირებული მარილმჟავის ხსნარს, ადუღებენ 10წთ. ნარევს აცივებენ 50-60°C-მდე, ფილტრავენ, რეცხავენ აცეტონით (25მლ x 3ჯერ). მიიღება 14გ (92%) იზონაფთაზარინი, $T_{\text{ლღ}}=286-287^{\circ}\text{C}$. მიღებული იზონაფთაზარინის ბმრ $^1\text{H}(\text{CDCl}_3, 23^{\circ}\text{C})$ სპექტრი: δ 8,79(br.s, 2H, OH), 8,00(m, AA'/BB' სისტემა, 2H, H^a ან H^b), 7,79(m, AA'/BB' სისტემა, 2H, H^b ან H^a). იზონაფთაზარინის ^{13}C მოცემულია ნახ. 16.



ნახ. 16 იზონაფთაზარინის ბმრ(^{13}C) სპექტრი

3.8. 2-(1-ნაფთილმეთილ)-იმიდაზოლინის მიღება

2-(1-ნაფთილმეთილ)-იმიდაზოლინის ჰიდროქლორიდის მიღება. 30გ 1-ნაფთილმარმჟავას მორევის პირობებში, 10-15წთ-ის განმავლობაში უმატებენ 10გ 77%-იან ეთილენდიამინს. ტემპერატურა ამ დროს 45°C-მდე იმატებს. შემდეგ 30წთ-ის განმავლობაში უმატებენ 1,2მლ 36%-იან მარილმჟავას ისე, რომ ტემპერატურა არ აღემატებოდეს 50°C და შემდეგ სარეაქციო ნარევს აცხელებენ 120°C-მდე. წყლის გამოხდის დაწყებიდან 3სთ-ის შემდეგ სარეაქციო ნარევს აცივებენ 130-150°C-მდე, უმატებენ 100მლ მდუღარე წყალს, მიყავთ ადუღებამდე და გადაიტანენ 0,4ლ მდუღარე წყალში, ფილტრავენ და აცივებენ 20°C-მდე. ფილტრატს მორევის პირობებში უმატებენ 15მლ 40% ნატრიუმის ტუტის ხსნარს (pH=10,0-11,0) და ამოწვლილავენ ბენზოლით (150მლ x 4ჯერ), აშრობენ კალიუმის ტუტეზე რის შემდეგაც აშორებენ ბენზოლს. დარჩენილ მასას ხსნიან 60მლ უწყლო იზოპროპილის სპირტში, რომელიც შეიცავს 6%-იან HCl. ამის შემდეგ ხსნარს უმატებენ 0,5გ ნახშირს და ადუღებენ 1სთ, ფილტრავენ და ისევ უმატებენ 15მლ 22%-იან ქლორწყალბადის ხსნარს იზოპროპილის სპირტხსნარში (მჟავა რეაქციამდე), აცივებენ 10°C-მდე. გამოყოფილ კრისტალებს ფილტრავენ, რეცხავენ სპირტით. მიიღება 26გ (70,1%) 2-(1-ნაფთილმეთილ)-იმიდაზოლინის ჰიდროქლორიდი.

2-(1-ნაფთილმეთილ)-იმიდაზოლინის მიღება. 4,5გ 2-(1-ნაფთილმეთილ)-იმიდაზოლინის ჰიდროქლორიდს ხსნიან 20მლ წყალში, შეათბობენ და მორევის პირობებში უმატებენ 1,2მლ 40% ნატრიუმის ტუტის ხსნარს. გამოიყოფა ზეთოვანი იმიდაზოლინი. ნარევს აცივებენ 0°C-მდე, ფილტრავენ და აშრობენ. მიღებულ იმიდაზოლინს აფხვიერებენ და რეცხავენ ცივი წყლით (5°C). მიიღება 3,3გ (85%) 2-(1-

ნაფთილმეთილ)-იმიდაზოლინი თეთრი ფერის კრისტალების სახით, $T_{\text{ლღ}}=100-110^{\circ}\text{C}$.

3.9. იუგლონის ნაწარმების სინთეზი

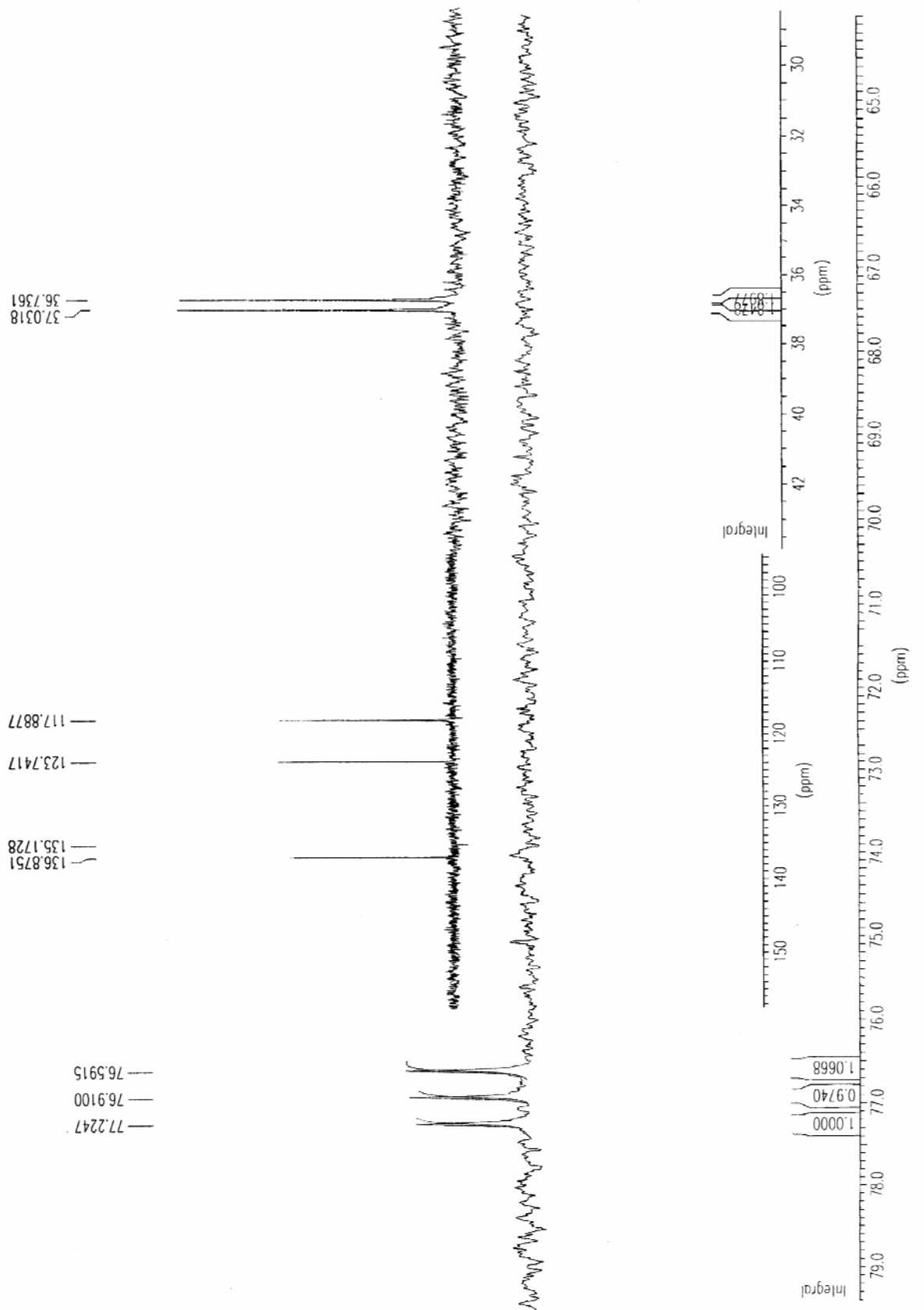
3.9.1. β -ჰიდროიუგლონის მიღება

500მლ მოცულობის კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს უკუმაცივარი ათავსებენ 250მლ 12%-იან მარილმჟავას, რომელშიც გახსნილია 6გ კალის ქლორიდი და უმატებენ ახლად გადაკრისტალებულ 1გ იუგლონის ფხვნილს. მიღებულ მასას ადულებენ 1სთ-ის განმავლობაში. ადულებისას სარეაქციო ნარევი დებულობს მწვანე შეფერილობას, რომელიც 0,5სთ-ის შემდეგ ყვითელ ფერში გადადის. 1სთ-ის შემდეგ სარეაქციო ხსნარს სწრაფად ექსტრაგირებენ ქლოროფორმით. გამხსნელის მოშორების შემდეგ დარჩენილ მასას ხსნიან მცირე რაოდენობით ქლოროფორმში (1მლ) და ატარებენ ქრომატოგრაფიულ სვეტზე (სილიკაგელი, ელუანტი - ქლოროფორმი). გამხსნელის მოშორების შემდეგ მიღებულ მყარ ნაშთს გადააკრისტალებენ მეთილის სპირტიდან. მიიღება β -ჰიდროიუგლონის მომწვანო-თეთრი ფერის ფირფიტისებრი კრისტალები, 0,75გ (74%), $T_{\text{ლღ}}=95-96^{\circ}\text{C}$. β -ჰიდროიუგლონის ბმრ $^1\text{H}(\text{CDCl}_3, 23^{\circ}\text{C})$ სპექტრი: $\delta 12,09(\text{s}, 1\text{H}, \text{OH})$, $7,62(\text{t}, J=7,9\text{Hz}, 1\text{H}, \text{H}^b)$, $7,52(\text{dd}, ^1J=7,5\text{Hz}, 1\text{H}, \text{H}^a \text{ ან } \text{H}^c)$, $7,23(\text{dd}, ^1J=8,3\text{Hz}, ^2J=1,2\text{Hz}, 1\text{H}, \text{H}^c \text{ ან } \text{H}^a)$, $3,09(\text{m}, \text{AA}'\text{BB}' \text{ სისტემა}, 2\text{H}, \text{CH}_2)$, $3,03(\text{AA}'\text{BB}' \text{ სისტემა}, 2\text{H}, \text{CH}_2)$. ბმრ $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3, 23^{\circ}\text{C})$ სპექტრი მოცემულია ნახ. 17.

3.9.2.. იუგლონის აცეტატის სინთეზი

ბრტყელძირა კოლბაში შეაქვთ 1გ ახლად სუბლიმირებული იუგლონის სუსპენზია 8მლ ძმარმჟავაანჰიდრიდში და ამატებენ 4 წვეთ

კონცენტრირებულ გოგირდმჟავას. რეაქცია მიმდინარეობს მორევის პირობებში 0°C -ზე. დასაწყისშივე სარეაქციო ხსნარი ღებულობს მუქ შეფერილობას. 1 სთ-ის შემდეგ ხსნარს აცხელებენ $80-85^{\circ}\text{C}$ -მდე და უმატებენ 150მლ გამოხდილ წყალს. გამოიყოფა აცეტილიუგლონის



ნახ. 17. β -ჰიდროიუგლონის ბმრ(^{13}C) სპექტრი

ყვითელი ფერის ნალექი. მიღებულ მყარ მასას დაყოფენ ქრომატოგრაფიულ სვეტზე. მიიღება 1გ (81%) ყვითელი ფერის აცეტილიუგლონი, $T_{\text{ლღ}}=153-154^{\circ}\text{C}$.

3.9.3. იუგლონის ეპოქსიდის მიღება

ნატრიუმის პერბორატის სინთეზი. 24გ ნატრიუმის ტეტრაბორატს ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) ხსნიან 30მლ თბილ წყალში. უმატებენ 40მლ წყალში გახსნილ 4,8გ ნატრიუმის ტუტის ხსნარს. ნარევს აცივებენ 20°C -მდე და უმატებენ 75მლ 30%-იან H_2O_2 . მორევისას გამოიყოფა ნატრიუმის პერბორატის თეთრი ფერის ნალექი, რომელსაც ფილტრავენ, რეცხავენ ცივი წყლითა და სპირტით. მიიღება 22გ ნატრიუმის პერბორატი.

იუგლონის ეპოქსიდირება. 2,5გ ნატრიუმის პერბორატს ხსნიან 265მლ წყალში და უმატებენ 1გ იუგლონს, რომელიც 400მლ ეთილის სპირტშია გახსნილი. აყოვნებენ 2 წუთს და შეამჟავებენ მარილმჟავით $\text{pH}=5$ -მდე. შემდეგ უმატებენ ნატრიუმის ქლორიდის ხსნარს (50მლ, 10%-იანი) და ექსტრაგირებენ ეთერით. ეთერის ფენას რეცხავენ წყლით, აშრობენ ნატრიუმის სულფატზე. ამის შემდეგ ეთერს აორთქლებენ. გამოკრისტალდება იუგლონის ეპოქსიდი (5-ჰიდროქსი-2,3-ეპოქსი-1,4-ნაფთოქინონი) ყვითელი მარცვლების სახით, 0,86გ (79%), $T_{\text{ლღ}}=144-146^{\circ}\text{C}$.

3.9.4. 3-ჰიდროქსი-იუგლონის მიღება

1,5გ იუგლონის ეპოქსიდს ხსნიან 30მლ 95%-იან ეთილის სპირტში. ხსნარს ადუღებენ 30წთ და წვეთობით უმატებენ 10მლ კონცენტრირებულ მარილმჟავას. 1,5სთ-ში სარეაქციო ნარევს აცივებენ და მიღებულ პროდუქტებს ექსტრაგირებენ პეტროლეინის ან დიეთილის ეთერით. ექსტრაქტს აშრობენ ნატრიუმის სულფატზე,

აკონცენტრირებენ და ყოფენ ქრომატოგრაფიულ სვეტზე. მიიღება 0,9გ (26%) 3-ჰიდროქსი-იუგლონი.

3.9.5. იუგლონისა და ქრიზანტემას მჟავის ქლორანჰიდრიდის ურთიერთქმედება

50მლ მოცულობის სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს თერმომეტრი, უკუმაცივარი და გაზგამყვანი მილი ატარებენ არგონს, შემდეგ შეაქვთ 0,9გ ახლად გადაკრისტალებული იუგლონი და უმატებენ 10მლ ქლორმეთილენს, დააყოვნებენ 10 წუთს. შემდეგ სარეაქციო ნარევი შეაქვთ 1მლ პირიდინი და 1მლ ქრიზანტემას მჟავის ქლორანჰიდრიდი. ნარევს აყოვნებენ 30 წუთს ყინულის აბაზანაზე (0-5°C), შემდეგ კი შეათბობენ 30°C-მდე და ურევენ 90 წუთს. რეაქცია მიმდინარეობს ინერტულ არეში (Ar). დასაწყისში შეიმჩნევა ნალექის გამოყოფა, რომელიც შემდეგ იხსნება და სარეაქციო ხსნარი მუქ შეფერილობას ღებულობს. რეაქციის დასრულების შემდეგ სარეაქციო ნარევს ანეიტრალებენ 10%-იანი გოგირდმჟავით სუსტ მჟავა რეაქციამდე, გამოწვლილავენ ქლორმეთილენით, რეცხავენ, აშრობენ მაგნიუმის სულფატზე და აშორებენ გამხსნელს. სარეაქციო ნარევიდან სამიზნო პროდუქტის გამოყოფა ხორციელდება ქრომატოგრაფიულ სვეტზე დაყოფით (სილიკაგელი, ელუანტი – პეტროლეინის ეთერი : აცეტონი = 1:1). მიღებული ნივთიერების გადაკრისტალებით მეთანოლიდან მიიღება იუგლონილქრიზანტემატი ყვითელი ფერის კრისტალების სახით, (0,7გ, გამოსავალი 45%), $T_{\text{ლღ}}=93-95^{\circ}\text{C}$. იუგლონილქრიზანტემატის ქრომატოგრამა მოცემულია ნახ. 18.

3.9.6. იზონაფთაზარინისა და ქრიზანტემას მჟავის ქლორანჰიდრიდის ურთიერთქმედება

50მლ მოცულობის სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს თერმომეტრი, უკუმაცივარი და გაზგამყვანი მილი, შეაქვთ 0,6გ იზონაფთაზარინი, 50მლ ქლორმეთილენი, 5მლ ბენზოლი და 30წთ-ის განმავლობაში ატარებენ არგონს. შემდეგ სარეაქციო არეს უმატებენ 1მლ პირიდინსა და 1მლ ქრიზანტემას მჟავის ქლორანჰიდრიდს. მიიყვანენ ადუღებამდე და აყოვნებენ 2სთ-ს. რეაქციის დასრულების შემდეგ სარეაქციო ნარევს ანეიტრალევენ 10%-იანი გოგირდმჟავით სუსტ მჟავა არემდე, გამოწვლილავენ ქლორმეთილენით, ორგანულ ფენას რეცხავენ წყლით და აშრობენ მაგნიუმის სულფატზე. გამხსნელის მოშორების შემდეგ დარჩენილ ნაშთს ხსნიან 1მლ ქლოროფორმში და ნარევს ყოფენ ქრომატოგრაფიულ სვეტზე (სილიკაგელი, ელუანტი – პეტროლეინის ეთერი : აცეტონი = 4:1). მიღებული ნივთიერებების გადაკრისტალებით მეთილის სპირტიდან მიიღება მოყავისფრო-ყვითელი ფერის კრისტალები იზონაფთაზარინილმონოქრიზანტემატი, (0,7გ, 65%), $T_{\text{ლღ}}=148-149^{\circ}\text{C}$. იზონაფთაზარინილმონოქრიზანტემატის ქრომატოგრამა მოცემულია ნახ. 18.

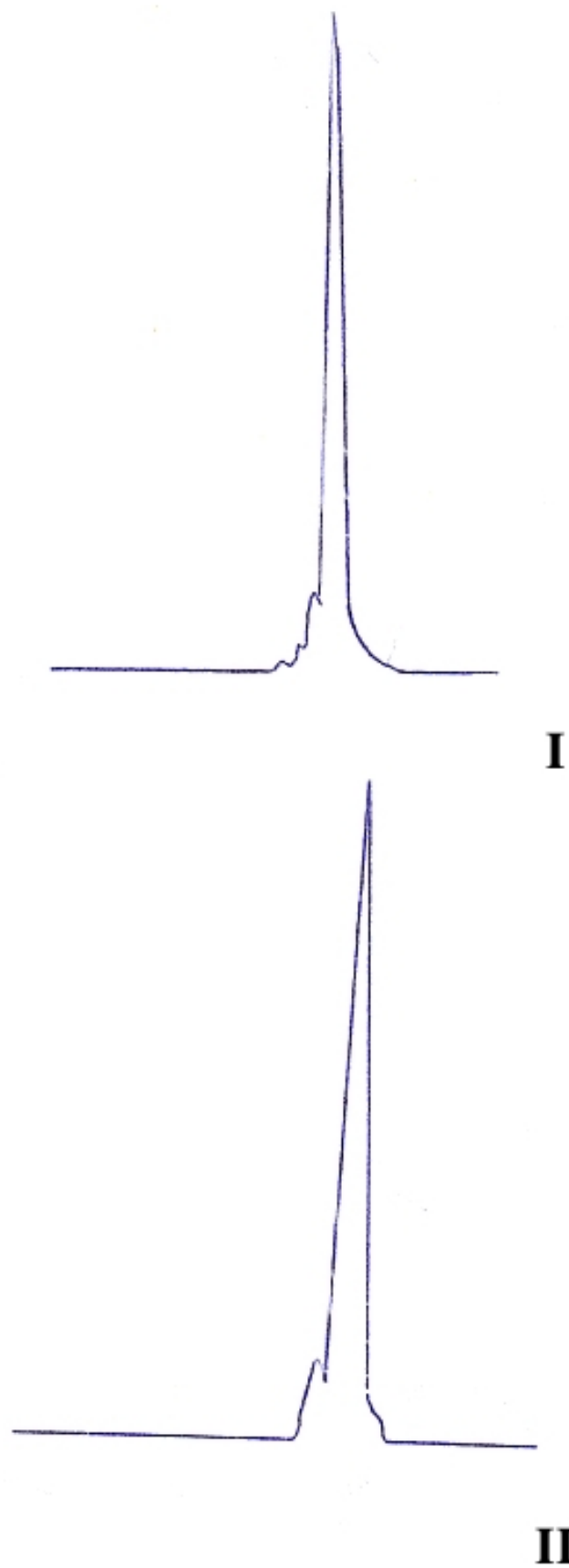
3.9.7. იუგლონის ურთიერთქმედება 2-(1-ნაფთილმეთილ)- იმიდაზოლინთან

კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს უკუმაცივარი და თერმომეტრი შეაქვთ 0,4გ იუგლონის ხსნარი 20მლ მეთილის სპირტში და უმატებენ 1გ 2-(1-ნაფთილმეთილ)-იმიდაზოლინს. მორევის პირობებში სარეაქციო ნარევს შეათბობენ 30°C -მდე. ნარევის საწყისი იისფერი ჯერ წითელ, შემდეგ კი მუქ წითელ ფერში გადადის. 2სთ

დაყოვნების შემდეგ სარეაქციო ნარევს აკონცენტრირებენ და ყოფენ ქრომატოგრაფიულ სვეტზე (ელუნატი – დიმეთილფორმამიდი : წყალი : აცეტონი = 10 : 4 : 6). მიიღება ყვითელი ფერის 1-[2-იუგლონილ]-2-(1-ნაფთილმეთილ)იმიდაზოლინი, 0,36გ (40%), $T_{\text{ლღ}}=210-213^{\circ}\text{C}$.

3.9.8. იუგლონის იმობილიზაცია ცელულოზაში

1გ კრისტალურ ცელულოზას ათავსებენ 60მლ მოცულობის ჭიქაში და უმატებენ 30მლ დიმეთილფორმამიდს. შეათბობენ 60°C -მდე და აყოვნებენ 2სთ-ის განმავლობაში, რის შემდეგაც ცელულოზა იფილტრება წყლის ვაკუუმზე დიმეთილფორმამიდის მოსაშორებლად.



ნახ. 18. ცის/ტრანს იუგლონილქრიზანტემატის(I) და ტრანს-
იზონაფთაზარინილმონოქრიზანტემატის(II) ქრომატოგრამა

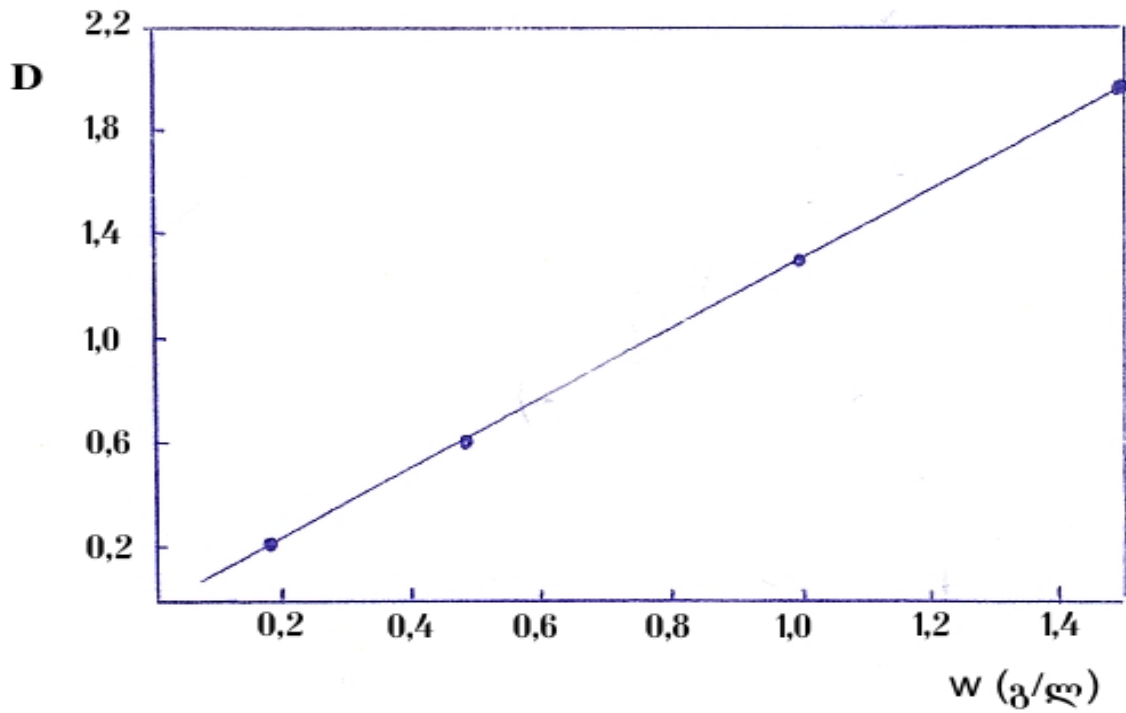
ცელულოზა გადააქვთ მშრალ სამყელა კოლბაში და უმატებენ 10მლ 10%-იანი იუგლონის ხსნარს მეთანოლში და ნარევს ადულებენ 3სთ-ს. ამის შემდეგ სითხეს დეკანტაციით მოაშორებენ, ხოლო ცელულოზას კი აშრობენ დაბალ წნევაზე (10-15მმ.ვერცხწყ.სვ.) 60°C-ზე 1სთ-ის განმავლობაში. კოლბის გაცივების შემდეგ ცელულოზას უმატებენ 60მლ 50% ჰექსამეთილენდიიზოციანატის ხსნარს ბენზოლში და 3-4 წვეთ ტრიეთანოლამინს. ნარევს ადულებენ 30 წუთის განმავლობაში, შემდეგ დეკანტაციით აშორებენ ხსნარს, რეცხავენ ბენზოლით (50მლ x 2-ჯერ). დამუშავებულ ცელულოზას აშრობენ ვაკუუმში 90°C-ზე (2მმ.ვერცხწყ.სვ.), შემდეგ გააცხელებენ 120°C-ზე 1სთ-ის განმავლობაში. მიიღება ყვითელი ფერის მასა, რომელიც 5,0%-მდე იუგლონს შეიცავს.

იმობილიზირებული იუგლონის მასის განსაზღვრა ხდება კოლორიმეტრული მეთოდით. ამ მიზნით აგებულ იქნა საკალიბრო მრუდი, რომელიც მოცემულია ნახ. 19.

იუგლონის განსაზღვრა ხდებოდა როგორც საწყის ხსნარში, ასევე რეაქციის შემდეგ დარჩენილ ხსნარებშიც. ამ მიზნით საწყისი ხსნარის 20მლ აორთქლებენ, შემდეგ ხსნიან 5მლ ჰექსანის და ბენზოლის ნარევში (3:1) და განსაზღვრავენ სპექტროფოტომეტრზე (Lambda EZ-150, uv-vis). რეაქციის შემდეგ დარჩენილ ხსნარს აორთქლებენ, ხოლო მყარი ნაშთიდან იუგლონს ამოწვლილავენ ბენზოლით. მიღებულ ბენზოლხსნარს ანზავებენ ჰექსანით თანაფარდობამდე 3:1 და ისევ საზღვრავენ. საწყის და საბოლოო ხსნარებში იუგლონის მასების სხვაობით განისაზღვრება იმობილიზირებული იუგლონის მასა.

ანალოგიური მეთოდით იქნა ჩატარებული იუგლონის იმობილიზაცია ბამბის ბოჭკოში. კრისტალურ ცელულოზაში და ბამბის ბოჭკოში იმობილიზირებულ იქნა იუგლონისა და იზონაფთაზარინის

ნაწარმები (β-იუგლონი, 3-ჰიდროქსი-იუგლონი, იუგლონილქრიზანტემატი, იზონაფთაზარინილმონოქრიზანტემატი).



ნახ. 19. იუგლონის სპექტროფოტომეტრული მეთოდით განსაზღვრის საკალიბრო მრუდი

($\lambda=500\text{nm}$);

გამხსნელი სისტემა – ჰექსანი:ბენზოლი=3:1

3.9.9. იუგლონის და მისი ნაწარმების იმობილიზაცია ალუმინის

ჰიდროქსიდის აეროგელებში

ალუმინის მესამეული ბუთილატის სინთეზი. ალუმინის ფოლგის ზედაპირის აქტივაცია ჩატარდა შემდეგი მეთოდის მიხედვით [101]. 27გ ალუმინის ფოლგის ზედაპირს ასუფთავებენ აცეტონში დასველებული ბამბით, შემდეგ ჭრიან $1-3\text{მმ}^2$ ზომის ნაჭრებად, ათავსებენ ლიტრიან კოლბაში და უმატებენ 100მლ 5% ნატრიუმის ტუტის ხსნარს (3-5წთ), კოლბას შეანჯღრევენ და ტუტის ხსნარს აცილებენ დეკანტაციით. კოლბის შიგთავსს სამჯერ რეცხავენ წყლით (100მლ x 3ჯერ) და უმატებენ 2%-იან ვერცხლისწყლის ქლორიდის ხსნარს, ანჯღრევენ 2 წუთს. ალუმინს ისევ რეცხავენ მეთანოლითა (ან აბსოლუტური ეთერით) და აცეტონით. ამ დროს ადგილი აქვს კოლბის შიგთავსის გაცხელებას და წყალბადის გამოყოფას. აცეტონს სწრაფად გადაწურავენ და უმატებენ 100მლ აბსოლუტურ მესამეულ ბუთილის სპირტს, სარეაქციო ნარევს ადუღებენ. 2სთ-ის შემდეგ უმატებენ 100მლ ბენზოლს და აგრძელებენ დუღილს 8სთ-ის განმავლობაში. ამის შემდეგ სარეაქციო მასას აცივებენ, ფილტრავენ და აკონცენტრირებენ 100მლ-მდე. ხსნარის გაცივებით ($5-8^{\circ}\text{C}$) და დაყოვნებით გამოკრისტალდება ალუმინის მესამეული ბუთილატის უფერო კრისტალები, რომელსაც აცილებენ დედახსნარს და აშრობენ ვაკუუმში. მიიღება თეთრი ფერის ფხვნილი, 65%, $T_{\text{ლღ}}=205-207^{\circ}\text{C}$.

დარჩენილ დედახსნარს იყენებენ ალუმინის ზედაპირის გასააქტივებლად მორიგ სინთეზში.

იუგლონისა და მისი ნაწარმების იმობილიზაცია ალუმინის ჰიდროქსიდის გელში. ალუმინის ჰიდროქსიდის გელი მიღებულ იქნა ალუმინის მესამეული ბუთილატის ორსაფეხურიანი ჰიდროლიზით

60°C-ზე კომპონენტების შემდეგი მოლური თანაფარდობით – ალუმინის მესამეული ბუთილატი : მეთილის სპირტი : წყალი = 1:16:0,6. ჰიდროლიზი ჩატარდა მორევის პირობებში 60-62°C-ზე. კომპონენტების შერევა ხდება ბრტყელძირა კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს უკუმაცივარი ქლორკალციუმიანი მილით. 45 წუთის შემდეგ სარეაქციო ნარევის განაზავებენ მეთანოლით, რომელშიც გახსნილია იუგლონი (10-15% მას). პირველ ეტაპზე მიღებულ გელს ყოველ გრამზე ემატება 0,2გ მეთილის სპირტი, 0,003გ წყალი და ყინულოვანი ძმარმჟავა. მიღებულ მასას ურევინ 30 წუთს ოთახის ტემპერატურაზე და შემდეგ გადააქვთ უჟანგავი ფოლადის ცილინდრში. ცილინდრს ათავსებენ ავტოკლავში და აცხელებენ 200°C-მდე (წნევა 110-120 ატმ). 2 სთ-ის შემდეგ წყვეტენ გაცხელებას. 3სთ-ის შემდეგ ავტოკლავს ხსნიან და ფოლადის ჭურჭლიდან გადმოიტანენ მონოლითურ ალუმინის ჰიდროქსიდის გელს. გელის ვაკუუმირებით მიიღება ყვითელი ფერის მასა, რომელიც 10%-მდე იუგლონს შეიცავს.

ამ მეთოდით მიღებული სუფთა ალუმინის ჰიდროქსიდის გელის გაცხელებით 700-1200°C-მდე მიიღება ფოროვანი ალუმინის (III) ოქსიდი (კრისტალური ფაზა), რომლის ხვედრითი ზედაპირი 350-400მ²/გ აღწევს. მიღებული ადსორბენტის იუგლონის მეთანოლხსნარით (ან ქლოროფორმით) გაჟღენთვით მიიღება ყვითელი ფერის ფხვნილი, რომელშიც იუგლონის შემცველობა 1-4%-ს აღწევს.

ანალოგიურად ჩატარებულ იქნა იუგლონის იმობილიზაცია სილიციუმის მჟავის გელში და სილიციუმის (IV) ოქსიდის აეროგელებში. მყარი სარჩულები მიღებულ იქნა მეთოდის მიხედვით, რომელიც აღწერილია ნაშრომში [105].

დასკვნები:

1. შესწავლილია იუგლონის მიღების შესაძლებლობა საქართველოში გავრცელებული ჩვეულებრივი კაკლის ჯიშებიდან. დადგენილია, რომ კაკლის ნაყოფის მწვანე გარსიდან მისი ეთერით ექსტრაქციით და შემდგომი დაჟანგვით ყოველი კილოგრამი კაკლის ნაჭუჭიდან მიიღება 0,5გ იუგლონი.
2. შემუშავებულია იუგლონის სინთეზის მეთოდები 1,5-დიჰიდროქსინაფთალინის დაჟანგვით ორგანული გამხსნელების წყალხსნარებში. დადგენილია, რომ ოპტიმალურ პირობებში იუგლონის გამოსავალი 27%-ს აღწევს (1,5-დიჰიდროქსინაფთალინზე გადაანგარიშებით). ნაფთალინის თანმიმდევრული გარდაქმნით შუალედური პროდუქტების გამოყოფის გარეშე იუგლონი მიიღება 11% გამოსავალით (ნაფთალინზე გადაანგარიშებით).
3. შედარებულ იქნა ბუნებრივი ნედლეულიდან იუგლონის ექსტრაქციისა და ქიმიური სინთეზის მეთოდები. დადგენილია, რომ ერთი და იგივე რაოდენობის იუგლონის მისაღებად, ქიმიური სინთეზისას საჭიროა 10-ჯერ მეტი ქიმიური ნივთიერება, ვიდრე ბუნებრივი ნედლეულიდან ექსტრაქციისას. თუმცა უკანასკნელი დიდი რაოდენობით ბუნებრივ ნედლეულს მოითხოვს.
4. მცენარეული მეორადი მეტაბოლიტებიდან – იუგლონიდან და ქრიზანტემას მჟავის ქლორანჰიდრიდიდან მიღებულია პირეტროიდული ნაერთი – იუგლონილქრიზანტემატი. მიღებული ნაერთის აღნაგობა დადგენილია ინფრაწითელი, ბმრ(^1H , ^{13}C) და მას-სპექტრომეტრული მეთოდებით. იუგლონილქრიზანტემატი შეიცავს ცის- და ტრანს- იზომერებს თანაფარდობით 1:2.

5. შემუშავებულია პრეპარატ “ოქსოლინის” წარმოების ნარჩენებიდან იზონაფთაზარინის გამოყოფის მეთოდი. იზონაფთაზარინისა და ქრიზანტემას მჟავის ქლორანჰიდრიდის ურთიერთქმედების პროდუქტებიდან გამოყოფილია იზონაფთაზარინილქრიზანტემატის ტრანს-იზომერი, 47% გამოსავლით.
6. შემუშავებულია იუგლონისა და მისი ნაწარმების იმობილიზაციის მეთოდები ორგანულ და არაორგანულ სარჩულებზე. ცელულოზის ბოჭკოებზე შესაძლებელია 10%-მდე 1,4-ნაფთოქინონების დამაგრება. მაღალდისპერსიული სილიციუმის (IV) ოქსიდის და ალუმინის (III) ოქსიდის აეროგელებზე, ასევე სილიციუმის მჟავისა და ალუმინის ჰიდროქსიდის აეროგელებზე 1,4-ნაფთოქინონების ნაწარმების იმობილიზაცია შესაძლებელია აქტიური ჯგუფების შემცველი ნაერთებით, როგორცაა იზოციანატები, ქლორსილანები და ალუმინორგანული ნაერთები.
7. იმობილიზირებული იუგლონი და მისი ნაწარმები რეკომენდირებულია ბაქტერიოციდული და ფუნგიციდური ბოჭკოების, საფენებისა და მალამოების დასამზადებლად.
8. დადგენილია მცენარეული ნედლეულიდან გამოყოფილი ბლოკ-სინტონების გამოყენების შესაძლებლობა ძვირფასი ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების მისაღებად, რაც ხელს შეუწყობს მცირემაშტაბური ქიმიური წარმოების შემდგომ განვითარებას საქართველოში.

ლიტერატურის სია:

1. Whittaker R.H. The biochemical ecology of higher plants. In: Chemical ecology, ed. E. Sondheimer and J.B. Simeone, New York, Akademic Press, 1970, pp. 43-70;
2. Kozel P.C., Tukey H.B. Jr. Loss of gibberellins by leaching from stems and foliage of *Chrysanthemum morifolium* << Princes Anne >>, Amer. J. Bot; 1968, 55, 1184-1189;
3. Дадыкин В.П., Степанов Л.Н., Рыжкова В.Е. О значений летучих выделений растений при разработке закрытых систем. В кн: «физиолого-биохимические основы взаимодействия растений в фитоценозах», ред. А.М.Грозинский, Киев, Наукова думка, 1970, вып. 1, с.118-124;
4. Петрова А.Г. Влияние фитонцидов сои, нута и фасоли на интенсивность фосфорного питания кукурузы. «взаимодействие растений и микроорганизмов в фитоценозах», Киев, Наукова думка, 1977, с.91-97;
5. Tamura S., Chang C., Suzuki A., Kumai S. Isolation and structure of a novel isoflavone derivative in red clover, Agric. Biol. Chem., 1967, 31, 1108-1109;
6. Tamura S., Chang C., Suzuki A., Kumai S. Chemical studies on <<clover sickness>>. Part I. Isolation and structural elucidation of two new isoflavonoids in red clover, Agric. Biol. Chem., 1969, 33, 391-397;
7. Chang C., Suzuki A., Kumai S., Tamura S. Chemical studies on <<clover sickness>>. II. Biological functions of isoflavonoids and their related compounds, Agric. Biol. Chem., 1969, 33, 398-408;
8. Katznelzon J. Studies in clover soil sickness. Part I. The phenomenon on soil sickness in birem and Persian clover, Pl. and Soil, 1972, 36, 379-393;

9. Рахтеенко И.Н., Кауров И.А., Минько И.Ф. Влияние водорастворимых метаболитов ряда сельскохозяйственных культур на некоторые физиологические процессы. «Физиолого-биохимические основы взаимодействия растений в фитоценозах», Киев, Наукова думка, 1973, вып. 4, с.23-26;
10. Atsatt P.R. Biochemical bridges between vascular plants, Biochemical Co evolution, ed. K.L. Chambers, Biol. Colloquium no 29. Corvallis, Oregon State University Press, 1970, pp. 53-68;
11. Grummer G., Beyer H. The influence exerted by species of *Cammelina* on flax by means of topic substances. In: the Biology of Weeds, Symposium British Ecol. Soc., ed. J.L.Harper. Oxford, Blackwell Scientific Pub., 1960, pp. 153-157;
12. Gressel J.B., Holm L.G. Chemical inhibition of crop germination by weed seeds and the nature of inhibition by *Abutilon theophrasti*, Weed Res., 1964, 4, 44-53;
13. Bell A.A. Plant pathology as influenced by allelopathy. In Report of the Research Planning Conference on the Role of Secondary Compounds. Plant interactions (Allelopathy), eds. C.G. Mc Whorter, A.C. Thompson and E.W. Hauser. Tifton, Ga., Agricultural Research Service, USDA, 1977, pp. 64099;
14. Baker K.F., Snyder W.C., eds. Ecology of Soil-Borne Plant Pathogens, Berkley, University of California Press, 1965.
15. Baker K.F., Cook R.J. Biological control of Plant Pathogens, San Francisco, W. H. Freeman, 1974, 143-150;
16. Bruel G. W. ed. Biology and Control of Soil-Borne Plants Pathogens. St. Paul. Minn., American Phytopathological Society, 1975;
17. Husain S., Masood A. Effect of some plant extracts on larval hatching of *Meloxidogyne incognita* (Jofoid and White) Chitwood, Acta Bot. Indica, 1975, 3, 142-146;
18. McIndoo N. E. The olfactory sense of lepidopterous larvae, Ann. Entomol. Soc. Amer., 1919, 12, 65-84;
19. Wilde J. de. The olfactory component in host-plant selection in the adukt Colorado beetle (*Leptinotarsa decemlineata* Say). In: The Host-Plant in in Relation to

- Insect Behavior and Reproduction, ed. T. Jermy, Symp. Biol. Hung., 16, New-York, Plenum Press, 1976, 291-300;
20. Verschaffelt E. The cause determining the selection of food in some herbivorous insects, Proc. Acad. Sci., Amsterdam, 1910, 13, 536-542;
21. Chippendale G.M., Reddy C.P. Role in larval feeding behavior of the southwestern corn borer, *Diatraea grandiosella*, *Experientia*, 1974, 28, 485-486;
21. Chippendale G.M.; Reddy C.dP. V. Dietary sterols: Role in larval feeding behaviour of the southwestern corn bore. *Diatraea grandiosella*, *Experientia*, 1974, 28, 485-486;
22. Beroza M. Attractants and repellents for insect pest control. In: Pest Strategies for the Future, ed. Agricultural Board, Division of Biology and Agriculture, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 1972, 226-253;
23. Levin D.A. The role of trichomes in plant defense, *Quart. Rev. Biol.*, 1973, 48, 3-15;
24. Feeny P. Biochemical co evolution between plants and their insect herbivores, In: Co evolution of Animals and Plants, ed. L.E.Gilbert and P.H.Raven, Austin, University of Texas Press, 1975, 3-19;
25. Карцев В.Г. Концепция молекулярных механизмов действия гетерофункциональных пестицидов как лигандноактивных агентов. Препринт, Черноголовка, 1988, 150;
26. Fieser L.F. An indirect method of studying the oxidation-reduction potentials of unstable systems, including those from the phenols and amines. *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, 52, 5204-5241;
27. Физер Л., Физер М. Органическая химия. углубленный курс, 2, Химия, М., 1969, 26, 125;
28. Fieser L. F., Fieser M. Topics in organic chemistry. Reinhold Publishing Corp; New-York, 1963, chaps I and 9;
29. Швейц. патент., кл. C.07c, 45/02; C07c, 49/62, N478076, заявл.27.12.65, опубл.31.10.69. Kaiser Anton. Получение хинонов. Verfahren zur Herstellung von Chinonen. [Ciba Akt-Ges].;

30. Yamaguchi S., Inoue M., Enomote S. The oxidation of methylbenzenes and naphthalene's to quinones with H₂O₂ in the presence of palladium catalyst. Bull. Chem. Soc. Jap., 1986, 59, N9, 2981-2884;
31. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. т. 2, изд-во Мир, М., 1970, 438;
32. Физер Л., Мартин Э. Синтезы органических препаратов. Ил, М,1949, сб.3, 367;
33. Доналдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. М., ГХМ, 655, 1963;
34. Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы, 2, М., 1973, 201-219;
35. Fieser L., Fieser M. The Reduction Potentials of Various Naphthoquinones. J.Am. Chem.Soc., 1935, v 57, 491-494;
36. Marshal Gates. A synthesis of Lomatiol. J.Am.Chem.Soc., 1948, v 70, N 2, 617-618;
37. Fieser L.F., Dunn J.T. Synthesis of Plumbagin. J.Am.Chem.Soc., 1936, v58, N1, 572-575;
38. Lugg W.H., Macbeth K.A., Winzor F.L. The colouring matters of drosera whittakeri. Part IV. The Reduction potentials of some naphthaquinones. J.Chem.Soc., 1936, III, 1457-1462;
39. Овчиников Ю.А. Био-органическая химия. М. Просвещение, 1988,688-690;
40. Робертс Д., Касерио М. Основы органической химии. М, Мир, 2, 1978, 322-328;
41. Беликов В.Г. Учебное пособие по фармацевтической химии. М., Медицина, 1979,455-505;
42. Gradwick P. D., Hall D. The crystal structure of juglone. Acta crystallogr, 1971, B 27, N 7, 1468-1470;
43. Padhye S.B., Kulkarni B.A. PMR evidence for hydrogen bonding in naturally occurring isomeric juglones. J.Mayn.Reson, 1974, v16, N 1, 150-152;
44. Mukherjee T. One-electron reduction of juglone(5-hydroxy-1,4-naphthoquinone) a pulse radiolysis study. Radiat. Phys. and Chem., 1987, 29, N 6, 455-462;

45. Nurmi J.T., Tratnyer P.G. Electrochemical Properties of natural organic matter (NOM), fractions of NOM, and model biogeochemical electron shuttles. *Environmental Science & Technology*. 2002, Feb 15, 36(4), 617-624;
46. Эфрос Л.С., Порай-Кошиц А.Е. и Порай-Кошиц Б.А. Об азокрасителях из 165-аминонафтаола и некоторых его производных. *ЖОХ*, 1947, 17, вып. 10, 1807-1815;
47. Grouse D.G., Wheeler M.M., Goemann M., Tobin S., Busu S.K., Wheeler D.M. Окисление 1,5-нафталиндиола и его метилового эфира. Приготовление моноацетата метилового эфира юглона. *J.Org.Chem.*, 1981, 46, N 9, 1814-1817;
48. De Min M., Maurette M.T., Oliveros E., Hocquaux M., Jaquet B. Oxydation du naphthalenediol-1,5- par le superoxyde de potassium en phase heterogene. *Tetrahedron*, 1986, V 42, N 18, 4953-4962;
49. Царапова Т.В., Гециу М.М., Куревич О.К. В сб. «Поверхност. явления и адсорбция координаон. взаимодействие», Кишинёв, Штиинца, 1972, 81-85;
50. Гециу М.М. О новой технологии процесса получения юглона. Кишинёв, Политехн. ин-т., 1973, 12с, ил., библиогр. 4 назв. (Рукопись депю. в ВИНТИ 1 авг. 1974 г. № 2164-74Деп);
51. Gouveia A.P., Figueiredo G.S., Silva A.M., Gouveia A.J.A. Estudo quimico dos components de *Plumbago zeylanica* L. sintese de outros produtos afins. *Garcia Orta*, 1968, V 16, N 4, 441-465;
52. Jung M.E., Lowe J.A., Lyster M.A., Nide Manabu, Pelugar R.W., Brown R.W. Regiospecific synthesis of mono and bicyclic 6-alkoxy-2-pyrones and their use in the preparation of substituted aromatics, anthraquinones and and tetracyclic intermediates for 11-deoxyantracycline synthesis. *Tetrahedron*, 1984, V 40, N 22, 4751-4766;
53. Пенковский С.С., Кузнецова С.С. Получение 1,5-нафтилендиамина. *Ж. Прикладной химии*. 1958, 31, № 6, 955-957;
54. Fieser L.F., Dunn J.T. The addition of dienes to halogenated and hydroxylated naphthoquinones. *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, V 59, N 5, 1016-1020;
55. De Oleira Alaide B., Ferreira Dalva T., Kaslas Delio Soares. Synthesis of the naturally occurring naphtho-(2,3-b)pyran-5,10-quinones α -caryopterone, dihydro-

- α -caryopterone and their isomers 6-hydroxy-dihydro- α -lapachone and 6-hydroxy- α -lapachone. *Tetrahedron Lett.*, 1988, V 29, N 2, 155-158;
56. Wurn Gotthard., Geres Uwe. Untersuchugin an 1,4-naphthochinonen, 10. Mitt. Reactionen von methylethern des 1,5-dihydroxynaphthalins mit singulett-sauerstoff. *Arch. pharm.*, 1985, 318, N19, 931-937;
57. Pathac V.P., Khanna R.N. Methylene blue sensitized oxidation of 1,5-dihydroxynaphthalene in aqueous organic media. *Indian J.Chem.*, 1983, B22, N4, 414;
58. Wakamatsu Takeshi, Nishi Takahide, Ohnuma Takeshi, Ban Yoshio. A convenient synthesis of juglone via neutral salcomine oxidation. *Synth. Commun.*, 1984, 14, N12, 1167-1173;
59. L. Papouchado, G.Petrie, j.Sharp, R.Adams. Anodic Hydroxylation of aromatic compounds. *J.Am.Chem.Soc.*, 1968, V90, N20, 5620-5621;
60. Wurn Gotthard., Geres Uwe. Untersuchugin an 1,4-naphthochinonen, 14. Mitt. Zur bromierung von Juglon. *Arch. Pharm.*, 1986, 319, N3, 283-284;
61. Thomson R.H. Studies in the juglone series. I. Some halogen derivatives and their reaction with aniline. *J. Organic Chemistry*, 1948, V13, N3, 377-385;
62. Thomson R.H. Studies in the juglone series. II. Hydroxy and Hydroxyhalogeno derivatives. *J. Organic Chemistry*, 1948, V13, N6, 870-878;
63. Thomson R.H. The chlorination of 1,5-dihydroxynaphthalene. *J. Organic Chemistry*, 1948, V13, N3, 371-376;
64. Thomson R.H. Studies in the juglone series. III. Addition reactions. *J. Organic Chemistry*, 1951, V16, N7, 1082-1089;
65. Rothman F.G. Reaction of Juglone with Thioglycolic Acid. *J. Organic Chemistry*, 1958, V23, N7, 1049-1051;
66. J.W.Macleod, R.H.Thomson. Studies in the juglone series. IV. The addition of aniline and toluene-p-thiol to 5-substituted 1,4-naphthoquinones. *J. Organic Chemistry*, 1960, V25, N1, 36-42;
67. Rasid A., Read G. Quinone epoxides. Part III. Synthesis of (\pm)-tetraacid and some related epoxides. *J.Chem.Soc.*, 1967, C, N14, 1323-1325;
68. Russell L. B.Bettes., Sean T. Murphy., Cart R. Jonson. Enzymatic desymmetrization Resolution of epoxydiols derived from 1,4-naphthoquinone, 5-

- hydroxy-1,4-naphthoquinone and 5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone. *Tetrahedron: Asymmetry*, 20 September 2004, V 15, Issue 18, 2853-2860;
69. Wurn Gotthard., Geres Uwe. Сообщение 8. Региоселективное радикальное С-метилирование метилового эфира юглона. *Arch. Pharm.*, 1984, 317, № 3, 278-282;
70. Полоник С.Г., Толкач А.М., Стехова С.И., Шепцова Е.Б., Уварова Н.И. Синтез и противомикробная активность ацетилированных гликозидов 2- и 3-гидроксиюглонов. Всес. симпозиум по целенаправленному изысканию лекарственных веществ, Юрмала, 22-24 января, 1991, тез. докл. Рига, 1991, 73.
71. Gupta Kamesh G., Jack-Son David A., Stoodley Richard J. Regiocontrolled Diels-Alder reactions of 9-chloro-10-hydroxyanthracene-1,4-dione. *J.Chem.Soc.Chem. Commun.*, 1982, N16, 929-930;
72. Аизенберг Л.Н., Влас Л.С., Аизенберг Р.С. Синтезы физиологически активных соединений юглона. Сообщение 1. Тр. Кишиневск, с-х. ин-та, 1966, 43, 215-222;
73. Bruce J. M., Dawes K. Light-induced and related reactions of quinines. Part V. Substituent effects in light-induced reactions between p-quinones and aldehydes. *J. Chem. Soc.*, 1970, C, N5, 648-654;
74. Bee I.K., Gerratt P.J. Diels-Alder reactions of 7,7-dicloro-3,4-dimethylenebicyclo[4.1.0]heptane with quinines. Synthesis of tetracenquinones. *J.Chem.Res.Microfiche*, 1981, N42-43, 4301-4309;
75. Garenno M.Germen, Farina Francisco, Ruano J.L.Garcia, Puebla Leonor. Polycyclhydroxyquinones. Part 15. Cycloaddition of dienols to functionalized quinines: synthesis of anthracyclione precursors. *J.Chem.Res.Synop.*, 1984, N9, 288-289; *J.Chem.Res.Microfiche*, 1984, N25-27, 2623-2643;
76. Gesson J., Jasquesy T., Renoux Brigitte. A general and regiospecific route to tetracyclic alkenes in the II-dioxyanthracyclinone series. Application to the total synthesis of (\pm)-auramycinone. *Tetrahedron*, 1984, V40, N22, 4743-4750;
77. Rice E.L. Allelopathy. New York, Academic Press, 1974, 299;
78. Jacobson M. Chemical insect attractants and repellents, *Annu. Rev. Ent.*; 1966, 11, 403-422;

79. Dobson C.H., Dressler R.L., Hills H.G., Adams R.M., Norris N.H. Biologically active compounds in orchid fragrances. *Science*, 1969, 164, 1243-1249;
80. Vohra P., Kratzer H., Joslyn M. the growth depressing and topic effects of tannins to chicks. *Poultry Sci.*, 1966, 45, 135;
81. Radwan M.A., Crouch G.L. Selected chemical constituents and deer browsing preference of Douglas fir. *J.Chem. Ecol.*, 1978, 4, 675-683;
82. Rodriguez J.G. Inhibition of acarid mite development by fatty acids. In: *Insect and Mite Nutrition*, ed. J.G. Rodriguez, Amsterdam, North-Holland, 1972, 637-650;
83. Mykytowicz R. Odor in the spacing behavior of mammals. In: *Pheromones*, ed. M.C.Birch, Amsterdam, North-Holland, 1974, 327-343;
84. Stacewicz-Sapuntzakis M., Gawienowski A.M. Rat olfactory response to aliphatic acetates, *J. Chem. Ecol.*, 1977, 3, 411-417;
85. Mykytowicz R. Olfaction in relation to reproduction in domestic animals. In: *Chemical signals in vertebrates*, ed. D.Muller-Schwarze and M.M.Mozell, New-York, Plenum Press, 1977, 207-224;
86. Бездоров А.М. Микробные метаболиты ингибиторы ферментов. М; Наука, 1986, 79;
87. Остроумов С.А. Введение в биохимическую экологию. М., МГУ, 1986, 35;
88. Гудвин Т., Мерсер З. Введение в биохимию растений, М. Мир, 1986, т.1, 369;
89. Norris D.M. Role of repellents and deterrents in feeding of *Scolytus multistriatus*. In: *Host Plant Resistance to Pests*, ed. P.A.Hedin, Washington D.C; American Chemical Society, 1977, 215-230;
90. Раис Элрой Л. Природные средства защиты растений от вредителей. Пер. с англ; М., Мир, 1986, 345;
91. Thomson R.H. Naturally occurring quinines. II edition, London-New-York, Acad. Press, 734, 1971;
92. Duhaïman Ali S. Characterization of β -Crystallin Inhibition by Juglone. *Biocemical and Biophysical Research Communications*, January 1996, V218, Issue 3, 6480652;

93. Thiboldeaux R.L., Linborth R.L., Tracy J.W. Effects of juglone (5-Hydroxy-1,4-naphthoquinone) on midgut morphology and glutathione status in saturniid moth larvae. *Comparative Biochemistry and Physiology. Part C: Pharmacology, Toxicology and Endocrinology*. October 1998, V 120. Issue 3, 481-487;
94. Vasilev S., Weibe S., Bruce D. Non-photochemical quenching of chlorophyll fluorescence in photosynthesis. 5-Hydroxy-1,4-naphthoquinone in spinach thylakoids as a model for antenna based quenching mechanisms. *Biochemica et Biophysica Acta(BBA)-Bioenergetict*, 25 February, 1998, V 1363, Issue 2, 147-156;
95. Medentsev AG., Arinbasarove A., Akimenko V. Respiratory activity and naphthoquinone synthesis im the fungus *Fusarium decemceulare* exposed to oxidative stress. *Mocrobiologia*, March 1, 2002, 71(2), 1760182;
96. Wojic Edward. Spektrofotometryczne oznaczanie zawartosci juglonu w *Folium Juglandis*. *Farm.Pol.*, 1984, v 40, N 9, 523-525;
97. Романенко Е.В., Кацитадзе М.Г., Тилибцева И.Н. Изменение химического состава зеленных орехов при переработке. *Консерв. и овощесуш. пром-сть*, 1976, № 5, 12-24;
98. Thielemann H. Experimentelle Untersuchugen zur Gewinnung von 5-Hydroxy-1,4-Naphthochinon(Juglone) aus Verbindung mit 1-Phenyl-2,3-Dimetyl-4-Aminopyranol-5(4-Aminoantripyridin). *Sci.pharm.*, 1971, v 39, N 3, 146-148;
99. Эпплиkvист Д., Пюи Ч.Де., Растихарт К. Введение в органическую химию, М., Мир, 1985, 384;
100. Yahamoto t., Nishimura T., Suzuki T., Tamon H. Effect of drying conditions on mesoporisty of carbon precursors prepared by sol-gel polycondensation and freeze drying. *Letters to the editor. Carbon* 2001, 39, 2374-2376;
101. Pang Y.T., G.W. Meng, Shan W.J., Zhang L.D., Gao X.Y., Zhao A.W., Mao Y.Q. Arrays ordered Ag nanowires with different areas embedded in one piece of anodic alumina membrace. *Applied physiscs A, Materials Science and processing*, 2003, 77, 717-720;
102. USA Patent, N6, 620, 458, Class: 427/246, appl. N970251, September 16, 2003. Poco; John F. (Livermore, CA); Hrubesh; Lawrence W.(Pleasanton CA). Method to produce aluminis aerogels having porosities greater than 80 percent;

103. Jinyu Hyeon-Lee, Gregory Beaucage and Sotiris E.Pratsinis. Aero-Sol-Gel synthesis of nanostructured silica powder. *Chem.Mater.*, 1997, V9, N11, 2400-2403;
104. Hongyou Fan, Frank Van Swol, Yunfeng Lu, C.Jeffrey Brinker. Multiphased assembly of nanoporous silica particles. *J.of Non-Crystalline Solids*, 2001, 285, 71-78;
105. Poco J.F., Sather J.H.Jr., Hrubesh L.W. Synthesis of high porosity, monolithic alumina aerogels. *J. of Non-Crystalline Solids*, 2001, 285, 53-63.