

**ЎЗБЕКСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ЖОҚАРЫ ҲӘМ ОРТА АРНАЎЛЫ ТӘЛИМ
МИНИСТРЛИГИ**

**БЕРДАҚ АТЫНДАҒЫ ҚАРАҚАЛПАҚ МӘМЛЕКЕТЛИК УНИВЕРСИТЕТИ
УЛЫЎМА ҲӘМ ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ КАФЕДРАСЫ**

Қолжазба хуқықында

УДК547.7/.8:615.011

Турдымуратов Эльдарбек Муратбаевич

**“Үштерпенли гликозидлерди спектроскопия усуллары менен
үйрениў”**

5A140501-Химия қәнигелиги

Магистр академиялық дәрежесин алыў ушын жазылған

ДИССЕРТАЦИЯ

МАКда жақлаўға рухсат етилди

Магистратура бөлими баслығы

_____доц. Гулимов А.Б.

Магистрлик диссертация жумысы

Кафедра мәжлисинде додаланды ҳәм

жақлаўға рухсат етилди

Илимий басшы:

х.и.к.,доцент К.К.Утениязов

Улыўма ҳәм органикалық

химия кафедрасы баслығы:

х.и.к.,доцент К.К.Утениязов

НӨКИС-2019

Мазмуны

	КИРИСИЎ	3
I БАП.	ҮШТЕРПЕНЛИ ГЛИКОЗИДЛЕРИ (Илмий әдебиетлардың улыўмаластырылған шолыўы)	6
1.1	Үштерпенли гликозидлер ҳаққында улыўма түсник	6
1.2	Үштерпенли гликозидлер бирикпелериниң өсимлик курамында тарқалыўы	7
1.3	Қарақалпақстан республикасында өсетуғын <i>Astragalus</i> түркими өсимликлериниң циклоартан бирикпелери	9
1.4	Үштерпенли гликозидлер бирикпелерин өсимлик курамынан ажыратып алыў	21
1.5	Үштерпенли гликозидлер бирикпелерин хроматография усылында анықлаў	24
1.6	Үштерпенли гликозидлер бирикпелерин физикалық изертлеў усыллары жәрдеминде анықлаў	29
1.7	Үштерпенли гликозидлер бирикпелериниң ИҚ-спектрлери	30
1.8	Үштерпенли гликозидлер бирикпелериниң дүзилисин масс-спектрометрия усылы арқалы анықлаў	32
1.9	Үштерпенли гликозидлер бирикпелерин ^{13}C ҳәм ^1H -ЯМР-спектроскопия усыллары жәрдеминде анықлаў	35
2.0	Үштерпенли гликозидлердиң углевод бөлиминиң дүзилисин анықлаў усыллары	41
II. БАП.	<i>ASTRAGALUS TRANSCASPICUS</i> <i>FREYN</i> ӨСИМЛИГИНИҢ ҮШТЕРПЕНЛИ ГЛИКОЗИДЛЕРИ (Нәтийжелердиң улыўмаластырылған талықлаўы)	43
2.1	<i>Astragalus</i> түрким өсимликлери ҳаққында улыўма түсниклер	43
2.2	<i>Astragalus transcaspicus</i> Freyn өсимлигиниң үштерпенли гликозидлери	45
2.3	<i>Astragalus transcaspicus</i> өсимлигинен ажыратып алынған үштерпенли гликозидлердиң идентификациясы	47
III БАП.	ТӘЖИРИЙБЕ БӨЛИМИ	52
3.1.	Тәжирийбениң объекти ҳәм усыллары	52
3.2	<i>Astragalus transcaspicus</i> циклоартанлары	53
	Өсимликти экстракция қылыў ҳәм бирикпелерге ажыратыў	53
	Жуўмақ	56
	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЯТЛАР	57

КИРИСИЎ

Теманың тийкарламасы хэм актуаллығы: Алыныў усылларына карап дәрилик препаратларды тийкарынан еки группаға ажыратыў мүмкин. Биринши группаға синтетик жол менен органикалық синтез өнимлери тийкарында алынған затлар киреди. Екинши группаға болса микроблардан хэм өсимликлерден алынған тәбий метаболитлер хэм олардың синтетик трансформация өнимлери киреди.

Дүньяда ислеп шығарылып атырған дәрилик препаратлардың тийкарғы бөлимин екинши группа препаратлары қурайды. Кейинги жылларда өсимлик метаболитлериниң синтетик трансформациялары медицина химиясының әхмийетли бағдарының илмий тийкарын қурайды хэм медицинада раққа қарсы, вирусқа қарсы, паразитлерге қарсы хэм басқа препаратларды келтирди. Жоқары сапалы дәрилик препаратларды жаратыўда өсимликлерден ажыратылатуғын хәр қыйлы классларға тийисли затлар – алкалоидлар, кумаринлер, тритерпеноидлар хэм басқалары үлкен әхмийетке ийе. Өсимликлердиң екилемши метаболитлери болып есапланған циклоартан қатары тритерпеноидлары да тәбий бирикпелер арасында айрықша орынға ийе. Олар дүзилислериниң хәр қыйлылығы, химиялық полифункционаллығы, жоқары физиологиялық активлиги хэм олар тийкарында дәрилик препаратлар жаратыўда үлкен имканиятлары менен химиклерлердиң хэм фармакологлардың дыққатын тартып келмекте. Өзбекистан флорасы жоқары фармакологиялық тәсирге ийе метаболитлерди тутыўшы өсимликлерге бай хэм хәзирги ўақытқа келип хәр қыйлы туўысқа тийисли көп өсимликлер үйренилген хэм әмелий қолланыўға усынған. Өзбекистанда кең тарқалған астрагал туўысы өсимликлери биологиялық актив затлардың перспектив дереклери екенлиги анықланған. Қарақалпақстанда астрагал өсимликлериниң 34 түри өседи. Хәзирги ўақытта олардың бес түри үйренилген.

Объект хэм предмети. Берилген магистрлик диссертация жумысында Қарақалпақстан Республикасында өсетуғын *Astragalus* өсимликлеринен ажыратылған үштерпенли гликозидлерди физикалық, химиялық усылларда үйрениўден ибарат.

Мақсети хэм ўазыйпалары. Жумысымыздың мақсети Қарақалпақстан Республикасында өсетуғын *Astragalus* өсимликлеринен гликозидлерди үйрениўден ибарат.

Astragalus өсимликлеринен гликозидлерди ажыратыў. Ажыратылған гликозидлердиң дүзилисин анықлаў.

Жумыстың объекти хэм предмети. Жумыстың объекти- Алдын үйренилмеген Қарақалпақстан Республикасында өсетуғын *Astragalus transcaspicus* өсимлиги.

Илмий жаңалығы. Жумыс алдын үйренилмеген Қарақалпақстан Республикасында өсетуғын *Astragalus transcaspicus* өсимлигинен ажыратылған циклоартан гликозидлериниң химиялық дүзилисин үйрениўге бағышланған. *Astragalus transcaspicus* өсимлигинен 3 циклоартан гликозидлер ажыратып алынды.

Изертлеўдиң тийкарғы мәселелери хэм болжаўлары. Магистрлик диссертация жумысында алынатуғын нәтийжелер жергиликли өсимликлерден ажыратып алынған бирикпелердиң организмге тәсирин үйрениў арқалы олардың раққа қарсы хэм вирусға қарсы қәсийетлерин үйрениў тәжирийбе өткизиў арқалы әмелге асырылады.

Изертлеў темасы бойынша әдебиятлар түсиндирмеси (анализи). Диссертация жумысының темасы бойынша 60 атамадағы республика хэм шет ел масштабындағы илимий мийнетлерге шолыў жасалады. Тийкарынан өсимликлерден ажыратып алынған бирикпелердиң характеристикасы, дүзилиси хэм биологиялық активлиги бойынша кейинги жыллардағы мағлыўматлар келтириледі. Сондай-ақ раққа қарсы хэм вирусға қарсы қәсийетке ийе бирикпелер хаққында заманагөй көз-қарасларды әдебияларды шолыў бабында айырықша орын ийелейди.

Изертлеуде қолланылған методика. *Astragalus* өсімлігінен үштерпенли гликозидлерди ажыратып алыу схемасы ислеп шығылып, бул өсімлікті n-бутанол менен экстракциялау арқалы оның бутанол фракциясынан үштерпенли гликозидлер ажыратып алыу хәм олардың дүзилісін химиялық хәм спектрал усыллар менен анықлау әмелге асырылған.

Изертлеу нәтижелериниң теориялық хәм әмелий әҳимийети. Үштерпенли гликозидлер дүзиліси кислоталарға шыдамсыз болып, оның тәсиринде терпенлерге хәм қант қалдығына тарқалады. Ажыратып алынған үштерпенли гликозидлер дүзилісін спектроскопия усылларысыз орнатыудын дерлік илажы жоқ, сол себепли бул тәбийй бирикпениң химиялық қурамын орнатыуда тийкарынан ИҚ-спектри, масс-спектрометрия, ^{13}C хәм ^1H -ЯМР- спектроскопия усыллары жәрдеминде анықлау әмелге асырылды.

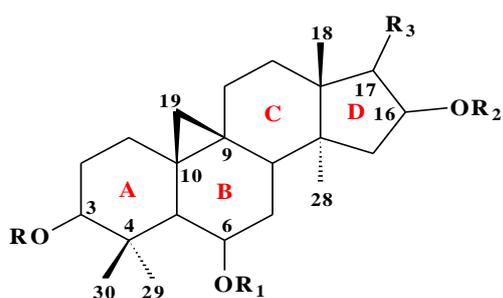
Жумыстың дүзиліси хәм сыпатламасы. Магистрлик диссертация кирисиу, тийкаргы бөлим; соннан үш бап: әдебиятларды шолыу, алынған нәтижелер хәм оларды додалау, тәжирийбе бөлими, жуумақлау хәм пайдаланылған әдебиятлар дизиминен ибарат. Кирисиу бөлиминде жумыстың актуаллығы, мақсети, ұазыйпалары хәм әмелий әҳимийети көрсетилген. Тийкаргы бөлимниң әдебиятларды шолыу бабында изертлеуге тийисли мағлуматлар келтирилген. Тийкаргы бөлимниң екинши бабы магистрант тәренинен алынған нәтижелер хәм шолыу талықлауға бағышланған. Тийкаргы бөлимниң үшінши бабы тәжирийбе бөлими болып, онда қолланылған усыллардың мазмуны сәулеленген. Пайдаланылған әдебиятлар дизиминде темаға байланыслы болған 60 атамадағы әдебият киритилген.

I. БАП. ЦИКЛОАРТАН ТРИТЕРПЕНОИДЛАРЫ

(Илмий әдебиетлардың улыўмаластырылған шолыўы)

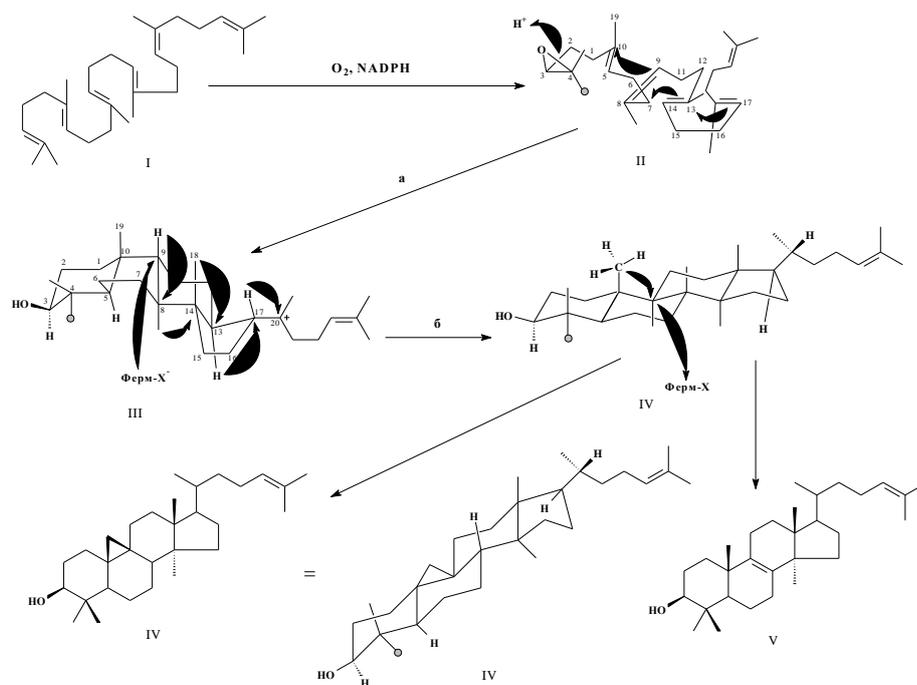
1.1. Үштерпенли гликозидлер ҳаққында улыўма түсиник

Үштерпенли гликозидлер тритерпеноидлары – тәбийй изопреноидлар болып, жер шары өсимликлери курамында, солардың ишинде собықлылар семьясында кең тарқалған. Циклоартан қатарына тийисли тритерпеноид тийкарын 9,19- үш ағзалы хәм 4, 4; 13 хәм 14- халатларда метил гуруппасыны тутыўшы пергидроциклопентанофенантрен скелети курайды. Циклоартан тритерпеноидлары өсимликлер курамында тийкарынан қант болмаған (агликон) формасында хәм қант пенен бириккен халда ушрайды.



R, R₁, R₂ - лерди Н-атом, углеводлар қалдықлары, ацетил хәм метил орынбасарлары ийелейди. R₃ қаптал шынжыры ациклленген хәм эпокси халқада болыўы мүмкин. Өсимлик курамында болып өтетуғын биосинтези ўақтында бул орынбасарлар хәр қыйлы функционал гуруппаларға айланади.

Үштерпенли гликозидлери қатарына тийисли тритерпенлер өсимлик стеринлериниң биосинтези процессинде қатнасады. Үштерпенли гликозидлери қатарының биринши ўәкили циклоартенол (IV) жоқары өсимликлердеги екилемши метаболитлерниң биосинтезинде басланғыш өним есапланады [1,2,3]. Фитостероидлардың биосинтезинде 2,3-эпоксискваленниң циклизациясы нәтийжесинде қосымша 9,19-үш ағзалы халқаның пайда бўлыўы хәм бул халқаның ашылыўы циклоартанлы хәм ланостанлы тритерпеноидлардың бир-бири менен биогенетик байланысқанлығын көрсетеди [4]. Монография [2] де сквален 2,3-эпокси туўындысының [1] тетрациклик тритерпенлерге айланыўы толық келтирилген (сызылма 1.1).



Сызылма 1.1. Сквалениң жабық шынжыр пайда қылыуы

Үштерпенли гликозидлери Циклоартан бирикпелери фитостероидлардың биосинтез жолларыны түсиндирип хэм ашып беретугын затлар болып қоймастан, фармакологиялық кең тәсирге ийе болған затлар ретинде илимпазлардың қызығыуын оятып келмекте [1,5].

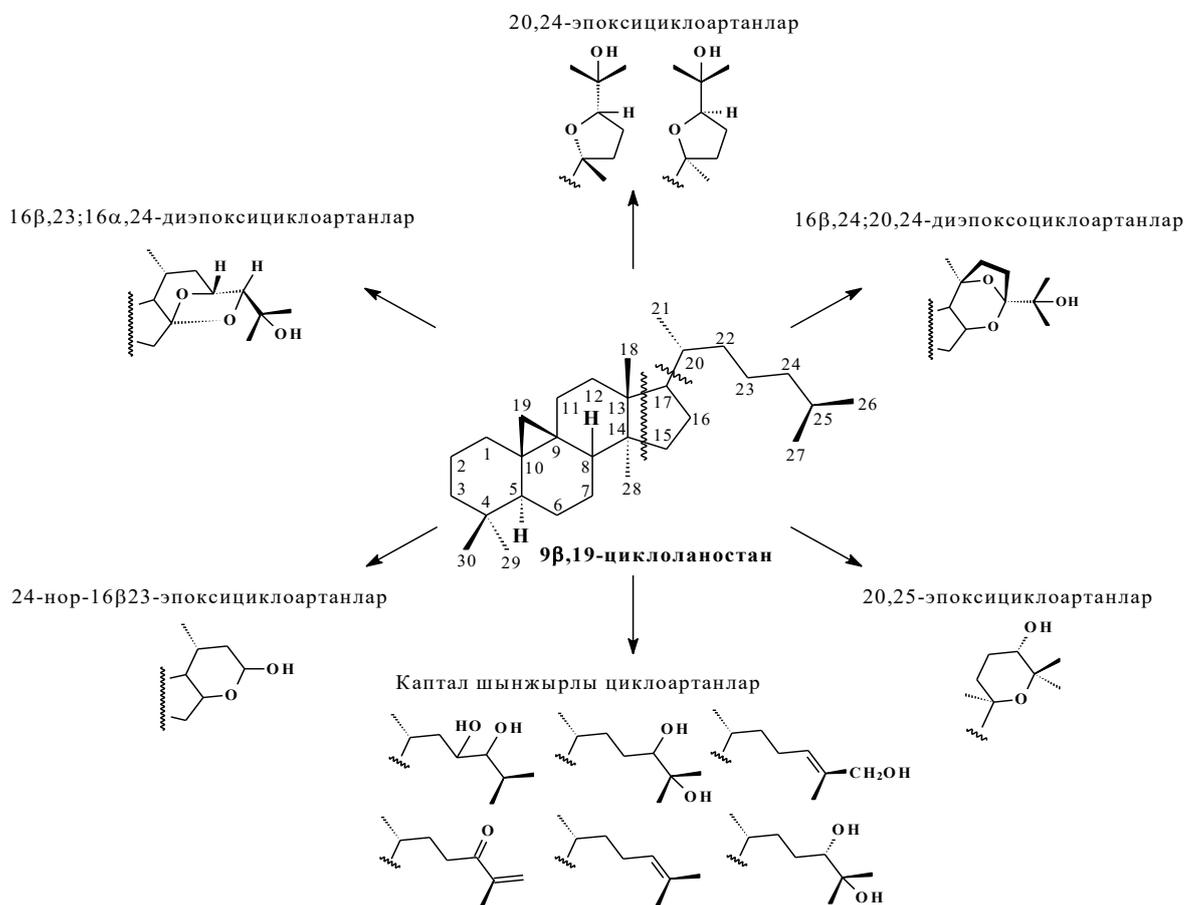
Хәзирги күнге шекем 850 ден артық үштерпенли гликозидлер бирикпелери белгили болып, хәр жылы тоқтауысыз рәуиште алып барылып атырған излениулер нәтийжесинде олардың хәр қыйлы дүзилислерге ийе жаңа ўәкиллери табылып, түзилиси хэм қәсийетлери үйренилип келинбекте.

1.2. Үштерпенли гликозидли бирикпелериниң өсимлик қурамында тарқалыуы

Үштерпенли гликозидлер қатары тритерпен бирикпелери жер жүзи өсимликлеринде кең тарқалған. Үштерпенли гликозидлер бирикпелери вегитация ўақтында өсимликтің жер үстинги (жапырақлары, гүллери, туқымы, қабығы) хэм тамыр бөлимлеринде топланады. Циклоартанлы

бирикпелерниң ең көп муғдарда топланыуы өсимликдиң гуллеу дэуиринде гүзетиледи. Себеби өсимлик курамында биосинтез процесси тамамланады.

Астрагал түрким өсимликлери курамында үштерпенли гликозидлер катары тритерпеноидлар бай екенлиги анықланған. Бул өсимликлер курамынан хэр қыйлы дүзилiske ийе үштерпенли гликозидлер бирикпелери ажыратылған. Үштерпенли гликозидлер бирикпелериниң өсимликлер курамында хэр қыйлы дүзилiske болыуы төмендеги схема көрнисинде келтирилген.



Сүүрет 1.1. Астрагал өсимликлеринен ажыратылған хэр қыйлы дүзилiske ийе үштерпенли гликозидлер бирикпелериниң классификацияланыуы схемасы

Сондай ақ, өсімліктің түрлі бөлімлерінде циклоартанлар мұғдары ықлым, өсіу жайы хәм мәусімге де байланыссы болады.

Үштерпенли гликозидлер бирикпелери хәр түрге ийе болған өсімлик курамында хәр қыйлы көрністе (еркин халында, метилленген, ацилленген, органикалық кислоталардың курамалы эфирлери формасында, гликозилленген) дүзилісте ушрайды.

Үштерпенли гликозидлериниң углеводлы бөлімінде пентозалар, гексозалар болып, олар агликон гидроксил гуруппаларға байланысқан болады. Көбинесе 3-О-, 6-О-, 16-О-, 25-О- гликозидлери хәм олардың ацилозидлери өсімликлерде көп ушырайды. Хәр қыйлы семьяға тийісли өсімликлерден циклоартан бирикпелериниң А халқада жайласқан С-4 халатта метил групплары менен ажралатуғын 4 α -монометил, 4,4-диметил хәм 4,4-дезметил туўындылары арқалы биогенетик байланысқан хәр қыйлы бирикпелер ажыратып алынған [6].

1.3. Қарақалпақстан республикасында өсетуғын *Astragalus* түркими өсімликлериниң үштерпенли гликозидлер бирикпелери

Усы ўақытға шекем Қарақалпақстан республикасында өсетуғын Астрагал өсімликлердиң 5 түри үйренілген [7].

Бул өсімликлердиң курамынан дүзиліси хәр қыйлы болған үштерпенли гликозидлер бирикпелери ажыратылған. Ажыратылған бирикпелердиң көбисин циклоартан гликозидлери курайды. Бул өсімликлер *Astragalus chivensis*, *A. flexus*, *A. unifoliolatus*, *A. villosissimus* хәм *A. amarus*.

Өзбекистан республикасында өсетуғын Астрагал өсімликлеринен биринши болып *Astragalus sieversianus* Pall. дан үштерпенли гликозидлер бирикпелери ажыратып алынды [10].

Изертлеулер нәтижесінде *Astragalus* түркими өсімликлериннен үштерпенли гликозидлердің генинлери хәм гликозидлери бар екенлиги анықланып, химиялық дүзиліслери үйренілди. Хәзирге келип *Astragalus* түркиминиң бир нешше ўәкиллери үйренилип, олардың көпшилик курамында үштерпенли гликозидлер барлығы мәлим болды (1.2. -кесте).

Курамында еркин халдағы үштерпенли гликозидлерден басқа олардың түрли туўындылары: эфирлер хәм гликозидлери ушырасыўы ушын тән болған қәсийетлериниң бири болып табылады. Алып барылған илмий изертлеулер нәтижесінде *Astragalus* түрким өсімликлери курамында көбирек циклосиверсиозид А, циклосиверсиозид С, циклосиверсиозид D, циклосиверсиозид Е, циклосиверсиозид F, циклосиверсиозид G, циклосиверсиозид H хәм астрагалозид VII лер ушырасыўы анықланды. (Кесте-1.2.). Буннан басқа *Astragalus* өсімлигиниң айрым ўәкиллери курамынан циклоартанлар менен бир қатарда тритерпенли сапонинлер, флавоноидлар хәм алкалоидлар ушырасыўы анықланған.

Усы өсімликлерден ажыратып алынған биологиялық активликке ийе болған айрым циклоартанлы гликозидлер фармакологиялық изертлеулерде сыналған хәм хәзирде медицинаға усынылған. Бизлер сөз етип атырған Қарақалпақстан республикасында өсетугын Астрагал өсімликлери илимпазлар тәрәпинен үйренилип бир нешше химия илиминиң кандидатлары жақлап шыққан. Бул өсімликлер курамынан ажратылған циклоартан бирикпелери төмендеги кестеде келтирилген.

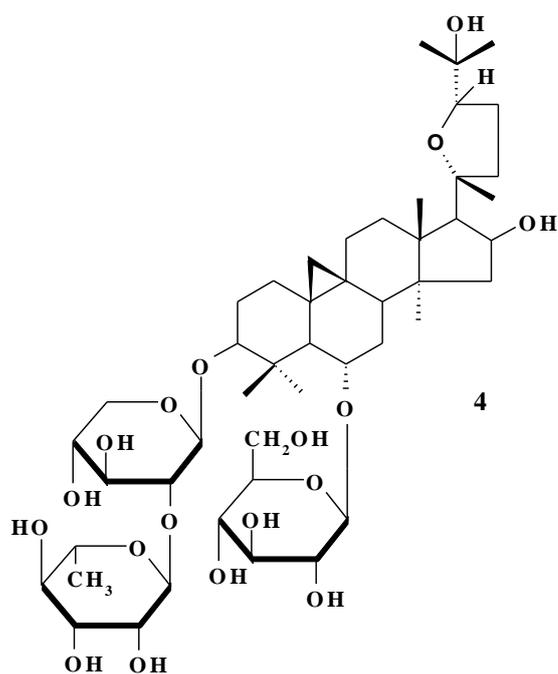
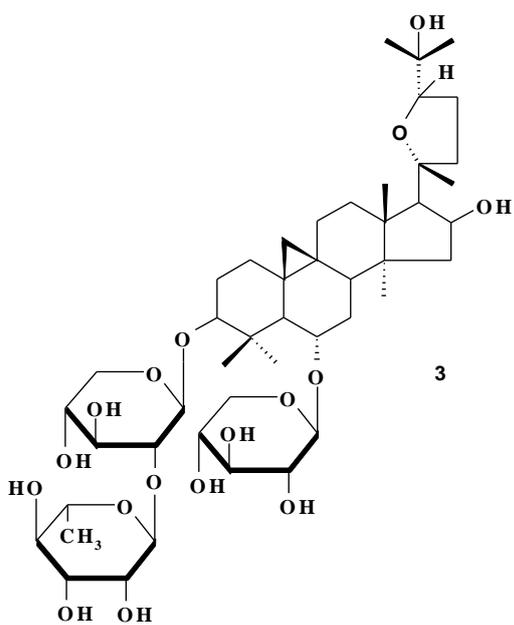
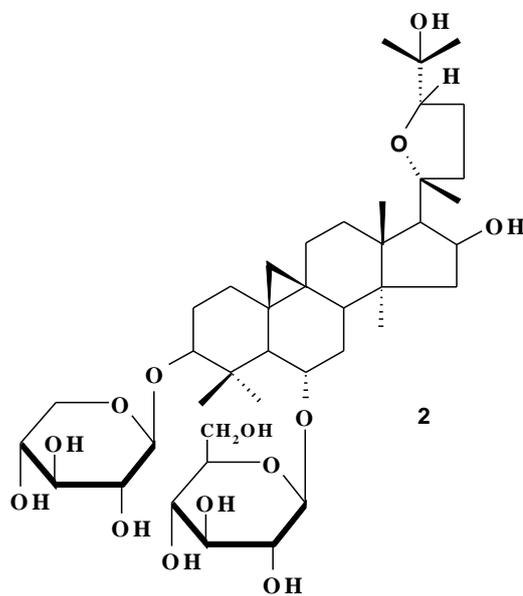
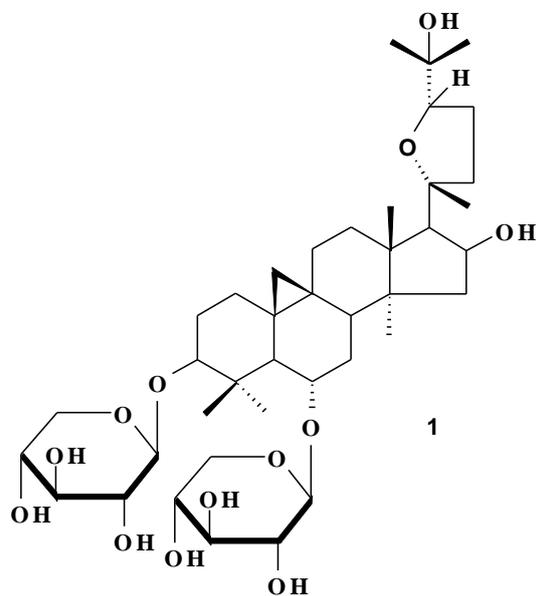
Кесте- 1.1.

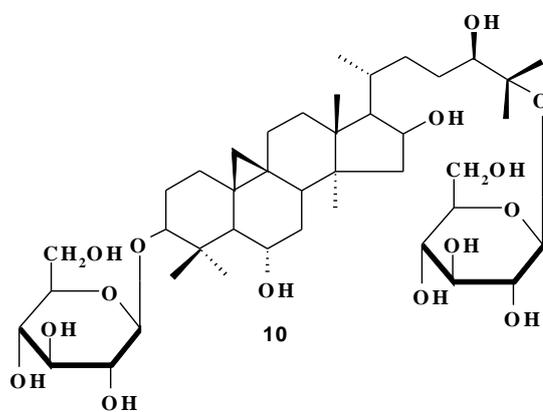
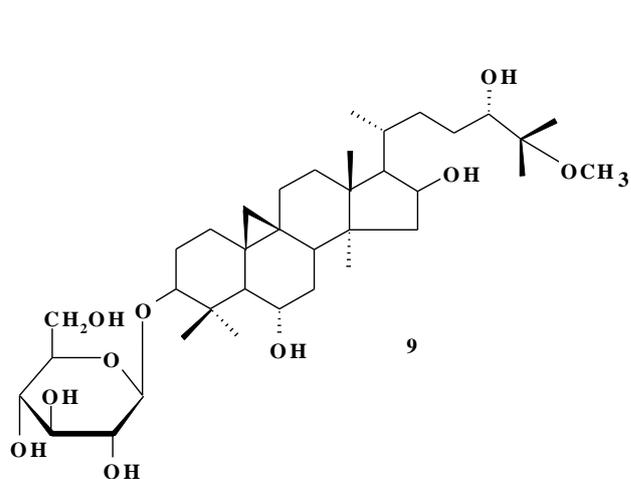
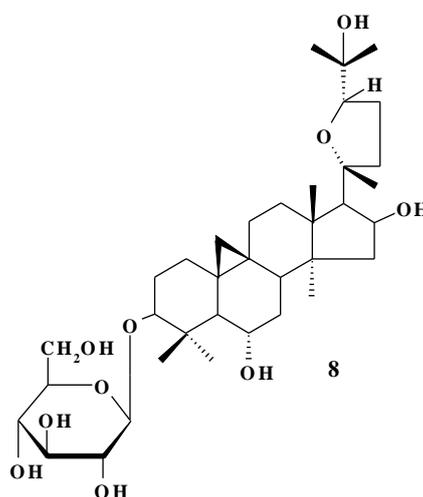
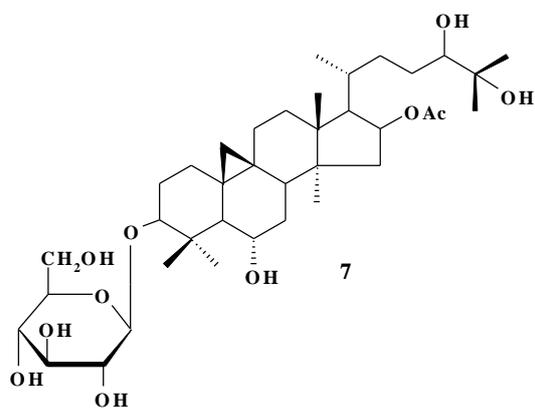
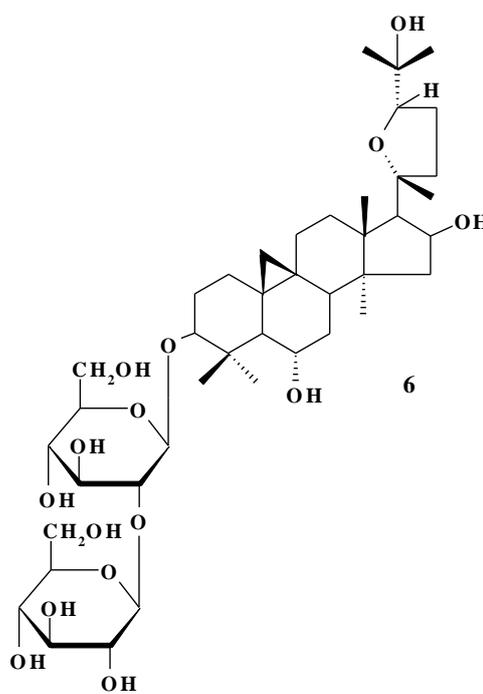
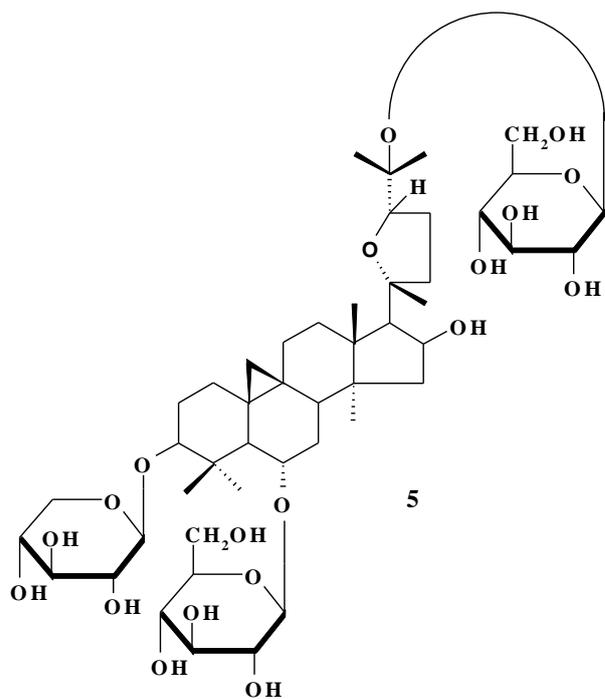
Қарақалпақстан Республикасынла өсетуғын *Astragalus* түркими өсімликлеринен ажыратылған үштерпенли гликозидлер бирикпелери

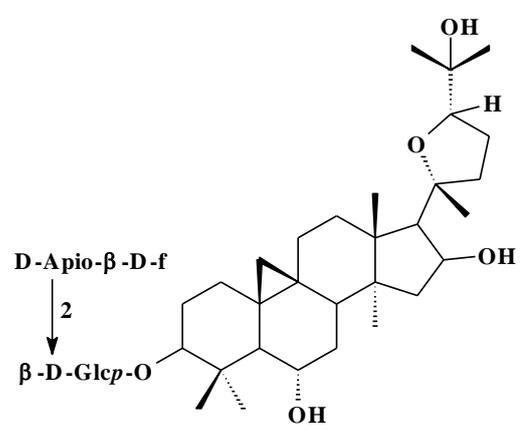
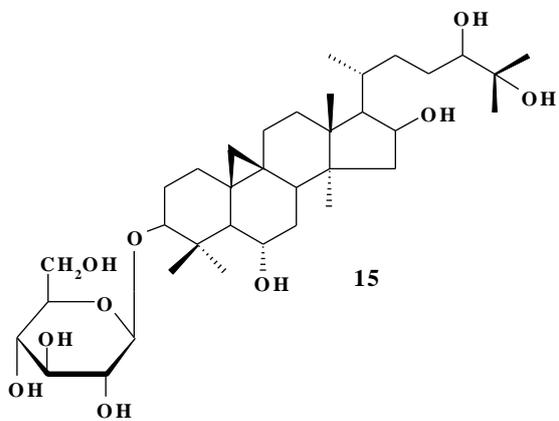
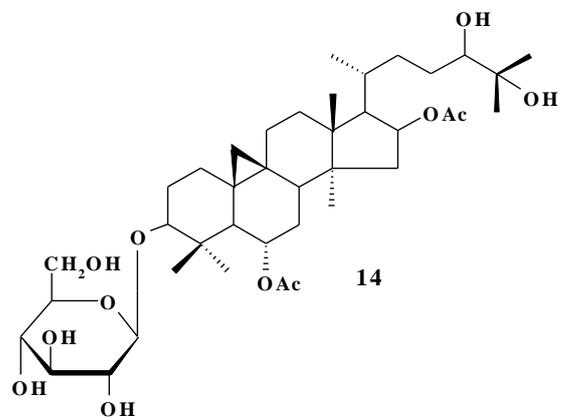
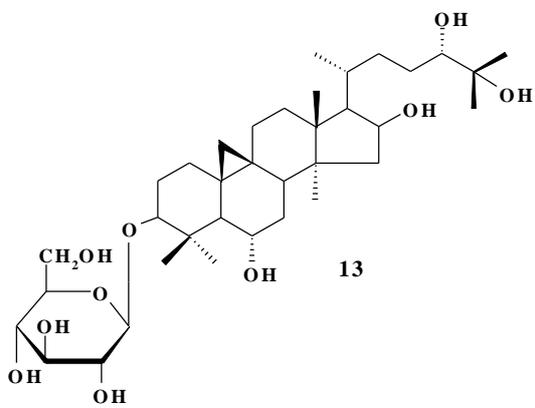
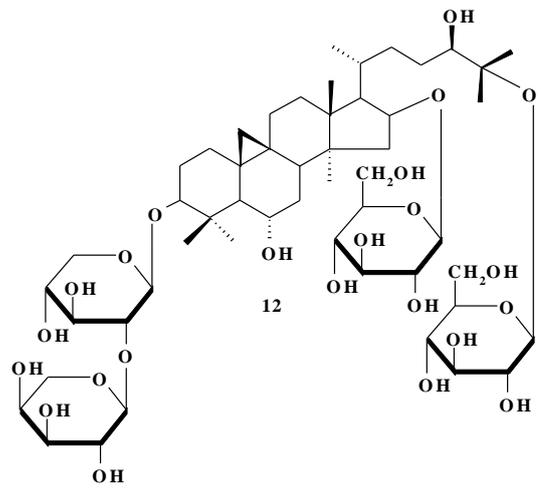
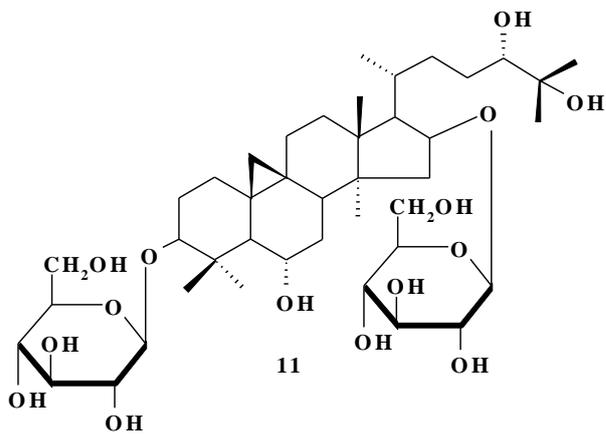
№	Өсімлик аты	Ажыратылған бирикпелер	Әдебият
1	2	3	6
1	<i>Astragalus flexus</i>	циклосиверсиозид E (1)	11

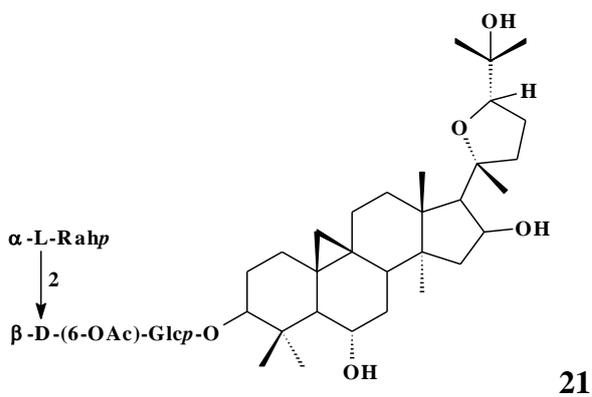
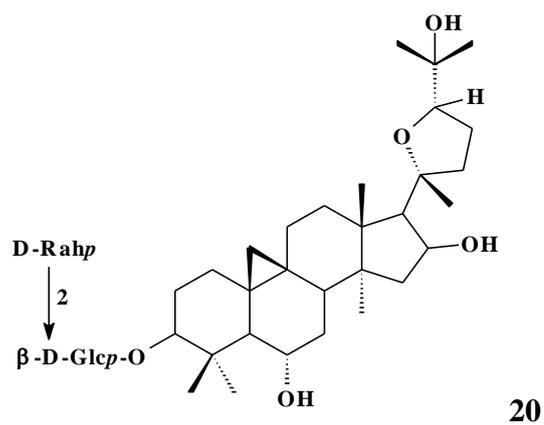
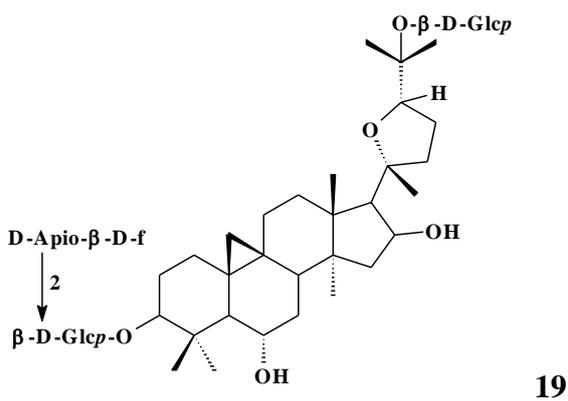
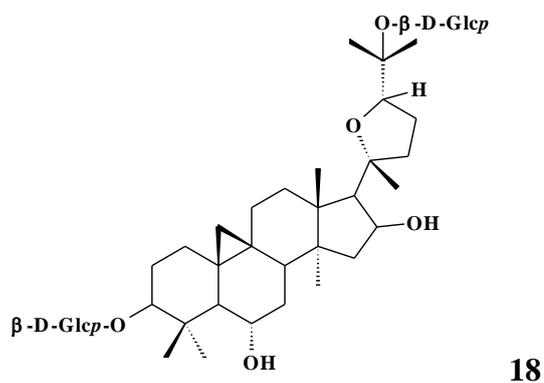
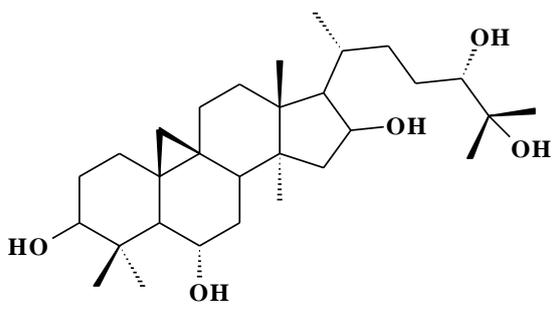
	(жер үсти)	<p>циclosиверсиозид F (2)</p> <p>циclosиверсиозид G (3)</p> <p>циclosиверсиозид H (4)</p> <p>астрaгалозид VII (5)</p> <p>циклоунифолиозид B (6)</p> <p>циклоунифолиозид D (7)</p> <p>циклоаралозид A (8)</p>	
2	<i>Astragalus chivensis</i> (жер үстки)	<p>циклохивинозид A (9)</p> <p>циклохивинозид B (10)</p> <p>циклохивинозид C (11)</p> <p>циклохивинозид D (12)</p> <p>циclosиверсиозид E (1)</p> <p>циclosиверсиозид F (2)</p> <p>александрозид I (13)</p>	12
3	<i>Astragalus unifoliolatus</i> (тамыры)	<p>Циклоунифолиозид A (14)</p> <p>Циклоунифолиозид B (6)</p> <p>Циклоунифолиозид C (15)</p> <p>Циклоунифолиозид D (12)</p> <p>Циклоаралозид C (16)</p> <p>Циклокантогенин (17)</p>	13
4	<i>Astragalus villosissimus</i> (жер үстки)	<p>Циклоаралозид A (8)</p> <p>Циклоаралозид E (18)</p> <p>Циклоаралозид C (16)</p> <p>Циклоаралозид F (19)</p>	13
5	<i>Astragalus amarus</i> (жер үстки)	<p>Циклоаралозид A (8)</p> <p>Циклоаралозид E (18)</p> <p>Циклоаралозид C (16)</p> <p>Циклоаралозид F (19)</p> <p>Циклоаралозид D (20)</p> <p>Циклоаралозид B (21)</p>	14

Бул өсимликлерден ажыратылған үштерпенли гликозидлер бирикпелериниң дүзилис формулалары төмендегише келтирилген.





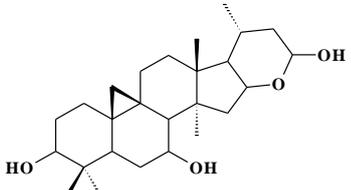
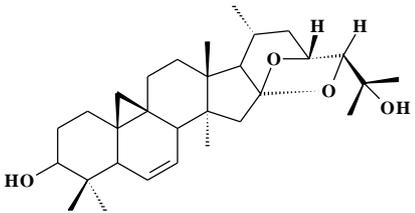
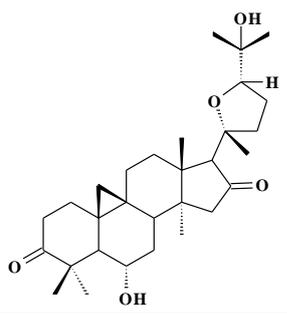
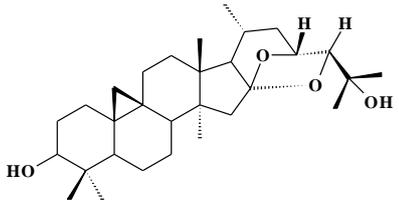


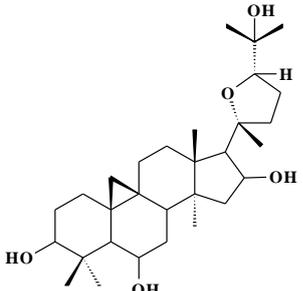
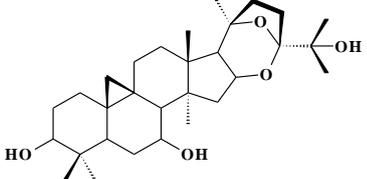
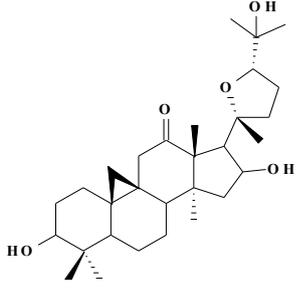
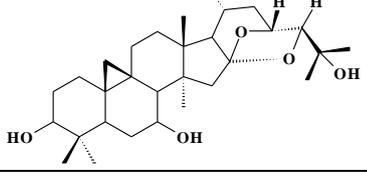
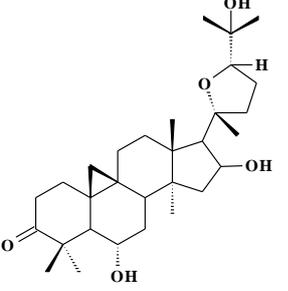


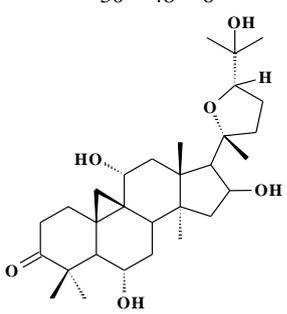
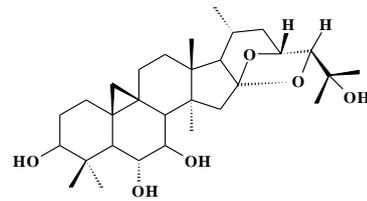
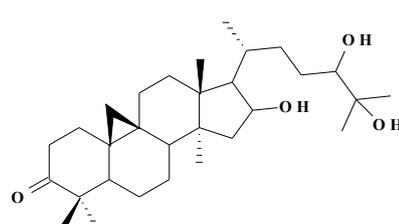
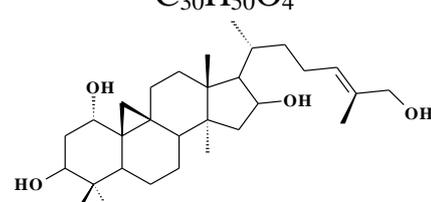
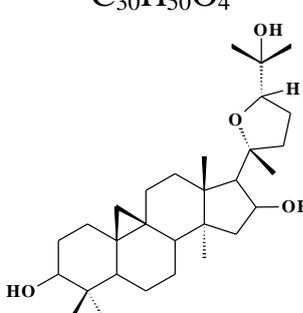
Astragalus түркімі өсімліклерінен 30 генин тәбиятына ийе үштерпенли гликозидлер бирикпелери ажыратып алынып олардың химиялық дүзиліслери физикалық хәм химиялық усыллар жәрдемінде анықланған.

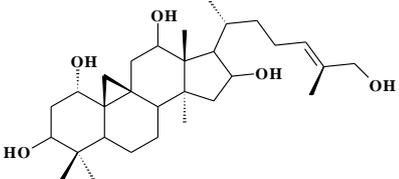
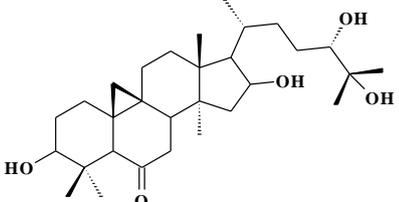
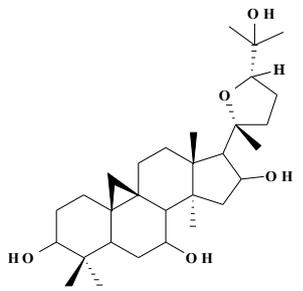
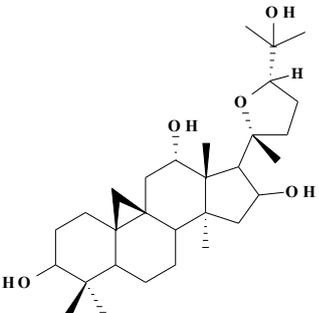
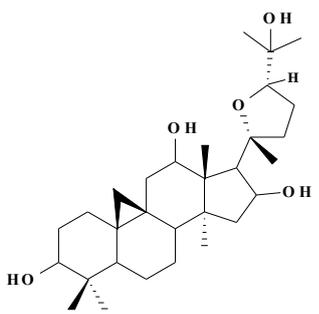
Бул генинлер хәққындағы мағлыұматлар төмендеги 1.2. кестеде келтирилген.

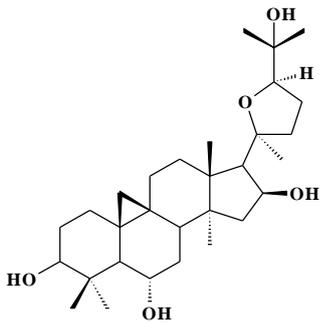
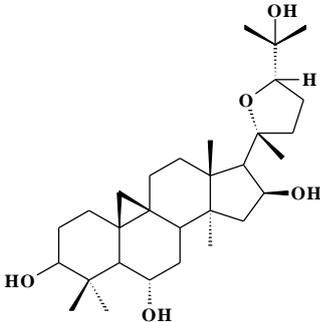
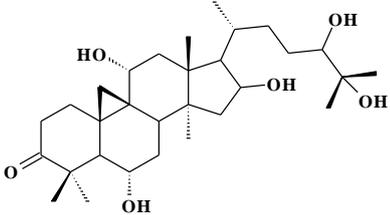
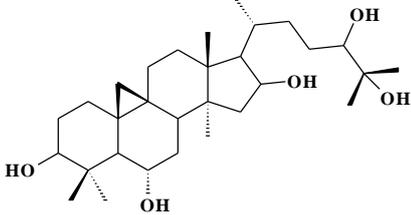
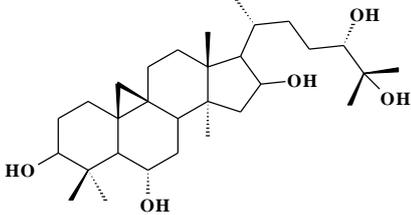
Astragalus түркимине кириўши өсимликлерден ажыратып алынған
циклоартан генинлери

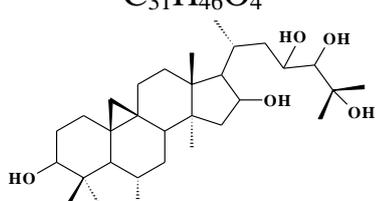
№	Аты, курамы хэм дүзилис формуласы	Суйық.т, °С; $[\alpha]_D$, град.	Астрагал түри	Әдебиятлар
Генинлер				
1	2	3	4	5
1.	<p>Дазиянтогенин $C_{26}H_{42}O_4$</p> 	210-214; 0	<i>Astragalus dasyanthus</i> Pall.	48
2.	<p>Циклоорбигенин А $C_{30}H_{46}O_4$</p> 	207-209; -101.3	<i>Astragalus orbiculatus</i> Ledeb.	49
3.	<p>Циклоадсургенин $C_{30}H_{46}O_5$</p> 	249-251; -47.06	<i>Astragalus adsurgens</i> Pall.	1
4.	<p>Дигидроциклоорбигенин А $C_{30}H_{48}O_4$</p> 	237-238	<i>Astragalus orbiculatus</i> Ledeb.	50

5.	<p>Гюангкиегенин I C₃₀H₄₈O₅</p> 	+74.5	<i>Astragalus membranaceus</i> Bunge	51
6.	<p>Циклоалпигенин C₃₀H₄₈O₅</p> 	224-226; 0	<i>Astragalus alopecurus</i> Pall.	52
7.	<p>Циклоалпигенин А C₃₀H₄₈O₅</p> 	223-226; -43.2	<i>Astragalus alopecurus</i> Pall.	53
8.	<p>Циклоорбигенин C₃₀H₄₈O₅</p> 	217-219; +28.3	<i>Astragalus orbiculatus</i> Ledeb.	54
9.	<p>Циклопикантогенин C₃₀H₄₈O₅</p> 	233-235	<i>Astragalus pycnanthus</i> Boriss.	55

10.	<p>Циклоасгенин А C₃₀H₄₈O₆</p> 	235-236; +130.0	<i>Astragalus taschkendicus</i> Bunge	17
11.	<p>Циклоорбигенин В C₃₀H₄₈O₆</p> 	201-203; +20.7	<i>Astragalus orbiculatus</i> Ledeb.	56
12.	<p>3-Дегидроциклоасгенин С C₃₀H₅₀O₄</p> 	208-210; +82.5	<i>Astragalus taschkendicus</i> Bunge	57
13.	<p>Генин моголикозида I C₃₀H₅₀O₄</p> 	-	<i>Astragalus mongholicus</i> Bunge	1
14.	<p>Квисвагенин C₃₀H₅₀O₄</p> 	232-234; +130	<i>Astragalus quisqualis</i> Bunge	58

15.	<p>Генин моголикозида II</p> <p>$C_{30}H_{50}O_5$</p> 		<i>Astragalus mongholicus</i> Bunge	1
16.	<p>Гюангкиегенин II</p> <p>$C_{30}H_{50}O_5$</p> 	+112.5	<i>Astragalus membranaceus</i> Bunge	51
17.	<p>Циклоалпигенин D</p> <p>$C_{30}H_{50}O_5$</p> 	209-211; +46.7	<i>Astragalus alopecurus</i> Pall.	59
18.	<p>Циклоалпигенин B</p> <p>$C_{30}H_{50}O_5$</p> 	210-211; +18.7	<i>Astragalus alopecurus</i> Pall.	60
19.	<p>Циклоалпигенин C</p> <p>$C_{30}H_{50}O_5$</p> 	242-244; +34.5	<i>Astragalus alopecurus</i> Pall.	61

20.	<p>Циклогалегигенин C₃₀H₅₀O₅</p> 	195-196; +28.7	<i>Astragalus galegiformis</i> L.	14
21.	<p>Циклосиверсигенин (циклоастрагенол, астрамембрангенин) C₃₀H₅₀O₅</p> 	239-241	<i>Astragalus sieversianus</i> Pall., <i>A. taschkendicus</i> Bunge, <i>A. membranaceus</i> Bunge, <i>A. pamirensis</i> Ovcz. et Rassulova, <i>A. pteroccephalus</i> Bunge, <i>A. tragacantha</i> Habl., <i>A. mongholicus</i> Bunge	1, 26, 62, 63
22.	<p>Циклоасгенин В C₃₀H₅₀O₆</p> 	232-233; +98.9	<i>Astragalus taschkendicus</i> Bunge	28
23.	<p>Циклоасгенин С C₃₀H₅₂O₅</p> 	244-246; +33.7	<i>Astragalus taschkendicus</i> Bunge	18
24.	<p>Циклокантогенин C₃₀H₅₂O₅</p> 	194-195; +57.5	<i>Astragalus taschkendicus</i> Bunge	64

25.	<p>Циклоорбигенин С C₃₁H₄₆O₄</p> 	256-258; 0	<i>Astragalus orbiculatus</i> Ledeb.	65, 66
-----	---	---------------	---	--------

1.4. Үштерпенли гликозидлер бирикпелерин өсимлик қурамынан ажыратып алыу

Өсимлик қурамында үштерпенли гликозидлер бирикпелери еркин халында, қурамалы эфир хэм гликозилленген түрінде ушрайды. Өсимликлер қурамында болып өтетуғын биосинтез процесси ўақтында жер үстки бөлиминде – агликонлар, тамырында болса гликозидлери синтезленеди.

Өсимлик қурамынан хэр қыйлы тәбийи бирикпелер ушын ислетилетуғын ажыратып алыу усыллары циклоартан бирикпелерин ажыратыу ушын да қолланылады. Үштерпенли гликозидлер бирикпелериниң химиялық дүзилислери хэр қыйлы дүзилисге ийе болғаны ушын өсимлик қурамынан ажыратып алыу процесси бир неше басқышлардан ибарат:

1. Қурытылған өсимликти еритиушилер (этанол, метанол) менен экстракция қылыу.
2. Қосымша затлардан тазалау.
3. Полярсыз хэм полярлы фракцияларға ажратыу.
4. Индивидуал үштерпенли гликозидлерди ажыратыу.

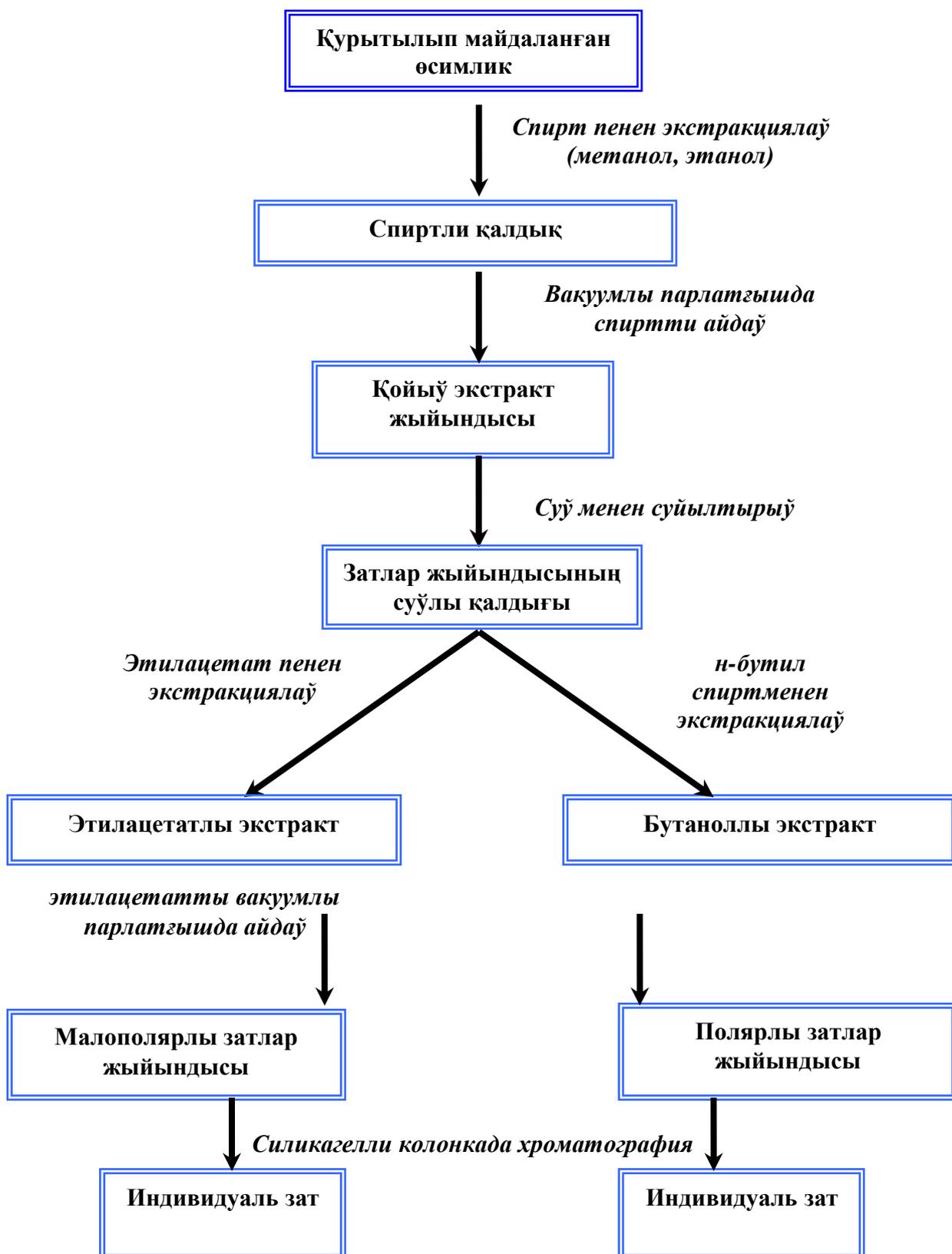
Үштерпенли гликозидлерди индивидуал халында ажыратыуының белгили бир шығарылған универсал усыллары жоқ болғанлығы себепли гликозидлерди ажыратыу усылларынан кең пайдаланылады. Хэзирги ўақытта сопанили гликозидлерди ажыратып алыудың кең тарқалған

усылы суўлы метил спирти хэм этил спиртлери менен үй температурасында ямаса қыздырыў арқалы экстракция қылыў болып есапланады. Үштерпенли гликозидлерин өсимлик шийки затынан ажыратыў процесси бирикпелер жыйындысын алыў, кейин оны тазалаў хэм индивидуал бирикпелерге ажыратыўдан ибарат болады. Өсимликтин курамында липидлер хэм хлорифиллер болғаны үшын оны дәслеп хлороформ, диэтил яки петролей эфири хэм бензол [21] менен экстракциялап алынады. Полярсыз үштерпенли гликозидлер бирикпелери этилацетат пенен, полярлы үштерпенли гликозидлери болса суўлы бутанол [22] яки изоамил спиртлери менен экстракция қылынады. Қосымша затлардан тазалаў усылы ажыратып алынып атырған бирикпелердин дүзилisine хэм тәбиятына байланыслы болады [23].

Полярлы үштерпенли гликозидлериниң қант бөлимин пентозалар - арабиноза, ксилоза, рамноза яки гексозалар - глюкоза, фруктоза, галактоза хэм басқа глюкоранлы хэм галакторанлы кислота қалдықлары курайды. Бул қантлар бирден он еки монасахаридлер бир бири менен байланысқан болыўы мүмкин. Аз сандағы қант тутыўшы гликозидлер спиртли еритпелерден суў жәрдемінде шөктириў арқалы, метанол хэм этанолда ериўши полярлы бирикпелер болса, олардың концентрленген еритпелеринен кристалланыўы нәтийжесинде тазаланыўы мүмкин. Үштерпенли гликозидлерди индивидуал ҳалында ажратыўдың тийкарғы усылы, түрли адсорбентлердеги колонкалы хроматография болып есапланады. Бул усылда көбинесе адсорбент сыпатында силикагель хэм алюминий оксиди ислетиледи. Айрым ҳалларда үштерпенли гликозидлерди анализ қылыўда хэм препаратив [24] ажыратыўда жуқа қабатлы хроматография усылы да ислетиледи. Препаратив ажыратыў усылы бир қанша машақатлы усыл болып есапланады.

Хроматограммаға ашылдырыўшы ретинде фосфорвольфрамлы кислотаның метанолдағы 20% ли еритпеси менен пүркелип кейнен қыздырылғанда циклоартанлар қоңыр реңли дағ ҳалында көринеди.

Тритерпенге ийе шийки заттың анализи ушын жуқа қабатлы хроматография (ЖҚХ) [25], газ суюқлық (ГСХ) [26] хәм кейинги ўақытта жоқары нәтийжели суюқлық хроматографиясы (ЖНСХ) [27] ислетилмекте.



Сүүрет 1.2. Өсімликтен циклоартан қатори тритерпен гликозидларди ажыратыу схемасы

1.5. Үштерпенли гликозидлер бирикпелерин хроматография усылында анықлау

Затларды тазалау, оларды бир-биринен ажыратуу хэм анықлау усылларының бири хроматографиялық анализ болып табылады.

Табийй бирикпелер көбинесе араласпа халында болады; оларды бир-биринен ажыратуу хэм тазалауда бираз қыйыншылықларға дус келинеди. Бундай халларда хроматография усылынан пайдаланылып жақсы нәтийжелерге ерисиу мүмкин.

Хроматография усылында араласпа халындағы затлардың адсорбент жүзесине жутылыу хэм ислетилип атырған еритиушиде затлардың сорылыуы түрлише болыудан пайдаланылады.

Хроматографиялық анализ тийкарынан үш түрге бөлинеди:

1. Адсорбцион хроматография
2. Ионалмасыу хроматографиясы
3. Бөлистирилиу хроматографиясы

Хроматографияның бул үш түри бир-бири менен байланыслы болады. Хроматографияда адсорбциясы менен бирге басқа физикалық хэм химиялық процесслерде жүз береді. Мысалы, адсорбцион хроматографияда ионалмасыу процесси, бөлистириу хроматографиясында болса сорылмайтуғын суйықлықты услап турыушы сыпатында алынған адсорбенттиң қәсийетине қарап затлардың жутылыуы хэм ионалмасыу процесслери пайда болады. Хәзирги уақытта кең қолланылатуғын қағазда хэм жуқа қатламда хроматографиялауда бөлистирилиу процесси менен бирге адсорбция процесси де жүз береді.

Үштерпенли гликозидлер бирикпелерин хроматографиялауда адсорбент ретинде алюминий оксид хэм силикагель ислетиледи.

Үштерпенли гликозидлер бирикпелерин хроматография усылы менен тазалау, аралас затларды бир-биринен ажыратуу ушын хроматографлық

колонканың шама менен $\frac{2}{3}$ ямаса $\frac{3}{4}$ бөліміне електен өткізіліп бір дей майдалықта алынған белгили адсорбент (мысалы, алюминий оксид ямаса силикагель) салынып жақсылап жайластырылады. Соң араласпа халында болған зат белгили еритіуішіді еритіліп тамызғыз воронка ямаса пипетка жәрдемінде колонкаға әстеақырын қойылады.

Адсорбент жүзесінде ажыралып қалған еритіуіші колонканың крайниги ашық болғанлығы ушын кемейіп барады хәм еритіуішиниң муғдары адсорбент жүзесинен шама менен 3 мм ден кемейияи менен колонканың крайниги бекитіліп хроматография қылыныуы керек болған затлар араласпасының еритпеси колонкаға қойылады.

Колонкаға затлар араласпасының еритпеси қойып болынғаннан соң, еритпе адсорбентке жутылып болыуы менен колонканың жоқары бөліміндеги еритпениң жуғы азғана таза еритіуіші менен жууылып, булда жутылып болғаннан кейин колонкадан белгили еритіуіші өкізиледи.

Адсорбцион хроматография. Адсорбцион хроматография усылында аралас затлардың адсорбент жүзесинен адсорбцияланыу (жутылыу) хәм десорбцияланыу (жууылыу) процесси жүдә көп мәрте қайтарылады.

Сондай қылып адсорбцион хроматографияда сорылмайтуғын адсорбент пенен колонкада хәрекетлениуіші ажыралып атырған аралас зат еритпеси ортасында қайта-қайта тең салмақлық орнатылыуы аралас затты бир-биринен ажыралыуына алып келеди.

Затлардың адсорбентте жайластырылыу хәм еритіуіші менен десорбцияланыуы бир қыйлы болмағанлығы себебли, затлар адсорбент хроматографиялық колонканың жоқары бөлімінен төменге қарап сорылып, хәр бир зат бир-биринен узақласып хәмде зоналарға ажыралып халқалар пайда қыла баслайды хәм сол бағдарда затлар еритіуіші менен бирге жылжып жууылып түсе баслайды. Колонканы жууыу ушын ислетіліп атырған еритіуішіден аз ерийтуғын затлар кейинирек түсиуі мүмкин ямаса басқа күшлирек еритіуіші менен түсирилиуі мүмкин. Бул

жууылып түсіп атырған затлар еритпеси-элюатты фракцияларға бөліп жыйналады хәм хәр бир фракция жеке түрде тексериледи.

Колонкалы хроматография ушын сорбент ретинде өлшеми 0.1 - 0.08 хәм 0.16 - 0.1 мм ге тең болған силикагеллерден пайдаланылды.

Хроматография ушын төмендеги еритиўшилер системасы қолланылды:

1. хлороформ - метанол (25:1)
2. хлороформ - метанол (9:1)
3. хлороформ - метанол (6:1)
4. хлороформ - метанол-суў (4:1:0.1)
5. хлороформ - метанол-суў (70:23:3)
6. хлороформ - метанол-суў (60:35:5)
7. *n*-бутанол-пиридин- суў (6:4:3)

Егер хроматография қылынып атырған еритпеді реңли затлар араласпасы болса, колонкада түрлі бийикликте хәр қыйлы реңли халқалар пайда болады. Бул хроматографиялық колонкадағы реңли зоналар элюент пенен жууылғанда бир-биринен узақласқаннан соң жууыў тоқтатылып, хроматограмма колонкадан эсте ақырынлық пенен түсирилип, зоналар бир-биринен ажыратып алынады хәм адсорбентте жутылған затларды белгили еритиўшиде еритип алыў мүмкин.

Еритиўши менен заттың адсорбцияланыў дәрежеси бир қыйлы болса, адсорбцияланған затты еритиўши жууып шығара алады. Адсорбцияланған затға салыстырғанда күшлирек болған еритиўшини хроматографиялық колонкадан заттың жууып шығарыўшы элюент ретинде ислетилиўи мүмкин.

Қағаз хроматографиясы. Қағаз хроматографиясы органикалық бирикпелерди анықлаўда ең әпиўайы, аңсат хәм анализ ушын көп зат талап қылмайтуғын методлардан бири есапланады. Қағаз хроматографиясында, қағазда бәрхама адсорбцияланған халда болған суў сорылмайтуғын еритиўши (сорылмайтуғын фаза) болып, қағаздың өзи адсорбент болып,

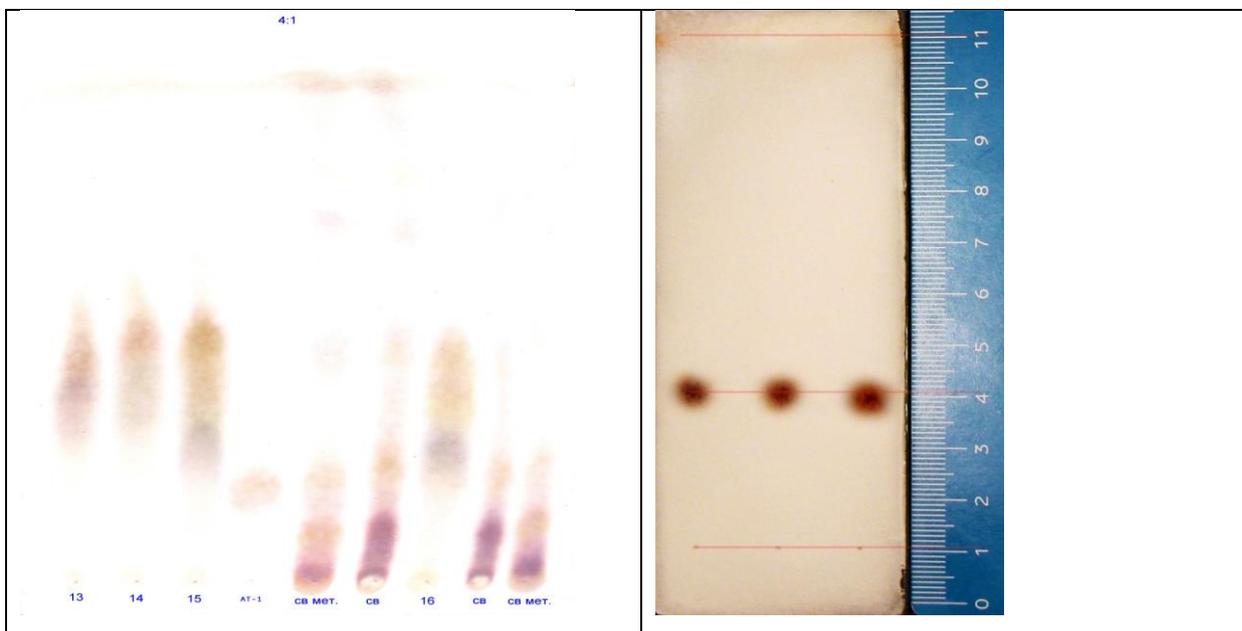
сорыўшы еритиўши (сорыўшы фаза) болса алдынан суў менен тойындырылған органикалық еритиўши ямаса еритиўшилердин араласпалары есапланады. Тексерилип атырған араласпаның еритпесинен хәм сол араласпада болыўы шама қылынған белгили заттан ямаса белгили затлар еритпесинен хроматографиялық қағазға бир нешше тамшы тамызып қурытылады. Соң ишинде еритиўши болған арнаўлы герметик камераға түсирилип қойылады. Еритиўши заттың қайсы классына кирисиўине қарап түрлише хәм хәр қыйлы қатнастарда таярланады. Мысалы, углеводлар ушын н-бутанол, сирке кислота хәм суў (4:1:5), н-бутанол, ацетон, сув (2:7:1), н-бутанол, пиридин хәм суў (6:4:3) ямаса этил ацетат, пиридин хәм суў (2:1:2) ислетиледи. Еритиўши-система қағазға сорылып, белгили бийикликке шекем көтерилгенде, хроматограмма камерадан алынады хәм еритиўши жетип барған жоқары шегара (еритиўши фронты) белгилеп алынады. Соннан соң, хроматограмма қурытылып, арнаўлы таңлап алынған рең бериўши затлар менен исленеди. Мысалы, углеводлар п-анизидиннің бутанолдағы 3% ли еритпеси ямаса 0.4 г о-толуидин хәм 0.5 г салицил кислотаның 10 мл этанолдағы еритпеси менен исленгенде углеводлар араласпасының хәр бир компоненти хәр қыйлы реңдеги дағларды пайда қылады.

Анықланған R_f диң өлшеми қайсы затқа туўры келиўи таза затқа туўра келиўи таза затлар ушын дүзилген кестеге салыстырылып көриледи. Лекин R_f диң өлшеми қолланатуғын системаға, температураға, қағаздың түрине хәм басқа факторларға байланыслы болғанлығы ушын, хроматографиялық анализ белгили затлар-«гуўалар» қатнасында алып барылады.

Жуқа қатламда хроматографиялаў. Бул түр хроматография қағаз хроматографиясына уқсас. Оның парқы сонда, аралас затты хроматографиялық ажыратыў методында жуқа қатлам пайда қылыў ушын хәр қыйлы майдаланған затлар-алюминий оксид, силикагель хәм басқалардан пайдаланылады. Буның ушын киширек айна бөлекшеси

үстінде адсорбентлер алюминий ямаса силикагель салынған пластинкалар қолланылады.

Жуқа қатламлы хроматография пластинкасын таярлау үшін таңлап алынған хәм 5% гипс қосылған адсорбентти 1:2 қатнаста парфор ыдыста суу менен араластырылып, араласпаны айна үстине бир тегисте қойылып, онда жуқа қатлам пайда қылынады. Соң оны алдын үй температурасында, кейин болса 110°C да қурытқыш шкафта ярим саат этирапында қурытып активлендириледі. Бул усылда таярланған жуқа қатлам айна жүзесине жақсы жабысқан болып, оны хәр қандай халатда да хроматография қылуыда ислетиу мүмкин.



Сүўрет 1.3. Жуқа қабатлы хроматография усылының қолланылыуы (Шепте шийша пластинкалы хроматография, онда силифоллы хроматография)

Таярланған жуқа қатламға тексерилип атырған заттың еритпеси тамызылып, еритпедегі заттың қайсы группаға кириўине хәм оның қәсийетине қарап белгили еритиўшиде хроматография қылынады. Қағаз хроматографиясы усылына қарағанда бунда затларды бөлиўди тезирек әмелге асырылады.

Жуқа қатламда хроматографиялаудың қолайлығы сонда, бунда кәлеген адсорбентти таңлап алыу хәм тезде таярлап затты хроматографиялау хәмде тексеріу мүмкин.

Буннан басқа араласпадан жуқа қатламда хроматографиялау менен ажыратып алынған айрым зат жайласқан бетин қырып алып хәм оны экстакция қылғаннан соң анализ қылыу да мүмкин.

Соның ушын да кейинги ўақытларда жуқа қатламда хроматографиялау синтетик хәм тәбийй бирикпелерди тексеріуде кең қолланылмақда.

1.6. Үштерпенли гликозидлер бирикпелерин физикалық изертлеу усыллары жәрдемінде анықлау

Өсимлик қурамынан ажыратып алынған тәбийй индивидуал халындағы үштерпенли гликозидлер бирикпелердин химиялық дүзилисин анықлау тийкарынан төмендеги басқышларда алып барылады.

1. Ажратып алынған индивидуал заттың ИҚ-спектрин алыу хәм ол арқалы заттың циклоартан қатары бирикпелерине тийисли екенлигин, курамалы эфир, альдегид, кето группаларының бар екенлигин анықлау.
2. Индивидуал заттың дүзилисин ^{13}C хәм ^1H -ЯМР-спектроскопия жәрдемінде үйрениу.
3. Индивидуал зат хәққында алынған мағлыўматларға (^{13}C , ^1H -ЯМР-спектр хәм ИҚ-спектр) тийкарланған халда химиялық усыллардан ибарат болған кислоталы, силтили хәм ферментатив гидролиз, метиллеу, ацетиллеу реакцияларын өткизиу.
4. Ислетилген анализ усыллары нәтийжелери тийкарында заттың химиялық дүзилисини анықлау.

Тәбийй бирикпелердин химиялық дүзилисин анықлау ушын спектрал усылларды химиялық усыллар менен биргеликте алып барылады.

Бирақ хәзирги ўақытта заманагәй спектрал усыллардың (COSY, TOCSY, HMBC, ROESY, HSQC хәм басқалар) раўажланыўы нәтийжесинде, химиялық усыллардан минимал яки улыўма пайдаланылмай қалып атыр.

Химиялық усыллар бир қанша машақатлы болып, ол заттың жетерли муғдарда болыўын талап қылады.

Кристалл ҳалында ажыратып алынған затлардың дүзилисин рентгеноструктур анализи жәрдеминде толық анықлаў мүмкин.

Хәрқыйлы масс-спектрометрия усыллары циклоартан дүзилиси ҳаққында алынған ЯМР- спектроскопия мағлыўматларын толтырады.

1.7. Үштерпенли гликозидлер бирикпелериниң ИҚ-спектрлери

Хәзирги ўақытта ИҚ-спектроскопия, органикалық затлардың дүзилисин анықлаўда универсал физикалық-химиялық усылардың бири есапланады. Спектроскопияның бул усылда жазып алыўдың аңсатлығы хәм тәжирийбелердиң басынанақ тексерилип атырған бирикпени үштерпенли гликозидлер қатарына кириў ямаса кирмеслиги ҳаққында жуўмақ шығарыўға имкан бередиди.

Алкенлердиң, ароматикалық бирикпелериниң хәм эпокси группасы метиленлериниң валент тербениўлериде бар. Циклоартан бирикпелеринде гидроксил группаларының (ОН) жутылыў сызықлары (СН-группаларын есапламағанда) 3300-3400 см⁻¹ аралығында, қурамалы эфир (С=О) группасына тән болған жутылыў сызықлары болса 1750 см⁻¹ аралығында тербенеди [8,12] (кесте 1.3.).

дүзилисин анықлауда масс-спектометрия, ПМР хәм ^{13}C ЯМР спектрлери үйрениледі.

1.8. Циклоартан бирикпелериниң дүзилисин масс-спектрометрия усылы арқалы анықлау

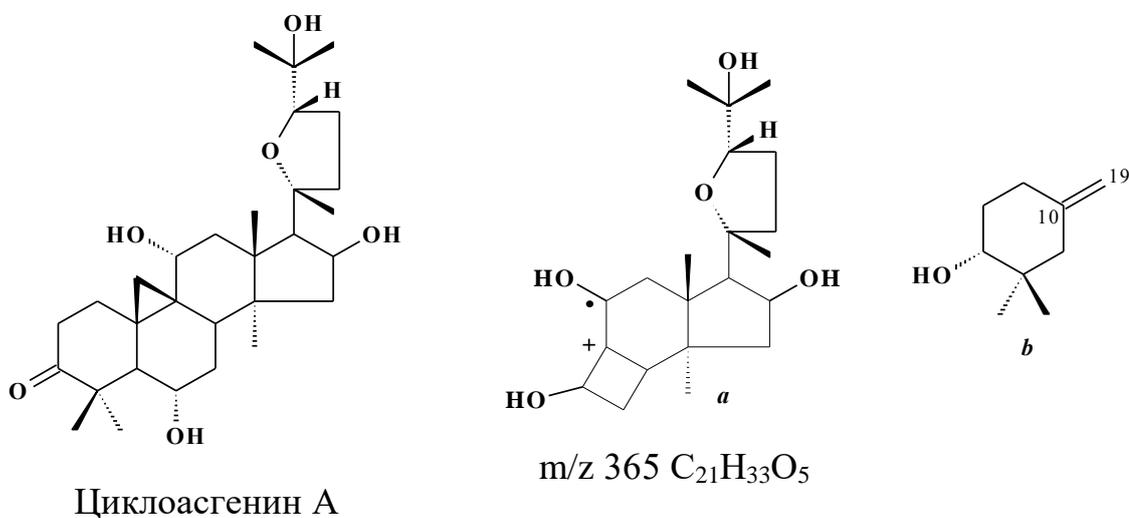
Масс-спектрометрия тәбийи бирикпелердиң химиялық дүзилисин анықлауда толық информацияларға ийе емес. Бул усыл тек ядролық магнит резонанс (ЯМР) усылына қосымша мағлыұмат береді.

Масс-спектрометрия усылы электрон соққы тәсиринде үйренилип атырған зат молекулаларының ионланыуы хәм диссоциацияланыуына тийкарланған. Масс-спектрометрия жәрдемінде үйренилип атырған бирикпениң анық молекуляр массасыны, элемент курамын, химиялық хәм фазалық дүзилисин, изотоп курамын анықлау хәм органикалық затлардың курамалы араласпасын сыпат хәм муғдарлық анализин өткизиу мумкин.

Усылдың әхмийетли ўазыйпаларының бири бул үйренилип атырған органикалық заттың масс-спектри хәм оның дүзилиси арасындағы байланыслықты анықлау.

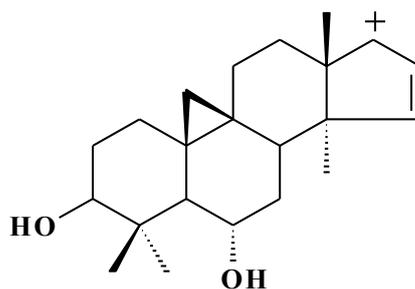
Бирикпе молекуласының ионланыуы нәтийжесинде молекуляр ион пайда болады хәм онда кейиншелик байланыслардың гетеро- хәм гомолитикалық үзилиуи ямаса байланыслары үзилиуи нәтийжесинде молекуланың қайта группаланыуы жүз береді хәм ионлар бөлеклери пайда болады. Ион бөлеклери болса өз нәўбетинде және тарқалады. 9,19-циклопропан халканың барлығы, қаптал шынжырдың тармақланған ямаса циклик дүзилиси үштерпенли гликозидлер молекуласының электрон соқылары тәсиринде өзгеше бағдарда ионланыуына хәм диссоциацияланыуына өзиниң тәсирин көрсетеді. Масс-спектрометрия усылын қолланыуын хәм анықлауларын төмендеги үштерпенли гликозидлер мысалында көрип шығамыз.

Мысалы, 20,24-эпоксициклоартанлы бирикпелер циклоартанон, циклоасгенин А молекуларындағы А халқасы *b* нейтрал бөлекшелерге хәмде *a* m/z 365 ион бөлекшелерине тарқалады [11,16,17].



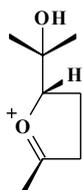
Монооксициклоартанлы спиртлерде *a* ионының интенсивлиги жоқары болады. Базы халларда бул ион интенсивлиги 100% ге шекем болады.

Электрон соққы тәсиринде қаптал шынжыры ашық болған үштерпенли гликозидлер бирикпелердин $C-17-C-20$ атомлары арқалы үзилийге ушырап *c* m/z 329 ионин пайда етеди. Бул үзилийлер кето хәм гидроксил группалардың санына хәм жайласыуына байланыслы болады [1, 18]:

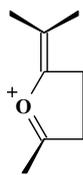


c, m/z 329

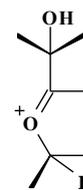
20,24-эпоксициклоартан-25-ол бирикпелердин масс-спектринде максимал пик ион *d* m/z 143 ға бөлинеди. Бөлиний $C-17 - C-20$ байланыслар арқалы кетеди [1, 17].



d, m/z 143 ($C_8H_{15}O_2$)

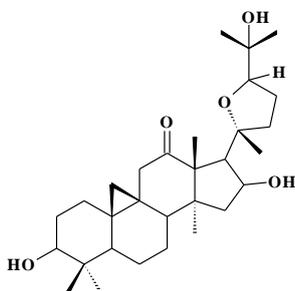


f, m/z 125 ($C_8H_{13}O$)

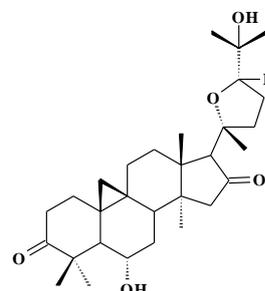


g, m/z 143 ($C_8H_{15}O_2$)

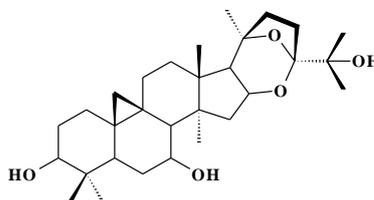
d ионының интенсивлигинің төменленіуі С-12 хәм С-16 ғалларында кето функцияның болыуы менен түсиндириледі. Масс-спектрде циклоалпигенин А хәм циклоадсургенин *d* ион пики максимал халында болмайды [1].



Циклоалпигенин А



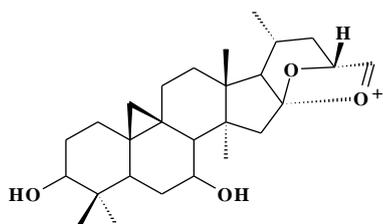
Циклоадсургенин



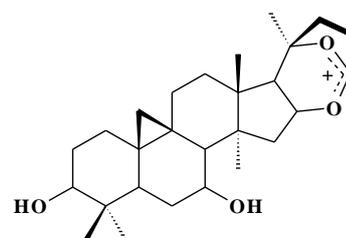
Циклоалпигенин

Циклоалпигенинди электрон соққы нәтижесинде $16\beta,24;20,24$ -диэпоксициклоартан бөлекшесі соның менен бирге g m/z 143 ионы пайда болады. [1].

$16\beta,23;16\alpha,24$ -диэпоксициклоартанлар ушын *h* m/z 429 масс спектрометриялық ион тән. Электрон соққы нәтижесинде $16\beta,24;20,24$ -диэпоксициклоартан циклоалпигениннің С-24 – С-25 байланыстарының үзилиуі нәтижесинде *i* m/z 429 ионы пайда болып, оның интенсивлиги төмен болады.



H, m/z 429



i, m/z 429

Әдебиятларда [6,30] циклоартанлардың электрон соқы тәсиринде фрагментация жоллары, циклик хәм ациклик қаптал шынжырлы циклоартанлардың масс-спектр мағлыұматлары толық келтирилген.

Кейинги жыллары баспалардан шығып атырған шет ел хәм жергиликли мақалалардың шолыұы көрсетеди, масс-спектрометрия усылы аз қолланылып, тек жеке халларда циклоартан дүзилиси хәққында қосымша мағлыұмат алыұ үшін ислетилмекте.

Хәзирги ўақытта үштерпенли гликозидли бирикпелери дүзилисин анықлаўдың спектрал усыллары ишинде ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопия, 2D-спектроскопия усыллары (COSY, TOCSY, HMBC, HSQC, ROESY) ең қолай хәм пайдалы есапланады.

1.9 Үштерпенли гликозидлер бирикпелерин ^{13}C хәм ^1H -ЯМР-спектроскопия усыллары жәрдемінде анықлаў

Үштерпенли гликозидлеридиң химиялық хәм фазалық түзилисин анықлаўда өзиниң жоқары информациялығына ийе ЯМР ^1H хәм ^{13}C спектроскопиялары кең қолланылады.

Протон магнит резонансы спектроскопиясы тәбийй бирикпелерин идентификация қылыұда жетекши орын тутады. ЯМР ^1H -спектроскопия жәрдемінде үштерпенли гликозидлердиң агликон хәм гликозидлерин идентификация қылыұ хәм дүзилисин үйрениұ хәққында әдебиятларда көплек мағлыұматлар келтирилген [6].

ПМР спектрлеринин анализин, пергидроциклопентофенантрен скелети хэм оған байланысқан қаптал шынжырындағы ҳарқыйлы функционал группаларды хэм олардың стереохимиясын, сондайақ циклопропан халқасының барлығын анықлаў имканиятын бередиди. Анализ қылынып атырған заттың характерли дүзилис элементи - 9β,19- үш ағзалы халқа есапланады. Үйренилип атырған бирикпе молекуласында 1,1,2,2-тетра алмасқан циклопропан халқаның, яғный 9β,19-халқаның барлығы ЯМР ¹H спектри тийкарында да анықланады.

Изертленген көпшилик үштерпенли гликозидлер спектрлеринде циклопропан дублет протон сигналлары 0,30-0,60 м.ү аралығында характерли ²J=4 Гц спин-спинли тәсирлесий константасына ийе (ССТК) АХ системасының бир протонлы дублетлери көринисинде тебрениди [32,33]. Спектрде усы дублетлердин гүзетилийи 1,1,2,2-төрт алмасқан үш ағзалы 9,19-халқаның бар екенлигин көрсетеди. Үштерпенли гликозидлердин ядро магнит резонансы спектроскопиясы (ЯМР ¹³C) ¹³C-ядролары резонансында үйрениледиди. Бул усыл жәрдемде төмендеги мәселелер орынланады: А, В хэм С халқалардағы хэм қаптал шынжырдағы ҳарқыйлы функционал группалардың (гидроксил, карбоксил хэм метил) хэм углеводлардың бар екенлигин хэм жайласый орнын анықлаў.

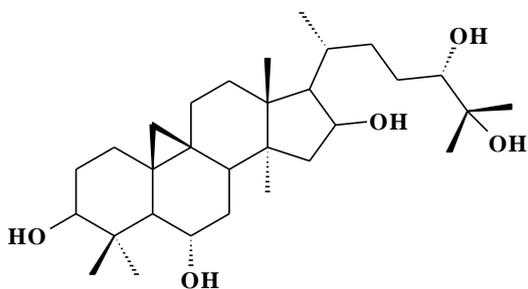
Хәзирги ўақытта ЯМР ¹³C-спектроскопияның раўажланыўы тритерпеноидлар химиясында көплеген мәселелерге анықлық киритти. Жаңа бирикпелердин дүзилислерин анықлаўда, хэмде бир дүзилисден басқа дүзилисге өтий процесслерди үйрениўде ЯМР ¹³C спектроскопияны қолланыў бойынша көплеп жумыслар исленген.

Циклопропан халқаның ЯМР ¹³C спектр сигналлары жүдә өзине тән болып, олар 20 м.ү. облстындағы С-9 атомы хэм 26 м.ү. облстындағы С-10 хэмде 29-30 м.ү. облстындағы СН₂-19 атомларының бир қанша күшли полярланған төртлемши сигналларын қурайды.

Үштерпенли гликозидлер көп санлы группаларға ийе бирикпелер болып, олар өзиниң қаптал шынжырының дүзилиси хэм стереохимиясы

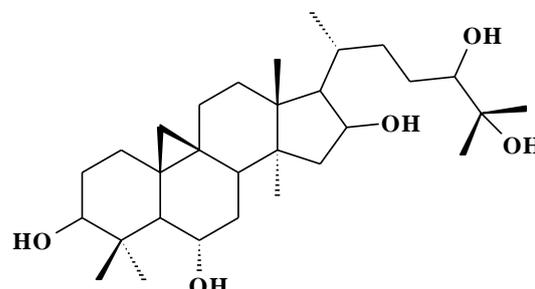
менен бир-биринен парықланады. Усы ўақытға шекем үштерпенли гликозидлер бирикпелер қаптал шынжырының төрт изомери (еки жуп энантиомерлери) табылған:

1) 20R,24S хәм 20S,24R

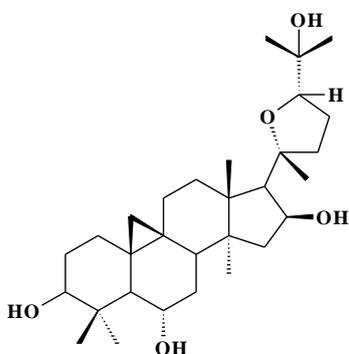


Циклокантогенин

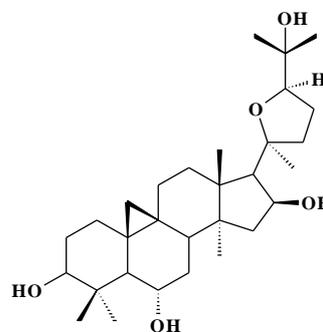
2) 20R,24R хәм 20S,24S



Циклогенин С



Циклосиверигенин



Циклогалегигенин

Қаптал шынжырының дүзилисин хәм стереохимиясын анықлаўда химиялық өзгерислер хәм ЯМР ^{13}C , рентгеноструктур анализ жәрдеминде үйрениў үлкен әҳмийетке ийе. ЯМР ^{13}C хәм рентгеноструктур анализи усыллары циклоартан бирикпелериниң қаптал шынжырын анықлаўда бир-бирин толтырады.

Рентгеноструктур анализи жәрдеминде циклосиверигенин хәм циклогалегигенин молекуласының дүзилиси хәм стереохимиясы толық үйренилип, циклосиверигенин 20R,24S хәм циклогалегигенин 20S,24R конфигурациясына ийе екенлиги көрсетиледи [35].

Қаптал шынжыры ациклик болған көпшилик циклоартан бирикпелериниң С-24 ҳалатында гидроксил группасына ийе. Бул группаларға ийе бирикпелериниң конфигурациялары анықланған хәм олар

S ямаса R ориентацияға ийе. Қоңсы углерод атомларының химиялық жылжыуы C-24 атомының эпимеризациясына сезилерлі тәсір қылады.

Салыстыруы үшін *Astragalus* туысына тийісін өсімліктерден ажыратып алынған үштерпенлі гликозидлер бирикпесінің ациклик қаптал шынжырындағы 20R-OH группасы ЯМР ^{13}C спектрлеріндегі химиялық жылжыу көрсеткішлерінен пайдаланыуымыз мүмкін.

Кесте 1 ден көрініп тұрыпты, C-24 атомы химиялық жылжыудың өлшемі оның конфигурациясына байланысly. Кесте 2 де көрсетілген александрозид I бирикпесінің C-24 углерод атом сигналы 77.9 м.ү ге ийе болса, циклоунифолиозид C бирикпесінің C-24 халатындағы химиялық жылжыу өлшемі 80.29 м.ү ге ийе хәм усы бирикпелердің $\Delta\delta$ S-изомерінен R-ге өтiуде 2.39 м.ү ди қурайды.

Циклоасгенин B, циклоасгенин C, циклофоегенин A хәм циклофоегенин B C-24 углерод атомында орынбасарлар бар. Усы орайдың конфигурациясын анықлауда ЯМР ^{13}C спектр анализи ислетиледи. Өз нәубетінде алынған мағлыұматлар басқа Үштерпенлі гликозидлердің дүзилісін анықлауда дүзилісі белгилі болған циклосиверсигенин, циклогалегигенин хәм циклоасгенин бирикпелерінің спектр мағлыұматлары арқалы салыстырып, әмелге асыруы имканиятын береді.

Қаптал шынжыры эпокси халқаға ийе болған даммаранлы тритерпен бирикмалерінің C-24 углерод атомының ΔS халатынан ΔR халатына өтiуі 2.7-3.3 м.ү ин қурайды. C-24 S атомы күшсиз майданға жылжыйды. Буны сиберозид I хәм циклоаралозид A циклоартан бирикпелерінің C-24 углерод атомы сигналларының өзгерісі мысалында көрсек болады.

Сиберозид I диң C-24 атомы 85.5 м.ү де циклоаралозид A ның C-24 атомы 81.64 м.ү де тебренеди хәм C-24 атомы сигналы 2.86 м.ү күшсиз майданға жылжыйды. Олардың C-20 углерод атомын да салыстырғанымызда 0.67 м.ү күшсиз майданға жылжыған. Бул өзгеріслер соны көрсетеди, сиберозид I 20S, 24R хәм циклоаралозид A 20R, 24S

конфигурациясына ийе хәм усы затлардың генинлери циклогалегигенин хәм циклосиверсигенинлер екенлиги тастыйықланған [36-38].

C-24 углерод атомының химиялық жылжыуларының өлшеми оның конфигурациясына байланыслы болып, 24R атомын 24S атомына салыстырғанымызда 3.5 м.ү. күшсиз майданға жылжыйды.

20R атом сигналын 20S атом сигналына салыстырғанымызда оншелли парк қылмайтуғын (0.4м.ү.) күшсиз майданға жылжыуы байқалады.

Химиялық жылжыулар өлшеминиң хәр қыйлылығы хәр бир энантиомерлердің қаптал шынжырға да байланыслы болады. C хәм D халқада жайласған хәр қыйлы тәбийй функционал группалар қаптал шынжырының асимметрик атомының химиялық жылжыуларына өз тәсирин көрсетеди. C-16 хәм C-18 атомларыда ацетил, гидроксил группаларының болыуы C-20 хәм C-24 атомларының химиялық сигналларын 1.8 м.ү. хәм 1.7 м.ү. күшли майданға жылжытады.

Өсимликлерден ажыратылған көпшилик циклоартанлар молекуласы тегислик жағдайы, яғный β -орентациясында C-16 атомында орынбасарға ийе, усы жағдайды анықлауда ЯМР ^{13}C спектриниң әхмийети үлкен.

Үштерпенли гликозидлердеги C-16 хәм C-17 атомларының химиялық жылжыулары өзине тәнлиги менен ажыралады. Яғный α -конфигурация бирикпелердеги 16-ОН группалардың C-16 углерод хәм C-17 углерод атомлары тебрениулері, 16 β -ОН группаларникине салыстыр ғанда бир қанша күшсиз майданда байқалады (мысалы аквилегиозид I). Соны айтып отиу керек, C-16 жағдайында гидроксил группаларға болса үштерпенли гликозидлердің көпшилиги β -орентациясына ийе.

ЯМР ^{13}C -спектриндеги углерод атомларының химиялық жылжыуларынан пайдаланып гликозид молекуласындағы моносахаридлериниң конфигурациялары хәм конформацияларын анықлау мүмкин.

Үштерпенли гликозидлер молекуласындағы қәлеген гидроксил группа гликозилленген болыуы мүмкин. Екилемши гидроксил группалардың

гликозиллениўи эффектлери областын 8, 9 дан 14.0 м.ү. ге шекем болған аралық курайды. Эпоксид хәм қаптал шыншыры ацикилленген үштерпенли гликозидлер бирикпелери С-3, С-6, С-16, С-2 хәм С-25 углерод атомлары арқалы гликозилленгенде, усы углерод атомларының химиялық жылжыў өлшеми хәм олардың қоңсы атом жылжыўларына тәсирини көрип шығамыз. С-3 углерод атомының химиялық жылжыўы 78.0-80.1 м.ү. ден 88.7-89.1 м.ү. ға шекем, С-6 углерод атомының химиялық жылжыўы 67.70-69.60 м.ү. ден 78.5-80.4 м.ү. ге шекем, С-16 углерод атомыники 72.1 ден 82.7 м.ү. ге шекем, С-22 углерод атомыники болса 72.7-75.8 м.ү. ден 85.3-86.7 м.ү. ге шекем, С-25 углерод атомыники болса 70.2-72.9 м.ү. ден 78.2 - 82.5 м.ү. ге шекем өзгередиди. Гликозидлердиң бул жағдайларға жайласыўы қоңсы углерод атомы сигналына өз тәсирини көрсетеди. Бул жағдайда 3-ОН группаны гликозиллеўде С-2 атомы сигналы күшли майданға 0.7-1.5 м.ү. ге жылжыйды, С-5 углерод атомы сигналы күшли майданға 2.52 м.ү. ге, С-7 углерод атомы сигналы 1.55 м.ү. ге жылжыйды, С-4 төртлемши углерод атомы сигналы болса өзгермейди ямаса өзгерислер күшсиз болады. 6,16,25-ОН группаны гликозиллениўде қоңсы атомлардың химиялық жылжыўлары С-2,3,4 хәм С-5 углерод атомларыникине уқсас болады.

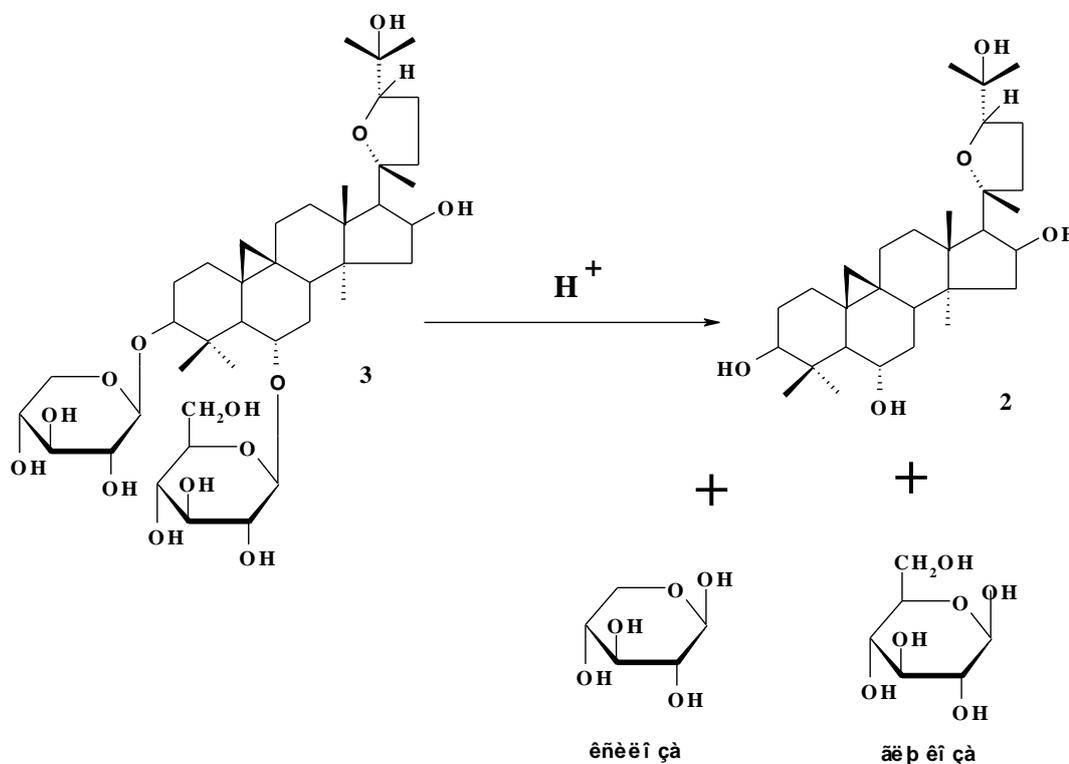
Физикалық-химиялық усыллар жәрдемиде анықланған усы мағлыўматлар үштерпенли гликозидлер қатарына тийисли тритерпеноидлардың дүзилисин анықлаўда көплеген мәселелерди шешиўде үлкен әҳмийетке ийе.

Жуўмақлап айтыў мүмкин, ЯМР ^{13}C -спектроскопия усылы үштерпенли гликозидлердиң дүзилисин анықлаўда жүдә әҳмийетли мағлыўматлар алыўға имканият жаратып бередиди.

2.0. Үштерпенли гликозидлердің углевод бөлімінің дүзілісін анықлау ұсыллары

Үштерпенли қатары гликозидлердің углевод бөлімінде D-ксилоза, L-арабиноза, D-глюкоза, D-галактоза, L-рамноза, D-хинавоза ушырайды.

Гликозидли бирикпелерди кислоталы гидролиз жолы менен моносахарид қалдықтарын алады. Бул жерде қант қалдығынан басқа агликон ямаса прогенинлер пайда болады. Буны төмендегеше көрсетсе болады.



Гликозидлерди кислоталы гидролиз қылынғаннан кейин моносахарид бөлімін идентификация қылыу үшін хәр қыйлы хроматографиялық ұсыллар қолланылады. Қағаз хәм жуқа қабатлы хроматография (ҚХ хәм ЖҚХ) моносахаридлерди идентификациялауда қолланылады. Моносахаридлерди муғдар хәм сапа анализлеуде газ суйықлық хроматографиясы қолланылады (ГСХ) [38]. Хәзирги ўақытта айрым ўақытлары моносахаридлерди идентификация қылыуда жоқары нәтийжели суйықлық хроматографиясы ЖНСХ қолланылады [33].

Тритерпенли гликозидлердің құрамына кириўши моносахаридлерди сапа хәм муғдарын анықлаўда замонагөй спектрлери есапланған 1М и 2М ЯМР спектроскопия усыллары қолланылады.

Бирақ, моносахариддің абсолют конфигурациясын анықлаўда айрым усыллар менен анықлаў қыйын.

Моносахаридлердің абсолют конфигурациясын анықлаўда арнаўлы ЖНСХ усылының хираллы детекторлары қолланылады [29]. [55] жумыста D-ксилоза ЖНСХ ның хираллы детекторлары менен анықланған.

Углевод құраўшы гликозидлердің дүзилесин анықлаўда биринши нәўбетте оның гликозидли байланыс конфигурациясын, моносахарид оксид халқасын хәмде моносахаридлердің жайласыў орнын анықлаў керек. Моносахарид қалдықларының углерод атомының химиялық өлшемлери хәмде водород атомларының ӨСТК лары моносахаридти идентификациялаўда хәм оның оксид халқасының размерин, пираноза цикилиниң конформациясын хәм аномер углерод атомының конфигурациясын анықлаўға мүмкиншилик жаратады. Гликозидли байланыстың конфигурациясын анықлаў ушын хәр қыйлы молекуляр айланыўлар арқалы анықланады.

^{13}C ЯМР спектри гликозиллениўде моносахарид қалдығының биригиў орнын анықлаўда үлкен әхмийетке ийе. Гликозиллениў эффекти углерод атомының тәбиятына байланыслы болады. Еклемши углерод атомының гликозиллениў эффекти 10-11 м.д., үшлемши углерод атомы болса бир қанша киши (7-8 м.д.), ал бирлемши углерод атомы екилемши углерод атомына қарағанда 2-3 мәрте киши. Үшлемши углерод атомындағы гидроксил группада моносахарид қалдығы жайласқанда аномер углерод атомының химиялық өлшемлери δ 98-99 аралығында гүзетиледи. Ал ацилозидли байланыста сондай аномер углерод атомы δ 96.0-96.5 аралығында жоқары майданда тербенеди.

HMBC, NOESY хәм ROESY спектрлери моносахаридлерди анықлаўда үлкен әхмийетке ийе [14, 46].

II. БАП. *ASTRAGALUS TRANSCASPICUS* FREYN
ӨСІМЛИГИНИҢ ҮШТЕРПЕНЛИ ГЛИКОЗИДЛЕРІ
(Нәтижелердің улығымаластырылған талықлауы)

2.1. *Astragalus* түркім өсімліктері хаққында улығым түсниклер

Магистр жұмысы *Astragalus transcaspicus* өсімлігінен үштерпенли гликозидлер қатарын ажыратыў хәм химиялық дүзилісин үйрениўге бағдарланған. Соның ушын Қарақалпақстанда өсетуғын *Astragalus* түркіми өсімліктері хаққында қысқаша тоқтап өтиўди лазым таптық.

Астрагал (*Astragalus*) түркім өсімліктері собықлылар (*Leguminosae*) семьясына тийісли болып бир хәм көп жыллық пута хәм шала пута түріндегі өсімліклер болып есапланады. *Astragalus* түркімине тийісли өсімліклер жер шарында кең тарқалған хәм шама менен 2200 түрі бар [31]. Орта Азияда, Кавказ, Алтай хәм Қазақстанда 1000 түрі хәм Өзбекстанда 239 түрі өседі [9,31]. *Astragalus* түркіми өсімліктерінің айрым түрлерінен циклоартанлардан басқа алкалоидлар, кумаринлер, флаваноидлар, фенолкарбон кислоталары ажыратып алынған[19].

Астрагал түркіми өсімліктерінен ажыратып алынған үштерпенли гликозидлер бирикпелері биологиялық актив затлар болып, олардың көпшилигі дәрилик қәсийетке ийе.

Қурамында биологиялық актив затларға ийе Астрагал түркіми өсімлігіннің айрым ўәкиллері дәслептен халық медицинасында хәр қыйлы кеселликлерге қарсы кең қолланылып келинген.

Astragalus түркіми циклоартан гликозидлеріне бай дерек есапланады. Өзінде циклоартан гликозидлер жыйындысын тутқан *Astragalus sieversianus* Pall. өсімлігі гипохолестеринемик активликке ийе екенлігі анықланған. Оннан ажыратып алынған циклосиверсиозид D хәм

циclosиверсиозид F лер вирусға хәм өсимтеге қарсы, сондай ақ гепатит хәм рак кеселиклерин емлеу қәсийетлерине ийе.

Astragalus mongholicus Bunge өсимлиги дәрилик өсимликлер қатарына киреди. Бул өсимликти Қытайда әйемнен халық медицинасында кең қолланылып келинген. Сондай ақ бул өсимликтің тамыры Қытай фармакологиясында тонусды жақсылаушы, сидик айдаушы хәм ракға қарсы дәри ретинде хәм женьшен орнында қолланылады.

Astragalus membranaceus Bunge өсимлиги гликозидлери болса қан басымының пәсейіуиниң алдын алыу хәм кардиотоник активликке ийе.

Бул өсимлик тамырының қайнатпасы халық медицинасында жүрек-қан тамыр препаратлары, хәм сидик айдаушы дәри ретинде қолланылады. Бул өсимликден алынған препаратлар бүйрек кеселликлеринде кең қолланылады. Сондай ақ өт айдаушы сыпатында да, энтерит хәм гастроэнтеритлерде жеңил бүриуши ретинде, гинекологиялық практикаларда хәм талақ кеселликлеринде қолланылады. Буннан басқа, бул өсимликтің тамырынан алынған препаратлар қандлы диабетге де ислетиледи. Өсимликтің қайнатпасы болса бепуштлықты емлеуде де қолланылады. Жер үстки бөлиминиң ширеси тери кеселликлериниң ириңлерди қурытыуда қолланылады.

Astragalus dasyanthus Pall. өсимлиги препаратлары гипотензив, седатив хәм кардиотоник тәсирге ийе. Олар бауыр хызметин жақсылайды, диурезди хәм бүйреkte қан айланыуын күшейтиреді, исикти кемеитиреди.

Бул өсимлик препаратлары кумулятив қәсийетине ийе емес. Сондай ақ бул өсимлик халық медицинасында қан тоқтатыушы, терлетиуши, сидик айдаушы хәм қусыуға қарсы препарат ретинде кең қолланылады. Бул өсимликден алынған препаратлар ревматик ауырыуларды, түрли этиологиялы исиулер хәм бүйрек гипертониясын емлейди.

Туркияның Анталия қаласында дәслептен астрагал өсимлигиниң тамыры суулы экстрактин лейкемияға қарсы хәм жара питириуши дәри ретинде қолланылып келинген. Туркия флорасындағы *Astragalus trojanus*

Stev. өсимлигинен ажыратылған циклоартан гликозидлери, сондай ақ циклосиверсиозид В иммуностимулятор тәсирге ийе.

Astragalus өсимликлери қурамында кең тарқалған хәм дүзилиси түрлише болған кең спектрдеги биологиялық активликке ийе циклоартан бирикпелери хәзирги күнде илимпазлардың дыққатын өзине жалып етпекте.

2.2. *Astragalus transcaspicus* Freyn өсимлигиниң циклоартан гликозидлери

Қарақалпақстан Республикасында өсийши *Astragalus transcaspicus* (*Leguminosae*) өсимлиги изертлеў объектларимиз болып есапланады. Биз гүллеў дәўиринде терилген өсимликті үйрендик. Бул өсимликтің ер үстки бөлими хәм тамырының ЖҚХ да салыстырғанымызда бирдей Rf бирдей болған затлар бар екенлиги мәлим болды.

Astragalus transcaspicus өсимлигиниң тритерпен гликозидлери 2.1 – сүўреттеги схема бойынша ажыратылды хәм олар 2.1 - кестеде келтирилген. Үйренилип атырған объектте 3 бирикпе ажыратылды хәм олар полярлығы асып барыўы тәртибинде А, В хәм С затлар деп белгиленди. Бул бирикпелер алдынан белгили циклоартан гликозидлери екенлиги физикалық хәм химиялық усыллар менен анықланды.

Astragalus transcaspicus өсімлігінен ажыратылған үштерпен
гликозидлеринің физикалық-химиялық қасиеттері

Бирикпе	Заттың аты	Қурамы	Сұйық. тем, °C	Өнімі, %
А	Циклосиверсиозид Е (1)	$C_{40}H_{66}O_{13}$	252-254	0.0084
В	Циклосиверсиозид F (3)	$C_{41}H_{68}O_{14}$	262-264	0.0112
С	Астрагалозид VII (4)	$C_{47}H_{78}O_{19}$	289-292	0.0097



Сүрөт 2.1. *Astragalus transcaspicus* өсімлігінен циклоартан қатары
гликозидлерді ажыратуы схемасы

2.3. *Astragalus transcaspicus* өсімлігінен ажыратып алынған үштерпенли гликозидлердің идентификациясы

Қарақалпақстан Республикасынан гүллеу дәуірінде терілген *Astragalus transcaspicus* өсімлігінің майдаланған құрғақ халындағы жер үстингі бөлімінен 1.0 кг мұғдары 8 л метанол менен 5 мәрте экстракция қылынды. Алынған метаноллы экстракт ротор парландырғышда айдалып, қойыұландырылды. Алынған қойыұ экстрактға екі есе көлемде суу қуйылды. Суулы еритпе (қалдықты) керексиз-гидрофоб қосымшалардан тазалау үшін 3 л хлороформ менен исленди. Кейинен пайда болған таза еритпеден үштерпенли гликозидлерди ажыратып алыу үшін дәслеп этилацетат (1 л) пенен, кейин бутанол (1.5 л) менен экстракция қылынды. Еритиушілерди вакуумда айдалғаннан кейин 45 г этилацетатлы хәм 52 г бутаноллы фракциялар алынды.

Қурытылған халдағы 52 г бутаноллы қалдық, силикагелли колонкада хроматография қылынды. Колонканы дәслеп 2-система менен элюирлеу нәтийжесинде 84 мг циклосиверсиозид Е (1) ажыратып алынды. Колонканы жууыұды жоқарыдағы системалар менен дауам еттириу нәтийжесинде 112 мг циклосиверсиозид F (3) ажыратып алынды. 3-Система менен жууыұды дауам еткенимизде 97 мг астрагалозид VII (4) ажыратып алынды.

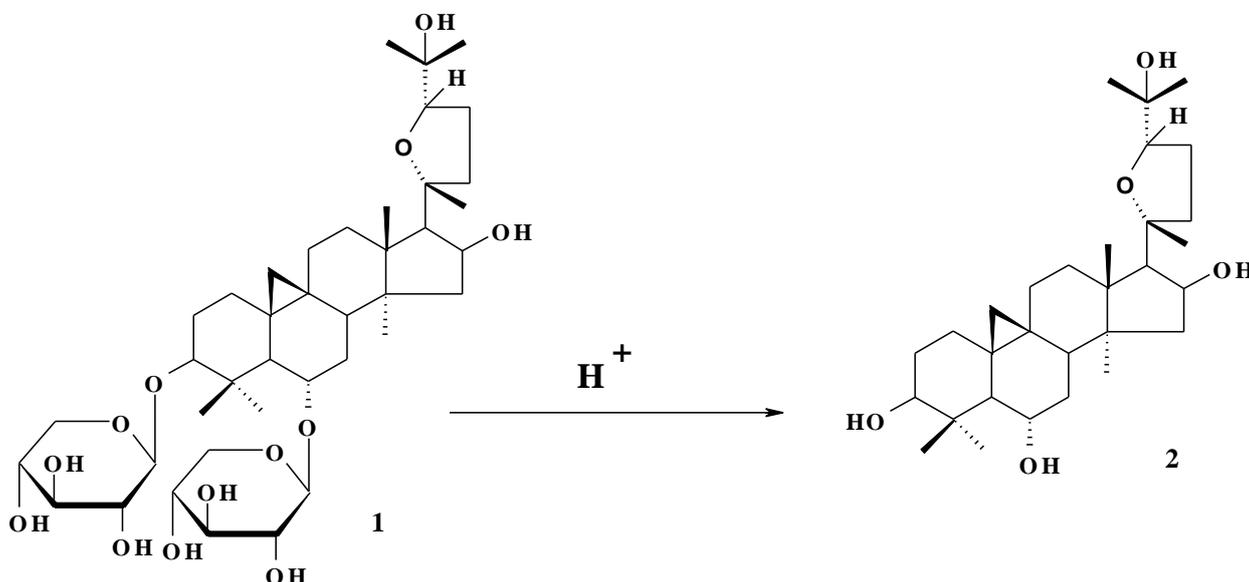
Циклосиверсиозид Е - бирикпе А (1), $C_{40}H_{66}O_{13}$, суйық.т. 198-200 °С (метанолда) [55].

Бирикпе А ның ПМР-спектриинде 0.15 хәм 0.60 м.ү. д 1,1,2,2-төрт алмаспаған үш ағзалы циклопропан халқасына тийисли АХ система көринисинде бир протонлы дублетлер 1.11, 1.40, 1.40, 1.40, 1.42, 1.61 хәм 1.89 м.ү. де жети метил группасына тийисли сигналлары бар. Бул

мағлыұматлар бирикпе А ның циклоартан қатары тритерпен бирикпеси екенлигин тастыйықлайды.

Бирикма А ның ^1H хәм ^{13}C ЯМР-спектрлеринде 4.83 хәм 4.81 м.ү. де еки аномер протон хәм 107.7 хәм 105.8 м.ү. де еки аномер углерод атомлары сигналлары бар. Келтирилген мағлыұматлар бирикпе А (1) ның биозид тәбиятлы екенлигин көрсетеди.

Гликозид 1 диң кислоталы гидролизи нәтийжесинде циклосиверсигенин (2) алынды хәм гидролизаттың углевод бөлиминде қағаз хроматографиясы жәрдеминде ксилоза қалдығы анықланды.



Сүүрет 2.2. Циклосиверсиозид Е (1) ниң кислоталы гидролизи

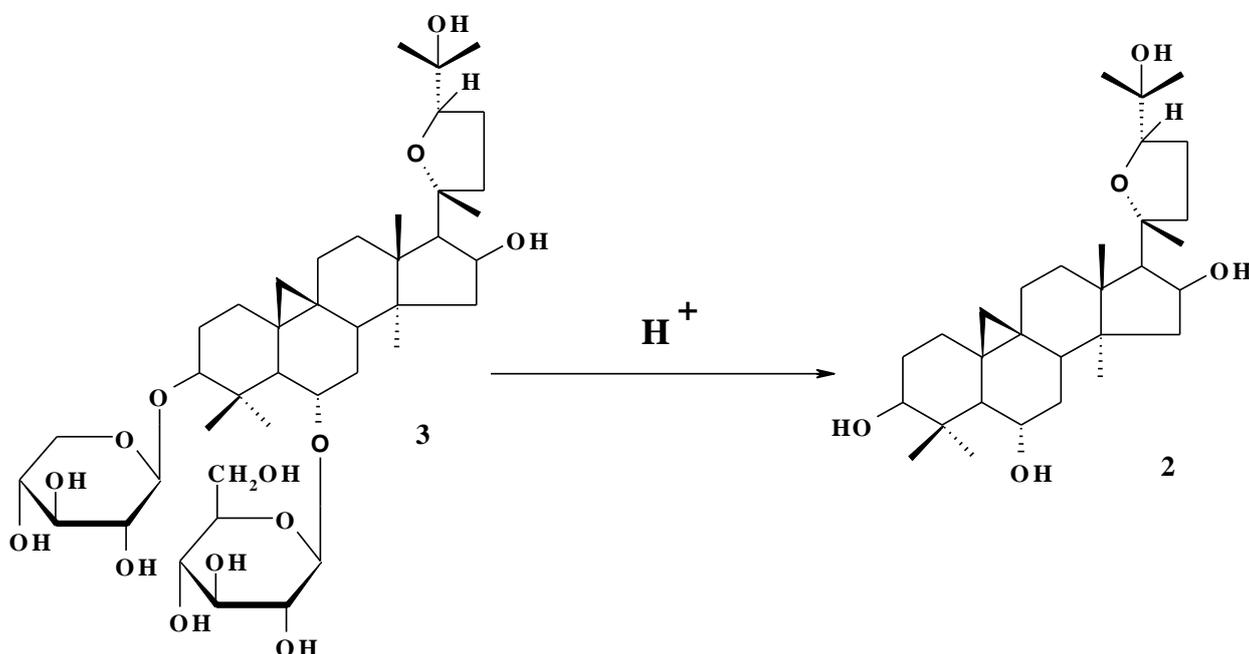
Гликозид 1 ниң ^{13}C ЯМР-спектриндеги углерод атомлары сигналларының химиялық жылжыұ көрсеткишлери циклосиверсиозид Е ниң тийисли сигналлариники менен сәйкес келеди. Сондай қылып, гликозид 1 өз физика-химиялық константалары, кислоталы гидролизи нәтийжелери, спектрал мағлыұматларына қарап циклосиверсиозид Е ге сәйкес келиұи анықланды [56,57].

Циклосиверсиозид F - бирикпе В (3), $\text{C}_{41}\text{H}_{68}\text{O}_{14}$, суйық. т. 260-261 °С (метанолда) [58,59].

Бирикма В ның ПМР-спектри күшли майданда (0.19 хәм 0.57 м.ү.) циклопропан халқасы метилен группасы протонлары ушын характерли болған АХ системасындағы бир протонли дублетлер, сондай ақ жети метил группалары сигналлары бар. Бул бирикпениң ^{13}C ЯМР-спектринде болса циклопропан халқа углерод атомлары ушын сәйкес болған сигналлар 21.02, 29.03 хәм 28.98 м.ү. де байқалады. Бул мағлыұматлар бирикпениң циклоартан қатары тритерпен екенлигин көрсетеди.

Бирикпе В ^{13}C ЯМР-спектриниң 107.86 хәм 105.12 м.ү. де еки аномер углерод атомлары сигналларының бар екенлиги оның биозид екенлигин тастыйықлайды.

Гликозид **3** диң кислоталы гидролизи нәтийжесинде циклосиверсигенин (**2**) алынды хәм гидролизаттың углевод бөлиминде қағаз хроматографиясы жәрдемінде ксилоза хәм глюкоза қалдығы анықланды.



Сүўрет 2.3. Циклосиверсиозид F (3) диң кислоталы гидролизи

Бирикпе В хәм циклосиверсигенин **2** ^{13}C ЯМР-спектрлерин салыстырыў нәтийжесинде гликозид **3** диң С-3 хәм С-6 углерод атомлары сигналлары күшсиз майданға жылжығанлығын көрсетеди. Бул қант

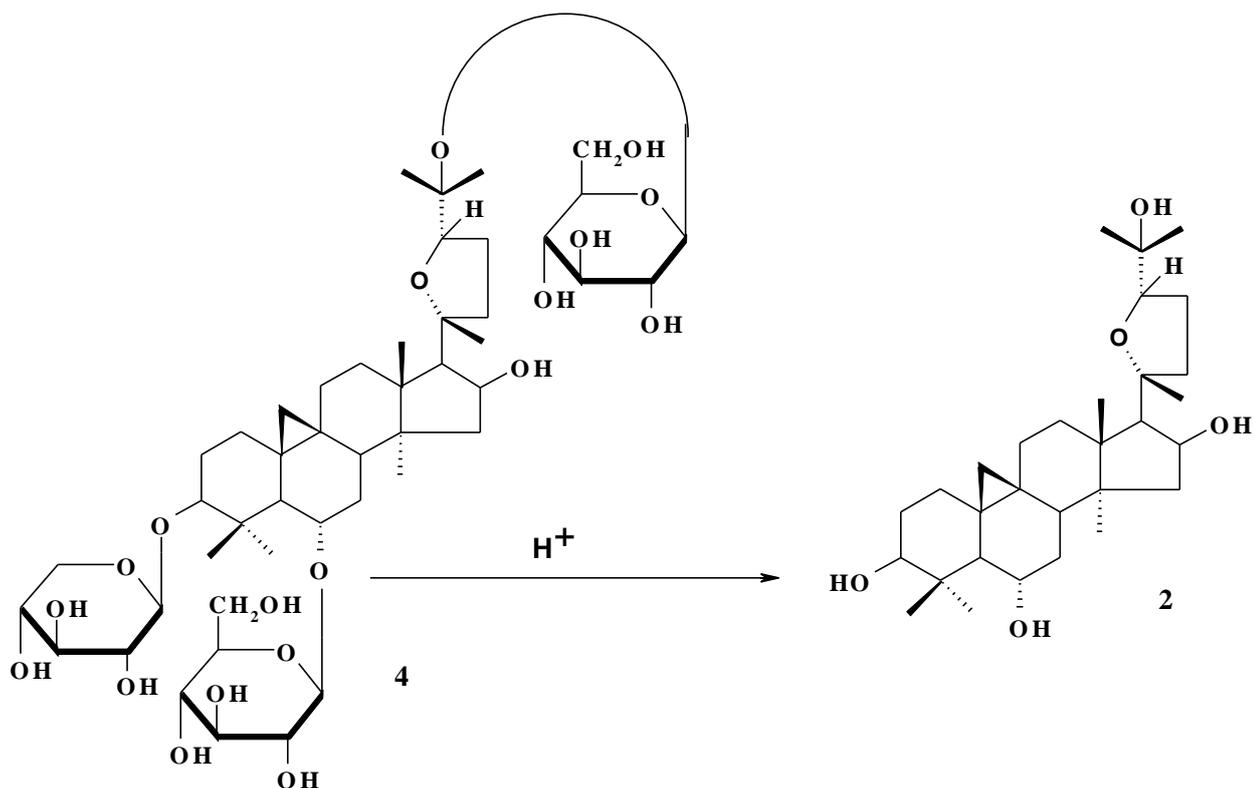
қалдықтары гениннің С-3 хәм С-6 углерод атомларындағы гидроксил группалары арқалы байланысқанлығын көрсетеди.

Жоқарыда келтирилген хәмме мағлыұматлар хәмде үлки (гүұа) менен салыстырыұ арқалы гликозид **3** диң дүзилиси циклосиверсигениннің 3-О-β-D-ксилопиранозид, 6-О-β-D-глюкопиранозиди хәм ол циклосиверсиозид F екенлигин көрсетеди.

Астрагалозид VII - бирикпе С (**4**), C₄₇H₇₈O₁₉, суюқ.х. 289-292 °С (метанолда) [53].

Бирикма С ның ПМР-спектри күшли майданың 0.20 хәм 0.59 м. ү. де АХ дизимли бирпротонлы дублетлер хәм сондай ақ 0.94, 1.27, 1.36, 1.36, 1.42, 1.67 хәм 2.01 м.ү. лерде жети метил группасына тийисли сигналлар бар. Бирикпе ¹³С ЯМР-спектриниң 21.08, 29.02 хәм 28.92 м.ү. лерде циклопропан халқаның С-9, С-10 хәм С-19 углерод атомлары сигналлары гүзетиледи. Бул мағлыұматлар бирикпе С циклоартан қатары тритерпен бирикпеси екенлигин тастыйықлайды.

Гликозид **4** диң кислоталы гидролизи нәтийжесинде циклосиверсигенин (**2**) алынды хәм гидролизаттың углевод бөлиминде қағаз хроматографиясы жәрдемінде ксилоза хәм глюкоза қалдығы анықланды.



Сүүрет 2.4. Астрагалозид VII (4) уиң кислоталы гидролизи

^1H хэм ^{13}C ЯМР-спектрлеринде сәйкес халда үш аномер протон 4.83, 4.88 хэм 5.06 м.ү. де үш аномер углерод атомлары 107.68, 104.96 хэм 99.02 м.ү. де сигналларының бар екенлиги гликозид **4** диң триозид екенлигин көрсетеди. Гликозид **4** диң хэм астрагалозид VII ниң ^1H хэм ^{13}C ЯМР мағлыұматларын салыстырыу олардың толық сәйкес келиуин көрсетеди .

Сондай қылып, жоқарыда келтирилген мағлыұматларға тийкарланып, гликозид **4** диң дүзилиси 3-О- β -D-ксилопиранозид,6,25-ди-О- β -D-глюкопиранозид-20R,24S-эпоксициклоартан-3 β ,6 α ,16 β ,25-тетраол екенлиг тастыйықланды.

III БАП. ТӘЖИРИЙБЕ БӨЛИМИ

3.1. Тәжірийбенің объекти хәм усыллары

Орынланған тәжірийбелерде колонкалы хәм жуқа қабатлы хроматография (ЖҚХ) ушын КСК хәм “Л” (Чехия) маркалы силикагелден пайдаланылды.

ЖҚХ UV-254 маркалы Silufol (Чехия) маркалы пластинкада (қатлам қалыңлығы 10 нм) хәм 0.05 мм електен өткізилип, қурамына 10% гипс қосылған силикагел беккемленген шиша пластинкаларда өткізілди.

Колонкалы хроматография ушын сорбент ретінде өлчеми 0.1 - 0.08 хәм 0.16 - 0.1 мм ге тең болған силикагеллерден пайдаланылды.

Хроматография ушын төмендеги еритиўшилер системасы қолланылды:

8. хлороформ - метанол (25:1)
9. хлороформ - метанол (9:1)
10. хлороформ - метанол (6:1)
11. хлороформ - метанол-суў (4:1:0.1)
12. хлороформ - метанол-суў (70:23:3)
13. хлороформ - метанол-суў (60:35:5)
14. *n*-бутанол-пиридин- суў (6:4:3)

Үштерпенли гликозидлер хәм олардың аналогларын ашылдырғыш ушын ЖҚХ да рең пайда қылыўшы затлар ретінде фосфорлы вольфрам кислотасының 20% ли метанол еритпесинен пайдаланылды. Қағаз хроматографиясы “ FN-11” маркалы қағазда өткізілди. Анализ қылыныўшы бирикпелердің суйықланыў температуралары электр токи жәрдемінде қыздырылыўшы блокда жиңишке шиша капиляр найчаларда анықланды. Еритиўшилерди айдаў 40-50 °С температурасында ротор парландырғышта вакуум астында алып барылады.

Қысқартырыўлар: с-синглет, д-дублет, т-триплет, м-мультиплет.

3.2. *Astragalus transcaspicus* циклоартанлары

Өсимликти экстракция қылыў хәм бирикпелерге ажыратыў

Циклосиверсиозид Е (Бирикпе А (1), $C_{40}H_{66}O_{13}$ суйық.т. 252-254 °С (метанолда) [55].

1H ЯМР-спектр (C_5D_5N , δ , м.ү., J/Гц): 1.59, 1.27 (2H-1), 2.34, 1.97 (2H-2), 3.45 (H-3), 1.87 (H-5), 3.70 (H-6), 2.13, 2.00 (2H-7), 2.08 (H-8), 1.75, 1.52 (2H-11), 1.69, 1.53 (2H-12), 2.31, 1.80 (2H-15), 5.05 (H-16), 2.58 (H-17), 1.42 (H-18), 0.15, 0.60 (2H-19, д., $^2J=4$ Гц), 1.40 (H-21), 3.11, 1.68 (2H-22), 2.28, 2.04 (2H-23), 3.89 (H-24), 1.61 (H-26), 1.40 (H-27), 1.11 (H-28), 1.89 (H-29), 1.40 (H-30);

3-O- β -D-Хуlp: 4.83 (H-1, $^3J=7.5$ Гц), 4.07 (H-2), 4.13 (H-3), 4.22 (H-4), 4.35, 3.68 (2H-5);

6-O- β -D-Хуlp: 4.81 (H-1, $^3J=7.5$ Гц), 4.00 (H-2), 4.16 (H-3), 4.17 (H-4), 4.32, 3.65 (2H-5).

^{13}C ЯМР-спектр (C_5D_5N , δ , м.ү., 0-TMC): 32.0 (C-1), 30.01 (C-2), 88.4 (C-3), 42.7 (C-4), 52.2 (C-5), 77.9 (C-6), 33.7 (C-7), 44.3 (C-8), 20.8 (C-9), 28.4 (C-10), 26.4 (C-11), 33.6 (C-12), 45.3 (C-13), 46.3 (C-14), 46.0 (C-15), 73.5 (C-16), 58.2 (C-17), 20.6 (C-18), 26.9 (C-19), 87.4 (C-20), 28.7 (C-21), 35.0 (C-22), 26.5 (C-23), 81.8 (C-24), 71.3 (C-25), 28.2 (C-26), 27.2 (C-27), 19.8 (C-28), 28.2 (C-29), 16.7 (C-30).

3-O- β -D-Хуlp: 107.7 (C-1), 75.7 (C-2), 78.6 (C-3), 71.3 (C-4), 67.1 (C-5).

6-O- β -D-Хуlp: 105.8 (C-1), 75.4 (C-2), 78.6 (C-3), 71.2 (C-4), 67.0 (C-5).

30 мг циклосиверсиозид Е (1) ни 10 мл сульфат кислотасының 0.5 % ли метаноллы еритпеси менен 6 саат даўамында гидролиз қылынды. Реакцион араласпа суўытылғаннан соң оған суў қосылды хәм метанол айдап алынды. Гидролизат суўытылғаннан соң хлороформ менен шайқатылды. Хлороформлы экстракттан алынған қалдық суў менен жуўылды хәм роторлы айдағышта қурытылғанша айдалды. Қурытылған

қалдықты силикагелли колонкада еритіушілердің 1-система менен жууыу нәтийжесінде 13 мг циклосиверсигенин ажыратып алынды. Гидролизатда ксилоза барлығы еритіушілердің 7-системасын қолланып, ҚХ жәрдемінде анықланды.

Циклосиверсиозид F (Бирикпе B) (3), $C_{41}H_{68}O_{14}$, суйық. т. 260-261 °C (метанолда). [58,59].

1H ЯМР-спектр (C_5D_5N , δ , 0-TMS, м.у., J/Гц): 0.19 хәм 0.57 (2H-19, д., $^2J= 4Гц$), 0.94, 1.27, 1.27, 1.33, 1.40, 1.55, 1.97 (7xCH₃, с), 3.48 (H-3, д, д), 3.76 (H-6, т д), 2.50 (H-17, д), 3.08 (H-22, к);

3-O- β -D Xylp: 4.82 (H-1, $^3J= 7.1$ Гц), 4.00 (H-2), 4.11 (H-3), 4.18 (H-4), 3.66; 4.34 (2H-5);

6-O- β -D-Glcp: 4.87 (H-1, $^3J= 7.7$ Гц), 4.00 (H-2), 4.15 (H-3), 4.14 (H-4), 3.86 (H-5), 4.28; 4.42 (2H-6).

^{13}C ЯМР-спектр (C_5D_5N , δ , м.у., 0-TMS): 32. 50 (C-1), 30.25 (C-2), 88.82 (C-3), 42.88 (C-4), 52.76 (C-5), 79.10 (C-6), 34.96 (C-7), 46.25 (C-8), 21.02 (C-9), 29.03 (C-10), 26.32 (C-11), 33.63 (C-12), 45.28 (C-13), 45.98 (C-14), 46.25 (C-15), 73.68 (C-16), 58.28 (C-17), 19.98 (C-18), 28.98 (C-19), 87.30 (C-20), 28.54 (C-21), 35.18 (C-22), 26.24 (C-23), 81.95 (C-24), 71.25 (C-25), 27.06 (C-26), 28.25 (C-27), 21.02 (C-28), 29.13 (C-29), 16.87 (C-30);

3-O- β -D-Xylp: 107.86 (C-1), 75.67 (C-2), 78.05 (C-3), 71.10 (C-4), 66.98 (C-5);

6-O- β -D-Glcp: 105.12 (C-1), 75.67 (C-2), 79.02 (C-3), 72.00 (C-4), 78.52 (C-5), 63.40 (C-6).

35 мг циклосиверсиозид F (3) ди 15 мл сульфат кислотасының 0.5 % ли метаноллы еритпеси менен 5 саат дауамында гидролиз қылынды. Реакцион араласпа сууытылғаннан соң оған суу қосылды хәм метанол айдап алынды. Гидролизат сууытылғаннан соң хлороформ менен шайқатылды. Хлороформлы экстракттан алынған қалдық суу менен жууылды хәм роторлы айдағышта қурытылғанша айдалды. Қурытылған

қалдықты силикагелли колонкада еритіушілердің 1-система менен жууыу нәтийжесінде 10 мг циклосиверсигенин ажыратып алынды. Гидролизатда ксилоза хәм глюкоза барлығы еритіушілердің 7-системасын қолланып, ҚХ жәрдеминде анықланды.

Анықланған физика-химиялық константалары хәм ^1H хәм ^{13}C ЯМР-спектрлерине көре бирикпе В (3) ның циклосиверсиозид F пенен бирдей екенлиги мәлим болды.

Астрагалозид VII (бирикпе С) (4), $\text{C}_{47}\text{H}_{78}\text{O}_{19}$., суюқ. хәр. 289-292 °С (метанолда) [53].

^1H ЯМР-спектр ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, δ ,м.у., J/Гц): 0.20 хәм 0.59 (2H-19, д., $^2\text{J}=4$ Гц), 0.94, 1.27, 1.36, 1.36, 1.42, 1.67, 2.01 (7xCH₃), 3.53 (H-6), 4.86 (H-16), 2.43 (H-17), 3.89 (H-24). 3.50-5.10 (гениннің водород атомы хәм қант қалдығының протон сигналы).

3-O- β -D Xylp: 4.83 (H-1, $^3\text{J}=8$ Гц), 6-O- β -D-Glcp: 4.88 (H-1, $^3\text{J}=8$ Гц), 25-O- β -D-Glcp: 5.06 (H-1, $^3\text{J}=8$ Гц).

^{13}C ЯМР-спектр ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, δ , м.у., 0-TMC): 32.45 (C-1), 30.32 (C-2), 88.86 (C-3), 42.98 (C-4), 52.48 (C-5), 79.20 (C-6), 34.48 (C-7), 45.75 (C-8), 21.08 (C-9), 29.02 (C-10), 26.02 (C-11), 33.94 (C-12), 45.75 (C-13), 46.47 (C-14), 45.99 (C-15), 73.50 (C-16), 58.12 (C-17), 21.05 (C-18), 28.92 (C-19), 87.20 (C-20), 27.97 (C-21), 35.28 (C-22), 26.25 (C-23), 82.18 (C-24), 78.60 (C-25), 23.01 (C-26), 25.92 (C-27), 19.62 (C-28), 28.86 (C-29), 16.56 (C-30).

β -D-Xylp: 107.68 (C-1), 75.10 (C-2), 78.94 (C-3), 71.42 (C-4), 66.99 (C-5), β -D-Glcp 104.96 (C-1), 75.54 (C-2), 78.45 (C-3), 72.02 (C-4), 78.18 (C-5), 62.80 (C-6). β -D-Glcp; 99.02 (C-1), 75.54 (C-2), 78.45 (C-3), 71.42 (C-4), 78.18 (C-5), 62.80 (C-6).

Бирикпе С (4) ди астрагалозид VII менен бирдейлиги олардың физикалық-химиялық константалары хәм ЖҚХ тийкарында салыстырыу арқалы да тастыйықланды.

ЖУЎМАҚ

1. *Astragalus transcaspicus* өсимлигиниң жер үстки бөлиминен жәми болып 2 үштерпенли гликозидлери ажыратып алынды.

2. *Astragalus transcaspicus* өсимлигиниң жер үстки бөлиминен үштерпенли гликозидлери бирикпелерин ажыратып алыў схемасы ислеп шығылды.

3. Циклосиверсиозид E ниң химиялық дүзилиси ^1H ҳәм ^{13}C ЯМР спектрлары ҳәм үлги менен ЖҚХ усыллары арқалы анықланды.

4. Циклосиверсиозид F циклосиверсигениниң 3-О-β-D-ксилопиранозид, 6-О-β-D-глюкопиранозиди екенлиги дәлийленди.

5. Астрагалозид VII ниң дүзилиси 3-О-β-D-ксилопиранозид, 6,25-ди-О-β-D-глюкопиранозид-20R,24S-эпоксициклоартан-3β,6α,16β,25-тетраол екенлиги анықланды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЯТЛАР

I. Ҳуқуқий- норматив ҳужжетлер

1. Ўзбекистон Республикаси Конституцияси.-Т.: Ўзбекистон, 2018
2. Ўзбекистон Республикаси таълим тўғрисидаги қонуни 1997 йил. 29 август
3. Ўзбекистон Республикаси «Таълим тўғрисида»ги қонуни 1997йил. 29 август
4. Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамасининг «Магистратура тўғрисида» ги низоми .2015 й 2 март,36 сонли Ўзбекистон Республикаси қонун ҳужжатлари тўплами,2015 й.9(665)-сон , 98- мода.
5. «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида» ги Ўзбекистон Республикаси Президентининг ПФ-4947- сонли Фармони, 2017й, 7 февраль, Ўзбекистон Республикаси қонун ҳужжатлари тўплами Ўзбекистон Республикаси қонун ҳужжатлари тўплами , 6- сон ,70- мода,20-сон 354- мода, 23- сон , 448-мода.

II. Басшы әдебиятлар:

1. Мирзиёев Ш.М. Эркин ва фарован демократик Ўзбекистон давлатини биргаликда барпо этамиз.-Тошкент: «Ўзбекистон» НМИУ. 2016.
2. Мирзиёев Ш.М. қонун устуварлиги ва инсон манфаатларини таъминлаш юрт тараққиёти ва халқ фарованлигининг гарови. - Тошкент: «Ўзбекистон» НМИУ. 2016.
3. Мирзиёев .Ш.М. буюк келажакимизни март ва олижаноб халқимиз билан бирга қўрамиз.- Тошкент Ўзбекистон НМИУ. 2017.
4. Мирзиёев .Ш.М. Танқидий таҳлил, қатъий тартиб – интизом ва шахсий жавобгарлик –ҳар бир раҳбар фаолиятининг кундалик қонидаси булиши керак.- Тошкент Ўзбекистон НМИУ. 2017.

5. Мирзиёев . Ш.М . Миллий таракқиёт юлумизни қатъият билан давом эттириб, янги босқишга кўтарамиз. I жилд. .- Тошкент Ўзбекистон НМИУ. 2018.

III. Арнаўлы әдебиятлар:

1. Пасешниченко В.А., Гусева А.Р. О биосинтезе и физиологической роли фитостеринов // Усп. биол. химии. – Москва, 1973. –Т. 14, – С. 254.
2. Пасешниченко В.А. Биосинтез и биологическая активность растительных терпеноидов и стероидов. Итоги науки и техники. // *Биологическая химия*, – Москва, 1987. – Т. 25, – С. 88-99.
3. Лукнер М. Вторичный метобализм у микроорганизмов, растений и животных. – Москва, 1979. – С. 120-237.
4. Мамедова Р. П., Исаев М. И. Тритерпеноиды растений *Astragalus* // *Химия природ. соедин.* - Ташкент, 2004. – № 4 . – С. 257-293.
5. Voar R. B., Romer C. R. Cycloartane triterpenoids. // *Phytochemistry*. – Oxford. 1975. -V.14 (5-6). – P. 1143-1146.
6. Исаев М. И., Горовиц М. Б., Абубакиров Н. К. Прогресс химии циклоартанов // *Химия природ. соедин.* – Ташкент, 1989. – № 2. – С. 156-175.
7. Мамедова Р. П., Исаев М. И. Тритерпеноиды растений *Astragalus* // *Химия природ. соедин.* - Ташкент, 2004. – № 4 . – С. 257-293.
8. Пасешниченко В.А., Гусева А.Р. О биосинтезе и физиологической роли фитостеринов // Усп. биол. химии. – Москва, 1973. –Т. 14, – С. 254.
9. Исаев М. И., Горовиц М. Б., Абубакиров Н. К. Прогресс химии циклоартанов // *Химия природ. соедин.* – Ташкент, 1989. – № 2. – С. 156-175.
10. А.Н.Свечникова, Р.Умарова, М.Б.Горовиц. Тритерпеновые гликозиды *Astragalus* и их генины. II.Строение циклосиверсигенина. *Химия. природ.соедин.*, С. 67-76, №1, (1981).

11. А.Н.Свечникова, Р.Умарова, М.Б.Горовиц, Абубакиров Н. К. Тритерпеновые гликозиды *Astragalus* и их генины. IV. Циклосиверсиозид E- новый дигликозид из *Astragalus siversianus*. Химия. природ.соедин., С. 204-211, №2, (1982).
12. Р.Умарова, А.Н.Свечникова, Н.Д. Абдуллаев, М.Б.Горовиц, Абубакиров Н. К. Тритерпеновые гликозиды *Astragalus* и их генины. XV. Циклосиверсиозид В и D из *Astragalus basineru*. Химия. природ.соедин., С. 188-191, №2, (1984).
13. М.А. Агзамова, М.А. Исаев, М.Б.Горовиц, Р.Умарова, Н. К. Абубакиров. Тритерпеновые гликозиды *Astragalus* и их генины. XIX. Циклоартановые соединения и стеринны из *Astragalus pamirensis* и *Astragalus pterocerphalus*. Химия. природ.соедин., С. 117-118, №1, (1986).
14. Б.А. Имомназаров, М.И. Исаев. Тритерпеновые гликозиды *Astragalus* и их генины. XXXVI. Циклоартаны *Astragalus uninodus*. Химия. природ.соедин., С. 437, №3, (1991).
15. М.А. Агзамова, М.И. Исаев. Тритерпеновые гликозиды *Astragalus* и их генины. LVI. Циклокантозид-новый циклоартановый гликозид. Химия. природ.соедин., С. 194-199, №2, (1998).
16. Р.Ж. Каримов. Кандидатский диссертация. 2002 год.
17. М.А. Исаев, М.Б.Горовиц, Н. К. Абубакиров. Тритерпеновые гликозиды *Astragalus* и их генины. XXVI. Циклоартаны и стеринны *Astragalus shachirudensis*. Химия. природ.соедин., С. 136-137, №1, (1988).
18. М.А. Исаев, М.Б.Горовиц, Н. К. Абубакиров. Тритерпеновые гликозиды *Astragalus* и их генины. XXX. Циклоаралозид А из *Astragalus amarus*. Химия. природ.соедин., С. 806, №6, (1989).
19. Т.Х. Наубеев. Циклоартановые гликозиды из растения *Astragalus chivensi* Bunge и *Astragalus flexus* Fisch.: Дисс. ... канд. хим. наук. – Ташкент, 2011г
20. К.К. Утениязов. Циклоартановые гликозиды из растения *Astragalus globiceps*. 2001 г.

21. Исаев М.И., Горовиц М.Б., Абубакиров Н.К. Тритерпеноиды циклоартанового ряда // *Химия природ. соедин.* – Ташкент, 1985. – №4. – С. 431-478.

22. Tunmann P und Wienecke H. Uber das erste kristalline Bitterstoff-Glycosid der Cucurbitaceen I Isolierung und Eigenschaften des Bryoamarids. // *Arciv Der Pharmazie.* – Weinheim, 1960, – №2. – P. 195-202.

23. Kitagawa I., Wang H. K., Takagi A., Fuchida M., Miura I., Yoshikawa M. Saponin and Sapogenol. XXXIV. Chemical constituents of Astragali Radix, the Root of *Astragalus membranaceus* Bunge. (1). Cycloastragenol, the 9,19-Cyclolanostane-type Aglycone of Astragalosides, and the Artifact Aglycone Astragenol // *Chem. Pharm. Bull.* – Tokyo, 1983. – V.31. – N.2. – P. 689-697.

24. Wojcechowski Z, Jelonkiewich-konador A. Tomaszewski. M, Jankowski J, Kasprzyk Z. The structure of glycosides of olenolic acid isolated from the roots of *Calendula officinalis*. // *Phytochemistry.* – Oxford, 1971. – V.10, – P. 1121-1124.

25. Barua A.K., Chakravarti. S, Basak A., Ghosh A., Chakrabarti P. A new triterpene glycosides from *Mollugohirta*. // *Phytochemistry.* – Oxford. 1976. –V. 15, – P. 831-832.

26. Itoh. T, Tamura. T, Iida. T., Matsumoto. T. Gas chromatographic differentiation of 4-desmethyl-4-monomethyl and 4,4-dimethyl sterols. Part II. Differentiation of sterols based on α_{AC} -values on four stationary. // *Steroids.*- San Francisco. 1975. – V.26, – P. 93-106.

27. Bentley H. R., Henry J. A., Irvine D. S., Spring F. S. Triterpene resinols and related acids. Part XXVIII. The non-saponifiable fraction from *Strychnos nux-vomica* seed fat: the structure of cycloartenol. // *J. Chem. Soc.* – Washington, 1953. – P. 3673-3678.

28. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строения органических соединений. – М.: Мир, 1965. – С. 25.

29. Cole A. R. H. Infra-red spectra of natural products. Part III. Cycloartenol and phyllanthol. // *J. Chem. Soc.* – Washington, 1954. – P. 3810-3812.

30. Рашкес Я. В. Об основах применения инфракрасной спектроскопии в органической химии. – Ташкент, 1963. Ўзбекистон ССР Фанлар Академиясининг нашириёти. – С. 19-21.

31. Кучербаев К.Дж. Циклоартановые гликозиды из растения *Astragalus unifoliolatus*: Дисс. ... канд. хим. наук. – Ташкент, 2010, 120 с.

32. McCrindle R., Djerassi C. Cycloart-23-ene-3,25-diol: A new cyclopropane containing triterpene from *Tilandsia usneoides* (Spanish moss). // *Chem. and Ind.*, – London, 1961. – P. 1311-1312.

33. Ritchie E., Senior R.G., Teylor W.C. Cycloneolitsin, a cyclopropanoid triterpene ether with a novel side-chain. // *Aust.J.Chem.* – 1969, – V.22, – №11. – P. 2371-2387.

34. Луцкий В.И., Громва А.С., Хамидуллина Е.А., Оуэн Н.Л. Структурные исследования и биологическая активность тритерпеноидов растений рода *Thalictrum*. // *Химия природ.соедин.* – Ташкент, 2005. – №2. – С. 97-114.

35. Кравцов В. Х., Биюшкин В. Н., Реброва О. Н., Исаев М. И., Горовиц М. Б., Алания М. Д., Абубакиров Н. К. Тритерпеновые гликозиды *Astragalus* и их генины. XXVII. Рентгеноструктурное исследование циклогалегигенина. // *Химия природ. соедин.* – Ташкент, 1988. – № 4. – С. 541-546.

36. Verotta L., Tato M., El-Sebakhy N.A., Toaima S.M. Cycloartane triterpene glycosides from *Astragalus Siebri*. // *Phytochemistry.* – Oxford. 1998. –V. 48, – № 8, – P. 1403-1409.

37. Исаев М. И., Абубакиров Н. К. Тритерпеновые гликозиды *Astragalus* и их генин. XXX. Циклоаралозид А из *Astragalus amarus*. // *Химия природ.соедин.* – Ташкент, 1989. – №6. – С. 806-809.

38. Исаев М. И. Тритерпеновые гликозиды *Astragalus* и их генины. XXXIX. Циклоаралозид D из *Astragalus amarus* // *Химия природ. соедин.* – Ташкент, 1991. – № 4. – С. 526-528.
39. Chen Y.-Q., Azi-Guli and Luo Yong-Rong. Astrailienin A from *Astragalus iliensis* // *Phytochemistry.* – Oxford, 1990. – V.29. – P. 1941-1943.
40. Исаев М. И., Абубакиров Н. К. Тритерпеновые гликозиды *Astragalus* и их генины. XXXV. Циклоаралозид С из *Astragalus amarus*. // *Химия природ. соедин.* – Ташкент, 1990. – № 6. – С. 783-787.
41. Исаев М. И., Имомназаров Б. А. Тритерпеновые гликозиды *Astragalus* и их генины. XXXVII. Циклоаралозид F из *Astragalus amarus*. // *Химия природ. соедин.* – Ташкент, 1991. – № 3. – С. 374-377.
42. R.W.Baily, J.B.Prodham. Advances in Carbohydrate Chemistry, 17,121.9(1962).
43. Nakomori.S Rapid permetilation of glycolipids and polysaccharides, catalyzed by methylsulfinil carbanion in dimethyl sylfoxide J.Biochem. 1964, V.55, P.205-208.
44. Nakomori.S Rapid permetilation of glycolipids and polysaccharides, catalyzed by methylsulfinil carbanion in dimethyl sylfoxide J.Biochem. 1964, V.55, P.205-208.
45. В.А.Деревицкая, Г.С.Кикоть, Н.К.Кочетков, Изв. АН СССР сер. Хим, 761(1964).
46. Lance D.G, Jones J K.N. Gas chromatography of derivatives of the methyl ethers of D-xylosides. Can. J. Chem., 1967, V.45, P.1955-1998.
47. M.Abdel-Akher, F.Smith. The Constitution of Glycogen. Arch. Biochem. And Biophys., 1958,78,451.
48. А.С.Громова, В.И.Луцкий, А.А.Семенов, В.А..Денисенко, В.В.Исаков. Тритерпеновые сапонины из *Thalictrum Minus*.III. Строение таликогенина. *Химия.природ.соедин*, 207, (1984).
49. L.H. Briggs., L.S.Vining. The Mode of Linkage in the Trisaccharide Moiety of Solanine and Solasonine. J. Chem. Soc., 1953, 2809.

50. Kitagawa I., Wang H.K., Saito M., et.al. Saponin and sapogenol. XXXVI. Chemical constituents of Astragali radix, the root of *Astragalus membranaceus* Bunge.(3). Astragalosides III, VI, and VI, iethulastragaloside I and isoastragalosides I and II. // Chem. Pharm. Bull. 1983. V. 31. P. 709-715.

51. F.W.Wehrli, T.Nishida. Progress in the Chemistry of Organic Natural Products.Wien-New York, 36,174.(1979).

52. А.Н.Свечникова, Р.Умарова, Н.Д.Абдуллаев, М.Б.Горовиц, Н.К.Абубакиров. Тритерпеновые гликозиды *Astragalus* и их генины. VII.Строение циклосиверсиозидов А иС. Химия. природ.соедин.,629,(1982).

53. I.Kitagawa, H.K.Wang, M.Yoshikawa. Saponin and sapogenol. XXXVII. Chemical constituents of Astragali radix, the root of *Astragalus membranaceus* Bunge. (4). Astragalosides VII and VIII. // Chem.Pharm.Bull., 1983,V.31, P.716-722. .

54. Н.К.Кочетков и др., Химия углеводов , Изд.Химия, Москва, 440, 498

55. Наубеев Т.Х., Утениязов К.К. Строение циклохивинозида С из растения *Astragalus chivensis* // Химия природ. соедин. – Ташкент, 2007. – №5. – С. 460-462.

56. Свечникова А. Н., Умарова Р. У., Горовиц М. Б., Абубакиров Н. К. Тритерпеновые гликозиды *Astragalus* и их генины. IV. Циклосиверсиозид Е – новый дигликозид из *Astragalus sieversianus* // Химия природ. соедин. – Ташкент, 1982. – № 2. – С. 204-207.

57. Утениязов К.К., Саатов З., Левкович М.Г., Абдуллаев Н. Дж. Строение циклоглобисепозида А из *Astragalus globiceps* // Химия природ. соедин.-Ташкент, 1998. -№.4 - С. 509-514.

58. Наубеев Т.Х., Утениязов К.К., Тлегенов Р.Т., Утениязов К.У. Строение циклохивинозида D из надземной части растения *Astragalus chivensis* // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2008. – №2. – С. 29-33.

59. Наубеев Т.Х., Утениязов К.К., Качала В.В., Шашков А.С. Циклоартаны *Astragalus flexus* // Химия природ. соедин. –Ташкент, 2007. – №3. – С. 298.

60. Свечникова А. Н., Умарова Р. У., Горовиц М. Б., Абдуллаев Н. Д., Абубакиров Н. К. Тритерпеновые гликозиды *Astragalus* и их генины. XI. Циклосиверсиозид G - тригликозид из *Astragalus sieversianus* // Химия природ. соедин. – Ташкент, 1983. – № 3. – С. 312-321.

Илимий мақалалар

1.Dosanova G.M., Nurimbetov B.Ch., Turdimuratov E.M., Karlibaeva B.P., Maulenberganova V.V.THE HEAT-INSULATING COMPONENTS ON THE BASIS OF INFATED VERMICULITE /Қарақалпақстанда илим ҳәм тәлим.

3-сон Нукус 2017й. стр.28

2.Турдымуратов Э.М., Бекполатова Б.М., Бектурсынова А.П., Султанов А.А., Утениязов К.К. Циклоунифолизида из растения Астрагала лисовидного произрастающего в республике Каракалпақстан.

Магистрлардың илимий мийнетлериниң топламы Нөкис-2018.стр.25

Интернет мағлуматлар

<http://www.press-servis.u>

<http://www.gov.uz>

<http://www.ziyonet.uz>

<http://www.edu.uz>

www.nimfogo.uz