

ЎЗБЕКИСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ЖОҚАРЫ ҲӘМ ОРТА АРНАЎЛЫ  
БИЛИМЛЕНДИРИЎ МИНИСТРЛИГИ

БЕРДАҚ АТЫНДАҒЫ ҚАРАҚАЛПАҚ МӘМЛЕКЕТЛИК УНИВЕРСИТЕТИ

ОРГАНИКАЛЫҚ ҲӘМ ОРГАНИКАЛЫҚ ЕМЕС ХИМИЯ КАФЕДРАСЫ

УДК 54.71

Қолжазба хуқықында

**Орoзoвa Шaхнoзa Шaрaпaтдин қызы**

**“*Astragalus micidus* өсимлигинин циклоартан гликозидлерин үйрениў”**

5A140501-Химия (Биоорганикалық химия) қәнигелиги

Магистр академик 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

Органикалық ҳәм органикалық

емес химия кафедрасы баслығы:

Илимий басшы:

х.и.к.,доцент К.К.Утениязов

\_\_\_\_\_

х.и.к.,доцент К.К.Утениязов

\_\_\_\_\_

**НӨКИС-2017**

## Мазмуну

	<b>КИРИСИҰ</b>	3
<b>I БАП.</b>	<b>ЦИКЛОАРТАН ТРИТЕРПЕНОИДЛАРЫ</b> (Илмий әдебиетларға шолыу)	7
1.1	Циклоартанлар ҳаққында улыуа мағлыуат	7
1.2	<i>Astragalus</i> түркими өсимликлериниң циклоартан бирикпелери	8
1.3	Қурамалы эфирли тәбиятқа ийе циклоартан бирикпелери	10
1.4	Циклокантогенин ҳәм циклоасгенин С гликозидлериниң химиялық трансформациясы	13
1.5	Циклоартан бирикпелерин өсимлик қурамынан ажыратып алыу	28
1.6	Циклоартан генинлерин синтез қылып алыу	30
1.7	Циклоартан бирикпелери дүзилисин физикалық изертлеу усыллары жәрдемінде анықлау	36
1.7.1	Циклоартан бирикпелериниң ИҚ-спектрлери	37
1.7.2	Циклоартан бирикпелерин <sup>13</sup> C ҳәм <sup>1</sup> H-ЯМР- спектроскопия усыллары жәрдемінде анықлау	38
1.8.	Циклоартанлы гликозидлердиң углевод бөлимин анықлау усыллары	43
1.9.	Циклоартан бирикпелердиң биологиялық активлиги	48
<b>II. БАП</b>	<b><i>ASTRAGALUS MICIDUS</i> ӨСИМЛИГИНИҢ ЦИКЛОАРТАН ГЛИКОЗИДЛЕРИ</b> (Нәтийжелердиң улыуамаластырылған талықлауы)	51
2.1	<i>Astragalus micidus</i> өсимлиги циклоартан гликозидлери	51
2.2	<i>Astragalus micidus</i> өсимлигинен ажыратып алынған циклоартанлардың идентификациясы	53
<b>III БАП.</b>	<b>ТӘЖИРИЙБЕ БӨЛИМИ</b>	57
3.1.	Тәжирийбениң объекти ҳәм усыллары	57
3.2	<i>Astragalus micidus</i> циклоартанлары. Өсимликти экстракция қылыу ҳәм бирикпелерге ажыратыу	58
	<b>Жуумақ</b>	60
	<b>ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЯТЛАР</b>	61

## КИРИСИҰ

**Теманың тийкарламасы хәм актуаллығы:** Хәзирги заман талапларының бири дәрилик өсимликлерден инсан организми ушын зыянсыз биологиялық актив болған препаратлар алыў болып есапланады. Өсимликлерден алынатуғын дәрилик препаратларға излениўлер күннен - күнге артып бармақта. Буған тийкарғы себеп олардың медицинада қолланылатуғын синтетик дәри препаратларына салыстырғанда аз зәхәрлиги хәм ислетилиў муғдары азлығы болып табылады.

Соның ушын дәрилик препаратлар дереги болған таза өсимлик түрлерин табыў, олардан биологиялық актив бирикпелерди ажыратып алыў, дүзилесин үйрениў, физик-химиялық қәсийетлерин анықлаў, физиологиялық актив таза затларды табыў хәм олар тийкарында таза дәрилик препаратлар жаратыў заманагөй биоорганикалық химия алдындағы машқалалардан бири есапланады.

Хәзирги ўақытта хәр қыйлы туўысларға киретуғын 400 ден аслам дәрилик өсимликлер медицинада кең қолланылып келинбекте. Олар бурынғы дәўирден тәўипшиликте хәр қыйлы кеселликлерге қарсы қолланып келинген, сондай ақ, кең тарқалған хәм қәўипли асқазан ишек, жүрек қан тамыр, тери хәм хәр қыйлы этиологиядағы басқа каселликлер, хәтте зыянлы өсимтелерди даўалаўда да ислетип келинген.

Хәзирги ўақытта өсимликлерден ажыратып алынатуғын дәри препаратларының саны жәнеде артып бармақта. Астрагал түркими өсимликлеринен ажыратып алынған циклоартан бирикпелери биологиялық актив затлар болып, олардың көпшилиги дәрилик қәсийетке ийе.

Қурамында биологиялық актив затларға ийе Астрагал түркими өсимлигиниң айрым ўәкиллери дәслептен халық медицинасында хәр қыйлы кеселликлерге қарсы кең қолланып келинген.

Астрагал түркими өсимликлеринен ажыратып алынған циклосиверсиозид D хәм оның дүзилис анологлары вирусқа қарсы хәм

исикке қарсы активликке ийе. Бул гликозидлер интерферолаўши қәсийетке ийе.

*Astragalus mongholicus* Bunge өсимлигиниң тамыры Қытай фармакологиясында тонусды жақсылаўшы, сидик айдаўшы хәм рақға қарсы дәри сыпатында жәншәнниң орнында пайдаланылады.

*Astragalus membranaceus* Bunge өсимлиги гликозидлери қан басымының пәсейиўиниң алдын алыўшы хәм кардиотоник активликке ийе.

*Astragalus dasyanthus* Pall. өсимлиги препаратлары гипотензив, седатив хәм кардиотоник тәсирге ийе.

Туркияның Анталия қаласында дәслептен астрагал өсимлигин тамыры суўлы экстрактин лейкомияға қарсы хәм жара питириўши дәри ретинде пайдаланып келинген. Туркия флорасындағы *Astragalus trojanus* Stev. өсимлигинен ажыратылған циклоартан гликозидлери, сондай ақ циклосиверсиозид В иммуностимулятор тәсирине ийе.

*Astragalus* өсимликлери қурамында кең тарқалған хәм дүзилиси хәр қыйлы болған кең спектрдеги биологик активликке ийе циклоартан бирикпелери хәзирги күнде илимпазлардың дыққатын өзине тартып келмекте.

**Объекти хәм предмети.** Жумыстың объекти - алдын үйренілмеген *Astragalus micidus* өсимлиги. Предмети- Циклоартан қатары үштерпенли гликозидлери.

**Мақсети хәм ўазыйпасы.** Магистрлик диссертация жумысының мақсети Ўатанымыз аймағында өсетуғын *Astragalus micidus* өсимлигиниң химиялық қурамын изертлеў, жәнеде олардан биологиялық актив болған бирикпелерди ажыратыў хәм индивидуал компонентлерди идентификациялаў, ажыратылған молекулалардың дүзилисин заманагөй спектрал хәм химиялық жоллар менен анықлаў болып есапланады.

Жоқарыда қойылған мақсетке қарай магистрлик диссертация жумысының ўазыйпалары төмендегилерден ибарат: 1). *Astragalus micidus* өсимлигиниң химиялық қурамын изертлеў; 2). *Astragalus micidus*

өсімлігінен хроматографиялық ажыратыу ұсылларын қолланып биологиялық актив болған циклоартан қатары бирикпелерды индивидуал халда ажыратыу; 3) Ажыратып алынған бирикпелердың дүзилісін анықлау хәм алдыннан белгили болған затлар менен идентификация қылыу;

**Илимий жаңалығы.** Магистирлик диссертация жұмысында биринши мәрте Ұатанымыз аймағында өсетуғын *Astragalus micidus* өсімлігіннің химиялық қурамы изертленип, қурамынан биологиялық актив болған циклосиверсиозид F хәм G циклоартан қатары гликозитлери ажыратылып олардың дүзилісін анықлау әмелге асырылған.

**Изертлеудің тийкарғы мәселлери хәм болжаулары.** *Astragalus micidus* өсімлігіннің жер үстки бөлеги циклоартан қатары бирикпелерине бай дерек екенлиги көрсетип берилип, бул өсімліктің жер үстки бөлегинен үш циклоартан қатары бирикпелери ажыратылып алынады. *Astragalus micidus* өсімлігіннен циклоартан қатары бирикпелерди ажыратыу сызылмасы ислеп шығылады хәм бутанол фракциясынан жәми үш гликозидли тәбиятлы циклосиверсиозид F хәм G циклоартан қатары бирикпелери ажыратып алыныуы ушын тәжирийбе шараяты анықланады, ажыратып алынған циклосиверсиозид F хәм G нин дүзиліси химиялық хәм спектрал ұсыллар менен анықланады. Ажыратып алынған бирикпелер хәм *Astragalus micidus* өсімлігіннің бутанол фракциясы фармакологиялық изерлеу ушын бериледи.

**Изертлеу темасы бойынша әдебиятлар түсіндірмесі (анализи).** Диссертация темасы бойынша 62 атамадағы шет ел хәм республика маштабындағы илимий мийнетлерге әдебий шолыу жасалған.

**Изертлеуде қолланылған методика.** *Astragalus micidus* өсімлігіннен циклоартан қатары бирикпелерди ажыратыу сызылмасы ислеп шығылып, бул өсімлікті n-бутанол менен экстракциялау арқалы оның бутанол фракциясынан жәми үш гликозитли тәбиятлы циклосиверсиозид F хәм G циклоартан қатары бирикпелери ажыратып алыу хәм олардың дүзилісін химиялық хәм спектрал ұсыллар менен

анықлау әмелге асырылған.

**Изертлеу нәтижелігінің теориялық хәм илимий әхмийети.** Циклоартан қатары гликозитлердің дүзилісі кислоталарға шыдамсыз болып, оның тәсірінде агликон хәм қант қалдығына тарқалады. Диссертация жұмысының нәтижелері бойынша 4 тезис баспадан шықты. *Astragalus micidus* өсімлігі ӨзРИА акедемик С.Ю.Юнусов атындағы Өсімлік затлары химиясы институты гликозидлер химиясы лабораториясында іслеп шығарылуы алдында турған кардиопротектор тәсірге ийе циклосиверсиозид F дің шийкі зат дерегі бола алады.

**Жұмыстың дүзилісі хәм сыпатламасы.** Диссертация кирісіуден, үш баптан, жұмақтан хәм пайдаланылған әдебиятлар дизиминен турады.

# I БАП. ЦИКЛОАРТАН ТРИТЕРПЕНОИДЛАРЫ

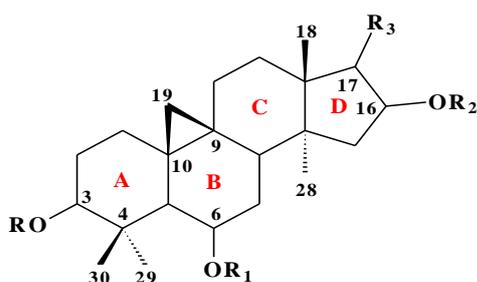
(Илмий әдебиятларға шолыў)

## 1.1. Циклоартанлар ҳаққында улыўма мағлыўмат

Тәбийий затлар арасында циклоартан қатары тритерпен бирикпелери әҳмийетли орын ийелейди. Циклоартан бирикпелери – тәбийий изопреноидлар болып, жер шарында ушырайтуғын өсимликлер қурамында кең тарқалған. Циклоартан бирикпелери 20 дан аслам өсимликлер қурамынан ажыратып алынған хәм дүзилиси анықланған.

Циклоартан қатары тритерпен тийкарын 9,19-үш ағзалы циклопропан хәмде 4, 4; 13- хәм 14-жағдайларда метил группасын тутыўшы пергидроциклопентано-фенантреннен ибарат ҳалқалы скелет курайды. Циклоартан бирикпелери өсимликлер қурамында тийкарынан қант қалдығы болған (агликон) хәм қант қалдығы менен бириккен ҳалда ушырайды.

Циклоартан бирикпелердин улыўмаластырылған формуласы төмендегише келтириў мүмкин:



$R, R_1, R_2$  - ларды Н-атомы, углеводлар қалдықлары, ацетил хәм метил орынбасарлары ийелейди.  $R_3$  қаптал шынжыры ацикленген хәм эпокси ҳалында болыўы мүмкин. Өсимлик биосинтези ўақтында бул орынбасарлар хәр қыйлы функционал группаларға айланады.

Циклоартан бирикпелери өсимликлер қурамында тийкарынан қант болмаған (агликон) формасында хәм қант пенен бириккен ҳалда ушрайды.

Циклоартан бирикпелери дүзилиси қурамалы бирикпелер болып, қант бириккен бирикпелери 1-8 қант қалдыққа шекем биригеди. Олар гидроксил хәм карбоксил группалар арқалы бириккен болады. Углевод

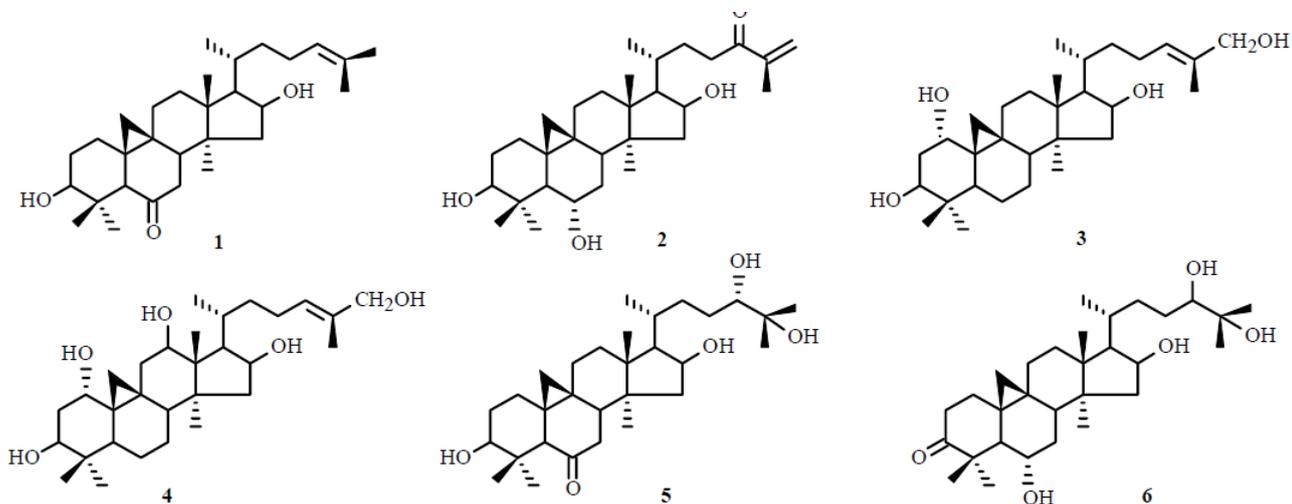
бөлими тийкарынан D-глюкуроновая кислота, D-глюкоза, D-галактоза, D-фукоза, L- рамноза, D-хиновоза, D-ксилоза хәм L-арабинозалардан қуралған болады.

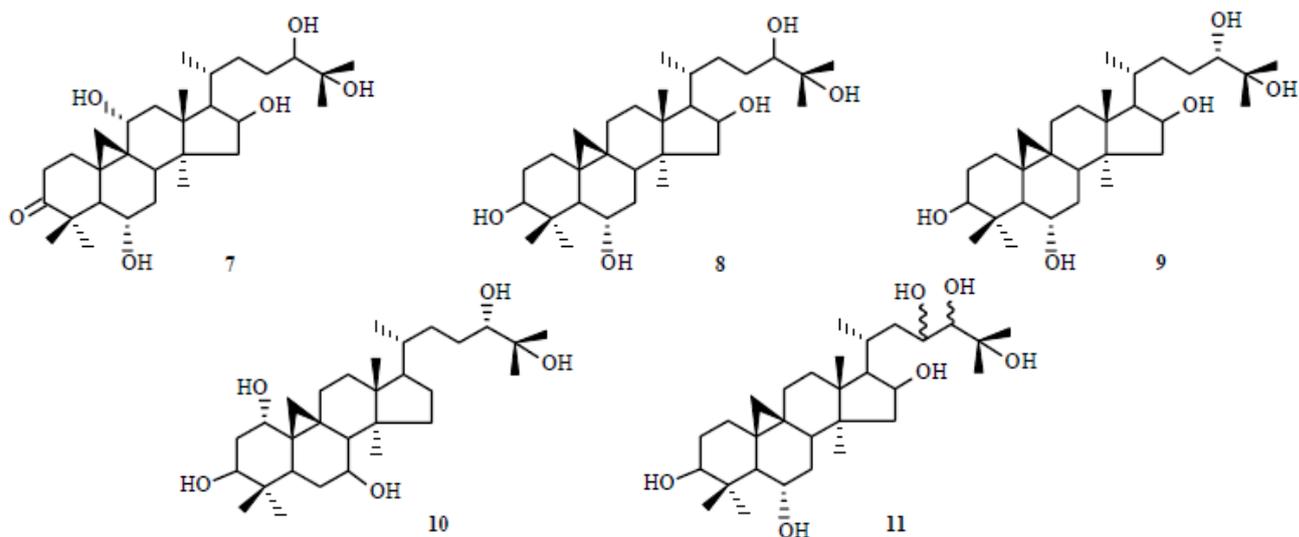
## 1.2. *Astragalus* түркими өсимликлери циклоартан бирикпелери

*Astragalus* түркими өсимликлеринен **1-30** генин характерге ийе бирикпелер ажыратып алынған. Ажыратылған циклоартан гликозидлериниң агликон бөлими төмендеги группаларға бөлинеди: циклосиверсигенин, циклогалагенин, циклокантогенин, циклоасгенин А, В, С, циклоорбогенин х.т.б. Солардың ишинде **6, 7, 14, 16** метилстероидлар еркин ҳалында өсимлик қурамынан табылған.

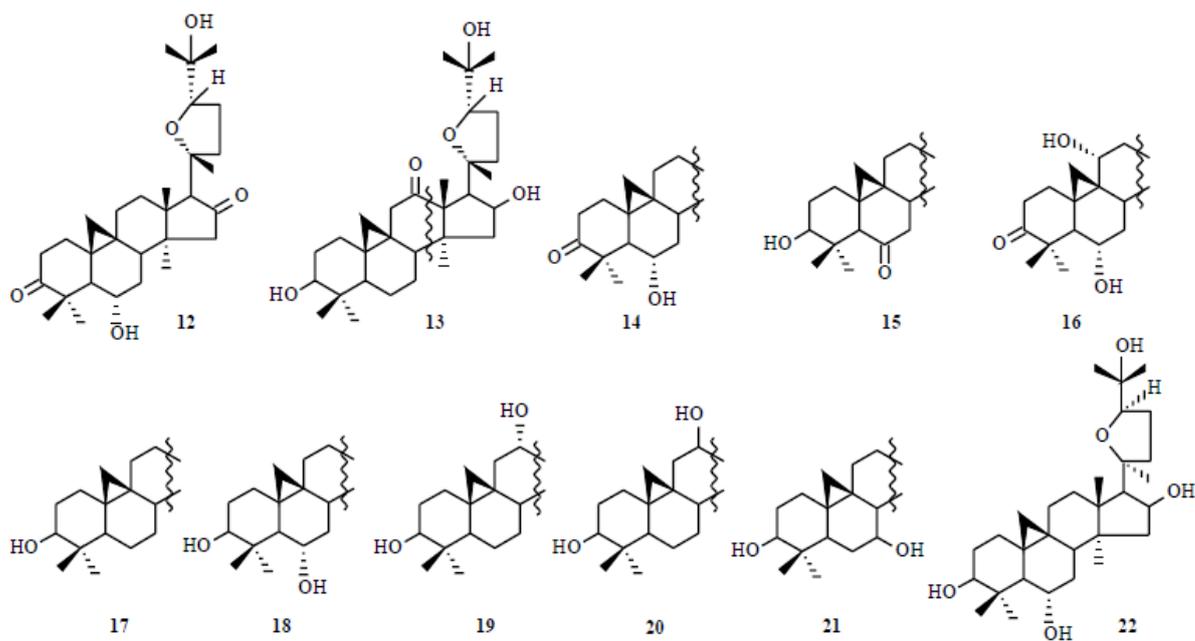
Келтирилген **1-30** генинлердиң дүзилиси хәр қыйлы болып олардың көпшилиги қаптал шынжыр менен ажыралады. *Astragalus* түркими өсимликлеринен ажыратылған генинлердиң қаптал шынжырлары 6 дүзилис типке бөлинеди:

- 1) Қаптал шынжыры ацикиллик болған циклоартанлар (**1-11**),
- 2) 20-24-эпоксициклоартанлар (**12-22**)
- 3) 16 $\beta$ ,23;16 $\alpha$ ,24-диэпоксициклоартанлар (**23-26**)
- 4) 16 $\beta$ ,24; 20,24-диэпоксициклоартанлар (**27**)
- 5) 20,25-эпоксициклоартанлар (**28**)
- 6) 24-нор-16 $\beta$ ,23-эпоксициклоартанлар (**29,30**)

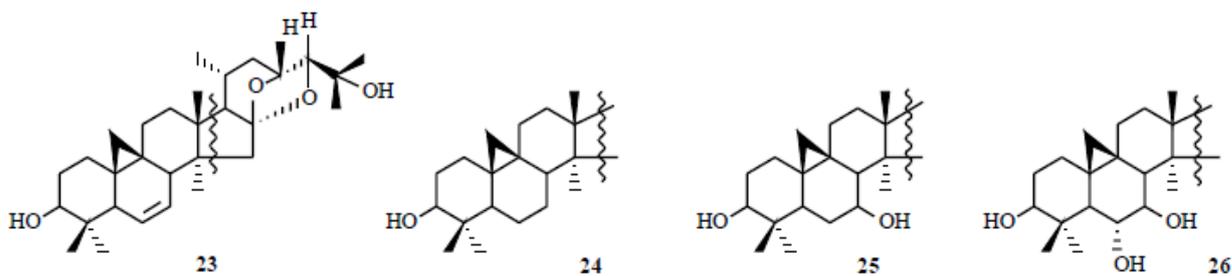




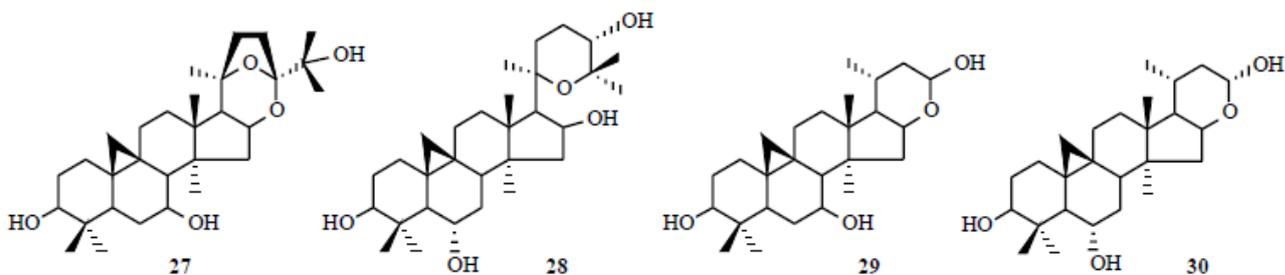
Қаптал шынжыры ацикиллик болған циклоартанлар (1-11),



20-24-эпоксициклоартанлар (12-22)



16 $\beta$ ,23;16 $\alpha$ ,24-диэпоксициклоартанлар (23-26)



16 $\beta$ ,24; 20,24-диэпоксициклоартанлар, 20,25-эпоксициклоартанлар, 24-нор-16 $\beta$ ,23-эпоксициклоартанлар (29,30)

### 1.3. Қурамалы эфирли тәбиятқа ийе циклоартан бирикпелери

Циклоартан гликозидлери өсимлик қурамында ушырасатуғын стероидлы бирикпелер болып, олар өсимлик биосинтезинде қатнасады.

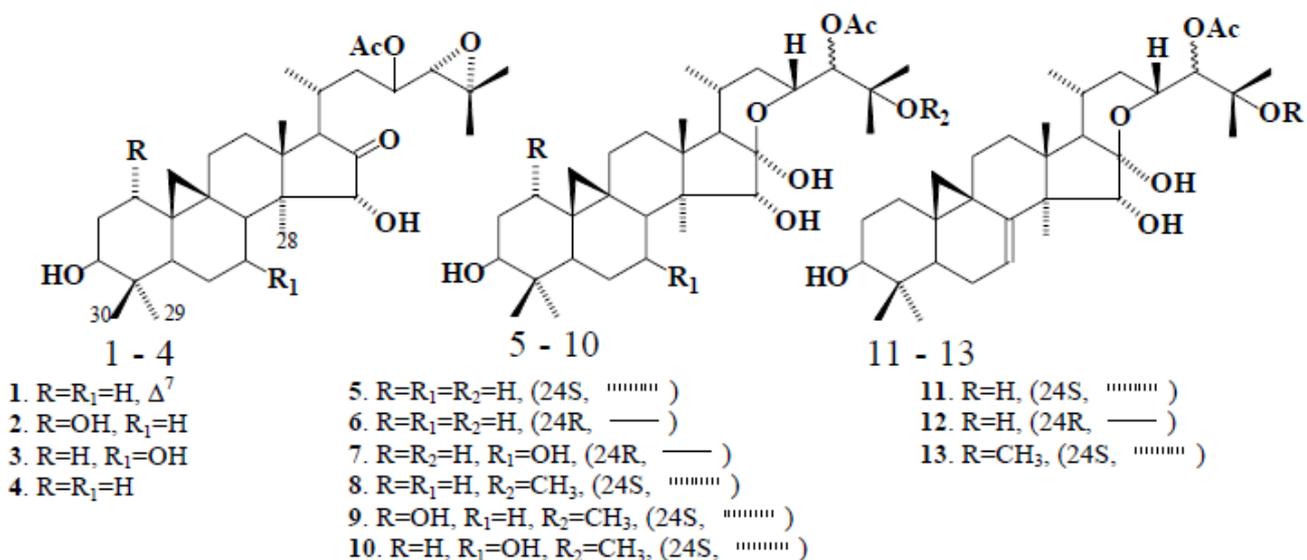
Олар тритерпеноидлардың туўындылары болып, хәзирги ўақытта таза хәм тез пәт пенен раўажланып атырған өсимлик класс бирикпелери есапланады [1-4]. Актеин – усы класс бирикпелердиң ўәкили болып, ол 1962 жылы өсимлик қурамынан ажыратып алынды [5-9], оның ақырғы структурасы анықланды [10]. Қаралып атырған класс гликозидлери 390 нан аслам бирикпелердиң дүзилислери анықланған. Олардың ишинде 162 гликозиди қурамалы тәбиятқа ийе. Келип шығыўы хәм қурамалы эфирли тәбиятқа ийе гликозидлер үш группаға бөлинеди. 1) хәр қыйлы органикалық кислоталар менен ацилленген гликозидлер, 2) карбоксил группасы менен гликозилленген тритерпен кислоталардың ацилозидлери, 3) тритерпеноидлы бөлиминиң карбоксил функциясына хәр қыйлы спиртли хәм фенолы қурамалы группаға ийе гликозидлер.

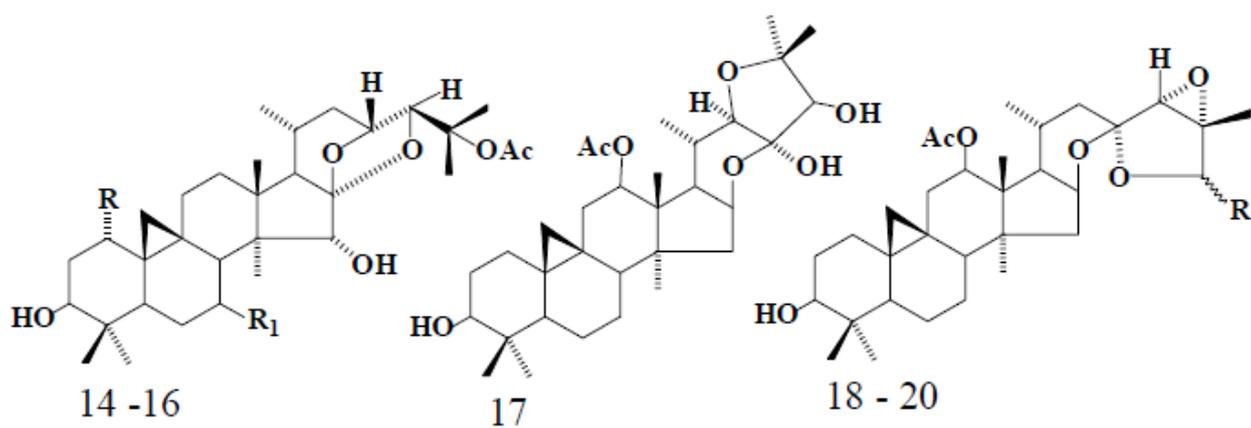
Биринши группаға 141 гликозид, екинши группаға болса 18, үшінши группаға болса 3 гликозид киреди.

Биринши группаға кириўши гликозидлер төмендеги туўысқа ийе өсимликлерден ажыратылған: *Cimicifuga* (72 бирикпе), *Astragalus* (53 бирикпе), *Beesia* (10 бирикпе), *Souliea* (5 бирикпе, олардың ишинде екеўи жәнede *Beesia* туўысынан ажыратылған), *Thalictrum*, *Corchorus* хәм *Lyonia*

бир гликозидтен ажыратылган. Ацилозидлери бес өсімликтен ажыратылган: *Passiflora edulis* Sims (12 бирикпе), *Trichosanthes tricuspidata* Lour. (3 бирикпе), *Thalictrum uchiyamai* Nakai (1 бирикпе), *Thalictrum sp* (1 бирикпе), *Juncus effusus* (1 бирикпе). Үшінши группаға киретуғын үш гликозид *Juncus effusus* өсімлигинен ажыратылган.

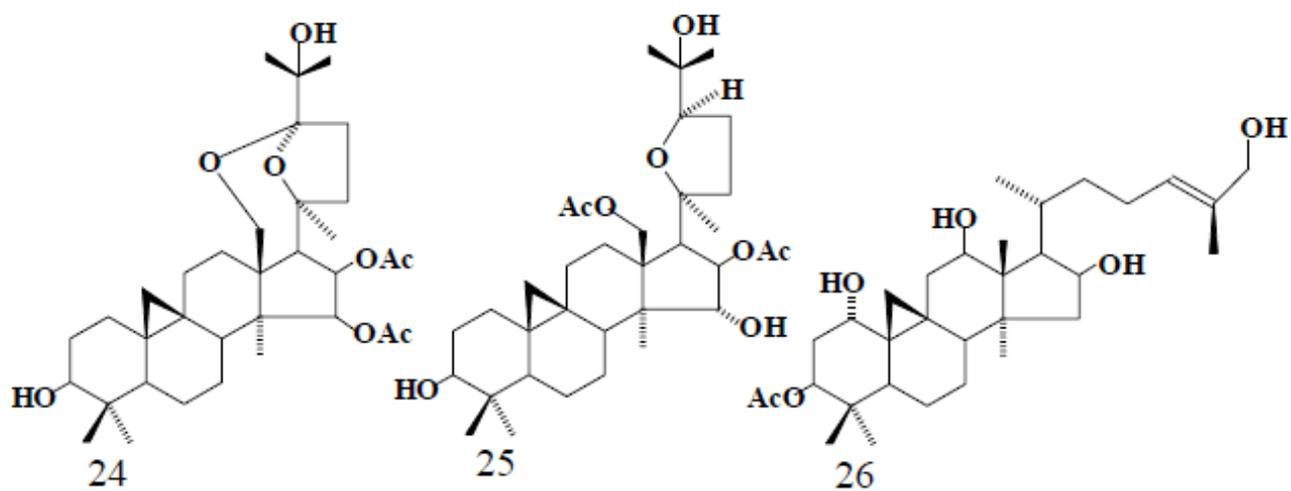
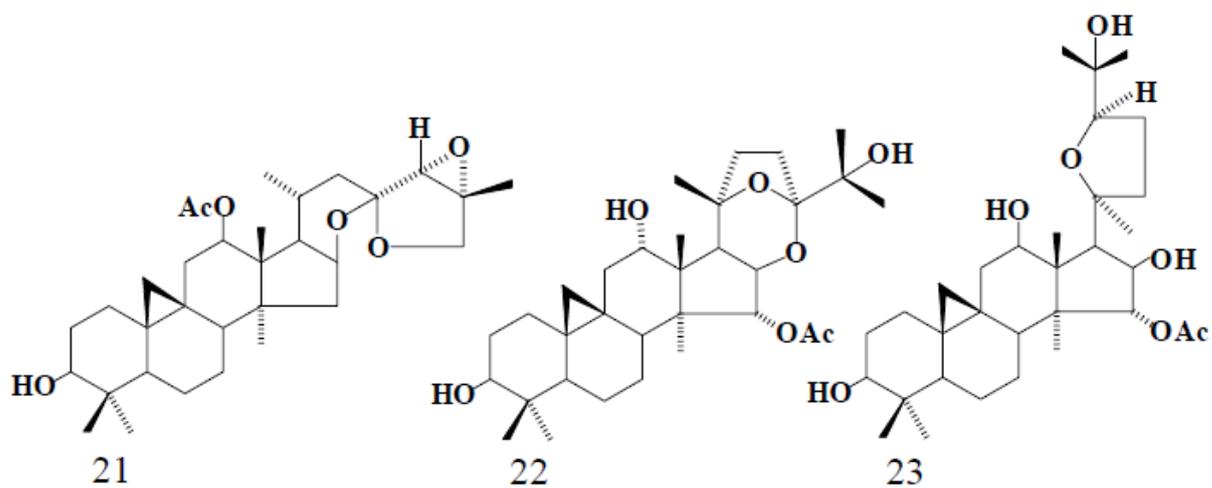
Биринши группаға тийисли гликозидлер, сондай ақ гликозидленбеген циклоартан тритерпеноидлар укусулы кислотаның эфирли тәбиятына ийе болады. Ацетатлар менен бирге өзиниң молекуласында тиглинли [11], 2-метилбутанлы [12], кротонлы [13], малонлы [14], пальмитинли [15], бензойлы [16], коричли [17], *n*-гидроксикоричли (*E*- хәм *Z*-изомерлер) [18-22], ферулли [23-28] хәм изоферуллы кислоталы көрнисинде ушырайды [29]. Кислоталы қалдық генин бөлиминиң хәмде углевод бөлиминде бириккен болады. Бул генинлердиң дүзилиси төменде келтирилген:





14. R=H, R<sub>1</sub>=OH  
 15. R=OH, R<sub>1</sub>=H  
 16. R=R<sub>1</sub>=H

18. R=H,  $\Delta^7$   
 19. R=OH (R,S),  $\Delta^7$   
 20. R=OH (R,S)



#### 1.4. Циклокантогенин хэм циклоасгенин С гликозидлеринин химиялық трансформациясы

Тәбиий бирикпелеринин химиялық дүзилисин өзгертиў арқалы ярым синтетикалық хэм синтетик биологиялық актив затларды жаратыўда толық хэм бөлеклеў жолы менен синтез қылыў усыллары үлкен әҳмийетке ийе. Бул синтез усыллары затлардың химиялық дүзилиси мәлим болған затлар химиялық трансформациясын әмелге асырыў арқалы үйрениўде үлен әҳмийетке ийе.

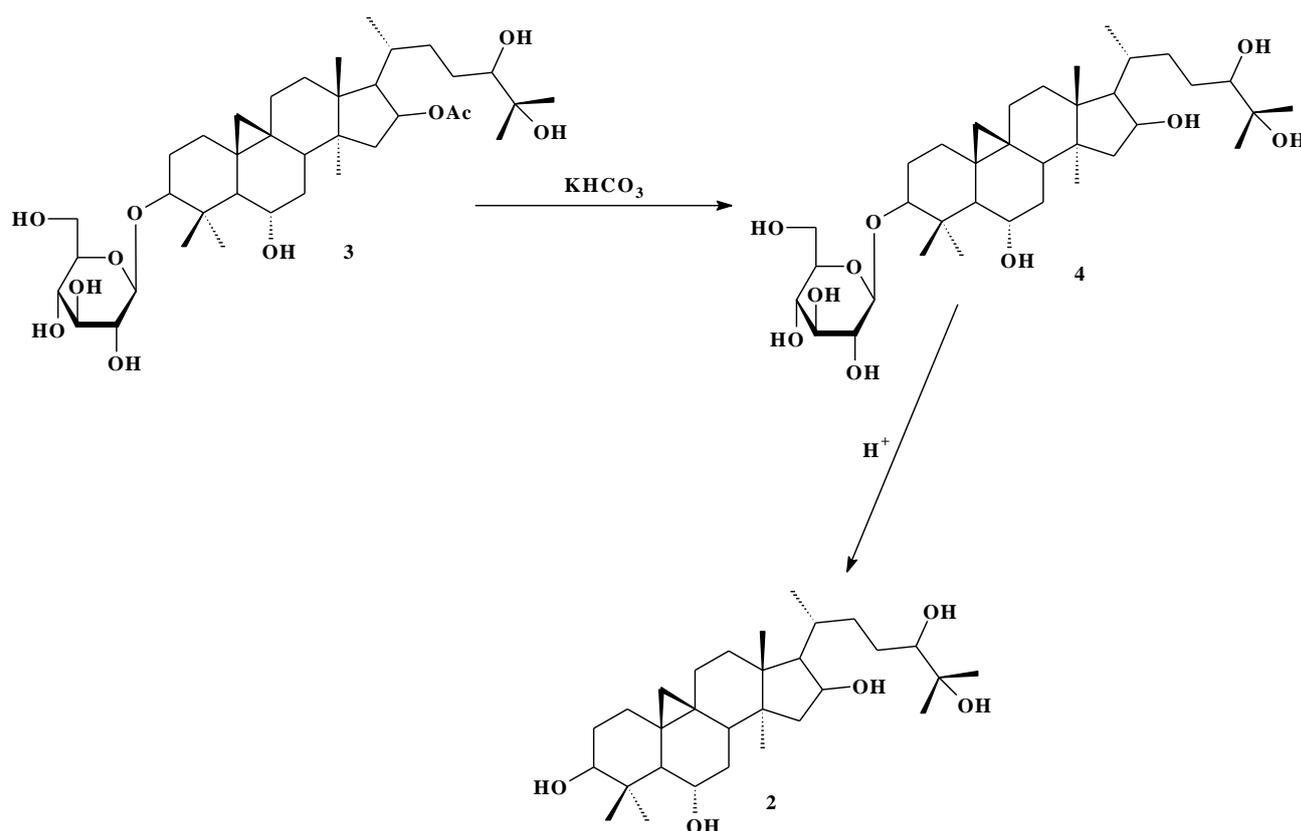
Тәбиятта аз муғдарда ушырайтуғын тәбиий циклоартанлар алыўдың бираз әпиўайы хэм арзан усылларынан бири, дәслепки бирикпелер сыпатында муғдары көп циклоартанлардан пайдаланған ҳалда химиялық өзгерислерди әмелге асырыў болып есапланады.

Циклоартан молекуласында өзине тән дүзилiske ийе фрагментлер (3β, 6β, 16β–гидроксил, кето группа, А, В, D ҳалқа хэм бир неше гидроксил группалардан ибарат болған эпокси хэм ациклик қаптал шынжыр) бар. Усы фрагментлер циклоартан молекуласының химиялық өзгерислерин белгилейди. Химиялық трансформациялаўда тийкарғы реакция молекуланың ең әҳмийетли дүзилis элементлери есапланған ОН-группалары арқалы әмелге асырылып хэм олардың бир-биринен өзинин реакция қәбилети менен парық қылыўы мәлим болды. Циклоартан молекуласындағы гидроксил группалардың реакцияға мейиллиги С-3>С-6>С-16<С-24>С-25 қатарында кемейип барады.

Хәзирги ўақытта өсимлик қурамында кең тарқалған циклоартан бирикпелеринен дәслепки зат спатында кең пайдаланылған ҳалда басқа аз ушырайтуғын циклоартанлар пайда қылып, олардың химиялық өзгерислери әмелге асырылмақта. Углевод бөлимин кислоталы гидролиз қылыў ямаса ацетил группаны силти жәрдемінде гидролизлеў менен монозид қалдығын алып ажыратып алынған заттың химиялық дүзилиси

анықланады.

Ацетил группаны химиялық реакция жәрдеминде анықлауды циклоунифолиозид D мысалында көріп шығамыз. Циклоунифолиозид D (4) ны силти жәрдеминде гидролиз қылыу нәтийжесинде циклоунифолиозид C (3) алынады. 4 хәм 3 бирикпелердин  $^1\text{H}$  ЯМР спектрлерин салыстырғанда 4 бирикпениң Н-16 протоны күшсиз (5.53 м.ү.) майданға, ал 3 бирикпениң Н-16 протоны 4.09 м.ү. майданға жылжыйды. Бул жерде көринип турыпты 4 хәм 3 бирикпениң Н-16 протонының химиялық сдвигиниң паркы  $\delta$  1.44 м.ү. ди курайды. Бул мағлыўмат 4 бирикпениң С-16 атомында ацетил группаның бар екенлигин көрсетеди. Төменде циклоунифолиозид D (4) ның силтили хәм кислоталы гидролиз схемасы келтирилген [4].

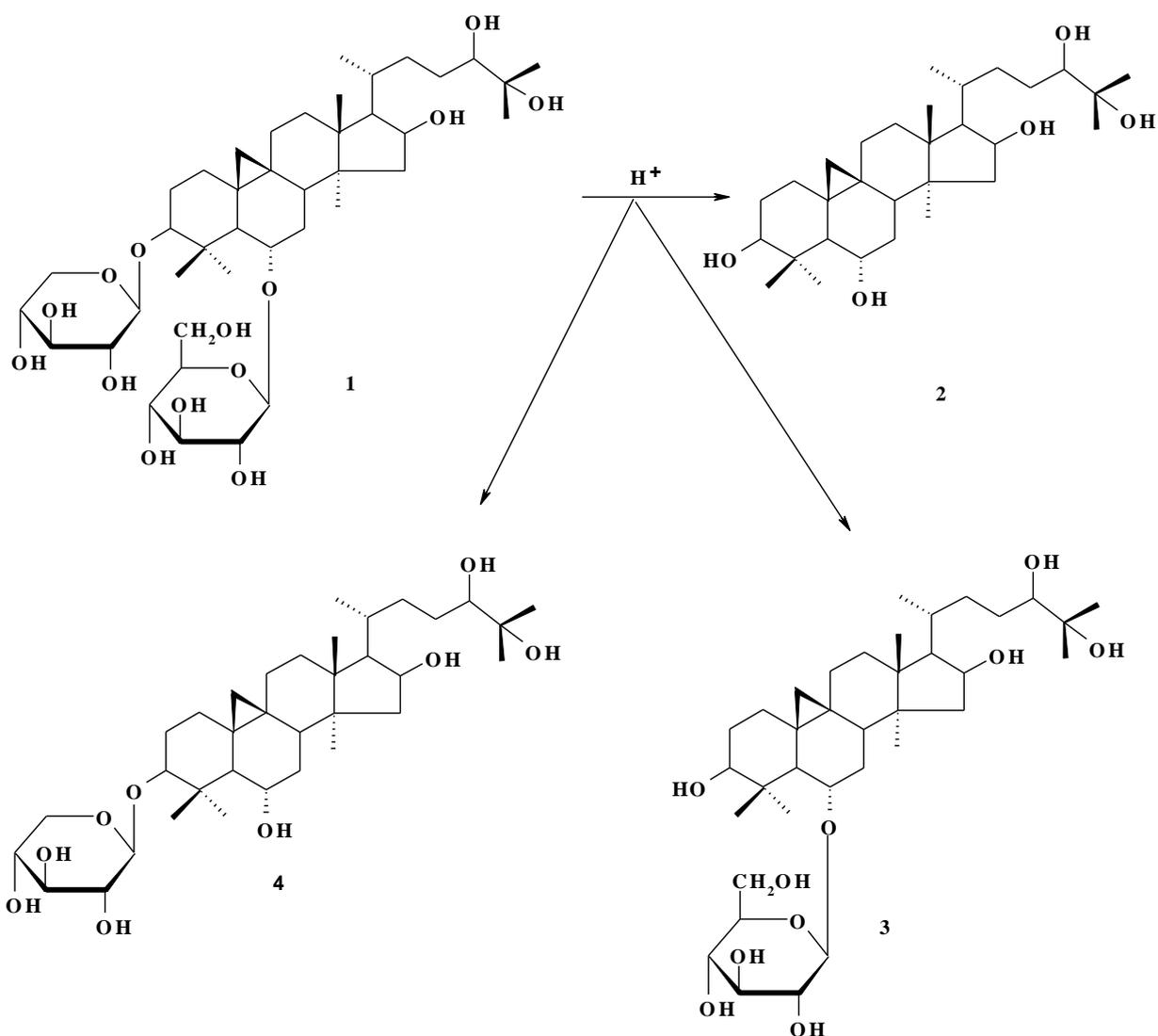


**Сүүрет. 1.1. Циклоунифолиозид D (4) ның химиялық өзгериси**

Бирикпе 5 ти кислоталы гидролиз қылыу нәтийжесинде

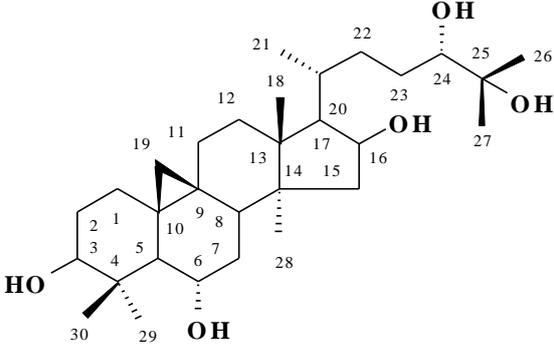
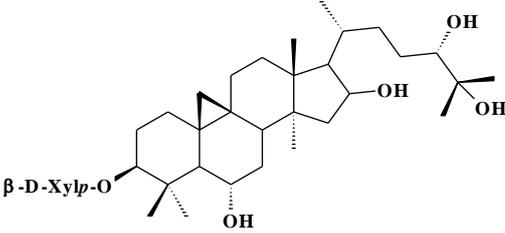
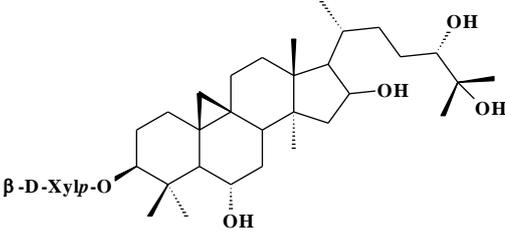
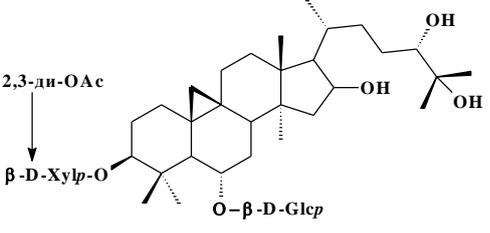
циклоасгенин С (2) алынады. Гидролизатты қағаз хроматографиясында тексергенде D-глюкоза табылған.

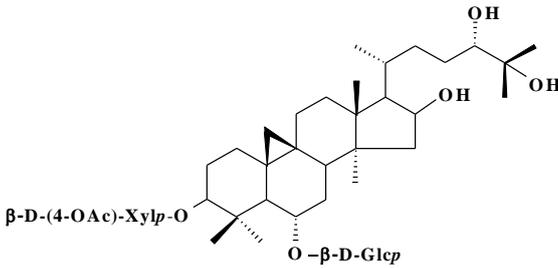
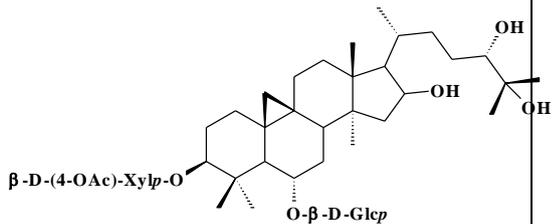
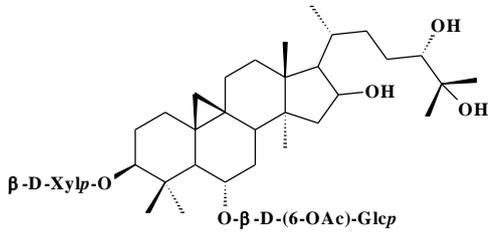
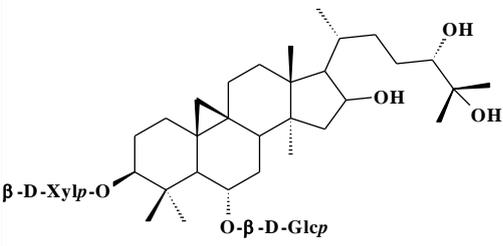
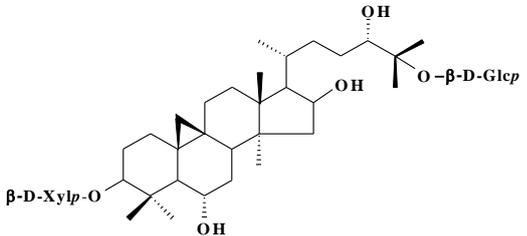
Кислоталы гидролиз қылып, бөлеклеп синтез қылыу гликозидлердің дүзилисин анықлауда, сондай ақ прогенинлер алып монсахарид қалдықтардың жайласуы орнын анықлауда үлкен әхмийетке ийе. Буған мысал ретінде циклоасцидозид А (1) ның кислоталы гидролизінде көрип шығамыз. Циклоасцидозид А (1) ны кислоталы гидролиз қылыу нәтийжесінде еки прогенин 3 хәм 4 алынады. Агликон ретінде циклоасгенин С (2) алынады. Прогенин 3 те көринип тұрыпты D-глюкоза С-6 атомида жайласқан болса, прогенин 4 те D-ксилоза қалдығы С-3 атомында жайласқан.

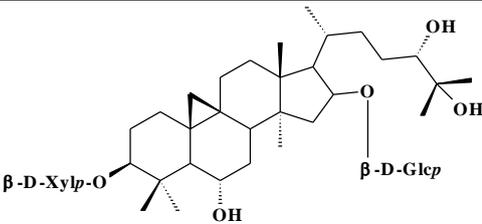
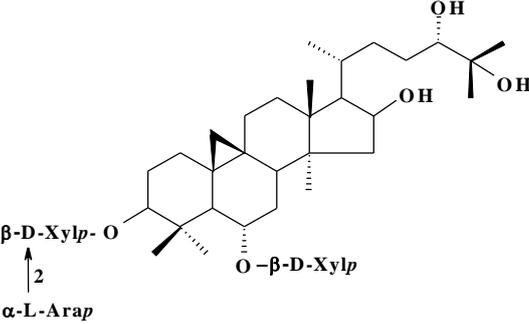
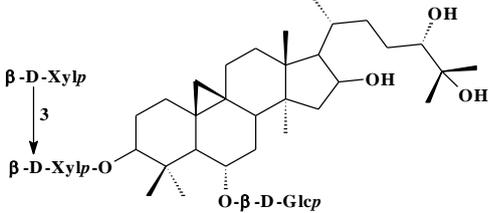
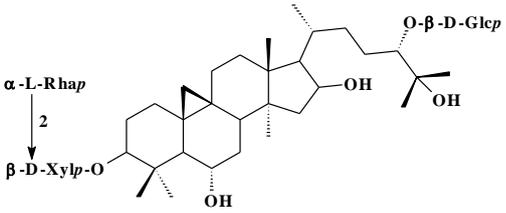


## **Сүүрет 1.4. Циклоасцидозид А (1) ның кислоталы гидролизи**

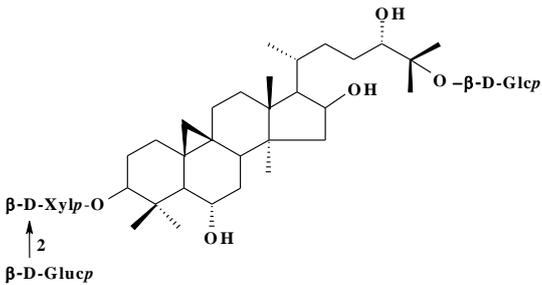
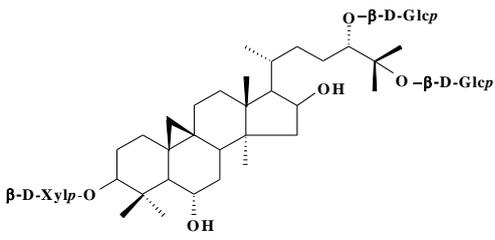
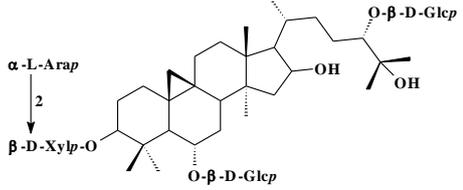
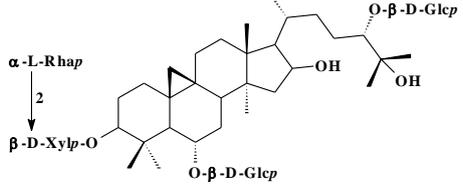
Агликоны циклокантогенин хэм циклоасгенин С болган циклоартан  
бирикпелери

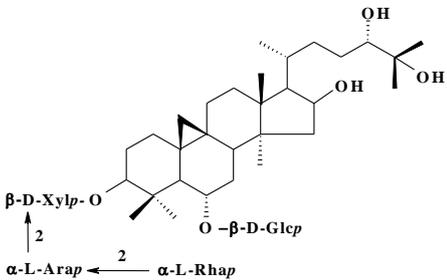
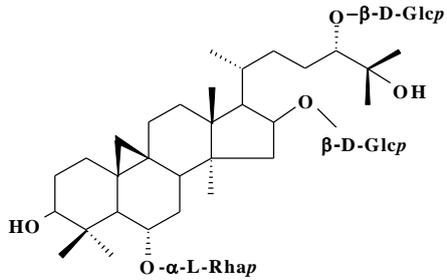
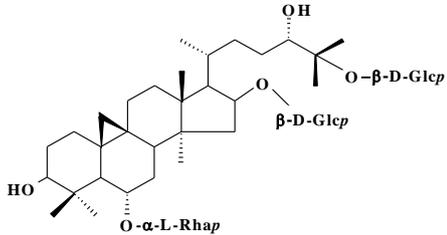
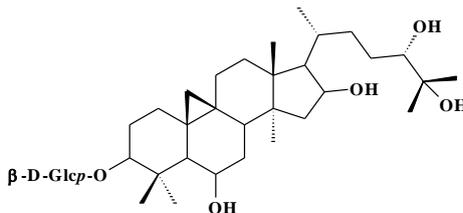
№	Циклокантогенин	
1	<p><b>Циклокантозид А</b>, <math>C_{35}H_{60}N_9</math>, М 624 Т.пл. 154-155° С (из этилацетат), [<math>\alpha</math>]<math>D^{24} + 27^\circ</math> (с 0,8; MeOH) <i>Astragalus tragacantha</i> Hahl. (<i>Leguminosae</i>)</p> 	<p><b>2</b> <b>Агроастралозид I</b>, <math>C_{45}H_{74}O_{16}</math>, М 870 Т.пл. 237-239 °С (из MeOH) [<math>\alpha</math>]<math>D^{25} + 17,3^\circ</math> (с 0,15; MeOH) <i>Astragalus membranaceus</i> Bunge (<i>Leguminosae</i>)</p> 
3	<p><b>Агроастралозид II</b>, <math>C_{43}H_{72}O_{15}</math>, М 828 Т.пл. 267-269° С (из MeOH), [<math>\alpha</math>]<math>D^{25} + 48^\circ</math> (с 0,22; MeOH) <i>Astragalus membranaceus</i> Bunge</p> 	<p><b>4</b> <b>Циклокантозид В</b>, <math>C_{43}H_{72}O_{15}</math>, М 828 Т.пл. 235-237° С (из MeOH), [<math>\alpha</math>]<math>D^{23} + 12,6^\circ</math> (с 0,96; MeOH) <i>Astragalus tragacantha</i> Hahl.</p> 

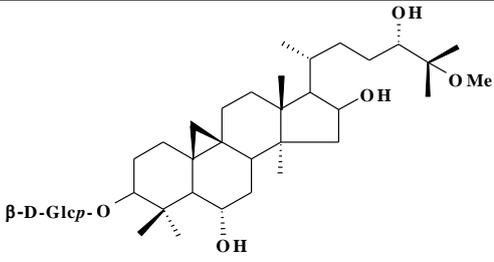
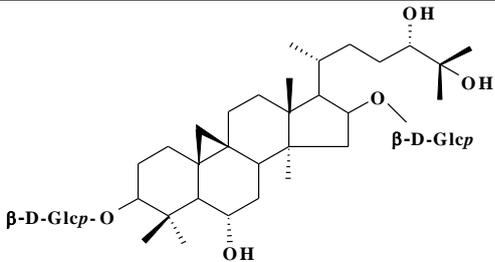
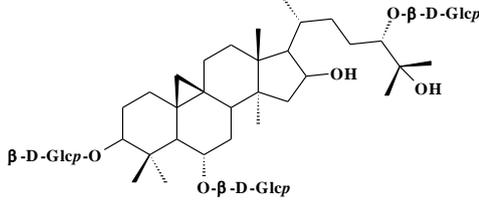
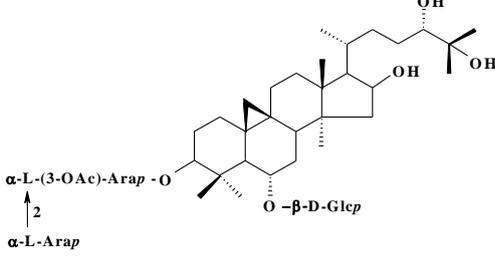
	<p>(<i>Leguminosae</i>)</p>  <p><math>\beta</math>-D-(4-OAc)-Xylp-O O-<math>\beta</math>-D-Glcp</p>	<p>(<i>Leguminosae</i>)</p>  <p><math>\beta</math>-D-(4-OAc)-Xylp-O O-<math>\beta</math>-D-Glcp</p>
5	<p><b>Циклокантозид С</b>, <math>C_{43}H_{72}O_{15}</math>, М 828</p> <p>т.пл. 240-242 °С (из <math>CHCl_3</math>-MeOH, 1:1)  <math>[\alpha]_D^{20} + 30,6^\circ</math> (с 1,11; MeOH)</p> <p><i>Astragalus tragacantha</i> Hahl. (<i>Leguminosae</i>)</p>	<p><b>6</b> <b>Циклокантозид Е</b>, <math>C_{41}H_{70}O_{14}</math>, М 766</p> <p>т.пл. 282-284 °С (из EtOH),  <math>[\alpha]_D^{25} + 23,5^\circ</math> (с 0,5; <math>C_5H_5N</math>)</p> <p><i>Astragalus tragacantha</i> Hahl. (<i>Leguminosae</i>)</p>
	 <p><math>\beta</math>-D-Xylp-O O-<math>\beta</math>-D-(6-OAc)-Glcp</p>	 <p><math>\beta</math>-D-Xylp-O O-<math>\beta</math>-D-Glcp</p>
7	<p><b>Циклокантозид D</b>, <math>C_{41}H_{70}O_{14}</math>, М 786</p> <p>т.пл. 290-292 °С (из MeOH),  <math>[\alpha]_D^{21} + 9,3^\circ</math> (с 0,86; <math>C_5H_5N</math>)</p> <p><i>Astragalus tragacantha</i> Hahl. (<i>Leguminosae</i>)</p>	<p><b>8</b> <b>Compound 1</b>, <math>C_{41}H_{70}O_{14}</math>, М 786  <math>[\alpha]_D^{25} + 34,0^\circ</math> (с 0,1; MeOH)</p> <p><i>Astragalus amblolepis</i>. (<i>Leguminosae</i>)</p>
		 <p><math>\beta</math>-D-Xylp-O O-<math>\beta</math>-D-Glcp</p>

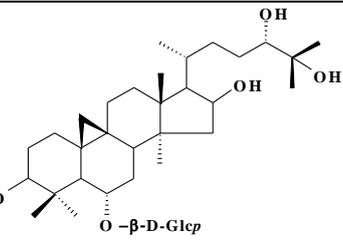
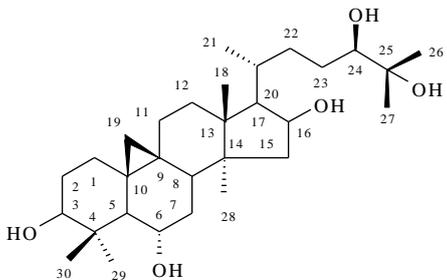
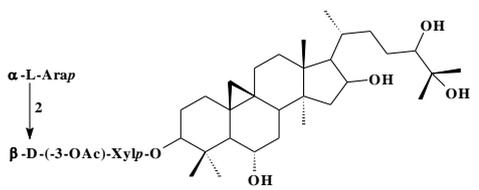
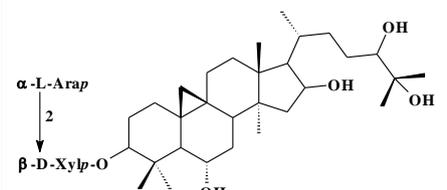
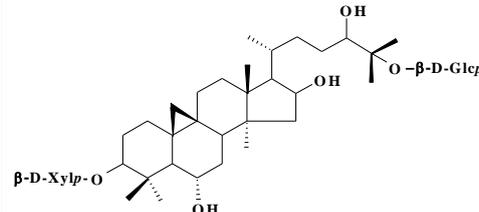
	 <p><math>\beta</math>-D-Xylp-O</p> <p><math>\beta</math>-D-Glcp</p>		
9	<p><b>Олеифолиозид А</b>, C<sub>45</sub>H<sub>76</sub>O<sub>17</sub>, М</p> <p>888</p> <p>Аморфное., <math>[\alpha]_D^{27} +18.9^\circ</math> (с 0.1, MeOH).</p> <p><i>Astragalus oleifolius</i> DC</p> <p>(<i>Leguminosae</i>)</p>	10	<p><b>Брахизид А</b>, C<sub>46</sub>H<sub>78</sub>O<sub>18</sub>, М</p> <p>918</p> <p><math>[\alpha]_D^{25} + 15,5^\circ</math> (с 0,1; MeOH)</p> <p><i>Astragalus brachypterus</i> Fischer</p> <p>(<i>Leguminosae</i>)</p>
	 <p><math>\beta</math>-D-Xylp-O</p> <p><math>\alpha</math>-L-Arap</p> <p>O-<math>\beta</math>-D-Xylp</p>		 <p><math>\beta</math>-D-Xylp</p> <p>3</p> <p><math>\beta</math>-D-Xylp-O</p> <p>O-<math>\beta</math>-D-Glcp</p>
11	<p><b>Олеифолиозид В</b>, C<sub>46</sub>H<sub>78</sub>O<sub>18</sub>, М</p> <p>918</p> <p>Аморфное., <math>[\alpha]_D^{27} +21.9^\circ</math> (с 0.1, MeOH).</p> <p><i>Astragalus oleifolius</i> DC</p> <p>(<i>Leguminosae</i>)</p>	12	<p><b>Троянозид С</b>, C<sub>47</sub>H<sub>80</sub>O<sub>18</sub>, М</p> <p>932</p> <p><math>[\alpha]_D^{25} - 5,0^\circ</math> (с 0,1; MeOH)</p> <p><i>Astragalus trojanus</i> Stev.</p> <p>(<i>Leguminosae</i>)</p>
			 <p><math>\alpha</math>-L-Rhap</p> <p>2</p> <p><math>\beta</math>-D-Xylp-O</p> <p>O-<math>\beta</math>-D-Glcp</p>

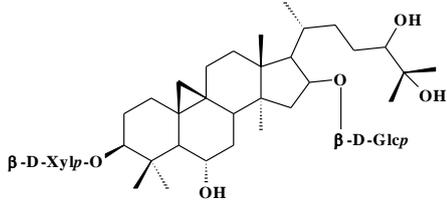
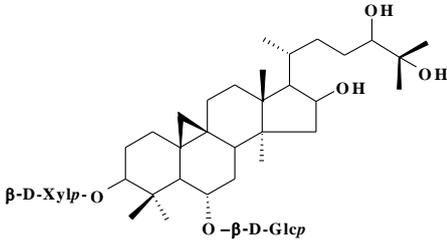
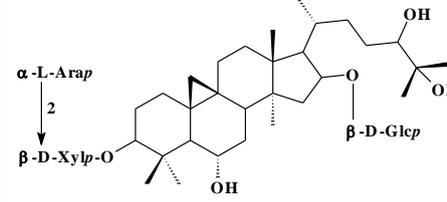
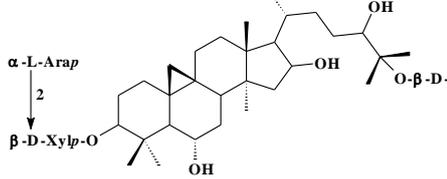
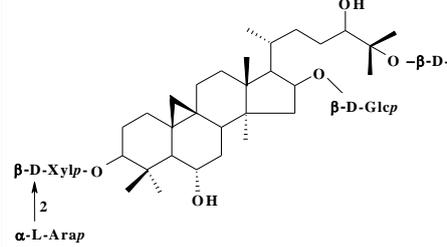
	<p><math>\beta\text{-D-Xylp-O}</math> ↑ 2 <math>\alpha\text{-L-Arap}</math></p> <p><math>\text{O-}\beta\text{-D-Glcp}</math></p>	
<b>13</b>	<p><b>Астрамемранозид В,</b> <math>\text{C}_{41}\text{H}_{69}\text{O}_{14}</math>, М 785 <math>[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 32,1^\circ</math> (с 1,5; MeOH) <i>Astragalus membranaceus</i> Fisch. (<i>Leguminosae</i>)</p> <p><math>\beta\text{-D-Xylp-O}</math> ↑ 2 <math>\beta\text{-D-Glcp}</math></p>	<b>14</b>
		<p><b>Циклокантозид G,</b> <math>\text{C}_{47}\text{H}_{80}\text{O}_{19}</math>, М 948 т.пл.190-195 °С, (из системы хлороформ-метанол- вода, 70:23:4) <math>[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 22,5^\circ</math> (с 0,1; MeOH) <i>Astragalus trojanus</i> Stev. (<i>Leguminosae</i>)</p> <p><math>\beta\text{-D-Xylp-O}</math> ↑ 2 <math>\beta\text{-D-Glcp}</math></p>
<b>15</b>	<p><b>Брахиозид С,</b> <math>\text{C}_{47}\text{H}_{80}\text{O}_{19}</math>, М 948 т.пл. 190-195 °С (из <math>\text{CHCl}_3\text{-}</math> <math>\text{MeOH-H}_2\text{O}</math>, 70:23:4) <math>[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 12,5^\circ</math> (с 0.1; MeOH) <i>Astragalus brachypterus</i> Fischer (<i>Leguminosae</i>)</p> <p><math>\beta\text{-D-Xylp-O}</math></p> <p><math>\text{O-}\beta\text{-D-Glcp}</math></p>	<b>16</b>
		<p><b>Цефалотозид А,</b> <math>\text{C}_{46}\text{H}_{78}\text{O}_{18}</math>, М 918 <math>[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 20,9^\circ</math> (с 0.53; MeOH) <i>Astragalus brachypterus</i> Fischer (<i>Leguminosae</i>)</p> <p><math>\beta\text{-D-Xylp-O}</math></p> <p><math>\text{O-}\beta\text{-D-Glcp}</math></p> <p><math>\text{O-}\beta\text{-D-Xylp}</math></p>

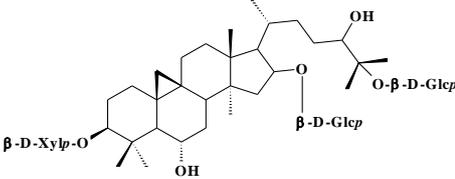
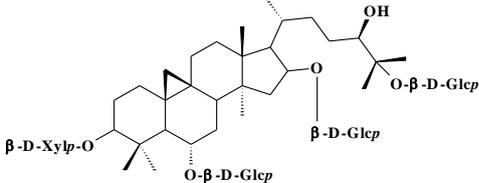
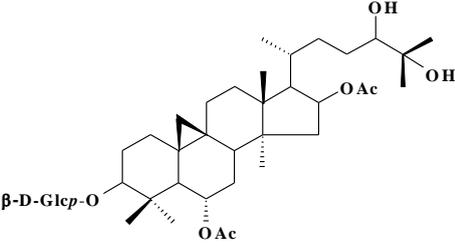
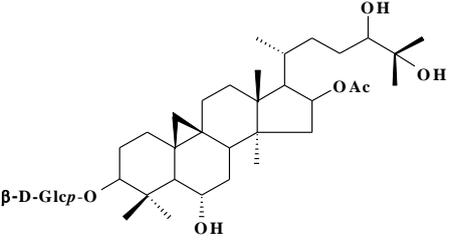
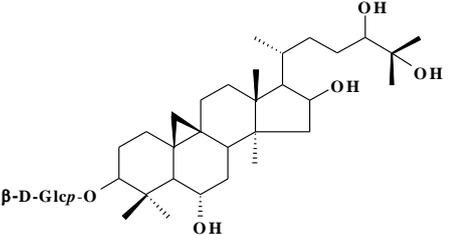
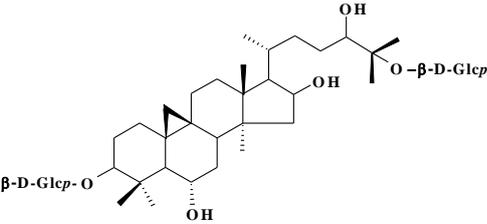
<p><b>17</b></p>	<p><b>Compound 3</b>, C<sub>47</sub>H<sub>80</sub>O<sub>20</sub>, M 964  <math>[\alpha]_D^{25} + 15.8^\circ</math> (c 0,1; MeOH)  <i>Astragalus amblolepis</i>.  (Leguminosae)</p> 	<p><b>18</b></p>	<p><b>Compound 4</b>, C<sub>47</sub>H<sub>80</sub>O<sub>19</sub>, M 948  <math>[\alpha]_D^{25} + 22.7^\circ</math> (c 0,1; MeOH)  <i>Astragalus amblolepis</i>.  (Leguminosae)</p> 
<p><b>19</b></p>	<p><b>Троянозид F</b>, C<sub>52</sub>H<sub>88</sub>O<sub>23</sub>, M 1080  <math>[\alpha]_D^{25} + 5,2^\circ</math> (c 0,1; MeOH)  <i>Astragalus trojanus</i> Stev.  (Leguminosae)</p> 	<p><b>20</b></p>	<p><b>Троянозид E</b>, C<sub>53</sub>H<sub>90</sub>O<sub>23</sub>, M 1094  <math>[\alpha]_D^{25} + 2,6^\circ</math> (c 0,1; MeOH)  <i>Astragalus trojanus</i> Stev.  (Leguminosae)</p> 
<p><b>21</b></p>	<p><b>3-O-[alpha-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-O-alpha-L-arabinopyranosyl-(1→2)-O-beta-D-xylopyranosyl]-6-O-beta-D-glucopyranosyl 3β,6α,16β,24(S),25-pentahydroxycycloartane</b>  C<sub>52</sub>H<sub>88</sub>O<sub>22</sub>, M 1064</p>	<p><b>22</b></p>	<p><b>Compound 5</b>, C<sub>48</sub>H<sub>82</sub>O<sub>19</sub>, M 962  <math>[\alpha]_D^{25} + 17.9^\circ</math> (c 0,1; MeOH)  <i>Astragalus amblolepis</i>.  (Leguminosae)</p>

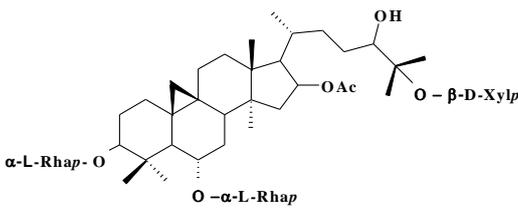
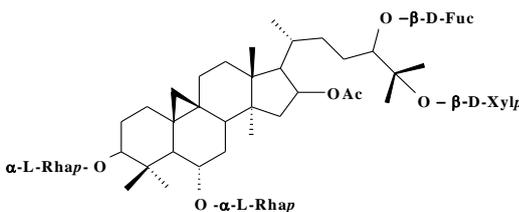
	<p><math>[\alpha]_D^{25} + 37.2^\circ</math> (с 0,1; MeOH)</p> <p><i>Astragalus icmadophilus</i> (<i>Leguminosae</i>)</p> 	
<p><b>23</b></p>	<p><b>Compound 6</b>, <math>C_{48}H_{82}O_{19}</math>, M 962</p> <p><math>[\alpha]_D^{25} + 24.4^\circ</math> (с 0,1; MeOH)</p> <p><i>Astragalus amblolepis</i>. (<i>Leguminosae</i>)</p> 	<p><b>24</b> <b>Александрозид I</b>, <math>C_{36}H_{62}O_{10}</math>, M 654</p> <p>т.пл. 288-290 °С (из EtOH-Et<sub>2</sub>O),</p> <p><math>[\alpha]_D + 43,2^\circ</math> (с 1,4; MeOH)</p> <p><i>Astragalus alexandrinus</i> Boiss. (<i>Leguminosae</i>)</p> 
<p><b>25</b></p>	<p><b>Циклохивинозид А</b>, <math>C_{37}H_{64}O_{10}</math>, M 668</p> <p>т.пл. 296-298 °С (из MeOH),</p> <p><i>Astragalus chivensis</i> Bunge (<i>Leguminosae</i>)</p>	<p><b>26</b> <b>Циклохивинозид С</b>, <math>C_{42}H_{72}O_{15}</math>, M 816</p> <p>т.пл. 258-260 °С (из MeOH),</p> <p><i>Astragalus chivensis</i> Bunge (<i>Leguminosae</i>)</p>

			
27	<p><b>Троянозид D</b>, C<sub>48</sub>H<sub>82</sub>O<sub>20</sub>, M 978</p> <p><math>[\alpha]_D^{25} + 22.5^\circ</math> (c 0.1; MeOH).</p> <p><i>Astragalus trojanus</i> Stev.</p> <p>(Leguminosae)</p> 	28	<p><b>3-O-[<math>\alpha</math>-L-arabinopyranosyl-(1<math>\rightarrow</math>2)-3-O-3-acetoxy-<math>\alpha</math>-L-arabinopyranosyl]-6-O-<math>\beta</math>-D-glucopyranosyl-3<math>\beta</math>,6<math>\alpha</math>,16<math>\beta</math>, 24(S),25-pentahydroxycycloartane</b></p> <p>C<sub>48</sub>H<sub>80</sub>O<sub>19</sub>, M 960</p> <p><math>[\alpha]_D^{25} + 28.4^\circ</math> (c 0,1; MeOH)</p> <p><i>Astragalus icmadophilus</i></p> <p>(Leguminosae)</p> 
29	<p><b>3-O-[<math>\alpha</math>-L-arabinopyranosyl-(1<math>\rightarrow</math>2)-O-3,4-diacetoxy-<math>\alpha</math>-L-arabinopyranosyl]-6-O-<math>\beta</math>-D-glucopyranosyl-3<math>\beta</math>,6<math>\alpha</math>,16<math>\beta</math>, 24(S),25-pentahydroxycycloartane</b></p> <p>C<sub>50</sub>H<sub>82</sub>O<sub>20</sub>, M 1002</p> <p><math>[\alpha]_D^{25} + 31.8^\circ</math> (c 0,1; MeOH)</p> <p><i>Astragalus icmadophilus</i></p> <p>(Leguminosae)</p>		

	 <p><math>\alpha</math>-L-(3,4-äc-OAc)-Arap - O  <math>\uparrow</math> 2  <math>\alpha</math>-L-Arap  O -<math>\beta</math>-D-Glcp</p>	
№	<p align="center"><b>Циклоасгенин С</b></p> 	
1	<p align="center"><b>Аскендозид А, C<sub>42</sub>H<sub>70</sub>O<sub>14</sub>,</b>  <b>М 798</b>  т.пл. 213-214 °С, (из метанол),  <math>[\alpha]_D^{25} 0^\circ</math> (с 0,8, MeOH)  <i>Astragalus taschkendicus</i> Bunge  (<i>Leguminosae</i>)</p>  <p><math>\alpha</math>-L-Arap  <math>\downarrow</math> 2  <math>\beta</math>-D-(3-OAc)-Xylp-O</p>	<p align="center"><b>2</b>      <b>Аскендозид С, C<sub>40</sub>H<sub>68</sub>O<sub>13</sub>,</b>  <b>М 754</b>  т.пл. 197-198 °С (из MeOH),  <math>[\alpha]_D^{23} +27.9^\circ</math> (с 1.1, MeOH)  <i>Astragalus taschkendicus</i> Bunge  (<i>Leguminosae</i>)</p>  <p><math>\alpha</math>-L-Arap  <math>\downarrow</math> 2  <math>\beta</math>-D-Xylp-O</p>
3	<p align="center"><b>3</b>      <b>Циклопикантозид, C<sub>41</sub>H<sub>70</sub>O<sub>14</sub></b>  <b>М 786</b>  т.пл. 280-282 °С (из MeOH),  <math>[\alpha]_D^{19} + 17,5^\circ</math> (с 0,6; MeOH)  <i>Astragalus pycnanthus</i> Boriss.  (<i>Leguminosae</i>)</p>	<p align="center"><b>4</b>      <b>Циклоасцидозид, C<sub>41</sub>H<sub>70</sub>O<sub>14</sub></b>  <b>М 766</b>  т.пл. 276-278 °С (из MeOH)  <i>Astragalus mucidus</i> Bunge  (<i>Leguminosae</i>)</p>  <p><math>\beta</math>-D-Xylp-O  O -<math>\beta</math>-D-Glcp</p>

			
<b>5</b>	<p><b>Циклоасцидозид А, C<sub>41</sub>H<sub>70</sub>O<sub>14</sub></b></p> <p>М 766</p> <p>Т.ПЛ. 297-299 °С (из MeOH)</p> <p><i>Astragalus mucidus</i> Bunge</p> <p>(<i>Leguminosae</i>)</p>	<b>6</b>	<p><b>Аскендозид G, C<sub>46</sub>H<sub>78</sub>O<sub>18</sub></b>,</p> <p>М 918</p> <p>Т.ПЛ. 273-275 °С (из MeOH),</p> <p><math>[\alpha]_D^{20} + 11^\circ</math> (с 0,9; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)</p> <p><i>Astragalus taschkendicus</i> Bunge</p> <p>(<i>Leguminosae</i>)</p>
			
<b>7</b>	<p><b>Аскендозид F, C<sub>46</sub>H<sub>78</sub>O<sub>18</sub></b>,</p> <p>М 918</p> <p>Аморфное, <math>[\alpha]_D^{24} 0^\circ</math> (с 0,7; MeOH).</p> <p><i>Astragalus taschkendicus</i> Bunge</p> <p>(<i>Leguminosae</i>)</p>	<b>8</b>	<p><b>Циклохивинозид D C<sub>52</sub>H<sub>89</sub>O<sub>23</sub></b></p> <p>М 1081</p> <p>Т.ПЛ. 276-278 °С (из MeOH),</p> <p><i>Astragalus chivensis</i> Bunge</p> <p>(<i>Leguminosae</i>)</p>
			
<b>9</b>	<p><b>Циклоглобисепозид В,</b></p> <p>C<sub>47</sub>H<sub>80</sub>O<sub>19</sub>,</p> <p>М 948</p> <p>Т.ПЛ. 285-287 °С (из MeOH)</p>	<b>10</b>	<p><b>Циклостипулозид Е, C<sub>53</sub>H<sub>94</sub>O<sub>24</sub></b></p> <p>М 1114</p> <p>Т.ПЛ. 272-274 °С (из MeOH)</p> <p><i>Tragacantha stipulosa</i> Boriss</p>

	<p><i>Astragalus globiceps</i> Bunge</p> 		
<p><b>11</b></p>	<p><b>Циклоунифолиозид А,</b>  <math>C_{40}H_{66}O_{14}</math> М 770  Т.пл. 208-210 °С (из MeOH)  <i>Astragalus unifoliolatus</i> Bunge  (Leguminosae)</p> 	<p><b>12</b></p>	<p><b>Циклоунифолиозид D,</b>  <math>C_{38}H_{64}O_{11}</math> М 696  Т.пл. 171-173 °С (из MeOH)  <i>Astragalus unifoliolatus</i> Bunge  (Leguminosae)</p> 
<p><b>13</b></p>	<p><b>Циклоунифолиозид С,</b>  <math>C_{36}H_{62}O_{10}</math> ,  М 654  Т.пл 192-195 °С (из MeOH)  <i>Astragalus unifoliolatus</i> Bunge  (Leguminosae)</p> 	<p><b>14</b></p>	<p><b>Циклохивинозид В, <math>C_{42}H_{72}O_{15}</math>,</b>  М 816  Т.пл. 254-256 °С (из MeOH),  <i>Astragalus chivensis</i> Bunge  (Leguminosae)</p> 

<p><b>15</b></p>	<p><b>Еремофилозид В, C<sub>49</sub>H<sub>82</sub>O<sub>18</sub>, М</b>  <b>958</b>  Т.пл. 270-272 °С (из MeOH),  <math>[\alpha]_D^{25}</math> - 2.5 (с 0.2; MeOH)  <i>Astragalus eremophilus</i> Boiss.  (<i>Leguminosae</i>)</p>  <p>The structure of Eremophiloside B is a complex pentacyclic steroid-like molecule. It features a central five-membered ring fused to four six-membered rings. Substituents include: an α-L-Rhap-O group at C-1, an O-α-L-Rhap group at C-10, an OAc group at C-13, a hydroxyl group (OH) at C-14, and a side chain at C-15 consisting of a propyl group and a quaternary carbon atom bonded to a methyl group and an O-β-D-Xylp group.</p>	<p><b>16</b></p>	<p><b>Еремофиозид А, C<sub>55</sub>H<sub>92</sub>O<sub>22</sub>, М</b>  <b>1104</b>  Т.пл. 264-266 °С (из MeOH),  <math>[\alpha]_D^{25}</math> +8.7 (с 0.2; MeOH)  <i>Astragalus eremophilus</i> Boiss.  (<i>Leguminosae</i>)</p>  <p>The structure of Eremophiloside A is similar to Eremophiloside B but with an additional substituent. It features the same pentacyclic core and substituents as B, but with an O-β-D-Fuc group attached to the quaternary carbon of the side chain at C-15, in addition to the O-β-D-Xylp group.</p>
------------------	---	------------------	---

## 1.5. Циклоартан бирикпелерин өсимлик құрамынан ажыратып алыу

Өсимлик құрамында циклоартанлар хәр қыйлы көринисте, еркин халында, құрамалы эфир хәм гликозилленген түринде ушрайды. Биосинтез процессии ўақтында өсимликтің жер үстки бөлиминде – агликонлар, тамырында болса гликозидлери синтезленеди.

Өсимлик құрамынан хәр қыйлы тәбийй бирикпелер ушын ислетилетуғын ажыратып алыу усыллары циклоартан бирикпелерин ажыратыу ушын да қолланылады. Циклоартан бирикпелер дүзилиси хәр қыйлы болғаны ушын өсимлик құрамынан ажыратып алыу жоллары бир неше басқышлардан ибарат:

1. Қурытылған өсимликті еритиўшилер (этанол, метанол) менен экстракция қылыу
2. Қосымша затлардан тазалау
3. Полярсыз хәм полярлы фракцияларға ажратыу
4. Еркин халындағы циклоартанларды ажыратыу

Хәзирги ўақытда сопанинлерди ажыратып алыудың кең тарқалған усылы суўлы метил спирти хәм этил спиртлери менен үй температурасында ямаса қыздырыу арқалы экстракция қылыу болып есапланады. Улыўма циклоартан гликозидлерин өсимлик құрамынан ажыратыу ушын биринши гезекте спиртли экстрактин алыу, соңына алынған сумманы тазалау хәм индивидуал бирикпелерге ажыратыудан ибарат болады. Өсимликтің құрамында липидлер хәм хлорифиллер болғаны ушын оны дәслепп хлороформ, диэтил ямаса петролей эфири хәм бензол [21] менен экстракциялап алынады. Полярсыз циклоартан бирикпелери этилацетат пенен, полярлы циклоартан гликозидлери болса суўлы бутанол [22] ямаса изоамил спиртлери менен экстракция қылынады. Қосымша затлардан тазалау усылы ажыратып алынып атырған бирикпелердің дүзилисине хәм тәбиятына байланыслы болады [23].

Полярлы циклоартан гликозидлериниң қант бөлимин пентозалар - арабиноза, ксилоза, рамноза ямаса гексозалар - глюкоза, фруктоза, галактоза хәм басқа глюкоранлы хәм галакторанлы кислота қалдықлары курайды. Монозидлер ямаса дигликозидлер спиртли еритпелерден суў жәрдемінде шөктириў арқалы, метанол хәм этанолда ериўши полярлы бирикпелер болса, олардың концентрленген еритпелеринен кристалланыўы нәтийжесінде тазаланыўы мумкин. Циклоартанларды жеке халында ажратыўдың тийкарғы усылы, хәр қыйлы адсорбентлердеги колонкалы хроматография болып есапланады. Бул усылда көбинесе адсорбент сыпатында силикагель ямаса алюминий оксиди ислетиледи. Айрым жағдайларда циклоартанлы гликозидлерди анализ қылыўда хәм препаратив [24] ажыратыўда жуқа қабатлы хроматография усылы да ислетиледи. Лекин, соны айтып өтиў керек, препаратив ажыратыў усылы бир қанша машақатлы усыл болып есапланады.

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

Тритерпенлердиң анализи ушын жуқа қабатлы хроматография (ЖҚХ) [25], газ суйықлық хроматография (ГСХ) [26] хәм кейинги ўақытта жоқары нәтийжели суйықлық хроматографиясы (ЖНСХ) [27] ислетилип келинбекте.



**Сүүрет 1.1. Өсімликтен циклоартан қатары тритерпен гликозидлерди ажыратыу схемасы**

### **1.6 Циклоартан генинлерин синтез қылып алыу**

Тәбиий бирикпелериниң химиялық дүзилисин өзгертиу арқалы ярым синтетикалық хәм синтетик биологиялық актив затларды жаратыуда толық хәм бөлеклеу жолы менен синтез қылу усыллары үлкен әҳмийетке ийе. Бул синтез усыллары затлардың химиялық дүзилиси мәлим болған затлар химиялық трансформациясын әмелге асыруу арқалы үйрениуде үлен әҳмийетке ийе.

Тәбиятта аз мұғдарда ушырайтуғын тәбийй циклоартанлар алыўдың бираз әпиўайы хәм арзан усылларынан бири, дәслепки бирикпелер сыпатында мұғдары көп циклоартанлардан пайдаланған халда химиялық өзгерислерди әмелге асырыў болып есапланады. Мысалы ретинде циклосиверсигенин бирикпесинен циклоадсургенинди алыўды көрсетсек болады.

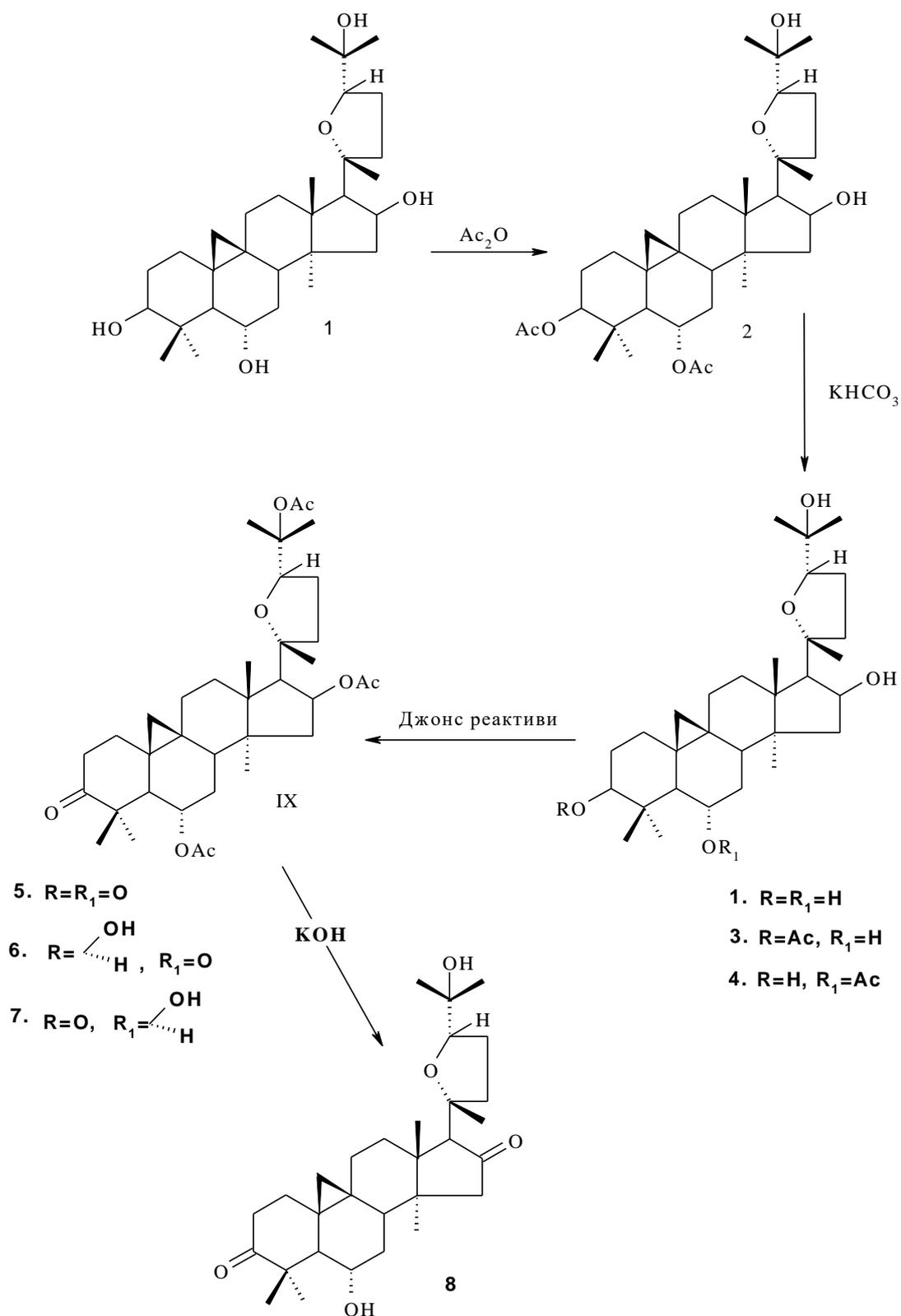
Циклоадсургенин (8) бирикпесин алыў ушын циклосиверсигенин (1) ди төрт жол менен синтез қылынады [30]. Циклоадсургенин тәбийй халда – *Astragalus adsurgens* Pall. (*Leguminosae*) [31], өсимлигинен ажыратып алынған. Циклоадсургениннің химиялық дүзилиси циклосиверсигенин-20R,24S-эпоксициклоартан-6 $\alpha$ ,25-диол-3,16-дион екенлиги анықланған. Циклосиверсигенин агликоны болса *Asragalus sieversianus* Pall. өсимлигинен алынған.

Синтез қылыў ушын биринши нәўбетте циклосиверсигенин пиридин еритиўшиде еритип уксус ангидрид пенен ацетилленеди. Алынған өним ажыратыў ушын силикагели колонкаға қойылды. Колонкалы хроматография жәрдемінде циклосиверсигениннің 3,6-диацетаты (2) алынды [4]. Пайда болған циклосиверсигениннің 3,6-диацетаты метанолда еритилип, үй температурасында  $\text{KHSO}_3$  тәсир еттириледи. Бирикпе 3 хәм 4 бирикпелердің ИҚ-спектрлеринде курамалы группасына тийисли жутылыў сызықлары гүзетиледи.

Бирикпе 3 диң  $^1\text{H}$  ЯМР спектринде үш протонлы синглет сигналы  $\delta$  1.99 гүзетиледи.  $^1\text{H}$  ЯМР спектринде бирикпе 3 диң H-3 сигналы  $\delta$  4.50 м.ү. де дублет дублет көринисинде (КССВ  $^3\text{J}_1=11$  хәм  $^3\text{J}_2=4.7$  Гц) тербенеди. Бул бирикпениң  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектринде ацетил группаға тийисли сигналлар  $\delta$  171.29 хәм 21.83 м.ү. де хәмде С-3 атомы сигналына тийисли  $\delta$  80.57 м.ү. гүзетиледи. Бул келтирилген мағлыўматлар бирикпе 3 тиң циклосиверсигениннің 3-моноацетаты екенлигин көрсетеди.

Бирикпе 4 тиң  $^1\text{H}$  ЯМР спектринде үш протонлы синглет сигналы  $\delta$  1.95 хәм H-6 протонына тийисли  $\delta$  4.70 сигналы триплет дублет

көринисинде ( ${}^3J_1=3J_2=9.1$  хәм  ${}^3J_3=4.5$  Гц) тербенеди. Бирикпе **4** тиң С-6 атомы ацетил группаны сақлайды. Буны  ${}^{13}\text{C}$  ЯМР спектр мағлыұматлары тастыйықлайды. Бул бирикпениң С-6 атомы сигналы  $\delta$  71.14 м.ү. те хәмде С-3 атом сигналы күшли майданда  $\delta$  78.23 м.ү. де тербенеди. Сондай қылып, бирикпе **4** циклосиверсигениннің 6-моноацетаты екенлиги анықланған.



**Сүүрет 1.2. Циклосиверсигенин (1) нен циклоадсургенин (8) ниң алыныўы**

**Кесте 1.1**

1-8 ҳәм 10 бирикпелердиң углерод атомының химиялық өлшемлери

(CDCl<sub>3</sub>, δ, м.у., 0-ГМДС)

Атом С	Бирикпелер							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	32.45	31.78	32.10	32.15	31.97	32.05	32.20	31.55
2	31.80	25.93	27.13	30.54	36.07	30.47	36.28	35.29
3	78.70	79.97	80.57	78.23	215.66	78.10	216.19	217.32
4	41.85	40.49	40.74	41.59	50.29	41.63	50.35	50.16
5	53.98	50.10	54.13	50.03	50.47	49.97	50.63	52.99
6	69.43	70.71	69.19	71.14	71.59	70.71	71.93	69.22
7	38.30	33.28	38.34	33.48	32.07	33.63 <sup>a</sup>	33.53	37.66
8	47.47	45.15	47.56	45.35	45.94	44.58	46.59 <sup>a</sup>	46.99
9	21.07	21.01	21.11	20.89	21.00 <sup>a</sup>	20.56	21.43	20.40
10	29.82	28.57	29.70	28.82	28.59	29.08	28.35	28.50
11	26.02	26.18	26.05	25.96	26.09	25.98	25.91	25.69
12	33.35	33.31	33.26	33.33	33.63 <sup>b</sup>	33.63 <sup>a</sup>	33.22	31.36 <sup>a</sup>
13	45.35	45.41	45.30	45.39	44.92	44.96	45.41	44.34
14	46.35	46.27	46.31	46.27	42.47	42.51	46.30	42.00
15	46.87	46.18	46.88	46.21	51.39	51.10	46.59 <sup>a</sup>	51.44
16	73.72	73.64	73.69	73.67	217.71	218.24	73.62	218.54
17	57.87	57.67	57.82	57.70	65.69	65.53	57.86	65.20
18	21.82	21.25	21.66	21.33	21.00 <sup>a</sup>	19.73	21.87	20.48
19	30.63	29.39	31.88	29.61	30.57	29.58	30.51	31.24
20	87.42	87.40	87.39	87.43	84.74	84.82	87.36	84.41
21	28.03	28.06	28.03	28.06	26.72	25.56	28.07	25.16
22	34.79	34.75	34.77	34.73	33.63 <sup>b</sup>	32.13	34.77	31.36 <sup>a</sup>
23	26.22	26.93	26.23	26.17	26.64	26.65	26.26	26.32
24	81.76	81.71	81.72	81.69	82.57	82.49	81.74	81.91
25	72.13	72.10	72.14	72.12	71.03	71.07	72.14	71.03
26	26.80	26.85	26.81	26.89	25.58	25.46	26.88	28.00
27	28.16	26.83	28.20	26.95	25.41	26.94	26.57	25.12
28	20.40	20.08	20.41	20.10	20.01	20.00	20.39	19.86*
29	28.54	28.12	28.49	28.14	28.37	28.36	28.07	28.12
30	15.62	16.59	16.69	15.48	20.57	15.47	21.08	19.84*
C-3-Ac	-	171.22	171.29	-	-	-	-	-

	-	21.60	21.83	-	-	-	-	-
C-6-Ac	-	170.73	-	170.78	170.53	170.75	170.55	-
	-	22.17	-	22.23	21.98	22.16	22.06	-

Моноацетат **4** Джонс реактиви менен окисленеди [5]. Алынған окисленген өнім силикагели колонкалы хроматография усылы менен ажыратылғанда кетонлар **5-7** алынады. **5-7** Кетонлардың ЯМР  $^1\text{H}$  хәм  $^{13}\text{C}$  спектрлеринде қаптал шынжыры хәмде циклопропан халқасы өзгермегенлигин көрсетеди. Бирикпе **5** тиң  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектринде 2 кетон углерод атомына тийисли  $\delta$  215.66 хәм 217.71 м.ү сигналлары гүзетиледи. Дикетон **5** тиң ЯМР  $^1\text{H}$  спектринде Н-3, Н-16 хәм Н-17 сигналлары синглет көринисинде  $\delta$  2.84 м.ү. де тербенеди. Бул мағлыұматлар дикетон **5** тиң 6-ацетокси-20R,24S-эпоксициклоартан-25-ол-3,16-дион дүзилиске ийе екенлигин көрсетеди.

Окисленгеннен пайда болған бирикпе **6** ның  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектринде бир кетонлы карбонил группасына тийисли  $\delta$  218.24 м.ү. сигналы бар. Бул бирикпениң  $^1\text{H}$  ЯМР спектринде Н-3 протон сигналы дублет дублет көринисинде  $\delta$  3.26 м.ү. де (КССВ  $^3\text{J}_1=11$  хәм  $^3\text{J}_2=4.5$  Гц), ал Н-17 протон сигналы синглет көринисинде  $\delta$  2.84 м.ү. лерде тербенеди. Келтирилген мағлыұматлар монокетон **6** ның дүзилиси, 6-ацетокси-20R,24S-эпоксициклоартан-3 $\beta$ ,25-диол-16-он екенлигин көрсетеди.

Жәнеде окислений нәтийжесинде пайда болған бирикпе **7** ниң  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектринде кетон группасына тийисли бир протонлы сигналы  $\delta$  216.19 м.ү. де бар. Монокетон **7** ниң  $^1\text{H}$  ЯМР спектринде Н-16 протон сигналы  $\delta$  4.62 дублет дублет көринисинде (КССВ  $^3\text{J}_1=^3\text{J}_2=7.9$  хәм  $^3\text{J}_3=6.3$  Гц), ал Н-17 протон сигналы  $\delta$  2.27 дублет көринисинде (КССВ  $^3\text{J}=7.9$  Гц) тербенеди. Бирикпе **7** ниң ИҚ-спектринде кетон группасының жутылыұ сызығы  $1702\text{ см}^{-1}$  аралығында гүзетиледи. Өнім **7** ниң дүзилиси 6-ацетокси-20R,24S-эпоксициклоартан-16 $\beta$ ,25-диол-3-он екенлиги анықланады.

Моноацетат **5** ти силтили гидролиз қылыў нәтийжесинде **8** бирикпе алынған. Колонкалы хроматография қылыў нәтийжесинде индивидуал халындағы дикетон **8** ажыратып алынған.

### **1.7. Циклоартан бирикпелери дүзилисин физикалық изертлеў усыллары жәрдемінде анықлаў**

Өсимлик қурамынан ажыратып алынған индивидуал циклоартан бирикпелердиң химиялық дүзилисин анықлаў тийкарынан төмендеги басқышларда алып барылады.

1. Ажратып алынған индивидуал циклоартанның ИҚ-спектрин алыў хәм ол арқалы циклоартан бирикпесиниң циклопропан халқасын, қурамалы эфир, альдегид, кето группаларының бар екенлигин анықлаў.
2. Индивидуал циклоартанның дүзилисин  $^{13}\text{C}$  хәм  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопия жәрдемінде үйрениў.
3. Индивидуал зат ҳаққында алынған мағлыўматларға ( $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр хәм ИҚ-спектр) тийкарланған ҳалда кислоталы, силтили хәм ферментатив гидролизлерди, метиллеў, ацетиллеў реакцияларын өткизиў.
4. Ислетилген анализ усыллары нәтийжелери тийкарында заттың химиялық дүзилисини анықлаў.

Демек, тәбийий бирикпелердиң дүзилисин анықлаў ушын спектрал усылларды химиялық усыллар менен биргеликте алып барылады.

Бирақ ҳәзирги ўақытта заманагөй спектрал усыллардың (COSY, TOCSY, HMBC, ROESY, HSQC хәм басқалар) раўажланыўы нәтийжесинде, химиялық усыллардан минимал яки улыўма пайдаланылмай тәбийий зат дүзилисини анықлаў мүмкин.

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

Кристалл халында ажыратып алынған затлардың дүзилисин

рентгеноструктур анализи жәрдеминде толық анықлау мүмкин.

Хәрқыйлы масс-спектрометрия усыллары циклоартан дүзилиси хакқында алынған ЯМР- спектроскопия мағлыұматларын толтырады.

### 1.7.1. Циклоартан бирикпелериниң ИҚ-спектрлери

Циклоартан молекуласында циклопропан халқа барлығы хакқындағы мағлыұматты ИҚ-спектрден алыу мүмкин. ИҚ-спектроскопияның әхмийетлиги, жазып алыудың аңсатлылығы хәм тәжирийбелердин басынан ақ тексерилип атырған бирикпени циклоартан қатарына тийисли хакқында куласа шығаруға имканият бериуи болып есапланады.

ИҚ-спектрде  $3010-3050\text{ см}^{-1}$  [28,29] деги күшсиз жутылыу сызығы, циклопропан халқасында метилен группасының бар болыуын тастыйықлайды.

Циклоартанларда,  $3600-3200\text{ см}^{-1}$  жутылыу кеңликлеринде хәмме уақыт гидроксил группаларының валент тебрениулерин байқалады [30] хәм  $\text{C}=\text{O}$  группасына тийисли курамалы эфир, альдегид, кетонларға тән болған жутылыу сызқлары болса  $1820-1640\text{ см}^{-1}$  де пайда болады.

Көбинесе, зөрүрий жутылыу сызықлары алканлар  $\text{C-H}$  группаларының валент тебрениулерин интенсив сызығы  $3010-3095\text{ см}^{-1}$  де пайда болады [28]. Қосымша мағлыұматлар тийкарында,  $3050\text{ см}^{-1}$  де жутылыу сызықларының бар екенлигине қарап молекулада циклопропан халқасының барлығы хакқындағы хуласаны ИҚ спектр анализи тийкарында тастыйықланады.

ИҚ-спектроскопия усылы циклоартан бирикпелерин анықлауда оғада әхмийетли мағлыұматларды береди. Бул усыл тритерпен бирикпелердеги қос байланысларды [30], гидроксилли [12,13,31,32], карбонилли хәм карбоксилли [28,29,32], геминаллы хәм ангулярлы группа [33], хәмде  $\text{O-}$  ацилли группаларды [28,32] анықлайды.

Көпшилик циклоартан бирикпелерде гидроксил группалар 3400-3600 см<sup>-1</sup>, аралықта қурамалы эфир группасы болса 1750 хәм 1250 см<sup>-1</sup> аралықта тебрениди [3,6,28,29].

### **1.7.2. Циклоартан бирикпелерин <sup>13</sup>C хәм <sup>1</sup>H-ЯМР- спектроскопия усыллары жәрдемінде анықлаў**

Циклоартан бирикпелердин химиялық хәм фазалық түзилисин анықлаўда өзиниң жоқары информациялығына ийе ЯМР <sup>1</sup>H хәм <sup>13</sup>C спектроскопиялары кең қолланылады.

ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C усылы циклоартан бирикпелериндеги хәр қыйлы группаларды хәмде моносахаридлердин жайласыў орнын анықлайды.

Протон магнит резонансы спектроскопиясы тәбийй бирикпелерин идентификация қылыўда үлкен әҳмийетке ийе. ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопия жәрдемінде циклоартанлардың агликон хәм гликозидлерин идентификация қылыў хәм дүзилисин үйрениў ҳаққында монографияларда көплек мағлыўматлар келтирилген [6].

ПМР спектрлериниң анализи, пергидроциклопентофенантрен скелети хәм оған байланысқан қаптал шынжырындағы ҳарқыйлы функционал группаларды хәм олардың стереохимиясын, сондайақ циклопропан ҳалқасының барлығын анықлаў имканиятын береди. Анализ қылынып атырған заттың характерли дүзилис элементи - 9β,19- үш ағзалы ҳалқа есапланады. Үйренилип атырған бирикпе молекуласында 1,1,2,2-тетра алмасқан циклопропан ҳалқаның, яғный 9β,19-ҳалқаның барлығы ЯМР <sup>1</sup>H спектри тийкарында да анықланады.

Усы ўақытқа шекем анықланған көпшилик циклоартанлардың спектрлеринде циклопропан дублет протон сигналлары 0,30-0,60 м.ү аралығында характерли <sup>2</sup>J=4 Гц спин-спинли тәсирлесий константасына ийе. (ССТК) АХ системасының бир протонлы дублетлери көринисинде тебрениди [32,33]. ПМР спектринде усы дублетлердин гүзетилиўи 1,1,2,2-

төрт алмасқан үш ағзалы 9,19-халқаның бар екенлигин көрсетеди. Циклоартанлардың ядро магнит резонансы спектроскопиясы (ЯМР  $^{13}\text{C}$ )  $^{13}\text{C}$ - ядролары резонансында үйреніледі. Бул усыл жәрдемінде төмендеги мәселелер орынланады: циклоартан бирикпесиниң А, В хәм С халқалардағы хәм қаптал шынжырдағы хәрқыйлы функционал группалардың (гидроксил, карбоксил хәм метил) хәм углеводлардың бар екенлигин хәм жайласыў орнын анықлайды.

Хәзирги ўақытта ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопияның раўажланыўы тритерпеноидлар химиясында көплеген мәселелерге анықлық киритти. Жаңа бирикпелердиң дүзиліслерин анықлаўда, хәмде бир дүзилістен басқа дүзилісге өтиў процесслерди үйрениўде ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопияны қолланыў бойынша көплек жұмыслар исленген.

Циклопропан халқаның ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр сигналлары жүдә өзине тән болып, олар 20 м.ү. майданда С-9 атомы хәм 26 м.ү. майданындағы С-10 хәмде 29-30 м.ү. майданындағы  $\text{CH}_2$ -19 атомларының бир қанша күшли полярланған төртлемши сигналларын қурайды.

Сондай ақ ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектрінде циклоартан бирикпелериниң агликонларында жайласқан гидроксил, кето, қос байланыс, метил группаларының сигналлары анық көринеди. Мысалы В халқадағы С-6 да жайласқан кето группасы ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектрінде 211.2 м.ү. де гүзетиледи.

Ашық шынжырдағы генини циклокантогенин ямаса циклоасгенин С циклоартан бирикпелерінде бес гидроксил группа болады. Олар 78.34, 68.29, 72.02, 77.22 хәм 72.69 м.ү. аралықларында гүзетиледи. Жоқарыдағы келтирилген генин **11** де алты гидроксил группа бар. 20,24-эпоксициклоартанларда болса төрттеўден гидроксил жайласқан болады. Генин 27, 28 хәм 30 да болса үш гидроксил группа бар. Сондай ақ циклоартанлардың дерлик хәммесінде жети метил группалар болады. Олар 18.24, 18.97, 25.43, 26.46, 20.18, 29.17 хәм 15.98 м.ү. лерде гүзетиледи. Егер генинде ямаса қант бөлимінде ацетил группа жайласқан болса 21.21 хәмде 170.09 м.ү. де тербенеди.

Циклоартан бирикпелериниң тийкарғы элементлериниң бири булл циклопропан ҳалқа болып есапланады. Циклопропан ҳалқаның ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр сигналлары жүдә өзине тән болып, олар 20 м.ү. облстындағы С-9 атомы ҳәм 26 м.ү. облстындағы С-10 ҳәмде 29-30 м.ү. облстындағы  $\text{CH}_2$ -19 атомларының бир қанша күшли полярланган төртлешши сигналларын қурайды.

Циклоартанлар көп санлы группаларға ийе бирикпелер болып, олар өзиниң қаптал шынжырының дүзилиси ҳәм стереохимиясы менен бир-биринен парықланады. Усы ўақытға шекем циклоартан бирикпелер қаптал шынжырының төрт изомери (еки жуп энантиомерлери) табылған:

- 1) 20R,24S ҳәм 20S,24R                      2) 20R,24R ҳәм 20S,24S

Қаптал шынжырының дүзилисин ҳәм стереохимиясын анықлаўда химиялық өзгерислер ҳәм ЯМР  $^{13}\text{C}$ , рентгеноструктур анализ жәрдемінде үйрениў үлкен әҳмийетке ийе. ЯМР  $^{13}\text{C}$  ҳәм рентгеноструктур анализи усыллары циклоартан бирикпелериниң қаптал шынжырын анықлаўда бир-бирин толтырады. Рентгеноструктур анализи жәрдемінде циклосиверсигенин ҳәм циклогалегигенин молекуласының дүзилиси ҳәм стереохимиясы толық үйренилип, циклосиверсигенин 20R,24S ҳәм циклогалегигенин 20S,24R конфигурациясына ийе екенлиги көрсетиледи [32].

Қаптал шынжыры ациклик болған көпшилик циклоартан бирикпелериниң С-24 ҳалатында гидроксил группасына ийе. Бул группаларға ийе бирикпелериниң конфигурациялары анықланған ҳәм олар S ямаса R ориентацияға ийе. Қоңсы углерод атомларының химиялық жылжыўы С-24 атомының эпимеризациясына сезилерли тәсир қылады.

Салыстырыў ушын *Astragalus* туўысына тийисли өсимликлерден ажыратып алынған циклоартан бирикпесиниң ациклик қаптал шынжырындағы 20R-ОН группасы ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектрлериндеги химиялық жылжыў көрсеткишлеринен пайдаланыўымыз мүмкин.

С-24 атомы химиялық жылжыўдың өлшеми оның конфигурациясына

байланысly. Генинин циклокантогенин болған бирикпелердің С-24 углерод атом сигналы 77.9 м.ү ге ийе болса, генинини циклоасгенин С болған бирикпелерінде С-24 халатындағы химиялық жылжыу өлшеми 80.29 м.ү ге ийе хәм усы бирикпелердің  $\Delta\delta$  S-изомеринен R-ге өтиуде 2.39 м.ү ди курайды.

Циклоасгенин В, циклоасгенин С, циклофоегенин А хәм циклофоегенин В С-24 углерод атомында орынбасарлар бар. Усы орайдың конфигурациясын анықлауда ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр анализи ислетиледи. Өз нәубетинде алынған мағлыұматлар басқа циклоартанлардың дүзилисин анықлауда дүзилиси белгили болған циклосиверсигенин, циклогалегигенин хәм циклоасгенин бирикпелериниң спектр мағлыұматлары арқалы салыстырып, әмелге асырыу имканиятын береди.

Қаптал шынжыры эпокси халқаға ийе болған даммаранлы тритерпен бирикмалериниң С-24 углерод атомының  $\Delta S$  халатынан  $\Delta R$  халатына өтиуи 2.7-3.3 м.ү ин курайды. С-24 S атомы күшсиз майданға жылжыйды. Буны циклогалегигенин хәм циклосиверсигенин циклоартан бирикпелериниң С-24 углерод атомы сигналларының өзгериси мысалында көрсек болады.

Циклогалегигенин бирикпелериниң С-24 атомы 85.5 м.ү де циклосиверсигенин бирикпелериниң С-24 атомы 81.64 м.ү де тебрениди хәм С-24 атомы сигналы 2.86 м.ү күшсиз майданға жылжыйды. Олардың С-20 углерод атомын да салыстырғанымызда 0.67 м.ү күшсиз майданға жылжыған. Бул өзгерислер соны көрсетеди, циклогалогенин 20S, 24R хәм циклосиверсигенин 20R, 24S конфигурациясына ийе екенлиги тастыйықланған [33-35].

С-24 углерод атомының химиялық жылжыуларының өлшеми оның конфигурациясына байланысly 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 өлшемнің хәр қыйлылығы хәр бир энантиомерлердің қаптал шынжырға да байланыслы болады. С хәм D халқада жайласған хәр қыйлы тәбийй функционал группалар қаптал шынжырының асимметрик атомының химиялық жылжыуларына өз тәсирин көрсетеди. С-16 хәм С-18 атомларыда ацетил, гидроксил группаларының болыуы С-20 хәм С-24 атомларының химиялық сигналларын 1.8 м.ү. хәм 1.7 м.ү. күшли майданға жылжытады.

Өсимликлерден ажыратылған көпшилик циклоартанлар молекуласы тегислик жағдайы, яғный  $\beta$ -орентациясында С-16 атомында орынбасарға ийе, усы жағдайды анықлауға ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектринің әхмийети үлкен.

Циклоартанлардағы С-16 хәм С-17 атомларының химиялық жылжыулары өзине тәнлиги менен ажыралады. Яғный  $\alpha$ -конфигурация бирикпелердеги 16-ОН группалардың С-16 углерод хәм С-17 углерод атомлары тебрениулері, 16 $\beta$ -ОН группаларникине салыстырғанда бир қанша күшсиз майданда байқалады (мысалы аквилегиозид I). Соны айтып отиу керек, С-16 жағдайында гидроксил группаларға болса циклоартанлардың көпшилиги  $\beta$ -орентациясына ийе.

ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектріндеги углерод атомларының химиялық жылжыуларынан пайдаланып гликозид молекуласындағы моносахаридлеринің конфигурациялары хәм конформацияларын анықлау мүмкин.

Циклоартан молекуласындағы қәлеген гидроксил группа гликозилленген болыуы мүмкин. Екилемши гидроксил группалардың гликозиллениуи эффектлери областьын 8, 9 дан 14.0 м.ү. ге шекем болған аралық курайды. Эпоксид хәм қаптал шыншыры ацикилленген циклоартан бирикпелери С-3, С-6, С-16, С-2 хәм С-25 углерод атомлары арқалы гликозилленгенде, усы углерод атомларының химиялық жылжыу өлшеми хәм олардың қоңсы атом жылжыуларына тәсирини көрип шығамыз. С-3

углерод атомының химиялық жылжыуы 78.0-80.1 м.ү. ден 88.7-89.1 м.ү. ға шекем, С-6 углерод атомының химиялық жылжыуы 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 өзгереді. Гликозидлердің бул жағдайларға жайласуы қоңсы углерод атомы сигналына өз тәсірини көрсетеді. Бул жағдайда 3-ОН группаны гликозиллеуде 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 гликозиллениуде қоңсы атомлардың химиялық жылжыулары С-2,3,4 хәм С-5 углерод атомларыникине уқсас болады.

Физикалық-химиялық усыллар жәрдемінде анықланған усы мағлыұматлар циклоартан қатарына тийисли тритерпеноидлардың дүзилисин анықлауда көплеген мәселелерди хал етиуде үлкен әхмийетке ийе.

Хуласа қылып айтыу мүмкин, ЯМР <sup>13</sup>С-спектроскопия усылы циклоартанлардың дүзилисин анықлауда жүдә әхмийетли мағлыұматлар алыуға имканият жаратып береді.

### **1.8. Циклоартанлы гликозидлердің углевод бөлимин анықлау усыллары**

Актеин биринши циклоартан гликозиди болып, ол 1962 жылы *Actea racemosa* өсимлигинен ажыратып алынған.

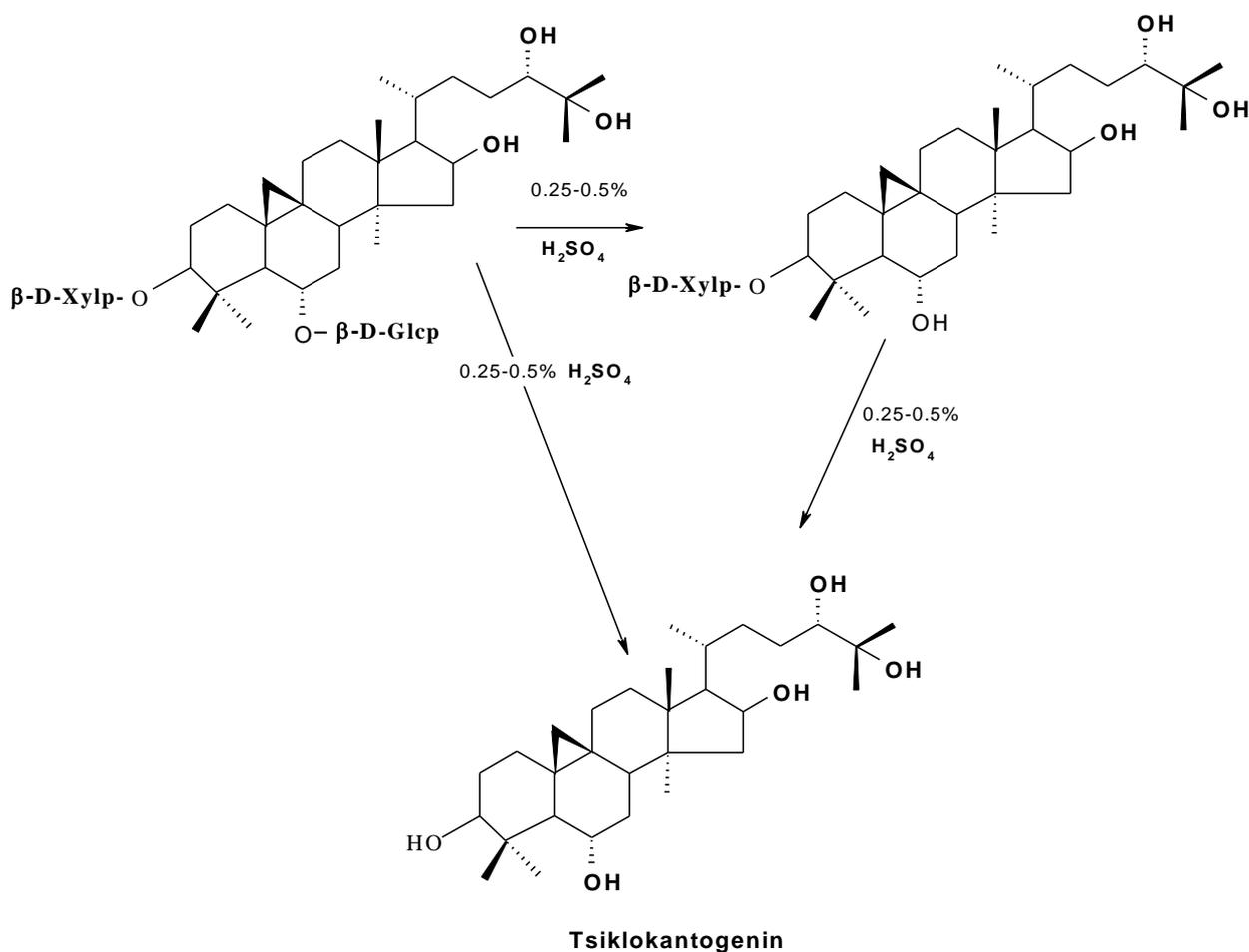
Қурамында углевод кураған циклоартан қатарына тийисли тритерпенлер тийкарғы еки семьяға, лютиклер (*Ranunculaceae*) хәм собықлылар (*Leguminosae*) семьясына киретуғын өсимликлерден көппе ажыратылған.

Үйренілген циклоартан гликозидлеринің углевод компонентлери ретинде D-ксилоза, D-глюкоза, D-галактоза, L-арабиноза, L-рамноза хәм D- апиоза моносахарид қалдықлары табылған.

Ажратып алынған циклоартан гликозидлери арасында углевод бөлиминде гексозаларға салыстырғанда D-апиоза (пентозалар) формасындағы тармақланған моносахаридлер аз ушрайды. Бул гликозидлерге *Astragalus iliensis*, *Astragalus amarus* Pall хәм *Astragalus villosissimus* Bunge өсимликлеринен ажыратып алынған астраилиенин А [36], циклоаралозид С [37] хәм циклоаралозид F [38] мысал бола алады. Углевод бөлими С-3 де жайласған, ацетил группасы жоқ көпшилик стероид хәм тритерпен гликозидлеринен парықлы түрде, циклоартанлар көбинесе бисдесмозид яки трисдесмозид формасында ушырайды.

Циклоартан гликозидлери углевод бөлиминиң дүзилисини анықлаў, биринши орында оның моносахарид курамын үйрениўден басланады. Бул мәселени шешиўде бир қатар химиялық реакциялар ислетиледи: кислоталы, ферментатив гидролиз хәм метиллеў.

Мономерли курамын анықлаўда бирикпе кислоталы шараятта гидролизленип, моносахарид қалдығынан агликонға шекем тарқатылады. Сол мақсетте зат дәслепп толық кислоталы гидролизге ушыратылады. Гидролиз ушын минерал кислота (сульфат ямаса хлорид кислота) ның метил ямаса этил спиртіндеги еритпеси ислетиледи. Бирақ, төмен концентрациядағы кислоталарды ислетгенде гидролиз хәмме ўақытта да жүре бермейди.



### Сүўрет 1.3. Циклоартан гликозидлериниң кислоталы гидролизи

Тритерпен гликозидлериниң гидролизи нәтийжесинде пайда болған моносахарид бөлимин анықлаўда қағазлы хроматография [39] ҳәм газ суйықлық хроматографиялары [40] үлкен әҳмийетке ийе. Соның ишинде кең тарқалған ҳәм қадимий усуллардан бири қағаздағи хроматография болып есапланады. Лекин, қағазлы хроматография көп ўақыт талап қылады ҳәм моносахаридлериниң муғдарын анықлаў ушын оншелли мақул емес.

Тез әмелге асатуғын ҳәм анық көринетуғын ҳәм арнаўлы қурылма талап қылмайтуғын жүдә қолай усул- жуқа қатламлы хроматография болып есапланады. Ол қағаздағы хроматографиядан агрессив ашылдырғышлардан пайдаланыў имканияты менен парық қылады [41]. Қағаз хроматографиясын тритерпен гликозидлериниң кислоталы

гидролизинен кейин пайдаланылады. Моносахарид қалдығының гликозид байланысы конфигурациясының молекуляр айланыуы тийкарында есаплау хэм ПМР спектр мағлыұматлары арқалы анықланады [42].

ПМР спектрлерде қандлардың аномер протонлары 4-6 м.ү аралықтарында тербенеди.

Қант қалдығының ПМР спектринде С-1 хэм С-2 деги гидроксил группалар диаксаль ориентацияға ийе болса, ол жағдайда аномер протон сигналлары дублет халында КССВ 7-8 Гц де тербеледи. Бул биринши нәўбетте қанттың пириноза формасында екенлигинен дерек береді. Протонлардың диэкваториаль яки экваториаль аксиаль тәсирлесіуінен аномер протонының сигналлары кеңейген синглет  $W 1/2=3-4$  Гц яки дублет  $J=3-4$  Гц көринисинде болады. Бул халда гликозид аномер орайының характеристикасы ушын қосымша мағлыұматлар керек болады.

Циклоартан гликозидлерди толық үйрениу ушын төмендегилерди анықлау зәрүр.

- 1) Моносахаридтиң муғдар хэм сыпат курамын үйрениу
- 2) Углевод шынжырдағы моносахарид қалдығын избе из анықлау
- 3) Моносахарид қалдығының гликозидли байланысын анықлау
- 4) Моносахаридтиң окис циклиниң өлшемін анықлау
- 5) Гликозидли конфигурация орайын анықлау

Циклоартан гликозидлериниң ақырғы моносахарид қалдығы, тармақланған углеводлардың шынжырланя дәрежеси хэм оның окис халқасының өлшемлери, бир-бири менен байланысқан моносахарид орны, 1,2 гликоллы группадағы С-С байланысты олигосахаридлер химиясы сыяқлы толық метиллеу хэм перйодлы оксидлеу методлары тийкарында ажыратыу арқалы анықланады [43] Кантлардың метил эфирин алыудың бир неше усуллары ислеп шығылған [44].

ГСХ усылы кантлардың метил эфирлерин анықлауда, көп жағдайда метил гликозид көринисинде талықланады хэм кант курамының муғдарын анықлауда үлкен әхмийетке ийе.

ГСХ усылының әҳмийетли жағы сонда, тез анықлауы хәм биринши нәўбетте аз муғдардағы зат сарыплап, муғдар хәм сыпатлы жуўмаққа келиў мүкиншилиги менен парықланады. ГСХ усылы арқалы кант компонентлериниң дүзилисин үйрениўде, адсорбцион қәсийетлерин асырыў мақсетинде олар хәр қыйлы туўындыларға метил [45], учметиленли эфирлер альдонитирил хәм полиоллардың ацетатларына айландырылады.

Егерде генинлер еркин  $\alpha$ -диол группаларына ийе болмаса, оларды сай гликозидлер Смит усылына көре тарқатыў менен алыў мүкин. Бунда, натрий перйодат пенен оксидлеп кейнен силти менен қайта исленеди ямаса циклогексиламин хәм сирке кислота қатнасында перйодат пенен оксидлейди. Кейинги усыл генин молекуласында қурамалы эфир, ацеталь ямаса кеталь сыяқлы группаларды услап алыўға имканият береді. Бул усылдың жәнede әҳмийетилиги, сонда генин менен бирге сай келетуғын формиат пайда болады, ол кант қалдығының жайласқан орнын анықлауға имканият береді.

Кейинги жылларда гликозидлер химиясында жаңа заманөгей ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , J-модуляция, DEPT,  $1\text{H}-1\text{H}$  COSY, HSQS, HMBC, TOCSY, ROESY) спектрлери ислетилмекте. Тәбийй бирикпелер химиясында заманөгей усыллардың қолланылыўы дәслепки усылларға салыстырғанда гликозидлердиң қурамын хәм олардың стерохимиясына тийисли машқалаларды шешиўде үлкен әҳмийетке ийе. Қант қалдығының қурамын анықлаўда масс-спектроскопия хәм ИҚ спектрлери  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрлерине қосымша мағлыўматлар береді.

Гликозид байланысының тәбиятын хәмде толық мағлыўматларды гликозидлердиң ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопияларынан алыў мүкин.

Углевод молекуласы менен байланысқан генин молекуласындағы углеродға байланысқан гидроксил группаға гликозиллеў эффекти пайда болады хәм оның  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектринде сигналларыға сәйкес карбинол углерод атомлары күшсиз майданға 6-10 м.ү ге жылжыўы кант

қалдығының орнын исенімлі анықлау имканиятын береді [46]. Прогенин спектридегі углевод қалдығының резонанс сигналдарын үйреніп, прогениндегі оксидленген халқаның размері үйренілді. Аномер углеродтың химиялық жылжыуларын, гликозид байланысының конфигурациясын анықлауда ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопиясы қолланылады.

Циклоартан гликозидлерін, әсіресе олардың ацил тууындыларын үйрениуде ЯМР  $\text{C}^{13}$  спектроскопия үлкен әхмийетке ийе.

Хәрқыйлы, гидролизден ибарат болған, ферментатив ажыралыу, углевод компонентлерінің жойласыу орны, моносахарид пенен гликозид байланысының арасындағы қәсийетлерді анықлауда да натив агликон хәм прогенинлар алыу ушын жумсақ усыллардан есапланады. Ферментлер хәрекет қылыу усылына қарап экзо хәм эндо ферментлерге бөлинеди.

Экзоферментазалар ақырғы моносахарид қалдығын ажыратыуда катализаторлық ұазыйпаға ийе. Эндоферментлер болса, гликозидли байланыстың арасындағы айрым фрагментларді тарқатады.

Жоқарыда баян етилген химиялық өзгеріслер хәм заманөгей физик усыллардан пайдаланыу үйренилип атырған циклоартан қатары тритерпен гликозидлердің дүзилісін анықлау имканиятын береді.

### **1.9. Циклоартан бирикпелердің биологиялық активлиги**

*Cimicifuga (Ranunculaceae)* тууысы қурамалы эфирли группаға ийе циклоартан гликозидлеріне бай өсімлик болып табылады. *Cimicifuga Rhizome* өсімлиги бұрыннан Қытай халық медицинасында исикке қарсы, аяз сондай ақ жүтелге қарсы кең қолланылып келген. *Cimicifuga racemosa* (L.) Nutt. өсімлигінің тамыры Арқа Америкада диарияға, тамақ ауырыу, ревматизимге қарсы ислетіп келинген. Хәзирги ұақытлары *Cimicifuga racemosa* өсилиги тек Арқа Америкада емес ал пүтин Европода менструал цикилдің бузылыуы кеселиклеріне қолланылмақта [29].

Ацеринол болса күшли антилипидемиялық тәсирге ийе. Актеин, 23-

эти-26-дезоксиактеин, цимирацемозидлер F, G, H хәм гликозид цитотоксилли активликке ийе.

Астрагал түркими өсимликлеринен ажыратып алынған циклоартан бирикпелери биологиялық актив затлар болып, олардың көпшилиги дәрилик қәсийетке ийе.

Қурамында биологиялық актив затларға ийе Астрагал түркими өсимлигиниң айрым ўәкиллери дәслептен халық медицинасында хәр қыйлы кеселикклерге қарсы кең қолланып келинген.

*Astragalus* өсимлиги қурамалы эфирли бирикпелерге бай өсимлик болып есапланады. Бул өсимликтен алынған бирикпелердиң активлиги ҳаққында [3] жұмыста келтирилген. Бул өсимликтен ажыратылған циклосиверсиозид D хәм оның дүзилис анологлары вирусқа қарсы хәм исикке қарсы активликке ийе. Бул гликозидлер интерферолаўши қәсийетке ийе.

*Astragalus mongholicus* Bunge өсимлиги де бурыннан Қытай медицинасында дәрилик ретинде қолланылып келинген.

Сондай ақ бул өсимликтинң тамыры Қытай фармакологиясында тонусды жақсылаўшы, сидик айдаўшы хәм ракға қарсы дәри сыпатында женьшенниң орнында пайдаланылады.

*Astragalus membranaceus* Bunge өсимлиги гликозидлери қан басымының пәсейиўиниң алдын алыўшы хәм кардиотоник активликке ийе.

Бул өсимликтинң тамырының қайнатпасы халық медицинасында жүрек қан тамыр препаратлары хәм сидик айдаўшы сыпатында қолланылады. Бул өсимликтен алынған препаратлар бүйрек кеселиклеринде кең қолланылады. Буннан басқа, бул өсимликтинң тамырынан алынған препаратлар қандлы диабетдеде ислетиледи.

*Astragalus dasyanthus* Pall. өсимлиги препаратлары гипотензив, седатив хәм кардиотоник тәсирге ийе. Олар баўыр хызметин жақсылайды, диурезди хәм бүйректте қан айланыўды күшейтиреди, исикти азайтырады, жүрекке оң инотроп хәм терис хронотроп тәсир көрсетеди. Тармақланған

тамырларын хэм бүйрек қан-тамырларын кеңейтиреді. Өсімлик қайнатпасы гипертония кеселлиги, сүринкели жүрек жетіспеушілігінің I хэм II дәрежедегі жағдайларда, тахикардия, стенокардия, истиклерде хэм бүйрек кеселіклерінде қолланылады.

Бул өсімлик препаратлары кумулятив қасиетке ийе емес. Сондай ақ бул өсімлик халық медицинасында қан тоқтатыушы, терлетіуші, сидик айдаушы хэм қусыуға қарсы препарат ретінде кең қолланылады. Бул өсімликтен алынған препаратлар ревматик ауырыуларды, хэр қыйлы этиологиялы истиклерди хэм бүйрек гипертониясын дауалайды.

Туркияның Анталия қаласында дәслептен астрагал өсімлігін тамыры суулы экстрактін лейкомияға қарсы хэм жара питириуші дәри ретінде пайдаланып келинген. Туркия флорасындағы *Astragalus trojanus* Stev. өсімлігінен ажыратылған циклоартан гликозидлери, сондай ақ циклосиверсиозид В иммуностимулятор тәсирине ийе.

*Astragalus* өсімліклери қурамында кең тарқалған хэм дүзиліси хэр қыйлы болған кең спектрдегі биологик активлікке ийе циклоартан бирикпелери хәзирги күнде илимпазлардың дыққатын өзине тартып келмекте.

**II. БАП. *ASTRAGALUS MICIDUS* ӨСИМЛИГИНИҢ  
ЦИКЛОАРТАН ГЛИКОЗИДЛЕРИ  
(Нәтийжелердин улыўмаластырылған талықлаўы)**

**2.1. *Astragalus micidus* өсимлиги циклоартан гликозидлери**

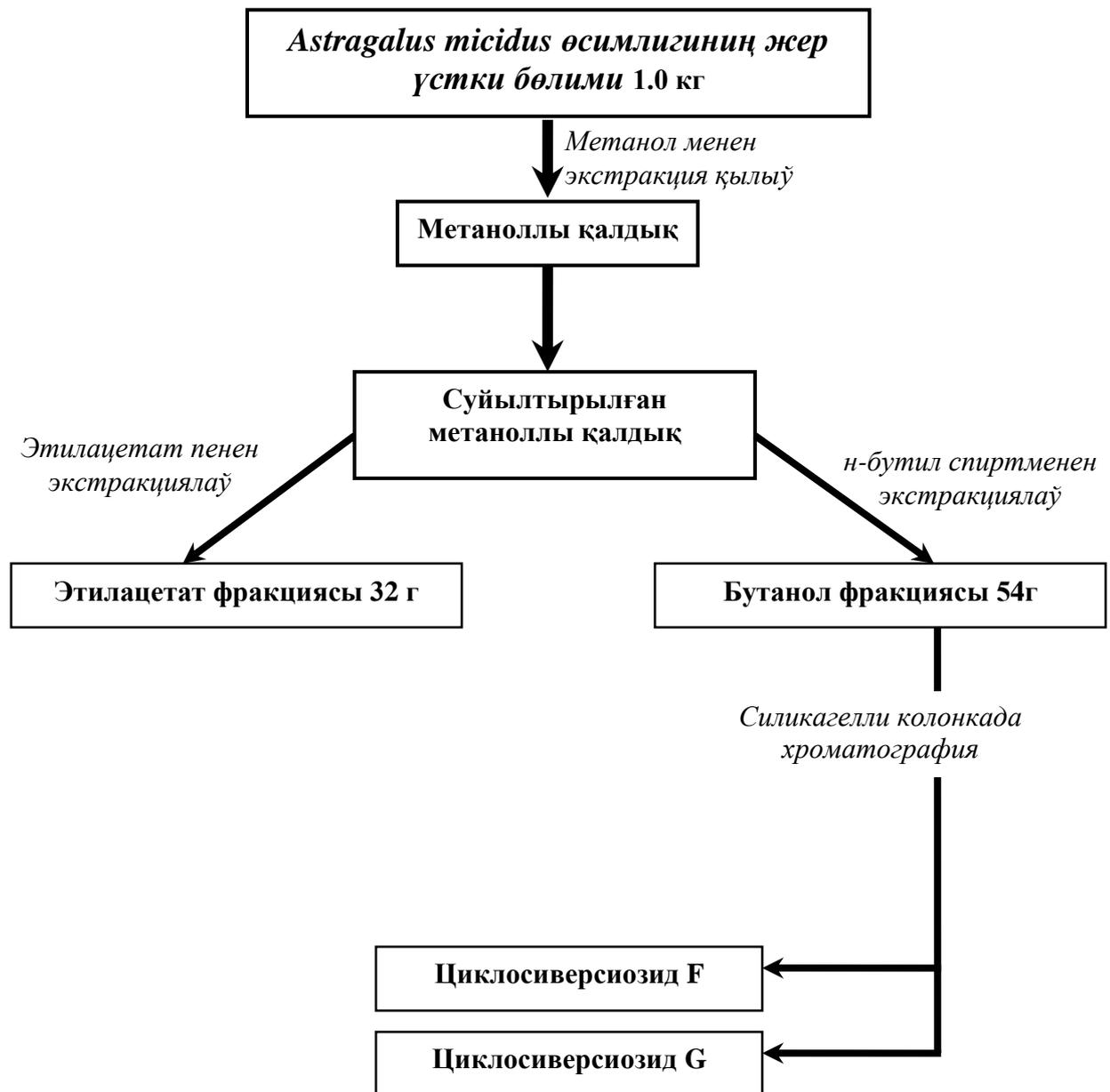
Бизлердин изертлеў объектларимиз Өзбекистан Республикасында өсиўши *Astragalus micidus* (*Leguminosae*) өсимлиги болып есапланады. Биз түйнеклеў дәўиринде терилген өсимликти үйрендик. Бул өсимликтин жер үстки бөлими хәм тамырының ЖҚХ да салыстырғанымызда бирдей Rf бирдей болған затлар бар екенлиги мәлим болды.

*Astragalus micidus* өсимлигининң циклоартан гликозидлери 2.1 – сүўреттеги схема бойынша ажыратылды хәм олар 2.1 - кестеде келтирилген. Үйренилип атырған объектте 2 бирикпе ажыратылды хәм олар полярлығы асып барыўы тәртибинде А хәм Б затлар деп белгиленди. Бул бирикпелер алдынан белгили циклоартан гликозидлери екенлиги анықланды.

**2.1 - кесте**

***Astragalus micidus* өсимлигинен ажыратылған циклоартан  
гликозидлерининң физика-химиялық қәсийетлери**

Бирикпе	Заттың аты	Қурамы	Суйық.те м,°С	Өними, %
А	Циклосиверсиозид F (1)	C <sub>41</sub> H <sub>68</sub> O <sub>14</sub>	262-264	0.039
Б	Циклосиверсиозид G (3)	C <sub>46</sub> H <sub>76</sub> O <sub>17</sub>	226-228	0.029



**2.1 – Сүрөт. Өсімліктен циклоартан қатары тритерпен гликозидлерін ажыратуы схемасы**

## 2.2 *Astragalus micidus* өсімлігінен ажыратып алынған циклоартанлардың идентификациясы

Түйнеклеу дәуірінде терілген *Astragalus micidus* өсімлігінің майдаланған қурғақ 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 суұ куйылды. Суұлы еритпе (қалдықты) керексиз-гидрофоб қосымшалардан тазалау үшін 5 л хлороформ менен исленди. Кейинен пайда болған таза еритпеден циклоартанларды ажыратып алыу үшін дәслеп этилацетат (2 л) пенен, кейин бутанол (1.5 л) менен экстракция қылынды. Еритиушілерди вакуумда айдалғаннан кейин 32 г этилацетатлы хәм 54 г бутаноллы фракциялар алынды.

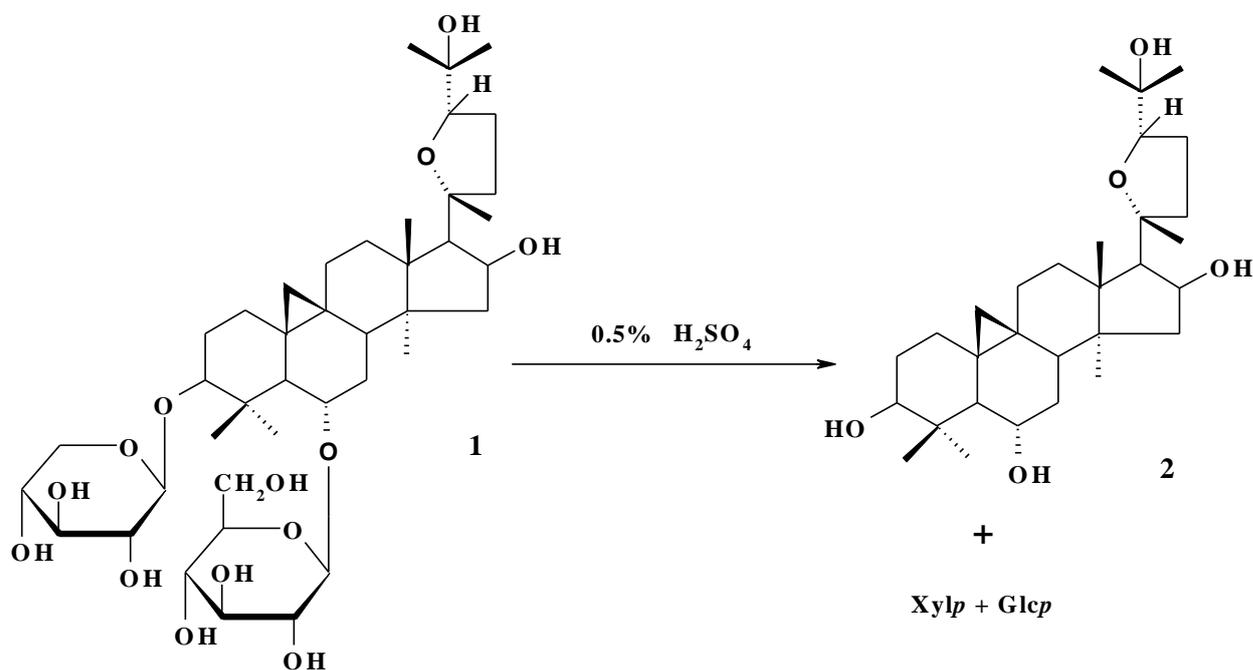
Қурытылған халдағы 54 г бутаноллы қалдық, силикагелли колонкада хроматография қылынды. Колонканы дәслеп 2-система менен элюирлеу нәтийжесинде 62 мг циклосиверсиозид циклосиверсиозид F (1) хәмде 58 мг циклосиверсиозид G (3) ажыратып алынды.

**Циклосиверсиозид F** - бирикпе A (1),  $C_{41}H_{68}O_{14}$ , суйық. т. 260-261 °C (метанолда).

Бирикма A ның ПМР-спектри күшли майданда (0.21 хәм 0.58 м.ү.) циклопропан халқасы метилен группасы протонлары ушын характерли болған АХ системасындағы бир протонли дублетлер, сондай ақ жети метил группалары 0.92, 1.27, 1.27, 1.35, 1.42, 1.56 хәм 1.98 сигналлары бар. Бул бирикпениң  $^{13}C$  ЯМР-спектринде болса циклопропан халқа углерод атомлары ушын сәйкес болған сигналлар 21.14, 29.08 хәм 28.88 м.ү. де байқалады. Бул мағлыұматлар зат циклоартан қатары тритерпен екенлигин көрсетеди.

Бирикпе А ПМР хэм  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектринде 4.85 хэм 4.89 де еки аномер протонлар 107.76 хэм 105.08 м.ү. де еки аномер углерод атомлары сигналларының бар екенлиги оның биозид екенлигин тастыйықлайды.

Бирикпе 1 ди кислоталы гидролиз қылғанымызда циклосиверсигенин 2 бирикпеси алынды. Углевод бөлімінде қағаз хроматографиясында D-ксилоза хэм D-глюкоза табылды. Бул болса бирикпе 1 диң биозид екенлигин көрсетеди.



### Сүўрет-2.2. Циклосиверсиозид F (1) диң кислоталы гидролизи

Бирикпе А хэм циклосиверсигенин  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрлерин салыстырыў нәтийжесинде гликозид 1 диң С-3 хэм С-6 углерод атомлары сигналлары күшсиз майданға жылжығанлығын көрсетеди. Бул қант қалдықлары гениннің С-3 хэм С-6 углерод атомларындағы гидроксил группалары арқалы байланысқанлығын көрсетеди.

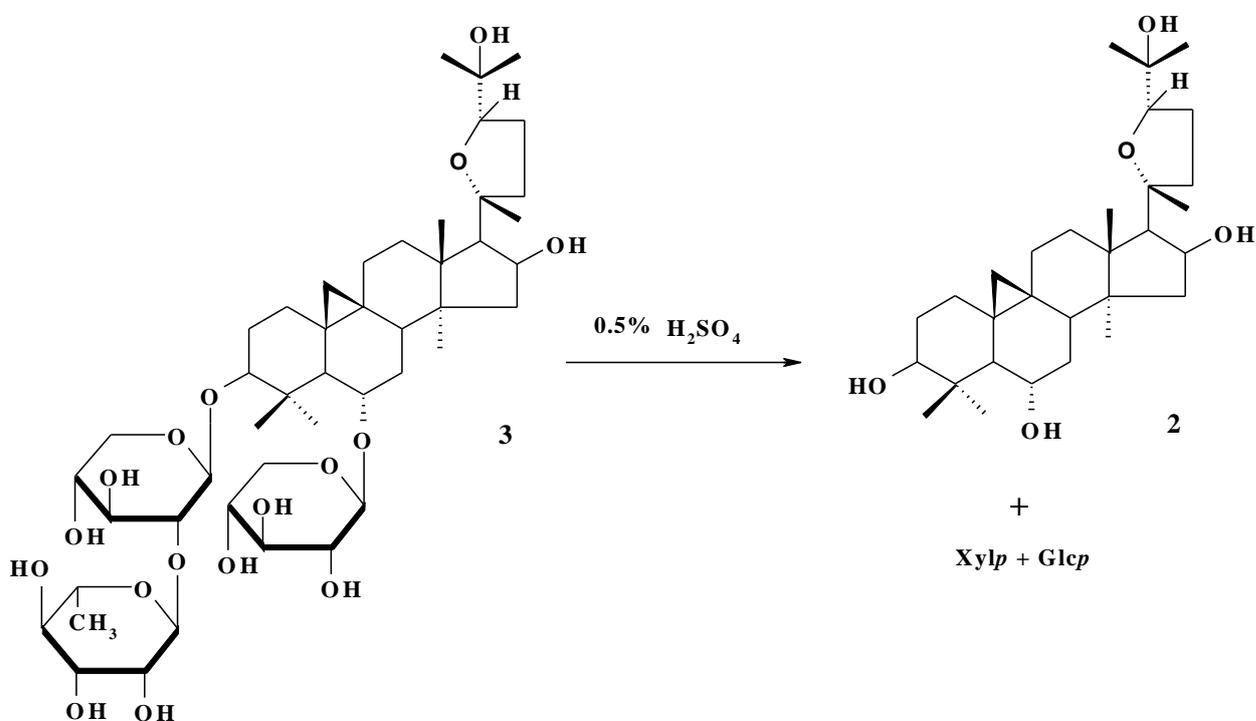
Жоқарыда келтирилген хэмме мағлыўматлар гликозид 1 диң дүзилиси циклосиверсигениннің 3-О-β-D-ксилопиранозид, 6-О-β-D-глюкопиранозиди хэм ол циклосиверсиозид F екенлигин көрсетеди.

**Циклосиверсиозид G** - бирикпе Б (3),  $C_{46}H_{76}O_{17}$ , суйық. т. 226-228 °С (метанолда).

Бирикпе Б ның  $^1H$  ЯМР-спектринде күшли майданда жети метил группасына тийисли сигналлар, сондай ақ 0.16 хәм 0.68 м. ү. де циклопропан ҳалқа метилен группасы протонлары ушын тән болған АХ системасының бир протонлы дублетлер бар.

Бул бирикпениң  $^1H$  хәм  $^{13}C$  ЯМР спектрлеринде сәйкес рәуиште 4.86, 6.57 хәм 4.68 м.ү. де байқалатуғын үш аномер протон сигналлары хәмде 105.82, 101.82 хәм 105.89 м.ү. де байқалатуғын үш аномер углерод атомлары сигналлары бар. Бул мағлыұматлар бирикпе Б ның триозид екенлигин тастыйықлайды.

Бирикпе 3 тиң кислоталы гидролизинде циклосиверсигенин (2) менен салыстырылған генин алынды (2.3 - сүўрет). Кислоталы гидролиз өнимлериниң углевод бөлиминде қағаз хроматографиясы жәрдеминде D-ксилоза,  $\alpha$ -L-рамноза хәм D-глюкоза табылды.



**Сүўрет-2.3. Циклосиверсиозид G (3) ның кислоталы гидролизи**

Гликозид **3** диң  $^1\text{H}$  хәм  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрлерин циклосиверсиозид **E** спектрлери менен салыстырғанымызда биринши зат генининиң  $\text{C}-3$  атомы менен байланысған ксилозаның  $\text{C}-2'$  атомы сигналы күшсиз майданға жылжығанғы хам оған  $\text{L}$ -рамноза биригенлигин көрсетеди.

Гликозид **3** ди циклосиверсиозид **G** үлгиси менен ЖҚХ да салыстырыў нәтийжелери хәмде затлар  $^1\text{H}$  хәм  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрлери мағлыўматларының сәйкес рәўиште уаслығы олар бир қыйлы бирикпе екенлигин көрсетти.

Келтирилген мағлыўматларға тийкарланып, гликозид **3** диң дузилиси 3-О-[ $\alpha$ - $\text{L}$ -рамнопиранозил (1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ - $\text{D}$ -ксилопиранозид], 6-О- $\beta$ - $\text{D}$ -ксилопиранозид 20 $\text{R}$ ,24 $\text{S}$ -эпоксициклоартан-3 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,16 $\beta$ ,25-тетраол екенлиги хәм ол алдынан белгили болған циклосиверсиозид **G** заты екенлиги анықланды.

## III БАП. ТӘЖИРИЙБЕ БӨЛИМИ

### 3.1. Тәжірийбениң 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 өткізиліп, қурамына 10% гипс қосылған силикагел беккемленген шиша пластинкаларда өткізілді.

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

Хроматография ушын төмендегі 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)

Циклоартан 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 өткізілді. Анализ қылыныўшы бирикпелердин суйықланыў температуралары электр токи жәрдемінде қыздырылыўшы блокда жиңишке шиша капилляр 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 micidus* циклоартанлары

#### Өсимликти экстракция қылыуы хәм бирикпелерге ажыратыуы

**Циклосиверсиозид F** (Бирикпе А) (**1**),  $C_{41}H_{68}O_{14}$ , суйық. т. 260-261 °С (метанолда).

$^1H$  ЯМР-спектр ( $C_5D_5N$ ,  $\delta$ , 0-TMS, м.ү., J/Гц): 0.21 хәм 0.58 (2H-19, д.,  $^2J= 4$ Гц), 0.92, 1.27, 1.27, 1.35, 1.42, 1.56, 1.98 (7xCH<sub>3</sub>, с), 3.45 (H-3, д, д ), 3.78 (H-6, т д) , 2.52 (H-17, д ), 3.06 (H-22, к);

3-O- $\beta$ -D Xylp: 4.85 (H-1,  $^3J= 7.1$  Гц), 4.02 (H-2), 4.14 (H-3), 4.15 (H-4), 3.68; 4.37 (2H-5);

6-O- $\beta$ -D-Glcp: 4.89 (H-1,  $^3J= 7.7$  Гц), 4.02 (H-2), 4.13 (H-3), 4.16 (H-4), 3.86 (H-5), 4.28; 4.46 (2H-6).

$^{13}C$  ЯМР-спектр ( $C_5D_5N$ ,  $\delta$ , м.ү., 0-TMS): 32. 52 (C-1), 30.23 (C-2), 88.82 (C-3), 42.86 (C-4), 52.72 (C-5), 79.12 (C-6), 34.96 (C-7), 46.27 (C-8), 21.14 (C-9), 29.08 (C-10), 26.35 (C-11), 33.64 (C-12), 45.24 (C-13), 45.93 (C-14), 46.22 (C-15), 73.62 (C-16), 58.24 (C-17), 19.94 (C-18), 28.88 (C-19), 87.32 (C-20), 28.58 (C-21), 35.14 (C-22), 26.22 (C-23), 81.90 (C-24), 71.22 (C-25), 27.02 (C-26), 28.22 (C-27), 21.00 (C-28), 29.11 (C-29), 16.82 (C-30);

3-O- $\beta$ -D-Xylp: 107.76 (C-1), 75.62 (C-2), 78.02 (C-3), 71.10 (C-4), 66.92 (C-5);

6-O- $\beta$ -D-Glcp: 105.02 (C-1), 75.62 (C-2), 79.05 (C-3), 72.00 (C-4), 78.50 (C-5), 63.52 (C-6).

Анықланған физика-химиялық константалары хәм  $^1H$ ,  $^{13}C$  ЯМР-спектрлерине көре бирикпе А (**1**) ны циклосиверсиозид F пенен бирдей екенлиги мәлим болды.

**Циклосиверсиозид G** (бирикпе Б) (**3**),  $C_{46}H_{76}O_{17}$ , суйық. т. 226-228 °С (метанолда).

$^1H$  ЯМР-спектр ( $C_5D_5N$ ,  $\delta$ , м.ү., J/Гц): 0.16 хәм 0.68 (2H-19, д.,  $^2J= 4.4$

Гц), 1.17, 1.32, 1.32, 1.36, 1.42, 1.56, 1.78 (7xCH<sub>3</sub>,c), 3.38 (H-3), 3.75 (H-6), 2.62 (H-17), 3.15 (H-22), 3.86 (H-24), 1.74 (Rhap CH<sub>3</sub>, д).

3-O-β-D-Xylp: 4.86 (H-1, <sup>3</sup>J= 7.7 Гц), α-L-Rhap: 6.57 (H-1, c);

6-O-β-D-Xylp: 4.68 (H-1, <sup>3</sup>J= 7.5 Гц).

<sup>13</sup>C ЯМР-спектр (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, δ, м.ү., 0-ТМС): 32.68 (C-1), 30.02 (C-2), 87.64 (C-3), 42.72 (C-4), 52.09 (C-5), 78.45 (C-6), 35.15 (C-7), 42.96 (C-8), 21.14 (C-9), 27.44 (C-10), 26.42 (C-11), 33.60 (C-12), 45.43 (C-13), 46.22 (C-14), 45.62 (C-15), 73.66 (C-16), 58.08 (C-17), 19.96 (C-18), 27.24 (C-19), 87.42 (C-20), 28.90 (C-21), 32.02 (C-22), 26.50 (C-23), 81.86 (C-24), 71.58 (C-25), 28.08 (C-26), 28.02 (C-27), 19.76 (C-28), 28.95 (C-29), 16.96 (C-30).

3-O-β-D-Xylp: 105.82 (C-1), 78.02 (C-2), 77.33 (C-3), 71.26 (C-4), 67.12 (C-5)

α-L-Rhap: 101.82 (C-1), 71.12 (C-2), 72.85 (C-3), 74.42 (C-4), 69.88 (C-5), 18.76 (C-6).

6-O-β-D-Xylp: 105.90 (C-1), 75.48 (C-2), 77.20 (C-3), 72.86 (C-4), 67.18 (C-5).

Алынған нәтижелерге көре бирикпе Б (3) ди циклосиверсиозид G менен бирдейлиги мәлим болды. Сондай ақ бирикпе Б (3) ди циклосиверсиозид G менен бирдейлиги олардың <sup>1</sup>H хәм <sup>13</sup>C ЯМР спектрлери жәнede R<sub>f</sub> ин салыстырыў арқалы тастыйықланды.

## ЖУЎМАҚ

1. *Astragalus micidus* өсімлігінен циклоартан бирикпелерін ажыратып алыу схемасы іслеп шығылды.
2. *Astragalus micidus* өсімлігінің жер үсткі бөлімінен жәми болып 2 циклоартан гликозидлері ажыратып алынды.
3. Циклосиверсиозид F циклосиверсигениннің 3-О-β-D-ксилопиранозид, 6-О-β-D-глюкопиранозиді екенлігі дәлілденді.
4. Циклосиверсиозид G циклосиверсигениннің 3-О-[α-L-рамнопиранозил (1→2)-β-D-ксилопиранозид], 6-О-β-D-ксилопиранозиді екенлігі анықланды

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЯТЛАР

### I. Норматив хужжетлер хэм баслы әдебиятлар:

1. Ўзбекистон Республикаси Конституцияси. – Т.: Ўзбекистон, 2014.
2. Ózbekistan Respublikasınıń “Bilimlendiriw haqqındaǵı” nızamı. Т., 1998 j.
3. Ózbekistan Respublikasınıń “Kadrlar tayarlaw milliy dástu’ri”. Т. 1998 j.
4. “Магистратура тўғрисидаги” низоми. Т. 2015.
5. Мирзиёев Ш.М. Эркин ва фаровон демократик Ўзбекистон давлатини биргаликда барпо этамиз. Тошкент, “Ўзбекистон” НМИУ, 2017. – 29 б.
6. Мирзиёев Ш.М. Қонун устуворлиги ва инсон манфаатларини таъминлаш юрт тараққиёти ва халқ фаровонлигининг гарови. “Ўзбекистон” НМИУ, 2017. – 47 б.
7. Мирзиёев Ш.М. Буюк келажегимизни мард ва олижаноб халқимиз билан бирга қурамыз. “Ўзбекистон” НМИУ, 2017. – 485 б.
8. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида” ги ПФ-4947-сонли Фармони. Ўзбекистон Республикаси қонун ҳужжатлари тўплами, 2017 й., 6-сон, 70-модда.
9. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 20 апрелдаги “Олий таълим тизимини янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги №2909-сонли Қарори.

### II. Ўзбекистан Республикасы биринши Президенти И.А.Каримовтын шығармалары:

1. Karimov I.A. Ózbekistan keleshegi ullı mámleket. Т.: “Ózbekistan”, 1992 j.
2. Каримов И.А. Юксак маънавият – енгилмас куч. –Т.: «Маънавият», 2008.
3. Каримов И.А. Ўзбекистон мустақилликка эришиш остонасида. – Т.: Ўзбекистон, 2011
4. Каримов И.А. Ўзбекистон халқига тинчлик ва омонлик керак. Т.21. – Т.: Ўзбекистон, 2013.
5. Каримов И.А. Ўзбекистон эришган ютуқ ва марралар – биз танлаган

ислохотлар йўлининг тасдиғидир. Т.22. – Т.: Ўзбекистон, 2014.

6. Каримов И.А. Она юртимиз бахту иқболи ва буюк келажаги йўлида хизмат қилиш – энг олий саодатдир. – Т.: Ўзбекистон, 2015

### III. Тийкаргы әдебиятлар:

1. Пасешниченко В.А., Гусева А.Р. О биосинтезе и физиологической роли фитостероидов // 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 фитостероидов // 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. Дисс. ... канд. хим. наук. – Ташкент, 2002г
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*. Дисс. ... канд. хим. наук. – Ташкент, 2001г

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

27. 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.

28. 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.

29. 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.

30. Мамедова Р.П., Агзамова М.А., Исаев М.И. Тритерпеновые гликозиды *Astragalus* и их генины. LXIV. Химическая трансформация циклоартанов. V. Синтез циклопикантогенина из циклосиверсигенина // *Химия природ. соедин.* – 2001. –С. 457-459.

31. Zheng S.-Z., Sun L.-P., Shen X.-W. Studies on two new triterpenoids from *Astragalus adsurgens* Pall. // *Chemical Journal of Chinese Universities.* – 1992. –V. 13. P. 1090-1091.

32. 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.

33. 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.

34. 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.

35. Исаев М. И. Тритерпеновые гликозиды *Astragalus* и их генины. XXXIX. Циклоаралозид D из *Astragalus amarus* // *Химия природ. соедин.* – Ташкент, 1991. – № 4. – С. 526-528.

36. Chen Y.-Q., Azi-Guli and Luo Yong-Rong. Astrailienin A from *Astragalus iliensis* // *Phytochemistry.* – Oxford, 1990. – V.29. – P. 1941-1943.

37. 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.

38. 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.

39. M.Abdel-Akher, F.Smith. The Constitution of Glycogen. Arch. Biochem. And Biophys., 1958,78,451.
40. 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).
41. L.H. Briggs., L.S.Vining. The Mode of Linkage in the Trisaccharide Moiety of Solanine and Solasonine. J. Chem. Soc., 1953, 2809.
42. 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.
43. R.W.Baily, J.B.Prodham. Advances in Carbohydrate Chemistry, 17,121.9(1962).
44. Hakomori.S Rapid permetilation of glycolipids and polysaccharides, catalyzed by methylsulfinul carbanion in dimethyl sylfoxide J.Biochem. 1964, V.55, P.205-208.
45. Hakomori.S Rapid permetilation of glycolipids and polysaccharides, catalyzed by methylsulfinul carbanion in dimethyl sylfoxide J.Biochem. 1964, V.55, P.205-208.
46. 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.
47. R.W.Baily, J.B.Prodham. Advances in Carbohydrate Chemistry, 17,121.9(1962).
48. Hakomori.S Rapid permetilation of glycolipids and polysaccharides, catalyzed by methylsulfinul carbanion in dimethyl sylfoxide J.Biochem. 1964, V.55, P.205-208.
49. Hakomori.S Rapid permetilation of glycolipids and polysaccharides,

catalyzed by methylsulfinyl carbanion in dimethyl sulfoxide J.Biochem. 1964, V.55, P.205-208.

50. В.А.Деревицкая, Г.С.Кикоть, Н.К.Кочетков, Изв. АН СССР сер. Хим, 761(1964).

51. 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.

52. M.Abdel-Akher, F.Smith. The Constitution of Glycogen. Arch. Biochem. And Biophys., 1958,78,451.

53. 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).

54. L.H. Briggs., L.S.Vining. The Mode of Linkage in the Trisaccharide Moiety of Solanine and Solasonine. J. Chem. Soc., 1953, 2809.

55. 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.

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

57. 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).

58. 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. .

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

60. Наубеев Т.Х., Утениязов К.К. Строение циклохивинозида С из

растения *Astragalus chivensis* // Химия природ. соедин. – Ташкент, 2007. – №5. – С. 460-462.

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

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

63. 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.

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

65. 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.