

## РАСЧЕТ И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИК СПЕКТРОВ ГОМОБРАССИНОЛИДА И (22S,23S)-24-ЭПИБРАССИНОЛИДА

В. М. Андрианов, М. В. Королевич\*, А. А. Вельченко

УДК 547.455:535.33/34:539.194

Белорусский государственный аграрный технический университет,  
220023, Минск, просп. Независимости, 99/1, Беларусь; e-mail: korolevi@dragon.bas-net.by

(Поступила 14 марта 2019)

Проведен согласованный расчет частот и интенсивностей нормальных колебаний представителей стероидных фитогормонов, обладающих биологической активностью, — молекул гомобрассинолида и (22S,23S)-24-эпибрассинолида — в рамках оригинального комбинированного подхода, сочетающего классический анализ нормальных колебаний методом молекулярной механики с квантово-химической оценкой абсолютных интенсивностей. На основе сопоставления экспериментальных и теоретических спектральных кривых поглощения дана интерпретация полос поглощения ИК спектров и проведена оценка влияния структурных различий в пределах боковой цепи этих молекул на формирование их ИК спектров в области 1500—950 см<sup>-1</sup>.

**Ключевые слова:** инфракрасный спектр, анализ нормальных колебаний, абсолютная интенсивность, характеристическая частота, брассиностероиды, брассинолиды.

Within the framework of our original approach, we have calculated the frequencies and intensities of normal vibrations of homobrassinolide and (22S,23S)-24-epibrassinolide molecules related to biologically active steroid phytohormones. Our approach combines the classic analysis of normal vibrations by the molecular mechanics method with the quantum-chemical estimation of absolute intensities. An interpretation of the absorption bands of the IR spectra is given on the basis of the comparison of the experimental and theoretical absorption spectra. An estimation of the impact of structural differences in the side chains of these molecules on the formation of their IR spectra in the region 1500—950 cm<sup>-1</sup> is obtained.

**Keywords:** infrared spectra, normal coordinate analysis, absolute intensities, characteristic frequency, brassinosteroids, brassinolides.

**Введение.** Фитогормональные стероиды (ФС) — новый класс гормонов, проявляющих высокую биологическую активность. Важнейшими представителями этого класса соединений являются брассинолиды и кастастероны. Отмечается значительный рост интереса к этим фитогормонам, поскольку наряду с ростостимулирующей активностью они способствуют повышению качества растительной продукции. Кроме того, ряд стеролов, выделенных из растений и морских организмов, токсичны к клеткам млекопитающих, особенно к быстроразрастающимся клеткам опухоли. Поэтому эти соединения привлекают внимание как потенциально антиопухолевые и антиканцерогенные фармакологические средства [1—4]. В настоящее время эта группа стероидов насчитывает свыше 70 соединений [5—7]. Стереохимическая конфигурация атомов C22 и C23, структура и стереохимическая конфигурация алкильного заместителя у C24 влияют на конформационную гибкость боковой цепи, брассинолидоподобную активность [8] и могут быть важны для токсичности производных брассинолидов и кастастеронов для целого ряда раковых клеток [9, 10]. При этом антиканцерогенная и цитотоксиче-

---

## CALCULATION AND COMPARATIVE ANALYSIS OF THE IR SPECTRA OF HOMOBRASSINOLIDE AND (22S,23S)-24-EPIBRASSINOLIDE

V. M. Andrianov, M. V. Korolevich\*, A. A. Velchenko (Belarusian State Agrarian Technical University, 99/1 Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220023, Belarus; e-mail: korolevi@dragon.bas-net.by)

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

ская активность брассиностероидов и родственных 22,23-оксигенированных стероидов плохо понятна на молекулярном уровне.

Несмотря на высокую информативность ИК спектров о структуре молекул, ИК спектроскопия недостаточно использована для установления корреляций между биологическими свойствами и особенностями ИК спектров молекул класса ФС. Отметим лишь работы [11—13], в которых проведен анализ зарегистрированных ИК спектров стероидных фитогормонов и установлен ряд спектральных признаков, позволяющих идентифицировать эти соединения. При этом рассматривались в основном спектральные области, в которых расположены частоты валентных колебаний связей O—H, C—H и C=O. Различия в строении боковой цепи и ее размерах проявляются в спектрах стероидов в области деформационных колебаний метильных, метиленовых и метинных групп (1500—900 см<sup>-1</sup>). Для идентификации наблюдаемых отличий в этой области спектра необходимы теоретические исследования: моделирование молекулярной структуры, расчет колебательных спектров, сопоставительный анализ экспериментальных и рассчитанных ИК спектров близких по структуре молекул соединений данного класса. Ранее нами были проведены полный расчет колебательных спектров и моделирование спектральных кривых оптической плотности биологически активных молекул класса ФС — (22S,23S)-24-эпикастастерона [14], 24-эпикастастерона [15] и (22S,23S)-24-эпибрассинолида [16].

Цель данной работы — детальная интерпретация и сопоставительный анализ ИК спектров близких по химическому строению молекул — природной молекулы гомобрассинолида и синтетической молекулы (22S,23S)-24-эпибрассинолида — для оценки влияния структурных различий в пределах боковой цепи этих молекул на формирование их ИК спектров на основе полного расчета частот и интенсивностей нормальных колебаний и моделирования спектральных кривых оптической плотности этих молекул в кристаллическом состоянии.

**Методика исследования.** В качестве исходных геометрических параметров молекулы (22S,23S)-24-эпибрассинолида использованы данные рентгеноструктурного анализа (РСА) [17], а молекулы гомобрассинолида — результаты молекулярного моделирования ее кристаллической структуры. Для расчета частот и интенсивностей нормальных колебаний применен оригинальный комбинированный подход к анализу ИК спектров сложных органических соединений, разработанный и программно реализованный при исследовании спектров углеводов [18]. Он сочетает классический анализ нормальных колебаний с квантово-химической оценкой абсолютных интенсивностей, соответствующих интегральным интенсивностям ИК полос поглощения.

Расчет частот, форм, распределения потенциальной энергии (ППЭ) нормальных колебаний, смещений атомов в декартовых координатах в каждом нормальном колебании для расчета абсолютных интенсивностей ИК полос поглощения проведен в приближении метода молекулярной механики (ММ). Разработанное нами силовое поле для расчета частот и форм нормальных колебаний в рамках метода ММ для молекул класса брассиностероидов приведено в [14].

Теоретическая спектральная кривая оптической плотности  $D^{\text{расч}}(\nu)$  в расчете на 1 моль вещества и единицу оптического пути моделировалась как сумма полос гауссовой формы по рассчитанным абсолютным интенсивностям и заданным полуширинам, которые оцениваются на основании экспериментального спектра:

$$D^{\text{расч}}(\nu) = \sum_i G^i(\nu) = \sum_i \frac{A_i^{\text{расч}}}{1.06 p_i} \exp \left[ -\frac{\ln 2 (\nu - \nu_{0i})^2}{(p_i/2)^2} \right],$$

где  $\nu_{0i}$  — частота в максимуме полосы;  $p_i$  — полуширина, индекс  $i$  обозначает  $i$ -е нормальное колебание. Полуширины полос в диапазоне 1500—1200 см<sup>-1</sup> варьировались в пределах 8—13 см<sup>-1</sup>, в диапазоне 1200—950 см<sup>-1</sup> — от 10 до 16 см<sup>-1</sup>.

На основании полученных данных смоделированы две спектральные кривые оптической плотности (рис. 2 и 3), соответствующие кристаллическим структурам природной молекулы гомобрассинолида и синтетической молекулы (22S,23S)-эпибрассинолида (рис. 1).

**Результаты и их обсуждение.** Молекулы гомобрассинолида (I) и (22S,23S)-24-эпибрассинолида (II) состоят из 85 и 82 атомов, которые образуют два шестичленных (A, C), один семичленный (B) и один пятичленный (D) циклы, а также объемную боковую цепь (рис. 1). Структурные различия молекул локализованы в пределах боковой цепи: конфигурация диольной группы в положениях 22 и 23 (22R,23R (I) и 22S,23S (II)), природа заместителя в положении 24 (этильный (I) и метильный (II)) и его конфигурация (24S (I) и 24R (II)), а также конформация концевой части боковой цепи (рис. 1).

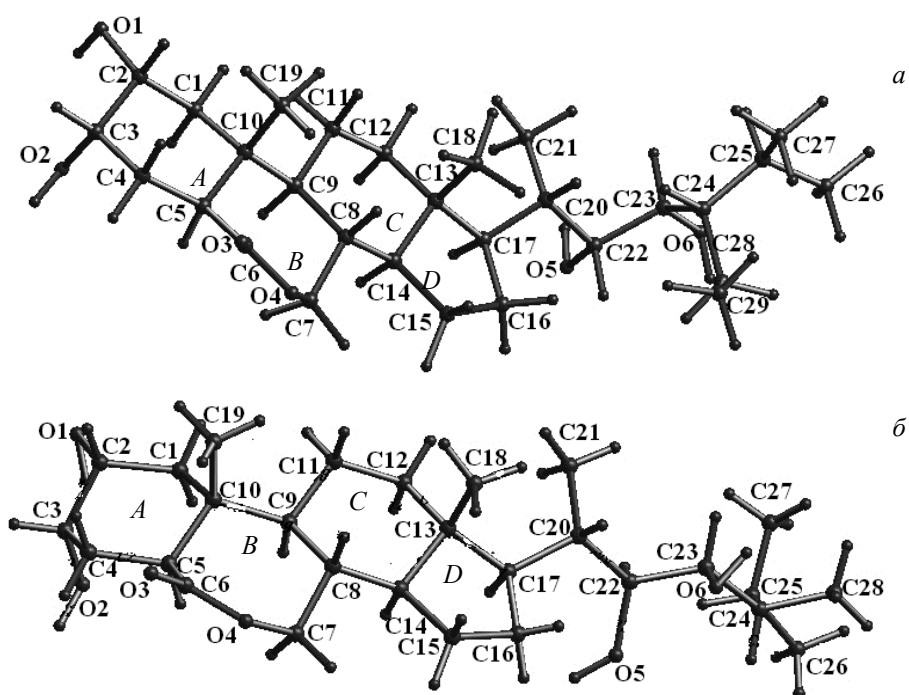


Рис. 1. Молекулярная структура гомобрасинолида (а) и (22S,23S)-эпибрасинолида (б)

В данной работе отнесение регистрируемых полос и интерпретация ИК спектров исследуемых молекул выполнены на основе сопоставления экспериментальных частот  $\nu_{\text{эксп}}$  с частотами нормальных колебаний  $\nu_{\text{расч}}$  и суммарных интегральных интенсивностей сложных наблюдаемых полос поглощения с рассчитанными абсолютными интенсивностями. ИК спектры зарегистрированы ИК-Фурье-спектрометром NEXUS. Образцы исследуемых веществ растирались с обезвоженным мелкодисперсным КВг, приготовленные порошки прессовались в вакууме по стандартной методике.

Расчет теоретических спектров проведен в приближении квазиизолированной молекулы, влияние межмолекулярных взаимодействий, в частности межмолекулярных водородных связей, на колебательный спектр не учитывалось. Основное внимание уделено области  $1500\text{--}950\text{ см}^{-1}$ , часто используемой в аналитических целях.

Как известно, число нормальных колебаний нелинейной многоатомной молекулы  $3N-6$ , где  $N$  — число атомов в молекуле. Для молекулы гомобрасинолида  $3N-6 = 249$ , для (22S,23S)-24-эпибрасинолида — 240, из которых на область  $1500\text{--}950\text{ см}^{-1}$ , как показывает расчет, приходится 105 и 100 соответственно. Многие из этих нормальных колебаний проявляют слабую активность в ИК спектре. Тем не менее плотность колебательных состояний в указанном диапазоне достаточно велика, что хорошо видно на рис. 2. Теоретические спектры представлены как в виде огибающей суммы полос гауссовой формы (рис. 2, а, б), так и в виде вертикальных линий (рис. 2, в, г), указывающих положение и интенсивности вычисленных нормальных колебаний.

На рис. 3 приведены рассчитанные и экспериментальные спектральные кривые поглощения, а в табл. 1 даны отнесения полос поглощения исследуемых молекул в анализируемой области. Сопоставление теоретических и экспериментальных спектров показывает, что теоретические спектры в целом удовлетворительно описывают основные, наиболее интенсивные характеристические полосы поглощения рассматриваемого диапазона. Видно, что четырем наиболее интенсивным полосам поглощения с максимумами при 1469 (I) и 1467 (II), 1385 (I) и 1386 (II), 1318 (I) и 1319 (II),  $1225\text{ см}^{-1}$  экспериментального спектра в интервале  $1500\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  можно поставить в соответствие полосы с частотами максимумов 1472 (I) и 1454 (II), 1384 (I) и 1373 (II), 1308 (I) и 1309 (II),  $1225\text{ см}^{-1}$  и  $1239\text{ см}^{-1}$  теоретических спектров соответственно. В то же время три наиболее интенсивные полосы поглощения 1185 (I) и 1182 (II), 1063 (I) и 1064 (II), 1027 (I) и 1025 (II)  $\text{см}^{-1}$  экспериментальных спектров в интервале  $1200\text{--}950\text{ см}^{-1}$  можно соотносить с полосами теоретического спектра с частотами максимумов 1180 (I) и 1159 (II), 1086 (I) и 1074 (II), 1025 (I) и 1003 (II)  $\text{см}^{-1}$ . При этом максималь-

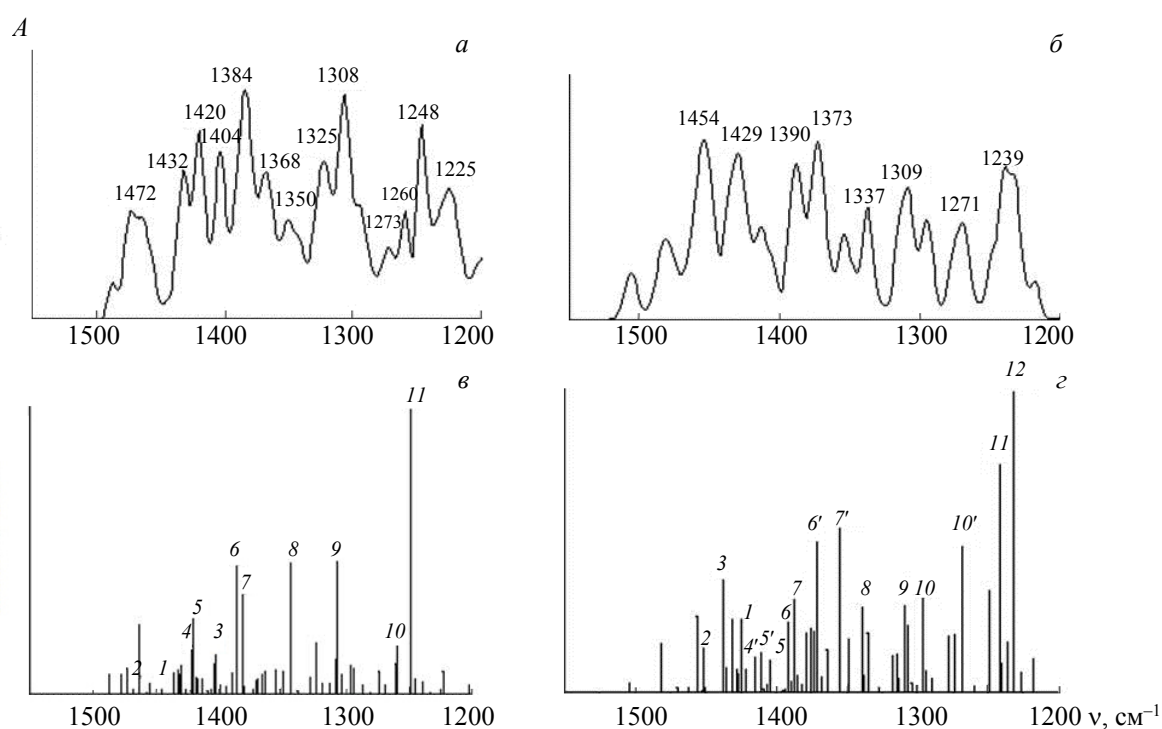


Рис. 2. Теоретические ИК спектры поглощения в виде огибающей полос гауссовой формы (а, б) и в виде вертикальных линий (в, г) гомобрассинолида (а, в) и (22S,23S)-эпибрассинолида (б, г) в диапазоне 1500—1200  $\text{cm}^{-1}$

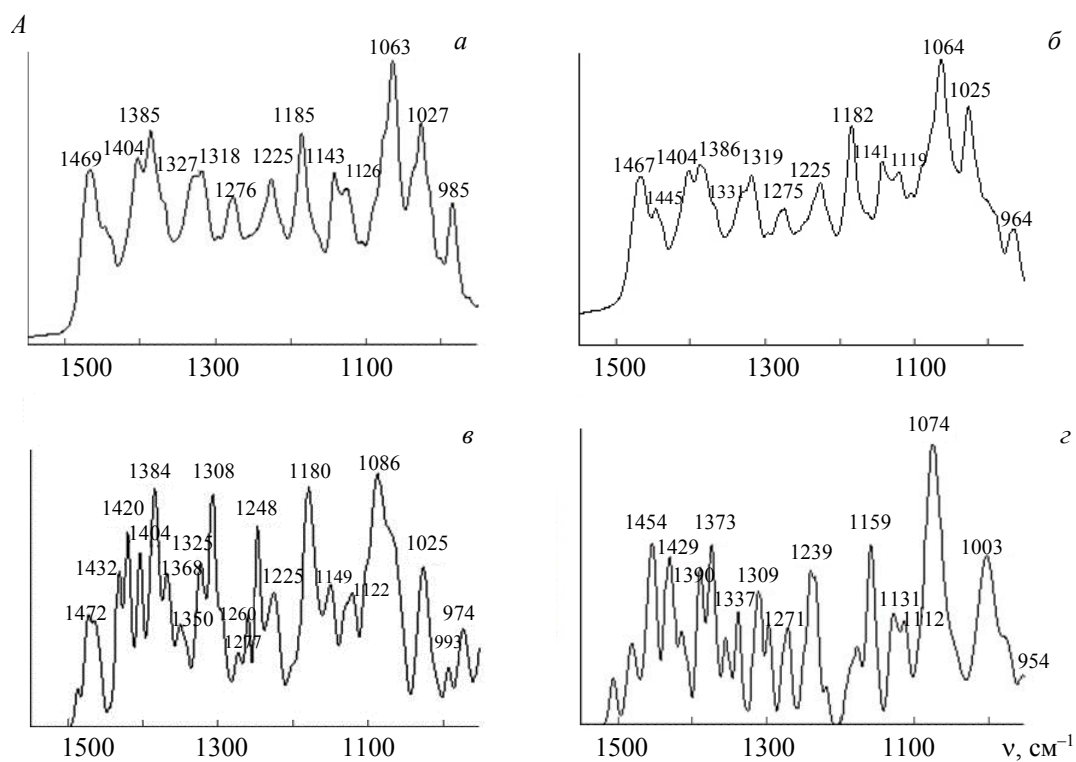


Рис. 3. Экспериментальные (а, б) и теоретические (в, г) ИК спектры поглощения гомобрассинолида (а, в) и (22S,23S)-эпибрассинолида (б, г) в диапазоне 1500—950  $\text{cm}^{-1}$

ный частотный сдвиг соответствующих полос  $\nu_{\text{расч}}$  и  $\nu_{\text{эксп}}$  составляет для молекулы I от  $10 \text{ см}^{-1}$  (диапазон  $1500\text{—}1200 \text{ см}^{-1}$ ) до  $23 \text{ см}^{-1}$  ( $1200\text{—}950 \text{ см}^{-1}$ ), для молекулы II — от  $14 \text{ см}^{-1}$  ( $1500\text{—}1200 \text{ см}^{-1}$ ) до  $23 \text{ см}^{-1}$  ( $1200\text{—}950 \text{ см}^{-1}$ ).

В табл. 1 представлены рассчитанные частоты, РПЭ и абсолютные интенсивности нормальных колебаний, расположенных в исследуемой области, которые вносят наибольший вклад в интенсивность суммарной полосы, а также частоты максимумов полос теоретических спектров. Видно, что каждая полоса экспериментального спектра имеет сложное происхождение и состоит из ряда полос разной интегральной интенсивности (сумма полос гауссовой формы по рассчитанным абсолютным интенсивностям и полуширинам, заданным от 8 до  $16 \text{ см}^{-1}$ ). Так, интенсивная полоса с двумя максимумами при  $1469$  (I),  $1467$  (II) и  $1445 \text{ см}^{-1}$  в экспериментальных спектрах ( $1500\text{—}1425 \text{ см}^{-1}$ ) обеих молекул по данным расчета состоит из 15 компонент, основной вклад в формирование которых вносят деформационные колебания с участием всех метильных  $\text{C18H}_3$ ,  $\text{C19H}_3$  (остов молекулы),  $\text{C21H}_3$ ,  $\text{C26H}_3$ ,  $\text{C27H}_3$ ,  $\text{C28H}_3$  (II) (боковая цепь) и метиленовых  $\text{C1H}_2$ ,  $\text{C4H}_2$  (кольцо A),  $\text{C11H}_2$ ,  $\text{C12H}_2$  (C),  $\text{C7H}_2$  (B),  $\text{C15H}_2$  (D),  $\text{C28H}_2$  (I) (боковая цепь) групп, а также гидроксильных  $\text{O1H}$ ,  $\text{O2H}$  (остов) и  $\text{O5H}$ ,  $\text{O6H}$  (боковая цепь). При этом высокочастотная часть рассматриваемой полосы с максимумом при  $1469$  (I),  $1467$  (II)  $\text{ см}^{-1}$  в обоих соединениях формируется в большей степени за счет деформационных колебаний с участием метильных и метиленовых групп, а низкочастотная часть с максимумом при  $1445 \text{ см}^{-1}$  — за счет деформационных колебаний с участием как метильных и метиленовых групп, так и гидроксильных.

Сопоставительный анализ данных табл. 1 показывает, что небольшие различия химического строения исследуемых молекул в целом незначительно влияют на частоты и РПЭ нормальных колебаний в рассматриваемом диапазоне. Тем не менее их структурные изменения приводят к частотному сдвигу ряда близких по форме нормальных колебаний. В частности, конформационные различия концевой части боковой цепи в обеих молекулах сказываются на частотах и интенсивностях нормальных колебаний с основным вкладом в РПЭ метильных и метиленовой групп, находящихся именно в этой части боковой цепи. Так, нормальное колебание с основным вкладом в РПЭ деформаций углов метильной группы  $\text{C27H}_3$  имеет в молекуле I частоту  $1445 \text{ см}^{-1}$ , в молекуле II —  $1424 \text{ см}^{-1}$ . Такой сдвиг частот можно связать с конформационными различиями концевой части боковой цепи в обеих молекулах. Замена метильной группы  $\text{C28H}_3$  (II) в положении  $\text{C24}$  боковой цепи на этильную  $\text{C28H}_2\text{C29H}_3$  (I) приводит к появлению (вместо нормального колебания с основным вкладом в РПЭ деформаций углов метильной группы  $\text{C28H}_3$  с частотой  $1451 \text{ см}^{-1}$ ) нормального колебания с основным вкладом в РПЭ деформаций углов метиленовой группы  $\text{C28H}_2$  с частотой  $1472 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 2 вычисленные линии, соответствующие этим нормальным колебаниям, обозначены 1 и 2. Изменением конфигурации связи  $\text{C24—C28}$  ( $24\text{S}$  (I) и  $24\text{R}$  (II)) можно объяснить высокочастотный сдвиг ( $1402 \text{ см}^{-1}$  (I) и  $1437 \text{ см}^{-1}$  (II)) (рис. 2, линия 3)) нормального колебания с участием гидроксила  $\text{O5H}$  и метинных групп  $\text{C22H}$  и  $\text{C23H}$  диольной группы боковой цепи.

Вторая интенсивная полоса в области  $1500\text{—}1200 \text{ см}^{-1}$  с двумя максимумами при  $1404$  и  $1385$  (I),  $1386$  (II)  $\text{ см}^{-1}$  в экспериментальном спектре ( $1425\text{—}1350 \text{ см}^{-1}$ ) по данным расчета включает в себя 26 (I) и 23 (II) компоненты. Характерной особенностью этой полосы является, во-первых, изменение соотношения интенсивностей ее максимумов в спектрах обеих молекул, во-вторых, изменение соотношения ее пиковой интенсивности с пиковыми интенсивностями близлежащих полос в экспериментальных спектрах исследуемых молекул — уменьшение интенсивности этой полосы на фоне интенсивностей полос с максимумами при  $1469$  (I),  $1467$  (II) и  $1318$  (I),  $1319$  (II)  $\text{ см}^{-1}$  при переходе от молекулы I к молекуле II. Такая же закономерность имеет место и в теоретических спектрах обеих молекул (рис. 3). Основной вклад в ее формирование вносят деформации углов  $\text{HCH}$  всех метильных групп, углов  $\text{SCH}$  метиленовых групп, входящих в состав всех циклов остова молекулы, и метинных групп  $\text{CH}$ , расположенных на стыке циклов B и C ( $\text{C8H}$ ,  $\text{C9H}$ ), C и D ( $\text{C14H}$ ), D и боковой цепи ( $\text{C17H}$ ), а также в пределах диольной группы боковой цепи ( $\text{C22H}$ ,  $\text{C23H}$ ). Из табл. 1 видно, что наибольший вклад в интенсивность высокочастотной части полосы с максимумом при  $1404 \text{ см}^{-1}$  в молекуле I вносят деформационные колебания метильных групп  $\text{C26H}_3$ ,  $\text{C27H}_3$  и  $\text{C29H}_3$ , расположенных в концевой части их боковой цепи (частоты  $1422$  и  $1420 \text{ см}^{-1}$ , рис. 2, линии 4, 5). В молекуле II наряду с высокой активностью деформационных колебаний метильной группы  $\text{C27H}_3$  ( $1424$  и  $1404 \text{ см}^{-1}$ , линии 1, 5) заметный вклад в интенсивность высокочастотной части этой полосы вносят деформационные колебания метиленовых групп  $\text{C16H}_2$ ,  $\text{C11H}_2$  и  $\text{C1H}_2$  остова молекулы ( $1415$  и  $1411 \text{ см}^{-1}$ , линии 4', 5'). В низкочастотной части этой полосы с максимумом при  $1385 \text{ см}^{-1}$  в молекуле I

**Т а б л и ц а 1.** Экспериментальные ( $\nu_{\text{эксп}}$ ) и рассчитанные ( $\nu_{\text{расч}}$ ) частоты ( $\text{см}^{-1}$ ), абсолютные интенсивности  $A$  ( $10^{16} \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) и РПЭ нормальных колебаний молекул гомобрасинолида (I) и (22S, 23S)-эпибрасинолида (II) в кристаллическом состоянии в области  $1500\text{—}950 \text{ см}^{-1}$

$\nu_{\text{эксп}}$ ( $\nu_{\text{р}}$ )	$\nu_{\text{расч}}$ (I)	$\nu_{\text{расч}}$ (II)	$A$ (I)	$A$ (II)	РПЭ (%) (I)	РПЭ (%) (II)
1467 (1472)	1487 1477	1507 1481	6 6	6 24	CC11H 29 HC1H 12 CC1H 12 CC18H 7 HC18H 7 HC19H 34 CC19H 31 HC4H 6 CC4H 5	HC21H 34 CC21H 17 CC23H 7 CC12H 7 CC11H 14 HC11H 13 CC1H 12 HC1H 11 HC18H 9 CC18H 9
1467 (1454)	1473 1472	1470 1462	8 2	2 2	HC18H 21 CC18H 18 HC21H 11 CC21H 10 HC1H 5 HC28H 28 C24C28H 22 CC22H 7 CC24H 6 CC29H 5	HC18H 25 CC18H 23 HC1H 6 CC1H 5 CC11H 5 HC12H 5 HC12H 21 CC12H 19 HC18H 9 CC18H 8 HC11H 5
	1463	1456	21	38	HC4H 28 CC4H 25 HC19H 12 CC19H 7	HC7H 26 C8C7H 15 O4C7H 7 HC4H 6 CC8H 6
	1457	1451	1	21	HC12H 16 CC12H 14 HC21H 11 CC21H 10 HC18H 7 CC18H 6 HC11H 5	HC28H 32 CC28H 30 CC27H 9 HC27H 9
	1455	1450	3	2	HC1H 13 CC1H 11 HC11H 11 CC11H 9 HC12H 7 HC18H 7 CC12H 6	HC4H 32 CC4H 27 HC7H 7 CCC 5
1445 (1432)	1445 1436	1437 1435	1 6	56 12	HC27H 41 C25C27H 38 HC18H 21 HC19H 10 HC7H 8 O4C7H 6 CC8H 5	CO5H 13 CC23H 10 CC22H 9 CCC+CCO 9 (б.ц.) OCH 8 (б.ц.) CO2H 17 CC4H 9 CC3H 9 CC1H 9 O2C3H 7 HC1H 6 CC3O2 5
1445 (1429)	1436 1432	1431 1428	3 7	33 11	CO2H 12 HC18H 11 CC3H 7 CC1H 6 CC4H 6 HC19H 6 O2C3H 5 HC19H 15 HC18H 10 HC15H 10 CC15H 10 HC7H 7 O4C7H 5	HC18H 18 HC26H 15 CC28H 14 CO6H 13 CCC 8 (б.ц.) CC23H 7 HC28H 7 O6CH 6 CC28H 6
	1431	1428	6	3	HC19H 24 HC15H 8 CC15H 8 HC7H 6 O4C7H 5	HC15H 12 CC15H 12 CC11H 8
	1430	1427	9	9	HC18H 16 HC15H 10 CC15H 10 HC7H 10 O4C7H 8 HC19H 6	CC11H 12 CC1H 9 HC15H 7 CC15H 7 HC1H 5
	1426	–	2	–	CC24H 8 CC20H 7 CC22H 6 C23O5H 5 HC21H 6 HC26H 6 HC29H 5 CC29H 5	–
1404 (1420, 1404)	1422 1420	1424 1421	13 23	36 11	HC26H 13 HC29H 11 CC29H 10 HC27H 7 HC21H 7 CC27H 6 HC27H 15 CC27H 13 HC21H 8 CC21H 6 C23O5H 5	HC27H 26 CC27H 24 CC28H 10 HC28H 11 CC25H 6 HC21H 19 CC21H 17 HC18H 10 CC1H 8
1404 (1390)	1418 1417	1415 1415	5 5	8 17	HC29H 12 HC27H 11 CC29H 11 CC27H 10 HC26H 9 CC1H 17 C2O1H 6 CC2H 6 CC11H 5 HC1H 5 HC19H 5 CCO 5	HC28H 13 HC26H 10 CC28H 6 CC1H 7 CC11H 7 COH 5 CC11H 10 CC1H 9 HC28H 9 HC26H 6 COH 5
	1413	1411	5	19	CC20H 10 CC24H 10 CC23H 6 C23O5H 5 C22O4H 5 HC21H 5	HC16H 29 CC16H 26 CCC 6
	1409	1406	1	4	HC19H 32 CC11H 11 CC19H 7	HC18H 41 CC18H 11
	1404	1404	9	15	HC16H 23 CC16H 21 CC14H 6 HC18H 6	HC27H 56 HC28H 12 CC27H 12
	1404	1395	8	1	HC18H 16 CC11H 14 CC12H 6 HC11H 5	HC19H 30 CC11H 8 CC19H 8 CC12H 7
	1402	–	12	–	CO5H 14 CC24H 9 CO6H 8 CC20H 6 HC27H 5 CC22H 5 CCC 5	–
1385 (1385)	1394 1394	1393 1391	1 2	2 34	CC14H 28 CCC 5 HC15H 5 CC15H 5 HC16H 5 HC29H 53 HC27H 12 CC29H 11	HC27H 39 CC25H 9 HC26H 9 CC27H 7 CC14H 24 HC19H 6 CC17H 5
1386	1389	1387	7	46	HC29H 56 CC29H 9 HC27H 9 CC28H 8	CC1H 18 C2O1H 11 HC19H 7 CC11H 6 CC14H 5

Продолжение табл. 1

ν <sub>эксп</sub> (ν <sub>p</sub> )	ν <sub>расч</sub> (I)	ν <sub>расч</sub> (II)	A(I)	A(II)	РПЭ (%) (I)	РПЭ (%) (II)
(1373)	1386 1381 1380 1373 1371 1369 1366 1363 1355	1385 1382 1378 1375 1373 1371 1368 1364 1355	39 31 2 2 4 5 6 7 7	8 3 29 31 30 75 7 21 81	CC1H 25 C2O1H 14 CC11H 7 HC1H 5 C3O2H 5 CC2H 5 HC26H 61 C25C26H 16 HC21H 42 CC21H 10 CC17H 9 CC22H 8 C25C24H 7 COH 5(б.п.) CC4H 16 CC5H 13 CC9H 6 CC24H 10 O5CH 6 CO5H 5 CO6H 5 O6CH 5 CC23H 5 CC25H 5 CC20H 5 CC17H 12 CC22H 6 CC24H 5 CC20H 5 CC25H 5 CC7H 11 CC9H 9 CC4H 7 CC8H 7 HC7H 5 CC22H 12 CC28H 8 CC25H 6 CC17H 6 C22O4H 5 CC24H 5	HC28H 46 HC26H 16 CC28H 11 HC19H 41 CC19H 13 CC1H 7 CO1H 5 HC21H 10 CC23H 8 CC25H 6 CC22H 5 HC27H 5 CC4H 25 CC1H 8 CC3H 6 CC5H 5 HC21H 11 (O4C7H+ CC7H) 6 CC25H 6 CC9H 5 HC21H 13 O4C7H 8 CC7H 8 CC17H 7 CC8H 6 CC17H 16 O4C7H 6 CC7H 6 CC14H 5 CC9H 15 CC12H 8 CC17H 6 HC21H 5 CC23H 12 CC24H 10 CC22H 9 CC25H 6 COH 7 (б.п.)
1327 (1325) 1331 (1337)	1349 1343 1338 1323 1319	1348 1339 1335 1327 1317	7 42 1 16 3	26 42 30 2 18	C7C8H 11 C8C7H 8 O4C7H 7 CC8H 9 CC9H 8 CC12H 8 CC2H 5 CC28H2 14 CC20H 10 CC23H 8 CC22H 7 CC24H 5 CC4H 7 CC12H 6 CC5H 6 C1C2H 5 O1C2H 5 CC20H 7 CC25H 6 CC22H 5	CC25H 15 CC23H 10 CC24H 7 O6C23H 5 COH 6 (б.п.) CC5H 7 CC12H 7 CC2H 7 CC3H 5 CC9H 5 CC24H 10 CC25H 7 CC9H 5 CC20H 5 CC12H 13 CC11H 8 CC9H 6 CC14H 5 CC5H 8 CC16H 7 CC20H 7
1318 (1308) 1319 (1309)	1313 1308 1307 1303 1296	1314 1309 1307 1304 1300	3 11 41 6 9	18 43 33 4 5	CC8H 7 CC14H 6 CC28H 6 CC7H 6 CC23H 5 CC25H 5 CC28H 10 O5C22H 6 CC23H 6 CC25H 6 CC20H 5 CC24H 5 CC8H 5 CC2H 16 CC4H 11 CC5H 6 C2C3H 6 O2CH 5 CO2H 5 CC1H 5 CC16H 17 CC15H 14 CC8H 7 CC12H 6 CC5H 10 CC16H 6 CC17H 5	CC12H 8 CC5H 7 CC15H 7 CC9H 7 CC11H 6 CC16H 5 CC2H 13 C2C3H 10 CC5H 9 O1C2H 6 CO2H 5 O2C3H 5 CC9H 9 CC8H 9 CC15H 8 CC16H 8 CC22H 7 CC16H 12 CC15H 11 CC20H 9 CC22H 5 CC16H 7 CC22H 7 CC24H 7 CC8H 6 CC14H 5 CC17H 5 CC20H 5
1276 (1273, 1260) 1275 (1271)	1293 1286 1274 1269 1261 1259	1296 1294 1278 1273 1268 -	8 3 7 3 9 15	47 11 27 28 72 -	CCH 11(б.п.)CCH(остров) 10 CC5H 9 CC9H 5 CC9H 11 CC20H 6 CC24H 6 CCH 6(остр.)CCH 6(б.п.) CC11H 5 CC25H 12 CCH 9(остров) CC23H 8 CC24H 7 CC15H 6 O5CH 5 CC1H 15 CC5H 8 O1C2H 7 CC3H 6 CC4H 6 CO2H 5 CCH 12(б.п.) CC15H 11 CC16H 8 CC12H 6 CC17H 5 CC25H 5 CCC 5 CC24H 10 CC25H 10 O6C23H 6 CC23H 5 O5C22H 5 CC17H 5	CC5H 14 CC4H1 10 CC2H 7 CC24H 8 CC25H 8 CC20H 7 CC23H 5 CC1H 11 CC8H 7 CC5H 5 CC16H 5 CC8H 6 CC1H 6 CC25H 5 CC24H 5 OCH 8 CC25H 7 CC20H 6 CC24H 5 CC8H 5 -
1225 (1225) 1225 (1239)	1248 1245 1239 1233 1225 1223 -	1249 1242 1239 1236 1233 1224 1218	87 5 4 1 2 7 -	51 113 14 24 150 9 17	O4C7H 7 CC 6 CCC 5 CC4H 5 CC9H 5 C5C6=O3 5 O4C6=O3 5 CC7H 5 CC11H 6 CC12H 6 CC20H 6 CC14H 6 C17H 5 CC1H 9 CC2H 9 CC3H 6 CC17H 6 CC11H 10 CC17H 10 CC15H 9 CC12H 8 CC16H 6 CC1H 5 CC3H 18 CC4H 7 CC11H 7 C3O2H 6 C1C2H 6 O1C2H 5 CC11H 18 CC15H 8 CC16H 7 -	CC2H 8 CC11H 8 CC20H 6 CC14H 6 CC12H 5 CC1H 7 CC2H 6 CC17H 5 CC8H 5 CC17H 10 CC11H 10 CC15H 7 CC5H 5 CC12H 5 O4C7H 5 CC23H 8 CC20H 8 CC24H 7 O6CH 7 CO6H 6 O5CH 6 CCC 5 CC17H 6 CC11H 6 CC12H 6 CC1H 6 CC5H 5 CC15H 5 CC11H 16 CC15H 10 CC16H 8 CC8H 6 CC3H 23 CC4H 12 C1C2H 7 O1C2H 7 C3O2H 6
1185 (1180) 1182 (1159)	1202 1183 1181 1174 1159 1150	1188 1187 1176 1162 1156 1156	3 4 10 11 5 3	3 3 9 28 14 22	C24C28H 11 C29C28H 9 CC25H 9 CCC 7(б.п.)CC22H 7 CC24H 6 CC7H 7 CC19H 6 CC2H 5 CC5H 5 CC15H 5 CC11H 5 CC1H 20 CC4H 9 O4C7H 8 C10C19H 7 CCC 7 CC2H 5 CCC 8 O4C7H 6 C10C19H 5 CC5H 5 CCH 14(остр.)CC7H 7 CC22H 6 CCH 6(б.п.) CCH 17(остр.)O4C7H 6 C8C7H 6 CC15H 5	CC17H 7 CC18H 6 CCC 6 CC4H 6 CC1H 5 CC12H 5 CC1H 11 CC4H 10 CC11H 5 CC5H 5 CC19H 5 CC24H 6 CC25H 6 CCC 5 CCH 13 (остров) CCH 13+OCH 5 (б.п.) CC12H 9 O4C7H 7 CC7H 8 CCC 5 CC15H 5 CC16H 6 CC7H 6 CC14H 6 CC11H 5 CC18H 5 CCC 5

РАСЧЕТ И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИК СПЕКТРОВ ГОМОЯР АССИМНОЛИДА

Продолжение табл. 1

Указл (V <sub>p</sub> )	V <sub>расч</sub> (I)	V <sub>расч</sub> (II)	A(I)	A(II)	РПЭ (%) (I)	РПЭ (%) (II)
1143 (1149)	1149 1137	1149 1131	3 1	14 16	CC11H 7 CC17H 6 CC18H 5 CC14H 5 CCC 5 CC15H 5 CC22H 5 CC28H 20 CCH 17(б.ц.) O5CH 5	CC15H 9 CC8H 6 CC7H 5 CC17H 6 CC16H 5 CCC 5 CC2H 9 CC3H 8 CC4H 8 CC 7 CCC 7 CCO 6 OC2H 6 COH 5
1141 (1131)	1131 1124	1129 1124	15 6	8 15	CCC 11 CCH 10(остр)CC3H 8 OC2H 6 CC1H 6 CC2H 5 C2OH 5 CC12H 5 CCH 15(остов) CC16H 13 O4C7H 5 CC21H 5 CC28H 5	CC16H 20 CC12H 8 CC12H 7 CC+CO 6 CC16H 5 CC2H 5 O1C2H 5
1126 (1122)	1119 1114	1118 1112	13 4	12 9	CC12H 10 CC2H 9 CC3H 7 CCO 7 CC4H 6 CC 6 O2C3H 5 CC16H 13 O4C7H 11 C8C7H 9 CC12H 7 CC15H 6	CC16H 9 CC 7(б.ц.) CC26H 6 CC25H 5 CC20H 5 O5CH 5 делокализовано
1119 (1112)	1105 1092	1111 1104	23 10	25 6	CC4H 17 CC16H 7 CCC 7 CC12H 15 CC4H 12 CC16H 5	CC4H 12 CC16H 9 CC3H 5 CC4H 10 CC16H 7 CC12H 6 CC15H 5 CC3H 5
1063 (1086)	1088 1080	1082 1079	8 4	8 17	CCH 14 (б.ц.)CC16H 12 CCH 8(остр) CCC 5 CCH 20(б.ц.)CC15H 8 CCH 6(остр)(CCO+CCC) 6(б.ц.)	(O4C7H + CC7H) 7 CC16H 7 OCH 7 (б.ц.) CC15H 6 CCC 5 O4C7H 6 CC7H 5 OCH 6 (б.ц.) CC16H 5
1064 (1074)	1069 1063	1073 1072	11 2	6 13	CCH 16(остр)CCC 11 O2C3H 6 CC2H 6 CC4H 6 CCO 5 CC 5 (CCH 18 CCC 13)(б.ц.)CC15H 7 CC 5 CC21H 5 O5CH 5 CC27H 5	CC15H 8 O4C7H 6 CC2H 6 O2C3H 5 CC16H 5 CC16H 12 CC15H 7 O4C7H 6
	1058	1068	2	4	CC16H 25 CC15H 15 CCH 7(остр)	CC26H 9 CC27H 8 CCC 7 (б.ц.) CC15H 5 CC16H 5
	1056	1063	1	4	CC15H 16 CCH 9(остр) CCH 7(б.ц.) CC16H 5	CC15H 22 CC16H 5
	1051	1056	3	3	CC15H 16 CCH 11(остр) CCC 9 CC14H 5 CC12H 5	CC15H 8 CCC 8 O4C7H 7 CC19H 5
	1047	1045	1	1	CC26H 15 CC27H 12 (CCH 13 CCC 7 CC 6)(б.ц.)C24C28H 5	CC21H 11 CCC 8 (б.ц.) CC18H 6
	–	1042	–	3	–	CCC 17 CC15H 10 CC18H 8 CC 6 CC16H 6 CC8H 5
1027 (1026)	1030 1025	1023 1009	2 5	2 8	CCC 16 CCH 10(остр) O4C7H 8 CC15H 7 CC16H 5 CC8H 5 CC18H 5 CCH 17(остр) CCH1 11(б.ц.)CCC 5	CCC 9 CC11H 8 CC19H 8 O4C7H 6 CC12H 6 CCC 13 CC15H 8 CC 6 CC17H 5
1025 (1003)	1010 1004	1009 999	2 1	1 16	CC29H 15 CC21H 8 CC27H 8 CC26H 8 CCC 8(б.ц.) CC28H 6 CCC 12 CC15H 10 CCH 9(остр) CC16H 5 CC29H 5 CC 5	CC27H 14 CC26H 12 CC28H 12 CC21H 8 CCC 5 (б.ц.) CC19H 15 CCC 11 CC3H 8 CC 5 CCO 5
	994	992	2	4	C28C29H 16 CC21H 13 C24C28H 7 C29C28H 6	CC28H 16 CC21H 13 CCC 9 (б.ц.) CC27H 6 CC26H 6
		975		12		CC28H 21 CC27H 13 CC26H 11 CCC 7 (б.ц.) CC21H 6
985 (974)	992 973	954 946	3 8	7 9	CC19H 13 CCC 11 CC3H 7 CC 5 CC4H 5 CC29H 14 CC21H 12 CCC 9 CC18H 7	CC19H 21 CCC 9 CC7H 8 HC19H 6 CC18H 5 CC18H 14 CC15H 12 CC16H 9 CC21H 9
964 (954)	958 951	935 –	1 4	1 –	CC18H 20 CC21H 14 CC15H 6 CC16H 5 CC29H 5 CC19H 22 C8C7H 5 CC11H 5 CC21H 5	CC19H 17 CC11H 8 CC21H 6 HC19H 5 –
	950		1		CCH 12(остр)CC19H 11 CC18H 7 CC15H 6 CC4H 6 CC11H 5 CCC 5	
	945		3		CC15H 10 CC18H 9 CC21H 8 CC19H 7 CC16H 6	

Примечание: б.ц. — боковая цепь; в скобках указаны частоты  $\nu_p$  максимумов полос поглощения теоретического спектра молекул (I) и (II).



наибольший вклад в ее интегральную интенсивность в расчетном спектре вносят нормальные колебания, колебательная энергия в которых локализована как на группах атомов, входящих в состав остова молекулы (цикл *A*, 1386 см<sup>-1</sup>, линия *b*), так и концевой части боковой цепи (1381 см<sup>-1</sup>, линия 7). В расчетном спектре молекулы II наибольшую абсолютную интенсивность имеют нормальные колебания с основным вкладом в РПЭ деформационных колебаний НСН и ССН как в пределах остова молекулы (1391 и 1387 см<sup>-1</sup>, линии *b*, 7), так и в пределах диольной группы и непосредственно прилегающей к ней группы атомов (1371 и 1355 см<sup>-1</sup>, линии *b'*, 7'). Поскольку эта диольная группа, локализованная у атомов C22 и C23 боковой цепи, имеет разную конфигурацию в обеих молекулах (22R,23R (I) и 22S,23S (II)), то очевидно ее различное влияние на частоты и интенсивности нормальных колебаний данного диапазона. Таким образом, при формировании второй полосы основные изменения в соотношении как интенсивностей максимумов на частотах 1404 и 1385 (I), 1386 (II) см<sup>-1</sup> для обеих молекул, так и ее интенсивности с близлежащими полосами в экспериментальных спектрах исследуемых молекул связаны с различиями конфигурации диольной группы и конформации концевой части их боковой цепи.

Третья интенсивная полоса экспериментальных спектров в области 1500—1200 см<sup>-1</sup>, лежащая в диапазоне 1350—1300 см<sup>-1</sup>, с максимумами при 1318 (I), 1319 см<sup>-1</sup> (II) (в расчетных спектрах при 1308 и 1309 см<sup>-1</sup> для молекул I и II) и плечом около 1327 (I) и 1331 см<sup>-1</sup> (II) (1325 и 1337 см<sup>-1</sup>) (рис. 3) по данным расчета состоит из 13 (I) и 12 (II) компонент. Основной вклад в формирование данной полосы для обеих молекул вносят делокализованные деформационные колебания ССН (в меньшей степени ОСН) всех метиновых (СН) и метиленовых (СН<sub>2</sub>) групп остова молекулы. При этом наибольший вклад в интенсивность вносят указанные колебания (частоты 1343 и 1307 см<sup>-1</sup> (I), 1339 и 1309 см<sup>-1</sup> (II), рис. 2, линии 8, 9) в пределах циклов *A* и *C* остова молекулы (см. табл. 1). Меньший вклад в формирование данной полосы в обеих молекулах вносят нормальные колебания, колебательная энергия в которых локализована на группах атомов в пределах диольной и соседних с ней групп боковой цепи (частоты 1338 и 1308 см<sup>-1</sup> (I), 1348 и 1335 см<sup>-1</sup> (II)). Тем не менее из-за различия конфигураций диольной и этильной (I) (метиленной (II)) групп в исследуемых молекулах это приводит к изменению формы рассматриваемой интенсивной полосы в экспериментальных спектрах.

Две менее интенсивные полосы поглощения экспериментальных спектров в рассматриваемой области с максимумами при 1276 (I), 1275 см<sup>-1</sup> (II) (в расчетных спектрах при 1273, 1260 см<sup>-1</sup> (I) и 1271 см<sup>-1</sup> (II)) и 1225 см<sup>-1</sup> (1225 (I) и 1239 см<sup>-1</sup> (II)) (диапазоны 1300—1250 и 1250—1200 см<sup>-1</sup>) (рис. 3) согласно расчету имеют 7 (I) и 6 (II), 7 (I) и 8 (II) компонент. Как и для обсуждаемой выше полосы, основной вклад в их формирование вносят делокализованные деформационные колебания ССН метиновых и метиленовых групп (см. табл. 1). Характерной особенностью этих двух полос является изменение соотношения их интенсивностей в экспериментальных спектрах исследуемых молекул — увеличение интенсивности второй полосы при переходе от молекулы I к II. Такая же закономерность имеет место и в расчетных спектрах (рис. 3). Из табл. 1 следует, что наибольший вклад в интегральную интенсивность первой полосы в расчетном спектре в молекуле I вносят нормальные колебания, энергия в которых локализована на группах атомов в пределах диольной и соседних с ней групп боковой цепи (1259 см<sup>-1</sup>, рис. 2, линия 10), в то время как в молекуле II — колебания входящих в состав остова молекулы (1296 см<sup>-1</sup>, линия 10), а также в пределах диольной и соседних с ней групп боковой цепи (1268 см<sup>-1</sup>, линия 10'). Основной вклад в формирование полосы 1250—1200 см<sup>-1</sup> в обеих молекулах вносят делокализованные деформационные колебания ССН метиновых (СН) и метиленовых (СН<sub>2</sub>) групп остова молекулы, среди которых наибольший вклад в интегральную интенсивность вносят нормальные колебания с частотами 1248 (I) (линия 11), 1241 и 1232 см<sup>-1</sup> (II) (линии 11 и 12), несмотря на то, что структурные различия этих молекул локализованы в пределах боковой цепи. Можно предположить, что изменение соотношения интенсивностей полос поглощения рассматриваемого спектрального диапазона связано с различиями конфигурации диольной группы в пределах боковой цепи.

В области 1200—900 см<sup>-1</sup> экспериментальные спектры обоих соединений состоят из интенсивной полосы с максимумами при 1185 см<sup>-1</sup> (I), 1182 см<sup>-1</sup> (II), дублетной полосы с максимумами ~1143 см<sup>-1</sup> (I), 1141 (II) и 1126 (I), 1119 см<sup>-1</sup> (II) и широкой полосы поглощения с ярко выраженными двумя максимумами при 1063 (I), 1064 см<sup>-1</sup> (II) и 1027 (I), 1025 см<sup>-1</sup> (II) (рис. 3). Интенсивная полоса с максимумами при 1185 (I), 1182 см<sup>-1</sup> (II) в экспериментальном спектре (1200—1150 см<sup>-1</sup>) по данным расчета для обоих соединений состоит из 11 компонент, основной вклад в формирование которых вносят деформационные колебания ССН, ОСН метиновых и метиленовых групп, деформационные колебания ССС в пределах остова и боковой цепи молекулы, а также валентные колебания свя-

зей С-С. Как и в случае полосы поглощения с максимумом  $\sim 1225 \text{ см}^{-1}$ , происходит увеличение интенсивности этой полосы при переходе от молекулы I к II. Отличительная особенность этой полосы для обоих соединений по сравнению с рассмотренными выше — изменение формы колебаний для большинства нормальных колебаний, формирующих данную полосу, при переходе от молекулы I к молекуле II (см. табл. 1). Основной вклад в формирование этой полосы в молекуле I вносят деформационные колебания групп атомов, расположенных в пределах циклов *A* и *B*, а в молекуле II — в пределах циклов *B*, *C* и *D*: это колебания с частотами 1181, 1174  $\text{см}^{-1}$  (I) и 1162, 1156  $\text{см}^{-1}$  (II). Можно предположить, что такие изменения в формировании полосы связаны с различиями конфигурации диольной группы, локализованной у атомов C22 и C23 боковой цепи в обеих молекулах.

В формирование дублетной полосы с максимумами  $\sim 1143$  (I), 1141 (II) и 1126 (I), 1119  $\text{см}^{-1}$  (II) в экспериментальных ИК спектрах (1150—1100  $\text{см}^{-1}$ ) (в теоретическом спектре им соответствуют полосы с максимумами при 1149, 1122 (I) и 1131, 1112  $\text{см}^{-1}$  (II) (рис. 3)) основной вклад в суммарную интенсивность вносят деформационные колебания ССН, ОСН метинных и метиленовых групп остова обеих молекул.

В диапазоне 1100—950  $\text{см}^{-1}$  в экспериментальных спектрах обеих молекул присутствует широкая полоса поглощения с самыми интенсивными в области 1500—950  $\text{см}^{-1}$  двумя максимумами при 1063 (I), 1064 (II) и 1027 (I), 1025  $\text{см}^{-1}$  (II), а также менее интенсивная полоса  $\sim 985 \text{ см}^{-1}$  (I) и выступ  $\sim 964 \text{ см}^{-1}$  (II) (рис. 3). Согласно данным расчета, эти полосы состоят из 20 компонент. Анализ табл. 1 показывает, что основной вклад в формирование этих интенсивных максимумов (в теоретических спектрах при 1086 (I), 1074 (II) и 1026 (I), 1003  $\text{см}^{-1}$  (II)) рассматриваемой полосы для исследуемых молекул вносят деформационные колебания ССН метильных групп, деформационные колебания ССН и ОСН метинных и метиленовых групп, деформационные (ССС) и валентные колебания связей С-С в пределах как остова, так и боковой цепи молекул. Следует отметить активность метиленовых групп C15H<sub>2</sub> и C16H<sub>2</sub>, входящих в состав пятичленного цикла *D*, а также метиленовой группы C7H<sub>2</sub>, входящей в состав семичленного цикла *B* (рис. 1). Деформационные колебания ССН и ОСН с участием этих групп вносят заметный вклад в интегральную интенсивность полос экспериментального спектра с максимумами  $\sim 1063$  (I), 1064 (II) и 1027 (I), 1025  $\text{см}^{-1}$  (II). Кроме того, на формирование полос 1027 (I), 1025  $\text{см}^{-1}$  (II) существенно влияет этильная (метильная в молекуле II) группа у углеродного атома C24 боковой цепи и ее конфигурация (связь C24—C28). Так, в молекуле II в нормальные колебания с частотами 1009, 992 и 975  $\text{см}^{-1}$  основной вклад в РПЭ вносят деформационные колебания ССН, локализованные в пределах этой и прилегающих к ней группах, и вносят заметный вклад в интегральную интенсивность полосы с максимумом 1003  $\text{см}^{-1}$  теоретического спектра, которая соответствует полосе с максимумом 1025  $\text{см}^{-1}$  экспериментального спектра. В молекуле I близкие к ним по частоте нормальные колебания (1010 и 994  $\text{см}^{-1}$ ) имеют заметный вклад в РПЭ деформационных колебаний ССН в пределах этильной группы и также вносят существенный вклад в интегральную интенсивность аналогичной полосы (1027  $\text{см}^{-1}$ ). В результате в теоретическом и экспериментальном спектрах исследуемых молекул наблюдается изменение интенсивности полосы с максимумом около 1027  $\text{см}^{-1}$  (I) (1025  $\text{см}^{-1}$  (II)) при переходе от молекулы I к молекуле II.

Менее интенсивная полоса  $\sim 985 \text{ см}^{-1}$  в низкочастотной области рассматриваемого спектрального диапазона в спектре молекулы I трансформируется в плечо и выступ  $\sim 964 \text{ см}^{-1}$  для молекулы II (рис. 3). Анализ данных табл. 1 показывает, что заметный вклад в интегральную интенсивность этой полосы экспериментального спектра молекулы I вносит нормальное колебание (частота 973  $\text{см}^{-1}$ ) с заметным вкладом в РПЭ деформационного колебания СС29Н метила, входящего в состав этильной группы боковой цепи, в то время как в этом спектральном диапазоне для молекулы II заметный вклад в интегральную интенсивность вносят нормальные колебания групп атомов, входящих в состав остова молекулы. Исходя из этого, можно полагать, что изменение интенсивности (трансформация в плечо) этой полосы поглощения в спектрах молекул I и II связано с различиями конфигурации диольной группы (22R,23R (I), 22S,23S (II)) и связи C24—C28 (24S (I), 24R (II)) в пределах боковой цепи.

**Заключение.** Выполнены полный расчет колебательных спектров и моделирование спектральных кривых оптической плотности молекул гомобрассинолида и (22S,23S)-эпибрассинолида, которые удовлетворительно описывают полосы поглощения их экспериментальных спектров в области 1500—950  $\text{см}^{-1}$ . На основе сопоставления экспериментальных и теоретических ИК спектров дана интерпретация полос поглощения исследуемых молекул в данной спектральной области.

Сравнительный анализ результатов расчета колебательных спектров этих близких по химическому строению фитогормональных стероидов позволил найти связь между структурными различия-

ми исследуемых молекул и изменениями их ИК спектров. Установлено, что небольшие различия в химическом строении молекул приводят либо к изменениям форм ряда нормальных колебаний с близкими или совпадающими частотами, либо к смещению частот ряда нормальных колебаний с близкими формами колебаний, следствием чего является изменение интегральных интенсивностей, форм и полуширин соответствующих полос поглощения. В частности, показано, что важную роль в формировании полос поглощения с максимумами около 1385 (I), 1386 (II), 1276 (I), 1275 (II); 1027 (I), 1025  $\text{cm}^{-1}$  (II) в обеих молекулах играют нормальные колебания с основным вкладом в распределение потенциальной энергии колебаний атомов в пределах групп боковой цепи, что с учетом различий конфигурации диольной группы и расположения связи C24–C28, конформации концевой части боковой цепи объясняет характерные различия экспериментальных спектров соединений: уменьшение интенсивности полос поглощения с максимумами около 1385 (I), 1386 (II), 1276 (I), 1275 (II); 1027 (I), 1025  $\text{cm}^{-1}$  (II) при переходе от гомобрассинолида к (22S,23S)-эпибрассинолиду. Такая же закономерность характерна и для полосы поглощения 985  $\text{cm}^{-1}$ , в формирование которой в спектре молекулы гомобрассинолида заметный вклад вносит деформационное колебание CС29Н метила, входящего в состав этильной группы боковой цепи.

Установлено, что различия конфигурации диольной группы (22R,23R (I) и 22S,23S (II)) у атомов C22 и C23, связи C24–C28 (24S (I) и 24R (II)) и конформации концевой части боковой цепи в обеих молекулах в большей степени оказывают влияние на интегральные интенсивности, формы и полуширины полос поглощения с максимумами около 1404  $\text{cm}^{-1}$  и 1385 (I), 1386 (II), 1276 (I), 1275 (II)  $\text{cm}^{-1}$  и 1225  $\text{cm}^{-1}$ , 1143 (I), 1141 (II) и 1126 (I), 1119 (II), 1027 (I), 1025 (II) и 985  $\text{cm}^{-1}$  их экспериментальных ИК спектров.

- [1] Y. Zhou, C. Garcia-Prieto, D. A. Carney, R. Xu, H. Pelicano, Y. Kang, W. Yu, C. Lou, S. Kondo, J. Liu, D. M. Harris, Z. Estrov, M. J. Keating, Z. Jin, P. Huang. *J. Natl. Cancer. Inst.*, **97** (2005) 1781—1785
- [2] T. Nakata, T. Yamada, S. Taji, H. Ohishi, S. Wada, H. Tokuda, K. Sakuma, R. Tanaka. *Bioorg. Med. Chem.*, **15** (2007) 257—264
- [3] E. Hovenkamp, I. Demonty, J. Plat, D. Lutjohann, R. P. Mensink, E. A. Trautwein. *Prog. Lipid Res.*, **47** (2008) 37—49
- [4] T.-M. Wang, T. Hojo, F.-X. Ran, R.-F. Wang, R.-Q. Wang, H.-B. Chen, J. R. Cui, M. Y. Shang, S. Q. Cai. *J. Nat. Prod.*, **70** (2007) 1429—1433
- [5] V. A. Khripach, V. N. Zhabinskii, A. E. de Groot. *Brassinosteroids: a New Class of Plant Hormones*, an Diego, CA: Academic Press (1999)
- [6] J. L. Nemhauser, J. Chory. *J. Exp. Bot.*, **55** (2004) 265—270
- [7] Y. Hu, F. Bao, J. Li. *Plant J.*, **24** (2000) 693—701
- [8] S. Drosihn, A. Porzel, W. Brandt. *J. Mol. Model.*, **7** (2001) 34—42
- [9] J. Malikova, J. Swaczynova, Z. Kolar, M. Strnad. *Phytochem.*, **69** (2008) 418—426
- [10] A. Yu. Misharin, A. R. Mehtiev, V. N. Zhabinskii, V. A. Khripach, V. P. Timofeev, Ya. V. Tkachev. *Steroids*, **75** (2010) 287—294
- [11] Н. А. Борисевич, И. В. Скорняков, В. А. Хрипач, Г. Б. Толсторожев, В. Н. Жабинский. *Журн. прикл. спектр.*, **74** (2007) 610—616 [N. A. Borisevich, I. V. Skornyakov, V. A. Khripach, G. B. Tolstorozhev, V. N. Zhabinsky. *J. Appl. Spectr.*, **74** (2007) 673—680]
- [12] Н. А. Борисевич, Д. К. Буслов, В. Н. Жабинский, В. А. Хрипач. *Журн. прикл. спектр.*, **76** (2009) 652—658 [N. A. Borisevich, D. K. Buslov, V. N. Zhabinski, V. A. Khripach. *J. Appl. Spectr.*, **76** (2009) 617—622]
- [13] Н. А. Борисевич, Д. К. Буслов. *Журн. прикл. спектр.*, **77** (2010) 529—534 [N. A. Borisevich, D. K. Buslov. *J. Appl. Spectr.*, **77** (2010) 491—495]
- [14] В. М. Андрианов, М. В. Королевич. *Журн. прикл. спектр.*, **75** (2008) 768—775 [V. M. Andrianov, M. V. Korolevich. *J. Appl. Spectr.*, **75** (2008) 771—778]
- [15] В. М. Андрианов, М. В. Королевич. *Сб. ст. междунар. науч. конф. “Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем”*, 23—25 июня 2010 г., Минск, **1** (2010) 302—304
- [16] В. М. Андрианов, М. В. Королевич. *Журн. структ. химии*, **54**, № 4 (2013) 639—650
- [17] L. Kutschabsky, G. Reck. *Private Communication to the Cambridge Structural Database*, deposition number CCDC 201799 (2003)
- [18] М. В. Королевич. *Аналитическая инфракрасная спектроскопия сахаридов*, дис. ... д-ра физ.-мат. наук, Минск (2009)