АНАЛИЗ СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ ЯМР СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ ПОНАСТЕРОНА *A* И 9α,20-ДИГИДРОКСИЭКДИЗОНА С ИЗОКСАЗОЛИНОВЫМ ЦИКЛОМ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

А. В. Барановский*, Р. П. Литвиновская

УДК 547.92:543.429

Институт биоорганической химии НАН Беларуси,
220141, Минск, Беларусь; e-mail: baranovsky@iboch.by

(Поступила 18 февраля 2021)

Методом двумерной спектроскопии ЯМР выполнено отнесение сигналов ядер атомов водорода и углерода в группе изоксазолинилстероидов — структурных аналогов понастерона А и 9α,20-дигидроксиэкдизона. Выявлены характерные особенности влияния соседних функциональных групп на химический сдвиг ядер углерода и водорода в спектрах ЯМР. Уточнены данные по спектральным характеристикам ранее описанных соединений.

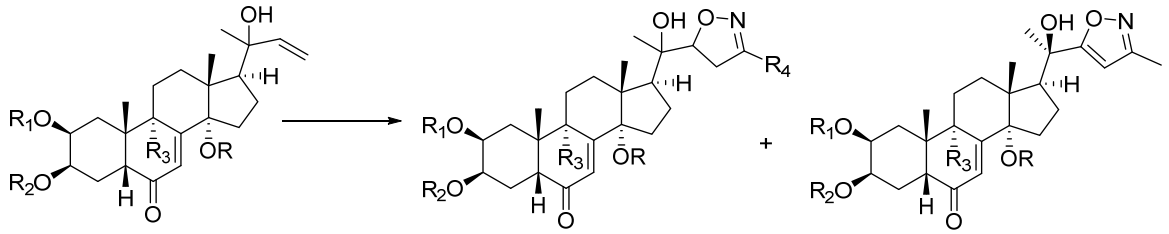
Ключевые слова: *экдистероиды, изоксазолинилстероиды, спектроскопия ЯМР.*

The signals of the hydrogen and carbon atoms nuclei of isoxazolinyl steroids, i.e., structural analogs of ponasterone A and 9α,20-dihydroxyecdysone, were assigned by two-dimensional NMR spectroscopy. The characteristic features of neighboring functional groups affecting the chemical shift of carbon and hydrogen atoms in the NMR spectra were revealed. Some data on the spectral characteristics of the previously described compounds were refined.

Keywords: *ecdysteroids, isoxazolinyl steroids, NMR spectroscopy.*

Введение. Ранее сообщалось о синтезе новой группы соединений — изоксазолиновых производных стероидов ряда понастерона и 9α,20-дигидроксиэкдизона [1, 2]. Соединения такого рода являются интермедиатами в синтезе труднодоступных экдистероидов, что показано при формировании боковых цепей понастерона С, птеростерона [3] и некоторых сапогенинов [4]. С использованием 20-гидрокси-20-изоксазолинилстероида осуществлен первый синтез природного экдистероида — сидистерона [5]. Изоксазолинилстероиды могут быть полезны и как биологически активные соединения. Например, некоторые производные этого ряда проявили заметную ростостимулирующую активность [6].

Основной для получения соединений **6—15** является реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилоксидов к стероидным диполярофилам, в качестве которых использованы 20-гидрокси-22-олефины **1—5** [1, 2]:



1 R=TMS, R_1R_2=Me_2C, R_3=H, 20R
2 R=H, R_1R_2=Me_2C, R_3=H, 20R
3 R=TMS, R_1R_2=Me_2C, R_3=H, 20S
4 R=H, R_1R_2=Me_2C, R_3=H, 20S
5 R=H, R_1R_2=Me_2C, R_3=OH, 20R

6 R=TMS, R_1R_2=Me_2C, R_3=H, R_4=iPr, 20R,22R*
7 R=H, R_1R_2=Me_2C, R_3=H, R_4=iPr, 20R,**22S**
8 R=TMS, R_1R_2=Me_2C, R_3=H, R_4=iPr, **20S**,22R
9 R=H, R_1R_2=Me_2C, R_3=H, R_4=iPr, **20S**,22R
10 R= R_1=R_2= R_3=H, R_4=Me, 20R,22R
11 R= R_1=R_2=H, R_3=OH, R_4=Me, 20R,22R
12 R= R_1=R_2=H, R_3=OH, R_4=iPr, 20R,22R
14 R= R_1=R_2=R_3=H, R_4=iPr, 20R,22R
15 R=H, R_1R_2=Me_2CH, R_3=OH, R_4=iPr, 20R,22R

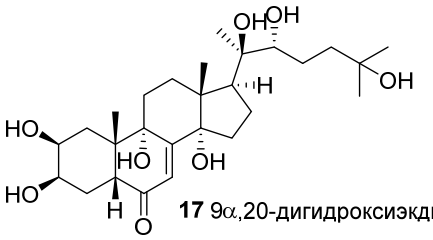
13 R= R_1=R_2= R_3=H

ANALYSIS OF NMR SPECTRAL DATA OF STRUCTURAL ANALOGS OF PONASTERONE *A* AND 9α,20-DIHYDROXYECDYSONE WITH AN ISOXAZOLINE RING IN THE SIDE CHAIN

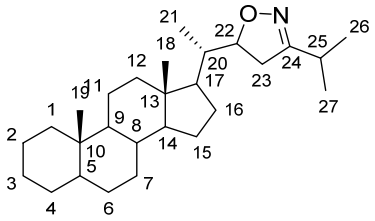
A. V. Baranovsky*, R. P. Litvinovskaya (*Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220141, Belarus; e-mail: baranovsky@iboch.by*)



16 понастерон А



17 9α,20-дигидроксиэкдизон



*Нумерация атомов углерода изоксазолинового цикла соответствует нумерации боковой цепи холестерина.

Данная работа посвящена выявлению соотношений между химическими сдвигами сигналов в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C и структурой 20-изоксазолинилстероидов — гетероциклических аналогов понастерона А **16** и 9α,20-дигидроксиэкдизона **17**. Такие отнесения позволяют корректировать полученные ранее данные, могут быть полезны для установления структуры родственных соединений, а также служить инструментом для определения конфигурации заместителей, в частности гидроксигрупп при C^{9} и C^{20}. Следует отметить, что стереоизомерные отнесения подтверждены данными рентгеноструктурного анализа, выполненного для некоторых рассматриваемых соединений [2, 7]. Спектры получены в растворах дейтерометанола (табл. 1, 2).

Т а б л и ц а 1. Спектры ЯМР ^{1}H (δ, м.д.) 20-гидрокси-20-изоксазолинилстероидов (CD_3OD, КССВ, Гц)

H	**6*, ****	**7 ****	**8*, ****	**9 ****	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15 ****
1α	1.99 м	1.98 м	1.99 м	1.98 м	1.80 м	2.05 м	2.06 м	1.78 м	1.79 м	2.24 м
1β	1.30 м	1.21 м	1.29 м	1.22 м	1.43 т (13.0)	1.37 т (12.5)	1.37 т (13.0)	1.42 т (13.0)	1.43 т (13.0)	1.25 м
2α	4.22 дт (8.5, 5.5)	4.27 дт (11.0, 5.5)	4.21 дт (9.0, 5.5)	4.26 м	3.84 дт (12.0, 3.5)	4.45м	4.45 м	3.84 дт (12.0, 3.5)	3.83 дт (12.0, 3.5)	4.59 м
3α	4.29 дт (7.5, 4.0)	4.30 м	4.30 дд (7.5, 4.5)	4.31 м	3.95 с	3.96 с	3.96 с	3.95 с	3.95 м	4.29 м
4α	1.98 м	1.97 м	1.98 м	1.98 м	1.75 м	2.43 тд (13.5, 2.0)	2.44 тд (13.5, 2.0)	1.75 м	1.77 м	2.57 тд (13.5, 4.0)
4β	1.98 м	1.97 м	1.98 м	1.98 м	1.71 м	1.73 м	1.72 м	1.70 м	1.71 м	1.90 м
5β	2.31 дд (11.0, 5.5)	2.24 дд (11.0, 6.5)	2.30 дд (11.0, 5.0)	2.24 дд (11.0, 6.0)	2.38 дд (12.5, 4.5)	2.56 м	2.56 дд (13.5, 3.5)	2.37 дд (12.5, 4.5)	2.38 дд (12.5, 4.5)	2.39 дд (13.0, 4.5)
7	5.82 д (1.5)	5.80 д (2.0)	5.81 д (2.0)	5.80 д (2.0)	5.82 д (2.0)	5.85 с	5.86 с	5.79 д (2.0)	5.82 д (2.5)	5.84 с
9α	2.76 м	2.95 м	2.77 м	2.93 м	3.16 м	—	—	3.15 м	3.16 м	—
11α	1.80 м	1.77 м	1.78 м	1.77 м	1.81 м	1.98 м	1.97 м	1.78 м	1.81 м	1.84 м
11β	1.67 м	1.65 м	1.65 ддд (18.5, 13.5, 5.5)	1.66 м	1.68 м	1.98 м	1.97 м	1.64 м	1.69 м	1.97 м
12α	2.18 м	2.12 тд (13.0, 4.5)	2.11 тд (12.5, 4.5)	2.08 тд (13.0, 5.0)	2.18 тд (13.0, 5.0)	2.24 тд (13.0, 5.0)	2.25 тд (13.0, 4.5)	2.14 тд (13.0, 4.5)	2.17 тд (12.5, 4.5)	2.24 м
12β	1.76 м	1.81 м	1.78 м	1.78 м	1.80 м	1.75 м	1.75 м	1.74 м	1.81 м	1.74 м
15α	1.80 м	1.63 м	1.83 м	1.63 м	1.64 м	1.70 м	1.70 м	1.60 м	1.63 м	1.68 м
15β	2.04 м	1.96 м	2.06 м	1.97 м	1.99 м	1.97 м	1.96 м	1.95 м	1.99 м	1.99 м
16α	1.83 м	1.96 м	1.86 м	1.91 м	1.85 м	1.84 м	1.85 м	1.64 м	1.85 м	1.85 м
16β	2.08 м	1.96 м	1.86 м	1.91 м	2.02 м	2.02 м	2.04 м	1.95 м	2.01 м	2.03 м

Продолжение табл. 1

H	**6***, **	**7** **	**8***, **	**9** **	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15** **
17α	2.35 т (8.5)	2.56 т (8.5)	2.55 т (9.5)	2.51 т (9.0)	2.44 т (9.0)	2.49 т (9.0)	2.52 т (9.0)	2.74 т (9.0)	2.45 т (9.0)	2.52 т (8.5)
18	0.82 с	0.85 с	0.84 с	0.87 с	0.85 с	0.84 с	0.85 с	0.76 с	0.85 с	0.84 с
19	1.02 с	0.96 с	1.01 с	0.96 с	0.96 с	1.01 с	1.01 с	0.95 с	0.96 с	1.01 с
21	1.17 с	1.18 с	1.12 с	1.09 с	1.18 с	1.19 с	1.19 с	1.60 с	1.17 с	1.18 с
22	4.49 т (10.0)	4.50 дд (11.0, 7.5)	4.54 дд (10.5, 9.5)	4.64 дд (11.0, 8.5)	4.51 т (10.0)	4.51 дд (11.0, 9.5)	4.49 дд (11.0, 9.5)	—	4.50 дд (11.0, 9.5)	4.49 дд (11.0, 9.0)
23a	2.87 дд (17.5, 9.5)	2.95 дд (17.5, 11.5)	2.92 дд (17.5, 9.5)	2.90 дд (17.5, 8.5)	2.87 дд (17.5, 9.5)	2.88 дд (17.5, 9.5)	2.89 дд (17.5, 9.5)	6.12 с	2.87 дд (17.5, 9.0)	2.88 дд (17.5, 9.0)
23b	2.98 (17.5, 11)	3.08 дд (17.5, 7.5)	2.97 дд (17.5, 10.5)	3.01 дд (17.5, 11.0)	2.97 дд (17.5, 11.0)	2.97 дд (17.5, 11.0)	3.00 дд (17.5, 11.0)	—	3.00 дд (17.5, 11.0)	3.00 дд (17.5, 11.0)
25	2.68 септ (7.0)	2.68 септ (7.0)	2.69 септ (7.0)	2.69 септ (7.0)	1.96 с	1.96 с	2.69 септ (7.0)	2.25 с	2.68 септ (7.0)	2.68 м
26/27-Me	1.17 д (7.0)	1.17 д (7.0)	1.18 д (7.0)	1.18 д (7.0)	—	—	1.17 д (7.0)	—	1.17 д (7.0)	1.17 д (7.0)

П р и м е ч а н и я: с — синглет, д — дублет, т — триплет, септ — септет, м — мультиплет.
* Соединения **6** и **8**: сигнал Me_3Si — 0.14 м.д (синглет).
** Соединения **6**—**9**, **15**: сигналы изопропилиденовой группы — α-Me —1.32 м.д (синглет), β-Me —1.475±0.005 м.д (синглет).

Т а б л и ц а 2. Спектры ЯМР ^{13}C (δ, м.д.) 20-гидрокси-20-изоксазолинилстероидов (CD_3OD)

C	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**
1	38.34	38.75	38.41	38.77	37.41	37.26	37.38	37.32	37.35	37.98
2	73.67	73.50	73.65	73.50	68.72	69.44*	69.60*	68.66	68.70	75.01
3	72.88	73.15	72.88	73.14	68.53	69.38*	69.55*	68.48	68.50	73.90
4	27.68	27.71	27.72	27.70	32.84	36.01	36.16	32.85	32.85	31.57
5	51.71	52.53	51.83	52.53	51.80	51.08	51.26	51.79	51.78	52.11
6	204.51	205.69	204.61	205.62	206.42	206.48	206.57	206.42	206.44	205.79
7	122.88	121.76	122.80	121.83	122.20	123.57	123.69	122.11	122.21	123.26
8	165.98	167.22	166.19	167.11	167.75	162.17	162.33	167.71	167.76	161.28
9	37.21	35.63	37.02	35.60	35.10	76.27*	76.48	35.06	35.07	75.96
10	38.59	38.88	38.61	38.91	39.26	40.52	42.82	39.24	39.25	42.87
11	21.93	21.54	21.86	21.53	21.48	30.44	30.57	21.42	21.47	30.80
12	32.38	32.27	32.27	32.35	32.23	28.98	29.11	31.89	32.21	29.09
13	50.48	48.26	50.34	48.29	48.24	51.02	48.64	48.15	48.21	49.13
14	89.12	85.24	88.90	85.18	85.18	86.85	87.04	85.15	85.19	87.17
15	30.67	31.42	30.58	31.39	31.70	31.30	31.42	31.51	31.70	31.34
16	22.08	21.61	23.23	22.63	21.78	21.44	21.58	22.37	21.76	21.59
17	51.17	51.39	50.68	50.64	51.13	50.68	50.82	54.65	51.04	50.89
18	17.50	17.96	18.34	18.74	18.15	18.46	18.50	17.64	18.16	18.46
19	24.34	23.94	24.29	23.92	24.37	29.46	29.47	24.36	24.38	28.47
20	76.61	76.35	76.94	77.32	76.77	76.54*	76.76	74.69	76.86	76.74
21	20.74	20.56	21.22	21.35	20.49	20.48	20.59	28.06	20.48	20.66
22	87.34	85.90	87.06	86.87	87.62	87.44	87.27	181.07	87.25	87.32
23	37.14	36.26	36.65	37.17	40.61	42.69	37.05	102.19	37.05	37.08
24	165.54	165.76	165.69	165.54	157.79	157.64	165.76	161.07	165.70	165.74
25	29.16	29.14	29.21	29.15	12.88	13.00	29.18	11.20	29.17	29.17
26- и 27-Me	20.40	20.41 20.44	20.38 20.42	20.38 20.41	–	–	20.40	–	20.40	20.39
αMe	26.51	26.63	26.53	26.63	–	–	–	–	–	26.48
βMe	28.75	28.81	28.77	28.81	–	–	–	–	–	28.73
$\underline{C}Me_2$	109.59	109.47	109.59	109.47	–	–	–	–	–	108.74

П р и м е ч а н и е. В $CDCl_3$ соединение **6** — Me_3Si — 1.95 м.д.; соединение **8** — Me_3Si — 1.92 м.д.
* Возможно, сигналы следует отнести наоборот из-за недостаточного разрешения.

Эксперимент. Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометре AVANCE 500 (Bruker BioSpin) с рабочей частотой 500.03 и 125.74 МГц для ядер ^{1}H и ^{13}C с использованием 5-мм датчика (QNP) с Z-градиентом при температуре образца 293 К для растворов в CD_3OD, в качестве внутреннего стандарта использован остаточный сигнал растворителя δ = 3.31 м.д. (^{1}H) и 49.00 м.д., (^{13}C). Для спектров 1D использованы параметры накопления: для ^{1}H развертка (SW) 10504 Гц, память 32 К, релаксационная задержка 2 с; для ^{13}C развертка (SW) 32679 Гц, память 32 К, релаксационная задержка 7 с.

При проведении DEPT-экспериментов время эволюции устанавливалось из расчета ^1J(C,H) = = 145 Гц. Типичные параметры для экспериментов COSY-45 и NOESY: релаксационная задержка 2 с; для F_1 размер памяти 512, для F_2 2048 точек; ширина спектрального диапазона 6.5 м.д. в обоих измерениях. При обработке использованы заполнение нулями по F_1 до 2048 точек и квадрат синуса как функция аподизации. Время смешивания в NOESY 0.8 с.

Типичные параметры накопления для HSQC-экспериментов: релаксационная задержка 2.0 с; для F_1 размер памяти 256, для F_2 2048 точек; ширина спектрального диапазона 6.5 м.д. для ^{1}H и 150 м.д. для ^{13}C, время эволюции устанавливалось из расчета ^1J(C,H) = 145 Гц. При обработке использованы заполнение нулями по F_1 до 1024 точек и квадрат синуса как функция аподизации.

Типичные параметры накопления для HMBC-экспериментов: релаксационная задержка 1.5 с; для F_1 размер памяти 256, для F_2 2048 точек; ширина спектрального диапазона 6.5 м.д. для ^{1}H и 220 м.д. для ^{13}C, время эволюции устанавливалось из расчета ^nJ(C,H) = 8 Гц. При обработке использованы заполнение нулями по F_1 до 1024 точек и квадрат синуса как функция аподизации.

Экспериментальные данные получены и обработаны с использованием пакета программ Topspin 2.0.

Результаты и их обсуждение. Соединения для анализа можно сгруппировать по ряду отличий в структуре: конфигурация C^{20}-центра; наличие гидроксигруппы при С-9; наличие триметилсилильной (ТМС) защитной группы при С-14; различные заместители при С-24; наличие ацетонидной защитной группы; природа гетероцикла изоксазол/изоксазолин.

Анализ спектров ЯМР ^{1}H показывает, что изменение конфигурации C^{20}-центра слабо влияет на форму и положение сигналов протонов соединений. Можно говорить лишь о некотором достоверном смещении сигналов протонов при С-17 в более слабое поле и 16β-протона в сильное поле при переходе от 20R-изомера (соединение **6**) к 20S-изомеру (**8**), а сигнала протона при С-12 — в сильное. Отличие в сигналах протонов 21-метильной группы составляет 0.05 м.д.

Введение 9α-гидроксильной группы в молекулу стероида (переход от соединения **10** к **11**) приводит к сильному смещению сигналов α-протонов при С-2 и С-4 (Δ = 0.63 и 0.68 м.д.), заметно реагируют также сигналы протонов 1α-H, 5β-H и оба протона при С-11. Протоны ангулярных метильных групп оказываются практически эквивалентными, небольшое смещение в слабое поле показывают лишь сигналы протонов 19-метильной группы. Аналогичная закономерность прослеживается для 9α-гидроксипроизводного **12** и его предшественника тетраола **14** (соединения, отличающиеся наличием изопропильного заместителя в гетероцикле).

Существенно реагируют на введение ТМС-защиты 14-гидроксильной группы (переход от **9** к **8**) только протоны при С-9, С-19 (смещение в более сильное поле) и С-15. При этом оба сигнала протонов при С-15 претерпевают сдвиг в более слабое поле, но значительнее (до 0.20 м.д.) для 15α-протона. Образование 2,3-изопропилиденового производного **15** из соответствующего вицинального 2,3-дигидроксистероида **12** приводит к заметному смещению сигналов протонов 1β-H, 5β-H и 11α-H в сильное поле, а сигналов протонов при С-1, С-3 и обоих протонов при С-4 — в слабое поле. Ряд сигналов протонов заметно реагируют на замену гетероцикла в боковой цепи с изоксазолинового на изоксазольный. Сравнение спектров соединений **10** и **13** показывает, что переход от изоксазолина к изоксазолу приводит к смещению в более слабое поле сигналов протонов при С-17 (Δ = 0.30 м.д.) и С-21 (Δ = 0.42 м.д.) и в более сильное поле α-протонов при С-16 (Δ = 0.21 м.д.). Поскольку изменения в структуре циклической части молекулы слабо влияют на сигналы протонов боковой цепи рассматриваемых стероидов, можно сделать некоторые выводы об отличиях в спектрах ЯМР ^{1}H 22-изомеров. Достоверные изменения происходят при переходе от 22*R*-изомера (**6**) к 22*S*-изомеру (**7**) только для сигналов протонов при С-17 (смещение в более слабое поле) и протонов ангулярного 19-метила (смещение в более сильное поле).

Влияние на химический сдвиг атома углерода в спектрах ЯМР ^{13}C, вносимое изменением конфигурации C^{20} центра, проявляется для атомов С-16 (наиболее значительное, Δ = 1.15 м.д.), С-18, С-20 и С-21 смещением в более слабое поле при переходе от 20*R*-изомера к 20*S*-изомеру. Заметное смещение в сильное поле наблюдается только для атома С-17. Наличие 9α-гидроксильной группы (соеди-

нения **11**, **12** и **15**) кроме характерного для углерода, связанного с гидроксильной группой сигнала С-9 в более слабом поле (75.96—76.48 м.д.), приводит (на примере **11**) к сильнопольному смещению сигналов атомов С-8 ($\Delta = 5.58$ м.д.) и С-12 ($\Delta = 3.25$ м.д.) и слабопольному С-4 ($\Delta = 3.21$ м.д.), С-7 ($\Delta = 3.27$ м.д.), С-11 ($\Delta = 8.96$ м.д.) и С-19 ($\Delta = 5.09$ м.д.). Защита 14-гидроксигруппы приводит к значительному смещению в слабое поле сигналов С-9, С-13 и С-14 (наиболее заметное, $\Delta = 3.72$ м.д.). Защита 2,3-дигидроксигруппировки соединения **12** вызывает в спектре 2,3-диоксиизопропилиденового производного **15** смещение в слабое поле сигналов атомов С-2 и С-3 и в сильное поле атома С-4. Похожие закономерности свойственны спектрам соединений **6**—**9**. При переходе от изоксазолина (**10**) к изоксазолу (**13**) кроме появления характерных для изоксазола слабопольных сигналов атомов С-22 (181 м.д.) и С-23 (102.19 м.д.) происходит значительное смещение в слабое поле сигналов С-21 ($\Delta = 7.57$ м.д.) и заметное — сигналов атомов С-17 ($\Delta = 3.53$ м.д.) и С-20 ($\Delta = 2.12$ м.д.).

При сравнении данных ЯМР соединений **10**, **13**, **14** с понастероном А **16** [8] и соединений **11**, **12** с 9α,20-дигидроксиэкдизоном **17** [8] обнаружены некоторые различия в отнесении ряда сигналов циклической части (табл. 3). Согласно нашим данным, у аналогов понастерона А со свободными гидроксигруппами 4β-протон (1.70—1.71 м.д.) является экваториальным и имеет кросс-пики с протоном при С-5 и С-3, аксиальным является 4α-Н, который взаимодействует с 2α-Н, 9α-Н и в меньшей степени с 3α-протоном. Исходя из этого полагаем, что для протонов при С-4 понастерона А **16** данные в [8] представлены некорректно, т. е. аксиальный сигнал находится в более слабом поле. Аналогичная ситуация складывается для протонов при С-11. По нашим наблюдениям, аксиальный 11β-протон (1.64—1.69 м.д.) взаимодействует с протонами ангулярных метильных групп, а расположенный в более слабом поле (1.78—1.81 м.д.) экваториальный протон — с 9α-Н.

Для понастерона А **16** в базе данных [8], возможно, неверно указана конфигурация протонов при С-15 и С-16. Такой вывод основан на двух моментах: на совпадении данных для гетероаналогов понастерона А и для 9α,20-дигидроксиэкдизона **17** [8] и на присутствии в спектрах NOESY наших соединений кросс-пиков 16α-протона с 17α-протоном и 15β-протона с протонами ангулярной метильной группы при С-13.

Т а б л и ц а 3. Сравнение химических сдвигов сигналов (δ, м.д.) протонов циклической части в спектрах ЯМР ^{1}Н и ^{13}С понастерона А 16 [8], 9α,20-дигидроксиэкдизона 17 [8] и соединений 10, 11, 12, 14 (CD_3OD)

№ атома	**16**	**10**	**14**	**17**	**11**	**12**
1α	1.79 (eq)	1.80	1.79	2.06 (eq)	2.05	2.06 м
1β	1.43 (ax)	1.43	1.43	1.38 (ax)	1.37	1.37
2α	3.82 (ax)	3.84	3.83	4.45 (ax)	4.45	4.45
3α	3.94 (eq)	3.95	3.95	3.96 (eq)	3.96	3.96
4α	**1.70 (ax)**	**1.75**	**1.77**	2.44 (ax)	2.43	2.44
4β	**1.74 (eq)**	**1.71**	**1.71**	1.74 (eq)	1.73	1.72
5β	2.38	2.38	2.38	2.56	2.56	2.56
9	3.15 (ax)	3.16	3.16	–		
11α	**1.70 (eq)**	**1.81**	**1.81**	**2.04 (eq)**	**1.98**	**1.97 м**
11β	**1.81 (ax)**	**1.68**	**1.69**	**1.95 (ax)**	**1.98**	**1.97 м**
12α	2.12 (ax)	2.18	2.17	2.19 (ax)	2.24	2.25
12β	1.88 (eq)	1.80	1.81	1.83 (eq)	1.75	1.75
15α	**1.96**	**1.64**	**1.63**	1.67	1.70	1.70
15β	**1.59**	**1.99**	**1.99**	1.98	1.97	1.96
16α	**1.99**	**1.85**	**1.85**	1.71	1.84	1.85
16β	**1.70**	**2.02**	**2.01**	2.01	2.02	2.04
17α	2.37	2.44	2.45	2.45	2.49	2.52

П р и м е ч а н и е. Несоответствия выделены жирным шрифтом; eq — экваториальный, ax — аксиальный атом водорода.

При анализе стероидов **11** и **12** не удалось с достоверностью определить конфигурацию протонов при С-11 из-за перекрывания сигналов этих протонов, в остальном данные по циклической части практически полностью совпадают с таковыми для 9α,20-дигидроксиэкдизона **1**7. Проведенные исследования показывают, что некоторой коррекции подлежат также сигналы при описании спектра ^{1}H ЯМР соединения **12** [2]. Установлено, что все сигналы смещены на 0.09 м.д. в сильное поле.

Заключение. Выполнено полное отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C группы изоксазолинилстероидов с циклической частью, характерной для экдистероидов. Установлены факторы, влияющие на химический сдвиг в спектрах ^{1}H и ^{13}C. Показано, что форма и положение сигналов ядер атомов циклической части экдистероидов при введении изоксазолинового цикла в боковую цепь изменяются незначительно. Уточнены полученные ранее данные о спектральных характеристиках родственных соединений.

[1] **Р. П. Литвиновская, С. В. Драч, Г. А. Жилицкая, В. А. Хрипач.** ЖОрХ, **44**, № 11 (2008) 1615—1622
[2] **S. V. Drach, R. P. Litvinovskaya, H. A. Zhylitskaya, A. S. Lyakhov, V. A. Khripach.** Steroids, **75**, N 2 (2010) 184—188
[3] **V. A. Khripach, R. P. Litvinovskaya, A. V. Baranovskii.** Mendeleev's Commun., N 3 (1992) 117—118
[4] **Р. П. Литвиновская, А. В. Барановский, В. А. Хрипач.** ЖОрХ, **32**, № 5 (1996) 741—745
[5] **H. A. Zhylitskaya, R. P. Litvinovskaya, S. V. Drach, V. A. Khripach.** Tetrahedron Lett., **52** (2011) 5267—5269
[6] **Р. П. Литвиновская, С. В. Драч, А. В. Барановский, В. А. Стрельцова, В. А. Хрипач.** Весці НАНБ. Сер. біял. навук, № 2 (1996) 49—53
[7] **Р. П. Литвиновская, Г. А. Жилицкая, С. В. Драч, А. С. Ляхов, В. А. Хрипач.** ЖОХ, **81**, № 4 (2011) 630—633
[8] http://ecdybase.org