

РАСЧЕТ И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИК-СПЕКТРОВ РЯДА БРАССИНОЛИДОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ ИХ БОКОВОЙ ЦЕПИ

В. М. Андрианов*, М. В. Королевич

УДК 547.455:535.33/34:539.194

Белорусский государственный аграрный технический университет,
Минск, Беларусь; e-mail: korolevi@dragon.bas-net.by

(Поступила 13 апреля 2021)

Для установления спектрально-структурных корреляций практически важных биологически активных стероидных фитогормонов — молекул (22S,23S)-24-эпибрассинолида, (22S,23S)-28-гомобрассинолида и гомобрассинолида — проведен сравнительный анализ экспериментальных ИК-спектров и теоретических спектральных кривых поглощения этих близких по химическому строению молекул. Дана оценка влияния структурных особенностей в пределах боковой цепи исследуемых молекул на формирование ИК-спектров и найдена связь между структурными различиями и наблюдаемыми изменениями ИК-спектров в области 1500—950 см⁻¹.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, анализ нормальных колебаний, абсолютная интенсивность, характеристическая частота, интерпретация ИК-спектра, брассиностероиды, брассинолиды.

To establish spectro-structural correlations of practically important biologically active steroid phytohormones, namely, molecules (22S,23S)-24-epibrassinolide, (22S,23S)-28-homobrassinolide and homobrassinolide, a comparative analysis of experimental IR spectra and theoretical spectral absorption curves of these molecules with similar chemical structure has been done. This made it possible to evaluate the influence of structural features within the side chain of the studied molecules on the formation of IR spectra and to establish a connection between their structural differences and the observed changes in IR spectra in the range of 1500–950 cm⁻¹.

Keywords: IR spectroscopy, normal vibration analysis, absolute IR intensities, characteristic frequencies, interpretation of IR spectrum, brassinosteroids, brassinolides.

Введение. Брассинолиды и кастастероны — биологически активные гормоны, представляющие класс фитогормональных стероидов (ФС). Они способствуют повышению качества растительной продукции, токсичны к быстро разрастающимся клеткам опухоли и рассматриваются как потенциально антиканцерогенные фармакологические средства [1—4]. Эта группа стероидов насчитывает более 70 соединений [5—7]. Известно [8], что биологическая активность данных соединений существенно зависит от стереохимической конфигурации атомов C22 и C23, структуры и конфигурации алкильного заместителя у C24 боковой цепи и они могут быть важны для токсичности производных брассинолидов и кастастеронов для целого ряда раковых клеток [9, 10].

ИК-спектроскопия предоставляет большие возможности для получения информации о структуре молекул. Однако лишь в работах [11—13] проведен анализ зарегистрированных ИК-спектров ряда ФС. Для установления спектрально-структурных корреляций в практически важных биологически активных ФС необходимы теоретические исследования: моделирование молекулярной структуры, расчет колебательных спектров, сопоставительный анализ экспериментальных и рассчитанных

CALCULATION AND COMPARATIVE ANALYSIS OF IR SPECTRA OF A NUMBER OF BRASSINOLIDES WITH DIFFERENT STRUCTURE OF THEIR SIDE CHAIN

V. M. Andrianov*, M. V. Korolevich (Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, Belarus; e-mail: korolevi@dragon.bas-net.by)

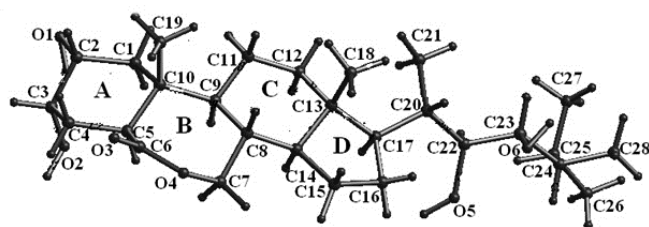
* Автор, с которым следует вести переписку.

ИК-спектров близких по структуре молекул данного класса соединений. 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], гомобрассинолида и (22S,23S)-24-эпибрассинолида [16].

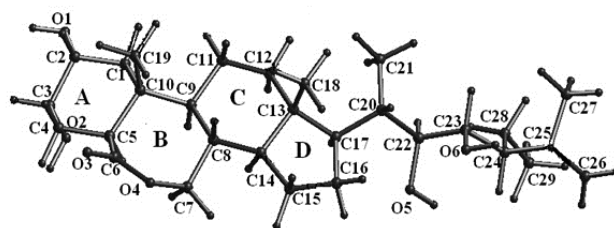
Цель данной работы — сопоставительный анализ ИК-спектров близких по химическому строению молекул — природной молекулы гомобрассинолида и синтетических молекул (22S,23S)-24-эпибрассинолида и (22S,23S)-28-гомобрассинолида — для оценки влияния структурных различий в пределах боковой цепи этих молекул на формирование их ИК-спектров на основе полного расчета частот и интенсивностей нормальных колебаний и моделирования спектральных кривых оптической плотности молекул в кристаллическом состоянии.

Методика исследования. В качестве исходных геометрических параметров молекул (22S,23S)-28-гомобрассинолида и (22S,23S)-24-эпибрассинолида использованы данные рентгеноструктурного анализа [17, 18], 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. Он сочетает в себе классический анализ нормальных колебаний с квантово-химической оценкой абсолютных интенсивностей, соответствующих интегральным интенсивностям ИК-полос поглощения. Алгоритм расчета интенсивностей подробно описан в [19].

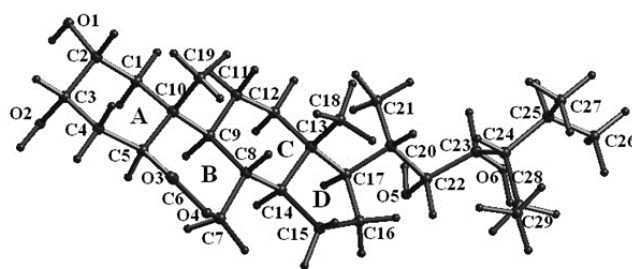
Расчет частот, форм, распределения потенциальной энергии (РПЭ) нормальных колебаний, смещений атомов в декартовых координатах в каждом нормальном колебании для расчета абсолютных интенсивностей ИК-полос поглощения проведен в приближении метода молекулярной механики (ММ). Разработанное нами силовое поле для расчета частот и форм нормальных колебаний в рамках метода ММ для молекул класса брассиностероидов приведено в [14]. На основании полученных данных смоделированы спектральные кривые оптической плотности, соответствующие кристаллическим структурам синтетических молекул (22S,23S)-24-эпибрассинолида, (22S,23S)-28-гомобрассинолида и природной молекулы гомобрассинолида



(22S,23S)-24-Эпибрассинолид



(22S,23S)-28-Гомобрассинолид



Гомобрассинолид

Результаты и их обсуждение. Молекула (22S,23S)-24-эпибрассинолида (I) состоит из 82, а молекулы (22S,23S)-28-гомобрасинолида (II) и гомобрасинолида (III) из 85 атомов, которые образуют два шестичленных (A, C), один семичленный (B) и один пятичленный (D) циклы, а также объемную боковую цепь. Структурные различия исследуемых молекул локализованы в пределах боковой цепи: это конфигурация диольной группы в положениях 22 и 23 (22S,23S (I), (II) и 22R,23R (III)), природа заместителя в положении 24 (метильный (I), этильный (II) и (III)) и его конфигурация (24R (I), 24S (II) и (III)). Для удобства восприятия различий в конфигурации связей у соседних углеродных атомов боковой цепи в положениях 22, 23 и 24 в исследуемых молекулах примем обозначения: SSR (молекула I), SSS (II) и RRS (III).

Ранее [16] на основе сопоставления экспериментальных и теоретических спектральных кривых поглощения были проанализированы ИК-спектры молекул I и III. В данной работе для установления более надежных спектрально-структурных корреляций дополнительно для анализа включена близкая по структуре молекула II. Анализируемые ИК-спектры зарегистрированы на ИК-Фурье-спектрометре NEXUS, образцы исследуемых веществ растирались с обезвоженным мелкодисперсным KBr, 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 учтено. Основное внимание уделено области $1500\text{—}950\text{ см}^{-1}$, часто используемой в аналитических целях.

Из большого количества нормальных колебаний многие проявляют слабую активность в ИК-спектре. Однако плотность колебательных состояний в указанном диапазоне достаточно велика, что хорошо видно из рис. 1. Теоретические спектры представлены как в виде огибающей суммы полос гауссовой формы (рис. 1, а—в), так и вертикальными линиями (рис. 1, г—е), указывающими расположение и интенсивности вычисленных нормальных колебаний. На рис. 2 приведены рассчитанные и экспериментальные спектральные кривые поглощения, в табл. 1 — отнесения полос поглощения исследуемых молекул в анализируемой спектральной области. Сопоставление теоретических и экспериментальных спектров показывает, что теоретические спектры в целом удовлетворительно описывают основные, наиболее интенсивные характеристические полосы поглощения рассматриваемого диапазона. Так, максимальный частотный сдвиг соответствующих полос $\nu_{\text{расч}}$ и $\nu_{\text{эксп}}$ составляет для молекулы I от 14 см^{-1} (диапазон $1500\text{—}1200\text{ см}^{-1}$) до 23 см^{-1} ($1200\text{—}950\text{ см}^{-1}$), для молекулы II — от 13 до 30 см^{-1} , для молекулы III — от 10 до 23 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 см^{-1}). Так, интенсивная полоса с двумя максимумами при 1467 (I, II), 1469 (III) и 1445 см^{-1} в экспериментальных спектрах ($1500\text{—}1425\text{ см}^{-1}$), по данным расчета, состоит из 15 (I, III) и 18 (II) составляющих эту полосу компонент.

Высоочастотная часть рассматриваемой полосы с максимумом при 1469 (III), 1467 см^{-1} (I, II) в исследуемых соединениях формируется в большей степени за счет деформационных колебаний с участием метильных и метиленовых групп, а низкочастотная часть с максимумом при 1445 см^{-1} — за счет деформационных колебаний с участием как метильных и метиленовых групп, так и гидроксильных. Из анализа данных табл. 1 также следует, что небольшие структурные различия в молекулах приводят к частотному сдвигу ряда близких по форме нормальных колебаний. В частности, конформационные различия их концевой части боковой цепи сказываются на частотах и интенсивностях нормальных колебаний с основным вкладом в РПЭ метильных и метиленовых групп, находящихся именно в этой части боковой цепи. Так, нормальное колебание с основным вкладом в РПЭ деформаций углов метильной группы $\text{C}27\text{H}_3$ имеет в молекуле I частоту 1424 см^{-1} , в молекуле II — 1457 см^{-1} , в молекуле III — 1445 см^{-1} .

Замена метильной группы $\text{C}28\text{H}_3$ (I) в положении $\text{C}24$ боковой цепи на этильную $\text{C}28\text{H}_2\text{C}29\text{H}_3$ (II, III) приводит к появлению (вместо нормального колебания с основным вкладом в РПЭ деформаций углов метильной группы $\text{C}28\text{H}_3$ с частотой 1451 см^{-1}) нормального колебания с основным вкладом в РПЭ деформаций углов групп, входящих в состав этильной группы $\text{C}28\text{H}_2\text{C}29\text{H}_3$, в молекуле II — 1437 см^{-1} , а в молекуле III — 1472 см^{-1} . На рис. 1 линии, соответствующие этим нормальным колебаниям, обозначены 1 и 2. Изменением конфигурации связи $\text{C}24\text{—C}28$ (24S (II, III) и 24R (I)) можно

объяснить высокочастотный сдвиг (1398 (II), 1402 (III) и 1437 см^{-1} (I) (рис. 1, линия 3)) нормального колебания с участием гидроксила ОН и метинных групп С22Н и С23Н диольной группы боковой цепи.

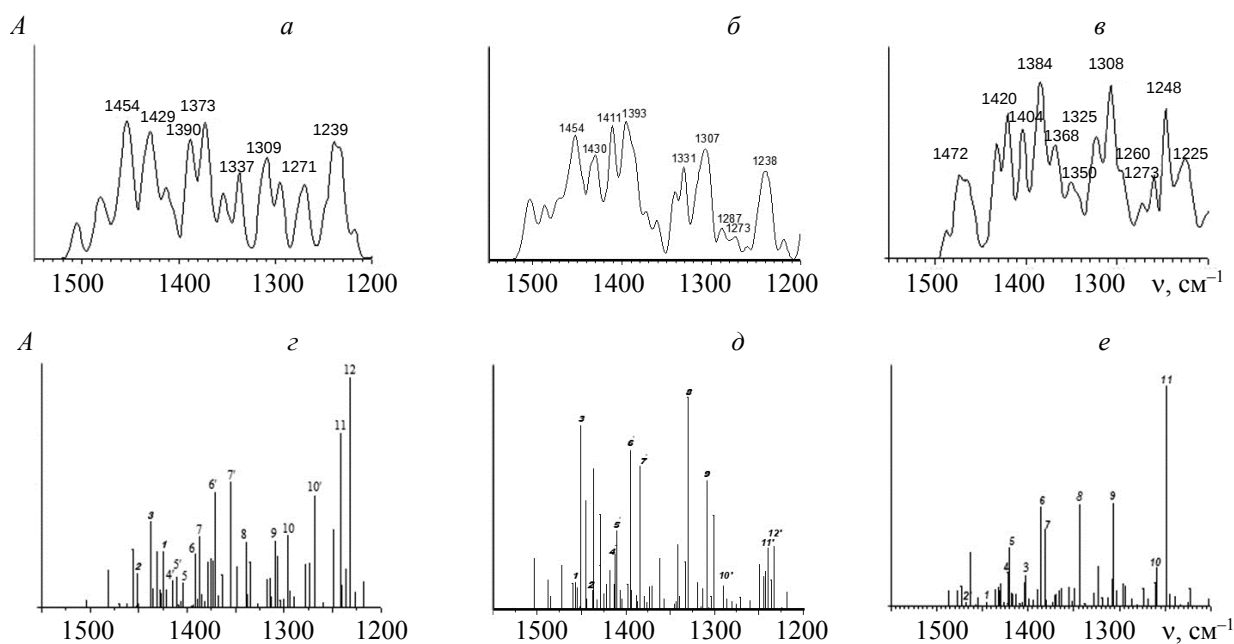


Рис. 1. Теоретические ИК-спектры поглощения в виде огибающей полос гауссовой формы (*а—в*) и в виде вертикальных линий (*з—е*) (22S,23S)-24-эпибрассинолида (*а, з*), (22S,23S)-28-гомобрасинолида (*б, д*) и гомобрассинолида (*в, е*) в диапазоне $1500\text{—}1200$ см^{-1} ; цифрами обозначены нормальные колебания

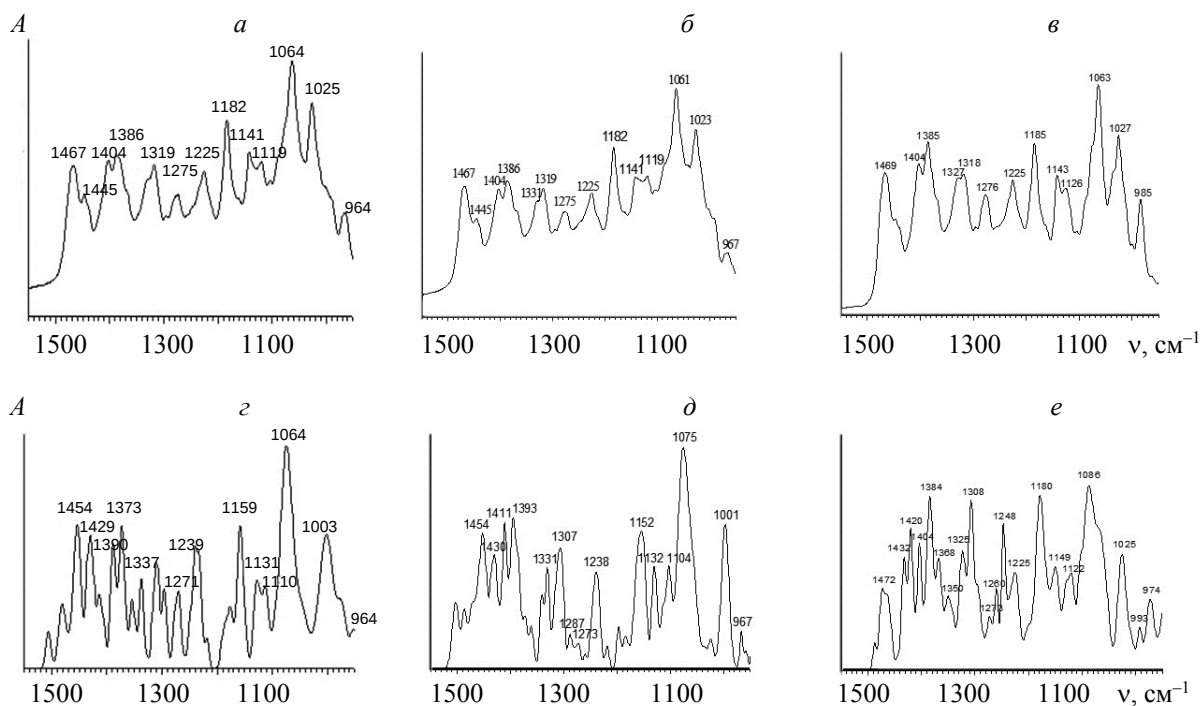


Рис. 2. Экспериментальные (*а—в*) и теоретические (*з—е*) ИК-спектры поглощения (22S,23S)-24-эпибрассинолида (*а, з*), (22S,23S)-28-гомобрассинолида (*б, д*) и гомобрассинолида (*в, е*) в диапазоне $1500\text{—}950$ см^{-1}

Характерной особенностью второй интенсивной полосы в области $1500\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ с двумя максимумами при 1404 и 1385 (III), 1386 см^{-1} (I, II) в экспериментальном спектре ($1425\text{--}1350\text{ см}^{-1}$) является изменение соотношения интенсивностей ее максимумов в спектрах исследуемых молекул, а также изменение соотношения пиковой интенсивности с пиковыми интенсивностями близлежащих полос в экспериментальных спектрах — увеличение интенсивности этой полосы на фоне интенсивностей полос с максимумами при 1467 (I и II), 1469 (III) и 1319 (I и II), 1318 см^{-1} (III) при переходе от молекул I и II к молекуле III. Аналогичное соотношение пиковых интенсивностей в этих молекулах прослеживается и в теоретическом спектре (рис. 2).

Анализ табл. 1 показывает, что наибольший вклад в интенсивность высокочастотной области этой полосы с максимумом при 1404 см^{-1} в молекуле III вносят деформационные колебания метильных групп $\text{C}26\text{H}_3$, $\text{C}27\text{H}_3$ и $\text{C}29\text{H}_3$, расположенных в концевой части их боковой цепи (1422 и 1420 см^{-1} , рис. 1, линии 4, 5), в молекуле II — деформационные колебания метильной группы $\text{C}19\text{H}_3$, локализованной на стыке циклов A и B остова молекулы (1412 и 1410 см^{-1} , линии 4', 5'). В молекуле I наряду с высокой активностью деформационных колебаний метильной группы $\text{C}27\text{H}_3$ (1424 и 1404 см^{-1} , линии 1, 5) заметный вклад в интенсивность высокочастотной части этой полосы вносят деформационные колебания метиленовых групп $\text{C}16\text{H}_2$, $\text{C}11\text{H}_2$ и $\text{C}1\text{H}_2$ остова молекулы (1415 и 1411 см^{-1} , линии 4', 5'). В низкочастотной части этой полосы с максимумом при 1385 см^{-1} в молекуле III 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, частота 1386 см^{-1} , линия 6), так и концевой части боковой цепи (1381 см^{-1} , линия 7). Напротив, в молекуле II в расчетном спектре наибольшую абсолютную интенсивность имеют нормальные колебания с основным вкладом в РПЭ деформационных колебаний HCH и SCH в пределах этильной группы $\text{C}28\text{H}_2\text{C}29\text{H}_3$, непосредственно примыкающей к диольной группе (1395 и 1384 см^{-1} , линии 6', 7'). В молекуле I в расчетном спектре наибольшую абсолютную интенсивность имеют нормальные колебания с основным вкладом в РПЭ деформационных колебаний HCH и SCH как в пределах остова молекулы (1391 и 1387 см^{-1} , линии 6, 7), так и в пределах диольной группы и непосредственно примыкающей к ней групп атомов (частоты 1371 и 1355 см^{-1} , линии 6', 7'). Поскольку эта диольная группа, локализованная у атомов C22 и C23 боковой цепи, имеет разную конфигурацию в молекулах 22S,23S (I, II) и 22R,23R (III), то очевидно ее различное влияние на частоты и интенсивности нормальных колебаний указанного диапазона. Таким образом, при формировании этой полосы в рассматриваемых молекулах основные изменения в соотношении как интенсивностей максимумов при 1404 и 1385 (III), 1386 см^{-1} (I, II) в этих молекулах, 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 $1500\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ находится в диапазоне $1350\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 1319 (I, II), 1318 см^{-1} (III) (в расчетных спектрах при 1309 (I), 1307 (II) и 1308 см^{-1} (III)) и плечом около 1331 см^{-1} (I, II) и 1327 см^{-1} (III) (1337 (I)), 1331 (II) и 1325 (III) см^{-1}) (рис. 2) и состоит, по данным расчета, из 12 (I) и 13 (II, III) компонент. Основной вклад в формирование данной полосы в исследуемых молекулах вносят делокализованные деформационные колебания SCH (в меньшей степени OCH) всех метинных (CH) и метиленовых (CH_2) групп остова молекулы. При этом наибольший вклад в интенсивность вносят указанные колебания (1339 и 1309 см^{-1} (I), 1330 и 1308 см^{-1} (II), 1343 и 1307 см^{-1} (III) (рис. 1, линии 8, 9) в пределах циклов A и C остова молекулы (табл. 1). Две менее интенсивные полосы экспериментальных спектров в рассматриваемой области с максимумами при 1275 (I, II), 1276 см^{-1} (III) (в расчетных спектрах при 1271 (I), 1273 (II), 1273 и 1260 см^{-1} (III)) и при 1225 см^{-1} (1239 (I), 1238 (II) и 1225 см^{-1} (III)) (диапазоны $1300\text{--}1250$ и $1250\text{--}1200\text{ см}^{-1}$) (рис. 2), согласно расчету, в исследуемых молекулах состоят из шести (I, II) и семи (III), восьми (I, II) и семи (III) составляющих полос соответственно. Как и для обсуждаемой выше полосы, основной вклад в их формирование вносят делокализованные деформационные колебания SCH метинных и метиленовых групп (см. табл. 1). Характерной особенностью этих двух полос является изменение соотношения их пиковых интенсивностей в экспериментальных спектрах исследуемых молекул — уменьшение интенсивности первой полосы при переходе от молекулы III к молекулам I, II. Аналогичная тенденция прослеживается и в расчетных спектрах этих молекул (рис. 2). Из табл. 1 также следует, что наибольший вклад в интегральную интенсивность первой полосы в молекуле III в расчетном спектре вносят нормальные колебания, колебательная энергия в которых локализована на группах атомов в пределах диольной и соседних с ней групп боковой цепи

(1259 см^{-1} , рис. 1, линия 10), в то время как в молекулах I, II — колебания входящих в состав остова молекулы (1296 см^{-1} (I) линия 10, 1290 см^{-1} (II), линия 10'), а также в пределах боковой и соседних с ней групп боковой цепи (1268 см^{-1} (I), линия 10').

Основной вклад в формирование полосы 1250—1200 см^{-1} в этих молекулах вносят делокализованные деформационные колебания ССН метинных (СН) и метиленовых (СН₂) групп остова молекулы, среди которых наибольший вклад в интегральную интенсивность вносят нормальные колебания с частотами 1248 (III), 1239 и 1233 см^{-1} (II) (рис. 1, линии 11, 11' и 12'), 1241 и 1232 см^{-1} (I) (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 диапазона связано с различиями конфигурации диольной группы в пределах боковой цепи.

В области 1200—900 см^{-1} экспериментальные спектры исследуемых соединений состоят из интенсивной полосы с максимумами при 1182 (I, II), 1185 см^{-1} (III), дублетной полосы с максимумами при 1141 см^{-1} (I, II), 1143 (III) и 1119 (I, II), 1126 см^{-1} (III) и широкой полосы поглощения с ярко выраженными двумя максимумами при 1064 (I), 1061 (II), 1063 см^{-1} (III) и 1025 (I), 1023 (II), 1027 см^{-1} (III) (рис. 2). Интенсивная полоса с максимумами при 1185 (III), 1182 см^{-1} (I, II) в экспериментальном спектре (1200—1150 см^{-1}), по данным расчета, для исследуемых соединений состоит из 11 составляющих полос, основной вклад в формирование которых вносят деформационные колебания ССН, ОСН метинных и метиленовых групп, деформационные колебания ССС в пределах остова и боковой цепи молекулы, а также валентные колебания связей С-С. Происходит увеличение интенсивности этой полосы относительно полосы поглощения с максимумом около 1225 см^{-1} при переходе от молекулы III к молекулам I и II.

В качестве отличительной особенности этой полосы в исследуемых соединениях по сравнению с рассмотренными выше отметим изменение формы колебаний в большинстве нормальных колебаний, формирующих данную полосу, а также более заметную роль боковой цепи в ее формировании, в частности, этильной группы С₂₈H₂С₂₉H₃ — значительное увеличение абсолютной интенсивности в нормальном колебании с частотой 1198 см^{-1} в молекуле II по сравнению с аналогичным по форме колебанием с частотой 1202 см^{-1} в молекуле III. В молекуле III основной вклад в формировании этой полосы вносят деформационные колебания групп атомов, расположенных в пределах циклов А и В, а в молекуле I — в пределах циклов В, С и D. Это нормальные колебания с частотами 1181, 1174 см^{-1} (III) и 1162, 1156 см^{-1} (I). Можно предположить, что такие изменения в формировании этой полосы связаны как с различиями конфигурации диольной группы, локализованной у атомов С₂₂ и С₂₃ боковой цепи в молекулах I, II и III, так и с различиями конфигурации связи С₂₄-С₂₈ (R (I) и S (II, III)).

По данным расчета, важную роль играет также этильная группа С₂₈H₂С₂₉H₃ в молекуле II и в формировании дублетной полосы с максимумами около 1141 (I, II), 1143 см^{-1} (III) и 1119 (I, II), 1126 см^{-1} (III) в экспериментальных ИК-спектрах (1150—1100 см^{-1}). В теоретическом спектре им соответствуют полосы с максимумами при 1131, 1112 см^{-1} (I), 1132, 1104 см^{-1} (II) и 1149, 1122 см^{-1} (III) (рис. 2). Наряду с деформационными колебаниями ССН, ОСН метинных и метиленовых групп остова молекулы в суммарную интенсивность этой дублетной полосы в молекуле II большой вклад вносит деформационное колебание СС₂₈H в пределах этильной группы, что сказывается на соотношении интенсивностей обоих максимумов в пределах рассматриваемой дублетной полосы поглощения (рис. 2).

В диапазоне 1100—950 см^{-1} в экспериментальных спектрах молекул присутствует широкая полоса поглощения с самыми интенсивными в области 1500—950 см^{-1} двумя максимумами при 1064 (I), 1061 (II), 1063 см^{-1} (III) и 1025 (I), 1023 (II), 1027 см^{-1} (III), а также менее интенсивная полоса около 985 см^{-1} (III) и выступ около 964 (I), 967 см^{-1} (II) (рис. 2). Согласно данным расчета, эти полосы состоят из 20 составляющих полос. Анализ табл. 1 показывает, что основной вклад в формирование этих интенсивных максимумов (в теоретических спектрах при 1074 (I), 1075 (II), 1086 (III), и 1003 (I), 1001 (II), 1025 см^{-1} (III)) 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 как в пределах остова, так и боковой цепи молекул.

Следует отметить активность метиленовых групп С₁₅H₂ и С₁₆H₂, входящих в состав пятичленного цикла D, а также метиленовой группы С₇H₂, входящей в состав семичленного цикла В. Деформационные колебания ССН и ОСН с участием этих групп вносят заметный вклад в интегральную интенсивность полос экспериментального спектра с максимумами около 1064 (I), 1061 (II), 1063 (III), и 1025 (I), 1023 (II), 1027 см^{-1} (III). Кроме того, на формирование полос 1025 (I), 1023 (II), 1027 см^{-1} (III),

Т а б л и ц а 1. Экспериментальные ($\nu_{\text{эксп}}$) и рассчитанные ($\nu_{\text{расч}}$) частоты (см^{-1}), абсолютные интенсивности A ($10^{16} \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) и РПЭ нормальных колебаний молекул (22S,23S)-24-эпибрассинолида (I) [16], (22S,23S)-28-гомобрассинолида (II) и гомобрассинолида (III) [16] в кристаллическом состоянии в области 1500—950 см^{-1}

$\nu_{\text{эксп}}(\nu_p)$	$\nu_{\text{расч}}$			A			РПЭ, %		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
1467 (1454) 1467 (1454) 1467 (1472)	1507 1481 1470 1462 1456 1451 1450	1503 1488 1472 1460 1457 1455 1451	1487 1477 1473 1472 1463 1457 1455	6 24 2 2 38 21 2	30 17 26 15 16 13 110	6 6 8 2 21 1 3	HC21H 34 CC21H 17 CC23H 7 CC12H 7 CC11H 14 HC11H 13 CC1H 12 HC1H 11 HC18H 9 CC18H 9 HC18H 25 CC18H 23 HC1H 6 CC1H 5 CC11H 5 HC12H 5 HC12H 21 CC12H 19 HC18H 9 CC18H 8 HC11H 5 HC7H 26 C8C7H 15 O4C7H 7 HC4H 6 CC8H 6 HC28H 32 CC28H 30 CC27H 9 HC27H 9 HC4H 32 CC4H 27 HC7H 7 CCC 5	HC21H 33 CC21H 17 CC11H 15 CC1H 15 HC11H 12 HC1H 11 HC18H 28 CC18H 25 HC1H 5 CC1H 5 HC12H 22 CC12H 20 CC18H 7 HC18H 7 HC11H 6 CC11H 5 HC27H 42 C25C27H 39 HC19H 20 CC19H 18 HC4H 11 CC4H 10 HC1H 7 HC19H 18 CC19H 17 HC4H 12 CC4H 10 HC11H 5	CC11H 29 HC1H 12 CC1H 12 CC18H 7 HC18H 7 HC19H 34 CC19H 31 HC4H 6 CC4H 5 HC18H 21 CC18H 18 HC21H 11 CC21H 10 HC1H 5 HC28H 28 C24C28H 22 CC22H 7 CC24H 6 CC29H 5 HC4H 28 CC4H 25 HC19H 12 CC19H 7 HC12H 16 CC12H 14 HC21H 11 CC21H 10 HC18H 7 CC18H 6 HC11H 5 HC1H 13 CC1H 11 HC11H 11 CC11H 9 HC12H 7 HC18H 7 CC12H 6
1445 (1429) 1445 (1430) 1445 (1432)	1437 1435 1431 1428 1428 1427 —	1445 1437 1436 1436 1429 1429 —	1445 1436 1436 1432 1431 1430 1426	56 12 33 11 3 9 —	65 11 84 57 26 9 —	1 6 3 7 6 9 2	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 HC18H 18 HC26H 15 CC28H 14 CO6H 13 CCC 8 (б.ц.) CC23H 7 HC28H 7 O6CH 6 CC28H 6 HC15H 12 CC15H 12 CC11H 8 CC11H 12 CC1H 9 HC15H 7 CC15H 7 HC1H 5	HC7H 25 O4C7H 11 C8C7H 11 CC8H 8 HC18H 7 HC29H 26 CC29H 24 HC26H 15 CC28H 10 CO2H 19 CC4H 10 CC3H 8 CC1H 9 O2C3H 7 HC1H 6 CC3O2 5 CO6H 15 CCC 11(б.ц.) CC24H 8 O6CH 7 HC26H 7 CC29H 6 HC15H 17 CC15H 17 HC18H 13 CO1H 15 CC11H 8 CC21H 6	HC27H 41 C25C27H 38 HC18H 21 HC19H 10 HC7H 8 O4C7H 6 CC8H 5 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 HC19H 24 HC15H 8 CC15H 8 HC7H 6 O4C7H 5 HC18H 16 HC15H 10 CC15H 10 HC7H 10 O4C7H 8 HC19H 6 CC24H 8 CC20H 7 CC22H 6 C23O5H 5 HC21H 6 HC26H 6 HC29H 5 CC29H 5
1404 (1390) 1404 (1411) 1404 (1420)	1424 1421 1415 1415 1411 1406 1404 1395	1422 1418 1413 1412 1412 1410 1406 1398	1422 1420 1418 1417 1413 1409 1404 1402	36 11 8 17 19 4 15 1	15 23 15 33 18 47 11 15	13 23 5 5 5 1 9 8	HC27H 26 CC27H 24 CC28H 10 HC28H 11 CC25H 6 HC21H 19 CC21H 17 HC18H 10 CC1H 8 HC28H 13 HC26H 10 CC28H 6 CC1H 7 CC11H 7 COH 5 CC11H 10 CC1H 9 HC28H 9 HC26H 6 COH 5 HC16H 29 CC16H 26 CCC 6 HC18H 41 CC18H 11 HC27H 56 HC28H 12 CC27H 12 HC19H 30 CC11H 8 CC19H 8 CC12H 7	HC21H 18 CC21H 16 CC1H 9 HC18H 8 HC19H 34 CC11H 10 CC19H 6 CC1H 6 HC21H 6 CC21H 5 HC26H 36 CC26H 21 CC28H 6 HC29H 10 CC29H 9 HC19H 23 CC11H 11 CC19H 5 C2O1H 5 CC1H 5 HC16H 27 CC16H 25 HC19H 6 CCC 6(б.ц.) HC19H 18 CC11H 13 HC18H 8 CC12H 6 HC18H 31 CC11H 9 C13C18H 8 C20C21H 5 HC21H 5 CO5H 17 CC23H 9 CC20H 6 CO6H 5	HC26H 13 HC29H 11 CC29H 10 HC27H 7 HC21H 7 CC27H 6 HC27H 15 CC27H 13 HC21H 8 CC21H 6 C23O5H 5 HC29H 12 HC27H 11 CC29H 11 CC27H 10 HC26H 9 CC1H 17 C2O1H 6 CC2H 6 CC11H 5 HC1H 5 HC19H 5 CCO 5 CC20H 10 CC24H 10 CC23H 6 C23O5H 5 C22O4H 5 HC21H 5 HC19H 32 CC11H 11 CC19H 7 HC16H 23 CC16H 21 CC14H 6 HC18H 6 HC18H 16 CC11H 14 CC12H 6 HC11H 5 CO5H 14 CC24H 9 CO6H 8 CC20H 6 HC27H 5 CC22H 5 CCC 5

V _{эксп} (V _p)	V _{расч}			A			РПЭ, %		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
1386 (1373) 1386 (1393) 1385 (1385)	1393	1395	1394	2	95	1	HC27H 39 CC25H 9 HC26H 9 CC27H 7	HC29H 32 HC26H 19 C24C28H 5 C25C26H 5 C28C29H 5	CC14H 28 CCC 5 HC15H 5 CC15H 5 HC16H 5
	1391	1394	1394	34	11	2	CC14H 24 HC19H 6 CC17H 5	CC14H 26 HC15H 5 CCC 5 C14C15H 5 CC17H 5	HC29H 53 HC27H 12 CC29H 11
	1387	1388	1389	46	3	7	CC1H 18 C2O1H 11 HC19H 7 CC11H 6 CC14H 5	CC1H 18 C2O1H 13 CC11H 6	HC29H 56 CC29H 9 HC27H 9 CC28H 8
	1385	1388	1386	8	8	39	HC28H 46 HC26H 16 CC28H 11	HC29H 19 CC22H 8 CC28H 8 HC27H 7 CC29H 7 CC23H 7	CC1H 25 C2O1H 14 CC11H 7 HC1H 5 C3O2H 5 CC2H 5
	1382	1387	1381	3	5	31	HC19H 41 CC19H 13 CC1H 7 CO1H 5	HC27H 40 C25C27H 11 HC29H 11	HC26H 61 C25C26H 16
	1378	1384	1380	29	85	2	HC21H 10 CC23H 8 CC25H 6 CC22H 5 HC27H 5	HC29H 20 CC23H 11 CC22H 9 HC21H 5 C23O6H 5	HC21H 42 CC21H 10
	1375	1379	1373	31	8	2	CC4H 25 CC1H 8 CC3H 6 CC5H 5	CC4H 25 CC1H 8 CC3H 7 CC5H 5 HC21H 5	CC17H 9 CC22H 8 C25C24H 7 COH 5(б.ц.)
	1373	1376	1371	30	4	4	HC21H 11 (O4C7H+ CC7H) 6 CC25H 6 CC9H 5	HC21H 12 CC9H 9 CC7H 8 CC4H 7	CC4H 16 CC5H 13 CC9H 6
	1371	1373	1369	75	13	5	HC21H 13 O4C7H 8 CC7H 8 CC17H 7 CC8H 6	HC21H 20 CC9H 8 CC7H 6 CC8H 6 O4C7H 5	CC24H 10 O5CH 6 CO5H 5 CO6H 5 O6CH 5 CC23H 5 CC25H 5 CC20H 5
	1368	1370	1366	7	14	6	CC17H 16 O4C7H 6 CC7H 6 CC14H 5	CC17H 20 CC14H 5 CC16H 5	CC17H 12 CC22H 6 CC24H 5 CC20H 5 CC25H 5
	1364	1362	1363	21	30	7	CC9H 15 CC12H 8 CC17H 6 HC21H 5	CC9H 11 C8C7H 8 C7C8H 8 O4C7H 7 CC12H 6	CC7H 11 CC9H 9 CC4H 7 CC8H 7 HC7H 5
	1355	1357	1355	81	6	7	CC23H 12 CC24H 10 CC22H 9 CC25H 6 COH 7 (б.ц.)	CC23H 14 CC28H 14 CC22H 5 CC25H 5 CC24H 5	CC22H 12 CC28H 8 CC25H 6 CC17H 6 C22O4H 5 CC24H 5
1331 (1337) 1331 (1331) 1327 (1325)	1348	1345	1349	26	3	7	CC25H 15 CC23H 10 CC24H 7 O6C23H 5 COH 6 (б.ц.)	CC25H 7 CC28H 7 CC20H 6 CC22H 6 OC7H 5 CCC 5	C7C8H 11 C8C7H 8 O4C7H 7
	1339	1341	1343	42	39	42	CC5H 7 CC12H 7 CC2H 7 CC3H 5 CC9H 5	CC5H 9 CC12H 8 CC3H 6 CC2H 5 O1C2H 5	CC8H 9 CC9H 8 CC12H 8 CC2H 5
	1335	1333	1338	30	28	1	CC24H 10 CC25H 7 CC9H 5 CC20H 5	CC25H 14 C29C28H 8 C24C28H 6 CC12H 5	CC28H2 14 CC20H 10 CC23H 8 CC22H 7 CC24H 5
	1327	1330	1323	2	127	16	CC12H 13 CC11H 8 CC9H 6 CC14H 5	CC12H 13 CC11H 7 CC9H 5 CC28H 5	CC4H 7 CC12H 6 CC5H 6 C1C2H 5 O1C2H 5
	1317	1319	1319	18	16	3	CC5H 8 CC16H 7 CC20H 7	CC5H 9 CC16H 5 CC20H 5	CC20H 7 CC25H 6 CC22H 5
1319 (1309) 1319 (1307) 1318 (1308)	1314	1313	1313	18	12	3	CC12H 8 CC5H 7 CC15H 7 CC9H 7 CC11H 6 CC16H 5	CC15H 7 CC16H 6 CC22H 6 CC14H 5 CC5H 5 CC12H 5 CC20H 5	CC8H 7 CC14H 6 CC28H 6 CC7H 6 CC23H 5 CC25H 5
	1309	1308	1308	43	77	11	CC2H 13 C2C3H 10 CC5H 9 O1C2H 6 CO2H 5 O2C3H 5	CC2H 11 CC5H 6 CC12H 6 CO2H 5 C2C3H 5 O2C3H 5 O1C2H 5	CC28H 10 O5C22H 6 CC23H 6 CC25H 6 CC20H 5 CC24H 5 CC8H 5
	1307	1306	1307	33	1	41	CC9H 9 CC8H 9 CC15H 8 CC16H 8 CC22H 7	CC9H 13 CC8H 6 CC12H 6 CC15H 5	CC2H 16 CC4H 11 CC5H 6 C2C3H 6 O2CH 5 CO2H 5 CC1H 5
	1304	1304	1303	4	7	6	CC16H 12 CC15H 11 CC20H 9 CC22H 5	CC16H 15 CC20H 13 CC15H 12 CC9H 5	CC16H 17 CC15H 14 CC8H 7 CC12H 6
	1300	1301	1296	5	56	9	CC16H 7 CC22H 7 CC24H 7 CC8H 6 CC14H 5 CC17H 5 CC20H 5	CC16H 8 CC14H 8 CC8H 6 CC20H 6 CC22H 6 CC17H 5 CC23H 5	CC5H 10 CC16H 6 CC17H 5
1275 (1271) 1275 (1273) 1276 (1273)	1296	1290	1293	47	14	8	CC5H 14 CC4H1 10 CC2H 7	CC5H 20 CC4H 10 CC1H 8 CC9H 6 CCC 6 CC2H 5 O1C2H 5	CCH 11(б.ц.)CCH(остов) 10 CC5H 9 CC9H 5
	1294	1286	1286	11	6	3	CC24H 8 CC25H 8 CC20H 7 CC23H 5	CC24H 9 CC20H 8 CC23H 5 CC8H 5 CC22H 5	CC9H 11 CC20H 6 CC24H 6 CCH 6(ост.)CCH 6(б.ц.) CC11H 5
	1278	1280	1274	27	5	7	CC1H 11 CC8H 7 CC5H 5 CC16H 5	CC1H 13 CC5H 7	CC25H 12 CCH 9(остов) CC23H 8 CC24H 7 CC15H 6 O5CH 5
	1273	1271	1269	28	7	3	CC8H 6 CC1H 6 CC25H 5 CC24H 5	CC8H 10 CC20H 7 CC24H 7 CC25H 5 CC16H 5	CC1H 15 CC5H 8 O1C2H 7 CC3H 6 CC4H 6 CO2H 5
	1268	1260	1261	72	5	9	OCH 8 (б.ц.) CC25H 7 CC20H 6 CC24H 5 CC8H 5	CC15H 13 CC16H 8 CCC 8 CC17H 7 CC8H 7 CC1H 7 CC20H 6	CCH 12(б.ц.) CC15H 11 CC16H 8 CC12H 6 CC17H 5 CC25H 5 CCC 5
			1259			15			CC24H 10 CC25H 10 O6C23H 6 CC23H 5 O5C22H 5 CC17H 5

V _{эсп} (V _p)	V _{расч}			A			РПЭ, %		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
1225 (1239) 1225 (1238) 1225 (1225)	1249 1241 1240 1236 1232 1226 1218	1249 1242 1239 1236 1233 1224 1218	1248 1245 1239 1233 1225 1223 1218	51 113 14 24 150 9 17	26 23 37 17 38 1 10	87 5 4 1 2 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	CC2H 7 CC11H 7 CC14H 6 CC12H 5 CC17H 5 CC20H 5 CC1H 7 CC2H 7 CC17H 5 CC17H 10 CC11H 8 CC15H 8 CC24H 8 CC5H 6 CC12H 5 CC23H 10 CC20H 9 CCC 7 CO6H 6 O5CH 6 CC22H 5 O6CH 5 CC17H 7 CC5H 6 CC11H 6 CC12H 6 CC1H 5 CC15H 5 CC11H 18 CC15H 9 CC16H 7 CC3H 24 CC4H 13 C1C2H 7 O1C2H 7 C3O2H 6 CCO 6 CC1H 5	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 —
1182 (1159) 1182 (1152) 1185 (1180) 1162 1156 1156	1188 1187 1176 1162 1156 1156	1198 1185 1180 1161 1155 1151	1202 1183 1181 1174 1159 1150	3 3 9 28 14 22	28 8 6 7 5 15	3 4 10 11 5 3	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	C24C28H 14 C29C28H 11 CC24H 7 CC25H 7 CCC 6 CC 6 CC4H 15 CCC 7 CC3H 6 CC5H 6 OC3H 5 CC2H 5 CC1H 5 CC4H 8 CCC 6 C10C19H 5 CC15H 5 O4C7H 6 CC12H 5 CCC 5 CC12H 8 O4C7H 7 CC7H 7 CCC 5 CC18H 5 CC11H 6 CC12H 5 CC15H 5 CC16H 5	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(ост.)CC7H 7 CC22H 6 CCH 6(б.п.) CCH 17(ост.)O4C7H 6 C8C7H 6 CC15H 5
1141 (1131) 1141 (1132) 1143 (1149)	1149 1131 1129 1124	1147 1133 1131 1125	1149 1137 1131 1124	14 16 8 15	15 27 15 18	3 1 15 6	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 CC16H 20 CC12H 8 CC12H 7 CC+CO 6 CC16H 5 CC2H 5 O1C2H 5	CC8H 8 CC7H 8 CC12H 6 CC11H 5 CC15H 5 CC17H 5 CC28H 24 CC27H 7 CC22H 6 CC23H 5 CC25H 5 CC29H 5 CC3H 9 CC2H 9 CC4H 7 CCC 7 OC2H 6 CCO 6 O2C3H 5 CC12H 8 CC16H 7 CC 7 CC2H 6 O1C2H 5	CC11H 7 CC17H 6 CC18H 5 CC14H 5 CCC 5 CC15H 5 CC22H 5 CC28H 20 CCH 17(б.п.) O5CH 5 CCC 11 CCH 10(ост.)CC3H 8 OC2H 6 CC1H 6 CC2H 5 C2OH 5 CC12H 5 CCH 15(остров) CC16H 13 O4C7H 5 CC21H 5 CC28H 5
1119 (1112) 1119 (1104) 1126 (1122)	1118 1112 1111 1104	1114 1113 1104 1100	1119 1114 1105 1092	12 9 25 6	31 2 86 7	13 4 23 10	CC16H 9 CC 7(б.п.) CC26H 6 CC25H 5 CC20H 5 O5CH 5 делокализовано CC4H 12 CC16H 9 CC3H 5 CC4H 10 CC16H 7 CC12H 6 CC15H 5 CC3H 5	CC4H 13 CC3H 5 CC16H 10 CC4H 6 CC22H 5 O5C22H 5 CC16H 7 CC4H 6 CC3H 5 CC15H 5 CC28H 14 CCC 13 (б.п.) CC29H 8 CC25H 6 CC24H 5	CC12H 10 CC2H 9 CC3H 7 CCO 7 CC4H 6 CC 6 O2C3H 5 CC16H 13 O4C7H 11 C8C7H 9 CC12H 7 CC15H 6 CC4H 17 CC16H 7 CCC 7 CC12H 15 CC4H 12 CC16H 5
1064 (1074) 1061 (1075) 1063 (1086)	1082 1079 1073 1072 1068 1063 1056 1045 1042	1081 1081 1074 1073 1070 1062 1055 1054 1044	1088 1080 1069 1063 1058 1056 1051 1047 —	8 17 6 13 4 4 3 1 3	67 1 10 8 6 19 3 1 —	8 4 11 2 2 1 3 1 —	(O4C7H + CC7H) 7 CC16H 7 OCH 7 (б.п.) CC15H 6 CCC 5 O4C7H 6 CC7H 5 OCH 6 (б.п.) CC16H 5 CC15H 8 O4C7H 6 CC2H 6 O2C3H 5 CC16H 5 CC16H 12 CC15H 7 O4C7H 6 CC26H 9 CC27H 8 CCC 7 (б.п.) CC15H 5 CC16H 5 CC15H 22 CC16H 5 CC15H 8 CCC 8 O4C7H 7 CC19H 5 CC21H 11 CCC 8 (б.п.) CC18H 6 CCC 17 CC15H 10 CC18H 8 CC 6 CC16H 6 CC8H 5	(O4C7H+CC7H) 12 CC25H 7 CC26H 5 CC16H 5 CC12H 5 (O4C7H + CC7H) 10 CC25H 9 CC26H 7 CC16H 6 CC15H 7 CC2H 6 OC7H 6 CCC 6 CC 5 O2C3H 5 CC16H 5 OC22H 7 OC23H 6 OC7H 6 CC21H 5 CC 5+CCO 5+CCC 6(б.п.) CC16H 15 CC15H 8 CC15H 22 CC16H 7 CC15H 12 CC27H 6 CC26H 6 O4C7H 5 CC12H 5 C25C26H 8 C25C27H 8 CCC 6 CC21H 10 CCC 10 (б.п.) CC18H 5 CC27H 5 CC26H 5	CCH 14 (б.п.)CC16H 12 CCH 8(ост.) CCC 5 CCH 20(б.п.)CC15H 8 CCH 6(ост.)CCO+CCC 6(б.п.) CCH 16(ост.)CCC 11 O2C3H 6 CC2H 6 CC4H 6 CCO 5 CC 5 (CCH 18 CCC 13)(б.п.)CC15H 7 CC 5 CC21H 5 O5CH 5 CC27H 5 CC16H 25 CC15H 15 CCH 7(ост.) CC15H 16 CCH 9(ост.) CCH 7(б.п.) CC16H 5 CC15H 16 CCH 11(ост.) CCC 9 CC14H 5 CC12H CC26H 15 CC27H 12 (CCH 13 CCC 7 CC 6) (б.п.) C24C28H 5 —

Продолжение табл. 1

$\nu_{\text{эксп}}(\nu_p)$	$\nu_{\text{расч}}$			A			РПЭ, %		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
1025 (1003)	1023	1035	1030	2	4	2	CCC 9 CC11H 8 CC19H 8 O4C7H 6 CC12H 6	CCC 15 CC15H 10 CC18H 8 CC16H 6 CC 6 CC8H 5	CCC 16 CCH 10(ост) O4C7H 8 CC15H 7 CC16H 5 CC8H 5 CC18H 5
1023 (1001)	1009	1024	1025	8	8	5	CCC 13 CC15H 8 CC 6 CC17H 5	CCC 10 CC11H 8 CC19H 7 O4C7H 5 CC12H 5	CCH 17(ост) CCH1 11(б.ц.)CCC 5
1027 (1026)	1009	1009	1010	1	1	2	CC27H 14 CC26H 12 CC28H 12 CC21H 8 CCC 5 (б.ц.)	CCC 17 CC15H 10 CC 7 CC17H 5	CC29H 15 CC21H 8 CC27H 8 CC26H 8 CCC 8(б.ц.) CC28H 6
	999	998	1004	16	56	1	CC19H 15 CCC 11 CC3H 8 CC 5 CCO 5	CC29H 25 C24C28H 18 CC27H 6 CC26H 6 CC21H 6	CCC 12 CC15H 10 CCH 9(ост) CC16H 5 CC29H 5 CC 5
	992	995	994	4	14	2	CC28H 16 CC21H 13 CCC 9 (б.ц.) CC27H 6 CC26H 6	CC19H 13 CCC 15 CC3H 8 CC 6	C28C29H 16 CC21H 13 C24C28H 7 C29C28H 6
	975	—	—	12	—	—	CC28H 21 CC27H 13 CC26H 11 CCC 7 (б.ц.) CC21H 6	—	—
964 (954)	954	967	992	7	43	3	CC19H 21 CCC 9 CC7H 8 HC19H 6 CC18H 5	CC18H 12 CC21H 10 CC29H 7 CC15H 6 CC16H 5 CCC 5	CC19H 13 CCC 11 CC3H 7 CC 5 CC4H 5
967 (967)	946	958	973	9	10	8	CC18H 14 CC15H 12 CC16H 9 CC21H 9	CC18H 20 CC21H 19	CC29H 14 CC21H 12 CCC 9 CC18H 7
985 (974)	935	945	958	1	37	1	CC19H 17 CC11H 8 CC21H 6 HC19H 5	CC18H 11 CC15H 9 CC21H 7 CC16H 5 CC27H 5 CC19H 5	CC18H 20 CC21H 14 CC15H 6 CC16H 5 CC29H 5
	—	941	951	—	62	4	—	CC19H 18 CC4H 6 CC27H 5	CC19H 22 C8C7H 5 CC11H 5 CC21H 5
			950	—	—	1	—	—	CCH 12(ост)CC19H 11 CC18H 7 CC15H 6 CC4H 6
			945	—	—	3	—	—	CC11H 5 CCC 5
									CC15H 10 CC18H 9 CC21H 8 CC19H 7 CC16H 6

Примечание. б. ц. – боковая цепь, в скобках указаны частоты ν_p максимумов полос поглощения теоретического спектра молекул I, II и III.

экспериментальных спектров исследуемых молекул существенно влияет этильная (метильная в молекуле I) группа у углеродного атома C24 боковой цепи (и ее конфигурация связи C24-C28). Так, в молекуле II нормальное колебание с частотой 998 см^{-1} с основным вкладом в РПЭ деформационного колебания ССН, локализованного в пределах этой группы, имеет максимальную абсолютную интенсивность по сравнению с нормальными колебаниями этого частотного диапазона и вносит наибольший вклад в интегральную интенсивность полосы с максимумом при 1001 см^{-1} теоретического спектра, которая соответствует полосе с максимумом при 1023 см^{-1} экспериментального спектра. В молекуле III близкие к нему по частоте нормальные колебания (1010 и 994 см^{-1}) с заметным вкладом в РПЭ деформационного колебания ССН в пределах этильной группы вносят меньший вклад в интегральную интенсивность аналогичной полосы (1027 см^{-1}). В результате в теоретическом и экспериментальном спектрах исследуемых молекул наблюдается изменение интенсивности полосы с максимумом около 1027 см^{-1} (III) (1023 см^{-1} (II)) при переходе от молекулы III к II.

В молекуле I в нормальные колебания с частотами 1009 , 992 и 975 см^{-1} основной вклад в РПЭ вносят деформационные колебания ССН, локализованные в пределах этой и прилегающих к ней групп, и вносят заметный вклад в интегральную интенсивность полосы с максимумом при 1003 см^{-1} теоретического спектра, которая соответствует полосе с максимумом при 1025 см^{-1} экспериментального спектра. Менее интенсивная полоса около 985 см^{-1} в низкочастотной области рассматриваемого спектрального диапазона молекулы III трансформируется в плечо и выступ около 967 см^{-1} в спектре молекулы II и около 964 см^{-1} в спектре молекулы I (рис. 2).

Согласно табл. 1, заметный вклад в интегральную интенсивность указанной полосы экспериментального спектра молекулы III вносит нормальное колебание (973 см^{-1}) с существенным вкладом в РПЭ деформационного колебания СС29Н метила, входящего в состав этильной группы боковой цепи, в то время как в этом диапазоне для молекул I и 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 в пределах боковой цепи.

Заключение. Сравнительный анализ результатов расчета колебательных спектров близких по химическому строению фитогормональных стероидов позволяет найти связь между структурными различиями исследуемых молекул и изменениями 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, вследствие чего изменяются интегральные интенсивности, формы и полуширины соответствующих полос поглощения. Установлено, что различия конфигурации диольной группы (22S,23S (I, II) и 22R,23R (III)) у атомов C22 и C23 и конформации концевой части боковой цепи в исследуемых молекулах в большей степени оказывают влияние на интегральные интенсивности, формы и полуширины полос поглощения с максимумами около 1404 см^{-1} и 1385 (III), 1386 (I, II), 1276 (III), 1275 см^{-1} (I, II) и 1225 см^{-1} , 1143 (III), 1141 (I, II) и 1126 (III), 1119 (I, II) и 1027 (III), 1025 (I), 1023 (II) и 985 см^{-1} 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*, San 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. *Phytochemistry*, **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. Zhabinsky. 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) 529—534]
- [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) 768—775]
- [15] В. М. Андрианов, М. В. Королевич. В 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, А. А. Вельченко. *Журн. прикл. спектр.*, **86** (2019) 847—858 [V. M. Andrianov, M. V. Korolevich, A. A. Velchenko. *J. Appl. Spectr.*, **86**, N 6, 965—974]
- [17] L. Kutschabsky, G. Adam, H.-M. Vorbrodt. *Z. Chem.*, **30** (1990) 136—145
- [18] L. Kutschabsky, G. Reck. Private Communication to the Cambridge Structural Database, deposition number CCDC (2003) 201799
- [19] М. В. Королевич. Аналитическая инфракрасная спектроскопия сахаридов, дис. ... д-ра физ.-мат. наук, Минск (2009)