

УДК 547.455:535.33/34:539.194

**РАСЧЕТ И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИК СПЕКТРОВ  
(22S,23S)-24-ЭПИБРАССИНОЛИДА И (22S,23S)-28-ГОМОБРАССИНОЛИДА****В.М. Андрианов<sup>1</sup>, М.В. Королевич<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

E-mail: v.andrianov@dragon.bas-net.by

<sup>2</sup>*Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск*

E-mail: korolevi@dragon.bas-net.by

*Статья поступила 30 мая 2012 г.**С доработки — 9 июня 2012 г.*

Выполнен согласованный расчет частот и интенсивностей нормальных колебаний представителей стероидных фитогормонов, обладающих биологической активностью — молекул (22S,23S)-24-эпибрассинолида и (22S,23S)-28-гомобрассинолида, — 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 впервые 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:** ИК спектроскопия, анализ нормальных колебаний, абсолютные ИК интенсивности, характеристические частоты, интерпретация ИК спектра, брассино-стероиды, брассинолиды.

**ВВЕДЕНИЕ**

Фитогормональные стероиды (ФС) — новый класс гормонов, проявляющих высокую биологическую активность. Важнейшими представителями этого класса соединений являются брассинолиды и кастастероны. В настоящее время отмечается значительный рост интереса к этим фитогормонам, поскольку они, наряду с ростостимулирующей активностью, способствуют повышению качества растительной продукции. Кроме того, ряд стеролов, выделенных из растений и морских организмов, токсичны к клеткам млекопитающих, особенно к быстрорастающимся клеткам опухоли. Поэтому эти соединения привлекают внимание как потенциально антиопухолевые и антиканцерогенные фармакологические средства [1—4]. На сегодня 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]. В настоящее время антиканцерогенная и цитотоксическая активность брассиностероидов и родственных 22,23-оксигенированных стероидов плохо понятна на молекулярном уровне.

Несмотря на высокую информативность ИК спектров о структуре молекул, ИК спектроскопию практически не применяли для установления корреляций между биологическими свойствами и особенностями ИК спектров молекул класса ФС. Недавно появилась серия экспериментальных работ [11—13], в которых проведен анализ полученных ИК спектров ряда стеро-

идных фитогормонов. 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 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 ] и 24-эпикастастерона [ 15 ].

Цель данной работы заключалась в детальной интерпретации и сопоставительном анализе ИК спектров близких по химическому строению молекул (22S,23S)-24-эпибрасинолида и (22S,23S)-28-гомобрасинолида 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 использованы данные РСА о кристаллических и молекулярных структурах исследуемых молекул [ 16, 17 ]. 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. В конечном итоге расчет сводится к вычислению производных от матрицы  $P$  электронной плотности по декартовым смещениям атомов, матрицы производных  $\|\partial \mathbf{r} / \partial Q_i\|$  от декартовых смещений по нормальным координатам и перемножению полученных матриц. В основе алгоритма расчета интенсивностей лежит удобное для программирования матричное выражение для производной от дипольного момента молекулы по нормальной координате, полученное исходя из выражения для дипольного момента в методе CNDO/2 [ 18 ]:

$$\left\| \frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial Q_i} \right\| = \left( 4,8 |Z'| - 4,8 |R| \left| \frac{\partial q}{\partial r} \right| - 7,337 |\zeta^{-1}| \left| \frac{\partial P}{\partial r} \right| \right) \|\partial \mathbf{r} / \partial Q_i\|,$$

где  $|Z'|$  — матрица, содержащая значения зарядов  $Z'_A$ , локализованных на ядрах атомов ( $Z'_A = Z_A - P_{AA}$ ,  $Z_A$  — заряд остова атома  $A$ ;  $P_{AA}$  — плотность электронного заряда на атоме  $A$ );  $|R|$  — матрица декартовых составляющих радиусов-векторов ядер атомов в положении равновесия;  $\xi$  — орбитальные экспоненты атомов;  $|\partial q / \partial r|$  и  $|\partial P / \partial r|$  — соответственно матрицы производных по декартовым смещениям атомов от плотностей электронного заряда на атомах и от недиагональных элементов матрицы плотности  $P_{2s(A), 2p_k(A)}$  ( $k = x, y, z$ ). Столбец  $\|\partial \mathbf{r} / \partial Q_i\|$  определяется при решении прямой механической задачи о колебаниях молекулы. Элементы матриц  $|\partial q / \partial r|$  и  $|\partial P / \partial r|$  рассчитываются методом CNDO/2 путем численного дифференцирования.

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 брасиностероидов приведено в работе [ 14 ].

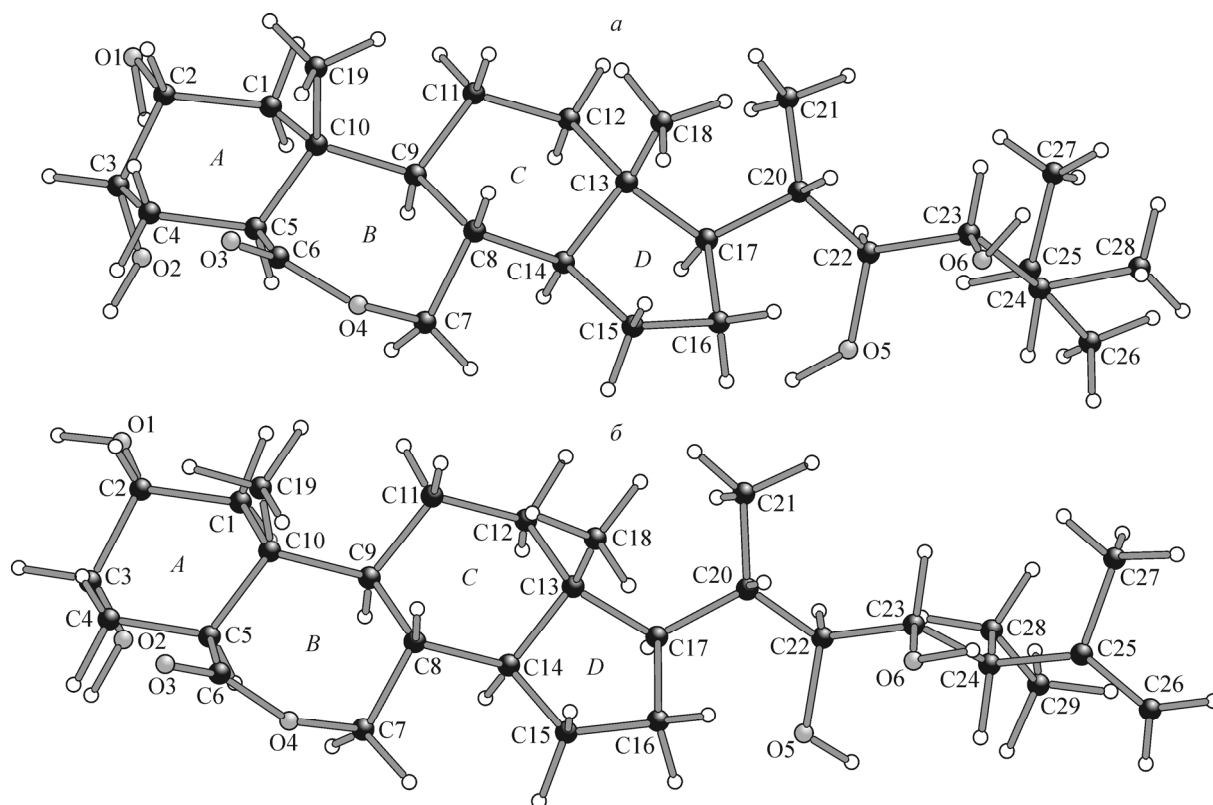


Рис. 1. Молекулярная структура (22S,23S)-24-эпибрассинолида (а) и (22S,23S)-28-гомобрассинолида (б)

Абсолютные интенсивности колебаний рассчитывались по формуле  $A_i^{\text{расч}} = \frac{\pi N_A}{3c} \left( \frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_0^2$ ,

где  $N_A$  — число Авогадро;  $c$  — скорость света;  $i$  — номер колебания. Эти величины соответствуют экспериментальным интегральным интенсивностям полос поглощения в ИК спектре

$A_i^{\text{эксп}} = \frac{1}{C\ell} \int \ln \left( \frac{J_0}{J} \right) \delta \nu_i$ , где  $C$  — концентрация вещества;  $\ell$  — толщина поглощающего слоя.

Теоретическую спектральную кривую оптической плотности  $D^{\text{расч}}(\nu)$  в расчете на один моль вещества и единицу оптического пути моделировали как сумму полос гауссовой формы по теоретически 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  $i$ -ое нормальное колебание. Полуширины полос в диапазоне 1500—1200  $\text{см}^{-1}$  принимались равными 10  $\text{см}^{-1}$ , а в диапазоне 1200—950  $\text{см}^{-1}$  варьировались в пределах от 15 до 20  $\text{см}^{-1}$ .

На основании полученных данных смоделированы две спектральные кривые оптической плотности (рис. 2), соответствующие кристаллическим структурам молекул (22S,23S)-24-эпибрассинолида и (22S,23S)-28-гомобрассинолида (рис. 1).

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Молекулы (22S,23S)-24-эпибрассинолида (I) и (22S,23S)-28-гомобрассинолида (II) состоят из 82 и 85 атомов соответственно, которые образуют два шестичленных (A, C), один семичленный (B) и один пятичленный (D) циклы, а также объемную боковую цепь (см. рис. 1). Струк-

турные различия исследуемых молекул локализованы в пределах боковой цепи: это — природа заместителя в положении 24 (метильный (I) и этильный (II)) и его конфигурация (24R (I) и 24S (II)), а также конформация концевой части боковой цепи (см. рис. 1).

В данной работе отнесение экспериментальных полос и интерпретация регистрируемых 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. Анализируемые ИК спектры (любезно предоставленные ведущим научным сотрудником Института физики НАНБ Д.К. Бусловым) регистрировались ИК—Фурье-спектрометром NEXUS, образцы исследуемых веществ растирали с обезвоженным мелкодисперсным KBr, приготовленные порошки прессовали 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 учитывали. Основное внимание уделено спектральной области 1500—950  $\text{см}^{-1}$ , часто используемой в аналитических целях.

Как известно, число нормальных колебаний нелинейной многоатомной молекулы составляет  $3N - 6$ , где  $N$  — число атомов в молекуле. В случае молекулы (22S,23S)-24-эпибрассинолида это число равно 240, а (22S,23S)-28-гомобрассинолида — 249, из которых на спектральную область 1500—950  $\text{см}^{-1}$ , как показал расчет, приходится 100 и 105 соответственно. Из этого большого числа нормальных колебаний многие проявляют слабую активность в ИК спектре. Тем не менее плотность колебательных состояний в указанном спектральном диапазоне достаточно велика, что хорошо видно из рис. 2. На рисунке теоретические спектры представлены как в виде огибающей суммы полос гауссовой формы (вверху рисунка), так и вертикальными линиями (внизу), указывающими расположение и интенсивности вычисленных нормальных колебаний. На рис. 3 приведены рассчитанные и экспериментальные спектральные кривые поглощения, а в таблице даны 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 спектрального диапазона.

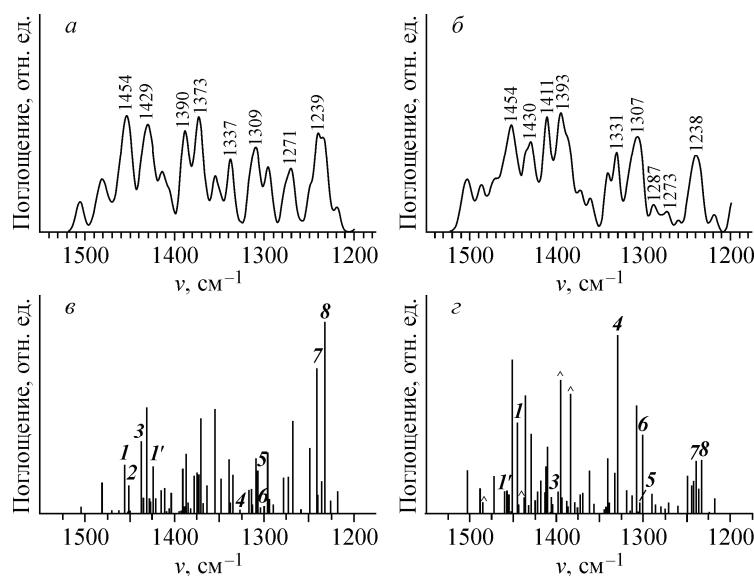


Рис. 2. Теоретические ИК спектры поглощения (*a* и *б* — в виде огибающей полос гауссовой формы, *в* и *з* — в виде вертикальных линий) (22S,23S)-24-эпибрассинолида (*a* и *в*) и (22S,23S)-28-гомобрассинолида (*б* и *з*) в диапазоне частот 1500—1200  $\text{см}^{-1}$

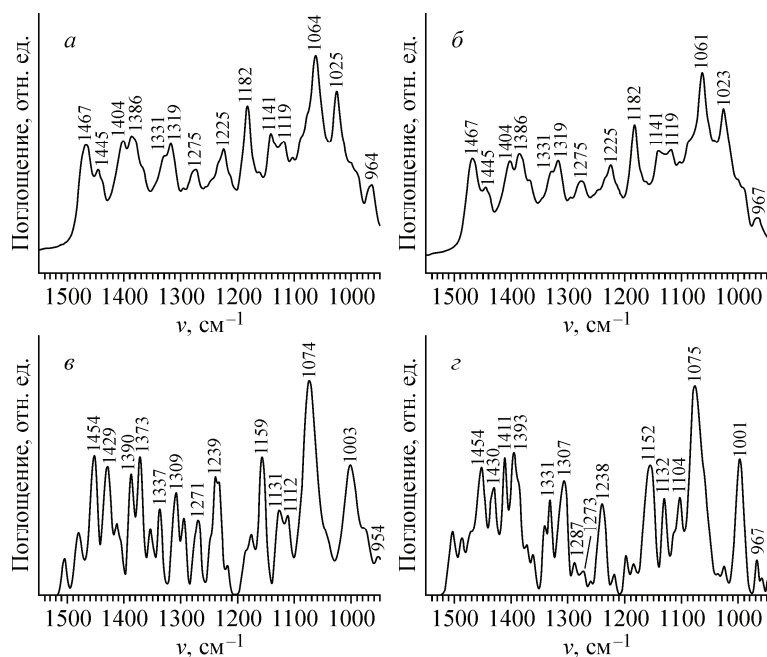


Рис. 3. Экспериментальные (*a*, *б*) и теоретические (*в*, *з*) ИК спектры поглощения (22S,23S)-24-эпибрасинолида (*a* и *в*) и (22S,23S)-28-гомобрасинолида (*б* и *з*) в диапазоне частот 1500—950  $\text{cm}^{-1}$

Из рис. 3 видно, что четырем наиболее интенсивным полосам поглощения 1467, 1386, 1319 и 1225  $\text{cm}^{-1}$  экспериментального спектра в интервале 1500—1200  $\text{cm}^{-1}$  можно поставить в соответствие полосы с частотами их максимумов 1454 (I и II), 1373 (I) и 1393 (II), 1309 (I) и 1307 (II), 1239 (I) и 1238 (II)  $\text{cm}^{-1}$  теоретических спектров соответственно. В то же время три наиболее интенсивных полосы поглощения 1182, 1064 (I) и 1061 (II), 1025 (I) и 1023 (II)  $\text{cm}^{-1}$  экспериментальных спектров в интервале 1200—950  $\text{cm}^{-1}$  можно соотнести с полосами теоретического спектра с частотами их максимумов 1159 (I) и 1152 (II), 1074 (I) и 1075 (II), 1003 (I) и 1001 (II)  $\text{cm}^{-1}$ . При этом максимальный частотный сдвиг соответствующих полос  $\nu_{\text{расч}}$  и  $\nu_{\text{эксп}}$  составляет для молекулы I от 14 (диапазон 1500—1200  $\text{cm}^{-1}$ ) до 23  $\text{cm}^{-1}$  (1200—950  $\text{cm}^{-1}$ ), а для молекулы II от 13 (1500—1200  $\text{cm}^{-1}$ ) до 30  $\text{cm}^{-1}$  (1200—900  $\text{cm}^{-1}$ ) соответственно.

В таблице представлены рассчитанные частоты, распределение потенциальной энергии (РПЭ) и абсолютные интенсивности нормальных колебаний, расположенных в исследуемой спектральной области, которые вносят наибольший вклад в интенсивность суммарной полосы, а также частоты максимумов полос теоретических спектров.

Из результатов расчета, представленных в таблице, следует, что каждая полоса экспериментального спектра имеет сложное происхождение и состоит из ряда полос разной интегральной интенсивности (сумма полос гауссовой формы по теоретически рассчитанным абсолютным интенсивностям и полуширинам, заданным от 10 до 20  $\text{cm}^{-1}$ ). Так, интенсивная полоса с двумя максимумами у 1467 и 1445  $\text{cm}^{-1}$  в экспериментальных спектрах обеих молекул (диапазон 1500—1425  $\text{cm}^{-1}$ ) по данным расчета состоит из 15 (I) и 18 (II) составляющих эту полосу компонент, основной вклад в формирование которых вносят деформационные колебания с участием всех метильных C18H<sub>3</sub>, C19H<sub>3</sub> (остов молекулы), C21H<sub>3</sub>, C26H<sub>3</sub>, C27H<sub>3</sub>, C28H<sub>3</sub> (I) и C29H<sub>3</sub> (II) (боковая цепь) и метиленовых C1H<sub>2</sub>, C4H<sub>2</sub> (кольцо A), C11H<sub>2</sub>, C12H<sub>2</sub> (C), C7H<sub>2</sub> (B), C15H<sub>2</sub> (D), C28H<sub>2</sub> (II) (боковая цепь) групп, а также гидроксильных O1H, O2H (остов) и O5H, O6H (боковая цепь). При этом высокочастотная часть рассматриваемой полосы с максимумом при 1467  $\text{cm}^{-1}$  в обоих соединениях формируется в большей степени за счет деформационных колебаний с участием метильных и метиленовых групп, а ее низкочастотная часть с максимумом



Экспериментальные ИК ( $\nu_{\text{экс}}$ ) и рассчитанные ( $\nu_{\text{расч}}$ ) частоты ( $\text{см}^{-1}$ ), абсолютные интенсивности  $A$  ( $10^{16} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) и РПЭ нормальных колебаний молекул (22S,23S)-24-этибрасинолида (I) и (22S,23S)-28-гомобрасинолида (II) в кристаллическом состоянии в спектральной области 1500—950  $\text{см}^{-1}$ .

В скобках указаны частоты  $\nu_p$  максимумов полос поглощения теоретического спектра молекул (I) и (II)

$\nu_{\text{экс}}$ ( $\nu_p$ )	$\nu_{\text{расч}}$ (I)	$\nu_{\text{расч}}$ (II)	$A$ (I)	$A$ (II)	РПЭ, % (I)	РПЭ, % (II)
1	2	3	4	5	6	7
1467 (1454)	1507 1481	1503 1488	6 24	30 17	HC21H 34 CC21H 17 CC23H 7 CC12H 7 CC11H 14 HC11H 13 CC1H 12 HC1H 11 HC18H 9 CC18H 9	HC21H 33 CC21H 17 CC11H 15 CC1H 15 HC11H 12 HC1H 11
1467 (1454)	1470 1462	1472 1460	2 2	26 15	HC18H 25 CC18H 23 HC1H 6 CC1H 5 CC11H 5 HC12H 5 HC12H 21 CC12H 19 HC18H 9 CC18H 8 HC11H 5	HC18H 28 CC18H 25 HC1H 5 CC1H 5 HC12H 22 CC12H 20 CC18H 7 HC18H 7 HC11H 6 CC11H 5
	1456	1457	38	16	HC7H 26 C8C7H 15 O4C7H 7 HC4H 6 CC8H 6	HC27H 42 C25C27H 39
	1451	1455	21	13	HC28H 32 CC28H 30 CC27H 9 HC27H 9	HC19H 20 CC19H 18 HC4H 11 CC4H 10 HC1H 7
	1450	1451	2	110	HC4H 32 CC4H 27 HC7H 7 CCC 5	HC19H 18 CC19H 17 HC4H 12 CC4H 10 HC11H 5
1445 (1429)	1437 1435	1445 1437	56 12	65 11	CO5H 13 CC23H 10 CC22H 9 CCC+CCO 9 (б.п.) OCH 8 (б.п.) CO2H 17 CC4H 9 CC3H 9 CC1H 9 O2C3H 7 HC1H 6 CC3O2 5	HC7H 25 O4C7H 11 C8C7H 11 CC8H 8 HC18H 7 HC29H 26 CC29H 24 HC26H 15 CC28H 10
1445 (1430)	1431 1428	1436 1429	33 11	84 57	HC18H 18 HC26H 15 CC28H 14 CO6H 13 CCC 8 (б.п.) CC23H 7 HC28H 7 O6CH 6 CC28H 6	CO2H 19 CC4H 10 CC3H 8 CC1H 9 O2C3H 7 HC1H 6 CC3O2 5 CO6H 15 CCC 11(б.п.) CC24H 8 O6CH 7 HC26H 7 CC29H 6
	1428	1429	3	26	HC15H 12 CC15H 12 CC11H 8	HC15H 17 CC15H 17 HC18H 13
	1427	1425	9	9	CC11H 12 CC1H 9 HC15H 7 CC15H 7 HC1H 5	CO1H 15 CC11H 8 CC21H 6
1404 (1390)	1424 1421	1422 1418	36 11	15 23	HC27H 26 CC27H 24 CC28H 10 HC28H 11 CC25H 6 HC21H 19 CC21H 17 HC18H 10 CC1H 8	HC21H 18 CC21H 16 CC1H 9 HC18H 8 HC19H 34 CC11H 10 CC19H 6 CC1H 6 HC21H 6 CC21H 5
1404 (1411)	1415 1415	1413 1412	8 17	15 33	HC28H 13 HC26H 10 CC28H 6 CC1H 7 CC11H 7 COH 5 CC11H 10 CC1H 9 HC28H 9 HC26H 6 COH 5	HC26H 36 CC26H 21 CC28H 6 HC29H 10 CC29H 9 HC19H 23 CC11H 11 CC19H 5 C2O1H 5 CC1H 5
	1411	1412	19	18	HC16H 29 CC16H 26 CCC 6	HC16H 27 CC16H 25 HC19H 6 CCC 6(б.п.)
	1406	1410	4	47	HC18H 41 CC18H 11	HC19H 18 CC11H 13 HC18H 8 CC12H 6
	1404	1406	15	11	HC27H 56 HC28H 12 CC27H 12	HC18H 31 CC11H 9 C13C18H 8 C20C21H 5 HC21H 5
	1395	1398	1	15	HC19H 30 CC11H 8 CC19H 8 CC12H 7	CO5H 17 CC23H 9 CC20H 6 CO6H 5
1386 (1373)	1393 1391	1395 1394	2 34	95 11	HC27H 39 CC25H 9 HC26H 9 CC27H 7 CC14H 24 HC19H 6 CC17H 5	HC29H 32 HC26H 19 C24C28H 5 C25C26H 5 C28C29H 5 CC14H 26 HC15H 5 CCC 5 C14C15H 5 CC17H 5
1386 (1393)	1387 1385	1388 1388	46 8	3 8	CC1H 18 C2O1H 11 HC19H 7 CC11H 6 CC14H 5 HC28H 46 HC26H 16 CC28H 11	CC1H 18 C2O1H13 CC11H 6 HC29H 19 CC22H 8 CC28H 8 HC27H 7 CC29H 7 CC23H 7
	1382	1387	3	5	HC19H 41 CC19H 13 CC1H 7 CO1H 5	HC27H 40 C25C27H 11 HC29H 11
	1378	1384	29	85	HC21H 10 CC23H 8 CC25H 6 CC22H 5 HC27H 5	HC29H 20 CC23H 11 CC22H 9 HC21H 5 C23O6H 5

## Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7
	1375	1379	31	8	CC4H 25 CC1H 8 CC3H 6 CC5H 5	CC4H 25 CC1H 8 CC3H 7 CC5H 5 HC21H 5
	1373	1376	30	4	HC21H 11 (O4C7H+ CC7H) 6 CC25H 6 CC9H 5	HC21H 12 CC9H 9 CC7H 8 CC4H 7
	1371	1373	75	13	HC21H 13 O4C7H 8 CC7H 8 CC17H 7 CC8H 6	HC21H 20 CC9H 8 CC7H 6 CC8H 6 O4C7H 5
	1368	1370	7	14	CC17H 16 O4C7H 6 CC7H 6 CC14H 5	CC17H 20 CC14H 5 CC16H 5
	1364	1362	21	30	CC9H 15 CC12H 8 CC17H 6 HC21H 5	CC9H 11 C8C7H 8 C7C8H 8 O4C7H 7 CC12H 6
	1355	1357	81	6	CC23H 12 CC24H 10 CC22H 9 CC25H 6 COH 7 (б.п.)	CC23H 14 CC28H 14 CC22H 5 CC25H 5 CC24H 5
1331	1348	1345	26	3	CC25H 15 CC23H 10 CC24H 7 O6C23H 5 COH 6 (б.п.)	CC25H 7 CC28H 7 CC20H 6 CC22H 6 OC7H 5 CCC 5
(1337)	1339	1341	42	39	CC5H 7 CC12H 7 CC2H 7 CC3H 5 CC9H 5	CC5H 9 CC12H 8 CC3H 6 CC2H 5 O1C2H 5
1331	1335	1333	30	28	CC24H 10 CC25H 7 CC9H 5 CC20H 5	CC25H 14 C29C28H 8 C24C28H 6 CC12H 5
(1331)	1327	1330	2	127	CC12H 13 CC11H 8 CC9H 6 CC14H 5	CC12H 13 CC11H 7 CC9H 5 CC28H 5
	1317	1319	18	16	CC5H 8 CC16H 7 CC20H 7	CC5H 9 CC16H 5 CC20H 5
1319	1314	1313	18	12	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
(1309)	1309	1308	43	77	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
1319	1307	1306	33	1	CC9H 9 CC8H 9 CC15H 8 CC16H 8 CC22H 7	CC9H 13 CC8H 6 CC12H 6 CC15H 5
(1307)	1304	1304	4	7	CC16H 12 CC15H 11 CC20H 9 CC22H 5	CC16H 15 CC20H 13 CC15H 12 CC9H 5
	1300	1301	5	56	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
1275	1296	1290	47	14	CC5H 14 CC4H1 10 CC2H 7	CC5H 20 CC4H 10 CC1H 8 CC9H 6 CCC 6 CC2H 5 O1C2H 5
(1271)	1294	1286	11	6	CC24H 8 CC25H 8 CC20H 7 CC23H 5	CC24H 9 CC20H 8 CC23H 5 CC8H 5 CC22H 5
1275	1278	1280	27	5	CC1H 11 CC8H 7 CC5H 5 CC16H 5	CC1H 13 CC5H 7
(1273)	1273	1271	28	7	CC8H 6 CC1H 6 CC25H 5 CC24H 5	CC8H 10 CC20H 7 CC24H 7 CC25H 5 CC16H 5
	1268	1260	72	5	OCH 8 (б.п.) CC25H 7 CC20H 6 CC24H 5 CC8H 5	CC15H 13 CC16H 8 CCC 8 CC17H 7 CC8H 7 CC1H 7 CC20H 6
1225	1249	1249	51	26	CC2H 8 CC11H 8 CC20H 6 CC14H 6 CC12H 5	CC2H 7 CC11H 7 CC14H 6 CC12H 5 CC17H 5 CC20H 5
(1239)	1241	1242	113	23	CC1H 7 CC2H 6 CC17H 5 CC8H 5	CC1H 7 CC2H 7 CC17H 5
1225	1240	1239	14	37	CC17H 10 CC11H 10 CC15H 7 CC5H 5 CC12H 5 O4C7H 5	CC17H 10 CC11H 8 CC15H 8 CC24H 8 CC5H 6 CC12H 5
(1238)	1236	1236	24	17	CC23H 8 CC20H 8 CC24H 7 O6CH 7 CO6H 6 O5CH 6 CCC 5	CC23H 10 CC20H 9 CCC 7 CO6H 6 O5CH 6 CC22H 5 O6CH 5
	1232	1233	150	38	CC17H 6 CC11H 6 CC12H 6 CC1H 6 CC5H 5 CC15H 5	CC17H 7 CC5H 6 CC11H 6 CC12H 6 CC1H 5 CC15H 5
	1226	1224	9	1	CC11H 16 CC15H 10 CC16H 8 CC8H 6	CC11H 18 CC15H 9 CC16H 7
	1218	1218	17	10	CC3H 23 CC4H 12 C1C2H 7 O1C2H 7 C3O2H 6	CC3H 24 CC4H 13 C1C2H 7 O1C2H 7 C3O2H 6 CCO 6 CC1H 5
1182	1188	1198	3	28	CC17H 7 CC18H 6 CCC 6 CC4H 6 CC1H 5 CC12H 5	C24C28H 14 C29C28H 11 CC24H 7 CC25H 7 CCC 6 CC 6
(1159)	1187	1185	3	8	CC1H 11 CC4H 10 CC11H 5 CC5H 5 CC19H 5	CC4H 15 CCC 7 CC3H 6 CC5H 6 OC3H 5 CC2H 5 CC1H 5
1182	1176	1180	9	6	CC24H 6 CC25H 6 CCC 5	CC4H 8 CCC 6 C10C19H 5 CC15H 5
(1152)	1162	1161	28	7	CCH 13 (остров) CCH 13+OCH 5 (б.п.)	O4C7H 6 CC12H 5 CCC 5
	1156	1155	14	5	CC12H 9 O4C7H 7 CC7H 8 CCC 5 CC15H 5	CC12H 8 O4C7H 7 CC7H 7 CCC 5 CC18H 5 CC16H 5

## О к о н ч а н и е т а б л и ц ы

1	2	3	4	5	6	7
	1156	1151	22	15	CC16H 6 CC7H 6 CC14H 6 CC11H 5 CC18H 5 CCC 5	CC11H 6 CC12H 5 CC15H 5 CC16H 5
1141	1149	1147	14	15	CC15H 9 CC8H 6 CC7H 5 CC17H 6 CC16H 5 CCC 5	CC8H 8 CC7H 8 CC12H 6 CC11H 5 CC15H 5 CC17H 5
(1131)	1131	1133	16	27	CC2H 9 CC3H 8 CC4H 8 CC 7 CCC 7 CCO 6 OC2H 6 COH 5	CC28H 24 CC27H 7 CC22H 6 CC23H 5 CC25H 5 CC29H 5
1141	1129	1131	8	15	CC16H 20 CC12H 8	CC3H 9 CC2H 9 CC4H 7 CCC 7 OC2H 6 CCO 6 O2C3H 5
(1132)	1124	1125	15	18	CC12H 7 CC+CO 6 CC16H 5 CC2H 5 O1C2H 5	CC12H 8 CC16H 7 CC 7 CC2H 6 O1C2H 5
1119	1118	1114	12	31	CC16H 9 CC 7(б.ц.) CC26H 6 CC25H 5 CC20H 5 O5CH 5	CC4H 13 CC3H 5
(1112)	1112	1113	9	2	Делокализовано	CC16H 10 CC4H 6 CC22H 5 O5C22H 5
1119	1111	1104	25	86	CC4H 12 CC16H 9 CC3H 5	CC16H 7 CC4H 6 CC3H 5 CC15H 5
(1104)	1104	1100	6	7	CC4H 10 CC16H 7 CC12H 6 CC15H 5 CC3H 5	CC28H 14 CCC 13 (б.ц.) CC29H 8 CC25H 6 CC24H 5
1064	1082	1081	8	67	(O4C7H + CC7H) 7 CC16H 7 OCH 7 (б.ц.) CC15H 6 CCC 5	(O4C7H+CC7H) 12 CC25H 7 CC26H 5 CC16H 5 CC12H 5
(1074)	1079	1081	17	1	O4C7H 6 CC7H 5 OCH 6 (б.ц.) CC16H 5	(O4C7H + CC7H) 10 CC25H 9 CC26H 7 CC16H 6
1061	1073	1074	6	10	CC15H 8 O4C7H 6 CC2H 6 O2C3H 5 CC16H 5	CC15H 7 CC2H 6 OC7H 6 CCC 6 CC 5 O2C3H 5 CC16H 5
(1075)	1072	1073	13	8	CC16H 12 CC15H 7 O4C7H 6	OC22H 7 OC23H 6 OC7H 6 CC21H 5 CC 5+CCO 5+CCC 6(б.ц.)
	1068	1070	4	6	CC26H 9 CC27H 8 CCC 7 (б.ц.) CC15H 5 CC16H 5	CC16H 15 CC15H 8
	1063	1062	4	19	CC15H 22 CC16H 5	CC15H 22 CC16H 7
	1056	1055	3	3	CC15H 8 CCC 8 O4C7H 7 CC19H 5	CC15H 12 CC27H 6 CC26H 6 O4C7H 5 CC12H 5 CCC 5
	1045	1054	1	1	CC21H 11 CCC 8 (б.ц.) CC18H 6	C25C26H 8 C25C27H 8 CCC 6
	1042	1044	3	1	CCC 17 CC15H 10 CC18H 8 CC 6 CC16H 6 CC8H 5	CC21H 10 CCC 10 (б.ц.) CC18H 5 CC27H 5 CC26H 5
1025	1023	1035	2	4	CCC 9 CC11H 8 CC19H 8 O4C7H 6 CC12H 6	CCC 15 CC15H 10 CC18H 8 CC16H 6 CC 6 CC8H 5
(1003)	1009	1024	8	8	CCC 13 CC15H 8 CC 6 CC17H 5	CCC 10 CC11H 8 CC19H 7 O4C7H 5 CC12H 5
1023	1009	1009	1	1	CC27H 14 CC26H 12 CC28H 12 CC21H 8 CCC 5 (б.ц.)	CCC 17 CC15H 10 CC 7 CC17H 5
(1001)	999	998	16	56	CC19H 15 CCC 11 CC3H 8 CC 5 CCO 5	CC29H 25 C24C28H 18 CC27H 6 CC26H 6 CC21H 6
	992	995	4	14	CC28H 16 CC21H 13 CCC 9 (б.ц.) CC27H 6 CC26H 6	CC19H 13 CCC 15 CC3H 8 CC 6
	975	—	12	—	CC28H 21 CC27H 13 CC26H 11 CCC 7 (б.ц.) CC21H 6	—
964	954	967	7	43	CC19H 21 CCC 9 CC7H 8 HC19H 6 CC18H 5	CC18H 12 CC21H 10 CC29H 7 CC15H 6 CC16H 5 CCC 5
(954)	946	958	9	10	CC18H 14 CC15H 12 CC16H 9 CC21H 9	CC18H 20 CC21H 19
	967	945	1	37	CC19H 17 CC11H 8 CC21H 6 HC19H 5	CC18H 11 CC15H 9 CC21H 7 CC16H 5 CC27H 5 CC19H 5
(967)	—	941	—	62	—	CC19H 18 CC4H 6 CC27H 5

Пр и м е ч а н и е. б.ц. — боковая цепь.

при 1445 см<sup>-1</sup> — за счет деформационных колебаний с участием как метильных и метиленовых групп, так и гидроксидов (см. таблицу).

Сопоставительный анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что для близких по химическому строению молекул в рассматриваемом спектральном диапазоне в целом близки



частоты и РПЭ нормальных колебаний. Тем не менее их структурные различия приводят к частотному сдвигу ряда близких по форме нормальных колебаний. Так, нормальное колебание с основным вкладом в РПЭ деформаций углов метиленовой группы  $C7H_2$  имеет в молекуле I частоту  $1456\text{ см}^{-1}$ , а в молекуле II —  $1445\text{ см}^{-1}$ . Частота нормального колебания с основным вкладом в РПЭ деформаций углов метильной группы  $C27H_3$  в молекуле II равна  $1457\text{ см}^{-1}$ , а в молекуле I —  $1424\text{ см}^{-1}$ . На рис. 2 вычисленные линии, соответствующие этим нормальным колебаниям, обозначены цифрами *I* и *I'*. Такие сдвиги частот этих нормальных колебаний можно связать с конформационными различиями концевой части боковой цепи в обеих молекулах. Замена метильной группы  $C28H_3$  (I) в положении у углеродного атома C24 боковой цепи на этильную  $C28H_2C29H_3$  (II) приводит к появлению (вместо нормального колебания с основным вкладом в РПЭ деформаций углов метильной группы  $C28H_3$  с частотой  $1451\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2; 2)) нормального колебания с основным вкладом в РПЭ деформаций углов метиленовой группы  $C28H_2$  с частотой  $1485\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2; ^) и нормального колебания с основным вкладом в РПЭ деформаций углов метильной группы  $C29H_3$  с частотой  $1437\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2; ^). Изменением конфигурации связи C24—C28 (24R (I) и 24S (II)) можно объяснить низкочастотный сдвиг ( $1437$  (I) и  $1398\text{ см}^{-1}$  (II)) (см. рис. 2; 3) нормального колебания с участием гидроксильной O5H и метинных групп C22H и C23H диольной группы в пределах боковой цепи.

Вторая интенсивная полоса спектральной области  $1500\text{—}1200\text{ см}^{-1}$  с двумя максимумами на частотах  $1404$  и  $1386\text{ см}^{-1}$  в экспериментальном спектре (диапазон  $1425\text{—}1350\text{ см}^{-1}$ ) по данным расчета включает в себя 23 (I) и 21 (II) составляющих эту полосу компонент. Основной вклад в ее формирование вносят деформации углов HCH всех метильных групп, углов CCH метиленовых групп, входящих в состав всех циклов остова молекулы, и метинных групп CH, расположенных на стыке циклов B и C (C8H, C9H), C и D (C14H), D и боковой цепи (C17H), а также в пределах диольной группы боковой цепи (C22H, C23H). Здесь, как и при формировании предыдущей полосы в рассматриваемых молекулах, основные изменения связаны с заменой метильной группы у C24 на этильную. Так, в молекуле II появляются нормальные колебания с преимущественным вкладом в РПЭ метильной группы  $C29H_3$  с частотами  $1395$  и  $1384\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2; ^), которые имеют наибольшую интенсивность по сравнению с нормальными колебаниями, частоты которых расположены в данном спектральном диапазоне. Кроме этого, следует отметить высокочастотный сдвиг нормальных колебаний с основным вкладом в РПЭ метильной группы  $C19H_3$  при замене в положении 24 метильной группы на этильную, а также рост активности метильной группы  $C27H_3$  в молекуле I, что можно связать с изменением конформации концевой части боковой цепи. Анализ таблицы показывает, что частоты нормальных колебаний с заметным вкладом в РПЭ метильных  $C21H_3$  и  $C18H_3$ , метиленовых  $C1H_2$  и  $C4H_2$ , метинных C9H, C14H, C17H групп близки в обеих молекулах, однако в этих нормальных колебаниях происходит перераспределение абсолютных интенсивностей, что хорошо прослеживается на рис. 2.

Третья интенсивная полоса экспериментальных спектров в области  $1500\text{—}1200\text{ см}^{-1}$ , лежащая в диапазоне  $1350\text{—}1300\text{ см}^{-1}$ , с максимумом при  $1319\text{ см}^{-1}$  (в расчетных спектрах при  $1309$  и  $1307\text{ см}^{-1}$  соответственно для молекул I и II) и плечом около  $1331\text{ см}^{-1}$  ( $1337$  и  $1331\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 3) по данным расчета состоит из 12 (I) и 13 (II) компонент. Основной вклад в формирование данной полосы в обеих молекулах вносят делокализованные деформационные колебания CCH (в меньшей степени OCH) всех метинных (CH) и метиленовых ( $CH_2$ ) групп остова молекулы. При этом наибольший вклад в интенсивность вносят указанные колебания в пределах циклов A и C остова молекулы (см. таблицу). Имеет место близость частот и форм нормальных колебаний в обеих молекулах, расположенных в данном спектральном диапазоне. Однако при этом в исследуемых молекулах существенно изменяется абсолютная интенсивность ряда нормальных колебаний, например,  $1327$  (I) и  $1330$  (II),  $1307$  (I) и  $1306$  (II),  $1300$  (I) и  $1301\text{ см}^{-1}$  (II) (см. рис. 2; соответственно 4, 5 и 6).

Две менее интенсивные полосы поглощения экспериментального спектра в рассматриваемой спектральной области с максимумами при  $1275\text{ см}^{-1}$  (в расчетных спектрах при  $1271$  (I) и  $1273\text{ см}^{-1}$  (II)) и при  $1225\text{ см}^{-1}$  ( $1239$  (I) и  $1238\text{ см}^{-1}$  (II)) (диапазоны  $1300\text{—}1250$  и  $1250\text{—}$

1200  $\text{cm}^{-1}$ ) (см. рис. 3) согласно расчету состоят соответственно из 6 и 8 составляющих полос в обеих молекулах. Здесь, как и в обсуждаемой выше полосе, основной вклад в их формирование вносят делокализованные деформационные колебания ССН метинных и метиленовых групп (см. таблицу). Характерной особенностью этих двух полос является изменение соотношения их интенсивностей в экспериментальных спектрах исследуемых молекул — уменьшение интенсивности второй полосы при переходе от молекулы I к молекуле II). Такая же тенденция прослеживается и в расчетных спектрах этих молекул (см. рис. 3). Из таблицы следует, что наибольший вклад в интегральную интенсивность этих полос в расчетном спектре вносят нормальные колебания, колебательная энергия в которых локализована на группах атомов, входящих в состав остова молекул (1241 и 1232 (I), 1239 и 1233  $\text{cm}^{-1}$  (II) (см. рис. 2; 6 и 7), несмотря на то, что структурные различия этих молекул локализованы в пределах боковой цепи. Можно предположить, что такое изменение соотношений интенсивностей указанных полос поглощения связано как с заменой метильной группы на этильную в пределах боковой цепи, так и с различиями их конфигурации.

В спектральной области 1200—900  $\text{cm}^{-1}$  экспериментальные спектры обоих соединений состоят из интенсивной полосы с максимумом на частоте 1182  $\text{cm}^{-1}$ , дублетной полосы с максимумами около 1141 и 1119  $\text{cm}^{-1}$  и широкой полосы поглощения с ярко выраженными двумя максимумами при 1064 (I) (1061  $\text{cm}^{-1}$  (II)) и 1025 (I) (1023  $\text{cm}^{-1}$  (II)) (см. рис. 3). Интенсивная полоса с максимумом при 1182  $\text{cm}^{-1}$  в экспериментальном спектре (диапазон 1200—1150  $\text{cm}^{-1}$ ) по данным расчета в обоих соединениях 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. Здесь, как и в случае полосы поглощения с максимумом около 1225  $\text{cm}^{-1}$ , происходит уменьшение интенсивности этой полосы при переходе от молекулы (I) к молекуле (II). В качестве отличительной особенности этой полосы в обоих соединениях по сравнению с рассмотренными выше отметим более заметную роль боковой цепи в ее формировании, в частности, этильной группы С28Н2С29Н3, а также изменение формы колебаний в большинстве нормальных колебаний, формирующих данную полосу, при переходе от молекулы I к молекуле II (см. таблицу). Также важную роль по данным расчета играет замена метильной группы С28Н3 в боковой цепи в молекуле I на этильную С28Н2С29Н3 в молекуле II и в формировании дублетной полосы с максимумами около 1141 и 1119  $\text{cm}^{-1}$  в экспериментальных ИК спектрах (диапазон 1150—1100  $\text{cm}^{-1}$ ). В теоретическом спектре им соответствуют полосы с максимумами на частотах 1131, 1112 (I) и 1132, 1104  $\text{cm}^{-1}$  (II) (см. рис. 3). Из таблицы видно, что наряду с деформационными колебаниями ССН, ОСН метинных и метиленовых групп остова молекулы в суммарную интенсивность этой дублетной полосы в молекуле II большой вклад вносит и деформационное колебание СС28Н в пределах этильной группы, что сказывается на соотношении интенсивностей обоих максимумов в пределах рассматриваемой дублетной полосы поглощения (см. рис. 3).

Широкая полоса поглощения (диапазон 1100—950  $\text{cm}^{-1}$ ) с самыми интенсивными в спектральной области 1500—950  $\text{cm}^{-1}$  двумя максимумами при 1064 (I), 1061 (II) и 1025 (I), 1023  $\text{cm}^{-1}$  (II) в ее низкочастотной части имеет плечо около 996  $\text{cm}^{-1}$  и выступ около 964 (I), 967  $\text{cm}^{-1}$  (II) (см. рис. 3). Согласно данным расчета она состоит из 20 составляющих полос. Анализ таблицы показывает, что основной вклад в формирование этих интенсивных максимумов (в теоретических спектрах при 1074 (I), 1075 (II) и 1003 (I), 1001  $\text{cm}^{-1}$  (II)) рассматриваемой полосы 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 С15Н2 и С16Н2, входящих в состав пятичленного цикла D, а также метиленовой группы С7Н2, входящей в состав семичленного цикла B (см. рис. 1). 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) и 1025 (I), 1023  $\text{cm}^{-1}$  (II) (см. таблицу). Замена метильной на этильную группу

у углеродного атома C24 боковой цепи приводит к появлению в молекуле II нормального колебания с частотой  $998\text{ см}^{-1}$  с основным вкладом в РПЭ деформационного колебания CCH, локализованного в пределах этильной группы. Абсолютная интенсивность этого колебания вносит наибольший вклад в интегральную интенсивность полосы с максимумом у  $1001\text{ см}^{-1}$  теоретического спектра, которая соответствует полосе с максимумом у  $1023\text{ см}^{-1}$  экспериментального спектра. В молекуле I близкие к нему по частоте нормальные колебания ( $992$  и  $975\text{ см}^{-1}$ ) с заметным вкладом в РПЭ деформационного колебания CCH в пределах метильной группы C28H<sub>3</sub> вносят меньший вклад в интегральную интенсивность аналогичной полосы ( $1025\text{ см}^{-1}$ ). В результате в теоретическом и экспериментальном спектрах исследуемых молекул наблюдается изменение интенсивности полосы с максимумом около  $1025$  (I) ( $1023\text{ см}^{-1}$  (II)) при переходе от молекулы I к молекуле II.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных теоретических исследований выполнены полный расчет колебательных спектров и моделирование спектральных кривых оптической плотности молекул (22S,23S)-24-эпибрассинолида и (22S,23S)-28-гомобрассинолида, которые удовлетворительно описывают полосы поглощения их экспериментальных спектров в области  $1500\text{—}950\text{ см}^{-1}$ . На основе сопоставления экспериментальных и теоретических ИК спектров впервые дана интерпретация полос поглощения исследуемых молекул в этой спектральной области.

Сравнение экспериментальных ИК спектров исследуемых молекул в спектральной области  $1500\text{—}950\text{ см}^{-1}$  показывает их подобие как по частотам максимумов, так и по интенсивностям соответствующих полос поглощения. Тем не менее обращают внимание различия в соотношениях интенсивностей ряда полос, их форма и полуширина в спектрах обоих соединений.

Сравнительный анализ результатов расчета колебательных спектров этих близких по химическому строению фитогормональных стероидов позволил найти связь между структурными различиями исследуемых молекул и наблюдаемыми изменениями их ИК спектров. Установлено, что небольшие различия в химическом строении исследуемых 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  $1386$ ,  $1182$ ,  $1141$  и  $1025\text{ см}^{-1}$  в молекуле (22S,23S)-28-гомобрассинолида играют нормальные колебания с основным вкладом в РПЭ колебаний атомов в пределах этильной группы боковой цепи, в то время как в молекуле (22S,23S)-24-эпибрассинолида в формировании полос с теми же максимумами участвуют другие группы атомов. Это объясняет характерные различия экспериментальных спектров исследуемых соединений: уменьшение интегральной интенсивности полос поглощения с максимумами около  $1182$ ,  $1141$  и  $1025\text{ см}^{-1}$  при переходе от (22S,23S)-24-эпибрассинолида к (22S,23S)-28-гомобрассинолиду. Установлено, что различия конфигурации связи C24—C28 и конформации хвостовой части боковой цепи в обеих молекулах в большей степени оказывают влияние на интегральные интенсивности, форму и полуширину полос поглощения с максимумами около  $1467$  и  $1445\text{ см}^{-1}$ ,  $1403\text{ см}^{-1}$ ,  $1275$  и  $1225\text{ см}^{-1}$  их экспериментальных ИК спектров.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou Y., Garcia-Prieto C., Carney D.A., Xu R., Pelicano H., Kang Y. et al. // J Natl Cancer Inst. – 2005. – **97**. – P. 1781 – 1785.
2. Nakata T., Yamada T., Taji S., Ohishi H., Wada S., Tokuda H. et al. // Bioorg Med Chem. – 2007. – **15**. – P. 257 – 264.
3. Hovenkamp E., Demonty I., Plat J., Lutjohann D., Mensink R.P., Trautwein E.A. // Prog Lipid Res. – 2008. – **47**. – P. 37 – 49.
4. Wang T.-M., Hojo T., Ran F.-X., Wang R.-F., Wang R.-Q., Chen H.-B. et al. // J. Nat. Prod. – 2007. – **70**. – P. 1429 – 1433.

5. *Khripach V.A., Zhabinskii V.N., de Groot A.E.* Brassinosteroids: a new class of plant hormones. – San Diego, CA: Academic press, 1999.
6. *Nemhauser J.L., Chory J.* // *J. Exp. Bot.* – 2004. – **55**. – P. 265 – 270.
7. *Hu Y., Bao F., Li J.* // *Plant J.* – 2000. – **24**. – P. 693 – 701.
8. *Drosihn S., Porzel A., Brandt W.* // *J. Mol. Model.* – 2001. – **7**. – P. 34 – 42.
9. *Malikova J., Swaczynova J., Kolar Z., Strnad M.* // *Phytochemistry.* – 2008. – **69**. – P. 418 – 426.
10. *Misharin A.Yu., Mehtiev A.R., Zhabinskii V.N., Khripach V.A., Timofeev V.P., Tkachev Ya.V.* // *Steroids.* – 2010. – **75**. – P. 287 – 294.
11. *Борисевич Н.А., Скорняков И.В., Хрипач В.А., Толсторожьев Г.Б., Жабинский В.Н.* // *Жур. прикл. спектр.* – 2007. – **74**. – С. 610 – 616.
12. *Борисевич Н.А., Буслов Д.К., Жабинский В.Н., Хрипач В.А.* // *Журн. прикл. спектр.* – 2009. – **76**. – С. 652 – 658.
13. *Борисевич Н.А., Буслов Д.К.* // *Журн. прикл. спектр.* – 2010. – **77**. – С. 529 – 534.
14. *Андрюанов В.М., Королевич М.В.* // *Журн. прикл. спектр.* – 2008. – **75**. – С. 768 – 775.
15. *Андрюанов В.М., Королевич М.В.* // Сб. статей Международной научной конференции "Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем". – Минск, 2010. – **1**. – С. 302 – 304.
16. *Kutschabsky L., Reck G.* Private Communication to the Cambridge Structural Database, deposition number CCDC 201799. – 2003.
17. *Kutschabsky L., Adam G., Vorbrodth H.-M.* // *Z. Chem.* – 1990. – **30**. – P. 136 – 145.
18. *Королевич М.В.* Аналитическая инфракрасная спектроскопия сахаридов. Дис. ... докт. физ.-мат. наук, Минск, 2009.