

МЕТОДЫ И АППАРАТУРА ДЛЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИК СПЕКТРОВ (22S,23S)-24- ЭПИБРАССИНОЛИДА И (22S,23S)-ГОМОБРАССИНОЛИДА

¹Андрианов В.М., ²Королевич М.В.

¹*Институт физики им. Б.И.Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
v.andrianov@dragon.bas-net.by*

²*Белорусский государственный аграрный технический университет,
Минск, Беларусь, korolevi@dragon.bas-net.by*

Брассиностероиды (БС) – новый класс стероидных фитогормонов, проявляющих высокую биологическую активность. Она, в частности, связана со структурой боковой цепи. Эти соединения привлекают внимание как потенциально антиканцерогенные фармакологические средства. В настоящее время антиканцерогенная активность брассиностероидов плохо понятна на молекулярном уровне. В связи с этим актуален вопрос о связи биоактивности БС со структурой боковой цепи и ее проявлением в ИК спектрах.

Цель данной работы заключалась в детальной интерпретации и сопоставительном анализе ИК спектров (22S,23S)-24-эпибрассинолида (а) и (22S,23S)-гомобрассинолида (b) (рисунок 1) на основе полного расчета частот и интенсивностей нормальных колебаний и моделирования спектральных кривых оптической плотности этих молекул. Исследуемые химически близкие молекулы различаются по строению боковой цепи (рисунок 1).

Расчет частот и интенсивностей нормальных колебаний проведен в рамках оригинального комбинированного подхода, позволяющего сочетать классический анализ нормальных колебаний методом ММ с квантово-химической оценкой интенсивностей методом CNDO/2. По этим данным смоделированы ИК спектры, которые удовлетворительно описывают характеристические полосы поглощения экспериментальных спектров (диапазон 1500 – 950 см⁻¹) исследуемых молекул (рисунок 2).

Отнесение экспериментальных полос и интерпретация наблюдаемого ИК спектра этой молекулы выполнены на основе сопоставления наблюдаемых частот $\nu_{\text{экс}}$ с частотами нормальных колебаний $\nu_{\text{рас}}$ и интегральных интенсивностей наблюдаемых полос

поглощения с соответствующими им суммарными значениями рассчитанных абсолютных интенсивностей. Дана интерпретация наиболее интенсивных характеристических полос поглощения ИК спектра исследуемых молекул в области $1500 - 950 \text{ см}^{-1}$. Сравнительный анализ результатов расчета колебательных спектров исследуемых близких по химическому строению фитогормональных стероидов позволил найти связь между структурными различиями молекул этих соединений и наблюдаемыми изменениями их ИК спектров.

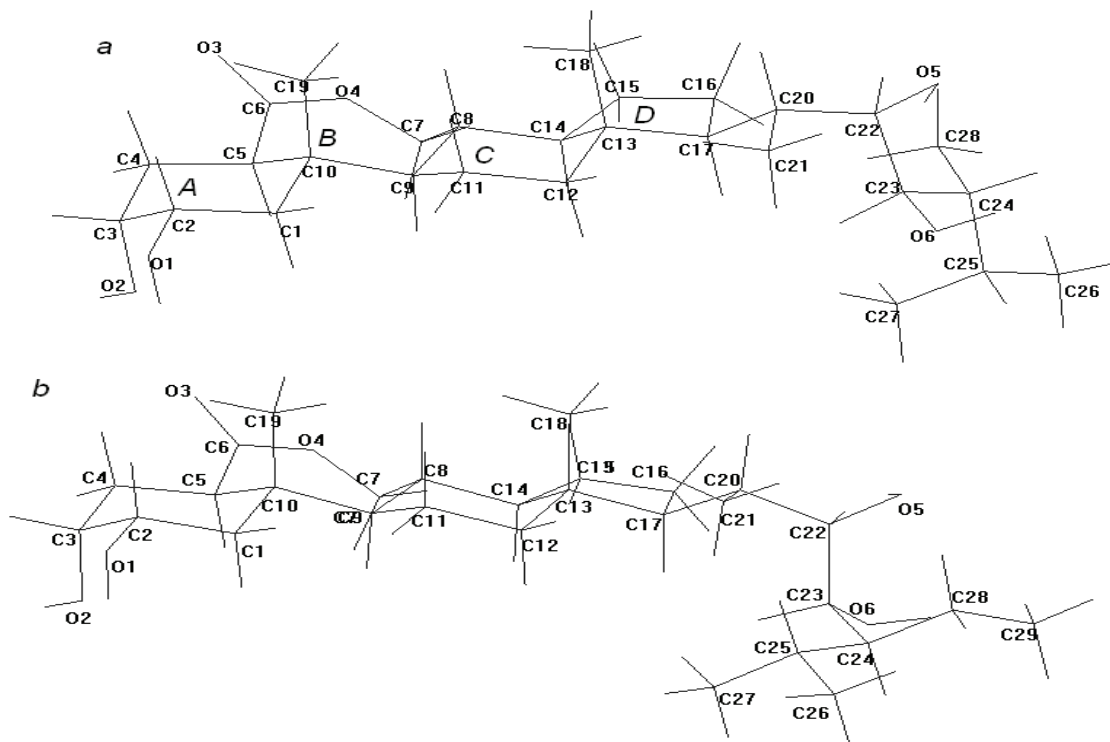


Рисунок – 1

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 см^{-1} в молекуле (22S,23S)-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 интегральных интенсивностей полос поглощения с максимумами около 1182, 1141 и 1025 см^{-1} при переходе от (22S,23S)-24-эпибрассинолида к (22S,23S)-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, формы и полуширины полос поглощения с максимумами около 1467 и 1445 см^{-1} , 1403 см^{-1} , 1275 и 1225 см^{-1} их экспериментальных ИК спектров.

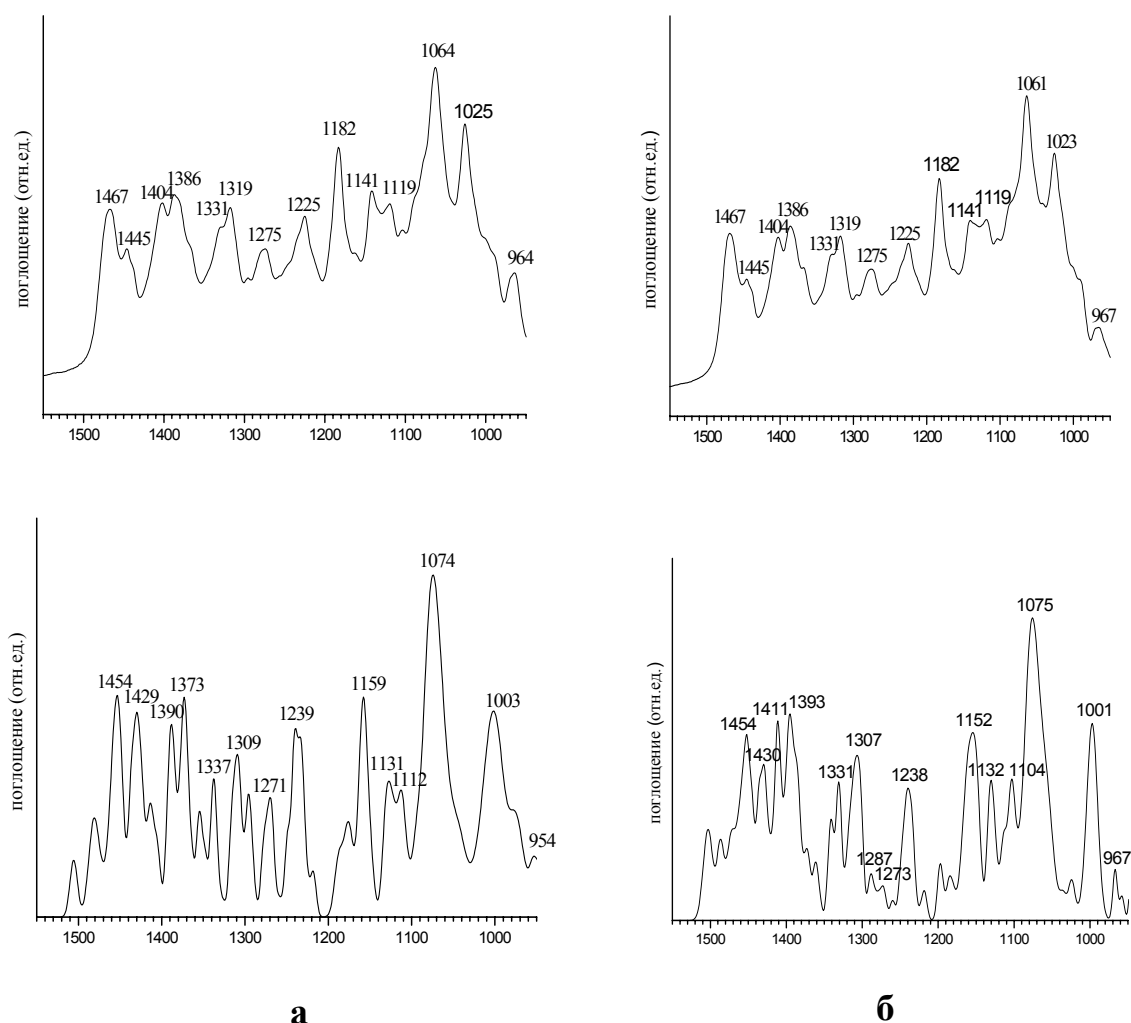


Рисунок 2 – Экспериментальные (вверху) и теоретические ИК спектры поглощения (22S,23S)-24-эпибрассинолида (а) и (22S,23S)-гомобрассинолида (б) в диапазоне частот 1500 – 950 см^{-1}