



На правах рукописи

Новиков Василий Сергеевич

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА
КАРОТИНОИДОВ И ГЛИКОЛЕЙ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
И ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

01.04.07 Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Москва, 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре “Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук”

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, **Николаева Гульнара Юрьевна**, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра “Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук”

Научный консультант: доктор химических наук, **Устынюк Лейла Юрьевна**, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, **Попов Владимир Карпович**, Институт фотонных технологий РАН, Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»

доктор физико-математических наук, профессор, **Гончуков Сергей Александрович**, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет»

Защита состоится **26 сентября 2022 года** в __:__ на заседании диссертационного совета Д 002.063.02 при ИОФ РАН по адресу: 119991, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38, корпус 1, конференц-зал. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИОФ РАН: <https://diss.gpi.ru/>.

Автореферат разослан « _____ » _____ 20 ____ года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 002.063.02, кандидат физико-
математических наук

**Ушаков Александр
Александрович**

Общая характеристика работы

Актуальность исследуемой проблемы

В данной работе исследованы структуры и спектры комбинационного рассеяния (КР) света каротиноидов и гликолей. Исследование этих соединений представляет не только практический, но и значительный фундаментальный интерес, так как дает новую информацию о структуре и спектрах КР веществ, отличающихся длиной цепи молекулы, химическим составом концевых и боковых групп, строением углеродного скелета.

Выбор спектроскопии КР в качестве метода исследования обусловлен тем, что спектроскопия КР является высокоинформативным и неразрушающим методом анализа молекулярных веществ [1], позволяющим определить химический состав вещества (или смеси веществ), конфигурационный и конформационный состав молекул, фазовый состав (в том числе, способ упаковки молекул, содержание различных кристаллических модификаций, размер кристаллитов, содержание и распределение по размерам стереорегулярных участков макромолекул), содержание различных химических групп, и другие важные структурные характеристики, от которых зависят физико-химические свойства веществ. Наиболее важным достоинством методов колебательной спектроскопии (КР- и инфракрасной (ИК) спектроскопии) является высокая информативность по отношению и к кристаллическому, и к некристаллическому состояниям вещества.

Помимо высокой информативности, еще одним достоинством спектроскопии КР является отсутствие необходимости в предварительной подготовке образцов и ограничений на форму и размер образца. Спектры КР образцов в жидком и твердом состояниях могут быть зарегистрированы при одних и тех же условиях. Метод спектроскопии КР позволяет проводить диагностику с микронным

пространственным разрешением и в режиме реального времени, что важно для применений на производстве.

В настоящее время важными и перспективными областями практического использования спектроскопии КР являются исследование биотканей и анализ состава и качества пищевых продуктов, лекарственных и косметических препаратов [2–5]. В частности, спектроскопия резонансного КР позволяет быстро и неразрушающим способом анализировать каротиноиды как в чистом виде, так и в биотканях и в различных смесях и растворах [6–8], в том числе, обеспечивает высокочувствительный и информативный *in vivo* анализ каротиноидов в коже человека [9]. Резонансное усиление интенсивности линий КР позволяет изучать каротиноиды на пределе обнаружения 0,03 нмоль/г (*бета*-каротин на грамм кожи/биоткани), что более чем на порядок ниже средней концентрации *бета*-каротина в коже человека [10,11].

Развитие методов анализа экспериментальных спектров КР органических веществ с привлечением результатов квантово-химических расчётов является актуальной задачей, так как спектры КР таких веществ имеют сложную структуру, например, вследствие наличия молекул в различных конформациях или в различных изомерных состояниях. В этом случае, в спектрах КР может наблюдаться большое число линий, в том числе и сильно перекрывающихся друг с другом, что затрудняет отнесение спектральных линий и расчёт структурных характеристик органических веществ по спектрам КР.

К настоящему времени квантово-химические расчёты хорошо зарекомендовали себя как мощный инструмент для описания структуры и колебательных спектров молекул. Однако именно в последнее время создан ряд программ, которые позволяют проводить расчёты для многоатомных молекул или больших молекулярных кластеров с высокой точностью и с относительно небольшими затратами времени и ресурсов, в том числе и на персональных компьютерах.

В данной работе экспериментальные исследования и квантово-химическое моделирование структуры и спектров КР света были проведены для ряда органических соединений, имеющих важнейшее значение для живой природы и для практических применений, в том числе для химической, фармацевтической, пищевой и косметической промышленности:

1. Этиленгликоля (ЭГ) и двух изомеров пропиленгликоля (ПГ): 1,2-ПГ и 1,3-ПГ;
2. Водных растворов ЭГ и 1,3-ПГ с различным содержанием компонентов;
3. Полиэтиленгликолей (ПЭГ) с различной молекулярной массой;
4. Каротиноидов (*альфа*-каротина, *бета*-каротина, *гамма*-каротина и ликопина) и всех изомеров *бета*-каротина с одной *цис*-связью.

Целью диссертационной работы является определение зависимости спектров КР гликолей и каротиноидов от длины цепи, строения углеродного скелета, химического состава концевых и боковых групп, конформации молекулы, типа изомера. Для достижения указанных целей были поставлены следующие **задачи**:

1. Провести сравнительный анализ зависимости конформационного состава и спектров КР ЭГ, 1,2-ПГ и 1,3-ПГ от длины молекулы и от строения углеродного скелета на примере изучаемых молекул, определить линии КР, которые могут быть использованы для структурного анализа этих соединений, оценить влияние межмолекулярных взаимодействий на конформационный состав и спектры КР ЭГ.
2. Определить изменения в конформационном составе молекул ЭГ и 1,3-ПГ в водных растворах при различных концентрациях гликоля, а также разработать КР-спектроскопический метод оценки содержаний компонентов раствора.
3. Выявить связи между молекулярной массой ПЭГ, конформационным составом молекул и спектрами КР.

4. Определить зависимость спектров КР каротиноидов от химической структуры и изомерного состава молекул, а также определить влияние на спектры КР *транс*-изомеров четырех каротиноидов: *альфа*-каротина, *бета*-каротина, *гамма*-каротина и ликопина, длины сопряжения и структуры боковых и концевых групп.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- Выполнен теоретический анализ зависимости спектров КР ЭГ, 1,2-ПГ и 1,3-ПГ от конформационного состава молекул при учёте всех стабильных конформаций. Определено влияние межмолекулярного взаимодействия на конформации молекул и спектры КР ЭГ во всем диапазоне фундаментальных колебаний.
- Методом спектроскопии КР определено влияние на конформационный состав молекул ЭГ и 1,3-ПГ в водных растворах содержания гликоля в водном растворе. Предложен КР-спектроскопический метод определения содержания ЭГ и 1,3-ПГ в водном растворе по отношению пиковых интенсивностей полосы валентных колебаний ОН связей и ряда линий гликолей, включая линии валентных колебаний СН₂ групп.
- Теоретически рассчитана зависимость спектров КР молекулы ПЭГ в наиболее вероятной конформации спирали 7_2 от длины молекулы. Методом спектроскопии КР показано, что в жидких и твердых образцах ПЭГ наиболее вероятной является молекулярная конформация спирали 7_2 .
- На основе теоретического анализа модифицированных молекул *бета*-каротина и ликопина установлено влияние структуры боковых и концевых групп каротиноидов на спектр КР.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

- Результаты исследований ЭГ, 1,2-ПГ и 1,3-ПГ и водных растворов ЭГ и 1,3-ПГ могут использоваться при диагностике продуктов химической и

косметической промышленности, содержащих эти гликоли, в том числе, криопротекторов и антифризов.

- Результаты исследований ПЭГ могут быть использованы как при анализе ПЭГ в составе лекарственных форм и косметических средств, так и при разработке новых продуктов, например, пегилированных лекарственных препаратов.
- Результаты исследований каротиноидов могут быть использованы при разработке методов определения содержания, химического и изомерного состава каротиноидов в биотканях, продуктах питания, лекарственных и косметических препаратах.

Методы исследования, применяемые в работе, включали в себя два дополняющих друг друга метода: экспериментальные измерения спектров КР и квантово-химические расчёты структуры и спектров КР.

Экспериментальные спектры КР регистрировались с использованием нескольких спектрометров, при использовании длиннофокусных и короткофокусных объективов и при возбуждении спектров излучением с различными длинами волн: 473, 532, 633, 671 и 785 нм.

Для проведения расчётов применялась современная некоммерческая программа «Природа» [12], разработанная и поддерживаемая на Химическом факультете МГУ имени М.В.Ломоносова. Данная программа позволяет рассчитать на основе теории функционала плотности (ТФП) структуру стабильных конформаций молекул и спектры КР сложных органических молекул и молекулярных кластеров с использованием различных приближений.

На защиту выносятся следующие **основные положения**:

1. Присутствие в спектрах КР этиленгликоля и 1,3-пропиленгликоля линий около 800 см^{-1} свидетельствует о наличии молекул в *g₀и*-конформации

относительно торсионных углов O-C-C-O и O-C-C-C для этиленгликоля и 1,3-пропиленгликоля соответственно.

2. Наиболее вероятной конформацией молекул жидких и твёрдых полиэтиленгликолей при комнатной температуре является конформация спирали τ_2 .
3. В спектрах КР *цис*-изомеров *бета*-каротина наблюдаются сдвиги и расщепление полос валентных колебаний C-C и C=C связей около 1150 и 1520 см^{-1} по сравнению со спектром *транс*-изомера.
4. Полоса валентных колебаний C-C связей около 1150 см^{-1} в спектрах КР *транс*-изомеров каротиноидов сдвигается в низкочастотную область с ростом длины сопряжения или массы концевых групп и в высокочастотную область из-за наличия боковых CH_3 групп. Частота валентных колебаний C=C связей около 1520 см^{-1} в спектрах КР *транс*-изомеров каротиноидов определяется числом сопряженных C=C связей и уменьшается с увеличением длины сопряжения.
5. Интенсивности полос валентных колебаний C-C и C=C связей каротиноидов увеличиваются с ростом длины сопряжения или массы концевых групп. Наличие заместителей (боковых CH_3 групп) в полиеновой цепи приводит к расщеплению и уменьшению интенсивностей полос валентных колебаний C-C и C=C связей.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением общепризнанных методик спектроскопии КР с использованием современного оборудования; высокой воспроизводимостью экспериментальных спектров КР, согласием экспериментальных данных с результатами квантово-химических расчётов.

Личный вклад автора включает регистрацию спектров КР автором лично либо при его непосредственном участии, проведение квантово-химических расчётов структуры и спектров КР исследуемых молекул. Лично автором разработана

программа для уширения линий в рассчитанных спектрах КР, которая применялась для получения всех представленных теоретических спектров КР. Подготовка текстов статей и тезисов была выполнена лично автором либо при непосредственном участии автора.

Апробация работы проводилась на 18 российских и международных конференциях, среди которых: XXII Международная молодежная научная школа “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия” (2018 год), Школа-конференция молодых учёных "Прохоровские недели" (2019, 2020, 2021 годы), XVth International Conference on Molecular Spectroscopy (2019 год), International School for Junior Scientists and Students on Optics, Laser Physics & Biophotonics (2019 и 2021 годы), Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ» (2020 и 2021 годы), International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS) (2021 год), International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT) (2021 год).

Основные результаты диссертации **опубликованы** в 7 печатных работах, полный список которых приведён в конце автореферата, в том числе, в 6 статьях, включенных в перечень рецензируемых научных изданий ВАК.

Объем и структура диссертации. Работа изложена на 141 странице и состоит из введения, литературного обзора, главы, посвящённой описанию исследуемых образцов и методов исследований, 4 глав, содержащих результаты и их обсуждение, заключения, описания апробации работы, списка статей, опубликованных автором по теме диссертации, и списка литературы, включающего 161 источник. Диссертационная работа иллюстрирована 13 таблицами и 47 рисунками.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи исследования, обоснованы научная новизна и научно-практическая

значимость полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту, и описан личный вклад автора в решение поставленных задач.

Первая глава содержит литературный обзор результатов теоретических и экспериментальных исследования структуры и спектров КР изучаемых в диссертационной работе веществ. Описаны основные особенности структуры молекул пентана, ЭГ, 1,2-ПГ и 1,3-ПГ, ПЭГ и каротиноидов: *альфа*-, *бета*-, *гамма*-каротинов и ликопина. Проанализированы результаты экспериментальных исследований структуры изучаемых веществ, полученные различными методами, включая рентгеноструктурный анализ, исследование дифракции электронов и колебательную спектроскопию, а также результаты расчётов структуры и энергий молекул в различных конформациях различными методами, включая метод функционала плотности. Описаны опубликованные результаты исследований спектров КР изучаемых веществ.

Во **второй главе** приводится описание экспериментальных установок для записи спектров КР и условий регистрации спектров, информация об исследуемых образцах, о программе «Природа», с помощью которой производились квантово-химические расчёты, параметрах расчётов, а также о методике уширения рассчитанных спектров КР для визуального сравнения с экспериментальными спектрами.

В **третьей главе** описаны процедура и результаты подбора параметров для квантово-химических расчётов структуры и спектров КР на примере молекулы пентана. Для решения этой задачи были рассчитаны структуры, содержания и спектры КР молекул пентана во всех стабильных конформациях. Теоретический спектр КР жидкого пентана был получен путем сложения спектров КР молекул во всех стабильных конформациях с весовыми коэффициентами, учитывающими рассчитанные содержания молекул в различных конформациях при температуре 298 К. Оптимальные параметры расчётов с помощью программы «Природа» были

определены на основе сравнения рассчитанных значений валентных углов и длин связей в молекуле пентана с экспериментальными литературными данными и при сравнении рассчитанных и экспериментальных спектров КР.

Четвертая глава посвящена теоретическим и экспериментальным исследованиям гликолей: ЭГ, 1,2-ПГ и 1,3-ПГ, а также экспериментальным исследованиям водных растворов ЭГ и 1,3-ПГ.

В **разделе 4.1** описаны результаты теоретических и экспериментальных исследований конформационного состава и спектров КР ЭГ, 1,2-ПГ и 1,3-ПГ. Приводятся полученные автором поляризованные и неполяризованные экспериментальные спектры КР гликолей, обсуждаются отличительные особенности спектров исследуемых веществ. В частности, в спектрах КР всех трех исследуемых гликолей, зарегистрированных при комнатной температуре, присутствуют интенсивные линии около 800 см^{-1} , анализ которых позволяет надежно отличить как ЭГ и ПГ, так и структурные изомеры ПГ между собой.

Приведены результаты расчётов структуры, содержаний и спектров КР молекул ЭГ, 1,2-ПГ и 1,3-ПГ во всех стабильных конформациях, проведено сравнение с опубликованными теоретическими и экспериментальными данными. Рассчитанный порядок возрастания энергий трёх наиболее вероятных конформаций молекулы ЭГ хорошо совпадает с порядком, представленным авторами в статьях [13–22]. Полученный результат для трех наиболее вероятных конформаций молекулы 1,2-ПГ совпадает с результатами авторов статей [17,18,23–25]. Выводы о двух наиболее вероятных конформациях молекулы 1,3-ПГ соответствуют результатам работ [13,22,26–28].

Анализ рассчитанных спектров КР ЭГ показал, что полосы около 800 см^{-1} присутствуют в спектрах молекул в конформациях типа xGy и $xG'y$ (x и y обозначают конформеры t , g или g') и отсутствуют в спектрах молекул в

конформациях типа xTu . Эта отличительная особенность может быть использована для определения конформационного состава молекул ЭГ по спектрам КР.

Аналогичный результат был получен для спектров КР молекулы 1,3-ПГ в различных конформациях. Линии КР в области около 800 см^{-1} не наблюдаются только в спектрах молекул 1,3-ПГ в конформациях типа $xTTu$, в то время как в спектрах молекул в остальных конформациях наблюдаются интенсивные линии в этой области. В отличие от ЭГ и 1,3-ПГ, в случае 1,2-ПГ интенсивная линия в диапазоне около 800 см^{-1} наблюдается в спектрах КР для всех стабильных конформаций.

Были смоделированы спектры КР жидких ЭГ, 1,2-ПГ и 1,3-ПГ с учётом содержаний молекул во всех стабильных конформациях. Рассчитанные спектры описывают основные полосы в экспериментальных спектрах КР этих гликолей. Однако сравнение рассчитанных и экспериментальных спектров показало, что ряд особенностей спектров гликолей, прежде всего в области $2600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, не может быть объяснен теоретически без учёта межмолекулярных взаимодействий.

Для исследования влияния межмолекулярных взаимодействий на структуру и спектры КР был проведен расчёт молекулярных кластеров, состоящих из 2, 4 и 10 молекул ЭГ. Установлено, что структуры конформеров молекул в кластерах значительно искажены по сравнению с соответствующими структурами, полученными при расчётах для одной молекулы. Рассчитанные спектры КР молекулярных кластеров значительно отличались от взвешенных сумм рассчитанных спектров изолированных молекул во всех стабильных конформациях. Показано, что увеличение числа молекул в кластере приводит к значительному улучшению согласия рассчитанных и экспериментальных спектров. Однако был сделан вывод о том, что рассмотрение молекулярных кластеров, состоящих из 2-10 молекул, недостаточно для точного описания спектров КР гликолей, и необходимо анализировать более крупные молекулярные кластеры.

В разделе 4.2 приведены результаты экспериментальных исследований спектров КР водных растворов ЭГ и 1,3-ПГ с мольным содержанием гликолей в диапазоне от 10 до 90% с шагом 10%. В диапазоне от 2800 до 3800 см^{-1} в спектрах ЭГ, 1,3-ПГ и воды присутствует широкая и интенсивная полоса, отвечающая валентным колебаниям ОН связей. В этой же области наблюдаются интенсивные линии ЭГ и 1,3-ПГ, соответствующие валентным колебаниям СН_2 групп, лишь незначительно перекрывающиеся с полосой валентных колебаний ОН связей. Было установлено, что отношения интенсивностей полос валентных колебаний ОН связей и валентных колебаний СН_2 групп линейно зависят от отношения мольных содержаний компонентов водных растворов ЭГ и 1,3-ПГ. Высокая интенсивность, незначительное перекрытие полос и линейная зависимость отношений интенсивностей полос валентных колебаний ОН связей и валентных колебаний СН_2 групп от отношения содержаний компонентов раствора позволили предложить простой и удобный КР-спектроскопический метод определения содержания гликолей в водном растворе.

Анализ спектров КР растворов показал отсутствие зависимости относительных интенсивностей и положений линий около 800 см^{-1} от содержания гликоля, что свидетельствует об отсутствии заметных изменений в конформационном составе молекул гликолей при растворении в воде. Кроме того, этот вывод был дополнительно подтвержден линейной зависимостью отношений интенсивностей полосы валентных колебаний ОН связей и линий КР гликолей в диапазоне около 800 см^{-1} от отношения мольных содержаний компонентов растворов.

В пятой главе приводятся результаты исследований полиэтиленгликолей (ПЭГ). Были записаны спектры КР серии ПЭГ с различной молекулярной массой – от 400 до 40000 Да. Обнаружено, что наиболее сильные отличия в спектрах ПЭГ с различной молекулярной массой наблюдаются для жидких и твердых образцов. Были рассчитаны структуры и спектры КР молекулы ПЭГ-9 с 9 мономерными звеньями в двух конформациях: спирали 7_2 ($g'G(TTG)_8g'$) и *транс*-конформации

(tT_{25t}), которые были экспериментально обнаружены в образцах твердых ПЭГ методом рентгеноструктурного анализа [29,30]. Молекула ПЭГ-9 соответствует экспериментально исследованному образцу ПЭГ400 с молекулярной массой 400 Да.

Сравнение рассчитанных спектров КР ПЭГ-9 и экспериментальных спектров КР ПЭГ400 позволило сделать вывод о том, что в жидком при комнатной температуре образце ПЭГ400 молекулы находятся преимущественно в конформации спирали 7_2 (Рисунок 1).

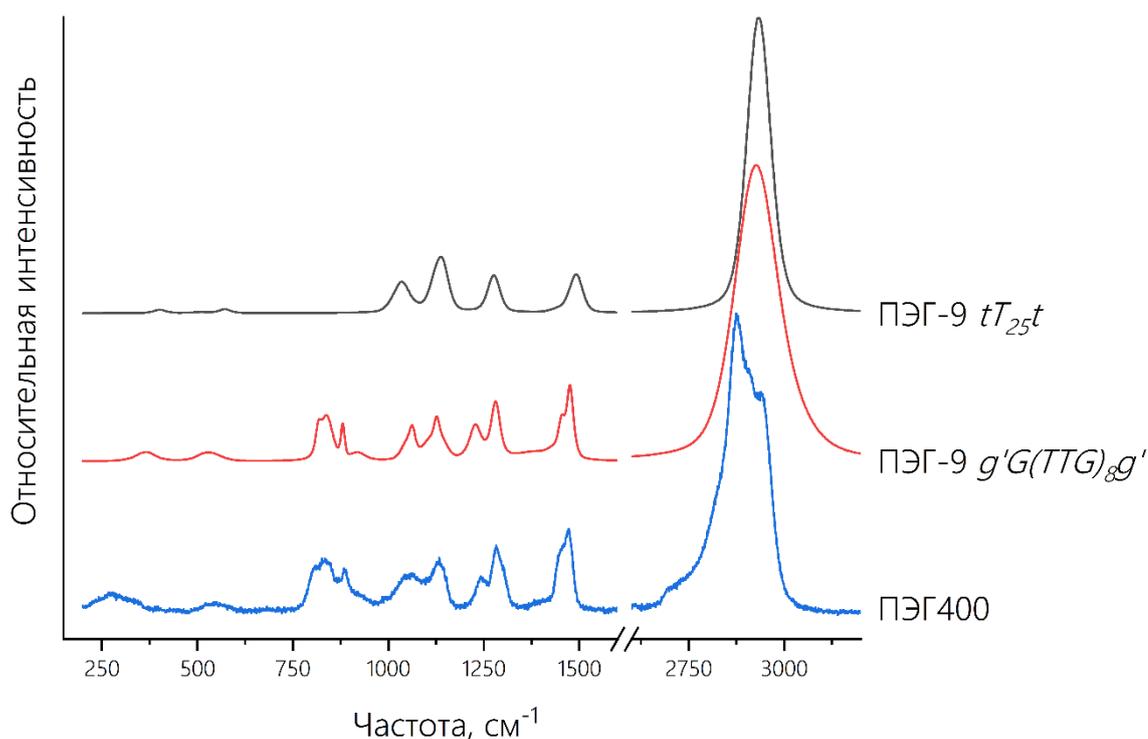


Рисунок 1. Экспериментальный спектр КР ПЭГ400, рассчитанный спектр КР ПЭГ-9 в наиболее вероятной конформации $g'G(TTG)g'$ и в конформации tT_{25t} .

Для исследования зависимости спектров КР ПЭГ от молекулярной массы были рассчитаны структуры и спектры КР молекул ПЭГ в конформации спирали 7_2 с

различным количеством мономерных звеньев – от 2 до 10. Обнаружено, что в их спектрах КР присутствуют линии около 830, 1100 и 1470 см^{-1} , положения максимумов которых монотонно зависят от числа мономерных звеньев в цепи ПЭГ.

Шестая глава посвящена исследованию спектров КР каротиноидов на примере *альфа*-, *бета*-, *гамма*-каротинов и ликопина.

В **разделе 6.1** приводятся записанные автором диссертации экспериментальные спектры КР кристаллического *бета*-каротина при длинах волн возбуждающего излучения 473, 633, 671 и 785 нм. Показано, что положения и относительные интенсивности линий в спектрах КР кристаллического *бета*-каротина слабо зависят от длины волны возбуждающего излучения для исследованного диапазона.

Приведены результаты расчётов спектров КР изомеров *бета*-каротина: *транс*-изомера и *цис*-изомеров с одной *цис*-связью. Обнаружено, что спектр КР *транс*-изомера *бета*-каротина хорошо описывает экспериментальный спектр кристаллического *бета*-каротина. Показано, что положения и интенсивности полос валентных колебаний С-С и С=С связей в спектрах КР молекул *цис*-изомеров *бета*-каротина немонотонно зависят от положения *цис*-связи в молекуле (Рисунок 2).

Немонотонность изменений в спектрах КР изомеров *бета*-каротина также подтверждается экспериментальными результатами работ [31,32] и рассчитанными значениями положений полос валентных колебаний С-С и С=С связей, опубликованными в работе [33].

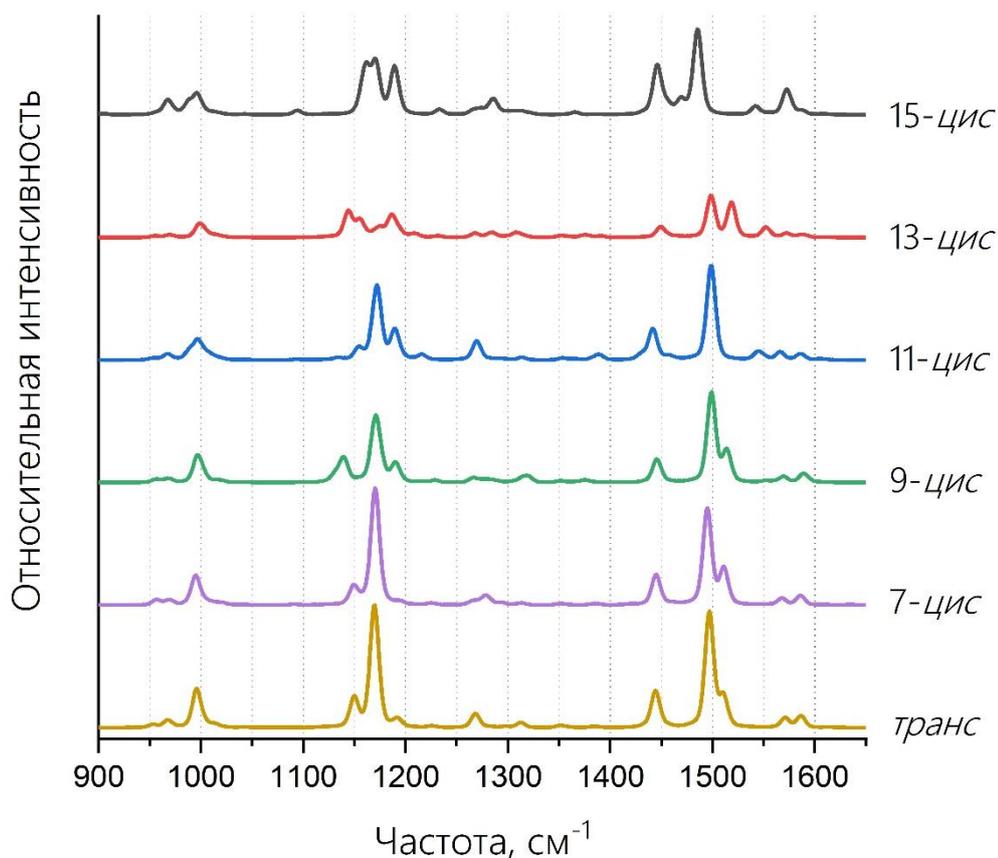


Рисунок 2. Рассчитанные спектры КР изомеров *бета*-каротина в диапазоне 900-1650 см^{-1} .

В разделе 6.2 приведены результаты расчётов спектров КР *транс*-изомеров молекул *альфа*-, *бета*-, *гамма*-каротинов и ликопина, а также модифицированных молекул *бета*-каротина и ликопина, в которых боковые и/или концевые группы замещались атомами Н и группами CH_3 соответственно. Расчёты проводились с целью исследования зависимости спектров КР каротиноидов от длины сопряжения, наличия боковых групп и структуры концевых групп.

На примере анализируемых каротиноидов показано, что положение полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ связей зависит в основном от длины сопряжения, и частота этой полосы уменьшается с увеличением длины сопряжения. Этот вывод также подтвержден при анализе модифицированных молекул *бета*-каротина и ликопина при замещении концевых групп CH_3 группами. Слабая зависимость

положения полосы валентных колебаний C=C связей от структуры боковых и концевых групп позволяет использовать эту полосу для оценки длины сопряжения различных молекул, содержащих полиеновые цепи.

Обнаружено, что полоса валентных колебаний C-C связей сдвигается в низкочастотную область с ростом длины сопряжения или массы концевых групп и в высокочастотную область в случае наличия боковых CH₃ групп. Интенсивности полос валентных колебаний C-C и C=C связей увеличиваются с ростом длины сопряжения или массы концевых групп. Наличие заместителей (боковых CH₃ групп) в полиеновой цепи приводит к искривлению углеродного скелета молекул каротиноидов, расщеплению и уменьшению интенсивностей полос валентных колебаний C-C и C=C связей.

Заключение

Основные результаты настоящей диссертационной работы могут быть сформулированы следующим образом:

- 1) На основе расчётов конформационного состава и спектров КР методом ТФП продемонстрировано, что линии КР в области около 800 см⁻¹ являются маркерами присутствия молекул ЭГ в конформациях типа xGu или $xG'u$, где x и y могут быть t , g или g' . В жидком ЭГ содержание молекул в конформациях типа xGu или $xG'u$ значительно превышает содержание молекул в конформациях типа xTu . Молекулы 1,3-ПГ в конформациях типа $xTtu$ можно отличить от молекул в других конформациях по отсутствию линий КР в области около 800 см⁻¹. Анализ дублета линий КР в области около 800 см⁻¹ позволяет различать между собой два изомера ПГ: 1,2-ПГ и 1,3-ПГ.
- 2) Установлено, что молекулы жидких и твёрдых ПЭГ при комнатной температуре находятся в наиболее выгодной по энергии конформации $g'G(TTG)_ng'$ (конформации спирали 7_2). Показано, что содержание молекул ПЭГ в *транс*-конформации является незначительным сравнительно с

наиболее вероятной конформацией как по оценкам с использованием величин энергий молекул, полученных методом ТФП, так и по результатам сравнения рассчитанных и экспериментальных спектров КР. На основе расчётов определено, что положения максимумов линий КР ПЭГ около 830, 1100 и 1470 см^{-1} наиболее сильно зависят от длины молекулы.

- 3) На основе расчётов методом ТФП определено, что положения и интенсивности полос валентных колебаний С-С и С=С связей в спектрах КР *бета*-каротина зависят от типа изомера.
- 4) На основе расчётов методом ТФП показано, что для *транс*-изомеров каротиноидов положение полосы валентных колебаний С=С связей определяется длиной сопряжения, и частота этой полосы уменьшается с увеличением длины сопряжения.
- 5) На основе расчётов методом ТФП продемонстрировано, что положение полосы валентных колебаний С-С связей зависит от длины сопряжения и структуры концевых и боковых групп. В случае *транс*-изомеров каротиноидов эта полоса сдвигается в низкочастотную область с ростом длины сопряжения или массы концевых групп и в высокочастотную область из-за наличия боковых СН_3 групп.
- 6) На основе расчётов методом ТФП установлено, что интенсивности полос валентных колебаний С-С и С=С связей молекул каротиноидов увеличиваются с ростом длины сопряжения или массы концевых групп. Наличие заместителей (боковых СН_3 групп) в полиеновой цепи приводит к искривлению углеродного скелета этих молекул, расщеплению и уменьшению интенсивностей полос валентных колебаний С-С и С=С связей.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

- 1) Kuznetsov S.M., **Novikov V.S.**, Sagitova E.A., Ustynyuk L.Y., Glikin A.A., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Y., Pashinin P.P. Raman spectra of n -pentane, n -hexane, and n -octadecane: experimental and density functional theory (DFT) study. // *Laser Phys.*, – 2019. – V. 29, N. 8. – P. 085701.
- 2) Kuzmin V.V., **Novikov V.S.**, Ustynyuk L.Y., Prokhorov K.A., Sagitova E.A., Nikolaeva G.Y. Raman spectra of polyethylene glycols: Comparative experimental and DFT study. // *J. Mol. Struct.* – 2020. – V. 1217, N. 2016. – P. 128331.
- 3) **Novikov V.S.**, Kuzmin V.V., Kuznetsov S.M., Darvin M.E., Lademann J., Sagitova E.A., Ustynyuk L.Y., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Y. DFT study of Raman spectra of polyenes and β -carotene: Dependence on length of polyene chain and isomer type. // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, – 2021. – V. 255. – P. 119668.
- 4) Kuzmin V.V., **Novikov V.S.**, Sagitova E.A., Ustynyuk L.Y., Prokhorov K.A., Ivchenko P.V., Nikolaeva G.Y. Correlations among the Raman spectra and the conformational compositions of ethylene glycol, 1,2- and 1,3-propylene glycols. // *J. Mol. Struct.*, – 2021. V. 1243 – P. 130847.
- 5) **Новиков В.С.**, Кузнецов С.М., Кузьмин В.В., Прохоров К.А., Сагитова Е.А., Дарвин М.Е., Ладеманн Ю., Устынюк Л.Ю., Николаева Г.Ю. Анализ природных и синтетических соединений, содержащих полиеновые цепи, методом спектроскопии комбинационного рассеяния. // Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки. – 2021. – Т. 500, № 1. – С. 26–33.
- 6) **Novikov V.S.**, Kuzmin V.V., Darvin M.E., Lademann J., Sagitova E.A., Prokhorov K.A., Ustynyuk L.Y., Nikolaeva G.Y. Relations between the Raman spectra and molecular structure of selected carotenoids: DFT study of α -carotene, β -carotene, γ -carotene and lycopene. // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, – 2022. – V. 270. – P. 120755.

- 7) **Новиков В. С.**, Николаева Г. Ю., Конформационная изомерия и спектр КР пентана: квантово-химическое моделирование и эксперимент. // Сборник статей XXII Международной молодежной научной школы "Когерентная оптика и оптическая спектроскопия", – 2018, – С. 103-106

Список литературы

1. Smith E., Dent G. Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach. // Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach. Chichester, UK, – 2004. 210 p.
2. de Veij M., Vandenabeele P., De Beer T., Remon J.P., Moens L. Reference database of Raman spectra of pharmaceutical excipients. // J. Raman Spectrosc. – 2009. – V. 40, N. 3. – P. 297–307.
3. Rodriguez J.D., Westenberger B.J., Buhse L.F., Kauffman J.F. Quantitative Evaluation of the Sensitivity of Library-Based Raman Spectral Correlation Methods. // Anal. Chem. – 2011. – V. 83, N. 11. – P. 4061–4067.
4. Darvin M.E., Sterry W., Lademann J., Vergou T. The Role of Carotenoids in Human Skin. // Molecules. – 2011. – V. 16, N. 12. – P. 10491–10506.
5. Choe C., Schleusener J., Lademann J., Darvin M.E. Human skin in vivo has a higher skin barrier function than porcine skin ex vivo-comprehensive Raman microscopic study of the stratum corneum. // J. Biophotonics. – 2018. – V. 11, N. 6. – P. e201700355.
6. Osterrothová K., Culka A., Němečková K., Kaftan D., Nedbalová L., Procházková L., Jehlička J. Analyzing carotenoids of snow algae by Raman microspectroscopy and high-performance liquid chromatography. // Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. – 2019. – V. 212. – P. 262–271.
7. Rygula A., Oleszkiewicz T., Grzebelus E., Pacia M.Z., Baranska M., Baranski R. Raman, AFM and SNOM high resolution imaging of carotene crystals in a model carrot cell system. // Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. Elsevier B.V., – 2018. – V. 197. – P. 47–55.

8. Zheng M., Bi J., Chen Y., Wang H., Zhou M. Fluorescence-enhanced second harmonic normal Raman scattering in β -carotene. // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* Elsevier B.V., – 2020. – V. 239. – P. 118494.
9. Darvin M.E., Gersonde I., S. Ey, N. N. Brandt, H. Albrecht, S. A. Gonchukov, W. Sterry and J.L. Noninvasive Detection of beta-Carotene and Lycopene in Human Skin using Raman Spectroscopy. // *Laser Phys.* – 2004. – V. 14, N. 2. – P. 231–233.
10. Darvin M.E., Brandt N.N., Lademann J. Photobleaching as a method of increasing the accuracy in measuring carotenoid concentration in human skin by raman spectroscopy. // *Opt. Spectrosc. (English Transl. Opt. i Spektrosk.* – 2010. – V. 109, N. 2. – P. 205–210.
11. Braune M., Maiwald M., Darvin M.E., Eppich B., Sumpf B., Lademann J., Tränkle G., Trankle G., Tränkle G. Shifted excitation resonance Raman difference spectroscopy system suitable for the quantitative in vivo detection of carotenoids in human skin. // *Laser Phys. Lett.* – 2018. – V. 15, N. 11. – P. 115601.
12. Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing. // *Russ. Chem. Bull.* – 2005. – V. 54, N. 3. – P. 820–826.
13. Bultinck P., Goeminne A., Van de Vondel D. Ab initio conformational analysis of ethylene glycol and 1,3-propanediol. // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* – 1995. – V. 357, N. 1–2. – P. 19–32.
14. Kazerouni M.R., Hedberg L., Hedberg K. Conformational Analysis. 21. Ethane-1,2-diol. An Electron-Diffraction Investigation, Augmented by Rotational Constants and ab Initio Calculations, of the Molecular Structure, Conformational Composition, SQM Vibrational Force Field, and Anti-Gauche Energy. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119, N. 35. – P. 8324–8331.

15. Csonka G.I., Csizmadia I.G. Density functional conformational analysis of 1,2-ethanediol. // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – V. 243, N. 5–6. – P. 419–428.
16. Guvench O., MacKerell A.D. Quantum Mechanical Analysis of 1,2-Ethanediol Conformational Energetics and Hydrogen Bonding. // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110, N. 32. – P. 9934–9939.
17. Lomas J.S. ¹H NMR spectra of ethane-1,2-diol and other vicinal diols in benzene: GIAO/DFT shift calculations. // *Magn. Reson. Chem.* – 2013. – V. 51, N. 1. – P. 32–41.
18. Klein R.A. Ab initio conformational studies on diols and binary diol-water systems using DFT methods. Intramolecular hydrogen bonding and 1:1 complex formation with water. // *J. Comput. Chem.* – 2002. – V. 23, N. 6. – P. 585–599.
19. Nagy P.I., Dunn W.J., Alagona G., Ghio C. Theoretical calculations on 1,2-ethanediol. Gauche-trans equilibrium in gas-phase and aqueous solution. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113, N. 18. – P. 6719–6729.
20. Howard D.L., Jørgensen P., Kjaergaard H.G. Weak Intramolecular Interactions in Ethylene Glycol Identified by Vapor Phase OH–Stretching Overtone Spectroscopy. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127, N. 48. – P. 17096–17103.
21. Cramer C.J., Truhlar D.G. Quantum Chemical Conformational Analysis of 1, 2-Ethanediol: Correlation and Solvation Effects on the Tendency To Form Internal Hydrogen Bonds in the Gas Phase and in Aqueous Solution. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116, N. 9. – P. 3892–3900.
22. Cheng Y.-L., Chen H.-Y., Takahashi K. Theoretical Calculation of the OH Vibrational Overtone Spectra of 1- n Alkane Diols (n = 2–4): Origin of Disappearing Hydrogen-Bonded OH Peak. // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – V. 115, N. 22. – P. 5641–5653.

23. Lovas F.J., Plusquellic D.F., Pate B.H., Neill J.L., Muckle M.T., Remijan A.J. Microwave spectrum of 1,2-propanediol. // *J. Mol. Spectrosc.* – 2009. – V. 257, N. 1. – P. 82–93.
24. Arenas B.E., Gruet S., Steber A.L., Schnell M. A global study of the conformers of 1,2-propanediol and new vibrationally excited states. // *J. Mol. Spectrosc.* – 2017. – V. 337. – P. 9–16.
25. Bossa J.-B., Ordu M.H., Müller H.S.P., Lewen F., Schlemmer S. Laboratory spectroscopy of 1, 2-propanediol at millimeter and submillimeter wavelengths. // *Astron. Astrophys.* – 2014. – V. 570. – P. A12.
26. Lomas J.S. ¹H NMR spectra of alkane-1,3-diols in benzene: GIAO/DFT shift calculations. // *Magn. Reson. Chem.* – 2013. – V. 51, N. 8. – P. 469–481.
27. Shagidullin R.R., Chernova A. V., Plyamovatyi A.K., Shagidullin R.R. Intramolecular hydrogen bonding and conformation of 1,3-propanediol. // *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* – 1991. – V. 40, N. 10. – P. 1993–1999.
28. Vázquez S., Mosquera R.A., Rios M.A., Van Alsenoy C. Ab initio-gradient optimized molecular geometry and conformational analysis of 1,3-propanediol at the 4-21G level. // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* – 1988. – V. 181, N. 1–2. – P. 149–167.
29. Takahashi Y., Tadokoro H. Structural Studies of Polyethers, $(-(\text{CH}_2)_m\text{-O-})_n$. X. Crystal Structure of Poly(ethylene oxide). // *Macromolecules.* – 1973. – V. 6, N. 5. – P. 672–675.
30. Takahashi Y., Sumita I., Tadokoro H. Structural studies of polyethers. IX. Planar zigzag modification of poly(ethylene oxide). // *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.* – 1973. – V. 11, N. 11. – P. 2113–2122.

31. Koyama Y., Kito M., Takii T., Saiki K., Tsukida K., Yamashita J. Configuration of the carotenoid in the reaction centers of photosynthetic bacteria. Comparison of the resonance Raman spectrum of the reaction center of *Rhodospseudomonas sphaeroides* G1C with those of cis-trans isomers of β -carotene. // *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.* – 1982. – V. 680, N. 2. – P. 109–118.
32. Koyama Y., Takatsuka I., Nakata M., Tasumi M. Raman and infrared spectra of the all-trans, 7-cis, 9-cis, 13-cis and 15-cis isomers of β -carotene: Key bands distinguishing stretched or terminal-bent configurations from central-bent configurations. // *J. Raman Spectrosc.* – 1988. – V. 19, N. 1. – P. 37–49.
33. Cerón-Carrasco J.P., Bastida A., Zúñiga J., Requena A., Miguel B. Density Functional Theory Study of the Stability and Vibrational Spectra of the β -Carotene Isomers. // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – V. 113, N. 36. – P. 9899–9907.