

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ ФИЗИКИ ИМ. А.М. ПРОХОРОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» (ИОФ РАН)



На правах рукописи

Новиков Василий Сергеевич

Спектроскопия комбинационного рассеяния света каротиноидов и гликолей:
экспериментальное исследование и численное моделирование

01.04.07 Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук

Николаева Гульнара Юрьевна

Научный консультант:

доктор химических наук

Устынюк Лейла Юрьевна

Москва, 2022

Оглавление:

Введение.....	4
Список сокращений	10
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1. Пентан	11
1.2. Этиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль и 1,3-пропиленгликоль.....	12
1.3. Водные растворы этиленгликоля и 1,3-пропиленгликоля.....	17
1.4. Полиэтиленгликоли	19
1.5. Каротиноиды и их изомеры: <i>альфа</i> -каротин, <i>бета</i> -каротин, <i>гамма</i> -каротин и ликопин	22
Глава 2. Образцы и методы исследования.....	29
2.1. Образцы.....	29
2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света.....	29
2.3. Квантово-химическое моделирование	32
Глава 3. Определение оптимальных параметров расчёта структуры и спектров КР при использовании программы «Природа» на примере молекулы пентана.....	35
Глава 4. Гликоли.....	46
4.1. Этиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль и 1,3-пропиленгликоль.....	46
4.2. Водные растворы ЭГ и 1,3-ПГ	69
Глава 5. Полиэтиленгликоли.....	80
Глава 6. Каротиноиды.....	95
6.1. Исследование зависимости спектральных характеристик от типа изомера	95

6.2. Исследование зависимости спектров КР каротиноидов от длины сопряжения, наличия боковых групп и структуры концевых групп на примере <i>альфа</i> -, <i>бета</i> -, <i>гамма</i> -каротинов и ликопина.....	107
Заключение	120
Благодарности.....	122
Апробация работы.....	123
Список работ, опубликованных по теме диссертации	126
Список литературы	128

Введение

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 γ_2 от длины молекулы. Методом спектроскопии КР показано, что в жидких и твердых образцах ПЭГ наиболее вероятной является молекулярная конформация спирали γ_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.

В работе использовались два дополняющих друг друга метода исследований: 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. Расчёты проводились с использованием ТФП, функционала и набора базисных функций, определенных как оптимальные при расчётах спектров КР нормальных алканов.

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 *g_{OH}*-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 7_2 .

3. В спектрах КР *цис*-изомеров *бета*-каротина наблюдаются сдвиги и расщепление полос валентных колебаний С-С и С=С связей около 1150 и 1520 см⁻¹ по сравнению со спектром *транс*-изомера.
4. Полоса валентных колебаний С-С 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 СН₃ групп. Частота валентных колебаний С=С связей около 1520 см⁻¹ в спектрах КР *транс*-изомеров каротиноидов определяется числом сопряженных С=С связей и уменьшается с увеличением длины сопряжения.
5. Интенсивности полос валентных колебаний С-С и С=С связей каротиноидов увеличиваются с ростом длины сопряжения или массы концевых групп. Наличие заместителей (боковых СН₃ групп) в полиеновой цепи приводит к расщеплению и уменьшению интенсивностей полос валентных колебаний С-С и С=С 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.

Список сокращений

КР – комбинационное рассеяние

ЭГ – этиленгликоль

ПГ – пропиленгликоль

ПЭГ – полиэтиленгликоль

RSA – Raman Scattering Activity

ТФП – теория функционала плотности

МД – молекулярная динамика

ИК – инфракрасный

УФ – ультрафиолет

PBE – Perdew–Burke–Ernzerhof

mPBE – modified Perdew–Burke–Ernzerhof

PBE0 – Perdew–Burke–Ernzerhof 0

OLYP – Optimized Lee–Yang–Parr

BLYP – Becke, Lee–Yang–Parr

B3LYP – Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr

МГУ – Московский Государственный Университет

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Пентан

Нормальный пентан $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ был выбран в качестве модельного объекта для определения оптимальных параметров расчёта структуры и спектров КР всех исследуемых в работе веществ при использовании программы «Природа» [12] (Раздел «2.3. Квантово-химическое моделирование»). Подробное описание параметров расчётов приведено в разделе.

Спектр КР пентана хорошо исследован, и большинство линий КР надёжно отнесены [13–17]. Кроме того, опубликованы данные о величинах длин связей и валентных углов в молекуле пентана, полученные методами дифракции электронов для газовой фазы [18] и рентгеноструктурного анализа для кристаллической фазы [19]. Это позволяет провести сравнение не только рассчитанных и экспериментальных спектров КР, но и величин длин связей и валентных углов для молекулы пентана.

Молекула пентана может находиться в девяти стабильных конформациях, но только четыре из них уникальны по энергии и колебательным спектрам. Традиционно стабильные конформации пентана обозначаются двумя буквами XU , где X и U могут быть T , G^+ и G^- , обозначающие соответственно следующие конформеры относительно торсионного угла C-C-C-C : *транс*-конформер, *гош*-конформер при вращении вокруг C-C связи по часовой стрелки и *гош*-конформер при вращении вокруг C-C связи против часовой стрелке. Подробное описание всех стабильных конформаций пентана приведено далее в разделе.

Наиболее важные результаты исследования спектра КР пентана приведены в работе [20], в которой на основе расчётов в приближении поля валентных сил было проведено отнесение экспериментально наблюдаемых линий КР пентана для двух конформаций: полностью *транс*-конформации (TT) и конформации с одним *гош*-

конформером (*TG*). Эти данные были использованы для дополнительной проверки выбранных параметров расчёта в программе «Природа».

1.2. Этиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль и 1,3-пропиленгликоль

Этиленгликоль (ЭГ, $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$), 1,2-пропиленгликоль (1,2-ПГ, $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OH}$) и 1,3-пропиленгликоль (1,3-ПГ, $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) широко используются в химической, пищевой, фармацевтической и косметической промышленности. 1,2-ПГ и 1,3-ПГ являются структурными изомерами, а линейные молекулы ЭГ и 1,3-ПГ отличаются по длине на одну CH_2 группу. Эти отличия в структуре приводят к различным физико-химическим свойствам и колебательным спектрам ЭГ, 1,2-ПГ и 1,3-ПГ.

Вследствие различий в структуре количество стабильных конформаций молекул ЭГ, 1,2-ПГ и 1,3-ПГ различно. Для молекулы ЭГ возможны 27 стабильных конформаций, из которых только 10 уникальны по структуре и колебательным спектрам, а остальные получаются из этих 10 поворотом и (или) отражением. Молекула 1,2-ПГ не имеет элементов симметрии и содержит хиральный атом углерода. Для каждого энантиомера 1,2-ПГ возможны 27 стабильных конформаций, и среди них все уникальны по структуре и колебательным спектрам. Для молекулы 1,3-ПГ существуют 81 стабильная конформация, из которых только 25 уникальны по структуре и колебательным спектрам. Энергии молекул в различных конформациях сильно отличаются, что приводит к тому, что некоторые конформации намного более вероятны, чем другие.

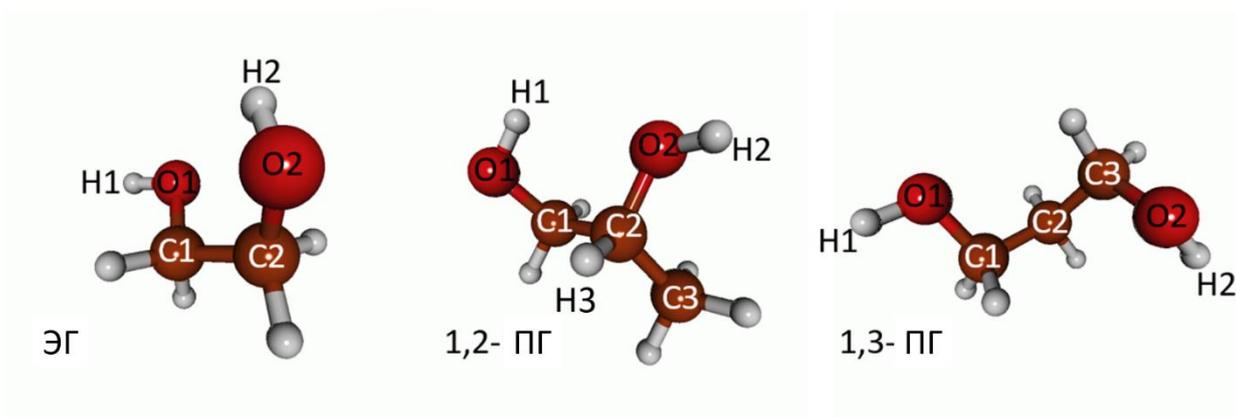


Рисунок 1. Химическая структура молекул ЭГ, 1,2-ПГ и 1,3-ПГ.

Общепринятые обозначения конформаций молекулы ЭГ состоят из трех букв. Первая и третья строчные буквы обозначают торсионные углы H1-O1-C1-C2 и C1-C2-O2-H2 (*транс* (*t*), *гош* (*g*) или *гош'* (*g'*)) соответственно, используя следующую нумерацию атомов в скелете молекулы: H1-O1-C1-C2-O2-H2 (Рисунок 1). Вторая заглавная буква (*T*, *G* или *G'*) обозначает торсионный угол O1-C1-C2-O2 . Буквы *g* и *G* - это *гош*-конформеры, соответствующие вращению связей по часовой стрелке, а буквы *g'* и *G'* - *гош'*-конформеры, соответствующие вращению против часовой стрелки.

Конформационный состав и межмолекулярные взаимодействия молекул ЭГ изучались во многих работах [21–56]. Расчёты методом ТФП, моделирование методом Монте-Карло и методом молекулярной динамики (МД) показали, что среднее число водородных связей на одну молекулу в жидком ЭГ немного меньше четырех [39,45,51–53]. Авторы работы [51] исследовали структуру жидкого ЭГ методами рентгеноструктурного анализа и дифракции нейтронов при комнатной температуре и установили, что три соседние молекулы образуют три межмолекулярные водородные связи.

В ряде публикаций [29,34,44,51] приведены результаты теоретических исследований кластеров молекул ЭГ – димеров, тримеров и т.д. Хотя эти простые модели не могут полностью описать сложную структуру жидкого ЭГ, анализ кластеров молекул ЭГ может предоставить важную информацию о влиянии

межмолекулярных взаимодействий на конформационный состав и колебательные спектры.

В частности, авторы работы [34] применили различные методы квантовой химии, в том числе ТФП, для исследования структуры и колебательных спектров кластеров молекул ЭГ. Было обнаружено, что увеличение числа молекул в кластере приводит к низкочастотному сдвигу и расщеплению полосы валентных колебаний О-Н связей. В результате эта полоса в рассчитанных спектрах с увеличением числа молекул в кластере становится все более похожей на широкую и асимметричную полосу, наблюдаемую в экспериментальных спектрах.

Расчёты различными *ab initio* методами, опубликованные в работах [25,27,30,38,40,43,47–49,54], показали, что молекулы ЭГ в конформациях tGg' , gGg' и $g'Gg'$ имеют наименьшие энергии. Авторы работ [25,30,40,43,54] определили следующие наиболее устойчивые конформации ЭГ, расположенные в порядке возрастания их энергии: tGg' , gGg' , $g'Gg'$, tTt , tTg и gTg' . В работе [27] получен близкий порядок конформаций: tGg' , gGg' , $g'Gg'$, tTt , tGt и gGg .

На основе расчётов в приближении газовой фазы авторы работы [38] определили следующий порядок конформаций в порядке возрастания энергии молекулы: tGg' , gGg' , $g'Gg'$, tTg , gTg' и gGg . Используя различные модели растворителя, они показали, что в водных растворах ЭГ наиболее вероятными остаются первые три конформации, хотя относительное содержание молекул ЭГ в различных конформациях изменяется.

Используя метод Монте-Карло, авторы работ [26,37] получили следующий порядок конформаций молекул ЭГ в водном растворе в порядке возрастания энергии: tGg , gGg' , tGg' , tGt , tTt и gGg .

В работах [41,45,46] методом МД исследовали конформационный состав молекул жидкого ЭГ. По оценкам авторов этих работ, содержание молекул ЭГ в *транс*-конформации относительно торсионного угла О-С-С-О составляет порядка

20% по сравнению с содержанием молекул в *gou*-конформации относительно этого угла.

Авторы работы [39] представили моделирование структуры жидкого ЭГ при комнатной температуре для нескольких силовых полей методом МД и получили, что наилучшая модель предсказывает конформации *tGg* и *tGt* как наиболее вероятные для ЭГ.

Методы микроволновой спектроскопии [23,26,50,55], дифракции электронов для газовой фазы [25], спектроскопии ЯМР для раствора [24] и рентгеноструктурного анализа для жидкой фазы [51] подтвердили преобладание молекулярных конформаций *tGg'* и *gGg'* ЭГ. Авторы работы [40] опубликовали спектроскопическое исследование обертонов валентных колебаний ОН связей в газовой фазе ЭГ и наблюдали линии трех наиболее стабильных конформаций: *tGg'*, *gGg'* и *g'Gg'*.

В работах [42,56] был проведен рентгеноструктурный анализ кристаллического ЭГ. Было установлено, что в кристаллическом состоянии молекулы ЭГ находятся в конформации *tGg'*, а кристаллическая структура стабилизирована сетью межмолекулярных связей. Этот результат был подтвержден исследованием метода дифракции нейтронов [31].

В ряде работ сообщалось об исследованиях конформационного состава молекул ЭГ методом спектроскопии КР [21,22,28,33,35–37]. Однако авторы этих работ рассматривали только две конформации, «*gou*» и «*транс*», относительно торсионного угла О-С-С-О без учёта всех стабильных уникальных по структуре конформаций молекулы ЭГ.

Структура и колебательные спектры 1,2-ПГ и 1,3-ПГ изучены значительно меньше, чем в случае ЭГ. Подобно ЭГ, каждая конформация молекулы 1,2-ПГ описывается трёхбуквенным обозначением [42]. Пронумеруем атомы в молекулярном скелете следующим образом: Н1-О1-С1-С2-О2-Н2, где атом С1 относится к группе СН₂, атом С2 - к группе СН(СН₃) (Рисунок 1). Первая и третья

строчные буквы обозначения конформации молекулы 1,2-ПГ относятся к торсионным углам Н1-О1-С1-С2 и С1-С2-О2-Н2 соответственно. Вторая заглавная буква указывает торсионный угол О1-С1-С2-О2.

Автор работы [57] интерпретировал микроволновые спектры 1,2-ПГ в предположении, что наиболее устойчивыми конформациями молекулы 1,2-ПГ являются конформации $gG't$ и $g'Gt$.

В работе [58] представлены *ab initio* расчёты молекулярной геометрии и энергии для 23 стабильных конформаций молекулы 1,2-ПГ. Установлено, что конформации $g'Gt$, $gG't$, $tG'g$, tGg' , $g'G'g$ и $gG'g'$ имеют самые низкие энергии среди 27 стабильных конформаций молекулы 1,2-ПГ.

Авторы работ [59,60] повторили более ранние эксперименты [57] и расчёты [58] с использованием более совершенных методов *ab initio* расчётов и более современного оборудования. Как теоретические, так и экспериментальные исследования этих групп показали, что наиболее устойчивыми конформациями молекулы 1,2-ПГ являются $tG'g$, $gG't$, $g'G'g$, $g'Gt$, $gG'g'$ и tGg' . На основе *ab initio* расчётов авторы работ [27,48] расположили конформации 1,2-ПГ практически в том же порядке, какой был представлен в работах [59,60]. Единственное отличие заключалось в том, что конформации $g'Gt$ и $gG'g'$ поменялись местами.

Авторы работы [61] провели экспериментальные исследования микроволновых спектров 1,2-ПГ и пришли к выводу, что три наиболее выгодных по энергии конформации: $tG'g$, $gG't$ и $g'G'g$.

Публикации, в которых сообщалось бы о методических и систематических исследованиях спектров КР 1,2-ПГ, отсутствуют. Как следствие, до настоящего времени нет полного отнесения линий в спектрах КР 1,2-ПГ, а также методов спектроскопии КР для оценки содержания и конформационного состава этого соединения.

Стабильные конформации молекулы 1,3-ПГ обозначаются аналогично конформациям ЭГ, но каждое обозначение состоит из четырех букв [58]. Вторая и

третья заглавные буквы обозначают торсионные углы O1-C1-C2-C3 и C1-C2-C3-O2 (Рисунок 1). Как и в случае ЭГ, первая и последняя строчные буквы обозначают торсионные углы H1-O1-C1-C2 и C2-C3-O2-H2.

Авторы работ [27,43,54,58] опубликовали *ab initio* расчёты структуры и энергий молекулы 1,3-ПГ в различных конформациях. По результатам этих работ наиболее устойчивыми конформациями являются $gG'Gt$ и $gGG'g$. Расчёты конформационного состава 1,3-ПГ методами молекулярной механики, представленные в работе. [62], также подтверждают этот вывод.

Исследование методом дифракции электронов в газовой фазе 1,3-ПГ показало преобладание конформаций $xGG'y$ (где $x, y = t, g$ или g') [63]. Установлено, что следующими по величине энергии являются конформации $xTGu$ с общим содержанием менее 10%.

Авторы работы [64] интерпретировали экспериментальные спектры КР кристаллического и жидкого 1,3-ПГ на основе *ab initio* расчётов для различных конформаций молекулы 1,3-ПГ. Они утверждают, что все молекулы 1,3-ПГ в кристаллическом состоянии принимают конформацию $gGGg'$, тогда как в жидком состоянии молекулы могут находиться в конформациях $gG'Gt$, $tGGt$ и $gGGg'$. Эти три конформации были определены в работе [64] как наиболее вероятные.

Подводя итог, можно сказать, что опубликовано небольшое число исследований конформационного состава ЭГ, 1,2-ПГ и 1,3-ПГ методами спектроскопии КР. Поэтому отнесение линий в спектрах КР и разработка КР спектроскопических методов для оценки конформационных состава молекул ЭГ, 1,2-ПГ и 1,3-ПГ имеют большое значение как для фундаментальных, так и для прикладных исследований.

1.3. Водные растворы этиленгликоля и 1,3-пропиленгликоля

Благодаря низкой температуре замерзания водные растворы ЭГ и 1,3-ПГ имеют множество применений. В частности, они широко используются в качестве

антифризов и криопротекторов [65]. Относительное содержание гликоля и воды определяет физико-химические свойства растворов [66], в том числе температуру замерзания, теплопроводность и вязкость. Изменяя соотношение между содержаниями компонентов, свойства этих растворов можно менять в широких пределах. Поэтому разработка информативных и удобных методов анализа химического и конформационного состава молекул водных растворов гликолей является чрезвычайно важной для фундаментальных исследований и многочисленных практических применений.

Влияние межмолекулярных взаимодействий в жидких гликолях и в их водных растворах на конформационный состав, физико-химические свойства и колебательные спектры является актуальной темой экспериментальных и теоретических исследований в течение нескольких десятилетий [34,39,44,45,51,53,67]. Однако даже для ЭГ, наиболее изученного среди всех гликолей, влияние межмолекулярных взаимодействий на спектр КР до сих пор неясно. Наиболее важные результаты были получены для полосы валентных колебаний ОН связей, в частности, исследования методом ТФП [34] кластеров молекул ЭГ показали, что полоса валентных колебаний ОН связей расщепляется и смещается в низкочастотную область с увеличением числа молекул ЭГ в кластере.

Растворение гликолей в воде может привести к изменению конформационного состава молекул. В частности, в случае ЭГ возможно изменение относительного содержания молекул в *транс*- (*T*) и *гаш*- (*G*) конформациях относительно торсионного угла О-С-С-О.

Ab initio расчёты с использованием континуальных моделей растворителя [38,68], моделирование методом МД [69] и экспериментальные исследования методом спектроскопии КР [67] показали, что точно так же, как и для чистого жидкого ЭГ, в случае водных растворов ЭГ содержание молекул ЭГ в *G*-конформации значительно выше, чем в *T*-конформации.

Однако использование континуальных моделей растворителя [38,68] сопряжено с проблемой неудовлетворительного описания сильных специфических взаимодействий растворенного вещества с растворителем. В частности, авторы работы [68] установили, что относительное содержание молекул ЭГ в *G*-конформации увеличивается при растворении ЭГ в воде, а авторы работы [38] получили полностью противоположный результат.

Несмотря на большие возможности для оценки химического состава и конформационного порядка молекулярных веществ [1], метод спектроскопии КР до настоящего времени этот метод не применялся для систематических исследований структуры водных растворов ЭГ и 1,3-ПГ. В данной работе представлены экспериментальные КР-спектроскопические исследования водных растворов ЭГ и 1,3-ПГ с содержанием гликолей в широком диапазоне – от 10 до 90 мол. %.

1.4. Полиэтиленгликоли

Полиэтиленгликоли (ПЭГ, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$) – это биосовместимые, биоразлагаемые и водорастворимые вещества, которые широко используются во многих областях человеческой деятельности, в том числе, в химической, пищевой, фармацевтической и косметической промышленности [70–72].

ПЭГ могут быть синтезированы с молекулярной массой в очень широком диапазоне: от сотен до десятков миллионов Дальтон. Этот диапазон включает низкомолекулярные вещества, олигомеры и полимеры. Агрегатное состояние, конформационный состав и способ упаковки молекул, степень кристалличности, токсичность, фото- и термостабильность, вязкость, растворимость в воде, способность проникать в кожу и, как следствие, области применения ПЭГ сильно зависят от молекулярной массы. Для олигомеров ПЭГ зависимость свойств от молекулярной массы наиболее сильно выражена.

В частности, ПЭГ широко используются как основы мазей и кремов. Подбором содержаний и молекулярной массы компонентов бинарных смесей ПЭГ можно добиться нужной консистенции смеси и использовать ее как основу мазей для лечения ран разного типа. Для ряда активных лекарственных веществ в растворах и в смесях с ПЭГ обнаружено значительное увеличение стабильности и способности проникать в кожу при полном сохранении эффективности лечебного действия [73].

При комнатной температуре в зависимости от молекулярной массы ПЭГ могут быть жидкими или твердыми. Жидкое состояние характерно для низкой молекулярной массы. Нижняя граница молекулярной массы, при которой ПЭГ являются твердыми при комнатной температуре, изменяется в диапазоне 700 - 1000 Да в зависимости от степени чистоты образца.

В литературе описаны две стереорегулярные конформации молекул в твердых образцах ПЭГ – конформация спирали [74] и *транс*-конформация [75]. С помощью рентгеноструктурного анализа было показано, что элементарная ячейка моноклинной кристаллической решетки содержит четыре молекулы в конформации искаженной спирали 7_2 [74], а элементарная ячейка триклинной кристаллической решетки - одну молекулу в *транс*-конформации [75]. Триклинная кристаллическая структура устойчива только в растянутых пленках, находящихся под нагрузкой.

Оценка конформационного состава ПЭГ в некристаллических состояниях, т.е. в жидкостях, растворах, расплавах, является сложной и нерешенной задачей на протяжении нескольких десятилетий [72,76–90]. Основной проблемой при решении этой задачи является большое число возможных конформационных состояний молекул в некристаллическом состоянии [72,80]. Кроме того, структура твердых образцов ПЭГ зависит от условий приготовления образца, например, степень кристалличности и конформационный состав молекул могут меняться при приготовлении пленки из порошка [81,91].

Несмотря на широкое применение ПЭГ с различной молекулярной массой, зависимость молекулярной и надмолекулярной структуры (в том числе конформационного состава молекул), физико-химических свойств и колебательных спектров ПЭГ от молекулярной массы до сих пор остается малоизученной. Кроме того, для практических применений важно иметь возможность определять молекулярную массу и конформационный состав молекул ПЭГ как в различных растворах, комплексах и смесях, так в и чистых ПЭГ. Такие знания будут полезны в многочисленных применениях, в частности, при разработке новых лекарственных препаратов, включая противоопухолевые [92].

Метод колебательной спектроскопии является мощным инструментом для оценки химического, конформационного и фазового составов органических веществ. В ряде работ [72,79,80,84,85,87–89,91,93,94] предпринимались попытки определить конформационный порядок молекул ПЭГ методами КР и ИК-спектроскопии. Например, спектроскопия КР в сочетании с расчётами методом ТФП применялась для оценки конформационного состава ПЭГ в чистом виде, в растворе и в слое на поверхности металла [72]. В работе [93] было обнаружено, что положения пиков и интенсивности ряда линий КР ПЭГ зависят от молекулярной массы и агрегатного состояния.

На основе анализа нормальных колебаний авторы работ [87,88] предложили отнести линии КР ПЭГ в диапазоне $800\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ к колебаниям различных последовательностей конформеров в цепи молекулы. Зависимость спектра КР ПЭГ от температуры изучалась в работах [79,89]. Авторы работы [79] также представили расчёт спектров КР молекулы $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_6\text{-CH}_3$, которую они выбрали как модель шага спирали 7_2 .

В работе [80] представлены результаты анализа нормальных колебаний в сочетании с экспериментальными исследованиями спектров КР ПЭГ в водном растворе и в расплаве. Спектр КР ПЭГ рассчитывался как сумма спектров молекул в различных конформациях.

Авторы работы [92] использовали метод ИК-Фурье-спектроскопии в сочетании с расчётами методом ТФП для изучения пегилированной системы доставки лекарств. В работе [94] представлены расчёты методом ТФП ИК-активных колебаний ПЭГ с использованием функционала V3LYP и теории Хартри-Фока.

Несмотря на накопленные к настоящему моменту знания о спектрах КР ПЭГ, спектроскопия КР в сочетании с расчётами методом ТФП не использовалась для систематического и детального изучения конформационного состава ПЭГ в широком диапазоне молекулярной массы: от низкомолекулярных соединений до полимеров. Такие исследования весьма востребованы из-за отсутствия четкого отнесения КР-активных линий ПЭГ и надежной оценки конформационного состава молекул ПЭГ различной молекулярной массы методом спектроскопии КР.

1.5. Каротиноиды и их изомеры: *альфа*-каротин, *бета*-каротин, *гамма*-каротин и ликопин

Синтезируемые растениями, водорослями, некоторыми бактериями и грибами, каротиноиды представляют собой чрезвычайно важные вещества, распространённые в живой природе. Человеческий организм не может самостоятельно синтезировать каротиноиды. Поэтому каротиноиды могут попадать в организм человека только извне: с пищей (преимущественно с фруктами и овощами), специальными пищевыми добавками или содержащими каротиноиды косметическими средствами для местного применения [95–98]. Каротиноиды участвуют в ряде сложных биохимических процессов в организме человека и обладают провитаминными, антиоксидантными, иммуностимулирующими, геропротекторными и лечебными свойствами [99–101]. В частности, они известны как мощные антиоксиданты, играющие основную роль в реакциях нейтрализации свободных радикалов и, как следствие, обеспечивающими защиту клеток и биологических структур от окисления [102].

Недостаток каротиноидов в организме человека может свидетельствовать о развитии ряда заболеваний или патологических состояний [95,103].

Каротиноиды, особенно *бета*-каротин, находят широкое применение в пищевой промышленности, медицине и ветеринарии, фармации и косметологии в качестве профилактических и лечебных средств [95], в том числе, в применениях, где важна концентрация и состав различных антиоксидантных компонентов для исключения возможных прооксидантных реакций [104–106]. Чтобы уменьшить окисление и увеличить время хранения каротиноидов, их часто стабилизируют другими антиоксидантами, такими как витамины [107,108]. Также каротиноиды имеют потенциал для применений в органической электронике [109].

Для молекул каротиноидов наиболее важными структурными параметрами являются длина сопряжения, выражающаяся в числе сопряженных C=C связей, структура боковых и концевых групп, тип изомера.

Полиеновая цепь является основным элементом структуры молекул каротиноидов. Молекулы каротиноидов с более чем 10 сопряженными связями C=C обладают самыми высокими антиоксидантными свойствами в отношении нейтрализации активных форм кислорода. Это объясняется близостью энергий триплетного состояния каротиноидов и синглетного кислорода [97] и преимущественным химическим взаимодействием активных форм кислорода с такими каротиноидами.

Наряду с *транс*-изомером существуют множество *цис*-изомеров молекул каротиноидов, отличающихся числом и положением в молекуле *цис*-связей. Каротиноиды могут изменять свое изомерное состояние под внешними воздействиями, такими как нагревание и УФ-облучение, и даже просто при длительном хранении [99,110,111]. Изомерный состав каротиноидов сильно влияет на их свойства, включая биодоступность, провитаминную активность и антиоксидантные свойства [99,101,110–112]. Таким образом, большое значение

имеет анализ содержания и изомерного состава каротиноидов в биологических тканях, продуктах питания, лекарствах и косметике.

Диагностику содержания каротиноидов в организме человека удобно проводить при неинвазивном анализе кожи методом спектроскопии КР [9]. Ликопин, *альфа*-каротин, *бета*-каротин и *гамма*-каротин (структуры приведены в разделе) являются основными каротиноидами в коже, поглощающими свет в синей области спектра [113], что делает возможным анализ этих соединений при резонансном возбуждении спектров КР излучением видимого диапазона. Резонансное усиление интенсивности линий КР каротиноидов при возбуждении в сине-зеленой области спектра [95] позволяет анализировать эти соединения в очень малых концентрациях.

Ликопин, *альфа*-каротин, *бета*-каротин и *гамма*-каротин имеют одинаковую химическую формулу $C_{40}H_{56}$, но различную структурную организацию (длину сопряжения (Таблица 1) и различные концевые группы). Разное положение связей $C=C$ в концевых группах этих четырех каротиноидов приводит к наличию или отсутствию частичного сопряжения полиеновой цепи и $C=C$ связей в концевых группах. Расположение этих каротиноидов в порядке возрастания длины сопряжения следующее (Таблица 1): *альфа*-каротин (9(+1)), *бета*-каротин (9(+2)), *гамма*-каротин (10(+1)) и ликопин (11(+0)). В скобках указано количество $C=C$ связей в полиеновых цепях и со знаком плюс количество частично сопряженных $C=C$ связей в концевых группах.

Необходимость учёта частичного сопряжения $C=C$ связей в полиеновой цепи и в концевых группах требует введения понятия эффективной длины сопряжения [114–117]. Например, для *бета*-каротина эффективная длина сопряжения была оценена как 9,2–9,6 $C=C$ связей [114,115]. В работе [118] было показано, что изменение положения иононовых колец *бета*-каротина относительно полиеновой цепи, то есть изменение эффективной длины сопряжения, влияет на частоту валентного колебания $C=C$ связей.

Молекулы ликопина и *бета*-каротина содержат по две одинаковые концевые группы, а молекулы *альфа*-каротина и *гамма*-каротина содержат по две разные концевые группы. Это приводит к большему количеству возможных *цис*-изомеров для *альфа*-каротина и *гамма*-каротина по сравнению с *бета*-каротином и ликопином соответственно. В качестве примера в таблице 1 приведены все возможные изомеры *альфа*-каротина, *бета*-каротина, *гамма*-каротина и ликопина с одной *цис*-связью. Кроме того, наличие трех последовательных одинарных С-С связей предполагает конформационную гибкость молекул ликопина и *гамма*-каротина [119].

Сложности с приготовлением образцов чистых изомеров каротиноидов, отсутствие необходимого набора образцов с различными заместителями в положениях боковых и концевых групп для экспериментальных исследований, а также низкая фото-, термо- и окислительная стабильность каротиноидов значительно повышают значимость теоретических исследований спектров КР.

Таблица 1. Химические формулы, количество С=С связей, длина сопряжения и все возможные изомеры с одной *цис*-связью для *альфа*-, *бета*-, *гамма*-каротинов и ликопина.

Каротиноид	Химическая формула	Количество С=С связей	Длина сопряжения *	Изомеры	Количество уникальных изомеров
<i>альфа</i> -каротин	C ₄₀ H ₅₆	11	9 (+1)	<i>trans</i>	10
				<i>7-cis</i>	
				<i>9-cis</i>	
				<i>11-cis</i>	
				<i>13-cis</i>	
				<i>15-cis</i>	
				<i>7-cis'</i>	
				<i>9-cis'</i>	
				<i>11-cis'</i>	
<i>бета</i> -каротин	C ₄₀ H ₅₆	11	9 (+2)	<i>trans</i>	6
				<i>7-cis</i>	
				<i>9-cis</i>	
				<i>11-cis</i>	
				<i>13-cis</i>	

				<i>15-cis</i>	
<i>гамма</i> -каротин	C ₄₀ H ₅₆	12	10 (+1)	<i>trans</i>	11
				<i>7-cis</i>	
				<i>9-cis</i>	
				<i>11-cis</i>	
				<i>13-cis</i>	
				<i>15-cis</i>	
				<i>5-cis'</i>	
				<i>7-cis'</i>	
				<i>9-cis'</i>	
				<i>11-cis'</i>	
				<i>13-cis'</i>	
Ликопин	C ₄₀ H ₅₆	13	11	<i>trans</i>	7
				<i>5-cis</i>	
				<i>7-cis</i>	
				<i>9-cis</i>	
				<i>11-cis</i>	
				<i>13-cis</i>	
				<i>15-cis</i>	

*В скобках указана величина частичного сопряжения.

Спектры КР всех каротиноидов содержат две интенсивные полосы около 1150 и 1520 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям С-С и С=С связей в полиеновых цепях соответственно [109].

В ряде работ было показано, что значение частоты валентных колебаний С=С связей каротиноидов обратно пропорционально числу сопряженных С=С связей [114–117,120]. В случае полиенов, образующихся в поливинилхлориде под действием УФ-облучения или нагревания, традиционно используются экспоненциальные зависимости, связывающие число сопряженных С=С связей с частотой валентных колебаний С=С связей [121] и с длиной волны возбуждающего излучения [122–124], при которой реализуются оптимальные условия для резонансного усиления линий КР.

Благодаря интенсивному спектру КР, большей доступности и более высокой стабильности по сравнению с другими каротиноидами, *бета*-каротин наиболее хорошо изучен среди каротиноидов как методом спектроскопии КР, так и другими методами. Однако из-за низкой фото-стабильности чистого *бета*-каротина

большая часть исследований методом спектроскопии КР проводилась для растворов *бета*-каротина в 1,2-дихлорэтане [125,126], ацетоне [127], сероуглероде [128,129] и *n*-гексане [129–132]. Нерезонансные спектры КР монокристалла *бета*-каротина, зарегистрированные при длине волны возбуждения 633 нм, были опубликованы в работе [109].

Наиболее полные экспериментальные исследования спектров КР изомеров *бета*-каротина были представлены в работах [128,130]. Авторы показали, что положение пика валентных колебаний C=C связей практически не зависит от типа изомера. Полоса, связанная с валентными колебаниями C-C связей, расщепляется в спектрах изомеров, и ее интенсивность перераспределяется между компонентами расщепления.

В ряде работ расчёты методом ТФП применялись для изучения структуры изомеров *бета*-каротина и полиенов [110,133]. Нерезонансный спектр КР *транс*-изомера молекулы *бета*-каротина, рассчитанный методом ТФП, был описан в статье [133]. В работе [111] были рассчитаны оптимизированные геометрии и спектры КР изомеров *бета*-каротина с использованием метода ТФП, функционала V3LYP и базиса 6-31G(d).

Помимо природных соединений - каротиноидов, полиены различной длины содержатся в молекулах синтетических полимеров: полиацетилена и поливинилхлорида, подвергнутого фото- или термической деструкции [134]. Содержание и распределение полиенов по длинам в поливинилхлориде зависит от степени и типа деструктивного воздействия. Таким образом, для анализа спектров КР природных и синтетических веществ, содержащих полиены, необходимы знания о влиянии длины сопряжения, структуры концевых и боковых групп и типа изомера на спектры КР. Эта информация важна при анализе смесей каротиноидов или идентификации разных изомеров каротиноидов.

В настоящей работе представлены результаты расчётов методом ТФП спектров КР *транс*-изомеров четырех каротиноидов: *альфа*-каротина, *бета*-

каротина, *гамма*-каротина и ликопина, а также проанализирована зависимость их спектров КР от длины сопряжения и структуры боковых и концевых групп. Чтобы подтвердить выводы для каротиноидов, также рассчитаны структуры и спектры КР модифицированных молекул *бета*-каротина и ликопина, в которых концевые группы, боковые группы или как концевые, так и боковые группы были заменены группами CH_3 и атомами H , соответственно. Для *бета*-каротина изучена зависимость спектра КР от типа изомера.

Глава 2. Образцы и методы исследования

2.1. Образцы

В данной работе исследовались коммерческие образцы пентана, синтетического *бета*-каротина, ЭГ, 1,2-ПГ, 1,3-ПГ, ПЭГ со средней молекулярной массой (ММ) от 400 до 10^7 Да. Чистота всех образцов была не менее 93%.

Пентан, ЭГ, 1,2-ПГ, 1,3-ПГ (SigmaAldrich, ReagentPlus, степень чистоты 99%), ПЭГ (BASF и FERAK Berlin, степень чистоты 99%) с молекулярной массой 400 и 600 Да были жидкими при комнатной температуре. *Бета*-каротин (Sigma, степень чистоты 93%) и ПЭГ с молекулярной массой от 1500 до 10^7 Да представляли собой порошки.

Водные растворы ЭГ и 1,3-ПГ (Sigma-Aldrich, Reagent Plus, степень чистоты 99%) были приготовлены с мольным содержанием воды от 10 до 90% с шагом 10%, также использовался образец чистой дистиллированной воды.

2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Спектры КР *бета*-каротина регистрировались при пяти длинах волн возбуждающего излучения: 473, 532, 633, 671 и 785 нм. Длина волны возбуждающего излучения 473 нм соответствует резонансному режиму, 532 нм – предрезонансному режиму, а остальные три длины волны – нерезонансному режиму возбуждения спектров КР *бета*-каротина. Вследствие технических особенностей используемых спектрометров КР [135,136], для наиболее информативной для анализа области спектра КР 400-2200 см^{-1} использовалось лазерное излучение с длинами волн 473, 532, 633 и 785 нм, для области 2200-4000 см^{-1} – излучение с длинами волн 473, 532, 633 и 671 нм.

Спектры КР гликолей, водных растворов гликолей, полиэтиленгликолей, пентана, фруктов и овощей записывались с помощью установки для регистрации спектров КР, состоящей из лазера Sapphire SF 532 (Coherent Inc., США), двойного

монохроматора U1000 (Jobin Yvon, Франция) и фотоумножителя, работающего в режиме счета фотонов (далее в работе установка № 1). Длина волны возбуждающего излучения была 532 нм, что позволило проводить предрезонансное возбуждение спектров КР каротиноидов в овощах и фруктах и детектировать их полосы КР с высоким отношением сигнал/шум. Спектры записывали при 90°-рассеянии со спектральным разрешением 5 см⁻¹. Мощность лазера на поверхности образца составляла около 30 мВт. Данная установка позволяет регистрировать спектры целых фруктов (овощей) в макрокамере с использованием длиннофокусного объектива, то есть без подготовки срезов образцов для микроскопического исследования.

Для изучения влияния использования той или иной экспериментальной установки на спектральные параметры спектры КР растворов ЭГ были записаны также с помощью конфокального КР микроскопа Senterra II (Bruker Optics), США (далее в работе установка № 2). Спектры записывались при 180°-рассеянии со спектральным разрешением 4 см⁻¹.

В обоих случаях спектры регистрировались при длине волны возбуждения 532 нм и без анализатора перед входной щелью монохроматоров. Это означает, что мы не выбирали рассеянный свет с определенной поляризацией.

Первая серия спектров КР *бета*-каротина была получена с использованием конфокального КР микроскопа модели 3510 SCA (River Diagnostics, Роттердам, Нидерланды) [135]. Спектры записывались в геометрии “рассеяние назад” при использовании возбуждающего излучения с длиной волны 785 нм и 671 нм. Мощность лазера на поверхности образца составляла около 20 и 17 мВт, соответственно. Спектральное разрешение 4 см⁻¹.

Вторая серия спектров КР *бета*-каротина регистрировалась в геометрии “рассеяния назад” с помощью КР-микроскопа LabRAM HR Evolution (HORIBA Jobin Yvon, Франция), оснащенного микроскопом BX41 (Olympus, Япония), при возбуждении спектров излучением с длинами волн 633 нм (He-Ne лазер, Melles

Griot, США) и 473 нм (диодный лазер Cobolt Blues, Cobolt AB, Швеция). Эта экспериментальная установка подробно описана в публикации [136]. Мощность лазера на поверхности образца составляла около 0,5 мВт для излучения с длиной волны 473 нм и около 0,1 мВт для излучения с длиной волны 633 нм. Спектральное разрешение составляло 4 см^{-1} .

Для корректного сравнения рассчитанных спектров КР с экспериментальными на установке № 1 были получены экспериментальные неполяризованные спектры, в которых рассеянный свет с различными направлениями поляризации представлен так, как это наблюдается сразу после рассеяния. Для этого необходимо было учесть, что на пути распространения света от образца к детектору расположены различные оптические элементы, коэффициенты пропускания и отражения которых различны для света с различными направлениями поляризации. Регистрировались два поляризованных спектра изучаемого вещества: при параллельном $(X(Z,Z)Y)$ и скрещенном $(X(Z,X)Y)$ направлениях поляризации возбуждающего и рассеянного излучений. Интенсивности в этих спектрах нормировались с учётом разных свойств оптических элементов спектрометра для света с различными направлениями поляризации. Нормировочная кривая была получена при анализе поляризованных спектров лампы накаливания. Нормированные поляризованные спектры изучаемого вещества складывались, и полученный таким образом неполяризованный спектр сравнивался с рассчитанным спектром. Важно отметить, что неучёт разницы в свойствах оптических элементов КР-спектрометра для света с различными направлениями поляризации может привести к серьезным ошибкам при сравнении интенсивностей линий в экспериментальных и рассчитанных спектрах.

Измерения спектров КР всех исследуемых в работе образцов проводились при комнатной температуре.

2.3. Квантово-химическое моделирование

Расчёты геометрических параметров и характеристик спектров КР (частоты колебаний и соответствующие им активности) исследуемых соединений выполнялись с использованием некоммерческой программы «Природа» [12,137], разработанной на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова, автор программы – кандидат физико-математических наук Д. Н. Лайков. Процедура оптимизации геометрии проводилась для изолированных молекул без учёта симметрии молекулы и без использования других ограничений, то есть никакие геометрические параметры не фиксировались. Для расчёта частот колебаний и соответствующих им активностей КР использовалось приближение гармонического осциллятора.

Программа «Природа» рассчитывает значения активностей КР (в англоязычной литературе Raman Scattering Activity, общепринятое обозначение RSA) для j -ого перехода по следующей формуле (1) [138]:

$$RSA_j = g_j(45\bar{\alpha}_j^2 + 7\bar{\beta}_j^2), \quad (1)$$

где g_j – кратность вырождения для колебания с номером j , $\bar{\alpha}_j^2$ и $\bar{\beta}_j^2$ задаются формулами (2) и (3) [138]:

$$\bar{\alpha}_j^2 = \frac{1}{9}(\alpha_{xx}^j + \alpha_{yy}^j + \alpha_{zz}^j)^2, \quad (2)$$

$$\bar{\beta}_j^2 = \frac{1}{2}\{(\alpha_{xx}^j - \alpha_{yy}^j)^2 + (\alpha_{xx}^j - \alpha_{zz}^j)^2 + (\alpha_{yy}^j - \alpha_{zz}^j)^2 + 6[(\alpha_{xy}^j)^2 + (\alpha_{yz}^j)^2 + (\alpha_{xz}^j)^2]\} \quad (3)$$

Здесь α_{kl}^j – компонента тензора производной поляризуемости для колебания с номером j .

Значения RSA пропорциональны сумме интегральных интенсивностей линий КР для параллельного и скрещенного направлений поляризации возбуждающего и рассеянного излучений. Интегральная интенсивность линий КР рассчитывается по формуле (4) [138]:

$$I_j = C \times \frac{(v_0 - v_j)^4}{1 - \exp\left[-\frac{hcv_j}{kT}\right]} \times RSA_j \quad (4)$$

где v_0 (см⁻¹) – волновое число для возбуждающего излучения, v_j (см⁻¹) – волновое число колебания с номером j , C – константа, зависящая от условий записи спектра КР.

Для визуального сравнения теоретически рассчитанных и экспериментальных спектров в работе применялась процедура уширения теоретически рассчитанных спектров КР с учётом реальных значений ширины линий в экспериментальных спектрах. Форма линий в спектрах КР описывалась взвешенной суммой функций Лоренца и Гаусса:

$$y = I_j \left(\mu_i \frac{2}{\pi} \frac{\gamma_i}{4(v - v_j)^2 + \gamma_i^2} + (1 - \mu_i) \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\gamma_i} \exp\left(-\frac{4\ln 2}{\gamma_i^2} (v - v_j)^2\right) \right), \quad (5)$$

где I_j – интегральная интенсивность, μ_i – весовой коэффициент, отвечающий за соотношение вкладов функций Лоренца и Гаусса в профиль линии ($0 \leq \mu \leq 1$); γ_i – полная ширина линии на полувысоте.

Для уширения спектров, полученных методом ТФП значения I_j и v_j брались из результатов расчётов, а значения μ_i и γ_i определялись из анализа экспериментальных спектров. Значение μ_i для всех рассмотренных в настоящей

работе спектров КР было оценено как 0,5. Значения полной ширины линии на полувысоте γ_i были различными для разных веществ и разных линий одного и того же вещества. Для каждого образца будет приведено значение этого параметра в соответствующей главе. После уширения каждого полученного теоретически пика с положением максимума ν_j , уширенные спектры для всех пиков складывались.

В работе по моделированию спектра КР пентана (Раздел «Глава 3. Определение оптимальных параметров расчёта структуры и спектров КР при использовании программы «Природа» на примере молекулы пентана») использовались функционалы PBE [139], mPBE [140], PBE0 [141], OLYP [142], BLYP [143] и B3LYP [144] и базисы 3z.bas и 4z.bas [145]. Исходя из наилучшего совпадения экспериментальных и теоретических спектров пентана (Раздел «Глава 3. Определение оптимальных параметров расчёта структуры и спектров КР при использовании программы «Природа» на примере молекулы пентана»), для расчётов структуры и спектров КР всех остальных исследуемых соединений использовался негибридный функционал OLYP и расширенный базис гауссова типа 4z.bas. Поскольку использование этой комбинации функционал/базис привело к хорошему соответствию между рассчитанными и экспериментальными спектрами всех исследуемых образцов, то другие функционалы и базисы в других разделах настоящей работы не рассматривались.

Глава 3. Определение оптимальных параметров расчёта структуры и спектров КР при использовании программы «Природа» на примере молекулы пентана

В качестве модельного объекта для определения оптимальных параметров расчёта молекулярной структуры и спектров КР при использовании программы «Природа» был выбран нормальный пентан C_5H_{12} ($CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$). Этот выбор обусловлен двумя обстоятельствами. Во-первых, молекула пентана неполярная, поэтому расчёты для этого соединения могут быть проведены в приближении газовой фазы, то есть без учёта межмолекулярного взаимодействия. Во-вторых, молекула пентана может находиться в девяти стабильных конформациях, из которых только четыре конформации уникальны по энергии и колебательным спектрам. Такой небольшой набор конформаций позволяет легко учесть конформационный состав пентана при моделировании его спектров КР. Результат моделирования сравнивался со спектром жидкого пентана при комнатной температуре.

Варьировались следующие параметры расчёта: функционал, набор базисных функций, а также пять технических параметров программы «Природа» - (1) значение градиента энергии, при котором программа завершает оптимизацию геометрии молекулы, (2) максимально допустимое изменение геометрических параметров молекулы на каждом шаге оптимизации, (3) параметр, определяющий критерий сходимости в процедуре расчёта методом самосогласованного поля, (4) параметр, задающий точность численного интегрирования, а также (5) значение электрического поля, используемого при вычислении тензоров производной поляризуемости колебаний.

Главным критерием выбора оптимальных параметров расчётов служило наилучшее совпадение рассчитанных и экспериментальных спектров КР пентана, а также значений длин связей и валентных углов в молекуле пентана. Экспериментальные данные о значениях длин связей и валентных углов молекулы пентана были взяты из литературы [18,19]. Экспериментальный неполяризованный

спектр КР жидкого пентана при комнатной температуре был зарегистрирован автором диссертации (раздел «2.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния света»). Дополнительно было проведено сравнение результатов расчёта с литературными экспериментальными данными о частотах и симметрии колебаний молекулы пентана [20].

На первом этапе были рассчитаны структура и спектр КР молекулы пентана в наиболее вероятной конформации - полностью *транс*-конформации (*TT*). Расчёты были проведены для 12 комбинаций функционалов и наборов базисных функций. Рассматривались следующие широко используемые функционалы: PBE [139], mPBE [140], PBE0 [141], OLYP [142], BLYP [143] и B3LYP [144], а также два набора базисных функций 3z.bas и 4z.bas [145].

Таблица 2. Величины длин связей и валентных углов в молекуле пентана: сравнение данных расчёта для 12 комбинаций функционалов и наборов базисных функций с экспериментальными данными [18,19].

Функционал	Базисный набор	длина связи C-C, Å	длина связи C-H, Å	Угол C-C-C, °	Угол C-C-H, °
PBE	3z.bas	1,532	1,102	113,6	109.8
	4z.bas	1,530	1,102	113,7	109.8
PBE0	3z.bas	1,624	1,180	113,5	109.7
	4z.bas	1,622	1,179	113,5	109.7
mPBE	3z.bas	1,535	1,103	113,6	109.7
	4z.bas	1,533	1,102	113,7	109.8
BLYP	3z.bas	1,535	1,103	113,6	109.7
	4z.bas	1,540	1,100	113,7	109.7
B3LYP	3z.bas	1,615	1,161	113,6	109.7
	4z.bas	1,612	1,160	113,7	109.7

OLYP	3z.bas	1,537	1,098	114,0	109.7
	4z.bas	1,533	1,098	114,1	109.7
Литературные данные					
Исследование методом дифракции электронов для газовой фазы [18]		1.531 ± 0.002	$1,118 \pm 0,004$	$112,9 \pm 0,2$	$110,4 \pm 0,3$
Метод рентгеноструктурного анализа для кристаллической фазы [19]		1.533 ± 0.006	$1,07 \pm 0,07$	$112,1 \pm 0,3$	нет данных

Рассчитанные значения длин связей и валентных углов определялись как средние значения этих параметров (Таблица 2) в оптимизированной структуре молекулы, то есть, например, величина валентного угла С-С-С определялась как среднее значение трёх валентных углов С-С-С. Из таблицы 2 видно, что при сравнении рассчитанных значений длин связей и валентных углов в молекуле пентана в наиболее вероятной *транс*-конформации (*ТТ*) с экспериментальными данными, полученными методами дифракции электронов для газовой фазы [18] и рентгеноструктурного анализа для кристаллической фазы [19], использование двух функционалов РВЕ0 и ВЗLYP дает неудовлетворительное совпадение с экспериментом.

На втором этапе рассчитанные частоты и деполяризационные отношения линий КР молекулы пентана в полностью *транс*-конформации (*ТТ*) сопоставлялись с данными работы [20] (Таблица 3). В этой работе на основе расчётов в приближении поля валентных сил было проведено отнесение экспериментально наблюдаемых частот колебаний пентана для двух конформаций: полностью *транс*-конформации (*ТТ*) и конформации с одним *гош*-конформером (*ТG*). В таблице 3 также приведены значения RSA и интенсивностей, рассчитанных для длины волны возбуждающего излучения 472.7 нм (Раздел «2.2 Спектроскопия комбинационного

рассеяния света»). При сравнении рассчитанных и экспериментальных частот анализировались линии в области 400-1400 см^{-1} , так как при частотах более 1400 см^{-1} наблюдается сильное перекрытие линий КР в спектре пентана, а также могут проявляться обертоны колебаний.

Сравнение рассчитанных с использованием функционалов PBE0 и B3LYP спектров КР и экспериментальных частот колебаний (Таблица 3) показало, что применение этих двух функционалов дает наибольшие отклонения рассчитанных частот от экспериментальных по сравнению с четырьмя другими используемыми функционалами. Поэтому по результатам сравнения частот колебаний и параметров геометрии молекулы функционалы PBE0 и B3LYP были исключены из дальнейшего рассмотрения.

При сравнении рассчитанных и экспериментальных частот колебаний пентана для линий КР в области 400-1400 см^{-1} (Таблица 3) для оставшихся четырёх функционалов наилучшее совпадение было обнаружено для комбинации функционала OLYP [142] и набора базисных функций 4z.bas [145].

Таблица 3. Экспериментальные [20] и рассчитанные частоты колебаний, рассчитанные значения RSA, интенсивностей и деполаризационных отношений для молекулы пентана.

Частота, см^{-1}	Симметрия	Частота (отличие от литературных данных), см^{-1}	RSA / Интенсивность	Деполаризационное отношение	Частота (отличие от литературных данных), см^{-1}	RSA / Интенсивность	Деполаризационное отношение
Эксперимент [20]	Функционал / Базисные функции						
	PBE/3z.bas				PBE/4z.bas		
399	A ₁	387 (-12)	1,95 / 6,58	0,17	391 (-8)	1,24 / 4,18	0,14
407	B ₁	382 (-25)	0,01 / 0,03	0,73	386 (-21)	0,00 / 0,02	0,75

722	B ₂	709 (-13)	0,01 / 0,03	0,74	713 (-9)	0,00 / 0,00	0,75
759	A ₂	739 (-20)	0,02 / 0,04	0,75	743 (-16)	0,04 / 0,06	0,75
858	B ₂	837 (-21)	0,13 / 0,18	0,75	839 (-19)	0,06 / 0,08	0,75
870	A ₁	853 (-17)	2,95 / 4,13	0,34	855 (-15)	1,73 / 2,42	0,29
922	B ₁	909 (-13)	0,12 / 0,16	0,75	913 (-9)	0,11 / 0,14	0,75
978	A ₂	962 (-16)	0,05 / 0,06	0,75	963 (-15)	0,05 / 0,06	0,75
1026	B ₁	1013 (-13)	0,32 / 0,37	0,75	1017 (-9)	0,12 / 0,13	0,75
1037	A ₁	1030 (-7)	1,20 / 1,35	0,14	1037 (0)	0,82 / 0,92	0,12
1067	B ₁	1057 (-10)	2,47 / 2,68	0,75	1063 (-4)	1,25 / 1,36	0,75
1149	A ₁	1130 (-19)	1,00 / 1,00	0,25	1135 (-14)	1,00 / 1,00	0,29
1180	B ₂	1164 (-16)	0,40 / 0,39	0,75	1170 (-10)	0,45 / 0,43	0,75
1240	A ₂	1224 (-16)	0,12 / 0,11	0,75	1228 (-12)	0,01 / 0,01	0,75
1258	B ₁	1243 (-15)	0,03 / 0,02	0,75	1249 (-9)	0,06 / 0,05	0,75
1299	B ₂	1282 (-17)	0,06 / 0,05	0,75	1284 (-15)	0,02 / 0,01	0,72
1303	A ₂	1288 (-15)	5,88 / 5,00	0,75	1290 (-13)	2,10 / 1,79	0,75
1336	A ₁	1316 (-20)	0,03 / 0,03	0,19	1322 (-14)	0,02 / 0,01	0,18
1365	B ₁	1344 (-21)	0,01 / 0,01	0,75	1348 (-17)	0,04 / 0,03	0,74
1374	A ₁	1356 (-18)	0,10 / 0,08	0,26	1359 (-15)	0,02 / 0,01	0,38
1380	B ₁	1356 (-24)	0,09 / 0,08	0,75	1360 (-20)	0,05 / 0,04	0,75
Эксперимент [20]		mPBE/3z.bas			mPBE/4z		
399	A ₁	386 (-13)	1,73 / 5,83	0,17	390 (-9)	1,30 / 4,37	0,14
407	B ₁	382 (-25)	0,01 / 0,03	0,75	387 (-20)	0,00 / 0,02	0,75
722	B ₂	709 (-13)	0,01 / 0,02	0,73	713 (-9)	0,00 / 0,00	0,72
759	A ₂	740 (-19)	0,02 / 0,03	0,75	743 (-16)	0,03 / 0,06	0,73
858	B ₂	838 (-20)	0,11 / 0,16	0,75	840 (-18)	0,06 / 0,08	0,75
870	A ₁	852 (-18)	2,54 / 3,55	0,35	855 (-15)	1,76 / 2,46	0,29
922	B ₁	906 (-16)	0,10 / 0,13	0,73	911 (-11)	0,11 / 0,15	0,75
978	A ₂	963 (-15)	0,04 / 0,05	0,75	964 (-14)	0,05 / 0,06	0,75
1026	B ₁	1011 (-15)	0,32 / 0,36	0,75	1015 (-11)	0,14 / 0,16	0,75
1037	A ₁	1026 (-11)	1,02 / 1,15	0,15	1033 (-4)	0,90 / 1,00	0,12
1067	B ₁	1053 (-14)	2,13 / 2,32	0,75	1060 (-7)	1,29 / 1,40	0,75
1149	A ₁	1128 (-21)	1,00 / 1,00	0,24	1134 (-15)	1,00 / 1,00	0,29
1180	B ₂	1164 (-16)	0,32 / 0,31	0,74	1170 (-10)	0,46 / 0,44	0,75
1240	A ₂	1225 (-15)	0,11 / 0,10	0,75	1230 (-10)	0,01 / 0,01	0,72
1258	B ₁	1245 (-13)	0,03 / 0,02	0,75	1251 (-7)	0,06 / 0,05	0,75
1299	B ₂	1283 (-16)	0,05 / 0,04	0,65	1287 (-12)	0,01 / 0,01	0,75

1303	A ₂	1289 (-14)	5,03 / 4,26	0,75	1292 (-11)	2,11 / 1,79	0,75
1336	A ₁	1317 (-19)	0,02 / 0,02	0,22	1324 (-12)	0,03 / 0,02	0,13
1365	B ₁	1344 (-21)	0,01 / 0,01	0,75	1348 (-17)	0,05 / 0,04	0,75
1374	A ₁	1358 (-16)	0,10 / 0,08	0,22	1361 (-13)	0,01 / 0,01	0,53
1380	B ₁	1358 (-22)	0,08 / 0,06	0,75	1361 (-19)	0,04 / 0,04	0,73
Эксперимент [20]		OLYP/3z.bas			OLYP/4z.bas		
399	A ₁	388 (-11)	1,61 / 5,45	0,17	393 (-6)	1,18 / 3,96	0,13
407	B ₁	392 (-15)	0,01 / 0,05	0,75	395 (-12)	0,01 / 0,03	0,69
722	B ₂	722 (0)	0,01 / 0,02	0,74	720 (-2)	0,00 / 0,00	0,70
759	A ₂	750 (-9)	0,01 / 0,01	0,75	753 (-6)	0,02 / 0,03	0,74
858	B ₂	852 (-6)	0,12 / 0,18	0,75	853 (-5)	0,06 / 0,09	0,75
870	A ₁	860 (-10)	2,44 / 3,40	0,35	863 (-7)	1,35 / 1,89	0,35
922	B ₁	909 (-13)	0,08 / 0,10	0,72	916 (-6)	0,09 / 0,12	0,75
978	A ₂	977 (-1)	0,03 / 0,04	0,74	979 (1)	0,04 / 0,05	0,75
1026	B ₁	1017 (-9)	0,35 / 0,40	0,75	1024 (-2)	0,12 / 0,14	0,75
1037	A ₁	1029 (-8)	1,08 / 1,22	0,14	1040 (3)	0,81 / 0,91	0,12
1067	B ₁	1059 (-8)	1,79 / 1,95	0,75	1068 (1)	1,06 / 1,15	0,75
1149	A ₁	1135 (-14)	1,00 / 1,00	0,19	1142 (-7)	1,00 / 1,00	0,28
1180	B ₂	1171 (-9)	0,16 / 0,16	0,75	1182 (2)	0,41 / 0,39	0,75
1240	A ₂	1240 (0)	0,12 / 0,11	0,75	1247 (7)	0,01 / 0,01	0,75
1258	B ₁	1262 (4)	0,02 / 0,02	0,74	1270 (12)	0,06 / 0,05	0,75
1299	B ₂	1303 (4)	0,02 / 0,02	0,75	1306 (7)	0,01 / 0,00	0,75
1303	A ₂	1308 (5)	4,67 / 3,91	0,75	1312 (9)	1,79 / 1,51	0,75
1336	A ₁	1336 (0)	0,01 / 0,01	0,45	1342 (6)	0,03 / 0,03	0,05
1365	B ₁	1360 (-5)	0,01 / 0,01	0,74	1367 (2)	0,03 / 0,03	0,75
1374	A ₁	1380 (6)	0,14 / 0,11	0,54	1377 (3)	0,02 / 0,01	0,71
1380	B ₁	1378 (-2)	0,08 / 0,07	0,75	1377 (-3)	0,04 / 0,03	0,75
Эксперимент [20]		BLYP/3z.bas			BLYP/4z.bas		
399	A ₁	383 (-16)	1,84 / 6,28	0,17	386 (-13)	1,36 / 4,62	0,14
407	B ₁	387 (-20)	0,01 / 0,05	0,75	389 (-18)	0,01 / 0,02	0,75
722	B ₂	714 (-8)	0,01 / 0,02	0,75	718 (-4)	0,00 / 0,00	0,64
759	A ₂	748 (-11)	0,01 / 0,02	0,75	751 (-8)	0,03 / 0,05	0,74
858	B ₂	848 (-10)	0,11 / 0,16	0,75	849 (-9)	0,05 / 0,07	0,75
870	A ₁	847 (-23)	2,72 / 3,83	0,32	850 (-20)	1,80 / 2,54	0,30
922	B ₁	891 (-31)	0,12 / 0,16	0,75	896 (-26)	0,11 / 0,14	0,75
978	A ₂	974 (-4)	0,03 / 0,04	0,75	974 (-4)	0,04 / 0,05	0,75

1026	B ₁	1003 (-23)	1,09 / 1,26	0,75	1008 (-18)	0,47 / 0,54	0,75
1037	A ₁	999 (-38)	1,29 / 1,49	0,13	1006 (-31)	0,91 / 1,05	0,13
1067	B ₁	1034 (-33)	1,44 / 1,60	0,75	1040 (-27)	1,13 / 1,26	0,75
1149	A ₁	1127 (-22)	1,00 / 1,00	0,22	1131 (-18)	1,00 / 1,00	0,27
1180	B ₂	1175 (-5)	0,25 / 0,24	0,75	1182 (2)	0,34 / 0,32	0,75
1240	A ₂	1237 (-3)	0,13 / 0,11	0,75	1241 (1)	0,02 / 0,02	0,74
1258	B ₁	1264 (6)	0,02 / 0,01	0,74	1270 (12)	0,05 / 0,04	0,75
1299	B ₂	1294 (-5)	0,03 / 0,02	0,75	1296 (-3)	0,01 / 0,01	0,75
1303	A ₂	1301 (-2)	4,50 / 3,76	0,75	1303 (0)	1,91 / 1,60	0,75
1336	A ₁	1330 (-6)	0,01 / 0,01	0,61	1338 (2)	0,00 / 0,00	0,69
1365	B ₁	1347 (-18)	0,00 / 0,00	0,72	1353 (-12)	0,06 / 0,05	0,75
1374	A ₁	1371 (-3)	0,09 / 0,07	0,06	1376 (2)	0,01 / 0,00	0,48
1380	B ₁	1373 (-7)	0,06 / 0,04	0,75	1378 (-2)	0,03 / 0,02	0,75

Следующим этапом работы был расчёт оптимизированных геометрий молекулы пентана во всех стабильных конформациях с использованием выбранной комбинации функционала OLYP и набора базисных функций 4z.bas. Девять стабильных конформаций молекул пентана были распределены по четырём группам таким образом, что в каждой группе были объединены конформации, которые имеют идентичные энергии и спектры КР и преобразуются друг в друга при операциях симметрии (повороте или отражении) (Таблица 4). Таблица 4 также содержит рассчитанные значения энергий, количество конформаций в каждой группе и относительное содержание молекул пентана каждой группы при комнатной температуре. Относительное содержание молекул для каждой группы было оценено при использовании рассчитанных значений энергии и распределения Больцмана с учётом количества конформаций в каждой группе. Как и ожидалось, наиболее вероятной является полностью *транс*-конформация (*TT*) молекулы пентана.

На рисунке 2 показаны примеры рассчитанных структур молекул пентана для разных групп. Группа I содержит только полностью *транс*-конформацию (*TT*), группа II содержит конформации, в которых присутствует один *транс*-конформер и один *гош*-конформер с различными знаками торсионного угла (*TG⁻*, *TG⁺*, *G⁻T*,

G^+T). Группа III содержит конформации с двумя *g*o*o*-конформерами с одинаковыми знаками торсионного угла (либо оба положительные, либо оба отрицательные) (G^-G^- , G^+G^+). Группа IV содержит конформации с двумя *g*o*o*-конформерами с разными знаками торсионного угла (один положительный, другой отрицательный) (G^-G^+ , G^+G^-).

Таблица 4. Распределение конформаций молекулы пентана по группам, рассчитанные значения энергий и относительное содержание молекул каждой группы при комнатной температуре.

Группа конформаций	Энергия *, а.е.	Количество конформаций в группе	Относительное содержание, %
I. TT	-197,7502269	1	63,7
II. TG^-, TG^+, GT, G^+T	-197,7483045	4	33,7
III. G^-G^-, G^+G^+	-197,7464909	2	2,5
IV. G^-G^+, G^+G^-	-197,7438359	2	0,2

*Рассчитанная в приближении OLYP/4z.bas полная электронная энергия молекулы пентана в каждой из указанных конформаций (атомные единицы)

Следующим шагом был расчёт спектров КР для конформаций молекул пентана из всех четырёх групп и моделирование спектра КР пентана с учётом конформационного состава молекул при комнатной температуре, то есть суммирование спектров молекул во всех стабильных конформациях с учётом относительного содержания таких молекул при комнатной температуре. Перед суммированием для спектров молекул в каждой конформации была проведена процедура уширения пиков (Раздел «2.3 Квантово-химическое моделирование»). Значения ширины линий КР были оценены из экспериментального спектра пентана.

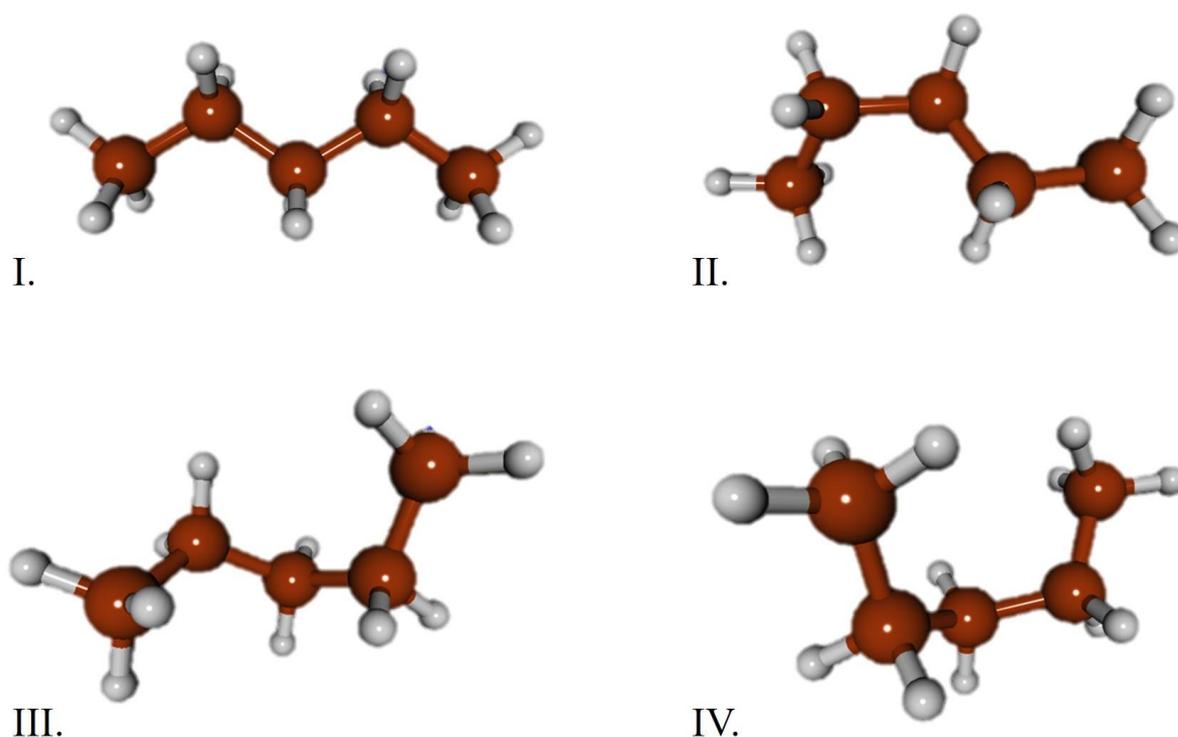


Рисунок 2. Примеры рассчитанных структур молекул пентана с указанием номера группы, в которую они входят.

На рисунке 3 приведены неполяризованные экспериментальный и рассчитанный спектры КР пентана для комнатной температуры. Рассчитанный спектр получен как взвешенная сумма спектров молекул во всех стабильных конформациях пентана с учётом содержания молекул в каждой конформации. Из рисунка 3 видно, что рассчитанный спектр пентана хорошо совпадает с экспериментальным спектром, что позволяет сделать вывод о том, что выбранный базис и функционал хорошо подходят для расчётов структуры и спектра КР этого соединения.

При сравнении данных расчётов (Таблица 3) с экспериментальным спектром (Рисунок 3) обнаружено, что для диапазона $400-1400\text{ см}^{-1}$ разница между расчётными и экспериментальными частотами не превышала 12 см^{-1} и составляла в среднем 5 см^{-1} . Такое соответствие между теоретическим и экспериментальным

спектром является очень хорошим с учётом того, что в данной работе не проводилась процедура масштабирования частот.

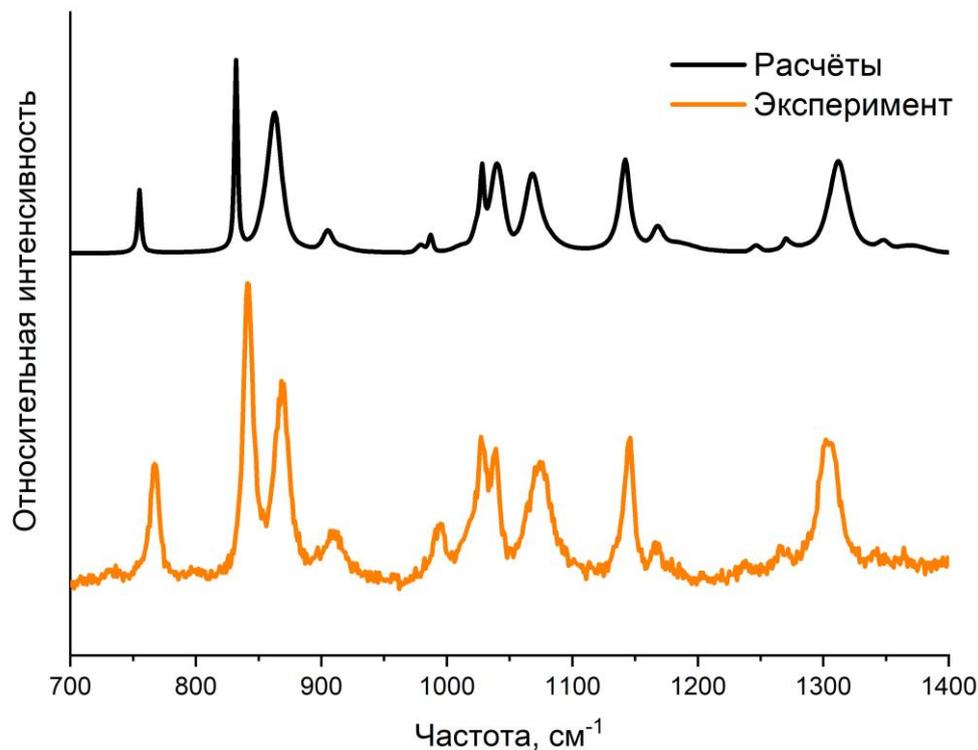


Рисунок 3. Спектры КР пентана при комнатной температуре: неполяризованный экспериментальный и рассчитанный с учётом конформационного состава.

Таким образом, для расчётов структуры и спектров КР пентана была выбрана комбинация функционала и набора базисных функций – OLYP/4z.bas. Поскольку для всех остальных исследуемых в данной работе веществ использование этой комбинации показало хорошее соответствие между рассчитанными и экспериментальными спектрами, то расчёты с использованием других функционалов и наборов базисных функций не проводились.

При сравнении с экспериментальными данными для валентных углов, длин связей и линий КР пентана были определены оптимальные величины пяти технических параметров расчётов, при которых наблюдается наилучшее соответствие между расчётными и экспериментальными данными, с одной стороны, а, с другой стороны, исключается использование параметров программы,

формально обеспечивающих более высокую точность расчётов, но не приводящих к реальному изменению результатов расчёта. Эти параметры оказались равными:

1. значение градиента энергии, при котором программа завершает оптимизацию геометрии молекулы – 10^{-7} ;
2. максимальное значение относительного изменения параметров геометрии молекулы на каждом шаге оптимизации – 0.1;
3. параметр, определяющий критерий сходимости в процедуре расчёта методом самосогласованного поля – 10^{-8} ;
4. параметр, задающий точность численного интегрирования – 10^{-9} ;
5. значение электрического поля, используемого при вычислении тензоров производной поляризуемости колебаний – 0.0001.

При изменении этих параметров в широких пределах [146] рассчитанные значения валентных углов, длин связей, частот, RSA и деполяризационных отношений менялись в небольших пределах – менее 0.04% для валентных углов и длин связей и менее 6% для частот, значений RSA и деполяризационных отношений при изменении параметров на 1-2 порядка [146].

Важно отметить, что выбранные по результатам расчётов для молекулы пентана значения пяти технических параметров программы «Природа» в точности совпали с рекомендуемыми значениями этих параметров разработчиком программы, определенные при сравнении рассчитанных и экспериментальных спектров других веществ.

Глава 4. Гликоли

4.1. Этиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль и 1,3-пропиленгликоль

Целями исследования этиленгликоля (ЭГ, $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$), 1,2-пропиленгликоля (1,2-ПГ, $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OH}$) и 1,3-пропиленгликоля (1,3-ПГ, $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) был сравнительный анализ зависимости спектров КР этих трёх веществ от химической структуры и конформационного состава молекул, включающий (1) определение линий КР гликолей, которые можно использовать для анализа конформационного и изомерного состава молекул, (2) оценка конформационного состава молекул гликолей.

При комнатной температуре были записаны поляризованные спектры КР коммерческих образцов жидких ЭГ, 1,2-ПГ и 1,3-ПГ (Sigma-Aldrich, ReagentPlus, 99%) при параллельном (X(Z,Z)Y) и скрещенном (X(Z,X)Y) направлениях поляризации возбуждающего и рассеянного излучений. Описание экспериментальной установки для регистрации спектров КР и условия записи спектров приведены в разделе «2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света». На рисунках 4, 5 и 6 представлены поляризованные спектры КР ЭГ, 1,2-ПГ и 1,3-ПГ, нормированные с учётом разных свойств оптических элементов спектрометра для света с различными направлениями поляризации (Раздел «2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света»). Эти спектры использовались для получения неполяризованных спектров гликолей (Рисунок 7), которые сравнивались с рассчитанными спектрами.

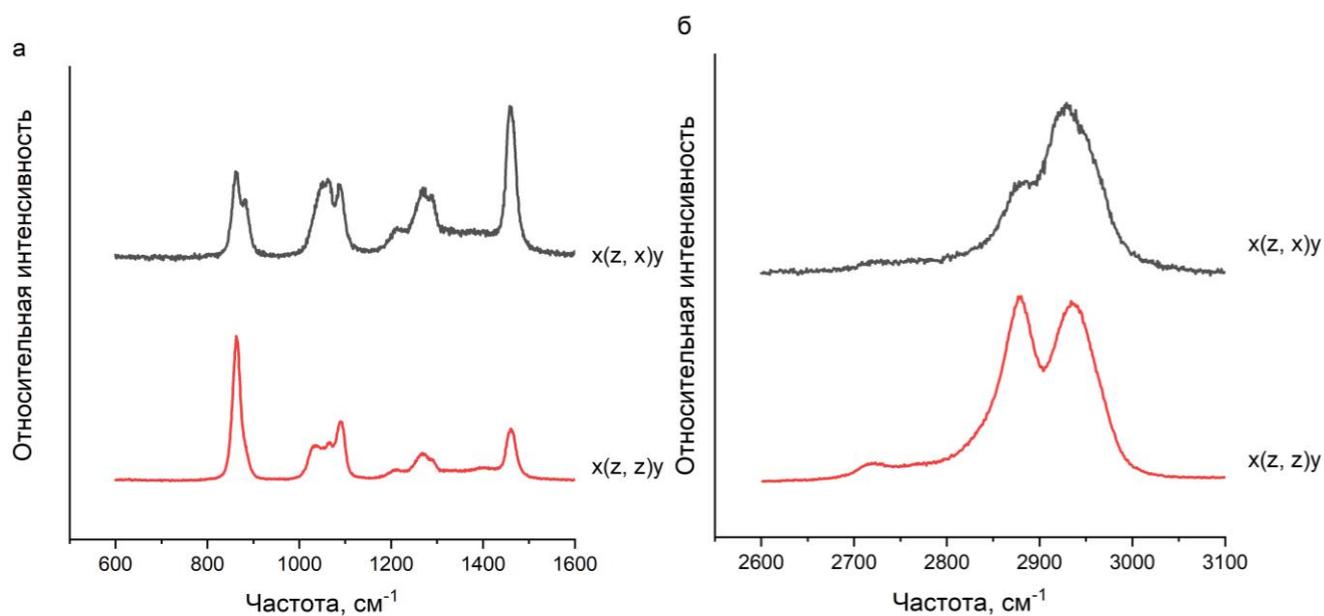


Рисунок 4. Спектры КР ЭГ, записанные при параллельном ($X(Z,Z)Y$) и скрещенном ($X(Z,X)Y$) направлениях поляризации возбуждающего и рассеянного излучений: а – в диапазоне 600-1600 cm^{-1} ; б – в диапазоне 2600-3100 cm^{-1} .

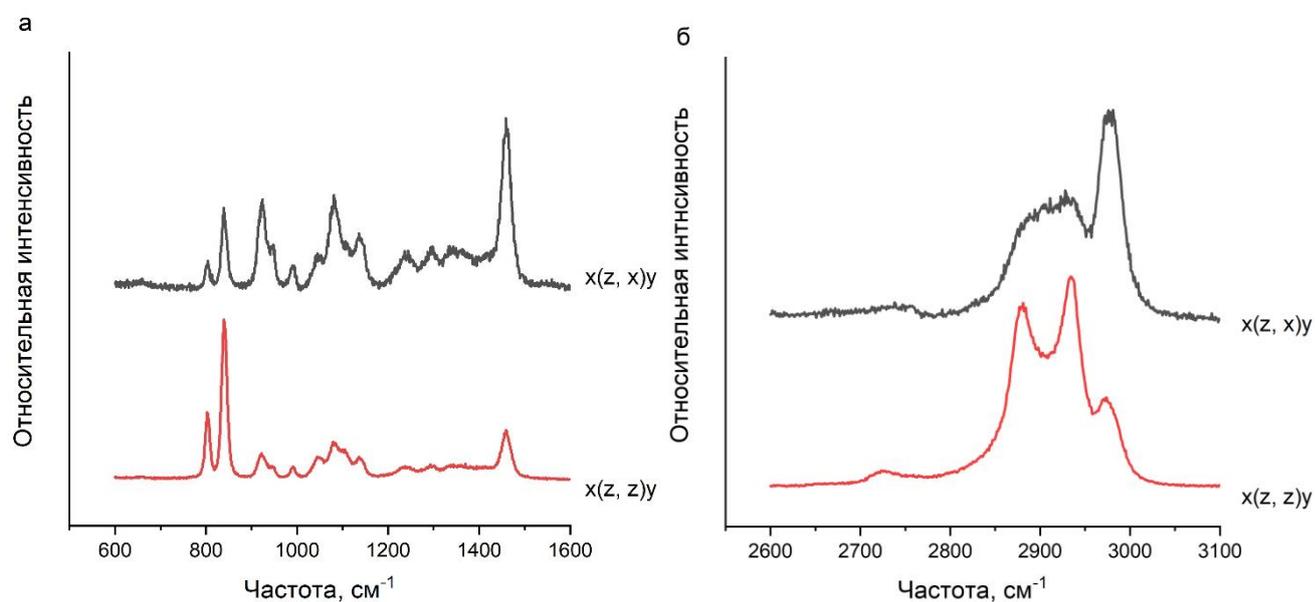


Рисунок 5. Спектры КР 1,2-ПГ, записанные при параллельном ($X(Z,Z)Y$) и скрещенном ($X(Z,X)Y$) направлениях поляризации возбуждающего и рассеянного излучений: а – в диапазоне 600-1600 cm^{-1} ; б – в диапазоне 2600-3100 cm^{-1} .

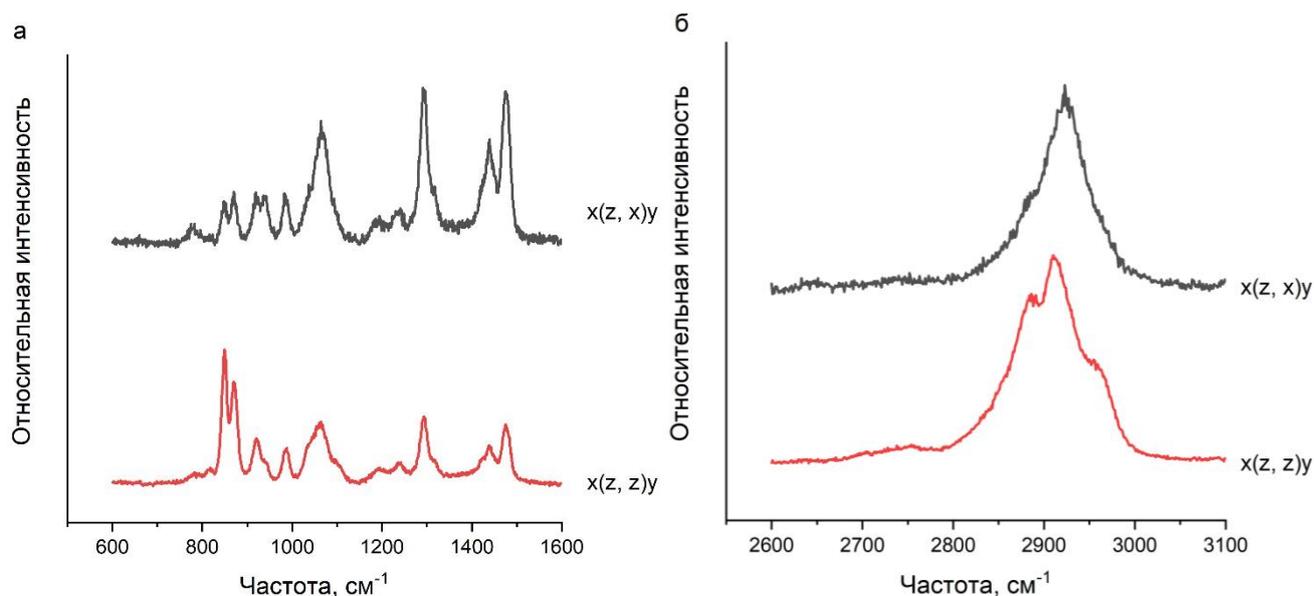


Рисунок 6. Спектры КР 1,3-ПГ, записанные при параллельном (X(Z,Z)Y) и скрещенном (X(Z,X)Y) направлениях поляризации возбуждающего и рассеянного излучений: а – в диапазоне 600-1600 см⁻¹; б – в диапазоне 2600-3100 см⁻¹.

Интенсивность во всех спектрах, представленных на рисунке 7, нормирована на пиковую интенсивность наиболее интенсивной линии КР в области 1450-1550 см⁻¹. Такой выбор нормировки обусловлен тем, что в указанной области в спектрах КР всех исследуемых в работе гликолей наблюдаются линии, относящиеся к деформационным колебаниям СН₂ групп. Положения и интенсивности этих линий в меньшей степени зависят от конформационного состава молекул, чем характеристики линий, отвечающих валентным колебаниям С-О и С-С связей.

В спектрах КР всех трёх исследуемых гликолей, зарегистрированных при комнатной температуре, присутствуют интенсивные линии около 800 см⁻¹ (Рисунок 7а), анализ которых позволяет надёжно отличить как ЭГ и ПГ, так и структурные изомеры ПГ. В спектре КР ЭГ в этом диапазоне наблюдается асимметричная полоса с максимумом около 861 см⁻¹ и высокочастотным крылом с максимумом около 882 см⁻¹. В спектрах 1,2-ПГ и 1,3-ПГ наблюдаются дублеты линий с максимумами 802 и 838 см⁻¹ для 1,2-ПГ и 848 и 872 см⁻¹ для 1,3-ПГ. Используя

анимацию рассчитанных колебаний для ЭГ, 1,2-ПГ и 1,3-ПГ (Раздел «2.2. Квантово-химическое моделирование»), было определено, что все линии около 800 см^{-1} относятся к смешанным колебаниям, преимущественно к комбинации валентных колебаний С-С и С-О связей.

Кроме того, в спектрах всех трёх исследуемых гликолей наблюдается линия около 1300 см^{-1} , преимущественно отвечающая деформационным колебаниям CH_2 групп (Рисунки 4а, 5а, 6а, 7). В спектре 1,2-ПГ эта линия очень слабая. Низкая интенсивность этой линии также является одной из отличительных особенностей спектра 1,2-ПГ по сравнению со спектром 1,3-ПГ. Кроме того, в спектре 1,2-ПГ присутствует интенсивная полоса с максимумом около 2960 см^{-1} , отвечающая асимметричным валентным колебаниям CH_3 групп. Эта линия отсутствует в спектрах ЭГ и 1,3-ПГ.

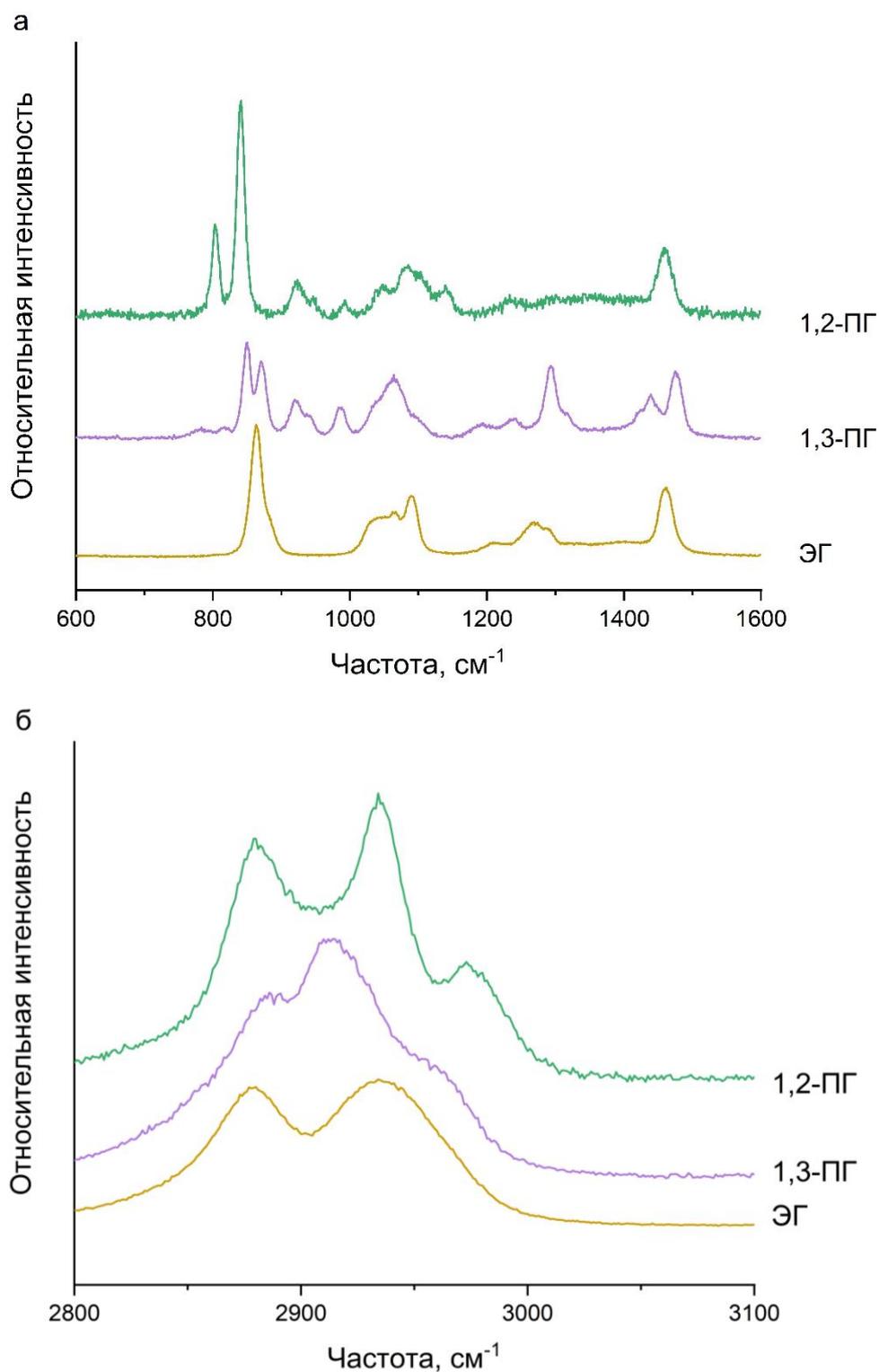


Рисунок 7. Экспериментальные неполяризованные спектры КР ЭГ, 1,2-ПГ и 1,3-ПГ в области: а – 600-1600 см⁻¹; б – 2800-3100 см⁻¹.

Были рассчитаны структуры молекул ЭГ, 1,2-ПГ и 1,3-ПГ во всех возможных стабильных конформациях. На рисунке 8 показаны рассчитанные структуры

молекул ЭГ для десяти стабильных конформаций, являющихся уникальными по энергии и спектрам КР (Раздел «1.2. Этиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль и 1,3-пропиленгликоль»). Для 1,2-ПГ и 1,3-ПГ на рисунках 9 и 10 представлены рассчитанные структуры молекул в наиболее вероятных конформациях.

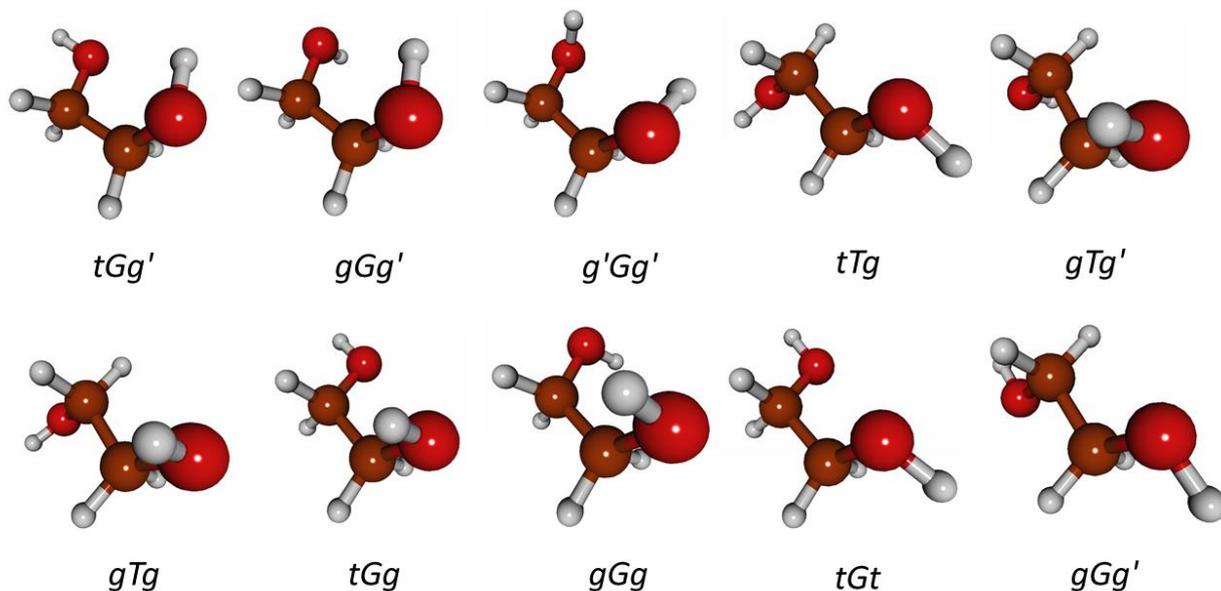


Рисунок 8. Рассчитанные структуры молекул ЭГ в десяти уникальных стабильных конформациях.

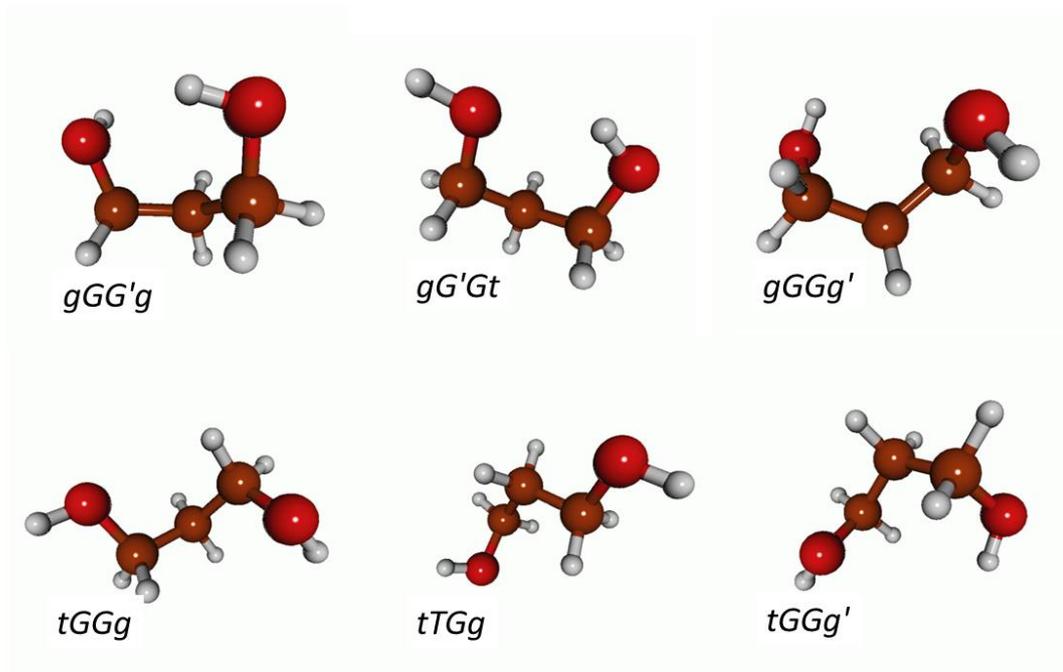


Рисунок 9. Рассчитанные структуры молекул 1,2-ПГ в шести наиболее вероятных конформациях.

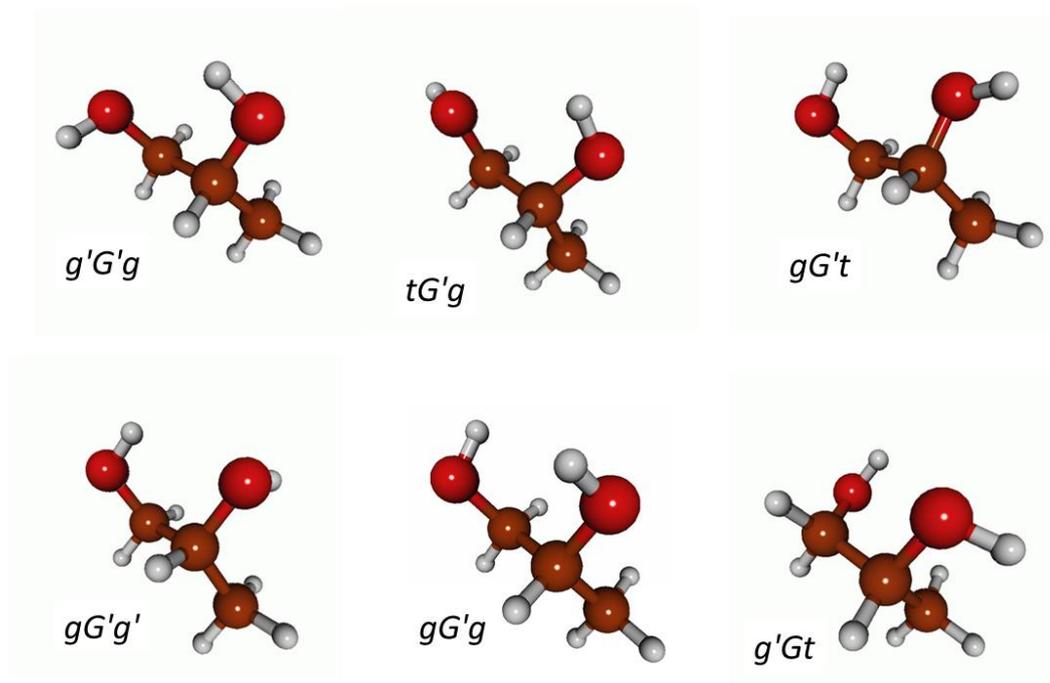


Рисунок 10. Рассчитанные структуры молекул 1,3-ПГ в шести наиболее вероятных конформациях.

Таблицы 5, 6, 7 содержат рассчитанные разности энергий (относительно наиболее выгодной по энергии конформации молекул данного вещества) и относительное содержание (при 298 К) молекул во всех уникальных стабильных конформациях для ЭГ, 1,2-ПГ и 1,3-ПГ, соответственно. Относительное содержание оценивалось с использованием рассчитанных при помощи метода ТФП энергий молекул и распределения Больцмана с учётом всех стабильных конформаций молекул, то есть с учётом конформаций, которые могут быть получены из каждой уникальной конформации отражением или поворотом и которым соответствуют такие же энергия и спектр КР.

В таблице 7 представлены данные только для 22 уникальных стабильных конформаций молекулы 1,3-ПГ. Для 3 конформаций молекулы 1,3-ПГ ($gGG'g$, $g'GG'g$ и $tGG'g$) из 25 стабильных конформаций оптимизацию геометрии молекулы не удалось завершить из-за перехода этих конформаций в другие конформации с более низкими энергиями: конформация $gGG'g'$ переходила в конформацию $gGG'g$, а конформации $g'GG'g$ и $tGG'g'$ – в конформацию $gG'Gt$.

Обнаружено, что наиболее вероятными конформациями ЭГ при расчётах в приближении газовой фазы являются tGg' (около 48%), gGg' (около 38%) и $g'Gg'$ (около 9%) (Таблица 5). Рассчитанное содержание молекул ЭГ в остальных конформациях не превышает 1,5% (Таблица 5).

Самыми выгодными по энергии конформациями 1,2-ПГ являются $g'G'g$ (около 21%), $tG'g$ (около 20%), $gG't$ (около 19%) и $gG'g'$ (около 14%) (Таблица 6). Наиболее вероятными конформациями 1,3-ПГ являются $gGG'g$ (около 23%) и $gG'Gt$ (около 21%) (Таблица 6).

Рассчитанный порядок трёх наиболее вероятных конформаций молекулы ЭГ хорошо совпадает с порядком, представленным авторами в статьях [25,27,30,38,40,43,47–49,54]. Полученный результат для трёх наиболее вероятных конформаций молекулы 1,2-ПГ совпадает с результатами авторов статей [27,48,59–

61]. Выводы о двух наиболее вероятных конформациях молекулы 1,3-ПГ соответствуют результатам работ [43,54,58,62,147].

Таблица 5. Относительные энергии (ΔE , кДж/моль) и содержание молекул ЭГ в различных конформациях.

Конформация		Число конформаций в группе	ΔE , кДж/моль	Содержание*, %
1	<i>tGg'</i>	4	0,000	48,36
2	<i>gGg'</i>	4	0,621	37,64
3	<i>g'Gg'</i>	2	2,436	9,05
4	<i>tTg</i>	4	8,928	1,32
5	<i>gTg'</i>	2	8,049	0,94
6	<i>gTg</i>	2	8,745	0,71
7	<i>tGg</i>	4	10,656	0,66
8	<i>gGg</i>	2	8,949	0,65
9	<i>tGt</i>	2	10,117	0,41
10	<i>tTt</i>	1	9,506	0,26

*Относительное содержание молекул в различных конформациях было оценено с использованием величин ΔE и распределения Больцмана при температуре 298 К. Значения содержаний приведены с точностью до второго знака после запятой, чтобы показать разницу для конформаций, содержание которых не превышает 1%.

Таблица 6. Относительные энергии (ΔE , кДж/моль) и содержание молекул 1,2-ПГ в различных конформациях.

Конформация		ΔE , кДж/моль	Содержание*, %
1	<i>g'G'g</i>	0,000	21,10
2	<i>tG'g</i>	0,132	20,00
3	<i>gG't</i>	0,315	18,57
4	<i>gG'g'</i>	1,104	13,52
5	<i>gG'g</i>	2,843	6,71
6	<i>g'Gt</i>	3,315	5,52
7	<i>g'Gg</i>	4,558	3,36
8	<i>tGg'</i>	5,183	2,62
9	<i>gGg'</i>	5,497	2,30
10	<i>g'Gg'</i>	6,460	1,56

11	gTg'	9,135	0,55
12	gTt	9,201	0,51
13	$g'Tg$	9,334	0,51
14	tTg	9,366	0,46
15	gTg	9,391	0,46
16	tTg'	9,576	0,46
17	tTt	9,673	0,41
18	$g'Tt$	10,614	0,28
19	$g'Tg'$	10,763	0,28
20	$g'G'g'$	11,191	0,23
21	$tG't$	12,547	0,14
22	$g'G't$	12,779	0,14
23	gGg	12,946	0,09
24	$tG'g'$	13,732	0,09
25	tGt	14,419	0,05
26	tGg	14,821	0,05
27	gGt	15,193	0,05

*Относительное содержание молекул в различных конформациях было оценено с использованием величин ΔE и распределения Больцмана при температуре 298 К.

Таблица 7. Относительные энергии (ΔE , кДж/моль) и содержание молекул 1,3-ПГ в различных конформациях.

Конформация	Число конформаций в группе*	ΔE , кДж/моль	Содержание*, %	
1	$gGG'g$	4	0,000	22,86
2	$gG'Gt$	4	0,262	20,58
3	$gGGg'$	4	3,715	5,29
4	$tGGg$	4	3,741	5,13
5	$tTGg$	4	3,769	5,08
6	$tGGg'$	4	3,822	5,02
7	$gTGt$	4	3,947	4,91
8	$tTG't$	4	4,355	4,67
9	$gGTg'$	4	2,731	3,96

10	<i>tGGt</i>	2	3,636	3,81
11	<i>tGTg'</i>	4	4,656	3,51
12	<i>gGTg</i>	4	5,328	2,95
13	<i>tTTg</i>	4	4,918	2,68
14	<i>gTGg'</i>	4	5,232	1,82
15	<i>gTTg</i>	2	5,090	1,58
16	<i>tTG'g</i>	4	5,982	1,48
17	<i>gTG'g</i>	4	6,082	1,42
18	<i>gGGg</i>	2	6,291	1,39
19	<i>gTTg'</i>	2	6,801	1,03
20	<i>tTTt</i>	1	6,908	0,49
21	<i>gG'G'g</i>	2	8,766	0,34
22	<i>tGG't</i>	2	16,027	0,02

* Относительное содержание молекул в различных конформациях было оценено с использованием величин ΔE и распределения Больцмана при температуре 298 К.

На рисунках 11, 12 и 13 представлены спектры КР соответственно молекул ЭГ, 1,2-ПГ и 1,3-ПГ для всех рассчитанных стабильных конформаций. Для визуального сравнения с экспериментальными спектрами КР была применена процедура уширения спектров (Раздел «2.3. Квантово-химическое моделирование»). Значения ширин линий КР были оценены при анализе экспериментальных спектров и составляли от 14 до 30 см^{-1} .

Все спектры, представленные на рисунках 11, 12 и 13, нормированы по интенсивности на максимум наиболее интенсивной линии в области 1400-1600 см^{-1} для наиболее вероятной конформации каждого гликоля (Таблицы 5, 6 и 7). Подобная нормировка позволяет продемонстрировать различия в интенсивностях линий в спектрах молекул в различных конформациях.

Для всех трёх исследуемых гликолей расчёты показали (Рисунки 11, 12 и 13), что положения максимумов линий в области 800-900 см^{-1} зависят от конформации молекулы. При анализе спектров, представленных на рисунке 11, было обнаружено, что линия в диапазоне около 800 см^{-1} присутствует только в спектрах

молекул в конформациях ЭГ типа xGy и $xG'y$, здесь x и y – это конформеры t , g или g' . Таким образом, спектры молекул ЭГ в конформациях типа xTy отличаются от спектров молекул ЭГ в конформациях типа xGy и $xG'y$ отсутствием линий в диапазоне около 800 см^{-1} , и 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 $xTty$, в то время как в спектрах молекул в остальных конформациях наблюдаются достаточно интенсивные линии в этой области (Рисунок 13).

Несмотря на очень низкое содержание молекул в конформациях типа xTy для ЭГ и в конформациях типа $xTty$ для 1,3-ПГ при комнатной температуре (Таблицы 5 и 7), молекулы этих гликолей в таких конформациях могут присутствовать в более высоких количествах в растворах и смесях, содержащих ЭГ или 1,3-ПГ.

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 (Рисунок 12).

Экспериментальные спектры КР ЭГ, 1,2- и 1,3-ПГ в области $2800\text{-}3100\text{ см}^{-1}$ содержат линии, отвечающие валентным колебаниям CH , CH_2 и CH_3 групп, а также полосы, относящиеся к обертонам фундаментальных колебаний. Таким образом, этот спектральный диапазон не может быть хорошо описан расчётами в приближении гармоничного осциллятора. Однако, вид рассчитанных спектров КР в этом диапазоне сильно отличается для различных конформаций молекул исследуемых в этой главе веществ (рисунки 11, 12, 13).

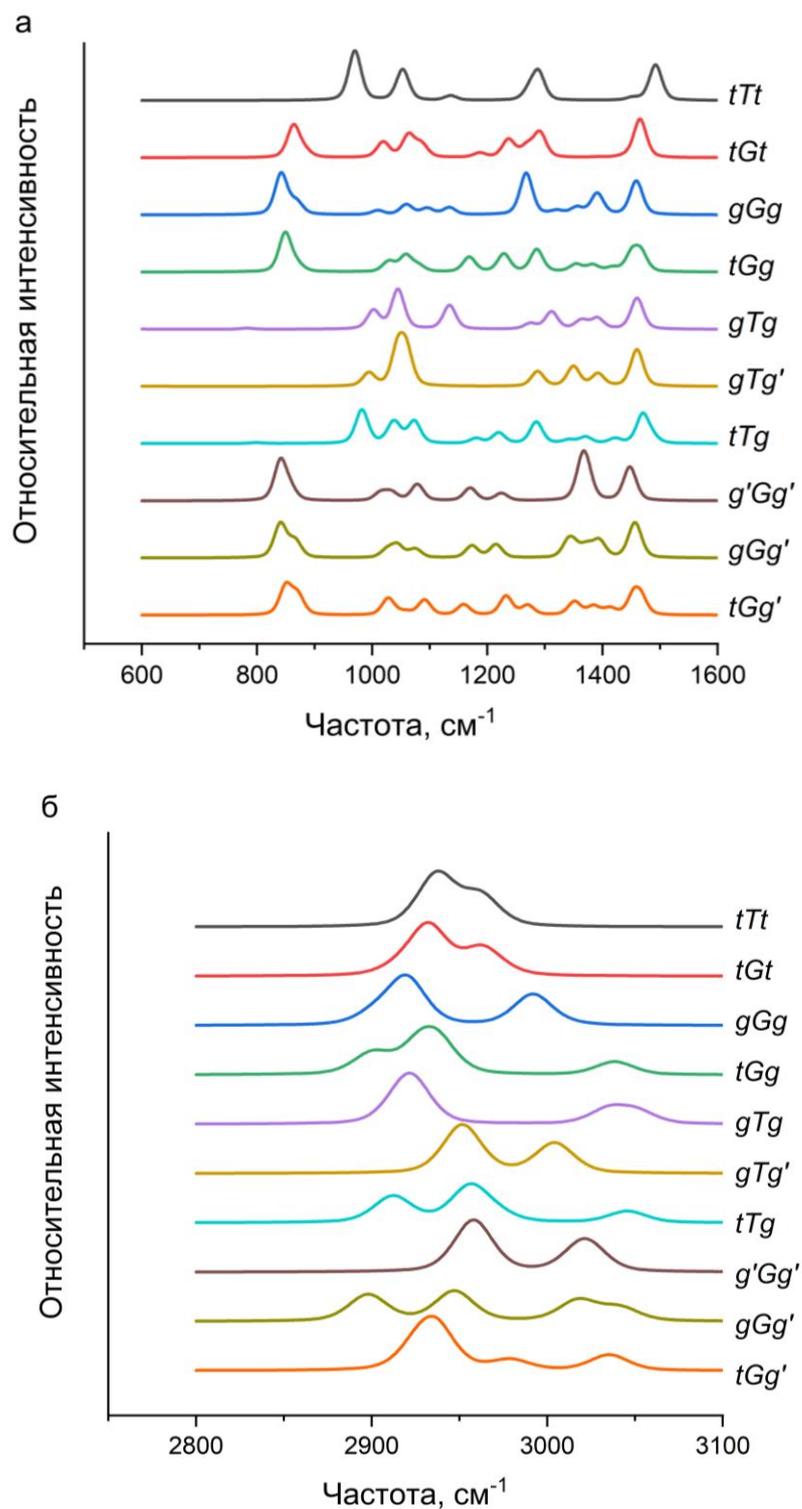


Рисунок 11. Рассчитанные спектры КР молекул ЭГ во всех стабильных конформациях и экспериментальный спектр КР ЭГ: а – в диапазоне 600-1600 см⁻¹; б – в диапазоне 2800-3100 см⁻¹.

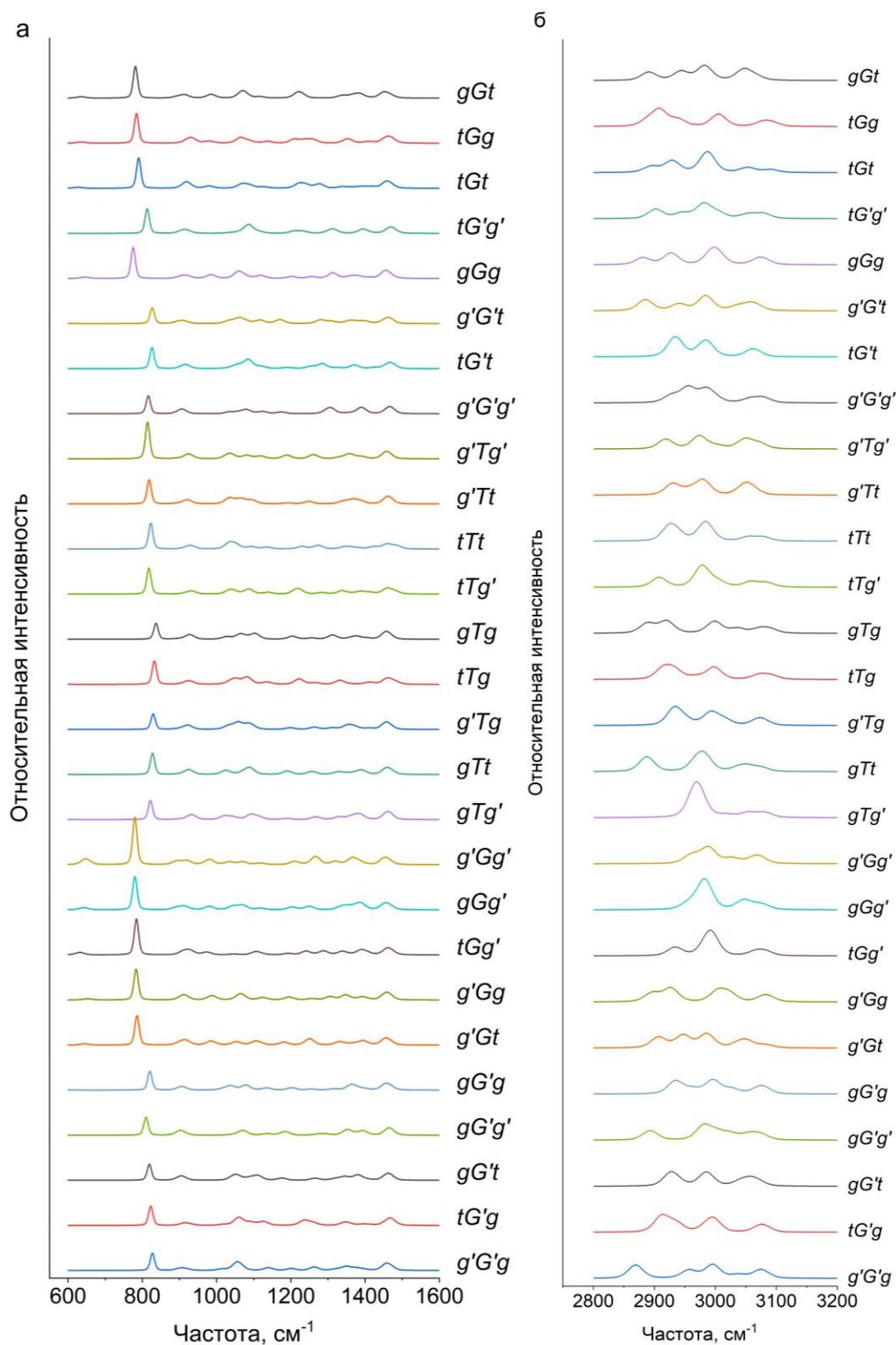


Рисунок 12. Рассчитанные спектры КР молекул 1,2-ПГ во всех стабильных конформациях и экспериментальный спектр КР 1,2-ПГ: а – в диапазоне 600-1600 см⁻¹; б – в диапазоне 2800-3200 см⁻¹.

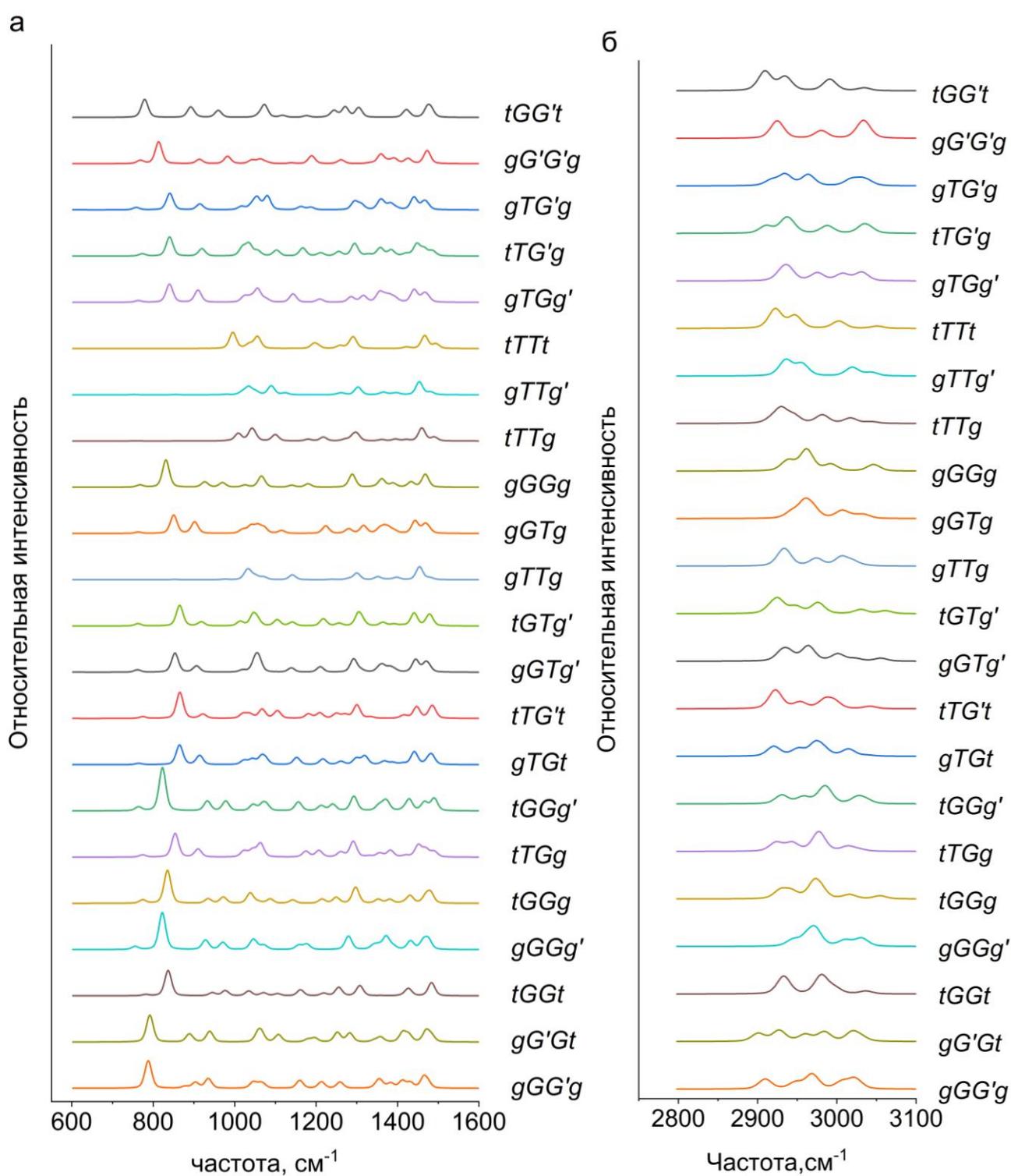


Рисунок 13. Рассчитанные спектры КР молекул 1,3-ПГ во всех стабильных конформациях и экспериментальный спектр КР 1,3-ПГ: а – в диапазоне 600-1600 см⁻¹; б – в диапазоне 2800-3100 см⁻¹.

На рисунках 14, 15 и 16 для ЭГ, 1,2-ПГ и 1,3-ПГ, соответственно, представлены экспериментальные неполяризованные спектры КР, рассчитанные

спектры КР молекул в наиболее вероятных конформациях и взвешенная сумма спектров КР молекул во всех стабильных конформациях с учётом их содержаний (Таблицы 5, 6 и 7). Для всех исследуемых в этой главе веществ взвешенная сумма рассчитанных спектров КР описывает основные особенности экспериментальных спектров КР в области 600-1600 см^{-1} .

В экспериментальных спектрах КР 1,2-ПГ и 1,3-ПГ в области 800 см^{-1} наблюдается дублет линий (Рисунки 15 и 16), в то время, как в рассчитанных спектрах КР молекул этих гликолей в наиболее вероятных конформациях присутствует только одна интенсивная линия КР. Наиболее вероятным объяснением этого наблюдения может служить высокое содержание молекул как минимум в двух конформациях. В случае 1,3-ПГ в соответствии с расчётами (Рисунок 13) дублет в области 800 см^{-1} может наблюдаться также из-за заметного содержания молекул в конформациях типа $xTGy$, где x и y могут быть t , g или g' .

В диапазоне 2800-3100 см^{-1} наблюдаются значительные отличия экспериментальных и рассчитанных спектров КР (Рисунки 14, 15 и 16). Все наблюдаемые отличия могут быть связаны с влиянием межмолекулярных взаимодействий, в частности межмолекулярных водородных связей, на конформационный состав гликолей и параметры их спектров КР.

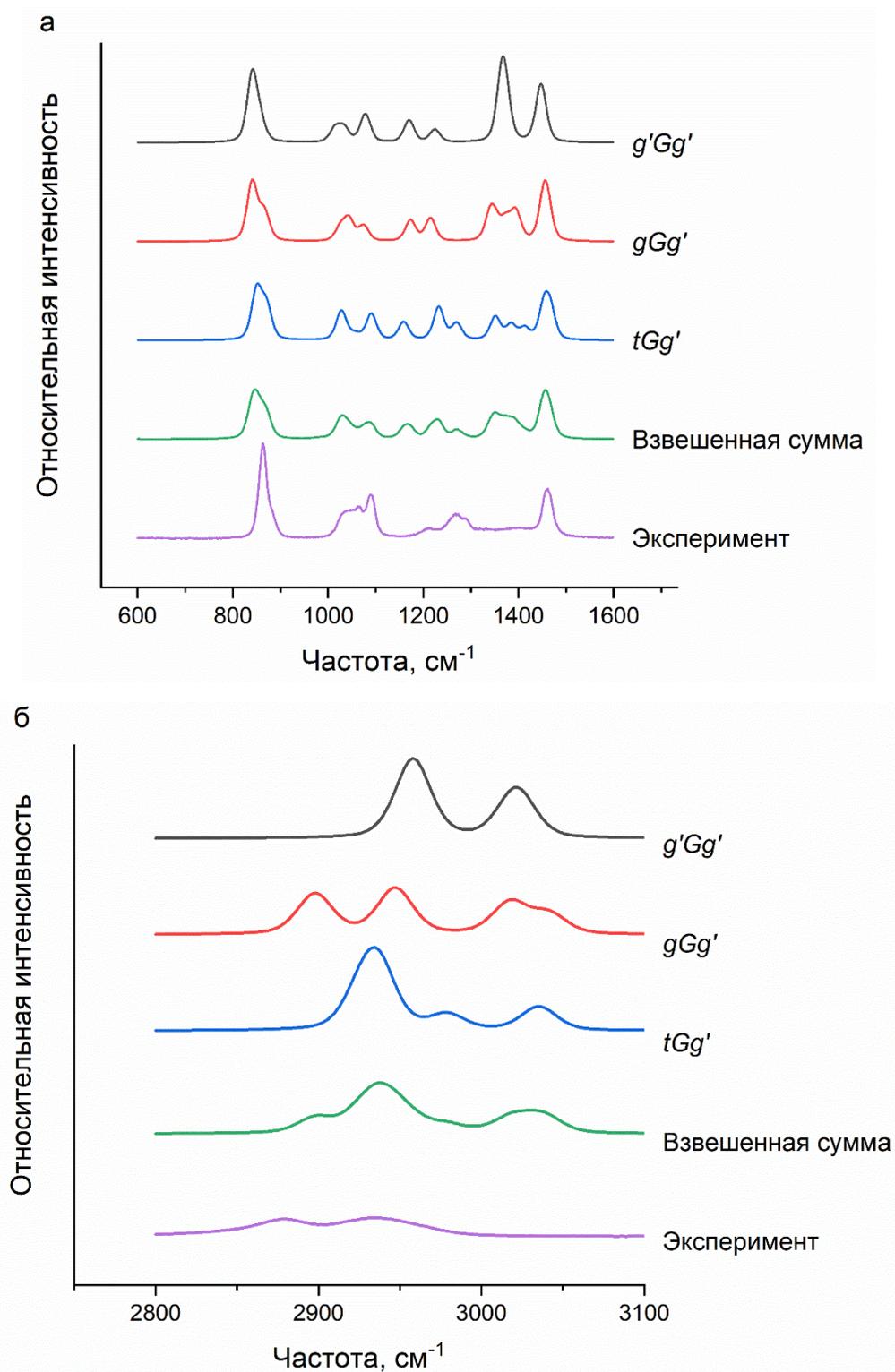


Рисунок 14. Рассчитанные спектры КР наиболее выгодных по энергии стабильных конформаций ЭГ, взвешенная сумма спектров КР всех стабильных конформаций ЭГ и экспериментальный спектр КР ЭГ: а – в диапазоне 600-1600 cm^{-1} ; б – в диапазоне 2800-3100 cm^{-1} .

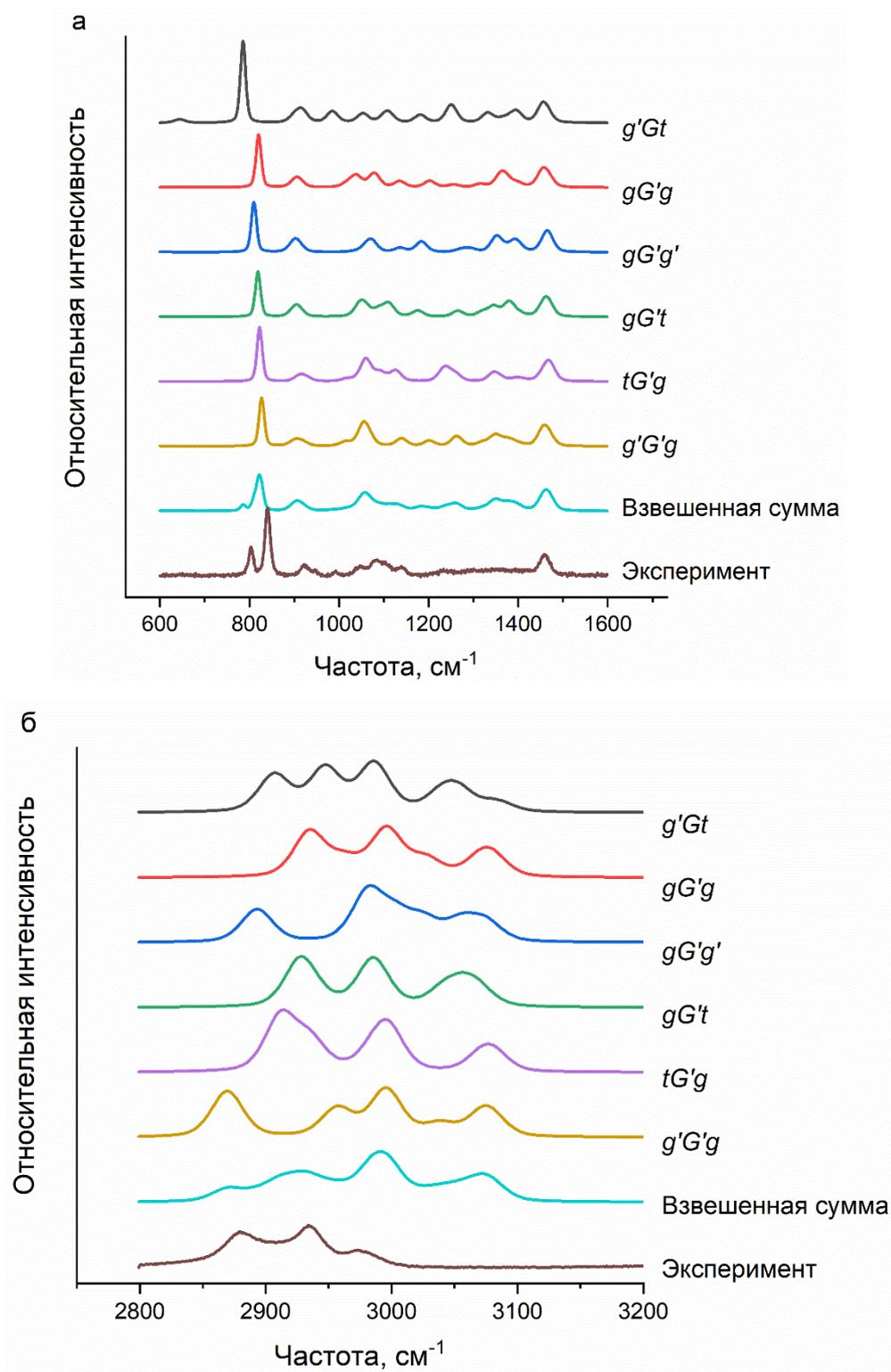


Рисунок 15. Рассчитанные спектры КР наиболее выгодных по энергии стабильных конформаций 1,2-ПГ, взвешенная сумма спектров КР всех стабильных конформаций 1,2-ПГ и экспериментальный спектр КР 1,2-ПГ: а – в диапазоне 600-1600 cm^{-1} ; б – в диапазоне 2800-3200 cm^{-1} .

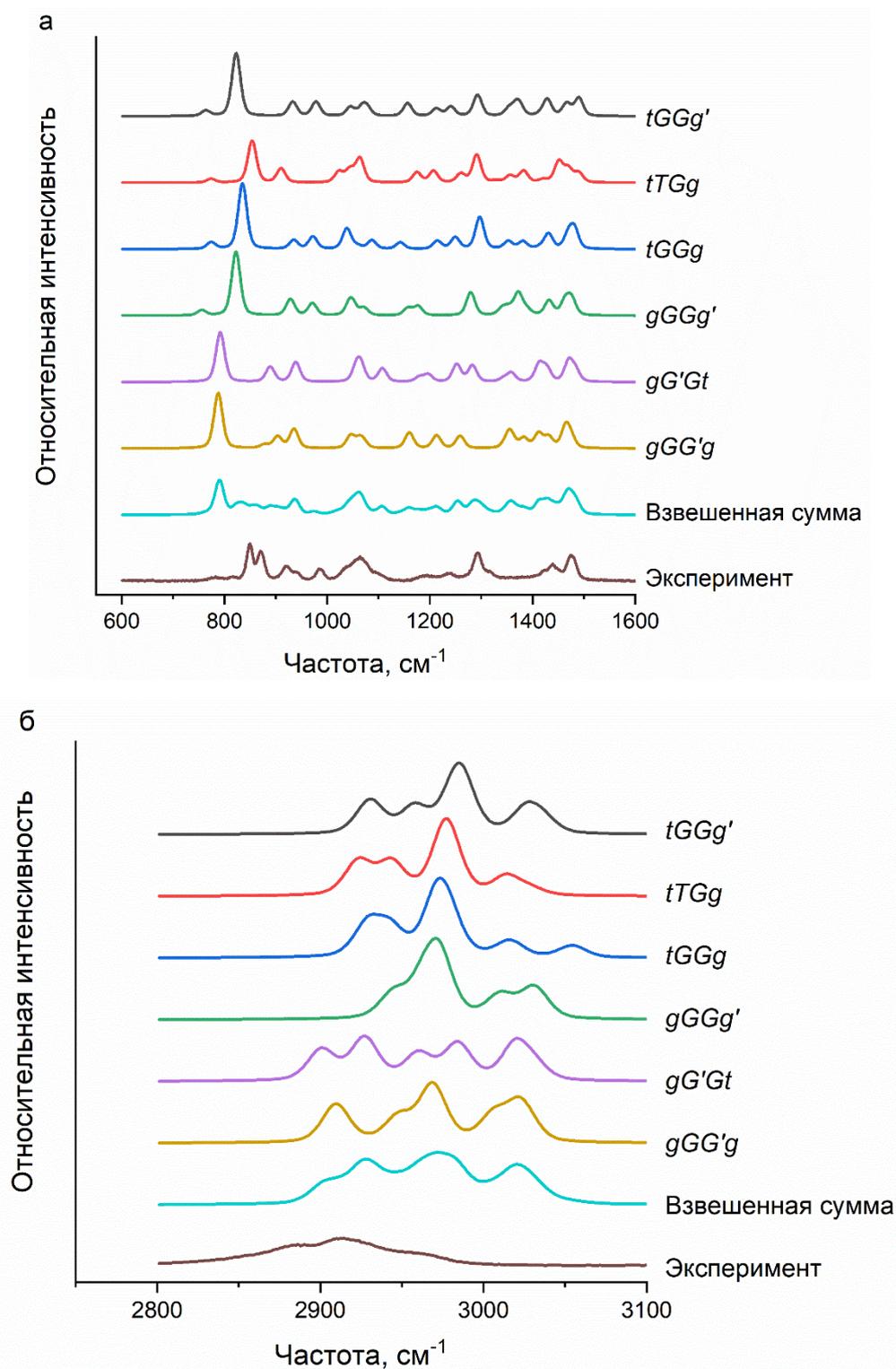


Рисунок 16. Рассчитанные спектры КР наиболее выгодных по энергии стабильных конформаций 1,3-ПГ, взвешенная сумма спектров КР всех стабильных конформаций 1,3-ПГ и экспериментальный спектр КР 1,3-ПГ: а – в диапазоне 600-1600 см⁻¹; б – в диапазоне 2800-3100 см⁻¹.

Было обнаружено, что в процессе оптимизации геометрических параметров молекулы ЭГ не изменяют свои конформационные состояния. Однако для кластера из десяти молекул одна молекула, изначально находившаяся в конформации $g'Gg'$, изменила свою конформацию на tGg' . Кроме того, было обнаружено, что структуры, соответствующие отдельным конформациям, в кластерах существенно искажены по сравнению с результатами расчётов одиночных. Таким образом, межмолекулярные взаимодействия сильно влияют на структурные параметры молекул ЭГ в кластере.

На рисунке 18 показан экспериментальный неполяризованный спектр КР жидкого ЭГ, рассчитанные спектры КР для наиболее вероятной конформации молекулы ЭГ tGg' и кластеров молекул ЭГ. Спектры нормированы на пиковую интенсивность наиболее интенсивной линии КР в области 1400-1600 см^{-1} .

Из рисунков 14 и 18 видно, что рассчитанные спектры КР молекулярных кластеров заметно отличаются от взвешенной суммы спектров КР молекул во всех стабильных конформациях, рассчитанных в приближении одиночной молекулы. Это происходит в основном за счет изменения геометрических параметров молекул под влиянием межмолекулярных взаимодействий.

С увеличением числа молекул в кластере наблюдается заметное улучшение соответствия рассчитанных и экспериментальных спектров для всех колебаний, в том числе, для полосы валентных ОН колебаний (Рисунок 18б). Эта полоса в рассчитанных спектрах расщепляется и смещается в сторону более низких частот, что согласуется с результатами работы [34].

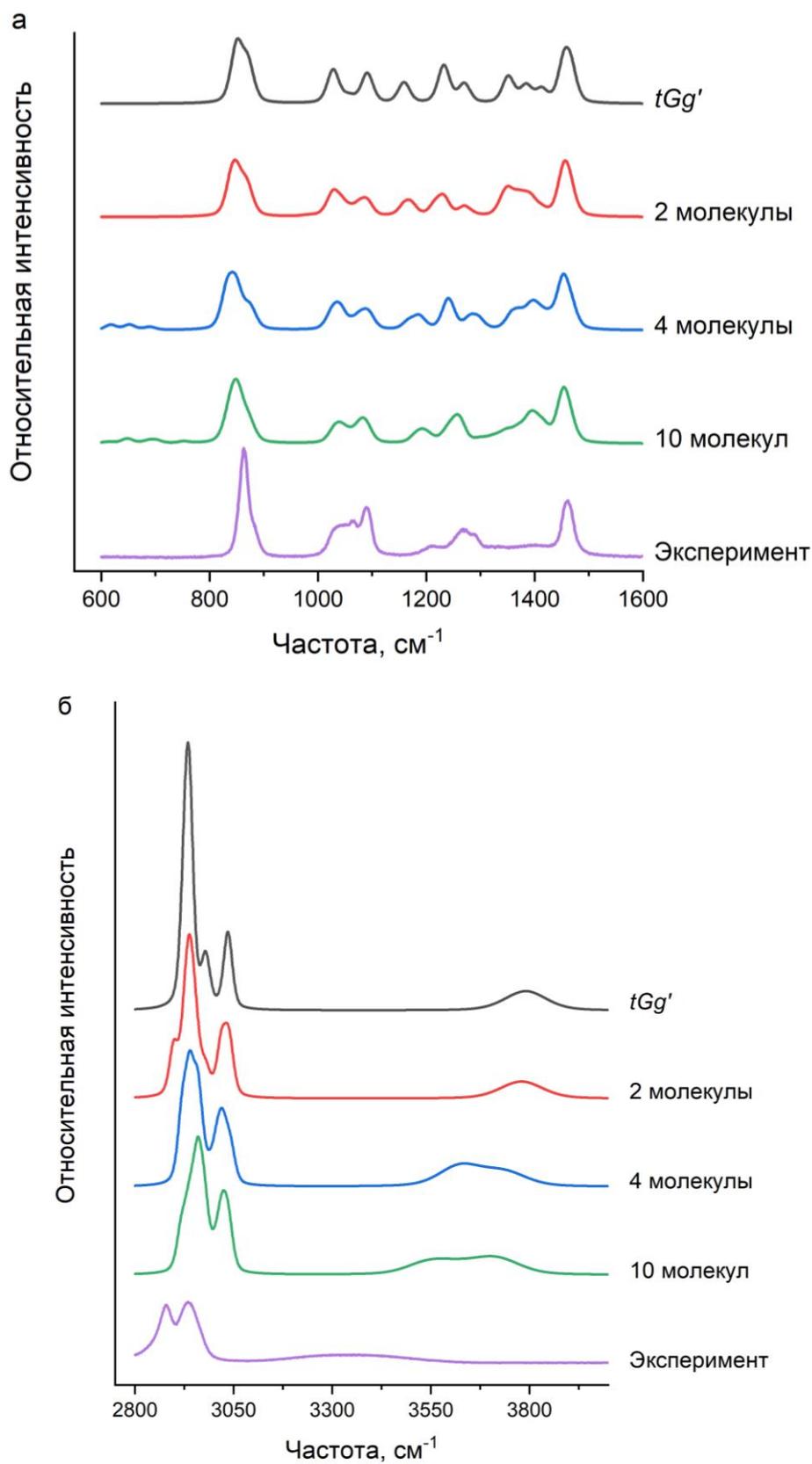


Рисунок 18. Экспериментальный неполяризованный спектр КР жидкого ЭГ, рассчитанные спектры КР для наиболее вероятной конформации молекулы ЭГ *tGg'* и кластеров молекул ЭГ: а – в области 600-1600 см⁻¹, б – в области 2800-4000 см⁻¹.

Таким образом, в этой главе были рассчитаны структуры, содержания и спектры КР молекул ЭГ, 1,2-ПГ и 1,3-ПГ во всех стабильных конформациях с использованием метода ТФП в приближении газовой фазы. Рассчитанные спектры описывают основные особенности экспериментальных спектров КР жидких веществ в области $600-1600\text{ см}^{-1}$.

На основании данных квантово-химических расчётов сделан вывод, 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 экспериментальных спектрах КР жидкого ЭГ, измеренных при комнатной температуре, эта линия имеет высокую интенсивность. Следовательно, можно сделать вывод о том, что в жидком ЭГ молекулы в конформациях типа xGu или $xG'u$ присутствуют в большом количестве. Этот результат также подтверждается рассчитанными содержаниями молекул ЭГ в различных конформациях. Кроме того, аналогичный результат был получен для 1,3-ПГ, а именно, молекулы в конформации типа $xTtu$ можно отличить от молекул в других конформациях по отсутствию линий в области около 800 см^{-1} .

С использованием результатов расчётов показано, что анализ дублета линий в области около 800 см^{-1} позволяет различать изомеры ПГ между собой: 1,2-ПГ и 1,3-ПГ. Таким образом, область около 800 см^{-1} является достаточно информативной для анализа химического, конформационного и изомерного состава гликолей.

Некоторые особенности спектров КР гликолей, особенно в спектральной области $2600-4000\text{ см}^{-1}$, не могут быть объяснены без учёта межмолекулярных взаимодействий.

Для анализа влияния межмолекулярных взаимодействий на конформационный состав и спектры КР были проведены расчёты структуры и спектров КР кластеров молекул ЭГ. Было показано, что увеличение числа молекул в кластере приводит к значительному улучшению согласия рассчитанных и

экспериментальных спектров. Двугранные углы для различных конформаций молекул ЭГ в кластерах существенно отличаются от аналогичных углов в одиночных молекулах. Следовательно, рассчитанные спектры КР молекулярных кластеров отличаются от взвешенных сумм рассчитанных спектров изолированных молекул во всех стабильных конформациях в основном за счёт искажения геометрии молекул в кластерах, а не переходов молекул из одного конформационного состояния в другое.

Таким образом, учёт межмолекулярных взаимодействий необходим для надежного теоретического описания структуры и спектров КР гликолей. Однако рассмотрение молекулярных кластеров, состоящих из 2-10 молекул, недостаточно для точного описания спектров КР гликолей, и необходимо анализировать более крупные молекулярные кластеры.

4.2. Водные растворы ЭГ и 1,3-ПГ

Целями исследований, изложенных в данной главе, были определение зависимости конформационного состава ЭГ и 1,3-ПГ от концентрации этих гликолей в водном растворе, а также создание КР спектроскопического метода оценки содержаний компонентов водных растворов этих гликолей.

Были приготовлены водные растворы ЭГ и 1,3-ПГ с мольными содержаниями гликолей от 10 до 90% с шагом 10%. Для приготовления растворов использовались коммерческие образцы гликолей (Sigma-Aldrich, ReagentPlus, степень чистоты 99%) и дистиллированная вода.

Спектры КР водных растворов ЭГ и 1,3-ПГ регистрировались с использованием установки №1 (Установка № 1, раздел «2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света»). Для сравнения были также зарегистрированы

спектры КР водных растворов ЭГ на установке №2 (Установка № 2, раздел «2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света»).

Наиболее интенсивные линии в спектрах КР ЭГ, 1,3-ПГ и воды наблюдаются в области $2600 - 4000 \text{ см}^{-1}$. На рисунках 19 и 20 представлены спектры КР водных растворов ЭГ, зарегистрированные в области $2600 - 4000 \text{ см}^{-1}$ на установках № 1 и № 2 соответственно (Раздел «2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света»). Спектры КР водных растворов 1,3-ПГ, полученные на установке № 1 (Раздел «2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света»), представлены на рисунке 21. Спектры на рисунках 19 и 20 нормированы на пиковую интенсивность линии в спектре КР ЭГ около 2880 см^{-1} (валентное колебание CH_2 групп ЭГ), а спектры на рисунке 21 нормированы на пиковую интенсивность линии 1,3-ПГ около 2920 см^{-1} (валентное колебание CH_2 групп 1,3-ПГ).

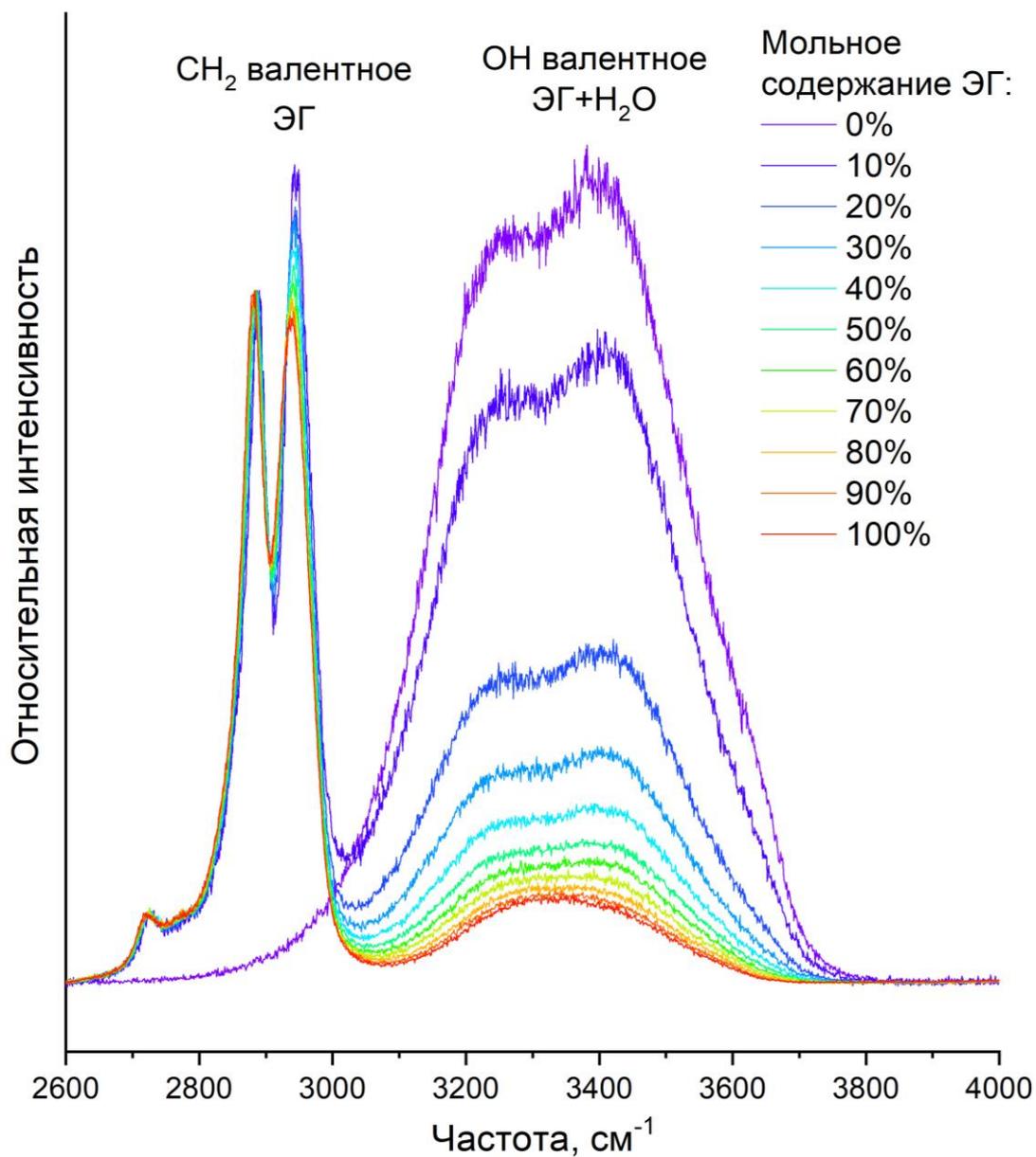


Рисунок 19. Спектры КР водных растворов ЭГ, зарегистрированные в области 2600 – 4000 cm^{-1} на установке №1 (Раздел «2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света»).

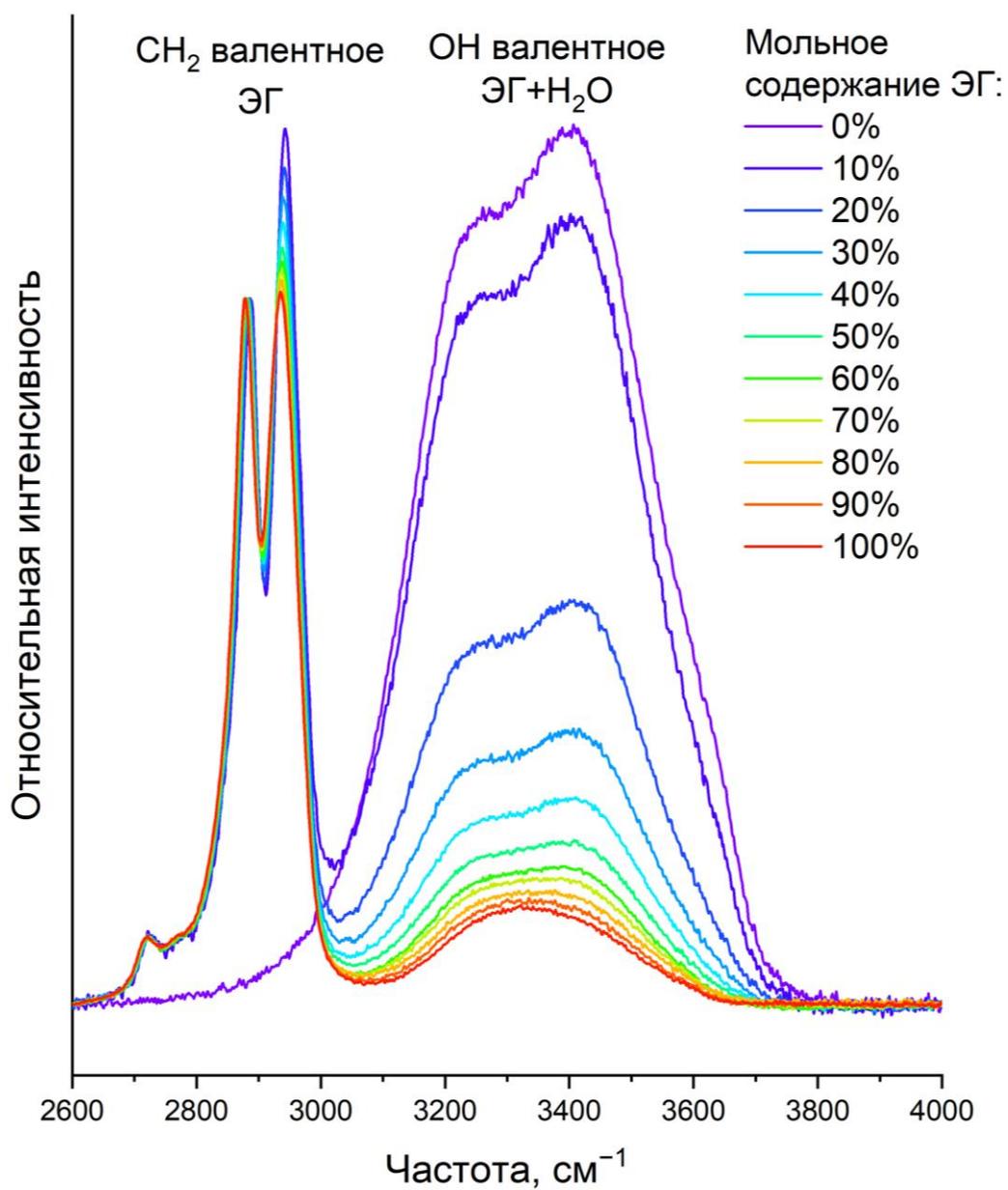


Рисунок 20. Спектры КР водных растворов ЭГ, зарегистрированные в области 2600-4000 см⁻¹ на установке №2 (Раздел «2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света»).

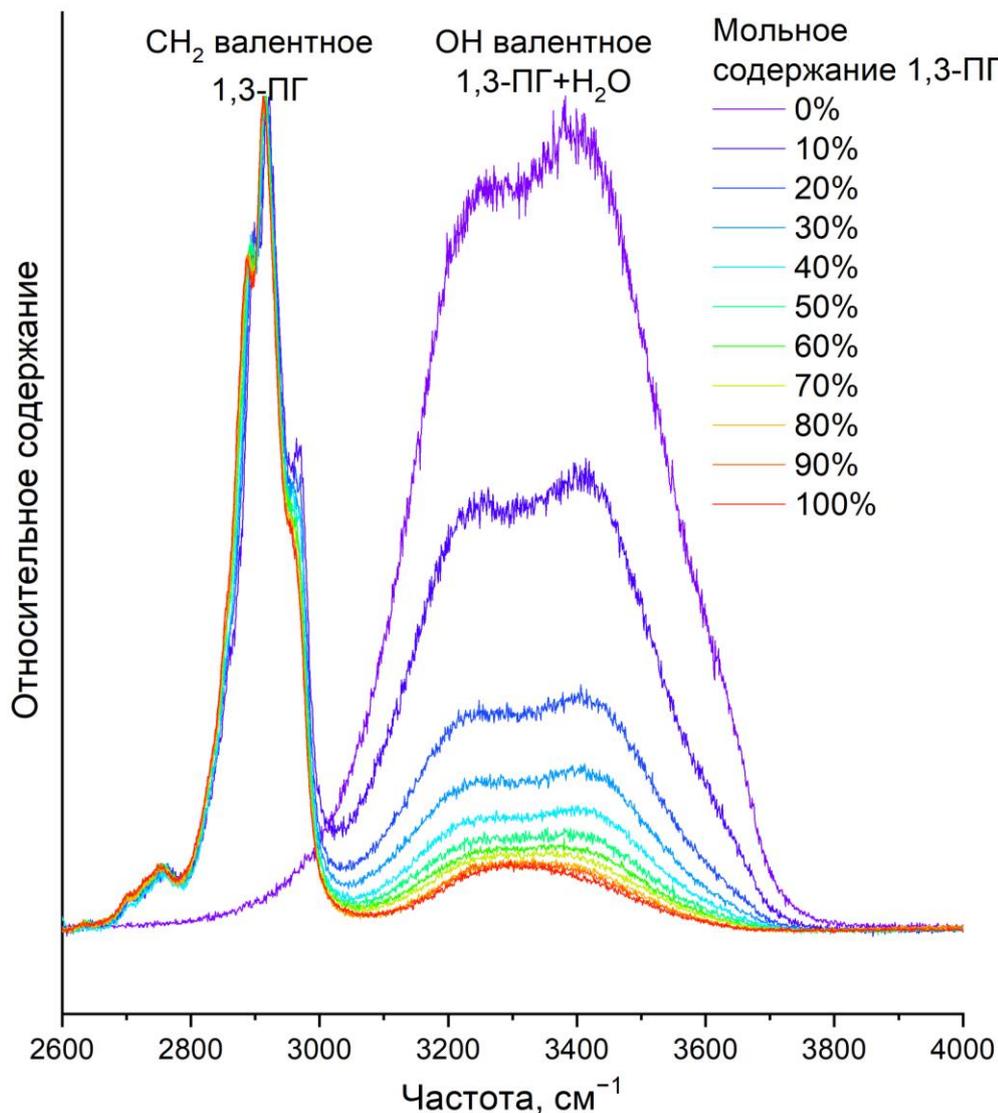


Рисунок 21. Спектры КР водных растворов 1,3-ПГ, зарегистрированные в области 2600-4000 см^{-1} на установке КР № 1 (Раздел «2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света»).

Спектры КР ЭГ, 1,3-ПГ и воды содержат интенсивную и широкую полосу, простирающуюся от 2800 до 3800 см^{-1} и относящуюся к валентным колебаниям ОН связей. Как и следовало ожидать, интенсивность этой полосы в спектрах КР водных растворов (Рисунки 19, 20 и 21) сильно зависит от содержания в них воды. В то же время в этой области спектра также присутствуют интенсивные линии ЭГ и 1,3-ПГ (Рисунки 19, 20 и 21), которые соответствуют валентным колебаниям CH_2 групп и лишь незначительно перекрываются с полосой, относящейся к валентным колебаниям ОН связей. Высокая интенсивность, близкое расположение и

незначительное перекрытие линий гликолей с полосой валентных колебаний ОН связей обеспечивают возможность измерения отношений интенсивностей этих полос с высокой точностью для содержаний компонентов раствора в широком диапазоне, по крайней мере, до содержания, равного 10 мольных % для одного из компонентов бинарного раствора. Такие отношения интенсивностей можно использовать как меру относительного содержания компонентов раствора. Для упрощения процедуры определения интенсивности полос КР в настоящей работе предлагается измерять пиковые интенсивности трёх полос: полосы около 3400 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям ОН связей, линии около 2880 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям CH_2 групп ЭГ, и линии около 2920 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям CH_2 групп 1,3-ПГ.

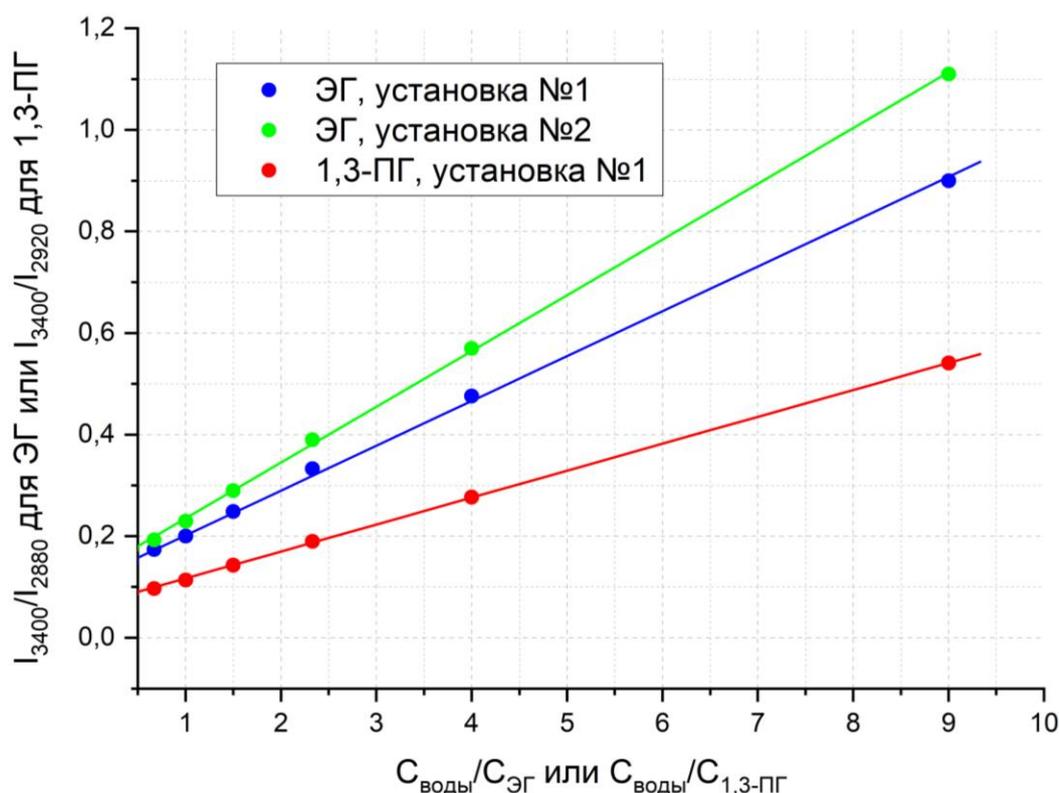


Рисунок 22. Отношения пиковых интенсивностей полос около 3400 см^{-1} и 2880 см^{-1} для растворов ЭГ и полос около 3400 см^{-1} и 2920 см^{-1} для растворов 1,3-ПГ как функции отношений мольных содержаний компонентов растворов для измерений, выполненных на двух установках для записи спектров КР (Раздел «2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света»).

На рисунке 22 представлены отношения пиковых интенсивностей полос КР около 3400 см^{-1} и 2880 см^{-1} для растворов ЭГ и полос около 3400 см^{-1} и 2920 см^{-1} для растворов 1,3-ПГ как функции отношений мольных содержаний компонентов растворов. Для растворов ЭГ представлены результаты, полученные на двух установках для записи спектров КР (Раздел «2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света»). Как и ожидалось, интенсивность полосы валентных колебаний ОН связей не равна нулю даже при нулевом содержании воды, поскольку полоса, отвечающая валентным колебаниям ОН связей, наблюдается также в спектрах чистых ЭГ и 1,3-ПГ. Видно, что отношения интенсивностей полосы валентных колебаний ОН связей и выбранных линий гликолей линейно зависят от отношения мольных содержаний компонентов растворов (Рисунок 22) и, таким образом, могут быть использованы для оценки химических составов этих бинарных растворов.

Рисунки 23 и 24 демонстрируют спектры КР водных растворов ЭГ и 1,3-ПГ, зарегистрированные в области $250\text{-}1800\text{ см}^{-1}$ на установке № 1 (Раздел «2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света»). Все спектры нормированы на пиковую интенсивность наиболее интенсивной линии в области $1400\text{-}1600\text{ см}^{-1}$, где наблюдаются линии, относящиеся к деформационным колебаниям CH_2 групп. Здесь и далее мы использовали интенсивность этих линий для нормировки, так как положения и интенсивности этих линий зависят от конформационного состава молекул гликолей в меньшей степени, чем другие линии в диапазоне $250\text{-}1800\text{ см}^{-1}$ (Раздел «1.2. Этиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль и 1,3-пропиленгликоль»). Спектры чистой воды нормировали с использованием нормировочных коэффициентов для растворов с содержанием гликоля 10 мольных %.

Спектры КР водных растворов ЭГ и 1,3-ПГ в области $250\text{-}1800\text{ см}^{-1}$ (Рисунки 23 и 24) меняются незначительно при изменении концентрации гликоля в растворе. Такой же результат был получен для спектров водных растворов ЭГ, записанных в диапазоне $250\text{-}1800\text{ см}^{-1}$ с использованием установки № 2 (спектры не приводятся в данной работе).

Как было показано в предыдущем разделе «Этиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль и 1,3-пропиленгликоль», наличие полос около 800 см^{-1} в спектрах КР гликолей является маркером наличия *gag*-конформеров в скелетах O-C-C-O и O-C-C-C-O молекул ЭГ и 1,3-ПГ соответственно. Таким образом, отсутствие зависимости относительных интенсивностей и положений линий около 800 см^{-1} от содержания гликоля (Рисунки 23 и 24) свидетельствует об отсутствии заметных изменений в конформационном составе молекул гликолей при растворении в воде.

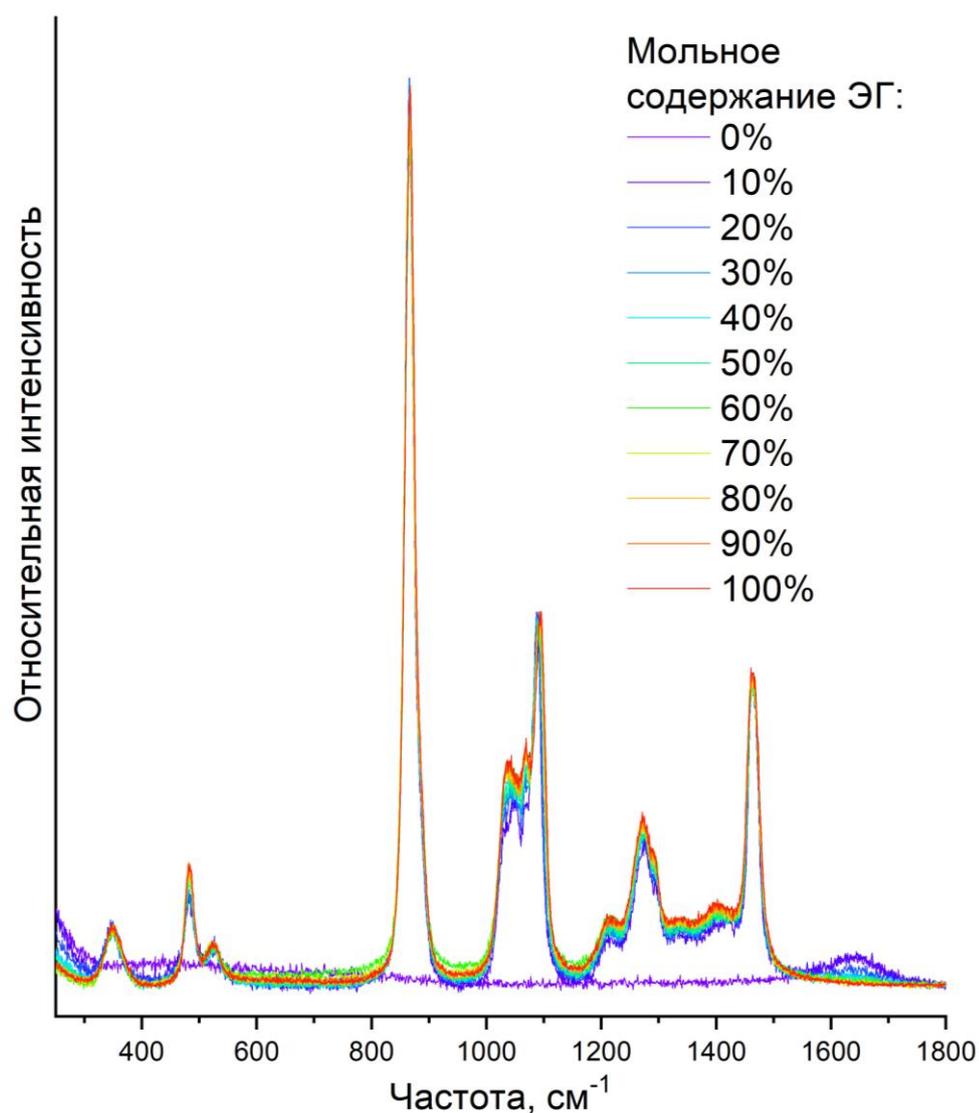


Рисунок 23. Спектры КР водных растворов ЭГ, зарегистрированные в области $250\text{-}1800\text{ см}^{-1}$ на установке 1 (Раздел «2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света»).

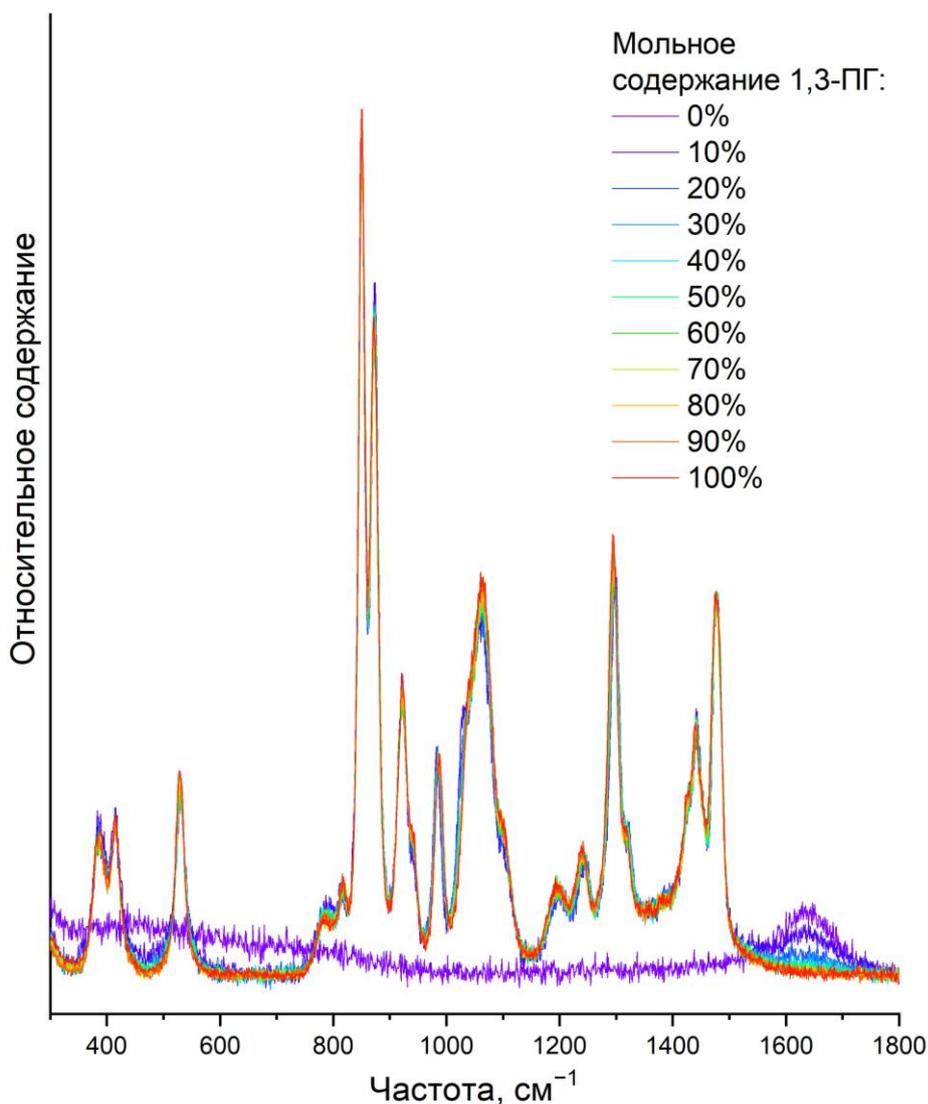


Рисунок 24. Спектры КР водных растворов 1,3-ПГ, зарегистрированные в области 250-1800 см^{-1} на установке 1 (Раздел «2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света»).

Дополнительным подтверждением независимости конформационных составов молекул ЭГ и 1,3-ПГ от содержания гликоля в водных растворах являются зависимости, представленные на рисунке 25. Видно, что отношения пиковых интенсивностей полос около 3400 и 860 см^{-1} для растворов ЭГ и полос около 3400 см^{-1} и 850 или 870 см^{-1} для растворов 1,3-ПГ представляют собой линейные функции отношения мольных содержаний компонентов раствора. Рисунок 25 демонстрирует зависимости для растворов ЭГ, полученные с использованием двух

установок для записи спектров КР (Раздел «2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света»).

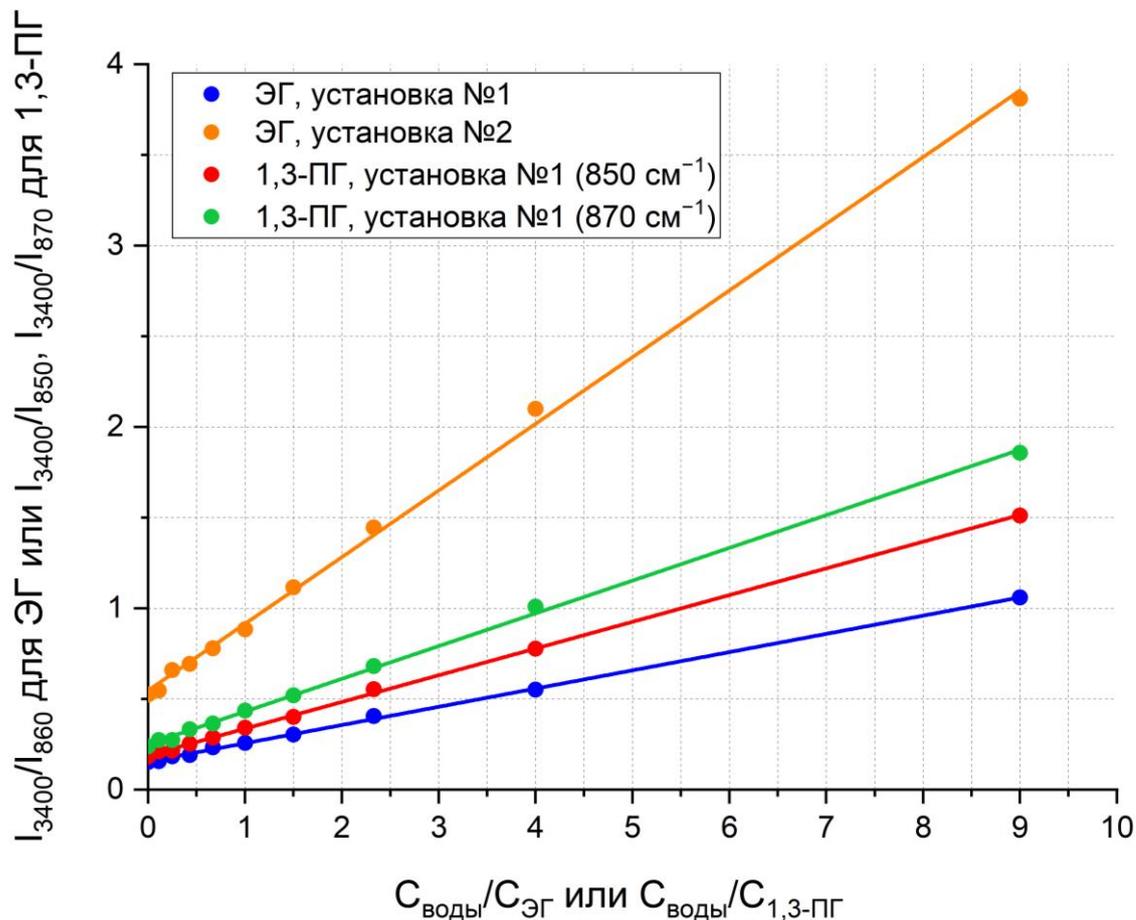


Рисунок 25. Отношения интенсивностей пиков полос КР 3400 и 860 см⁻¹ для растворов ЭГ, полос 3400 см⁻¹ и 850 или 870 см⁻¹ для растворов 1,3-ПГ в зависимости от соотношений содержания компонентов раствора, измеренных на двух установках для записи спектров КР (Раздел «2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света»).

Несмотря на то, что все зависимости, представленные на рисунках 22 и 25, линейны, значения отношений интенсивностей полос зависят от используемой установки для записи спектров КР. Это объясняется разными свойствами оптических элементов двух используемых установок, в частности, влиянием оптических элементов на интенсивность регистрируемого рассеянного света с

различной поляризацией (Раздел «2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света»).

Следовательно, для использования предложенных отношений интенсивностей полос для оценки содержания компонентов растворов на конкретной установке для записи спектров КР необходимо провести предварительную процедуру калибровки. Эта процедура должна включать регистрацию спектров КР не менее двух водных растворов гликоля с известным относительным содержанием компонентов раствора. В качестве альтернативы, чтобы избежать процедуры калибровки, можно изучать поляризованные спектры КР растворов, но это связано с уменьшением интенсивности регистрируемого рассеянного света за счет использования анализатора и, таким образом, приводит к снижению точности измерений, особенно в случае растворов с низким содержанием одного из компонентов.

Таким образом, в этой работе показано методом спектроскопии КР, что конформационный состав молекул ЭГ и 1,3-ПГ существенно не меняется при растворении в воде до мольного содержания гликоля, равного 10%. Предложен метод оценки содержаний компонентов водных растворов ЭГ и 1,3-ПГ, основанный на измерении отношений пиковых интенсивностей полос КР. Метод может быть использован для водных растворов гликолей, в которых мольное содержание одного из компонентов не менее 10%.

Результаты работы могут быть использованы для контроля состава и качества антифризов как на производстве, так и при циркуляции в системах охлаждения, отопления и т.п., а также в научных экспериментах, в которых используются криопротекторы.

Глава 5. Полиэтиленгликоли

Целями и задачами исследований, представленных в данной главе, было выявление связи между молекулярной массой, конформационным составом и спектрами КР полиэтиленгликолей (ПЭГ, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$). Для этого были проведены:

- 1) экспериментальные измерения при комнатной температуре спектров КР жидких и твердых ПЭГ с различной молекулярной массой, а также жидкого этиленгликоля (ЭГ);
- 2) моделирование структуры и спектров КР молекул ПЭГ с различной молекулярной массой и в различных конформациях.

Информация об исследуемом образце ЭГ приведена в разделе «Этиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль и 1,3-пропиленгликоль». Исследовались коммерческие образцы ПЭГ компаний BASF и FERAK Berlin со средней молекулярной массой от 400 до 40000 Да. Далее эти образцы обозначены как ПЭГ M_w , где M_w – средняя молекулярная масса, то есть обозначение ПЭГ400 соответствует образцу ПЭГ со средней молекулярной массой 400 Да. При комнатной температуре образцы с молекулярной массой 400 и 600 Да представляли из себя жидкости, образцы с молекулярной массой от 1500 до 40 000 Да – порошки. Экспериментальная установка и условия записи спектров КР описаны в разделе «2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света».

На рисунках 26 и 27 показаны спектры КР ЭГ и ПЭГ соответственно в диапазонах $200-1600 \text{ см}^{-1}$ и $2600-3200 \text{ см}^{-1}$. В области $1600-2600 \text{ см}^{-1}$ линий заметной интенсивности в экспериментальных спектрах КР ПЭГ не наблюдалось.

Обнаружено, что спектры жидких ПЭГ с молекулярными массами 400 и 600 Да очень похожи между собой, но существенно отличаются от спектров твердых ПЭГ с молекулярными массами от 1500 до 40000 Да, которые также оказались очень схожи между собой (Рисунки 26 и 27). Спектр КР ЭГ существенно отличается от спектров как жидких, так и твердых ПЭГ (Рисунки 26 и 27). Отметим, что сила

межмолекулярных взаимодействий для ПЭГ значительно меньше по сравнению с ЭГ из-за меньшего относительного содержания полярных ОН-групп.

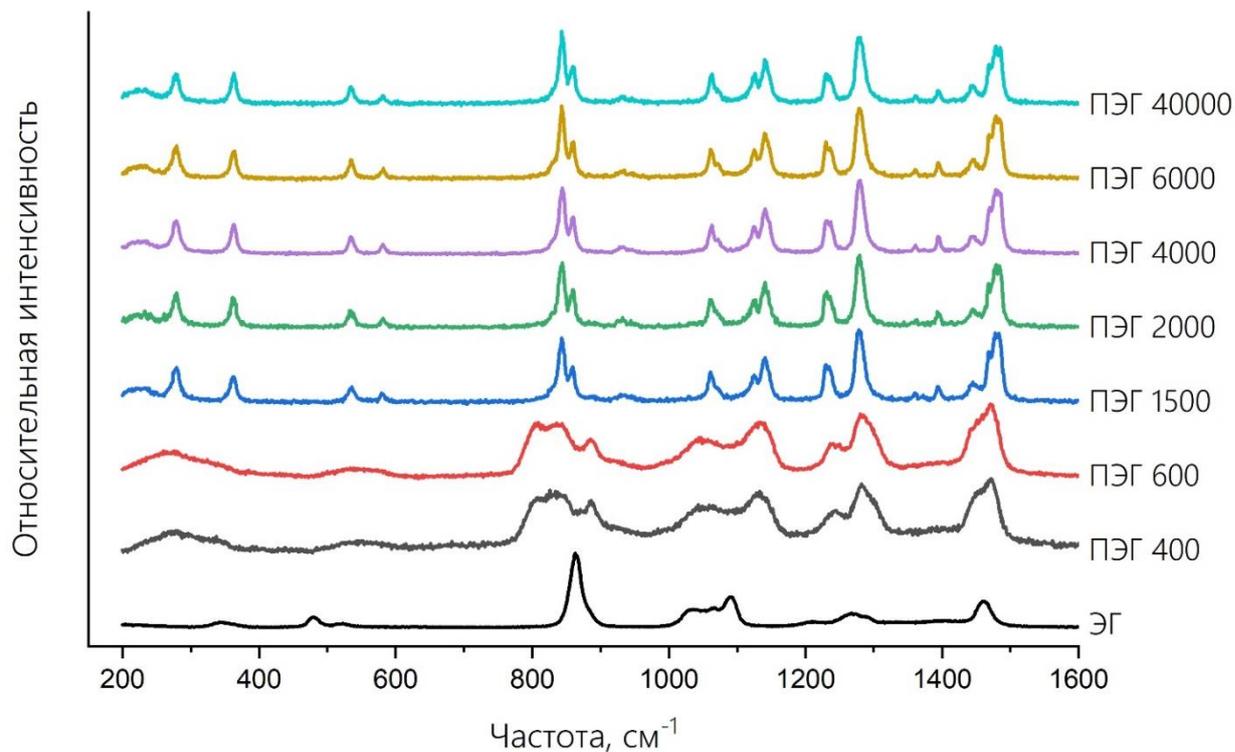


Рисунок 26. Экспериментальные спектры КР ЭГ и ПЭГ со средними молекулярными массами от 400 до 40000 Да в области $200\text{-}1600\text{ см}^{-1}$, записанные при длине волны возбуждающего излучения 532 нм. Спектры нормированы на максимум наиболее интенсивной линии в указанной области.

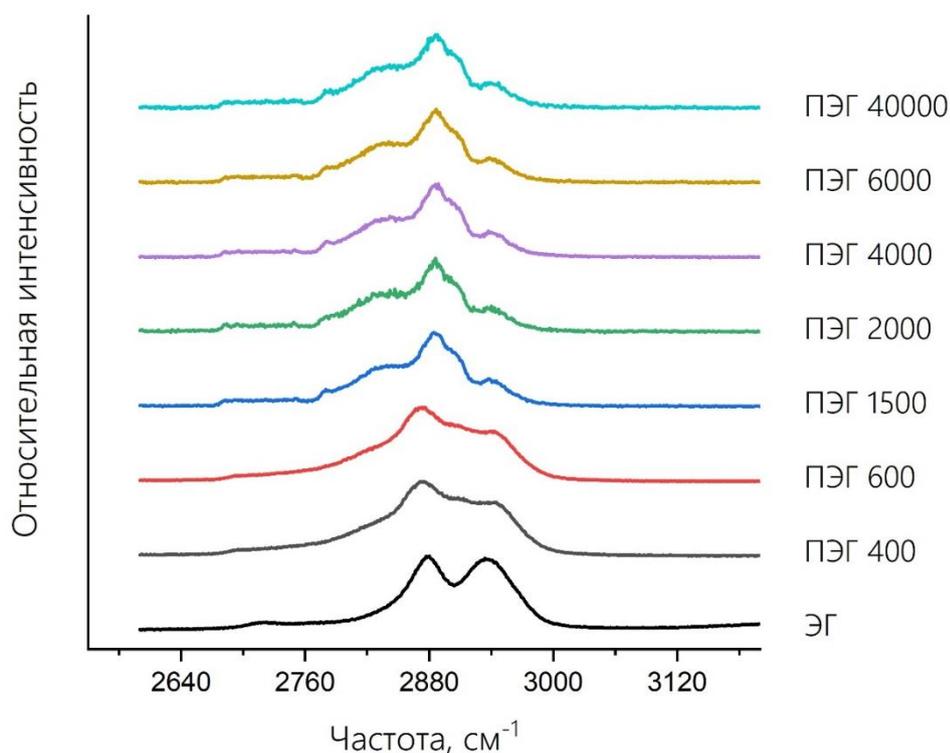


Рисунок 27. Экспериментальные спектры КР ЭГ и ПЭГ со средними молекулярными массами от 400 до 40000 Да в области $2600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, записанные при длине волны возбуждающего излучения 532 нм. Спектры нормированы на максимум наиболее интенсивной линии в указанной области.

Расчёты проводились для молекул ПЭГ $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$, содержащих от $n=2$ до $n=13$ мономерных звеньев. Далее эти молекулы обозначены как ПЭГ- n , то есть ПЭГ-2, ПЭГ-3 и т.д. Наибольший интерес представлял анализ ПЭГ-9 ($\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_9-\text{H}$) с 9 мономерными звеньями в цепи, так как молекулярная масса такой молекулы $M_{\text{ПЭГ-9}} = 414$ Да примерно соответствует молекулярной массе ПЭГ400 $M_{\text{ПЭГ400}} = 400$ Да. Такое соответствие позволяет сравнивать рассчитанные спектры ПЭГ-9 и экспериментальные спектры ПЭГ400.

Для молекулы ПЭГ-9 были рассмотрены две основные конформации: конформация спирали 7_2 и *транс*-конформация. Обозначение 7_2 означает, что на 7 мономерных звеньев в цепи скелет молекулы проходит два полных оборота. Эти две конформации были выбраны для расчётов, так как из литературы известно, что в твёрдых образцах ПЭГ преобладает конформация спирали 7_2 [74], в то время как

в твёрдых образцах под нагрузкой молекулы ПЭГ могут находиться в *транс*-конформации [75]. Для этих двух основных конформаций были рассчитаны структуры, энергии и спектры КР.

Для обозначения конформеров в цепи ПЭГ используются такие же обозначения, как и для молекул гликолей (Раздел «1.2. Этиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль и 1,3-пропиленгликоль»). В таблице 8 для рассчитанных конформаций ПЭГ-9 приведены разница энергий относительно наиболее выгодной по энергии конформации ($g'G(TTG)_{8g'}$) и относительное содержание, которое было оценено по распределению Больцмана для температуры 298 К. Для конформации спирали 7_2 рассматривались различные варианты положения концевых атомов водорода, то есть различные комбинации *транс*- и *гош*-конформеров на концах молекулы (Конформации 1-6 в таблице 8). Конформация $tG'(TTG')_4(TTG)_4t$ состоит из двух спиралей с разными направлениями вращения.

На рисунке 28 представлены рассчитанные структуры молекул ПЭГ-9 в наиболее выгодной по энергии конформации $g'G(TTG)_{8g'}$ и в наименее выгодной по энергии *транс*-конформация tT_{25t} (Таблица 8).

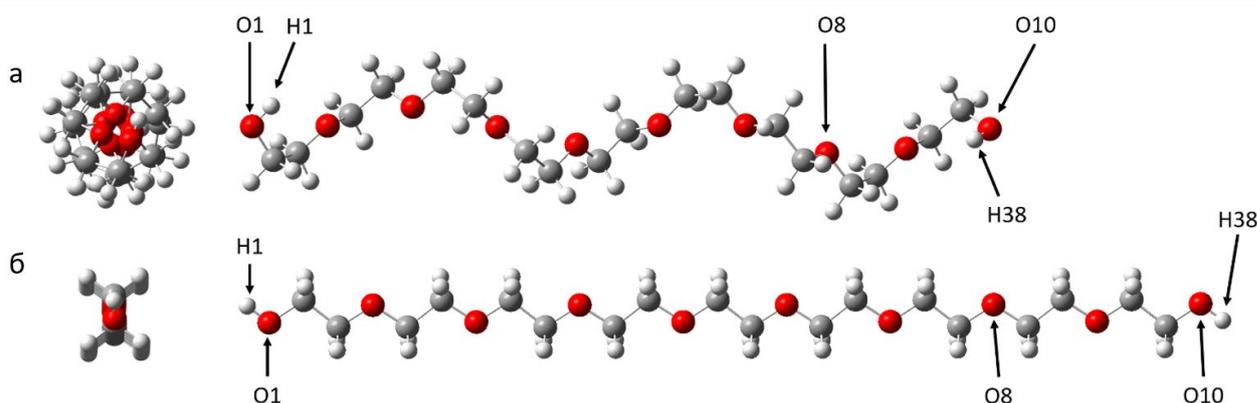


Рисунок 28. Рассчитанные оптимизированные структуры ПЭГ-9 с 9 мономерами ЭГ в цепочке:

а – наиболее выгодная конформация $g'G(TTG)_{8g'}$, б – конформация tT_{25t} . Красными цветом обозначены атомы кислорода, серыми – атомы углерода, белыми – атомы водорода. Символы O1, O8, O10, H1, H38 указывают на атомы, приведённые в таблице 8.

Таблица 8. Относительные энергии ΔE (кДж/моль) и содержание 8 конформаций молекул ПЭГ-9 с 9 мономерными звеньями.

Конформация	ΔE , кДж/моль	Относительное содержание*
1	$g'G(TTG)_8g'$	55900
2	$tG(TTG)_8g'$	1424
3	$gG(TTG)_8g'$	1205
4	$tG(TTG)_8t$	36
5	$tG(TTG)_8g$	30
6	$gG(TTG)_8g$	26
7	$tG'(TTG')_4(TTG)_4t$	21
8	tT_{25t}	1

*Содержание конформаций рассчитано при 298 К относительно наименее устойчивой конформации tT_{25t} , для которой это значение принято за 1.

В таблице 9 приведены рассчитанные геометрические параметры молекул ПЭГ-9 в наиболее выгодной по энергии конформации $g'G(TTG)_8g'$ и в конформации tT_{25t} . Для каждой конформации данные представлены для центра и для концов молекулы. При этом значения параметров на разных концах молекулы совпали.

Из-за отсутствия опубликованных работ с экспериментальными данными об углах и длинах связей в молекулах ПЭГ для жидкого состояния, в таблице 9 приведены данные для твёрдых образцов ПЭГ [148]. Данные расчётов для ПЭГ-9 хорошо совпадают с экспериментальными результатами из работы [148], в которой образцы были исследованы методом рентгеноструктурного анализа и ИК спектроскопии (Таблица 9).

Таблица 9. Рассчитанные углы и длины связей в молекулах ПЭГ-9 в конформациях $g'G(TTG)_{8g}'$ и tT_{25t} и экспериментальные данные для твёрдых образцов ПЭГ [148].

Параметр	Конформация $g'G(TTG)_{8g}'$		7_2 спиральная конформация	Конформация Tt_{25t}	
	Центр	Конец*	Эксперимент [148]	Центр	Конец*
С-О-С валентный угол, °	113,4	113,9	109,5**	110.9	110.9
О-С-С валентный угол, °	110,2	113,5	109,5**	108.8	108.6
О-С-С-О торсионный угол, °	73,9	65,6	65,0	180.0	180.0
С-С-О-С торсионный угол, °	-177,3	-176,8	-171,8	180.0	180.0
С-С длина связи, Å	1,517	1,521	1,54**	1.536	1.535
С-О длина связи, Å	1,416	1,423	1,43**	1.429	1.430
С-Н длина связи, Å	1,105	1,099	1,09**	1.081	1.080
Расстояние О1-О10***, Å	25,318		Нет данных	32,274	
Расстояние Н1-Н38***, Å	24,115		Нет данных	33,818	
Расстояние О1-О8***, Å	19,744		19,3	25,107	

*Значения совпадают для двух концевых фрагментов молекулы.

**Эти параметры были зафиксированы авторами как константы и не оценивались из экспериментов.

***Нумерация атомов показана на рисунке 28.

На рисунке 29 показан экспериментальный спектр КР жидкого ПЭГ400 со средней молекулярной массой 400 Да, записанный при комнатной температуре, и рассчитанные спектры КР молекулы ПЭГ-9 с 9 мономерными звеньями в наиболее выгодной по энергии конформации $g'G(TTG)_{8g}'$ и в конформации tT_{25t} . Для визуального сравнения экспериментальных и рассчитанных спектров пики в рассчитанных спектрах были уширены с использованием процедуры, описанной в разделе «2.3. Квантово-химическое моделирование». Значения ширины линий на полувысоте оценивались по экспериментальным спектрам КР жидких ПЭГ и варьировались в пределах $15-70 \text{ см}^{-1}$ для области $200-1600 \text{ см}^{-1}$. В области $2600-3200 \text{ см}^{-1}$ ширина линий была оценена как 135 см^{-1} .

Рассчитанный спектр КР молекулы ПЭГ-9 в конформации $g'G(TTG)_8g'$ хорошо описывает основные особенности экспериментального спектра КР ПЭГ400 (Рисунок 29). Это экспериментальное наблюдение отлично согласуется с теоретической оценкой относительного содержания молекул ПЭГ-9 в различных конформациях (Таблица 8).

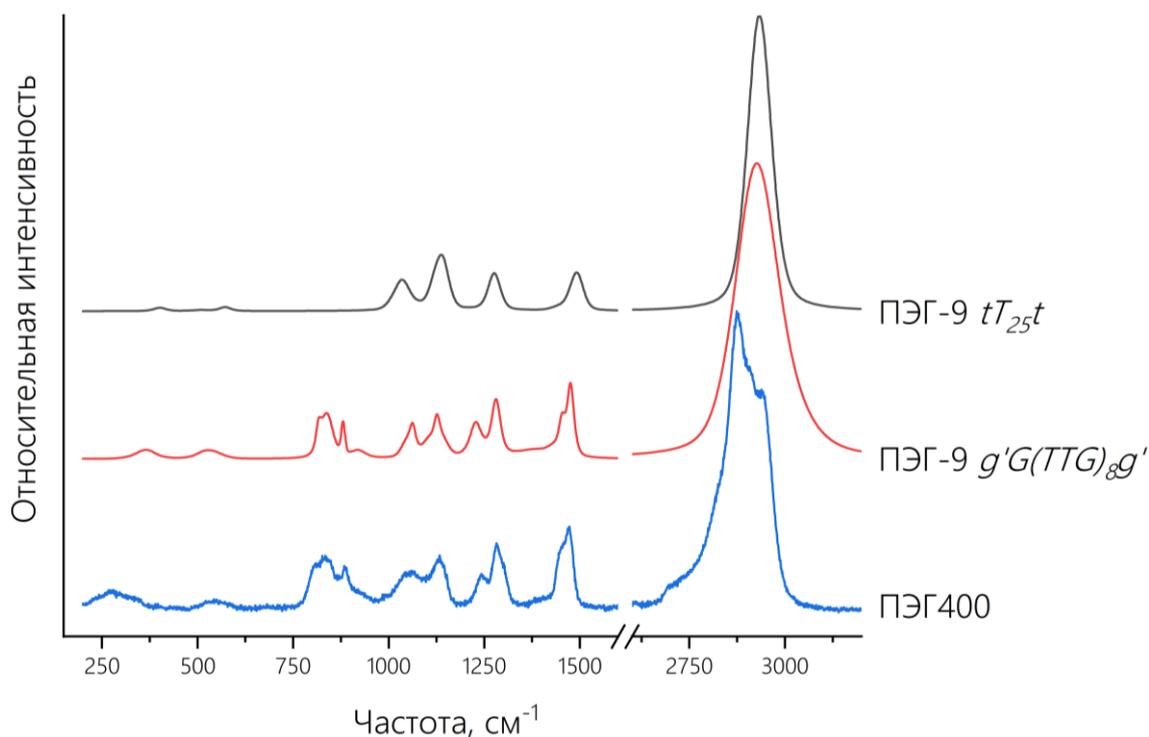


Рисунок 29. Экспериментальный спектр КР ПЭГ400, рассчитанный спектр КР ПЭГ-9 в наиболее вероятной конформации $g'G(TTG)_8g'$ и в конформации $tT_{25}t$.

На рисунке 30 представлены экспериментальные спектры КР твёрдых ПЭГ со средней молекулярной массой 6000 и 40 000 Да, записанные при комнатной температуре, а также рассчитанные спектры КР молекулы ПЭГ-9 в конформации $g'G(TTG)_8g'$ и в конформации $tT_{25}t$. Для процедуры уширения спектров значения ширины на полувысоте линий были оценены по экспериментальным спектрам твёрдых ПЭГ и составили 8-15 см^{-1} для области 200-1600 см^{-1} и 70 см^{-1} для области 2600-3200 см^{-1} .

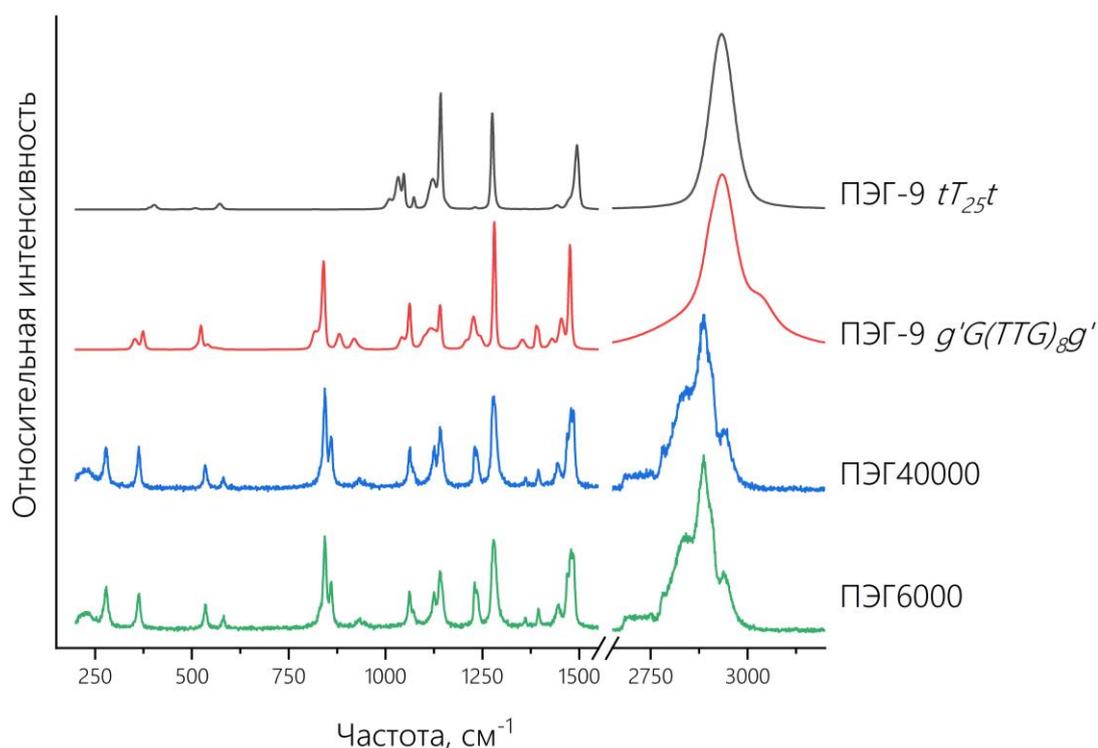


Рисунок 30. Экспериментальные спектры КР ПЭГ6000 и ПЭГ40000, рассчитанные спектры КР ПЭГ-9 в наиболее выгодной по энергии конформации $g'G(TTG)_8g'$ и в конформации $tT_{25}t$.

Несмотря на то, что модель ПЭГ-9 не полностью соответствует образцам твёрдых ПЭГ с большей молекулярной массой, видно, что экспериментальные спектры твёрдых ПЭГ очень похожи на спектр молекулы ПЭГ-9 в конформации $g'G(TTG)_8g'$. Таким образом, содержание молекул в конформации $g'G(TTG)_ng'$ является преобладающим и для твёрдых образцов. Этот вывод находится в прекрасном согласии с данными рентгеноструктурного анализа высокомолекулярного ПЭГ [75].

Для определения линий КР ПЭГ, которые можно использовать для оценки молекулярной массы, были рассчитаны спектры КР молекул ЭГ и ПЭГ с 2-13 мономерными звеньями в конформации $g'G(TTG)_ng'$ (Рисунок 31). Следует обратить внимание на то, что конформация $g'Gg'$ не является наиболее вероятной для молекул ЭГ. В соответствии с результатами моделирования структуры ЭГ (Раздел «1.2. Этиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль и 1,3-пропиленгликоль»),

наиболее вероятными конформациями ЭГ являются tGg' , gGg' и $g'Gg'$ с относительным содержанием 48, 38 и 9% (при температуре 298 К) соответственно.

На рисунке 31 показаны рассчитанные спектры ЭГ и ПЭГ в областях 700-1550 и 2750-3200 см^{-1} соответственно, где наблюдаются наиболее значительные спектральные изменения при увеличении числа мономерных звеньев.

Как видно из рисунка 31, ряд линий КР смещается с увеличением длины молекулы, тогда как положения максимумов других линий существенно не зависят от количества мономерных звеньев. Это означает, что положения максимумов линий КР около 830, 1100 и 1470 см^{-1} (линии 1, 2 и 3, соответственно, на рисунке 31 и в таблице 10) могут служить для оценки длины молекул в случае коротких молекул ПЭГ.

В таблице 10 представлены рассчитанные значения торсионных углов О-С-С-О и положений максимумов выбранных линий КР для конформации $g'G(TTG)_ng'$ молекул ПЭГ с различным количеством мономерных звеньев. Значения торсионных углов О-С-С-О были равны для обоих концевых фрагментов молекул в пределах точности расчётов. Однако торсионные углы О-С-С-О существенно различаются для центральной части молекулы и ее концевых фрагментов.

Следует обратить внимание на то, что положения максимумов линий, представленные в таблице 10, были оценены после уширения рассчитанных пиков КР. Причина в том, что сравнение экспериментальных и рассчитанных спектров без уширения рассчитанных пиков неинформативно из-за наличия в рассчитанных спектрах большого количества линий с различными интенсивностями. Поскольку экспериментальные спектры представляют собой суперпозицию всех линий, имеющих различные интенсивности и конечную ширину, то для корректного сравнения рассчитанные спектры также должны быть представлены как суперпозиция всех линий с конечной шириной. Подход, основанный на декомпозиции экспериментальных спектров, в этом случае является некорректным из-за сильного перекрытия большого числа линий.

Линия около 1100 см^{-1} (Линия 2 на рисунке 31а и в таблице 10) демонстрирует наибольший сдвиг (около 28 см^{-1}) с увеличением количества мономерных звеньев от 2 до 13. Положение максимума этой линии в экспериментальном спектре ПЭГ400 составляет около 1132 см^{-1} , что хорошо согласуется с теоретическим значением 1126 см^{-1} для молекулы ПЭГ с 9 мономерными звеньями.

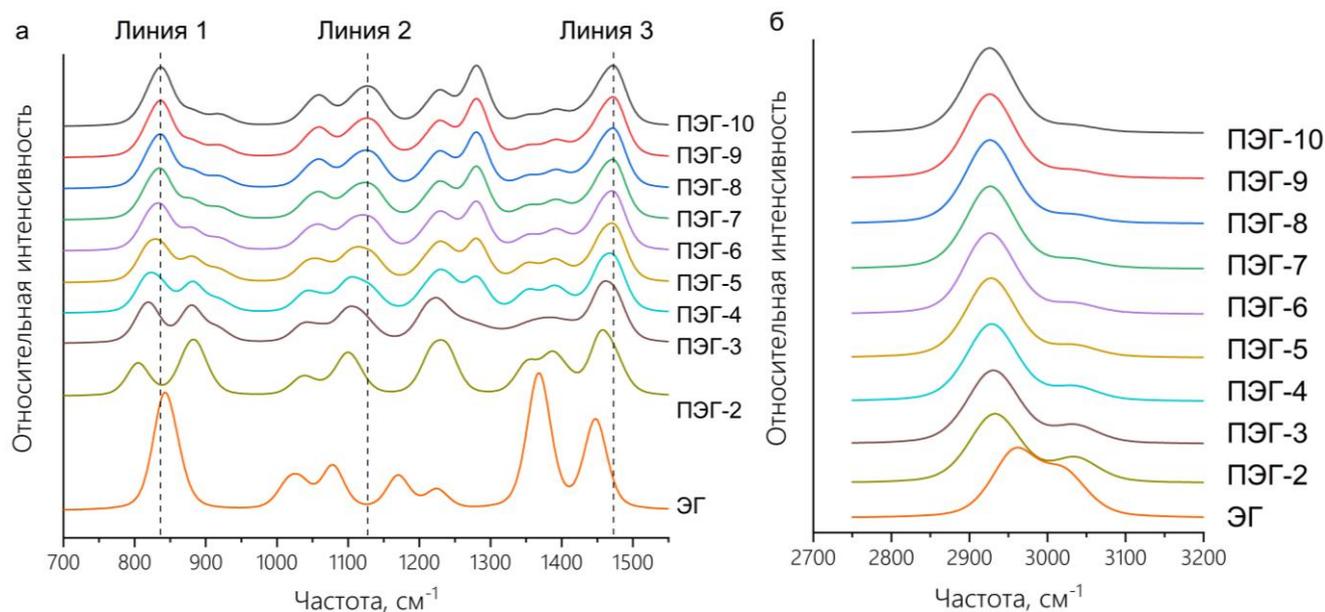


Рисунок 31. Рассчитанные спектры КР молекул ЭГ и ПЭГ с 2-10 мономерными звеньями ЭГ в конформациях $g'G(TTG)_ng'$: а – в области $700\text{-}1550\text{ см}^{-1}$, б – в области $2750\text{-}3200\text{ см}^{-1}$. Спектры нормированы на количество мономерных звеньев ЭГ в цепи. Указаны номера линий, приведённых в таблице 10.

Таблица 10. Рассчитанные значения торсионных углов О-С-С-О, положений максимумов линий для ЭГ и ПЭГ с различным количеством мономерных звеньев в цепи.

Число мономерных звеньев ЭГ	Торсионный угол О-С-С-О, °		Положение максимумов линии **, см^{-1}		
	Центр	Конец	Линия 1	Линия 2	Линия 3
1*	64,2		844	1078	1447
2	66,6		805/882	1100	1457
3	72,4	66,1	819/880	1105	1462
4	73,1	65,7	824/881	1106	1467
5	73,8	65,7	829/881	1114	1470
6	73,9	65,7	832/882	1121	1471
7	73,9	65,7	835	1124	1471

8	73,9	65,6	836	1125	1471
9	73,9	65,6	837	1126	1472
10	74,0	65,6	837	1127	1472
13	74,0	65,6	838	1128	1472

*Значения приведены для молекул ЭГ в конформации $g'Gg'$

** Положения максимумов линий оценивались после уширения рассчитанных спектров КР с шириной на полувысоте, равной 38 см^{-1} , и весовым коэффициентом вкладов функций Лоренца и Гаусса, равным 0,5.

На рисунках 32, 33, 34, 35 представлены зависимости экспериментальных и рассчитанных методом ТФП положений максимумов линий от молекулярной массы для линий около 830 , 1100 и 1470 см^{-1} , соответственно. Расчёт проводился для конформации $g'G(TTG)_ng'$ молекулы ПЭГ. Как было отмечено выше, эти линии оказались наиболее чувствительными к изменению длины молекулы, по крайней мере, в диапазоне молекулярных масс до 600 Да .

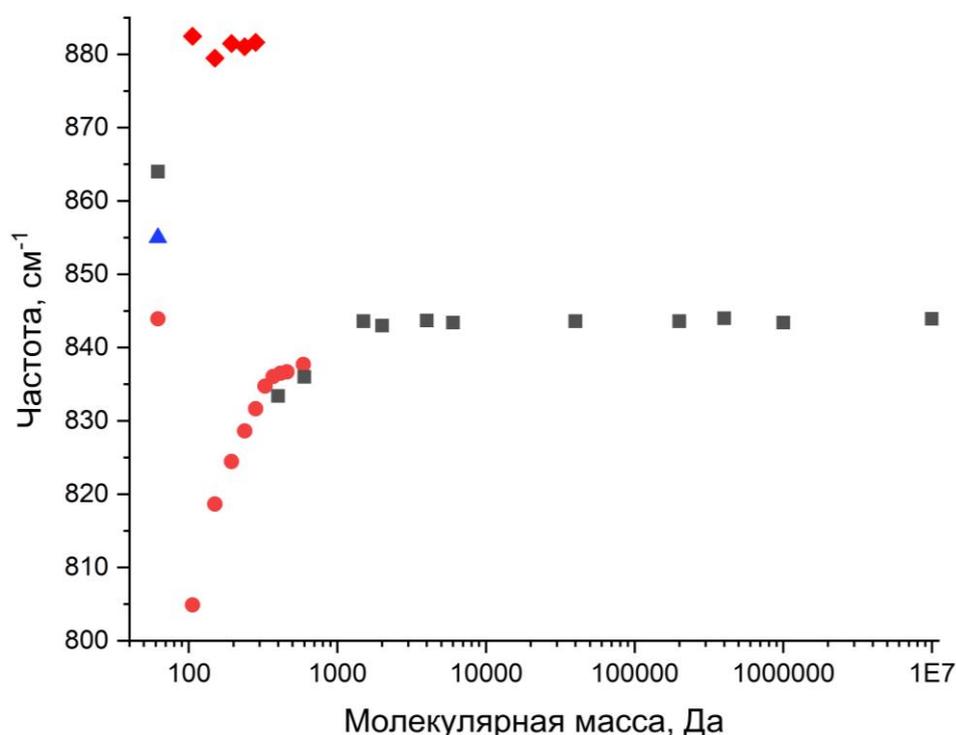


Рисунок 32. Зависимость положений максимумов линий в спектрах КР ПЭГ и ЭГ около 830 и 880 см^{-1} от молекулярной массы. Расчёт проводился для конформации $g'Gg'$ молекулы ЭГ и конформации $g'G(TTG)_ng'$ молекул ПЭГ. Молекулярная масса представлена в логарифмическом масштабе как \log_{10} . Красные кружки и ромбы – расчёты методом ТФП, синие квадраты –

экспериментальные данные, чёрный треугольник – расчёты методом ТФП для наиболее вероятной конформации tGg' молекулы ЭГ [51].

Рассчитанные спектры молекул ПЭГ-2 – ПЭГ-6 содержат два отчётливых пика в области $800-900\text{ см}^{-1}$. Для молекулы ЭГ в конформации $g'Gg'$ в рассчитанном спектре КР присутствует только одна линия (Таблица 10, рисунок 33), что, по-видимому, приводит к тому, что данные для ЭГ не ложатся на зависимость для ПЭГ. В соответствии с проведёнными расчётами и анализом типов колебаний линия около 830 см^{-1} относится к смешанному колебанию с основным вкладом маятниковых колебаний CH_2 групп, валентных колебаний С-О связей и валентных колебаний С-С связей. Положение максимума этой линии сильно зависит от количества мономерных звеньев.

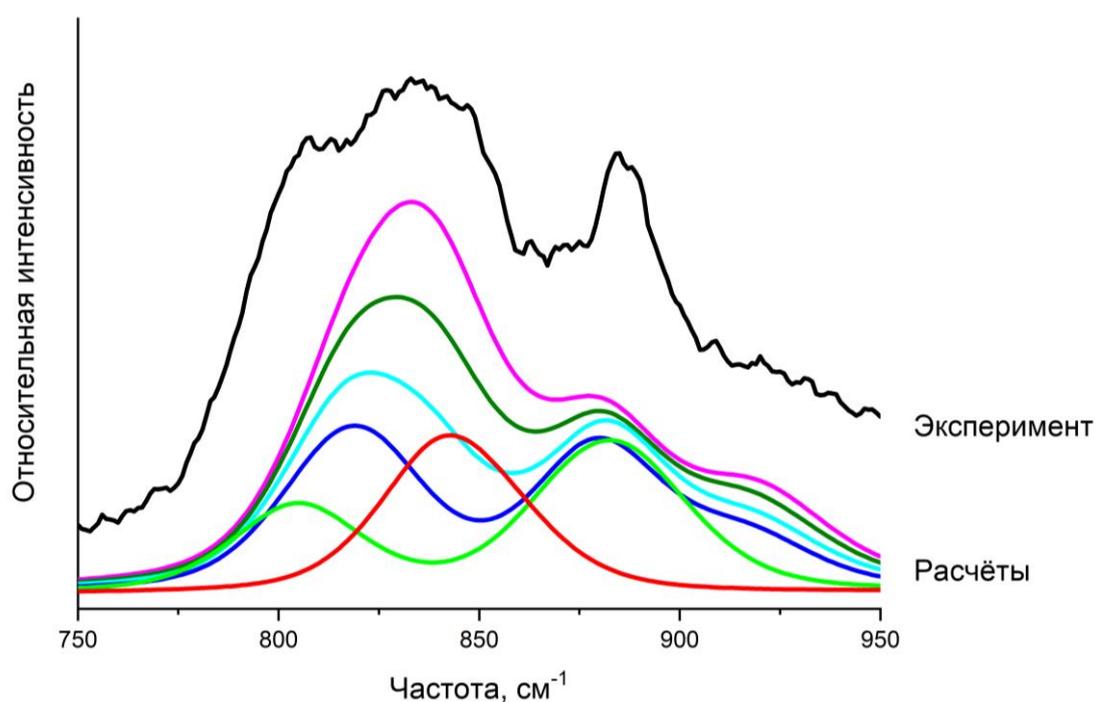


Рисунок 33. Экспериментальный спектр КР ПЭГ400 (чёрная линия), записанный при комнатной температуре, и рассчитанные методом ТФП спектры в области $750-950\text{ см}^{-1}$: красная линия – ЭГ (конформация $g'Gg'$); зеленая линия – ПЭГ-2; синяя линия – ПЭГ-3; голубая линия – ПЭГ-4; оливковая линия – ПЭГ-5; пурпурная линия – ПЭГ-6. Все спектры для молекул ПЭГ рассчитаны для конформации $g'G(TTG)_ng'$.

Вторая линия около 880 см^{-1} относится к валентным колебаниям концевых С-С связей. Положение максимумов соответствующих линий в экспериментальных спектрах КР ПЭГ 400 (Рисунок 33) и ПЭГ 600 составляет 886 см^{-1} . Анализ рассчитанных спектров демонстрирует, что положение пика этой линии существенно не меняется с увеличением длины молекулы, но интенсивность резко уменьшается (Таблица 10, рисунок 33). Эта линия отсутствует в экспериментальных спектрах твёрдых ПЭГ (Рисунок 26).

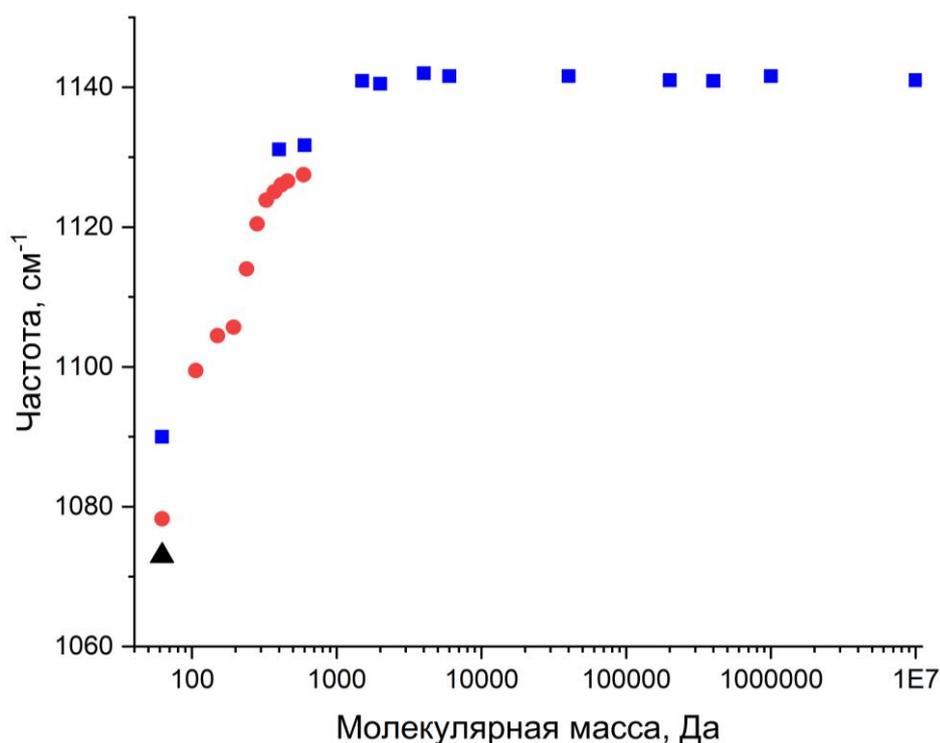


Рисунок 34. Зависимость положений максимумов линий в спектрах КР ПЭГ и ЭГ около 1100 см^{-1} от молекулярной массы. Расчёт проводился для конформации $g'Gg'$ молекулы ЭГ и конформации $g'G(TTG)_ng'$ молекул ПЭГ. Молекулярная масса представлена в логарифмическом масштабе как \log_{10} . Красные кружки – расчёты методом ТФП, синие квадраты – экспериментальные данные, чёрный треугольник – расчёты методом ТФП для наиболее вероятной конформации tGg' молекулы ЭГ.

Как и линия около 830 см^{-1} , линия около 1100 см^{-1} также относится к суперпозиции ряда колебаний с основным вкладом маятниковых колебаний CH_2

групп, валентных колебаний С-О связей и валентных колебаний С-С связей. Линия около 1470 см^{-1} относится к ножничным колебаниям CH_2 групп. Для этих двух линий наблюдается хорошее соответствие данных для ЭГ и ПЭГ (Рисунки 34 и 35).

Отметим, что экспериментальные и расчётные данные для двух жидких ПЭГ с молекулярными массами 400 и 600 Да очень хорошо согласуются между собой для всех трёх выбранных линий.

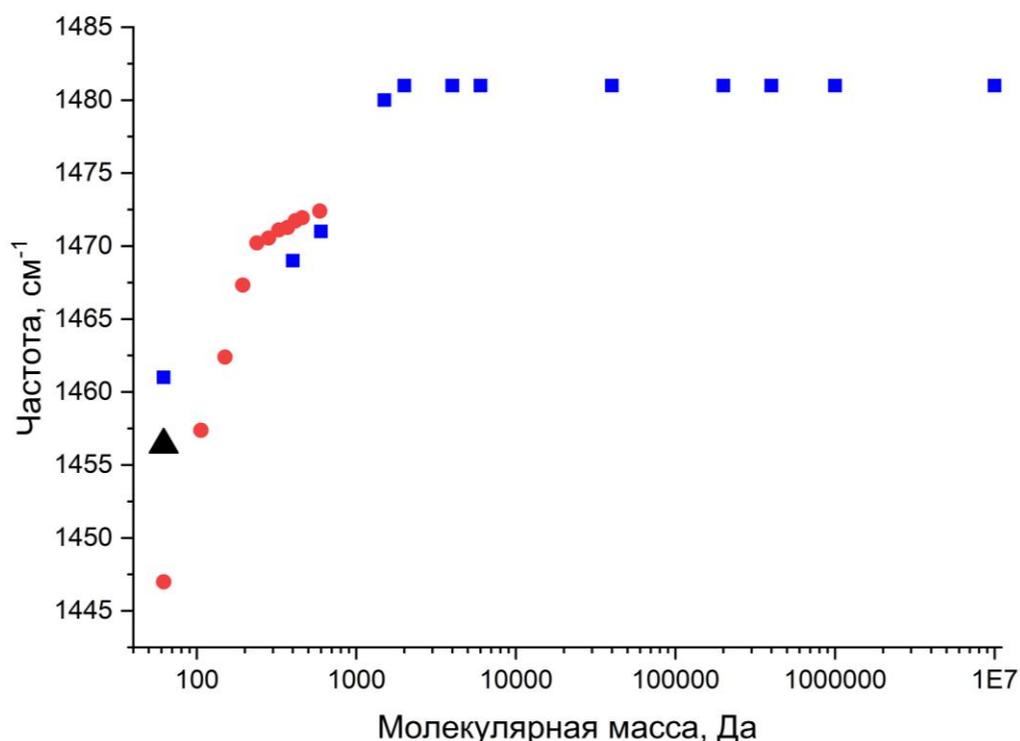


Рисунок 35. Зависимость положений максимумов линий в спектрах КР ПЭГ около 1470 см^{-1} от молекулярной массы. Расчёт проводился для конформации $g'Gg'$ молекулы ЭГ и конформации $g'G(TTG)_n g'$ молекул ПЭГ. Молекулярная масса представлена в логарифмическом масштабе как \log_{10} . Красные кружки – расчёты методом ТФП, синие квадраты – экспериментальные данные, чёрный треугольник – расчёты методом ТФП для наиболее вероятной конформации tGg' молекулы ЭГ.

В этой главе были проведены экспериментальные исследования и расчёты методом ТФП зависимостей спектров КР ПЭГ от молекулярной массы и

конформации молекул. Несмотря на заметные различия экспериментальных спектров жидких и твёрдых ПЭГ, спектры как жидких, так и твёрдых образцов хорошо описываются моделью молекулы ПЭГ в наиболее выгодной по энергии конформации $g'G(TTG)_ng'$ (конформации спирали 7_2). Содержание молекул ПЭГ в *транс*-конформации было оценено как незначительное как по величинам энергии, полученным методом ТФП, так и по сравнению рассчитанных и экспериментальных спектров КР.

Для оценки молекулярной массы коротких молекул ПЭГ (с молекулярной массой до 1000 Да) предложено использовать линию в спектрах КР около 1100 см^{-1} . Для разработки метода КР диагностики структуры ПЭГ весьма полезным может быть моделирование методом ТФП более длинных молекул.

Глава 6. Каротиноиды

В данной главе представлены результаты расчётов методом ТФП зависимости спектров КР *бета*-каротина от типа изомера, а также результаты теоретического анализа зависимости спектров КР каротиноидов от длины сопряжения, наличия боковых групп и структуры концевых групп на примере *альфа*-, *бета*-, *гамма*-каротинов и ликопина.

6.1. Исследование зависимости спектральных характеристик от типа изомера

Целью исследований, результаты которых представлены в этом разделе, является определение зависимости спектров КР *бета*-каротина от типа изомера на основе расчётов с использованием метода ТФП. Для этого был проведен расчёт спектров КР *транс*-изомера и всех изомеров с одной *цис*-связью молекулы *бета*-каротина, выполнено сравнение рассчитанных спектров с экспериментальными нерезонансными и резонансными спектрами КР поликристаллического порошка *бета*-каротина, содержащего только *транс*-изомеры молекул, а также сравнение с литературными данными о спектрах КР *цис*-изомеров.

Спектры КР синтетического порошка *бета*-каротина (Sigma, степень чистоты 93%) регистрировались при длинах волн возбуждающего излучения 473, 633, 671 и 785 нм (Раздел «2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света»). Длина волны 473 нм соответствует резонансному режиму возбуждения спектров КР, а три других длины волны – нерезонансному режиму.

На рисунке 36 продемонстрированы структуры молекул *бета*-каротина в *транс*-конформации и 9-*цис* конформации. Стрелка на рисунке показывает условный поворот части молекулы около 9-го атома углерода для демонстрации различий в структурах этих двух изомеров.

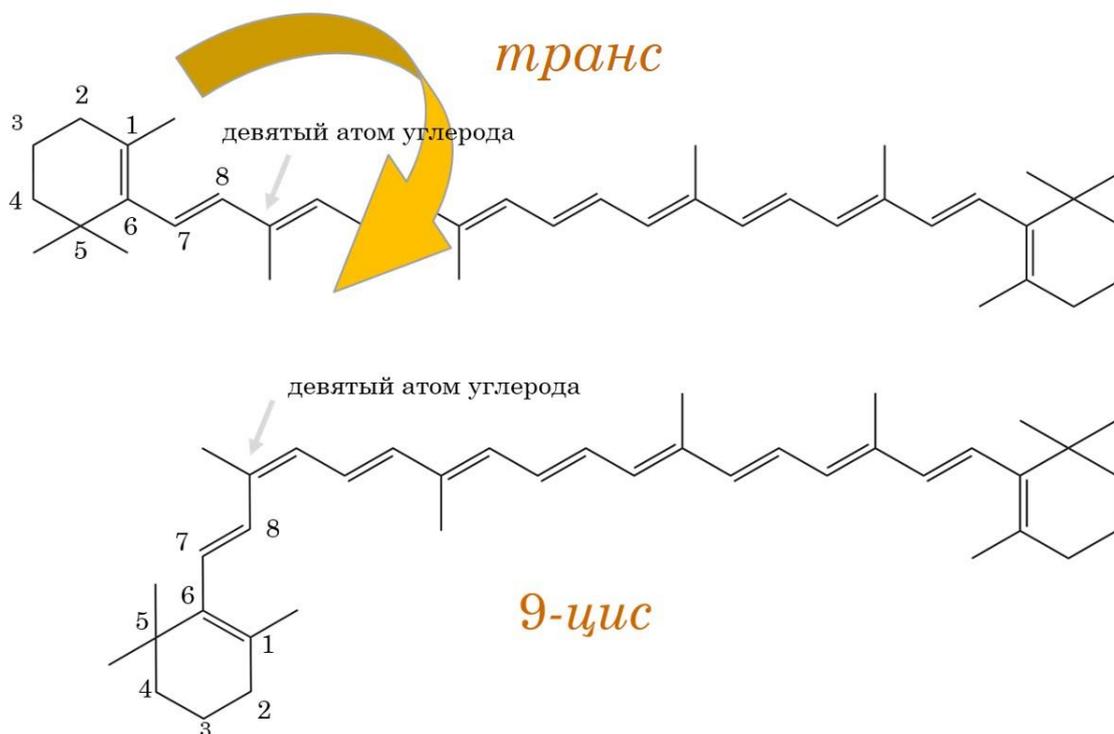


Рисунок 36. Структуры молекул *бета*-каротина в *транс*-конформации и *9-цис* конформации. Стрелка демонстрирует условный поворот части молекулы около 9-го атома углерода.

На рисунке 37 представлены экспериментальные спектры КР порошка *бета*-каротина, зарегистрированные при длинах волн возбуждающего излучения 473, 633 и 785 нм в области 900–1650 см^{-1} . Видно, что в этой области нормированный спектр резонансного КР, зарегистрированный при длине волны возбуждающего излучения 473 нм, существенно не отличается от нормированных нерезонансных спектров КР, зарегистрированных при длинах волн возбуждающего излучения 633 и 785 нм.

В спектрах КР порошка *бета*-каротина в области 900–1650 см^{-1} наблюдаются три интенсивные полосы (Рисунок 37а). При анализе рассчитанных спектров молекулы *бета*-каротина в *транс*-конформации, описанных далее в этом разделе, было обнаружено, что основной вклад в полосы около 1150 и 1520 см^{-1} вносят валентные колебания С-С и С=С связей, соответственно. Полоса около 1000 см^{-1} связана с более сложным колебанием молекулы *бета*-каротина, но в основном

соответствует деформационным колебаниям боковых CH_3 групп. Такое же отнесение этих полос дано в работах [109].

Положения пиков этих трёх полос совпадают в спектрах, полученных при длинах волн возбуждающего излучения 473, 633 и 785 нм, в пределах ошибки измерений. В спектре резонансного КР *бета*-каротина, зарегистрированном при длине волны возбуждающего излучения 473 нм, полосы шире примерно на 25% по сравнению со спектрами нерезонансного КР, записанными при длинах волн возбуждающего излучения 633 и 785 нм. Совпадение положений пиков данных полос для длин волн возбуждающего излучения в области 514 – 1064 нм также наблюдалось в работе [149].

Спектры *бета*-каротина, зарегистрированные при длинах волн возбуждающего излучения 473 и 633 нм в области $2200\text{--}3150\text{ см}^{-1}$ и 671 нм в области $2500\text{--}3150\text{ см}^{-1}$, представлены на рисунке 37б. В этой области три явно выраженные полосы около 2300 , 2670 и 3040 см^{-1} соответствуют обертоны валентных колебаний С-С связей ($1150\text{ см}^{-1} + 1150\text{ см}^{-1} = 2300\text{ см}^{-1}$), составному тону валентных колебаний С-С и С=C связей ($1150\text{ см}^{-1} + 1520\text{ см}^{-1} = 2670\text{ см}^{-1}$) и обертоны валентных колебаний С=C связей ($1520\text{ см}^{-1} + 1520\text{ см}^{-1} = 3040\text{ см}^{-1}$) [125]. В соответствии с нашими экспериментальными результатами, а также с результатами расчётов методом ТФП (Таблица 11), относительная интенсивность фундаментальных колебаний *бета*-каротина в этой области низкая. Максимумы наиболее заметных линий в этой области в рассчитанном спектре находятся на частотах 2935 и 2985 см^{-1} . Положения этих пиков определялись с использованием уширенных спектров, поэтому они немного отличаются от представленных в таблице 11. Такой подход был выбран потому, что сравнение экспериментальных и рассчитанных спектров без уширения рассчитанных пиков неинформативно из-за наличия в рассчитанных спектрах КР многочисленных линий различной интенсивности. Поскольку на частотах 2935 и 2985 см^{-1} в экспериментальных спектрах *бета*-каротина не наблюдаются полосы КР, то вероятно, что рассчитанные положения линий завышены, и полученные линии соответствуют

двум слабым полосам, наблюдаемым в области $2850\text{--}2950\text{ см}^{-1}$. Эти две полосы наблюдаются в нерезонансных спектрах и неразличимы в резонансном спектре (Рисунок 37б).

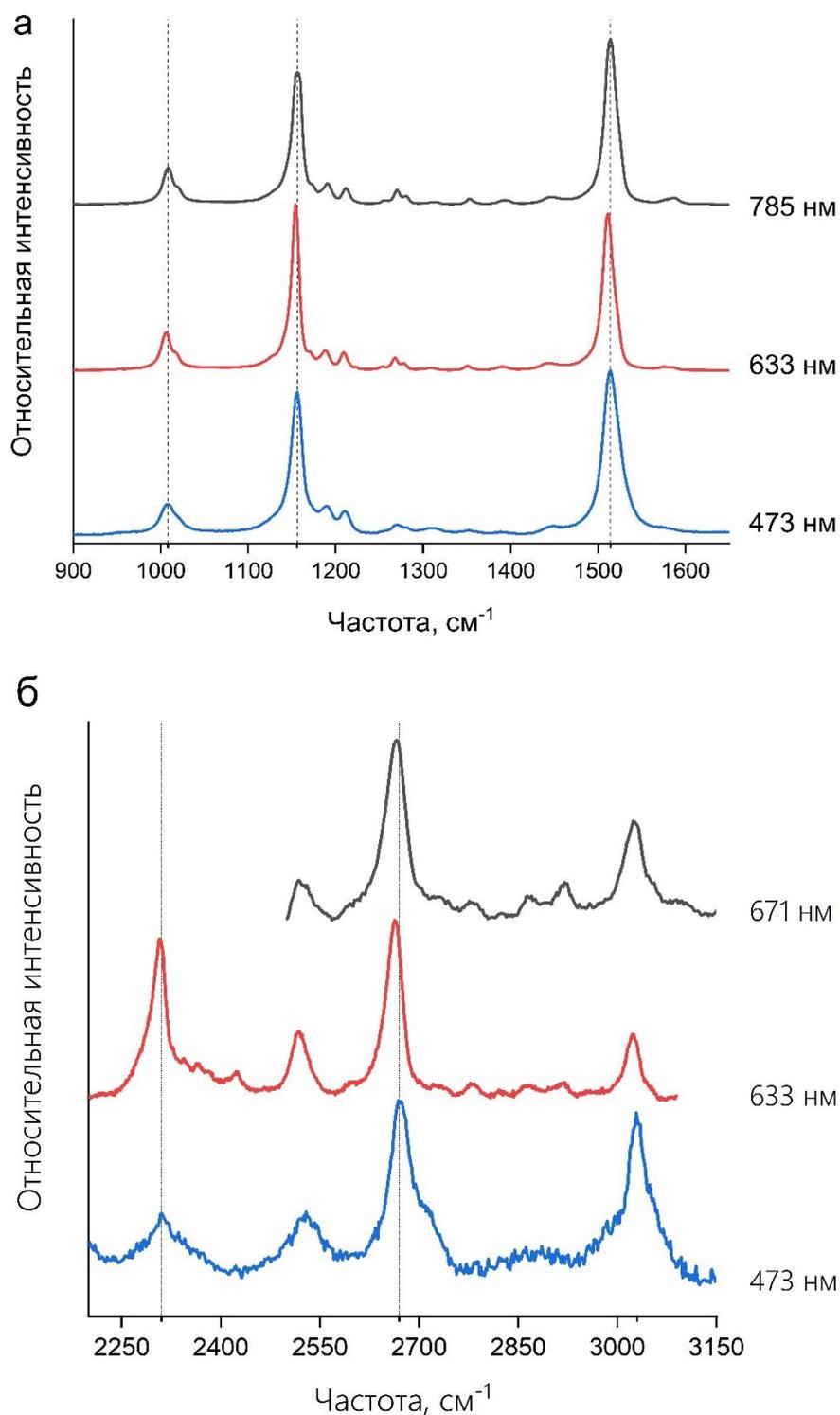


Рисунок 37. Экспериментальные спектры КР порошка *бета*-каротина, записанные при разных длинах волн возбуждающего излучения: а – в диапазоне $900\text{--}1650\text{ см}^{-1}$; б – в диапазоне $2200\text{--}3150\text{ см}^{-1}$.

Таблица 11. Рассчитанные частоты, RSA и деполаризационные отношения линий КР для молекулы *бета*-каротина в *транс*-конформации для области частот, превышающих 2900 см⁻¹.

Мода колебаний	Частота колебания, см ⁻¹	RSA, A ⁴ /amu	Деполаризационное отношение
227	2934	680	0,51
228	2934	3610	0,23
229	2964	500	0,73
230	2964	1127	0,09
231	2971	6	0,74
232	2971	249	0,18
233	2973	87	0,61
234	2973	406	0,30
235	2983	23	0,31
236	2983	3179	0,26
237	2985	43	0,75
238	2985	105	0,34
239	2985	1	0,63
240	2985	636	0,34
241	2990	68	0,75
242	2990	489	0,73
243	2992	100	0,39
244	2992	2342	0,06
245	3007	339	0,60
246	3007	367	0,39
247	3016	233	0,74
248	3016	1005	0,23
249	3028	205	0,61
250	3028	242	0,58
251	3031	538	0,74
252	3031	203	0,69
253	3034	282	0,75
254	3034	55	0,75
255	3056	134	0,65
256	3056	161	0,47
257	3061	350	0,72
258	3061	218	0,49
259	3072	4	0,75
260	3072	65	0,72
261	3074	1	0,75
262	3075	173	0,27
263	3076	31	0,74
264	3076	50	0,69
265	3077	0	0,75
266	3078	8	0,38
267	3085	0	0,67

268	3086	273	0,20
269	3099	63	0,47
270	3100	37	0,75
271	3100	5	0,41
272	3103	57	0,70
273	3103	136	0,69
274	3103	32	0,24
275	3104	42	0,27
276	3104	0	0,67
277	3111	111	0,35
278	3120	0	0,72
279	3126	156	0,68
280	3127	247	0,68
281	3142	11	0,75
282	3142	129	0,75

Для сравнения спектров КР синтетического порошка *бета*-каротина и каротиноидов в биотканях, были зарегистрированы спектры КР тыквы, перца, мандарина и моркови в области 900–1700 см⁻¹ (Рисунок 38). Спектры овощей/фруктов регистрировались при длине волны возбуждающего излучения 532 нм в предрезонансном режиме для возбуждения спектров *бета*-каротина. Используемая в этом случае установка №1 с макрокамерой (Раздел «2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света») и ФЭУ позволяла регистрировать спектры овощей/фруктов без какой-либо подготовки образцов, в том числе исключалась процедура подготовки срезов, необходимая для исследований с использованием микроскопа КР. Спектры овощей/фруктов сравнивались со спектром резонансного КР порошка *бета*-каротина, записанным при длине волны возбуждающего излучения 473 нм при использовании КР микроскопа с многоканальным детектором (Раздел «2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света»), так как регистрация спектров порошка *бета*-каротина с использованием ФЭУ была затруднена из-за низкой стабильности *бета*-каротина.

Спектры КР овощей/фруктов оказались очень похожими на спектр порошка *бета*-каротина (Рисунок 38), что соответствует литературным данным [150]. Это объясняется тем, что для основного набора каротиноидов (преимущественно *бета*-

каротин и ликопин) в овощах/фруктах реализуются резонансный и предрезонансный режимы возбуждения, и, вследствие этого, полосы каротиноидов доминируют в спектрах овощей и фруктов.

Наиболее заметным отличием в спектрах, представленных на рисунке, является различное положение полосы валентных колебаний C=C связей, которое изменяется в диапазоне $1517\text{--}1524\text{ см}^{-1}$. Положение максимума линии валентных колебаний C-C связей для всех образцов находилось на частоте 1150 см^{-1} , а положение полосы около 1000 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям CH_3 групп, совпадает в пределах ошибок измерений во всех образцах.

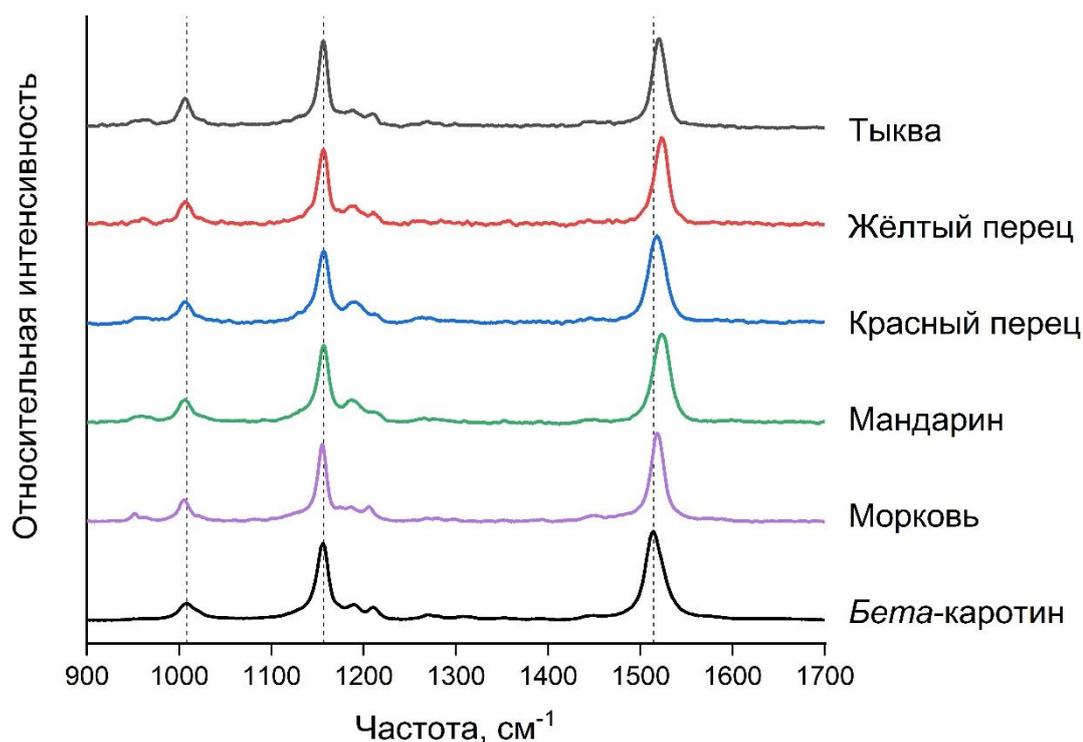


Рисунок 38. Экспериментальные спектры КР бета-каротина, овощей и фруктов в диапазоне $900\text{--}1700\text{ см}^{-1}$.

На рисунке 39 представлены оптимизированные структуры молекул бета-каротина: *транс*-изомера и всех изомеров с одной *цис*-связью. Также стрелками для наглядности показаны атомы, около которых находится *цис*-связь.

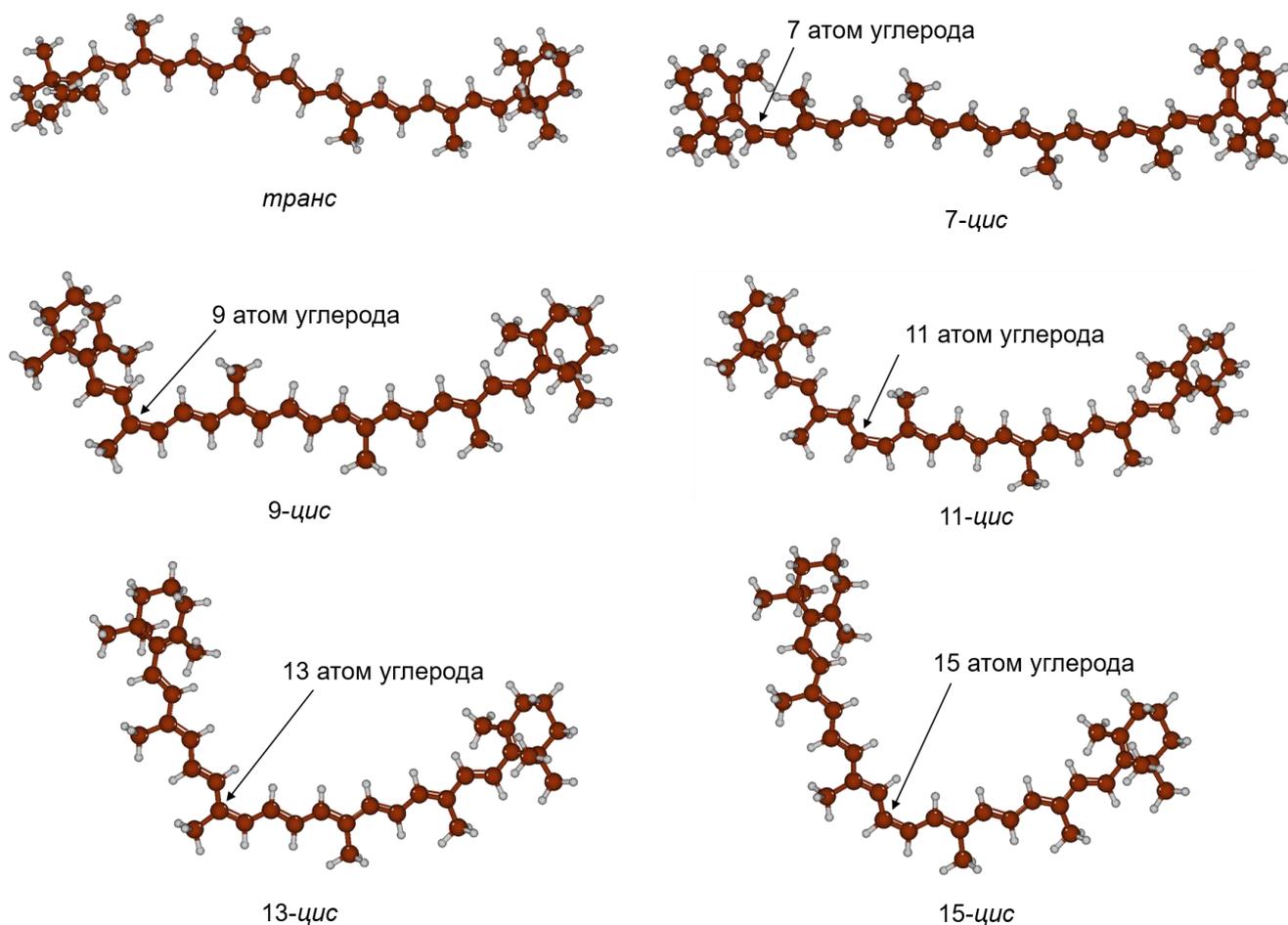


Рисунок 39. Оптимизированные с использованием метода ТФП структуры изомеров *бета*-каротина: *транс*-изомера и всех изомеров с одной *цис*-связью. Красным обозначены атомы углерода, белым – атомы водорода.

На рисунке 40 представлены рассчитанные спектры нерезонансного КР для всех изомеров *бета*-каротина с одной *цис*-связью и для *транс*-изомера в области $900\text{--}1650\text{ см}^{-1}$. Спектры на рисунке 40 были рассчитаны для длины волны возбуждающего излучения 785 нм . Спектры изомеров существенно отличаются между собой. Изменения положений и интенсивностей полос валентных колебаний С-С и С=С связей являются немонотонными с увеличением номера атома, рядом с которым находится *цис*-связь. Немонотонность изменений в спектрах КР изомеров *бета*-каротина также подтверждается экспериментальными результатами работ [128,130] и рассчитанными значениями положений полос валентных колебаний С-С и С=С связей, опубликованными в [111].

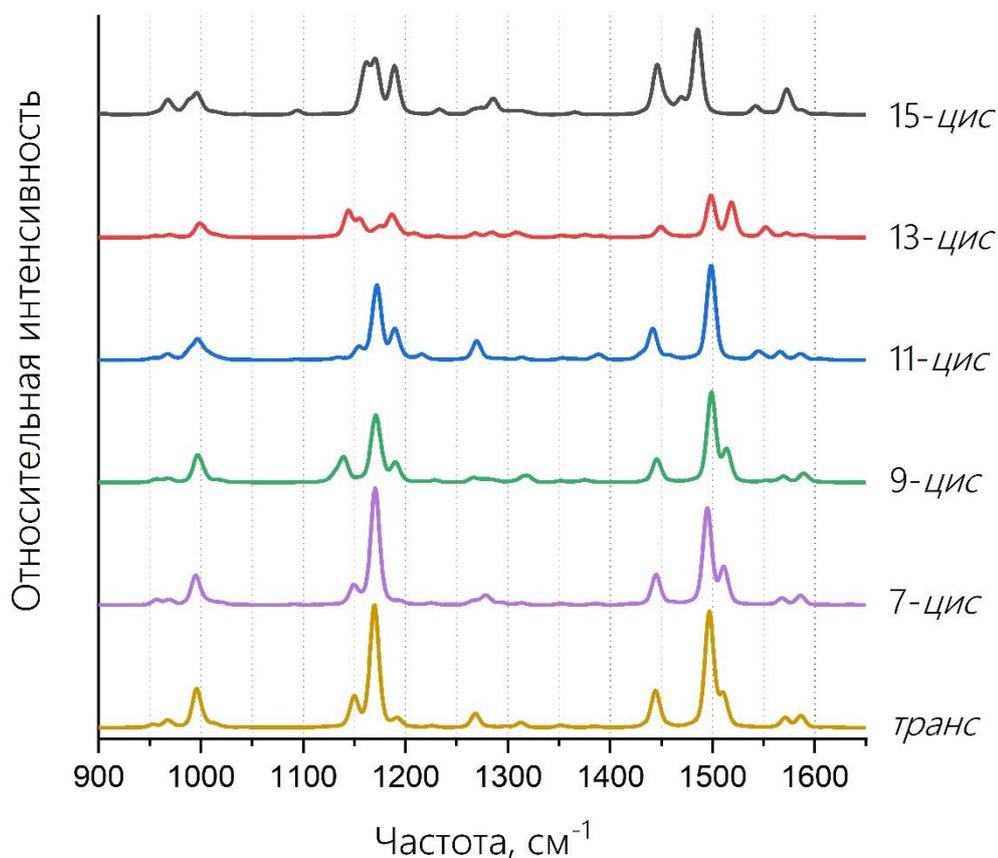


Рисунок 40. Рассчитанные спектры КР изомеров *бета*-каротина в диапазоне 900-1650 см⁻¹.

Из-за низкой стабильности каротиноидов в чистом виде и трудностей с получением и выделением чистых изомеров каротиноидов, имеется лишь несколько опубликованных экспериментальных исследований методом КР спектроскопии изомеров *бета*-каротина. Наиболее детальное исследование спектров КР изомеров *бета*-каротина представлено в работах [128,130], в которых экспериментальные спектры КР растворов изомеров *бета*-каротина были зарегистрированы при температуре жидкого азота для ряда растворителей и при различных длинах волн возбуждающего излучения. В соответствии с этими результатами, относительные интенсивности полос в спектрах КР изомеров *бета*-каротина зависят от длины волны возбуждения и типа растворителя.

Результаты, полученные методом ТФП (Рисунок 40), частично согласуются с экспериментальными наблюдениями, представленными в работах [128,130]. Наиболее существенным отличием является отсутствие предсказанного теоретически расщепления полосы валентных колебаний C=C связей (Рисунок 40) в экспериментальных спектрах [128,130]. Это можно объяснить тем, что в настоящей работе были рассчитаны спектры нерезонансного КР одной молекулы *бета*-каротина при комнатной температуре, в то время как в работах [128,130] были записаны спектры резонансного КР растворов *бета*-каротина при температуре жидкого азота. Тем не менее, сложная структура полосы валентных колебаний C-C связей для 13-*цис*- и 15-*цис* изомеров *бета*-каротина наблюдается как в рассчитанных в данной работе спектрах КР, так и в экспериментальных спектрах, представленных в работах [128,130]. Рассчитанный спектр 11-*цис* изомера *бета*-каротина (Рисунок 40) очень похож на экспериментальный спектр этого изомера, опубликованный в работе [131].

Авторы работы [151] опубликовали экспериментальные спектры КР *транс*- и 15-*цис* изомеров *бета*-каротина в твердом состоянии при 77 К и в растворе циклогексана при комнатной температуре. Спектры, представленные в работе [151], регистрировались при различных длинах волн возбуждающего излучения в диапазоне от 257 до 633 нм. Экспериментальные результаты работы [151] однозначно доказали, что и относительная интенсивность, и положения полос КР *бета*-каротина зависят от окружения молекул *бета*-каротина. В частности, при возбуждении спектров КР излучением с длиной волны 633 нм спектр 15-*цис* изомера *бета*-каротина в твердом состоянии содержит два явно выраженных максимума линий при 1522 и 1540 см⁻¹, в то время как в спектре раствора при той же длине волны возбуждающего излучения наблюдается только одна полоса с частотой 1533 см⁻¹. Этот факт объясняет несоответствие результатов расчёта данной работы с экспериментальными данными работ [125,126,128–132].

Авторы работы также наблюдали сильную зависимость спектров КР *бета*-каротина от длины волны возбуждающего излучения [151]. Однако, было

отмечено, что эти эффекты могут быть обусловлены изменениями в структуре *бета*-каротина при регистрации спектров КР.

Рисунок 41 демонстрирует сравнение экспериментального спектра КР порошка *бета*-каротина, записанного при длине волны возбуждающего излучения 785 нм, и рассчитанного методом ТФП спектра *транс*-изомера молекулы *бета*-каротина. Расчёт спектра также выполнен для длины волны возбуждающего излучения 785 нм (Раздел «2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света»). Из рисунка видно, что расчёт хорошо описывает основные особенности экспериментального спектра КР порошка *бета*-каротина. Максимумы интенсивности валентных колебаний С-С и С=С связей наблюдаются в экспериментальных спектрах соответственно на частотах 1156 и 1514 см⁻¹ и в рассчитанных спектрах на частотах 1170 и 1497 см⁻¹. С учётом того, что при расчётах не применялась процедура масштабирования частот, соответствие между экспериментальными и рассчитанными значениями частот колебаний является очень хорошим.

Наиболее сильным отличием экспериментального и рассчитанного спектров является то, что полоса около 1450 см⁻¹ имеет заметную интенсивность в рассчитанном спектре и малую интенсивность в экспериментальном спектре. Эта полоса соответствует деформационным колебаниям СН₃ групп: как боковых СН₃ групп, так и СН₃ групп в иононовых кольцах. Возможно, это отличие связано с тем, что расчёт проводился для одной молекулы, а экспериментальные спектры были зарегистрированы для кристаллического *бета*-каротина, для которого элементарная ячейка содержит две молекулы.

Таким образом, результаты исследований, изложенных в данном разделе, позволяют заключить, что положения пиков и относительная интенсивность полос валентных колебаний С-С и С=С связей *бета*-каротина очень похожи в спектрах резонансного и нерезонансного КР для диапазона длин волн возбуждающего излучения от 473 до 785 нм. Полосы в резонансно-усиленном спектре КР *бета*-каротина шире примерно на 25% по сравнению со спектром нерезонансного КР.

Экспериментальный нерезонансный спектр КР поликристаллического порошка *бета*-каротина хорошо согласуется с рассчитанным спектром нерезонансного КР *транс*-изомера молекулы *бета*-каротина.

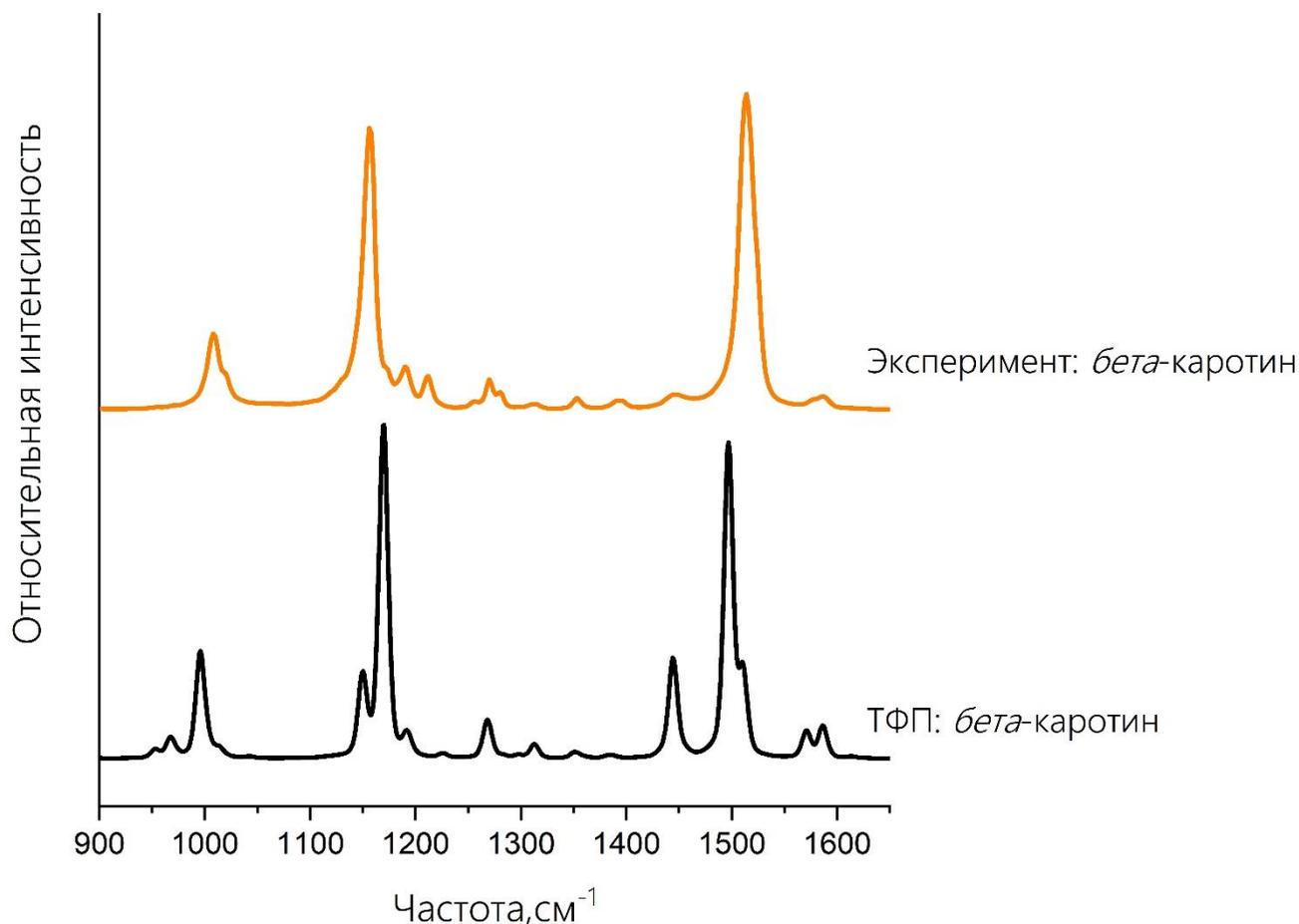


Рисунок 41. Сравнение экспериментального спектра КР порошка *бета*-каротина, записанного при длине волны возбуждающего излучения 785 нм, и рассчитанного методом ТФП спектра *транс*-изомера молекулы *бета*-каротина (расчёт спектра выполнен для длины волны возбуждающего излучения 785 нм).

Исследования методом ТФП также показали, что в спектрах различных изомеров *бета*-каротина максимумы полос валентных колебаний С-С и С=С связей смещаются, а сами полосы расщепляются, и их интенсивность перераспределяется между компонентами расщепления. Таким образом, положения пиков и интенсивности полос валентных колебаний С-С и С=С связей в спектрах КР *бета*-каротина зависят от типа изомера.

Теоретические результаты данной работы в сочетании с дальнейшими экспериментальными исследованиями могут быть использованы при разработке КР-спектроскопических методов оценки содержания изомеров *бета*-каротина в биологических объектах, пищевых продуктах, лекарствах и косметике. Разработка таких методов также должна включать исследование зависимости спектров КР каротиноидов от окружения, так как в работах [125,126,128–132] было показано, что положения пиков валентных колебаний С-С и С=С связей *бета*-каротина в различных растворах и биотканях отличаются как между собой, так и от положений пиков в спектре кристаллического *бета*-каротина.

6.2. Исследование зависимости спектров КР каротиноидов от длины сопряжения, наличия боковых групп и структуры концевых групп на примере *альфа*-, *бета*-, *гамма*-каротинов и ликопина

В этой части главы, посвященной каротиноидам, основной целью работы было выявление зависимости положений и интенсивностей полос в спектрах КР каротиноидов от длины сопряжения, наличия боковых групп и структуры концевых групп на примере *альфа*-, *бета*-, *гамма*-каротинов и ликопина. Для этого были проанализированы структуры и спектры КР *транс*-изомеров *альфа*-, *бета*-, *гамма*-каротинов и ликопина, а также искусственно модифицированных молекул *бета*-каротина и ликопина, в которых концевые группы, или боковые группы, или как концевые, так и боковые группы были заменены группами СН₃ и атомами Н, соответственно.

На рисунке 42 представлены рассчитанные структуры *транс*-изомеров *альфа*-, *бета*-, *гамма*-каротинов и ликопина. Молекулы этих каротиноидов различаются строением концевых групп и количеством сопряженных С=С связей. Различное положение связей С=С в концевых группах каротиноидов приводит к наличию или отсутствию частичного сопряжения полиеновой цепи и С=С связи в составе концевой группы. Расположение каротиноидов в порядке возрастания длины сопряжения следующее (Таблица 1 в разделе «1.5 Каротиноиды и их

изомеры: *альфа-каротин*, *бета-каротин*, *гамма-каротин* и *ликопин*»): *альфа-каротин* (9(+1)), *бета-каротин* (9(+2)), *гамма-каротин* (10(+1)) и *ликопин* (11(+0)). В скобках указано количество связей C=C в полиеновых цепях и со знаком «+» количество частично сопряженных связей C=C, расположенных в концевых группах.

Присутствие боковых СН₃ групп приводит к изгибу углеродного скелета молекул (Рисунок 42). Однако, углеродные скелеты *транс*-изомеров молекул всех исследуемых каротиноидов оказались плоскими.

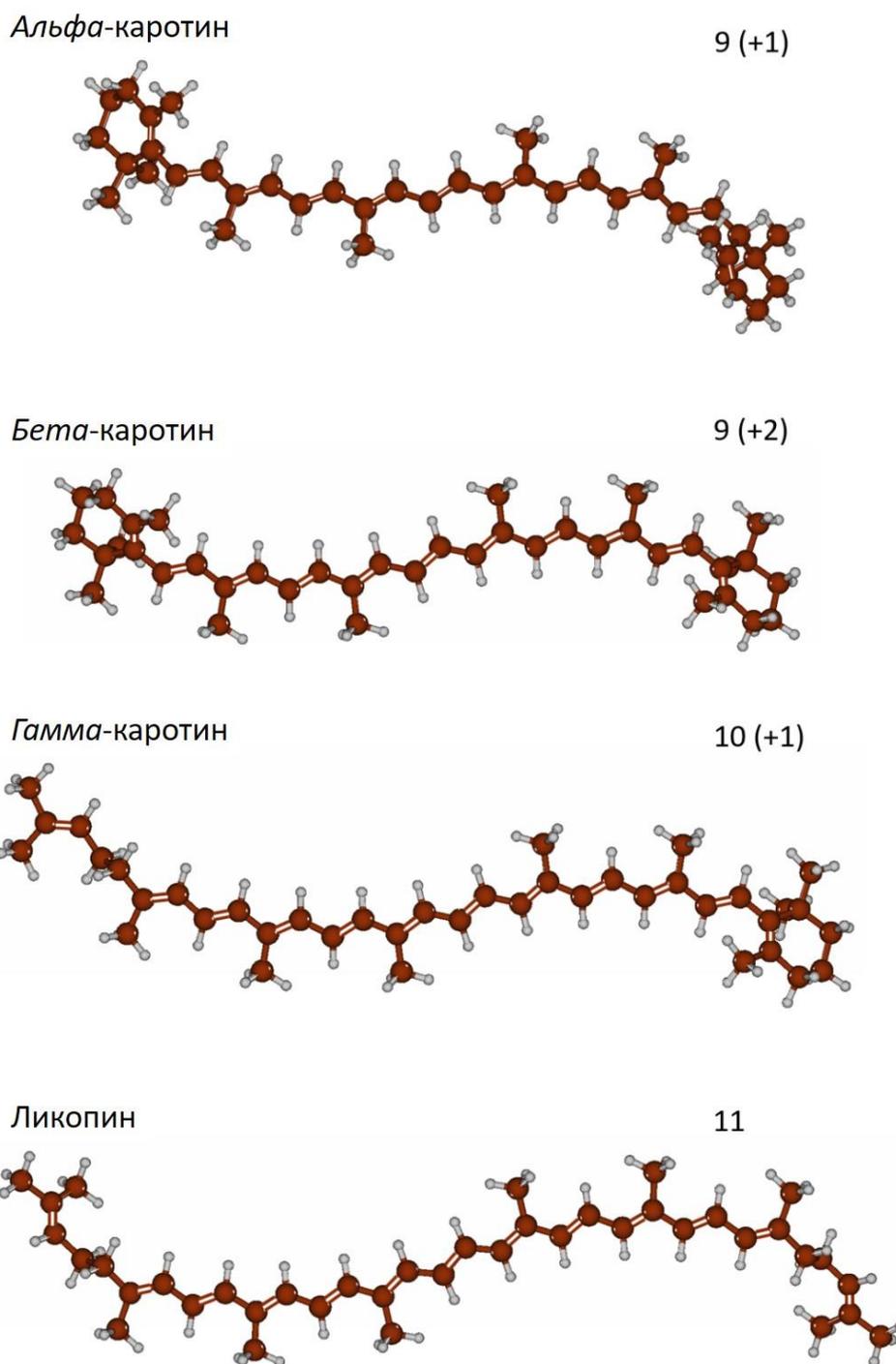


Рисунок 42. Оптимизированные с использованием метода ТФП структуры *транс*-изомеров исследуемых каротиноидов. Справа указаны длины сопряжения в основной полиеновой цепи и в скобках количество С=С связей, находящихся в частичном сопряжении.

Были рассчитаны спектры КР *транс*-изомеров *альфа*-, *бета*-, *гамма*-каротинов и ликопина (Рисунок 43). Из рисунка 43 видно, что увеличение длины сопряжения (Таблица 1 в разделе «1.5 Каротиноиды и их изомеры: *альфа*-каротин, *бета*-каротин, *гамма*-каротин и ликопин») приводит к увеличению интенсивностей полос валентных колебаний С-С и С=C связей и к монотонному смещению их положений в сторону низкочастотной области. Такое поведение этих полос находится в прекрасном соответствии с результатами расчётов методом ТФП для полиенов различной длины [152]. Также наблюдается монотонное перераспределение интенсивностей линий в дублете, относящемся к валентным колебаниям С-С связей (Рисунок 43).

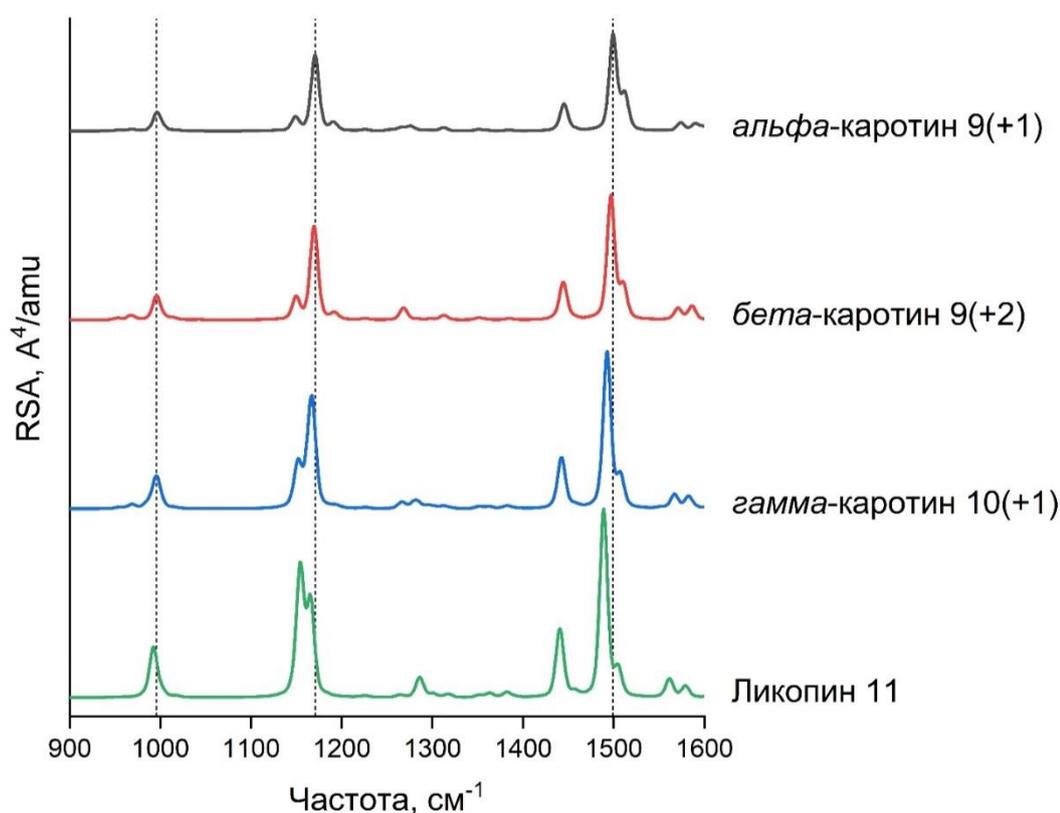


Рисунок 43. Рассчитанные методом ТФП спектры КР *транс*-изомеров *альфа*-каротина, *бета*-каротина, *гамма*-каротина и ликопина в области 900–1600 см^{-1} . Справа указаны длины сопряжения в основной полиеновой цепи и в скобках количество С=C связей, находящихся в частичном сопряжении.

Рассчитанные положения полос валентных колебаний C-C и C=C связей для *транс*-изомеров *альфа*-каротина, *бета*-каротина, *гамма*-каротина и ликопина приведены в таблице 12. Минимальная разница (2 см^{-1}) между рассчитанными положениями полос валентных колебаний C=C связей наблюдается для *альфа*-каротина и *бета*-каротина. Это ожидаемый результат, поскольку разница в длине сопряжения для этих двух каротиноидов также минимальна (Таблица 1 в разделе «1.5 Каротиноиды и их изомеры: *альфа*-каротин, *бета*-каротин, *гамма*-каротин и ликопин»).

Таблица 12 также включает экспериментально определенные положения полос валентных колебаний C-C и C=C связей для *альфа*-каротина, *бета*-каротина, *гамма*-каротина и ликопина для различных длин волн возбуждающего излучения. Приведены как полученные в данной работе положения полос, так и литературные данные. Принимая во внимание установленную зависимость спектров КР каротиноидов от агрегатного состояния, типа растворителя для растворов и температуры [115,129,151,153–155], в таблице 12 представлены экспериментальные данные, полученные для твёрдого состояния каротиноидов при комнатной температуре. Из-за отсутствия опубликованных данных о спектрах КР *гамма*-каротина в твёрдом состоянии, экспериментально определённые положения полос для этого каротиноида приведены для раствора в хлороформе.

Рисунки 44 и 45 демонстрируют рассчитанные структуры *транс*-изомеров модифицированных молекул *бета*-каротина и ликопина соответственно. Процедура модификации включала замещение концевых групп (иононовых колец в случае *бета*-каротина и групп C_6H_{11} в случае ликопина) на группы CH_3 и/или замещение боковых групп CH_3 на атомы H. Цифры перед индексами «e» и «s» обозначают количество замещенных концевых и боковых групп соответственно.

Таблица 12. Рассчитанные методом ТФП в данной работе, экспериментальные литературные и полученные в настоящей работе положения полос валентных колебаний С-С и С=C связей в спектрах КР *альфа*-каротина, *бета*-каротина, *гамма*-каротина и ликопина.

Каротиноид	Рассчитанные положения полос для <i>транс</i> -изомеров, см ⁻¹ (рассчитаны в этой работе)*	Экспериментально измеренные положения полос для твёрдого состояния при комнатной температуре, см ⁻¹ / соответствующая длина волны возбуждающего излучения
<i>Альфа</i> -каротин	1149 (плечо) 1171	1157 / 1064 нм [156]
	1499 1511 (плечо)	1521 / 1064 нм [156]
<i>Бета</i> -каротин	1150 (плечо) 1170	1156 / 473 нм 1156 / 514 нм [129] 1156 / 633 нм [151,154,157] 1156 / 785 нм 1155 / 785 нм [157] 1156 / 1064 нм [158]
	1497 1510 (плечо)	1514 / 473 нм 1516 / 514 нм [129] 1514 / 633 нм 1516 / 633 нм [133] 1511 / 633 нм [109] 1514 / 785 нм 1513 / 785 нм [157] 1515 / 1064 нм [158]
<i>Гамма</i> -каротин	1152 (плечо) 1167	1157** / 514 нм [159]
	1493 1507 (плечо)	1520** / 514 нм [159]
Ликопин	1154 1165	1155 / 514 нм [129] 1155 / 633 нм [133] 1157 / 785 нм [157,160] 1158 / 785 нм [100] 1156 / 1064 нм [158]
	1489 1504 (плечо)	1518 / 514 нм [129] 1518 / 633 нм [133] 1513 / 785 нм [157] 1512 / 785 нм [100,160] 1514 / 1064 нм [158]

*Рассчитанные положения полос валентных колебаний С-С и С=C связей были определены при использовании уширенных рассчитанных спектров КР.

**Экспериментально измеренные положения полос валентных колебаний С-С и С=C связей для *гамма*-каротина представлены для раствора *гамма*-каротина в хлороформе.

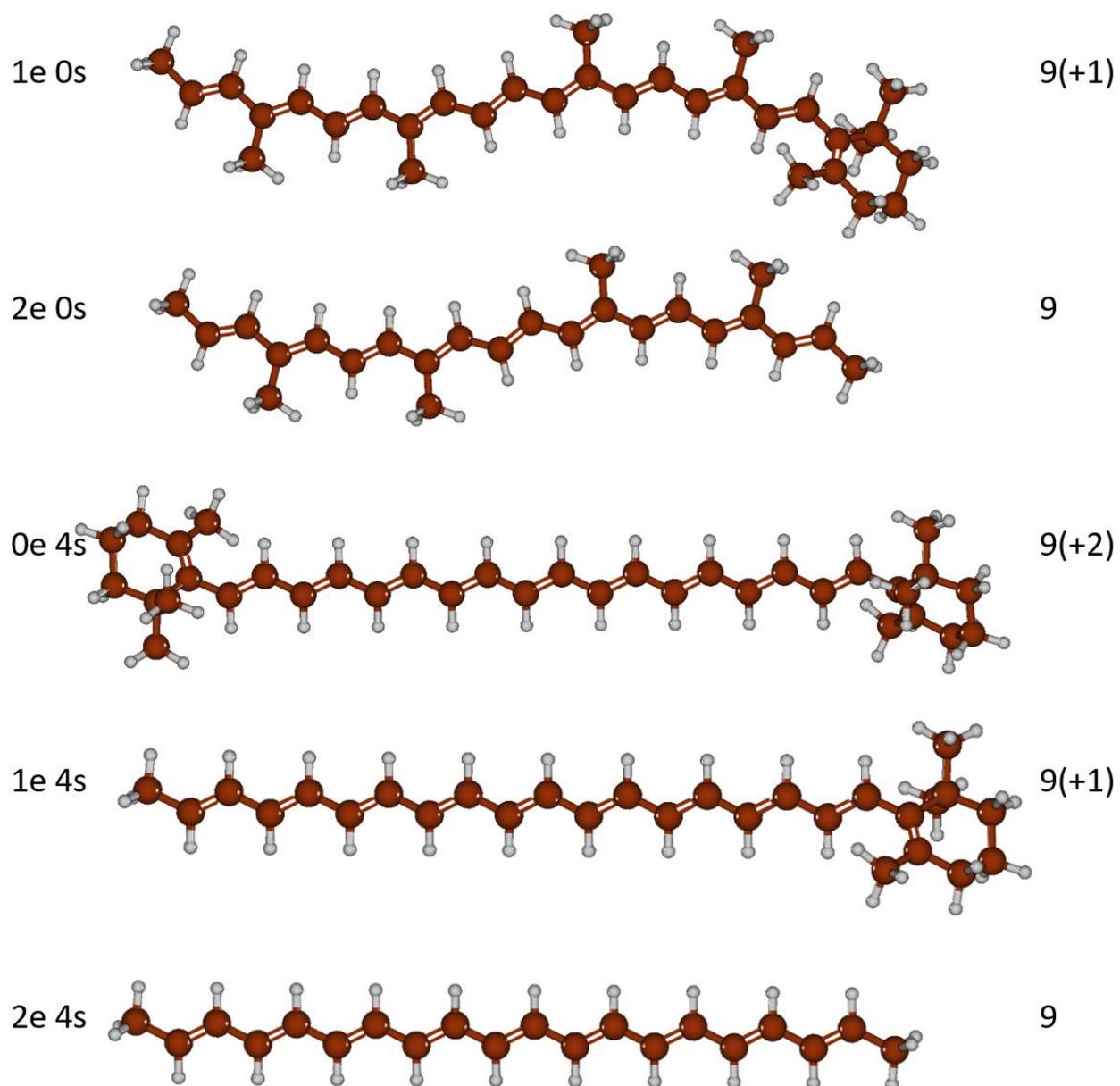


Рисунок 44. Оптимизированные методом ГФП структуры модифицированных молекул *бета*-каротина. Справа указаны длины сопряжения в основной полиеновой цепи и в скобках количество С=С связей, находящихся в частичном сопряжении.

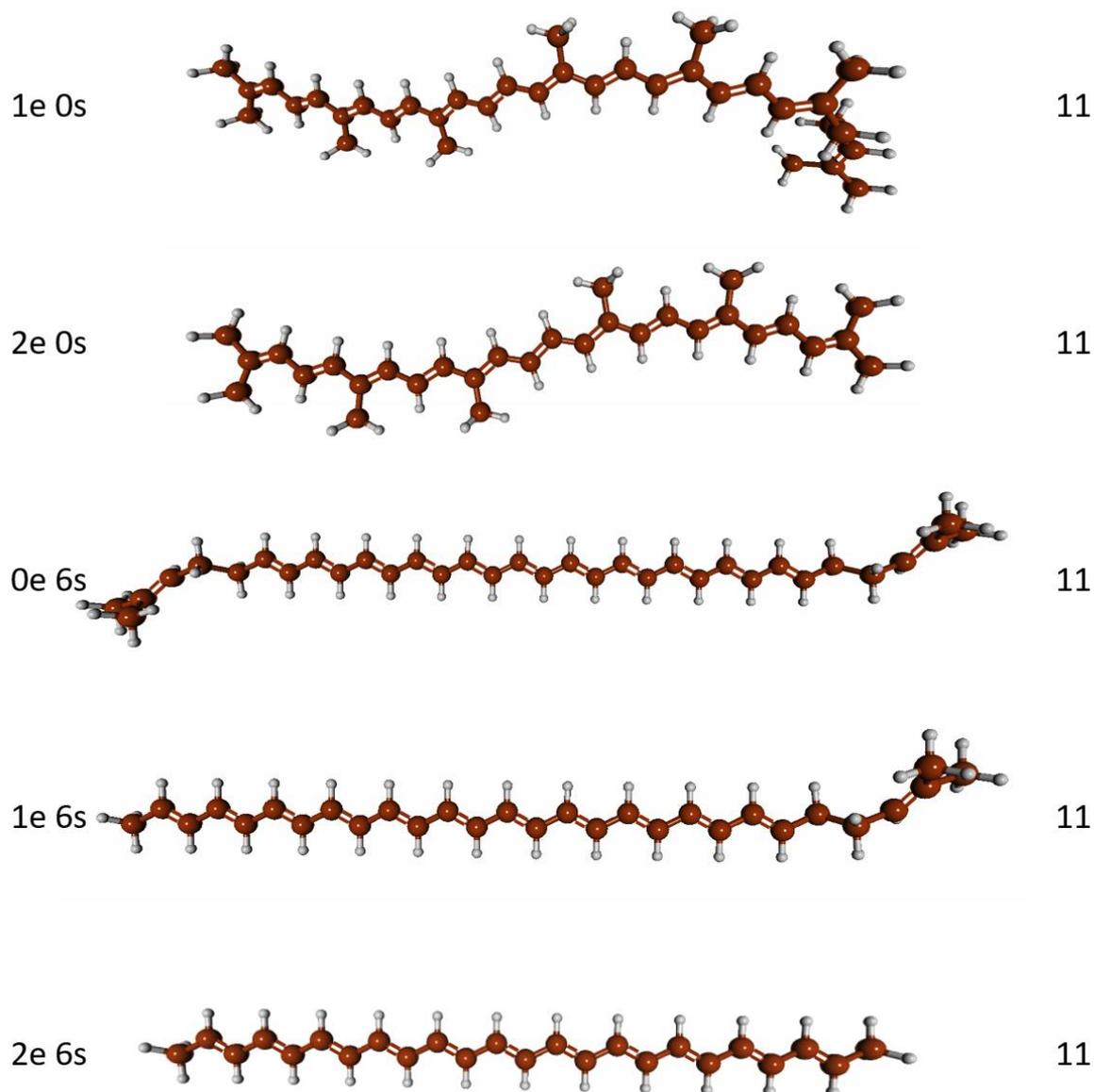


Рисунок 45. Оптимизированные методом ТФП структуры модифицированных молекул ликопина. Справа указаны длины сопряжения в основной полиеновой цепи и в скобках количество С=С связей, находящихся в частичном сопряжении.

Как для *бета*-каротина, так и для ликопина замена боковых групп атомами Н приводит к выпрямлению полиеновой цепи (Рисунки 44 и 45). Замена концевых групп приводит к уменьшению длины сопряжения в случае *бета*-каротина (Рисунок 44) и не влияет на длину сопряжения в случае ликопина (Рисунок 45).

Рассчитанные значения RSA для *транс*-изомеров модифицированных молекул *бета*-каротина и ликопина представлены на рисунках 46 и 47 соответственно. В таблице 13 приведены рассчитанные положения полос валентных колебаний C-C и C=C для этих молекул.

Для *бета*-каротина замена концевых групп приводит к высокочастотным сдвигам положений полос валентных колебаний C-C и C=C связей с одновременным уменьшением интенсивности этих полос (Рисунок 46, таблица 13). Эти эффекты в основном связаны с уменьшением длины сопряжения.

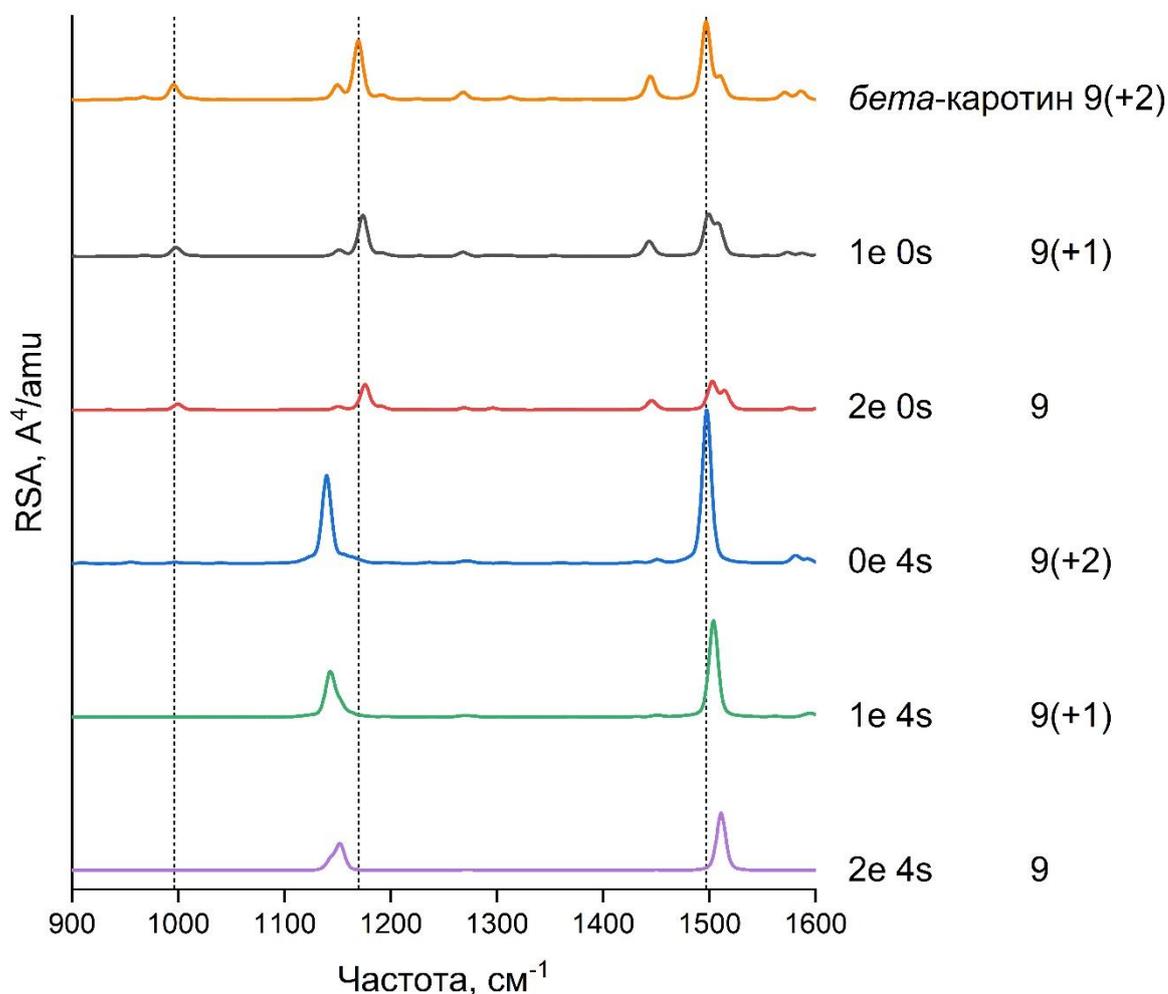


Рисунок 46. Рассчитанные значения RSA для *транс*-изомеров *бета*-каротина и модифицированных молекул *бета*-каротина: 1e0s – одна концевая группа (иононовое кольцо) замещена группой CH_3 ; 2e0s – обе концевые группы замещены группами CH_3 ; 0e4s – четыре боковые группы CH_3 замещены атомами H; 1e4s – одна концевая группа замещена группой CH_3 ,

а четыре боковые группы CH_3 замещены атомами H ; 2e4s – обе концевые группы замещены группами CH_3 , а четыре боковые группы CH_3 замещены атомами H . Справа указаны длины сопряжения в основной полиеновой цепи и в скобках количество $\text{C}=\text{C}$ связей, находящихся в частичном сопряжении.

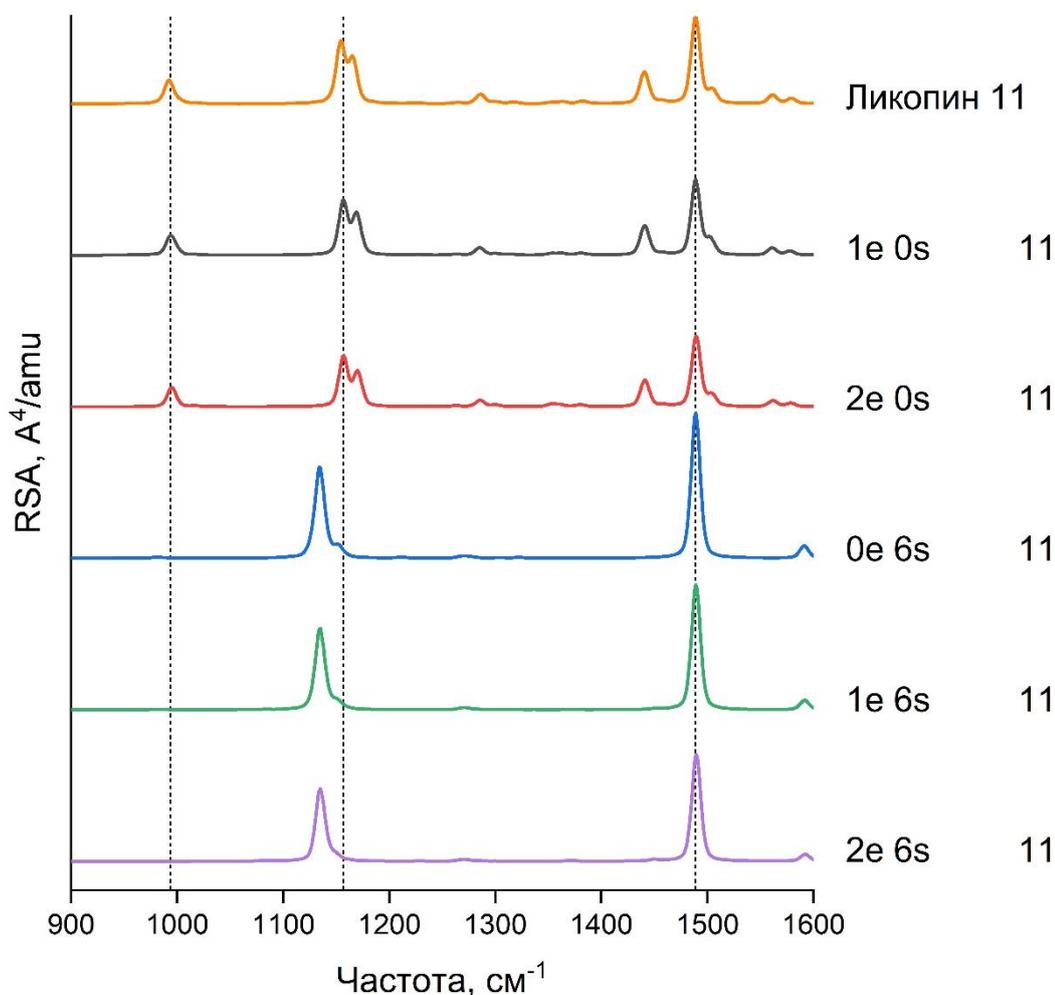


Рисунок 47. Рассчитанные значения RSA для *транс*-изомеров ликопина и модифицированных молекул ликопина: 1e0s – одна концевая группа (C_6H_{11}) замещена группой CH_3 ; 2e0s – обе концевые группы замещены группами CH_3 ; 0e6s – шесть боковых групп CH_3 замещены атомами H ; 1e6s – одна концевая группа замещена группой CH_3 , а шесть боковых групп CH_3 замещены атомами H ; 2e6s – обе концевые группы замещены группами CH_3 , а шесть боковых групп CH_3 замещены атомами H . Справа указаны длины сопряжения в основной полиеновой цепи.

Для ликопина замена концевых групп не меняет положение полосы валентных колебаний C=C связей, но можно отметить небольшой сдвиг полосы валентных колебаний C-C связей в высокочастотную область и уменьшение интенсивностей обеих полос – полос валентных колебаний C-C и C=C связей (Рисунок 47, таблица 13). Эти эффекты можно объяснить изменением масс концевых групп, и данное предположение согласуется с результатами расчётов методом ТФП спектров КР полиенов с различными концевыми группами, представленными в работе [161].

Таблица 13. Рассчитанные положения полос валентных колебаний C-C и C=C связей для *транс*-изомеров модифицированных молекул *бета*-каротина и ликопина.

Каротиноид	Модификация структуры	Обозначение	Рассчитанные положения полос валентных колебаний C-C и C=C связей, см ⁻¹ (рассчитаны в настоящей работе)	
<i>бета</i> -каротин	отсутствует	0e 0s	1150 (плечо) 1170	1497 1510 (плечо)
	одна концевая группа (иононовое кольцо) замещена CH ₃ группой	1e 0s	1174	1499 1508
	обе концевые группы замещены CH ₃ группами	2e 0s	1176	1503 1514
	четыре боковые CH ₃ группы замещены атомами H	0e 4s	1140	1497
	одна концевая группа замещена CH ₃ группой, и четыре боковые CH ₃ группы замещены атомами H	1e 4s	1143	1504

	обе концевые группы замещены CH_3 группами, и четыре боковые CH_3 группы замещены атомами Н	2e 4s	1152	1511
Ликопин	отсутствует	0e 0s	1154 1165	1489 1504 (плечо)
	одна концевая C_6H_{11} группа замещена CH_3 группой	1e 0s	1157 1169	1489 1502 (плечо)
	обе концевые группы замещены CH_3 группами	2e 0s	1157 1170	1489 1504 (плечо)
	шесть боковых CH_3 групп замещены атомами Н	0e 6s	1134 1152 (плечо)	1489
	одна концевая группа замещена CH_3 группой, и шесть боковых CH_3 групп замещены атомами Н	1e 6s	1135	1489
	обе концевые группы замещены CH_3 группами, и шесть боковых CH_3 групп замещены атомами Н	2e 6s	1135	1490

Замена боковых групп как в *бета*-каротине, так и в ликопине приводит к значительному сдвигу положения полосы валентных колебаний С-С связей в низкочастотную область, исчезновению расщепления и значительному увеличению интенсивностей полос валентных колебаний С-С и С=С связей (Рисунки 46 и 47, таблица 13). Также после замещения боковых групп в спектрах как *бета*-каротина, так и ликопина исчезает полоса около 1000 см^{-1} , связанная с деформационными колебаниями боковых CH_3 групп.

Суммируя все эффекты, наблюдаемые в рассчитанных спектрах КР каротиноидов, можно сделать вывод, что для *транс*-изомеров каротиноидов положение полосы валентных колебаний С=С связей зависит в основном от длины сопряжения, и частота этой полосы уменьшается с увеличением длины сопряжения. Слабая зависимость положения полосы валентных колебаний С=С связей от структуры боковых и концевых групп позволяет использовать эту полосу для оценки длины сопряжения различных молекул, содержащих полиеновые цепи.

Положение полосы валентных колебаний С-С связей сложным образом зависит от длины сопряжения и структуры концевых и боковых групп. Эта полоса сдвигается в низкочастотную область с ростом длины сопряжения или массы концевых групп и в высокочастотную область в случае наличия боковых СН₃ групп.

Интенсивности полос валентных колебаний С-С и С=С связей увеличиваются с ростом длины сопряжения или массы концевых групп. Наличие заместителей (боковых СН₃ групп) в полиеновой цепи приводит к искривлению углеродного скелета молекул каротиноидов, расщеплению и уменьшению интенсивностей полос валентных колебаний С-С и С=С связей.

Результаты работы могут быть использованы для разработки КР-спектроскопических методов анализа содержания и химического состава каротиноидов в биологических тканях, пищевых продуктах, лекарственных и косметических средствах. Также, на основе полученных данных об особенностях спектров КР выбранных для анализа каротиноидов, можно судить о тенденциях в спектрах КР других каротиноидов.

Заклучение

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 СН₃ 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 СН₃ групп) в полиеновой цепи приводит к искривлению углеродного скелета этих молекул, расщеплению и уменьшению интенсивностей полос валентных колебаний С-С и С=С связей.

Благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Николаевой Гульнаре Юрьевне за постановку интересных научных задач, помощи в освоении экспериментальных техник, обсуждении результатов исследования и помощи в написании диссертации, научному консультанту Устынюк Лейле Юрьевне за обучение проведению квантово-химических расчётов, а также Дарвину Максиму Евгеньевичу, Кузьмину Владимиру Валентиновичу, Кузнецову Сергею Михайловичу и Любимовскому Сергею Олеговичу за обсуждение результатов и помощь на различных этапах подготовки диссертации.

Апробация работы

1. **Новиков В.С.**, Устынюк Л.Ю., Николаева Г.Ю., Конформационная изомерия и спектр КР пентана: квантово-химическое моделирование и эксперимент, XXII Международная молодежная научная школа “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия”, Казань (2018)
2. **Новиков В.С.**, Анализ каротиноидов и полиэтиленгликолей методом спектроскопии комбинационного рассеяния, Школа-Конференция Молодых Учёных "Прохоровские Недели", Москва (2019)
3. **Новиков В.С.**, Кузнецов С.М., Дарвин М.Е., Николаева Г.Ю., Квантово-химическое моделирование спектров комбинационного рассеяния каротиноидов, Современные Проблемы Физики И Технологий, VIII-я Международная молодежная научная школа-конференция, Москва (2019)
4. **Новиков В.С.**, Моделирование спектров комбинационного рассеяния нормальных алканов и каротиноидов методом функционала плотности, Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2019», секция “Физика”, подсекция “Физика твердого тела”, Москва (2019)
5. **Novikov V.S.**, V.V. Kuzmin, S.M. Kuznetsov, M.E. Darvin, J. Lademann, E.A. Sagitova, L.Yu. Ustynyuk, K.A. Prokhorov, G.Yu. Nikolaeva, DFT study of Raman spectra of carotenoids, Book of abstracts of XVth International Conference on Molecular Spectroscopy, Вроцлав, Польша (2019)
6. **Novikov V.S.**, V.V. Kuzmin, E.A. Sagitova, L.Yu. Ustynyuk, K.A. Prokhorov, G.Yu. Nikolaeva, A.Yu. Yarysheva, Raman spectra of polyethylene oxides and polypropylene oxides, XVth International Conference on Molecular Spectroscopy, Вроцлав, Польша (2019)
7. **Novikov V.S.**, Kuznetsov S.M., DFT analysis of the structure and Raman spectra of carotenoid isomers, The 23rd Annual Conference Saratov Fall

- Meeting 2019: XXIII International School For Junior Scientists And Students On Optics, Laser Physics & Biophotonics, Саратов (2019)
8. **Novikov V.S.**, Kuzmin V.V., Prokhorov K.A., Raman analysis of polyethylene glycols: experiment and DFT calculations, The 23rd Annual Conference Saratov Fall Meeting 2019: XXIII International School For Junior Scientists And Students On Optics, Laser Physics & Biophotonics, Саратов (2019)
 9. Кузнецов С.М., **Новиков В.С.**, Анализ валентных колебаний углерод-углеродных связей в молекулах, содержащих полиеновые цепочки: эксперимент и квантово-химические расчёты, Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2020», секция “Физика”, подсекция “Физика твердого тела”, Москва (2020)
 10. Prokhorov K.A., **Novikov V.S.**, Kuznetsov S.M., Ustynyuk L.Yu., Sagitova E.A., Nikolaeva G.Yu., Raman diagnostics of carotenoids: experiment and DFT computation, VII Троицкая конференция с международным участием, Москва (2020)
 11. Прохоров К.А., Сагитова Е.А., Кузьмин В.В., Устынюк Л.Ю., Николаева Г.Ю., **Новиков В.С.**, Кузнецов С.М., Определение структурных особенностей полимеров методами КР спектроскопии, Всероссийская Каргинская конференция. Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ. «Полимеры — 2020», устный доклад, соавтор, Москва, 2020
 12. **Новиков В.С.**, Сравнительный анализ конформационного состава и спектров КР этиленгликоля, 1,2- и 1,3-пропиленгликолей, Школа-Конференция Молодых Учёных "Прохоровские Недели", Москва (2020)
 13. Купряшин Е.В., **Новиков В.С.**, Экспериментальное и теоретическое исследование спектров комбинационного рассеяния пропиленгликолей, Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020», Москва (2020)

14. **V.S. Novikov**, K.A. Prokhorov, P.V. Ivchenko, E.A. Sagitova, V.V. Kuzmin, L.Yu. Ustynyuk, G.Yu. Nikolaeva, Raman characterization of aqueous solutions of diols, *Advance Laser Technologies (ALT 2021)*, (2021)
15. **V.S. Novikov**, V.V. Kuzmin, S.M. Kuznetsov, M.E. Darvin, J. Lademann, E.A. Sagitova, L.Yu. Ustynyuk, K.A. Prokhorov, G.Yu. Nikolaeva, DFT study of Raman spectra of carotenoids: dependence on the conjugation length, structure of the end/side groups and isomer type, *International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS) 2021*, (2021)
16. S.O. Liubimovskii, **V.S. Novikov**, Raman characterization of aqueous solutions of diols, *The 25th Annual International Conference «Saratov Fall Meeting 2021»: XXV International School For Junior Scientists And Students On Optics, Laser Physics & Biophotonics, Саратов (2021)*
17. С. О. Любимовский, **В.С. Новиков**, Исследование водных растворов гликолей методом спектроскопии комбинационного рассеяния, *Школа-Конференция Молодых Учёных "Прохоровские Недели"*, Москва (2021)
18. **В. С. Новиков**, Влияние длины сопряжения, структуры боковых и концевых групп, типа изомера на спектры комбинационного рассеяния каротиноидов, *Школа-Конференция Молодых Учёных "Прохоровские Недели"*, Москва (2021)

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. – 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. 103-10

Список литературы

1. Smith E., Dent G. *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*. // *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, – 2004. 1–210 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. In vivo confocal Raman microscopic determination of depth profiles of the stratum corneum lipid organization influenced by application of various oils. // *J. Dermatol. Sci.* – 2017. – V. 87, N. 2. – P. 183–191.
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. Shemouratov Y. V., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Y., Pashinin P.P., Kovalchuk A.A., Klyamkina A.N., Nedorezova P.M., Demidenok K. V., Lebedev Y.A., Antipov E.M. Raman study of ethylene-propylene copolymers and polyethylene-polypropylene reactor blends. // *Laser Phys.* – 2008. – V. 18, N. 5. – P. 554–567.
 14. Lee K.J., Mattice W.L., Snyder R.G. Molecular dynamics of paraffins in the n-alkane/urea clathrate. // *J. Chem. Phys.* – 1992. – V. 96, N. 12. – P. 9138–9143.
 15. Šebek J., Pele L., Potma E.O., Benny Gerber R. Raman spectra of long chain hydrocarbons: Anharmonic calculations, experiment and implications for imaging of biomembranes. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13, N. 28. – P. 12724–12733.
 16. Brown K.G., Bicknell-Brown E., Ladjadj M. Raman-active bands sensitive to motion and conformation at the chain termini and backbones of alkanes and lipids. // *J. Phys. Chem.* – 1987. – V. 91, N. 12. – P. 3436–3442.
 17. Brambilla L., Zerbi G. Local order in liquid n-alkanes: Evidence from Raman spectroscopic study. // *Macromolecules.* – 2005. – V. 38, N. 8. – P. 3327–3333.
 18. Bonham R.A., Bartell L.S., Kohl D.A. The Molecular Structures of n-Pentane, n-Hexane and n-Heptane 1. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1959. – V. 81, N. 18. – P. 4765–4769.
 19. Mathisen H., Norman N., Pedersen B.F., Haug A., Theorell H., Blinc R., Paušak S., Ehrenberg L., Dumanović J. The Crystal Structure of Lower Paraffins. IV. Refinement of the Crystal Structures of Pentane and Octane. // *Acta Chem. Scand.* – 1967. – V. 21. – P. 127–135.
 20. Snyder R.G. Vibrational study of the chain conformation of the liquid n-paraffins and molten polyethylene. // *J. Chem. Phys.* – 1967. – V. 47, N. 4. – P. 1316–1360.
 21. Krishnan K., Krishnan R.S. Raman and infrared spectra of ethylene glycol. // *Proc. Indian Acad. Sci. - Sect. A.* – 1966. – V. 64, N. 2. – P. 111–122.
 22. Matsuura H., Hiraishi M., Miyazawa T. Raman spectra and energy difference between rotational isomers of ethylene glycol. // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* – 1972. – V. 28, N. 12. – P. 2299–2304.

23. Christen D., Coudert L.H.H., Larsson J.A.A., Cremer D. The Rotational–Torsional Spectrum of the g'Gg Conformer of Ethylene Glycol: Elucidation of an Unusual Tunneling Path. // *J. Mol. Spectrosc.* – 2001. – V. 205, N. 2. – P. 185–196.
24. Chidichimo G., Imbardelli D., Longeri M., Saupe A. Conformation of ethylene glycol dissolved in a nematic-lyotropic solution: An N.M.R. analysis. // *Mol. Phys.* – 1988. – V. 65, N. 5. – P. 1143–1151.
25. 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.
26. Kristiansen P.-E., Marstokk K.-M., Møllendal H., Parker V.D., Niinistö L. Microwave Spectrum of HOCH₂CD₂OH and the Assignment of a Second Hydrogen-Bonded Conformation of Ethylene Glycol. // *Acta Chem. Scand.* – 1987. – V. 41a. – P. 403–414.
27. 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.
28. Luo R.-S., Jonas J. Raman scattering study of liquid ethylene glycol confined to nanoporous silica glasses. // *J. Raman Spectrosc.* – 2001. – V. 32, N. 11. – P. 975–978.
29. Elkadi Y., Adamowicz L. Dipole-bound anions of ethylene glycol dimers. Theoretical *ab initio* study. // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – V. 261, N. 4–5. – P. 507–514.
30. 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.
31. Fortes A.D., Suard E. Crystal structures of ethylene glycol and ethylene glycol monohydrate. // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 135, N. 23. – P. 234501.
32. Nagy P.I., Dunn W.J., Alagona G., Ghio C. Theoretical calculations on 1,2-ethanediol. 2. Equilibrium of the gauche conformers with and without an intramolecular hydrogen bond in aqueous solution. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114, N. 12. – P. 4752–4758.
33. Pruettiangkura P., Ho S., Schwartz M. Thermodynamic Parameters of the Gauche-Trans Equilibrium in Ethylene Glycol. // *Spectrosc. Lett.* – 1979. – V. 12, N. 9. – P. 679–685.
34. Hushvaktov H., Jumabaev A., Murodov G., Absanov A., Sharifov G. Aggregation of molecules in liquid ethylene glycol and its manifestation in experimental raman

- spectra and non-empirical calculations. // *Ukr. J. Phys.* – 2020. – V. 65, N. 4. – P. 298–303.
35. Maleknia S., Friedman B.R., Abedi N., Schwartz M. Conformational Energies Of 2-Chloroethanol and Ethylene Glycol in Hydrogen Bonding Solvents. // *Spectrosc. Lett.* – 1980. – V. 13, N. 11. – P. 777–784.
36. Murli C., Lu N., Dong Z., Song Y. Hydrogen bonds and conformations in ethylene glycol under pressure. // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – V. 116, N. 41. – P. 12574–12580.
37. Schwartz M. Raman study of the conformational equilibrium of ethylene glycol in dimethyl sulfoxide. // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* – 1977. – V. 33, N. 11. – P. 1025–1032.
38. 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.
39. Saiz L., Padró J.A., Guàrdia E. Structure of liquid ethylene glycol: A molecular dynamics simulation study with different force fields. // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 114, N. 7. – P. 3187–3199.
40. 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.
41. Kaur S., Shobhna, Kashyap H.K. Insights Gained from Refined Force-Field for Pure and Aqueous Ethylene Glycol through Molecular Dynamics Simulations. // *J. Phys. Chem. B.* – 2019. – V. 123, N. 30. – P. 6543–6553.
42. Rodnikova M.N., Solovei A.B., Solonina I.A. Structure of crystalline ethylene glycol and a model of its structural rearrangement during melting. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2012. – V. 57, N. 2. – P. 252–256.
43. 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.
44. Abdelmoulahi H., Ghalla H., Nasr S., Bahri M., Bellissent-Funel M.C. Hydrogen-bond network in liquid ethylene glycol as studied by neutron scattering and DFT calculations. // *J. Mol. Liq. Elsevier B.V.*, – 2016. – V. 220. – P. 527–539.
45. Jindal A., Vasudevan S. Conformation of Ethylene Glycol in the Liquid State: Intra-versus Intermolecular Interactions. // *J. Phys. Chem. B.* – 2017. – V. 121, N. 22. – P. 5595–5600.

46. Ghanghas R., Jindal A., Vasudevan S. Distinguishing Intra- and Intermolecular Interactions in Liquid 1,2-Ethanediol by 1 H NMR and Ab Initio Molecular Dynamics. // *J. Phys. Chem. B.* – 2018. – V. 122, N. 42. – P. 9757–9762.
47. 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.
48. 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.
49. 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.
50. Christen D., Coudert L.H., Suenram R.D., Lovas F.J. The rotational/concerted torsional spectrum of the g'ga conformer of ethylene glycol. // *Journal of Molecular Spectroscopy.* – 1995. – V. 172, N. 1. – P. 57–77.
51. Bakó I., Grósz T., Pálinkás G., Bellissent-Funel M.C. Ethylene glycol dimers in the liquid phase: A study by x-ray and neutron diffraction. // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 118, N. 7. – P. 3215–3221.
52. Hayashi H., Tanaka H., Nakanishi K. Molecular dynamics of flexible molecules: torsional motions of n-butane and ethylene glycol. // *Fluid Phase Equilib.* – 1995. – V. 104, N. C. – P. 421–430.
53. Kaiser A., Ismailova O., Koskela A., Huber S.E., Ritter M., Cosenza B., Benger W., Nazmutdinov R., Probst M. Ethylene glycol revisited: Molecular dynamics simulations and visualization of the liquid and its hydrogen-bond network. // *J. Mol. Liq. The Authors,* – 2014. – V. 189. – P. 20–29.
54. 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.
55. Caminati W., Corbelli G. Conformation of ethylene glycol from the rotational spectra of the nontunneling O-monodeuterated species. // *J. Mol. Spectrosc.* – 1981. – V. 90, N. 2. – P. 572–578.
56. Chopra D., Guru Row T.N., Arunan E., Klein R.A. Crystalline ethane-1,2-diol does not have intra-molecular hydrogen bonding: Experimental and theoretical charge density studies. // *J. Mol. Struct. Elsevier B.V.,* – 2010. – V. 964, N. 1–3. – P. 126–133.
57. Caminati W. Conformation and hydrogen bond in 1,2-propanediol. // *J. Mol. Spectrosc.* – 1981. – V. 86, N. 1. – P. 193–201.
58. Vázquez S., Mosquera R.A., Rios M.A., Van Alsenoy C. AB initio gradient

- optimized molecular geometry and conformational analysis of 1,2-propanediol at the 4-21G level. // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* – 1989. – V. 184, N. 3–4. – P. 323–342.
59. 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. Elsevier Inc.*, – 2009. – V. 257, N. 1. – P. 82–93.
60. 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. Elsevier Inc.*, – 2017. – V. 337. – P. 9–16.
61. 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.
62. 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.
63. Kinneging A.J., Mom V., Mijlhoff F.C., Renes G.H. The molecular structure of 1,3-propanediol in the gas phase, an electron diffraction study. // *J. Mol. Struct.* – 1982. – V. 82, N. 3–4. – P. 271–275.
64. Mohaček-Grošev V., Baran N. Vibrational dynamics of 1,3-propanediol in liquid, polycrystalline and glassy states: A Raman spectroscopic study. // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2020. – V. 226. – P. 117567.
65. SOMFAI T., Nakai M., Tanihara F., Noguchi J., KANEKO H., KASHIWAZAKI N., EGERSEGI I., NAGAI T., KIKUCHI K. Comparison of Ethylene Glycol and Propylene Glycol for the Vitrification of Immature Porcine Oocytes. // *J. Reprod. Dev.* – 2013. – V. 59, N. 4. – P. 378–384.
66. Yue H., Zhao Y., Ma X., Gong J. Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications. // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41, N. 11. – P. 4218.
67. Wang Y., Li F., Fang W., Sun C., Men Z. Study of hydrogen bonding interactions in ethylene glycol-water binary solutions by Raman spectroscopy. // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2021. – V. 260. – P. 119916.
68. Guo Y.-C., Cai C., Zhang Y.-H. Observation of conformational changes in ethylene glycol–water complexes by FTIR–ATR spectroscopy and computational studies. // *AIP Adv.* – 2018. – V. 8, N. 5. – P. 055308.
69. De Oliveira O.V., Gomide Freitas L.C. Molecular dynamics simulation of liquid ethylene glycol and its aqueous solution. // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* – 2005. – V. 728, N. 1–3. – P. 179–187.
70. Hutanu D. Recent Applications of Polyethylene Glycols (PEGs) and PEG

- Derivatives. // *Mod. Chem. Appl.* – 2014. – V. 02, N. 02.
71. D'souza A.A., Shegokar R. Polyethylene glycol (PEG): a versatile polymer for pharmaceutical applications. // *Expert Opin. Drug Deliv.* – 2016. – V. 13, N. 9. – P. 1257–1275.
 72. Rooney R.T., Schmitt K.G., von Horsten H.F., Schmidt R., Gewirth A.A. Raman and QCM Studies of PPG and PEG Adsorption on Cu Electrode Surfaces. // *J. Electrochem. Soc.* – 2018. – V. 165, N. 14. – P. D687–D695.
 73. Chen J., Sun H., Wang W., Xu W., He Q., Shen S., Qian J., Gao H. Polyethylene glycol modification decreases the cardiac toxicity of carbonaceous dots in mouse and zebrafish models. // *Acta Pharmacol. Sin.* – 2015. – V. 36, N. 11. – P. 1349–1355.
 74. 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.
 75. 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.
 76. Malysheva L., Klymenko Y., Onipko A., Valiokas R., Liedberg B. Ab initio calculations of equilibrium geometries and vibrational excitations of helical ethylene-glycol oligomers: application to modeling of monolayer infrared spectra. // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 370, N. 3–4. – P. 451–459.
 77. Kozielski M. Conformational changes in the chains of polyoxyethyleneglycols. // *J. Mol. Liq.* – 2006. – V. 128, N. 1–3. – P. 105–107.
 78. Begum R., Hiroatsu Matsuura A. Conformational properties of short poly(oxyethylene) chains in water studied by IR spectroscopy. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1997. – V. 93, N. 21. – P. 3839–3848.
 79. Samuel A.Z., Umapathy S. Energy funneling and macromolecular conformational dynamics: a 2D Raman correlation study of PEG melting. // *Polym. J.* – 2014. – V. 46, N. 6. – P. 330–336.
 80. Yang X., Su Z., Wu D., Hsu S.L., Stidham H.D. Raman Analysis of a Conformational Distribution of Poly(ethylene oxide) and Its Model Compound in the Liquid State. // *Macromolecules.* – 1997. – V. 30, N. 13. – P. 3796–3802.
 81. Yang S., Liu Z., Liu Y., Jiao Y. Effect of molecular weight on conformational changes of PEO: an infrared spectroscopic analysis. // *J. Mater. Sci.* – 2015. – V. 50, N. 4. – P. 1544–1552.
 82. Migliardo F., Magazù S., Caccamo M.T. Infrared, Raman and INS studies of polyethylene oxide oligomers. // *J. Mol. Struct.* – 2013. – V. 1048. – P. 261–266.

83. Malysheva L., Onipko A., Valiokas R., Liedberg B. First-Principle DFT and MP2 Modeling of Infrared Reflection–Absorption Spectra of Oriented Helical Ethylene Glycol Oligomers. // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109, N. 27. – P. 13221–13227.
84. Koenig J.L., Angood A.C. Raman spectra of poly(ethylene glycols) in solution. // *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.* – 1970. – V. 8, N. 10. – P. 1787–1796.
85. Di Fonzo S., Bellich B., Gamini A., Quadri N., Cesàro A. PEG hydration and conformation in aqueous solution: Hints to macromolecular crowding. // *Polymer (Guildf).* – 2019. – V. 175. – P. 57–64.
86. Brena B., Zhuang G. V., Augustsson A., Liu G., Nordgren J., Guo J.-H., Ross P.N., Luo Y. Conformation Dependence of Electronic Structures of Poly(ethylene oxide). // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109, N. 16. – P. 7907–7914.
87. Matsuura H., Fukuhara K. Conformational analysis of poly(oxyethylene) chain in aqueous solution as a hydrophilic moiety of nonionic surfactants. // *J. Mol. Struct.* – 1985. – V. 126. – P. 251–260.
88. Matsuura H., Fukuhara K. Vibrational spectroscopic studies of conformation of poly(oxyethylene). II. Conformation–spectrum correlations. // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* – 1986. – V. 24, N. 7. – P. 1383–1400.
89. Kozielski M., Mühle M., Błaszczak Z. The Raman scattering study of selected polyoxyethyleneglycols. // *J. Mol. Liq.* – 2004. – V. 111, N. 1–3. – P. 1–5.
90. Kozielski M., Mühle M., Błaszczak Z., Szybowicz M. Raman and Rayleigh scattering study of crystalline polyoxyethyleneglycols. // *Cryst. Res. Technol.* – 2005. – V. 40, N. 4–5. – P. 466–470.
91. Majumdar R., Alexander K.S., Riga A.T. Physical characterization of polyethylene glycols by thermal analytical technique and the effect of humidity and molecular weight. // *Pharmazie.* – 2010. – V. 65, N. 5. – P. 342–346.
92. Shirzad M., Jamehbozorgi S., Akbarzadeh I., Aghabozorg H.R., Amini A. The Role of Polyethylene Glycol Size in Chemical Spectra, Cytotoxicity, and Release of PEGylated Nanoliposomal Cisplatin. // *Assay Drug Dev. Technol.* – 2019. – V. 17, N. 5. – P. 231–239.
93. Sagitova E.A., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Y., Baimova A. V., Pashinin P.P., Yarysheva A.Y., Mendeleev D.I. Raman analysis of polyethylene glycols and polyethylene oxides. // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2018. – V. 999, N. 1. – P. 012002.
94. Talebian E., Talebian M. A comparative DFT study on the differences between normal modes of polyethylene and polyethylene glycol via B3LYP Hamiltonian and the Hartree–Fock method in multiple bases. // *Optik (Stuttg).* – 2014. – V. 125, N. 1. – P. 228–231.
95. Meléndez-Martínez A.J., Stinco C.M., Mapelli-Brahm P. Skin Carotenoids in

- Public Health and Nutricosmetics: The Emerging Roles and Applications of the UV Radiation-Absorbing Colourless Carotenoids Phytoene and Phytofluene. // *Nutrients*. – 2019. – V. 11, N. 5. – P. 1093.
96. Jomova K., Valko M. Health protective effects of carotenoids and their interactions with other biological antioxidants. // *Eur. J. Med. Chem.* – 2013. – V. 70. – P. 102–110.
97. Fiedor J., Burda K. Potential Role of Carotenoids as Antioxidants in Human Health and Disease. // *Nutrients*. – 2014. – V. 6, N. 2. – P. 466–488.
98. Lademann J., Meinke M.C., Sterry W., Darvin M.E. Carotenoids in human skin. // *Exp. Dermatol.* – 2011. – V. 20, N. 5. – P. 377–382.
99. Khoo H.-E., Prasad K.N., Kong K.-W., Jiang Y., Ismail A. Carotenoids and Their Isomers: Color Pigments in Fruits and Vegetables. // *Molecules*. – 2011. – V. 16, N. 2. – P. 1710–1738.
100. López-Ramírez M.R., Sanchez-Cortes S., Pérez-Méndez M., Blanch G. Trans-cis isomerisation of the carotenoid lycopene upon complexation with cholesteric polyester carriers investigated by Raman spectroscopy and density functional theory. // *J. Raman Spectrosc.* – 2010. – V. 41, N. 10. – P. 1170–1177.
101. Elvira-Torales L.I., García-Alonso J., Periago-Castón M.J. Nutritional Importance of Carotenoids and Their Effect on Liver Health: A Review. // *Antioxidants*. – 2019. – V. 8, N. 7. – P. 229.
102. Stahl W., Sies H. Antioxidant activity of carotenoids. // *Mol. Aspects Med.* – 2003. – V. 24, N. 6. – P. 345–351.
103. Bhatt T., Patel K. Carotenoids: Potent to Prevent Diseases Review. // *Nat. Products Bioprospect. Springer Singapore*, – 2020. – V. 10, N. 3. – P. 109–117.
104. Lademann J., Patzelt A., Schanzer S., Richter H., Meinke M.C., Sterry W., Zastrow L., Doucet O., Vergou T., Darvin M.E. Uptake of Antioxidants by Natural Nutrition and Supplementation: Pros and Cons from the Dermatological Point of View. // *Skin Pharmacol. Physiol.* – 2011. – V. 24, N. 5. – P. 269–273.
105. Balić, Mokos. Do We Utilize Our Knowledge of the Skin Protective Effects of Carotenoids Enough? // *Antioxidants*. – 2019. – V. 8, N. 8. – P. 259.
106. Shin J., Song M.-H., Oh J.-W., Keum Y.-S., Saini R.K. Pro-oxidant Actions of Carotenoids in Triggering Apoptosis of Cancer Cells: A Review of Emerging Evidence. // *Antioxidants*. – 2020. – V. 9, N. 6. – P. 532.
107. Darvin M.E., Sterry W., Lademann J. Resonance Raman spectroscopy as an effective tool for the determination of antioxidative stability of cosmetic formulations. // *J. Biophotonics*. – 2009. – V. 3, N. 1–2. – P. 82–88.
108. Haas K., Robben P., Kiesslich A., Volkert M., Jaeger H. Stabilization of Crystalline

- Carotenoids in Carrot Concentrate Powders: Effects of Drying Technology, Carrier Material, and Antioxidants. // *Foods*. – 2019. – V. 8, N. 8. – P. 285.
109. Da Silva K.J.R., Paschoal W., Belo E.A., Moreira S.G.C. Phase Transition in all-trans- β -Carotene Crystal: Temperature-Dependent Raman Spectra. // *J. Phys. Chem. A*. – 2015. – V. 119, N. 38. – P. 9778–9784.
110. Guo W.-H., Tu C.-Y., Hu C.-H. Cis–Trans Isomerizations of β -Carotene and Lycopene: A Theoretical Study. // *J. Phys. Chem. B*. – 2008. – V. 112, N. 38. – P. 12158–12167.
111. 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.
112. von Doering W., Sotiriou-Leventis C., Roth W.R. Thermal interconversions among 15-cis-, 13-cis-, and all-trans- β -carotene: kinetics, Arrhenius parameters, thermochemistry, and potential relevance to anticarcinogenicity of all-trans- β -carotene. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117, N. 10. – P. 2747–2757.
113. Hata T.R., Scholz T.A., Pershing L.K., Ermakov I. V., McClane R.W., Khachik F., Gellermann W. Non-Invasive Raman Spectroscopic Detection of Carotenoids in Human Skin. // *J. Invest. Dermatol.* Elsevier Masson SAS, – 2000. – V. 115, N. 3. – P. 441–448.
114. Finkelshtein E.I., Shamsiev R.S. Spectral and structural properties of carotenoids - DFT and thermochemical calculations. // *J. Mol. Struct.* Elsevier B.V., – 2019. – V. 1197. – P. 583–593.
115. Llansola-Portoles M.J., Pascal A.A., Robert B. Electronic and vibrational properties of carotenoids: from in vitro to in vivo. // *J. R. Soc. Interface*. – 2017. – V. 14, N. 135. – P. 20170504.
116. Macernis M., Sulskus J., Malickaja S., Robert B., Valkunas L. Resonance raman spectra and electronic transitions in carotenoids: A density functional theory study. // *J. Phys. Chem. A*. – 2014. – V. 118, N. 10. – P. 1817–1825.
117. Mačernis M. Nonlinear correlations between ν_1 Raman band and global scalar properties for different length carotenoids. // *Lith. J. Phys.* – 2019. – V. 58, N. 4. – P. 358–378.
118. Macernis M., Bockuviene A., Gruskiene R., Krivorotova T., Sereikaite J. Raman study for β -ring positioning in β -Carotene complexes with Cyclodextrins and Chitooligosaccharides. // *J. Mol. Struct.* – 2021. – V. 1226. – P. 129362.
119. Chasse G.A., Chasse K.P., Kucsman A., Torday L.L., Papp J.G. Conformational potential energy surfaces of a lycopene model. // *J. Mol. Struct. THEOCHEM*. – 2001. – V. 571, N. 1–3. – P. 7–26.

120. Merlin J.C. Resonance Raman spectroscopy of carotenoids and carotenoid-containing systems. // *Pure Appl. Chem.* – 1985. – V. 57, N. 5. – P. 785–792.
121. Baruya A., Gerrard D.L., Maddams W.F. Resonance Raman spectrum of degraded poly(vinyl chloride). 4. Determination of conjugated polyene sequence lengths. // *Macromolecules.* – 1983. – V. 16, N. 4. – P. 578–580.
122. Hillemans J.P.H.M., Colemonts C.M.C.J., Meier R.J., Kip B.J. An in situ Raman spectroscopic study of the degradation of PVC. // *Polym. Degrad. Stab.* – 1993. – V. 42, N. 3. – P. 323–333.
123. Gilbert M., Ho K.C., Hitt D.J., Vrsaljko D. Assessment of PVC stabilisation using hydrotalcites – Raman spectroscopy and other techniques. // *Polym. Degrad. Stab.* Moscow: Elsevier B.V., – 2013. – V. 98, N. 8. – P. 1537–1547.
124. Gerrard D.L., Maddams W.F. Resonance Raman spectrum of degraded poly(vinyl chloride). 3. Background studies. // *Macromolecules.* – 1981. – V. 14, N. 5. – P. 1356–1362.
125. Liu T., Xu S., Li Z., Wang M., Sun C. Temperature induced changes in resonance Raman spectra intensity of all-trans- β -carotene: Changes in the fundamental, combination and overtone modes. // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* Elsevier B.V., – 2014. – V. 131. – P. 153–157.
126. Li S., He Y., Wang L., Li Z., Sun C., Gao S., Li Z. Temperature effect on the resonance Raman spectra of all-trans- β -carotene in iodine solution. // *Optik (Stuttg).* Elsevier GmbH., – 2017. – V. 139. – P. 202–206.
127. Lu L., Shi L., Secor J., Alfano R. Resonance Raman scattering of β -carotene solution excited by visible laser beams into second singlet state. // *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* – 2018. – V. 179, N. July 2017. – P. 18–22.
128. 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.
129. Huo M.-M., Liu W.-L., Zheng Z.-R., Zhang W., Li A.-H., Xu D.-P. Effect of End Groups on the Raman Spectra of Lycopene and β -Carotene under High Pressure. // *Molecules.* – 2011. – V. 16, N. 3. – P. 1973–1980.
130. 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.
131. Hu Y., Hashimoto H., Moine G., Hengartner U., Koyama Y. Unique properties of the 11-cis and 11,11'-di-cis isomers of β -carotene as revealed by electronic

- absorption, resonance Raman and ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy and by HPLC analysis of their thermal isomerization. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* – 1997. N. 12. – P. 2699–2710.
132. Macernis M., Galzerano D., Sulskus J., Kish E., Kim Y.-H., Koo S., Valkunas L., Robert B. Resonance Raman Spectra of Carotenoid Molecules: Influence of Methyl Substitutions. // *J. Phys. Chem. A.* – 2015. – V. 119, N. 1. – P. 56–66.
133. Liu W., Wang Z., Zheng Z., Jiang L., Yang Y., Zhao L., Su W. Density functional theoretical analysis of the molecular structural effects on raman spectra of β -carotene and lycopene. // *Chinese J. Chem.* – 2012. – V. 30, N. 10. – P. 2573–2580.
134. Kuznetsov S.M., Sagitova E.A., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Y., Mendeleev D.I., Donfack P., Materny A. Raman spectroscopic detection of polyene-length distribution for high-sensitivity monitoring of photo- and thermal degradation of polyvinylchloride. // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. Elsevier B.V.*, – 2021. – V. 252. – P. 119494.
135. Darvin M.E., Meinke M.C., Sterry W., Lademann J. Optical methods for noninvasive determination of carotenoids in human and animal skin. // *J. Biomed. Opt.* – 2013. – V. 18, N. 6. – P. 061230.
136. Schleusener J., Lademann J., Darvin M.E. Depth-dependent autofluorescence photobleaching using 325, 473, 633, and 785 nm of porcine ear skin ex vivo. // *J. Biomed. Opt.* – 2017. – V. 22, N. 9. – P. 091503.
137. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 281, N. 1–3. – P. 151–156.
138. Jalkanen K., Nieminen R., Bohr J. Simulations and analysis of the Raman scattering and differential Raman scattering/Raman optical activity (ROA) spectra of amino acids, peptides and proteins in aqueous solution. // *Vestn. Mosk. Univ. Khim.* – 2000. – V. 41, N. 6. – P. 4–7.
139. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77, N. 18. – P. 3865–3868.
140. Adamo C., Barone V. Physically motivated density functionals with improved performances: The modified Perdew–Burke–Ernzerhof model. // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 116, N. 14. – P. 5933–5940.
141. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110, N. 13. – P. 6158–6170.
142. Baker J., Pulay P. Assessment of the Handy–Cohen optimized exchange density functional for organic reactions. // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 117, N. 4. – P. 1441–1449.

143. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37, N. 2. – P. 785–789.
144. Hertwig R.H., Koch W. On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP? // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 268, N. 5–6. – P. 345–351.
145. Лайков Д.Н. Развитие эконосного подхода к расчёту молекул методом функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач. // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Moscow, – 2000. – P. 1–103.
146. 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.* IOP Publishing, – 2019. – V. 29, N. 8. – P. 15.
147. 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.
148. Tadokoro H., Chatani Y., Yoshihara T., Tahara S., Murahashi S. Structural studies on polyethers, [-(CH₂)_m-O]_n. II. Molecular structure of polyethylene oxide. // *Die Makromol. Chemie.* – 1964. – V. 73, N. 1. – P. 109–127.
149. Parker S.F., Tavender S.M., Michael Dixon N., Herman H., Williams K.P.J., Maddams W.F. Raman spectrum of β-carotene using laser lines from green (514.5 nm) to near-infrared (1064 nm): Implications for the characterization of conjugated polyenes. // *Appl. Spectrosc.* – 1999. – V. 53, N. 1. – P. 86–91.
150. Darvin M.E., Gersonde I., Albrecht H., Sterry W., Lademann J. Resonance Raman spectroscopy for the detection of carotenoids in foodstuffs. Influence of the nutrition on the antioxidative potential of the skin. // *Laser Phys. Lett.* – 2007. – V. 4, N. 6. – P. 452–456.
151. Saito S., Tasumi M., Eugster C.H. Resonance Raman spectra (5800–40 cm⁻¹) of All-trans and 15-cis isomers of β-carotene in the solid state and in solution. Measurements with various laser lines from ultraviolet to red. // *J. Raman Spectrosc.* – 1983. – V. 14, N. 5. – P. 299–309.
152. 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.* Elsevier B.V., – 2021. – V. 255. – P. 119668.
153. Andreeva A., Apostolova I., Velitchkova M. Temperature dependence of resonance Raman spectra of carotenoids. // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* Elsevier B.V., – 2011. – V. 78, N. 4. – P. 1261–1265.

154. Meinhardt-Wollweber M., Suhr C., Kniggendorf A.-K., Roth B. Absorption and resonance Raman characteristics of β -carotene in water-ethanol mixtures, emulsion and hydrogel. // *AIP Adv.* – 2018. – V. 8, N. 5. – P. 055320.
155. Choe C., Ri J., Schleusener J., Lademann J., Darvin M.E. The non-homogenous distribution and aggregation of carotenoids in the stratum corneum correlates with the organization of intercellular lipids in vivo. // *Exp. Dermatol.* – 2019. – V. 28, N. 11. – P. 1237–1243.
156. Schulz H., Baranska M., Baranski R. Potential of NIR-FT-Raman spectroscopy in natural carotenoid analysis. // *Biopolymers.* – 2005. – V. 77, N. 4. – P. 212–221.
157. Pudney P.D.A., Gambelli L., Gidley M.J. Confocal Raman microspectroscopic study of the molecular status of carotenoids in tomato fruits and foods. // *Appl. Spectrosc.* – 2011. – V. 65, N. 2. – P. 127–134.
158. Baranska M., Schütze W., Schulz H. Determination of Lycopene and β -Carotene Content in Tomato Fruits and Related Products: Comparison of FT-Raman, ATR-IR, and NIR Spectroscopy. // *Anal. Chem.* – 2006. – V. 78, N. 24. – P. 8456–8461.
159. Pham V. Huong. Spectres raman de resonance des carotenoides: torulene et gamma-carotene. // *C. R. Acad. Sc. Paris. Paris,* – 1978. – V. 286. – P. 25–27.
160. Blanch G.P., Ruiz del Castillo M.L., del Mar Caja M., Pérez-Méndez M., Sánchez-Cortés S. Stabilization of all-trans-lycopene from tomato by encapsulation using cyclodextrins. // *Food Chem.* – 2007. – V. 105, N. 4. – P. 1335–1341.
161. 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. – V. 500, N. 1. – P. 26–33.