01

Анализ структуры полиэтиленгликолей методом спектроскопии комбинационного рассеяния света: экспериментальное исследование и квантово-химическое моделирование

© Л.Ю. Козлова[1], С.О. Любимовский[1], Л.Ю. Устынюк[2], В.В. Кузьмин[1], П.В. Ивченко[2], М.Н. Московский[3], Г.Ю. Николаева[1], В.С. Новиков[1,3]

[1] Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия
[2] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
[3] Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, Москва, Россия

e-mail: lus.kozlowa2011@kapella.gpi.ru

Поступила в редакцию 26.12.2024 г.
В окончательной редакции 21.01.2025 г.
Принята к публикации 07.04.2025 г.

Экспериментально исследованы спектры комбинационного рассеяния олигомеров этиленгликоля, а также метилированных олигомеров этиленгликоля с молекулярными массами до 750 Da. Наиболее сильные изменения с увеличением числа мономерных звеньев наблюдаются для частот линий около 321, 832 и 1125 cm^{-1}, а также интенсивностей линий около 885, 1043 и 1125 cm^{-1}. Обнаружено, что в спектрах метилированных олигомеров этиленгликоля присутствует полоса около 2830 cm^{-1}, которая относится к колебаниям группы $O-CH_3$. В теоретической части работы проанализированы 16 приближений с использованием теории функционала плотности для расчета структуры и спектров комбинационного рассеяния молекул полиэтиленгликолей в конформации спирали 7_2 на примере нонамера этиленгликоля. При сопоставлении с экспериментальными данными спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновской дифракции показано, что сочетание обобщенного градиентного функционала OLYP и базисного набора функций гауссова типа 4z является наиболее подходящим для расчета структуры и спектров комбинационного рассеяния света молекул полиэтиленгликолей.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния света, теория функционала плотности, молекулярная масса, полиэтиленгликоль, метилированный полиэтиленгликоль.

DOI: 10.61011/OS.2025.05.60779.32-25

Введение

Полиэтиленгликоли (ПЭГ, $HO-(CH_2-CH_2-O)_n-H$) и метоксиполиэтиленгликоли (мПЭГ, $HO-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$) широко используются во многих областях: в сельском хозяйстве, в химической, пищевой, фармацевтической, косметической [1–5] и электронной промышленности [6], в солнечной энергетике [7], в археологии [8]. Одним из наиболее важных применений ПЭГ является их использование в качестве макроинициаторов: мПЭГ для синтеза двойных блок-сополимеров или ПЭГ для синтеза тройных блок-сополимеров. Такие сополимеры используются для создания наночастиц-носителей, применяемых в наносомальных системах адресной доставки лекарств с заданным профилем высвобождения активного компонента, и для создания тканеинженерных конструкций в регенеративной медицине [9–12]. Полиэтиленгликоли могут быть синтезированы с молекулярной массой (ММ) в очень широком диапазоне: от сотен до десятков миллионов дальтон. Физико-химические свойства ПЭГ сильно зависят от ММ, что позволяет прицельно подобрать ПЭГ в соответствии с конкретным применением [1,4,5]. Возможность модифицировать структуру ПЭГ путем замещения концевых групп различными химически активными функциональными группами, а также возможность синтеза разветвленных ПЭГ значительно расширяет области применения этих соединений [1,2]. Для производства эффективных и безопасных лекарственных препаратов необходимо использовать чистые и монодисперсные ПЭГ [3,13]. Для определения ММ, молекулярно-массового распределения и чистоты ПЭГ применяются методы хроматографии, масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР [3].

В зависимости от ММ при комнатной температуре ПЭГ могут находиться в жидком, воскообразном и твердом состояниях [1,4,5]. В литературе описаны две конформации молекул в кристаллических образцах ПЭГ — конформация спирали [14] и *транс*-конформация [15], а также соответствующие им типы кристаллической решетки: моноклинная и триклинная. С помощью рентгеноструктурного анализа было показано, что элементарная ячейка моноклинной кристаллической решетки содержит четыре молекулы в конформации искаженной спирали 7_2 [14], тогда как ячейка триклинной

кристаллической решетки — одну молекулу в *транс*-конформации [15]. Триклинная кристаллическая структура устойчива только в растянутых пленках, находящихся под нагрузкой.

Для практических применений наиболее интересно исследование ПЭГ в составе разнообразных медицинских систем, в которых молекулы ПЭГ находятся в некристаллическом состоянии и могут принимать разные конформации [1]. Методы колебательной спектроскопии являются высокоинформативными, неразрушающими и быстрыми инструментами для анализа органических соединений. Однако несмотря на то, что уже несколько десятков лет делаются попытки разработать методы колебательной спектроскопии для количественного анализа конформационного состава ПЭГ, эта задача все еще остается нерешенной [16–24]. Основной проблемой является большое число возможных конформаций молекул в некристаллическом состоянии [6,25]. Поэтому, несмотря на накопленные знания о колебательных спектрах ПЭГ, на настоящий момент метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света не используется для рутинного анализа ПЭГ в составе различных систем и материалов. В связи с этим актуальна разработка методик определения содержания, структуры и конформационного состава молекул ПЭГ в некристаллическом состоянии в системах сложной структуры.

Методики количественного анализа структуры вещества или смеси веществ при помощи спектроскопии КР основываются на отнесении линий КР к определенным колебаниям атомных ядер и определении зависимости частот и интенсивностей линий КР от структурных характеристик исследуемого вещества. При исследовании серий образцов с различными ММ молекул, структурой концевых групп, степенью разветвленности или конформационным составом можно найти зависимость спектральных характеристик линий от данных структурных характеристик. Эти задачи могут быть решены численными методами, например путем моделирования с помощью теории функционала плотности (ТФП).

Расчеты, основанные на методах квантовой химии, в том числе расчеты методом ТФП, много лет эффективно используются для определения структуры и колебательных спектров различных органических молекул и молекулярных систем. В настоящее время создан ряд коммерческих и некоммерческих программ, позволяющих проводить расчеты для многоатомных молекул с высокой точностью и с небольшими затратами вычислительных ресурсов. Однако для получения достоверных и имеющих практическую ценность результатов необходимо выбрать наилучшее приближение — комбинацию функционала электронной плотности и базисного набора волновых функций. На данный момент предложено несколько сотен различных функционалов и базисов, комбинации которых подбираются под конкретную задачу.

В нашей недавней работе [26] с использованием приближения OLYP/4z были рассчитаны структуры и спектры КР молекулы ПЭГ с 9 мономерными звеньями в двух конформациях: конформации спирали 7_2 и *транс*-конформации. На основе сравнения с экспериментальными спектрами КР было показано, что молекулы жидких и твердых ПЭГ при комнатной температуре находятся в наиболее выгодной по энергии конформации — конформации спирали 7_2. В то же время содержание молекул ПЭГ в *транс*-конформации является незначительным в сравнении с наиболее вероятной конформацией как по оценкам с использованием значений энергий молекул, полученных методом ТФП, так и по результатам сравнения рассчитанных и экспериментальных спектров КР. На основе расчетов структуры и спектров КР олигомеров этиленгликоля (ЭГ) в конформации спирали 7_2 определено, что положения максимумов линий КР ПЭГ около 830, 1100 и 1470 cm^{-1} должны сильно зависеть от длины молекулы.

Имеется несколько работ [6,27–30], посвященных моделированию олигомеров ЭГ с использованием ТФП. Однако в работах [6,28–30] рассматривались короткие олигомеры, длины которых недостаточны для описания структуры молекулы в конформации спирали 7_2. Только в работе [27] приведены результаты расчетов методом ТФП в приближении B3LYP/6-31G для олигомера ЭГ с 8 мономерными звеньями в конформации спирали 7_2 с метокси- и метильной группами на концах цепи. В сравнении с данными рентгеновской дифракции [14] авторы получили неплохое соответствие для периода регулярности спирали 7_2, однако торсионные углы в скелете молекулы плохо соответствовали экспериментальным данным работы [14]. Авторы объяснили этот факт тем, что расчеты проводились для одной цепи (изолированной структуры), а в кристаллической решетке цепи ПЭГ искажены за счет межмолекулярного взаимодействия.

Однако ранее нами было показано, что широко использующийся гибридный функционал B3LYP плохо описывает как структуру, так и спектры КР различных органических молекул, таких как нормальные алканы [31] и полилактид (ПЛА) [32], в то время как обобщенный градиентный функционал OLYP дает лучшее соответствие для обоих веществ. При этом напрямую подбор наилучшего приближения ТФП для расчета структуры и спектров КР ПЭГ не проводился. Поэтому одной из задач настоящей работы было определение наилучшей комбинации с точки зрения соответствия экспериментальным данным для расчета структуры и спектров КР ПЭГ.

В настоящей работе используются 16 приближений ТФП: 4 функционала электронной плотности (OLYP [33], PBE [34], B3LYP [35] и PBE0 [36]) и 4 базисных набора функций гауссова типа (3z и 4z [37], cc-pVTZ и cc-pVQZ [38]). Моделирование производится для олигомера ЭГ в конформации спирали 7_2 с 9 мономерными звеньями, т. е. для нонамера ЭГ. Сравнение производится с экспериментальными спектрами КР ПЭГ с ММ 400 Da, которая соответствует приблизительно 9 мономерным единицам.

Выбор рассматриваемых четырех функционалов обусловлен следующими причинами. Обобщенный градиентный функционал OLYP был выбран нами для расчетов структуры и спектров КР нормальных алканов в работе [31] и поли(L-лактида) в работе [32] и с тех пор успешно использовался нами для моделирования структуры и спектров КР органических соединений разных классов [26,39,40]. Обобщенный градиентный функционал PBE и гибридные функционалы B3LYP и PBE0 являются одними из наиболее распространенных и часто используемых функционалов для моделирования структуры и свойств больших молекул и молекулярных систем. Кроме того, существует четкая парная взаимосвязь между функционалами разных классов OLYP — B3LYP и PBE — PBE0, заключающаяся в существенном попарном сходстве корреляционных частей данных функционалов, что позволяет выявить общие закономерности при переходе от обобщенных градиентных функционалов к гибридным.

Выбранные базисные наборы функций гауссова типа успешно зарекомендовали себя ранее при исследовании спектральных свойств различных молекулярных систем [26,32,39–46]. В базисных наборах функций 3z и 4z [37] использованы одинаковые значения экспонент для различных значений угловых моментов [47]. Корреляционно-согласованные базисные наборы cc-pVTZ и cc-pVQZ широко используются для проведения квантово-химических расчетов и построены с учетом всех поляризационных функций, понижающих энергию на величину одного порядка.

Данное построение является сбалансированным и последовательным с точки зрения учета изменения (понижения) энергии молекулы в соответствии со вкладами функций с различным значением угловых моментов. Кроме того, по своей размерности базисный набор 3z сопоставим с набором cc-pVTZ, а базисный набор 4z сопоставим с набором cc-pVQZ. Исходя из этого уместно провести исследование с расширенными базисными наборами, которые можно сравнить между собой как по типу построения, так и по размерности.

Таким образом, целями настоящей работы являются: (1) выбор наилучшего приближения (комбинации функционала электронной плотности и базисного набора волновых функций) для расчета структуры и спектров КР ПЭГ, (2) экспериментальное исследование спектров КР ПЭГ и мПЭГ с различной ММ в жидком состоянии с привлечением результатов расчетов спектров КР методом ТФП для интерпретации результатов.

Образцы и методы

Образцы

В ходе настоящей работы были экспериментально исследованы коммерческие образцы ЭГ и олигомеров ЭГ с разной ММ. Метилированные ПЭГ (мПЭГ) отличаются наличием присоединенной группы CH_3, замещающей атом водорода. Образцы находились в жидком агрегатном состоянии при комнатной температуре. Характеристики образцов представлены в табл. 1. Чистота образцов варьирует от 98.0 до 99.5%.

Моделирование методом ТФП

С целью выполнения поставленной в настоящей работе задачи проводилось квантово-химическое моделирование структуры и спектров КР олигомера ЭГ с 9 мономерными звеньями (нонамера ЭГ), находящегося в конформации спирали 7_2, определенной нами ранее как наиболее вероятная для ПЭГ как в твердом, так и в жидком состояниях [26]. Для моделирования была выбрана структура с 9 мономерными звеньями, так чтобы с двух сторон от фрагмента спирали 7_2 находилось по одному мономерному звену ПЭГ с концевыми фрагментами H или OH. Два краевых мономерных звена могут иметь геометрические искажения относительно других звеньев спирали 7_2 из-за влияния внутримолекулярных контактов OH. . .O концевых фрагментов OH и атомов O в составе этих концевых звеньев. Поэтому их необходимо было добавить по краям олигомера ЭГ.

Моделирование было выполнено на основе ТФП. Мы использовали программу „ПРИРОДА“ [48], проводили расчеты в приближении газовой фазы (изолированной молекулы), а колебания атомов рассматривали как колебания системы несвязанных гармонических осцилляторов. Для установления оптимальных с точки зрения сравнения с экспериментальными данными комбинаций функционал-базисный набор расчеты проводились с привлечением 4 функционалов электронной плотности и 4 базисных наборов. Мы использовали обобщенные градиентные функционалы OLYP [33] и PBE [34], а также гибридные функционалы B3LYP [35] и PBE0 [36]. В качестве базисных наборов были использованы встроенные в программу „ПРИРОДА“ сжатые базисные наборы функций гауссова типа 3z и 4z [37], а также сжатые корреляционно-согласованные базисные наборы cc-pVTZ и cc-pVQZ [38]. Таким образом, мы проводили моделирование структуры и спектров КР нонамера ЭГ в 16 различных приближениях в рамках ТФП. Более детальное описание процедуры расчетов и подхода, используемого нами для уширения линий в рассчитанных спектрах КР, представлено в работе [31].

После получения в 16 приближениях всех наборов частот колебаний и активностей КР было произведено уширение рассчитанных линий с помощью авторской программы Broadened Spectrum Modeling [49]. Весовой коэффициент между функциями Гаусса и Лоренца был определен из декомпозиции спектров и равняется 0.5. Были выбраны следующие значения ширин на полувысотах: $60\,cm^{-1}$ для линий в спектральной области до $600\,cm^{-1}$, $30\,cm^{-1}$ для линий в спектральном диапазоне $700-1500\,cm^{-1}$ и $110\,cm^{-1}$ для линий в спектральном диапазоне $2400-3800\,cm^{-1}$. В качестве референсного экспериментального спектра КР использовали спектр

Таблица 1. Исследуемые олигомеры ЭГ

Жидкие образцы			
Обозначение образца	Молекулярная масса, Da	Примерное число мономерных звеньев ПЭГ	Производитель
ЭГ	60	1	Sigma-Aldrich
ТриЭГ	150	3	ACMEC
ТетраЭГ	200	4	ACMEC
ПЭГ400	400*	9	Стандарт ТУ 20.16.40–007-71150986-2019
мПЭГ550	550*	12	Sigma-Aldrich
ПЭГ600	600*	13	МИТХТ
мПЭГ750	750*	16	Sigma-Aldrich

Примечание. * Средняя ММ.

образца ПЭГ400 со средней ММ 400 Da, приблизительно соответствующей 9 мономерным звеньям ПЭГ.

Спектроскопия КР

Спектры КР всех образцов были зарегистрированы при комнатной температуре с помощью конфокального КР-микроскопа Senterra II (Bruker Optics, США). Для регистрации спектров были использованы следующие инструментальные параметры: рассеяние на 180°, спектральное разрешение 4 cm^{-1}, длины волн возбуждения 532 nm (с мощностью лазерного излучения 25 mW) и 785 nm (с мощностью лазерного излучения 100 mW). Возбуждающее и рассеянное излучение фокусировалось объективом с увеличением 20× (числовая апертура 0.40). Диаметр лазерного пятна на образце в случае использования длины волны возбуждения 532 nm составлял 10 μm, а в случае длины волны 785 nm составлял 12 μm.

Результаты и обсуждение

Теоретическая часть

Рисунок 1 демонстрирует сравнение референсного экспериментального спектра КР образца ПЭГ400 с рассчитанными и уширенными спектрами КР нонамера ЭГ, полученными в рассматриваемых 16 теоретических приближениях. Мы установили, что выбор функционала электронной плотности влияет на вид рассчитанного спектра в значительно большей степени, чем выбор базиса волновых функций. Необходимо отметить, что в случае проведения измерений на используемом нами КР-микроскопе при длине волны возбуждения, равной 785 nm, чувствительность детектора падает с увеличением длины волны детектируемого излучения. Поэтому в экспериментальном спектре КР образца ПЭГ400 на рис. 1 интенсивность линий в спектральной области после 2500 cm^{-1} оказывается заниженной в сравнении с интенсивностью линий в спектральном диапазоне от 100 до 1500 cm^{-1}.

Для выбора наилучшего приближения из 16 рассматриваемых вариантов производилось сравнение значений частот 5 наиболее интенсивных и хорошо разрешенных линий КР в референсном экспериментальном спектре и в рассчитанных спектрах нонамера ЭГ в спектральном диапазоне 700–1500 cm^{-1}. Такое сравнение показало, что расчеты с использованием обобщенных градиентных функционалов OLYP и PBE описывают экспериментальный спектр существенно лучше, чем расчеты с использованием гибридных функционалов B3LYP и PBE0. Средняя разность рассчитанных и измеренных частот для пяти рассматриваемых линий в случае функционала B3LYP превышала 140 cm^{-1}, а в случае функционала PBE0 превышала 170 cm^{-1}. В случае функционала PBE средняя разность частот была значительно меньше и в зависимости от выбора базиса составляла 18–20 cm^{-1}. Наилучшее соответствие экспериментальным данным было в случае функционала OLYP: средняя разность частот в зависимости от выбора базиса составляла 4–9 cm^{-1}. Наилучшее соответствие экспериментальному спектру было в случае комбинаций функционала OLYP с базисными наборами 4z (средняя разность частот 4 cm^{-1}, максимальное различие между сравниваемыми частотами 10 cm^{-1}) и cc-pVQZ (средняя разность частот 5 cm^{-1}, максимальное различие между сравниваемыми частотами 12 cm^{-1}). С учетом погрешностей как измерений, так и квантово-химического моделирования можно заключить, что комбинации OLYP/4z и OLYP/cc-pVQZ со сравнимой точностью воспроизводят экспериментальные спектры КР олигомеров ЭГ. С учетом результатов, полученных нами для ПЛА в работе [32], приближение OLYP/4z имеет дополнительные достоинства для расчета спектров КР ПЭГ, поскольку может быть в дальнейшем использовано для расчетов сополимеров ПЛА-ПЭГ, широко применяемых в медицинских целях.

На рис. 2 приводится более детальное сравнение экспериментального спектра с теоретическими для сочетаний всех используемых в работе функционалов с базисным набором 4z, а также для приближения OLYP/cc-pVQZ.

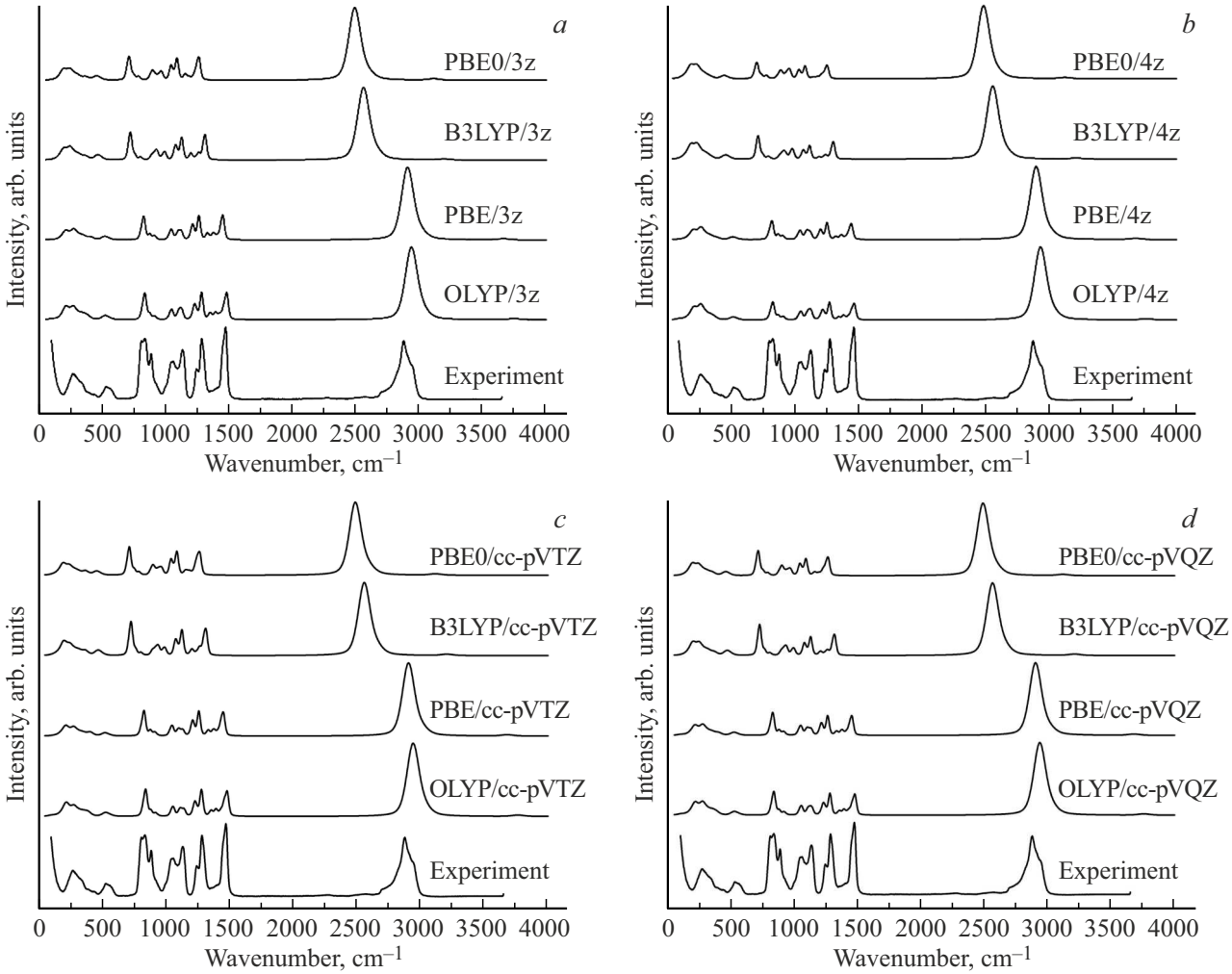


Рис. 1. Экспериментальный спектр КР образца ПЭГ400, измеренный при длине волны возбуждающего излучения 785 nm, рассчитанные и уширенные спектры КР нонамера ЭГ, полученные с использованием функционалов электронной плотности OLYP, PBE, B3LYP и PBE0 и следующих базисных наборов: 3z (*a*), 4z (*b*), cc-pVTZ (*c*), cc-pVQZ (*d*).

Приближение OLYP/4z воспроизводит лучше других рассматриваемых приближений не только экспериментальные спектры КР ПЭГ400, но и структуру молекул ПЭГ. В табл. 2 приведены рассчитанные геометрические характеристики нонамера ЭГ и их экспериментальные значения, полученные методом рентгеновской дифракции для высокомолекулярного ПЭГ в работе [14]. Нумерация атомов приведена на рис. 3.

Сравнение двугранных углов, полученных методом ТФП, производится со средними значениями углов, определенными с помощью рентгеновской дифракции, так как для молекулы ПЭГ в конформации спирали 7_2 в кристаллической решетке значения двугранных углов относительно C–O связей меняются в диапазоне от −185.9 до −155.7°, а значения двугранных углов относительно C–C связей — в диапазоне от 49.0 до 91.8°. Экспериментальные значения углов меняются в столь существенном диапазоне, так как вследствие межмолекулярных взаимодействий в кристаллической решетке происходит искажение структуры молекул ПЭГ в конформации спирали 7_2 относительно структуры ПЭГ в данной конформации вне какого-либо окружения [14].

Период регулярности спирали 7_2 в случае всех рассматриваемых теоретических приближений оказывается больше, чем в эксперименте, что можно объяснить в том числе и ограниченностью используемой в расчетах модели: по мере наращивания олигомерной цепочки период регулярности спирали должен сокращаться. Тем не менее для функционала OLYP в сочетании с любым базисным набором завышение значения этого параметра относительно экспериментальных данных составляет не более 2%. Сопоставимое, хотя и немного большее, завышение возникает в случае использования другого обобщенного градиентного функционала, PBE. В случае гибридных функционалов B3LYP и PBE0 относительное завышение периода регулярности спирали 7_2 колеблется в пределах 7−9%, т. е. возрастает в несколько раз. Стоит отметить, что прямое сравнение двугранных углов в ске-

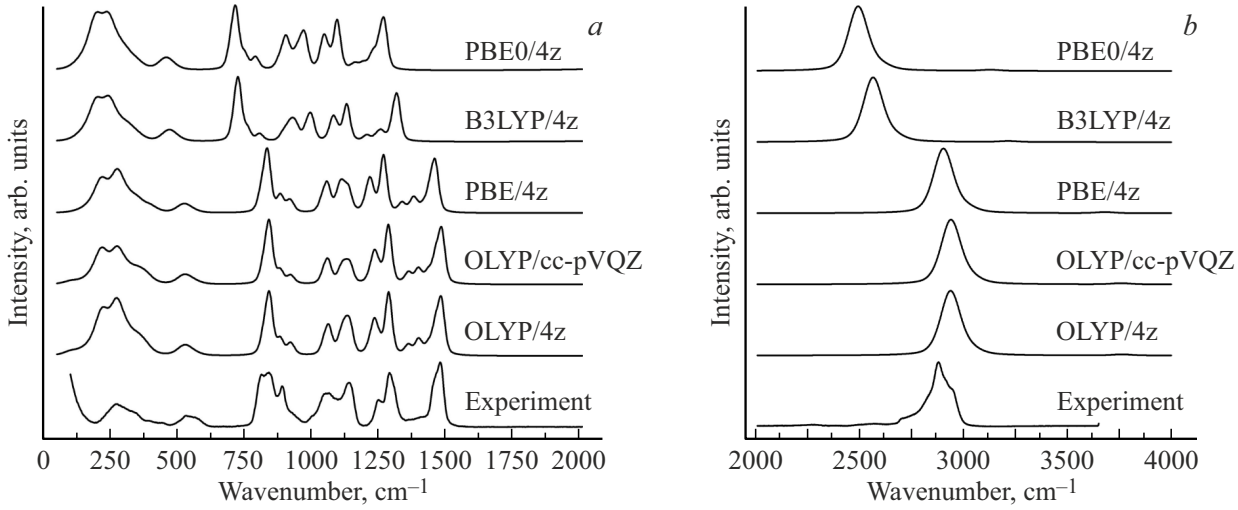


Рис. 2. Экспериментальный спектр КР образца ПЭГ400, измеренный при длине волны возбуждающего излучения 785 nm, рассчитанные и уширенные спектры КР нонамера ЭГ в приближениях OLYP/4z, OLYP/cc-pVQZ, PBE/4z, B3LYP/4z и PBE0/4z: диапазоны 100-2000 (*a*), 2000–4000 cm^{-1} (*b*).

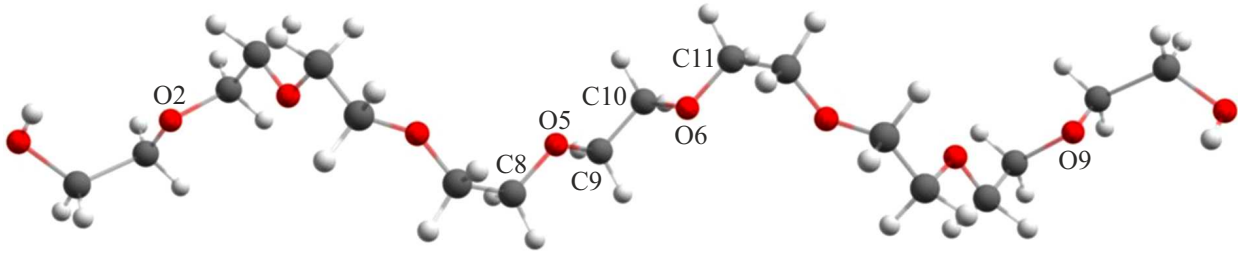


Рис. 3. Структура нонамера ЭГ, оптимизированная в приближении OLYP/4z. Серым цветом показаны атомы углерода, белым цветом — атомы водорода, красным цветом — атомы кислорода.

лете нонамера ЭГ, рассчитанных в приближении газовой фазы, с двугранными углами, измеренными с помощью рентгеновской дифракции в кристаллической решетке, не является корректным в полной мере. Из-за сильного искажения геометрии спирали 7_2 [14] сравнение носит лишь оценочный характер.

Таким образом, из рассматриваемых 4 функционалов электронной плотности именно функционал OLYP наилучшим образом описывает структурные параметры молекул ПЭГ. Выбор базисного набора из 4 рассматриваемых вариантов слабо влияет на расчет геометрических характеристик, и, следовательно, сочетание функционала OLYP и базисного набора 4z вполне подходит для расчета структуры ПЭГ.

Экспериментальная часть

В соответствии с техническими возможностями используемого коммерческого КР-микроскопа спектры КР ЭГ и олигомеров ЭГ были записаны в диапазоне от 45 до 4270 cm^{-1} для длины волны возбуждающего излучения 532 nm и от 55 до 3650 cm^{-1} для длины волны 785 nm. Наиболее информативными диапазонами спектра КР ПЭГ оказались две области: от 100 до 1800 cm^{-1} (так называемая область „отпечатков пальцев“, далее диапазон I, рис. 4, *a, b*) и диапазон 2250–4250 cm^{-1} (далее диапазон II, рис. 5, *a, b*). В диапазоне от 1800 до 2250 cm^{-1} линии КР исследуемых образов не зарегистрированы. Для удобства обработки и анализа спектров оба диапазона рассматривались по отдельности. После вычета фона флуоресценции в диапазоне I нормировка интенсивности в спектрах произведена на пиковую интенсивность самой интенсивной линии в диапазоне 1400–1500 cm^{-1}, а в диапазоне II — на пиковую интенсивность линии с частотой около 2878 cm^{-1}.

При сравнении спектров КР, зарегистрированных при возбуждении излучением с разными длинами волн, необходимо учитывать два обстоятельства. Во-первых, при использовании излучения с длиной волны 785 nm чувствительность используемого детектора заметно уменьшается с увеличением длины волны детектируемого излучения. Это приводит к занижению интенсивности линий КР в диапазоне II по сравнению с диапазоном I. Вследствие этого полоса валентных колебаний свя-

Таблица 2. Период регулярности спирали 7_2 и двугранные углы в центре скелета нонамера ЭГ, рассчитанные во всех 16 рассматриваемых приближениях „функционал плотности–базисный набор", в сравнении с экспериментальными данными

Метод	$l(O_2-O_9)$, Å	$\angle(C_8-O_5-C_9-C_{10})$, deg	$\angle(O_5-C_9-C_{10}-O_6)$, deg	$\angle(C_9-C_{10}-O_6-C_{11})$, deg
Эксперимент	19.48	−174.0*	68.4*	−174.0*
OLYP/3z	19.78	−177.1	73.2	−177.1
OLYP/4z	19.84	−177.3	74.0	−177.3
OLYP/cc-pVTZ	19.64	−177.3	73.2	−177.3
OLYP/cc-pVQZ	19.80	−176.8	73.7	−176.8
PBE/3z	19.88	−176.5	74.2	−176.3
PBE/4z	19.84	−176.9	74.3	−176.9
PBE/cc-pVTZ	19.88	−176.8	75.0	−176.8
PBE/cc-pVQZ	19.91	−176.4	74.8	−176.5
B3LYP/3z	20.99	−176.7	75.6	−176.7
B3LYP/4z	21.04	−177.1	76.1	−177.0
B3LYP/cc-pVTZ	20.92	−177.5	76.4	−177.7
B3LYP/cc-pVQZ	21.06	−176.9	76.7	−176.9
PBE0/3z	21.03	−177.1	75.0	−177.1
PBE0/4z	21.13	−177.3	75.5	−177.5
PBE0/cc-pVTZ	21.11	−177.5	76.4	−177.5
PBE0/cc-pVQZ	21.20	−177.0	76.5	−176.9

Примечание. * В качестве экспериментальных значений двугранных углов относительно С−О- и С−С-связей, полученных с помощью рентгеновской дифракции, представлены их средние величины [14].

зей ОН, которая имеет заметную интенсивность в спектрах, зарегистрированных с возбуждающим излучением с длиной волны 532 nm, обрезается по интенсивности при регистрации спектров с возбуждающим излучением с длиной волны 785 nm.

Во-вторых, в настоящей работе проводилась регистрация неполяризованных спектров КР, т. е. без использования анализатора. В случае регистрации неполяризованных спектров КР направление поляризации рассеянного света относительно направления поляризации возбуждающего излучения для двух длин волн возбуждения отличается, что приводит к отличиям в относительных интенсивностях линий КР.

Из рис. 4 и 5 видно, что спектры КР олигомеров ЭГ меняются монотонно с увеличением длины молекулы, закономерности сохраняются вне зависимости от длины волны возбуждающего излучения. Как и следовало ожидать, наиболее сильные изменения наблюдаются для коротких олигомеров.

Для достоверного анализа структуры олигомеров ЭГ по спектрам КР необходимо выбрать линии КР, частота или интенсивность которых значительно изменяются с увеличением длины молекулы. Такие линии КР олигомеров ЭГ преимущественно локализованы в диапазоне I — области „отпечатков пальцев" (рис. 4, *a, b*): наиболее сильные изменения в частоте наблюдаются для линий около 321, 832 и 1125 cm^{-1} (табл. 3), а наиболее сильные изменения в интенсивности — для линий около 885, 1043 и 1125 cm^{-1} (табл. 4). Здесь и далее частоты линий КР указаны для триэтиленгликоля (ТриЭГ).

Таблица 3. Зависимость частот линий КР ПЭГ от ММ

Соединение	Молекулярная масса, Da	Частоты, cm^{-1}					
		785 nm			532 nm		
ЭГ	60	347	–	–	346	–	–
ТриЭГ	150	321	832	1125	317	831	1123
ТетраЭГ	200	297	834	1130	289	834	1129
ПЭГ400	400	269	837	1133	275	834	1133
мПЭГ550	550	273	846	1137	269	844	1134
ПЭГ600	600	274	840	1134	274	837	1135
мПЭГ750	750	278	845	1136	273	844	1136

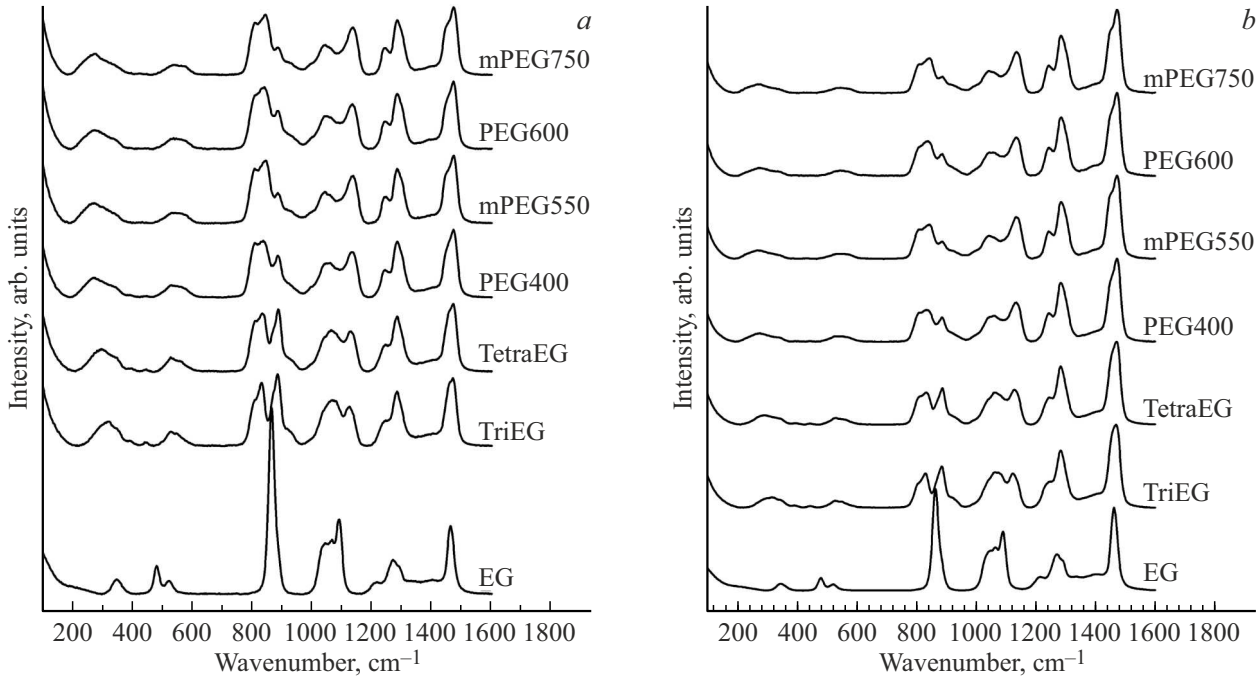


Рис. 4. Спектры КР ЭГ, ПЭГ и мПЭГ, записанные при длине волны возбуждения 785 (*a*) и 532 nm (*b*), диапазон I.

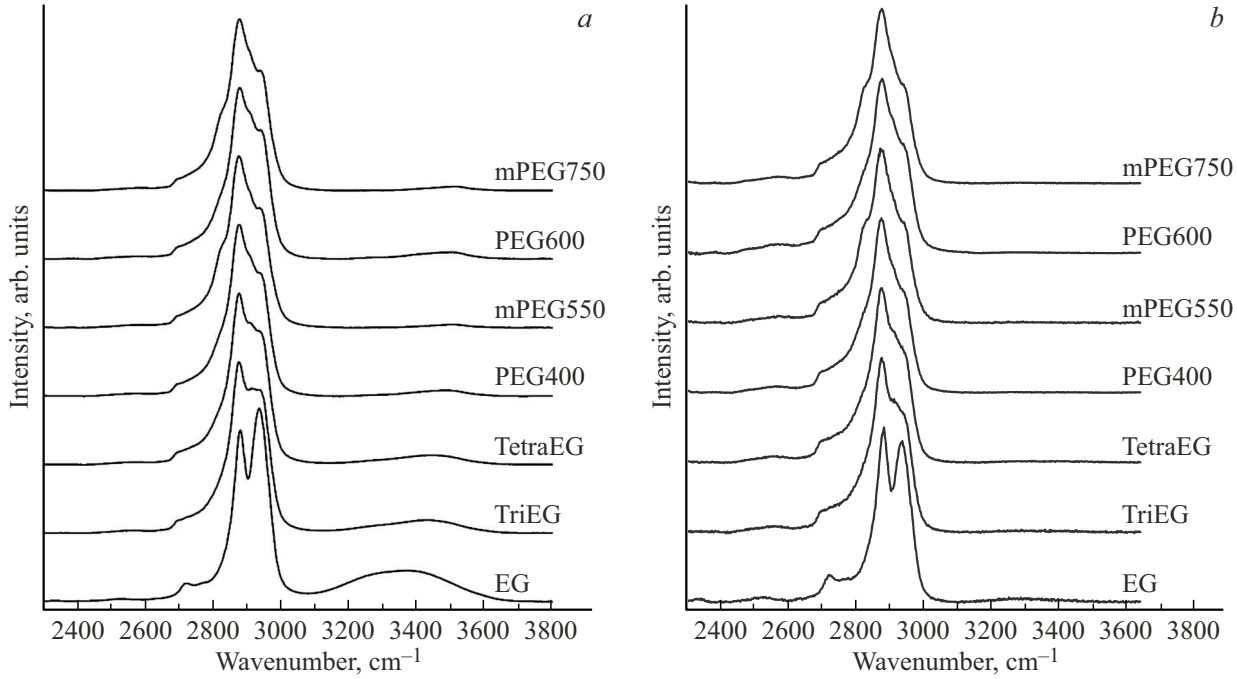


Рис. 5. Спектры КР ЭГ, ПЭГ и мПЭГ, записанные при длине волны возбуждения 532 (*a*) и 785 nm (*b*), диапазон II.

Диапазон 50–400 cm^{-1}

В спектрах КР кристаллических ПЭГ в области 10–50 cm^{-1} наблюдается узкая линия, отвечающая продольной акустической моде LAM (longitudinal acoustic mode) [50,51], а в спектрах жидких и аморфных ПЭГ в области 200–400 cm^{-1} ее аналог — широкая и структурированная полоса D-LAM (disordered longitudinal acoustic mode) [52], которая является суперпозицией полос, отвечающих колебаниям молекул в различных конформационных состояниях. Эти две полосы достаточно хорошо исследованы. В частности, известно, что частоты полос и LAM [50], и D-LAM [52] сдвигаются в низкочастотную область с увеличением длины моле-

Таблица 4. Зависимость отношений пиковых интенсивностей линий КР ПЭГ от ММ

Соединение	Молекулярная масса, Da	I_{885}/I_{1472}		I_{1043}/I_{1472}		I_{1125}/I_{1472}		I_{3431}/I_{2878}	
		532	785	532	785	532	785	532	785
ЭГ	60	–	–	–	–	–	–	0.18	–
ТриЭГ	150	1.06	0.50	0.67	0.43	0.58	0.41	0.08	–
ТетраЭГ	200	0.92	0.44	0.61	0.39	0.59	0.42	0.05	–
ПЭГ400	400	0.62	0.29	0.50	0.31	0.67	0.47	0.03	–
мПЭГ550	550	0.44	0.21	0.46	0.27	0.70	0.50	0.02	–
ПЭГ600	600	0.56	0.26	0.48	0.28	0.66	0.46	0.04	–
мПЭГ750	750	0.40	0.19	0.44	0.26	0.70	0.49	0.02	–

кулы. Частота LAM зависит от вида концевых групп (ПЭГ или мПЭГ) [50]. Поскольку в настоящей работе не исследуются кристаллические образцы, то далее будет обсуждаться только полоса D-LAM.

Форма и положение полосы D-LAM сильно зависят от длины олигомера (рис. 4, *a, b*, табл. 3). Для спектра ЭГ характерен симметричный пик, максимум которого находится на частоте 347 cm^{-1}. В спектрах ПЭГ полоса D-LAM становится намного шире, а ее форма становится асимметричной. Частоты D-LAM при двух длинах волн возбуждения немного отличаются. Это, по-видимому, связано с тем, что при возбуждении спектров излучением с длиной волны 532 nm интенсивность полосы D-LAM намного меньше, и, как следствие, ошибка определения частоты намного больше.

Диапазон 800–900 cm^{-1}

Линии КР в диапазоне от 800 до 900 cm^{-1} очень сильно изменяются с увеличением длины олигомера (рис. 4, *a, b*, табл. 3): частота линии около 832 cm^{-1} заметно увеличивается, а интенсивность линии около 885 cm^{-1} заметно уменьшается. Эти закономерности полностью соответствуют результатам расчетов методом ТФП, представленным в работе [26]. Кроме того, линии в этом диапазоне претерпевают серьезные изменения в экспериментальных спектрах КР при переходе от жидких олигомеров к твердым [26,53]. Линии КР в этой области находятся довольно близко друг к другу и потому слабо разрешены. Это затрудняет анализ данных линий.

Проведенное в настоящей работе квантово-химическое моделирование показало, что линия около 832 cm^{-1} относится к смешанному колебанию симметричных валентных колебаний C–O–C-связей и маятниковых колебаний групп CH_2. Результаты расчета спектров КР олигомеров ЭГ в конформации спирали 7_2 с числом мономерных звеньев от 2 до 13 [26] показали, что частота этой линии растет при увеличении числа мономерных звеньев в спирали. В экспериментальных спектрах твердых ПЭГ эта линия наблюдается на частоте 844 cm^{-1}. На основании теоретических и экспериментальных исследований авторы нескольких работ также отнесли эту линию к колебаниям молекул в конформации спирали 7_2 [53].

В частности, авторы работы [30] проводили измерения спектров КР твердого мПЭГ с ММ 1000 Da при увеличении температуры. На основании декомпозиции спектров в диапазоне от 750 до 975 cm^{-1} с использованием 9 линий они сделали вывод о том, что два пика около 810 и 844 cm^{-1}, полученные в результате декомпозиции спектра, отвечают колебаниям мономерных звеньев в *гош-* и *транс*-конформациях относительно связи C–O соответственно. Авторы показали, что с увеличением температуры интенсивность линии около 810 cm^{-1} растет, а интенсивность линии около 844 cm^{-1} уменьшается, что свидетельствует о снижении числа молекул в конформации спирали 7_2.

Согласно моделированию, линия около 885 cm^{-1} относится к симметричным валентным колебаниям C–C–O-связей на краях олигомера. В работе [19] утверждается, что в спектрах КР низкомолекулярных ПЭГ присутствует линия, соответствующая валентному колебанию концевой группы C–OH. Моделирование олигомеров ЭГ разной длины [26] показало, что положение линии около 885 cm^{-1} существенно не меняется с увеличением длины молекулы, однако интенсивность резко падает. Эта линия отсутствует в экспериментальных спектрах твердых ПЭГ [26], что подтверждает ее принадлежность к колебаниям на краях молекулы. Кроме того, как будет показано далее, интенсивность данной линии в спектрах мПЭГ ниже, чем в спектрах ПЭГ, что также доказывает ее отнесение к колебаниям на краях неметилированных олигомеров.

Авторы ряда работ [53] сообщали о появлении слабой и широкой полосы около 880 cm^{-1} в спектрах твердых ПЭГ при нагреве или в растворах. Данная полоса относится к колебаниям молекул в неупорядоченных конформациях [19] и не связана с полосой 885 cm^{-1}, которая отвечает колебаниям на краях молекулы.

Для более детальной интерпретации спектров КР в области 800–900 cm^{-1} необходимо провести расчеты спектров КР олигомеров ЭГ различной длины и в различных конформациях. Однако на основании уже имеющихся данных можно сделать вывод, что частота и интенсивность линии около 832 cm^{-1} могут быть использованы для оценки длины молекулы и конформационного состава соответственно, а интенсивность линии около 885 cm^{-1} — для оценки длины молекулы.

Диапазон 1000–1200 cm^{-1}

Диапазон спектра от 1000 до 1200 cm^{-1} содержит две полосы КР, которые сильно зависят от длины молекулы: широкую и структурированную полосу с максимумом около 1043 cm^{-1}, интенсивность которой уменьшается с увеличением длины молекулы, и полосу с максимумом около 1125 cm^{-1}, для которой с увеличением длины олигомера наблюдается сдвиг в сторону больших волновых чисел и возрастание интенсивности.

Проведенное нами моделирование олигомера ЭГ в конформации спирали 7_2 с 9 мономерными звеньями показало, что в этом диапазоне присутствует ряд достаточно интенсивных линий, для которых зависимость от длины олигомера должна быть различной. В частности, линия около 1040 cm^{-1} была отнесена к асимметричным валентным колебаниям C–C–O-связей на краях олигомера. Уменьшение интенсивности этой линии с увеличением длины молекулы объясняется снижением относительного вклада колебаний концевых участков молекулы в спектр КР олигомера. В диапазоне от 1050 до 1065 cm^{-1} также наблюдаются четыре линии, которые соответствуют скелетным колебаниям: две линии, отвечающие суперпозиции валентных колебаний C–C-связей и ножничных колебаний C–C–O-связей, и две линии, отвечающие суперпозиции валентных колебаний C–C-связей и симметричных валентных колебаний C–O–C-связей.

Действительно [26,53], в экспериментальных спектрах КР жидких ПЭГ наблюдается широкая полоса с максимумом 1045 cm^{-1}, а в спектрах твердых ПЭГ вместо полосы с максимумом 1045 cm^{-1} наблюдается достаточно узкая линия с максимумом около 1060 cm^{-1}. Это позволяет предположить, что интенсивность линии около 1040 cm^{-1}, отвечающей асимметричным валентным колебаниям C–C–O-связей на краях олигомера, уменьшается с ростом длины олигомера, и в спектре КР твердых ПЭГ остаются только линии, характерные для колебания скелета молекулы. Однако в работах [18,19] сообщается о том, что в спектре КР расплава и водного раствора твердого ПЭГ6000 возникает полоса около 1045 cm^{-1}. Авторы предположили, что данная полоса характеризует неупорядоченные конформации молекул. Мы полагаем, что данная полоса действительно может соответствовать колебаниям молекул в конформациях, отличных от конформации спирали 7_2. Тем не менее для точного отнесения линий в этом диапазоне необходимо провести моделирование спектров КР олигомеров ЭГ различной длины и в различных конформациях.

Частота и интенсивность линии около 1125 cm^{-1} заметно изменяются с увеличением длины олигомера. Экспериментально наблюдаемый сдвиг частоты полностью соответствует результатам расчетов спектров КР олигомеров ЭГ в конформации спирали 7_2 [26]. На основании выполненного нами моделирования линия около 1125 cm^{-1} была отнесена к суперпозиции асимметричных валентных C–O–C- и ножничных C–C–O-колебаний молекулы в конформации спирали 7_2. Этот вывод совпадает с выводами работы [30], в которой по результатам исследования спектра КР ПЭГ1000 при нагревании линия около 1125 cm^{-1} также была отнесена к колебаниям молекул в конформации спирали 7_2.

Однако спектр КР в этом диапазоне имеет очень сложную структуру. В соответствии с результатами нашего квантово-химического моделирования в диапазоне от 1100 до 1140 cm^{-1} наблюдаются еще 7 достаточно интенсивных линий, которые представляют суперпозиции валентных колебаний C–O–C-связей, валентных колебаний C–C-связей и деформационных колебаний C–C–O-связей в разных пропорциях. Для более точного отнесения линий в данном диапазоне требуются дополнительные расчеты.

Диапазон 2500–4000 cm^{-1}

В спектрах КР олигомеров ЭГ, записанных при длине волны возбуждающего излучения 532 nm, присутствует заметная полоса валентных колебаний связей OH. Интенсивность этой полосы уменьшается с ростом ММ олигомера (табл. 4). Этот результат объясняется уменьшением числа концевых групп OH по сравнению с числом мономерных звеньев в олигомере с ростом длины олигомера. Кроме того, в спектрах мПЭГ интенсивность этой полосы меньше, чем в спектрах ПЭГ. Поэтому интенсивность полосы валентных колебаний связей OH может использоваться как дополнительный источник информации о длине молекулы и структуре концевых групп.

Диапазон спектра от 2250 до 3100 cm^{-1} (рис. 5, *a, b*) является менее информативным, чем область „отпечатков пальцев“, из-за сильного перекрытия линий КР ПЭГ. В этом диапазоне наблюдаются линии симметричных (около 2880 cm^{-1}) и асимметричных (около 2900 cm^{-1}) валентных колебаний групп CH_2, а также обертонов и составных тонов колебаний из области „отпечатков пальцев“. С увеличением длины олигомера монотонно уменьшается интенсивность плеча около 2930 cm^{-1}.

Однако наиболее интересным результатом является наличие плеча около 2830 cm^{-1} в спектрах мПЭГ по сравнению со спектрами ПЭГ. Эта спектральная особенность явно наблюдается в спектрах мПЭГ, зарегистрированных при возбуждении спектров излучением и с длиной волны 532 nm, и с длиной волны 785 nm. Она относится к колебаниям группы O–CH_3 [54]. Таким

образом, дополнительное плечо около 2830 cm^{-1} может быть использовано для идентификации методом спектроскопии КР ПЭГ и мПЭГ.

Заключение

В теоретической части настоящей работы было определено наилучшее приближение ТФП для расчета структур и спектров КР ПЭГ. Для этого были проанализированы сочетания обобщенных градиентных (OLYP, PBE) и гибридных (B3LYP, PBE0) функционалов электронной плотности с базисными наборами функций гауссова типа (3z, 4z) и корреляционно-согласованными базисными наборами (cc-pVTZ, cc-pVQZ).

Установлено, что и спектры КР, и геометрические параметры молекул ПЭГ хуже всего описываются гибридными функционалами B3LYP и PBE0, а лучше всего описываются обобщенным градиентным функционалом OLYP. Влияние выбора базисного набора на результаты расчетов оказалось значительно меньшим, чем влияние выбора функционала. Приближения OLYP/4z и OLYP/cc-pVQZ дают наиболее близкие к экспериментальным структуру и спектры КР ПЭГ. Ранее нами в работе [26] были получены хорошие результаты для одного из этих приближений (OLYP/4z) и более длинных цепей ПЭГ. Это позволяет надеяться на успешное использование данного приближения как для твердых и жидких ПЭГ, так и для сополимеров ПЭГ с другими полимерами, в частности биоразлагаемыми.

В экспериментальной части настоящей работы исследованы спектры КР жидких коммерческих образцов ЭГ, ТриЭГ, ТетраЭГ, ПЭГ400, мПЭГ550, ПЭГ600 и мПЭГ750. Показано, что спектры КР олигомеров ЭГ меняются монотонно с увеличением длины молекулы вне зависимости от длины волны возбуждающего излучения. Наиболее сильные изменения с увеличением числа мономерных звеньев ПЭГ наблюдаются для частот линий около 321, 832 и 1125 cm^{-1}, а также интенсивностей линий около 885, 1043 и 1125 cm^{-1}. Данные зависимости могут быть использованы для оценки длины молекулы ПЭГ и ее конформационного состава.

Обнаружено, что в спектрах КР мПЭГ по сравнению со спектрами ПЭГ присутствует плечо около 2830 cm^{-1}. Эта полоса относится к колебаниям группы $O-CH_3$ и может быть использована для идентификации коротких ПЭГ и мПЭГ методом спектроскопии КР.

Ряд линий, также зависящих от ММ олигомеров ЭГ, не был проанализирован, так как для их анализа требуется разложение спектрального контура на составляющие (декомпозиция спектра). Такой анализ должен проводиться на основе квантово-химических расчетов спектров КР олигомеров ЭГ, которые позволят определить число линий в определенном спектральном диапазоне, их относительные интенсивности и деполяризационные отношения.

Для установления точной зависимости спектров КР от вида концевых групп (группа OH или группа CH_3) требуется исследование большего набора образцов метилированных ПЭГ, прежде всего коротких олигомеров. Это позволит подтвердить различия в интенсивностях ряда линий ПЭГ и мПЭГ в области „отпечатков пальцев“ и появление дополнительной линии около 2830 cm^{-1}.

Таким образом, в работе показано, что спектроскопия КР в сочетании с квантово-химическими расчетами является перспективным методом для анализа структуры и конформационного состава молекул ПЭГ. В целях дальнейшего развития методик спектроскопии КР необходимо провести расчеты спектров КР олигомеров ЭГ различной длины и в различных конформациях. Это позволит разделить вклады в изменения спектров КР от изменения длины молекулы и от изменения конформационного состава молекул и достоверно интерпретировать спектры КР ПЭГ, в которых наблюдается сильное перекрытие большого числа линий. Однако на основании уже имеющих данных можно сделать вывод, что анализ спектров КР ПЭГ позволяет оценивать ММ и конформационный состав жидких ПЭГ, а также различать ПЭГ и мПЭГ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

Список литературы

[1] A.A. D'souza, R. Shegokar. Expert Opin. Drug Deliv., **13**, 1257–1275 (2016). DOI: 10.1080/17425247.2016.1182485
[2] D. Hutanu. Mod. Chem. Appl., **02**, (2014). DOI: 10.4172/2329-6798.1000132
[3] C. Bento, M. Katz, M.M.M. Santos, C.A.M. Afonso. Org. Process Res. Dev., **28**, 860–890 (2024). DOI: 10.1021/acs.oprd.3c00428
[4] K.R. Santhanakrishnan, J. Koilpillai, D. Narayanasamy. Cureus, **16**, (2024). DOI: 10.7759/cureus.66669
[5] A. Servesh, S. Lokesh Kumar, S. Govindaraju, S. Tabassum, J. Raj Prasad, N. Kumar, S.G. Ramaraj. Polym. Adv. Technol., **35**, 1–13 (2024). DOI: 10.1002/pat.6433
[6] R.T. Rooney, K.G. Schmitt, H.F. von Horsten, R. Schmidt, A.A. Gewirth. J. Electrochem. Soc., **165**, D687–D695 (2018). DOI: 10.1149/2.0581814jes
[7] X. Xu, Y. Sun, W. Wang, L. Ju, R. Shu, H. Gu. J. Energy Storage, **104**, 114581 (2024). DOI: 10.1016/j.est.2024.114581
[8] M.N. Mortensen, H. Egsgaard, S. Hvilsted, Y. Shashoua, J. Glastrup. J. Archaeol. Sci., **34**, 1211–1218 (2007). DOI: 10.1016/j.jas.2006.10.012
[9] Y. Puchkova, N. Sedush, E. Kuznetsova, A. Nazarov, S. Chvalun. Rev. Adv. Chem., **13**, 152–159 (2023). DOI: 10.1134/s2634827623600056
[10] E.V. Kuznetsova, N.G. Sedush, Y.A. Puchkova, S.V. Aleshin, E.V. Yastremsky, A.A. Nazarov, S.N. Chvalun. Polymers (Basel), **15**, 2296 (2023). DOI: 10.3390/polym15102296

[11] Y.A. Puchkova, N.G. Sedush, A.D. Ivanenko, V.G. Shuvatova, G.A. Posypanova, S.N. Chvalun. Mendeleev Commun., **33**, 404–407 (2023). DOI: 10.1016/j.mencom.2023.04.033
[12] Y.A. Kadina, E. V. Razuvaeva, D.R. Streltsov, N.G. Sedush, E.V. Shtykova, A.I. Kulebyakina, A.A. Puchkov, D.S. Volkov, A.A. Nazarov, S.N. Chvalun. Molecules, **26**, 1–15 (2021). DOI: 10.3390/molecules26030602
[13] J. Hu, S. Liu. Curr. Opin. Biomed. Eng., **24**, 100419 (2022). DOI: 10.1016/j.cobme.2022.100419
[14] Y. Takahashi, H. Tadokoro. Macromolecules, **6**, 672–675 (1973). DOI: 10.1021/ma60035a005
[15] Y. Takahashi, I. Sumita, H. Tadokoro. J. Polym. Sci. Part A-2, **11**, 2113–2122 (1973). DOI: 10.1002/pol.1973.180111103
[16] M. Kozielski, M. Mühle, Z. Błaszczak, M. Szybowicz. Cryst. Res. Technol., **40**, 466–470 (2005). DOI: 10.1002/crat.200410368
[17] M. Kozielski. J. Mol. Liq., **128**, 105–107 (2006). DOI: 10.1016/j.molliq.2005.12.012
[18] H. Matsuura, K. Fukuhara. J. Mol. Struct., **126**, 251–260 (1985). DOI: 10.1016/0022-2860(85)80118-6
[19] H. Matsuura, K. Fukuhara. J. Polym. Sci. Part B, **24**, 1383–1400 (1986). DOI: 10.1002/polb.1986.090240702
[20] S. Di Fonzo, B. Bellich, A. Gamini, N. Quadri, A. Cesáro. Polymer (Guildf), **175**, 57–64 (2019). DOI: 10.1016/j.polymer.2019.05.004
[21] E. Talebian, M. Talebian. Optik (Stuttg)., **125**, 228–231 (2014). DOI: 10.1016/j.ijleo.2013.06.095
[22] L. Malysheva, Y. Klymenko, A. Onipko, R. Valiokas, B. Liedberg. Chem. Phys. Lett., **370**, 451–459 (2003). DOI: 10.1016/S0009-2614(03)00116-7
[23] L. Koenig, A.C. Angood. J. Polym. Sci. Part A-2, **8**, 1787–1796 (1970).
[24] R. Majumdar, K.S. Alexander, A.T. Riga. Pharmazie, **65**, 342–346 (2010). DOI: 10.1691/ph.2010.9280
[25] X. Yang, Z. Su, D. Wu, S.L. Hsu, H.D. Stidham. Macromolecules, **30**, 3796–3802 (1997). DOI: 10.1021/ma961804v
[26] V.V. Kuzmin, V.S. Novikov, L.Y. Ustynyuk, K.A. Prokhorov, E.A. Sagitova, G.Y. Nikolaeva. J. Mol. Struct., **1217**, 128331 (2020). DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.128331
[27] M. Kobayashi, H. Sato. Polym. J., **40**, 343–349 (2008). DOI: 10.1295/polymj.PJ2007140
[28] M. Kozlowska, J. Goclon, P. Rodziewicz. ChemPhysChem, **17**, 1143–1153 (2016). DOI: 10.1002/cphc.201501182
[29] M. Naganathappa, A. Chaudhari. Vib. Spectrosc., **95**, 7–15 (2018). DOI: 10.1016/j.vibspec.2017.12.006
[30] A.Z. Samuel, S. Umapathy. Polym. J., **46**, 330–336 (2014). DOI: 10.1038/pj.2014.10
[31] S.M. Kuznetsov, V.S. Novikov, E.A. Sagitova, L.Y. Ustynyuk, A.A. Glikin, K.A. Prokhorov, G.Y. Nikolaeva, P.P. Pashinin. Laser Phys., **29**, 085701 (2019). DOI: 10.1088/1555-6611/ab2908
[32] S.O. Liubimovskii, L.Y. Ustynyuk, V.S. Novikov, K.T. Kalinin, N.G. Sedush, S.N. Chvalun, S.V. Gudkov, M.N. Moskovskiy, G.Y. Nikolaeva. Phys. Wave Phenom., **32**, 423–430 (2024). DOI: 10.3103/S1541308X24700420
[33] J. Baker, P. Pulay. J. Chem. Phys., **117**, 1441–1449 (2002). DOI: 10.1063/1.1485723
[34] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett., **77**, 3865–3868 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
[35] R.H. Hertwig, W. Koch. Chem. Phys. Lett., **268**, 345–351 (1997). DOI: 10.1016/S0009-2614(97)00207-8
[36] C. Adamo, V. Barone. J. Chem. Phys., **110**, 6158–6170 (1999). DOI: 10.1063/1.478522
[37] Д.Н. Лайков. *Развитие экономного подхода к расчету молекул методом функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач.* Автореф. канд. дис. (МГУ им. М.В. Ломоносова, М., 2000).
[38] T.H. Dunning. J. Chem. Phys., **90**, 1007–1023 (1989). DOI: 10.1063/1.456153
[39] V.S. Novikov, V.V. Kuzmin, S.M. Kuznetsov, M.E. Darvin, J. Lademann, E.A. Sagitova, L.Y. Ustynyuk, K.A. Prokhorov, G.Y. Nikolaeva. Spectrochim. Acta Part A, **255**, 119668 (2021). DOI: 10.1016/j.saa.2021.119668
[40] V.V. Kuzmin, V.S. Novikov, E.A. Sagitova, L.Y. Ustynyuk, K.A. Prokhorov, P.V. Ivchenko, G.Y. Nikolaeva. J. Mol. Struct., **1243**, 130847 (2021). DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.130847
[41] S.M. Kuznetsov, V.S. Novikov, G.Y. Nikolaeva, M.N. Moskovskiy, P.K. Laptinskaya, E.A. Sagitova. Doklady Physics, **520** (1), 32–40 (2025). DOI: 10.31857/S26867400250105e3
[42] S.M. Kuznetsov, M.S. Iablochnikova, E.A. Sagitova, K.A. Prokhorov, G.Y. Nikolaeva, L.Y. Ustynyuk, P.V. Ivchenko, A.A. Vinogradov, A.A. Vinogradov, I.E. Nifant'ev. Polymers (Basel), **12**, 2153 (2020). DOI: 10.3390/polym12092153
[43] S.M. Kuznetsov, E.A. Sagitova, K.A. Prokhorov, D.I. Mendeleev, G.Y. Nikolaeva, L.Y. Ustynyuk, A. Materny, P. Donfack. Spectrochim. Acta Part A, **282**, 121653 (2022). DOI: 10.1016/j.saa.2022.121653
[44] D.D. Vasimov, A.A. Ashikhmin, M.A. Bolshakov, M.N. Moskovskiy, S.V. Gudkov, D.V. Yanykin, V.S. Novikov. Докл. РАН. Физика, Технические науки, **513**, 10–17 (2023). DOI: 10.31857/S2686740023060147
[45] V.V. Kuzmin, S.M. Kuznetsov, V.S. Novikov, L.Yu. Ustynyuk, P.V. Ivchenko, G.Yu. Nikolaeva, E.A. Sagitova. Results Chem., **7**, 101293 (2024). DOI: 10.1016/j.rechem.2023.101293
[46] S.O. Liubimovskii, L.Y. Ustynyuk, A.N. Tikhonov. J. Mol. Liq., **333**, 115810 (2021). DOI: 10.1016/j.molliq.2021.115810
[47] D.N. Laikov. Chem. Phys. Lett., **281**, 151–156 (1997). DOI: 10.1016/S0009-2614(97)01206-2
[48] D.N. Laikov, Y.A. Ustynyuk. Russ. Chem. Bull., **54**, 820–826 (2005). DOI: 10.1007/s11172-005-0329-x
[49] V.S. Novikov, V.V. Kuzmin, M.E. Darvin, J. Lademann, E.A. Sagitova, K.A. Prokhorov, L.Y. Ustynyuk, G.Y. Nikolaeva. Spectrochim. Acta Part A, **270**, 120755 (2022). DOI: 10.1016/j.saa.2021.120755
[50] S. Krimm, K. Song. Macromolecules, **23**, 1946–1957 (1990).
[51] I. Kim, S. Krimm, P. Jacobsson, L. Börjesson, L.M. Torell, M. Science, Q. Zhang, X. Yang, Z. Su, D. Wu, S.L. Hsu, H.D. Stidham, I. Kim, S. Krimm, A. Arbor. Macromolecules, **35**, 1–35 (1997). DOI: 10.1016/0022-3093(91)90283-C
[52] F. Migliardo, S. Magazú, M.T. Caccamo. J. Mol. Struct., **1048**, 261–266 (2013). DOI: 10.1016/j.molstruc.2013.05.060
[53] E.A. Sagitova, K.A. Prokhorov, G.Y. Nikolaeva, A.V. Baimova, P.P. Pashinin, A.Y. Yarysheva, D.I. Mendeleev. J. Phys. Conf. Ser., **999**, 012002 (2018). DOI: 10.1088/1742-6596/999/1/012002
[54] A. Espina, S. Sanchez-Cortes, Z. Jurašeková. Molecules, **27**, 1–17 (2022). DOI: 10.3390/molecules27010279