

УДК 543.424.2
AGRIS P33

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/121/05>

АНАЛИЗ СТЕРЕОКОНФИГУРАЦИЙ ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕЙ С РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ МЕТОДАМИ КР-СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

©Сёмин А. М., ORCID: 0009-0008-9044-4014, Институт общей физики им. А. М. Прохорова
Российской академии наук; Государственный университет просвещения,
г. Москва, Россия, amsemin@kapella.gpi.ru

©Козлова Л. Ю., ORCID: 0009-0002-5932-3106, SPIN-код: 5873-0191,
Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
г. Москва, Россия, lus.kozlowa2011@kapella.gpi.ru

©Новиков В. С., ORCID: 0000-0002-3304-1568, SPIN-код: 41896086, канд. физ.-мат. наук,
Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
г. Москва, Россия, vasiliy1992@gmail.com

ANALYSIS OF STEREOCONFIGURATIONS OF POLY(PROPYLENE GLYCOL)S WITH DIFFERENT MOLECULAR WEIGHTS BY METHODS OF RAMAN SPECTROSCOPY AND QUANTUM-CHEMICAL MODELING

©Semin A., ORCID: 0009-0008-9044-4014, Prokhorov General Physics Institute
of the Russian Academy of Sciences; Federal State University of Education,
Moscow, Russia, amsemin@kapella.gpi.ru

©Kozlova L., ORCID: 0009-0002-5932-3106, SPIN-код: 5873-0191, Prokhorov General Physics
Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, lus.kozlowa2011@kapella.gpi.ru

©Novikov V., ORCID: 0000-0002-3304-1568, SPIN-code: 41896086, Ph.D., Prokhorov General
Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, vasiliy1992@gmail.com

Аннотация. Выполнен анализ экспериментальных спектров комбинационного рассеяния (КР) полипропиленгликолей (ППГ) с молекулярными массами от 150 до 2000 Да, а также расчёты структуры и спектров КР различных конфигураций ППГ с 7 мономерными звеньями пропиленгликоля (ПГ), что соответствует образцу с молекулярной массой 425 Да. Показано, что для выбранных экспериментальных образцов спектры слабо отличаются в зависимости от длины молекулы. Теоретические спектры оказались неразличимыми между собой и хорошо согласуются с экспериментом. Результаты подтверждают слабое влияние тактичности коротких ППГ на их спектры КР.

Abstract. In this work, an analysis of experimental Raman spectra of polypropylene glycols (PPG) with molecular weights from 150 to 2000 Da was performed, as well as calculations of the structure and Raman spectra of various configurations of PPG with 7 monomer units of propylene glycol (PG), which corresponds to a sample with a molecular weight of 425 Da. It was shown that for the selected experimental samples, the spectra differed only slightly depending on the molecular length. The theoretical spectra were indistinguishable from each other and were in good agreement with experiment. The results confirm the weak influence of the tacticity of short PPGs on their Raman spectra.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния, полипропиленгликоль, метод функционала плотности.

Keywords: raman spectroscopy, poly(propylene glycol), density functional theory.

ППГ применяется во многих разделах промышленности, а также жизнедеятельности человека, связанной с косметическими, фармацевтическими и химическими областями. Важным для практических применений является то, что низкомолекулярные ППГ растворяются в воде и являются хорошими растворителями для различных классов соединений. Эти биосовместимые и биodeградируемые вещества не токсичны при попадании в организм в малых концентрациях. ППГ и его химические модификации обладают широким потенциалом использования в фармацевтике и косметической промышленности. Наиболее инновационным и перспективным применением ППГ является использование блок-сополимеров ППГ с полиэтиленгликолем при создании систем пролонгированного действия с контролируемой скоростью высвобождения активного вещества, в системах целевой доставки лекарственных веществ к поражённым органам и тканям, для использования в тканевой инженерии [1].

Использование блок-сополимеров позволяет значительно увеличить эффективность действия лекарства и снизить побочные эффекты. Пегилированные формы уже используются для лечения различных видов гепатита, некоторых онкологических заболеваний, помогают в борьбе с хроническим заболеванием почек. Свойства ППГ сильно зависят от стереорегулярности его цепей. В зависимости от условий синтеза мономеры в молекуле ППГ могут соединяться разными способами, в частности, при соединении по типу «голова к хвосту» могут образовываться стереорегулярные изотактическая и синдиотактическая конфигурации [2].

На практике часто встречается нестереорегулярный атактический ППГ, в молекулах которого заместители расположены беспорядочно по обе стороны основной полимерной цепи. Стереорегулярность открывает дополнительные возможности при создании новых перспективных материалов с заданным набором свойств. Помимо способа соединения мономера в цепь свойства ППГ (агрегатное состояние, вязкость, растворимость в воде, токсичность, способность проникать в кожу, УФ- и термостабильность, конформационный состав, способ упаковки молекул и другие) и, как следствие, возможные области применения этих веществ зависят от молекулярной массы. Для олигомеров ППГ выражена характерная зависимость свойств от молекулярной массы образца.

Сравнительный анализ структуры и колебательных спектров олигомеров ППГ с различным числом мономеров в цепи и при различных вариантах их соединения важен как для фундаментального изучения колебательных спектров структурных изомеров и гомологических серий органических молекул, так и для практических применений, например, для определения содержания, изомерного и конформационного состава, молекулярно-массового распределения молекул этих веществ как в чистом виде, так и в различных смесях, композитах и химических модификациях, включая пегилированные формы. В жидком или газообразном состоянии молекулы ППГ могут находиться в разных конформациях. Для развития методов спектроскопии КР очень важна информация о зависимости спектров от конформационного состава молекул. Во-первых, по характеристическим линиям КР возможно рассчитывать относительные содержания молекул в различных конформациях. Во-вторых, при изменении температуры, окружения молекулы (например, при приготовлении смеси), при химической модификации конформационный состав молекул может значительно изменяться. Поскольку спектры КР молекул в разных конформациях различны, то способ расчета содержания определенного вещества в смеси должен включать учет возможных изменений в конформационном составе молекул этого вещества

Важным преимуществом исследования низкомолекулярного ППГ, является то, что для этого соединения можно рассчитать оптимизированные геометрии, энергии (относительные содержания) и спектры КР для всех стабильных конформаций, и, таким образом, достаточно точно смоделировать конформационный состав и спектры КР при различных температурах. Информация о структуре и спектрах этих веществ может быть использована для интерпретации спектров КР более сложных соединений, например, высокомолекулярных ППГ, для которых число стабильных конформаций очень велико.

Спектроскопия КР является высокоинформативным и неразрушающим методом молекулярной спектроскопии, который позволяет определить химический состав вещества, конфигурационный и конформационный состав молекул, фазовый состав (в том числе, степень кристалличности), содержание различных химических групп и другие важные структурные характеристики веществ. Наиболее важным преимуществом методов колебательной спектроскопии является высокая информативность не только по отношению к кристаллическим областям, но и по отношению к некристаллической фазе. Так же спектроскопия КР является одним из наиболее удобным в использовании методом, так как не требует никакой предварительной подготовки проб и не имеет ограничений на форму образца, позволяет зарегистрировать спектры КР в идентичных условиях для образцов, как в жидком, так и в твердом состоянии, позволяет проводить диагностику с микронным пространственным разрешением и в режиме реального времени (что важно для применений на производстве).

Для определения влияния расположения метильных групп в молекулах ППГ на спектры КР в данной работе были произведены квантово-химические расчёты.

Опубликованных работ в области спектроскопии КР ППГ практически нет. Как следствие, для этих веществ также не существует полного отнесения линий КР и количественных методов анализа структуры по спектрам КР. Среди наиболее важных можно отметить работу [3] в которой приведены деполяризационные отношения линий КР, отвечающих валентным колебаниям CH_2 и CH_3 групп, в зависимости от молекулярной массы ППГ, и сделана попытка выявить изменения в структуре этих веществ с увеличением молекулярной массы. В работе [4] приведены экспериментальные и рассчитанные с помощью метода молекулярной динамики низкочастотные спектры КР ППГ для четырех значений молекулярной массы.

Материал и методы исследования

Экспериментальная установка включала лазер Sapphire SP 532 (Coherent Inc., США) с длиной волны излучения 532 нм и выходной мощностью 150 мВт, двойной монохроматор U1000 (Jobin Yvon, Франция), охлаждаемый ФЭУ, работающий в режиме счета фотонов. Спектры КР ППГ и ППГ были записаны при рассеянии на 90° со спектральным разрешением 5 см^{-1} . Диаметр лазерного пучка на поверхности образца составлял 2 мм. Все спектры КР регистрировались при комнатной температуре.

Расчет структуры и спектров КР различных конформаций молекулы ППГ был осуществлен при помощи МФП на базе программного обеспечения PRIRODA [5, 6].

Исходя из результатов расчетов спектров КР нормальных алканов и полиэтиленгликолей, выполненных с использованием программы PRIRODA, было принято решение использовать негибридный функционал OLYP и базисный набор функций гауссова типа 4z.bas для данного исследования [7-9].

Результаты и обсуждение

На Рисунках 1 и 2 представлены экспериментальные спектры КР атактических ППГ с молекулярной массой от 425 до 2000 Да в диапазонах от 100 до 1800 см^{-1} и от 2600 до 3100 см^{-1} , соответственно. Один образец являлся смесью ППГ с молекулярной массой 150 Да и ППГ с молекулярной массой 425 Да в соотношении 60% и 40%. Для сравнения на рисунках приведен спектр 1,2-ППГ, который является первым членом гомологического ряда ППГ. Все образцы были жидкими при комнатной температуре.

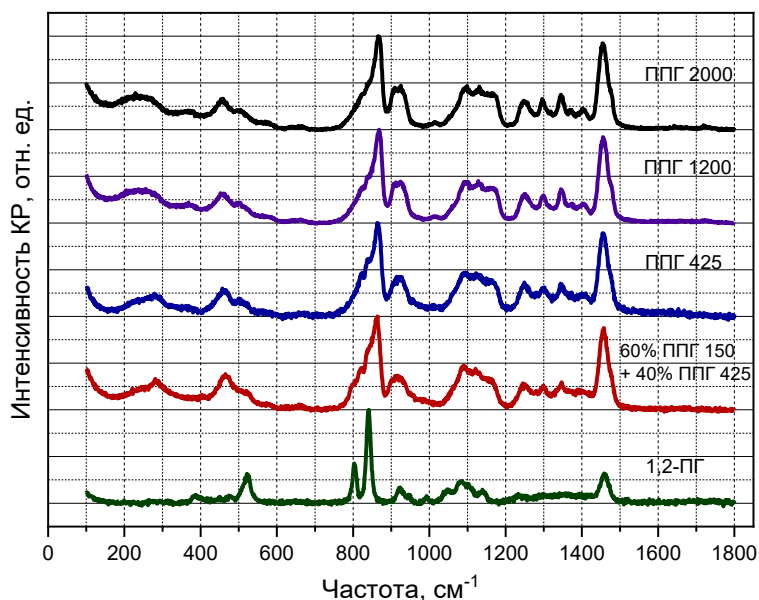


Рисунок 1. Экспериментальные спектры КР 1,2-ППГ и ППГ с различной молекулярной массой в диапазоне от 100 до 1800 см^{-1} . Для наглядности сравнения все спектры нормированы на пиковую интенсивность самой интенсивной линии в спектре

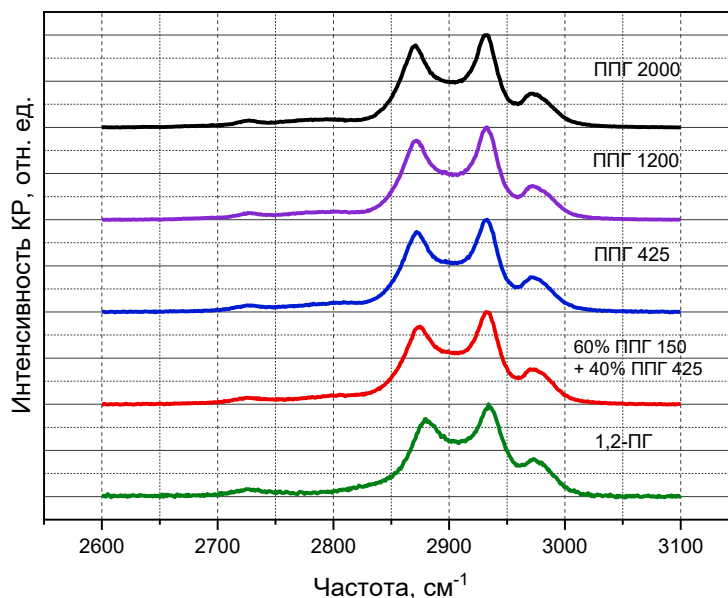


Рисунок 2. Экспериментальные спектры КР 1,2-ППГ и ППГ с различной молекулярной массой в диапазоне от 2600 до 3100 см^{-1} . Для наглядности сравнения все спектры нормированы на пиковую интенсивность самой интенсивной линии в спектре

В диапазоне от 100 до 1800 см^{-1} (Рисунок 1) экспериментальные спектры КР атактического ППГ с различной молекулярной массой оказались очень похожи. Спектр КР

1,2-ПГ и спектры ППГ имеют явно выраженные общие спектральные особенности около 500, 800, 1100 и 1450 см^{-1} . В диапазоне от 2600 до 3100 см^{-1} (Рисунок 2) спектры всех исследуемых ППГ и 1,2-ПГ практически совпали. Далее для ППГ с молекулярной массой 425 Да (ППГ 425) были проведены квантово-химические расчеты структуры и спектров КР. Молекулярной массе 425 Да соответствует ППГ с 7 мономерными звеньями. Модельная структура с 7 мономерными звеньями далее обозначена как ППГ-7 (Рисунок 3). Экспериментальный образец ППГ 425 являлся атактическим. Для 7 мономерных звеньев атактическую конфигурацию можно смоделировать разными способами, поэтому были рассчитаны структуры четырех различных атактических конфигураций.

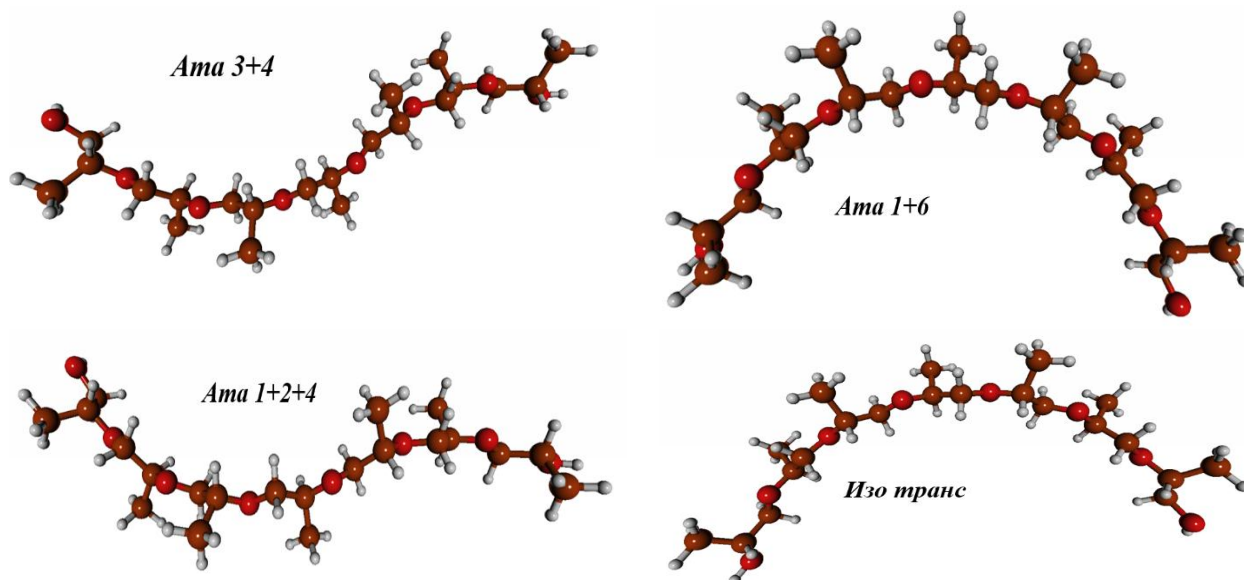


Рисунок 3. Оптимизированные структуры ППГ-7 с 7 мономерными звеньями. Обозначения: Ата – атактическая структура, Изо – изотактическая структура, атомы углерода – бордовый цвет, атомы кислорода – красный цвет, атомы водорода – серый цвет. Для атактических структур цифры обозначают число CH_3 групп, последовательно расположенных с одной стороны цепи

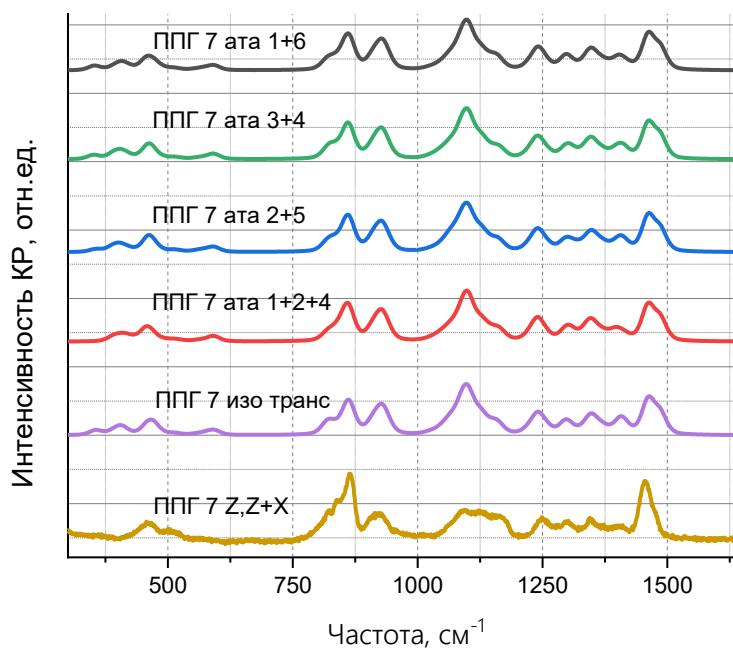


Рисунок 4. Теоретические спектры молекул ППГ-7 в различных конфигурациях и экспериментальный спектр ППГ 7 Z,Z+X (истинно неполяризованный)

Для каждой приведённой конфигурации были рассчитаны спектры КР (Рисунок 4). Для сравнения теоретических и экспериментальных спектров были смоделированы теоретические спектры с учетом реальных значений ширины линий, которые были оценены из экспериментальных спектров. При моделировании теоретических спектров значения ширины линий составляли 15 см^{-1} для диапазона $50\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ и 135 см^{-1} для диапазона $2500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Полученные спектры для различных атактических конфигураций полностью совпали друг с другом. Спектр КР изотактической конфигурации ППГ-7 также оказался очень похож на спектры атактических структур. Таким образом, показано, что для ППГ-7 различные атактические и изотактические конфигурации неразличимы в спектрах КР. В будущем планируется провести расчет для синдиотактической конфигурации ППГ-7 и более длинных молекул ППГ-7, которые могут образовывать стереорегулярные структуры, в том числе, кристаллизоваться.

Заключение

В данной работе экспериментально исследованы спектры комбинационного рассеяния (КР) полипропиленгликолей (ППГ) с различной молекулярной массой, а также 1,2-пропиленгликоля как низкомолекулярного аналога. Показано, что в диапазонах $100\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ и $2600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ спектральные профили всех образцов практически идентичны. Независимо от молекулярной массы ППГ сохраняются характерные полосы, присущие пропиленгликольному фрагменту, что свидетельствует о слабой зависимости спектров КР от длины цепи в исследованном диапазоне молекулярных масс. Для образца ППГ с молекулярной массой 425 Да были проведены квантово-химические расчёты структур и спектров КР модели ППГ-7. Рассмотрены несколько атактических конфигураций и изотактический вариант. Полученные теоретические спектры оказались практически неразличимыми как между собой, так и по сравнению с экспериментальными данными. Это указывает на то, что расположение метильных групп в коротких цепях ППГ не оказывают существенного влияния на спектральные характеристики. Результаты подтверждают, что для коротких ППГ спектры КР обладают высокой структурной устойчивостью, а различия в конформации и тактичности не проявляются в спектральных особенностях. В дальнейшем планируется исследовать синдиотактические формы и более длинные цепи, способные к стереорегулярной упаковке и кристаллизации

Список литературы:

1. Zarrintaj P., Ramsey J. D., Samadi A., Atoufi Z., Yazdi M. K., Ganjali M. R., Thomas S. Poloxamer: A versatile tri-block copolymer for biomedical applications // *Acta biomaterialia*. 2020. V. 110. P. 37-67. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.04.028>
2. Borgne A. L., Spassky N., Jun C. L., Momtaz A. ^{13}C NMR study of the tacticity of poly(propylene oxide) s prepared by polymerization with α , β , γ , δ -tetraphenylporphyrin/ AlEt_2Cl as initiator system: An example of first-order markovian statistics in ring-opening polymerization // *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*. 1988. V. 189. №3. P. 637-650. <https://doi.org/10.1002/macp.1988.021890316>
3. Schönhals A. et al. The molecular dynamics of polymers in random nanometre confined spaces investigated by relaxational and scattering techniques // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2003. V. 15. №11. P. S1139. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/11/334>
4. Brodin A., Torell L. M., Ahlström P., Wahnström G. Raman scattering from systems of linear chain molecules (poly(propylene oxide)) of different lengths: A comparison with molecular

dynamics simulations // *Philosophical Magazine B*. 1998. V. 77. №2. P. 709-716. <https://doi.org/10.1080/13642819808204998>

5. 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 // *Russian chemical bulletin*. 2005. V. 54. №3. P. 820-826. <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0329-x>

6. Laikov D. N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // *Chemical Physics Letters*. 1997. V. 281. №1-3. P. 151-156. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)01206-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01206-2)

7. Kuznetsov S. M., Novikov V. S., Sagitova E. A., Ustynyuk L. Y., Glikin A. A., Prokhorov K. A., Pashinin P. P. Raman spectra of n-pentane, n-hexane, and n-octadecane: Experimental and density functional theory (DFT) study // *Laser physics*. 2019. V. 29. №8. P. 085701. <https://doi.org/10.1088/1555-6611/ab2908>

8. 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 // *Journal of Molecular Structure*. 2020. V. 1217. P. 128331. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128331>

9. Baker J., Pulay P. Assessment of the Handy–Cohen optimized exchange density functional for organic reactions // *The Journal of chemical physics*. 2002. V. 117. №4. P. 1441-1449. <https://doi.org/10.1063/1.1485723>

References:

1. Zarrintaj, P., Ramsey, J. D., Samadi, A., Atoufi, Z., Yazdi, M. K., Ganjali, M. R., ... & Thomas, S. (2020). Poloxamer: A versatile tri-block copolymer for biomedical applications. *Acta biomaterialia*, 110, 37-67. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.04.028>

2. Borgne, A. L., Spassky, N., Jun, C. L., & Momtaz, A. (1988). ¹³C NMR study of the tacticity of poly (propylene oxide) s prepared by polymerization with α , β , γ , δ -tetraphenylporphyrin/AlEt₂Cl as initiator system: An example of first-order markovian statistics in ring-opening polymerization. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 189(3), 637-650. <https://doi.org/10.1002/macp.1988.021890316>

3. Schönals, A., Goering, H., Brzezinka, K. W., & Schick, C. (2003). The molecular dynamics of polymers in random nanometre confined spaces investigated by relaxational and scattering techniques. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(11), S1139. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/11/334>

4. Brodin, A., Torell, L. M., Ahlström, P., & Wahnström, G. (1998). Raman scattering from systems of linear chain molecules (poly (propylene oxide)) of different lengths: A comparison with molecular dynamics simulations. *Philosophical Magazine B*, 77(2), 709-716. <https://doi.org/10.1080/13642819808204998>

5. Laikov, D. N., & Ustynyuk, Y. A. (2005). PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing. *Russian chemical bulletin*, 54(3), 820-826. <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0329-x>

6. Laikov, D. N. (1997). Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. *Chemical Physics Letters*, 281(1-3), 151-156. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)01206-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01206-2)

7. Kuznetsov, S. M., Novikov, V. S., Sagitova, E. A., Ustynyuk, L. Y., Glikin, A. A., Prokhorov, K. A., ... & Pashinin, P. P. (2019). Raman spectra of n-pentane, n-hexane, and n-octadecane: Experimental and density functional theory (DFT) study. *Laser physics*, 29(8), 085701. <https://doi.org/10.1088/1555-6611/ab2908>

8. Kuzmin, V. V., Novikov, V. S., Ustynyuk, L. Y., Prokhorov, K. A., Sagitova, E. A., & Nikolaeva, G. Y. (2020). Raman spectra of polyethylene glycols: Comparative experimental and DFT study. *Journal of Molecular Structure*, 1217, 128331. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128331>

9. Baker, J., & Pulay, P. (2002). Assessment of the Handy–Cohen optimized exchange density functional for organic reactions. *The Journal of chemical physics*, 117(4), 1441-1449. <https://doi.org/10.1063/1.1485723>

Поступила в редакцию
01.11.2025 г.

Принята к публикации
11.11.2025 г.

Ссылка для цитирования:

Сёмин А. М., Козлова Л. Ю., Новиков В. С. Анализ стереоконфигураций полипропиленгликолей с различной молекулярной массой методами КР-спектроскопии и квантово-химического моделирования // Бюллетень науки и практики. 2025. Т. 11. №12. С. 42-49. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/121/05>

Cite as (APA):

Semin, A., Kozlova, L., & Novikov, V. (2025). Analysis of Stereoconfigurations of Poly(Propylene Glycol)s with Different Molecular Weights by Methods of Raman Spectroscopy and Quantum-Chemical Modeling. *Bulletin of Science and Practice*, 11(12), 42-49. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/121/05>