

## Квантовохимическое исследование структуры и колебательного спектра комплекса олигомера полиэтиленгликоля ПЭГ5 с ионной парой KCl

С. Д. Демухамедова<sup>1,\*</sup>, З. И. Гаджиев<sup>1,†</sup>, И. Н. Алиева<sup>2,‡</sup>, Н. М. Годжаев<sup>1,§</sup>

<sup>1</sup>Институт Проблем физики, Бакинский Государственный

Университет. Азербайджан, AZ-1148, Баку, ул. З.Халилова, д. 23

<sup>2</sup>Бакинский Государственный Университет. Азербайджан, AZ-1148, Баку, ул. З.Халилова, д. 23

(Статья поступила 07.03.2018; Подписана в печать 06.06.2018)

В работе квантово-химическим *ab initio* методом Хартри-Фока с использованием базиса 6-31+G проведен расчет пространственной и электронной структуры комплекса олигомера полиэтиленгликоля ПЭГ5, состоящего из пяти повторяющихся звеньев, с ионной парой KCl. Проведен сравнительный анализ структурных и энергетических изменений, происходящих при образовании комплекса ПЭГ5+KCl с ранее исследованными нами комплексами ПЭГ5 с атомами калия, натрия, хлора и ионной парой NaCl. Исследованные модели комплексов получены в результате предварительного моделирования на основе расчетов, проведенных методом молекулярной динамики. Проведен расчет энергетических и геометрических параметров комплексов, проанализированы основные структурные перестройки и изменения в электронной структуре при образовании всех исследованных нами комплексов олигомеров полиэтиленгликоля ПЭГ5. Расчет подтвердил, что стабилизация таких комплексов обеспечивается за счет формирования координирующих взаимодействий катионов калия или натрия с атомами кислорода, а аниона хлора — с концевыми водородами полиэтиленгликолевой цепочки. Теоретические колебательные спектры комплекса ПЭГ5+KCl исследованы методом HF с базисом 6-31+G. Теоретическая интерпретация полученного теоретического колебательного спектра по распределению потенциальной энергии по колебательным координатам произведена с использованием программы VEDA-4.

PACS: 31.15.A-, 31.15.-p

УДК: 542.8:544.14; 542.8:539.19

Ключевые слова: олигомеры, полиэтиленгликоль, комплекс, квантово-химические расчеты, пространственная и электронная структура, колебательный спектр.

### ВВЕДЕНИЕ

Методы молекулярного моделирования и вычислительной квантовой химии позволяют ответить на многие вопросы, недоступные экспериментальным методам исследования и поэтому широко используются для исследования свойств отдельных молекул и их комплексов, а также для поиска новых лекарств. Большие возможности для создания новых материалов с заранее заданными свойствами открывают полимеры, в состав которых включены наночастицы некоторых металлов, так как формирование структуры полимера с упорядоченным расположением в нем частиц другого материала позволяет существенно менять свойства исходного материала. Большое практическое значение приобретают комплексы полимеров с катионами или анионами металлов, имеющие широкий спектр возможностей при варьировании физико-химических свойств комплексов. Известно, что полиэтиленгликоль имеет обширную область применения — в машиностроении, нефтепереработке, в сельском хозяйстве, в текстильной, химической и других отраслях, используется как растворитель, стабилизатор, в качестве криопротекто-

ра проникает через мембраны живых клеток, образует связи с молекулами воды, препятствуя повреждению клеток при замораживании. С помощью ПЭГ выявляют антигены и антитела в донорской крови, проводят некоторые анализы с ДНК и белками. Особое значение приобретает полиэтиленгликоль благодаря своей способности образовывать стабильные комплексные соединения с ионами щелочных металлов, имеющие широкий спектр практического применения [1,2]. Благодаря своей нетоксичности и безопасности для человека ПЭГ и его различные комплексы приобрели большую роль в медицине. Особое внимание к комплексам ПЭГ появилось после работ, в которых было показано изменение иммунологических свойств бычьего сывороточного альбумина (БСА) ковалентным присоединением к нему ПЭГ [3] и продемонстрировано слияние ПЭГ с *E.coli* L-аспарагиназой, противораковым ферментом [4], на основе которого создан препарат Oncaspar. Большое количество работ в области соединений ПЭГ с малыми молекулами лекарственного средства для создания противоопухолевых препаратов и предложенные потенциальные применения их в качестве транспортных средств к белкам рассмотрены в обзоре [5]. Установлено [6], что олигомеры ПЭГ являются эффективными растворителями для ионного обмена  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Co^{2+}$  в цеолитах и слоистых оксидах. Синтез нового класса флуоресцентных катионных ПЭГ [7] демонстрирует усиление клеточного связывания *in vitro* и представляет интерес для невирусных приложений доставки генов. Образование экранирую-

\*E-mail: svetlanabest@mail.ru

†E-mail: gadjiev\_zahid@mail.ru

‡E-mail: iradanur@gmail.com

§E-mail: nqocayev@beu.edu.az

щей оболочки ПЭГ вокруг пептида в воде обусловлено главным образом сильными взаимодействиями ПЭГ с заряженными остатками, особенно с LYS, и гидрофобными остатками. Аналогичный механизм конъюгации ПЭГ стабилизирует альфа-спирали [8].

Интерес к синтезу новых перспективных соединений на основе комплексов с ПЭГ не угасает. В работе [9] исследовано влияние гликолей и солей щелочных металлов для синтеза циклических карбонатов с использованием в качестве экономного катализатора комплекса тетраэтиленгликоля с йодистым калием (KI). В работе [10] показано в экспериментах на мышах, что суперпарамагнитные наночастицы оксида железа SPiO с ПЭГ обеспечивают стабильность и постоянный внутрисосудистый сигнал в КТ и МРТ, оценены вариации покрытия ПЭГ и возможности создания количественной визуализации моделей сердечно-сосудистых заболеваний и опухолей.

Понятно, что необходимо всестороннее изучение механизма комплексообразования полиэфигов. Еще в 1993 г. был сделан систематический обзор [11] исследований комплексов полиэфигов различной длины цепей с ионами металлов. Автор пришел к выводу, что для понимания фундаментальных аспектов комплексообразования ПЭГ необходимо использовать теоретический расчет и спектроскопические измерения. Комплексы полиэфигов с ионами металлов в растворах были изучены различными методами. С помощью метода ЯМР установлено, что центрами связывания ионов металлов являются кислороды комплексов [12,13]. В работе [14] представлены исследования молекулярной механики различных конформаций 18-краун-6 и его щелочно-катионных комплексов. Обнаружено, что энергия взаимодействия  $H_2O$  с  $Na^+$  и  $K^+$  комплексами 18-краун-6 экранирует катионы от  $H_2O$  и транспортирует их через гидрофобные среды.

В те же годы группа Казанского К. С. методом ЯМР  $+^{23}Na$  исследовала координацию ряда органических окислов с ионом Na и показала, что ПЭГ обладает существенно более высокой комплексообразующей способностью по отношению к  $Na^+$ , чем мономерные  $\alpha$ -окиси [15]. Продолжая изучать донорно-акцепторные взаимодействия при анионной полимеризации окиси этилена, авторы наблюдали выраженные эффекты автосольватации при координации иона щелочного металла с полимером [16]. Эти взаимодействия были промоделированы квантовохимическими расчетами методами CNDO/2 и CNDO/BW [17], рассчитана геометрия, заряды и полная энергия анионов  $CH_3(OCH_2CH_2)_nO^-$  с  $Na^+$  при  $n \leq 3$ . Моделирование показало, что циклические структуры значительно выгоднее линейных. В работе [18] методами ЯМР, кондуктомерии и вискозиметрии был исследован механизм комплексообразования ионов  $Na^+$  с ПЭГ. Показано, что в образующихся комплексах в координационную сферу катиона входят несколько атомов кислорода одной цепи, образуя комплексы высокой прочности. Впервые приведены количественные

данные, характеризующие способность ПЭГ связывать катионы. Авторы сделали вывод, что механизм комплексообразования определяет конформационная зависимость атомов кислорода цепи, приводящая к тому, что связывание одного из них практически однозначно означает связывание соседнего и т.д., подобно кооперативному связыванию в протеинах, а преимущество комплексообразования полимерной цепочки перед мономером определили полиидентатностью и способностью к кооперативным взаимодействиям.

Масс-спектрометрическими и теоретическими методами [19,20] показано, что цепочки полиэфигов изгибаются вокруг ионов щелочных металлов, формируя структуру, похожую на кольцо краун-эфиров, в которой атомы кислорода обращены к иону. Цепочка ПЭГ с ионом  $Na^+$  состоит из 5 атомов кислорода, при удлинении цепочки концевые атомы кислорода могут располагаться над плоскостью [19]. Описано хелатирование иона двумя концевыми OH-группами [20]. Моделирование взаимодействия ПЭГ с ионами щелочных металлов методом молекулярной динамики [21] дает аналогичные результаты. Структура ПЭГ с различными щелочными металлами была экспериментально изучена методами рентгеновской и нейтронной дифракции [22] и спектроскопии [23]. Методами ЯМР и ИК спектроскопии исследованы растворы этиленгликоля и полиэтиленгликолей [24,25], комплекса ПЭГ с Ca и  $MgCl$  [26], комплексы ПЭГ в присутствии солей щелочных металлов [27] и с тетраиодистым оловом [28]. В работе [29] синтезированы наночастицы серебра покрытые полиэтиленгликолем, полученные комплексы охарактеризованы методами рентгеновской дифракции и ИК.

Большое число работ [30–37] посвящено масс-спектрометрическим методам исследования структуры комплексов полиэфигов с ионами щелочных металлов и моделированию их взаимодействий методом молекулярной механики. В работе [37] впервые экспериментально наблюдали стабильный газофазный комплекс олигомера ПЭГ-400 с анионом  $Cl^-$  и методом молекулярной динамики моделировали комплекс ПЭГ+ $Cl^-$ , а также комплекс ПЭГ+Na с недалеко расположенным анионом хлора. Конфигурация спиральной цепи ПЭГ в комплексах с анионом «инвертируется» по сравнению с конфигурацией в ее комплексах с катионами, то есть атомы водорода цепи обращаются к аниону  $Cl^-$ , а эфирные кислороды обращены наружу.

В работе [38] для изучения структуры и энергетических параметров ПЭГ с ионами щелочных металлов  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $Cs^+$  был использован квантово-химический метод функционала плотности DFT. Количество атомов O в самой внутренней раковине принималось равным 5, 6, 7 и 11. Энергия связи катиона с олигомером увеличивается до степени полимеризации приблизительно 10, где она выравнивается для каждого иона щелочного металла, указывая, что это — приблизительно предел размера олигомера, который может находиться под влиянием этих щелочных кати-

онов. Геометрические параметры сравнивались с данными рентгеновской и нейтронной дифракции.

Ранее нами методами молекулярной динамики и квантовой химии были исследованы пространственные и электронные структуры комплексов олигомеров полиэтиленгликоля ПЭГ4 и ПЭГ5 с атомами натрия, хлора и калия [39–41], а также комплексы ПЭГ4 и ПЭГ5 с ионной парой NaCl [42–44] и ПЭГ4 с ионной парой KCl [45]. В данной работе проведено теоретическое моделирование и квантово-химический расчет структуры и колебательного спектра комплекса олигомера полиэтиленгликоля ПЭГ5 с ионной парой KCl, а также сравнение полученного комплекса ПЭГ5+KCl с ранее изученными нами комплексами ПЭГ5.

## 1. МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Для исследования свойств отдельных молекул и их комплексов в настоящее время широко используются методы молекулярного моделирования и вычислительной квантовой химии. С помощью квантово-химических расчетов проводится количественная оценка структурных и спектральных параметров, рассматривается распределение электронной плотности.

Для создания модели комплекса ПЭГ5+KCl на первом этапе расчета нами использовался метод молекулярной динамики. К середине развернутой модели олигомера полиэтиленгликоля, состоящей из пяти повторяющихся звеньев ПЭГ5 и включающей шесть атомов кислорода, на расстоянии ван-дер-ваальсовских контактов была размещена ионная пара KCl. В процессе оптимизации методом молекулярной динамики за счет взаимодействия атомов кислорода и водорода полиэтиленгликолевой цепочки с ионной парой KCl, полиэтиленгликолевая цепочка закручивается вокруг ионной пары, что приводит к образованию комплекса ПЭГ5+KCl. Этот метод, использующий силовое поле атом-атомного потенциала, позволяет изучить конформационную подвижность комплекса, наблюдая детальную микроскопическую картину внутренней тепловой подвижности образующегося комплекса. В результате расчета была установлена наиболее стабильная конформация полученного комплекса полиэтиленгликоля с ионной парой KCl, которая в дальнейшем была исследована неэмпирическим методом квантовой химии HF. В отличие от молекулярно-механических и полупэмпирических методов, неэмпирический метод не требует для проведения расчетов знания каких-либо эмпирических параметров, и при корректном использовании дает большую надежность оценки свойств химических соединений [46]. Современные компьютерные программы, включающие неэмпирические методы расчета, содержат базисные наборы орбиталей гауссова типа с различным числом функций, аппроксимирующих атомные орбитали (АО) [47]. Увеличение гибкости АО достигается использованием валентно-расщепленных базисных наборов. Наибольшее распро-

странение получил базис 6-31G, орбитали остова в котором составлены из шести гауссовых функций, а валентные орбитали разделены на две составляющие — компактную, состоящую из трех гауссовых функций и диффузную, которая представлена одной гауссовой функцией. В валентно-расщепленном базисе 6-31G учтено сжатие валентных орбиталей [48]. Базис 6-31+G означает, что для каждого тяжелого атома (исключение H) добавлены диффузные 1s- и 3p-функции. Базисные наборы с диффузными функциями используются для более точного описания анионов и систем с неподеленными электронными парами, что позволяет более точно описывать поведение электронов на больших расстояниях от ядра.

Полученная в результате оптимизации методом молекулярной динамики модель комплекса выбиралась в качестве исходной для проведения квантовохимического расчета в рамках приближения метода самосогласованного поля (ССП) Хартри–Фока (HF) в базисе 6-31+G(d) с использованием программного комплекса GAUSSIAN-09. В оптических спектрах молекул содержится вся информация, которую можно получить, решая соответствующее уравнение Шредингера. Поэтому результаты теоретических расчетов молекулярных спектров дают наилучшую базу для контроля качества всех важнейших этапов квантово-химических вычислений [49]. Следует заметить, что вычисленные в рамках метода Хартри–Фока частоты нормальных колебаний довольно плохо согласуются с экспериментальными частотами поглощения. Ошибка может составлять  $100\text{ см}^{-1}$  и более. Основная причина отклонений — негармонический характер колебаний вблизи минимума поверхности потенциальной энергии. Тем не менее, такой расчет очень полезен, так как позволяет проанализировать структуру спектра и понять причину изменений в нем при изменении химической природы молекулы. Для сравнения теоретических спектров с экспериментальными нужно использовать масштабирующие множители.

На основе проведенных квантово-химических расчетов нами были получены геометрические, энергетические и электронные параметры комплекса ПЭГ5+KCl. После оптимизации структуры тем же методом HF в базисе 6-31+G(d) в том же пакете программ Gaussian-09 нами рассчитан теоретический колебательный спектр поглощения комплекса ПЭГ5+KCl, получены частоты и интенсивности колебательных полос и построен теоретический спектр поглощения этого комплекса. Для более точной интерпретации полученного теоретического спектра поглощения был проведен анализ распределения потенциальной энергии по колебательным координатам с помощью программы VEDA-4 [50–52].



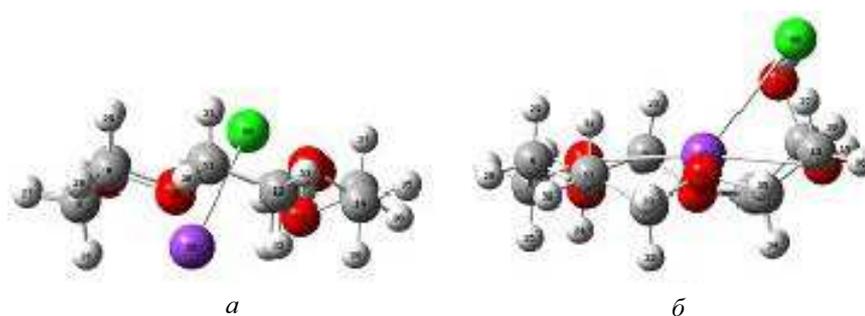


Рис. 2: Модели ПЭГ5+KCl в профиль: *a* — после молекулярной динамики; *b* — после оптимизации *ab initio* HF

лагают атом хлора практически на одинаковом расстоянии ( $\sim 2.4 \text{ \AA}$ ) от атомов водорода  $H_{17}$  и  $H_{38}$ . Длина связи ионной пары K–Cl после оптимизации методом HF становится равной  $3.07 \text{ \AA}$ .

На рис. 2 приведены модели комплекса ПЭГ5+KCl после молекулярной динамики (*a*) и после оптимизации методом HF (*b*) в профиль. Как видно, после молекулярной динамики, ионная пара KCl располагается практически посередине комплекса так, что атомы калия и хлора оказываются по разные стороны от плоскости полости (рис. 2,*a*). Дальнейшая оптимизация структуры методом HF приподнимает ионную пару так, что атом калия располагается в плоскости полости ближе к концевым атомам кислорода, а атом хлора парит над полостью комплекса. Благодаря взаимодействию атома хлора с концевыми водородами цепочки ПЭГ5 концевая группа  $O_1H_{17}$  также приподнимается вверх, выходя из плоскости полости (рис. 2,*b*).

Проведем сравнение изменений, происходящие при оптимизации методом HF в других изученных нами комплексах ПЭГ5 по сравнению с чистым ПЭГ5. При образовании всех комплексов ПЭГ5 концевая группа  $O_{16}H_{38}$  разворачивается таким образом, что уменьшается расстояние между соседними несвязанными атомами кислорода  $O_{13} \div O_{16}$  ( $\sim 0.8 \text{ \AA}$  в комплексах с K, Cl и  $\sim 0.7 \text{ \AA}$  в комплексах с Na и NaCl).

В комплексе ПЭГ5+NaCl в отличие от комплекса ПЭГ5+KCl концевые атомы кислорода  $O_1 \div O_{16}$  сближаются, полость становится более замкнутой, что приводит к большему обхвату цепочкой ПЭГ5 ионной пары NaCl. Атом натрия приближается к внутренним кислородам полости, отдаляясь от концевого кислорода  $O_{16}$ . Взаимодействие атомов O с Na приводит к сближению противоположащих в полости атомов кислорода и полость становится более узкой. Сильное взаимодействие атома водорода  $H_{38}$  с атомом хлора приводит к выходу структурной группы  $O_{16}H_{38}$  из плоскости комплекса и ее развороту в сторону атома хлора. Образование комплекса ПЭГ5+Na сопровождается аналогичными изменениями.

В комплексе ПЭГ5+Cl наибольшие изменения претерпевает разворот концевого атома кислорода  $O_{16}$ , приближающегося к внутренним кислородам  $O_7$  и  $O_{10}$  соответственно на  $2.16 \text{ \AA}$  и  $1.46 \text{ \AA}$ . В комплексе

ПЭГ5+K концевые атомы кислорода  $O_1$  и  $O_{16}$  сближаются на  $0.13 \text{ \AA}$ . Структура полости ПЭГ5 сужается ( $O_1$  приближается к  $O_7$ ,  $O_{10}$  и  $O_{13}$  на  $0.45 \text{ \AA}$ ,  $0.55 \text{ \AA}$  и  $1.27 \text{ \AA}$  соответственно) и удлиняется ( $O_{16}$  отдаляется от  $O_4$  на  $0.42 \text{ \AA}$ ). Атом калия настолько сближается с атомом кислорода  $O_1$ , что образуется координационная связь  $KO_1$ .

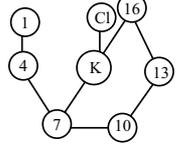
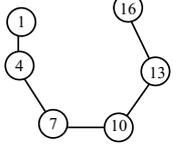
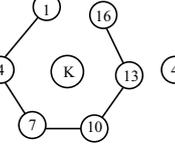
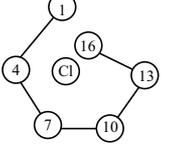
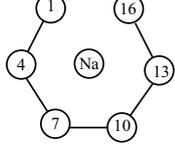
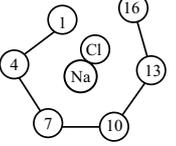
Результаты, полученные нами при анализе структур комплексов ПЭГ5 с атомами натрия, калия, хлора и ионными парами NaCl и KCl находятся в согласии с работами [38,37].

В табл. 2 приведены заряды на атомах комплекса ПЭГ5 с ионной парой KCl и для сравнения — заряды на атомах чистого ПЭГ5 и его комплексов с атомами калия, хлора, натрия и ионной парой NaCl.

При образовании комплексов ПЭГ5 с атомами калия и натрия (табл. 4) наблюдается незначительное перераспределение зарядов. Наибольшие изменения касаются понижения зарядов на одних и тех же атомах углерода  $C_5$ ,  $C_9$  и  $C_3$  и кислорода  $O_7$  и  $O_{10}$ , не превышающие  $0.04$  ед. заряда. При образовании комплекса ПЭГ5+Cl изменения в зарядовом распределении практически отсутствуют, что объясняется расположением атома хлора не в полости ПЭГ5, а над полостью на определенном расстоянии от полиэтиленгликолевой цепочки.

Образование комплексов ПЭГ5 с ионными парами KCl и NaCl приводит к очень существенному зарядовому перераспределению — заряды на всех атомах углерода поменяли знак на противоположный и стали электроотрицательными. Наибольшие изменения ( $\sim 0.4$  ед. заряда) в обоих комплексах наблюдаются на атоме углерода  $C_5$  и на атоме  $C_{15}$  в комплексе ПЭГ5+KCl. Концевые атомы кислорода  $O_1$  и  $O_{16}$  в обоих комплексах приобрели большой отрицательный заряд —  $O_1$  ( $-0.787$  и  $-0.939$ ),  $O_{16}$  ( $-0.798$  и  $-0.834$ ) соответственно в комплексах ПЭГ5+KCl и ПЭГ5+NaCl. У внутренних атомов кислорода в обоих комплексах заряды повысились ( $\sim 0.2$  единиц заряда на атомах  $O_4$  и  $O_{13}$  и  $\sim 0.14$  единиц заряда на атомах  $O_7$  и на  $O_{10}$ ). Все эти зарядовые изменения произошли благодаря взаимодействию атомов полиэтиленгликолевой цепочки с ионными парами. Надо отметить, что в комплексах ПЭГ5+K и ПЭГ5+Na на атомах калия

Таблица I: Межатомные расстояния, Å

ПЭГ5+KCl			ПЭГ5		ПЭГ5+K		ПЭГ5 +Cl		ПЭГ5+Na		ПЭГ5+NaCl	
												
Атомы	МД	HF	HF	HF	HF	Атомы	HF	HF				
O <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>	2.89	2.89	2.69	2.74	2.85	O <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>	2.74	2.69				
O <sub>4</sub> -O <sub>7</sub>	2.94	2.88	2.83	2.79	2.93	O <sub>4</sub> -O <sub>7</sub>	2.71	2.61				
O <sub>7</sub> -O <sub>10</sub>	2.89	2.83	2.82	2.80	2.89	O <sub>7</sub> -O <sub>10</sub>	2.73	2.76				
O <sub>10</sub> -O <sub>13</sub>	2.77	2.83	2.85	2.84	2.77	O <sub>10</sub> -O <sub>13</sub>	2.85	2.80				
O <sub>13</sub> -O <sub>16</sub>	2.77	2.84	3.60	2.82	2.78	O <sub>13</sub> -O <sub>16</sub>	2.90	2.92				
O <sub>1</sub> -O <sub>7</sub>	5.08	4.82	5.06	4.61	4.99	O <sub>1</sub> -O <sub>7</sub>	4.38	4.45				
O <sub>1</sub> -O <sub>10</sub>	6.16	6.66	5.65	5.10	6.02	O <sub>1</sub> -O <sub>10</sub>	4.18	4.48				
O <sub>1</sub> -O <sub>13</sub>	5.30	6.74	5.70	4.43	5.30	O <sub>1</sub> -O <sub>13</sub>	3.35	3.65				
O <sub>1</sub> -O <sub>16</sub>	2.88	5.25	2.99	2.86	2.90	O <sub>1</sub> -O <sub>16</sub>	2.80	2.76				
O <sub>16</sub> -O <sub>10</sub>	3.75	4.91	5.01	4.97	3.55	O <sub>16</sub> -O <sub>10</sub>	5.09	4.25				
O <sub>16</sub> -O <sub>7</sub>	3.96	5.66	5.97	5.84	3.81	O <sub>16</sub> -O <sub>7</sub>	5.96	4.93				
O <sub>16</sub> -O <sub>4</sub>	3.58	5.03	4.73	5.15	3.56	O <sub>16</sub> -O <sub>4</sub>	5.06	4.44				
O <sub>4</sub> -O <sub>13</sub>	5.73	5.72	5.91	5.54	5.84	O <sub>4</sub> -O <sub>13</sub>	5.11	4.86				
O <sub>7</sub> -O <sub>13</sub>	4.70	4.86	5.32	4.93	4.78	O <sub>7</sub> -O <sub>13</sub>	4.89	5.74				
O <sub>4</sub> -O <sub>10</sub>	5.16	4.88	5.16	4.64	5.15	O <sub>4</sub> -O <sub>10</sub>	4.25	4.95				
K-O <sub>1</sub>	4.33	4.03		2.74		Na-O <sub>1</sub>	2.49	2.44				
K-O <sub>4</sub>	3.15	2.93		3.16		Na-O <sub>4</sub>	2.71	2.39				
K-O <sub>7</sub>	2.20	2.82		2.96		Na-O <sub>7</sub>	2.56	2.69				
K-O <sub>10</sub>	2.51	2.94		2.97		Na-O <sub>10</sub>	2.45	2.40				
K-O <sub>13</sub>	3.57	2.90		2.96		Na-O <sub>13</sub>	2.81	2.61				
K-O <sub>16</sub>	2.35	2.85		3.01		Na-O <sub>16</sub>	3.41	3.11				
Cl-O <sub>1</sub>	2.32	3.28			4.58	Cl-O <sub>1</sub>		4.25				
Cl-O <sub>16</sub>	2.29	3.20			2.94	Cl-O <sub>16</sub>		3.19				
Cl-H <sub>17</sub>	1.82	2.38			3.83	Cl-H <sub>17</sub>		3.87				
Cl-H <sub>38</sub>	2.07	2.35			3.36	Cl-H <sub>38</sub>		2.31				
K-Cl	3.02	3.07			-	Na-Cl		2.67				
						Cl-H <sub>25</sub>		2.98				
						Cl-H <sub>35</sub>		3.14				

и натрия наблюдался небольшой отрицательный заряд (-0.186 и -0.241 соответственно), а в комплексе ПЭГ5+Cl у хлора величина заряда составляла всего (-0.017 ед. заряда).

При образовании ионных пар KCl и NaCl атомы калия и натрия отдают электронную плотность атому хлора и между образовавшимися ионами K<sup>+</sup> или Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> возникают силы электростатического притяжения, в результате чего образуется ионная связь. Поэтому в образовавшихся комплексах ПЭГ5+KCl и ПЭГ5+NaCl у калия и натрия наблюдается большой положительный заряд (0.795 и 0.633), а у хлора — большой отрицательный заряд (-0.826 и -0.758).

В табл. 3 приведены энергетические параметры и ди-

польные моменты ПЭГ5 и его комплексов по результатам расчета метода HF.

Как следует из результатов расчета (табл. 3), при захвате олигомером ПЭГ5 атомов калия, натрия или хлора энергия образованных комплексов ПЭГ5+K, ПЭГ5+Na и ПЭГ5+Cl по сравнению с чистым олигомером ПЭГ5 уменьшается соответственно на 599, 162 и 459 ат.ед. Таким образом, процесс образования комплекса с атомом калия оказывается энергетически более выгодным, а величина дипольного момента комплексов свидетельствует о большей компактности структуры комплекса ПЭГ5+Cl.

При образовании комплекса ПЭГ5+NaCl полная энергия понижается и он оказывается энергетически

Таблица II: Заряды на атомах в оптимизированных комплексах ПЭГ5

Атом	ПЭГ5	ПЭГ5+К	ПЭГ5+Cl	ПЭГ5+KCl	Атом	ПЭГ+Na	ПЭГ5+NaCl
O <sub>1</sub>	-0.687	-0.660	-0.686	-0.787	O <sub>1</sub>	-0.687	-0.939
C <sub>2</sub>	0.113	0.099	0.112	-0.179	C <sub>2</sub>	0.109	-0.196
C <sub>3</sub>	0.107	0.096	0.106	-0.010	C <sub>3</sub>	0.080	-0.069
O <sub>4</sub>	-0.643	-0.650	-0.644	-0.457	O <sub>4</sub>	-0.652	-0.449
C <sub>5</sub>	0.126	0.091	0.126	-0.259	C <sub>5</sub>	0.083	-0.240
C <sub>6</sub>	0.116	0.115	0.115	-0.109	C <sub>6</sub>	0.123	-0.098
O <sub>7</sub>	-0.637	-0.654	-0.638	-0.498	O <sub>7</sub>	-0.655	-0.512
C <sub>8</sub>	0.117	0.118	0.116	-0.133	C <sub>8</sub>	0.122	-0.089
C <sub>9</sub>	0.119	0.087	0.118	-0.147	C <sub>9</sub>	0.087	-0.100
O <sub>10</sub>	-0.639	-0.659	-0.642	-0.488	O <sub>10</sub>	-0.674	-0.503
C <sub>11</sub>	0.116	0.095	0.116	-0.097	C <sub>11</sub>	0.102	-0.196
C <sub>12</sub>	0.118	0.111	0.116	-0.163	C <sub>12</sub>	0.108	-0.015
O <sub>13</sub>	-0.654	-0.654	-0.656	-0.483	O <sub>13</sub>	-0.644	-0.461
C <sub>14</sub>	0.101	0.110	0.098	-0.001	C <sub>14</sub>	0.104	-0.127
C <sub>15</sub>	0.107	0.087	0.104	-0.268	C <sub>15</sub>	0.098	-0.192
O <sub>16</sub>	-0.675	-0.668	-0.681	-0.798	O <sub>16</sub>	-0.668	-0.834
K		-0.186		0.795	Na	-0.241	0.633
Cl			-0.017	-0.826	Cl		-0.758

Таблица III: Энергетические параметры и дипольные моменты ПЭГ5 и его комплексов

Энергия и дипольный момент	ПЭГ5	ПЭГ5+Na	ПЭГ5+К	ПЭГ5+Cl	ПЭГ5+NaCl	ПЭГ5+KCl
Полная энергия (RHF*, а.е.)	-840.636	-1002.493	-1439.773	-1300.087	-1462.087	-1899.358
Дипольный момент (Дебай)	4.298	8.004	11.864	4.272	6.780	12.491

\*ограниченный метод Хартри-Фока

более выгодным, чем чистый олигомер ПЭГ5 и его комплексы с изолированными атомами натрия, хлора и калия. Образование комплекса ПЭГ5 с ионной парой KCl приводит к еще большему понижению полной энергии комплекса. Комплекс ПЭГ5+KCl оказывается энергетически самым выгодным из всех исследованных нами комплексов ПЭГ5. Дипольный момент комплекса ПЭГ5+NaCl оказывается на 5.7 D ниже дипольного момента комплекса ПЭГ5+KCl. Структура полости ПЭГ5+NaCl становится самой компактной из всех рассмотренных комплексов.

В табл. 4 приведены значения энергии НОМО и LUMO орбиталей чистого олигомера полиэтиленгликоля ПЭГ5 и для  $\alpha$ -орбиталей его комплексов с атомами натрия Na, калия K, хлора Cl и с ионными парами NaCl и KCl, рассчитанные методом HF/6-31G.

Энергетическая щель между НОМО и LUMO орбиталями при образовании комплексов ПЭГ5 с атомом хлора практически не меняется, при образовании комплекса с атомом калия уменьшается на 0.27899 ат. ед., приблизительно также — на 0.30003 и 0.29095 ат. ед. — она уменьшается при образовании комплексов с ион-

ными парами KCl и NaCl, а при образовании комплекса с атомом натрия уменьшается на 0.45073 ат. ед. Исходя из этих результатов легче всего диссоциируется комплекс ПЭГ5+Na.

После исследования пространственной и электронной структуры комплекса ПЭГ5+KCl нами по программе Gaussian-09 был произведен квантовохимический расчет колебательного спектра этого комплекса методом HF в том же базисе 6-31+G (d).

В результате проведенного расчета нами были получены частоты и интенсивности колебательных полос и построен теоретический спектр ИК поглощения комплекса ПЭГ5+KCl, приведенный на рис. 3. На этом же рисунке для сравнения сверху приведен теоретический спектр ИК поглощения ПЭГ5. По оси абсцисс отложены частоты колебаний в  $\text{см}^{-1}$ , по оси ординат — интенсивности. На спектре каждая синяя линия — это теоретически вычисленная частота с ее интенсивностью, выраженная палочками, высота которых соответствует правой шкале расчетных дипольных интенсивностей  $D$  ( $\text{esu}^2\text{см}^2 \times 10^{40}$ ). А программа выдает расчетные значения дипольных интен-

Таблица IV: НОМО и LUMO орбитали в оптимизированных комплексах ПЭГ5

Орбитали	ПЭГ-5	ПЭГ5+Na	ПЭГ5+K	ПЭГ5+Cl	ПЭГ5+NaCl	ПЭГ5+KCl
НОМО	-0.40532	-0.09421	-0.43589	-0.40727	-0.33171	-0.33415
LUMO	0.23095	0.09133	-0.07861	0.22926	0.01361	0.00209

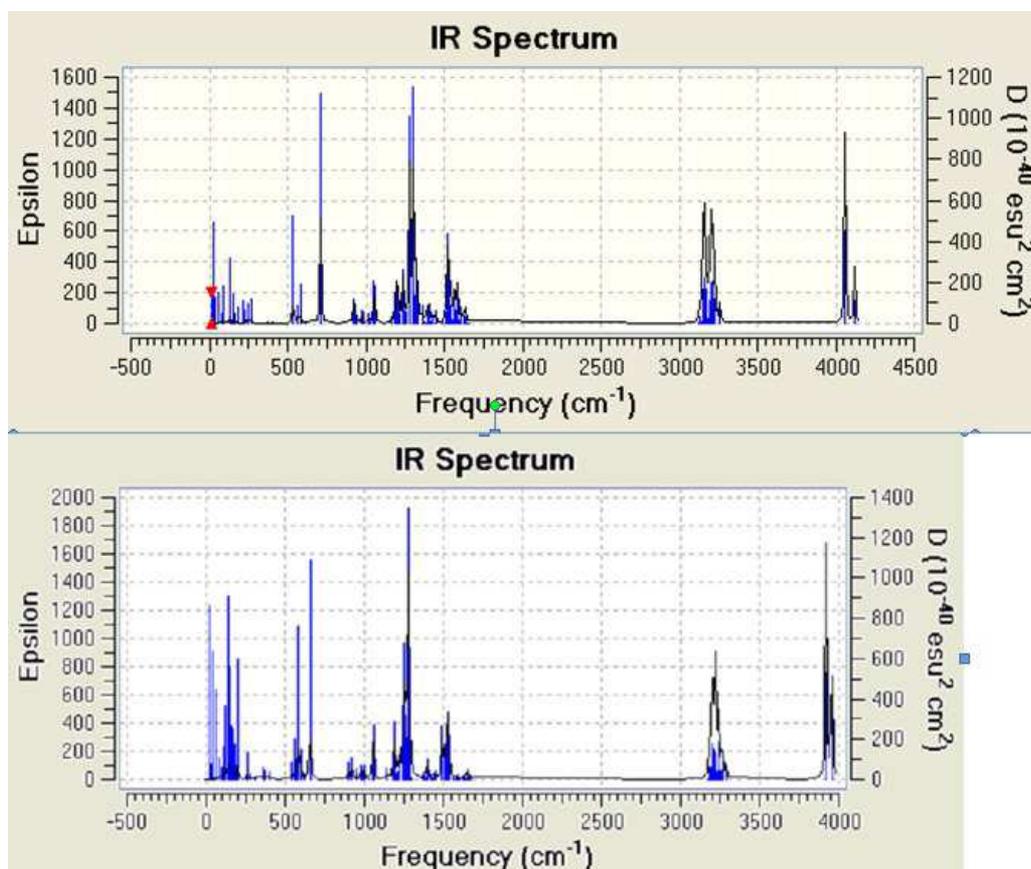


Рис. 3: Теоретический колебательный спектр комплекса ПЭГ5+KCl (снизу) и теоретический колебательный спектр ПЭГ5 (сверху)

сивностей в км/моль. Приведем связь между ними:  $D(\text{км/моль}) = 0.0002507 \times D(\text{esu}^2 \text{ см}^2 \times 10^{40}) \times \nu(\text{см}^{-1})$ , где  $\nu$  — вычисленная (немасштабируемая) частота.

Черная линия соответствует левой шкале и представляет собой спектральное распределение молярного коэффициента поглощения ( $\text{л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ). Это фактически есть теоретический ИК спектр поглощения, который строится с учетом, что любая полоса поглощения имеет определенную полуширину.

Для большей наглядности можно расширить спектр и разбить его на три области — высокочастотную область (а), самую информационную область деформационных и торсионных колебаний (б) и низкочастотную область (с), показанные на рис. 4.

Наша задача — методом теоретического исследования установить связь между наблюдаемыми в ИК спектре частотами и интегральными интенсивностями

и параметрами, характеризующими исследуемую модель молекулы. В произвольном колебании вибрируют все ядра, однако, относительные вклады разных групп колебательных координат могут количественно сильно отличаться друг от друга, что и позволяет связать наблюдаемую частоту колебания с определенными связями или валентными углами молекулы, а иногда с отдельными структурными фрагментами. Движения молекулы можно охарактеризовать с помощью распределения потенциальной энергии по естественным колебательным координатам. Исследование распределения энергии позволяет ответить на вопрос, в каких областях молекулы локализуется в наибольшей степени энергия данного колебания. Для более точной интерпретации частот нормальных колебаний полученного колебательного спектра поглощения комплекса ПЭГ5+KCl, был проведен расчет распределения потен-

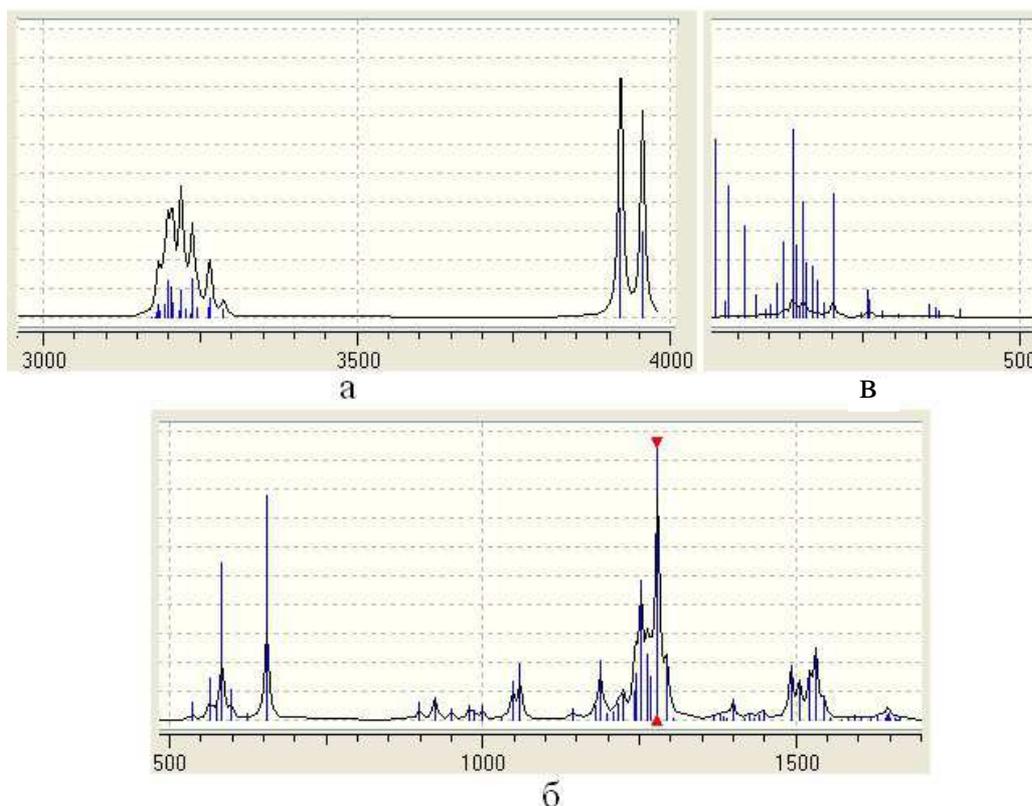


Рис. 4: Теоретический колебательный спектр комплекса ПЭГ5+KCl, разбитый на три спектральные области: *a* — высокочастотная область; *б* — область «отпечатков пальцев»; *в* — низкочастотная область

циальной энергии по колебательным координатам. Для этой цели использована программа VEDA-4 [48–50], которая в качестве входных данных берет расчетные файлы программы Gaussian-09.

Анализ распределения потенциальной энергии колебаний по внутренним колебательным координатам показывает, что потенциальная энергия высокочастотных колебаний комплекса ПЭГ5+KCl, лежащих в интервале частот  $3956 \div 3174 \text{ см}^{-1}$  сосредоточена в чисто валентных колебательных координатах растяжения связей OH и CH. Наиболее интенсивные полосы поглощения  $3956 \text{ см}^{-1}$  и  $3921 \text{ см}^{-1}$  соответствуют характеристическим валентным колебаниям концевых связей  $\text{O}_1\text{H}_{17}$  и  $\text{O}_{16}\text{H}_{38}$  полиэтиленгликолевой цепочки ПЭГ5. Интенсивность этих полос поглощения  $\sim 409$  и  $523 \text{ км/моль}$  соответственно. Область  $3288 \div 3174 \text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям различных CH связей комплекса. Наиболее интенсивными в этой области являются полосы  $3238 \text{ см}^{-1}$  с интенсивностью ( $\sim 150$ ),  $3198$  ( $\sim 140$ ),  $3205$  ( $\sim 120$ ) и  $3219 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 100$ ), а также полосы поглощения  $3266$  и  $3220$  ( $\sim 80$ ),  $3207$  ( $\sim 60$ ),  $3192$  и  $3184 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 50$ ). Все расчетные значения интенсивностей, приведенные в скобках здесь и дальше по тексту, даны в км/моль. Область  $1667 \div 1643 \text{ см}^{-1}$  соответствует характеристическим деформационным колебаниям валентных углов HCH. Это мало интенсивные полосы, самые интен-

сивные из которых  $1648$  и  $1645 \text{ см}^{-1}$  имеют интенсивность ( $\sim 12 \text{ км/моль}$ ). В области  $1593\text{--}1370 \text{ см}^{-1}$  лежат полосы поглощения, соответствующие деформационным колебаниям углов HCO, HOC и неплоским колебаниям деформации полиэтиленгликолевой цепочки HCON, HCOС и OCCO. Наиболее интенсивные полосы в этой области спектра: полоса поглощения  $1531 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 130$ ) — это неплоское торсионное колебание HCOС,  $1492 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 100$ ) — смесь деформационного колебания угла HCO и неплоских колебаний изменения двугранных углов HCOС и OCCO и полоса  $1505 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 70$ ) — смесь деформационных колебаний углов HOC и HCO и торсионного колебания HCON. Ниже наблюдаются очень интенсивные полосы поглощения  $1279 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 430$ ),  $1253 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 210$ ),  $1293$  и  $1262 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 100$ ), а также полоса  $1243 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 70$ ), соответствующая чисто валентным колебаниям связи  $\text{C}_2\text{O}_1$ . Валентные колебания CC связей расположены в области  $1217\text{--}898 \text{ см}^{-1}$ . Самая интенсивная полоса, соответствующая чисто валентным колебаниям CC связей — полоса  $1059 \text{ см}^{-1}$  ( $72$ ). Самая интенсивная полоса поглощения этой области спектра  $655 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 180$ ) появляется за счет деформационных колебаний углов, образованных атомами ионной пары (60% потенциальной энергии колебания локализовано в деформациях при колебании угла, образованного атомами  $\text{C}_1\text{H}_{38}\text{O}_{16}$  и 25% энергии в деформациях угла,

образованного атомами  $\text{H}_{38}\text{O}_{16}\text{K}$ ). Другая интенсивная полоса  $584\text{ см}^{-1}$  ( $\sim 110$ ) обязана своим появлением неплоскому колебанию НОСС (45% энергии колебания) выхода концевой атома водорода  $\text{H}_{17}$  группы  $\text{O}_1\text{H}_{17}$  из плоскости полости ПЭГ5+КСI (анимация прилагается) и деформационному колебанию угла  $\text{C}_2\text{C}_3\text{O}_4$ . Деформационные колебания валентных углов ОСС и СОС участвуют в появлении неинтенсивных полос поглощения  $624$ ,  $405$ ,  $357$  и  $248\text{ см}^{-1}$ , в полосах  $405$  и  $208\text{ см}^{-1}$  присутствуют также торсионные колебания ОССО и ССОС полости ПЭГ5. Следует отметить, что все полосы поглощения в низкочастотной области спектра (ниже  $575\text{ см}^{-1}$ ) малоинтенсивны, самые интенсивные из них  $564$ ,  $202$  и  $137\text{ см}^{-1}$  ( $\sim 30$ ).

Колебания атомов калия и хлора участвуют в появлении низкочастотных полос поглощения. Так, потенциальная энергия полосы поглощения  $202\text{ см}^{-1}$  сосредоточена в изменениях при колебании длины координационной связи  $\text{KO}_7$  (21%) и расстояния между атомами  $\text{C}_1\text{H}_{38}$  (17%). Потенциальная энергия полосы  $174\text{ см}^{-1}$  сосредоточена только в валентных колебаниях изменения расстояния между атомами  $\text{C}_1\text{H}_{38}$ , а в появлении полосы  $154\text{ см}^{-1}$  помимо колебаний  $\text{C}_1\text{H}_{38}$  (18%) принимает участие валентное колебание  $\text{KO}_7$  (11%). Полосы  $150$  и  $137\text{ см}^{-1}$  характеризуются деформационными колебаниями изменения угла  $\text{KO}_7\text{C}_8$ , хотя в появлении последней также задействованы неплоские колебания  $\text{H}_{38}\text{O}_{16}\text{KO}_7$  (12%) и  $\text{C}_{15}\text{C}_{14}\text{O}_{13}\text{C}_{12}$  (13%). Полоса  $655\text{ см}^{-1}$  характеризует колебания ионной пары (см. выше). Полоса  $102\text{ см}^{-1}$  появляется только за счет деформационного колебания изменения угла  $\text{H}_{39}\text{O}_{16}\text{K}$ . Неплоское колебание выхода связи  $\text{O}_7$  из плоскости, образованной атомами  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_8$  и  $\text{K}$  ответственно за появление полос поглощения  $170$  и  $78\text{ см}^{-1}$ . В появлении полосы  $78\text{ см}^{-1}$  принимают участие также неплоские колебания  $\text{C}_1\text{H}_{38}\text{O}_{16}\text{C}_{15}$  (14%) и ССОС, а также колебание выхода из плоскости  $\text{C}_6\text{C}_8\text{K}_{39}\text{O}_7$  (10%). Полоса  $60\text{ см}^{-1}$  характеризуется неплоскими колебаниями  $\text{C}_1\text{H}_{38}\text{O}_{16}\text{C}_{15}$  (17%) и торсионным колебанием цепочки ССОС. Энергия полосы поглощения  $35\text{ см}^{-1}$  локализована в неплоском колебании изменения двугранного угла, образованного атомами  $\text{H}_{38}\text{O}_{16}\text{KO}_7$ , а энергия полосы поглощения  $29\text{ см}^{-1}$  в торсионном колебании  $\text{KO}_7\text{C}_8\text{C}_9$  (14%).

Проведем сравнение ИК спектров чистого ПЭГ5 с комплексом ПЭГ5+КСI (рис. 3). Самые значительные изменения в спектре наблюдаются в высокочастотной области. Благодаря сильному взаимодействию катиона калия и аниона хлора ионной пары с кислоро-

дами и водородами цепочки ПЭГ частоты валентных колебаний растяжения ОН связей сильно понижаются ( $\sim 200\text{ см}^{-1}$ ). Частоты валентных колебаний связей СН групп цепочки ПЭГ меняются на порядок меньше ( $\sim 25\text{--}45\text{ см}^{-1}$ ).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный нами квантово-химический расчет пространственной и электронной структуры комплекса ПЭГ5+КСI, анализ и сравнение полученных результатов с ранее исследованными нами комплексами ПЭГ5 с атомами калия, натрия, хлора и с ионной парой NaCl подтверждает предрасположенность олигомеров полиэтиленгликоля ПЭГ5 к связыванию атомов калия, натрия или хлора, но особенно, к связыванию ионных пар KCl и NaCl, поскольку такое комплексообразование приводит к энергетической стабилизации структуры и наибольшему количеству связывающих взаимодействий отрицательно заряженных атомов кислорода и положительно заряженных атомов водорода полиэтиленгликолевой цепочки с положительно заряженными катионами натрия Na или калия K и отрицательно заряженным анионом хлора Cl.

Теоретический расчет колебательного спектра поглощения комплекса ПЭГ5+КСI и анализ распределения потенциальной энергии по колебательным координатам позволил установить природу каждой полосы поглощения колебательного спектра комплекса ПЭГ5+КСI. Сравнение теоретических спектров ПЭГ5 чистого и с ионной парой KCl позволяет судить об изменениях в ИК-спектре поглощения, связанных с образованием комплекса с ионной парой KCl. Отсутствие отрицательных частот в теоретически рассчитанном ИК-спектре поглощения подтверждает правильность проведенных квантовохимических расчетов.

Проведенный нами анализ структуры и теоретического спектра ИК поглощения комплекса ПЭГ5+КСI может оказаться полезным экспериментаторам при исследовании экспериментальных спектров поглощения комплексов полиэтиленгликолей различной длины с другими атомами, пептидами, аминокислотами или лекарственными средствами, а также исследователям, занимающимся проблемами структуры подобных комплексов при анализе межмолекулярных взаимодействий. Подобные расчеты могут оказаться полезными при разработке синтетических рецепторов, которые смогут надежно распознавать «гостя» в структуре.

- [1] *Chen J., Spear S. K., Huddleston J. G., Rogers R. D.* Green Chem. 2005. **7**, N 2. P. 64.
- [2] *Chen J., Spear S. K., Huddleston J. G., Holbrey J. D., Swatloski R. P., Rogers R. D.* Ind. End. Chem. Res. 2004. **43**, N 17. P. 5358.
- [3] *Abuchowski A., Van Es T., Palczuk N. C., Davis F. F. J.*

Biol. Chem. 1966. **252**. P. 3578.

- [4] *Abuchowski A., Kazo G. M., Verhoest C. R., Van Es T., Kafkewitz D., Nucci M. L., Viau A. T., Davis F. F.* Cancer Biochem. Biophys. 1984. **7**. P. 175.
- [5] *Greenwald R. B.* Journal of Controlled Release. 2001. **74**, (1–3). P. 159.

- [6] *Canfield G. M., Bizimis M., Lattner S. E.* Chem. Mater. 2010. **22**. P. 330.
- [7] *Chen T., Wong K. F., Fenske D. B., Palmer L. R., Cullis P. R.* Bioconjugate Chem. 2000. **11**. P. 433.
- [8] *Hamed E., Xu T., Kete S.* Biomacromolecules. 2013. **14**, N 11. P. 4053
- [9] *Kaneko S., Shirakawa S.* ACS Sustainable Chem. Eng. 2017. **5**, N 4. P. 2836.
- [10] *Khandhara A. P., Keselmanb P., Kempa S. J., Ferguson R. M., Goodwillc P. W., Conollyb S. M., Krishnand K. M.* Nanoscale. 2017. **9**, N 3. P. 1299.
- [11] *Okada T.* ANALYST. 1993. **118**. P. 959
- [12] *Liu K. J.* Macromolecules. 1968. **1**, N 4. P. 308.
- [13] *Grandjean J., Laszlo P., Offermann W., Rinaldi P. L.* J. Am. Chem. Soc. 1981. **103**, N 6. P. 1380.
- [14] *Wipff G., Weiner P., Kollman P. J.* Am. Chem. Soc. 1982. **104**, N 12, P. 3249.
- [15] *Птицына Н. В., Шурик А. Н., Казанский К. С., Архипович Г. Н.* Докл. АН СССР. 1979. **246**, № 6. С. 1412.
- [16] *Казанский К. С., Птицына Н. В., Казакевич В. К., Дубровский С. А., Берлин П. А., Энтелис С. Г.* Докл. АН СССР. 1977. 234, № 4. С. 858.
- [17] *Берлин П. А., Лебедев В. Л., Богатурьянц А. А., Казанский К. С.* Высокомолек.соед. А. 1980. **22**, № 7. С. 1600.
- [18] *Архипович Г. Н., Дубровский С. А., Казанский К. С., Шурик А. Н.* Высокомолек.соед. А. 1981. **23**, № 7. С. 1653.
- [19] *Gidden J., Wytttenbach T., Jackson A. T., Scrivens J. H., Bowers M. T.* J. Am. Chem. Soc. 2000. **122**, N 19. P. 4692.
- [20] *Jackson A. T., Scrivens J. H., Williams J. P., Baker E. S., Gidden J., Bowers M. T.* Int. J. Mass Spectrom. 2004. **238**, N 3. P. 287.
- [21] *Shimada K., Matsuyama S., Saito T., Kinugasa S., Nagahata R., Kawabata S.* Int. J. Mass Spectrom. 2005. **247**, N 1–3. P. 85.
- [22] *Mao G., Saboungi M. L., Price D. L., Badyal Y. S., Fischer H. E.* Europhys. Lett. 2001. **54**. P. 347.
- [23] *Gorecki W., Andreani R., Berthier C., Armand M. B., Mali M., Roos J., Brinkmann D.* Solid State Ionics. 1986. **18/19**. P. 295.
- [24] *Стрелкова Л. Ф., Гинзбург И. М.* Журнал общей химии. 1986. **56**, № 8. С. 1884.
- [25] *Красноперова А. П., Сузов Ю. Н., Пивненко Н. С.* Журнал общей химии. 1995. **65**, № 12. С. 2053.
- [26] *Horikoshi K., Nata K., Kawabata N., Ikawa S., Koneka S.* J. Mol. Struct. 1990. **239**. P. 33.
- [27] *Сытник О. Ю., Красноперова А. П., Сузов Ю. Н., Южно Г. Д., Лебедева Л. Т.* Вестник Харьковского национального университета. 2005. № 669. Химия. вып. 13(36). С. 56.
- [28] *Асаубеков М. А., Асаубеков Д. М.* Вестник КазНТУ им. К.И. Сатпаева. 2006. С. 1379.
- [29] *Shameli K., Ahmad M. B., Jazayeri S. D., Sedaghat S., Shabanzadeh P., Jahangirian H., Mahdavi M., Abdollahi Y.* Int. J. Mol. Sci. 2012. **13**. P. 6639.
- [30] *Косевич М. В., Зобнина В. Г., Животова Е. Н., Шмыголь И. В., Боряк О. А., Чаговец В. В., Чеканова В. В., Зинченко А. В., Покровский В. А., Гомори А.* Масс-спектрометрия. 2009. **6**, № 1. С. 7.
- [31] *Wytttenbach T., Helden G., Bowers M.* Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 1997. **165/166**. P. 377.
- [32] *Yokoyama Y., Hirajima R., Morigaki K. et al.* J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2007. **18**, N 11. P. 1914.
- [33] *Заикин В. Г.* Масс-спектрометрия синтетических полимеров. М.: ВМСО, 2009.
- [34] *Vlerken L., Vyas T., Mansoor M.* Pharm. Res. 2007. **24**, N 8. P. 1405.
- [35] *Чаговец В. В., Зобнина В. Г., Косевич М. В.* Тез. докл. конф. молодых ученых «Физика низких температур». Харьков, 2009. **1**. С. 95.
- [36] *Зобнина В. Г., Косевич М. В., Чаговец В. В., Боряк О. А., Кулик А. Н., Гомори А.* Масс-спектрометрия. 2010. **7**, № 3. С. 225.
- [37] *Kosevich M. V., Zobnina V. G., Chagovets V. V., Boryak O. A.* Rapid Commun. Mass Spectrom. 2011. **25**. P. 713.
- [38] *Memboeuf A., Vékey K., Lendvai G.* Eur. J. of Mass Spectrometry. 2011. **17**, N 1. P. 33.
- [39] *Гаджиев З. И., Демухамедова С. Д., Алиева И. Н., Годжаев Н. М.* Journal of Qafqaz University–Physics. 2013. **1**, N 1. P. 40.
- [40] *Демухамедова С. Д., Гаджиев З. И., Алиева И. Н., Годжаев Н. М.* Материалы докл. VII Респ. науч.–практ. конф. «Опто-, наноэлектроника и физика высоких энергий». С. 259. Баку, 2013.
- [41] *Демухамедова С. Д., Гаджиев З. И., Алиева И. N., Годжаев Н. М.* Ist International chemistry and chemical engineering conference. CCE. P. 834. Baku, 2013.
- [42] *Демухамедова С. Д., Гаджиев З. И., Алиева И. Н., Годжаев Н. М.* Journal of Qafqaz University–Physics. 2014. **2**, N 2. P. 136.
- [43] *Demukhamedova S. D., Hajiyev Z. I., Alieva I. N., Godjaev N. M.* Fizika. 2014. **XX**, N 4. P. 15.
- [44] *Демухамедова С. Д., Гаджиев З. И.* Transactions ANAS, phys.–tech. & math. science series. 2016. **XXXVI**, N 5. P. 5.
- [45] *Alieva I. N., Demukhamedova S. D., Hajiyev Z. I., Godjaev N. M.* AICT–2016, 10th International Conference on Application of Information and Communication Technologies. P. 367. Baku, 2016.
- [46] *Кларк Т.* Компьютерная химия. М.: Мир, 1990.
- [47] *Соловьев М. Е., Соловьев М. М.* Компьютерная химия. М.: СОЛОН–Пресс, 2005.
- [48] *Кобзев Г. И.* Применение неэмпирических и полумпирических методов в квантово-химических расчетах. Оренбург, 2004.
- [49] *Грибов Л. А., Муштакова С. П.* Квантовая химия. М.: ГАРДАРИКИ, 1999.
- [50] *Jamróz M. H.* Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA 4. Warsaw, 2004.
- [51] *Jamróz M. H., Dobrowolski J. Cz., Brzozowski R.* J. of Mol. Structure. 2006. **787**. P. 172.
- [52] *Jamróz M. H.* Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc. 2013. **114**. P. 220.
- [53] *Демухамедова С. Д., Гаджиев З. И.* GESJ:Physics. 2017. N 2(18). P. 33.

## Quantum–chemical study of the structure and vibrational spectrum of the PEG5 polyethylene glycol oligomer complex with the KCl ion pair

S. D. Demukhamedova<sup>1,a</sup>, Z. I. Hajiyev<sup>1,b</sup>, I. N. Aliyeva<sup>2,c</sup>, N. M. Gojayev<sup>1,d</sup>

<sup>1</sup>*Institute for Physical Problems, Baku State University. Baku AZ–1148, Azerbaijan*

<sup>2</sup>*Baku State University. Baku AZ–1148, Baku AZ–1148, Azerbaijan*

*E–mail: <sup>a</sup>svetlanabest@mail.ru, <sup>b</sup>gadjiyev\_zahid@mail.ru, <sup>c</sup>iradanur@gmail.com, <sup>d</sup>nqocayev@beu.edu.az*

Quantum–chemical *ab initio* Hartree–Fock method using the 6-31+G(d) basis was used to calculate the spatial and electronic structure of the PEG5 polyethylene glycol oligomer complex consisting of five repeating units with the KCl ion pair. A comparative analysis of the structural and energy changes that occur during the formation of the PEG5+KCl complex with the previously studied PEG5 complexes with potassium, sodium, chlorine and ionic NaCl pairs were carried out. The investigated models of the complexes were obtained as a result of preliminary modeling on the basis of calculations carried out by the molecular dynamics method. The calculation of the energy and geometric parameters of the complexes was carried out. The main structural rearrangements and changes in the electronic structures at the formation of all studied.

The calculation confirmed that the stabilization of such complexes is ensured by the formation of coordinating interactions of potassium or sodium cations with oxygen atoms, and the chlorine anion with the terminal hydrogen of the polyethylene glycol chain. The theoretical vibrational spectra of the PEG5+KCl complex was studied by the *ab initio* Hartree–Fock method using 6–31+G basis. Theoretical interpretation of the obtained theoretical vibrational spectrum in the distribution of potential energy in vibrational coordinates was carried out using the VEDA–4 program.

PACS: 31.15.A-; 31.15.-p

*Keywords:* oligomers, polyethylene glycol, complex, quantum–chemical calculations, spatial and electronic structure, vibrational spectra.

*Received 07 March 2018.*

### Сведения об авторах

1. Демухамедова Светлана Давидовна — канд. физ.–мат. наук, доцент, вед. науч. сотрудник; (+994) 50-526-58-10, e-mail: svetlanabest@mail.ru.
2. Гаджиев Захид Исмаил оглы — канд. физ.–мат. наук, доцент, ст. науч. сотрудник; тел.: (+994) 50-378-85 48, e-mail: gadjiyev\_zahid@mail.ru.
3. Алиева Ирада Нураддин кызы — доктор биол. наук, профессор, проректор по учебной работе Бакинского Государственного Университета; тел.: (+994) 55-703-65-45, e-mail: iradanur@gmail.com.
4. Годжаев Нифталы Мехрали оглы — доктор физ.–мат. наук, профессор, зав.отделом тел.: (+994) 50-316-31-87, e-mail: nqocayev@beu.edu.az.