

УДК 543.424.2

АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЕНОВЫЕ ЦЕПИ, МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

© 2021 г. В. С. Новиков^{1,*}, С. М. Кузнецов¹, В. В. Кузьмин¹, К. А. Прохоров¹, Е. А. Сагитова¹,
М. Е. Дарвин², Ю. Ладеманн², Л. Ю. Устынюк³, Г. Ю. Николаева¹

Представлено академиком РАН И.А. Шербаковым 28.07.2021 г.

Поступило 28.07.2021 г.

После доработки 28.07.2021 г.

Принято к публикации 02.08.2021 г.

Проведен теоретический анализ зависимости спектров комбинационного рассеяния молекул, содержащих полиеновые цепи, от длины сопряжения, структуры боковых и концевых групп и типа изомера.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние света, спектроскопия, теория функционала плотности, полиены, каротиноиды, поливинилхлорид

DOI: 10.31857/S2686740021050060

ВВЕДЕНИЕ

Наличие в структуре молекулы полиеновой цепи объединяет, казалось бы, абсолютно разные вещества: природные соединения каротиноиды и синтетический полимер поливинилхлорид (ПВХ), подвергнутый деградации (например, УФ-облучению или нагреванию).

Каротиноиды жизненно необходимы человеку, так как эти вещества выполняют защитные функции антиоксидантов и нейтрализуют свободные радикалы в организме человека, обладают провитаминами, иммуностимулирующими и лечебно-профилактическими свойствами [1, 2]. Каротиноиды не синтезируются в организме человека и поступают в него только с пищей (в основном, с овощами и фруктами), а также в составе биодобавок, лечебных и косметических средств для наружного применения.

Свойства каротиноидов (провитаминная активность, биодоступность, антиоксидантные

свойства) зависят как от химической структуры молекулы, так и от изомерного состава молекул каждого каротиноида [1, 3, 4]. Изомерный состав каротиноидов может меняться под воздействием внешних факторов, например, УФ-облучения или нагревания. Ввиду этого очень важно определять не только содержание и химический состав, но и изомерный состав каротиноидов в биотканях, продуктах питания, лекарственных препаратах.

ПВХ широко используется во многих сферах деятельности человека, в том числе для производства строительных материалов, изоляции кабелей, одноразовых медицинских изделий и искусственной кожи [5, 6]. Однако под воздействием УФ-излучения или повышенной температуры вследствие выделения хлористого водорода (HCl) в ПВХ образуются полиены [5–9]. Содержание и распределение по длинам полиенов в ПВХ зависит от способа деградации и значительно влияет на свойства (электрические, оптические, механические) этого полимера [5–9]. Признаком образования полиенов в ПВХ является изменение цвета (пожелтение) полимера, которое начинает наблюдаться, когда потери HCl достигают 0.1% [7]. Для изучения процессов деградации и улучшения эксплуатационных свойств ПВХ необходимы более точные методы определения содержания и распределения по длинам полиенов — при потерях HCl от 0.0001% [7].

Таким образом, актуальной задачей является структурный анализ природных и синтетических соединений, содержащих полиены. Такой анализ

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук, Москва, Россия

² Charité – Universitätsmedizin Berlin, Corporate Member
of Freie Universität Berlin and Humboldt-Universität
zu Berlin, Department of Dermatology, Venerology
and Allergology, Center of Experimental and Applied
Cutaneous Physiology, Berlin, Germany

³ Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: vs.novikov@kapella.gpi.ru

может быть эффективно проведен методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света, так как резонансное усиление интенсивности линий КР полиенов при возбуждении спектров излучением с длиной волны в видимой области позволяет детектировать полиены в очень малых концентрациях (при потерях НСІ менее 0.0001% в случае ПВХ) [7]. При возбуждении спектров КР лазерным излучением с определенной длиной волны резонансные условия оптимальны для полиенов с конкретной длиной [9], и это дает возможность селективно исследовать полиены разной длины [5].

Спектроскопия КР света – это высокоинформативный и неразрушающий метод анализа молекулярных веществ [10]. В настоящее время спектроскопия КР все чаще используется для исследования биотканей, анализа состава и качества пищевых продуктов, лекарственных и косметических препаратов, структуры полимерных изделий и степени их деградации в процессе эксплуатации, во многих других практических применениях. Этот метод также применялся при исследовании каротиноидов в чистом виде, биотканей [11, 12] и ПВХ, подвергнутого термо- и фотодеградации [5, 9, 13]. Как для каротиноидов [14], так и для деградированного ПВХ [13] были предложены феноменологические формулы, связывающие частоту валентного колебания $C=C$ -связей и длину полиена. Интересно, что традиционно для этих двух классов веществ для оценки длины полиенов используются разные зависимости: экспоненциальная для ПВХ и гиперболическая для каротиноидов [13, 14].

До настоящего времени остаются нерешенными многие задачи спектроскопии КР молекул, содержащих полиеновые цепи. В частности, мало исследована зависимость спектров КР каротиноидов от изомерного состава молекул, и практически нет данных о зависимости спектров КР каротиноидов от наличия боковых и концевых групп. Для ПВХ нет данных о влиянии на линии полиенов колебаний участков молекул ПВХ, которые расположены с двух сторон от полиеновой цепи и могут иметь как разную длину, так и разный конфигурационный состав.

Теоретическое исследование спектров КР каротиноидов является очень полезным вследствие крайне низкой фото-, термо- и окислительной стабильности этих соединений. Кроме того, получение изомеров каротиноидов в чистом виде для экспериментальных исследований является трудоемкой и дорогостоящей процедурой.

Моделирование спектров КР полиенов, встроенных в молекулу ПВХ, является очень важной задачей, так как на практике невозможно приготовить образец ПВХ, в котором содержались бы

полиены одной длины или с заданным распределением полиенов по длинам.

Целью данной работы являлось изучение влияния длины сопряжения, структуры боковых и концевых групп, а также типа изомера полиена на спектр КР молекул, содержащих полиеновые цепи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Были зарегистрированы экспериментальные спектры КР β -каротина и биотканей, содержащих каротиноиды: моркови, листа растения *Crassula ovata* и рогового слоя кожи ладони человека. Кроме того, был записан спектр КР ПВХ, подвергнутого УФ-облучению и содержащего вследствие фотодеструкции полиены различной длины.

Спектры КР коммерческого кристаллического порошка β -каротина и кожи были записаны при использовании конфокальных микроскопов [15] при длинах волн возбуждающего излучения соответственно 473 и 514 нм. Для регистрации спектров КР деградированного ПВХ, листа и моркови использовался двойной монохроматор U1000 (Jobin Yvon, France) [16] и возбуждающее излучение с длиной волны 532 нм. Спектральное разрешение составляло 4–5 cm^{-1} .

Для моделирования структуры и спектров КР всех исследуемых молекул использовалась теория функционала плотности (ТФП). Расчеты проводились в некоммерческой программе “Природа” с использованием функционала OLYP и расширенного базиса гауссова типа (4z.bas) [16, 17]. Для учета конечной ширины линий в экспериментальных спектрах к рассчитанным спектрам применялась процедура уширения [16]. Для исключения из теоретического анализа зависимости интенсивностей линий КР от длины волны возбуждающего излучения, рассчитывались значения Raman Scattering Activity (R.S.A., формула (4) из работы [16]).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны экспериментальные спектры КР кристаллического β -каротина, моркови, листа *Crassula ovata*, кожи человека и деградированного ПВХ. Все эти спектры объединяет наличие двух интенсивных линий КР, соответствующих валентным колебаниям $C-C$ - и $C=C$ -связей в полиенах и наблюдающихся около 1150 и 1520 cm^{-1} соответственно. Малоинтенсивная линия около 1000 cm^{-1} отвечает деформационным колебаниям боковых CH_3 -групп в каротиноидах.

С целью определения зависимости спектров КР молекул, содержащих полиеновые цепи, от длины сопряжения и от структуры боковых и

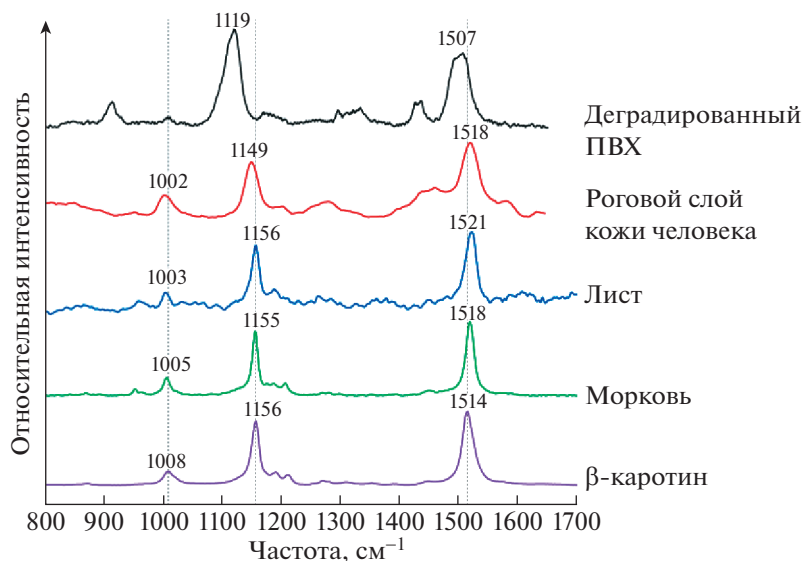


Рис. 1. Экспериментальные спектры КР деградированного ПВХ (длина волны возбуждения 532 нм), рогового слоя кожи человека *in vivo* (длина волны возбуждения 514 нм), листа растения *Crassula ovata* и моркови (длина волны возбуждения 532 нм) и кристаллического β -каротина (длина волны возбуждения 473 нм). На спектрах обозначены положения максимумов линий КР.

концевых групп на основе ТФП были рассчитаны структуры и спектры КР *транс*-изомеров ряда соединений: полиенов $\text{CH}_3(-\text{CH}=\text{CH}-)_n\text{CH}_3$ различной длины n ; молекулы β -каротина, содержащей полиен с 9 $\text{C}=\text{C}$ -связями; модифицированных молекул β -каротина, в которых боковые или концевые группы замещались соответственно атомами H и CH_3 -группами; ликопина, α - и γ -каротинов. Кроме того, расчеты также проводились для полиенов с 9 $\text{C}=\text{C}$ -связями, в которых концевые CH_3 -группы были заменены на группы $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_k\text{H}$, $k = 3-6$, т.е. последовательностями мономеров винилхлорида различной длины. Такая полиеновая цепь, встроенная в олигомер винилхлорида, представляет собой модель молекулы деградированного ПВХ.

При моделировании структуры и спектров КР молекулы ПВХ следует учитывать ее конфигурационный состав, т.е. расположение атомов хлора относительно углеродного скелета. Промышленный ПВХ является атактическим полимером, в котором атомы хлора расположены беспорядочно по одну и по другую сторону от углеродного скелета. С применением генератора случайных чисел была построена и оптимизирована структура атактического олигомера винилхлорида. Затем из этого олигомера удалили по 9 атомов H и Cl из центральной части каждого олигомера, моделируя таким образом образование полиенов в деградированном ПВХ. В качестве примера, рис. 2 демонстрирует рассчитанные структуры *транс*-изомеров полиена $\text{CH}_3(-\text{CH}=\text{CH}-)_9\text{CH}_3$, β -ка-

ротина и полиенов с 9 $\text{C}=\text{C}$ -связями, встроенных в олигомеры винилхлорида различной длины.

На рис. 3 приведены рассчитанные зависимости частот валентных колебаний $\text{C}-\text{C}$ - и $\text{C}=\text{C}$ -связей в спектрах *транс*-изомеров полиенов от длины полиена n . Были проанализированы полиены с числом $\text{C}=\text{C}$ -связей от 7 до 12, так как в этот диапазон попадают наиболее важные для жизнедеятельности человека каротиноиды. Из рис. 3 видно, что частоты валентных колебаний $\text{C}-\text{C}$ - и $\text{C}=\text{C}$ -связей уменьшаются с увеличением длины сопряжения в полиене. Полученная на основе ТФП зависимость для полиенов с $n = 7-12$ находится в согласии с экспериментальными данными из работ [14, 18].

Частоты валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ связей для полиенов, встроенных в олигомеры винилхлорида разной длины, и для ликопина совпадают с частотами для полиенов $\text{CH}_3(-\text{CH}=\text{CH}-)_n\text{CH}_3$ (рис. 3). Этот результат подтверждает, что частота валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ связей для *транс*-изомеров полиенов определяется, в основном, числом этих связей. В случае α -, β - и γ -каротинов частоты валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ -связей меньше, чем частоты для полиенов. Этот результат объясняется тем, что $\text{C}=\text{C}$ -связь в концевых группах (иононовых кольцах) этих каротиноидов находится в частичном сопряжении с полиеновой цепью, и, как следствие, длина сопряжения для этих каротиноидов больше, чем длина полиеновой цепи [14].

В области валентного колебания $\text{C}-\text{C}$ -связей в спектрах полиенов, встроенных в олигомеры винилхлорида, и α - и β -каротинов наблюдается

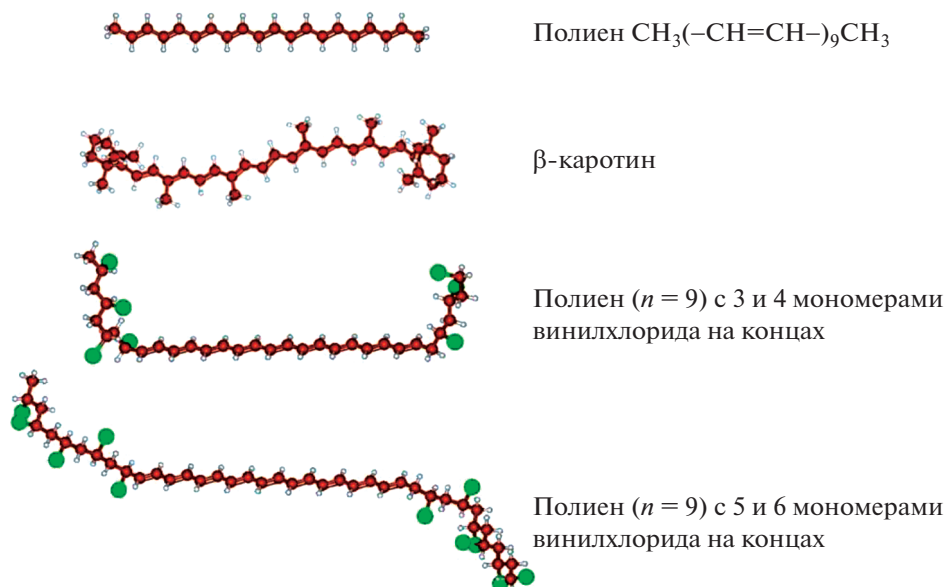


Рис. 2. Рассчитанные структуры *транс*-изомеров полиена ($n = 9$), β -каротина, полиена ($n = 9$) с 3 и 4 мономерами винилхлорида на концах и полиена ($n = 9$) с 5 и 6 мономерами винилхлорида на концах.

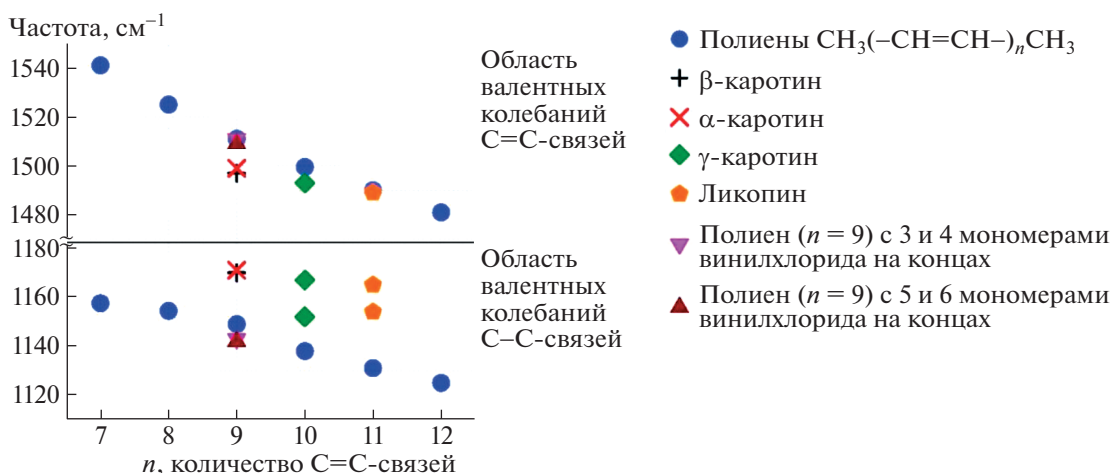


Рис. 3. Зависимость частот валентных колебаний C–C- и C=C-связей в рассчитанных спектрах КР от количества сопряженных C=C-связей для *транс*-изомеров следующих молекул: полиенов $\text{CH}_3(-\text{CH}=\text{CH}-)_n\text{CH}_3$ ($n = 7-12$), α -, β -, γ -каротинов, ликопина, полиена ($n = 9$) с 3 и 4 мономерами винилхлорида на концах и полиена ($n = 9$) с 5 и 6 мономерами винилхлорида на концах. Для γ -каротина и ликопина наблюдается расщепление линии, отвечающей валентным колебаниям C–C-связи.

только одна интенсивная линия, в то время как для γ -каротина и ликопина — дублет интенсивных линий. Из рис. 3 видно, что частота валентного колебания C–C-связей сложным образом зависит от длины полиена, структуры концевых и боковых групп.

На рис. 4 приведены рассчитанные спектры КР полиена $\text{CH}_3(-\text{CH}=\text{CH}-)_9\text{CH}_3$, полиенов с 9 C=C-связями, встроенных в олигомеры винилхлорида, β -каротина, модифицированных молекул β -каротина, в которых все боковые или все

концевые группы замещались атомами H и CH_3 -группами соответственно.

Из рис. 3 и 4 видно, что в спектрах полиена $\text{CH}_3(-\text{CH}=\text{CH}-)_9\text{CH}_3$ и полиенов с 9 C=C-связями, встроенных в олигомеры винилхлорида, т.е. имеющих одинаковую длину сопряжения, частота и форма линии валентного колебания C=C-связей одинаковые.

Увеличение массы концевых групп полиенов, встроенных в олигомеры винилхлорида, приво-

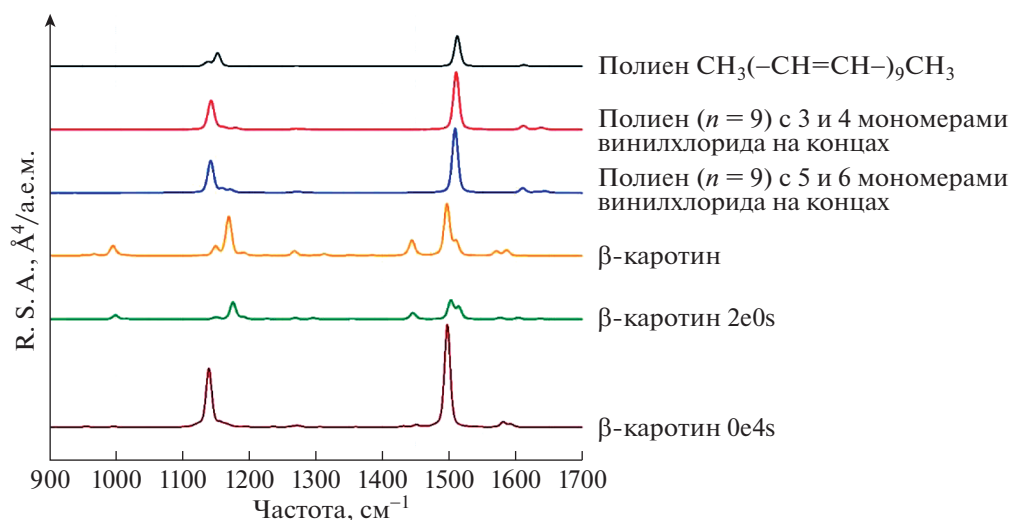


Рис. 4. Рассчитанные спектры КР *транс*-изомеров следующих молекул: полиена ($n = 9$) с различными концевыми группами (CH_3 -группами или последовательностями мономеров винилхлорида), β -каротина и модифицированных молекул β -каротина: 2e0s – концевые группы (иононовые кольца) заменены на CH_3 -группы; 0e4s – боковые CH_3 -группы заменены атомами водорода.

дит к сдвигу линии КР в низкочастотную область, соответствующей валентному колебанию $\text{C}-\text{C}$ -связей, и к увеличению интенсивности обеих линий в этом диапазоне спектра.

Как уже было сказано выше, длина сопряжения для β -каротина больше, чем для полиена $\text{CH}_3(-\text{CH}=\text{CH}-)_9\text{CH}_3$. При сравнении спектров этих соединений видно, что интенсивность линий, соответствующих валентным колебаниям $\text{C}-\text{C}$ - и $\text{C}=\text{C}$ -связей, увеличивается при увеличении длины сопряжения. Этот результат также подтверждается расчетами, приведенными в работе [16].

Значение частоты валентных $\text{C}-\text{C}$ -колебаний для β -каротина, превышающее частоту этих колебаний для полиена $\text{CH}_3(-\text{CH}=\text{CH}-)_9\text{CH}_3$, можно объяснить только влиянием боковых групп. Этот вывод подтверждают рассчитанные спектры КР модифицированных молекул β -каротина, в которых все боковые или все концевые группы замещались атомами H - и CH_3 -группами соответственно. При удалении концевых групп в молекуле β -каротина длина сопряжения становится меньше, и линии валентных колебаний $\text{C}-\text{C}$ - и $\text{C}=\text{C}$ -связей смещаются в высокочастотную область спектра. Этот результат также подтверждается приведенной на рис. 3 зависимостью для полиенов. При удалении всех боковых групп в молекуле β -каротина частота валентного колебания $\text{C}=\text{C}$ -связей не меняется, так как не меняется длина сопряжения, а линия валентного колебания $\text{C}-\text{C}$ -связей значительно смещается в низкочастотную область спектра. При удалении всех боковых групп также исчезает расщепление линий,

отвечающих валентным колебаниям $\text{C}-\text{C}$ - и $\text{C}=\text{C}$ -связей, и пропадает линия КР около 1000 cm^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям боковых CH_3 -групп. При этом интенсивности линий КР значительно возрастают, что мы объясняем выпрямлением полиеновой цепи и исчезновением расщепления линий.

Таким образом, можно сделать вывод, что частота валентного колебания $\text{C}=\text{C}$ -связей в основном определяется длиной сопряжения, а частота валентного колебания $\text{C}-\text{C}$ -связей зависит как от длины сопряжения, так и от структуры боковых и концевых групп. На интенсивность линий, отвечающих валентным колебаниям $\text{C}-\text{C}$ - и $\text{C}=\text{C}$ -связей, влияют длина сопряжения, масса концевых групп, наличие заместителей в полиеновой цепи, приводящее к изгибу цепи и расщеплению линий в спектре.

Для демонстрации зависимости спектров КР полиенов и каротиноидов от типа изомера на рис. 5 приведены спектры КР изомеров полиенов с $n = 9$ и 11, β -каротина и ликопина. Изомеры 3-*цис*- и 7-*цис*-полиена $\text{CH}_3(-\text{CH}=\text{CH}-)_9\text{CH}_3$ соответствуют 9-*цис*- и 13-*цис*-изомерам β -каротина, а изомер 9-*цис*-полиена $\text{CH}_3(-\text{CH}=\text{CH}-)_{11}\text{CH}_3$ соответствует 13-*цис*-изомеру ликопина.

Из рис. 5 видно, что спектры КР изомеров каротиноидов заметно отличаются, и это потенциально позволяет различать изомеры этих соединений по спектрам КР. В спектрах 13-*цис*-изомеров β -каротина и ликопина возникает заметное расщепление обеих линий. Из сравнения спектров, приведенных на рис. 5, следует, что полиены с $n = 9$ и 11 не могут быть использованы в ка-

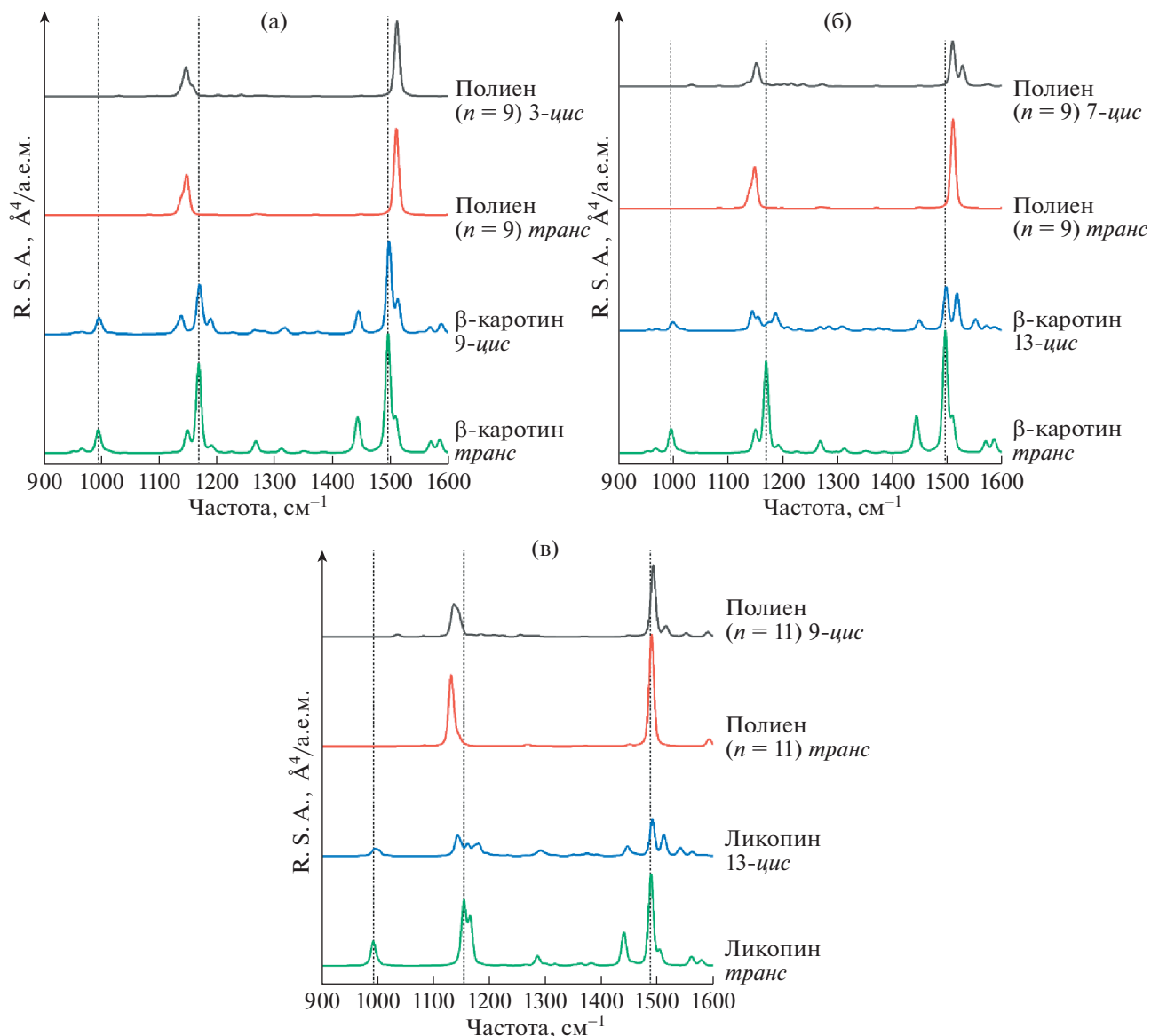


Рис. 5. Рассчитанные спектры КР: а – *транс*- и *9-цис*-изомеров β -каротина, *транс*- и *3-цис*-изомеров полиена $\text{CH}_3(-\text{CH}=\text{CH}-)_9\text{CH}_3$; б – *транс*- и *13-цис*-изомеров β -каротина, *транс*- и *7-цис*-изомеров полиена $\text{CH}_3(-\text{CH}=\text{CH}-)_9\text{CH}_3$; в – *транс*- и *13-цис*-изомеров ликопина, *транс*- и *9-цис*-изомеров полиена $\text{CH}_3(-\text{CH}=\text{CH}-)_{11}\text{CH}_3$.

честве модели для описания спектров КР *цис*-изомеров каротиноидов, так как такая модель только частично отражает различия в спектрах КР *транс*- и *цис*-изомеров молекул каротиноидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведены теоретические спектры КР ряда веществ, содержащих полиеновые цепи. Расчет был выполнен с использованием теории функционала плотности. Показано, что для *транс*-изомеров полиенов частота валентного колебания С=C-связей определяется числом С=C-

связей в полиене и уменьшается с увеличением длины сопряжения.

Частота валентного колебания С–С-связей для *транс*-изомеров полиенов зависит сложным образом от длины сопряжения, а также от структуры боковых и концевых групп. При увеличении длины сопряжения частота валентного колебания С–С-связей уменьшается. При увеличении массы концевых групп эта линия смещается в низкочастотную область, а при наличии боковых CH_3 -групп значительно смещается в высокочастотную область.

Интенсивность линий, отвечающих валентным колебаниям С–С- и С=C-связей, возрастает с увеличением длины сопряжения и массы кон-

цевых групп. Наличие боковых CH_3 -групп приводит к изгибу полиеновой цепи в каротиноидах, уменьшению интенсивности и расщеплению линий, соответствующих валентным колебаниям $\text{C}-\text{C}$ - и $\text{C}=\text{C}$ -связей.

Наличие атактических последовательностей мономеров винилхлорида $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_k$, $k = 3-6$ не влияет на частоту валентного колебания $\text{C}=\text{C}$ -связей полиенов в деградированном ПВХ. В связи с этим при изучении связи частоты этого колебания с длиной полиена в деградированном промышленном ПВХ можно заменить расчеты макромолекулы рассмотрением полиена подходящей длины.

Спектры КР *цис*-изомеров β -каротина и ликопина отличаются от спектров *транс*-изомеров этих молекул, что потенциально позволяет различать эти вещества по спектрам КР. Показано, что использование полиенов в качестве модельных объектов не подходит для описания спектров КР *цис*-изомеров каротиноидов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность МСЦ РАН за предоставление вычислительных ресурсов.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования полиенов и поливинилхлорида выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90209. Исследования каротиноидов выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90172.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Elvira-Torales L.I., García-Alonso J., Periago-Castón M.J.* Nutritional Importance of Carotenoids and Their Effect on Liver Health: A Review // *Antioxidants*. 2019. V. 8. № 7. P. 229. <https://doi.org/10.3390/antiox8070229>
2. *Meléndez-Martínez A.J., Stinco C.M., Mapelli-Brahm P.* Skin Carotenoids in Public Health and Nutricosmetics: The Emerging Roles and Applications of the UV Radiation-Absorbing Colourless Carotenoids Phytoene and Phytofluene // *Nutrients*. 2019. V. 11. № 5. P. 1093. <https://doi.org/10.3390/nu11051093>
3. *von Doering W., Sotiriou-Leventis C., Roth W.R.* Thermal interconversions among 15-cis-, 13-cis-, and all-trans- β -carotene: kinetics, Arrhenius parameters, thermochemistry, and potential relevance to anticarcinogenicity of all-trans- β -carotene // *J. Amer. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 10. P. 2747–2757. <https://doi.org/10.1021/ja00115a010>
4. *Khoo H.-E. et al.* Carotenoids and Their Isomers: Color Pigments in Fruits and Vegetables // *Molecules*. 2011. V. 16. № 2. P. 1710–1738. <https://doi.org/10.3390/molecules16021710>
5. *Kuznetsov S.M. et al.* Raman spectroscopic detection of polyene-length distribution for high-sensitivity monitoring of photo- and thermal degradation of polyvinylchloride // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* Elsevier B.V., 2021. V. 252. P. 119494. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119494>
6. *Yousif E., Hasan A.* Photostabilization of poly(vinyl chloride) – Still on the run // *J. Taibah Univ. Sci. Taibah University*. 2015. V. 9. № 4. P. 421–448. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2014.09.007>
7. *Kip B.J. et al.* Considerations for Raman Spectroscopic Determination of Polyene Length Distribution in Degraded Poly(vinyl chloride) // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 17. P. 4290–4296. <https://doi.org/10.1021/ma00043a008>
8. *Gilbert M. et al.* Assessment of PVC stabilisation using hydrotalcites – Raman spectroscopy and other techniques // *Polym. Degrad. Stab.* Moscow: Elsevier B.V., 2013. V. 98. № 8. P. 1537–1547. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.04.005>
9. *Hillemans J.P.H.M. et al.* An in situ Raman spectroscopic study of the degradation of PVC // *Polym. Degrad. Stab.* 1993. V. 42. № 3. P. 323–333. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(93\)90228-B](https://doi.org/10.1016/0141-3910(93)90228-B)
10. *Smith, Ewen.* Modern Raman spectroscopy: a practical approach / Ewen Smith, Geoff Dent. p. cm. Includes bibliographical references and index. ISBN 0-471-49668-5 (cloth : alk. paper) — ISBN 0-471-49794-0 (pbk. : alk. paper).
11. *Darvin M.E. et al.* Noninvasive selective detection of lycopen and β -carotene in human skin using Raman spectroscopy // *Laser Phys.* 2004. V. 14. № 2. P. 231–233.
12. *Ishigaki M. et al.* Unveiling the Aggregation of Lycopen in Vitro and in Vivo: UV–Vis, Resonance Raman, and Raman Imaging Studies // *J. Phys. Chem. B*. 2017. V. 121. № 34. P. 8046–8057. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04814>
13. *Baruya A., Gerrard D.L., Maddams W.F.* Resonance Raman spectrum of degraded poly(vinyl chloride). 4. Determination of conjugated polyene sequence lengths // *Macromolecules*. 1983. V. 16. № 4. P. 578–580. <https://doi.org/10.1021/ma00238a018>
14. *Finkelshtein E.I., Shamsiev R.S.* Spectral and structural properties of carotenoids - DFT and thermochemical calculations // *J. Mol. Struct.* Elsevier B.V., 2019. V. 1197. P. 583–593. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.07.067>
15. *Darvin M.E. et al.* Optical methods for noninvasive determination of carotenoids in human and animal skin // *J. Biomed. Opt.* 2013. V. 18. № 6. P. 061230. <https://doi.org/10.1117/1.jbo.18.6.061230>
16. *Novikov V.S. et al.* DFT study of Raman spectra of polyenes and β -carotene: Dependence on length of polyene chain and isomer type // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* Elsevier B.V., 2021. V. 255. P. 119668. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119668>
17. *Laikov D.N., Ustynuk Y.A.* PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // *Russ. Chem. Bull.* 2005. V. 54. № 3. P. 820–826. <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0329-x>
18. *Schaffer H.E. et al.* Conjugation length dependence of Raman scattering in a series of linear polyenes: Implications for polyacetylene // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. № 6. P. 4161–4170. <https://doi.org/10.1063/1.460649>

**ANALYSIS OF NATURAL AND SYNTHETIC COMPOUNDS
CONTAINING POLYENE CHAINS USING RAMAN SPECTROSCOPY****V. S. Novikov^a, S. M. Kuznetsov^a, V. V. Kuzmin^a, K. A. Prokhorov^a, E. A. Sagitova^a,
M. E. Darwin^b, J. Lademann^b, L. Yu. Ustynyuk^c, and G. Yu. Nikolaeva^a**^a *Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*^b *Charité – Universitätsmedizin Berlin, Corporate Member of Freie Universität Berlin and Humboldt-Universität zu Berlin,
Department of Dermatology, Venerology and Allergology, Center of Experimental and Applied Cutaneous Physiology,
Berlin, Germany*^c *M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

Presented by Academician of the RAS I.A. Shcherbakov

The paper presents a theoretical analysis of the dependence of the Raman spectra of molecules containing polyene chains on the conjugation length, the structure of the side and end groups, and the type of isomer.

Keywords: Raman scattering, spectroscopy, density functional theory, polyenes, carotenoids, polyvinylchloride