

ОЦЕНКА ЛОКАЛИЗАЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В НИТРАТАХ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА

А. Е. Тарасов^{1*}, М. Д. Родин^{1,2}, Л. Б. Романова¹

УДК 541.64:542.954

¹ Институт проблем химической физики Российской АН,
142432, Черноголовка Московской обл., просп. Академика Семенова, 1, Россия;
e-mail: atarasov@icp.ac.ru

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

(Поступила 25 июля 2018)

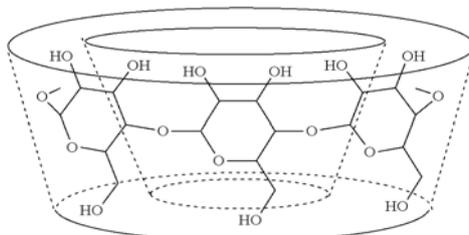
Разработана методика оценки степени замещения гидроксильных групп на нитратные в положениях 2, 3 и 6 глюкопиранозного цикла индивидуально в неполных нитратах циклодекстринов, основанная на ИК спектроскопии. Построены калибровочные зависимости и получены коэффициенты молярной экстинкции для ONO_2 -групп, расположенных в каждом положении. Проанализированы основные источники ошибок, влияющих на точность определения локализации функциональных групп в β -циклодекстрине. Относительная ошибка измерения количества нитратных групп в положениях 2 и 3 глюкопиранозного цикла циклодекстрина составляет 10 %, в положении 6 — 20 %.

Ключевые слова: β -циклодекстрин, степень нитрования, ИК спектроскопия.

An IR spectroscopy-based method was devised for estimating the degree of substitution of hydroxyl groups with nitrate groups into the positions 2, 3 and 6 of the glucopyranose ring individually in cyclodextrin partial nitrates. Gauge dependencies as well as the values of molar extinction coefficient were obtained for groups in each position. Primary sources of errors affecting the accuracy of determining the localization of functional groups in β -cyclodextrin were analyzed. Relative error of the evaluation of the number of nitrate groups in positions 2 and 3 of cyclodextrin glucopyranose ring is 10 % and 20 % for position 6.

Keywords: β -cyclodextrin, nitration degree, IR-spectroscopy.

Введение. Циклодекстрины (ЦД) — циклические олигомеры глюкозы — благодаря своей коммерческой доступности и биоразлагаемости находят применение в различных областях промышленности [1, 2]. Молекула состоит из шести, семи или восьми глюкопиранозных звеньев, замкнутых в макроцикл, для α -, β - и γ -ЦД. В каждом звене присутствует по три гидроксильные группы: по одной первичной (у шестого атома углерода глюкопиранозного звена) и по две вторичные (у второго и третьего атомов). Молекула ЦД представляет собой тор или полый усеченный конус, в котором все первичные гидроксильные группы располагаются по радиусу малого основания, а вторичные — по радиусу большого основания:



DETERMINING OF FUNCTIONAL GROUPS LOCALIZATION IN β -CYCLODEXTRIN NITRATES

A. E. Tarasov^{1*}, M. D. Rodin^{1,2}, L. B. Romanova¹ (¹ Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 1 Academician Semenov Prosp., Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russia; e-mail: atarasov@icp.ac.ru; ² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia)

Благодаря тому что в молекуле имеется от 18 до 24 ОН-групп в зависимости от типа ЦД, на его основе можно синтезировать пространственные структуры, например полиуретаны при взаимодействии гидроксильных групп с изоцианатными. Полимеры на основе ЦД имеют ряд полезных свойств: могут выступать как эффективные сорбенты органических веществ и катализаторы, а также обладают хорошей термической устойчивостью [3, 4].

Молекула β -ЦД содержит 21 ОН-группу, поэтому можно синтезировать полимеры с различной степенью разветвленности, если использовать разные соотношения функциональных групп. Такие соединения сильно различаются по характеристикам: например, от степени сшивки зависят адсорбционные свойства [5]. Поэтому важной задачей является целенаправленное получение полимеров с заданной разветвленностью. Это возможно, например, при замещении некоторых ОН-групп ЦД на другие, не вступающие в реакции, такие как ONO_2 -группы. Для создания подобных пространственных структур, в частности полиуретанов, на основе неполных нитратов ЦД (НЦД), образованных при замещении части ОН-групп на нитратные, необходимо знать точное значение функциональности исходного НЦД. Для решения этой задачи ранее была разработана методика определения степени нитрования β -ЦД, основанная на ИК спектроскопии с преобразованием Фурье, относительная ошибка которой $\leq 2\%$ [6]. В основу метода легло определение соотношения интегральных интенсивностей полос поглощения ONO_2 -групп (1655 см^{-1}) и ОН-групп (3413 см^{-1}) в образце НЦД, растворенном в тетрагидрофуране (ТГФ).

В литературе широко освещена тематика, связанная с исследованием нитратных производных олиго- и полисахаридов (в основном целлюлозы) [7–9]. Многие авторы задаются целью определить степень замещения гидроксильных групп на нитратные, так как этот параметр оказывает значительное влияние на строение и свойства нитратов целлюлозы [10]. В [11, 12] показано, что распределение нитратных групп по положениям 2, 3 и 6 в глюкопиранозных звеньях может быть изучено с помощью таких методов, как ИК спектроскопия и ЯМР-спектроскопия. Отмечается, что в ИК спектрах нитратов целлюлозы в области $1600\text{—}1700\text{ см}^{-1}$ полоса, соответствующая валентным колебаниям ONO_2 -групп, расщепляется на два-три максимума, что связано с различной локализацией нитратных групп [13, 14]. Кроме того, некоторые авторы указывают на необходимость учитывать то, как распределяются функциональные группы в звеньях полисахаридов, поскольку это сильно сказывается на характеристиках вещества, например, от этого зависит расстояние между цепями в целлюлозе [12]. При этом на сегодняшний день отсутствуют достаточно точные методы определения локализации заместителей в полисахаридах.

Цель настоящей работы — разработка метода определения локализации нитратных групп в неполных нитратах циклодекстрина.

Эксперимент. В качестве объектов исследования выбраны нитраты β -ЦД с различной степенью замещения ОН-групп на ONO_2 -группы, которые синтезированы нитрованием ЦД азотной кислотой определенной концентрации по методике [15]. ТГФ очищен по стандартной методике [16]. Чистоту растворителя контролировали методом ИК спектроскопии. ИК спектры (рис. 1) зарегистрированы на FTIR-спектрофотометре Bruker Alpha. Условия регистрации: шаг сканирования 2 см^{-1} , диапазон измерения $4000\text{—}360\text{ см}^{-1}$, количество сканирований образца и фона 56. Измерения проведены в кювете с окнами из NaCl фиксированной толщины 0.00506 см .

Разделение перекрывающихся максимумов для ONO_2 -групп, располагающихся в положениях 2, 3 и 6 глюкопиранозного цикла, осуществлялось в программе OPUS 7.2 (Bruker) алгоритмом Левенберга—Марквардта. Формы максимумов описывались суммой функций Гаусса и Лоренца. Форма и ширина на полувысоте полос поглощения ONO_2 -групп подбирались индивидуально для каждого положения глюкопиранозного звена по спектру полностью нитрованного ЦД и не изменялись при разделении перекрывающихся максимумов не полностью нитрованных ЦД, а также принимались не зависящими от сдвига максимума поглощения (табл. 1). С использованием указанных параметров удается описать полосы поглощения ONO_2 -групп не полностью нитрованного ЦД с различной степенью замещения гидроксильных групп на нитратные со среднеквадратичным отклонением огибающей функции моделируемых максимумов от полученного спектра <0.01 .

Оптимизация геометрии молекул и расчет частот нормальных колебаний проведены в рамках теории функционала плотности (DFT) в приближении B3LYP/6-31G(d,p) с использованием программного пакета Gaussian 09 [17]. Для учета влияния растворителя использована модель поляризационного континуума [18]. Природа стационарных точек установлена на основании результатов расчета частот нормальных колебаний (матрицы силовых постоянных Гессе). Для приведения в соответ-

ствии расчетных ($\nu_{\text{расч}}$) и экспериментальных ($\nu_{\text{эксп}}$) частот нормальных колебаний в исследуемых соединениях [19] использовано соотношение $\nu_{\text{эксп}}/\nu_{\text{расч}} = 0.989 - 2.16 \cdot 10^{-5} \nu_{\text{расч}}$, коэффициенты в котором рассчитаны по методике [20].

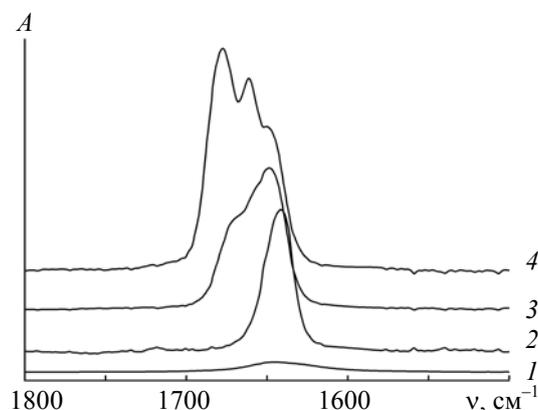


Рис. 1. ИК спектры растворов в ТГФ: 1 — воды; 2 — неполного НЦД, содержащего 32 % нитратных групп; 3 — НЦД, содержащего 73 % нитратных групп; 4 — полностью нитрованного ЦД

Т а б л и ц а 1. Форма и ширина на полувысоте максимумов ONO_2 -групп

Положение ONO_2 -группы	Ширина максимума на полувысоте, см^{-1}	Форма максимума
2	17.6	32 % Лоренц+Гаусс
3	17.5	33 % Лоренц+Гаусс
6	15.7	33 % Лоренц+Гаусс

Результаты и их обсуждение. В работе [6] продемонстрировано, что в спектре раствора НЦД в ТГФ полоса ONO_2 -группы ($1700\text{—}1600\text{ см}^{-1}$) имеет сложную форму и состоит из трех перекрывающихся максимумов. Можно предположить, что каждый из них соответствует валентным колебаниям нитратных групп, расположенных в одном из положений 2, 3 и 6 глюкопиранозного кольца НЦД (ONO_2 -2, ONO_2 -3 и ONO_2 -6 соответственно). Такое разделение происходит, скорее всего, благодаря регулярной структуре ЦД, всегда имеющего фиксированное количество глюкопиранозных звеньев в отличие от нитроцеллюлозы. В спектре раствора нитроцеллюлозы в ТГФ асимметричные валентные колебания групп ONO_2 -2 и ONO_2 -3 имеют близкие частоты и проявляются одним максимумом [8]. Следовательно, для неполных НЦД имеется возможность одновременно с общей степенью нитрования оценить степень замещения гидроксильных групп на нитратные в каждом из трех положений.

На рис. 2 представлено разделение перекрывающихся максимумов в области $1700\text{—}1600\text{ см}^{-1}$ для образцов НЦД с различной степенью нитрования. Видно, что максимум при 1648 см^{-1} наиболее интенсивен для образцов с низкой степенью нитрования. Известно [21], что ОН-группа, находящаяся в положении 6 глюкопиранозного цикла (первичная), более реакционноспособна по сравнению со вторичными ОН-группами, находящимися в положениях 2 и 3. Таким образом, можно предположить, что максимум при 1648 см^{-1} относится к валентному колебанию ONO_2 -6. Этот вывод подтверждается квантово-химическим расчетом ИК спектров модельных соединений, содержащих три глюкопиранозных цикла с функциональными группами, частично повторяющих строение НЦД (рис. 3).

Расчет показывает, что группа ONO_2 -6 имеет частоты $\nu_{\text{ас}}$, близкие к частоте, полученной в результате математического разделения перекрывающихся максимумов спектра (табл. 2). Совпадение свидетельствует о том, что квантово-химические расчеты ИК спектров модельных соединений проведены корректно и выбранные соединения удовлетворительно воспроизводят исследуемую часть ИК спектра не полностью нитрованного ЦД.

Рассчитанная с помощью квантово-механического моделирования частота $\nu_{\text{ас}}(\text{ONO}_2\text{-}2)$ расположена в диапазоне $1663\text{—}1669\text{ см}^{-1}$. Внутри этого диапазона значение изменяется в зависимости от нахождения в соседнем (третьем) положении ОН- или ONO_2 -группы. В экспериментальном спектре имеется максимум при 1661 см^{-1} , который можно отнести к $\nu_{\text{ас}}(\text{ONO}_2\text{-}2)$. Как показывает расчет,

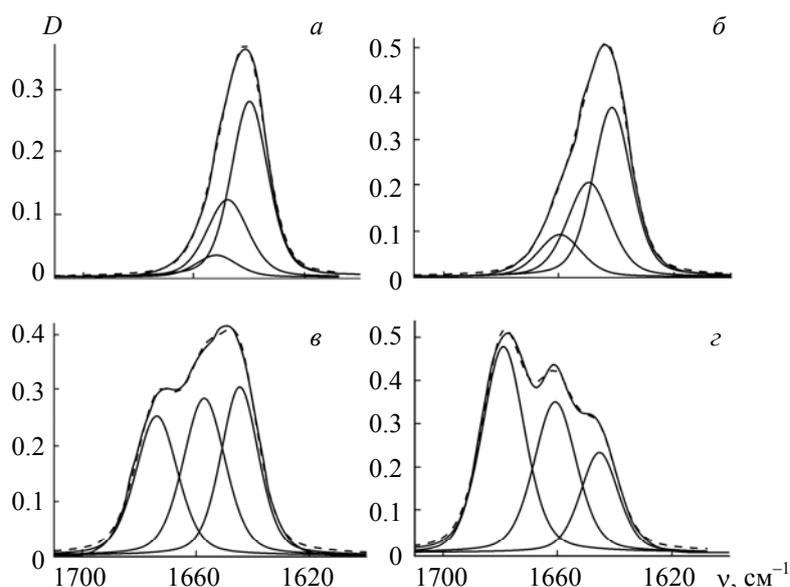


Рис. 2. ИК спектры ЦД со степенью замещения гидроксильных групп на нитратные: 32 % (а), 45 % (б), 58 % (в) и 100 % нитратных групп (г); штриховая линия — огибающая трех максимумов

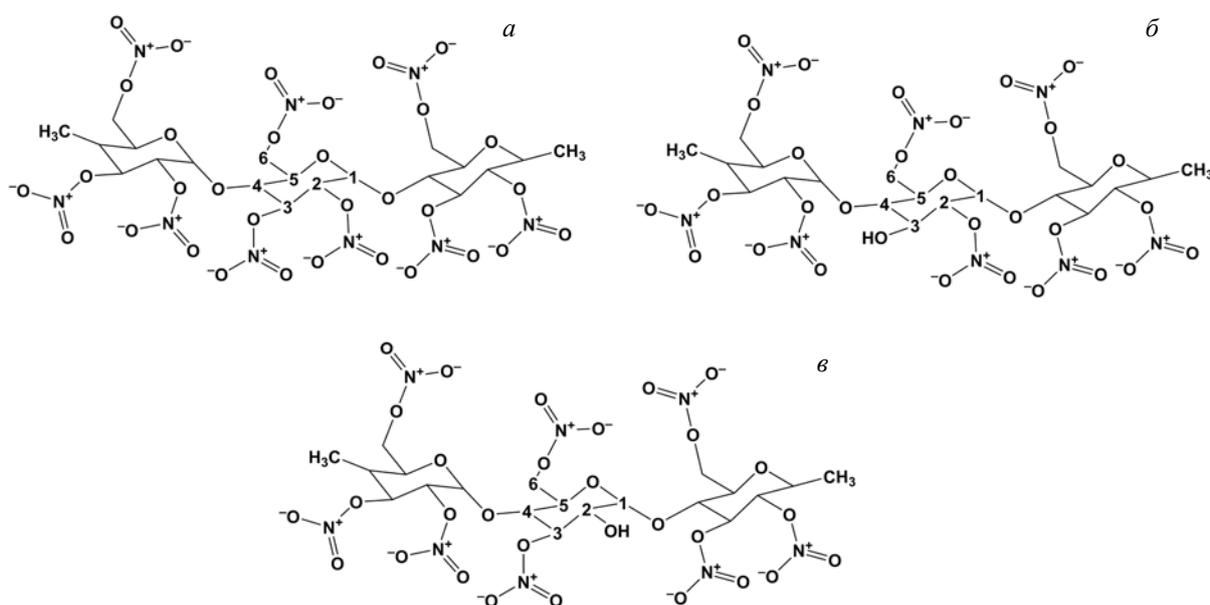


Рис. 3. Структуры модельных соединений, содержащих полностью нитрованное глюкопиранозное звено (а), звено 2,6-динитрата (б) и звено 3,6-динитрата (в)

Т а б л и ц а 2. Рассчитанные и экспериментальные частоты (см^{-1}) асимметричных валентных колебаний нитратных групп, находящихся в положениях 2, 3 и 6 глюкопиранозного цикла соединений, содержащих полностью нитрованное глюкопиранозное звено (а), звено 2,6-динитрата (б) и звено 3,6-динитрата (в)

Положение ONO_2 -группы	$\nu_{\text{эксп}}$	$\nu_{\text{расч}}$ (а)	$\nu_{\text{расч}}$ (б)	$\nu_{\text{расч}}$ (в)
2	1660	1669	1663	
3	1679	1681		1673
6	1645	1644	1641	1647

колебание $\nu_{\text{as}}(\text{ONO}_2-3)$ должно происходить при 1673—1681 см^{-1} в зависимости от нахождения ОН- или ONO_2 -группы во втором положении. В экспериментальном спектре колебанию этой функциональной группы соответствует максимум при 1679 см^{-1} . Таким образом, согласно квантово-химическому расчету, частоты асимметричных валентных колебаний для нитратных групп в трех положениях глюкопиранозного цикла убывают в ряду $\nu_3 > \nu_2 > \nu_6$.

Для построения калибровочных кривых использованы спектры полностью нитрованного ЦД, зарегистрированные при разных концентрациях вещества. При этом сделано допущение, что коэффициент молярной экстинкции для каждой из групп не зависит от положения максимума полосы поглощения. Полный НЦД содержит по семь ONO_2 -групп в положениях 2, 3 и 6 глюкопиранозного кольца, что позволяет рассчитать концентрацию нитратных групп в разных положениях. Полосы поглощения в области 1700—1600 см^{-1} в спектрах для каждой из концентраций стандарта разделены на три пика, соответствующих $\nu_{\text{as}}(\text{ONO}_2-2)$, $\nu_{\text{as}}(\text{ONO}_2-3)$ и $\nu_{\text{as}}(\text{ONO}_2-6)$, и для всех полученных максимумов измерена оптическая плотность ΔD . По полученным данным построены калибровочные кривые, позволяющие определить коэффициент молярной экстинкции для $\nu_{\text{as}}(\text{ONO}_2)$ каждого из трех положений глюкопиранозного цикла индивидуально (рис. 4).

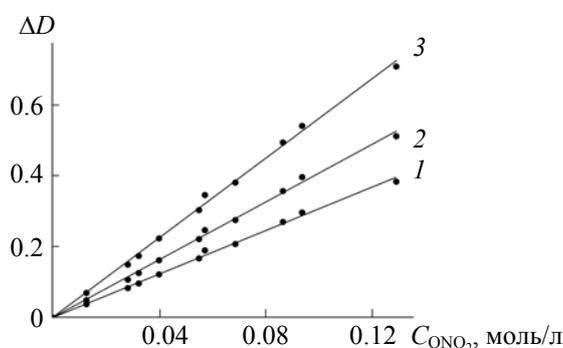


Рис. 4. Зависимость оптической плотности максимумов $\nu(\text{ONO}_2)$ от концентрации ONO_2 -групп, находящихся в положениях 6 (1), 2 (2) и 3 (3) глюкопиранозного кольца

Получены следующие коэффициенты молярной экстинкции, рассчитанные из соответствующих калибровочных зависимостей для ONO_2 -групп в 2, 3 и 6 глюкопиранозного кольца (индекс соответствует положению группы): $\epsilon_6 = 604 \pm 6$, $\epsilon_2 = 802 \pm 8$ и $\epsilon_3 = 1109 \pm 11$ л/моль · см. Количество ONO_2 -групп в соответствующем положении звеньев ЦД:

$$n_{\text{ONO}_2} = \Delta D / \epsilon \Delta l C, \quad (1)$$

где ΔD — оптическая плотность в максимуме полосы поглощения ONO_2 -группы в одном из положений глюкопиранозного кольца; ϵ — коэффициент молярной экстинкции данной полосы; Δl — толщина кюветы; C — концентрация анализируемого вещества, моль/л.

Несмотря на то что в результате разделения максимумов огибающая их кривая повторяет анализируемый спектр с высокой точностью (0.999), относительная ошибка определения интенсивности анализируемых полос вследствие сильного перекрывания максимумов и сделанных допущений о сохранении коэффициента молярной экстинкции достигает 10 %. В точность определения интенсивности валентного колебания группы ONO_2-6 также вносит ошибку перекрывание максимумом деформационного колебания воды (рис. 1, кривая 1). Группы ОН отсутствуют только у полностью нитрованного ЦД, а частично нитрованный ЦД взаимодействует с водой, присутствующей в растворе, образуя с ней водородные связи. Как отмечалось, интенсивность максимумов воды в анализируемом спектре определяется по интенсивности $\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$ (3572 см^{-1}), однако таким способом можно учесть только воду, не связанную водородными связями с анализируемым соединением. Поэтому в области деформационных колебаний (1646 см^{-1}) после вычитания спектра поглощения воды интенсивность полосы $\nu_{\text{as}}(\text{ONO}_2-6)$ (1648 см^{-1}) не исказится только в спектре полностью нитрованного ЦД. Относительная ошибка определения интенсивности максимума $\nu_{\text{as}}(\text{ONO}_2-6)$ может достигать 20 %. Полностью исключить ошибки измерения нитратных групп в этом положении, вносимые водой, не удалось из-за сильной гигроскопичности образца. Однако уменьшить эту погрешность можно, если рассчи-

тать количество групп ONO_2 -6 как разницу между общим количеством нитратных групп, определенным по методике [6], и количеством ONO_2 -групп в положениях 2 и 3 звеньев ЦД.

Таким образом, для определения количества групп ONO_2 -2, ONO_2 -3 и ONO_2 -6 индивидуально необходимо: приготовить раствор анализируемого образца в ТГФ с концентрацией 20—30 г/л; зарегистрировать ИК спектр этого раствора в той же кювете, которая использовалась для регистрации ИК спектров стандартов ($\Delta l \approx 0.00506$ см); скомпенсировать максимумы воды, присутствующие в анализируемом спектре, таким образом, чтобы интенсивность максимума ν_{as} (3572 см^{-1}) равнялась нулю; разделить составную полосу поглощения в области 1700 — 1600 см^{-1} на три максимума и определить их оптическую плотность; найти количество групп ONO_2 -2 и ONO_2 -3 по формуле (1); рассчитать количество групп ONO_2 -6 как разницу между общим количеством нитратных групп в молекуле и количеством групп в положениях 2 и 3.

Изменения общей степени нитрования ЦД и связанной с ней разной локализацией нитратных групп в положениях 2, 3 и 6 глюкопиранозного кольца ЦД вызывают небольшой сдвиг частоты их валентных колебаний в высокочастотную область. Меньше всего изменяется частота $\nu_{\text{as}}(\text{ONO}_2$ -6): $\Delta\nu \sim 5 \text{ см}^{-1}$. Больше всего сдвиг $\nu_{\text{as}}(\text{ONO}_2$ -3): $\Delta\nu \sim 20 \text{ см}^{-1}$. Эти сдвиги связаны с влиянием на частоту колебания ν_{as} анализируемой группы соседних по отношению к ней функциональных групп (табл. 2). Эта особенность также затрудняет количественный анализ локализации ONO_2 -групп в ЦД и вносит вклад в ошибку измерения их количества в положениях 2, 3 и 6 глюкопиранозного кольца ЦД.

Предложенная методика может быть использована для исследования процесса нитрования ЦД. Так, изменение концентрации азотной кислоты при нитровании ЦД приводит к получению продуктов реакции с разной степенью замещения OH -групп на ONO_2 -группы (табл. 3). Видно, что с помощью данной методики можно оценить количество ONO_2 -групп в положениях 2, 3 и 6 глюкопиранозного цикла для образцов неполных НЦД с различной степенью нитрования. Кроме того, с помощью разработанного метода можно выявить основные закономерности изменения этих величин в зависимости от условий нитрования. Например, независимо от концентрации азотной кислоты в первую очередь в реакцию вступают первичные OH -группы, находящиеся в положении 6 глюкопиранозного кольца. Полученные результаты согласуются с данными по закономерностям нитрования целлюлозы [17]. Важно подчеркнуть, что ЦД являются циклическими олигосахаридами, т. е. состоят из звеньев глюкозы, как и целлюлоза, и совпадение закономерностей нитрования этих соединений косвенно подтверждает корректность отнесения для $\nu_{\text{as}}(\text{ONO}_2)$.

Т а б л и ц а 3. Влияние концентрации HNO_3 на количество ONO_2 -групп в разных положениях глюкопиранозного кольца ЦД

Концентрация HNO_3 , %	Количество ONO_2 -групп	Положение 6	Положение 2	Положение 3
81	6.90	6.2	0.6	0.4
88	9.13	7.0	1.1	1.1
93	15.74	7.5	4.5	3.7
100	21	7.2	6.9	6.9

Заключение. В спектре раствора нитрата циклодекстрина в тетрагидрофуране полоса поглощения ONO_2 -групп при 1655 см^{-1} представляет собой три перекрывающихся максимума, которые соответствуют асимметричным валентным колебаниям нитратных групп, расположенных в положениях 2, 3 и 6 глюкопиранозного цикла. Относительное расположение частот валентных колебаний ONO_2 -групп в трех положениях глюкопиранозного кольца циклодекстрина подтверждено с использованием квантово-химических расчетов. Показано, что частоты сдвигаются в высокочастотную область при увеличении степени нитрования образца. Разработана методика оценки локализации ONO_2 -групп в положениях 2, 3 и 6 глюкопиранозного кольца циклодекстрина индивидуально, а также показана применимость методики для изучения влияния концентрации азотной кислоты на процесс нитрования циклодекстрина.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 16-29-01041офи-м).

- [1] **E. M. M. Del Valle.** Proc. Biochem., **39**, N 9 (2004) 1033—1046
- [2] **J. Szejtli.** J. Mater. Chem., **7**, N 4 (1997) 575—587
- [3] **I. M. Favier, D. Baudalet, S. Fourmentin.** J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., **69**, N 3-4 (2011) 433—437
- [4] **S. Oprea, V. O. Potolinca.** Polymer-Plastics Technol. Eng., **52**, N 15 (2013) 1550—1556
- [5] **M. H. Mohamad, L. D. Wilson, J. V. Headley.** Micropor. Mesopor. Mater., **214** (2015) 23—31
- [6] **М. Д. Родин, Л. Б. Романова, А. В. Даровских, М. А. Горбунова, А. Е. Тарасов.** Журн. прикл. спектр., **85**, № 4 (2018) 639—644 [**M. D. Rodin, L. B. Romanova, A. V. Darovskih, M. A. Gorbunova, A. E. Tarasov.** J. Appl. Spectr., **85**, N 4 (2018) 691—696]
- [7] **M. A. F. de la Ossa, M. Lopez-Lopez, M. Torre, C. Garcia-Ruiz.** Trends Analyt. Chem., **30**, N 11 (2011) 1740—1755
- [8] **В. И. Коваленко, В. Ф. Сопин, Г. М. Храпковский.** Структурно-кинетические особенности получения и термодеструкции нитратов целлюлозы, Москва, Наука (2005) 36—43
- [9] **Н. В. Иванова, Е. А. Короленко, Р. Г. Жбанков, В. Ф. Сопин.** Журн. прикл. спектр., **54**, № 3 (1991) 486—489
- [10] **E. Ott, H. M. Spurlin, M. W. Grafflin.** Cellulose and Cellulose Derivatives, V, Pt II, New York, Interscience (1954) 713—754
- [11] **T. K. Wu.** Macromol., **13**, N 1 (1980) 74—79
- [12] **D. T. Clark, P. J. Stephenson, F. Heatley.** Polymer, **22**, N 8 (1981) 1112—1117
- [13] **C. W. Saunders, L. T. Taylor.** Appl. Spectrosc., **45**, N 4 (1991) 604—610
- [14] **З. И. Кузнецова, И. Н. Ермоленко, В. С. Иванова, С. С. Гусев, Е. Г. Иванова.** Изв. АН СССР, Сер. хим. наук, **6** (1968) 1301—1305 [**Z. I. Kuznetsova, I. N. Yermolenko, V. S. Ivanova, S. S. Gusev, E. G. Ivanova.** Russ. Chem. Bull., **6** (1968) 1301—1305]
- [15] **Л. Б. Романова, Л. С. Барина, Г. В. Лагодзинская, А. И. Казаков, Ю. М. Михайлов.** Журн. прикл. химии, **87**, № 12 (2014) 1809—1815 [**L. B. Romanova, L. S. Barinova, G. V. Lagodzinskaya, A. I. Kazakov, Yu. M. Mikhailov.** J. Appl. Chem., **87**, N 12 (2014) 1809—1815]
- [16] **Б. Кейл.** Лабораторная техника органической химии, Москва, Мир (1966) 36—37
- [17] **R. Dennington, T. Keith, J. Millam.** Gauss View, Gaussian 09:ES64L-G09RevD.01 24-Apr-2013, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS (2009)
- [18] **J. Tomasi, V. Mennucci, R. Cammi.** Chem. Rew., **105**, N 8(2005) 2999—3094
- [19] **С. В. Карпов, В. П. Лодыгина, Г. В. Малков.** Журн. прикл. спектр., **81**, № 1 (2014) 26—33 [**S. V. Karpov, V. P. Lodygina, G. V. Malkov.** J. Appl. Spectr., **81**, N 1 (2014) 23—30]
- [20] **S. Kudoh, M. Takayanagi, M. Nakata.** Chem. Phys. Lett., **322**, N 5 (2000) 363—370
- [21] **А. А. Чичиров, А. В. Кузнецов, Ю. М. Каргин, В. В. Клочков, Г. Н. Марченко, Г. Г. Гарифзянов.** Высокомогл. соед. А, **32**, № 3 (1990) 502—506 [**A. A. Chichirov, A. V. Kuznetsov, Yu. M. Kargin, V. V. Klochkov, G. N. Marchenko, G. G. Garifzyanov.** Polym. Sci., A, **32**, N 3 (1990) 502—506]