

*XXI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 22-25 травня 2023 р.*

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДНІПРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА**

**Інститут органічної хімії  
НАН України**

***XXI ВСЕУКРАЇНСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ***  
**МОЛОДИХ ВЧЕНИХ ТА СТУДЕНТІВ**  
**з актуальних питань сучасної хімії**



Дніпро  
22-25 травня 2023 р.

# КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КОЛИВАЛЬНИХ СПЕКТРІВ ДЕЯКИХ СТРУКТУРНИХ ФРАГМЕНТІВ МАКРОМОЛЕКУЛ ЛІГНІНУ

Токар А.В., Салигіна Т.П.

Дніпровський державний аграрно-економічний університет

вул. Сергія Єфремова, 25, 49009, м. Дніпро

[atokar\\_2004@ukr.net](mailto:atokar_2004@ukr.net)

Вивчення структури макромолекул лігніну методами ІЧ-спектроскопії становить значну зацікавленість, перш за все, з точки зору пошуку сполук-попередників, що можуть слугувати за основу для побудови цього нерегулярного біополімеру. У межах даного дослідження як найпростіші модельні структури нами було обрано заміщені *транс*-коричні спирти: кумаровий (А), коніферилловий (В) та синаповий (С), для яких з використанням методу неемпірично узагальненого градієнтного наближення **PBE1PBE/6-311++G(d,p)** було локалізовано рівноважні геометрії молекул (рис. 1). Такий вибір є цілком виправданим, з одного боку, можливістю адекватного відображення найбільш суттєвих внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій, а з іншого – зручністю та простотою обчислювальних моделей, що є необхідною умовою для їх успішної реалізації.

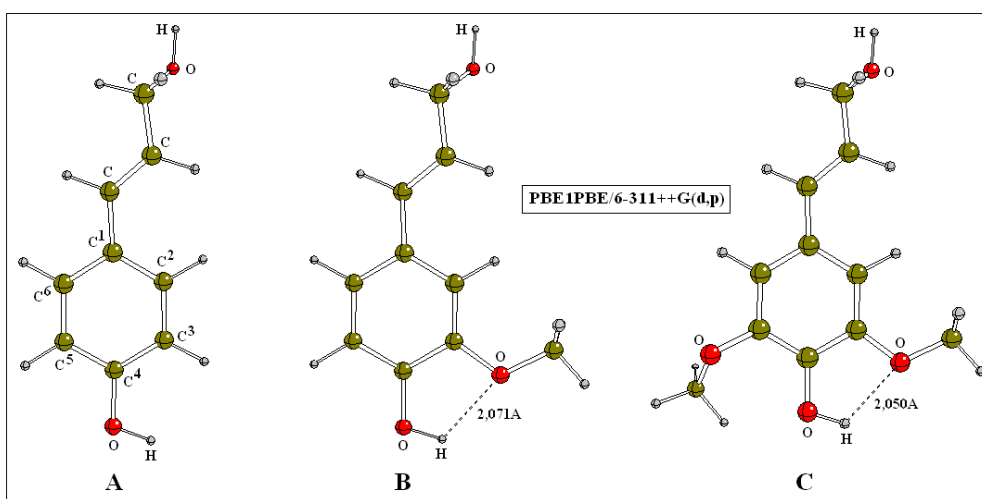


Рис. 1. Структури модельних сполук (А–С) із деякими геометричними параметрами молекул

Як відомо, розраховані методами квантової хімії гармонічні коливальні частоти зазвичай виявляються значно більшими порівняно з аналогічними параметрами, отриманими експериментальним шляхом. При цьому основним джерелом помилок є нехтування ефектами ангармонічності, а також відсутність повноти опису електронних кореляцій у зв'язку з використанням обмежених наборів базисних функцій.

Для підвищення точності розрахункових даних у їх відтворенні основних спектральних характеристик досліджуваних систем, зокрема хвильових чисел та інтенсивності окремих смуг поглинання, частіше за все застосовують додаткові множники, які у випадку неемпірично узагальненого градієнтного наближення становлять 0,9875, 0,9904 та 0,9944 для базисних наборів 6-31G(d), 6-31+G(d,p) та 6-311+G(d,p). Отримані результати представлено у табл. 1.

Таблиця 1. – Деякі гармонічні коливальні частоти ( $\text{cm}^{-1}$ ), розраховані для модельних сполук (A–C) у наближенні PBE1PBE/6-311++G(d,p)

| Інтенсивність | Теоретична модель |              |              | Інтерпретація                                                               |
|---------------|-------------------|--------------|--------------|-----------------------------------------------------------------------------|
|               | A                 | B            | C            |                                                                             |
| дуж. с.       | 3879              | 3878         | 3877         | $\nu_{(\text{OH})}$ спиртових груп                                          |
|               | 3871              | 3801         | 3793         | $\nu_{(\text{OH})}$ фенольних груп                                          |
| сер.          | —                 | 3084<br>3016 | 3087<br>3017 | $\nu_{(\text{CH}_3)}$ метоксильних груп                                     |
| сл.           | 3016<br>2971      | 3015<br>2970 | 3016<br>2970 | $\nu_{(\text{CH}_2)}$ гідроксиметильних груп                                |
| сл.           | 1729              | 1728         | 1729         | $\nu_{(\text{CC})}$ олефінових фрагментів                                   |
| сер.          | 1674<br>1552      | 1671<br>1559 | 1661<br>1555 | $\nu_{(\text{CC})}$ арильних фрагментів                                     |
| сл.           | —                 | 1499<br>1461 | 1497<br>1453 | $\delta_{(\text{CH}_3)}$ метоксильних груп                                  |
| сл.           | 1384              | 1329         | 1363         | $\delta_{(\text{CC})}$ за участю $\delta_{(\text{CH})}$ арильних фрагментів |
| дуж. с.       | —                 | 1064         | 1064         | $\nu_{(\text{CO})}$ метоксильних груп                                       |

Умовні позначення: с. – сильна, сер. – середньої інтенсивності, сл. – слабка, дуж. – дуже;  $\nu$  – валентні коливання,  $\delta$  – деформаційні коливання.

Порівняльний аналіз одержаних результатів із наявними експериментальними даними свідчить про те, що найбільш інтенсивними є смуги поглинання в областях 3417-3438 та 1041-1052  $\text{см}^{-1}$ , причому в першому випадку мають справу з валентними коливаннями просторово ускладнених гідроксильних груп спиртового й особливо фенольного типу, що утворюють міцні водневі зв'язки між окремими структурними фрагментами макромолекул. У другому випадку суттєвий внесок становлять інтенсивні валентні коливання етерного зв'язку метоксильних груп із переважанням ефектів внутрішньомолекулярного водневого зв'язування, що виникає на відстанях 2,050-2,070 Å (рис. 1).

Окремо ідентифіковано також типові валентні коливання бензенових кілець при 1625 та 1510  $\text{см}^{-1}$ . Що стосується спектральної області 1731-1755  $\text{см}^{-1}$ , то тут спостерігається лише одна не дуже інтенсивна смуга, яка відповідає валентним коливанням подвійних карбон-карбонових зв'язків. Деяких цікавих результатів вдалося досягнути при дослідженні молекулярної системи, побудованої на основі пінорезину (рис. 2), переважно за рахунок присутності жорсткого біциклічного фрагменту.

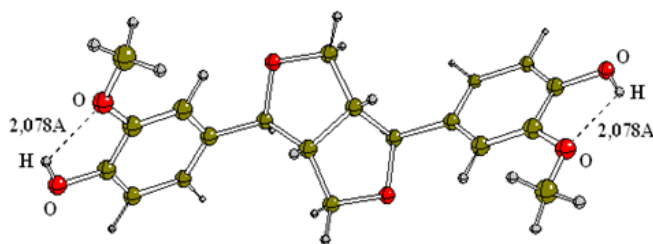


Рис. 2. Структура пінорезину

Найбільш характерні смуги поглинання у цьому випадку відповідатимуть метиловим групам, що знаходяться у безпосередній близькості по відношенню атомів Оксигену каркасного фрагменту із валентними коливаннями в області 2846-2863 та 1038-1070  $\text{см}^{-1}$ . Запропоновані теоретичні моделі в цілому адекватно відображають базові спектральні характеристики лігніну, одержані експериментальним шляхом.

*XXI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 22-25 травня 2023 р.*

**УДК 54(063)**

**ББК 24я431**

**Т 67**

**ISBN 978-966-981-761-7**

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара  
Інститут органічної хімії НАН України

**Голова оргкомітету**

**Варгалюк Віктор Федорович**, декан хімічного факультету ДНУ, д-р хім. наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України

**Т67** «XXI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії» Дніпро, 2023. - 97 с.

**ISBN 978-966-981-761-7**

**УДК 54(063)**  
**ББК 24я431**  
**Т 67**

Підписано до друку 02.06.2023.

Формат 60х84/16. Папір офсетний. Друк цифровий.

Ум. друк. арк. 5,68. Наклад 35 пр. Зам. № 90.

Видавництво та друкарня ПП «Ліра ЛТД».

вул. Наукова, 5, м. Дніпро, 49107.

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи

ДК № 6042 від 26.02.2018.