



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online).

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 547.992.3+541.65/654

QUANTUM-CHEMICAL UNDERSTANDING OF THE IR ABSORPTION CHARACTERISTICS FOR SOME STRUCTURAL FRAGMENTS OF LIGNIN MACROMOLECULES

Andrey V. Tokar

Dnipro State Agrarian and Economic University, S. Yefremova St., 25, Dnipro, 49009, Ukraine

Received 19 August 2023; accepted 7 September 2023; available online 25 October 2023

Abstract

Using the *ab initio* methods of quantum chemistry, a detailed theoretical investigation of oligomeric products, that reproduce some features of the structure for typical fragments of lignin macromolecules have been carried out. The structuring of individual sections has done on the basis of *trans*-coniferyl alcohol as a prototype with its subsequent dimerization for three pairs of isomeric compounds with different types of linkages. Their ranking according to the level of relative thermodynamic stability showed, that the forms (α -O-4), (β - β) and (5-5) are the most stable, while the structures (β -O-4), (β -5) and (4-O-5) turned out to be the less stable ones. When substantiating of the spectral characteristics for these systems with the calculation of vibrational frequencies in the harmonic approximation, considerable attention was paid to the intramolecular hydrogen bonding effects, which occur with some participation of spatially complicated hydroxyl groups of the alcohol or phenolic type, as well as the analysis of the rigid chain of pinosresinol system, which contains a bicyclic cage fragment. The results of calculations are in good agreement with the IR spectral data obtained experimentally, and may be of fundamental importance from the point of view about searching of potential precursor compounds for further structuring of this irregular biopolymer.

Keywords: *ab initio* calculation; IR absorption spectrum; harmonic vibrational frequency; relative thermodynamic stability; lignin structure.

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ІЧ АБСОРБЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДЕЯКИХ СТРУКТУРНИХ ФРАГМЕНТІВ МАКРОМОЛЕКУЛ ЛІГНІНУ

Андрій В. Токар

Дніпровський державний аграрно-економічний університет, вул. С. Єфремова, 25, Дніпро, 49009, Україна

Анотація

За допомогою *ab initio* методів квантової хімії проведено детальне теоретичне дослідження олігомерних продуктів, що відтворюють особливості будови типових структурних фрагментів макромолекул лігніну. Структурування окремих ділянок здійснено на основі *транс*-коніферилового спирту як базового прототипу з його подальшою димеризацією та одержанням трьох пар ізомерних сполук із різними типами зв'язувань. Їх ранжування за рівнем відносної термодинамічної стабільності показало, що найбільш стійкими є форми (α -O-4), (β - β) та (5-5), тоді як структури (β -O-4), (β -5) та (4-O-5) виявилися дещо менш стабільними. У процесі обґрунтування спектральних характеристик цих систем із розрахунком коливальних частот у гармонічному наближенні значної уваги приділено ефектам внутрішньомолекулярного водневого зв'язування, що виникає за участю просторово ускладнених гідроксильних груп спиртового або фенольного типу, а також аналізу жорстколанцюгової системи піноресінолу, що містить у своєму складі біциклічний каркасний фрагмент. Результати розрахунків добре узгоджуються з ІЧ спектральними даними, одержаними експериментальним шляхом, та можуть мати принципове значення з точки зору пошуку потенційних сполук-попередників для подальшого структурування цього нерегулярного біополімеру.

Ключові слова: *ab initio* розрахунок; ІЧ спектр поглинання; гармонічна коливальна частота; відносна термодинамічна стабільність; структура лігніну.

*Corresponding author: e-mail: atokar_2004@ukr.net

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i3.286083

Вступ

Лігнін є добре відомим аморфним біополімером, який забезпечує високий рівень механічної міцності клітинних стінок рослин та захищає від гниття або інвазії шкідників і патогенів [1–3]. Як правило, деревина складається з ~25 % лігніну, іноді його вміст коливається у межах від 15 до 40 % для різних видів, та може збільшуватися у процесі зберігання біомаси, переважно через розпад легкодоступної фракції вуглеводів [4; 5]. Серед інших важливих компонентів окремо варто зазначити присутність целюлози, а також геміцелюлоз, які за своїм загальним вмістом становлять 70 мас.%. Також слід звернути увагу на деякі особливості, пов'язані з розподілом лігніну у різних частинах рослин. Зазвичай у корі його міститься більше, ніж у деревині [6], проте цей фактор сильно залежить від віку та регіону, з якого походить саме дерево. Варіюванню за вмістом підлягає також рівень екстрактивних речовин, що як правило включають низькомолекулярні органічні сполуки – жирні кислоти, воски, терпени та дубильні речовини [7; 8].

Загальні структурні елементи лігнінів, зокрема у випадку м'якої деревини, походять від *транс*-коніферилового спирту, тоді як решта складається переважно із *транс*-*n*-кумарилового. Навпаки, лігніни листяних порід складаються з *транс*-коніферилового та *транс*-синапілового спиртів у різних співвідношеннях [9]. Структурні блоки лігніну з'єднуються між собою етерними та карбон-карбонними зв'язками, причому перші домінують як у м'якій, так й твердій деревині [10–12]. Метою даної роботи є детальне теоретичне дослідження олігомерних продуктів, що відтворюють особливості будови типових структурних фрагментів макромолекул лігніну, із обґрунтуванням їх базових спектральних характеристик та відносної термодинамічної стабільності.

Експериментальна частина

ІЧ спектри нативного лігніну, одержаного з біомаси рослинного матеріалу, було записано на приладі SPECTRUM ONE (PerkinElmer). Зразки для запису приготовано за стандартною методикою із KBr [13]. Ефективний діаметр таблеток становив близько 12 мм із їх товщиною приблизно

1 мм. У цьому випадку був доцільним вміст порошку лігніну у кількості не більше 3 мас.%. Квантово-хімічні розрахунки із застосуванням *ab initio* наближення *DFT*-PBE1PBE/6-311++G(d,p) виконано у пакеті програм Gaussian 03, Revision E.01 [14] із подальшою візуалізацією результатів у MOLDRAW 2.0 [15]. Характер стаціонарних точок на поверхні потенційної енергії підтверджено розрахунком коливальних частот у гармонічному наближенні. Статистичну обробку даних здійснено за допомогою модуля ORIGIN Professional 6.0 [16].

Результати та їх обговорення

Дослідження структури лігніну методами ІЧ-спектроскопії [17], а також квантово-хімічними розрахунковими методами [18] відкривають принципово нові можливості щодо пошуку вихідних модельних сполук, які можуть бути покладені в основу макромолекулярної структури цього нерегулярного біополімеру. На початкових етапах вивчення нами було обрано ряд будівельних блоків фенілпропанового типу, серед яких особливе значення мали структури *n*-кумарилового (A), коніферилового (B) та синапілового (C) спиртів із *транс*-конфігурацією подвійних карбон-карбонних зв'язків у їх молекулах [19]. Такий вибір є цілком виправданим, з одного боку, можливістю адекватного відображення найбільш суттєвих внутрішніх та міжмолекулярних взаємодій, а з іншого – зручністю та простотою обчислювальних моделей, що є необхідною умовою для їх успішної реалізації. Повна оптимізація геометрії вказаних модельних сполук, здійснена *in vacuo* у наближенні *DFT*-PBE1PBE/6-311++G(d,p), дозволила деталізувати особливості будови цих молекул, зокрема встановити довжини внутрішньомолекулярних водневих зв'язків (рис. 1). Розрахункові дані не містять інформації щодо наявності негативних частот коливань, що за умов оптимізації є надійним критерієм приналежності одержаних стаціонарних точок до першого типу із мінімальною енергією. Їх подальше обговорення буде тісно пов'язане із визначенням базових спектральних характеристик та інтерпретацією коливальних спектрів.

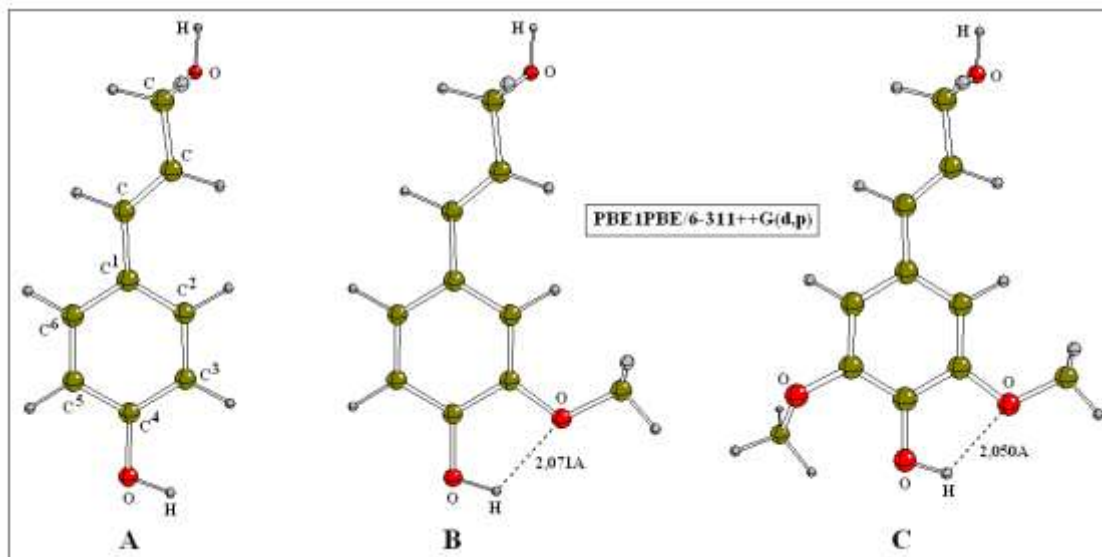


Fig. 1. The structures of model compounds with some geometric parameters for hydrogen bonds, calculated at PBE1PBE /6-311++G(d,p) level of theory

Рис. 1. Структури модельних сполук з деякими геометричними параметрами водневих зв'язків, розрахованими у наближенні PBE1PBE/6-311++G(d,p)

Як відомо, розраховані методами квантової хімії коливальні частоти зазвичай виявляються більшими за аналогічні величини, одержані експериментальним шляхом. Головним джерелом похибок, на думку авторів [20], є недостатньо повний опис електронних кореляцій, пов'язаний із застосуванням обмежених наборів базисних функцій. З метою урахування систематичної похибки розрахунків, одержані значення частот зазвичай помножують на відповідні масштабуючі множники. Останні одержують шляхом порівняння розрахованих гармонічних частот коливань з експериментальними даними для великої кількості різноманітних за характером молекул, й тому носять переважно емпіричний характер. У випадку функціоналу PBE для базисного набору 6-311++G(d,p) значення масштабуючого множника виявилось одним з найбільш близьких до одиниці й, за літературними даними [20], склало 0.9948. Інші параметри, що вказують на точність розрахункового наближення, до уваги не приймалися. Одержані результати наведено у табл. 1. Їх порівняльний аналіз показав, що найбільш інтенсивні смуги поглинання знаходяться за 3880–3790 та ~1060 cm^{-1} . У першому випадку переважно мають справу із валентними коливаннями стерично ускладнених гідроксильних груп спиртового або фенольного типу, що присутні у системах із міцними водневими зв'язками, у другому – з інтенсивними валентними коливаннями простих карбон-оксигенових

зв'язків зі значним внеском ефектів внутрішньомолекулярного водневого зв'язування, що здійснюється за участю сусідніх метоксильних груп на відстанях близько 2.050–2.070 Å (рис. 1). Також встановлено наявність двох типових валентних коливань бензенових кілець за 1670 та 1550 cm^{-1} . Що ж стосується області ~1730 cm^{-1} , то тут спостерігається лише одна, не дуже інтенсивна смуга валентних коливань подвійних карбон-карбонів зв'язків (табл. 1).

Деяких цікавих результатів вдалося досягнути у структуруванні молекулярних систем, одержаних на основі коніферилового спирту (B), як прототипу мономерної ланки з його подальшою димеризацією, що здійснюється у різні способи. За літературними даними [21], існує принаймні три пари ізомерних структур, які зазвичай виділяють під час розгляду основних типів зв'язування, що мають місце у структурі макромолекул лігніну. Тому на другому етапі нашого дослідження було здійснено попереднє оцінювання деяких термодинамічних параметрів, зокрема таких як ентальпія (H° , кДж/моль), ентропія (S° , Дж/моль·К) та вільна енергія Гіббса (G° , кДж/моль) за температури 298.15 K [22; 23] для димеризованих структур, утворених за рахунок зв'язування радикалів *транс*-коніферилового спирту. Результати розрахунків для локалізованих димерів із їх ранжуванням за рівнем відносної стабільності представлено у табл. 2 та на рис. 2. Варто

зазначити, що найбільш стійкими виявилися структури (β -O-4), (β -5) та (4-O-5) були форми (α -O-4), (β - β) та (5-5), тоді як ізомерні показані, як менш стабільні.

Table 1

Some harmonic vibrational frequencies (cm^{-1}) calculated for the model compounds at PBE1PBE/6-311++G(d,p) level of theory

Таблиця 1

Деякі гармонічні коливальні частоти (cm^{-1}), розраховані для модельних сполук у наближенні PBE1PBE/6-311++G(d,p)

Intensity, band shape ^a	Theoretical model type			Interpretation ^b
	A	B	C	
v. s., wd.	3879	3878	3877	$\nu_{(\text{OH})}$ of alcohol groups
	3871	3801	3793	$\nu_{(\text{OH})}$ of phenolic groups
av.	-	3084	3087	$\nu_{(\text{CH}_3)}$ of methoxyl groups
w.	3016	3015	3016	$\nu_{(\text{CH}_2)}$ of hydroxymethyl groups
	2971	2970	2970	
w.	1729	1728	1729	$\nu_{(\text{CC})}$ of carbon-carbon double bonds
av.	1674	1671	1661	$\nu_{(\text{CC})}$ of benzene rings
	1552	1559	1555	
w.	-	1499	1497	$\delta_{(\text{CH}_3)}$ of methoxyl groups
	-	1461	1453	
w.	1384	1329	1363	$\delta_{(\text{CC})}$ with $\delta_{(\text{CH})}$ of benzene rings
v. s.	1063	1064	1064	$\nu_{(\text{CO})}$ of methoxyl with hydroxymethyl groups

^a s. – strong, av. – average intensity, w. – weak, wd. – wide, v. – very;

^b ν – stretching vibrations, δ – bending vibrations

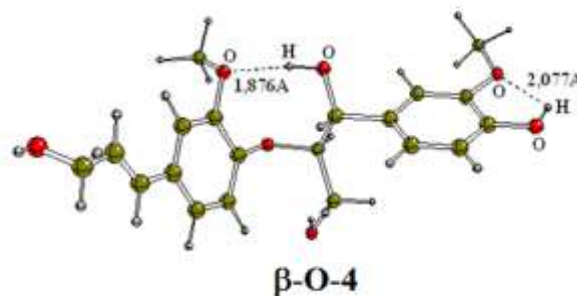
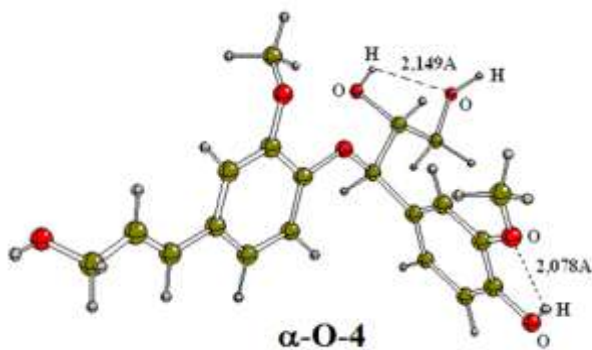
Table 2

The difference in standard thermodynamic parameters for different types of linkages

Таблиця 2

Різниця стандартних термодинамічних параметрів для різних типів зв'язування

Theoretical model type	Isomeric forms		PBE1PBE/6-311++G(d,p)		
	More stable	Less stable	ΔH° , kJ/mol	ΔS° , J/mol·K	ΔG° , kJ/mol
D	α -O-4	β -O-4	+6.8	-4.8	+8.2
E	β - β	β -5	+62.9	+37.9	+51.6
F	5-5	4-O-5	+75.6	+15.2	+71.1



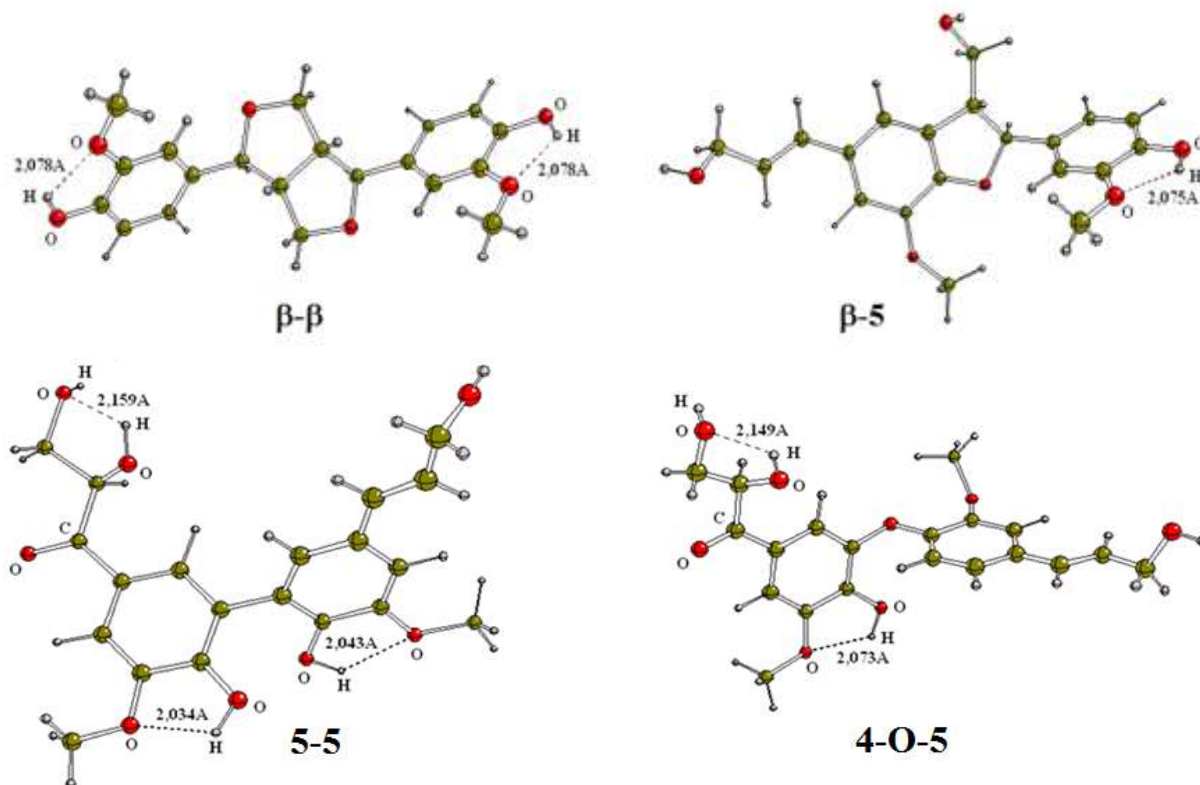


Fig. 2. The oligomeric products formed through coupling of coniferyl alcohol radicals
Рис. 2. Олігомерні продукти, утворені шляхом зв'язування радикалів коніферилового спирту

Одержані результати добре узгоджуються із загальноприйнятими уявленнями про взаємозв'язок «структура-властивість», особливо з точки зору того, що невеликі зміни у будові досліджуваних фрагментів макромолекул зазвичай відповідають невеликим змінам у їх загальній енергії [24]. Дійсно, у випадку ізомерних структур, що належать до теоретичної моделі (D) та характеризуються достатньо близькими геометричними параметрами, включаючи систему водневих зв'язків, а також базову конфігурацію молекул, різниця відповідних термодинамічних параметрів є не суттєвою. В процесі переходу до моделі (E) та особливо (F), навпаки, різниця енергій стає більш помітною як з точки зору ентальпійного внеску, так і впливу ентропійної складової, переважно через значні відмінності у структурі представлених систем із абсолютно

різними типами зв'язування, що реалізуються у кожному з цих випадків.

Зрештою, на останньому етапі нашого дослідження значної уваги було приділено вивченню характерних особливостей ІЧ спектрів поглинання нативних матеріалів лігніну, одержаних експериментальним шляхом [25]. Водночас варіювання вмісту цільового компоненту у зразках, що здійснювалося у межах від 1 до 3 мас.%, в цілому продемонструвало стійке відтворення положень окремих сигналів у спектрах та дозволило значною мірою уніфікувати їх розгляд на прикладі типової залежності (рис. 3). Також було здійснено детальний аналіз результатів квантово-хімічних розрахунків коливальних частот для попередньо відібраних молекулярних систем (α -O-4), (β - β) та (5-5). Отримані результати наведено у табл. 3.

Table 3

Some harmonic vibrational frequencies (cm^{-1}) calculated at PBE1PBE/6-311++G(d,p) level of theory as well as obtained experimentally

Таблиця 3

Intensity, band shape ^a	Деякі гармонічні коливальні частоти (cm^{-1}), розраховані у наближенні PBE1PBE/6-311++G(d,p), а також одержані експериментальним шляхом			Experimental ^b	Interpretation ^c
	Theoretical model type				
	D (α -O-4)	E (β - β)	F (5-5)		
v. s., wd.	3877	–	3874	3417–3438	$\nu_{(\text{OH})}$ of alcohol groups, capacity of moisture
	3866	–	3867		

Продовження табл. 3

	3800	3804	3790	3400–3430	$\nu_{(\text{OH})}$ of phenolic groups
w.	3014	2987	3017	2846–2863	$\nu_{(\text{CH}_2)}$ of hydroxymethyl groups or cage fragment
	2968	2951	2969		
w.	1737	–	1727	1731–1755	$\nu_{(\text{CC})}$ of carbon-carbon double bonds
av.	1667	1666	1658	1612–1647	$\nu_{(\text{CC})}$ of benzene rings
	1551	1559	1542	1510–1520	
w.	1497	1497	1495	1450–1461	$\delta_{(\text{CH}_3)}$ of methoxyl groups
	1461	1462	1487	1368–1380	
w.	1327	1329	1322	1250–1283	$\delta_{(\text{CC})}$ with $\delta_{(\text{CH})}$ of benzene rings
v. s.	1085	1126	1155	1038–1070	$\nu_{(\text{CO})}$ of methoxyl with hydroxymethyl groups or cage fragment
	1058	1077	1063		

^a s. – strong, av. – average intensity, w. – weak, wd. – wide, v. – very; ^b IR absorption bands of native lignin derived from plant material biomass; ^c ν – stretching vibrations, δ – bending vibrations

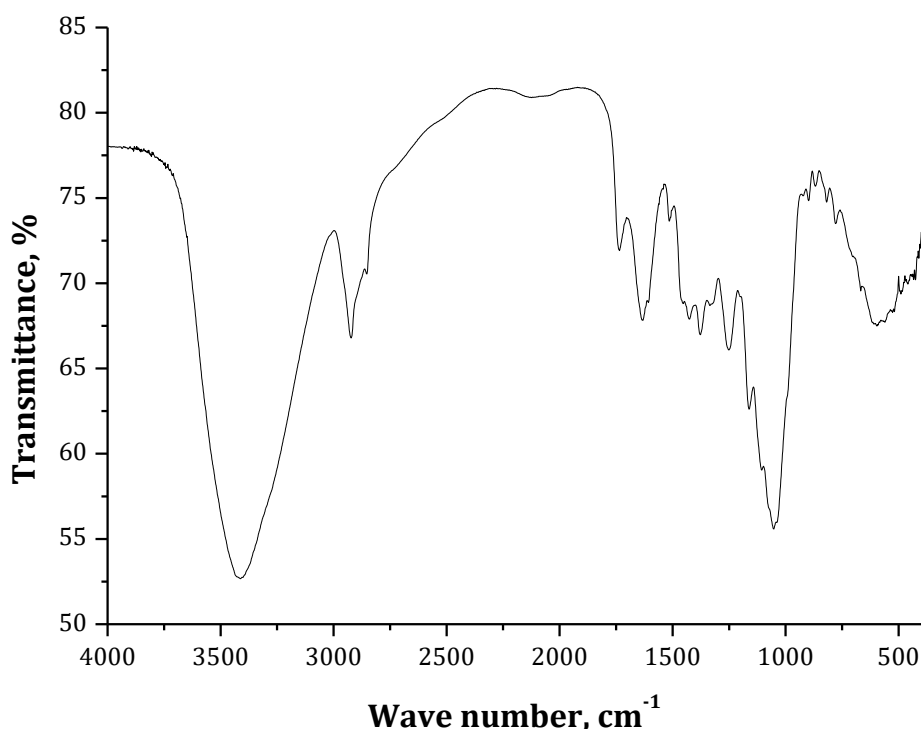


Fig. 3. The typical IR absorption spectrum of native lignin material
Рис. 3. Типовий ІЧ спектр поглинання нативного матеріалу лігніну

Особливої уваги заслугоує розгляд пінорезинольної системи (β - β), що містить у своєму складі жорсткий біциклічний каркас. Дійсно, деякі інтенсивні смуги поглинання у цьому випадку відповідають метиленовим групам каркасного фрагменту разом із простими карбон-оксигеновими зв'язками, валентні коливання яких спостерігаються за 2846–2863 та 1038–1070 cm^{-1} . Що стосується області $\sim 1730 \text{ cm}^{-1}$, то тут (моделі **D**, **F**), як і раніше, спостерігається лише одна слабка смуга валентних коливань подвійних карбон-карбонних зв'язків. Однак, її можна інтерпретувати як сигнал кон'югованої із

бензеновим кільцем карбонільної групи, принаймні у випадку форми (5-5). Насправді, структурні фрагменти такого типу зазвичай мають набагато більш інтенсивні смуги поглинання та характеризуються зсувом в область $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$, особливо за умов ефективного водневого зв'язування [26; 27].

Усереднені набори хвильових чисел, одержані для всього ряду обраних молекулярних систем (α -O-4), (β - β) та (5-5), добре корелюють із експериментальними даними, демонструючи адекватне відтворення їх спектральних характеристик у межах обраного розрахункового наближення:

$$v,\delta(\text{expt.}) = (171.79 \pm 44.22) + (0.86 \pm 0.02) \cdot v,\delta(\alpha\text{-O-4}); r=0.998; S_0=68.71; n=13; \quad (1)$$

$$v,\delta(\text{expt.}) = (83.94 \pm 47.57) + (0.91 \pm 0.02) \cdot v,\delta(\beta\text{-}\beta); r=0.998; S_0=62.89; n=10; \quad (2)$$

$$v,\delta(\text{expt.}) = (156.17 \pm 48.86) + (0.86 \pm 0.02) \cdot v,\delta(5\text{-}5); r=0.997; S_0=75.40; n=13. \quad (3)$$

Висновки

Наведені результати квантово-хімічних досліджень демонструють принципову можливість використання методів і прийомів квантової хімії для вивчення особливостей внутрішніх та міжмолекулярних взаємодій на рівні окремих ділянок – структурних фрагментів макромолекул лігніну. Результати

розрахунків добре узгоджуються зі спектральними даними, одержаними експериментальним шляхом, та можуть мати принципове значення з точки зору пошуку потенційних сполук-попередників для подальшого структурування цього нерегулярного біополімеру.

Подяки

Автор висловлює щирі подяку Українсько-Американській лабораторії комп'ютерної хімії (ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України, м. Харків) за суттєву допомогу у здійсненні цієї роботи.

References

- [1] Liu, Q., Luo, L., Zheng, L. (2018). Lignins: Biosynthesis and Biological Functions in Plants. *Int. J. Mol. Sci.*, 19(2), 335. doi: 10.3390/ijms19020335
- [2] Riaz, M. W., Yousaf, M. I., Hussain, Q., Yasir, M., Sajjad, M., & Shah, L. (2023). Role of Lignin in Wheat Plant for the Enhancement of Resistance against Lodging and Biotic and Abiotic Stresses. *Stresses*, 3(2), 434–453. doi: 10.3390/stresses3020032
- [3] Chen, M., Li, Y., Liu, H., Zhang, D., Shi, Q.-S., Zhong, X.-Q., Guo, Y., Xie, X.-B. (2023). High value valorization of lignin as environmental benign antimicrobial. *Mater. Today Bio*, 18, 100520. doi: 10.1016/j.mtbio.2022.100520
- [4] Novaes, E., Kirst, M., Chiang, V., Winter-Sederoff, H., Sederoff, R. (2010). Lignin and Biomass: A Negative Correlation for Wood Formation and Lignin Content in Trees. *Plant Physiol.*, 154(2), 555–561. doi: 10.1104/pp.110.161281
- [5] Frei, M. (2013). Lignin: Characterization of a Multifaceted Crop Component. *Sci. World J.*, 2013, 436517. doi: 10.1155/2013/436517
- [6] Filbakk, T., Jirjis, R., Nurmi, J., & Høibø, O. (2011). The effect of bark content on quality parameters of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) pellets. *Biomass Bioenergy*, 35(8), 3342–3349. doi: 10.1016/j.biombioe.2010.09.011
- [7] Tarasov, D., Leitch, M., Fatehi, P. (2018). Lignin-carbohydrate complexes: properties, applications, analyses, and methods of extraction: a review. *Biotechnol. Biofuels*, 11, 269. doi: 10.1186/s13068-018-1262-1
- [8] N'Guessan, J. L. L., Niameké, B. F., N'guessan, J. C. Y., Amusant, N. (2023). Wood Extractives: Main Families, Functional Properties, Fields of Application and Interest of Wood Waste. *For. Prod. J.*, 73(3), 194–208. doi: 10.13073/FPI-D-23-00015
- [9] Balk, M., Sofia, P., Neffe, A. T., Tirelli, N. (2023). Lignin, the Lignification Process, and Advanced, Lignin-Based Materials. *Int. J. Mol. Sci.*, 24(14), 11668. doi: 10.3390/ijms241411668
- [10] Banoub, J. H., Delmas, G.-H., Joly, N., Mackenzie, G., Cachet, N., Benjelloun-Mlayah, B., Delmas, M. (2015). A critique on the structural analysis of lignins and application of novel tandem mass spectrometric strategies to determine lignin sequencing. *J. Mass Spectrom.*, 50(1), 5–48. doi: 10.1002/jms.3541
- [11] Lourenço, A., Pereira, H. (2018). *Compositional Variability of Lignin in Biomass*. Lignin – Trends and Applications: InTech. doi: 10.5772/intechopen.71208
- [12] Rowell, R. M. (2012). *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. Boca Raton, USA: CRC Press. doi: 10.1201/b12487-5
- [13] Thompson, J. M. (2018). *Infrared Spectroscopy*. Pan Stanford, USA: Jenny Stanford Publishing. doi: 10.1201/9781351206037
- [14] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, Jr., J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., Pople, J. A. (2004). *Gaussian 03 (Revision E.01)*. Gaussian Inc., Wallingford CT.
- [15] Ugliengo, P. (2014). *MOLDRAW: a program to display and manipulate molecular and crystalline structures*. Torino, Italy. <https://www.moldraw.unito.it/sgg/f10000.htm>
- [16] *Microcal(TM) Origin® Version: 6.0*. (1999). Microcal Software, Inc., Northampton, USA. <http://www.microcal.com>
- [17] Lisperguer, J., Perez, P., Urizar, S. (2009). Structure and Thermal Properties of Lignins: Characterization by Infrared Spectroscopy and Differential Scanning Calorimetry. *J. Chil. Chem. Soc.*, 54(4), 460–463. doi: 10.4067/S0717-97072009000400030
- [18] Elder, Th. (2007). Quantum Chemical Determination of Young's Modulus of Lignin. Calculations on a β -O-4' Model Compound. *Biomacromolecules*, 8(11), 3619–3627. doi: 10.1021/bm700663y
- [19] Tokar, A. V. (2021). The Quantum-Chemical Investigation of the IR Absorption Characteristics for Structural Fragments of Lignin Macromolecules. XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar

- Dedicated to the 30th Anniversary of Ukraine's Independence "Spectroscopy of Molecules and Crystals" (XXV ISSSMC).
https://issmc.org.ua/files/XXV-posters/Tokar_BiomoleculesPolymers.pdf
- [20] Merrick, J. P., Moran, D., & Radom, L. (2007). An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *J. Phys. Chem. A*, 111(45), 11683–11700. doi: [10.1021/jp073974n](https://doi.org/10.1021/jp073974n)
- [21] Derkacheva, O. Yu., & Ishankhodzhaeva, M. M. (2017). Calculation of IR-spectra of structural fragments of lignins. EPJ Web Conf. (XXV-th Congress on Spectroscopy). doi: [10.1051/epjconf/201713203011](https://doi.org/10.1051/epjconf/201713203011)
- [22] Benson, S. W. (1976). *Thermochemical Kinetics*. John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto. doi: [10.1002/bbpc.19770810919](https://doi.org/10.1002/bbpc.19770810919)
- [23] Williams, A., & Williams, J. (2003). *Free Energy Relationships in Organic and Bio-Organic Chemistry*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry.
- [24] Anslyn, E. V., Dougherty, D. A. (2005). *Modern Physical Organic Chemistry*. Sausalito, USA: University Science.
- [25] Kharytonov, M. M., Martynova, N. V., Tokar, A. V., Rula, I. V., Babenko, M. G., & Bagorka, M. O. (2019). Sweet sorghum biomass quantitative and qualitative characteristic depending on hybrid and type of soil. *INMATEH – Agricultural Engineering*, 59(3), 189–196. doi: [10.35633/INMATEH-59-21](https://doi.org/10.35633/INMATEH-59-21)
- [26] Tokar, A. V., Chigvintseva, O. P. (2017). [The hydrogen bonding effects in structural analysis of Phenilon C-2: The quantum-chemical interpretation]. *Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim. – Bull. Dnipropetr. Univ.: Chem.*, 25(1), 9–14 (in Russian). doi: [10.15421/081702](https://doi.org/10.15421/081702)
- [27] Tokar, A., Chigvintseva, O. (2021). The quantum-chemical and spectral criteria for hydrogen bonding efficiency in structural analysis of aramides. *Chem. Chem. Technol.*, 15(1), 9–15. doi: [10.23939/chcht15.01.009](https://doi.org/10.23939/chcht15.01.009)