



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

KIMIKA ZIENTZIEN FAKULTATEA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Euskal Herriko Unibertsitatea/Universidad del País Vasco

Kimika Zientzien Fakultatea

Kimikako Gradua

GRADU AMAIERAKO LANA

Ligninaren degradazioa azido laktikoz eta kolina kloruroz osatutako disolbatzaile eutektikoa erabiliz

Egilea: Enara Aldai Etxetxipia

Zuzendaria: Elixabete Rezabal Astigarraga

Donostia, 2019ko iraila

GIPUZKOARO CAMPUSA
CAMPUS DE GIPUZKOA
Pº, Manuel de Lardizabal, 3
20018 DONOSTIA-SAN SEBASTIAN
GIPUZKOA

Aurkibidea

Laburpena.....	2
Abstract.....	2
Sarrera.....	3
Lignina	3
DES (Deep Eutectic Solvent)	8
Metodologia: Kimika konputazionala.....	13
DFT.....	13
Erabilitako programak	16
Kalkulu motak	20
Helburua eta kalkuluak.....	22
Emaitzen eztabaida.....	24
Lotura ez-kobalenteak	24
Disolbatzaileak era inplizituan duen eragina.....	24
ChCl-lakt modu esplizituan duen eragina.....	30
Monomeroen arteko konparazioa.....	41
Disolbatzailea esplizituki/inplizituki konparazioa.....	44
Lotura kobalenteak.....	47
β -O-4 lotura eta DES molekula	47
Ondorioak	54
Conclusions.....	55
Eranskina 1	57
Eranskina 2	58
Eranskina 3	66
Bibliografia.....	67

Laburpena

Erregai fosilak ordezkatzeko produktu alternatiboen garrantzia geroz eta handiagoa da. Horietako bat biomasa da, honetatik modu ezberdinetan, energia lortzea eta produktu kimikoak eraztea posible da eta hau geroz eta modu eraginkorrago batean egitea da gaur egungo erronka.

Biomasan agertzen den konposatuetako bat lignina da. Lignina interes handiko polimero naturala da, bere egitura konplexu eta poliaromatikoari esker.

Lan honetan, lignina biomasatik erazteko metodo baten eraginkortasuna aztertzen da. Metodo honen oinarria DES (Deep Eutectic Solvent) izeneko disolbatzaile berri batzuekin erlazionatuta dago. Disolbatzaile berri hauen ezaugarri nagusia, ioiez osaturik egotea da. Ondorioz, Coulomb motako interakzioak sortu ditzakete inguruko sistemekin eta horri esker, tradizionalki lignina disolbatzeko erabili diren beste metodoekiko zenbait abantaila dituzte. Kasu honetan, kolina kloruroz eta azido laktikoz osatuta dagoen disolbatzaile bat erabili da.

Disolbatzaile honek, lignina disolbatzeko eta beraz, biomasaren gainontzeko konposatuetatik banatzeko duen eraginkortasuna aztertzeko, metodo konputazional bat erabili da. DFT kalkuluak, Gaussian16 software paketea erabiliz burutu dira eta M06-2X funtzionala erabili da, SVP eta Def2TZVP base multzoekin konbinatuz. Metodo honi esker, ligninaren barne interakzioak (kobalenteak eta ez kobalenteak) eta ligninaren eta disolbatzailearen arteko interakzioak aztertzen dira.

Interakzio ezberdin hauek aztertu eta konparatu ondoren ondorio batzuk atera dira, disolbatzaile berri honek nola funtzionatzen duen ulertzen lagunduko dutenak.

Abstract

With the depletion of fossil fuels, the fraction of energy and chemicals supplied by renewable resources such as biomass is increasing every day. A

challenge that exists today is to obtain energy and chemical products from the biomass in the most efficient way possible.

Lignin is a natural amorphous polymer that acts as the essential glue that gives plants their structural integrity and it is a main constituent of lignocellulosic biomass.

The aim of this paper is to analyze the effectiveness of the following method to extract lignin from biomass. The basis of this method is related to a new type of solvents known as DES (Deep Eutectic Solvent). The most important characteristic of this new solvent is that they consist of large non-symmetric ions and thus, they have some advantages compared to the traditional solvents used for lignin extraction. In this work, a solvent formed by choline chloride and lactic acid is used.

Computational chemistry tools are used to examine the efficiency of this solvent for lignin extraction. All DFT calculations were performed by employing Gaussian 16 software package and M06-2X functional was used combined with SVP and Def2TZVP basis sets. Thanks to this approach, different interactions are analyzed. On the one hand, lignin internal interactions (covalent and non-covalent interactions) and on the other hand, interactions between monomers and DES solvent are observed.

After analyzing and comparing different interactions, some conclusions are made and these conclusions will help to understand how this new type of solvent is working.

Sarrera

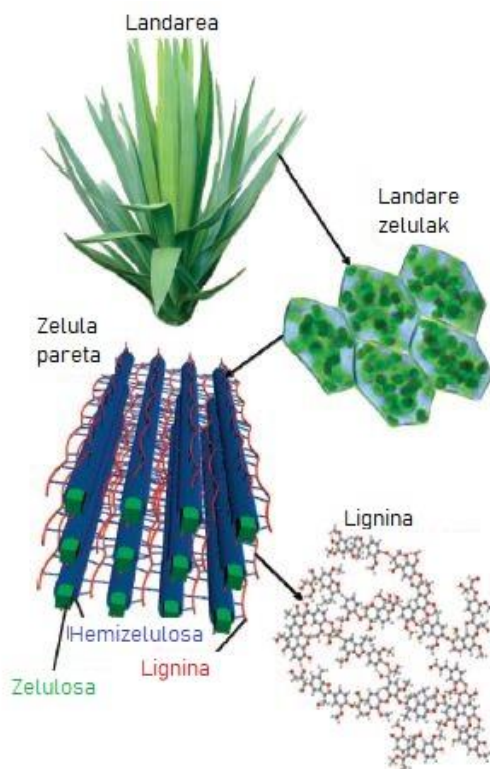
Lignina

Erregai fosilen agortzea eta hauek ingurumenean duten eraginaren ondorioz, jakina da, energia iturri moduan erabili daitezken baliabide berriztagarri ezberdinen garrantzia geroz eta handiagoa dela, aipatutako erregai fosilak ordezkatzeko. Hauen artean, biomasa da planteatzen den aukera bideragarrietako bat.^[1]

Animali eta landare zelulen arteko ezberdintasun nagusia, landare zelulek duten egitura zurruna da. Zurruntasun hau landare zelulek duten pareta zelularrari esker lortzen da, eta hau gehienbat ligninaz osatuta dago. Aldi berean, lignina planetan dagoen bigarren material polimeriko ugariena da.^[2]

Ligninak baliabide berriztagarri bezala balio handia duela ikusi da jatorri organikoa duten material, erregai eta produktu kimikoen (aromatikoak batez ere) ekoizpenerako.^[3] Ligninak duen abantaila nagusia, bere eskuragarritasuna da. Naturan erraz aurkitzen da eta askotan hondakin moduan, gainera, ez dago elikadura industriarekin lehian (almidoiaren kasuan gertatzen den bezala). Nekazaritzaren hondakinetatik, lurzoru pobreetan hazten diren landareetatik edo basoetako hondakinetatik eskuratu daiteke besteak beste.^[4]

Landareetatik eskuratu daitekeen eta erregai bezala erabilgarria izango den ligninaren gehiengoa, pareta zelular sekundariotik dator. Pareta zelular sekundarioa, landarearen kategoriaren arabera aldatu egiten da baina orokorrean onartuta dago honako egitura hau agertzen duela: lignina, zelulosa eta hemizelulosa, geruzetan gainjarriak. Alde batetik, zelulosa kristalinoaren mikrozuntzak daude (hauek pisu lehorraren %40-50 osatzen dute), bestetik hemizelulosa, zuntz hauen gainazalean partzialki adsorbatzen da eta azkenik lignina egongo da, mikrozuntzen eta hemizelulosaren arteko lotura eratzen.^[4] 1. Irudian, ligninaren kokapenaren adierazpen eskematikoa agertzen da.



1. Irudia: Ligninaren kokapenaren eta egituraren irudikapen eskematikoa.^[1]

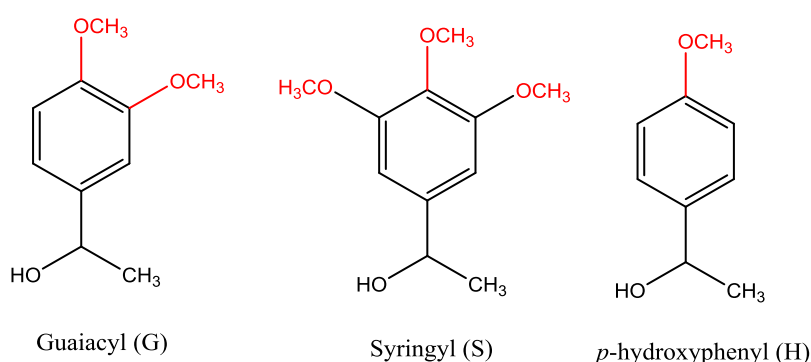
Lignina beraz, biomasan agertzen den hiru dimentsiotako polimero amorfo naturala da. Ligninak landareen pareta zelularrari zurruntasuna ematen dio eta gainera esan bezala, zelulosa eta hemizelulosa elkarrekin mantentzeko itsasgarri baten antzera jokatzen du, lotura gurutzatu baten bitartez, matrize lignozelulosikoa elkarri lotuta mantenduz.^[4]

Polimero naturalen artean, lignina da konplexuena, monomero ezberdinek osatzen baitute, inolako egitura errepikakorrik gabe, beraz oso egitura heterogeneoa eratzen du. Monomero hauek aromatikoak dira eta euren artean lotura ezberdinak osatuz egitura tridimentsionala duen polimeroa sortzen dute.^[4]

Poliaromatizitateak (esan bezala, lignina osatzen dute monomeroak aromatikoak direlako) izaera hidrofoboa ematen dio ligninari eta horrekin batera, eraso kimiko eta biokimikoen aurrean erresistentzia agertzen du, aldi berean onddo eta intsektuen erasoak mugatuz. Ligninaren izaera honek, hidrolisi eta digestiorako oztopo bat suposatzen du baina aldi berean monomeroek egitura aromatikoa izatea garrantzi handia ematen dio

ligninari, industria kimikoan, konposatu aromatikoak lortzeko erabili daitekeelako.^[4]

Tratatu gabeko ligninaren egitura, landareetan agertzen dena, ez da zehaztasunez ezagutzen, landarearen arabera aldatzen delako eta oso konplexua delako. Horregatik, zenbait ikerketa arlotan lignina sintetiko bat erabiltzen da, honek, lignina naturalaren antzeko egitura du baina naturala konplexuagoa eta irregularragoa izango da. Bai naturala eta bai sintetikoa hiru monomero ezberdinen polimerizazioz lortzen dira.^[2] Hiru monomero hauek metoxilazio mailan ezberdintzen dira, 2. Irudian ikusi daitekeen bezala.

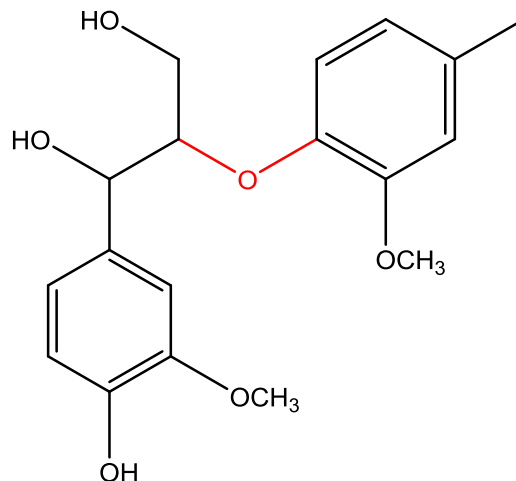


2. Irudia: Ligninan agertzen diren hiru monomeroak.

Ligninaren konposizioa (monomero ratioa), pisu molekularra eta kantitatea aldakorra da landare edo zuhaitz batetik bestera eta honek propietate bereizgarriak emango dizkio. Egur gogorra duten zuhaitzetan, gehienetan lignina gehienbat G eta S unitatez osatuta dago, egur biguna duten zuhaitzetan berriz, G unitateak nagusitzen dira (H unitate gutxi batzuk agertzen direlarik). Belarretik lortzen den ligninan, hiru monomeroak agertzen dira, H ugariena izanik.^[3]

Monomeroen arteko loturei dagokionez, lotura ezberdinak osatzen dira: β - β , 5-5, 4-O-5, β -5, β -O-4... Hauen agerpena lignina naturalean, landare mota batetik bestera aldakorra da. Esan beharra dago agertzen diren loturen erdia baino gehiago β -O-4 motako loturak direla (3. Irudian agertzen dena). Gainera, β -O-4, lotura ahulenetakoa da eta erraz askatzen da despolimerizatzeko metodo ezberdinekin.^[3] Gai honen inguruan argitaratu diren azken artikuluen arabera, lignina naturalaren %80 lau lotura motaz osatuta dago: β -O-4, β -O-4, β -5' eta 3'-5'.^[2] 1. Taulan lotura hauen ugaritasun erlatiboa azaltzen da.

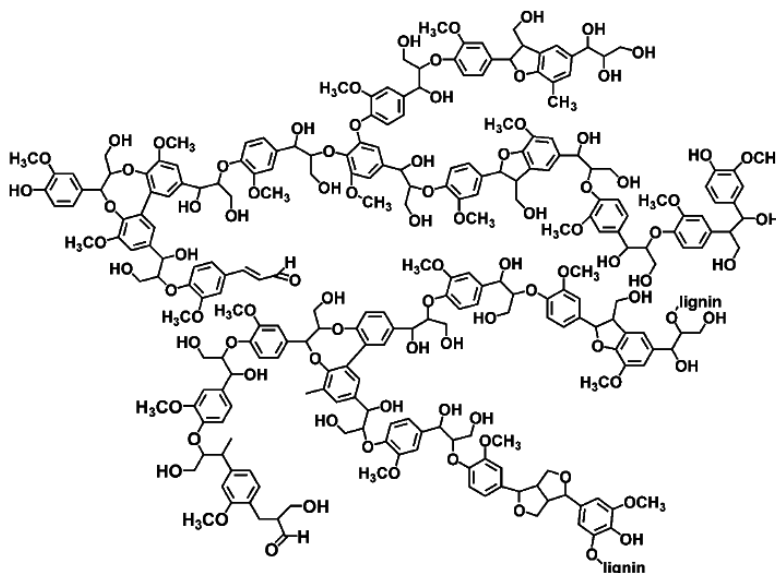
Cross-link ^a	Relative abundance (%)
β -O-4	48
β -5'	9-12
α -O-4	6-8
3-5'	9.5-11



1. Taula: Ligninan ematen diren lotura ezberdinen ugaritasun erlatiboa.^[2]

3. Irudia: β -O-4 lotura.

Ikusi diren hiru monomero motak eta lotura mota ezberdinak ezagututa, hauen arteko konbinazioak, hau da, monomero hauek lotura ezberdinen bitartez elkartzean, ematen diren lotura konbinazio posibleak asko dira, eta guzti horrek ligninaren konplexutasunaren inguruko informazioa ematen du.^[4] 4. Irudian ikusten da ligninaren irudikapen eskematikoa, bertan nahiko ondo antzematen da honen konplexutasun maila.



4. Irudia: Ligninaren egitura orokorraren irudikapen eskematikoa.^[5]

Lignina landare zelularen paretan hain integratua dagoenez, zaila da biomasatik purutasun eta kalitate handiko lignina erauztea, bere jatorrizko propietate estrukturalak aldatu gabe.^[6] Honen harira, β -O-4 loturaren garrantzia azpimarratu beharra dago. β -O-4 eter lotura, ugariena izanda, ikerketa eta degradazio prozesu gehienen helburu nagusia da. Ligninan agertzen diren gainontzeko loturak degradatzeko zailtasunak egoten dira karbono-karbono lotura sendoak direla eta. Egitura konplexu eta erresistente hau izatearen ondorioz, lignina degradatzea zaila da eta orokorrean erre egiten da elektrizitatea lortzeko, bioetanolaren produkzioaren ondoren.^[7] Beraz, β -O-4 loturaren zatitzea estrategia berri interesgarria da ligninaren despolimerizatze prozesurako, aldi berean, lortuko diren fragmentuen izaera aromatikoa mantenduko duena.^[5]

Ligninaren balio energetikoa ezagutu zenetik, hau biomasatik erauzteko eta purifikatzeko metodo eraginkorrek bilatzea izan da biomasa tratamenduaren industriaren erronka nagusia.^[3] Hurrengo atalean, lignina erauzteko erabiltzen diren disolbatzaile mota berri bat azaltzen da, hain zuzen ere, lan honetan erabiliko den disolbatzailea, mota honetako izango da.

DES (Deep Eutectic Solvent)

Aurreko atalean azaldu den bezala ligninaren egitura konplexuaren ondorioz hau degradatzeko zailtasunak daude eta orokorrean, erre egiten da energia lortzeko helburuarekin.^[5]

Orain arte, organoslov prozesuarekin, disolbatzaile organikoak eta ura nahastuz (zenbaitetan katalisatzaile azidoak erabiliz) erauzten zen lignina.^[3] Azken hamarkadan, likido ioniko (*Ionic liquid, IL*) bezala ezagutzen diren konposatuak aztertzen hasi dira. Likido ionikoak biomasa lignozelulosikoa disolbatzeko duten gaitasunari esker erabili dira. Propietate berezi batzuk dituzte: ez-hegaskorrek dira eta propietateak aldatu daitezke, osagaien natura aldatuz, erauzi nahi den konposatuaren arabera. Hala ere, zenbait desabantaila dituzte; besteak beste, kostu ekonomiko altua, toxikotasun altua eta epe luzera birziklatzeko zailtasunak.^[8]

2004an Abbott-en eskutik lehenengo aldiz, *Deep Eutectic Solvent* (DES) izeneko disolbatzaile berriak diseinatu ziren^[9]. Disolbatzaile berri hauek IL-en ordeztu bezala aurkeztu dira, antzeko propietate fisiko eta kimikoak dituztelako.

DES-ek, IL-ekiko zenbait abantaila dituzte; sintesia erraza da, ez dute inongo purifikaziorik behar, birziklatzeko errazak dira eta ez dute hondakinik sortzen. Gainera, ingurumena errespetatzen dute, egonkorak dira eta hauen sintesirako beharrezkoak diren lehengaiak eskuragarri agertzen dira naturan.^[8]

DES disolbatzaileen erabilera ikerketa arlo ezberdinetan garatu da; hala nola, elektrokimika, materialen prestaketa, erauzketak, purifikazioak eta katalisiak.^[10] Beste hainbat arloetan erabili izan diren arren, abantaila berezia suposatzen du biomasa prozesatzeko arloan. Hala ere, esan beharra dago, DES-ak oraindik ez direla modu orokor batean inplementatu biomasaren transformazioaren arloan, DESaren inguruko ikerketak oraindik ez direlako guztiz burutu.^[11]

Disolbatzaile konbentzionalekin alderatuta, DES-ek zenbait abantaila dituzte lignina disolbatzerako orduan; uraren erreaktibitatea inhibitzen du (neurri batean behintzat), karbohidratoak eta furano deribatuak egonkortzen ditu (hidrogeno zubiei esker) eta zenbait entzimekin bateragarritasuna besteak beste.^[10] Abantaila hauen jatorria, DES-en oinarritzko ezaugarrietan dago: ohiko disolbatzaileak ez bezala, DES-ak ioiez osaturik daude, eta ondorioz, Coulomb motako interakzioak sortu ditzakete inguruko sistemekin.^[12]

DES-ak kostu txikiko nahaste eutektikoak direla esaten da. Normalean, handiak, ez-simetrikoak eta sare energia baxua duten ioiek osatzen dituzte. Bi motatako solidoak elkartuz prestatzen dira, alde batetik hidrogeno loturaren emaitza izango den konposatu bat (Hydrogen Bonding Donor (HBD)) adibidez, amidak edo azido karboxilikoak, eta bestetik, hidrogeno loturaren hartzailea izango dena (Hydrogen Bonding Acceptor (HBA)) adibidez, amonio gatz kuarternarioak. Bi konposatu hauek fase solidoan elkartzen direnean, autoasoziatzeko gai dira, fase likidoan dagoen nahaste eutektiko bat osatzeko.^[9]

HBA eta HBDen artean ematen diren interakzioei esker eter loturen zatiketa kontrolatua bultzatu daiteke. Honela, lignina despolimerizatu edo/eta biomasatik banatzea posible izango da. Honen ondorioz, pisu molekular baxuko lignina produktua lortuko da, jatorrizko ligninaren oinarritzko propietateak mantenduz.^[6]

Hidrogeno lotura eratzen denean karga deslokalizatu egiten da HBA eta HBDren artean eta horri esker, likido honek oso urtze temperatura baxua izango du, DESa osatzen duten bi konposatuek indibidualki izango dutena baino baxuagoa.^[9] Sistema eutektikoa nahaste homogeen bat da, nahastea osatzen duten substantziak temperatura zehatz batean urtu edo solidifikatu egiten dira. Temperatura hau nahastea osatzen duten konposatuek duten urtze puntua baino baxuagoa da. Temperatura eutektikoa nahasten diren konposatuen nahaste ratio guztien artean, urtze temperatura baxuena izango duena izango da.^[13]

Normalean, DES-ak osatzeko aukeratzen diren konposatuak, biodegradagarriak eta seguruak izaten dira. Adibidez, Choline Chloride (ChCl), karbohidratoak, azido karboxilikoak edo glizerola.^[10]

IL-en prestakuntzarekin alderatuta DES disolbatzaileen sintesia, esan bezala, oso sinplea da, bakarrik bi solido elkartu behar baitira. Horrek energia eta diru kostuen beherakada bat suposatzen du.^[10]

DESen erabilera biomasaren degradazioan

Biomasa lignozelulosikoa tratatzeko eta bertatik erregaiak eta produktu kimikoak etekin handiarekin lortzeko teknologia eta metodo ezberdinak garatu izan dira denboran zehar. Hauen artean metodo fisikoak, fisikokimikoak, biologikoak eta kimikoak egon dira. Aurretratamendu fasean lehen aipatutako IL-ak lignina eraginkortasun handiz erauzteko erabili dira, zelulosaren kristalinitate maila jaitsiz, eta digestio entzimatikoa hobetuz. Hala ere, disolbatzaile hauen aplikazio industrialak ez da bideragarria lehen aipatutako desabantailak direla eta, kostu ekonomiko altuak, entzimekiko eta mikroorganismoekiko bateragarritasun eza eta birziklatzeko zailtasunak.^[8]

DESak honen aurrean lehen azaldutako hainbat konponbide eskaintzen dituzte. Gainera, kalitate handiko lignina lortzen da, %90 baino altuagoa den purutasunarekin ia biomasa lignozelulosiko mota guztietan. Disolbatzaile mota berri hauetan ligninaren disolbatzea tenperatura eta baldintza leunetan.^[8]

Horretaz gain, DESen propietateak nahi den erara aldatu daitezke nahi diren propietate fisiko-kimikoak lortzeko. Horrela, erabiliko den biomasa mota espezifikoetara egokituz.^[8]

Ikerketa ezberdinetan lortutako emaitzek, DESek modu selektibo batean biomasatik lignina eta hemizelulosa erauzteko gaitasuna dutela iradokitzen dute, zelulosa mantenduz. Honek, aldi berean balio handiko lignina eta papergintzarako erabiliko diren zelulosa zuntzak produzitzea ahalbidetzen du.^[6]

Lehen aipatu den β -O-4 loturaren harira, DES-ek eter loturak zatitzeko gaitasuna dute, karbono-karbono loturak mantenduz. Eter loturen zatitzea despolimerizaziora daraman mekanismo nagusia da eta egurretik lignina erauztea errazten du.^[6]

DESen propietateak^[8]

- Orokorrean osatzen duten konposatuek baino urtze tenperatura baxuagoa.
- Gehienak ura baino dentsuagoak dira.
- Biskositatea, disolbatzailearen interakzio intramolekularren araberakoa da (aldi berean interakzio intramolekularrak faktore askoren araberakoak dira, HBA eta HBD mota, HBA eta HBDen ratio molarra, tenperatura eta ur kantitatea).
- Gainazal tentsioa batez ere nagusitzen diren indar intermolekularren eta katioi motaren araberakoa da.

2. Taula honetan, DES mota ezberdinak aurkezten dira.

Mota	Konposatuak	Formula Orokorra	Adibidea
I	Gatz metalikoa + gatz organikoa	$Kat^+ X^- zMCl_x$; M= Zn, SN, Fe, Al, Ga, In	$ZnCl_2 + ChCl$
II	Gatz metaliko hidratatua + gatz organikoa	$Kat^+ X^- zMCl_x \cdot yH_2O$ M= Cr, Co, Cu, Ni, Fe	$CoCl_2 \cdot 6H_2O + ChCl$
III	HBD + gatz organikoa	$Kat^+ X^- zRZ$; Z= $CONH_2$, $COOH$, OH	Urea + ChCl
IV	Zika/aluminio kloruroa + HBD	$MCl_x + RZ = MCl_{x-1}^+ \cdot RZ + MCl_{x-1}^-$; M= Al, Zn & Z= $CONH_2$, OH	$ZnCl_2 +$ urea

2. Taula: DES motak.^[14]

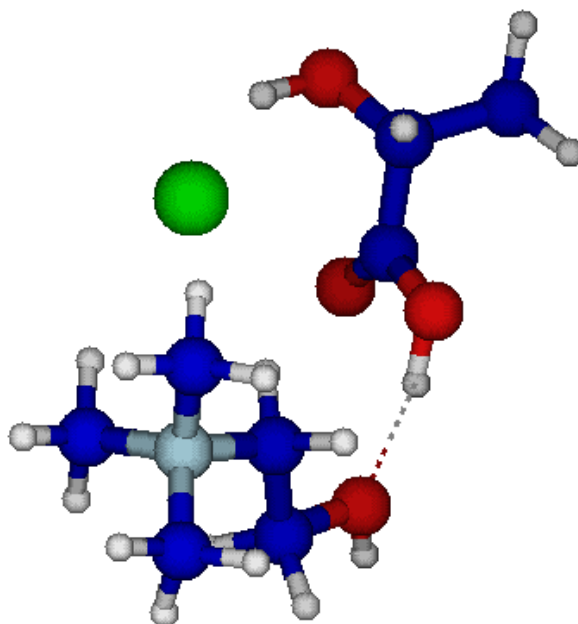
Kat^+ , edozein amonio, fosfano edo sulfano katioi; X, Lewis base bat, orokorrean, anioi haluro bat; Y, Lewis edo Bronsted azido bat eta z, anioiarekin interakzionatzen duten y molekulen kopurua.

Kolina kloruroz eta azido laktikoz osaturiko disolbatzailea

Lan honetan erabiliko den DES disolbatzailea kolina kloruroz (Choline Chloride, ChCl) eta azido laktikoz osaturiko disolbatzailea da (ChCl-lakt), 5. Irudian agertzen dena. Kasu honetan, HBA-a kolina kloruroa izango da eta HBD-a azido laktikoa. DES hau erabiltzea erabaki da aurreko ikerketa lanetan oso emaitza onak lortu direlako ^{[6],[9],[11],[12],[13],[15]}, biodegradagarria delako, eta sistema biologikoetan aurkitzen diren konposatuz osatzen delako.

Aurreko ikerketa lanetan ChCl-lakt ligninaren despolimerizazioan nola jokatzeko aztertu da. Lehen aipatu den bezala, ligninaren loturen %50 inguru suposatzen duen β -O-4 loturaren zatitzea izan daiteke estrategietako bat.^[5] Likido ioniko batekin burutu zen ikerketa baten arabera hau bide ezberdinen bitartez gerta daiteke, β -O-4-ren protonazioaren bitartez edo lotura horren inguruan dauden alkoholen deshidratazioaren bitartez.^[7]

Goian azaldu den taularen klasifikazioaren arabera, ChCl-lakt disolbatzailea, III. motakoa da. Mota honetako disolbatzaileak izan dira gehien ikertu direnak; prestzea oso erraza eta azkarra delako, urarekin erreakzionatzen ez dutelako, eta biodegradagarriak eta errentagarriak direlako.^[8]



5. Irudia: Kolina kloruroz eta azido laktikoz osaturik dagoen DES disolbatzailearen egitura.

Metodologia: Kimika konputazionala

Ligninaren konplexutasuna dela eta, zaila da lignina nola despolimerizatzen den ezagutzea, horregatik saiakera ezberdinak egiten dira, ligninaren atal ezberdinekin modeloak osatuz, eta era indibidualean hauen portaera aztertuz. Horretarako oso tresna erabilgarria da kimika konputazionala.

Gaur egun, teoria kuantikoaren ekuazioak ebazteko, ordenagailuak erabiltzen dira. Ekuazio hauek GAUSSIAN16^[16] programan programatuak daude eta lan honetan programa hau erabiliko da ligninan ematen diren barne interakzioak eta DESarekin ematen diren interakzio ezberdinak aztertzeko.

DFT

Lan honetan egin diren kalkulu teorikoen oinarria *Density Functional Theory* edo Dentsitate funtzionalaren teoria da. DFTa, arlo ezberdinetan erabiltzen den metodo mekaniko kuantiko konputazionala da. Sistema

ezberdinen egitura elektronikoa aztertzeko erabiltzen da, normalean, atomoak eta molekulak. Elektroien anitzeko sistema bat determinatu daiteke funtzionalak erabiliz.

DFT teoria hau, Schrödinger-en ekuazioa ebazteko prozedura alternatibo bat da. Honetan, energia elektronikoen funtzionala minimizatu egiten da dentsitate elektronikoa erabiliz.

Energia elektronikoen uhin-funtzioa elektroien bakoitzeko hiru aldagaien menpe dago, x , y eta z hain zuzen ere. Hau da $3n$ aldagai egongo dira, n elektroien kopurua izanik. Kalkuluak burutzeko dentsitate elektronikoa erabiltzerakoan, kalkuluak asko errazten dira, dentsitate elektronikoa aldagai baten menpekora besterik ez baita.

Orain arte erabili diren metodo tradizionalak, Hartree-Fock-en teoria bezala uhin multielektroniko baten funtzioan oinarritzen dira. Schrödinger-en ebazpen honek sistema oso txikien jokabidea zehaztasunez deskribatzeko baliogarria da baina ebazpen honen aurreratzeko gaitasuna mugatua da, ekuazioen konplexutasuna dela eta.

DFTak arazoa birformulatuz, energia eta banaketa elektronikoa lortzeko gai da dentsitate elektronikoen funtzionalarekin lan eginez. Uhin funtzioarekin jarraitzen da, baina beste era batera definitua.

Dentsitate Funtzionalaren teoria Hohenberg eta Kohn-en teoreman^[17] du oinarria. Hohenberg eta Kohn-en teorema honako hau dio, sistema multielektroniko baten oinarritzko egoera dentsitate elektronikorekin erlazionatuta dagoela eta oinarritzko egoeraren dentsitate elektronikoa sistema elektronikoen osoaren informazioa duela, lehen azaldu den bezala. Beraz, sistemaren dentsitate elektronikoa eta energia zuzenki erlazionatuta daude.

DFT metodoaren helburua beraz, dentsitate elektronikoa eta energia erlazionatzen dituen funtzionalak diseinatzea da. Horretarako, Kohn eta Sham^[18] ikertzaileek elektroien energia zinetikoa, elektroien dentsitatea irudikatzen erabiltzeko orbitalen multzo baten bidez kalkulatzeko lortu zuten. Elektroien arteko elkarrekintza kontuan ez hartzean, hurbilketak egitea

beharrezkoa da eta elektroien aldarapen eta trukaketa elkarrekintzarako funtzional desberdinak erabiltzen dira.

Esan bezala, truke eta korrelazio funtzional zehatzak ez dira ezagutzen, elektroien askeko gasa izan ezik. Horregatik, hurbilketak egitea beharrezkoa da. Erabiltzen den hurbilketarik sinpleenetako bat LDA (*Local-Density Approximation*) edo LSDA (*Local Spin-Density Approximation*) da^[19]. Hurbilketa honekin onartzen da, dentsitatea berdina dela toki guztietan eta ondorioz truke-energia gutxiesteko joera du eta korrelazio energia gehiegi estimatzeko joera. Hau zuzentzeko hurbilketa berri bat proposatzen da, elektroien dentsitatea homogeneoa ez dela kontuan hartzen duena. Hurbilketa mota hau GGA (*Generalized Gradient Approximation*) edo gradiente hedatuaren hurbilketa da. Azken hurbilketa honen hobekuntzak egin dira, meta-GGA edo GGA hibridoak adibidez.^[19]

Lan honetan, M062X funtzionala erabili da, meta truke korrelazio funtzionala eta hibridoa.^[20]

Base multzoa, uhin elektronikoaren funtzioa DFTan irudikatzeko erabiltzen den funtzioen multzoa da. Honen helburua, ereduaren ekuazio diferentzial partzialak ordenagailu baterako egokiak diren ekuazio aljebraiko bihurtzea da.^[19] Metodo gehienek, base multzo bat zehaztea eskatzen dute, goian aipatutako funtzionalekin konbinatzeko. Base multzoak, Gaussian 16 programaren barnean gordetzen dira.

R. Ahlrichs eta bere taldeak DZ (*Double Zeta*), TZ (*Triple Zeta*) eta QZ (*Quadruple Zeta*) motako base multzoa diseinatu zuten. Kasu honetan, SVP (*Split Valence Polarization*)^[21] eta Def2TZVP (*Triple Zeta Valence Polarization*)^[22] baseak erabili dira. Lehenengoa *double zeta* motakoa eta bigarrena *triple zeta* motakoa.

SMD

Disolbatzailearen eragina kontuan hartzeko bi modu ezberdin erabili dira. Alde batetik molekula modu esplizituan adierazi da, hau da, DESaren egitura adierazi da ligninarenarekin batera. Beste alde batetik, disolbatzailearen eragina modu implizituan aztertu da, SMD-GIL (*Solvent*

Model Density, Generic Ionic Liquid) erabiliz. Likido ionikoentzat parametrizatutako SMD orokor bat da. Honekin, likido ioniko edo DES bakoitzarentzako parametro egokiak sartu behar dira input artxiboan, 6. Irudian ikusten den moduan, geometria adierazi ondoren, artxiboaren bukaeran egingo da. Kontuan hartu behar da DES molekula modu esplizituan adierazterakoan, input artxiboan ere parametro hauek gehituko direla. SMDa erabiltzen ez denean, molekula hori gas ingurune batean egongo balitz bezala egiten ditu kalkuluak programak.^[23]

H	4.918720	-0.251246	2.759889
H	5.892248	-0.950907	-1.039046
H	3.431528	3.697298	1.839258

eps=11.5 epsinf=2.0449 HBondAcidity=0.229 HBondBasicity=0.265
SurfaceTensionAtInterface=61.24 CarbonAromaticity=0
ElectronegativeHalogenicity=0.0714

6. Irudia: DES disolbatzailea inputean adierazia.

Erabilitako programak

Lan honetan egin diren kalkuluak oso konplexuak direnez, ahalmen konputazional handiko Arina klusterrean burutu dira. Kluster bat, ordenagailu multzo bat da, elkarren artean abiadura handiko sare baten bidez konektatuak. Klusterra ordenagailu bakar bat bezala funtzionatzen du baino potentzia eta errendimendu altuagoarekin.

Arina klusterraren serbidoreetan programa ezberdin asko daude eta horietako batzuk erabili dira lan hau burutzeko.

- **Gaussian16:** Mekanika kuantikoaren legeak oinarritzat hartzen dituen kimika konputazionalen software bat da. 16 zenbakia agertzen da bukaeran lan honetan programa honen azkeneko bertsioa erabiltzen delako, 2016koa hain zuzen ere. Programa honi esker, energia, egitura, bibrazioen maiztasuna eta molekulen beste hainbat propietate aurrean daitezke. Programa honek egiten dituen kalkuluak input/output sistema baten bitartez funtzionatzen du.

Input: Gaussian programari lortu nahi den egitura molekularren antzekoa den geometria bat bidaliko zaio, artxiboaren izenaren bukaeran ".com" gehituz.

```
%NProcLinda=2
$RunGauss
%Chk=ura
#R0HF/STO-3G gfinput pop=full freq
```

Amoniako

```
0,1
N   -0.022022   -0.038467   -0.015571
H    0.021892    0.037772    1.013057
H    0.962418    0.037773   -0.317042
H   -0.448928    0.852087   -0.317440
```

7. Irudia: Amoniako molekularren inputaren adibidea.

7. Irudian, input artxibo baten adibide bat agertzen da. Lehenengo hiru lerroak, programak behar ditu eta beti berdinak izango dira. Hurrengo lerroan, metodoa eta basea adierazten da eta jarraian egin nahi den kalkulua adierazten duten komandoak idatziko dira. Seigarren lerroan kalkuluaren izenburua adieraziko da eta zortzigarren karga eta anizkortasuna. Lan honetan adieraziko diren molekula guztien kasuan karga 0 izango da, hau da, molekula neutroak izango dira eta anizkortasuna 1, hau da, elektroien guztiak parekatuak dituzten molekulak izango dira. Azkenik, zortzigarren lerroaren azpian, molekularren geometria adieraziko da, atomo bakoitzaren koordinatuak atomoaren ikurraren ondoan alboan agertzen direlarik.

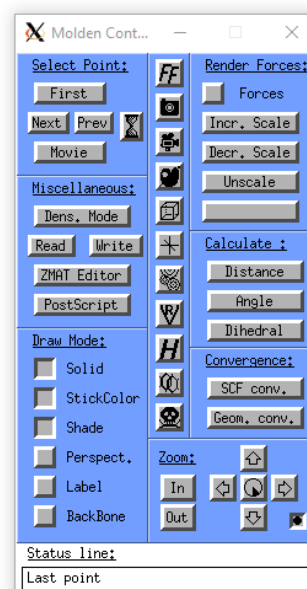
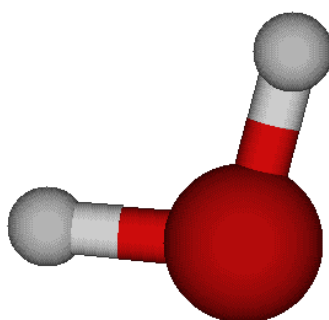
Output: Behin Gaussian programak kalkuluak egin dituela, direktorio edo karpeta berri bat sortzen du eta honen barruan output artxibo bat agertzen da, bukaeran ".log" idatzita agertzen delarik. Output artxibo hau gedit programarekin irekiz gero, programari eskatutako informazioa lortuko da, hala nola, molekularren energia balioa edo atomoen karga.

- **X2Go:** Arina serbidorearekin lan egin ahal izateko erabiltzen da. Programa honi esker, urrun dagoen ordenagailu batera sartzea eta kudeatzea posible da komando ezberdinak erabiliz. Honela, ordenagailu pertsonala erabiliz, konplexutasun handiko kalkuluak egitea posible izango da.

Gaussian16 programari esker, Arina klusterreko programak eta baita editatzaile eta irudikatzaile molekularrak erabili ahal izan dira. Jarraian zeintzuk eta zertarako erabili diren azaltzen da:

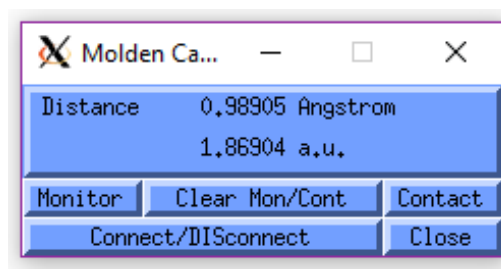
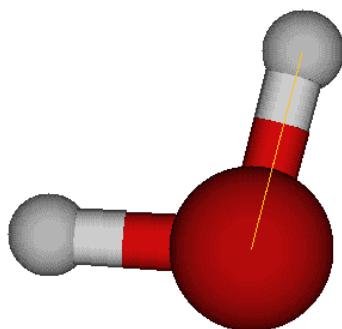
- Molden:** Egitura molekular eta elektronikoak prozesatzeko erabiltzen den programa da. Gaussian 16 programak egindako kalkuluak koordinatu kartesiar eran kudeatzen dira. Emaitzak ondo interpretatzeko eta molekularen egitura konfiguratzeko molden programak emaitzetako koordinatuak fisikoki irudikatzen ditu. Gainera, kalkuluak egin diren heinean, molekularen egitura nola aldatu den ikusi daiteke. Lan honetan erbaili da, Gaussian programaren bitartez lortu diren emaitzak ikusi ahal izateko eta nahi den geometria lortzeko, *ZMAT Editor* bidez, molekularen egitura aldatuz. 8. Irudian, molden programarekin irekitako ur molekula baten geometria agertzen da eta 10. Irudian berriz, molekularen geometria aldatzen den heinean energia nola aldatzen den ikusten da. Hau molden programak ematen duen informazioa da, *Geom. conv.* botoia sakatuz

MOLDEN

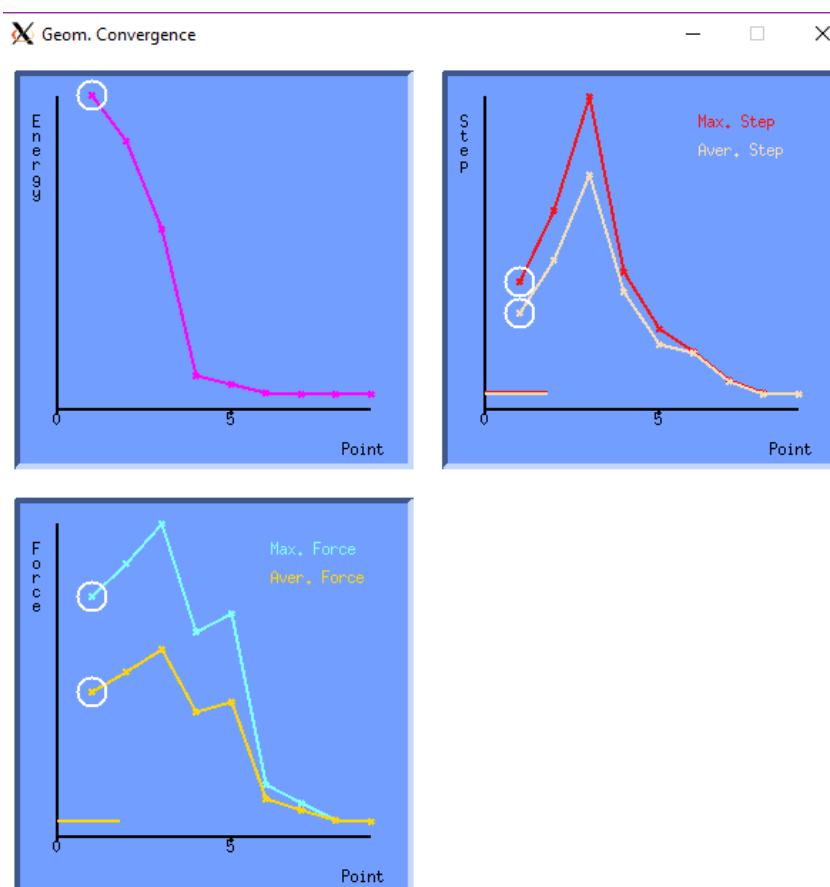


8. Irudia: Ur molekula baten irudia molden programan.

Lan honetan, molden programa, atomoen arteko distantziak neurtzeko ere erabili da. *Distance* botoia sakatuz eta bi atomo ezberdin aukeratuz gero, hauen arteko distantziaren balioa lortuko da, armstrong-etan eta unitate atomikoetan, 9. Irudian ikusten den bezala.



9. Irudia: Molden programan distantziak neurtzeko aukera.



10. Irudia: Ur molekularen geometriaren konbergentzia molden programarekin.

- Gedit:** Programa hau ere egitura molekular eta elektronikoak konfiguratzeko erabiltzen da baina kasu honetan ezin da egitura fisikoki ikusi, honen koordinatuak bakarrik ikusiko dira. Lan honetan erabili da, gaussian programara moleden-ekin lortutako egiturak bidaltzeko (input-a) eta Gaussian programak egindako kalkuluei esker lortutako egituren energia balioa ezagutzeko eta Mulliken kargen balioa ezagutzeko ere erabiliko da. Mulliken kargak, atomo bakoitzak molekulatan daukan karga adierazten dute eta hauek output-ean agertuko dira karga analisi bat eginez gero.

```

ura.log (-~/ura/ura.23544) - gedit@kalk2017.lgp.ehu.es
-----
Open  [F]  ura.log  Save
~/ura/ura.23544
-----
2 H(1)  Baa  0.0000  0.000  0.000  0.000  1.0000  0.0000  0.0000
        Bbb  0.0000  0.000  0.000  0.000  0.0000  1.0000  0.0000
        Bcc  0.0000  0.000  0.000  0.000  0.0000  0.0000  1.0000
-----
3 H(1)  Baa  0.0000  0.000  0.000  0.000  1.0000  0.0000  0.0000
        Bbb  0.0000  0.000  0.000  0.000  0.0000  1.0000  0.0000
        Bcc  0.0000  0.000  0.000  0.000  0.0000  0.0000  1.0000
-----
B after Tr=  0.122823  0.000000  -0.573869
             0.998482  0.000000  0.055078  0.000000 Ang=  6.31 deg.
Final structure in terms of initial Z-matrix:
0
H,1,r1
H,1,r2,2,a
Variables:
r1=0.98951656
r2=0.9890534
a=100.04390206
1\1\GINC-NB32\F0pt\R0HF\ST0-3G\H201\CIAALECE\29-Oct-2018\0\#R0HF/ST0-
3G ginput pop=full opt\Ura\0,1\0,-0.0140125673,0.,0.4239605083\H,0.
0730951631,0.,1.4096355342\H,0.9409174042,0.,0.1664039576\Version=ES6
4L-G16RevA.03\State=1-A\HF=-74.965901\RMSD=9.130e-10\RMSF=2.320e-04\
ipole=0.5514189,0.,0.3849328\Quadrupole=0.1926249,-0.6028393,0.4102145
,0.,-0.296014,0.\PG=CS [SG(H201)]\@

THE LENGTH OF A MEETING IS PROPORTIONAL TO THE
SQUARE OF THE PARTICIPANTS.
Job cpu time:  0 days  0 hours  0 minutes 25.9 seconds.
Elapsed time:  0 days  0 hours  0 minutes  8.0 seconds.
File lengths (MBytes):  RWF=  6 Int=  0 D2E=  0 Chk=  1 Scr=  1
Normal termination of Gaussian 16 at Mon Oct 29 12:03:31 2018.
  
```

11. Irudia: Gedit programarekin irekitako output artxiboa.

11. Irudian ikusten da, Gaussian-i esker lortu den output batean energiaren balioa (Hartree, unitate energetiko-etan)

Kalkulu motak

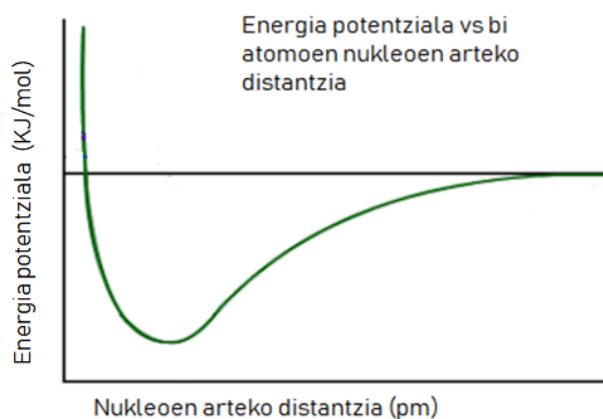
Orain arte azaldu diren programak erabilia hainbat kalkulu egitea eta interpretatzea posible da, lan honetan egindako kalkuluak zeintzuk diren eta hauen azalpena jarraian deskribatuko dira.

Geometria optimizazioa

Atal honen helburua, sistema edo molekula baten energia minimoa eta energia honi dagokion egitura zehaztea da. Energia minimoa izango duen egitura hori, izango da, printzipioz, egiturarik egonkorrena edo geometria optimoa. Geometria optimoa, Energia Potentzial Gainazalean minimo bati dagokion geometria da. Hala eta guztiz ere, garrantzitsua da kontuan izatea, programa ez dela gai minimo total eta minimo lokal bat bereizteko, hau da molekularen konformazio egonkorrak aurkitzen dituen arren ezin dugu jakin minimo globala edo lokala izango den.

Programari input bat bidaliko zaio, intereseko sistemaren gutxi gorabeherako geometria batekin. Programak, hasierako balore horiek kontuan hartuz, molekularen energia potentziala kalkulatu du. Horretaz gain, energia gradientea ere kalkulatu du eta horri esker, energia minimoaren noranzkoa zein den ezagutu du eta noranzko horretan geometria berri bat planteatu du, energiaren gradientea zero izan arte. Zero balioa lortzen denean geometria optimizatutzat emango da.

Honetarako, energia potentzial gainazala (U) nukleoaren distantziarekiko (R) irudikatzen da (12. Irudia)



12. Irudia: Energia potentziala vs atomoen arteko distantzia.

Maiztasun kalkulak

Atal hau, aurreko atala modu egokian burutu dela ziurtatzeko egiten da. Izan ere, aurreko atalean energia minimoa kalkulatzeko zen helburua baino zero balio hori, energia balio minimo edo maximo bati egokitu ahal zaio.

Zero balioa minimoari dagokiola ziurtatzeko, frekuentzia edo maiztasun kalkulak egiten dira. Frekuentziak, energia elektronikoaren bigarren deribatuarekin erlazionatuta daude. Bigarren deribatu honen balioa negatiboa baldin bada, 0 energia balioa, maximo bati dagokio. Bigarren deribatuaren zeinua berriz, positiboa baldin bada, 0 energia balioa, minimoari dagokio eta beraz, bilatzen zen egiturarik egonkorrena.

Maiztasun kalkuluekin gainera beste hainbat parametro ere kalkulatu daitezke. Sistemaren energia totala kalkulatu da eta honekin errotazio eta bibrazio energiak optimizatutako geometriaren egitura elektronikoarentzat. Hau ezagututa, barne energia edo Gibbs-en energia askea kalkulatu dira.

Helburua eta kalkuluak

Lan honen helburu nagusia ligninaren despolimerizazioa edo degradazioa ChCl-lakt disolbatzailearekin nola emango den aztertzea da. Horretarako, metodologia konputazionalaz baliatuz, lignina modelo ezberdinak eraikiko dira eta interakzio ezberdinak aztertuko dira, disolbatzailearen funtzionamendu zehatza ulertzeko helburuarekin eta ondorioz etorkizun batean honen eraginkortasuna hobetu ahal izateko.

Ligninaren barne interakzioak DES-ak nola apur ditzakeen aztertuko da. Barne interakzio hauek kobalenteak ala ez kobalenteak izan daitezke, biak aztertuko dira, horretarako bi modelo desberdin erabilita.

Lehenik eta behin, ligninan ematen diren barne interakzio ez-kobalenteak aztertuko dira. Interakzio ez-kobalenteen artean, hidrogeno loturak eta eraztun aromatikoaren artean ematen diren π - π interakzioak daude. Lehenik eta behin, ligninaren bi monomero gainjarrien arteko interakzioa aztertu da uretan eta ChCl-lakt disolbatzailean. Bi disolbatzaile hauek implizituki adierazi dira, eta hauek eragiten duten eremu elektrikoa monomeroen arteko interakzioan nola eragiten duten aztertu da.

Behin disolbatzaile ezberdinen eragina inplizituki aztertu denean, bi monomeroen arteko eta DES molekula (esplizituki) baten arteko interakzioa aztertzen da. DES disolbatzaileak interakzio ezberdinak izan ditzake monomeroarekin eta disolbatzailearen atal ezberdinek (kolinak, azido laktikoak edo kloruro anioiak) eta monomeroaren atal ezberdinek interakzionatu dezakete.

Bi kasuetan, lehendabizi G monomeroa erabili da, monomero ugariena baita ligninan. Gero, egitura interesgarrienak S eta H monomeroekin errepikatu dira.

Beste alde batetik, interakzio kobalenteak aztertzeko, ligninan ugariaren agertzen den eta monomeroak elkarren artean lotzen dituen β -O-4 eter lotura izango duen modelo bat erabiliko da. Lignina deskribatu denean azaldu da, aurretik egindako esperimentuetan lotura ahula eta beraz askatzeko erraza dela frogatu denez, hau aukeratu da.

Lotura kobalenteak eta lotura ez-kobalenteak ChCl-lakt-ekin eta urarekin ematen dituzten interakzio ezberdinak dituzten egiturak aztertuko dira Gaussian programarekin. Egitura hauek duten egonkortasuna, ChCl-lakt-ak lignina despolimerizatzeko moduarekin erlazionatuko da.

Horretarako, lehen azaldutako molden programarekin gutxi gora beherako egitura bat marraztuko da eta Gaussian programak kalkuluak egin eta gero, output-ean lortzen den egitura egonkorraren energia balioak jasoko dira. Energia balioen emaitzak adierazteko, hartree energia erabiltzen da, unitate atomiko energetikoa. Hartree unitate energetikoa, fisika atomikoan eta kimika konputazionalan erabiltzen da batez ere. Kasu honetan, ez da konposatuen energia absolutua erabiltzen, erlatiboa baizik. Hau da, aztertutako sistemen egonkortasun erlatiboa aztertu da, horretarako beraien energien arteko kenketa eginez. Honela, konparatzen diren molekulen artean egonkorrena 0 energia diferentziarekin adieraziko da, eta gainontzeko egitura molekularrak, egonkorrenarekiko zenbateko energia diferentzia (kcal/mol-etan) adieraziko da. Unitate atomiko energetikotik kilo kaloriak lortzeko, balio bakoitza 627,51-rekin biderkatuko da.

Egitura ezberdinak dituzten molekulak konparatzerakoan, geometria egonkorrenarekin alderatuz 5 kilo kaloria/mol-eko ezberdintasuna baino gutxiago duten egiturak bakarrik onartuko dira, 5 kcal/moletik gorakoak ezegonkorregiak kontsideratuko dira.

Egitura ezberdinak konparatzerako orduan, lotura ezberdinen distantziak ere konparatuko dira. Horretarako ere molden programa erabiliko da, honi esker, bi atomoen arteko distantzia zenbatekoa den ezagutuko da, Armstrong-etan (Å).

Gainera zenbait kasuetan, Mulliken kargak ere aztertuko dira, honi esker polarizazioaren inguruko informazioa ezagutuko da, eta lortutako informazioa osatzen lagunduko du.

Kalkuluak egiterako orduan lehendabizi *double zeta* base funtzioa erabili da atomoak deskribatzeko, minimoaren geometria optimizatzeko. Base funtzio hauek, nahiko txikiak direnez, ahalegin konputazional gutxi eskatzen dute. Behin geometria definituta, atomoen deskribapena hobetu da, *triple zeta* base funtzio bat erabiliz, horrela geometria horrentzat energia balio zehatzago bat lortuz. Azken kalkulu hauetan lortutako energiak eztabaidatuko dira emaitzak azaltzean.

Azkenik, erabiliko diren irudietan kolore bakoitzak atomo mota bati dagokio. Hona hemen kolore kodea: urdina: karbonoa, gorria: oxigenoa, zuria: hidrogenoa, berdea: kloroa eta grisa: nitrogenoa.

Emaitzen eztabaida

Lotura ez-kobalenteak

Disolbatzaileak era inplizituan duen eragina

Gaingarritako bi monomeroen arteko interakzioa konparatzeko orduan disolbatzailearen arabera emaitza ezberdinak lortuko dira. Bi disolbatzaile ezberdin erabili dira: ura eta DES. Bien eragina modu inplizituan (metodologiaren atalean azaldu den moduan, SMD-GIL erabiliz) aztertu da, hau da, kasu honetan monomeroek euren artean, disolbatzaile horren

presentzian, nola interakzionatuko duten aztertzen da eta ez monomeroaren eta disolbatzailearen arteko interakzioa.

Bi monomeroen konfigurazio ezberdinetan energia zenbatekoa den kalkulatu da, hauetan monomeroen arteko interakzio ezberdinak gertatuko dira. Jarraian, molekula hauetatik, energia baxuenekoak aukeratu dira xehetasun handiagoz aztertzeko.

Hasteko, ligninaren guaiacyl (G) monomeroa aukeratu da ligninan gehien agertzen dena delako. Bi G monomeroen artean bi talde funtzionalek eman dezakete hidrogeno lotura, hidroxilo taldeak alde batetik eta metoxiloa beste alde batetik.

Hona hemen (3, 4, 5 eta 6 tauletan) lortu diren egitura ezberdinak eta euren ezaugarriak, alde batetik DES disolbatzailearen presentzian eta beste alde batetik uraren presentzian.

DES	HF (Hartree)	Energia diferentzia (kcal/mol)
1 DES	-1230,2768294	0
2 DES	-1230,2719787	3,0
3 DES	-1230,2759859	0,5
4 DES	-1230,2713079	3,5

3. Taula: DES modu inplizituan, G-G interakzioa, energia erlatibo balioak.

Esan bezala, egituren energia aztertzeaz gain, lotura ezberdinen distantziak ere aztertuko dira. Hurrengo taulan agertzen den azkeneko zutabean bi monomeroen eratzunen arteko distantzia agertzen da. Horretarako, gainjarriak dauden karbono-karbono atomoen arteko distantzia neurtu da, hau eratzuna osatzen duten sei karbonoekin egin da eta gero neurtutako distantzia guzti horien bataz bestekoa kalkulatu da.

DES	H loturen distantziak	Eraztunen arteko distantzia
1 DES	2,035 Å eta 2,049 Å	3,441 Å
2 DES	2,002 Å	3,675 Å
3 DES	1,858 Å	3,516 Å
4 DES	1,848 Å	3,522 Å

4. Taula: DES modu inplizituan, G-G interakzioa, distantziak.

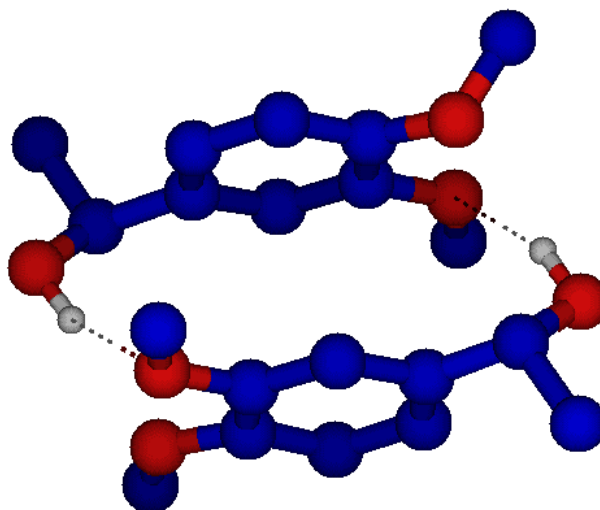
URA	HF (Hartree)	Energia diferentzia (kcal/mol)
1 URA	- 1230,276986	0
2 URA	-1230,2702761	4,2
3 URA	- 1230,272695	2,7
4 URA	- 230,27171621	3,3

5. Taula: Ura modu inplizituan, G-G interakzioa, energia erlatibo balioak.

URA	Hidrogeno loturen distantziak	Eraztunen arteko distantzia
1 URA	2,008 Å eta 1,952 Å	3,461 Å
2 URA	1,798 Å	3,768 Å
3 URA	1,941 Å	3,656 Å
4 URA	1,853 Å	3,541 Å

6. Taula: Ura modu inplizituan, G-G interakzioa, distantziak.

Lehenik eta behin, esan beharra dago, atal honetan agertzen diren egiturak, DES disolbatzailearekin lortu diren egiturak (13, 14, 15 eta 16 irudiak) direla. Urarekin lortutako egiturak oso antzekoak izan dira. Beste alde batetik, hemendik aurrera lan osoan zehar agertuko diren irudietan, H loturarik osatzen ez duten hidrogenoak ezabatu dira, egiturak argiago ikus daitezten.

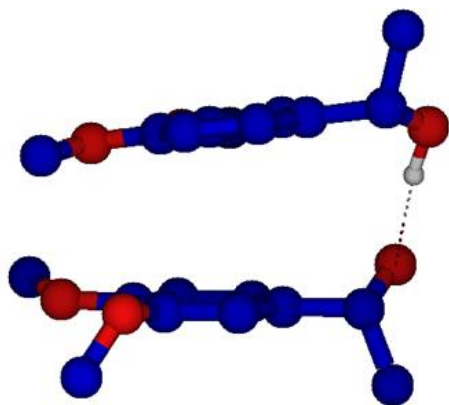


13. Irudia: 1 DES egitura. Bi hidrogeno lotura monomeroen artean.

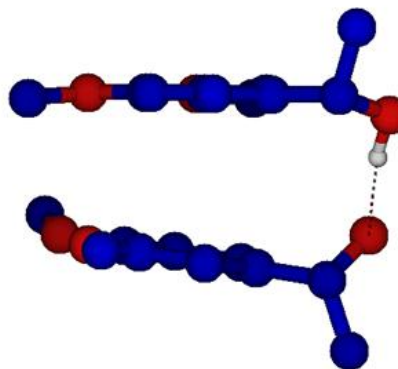
Bi disolbatzaileen presentzian molekularik egonkorrena, hau da energia baxuenekoa, monomeroen artean bi hidrogeno lortura ematen dena da, 13. Irudian ikusten den moduan. Bi hidrogeno lotura hauek monomeroen metoxilo adarren eta hidroxiloen artean ematen dira. Honek egonkortasun handia ematen dio molekulari, bi eraztunak elkarren parean kokatzen dira eta adarren artean bi hidrogeno lotura eratzen dira, 2 Å -eko luzera ingurukoak. Egitura honetan lortzen da eraztunen arteko distantziarik txikiena, beraz, π - π interakziorik sendoena hemen egongo litzateke, egonkortasuna areagotuz.

Hurrengo molekularik egonkorrena bi kasuetan ere, hidroxiloen artean hidrogeno lotura bat daukan molekula da. Kasu honetan bi aukera egonkor aurkitu dira, metoxilo adarrak eraztunaren plano berean egon daitezke, 14. Irudian bezala, edo planotik kanpo, 15. Irudian bezala. Planoan daudenean molekula egonkorragoa izango da eta lotura hau aurreko molekulan ematen diren hidrogeno loturak (metoxilo eta hidroxiloaren artekoa) baino motzagoak dira. Logikoa da, bi talde polarren arteko H lotura sendoagoa delako hidroxiloaren eta metoxiloaren artekoa baino; hala ere, lotura bakarria izatean, ez dio egonkortasun nahikoa ematen egiturari. 3 eta 4 egituren artean egonkortasun alde nabaria dago, batez ere DES-ean, 3 egonkorragoa izanik. Kasu honetan, 3 egiturak H lotura luzeagoak eta beraz ahulagoak sortzen ditu

4 egiturak baino, baina eraztunak gertuago mantentzen dira. Beraz, eraztunen arteko interakzioa maximizatuko duen metoxilo orientazioa dago hobetsia kasu honetan.

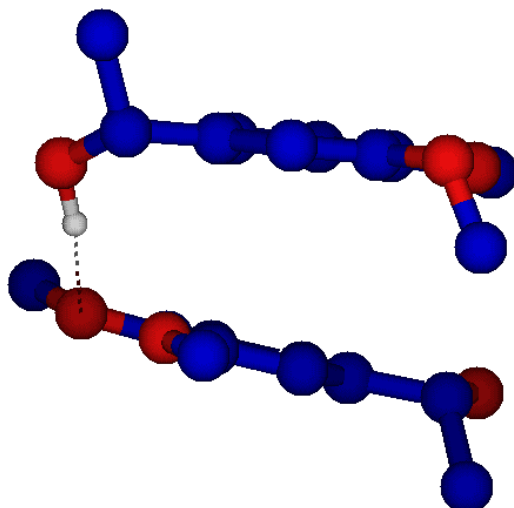


14. Irudia: 4 DES egitura. Hidrogeno lotura alkoholen artean. Metoxiloa kanporantz.



15. Irudia: 3 DES egitura. Hidrogeno lotura alkoholen artean. Metoxiloa planoan.

Azkenik, beste azken molekula egonkor bat planteatzen da, 16. Irudian ikusten dena. Oraingoan, hidroxiloaren eta metoxiloaren artean hidrogeno lotura ematen da, kasu honetan lotura bakarra izango da. Bigarren hidrogeno lotura eratzerakoan molekularen egonkortasuna nabarmenki handitzen da. DESaren kasuan 3 kcal/mol-eko energia diferentzia dago eta uraren kasuan berriz 4,2 kcal/mol-ekoa.



16. Irudia: 2 DES egitura. Hidrogeno lotura alkohol eta metoxiloaren artean.

Ondorio moduan esan daiteke, bi disolbatzaileak modu inplizituan agertzeak ez duela ezberdintasun nabarmen bat suposatzen bi monomeroen arteko interakzioari dagokionez. Egia da, DES disolbatzailea erabiltzerakoan lortzen diren egitura guztiak egonkorrenetik gertuago agertzen direla (3,5 kcal/mol-eko diferentzia maximoa delarik) baina joerak antzekoak dira.

Hidrogeno lotura bakar bat lortzen duten egiturak aztertzen badira, ikusi daiteke hidroxiloen artean ematen diren loturak hidroxilo eta metoxilo artean ematen dena baino egonkorragoak direla. Hidroxiloak metoxiloak baino askoz ere polarragoak direnez, hauen arteko lotura sendoagoa izatea zentzuzko da. Hala ere, egiturarik egonkorrenean hidroxilo eta metoxilo artean ematen dira hidrogeno loturak, posizio horretan bi hidrogeno lotura eman daitezkeelako.

Orokorrean, urarekin hidroxilo-metoxilo interakzioak moztu egiten dira eta alkohol-alkohol interakzioak berriz luzatu. Hau honela gertatzen da, ura inplizituki adierazterakoan, ingurune oso polar bat eratzen delako. Ingurune polar horretan hidroxilo taldeak, polarrak izanik, metoxilo taldeak baino gehiago egonkortzen dira. DES-aren kasuan, ingurunea ez da izango uraren kasuan bezain polarra.

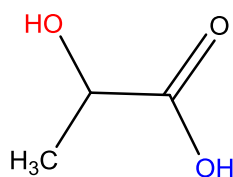
Hurrengo atalari begira, hemen lortu den egiturarik egonkorrena, 1 DES hain zuzen ere, erabiliko da oinarri bezala egitura berriak eraikitzeko.

ChCl-lakt modu esplizituan duen eragina

Bi monomeroen arteko interakzioa ChCl-lakt molekula batekin nola aldatzen den ikusiko da atal honetan. Lehenengo atalean ez bezala, oraingoan DES molekula modu esplizituen agertuko da. Horrela ChCl-lakt molekularen eta bi monomeroen artean eman daitezkeen lotura edo interakzioak ikusi ahal izango dira.

Kalkulu hauek egiteko, esan bezala, aurreko atalean lortu den egiturarik egonkorrena erabiliko da. 7. Taula honetan, ChCl-lakt molekularen eta bi monomeroen artean eman daitezkeen interakzio motak laburtu dira, alde batetik DES molekulan dauden hidroxilo ezberdinak agertzen dira, eta beste alde batetik, monomeroaren metoxiloa eta hidroxiloa.

17. Irudi honetan ikusi daitezkeen bezala azido laktikoan agertzen diren bi hidroxiloak bereizi dira. Bi hidroxiloak pixka bat ezberdinak direnez, hauen jokaera ezberdina izan liteke ligninarekin interakzionatzerako orduan. Urdinez markatuta dagoena (1. Hidroxiloa) talde azidoaren parte den hidroxiloa da eta gorritz agertzen dena (2. Hidroxiloa) metilotik gertu agertzen dena.



17. Irudia: Azido laktikoaren hidroxiloak.

	Metoxiloa	Hidroxiloa
Kolinaren hidroxiloa	✓	✓
2. Hidroxiloa	✗	✓
1. Hidroxiloa	✗	✓
Azido laktikoaren zetona	-	✓
Kloruro anioia	-	✓

7. Taula. DES eta bi monómero gainjarrien artean eman daitezkeen interakzio motak

7. Taulako informazioa kontuan hartuta, zortzi interakzio posible mota egongo dira, izan ere zetona eta metoxiloaren artean eta kloroaren eta metoxiloaren artean ezin da hidrogeno loturarik sortu. Baina zortzi interakzio mota hauetatik, bakarrik sei lortu dira. Taulan x gorri batez irudikatu diren bi interakzioak, kalkuluak egiterakoan lortu ez diren interakzioak dira, azido laktikoa eta monomeroaren metoxiloaren artean hain zuzen ere.

Interakzio hauetatik gain beste interakzio mota bat lortu da, disolbatzailearen azido laktikoaren hidroxilo eta monomeroaren metoxiloa eta hidroxiloaren artean. Egitura mota hau, aurrerago 21. Irudian ikusten da.

Beraz, 7. Taulan agertzen diren sei egiturak, aurreko lerroetan aipatzen den egitura eta disolbatzailearen eta ligninaren artean hidrogeno loturarik gabeko egitura kontuan hartzen badira, guztira zortzi geometria ezberdin aztertuko dira atal honetan.

8. Taulan, egitura bakoitza nola izendatuko den agertzen da, egitura bakoitzean disolbatzailearen eta monomeroaren artean eratzen diren H loturak deskribatuz. Izendapen mota hau H eta S monomeroak aztertzerakoan mantenduko da.

Egitura	DES	Monomero
1	H loturarik ez	
2	Kolina	Hidroxiloa
3	Kolina	Metoxila
4	2. Hidroxiloa	Metoxiloa +hidroxiloa
5	2. Hidroxiloa	Hidroxiloa
6	1. Hidroxilo	Hidroxiloa
7	Az. Laktikoaren zetona	Hidroxiloa
8	Kloruro anioia	Hidroxiloa

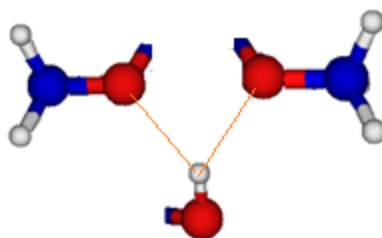
8. Taula: Egituren izendapena.

Hurrengo hiru tauletan (9, 10 eta 11. Taulak), zortzi egitura hauei buruzko informazioa aurkezten da.

Egitura	HF (Hartree)	Energia diferentzia (kcal/mol)
1_G	-2363,0520931	9,6
2_G	-2363,0623772	3,2
3_G	-2363,0595973	4,9
4_G	-2363,0651385	1,5
5_G	-2363,0662959	0,7
6_G	-2363,0674685	0
7_G	-2363,0578930	6,0
8_G	-2363,0581832	5,8

9. Taula: G monomeroarekin eraikitako egituren energia balioak.

Hurrengo taulan, distantziak adierazi dira. Monomeroen arteko loturak aurkezterakoan, agertzen den lehengo distantzia, beti izango da disolbatzailetik gertuago dagoen monomeroen arteko loturari dagokiona. Beste alde batetik, zenbaitetan, monomero baten hidroxiloa parean duen monomeroaren bi metoxiloen artean agertzen da, eta ez da ez batarekin ez bestearekin interakzio garbi bat ikusten, 18. Irudian agertzen den moduan. Kasu hauetan suposatu da, hidroxiloa bi metoxiloekin interakzionatzen ari dela eta bi distantzien arteko batz bestekoa egin da. Hau gertatzen den kasuetan, distantzia adierazterakoan asterisko baten bitartez markatu da.



18. Irudia: Bi metoxiloekin interakzionatzen duen hidroxiloa.

Egitura	Monomeroen arteko H loturak	DES eta monomeroen arteko H loturak	Eraztunen arteko distantzia
1_G	1,954 Å eta 2,031 Å	-	3,492 Å
2_G	1,907 Å eta 2,150* Å	1,859 Å	3,638 Å
3_G	2,056 Å eta 1,931 Å	1,902 Å	3,478 Å
4_G	2,127* Å	1,840 Å eta 1,831 Å	3,682 Å
5_G	1,863 Å eta 2,140* Å	1,758 Å	3,607 Å
6_G	1,760 Å eta 1,994 Å	1,684 Å	3,616 Å
7_G	2,151 Å	1,789 Å	3,618 Å
8_G	1,957 Å	2,019 Å eta 1,575 Å	4,314 Å

10. Taula: G monomeroarekin eraikitako egituren distantziak.

Egitura hauen Mulliken kargen analisia ere egin da. Honi esker hidroxiloen polarizazioa aztertu ahal izan da. Honetarako, molden programaren bitartez, lortu den egituraren atomoak zenbakitu dira eta ondoren zenbaki horiek, output artxiboan bilatu dira, gedit programaren bitartez. Intereseko atomo bakoitzaren karga ondorengo taulan adierazi da. Oxigeno atomoaren karga negatiboagoa eta hidrogeno atomoaren karga positiboago den heinean, hidroxiloa polarizatuagoa egongo da. Berdez markatuta daudenak, ChCl-lakt-ekin interakzionatzen dutenak dira.

Egitura	DESetik gertu OH		DESetik urrun OH	
	O	H	O	H
1_G	-	-	-	-
2_G	-0,535	0,305	-0,512	0,340
3_G	-0,506	0,342	-0,518	0,352
4_G	-0,526	0,327	-0,512	0,346
5_G	-0,560	0,348	-0,513	0,345
6_G	-0,549	0,340	-0,515	0,344
7_G	-0,540	0,354	-0,505	0,341
8_G	-0,565	0,332	-0,509	0,342

11. Taula: G monomeroarekin eraikitako egituren Mulliken kargak

Jarraian tauletan aurkeztu diren datuak interpretatuko dira.

Orokorrean, esan daiteke (3_G egitura izan ezik) DESetik gertuago dagoen lotura bestea baino motzagoa dela. Bertan faktore geometriko ugari eragina izan dezaketen arren, ziur aski DES-ak, hidroxiloekin interakzionatzean, hauen polarizazioa areagotu eta hidrogeno loturen sarea sendotzen du. Hau ziurtatzeko, Mulliken kargak aztertu dira. Kasu gehienetan (2_G eta 4_G egituretan izan ezik) esandakoa betetzen da, hau da, DESetik gertu agertzen den hidroxiloa polarizatuagoa agertzen da.

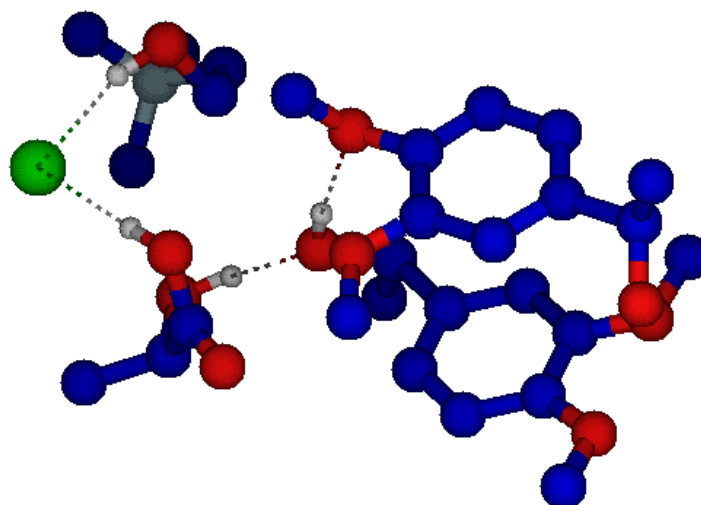
Kontuan hartu beharra dago, lan honetan erabiltzen den DES disolbatzailea hiru molekulez eratua dagoela: bi kargatuak (anioia, kloruroa eta katioia, kolina), eta neutro bat, azido laktikoa, polarizatu dagoena. Dena den, DES-a orokorrean neutroa da. Kargatuta dauden ioiak, kargatuta dagoen beste zerbaitekin bilatzen dute interakzioa, beraz euren artean interakzionatuko dute. Horrela, suposatu daiteke, azido laktikoa, "askeago" egongo dela eta beraz, ligninarekin errazago interakzionatuko duela.

Honen eragina garbi ikusten da monomeroaren eta disolbatzailearen arteko loturak aztertzen direnean. Monomeroa azido laktikoarekin

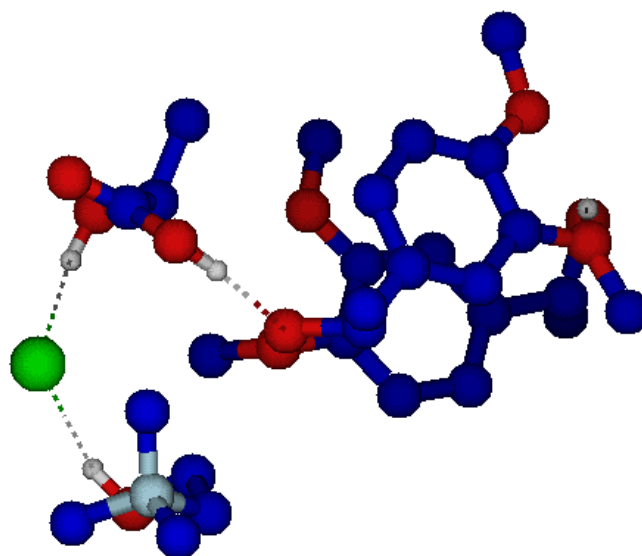
interakzionatzen duen egituretan, lotura motzagoak eta beraz sendoagoak eratzen ditu (4_G, 5_G, 6_G eta 7_G egituretan).

Energia balio erlatiboak aurkezten dituen taula aztertzean, bi egitura egonkorrenak azido laktikoa eta monomeroaren hidroxiloaren artean interakzioa ematen dutenak direla ikusten da, 5_G (19. Irudia) eta 6_G (20. Irudia) egiturak hain zuzen ere. Bi egitura hauek guztiz berdinak dira, aldatzen den gauza bakarra, monomeroarekin H lotura eratzen duen azido laktikoaren hidroxiloa da. 18. Irudian adierazi den moduan, 2. Hidroxiloa da monomeroarekin interakzionatzen duena 5_G egituretan eta 1. Hidroxiloa (azidoaren parte den hidroxiloa) 6_G egituretan.

Bi egituren artean dagoen energia diferentzia 0,7 kcal/mol-ekoa da, egonkorragoa 6_G egitura izanik. 6_G egitura honetan, azidoaren parte den hidroxiloak (1. Hidroxiloa) interakzionatzen du monomeroaren hidroxiloarekin. Oxigenoa gertu izanik suposatuta daiteke, hidroxilo hori polarizatzeko erraztasun handiagoa izango duela eta beraz egitura egonkorrago bat emanez interakzionatuko duela ligninarekin. Aldi berean, 7_G egitura (*eranskina* 3 atala, 31. Irudia), bi egitura hauetatik energetikoki oso urrun dago, 6 kcal/mol-etara. Honen arrazoi nagusia, egitura honetan monomeroaren hidroxiloak azido laktikoaren oxigenoarekin erreakzionatzen duela da. Oxigeno hau ez dagoenez hidrogeno bati lotuta ezin da hidroxiloa bezala polarizatu eta beraz lotura hori ez da hain egonkorra izango.



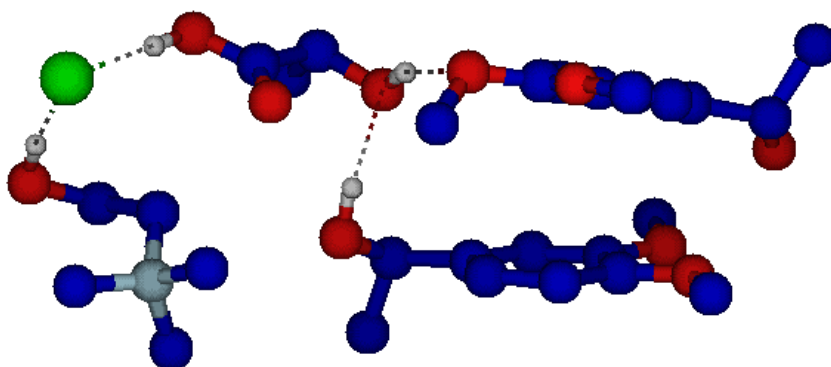
19. Irudia: 5_G egitura.



20. Irudia. 6_G egitura.

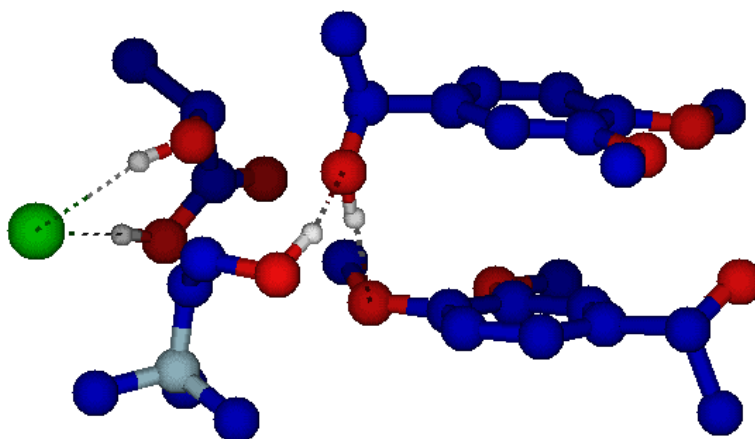
Orain arte aztertu diren bi egituretan, bi monomeroen arteko hidrogeno loturak mantendu dira. Hurrengo egitura egonkorrean berriz, ChCl-laktetik gertuago dagoen monomeroen arteko lotura apurtu egiten da, azido laktikoarekin interakzionatuz. Hau 4_G egituretan gertatzen da, 21. Irudian agertzen dena. Logikoa den moduan, egitura honetan eraztunen arteko distantzia bereziki luzatzen da.

4_G eta 5_G egituren arteko ezberdintasuna ez da bakarrik monomeroen arteko lotura apurtzea edo ez apurtzea. Hidroxiloaren bi zatik eman dezakete interakzioa, hidrogenoak edo oxigenoak. 4_G, 7_G eta 8_G egituretan, monomeroaren hidroxiloaren hidrogenoak eratzen du hidrogeno lotura DESeko atalen batekin (oxigenoa edo kloroa). Gainontzeko egituretan berriz DESeko hidrogeno batek eratzen du hidrogeno lotura monomeroaren oxigeno batekin.



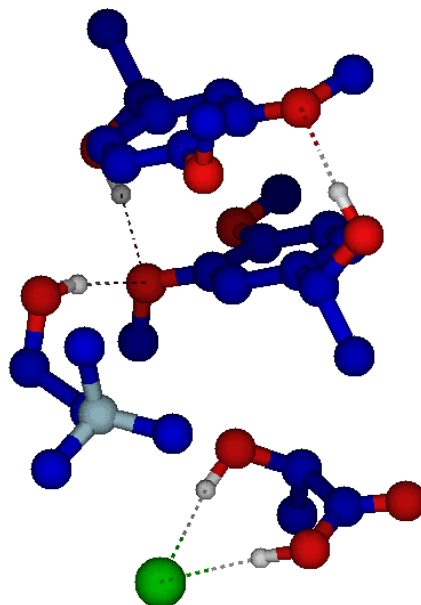
21. Irudia: 4_G egitura.

Hurrengo egiturarik egonkorrena, kolinak hidroxiloarekin interakzionatzen duen egitura da, 2_G egitura hain zuzen ere, egonkorrenetik 3,2 kcal/mol-etara dagoena. Hala ere, badirudi kolinarekin interakzionatzea laktikoarekin interakzionatzea baino desegonkorragoa dela, ziur aski kolinak, positiboki kargatua egonik, nahiago duelako kloruro anioiarekin interakzionatu, molekula neutro batekin baino.



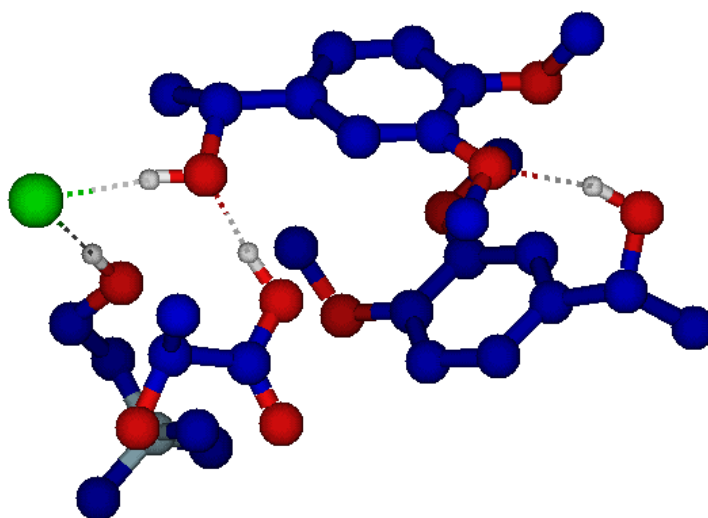
22. Irudia: 2_G egitura.

Esan bezala, egitura egonkorrenetik 5 kcal/mol baino diferentzia handiagoa duten egiturak ez dira egonkorak kontsideratuko. Mugan agertzen den azken egitura egonkorra, 3_G egitura da, metoxiloarekin interakzionatzen duen egitura bakarra. Aurrerago ikusiko den moduan, egitura hau ez da beste monomeroekin lortzen. Honek, aurretik planteatutako bi hipotesi zuzenak izan daitezkeela iradokitzen du. Alde batetik, hidroxiloarekin metoxiloarekin baino errazago interakzionatuko duela disolbatzaileak eta bestetik, kolinarekin interakzionatzea ez dela hain egonkorra izango.



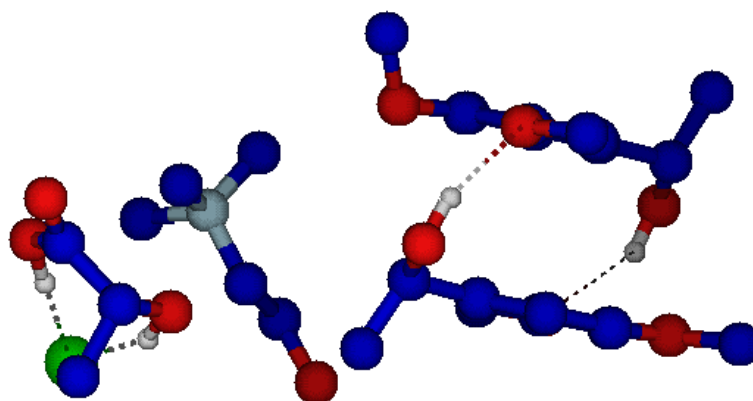
23. Irudia: 3_G egitura.

Gainontzeko egiturak 5kcal/mol-en gaintik daude. Hala ere, hurrengo atalean kloruro anioiak jokatzen duen paper garrantzitsua dela eta, kloroarekin interakzionatzen duen egitura aztertuko da. Egitura honetan ere, monomeroen arteko lotura apurtu egiten da hidroxiloak kloroarekin interakzionatu ahal izateko. Hau, 8_G egiturari dagokio eta 24. Irudian ikusi daiteke.



24. Irudia: 8_G egitura

DES eta monomeroaren artean hidrogeno loturarik ematen ez den geometrian, nahiz eta hauen artean hidrogeno loturarik ez eman DES-a ondoan dago. DES-aren zenbait atal kargatua daudenez, karga-dipolo/dipolo induzitu interakzioak emango ditu monomeroekin, eta ziur aski baita ere dipolo induzitu/dipolo induzitu loturak ere (dispersio interakzioak). Azken hauek beti agertzen dira, eta molekulen tamainaren arabekoak dira. Hau 1_G egitura gertatzen da eta 25. Irudian agertzen da.



25. Irudia. 1_G egitura.

Aztertutako zortzi egituren artean, hirutan (4_G, 7_G eta 8_G) bakarrik lortzen da bi monomeroen arteko hidrogeno loturak moztea. Egitura hauetan orokorrean ikusten da, eraztunen arteko distantzia eta monomeroen artean mantentzen den beste hidrogeno lotura luzatzen direla. Hala ere, hiru egitura hauetatik 4_G bakarrik sartzen da, finkatutako energia markoaren barruan.

5 kcal/mol azpitik agertzen diren 5 egitura egonkorretatik bakar batean apurtzen dira monomeroen arteko hidrogeno loturak. Beraz, suposatuta daiteke, disolbatzaile honen eraginez ez direla monomeroen arteko hidrogeno loturak apurtuko. Baina lortu diren egitura egonkorrenekin lortzen diren emaitzen arabera, nahiz eta monomeroen arteko H loturak sendotu, eraztunen arteko distantzia handitu egiten da eta horrek sistema osoari egonkortasuna kentzen dio. Beraz, 4. Taulan agertzen den 1 DES egitura eta 10. Taulan agertzen diren egitura egonkorrenak konparatuz, DES-arakin duten interakzioaren eraginez, orokorrean, hidrogeno loturak sendotu egiten direla

baina eraztunen arteko interakzioak ahuldu egiten direla ikusi daiteke eta honek garrantzi handia izan dezake ligninaren berezko egitura puskatzeko orduan.

G monomeroarekin egindako kalkuluak eta emaitzak aztertu ondoren, lortu diren egiturarik egonkorrenak edo interesgarrienak, lignina osatzen duten beste bi monomeroekin, H eta S monomeroekin errepikatu dira kalkuluak. 1, 2, 4, 5, 6 eta 8 egiturak izan dira errepikatu direnak.

Alde batetik, azido laktikoaren zetona eta monomeroaren hidroxiloaren arteko interakzioa eman duen molekula (7_G) baztertu da, 6,0 kcal/mol-eko energia diferentziarekin. Beste alde batetik, 3_G egitura ez da S eta H monomeroekin lortu. Azkenik, 8_G egiturari dagokionez, gainontzeko monomeroekin errepikatzea erabaki da kloruro anioiarekin interakzioa duen garrantziagatik (bai hurrengo atalean, β -O-4 lotura aztertzen denean eta baita aurretik egin diren ikerketa lanetan ere^[6]). 1_G egiturari dagokionez, disolbatzailea modu inplizituan eta modu esplizituan konparatzeko erabiliko denez, beste monomeroekin errepikatuko da ere.

Horretarako, molden programa erabiliz, G monomeroarekin lortu diren egiturak editatu dira, metoxilo bat gehituz (S monomeroaren kasuan) edo kenduz (H monomeroaren kasuan).

Monomeroen arteko konparazioa

Atal honetan, ligninan agertzen diren hiru monomero ezberdinekin lortutako emaitzak alderatuko dira. Esan bezala, sei egitura mota ezberdin alderatuko dira, aurreko atalean erabilitako izendapen sistema berdina erabiliz. Alde batetik energia diferentziak konparatuko dira eta bestetik aztertu diren distantzia ezberdinak. Hurrengo tauletan hiru monomeroei buruzko informazioa konparatzen da. H eta S monomeroekin lortutako datuak *eranskina 1* atalean agertzen dira indibidualki, aztertu diren egituren irudiak *eranskina 2* atalean ikusi daitezke eta Mulliken kargak *eranskina 3* atalean.

Egitura	H monomero	G monomero	S monomero
1	6,6	9,6	14,7
2	3,2	3,2	7,1
4	0,0	4,0	0,1
5	5,3	0,7	2,6
6	2,5	0,0	0,0
8	5,2	5,8	5,9

12. Taula: Hiru monomeroen energia erlatiboen balioak(kcal/mol).

Egitura	H monomero	G monomero	S monomero
1	1,875 Å eta 1,950 Å	1,954 Å eta 2,031 Å	2,108 Å eta 1,928 Å
2	1,827 Å eta 1,959 Å	1,907 Å eta 2,150* Å	2,181 Å eta 2,023 Å
4	1,892 Å	2,127* Å	2,169* Å
5	1,826 Å eta 1,932 Å	1,863 Å eta 2,140* Å	1,770 Å eta 1,991 Å
6	1,826 Å eta 1,934 Å	1,760 Å eta 1,994 Å	1,750 Å eta 2,194* Å
8	1,945 Å	1,957 Å	2,040 Å

13. Taula. Monomeroen arteko H loturen distantziak.

Egitura	H monomeroa	G monomeroa	S monomeroa
1	-	-	-
2	1,829 Å	1,860 Å	1,870 Å
4	1,810 Å eta 1,9814 Å	1,853 Å eta 1,892 Å	1,743 Å eta 1,817 Å
5	1,767 Å	1,758 Å	1,756 Å
6	1,608 Å	1,684 Å	1,640 Å
8	2,019 Å eta 1,547 Å	2,019 Å eta 1,575 Å	2,033 Å eta 1,600 Å

14. Taula. DES eta monomeroen artean ematen diren H loturen distantziak.

Egitura	H monomeroa	G monomeroa	S monomeroa
1	3,593 Å	3,492 Å	3,589 Å
2	3,615 Å	3,638 Å	3,605 Å
4	3,737 Å	3,682 Å	3,758 Å
5	3,609 Å	3,607 Å	3,615 Å
6	3,632 Å	3,616 Å	3,584 Å
8	3,685 Å	4,314 Å	4,211 Å

15.Taula: Eraztunen arteko batatz besteko distantzia.

Jarraian, tauletan adierazi diren datuak aztertuko dira.

Energia erlatiboari dagokienez; orokorrean ikus daiteke, G monomeroarekin gertatzen den bezala, 4, 5 eta 6 direla egitura hobetsienak hiru monomeroentzako, hau da, azido laktikoarekin interakzionatzen dutenak, eta ez ioiekin. Dena den, H eta S monomeroetan 5 eta 6 egituren arteko energia ezberdintasuna nabarmen handitzen da G monomeroarekin lortutako egiturekin alderatuz gero. 1 egitura, kasu guztietan desegonkorrena da, disolbatzailearekin hidrogeno loturarik eratzen ez duelako, desegonkortasun hori metoxilazio mailarekin handitzen delarik. 8 egiturari dagokionez, hiru monomeroetan ezarritako mugatik kanpo agertzen dira beraz ez da interakzio posible bezala kontsideratuko. Hala ere, kontuan hartu behar da hiru kasuetan muga energetikotik oso gertu agertzen dela, beraz agian kloroak ligninarekin beste modu batean interakzionatzen duela pentsatu daiteke.

Monomeroen arteko distantziari dagokionez, 8 egituran ez da aldatzen. Besteetan, orokorrean, metoxilazio maila igotzen den heinean (H<G<S) monomeroen arteko distantziak luzatzen dira, nahiz eta salbuespenak egon, adibidez 5 eta 6 egituretan, lotura bakarrak erakusten du joera hori.

Hemen, faktore askok izan dezakete eragina eta beraz, joera hau hobeto ulertu ahal izateko, hurrengo atalean DES espliziturik gabe 1 egitura kalkulatu da monomero guztiekin.

Beste alde batetik, kontuan hartu beharra dago, H monomeroaren kasuan, metoxilo adar bakarra duenez, hidroxiloak ez duela inoiz bi metoxiloekin batera interakzionatuko. Ondorioz, ez da bi distantzien batuz bestekoa kalkulatu behar, kasu hauetan, distantzia luzexeagoa lortzen baita (esan bezala, bi distantzia hauen arteko batuz bestekoa kalkulatu denean asterisko batez markatu da).

Gainera, aurreko atalean G monomeroarekin gertatzen den modu berean, disolbatzailetik gertuago dagoen lotura motzagoa da kasu guztietan (2_S egitura izan ezik, baina egitura hau finkatutako egonkortasun energetiko markotik kanpo dago).

Eraztunen arteko distantzia 4 eta 8 egituretan da luzeena, hau logikoa da, bi egitura hauetan monomeroen arteko hidrogeno loturetako bat puskatzen delako. Gainera, orokorrean 1 egiturak du eraztunen arteko distantziarik motzena.

Disolbatzailearen eta monomeroaren arteko interakzioaren luzera aztertuz gero ikusten da, egitura egonkorrenetan (4,5 eta 6) motzagoa dela (kasu guztietan motzena 6 egiturarena izanik). Interakzio honen luzera, batez ere egitura egonkorrenetan aldatzen da metoxilazio mailarekin, hau da, 4 eta 6 egiturekin, azido laktikoarekin interakzionatzean. Nahiz eta 5 egitura talde honetan sartu, kasu honetan, ez da lotura luzera desberdintasun handirik ikusten. Hala ere, 4 eta 6 egituren artean metoxilazio mailaren arabera ematen diren distantzia aldaketek, ez dute joera garbirik erakusten. Hau, ziur aski, egitura hauetan faktore ugari parte hartzen dutelako izango da. Beraz, monomeroen arteko loturak aztertzerakoan azaldu den moduan, sistema sinpleago bat eredutzat hartuko da ondorio garbiagoak ateratzen saiatzeko.

Disolbatzailea esplizituki/inplizituki konparazioa

Atal hau egiteko beharra ikusi da, aurreko atalean eman den eztabaida argitzen laguntzeko. Alde batetik, lehenengo atalean lortu den 1 DES egitura, egonkorrena, ChCl-lakt era inplizituan adierazten zuena, H eta S monomeroekin errepikatu da, 16. Taulan adierazi diren datuak lortuz.

ChCl-lakt inplizituki	Monomeroen arteko H lotura	Eraztunen arteko distantzia
H DES	1,952 Å eta 1,909 Å	3,588 Å
1 DES	2,035 Å eta 2,049 Å	3,441 Å
S DES	2,077 Å eta 2,128 Å	3,511 Å

16. Taula: Disolbatzailea inplizituki adierazterakoan ematen diren distantziak.

16. Taulan aurkezten diren egituren parametroak, aurreko ataleko egitura egonkorrenekin konparatzen badira (13. eta 15. Taulak), denetan betetzen da monomeroen arteko loturak moztu egiten direla, eta eraztunen arteko distantziak handitu. Beraz G monomeroa aztertzerakoan esandakoa, H eta S monomeroekin ere betetzen da.

17. Taula honetan, jada aurreko atalean lortutako distantziak agertzen dira. DES eta ligninaren arteko hidrogeno loturarik gabeko egitura erabili da, hau da, 1 egitura.

ChCl-lakt esplizituki	Monomeroen arteko H lotura	Eraztunen arteko distantzia
1_H	1,875 Å eta 1,950 Å	3,593 Å
1_G	1,954 Å eta 2,031 Å	3,492 Å
1_S	2,108 Å eta 1,928 Å	3,589 Å

17. Taula: disolbatzailea esplizituki adierazterakoan ematen diren distantziak.

Orokorrean, DESa bai inplizituki eta bai esplizituki adieraztean, metoxilazio mailarekin lotura luzerak luzatu egiten dira. Honek, monomeroen arteko interakzioa ahulduko luke, eta ondorioz, 1_H, 1_G eta 1_S egituretan energia erlatiboek (12. Taula) erakutsi duten desegonkortzea azalduko luke. Eraztunen arteko distantziek berriz ez dute joera bereizgarrikerik erakusten.

Disolbatzailea esplizituki adierazi baino lehen jada metoxilazio maila igotzean polarizazioa nola gutxitzen den ikusten denez, suposatuta daitezke DES molekula ez dela hainbeste gerturatuko.

Hau ziurtatzeko Mulliken kargak aztertu dira eta 18 eta 19. Taulatan adierazi dira.

ChCl-lakt inplizituki	O	H	O	H
H DES	-0,520	0,352	-0,521	0,355
1 DES	-0,511	0,333	-0,510	0,343
S DES	-0,516	0,333	-0,507	0,338

18. Taula: disolbatzailea inplizituki adierazten denean ematen diren kargen balioak.

ChCl-lakt esplizituki	O	H	O	H
1_H	-0,525	0,366	-0,519	0,351
1_G	-0,507	0,343	-0,521	0,356
1_S	-0,503	0,326	-0,513	0,336

19. Taula: disolbatzailea esplizituki adierazten denean ematen diren kargen balioak.

Orokorrean, metoxilazioa handitzean polarizazioa txikitu egiten dela dirudi, eta beraz, honek azalduko luke lotura txikiagoak sortzea. Beraz, litekeena da metoxilazio maila txikiagoa duten monomeroek, polarizazio handiagoa erakutsi eta DESekin hobeto interakzionatzeko gai izatea, aurreko atalean 6 egiturarekin ikusi den bezala. 4 egituran ez da horrelakorik ikusi, baina kontutan hartu behar da, kasu horretan, metoxilazio maila desberdinetan H lotura kopuru desberdina dagoela monomeroen artean, eta horrek ere bere eragina izango duela.

Azken bi ataletatik atera daitezken ondorio nagusiak hurrengoak dira.

DES-ekin interakzio hobetsiak ez dira aldatzen, hau da, monomero ezberdinekin egitura egonkorrenak berdinak dira eta orokorrean azido laktikoarekin interakzionatzen duten egiturak dira egonkorrenak (4, 5 eta 6).

Disolbatzailearekin interakzionatzearen ondorioz, monomeroen artean ematen diren interakzioek, ez dute metoxilazio mailaren ondorioz eragin handirik erakusten baina, DES-monomero interakzio sendoagoak ematen dira metoxilazio maila baxuagoa denean; hau, metoxilazio maila baxuarekin hidroxiloak polarizatuagoak daudela delako dirudi.

Beraz, DES-ak monomeroarekin interakzionatzen duenean, bi interakzio mota hauek (monomeroen artekoa eta DES-monomero interakzioa) metoxilazio mailarekiko duten dependentzia bereiztea garrantzitsua da. Alde batetik, DESak monomeroekin duen interakzioa, metoxilazio mailarekin aldatu egiten da, eta bestetik, DES-ak monomeroen arteko interakzioan duen eragina, zeina metoxilazio mailaren independente den.

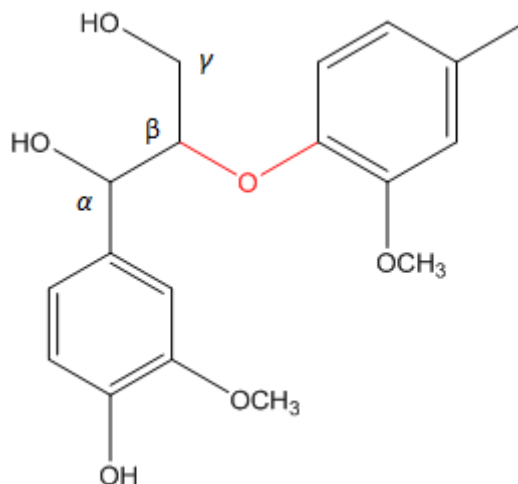
Horrela, DES-ak metoxilazio maila txikiagoa den heinean, era sendoago batean interakzionatzen du monomeroekin, eta hemen bilatu behar da lignina konposizio desberdinek DESaren aurrean duten portaera desberdinaren oinarria. Honek ziur aski lotura kobalentearen apurketan eragin gehiago izango du, lotura ez kobalenteen apurketan baino.

Lotura kobalenteak

β -O-4 lotura eta DES molekula

Esan bezala, lignina oso polimero konplexua da eta monomero ezberdinak dauden modu berean, hauek elkarren artean lotzeko moduak ere asko dira. Ligninaren barruan beraz, lotura mota ezberdinak aurkitu daitezke, baino loturen ia %50a, β -O-4 lotura da eta lotura honek garrantzi handia dauka bere ugaritasun eta ahultasunaren ondorioz. Lan honen hasieran azaldu den bezala, ikerketa lan askotan, lotura hau izan da lignina tratatzerako orduan helburu nagusia.

Beraz, atal honetan, bi monomeroen arteko (kasu honetan berriz ere G monomeroa erabiliko da) lotura kobalentea eta DES molekularen arteko interakzioa aztertuko da. Horretarako 26. Irudian agertzen den Guaiazilglicerol- β -guaiazil eter (GG) eredu erabiliko da. Eredu hau beste ikerketa lanetan erabili den berdina da, β -O-4 loturaren portaera aztertzeke erabiltzen den modeloa da. Orain arte ikusi den bezala, litekeena da, egitura honetan ere, DES-ak hidroxiloekin hobe interakzionatzea eter lotura batekin baino. Hala ere, aktibazio mota desberdinak aztertuko dira hemen.



26. Irudia: Guaiiazilglizerol- β -guaiiazil eter (GG) eredu

Nahiz eta helburua, β -O-4 lotura zatitzea izan, aurretik egin diren ikerketetan ikusten den bezala^{[5],[6],[7]} hau ez du zertan modu zuzen batean gertatu behar, hau da, ChCl-lakt molekulak ez du zertan bi monomeroak elkartzen dituen oxigenoarekin zuzenean interakzionatu behar. Gainera, azaldu den moduan, espero da DES-ak dimeroaren hidorxiloekin interakzionatzea eta interakzio hau, abiapuntu bat izan daiteke bilatzen den zatiketa gertatzeko.

19. Taula honetan aurkitu diren zenbait egitura eta euren energia balio erlatiboak agertzen dira. Emaitzen eztabaia egiterakoan, orain arte egin den bezala, 5 kcal/mol baino energia diferentzia altuagoko egiturak ez dira egonkorak kontsideratuko. Hala ere, kasu honetan taulan aurkeztu dira, interakzio interesgarriak lortu direlako, hauek kontuan hartu daitezken, nahiz eta egonkorak ez izan.

Egitura	HF (Hartree)	Energia diferentzia (kcal/mol)
1	-2283,2713601	0,0
2	-2283,2662502	3,2
3	-2283,264918	4,0
4	-2283,2618184	6,0
5	-2283,2561032	9,6
6	-2283,2480825	14,6
7	-2283,2457171	16,1

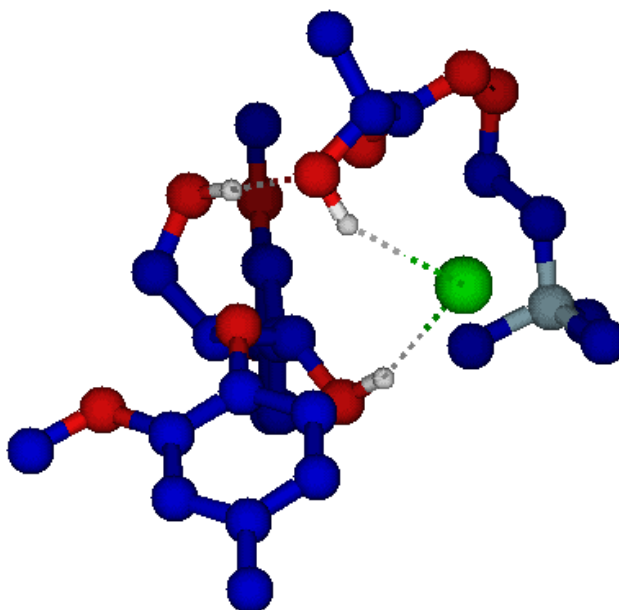
20. Taula: DES molekula eta dimeroaren artean ematen diren interakzioak.

Kasu honetan ere, Mulliken kargen analisia egin da. Berdez markatuta daudenak, ChCl-lakt-ekin interakzionatzen dutenak dira.

Mulliken kargak	Eter lotura		α -C-OH		γ -C-OH	
	O	O	H	O	H	
1	-0,334	-0,512	0,327	-0,530	0,355	
2	-0,334	-0,516	0,316	-0,519	0,363	
3	-0,336	-0,511	0,362	-0,513	0,330	
4	-0,364	-0,524	0,362	-0,533	0,364	
5	-0,310	-0,523	0,375	-0,519	0,360	
6	-0,441	-0,508	0,359	-0,512	0,365	
7	-0,306	-0,532	0,359	-0,521	0,357	

21. Taula: GG egituren Mulliken kargak.

5kcal/mol-en azpitik lortu diren egitura bakarrak, ChCl-lakt disolbatzailearen kloruro anioiak dimeroarekin interakzionatu duenean lortu dira.



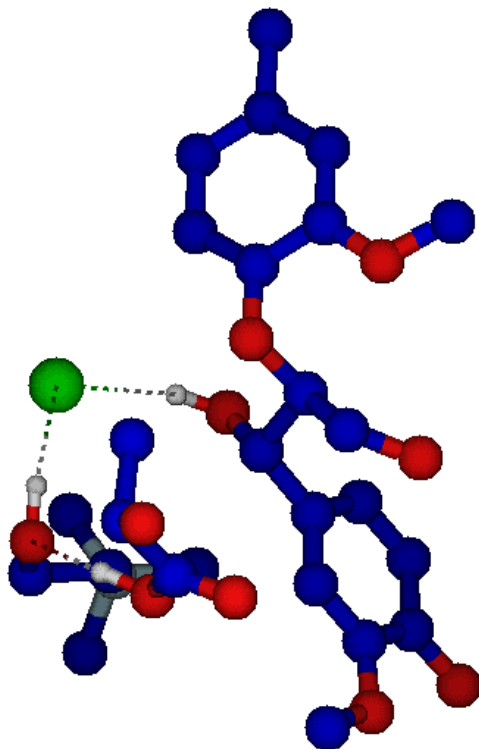
27. Irudia: 1 Egitura

27. Irudian agertzen den lehenengo egitura honetan, ChCl-lakt-ek bi hidroxiloekin interakzionatzen du aldi berean. Kloroak α -C-OH-ekin eta azido azetikoak γ -C-OH-ekin. Argi ikusten da, azido laktikoarekin interakzionatzen duen hidroxiloa polarizatuagoa dagoela. Joera hau gainontzeko egituretan mantentzen da. 2 eta 3 egituretan kloroarekin interakzionatzen duen hidroxiloa ez dago polarizatuago. 4 eta 5 egituretan berriz, azido laktikoarekin interakzionatzen duten hidroxiloak bai agertzen direla nabarmenki polarizatuak.

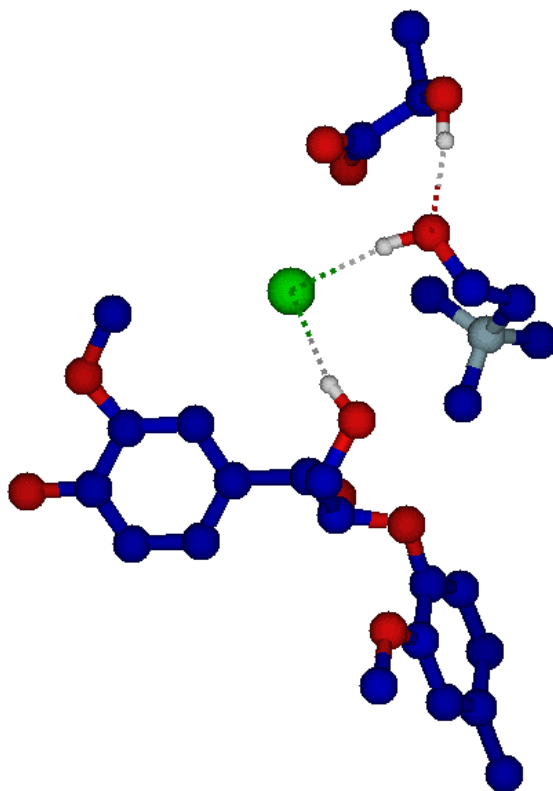
1 egitura honek besteekiko energia diferentzia nabaria agertzen du, beraz suposatu dezakegu egonkorragoa dela disolbatzaileak dimeroarekin hainbat hidrogeno lotura eratzea.

Hurrengo bi egitura egonkorretan, kloroak era berdinean interakzionatzen du, bakoitzean hidroxilo batekin. 2 egiturean α -C-OH-ekin eta 3an γ -C-OH-ekin. Mulliken kargak aztertzen baditugu, argi ikusten da disolbatzailearekin interakzionatzen duen hidroxiloa ez dagoela bereziki polarizatu. Bigarren egiturak energia balio baxuagoa ematen duenez,

suposatuko da α -hidroxiloarekin interakzioa hobetsia dagoela. Bi egitura hauek hurrengo irudietan (28 eta 29) ikusi daitezke.



28. Irudia: 2 Egitura

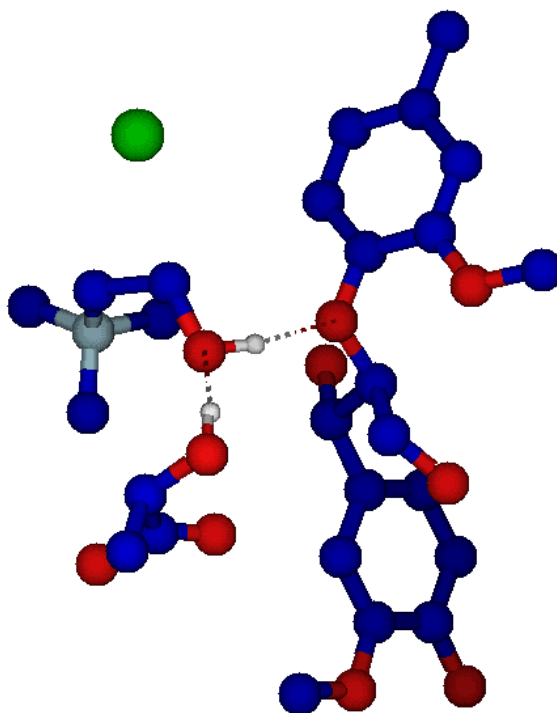


29. Irudia: 3 Egitura.

Kloruro anioiarekin interakzionatzeaz gain, beste interakzio batzuk ere lortu dira, ezarritako muga energetikoaren gainetik. Hurrengo bi egituretan (4 eta 5) azido laktikoak eratzen du hidrogeno lotura dimeroaren hidroxiloekin. 4. Egituran γ -hidroxiloarekin interakzionatzen du eta 5 egiturean berriz α -hidroxiloarekin. Nahiz eta bi egitura hauek 5 kcal/mol-en gainetik egon interesgarria da ikustea azido laktikoaren kasuan energia baxuago duen egiturak γ -hidroxiloarekin interakzionatzen duena dela. Kloruro anioiarekin interakzionatzen duten egituretan berriz α -hidroxiloarekin lortzen da egiturarik egonkorrena.

30. Irudian agertzen den 6 egitura ere aipatzekoa da. Honetan disolbatzaileak eter loturarekin interakzionatzen du. Mullik-en kargak aztertzen baditugu, argi ikusten da oxigeno hori hidroxiloen oxigenoa baino karga baxuagoa duela eta hori izan daiteke egitura honen desegonkortasunaren arrazoia. Ikusten da, kolinarekin ematen den

interakzioaren ondorioz eter oxigenora karga transferentzia garrantzitsu bat dagoela, oxigeno horrek beste egituretan duen kargarekin alderatuta.



30. Irudia: 6 egitura. Eter loturarekin interakzioa.

7.en egitura bat planteatu da, ChCl -lakt eta dimeroaren arteko hidrogeno loturarik gabekoa, eta garbi ikusten da nahiko egitura desegonkorra dela, beraz bi molekula hauen artean hidrogeno loturak eratzean egonkortasuna lortzen dela ondorioztatu daiteke.

Beste alde batetik, esan beharra dago, disolbatzailearen kolina eta dimeroaren arteko interakzioa bilatu dela eta ez dela horrelakorik aurkitu. Ez hidroxiloekin, ez eter lotura eratzen duen oxigenoarekin ere ez.

Azken finean, honek erakusten du, hidroxilo taldeak askoz ere polarragoak direnez, ioiek nahiago dutela alkoholekin interakzionatu, intereseko oxigenoarekin baino. Hala ere, bi monomeroak batzen dituen oxigenoarekin interakzioa eman daitekeela, nahiz eta energia altuetan dagoen. Gainera, garbi ikusten da hidroxiloek errazago interakzionatuko dutela disolbatzailearen kloroarekin, disolbatzailearen beste hidroxiloekin

baino. Ondorioz, esan daiteke, lan honetan lortu diren emaitzen arabera, ligninaren degradazioa hidroxiloen deshidrataziotik abiatuko dela.

Ondorioak

Orain arte eztabaidatutako emaitzak kontuan hartuz, ondoriorik garrantzitsuenak jarraian azalduko dira. Hemen ere, bi atal bereiziko dira, lotura ez-kobalentei dagokiona eta lotura kobalentei dagokiona.

Lehenik eta behin, monomeroen artean ematen diren lotura ez-kobalentei dagokienez, kontuan hartu beharra dago G monomeroa dela ligninan agertzen den monomerorik ugariena, beraz G monomeroa aztertzerakoan lortu diren emaitzak, H eta S monomeroak aztertzerakoan lortu direnak baino garrantzi handiagoa izango dute.

Hidroxiloa, metoxiloa baino polarragoa denez, disolbatzaileak errazago eratu ditu hidrogeno loturak hidroxiloekin metoxiloekin baino. Gainera, kolinak hidroxiloekin interakzioa eman dezake baino ziur aski kolinak, positiboki kargatua egonik, nahiago du kloruro anioiarekin interakzionatu, molekula neutro batekin baino. Beraz, azido laktikoa "askeago" geldituko da eta errazago interakzionatuko du ligninarekin.

G monomeroa erabiltzerakoan lortu diren emaitzak aztertzerakoan, lortu diren egitura egonkorrenak aurreko atalean lortu den 1 DES egiturarekin konparatuz, ondokoa ikusi da; ChCl -lakt-rekin interakzionatzearen eraginez, hidrogeno loturak sendotu egiten dira, eraztunen arteko distantzia luzatzen den bitartean. Beraz, agian monomeroen arteko loturak apurtzen ez dituen arren, egitura orokorrean aldaketa sakonak eragin ditzake.

Egiturarik egonkorrenak H eta S monomeroekin errepikatu eta ChCl -lakt disolbatzailearen eragina modu esplizituan eta modu inplizituan konparatu ondoren, G monomeroarekin lortutako emaitzak ziurtatzeaz gain, metoxilazio mailak nola eragiten duen aztertu da.

Monomero desberdinek DES-arekiko koordinazio berdinak hobesten dituzte, eta DES-ak monomeroen arteko lotura ez kobalenteetan eragin

antzekoa du. Hala ere, metoxilazio maila txikiagoa den heinean, disolbatzaileak era sendoago batean interakzionatzen du monomeroekin. Horrek azaldu dezake lignina konposizio desberdinek DESaren aurrean duten portaera desberdinaren oinarria.

Monomeroen artean ematen diren lotura kobalentei dagokienez, β -O-4 lotura izan da aztergai. Atal honetan lortu diren egitura egonkorrenak aztertuz argi dago, hidroxiloek kloruro anioiarekin interakzionatuko dutela honela β -O-4 eter loturaren zatiketa bultzatuz. Ondorioz, esan daiteke, ligninaren degradazioa hidroxiloen deshidrataziotik abiatuko dela. Hala ere, aipagarria da, kloro-hidroxilo interakzioari dagokionez, aurreko atalean lotura ez-kobalenteak aztertu direnean, interakzio hau eman denean, egitura desegonkorrak lortu direla. Atal honetan monomero desberdinen kasua aztertu ez den arren, DES-hidroxilo interakzioaren garrantzia ikusita, litekeena da metoxilazio mailak interakzio honetan, eta beraz, eter loturaren zatiketetan, garrantzi handia izatea.

Conclusions

Finally, the main results are summarized according to the data described in previous sections. First, non covalent bonds that occur in lignin will be discussed and then, the covalent bonds will be discussed.

First of all it is important to remember in relation to non covalent interactions, that G is the most abundant monomer in lignin. Therefore, the results obtained with the structures constructed with the monomer G are the more relevant than the ones constructed with the monomers S and H.

The hydroxyl groups are more polar than methoxyl groups, so the solvent reacts more easily with the first ones. In addition, choline could interact with hydroxyl groups but as this molecule is positive charged, it prefers to interact with the chloride anion rather than a neutral molecule. Hence, lactic acid will be more free to interact with lignin.

Regarding the results that have been achieved with the structures constructed with G monomer, the most stable structures have been compared to 1 DES (the most stable structure from the previous section) and the

following observation has been made: the most stable structures with monomer G and explicit solvent, have stronger hydrogen bonds between the monomers while the distance between the rings is longer, thus, weaker. Therefore, it can be assumed that with ChCl-lakt solvent, these non-covalent bonds are not broken but the solvent can produce a mayor general change in the structure.

After that, the most stable structures are repeated with H and S monomers and the influence of the implicit or explicit solvent is observed. Here it is possible to see that the results obtained with monomer G are confirmed and also the influence of the methoxylation degree is analyzed.

Different monomers enhance the same coordination with DES, and DES has a similar effect on non-covalent bonds between monomers. However, as the methoxylation degree is lower, the solvent interacts more strongly with the monomers. This may explain the basis for the different behavior of different lignin compositions, when the lignin interacts with the solvent

In relation to the covalent bonds in lignin, β -O-4 ether bond has been investigated in this paper. The most stable structures are analyzed and from these it can be deduced that the hydroxyl groups will interact with the chloride anion promoting β -O-4 bond cleavage. In conclusion, it can be said that the lignin degradation will start from the dehydration of the hydroxyl groups. However is important to remark, in relation to hydroxyl-chloride interaction, that in the previous section, when non-covalent interactions were analyzed, the structures with this interaction were not stable at all. In this section the case of different monomers has not been studied, but after analyzing the importance of methoxylation degree in the DES-hydroxyl interaction, it is probable that methoxylation degree will also have influence on the ether bond division.

Eranskina 1

Egitura	HF (Hartree)	Energia dif. (kcal/mol)
1_H	-2134,0119993	6,6
2_H	-2134,01748290	3,2
4_H	-2134,02259680	0,0
5_H	-2134,0141815	5,3
6_H	-2134,0185655	2,5
8_H	-2134,0142516	5,2

22. Taula: H monomeroarekin eraikitako egituren energia erlatiboen balioak.

Egitura	Monomeroen arteko H loturak	DES eta monomeroen arteko H loturak	Eraztunen arteko distantzia
1_H	1,875 Å eta 1,950 Å	-	3,593 Å
2_H	1,827 Å eta 1,959 Å	1,829 Å	3,615 Å
4_H	1,892 Å	1,810 Å eta 1,9814 Å	3,737 Å
5_H	1,826 Å eta 1,932 Å	1,767 Å	3,609 Å
6_H	1,826 Å eta 1,934 Å	1,608 Å	3,632 Å
8_H	1,945 Å	2,019 Å eta 1,547 Å	3,685 Å

23. Taula: H monomeroarekin eraikitako egituren distantziak.

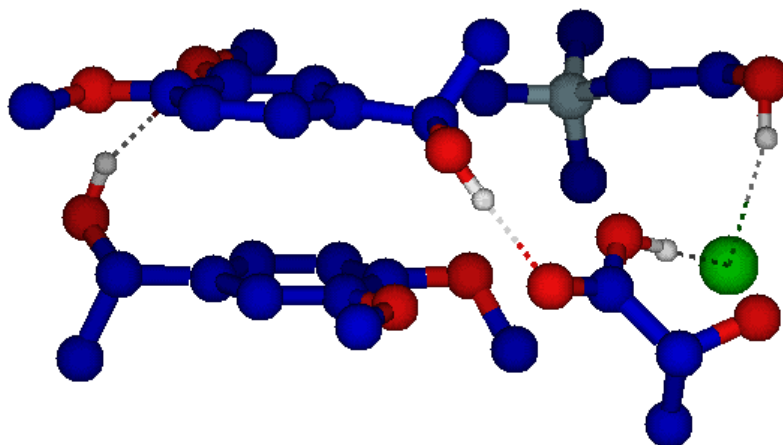
Egitura	HF (Hartree)	Energia dif. (kcal/mol)
1_S	-2592,0943068	14,7
2_S	-2592,1064776	7,1
4_S	-2592,1176019	0,1
5_S	-2592,1177699	2,6
6_S	-2592,1136665	0
8_S	-2592,5102281	6,5

24. Taula: S monomeroarekin eraikitako egituren energia erlatiboen balioak.

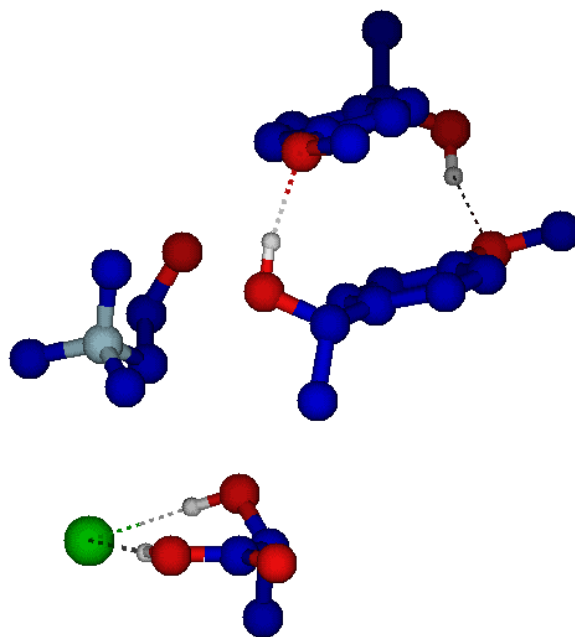
Egitura	Monomeroen arteko H loturak	DES eta monomeroen arteko H loturak	Eraztunen arteko distantzia
1_S	2,108 Å eta 1,928 Å	-	3,589 Å
2_S	2,181 Å eta 2,023 Å	1,870 Å	3,605 Å
4_S	2,169* Å	1,817 Å eta 1,743 Å	3,758 Å
5_S	1,770 Å eta 1,991 Å	1,756 Å	3,615 Å
6_S	1,750 Å eta 2,194* Å	1,640 Å	3,584 Å
8_S	2,040 Å	2,033 Å eta 1,600 Å	4,211 Å

25. Taula: S monomeroarekin eraikitako egituren distantziak.

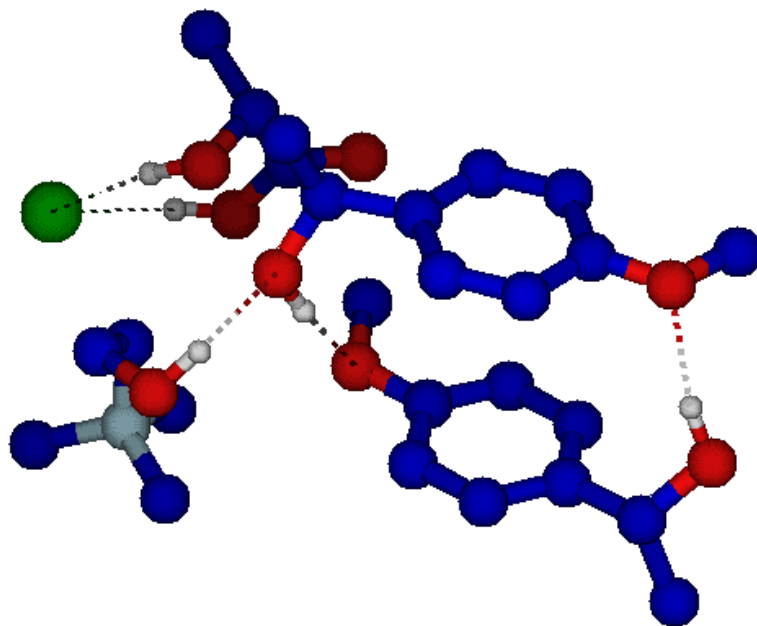
Eranskina 2



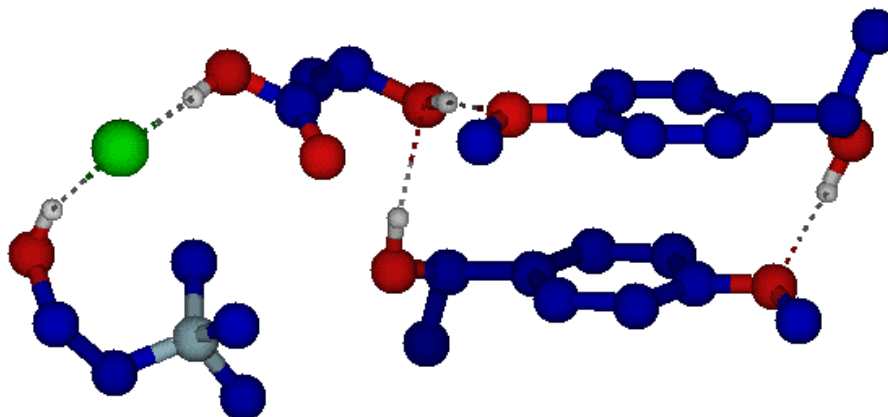
31. Irudia: 7_G egitura



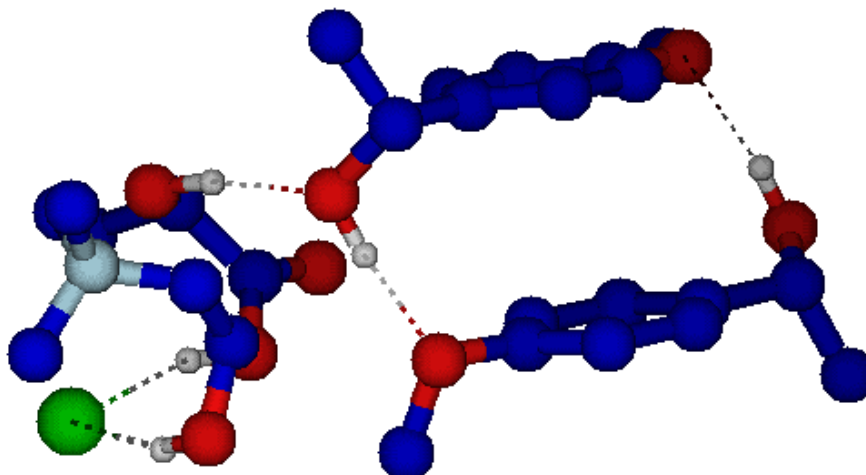
32. Irudia: 1_H egitura



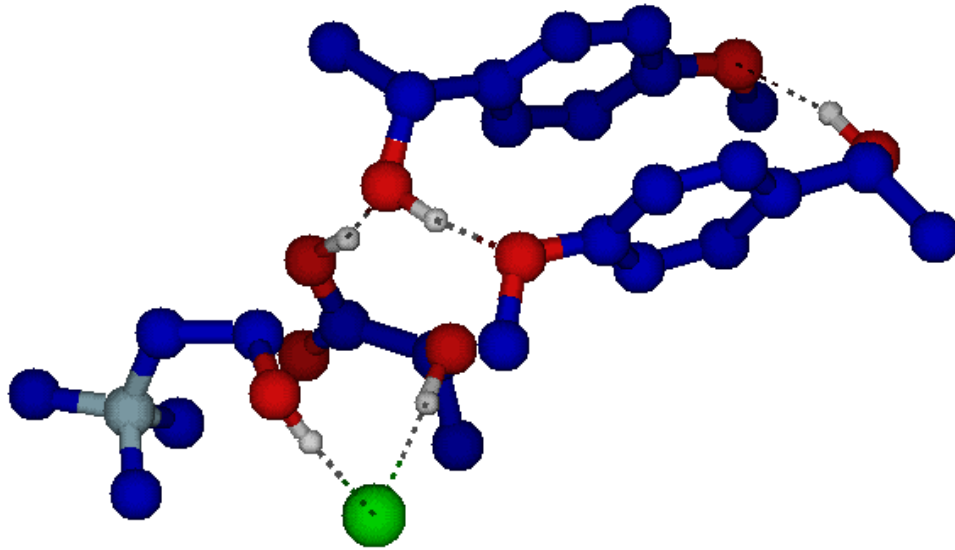
33. Irudia: 2_H egitura.



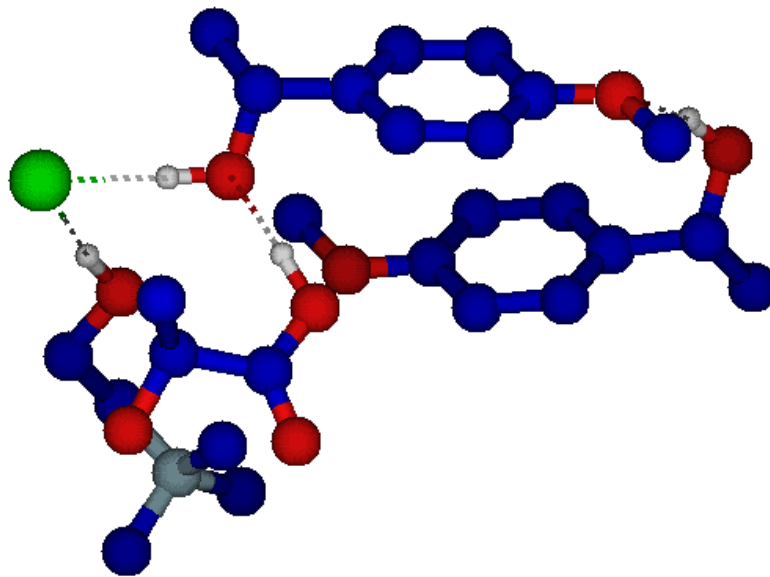
34. Irudia: 4_H egitura.



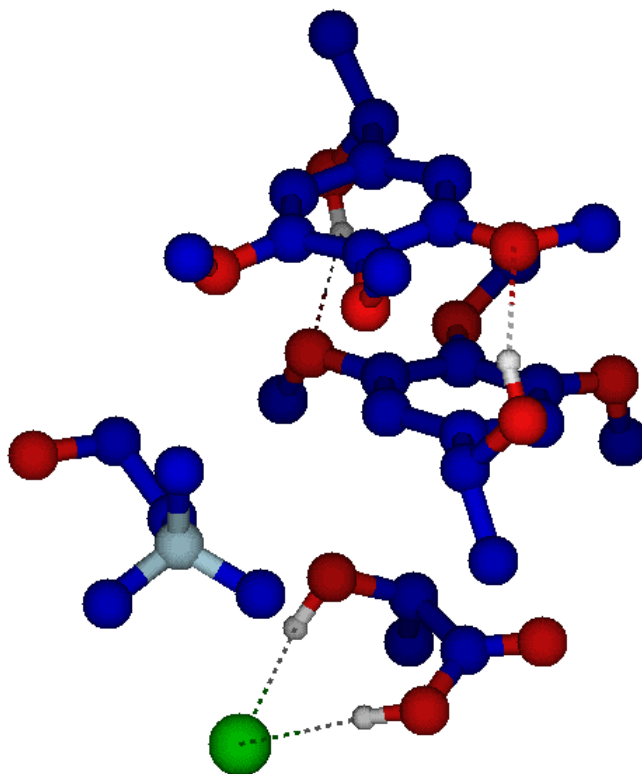
35. Irudia: 5_H egitura.



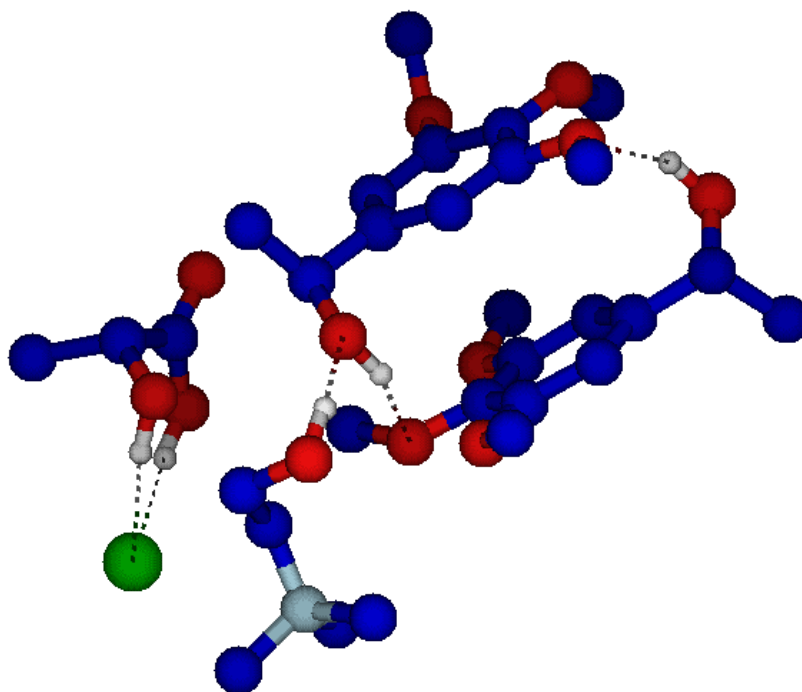
36. Irudia: 6_H egitura.



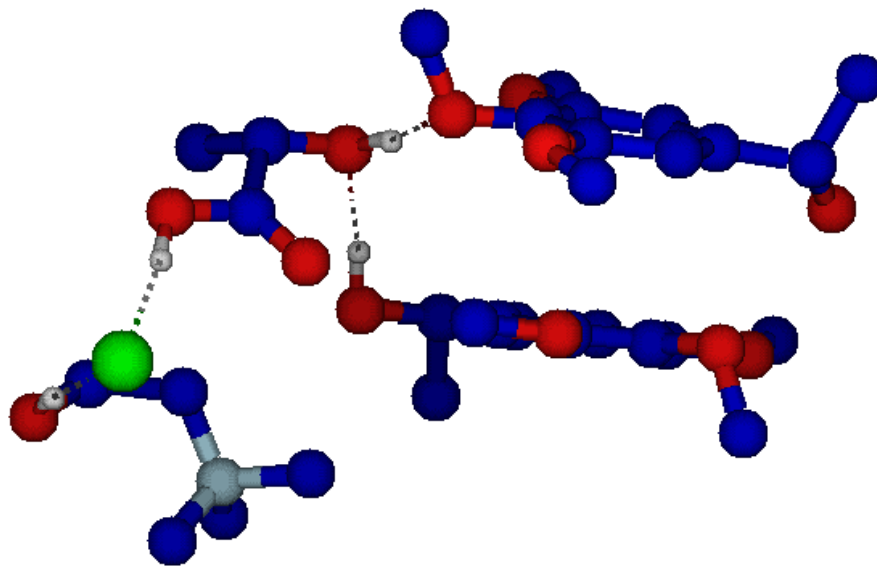
37. Irudia: 8_H egitura.



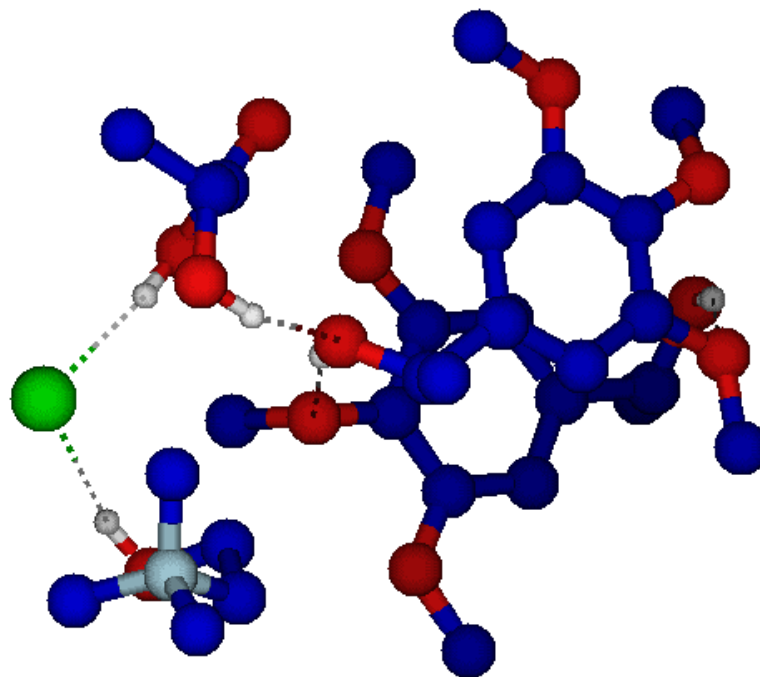
38. Irudia: 1_S egitura.



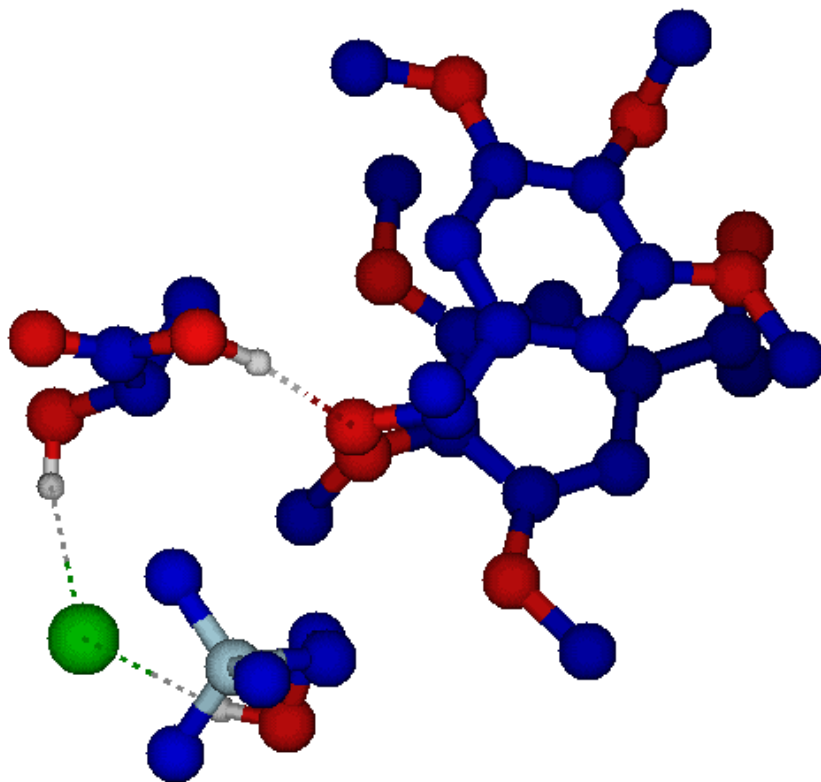
39. Irudia: 2_S egitura.



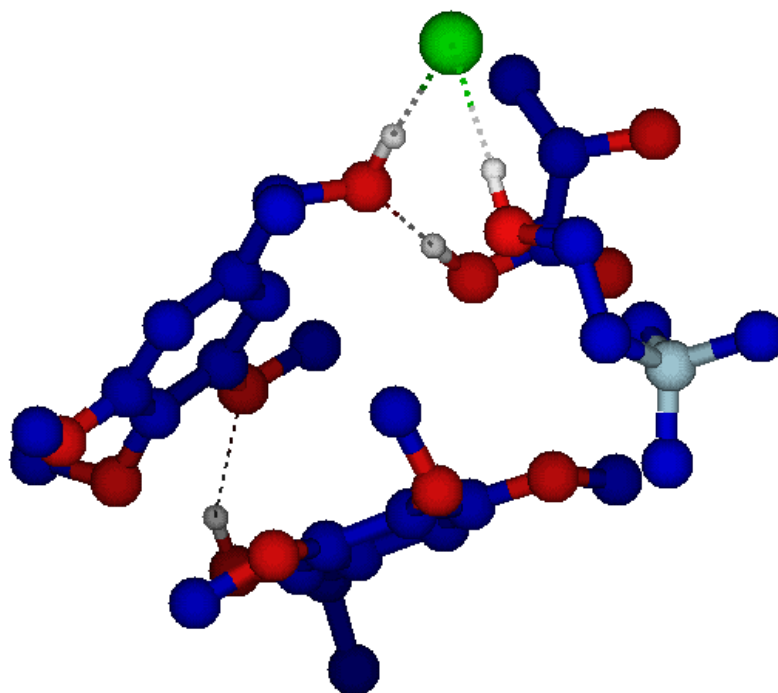
40. Irudia: 4_S egitura.



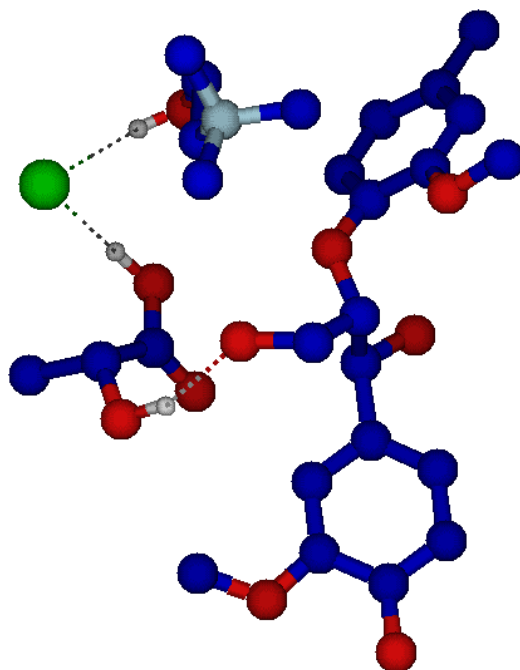
41. Irudia: 5_S egitura.



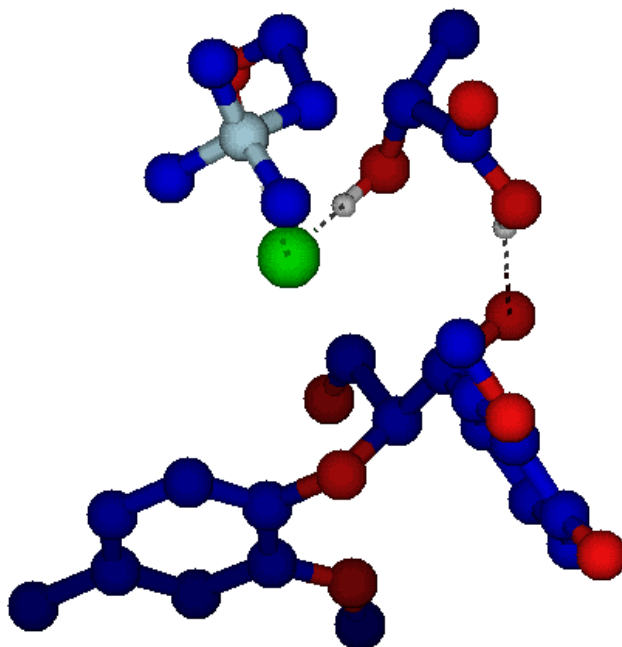
42. Irudia: 6_S egitura.



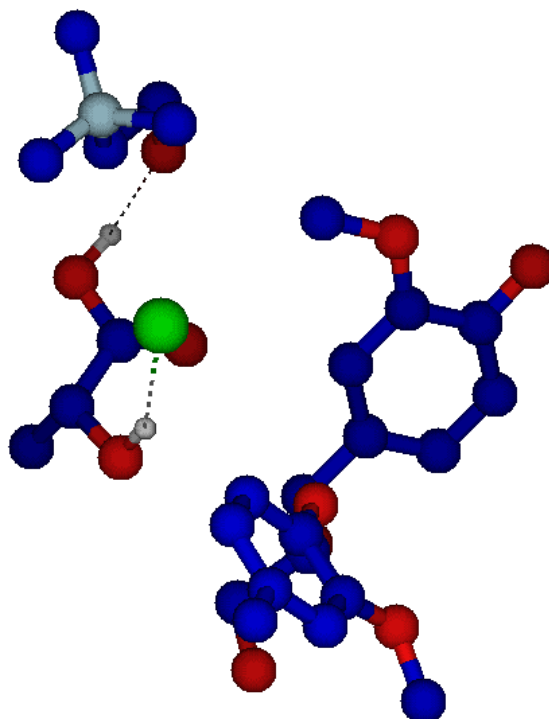
43. Irudia: 8_S egitura.



44. Irudia: 4 egitura



45. Irudia: 5 egitura.



46. Irudia: 7 egitura.

Eranskina 3

H monomeroa	DESetik gertu OH		DESetik urrun OH	
	O	H	O	H
Egitura				
1_H	-	-	-	-
2_H	-0,548	0,333	-0,519	0,350
4_H	-0,530	0,315	-0,524	0,355
5_H	-0,556	0,335	-0,519	0,355
6_H	-0,533	0,361	-0,519	0,353
8_H	-0,528	0,294	-0,524	0,356

26. Taula: H monomeroarekin eraikitako egituren Mulliken kargak.

S monomeroa	DESetik gertu OH		DESetik urrun OH	
Egitura	O	H	O	H
1_S	-	-	-	-
2_S	-0,534	0,285	-0,511	0,352
4_S	-0,521	0,326	-0,517	0,347
5_S	-0,563	0,352	-0,512	0,354
6_S	-0,544	0,334	-0,507	0,336
8_S	-0,562	0,312	-0,508	0,340

27. Taula: S monomeroarekin eraikitako egituren Mulliken kargak.

Bibliografia

- (1) J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius eta B. M. Weckhuysen "The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals" *Chem. Rev.* , **110**, 3552-3599, **2010**
- (2) E. W.Castilho-Almeida, W. B. de Almeida eta H. F. Dos Santos "Conformational analysis of lignin models: a chemometrics approach" Springer, **19**, 2149-2163, **2013**
- (3) S. Constant, H. L. J. Wienk, A. E. Frissen, P. Peinder, R. Boelens, D. S. van Es, R. J. H. Grisel, B. M. Weckhuysen, W. J. J. Huijgen, R. J. A. Gosselink eta P. C. A. Bruijninx "New insights into the structure and composition of technical lignins: a comparative characterisation study". *Roy. Soc. Ch.* , **18**, 2651-2665, **2016**
- (4) L. Charlier eta K. Mazeau "Molecular Modeling of the Structural and Dynamical Properties of Secondary Plant Cell Walls: Influence of Lignin Chemistry" *J. Phys. Chem B.* , **116**, 4163-4174, **2012**
- (5) S. Jia, B.J. Cox, X. Guo, Z.C. Zhang eta J. G. Ekerdt "Cleaving the β -O-4 bonds of lignin model compounds in an acidic ionic liquid, 1-H-3-

- methylimidazolium chloride: an optional strategy for the degradation of lignin*" ChemSusChem, 1078-1084, 2010
- (6) C. Alvarez-Vasco, R. Ma, M. Quintero, M. Guo, S. Geleynse, K. K. Ramasamy, M. Wolcott eta X. Zhang "Unique low-molecular-weight lignin with high purity extracted from wood by deep eutectic solvents (DES): a source of lignin for valorization" Roy. Soc. Ch **18**, 5133-5141, 2016
- (7) Y. Zhang, F. Huo, Y. Wang, Y. Xia, X. Tan, S. Zhang eta H. He "Theoretical elucidation of β -O-4 bond cleavage of lignin model compound promoted by sulfonic acid-functionalized ionic liquid" **7**, 1-11, 2019
- (8) A. Satlewal, R. Agrawal, S. Bhagia, J. Sangoro eta A. J. Ragauskas "Natural deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass pretreatment: Recent developments, challenges and novel opportunities" Biotechnol. Adv., **36**, 2032-2050, 2018
- (9) A.P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D.L. Davies eta R.K. Rasheed "Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids" J.Am. Chem. Soc., **126**, 9142-9147, 2004
- (10) K. Vigier, G. Chatel, eta F. Jérôme "Contribution of Deep Eutectic Solvents for Biomass Processing: Opportunities, Challenges, and Limitations" ChemCatChem, **7**, 1250-1260, 2015
- (11) Y. Loow, E. Kein New, G. Hoa Yang, L. Yang Ang, L. Yang Wei Foo eta T. Yeong Wu "Potential use of deep eutectic solvents to facilitate lignocellulosic biomass utilization and conversion" Springer Science+Business Media, **24**, 3591-3618, 2017
- (12) K. Vigier eta F. Jérôme "Choline Chloride-Derived ILs for Activation and Conversion of Biomass" Springer Science+Business Media, **3**, 61-87, 2014
- (13) Kimika Fisikoa I, 7. gaia "Nahasteen Fase Diagramak" 6. atala
- (14) E.L. Smith, A.P. Abbott eta K.S. Ryder "Deep Eutectic Solvents (DESs) and their applications" Chem. Rev. **144**, 11060-11082, 2014

- (15) M. Francisco, A. van den Bruinhorst eta M. C. Kroon "New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs) screening as solvents for lignocellulosic biomass processing" **14**, 2153-2157, **2012**
- (16) Gaussian 16, Revision A.03.
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman eta D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**
- (17) P. Hohenberg eta W. Kohn "Inhomogeneous electron gas" Phys Rev. **140**, 864-871, **1964**
- (18) L.J. Sham eta W. Kohn "One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas" Phys. Rev. B, **145**, 561-567, **1966**
- (19) F. Jensen "Introduction to computational chemistry (2nd edition)"
- (20) Y. Zhao eta D.G. Truhlar "The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals" Springer, **120**, 215-241, **2008**
- (21) A. Schaefer, C. Huber eta R. Ahlrichs, "Fully optimized contracted Gaussian-basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr" J. Chem. Phys., **100**, 5829-5835, **1994**

(22) F. Weigend, "Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 1057-1065, **2006**

(23) V.S. Bernales, A.V. Marenich, R. Contreras, C.J. Cramer eta D. G. Truhlar "Quantum Mechanical Continuum Solvation Models for Ionic Liquids" *J. Phys. Chem. B* **116**, 9122-9129, **2012**