

文章编号: 0253-2409(2016)03-0335-07

取代基对木质素三聚体模型化合物醚键均裂反应影响的密度泛函理论研究

蒋晓燕, 陆强*, 董晓晨, 胡斌, 董长青

(华北电力大学 生物质发电成套设备国家工程实验室, 北京 102206)

摘要: 利用密度泛函理论 M062X/6-31++G(d,p) 方法, 对 27 种具有不同取代基(甲基、羟甲基和甲氧基)的木质素三聚体模型化合物的 $C_\alpha-O$ 和 $C_\beta-O$ 键均裂解离能进行了理论计算, 探究了不同位置取代基对醚键解离能的影响规律。结果表明, 当 R_2 或 R_3 位氢原子仅有一个被甲氧基取代时, $C_\beta-O$ 键解离能变化很小; 当 R_2 、 R_3 位氢原子均被甲氧基取代时, $C_\beta-O$ 键解离能明显降低; 且 R_4 、 R_5 位甲氧基能强化 R_2 、 R_3 位甲氧基对 $C_\beta-O$ 键解离能的降低程度, 而不受 R_1 位取代基的影响。当 R_4 、 R_5 位氢原子相继被甲氧基取代时, $C_\alpha-O$ 键解离能逐渐降低, 且 R_2 、 R_3 位甲氧基也能强化 R_4 、 R_5 位甲氧基对 $C_\alpha-O$ 键解离能的降低程度。当 R_1 位氢原子相继被甲基、羟甲基取代时, $C_\alpha-O$ 键解离能逐渐升高, 然而 R_2 、 R_3 位甲氧基会弱化 R_1 位甲基、羟甲基对 $C_\alpha-O$ 键解离能的升高程度; R_1 位甲基不会影响 $C_\beta-O$ 键解离能, 羟甲基却能明显提高 $C_\beta-O$ 键解离能。

关键词: 木质素三聚体; 取代基; 均裂; 键解离能; 密度泛函理论

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A

Theoretical study on the effects of the substituent groups on the homolysis of the ether bond in lignin trimer model compounds

JIANG Xiao-yan, LU Qiang*, DONG Xiao-chen, HU Bin, DONG Chang-qing

(National Engineering Laboratory for Biomass Power Generation Equipment,

North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: The homolytic bond dissociation energies (BDEs) of $C_\alpha-O$ and $C_\beta-O$ bonds in 27 lignin trimer model compounds were calculated by employing density functional theory methods at M062X level with 6-31++G(d,p) basis set; the effects of various substituent groups (CH_3 , CH_2OH and OCH_3) at different positions on the BDEs of $C_\alpha-O$ and $C_\beta-O$ bonds were investigated. The results indicated that a single methoxyl group at R_2 or R_3 has a minor influence on the BDE of $C_\beta-O$ bond, whereas two methoxyl groups at R_2 and R_3 lead to an obvious decrease in the BDE of $C_\beta-O$ bond. The decrement in the BDE of $C_\beta-O$ bond from the methoxyl groups at R_2 and R_3 can be enhanced by the methoxyl groups at R_4 and R_5 , but is hardly influenced by the substituent groups at R_1 . Meanwhile, the BDE of $C_\alpha-O$ bond is gradually reduced when the H atoms at R_4 and R_5 are successively substituted with methoxyl groups; the decrement in the BDE of $C_\alpha-O$ bond from the methoxyl groups at R_4 and R_5 can be strengthened by the methoxyl groups at R_2 and R_3 . Furthermore, the methyl and hydroxymethyl groups at R_1 can gradually increase the BDE of $C_\alpha-O$ bond and this effect is weakened when the H atoms at R_2 and R_3 are successively substituted with methoxyl groups. The methyl group at R_1 has little influence on the BDE of $C_\beta-O$ bond, which is however dramatically increased by the hydroxymethyl group at R_1 .

Key words: lignin trimer model compound; substituent group; homolysis; bond dissociation energy; density functional theory

热解是实现生物质高效利用的最主要途径之一^[1-5]。木质素是生物质的三大主要组分之一, 由三种基本结构单元(对羟基苯基丙烷、愈创木基丙烷和紫丁香基丙烷)通过醚键或碳碳键的方式连接而成, 是一种复杂的、无定形的、具有三维空间网状结

构的高分子聚合物^[6,7], 其中, $\beta-O-4$ 是最主要的连接方式, 约占 50% 以上^[8], $\alpha-O-4$ 是仅次于 $\beta-O-4$ 的醚键连接方式^[9]。木质素由于组成结构复杂, 且随生物质原料种类而变, 因此, 对其热解机理的研究一般需采用合适的模型化合物; 目前, 世界各国对不

Received: 2015-09-25; Revised: 2015-12-05.

* Corresponding author. Tel: 010-61772063, E-mail: qianglu@mail.ustc.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51576064) and Fundamental Research Funds for the Central Universities (2014ZD17).

国家自然科学基金(51576064)和中央高校基本科研业务费(2014ZD17)项目资助

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>).

同木质素模型化合物的研究,特别是基于密度泛函理论的研究结果,均证实了木质素热解初期的最主要反应是均裂反应(α -O-4 醚键和 β -O-4 醚键均易发生均裂反应)^[10-12]。不同学者在对木质素二聚体的热解机理研究过程中,均发现 α -O-4 醚键和 β -O-4 醚键的均裂反应易受芳烃环和烷烃基上取代基(甲氧基、羟基)的影响,进而影响后续反应的发生以及热解产物的分布^[9, 13-16]。然而,现有的研究多集中在木质素二聚体模型化合物,而对含两种及以上连接方式的木质素模型化合物的键解离能的研究报道较少^[17]。因此,本研究选取了含有 α -O-4 和 β -O-4 两种连接方式的木质素三聚体模型化合物,见图 1,以此为基础计算了 27 种具有不同取代基(甲基、羟甲基和甲氧基)的模型化合物的 C_α -O 和 C_β -O 键均裂解离能,探究不同位置取代基对醚键解离能的影响规律。

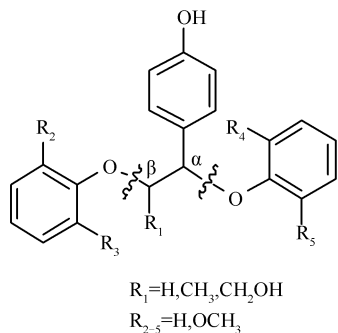


图 1 木质素三聚体模型化合物的化学结构式
及化学键均裂方式

Figure 1 Spatial structure and major homolytic cleavage ways of lignin trimer model compound

1 计算方法

研究所有计算均在 Gaussian 09^[18] 程序包中完成,采用密度泛函理论 M062X 方法和 6-31++G(d, p) 基组对热解均裂过程中的反应物、生成的自由基进行几何结构优化和频率计算,计算条件为 298.15 K、101 325 Pa。M062X 方法是近年来新发展起来的计算方法,已被广泛应用于木质素热解机理的理论计算中^[19-21],其计算结果较 B3LYP 方法更为准确。木质素三聚体中可旋转的共价键导致其可能存在多种空间构型,因此,在几何构型优化过程中尽量给出多个初始构型,通过比较得出能量最低的空间构型。每个最优构型均经过频率计算确认没有虚频,同时得到热力学参数用于计算键解离能,其中热力学参数考虑了零点振动能(ZPE)校正^[22]。木质素 $A - B(g) \rightarrow A \cdot (g) + B \cdot (g)$ 三聚体模型化合物各主要

键的均裂解离能计算公式^[23]如下:

$$E_0(A - B) = E(A \cdot) + E_{ZP}(A \cdot) + E(B \cdot) + E_{ZP}(B \cdot) - E(AB) - E_{ZP}(AB) \quad (1)$$

式中, E_0 表示考虑了零点能校正的键解离能, E 为分子能量, E_{ZP} 为零点能校正能量。

2 结果与讨论

2.1 R_2 、 R_3 位甲氧基(OCH_3)对 C_β -O 键均裂解离能的影响

将 R_1 、 $R_{4,5}$ 位相同的模型化合物分组,并按照 $R_{2,3} = \text{H}$ 、 $R_2 = \text{OCH}_3$ 、 $R_3 = \text{H}$ 、 $R_{2,3} = \text{OCH}_3$ 的先后顺序将 C_β -O 键解离能列于表 1 中,同时计算了前后两种模型化合物的 C_β -O 键解离能差值。

在组 A1($R_{1,4-5} = \text{H}$)中,模型化合物 MC1 的 R_2 位氢原子被甲氧基取代时, C_β -O 键解离能由 294.3 kJ/mol 升高 0.6 kJ/mol 至 294.9 kJ/mol (MC2),当 R_3 位氢原子也被甲氧基取代时, C_β -O 键解离能降低 8.9 kJ/mol 至 286.0 kJ/mol (MC3);说明模型化合物 MC1 的 R_2 、 R_3 位仅有一个氢原子被甲氧基取代时, C_β -O 键解离能几乎无变化,而当 R_2 、 R_3 位的两个氢原子均被甲氧基取代时, C_β -O 键解离能显著降低,其原因主要是 R_2 、 R_3 位的甲氧基所引起的空间位阻效应导致了 C_β -O 键弱化而使其更易断裂,这与 Britt 等^[14]的实验结果一致。Beste 等^[15]对甲氧基取代的木质素二聚体模型化合物(苯乙基苯基醚衍生物)的 C_β -O 键解离能进行了理论计算,认为与醚键相连的苯环上的 R_2 、 R_3 位的单个甲氧基取代基能够将 C_β -O 键解离能降低 22.9 kJ/mol,两个甲氧基能够进一步降低 14.6 kJ/mol。由此可见,实验与 Beste 等^[15]的研究结果趋势并不完全一致,原因是选取的木质素模型化合物不一样,说明三聚体模型化合物的 C_α 位苯氧基对 C_β -O 键解离能影响很大。

在组 A2($R_{1,5} = \text{H}$ 、 $R_4 = \text{OCH}_3$)中,模型化合物的 C_β -O 键解离能分别为 308.6、291.7、271.7 kJ/mol,解离能差值为-16.9 和-20.0 kJ/mol;在组 A3($R_1 = \text{H}$ 、 $R_{4,5} = \text{OCH}_3$)中,模型化合物的 C_β -O 键解离能分别为 304.6、279.8、260.3 kJ/mol,解离能差值为-24.8 和-19.5 kJ/mol;与组 A1 相比, R_2 、 R_3 位甲氧基对 C_β -O 键解离能的影响程度明显提高,说明随着组 A1 中模型化合物 R_4 、 R_5 位氢原子相继被甲氧基取代,组 A2、组 A3 模型化合物的 R_2 、 R_3 位甲氧基对 C_β -O 键解离能的降低程度比组 A1 大,均在 16 kJ/mol 以上,即 R_4 、 R_5 位甲氧基可强化 R_2 、 R_3 位

甲氧基对 C_β-O 键解离能的降低程度。同时比较组 A4-A6 及组 A7-A9 的 C_β-O 键解离能差值,其变化规律与组 A1-A3 相似,进一步验证了上述结论。

表 1 R₂、R₃ 位甲氧基对 C_β-O 键均裂解离能的影响

Table 1 Effects of methoxyl groups at R ₂ and R ₃ on the BDEs of the C _β -O bond								
NO.	Substituent group					Compound	C _β -O	E/(kJ·mol ⁻¹)
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅		BDE	ΔBDE
A1	H	H	H	H	H	MC 1	294.3	—
	H	OCH ₃	H	H	H	MC 2	294.9	0.6
	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	MC 3	286.0	-8.9
A2	H	H	H	OCH ₃	H	MC 4	308.6	—
	H	OCH ₃	H	OCH ₃	H	MC 8	291.7	-16.9
	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	MC 10	271.7	-20.0
A3	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	MC 5	304.6	—
	H	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	MC 9	279.8	-24.8
	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	MC 11	260.3	-19.5
A4	CH ₃	H	H	H	H	MC 6	294.9	—
	CH ₃	OCH ₃	H	H	H	MC 14	293.9	-1.0
	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	H	MC 15	286.8	-7.1
A5	CH ₃	H	H	OCH ₃	H	MC 18	307.6	—
	CH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃	H	MC 20	291.6	-16.0
	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	MC 22	268.3	-23.3
A6	CH ₃	H	H	OCH ₃	OCH ₃	MC 19	311.0	—
	CH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	MC 24	294.0	-17.0
	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	MC 26	270.5	-23.5
A7	CH ₂ OH	H	H	H	H	MC 7	302.3	—
	CH ₂ OH	OCH ₃	H	H	H	MC 12	303.0	0.7
	CH ₂ OH	OCH ₃	OCH ₃	H	H	MC 13	296.8	-6.2
A8	CH ₂ OH	H	H	OCH ₃	H	MC 16	313.7	—
	CH ₂ OH	OCH ₃	H	OCH ₃	H	MC 21	298.6	-15.1
	CH ₂ OH	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	MC 23	288.4	-10.2
A9	CH ₂ OH	H	H	OCH ₃	OCH ₃	MC 17	320.3	—
	CH ₂ OH	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	MC 25	305.3	-15.0
	CH ₂ OH	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	MC 27	284.6	-20.7

在组 A4 (R₁ = CH₃、R_{4,5} = H) 中,模型化合物的 C_β-O 键解离能分别为 294.9、293.9、286.8 kJ/mol,解离能差值为-1.0 和-7.1 kJ/mol;在组 A7 (R₁ = CH₂OH、R_{4,5} = H) 中,模型化合物的 C_β-O 键解离能分别为 302.3、303.0、296.8 kJ/mol,解离能差值为 0.7 和-6.2 kJ/mol;其解离能差值与组 A1 相差很小,说明 R₁ 位(烷基基上)的甲基、羟甲基不影响 R₂、R₃ 位甲氧基对 C_β-O 键解离能的变化规律。

2.2 R₄、R₅ 位甲氧基 (OCH₃) 对 C_α-O 键均裂解离能的影响

将 R₁₋₃ 位相同的模型化合物分组,并按照 R_{4,5} = H、R₄ = OCH₃/R₅ = H、R_{4,5} = OCH₃ 的先后顺序将 C_α-O 键解离能列于表 2 中,同时计算了前后两种模型化合物的 C_α-O 键解离能差值。

在组 B1 (R₁₋₃ = H) 中,模型化合物 MC1 的 R₄ 位氢原子被甲氧基取代时,C_α-O 键解离能由 252.1 kJ/mol 降低 6.1 kJ/mol 至 246.0 kJ/mol (MC4),当 R₅ 位氢原子也被甲氧基取代时,C_α-O 键解离能进一步降低 8.4 kJ/mol 至 237.6 kJ/mol (MC5);说明模型化合物 MC1 的 R₄、R₅ 位甲氧基可降低 C_α-O 键解离能。Parthasarathi 等^[20] 和黄金保等^[24] 研究了甲氧基取代基对 α-O-4 型木质素二聚体模型化合物 C_α-O 键解离能的影响,认为与醚键相连的苯环上的 R₄、R₅ 位氢原子相继被甲氧基取代时,均能降低 C_α-O 键解离能,这与研究的结果相符;同时,与 Kim 等^[9] 的实验研究结果也一致,其在 α-O-4 型木质素二聚体的热解过程中发现,与醚

键相连的苯环上的甲氧基可增加 C_{α} -O 键的活性,即降低 C_{α} -O 键解离能;说明含 α -O-4 连接的木质素三聚体和 α -O-4 型木质素二聚体虽然在结构上有一定的差异,但是与醚键相连的苯环上的甲氧基仍能降低醚键解离能。

在组 B2($R_{1,3}$ =H、 R_2 =OCH₃)中,模型化合物的 C_{α} -O 键解离能分别为 273.4、249.8、233.4 kJ/mol,解离能差值为-23.6 和-16.4 kJ/mol;在组 B3(R_1 =

H、 $R_{2,3}$ =OCH₃)中,模型化合物的 C_{α} -O 键解离能分别为 279.0、244.3、228.4 kJ/mol,解离能差值为-34.7 和-15.9 kJ/mol;与组 B1 相比,组 B2、组 B3 模型化合物的 R_4 、 R_5 位甲氧基显著降低了 C_{α} -O 键解离能,即 R_2 、 R_3 位甲氧基可强化 R_4 、 R_5 位甲氧基对 C_{α} -O 键解离能的降低程度。同时比较组 B4-B6 和组 B7-B9 的 C_{α} -O 键解离能差值,其变化规律与组 B1-B3 相似,进一步验证了上述结论。

表 2 R_4 、 R_5 位甲氧基 (OCH₃) 对 C_{α} -O 键均裂解离能的影响
Table 2 Effects of methoxyl groups at R_4 and R_5 on the BDEs of the C_{α} -O bond

NO.	Substituent group					Compound	C_{α} -O	$E/(kJ\cdot mol^{-1})$
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5		BDE	Δ BDE
B1	H	H	H	H	H	MC 1	252.1	-
	H	H	H	OCH ₃	H	MC 4	246.0	-6.1
	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	MC 5	237.6	-8.4
B2	H	OCH ₃	H	H	H	MC 2	273.4	-
	H	OCH ₃	H	OCH ₃	H	MC 8	249.8	-23.6
	H	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	MC 9	233.4	-16.4
B3	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	MC 3	279.0	-
	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	MC 10	244.3	-34.7
	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	MC 11	228.4	-15.9
B4	CH ₃	H	H	H	H	MC 6	258.6	-
	CH ₃	H	H	OCH ₃	H	MC 18	251.2	-7.4
	CH ₃	H	H	OCH ₃	OCH ₃	MC 19	243.6	-7.6
B5	CH ₃	OCH ₃	H	H	H	MC 14	273.2	-
	CH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃	H	MC 20	250.9	-22.3
	CH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	MC 24	242.2	-8.7
B6	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	H	MC 15	276.4	-
	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	MC 22	237.8	-38.6
	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	MC 26	229.0	-8.8
B7	CH ₂ OH	H	H	H	H	MC 7	268.2	-
	CH ₂ OH	H	H	OCH ₃	H	MC 16	258.2	-10.0
	CH ₂ OH	H	H	OCH ₃	OCH ₃	MC 17	249.6	-8.6
B8	CH ₂ OH	OCH ₃	H	H	H	MC 12	279.5	-
	CH ₂ OH	OCH ₃	H	OCH ₃	H	MC 21	253.6	-25.9
	CH ₂ OH	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	MC 25	245.2	-8.4
B9	CH ₂ OH	OCH ₃	OCH ₃	H	H	MC 13	266.6	-
	CH ₂ OH	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	MC 23	236.7	-29.9
	CH ₂ OH	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	MC 27	217.7	-19.0

在组 B4(R_1 =CH₃、 $R_{2,3}$ =H)中,模型化合物的 C_{α} -O键解离能分别为 258.6、251.2、243.6 kJ/mol,解离能差值为-7.4 和-7.6 kJ/mol;在组 B7(R_1 =CH₂OH、 $R_{2,3}$ =H)中,模型化合物的 C_{α} -O 键解离能分别为 268.2、258.2、249.6 kJ/mol,解离能差值为-10.0 和-8.6 kJ/mol;其解离能差值与组 B1 相差很小,说明 R_1 位(烷烃基上)的甲基、羟甲基均不影响 R_4 、 R_5 位甲氧基对 C_{α} -O 键解离能的变化规律。

2.3 R_1 位取代基 (CH₃、CH₂OH) 对 C_{α} -O、 C_{β} -O 键均裂解离能的影响

将 R_{2-5} 位相同的模型化合物分组,并按照 R_1 =H、 R_1 =CH₃、 R_1 =CH₂OH 的先后顺序将 C_{α} -O、 C_{β} -O键解离能列于表 3 中,同时计算了前后两种模型化合物的 C_{α} -O 及 C_{β} -O 键解离能差值。

2.3.1 R_1 位取代基 (CH₃、CH₂OH) 对 C_{α} -O 键均裂解离能的影响

在组 C1 ($R_{2-5} = H$) 中, 模型化合物 MC1 的 R_1 位氢原子被甲基取代时, $C_\alpha - O$ 键解离能由 252.1 kJ/mol 升高 6.5 kJ/mol 至 258.6 kJ/mol (MC6); 当 R_1 位氢原子被羟甲基取代时, $C_\alpha - O$ 键

解离能进一步升高 9.6 kJ/mol 至 268.2 kJ/mol (MC7); 这说明 R_1 位的甲基、羟甲基可使 $C_\alpha - O$ 键解离能升高。

表 3 R_1 位取代基对 $C_\alpha - O$ 、 $C_\beta - O$ 键均裂解离能的影响
Table 3 Effects of substituent groups at R_1 on the BDEs of the $C_\alpha - O$ and $C_\beta - O$ bonds

NO.	Substituent group					Compound	$C_\alpha - O E / (kJ \cdot mol^{-1})$		$C_\beta - O E / (kJ \cdot mol^{-1})$	
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5		BDE	ΔBDE	BDE	ΔBDE
C1	H	H	H	H	H	MC 1	252.1	—	294.3	—
	CH ₃	H	H	H	H	MC 6	258.6	6.5	294.9	0.6
	CH ₂ OH	H	H	H	H	MC 7	268.2	9.6	302.3	7.4
C2	H	OCH ₃	H	H	H	MC 2	273.4	—	294.9	—
	CH ₃	OCH ₃	H	H	H	MC 14	273.2	-0.2	293.9	-1.0
	CH ₂ OH	OCH ₃	H	H	H	MC 12	279.5	6.3	303.0	9.1
C3	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	MC 3	279.0	—	286.0	—
	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	H	MC 15	276.4	-2.6	286.8	0.8
	CH ₂ OH	OCH ₃	OCH ₃	H	H	MC 13	266.6	-9.8	296.8	10.0
C4	H	H	H	OCH ₃	H	MC 4	246.0	—	308.6	—
	CH ₃	H	H	OCH ₃	H	MC 18	251.2	5.2	307.6	-1.0
	CH ₂ OH	H	H	OCH ₃	H	MC 16	258.2	7.0	313.7	6.1
C5	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	MC 5	237.6	—	304.6	—
	CH ₃	H	H	OCH ₃	OCH ₃	MC 19	243.6	6.0	311.0	6.4
	CH ₂ OH	H	H	OCH ₃	OCH ₃	MC 17	249.6	6.0	320.3	9.3

在组 C2 ($R_2 = OCH_3, R_{3-5} = H$) 中, 模型化合物的 $C_\alpha - O$ 键解离能分别为 273.4、273.2、279.5 kJ/mol, 解离能差值为 -0.2、6.3 kJ/mol, 与组 C1 相比, R_1 位甲基、羟甲基对 $C_\alpha - O$ 键解离能的影响程度开始变小。在组 C3 ($R_{2,3} = OCH_3, R_{4,5} = H$) 中, 模型化合物的 $C_\alpha - O$ 键解离能分别为 279.0、276.4、266.6 kJ/mol, 解离能差值为 -2.6、-9.8 kJ/mol, 与组 C1 的变化规律完全相反, 即 R_1 位的甲基、羟甲基使 $C_\alpha - O$ 键解离能降低。综上所述, 随着组 C1 模型化合物的 R_2 、 R_3 位氢原子相继被甲氧基取代, 组 C2、组 C3 模型化合物的 R_1 位甲基、羟甲基对 $C_\alpha - O$ 键解离能的变化规律渐渐异于组 C1, 即 R_2 、 R_3 位甲氧基会弱化 R_1 位甲基、羟甲基对 $C_\alpha - O$ 键解离能的升高程度。

在组 C4 ($R_4 = OCH_3, R_{2-3,5} = H$) 中, 模型化合物的 $C_\alpha - O$ 键解离能分别为 246.0、251.2、258.2 kJ/mol, 解离能差值为 5.2、7.0 kJ/mol; 在组 C5 ($R_{4,5} = OCH_3, R_{2,3} = H$) 中, 模型化合物的 $C_\alpha - O$ 键解离能分别为 237.6、243.6、249.6 kJ/mol, 解离能差值为 6.0、6.0 kJ/mol。可以发现组 C4、C5 的解离能差值与组 C1 相差很小, 说明 R_4 、 R_5 位甲氧基不会影响 R_1 位甲基、羟甲基对 $C_\alpha - O$ 键解离能的

变化规律。
2.3.2 R_1 位取代基 (CH_3 、 CH_2OH) 对 $C_\beta - O$ 键均裂解离能的影响

在组 C1 ($R_{2-5} = H$) 中, 模型化合物的 $C_\beta - O$ 键解离能分别为 294.3、294.9、302.3 kJ/mol, 解离能差值为 0.6、7.4 kJ/mol; 这说明 R_1 位甲基不会影响 $C_\beta - O$ 键解离能, 而羟甲基能显著提高 $C_\beta - O$ 键解离能, 其主要原因是氢键作用, R_1 位羟甲基中羟基上的氢原子与 $\beta - O - 4$ 醚键氧原子形成了氢键, 使其结构更为稳定而难以断裂, 张阳等^[11] 和黄金保等^[24] 也通过理论计算证实了木质素模型化合物的分子内氢键能增加醚键解离能。图 2 给出了模型化合物 MC1、MC6 及 MC7 的几何结构, 并标出了氢键长度。

在组 C2 ($R_2 = OCH_3, R_{3-5} = H$) 中, 模型化合物的 $C_\beta - O$ 键解离能分别为 294.9、293.9、303.0 kJ/mol, 解离能差值为 -1.0、9.1 kJ/mol; 在组 C3 ($R_{2,3} = OCH_3, R_{4,5} = H$) 中, 模型化合物的 $C_\beta - O$ 键解离能分别为 286.0、286.8、296.8 kJ/mol, 解离能差值为 0.8、10.0 kJ/mol。可以发现组 C2、C3 的解离能差值与组 C1 相差很小, 说明 R_2 、 R_3 位的甲氧基不会影响 R_1 位甲基、羟甲基对 $C_\beta - O$ 键解离能的变化规律。

在组 C4($R_4 = \text{OCH}_3$, $R_{2,3,5} = \text{H}$) 中, 模型化合物的 $\text{C}_\beta - \text{O}$ 键解离能分别为 308.6、307.6、313.7 kJ/mol, 解离能差值为 -1.0、6.1 kJ/mol; 在组 C5($R_{4,5} = \text{OCH}_3$, $R_{2,3} = \text{H}$) 中, 模型化合物的 $\text{C}_\beta - \text{O}$ 键解离能分别为 304.6、311.0、320.3 kJ/mol, 解离能差

值为 6.4、9.3 kJ/mol。可以发现, 组 C4 的解离能差值与组 C1 相差很小, 而组 C5 的解离能差值稍异于组 C1, 说明只有 R_4 、 R_5 位同时被甲氧基取代时, 才会影响 R_1 位甲基、羟甲基对 $\text{C}_\beta - \text{O}$ 键解离能的变化规律。

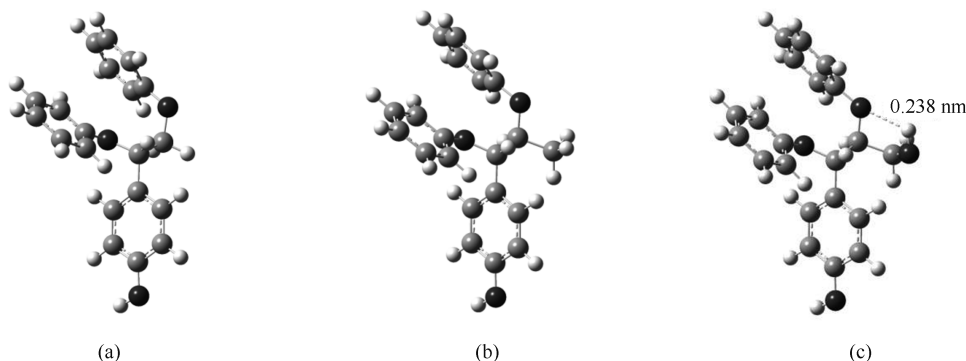


图 2 模型化合物 MC1(a)、MC6(b)、MC7(c) 的几何结构示意图

Figure 2 Spatial structures of lignin model compounds

(a): MC1; (b): MC6; (c): MC7

比较组 C1-C5 内任意模型化合物的 $\text{C}_\alpha - \text{O}$ 、 $\text{C}_\beta - \text{O}$ 键解离能, 均可发现 $\text{C}_\beta - \text{O}$ 键解离能明显大于 $\text{C}_\alpha - \text{O}$ 键解离能, 这与 Parthasarathi 等^[20]、Kim 等^[25] 的研究结果一致, 可见在木质素三聚体热解过程中首先发生 $\text{C}_\alpha - \text{O}$ 键均裂, 其次是 $\text{C}_\beta - \text{O}$ 键均裂。

3 结 论

R_2 、 R_3 位氢原子仅被一个甲氧基取代时, $\text{C}_\beta - \text{O}$ 键解离能变化很小; 均被甲氧基取代时, $\text{C}_\beta - \text{O}$ 键解离能显著降低; 且 R_4 、 R_5 位甲氧基能强化 R_2 、 R_3 位

甲氧基对 $\text{C}_\beta - \text{O}$ 键解离能的降低程度, 并与 R_1 位 (烷基基上) 取代基无关。

R_4 、 R_5 位氢原子相继被甲氧基取代时, $\text{C}_\alpha - \text{O}$ 键解离能逐渐降低, 且 R_2 、 R_3 位甲氧基能强化 R_4 、 R_5 位甲氧基对 $\text{C}_\alpha - \text{O}$ 键解离能的降低程度。

R_1 位氢原子相继被甲基、羟甲基取代时, $\text{C}_\alpha - \text{O}$ 键解离能逐渐升高, 然而 R_2 、 R_3 位甲氧基会弱化 R_1 位甲基、羟甲基对 $\text{C}_\alpha - \text{O}$ 键解离能的升高程度; R_1 位甲基不会影响 $\text{C}_\beta - \text{O}$ 键解离能, 而羟甲基能显著提高 $\text{C}_\beta - \text{O}$ 键解离能。

参考文献

- [1] BRIDGWATER A V, PEACOCKE G V C. Fast pyrolysis processes for biomass[J]. Renew Sust Energ Rev, 2000, 4(1): 1-73.
- [2] BRIDGWATER A V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading[J]. Biomass Bioenergy, 2012, 38: 68-94.
- [3] 王琦, 王树荣, 王乐, 谭洪, 骆仲泮, 岑可法. 生物质快速热裂解制取生物油试验研究[J]. 工程热物理学报, 2007, 28(1): 173-176. (WANG Qi, WANG Shu-rong, WANG Le, TAN Hong, LUO Zhong-yang, CEN Ke-fa. Experimental study of biomass flash pyrolysis for bio-oil production[J]. J Eng Thermophys, 2007, 28(1): 173-176.)
- [4] BAI X, KIM K H, BROWN R C, DALLUGE E, HUTCHINSON C, LEE Y J, DALLUGE D. Formation of phenolic oligomers during fast pyrolysis of lignin[J]. Fuel, 2014, 128: 170-179.
- [5] 黄金保, 刘朝, 任丽蓉, 童红, 李伟民, 伍丹. 木质素模型物紫丁香酚热解机理的量子化学研究[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(6): 657-666. (HUANG Jin-bao, LIU Chao, REN Li-rong, TONG Hong, LI Wei-min, WU Dan. Studies on pyrolysis mechanism of syringol as lignin model compound by quantum chemistry[J]. J Fuel Chem Technol, 2013, 41(6): 657-666.)
- [6] DONG C Q, ZHANG Z F, LU Q, YANG Y P. Characteristics and mechanism study of analytical fast pyrolysis of poplar wood[J]. Energy Convers Manage, 2012, 57: 49-59.
- [7] CHU S, SUBRAHMANYAM A V, HUBER G W. The pyrolysis chemistry of a β -O-4 type oligomeric lignin model compound[J]. Green Chem, 2013, 15(1): 125-136.
- [8] DORRESTIJN E, LAARHOVEN L J J, ARENDS I W C E, MULDER P. The occurrence and reactivity of phenoxyl linkages in lignin and low rank coal[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2000, 54(1/2): 153-192.
- [9] KIM K H, BAI X, BROWN R C. Pyrolysis mechanisms of methoxy substituted α -O-4 lignin dimeric model compounds and detection of free radicals using electron paramagnetic resonance analysis[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2014, 110: 254-263.
- [10] 王华静, 赵岩, 王晨, 傅尧, 郭庆祥. 木质素二聚体模型物裂解历程的理论研究[J]. 化学学报, 2009, 67(9): 893-900.

- (WANG Hua-jing, ZHAO Yan, WANG Chen, FU Yao, GUO Qing-xiang. Theoretical study on the pyrolysis process of lignin dimer model compounds[J]. Acta Chim Sin, 2009, **67**(9): 893–900.)
- [11] 张阳, 蒋晓燕, 王贤华, 陆强, 董长青, 杨勇平. β -O-4 型木质素二聚体模型化合物热解机理研究[J]. 太阳能学报, 2015, **36**(2): 265–273.
- (ZHANG Yang, JIANG Xiao-yan, WANG Xian-hua, LU Qiang, DONG Chang-qing, YANG Yong-ping. Study on pyrolysis mechanism of lignin dimer model with β -O-4 linkage[J]. Acta Energ Sol Sin, 2015, **36**(2): 265–273.)
- [12] HUANG J, HE C. Pyrolysis mechanism of α -O-4 linkage lignin dimer: A theoretical study[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2015, **113**: 655–664.
- [13] BRITT P F, BUCHANAN A C, COONEY M J, MARTINEAU D R. Flash vacuum pyrolysis of methoxy-substituted lignin model compounds[J]. J Org Chem, 2000, **65**(5): 1376–1389.
- [14] BRITT P F, KIDDER M K, BUCHANAN A C. Oxygen substituent effects in the pyrolysis of phenethyl phenyl ethers[J]. Energ Fuel, 2007, **21**(6): 3102–3108.
- [15] BESTE A, BUCHANAN A C. Computational study of bond dissociation enthalpies for lignin model compounds. Substituent effects in phenethyl phenyl ethers[J]. J Org Chem, 2009, **74**(7): 2837–2841.
- [16] BESTE A, BUCHANAN A C. Computational investigation of the pyrolysis product selectivity for α -hydroxy phenethyl phenyl ether and phenethyl phenyl ether: Analysis of substituent effects and reactant conformer selection[J]. J Phys Chem A, 2013, **117**(15): 3235–3242.
- [17] 蒋晓燕, 陈晨, 董晓晨, 陆强, 董长青. α,β -双醚型木质素三聚体模型化合物热解机理模拟计算[J]. 农业工程学报, 2015, **31**(16): 229–234.
- (JIANG Xiao-yan, CHEN Chen, DONG Xiao-chen, LU Qiang, DONG Chang-qing. Computational study on pyrolysis mechanism of an α,β -diether-type lignin trimer model compound[J]. Trans Chin Soc Agric Eng, 2015, **31**(16): 229–234.)
- [18] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09[CP]. Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, 2009.
- [19] BESTE A, BUCHANAN A C. Substituent effects on the reaction rates of hydrogen abstraction in the pyrolysis of phenethyl phenyl ethers[J]. Energy Fuels, 2010, **24**: 2857–2867.
- [20] PARTHASARATHI R, ROMERO R A, REDONDO A, GNANAKARAN S. Theoretical study of the remarkably diverse linkages in lignin[J]. J Phys Chem Lett, 2011, **2**(20): 2660–2666.
- [21] ELDER T. A computational study of pyrolysis reactions of lignin model compounds[J]. Holzforschung, 2010, **64**(4): 435–440.
- [22] HUANG J, LIU C, WU D, TONG H, REN L. Density functional theory studies on pyrolysis mechanism of β -O-4 type lignin dimer model compound[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2014, **109**: 98–108.
- [23] 张芳沛, 程新路, 刘子江, 胡栋, 刘永刚. 硝酸丙酯键离解能和热解机理的密度泛函理论研究[J]. 高压物理学报, 2005, **19**(2): 189–192.
- (ZHANG Fang-pei, CHENG Xin-lu, LIU Zi-jiang, HU Dong, LIU Yong-gang. Density functional studies on the bond dissociation energy and pyrolysis mechanism of propyl nitrate[J]. Chin J High Pressure Phys, 2005, **19**(2): 189–192.)
- [24] 黄金保, 武书彬, 陈皓, 雷鸣, 梁嘉晋, 童红. 木质素模型物键离解能的理论研究[J]. 燃料化学学报, 2015, **43**(4): 429–436.
- (HUANG Jin-bao, WU Shu-bin, CHENG Hao, LEI Ming, LIANG Jia-jin, TONG Hong. Theoretical study of bond dissociation energies for lignin model compounds[J]. J Fuel Chem Technol, 2015, **43**(4): 429–436.)
- [25] KIM S, CHMELY S C, NIMLOS M R, BOMBLE Y J, FOUST T D, PATON R S, BECKHAM G T. Computational study of bond dissociation enthalpies for a large range of native and modified lignins[J]. J Phys Chem Lett, 2011, **2**(22): 2846–2852.