

# $\beta$ -5 型木质素二聚体热解机理模拟计算

李文涛<sup>1,2</sup>, 高丽娟<sup>1</sup>, 周关正<sup>2</sup>, 柴宝华<sup>1</sup>, 王美净<sup>1</sup>, 胡斌<sup>2,\*</sup>, 刘吉<sup>2</sup>, 陆强<sup>2</sup>

(1. 中国电建集团西北勘测设计研究院有限公司, 陕西 西安 710065;

2. 华北电力大学 新能源发电国家工程研究中心, 北京 102206)

**摘要:**木质素是由苯基丙烷结构通过 C—O 和 C—C 键连接而成的复杂三维网状无定形高聚物, 热解是木质素的重要利用方式, 探究木质素热解过程中连接键的断裂机理对于开发高效热解技术至关重要。本文利用密度泛函理论方法, 针对典型的  $\beta$ -5 连接木质素二聚体模型化合物, 探究其热解过程及取代基的影响。计算结果表明, 苯环之间五元环的开环反应是最可能发生的初步反应, 其中  $C_\alpha$ —O 和  $C_\alpha$ — $C_\beta$  键的键解离能 (BDEs) 分别为 163.9 kJ/mol 和 212.9 kJ/mol, 是最主要的断键开环反应。通过对比甲基、甲氧基、羟基、正丙基等支链对  $\beta$ -5 连接键的断裂的影响, 发现当两个苯环和  $\beta$ -5 连接五元环上分别连接羟基、丙基、羟甲基取代基时,  $C_\alpha$ —O 和  $C_\alpha$ — $C_\beta$  键的 BDEs 最低。对于不同取代基类型和位点来说,  $C_\alpha$ —O 键均裂始终是最容易发生的初始反应, 而  $C_\alpha$ —O 和  $C_\alpha$ — $C_\beta$  键连续断裂的路径是  $\beta$ -5 连接五元环断裂的主要途径。

**关键词:**木质素;  $\beta$ -5 连接; 密度泛函理论; 模型化合物; 热解机理

中图分类号: X705

文献标识码: A

## Computational study on pyrolysis mechanism of $\beta$ -5 linked lignin dimers

LI Wentao<sup>1,2</sup>, GAO Lijuan<sup>1</sup>, ZHOU Guanzheng<sup>2</sup>, CHAI Baohua<sup>1</sup>,

WANG Meijing<sup>1</sup>, HU Bin<sup>2,\*</sup>, LIU Ji<sup>2</sup>, LU Qiang<sup>2</sup>

(1. Power China Northwest Engineering Corporation Limited, Xi'an 710065, China; 2. National Engineering Research Center of New Energy Power Generation, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

**Abstract:** Lignin is a highly complex amorphous three-dimensional network polymer connected by C—O bond and C—C bond. Understanding the bond cleavage mechanism during lignin pyrolysis is crucial for advancing efficient pyrolysis technology, as it serves as a significant avenue to harness lignin's potential. In this paper, the density functional theory method was employed to investigate the process of a lignin dimer model compound that contains  $\beta$ -5 linkages. The calculation results show that the most likely initial reaction is the five-membered ring-opening reaction between benzene rings, in which the bond dissociation energies (BDEs) of the  $C_\alpha$ —O bond and  $C_\alpha$ — $C_\beta$  bond are 163.9 kJ/mol and 212.9 kJ/mol, respectively. These reactions are the main ring-opening reactions. By comparing the cleavage of  $\beta$ -5 linkages among the dimers that carry methyl, methoxy, hydroxyl, n-propyl, and other branched chains, it is found that the BDEs of the  $C_\alpha$ —O bond and  $C_\alpha$ — $C_\beta$  bond are at a minimum when hydroxyl, propyl, and hydroxymethyl groups are attached to the two benzene rings and the five-membered ring, respectively. Homolytic cleavage of the  $C_\alpha$ —O bond is always the initial reaction, and the continuous fracture of the  $C_\alpha$ —O and  $C_\alpha$ — $C_\beta$  bonds is the main path to break the five-membered ring.

**Keywords:** Lignin;  $\beta$ -5 linkage; Density functional theory; Model compounds; Pyrolysis mechanism

收稿日期: 2023-11-22

DOI: 10.20078/j.eep.20240104

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52106241, 52276189); “西安英才计划”青年人才资助项目 (XAYCQN21002)

作者简介: 李文涛 (1990—), 男, 河南洛阳人, 工程师, 研究方向为生物质能高效清洁转化研究与应用。E-mail: liwent@nwh.cn

通讯作者: 胡斌 (1992—), 男, 河北保定人, 讲师, 研究方向为生物质清洁高效热转化。E-mail: binhu@ncepu.edu.cn

# 0 引言

生物质是唯一的碳可再生资源,具有分布广泛、可再生和无污染等特点,其清洁低碳利用受到广泛关注<sup>[1]</sup>。热解是一种重要的生物质利用方式,能够将生物质转化为燃料油或高附加值化学品<sup>[2-4]</sup>。木质纤维类生物质主要由三大组分构成,分别是纤维素、半纤维素和木质素。纤维素和半纤维素具有聚糖结构,在造纸、制糖和燃料生产中应用广泛<sup>[5]</sup>。木质素具有天然的芳香环结构,包含羟基苯基丙烷、愈创木基丙烷和紫丁香基丙烷三种结构单元,这些单元由 $\beta$ -O-4、 $\alpha$ -O-4、4-O-4、 $\beta$ -5、5-5、 $\beta$ -1 和  $\beta$ - $\beta$  等 C—O 和 C—C 键交叉连接在一起<sup>[6]</sup>。全世界每年产生大约 1.5~1.8 亿吨工业木质素,其中只有不到 2% 以木质素磺酸盐的形式用作建材添加剂,其余往往作为廉价的燃料或者随意丢弃,不仅浪费了资源,还带来了严峻的环境污染<sup>[7]</sup>。因此,开发清洁高效的木质素热解技术对于木质素的高效处置与高值化利用具有重要意义。

木质素复杂的连接键使其热解过程的定向控制极具挑战,因此,需要深入了解木质素热解过程中连接键的分解机理。五元含氧环木质素同时具有 C—O 和 C—C 键, $\beta$ -5 键是其特征连接键,该特征键在软木木质素中约占键总量的 11%,在硬木木质素中约占键总量的 7%<sup>[8]</sup>,人工合成木质素中也广泛存在<sup>[9]</sup>。KURODA<sup>[10]</sup> 等研究了五种软木  $\beta$ -5 型木质素二聚体的热解产物,指出  $\beta$ -5 型连接结构是木质素热解产物 4-甲基愈创木酚的重要来源。研究表明, $\beta$ -5 型木质素热解初期,五元含氧环连接结构可经多种均裂反应和协同断裂反应分解,从而影响后续热解产物形成。HOUSTON<sup>[11]</sup> 基于密度泛函理论 (DFT) 计算发现,五元环中  $C_\alpha$ —O 键和  $C_\alpha$ — $C_\beta$  键比五元环与苯环之间的 C—O 和 C—C 连接键的键解离能 (BDEs) 低,且  $C_\alpha$ —O 键更容易断裂。HUANG<sup>[12]</sup> 计算了  $\beta$ -5 连接键的协同断裂反应,发现五元环  $C_\alpha$ — $C_\beta$  键协同断裂是主要反应通道。

木质素苯环和侧链上通常有多种取代基,取代基对木质素的热解过程具有显著影响<sup>[13]</sup>。在众多取代基中,甲氧基、羟基是天然的取代基,醛基等其他取代基则可能由羟基氧化而成<sup>[14]</sup>。BRITT<sup>[15]</sup> 发现苯环上的甲氧基会弱化  $C_\alpha$ —O 键使其更易发生均裂。YOUNKER<sup>[8]</sup> 等发现甲氧基、羟

甲基和乙基取代能够降低  $\beta$ -5 型木质素二聚体五元环连接结构中  $C_\alpha$ —O 和  $C_\alpha$ — $C_\beta$  键的 BDEs,促进均裂反应发生。KURODA<sup>[10]</sup> 在软木木质素热解实验中发现  $CH=CHCH_2OH$  和  $CH=CHCHO$  取代基通过促进  $\beta$ -5 型连接键的分解而利于 4-甲基愈创木基形成。

现阶段,木质素热解反应机理的研究还主要集中在  $\beta$ -O-4 和  $\alpha$ -O-4 等醚键连接的木质素结构,同时具有 C—C 键与 C—O 键共连接结构的  $\beta$ -5 型木质素的热解反应机理还不清晰,特别是不同取代基结构对  $\beta$ -5 连接键断裂的影响还有待深入研究<sup>[16-17]</sup>。基于此,本研究选用未取代的  $\beta$ -5 型木质素二聚体模型和七种具有不同取代基的二聚体模型,利用 DFT 计算研究  $\beta$ -5 连接键的断裂机理。

## 1 计算方法

文中所有 DFT 计算均在 Gaussian 16<sup>[18]</sup> 软件包中进行。首先利用 B3LYP 泛函和 6-311G (d,p) 基组,对路径中反应物、中间体、产物以及过渡态的几何构型进行优化<sup>[19]</sup>;其中采用 OPT=TS 方法在势能面上定位过渡态结构,并在同一计算水平下通过振动频率计算验证所有几何结构的正确性,进一步利用内禀反应坐标 (IRC) 分析对过渡态进行检验<sup>[20]</sup>。利用焓值计算 BDEs 并构建反应势能面。对双自由基的自旋态进行了计算模拟,结果表明双自由基均为三重态。

图 1 为  $\beta$ -5 型木质素二聚体模型化合物结构示意图,为考虑羟基、羟甲基、丙基、丙烯基等常见取代基对  $\beta$ -5 型木质素二聚体初步热解反应路径的影响,共计构建了 8 个模型化合物。其中,未取代模型记为 M0,取代模型记为 M1~M7。 $R_1$  取代位点选择 OH 和  $OCH_3$  作为取代基, $R_2$  取代位点选择  $CH_3$  和  $CH_2OH$  作为取代基, $R_3$  取代位点选择  $CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH=CHCH_3$ 、 $CH_2CH_2CH_2OH$  和  $CH_2CH_2CHO$ 。各个模型中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  位点取代基情况见表 1。

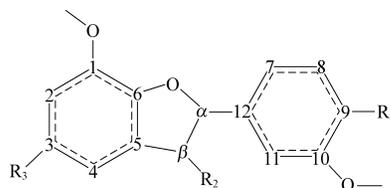


图 1  $\beta$ -5 型木质素二聚体模型化合物结构

Fig. 1 Molecular structure of  $\beta$ -5 type lignin dimers

表 1  $\beta$ -5 型木质素二聚体不同位点取代基分布情况

Table 1 Distribution of substituents at different sites of  $\beta$ -5 type lignin dimer

模型	取代基位点		
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
M0	H	CH <sub>3</sub>	H
M1	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
M2	OH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
M3	OH	CH <sub>3</sub>	CH=CHCH <sub>3</sub>
M4	OH	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
M5	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
M6	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO
M7	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH

表 2  $\beta$ -5 型木质素二聚体模型化合物 M0 的原子电荷密度

Table 2 Atomic charge density of  $\beta$ -5 lignin dimer model M0

电荷密度	化学键							
	C <sub><math>\alpha</math></sub> -C <sub><math>\beta</math></sub>	C <sub><math>\alpha</math></sub> -O	C <sub><math>\alpha</math></sub> -C <sub>12</sub>	C <sub><math>\beta</math></sub> -C <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub>
原子电荷	C <sub><math>\alpha</math></sub> -0.056	C <sub><math>\alpha</math></sub> -0.046	C <sub><math>\alpha</math></sub> -0.046	C <sub><math>\beta</math></sub> -0.159	C <sub>2</sub> -0.119	C <sub>4</sub> -0.069	C <sub>7</sub> -0.064	C <sub>11</sub> -0.055
密度/Hartree	C <sub><math>\beta</math></sub> -0.159	O-0.359	C <sub>12</sub> -0.104	C <sub>5</sub> -0.106	C <sub>3</sub> -0.105	C <sub>5</sub> -0.106	C <sub>8</sub> -0.097	C <sub>12</sub> -0.104
电荷密度差	0.205	0.405	0.150	0.053	0.014	0.037	0.030	0.049

因此木质素热解会出现大量的芳基化合物<sup>[22]</sup>。C <sub>$\alpha$</sub> -O、C <sub>$\alpha$</sub> -C <sub>$\beta$</sub> 等连接键的原子电荷密度差相对较大,所以更容易发生断裂,其中 C <sub>$\alpha$</sub> -O 键的原子电荷密度差最大,表明该连接键最容易在热解过程中断裂。基于此,下文重点讨论基于 C <sub>$\alpha$</sub> -O 和 C <sub>$\alpha$</sub> -C <sub>$\beta$</sub> 均裂的  $\beta$ -5 型木质素二聚体五元环结构裂解的反应路径。

### 2.1.2 基于 C <sub>$\alpha$</sub> -O 键和 C <sub>$\alpha$</sub> -C <sub>$\beta$</sub> 键均裂的 $\beta$ -5 型二聚体热解反应路径

$\beta$ -5 型木质素二聚体经 C <sub>$\alpha$</sub> -O 键和 C <sub>$\alpha$</sub> -C <sub>$\beta$</sub> 键均裂引发的热解反应路径如图 2 所示,相应的反应势能图分别如图 3、图 4 所示。

基于 C <sub>$\alpha$</sub> -O 键均裂的反应路径为路径 A<sub>1</sub> 和 A<sub>2</sub>。如图 3 和图 4 所示, $\beta$ -5 型木质素二聚体模型化合物 M0 通过 C <sub>$\alpha$</sub> -O 键均裂生成双自由基产物 IM<sub>1</sub>,该均裂过程能垒为 163.9 kJ/mol。双自由基中间体 IM<sub>1</sub>可经过渡态 TS<sub>1</sub>发生反应而形成中间体 IM<sub>2</sub>,H 从 C <sub>$\beta$</sub> 脱离转移到 O,反应能垒为 139.5 kJ/mol。紧接着中间体 IM<sub>2</sub>进一步经竞争的均裂反应继续分解,生成两个带苯环的自由基。当 C <sub>$\alpha$</sub> -C<sub>12</sub>键断裂时,中间体 IM<sub>2</sub>均裂形成自由基 IM<sub>3</sub>和 IM<sub>4</sub>,反应能垒为 442.1 kJ/mol;当 C <sub>$\beta$</sub> -C<sub>5</sub>键断

## 2 结果和讨论

### 2.1 未取代 $\beta$ -5 型木质素二聚体模型化合物热解机理

#### 2.1.1 初始热解反应

表 2 为未取代  $\beta$ -5 型木质素二聚体的原子电荷密度分布。由表 2 可知在木质素二聚体的五元环结构中 O 带较多的负电荷、C <sub>$\alpha$</sub> 带较多的正电荷,这是因为 C 的电负性相对于 O 较小,吸引电子的能力弱,使电子云密度向 O 方向偏移,所以 O 的供电子能力更强,最容易发生亲电反应<sup>[21]</sup>。此外,对比化学键中两个原子的电荷密度差可以发现,在苯环上 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>等 C-C 键的原子电荷密度差比其他连接键小得多,表明苯环很稳定,

裂时,中间体 IM<sub>2</sub>均裂形成 IM<sub>5</sub>和 IM<sub>6</sub>,反应能垒为 423.3 kJ/mol。综合来看,最后的均裂反应是该路径的决速步骤,IM<sub>5</sub>和 IM<sub>6</sub>相对 IM<sub>3</sub>和 IM<sub>4</sub>有微弱的竞争优势。

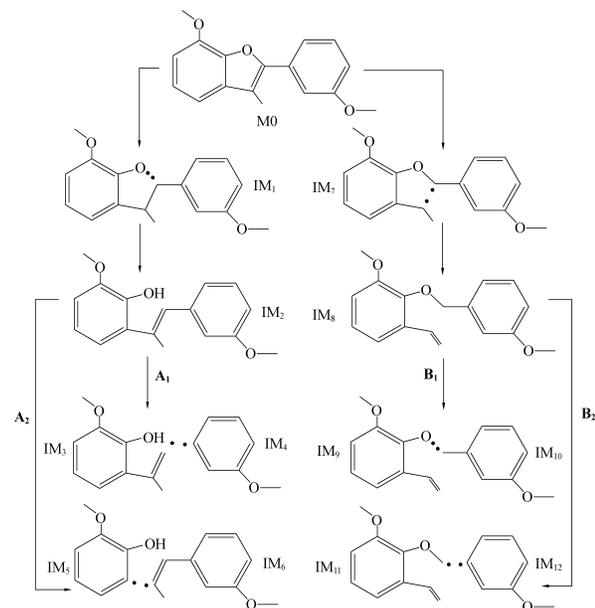


图 2  $\beta$ -5 型木质素二聚体模型化合物 M0 的热解反应路径  
Fig. 2 Pyrolysis reaction pathway of  $\beta$ -5 lignin dimer model M0

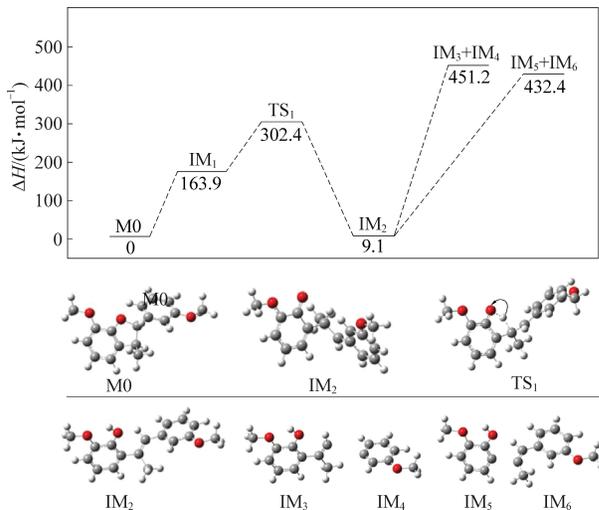


图3 M0 基于  $C_\alpha-O$  键均裂的热解

反应路径势能图及过渡态和中间体的 3D 结构图

Fig. 3 Potential energy profile of pyrolysis reaction path based on  $C_\alpha-O$  bond homolytic cleavage of M0 and 3D structures of transition states and intermediates

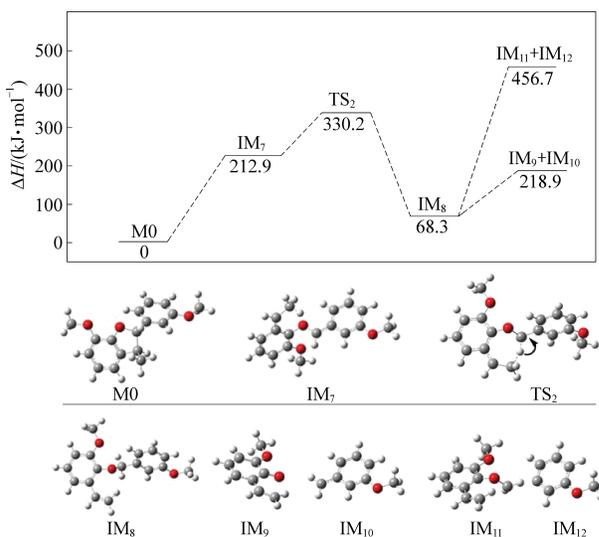


图4 M0 基于  $C_\alpha-C_\beta$  键均裂的热解反应路径势能图及过渡态和中间体的 3D 结构图

Fig. 4 Potential energy profile of pyrolysis reaction path based on  $C_\alpha-C_\beta$  bond homolytic cleavage of M0 and 3D structures of transition states and intermediates

类似地,基于  $C_\alpha-C_\beta$  键均裂的反应路径包括路径  $B_1$  和  $B_2$ 。M0 通过  $C_\alpha-C_\beta$  键均裂生成双自由

基产物  $IM_7$ , 均裂过程反应能垒为 212.9 kJ/mol。双自由基中间体  $IM_7$  可由过渡态  $TS_2$  反应生成中间体  $IM_8$ , H 从  $C_{13}$  迁移到  $C_\alpha$ , 反应能垒为 117.3 kJ/mol。中间体  $IM_8$  有两条后续均裂路径: 当  $C_\alpha-O$  键断裂时, 中间体  $IM_8$  均裂分别形成自由基  $IM_9$  和  $IM_{10}$ , 反应能垒为 150.6 kJ/mol; 当  $C_\alpha-C_{12}$  键拉长断裂时, 中间体  $IM_8$  均裂分别形成  $IM_{11}$  和  $IM_{12}$ , 反应能垒为 388.4 kJ/mol。与基于  $C_\alpha-O$  键均裂的反应路径类似, 最后的均裂反应为上述路径的决速步。因为基于  $C_\alpha-C_{12}$  键均裂的反应能垒远远大于  $C_\alpha-O$  键均裂的反应能垒, 所以生成产物  $IM_9$  和  $IM_{10}$  的反应路径  $B_1$  竞争性相对更强。

对比  $C_\alpha-O$  和  $C_\alpha-C_\beta$  均裂引发的热解反应路径可知,  $C_\alpha-O$  均裂能垒 (163.9 kJ/mol) 比  $C_\alpha-C_\beta$  均裂 (212.9 kJ/mol) 更低, 与表 1 中原子电荷密度差值结果一致。然而, 在木质素二聚体进一步均裂使  $\beta-5$  连接的五元环结构裂解的过程中, 基于  $C_\alpha-O$  均裂的路径  $A_1$ 、 $A_2$  的反应能垒分别为 442.1、423.3 kJ/mol, 基于  $C_\alpha-C_\beta$  均裂的路径  $B_1$ 、 $B_2$  反应能垒分别为 150.6、388.4 kJ/mol。可见沿着路径  $B_1$ ,  $IM_8$  均裂生成  $IM_9$  和  $IM_{10}$  能垒远小于其他三条路径, 竞争性最强。这是因为当  $C_\alpha-O$  键首先断裂时, 随后的氢转移反应使得  $C_\alpha-C_\beta$  单键变为  $C_\alpha=C_\beta$  双键, 只能继续断裂  $C_\alpha-C_{12}$  或  $C_\beta-C_5$  键, 能垒较高。相反, 在  $C_\alpha-C_\beta$  键首先断裂后,  $C_\alpha-O$  依然可以通过较低的能垒断裂。因此, 在没有取代基的情况下,  $\beta-5$  型木质素二聚体更容易通过  $C_\alpha-C_\beta$  键断裂和  $C_\alpha-O$  键连续断裂使得五元环结构裂解。

## 2.2 取代基对 $\beta-5$ 型木质素二聚体热解机理的影响

为了研究取代基的影响, 首先对比了所有模型中  $C_\alpha-O$  和  $C_\alpha-C_\beta$  键均裂的 BDEs。由表 3 可知, 未取代的  $\beta-5$  型木质素二聚体的  $C_\alpha-C_\beta$  的 BDE 为 212.9 kJ/mol,  $C_\alpha-O$  的 BDE 为 163.9 kJ/mol, 取代基对  $C_\alpha-C_\beta$  键和  $C_\alpha-O$  键的 BDE 数值有显著影响, 但是  $C_\alpha-O$  的 BDE 始终比  $C_\alpha-C_\beta$  小。

表3  $C_\alpha-C_\beta$  键和  $C_\alpha-O$  键的 BDEs  
Table 3 BDEs of  $C_\alpha-C_\beta$  and  $C_\alpha-O$  bonds

化学键	模型							kJ/mol
	M0	M1	M2	M3	M4	M5	M6	
$C_\alpha-C_\beta$	212.9	211.6	210.4	214.3	211.3	212.5	215.3	214.8
$C_\alpha-O$	163.9	150.1	149.2	147.8	145.1	146.1	148.5	144.4

M1 和 M2 的  $R_1$  取代基不同,前者为  $OCH_3$ ,后者为  $OH$ (表 1)。M1 和 M2 的  $C_\alpha-C_\beta$  键的 BDE 分别为 211.6、210.4 kJ/mol,  $C_\alpha-O$  键的 BDE 分别为 150.1、149.2 kJ/mol。二者的数值非常相近,这可能是由于  $R_1$  连接在  $C_9$  上,距离  $\beta-5$  连接结构较远,对  $C_\alpha-C_\beta$  键和  $C_\alpha-O$  键断裂的影响较小。

M1 和 M5 五元环上的  $R_2$  取代基分别为  $CH_3$  和  $CH_2OH$ ,其他两处取代基相同。两者  $C_\alpha-C_\beta$  键的 BDE 分别为 211.6、212.5 kJ/mol,  $C_\alpha-O$  键的 BDE 分别为 150.1、146.1 kJ/mol。可以看出,当  $R_2$  位点的  $CH_3$  被羟基化(变为  $CH_2OH$ )时,会使  $C_\alpha-C_\beta$  键的 BDE 增加,但是  $C_\alpha-O$  键的 BDE 却因此进一步降低。

M2 和 M3 在  $R_3$  位点的取代基为  $CH_2CH_2CH_3$  和  $CH=CHCH_3$ ,M2 和 M3 的  $C_\alpha-C_\beta$  键的 BDE 分别为 210.4、214.3 kJ/mol,  $C_\alpha-O$  键的 BDE 分别为 149.2、147.8 kJ/mol。这表明在  $C_\alpha-C_\beta$  上,不同于  $CH_2CH_2CH_3$  对 BDE 的降低作用, $CH=CHCH_3$  使 BDE 有所增加,但是在  $C_\alpha-O$  键上, $CH=CHCH_3$  则体现出相比于  $CH_2CH_2CH_3$  对 BDE 更强的降低作用。

M2 和 M4 只有  $R_2$  取代基不同,前者为  $CH_3$ ,后者为  $CH_2OH$ 。 $C_\alpha-C_\beta$  的 BDE 分别为 210.4、211.3 kJ/mol,  $C_\alpha-O$  键的 BDE 分别为 149.2、145.1 kJ/mol。M2 和 M4 的对比验证了 M1 和 M3 的对比结果, $CH_3$  被羟基化会抑制原有的降低

$C_\alpha-C_\beta$  键 BDEs 的作用,并使  $C_\alpha-O$  键 BDEs 进一步降低。

M4 和 M5 在  $R_1$  处的取代基是  $OH$  和  $OCH_3$ 。M4 和 M5 的  $C_\alpha-C_\beta$  键的 BDE 分别为 211.3、212.5 kJ/mol,  $C_\alpha-O$  键的 BDE 分别为 145.1、146.1 kJ/mol。二者的数值比较接近,与 M1 和 M2 的比较结果类似,表明在  $R_1$  位点上  $OCH_3$  和  $OH$  对 BDEs 有效果相近的影响作用。

M5、M6 和 M7 的  $R_3$  取代基分别为  $CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH_2CH_2CHO$  和  $CH_2CH_2CH_2OH$ 。M5、M6 和 M7 的  $C_\alpha-C_\beta$  键的 BDE 分别为 212.5、215.3 和 214.8 kJ/mol,  $C_\alpha-O$  键的 BDE 分别为 146.1、148.5 和 144.4 kJ/mol。对比可以发现, $CH_2CH_2CH_3$  略微降低了 BDE,带醛基的  $CH_2CH_2CHO$  相反,带有羟基的  $CH_2CH_2CH_2OH$  却会降低 BDE,猜测  $CH_2OH$  和  $CH_2CH_2CH_2OH$  之间形成了氢键,使自由基更加稳定,也就降低了 BDE。

总的来说, M4 中  $C_\alpha-O$  键和  $C_\alpha-C_\beta$  键的 BDE 是所有模型中最小的,特别是相比于 M0,  $C_\alpha-O$  键的 BDE 降低明显,这表明,当  $R_1$  为  $OH$ 、 $R_2$  为  $CH_2OH$ 、 $R_3$  为  $CH_2CH_2CH_3$  时,明显促进  $\beta-5$  连接键的断裂。

基于 2.1 小节可知  $\beta-5$  连接键完全断裂形成两个片段的决速步骤均为最后的均裂反应,因此,进一步考察了取代基对上述步骤反应能垒的影响,见表 4。

表 4 第二步裂解的 BDEs

Table 4 BDEs of the second step cleavage

kJ/mol

产物	模型							
	M0	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
IM <sub>3</sub> 、IM <sub>4</sub>	442.1	441.7	441.7	412.2	445.9	445.3	446.6	445.4
IM <sub>5</sub> 、IM <sub>6</sub>	423.3	419.0	419.2	391.2	418.8	419.5	419.0	419.4
IM <sub>9</sub> 、IM <sub>10</sub>	150.6	146.7	146.4	130.2	136.3	136.5	138.7	139.5
IM <sub>11</sub> 、IM <sub>12</sub>	388.4	396.8	397.8	391.2	399.0	397.9	393.7	400.9

表中数据验证了 2.1 小节的结论,  $\beta-5$  型木质素二聚体更容易通过  $C_\alpha-C_\beta$  键断裂和  $C_\alpha-O$  键断裂形成 IM<sub>9</sub>、IM<sub>10</sub>,使得五元环结构裂解。比较 M3 和 M0 发现每条路径的能垒都有显著的降低,说明  $R_3$  位置  $CH=CHCH_3$  对第二步均裂的 BDE 有显著的降低作用。

对比不同二聚体生成 IM<sub>3</sub>、IM<sub>4</sub> 的反应能垒发现, M1、M2 分解路径的能垒略低于 M0, M4、M5、M6 和 M7 略大于 M0,  $R_2$  位点的  $CH_3$  被羟基化可能抵消了对 IM<sub>2</sub> 中间体  $C_\alpha-C_{12}$  键断裂能垒的降低

作用。

对比生成 IM<sub>5</sub>、IM<sub>6</sub> 的反应能垒发现,除 M3 以外, M1-M7 的反应能垒相比于 M0 都有效果相近的降低作用。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  的取代基对 IM<sub>12</sub> 中间体  $C_\beta-C_5$  键断裂有促进作用。

对比生成 IM<sub>9</sub>、IM<sub>10</sub> 的反应路径发现, M1、M2 分解的能垒略低于 M0, M4、M5、M6、M7 的分解能垒则进一步降低了,与生成 IM<sub>3</sub>、IM<sub>4</sub> 的反应路径的结果不同。 $R_2$  位点  $CH_3$  的羟基化可能促进了对 IM8 中间体  $C_\alpha-O$  键均裂能垒降低作用。

对比生成  $IM_{11}$ 、 $IM_{12}$  的反应路径发现,除 M3 以外, M1 ~ M7 的分解能垒相比于 M0 都有升高作用,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  位点的取代基对此处的 BDE 均有升高作用,但是  $R_3$  位置  $CH=CHCH_3$  能够将其抑制,并使  $IM_8$  中  $C_\alpha-C_{12}$  键断裂能垒大大降低。

综合对比发现,由于  $R_1$  取代基距离  $\beta-5$  连接结构较远,对  $\beta-5$  连接断裂的影响较小,因此在不同路径中 M1 和 M2 分解的能垒都很相近。

### 3 结 论

本文利用 DFT 计算方法分别对典型的  $\beta-5$  型木质素二聚体的热解反应和取代基对其热解反应机理的影响进行了探究。主要结论如下:

首先,  $\beta-5$  连接五元环上的  $C_\alpha-O$  和  $C_\alpha-C_\beta$  键容易在初始热解过程中断裂,且  $C_\alpha-O$  键的 BDE 更低。 $C_\alpha-O$  键断裂后分别经  $C_\alpha-C_{12}$  和  $C_\beta-C_5$  均裂使木质素二聚体模型化合物分解为两个片段; $C_\alpha-C_\beta$  键断裂后分别经  $C_\alpha-O$  和  $C_\alpha-C_{12}$  键均裂分解为两个片段。其中,先后经历  $C_\alpha-C_\beta$  和  $C_\alpha-O$  键断裂的路径  $B_1$  是  $\beta-5$  连接五元环结构裂解的优势路径,最后一步  $C_\alpha-O$  键均裂为决速步骤,反应能垒为 150.6 kJ/mol。其次,不同位置的取代基对  $\beta-5$  连接键的断裂具有不同的影响。对于  $C_\alpha-O$  和  $C_\alpha-C_\beta$  键均裂,在  $R_1$  位点的  $OCH_3$  和  $OH$  均对 BDEs 有降低作用; $R_2$  位点的  $CH_2OH$  会提高 BDEs;在  $R_3$  位点具有羟基结构的  $CH_2CH_2CH_2OH$  能够降低 BDEs,而具有醛基结构的  $CH_2CH_2CHO$  则会提高 BDEs。当  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  位点取代基分别为  $OH$ 、 $CH_2OH$ 、 $CH_2CH_2CH_3$  时,  $C_\alpha-O$  和  $C_\alpha-C_\beta$  键均裂的 BDEs 最低。无论取代基的选择如何,  $C_\alpha-O$  键均裂均是最有利的初始反应,路径  $B_1$  均是  $\beta-5$  连接五元环结构断裂的最优路径。未来,通过合理设计  $\beta-5$  连接木质素模型的热解反应以及产物检测是检验理论计算结果准确性的重要研究方向,也是促进热解技术开发的重要基石。

#### 参考文献 (References):

[1] 路冉冉, 商辉, 李军. 生物质热解液化制备生物油技术研究进展[J]. 生物质化学工程, 2010, 44(3): 54-59.  
LU Ranran, SHANG Hui, LI Jun. Research progress on biomass pyrolysis technology for liquid oil production[J]. Biomass Chemical Engineering, 2010, 44(3): 54-59.

[2] 王琦. 生物质快速热裂解制取生物油及其后续应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009: 12-13.  
WANG Qi. Research on production and utilization of bio-oil

from biomass fast pyrolysis [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2009: 12-13.

[3] BRAGA R M, COSTA T R, FREITAS J C O, et al. Pyrolysis kinetics of elephant grass pretreated biomasses [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 117(3): 1341-1348.

[4] NAIK S N, GOUD V V, ROUT P K, et al. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2010, 14(2): 578-597.

[5] 沈炜炜, 曹斌, 何思蓉, 等. 木质素催化快速热解的解聚增值研究进展[J]. 能源环境保护, 2023, 37(5): 145-158.  
SHEN Weiwei, CAO Bin, HE Sirong, et al. Advances in value-added depolymerization by catalytic fast pyrolysis of lignin [J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(5): 145-158.

[6] BANU J R, KAVITHA S, KANNAH R Y, et al. A review on biopolymer production via lignin valorization [J]. Bioresource Technology, 2019, 290: 121790-121805.

[7] 路瑶, 魏贤勇, 宗志敏, 等. 木质素的结构研究与应用[J]. 化学进展, 2013, 25(5): 838-858.  
LU Yao, WEI Xianyong, ZONG Zhimin, et al. Structural investigation and application of lignins [J]. Progress in Chemistry, 2013, 25(5): 838-858.

[8] YOUNKER J M, BESTE A, BUCHANAN A C. Computational study of bond dissociation enthalpies for lignin model compounds:  $\beta-5$  Arylcoumaran [J]. Chemical Physics Letters, 2012, 545: 100-106.

[9] KURODA K, NISHIMURA N, IIUMI A, et al. Pyrolysis of lignin in the presence of tetramethylammonium hydroxide: A convenient method for S/G ratio determination [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(5): 1022-1027.

[10] KURODA K I, NAKAGAWA IZUMI A. Analytical pyrolysis of lignin: Products stemming from  $\beta-5$  substructures [J]. Organic Geochemistry, 2006, 37(6): 665-673.

[11] HOUSTON R W, ELDER T J, ABDLOUMOUNINE N H. Investigation into the pyrolysis bond dissociation enthalpies (BDEs) of a model lignin oligomer using density functional theory (DFT) [J]. Energy & Fuels, 2022, 36(3): 1565-1573.

[12] HUANG J, HE C, PAN G, et al. A theoretical research on pyrolysis reactions mechanism of coumarone-contained lignin model compound [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2016, 1091: 92-98.

[13] KIM S, CHMELY S C, NIMLOS M R, et al. Computational study of bond dissociation enthalpies for a large range of native and modified lignins [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2011, 2(22): 2846-2852.

[14] ZAKZESKI J, BRUIJNINCX P C A, JONGERIUS A L, et al. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals [J]. Chemical Reviews, 2010, 110(6): 3552-3599.

[15] BRITT P F, KIDDER M K, BUCHANAN III A J E, et al. Oxygen substituent effects in the pyrolysis of phenethyl phenyl

- ethers[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(6): 3102-3108.
- [16] BARTKOWIAK M, ZAKRZEWSKI R. Thermal degradation of lignins isolated from wood[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004, 77(1): 295-304.
- [17] CABALLERO J A, FONT R, MARCILLA A, et al. Flash pyrolysis of Klason lignin in a Pyroprobe 1 000[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1993, 27(2): 221-244.
- [18] BICOUT D, FIELD M. Quantum mechanical simulation methods for studying biological systems[M]. Berlin: Springer, Heidelberg, 1995: 1-21
- [19] SCHUCHARDT K, DIDIER B T, ELSETHAGEN T, et al. Basis set exchange: A community database for computational sciences[J]. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2007, 47(3): 1045-1052.
- [20] 黄金保. 纤维素快速热解机理的分子模拟研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010: 44-45.
- HUANG Jinbao. Molecular simulation of rapid pyrolysis mechanism of cellulose [D]. Chongqing: Chongqing University, 2010: 44-45.
- [21] 王继仁, 孙艳秋, 邓存宝, 等. 煤自燃生成水的反应机理研究[J]. *煤炭转化*, 2008, 31(1): 51-56.
- WANG Jiren, SUN Yanqiu, DENG Cunbao, et al. Coal spontaneous combustion producing water reaction mechanism research[J]. *Coal Conversion*, 2008, 31(1): 51-56.
- [22] 谭洪, 王树荣, 骆仲泱, 等. 木质素快速热裂解试验研究[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2005, 39(5): 710-714.
- TAN Hong, WANG Shurong, LUO Zhongyang et al. Experimental study of lignin flash pyrolysis[J]. *Journal of Zhejiang University(Engineering Science)*, 2005, 39(5): 710-714.