

研究报告

α -O-4 型木质素二聚体模型物热解解聚机理

蒋晓燕, 陆强, 董晓晨, 陈晨, 董长青

华北电力大学可再生能源学院 生物质发电成套设备国家工程实验室, 北京 102206

蒋晓燕, 陆强, 董晓晨, 等. α -O-4 型木质素二聚体模型物热解解聚机理. 生物工程学报, 2015, 31(10): 1512–1519.

Jiang XY, Lu Q, Dong XC, et al. Pyrolytic depolymerization mechanism of a lignin model compound with α -O-4 linkage. Chin J Biotech, 2015, 31(10): 1512–1519.

摘要: 为了解木质素 α -O-4 连接部分的热解机理, 以 4-(3-羟基-1-苯氧基丙基)-苯酚为 α -O-4 型木质素二聚体模型化合物, 采用密度泛函理论 M06-2X/6-31+G (d,p) 方法, 对该二聚体热解过程中的反应物、中间产物、过渡态、产物进行几何结构的完全优化, 通过计算各可能路径的反应能垒, 确定了该模型化合物主要通过 C_{α} -O 键的均裂和协同断裂的方式发生裂解反应, 主要生成苯酚、4-甲基苯酚、4-乙烯基苯酚和香豆醇等酚类产物以及乙醇、甲醇、甲醛等小分子物质, 由此首次从理论上揭示了该模型化合物的详细热解解聚过程。

关键词: 木质素, α -O-4 型二聚体, 热解解聚机理, 密度泛函理论

Pyrolytic depolymerization mechanism of a lignin model compound with α -O-4 linkage

Xiaoyan Jiang, Qiang Lu, Xiaochen Dong, Chen Chen, and Changqing Dong

National Engineering Laboratory for Biomass Power Generation Equipment, Renewable Energy School, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

Abstract: To understand the pyrolysis mechanism of lignin with α -O-4 linkage, 4-(3-hydroxy-1-phenoxypropyl)-phenol was selected as an α -O-4 type lignin dimer model compound, and its pyrolysis process was studied by density functional theory with M06-2X method at 6-31+G (d,p) level. Equilibrium geometries of the reactant, intermediates, transition states and products were fully optimized. The activation energies in each pyrolysis pathway were calculated. The dimer decomposed mainly through the homolytic cleavage and concerted decomposition of the C_{α} -O linkage. Pyrolytic products

Received: November 9, 2014; **Accepted:** January 26, 2015

Supported by: National Natural Science Foundation of China (No. 51276062), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 2014ZD17).

Corresponding author: Qiang Lu. Tel: +86-10-61772063; Fax: +86-10-61772063-801; E-mail: qianglu@mail.ustc.edu.cn

国家自然科学基金 (No. 51276062), 中央高校基本科研业务费 (No. 2014ZD17) 资助。

mainly included various phenolic compounds such as phenol, 4-methylphenol, 4-vinylphenol and p-coumaryl alcohol, as well as light compounds such as ethanol, methanol and formaldehyde. Pyrolytic depolymerization process has its potential in biomass-based fuels.

Keywords: lignin, α -O-4 linkage dimer, pyrolytic depolymerization mechanism, density functional theory

生物质是一种廉价、储量丰富的可再生资源，其高效清洁制备燃料与化学品有着广阔的应用前景^[1]。快速热解是一种重要的生物质转化技术，通过在中温条件下对生物质进行快速热解可将其主要转化为液体产物生物油^[2-3]，与生物质相比，液体生物油不仅具有易储存、易运输和能量密度高等优点，而且还可以作为液体燃料或者化工原料进行广泛应用^[4-5]。

木质素是生物质的重要组成成分，也是自然界中可再生芳基化合物的重要来源^[5-6]；此外，造纸等工业生产会产生大量的木质素副产物，目前利用率极低^[7]。在生物质或工业木质素的快速热解过程中，木质素会形成大量的酚类产物，是一种重要的芳香族资源。为了更好地调控木质素热解过程以实现选择性制备特定的酚类衍生物，需要首先深入了解木质素的热解机理与产物形成途径，从而为开发高效的生物质/木质素选择性热解技术提供理论依据。然而，由于木质素的组成结构极为复杂，现阶段对其热解机理还缺乏深入了解。密度泛函理论计算是一种行之有效的生物质热解机理分析方法，目前，国内外一些学者采用该方法，已经针对一些木质素模型化合物，研究了其热解反应机理^[8-12]，所采用的模型化合物主要是 β -O-4 连接的木质素二聚体，这是由于 β -O-4 是木质素结构单元之间最主要的连接方式^[5]。 α -O-4 也是一种较为重要的连接方式，一般是仅次于 β -O-4 的醚键连接方式^[13-14]，但目前对于这种连接方式的木质素

二聚体的热解研究报道则很少。基于此，本文以 4-(3-羟基-1-苯氧基丙基)-苯酚为 α -O-4 型木质素二聚体模型物 (图 1)，通过密度泛函理论方法，全面分析其热解反应机理以及产物形成途径，为深入了解木质素中 α -O-4 连接部分的热解机理提供依据。

1 计算方法

本文中所有计算均采用 Gaussian 09^[15]程序完成。采用密度泛函理论中的 M06-2X/6-31+G(d,p) 方法，对裂解过程中的反应物、中间体、过渡态、产物进行几何结构的完全优化，再经过同一理论水平上的频率计算获得 298.15 K 下的标准热力学参数，并对热力学量考虑了零点振动能 (ZPE) 校正^[16]；在频率计算过程中，确保反应物、中间体以及产物没有虚频，确认过渡态有唯一虚频，并且用 IRC 计算来验证过渡态连接着正确的反应物和产物；在构建反应坐

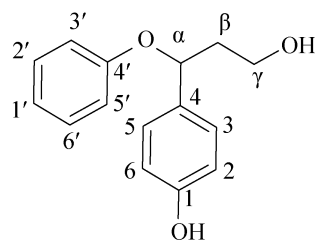
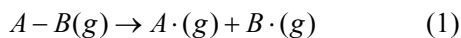


图 1 木质素二聚体模型化合物 4-(3-羟基-1-苯氧基丙基)-苯酚

Fig. 1 Lignin dimer model compound of 4-(3-hydroxy-1-phenoxypyl)-phenol.

标图时,所用的能量均是气相吉布斯自由能,气相的标准状态是 298.15 K 和 101.325 kPa。

下文讨论中所用的物理量是反应 (1) 的吉布斯自由能变。



对上述反应的键解离能计算公式^[17]如下:

$$D_0(A-B) \rightarrow E(A\cdot) + E_{ZP}(A\cdot) + E(B\cdot) + E_{ZP}(B\cdot) - E(AB) - E_{ZP}(AB) \quad (2)$$

式中, D_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 α -O-4 型木质素二聚体模型化合物的初次裂解

目前,国内外学者对于 β -O-4 型木质素的初次裂解机理尚存在分歧,王华静等^[8]和 Beste 等^[10,12]只考虑了以化学键均裂的木质素初次热解机理, Elder 等^[11]认为协同断裂比化学键均裂的活化能稍低,在初次裂解过程中更易发生。基于此,本文全面考虑了该 α -O-4 型木质素二聚体模型化合物 6 种化学键均裂和 1 种协同断裂的可能反应路径,其中 6 种化学键的均裂形式及其对应的键解离能分别如图 2 及表 1 所示。

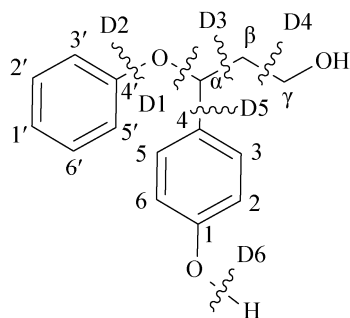


图 2 木质素二聚体 4-(3-羟基-1-苯氧基丙基)-苯酚化学键均裂形式

Fig. 2 Homolytic cleavage ways of the lignin dimer.

表 1 木质素二聚体 4-(3-羟基-1-苯氧基丙基)-苯酚化学键均裂的键解离能 (kJ/mol)

Table 1 Bond dissociation energies of the major bonds in the lignin dimer (kJ/mol)

Initial Decomposition mechanism	BDE	Initial Decomposition mechanism	BDE
D1 (C_{α} -O)	193.4	D4 (C_{β} - C_{γ})	311.3
D2 (C_4 -O)	375.2	D5 (C_4 - C_{α})	360.7
D3 (C_{α} - C_{β})	269.7	D6 (O-H)	334.6

D1 路径是 C_{α} -O 键的均裂, D2 路径是 C_4 -O 键的均裂, D3、D4 路径分别是 C_{α} - C_{β} 和 C_{β} - C_{γ} 键的均裂, D5 路径是 C_4 - C_{α} 键的均裂, D6 路径是 O-H 键的均裂。

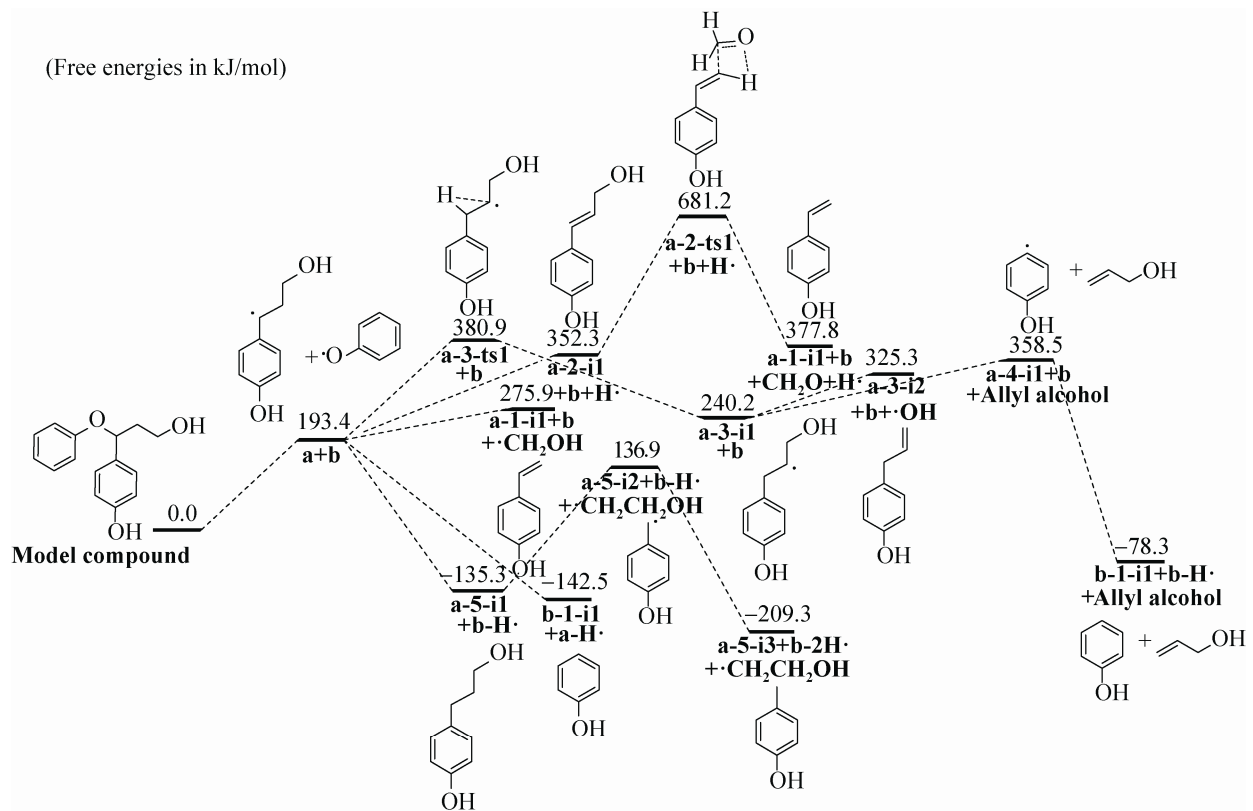
由表 1 可知,在 6 种均裂反应中, D1 路径的键解离能最小,为 193.4 kJ/mol,而其余 5 种路径的键解离能都较大,分布在 270-375 kJ/mol 之间,因此该模型化合物的化学键均裂形式以 D1 方式为主,即 C_{α} -O 键均裂。此外,在协同断裂反应中, C_{β} 位氢原子向醚键氧原子移动,同时 C_{α} -O 键断开,反应能垒为 234.5 kJ/mol,因此也是热解反应初期较为容易发生的反应。总结上述 7 种反应路径,该模型化合物在初次热解过程中将主要以 C_{α} -O 键均裂及协同断裂的方式进行。

2.2 α -O-4 型木质素二聚体模型化合物的后续裂解

2.2.1 基于 C_{α} -O 键均裂机理的后续裂解路径

该木质素二聚体 mc 通过 C_{α} -O 键均裂生成自由基 a 和 b,该步的能垒是 193.4 kJ/mol,自由基 a 和 b 可能发生的后续反应以及相应的反应势能如图 3 所示。

自由基 a 后续主要有 5 条可能的反应路径。在路径 a-1 中,自由基 a 的 C_{β} - C_{γ} 键断裂,生成

图3 基于 $C_\alpha\text{-O}$ 键均裂的后续热解反应势能图Fig. 3 Subsequent pyrolysis pathways based on $C_\alpha\text{-O}$ homolysis of the lignin dimer.

产物 a-1-i1 (4-乙基苯酚) 和自由基 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 与氢自由基发生偶合反应生成甲醇, $\text{mc} \rightarrow \text{a-1-i1}$ 的活化能为 275.9 kJ/mol。在路径 a-2 中, 自由基 a 的 C_β 位失去一个氢, 生成中间体 a-2-i1 , 再经过四元环氢转移过渡态 a-2-ts1 , 生成产物 a-1-i1 (4-乙基苯酚) 和甲醛, $\text{mc} \rightarrow \text{a-2-ts1}$ 的活化能为 681.2 kJ/mol。在路径 a-3 中, 自由基 a 经过过渡态 a-3-ts1 , 将 C_β 位上的一个氢转移到了 C_α 上, 生成自由基 a-3-i1 , 接着经历 C_γ 位的脱羟基反应, 得到产物 a-3-i2 (4-烯丙基苯酚), $\text{mc} \rightarrow \text{a-3-ts1}$ 的活化能为 380.9 kJ/mol。自由基 a-3-i1 可以发生如路径 a-3 中的脱羟基反应, 也可以发生 $C_4\text{-}C_\alpha$ 键断裂反应, 如路径 a-4

所示, 并生成自由基 a-4-i1 和丙烯醇, 自由基 a-4-i1 再进一步与氢自由基发生偶合反应得到产物 b-1-i1 (苯酚), $\text{mc} \rightarrow \text{a-3-ts1}$ 的活化能为 380.9 kJ/mol。在路径 a-5 中, 自由基 a 与氢自由基发生偶合反应得到中间体 a-5-i1 (3-(4-羟基苯基)-1-丙醇), a-5-i1 可经过 $C_\alpha\text{-}C_\beta$ 键的均裂发生进一步的裂解反应, 生成自由基 a-5-i2 和 $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 再与氢自由基发生偶合反应得到产物 a-5-i3 (4-甲基苯酚) 和乙醇, $\text{a-5-i1} \rightarrow \text{a-5-i2}$ 的活化能为 272.2 kJ/mol。中间体 a-5-i1 的其他可能后续反应将在 2.3 节中讨论。根据上述各反应路径的活化能大小, 可以判断这 5 条路径的反应活性顺序依次是路径 $\text{a-5} >$

$a-1 > a-3 > a-4 > a-2$ 。因此，自由基 **a** 的主要裂解路径是 $a-5$ 和 $a-1$ ，相应的主要产物是 4-甲基苯酚、4-乙炔基苯酚、甲醇和乙醇。

从自由基 **b** 出发的后续反应路径只有 1 条，即路径 $b-1$ ，自由基 **b** 与氢自由基发生偶合反应得到产物 **b-1-i1** (苯酚)，该路径的活化能为 193.4 kJ/mol。从动力学的计算结果来看该路径很容易发生，相应的主要产物是苯酚。

由此可知，该木质素二聚体热解过程中，基于 C_α -O 键均裂的后续反应路径主要是路径 $a-5$ 、 $a-1$ 和 $b-1$ ，主要产物是苯酚、4-甲基苯酚、4-乙炔基苯酚、甲醇和乙醇。

2.2.2 基于协同断裂机理的后续裂解路径

如图 4 所示，在协同断裂机理中，木质素二聚体模型化合物的 C_β 位氢原子向醚键氧原子移动，经过四元环过渡态 **CR-ts1**， C_α -O 键断开的同时， C_α - C_β 键长缩短并形成双键，得到产物

CR-i1 (香豆醇) 和 **CR-i2** (苯酚)。其中，产物 **CR-i1** 可能进一步发生裂解反应，因此考虑了其可能发生的 2 条裂解路径 (路径 **CR-1** 和 **CR-2**)。在路径 **CR-1** 中，**CR-i1** 的 C_β - C_γ 键均裂，得到自由基 **CR-1-i2** 和 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ ，再结合氢自由基生成产物 **a-1-i1** (4-乙炔基苯酚) 和甲醇， $\text{mc} \rightarrow \text{CR-1-i2}$ 的活化能为 369.0 kJ/mol。在路径 **CR-2** 中，**CR-i1** 经过四元环氢转移过渡态 **CR-2-ts1**，直接生成产物 **a-1-i1** 和甲醛， $\text{mc} \rightarrow \text{CR-2-ts1}$ 的活化能为 345.3 kJ/mol。综上，路径 **CR-1** 和 **CR-2** 的活化能都较高，因此 **CR-i1** 发生二次裂解反应的可能性很低，也就表明该木质素二聚体基于协同断裂机理最可能生成的产物是 **CR-i1** (香豆醇) 和 **CR-i2** (苯酚)。该结论与 Amen-Chen 等^[18]的研究结果一致，在木质素热解过程中，木质素单体较为稳定，即使在高温下也很难进一步反应。

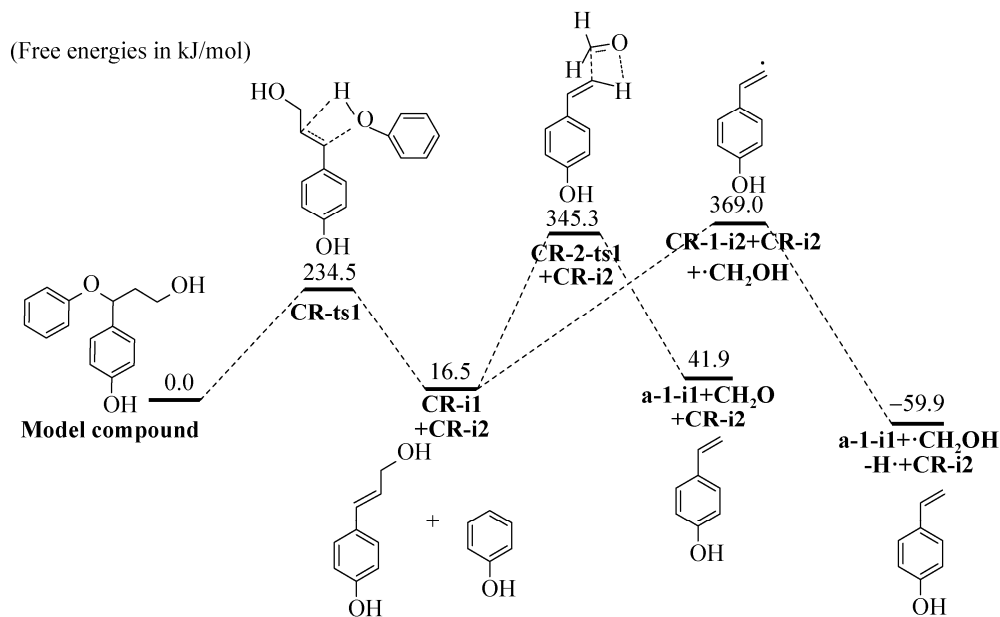


图 4 基于协同断裂的后续热解反应势能图

Fig. 4 Subsequent pyrolysis pathways based on the concerted decomposition of the lignin dimer.

2.3 木质素单体 3-(4-羟基苯基)-1-丙醇 (a-5-i1) 的裂解反应

路径 a-5 的中间体 3-(4-羟基苯基)-1-丙醇 (a-5-i1) 是木质素 3 种单体结构 (香豆醇型、松柏醇型和芥子醇型) 中香豆醇型的一种^[19], 其进一步的裂解反应有多种可能的形式。通过全面考虑协同断裂、化学键均裂、分子内脱水及脱氢这四类反应, 共分析了 7 条可能的后续反应路径, 反应路径及反应势能如图 5 所示。

在路径 a-5 中, a-5-i1 的 $C_{\alpha}-C_{\beta}$ 键发生均裂反应, 得到自由基 a-5-i2 和 $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 再与氢自由基发生偶合反应生成产物 a-5-i3 (4-甲基苯酚) 和乙醇, 该路径的活化能为 272.2 kJ/mol; 在路径 a-6 中, a-5-i1 发生协同断裂反应, 它经过氢转移过渡态 a-6-ts1 直接得到产物 a-5-i3 和乙烯醇, 该路径的活化能为 434.1 kJ/mol; 比较

路径 a-5 和 a-6 可知, 路径 a-5 更容易发生, 即 a-5-i1 的 $C_{\alpha}-C_{\beta}$ 键更可能发生均裂而非协同断裂。在路径 a-7 中, a-5-i1 的 $C_{\beta}-C_{\gamma}$ 键发生均裂反应, 得到自由基 a-7-i1 和 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, 再与氢自由基发生偶合反应生成产物 a-7-i2 (4-乙基苯酚) 和甲醇, 该路径的活化能为 305.9 kJ/mol; 在路径 a-8 中, a-5-i1 发生协同断裂反应, 它经过氢转移过渡态 a-8-ts1 直接得到产物 a-7-i2 和甲醛, 该路径的活化能为 364.9 kJ/mol; 比较路径 a-7 和 a-8 可知, 路径 a-7 更容易发生, 即 a-5-i1 的 $C_{\beta}-C_{\gamma}$ 键更可能发生均裂而非协同断裂; 进一步与路径 a-5 相比可知, $C_{\alpha}-C_{\beta}$ 键比 $C_{\beta}-C_{\gamma}$ 键易发生均裂反应, a-5-i1 进一步裂解更易得到产物 4-甲基苯酚和乙醇, 而非 4-乙基苯酚和甲醇。在路径 a-9 中, a-5-i1 失去 2 个氢原子, 生成产物 a-9-i1 (4-羟基苯丙醛), 该路径的活化能为

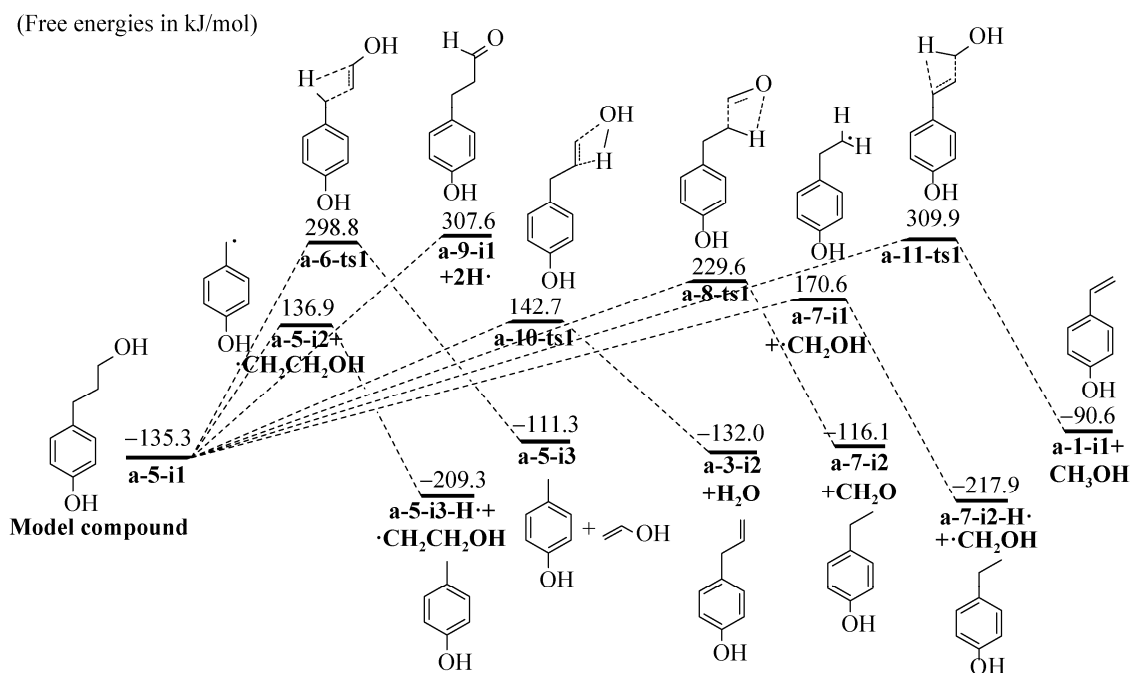


图 5 3-(4-羟基苯基)-1-丙醇 (a-5-i1) 的裂解反应势能图

Fig. 5 Pyrolysis pathways of 3-(4-hydroxyphenyl)-1-propanol.

442.9 kJ/mol。在路径 a-10 中, a-5-i1 经历四元环过渡态 a-10-ts1, 发生分子内脱水反应, 生成产物 a-3-i2 (4-烯丙基苯酚), 该路径的活化能为 278.0 kJ/mol。在路径 a-11 中, a-5-i1 经历过渡态 a-11-ts1, 生成产物 a-1-i1 (4-乙烯基苯酚) 和甲醇, 该路径的活化能为 445.2 kJ/mol。根据反应的活化能大小, 可以判断这 7 条路径的反应活性顺序依次是路径 a-5>a-10>a-7>a-8>a-6>a-9>a-11, 因此该中间体最可能发生的路径是 C_{α} - C_{β} 键均裂和分子内脱水反应, 相应的主要产物是 4-甲基苯酚、4-烯丙基苯酚、乙醇和水。

3 结论

采用密度泛函理论 M06-2X/6-31+G(d,p) 方法系统研究了 α -O-4 型木质素二聚体模型化合物的热解机理和主要产物。该 α -O-4 型木质素二聚体的初次裂解主要通过 C_{α} -O 键均裂和协同断裂进行; 基于 C_{α} -O 键均裂的后续热解反应主要生成苯酚、4-甲基苯酚和 4-乙烯基苯酚; 而基于协同断裂的后续热解反应主要生成苯酚和香豆醇; 除了酚类物质, 热解过程还会生成乙醇、甲醇、甲醛等小分子物质; 基于 C_{α} -O 键均裂而生成的 3-(4-羟基苯基)-1-丙醇, 进一步发生的热解反应主要以 C_{α} - C_{β} 键均裂和分子内脱水反应为主。

REFERENCES

- [1] Zakzeski J, Bruijninx PCA, Jongerius AL, et al. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chem Rev*, 2010, 110(6): 3552–3599.
- [2] Huber GW, Iborra S, Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chem Rev*, 2006, 106(9): 4044–4098.
- [3] Bridgwater AV, Peacocke GVC. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renew Sust Energy Rev*, 2000, 4(1): 1–73.
- [4] Qi WY, Hu CW, Li GY, et al. Catalytic pyrolysis of several kinds of bamboos over zeolite Na Y. *Green Chem*, 2006, 8(2): 183–190.
- [5] Huang JB, Wu D, Tong H, et al. Theoretical calculation of bond dissociation energies for β -O-4 linkage lignin dimer. *Mater Rev*, 2013, 27(22): 108–110 (in Chinese).
黄金保, 伍丹, 童红, 等. β -O-4 型木质素二聚体中键离解能的理论计算. *材料导报*, 2013, 27(22): 108–110.
- [6] Lora J, Glasser W. Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. *J Polym Environ*, 2002, 10(1/2): 39–48.
- [7] Qu YS, Luo H, Li HQ, et al. Pretreatment of industrial lignin and catalytic conversion into phenol. *Chin J Biotech*, 2014, 30(5): 765–773 (in Chinese).
曲永水, 罗皓, 李宏强, 等. 工业木质素预处理及催化转化苯酚. *生物工程学报*, 2014, 30(5): 765–773.
- [8] Wang HJ, Zhao Y, Wang C, et al. Theoretical study on the pyrolysis process of lignin dimer model compounds. *Acta Chim Sin*, 2009, 67(9): 893–900 (in Chinese).
王华静, 赵岩, 王晨, 等. 木质素二聚体模型物裂解历程的理论研究. *化学学报*, 2009, 67(9): 893–900.
- [9] Younker JM, Beste A, Buchanan AC. Computational study of bond dissociation enthalpies for substituted β -O-4 lignin model compounds. *Chem Phys Chem*, 2011, 12(18): 3556–3565.
- [10] Beste A, Buchanan AC. Computational study of bond dissociation enthalpies for lignin model compounds. Substituent effects in phenethyl phenyl ethers. *J Org Chem*, 2009, 74(7): 2837–2841.

- [11] Elder T, Beste A. Density functional theory study of the concerted pyrolysis mechanism for lignin models. *Energ Fuel*, 2014, 28(8): 5229–5235.
- [12] Beste A, Buchanan AC. Kinetic simulation of the thermal degradation of phenethyl phenyl ether, a model compound for the beta-O-4 linkage in lignin. *Chem Phys Lett*, 2012, 550: 19–24.
- [13] Kim KH, Bai X, Brown RC. Pyrolysis mechanisms of methoxy substituted α -O-4 lignin dimeric model compounds and detection of free radicals using electron paramagnetic resonance analysis. *J Anal Appl Pyro*, 2014, 110: 254–263.
- [14] Fingel D, Wegener G. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin: Walter de Gruyter, 1984: 26–65.
- [15] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, et al. *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2009.
- [16] Huang JB, Liu C, Ren LR, et al. Studies on pyrolysis mechanism of syringol as lignin model compound by quantum chemistry. *J Fuel Chem Technol*, 2013, 41(6): 657–666 (in Chinese).
黄金保, 刘朝, 任丽蓉, 等. 木质素模化物紫丁香酚热解机理的量子化学研究. *燃料化学学报*, 2013, 41(6): 657–666.
- [17] Zhang FP, Cheng XL, Liu ZJ, et al. Density functional studies on the bond dissociation energy and pyrolysis mechanism of propyl nitrate. *Chin J High Pressure Phys*, 2005, 19(2): 189–192 (in Chinese).
张芳沛, 程新路, 刘子江, 等. 硝酸丙酯键离解能和热解机理的密度泛函理论研究. *高压物理学报*, 2005, 19(2): 189–192.
- [18] Amen-Chen C, Pakdel H, Roy C. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review. *Bioresour Technol*, 2001, 79(3): 277–299.
- [19] Chakar FS, Ragauskas AJ. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Ind Crop Prod*, 2004, 20(2): 131–141.

(本文责编 陈宏宇)