

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.02.027

羟基和甲氧基对木质素 C_β—O 键均裂的影响*

赵莉 张阳 陈晨 陆强 董长青 杨勇平

(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(DFT)方法计算了18种β—O—4连接的木质素模型化合物的C_β—O键均裂解离能,讨论了模型化合物上不同位置羟基和甲氧基对解离能的影响,探究了取代基之间的交互作用。结果表明,C_α位羟基对解离能影响小。在R₃位无甲氧基时,增加的C_γ位羟基对解离能影响较小;然而在R₃位有甲氧基时,增加的C_γ位羟基氢与甲氧基氧之间形成氢键,显著增加醚键解离能。R₃和R₄位甲氧基均降低解离能,在C_γ位无羟基时,R₃位甲氧基对解离能的降低作用最为显著;在C_γ位有羟基时,受C_γ位羟基与R₃位甲氧基形成的氢键对醚键的稳定作用影响,R₃位甲氧基对解离能的降低作用被弱化。R₄位甲氧基不受C_γ位羟基的影响,对解离能的降低程度稳定。R₁、R₂位甲氧基对解离能影响较小也无特定规律,并且不与其他位置取代基产生交互作用。

关键词: 木质素 模型化合物 均裂 解离能

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2015)02-0181-06

Effects of Hydroxyl and Methoxyl Groups on Homolysis of C_β—O Bond in Lignin Model Compounds

Zhao Li Zhang Yang Chen Chen Lu Qiang Dong Changqing Yang Yongping

(National Engineering Laboratory for Biomass Power Generation Equipment,

North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: The substituted groups in lignin can influence the pyrolysis characteristics. Density functional theory (DFT) was employed to calculate the bond dissociation energies (BDEs) of the C_β—O bonds in 18 lignin model compounds with β—O—4 linkages. The model compounds were grouped and compared to discuss the effects of hydroxyl and methoxyl groups at different positions on the BDEs. The interactions between different groups were also studied. The results indicated that there was minor influence of the hydroxyl group at C_α. The hydroxyl group at C_γ hardly affected the BDE when there was no methoxyl group at R₃. However, when there was methoxyl group at R₃, hydrogen bond would be formed between the hydroxyl group at C_γ and the methoxyl group at R₂, and thus the spatial structure of the model compound would be strengthened and the BDE was increased. The methoxyl groups at R₃ and R₄ can reduce the BDEs. The methoxyl group at R₃ can obviously reduce the BDEs when there was no hydroxyl group at C_γ. However, the reducing effect was weakened when there was hydroxyl group at C_γ, because the hydrogen bond between the methoxyl group at R₃ and hydroxyl group at C_γ would strengthen the ether bond. The methoxyl group at R₄ was not influenced by the hydroxyl group at C_γ, and thus the reducing effect on the BDE was stable. The methoxyl group at R₁ and R₂ had minor effects on the BDE, and moreover, it did not participate in the interactions with other functional groups.

Key words: Lignin Model compound Homolysis Bond dissociation energy

收稿日期: 2014-10-30 修回日期: 2014-12-04

* 国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2012AA051803)和国家自然科学基金资助项目(51276062)

作者简介: 赵莉,副教授,主要从事生物质高效热解转化研究,E-mail: zhaoli9533@163.com

通讯作者: 陆强,副教授,主要从事生物质高效热解转化研究,E-mail: qianglu@mail.ustc.edu.cn

引言

热解是一种重要的生物质资源利用方式^[1-2], 深入研究生物质热解机理对于开发高效热解技术具有重要意义^[3-4]。木质素是生物质重要组成部分, 由于其组成结构极为复杂, 现阶段对其热解机理缺乏深入认知^[5]。

木质素由3种基本结构单元通过多种连接方式连接而成, 其中 β -O-4醚键是最主要的连接方式^[5-6]。在热解过程中, β -O-4醚键中的 C_β -O键均裂反应是热解初期发生的主要反应^[7-8], 该反应易受羟基、甲氧基等取代基影响而导致不同木质素的热解特性与产物分布存在差异^[9-10]。密度泛函理论(DFT)是较为成熟的生物质热解机理理论研究方法。Beste等^[11-12]计算了PPE以及含甲氧基PPE衍生物的 C_β -O键均裂解离能, 认为醚键邻位的甲氧基能够显著降低 C_β -O键均裂解离能。Younker等^[13]认为 C_α 位羟基和 C_β 位甲醇基对 C_β -O键均裂影响较小。Parthasarathi等^[14]和Kim等^[15]分别计算了含有多种取代基模型化合物的 C_β -O键均裂解离能。

然而现有研究中所采用的对比模型数量较少, 难以获得全面的结论; 同时对甲氧基和羟基之间的相互影响作用未有深入研究。针对上述不足, 本文选取 β -O-4连接的木质素二聚体模型化合物, 以此为基础计算18种具有不同取代基化合物 C_β -O键均裂解离能, 探究不同位置的羟基、甲氧基取代基对 C_β -O键均裂解离能的影响。

1 理论计算

1.1 模型化合物结构

本研究选取的模型化合物如图1所示。当 R_{1-6} 具有不同取代基时, 共有18种模型化合物, 如表1所示。

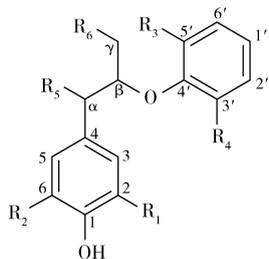


图1 β -O-4连接木质素二聚体模型化合物

Fig.1 Lignin dimeric model compound with β -O-4 linkage

木质素二聚体中可以旋转的共价键导致其具有多种可能的空间构型, 因此需首先确定不同模型化合物的空间结构。Lundquist等^[16-17]通过实验方法

确定了Model 12的空间结构; Beste等^[11,18]采用理论方法确定了多种含甲氧基的PPE衍生物空间结构。本研究在上述研究基础上, 采用能量扫描和穷举法相结合的方法, 针对每种模型化合物确定多种初始结构; 再使用低精度方法进行优化和频率分析, 比较得出具有最低能量的空间结构; 最终使用高精度方法进行优化, 并通过频率分析得到热力学参数。

表1 具有不同取代基的木质素模型化合物

Tab.1 Lignin model compounds with different substituent groups

编号	取代基						名称
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	
1	H	H	H	H	H	H	Model 1
2	H	H	H	H	OH	H	Model 2
3	H	H	H	H	H	OH	Model 3
4	H	H	H	H	OH	OH	Model 4
5	H	H	OCH ₃	H	OH	OH	Model 5
6	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OH	OH	Model 6
7	OCH ₃	H	H	H	OH	H	Model 7
8	OCH ₃	H	H	H	OH	OH	Model 8
9	OCH ₃	H	OCH ₃	H	H	H	Model 9
10	OCH ₃	H	OCH ₃	H	OH	H	Model 10
11	OCH ₃	H	OCH ₃	H	H	OH	Model 11
12	OCH ₃	H	OCH ₃	H	OH	OH	Model 12
13	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	OH	H	Model 13
14	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	OH	OH	Model 14
15	OCH ₃	OCH ₃	H	H	OH	H	Model 15
16	OCH ₃	OCH ₃	H	H	OH	OH	Model 16
17	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	OH	OH	Model 17
18	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OH	OH	Model 18

1.2 计算细节

能量扫描、结构优化、频率分析等在Gaussian 09软件^[19]中进行, 计算条件为298 K、 1.01×10^5 Pa。能量扫描采用刚性扫描; 低精度方法和基组采用B3LYP/6-31 + G(d,p); 高精度方法和基组采用M06-2X/6-311 + + G(d,p)。B3LYP与M06-2X方法均被证实是准确的有机物计算方法, 并在数量众多的研究中被采用^[15,20-21]。相较于B3LYP, M06-2X^[22]是近些年发展起来的新计算方法, 已被证实更为准确^[23]。研究中使用的热力学参数是经过ZPE校正的吉布斯自由能。

2 结果与讨论

针对本研究选取的18种模型化合物, 分别计算了其 C_β -O键均裂解离能(Bond dissociation energy, BDE), 结果详见表2。

2.1 C_α 、 C_γ (R_5 、 R_6) 位羟基对 C_β -O键均裂解离能的影响

在GG型($R_1 = R_3 = \text{OCH}_3$ 、 $R_2 = R_4 = \text{H}$, Model 9 ~

表 2 不同模型化合物 C_β-O 键均裂解离能
Tab.2 BDEs of C_β-O bonds in different lignin

model compounds		kJ/mol	
物质	BDE	物质	BDE
Model 1	229.8	Model 10	209.5
Model 2	230.0	Model 11	228.7
Model 3	234.1	Model 12	230.6
Model 4	233.1	Model 13	202.2
Model 5	228.4	Model 14	222.5
Model 6	217.0	Model 15	230.0
Model 7	227.4	Model 16	237.7
Model 8	236.0	Model 17	230.7
Model 9	206.7	Model 18	222.0

12) 模型化合物当中, 当 C_α、C_γ 位均无羟基时 (Model 9), C_β-O 键均裂解离能为 206.7 kJ/mol; 当 C_α 位有羟基 (Model 10) 时, 解离能小幅增加至 209.5 kJ/mol; 当 C_γ 位有羟基时 (Model 11), 解离能大幅增加至 228.7 kJ/mol; 当 C_α、C_γ 位均有羟基时 (Model 12), 其解离能为 230.6 kJ/mol。由上述数据可知, 在 GG 型木质素模型化合物中, C_α 位羟基对 C_β-O 键均裂解离能影响较小, 而 C_γ 位羟基对其影响较大。

然而 Younker 等^[13]研究表明, PPE 上 C_α 位羟基和 C_β 位甲醇基对 C_β-O 键均裂解离能影响较小。在本研究中, 为了进一步探究 C_α、C_γ 位羟基对

C_β-O 键均裂的影响机制, 计算了 HH 型 (R₁₋₄ = H, Model 1 ~ 4) 模型化合物的 C_β-O 键均裂解离能。计算结果与 Younker 等^[13]一致: HH 型模型化合物 C_β-O 键均裂解离能受 C_α 与 C_γ 位羟基影响幅度小 (约 5 kJ/mol)。

上述数据表明: 在 HH、GG 型模型化合物中, C_α 位羟基对 C_β-O 键均裂解离能影响均较小; 而 C_γ 位羟基对 C_β-O 键均裂解离能的影响却随模型化合物类型不同而表现出不同规律。对比 HH 和 GG 型模型化合物的结构, 可知 R₁ 或 R₃ 位甲氧基是造成上述差异的主要原因。

GH 型 (R₁ = OCH₃, R₂₋₄ = H) 模型化合物 Model 7、8 的 C_β-O 键均裂解离能分别为 227.4 kJ/mol 和 236.0 kJ/mol, 其规律性与对应的 HH 型模型化合物 (Model 2、4) 相同, 而与 GG 型模型化合物 (Model 10、12) 具有较大差异, 表明 R₁ 位甲氧基不是造成上述不同类型模型化合物中 C_β-O 键解离能受 C_γ 位羟基影响具有差异性的原因。

进一步对比 Model 2、4、10、12 空间结构 (图 2), 可探究 R₃ 位甲氧基的影响, 发现在 Model 12 中, C_γ 位羟基氢与 R₃ 位甲氧基氧形成了稳定的氢键。对 Model 12 中 C_β-O-C_{4'}-C_{5'} 二面角进行刚性能量扫描 (图 3, 扫描步长 10°, 扫描次数 36) 表明, 当 C_γ 位羟基氢和 R₃ 位甲氧基氧形成氢键时, 其能量最

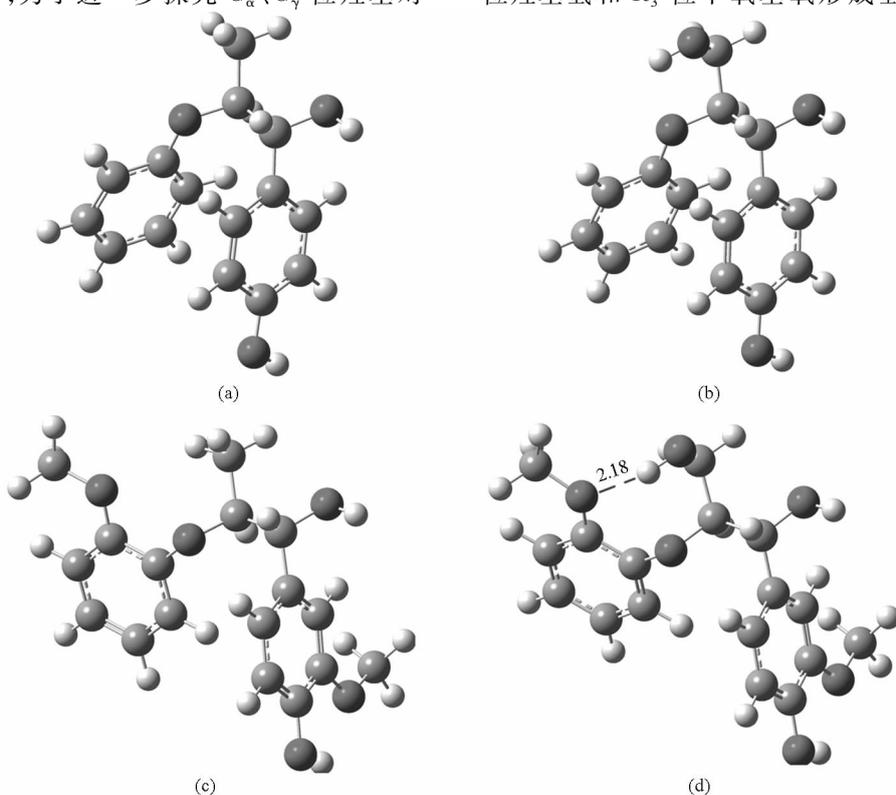
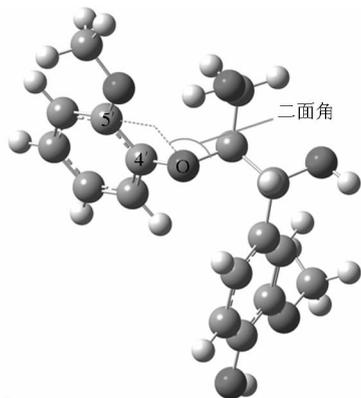
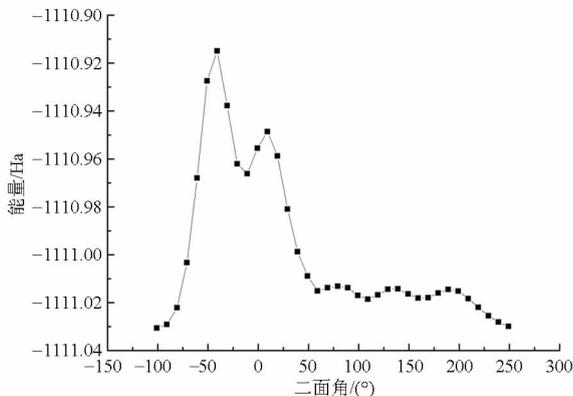


图 2 模型化合物空间结构

Fig.2 Spatial structures

(a) Model 2 (b) Model 4 (c) Model 10 (d) Model 12

图3 Model 12 中 $C_{\beta}-O-C_{4'}-C_{5'}$ 二面角能量扫描Fig. 3 Energy scan of the dihedral angle $C_{\beta}-O-C_{4'}-C_{5'}$ in Model 12

低,更为稳定。

综合上述分析可知:在不同类型的木质素模型化合物中,当 R_3 位有甲氧基时, C_{γ} 位羟基能够与 R_3 位甲氧基之间形成氢键,从而稳定 $C_{\beta}-O$ 键,显著增加其解离能。而当 R_3 位无甲氧基时, C_{γ} 位羟基不能参与形成氢键;此外 C_{α} 位羟基也不能参与形成氢键,因此对解离能影响较小。

对于上述结论,可进一步在其他的模型化合物中进行验证。除 GH 型 ($R_1 = OCH_3$ 、 $R_{2-4} = H$) 模型化合物 Model 7、8 外,SH 型 ($R_{1-2} = OCH_3$ 、 $R_{3-4} = H$) 模型化合物 Model 15、16 的 $C_{\beta}-O$ 键均裂解离能分别为 230.0 kJ/mol 和 237.7 kJ/mol,也表明在 R_3 位无甲氧基时 C_{γ} 位羟基对解离能影响较小。GS 型 ($R_1 = OCH_3$ 、 $R_2 = H$ 、 $R_{3-4} = OCH_3$) 模型化合物 Model 13、14 的 $C_{\beta}-O$ 键均裂解离能分别为 202.2 kJ/mol 和 222.5 kJ/mol,表明在 R_3 位有甲氧基时 C_{γ} 位羟基能够显著增加 $C_{\beta}-O$ 键均裂解离能。

2.2 R_3 、 R_4 位甲氧基对 $C_{\beta}-O$ 键均裂解离能的影响

将 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 位相同的模型化合物分组,并按照 $R_{3-4} = H$ 、 $R_3 = OCH_3$ / $R_4 = H$ 、 $R_{3-4} = OCH_3$ 的先后顺序将 $C_{\beta}-O$ 键均裂解离能总结于表 3 中,同时计算了前后两种模型化合物在 $C_{\beta}-O$ 键均裂解离能上的差值。

在组 1 ($R_{1-2} = H$ 、 $R_{5-6} = OH$) 中,当 R_3 位具有甲氧基时,解离能由 233.1 kJ/mol (Model 4) 降低至 228.4 kJ/mol (Model 5); 当进一步 R_4 位有甲氧基时 (Model 6), 解离能继续降低 11.4 kJ/mol 至 217.0 kJ/mol。在组 2 和组 3 中也有上述趋势。在组 2 ($R_1 = OCH_3$ 、 $R_2 = H$ 、 $R_{5-6} = OH$) 中,解离能分别为 236.0、230.6、222.5 kJ/mol, 解离能差值为 -5.4 kJ/mol 和 -8.1 kJ/mol。在组 3 ($R_{1-2} = OCH_3$ 、 $R_{5-6} = OH$) 中,解离能分别为 237.7、230.0、

表 3 R_3 、 R_4 位甲氧基对 $C_{\beta}-O$ 键均裂解离能的影响Table 3 Effects of methoxyl groups at R_3 and R_4 on BDEs of $C_{\beta}-O$ bond

组别	模型化合物	BDE	Δ BDE
组 1	Model 4	233.1	
	Model 5	228.4	-4.7
	Model 6	217.0	-11.4
组 2	Model 8	236.0	
	Model 12	230.6	-5.4
	Model 14	222.5	-8.1
组 3	Model 16	237.7	
	Model 17	230.0	-7.7
	Model 18	222.0	-8.0
组 4	Model 7	227.4	
	Model 10	209.5	-17.9
	Model 13	202.2	-7.3
文献 [11]	PPE		
	PPE- OCH_3		-22.9
	PPE- $(OCH_3)_2$		-14.6

222.0 kJ/mol, 解离能差值为 -7.4 kJ/mol 和 -8.0 kJ/mol。然而在组 4 ($R_1 = OCH_3$ 、 $R_5 = OH$ 、 $R_2 = R_6 = H$) 中,随着甲氧基的增加,其解离能分别为 227.4、209.5、202.2 kJ/mol, 解离能差值为 -17.9 kJ/mol 和 -7.3 kJ/mol。

Beste 等^[11]研究了甲氧基取代基对 PPE 模型化合物 $C_{\beta}-O$ 键均裂解离能的影响,认为 R_3 、 R_4 位的单个甲氧基取代基能够将解离能降低 22.9 kJ/mol, 继续增加甲氧基能够进一步降低 14.6 kJ/mol。由此可见,本研究的组 4 具有与 Beste 等^[11]报道结果相同的趋势。

综合上述数据,整体上 R_3 、 R_4 位甲氧基能够降低 $C_{\beta}-O$ 键均裂解离能,然而当其他位置的取代基不同时, R_3 、 R_4 位甲氧基对 $C_{\beta}-O$ 键均裂解离的降低程度不相同,表明 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 位的某些取代基与 R_3 、 R_4 位甲氧基具有交互作用,共同影响解离能。

为了探究交互作用机制,进行组间对比。组

1~3模型化合物在 R₁、R₂ 位甲氧基不同,然而其受 R₃、R₄ 甲氧基影响的规律性相同,表明 R₁、R₂ 位甲氧基不与 R₃、R₄ 位甲氧基产生交互作用而影响解离能。组4与 Beste 等^[11]研究的模型化合物在 C_α 位羟基不同,然而其受 R₃、R₄ 甲氧基影响的规律性相同,表明 C_α 位羟基不与 R₃、R₄ 位甲氧基产生交互作用而影响解离能。

整体对比上述数据发现,组1~3模型化合物在 C_γ 位有羟基,而组4与 Beste 等^[11]采用的 PPE 模型化合物在 C_γ 位无羟基。上一部分研究已确定 C_γ 位羟基氢和 R₃ 位甲氧基氧之间形成的氢键使模型化合物更为稳定,增加解离能。由此综合可知:R₃、R₄ 位甲氧基能够降低 C_β-O 键均裂解离能;当 C_γ 位无羟基时,R₃ 位甲氧基对解离能的降低作用最为显著(约 20 kJ/mol);当 C_γ 位有羟基时,R₃ 位甲氧基能够和 C_γ 位羟基形成氢键,氢键对醚键的稳定作用抵消了部分 R₃ 位甲氧基对解离能的降低作用,因此整体上对解离能的降低作用减小(约 5 kJ/mol);R₄ 位甲氧基不受 C_γ 位羟基的影响,对解离能的降低程度较为稳定(约 9 kJ/mol)。

2.3 R₁、R₂ 位甲氧基对 C_β-O 键均裂解离能的影响

将 R₃₋₅ 位相同的模型化合物分组,并按照 R₁₋₂ = H、R₁ = OCH₃/R₂ = H、R₁₋₂ = OCH₃ 的先后顺序将 C_β-O 键均裂解离能总结于表4中,同时计算前后两种模型化合物在 C_β-O 键均裂解离能上的差值。

由表4可知,R₁ 位甲氧基对 C_β-O 键均裂解离能的影响呈现了两种趋势:组1中解离能降低;组2~4中解离能增加。R₂ 位甲氧基对 C_β-O 键均裂解离能的影响也呈现了两种趋势:组1~3中解离能增加;组4中解离能降低。然而整体上 R₁、R₂ 位甲氧基对解离能的影响较小。同时,在 2.1 和 2.2 节中也证实 R₁ 位甲氧基不与 C_α 和 C_γ 羟基以及 R₃ 和 R₄ 位甲氧基产生交互作用。综上可认为 R₁、R₂

位甲氧基对 C_β-O 键均裂解离能无特定影响。

表4 R₁、R₂ 位甲氧基对 C_β-O 键均裂解离能的影响
Tab.4 Effects of methoxyl groups at R₁ and R₂ on BDEs of C_β-O bond

组别	模型化合物	BDE	ΔBDE
组1	Model 2	230.0	
	Model 7	227.4	-2.6
	Model 15	230.0	2.6
组2	Model 4	233.1	
	Model 8	236.0	2.9
	Model 16	237.7	1.7
组3	Model 5	228.4	
	Model 12	230.6	2.2
	Model 17	230.7	0.1
组4	Model 6	217.0	
	Model 14	222.5	5.5
	Model 18	222.0	-0.5

3 结论

(1) 选取了 18 种在不同位置具有羟基和甲氧基的模型化合物,使用密度泛函理论(DFT)方法分别分析确定了其最优空间结构,计算了 C_β-O 键均裂解离能,讨论了羟基和甲氧基对 C_β-O 键均裂解离能的影响以及取代基间的交互作用。

(2) C_α 位羟基对解离能影响小;C_γ 位羟基和 R₃ 位甲氧基之间形成氢键,因此在 R₃ 位存在甲氧基时,C_γ 位羟基显著提高解离能,R₃ 位无甲氧基时,对解离能无明显影响。

(3) R₃、R₄ 位甲氧基能够降低 C_β-O 键均裂解离能。当 C_γ 位无羟基时,R₃ 位甲氧基显著降低解离能,而当 C_γ 位有羟基时,R₃ 位甲氧基与 C_γ 位羟基形成氢键,对模型化合物有一定稳定作用,抵消了部分 R₃ 甲氧基对解离能的降低作用;R₄ 位甲氧基对解离能的降低程度较为稳定。

(4) R₁、R₂ 位甲氧基对解离能影响较小也无特定规律,并且不与其他位置官能团产生交互作用。

参 考 文 献

- 张俊姣,叶小宁,张润禾,等. 甘蔗渣两级快速热解特性研究[J]. 农业机械学报, 2014, 45(8): 190-196.
Zhang Junjiao, Ye Xiaoning, Zhang Runhe, et al. Study on two-step fast pyrolysis of bagasse[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(8): 190-196. (in Chinese)
- 张长森,石文,徐兴敏,等. 花生壳快速热解液化实验[J]. 农业机械学报, 2010, 41(5): 82-85.
Zhang Changsen, Shi Wen, Xu Xingmin, et al. Fast pyrolysis process of peanut shell[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(5): 82-85. (in Chinese)
- Zhang X, Yang W, Dong C. Levoglucosan formation mechanisms during cellulose pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 104: 19-27.
- Zhang X, Yang W, Blasiak W. Kinetics of levoglucosan and formaldehyde formation during cellulose pyrolysis process[J]. Fuel, 2012, 96:383-391.
- Mu W, Ben H, Ragauskas A, et al. Lignin pyrolysis components and upgrading-technology review[J]. BioEnergy Research,

- 2013, 6(4): 1183 – 1204.
- 6 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. (in Chinese)
- 7 Huang X, Cheng D, Chen F, et al. A density functional theory study on pyrolysis mechanism of lignin in hydrogen plasma[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(39): 14107 – 14115.
- 8 Beste A, Buchanan A C. Kinetic simulation of the thermal degradation of phenethyl phenyl ether, a model compound for the β -O-4 linkage in lignin[J]. Chemical Physics Letters, 2012, 550: 19 – 24.
- 9 Britt P F, Kidder M K, Buchanan A C. Oxygen substituent effects in the pyrolysis of phenethyl phenyl ethers[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(6): 3102 – 3108.
- 10 Kawamoto H, Horigoshi S, Saka S. Effects of side-chain hydroxyl groups on pyrolytic β -ether cleavage of phenolic lignin model dimer[J]. Journal of Wood Science, 2006, 53(3): 268 – 271.
- 11 Beste A, Buchanan A C. Computational study of bond dissociation enthalpies for lignin model compounds. Substituent effects in phenethyl phenyl ethers[J]. Journal of Organic Chemistry, 2009, 74(7): 2837 – 2841.
- 12 Beste A, Buchanan A C, Harrison R J. Computational prediction of α/β selectivities in the pyrolysis of oxygen-substituted phenethyl phenyl ethers[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2008, 112(22): 4982 – 4988.
- 13 Younker J M, Beste A, Buchanan A C. Computational study of bond dissociation enthalpies for substituted β -O-4 lignin model compounds[J]. ChemPhysChem, 2011, 12(18): 3556 – 3565.
- 14 Parthasarathi R, Romero R A, Redondo A, et al. Theoretical study of the remarkably diverse linkages in lignin[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2011, 2(20): 2660 – 2666.
- 15 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.
- 16 Lundquist K, Li S, Stomberg R. Stereochemistry of lignin structures of the arylglycerol β -aryl ether type. Crystal structures of the threo form of guaiacylglycerol β -guaiacyl ether and its triacetate[J]. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 1996, 11(1): 43 – 47.
- 17 Stomberg R, Lundquist K. Stereochemistry of lignin structures of the β -O-4 type crystal structures of model compounds[J]. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 1994, 9(1): 37 – 43.
- 18 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(5): 2857 – 2867.
- 19 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09[CP/DK]. Wallingford C T: Gaussian, Inc., 2009.
- 20 Huang X, Cheng D, Chen F, et al. Reaction pathways of β -D-glucopyranose pyrolysis to syngas in hydrogen plasma: a density functional theory study [J]. Bioresource Technology, 2013, 143: 447 – 454.
- 21 Zhang M, Geng Z, Yu Y. Density functional theory (DFT) study on the dehydration of cellulose[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(6): 2664 – 2670.
- 22 Zhao Y, Truhlar D G. Density functionals with broad applicability in chemistry[J]. Accounts of Chemical Research, 2008, 41(2): 157 – 167.
- 23 Zhao Y, Truhlar D G. How well can new-generation density functionals describe the energetics of bond-dissociation reactions producing radicals? [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2008, 112(6): 1095 – 1099.