研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.

金属离子催化纤维素单糖及二糖热解脱水反应机理

王嘉悦[1]，段文婧[1]，孔夏鸣[1]，孙婷[1]，黄金保[1,2]，潘贵英[2]，程皓[3]，李新生[4]

（[1]贵州民族大学物理与机电工程学院，贵州 贵阳 550025；[2]贵州民族大学工程技术人才实践训练中心，贵州 贵阳 550025；[3]华南理工大学分析测试中心，广东 广州 510641；[4]广西大学资源环境与材料学院，广西 南宁 530004）

摘要： 化石燃料的短缺和环境恶化的双重危机促进了可再生能源产业的迅速发展，生物质能源作为一种潜力巨大的可再生能源，其热化学转化过程及产物生物油的应用已广受关注。纤维素作为生物质的最主要成分之一，分子结构中含有大量的羟基基团，并且热解初期过程的脱水反应是热解过程的重要反应之一，纤维素的脱水规律对生物质的后续降解过程有重要影响。本研究选取纤维素的两个基本单元β-D-吡喃葡萄糖和纤维二糖作为研究对象，利用密度泛函理论（DFT）在M062X/6-311+G（d，p）理论水平下开展原子分子层面上的模拟计算，全面系统地分析了纤维素脱水过程的反应路径与催化机理。研究结果表明，β-D-吡喃葡萄糖脱水存在Maccoll消除脱水与Pinacol环收缩脱水两种脱水方式，Maccoll消除脱水反应最低能垒为297.1kJ/mol，Pinacol环收缩脱水反应最低能垒为307.9kJ/mol，相较之下Maccoll消除为β-D-吡喃葡萄糖脱水的主要脱水方式；纤维二糖的脱水过程受糖苷键和分子内羟基分布的影响；碱金属离子通过与羟基氧配位可以降低脱水反应的能垒，催化活性顺序为$Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^{+} > K^{+}$，其中$Mg^{2+}$可使Maccoll消除反应的能垒降低至123.5 kJ/mol，Pinacol环收缩反应的能垒降低至137.9kJ/mol；在双金属离子共同作用中，Mg^{2+}-Ca^{2+}构型在两种反应方式中的催化活性均高于Na^{+}-K^{+}构型；引入Cl^{-}和金属离子结合β-D-吡喃葡萄糖则能使Maccoll消除反应的能垒降低，却抑制了Pinacol环收缩脱水反应；提高温度能够明显提高反应速率，但金属离子的引入会降低反应对温度的敏感程度。

关键词： 纤维素；脱水；反应；密度泛函理论；模拟；碱金属离子；催化

中图分类号： TQ 352.2；TQ 352.67　　**文献标志码：** AA

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-17

Thermal dehydration reaction and catalytic mechanism of biomass cellulose

WANG Jiayue[1], DUAN Wenjing[1], KONG Xiaming[1], SUN Ting[1], HUANG Jinbao[1,2], PANG Guiying[2], CHENG Hao[3], LI Xinsheng[4]

([1]*School of Physics and Mechatronic Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang* 550025, *Guizhou, China*; [2]*Engineering Training Center, Guizhou Minzu University, Guiyang* 550025, *Guizhou, China*; [3]*Analytical and Testing Center, South China University of Technology, Guangzhou* 510641, *Guangdong, China*; [4]*School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning* 530004, *Guangxi, China*)

Abstract: The dual crises of fossil fuel shortage and environmental deterioration have driven rapid development of the renewable energy industry, biomass energy is a renewable energy source with outstanding potential, has received

收稿日期： 2026-06-11　　**修回日期：** 2026-09-25

通信作者： 孙婷(1988-)，女，博士，硕士生导师，tingsuny@gzmu.edu.cn；黄金保(1976-)，男，博士，教授，huangjinbao76@126.com 第一作者：；王嘉悦(2002-)，女，硕士研究生，jiayue_wang@stu.gzmu.edu.cn

基金项目： 贵州省基础研究计划面上项目(黔科合基础MS[2026]308, 307)；贵州省高等学校特色重点实验室建设项目(黔教合KY字[2021]003)

引用本文： 王嘉悦, 段文婧, 孔夏鸣, 孙婷, 黄金保, 潘贵英, 程皓, 李新生. 金属离子催化纤维素单糖及二糖热解脱水反应机理[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-17

Citation: WANG Jiayue, DUAN Wenjing, KONG Xiaming, SUN Ting, HUANG Jinbao, PANG Guiying, CHENG Hao, LI Xinsheng. Thermal dehydration reaction and catalytic mechanism of biomass cellulose[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-17

widespread attention for its thermochemical conversion process and the application of its product, bio-oil. Cellulose, as one of the main component of biomass and has a large number of hydroxyl groups, the dehydration reaction is one of the important reaction in the early stage of pyrolysis. Therefore the dehydration regular pattern is of great significance for the subsequent decomposition of biomass. This study took the basic unit of cellulose, β-D-Glucopyranose and cellobiose, as the research objects, and used density functional theory(DFT) to conduct atomic and molecular-level simulation calculations at the M062X/6-311+G(d, p) theoretical level, comprehensively and systematically analyzing the reaction pathways and catalytic mechanisms of their dehydration processes. The results show that the dehydration of β-D-Glucopyranose has two dominant pathways: Maccoll elimination and Pinacol ring contraction. The lowest energy barrier for the Maccoll elimination pathway is 297.1 kJ/mol, and that for the Pinacol ring contraction pathway is 307.9 kJ/mol. Therefore, Maccoll elimination is the dominant dehydration mechanism for β-D-Glucopyranose. The dehydration process of cellobiose is influenced by the glycosidic bond and the distribution of intramolecular hydroxyl groups. Alkali metal ions can reduce the energy barrier of the dehydration reaction by coordinating with the oxygen of hydroxyl groups, with the catalytic activity sequence being $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^{+} > K^{+}$. Mg^{2+} reduces the energy barrier of the Maccoll elimination reaction to 123.5 kJ/mol and that of the Pinacol ring contraction reaction to 137.9 kJ/mol. Under the combined influence of the two metal ions, the Mg^{2+} - Ca^{2+} configuration exhibits higher catalytic activity in both reaction pathways compared to the Na^{+} - K^{+} configuration; the introduction of Cl^{-} ions in combination with metal ions on β-D-Glucopyranose reduces the energy barrier for the Maccoll elimination reaction, yet inhibits the Pinacol ring contraction dehydration reaction. Increasing temperature significantly enhances the reaction rate, but the introduction of metal ions reduces the reaction′s sensitivity to temperature.

Keywords: cellulose; dehydration; reaction; density functional theory; simulation; alkali metals ion; catalysis

引 言

随着化石燃料的日益枯竭和环境污染的加剧，生物质能源作为唯一的可再生碳能源，因其在应对能源危机和减排方面的潜力，且其热解液化产物生物油具有高价值利用率而广受关注[1-5]。生物质的组成包括纤维素（40%-50%）、半纤维素（20%-35%）、木质素（15%-35%）以及钾、钙、钠、镁等无机物成分，其中纤维素是含量最高的组分[3,6]。纤维素是由数百至数万个β-D-吡喃葡萄糖单元通过β-1,4-糖苷键连接而成的自然界最丰富的有机线性高分子聚合物[7-8]。作为生物质的主要成分，纤维素的热解在生物质热解研究中起着重要作用，纤维素含大量羟基，脱水反应是热解初期的重要反应之一，直接影响左旋葡聚糖（LG）、5-羟甲基糠醛（5-HMF）等重要产物的生成[9-11]。深入理解脱水反应的微观机理，对于调控热解产物分布、提高生物油品质具有重要理论价值和实际意义[12-14]。

现有研究普遍认为纤维素的初始热解主要有两条关键路径：一条是糖苷键断裂生成单糖单元，另一条是分子内脱水形成脱水糖[8-9]。纤维二糖可断裂糖苷键并进一步形成特征链端来生成脱水产物；而葡萄糖则主要通过分子内脱水缩合形成脱水糖[5,9]。葡萄糖与纤维二糖在裂解与脱水反应中存在路径差异，产物分布多受反应路径与活性点位协同调控[4-5,7,9]。Seshadri等[15]通过分析势能面，区分了协同反应和自由基反应对左旋葡聚糖（LG）和5-羟甲基糠醛（5-HMF）的形成所做的贡献；β-D-葡萄糖可通过吡喃环开环、环收缩等步骤生成5-HMF[12,16-17]。纤维素链端结构和脱水单元能调控LG的产率[5]；且LG的热解离、凝聚相缩合及相变行为能决定产物的分布，优化工艺能最大化LG的生成[18-21]。纤维素主链碳碳键的断裂伴随脱水能释放羟基乙醛等小分子产物[22]。

生物质中包含的碱金属和碱土金属是热解过程中较为重要的催化组分，金属离子的催化活性与其电负性和配位能力息息相关，能促进脱水反应和小分子产物与焦炭的形成，同时抑制左旋葡聚糖（LG）的生成[23-28]。通过实验和DFT计算，钾离子能与纤维素链上的氧原子形成络合物，能降低热解反应的自由能垒，降低纤维素糖苷键断裂的能垒[23,27]；金属离子可以调节自由基的反应路径并抑制芳环结构缩合[29]；Ca、Mg等金属离子在不同阴离子条件下（如碳酸盐、硫酸盐、氯化物）也能有效影响催化

效果，氯化物的催化作用更为明显[26,30]；并且磷化合物同样也可以改变裂解路径、促进焦炭的生成[31]。已有研究表明，秸秆、农林废弃物等原料的灰分中富含K、Ca、Mg等金属，其含量分布会影响催化活性序列[24-26]；因此工业热解可通过调整原料比例或引入Mg/Ca等来降低糖苷键断裂能垒，定向促进脱水反应，提高LG与5-HMF生成路径的能垒优势；这一过程建立了从分子能垒降低到产物选择性提升，再到热解工艺参数（如温度）优化的完整关联链，为生物质的工业热解提供了一定的理论依据[28,30]。外加酸和极性非质子溶剂可降低糖苷键断裂和脱水反应的能垒，促使纤维素低温脱水生成左旋葡萄糖烯酮[32-33]；引入氧化铝、分子筛和过渡金属催化剂能有效促进纤维素热解过程中的脱水、脱氧反应，提升生物油的品质[34-38]；而在复合催化体系中，多组分协同是提高催化效率和稳定性的关键[39]。

总而言之，已有研究多集中于实验研究，对纤维素脱水机理的理论研究尚未全面深入。因此本研究以β-D-吡喃葡萄糖和纤维二糖作为纤维素模型化合物，基于DFT方法在M062X/6-311+G(d,p)水平上，设计了Maccoll消除机制脱水（糖苷键断裂和四元环过渡态脱水反应）和Pinacol环收缩脱水（吡喃环开环、重排和环收缩，生成呋喃类产物）两种脱水反应方式，系统研究了两类脱水方式的过渡态结构，以及它们的能量变化，阐述了LG和5-HMF等重要产物的生成路径[5,8-9,17,40]；并引入K^+、Na^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}离子，探讨金属离子对脱水反应的催化作用，通过比较不同金属离子的催化活性，从配位化学角度揭示催化机理的本质；并分析了温度对反应速率的影响，为生物质催化热解技术的开发提供一定的理论依据。

1 计算方法

所有计算采用Gaussian 16程序包完成。基于密度泛函理论，选取M062X泛函结合6-311+G(d,p)基组对分子结构进行几何优化和频率分析[1,7]。M062X泛函能够较好地处理非共价相互作用和反应能垒，在糖类化合物热解研究中被广泛采用[8]。Gview用于检查所有优化构型的结构和振荡频率以确保计算结果的合理性，并通过内禀反应坐标（IRC）计算验证过渡态正确连接反应物和产物[8]。所有的热力学参数在298.15 K、1 atm下获得，通过统计热力学计算反应活化自由能（ΔG^{θ}）和反应自由能（ΔG_{rxn}）[16]。对于含金属离子的体系，考虑金属离子与糖环羟基的配位作用，通过前线分子轨道（FMO）分析研究反应活性位点和轨道相互作用[41]。

选择纤维二糖（两个β-D-吡喃葡萄糖单元通过β-1,4-糖苷键连接）作为纤维素模型化合物[4,9,42]，同时构建β-D-吡喃葡萄糖单体模型用于研究葡萄糖单体脱水反应[12,17]。所有初始结构基于文献报道的几何参数构建[7-8]。金属离子（K^+、Na^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}）分别置于单糖分子的表面静电势负极值处，通过几何优化得到稳定的配位复合物，并计算结合能[26-27,30]。

基于过渡态理论[15]，计算不同温度下无催化及有金属离子催化时Maccoll消除反应的速率常数，分析温度对脱水反应的影响。计算公式为：

$$k = \left(k_B T/h\right)\exp\left(-\Delta G^{\theta}/RT\right)$$

其中k_B为玻尔兹曼常数，h为普朗克常数，R为气体常数，T为温度。

2 结果与讨论

2.1 最优分子结构、键离能与分子稳定性

2.1.1 β-D-吡喃葡萄糖的最优分子结构与分子稳定性 图1a为β-D-吡喃葡萄糖优化几何结构后的分子结构，碳原子的编号遵循常规命名规则。由FMO分子轨道分析（图1b）显示，β-D-吡喃葡萄糖的最低未占分子轨道（LUMO）和最高占据分子轨道（HOMO）的能量值分别为-0.1和-9.5eV，能隙E_{GAP}为9.5eV，表明β-D-吡喃葡萄糖分子很稳定，在常温下不易发生氧化还原反应。且由图1c与图1d可以得到加入碱金属（K^+）使HOMO-LUMO能隙从9.4eV降至8.6eV，加入碱土金属（Ca^{2+}）使HOMO-LUMO能隙从9.4eV降至6.4eV，二者均显著减小了葡萄糖的HOMO-LUMO能隙，且Ca^{2+}的影响更大。前线分子轨道理论中，HOMO-LUMO能隙越小，分子越容易发生电子跃迁和化学键断裂，即反应活性越高[41]。Ca^{2+}使能隙的降低更为显著，说明其对葡萄糖热解反应的催化作用比K^+的效果要好，能更有效地降低活化自由能。这与文献[23,25]中提到的Ca^{2+}对生物质热解的催化活性高于K^+一致，也与我们在2.4节的碱金属催化作用的能垒分析中得到的规律一致。

2.1.2 纤维二糖的键离能与分子稳定性 优化后的纤维二糖几何结构显示，两个葡萄糖单元通过β-1,4-糖苷键连接。根据键离能（图2a），糖苷键以及

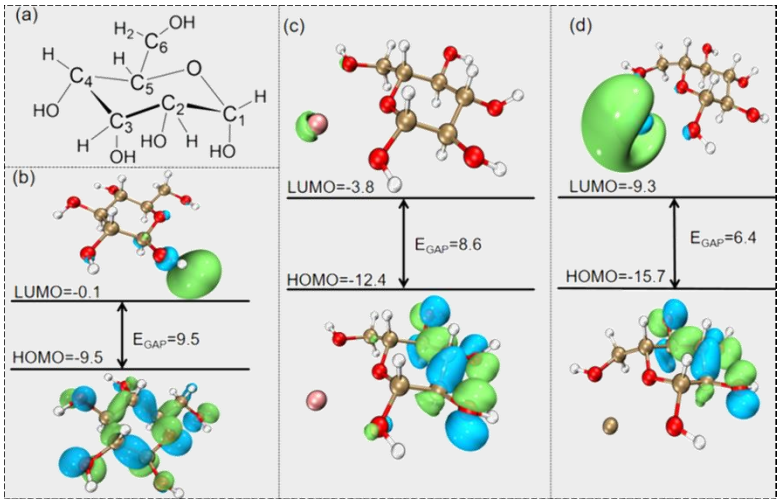


图1　β-D-吡喃葡萄糖分子结构(a)、β-D-吡喃葡萄糖分子轨道图(b)以及加入K^+的分子轨道图(c)和加入Ca^{2+}的分子轨道图(d)

Fig.1　Molecular structure of β-D-glucopyranose (a), molecular orbital diagram of β-D-glucopyranose (b), molecular orbital diagram after adding K^+ (c), and molecular orbital diagram after adding Ca^{2+} (d)

半缩醛键的键离能比碳氢键和碳氧键的键离能要低，是热解过程中优先断裂的位点。这一发现与Huang等[7]的计算结果吻合，他们指出糖苷键是纤维素热解中最薄弱的环节。键离能描述的是单一均裂的能量差，而脱水反应主要为多个键同时发生变化的协同反应，这表明键离能不能完全代表脱水反应的速率快慢，需结合过渡态、反应路径进一步分析研究。Zhang等[8]采用DFT方法从原子层面揭示纤维素初始热解机理，证实协同脱水与糖苷键断裂为优势路径，而非自由基均裂，量化了初始裂解的能垒与结构敏感性，将宏观动力学与微观基元反应相衔接。

FMO分子轨道分析(图2b)显示，HOMO主要分布在糖苷键氧原子和部分羟基氧原子上，表明这些位点具有供电子能力，易受亲电试剂攻击；LUMO主要分布在吡喃环的碳原子上，暗示这些位点可能受到亲核进攻。纤维二糖的LUMO和HOMO的能量值分别为-0.1和-9.3eV，能量差距为9.3eV，表明纤维二糖分子很稳定，在常温下不易发生氧化还原反应。静电势图(图2c)中的能量-32.7eV和53.8eV分别代表了电势的极小值和极大值，证实了糖苷键氧原子和羟基氧原子周围呈现负电势区域，即带有较高的负电荷，是亲电反应和金属离子配位的优先位点，这一结果与Arora等[43]关于碱金属催化纤维素热解糖苷键断裂中金属离子易与氧原子配位并影响反应动力学的研究结论一致。

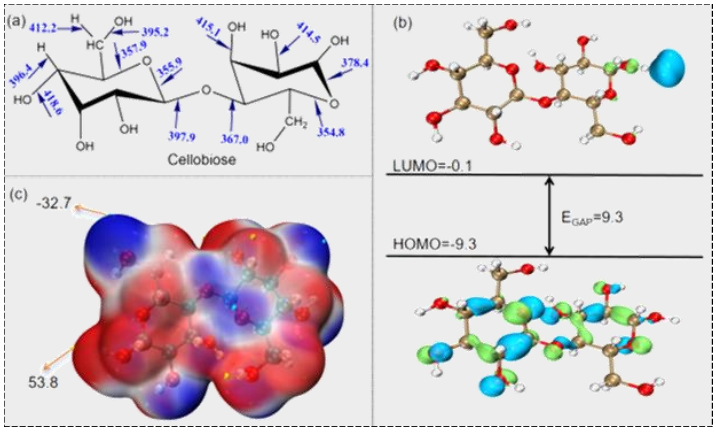


图2　纤维二糖的键离能图(a)和分子轨道图(b)和静电势图(c)

Fig.2　The bond dissociation energy diagram (a), molecular orbital diagram (b) and electrostatic potential diagram (c) of the cellobiose

2.2 Maccoll消除脱水机制

Maccoll消除是纤维素脱水反应中的一种重要脱水方式，是指一个碳氧键C–O断裂以及邻位碳原子上的一个氢原子转移到氧原子上，同时形成一个碳碳双键C=C，并释放出一个水分子，从而形成六元环脱水糖[9]。

2.2.1 β–D–吡喃葡萄糖的Maccoll消除脱水机制 Mettler等[44]在研究纤维素向燃料的热解转化时指出，单体糖的脱水反应是理解纤维素整体热解行为的基础。图3给出了β–D–吡喃葡萄糖(β–D–GP)的Maccoll消除脱水反应路径，相应的能垒图见图4，其NBO电荷见附录图F4。β–D–吡喃葡萄糖Maccoll消除脱水的路径中共存在8个可能反应路径(GP–M–P1 ~ GP–M–P8)与其相对应的存在8个中间体产物。在反应路径GP–M–P1中，β–D–吡喃葡萄糖中的C(1)–OH键以及碳C(2)–H键发生断裂，同时H原子转移到羟基氧原子上而形成一个水分子，且形成C(1)=C(2)双键，该反应步能垒为297.1kJ/mol，得到中间体产物为1,2–脱水–β–D–吡喃葡萄糖(1,2–AnGP)。其余路径的反应类似，仅是断裂的碳氧键位置、碳氢键位置以及形成的碳碳双键位置有所不同。例如反应路径GP–M–P8，是C(6)–OH以及C(5)–H发生断裂，形成C(5)=C(6)双键，该反应路径能垒为298.5kJ/mol。反应路径GP–M–P1与反应路径GP–M–P8的能垒是最低的，说明这两个反应路径相较于其他路径更易发生。此脱水路径的能垒高低规律与Easton等[9]研究得到的脱水规律一致。为说明氢键作用，引入了水分子辅以能垒最高的路径GP–M–P2进行反应，过渡态如图F1所示，与原本反应路径GP–M–P2(353.6kJ/mol)相比，GP–M–P1–H_2O脱水能垒为343.4kJ/mol，降低了13.2kJ/mol；这是由于水分子通过与过渡态形成比反应物更强的氢键网络，显著稳定了过渡态结构且同时可作为质子转移媒介，两者共同导致活化能降低。

图5展示了1,2–脱水–β–D–吡喃葡萄糖(1,2–AnGP)的脱水反应。根据图5中的反应能垒可得，在靠近烯烃键位置的羟基脱水能垒明显比远离烯烃键位置的羟基脱水能垒高，且在远离烯烃键的反应中，其能垒与图3中的初次反应过程相同位置的反应能垒相差较小，这表明初次脱水后形成的中间体的后续脱水是可行的，也为后续继续热解形成小分子产物奠定了一定的基础。

2.2.2 纤维二糖的Maccoll消除脱水机制 纤维二糖(Cellobiose)通过Maccoll消除脱水的反应路径如图6所示。纤维二糖的脱水反应受β–1,4 –糖苷键的影响，其反应路径更为复杂。反应路径共有16种，其中经过过渡态CB–M–TS6、CB–M–TS7、CB–M–TS9(图7)的三个反应路径并不是传统意义上的脱水反应，而是纤维二糖的糖苷键断裂，形成一个完整的单糖和一个单糖脱水糖；该反应虽没有真正脱出一个水分子，但由于涉及了氢原子的转移，与脱水反应相似。结果表明，纤维二糖右侧葡萄糖单元发生C(3)–OH与C(4)–H脱水反应的能垒为275.0kJ/mol，低于β–D–吡喃葡萄糖在同一位点发生Maccoll

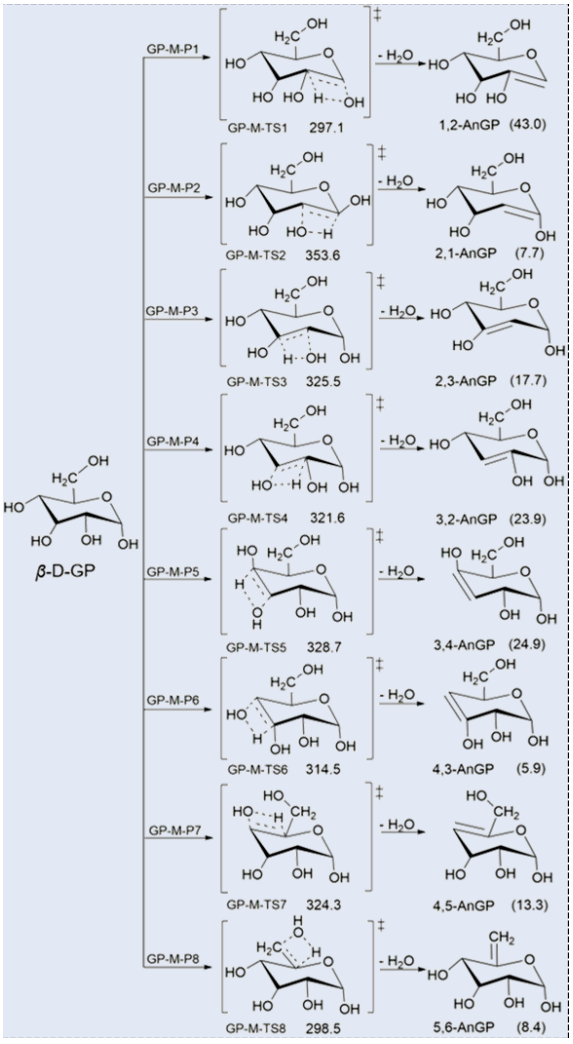


图3 β–D–吡喃葡萄糖(β–D–GP)Maccoll消除机制脱水路径(活化自由能(在298.15K下)单位为kJ/mol，括号中的值表示298.15K下的反应自由能)

Fig.3 Dehydration pathway of the Maccoll elimination mechanism for β–D–glucopyranose(β–D–GP) (the activation free energy (at 298.15K) is expressed in kJ/mol, the values in parentheses represent the free energy of the reaction at 298.15K)

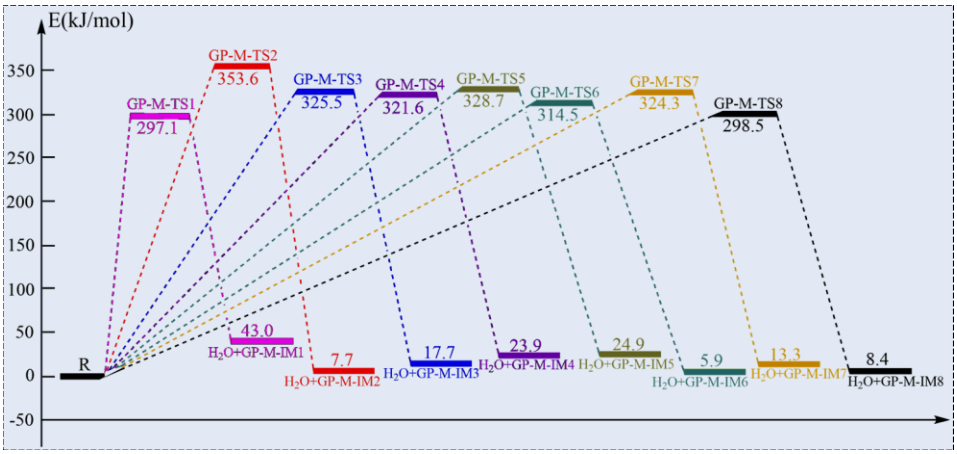


图4　β-D-吡喃葡萄糖Maccoll消除机制脱水能垒图

Fig.4　Dehydration energy barrier diagram of the β-D-glucopyranose Maccoll elimination mechanism

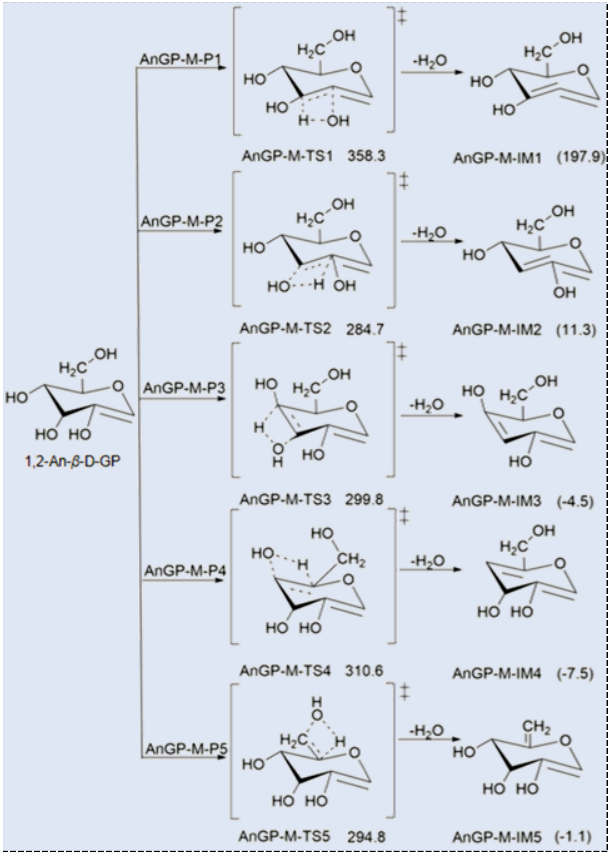


图5　1,2-脱水-β-D-吡喃葡萄糖脱水路径图(活化自由能(在298.15K下)单位为kJ/mol,括号中的值表示298.15K下的反应自由能)

Fig.5　Dehydration pathway of 1,2-Anhydro-β-D-glucopyranose (activation free energy (at 298.15K) is expressed in kJ/mol, the values in parentheses represent the free energy of the reaction at 298.15K)

消除反应的脱水能垒,而对于其他对应位点的脱水反应,纤维二糖与单糖之间的能垒差异并不显著;并且纤维二糖糖苷键的断裂形成两个单糖分子的最低反应能垒为288.1kJ/mol,这归因于醚键键级较弱,该基团易发生协同反应,从而降低了质子转移的能垒。上述理论计算结果与纤维素热解过程中寡糖与单糖脱水反应相似的现象相符[9]。

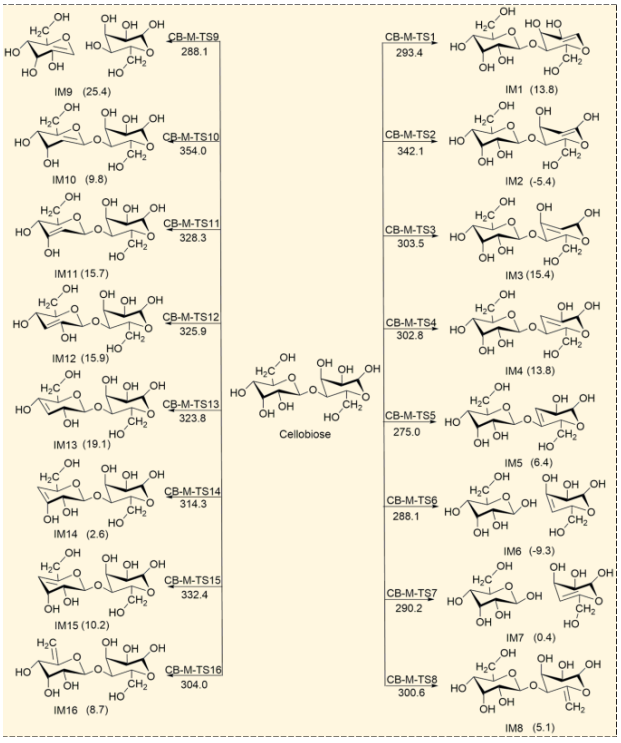


图6　纤维二糖(Cellobiose)Maccoll消除机制脱水路径(活化自由能(在298.15K下)单位为kJ/mol,括号中的值表示298.15K下的反应自由能)

Fig.6　The dehydration pathway of the Maccoll elimination mechanism for cellobiose (Cellobiose) (the activation free energy (at 298.15K) is expressed in kJ/mol, the values in parentheses represent the free energy of the reaction at 298.15K)

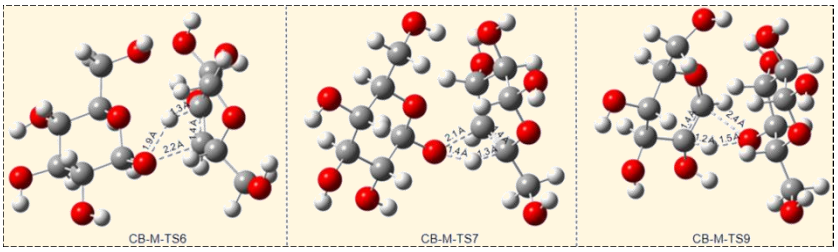


图7 过渡态CB-M-TS6、CB-M-TS7、CB-M-TS9

Fig.7 Transition states CB-M-TS6, CB-M-TS7, CB-M-TS9

在图6中，经过过渡态CB-M-TS6的反应路径生成的中间体产物包含了β-D-吡喃葡萄糖单糖和3,4-脱水-β-D-吡喃葡萄糖，其中的β-D-吡喃葡萄糖单糖通过同分异构化形成α-D-吡喃葡萄糖（α-D-GP），再进一步脱水得到的左旋葡聚糖（LG）（图8），活化自由能为298.4kJ/mol，是纤维素热解最重要的产物之一[10-11,45]。Easton等[9]通过实验和理论计算证实纤维二糖在快速热解中可通过Maccoll消除生成脱水糖，与本研究的结果规律高度近似。

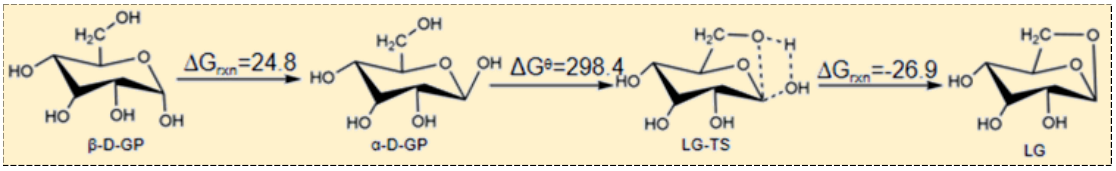


图8 左旋葡聚糖（LG）的形成路径（活化自由能（ΔG^{θ}，在298.15K下）单位为kJ/mol，在298.15K下的反应自由能（ΔG_{rxn}））

Fig.8 The formation pathway of levoglucosan (LG) (the activation free energy (ΔG^{θ}, at 298.15K) is in units of kJ/mol, and the reaction free energy at 298.15K (ΔG_{rxn}))

2.3 Pinacol环收缩脱水反应

Pinacol环收缩脱水是纤维素脱水反应中另一种重要的脱水方式，此脱水反应形式因与Pinacol重排反应相似而被称为“Pinacol环收缩脱水”[9]。关于脱离的水分子中H原子的来源，Maccoll消除脱水涉及的是碳氢键C-H的断裂，而Pinacol环收缩脱水涉及的是羟基的氧氢键O-H断裂[9]。图9列出了Pinacol环收缩脱水反应的六种可能脱水路径的过渡态结构和反应能垒，能垒在307-334 kJ/mol范围内，其NBO电荷如图F5。在经过过渡态GP-P-TS2的反应路径，β-D-吡喃葡萄糖环上的C(2)-OH键与碳C(1)羟基的O-H键断裂，H原子转移到羟基氧原子上形成一个水分子，碳C(1)与环上氧原子断开，碳C(2)与环氧原子相连且形成C(1)=O羰基，实现吡喃环向呋喃环的转变，得到一个呋喃环中间体产物（GP-P-IM2）。此反应路径能垒（307.8 kJ/mol）为Pinacol环收缩脱水反应的最低能垒，高于Maccoll消除反应路径的最低能垒，表明Maccoll消除是β-D-吡喃葡萄糖脱水的主要反应方式。β-D-吡喃葡萄糖的Pinacol环收缩脱水反应是生成5-HMF等呋喃类产物的重要途径[12,17,40]。经过过渡态GP-P-TS1和GP-P-TS2的反应路径所形成的中间体产物都能进一步反应生成5-HMF，但由于反应能垒的影响，生成5-HMF的主要呋喃环反应物为Pinacol环收缩脱水的GP-P-IM2中间体产物2,5-脱水-D-甘露糖（2,5-An-DM）。2,5-An-DM先进行碳C(4)与碳C(5)间的Maccoll消除脱水反应得到一个中间体，再进行碳C(3)与碳C(2)间的Maccoll消除脱水反应，最终生成5-HMF（图10）。

2.4 碱金属离子的催化作用

碱金属作为生物质中典型的无机组分，其离子形态对纤维素的脱水反应具有催化效应。Wang等[28]在关于碱金属离子催化效应的综述中指出，金属离子的催化活性与其配位能力密切相关。因此本节全面探究四种典型碱金属离子（K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}）在β-D-吡喃葡萄糖中的各种配位构型及其结合能，并将结合能最低的螯合物作为反应物，系统探究各种离子对葡萄糖不同位点脱水的催化作用，旨在阐明碱金属离子催化脱水的规律。

2.4.1 碱金属离子与β-D-吡喃葡萄糖的配位模式

如图11所示，单金属离子与β-D-吡喃葡萄糖存在三种配位模式：三配位、两配位和一配位，其中，三配位构型因其能量最低被认为是结构最稳定的螯合物。计算结果显示，四种碱金属离子分别与底物

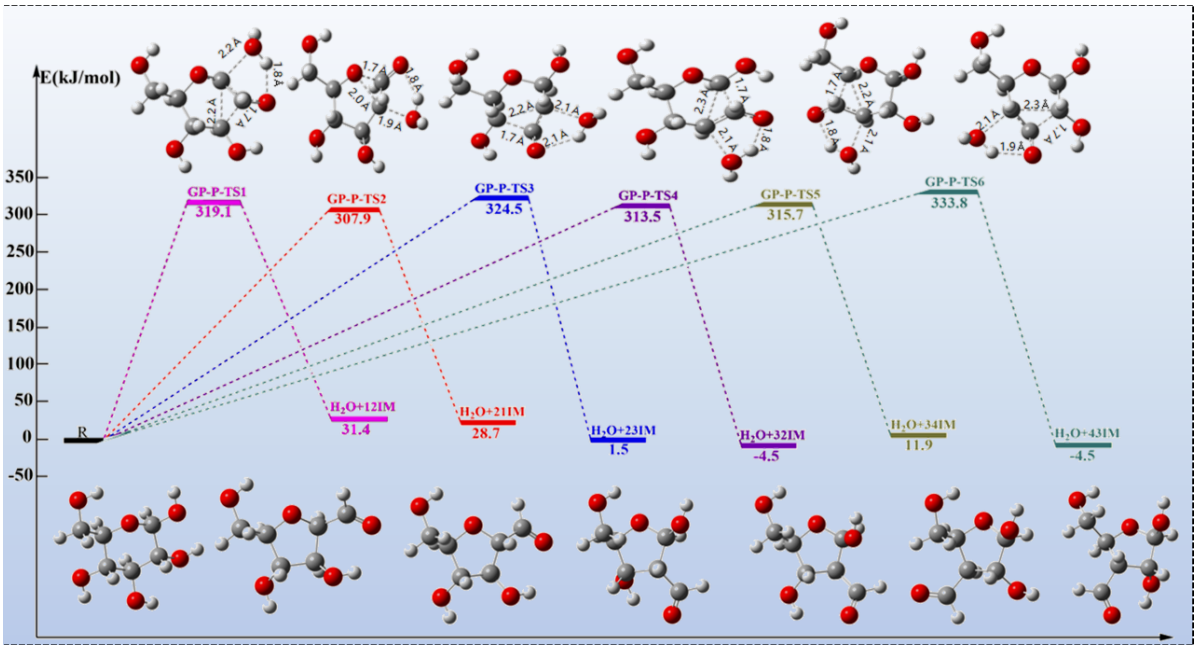


图9　β-D-吡喃葡萄糖Pinacol环收缩脱水能垒图(活化自由能(在298.15K下)单位为kJ/mol)

Fig.9　Energy barrier diagram for the Pinacol ring contraction and dehydration of β-D-glucopyranose(the activation free energy (at 298.15K) is expressed in kJ/mol)

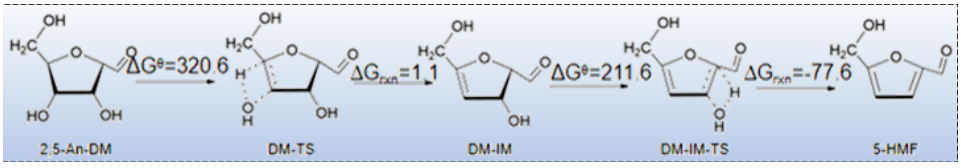


图10　5-羟基糠醛(5-HMF)的形成路径(活化自由能(ΔG^{θ},在298.15K下)单位为kJ/mol,在298.15K下的反应自由能(ΔG_{rxn}))

Fig.10　The formation pathway of 5-hydroxyfurfural (5-HMF) (the activation free energy (ΔG^{θ}, in 298.15K) is in units of kJ/mol, and the reaction free energy (ΔG_{rxn}) at 298.15K)

配位的最低结合能分别为:-119.6 kJ/mol(K^+)、-165.2 kJ/mol(Na^+)、-539.2 kJ/mol(Ca^{2+})和-762.5 kJ/mol(Mg^{2+})。结合能的显著差异以及NBO电荷(附录图F2)的差异揭示了金属离子与糖分子之间相互作用强度的不同:Mg^{2+}由于离子半径较小、电荷密度较高,从而表现出最强的配位能力,Ca^{2+}次之,而Na^+和K^+的配位能力相对较弱[28,43]。进一步分析表明,尽管二价离子(Ca^{2+}、Mg^{2+})电荷密度高,对糖环的活化作用更强,但同时也可能过度稳定反应物,从而抑制后续反应的动力学过程[28],这与Chen等[27]在研究K_2CO_3催化纤维素热解时观察到的配位活化现象一致。Na^+、K^+虽然同为单价离子,但Na^+的离子半径小于K^+,且电荷密度高于钾离子,这可以产生更强的局部电场,增强葡萄糖分子的极化,促进羟基解离和异构化,并且有助于稳定过渡态,从而提升催化活性,因此Na^+在脱水催化效果上优于K^+。

在单金属离子的配位模式下,我们构建了以单金属离子的最佳配位构型为基础,构建双金属离子与β-D-吡喃葡萄糖的配位模式如图12所示,其NBO电荷如图F3所示。计算结果显示,双碱金属离子分别与底物配位的最低结合能分别为:-23.8 kJ/mol(K^+-Na^+)、-25.0 kJ/mol(Na^+-K^+)、-162.6 kJ/mol(Ca^{2+}-Mg^{2+})和-197.5 kJ/mol(Mg^{2+}-Ca^{2+})。

2.4.2　单金属离子对Maccoll消除反应/Pinacol环收缩反应的催化作用　β-D-吡喃葡萄糖结合金属离子后的Maccoll消除反应路径示例如图13所示,各路径的详细反应能垒参数见表1,各路径过渡态NBO电荷如图F6到图F13。分析表明,碱金属的引入改变了β-D-吡喃葡萄糖各原子的电荷,以此改变了反应的能垒。以反应路径M^{n+}-M-P1为例,在K^+催化下,反应路径M^{n+}-M-P1的活化自由能从无催化的297.1kJ/mol降至277.5 kJ/mol,降幅19.6 kJ/mol。在Na^+的催化下路径M^{n+}-M-P1的活化自由能降至261.9kJ/mol,降幅为35.2 kJ/mol。统计结果显

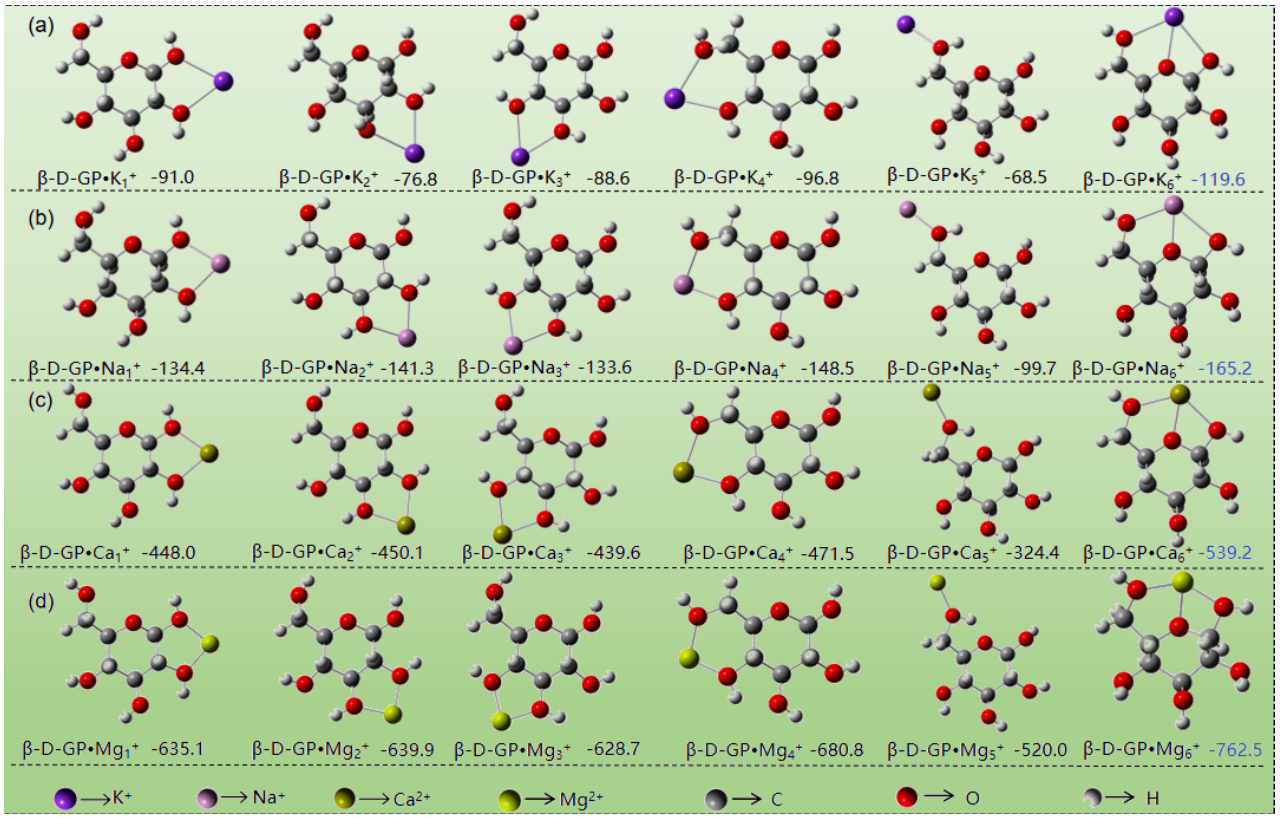


图11 β-D-吡喃葡萄糖与金属离子K^+(a)、Na^+(b)、Ca^{2+}(c)、Mg^{2+}(d)的各种结合构型及其结合能

Fig.11 Various binding configurations and binding energies of β-D-glucopyranose with metal ions K^+ (a), Na^+ (b), Ca^{2+} (c), and Mg^{2+} (d)

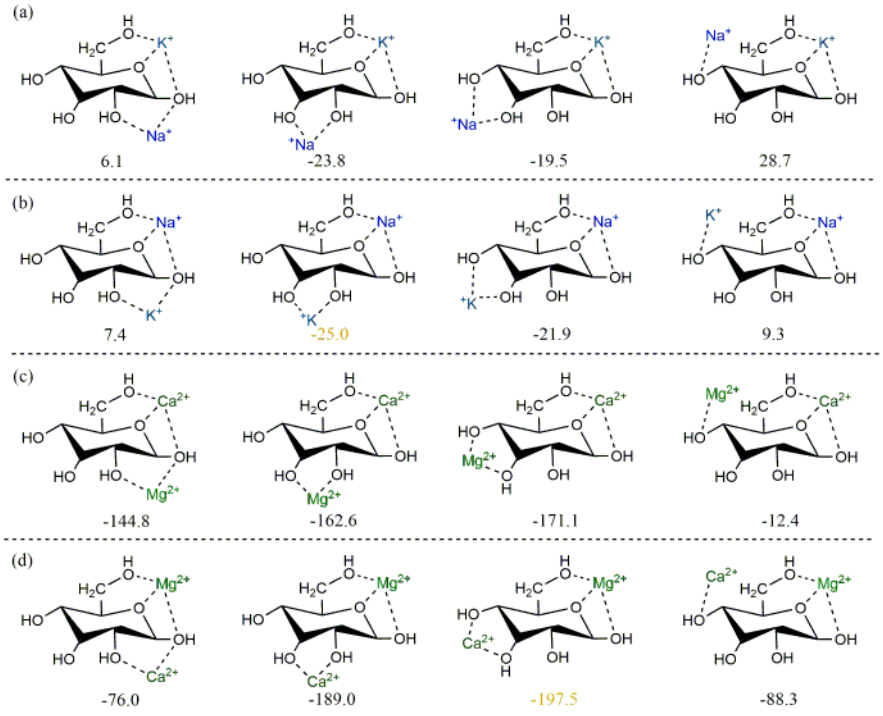


图12 β-D-吡喃葡萄糖与双金属离子K^+-Na^+(a)、Na^+-K^+(b)、Ca^{2+}-Mg^{2+}(c)、Mg^{2+}-Ca^{2+}(d)的各种结合构型及其结合能

Fig.12 Various binding configurations and corresponding binding energies of β-D-glucopyranose with the bimetallic ions K^+ – Na^+ (a), Na^+ – K^+ (b), Ca^{2+} – Mg^{2+} (c), and Mg^{2+} – Ca^{2+} (d)

示，K^+与Na^+仅对反应路径M^{n+}-M-P1、M^{n+}-M-P2、M^{n+}-M-P4和M^{n+}-M-P5这四个路径表现出有效催化活性，且Na^+的催化效果整体优于K^+。相较之下，二价碱土金属离子的催化活性更强：Ca^{2+}催化下反应路径M^{n+}-M-P1的活化自由能降至176.3kJ/mol，降低了120.8 kJ/mol；Mg^{2+}催化下反应路径M^{n+}-M-P1的活化自由能大幅降至123.5 kJ/mol，降低173.6 kJ/mol。综上，各金属离子对脱水反应的催化效果排序为Mg^{2+}> Ca^{2+}> Na^+> K^+，该序与前文中金属离子与糖分子结合能的大小顺序一致。并且Mg^{2+}与Ca^{2+}能实现所有脱水路径的催化全覆盖，而K^+与Na^+仅对部分碳位点表现出明显的催化活性。

上述催化机理可归因于：金属离子与羟基氧配位，增强了氧原子的亲电性，从而促进了氢原子转移；同时，金属阳离子能有效稳定过渡态，降低反应能垒[27]。其中，Mg^{2+}因具有最高的电荷密度，与氧原子的配位最强，对过渡态的稳定作用最显著，因此催化效果最佳[26]；Ca^{2+}次之。K^+和Na^+尽管也能通过配位作用达到催化效果，但由于其电荷密度较低，催化效果略逊于碱土金属[28,46]。本文这一结论与关于Ca和Mg催化木质纤维素热解的研究结果相符，即Mg的催化活性高于Ca[26]，同时也支持了Fan等[46]关于碱土金属在特定路径中可能表现出更高活性的报道。为了解氢键作用，选取K^+、Mg^{2+}络合的单糖引入水分子辅以路径M^{n+}-M-P1进行反应，过渡态如图F1所示。在K^+催化下，原本反应路径M^{n+}-M-P1能垒为277.5 kJ/mol，M^{n+}-M-P1-H_2O脱水能垒为242.3 kJ/mol，降低了35.2 kJ/mol；在Mg^{2+}催化下，原本反应路径M^{n+}-M-P1能垒为123.5 kJ/mol，M^{n+}-M-P1-H_2O脱水能垒为95.3 kJ/mol，降低了28.2 kJ/mol。其原因与2.2.1节中反应路径GP-M-P2-H_2O类似，水分子形成更强的氢键作用，稳定了过渡态结构，二者的共同作用导致活化能降低。

图14展示了金属离子催化的β-D-吡喃葡萄糖发生Pinacol环收缩脱水的反应路径示例，各路径的详细反应能垒参数见表2。与无催化条件下的活化自由能相比，不同金属离子表现出不同位点选择差异，K^+、Na^+仅对碳C(2)位点的反应路径M^{n+}-P-P2表现有效催化作用，而Ca^{2+}、Mg^{2+}则表现出相对更广泛的催化活性，对碳C(1)、碳C(2)位点的反应路径M^{n+}-P-P1和M^{n+}-P-P2均能出现有效催化作用。以反应路径M^{n+}-P-P2为例，无催化时活化自由能为307.9kJ/mol，各离子催化下的活化自由能为：K^+催化时自由能垒下降至244.3kJ/mol（降低63.5kJ/mol），Na^+催化时自由能垒下降至240.4 kJ/mol（降低67.4kJ/mol），Ca^{2+}催化时自由能垒下降至146.7kJ/mol（降低161.1 kJ/mol），Mg^{2+}催化时自由能垒下降至137.9 kJ/mol（降低169.9 kJ/mol）。由此可见，金属离子对Pinacol环收缩反应的催化效果排序为：Mg^{2+}> Ca^{2+} >Na^+>K^+，该序与前文中金属离子对Maccoll消除反应的催化规律完全一致。这进一步证明了Mg^{2+}能通过配位作用稳定脱水过渡态，有效促进环收缩步骤的进行，从而表现出最强的催化活性[26-27]。

综合比较金属离子对两类脱水反应的催化效果可得，金属离子对Pinacol环收缩的催化效率整体略高于对Maccoll消除的催化。这可能归因于Pinacol环收缩路径中形成的中间体更容易被高电荷密度的金属离子稳定[17]。对比各反应路径过渡态的NBO电荷（图F6 - F13）可以发现，能垒较高（或未表现出有效活性）的路径中，脱水氧原子在过渡态下带有比未催化过程高许多的负电荷，表明C-O键在过渡态中极化程度不足，氧原子未能有效接受断裂键上的电子对，这与该路径较高的活化能垒一致。

Mg^{2+}有最优的催化效果可归因于以下几点：离子半径更小、电荷密度更高，并且还能与氧原子形成强而短的配位键，可有效极化反应中心并且降低能垒；Mg^{2+}更易与糖环上的多个氧原子配位形成稳定的螯合结构，并且在整个反应过程中能够保持配位状态，从而持续起到催化作用[28,43]；与Mg^{2+}相比，Ca^{2+}催化效果次之。而K^+和Na^+由于电荷密度较低，对过渡态的稳定作用比较有限。Arora等[43]在研究生物质内固有金属元素的作用时也提到，金属离子的催化作用不仅与结合能有关，还需要考虑不同金属离子在过渡态稳定能力上的差异。

本文得到的催化活性顺序（Mg^{2+}> Ca^{2+}> Na^+> K^+）与Wang等[26]的实验观测结果存在一致性，他们发现Mg对木质纤维素热解的催化作用明显强于Ca。Yang等[30]在研究不同阴离子对K和Na催化效果的影响时也证实，金属离子的本征催化活性与其电子结构联系紧密，这也进一步证明了本文理论计算结果的合理性。

2.4.3 双金属离子对Maccoll消除反应/Pinacol环收缩反应的催化作用 在单金属离子催化的基础上，我们引入了双金属离子催化，探究两个同价离子共同作用对β-D-吡喃葡萄糖两种脱水反应的催化作

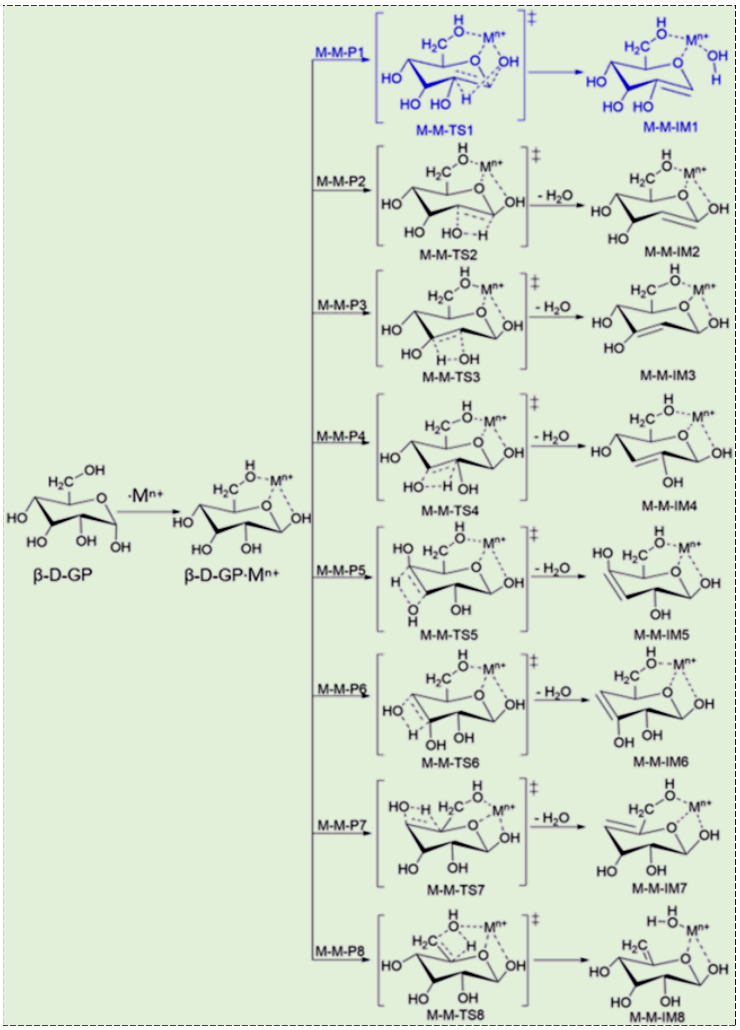


图 13 β-D-吡喃葡萄糖结合金属离子最低结合能的 Maccoll 消除机制脱水路径范例图

Fig.13 Example diagram of the dehydration pathway of the Maccoll elimination mechanism for the lowest binding energy of β-D-glucopyranose in combination with metal ions

用。鉴于两个同价态离子的结合模型，我们选取了结合能最低的 Na^+-K^+构型与 Mg^{2+}-Ca^{2+}构型作为反应物进行探究双金属离子对β-D-吡喃葡萄糖脱水反应的催化作用。

双金属离子对 Maccoll 消除反应的反应路径与单金属离子对 Maccoll 消除反应的反应路径相似，其活化自由能垒如表 3 所示。在 Na^+-K^+构型中，以反应路径 M^{n+}-M^{n+}-M-P1 为例，Na 离子与 K 离子共同作用催化，使反应比无催化时降低了 24.6 kJ/mol，但相较于 Na 离子与 K 离子单独催化时，其能垒的降低处于二者之间，且 Na 离子与 K 离子共同作用的催化效果并未出现路径全催化。相较之下，Mg^{2+}-Ca^{2+}构型在反应路径 M^{n+}-M^{n+}-M-P1 中，其活化能垒为 179.6 kJ/mol，催化降低高达 117.5 kJ/mol，且 Mg^{2+}-Ca^{2+}构型能实现全路径的有效催化作用，这种更为显著且全面的催化效果表明 Mg^{2+}与 Ca^{2+}之间存在强烈的协同效应，能够通过双重 Lewis 酸中心更有效地极化葡萄糖分子中的 C-O 键和 O-H 键，从而使活化能垒降低。但与 Na^+-K^+构型相似，Mg 离子与 Ca 离子共同作用的催化效果并不优于 Mg 离子与 Ca 离子单独作用的催化效果。因此，在 Maccoll 消除反应中，双金属离子的协同催化活性并不完全大于单金属离子的催化活性。

在 Pinacol 环收缩脱水反应中，Na^+-K^+构型与 Mg^{2+}-Ca^{2+}构型的催化效果均能实现路径全覆盖，具体能垒如表 4 所示。在 M^{n+}-M^{n+}-P-P2 路径中，Na^+-K^+共同作用催化使活化能垒从未催化的 307.9 kJ/mol 降低至 294.6 kJ/mol，Mg^{2+}-Ca^{2+}构型催化使活化能垒从未催化的 307.9kJ/mol 降低至 188.7kJ/mol。虽然都实现了催化效果全覆盖，但双金属离子共同

表1 β-D-吡喃葡萄糖有无金属离子催化的最低结合能的Maccoll消除机制脱水能垒表(ΔG$^{\theta}$活化自由能(在298.15K下)单位为kJ/mol)

Table 1 The lowest binding energy barrier for Maccoll elimination mechanism and dehydration catalyzed by β-D-glucopyranose with and without metal ion catalysis (ΔG$^{\theta}$ activation free energy (at 298.15K) is in kJ/mol)

有无金属离子(M^{n+})催化	无催化	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
反应路径 反应能量	ΔG$^{\theta}$	ΔG$^{\theta}$	ΔG$^{\theta}$	ΔG$^{\theta}$	ΔG$^{\theta}$
M^{n+}-M-P1	297.1	277.5	261.9	176.3	123.5
M^{n+}-M-P2	353.6	346.7	341.4	272.1	246.2
M^{n+}-M-P3	325.5	331.3	331.2	332.3	285.0
M^{n+}-M-P4	321.6	306.7	306.0	276.4	244.1
M^{n+}-M-P5	328.7	308.0	307.0	266.1	188.9
M^{n+}-M-P6	314.5	314.8	314.4	288.3	309.1
M^{n+}-M-P7	324.3	329.5	328.5	257.2	245.1
M^{n+}-M-P8	298.5	317.6	310.9	242.2	212.3

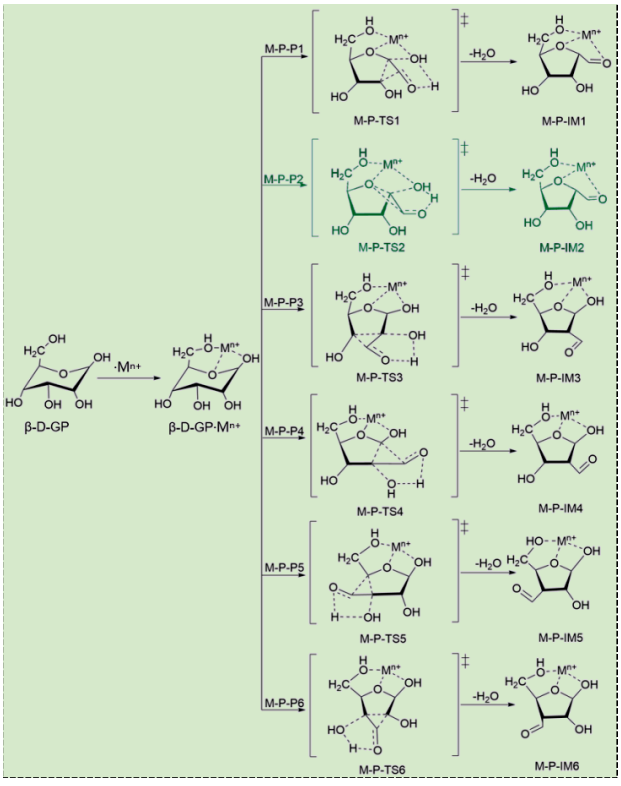


图14 β-D-吡喃葡萄糖结合金属离子最低结合能的Pinacol环收缩脱水路径范例图

Fig.14 Example diagram of the dehydration pathway of the Pinacol ring contraction for the lowest binding energy of β-D-glucopyranose in combination with metal ions

作用的催化活性低于单金属离子的催化活性。

因此,无论是Maccoll消除反应还是Pinacol环收缩脱水反应,双金属离子共同作用的催化活性都不大于单金属离子的催化活性。但是,在两种反应方式中,Mg^{2+}-Ca^{2+}构型的催化效果整体是大于Na^+-K^+构型的,结合NBO电荷分布(图F14-图F17),Na^+和K^+的NBO电荷分别维持在约+0.9的正值,且葡萄糖骨架上的氧原子电荷(如O1, O2等)虽有轻微极化,但变化幅度有限,这说明Na^+和K^+主要通过较弱的静电作用参与反应,难以深度极化C-O键,导致其对反应路径的选择性较强,无法在全路径上有效降低活化能。相比之下,Mg^{2+}和Ca^{2+}的NBO电荷显示其具有更强的电子亲和力,配位氧原子的NBO负电荷增加,这种电荷转移削弱了C-O键的键级,稳定了脱水的过渡态,正是Mg^{2+}-Ca^{2+}双碱土金属体系强烈的Lewis酸活化作用,使得Mg^{2+}-Ca^{2+}体系能够从电子层面协同驱动反应,实现对脱水路径的高效催化。

表2 β-D-吡喃葡萄糖有无金属离子催化的最低结合能的Pinacol环收缩脱水能垒表(ΔG$^{\theta}$活化自由能(在298.15K下)单位为kJ/mol)

Table 2 The lowest binding energy barrier for Pinacol ring contraction and dehydration catalyzed by β-D-glucopyranose with and without metal ion catalysis (ΔG$^{\theta}$ activation free energy (at 298.15K) is in kJ/mol)

有无金属离子(M^{n+})催化	无催化	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
反应路径 反应能量	ΔG$^{\theta}$	ΔG$^{\theta}$	ΔG$^{\theta}$	ΔG$^{\theta}$	ΔG$^{\theta}$
M^{n+}-P-P1	319.1	375.0	377.6	189.4	154.4
M^{n+}-P-P2	307.9	244.3	240.4	146.7	137.9
M^{n+}-P-P3	324.5	352.6	354.4	383.6	366.1
M^{n+}-P-P4	313.5	319.0	325.3	361.2	317.9
M^{n+}-P-P5	315.7	332.0	335.2	342.2	328.4
M^{n+}-P-P6	333.8	348.3	352.3	361.4	366.1

2.4.4 阴离子结合金属离子对Maccoll消除反应/Pinacol环收缩反应的催化作用 鉴于碱金属与碱土金属对糖类脱水的催化作用主要取决于阳离子的Lewis酸配位效应,而阴离子种类会显著调制催化强度,本研究选取氯离子(Cl^-)作为代表性阴离子。在对系统比较不同阴离子(Cl^-、SO_4^{2-}、CO_3^{2-})对木质纤维素热解的影响时发现,氯化物(如KCl、NaCl)的催化强度适中,既能体现阳离子自身的配位与脱氢能力,又可排除碳酸盐等强碱性阴离子引发的深度脱羧与固-固反应干扰,是研究金属阳离子本征效应的理想背景[26,30]。同时DFT计算证实,Cl

表3 β-D-吡喃葡萄糖有无金属离子催化以及双金属离子催化的最低结合能的Maccoll消除机制脱水能垒表(ΔG$^{\theta}$活化自由能(在298.15K下)单位为kJ/mol)

Table 3 The lowest binding energy barrier for Maccoll elimination mechanism and dehydration catalyzed by β-D-glucopyranose with and without metal ion catalysis and with dual metal ion catalysis (ΔG$^{\theta}$ activation free energy (at 298.15K) is in kJ/mol)

有无金属离子(M^{n+}-M^{n+})催化	无催化	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+-K^+	Mg^{2+}-Ca^{2+}
反应路径 反应能量	ΔG^{θ}	ΔG^{θ}	ΔG^{θ}	ΔG^{θ}	ΔG^{θ}	ΔG^{θ}	ΔG^{θ}
M^{n+}-M^{n+}-M-P1	297.1	277.5	261.9	176.3	123.5	272.5	179.6
M^{n+}-M^{n+}-M-P2	353.6	346.7	341.4	272.1	246.2	363.6	263.5
M^{n+}-M^{n+}-M-P3	325.5	331.3	331.2	332.3	285.0	329.8	244.6
M^{n+}-M^{n+}-M-P4	321.6	306.7	306.0	276.4	244.1	331.0	370.0
M^{n+}-M^{n+}-M-P5	328.7	308.0	307.0	266.1	188.9	334.7	222.1
M^{n+}-M^{n+}-M-P6	314.5	314.8	314.4	288.3	309.1	309.2	302.3
M^{n+}-M^{n+}-M-P7	324.3	329.5	328.5	257.2	245.1	314.4	262.1
M^{n+}-M^{n+}-M-P8	298.5	317.6	310.9	242.2	212.3	302.9	259.7

表4 β-D-吡喃葡萄糖有无金属离子催化以及双金属离子催化的最低结合能的Pinacol环收缩脱水能垒表(ΔG$^{\theta}$活化自由能(在298.15K下)单位为kJ/mol)

Table 4 The lowest binding energy barrier for Pinacol ring contraction and dehydration catalyzed by β-D-glucopyranose with and without metal ion catalysis and with dual metal ion catalysis (ΔG$^{\theta}$ activation free energy (at 298.15K) is in kJ/mol)

有无金属离子(M^{n+}-M^{n+})催化	无催化	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+-K^+	Mg^{2+}-Ca^{2+}
反应路径 反应能量	ΔG^{θ}	ΔG^{θ}	ΔG^{θ}	ΔG^{θ}	ΔG^{θ}	ΔG^{θ}	ΔG^{θ}
M^{n+}-M^{n+}-P-P1	319.1	375.0	377.6	189.4	154.4	312.6	284.0
M^{n+}-M^{n+}-P-P2	307.9	244.3	240.4	146.7	137.9	294.6	188.7
M^{n+}-M^{n+}-P-P3	324.5	352.6	354.4	383.6	366.1	277.4	175.8
M^{n+}-M^{n+}-P-P4	313.5	319.0	325.3	361.2	317.9	260.0	117.3
M^{n+}-M^{n+}-P-P5	315.7	332.0	335.2	342.2	328.4	305.1	140.2
M^{n+}-M^{n+}-P-P6	333.8	348.3	352.3	361.4	366.1	280.2	160.5

$^-$在金属-糖复合物中仅通过弱氢键作用,不破坏阳离子第一配位层,能够清晰呈现不同价态金属离子(Mg^{2+}/Ca^{2+} > K^+/Na^+)对糖苷键断裂与脱水过渡态的稳定化序列[43]。此外Cl^-不同于磷酸盐或硫酸盐,不会引入特殊的质子酸机制,能保证β-D-吡喃葡萄糖脱水路径集中于阳离子配位主导的C-O键异裂与消除反应[31,46]。因此,选择氯盐(MCl)作为模型催化剂,可有效剥离阴离子干扰,孤立考察K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}对β-D-吡喃葡萄糖脱水机理的本征影响。Cl^-与金属离子结合β-D-吡喃葡萄糖的构型图以及结合能如图15所示,其NBO电荷如图F3所示。

在Maccoll消除反应中,其反应路径与图13类似,具体活化能垒如表5所示。在路径M^{n+}-Cl^--M-P1中,与无催化时(297.1 kJ/mol)相比,KCl催化使活化能垒降低了12.4 kJ/mol,NaCl催化使活化能垒降低了34.9 kJ/mol,$CaCl^-$催化使活化能垒降低了98.6 kJ/mol,$MgCl^-$催化使活化能垒降低了130.4 kJ/mol。统计结果显示,金属离子Ca^{2+}、Mg^{2+}的催化活性更强,Na^+的催化效果整体优于K^+。综上,各金属离子对脱水反应的催化效果排序为$MgCl^-$> $CaCl^-$> NaCl> KCl,该序与前文中单金属离子催化活性的大小顺序一致。而与单金属离子催化不同的是Cl^-与金属离子结合β-D-吡喃葡萄糖并未做到催化全覆盖,KCl与NaCl仅对反应路径M^{n+}-Cl^--M-P1、M^{n+}-Cl^--M-P4、M^{n+}-Cl^--M-P5和M^{n+}-Cl^--M-P8这四个路径表现出有效催化活性,而$MgCl^-$与$CaCl^-$则对反应路径M^{n+}-Cl^--M-P1、M^{n+}-Cl^--M-P2、M^{n+}-Cl^--M-P4、M^{n+}-Cl^--M-P5和M^{n+}-Cl^--M-P7这些路径表现出有效催化活性。

对于Pinacol环收缩反应,具体活化能垒如表6所示。能垒统计结果显示,Cl^-与K^+、Na^+结合β-D-吡喃葡萄糖进行脱水反应仅部分反应路径能垒降

低，另一部分能垒升高出现了抑制作用；Cl^-与Ca^{2+}、Mg^{2+}结合β-D-吡喃葡萄糖进行脱水反应呈现的几乎都是抑制作用。仅在路径M^{n+}-Cl^--P-P2中实现有效催化，与无催化（307.9 kJ/mol）相比，KCl使活化能垒降低了40.7 kJ/mol，NaCl使活化能垒降低了49 kJ/mol，$CaCl^+$使活化能垒降低了99.8 kJ/mol，$MgCl^+$使活化能垒降低了102.1 kJ/mol。这表明，阴离子的引入会抑制β-D-吡喃葡萄糖的开环反应，这有助于对后续产物分布进行调控。

阴离子的引入对两种不同反应方式显示出不同的作用效果，根据NBO电荷（图F18-图F25），主要归因于Maccoll路径主要涉及Lewis酸极化与消除脱水，对强碳正离子依赖度低；在$MgCl^+$体系中，Mg^{2+}高电荷密度及剩余配位空位强力活化糖苷键，使Maccoll能垒显著降低；在KCl体系中，K^+虽被Cl^-屏蔽导致促进力下降，但该路径仅需键极化即可发生，故能垒相对仍优于无催化条件。而在Pinacol环收缩反应中，需生成碳正离子及双齿螯合过渡态，对金属中心电荷与几何构型有所要求；在$MgCl^+$体系中，其配位阻碍了底物双齿螯合，过渡态失配导致该路径不被促进；同时Mg^{2+}强Lewis酸将反应"拉向"Maccoll消除主通道[44]，Pinacol环收缩反应在动力学上被绕过，因此Cl^-的加入反而提高了反应活化能垒。

2.5 温度对脱水反应的影响

基于过渡态理论[15]，计算了无催化和有金属离子催化时Maccoll消除反应的速率常数随温度的变化，结果如图16所示。在500-1000 K温度范围内，所有反应的速率常数均随温度升高而增加。无催化时，反应速率常数从500 K的1×10^{-10} s^{-1}增加到1000 K的$3.4\times10^{4}s^{-1}$。金属离子存在下，由于活化自由能降低，相同温度下的速率常数显著提高。以1000 K为例，无催化时$k=3.4\times10^{4}s^{-1}$，K^+催化下$k=2.1\times10^{5}s^{-1}$，Na^+催化下$k=1.6\times10^{5}s^{-1}$，Ca^{2+}催化下$k=4.8\times10^{5}s^{-1}$，Mg^{2+}催化下$k=8.9\times10^{5}s^{-1}$。温度对反应速率的影响程度和催化剂的加入有关。在没有催化的情况下，温度从500 K升高到1000 K时，速率常数

表5 β-D-吡喃葡萄糖有无氯离子结合金属离子催化的Maccoll消除机制脱水能垒表（ΔG^θ活化自由能（在298.15K下）单位为kJ/mol）

Table 5 The dehydration energy barrier diagram of the Maccoll elimination mechanism catalyzed by metal ions in the presence or absence of chloride ions for β-D-glucopyranose (ΔG^θ activation free energy (at 298.15K) is in kJ/mol)

有无氯离子结合（M^{n+}-Cl^-）催化	无催化	KCl	NaCl	$CaCl^+$	$MgCl^+$
反应路径 反应能量	ΔG^θ	ΔG^θ	ΔG^θ	ΔG^θ	ΔG^θ
M^{n+}-Cl^--M-P1	297.1	284.7	262.2	198.5	166.7
M^{n+}-Cl^--M-P2	353.6	359.5	352.3	301.9	287.8
M^{n+}-Cl^--M-P3	325.5	331.5	328.8	321.3	302.2
M^{n+}-Cl^--M-P4	321.6	317.6	314.3	284.1	273.7
M^{n+}-Cl^--M-P5	328.7	319.3	316.3	307.4	311.7
M^{n+}-Cl^--M-P6	314.5	314.0	312.1	332.6	296.5
M^{n+}-Cl^--M-P7	324.3	324.9	314.6	301.8	282.4
M^{n+}-Cl^--M-P8	298.5	257.0	252.0	305.3	277.0

表6 β-D-吡喃葡萄糖有无氯离子结合金属离子催化的Pinacol环收缩反应脱水能垒表（ΔG^θ活化自由能（在298.15K下）单位为kJ/mol）

Table 6 The dehydration energy barrier diagram of the pinacol ring contraction reaction catalyzed by metal ions in the presence or absence of chloride ions for β-D-glucopyranose (ΔG^θ activation free energy (at 298.15K) is in kJ/mol)

有无氯离子结合（M^{n+}-Cl^-）催化	无催化	KCl	NaCl	$CaCl^+$	$MgCl^+$
反应路径 反应能量	ΔG^θ	ΔG^θ	ΔG^θ	ΔG^θ	ΔG^θ
M^{n+}-Cl^--P-P1	319.1	332.2	222.2	196.8	408.2
M^{n+}-Cl^--P-P2	307.9	267.2	258.9	208.1	205.8
M^{n+}-Cl^--P-P3	324.5	339.6	336.2	353.9	353.4
M^{n+}-Cl^--P-P4	313.5	303.1	298.3	320.9	327.5
M^{n+}-Cl^--P-P5	315.7	331.0	328.9	325.9	326.2
M^{n+}-Cl^--P-P6	333.8	322.3	318.4	353.1	350.8

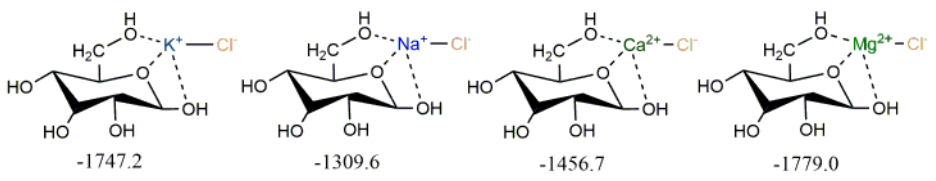


图15 Cl^-与金属离子结合β-D-吡喃葡萄糖的构型及其结合能图

Fig.15 The conformations of β-D-glucopyranose bound to Cl^- and metal ions, along with their binding energies

大约增加14个数量级；在Mg^{2+}催化条件下，相同的温度区间里，速率常数仅增加约13个数量级。这说明催化剂的加入降低了反应对温度的敏感程度，改变反应原有的对温度的依赖性，这使得在较低温度下也能得到相对较高的反应速率[14]。

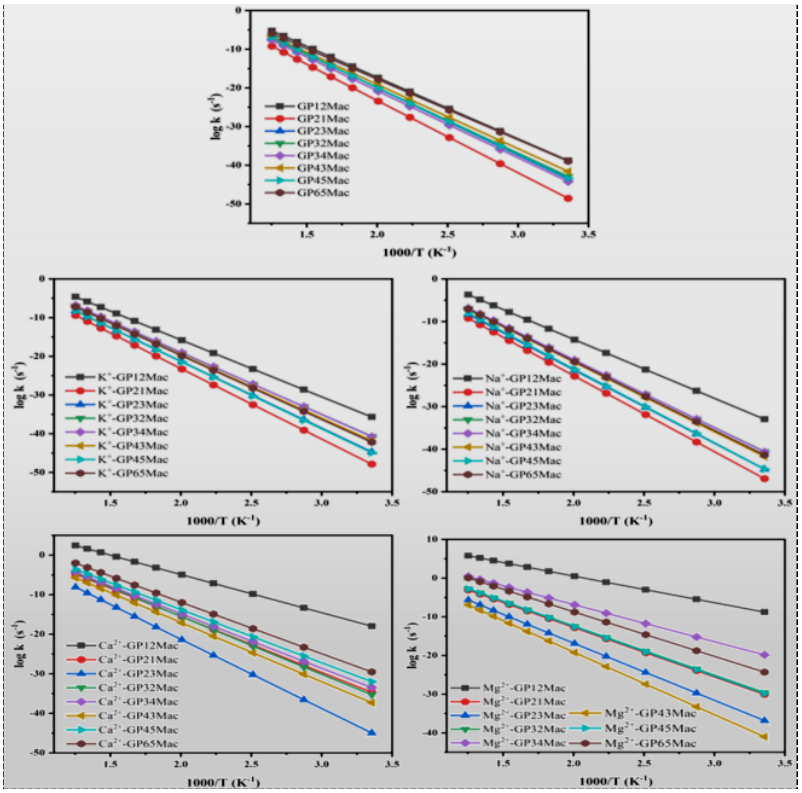


图16 β-D-吡喃葡萄糖Maccoll消除机制脱水无催化与有金属离子催化温度影响图（图中的第一张图的图注GP12Mac意思为β-D-吡喃葡萄糖在碳C(1)-OH与碳C(2)-H进行Maccoll消除反应，对应于图3中的反应路径GP-M-P1）

Fig.16 Temperature-dependent effect of dehydration without catalysis and with metal ion catalysis in the Maccoll elimination mechanism of β-D-glucopyranose (The legend of the first figure in the diagram, GP12Mac, means that β-D-glucopyranose undergoes the Maccoll elimination reaction between carbon C(1)-OH and carbon C(2)-H, corresponding to the reaction path GP-M-P1 in Fig.3)

金属离子（如Mg^{2+}、Ca^{2+}等）的加入，虽然不会改变反应本身的热力学属性，但在调节反应能垒中起到了关键的作用。金属离子依靠配位键的络合作用让反应过渡态保持稳定，有效降低了反应的活化自由能，在相同温度下能明显提高反应速率。这对于实际的生物质热解工艺十分重要，催化热解可以在较低温度下达到较高的转化率，既可以节约能源也便于对副反应进行控制[3,47]。Lu等[47]利用Py-GC/MS实验，探究了热解温度和时间对纤维素快速热解产物的影响，发现温度的确能显著调控产物的分布，这与本文的理论分析结果相似。Patwardhan等[48]在研究葡萄糖类碳水化合物快速热解的产物分布时也指出，加入催化剂能够改变反应的最佳温度区间。

3 结 论

本研究基于密度泛函理论(DFT)，在M062X/6-311+G(d,p)计算水平上系统探究了纤维素模型化合物（纤维二糖和β-D-吡喃葡萄糖）的脱水反应路径及碱金属离子的催化效应，并结合动力学分析阐明了温度对脱水反应的影响，主要结论如下：

（1）β-D-吡喃葡萄糖存在Maccoll消除和Pinacol环收缩两种脱水方式，其中Maccoll消除脱水为热力学优势路径，其最低能垒（297.1 kJ/mol）略低于Pinacol环收缩脱水的最低能垒（307.9 kJ/mol）。对于纤维二糖，其脱水反应主要研究Maccoll消除机制，受糖苷键的协同作用影响，其脱水反应的能垒（275.0kJ/mol）低于β-D-吡喃葡萄糖同一位点的反应能垒。但其他位点的Maccoll消除和Pinacol环收缩两种脱水方式的脱水能垒相差较小，因此在脱水

反应中两种脱水方式存在一定的竞争关系。

(2)四种碱金属离子(K^+、Na^+、Mg^{2+}、Ca^{2+})与羟基氧配位后,降低了脱水反应的活化自由能,催化活性顺序为Mg^{2+}> Ca^{2+}> Na^+> K^+。其中,Mg^{2+}有较高的电荷密度和较强的配位能力,因此催化活性最佳,对Maccoll消除与Pinacol环收缩反应的能垒分别降低了123.5kJ/mol和169.9kJ/mol。金属离子的催化作用主要来源于它们对反应位点的活化,以及对过渡态电荷分布稳定的协同效应。在双金属离子共同催化作用中,Mg^{2+}-Ca^{2+}构型的催化活性比Na^+-K^+构型的催化活性强,且Mg^{2+}-Ca^{2+}构型能做到催化全路径覆盖。在引入阴离子(Cl^-)的反应中,Maccoll消除反应存在部分路径能垒降低,而Pinacol环收缩反应能垒存在升高现象,则Cl^-的引入会抑制葡萄糖环的开环。

(3)温度的升高可以提高脱水反应的速率常数,金属离子的引入降低了反应对温度的敏感性,使得在较低温度下也能得到较高的反应速率。在1000 K条件下,Mg^{2+}催化让速率常数从无催化的$3.4\times10^4 s^{-1}$提高到了$8.9\times10^5 s^{-1}$。

本研究探讨了纤维素脱水反应在分子层面的微观过程以及金属离子的催化机制,明确了温度对脱水反应的影响,为深入理解生物质热解过程、优化热解工艺和开发高效催化剂提供了一定的理论依据。结合本研究揭示的金属催化活性序列,以及秸秆、农林废弃物等原料中的Mg、Ca等含量分布,可探讨通过调控原料灰分中的Mg、Ca比例来降低糖苷键断裂能垒,定向提升脱水生成LG和5-HMF的路径优势,实现从分子机制到实际工业热解的关联优化。后续可进一步深入探讨多元不同价态混合金属离子的协同催化作用、多种不同阴离子对反应的影响以及实际生物质体系中多组分的相互影响。

参考文献

[1] 黄金保, 刘朝, 魏顺安, 等. 丙三醇脱水反应机理的密度泛函理论研究[J]. 化学学报, 2010, **68**(11): 1043-1049.

[2] Evans R J, Milne T A. Molecular characterization of the pyrolysis of biomass[J]. Energy & Fuels, 1987, **1**(2): 123-137.

[3] Wang S R, Dai G X, Yang H P, et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review[J]. Progress in Energy and Combustion Science,2017, **62**: 33-86.

[4] Duan J R, Hu H W, Ji J. Pyrolysis mechanism of β-d-glucopyranose as a model compound of cellulose: a joint experimental and theoretical investigation[J]. Energy, 2023, **282**: 128245.

[5] Lu Q, Hu B, Zhang Z X, et al. Mechanism of cellulose fast pyrolysis: The role of characteristic chain ends and dehydrated units[J]. Combustion and Flame, 2018, **198**: 267-277.

[6] Zhu L L, Zhong Z P. Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on biomass pyrolysis kinetics[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2020, **37**(10): 1660-1668.

[7] Huang J B, Liu C, Wei S N, et al. Density functional theory studies on pyrolysis mechanism of β-d-glucopyranose[J]. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2010, **958**(1/2/3): 64-70.

[8] Zhang Y Y, Liu C, Chen X. Unveiling the initial pyrolytic mechanisms of cellulose by DFT study[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, **113**: 621-629.

[9] Easton M W, Nash J J, Kenttämaa H I. Dehydration pathways for glucose and cellobiose during fast pyrolysis[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2018, **122**(41): 8071-8085.

[10] Zhang X L, Li J, Yang W H, et al. Formation mechanism of levoglucosan and formaldehyde during cellulose pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 2011, **25**(8): 3739-3746.

[11] Zhang X L, Yang W H, Dong C Q. Levoglucosan formation mechanisms during cellulose pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, **104**: 19-27.

[12] Hu B, Lu Q, Jiang X Y, et al. Pyrolysis mechanism of glucose and mannose: The formation of 5-hydroxymethyl furfural and furfural [J]. Journal of Energy Chemistry, 2018, **27**(2): 486-501.

[13] Hu B, Lu Q, Jiang X Y, et al. Insight into the formation of anhydrosugars in glucose pyrolysis: a joint computational and experimental investigation[J]. Energy & Fuels, 2017, **31**(8): 8291-8299.

[14] Zhang M H, Geng Z F, Yu Y Z. Density functional theory (DFT) study on the dehydration of cellulose[J]. Energy & Fuels, 2011, **25** (6): 2664-2670.

[15] Seshadri V, Westmoreland P R. Concerted reactions and mechanism of glucose pyrolysis and implications for cellulose kinetics[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2012, **116**(49): 11997-12013.

[16] Zhang Y Y, Liu C, Xie H. Mechanism studies on β-d-glucopyranose pyrolysis by density functional theory methods[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, **105**: 23-34.

[17] Mayes H B, Nolte M W, Beckham G T, et al. The alpha - bet(a) of glucose pyrolysis: computational and experimental investigations of 5-hydroxymethylfurfural and levoglucosan formation reveal implications for cellulose pyrolysis[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, **2**(6): 1461-1473.

[18] Zhang X L, Yang W H, Blasiak W. Kinetics study on thermal dissociation of levoglucosan during cellulose pyrolysis[J]. Fuel, 2013, **109**: 476-483.

[19] Bai X L, Johnston P, Sadula S, et al. Role of levoglucosan physiochemistry in cellulose pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, **99**: 58-65.

[20] Leng E W, Yang L, Wang T T, et al. Mechanistic study on levoglucosan condensation and decomposition in the condensed phase during cellulose pyrolysis[J]. Fuel, 2024, **358**: 130109.

[21] Shaw A, Zhang X L, Kabalan L, et al. Mechanistic and kinetic investigation on maximizing the formation of levoglucosan from cellulose during biomass pyrolysis[J]. Fuel, 2021, **286**: 119444.

[22] Banyasz J L, Li S, Lyons-Hart J L, et al. Cellulose pyrolysis: the kinetics of hydroxyacetaldehyde evolution[J]. Journal of Analytical

and Applied Pyrolysis, 2001, **57**(2): 223−248.

[23] Saddawi A, Jones J M, Williams A. Influence of alkali metals on the kinetics of the thermal decomposition of biomass[J]. Fuel Processing Technology, 2012, **104**: 189−197.

[24] Jones J M, Darvell L I, Bridgeman T G, et al. An investigation of the thermal and catalytic behaviour of potassium in biomass combustion[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2007, **31**(2): 1955−1963.

[25] Banks S W, Nowakowski D J, Bridgwater A V. Impact of potassium and phosphorus in biomass on the properties of fast pyrolysis bio−oil[J]. Energy & Fuels, 2016, **30**(10): 8009−8018.

[26] Wang X H, Wang C, Chen Z Q, et al. Study on the effect mechanism of Ca and Mg with different anion on lignocellulosic biomass pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2024, **177**: 106335.

[27] Chen H P, Tang Z Y, Liu B, et al. The new insight about mechanism of the influence of K_2CO_3 on cellulose pyrolysis[J]. Fuel, 2021, **295**: 120617.

[28] Wang W, Lemaire R, Bensakhria A, et al. Review on the catalytic effects of alkali and alkaline earth metals (AAEMs) including sodium, potassium, calcium and magnesium on the pyrolysis of lignocellulosic biomass and on the co−pyrolysis of coal with biomass[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2022, **163**: 105479.

[29] Ma L Q, Syed−Hassan S S A, Zhou J B, et al. Effect of alkali and alkali earth metals on reactions of stable free radicals during biomass pyrolysis: an in−situ EPR study[J]. Fuel Processing Technology, 2023, **250**: 107916.

[30] Yang H P, Chen Z Q, Zhang Y, et al. Catalytic effect of K and Na with different anions on lignocellulosic biomass pyrolysis[J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2024, **18**(12): 141.

[31] Nowakowski D J, Woodbridge C R, Jones J M. Phosphorus catalysis in the pyrolysis behaviour of biomass[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, **83**(2): 197−204.

[32] Cao F, Schwartz T J, McClelland D J, et al. Dehydration of cellulose to levoglucosenone using polar aprotic solvents[J]. Energy & Environmental Science, 2015, **8**(6): 1808−1815.

[33] Hu B, Lu Q, Wu Y T, et al. Catalytic mechanism of sulfuric acid in cellulose pyrolysis: a combined experimental and computational investigation[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, **134**: 183−194.

[34] Kumar R, Strezov V, Kan T, et al. Investigating the effect of mono− and bimetallic/zeolite catalysts on hydrocarbon production during bio−oil upgrading from *Ex situ* pyrolysis of biomass[J]. Energy & Fuels, 2020, **34**(1): 389−400.

[35] Liu H Y, Tang Y T, Ma X Q, et al. Effects of Al_2O_3−based catalysts on bio−oil composition during biomass pyrolysis[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2024, **159**: 105475.

[36] Cai J X, Lin N, Li Y W, et al. Research on the application of catalytic materials in biomass pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2024, **177**: 106321.

[37] Meng S J, Li W P, Li Z F, et al. Recent progress of the transition metal−based catalysts in the catalytic biomass gasification: a mini−review[J]. Fuel, 2023, **353**: 129169.

[38] Lu Q X, Wu K, Zha Z T, et al. A review on potential applications of Fe/Ni/Ca in biomass catalytic reforming to produce hydrogen[J]. Fuel, 2024, **365**: 131158.

[39] Bianasari A A, Khaled M S, Hoang T D, et al. Influence of combined catalysts on the catalytic pyrolysis process of biomass: a systematic literature review[J]. Energy Conversion and Management, 2024, **309**: 118437.

[40] Zhang M H, Geng Z F, Yu Y Z. Density Functional Theory (DFT) study on the pyrolysis of cellulose: The pyran ring breaking mechanism[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2015, **1067**: 13−23.

[41] Zhao L F, Wang Y, Zhu Y, et al. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of decabromobiphenyl: Reaction with reactive radicals and formation chemistry of polybrominated dibenzofurans[J]. Environmental Research, 2024, **263**: 120061.

[42] Assary R S, Curtiss L A. Thermochemistry and reaction barriers for the formation of levoglucosenone from cellobiose[J]. ChemCatChem, 2012, **4**(2): 200−205.

[43] Arora J S, Chew J W, Mushrif S H. Influence of alkali and alkaline−earth metals on the cleavage of glycosidic bond in biomass pyrolysis: a DFT study using cellobiose as a model compound[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2018, **122**(38): 7646−7658.

[44] Mettler M S, Paulsen A D, Vlachos D G, et al. Pyrolytic conversion of cellulose to fuels: levoglucosan deoxygenation via elimination and cyclization within molten biomass[J]. Energy & Environmental Science, 2012, **5**(7): 7864.

[45] Maduskar S, Maliekkal V, Neurock M, et al. On the yield of levoglucosan from cellulose pyrolysis[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, **6**(5): 7017−7025.

[46] Fan H G, Gu J, Wang Y Z, et al. Effect of potassium on the pyrolysis of biomass components: Pyrolysis behaviors, product distribution and kinetic characteristics[J]. Waste Management, 2021, **121**: 255−264.

[47] Lu Q, Yang X C, Dong C Q, et al. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py−GC/MS study[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, **92**(2): 430−438.

[48] Patwardhan P R, Satrio J A, Brown R C, et al. Product distribution from fast pyrolysis of glucose−based carbohydrates[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, **86**(2): 323−330.