

**$\beta$ -О-4'-ДИМЕРИЗАЦИИ КОНИФЕРИЛОВОГО СПИРТА:  
*ab initio* ИЗУЧЕНИЕ**

© 2022 г. В. Е. Петренко<sup>а</sup>, Т. В. Богдан<sup>б,\*</sup>, Е. Г. Одинцова<sup>а</sup>, М. Л. Антипова<sup>а</sup>, В. И. Богдан<sup>б,с</sup>

<sup>а</sup> ФГУБОУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 153045, Иваново, Россия

<sup>б</sup> ФГБОУ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

<sup>с</sup> ФГУБОУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Россия

\*e-mail: chemist2014@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.09.2021 г.

После доработки 14.09.2021 г.

Принята к публикации 16.09.2021 г.

Методом функционала плотности с использованием функционала ВЗLYP в базе 6-31G(*d,p*) оптимизированы структуры двух радикальных форм кониферилового спирта и их димера. Рассчитаны геометрические параметры, энергии взаимодействия и молекулярный электростатический потенциал. Проведен анализ распределений молекулярного электростатического потенциала для радикальных форм и  $\beta$ -О-4'-димера кониферилового спирта. Установлено энергетическое предпочтение образования  $\beta$ -О-4'-связи при радикальной димеризации кониферилового спирта, приводящее в конечном счете к формированию нерегулярного полимера – лигнина.

**Ключевые слова:** кониферильный спирт, радикальные формы кониферилового спирта,  $\beta$ -О-4'-димер кониферилового спирта, молекулярный электростатический потенциал, радикальная димеризация, лигнин

**DOI:** 10.31857/S0044453722030190

**ВВЕДЕНИЕ**

Лигнин – это нерегулярный природный полимер с сильно разветвленной структурой и с высокой молекулярной массой, структурными единицами которого являются гидроксикоричные спирты: кумарильный, кониферильный и синильный. Благодаря своей доступности и обилию активных функциональных групп лигнин рассматривается как идеальное исходное сырье для промышленного производства разнообразных продуктов: фенольных и эпоксидных смол, клеев, полиолефинов, связующих веществ и др., а также для получения биотоплива. Перспективным направлением деполимеризации лигнина и расщепления его на малые молекулы является использование воды в сверхкритическом состоянии [1].

Механизм полимеризации лигнина сложен и до конца не изучен. Монолигнолы вследствие их ферментативного дегидрирования образуют феноксирадикалы, которые соединяются с образованием хинонметидов (ХМ) в качестве промежуточных продуктов, и затем ХМ соединяются между собой [2–4]. Существуют разные модели относительно того, как протекают последующие стадии полимеризации. Предполагается, что ХМ присоединяют воду и образовавшиеся дилигнолы подвергаются ферментативному дегидрированию

с образованием соответствующих радикалов, которые, в свою очередь, соединяются с феноксирадикалами с образованием фенольных трилигнолов и т.д. [4]. Таким образом, эта модель молекулярного роста основана на повторном дегидрировании и последовательном радикально-радикальном присоединении. Второй механизм полимеризации предполагает, что ферментативному дегидрированию подвергаются только монолигнолы. Полимеризация протекает путем последовательного нерадикального присоединения фенолов к ХМ. Согласно третьему механизму – полимер образуется в результате полимеризации ХМ.

Для понимания механизма образования и путей трансформации лигнина важным является изучение димеризации молекул монолигнолов, и при этом наиболее перспективными представляются расчетные методы, поскольку позволяют получить информацию о взаимодействии структурных единиц лигнина на молекулярном уровне. В настоящей работе проведены квантово-химические расчеты и исследовано распределение электронной плотности и молекулярного электростатического потенциала (МЭП) радикальных форм кониферилового спирта (мономерного звена лигнина), а также проанализировано изме-

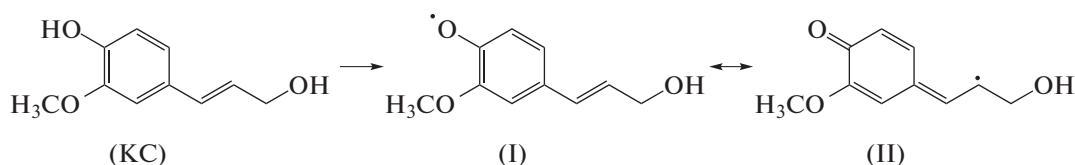


Рис. 1. Молекула кониферилового спирта (КС) и две ее радикальные формы (I и II).

нение МЭП при образовании β-O-4'-димера из радикальных форм.

Данное исследование направлено на понимание механизма полимеризации мономерных звеньев, поскольку позволяет выявить наиболее вероятные сайты, по которым происходит “сшивка” мономеров с последующим образованием полимерной молекулы. Также наши расчеты позволяют выявить наиболее вероятные места атаки молекул растворителя на полимерную молекулу, например, при воздействии сверхкритических флюидов.

#### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Модель молекулы кониферилового спирта и ее радикалов была построена с использованием программы GaussView [5]. Оптимизация структур радикальных форм молекул кониферилового спирта и β-O-4'-димера проводилась в рамках приближения теории функционала плотности с функционалом B3LYP/6-31G(*d,p*) [6–9]. Отсутствие мнимых частот колебаний подтвердило стационарный характер полученных структур. Заряды на атомах получены методом натуральных связевых орбиталей (NBO) [10]. Карта МЭП рассчитана на поверхностях радикалов и димера, определяемых контуром 0,001 au. Все расчеты проводились средствами программного комплекса Gaussian 09 [11], а анализ полученных результатов, молекулярная графика и визуализация – пакетом GaussView 5.0 [12].

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе мы приняли модель полимеризации лигнина, на начальном этапе которой происходит образование радикальных форм в результате дегидрирования молекулы кониферилового спирта (рис. 1), и последующее объединение радикалов в димер.

Радикал I образуется в результате отщепления атома водорода гидроксильной группы фенольного фрагмента. Свободный электрон находится на атоме кислорода. Наблюдается перераспределение электронной плотности вследствие наличия сопряжения между свободным электроном атома кислорода и электронами бензольного

кольца, а также между двойной связью в пропиловом фрагменте и бензольным кольцом.

На рис. 2 представлена карта МЭП для радикала I. МЭП молекулы определяется электронной плотностью и совокупностью стационарных положительных точечных зарядов – ядер, окруженных непрерывным статическим распределением электронов. МЭП показывает размер и форму молекулы, а также положительный, отрицательный и нейтральный электростатический потенциал. Области отрицательных значений МЭП обычно связаны с неподеленной парой электроотрицательных атомов. Поверхность МЭП, имеющая максимальный отрицательный заряд, окрашена в красный цвет и указывает места наиболее вероятной электрофильной атаки. Синий цвет, отвечает наиболее положительно заряженной области молекулы показывает места нуклеофильной атаки. Значения МЭП от отрицательного к положительному изменяются в следующем порядке: красный < оранжевый < желтый < зеленый < синий.

В радикале I наибольший отрицательный заряд сосредоточен на свободном электроном атоме кислорода. Наибольший положительный заряд – на гидроксильном атоме водорода пропилового фрагмента. Также наблюдается обеднение электронной плотности на атомах водорода бензольного кольца и метильной группы. Электронная плотность на атомах углерода бензольного кольца и пропиловой группы распределена равномерно.

Радикал II образуется в результате удаления атома водорода метиленовой группы в пропиловом фрагменте. На рис. 3 приведено распределение МЭП для радикала II. Электрофильные и нуклеофильные центры радикала II распределены примерно также, как и в радикале I: области, имеющие отрицательный потенциал, находятся над атомами кислорода, а области, имеющие положительный потенциал – над атомами водорода. В таблице приведены значения зарядов на атомах кислорода гидроксильных групп радикалов, наблюдается количественное совпадение значений зарядов.

Распределение молекулярного электростатического потенциала при образовании димера из радикалов I и II показано на рис. 4.

В результате образования димера из радикалов I и II (связь β-O-4') на МЭП мы видим увеличе-

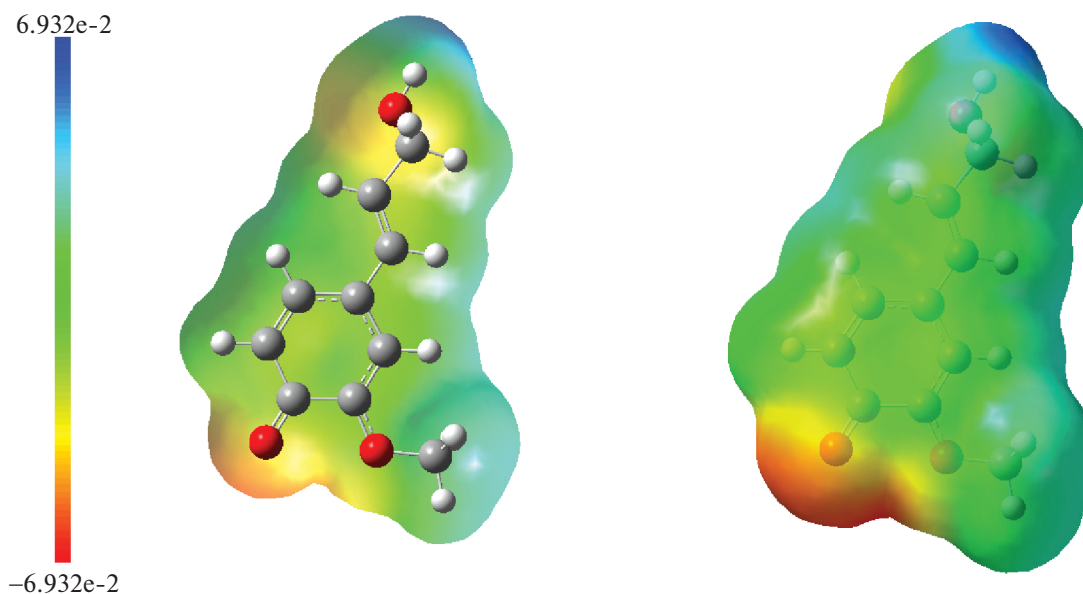


Рис. 2. Карта молекулярного электростатического потенциала для радикала I.

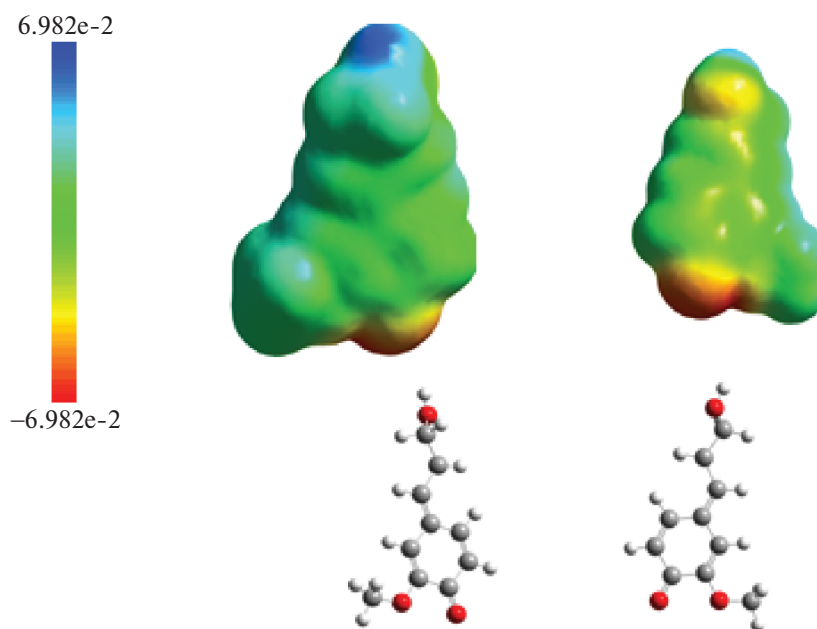


Рис. 3. Карта молекулярного электростатического потенциал для радикала II.

ние электронной плотности бензольного кольца радикала I, о чем свидетельствует увеличение площади окраски в желтый цвет. Кроме того, появляется красная окраска атома кислорода гидроксильной группы пропильного фрагмента, что свидетельствует об увеличении электронной плотности и возрастанию его реакционной способности. В результате реакции гидролиза атом водорода присоединяется к свободному кислороду радикального фрагмента II, что снижает его

реакционную способность (красный цвет на поверхности МЭП для атома кислорода, характерный для радикала II, при переходе в димерную форму меняется на желтый). На увеличение реакционной способности мономерных звеньев при образовании димера также указывает увеличение отрицательного заряда на атомах кислорода гидроксильных групп (см. табл. 1).

Была проведена оценка энергии при образовании связи  $\beta$ -O-4 в димере. Энергия рассчитыва-

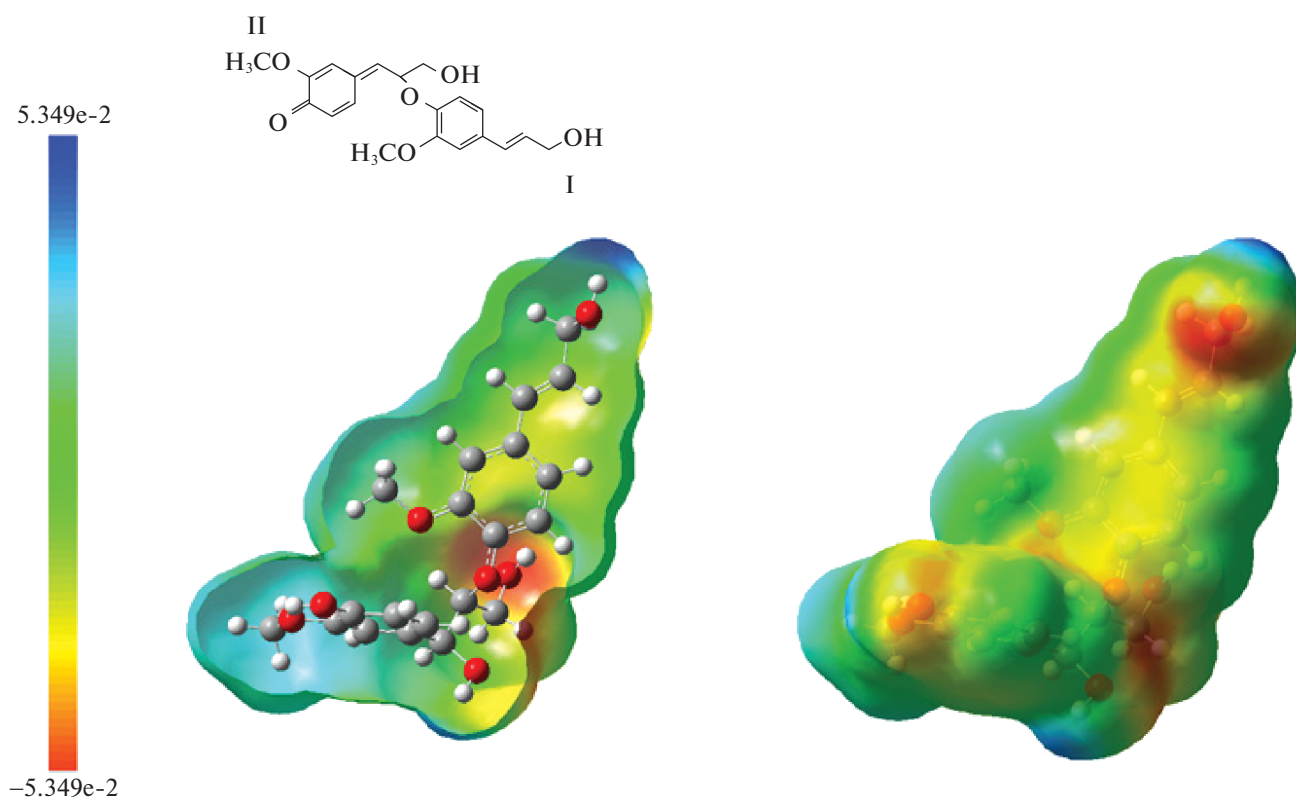


Рис. 4. Карта молекулярного электростатического потенциала для β-O-4'-димера КС из радикалов I и II.

лась по соотношению:  $E = E_D - E_I - E_{II} - E_{H_2O}$ , где  $E_D$  – энергия димера,  $E_I$  – энергия радикала I,  $E_{II}$  – энергия радикала II,  $E_{H_2O}$  – энергия молекулы воды, которая отщепляется при образовании димера. Полученное значение  $E$  составляет  $-51.9$  ккал/моль.

Таким образом, в настоящей работе проведена сравнительная характеристика распределений МЭП для радикальных форм молекулы конифериллового спирта и их димера (β-O-4'). Получено, что в радикальных формах конифериллового спирта наибольшие по модулю отрицательные значения зарядов соответствуют атомам кислорода гидроксильных групп, а наибольшие положительные – атомам водорода метильных и гидрок-

сильных групп. При образовании β-O-4'-димера происходит перераспределение электронной плотности и увеличение электрофильной способности атомов кислорода, что свидетельствует о повышении реакционной способности функциональных групп в димере по сравнению с мономерными радикальными формами. Данный результат свидетельствует в пользу радикального механизма полимеризации конифериллового спирта как каскада реакций с предпочтительным образованием β-O-4'-связей, ведущего к формированию нерегулярного полимера – лигнина.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-29-06072 мк).

Таблица 1. Значения зарядов на атомах кислорода в радикалах I и II и β-O-4'-димере

Расположение атома кислорода	Радикал I	Радикал II	β-O-4'-димер
Гидроксильная группа в пропиловом фрагменте	-0.531	-0.530	-0.552 (I) -0.548 (II)
Гидроксильная группа при бензольном кольце	-0.480	-0.482	-0.551 (I) -0.559 (II)

Примечание. Для β-O-4'-димера указаны заряды на атомах кислорода, относящихся к исходным радикалам I и II.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федяева О.Н., Востриков А.А. Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2012. Т. 7. № 1. С. 64.
2. Чудаков М.И. Успехи химии. 1961. Т. XXX. № 2. С. 184.
3. Freudenberg K. Science. 1965. V. 148. P. 595.
4. Higuchi T. Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components. Academic Press, Orlando. 1985. 696 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-347880-1.X5001-6>

5. *Hratchian H.P., Dennington II R.D., Keith T.A. et al.* GaussView 5 Reference. 2009. 114 p.
6. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648.
7. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. P. 785.
8. *Treutler O., Ahlrichs R.* // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102. P. 346.
9. *Weigend F., Ahlrichs R.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. P. 3297.  
<https://doi.org/10.1039/b508541a>
10. *Weinhold F., Landis C.R.* // *Chem. Educ. Res. Pract.* 2001. V. 2. P. 91.
11. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* Gaussian. Inc. Wallingford CT. 2009. Gaussian 09. Revision A.01.
12. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* // *J. Mol. Graphics.* 1996. V. 14. P. 33.  
[https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)