

[\[PDF全文\]](#)

研究论文

吡啶甲酸铈阳离子催化甲醇羰基化反应机理的理论计算

[吉文欣](#) [刘翔宇](#) [冀永强](#)

(宁夏大学能源化工重点实验室, 宁夏银川 750021)

摘要 采用有效核近似从头算方法, 在 HF/LANL2DZ 水平下用 Berny 优化法, 对吡啶甲酸铈阳离子催化剂催化甲醇羰基化反应中各基元反应的中间体、过渡态和产物的几何结构进行了优化, 过渡态结构通过振动分析进行了确认; 计算了各反应的活化位垒. CH₃OH 与 CO 在吡啶甲酸铈阳离子催化剂的作用下反应分 4 步进行: (1) CH₃I 氧化加成反应; (2) 羰基重排反应; (3) 羰基配位反应; (4) CH₃COI 还原消除反应. 对于各基元反应, CH₃I 氧化加成反应位垒最高 (167.78 kJ/mol), 是整个反应过程的决速步骤; 羰基重排反应和 CH₃COI 还原消除反应的活化位垒分别为 110.67 和 62.94 kJ/mol, 羰基配位反应的位垒为零. 与 [Rh(CO)₂I₂]⁻ 催化剂相比, 吡啶甲酸铈阳离子催化剂具有相同的催化机理, 但后者催化剂上各步反应的位垒较低.

关键词 [反应机理](#); [甲醇](#); [羰基化](#); [乙酸](#); [铈](#); [理论计算](#)