

研究论文

杂双核Rh(I)-Cr配合物催化乙炔氢甲酰化反应机理的密度泛函研究

唐典勇\*, a 胡常伟b

(a乐山师范学院化学与生命科学学院 乐山 614000)

(b四川大学化学学院 成都 610064)

收稿日期 2008-10-7 修回日期 2008-12-15 网络版发布日期 2009-6-28 接受日期 2009-2-4

摘要

用密度泛函B3LYP方法对杂双核(CO)<sub>4</sub>Cr(μ-PH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>RhH(CO)(PH<sub>3</sub>)配合物催化乙炔氢甲酰化反应机理进行了详细研究. 对结合和解离机理所涉及中间体和过渡态的结构进行详细分析, 在此基础上阐明了金属铬的协同性. 计算结果表明解离机理占主导地位. 乙炔氢甲酰化反应的决速步骤为炔烃插入步骤, 在298.15 K和101.325 kPa下的活化自由能为73.72 kJ/mol. 乙炔插入和醛还原消除步骤均在热力学上不可逆. Cr(CO)<sub>4</sub>部分的引入并没有改变乙炔氢甲酰化反应机理. Rh与Cr间的d轨道相互作用在反应过程起重要作用.

关键词

[杂双核Rh\(I\)-Cr配合物](#) [乙炔](#) [氢甲酰化反应](#) [反应机理](#) [密度泛函理论](#)

分类号

DOI:

通讯作者:

唐典勇 [Tangdy2008@163.com](mailto:Tangdy2008@163.com) or [tangdianyong@lsc.edu.cn](mailto:tangdianyong@lsc.edu.cn)

作者个人主页:

唐典勇\*; a 胡常伟b

扩展功能

本文信息

▶ [Supporting info](#)

▶ [PDF](#) (853KB)

▶ [\[HTML全文\]](#) (0KB)

▶ [参考文献\[PDF\]](#)

▶ [参考文献](#)

服务与反馈

▶ [把本文推荐给朋友](#)

▶ [加入我的书架](#)

▶ [加入引用管理器](#)

▶ [引用本文](#)

▶ [Email Alert](#)

相关信息

▶ [本刊中 包含 “](#)

[杂双核Rh\(I\)-Cr配合物” 的相关文章](#)

▶ 本文作者相关文章

· [唐典勇, 胡常伟](#)