

# 精密测量院等阐明电荷分离中间体驱动二甲醚羰基化反应中乙酸甲酯生成的反应机理

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/21079.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

## 精密测量院 等阐明电荷分离中间体 驱动二甲醚羰基化反应中乙酸甲酯生成的反应 机理

。近日，中国科学院精密测量科学与技术创新研究院研究员郑安民团队与波兰雅盖隆大学教授Kinga合作，在丝光分子筛催化二甲醚羰基化反应机理方面取得新进展。该研究采用从头算分子动力学方法与红外二维相关光谱结合的方式，阐明了中间体电荷分离驱动羰基化反应形成乙酸甲酯机制。

丝光分子筛催化二甲醚羰基化制乙酸甲酯是煤制乙醇化工过程中最重要的一步。前人研究普遍认为，丝光分子筛8元环孔道中的布朗斯特酸位点（BAS）是该催化过程的活性位点，且该催化过程的所有反应均应在8元环中进行。然而，当二甲醚作为反应物时，8元环的狭小空间无法有效容纳表面乙酰基与二甲醚反应的过渡态结构，导致过渡态能垒高达249.6 kJ/mol。更重要的是，工业化生产中二甲醚作为进料反应物，浓度大于次级产物甲醇和水，因此MOR分子筛羰基化反应必定存在一种新的反应机理驱动二甲醚直接生成乙酸甲酯。为了解释这一关键科学问题，研究团队采用从头算分子动力学方法（AIMD）与快速扫描红外光谱的二维相关谱（2D COSIR）相结合的方式，阐释了中间体电荷分离驱动羰基化反应形成乙酸甲酯机制。

研究采用从头算分子动力学方法（AIMD）结合增强采样模拟了以表面乙酰基为中间体在MOR分子筛的8元环或12元环中与甲醇或二甲醚反应生成乙酸甲酯的过程。如图1所示，根据反应能垒，12元环中甲醇的反应活性高于二甲醚，而8元环的限域作用能将降低反应能垒到62.0 kJ/mol，这或说明乙酸甲酯可以通过8元环中的表面乙酰基与甲醇反应生成。然而，由于乙酸甲酯产物相对大的分子尺寸，扩散受限难以通过狭小的8元环窗口脱附扩散出来。

进一步，科研人员采用AIMD结合伞形采样方法，探究了以表面乙酰基为中间体的整体反应过程自由能面图。如图2所示，从甲醇吸附到最后乙酸甲酯扩散至12元环孔道，整个反应过程需要跨越最高142.3kJ/mol的能垒。这一能垒高于表面乙酰基生成的决速步能垒128.6 kJ/mol（J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 37, 15440 – 15452），而图1c中表面乙酰基与二甲醚反应的超高能垒更说明了以8元环中生成乙酸甲酯的机理不合理。

基于此，研究设想表面乙酰基的另外两种衍生物（乙烯酮和乙酰基正离子）是否能够作为中间体生成乙酸甲酯？然而，计算结果表明，乙烯酮在8元环中会迅速质子化变成乙酰基正离子，难以

---

扩散出8元环孔道。因此，只有乙酰基正离子能够作为反应中间体与甲醇（或二甲醚）生成乙酸甲酯。为了验证这一想法，研究采用AIMD结合伞形采样方法模拟了乙酰基正离子在有无甲醇或二甲醚共吸附下迁移出8元环孔道动态过程。如图2中右边的反应路径所示，无论是甲醇或二甲醚作为反应物，乙酰基正离子从8元环迁移到12元环反应生成乙酸甲酯比通过表面乙酰基的路径在能量上更加有利。

研究采用原位红外光谱和快速扫描红外光谱的二维相关谱（2D COS IR）验证了上述模拟结论，表面甲氧基/表面乙酰基/乙酸甲酯的信号与8元环中的BAS（3585 $\text{cm}^{-1}$ ）总是呈正相关，而与12元环中的BAS（3615  $\text{cm}^{-1}$ ）和硅羟基（3760~3680  $\text{cm}^{-1}$ ）呈负相关，说明乙酸甲酯的生成仅消耗8元环中的酸位点/表面甲氧基和表面乙酰基，生成的乙酸甲酯将吸附在12元环中的酸位点和硅羟基

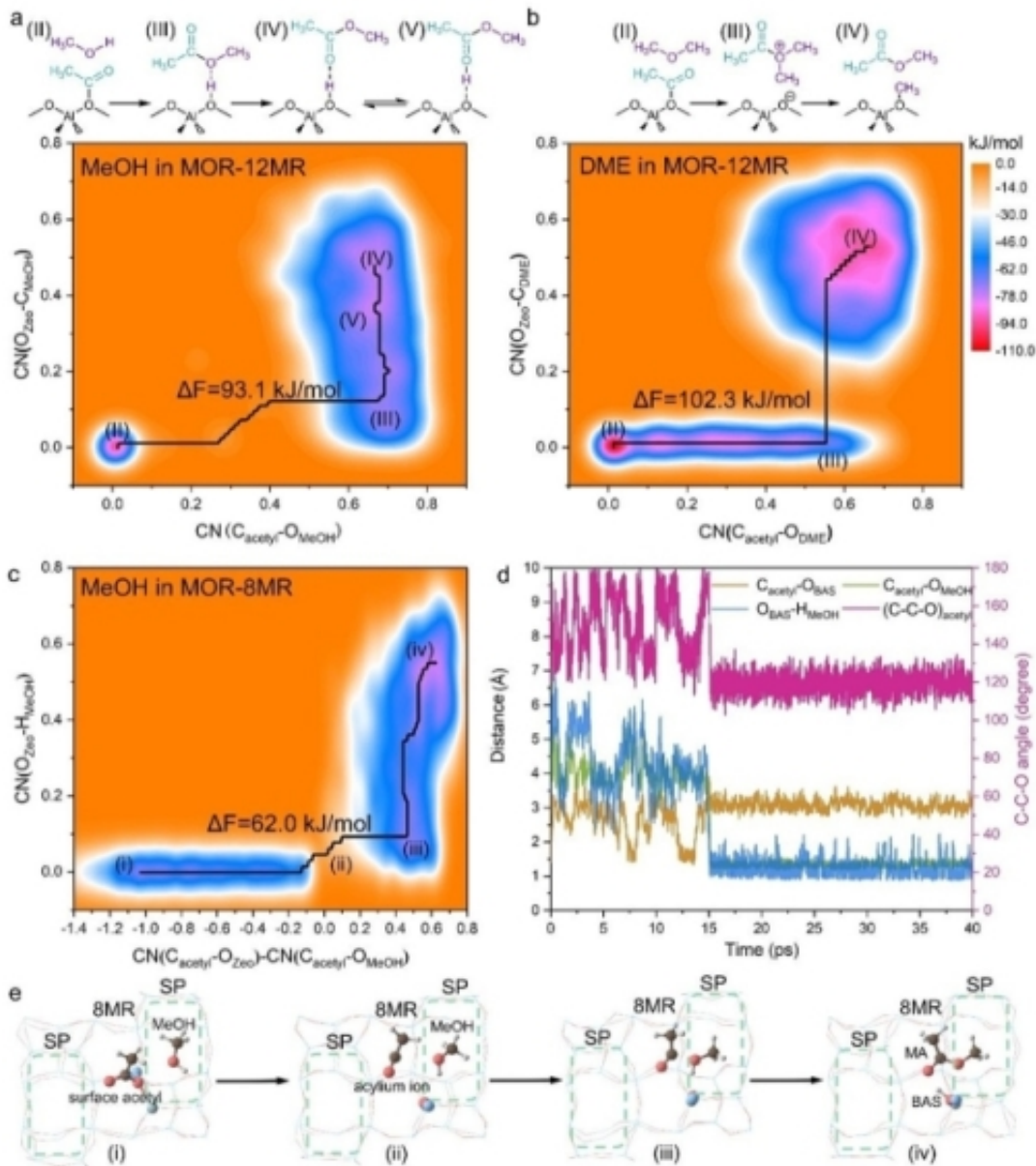
。

结合前期的研究成果，MOR分子筛的不同类型孔道在二甲醚羰基化反应中的作用也逐渐清晰。8元环孔道狭小的空间利于CO局域浓度富集和降低过渡态能量，从而促进CO进攻表面甲氧基生成C-C键；侧口袋是反应物种交换的必要通道，CO和二甲醚通过侧口袋从12元环扩散到8元环，而乙酰基正离子中间体能够通过侧口袋从8元环迁移到12元环；12元环为乙酰基正离子和甲醇/二甲醚反应形成乙酸甲酯产物提供足够大的空间，同时对反应物（CO/二甲醚）和产物（乙酸甲酯）的输运起着积极贡献。

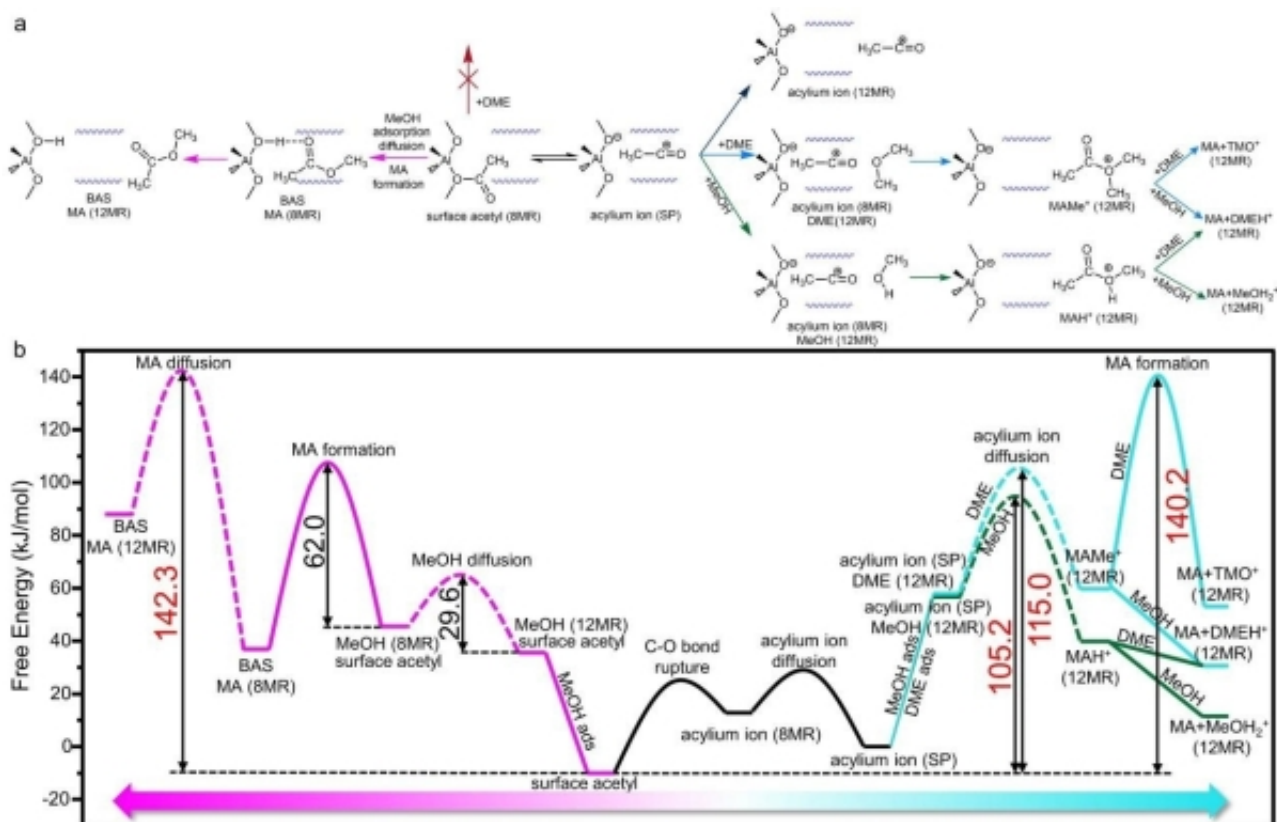
相关研究成果以Charge-separation driven mechanism via acylium ion intermediate migration during catalytic carbonylation in mordenite zeolite

（《丝光分子筛中电荷分离驱动乙酰基正离子迁移的羰基化反应机理》）为题，发表在《自然-通讯》（Nature Communications）上。研究工作得到国家重点研发计划和国家自然科学基金的支持。

[论文链接](#)



MOR分子筛12元环中乙酸甲酯生成的自由能面：(a) 表面乙酰基+甲醇；(b) 表面乙酰基+二甲醚；8元环中表面乙酰基+甲醇生成乙酸甲酯的(c) 自由能面、(d) 关键结构参数演化、(e) 结构快照。



MOR分子筛中表面乙酰基和乙酰基正离子为中间体生成乙酸甲酯的可能反应路径及其完整自由能面

研究团队单位：精密测量科学与技术创新研究院

更多科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发