催 化 学 报
2012 Chinese Journal of Catalysis Vol. 33 No. 4

文章编号: 0253-9837(2012)04-0736-07 DOI: 10.3724/SP.J.1088.2012.11121 研究论文: 736~742

$Cu(phen)Cl_2$ 催化甲醇氧化羰基化合成碳酸二甲酯

杜治平*, 周 彬, 黄丽明, 黄 晨, 吴元欣, 王存文, 孙 炜

绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,
武汉工程大学化工与制药学院, 湖北武汉 430073

摘要: 以 $CuCl_2$ 和邻菲啰啉 (phen) 为原料, 在甲醇和乙醇混合溶剂中制备了 $Cu(phen)Cl_2$, 采用傅里叶红外光谱、热重分析和 H_2 程序升温还原对其进行了表征, 并研究了其在甲醇氧化羰基化合成碳酸二甲酯 (DMC) 反应中的催化性能. 结果表明, $Cu(phen)Cl_2$ 不仅具有较高的热稳定性, 而且因 phen 与 Cu(II) 间的 σ-π 配位作用而具有较高的催化活性. 在催化剂浓度 0.011 mol/L, 反应温度 150 °C, 反应压力 4.0 MPa 和 $p(CO)/p(O_2) = 19$ 的条件下, 生成 DMC 的转化数 (TON) 可达 51.5. 研究还发现, 反应存在诱导期, 且 TON 随温度呈"M"形变化, 据此提出了新的羰氧化反应机理.

关键词: 碳酸二甲酯; 甲醇; 氧化羰基化; 氯化铜; 邻菲啰啉; 配合物

中图分类号: O643 **文献标识码**: A

收稿日期: 2011-11-30. 接受日期: 2012-01-20.

*通讯联系人. 电话/传真: (027)87195671; 电子信箱: dzpxyhry@126.com

基金来源: 国家自然科学基金 (20936003); 湖北省自然科学基金 (2008CDA009); 湖北省教育厅科学技术研究项目 (Q20101511).

Synthesis of Dimethyl Carbonate from Oxidative Carbonylation of Methanol Catalyzed by $Cu(phen)Cl_2$

DU Zhiping*, ZHOU Bin, HUANG Liming, HUANG Chen, WU Yuanxin, WANG Chunwen, SUN Wei

Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor and Green Chemical Technology, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, Hubei, China

Abstract: The copper coordination compound $Cu(phen)Cl_2$ was prepared by the reaction of 1,10-phenanthroline with cupric chloride in the mixed solution of methanol and ethanol and was characterized by infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, and temperature-programmed reduction. Their catalytic performance for the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate (DMC) was investigated. The results showed that $Cu(phen)Cl_2$ had the high thermal stability and exhibited the high catalytic performance due to the effect of the σ-π coordination bond between phen and Cu(II). The turnover number (TON) could reach 51.5 mol of DMC per mol of Cu, under the conditions of reaction temperature 150 °C, total pressure 4.0 MPa, $p(CO)/p(O_2) = 19$ (below the explosion limit of CO) and the catalyst concentration in methanol 0.011 mol/L. It was also found that there was an induction period at the early reaction stage, and the change of TON was the "M" type with the increase of temperature. Further, a novel reaction mechanism was suggested.

Key words: dimethyl carbonate; methanol; oxidative carbonylation; cupric chloride; phenanthroline; complex

Received 30 November 2011. Accepted 20 January 2012.

**Corresponding author. Tel/Fax: +86-27-87195671; E-mail: dzpxyhry@126.com*

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (20936003), the Provincial Natural Science Foundation of Hubei (2008CDA009), and the Educational Commission of Hubei Province of China (Q20101511).

碳酸二甲酯 (DMC) 是一种新型的绿色有机化合物[1,2]. 其分子中含有甲基、甲氧基和羰基, 具有很高的反应活性, 因而可取代剧毒的光气作羰基化剂, 或取代硫酸二甲酯作甲基化剂. DMC 还具有优良

的溶解性能, 能与酸、碱及多数有机溶剂混溶, 可以取代氟氯化碳等作为非毒性溶剂和清洗剂. 另外, DMC 的高含氧量使其可取代甲基叔丁基醚作汽油添加剂.

目前, 合成 DMC 的方法有光气法、酯交换法、甲醇氧化羰基化法、尿素醇解法以及 CO_2 直接法等[3,4]. 其中甲醇氧化羰基化法由于一步合成, 环境友好, 一直是研究的热点. 甲醇氧化羰基化法多使用铜系催化剂, 尤其是 CuCl[5,6]. 但 CuCl 与反应物甲醇、CO 和 O_2 之间形成的气-液-固多相催化体系影响了反应效率, 同时 Cl^-的流失也导致催化剂活性下降及设备的严重腐蚀.

针对上述不足, 人们加入咪唑和席夫碱等配体, 可起到明显的缓蚀作用. 其中咪唑类化合物还可促进 CuCl 的溶解, 甲醇转化率从 6.4% 提高到 23.7%, DMC 选择性从 96.4% 升至 98.3%[7]. 王公应等[8]将 CuCl 分别与含 N, O, P 的配体混合后用于合成 DMC 反应. 研究发现, 在 120~130 °C, 3.0 MPa 的反应条件下, CuCl/联吡啶的活性和选择性最高, 而且对设备的腐蚀速度也较低. 莫婉玲等[7,9]研究了 CuCl 在不同配体 (如 2,2-联吡啶、1,10-菲啰啉-吡啶、α 甲基吡啶等) 作用下的催化活性以及腐蚀性. 结果表明, 1,10-菲啰啉和 CuCl 混合后, 催化活性最高, 其转化数为 15. 为了进一步提高催化剂的活性, Raab 等[10]采用在甲醇中溶解性更好的 $CuCl_2$ 代替 CuCl, 分别与吡啶、咪唑、吡唑等配体混合后用于甲醇羰基化反应, 发现 *N*-甲基咪唑 (NMI) 的加入能大幅度提高 $CuCl_2$ 的催化活性, 转化数可达 27.5, 且可有效抑制氯离子的腐蚀性.

虽然配体的加入提高了 $CuCl_2$ 和 CuCl 的活性, 降低了对设备的腐蚀性, 但由于催化体系不是具有确定结构的配合物, 且反应温度较高, 因此很难确定反应中原位合成的配合物结构和数量, 不利于认识催化反应本质和研究催化剂.

本文以 $CuCl_2$ 为 Cu 源, 以甲醇和乙醇混合液为溶剂, 与配位剂 1,10-菲啰啉 (phen) 进行反应, 制备了具有平面结构的四配位铜配合物 Cu(phen)Cl_2 催化剂, 分析其热稳定性, 考察它在甲醇氧化羰基化合成 DMC 反应中的催化性能, 并探讨可能的催化反应机理.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将 0.02 mol 邻菲啰啉溶入 50 ml 乙醇中, 搅拌 10 min 后, 缓慢滴加到 15 ml 含有 0.02 mol 的 $CuCl_2$ 的甲醇溶液, 再在室温下搅拌 30 min. 静置、溶剂挥发、结晶、过滤、甲醇洗涤后, 于 45 °C 减压干燥 24 h, 即制得淡绿色固体 Cu(phen)Cl_2, 收率为 86.9%. 上述试剂均为 AR, 使用前未经处理.

1.2 催化剂的表征

傅里叶红外光谱 (FT-IR) 分析采用美国 Thermo Electron 公司 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪. 扫描范围 7800~350 cm^{-1}, 仪器分辨率 0.09 cm^{-1}, 扫描次数 64 次, KBr 压片.

热重分析 (TG) 采用美国 TA 公司 Q50 型热重分析仪. 温度范围为室温到 1100 °C, 灵敏度小于 0.1 μg, 红外加热, 真空度 100 Pa.

程序升温还原 (TPR) 采用美国 Micromeritics 公司 Auto Chem II 2920 型化学吸附仪. 在 U 形石英反应管中加入 40~50 mg 催化剂, 于 10%H_2-90%Ar 混合气下, 以 10 °C/min 升至 300 ℃, 采用 TCD 检测耗氢量.

1.3 催化剂的评价

在 250 ml 高压反应釜中加入 50 ml 甲醇和一定量的 Cu(phen)Cl_2, 搅拌下用 O_2 置换釜内空气三次, 然后通入 0.2 MPa 的 O_2 和 3.8 MPa 的 CO (p(CO)/p(O_2) = 19), 电加热维持反应温度, 在不断搅拌的情况下进行反应. 反应完毕后, 冷却降温, 采用日本岛津公司 GC-2014 型气相色谱仪分析产物, 校正归一法定量.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

配合物 Cu(phen)Cl_2 为四配位结构[11,12]. 图 1 为 phen 配体与该配合物的 FT-IR 谱. 由图 1(1) 可以看出, 1644 和 1618 cm^{-1} 处出现 C=N 双键和 C=C 双键的伸缩振动吸收峰; 位于 1561 cm^{-1} 处吸收峰则归属于配体的骨架振动吸收. 当 phen 与 Cu^{2+} 反应形成配合物后, 上述各振动吸收峰分别红移至 1625, 1605 和 1515 cm^{-1}. 这是由于 phen 上两个 N 原子与 Cu^{2+} 形成 σ-π 配键后, 引起 phen 环中键的电子密度

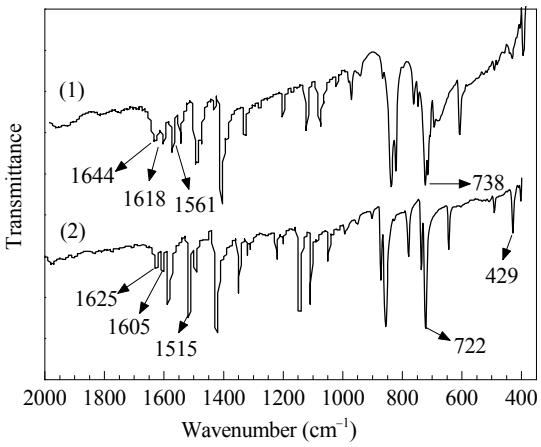


图 1 邻菲罗啉和 Cu(phen)Cl$_2$ 配合物的红外光谱

Fig. 1. FT-IR spectra of 1,10-phenanthroline (1) and the Cu(phen)Cl$_2$ complex (2).

变化所致[13]. 同时, 也使其 C–H 键的面外弯曲振动吸收峰由 738 cm^{-1} 红移至 722 cm^{-1}. 配合物在 429 cm^{-1} 处的吸收峰可归属为 Cu–N 键的伸缩振动. 这进一步说明配体中 N 原子参与了配位 [14].

甲醇氧化羰基化反应温度一般在 110~150 °C. 这要求催化剂应具有较高的热稳定性. 图 2 给出了 Cu(phen)Cl$_2$ 的 TG-DTG 曲线. 可以看出, Cu(phen)Cl$_2$ 在 300 °C 之后开始出现失重. 这表明它在 110~150 °C 范围内比较稳定. Cu(phen)Cl$_2$ 的失重可分为三个阶段: 300~420 °C 的失重为 35.5%, 这可能是 phen 的部分分解所致; 420~720 °C 的失重为 22.0%, 可归属于剩余的 phen 全部分解所致 (两次失重之和接近于 Cu(phen)Cl$_2$ 中 phen 的质量分数 57.1%); 720 °C 以上的失重则可能是 CuCl$_2$ 的分解

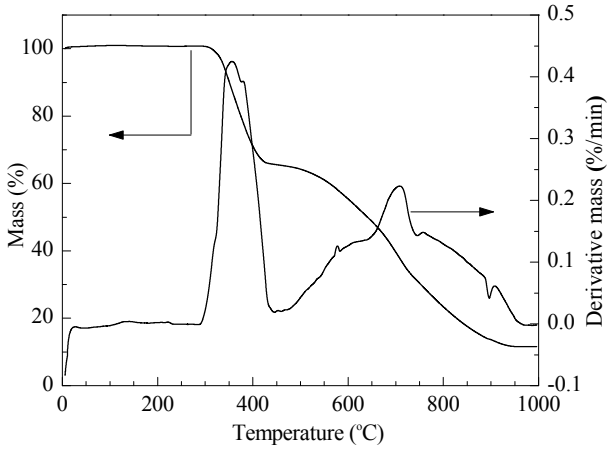


图 2 Cu(phen)Cl$_2$ 的 TG-DTA 曲线

Fig. 2. TG-DTG curves of Cu(phen)Cl$_2$.

所致.

2.2 配合物的活性

表 1 为不同催化剂上甲醇氧化羰基化反应性能. 由表可见, 以 CuCl 为催化剂时, 尽管 DMC 选择性接近 100%, 但因 CuCl 在甲醇中溶解度很低 (0.44 g/100 g) 而在溶液中浓度较低, 活性中心数相对较少, 所以 TON 只有 7.4 mol(DMC)/mol(Cu). CuCl$_2$ 能溶解于甲醇, 以它为催化剂时 TON 为 16.3 mol(DMC)/mol(Cu), 但 DMC 选择性只有 97.4%, 副产物甲缩醛 (DMM) 的选择性为 2.6%; 添加等摩尔量的 phen 后, DMC 选择性略有提高, TON 增加到 22.9 mol(DMC)/mol(Cu), 说明 phen 与 Cu(II) 间的 σ-π 配位作用可提高 CuCl$_2$ 的催化活性. 当以 Cu(phen)Cl$_2$ 为催化剂时, DMC 选择性与等摩尔 CuCl$_2$ 和 phen 所组成混合物上的相当, 但 TON 从 22.9 mol(DMC)/mol(Cu) 增至 39.0 mol(DMC)/mol(Cu), 这表明反应期间仅有部分 CuCl$_2$ 和 phen 反应转化为高活性的配合物 Cu(phen)Cl$_2$.

表 1 不同催化剂上甲醇氧化羰化反应性能

Table 1 Effect of different catalysts on oxidative carbonylation of methanol

Catalyst	X_{MeOH}/%	S_{DMC}/%	S_{DMM}/%	TON	p(CO)/p(O$_2$)
CuCl	9.9	99.9	0	7.4	19
CuCl$_2$	23.2	97.4	2.6	16.3	19
CuCl$_2$ + Phen[a]	31.6	98.0	2.0	22.9	19
Cu(phen)Cl$_2$	54.1	98.3	1.7	39.0	19
$(C_3H_7)_4NBr/CuBr_2$[15]	58.1	93.5	—	23.5	2
CuCl/Phen-PS[7]	78.2	96.4	—	15.0	9
CuCl$_2$ + NMI[10]	55.0	95.0	—	27.5	20

Reaction conditions: methanol 50 ml, c_{Cu} = 0.011 mol/L, 120 °C, 4 MPa, p(CO)/p(O$_2$) = 19, 4 h.

X_{MeOH}—methanol conversion; S—selectivity; DMC—dimethyl carbonate; DMM—dimetoxymethane.

TON (turnover number) = n(DMC)/n(copper ions).

[a]The equimolar mixture of phen and CuCl$_2$ was stirred for 5 min before the reaction started.

与文献报道的 $(C_3H_7)_4NBr/CuBr_2$[15]、CuCl/Phen-PS [7]和 CuCl$_2$+NMI[10]相比, Cu(phen)Cl$_2$ 在较低氧分压下的催化活性更高. 因此, 下文以 Cu(phen)Cl$_2$ 为催化剂, 考察了反应条件对甲醇氧化羰基化反应性能的影响.

2.3 催化剂浓度的影响

图 3 为催化剂浓度对甲醇氧化羰基化合成

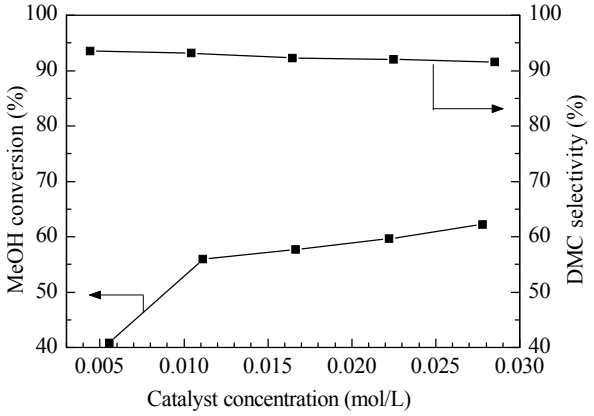


图 3 Cu(phen)Cl_2 催化剂浓度对甲醇氧化羰化反应性能的影响

Fig. 3. Effect of Cu(phen)Cl_2 concentration on the carbonylation of methanol. Reaction conditions: methanol 50 ml, 120 °C, 4 MPa, p(CO)/p(O_2) = 19, 4 h.

DMC 反应性能的影响. 可以看出, 当 Cu(phen)Cl_2 浓度为 0.0055 mol/L 时, 甲醇转化率和 DMC 选择性分别为 40.9% 和 98.8%; 至 0.011 mol/L 时, 由于反应液中活性铜浓度增加, 甲醇转化率升至 55.9%, 但由于铜离子为 Lewis 酸, 能催化 DMC 水解, 且甲醛与甲醇缩合生成 DMM, 所以增加催化剂的浓度也加速了上述反应使得 DMC 选择性降低为 98.3%. 进一步提高催化剂浓度, 甲醇转化率升高幅度较小, 而 DMC 选择性呈下降趋势. 因此, 合适的催化剂浓度为 0.011 mol/L.

2.4 反应时间的影响

图 4 为反应时间对甲醇氧化羰基化反应性能的

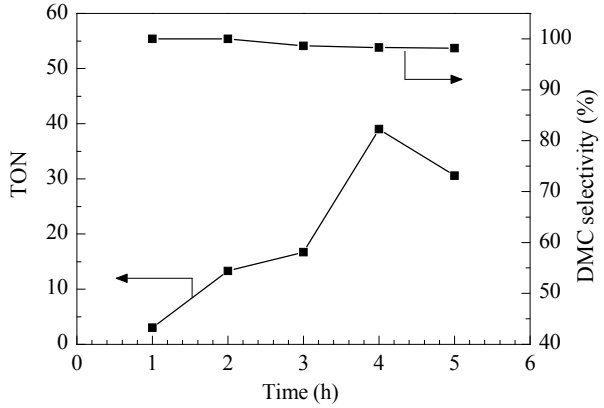


图 4 反应时间对羰化反应的影响

Fig. 4. Effect of the reaction time on the carbonylation. Reaction conditions: methanol 50 ml, C_{Cu} = 0.011 mol/L, 120 °C, 4 MPa, p(CO)/p(O_2) = 19.

影响. 由图可见, 反应 1 h 时, TON 仅为 3.0, 随后迅速增加. 这表明反应前期存在明显的诱导期. 与文献[6]结果一致. 随着反应时间的延长, 诱导期结束, TON 值快速增加, 至 4 h 时急剧增至最大 (达 39.0). 此后随反应时间的进一步延长, 由于副产物水不能及时移出反应体系, 从而使得 DMC 选择性下降, 而 DMM 选择性增加, 同时也加速了其分解, 因此 DMC 的 TON 值开始下降, 至 5 h 时为 30.6 mol(DMC)/mol(Cu).

为了理解诱导期产生的原因, 在铜离子总浓度保持不变, Cu(phen)Cl_2 与 CuCl 的摩尔比为 1:1 的条件下, 探讨了反应时间对合成 DMC 的影响结果见图 5. 可以看出, 反应 1 h 时 TON 值就达 40.4, 至 3 h 时达最大值, 为 52.3. 这表明 CuCl 的加入有利于缩短反应诱导期. 在甲醇氧化羰基化反应中, Cu(II)($COOCH_3$) 物种是合成 DMC 的关键物种, 它是由 Cu(II)(OCH_3) 物种和 Cu(I)(CO) 物种经配体桥联的混价 Cu(I, II) 物种而生成的, 因此反应中 Cu(II) 和 Cu(I) 共存至关重要.

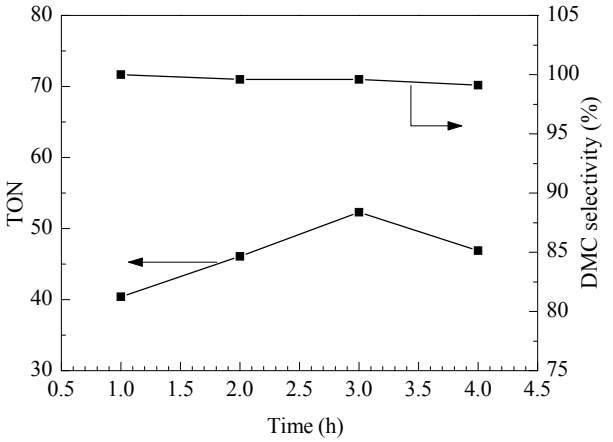


图 5 反应时间对合成 DMC 的影响

Fig. 5. Effect of the reaction time on the synthesis of DMC. Reaction conditions: methanol 50 ml, C_{Cu} = 0.011 mol/L, 120 °C, 4 MPa, p(CO)/p(O_2) = 19, n(Cu^{2+}):n(Cu^{+}) = 1:1.

图 6 为 Cu(phen)Cl_2 的 H_2-TPR 谱. 可以看出, 在 300 °C 以内均未出现还原峰, 说明 Cu(phen)Cl_2 在反应温度下不可能被还原成一价铜配合物. 当 Cu(phen)Cl_2 催化甲醇氧化羰基化反应时, 由于缺少 Cu(I) 物种, Cu(II)($COOCH_3$) 物种不能经配体桥联的混价 Cu(I, II) 物种而生成, 可能来源于 CO 对 Cu(II)(OCH_3) 物种中的 Cu–O 键的直接插入, 而该插

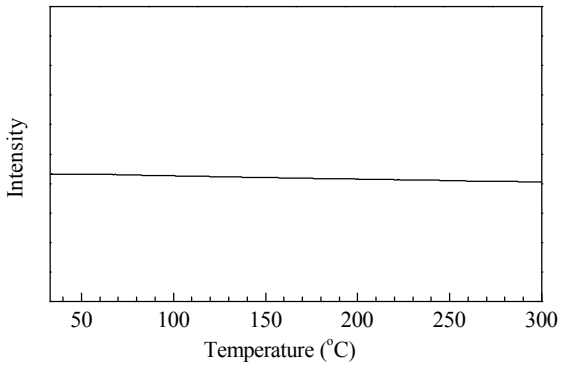


图 6 Cu(phen)Cl_2 的 H_2-TPR 谱

Fig. 6. H_2-TPR profile of Cu(phen)Cl_2.

入反应的速率很低, 因此反应存在诱导期. 当加入 CuCl 后, Cu(II) 和 Cu(I) 的共存有利于 Cu(II)($COOCH_3$) 物种的生成, 所以诱导期缩短, TON 值迅速增加.

2.5 反应温度的影响

甲醇氧化羰基化反应生成 DMC 和 H_2O, 而 DMC 又可水解生成甲醇和 CO_2. 因此, 该过程为连串反应. 同时, 甲醇又能被氧化缩合生成副产物 DMM:

$$2CH_3OH + CO + 1/2O_2 \longrightarrow \underset{\textbf{DMC}}{H_3CO\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}OCH_3} + H_2O \longrightarrow 2CH_3OH + CO_2$$

$$3CH_3OH + 1/2O_2 \longrightarrow \underset{\textbf{DMM}}{CH_2(OCH_3)_2} + 2H_2O$$

所以, 总体上是既有连串反应, 又有平行反应. 一方面通过催化剂的选择可以降低 DMM 选择性和抑制 DMC 的水解; 另一方面, 通过考察温度的影响

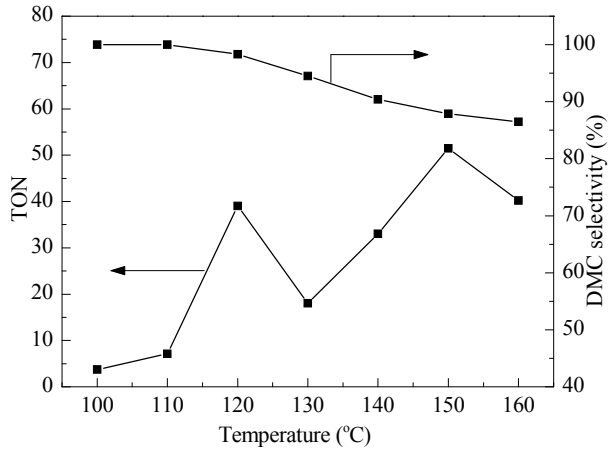


图 7 反应温度对催化反应的影响

Fig. 7. Effect of the reaction temperature on the carbonylation. Reaction conditions: methanol 50 ml, C_{Cu} = 0.011 mol/L, 4 h, 4 MPa, $p(CO)/p(O_2)$ = 19.

可以得出合成 DMC 的适宜反应温度. 图 7 为反应温度对甲醇氧化羰基化反应性能的影响. 由图可见, DMC 选择性随反应温度的升高而单调下降. 这与 DMC 的水解和 DMM 的生成有关. 然而, 令人惊奇的是, TON 随反应温度的升高而出现双峰, 即在 120 和 150 °C 达峰值 (分别为 39.0 和 51.5).

在 100~130 °C 间, 随着温度的升高, DMC 的生成速率比 DMC 的水解和 DMM 的生成速率快, 所以 TON 逐渐增大; 120 °C 时 DMC 的水解和 DMM 的生成速率加快幅度超过 DMC 的生成速率, 所以 TON 开始下降; 当超过 130 °C 后, TON 又增大, 并在 150 °C 时达最大值. 这说明在两个温度区间的反应机理有所差异. 因此, 本文比较了 120 和 150 °C 下反应时间对合成 DMC 的影响, 结果见图 8.

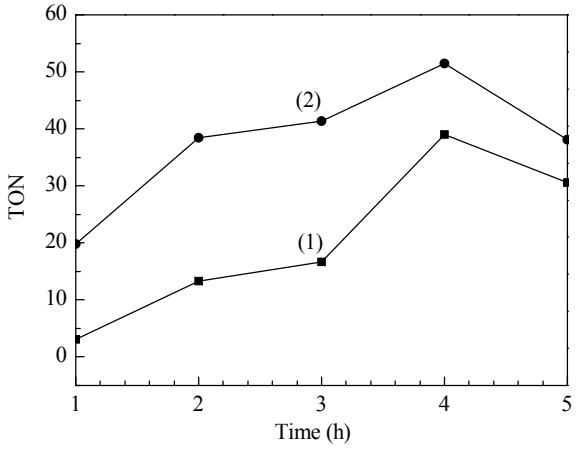


图 8 反应时间对合成 DMC 的影响

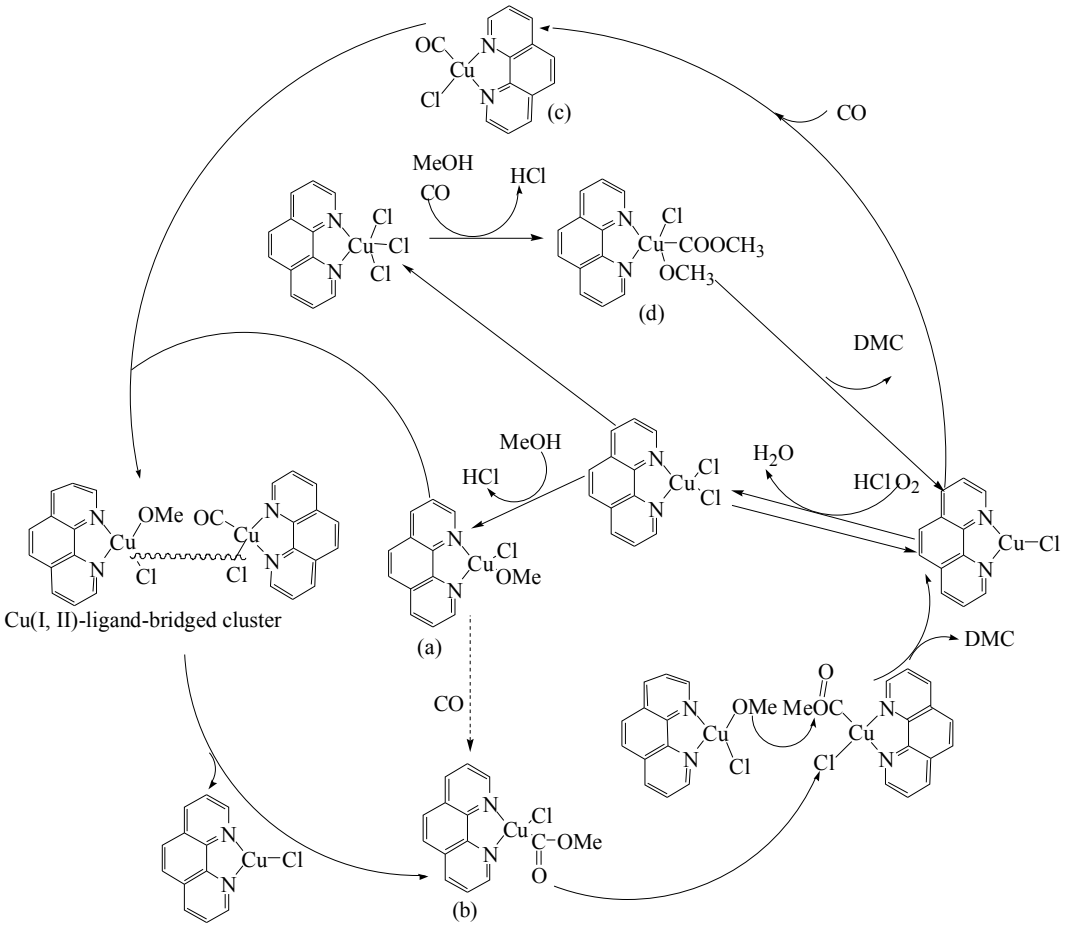
Fig. 8. Effect of the reaction time on the synthesis of DMC. (1) 120 °C; (2) 150 °C. Reaction conditions: V_{MeOH} = 50 ml, C_{Cu} = 0.011 mol/L, p = 4 MPa, $p(CO)/p(O_2)$ = 19.

由图 8 可见, 在 150 °C 反应 1 h 时, TON 既达 19.8, 尽管低于 120 °C 下及 Cu(phen)Cl_2 与 CuCl 的摩尔比为 1:1 条件下 TON(40.4) 值, 但超过在 120 °C 反应 3 h 时的 TON 值 (16.7), 表明反应诱导期消失. 由图 6 可知, Cu(phen)Cl_2 在 150 °C 也不能被还原. King 等[16]报道, 在 Cu(II) 催化 C–H 键偶联反应中, 当有空气或氧存在时, Cu(II) 的含 N 配合物可歧化成 Cu(III) 和 Cu(I) 而起催化作用. 因此, 反应温度超过 130 °C 后, Cu(phen)Cl_2 可能发生歧化反应, 生成 Cu(phen)Cl, 从而促进中间体 Cu(II)($COOCH_3$) 的生成, 加快了 DMC 的生成. 另一方面, 歧化生成

的 Cu(phen)Cl_3 可通过与甲醇和 CO 的还原消除反应直接生成 DMC 和 Cu(phen)Cl, 因而 TON 逐渐增大. 当温度高于 150 °C 时, 由于反应为放热反应, 过高的温度抑制了 DMC 的生成, 同时也加速了 DMC 的水解和 DMM 的生成, 从而导致 TON 降低. 综上可知, 反应适宜在 150 °C 下进行.

2.6 反应机理

根据文献[6,10]提出的甲醇氧化羰基化反应机理, 结合我们所观察到的实验现象, 推断 Cu(phen)Cl_2 催化的反应机理如图式 1 所示.



图式 1 Cu(phen)Cl_2 催化甲醇氧化羰基化可能的反应机理

Scheme 1. Possible reaction mechanism for the oxidative carbonylation of methanol to DMC catalyzed by Cu(phen)Cl_2.

当反应温度低于 130 °C 时, Cu(phen)Cl_2 与 CH_3OH 反应生成中间体 **a**, 然后经 CO 对 Cu–O 键的插入生成中间体 **b**, 后者与另一分子的中间体 **a** 反应生成 DMC 和 Cu(phen)Cl. 生成的 Cu(phen)Cl 一部分经氧化生成 Cu(phen)Cl_2, 然后再与 CH_3OH 反应生成中间体 **a**; 另一部分直接与 CO 配位生成中间体 **c**, 进而与中间体 **a** 经配体桥联的混价 Cu(I, II) 物种生成中间体 **b**, 最后中间体 **b** 和 **a** 反应生成 DMC 和 Cu(phen)Cl, 完成催化循环. 上述机理中, 由于 CO 的插入反应速率很慢, 所以反应存在诱导期; 伴随 Cu(phen)Cl 的生成, 中间体 **b** 可经桥联混价 Cu(I, II) 物种生成, 反应诱导期被破坏, 反应速率加快.

当反应温度高于 130 °C 时, Cu(phen)Cl_2 经歧化生成 Cu(phen)Cl_3 和 Cu(phen)Cl. Cu(phen)Cl_3 与 CO 及甲醇反应生成中间体 **d**, 然后经还原消除生成 DMC 和 Cu(phen)Cl; 生成的 Cu(phen)Cl 即可按低于 130 °C 时机理进行反应, 也可经氧化生成 Cu(phen)Cl_2 后, 再通过歧化、配位和还原消除的机理进行. 由于反应的各步骤都较快, 所以没有出现如图 4 所示的诱导期.

3 结论

以邻菲啰啉为配位体, $CuCl_2$ 为铜源, 在甲醇和

乙醇混合溶剂中制备了配合物 $Cu(phen)Cl_2$, 其具有较高的热稳定性, 在甲醇氧化羰基化合成 DMC 反应中, 当 $Cu(phen)Cl_2$ 浓度为 0.011 mol/L, 反应温度为 150 °C, 反应压力为 4.0 MPa, $p(CO)/p(O_2)$ 为 19 时, TON 可达 51.5. 我们认为, $Cu(phen)Cl_2$ 催化的甲醇氧化羰基化反应的诱导期来源于反应前期 CO 插入 $Cu(II)\text{-}OCH_3$ 键的速率较慢; 高温时 Cu(II) 的歧化是生成 DMC 的 TON 值随温度呈“M”形变化的主要原因.

参 考 文 献

1 Delledonne D, Rivetti F, Romano U. *Appl Catal A*, 2001, **221**: 241

2 孔令丽, 钟顺和, 柳荫. 催化学报 (Kong L L, Zhong Sh H, Liu Y. *Chin J Catal*), 2005, **26**: 917

3 王瑞玉, 李忠, 郑华艳, 谢克昌. 催化学报 (Wang R Y, Li Zh, Zheng H Y, Xie K Ch. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 1068

4 杨洋, 刘晓勤, 刘定华, 姚虎卿. 化工进展 (Yang Y, Liu X Q, Liu D H, Yao H Q. *Chem Ind Eng Progr*), 2006, **25**: 1166

5 Pacheco M A, Marshall C L. *Energy Fuels*, 1997, **11**: 2

6 Romano U, Tesel R, Maurl M M, Rebora P. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1980, **19**: 396

7 Mo W L, Xiong H, Li T, Guo X C, Li G X. *J Mol Catal A*, 2006, **247**: 227

8 Wang G Y, Huang T, Liu M G, Steven S C C. *J Nat Gas Chem*, 2000, **9**: 8

9 Mo W L, Liu H T, Xiong H, Li M, Li G X. *Appl Catal A*, 2007, **333**: 172

10 Raab V, Merz M, Sundermeyer J. *J Mol Catal A*, 2001, **175**: 51

11 Louis B, Detoni C, Carvalho N M F, Duarte C D, Antunes O A C. *Appl Catal A*, 2009, **360**: 218

12 Detoni C, Carvalho N M F, Aranda D A G, Louis B, Antunes O A C. *Appl Catal A*, 2009, **365**: 281

13 Marcotrigino G, Menabue L, Pellacani G C. *Inorg Chim Acta*, 1976, **19**: 133

14 孔祖萍, 郑岳青, 张飚, 金松林, 岳斌. 复旦学报 (自然科学版)(Kong Z P, Zheng Y Q, Zhang B, Jin S L, Yue B. *J Fudan Univ* (*Natur Sci*)), 2003, **42**: 917

15 刘定华, 姜志祥, 刘晓勤, 钟秦. 化工学报 (Liu D H, Jiang Zh X, Liu X Q, Zhong Q. *CIESC J*, 2009, **60**: 1714

16 King A E, Huffman L M, Casitas A, Costas M, Ribas X, Stahl S S. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**: 12068