

非光气法合成碳酸二苯酯研究及工艺进展

马新宾* 王胜平 李振花 刘 戈 许根慧

(天津大学化工学院一碳化学与化工国家重点实验室 天津 300072)

摘 要 讨论了非光气的酯交换法、氧化羰基化法合成碳酸二苯酯的工艺路线和相关催化剂的研究进展。

关键词 碳酸二苯酯 酯交换 氧化羰基化

Progress on Non-phosgene Synthesis of Diphenyl Carbonate

Ma Xinbin, Wang Shengping, Li Zhenhua, Liu Ge, Xu Genhui

(State Key Laboratory of C₁ Chemistry and Technology, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin, 300072)

Abstract Process and catalysts for the synthesis of diphenyl carbonate (DPC) without using phosgene are discussed. They involve transesterification and carbonylation.

Key words Diphenyl carbonate, Transesterification, Carbonylation

碳酸二苯酯(Diphenyl Carbonate,简称 DPC)是一种重要的有机碳酸酯,主要用于塑料工业,制造聚碳酸酯和对羟基苯甲酸甲酯、单异氰酸酯、二异氰酸酯和制备塑料增塑剂,还可用作溶剂和载热体。DPC 低毒、无污染,是一种重要的环保化工产品。特别是近年来,由于聚碳酸酯具有良好的机械、光学和电子性能,在电子电器、机械、航空、交通、光学机械、建筑、农业、纺织、医疗等各行各业都得到了广泛应用,如用于制造高温下使用的电子电器绝缘元件、齿轮等机械零件、钢化玻璃、光学机械部件、医疗手术器皿等,供不应求。聚碳酸酯合成最初是采用光气法,由于光气是剧毒品,曾在第二次世界大战上用作化学武器,所以世界上许多国家开发了以 DPC 和双酚 A 合成聚碳酸酯的非光气法新工艺,从而使得 DPC 的研究与开发也逐步成为人们关注的热点。

生产碳酸二苯酯的传统方法也是光气法^[1],随着对环保要求的增加,70 年代以来,国内外相继开展了非光气法合成 DPC 的新工艺研究,其中主要包括酯交换法合成 DPC 和氧化羰基化法合成 DPC。

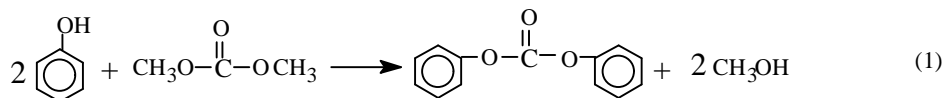
1 酯交换法合成 DPC

1.1 苯酚和碳酸二甲酯酯交换反应合成 DPC

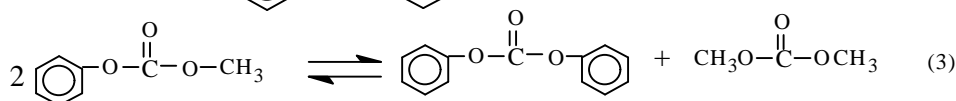
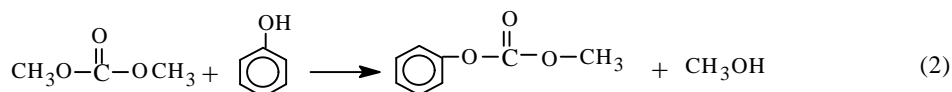
苯酚和碳酸二甲酯(Dimethyl Carbonate,简称 DMC)酯交换反应合成 DPC 方法起始于 70 年

马新宾 男, 32 岁, 副教授, 博士, 主要从事一碳化工及绿色化学工艺研究。
高等学校骨干教师资助计划与云南省省院省校合作项目(00YT03)资助
2001-03-08 收稿, 2001-07-03 修回

代, 反应可在 100~250℃, 常压或加压条件下进行。理论上, 苯酚与 DMC 酯交换合成 DPC 的反应方程式为:



但由于苯酚和 DMC 直接酯交换反应合成 DPC 在热力学上是不利的, $K_p=3 \times 10^{-4}(453\text{K})$, 实际上酯交换反应是按以下步骤进行的: 首先苯酚和 DMC 发生酯交换反应生成甲基苯基碳酸酯(Methylphenylcarbonate, 简称 MPC), 然后 MPC 进一步发生歧化反应生成 DPC。反应方程式如下:



1976 年, Gabriello 等^[2]首先申请了以 Al、Ti、Sn、V 的卤化物、烷氧化物、苯氧化物为催化剂由苯酚和 DMC 合成 DPC 的专利, 以 $\text{Ti}(\text{OPh})_4$ 为催化剂, 在 180℃、0.67MPa 下, MPC 和 DPC 的收率达 50%。Asahi 化学工业公司对 $\text{Li}(\text{acac})$ 、 $\text{Zr}(\text{acac})_4$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Zr}(\text{acac})_4\text{-LiCl}$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-PPh}_3$ (acac: 乙酰基丙酮)催化剂进行了研究, 以 $\text{Li}(\text{acac})$ 为催化剂, 在 130℃下得到 47.8% 的 MPC 和 2.2% 的 DPC^[3]。

表 1 列出了苯酚和 DMC 酯交换反应合成 DPC 的典型催化剂及其反应结果。

表 1 苯酚和 DMC 酯交换反应催化剂及其反应结果

| 催化剂体系 | 催化剂实例 | 反应温度/℃ | DPC 收率/% |
|-----------------|---|---------|----------|
| 钇和铈的化合物 | $\text{Y}(\text{OCHMe}_2)_3$ | 145~165 | 2.5 |
| 锡化合物 | Bu_2SnO | 190~215 | 52 |
| 铁和IIIB 金属的混合氧化物 | $\text{NdFe}_2\text{O}_{4.5}$ | 100~250 | 8.5 |
| 钛和IIIB 金属的混合氧化物 | $\text{NdTiO}_{3.5}$ | 100~250 | 13.6 |
| 镧系金属的烷氧化物和氧化物 | $\text{La}(\text{OCHMe}_2)_3$ 或 Sm_2O_3 | >200 | 10 |

以上反应体系采用的是均相催化剂, 催化剂与产品(或原料)需要进一步分离。因此, 开发高活性的固体催化剂体系是十分必要的。Takeshi 等^[4]于 1979 年首次提出使用 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 固载化催化剂, 由苯酚和 DMC 合成 DPC。Fu 等^[5]对多种固载化催化剂做了进一步研究, 确定 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 是较好的催化剂, 在 170℃下, DPC 的收率达到了 48%。Enichi 等^[6]则开发出含 IVB 金属的非均相微孔催化剂, 孔径 6~30Å, 结晶度 $\geq 60^\circ$, 酸量 $\leq 0.1\text{mmol/g}$, MPC 和 DPC 的收率分别为 11.5% 和 0.2%。

另外, Rebecca 等^[7]发现在酶的催化作用下, DMC 也可以和苯酚反应生成 DPC。

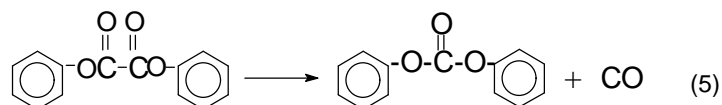
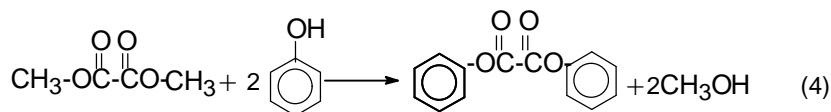
由反应(2)可以看出, 要想获得高产率的 DPC, 除了选择合适的催化剂外, 还必须将产物甲醇移走, 同时使 MPC 继续反应生成 DPC。因此反应器的设计也是苯酚和 DMC 酯交换法中的

一个关键。Franco 等^[8]设计了一个含有两个分馏柱的连续反应合成 DPC 的工艺路线, 实现了甲醇和 DMC 的分离。George 等^[9]则建立了一个含有三个反应区合成 DPC 的装置, 前两个反应区尽可能多的合成出 MPC, 在第三反应区则由 MPC 转化为 DPC, 这样可大大提高 DPC 的收率和选择性。Masashi 等^[10]设计了一个多级分馏塔来更有效的排出甲醇和分离产物及催化剂。

苯酚和 DMC 酯交换反应合成 DPC 中采用“绿色化学品”DMC 代替剧毒的光气, 整个工艺过程中, 腐蚀状况也大大改进, 符合绿色化工的发展趋势。目前, 国内对 DPC 合成的研究工作主要围绕此方法开展。孙碧秀等^[11]、梅付名等^[12]和高俊杰等^[13]分别对有机锡化合物催化剂、有机钛化合物催化剂作了研究。其分别以 $\text{Sn}(\text{X})_n(\text{Y})_m$ (X 、 Y 为取代基—R、—OR、 RCOO —、—Cl、—OH、—O 等, n 、 m 可为 0~4) 和 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 为催化剂, 在 190℃ 左右反应, DPC 最高收率分别达到了 36.4%、25.5% 和 1.81%。但此方法中因为产物甲醇和 DMC 形成共沸物, 需要采用特殊精馏方法进一步分离。并且由于 DMC 的反应性能低于光气, 因此如何进一步提高反应效率及产品收率也是值得研究和关注的。

1.2 苯酚和草酸二甲酯酯交换反应合成 DPC

苯酚和草酸二甲酯酯交换反应合成 DPC 的方法到 90 年代才开始出现, 但发展迅速。日本的 Ube 公司一直在进行这方面的研究。在这个反应中, 苯酚和草酸二甲酯首先发生酯交换反应生成草酸二苯酯, 然后草酸二苯酯再脱羰基生成 DPC。反应方程式如下:



苯酚和草酸二甲酯进行酯交换反应合成草酸二苯酯所需催化剂与苯酚和 DMC 酯交换反应催化剂类似, 可以是碱金属、镉、锆、铅、铁、铜、锌化合物或有机锡化合物, 铝、钛、钒的有机酸化合物等。由反应式(4)可知, 在这个反应中同样生成甲醇, 但由于甲醇和草酸二苯酯不形成共沸物且沸点相差很多, 所以很容易经精馏除去甲醇从而有助于酯交换反应向正方向进行, 提高草酸二苯酯收率。Nishihira 等^[14]对此进行了较为详尽的研究。在 190℃ 下苯酚和草酸二甲酯以 $\text{Ti}(\text{OPh})_4$ 为催化剂进行连续反应, 通过反应精馏获得纯度为 99.9% 的草酸二苯酯。

草酸二苯酯脱 CO 生成 DPC, 包括气相脱羰基反应和液相脱羰基反应。Katsumasa 等^[15]于 90 年代中期首先开发了此方法, 在 330~800℃ 下草酸二苯酯气相脱羰基生成 DPC, 在 610℃ 下反应 4h, DPC 收率为 67.7%, 选择性 83%。Yoshifumi 等^[16]研究以碱土金属氧化物为催化剂, 进行气相脱羰基化反应, 以 MgO 为催化剂, 350℃ 下反应 15h, DPC 选择性 61.8%, 收率 13.6%。Katsumasa 等^[17]后来又以碱土金属化合物为催化剂, 进行液相脱羰基化反应, 以 MgCl_2 为催化剂, 260℃ 下反应 3h, DPC 收率 15.3%。而以含三价磷或五价磷和卤素的有机膦化合物为催化剂时, 如 PPh_4Cl , DPC 选择性为 99%, 收率高达 95%。Katsumasa 等还研究了 N、As、Sb 的有机化合物, Mn、V、Mo、W 化合物, 稀土金属化合物, IIB 族金属化合物, VIII 族金属化合物, Pb、Sn 化合物, IVB 金属化合物, 硅土金属化合物, IIIA 金属化合物催化剂, (如 1,1'-二苯基-4,4'-二

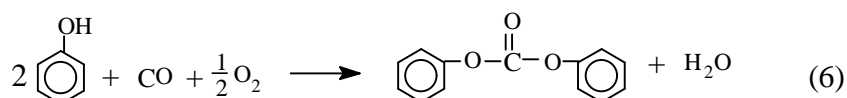
吡啶二氯化物、 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Ce}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Pd}(\text{OCN})_2$ 、 ZrCl_2 、 LiOAc 、 AlCl_3 等), 反应温度 $230 \sim 265^\circ\text{C}$, 反应时间 3h, DPC 收率在 10%~55% 之间^[18]。当采用固载在聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物上的 Ph_4PCl 时, 260°C 下反应 3 h, DPC 收率达 75.5%^[19]。

Keigo 等^[20]研究以 PPh_4Cl 和 $\text{PPh}(\text{ClPh})\text{CO}$ 为催化剂, 低于 200°C 下反应, 草酸二苯酯的转化率达到 95%。而以 $\text{P}(\text{PhCl})_4\text{Cl}$ 为催化剂, 230°C 下反应 4h, 草酸二苯酯转化率 83.2%, DPC 选择性 99.8%。

与苯酚和 DMC 酯交换反应合成 DPC 相比, 苯酚和草酸二甲酯酯交换反应过程中, 不存在共沸物体系, 因此反应副产物甲醇很容易分离出反应体系, 不仅有助于酯交换反应向正方向进行, 同时也降低了反应器设计的成本和难度, 有利于工业化的实现。并且草酸二苯酯脱羰基合成 DPC 的收率和选择性均很高, DPC 收率最高达 95%, 选择性几乎 100%。因此苯酚和草酸二甲酯酯交换反应生产 DPC 具有广阔的工业化前景。

2 氧化羰基化法合成 DPC

氧化羰基化法是以 CO 、 O_2 和苯酚为原料在催化剂作用下直接合成 DPC 的方法。反应方程式如下:



氧化羰基化反应一般在 $0.4 \sim 9\text{MPa}$, $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 条件下进行, 催化剂体系一般采用钯化合物, 其研究始于 70 年代末。Hallgen 等^[21]在常温常压下, 以 $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ 为催化剂, 在碱助剂 $(\text{MeCH})_2\text{NEt}$ 存在下得到了收率 52% 的 DPC 和副产物水杨酸苯酯。Asahi 化学工业公司开发了以碱化合物和 Se 为催化剂合成 DPC 的体系, 以 $i\text{-Pr}_2\text{EtN}$ 和 Se 为催化剂、室温、2.3 MPa 压力下, 搅拌 20h, DPC 收率 12%^[22]。Hiroshi 等在 $\text{CuX}(\text{X}: \text{Cl}, \text{I}, \text{Br})$ 和 KBr 、 NaCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 LiBr 存在下, 在 125°C 下苯酚氧化羰基化合成 DPC^[23]。表 2 列出了苯酚氧化羰基化反应的典型催化剂及其反应结果。

表 2 苯酚氧化羰基化反应的典型催化剂及其反应结果

| 催化剂体系 | 反应温度/ $^\circ\text{C}$ | 反应时间/h | DPC 产率/% |
|---|------------------------|--------|----------|
| $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{MeCN}/\text{Mn}(\text{acac})_2$ | 100 | 1 | 7.7 |
| $\text{PdBr}_2/\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{Bu}_4\text{NBr}$ | 100 | 3 | 20.4 |
| Pd/Co 或 Ce 的环庚三烯酚酮酯/季卤化物 | 100 | 3 | 20.4 |
| $\text{Pd}_2\text{C}/\text{PbO}/\text{Ce}(\text{OAc})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Bu}_4\text{NBr}$ | 100 | 3 | 20.4 |
| $\text{PbNO}_2/\text{Pd}_2\text{C}/\text{PbO}/\text{CuO}/(\text{Me})_4\text{NBr}$ | 100 | 3 | 13.2 |
| $\text{Ru}(\text{acac})/\text{Ce}(\text{acac})/\text{Bu}_4\text{NBr}$ | 100 | 3 | 2.9 |
| $\text{Pd}(\text{acac})/\text{Ce}(\text{acac})/\text{Bu}_4\text{NBr}$ | 100 | 3 | 9.1 |
| $\text{PdBr}_2/\text{Mn}(\text{acac})/\text{NaOPh}/\text{Bu}_4\text{NBr}$ | 80 | 3 | 18.6 |

美国通用电器公司的 Pressman 等^[24]提出以 $\text{Bu}_4\text{NBr}/\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Co}(\text{OAc})_2/2,2':6,6''\text{-三联吡啶}$ 为催化剂, 在 100°C 下反应 7h, DPC 收率 17.03%。当把以上催化剂附载在活性分子筛上

时, 115 °C 下反应 7h, DPC 收率达到 63.34%。他们还开发了 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Co}[(3\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CHONH}_2)\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{CH}_3\text{NH}_2/2,2':6,6''\text{-三吡啶/六乙基胍溴复合型催化剂}$ 。其中加入六乙基胍溴可使 DPC 产率增加而选择性并未降低, 并且通过改变 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 为 Pd 的 β -二酮酯, 如钯 2, 4-戊二酯, 可促进再循环催化剂的高活性。而且, 通过加入稀释剂, 如 *N*-甲基吡咯烷酮, 可提高 DPC 的选择性。

Moiseev 等^[25]又提出利用巨钯 561 簇催化剂使苯酚氧化羰基化生成 DPC 和硝基苯还原羰基化反应、还原反应共轭进行, 促进催化体系中的氧化还原反应顺利进行。Vavasori 等^[26]提出加入氧化还原型助催化剂对苯醌, 对苯醌的加入使得催化反应中, 还原后的 $\text{Pd}(0)$ 更易氧化生成 $\text{Pd}(II)$, 使得催化循环得以顺利进行。Gogal 等^[27]通过加入氢醌 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, 促进氧化还原反应进行, 大大提高了 DPC 产率。如在 $\text{PdCl}_2/\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2/\text{Bu}_4\text{NBr}$ 体系催化作用下, DPC 产率可高达 76%, 最优反应温度为 100°C, 提高反应温度, 因为亚苯基碳酸酯等副产物的生成而使 DPC 产率降低。

最近, Ishii 等又开始研究含 Pd 的杂三核化合物、双核化合物催化剂体系。如 $\text{Pd}_2(\text{dpm})_2(\text{SnCl}_3)\text{Cl}/\text{Mn}(\text{TMHD})_3$ (dpm: $(\text{PhH}_2\text{P})_2\text{CH}_2$; TMHD: 2, 2, 6, 6-四甲基-3,5-庚二酯), $\text{Pd}_2(\text{dpm})_2\text{X}_2/\text{Mn}(\text{TMHD})/(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NBr}$ (X: Cl、Br、I、OCN、SCN、 N_2O 、 N_3), $(\text{Pd}_2(\text{Ph}_2\text{PPy})_2\text{X}_2/\text{Mn}(\text{TMHD})_3)$, (Ph_2PPy : 二苯基-2-吡啶基膦; X: Cl、Br、I、OCN、SCN、 N_2O 、 N_3) 或 $\text{Ce}(\text{TMHD})_4/(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NBr}$ 。但是收率较低, 仅为 1.7%、1.7% 和 4.33%, 仍需进一步改进^[28]。他们还研究了 Pd-2,2'-联吡啶配位体化合物催化剂, 发现 6,6'-位有取代物的化合物催化活性更好。这可能是因为苯氧基羰基物中间体的 Pd-C 键的解离是 DPC 合成反应的速率控制步骤, 而 Pd-6,6'-二取代物-2,2'-联吡啶配位体化合物的 6,6'-二取代物和苯氧基羰基物中间体位于 Pd 中心上的苯氧基羰基物取代基形成空间推力促进了 Pd-C 键的解离, 从而促进了反应进行^[29]。

另外, Song 等^[30]在研究中发现固载化的非均相钯催化剂的催化活性优于均相钯催化剂, 如 Pd/C 催化活性优于 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 。同时, 由于苯酚氧化羰基化合成 DPC 中有抑制反应进行的水生成, 所以疏水性的活性炭与亲水性的二氧化硅、氧化铝相比, 因为减少了 Pd 催化剂周围的水量而更有利于提高 Pd 催化剂的活性, 进而提高 DPC 收率。活性炭的疏水性对于获得高收率的 DPC 起着关键性的作用。Ishii 等^[31]提出采用固载在聚乙烯吡咯烷酮上的 $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ 催化苯酚氧化羰基化反应。因为聚乙烯吡咯烷酮空间结构形成的空间排斥力促进了 CO 和苯酚在 Pd 活性中心上快速作用形成顺式构象, 从而有利于 DPC 的合成。

迄今为止, 文献报道的氧化羰基化法合成 DPC 的主催化剂均为 VIII 族金属或其化合物, 其中主要为 Pd 或 Pd 的化合物。由于催化剂昂贵同时活性较低, DPC 产率和选择性较差, 使得氧化羰基化法合成 DPC 尚未见工业化的报道。但是该法所使用的原料便宜易得、工艺简单、只有单一副产品、原子利用率高、无污染, 是一条很有吸引力的工艺路线。如果能寻找到价格便宜的催化剂, 同时提高催化效率, 氧化羰基化法将成为很有发展前途的 DPC 合成方法之一。

3 展望

21 世纪是知识经济时代, 经济要促进人与自然协调、保持可持续发展是 21 世纪的主要特征之一。化学工业面临着严峻的宏观经济挑战, 新世纪的化学工业将是无污染的可持续发展的

产业。开发从源头上阻止环境污染的技术, 采用原子经济反应不产生废物和副产品, 实现零排放, 不用有毒原料、催化剂和溶剂, 用清洁工艺生产环境协调型产品, 将是化学工业的发展方向。

近年来, 聚碳酸酯因为其良好的冲击强度、电性能、耐热性、透明性而成为优秀的工程热塑塑料和金属、玻璃的替代品, 需求旺盛。随着聚碳酸酯工业的迅猛发展, 对 DPC 的需求必将日益增大。非光气法合成 DPC 无论是酯交换法还是氧化羰基化法都具有无毒、无污染等优点, 整个工艺过程中, 腐蚀状况也大大改进, 符合绿色化工的发展趋势。因此, 非光气法合成 DPC 必将成为人们研究开发的热点。

参考文献

- [1] Beranek J, Hlavackova J. *Nucleic Acid Chem.*, 1978,(2), 999~1001.
- [2] Gabriello I, Ugo R, Renato T. *Ger.Offen.* :2528412, 1976.
- [3] Asahi Chemical Industry Co., Ltd. JP: 57 183745, 1982.
- [4] Takeshi O, Kazuo T, Yoshinori H. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*:79 125617, 1979.
- [5] Fu Z, Yoshio Ono. *J. Mol. Catal. A:Chem.*, 1997,118(3):293~299.
- [6] Enichi W, Yoshiyuki O, Hideaki T. JP:11 279126, 1999.
- [7] Rebecca L R, Jennifer L S, Eric J B et al. *Biotechnol. Bioeng.*, 1999,62(3):259~266.
- [8] Franco R, Renato P, Ugo R. EP:785184, 1997.
- [9] George Z H, Alan J D, Mohammad S. US:5426207, 1995.
- [10] Masashi I, Kohei S, Tatsuro T. JP:09 110805, 1997.
- [11] 孙碧秀, 吕耀宏. *天然气化工*, 1992, 17(4):21~24.
- [12] 梅付名, 李光兴, 莫婉玲. *化学试剂*, 2000, 23(4):193~195.
- [13] 高俊杰, 姚洁, 王公应 等. *分子催化*, 2001, 15(1):21~24.
- [14] Nishihira K, Tanake S, Ryoji S et al. US:5834615, 1998.
- [15] Katsumasa H, Ryoji S, Yoichi I et al. JP:08 325206, 1996.
- [16] Yoshifumi Y, Tsunemi S, Toshio K. JP:09 255628, 1997.
- [17] Katsumasa H, Yoichi I, Ryoji S et al. EP:737665, 1996.
- [18] Katsumasa H, Ryoji S, Yoichi I et al. JP:10 114718, 1998.
- [19] Katsumasa H, Yoshiji S, Kimiichi K et al. JP:10 53563, 1998.
- [20] Keigo N, Shinichi Y, Shuji T. JP:11 246489, 1999.
- [21] Hallgen J E, Mathews R O. *J. Organomet. Chem.*, 1979,175(1):135~142.
- [22] Asahi Chemical Industry Co., Ltd. *Jpn.Kokai Tokkyo Koho*:80 92732, 1980.
- [23] Hiroshi I, Sadao D. *Jpn.Kokai Tokkyo Koho*:79 24827, 1979.
- [24] Pressman E J, Shafer S J. EP:867428, 1998.
- [25] Moiseev I I, Michael N V, Tatiane V C et al. *J. Mol. Catal. A:Chem.*, 1996,108(2):77~85.
- [26] Vavatori A, Toniolo L. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999,139(2-3):109~119.
- [27] Goyal M, Nagahata R, Sugiyama J. *J. Mol. Catal. A:Chem.*, 1999,137(1-3):147~154.
- [28] Ishii H, Goyal M, Takeuchi K et al. *J. Mol. Catal. A:Chem.*, 1999,144:477~480.
- [29] Ishii H, Goyal M, Ueda M et al. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 201:101~105.
- [30] Song H Y, Park E D, Lee J S. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000,154(1-2):243~250.
- [31] Ishii H, Ueda M, Takeuchi K et al. *Catalysis Communications*, 2001, 2:17~22.