

磺化苯膦酸-磷酸锆的制备及其对甲醛羰基化反应的催化性能

孙 颖^{1,2}, 张阳阳¹, 齐 越¹, 王 华¹, 刘红超¹, 沈江汉¹, 刘中民¹

¹中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023

²中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 合成了苯膦酸锆及其混合配体形式的苯膦酸-磷酸锆和苯膦酸-亚磷酸锆, 并通过层间苯环磺化制备了不同组成的磺化苯膦酸-磷酸锆 (SZrPP-*n*). 利用电感耦合等离子体、X 射线衍射、热重、红外光谱等手段对样品磺化前后的结构和性质进行了表征, 考察了 SZrPP-*n* 对甲醛羰基化反应的催化性能. 结果表明, 苯膦酸-磷酸锆具有典型的层状结构, 改变合成条件可以得到层间距不同的晶体. 磺化后, SZrPP-*n* 样品层间距增大, 具有丰富的酸性位, 热稳定性可以达到 200 °C 以上. SZrPP-*n* 对甲醛羰基化制乙醇酸甲酯反应具有较高的催化活性和稳定性.

关键词: 苯膦酸-磷酸锆; 磺化; 甲醛; 羰基化; 乙醇酸甲酯

中图分类号: O643 文献标识码: A

Preparation of Sulphonated Zirconium Phosphate-Phenylphosphonates and Their Catalytic Properties in Carbonylation of Formaldehyde

SUN Ying^{1,2}, ZHANG Yangyang¹, QI Yue¹, WANG Hua¹, LIU Hongchao¹, SHEN Jianghan¹,
LIU Zhongmin^{1,*}

¹Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Zirconium phenyl phosphonate $Zr(C_6H_5PO_3)_2 \cdot nH_2O$ and its derivatives $Zr(C_6H_5PO_3)_{2-x}(HPO_4)_x \cdot nH_2O$ and $Zr(C_6H_5PO_3)_{2-x}(H_2PO_4)_x \cdot nH_2O$ were synthesized and sulphonated. The pre- and post-sulfonation samples were characterized by inductively coupled plasma, X-ray diffraction, thermogravimetry, and infrared spectroscopy. The samples are all typical layered crystal with different interlayer spacings. Zirconium phosphate sulfophenylphosphonates (SZrPP-*n*) possessed high acidity amount and thermal stability. SZrPP-*n* was found to be an efficient and stable solid acid catalyst for carbonylation of formaldehyde.

Key words: zirconium phenyl phosphonate; sulfonation; formaldehyde; carbonylation; methyl glycolate

甲醛羰基化合成乙二醇是碳一化学的重要研究方向, 其合成路线主要包括甲醛羰基化、酯化和加氢等步骤. 其中甲醛羰基化反应具有酸催化的特点, 传统的甲醛羰基化催化剂为硫酸, 对设备的腐蚀性强, 而且反应条件苛刻, 不利于工业化生产^[1,2]. 为了缓和反应条件, 研究者^[3-7]以甲酸甲酯代替气态 CO 进行甲醛羰基化反应, 但由于甲酸甲酯分解释放 CO 是速度控制步骤, 影响了催化反应性能. Li 等^[8]研究了以对甲苯磺酸、过渡金属络合物以及离子液为催化剂的新反应体系. Sun 等^[9]发现, 杂多酸对液

相甲醛羰基化具有很高的催化活性, 但存在分离步骤繁琐的问题. 人们在用固体酸催化剂取代液体酸催化甲醛羰基化反应方面做了大量研究^[10-13], 发现酸性树脂是有效的甲醛羰基化反应催化剂, 但存在酸中心易流失、不耐高温和机械强度差的缺点.

苯膦酸锆是一类有机-无机杂化材料, 同时具有无机层状骨架的稳定性以及层间有机功能团的可设计性^[14-19]. 通过添加第二无机配体, 如磷酸或者亚磷酸, 可以形成含有混合配体形式的苯膦酸-磷酸锆或者苯膦酸-亚磷酸锆等衍生物. 苯膦酸锆及其混合

收稿日期: 2009-04-22.

联系人: 刘中民. Tel: (0411)84379335; Fax: (0411)84691570; E-mail: liuzm@dicp.ac.cn

配体型衍生物的磺化产物具有酸性, 并且热稳定性很高. 但文献对磺化前后材料结构性能的系统研究报道较少, 而且其作为多相催化反应的酸性催化剂仅限于一些模型反应^[20-24], 实际应用研究很少.

本文制备了具有不同组成的磺化苯膦酸/磷酸锆 (SZrPP-*n*), 系统研究了材料磺化前后结构性质的变化规律, 并将其应用于甲醛羰基化制乙醇酸反应.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

苯膦酸锆的制备. 在塑料烧杯中, 将 6.46 g (20.04 mmol) $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 溶于 20 ml 去离子水中, 加入 15 ml 浓 HF (40%) 溶液. 在另一烧杯里将 6.48 g (41.01 mmol) $C_6H_5PO_3H_2$ 溶于 20 ml 去离子水, 搅拌均匀, 再在搅拌下将其滴加到上述氟锆的络合液中, 滴加完毕后加水至总体积为 80 ml, 回流 48 h 得到白色粉末沉淀, 经过滤、洗涤, 于 60~70 °C 干燥得到产物, 收率为 74% (基于 Zr), 记为 ZrBP-1.

苯膦酸-磷酸锆 (ZrPP) 的制备. 在塑料烧杯中, 将 5.42 g (16.8 mmol) $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 溶于 20 ml 去离子水中, 再加入 12.4 ml 浓 HF (40%) 溶液. 在另一烧杯里将 2.16 g (13.67 mmol) $C_6H_5PO_3H_2$ 溶于 20 ml 去离子水, 并加入 9.4 ml 浓 H_3PO_4 (85%), 搅拌均匀后, 再在搅拌下将其滴加到上述氟锆的络合液中, 滴加完毕, 将其在 65 °C 水浴中加热 72 h, 使液体量减少一半, 沉淀出白色粉末. 经过滤、洗涤, 于 60~70 °C 干燥, 得到 3.4 g 苯膦酸-磷酸锆 (记为 ZrPP-1). 保持 Zr^{4+}/F^- 比例不变, 增加 H_3PO_4 的加入量, 使反应物摩尔比为 $H_3PO_4:C_6H_5PO_3H_2:F^-:Zr^{4+} = 74:0.8:17:1$, 采用水溶液蒸发方法获得纯相的苯膦酸-磷酸锆, 记为 ZrPP-2.

苯膦酸-亚磷酸锆的制备. 在塑料烧杯中, 将 5 g (15.5 mmol) $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 溶于 100 ml 去离子水, 再加入 8.6 ml 浓 HF (40%) 溶液. 在另一烧杯里将 2.4 g (15.18 mmol) $C_6H_5PO_3H_2$ 溶于 180 ml 去离子水, 并加入 2.5 g H_3PO_3 水溶液 (50%). 在搅拌下将氟锆的络合液滴加到混合酸溶液中. 滴加完毕后将其在 65 °C 水浴中加热 72 h, 使液体减少一半, 沉淀出细小白色粉末晶体. 经过滤、洗涤, 于 60~70 °C 干燥, 得到 3.9 g 苯膦酸-亚磷酸锆, 记为 ZrHPP-1.

ZrBP-1 和 ZrHPP-1 催化剂的磺化. 参考文献

[20,21,25]的方法. 在已经烘干的样品中加入一定量含 20%~23% SO_3 的发烟硫酸, 于 60 °C 反应 15 min, 搅拌形成深棕色的均相液, 在 75 °C 下加热除去过量的 SO_3 . 然后反应液在冰水浴中冷却, 将 30 ml 冰水缓慢加入反应液, 立即形成黏稠状沉淀, 沉淀经离心分离、洗涤三次, 除掉多余的 SO_4^{2-} , 最后将产物于 60~70 °C 下干燥 12 h, 即得 ZrBP-1 和 ZrHPP-1 的磺化产物, 记为 SZrPP-*n* (*n* 表示不同的磺化条件, 表 2).

1.2 催化剂的表征

采用德国 Elementar 公司 Vario EL 型元素分析仪分析样品中 C, H 和 N 的含量. 采用 IRIS Advantage 全频等离子体直读光谱仪 (ICP) 测定样品中 P 的含量. X 射线衍射 (XRD) 分析在日本理学 D/max-rb 型 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶, K_α 辐射源 ($\lambda = 0.15406$ nm), 电压 40 kV, 电流 100 mA. 热重分析 (TG) 采用 Perkin-Elmer TGA 型热重分析仪, 空气气氛, 气体流速 10 ml/min, 升温速率 10 °C/min. 样品的红外光谱 (IR) 在 Bruker 公司 EQUINOX 55 型红外光谱仪上测定, 溴化钾压片, 室温下进行. 磺化产物的酸性用 NaOH 滴定法测定, 由于不能区分磷酸质子和磺酸质子, 测得的酸量为二者之和. 将 0.1 g 左右的样品用饱和的 NaCl 溶液交换至平衡后, 用 0.05 mol/L NaOH 溶液滴定. 同时, 测定部分大孔磺酸树脂催化剂的酸量做对比.

1.3 催化剂的评价

HCHO 和 CO 的羰基化反应在带有聚四氟乙烯衬里的釜式反应器 (100 ml) 中进行. 将 0.2 g 多聚甲醛、0.12 g 水、1.0 g 催化剂和 20 ml 环丁砜加入反应釜中, 用 CO 置换釜内空气 3 次后充入 CO 至压力为 4 MPa, 升温到 120 °C, 开始搅拌, 反应 4 h 后, 冷却至室温卸压, 再加入 3 ml 甲醇于 70 °C 酯化 2 h, 使乙醇酸转化成乙醇酸甲酯. 反应产物用 Agilent 6890N 气相色谱仪分析, FID 和 TCD 检测器, 异丙醇为内标.

2 结果与讨论

2.1 催化剂组成和 XRD 结果

通过元素分析确定的各样品可能的分子式如表 1 所示. 苯膦酸锆及其混合配体衍生物的 XRD 谱与文献报道的间层型苯膦酸-磷酸锆的结果一致^[21,24,25]. 对于这类层状化合物, XRD 谱上第一个

衍射峰的 d_{00n} 值对应样品的层间距. 对于 ZrPP-2 间层型衍生物, H_3PO_4 进入结构的几率增大, 就会形成苯环与苯环相对而 -OH 与 -OH 相距较远的稳定结构. ZrHPP-1 的分子式为 $Zr(O_3PC_6H_5)_{1.91}(HPO_3)_{0.09} \cdot 0.3H_2O$, 在苯膦酸锆混合配体衍生物中苯环的含量最高, 而其层间距仍为 1.48 nm, 与苯膦酸锆近似, 说明结构中上层上苯环占的比例非常大; ZrHPP-1 结构中只含有少量亚磷酸分子, 因此这类混配型化合物的磺化程度较易控制.

磺化后各样品的组成及层间距见表 2. 由表可见, 在磺化过程中, 发烟硫酸会将亚磷酸根氧化成磷酸根, 当发烟硫酸用量较大, 磺化程度较高时, 会导致样品中大量的 P-C 键断裂, 产物分子式 $Zr(O_3P-C_6H_4SO_3H)_{2-x}(HPO_4)_x \cdot nH_2O$ 中的 x 值往往大于 1.

苯膦酸锆磺化前后的 XRD 谱如图 1(a) 所示. ZrBP-1 具有较高的结晶度, 层间距为 1.48 nm, 而磺化后的样品结晶度大大降低, 同时由于磺酸基的引入, 层间含水量增加, 所以磺化产物的层间距明显增大. SZrPP-1 对应于层状化合物的三个衍射峰位置与文献报道的基本一致^[20, 24], 层间距为 1.95 nm. SZrPP-2 磺化程度比较严重, 得到的产物为无定形, 元素分析结果表明 $x = 1.70$ (见表 2), 说明其结构中大量的 P-C 键断裂, 有机组分流失.

图 1(b) 是苯膦酸-亚磷酸锆磺化前后的 XRD 谱. 由图可见, 磺化产物 SZrPP-3, SZrPP-4 和 SZrPP-5 均出现对应层状化合物的三个有序的衍射

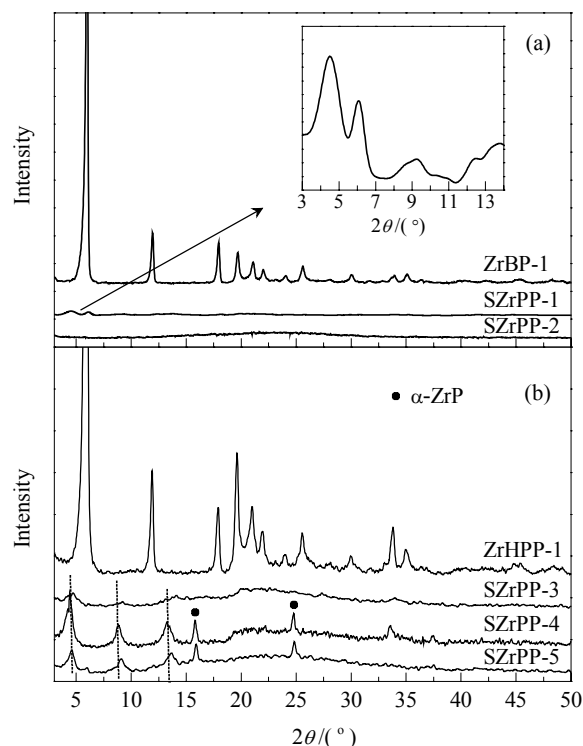


图 1 磺化前后各样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of different samples before and after sulfonation.

峰 (虚线处), 峰位置与文献报道的基本一致^[20, 24]. 它们的层间距分别为 1.89, 1.96 和 1.93 nm, 可能是磺酸基团的引入及结晶水的影响. 此外, 可以看到 SZrPP-4 和 SZrPP-5 的 XRD 谱上出现两个无机磷酸锆 α -ZrP 的衍射峰, 说明样品磺化程度严重, 会导致样品中大量的 P-C 键断裂, 同时也会发生有机和

表 1 苯膦酸锆及其混合配体衍生物的组成和晶面层间距

Table 1 Composition and inter-layer distance of ZrBP-*n*, ZrPP-*n*, and ZrHPP-*n*

Sample	Formula	d_{002}/nm	Elemental analysis (%)	
			C	H
ZrBP-1	$Zr(O_3PC_6H_5)_2 \cdot 0.22H_2O$	1.48	35.38	2.57
ZrPP-1	$Zr(O_3PC_6H_5)_{1.75}(HPO_4)_{0.25}$	1.48	32.47	2.34
ZrPP-2	$Zr(O_3PC_6H_5)_{0.56}(HPO_4)_{1.44} \cdot 4.4H_2O$	2.28	10.12	3.29
ZrHPP-1	$Zr(O_3PC_6H_5)_{1.91}(HPO_3)_{0.09} \cdot 0.3H_2O$	1.48	34.25	2.55

表 2 SZrPP-*n* 的组成和层间距

Table 2 Composition and inter-layer distance of zirconium phosphate sulfophenylphosphonates (SZrPP-*n*)

Sample	Sulfonation condition	Formula	d_{002}/nm
SZrPP-1	2 g ZrBP-1 + 7 ml $H_2SO_4 \cdot xSO_3$	$Zr(O_3PC_6H_4SO_3H)_{0.68}(HPO_4)_{1.32} \cdot 16H_2O$	1.95
SZrPP-2	2 g ZrBP-1 + 10 ml $H_2SO_4 \cdot xSO_3$	$Zr(O_3PC_6H_4SO_3H)_{0.3}(HPO_4)_{1.70} \cdot 15H_2O$	—
SZrPP-3	1 g ZrHPP-1 + 3 ml $H_2SO_4 \cdot xSO_3$	$Zr(O_3PC_6H_4SO_3H)_{0.88}(HPO_4)_{1.12} \cdot 6H_2O$	1.89
SZrPP-4	1 g ZrHPP-1 + 4 ml $H_2SO_4 \cdot xSO_3$	$Zr(O_3PC_6H_4SO_3H)_{0.7}(HPO_4)_{1.30} \cdot 12H_2O$	1.96
SZrPP-5	1 g ZrHPP-1 + 6 ml $H_2SO_4 \cdot xSO_3$	$Zr(O_3PC_6H_4SO_3H)_{0.3}(HPO_4)_{1.70} \cdot 12H_2O$	1.93

无机基团重排.

2.2 TG 结果

苯膦酸锆的 TG 曲线如图 2(1) 所示. 在 200 °C 以内, 苯膦酸锆 ZrBP-1 缓慢脱除层间的水分子, 失重率为 0.68%, 相当于 0.15 mol H₂O 分子, 与元素分析结果接近. 450 ~ 650 °C 有一个明显的失重过程, 失重率为 30.84%, 归属为苯膦酸的氧化分解. XRD 测试表明, 930 °C 下的分解残留物为 ZrP₂O₇, 由此可以计算出其在 930 °C 以下的质量损失为 34.58%, 与实验值 (31.52%) 接近.

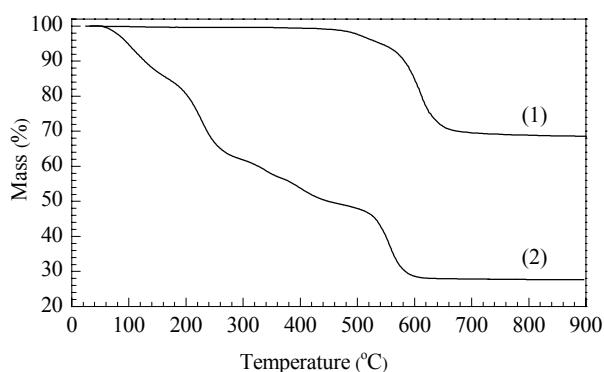


图 2 ZrBP-1 和 SZrPP-1 的 TG 曲线

Fig. 2. TG curves of ZrBP-1 (1) and SZrPP-1 (2).

图 2(2) 为磺化苯膦酸/磷酸锆 SZrPP-1 的 TG 曲线. 可以看出, 200 °C 前的失重率为 37.59%, 归属为层间水分子的脱除, 220 ~ 450 °C 的失重归属为 SO₂ 或者 SO₃ 的逸出, 450 ~ 600 °C 的失重则为有机基团的分解. 930 °C 以下的分解残留物经 XRD 测试确定为 ZrP₂O₇, 在 930 °C 以下, SZrPP-1 总共失重 71.11%, 理论值为 60.04%. 实验值与理论值存在偏差, 可能是由于 SZrPP-1 在空气中吸附大量水分子所致.

以上 TG 结果表明, 苯膦酸锆的热稳定性可达到 400 °C, 磺化苯膦酸-磷酸锆最高使用温度为 200 °C 左右. 与树脂类催化剂相比, 这类催化剂具有明显的高热稳定性优势.

2.3 IR 光谱结果

图 3(a) 为苯膦酸锆 ZrBP-1 及其磺化产物 SZrPP-1 的 IR 光谱. 对比文献[20,24,26,27]分析主要红外吸收峰归属. ZrBP-1 在高于 3000 cm⁻¹ 的弱峰是苯环上 C-H 的伸缩振动吸收峰, 在 2103~1694 cm⁻¹ 的几个弱峰是单取代芳环的特征吸收峰. 1157

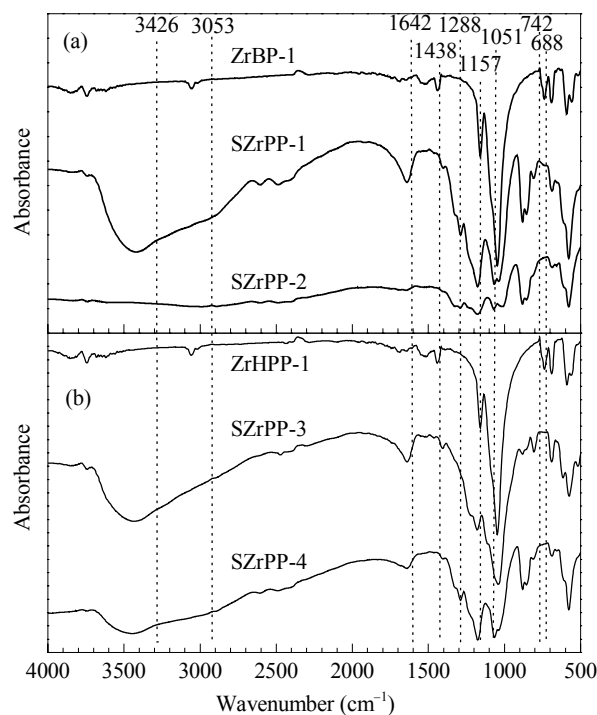


图 3 磺化前后各样品的 IR 光谱

Fig. 3. IR spectra of different samples before and after sulfonation.

和 1051 cm⁻¹ 为膦酸根的特征吸收峰. 742 和 688 cm⁻¹ 为苯环 C-H 的面外变形振动吸收峰, 这两个吸收峰同时出现也说明结构中的苯环为单取代芳环.

SZrPP-1 在 3426 cm⁻¹ 出现了强的宽峰, 是磺酸羟基与吸附水缔合所致. 在 1642 cm⁻¹ 处的中等强峰为 H₂O 的弯曲振动吸收峰. 波数为 1288 cm⁻¹ 的峰归属为 O=S=O 反对称伸缩振动吸收峰. 磺酸根和膦酸根在 1200~1000 cm⁻¹ 区域内都有相应的吸收峰, 而且其中的一些峰发生重叠. 此外, 磺化后的苯环为间二取代苯环, 导致 C-H 面外变形振动吸收峰有明显改变.

SZrPP-2 与 SZrPP-1 的红外吸收峰位置相似, 只是峰强度和峰面积较小, 这与 XRD 和元素分析结果一致.

图 3(b) 为苯膦酸-亚磷酸锆 ZrHPP-1 及其磺化产物的 IR 光谱. ZrHPP-1 在 2440~2350 cm⁻¹ 处的小峰为 P-H 伸缩振动吸收峰, 说明结构中存在亚磷酸. 在 SZrPP-3 和 SZrPP-4 的 IR 光谱中均可以观察到苯环、磺酸根和膦酸根的特征吸收峰. 只是磺酸基团的峰面积稍有不同, 说明它们具有不同的磺酸根数目, 这与元素分析结果也是一致的.

2.4 磺化产物的酸性及催化甲醛羰基化反应性能

SZrPP-*n* 和磺酸树脂的酸性及催化甲醛羰基化反应的结果列于表 3。由表可见, SZrPP-*n* 催化甲醛羰基化反应活性较高, 乙醇酸甲酯最高收率达 72.2%。对比催化剂的酸量和反应活性可以看出, 各样品的催化活性高低与其酸量大小基本一致。其中 SZrPP-2 在磺化过程中间层结构被破坏(见图 1), 导致其活性不如酸量更低的 SZrPP-4。值得注意的是, 磺化苯磷酸-磷酸锆与酸性树脂都是磺酸基酸性催化剂, 虽然二者酸强度接近, 但由于前者酸量远高于后者, 因而催化活性更高。由此可见, 对于甲醛羰基化反应, 催化剂的酸中心数是决定催化剂性能的重要因素。

表 3 不同样品的酸量及催化甲醛羰基化的活性

Table 3 Acidity amount and catalytic activity of different samples for carbonylation of HCHO

Sample	Acidity (mmol/g)	Methyl glycolate yield (%)
SZrPP-1	2.95	63.2
SZrPP-2	3.70	64.5
SZrPP-3	3.95	72.2
SZrPP-4	3.25	69.1
Pro resin	0.18	23.8
DD1 resin	0.78	58.2
DD2 resin	0.80	62.8

Pro resin: heat resistant resin; DD1 resin and DD2 resin: macroporous sulfuric acid resin.

本文还考察了 SZrPP-3 催化剂的重复使用性。反应后, 催化剂呈果冻状与溶剂分层, 分离后的催化剂重新投入使用。结果表明, 催化剂重复使用三次过程中, 乙醇酸甲酯收率分别为 72.2%, 71.8% 和 72.1%, 表明 SZrPP-3 具有较高的活性和稳定性。

3 结论

磺化苯磷酸-磷酸锆具有层状结构、较高的热稳定性和丰富的酸性位, 其对甲醛羰基化制乙醇酸反应具有较高的催化活性和稳定性, 乙醇酸甲酯收率可达 72.2%。磺化苯磷酸-磷酸锆是一种较为理想的甲醛羰基化反应固体催化剂, 拓展了磺化苯磷酸-磷酸锆的应用范围。同时, 通过调节磺化程度可以调变催化剂的酸量, 从而进一步提高其反应性能。

参 考 文 献

- Jacobson S E. *J Mol Catal*, 1987, **41**: 163
- Larson A T. US 2 153 064. 1939
- Lee J S, Kim J C, Kim Y G. *Appl Catal*, 1990, **57**: 1
- He D H, Huang W G, Liu J Y, Zhu Q M. *Catal Today*, 1999, **51**: 127
- He D H, Huang W G, Liu J Y, Zhu Q M. *J Mol Catal A*, 1999, **145**: 335
- Huang W G, He D H, Liu J Y, Zhu Q M. *Appl Catal A*, 2000, **199**: 93
- Celik F E, Lawrence H, Bell A T. *J Mol Catal A*, 2008, **288**: 87
- Li T, Souma Y, Xu Q. *Catal Today*, 2006, **111**: 288
- Sun Y, Wang H, Shen J H, Liu H C, Liu Zh M. *Catal Commun*, 2009, **10**: 678
- Sugita N. *Sekiyu Gakkaishi*, 1999, **34**: 13
- Wang Z B, Shimada T, Takagi H, Ahn C H, Sano T, Soga K, Takahashi I, Masuda T. *Bull Chem Soc Jpn*, 1999, **72**: 1935
- Lee S Y, Kim J C, Lee J S, Kim Y G. *Ind Eng Chem, Res*, 1993, **32**: 253
- Drent E. US 6 376 723. 2001
- Alberti G, Casciola M, Costantino U, Vivani R. *Adv Mater*, 1996, **8**: 291
- Clearfield A, Wang Z. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 2002: 2937
- Clearfield A. *J Alloy Compounds*, 2006, **418**: 128
- Wang J D, Clearfield A, Peng G Z. *Mater Chem Phys*, 1993, **35**: 208
- 曹登科, 王颖, 郑丽敏. 无机化学学报(Cao D K, Wang Y, Zheng L M. *Chin J Inorg Chem*), 2003, **19**: 1273
- Dines M B, DiGiacomo P M. *Inorg Chem*, 1981, **20**: 92
- Stein E W, Clearfield A, Subramanian M A. *Solid State Ionics*, 1996, **83**: 113
- 肖进兵, 徐金锁, 唐颐, 高滋. 高等学校化学学报(Xiao J B, Xu J S, Tang Y, Gao Z. *Chem J Chin Univ*), 1998, **19**: 1107
- 罗必奎, 傅相锴, 雷庆英. 精细化工(Luo B K, Fu X K, Lei Q Y. *Fine Chemicals*), 1993, **10**: 15
- 傅相锴, 罗必奎, 雷庆英. 应用化学(Fu X K, Luo B K, Lei Q Y. *Chin J Appl Chem*), 1991, **8**: 6
- Yang C Y, Clearfield A. *React Polym Ion Exch Sorbents*, 1987, **5**: 13
- Clearfield A, Wang J D, Tian Y, Stein E, Bhardwaj C. *J Solid State Chem*, 1995, **117**: 275
- 陈煦, 王玉新, 曹映玉, 杨恩翠, 郝金库. 离子交换与吸附(Chen X, Wang Y X, Cao Y Y, Yang E C, Hao J K. *Ion Exch Adsorpt*), 2000, **16**: 367
- Chalmers J, Griffiths P. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. New York: Wiley, 2002. 1783