



应用化工

Applied Chemical Industry

ISSN 1671-3206, CN 61-1370/TQ

《应用化工》网络首发论文

题目：后处理调控丝光沸石性质及其对二甲醚羰基化反应影响的研究
作者：丁湘浓，房旭东，刘红超，朱文良
DOI：10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20211130.008
网络首发日期：2021-12-02
引用格式：丁湘浓，房旭东，刘红超，朱文良. 后处理调控丝光沸石性质及其对二甲醚羰基化反应影响的研究[J/OL]. 应用化工.
<https://doi.org/10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20211130.008>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

后处理调控丝光沸石性质及其对二甲醚羰基化反应影响的研究

丁湘浓^{1,2}, 房旭东^{1,2}, 刘红超¹, 朱文良¹

(1.中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; 2.中国科学院大学, 北京 100049)

*通信作者 朱文良, 男, 研究员, 博士生导师, 研发方向为合成气直接转化制烯烃、合成气转化制取大宗化学品、合成气/一氧化碳的综合利用。E-mail: wlzhu@dicp.ac.cn。

摘要 丝光沸石分子筛酸性性质对二甲醚羰基化反应具有决定性影响, 而酸性性质调控是改变其羰基化性能的重点和难点。本文中, 采用四乙基氢氧化铵后处理对丝光沸石分子筛酸性性质进行选择调控, 重点考察四乙基氢氧化铵水溶液浓度、温度对其物化性质和二甲醚羰基化性能的影响。研究结果表明: 通过改变四乙基氢氧化铵后处理条件能在不影响分子筛晶体形貌、孔结构的前提下, 定向提高 Brønsted 酸中心在丝光沸石分子筛不同孔道中的分布; 其中后处理温度影响较大。在二甲醚羰基化反应中, 母体分子筛上二甲醚转化率为 22% 时, 改性分子筛上的二甲醚转化率超过 98%。本工作为高性能二甲醚羰基化催化剂的设计制备提供了一种有效策略。

关键词 丝光沸石; 后处理; 四乙基氢氧化铵; 酸性性质; 羰基化

中图分类号 TQ225; TQ426 **文献标志码** A

Regulation of HMOR properties and its effect on DME carbonylation by post-treatment

DING Xiangnong^{1,2}, FANG Xudong^{1,2}, LIU Hongchao¹, ZHU Wenliang¹

(¹Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; ²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The acidity of mordenite (MOR) shows a decisive effect on the carbonylation of dimethyl ether (DME), and the precise regulation of acid properties is the key and difficult point to change their carbonylation properties. In this paper, the effects of the concentration of tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) solution and temperature on the physicochemical properties and DME carbonylation performance of MOR were investigated. The results show that the acid site distribution of MOR can be regulated selectively by changing the treatment conditions, and enhanced performance of DME carbonylation can be obtained consequently. Beyond 98% DME conversion can be obtained for the HMOR zeolite prepared using the optimal modification conditions whereas that of the original zeolite is only 22% under the same reaction conditions. This work provides an effective strategy for the design and preparation of a high-performance DME carbonylation catalyst.

Key words Mordenite; Post-treatment; TEOAH; Acid properties; Carbonylation

合成气经二甲醚羰基化制乙醇由于原子经济高, 环境友好而备受关注, 二甲醚羰基化为该路线的核心反应^[1-4]。Iglesia 等^[5]首次报道了二甲醚羰基化高选择制乙酸甲酯反应, 文献^[6]对羰基化反应机理以及催化剂设计等研究进展做了详细的总结和展望。研究表明丝光沸石八元环侧袋 Brønsted 酸中心是羰基化活性中心^[7-9]。因此, 如何选择性调控丝光沸石酸性性质是研制高性能二甲醚羰基化催化剂的重点和难点。发展过程简单、能够有效调控丝光沸石酸性性质的方法对高性能羰基化分子筛的设计具有重要的理论意义和实际应用价值。本文研究了 TEOAH 水热后处理时条件变化对丝光沸石性质及其羰

基金项目: 国家自然科学基金(21972141, 21991094, 21991090); 中国科学院“变革性洁净能源关键技术与示范”战略先导课题专项(XDA21030100)。

作者简介: 丁湘浓(1994-), 女, 广东省潮州市人, 在读硕士研究生, 师从朱文良研究员, 研究方向为丝光沸石后处理及其二甲醚羰基化性能研究。E-mail: dingxiangnong@dicp.ac.cn。

网络首发时间: 2021-12-02 10:35:37 网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1370.TQ.20211130.2005.016.html>

基化性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

Na-MOR ($\text{Si}/\text{Al} = 10.6$, 商业催化剂); NH_4NO_3 (分析纯); 四乙基氢氧化铵水溶液 (25 wt%)。

PANalytical X' Pert PRO 型 X-射线衍射仪; Magix X 型荧光光谱仪; ASAP-2020 型物理吸附仪; Autochem 2920 型化学吸附仪; Hitachi SU8020 型高分辨场发射扫描电镜; TENSOR27 型红外光谱仪; Agilent 7890A 气相色谱仪; 管式炉。

1.2 催化剂制备

$\text{NH}_4\text{-MOR}$ 采用常规离子交换方法制得。后处理制备采用四乙基氢氧化铵水热处理, 典型过程如下: 5g $\text{NH}_4\text{-MOR}$ 分子筛加入到 50 mL 浓度为 0.5 mol/L 四乙基氢氧化铵溶液中, 在转速为 500 r/min 下搅拌 5 min, 混合均匀, 然后将物料转移到 150 mL 的具有聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 在 180 °C 条件下处理 48 h; 过滤洗涤获得固体样品, 在 110 °C 烘箱中干燥过夜; 再在 550 °C 流动空气中焙烧 4 h, 从而制得氢型丝光沸石分子筛样品。本文重点研究了四乙基氢氧化铵浓度和处理温度对分子筛性质和炭基化性能的影响。

1.3 催化剂活性评价

催化剂均在高压连续固定床反应装置上进行活性评价。将 0.5 g 催化剂 (20-40 目) 将入内径为 8 mm 的不锈钢反应管中, 反应前先在 N_2 气氛下 (30 ml/min) 下, 400 °C 预处理 2 h。之后温度降至 200 °C, 通入反应混合气 ($\text{DME}:\text{CO}:\text{H}_2 = 5:35:60$), 反应压力为 2.0 MPa, 空速为 1800 ml/g_{cat}/h 或 3600 ml/g_{cat}/h。反应后的气体通过加热管线导入 Agilent 7890A 色谱仪进行在线分析, 色谱配备 PLOT Q 毛细管柱和 TDX-1 填充柱, 出口分别接 FID 和 TCD 检测器。

2 实验结果与讨论

2.1 四乙基氢氧化铵 (TEAOH) 浓度的影响

在温度 180 °C, 浓度分别为 0.1 mol/L、0.3 mol/L、0.5 mol/L、0.7 mol/L 和 1.0 mol/L 条件下考察了四乙基氢氧化铵溶液浓度对丝光沸石分子筛物相、晶体形貌和孔结构等物理性质的影响。图 1 给出了不同四乙基氢氧化铵浓度条件下处理样品的 XRD 图谱。很明显, 所有样品均显示典型的 MOR 相衍射图谱且衍射强度较强, 说明四乙基氢氧化铵浓度变化并不会明显影响丝光沸石的骨架完整性。尽管 OH^- 浓度增加会导致骨架原子更容易浸出, 增加对分子筛骨架结构的破坏程度, 但 TEA^+ 的存在可以诱导非骨架原子再结晶, 重新进入分子筛骨架, 对分子筛骨架起到保护作用^[10, 11]。从表征结果可以看出, 即使四乙基氢氧化铵浓度高达 1.0 mol/L, 也未对丝光沸石分子筛的骨架产生较明显的破坏。

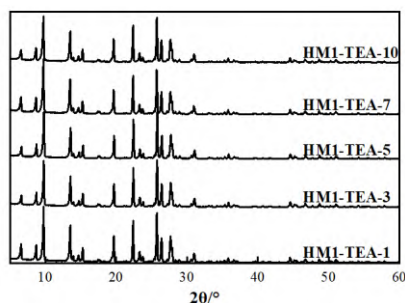


图 1 不同四乙基氢氧化铵浓度处理样品的 XRD 图谱
Fig. 1 The XRD patterns of HMOR samples treated with different TEAOH concentrations.

表 1 给出了样品详细的表面积和孔体积数据。随四乙基氢氧化铵溶液浓度增加, 样品的微孔比表

面积和孔体积基本不变，证明四乙基氢氧化铵浓度变化同样不会对丝光沸石分子筛的孔结构产生影响。在用 NaOH 溶液对硅铝分子筛进行处理时，研究者发现溶液浓度升高会显著破坏分子筛骨架结构，同时在分子筛内部引入大量的介孔和大孔^[12]。而在我们的研究中，即使 TEOH 浓度达到 1.0 mol/L 也未能在丝光沸石内部引入明显介孔，这可能与有机碱阳离子对骨架的保护作用有关。

表1 不同四乙基氢氧化铵浓度处理样品的物理化学性质
Table 1 The Physicochemical properties of HMOR zeolites treated with different TEOH concentrations.

样品	Si/Al	B 酸量/mmog ⁻¹	BET 表面积/m ² g ⁻¹	微孔表面积/m ² g ⁻¹	总孔容/m ³ g ⁻¹	微孔体积/m ³ g ⁻¹
HM1-TEA-1	10.2	0.74	451	411	0.23	0.19
HM1-TEA-3	9.3	0.80	450	414	0.23	0.19
HM1-TEA-5	9.2	0.79	429	387	0.23	0.19
HM1-TEA-7	9.2	0.77	466	421	0.25	0.21
HM1-TEA-10	9.3	0.76	460	416	0.24	0.19

图 2 给出了样品的扫描电镜图。不同四乙基氢氧化铵浓度处理样品均为纳米块状晶体堆叠结构，而且晶体尺寸分布基本相同，这进一步表明：在 TEA⁺对骨架结构的保护下，高浓度 OH⁻也不会对分子筛的晶体完整性产生不良影响。

丝光沸石的酸性质对其催化二甲醚羰基化有重要影响^[7, 12]。图 3 给出了不同四乙基氢氧化铵浓度处理样品的 NH₃-TPD 表征结果。所有样品均显示两个脱附峰，其中高温脱附峰归属于与强酸位点（即 B 酸位点）相互作用的 NH₃，而低温脱附峰归属于弱酸位点上的 NH₃，主要是 Lewis 酸位点^[13, 14]。随着四乙基氢氧化铵浓度增加，高温脱附峰信号强度发生变化，先增加后降低，说明浓度变化对丝光沸石强酸酸量有影响。其中 HM-TEA-3 样品高温脱附峰信号强度最强，定量计算得到其 B 酸位点密度为 0.80 mmol/g。随着四乙基氢氧化铵浓度从 0.1 mol/L 增加至 0.3 mol/L，TEA⁺和 OH⁻浓度同时增加，但此时阳离子浓度增加所带来的诱导再结晶的能力更强，从而导致强酸酸量呈增加趋势。但随着浓度进一步增加，OH⁻对骨架原子的溶解增强，相应地酸密度随着浓度增加而逐渐下降。从图 4 看出，即使四乙基氢氧化铵浓度增加，氨高温脱附峰的位置基本不变，说明处理浓度的增加不影响 B 酸强度。从酸密度的表征结果来看，0.3 mol/L 为最优四乙基氢氧化铵浓度。

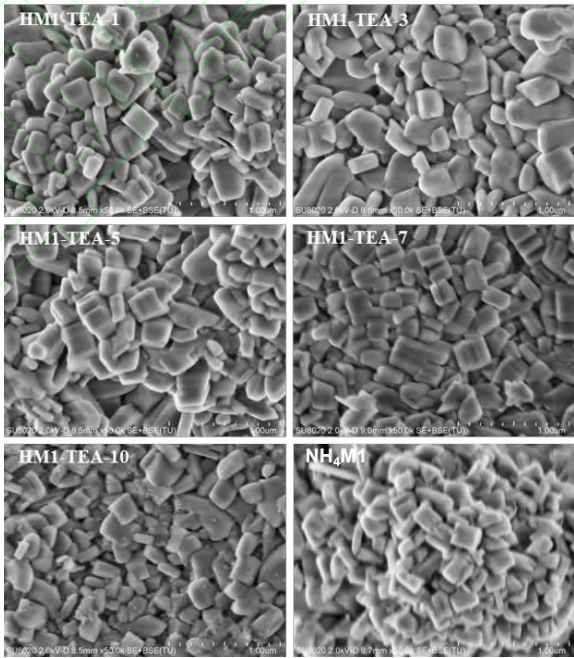


图 2 不同四乙基氢氧化铵浓度处理样品的 SEM 图像
Fig. 2 The SEM images of HMOR samples treated with different concentrations of TEOH.

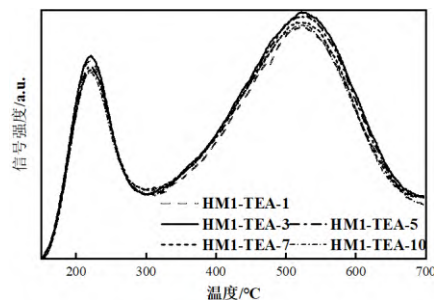


图3 不同四乙基氢氧化铵浓度处理样品的 NH_3 -TPD 曲线
Fig. 3 The NH_3 -TPD profiles of the HMOR samples.

在丝光沸石分子筛红外光谱的文献中,人们通常认为 3608 cm^{-1} 处的不对称信号是由归属于 12 元环孔道内桥羟基的高频信号 (3610 cm^{-1}) 和归属于 8 元环孔道内 Brønsted 酸位点的低频信号 (3590 cm^{-1}) 复合而成^[15]。因此,可以利用去卷积方法对 3608 cm^{-1} 处的信号进行分析来确认酸中心在分子筛内不同位置的分布。图 4 给出了不同样品 OH 振动区域的红外谱图以及去卷积结果。四乙基氢氧化铵浓度分别为 0.1、0.3、0.5、和 0.7 mol/L 时,八元环 B 酸占比分别为 39.8%、44.4%、43.1%、40.0%,随着 TEAOH 浓度的增加先增加后降低,当浓度为 0.3 mol/L 时最高,这和 NH_3 -TPD 表征结果基本一致。

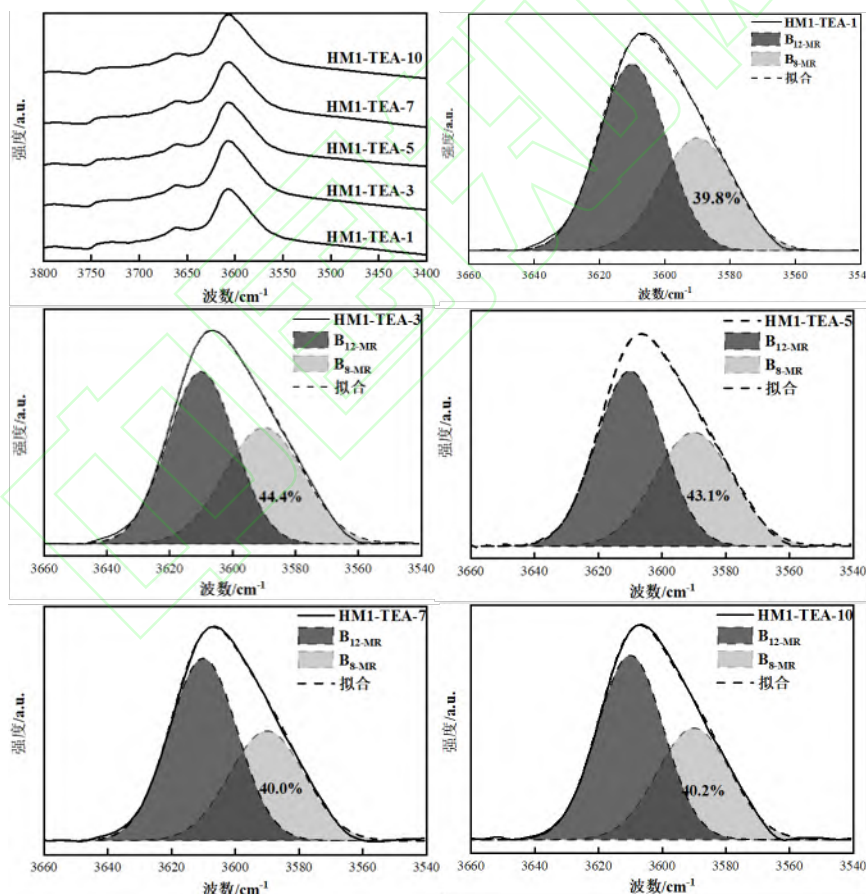


图4 不同四乙基氢氧化铵浓度处理样品在 OH 区域的红外光谱图及 3608 cm^{-1} 处信号的去卷积结果 (高频 3610 cm^{-1} 和低频 3590 cm^{-1} 信号分布对于 12 元环孔道和 8 元环孔道内的桥羟基)。

Fig. 4 The $\nu(\text{OH})$ vibration region of the FTIR spectrum of H-MOR samples treated with different concentrations of TEAOH and the deconvoluted result of signal at 3608 cm^{-1} of different HMOR samples. The HF and LF signal correspond to the acid hydroxyls in the 12-MR channels (HF) and 8-MR pockets (LF) of H-MOR zeolite.

二甲醚羰基化反应是典型的酸催化反应,且丝光沸石分子筛八元环内酸中心为羰基化反应的活性

中心^[5, 7]。因此，我们考察了不同四乙基氢氧化铵浓度下处理条件下对二甲醚羰基化反应的影响。图 5 给出了在 200 °C、2.0 MPa 和反应空速为 1800 ml/(g·h)条件下不同样品上二甲醚转化率随反应时间变化关系。可以看出，随反应时间的延长二甲醚转化率有不同升高的趋势；随四乙基氢氧化铵浓度增加，二甲醚转化率和乙酸甲酯时空产率呈火山型变化。相同条件下，HM1-TEA-3 样品二甲醚转化率（56.9%），这和 HM1-TEA-3 样品 8 元环酸中心占比在所有样品中最高完全吻合。

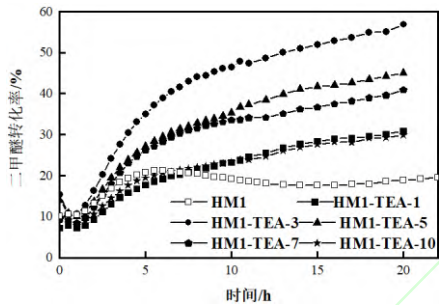


图 5 不同四乙基氢氧化铵浓度处理样品吡啶预吸附后二甲醚转化率随时间变化关系图。反应条件：200 °C、2.0 MPa、GHSV=1800 mlg⁻¹h⁻¹。
Fig.5 DME conversion over HMOR sample treated with different concentrations of TEOH after pyridine adsorption. Reaction conditions: 200 °C, 2.0 MPa, DME/CO/H₂ = 5/35/60, GHSV = 1800 mL/ (g·h) .

2.2 后处理温度的影响

温度是影响后处理效果的一个重要因数。接着进一步考察了采用四乙基氢氧化铵处理（0.2 mol/L），温度分别为 150 °C、160 °C、170 °C时对催化剂性能的影响，样品分别表示为 HM-TEA-150C、HM-TEA-160C、HM-TEA-170C。

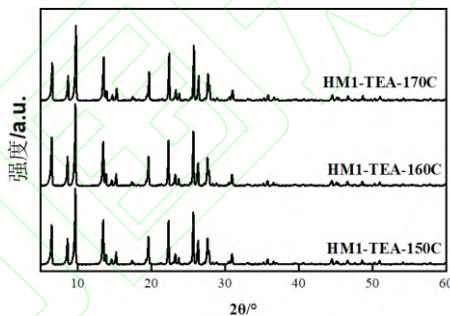


图 6 不同后处理温度下样品的 XRD 衍射图案
Fig. 6 The XRD patterns of HMOR zeolites at different post-treatment temperatures.

表2 不同后处理温度下样品的物理化学性质

Table 2 The Physicochemical properties of HMOR zeolites treated with different temperature.

样品	Si/Al	B 酸酸量/mmolg ⁻¹	BET 表面积/m ² g ⁻¹	微孔比表面积/m ² g ⁻¹	总孔容/m ³ g ⁻¹	微孔体积/m ³ g ⁻¹
HM1-TEA-150C	9.2	0.80	470	428	0.24	0.20
HM1-TEA-160C	9.3	0.88	465	425	0.24	0.20
HM1-TEA-170C	9.3	0.87	455	419	0.24	0.20

不同温度下处理的丝光沸石样品的 XRD 图谱如图 6 所示，可以看出三种样品均为结晶良好的丝光沸石分子筛，表明随着后处理温度升高，丝光沸石的骨架完整性仍然得到很好的维持。一般来说，随着温度增加，OH⁻对分子筛骨架的破坏作用会逐步提高，但 TEA⁺诱导二次晶化的能力也会加强。因此，即使温度高达 170 °C也不会对丝光沸石分子筛的骨架结构产生明显的破坏。

表 2 给出了不同样品的物理化学性质。不同温度处理样品比表面积以及孔容基本一致，说明在考察温度范围内，四乙基氢氧化铵后处理没有明显改变丝光沸石分子筛孔织构性质。当后处理温度变化时，所得到的样品均为纳米块状晶体的堆叠结构，且晶体尺寸相近，这也证实了在考察范围内，后处

理温度变化对丝光沸石的形貌特征不会产生明显的影响。

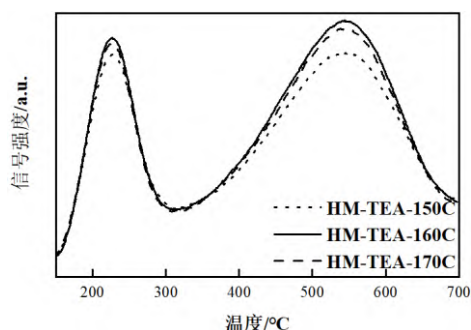


图 7 不同后处理温度下样品的 NH_3 -TPD 曲线图
Fig. 7 The NH_3 -TPD profile of HMOR zeolites with different treatment temperatures.

三种样品的 NH_3 -TPD 曲线如图 7 所示。当温度升高时,高温脱附峰强度明显提高,说明后处理温度变化对丝光沸石酸密度有明显影响。四乙基氢氧化铵水热后处理时,溶解和再结晶同时发生,而酸量变化取决于两者的相对强度。当温度由 150 °C 升高至 160 °C 时,强酸酸量由 0.80 mmol/g 显著增加至 0.88 mmol/g,说明在该温度范围内,温度升高更有利于再结晶进行。当温度由 160 °C 变到 170 °C 时,酸量稍微下降,但变化不明显,表明在该范围内温度变化对再结晶和溶解两者之间的相对响应度影响不大。高温脱附峰的位置代表 B 酸位点强度,可以发现随着后处理温度变化,高温脱附峰温度基本相同,说明酸强度不受影响。

在不同温度后处理样品上进行二甲醚羰基化反应时二甲醚转化率随时间变化如图 8 所示。HM1-TEA-150C 样品转化率为 86%, HM1-TEA-160C 和 HM1-TEA-170C 的转化率均高于 98%, 明显高于处理温度为 180 °C 时的二甲醚转化率 (53%), 这说明后处理温度对催化剂的二甲醚羰基化性能具有显著性的影响。在空速为 1800 ml/(g·h) 时,优化条件下处理得到的样品 HM1-TEA-160C 在二甲醚羰基化中乙酸甲酯时空产率达到 3.8 mmol/(g·h), 是原来分子筛 HM1 的近 5 倍(0.8 mmol/(g·h))。

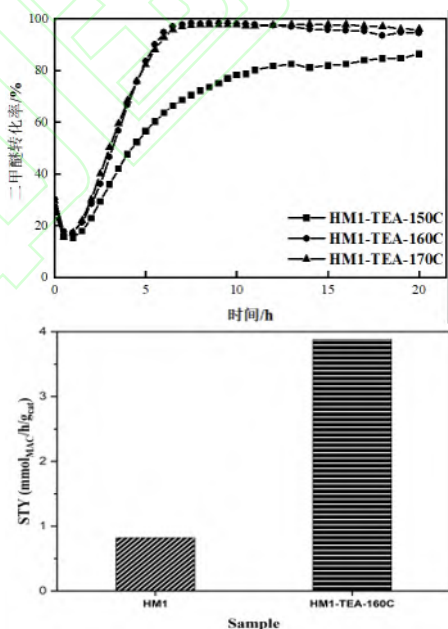


图 8 不同后处理温度下样品的二甲醚羰基化转化率(上)和优化条件下处理样品与母本分子筛在稳定期的乙酸甲酯时空产率对比图。反应条件: 200 °C、2.0 MPa、GHSV=1800 $\text{mlg}^{-1}\text{h}^{-1}$ 。

Fig. 8 DME conversion over HMOR sample treated with different temperature after pyridine adsorption (up) and MA space-time yield on HM1 or HM1-TEA-160C sample (bottom). Reaction conditions: 200 °C, 2.0 MPa, $\text{DME}/\text{CO}/\text{H}_2 = 5/35/60$, $\text{GHSV} = 1800 \text{ mL/g.h}$.

3 结论

本文给出了一种利用四乙基氢氧化铵水热后处理对丝光沸石进行改性的方法,重点考察了四乙基氢氧化铵溶液浓度和温度对催化剂性质和二甲醚羰基化性能的影响。研究表明,在不明显影响分子筛结构特征前提下,四乙基氢氧化铵溶液浓度和温度能对丝光沸石分子筛的酸性质产生明显影响,其中后处理温度影响最为明显,在处理温度为 160 °C 时获得的样品将母体分子筛二甲醚转化率由原来的 22% 提高至 98%。该策略为制备高性能二甲醚羰基化催化剂提供了一种可能性。

参考文献

- [1] LI X A, SAN X G, ZHANG Y, et al. Direct Synthesis of Ethanol from Dimethyl Ether and Syngas over Combined H-Mordenite and Cu/ZnO Catalysts[J]. *ChemSuschem*, 2010, 3(10): 1192-1199.
- [2] CAI K, HUANG S Y, LI Y, et al. Influence of Acid Strength on the Reactivity of Dimethyl Ether Carbonylation over H-MOR[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(2): 2027-2034.
- [3] ZHOU H, ZHU W L, SHI L, et al. In situ DRIFT study of dimethyl ether carbonylation to methyl acetate on H-mordenite[J]. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 2016, 417: 1-9.
- [4] ZHOU H, ZHU W, SHI L, et al. Promotion effect of Fe in mordenite zeolite on carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(3): 1961-1968.
- [5] CHEUNG P, BHAN A, SUNLEY G J, et al. Selective carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate catalyzed by acidic zeolites[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006, 45(10): 1617-1620.
- [6] ZHAN E S, XIONG Z P, SHEN W J. Dimethyl ether carbonylation over zeolites[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 36: 51-63.
- [7] CHEUNG P, BHAN A, SUNLEY G J, et al. Site requirements and elementary steps in dimethyl ether carbonylation catalyzed by acidic zeolites[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 245(1): 110-123.
- [8] BHAN A, IGLESIA E. A link between reactivity and local structure in acid catalysis on zeolites[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2008, 41(4): 559-567.
- [9] BORONAT M, MARTINEZ-SANCHEZ C, LAW D, et al. Enzyme-like Specificity in Zeolites: A Unique Site Position in Mordenite for Selective Carbonylation of Methanol and Dimethyl Ether with CO[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(48): 16316-16323.
- [10] WANG Y, TUEL A. Nanoporous zeolite single crystals: ZSM-5 nanoboxes with uniform intracrystalline hollow structures[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 113(1/2/3): 286-295.
- [11] LIN J, YANG T, LIN C, et al. Hierarchical MFI zeolite synthesized via regulating the kinetic of dissolution-recrystallization and their catalytic properties[J]. *Catalysis Communications*, 2018, 115: 82-86.
- [12] CAI K, HUANG S, LI Y, et al. Influence of Acid Strength on the Reactivity of Dimethyl Ether Carbonylation over H-MOR[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(2): 2027-2034.
- [13] BAGNASCO G. Improving the Selectivity of NH₃TPD Measurements[J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 159(1): 249-252.
- [14] CAO K P, FAN D, LI L Y, et al. Insights into the Pyridine-Modified MOR Zeolite Catalysts for DME Carbonylation[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(5): 3372-3380.
- [15] ZHOLOBENKO V L, MAKAROVA M A, DWYER J. Inhomogeneity of Brønsted acid sites in H-mordenite[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(22): 5962-5964.