

Toluene diisocyanate(TDI) 합성을 위한 Pd/SiO₂ 촉매상 직접 카보닐화반응에서의 피리딘 첨가효과

서명기* · 김성민* · 이대원** · 이관영*,***,†

*고려대학교 화공생명공학과
136-701 서울특별시 성북구 안암로 145
**고려대학교 청정화학 시스템 연구소
136-701 서울특별시 성북구 안암로 145
***고려대학교 그린스쿨 대학원
136-701 서울특별시 성북구 안암로 145
(2011년 11월 1일 접수, 2011년 12월 12일 채택)

Effect of Pyridine on Toluene Diisocyanate (TDI) Synthesis Using Direct Carbonylation over Pd/SiO₂

Myung-gi Seo*, Seongmin Kim*, Dae-Won Lee** and Kwan-Young Lee*,***,†

*Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University, Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul 136-701, Korea
**Research Institute of Clean Chemical Engineering Systems, Korea University, Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul 136-713, Korea
***Green School, Korea University, Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul 136-713, Korea
(Received 1 November 2011; accepted 12 December 2011)

요 약

본 연구는 Pd/SiO₂ 촉매를 이용하여 2,4-dinitrotoluene(2,4-DNT)을 2,4-toluene diisocyanate(2,4-TDI)로 환원시키는 반응에 관한 연구이다. 반응 조건은 200 °C에서, 일산화탄소를 주입하여 100 bar에서 실험을 진행하였으며, 피리딘이 TDI의 수율에 미치는 영향에 대해 연구 하였다. 반응 실험 결과 피리딘을 넣지 않은 경우 TDI는 생성되지 않았고, 피리딘을 첨가하면 TDI가 생성되었다. 직접 카보닐화를 이용한 균질계상에서의 TDI 합성 연구 결과에 의하면 팔라듐과 피리딘의 착이온이 형성되어 촉매작용을 하는 것으로 알려져 있다. 피리딘을 첨가하였을 경우 TDI가 합성되는 것이 팔라듐 용출에 의한 것인지 확인하기 위해 ICP-AES 분석을 시행하였다. 20 vol% 피리딘을 첨가한 반응에서 반응 후 촉매의 팔라듐 함량이 반응 전에 비해 52% 감소하였다. 이러한 결과는 피리딘을 첨가한 반응실험에서 용출된 팔라듐이 피리딘과 착이온을 형성하는 과정을 거쳐 TDI가 생성되는 것으로 설명될 수 있다.

Abstract – This study is about reduction reaction making 2, 4-dinitrotoluene (2, 4-DNT) to 2, 4-toluene diisocyanate (2,4-TDI) with Pd/SiO₂. Catalytic systems based on Pd/SiO₂ at about 200 °C and under 100 bars of carbon monoxide. We studied the effect of pyridine on the yield of the TDI. TDI was not created without pyridine, but created with pyridine, at the reaction result. According to research, homogeneous synthesis of TDI with direct carbonylation, palladium and pyridine complexion is known to catalyze. When adding pyridine the reason of TDI synthesis is palladium leaching, ICP-AES was performed to confirm it. As a result, the proportion of Pd loaded in SiO₂ was decreased 52% than before, after the reaction by adding 20 vol% pyridine. Generating TDI by adding pyridine might be the effect of the complex ion, which is composed of leached palladium and pyridine.

Key words: Toluene Diisocyanate (TDI), Dinitrotoluene (DNT), Pd, Direct Carbonylation, Phosgene Free

1. 서 론

폴리우레탄은 알콜기(-OH)와 이소시아네이트(-N=C=O)의 우레탄 결합으로 생성되는 고분자 화합물을 총칭한다. 폴리우레탄은 내

화학적과 내마모성이 우수한 고분자 물질로 전기절연체, 구조재, 기포단열재, 기포코션, 탄성섬유 등에 사용되고 있다. 또한 신축성이 우수한 고무의 대체물질로도 사용된다. 다양한 이소시아네이트 중 TDI (toluene diisocyanate)는 벤젠링을 가지고 있어 포화 탄화수소를 가진 원료에 비해 높은 열적 안정성을 갖는 폴리우레탄의 합성원료로 가장 폭넓게 사용되고 있다[1]. 폴리우레탄의 수요증가에 따라 TDI의 수요 역시 매년 증가하고 있다. 고전적인 이소시아네이트제조 방

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kylee@korea.ac.kr

*이 논문은 한국에너지기술연구원 조순행 박사의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

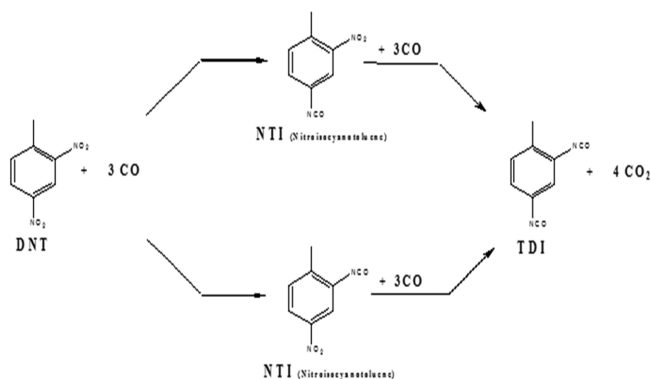


Fig. 1. Scheme of direct carbonylation of dinitrotoluene.

법은 DNT(dinitrotoluene)의 니트로관능기를 수소화시켜 아민화합물을 만든 후 생성된 아민화합물을 포스젠(COCl₂)을 이용해 이소시아네이트로 전환하는 다단계의 반응으로 이루어져 있다[2].

하지만 상용 공정에서 사용하는 포스젠은 무색의 가스로 접촉시 피부에 수포를 일으키며, 흡입했을 경우 폐수종을 유발해 높은 치사율을 보이는 유독성 물질이다[3]. 실제로 세계 1차대전 당시 화학무기로 사용되었다[4]. 포스젠 자체의 유해성뿐만 아니라 포스젠 공정의 부산물로 염산이 생성되기 때문에 반응기 부식과 폐수 처리 문제가 꾸준히 제기되고 있다[5]. 때문에 기존의 포스젠 공정을 대체하고자 하는 연구가 여러 분야에 걸쳐 진행 중이며, DNT의 직접 카보닐 반응과 간접 카보닐 반응에서도 꾸준히 연구되고 있다[2,6-11].

직접 카보닐화를 이용한 공정은 Fig. 1에서 보듯이 CO를 이용해 DNT에 붙어있는 니트로기를 순차적으로 이소시아네이트로 전환시키는 반응이다. 직접 카보닐 반응은 Pd, Ru 등의 귀금속을 중심 금속으로, 피리딘이나 퀴놀린, 펜안트롤린 등의 물질을 리간드로 사용하는 착이온 형태의 균일계 촉매시스템이 보고되어 있다[2,7-10]. 균일계 촉매 반응 시스템은 직접카보닐 반응에서 우수한 성능을 보였지만, 촉매와 생성물의 분리에 많은 비용이 필요할 뿐만 아니라 촉매의 회수에 어려움이 있다. 때문에 회수가 용이하며 재사용이 가능한 불균일계 촉매 시스템의 연구 및 개발이 필요하다.

본 연구에서는 불균일계 Pd/SiO₂ 촉매를 직접카보닐 반응에 적용하여 피리딘 첨가에 따른 효과를 확인해 보았다.

2. 실험방법

2-1. TDI와 담체의 반응성 실험

TDI는 수산기(hydroxyl group)와 격렬한 우레탄결합을 한다고 알려져 있다[12]. 따라서 생성된 TDI와 표면에 수산기를 포함하고 있는 불균일계 촉매 담체와의 반응이 진행될 수 있다. 이를 확인하기 위해 본 연구에 사용한 SiO₂ 담체를 400 °C와 1,100 °C에서 각각 3시간 소성한 후 TDI와의 반응성 실험을 진행하였다. 400 °C에서 열처리한 SiO₂의 담체는 SiO₂(400)로 1,100 °C에서 열처리한 SiO₂는 SiO₂(1,100)로 나타내었다. 앞서 소성한 촉매 담체 0.2 g을 1.7 mol/L의 TDI가 녹아있는 클로로벤젠 용액 10 mL에 넣고 200 °C에서 3시간 실험을 진행하였다. TDI의 전환율은 아래의 공식을 이용하였다.

$$\text{TDI-conversion(\%)} = \frac{\text{TDI in feed (M)} - \text{TDI in product (M)}}{\text{TDI in feed (M)}} \times 100 \quad (1)$$

2-2. 촉매 제조

2 wt% Pd/SiO₂ 촉매는 함침법을 이용하여 제작하였다. Palladium(II) nitrate hydrate(Aldrich)를 당량비 만큼 3차 증류수에 녹인 후, 1,100 °C에서 3시간 동안 열처리한 SiO₂를 조금씩 섞어주면서 초음파에 30분간 노출시켜 고루 분산되게 하였다. Vacuum rotary evaporator를 이용해 물을 완전히 증발시킨 후 400 °C에서 3시간 동안 소성을 거쳐 촉매를 제조하였다. 소성시 승온 속도는 분당 1 °C로 제어하였다.

2-3. 특성분석

제조한 촉매에 포함된 Pd 함량과 반응 후 촉매에서 손실된 Pd의 함량을 확인하기 위해서 Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer(ICP-AES) 분석을 한국기초과학지원연구원에 의뢰하여 분석하였다. 분석 장비는 Jobin Yvon사의 138 Ultrace모형을 이용하여 측정하였고 3회에 걸친 측정값의 평균을 사용하였다. 제조 촉매의 비표면적은 Micromeritics Inc. USA의 ASAP2010를 사용하여 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 방법으로 측정하였다.

2-4. 직접 카보닐 반응을 통한 TDI 합성 실험

직접 카보닐 반응용 TDI 합성 실험을 위해 실험실 규모의 100 mL 고압 장치를 구축하였고, 반응기 내부에 K-형 열전대를 설치하여 반응 온도를 제어하였다. 0-3300 psi의 범위를 가지는 디지털 압력 표시기(Eurotherm 2132)를 이용하여 내부 압력을 측정하였다. 반응 실험은 30 mL의 chlorobenzene(Sigma-aldrich, 99.8%)에 DNT(Aldrich, 97%) 3 g, 촉매(2 wt% Pd/SiO₂) 3 g을 넣은 후 3시간 동안 진행하였다. 이때 CO의 충전 압력은 100 bar, 온도는 DNT의 열분해를 방지하기 위해 200 °C에서 반응실험을 진행하였다[13]. 또한 피리딘의 첨가효과를 확인하기 위해서 용매의 5, 10, 15, 20 vol%의 피리딘을 첨가하여 반응 실험을 진행하였다. 반응물과 생성물의 분석은 FID(flame ionization detector)를 장착한 Young Lin사의 YL 6100 가스 크로마토그래피를 이용하였고, 사용한 컬럼은 Agilent technologies의 HP-5ms Ultra Inert column(30 m×0.25 mm×0.25 μm)을 이용하였다. DNT의 전환율과 TDI의 수율은 다음과 같은 식을 이용하였다.

$$\text{TDI-conversion(\%)} = \frac{\text{DNT in feed (M)} - \text{DNT in product (M)}}{\text{DNT in feed (M)}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{TDI-yield(\%)} = \frac{\text{TDI product (M)}}{\text{DNT in feed (M)}} \times 100 \quad (3)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. Si-OH와 TDI의 반응성 실험

SiO₂ 담체와 TDI의 반응성 실험 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 400 °C에서 열처리한 SiO₂ 담체의 TDI 전환율은 18%였으나 반응 시간이 길어질 경우에 TDI의 중합 정도는 점차 심해질 것으로 생각된다. 이에 반해 1,100 °C에서 열처리한 SiO₂를 사용한 실험에서는 TDI의 전환율이 0%로 우레탄 결합으로 인한 TDI의 전환이 일어나지 않는 것을 확인할 수 있었다. SiO₂는 전 처리 온도에 따라 표면의 Si-OH의 밀도를 변화시킬 수 있다. Fig. 3에서 보듯이 1,100 °C에서 열처리한 SiO₂는 표면의 Si-OH기가 거의 존재하지 않는 반면, 400 °C에서 열처리한 SiO₂의 표면에 Si-OH가 많은 것으로 알려져 있

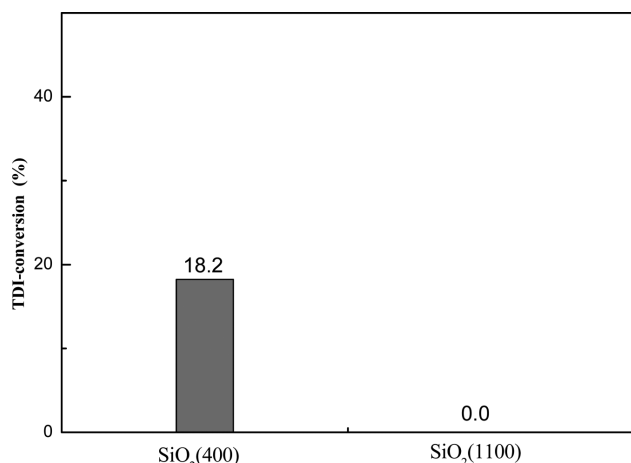


Fig. 2. The effect of the calcination temperature on TDI concentration at the reaction condition, 17 mmol/L of TDI 10 mL, 0.2 g of calcined SiO₂, operating temperature: 200 °C, time: 3 h).

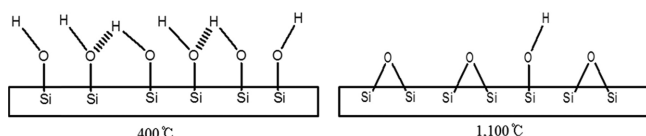


Fig. 3. Schematic representation of the silanol types and densities upon thermal treatments (400 °C, 1,100 °C).

다[14]. 즉, 저온 열처리한 SiO₂ 경우 표면의 Si-OH와 TDI가 반응하여 18%의 TDI가 전환되었고, 고온 열처리한 SiO₂는 표면의 OH기가 제거되면서 Si-O-Si 표면 구조를 가져 TDI와 반응하지 않았다. 직접 카보닐 반응에서 생성물인 TDI의 수율을 높이기 위해서 1,100 °C에서 열처리한 SiO₂(1,100)를 담체로 선정하였다.

3-2. 직접 카보닐 반응 결과 및 피리딘의 영향

생성물과 반응성이 없는 SiO₂(1,100) 담체를 사용하여 2 wt% Pd/SiO₂(1,100) 촉매를 제조하여 반응에 사용하였고 피리딘 첨가에 따른 반응 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 2 wt% Pd/SiO₂(1,100) 촉매에 피리딘을 첨가하지 않은 반응 실험에서 DNT 전환율이 8%, TDI 수율이 0%인 것을 볼 수 있다. Fig. 3에서 보듯이 피리딘을 첨가하자 TDI가 생성되는 것을 확인할 수 있었다. DNT 전환율은 피리딘을 15% 첨가했을 때 가장 높고, TDI 수율은 피리딘을 첨가하지 않았을 경우를 제외하고 거의 비슷한 값을 갖는다. 불균일계 촉매인 PdO-Fe₂O₃-MoO₃-Al₂O₃ 촉매를 사용한 B.K. Nefedov 팀의 연구 결과에 따르면, 피리딘을 첨가하지 않고 수행한 반응 결과 역시 TDI의 수율이 0%가 됨이 확인할 수 있다. 또한 피리딘을 첨가하여 반응 실험을 수행하면 TDI가 생성되는 것도 알려져 있다[15].

직접 카보닐화를 이용한 균질계상에서의 TDI합성 연구 결과에 의하면 팔라듐과 피리딘의 착이온이 형성되어 촉매작용을 하는 것으로 알려져 있다[2,7-10]. 피리딘을 넣었을 경우에만 TDI가 형성되는 것은 피리딘에 의해 팔라듐의 용출이 일어나고, 용출된 팔라듐이 균일계 촉매 시스템을 이루어 반응이 진행된다고 생각된다.

3-3. Pd/SiO₂촉매의 반응 전후 ICP-AES 분석 결과

촉매의 팔라듐 성분의 용출을 확인하기 위해서 반응 실험 전과 후의 촉매를 이용해 ICP-AES 분석을 수행하였고 팔라듐의 용출 정도는

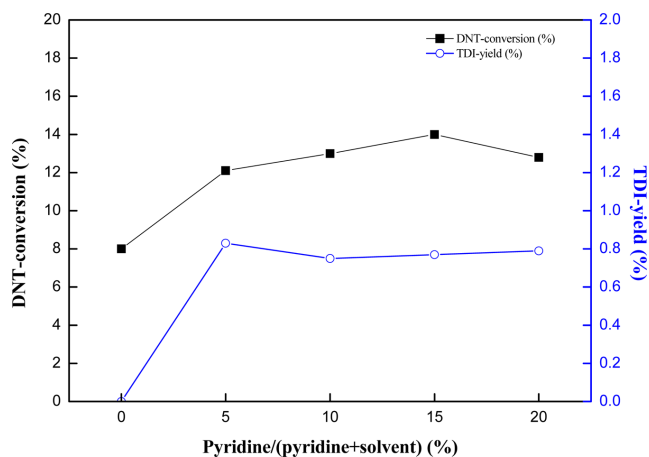


Fig. 4. Effect of the pyridine on conversion of DNT and yield of TDI. (Reaction condition : DNT 3 g, solvent (chlorobenzene + pyridine) 30 mL, 3 g of catalyst, operating temperature: 200 °C, time: 3 h).

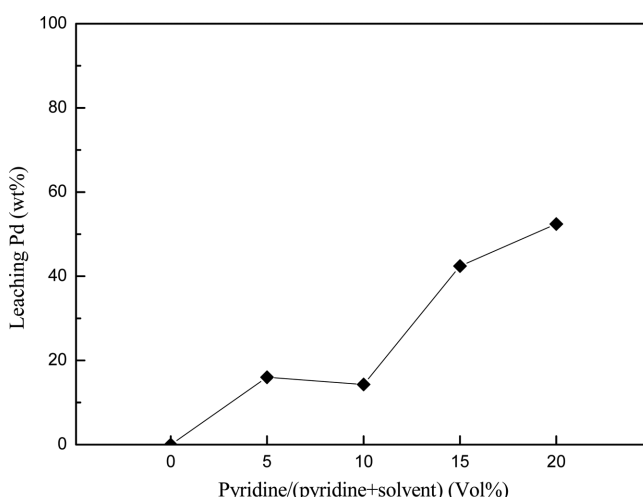
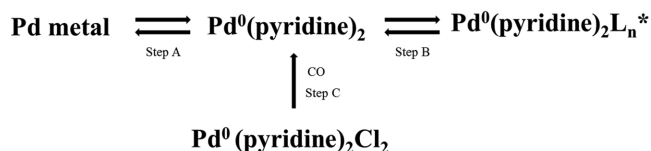


Fig. 5. Effect of the pyridine on the leaching of Pd after reaction. (Reaction condition : DNT 3 g, solvent (chlorobenzene + pyridine) 30 mL, 3 g of catalyst, operating temperature: 200 °C, time: 3 h).

Fig. 5에 나타내었다. 실험 결과에 따르면 피리딘을 첨가하지 않고 반응 실험을 진행한 촉매는 팔라듐의 용출이 일어나지 않았다. 하지만 피리딘을 첨가한 후 반응을 진행한 촉매의 팔라듐은 용출이 일어남을 확인할 수 있었다. 전체 용매의 5 vol%의 피리딘을 첨가했을 경우 초기 팔라듐 양의 16 wt%, 10 vol%의 피리딘을 첨가했을 경우에는 14 wt%, 15 vol%의 피리딘을 첨가했을 경우에는 42 wt%의 팔라듐이 용출되었다. 그리고 20 vol%의 피리딘을 첨가한 반응실험에서는 팔라듐 양의 52 wt%의 용출이 일어났다. 첨가된 피리딘의 양이 많을수록 용출되는 팔라듐양도 함께 증가하는 경향을 보여준다. 이는 피리딘이 팔라듐 용출에 중요한 요인으로 작용되기 때문이다.

균질계 촉매시스템에서 주로 사용되는 촉매 시스템은 Pd(Pyridine)₂Cl₂와 같은 피리딘과 팔라듐의 착이온 형태가 다수 보고되어 있다[2,6-10,16-18]. 균질계 촉매 시스템에서는 Fig. 6의 Step C와 같이 Pd(Pyridine)₂Cl₂가 고압의 CO에 의해 환원되어 Pd⁰(Pyridine)₂의 형태로 바뀌게 되며, step B와 같이 형성된 Pd⁰(Pyridine)₂는 새로운 리간드 L_n* (L_n*: 반응물질인 DNT와 CO)와 결합한 Pd⁰(Pyridine)₂L_n*



L* = a ligand originated from the nitrosubstrate and CO.

Fig. 6. Formation of Pd complex-ion.

가 되어 TDI 합성 반응이 진행된다고 알려져 있다. 또한, $\text{Pd}^0(\text{Pyridine})_2$ 는 팔라듐 금속과 평형상태에 있다고 한다[16]. 즉, 본 실험에서 피리딘을 첨가한 반응 실험에서만 TDI가 생성된 것은, Fig. 6의 step A와 같이 피리딘에 의해 용출된 금속팔라듐이 $\text{Pd}^0(\text{Pyridine})_2$ 착화합물을 형성하고, step B에서와 같이 형성된 $\text{Pd}^0(\text{Pyridine})_2$ 에 DNT와 CO가 결합한 $\text{Pd}^0(\text{Pyridine})_2\text{L}_n^*$ 의 형태를 이루며 균일하게 촉매작용 하였다.

하지만, 용출된 Pd가 모두 균질계 촉매로 작용하지는 않는다. De-Yin Wu의 연구 결과에 의하면, 피리딘에 의해 용출되는 Pd는 Py-Pd의 형태와 Py-Pd-Pd의 형태로 존재하는 것이 알려져 있다[19]. 균질계 촉매에서는 Pd 원자 하나에 피리딘 두 분자가 결합한 형태가 촉매로 작용한다고 알려져 있기 때문에[2,6-10,16-18], Py-Pd-Pd와 같은 Pd-metal cluster의 형태는 촉매 작용이 미미하거나, 촉매작용을 하지 않는 것으로 생각된다. 즉, 피리딘의 첨가량에 따라 용출된 Pd 양이 다르더라도 Py에 의해서 촉매작용을 할 수 있는 형태인 Py-Pd-Py의 양이 비슷하여 피리딘 첨가에 따른 TDI 수율이 비슷한 값을 갖는다.

4. 결 론

불균일계 2 wt% Pd/SiO₂ 촉매를 사용한 TDI 합성 반응실험결과 피리딘을 넣지 않은 경우 팔라듐 용출이 일어나지 않았으나 생성물인 TDI 생성되지 않았다. 반면, 피리딘을 첨가한 실험 결과 생성물인 TDI의 합성은 확인할 수 있었다. 하지만 피리딘에 의한 Pd/SiO₂ 촉매의 팔라듐의 용출을 확인할 수 있었다. 이는 피리딘과 용출된 금속팔라듐이 결합하여 $\text{Pd}^0(\text{Pyridine})_2$ 를 형성하고, 형성된 $\text{Pd}^0(\text{Pyridine})_2$ 가 DNT와 CO가 결합한 $\text{Pd}^0(\text{Pyridine})_2\text{L}_n^*$ 의 형태로 촉매 작용을 했을 것으로 여겨진다. 즉, 용출된 팔라듐의 일부가 용액 속의 피리딘과 결합하여 균질계 촉매로 작용하였을 것이라고 판단된다.

참고문헌

- Huang, Z., Lu, S., Yang, Z., Guo, D. and Luo, C., "Synthesis of Thermotropic Polyurethanes Containing Biphenylate and Imide Units and Their Mesophase Behavior," *Adv. Mater.*, **197-198**, 1332-1336(2011).
- Frédéric Paul, "Catalytic Synthesis of Isocyanates or Carbamates from Nitroaromatics Using Group VIII Transition Metal Catalysts," *Coord. Chem. Rev.*, **203**, 269-323(2000).
- Wolfgang Schneider, Werner Diller, "phosgene", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, DOI: 10.1002/14356007.a19_411(2000).
- <http://www.opcw.org/about-chemical-weapons/what-is-a-chemical-weapon/>.
- Yunsheng Dai, Yue Wang, Jie Yao, Qingyin Wang, Liangming Liu,

- Wei Chu. and Gongying Wang, "Phosgene-free Synthesis of Phenyl Isocyanate by Catalytic Decomposition of Methyl N-Phenyl Carbamate over Bi₂O₃ Catalyst," *Catal Lett.*, **123**, 307-316(2008).
- Wang, X. K., Yan, S. R., Li, Z. H., Fan, K. N., Kang, M. Q. and Peng, S. Y., "A Novel Non-phosgene Approach to the Synthesis of Methyl N-phenyl Carbamate by a Reaction of Methanol with Phenylurea," *Korean J. Chem. Eng.*, **21**, 378-380(2004).
- Gupte, S. P. and Chaudhari, R. V., "Carbonylation of 2,4-dinitrotoluene Using Homogeneous Pd and Rh Complex Catalysts," *J. Mol. Catal.*, **24**, 197-210(1984).
- Millsa, P. L. and Chaudhari, R. V., "Multiphase Catalytic Reactor Engineering and Design for Pharmaceuticals and Fine Chemicals," *Catal. Today*, **37**, 367-404(1997).
- Nefedov, B. K., Manov-Yuvenskii, V. I. and Khoshdurdyev, Kh. O., "Influence of Molybdenum and Iron Oxides on the Activity of PdCl₂ in the Carbonylation of 2,4-dinitrotoluene with Carbon Monoxide," *Russ. Chem. Bull.*, **27**(1), 99-101(1978).
- Fabio Ragaini, "Away from Phosgene: Reductive Carbonylation of Nitroarenes and Oxidative Carbonylation of Amines, Understanding the Mechanism to Improve Performance," *Dalton Trans.*, 6251-6266(2009).
- Shinsuke Fukuoka, Isaburo Fukawa, Masahiro Tojo, Kazuhiro Oonishi. and Hiroshi Hachiya, Muneaki Aminaka, Kazumi Hasegawa, Kyosuke Komiyama, "A Novel Non-Phosgene Process for Polycarbonate Production from CO₂: Green and Sustainable Chemistry in Practice," *Catal Surv Asia*, **14**, 146-163(2010).
- http://en.wikipedia.org/wiki/Toluene_diisocyanate.
- [http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/d/017900.xml?f=templates\\$fn=default-doc.htm\\$3.0](http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/d/017900.xml?f=templates$fn=default-doc.htm$3.0).
- Vincent Dugas and Yves Chevalier, "Surface Hydroxylation and Silane Grafting on Fumed and Thermal Silica," *J. Colloid Interface Sci.*, **264**(2), 354-361(2003).
- Nefedov, B. K., Manov-Yuvenskii, V. I. and Khoshdurdyev, Kh. O., "Catalytic Synthesis of 2,4-toluylene Diisocyanate by the Carbonylation of 2,4-dinitrotoluene with Carbon Monoxide," *Russ. Chem. Bull.*, **26**(7), 1427-1430(1977).
- Ugo, R., Psaro, R., Pizzotti, M., Nardi, P., Dossi, C., Andreetta, A. and Capparella, G., "Catalysis by Palladium Salts XIII*. The Reductive Carbonylation of Nitroaromatic Compounds to Isocyanates with Pd^{II} and Pd⁰ Complexes as Homogeneous Catalysts," *J. Organomet. Chem.*, **417**, 211-233(1991).
- Manov-Yuvenskii, V. I., Redoshkin, B. A., Nefedov, B. K. and Belyaeva, G. P., "Synthesis of Aromatic Diisocyanates by Carbonylation of Dinitro Compounds with Carbon Monoxide on Palladium Catalysts," *Russ. Chem. Bull.*, **29**, 117-120(1980).
- Manov-Yuvenskii, V. I., Redoshkin, B. A., Nefedov, B. K. and Belyaeva, G. P., "Effect of Carbon Monoxide Pressure, Pyridine Concentration, and Temperature on Synthesis of 1-methylbenzene 2,4-diisocyanate by Carbonylation of 2,4-dinitrotoluene," *Russ. Chem. Bull.*, **30**, 455-458(1981).
- Wu, D.-Y., Duan, S., Ren, B. and Tian, Z.-Q., "Density Functional Theory Study of Surface-enhanced Raman Scattering Spectra of Pyridine Adsorbed on Noble and Transition Metal Surfaces," *J. Raman Spectrosc.*, **36**, 533-540(2005).