

## 아세토니트릴 용매 중에서 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol 의 플라로그래프적 거동

裵俊雄<sup>†</sup> · 徐戊龍<sup>\*</sup>

경북대학교 자연과학대학 화학과

<sup>\*</sup>경상대학교 자연과학대학 화학과

(1987. 11. 8 접수)

## Polarographic Behavior of 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol in Acetonitrile

Zun Ung<sup>†</sup> Bae and Moo Lyong Seo<sup>\*</sup>

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 635, Korea

<sup>\*</sup>Department of Chemistry, Gyeongsang National University, Chinju 620, Korea

(Received November 8, 1987)

**요 약.** 반양성자성 용매인 아세토니트릴중에서 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol(이하 TAN 으로 줄임)의 플라로그래프적 성질을 조사하였다. 직류플라로그래프으로부터 환원전류의 유형과 양성자 주개 인물의 첨가에 따른 영향을 검토하였다. 그리고 환원반응에 관여한 전자수는 정전위분해법으로 구하였다. 또 일정전위전해생성물의 UV-Vis Spectrum과 IR-Spectrum으로부터 전해생성물을 확인하였다. 이상의 실험결과로부터 아세토니트릴 용매 중에서 TAN은 1 전자 4 단계의 환원과정을 거쳐 최종적으로 아민화합물이 됨을 알았다. 또 각 환원과정은 모두 가역적이었으며, 각 단계의 환원전류는 확산지배적이었다.

**ABSTRACT.** The Polarographic behavior of 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol(TAN) in acetonitrile solution was studied. From the DC polarograms of TAN in acetonitrile solution, the type of reduction current and the effect of proton donor such as water have been investigated. In order to explain the reduction mechanism, the number of the electrons for each reduction step was measured by controlled potential coulometric technique and the electrolysis products were identified by UV-Vis spectroscopy and IR spectroscopy. The results were shown that the reduction of TAN in acetonitrile solution occurred with four-one electron steps. In addition, each reduction step was considerably reversible and the reduction current was diffusion controlled.

### 緒 論

有機킬레이트 시약인 아조화합물에 대한 플라로그래프적 연구는 여러 연구자들에 의하여 발표되었다<sup>1-6</sup>. 그리고 아조化合物의 플라로그래프적 性質을 이용하여 微量金屬을 定量한 연구도 많이 발표되었다<sup>4,7</sup>. 그러나 이런 연구는 대부분이 수용액이나 알코올 용액 또는 물-알코올 혼

합용매 등의 陽性子性溶媒중에서 수행되었다. 본 연구실에서는 陽性子性溶媒가 아닌 反陽性子性溶媒에서 이들 有機킬레이트 시약 중에서 특히 아조化合物의 플라로그래프적 거동을 조사하고 있다. 곧 본인 등은 아조기의 치환체가 달라짐에 따라 아조化合物의 電氣化學的 遷元에카니즘이 어떻게 달라지는가를 플라로그래프적 방법으로 연구해 왔다<sup>8-10</sup>. 본 논문에서는 아세토니

트릴 용매 중에서 아조기에 thiazolyl기가 치환된 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol(TAN)의 폴라로그래피적 성질을 직류폴라로그래피법으로 조사하고 정전위전해법으로 반응에 참여한 전자수를 구하고, 또 電解生成物을 UV-spectrum과 IR-spectrum으로 확인하여 TAN의還元메카니즘을 규명하고자 한다.

### 實 驗

**試藥.** 용매인 아세토니트릴과 支持電解質로 쓴 tetraethylammonium perchlorate(TEAP)의 合成 및 精製方法은 Coezee<sup>11</sup> 方法에 따랐다. 反應物質로 쓴 TAN은 특급시약을 그대로 썼으며 光度測定法으로 濃度를 결정하였다<sup>12,13</sup>.

**裝置.** 폴라로그래프 측정에는 Yanaco P8-D type polarograph를 썼다. 滴水水銀電極의 毛細管 特性은 加電壓 0 volt vs. S.C.E와 수은주 높이, 72.7cm에서  $5 \times 10^{-3}M$  TEAP만 들어 있는 acetonitrile 용액 중에서 水銀 流出速度,  $m=1.6mg/sec$  이고, 水銀 방울수명,  $\tau=4.37sec$  이었다. 폴라로그래프 측정용기와 三電極의 구성은 前報<sup>8</sup>와 같다. 또 定電位 電氣分解用 容器는 Fig.1과 같이 실린더형의 소형 용기를 만들어 썼으며, 이때 기준전극으로는 Hg-pool을 이용하였고, 보조전극으로는 백금전을 사용하였다. 그리고 定電位 電解裝置로는 Yanaco P8-D type polarograph를 썼으며, UV-spectrum의 측정에

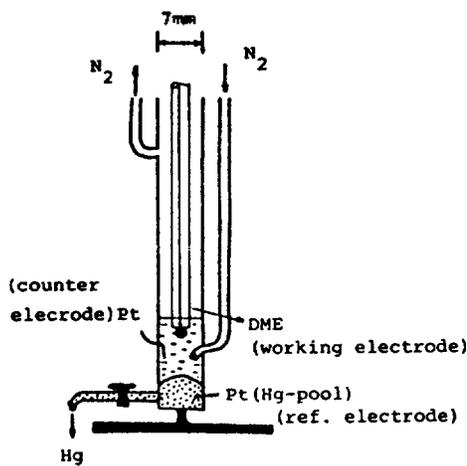


Fig.1. Cylindrical type of electrolytic cell.

는 Simadzu UV-210A Double Beam Spectrophotometer를 썼다. 그리고 IR-Spectrum은 JASCO 210A IR Spectrophotometer와 Perkin Elmer IR Spectrophotometer를 이용하였다.

### 結果 및 考察

**직류폴라로그래프.** AN 용매 중에서 TAN의 폴라로그래프를 0~-2.0volts vs. S.C.E의 加電位 範圍에서 측정하여 Fig.2에 나타내었다. 支持電解質로서는 四級암모늄염인 TEAP를 썼으며, G.O로 나타낸 선은 galvanic current가 zero인 점을 나타낸다. 이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 TAN은 AN 용매 중에서 4개의 양호한還元波를 나타내었다. 곧 TAN은 反陽性子性 溶媒인 AN 용매 중에서 4段階의還元 과정을 거침을 알 수 있다. 아조 化合物의還元反應 메카니즘은 용매의 종류, 용액의 액성 및 치환기의 종류에 따라 달라지는 것으로 알려져 있다<sup>1-3,14-16</sup>. 지금까지 연구보고된 反陽性子性 溶媒중에서 아조 化合物의還元 메카니즘은 1電子 2段階, 또는 1電子 4段階의還元 과정을 거쳐 hydrazo 化合物 또는 amine 化合物의 형태로 된다<sup>8-10</sup>. 이것은 AN과 같은 反陽性子性 溶媒중에서 anion radical이 안정해지기 때문이다. Fig.2의 폴라로그래프로부터 TAN의 각還元波의 半波電位( $E_{1/2}$ )와 확산전류( $i_d$ )의 값을

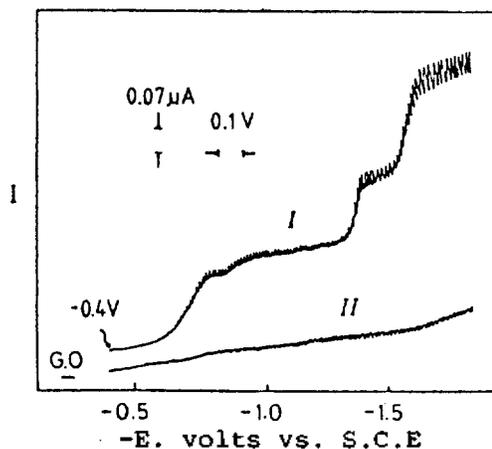


Fig.2. DC polarograms of  $5.0 \times 10^{-5}M$  TAN(I) and residual current(II) in  $5.0 \times 10^{-3}M$  TEAP-AN solution at 20°C.

Table 1. DC polarographic half wave potentials and diffusion currents of  $5.0 \times 10^{-5}M$  TAN in TEAP-AN solution at  $20^\circ C$

| $E_{1/2}$ (volts vs. S. C. E) | $i_d (\mu A)$ |
|-------------------------------|---------------|
| 1st wave -0.74                | 0.266         |
| 2nd -0.96                     | 0.077         |
| 3rd -1.44                     | 0.266         |
| 4th -1.65                     | 0.350         |

Table 2. DC polarographic  $i_d/h^{1/2}$  values of  $5.0 \times 10^{-5} M$  TAN in TEAP-AN solution at  $20^\circ C$

| $h^*$ (cm) | $i_d/h^{1/2} (\mu A/cm^{1/2})$ |          |          |          |
|------------|--------------------------------|----------|----------|----------|
|            | 1st wave                       | 2nd wave | 3rd wave | 4th wave |
| 72.7       | 0.031                          | 0.009    | 0.031    | 0.041    |
| 67.7       | 0.029                          | 0.009    | 0.030    | 0.041    |
| 62.7       | 0.029                          | 0.008    | 0.030    | 0.040    |
| 57.7       | 0.030                          | 0.008    | 0.030    | 0.041    |

$h^*$ : Height of mercury head.

구하여 Table 1에 나타내었다. TAN의 폴라로그래피와 前報의 PAR<sup>9</sup>과 PAN<sup>9</sup>의 폴라로그래피를 비교해 보면, PAN과 PAR은 1電子 2段階의還元과정을 거쳐 hydrazo 化合物이 되는데 비하여, TAN은 1電子 4段階의還元과정을 거쳐 amine 化合物이 됨을 알 수 있다. 이런 결과는 TAN의 경우 아조기에 치환된 thiazolyl 기가 pyridyl 기 보다 電子를 밀어 주는 성질이 작아 중간 생성물인 hydrazo 化合物이 불안정해지기 때문으로 생각된다.

**還元電流의 類型.** TAN의 폴라로그래피로부터 각還元波의還元電流가 어떤 類型인가를 알아 보기 위하여 수은통 높이의 평방근( $h^{1/2}$ )과還元電流의 비례성,還元電流에 대한 온도계수 및 TAN 농도와還元電流의 비례성 등을 조사하여 그 결과를 각각 Table 2, Table 3, 및 Fig. 3에 나타내었다. 이상의 결과를 종합해 보면, 각 환원파의 전류가  $h^{1/2}$ 에 비례하고, 온도계수의 값이 1.6% 근처이며, 또 측정 농도범위( $5 \times 10^{-5}M \sim 1 \times 10^{-5}M$ )에서 환원전류가 TAN의 농도에 비례하는 것으로 보아 내개의 환원파 모두가 확산 지배적임을 알 수 있다<sup>19,20</sup>.

Table 3. Temperature coefficients of DC polarographic currents of  $5.0 \times 10^{-5}M$  TAN in TEAP-AN solution

| reduction step | Temp. coefficients $(\frac{1}{i} \times \frac{di}{dT} \times 100)(\%)$ | Temp. range ( $^\circ C$ ) |
|----------------|--|----------------------------|
| 1st wave       | 0.69   |                            |
| 2nd            | 2.65   | 20~30                      |
| 3rd            | 1.38   |                            |
| 4th            | 1.65   |                            |

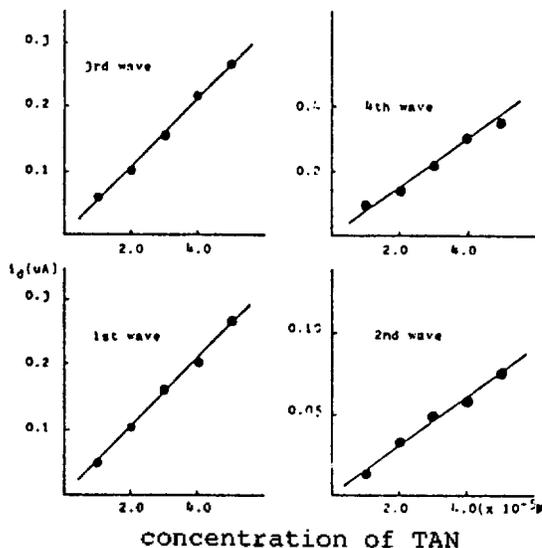


Fig. 3. Relationship between  $i_d$  and TAN concentration at  $20^\circ C$ .

**還元波의 可逆性.** 각還元波의可逆성과各段階의還元反應에 關係하는 電子數를 조사하기 위하여 前報<sup>9-10</sup>와 같은 방법으로還元波의 log plot를 그렸다. 이 log plot에서 얻은 직선의 기울기 값을 구하여 Table 4에 나타내었다. 각 환원단계에 關係한 電子의 수가 1이라고 가정할 때, 본 실험에서 측정된 기울기 값으로부터 TAN의 각 환원 과정이 비교적 可逆임을 알 수 있다. 그리고 제 2파와 제 4파의 可逆성이 제 1파와 제 3파의 可逆性 보다 떨어지는데, 이것은 제 1파와 제 3파의還元 中間生成物이며, 동시에 제 2파와 제 4파의反應物質이기도 한 anion radical이 제 1파와 제 3파의反應物質인 TAN이나 hydrazo 化合物 보다 불안정하여 용매 중

Table 4. The log plot\* slope values of each reduction step of TAN in TEAP-AN solution at 25°C

| reduction step | slope values(mV) |
|----------------|------------------|
| 1st wave       | 67               |
| 2nd            | 80               |
| 3rd            | 63               |
| 4th            | 71               |

\* Plot of  $\log[(i_d - i)/i]$  vs.  $E$ .

의 불純物로 존재하는 水분에 의해 陽性子 添加反應이 일어나기 때문인 것으로 推測된다. 이러한 推測은 S. Wavzonek<sup>21</sup>와 여러 연구자들<sup>22-24</sup>의 결과 및 본인<sup>8-10</sup> 등의 연구 결과와도 잘 일치한다.

水分 添加에 따른 還元波의 變化. 反陽性子性 溶媒 중에서 陽性子 주게인 水분을 添加했을때, TAN의 각 還元波가 變하는 모양을 조사하여 TAN의 還元反應에카니즘을 다음과 같이 검토하였다. 곧  $5 \times 10^{-5}M$ 의 TAN이 포함된 5ml의  $5 \times 10^{-3}M$  TEAP-AN 용액을 폴라로그래프용 電解容器에 넣고 여기에 증류수를 소량씩 첨가하면서 측정된 폴라로그래프의 變化를 Fig. 4에 나타내었다. 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 水분의 添加量이 증가함에 따라 4개의 還元波의 半波 電位가 보다 陽電位쪽으로 이동하며, 제 2파와 제 4파의 파고가 감소하고 그 감소량 만큼 제 1파와 제 3파의 파고는 증가하여 마침내 4개의 환원파가 2개의 還元波로 합쳐짐을 알 수 있다. 이와 같은 실험결과는 여러 연구자<sup>25,26</sup>들의 결과와도 잘 일치하며, 이것은 제 1段階와 제 3段階의 還元生成物이 anion radical이라는 증거가 된다.

一定電位電氣分解. 각 還元 段階에 關여하는 電子數를 구하기 위하여 TAN의 TEAP-AN 용액을 다음과 같이 定電位電氣分解하였다. 곧 일정한 濃度( $5 \times 10^{-5}M$ )의 TAN을 포함하는  $5 \times 10^{-3}M$  TEAP의 AN 용액 0.4ml를 Fig. 1과 같은 電解容器에 넣고 미리 AN 용매를 포화시킨 鎳소를 통과시키면서 一定電位에서 電氣分解하였다. 이때 사용한 TAN의 濃度는 光度測定法으로 결정하였다<sup>12,13</sup>. 그리고 사용한 기준전극은 Hg-pool이며 음극은 적하수은전극이다. 電氣分解電位는 각

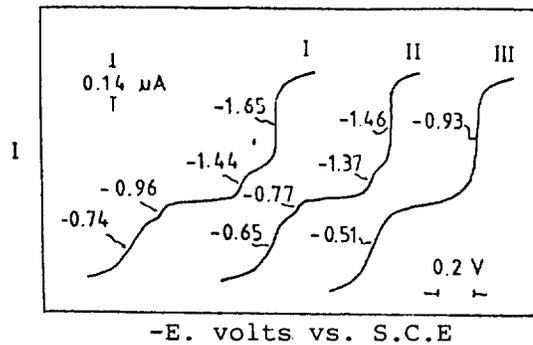


Fig. 4. Change of DC polarograms of  $5.0 \times 10^{-5}M$  TAN in  $5.0 \times 10^{-3}M$  AEAP-AN solution by adding water at 20°C. Amount of water added; I=0, II=0.03, III=0.1(ml). Initial volume of AN solution; 5ml. Arabic figures are half wave potential of each reduction wave.

Table 5. Result of the controlled potential coulometry

| controlled potential (volts vs. Hg-pool) | electrolysis time (sec) | diffusion current ( $i_0$ ) ( $nA$ ) | diffusion current ( $i_t$ ) ( $nA$ ) | $n$ |
|--|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----|
| -0.9                                     | 1800                    | 219                                  | 183                                  | 1.2 |
| -1.8                                     | 1800                    | 580                                  | 514                                  | 4.5 |

\* sample solution conc. :  $1.268 \times 10^{-5}g/ml$  in  $5 \times 10^{-3}M$  TEAP-AN solution, sample volume (V) : 0.4ml,  $i_0$  and  $i_t$  are the diffusion currents before and after electrolysis, respectively.

還元波가 plateau를 나타내는 電位로 하였다. 곧 제 1파와 제 4파가 plateau를 나타내는 電位인 -0.9volt와 -1.8volt(vs. Hg-pool)에서 一定時間 동안 電氣分解한다. 이때 電氣分解하기 前과 後의 파고를 측정하여 이 값( $i_d$ )을 다음식에 적용하여 각 還元反應에 關여하는 電子數를 구하여 Table 5에 나타내었다<sup>27,28</sup>.

$$n = M \cdot i \cdot (i_0 + i_t) \cdot i_0 / 2F(i_0 - i_t) \cdot V \cdot C$$

여기서  $M$ 은 반응물질의 분자량( $g$ ),  $F$ 는 Faraday 상수,  $i_0$ 와  $i_t$ 는 전해 전후의 확산전류값( $A$ ),  $V$ 는 전해액량( $l$ ),  $C$ 는 반응물질의 초기 농도( $g/l$ )이다. 이때 같은 실험조건에서 지지전해제만 포함된 용액의 같은 시간, 같은 전위에서 바탕전류 값을 구하여 전류값을 보정하였다. 이 실험결과로부터 알 수 있는 바와 같이 TAN의

還元反應에 있어서 제 1 段階에 관여하는 電子數는 1 개이고, 제 4 段階까지 관여하는 電子의 총수는 4 개이었다. 따라서 AN 용액 중에서 TAN 은 1 電子 4 段階의 還元과정을 거침을 알 수 있다.

**還元生成物の UV-Vis Spectrum.** 위에서 제안한 還元反應에 카니즘을 확인하기 위하여 一定濃度の TAN 용액 10ml 를 電解容器에 넣고 네 번째 환원과의 plateau 電位인  $-1.8\text{volt}$  에서 電氣分解하였다. 이때 사용한 電解容器는 대형 (50 ml)의 실린더형의 용기를 만들어 썼다. 작업전극으로는 백금판 ( $1\text{cm}^2$ )을 사용하였으며, 기준전극으로는 Hg-pool 을 썼고 보조전극으로는 백금선을 썼다. 이때 生成된 電氣生成物の UV-Vis Spectrum 과 生成物로 예측되는 thiazolylamine 과 naphtholamine 의 UV-Vis Spectrum 을 Fig. 5 에 나타내었다. 이 그림에서 (I)은 電氣分解하기 前의 TAN의 UV-Vis Spectrum 을 나타낸 것이다. 여기서 350nm 에서의 약한 흡수피이크는  $-N=N-$ 의  $n \rightarrow \pi^*$  전이에 해당하며, 225nm 와 272nm 에서의 흡수피이크는 naphthol 의  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  전이에 해당한다<sup>29</sup>. (II)는 生成物로 예측되는 1-amino-2-naphthol·hydrochloride 의 UV-Vis Spectrum 이다. 역시 225nm 와 275nm 에서 naphthol 의 흡수피이크가 나타난다. 그리고 (III)은 2-aminothiazole 의 UV-Vis Spectrum 으로서 258nm 에서 흡수피이크가 있다<sup>30</sup>. (IV)는 TAN 을 전기분해했을때의 UV-Vis Spectrum 이다. 이들 Spectrum 을 비교해 보면 350nm 에서 나타났던  $-N=N-$ 기의 흡수피이크가 없어지고, 250nm 와 258nm 에서 새로운 흡수피이크가 나타나는데, 이 흡수피이크는 최종생성물로 예상되는 thiazolylamine 과 naphtholamine 의 흡수피이크와 일치한다. 따라서 TAN 의 환원은  $-N=N-$ 기에서 일어나며, 최종생성물은 thiazolylamine 과 naphtholamine 임을 알 수 있다.

**還元生成물의 IR-Spectrum.** TAN 을 전기분해했을 때의 최종생성물을 IR-Spectrum 으로 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다. 곧 UV-Vis Spectrum 에서와 같은 실험조작으로  $1 \times 10^{-4}\text{M}$ 의 TAN 을 포함하는 TEAP-AN 용액을

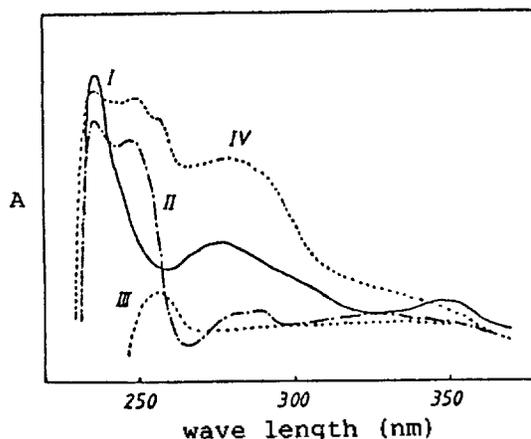


Fig. 5. UV-Vis spectra of  $5.0 \times 10^{-5}\text{M}$  TAN in TEAP-AN solution before (I) and after (IV) controlled potential electrolysis at  $-1.8\text{ volt}$  vs. Hg-pool. (II); 1-amino-2-naphthol hydrochloride, (III); 2-amino-thiazole.

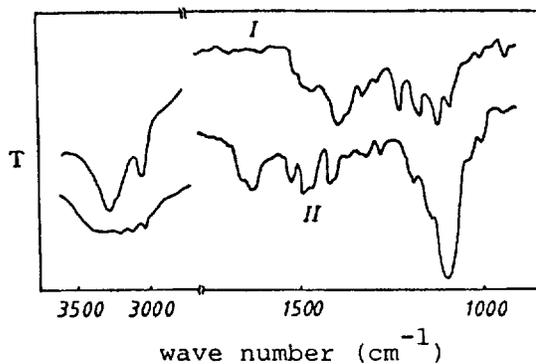


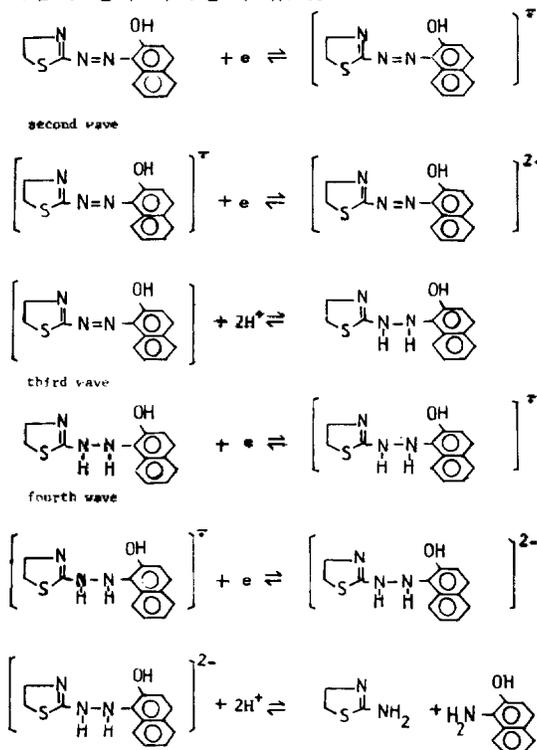
Fig. 6. IR-spectra of TAN before (I) and after (II) controlled potential electrolysis at  $-1.8\text{ volt}$  vs. Hg-pool.

마지막 단계의 plateau 한 부분인  $-1.8\text{volt}$  vs. Hg-pool 의 일정한 전위에서 완전히 전기분해한 다음, 전해한 용액에 HCl 기체를 통과시켜 amine 의 HCl 염을 만든다. 위와같은 실험을 여러 번 되풀이 하여, 전해 용액을 모은 다음 감압농축한다. 이 때 생성된 혼합물질 (전해생성물+지지 전해제인 TEAP)에 차가운 에탄올을 넣어 지지 전해제인 TEAP 를 분리한 다음, 여액을 다시 감압농축하여 침상구조의 생성물을 얻을 수 있

었다. 이와 같은 실험으로 얻은 반응생성물의 IR-Spectrum과 전기분해하기 전 TAN의 IR-Spectrum을 Fig.6에 나타내었다. 이 그림에서 전기분해하기 전후의 IR-Spectrum을 비교해 보면, 電氣分解한 후의 IR-Spectrum의 경우 1630  $\text{cm}^{-1}$ 에서 새로운 흡수피이크가 나타나는 바, 이 피이크는 N-H bending에 기인한 것으로 생각된다. 따라서 TAN을 電氣分解하면 최종생성물이 amine化合物이 됨을 알 수 있다.

### 結 論

이상의 실험결과로부터 反陽性이성 溶媒인 AN중에서 TAN의 還元反應 메카니즘은 1電子 4段階의 還元反應을 거쳐 amine化合物로 된다고 결론지을 수 있다. 그리고 이들 反應을 後續反應까지 고려한다면 TAN의 反應메카니즘을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



그리고 TAN의 각 段階의 還元電流는 확산지배적이었고 각 還元波의 可逆性은 비교적 좋은 편이었다.

본 연구는 과학재단의 연구비 지원으로 수행

된 것의 일부입니다. 이에 지원해 주신 과학재단에 감사함을 전합니다.

### 인 용 문 헌

1. C. R. Caster and J. H. Sayer, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1427 (1953).
2. A. M. Shams Et-Din, *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, **21**, 377 (1969).
3. I. M. Issa, R. M. Issa, Y. M. Temerk and M. R. Mahmond, *Electrochimica Acta*, **18**, 139 (1973).
4. G. W. Latimer, Jr. *Talanta*, **15**, 1 (1966).
5. S. H. Khan and S. M. F. Rahman, *J. Electroanal. Chem.*, **27**, 471 (1970).
6. I. M. Issa, Y. M. Temark and T. M. Florence, D. A. Johnson and G. E. Batey, *J. Electroanal. Chem.*, **50**, 113 (1974).
7. T. M. Florence, *Anal. Chem.*, **34**, 496 (1962).
8. H. L. Lee and Z. U. Bae, *Daehan Hwahak Hwaeje*, **26**, 389 (1982).
9. H. L. Lee and Z. U. Bae, *ibid.*, **27**, 24 (1983).
10. H. L. Lee and Z. U. Bae, *ibid.*, **28**, 130 (1984).
11. (a) J. F. Coetzee, *Anal. Chem.*, **34**, 1139 (1962); (b) I. M. Kolthoff and J. F. Coetzee, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1870 (1957).
12. 和田弘子, *分析化學*, **21**, 543 (1972).
13. 和田弘子, 中川元吉, *分析化學*, **14**, 28 (1965).
14. J. L. Sadler and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1979 (1968).
15. I. M. Klotz and W. C. Loh Ming, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4159 (1953).
16. T. M. Florence, *Aust. J. Chem.*, **18**, 609 and 619 (1965).
17. J. E. McClure and D. L. Maricle, *Anal. Chem.*, **39**, 236 (1967).
18. (a) V. D. Benzuylyi, N. P. Simanskaya, *zh. obshch. Khim. (Engl.)*, **35**, 15 (1965); (b) J. L. Sadler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1979 (1968); (c) J. E. McClure, D. L. Maricle, *Anal. Chem.*, **39**, 236 (1967); (d) G. H. Aglward, J. L. Garnett, J. H. Sharp, *ibid.*, **39**, 457 (1967).
19. P. Zuman, "Organic Polarographic Analysis," P. 24, Pergamon press, London, 1964.

20. I. M. Kolthoff, "Polarographic Techniques", P.125, 138 and 203, Interscience press, New York, 1955.
21. S. Wavzonek, *Talanta*, **12**, 1229 (1965).
22. P. H. Given and M. E. Peover, "Advance in Polarography", Vol.3, P.984, Pergamon, Oxford (1969/59).
23. 藤永太郎, 新居敏男, 日化, **19**, 641 (1964).
24. M. E. Peover and A. J. Bard, "Electroanalytical Chemistry", Vol.2, p.1, Marcel Dekker, 1967.
25. M. E. Peover, *J. Electroanal. Chem.*, **2**, 1 (1967).
26. O. Pepovych, "Nonaqueous Solution Chemistry", Chap. 9, P.372, 1981.
27. C. F. Reynold and H. I. Shalgosky, *Anal. Chim. Acta*, **10**, 386 (1954).
28. 吉田徹, 日化, **91**, 243 (1970.)
29. D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, "Introduction to spectroscopy", P.208~207, W. B. Saunders Company, Philadelphia, 1979.
30. CRC Press, 56th Edition, Organic compound.