

Hydrazide Schiff Base 리간드와 Cd(II) 이온과의 착물 형성에 관한 연구

崔奎成[†] · 金容奎 · 金容男

경남대학교 화학과

(1990. 8. 29 접수)

A Study on Complex Formation of Cd(II) Ion with Hydrazide Schiff Base Ligands

Kyu-Seong Choi[†], Yong-Kyu Kim, and Yong-Nam Kim

Department of Chemistry, Kyungnam University, Masan 630-701, Korea

(Received August 29, 1990)

요 약. N,N'-Oxalylbis(salicylaldehyde hydrazone), N,N'-Malonylbis(salicylaldehyde hydrazone), 그리고 N,N'-Succinylbis(salicylaldehyde hydrazone)과 Cd(II) 이온과의 착물형성에 따르는 안정도상수를 DMSO 용액에서 플라로그래피법으로 측정하였다. 안정도상수의 크기는 OBSH < MBSH < SBSH의 순서로 증가하였으며, Cd(II) 이온은 이들 리간드와 매우 안정한 착물을 형성하였다. 안정도상수를 여러 온도에서 측정하여 엔탈피 및 엔트로피 변화를 측정한 결과, 착물 형성에 기여를 하고 있음을 알았다.

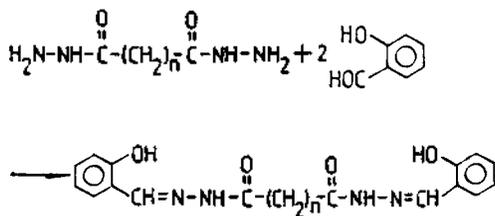
ABSTRACT. The complexation of hydrazide schiff base ligands such as N,N'-oxalylbis(salicylaldehyde hydrazone), N,N'-malonylbis(salicylaldehyde hydrazone), and N,N'-succinylbis(salicylaldehyde hydrazone) with Cd(II) ion was studied by polarographic method in DMSO solution. The order of stability constants was OBSH < MBSH < SBSH, and these ligands formed stable complexes with Cd(II) ion. The stability constants of complexation were measured at various temperatures. As the results, ΔH and ΔS of the complexation were distributed on the complex stabilities.

서 론

주로 질소와 산소 혹은 황을 함유하고 있는 Schiff base 리간드는 종류가 매우 다양하며, 지난 수십년간 Schiff base 리간드의 금속착물에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔으나¹⁻⁴, hydrazide 계통의 Schiff base 리간드와 금속이온과의 착물에 대한 연구는 그리 많지 않다⁴⁻⁷.

현재까지 보고된 바에 의하면 salicylaldehyde benzoylhydrazone⁸, salicylaldehyde salicyloylhydrazone^{9,10}, 3-hydroxy-2-naphthaldehyde salicylhydrazone⁴과 같은 acylhydrazone 유도체들이 주로 합성되어 왔으며, 최근에 Cu(II)-salicylaldehydebenzohydrazone¹¹이나 Cu(II)-pyridine-2-carboxaldehyde-2-pyridylhydrazone¹²와 같은 hydrazide schiff base

착물들이 악성종양의 성장억제에 탁월한 효능을 발휘한다는 보고가 있어 이에 대한 관심이 고조되어 있다. 이들 Schiff base 리간드와 금속착물의 화학양론적인 결합비는 반응조건이나 금속이온의 종류에 따라 달라지는데, salicylaldehyde salicylhydrazone 착물의 경우¹³, 에탄올 용액에서 Cu(II)와 Co(II) 착물은 금속 대 리간드가 1:2의 결합비를 갖는 반면 Ni(II) 착물은 1:1의 결합비를 갖는다. 한편, 알칼리 용액에서는 Cu(II)와 Ni(II) 착물은 금속 대 리간드가 1:2의 결합비를 가지나 Fe(II)와 Mn(II) 착물은 1:1의 결합비를 갖는다. Hydrazide Schiff base 리간드와 금속이온들과의 착물에 대한 연구는 Narang^{4,7-10} 등에 의해서 가장 활발히 진행되고 있으며, 이들은 주로 acylhydrazone 계통의 리간드를



$n=0$: N,N'-oxalylbis(salicylaldehyde hydrazone)
: OBSH

$n=1$: N,N'-malonylbis(salicylaldehyde hydrazone)
: MBSH

$n=2$: N,N'-succinylbis(salicylaldehyde hydrazone)
: SBSH

Fig. 1. Hydrazide Schiff base ligands.

합성하여 전이금속이온과의 착물에 대한 분광학적 연구 및 자화율 측정 등을 토대로 착물의 조성 및 구조를 규명하고 있으나, hydrazide Schiff base의 금속착물에 대한 열역학적 연구나 전기화학적인 연구는 아직 보고되지 않은 것으로 여겨진다.

따라서 본 연구에서는 Fig. 1과 같은 hydrazide Schiff base 리간드들을 합성하기 위하여 oxalic, malonic 및 succinic acid dihydrazide를 salicylaldehyde와 반응시키고, 생성된 hydrazide Schiff base 유도체들을 정제하여, Cd(II) 이온과의 착물 형성에 따르는 안정도상수를 DMSO 용액에서 조사하여 착물의 형성에 영향을 주는 요인을 규명하고자 하였으며, 열역학 파라미터인 ΔH 와 ΔS 를 측정하여 이들의 효과를 고찰하였다.

실 험

리간드 합성. N,N'-oxalylbis(salicylaldehyde hydrazone) : OBSH, N,N'-malonylbis(salicylaldehyde hydrazone) : MBSH, 그리고 N,N'-succinylbis(salicylaldehyde hydrazone)은 다음과 같이 합성하였다. 에탄올 450 ml에 oxalic acid dihydrazide와 malonic acid dihydrazide, 그리고 succinic acid dihydrazide를 각각 1g에서 2g 정도씩 녹여 가열한 다음 salicylaldehyde 2.6g을 가하고 1시간 정도씩 환류시킨 후 0°C로 냉각시켜 결정을 각각 석출시켰다. 이 생성물을 에탄올과 디에틸에테르에서 재결

Table 1. Elementary analytical data of hydrazide Schiff base ligands

	Carbon(%)		Hydrogen(%)		Nitrogen(%)	
	Calcd.	Found	Calcd.	Found	Calcd.	Found
OBSH	58.89	57.98	4.32	4.42	17.17	17.17
MBSH	60.00	59.81	4.74	4.68	16.46	16.46
SBSH	61.01	60.07	5.12	5.13	16.34	15.81

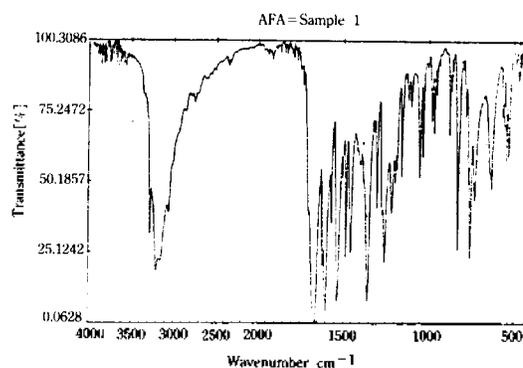


Fig. 2. IR spectrum of OBSH ligand.

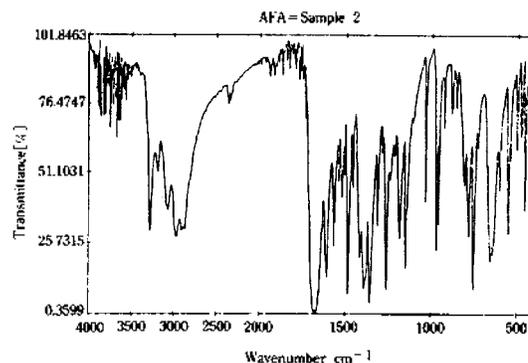


Fig. 3. IR spectrum of MBSH ligand.

정하여 진공건조기로 완전히 말려서 연노란색으로 노란색의 파우더를 얻었다. 이를 원소분석한 결과 Table 1과 같이 이론치와 실험치가 아주 좋은 일치를 보여주고 있으며, IR 스펙트럼과 NMR 스펙트럼을 측정하였다. Fig. 2에서 Fig. 7에서 나타냈으며, 그 특성 피크를 Table 2와 3에, 그리고 Mass 스펙트럼을 측정하여 Fig. 8에서 Fig. 10에 나타냈다. 그 결과, OBSH 리간드는 문헌치¹³와 잘 일치하고 있으며, MBSH와 SBSH 리간드도 합성이 잘된 것으로

알 수 있었다.

측정기기. 리간드의 합성을 확인하기 위하여 Bruker IFS 66 FT-IR을 사용하여 KBr disk법으로 4,000~400 cm^{-1} 사이에서 나타나는 IR 스펙트럼을 $^1\text{H-NMR}$ 은 Bruker AC 300P, 300 MHz을 사용하여 DMSO-d_6 를 용매로 측정하였으며, 원소분석은 Perkin-Elmer model 240C형 CHN Analyzer로 C, H, N의 함량을 측정하였다.

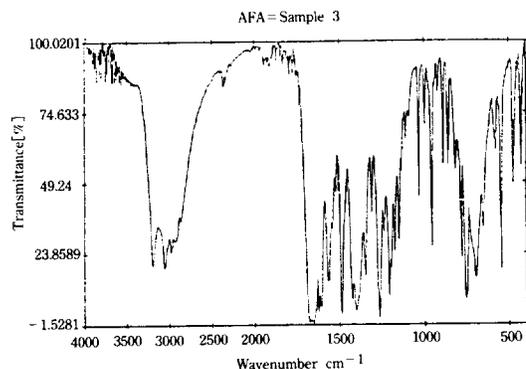


Fig. 4. IR spectrum of SBSH ligand.

Cd(II) 이온과 리간드와의 착물 형성에 따르는 안정도상수는 Metrohm 646 VA Processor와 647 VA Stand를 사용하여 측정하였으며, 전극은 작업 전극으로 DME(Metrohm 6.2816.020)을, 기준전극으로 Ag/AgCl 전극(Metrohm 6.0728.000)을, 그리고 대조전극으로 백금전극(Metrohm 6.1241.020)을 사용하였다.

실험방법. 전해용기는 3전극계로 실린더형을 사용하였고, 측정용액의 이온세기는 NaClO_4 로 0.1 M을 유지하였으며, 용액속의 산소를 제거하기 위해서 잘 정제된 질소를 10분 이상 통과시킨 후 측정하였다. 측정온도는 항온기로 $20.0\sim 45.0^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 유지하였으며, 용매는 리간드의 용해도 관계로 비수용매인 DMSO를 택하였다. 측정시 수은의 유출속도는 $m = 0.215 \text{ mg/sec}$, 수은방울이 생기기 시작하는 시간부터 떨어질 때까지의 시간은 $t_d = 1.20 \text{ sec}$ 가 되도록 N_2 가스의 압력을 조절하여 측정하였다.

안정도상수의 결정. 금속이온과 리간드와의 착물 형성에 따르는 안정도상수는 다음과 같이 구할 수

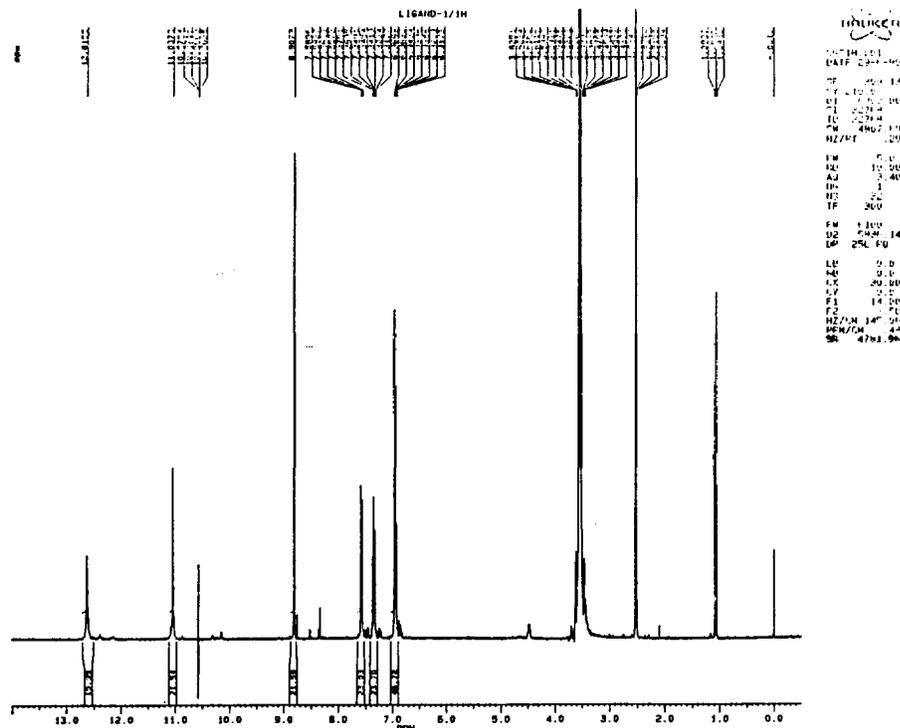


Fig. 5. NMR spectrum of OBSH ligand.

Table 2. The characteristic IR spectrum of hydrazone Schiff base ligands

	($\nu_{O-H} + \nu_{N-H}$) ($\nu_{C=O} + \nu_{C=N}$)	Amide II	Amide III
	(cm^{-1})		
OBSH	3290~3200	1670	1530
MBSH	3290~3195	1675	1490
SBSH	3200	1670	1490

Table 3. 1H -chemical shifts(ppm) of hydrazone Schiff base ligands

	-CH=N	-NH	-OH
OBSH	8.81	11.04	12.62
MBSH	8.36	11.07	11.87
SBSH	8.33	11.24	11.74

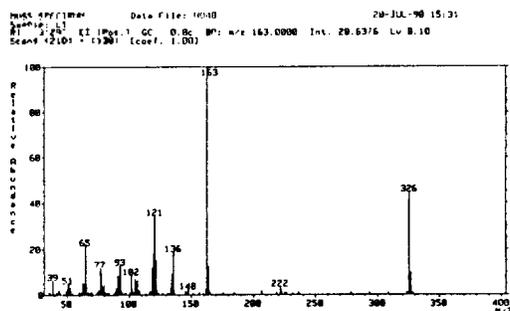
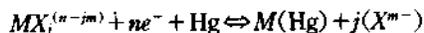


Fig. 8. Mass spectrum of OBSH ligand.

있다¹⁴.



$$E = E_A^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_A^\circ \gamma_A^\circ}{C_M^\circ \gamma_M^\circ} \quad (1)$$

총괄 안정도상수는 식 (2)와 같고 $| \cdot |$ 는 활동도를 나타낸다.

$$\beta_{MX_j} = \frac{|MX_j|}{|M| |X^j|} \quad (2)$$

Bulk 용액에서의 착물농도(C_{MX_j})와 전극표면에서의 착물농도($C^\circ_{MX_j}$)는 다음과 같이 쓸 수 있으며 이를 정리하면 식 (5)와 같다

$$C_{MX_j} = \frac{\beta_{MX_j} C_M \gamma_M |X^j|}{\gamma_{MX_j}} \quad (3)$$

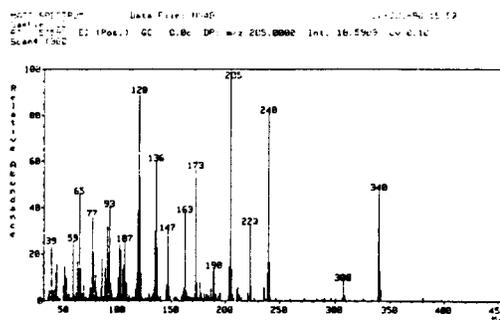


Fig. 9. Mass spectrum of MBSH ligand.

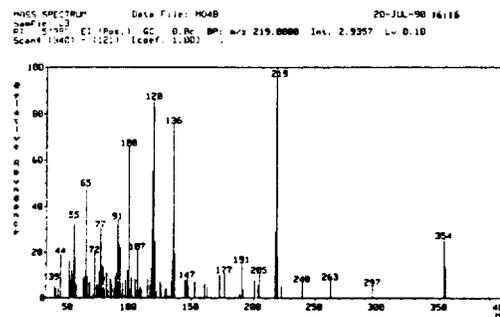


Fig. 10. Mass spectrum of SBSH ligand.

$$C_{MX_j} = \frac{\beta_{MX_j} C_M^\circ \gamma_M |X^j|}{\gamma_{MX_j}} \quad (4)$$

$$E = E_A^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_A^\circ \gamma_A \beta_{MX_j} |X^j|}{\gamma_{MX_j} C^\circ_{MX_j}} \quad (5)$$

이를 정리하면 (6)식을 유도할 수 있다¹⁵.

$$E = (E_{1/2})_M - \frac{0.0591}{n} \log \frac{i}{i_d - i} \quad (6)$$

식 (6)을 이용해서 E (d.c potential)에 대하여 $\log(i/i_d - i)$ 를 도식하면, 그 기울기로부터 반응에 참여한 전자수 n 을 구할 수 있으며, 그 절편으로부터 금속이온의 반파전위, $(E_{1/2})_M$ 을 구할 수 있다. 또한 반파전위의 shift는 다음과 같이 구할 수 있다¹⁶.

$$\Delta(E_{1/2}) = (E_{1/2})_M - (E_{1/2})_{MX} \quad (7)$$

$$= \frac{0.0591}{n} (\log \beta_{MX_j} + j \log C_X) \quad (8)$$

식 (8)을 이용해서 $\Delta(E_{1/2})$ 에 대하여 $\log C_X$ 를

도시하면, 그 절편에서 착물 형성에 따르는 안정도 상수를 구할 수 있으며, 그 기울기로부터 금속이온과 결합하는 리간드의 수를 구할 수 있다.

결과 및 고찰

DMSO 용액에서 Cd(II) 이온은 Fig. 11과 같이 OBSh, MBSH 및 SBSH 리간드 등과 매우 좋은 single wave를 나타내며, 식 (6)을 이용하여 d.c 전위 E를 $\log(i/i_d - i)$ 에 대하여 도시하면 Fig. 12와 같이 좋은 직선을 보여주고 있다.

이 때의 기울기는 약 -29 mV로, 2개의 전자가 관여하는 가역 환원반응임을 알 수 있으며¹⁷, 그 절

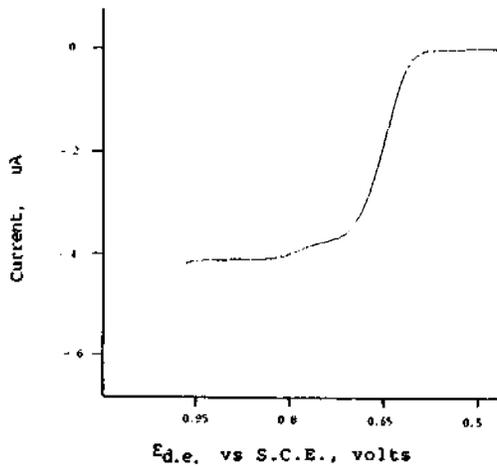


Fig. 11. Program of Cd(II)-SBSH ligand in DMSO at 25°C : [Cd(II)] = $1.0 \times 10^{-4} M$, [SBSH] = $4.7 \times 10^{-6} M$, $I = 0.10$.

편으로부터 금속이온의 반파전위, $(E_{1/2})_M$ 을 구할 수 있다. 이렇게 구한 금속이온의 반파전위를 Table 4에 나타냈으며, SBSH가 가장 큰 음의 이동을 한 것으로 보아 Cd(II) 이온이 SBSH 리간드와 가장 센 결합을 하는 것으로 예측할 수 있다.

착물의 안정도상수는 식 (7)과 같이 착물 형성시

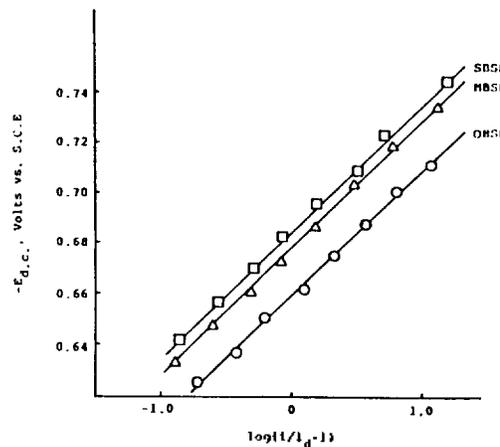


Fig. 12. Plots of $-E_{dc}$ vs. $\log(i/i_d - i)$ for the Cd(II) complexes in DMSO at 25°C.

Table 4. Half-wave potentials of Cd(II) ion in DMSO at 25°C

	$(E_{1/2})$, mV vs. SCE
OBSh	-658
MBSH	-677
SBSH	-682

[Cd(II)] = $1.0 \times 10^{-4} M$, $\mu = 0.1$

Table 5. Effects of the concentration of hydrazide Schiff base ligands on the half-wave potentials in DMSO at 25°C

OBSh		MBSH		SBSH	
[X] $\times 10^6$, M	$\Delta(E_{1/2})$, mV	[X] $\times 10^6$, M	$\Delta(E_{1/2})$, mV	[X] $\times 10^6$, M	$\Delta(E_{1/2})$, mV
3.01	1	2.98	3	2.41	5
5.85	7	5.81	11	4.70	17
8.58	10	8.51	17	6.89	23
11.2	12	11.1	18	8.98	28
13.7	13	13.6	21	11.0	31
16.0	14	15.9	22	12.9	34
20.5	17	20.3	25	16.5	38
24.6	18	24.4	27	19.8	41

[Cd(II)] = $1.0 \times 10^{-4} M$, $\mu = 0.1$

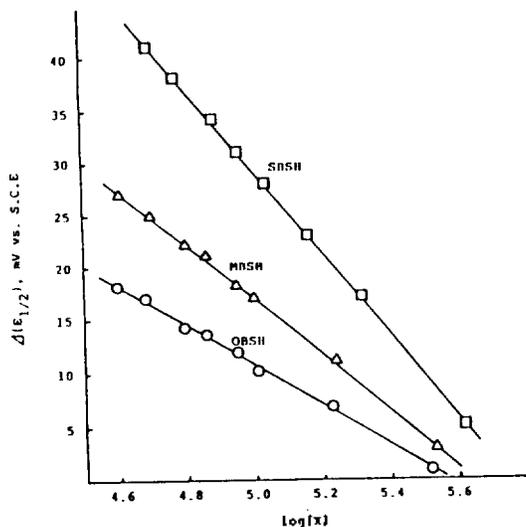


Fig. 13. Plots of $\Delta(E_{1/2})$ vs. $\log[X]$ for the Cd(II) complexes in DMSO at 25°C.

Table 6. Stability constants of Cd(II) ion with hydrazide Schiff base ligands in DMSO at 25°C

	Stability constant(log K)
OBSH	3.56
MBSH	5.12
SBSH	6.53

의 반파전위, $(E_{1/2})_{Mx}$ 값과 금속이온의 반파전위, $(E_{1/2})_M$ 값의 차로부터 구할 수 있다. Table 5에 나타낸 것과 같이 Cd(II) 이온의 농도를 $1.0 \times 10^{-4} M$ 로 일정하게 유지하고 각 리간드의 농도를 점차 증가시키면서 반파전위의 차를 구한 결과, 금속이온에 대하여 반파전위는 더욱 음의 값을 가지며 직선적으로 감소하였다. Fig. 13의 기울기로부터 Cd(II) 이온과 결합하는 리간드의 결합수(j)를 구할 수 있으며, 본 실험에서는 모든 리간드에서 $j \approx 1$ 로 1:1 착물을 형성하고 있었다. 또한, 그 절편으로부터 착물 형성에 따르는 안정도상수를 구할 수 있으며, 이를 Table 6에 나타냈다. 본 실험에서 사용한 각 리간드는 Fig. 1에서 보는 것과 같이, OBSH 리간드는 salicylaldehyde hydrazone 사이에 oxalic acid가, MBSH 리간드는 malonic acid가, 그리고 SBSH 리간드는 succinic acid가 결합하고 있다. 즉 oxalic acid의 C-C 결합 사이에 MBSH는 OBSH보다 메

Table 7. Stability constants of Cd(II) ion with hydrazide Schiff base ligands in DMSO at various temperature

	°C	Stability constant(log K)
OBSH	20	3.64
	25	3.56
	30	3.47
	35	3.40
	40	3.34
MBSH	45	3.27
	20	5.24
	25	5.12
	30	4.96
	35	4.89
SBSH	40	4.83
	45	4.71
	20	6.68
	25	6.53
	30	6.38
	35	6.25
	40	6.11
	45	5.97

틸렌이 하나 더 결합되어 있으며, SBSH는 OBSH보다 에틸렌이 하나 더 결합되어 있다. 이들 리간드가 Cd(II) 이온과의 착물 형성에 따르는 안정도상수의 크기는 $OBSH < MBSH < SBSH$ 의 순서로 증가하였는데, 이는 OBSH는 -NH기 사이에 있는 oxalic acid의 O=C-C=O 결합이 단단(rigid)하여 MBSH나 SBSH에 비해 유연성(flexibility)이 떨어져서 -NH기의 질소원자와 Cd(II) 이온과의 결합에 영향을 미쳐서 가장 작은 안정도상수값을 갖는다. 반면에 SBSH는 oxalic acid의 O=C-C=O 결합 사이에 있는 -CH₂-CH₂-의 영향으로 -NH기 사이의 유연성이 OBSH나 MBSH에 비해 매우 커서, -NH기의 질소원자와 Cd(II) 이온과의 결합력이 증가하기 때문에 가장 큰 안정도상수값을 보이고 있다. 또한, Table 7과 같이 온도변화에 따른 착물의 안정도상수를 측정하여 착물 형성에 따른 엔탈피와 엔트로피의 변화를 조사하였다. Fig. 14는 착물의 안정도상수 값을 온도의 역수에 대하여 도시한 것으로 그 기울기와 절편으로부터 구한 착물 형성에 대한 엔탈피와 엔트로피 변화값을 Table 8에 나타내었다. 일반적으로 착물 형성에 따르는 안정

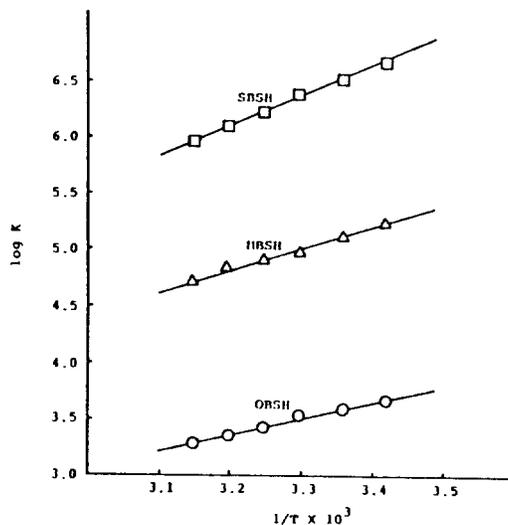


Fig. 14. Plots of $\log K$ values vs. $1/T$ for the Cd(II) complexes in DMSO.

도상수는 엔탈피 기여가 제일 크며¹⁸, 엔탈피 변화가 음의 큰 값을 가질 경우 금속이온과 리간드의 결합이 매우 센 결합을 이루고 있음을 나타낸다. Table 8에서 보는 것과 같이 엔탈피 변화는 $OBSH < MBSH < SBSH$ 리간드의 순서로 엔탈피값이 음의 큰 값을 보여 안정도상수값과 일치된 순위를 보이고 있어 Cd(II) 이온은 리간드의 유연성이 가장 좋은 SBSH 리간드와 강한 Cd(II)-N 결합을 이루고 있음을 알 수 있다.

엔트로피는 착물 형성시 리간드 분자의 기하구조적 변화 및 금속이온과 리간드의 탈용매화 현상에 의해 결정된다^{19,20}. Popov 등²¹은 1가 양이온과 crown ether 리간드와의 착물 형성이 대부분 음의 ΔS 를 갖는다고 하였다. 그 이유로는 1가 양이온은 MeOH와 같은 구조성 용매계에서 용매화 됨으로써 용매의 구조적 관점으로는 "structure-breaking 효과"를 주지만, 여기에 리간드가 첨가되어 양이온 착물을 형성하면 양이온은 용매화권을 벗겨지고 착물화된 crown-ether의 외부의 소수성 골격과 용매와의 소수성 상호작용을 하여 그 결과 "structure-making" 효과를 갖기 때문이라 하였다. 착물 형성시 크기가 작은 리간드의 경우 구조변화가 적어 $-\Delta S$ 값은 작은 반면 크기가 큰 리간드의 경우 유연성이 크지만 착물 형성에 의해 유연성이 감소하게

Table 8. Enthalpy and entropy changes for complexes of the Cd(II) ion with hydrazide Schiff base ligands

	$\Delta H(KJ/mole)$	$\Delta S(J/mole deg)$
OBSH	-26.11	-19.57
MBSH	-40.04	-36.49
SBSH	-53.97	-56.28

되므로 결과적으로 큰 구조변화에 의해 $-\Delta S$ 값이 큰 값을 갖는다. 거기에 비해 2가 양이온과 azacrown ether 리간드와의 착물 형성은 대부분 양의 ΔS 값을 보이고 있다^{22,23}. 그 이유로 azacrown ether의 용매화가 2가 양이온이 첨가됨에 따라 리간드의 용매화 정도가 감소된다. 즉, 리간드의 탈용매화 현상이 증가됨에 따라 ΔS 값은 증가한다고 하였다.

본 실험에서의 각 리간드의 ΔS 값은 $OBSH < MBSH < SBSH$ 리간드의 순으로 음의 증가를 보이고 있다. 이는 각 리간드의 탈용매화 현상보다는 리간드의 유연성의 감소에 의한 것으로, 순수한 리간드에 비해 Cd(II) 이온과 착물을 이룬 리간드는 유연성이 감소하게 되어 단단한 구조를 갖게되며, 구조성 용매제인 DMSO 용액에서 Cd(II) 이온과 각 리간드가 착물을 형성함에 따라 "structure-making 효과"가 보다 우월하게 작용한 때문이다. 또한, 그 크기는 SBSH 리간드가 가장 크게 나타났는데, 이는 SBSH 리간드가 Cd(II) 이온과의 착물 형성에 의해서 OBSH나 MBSH 리간드보다 유연성이 가장 크게 감소하기 때문에 ΔS 값이 가장 큰 음의 값을 갖는 것이다. 따라서 Cd(II) 이온과 리간드와의 착물 형성에는 엔탈피적 착물안정 기여도에 비하면, 비교적 큰 음의 ΔS 값을 가짐으로써 엔트로피적 불안정도가 큰 편이다.

결 론

Hydrazide Schiff base 리간드인 OBSH, MBSH, 그리고 SBSH 리간드와 Cd(II) 이온과의 착물 형성에 따르면 조성비와 안정도상수, ΔH 및 ΔS 를 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Cd(II) 이온은 OBSH, MBSH 및 SBSH 리간드와 모두 1:1 착물을 형성하였다.
- 2) 착물 형성에 따르는 안정도상수와 $-\Delta H$ 값은

OBSH < MBSH < SBSH의 순서를 보이고 있다. 이는 SBSH 리간드가 OBSH나 MBSH 리간드보다 유연성이 커서 Cd(II) 이온과 가장 센 결합을 이루기 때문이다.

3) ΔS 값은 모두 음의 값을 보이는데, 이는 리간드의 탈용매화 현상보다는 "structure-making 효과"가 더 우월하게 작용했기 때문이며, 그 크기는 착물 형성시 리간드의 유연성이 가장 크게 감소하는 SBSH 리간드가 가장 큰 음의 값을 보였다.

본 연구는 1989년도 문교부 기초과학육성 연구비의 지원에 의하여 연구되었음을 밝히고 이에 감사하는 바이다.

인 용 문 헌

1. R. H. Holm, G. W. Eevrett Jr., and A. Chakravorty, *Pro. Inorg. Chem.*, **1**, 83(1966).
2. M. Calligaris, G. Narini, and L. Randoccio, *Coord. Chem. Rev.*, **1**, 385(1972).
3. U. Casselato, M. Vidali, and P. A. Vitgo, *ibid.*, **23**, 31(1977).
4. K. K. Narang and M. K. Singh, *Inorg. Chem. Acta*, **131**, 241(1987).
5. K. Nagano, H. Kinoshita, and A. Hirakawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **12**, 1198(1964).
6. J. F. Alcock, R. T. Baker, and A. A. Diamantis, *Aust. J. Chem.*, **25**, 289(1972).
7. K. K. Narang and U. S. Yadav, *Indian. J. Chem.*, **19A**, 697(1980).
8. K. K. Narang and R. M. Duhey, *ibid.*, **21A**, 830(1982).
9. K. K. Narang and M. A. Aggarwal, *Inorg. Chim. Acta*, **9**, 137(1974).
10. K. K. Narang and R. A. Lal, *Transition. Met. Chem.*, **1**, 260(1976).
11. L. Pickart, W. H. Goodwin, T. B. Murphy, and D. K. Johnson, *J. Cell. Biochem. Suppl.*, **6**, L-482(1982).
12. J. R. J. Sorensen, *Chem. Br.*, **20**, 1110(1984).
13. J. L. Gomez Ariza, M. L. Marques Gonzalez and M. T. Montana Gonzalea, *Analyst*, **109**, 885(1984).
14. D. R. Crow, "Polarography of Metal Complex", AP., New York, 1969.
15. L. Meites, "Polarographic Techniques" Intersci, Pub., NY, 1955.
16. J. J. Lingane, *Chem. Rev.*, **29**, 1(1941).
17. M. Kodama and E. Kimura, *J. C. S. Dalton*, 2335(1976).
18. F. P. Hinz and D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **13**, 2941(1974).
19. R. M. Izatt and J. J. Christensen, "Progress in Macrocyclic Chemistry", Vol. 1. Willey, 1979.
20. J. Robek, Jr., S. V. Luis, and L. R. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5011(1986).
21. J. G. Hoogerheide and A. I. Popov, *J. Soln. Chem.*, **8**, 83(1979).
22. P. A. Koolman and L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4991(1971).
23. W. M. Latimer, "Oxidation Potentials", Prentice Hall, 1952.