

## N,N'-Oxalylbis(salicylaldehyde hydrazone)과 중금속이온과의 착물 형성에 관한 연구

崔奎成<sup>†</sup> · 李益熙 · 金容男

경남대학교 화학과

(1990. 8. 29 접수)

### A Study on Complex Formation of Heavy Metal Ions with N,N'-Oxalylbis(salicylaldehyde hydrazone)

Kyu-Seong Choi<sup>†</sup>, Ick-Hee Lee, and Yong-Nam Kim

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

(Received August 29, 1990)

**요약.** N,N'-Oxalylbis(salicylaldehyde hydrazone)(OBSH)과 Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 이온들과의 착물 형성에 따르는 안정도상수를 DMSO 용액에서 폴라로그래피법으로 측정하였다. 안정도상수의 크기는 Cd(II)<Zn(II)<Pb(II) 이온의 순서로 증가하였으며, 모든 중금속이온들의 OBSH 리간드와 매우 안정한 착물을 형성하였다. 안정도상수를 여러 온도에서 측정하여 엔탈피 및 엔트로피 변화를 구한 결과, 착물의 안정도에 많은 기여를 하고 있음을 알았다.

**ABSTRACT.** The complexation of N,N'-oxalylbis(salicylaldehyde hydrazone)(OBSH) with Zn(II), Cd(II), and Pb(II) ions was studied by polarographic method in DMSO solution. The order of stability constants was Cd(II)<Zn(II)<Pb(II), and all heavy metal ions formed stable complex with OBSH ligand. The stability constants of complexation were measured at various temperatures. As the results, enthalpy and entropy changes 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 왔으나<sup>1~4</sup>, hydrazide 계통의 Schiff base 리간드와 금속이온과의 착물에 대한 연구는 그리 많지 않다<sup>4~7</sup>.

현재까지 보고된 바에 의하면 salicylaldehyde benzoylhydrazone<sup>8</sup>, salicylaldehyde salicyloylhydrazone<sup>9,10</sup>, 3-hydroxy-2-naphthaldehyde salicylhydrazone<sup>4</sup>과 같은 acylhydrazone 유도체들이 주로 합성되어 졌으며, 최근에 Cu(II)-salicylaldehydebenzoylhydrazone<sup>11</sup>이나 Cu(II)-pyridine-2-carboxaldehyde-2-pyridylhydrazone<sup>12</sup>와 같은 hydrazide Schiff base 착물들이 악성종양의 성장억제에 탁월한 효능을 발

휘한다는 보고가 있어 이에 대한 관심이 고조되어 있다. 이들 Schiff base 리간드와 금속착물의 화학 양론적인 결합비는 반응조건이나 금속이온의 종류에 따라 달라지는데, salicylaldehyde salicylhydrazone 착물의 경우<sup>13</sup>, 에탄올 용액에서 Cu(II)와 Co(II) 착물은 금속 대 리간드가 1:2의 결합비를 갖는 반면 Ni(II) 착물은 1:1의 결합비를 갖는다. 한편, 일칼리 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 금속이온과의 착물에 대한 연구는 Narang 등<sup>4,7~10</sup>에 의해서 가장 활발히 진행되고 있으며, 이들은 주로 acylhydrazone 계통의 리간드를 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 hydrazide Schiff base 리간드인 N,N-oxalylbis(salicylaldehyde hydrazone) (OBSh) 리간드와 Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 이온과의 치물 형성에 따르는 안정도상수를 DMSO 용액에서 폴라로그래피법으로 측정하여 치물 형성에 영향을 주는 요인을 규명하고자 하였으며, 열역학파라미터인  $\Delta H$ 와  $\Delta S$ 를 측정하여 이들의 효과를 고찰하였다.

실험

리간드 합성. 에탄올 450 ml에 oxalic acid dihydrazide 1.18g을 녹여 가열한 다음 salicylaldehyde 2.6g을 가하고 1시간 정도 환류시킨 후 0°C로 냉각시켜 결정을 석출시켰다. 이 생성물을 에탄올과 디에틸에테르에서 재결정하여 전공간조기로 완전히

말려서 연노란색의 파우다를 얻었으며, 이를 IR 스펙트럼, NMR 스펙트럼, 그리고 원소분석을 통하여 확인하였다. IR 스펙트럼은 Fig. 1과 같이 3,290~3,200 cm<sup>-1</sup>에서  $\nu_{O-H}$ 와  $\nu_{N-H}$  밴드가 겹쳐서 1,670 cm<sup>-1</sup>에서 "amide I band"와  $\nu_{C=N}$ 이 겹쳐서 1,530 cm<sup>-1</sup>에서 "amide II band"가 1,600~1,450 cm<sup>-1</sup>에서 방향족  $\nu_{C=C}$ 가 그리고 1,265 cm<sup>-1</sup>에서 "amide

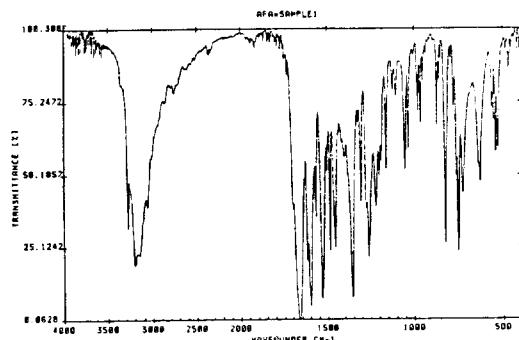
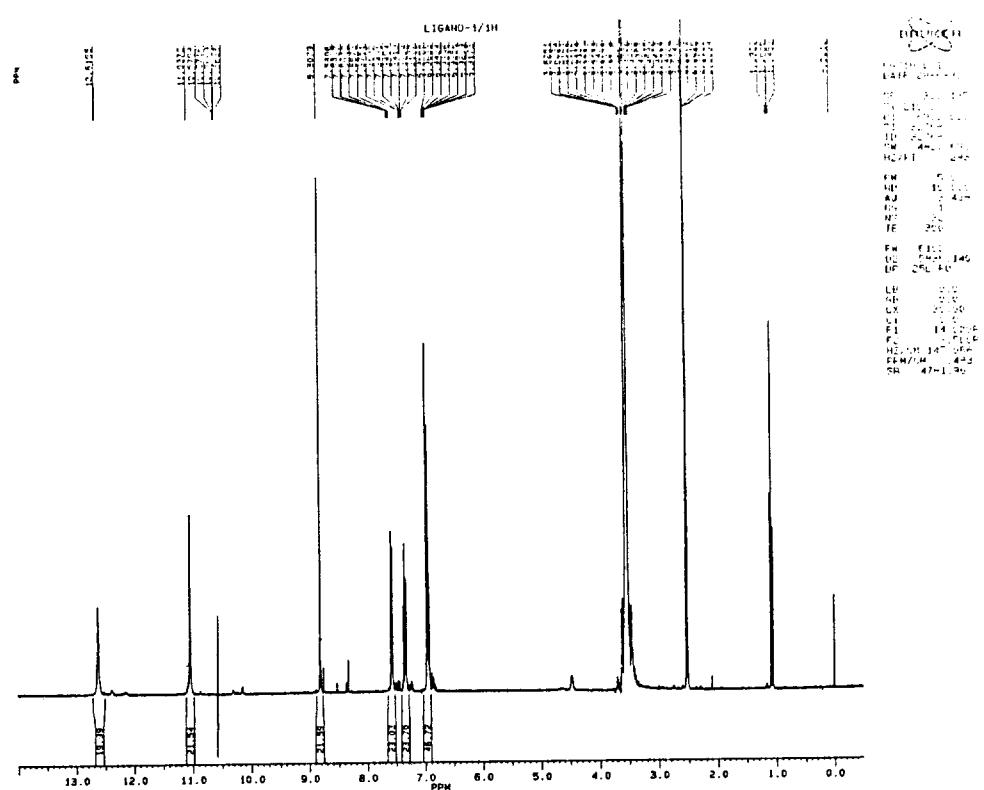


Fig. 1. IR spectrum of OBSh ligand.



*Fig.* 2. NMR spectrum of OBSH ligand.

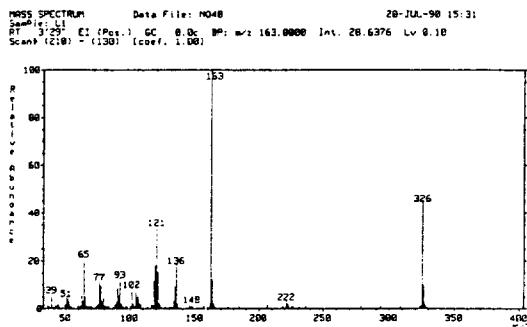
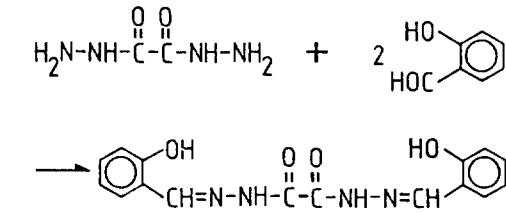


Fig. 3. Mass spectrum of OSH ligand.

III band<sup>13</sup>를 보여주고 있어 문헌<sup>13</sup>와 잘 일치하였으며, <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼은 Fig. 2와 같이 58.81에서 –CN=N, 811.04에서 –NH, 그리고 812.62에서 –OH의 특성 피크를 얻었다. 또한, Fig. 3의 Mass 스펙트럼과 같이 분자량을 확인할 수 있었으며 원소분석 결과와 다음과 같이 일치하였다.



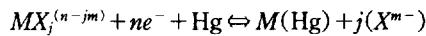
	Carbon (%)	Hydrogen (%)	Nitrogen (%)
실험치	57.98	4.42	17.65
이론치	58.89	4.32	17.17

**측정기기.** OSH 리간드의 합성을 확인하기 위하여 Bruker IFS 66 FT-IR을 사용하여 KBr disk 법으로 4,000~400 cm<sup>-1</sup> 사이에서 나타나는 IR 스펙트럼을 <sup>1</sup>H-NMR은 Bruker AC 300P, 300 MHz를 사용하여 DMSO-d<sub>6</sub>을 용매로 측정하였으며, 원소분석은 Perkin-Elmer Model 240C형 CHN Analyzer로 C, H, N의 함량을 측정하였다. OSH 리간드와 중금속이온과의 치물 형성에 따른 안정도상수는 Metrohm 646 VA Processor와 647 VA Stand를 사용하여 측정하였으며, 전극은 작업전극으로 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<sub>4</sub>로 0.10 M을 유지하였으며, 용액속의 산소를 제거하기 위하여 잘 정제된 질소를 10분 이상 통과시킨 후 측정하였다. 측정온도는 항온기로 20.0~45.0°C±0.1°C로 유지하였으며, 용매는 리간드의 용해도 관계로 비수용체인 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<sub>2</sub> 가스의 압력을 조절하여 측정하였다.

**안정도상수의 결정.** 금속이온과 리간드와의 치물 형성에 따르는 안정도상수는 다음과 같이 구할 수 있다<sup>14</sup>.



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

총괄 안정도상수는 식 (2)와 같고 { }는 활동도를 나타낸다.

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

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

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

$$C_{MX_j} = \frac{\beta_{MX_j} C^o_M \gamma_M \{X\}^j}{\gamma_{MX_j}} \quad (4)$$

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

이를 정리하면 (6)식을 유도할 수 있다<sup>15</sup>.

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

식 (6)을 이용해서  $E(\text{d.c potential})$ 에 대하여  $\log(i/i_d - i)$ 를 도시하면, 그 기울기로부터 반응에 관여

한 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 있다<sup>16</sup>.

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

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

식 (8)을 이용해서  $\Delta(E_{1/2})$ 에 대하여  $\log C_X$ 를 도시하면, 그 절편에서 착물 형성에 따른 안정도 상수를 구할 수 있으며, 그 기울기로부터 금속이온과 결합하는 리간드의 수를 구할 수 있다.

### 결과 및 고찰

DMSO 용액에서 각 금속이온들은 매우 좋은 single wave를 나타냈으며, Fig. 4는 Pb(II) 이온과 OSHB 리간드의 폴라로그램을 보였다. 식 (6)을 이용하여 d.c. 전위  $E$   $\log(i/i_d - i)$ 에 대하여 도시하면 Fig. 5와 같이 좋은 직선을 보여주고 있다. 이 때의 기울기는 -28에서 -32 mV까지의 범위를 가짐으로 보아 2개의 전자가 관여하는 가역 환원반응임을 알 수 있으며<sup>17</sup>, 그 절편으로부터 금속이온의 반파전위,  $(E_{1/2})_M$ 을 구할 수 있으며, 그 값을 Table 1에 나타냈다. 착물의 안정도상수는 반파전위를 측정함으로써 구할 수 있으며, Table 2에 나타낸 것과 같이 금속이온의 농도를 일정하게 유지하고 리간드의 농

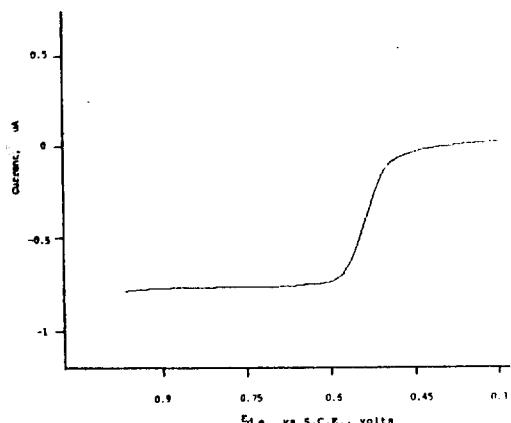


Fig. 4. Polarogram of Pb(II)-OBSh ligand in DMSO at 25°C : [Pb(II)] =  $1.0 \times 10^{-4}$  M, [OBSh] =  $7.46 \times 10^{-6}$  M, I = 0.10.

도를 점차 증가시키면 더욱 음의 값으로 Fig. 6과 같이 반파전위는 직선으로 감소하였다. 이 기울기로부터 금속이온과 결합하는 리간드의 결합수( $j$ )를 구할 수 있으며, 본 실험에서는  $j \approx 1$ 로 1:1 착물을 형성하고 있었다. 또, 그 절편으로부터 착물을 형성에 따른 안정도상수를 구하여 Table 3에 나타냈다.

착물의 안정도상수에 미치는 양이온 효과는 V. Vriekel 등<sup>18</sup>은, 금속이온의 전하밀도가 클수록 그리고 금속이온의 크기가 작을수록 착물의 안정도는 크다는 것이다. 금속이온의 이온반지름의 크기는 Table 4에 나타낸 것처럼 Zn(II) < Cd(II) < Pb(II) 이온의 순서를 보이고 있어 착물의 안정도상수의 크기가 Pb(II) < Cd(II) < Zn(II) 이온의 순서로 커질것으로 예측할 수 있다. 또한, Lumb와 Martell<sup>19</sup>은 안정도 상수의 크기는 금속이온의 제2차 이온화에너지 크기의 순서라고 하였다. Table 4에서처럼 금속이온의 제2차 이온화에너지의 크기는 Pb(II) < Cd(II) < Zn(II) 이온의 순서이므로, 착물의 안정도상수 역시

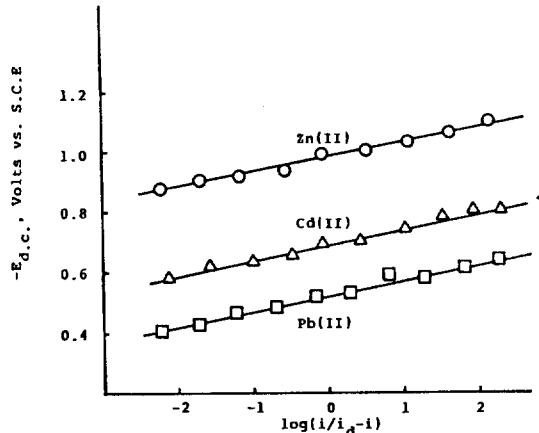


Fig. 5. Plots of  $-E_{dc}$  vs.  $\log(i/i_d - i)$  for the complexes of OSHB ligand in DMSO at 25°C.

Table 1. Half-wave potentials of metal ions in DMSO at 25°C

	$(E_{1/2})_M$ , mV vs. SCE
Zn(II)	-982
Cd(II)	-658
Pb(II)	-517

[Zn(II)] =  $1.0 \times 10^{-3}$  M, [Cd(II)] =  $1.0 \times 10^{-4}$  M, [Pb(II)] =  $1.0 \times 10^{-4}$  M,  $\mu = 0.1$

Table 2. Effects of the concentration of OSH ligand on the halfwave potentials in DMSO at 25°C

Zn(II)		Cd(II)		Pb(II)	
[X] × 10 <sup>5</sup> , M	Δ(E <sub>1/2</sub> ), mV	[X] × 10 <sup>6</sup> , M	Δ(E <sub>1/2</sub> ), mV	[X] × 10 <sup>6</sup> , M	Δ(E <sub>1/2</sub> ), mV
2.44	9	3.01	1	2.61	3
4.76	17	5.85	7	5.09	11
6.98	24	8.58	10	7.46	17
9.10	27	11.2	12	9.73	20
11.1	29	13.7	13	11.9	23
13.1	32	16.0	14	14.0	25
14.9	34	20.5	17	17.8	29
18.4	37	24.6	18	21.4	31

[Zn(II)] = 1.0 × 10<sup>-3</sup> M, [Cd(II)] = 1.0 × 10<sup>-4</sup> M, [Pb(II)] = 1.0 × 10<sup>-4</sup> M, μ = 0.1

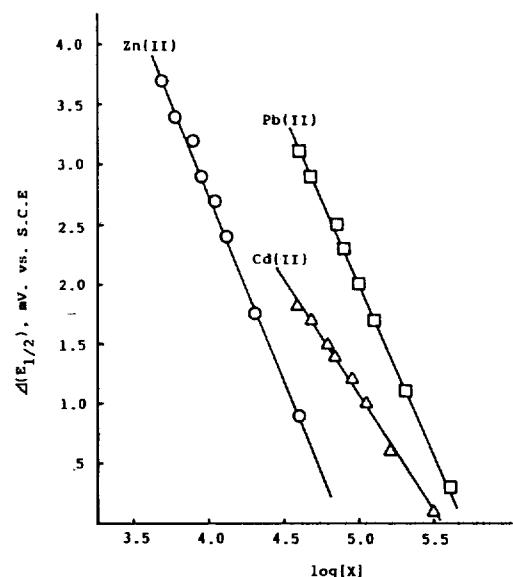


Fig. 6. Plots of  $\Delta(E_{1/2})$  vs.  $\log[X]$  for the complexes of OSH ligand in DMSO at 25°C.

Pb(II) < Cd(II) < Zn(II) 이온의 순서로 커져야 할 것이다. 한편, Lzatt 등<sup>20</sup>은 금속이온의 전기음성도의 크기 순서로 친화 형성의 안정도상수가 커진다고 하였다. Table 4에서처럼 금속이온의 전기음성도의 크기는 Zn(II) < Cd(II) < Pb(II) 이온의 순서이므로, 친화 형성의 안정도상수 역시 Zn(II) < Cd(II) < Pb(II) 이온의 순서로 커져야 할 것이다.

본 실험결과는 Cd(II) < Zn(II) < Pb(II) 이온의 순서로 친화 형성의 안정도상수가 증가하고 있어 위의 순서와는 일치하지 않고 있다. Zn(II) 이온의 경우,

Table 3. Stability constants of heavy metal ions with OSH ligand in DMSO at 25°C

Stability constant(log K)	
Zn(II)	4.82
Cd(II)	3.56
Pb(II)	5.01

Table 4. Comparison of physical data of metal(II) ions

	Ionic radius <sup>a</sup> (Å)	2nd ionization energy <sup>b</sup> (MJ/mol)	Electrone- gativity <sup>c</sup>
Zn(II)	0.83	1.7333	1.65
Cd(II)	0.95	1.6314	1.69
Pb(II)	1.20	1.4504	1.87

<sup>a</sup>R. D. Shannon, *Acta Crystallorg.*, A32, 751(1976), <sup>b</sup>C. E. Moore, "Ionization potentials and ionization limits derived from the analyses of optical spectra", <sup>c</sup>L. Pauling, "The nature of the chemical bond", 3-rd ed., p. 93.

전하밀도와 제 2차 이온화에너지의 영향으로 OSH 리간드와의 친화 형성이 공유결합보다는 이온결합인 정전기적 인력이 더 우월하게 작용하여 OSH 리간드와의 친화 형성시 Zn(II)-O 결합이 더 큰 인력으로 작용하여 Zn(II)-N 결합이 약함에도 Cd(II) 이온보다 더 큰 안정도상수 값을 보이고 있다. 거기에 비해 Cd(II) 이온의 경우는 전하밀도와 제 2차 이온화에너지의 값도 작고 전기음성도도 작아서, 공유결합성도 작고 정전기적 인력도 작아서 OSH

Table 5. Stability constants of heavy metal ions with OSH ligand in DMSO at various temperatures

	°C	Stability constant( $\log K$ )
Zn(II)	20	4.93
	25	4.82
	30	4.74
	35	4.63
	40	4.54
	45	4.96
Cd(II)	20	3.63
	25	3.56
	30	3.47
	35	3.40
	40	3.34
	45	3.27
Pb(II)	20	5.11
	25	5.01
	30	4.92
	35	4.82
	40	4.71
	45	4.62

리간드와의 Cd(II)-N과 Cd(II)-O 결합이 모두 약한 결합을 이루어 가장 작은 안정도상수 값을 보이고 있다. 마지막으로 Pb(II) 이온의 경우는 전하밀도와 제 2차 이온화에너지 Zn(II), Cd(II) 이온보다는 작으나 전기음성도 값이 가장 커서 OSH 리간드와는 강한 Pb(II)-N 결합을 형성하여 착물 형성에 따르는 안정도상수 값이 가장 큰 값을 보이고 있다.

또한, Table 5와 같이 온도변화에 따른 착물의 안정도상수를 측정하여 착물형성에 따른 엔탈피와 엔트로피의 변화를 조사하였다. Fig. 7은 착물의 안정도상수 값을 온도의 역수에 대하여 도시한 것으로 그 기울기와 절편으로부터 구한 착물 형성에 대한 엔탈피와 엔트로피 변화값을 Table 6에 나타내었다. 일반적으로 착물 형성에 따르는 안정도상수는 엔탈피 기여가 제일 크며<sup>21</sup>, 엔탈피 변화가 음의 큰 값을 가질 경우 금속이온과 리간드의 결합이 매우 센 결합을 이루고 있음을 나타낸다. Table 6에서 보는 것과 같이 엔탈피 변화는 Cd(II) < Zn(II) < Pb(II) 이온의 순서로, 엔탈피 값이 음의 큰 값을 보여 안정도상수 값과 일치된 순위를 보이고 있어 Pb(II) 이온의 OSH 리간드와 가장 안정한 결합을 이루고 있음을 알 수 있다.

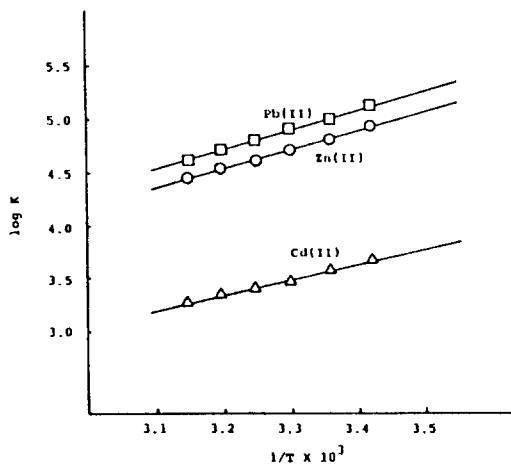


Fig. 7. Plots of  $\log K$  values vs.  $1/T$  for the complexes of OSH ligand in DMSO.

Table 6. Enthalpy and entropy changes for complexes of the heavy metal ions with OSH ligand

	$\Delta H(KJ/mole)$	$\Delta S(J/mole deg)$
Zn(II)	-33.08	-18.84
Cd(II)	-26.11	-19.57
Pb(II)	-34.82	-21.05

엔트로피는 착물 형성시 리간드 분자의 기하구조적 변화 및 금속이온과 리간드의 탈용매화 현상에 의해 결정된다<sup>22,23</sup>. Popov 등<sup>24</sup>은 1가 양이온과 crown ether 리간드와의 착물 형성이 대부분 음의  $\Delta S$ 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 벗게되고 착물화된 crown-ether의 외부의 소수성 골격과 용매와의 소수성 상호작용을 하고 그 결과 “structure-making 효과”를 갖기 때문이라 하였다. 거기에 비해 2가 양이온과 azacrown ether 리간드와의 착물 형성은 대부분 양의  $\Delta S$ 값을 보이고 있다<sup>23,25</sup>. 그 이유로 azacrown ether의 용매화가 2가 양이온이 첨가됨에 따라 리간드의 용매화 정도가 감소된다. 즉, 리간드의 탈용매화 현상이 증가됨에 따라  $\Delta S$ 값은 증가한다고 하였다.

본 실험에서의  $\Delta S$ 값은 음의 값을 보이고 있는데,

이는 리간드의 탈용매화 현상보다는 OBSH 리간드의 유연성(flexibility)의 감소에 의한 것으로 순수한 리간드에 비해 착물을 이룬 리간드는 유연성이 감소하여 단단한(rigid) 구조를 갖게되며, 구조성 용매체인 DMSO에서 금속이온과 OBSH 리간드가 착물을 형성함에 따라 "structure-making 효과"가 보다 우월하게 작용한 때문이다. 따라서 중금속이온과 OBSH 리간드와의 착물 형성에는 엔탈피적 착물 안정기여도에 비하면 비교적 큰  $-\Delta S$ 를 가짐으로써 엔트로피적 불안정도가 큰 편이다.

### 결 론

Hydrazide Schiff base 리간드인 OBSH 리간드와 중금속 이온인 Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 이온과의 착물 형성에 따르면 조성비와 안정도상수,  $\Delta H$  및  $\Delta S$ 를 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) OBSH 리간드는 Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 이온과 모두 1:1 착물을 형성하였다.

2) 착물 형성에 따르는 안정도상수와  $-\Delta H$ 값은 Cd(II)<Zn(II)<Pb(II) 이온의 순서를 보이고 있다. 이는 Zn(II) 이온이 Cd(II) 이온보다 정전기적 인력이 더 크게 작용한 때문이다.

3)  $\Delta S$ 값은 모두 음의 값을 보이는데, 이는 탈용매화 현상보다는 "structure-making 효과"가 더 우월하게 작용하여 착물을 형성함에 따라 리간드의 유연성이 감소하기 때문이다.

본 연구는 1989년도 문교부 기초과학 육성연구비의 지원에 의하여 연구되었음을 밝히고 이에 감사하는 바이다.

### 인 용 문 헌

- R. H. Holm, G. W. Eevrett Jr., and A. Chakravorty, *Pro. Inorg. Chem.*, **1**, 83(1966).
- M. Calligaris, G. Narini, and L. Randoccio, *Cood. Chem. Rev.*, **1**, 385(1972).
- U. Casselato, M. Vidali, and P. A. Vitgo, *ibid.*, **23**, 31(1977).
- K. K. Narang and M. K. Singh, *Inorg. Chem. Acta*, **131**, 241(1987).
- K. Nagano, H. Kinoshita, and A. Hirakawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **12**, 1198(1964).
- J. F. Alcock, R. T. Baker, and A. A. Diamantis, *Aust. J. Chem.*, **25**, 289(1972).
- K. K. Narang and U. S. Yadav, *Indian. J. Chem.*, **19A**, 697(1980).
- K. K. Narang and R. M. Duhey, *ibid.*, **21A1**, 830 (1982).
- K. K. Narang and M. A. Aggarwal, *Inorg. Chim. Acta*, **9**, 137(1974).
- K. K. Narang and R. A. Lal, *Transition. Met. Chem.*, **1**, 260(1976).
- L. Pickart, W. H. Goodwin, T. B. Murphy, and D. K. Johnson, *J. Cell. Biochem. Suppl.*, **6**, L-482 (1982).
- J. R. J. Sorensen, *Chem. Br.*, **20**, 1110(1984).
- J. L. Gomez Ariza, M. L. Marques Gonzalez, and M. T. Montana Gonzalez, *Analyst*, **109**, 885(1984).
- D. R. Crow, "Polarography of Metal Complex", AP., New York, 1969.
- L. Meites, "Polarographic Techniques" Intersci. Pub., NY, 1955.
- J. J. Lingane, *Chem. Rev.*, **29**, 1(1941).
- M. Kodama and E. Kimura, *J. C. S. Dalton*, 2335 (1976).
- V. Vrikkel and Boer, *Rec. Trav. Chem.*, **47**, 593 (1928).
- R. F. Lumb and A. E. Martell, *J. Phys. Chem.*, **57**, 690(1953).
- R. M. Izatt and C. G. Hass, *ibid.*, **58**, 1133(1954).
- F. P. Hinz and D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **13**, 2941(1974).
- R. M. Izatt and J. J. Christensen, "Progress in Macrocyclic Chemistry", Vol. 1. Wiley, 1979.
- J. Robek, Jr., S. V. Luis, and L. R. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5011(1986).
- J. G. Hoogerheide and A. I. Popov, *J. Soln. Chem.*, **8**, 83(1979).
- P. A. Koolman and L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4991(1971).