

Yeni Bir Schiff Bazı ve Geçiş Metalleri ile Oluşturdukları Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Oğuz Kağan TAŞKIN¹, Ömer Faruk ÖZTÜRK¹, Erdal CANPOLAT^{2*}

¹Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 17100, ÇANAKKALE
²Fırat Üniversitesi Eğitim Fakültesi OFMA Eğitimi Bölümü, 23119, ELAZIĞ

Özet

Bu çalışmada, salisilaldehit ve 1,2-diborometan'ın kondenzasyonundan 2,2'-[etan-1,2-diilbis (oksi)]dibenzaldehid bileşiği sentezlendi. Bu bileşiğin 2-aminofenol ile reaksiyonundan yeni bir Schiff bazı ligandı (LH₂) hazırlandı. Bu Schiff bazı ligandı ile Co⁺², Ni⁺² ve Zn⁺² asetat tuzları reaksiyona sokularak Co(L)(H₂O)₂, Ni(L)(H₂O)₂ ve Zn(L)(H₂O)₂ kompleksleri elde edildi. Schiff bazı ve komplekslerinin yapıları, elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV, manyetik duyarlılık ve termogravimetrik analiz ile aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazları, geçiş metal kompleksleri, okso grubu, termal analiz.

Synthesis and Characterization of a New Schiff Base and Its Complexes with Some Transition Metals

Abstract

In this study a new Schiff base ligand LH₂ was synthesized by the reaction of salicyl aldehyde, 1,2-diboromoethane and 2-aminophenol. Co(L)(H₂O)₂, Ni(L)(H₂O)₂ ve Zn(L)(H₂O)₂ complexes were synthesized with this ligand and Co⁺², Ni⁺² and Zn⁺² acetate salts. The structures of ligand and obtained complexes were characterized using Elemental Analysis, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis, Magnetic Susceptibility and Thermogravimetric Analysis.

Key Words: Schiff bases, transition metal complexes, oxo group, thermal analysis.

1. Giriş

Schiff bazları ilk defa 1864 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiştir. 1933 yılında ise Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmıştır [1]. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (-C=N-) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur [2,3].

Schiff bazı kompleksleri Bazı ilaçların hazırlanmasında, boyar maddelerin üretiminde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayinde, tarım alanında, kozmetik ve polimer üretiminde, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda gittikçe artan öneme sahip maddelerdir [4]. Son yıllarda ise Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır [5,6].

Bu çalışmada, 2,2'-[etan-1,2-diilbis(oksi)]dibenzaldehid bileşiğinin, 2-aminofenol ile reaksiyonundan yeni Schiff bazı ligandı elde edilmesi ve bu ligandın Co⁺², Ni⁺² ve Zn⁺² metalleri ile komplekslerinin sentezi amaçlanmıştır.

*Sorumlu yazar: eecanpolat@gmail.com

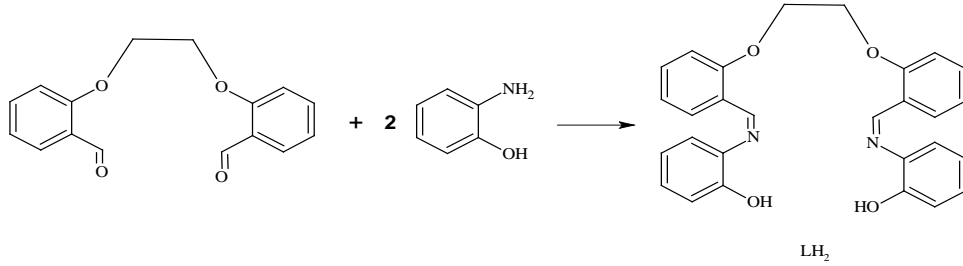
2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

Sentezlenen bileşiklerin; IR spektrumları, Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analiz Laboratuvarı'nda Perkin Elmer Spectrum One spektrofotometresi ile 4000-400 cm^{-1} aralığında alınmıştır. Elementel analizleri, Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarı'nda LECO-932 CHNSO model elementel analizi cihazı ile yapılmıştır. $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları, Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analiz Laboratuvarları'nda Bruker (400 MHz) marka NMR cihazı ile alınmıştır. Magnetik duyarlılık ölçümleri, Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analiz Laboratuvarı'nda Sherwood Scientific cihazı ile alınmıştır. UV-Vis spektrumları, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analiz Laboratuvarı'nda Perkin Elmer Lambda 35 UV-Vis spektrometresi ile 800-200 nm aralığında alınmıştır. TGA eğrileri, Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analiz Laboratuvarı'nda Shimadzu TGA-50 model termal analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır.

2.2. Ligand'ın Sentezi (LH_2)

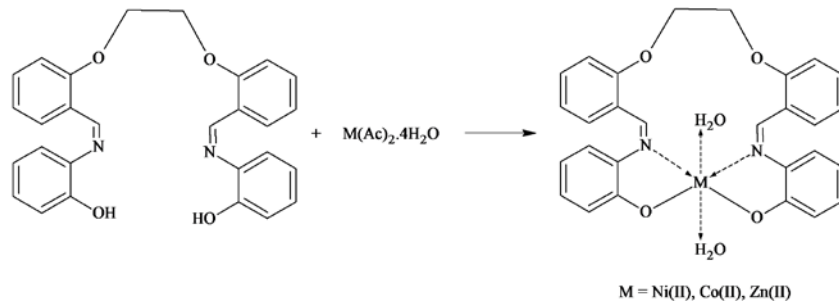
Literatürde belirtildiği gibi [7] sentezlenen 2,2'-(etan-1,2-diilbis(oksi)dibenzaldehit (0.27 g, 1.00 mmol) bileşiği 2 ağızlı bir reaksiyon balonuna bırakıldı, üzerine 20-30 mL kadar mutlak etil alkol ilave edildi. Bu bileşik üzerine 2-aminofenol (0.22 g, 2.00 mmol)'un mutlak etil alkoldeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. IR ile C=O piki takip edildi ve reaksiyonun bitip bitmediğine karar verildi.



Şekil 1. Ligandın (LH_2) sentezi

2.3. Komplekslerin Sentezi

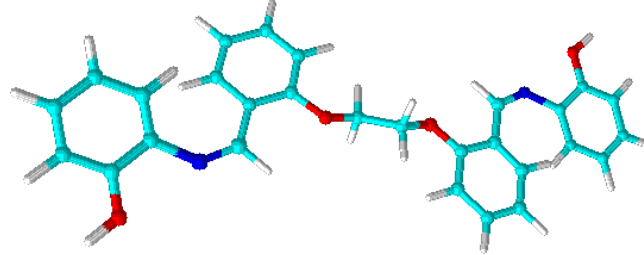
Ligand (LH_2) (0.45 g, 1.00 mmol) kuru etil alkolde (15 mL) ısıtılarak çözüldü ve bir reaksiyon balonuna bırakıldı. Bu çözeltiliye 1.00 mmol metal tuzu [kobalt(II)asetattetrahidrat için 0.25 g, nikel(II)asetattetrahidrat için 0.25 g ve çinko(II)asetat için 0.18 g] nun 15 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 50 °C de 10 saat devam edildi. Oluşan renkli ürün oda sıcaklığında bir gece dinlendirildi ve süzüldü. Su ile yıkandı, aseton ve su (1:5) ile kristallendirme yapıldı.



Şekil 2. Komplekslerin sentezi

3. Bulgular ve Tartışma

LH₂' in KBr'de alınan karakteristik IR pikleri, C=N ve O-H gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Diğer pikler ise C=C ve C=O gerilme titreşimi, alifatik C-H ve aromatik C-H gerilme titreşimleridir. LH₂ ligandının IR spektrumunda fenolik –OH grubuna ait gerilme titreşimi 3407 cm⁻¹' de ve azometin grubuna ait C=N gerilme titreşim piki 1619 cm⁻¹' de keskin bir pik halinde görülmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimi zayıf pik halinde 3062 cm⁻¹' de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2932 cm⁻¹' de, C=C gerilme titreşimi 1593 cm⁻¹' de ve fenolik C-O gerilme titreşimi 1284 cm⁻¹' de görülmektedir (Tablo 1). Bu bandlar LH₂ ligandının oluşum reaksiyonun tamamlandığını desteklemektedir ve sonuçlar literatürde verilen değerlerle uyum içersindedir [8].



Şekil 3. Ligandın konformasyonu

Tablo 1. Ligand ve komplekslerin analitik ve fiziksel verileri

| Bileşik | Formül | M.A. (g/mol) | Renk | μ_{eff} (B.M) | Verim (%) | Elementel Analizi, % Hesaplanan (Bulunan) | | |
|---|---|-----------------|--------------|-----------------------------|--------------|--|----------------|----------------|
| | | | | | | C | H | N |
| LH ₂ | C ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₄ | 452.50 | Açık Sarı | - | 70 | (72.56) 74.25 | (5.06) 5.30 | (5.98) 6.18 |
| [Co(L)(H ₂ O) ₂] | CoC ₂₈ H ₂₆ N ₂ O ₆ | 545.45 | Koyu Kiremit | 4.50 | 82 | (64.77) 61.65 | (4.98) 4.77 | (4.07) 5.13 |
| [Ni(L)(H ₂ O) ₂] | NiC ₂₈ H ₂₆ N ₂ O ₆ | 545.21 | Açık Kahve | 3.11 | 93 | (64.78) 61.65 | (4.98) 4.77 | (4.75) 5.14 |
| [Zn(L)(H ₂ O) ₂] | ZnC ₂₈ H ₂₆ N ₂ O ₆ | 551.92 | Koyu Kahve | - | 85 | (61.02) 60.98 | (5.04) 4.71 | (5.06) 5.02 |

LH₂ ligandının Co⁺², Ni⁺² ve Zn⁺² komplekslerinin KBr' de alınan IR spektrumlarında dikkate değer en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna ait C=N gerilme titreşiminde ve fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Liganda imin varlığını gösteren ve 1619 cm⁻¹' de gözlenen karakteristik C=N gerilme titreşimi, metal şelatların oluşumu sırasında 1604-1613 cm⁻¹ düşük frekans bölgesine kaymıştır. Bu kayma azometin grubunun azot atomunun metal-azot (M-N) bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir [9]. Buna ilave olarak liganda 1284 cm⁻¹' de gözlenen ve fenolik C-O gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks yapılarda zayıflayarak yada omuz şeklinde başka bir pik içine kayarak 31-38 cm⁻¹ kadar yüksek frekans bölgesine kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [10].

Tablo 2. Ligand ve komplekslerin karakteristik IR spektrum verileri

| Bileşik | $\nu(\text{O-H})$ | $\nu(\text{H}_2\text{O})$ | $\nu(\text{C=N})$ | $\nu(\text{C-O})$ |
|---|-------------------|---------------------------|-------------------|-------------------|
| LH ₂ | 3407 | - | 1619 | 1284 |
| [Co(L)(H ₂ O) ₂] | - | 3300-3500 | 1613 | 1315 |
| [Ni(L)(H ₂ O) ₂] | - | 3300-3500 | 1604 | 1322 |
| [Zn(L)(H ₂ O) ₂] | - | 3300-3500 | 1610 | 1319 |

LH₂ ligandının kloroformda alınan ¹H-NMR spektrumunda 9.09 ppm'de gözlenen iki protonluk tekli pik -OH protonuna aittir. Ayrıca 8.15 ppm' de iki protonluk tekli pik olarak gözlenen kimyasal kayma yapıda bulunan azometin CH=N protonuna aittir [11]. -CH₂ protonuna ait tekli pik 4.53 ppm' de ve aromatik halkaya ait protonlar ise çoklu pikler olarak 6.75-7.47 ppm' de gözlenmiştir. İntegral oranları yapıdaki proton sayıları ile uyum halindedir [12]. LH₂ ligandının çinko kompleksinin kloroformda alınan ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında, ligantda 9.09 ppm'de gözlenen -OH'a ait tekli pikin kaybolduğu görülmüştür. Ayrıca ligantda 8.15 ppm' de gözlenen CH=N'e ait tekli pik de 7.94 ppm'de gözlenmiştir. Buda metale bağlanmanın azometin azotu ve fenol oksijeni üzerinden olduğunu göstermektedir H₂O protonuna ait siglet de 3.3 ppm'de ortaya çıkmıştır [13]. Aromatik protonlar ve -CH₂ protonunun kimyasal kayma değerleri hemen hemen ligan ile benzer bölgelerde ortaya çıkmıştır (Tablo 3).

Tablo 3. (LH₂) ligandı ve Zn⁺² kompleksinin ¹H-NMR spektrum verileri

| Bileşik | δ(-OH) | δ(CH=N) | δ(Arom-H) | δ(-CH ₂) |
|---|--------------|--------------|--------------------|----------------------|
| LH ₂ | 9.09 (s, 2H) | 8.15 (s, 2H) | 6.75-7.47 (m, 16H) | 4.53 (s, 4H) |
| [Zn(L)(H ₂ O) ₂] | - | 7.94 (s, 2H) | 6.70-7.43 (m, 16H) | 4.50 (s, 4H) |

LH₂ ligandının kloroformda alınan ¹³C-NMR spektrum değerleri ligandın yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. ¹³C-NMR spektrumunda CH=N, C-O ve C-N karbonlarına ait kimyasal kaymalar sırasıyla, 158.69, 152.75 ve 152.26 ppm' de gözlenmiştir. 67.43 ppm' de gözlenen rezonans -CH₂ karbonuna aittir. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 112.54-136.03 ppm' de gözlenmiştir. LH₂ ligandının çinko kompleksinin kloroformda da alınan ¹³C-NMR spektrumunda azometin karbonu CH=N 164.51 ppm' de ve azot atomunun bağlı olduğu karbon C-N 158.43 ppm' de gözlenmiştir. Bu karbonların bir kaç ppm düşük alana kayması, çinkonun azometin grubunun azot atomu ile şelat oluşturmasından kaynaklanır. Ayrıca fenolik -OH' ın bağlı bulunduğu karbon C-O çinko kompleksinde daha düşük alanda (160.26 ppm) gözlenmiştir. Buda kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin çinko iyonu ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [14]. Diğer gruplara ait karbonların kimyasal kayma değerleri hemen hemen ligandın ki ile aynı bölgede gözlenmiştir (Tablo 4).

Tablo 4. Ligand ve Zn⁺² kompleksinin ¹³C-NMR spektrum verileri

| Bileşik | δ(CH=N) | δ(C-O) | δ(C-N) | δ(Arom-C) | δ(-CH ₂) |
|---|---------|--------|--------|---------------|----------------------|
| LH ₂ | 158.69 | 152.75 | 152.26 | 112.54-136.03 | 67.43 |
| [Zn(L)(H ₂ O) ₂] | 164.51 | 160.26 | 158.43 | 112.74-136.15 | 64.34 |

LH₂ ligandının komplekslerinin ölçülen manyetik duyarlılık değerleri incelendiğinde Zn⁺² kompleksinin diamanyetik özellik, Co⁺² ve Ni⁺² komplekslerinin ise paramanyetik özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Bu değerler sırasıyla 4.50 B.M. ve 3.11 B.M.'dur [15]. Paramanyetik özellik göstermeleri nedeniyle Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları alınamamıştır.

LH₂ ligandının DMF çözeltilisinde alınan elektronik absorpsiyon (UV- Vis) spektrumu incelendiğinde 300-400 nm aralığında bir kısım bandlar gözlemlenmiştir. Bu bandlar aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan geçişlerdir. 355 nm' de gözlenen band azometin (CH=N) grubuna ait n→π* geçiştir [16]. LH₂ ligandının Co⁺², Ni⁺² ve Zn⁺² komplekslerinin DMF çözeltilisinde alınan elektronik absorpsiyon spektrumları ile ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. Co⁺² (d⁷) kompleksinde 255, 340 ve 453 nm'de üç adet geçiş gözlemlenmiştir. Bu geçişler sırasıyla ⁴A_{2g} ← ⁴T_{1g}, ⁴T_{1g}(P) ← ⁴T_{1g} ve ⁴T_{2g} ← ⁴T_{1g} bandları arasındaki geçişlere ait piklerdir. Ayrıca 200-250 nm arasında gözlenen çoklu geçişler ligandın aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan geçişlerdir. Ni⁺² (d⁸) kompleksinde 260 m'de gözlenen pik ³T₁(P) ← ³A₂ bandları arasındaki geçişe, 345 nm'de gözlenen pik ³T₁(F) ← ³A₂ bandları arasındaki geçişe ve 475 nm'de gözlenen pik ise ³T₂(F) ← ³A₂ bandları arasındaki geçişe aittir [17]. Ayrıca 200-250 nm arasında gözlenen çoklu geçişler yine ligandın aromatik halkalar

ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan geçişlerdir. Zn kompleksinin d^{10} yapısında olmasından dolayı d-d geçişleri gözlenememiştir [18].

LH_2 ligandının komplekslerinin elementel analiz sonuçları, ligand ile metaller arasında 1:1 oranında olacak şekilde ürünler oluştuğunu ve komplekslerin yapısında 2 mol H_2O bulunduğunu göstermiştir.

Termogravimetrik çalışmaları sonucunda; Co(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin yapılarında koordinasyon suyu olduğu bulunmuştur. Co(II) kompleksinde 25-225 °C arasında % 6.75'lik, Ni(II) kompleksinde 25-150 °C arasında % 6.40'lık ve Zn(II) kompleksinde 25-325°C arasında % 6.82'lik kütle kayıpları 2 mol su molekülüne karşılık gelmektedir. [19].

4. Sonuç ve Öneriler

Elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların tutarlı olduğu görülmüştür. Elde edilen Schiff bazı komplekslerinin oktahedral yapıda olduğu bulunmuştur. Bütün komplekslerde Schiff bazının metal iyonuna imin azotları ve karbonil oksijenlerinden bağlanarak şelat oluşturduğu, ayrıca oluşan bu komplekslere 2 mol su molekülünün de bağlandığı ve yine bütün komplekslerde M:L oranının 1:1 olduğu görülmüştür.

5. Kaynaklar

1. Pfeiffer P., Breith E., Lubbe E., Tsumaki T. 1933. Tricyclische Orthokondensierte Nebenvolenzringe. *Annalen Der Chemie*, 503: 84-127.
2. Köksal H. 1999. Yeni İmin-Oksim Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, 105s, Elazığ.
3. Patai S. 1970. *The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond*. Interscience Publisher, 360p, London.
4. Birbiçer N. 1998. Suda Çözünülebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyar Madde Özelliklerinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 69s, Adana.
5. Scovill J.P., Klayman D. L., Franchino F.F. 1982. 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones. 4. Complexes with Transition Metals as Antimalarial and Antileukemic Agents, *Journal of Medicinal Chemistry*, 25 (10): 1261-1264.
6. West D.X., Pannell L.K. 1989. Transition-Metal Ion Complexes of Thiosemicarbazones Derived from 2-Acetylpyridine N-oxide 2. the N-4- Dimethyl Derivative, *Transition Metal Chemistry*, 14 (6): 457-462.
7. Taşkın O.K. 2011. Yeni Bir Schiff Bazı ve Geçiş Metalleri ile Oluşturdukları Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi, 76s, Çanakkale.
8. Amer S.A., Gaber M., Issa R.M. 1988. Syntesis and Properties of the Binuclear Vanadium(III) and Oxovanadium(IV) Chelates with Tetradentate Schiff Bases, *Polyhedron*, 7 (24): 2635-2640.
9. Hundekar A.M., Sen D.N. 1984. Preparation and Charcterization of Metal Complexes of N-Acetyl-N-Aroylferrocenyle Hydrazides, *Indian Journal of Chemistry Sec A*, 23 (6): 477-479.
10. Saxena A., Tandon J.P. 1984. Structural Features of Some Organotin(IV) Complexes of Semi-Semicabazone and Thio-Semicarbazones, *Polyhedron*, 3 (6): 681-688.
11. Nelson S.M., Knox C.V., McCann M., Drew, M.G.B. 1981. Metal-Ion-Controlled Transamination in the Synthesis of Macrocyclic Schiff Base Ligands. 1. Reaction of 2,6-Diacetylpyridine and Dicarboxylic-Compounds with 3,6-Dioxaoctane-1,8-Diamine, *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, (8): 1669-1677.

12. Canpolat E., Kaya M., Öztürk Ö.F. 2007. Studies on Mononuclear Chelates Derived from Substituted Schiff-base Ligands (part 6): Synthesis and Characterization of a New 3-Ethoxysalicyliden-p-aminoacetophenoneoxime and Its Complexes with Co(II) Ni(II), Cu(II) and Zn(II), *Journal of Coordination Chemistry*, 60 (23): 2621-2627.
13. Huang Y.H., Shen H.Y., Long S. 2002, Synthesis, Characterization and Biological Activities of Schiff Base Complexes Derived from Methyl-Substituted Salicylaldehyde and D-Glucosamine, ML_2 (M= Cu(II), Zn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II); L= 3- or 4-Methylsalicylaldehyde D-Glucoseimine), *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 32 (9): 1611-1624.
14. Canpolat E., Kaya M. 2004. Synthesis and Characterization of Two vic-Dioximes Containing the 1,3-Dioxolane Ring and 1,4-Diaminobutane and Their Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II) Metal Complexes, *Transition Metal Chemistry*, 29 (5): 550-556.
- Singh H.R., Agarwala B.V. 1988. *Journal of the Indian Chemical Society*, 65: 591.
15. Aboaly M.M., Khalil M.M.H. 2001. Synthesis and Spectroscopic Study of Cu(II), Ni(II), and Co(II) Complexes of the Ligand Salicylidene-2-Amino Thiophenol, *Spectroscopy Letters*, 34 (4): 495-504.
16. Rsmussen J.C., Toftlund H., Nivorzhkin A.N., Bourasse J., Ford P.C. 1996. Luminescent Tetranuclear Copper(I) Clusters Containing Tetradentate NS Schiff Base Ligands. X-Ray Crystal Structure of Cu_4L_2 (L=N,N'-(2,2'-Diphenyl)-Bis(1,3-Diphenyl-4-İminomethyl-5-Thiopyrazole), *Inorganica Chimica Acta*, 251 (1-2): 291-298.
17. Tanabe Y., Sugano S. 1954. On the Absorption Spectra of Complex Ions, *Journal of the Physical Society of Japan*, 9: 753-766.
18. Tümer M., Köksal H., Şener M. K., Serin S. 1999. Antimicrobial Activity Studies of the Binuclear Metal Complexes Derived From Tridentate Schiff Base Ligands, *Transition Metal Chemistry*, 24 (4): 414-420.
19. Shanmuga B.K., Sreedarana S., Hema P.P., Kalilur R.A., Rajesha K., Jagadishb L., Kaviyaranb V., Narayanan V. 2009. Synthesis of New Unsymmetrical "End-Off" Phenoxo Bridged Copper(II), Nickel(II) and Zinc(II) Complexes: Spectral, Magnetic, Electrochemical, Catalytic, and Antimicrobial Studies, *Journal of Coordination Chemistry*, 62 (8): 1356-1372.