

2,2'-Dipiridin Ligandı İçeren Bakır(II) Metakrilat Kompleksinin Spektroskopik, Termal ve Elektrokimyasal Özellikleri

Zuhal YOLCU¹, Saim TOPÇU¹, Murat YOLCU¹, Ömer ANDAÇ²

¹Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Giresun, TÜRKİYE

²Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Samsun, TÜRKİYE

Sorumlu Yazar: zuhal.yolcu@giresun.edu.tr

Geliş Tarihi : 15.11.2016

Kabul Tarihi : 05.12.2016

Özet

Bu çalışmada, metakrilat (maa) ve 2,2-dipiridin (dipy) ligantları kullanılarak $[Cu(maa)_2(H_2O)(dipy)]$ kompleksi sentezlendi. Kompleksin manyetik, spektroskopik (UV-Vis. ve IR) ve termal (TG, DTG ve DTA) özellikleri incelendi. $[Cu(maa)_2(H_2O)(dipy)]$ kompleksinin katalitik özelliğinin belirlenebilmesi için elektrokimyasal davranışı; kare dalga (SW) voltametri ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri kullanılarak araştırıldı. $[Cu(maa)_2(H_2O)(dipy)]$ kompleksinin CV' larında gözlenen tersinir piklerden kompleksin elektroaktif olduğu belirlendi.

Anahtar kelimeler: Bakır(II) karboksilat, metakrilat kompleks, 2,2'-dipiridin, kare dalga voltametri, dönüşümlü voltametri.

Spectroscopic, Thermal And Electrochemical Properties of 2,2'-Dipyridine Containing Copper(II) Methacrylate Complex

Abstract

In this work, $[Cu(maa)_2(H_2O)(dipy)]$ complex has been synthesized by using methacrylate and 2,2'-dipyridine ligands. Magnetic, spectroscopic (IR and UV-Vis.) and thermal (TG, DTG and DTA) properties of the complex have been investigated. Electrochemical behaviours of the complex has been studied by SW and CV in order to determine the catalytic property of the complex. Reversible peaks, were observed in the CVs of the $[Cu(maa)_2(H_2O)(dipy)]$ complex has indicated that the complex is electroactive.

Keywords: Copper(II) carboxylate, methacrylate complex, 2,2'-dipyridine, square wave voltammetry, cyclic voltammetry.

Giriş

Metal karboksilatların kimyası, metallobiyokimyadan kataliz ve materyal bilimine kadar uzanan farklı alanlardaki araştırmacıların oldukça yoğun ilgisini çekmiştir. Geçiş metalleri ve geçiş metal komplekslerinin katalizör olarak (Tada ve Iwasawa, 2003) organik sentezlerde (Deeth ve Fey, 2004) ve yakıt pillerinde oksijeni indirgeme reaksiyonlarında (Abe ve Kaneko, 2003; Volpe ve ark., 2009) kullanımı oldukça yaygındır. Bakır karboksilatlar metalloenzimler ve diğer biyomoleküllerin bileşenleri arasında olup biyokimyasal katalitik sistemlerde önemli rol oynarlar (King, 1994). Bu nedenle metalloenzimlerin yapısını ve muhtemel reaksiyon mekanizmalarını ortaya çıkarmak için bakır karboksilatlarla ilgili pek çok araştırma yapılmıştır (Holm ve ark., 1996; Wang ve ark., 1999; Zeng ve ark., 2002; Xu ve ark., 2006; Monfared ve ark., 2007; Ukpong ve ark., 2013).

Karboksilat ligandı içeren bakır komplekslerin bir diğer ilgi çekici özelliği ise karboksilato anyonlarının çeşitli koordinasyon modlarına sahip olması ve tek merkezli, çift merkezli ve çok merkezli olmak üzere farklı yapısal tipte bakır karboksilatların oluşmasına büyük ölçüde katkı sağlamalarıdır (Sundberg ve ark., 1996; Boonmak ve ark., 2008; Buvaylo ve ark., 2011). Karboksilat grubunun, metalle koordinasyonunun çok yaygın olan 5 modunda, COO^- grubu, tek dişli ligand, çift dişli köprü ligand, çift dişli şelat ligand, üç dişli ligand ve dört dişli ligand gibi davranır (Deacon ve ark., 1980). Aynı zamanda, bakır(II) karboksilatlar organik ligantların varlığında da farklı yapılar sergilemektedir. Genel olarak karboksilat grubu içeren bakır(II) kompleksleri azot verici ligantlar ile çok kararlıdır ve bu kararlılık karboksilik asitin niteliği, sterik faktörü ve organik ligandın koordinasyon doğası ile ilgilidir (Cotton ve ark., 1999 ve Kato ve ark., 1988).

Bu çalışmada; metakrilat ve 2,2'-dipiridin ligandı içeren $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{dipy})]$ kompleksi literatürden (Yici ve ark., 1991) farklı bir yöntemle sentezlendi ve ilk kez manyetik, spektroskopik ve termal özellikleri incelenerek literatürdeki yerini alması amaçlandı. Ayrıca $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{dipy})]$ kompleksinin katalizör özelliğinin araştırılabilmesi amacıyla kompleksin voltametrik çalışma şartları oluşturularak elektrokimyasal davranışı incelendi.

Materyal ve Metodlar

Kullanılan Kimyasallar

Kompleksin sentezinde metakrilik asit ve 2,2'-dipiridin (Acros) ligantları, metal olarak bakır tozu (Merck) ve çözücü olarak susuz etil alkol (Kimetsan), kloroform ve hekzan (Labscan) kullanıldı. UV-Vis ölçümü için kompleks çözeltilerinin hazırlanmasında çözücü olarak metanol (Merck) kullanıldı. Voltametrik ölçümlerde kullanılan destek elektrolit çözeltilerinin hazırlanmasında asetik asit, borik asit, fosforik asit, sodyum hidroksit ve potasyum nitrat (Merck) kullanıldı.

Kullanılan Cihazlar

Manyetik ölçümler MX I Model Sherwood Scientific manyetik duyarlılık terazisiyle, UV-Vis spektrumu, Unicam UV2 marka UV/Vis spektrometresinde 10^{-3} M kompleks çözeltisi kullanılarak, 200-900 nm aralığında kaydedildi. Komplekslerin IR spektrumları JASCO FTIR 430 spektrometresiyle $4000-400$ cm^{-1} aralığında KBr pellet kullanılarak kaydedilmiştir. Termik analiz çalışmalarında, SIIO-Exstar 6000 model termik analiz cihazı kullanılarak; TG, DTG ve DTA eğrileri, azot atmosferinde, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$. ısıtma hızında ve $35-1000$ $^{\circ}\text{C}$ aralığında platin kroze kullanılarak eş zamanlı olarak kaydedilmiştir. Kompleksin voltametrik davranışı bilgisayar kontrollü BAS Epsilon Electrochemistry System with Epsilon USB cihazında çalışma elektrodu olarak damlayan civa elektrot (DME), referans ve karşıt elektrot olarak da sırasıyla Ag/AgCl ve platin tel kullanılarak incelendi. Çalışmalarda; Kare dalga (SW) voltametri, Dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri uygulandı. Tarama hızı 100 mV/s olarak ayarlandı. Destek elektrolit olarak pH:7' deki Britton-Robinson tamponu (BRT) belirlendi ve kullanıldı.

[Cu(maa)₂(H₂O)(dipy)] kompleksinin sentezi

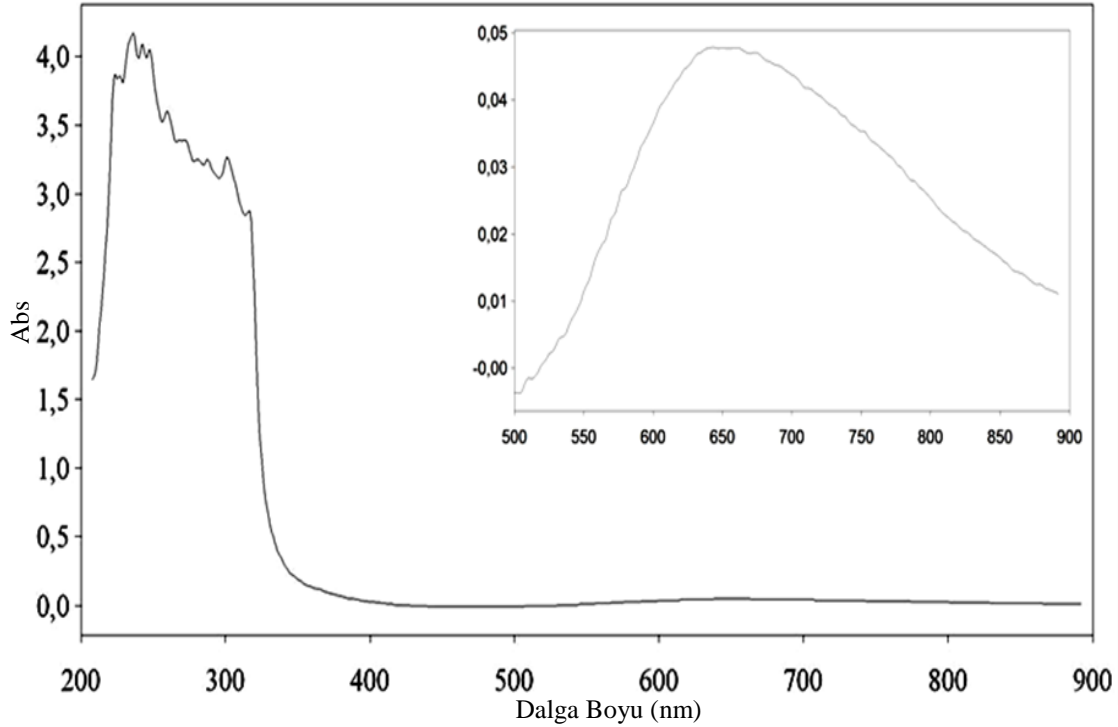
Metakrilik asit susuz etanolde çözüldükten sonra stokiyometrik oranda bakır tozu ilave edildi ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmaya bırakıldı. Yaklaşık 30 dakika sonra rengi maviye dönen çözeltiliye stokiyometrik oranda susuz etanolde çözülmüş 2,2'-dipiridin ligandı damla damla ilave edildi. Uygun çözücü ortamı kloroform ve hekzan ilave edilerek sağlandı. Karışım süzüldü ve kristallenmeye bırakıldı. Yaklaşık bir hafta içinde kristaller elde edildi.

Sonuçlar ve Tartışma

Manyetik duyarlılık ve UV-Vis Spektrumu

[Cu(maa)₂(H₂O)(dipy)] kompleksinin deneysel manyetik moment değeri 1,58 BM, teorik manyetik moment değeri 1,73 BM ile uyum içerisinde olup eşleşmemiş tek elektrona karşılık gelmektedir.

UV-Vis spektrumunun 224 nm ($\epsilon=3870 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 268 nm ($\epsilon=3390 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 317 nm' deki ($\epsilon=2873 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) λ_{max} değerleri ligantların yüksek şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine, 643 nm' deki ($\epsilon=48 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) λ_{max} değeri ise $d_z^2(a_1) \rightarrow d_{x^2-y^2}(b_1)$ geçişine karşılık gelmektedir (Şekil 1).

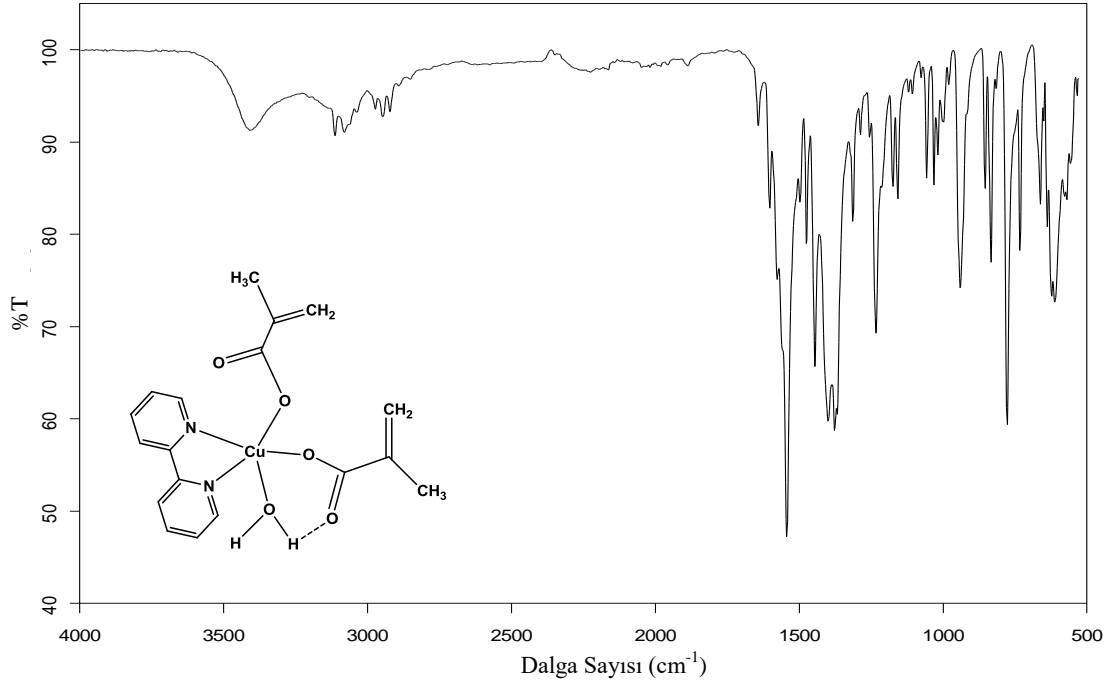


Şekil 1. [Cu(maa)₂(H₂O)(dipy)] kompleksinin UV-VIS spektrumu

IR Spektrumu

[Cu(maa)₂(H₂O)(dipy)] kompleksinin IR spektrumu Şekil 2'de yer almaktadır. Kompleksin akua ligantına ait O-H gerilme titreşimi 3407 cm^{-1} ' de yayvan bir pik olarak gözlemlendi. Sırasıyla; 3112-3036 cm^{-1} ve 2972-2920 cm^{-1} aralığında gelen zayıf bantlar, kompleksteki *dipy* ve *maa* ligantlarının aromatik ve vinilik C-H gerilme titreşimleri ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1640 cm^{-1} ' deki zayıf bant ise

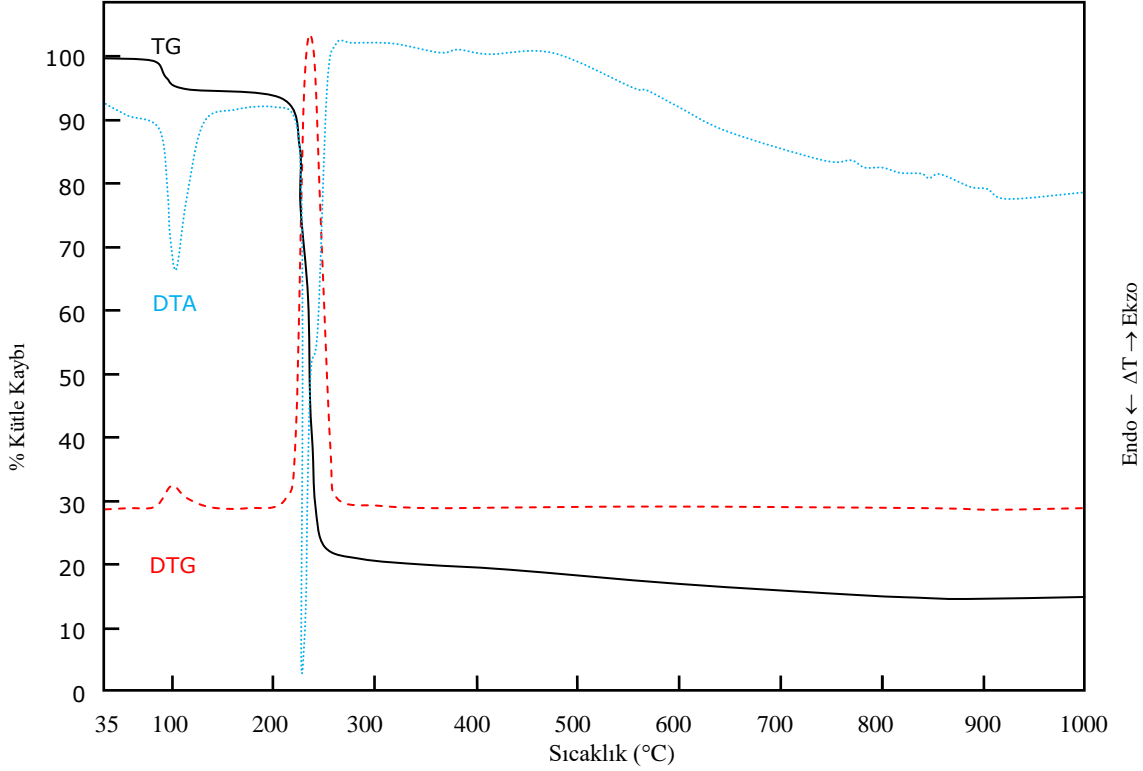
C=C gerilme titreşimine aittir. *Maa* ligantına ait asimetric C=O gerilme titreşimi 1542 cm^{-1} , de, simetric gerilme titreşimi ise 1367 cm^{-1} , de gözlemlendi. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{dipy})]$ kompleksi için $\Delta\nu$ ($\Delta\nu=175\text{ cm}^{-1}$) değerinin Na-metakrilatın $\Delta\nu$ değerinden ($\Delta\nu=146\text{ cm}^{-1}$) daha büyük olması *maa* ligantının tek dişli olarak metale koordine olduğunu gösterir (Nakamoto, 1997; Deacon ve Philips, 1980; Wang ve ark., 2001; Liu ve ark., 2006). 611 ve 558 cm^{-1} , de gözlenen zayıf bantlar Cu-O ve Cu-N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 2. $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{dipy})]$ kompleksinin IR spektrumu

Termal Analiz

$[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{dipy})]$ kompleksine ait termik analiz eğrileri Şekil 3' te gösterilmiştir. Kompleksin iki basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk basamakta, $78-143\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında ($\text{DTG}_{\text{maks}}: 99\text{ }^\circ\text{C}$) *akua* ligantı endotermik olarak yapıdan uzaklaşmaktadır (teorik % 4,41; deneysel % 4,42). İkinci basamakta, $143-829\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında metale nötral olarak koordine olan *dipy* ve iyonik olarak bağlı *maa* ligantlarının yapıdan endotermik olarak bozularak uzaklaştığı ve final ürünü olarak Cu metalinin kaldığı söylenebilir. Toplam kütle kaybı değeri % 83,35 (teorik % 84,42) önerilen yapı ile uyumludur.



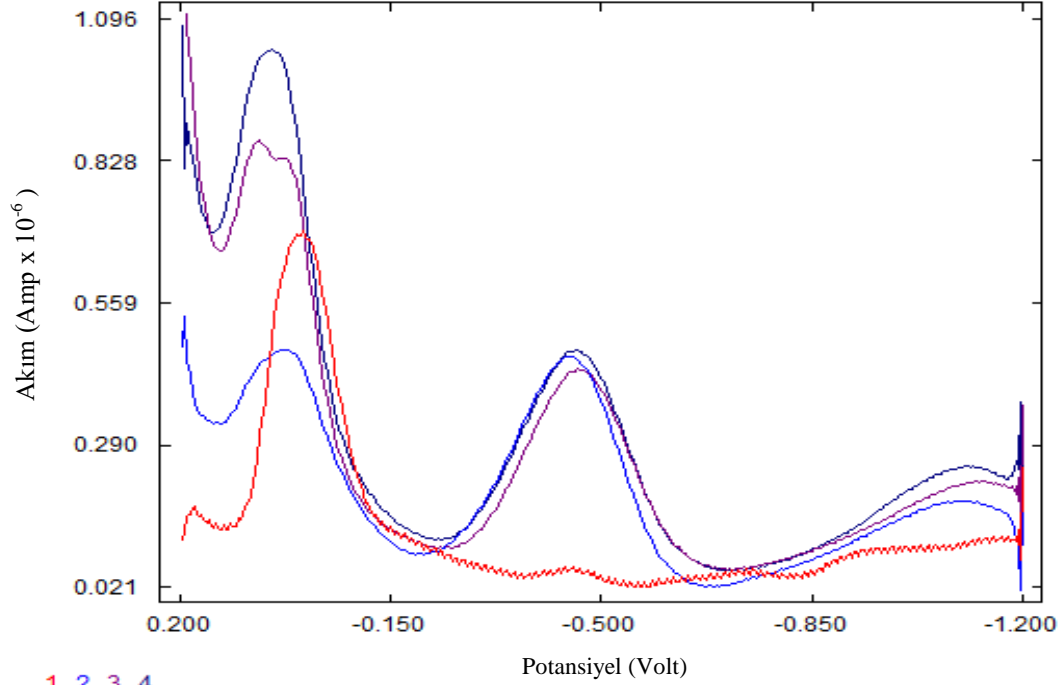
Şekil 3. $[Cu(maa)_2(H_2O)(dipy)]$ kompleksinin termik analiz eğrileri

[Cu(maa)₂(H₂O)(dipy)] Kompleksinin Voltametrik Çalışmaları

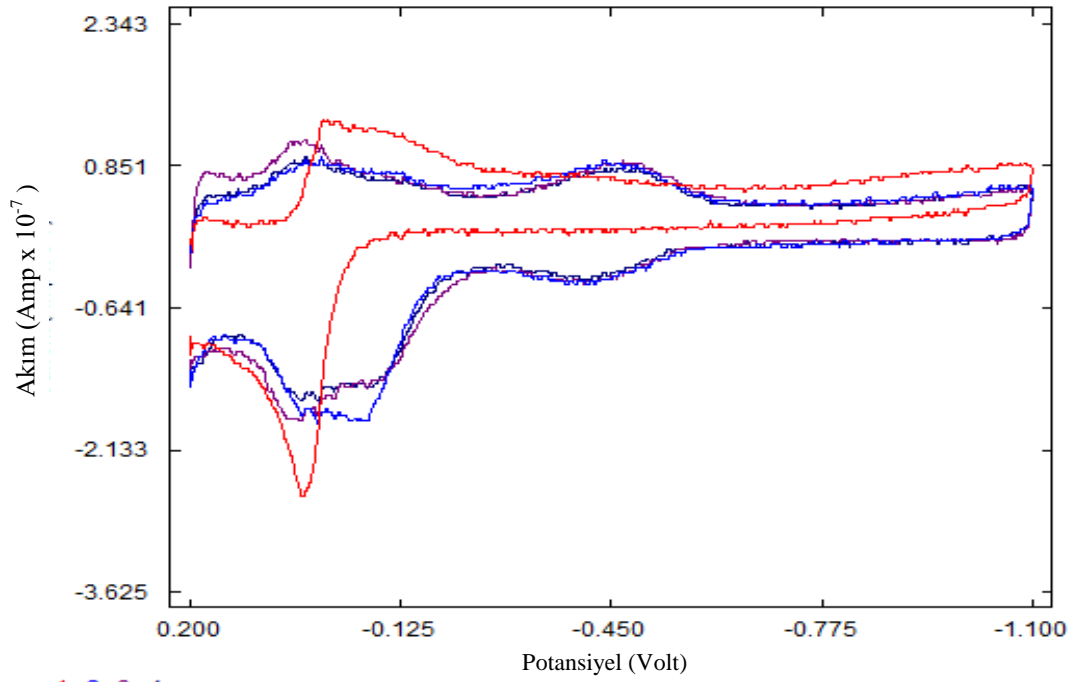
Metal, ligant ve kompleksin 10^{-3} M'lık stok çözeltileri deiyonize edilmiş ultra saf suda hazırlandı. Öncelikle metal, ligant ve komplekslerin ayrı ayrı voltametrik davranışları incelendi. Daha sonra metal çözeltisi üzerine eşit miktarlarda ligant ilave edilerek voltamogramlar elde edildi. Her ölçüm grubu için içerisinde 10 mL destek elektrolit çözeltisi bulunan ölçüm kabından 5 dakika saf azot gazı geçirildi. Metal, ligant veya kompleksin 10^{-3} M çözeltisi bu destek elektrolit çözeltisi üzerine artan hacimlerde eklendi. Her ekleme işleminden sonra çözelti karışımından 2 dakika saf azot gazı geçirildi ve sonra ölçüm alındı.

10^{-3} M Cu(II) çözeltisi üzerine metal:ligant oranı sırasıyla 1:0 ve 1:2- 1:4 olacak şekilde eşit hacimlerde *dipy* çözeltisi eklenerek SWV' ları (Şekil 4) ve CV' ları (Şekil 5) alındı. SWV' lar incelendiğinde, *dipy* ilavesiyle üç ayrı bölgede pik meydana geldi. Cu(II)' ye ait -30 mV' daki pikin *dipy* ilavesiyle daha pozitif potansiyellere kaydığı gözlemlendi. -450 mV civarında benzer yapıda pikler gözlenirken, ortama ilave edilen *dipy* miktarının artmasıyla, -1100 mV civarında, doğru orantılı olarak artan pik akımlarına sahip yeni piklerin oluştuğu gözlemlendi. CV' lar incelendiğinde 20 mV ve -450 mV

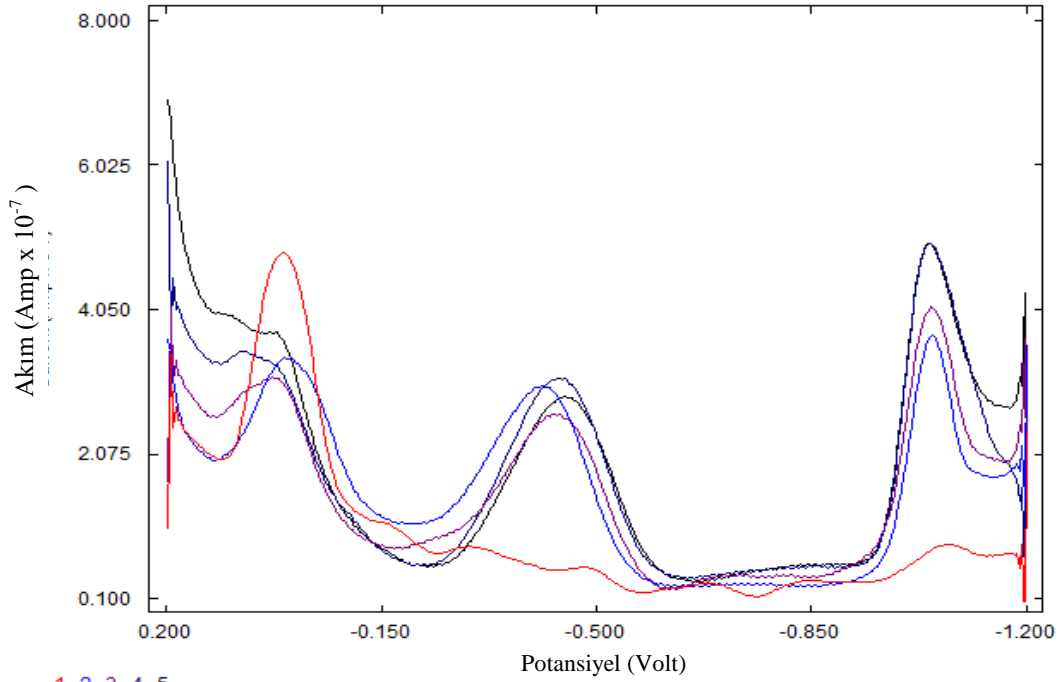
civarında gözlenen piklerinin tersinir elektrot reaksiyonlarından kaynaklandığı düşünüldü.



Şekil 4. pH:7 BRT içinde Cu(II) üzerine *dipy* ilavelerine ait SWV' ları (1-4: 0,3 mL 10^{-3} M Cu(II) üzerine sırasıyla M:L oranı 1:0 ve 1:2 – 1:4 olacak şekilde *dipy* ilaveleri)

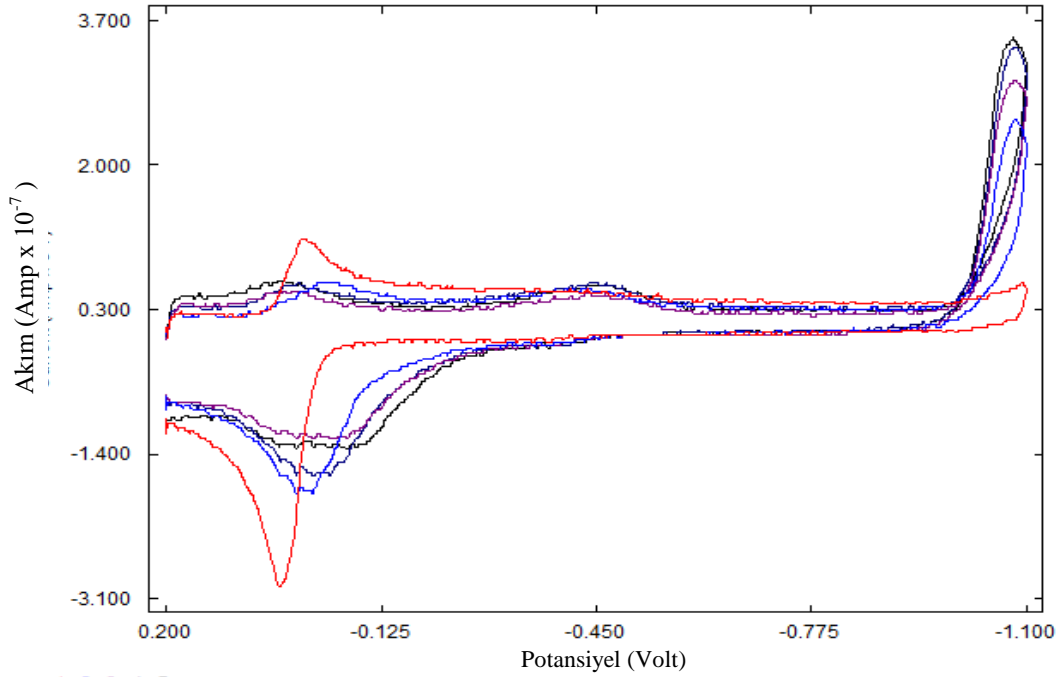


Şekil 5. pH:7 BRT içinde Cu(II) üzerine *dipy* ilavelerine ait CV' lar (1-4: 0,3 mL 10^{-3} M Cu(II) üzerine sırasıyla M:L oranı 1:0 ve 1:2 – 1:4 olacak şekilde *dipy* ilaveleri)



1 2, 3, 4, 5,

Şekil 6. pH:7 BRT içinde Cu(II) üzerine *maa* ve *dipy* ilavelerine ait SWV' ları (1: 0,3 mL 10^{-3} M Cu(II) üzerine 1,2 mL 10^{-3} M *maa* ilavesi, 2-5: 1' in üzerine sırasıyla 0,3' er mL *dipy* ilaveleri)



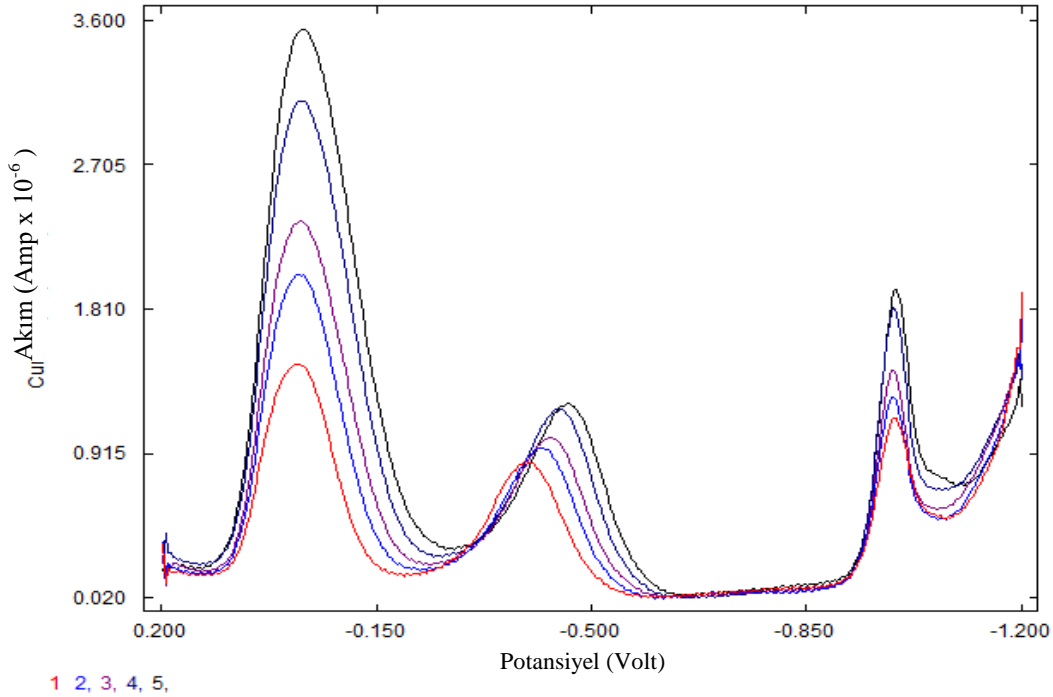
1 2, 3, 4, 5,

Şekil 7. pH:7 BRT içinde Cu(II) üzerine *maa* ve *dipy* ilavelerine ait CV' lar (1: 0,3 mL 10^{-3} M Cu(II) üzerine 1,2 mL 10^{-3} M *maa* ilavesi, 2-5: 1' in üzerine sırasıyla 0,3' er mL *dipy* ilaveleri)

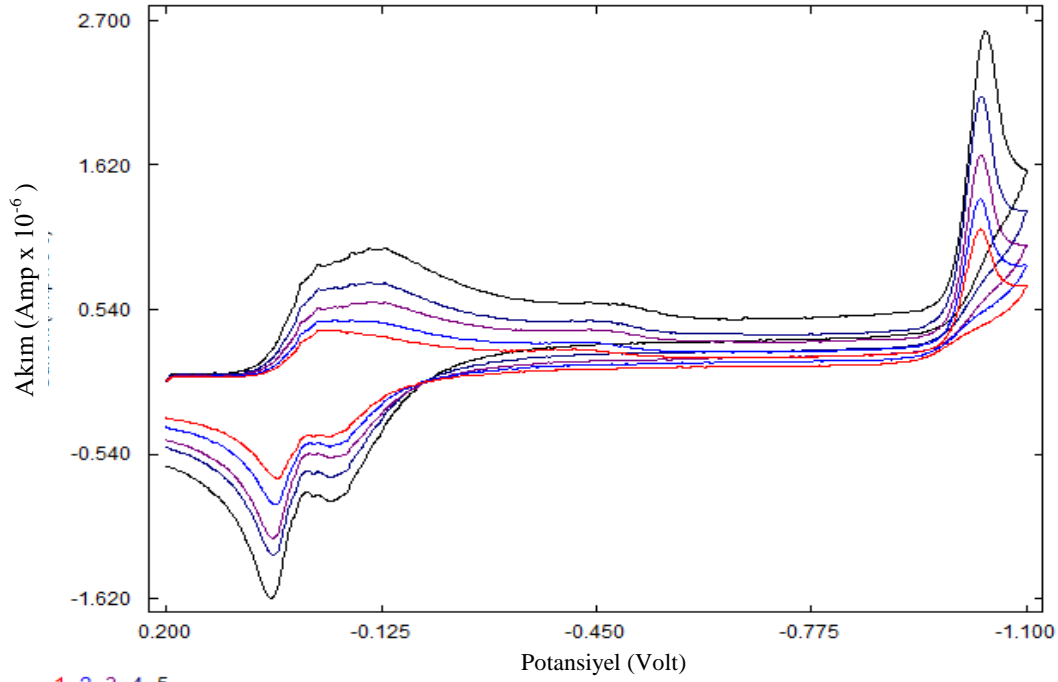
Maa ve *dipy* ligantlarını birlikte içeren ortamlarda voltametrik incelemeler yapıldı. 0,3 mL 10^{-3} M Cu(II) ile 1,2 mL 10^{-3} M *maa* ligantının karışım çözeltisine metal:ligant oranı sırasıyla 1:1-4 olacak şekilde artan eşit hacimlerde *dipy* çözeltisi

eklenerek SWV' ları (Şekil 6) ve CV' ları (Şekil 7) alındı. SWV' lar incelendiğinde 50 mV, -435 mV ve -1040 mV civarında *dipy* ilavesiyle beklenen piklerin oluştuğu gözlemlendi. CV' lar incelendiğinde ise beklenen piklerin -20 mV civarında tersinir, -450 ve -1050 civarında tersinmez olarak oluştuğu gözlemlendi.

[Cu(maa)₂(H₂O)(dipy)] kompleksinin 10⁻³ M çözeltisinden destek elektrolit ortamına artan eşit hacimlerde ilaveler yapılarak SWV' lar (Şekil 8) ve CV' lar (Şekil 9) alındı. SWV' lar incelendiğinde; -40 mV, -430 mV ve -990 mV civarında üç farklı pik bölgesinin oluştuğu gözlemlendi. İlave edilen kompleks miktarının artmasıyla pik akımlarının doğrusal olarak arttığı gözlemlendi. CV' lar incelendiğinde, -110 mV civarındaki piklerin tersinir olarak ve -1030 civarındaki piklerin ise tersinmez olarak oluştuğu gözlemlendi.



Şekil 8. pH:7 BRT içinde [Cu(maa)₂(H₂O)(dipy)] kompleksine ait SWV' ları (1-5: Sırasıyla 0,3' er mL kompleks çözeltisi ilaveleri)

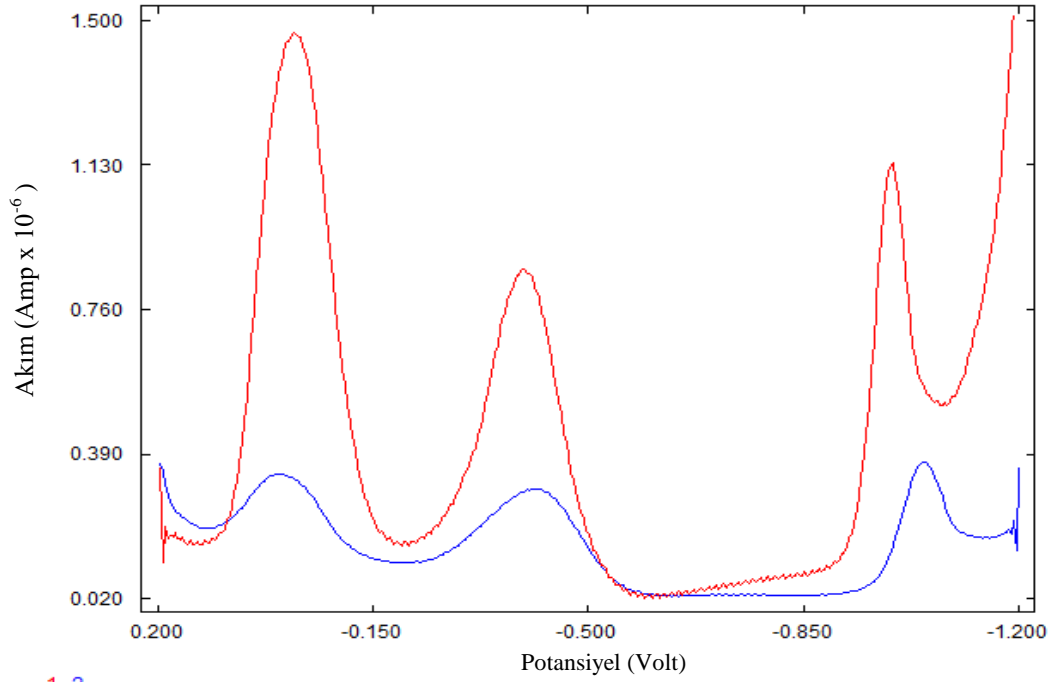


1 2, 3, 4, 5,

Şekil 9. pH:7 BRT içinde $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{dipy})]$ kompleksine ait CV' lar (1-5: Sırasıyla 0,3' er mL kompleks çözeltisi ilaveleri)

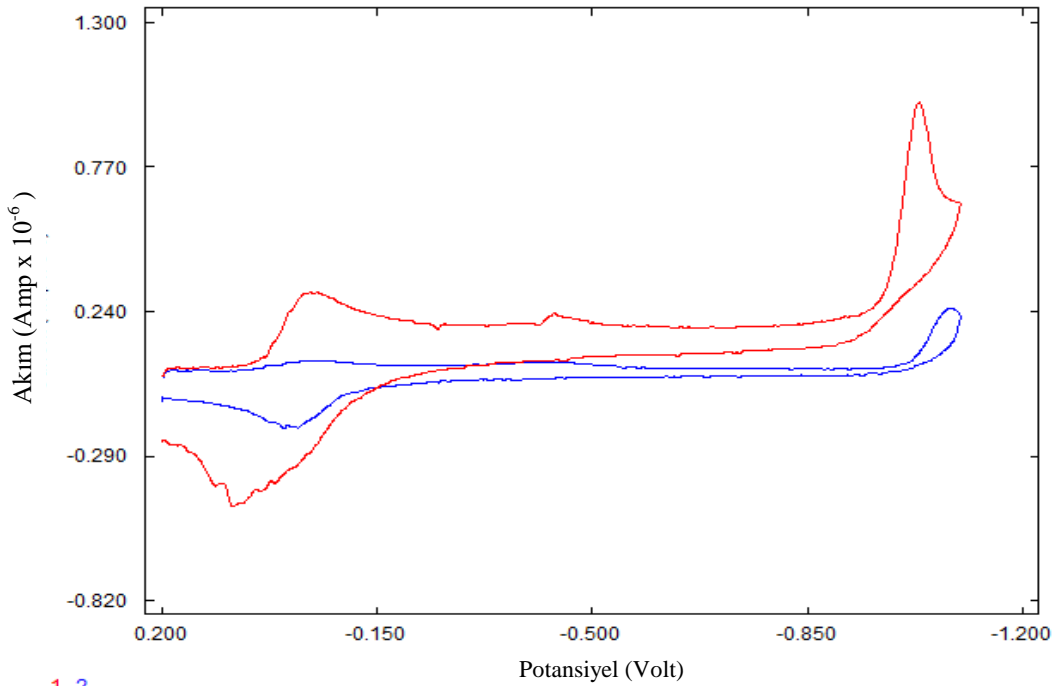
0,6 mL 10^{-3} M $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{dipy})]$ kompleksine ve 0,3 mL 10^{-3} M Cu(II) üzerine 1,2 mL 10^{-3} M *maa* ve 0,3 mL 10^{-3} M *dipy* ligantları ilavesiyle oluşan karışım çözeltisine ait SWV ve CV' lar karşılaştırmalı olarak sırasıyla Şekil 10 ve 11' de verilmiştir. Voltamogramlar incelendiğinde komplekse ait pikler metal ve ligantların ayrı ayrı ilavesiyle oluşturulan çözeltiliye ait piklerle uyum içerisindeydi.

Koordinasyon bileşiklerinin voltamogramlarında tersinir piklerin gözlenmesi bu bileşiklerin elektroaktif olduğunu ve oksijenin elektrokatalitik olarak indirgeme reaksiyonlarını katalizleyebileceğini göstermektedir (Abe ve Kaneko, 2003). Bu çalışmada $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{dipy})]$ kompleksinin dönüşümlü voltamogramlarında gözlenen tersinir pikler bu kompleksin elektroaktif olduğunu ve katalizör olarak kullanılabileceğini göstermektedir.



1 2.

Şekil 10. pH:7 BRT içinde $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{dipy})]$ ve $\text{Cu}(\text{II})$ üzerine *maa* ve *dipy* ilavelerine ait SWV' ları (1:0,6 mL 10^{-3} M kompleks ve 2:0,3 mL 10^{-3} M $\text{Cu}(\text{II})$ üzerine 1,2 mL 10^{-3} M *maa* ve 0,3 mL 10^{-3} M *dipy* ilavesi)



1 2.

Şekil 11. pH:7 BRT içinde $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{dipy})]$ ve $\text{Cu}(\text{II})$ üzerine *maa* ve *dipy* ilavelerine ait CV' lar (1:0,6 mL 10^{-3} M kompleks ve 2:0,3 mL 10^{-3} M $\text{Cu}(\text{II})$ üzerine 1,2 mL 10^{-3} M *maa* ve 0,3 mL 10^{-3} M *dipy* ilavesi)

Kaynaklar

- Abe, T., Kaneko, M. 2003. Reduction Catalysis by Metal Complexes Confined in A Polymer Matrix. *Prog. Polym. Sci.*, 28: 1441–1488.
- Boonmak, J., Youngme, S., Chotkhun, T., Engkagul, C., Chaichit, N., Van Albada, G. A., Reedijk, J. 2008. Polynuclear copper (II) carboxylates with 2, 2'-bipyridine or 1, 10-phenanthroline: Synthesis, characterization, X-ray structures and magnetism. *Inorganic Chemistry Communications*, 11(10): 1231-1235.
- Buvaylo, E. A., Kokozay, V. N., Vassilyeva, O. Y., Skelton, B. W., Jezierska, J., & Ozarowski, A. 2011. A new Cu/Zn carboxylato-bridged 1D polymer: Direct synthesis, X-ray structure and magnetic properties. *Inorganica Chimica Acta*, 373(1): 27-31.
- Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A. 1999. *M. Bochmann in Advances Inorganic Chemistry*, sixth ed., John Wiley & Sons, Singapore, 652-674.
- Deacon, G. B., Phillips, R. J. 1980. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews*, 33(3): 227-250.
- Deeth, R.J., Fey, N. 2004. A Molecular Mechanics Study of Copper(II)-Catalyzed Asymmetric Diels-Alder Reactions. *Organometallics*, 23: 1042-1054.
- Holm, R. H., Kennepohl, P., Solomon, E. I. 1996. Structural and functional aspects of metal sites in biology. *Chemical Reviews*, 96(7): 2239-2314.
- Kato, M., Muto, Y. 1988. Factors affecting the magnetic properties of dimeric copper (II) complexes. *Coordination chemistry reviews*, 92: 45-83.
- King, B. R. Encyclopedia of Inorganic Chemistry, 1994. *John Wiley&Sons*.
- Liu, P., Wang, C.J, Wang, Y.Y. 2006. Structures and Theoretical Studies of Three Copper(II) Complexes Containing 2,2-dipyridylamine and Acrylato or Methylacrylato Ligands. *Journal of Coordination Chemistry*, 59 (7, 10): 729–741.
- Monfared, H. H., Kalantari, Z., Kamyabi, M. A., Janiak, C. 2007. Synthesis, Structural Characterization and Electrochemical Studies of a Nicotinamide-bridged Dinuclear Copper Complex derived from a Tridentate Hydrazone Schiff Base Ligand. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 633(11-12), 1945-1948.
- Nakamoto, K., 1997. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Fifth Edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, 74-77.
- Sundberg, M. R., Uggla, R., & Melnik, M. 1996. Comparison of the structural parameters in copper (II) acetate-type dimers containing distorted square pyramidal CuO 4 O and CuO 4 N chromophores. *Polyhedron*, 15(7), 1157-1163.
- Tada, M., Iwasawa Y., 2003. Design of Molecular-Imprinting Metal-Complex Catalysts. *J. Molecular Catalysis A.*, 199, 115-137.
- Ukpong, E. J., Udoetok, I. A., Akpanudo, N. W. 2013. Cyclic Voltammetry of Aqueous Copper (II)-Pentamethyldiethylenetriamine Systems at Various pH Values. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 5(3): 50-55.
- Volpe, M., Hartnett, H., Leeland, J. W., Wills, K., Ogunshun, M., Duncombe, B. J., Wilson, C., Blake, A. J., McMaster, J., Love, J. B., 2009. Schiff-Base Calixpyrroles and Their Roles in the Catalytic Reduction of Dioxygen. *Inorg. Chem.*, 48, 5195–5207.
- Wang, Y. Y., Shi, Q., Shi, Q. Z., Gao, Y. C., Zhou, Z. Y. 1999. Syntheses, characterization and crystal structure of copper (II) α , β -unsaturated carboxylate complexes with imidazole. *Polyhedron*, 18(15), 2009-2015.
- Wang, Y., Liu, P., Shi, Q., Gao, Y., Shi, Q., 2001. Syntheses, characterization, crystal structure and magnetic properties of copper(II) *a,b* -unsaturated carboxylate complexes with trimethyl phosphate. *Chinese Science Bulletin*, 46, 12, 987-991.
- Xu, G. J., Kou, Y. Y., Feng, L., Yan, S. P., Liao, D. Z., Jiang, Z. H., Cheng, P. 2006. Cu (II) and Ni (II)-1, 10-phenanthroline-5, 6-dione-amino acid ternary complexes exhibiting pH-sensitive redox properties. *Applied organometallic chemistry*, 20(5): 351-356.
- Yici, G., Yaoyu, W., Ying, Z., & Qizhen, S. 1991. Crystal structure of bis (α -methacrylato)-2, 2'-bipyridine-monohydrate copper (II). *Polyhedron*, 10(16), 1893-1895.
- Zeng, Y. N., Zheng, N., Osborne, P. G., Li, Y. Z., Chang, W. B., Wang, Z. M. 2002. Preparation and cyclic voltammetry characterization of Cu-dipyridyl imprinted polymer. *Chinese Chemical Letters*, 13(4): 317-320.