

BENZOİLASETON-ETİLENDİİMİN VE PROPİLENDİİMİN'NİN CU(II) VE Nİ(II) İLE KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI

Benzoylacetone-Ethylenediimine And Propylenediimine, Preparation Of Their CU(II) And Nİ(II) Complexes

Fatma Asude KÖSE
Kimya Anabilim Dalı

Hamit BOZTEPE
Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmada bisbenzoilaseton-etilendiimin ve bisbenzoilaseton-propilendiimin ligandları ve kompleksleri, bisbenzoilaseton-etilendiiminbakır(II), bisbenzoilaseton-etilendiiminnikel(II) ve bisbenzoilaseton-propilendiiminbakır(II) literatürde tanımlandığı gibi sentezlendi (McCarthy, 1955). Bu ligand ve metal komplekslerin yapıları, elementel analiz, FT-IR, UV-VIS ¹H-NMR, ¹³C-NMR, magnetik duyarlılık yöntemleri ile karakterize edildi. Ayrıca termal kararlılıkları DSC ve TG/DTA teknikleri ile belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Benzoilaseton, Etilendiimin, Bakır ve Nikel Kompleks

ABSTRACT

In this study, bisbenzoylacetone-ethylenediimine and bisbenzoylacetone-propylenediimine ligands and their complexes; bisbenzoylacetone-ethylenediimincopper(II), bisbenzoylacetone-ethylenediiminickel(II) and bisbenzoylacetone-propylenediimincopper(II) were synthesized as described in literature (McCarthy, 1955). Structures of ligands and complexes were characterized by elemental analysis, FT-IR, UV-VIS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, magnetic susceptibility methods. In addition, the thermal stability of ligands and complexes were determined by DSC and TG/DTA techniques

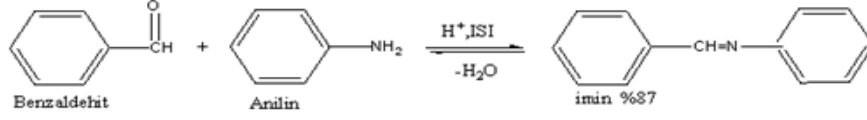
Key Words Benzoylacetone, Ethylenediimine, Copper and Nickel Complexes

GİRİŞ

İminler (Schiff Bazları) ilk defa 1869 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiştir (Fesenden,1986).

Amonyak ile elde edilen iminler dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşirler. Ancak amonyak yerine birincil aminler kullanıldığında daha dayanıklı olan sübstitüe iminler meydana gelir. Aromatik aldehytler (benzaldehyt gibi) yada aril aminler (anilin gibi) daha dayanıklı iminleri oluştururlar, fakat diğer aldehyt, keton ve birincil aminler de kullanılabilirler.

*Yüksek Lisans Tezi-MSc. Thesis



Şekil 1. İmin Oluşum Mekanizması

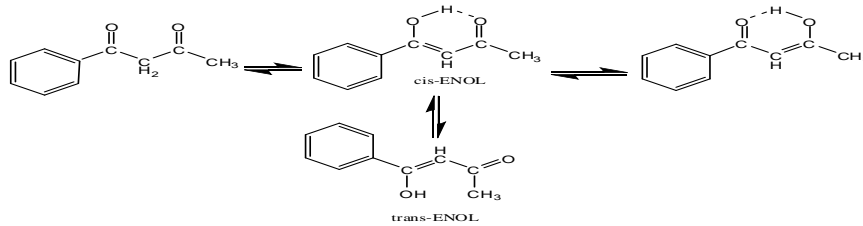
İmin oluşumunun mekanizması, iki basamaklı bir işlemdir. İlk basamak, nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, sonra azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır. Tepkimede ikinci basamak, protonlanmış OH grubunun su olarak ayrılmasıdır.

Asidik alfa hidrojenli bir karbonil bileşiği (keton) tautomer denen iki formda bulunur. İki yapının birbirine göre farkı yalnızca çift bağın ve alfa hidrojenin yerinden kaynaklanmaktadır. Basit bir ketonun iki tautomerisi vardır. Bunlar keto ve enol tautomer diye bilinir.

Geçiş metalleri ile farklı verici gruplara sahip ligandların meydana getirdiği kompleks bileşiklerin yapı ve özelliklerinin incelenmesi bilim ve teknikte gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Günlük hayatımızda değişik yapı ve uygulama şekliyle karşımıza çıkmakta olan bu bileşikler geniş ve çok yönlü kullanım alanlarına sahiptir.

İminler (Schiff bazları) yaygın olarak çeşitli alanlarda kullanılır. İminler boyalarda pigment, organik sentezlerde ara madde ve polimer sabitleyici olarak kullanılır (Dhar, 1982). İmin kompleksleri aynı zamanda geniş biyolojik aktivite özellik sergilerler. Bu özellikler antifungal, antibakteriyel, antimalarial, antiproliferatif, anti-inflammatary, antiviral ve antipiretik 'dir (Dhar, 1982; Przybylski, 2009).

1,3 dikarbonil bileşiği olan benzoilaseton çözelti içinde üç değişik tautomer durumunda bulunabilmektedir. Açık zincir 1,3 dikarbonil bileşikler nadir durumlarda sadece trans-enol şeklinde gözlenir (Moriyasu, 1986).



Şekil 2. Benzoilaseton'un Keto- Enol Dengesi

Pratikte çözelti içinde sadece cis-enol durumda enolize olur. Bu cis-enol durumda molekül içi hidrojen bağ yardımıyla halkalı yapı sabitlenir. Diğer yandan simetrik olmayan diketonlara örnek benzoilaseton da asimetric iki yapı vardır. Bu iki tür tautomer dengesi yapının doğasına bağlıdır. Bu iki enolik form çok hızlı bir dinamik dengeye sahiptir (Floris, 1990).

Diketo form, cis-enol formuna göre genellikle daha dipolardır. Bu keto-enol oranı genellikle solvent polaritesine bağlıdır. Hidroksil grup ve karbonil grup arasındaki hidrojen bağ karbonil grupların dipol-dipol etkileşimini azaltır.

MATERYAL ve METOD

Materyal

Kullanılan Kimyasallar Çözücü Olarak;Etanol, Metanol, Benzen, Aseton, THF, DMF Merck firmasından temin edilmiştir. İminlerin Sentezi için kullanılan kimyasallar;Benzoilaseton, Etilendiamin, Propilendiamin Merck firmasından temin edilmiştir. İminlerin Metal Komplekslerinin Sentezi için; Ni(Cl)₂.6H₂O, CuCl₂.2H₂O kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir. NaOH Metal komplekslerin çöktürülmesinde kullanılmıştır.

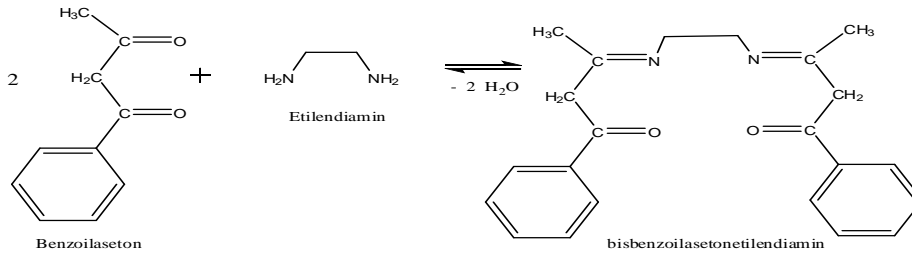
Kullanılan Cihaz ve Malzemeler; pH metre; pH 211 HANNA Instruments; E.N.cihazı; Gallenkap sset 09149; İnfrared (IR) Spektrofotometresi ;Perkin EmLer RX-1, KBr disk; UV Spektrometre; Perkin Elmer Lampda 25; Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı; ARE marka cihaz; Atomik absorpsiyon cihazı ;Perkin Elmer Analist-400; Etüv; DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri); Perkin Elmer Pyris 6 ;Termogavimetric/Diferansiyel Termal Analiz; Perkin Elmer Pyris Diamond TG/DTA; Magnetik Süsseptibilite Ölçüm Cihazı; Sherwood Model MK1; ¹H, ¹³C NMR, Elementel Analiz cihazı kullanılmıştır.

Metod

Ligand Sentezleri

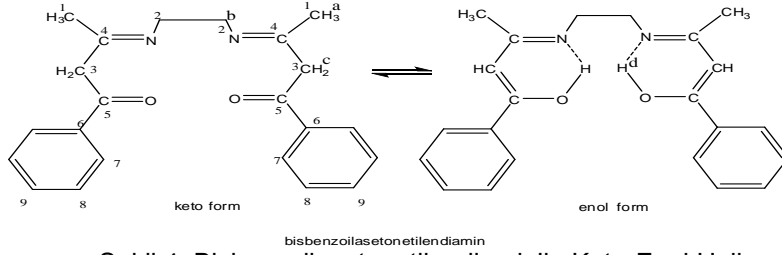
Bisbenzoilasetonetilendiimin Sentezi (BA)

Benzoilaseton katısını iki boyunlu balona koyuldu. Üzerine etanol ilave edildi. Isıtılarak benzoilaseton etanolde çözüldü. Çözeltinin rengi sarımtırak oldu. etilendiamin yavaş yavaş benzoilaseton etanol çözeltisine ilave edildi. 15 dk geri soğutucu altında 60 °C 'de karıştırılarak (reflux) damıtıldı. Saman sarısı çökelek oluştu, süzüldü. Ürün iki defa benzen'de 50 °C de ısıtılarak saflaştırma işlemi yapıldı.Etanolde kristallendirildi. Bisbenzoilasetonetilendiimin (BA), Xylen, Aseton, Asetonitril, Benzen, Toluen'de oda sıcaklığında çözünmemektedir fakat 60 dereceye ısıtıldığında çözünmektedir. Kloroform, THF'de iyi çözünmektedir. Etanol, Metanol'de az çözünmekte Dietileter, Hekzan, Heptan'da çözünmemektedir. Erime noktası 191 °C 'dir. %50 verimle gerçekleşmiştir.



Şekil 3. Bisbenzoilasetonetilendiimin'in Tepkime Yolu

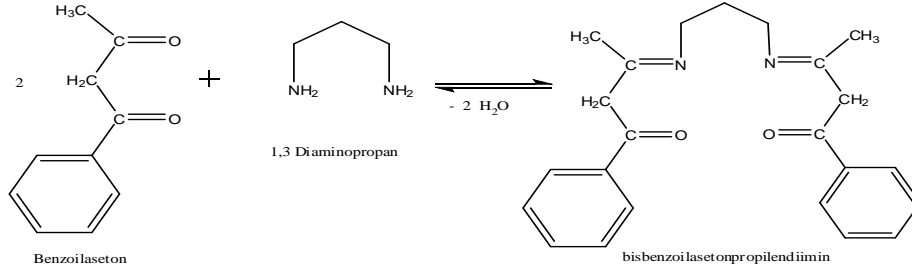
Bisbenzoilasetonetilendiamin ligandı keto-enol tautomerliği göstermektedir. Böylelikle iki tane altılı halka oluşarak yapı daha kararlı hale gelmektedir.



Şekil 4. Bisbenzoilasetonetilendiamin'in Keto-Enol Hali

Bisbenzoilasetonpropilendiimin Sentezi (PN)

Benzoilaseton üzerine etanol ilave edildi. Isıtılarak etanolde çözüldü. Üzerine 1,3 diaminopropan yavaş yavaş ilave edildi. 2 saat geri soğutucu altında 60°C'de karıştırılarak (reflux) damıtıldı. Yavaş yavaş oda sıcaklığında soğuması beklendi. Soğumaya bırakıldıktan 1 saat sonra çökelek oluşumu gözlemlendi. Krem renkli çökelek süzüldü. Ürün iki defa benzen'de 50 °C de ısıtılarak saflaştırma işlemi yapıldı. İki defa etanolde kristallendirildi. Ligandın erime noktası 118°C'dir. %62 verimle gerçekleşmiştir. Bisbenzoilasetonpropilendiimin (PN); Dietileter, benzen, heptan'da çözünmemektedir. Metanol'de ısıtılınca çözünmekte, aseton, asetonitril, kloroform, etanol, THF'de çözünmektedir. Molekül ağırlığı 362 g /mol'dür



Şekil 5. Bisbenzoilasetonpropilendiimin'in Tepkime Yolu

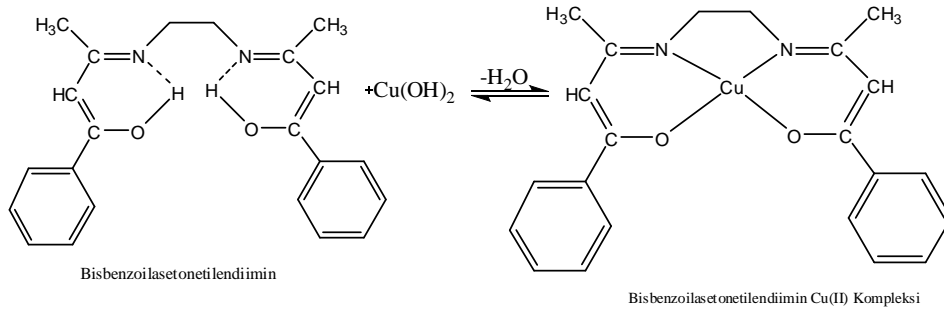
Metal Komplekslerin Sentezi

Metal kompleksler aşağıda verilen genel prosedüre göre sentezlenmiştir. Uygun ligandın aseton çözeltisi, metal hidroksit in aşırısı ilave edilerek reaksiyon tamamlanana kadar (reflux) damıtıldı. Fenil gubu içeren metal şelatların aseton çözeltisi soğutulduğunda kolaylıkla çöktüler. Reaksiyona girmeyen ligand aseton da çözündüğünden dolayı çözelti içinde kalır (McCarthy, 1955).

Metil hidroksitler; metal klorür yada diğler tuzların sulu çözeltilerine susuz NaOH ilave edilerek hazırlanır. CuCl_2 ve $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzlarının saf su ile çözeltileri hazırlandı.Üzerine susuz NaOH ilave edildi. İyice karıştırılarak oluşun katı, ortamdaki OH^- ve diğler iyonları uzaklaştırmak amacıyla birkaç defa saf su ile yıkandı. Birgün kuruması için desikatörde bekletildi. Böylece $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ve $\text{Ni}(\text{OH})_2$ elde edildi ve komplekslerin hazırlanmasında kullanılmak üzere saklandı.

Bisbenzoilasetonetilendiimin Cu(II) Kompleksi Sentezi

Benzoilasetonetilendiimin ligandı aseton da çözüldü ve balona aktarıldı. Magnetik karıştırıcı yardımıyla ligandın aseton çözücüsü içinde çözünməsi sağlandı. Üzerine aşırı miktarda $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ilave edildi. 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Çözelti sıcakken süzöldü $\text{Cu}(\text{OH})_2$ fazlası süzgeç kağıdının üstünde kaldı. Süzöntü beklemeye bırakıldı, aseton çözücüsü oda sıcaklığına soğuduğunda çökelek oluşumu gözlemlendi. Çökelek süzöldü. Ürün sıcak kloroformda çözüldü. Oda sıcaklığında bekletilerek kristallendirildi. DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) 'ye verildiğinde tek pik oluştu. Bu sonuç maddenin saf olduğunu göstermektedir. Diğler metal kompleksler, (BA-Ni) kodlu Bisbenzoilasetonetilendiimin Ni(II); (PN-Cu) kodlu Bisbenzoilasetonpropilendiimin Cu(II) 'de bu yöntemle sentezlenmiştir.



Şekil 6. Bisbenzoilasetonetilendiimin Bakır (II) Kompleksi

ARAŞTIRMA BULGULARI VE SONUÇLAR

Erime Noktası, Renk, Verim Bulgularının Değlerlendirilmesi

Sentezlenen ligandların ve metal komplekslerinin erime noktaları DSC analizleri sonucunda belirlenmiştir. Ligandların ve metal komplekslerinin erime noktaları renkleri ve verimleri Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelge 1 de göröldüğü üzere verimlerin dağılımı %50 ile %71 dir. Metal komplekslerin erime sıcaklıkları ligandların erime sıcaklığından daha yüksek çıkmıştır. BA ve PN ligandlarının sırasıyla erime noktaları 191°C, 118°C 'dir. BA-Cu, BA-Ni, PN-Cu metal komplekslerinin erime noktaları ise sırasıyla 288, 302, 200 °C'dir. Komplekslerin renkleri ligandlardan farklı oldular.

Çizelge 1. Ligand ve Metal Komplekslerinin Fiziksel Özellikleri

Bileşikler	Verim(%)	Renk	Erime Noktası (°C)	L/M oranı
BA	50	Saman Rengi	191	-
PN	62	Krem Rengi	118	-
BA-Cu	71	Kırmızı-Kahverengi	288	2/1
BA-Ni	57	Kırmızı-Kahverengi	302	2/1
PN-Cu	56	Koyu Yeşil	200	2/1

Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen ligandların ve metal komplekslerin C, H ve N miktarlarının Teorik (T) ve Deneysel (D) değerleri Çizelge 2 'de verilmiştir. Çizelge 2 'de görüldüğü gibi sentezlenen ligand ve metal kompleksler için hesaplanan teorik değerler ile deneysel değerler birbirine uymaktadır.

Çizelge 2. Sentezlenen Ligandların ve Metal Komplekslerin Elementel Analiz Sonuçları

Bileşikler						
	%C		%H		%N	
	%D	%T	%D	%T	%D	%T
BA	74,83	75,86	6,91	6,89	8,00	8,04
PN	75,21	76,21	7,08	7,18	7,71	7,73
BA-Cu	62,78	64,45	5,21	5,41	6,65	6,83
BA-Ni	62,00	65,22	5,16	5,47	6,42	6,91
PN-Cu	65,25	65,15	5,58	5,71	6,52	6,61

FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

BA kodlu ligandın (C=O) gerilmeleri için 1603cm^{-1} 'de keskin bir pik, Aromatik C=C gerilme 1580cm^{-1} 'de ve C=N (imin) bağına ait pik 1519cm^{-1} frekansında gözlenmektedir. Bu değerler literatürde verilen değerlere uymaktadır. (Ueno, 1955)

PN kodlu ligandın (C=O) gerilmelerine ait pik 1603cm^{-1} 'de keskin olarak gözlenmiştir. Aromatik C=C ait gerilme piki 1570cm^{-1} 'de görülmektedir C=N (imin) bağına ait pik 1519cm^{-1} frekansında gözlenmiştir. Bu bulgular literatürde verilen değerlere uymaktadır (Ueno, 1955).

BA-Cu metal kompleks; Ligantta bulunan C=O bağı; metal ile kompleks oluşturduğu için görülmemektedir. (C=N) azometin grubu $1572-1520\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir (Sarkar, 2008). (C=N) azometin grubu rutenyumlu bileşiklerde 1575cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Dharmaraj, 1998). Sentezlenen BA-Cu metal komplekste

(C=N) titreşim piki 1574 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. (C=C) gerilme hareketleri $1600-1578\text{cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir (Ueno, 1955). Sentezlenen BA-Cu metal kompleksinde (C=C) gerilmesi 1594cm^{-1} 'de gözlenmiştir. C-O metal şelat 1120cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Metal-ligand $537-451\text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir. (Ueno, 1955).

BA-Ni metal kompleksinde; Ligantta görülen C=O bağı metal komplekste görülmemektedir. Aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimleri $1598-1579\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir (Ueno, 1955). (C=N) azometin grubu $1572-1520\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir (Sarkar, 2008), (C=N) azometin grubu 1563cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Meghdadi, 2008). Sentezlenen BA-Ni metal komplekste de (C=N) titreşim piki 1573 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Sentezlenen BA-Cu metal kompleksinde (C=C) gerilme piki 1592 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. C-O metal şelat piki 1119 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Metal-ligand $537-451\text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir (Ueno, 1955).

PN-Cu metal kompleksinde; Aromatik halkadaki C=C gerilme hareketleri 1596cm^{-1} gözlenmiştir (Ueno, 1955). Literatürü destekler şekilde metal komplekste de (C=N) titreşim piki 1573 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Sarkar, 2008). Sentezlenen komplekste C-O metal şelat piki 1110 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Metal-ligand $537-455\text{cm}^{-1}$ de gözlenmiştir (Ueno, 1955).

¹H NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

BA ligandına ait ¹H-NMR spektrumunda görülen δ 2.1 ppm civarındaki singlet pik, CH_3^a 'ün hidrojenine aittir. δ 3.6 ppm civarındaki pik etilendiimindeki $\text{CH}_2^b\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenine ait piktir. δ 5.7 ppm civarındaki pik $\text{H}_2^c\text{-CO}$ daki hidrojene aittir. Aromatik halkadaki hidrojenler δ 7ppm–8 ppm arasında gözlenmiştir. Ligand keto- enol tautomerliği gösterdiği için $-\text{OH}^d$ grubuna ait hidrojen piki δ 11.5 ppm civarında gözlenmiştir (Salehi, 2009).

PN ligandına ait ¹H-NMR spektrumunda görülen δ 1,96 ppm civarındaki pik propilendimin'in $\text{N-CH}_2\text{CH}_2^b\text{-CH}_2\text{-}$ hidrojenine ait piktir. δ 2.1 ppm civarındaki singlet pik, CH_3^a 'ün hidrojenine aittir. δ 3.5 ppm civarındaki pik propilendimin'in- $\text{CH}_2^c\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-H}$ ait piktir. δ 5.7 ppm civarındaki singlet pik $\text{H}_2^d\text{-CO}$ daki hidrojene aittir. Aromatik halkadaki hidrojenler δ 7ppm–8ppm arasında gözlenmiştir. Ligand keto-enol tautomerliği gösterdiği için $-\text{OH}^e$ grubuna ait hidrojen piki δ 11.30 ppm civarında gözlenmiştir (Meghdadi, 2008).

¹³C NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

BA kodlu ligand'ta 9 tane çevresi farklı karbon atomu bulunmaktadır. Alkanlar 0-30 ppm 'de görülmektedir (Erdik 1998). Liganddaki $^1\text{CH}_3$ karbonu 19,30 ppm 'de gözlenmiştir. $^2\text{CH}_2\text{-N}$ ait pik 43.80 ppm 'de gözlenmiştir. 77ppm'de görülen çözücü piki CDCl_3 aittir. $^3\text{CH}_2\text{-CO}$ karbon atomu 92.97 ppm'de gözlenmiştir. Benzen halkasındaki ipso ^6C 128.53 ppm'de ,o- ^7C 127.94 ppm'de ,m- ^8C 126 ppm'de; p- ^9C 128.24 ppm'de 4 pik olarak gözlenmiştir. $^4\text{C=N}$ ait pik 164.92 ppm, $^5\text{C=O}$ ait pik 188.26 ppm'de gözlenmiştir (Erdik, 1998)

PN kodlu ligantta 10 tane çevresi farklı karbon atomu bulunmaktadır. BA kodlu liganda benzer şekilde $^1\text{CH}_3$ karbonu 19.30 ppm'de pik gözlenmiştir. $\text{CH}_2^2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N}$ ait pik 30.08 ppm'de görülmektedir. $^3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N}$

karbona ait pik 40.02 ppm'de görülmüştür. 77ppm'de gözlenen pikler çözücü pikidir. Benzen halkasındaki karbon atomları BA ligandına benzer şekilde 140-125 ppm arasında 4 pik olarak gözlenmiştir. $^{13}\text{C}=\text{N}$ ait karbon ve $^{13}\text{C}=\text{O}$ karbonu sırasıyla 165.13 ppm ile 187.99 ppm'de pik vermişlerdir (Erdik, 1998).

SONUÇ

Bu çalışmada benzoilaseton giriş maddesinden yola çıkarak etilendiamin ve propilendiamin ile tepkimesinden bisbenzoilasetonetilendiimin ve bisbenzoilasetonpropilendiimin ligandları literatürde var olan yöntemle sentezlenmiştir (McCarthy, 1955). Daha sonra bu ligandların Ni^{2+} ve Cu^{2+} metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ligand ve metal komplekslerin yapıları UV-vis, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR, AAS, magnetik duyarlılık, elementel analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşiklerin termal kararlılıklarının belirlenmesinde DSC ve TG/DTA kullanılmış elde edilen sonuçlar literatür ile desteklenmiş olup tüm spektroskopik verilerin birbiriyle uyum içinde olduğu görülmüştür. Sentezi gerçekleştirilen ligand ve metal komplekslerin erime noktaları ve renklerinin birbirinden farklı olduğu görülmüştür. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumlarında ligand da 1603cm^{-1} frekansta bulunan keskin (C=O) karbonil piki metal komplekste görülmemiştir. Onun yerine C-O-Metal bağı piki $1200-1100\text{cm}^{-1}$ arasında gözlenmiştir. Komplekslerde ligandlarda bulunmayan M-Ligand pikleri $550-450\text{cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir.

UV sonuçları incelendiğinde benzen halkasına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri, C=N, C=O bağına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmiştir.

Bileşiklerin ^1H -NMR sonuçlarına bakıldığında yapıdaki farklı çevreye sahip olan Alifatik C-H bağları, piklerin yarılmasıyla faydalanılarak aydınlatılmıştır. Benzen halkasına ait pik 7-8 ppm arasında gözlenmiştir. Benzen halkasına yakın CO, NO₂ gibi gruplar bağlandıkça o-konumdaki H perdelemesi azalmakta m ve p konumdaki protonlara göre daha az perdelendiği için 8 ppm'e yakın yerde pik vermiştir. m-p konumdaki protonlar 7,6 ppm civarında gözlenmiştir. Ligandların enol-keto tautomerlik göstermesinden -OH piki 11.50 ppm civarında gözlenmiştir. ^{13}C -NMR sonuçlarında çok sayıda pik gözlenmiştir. Farklı kimyasal çevrelere ait karbonların tek tek yerleri belirlenmiştir.

DSC sonuçlarından yola çıkarak sentezlenen bileşiklerin saf olarak elde edildiği bulunmuştur. TG/DTA verileriyle de kopan parçalar belirlenerek karakterizasyona katkı sağlanmıştır.

İmin komplekslerinin geniş biyolojik aktivite (antifungal, antibakteriyel, antimalerial) özellik gösterdiği bilinmektedir. Sentezlediğimiz metal komplekslerin biyolojik aktivite özellikleri araştırmaya değer görülmektedir.

KAYNAKLAR

- ATKINS, R., BRFWER, G., KOKTO, E., MOCKLER, G.M., SİNN, E., 1985. Inorg. Chem. 24 128.
AVERILL, D.F., BROMAN, R.R., 1978. Inorg. Chem.17, 3389.

- BOGHAEI, D.M., FARVID, S.S., GHARAGOZLOU, M., 2006. Interaction of copper (II) complex of compartmental Schiff base ligand N,N-bis(3-hydroxysalicylidene)ethylenediamine with bovine serum albumin Spectrochimica Acta Part A 66 650-655.
- DHARMARAJ, N., VISWANATHAMURTHI, P., 1998. Rutehenium(II) carbonyl complexes containing tetradentate Schiff bases. Transition Met. Chem., 23, 129-132.
- EGE, S. N., "Organic Chemistry Structure and Reactivity, 4. Edition", Houghton
- ERDİK, E. 1998, Spektroskopik Yöntemler Gazi Kitapevi, Ankara
- FATU, D., POPESCU, V., 2003. The thermal behaviour of some Co(II) Complex combinations with Schiff Bases. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol 71, 521-529.
- FESSENDEN, R.J. 2001, Organik Kimya, Güneş Kitapevi, Ankara
- FLORIS, B., 1990. In The Chemistry of Enols Rappoport, Z., Ed.; John Wiley-sons: Chichester, England, 145-305.
- MCCARTHY, P.J., HOVEY, R.J., UENO, K., MARTELL, A.E., 1955. Am Chem. Soc., 77, 5820.
- MCCARTHY, P.J., MARTELL, A.E., 1956. J. Am. Chem. Soc., 78, 264.
- PATAI, S. 1970. Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond; pp. 238-47, Wiley, New York
- SARKAR, B., BOCELLI, G., CANTONI, A., GHOSH, A., 2008. Copper(II) complexes of symmetrical and unsymmetrical tetradentate Schiff base ligands incorporating 1-benzoylacetone: Synthesis, crystal structures and electrochemical behavior. Polyhedron 27 693-70
- UENO, K., MARTELL, A.E., 1957. Ultraviolet and visible absorption spectra of metal chelates of bisacetylacetonethylenediimine and related compounds. American Chemical Society. 61, 3.