

Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Termal Bozunma Kinetiği

Zeki YALÇINKAYA*

Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fen ve Matematik Alanları Bölümü, Van, TÜRKİYE

MAKALE BİLGİSİ / ARTICLE INFO

Geliş Tarihi / Received: 16.03.2017
Kabul Tarihi / Accepted: 28.04.2017

Anahtar Kelimeler:
Termogravimetri (TG)
Diferansiyel Termal Analiz (DTA)
Isısal bozunma kinetiği
Şelat kompleksler
Schiff Bazları

ÖZET

Bu çalışmada 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-piridin-2-on ile Schiff bazlarının geçiş metal komplekslerinin ısısal bozunma kinetiği izotermal olmayan deney koşulları altında termogravimetri ve diferansiyel termogravimetri yöntemleri ile araştırıldı. Bozunma kinetiği çalışmalarında önemli yer tutan literatürde fark diferansiyel olarak söz edilen termogravimetrik yöntemlerden, söz konusu analizler için Freeman-Carroll'un yöntemi seçildi. Tüm hesaplamalar, termogravimetrik eğrilerinden yararlanarak kinetik parametreleri Freeman-Carroll yöntemine göre bulmak için, EXCEL Paket Programı ile yapıldı ve bu çalışmada yer alan tüm grafikler de aynı paket programıyla çizildi. Bir n-tipi bir mekanizma varsayımıyla, DTA eğrilerinden yararlanarak aktivasyon enerjisi ve reaksiyon mertebesi tayını için, daha önce kayıt edilen bir bilgisayar programının bir Microsoft Excel VBA makro programı haline getirilerek kullanıldı. Bu yöntemler kullanılarak söz konusu maddelere ait termogravimetrik bozunma eğrilerinden ve diferansiyel termal analiz eğrilerinden, bozunmaya ilişkin kinetik parametreler (aktivasyon enerjisi E, aktivasyon entropisi ΔS , frekans faktörü A ve reaksiyon mertebesi n) tayin edildi. Ayrıca bir kinetik dengeleme etkisi gözlemlendi ve tartışıldı.

Thermal Decomposition Kinetics of Some Transition Metals Complexes

ABSTRACT

In this work, thermal decomposition kinetics of the 1-Amino-5-benzol-4-phenyl-1H-pyridin-2-on Schiff bases of some transition metals complexes were studied by thermogravimetry(TG) and differential thermal analyses. While studying the decomposition kinetics, it was considered worthwhile, difference-differential methods mentioned in the literature. Freeman-Carroll method was chosen for the analyses of the data. All the calculations were made with EXCEL packet program for method of derived kinetic parameter from TG curves, and all the graphs in this work were drawn by EXCEL packet program also. One of previously reported algorithm for the estimation of kinetic parameters, activation energy (E) and reaction order (n), from DTA traces assuming an n-type mechanism, after transformed the algorithm to EXCEL VBA macro, were used. From the TG curves apparent kinetic parameters (activation energy E, activation entropy ΔS , frequency factor A, and reaction order n) were determined by using the methods. In addition a kinetic compensation effect was observed and discussed.

Keywords:
Thermogravimetry (TG)
Differential Thermal Analyses (DTA)
Thermal Decomposition Kinetics
Schiff bases
Chelat complexes

*Sorumlu Yazar / Corresponding author: zeki@yyu.edu.tr

1. Giriş

Çeşitli organik ve inorganik bileşiklerin ısı bozunmalarına ilişkin kinetik parametrelerin tayininde birçok teknik kullanılmaktadır. Bunlar genel olarak şöyle sıralanabilir: Termogravimetrik Analiz (TG), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve Derivatif Termogravimetri teknikleridir. Bilhassa bu tekniklerden TG son yıllarda özellikle koordinasyon bileşiklerinin ısı bozunma kinetiği parametrelerinin bulunmasında çok yaygın olarak kullanılmaktadır.

Ağırlık kaybı eğrilerinin geometrik şekillerinden yararlanılarak incelenen madde hakkında birçok bilgi elde edilebilir (Flynn ve Wall, 1966; Wendlandt, 1986). Bozunan maddenin, ara ve son ürünlerinin termal stabilitesi ve bozunma kompozisyonunda bazı fizikokimyasal verilerin elde edilmesi mümkündür (Doyll, 1961; Coats ve Redfen, 1964).

Schiff bazları ve geçiş metallere komplekslerinin biyokimyasal, analitik ve anti mikrobik amaçlı olarak kullanımının artmasından dolayı bu tür maddeler ve kompleksleri üzerindeki araştırmalarda artış görülmektedir (Biradar ve Pujar, 1971; Lal ve ark., 1992).

Ligand karakterine sahip organik veya inorganik maddeler ile metallere reaksiyona girerek oluşturduğu kompleks bileşikler, biyokimyasal reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılmasında ve sanayide birçok alanda kullanılmaktadır. (Heinert ve Martell, 1962; Behzat ve ark., 1989; Tümer, 1996). Katıların termal bozunmaları çok karmaşık olaylardır. Bu yüzden böylesi bir sistemi genel bir eşitlikle göstermek gerçekten çok güçtür. Bununla birlikte termal bozunma uygulamalarında, termal bozunmanın kinetik eşikliğini elde etmek için çeşitli doğruluğu az çok kanıtlanmış hipotezlerden yararlanılır (Zsako, 1975).

Koordinasyon bileşikleri diğer adıyla kompleks bileşikler günlük hayatımızın her alanında çok değişik yapı ve kullanım şekli ile karşımıza çıkmakta ve sınırsız kullanım alanı olması önemini gün geçtikçe arttırmaktadır. Bilinen ilk koordinasyon bileşiği Diesbach tarafından 18. yüzyılın başlarında sentezlenen Prusya mavisidir (Bekaroğlu, 1972).

Çok sayıda bileşiğin termal özellikleri TG ve DTA ile incelenmiştir (Allan ve ark., 1990).

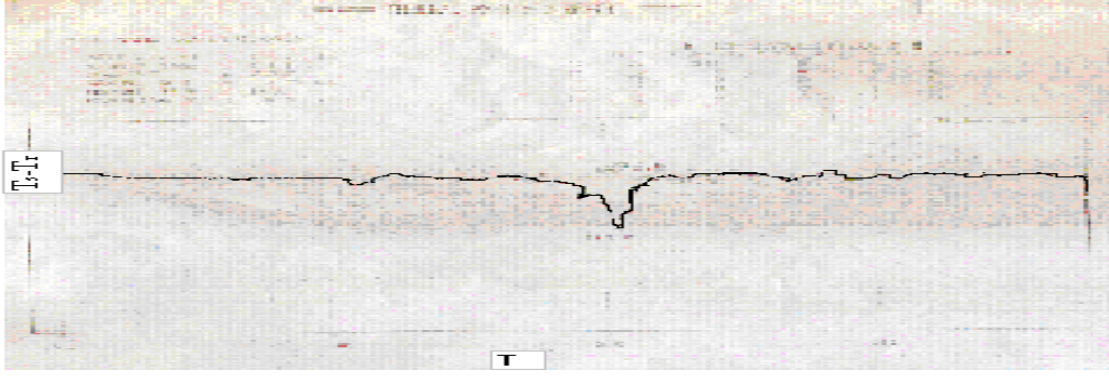
Araştırmanın amacı inorganik komplekslerin (koordinasyon bileşikleri) son yıllarda bu tekniklerle incelenmesinin giderek yoğunluk kazanması nedeniyle bu konudaki literatür boşluğunun doldurulmasına katkıda bulunarak yeni kinetik bulgular kazandırmaktır. Öte yandan kompleksler tekstil boyar maddelerinden pigmentlere kadar birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmakta ve bu kullanım alanlarında çoğu kez doğrudan doğruya ısı etkisine maruz kalarak değişikliğe uğramaktadır. Ayrıca bu bileşiklerin amonyak sentezinde kullanılmasından dolayı endüstriye büyük ölçüde faydası olacağı da açıktır. Henüz ısıl bozunma kinetiği parametreleri (n, E, A, ΔS) bilinmeyen ve literatürde yer almamış bulunan bu komplekslerin, kinetik parametrelerinin tayin edilerek literatüre kazandırılması bu çalışmanın önemini ortaya koymaktadır.

Diferansiyel termal analiz (DTA) içinde bir örnek madde düzgün bir hızla ısıtıldığında veya soğutulduğunda, bu örnek maddenin sıcaklığının, termal olarak inert bir maddenin sıcaklığı arasındaki farkının, örnek madde, inert madde veya fırın sıcaklığının bir fonksiyonu olarak kaydedebilen termal bir tekniktir. Örnekte sıcaklık değişimleri, endotermik veya ekzotermik entalpi geçişleri veya erime, kristal yapı dönüşümleri, kaynama, süblimleşme ve buharlaşma gibi faz dönüşümlerine neden olan reaksiyonlar, dehidratasyon reaksiyonları, ayrılma veya bozulma reaksiyonları, indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları, kristal örgü yapılarının bozulması ve diğer kimyasal reaksiyonlardan dolayıdır. Genel anlamda, faz geçişleri, dehidratasyon, redüksiyon ve bazı bozunma reaksiyonları endotermik etkileri doğururken, oysa kristallenme, oksidasyon ve bazı bozunma reaksiyonları endotermik etkiler doğurur.

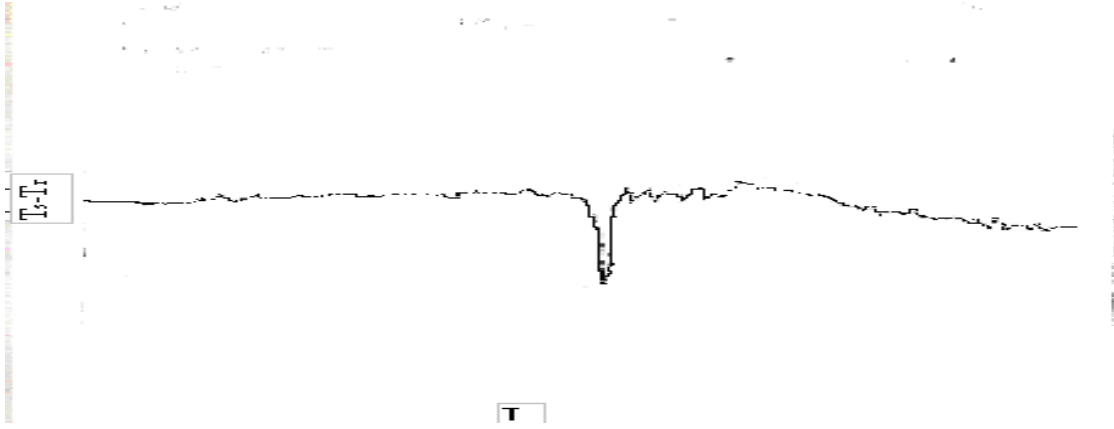
2. Materyal ve Yöntem

2.1. Deneysel çalışmalar

Bu çalışmada kullanılan ligant ve komplekslerin tamamı Tümer'in tezinde (Tümer, 1996) bildirildiği gibi elde edilmiştir. Safılıkları denedikten sonra termal analiz deneyleri yapılmıştır. Bu termal analiz sonucu Schiff bazları ve bazı komplekslerinin [Zn(II), Cu(II), Co(II) ve Ni(II)] TG ve DTA termogramları alınmıştır. Bu termogramların sadece iki tane DTA termogramı Şekil 1 ve Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 1. Bis[N-(5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-on) 3-Metoksi Salisil aldiminato Zn(II) Dihidrat kompleksi



Şekil 2. Bis[N-(5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-on) 3-Hidroksi Salisil aldiminato Co(II) kompleksi

2.2. Verilerin değerlendirilmesi

Deneyssel olarak elde edilen termogravimetrik eğrilerden (Burada TG terogramları verilmemiştir) Freeman-Carroll yöntemi kullanılarak *1-Amino5-benzoil-4-fenil-1-H-piridin-2-on* ile Schiff bazının çeşitli türevleri ile Zn(II), Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ile yaptığı komplekslerin bozunmalarına ilişkin aktivasyon enerjisi (E), reaksiyon mertebesi (n), frekans faktörü (Z), aktivasyon entropisi (ΔS) tayin edilmiş, kullanılan bu yöntemin TG eğrilerinden yararlanarak kinetik parametrelerinin bulunması için Excel paket programı kullanılmıştır. Ayrıca bu çalışmada yer alan grafiklerin çiziminde de Excel programı kullanılmıştır.

Söz konusu yöntemden nasıl yararlandığı aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Freeman-Carroll Yöntemi (1958): Bu yöntem tek bir ısıtma hızı için geliştirilmiştir. Bu yöntemine göre;

$$\frac{|\Delta(\frac{1}{T})|}{\Delta \ln(1-C)}, \text{ nın } \frac{\Delta \ln(\frac{dC}{dt})}{\Delta \ln(1-C)} \text{ ile değişiminin grafiklerini çizebilmek için verilerden } \log[qd(1-C)/dT],$$

$\log(1-C)$ ve $1/T$ değerlerinin farkları, yani her $1-C$ değerinde verilen bu değerlerin bir önceki değerinden bir sonraki değeri çıkarılarak $d\log[qd(1-C)/dT]$, $d\log(1-C)$ ve $d(1/T)$ değerleri hesaplanmış ve bu

değerlerden yararlanarak her bir madde için $\frac{|\Delta(\frac{1}{T})|}{\Delta \ln(1-C)}, \text{ nın } \frac{\Delta \ln(\frac{dC}{dt})}{\Delta \ln(1-C)}$ değerleri hesaplanmış (Çizelge

1) ve bu değerlere göre grafikler çizilmiştir (Şekil 3). Bu grafiklerin üzerinde R^2 ve doğrunun denklemi verilmiştir. R^2 'ye belirleme katsayısı denir ve bulunan doğrunun ne derece lineer olduğunu gösterir. R^2 'nin 1'e yakın değerleri uyumun iyi olduğunu gösterir (Püskülcü ve İkiz, 1989). Genellikle bu

grafiklerde bulunan R^2 değerleri de 1'e çok yakın değerlerdir. Doğrunun kayması mertebeyi (n) vermektedir. Bu doğrular en küçük kareler yöntemine göre elde edilmiş doğrular çizilmiştir. Aktivasyon entropinin (ΔS) ve frekans faktörünün (Z) bulunması için birinci mertebe hız yasasının $(d(C)/dt)=k(1-C)$ şekli ve Arrhenius eşitliği olan $k=Z.e^{-E^*/RT}$ ifadesi de bu denklemde yerine koyularak gerekli düzenlemeler yapıldıktan sonra logaritması alındığında $\log[(d(C)/dt)/(1-C)]= -\frac{E^*}{2.303RT} + \log Z$ eşitliği elde edilir. Buna göre elde edilen veriler Çizelge 2'de verilmiştir. Bu eşitliğin sol tarafı yani, $\log[(d(C)/dt)/(1-C)]$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiği bir doğrudur (Şekil 4). Bu doğrunun eğiminden E aktivasyon enerjisi hesaplandı ve bu doğrunun kaymasından frekans faktörü (Z) bulundu. Bu Z değerlerinden yararlanarak her bir madde için aktivasyon entropisi (ΔS) aşağıdaki eşitlikten hesaplandı (Çizelge 3).

$$Z = \frac{k_B T}{h} \exp(\Delta S/R)$$

Burada, $k_B = 1.381 \times 10^{-23}$ J/der., Boltzmann sabitini; $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js, Planck sabitini; T ise, ortalama sıcaklığı göstermektedir.

Reich ve Stivala (1985) tarafında geliştirilen, daha sonra DTA izlerine (Şekil 1 ve Şekil 2) uygulanabilmesi için dönüştürülen aşağıdaki eşitlikler yardımıyla, DTA izlerinden E ve n parametreleri elde edildi.

$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^2 \left[\frac{(\Delta T)_1}{(\Delta T)_2}\right] = \left(\frac{\bar{a}_1}{\bar{a}_2}\right)^n \left[\frac{1 - (\bar{a}_1/AR)^{1-n}}{1 - (\bar{a}_2/AR)^{1-n}}\right] \quad n \neq 1 \quad (1)$$

$$\text{ve} \quad \frac{E}{R} = \frac{[(1-n)T^2(\Delta T)]}{\left\{(AR)(\bar{a}/AR)^n \left[1 - (\bar{a}/AR)^{1-n}\right]\right\}} \quad n \neq 1 \text{ için} \quad (2)$$

Burada AR, toplam termogram alanı yani $AR = A_T = \int_{T_i}^{T_\infty} \Delta T dT$ dir. ΔT , DTA eğrisinin temel

doğruya olan yüksekliği, T, sıcaklık (K), ve $\bar{a} = \int_T^{T_\infty} \Delta T dT$ dir.

Eşitlik 1'de n'nin değerini elde etmek için bilgisayar programı bir tekrarlama metodunu kullanır. Bunun için, eğer eşitlik 1'in sol tarafı LH ve sağ tarafı RHS ile gösterilirse ve sonra n, 0,1'lik artışlarla 0,10001'den 2'ye arttırılırsa, n'nin uygun değerine yaklaşıırken, sapmanın değeri (yani LH-RHS farkının tam değeri) bir minimum değere yaklaşacaktır. Böyle bir değere varıldığında, daha doğru n değerlerini bulmak için, minimum değeri veren n-değerinden hemen önceki n'nin değerine, bu sefer 0.01'lik n artışları uygulanır. Bu, değişik veri çiftleri için yapıldı ve ortalama bir n-değeri (\bar{n}) elde edildi (Çizelge 4). \bar{n} belirlenmiş olduğundan, E/R'nin çeşitli değerleri, eşitlik (2)'den hesaplandı. Bunlardan da ortalama bir E-değeri (\bar{E}) bulundu (Çizelge 4). Deneysel hataların etkilerini minimize etmek için, \bar{a}/AR 'nin hiçbir iki değeri birbirine yakın olmasın diye veriler kullanmadan önce sırası değiştirildi. Kullanılan bilgisayar programı burada verilmemiştir.

Çizelge 1. Bis[N-(5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2on)3-Hidroksi Salisil aldiminato] Zn(II) Monohidrat kompleksi için Freeman-Carroll Yöntemi toplu sonuçları

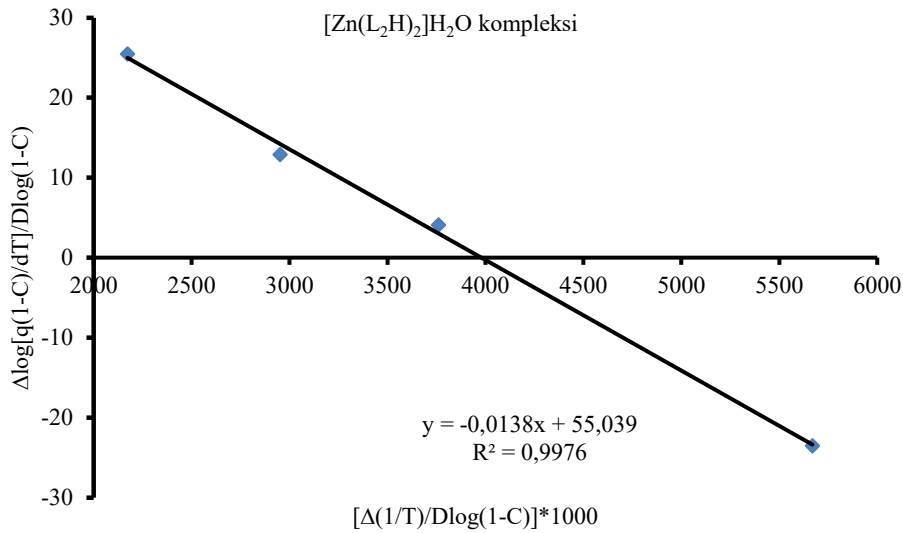
Sıcaklık(K)	1-C	1/T	$\ln[\text{qd}(1-C)/dT]$	$\log(1-C)$
403.2	1	0.0025	-2.5198	0.0000
436.3	0.990	0.0023	-2.7275	-0.0044
489.7	0.980	0.0020	-2.8312	-0.0088
557.5	0.970	0.0018	-1.6335	-0.0132
561.8	0.960	0.0018	-2.7760	-0.0177
621.5	0.950	0.0016	-2.7574	-0.0223
678.7	0.940	0.0015	-2.6981	-0.0269
728.6	0.930	0.0014	-2.5798	-0.0315
766.6	0.920	0.0013	-2.5353	-0.0362
800.9	0.910	0.0012	-2.6484	-0.0410
845.4	0.900	0.0012	-2.6767	-0.0458
$\square(1/T)$	$\square \ln[\text{qd}(1-C)/dT]$	$\square \log(1-C)$	$\square(1/T) / \square[\log(1-C)]$	$\square \ln[\text{qd}(1-C)/dT] / \square \log(1-C)$
-0.00025	0.10369	-0.00441	5668.6	-23.52
-0.00017	-0.01858	-0.00455	3759.8	4.09
-0.00014	-0.05930	-0.00460	2950.7	12.90
-0.00010	-0.11832	-0.00464	2172.5	25.47

$$\log Z = -2.32$$

$$Z = 4.83E-03$$

$$E = -\text{Eğim} * 2.303 * 8.314 = 4.8 \text{ kJ/mol}$$

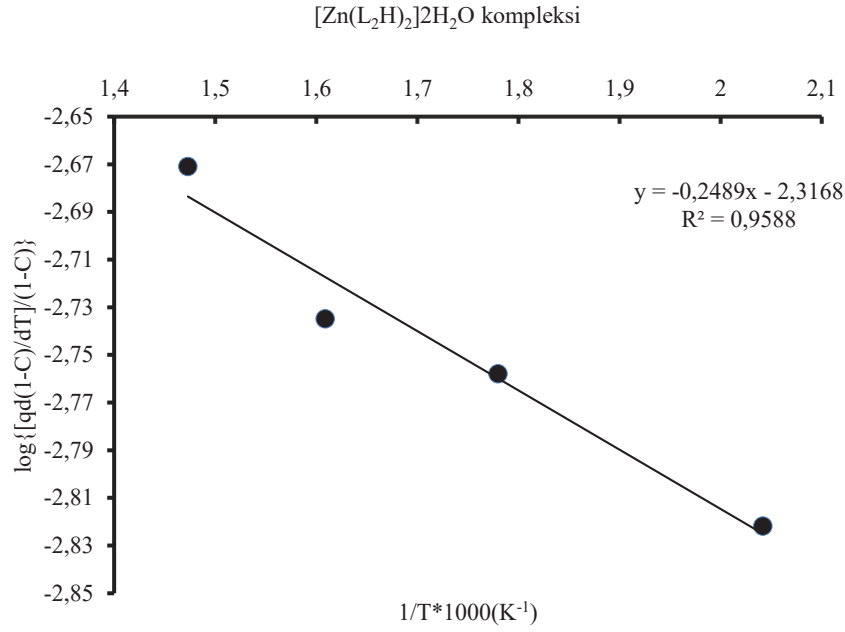
$$\Delta S^* = R \ln(Z h / kBT) = -294.38 \text{ J/K mol}$$



Şekil 3. Bis[N-(5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2on)3-Hidroksi Salisil aldiminato] Zn(II) Monohidrat kompleksi için $\square \ln[\text{qd}(1-C)/dT] / \square \log(1-C)$ 'nın $\square(1/T)*1000 / \square \log(1-C)$ ile değişimi

Çizelge 2. Bis[N-(5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2on)3-Hidroksi Salisil aldiminato] Zn(II) Monohidrat kompleksi için $1/T*1000$ 'nın $\log\{[\text{qd}(1-C)/dT] / (1-C)\}$ ile değişimi

$1/T*1000$	$\log\{[\text{qd}(1-C)/dT]/(1-C)\}$
2.042	-2.822
1.780	-2.758
1.609	-2.735
1.473	-2.671



Şekil 4. Bis[N-(5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2on)3-Hidroksi Salisil aldiminato] Zn(II) Monohidrat kompleksi için 1/T*1000'nun Log{[qd(1-C)/dT] / (1-C)} ile değişimi

3. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada kullanılan TG yöntemiyle Schiff bazı ve kompleksleri için bulunan kinetik parametreler toplu olarak Çizelge 3'de verilmiştir. Her ne kadar literatürde bu ligand ve komplekslerin ısıl bozunma reaksiyonlarına ilişkin kinetik parametrelere (E, ΔS ve A) değerlerine rastlamak mümkün olmasa da, yine de bu kompleksler için elde etmiş olduğumuz kendi deneysel bulgularımıza dayanarak termogravimetrik analiz yöntemlerini doğruluk ve güvenilirlik açısından karşılaştırma ve irdeleme yapma olanağı vardır. Burada bulunan kinetik parametrelerin bazıları çok anormal çıkmıştır. Bunun böyle olmasının nedeni grafiklerden de görüleceği gibi saçılmanın çok kötü olması ve böylece saçılmış noktaların bir doğru ile (en küçük kareler yöntemini kullanarak) göstermeye çalışılmasıdır (yöntemin gereği). Zaten en küçük kareler yöntemi gözlemlerin geçirilen doğrudan olan uzaklıklarının karelerinin toplamının en küçük yapılmasına dayanan bir yöntemdir (Püskülcü ve İkiz, 1989). Gözlenen noktalar tahminlenen doğrudan ne kadar uzaksa (saçılma ne kadar fazla ise) meydana gelecek hata o kadar fazla olacaktır.

Kinetik parametrelerinin yorumlanmasında kinetik dengeleme etkisi (kinetic compensation effect) denilen ve $\log Z = mE + b$ gibi bir doğrusal ilişki ile açıklanan faktör de göz önünde bulundurulur (Gorbachew, 1976). Buna göre bu çalışmada, log Z ile E arasında paralel bir ilişki vardır. Büyük log Z değerlerine karşılık büyük E değerleri elde edilir.

Bulunan ortalama aktivasyon enerjilerinin birbiriyle karşılaştırılmasından küçükten büyüğe doğru şöyle bir sıralama görülmektedir (Çizelge 3). Bu sıralama metallerin Schiff bazına bağlanma kuvvetleri hakkında bir fikir vermektedir. Buna göre Schiff bazı ile en kuvvetli bağ Co(II)'nin ligand üç (L₃H) olduğu, en zayıf bağı da Zn(II) iyonunun ligand bir (L₁H) ile yaptığı söylenebilir. Schiff bazının bozunma aktivasyon enerjisi ile metallerinkiler karşılaştırılmasından ise, aradaki farkın büyüklüğü metalin Schiff bazına ne kadar kuvvetle bağlandığını göstermektedir. Çizelge 3'te görüldüğü gibi ([Zn(L₂H)₂]₂H₂O, [Co(L₂H)₂], [Co(L₁H)₂]₂H₂O, [Zn(L₁H)₂]₂H₂O) bazı komplekslerin aktivasyon enerjileri negatif çıkmıştır. Bu da Freeman Carrol metoduyla bu komplekslerin anlamlı sonuçlar vermediğini göstermektedir. Bulunan bazı reaksiyon mertebeleri negatif çıkmıştır. Böylece aktivasyon enerjisi ve reaksiyon mertebesi gibi parametrelerin Freeman Carrol metoduyla anlamlı sonuçlar vermediğini görmekteyiz.

Bulunan kinetik parametrelerin doğruluğu hakkında kesin yargılara varmak için sadece TG analizi sonucu elde edilen veriler yeterli olmaz. Zaten dinamik sıcaklık koşulları altında TG analizi ile kinetik parametrelerin elde edilmesi, doğruluğu teorik olarak kanıtlanmamış bir dizi hipoteze bağlıdır.

Kinetik parametrelerin fiziksel anlamlarının açıklanması, böylesi heterojen sistemlerin mekanizmalarının aydınlatılması, olaya etki eden faktörlerin incelenmesi için sistematik araştırmalara ve TG, DTG ve DTA ölçümlerine dayalı kombine metodlar ve diğer fiziko-kimyasal (X-ışını difraksiyonu, kütle spektrofotometresi... vb.) araştırmalara gereksinim vardır.

Çizelge 3. Schiff bazları ve komplekslerinin Freeman-Carroll yöntemine göre bulunan kinetik parametreleri

Maddeler	Freeman-Carroll yöntemi		
	E(kJ/mol)	ΔS (J/mol)	Frekans faktörü (Z)
[Co(L ₃ H) ₂]4H ₂ O	27.4	-247.26	1.4
[Co(L ₂ H) ₂]	-1.3	-300.13	0.0242
[Co(L ₁ H) ₂]H ₂ O	-16.3	-318.54	0.00264
[Zn(L ₂ H) ₂]H ₂ O	-11.5	-317.61	0.00296
[Zn(L ₃ H) ₂]2H ₂ O	4.8	-294.38	0.0483
[Zn(L ₁ H) ₂]2H ₂ O	-33.3	-349.13	0.00000667

Bu yüzden daha güvenilir ve doğru sonuçlar için aynı komplekslerin bir de diferansiyel termal analiz (DTA) ile termogramları alınmaya başlanmış olup bu durumda DTA sonucu termogramlarıyla tek ısıtma hızına dayanan yöntemleri uygulayarak, bu çalışmada vardığımız sonuçların irdelenme ve karşılaştırma olanağı bulunmuş olacaktır (Çizelge 4).

Çizelge 4. Bazı komplekslerinin Reich'in (Reich, 1966) yöntemine göre bulunan kinetik parametreleri

Maddeler	E(cal/mol)	n
[Co(L ₂ H) ₂]	68214	0.96
[Co(L ₁ H) ₂]H ₂ O	208660	0.99
[Zn(L ₃ H) ₂]2H ₂ O	94279	2
[Zn(L ₁ H) ₂]2H ₂ O	284071	0.85

Kaynaklar

- Allan, J.R., Bain, D.R., Carson, B.R., 1990. The preparation, characterisation and thermal analysis studies on complexes of cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) with phenanthridine. *Thermochimica Acta*, 165(2): 201-206.
- Behzat, A., Akcamur, Y., Saripinar, E., Yildirim, I., Kollenz, G., 1989. Reactions of cyclic oxalyl compounds, part 29: A simple synthesis of functionalized 1H-pyrimidines. *Monatshefte für Chemie*, 120(11): 1015-1020.
- Bekaroğlu, Ö., 1972. Koordinasyon Kimyası. Kurtuluş Matbası, Birinci Baskı, İstanbul Üniversitesi, Kimya Fakültesi Yayını, İstanbul.
- Biradar, N.S., Pujar, M.A., 1971. Chemical shifts of ⁵⁹Co in some cyano cobalt (III) complexes. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 7(3): 269-273.
- Coats, A.W., Redfern, J.P., 1964. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data Nature, 201: 68-69.
- Doyle, C.D., 1961. Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science*, 5(15): 285-292.
- Flynn, J.H., Wall, L.A., 1966. General treatment of the thermogravimetry of polymers. *Journal of Research of National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, 70A(6): 487-523.
- Freeman, E.S., Carroll, B., 1958. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. *Journal of Physical Chemistry*, 62(4): 394-397.
- Gorbachew, C.M., 1976, The compensation effect in the kinetics of the thermal decomposition of calcium carbonate. *Journal Thermal Analysis*, 9(1): 121-123.
- Heinert, D., Martell, A.E., 1962. Pyridoxine and pyridoxal analogs. V. syntheses and infrared spectra of Schiff bases. *American Chemical Society Journal*, 84(17): 3257-3263.
- Lal, T.K., Ramesh, K., Mukherjee, R.N., 1992. Synthesis, spectra and electrochemistry of non-oxovanadium(IV) bischelates of tridentate schiff base ligands. Magnetism of bis[N-(2-hydroxyphenyl)-5-methylsalicylideneiminato]vanadium(IV). *Polyhedron*, 11(23): 3083.
- Püskülcü, H., İkiz, F., 1989. Değişkenler Arasındaki İlişkiler Regresyon ve Kolerasyon, II. İstatistiğe Giriş. (4. Baskı), Bilgehan Basımevi, İzmir-Bornova.

- Reich, L., 1966. Estimation of kinetic parameters during polymer degradation from two DTA traces. *Journal of Applied Polymer Science*, 10(7): 1033-1040.
- Reich, L., Stivala, S.S., 1985. Computer-Determination Kinetics Parameters (e and n) from DTA Curves. *Thermochimica Acta*, 84: 385-390.
- Tümer, M., 1996. Redox-aktif N-(süstitüe) benzil amin esaslı bazı geçiş metal şelat komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve termal özelliklerinin incelenmesi. Doktora tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Wendlandt, W.W., 1986, Thermal Analysis, A Wiley-Interscience Publication, Third Edition, N.Y..
- Zsakó, J., 1975, Empirical formula for the exponential integral in nonisothermal kinetics. *Journal Thermal Analysis*, 8(3): 593-596.