

Bazı Pirimidin Halkalı Sübstitüe Salisilaldehit Schiff Bazlı Komplekslerinin Termokimyasal Kinetiklerinin Araştırılması

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: 18.04.2017

Anahtar Kelimeler:
Termogravimetri
Diferansiyel termal analiz
Isısal bozunma kinetiği
Şelat kompleksler
Schiff bazları

ÖZET

Bu çalışmada 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-piridin-2-on ile Schiff bazlarının ve bunun bazı metal komplekslerinin ısısal bozunma kinetiği izotermal olmayan deney koşulları altında termogravimetri yöntemi ile araştırıldı. Bozunma kinetiği çalışmalarında önemli yer tutan ve literatürde integral, diferansiyel ve 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. Bu yöntemler kullanılarak söz konusu maddelere ait termogravimetrik bozunma 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.

The Investigating of the Research of Thermochemical Kinetics of Complexes of Some Pyrimidine Chain Substitute Salicylaldehyde Schiff Base

ABSTRACT

In this work, thermal decomposition kinetics of the 1-Amino-5-benzol-4-phenyl-1H-piridin-2-on Schiff base and their Cu(II), Ni(II), Co(II) and Zn(II) complexes were studied by thermogravimetry (TG) under non-isothermal experimental conditions. In studying the decomposition kinetics, it was considered worthwhile, to try integral, differential and 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 deriving kinetic parameter from TG curves, and all the graphs in this work were drawn by EXCEL packet program also. 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
Differential thermal analyses
Thermal decomposition kinetics
Chelat complexes
Schiff bases

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

1. Giriş

Termal analiz; ısı etkisiyle, maddelerin niteleyici ve niceleyici özelliklerinin bulunmasında kullanılan, çok hızlı gelişen, bir grup tekniktir. Termal analiz, kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulurken bir maddenin sıcaklığın fonksiyonu olarak fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişimlerin incelenmesinde kullanılır. Deney sırasında örnek belirli bir atmosfer altında tutulur. Bu atmosfer ya oksitlenme özelliğini tayin etmek için oksijen gibi etkin bir gaz ya da deney koşulları altında maddeyi etkilemeyen inert bir gaz (örneğin azot) olabilir.

Ölçüm sabit sıcaklıkta (izotermal) veya zamanla lineer olarak artan veya eksilen bir sıcaklıkta (dinamik sıcaklık) uygulanır. Dinamik sıcaklık programı (izotermal olmayan) incelenen sıcaklık aralığında meydana gelen bütün ısıl olayların ölçülmesine imkân verir. Isıl olaylar ya erime, kristalleşme ve camsı geçişi gibi fiziksel dönüşümlerden ya da örneğin bozulma, oksitlenme, polimerleşme... vb. kimyasal reaksiyonlardan ileri gelir. Ölçülen sıcaklık aralığı birçok hallerde örneğin belirlenmesini ve tanınmasını sağlar (Wendlandt, 1964; Doyle, 1961).

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

Bu araştırmada Termogravimetrik Analiz (TG) yöntemleri kullanılarak, *N-(5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-on) Salisilaldimin*, *N-(5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-on) 3-Hidroksi Salisilaldiminato*, *N-(5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-on) 3-Metoksi Salisilaldiminato Schiff bazı ile ve bunun bazı geçiş metalleriyle yaptığı komplekslerin* ısıl bozunma kinetiği parametreleri tayin edilecektir.

Schiff bazları ve geçiş metal komplekslerinin biyokimyasal, analitik ve antimikrobik amaçlı olarak kullanımının artmasından dolayı bu tür maddeler ve kompleksleri üzerindeki araştırmalar oldukça yoğunlaşmıştır (Biradar ve Pujar, 1971).

Ligand karakterine sahip organik veya anorganik maddeler ile metallerin reaksiyona girerek oluşturduğu kompleks bileşikler, biyokimyasal reaksiyon mekanizmalarını aydınlatılmasında ve sanayide birçok alanda kullanılmaktadır. Biyolojik reaksiyonları katalizle yen enzimlerin aktivitesi, ihtiva ettikleri metal iyonuna bağlıdır. Biyolojik sistemlerdeki en ilgi çekici örneklerden biri, porfirin halkasının ve halka ile metal iyonları arasındaki özelliklerin araştırılmasıdır (Tümer, 1996). Porfirin halkasında çeşitli süstitüentlerin bulunması komplekslerin kararlılığını önemli ölçüde değiştirmektedir. Biyokimyasal açıdan önemi büyük olan oto oksidasyon mekanizmasının aydınlatılması için, bilhassa Co(II) komplekslerinin molekül halindeki oksijenle değişimi büyük ölçüde incelenmiştir.

N-Alkil veya aril salisilaldimin olarak bilinen, alkil ve aril aminler ile salisilaldehidin kondenzasyonundan elde edilen Schiff bazların yapısı, pridoksal ve B6 vitaminlerinin elde edilmesi için model olarak kullanılabilir.

Katıların termal bozunmaları çok karmaşık sistemlerdir. Bu yüzden böylesi bir sistemi genel bir eşitlikle göstermek gerçekten çok güçtür. Bununla birlikte termal bozunma uygulamalarında, termal bozunmanın kinetik eşitliğini elde etmek için çeşitli doğruluğu az çok kanıtlanmış hipotezlerden yararlanılır (Zsakó, 1975). Zaten TG eğrileri de bozunmanın sıcaklığa karşı grafikleridir. Böylece termogravimetrik bir eğrinin şekli incelenen reaksiyonun kinetik parametrelerinin bir fonksiyonu olup, ağırlık değişmesinden meydana gelen çeşitli fonksiyonlara ilişkin kinetik parametrelerin tayininde kullanılabilir.

Primer amin ve aktif bir karbonil grubunun kondenzasyon reaksiyonundan elde edilmiş olan ligandlar azometan grubu ihtiva etmektedirler. Amin ve/veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonları ile kararlı kompleksler yapabilirler. Schiff bazları ile ilgili oldukça fazla araştırma yapılmıştır. Kompleks bileşiklerin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks bileşiğin teşekkülü esnasında kullanılan Schiff bazı ligandlarında eğer iki veya daha fazla koordinasyona giren grup var ise, “şelat” denilen halkalı kompleks bileşikler meydana gelmektedir. Bu bileşiklere “şelat oluşturan bileşikler” denilmektedir. Metal-şelat teşekkülü bir çok önemli biyolojik işlemlerde yer almaktadır (Barclay ve Hoskins, 1965). Genellikle şelat oluşturan ligandlar, metali organik bir kürede tutan poli fonksiyonel moleküllerdir.

Redoks-aktif ve komplekslerinin koordinasyon kimyasında önemli bir yeri vardır. Bu özelliklere sahip ligand ve kompleksler konusundaki araştırmalar son yıllara kadar çok yavaş bir gelişme kaydetmiştir (Pierpont ve Buchanan, 1981). Çoğu zaman metal/ligand karakterizasyonunu sınırlı sayıda teknikler (elementel, uv-vis ve IR enstrümantal analiz metotları gibi) ile yapıyordu. Son zamanlarda bu tür özelliklere sahip olan ligand ve komplekslerin elektrokimyasal özellikleri konusundaki araştırmalara hız verilmiştir.

Lal ve arkadaşları tarafında N-(2-hidroksi fenil) salisilaldimin ve sübstitüe türevleri sentezlenerek non-oxo vanadyum(IV)'ün bisşelat kompleksleri elde edilmiştir (Lal ve ark., 1992). Salisilaldehit ve aromatik-amioasitlerden elde edilen ligantlar üzerinde oldukça fazla araştırma yapılmıştır (Heinert ve Martell, 1962).

Son zamanlarda, Ca ve Mg'un çok sayıda Schiff baz metal kompleksleri sentezlenmiştir (Banerjee, Mahapatra ve ark., 1985). Rao ve Yadav (1992) tarafından, o-amino fenol ve salisilaldehit'in çeşitli türevlerinden Schiff bazları sentezlenerek, Ca⁺² ve Mg⁺² iyonlarının karışık kompleksleri elde edilmiştir.

Çok sayıda bileşiğin termal özellikleri Termogravimetri (TG) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) metotları 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 sentezi dolayısıyla endüstriye büyük ölçüde faydası olacağı da öngörülmektedir. Henüz ısısal bozunma kinetiği parametreleri (n, E, A, ΔS) bilinmeyen ve literatür de yer almamış bulunan bu komplekslerin kinetik parametrelerinin tayin edilerek literatüre kazandırılması bu bakımdan önem kazanmaktadır.

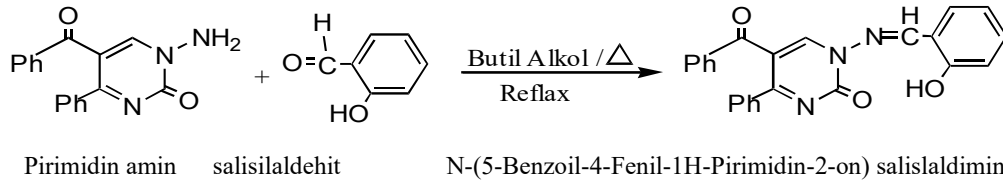
2. Materyal ve Yöntem

2.1. Amino-5-Benzoil-4-Phenil-1H-Piridin-2-On'un sentezi

Literatürde verildiği üzere furandion ve asetofenon semikarbazon sentezlendi. Yine literatürde verildiği gibi bu iki maddenin toluende reaksiyonundan elde edilen amino-alkil pirimidinon türevi sentezlendi, sonra bu maddenin de hidrolizinde çıkış maddemiz olan 1-amino-5-benzoil-4-phenil-1H-piridin -2-on elde edildi (Behzat ve ark., 1989).

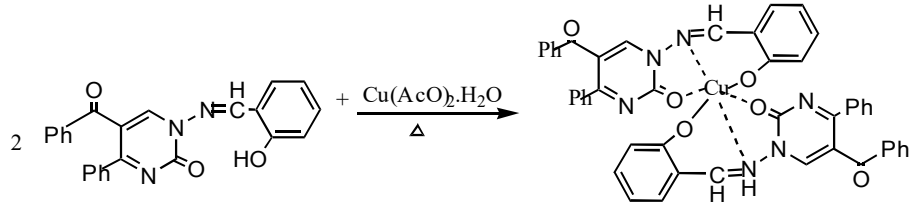
2.2. N-(5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-on) salisilaldimin Ligadı'nın sentezi (L₁H)

0.5 mmol pirimidin amin 20 ml butil alkolde ısıtılarak çözüldü, bu çözeltiye 1 ml salisilaldehid ilave edildi. Çözeltinin rengi sararmaya başladı. Geri soğutucu altında 2.5 saat ısıtıldı. Elde edilen ürün soğuk ortamda eterle yaklaşık 20-25 dk muamele edildi. Vakumda süzülen sarı renkli ürün butil alkolde kristallendirildi.



2.3. Komplekslerin sentezi

Bis[N-(5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-on)SalisilaldiminatoCu(II)] Kompleksinin Sentezi [Cu(L₁H)₂] için; 0.33 mmol (130.35 mg) L₁H kloroform (30 ml) çözücüsünde 50 °C'de karıştırılarak çözüldü. 0.15 mmol (28.5 mg) Cu(CH₃COO)₂·H₂O'nun metanoldeki çözeltisi karıştırılan ilk çözelti üzerine yavaş yavaş ilave edildi. Çözeltinin rengi açık sarıdan koyu yeşile dönüştü. Yaklaşık 15-20 dk. boyunca 30-35 °C'de karıştırıldı. Sonra oda sıcaklığında dinlenmeye bırakıldı. Çöken koyu yeşil renkli kompleks vakumda süzüldü. Süzülen kompleks bileşik sırayla su ve hekzanla birkaç kez yıkandıktan sonra vakumlu desikatörde kurutuldu. Diğer bütün kompleksler Tümer (1996) tarafından bildirildiğine göre yapılmıştır.



N-(5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-on)salisilaldiminatoBis[N-(5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-on)salisilaldiminatoZn(II)] Dihidrato

3. Bulgular

3.1. Termogramların alınması

Kesim 2.1, 2.2 ve 2.3 'te anlatıldığı şekilde hazırlanan Schiff bazı ve komplekslerinin elementel analiz ve IR spektrumları yardımıyla saflığı denendikten sonra Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Laboratuvarlarında TG termogramları (Azot atmosferinde; 10 K/dak'lık ısıtma hızıyla; bozunma kesrine karşılık sıcaklık değerleri) alınmış (Şekil 1) bu termogramlar 0.025 kalan kesre (1-C) karşılık sıcaklık değerleri, 1/T değeri, $\ln[qd(1-C)/dT]$ değerleri elde edilmiştir (Çizelge 1 ve 2). Bu değerlerden yararlanarak grafikler çizilmiştir (Şekil 2).

Burada alınan termogramlar integral termogramlardır. Bir de diferansiyel termogramlar vardır ki, bozunma hızının (dC/dt) sıcaklığa karşı değişimini veren termogramlardır. Bu çalışma diferansiyel termogram gerektirmedikinden söz konusu termogramlar alınmamıştır.

3.2. Verilerin değerlendirilmesi

Deneysel olarak elde edilen termogravimetrik eğrilerden 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.

Freeman-Carroll yönteminin şu şekli kullanılmıştır.

$$\frac{|\Delta(\frac{1}{T})|}{\Delta \ln(1-C)}, \text{ nın } \frac{\Delta \ln(\frac{dC}{dt})}{\Delta \ln(1-C)} \text{ ile değişiminin grafiklerini çizebilmek için Çizelge 1'de}$$

verilen $\log[qd(1-C)/dT]$, $\log(1-C)$ 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 Freeman-Carroll eşitliği

gereğince $\frac{|\Delta(\frac{1}{T})|}{\Delta \ln(1-C)}, \text{ nın } \frac{\Delta \ln(\frac{dC}{dt})}{\Delta \ln(1-C)}$ değerleri (Çizelge 1) hesaplanmış ve bu değerlere göre grafikler

çizilmiştir (Şekil 1). 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 (Excel paket programı kullanılarak) doğrular çizilmiştir.

Aktivasyon entropinin (ΔS) ve frekans faktörünün (Z) bulunması için birinci mertbe hız yasasının $(dC/dt)=k(1-C)$ 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. Bu eşitliğin sol tarafı yani, $\log[(d(C)/dt)/(1-C)]$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiği bir doğrudur (Şekil 2). Bu doğrunun eğiminden E aktivasyon enerjisi hesaplandı (Çizelge 1) ve bu doğrunun kaymasından frekans faktörü (Z) bulundu. Bu değerler ve $\log Z$ değerleri de aynı grafiklerde verilmiştir. Bu Z değerlerinden yararlanarak her bir madde için aktivasyon entropisi (ΔS) aşağıdaki eşitlikten hesaplandı (Çizelge 1).

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

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.

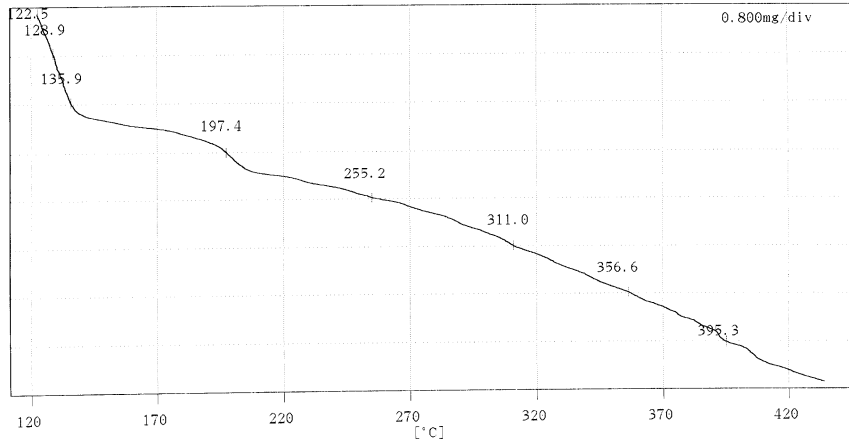
===== THERMAL ANALYSIS REPORT =====

02/01/10

FILE NAME <<SALS.000>>

● TEMPERATURE PROGRAM ●

DATE (y/m/d)	01/08/05	dT/dt	T (hold)	τ (hold)	δT (add)	x	n (repeat)
SAMPLE NAME	Cu 1/1	1:	20	850	0	0	0
COMMENT	AZOT	2:	0	0	0	0	0
SAMPLE Q' TITY	21.58 mg	3:	0	0	0	0	0
MODULE TYPE	TG	4:	0	0	0	0	0
SAMPLING INT.	0.5 sec	5:	0	0	0	0	0

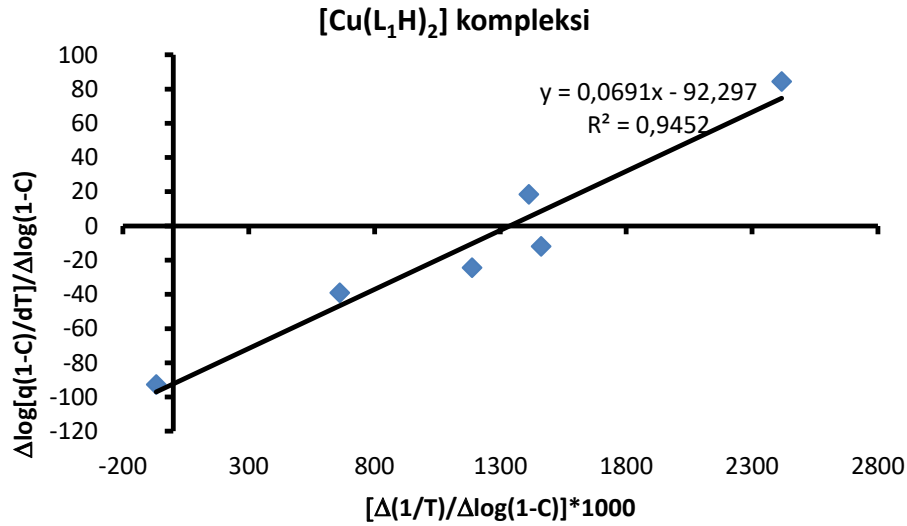


Şekil 1. Bis [N-(5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-on) salisilaldiminato Cu (II) kompleksi

Çizelge 1. Bis[N-(5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2on) salisilaldiminato Cu (II)] kompleksi için Freeman-Carroll yöntemi toplu sonuçları

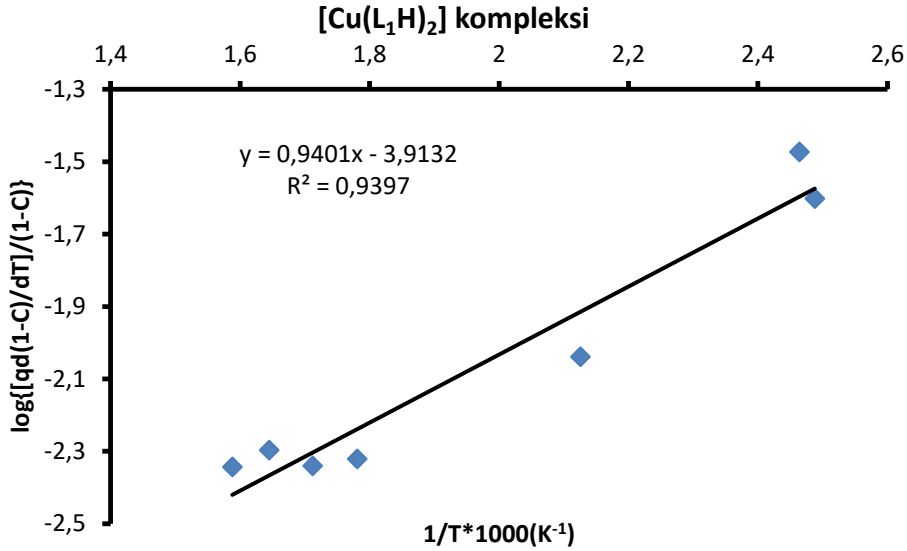
Sıcaklık (K)	1-C	1/T	Ln[qd(1-C)/dT]	log (1 - C)
401.9	1	0.0025	-3.6889	0.0000
405.9	0.990	0.0025	-3.4012	-0.0044
408.9	0.980	0.0024	-5.6560	-0.0088
437.5	0.970	0.0023	-5.7961	-0.0132
470.4	0.960	0.0021	-4.7362	-0.0177
481.8	0.950	0.0021	-6.1399	-0.0223
528.2	0.940	0.0019	-5.8081	-0.0269
561.5	0.930	0.0018	-5.4161	-0.0315
584.0	0.920	0.0017	-5.4723	-0.0362
607.8	0.910	0.0016	-5.3845	-0.0410
629.6	0.900	0.0016	-5.5013	-0.0458
654.1	0.890	0.0015	-4.9558	-0.0506
$\Delta(1/T)$	$\Delta\ln[qd(1-C)dT]$	$\Delta\log(1-C)$	$\Delta(1/T) / \Delta[\log(1-C)]$	$\Delta\ln[qd(1-C)dT] / \Delta\log(1-C)$
-0.00011	-0.39204	-0.00464	2417.2	84.40
-0.00007	0.05617	-0.00470	1461.4	-11.96
-0.00007	-0.08778	-0.00475	1412.7	18.49
-0.00006	0.11676	-0.00480	1187.1	-24.33
-0.00003	0.19167	-0.00491	662.0	-39.06
-0.00004	-5.14749	0.05552	-67.6	-92.72

logZ=-3,92
Z=1,22E-04
E = -Eğim*2,303*8,314=-18,0=kJ/mol
 $\Delta S^* = R \ln (Z h / k_B T) = -324,99 = J / K \text{ mol}$

**Şekil 2.** Bis[N-(5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2on) Salisilaldiminato Cu (II)] kompleksi için $\Delta\text{Log}[qd(1-C)/dT] / \Delta\text{Log}(1-C)$ 'nın $\Delta(1/T)*1000 / \Delta\text{Log}(1-C)$ ile değişimi

Çizelge 2. Bis [N-(5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2on) Salisilaldiminato Cu (II)] kompleksi için $1/T \cdot 1000$ 'nın $\text{Log}\{[qd(1-C)/dT] / (1-C)\}$ ile değişimi

$1/T \cdot 1000$	$\text{log}\{[qd(1-C)/dT]/(1-C)\}$
2.488	-1.602
2.464	-1.473
2.126	-2.039
1.781	-2.321
1.712	-2.340
1.645	-2.297
1.588	-2.343



Şekil 3. Bis[N-(5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2on)Salisilaldiminato Cu (II)] kompleksi için $1/T \cdot 1000$ 'nın $\text{Log}\{[qd(1-C)/dT] / (1-C)\}$ ile değişimi

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada kullanılan termogravimetri 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, Çizelge 3'de görüldüğü gibi $\log Z$ 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 (L_3H) olduğu, en zayıf bağı da Zn(II) iyonunun ligand bir (L_1H) 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’de görüldüğü gibi ($[\text{Ni}(\text{L}_2\text{H})_2\text{Cl}_2]\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{L}_2\text{H})_2]\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{L}_2\text{H})_2]$, $[\text{Co}(\text{L}_1\text{H})_2]\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{L}_1\text{H})_2]$) bazı komplekslerin aktivasyon enerjileri negatif çıkmıştır. Bu da FreemanCarroll metoduyla bu komplekslerin anlamlı sonuçlar vermediğini göstermektedir. Aynı zamanda reaksiyon mertebeleri (burada verilmeyen) negatif çıkmıştır. Böylece aktivasyon enerjisi ve reaksiyon mertebesi gibi parametrelerin FreemanCarroll 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 metotlar 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)
$[\text{Ni}(\text{L}_3\text{H})_2\text{Cl}_2]\text{H}_2\text{O}$	12,8	-268,26	0,112
$[\text{Ni}(\text{L}_2\text{H})_2\text{Cl}_2]\text{H}_2\text{O}$	-11,5	-317,61	0,00296
$[\text{Cu}(\text{L}_3\text{H})_2]\text{H}_2\text{O}$	17,1	-261,26	0,259
$[\text{Zn}(\text{L}_2\text{H})_2]\text{H}_2\text{O}$	-11,5	-317,61	0,00296
$[\text{Ni}(\text{L}_3\text{H})_2\text{Cl}_2]\text{H}_2\text{O}$	12,8	-268,26	0,112
$[\text{Co}(\text{L}_1\text{H})_2]\text{H}_2\text{O}$	-16,3	-318,54	0,00264
$[\text{Cu}(\text{L}_1\text{H})_2]$	-18	-324,99	0,00122

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.

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. *Thermochemical Acta*, 165(2): 201-206.
- Barclay, U., Hoskins, P.A., 1965. Transition metal complexes with binucleating ligands. *Coordination Chemistry Review*, 23: 31-117.
- 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.
- Biradar, N.S., Pujar, M.A., 1971. Chemical shifts of ^{59}Co in some cyano cobalt (III) complexes. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 7(3): 269-273.
- Doyle, C.D., 1961. Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science*, 5(15): 285-292.
- 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.
- Pierpont, C.G., Buchanan, R.M., 1981. Transition metal complexes of o-benzoquinone, o-semiquinone, and catecholate ligands. *Coord. Coordination Chemistry Reviews*, 38(1): 45-87.
- Püskülcü, H., İkiz, F., 1989. Değişkenler Arasındaki İlişkiler Regresyon ve Kolerasyon, II. İstatistiğe Giriş, (4. Baskı). Bilgehan Basımevi, İzmir-Bornova.

- Rao, T.V.R.K., Yadav, R.P., 1992. Hot binuclear complexes of magnesium . *Journal of the Indian Chemical Society*, 69(12): 852-853.
- Tümer, M., 1996, Redox-aktiv 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., 1964. Thermal Methods of Analysis. Inter science publishers, New York, pp. 1-50.
- Zsakó, J., 1975. Empirical formula for the exponential integral in nonisothermal kinetics. *Journal Thermal Analysis*, 8(3): 593-596.