

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN İSİSAL BOZUNMA KİNETİĞİ VE
TERMODİNAMİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Aylin HOZATLI
DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi Zeki YALÇINKAYA

VAN-2019

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN ISISAL BOZUNMA KİNETİĞİ VE
TERMODİNAMİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Aylin HOZATLI

VAN-2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Dr. Öğr. Üyesi Zeki YALÇINKAYA danışmanlığında, Aylin HOZATLI tarafından sunulan "**Bazı Metal Komplekslerinin İssal Bozunma Kinetiği ve Termodinamiğinin Araştırılması**" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 30/10/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Hüseyin KARACA

İmza: 

Üye: Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN

İmza: 

Üye: Dr. Öğr. Üyesi. Zeki YALÇINKAYA (Danışman)

İmza: 

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 01/11/2019 tarih ve 2019/52-1 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Aylin HOZATLI

ÖZET

BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN ISISAL BOZUNMA KİNETİĞİ VE TERMODİNAMİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

HOZATLI, Aylın
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Zeki YALÇINKAYA
Kasım 2019, 77 sayfa

Bu çalışmada 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptto fenil)imino)metil)-4-metilfenol ligandı (HL) ve geçiş metal (Cu (II) ve Co (II)) kompleksleri sentezlenmiş ve elementel analiz, FT-IR, UV-vis ve molar iletkenlik teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Molar iletkenlik sonuçlarına göre sentezlenen kompleks bileşiklerin elektrolitik iletkenlik göstermedikleri tespit edilmiştir. Ligand ve geçiş metal komplekslerinin karakteristik infrared spektrum verileri karşılaştırıldığında ligandın NS donör seti ile metal iyonlarına koordine olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen ligand ve geçiş metal komplekslerinin ısıl bozunma kinetiği izotermal olmayan deney koşulları altında termogravimetri yöntemi ile araştırılmıştır. Her kompleksin ve ligandın kinetik analizleri, farklı ısıtma hızlarında termogravimetri (TG) kullanılarak gerçekleştirilmiş, ligand ve geçiş metal kompleksleri için kullanılan ısıtma hızları 6, 12 ve 18 °C/dak. olarak belirlenmiştir. Bozunma kinetiği çalışmalarında önemli yer tutan termogravimetrik yöntemlerden, söz konusu analizler için Coats ve Redfern, Ozawa ve Freeman-Carroll'un yöntemleri seçilmiştir. Bu yöntemler kullanılarak söz konusu maddelere ait termogravimetrik bozunma eğrilerinden, bozunmaya ilişkin kinetik fonksiyonlar (aktivasyon enerjisi E, frekans faktörü A, ve tepkime mertebesi n) ve bu termal tepkimelerin bazı termodinamik değerleri (aktivasyon entropisi ΔS , ΔH entalpisi ve Gibbs serbest enlpisi, ΔG) tayin edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Kinetik analiz, Schiff bazı, Termogravimetri.

ABSTRACT

DETERMINATION OF THERMAL DECOMPOSITION KINETIC AND THERMODYNAMIC OF SOME METAL COMPLEXES

HOZATLI, Aylin

Master of Science (MSc), Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Zeki YALÇINKAYA

November 2019, 77 pages

In this work, 2,6-bis ((E) - ((5-chloro-2-mercapto phenyl) imino) methyl) -4-methylphenol ligand (HL) and its transition metal (Cu (II) and Co (II)) complexes synthesized and characterized by using elemental analysis FT-IR, UV-vis and molar conductivity techniques. It was found that synthesized according to the results of molar conductivity of complex compounds do not show electrolytic conductivity. When the characteristic infrared spectrum data of ligand and transition metal complexes were compared, it was determined that the ligand was coordinated with the NS donor set to metal ions. The thermal degradation kinetics of synthesized ligand and transition metal complexes were investigated by thermogravimetry (TG) under non-isothermal experimental conditions. Kinetic analyses ligand and its complexes were carried out using thermogravimetry at different heating rates. The heating rates employed for both ligand and its complexes were 6, 12 and 18 °C/min. Coats and Redfern, Ozawa and Freeman-Carroll were chosen as the thermogravimetric methods which are important in the decomposition kinetics studies. From the TG curves apparent kinetic parameters (activation energy E, frequency factor A and reaction order n) and same thermodynamic functions (activation entropy ΔS , enthalpy ΔH and Gibbs free energy ΔG) of these thermal reactions were determined by using the methods.

Keywords: Schiff base, Kinetic analysis, Thermogravimetry.



ÖN SÖZ

Çalışma konumu belirleyen, çalışmanın başından tez yazımına kadar dikkatle yöneten ve karşılaştığım güçlüklerde yardımlarını esirgemeyen hocam, Dr. Öğr. Üyesi Zeki YALÇINKAYA'ya teşekkürler ederim.

Kendi laboratuvarlarında Schiff baz ligandı ve geçiş metal komplekslerini hazırlamamı ve çalışmalarım sırasında laboratuvarın diğer olanaklarından yararlanmamı sağlayan Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN'a, laboratuvar çalışmalarında bizzat iştirak ederek yardım eden Öğr. Gör. Yaşar KARATAŞ'a ve emeği geçen bölümün diğer elemanlarına, manevi desteğini esirgemeyen eşime ve aileme teşekkür ederim.

2019

Aylin HOZATLI



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	5
2.1. Çalışılan Maddelerle İlgili Bazı Ön bilgiler	5
2.2. Termogravimetri (TG).....	8
2.3. TG ve Bozunma Kinetiği.....	10
2.3.1. İntegral yöntemler.....	13
2.3.2. Fark–Diferansiyel yöntemler	16
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	19
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	19
3.2. Kullanılan Aletler	19
3.3. Deneysel Çalışmalar	20
3.3.1. Ligand (HL) sentezi.....	20
3.3.2. Metal komplekslerinin sentezi.....	20
4. BULGULAR	23
4.1. Ligand ve Geçiş Metal Komplekslerine İlişkin Analitik ve Spektral Veriler	23

4.1.1. Ligand (HL).....	23
4.1.2. [CuL]•H ₂ O.....	25
4.1.3. [CoL]•H ₂ O.....	26
4.2. Molar İletkenlik	28
4.3. Fourier Dönüümlü İnfrared (FT-IR) Spektroskopisi	28
4.4. UV-vis Spektroskopisi.....	29
4.5. Termogramların Alınması	29
4.6. Verilerin Değerlendirilmesi.....	30
4.6.1. Ozawa yöntemi.....	30
4.6.2 Freeman-Carroll yöntemi	34
4.6.3. Coats-Redfern (CR) yöntemi.....	35
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	46
KAYNAKLAR.....	50
ÖZ GEÇMİŞ.....	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	19
Çizelge 4.1. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol ligandının (HL) 0.71-0.43 bozunma kesri ve 357°C ile 479°C sıcaklıkları arasında buharlaşan kısmının için Ozawa yöntemi toplu sonuçları.....	33
Çizelge 4.2. $f(\alpha)$ ve $g(\alpha)$ 'nın çeşitli mertebelere göre değerleri	33
Çizelge 4.3. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol ligantının 357°C ile 479°C arasında bozunan kısmi için Freeman-Carroll yöntemi toplu sonuçları (ısıtma hızı: $q=12^{\circ}\text{C}/\text{dak.}$).....	37
Çizelge 4.4. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol ligandının (HL) için $1/T*1000$ 'nın $\text{Log}\{[\beta d(1-\alpha)/dT] / (1-\alpha)\}$ ile değişimi ($12^{\circ}\text{C}/\text{dak.}$).....	38
Çizelge 4.5. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol Cu (II) kompleksi için Freeman-Carroll yöntemine göre hesaplama sonuçları	40
Çizelge 4.6. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol Cu (II) kompleksi için $1/T*1000$ 'nın $\text{Log}\{[\beta d(1-\alpha)/dT]/(1-\alpha)\}$ ile değişimi.....	40
Çizelge 4.7. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol Co (II) kompleksi için Freeman-Carroll yöntemi sonuçları ($q=6^{\circ}\text{C}/\text{dak.}$)	43
Çizelge 4.8. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol Co (II) kompleksi için $1/T*1000$ 'nın $\text{Log}\{[qd(1-\alpha)/dT] / (1-\alpha)\}$ ile değişimi.....	44

Çizelge**Sayfa**

- Çizelge 5.1. Ligand ve komplekslerinin Ozawa, Freeman-Carroll ve Coats-Redfern yöntemlerine göre bulunan kinetik parametreleri 49
- Çizelge 5.2. Ligand ve kompleksleri için hesaplanan termodinamik değerler..... 49



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'nın bozunma termogramı	9
Şekil 3.1. Schiff bazı ligandının (HL) sentez şeması	20
Şekil 3.2. Cu (II) ve Co (II) metal komplekslerinin sentez şeması	21
Şekil 4.1. Schiff bazı ligandının (HL) FT-IR spektrumu	24
Şekil 4.2. Schiff bazı ligandının (HL) UV-vis spektrumu.....	24
Şekil 4.3. Cu (II) geçiş metal kompleksinin ($[\text{CuL}]\text{H}_2\text{O}$) FT-IR spektrumu.....	25
Şekil 4.4. Cu (II) geçiş metal kompleksinin ($[\text{CuL}]\text{H}_2\text{O}$) UV-vis spektrumu.....	26
Şekil 4.5. Co (II) geçiş metal kompleksinin ($[\text{CoL}]\text{H}_2\text{O}$) FT-IR spektrumu.....	27
Şekil 4.6. Co (II) geçiş metal kompleksinin ($[\text{CoL}]\text{H}_2\text{O}$) UV-vis spektrumu.....	27
Şekil 4.7. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol ligandının (HL) TG/DTG termogramı (yeşil: TG, kırmızı: DTG, ısıtma hızı: $12^\circ\text{C}/\text{dak.}$).....	30
Şekil 4.8. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol ligandının (HL) bozunmanın en çok olduğu kısmının (357°C ile 479°C arası) değişik ısıtma hızları için $(1-\alpha)$ 'nın $1/T$ ile değişim eğrileri.....	32
Şekil 4.9. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol ligandı (HL) için (357°C ile 479°C sıcaklıklar arası) $\log q$ 'nun $1/T$ ile değişimi	32
Şekil 4.10. Çeşitli mertebeler için teorik termogravimetrik eğriler	34
Şekil 4.11. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol ligandı için $\Delta\text{Log}[q(1-\alpha)/dT]/\Delta\text{Log}(1-\alpha)$ 'nın $\Delta(1/T)*1000/\Delta\text{Log}(1-\alpha)$ ile değişimi	36
Şekil 4.12. Coats-Redfern eşitliğine göre, 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino) metil)-4-metilfenol ligandı için $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ 'nın $1/T$ ile değişimi	36

Şekil	Sayfa
Şekil 4.13. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol ligandının (HL) için $1/T \cdot 1000$ 'nın $\text{Log}\{[\beta d(1-\alpha)/dT] / (1-\alpha)\}$ ile değişimi.....	38
Şekil 4.14. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol Cu (II) kompleksi TG/DTG termogramı (mavi: TG, kırmızı: DTG, ısıtma hızı: 12°C/dak.).....	39
Şekil 4.15. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol Cu (II) kompleksi için $\Delta\text{Log}[\beta d(1-\alpha)/dT] / \Delta\text{Log}(1-\alpha)$ 'nın $\Delta(1/T) \cdot 1000 / \Delta\text{Log}(1-\alpha)$ ile değişimi	39
Şekil 4.16. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol Cu (II) kompleksi için $\text{Log}\{[\beta d(1-\alpha)/dT] / (1-\alpha)\}$ 'nın $1/T \cdot 1000$ ile değişimi.....	41
Şekil 4.17. Bakır kompleksinin 168°C-248°C sıcaklıkları arasında bozunan kısmı için Coats-Redfern grafikleri	41
Şekil 4.18. Bakır kompleksinin 318°C-406°C sıcaklıkları arasında bozunan kısmı için Coats-Redfern grafikleri	42
Şekil 4.19. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol Co (II) kompleksi TG/DTG termogramı (yeşil: TG, kırmızı: DTG, ısıtma hızı: 12°C/dak.).....	42
Şekil 4.20. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol Co (II) kompleksi için $\Delta\text{Log}[\beta d(1-\alpha)/dT] / \Delta\text{Log}(1-\alpha)$ 'nın $\Delta(1/T) \cdot 1000 / \Delta\text{Log}(1-\alpha)$ ile değişimi	43
Şekil 4.21. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol Co (II) kompleksi için $\text{Log}\{[\beta d(1-\alpha)/dT]/(1-\alpha)\}$ 'nın $1/T \cdot 1000$ ile değişimi.....	44
Şekil 4.22. Kobalt kompleksinin 514°C-586°C sıcaklıkları arasında bozunan kısmı için Coats-Redfern grafikleri.....	45

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklama

α	Bozunma kesri
W_0	Bozunan maddenin başlangıç ağırlığı
W	Bozunan maddenin herhangi bir t anındaki ağırlığı
W_f	Bozunan maddenin tepkime sonundaki ağırlığı
k	Tepkime hız sabiti
A	Frekans faktörü
R	İdeal gaz sabiti
T	Sıcaklık
ΔS	Entropi
n	Tepkime mertebesi
E	Aktivasyon enerjisi
k_B	Boltzman sabiti
h	Planck sabiti

Kısaltmalar

Açıklama

TG	Termogravimetri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Diferansiyel Termogravimetri



1. GİRİŞ

Schiff Bazları, aldehit ve ketonların uygun reaksiyon şartlarında primer aminlerle kondenzasyonu sonucu meydana gelen ve yapılarında C=N bulunan bileşiklere “Schiff bazları” denir. Schiff bazları ilk kez Hugo Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff, 1864). Bunlar ilk defa 1930’larda Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmışlardır (Pfeiffer ve ark., 1933).

Koordinasyon bileşiklerine ait tepkimelerin açıklanması ve bağ kuramı Alfred Werner (1866-1919) ile başladığı kabul edilmesine rağmen, bu bileşikler çok önceden bilinmekteydi. Bilinen ilk koordinasyon bileşiği Diesbach tarafından 18. yüzyılın başlarında sentezlenen Prusya mavisidir (Bekaroğlu, 1972). Eski çağlardan beri boyar madde olarak kullanılan koordinasyon bileşiklerine örnek olarak Prusya Mavisi, Alizarin kırmızısı verilebilir (Miessler ve Tarr, 2004). 1893’de önerilen Werner kuramına göre, başta geçiş metalleri olmak üzere, kimi metal atomları iki tür değerlik ya da bağlanma kapasitesine sahiptir. İlki, birincil değerlik, metal iyonu oluşurken atomun kaybettiği elektron sayısıdır. İkincil değerlik, ligant adı verilen diğer grupların merkezi metal iyonuna bağlanmasından sorumludur. Bugünkü anlamda kompleks terimi bir metal merkez atomuna ligantların koordinasyonu ile oluşan bileşikleridir. Metal merkez bir atom ya da bir iyon; kompleks ise bir kation, bir anyon ya da nötr bir molekül olabilir. Kompleks ya da kompleks iyon içeren bileşikler koordinasyon bileşikleridir (Petrucci ve ark., 2011).

Koordinasyon bileşikleriy diğery 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.

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 katalizleyen 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). Schiff bazı ve metal komplekslerinin tercih edilme sebepleri, ucuz olması, kolayca

sentezlenmesi, kimyasal ve termal kararlılığının oldukça yüksek olmasıdır (Karahana, 2013).

Schiff Bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım alanları, elektronik endüstrisinde, plastik sanayinde, kozmetikte, analitik kimyada, antioksidantlarda, fotoğraf kimyasalları olarak, tatlandırıcı ayraçlar, pestisitlerde, kemoterapi alanında, boyarmadde endüstrisinde, polimer üretiminde, metallerin korozyonunu önlemede kullanılır.

Termal analiz; ısı etkisiyle, maddelerin kalitatif ve kantitatif 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 veya 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 ısısal olayların ölçülmesine imkan verir. Isısal olaylar ya erime, kristallenme ve cam geçişi gibi fiziksel dönüşümlerden veya örneğin bozunma, oksitlenme, polimerleşme vb. kimyasal reaksiyonlardan ileri gelir (Aytekin, 2001). Ölçülen sıcaklık aralığı birçok hallerde örneğin belirlenmesini ve tanınmasını sağlar (Wendlandt, 1964; Doyle, 1966).

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

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.

Termal analiz metotlarından biri olan diferansiyel termal analiz (DTA) metodu, organik ve inorganik maddeler ısıtıldığında ekzotermik veya endotermik etki gösterirken bu maddelerin bozunmasında meydana gelen kütle kayıplarını ise termogravimetrik analiz (TGA) göstermektedir. Erime noktası tayini bir maddenin saflığının belirlenmesi ve karakterizasyonunda çok önemlidir.

Diferansiyel termal analiz metodu ile çok yüksek erime noktasına sahip organik veya inorganik bileşiklerin erime noktası tam olarak belirlenmektedir. İnorganik bileşiklerin yapısındaki suyun adsorbe veya koordinasyon suyu olup olmadığının belirlenmesinde TGA/DTA kesin sonuç vermektedir (Korkmaz, 2017). Çok sayıda bileşiğin termal özellikleri termogravimetri (TG) ve diferansiyel termal analiz (DTA) metotları ile incelenmiştir (Allan and Carson, 1990).

Bu araştırmada termogravimetrik analiz (TG) yöntemleri kullanılarak, 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol Schiff bazı ile ve bunun bazı geçiş metalleriyle yaptığı komplekslerin ısısal bozunma kinetiği parametreleri ve bazı termodinamik fonksiyonları tayin edilmiştir.

Tezin 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. Henüz ısısal bozunma kinetiği parametreleri (n , E , A , ΔS) bilinmeyen ve literatürde yer almamış bulunan bu komplekslerin kinetik parametrelerinin tayin edilerek literatüre kazandırılması bu bakımdan önem kazanmaktadır.



2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

2.1. Çalışılan Maddelerle İlgili Bazı Önbilgiler

Koordinasyon bileşiklerinde metal iyonu elektron veren (elektron donör) bir grup ile bağ teşkil etmiş durumdadır. Bir metal iyonu elektron çifti verebilen ligandlar ile bağ yaptığında meydana gelen bileşiğe koordinasyon bileşiği veya kompleks adı verilir.

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. Genellikle şelat oluşturan ligandlar, metali organik bir kürede tutan polifonksiyonel moleküllerdir. Bilinen ilk koordinasyon bileşiği Diesbach tarafından 18. yüzyılın başlarında sentezlenen Prusya mavisidir. Schiff bazları ile ilgili oldukça fazla araştırma yapılmıştır (Curtis, 1968). Metal-şelat teşekkülü birçok önemli biyolojik işlemlerde yer almaktadır (Barclay and Hoskins, 1965). Genellikle şelat oluşturan ligandlar, metali organik bir kürede tutan polifonksiyonel moleküllerdir.

İlk kez 1864 de Schiff tarafından primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondenzasyonundan elde edilen ve o zamandan beri Schiff bazları (imin) adı ile bilinen azometin bileşiklerinin oluşum mekanizmaları ve bu ligandların kompleks oluşturma özellikleri epeyce incelenmiştir (Schiff, 1869). Schiff bazları ile ilgili oldukça fazla araştırma yapılmıştır (Curtis, 1968). Schiff bazları ve geçiş metal komplekslerinin biyokimyasal, analitik ve antimikrobik amaçlı olarak kullanımlarının artmasından dolayı bu tür maddeler ve kompleksleri üzerindeki araştırmalar oldukça artmıştır (Maurya ve ark., 1993).

Primer amin ve aktif karbonil grubunun kondenzasyon reaksiyonundan elde edilmiş olan ligandlar azometin grubu ihtiva etmektedirler. Amin ve/veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonları ile kararlı kompleksler yapabilirler (Busch, 1967).

Salisilaldehit ve aromatik-amioasitlerden elde edilen ligantlar üzerinde oldukça fazla araştırma yapılmıştır (Heinert and Martell, 1962).

Bugün koordinasyon bileşiklerinin girmediği alan yok gibidir (Bekaroğlu, 1972). Önceki yıllarda schiff bazı kompleksleri üzerine bir çok çalışma yapılmış olup, ayrıca yapılan bu çalışmalarda ilgili kompleks bileşiklerin, genellikle endüstriyel ve biyolojik öneme sahip oldukları tespit edilmiştir (Costamagana ve Barraja, 1998). Metal-şelat teşekkülü birçok önemli biyolojik işlemlerde yer almaktadır (Barclay and Hoskins, 1965). Boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, biyolojik olayların açıklamasında, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha bir çok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta, yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir (Zigi ve Zhenhuan, 1990; Ramachandrallah ve ark., 1989; Basolo ve Johnson, 1964).

Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivitesi göstermesi özelliğinden dolayı da tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması hususunda araştırmalar devam etmektedir (Taguchi ve ark., 1998).

Schiff bazlarının ve bazı metal komplekslerinin organizmalar için önemli α -aminoasitlerin elde edilmesi sırasındaki rolü, sahip olduğu antitümör ve antimikrobiyal aktiviteleri nedeni ile çok geniş biyolojik öneme sahiptirler (Grabaric et al., 1993). Primidin esaslı Schiff bazlarının ve pirimidin türevlerinin bakteriyel, fungusit, antiviral ve herbisit gibi özellikler göstermektedir (Hayashi ve ark, 1996).

Schiff bazlarının yapılarında oksokron gruplar bulunduğu takdirde elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır (Behrens ve ark, 1996). Schiff bazları ve geçiş metallerin komplekslerinin biyokimyasal, analitik ve anti mikrobik amaçlı olarak kullanımının artmasından dolayı bu tür maddeler ve kompleksleri üzerindeki araştırmalarda artış görülmektedir (Biradar ve ark, 1971).

Porfirin halkasında çeşitli süstitüentlerin bulunması komplekslerin kararlılığını önemli ölçüde değiştirmektedir. Biyokimyasal açıdan önemi büyük olan otooksidasyon mekanizmasının aydınlatılması için, özellikle Co (II) komplekslerinin molekül halindeki oksijenle değişimi önemli ölçüde incelenmiştir.

N-Alkil veya arilsalisilaldimin olarak bilinen, alkil ve aril aminler ile salisilaldehidin kondenzasyonundan elde edilen Schiff bazların yapısı, pridoksal ve B6 vitaminlerinin eldesi için model olarak kullanılabilir. (Tümer, 1996).

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 katalizleyen 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).

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 and Buchanan, 1981). Çoğu zaman metal/ligand karakterizasyonu sınırlı sayıda teknikler (elementel analiz, UV-vis ve FT-IR enstrümental analiz metotları gibi) ile yapıyordu. Son zamanlarda bu tür özelliklere sahip olan ligand ve komplekslerin elektrokimyasal özellikleri konusundaki araştırmalara hız verilmiştir (Lynch and Hendrickson, 1984).

K. Ramesh ve arkadaşları tarafında *N*-(2-hidroksi fenil) salisilaldimin ve sübstitüe türevleri sentezlenerek non-oxo vanadyum (IV)'ün *bis*-şelat kompleksleri elde edilmiştir (Lal, Ramesh et al., 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 et al., 1985). Rao, T.V.R.K. tarafından, *o*-amino fenol ve salisilaldehitin çeşitli türevlerinden Schiff bazları sentezlenerek, Ca⁺² ve Mg⁺² iyonlarının karışık kompleksleri elde edilmiştir (Rao ve Yadav, 1992).

2.2. Termogravimetri (TG)

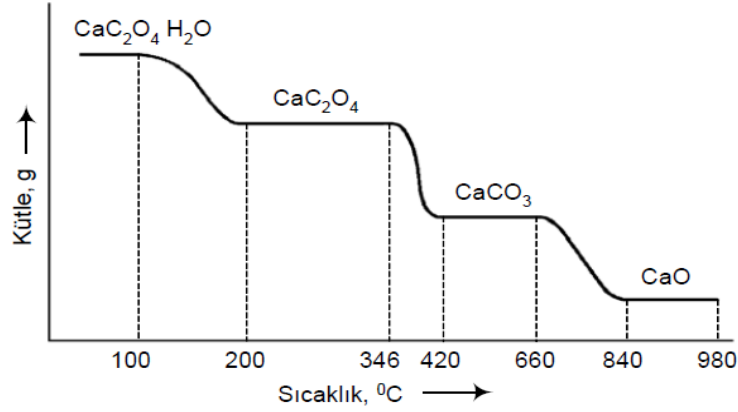
Termogravimetri, herhangi bir maddenin kontrollü bir sıcaklık programına (genellikle lineer ısıtma hızında) tabi tutulurken, sıcaklığın fonksiyonu veya zamanın fonksiyonu olarak ağırlığının ölçülmesine dayanan bir tekniktir. Isıtma işlemi sabit sıcaklıkta (izotermal) yapılabildiği gibi, sıcaklık zamanla lineer olarak değiştirilerek de (izotermal olmayan) yapılabilir.

Genellikle termogravimetri, maddenin bazı fiziksel parametrelerini sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçer. Fiziksel parametreler sıcaklığın dinamik bir fonksiyonu olduğundan, genellikle bütün fizikokimyasal özellikler verilen bazı sıcaklıklarda ölçülürler; eğer ölçülen özelliklerde anlamlı bir değişiklik söz konusuysa, ancak kimyasal sistemi önemli ölçüde ilgilendiren yararlı bilgiler elde edilir.

Termogravimetri tekniğinde, örnek ısıtılarak bir termobalans yardımıyla ağırlığındaki değişim ölçülür; bu değişim sıcaklığa karşı kaydedilerek, “ağırlık kaybı eğrileri” veya “termogram” denilen grafikler elde edilir. Ağırlık kaybı eğrileri; ağırlık ordinatta (ordinat boyunca ağırlığı azalırken), sıcaklık (T) veya zaman (t) apsiste (soldan sağa artarak) olmak üzere kaydedilir. Bunlar tek bir ısıtma hızında kaydedilebildikleri gibi, birden fazla ısıtma hızında da kaydetmek mümkündür. Ağırlık kaybı eğrilerinin geometrik şekillerinden yararlanılarak incelenen madde hakkında bir çok bilgi elde edilebilir. Bozunan maddenin, ara ve son ürünlerinin termal stabilitesi ve bozunma kompozisyonunda bazı fizikokimyasal verilerin elde edilmesi mümkündür.

Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır (Blaine ve ark., 1998).

Termogravimetri başlıca; kurutma işlemleri, bozunma reaksiyonları, azot gibi inert atmosferlerde piroliz veya oksijen/hava içinde oksidatif enerji kaybıyla ilgili ve stokiometrik olarak meydana gelen bozulmaların içeriklerinin tayini gibi yerlerde kullanılır. Örnek olarak $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tipindeki bir bileşiğin bozunma termogramı Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. CaC₂O₄.H₂O'nun bozunma termogramı.

Şekil 2.1'de saf CaC₂O₄.H₂O'nun, 5.0 C/dak. hızla ısıtılması sonucunda elde edilen termogram verilmiştir. Yatay bölgeler, üzerlerinde belirtilen kalsiyum bileşiklerinin kararlı olduğu sıcaklık aralıklarını gösterir. Görüldüğü gibi, bir maddenin gravimetrik tayininde tartılan saf ağırlığın maddenin hangi yapısı olduğunun tanımlanması termogravimetrik yöntemle saptanabilir.

Eğrideki bu değişik basamaklardan yararlanarak orijinal madde, ara ve son ürünler analiz edilebilir. Burada maddenin bozunma yüzdesi veya bozunma kesri bulunabilir. Bozunma kesri "Eş.2.1"de verilir (Flynn, 1966; Yürekli, 1982):

$$\alpha = \frac{(w_0 - w)}{(w_0 - w_f)} \quad (2.1)$$

Burada α , bozunma kesri (dönüşüm kesri, reaksiyon ilerleme derecesi, reaksiyon kapsamı); w_0 , bozunan maddenin başlangıç ağırlığı; w , bozunan maddenin herhangi bir t anındaki ağırlığı; w_f , Bozunan maddenin reaksiyon sonundaki ağırlığıdır. Eğer bozunma ürünlerinin hepsi gaz ise hiçbir katı ürün bırakmadan bozunan madde için $w_f=0$ olacağından bozunma kesri

$$\alpha = 1 - \frac{w}{w_0} \quad (2.2)$$

şeklinde verilir. Buna göre kalan (bozunmadan kalan) kesir

$$(1-\alpha) = \frac{w}{w_0} \quad (2.3)$$

şeklinde gösterilebilir.

Bozunma kesri (α) yukarıda olduğu gibi ağırlıklardan giderek hesaplanmaz. Uygulamada termobalans boş iken %0, dolu iken %100 kalibrasyonu yapılarak ordinattan doğrudan doğruya okunur.

2.3. TG ve Bozunma Kinetiği

Katıların termal bozunmaları çok komplike (karmaşık) sistemlerdir; bir kimyasal bileşiğin bozunması ve yenilerinin oluşması, giriş kristal enerjisinin bozunması yeni kristal enerjilerinin oluşması ve bunların büyümesi gaz ürünlerinin adsorbsiyon ve desorbsiyonları, gazların diffüzyonu, ısı aktarımı ve diğer bir çok temel sistemi içermektedir. Aynı zamanda işlemin başından sonuna kadar bir çok işlevsel etki (ısıtma hızı, fırın atmosferi, ısı geçirgenliği, örnek ve örnek kabı, atmosferin dinamik veya statik karakterleri, örneğin fiziksel durumu, parça boyutu, örnek ağırlığı, bileşimi vb.) altında kalan böylesi bir sistemi genel bir eşitlikle göstermek gerçekten çok güçtür. Bununla birlikte termal bozunma uygulamalarında iki temel yol izlenir. İlki bilhassa izotermal koşullarda kinetik eşitliklerin bulunmasında kullanılan sistemin teorik bir modelinden başlar, ikincisi homojen reaksiyonların bilinen kinetiğinden yararlanır. Dinamik sıcaklık koşulları altında kaydedilen TG eğrilerinden kinetik parametrelerin bulunmasında kullanılan bütün metotlar homojen reaksiyonların bilinen kinetiğinde yer alan ilişkilere bağlıdır. 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.

Bu nedenle termogravimetrik yöntemler büyük ölçüde bozunma ve yükseltgenme reaksiyonları, buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi fiziksel işlemlerle sınırlandırılır.

Termal bozunmanın kinetik eşitliğini elde etmek için çeşitli doğruluğu az çok kanıtlanmış hipotezlerden yararlanır (Zsako, 1973). Reaksiyon hızı çoğunlukla, bozunma kesrinin bir türevi olarak verilir. Bozunma kesri cinsinden, reaksiyon hızının sadece dönüşümün ve sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu ve komplekslerin bozunmasının homojen bir reaksiyon olduğu varsayımı ile reaksiyon hızı;

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilir. Burada α , bozunma kesri; $k(T)$, sıcaklığa bağlı reaksiyon hız sabiti; t , zamandır.

Eğer dönüşüm fonksiyonu $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ ile gösterilir ve $k(T) = A e^{-E/RT}$ Arrhenius ifadesi olarak alınırsa bu hipotezlerden şöyle bir basit ilişki çıkarılır.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E/RT} (1-\alpha)^n \quad (2.5)$$

Burada $f(\alpha)$, reaksiyon mekanizmasına bağlı bir fonksiyon; A , frekans faktörü; T , mutlak sıcaklık; n , reaksiyon mertebesi; E , aktivasyon enerjisi ve R , gaz sabitidir.

Fakat pratikte genellikle lineer sabit bir ısıtma hızı (β) kullanılır. Yani bozunan bir maddenin başlangıç sıcaklığı T_0 olmak üzere sabit bir ısıtma programı uygulandığından maddenin belli bir süre sonraki sıcaklığı

$$T = T_0 + \beta t \quad (2.6)$$

olup bunun diferansiyelinin alınıp yeniden düzenlenmesi ile

$$dT = \beta \cdot dt \quad \text{veya} \quad dt = dT/\beta \quad (2.7)$$

eşitliği elde edilir. “Eş.2.7”, “Eş.2.5”de yerine konular ve düzenlenirse;

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} dt \quad (2.8)$$

ifadesi bulunur. “Eş.2.8”in sol tarafı sadece bozunma kesrine bağlı olduğundan integrali kolaylıkla alınır. Sağ tarafı ise eksponansiyel bir ifade içerdiğinden analitik olarak bu integrali almak çok zordur Ancak değişken değiştirip $x = -E/RT$ ve $dx = E/RT^2 dT$ olmak üzere integre edilirse;

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT = \frac{AE}{\beta R} \left\{ -\frac{e^x}{x} + \int_{-\infty}^x \frac{e^x}{x} dx \right\} \quad (2.9)$$

eşitliği elde edilir. T_0 , alt limit için, ihmal edilebilir derecede küçük olduğu, var sayılır.

“Eş.2.9”da parantez içindeki ifade $\left\{ -\frac{e^x}{x} + \int_{-\infty}^x \frac{e^x}{x} dx \right\} = p(x)$ ile gösterilirse, “Eş.2.9”

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (2.10)$$

şeklinde gösterilebilir (Flynn, 1966). Bu durumda “Eş.2.10”un sol tarafının integrali alınarak

$$\left. \begin{aligned} \frac{(1-\alpha)^{1-n}-1}{1-n} &= \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (n \neq 1) \\ \ln(1-\alpha) &= \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (n = 1) \end{aligned} \right\} \quad (2.11)$$

halini alır. $P(x)$ fonksiyonu eksponansiyel bir integral ifade içerdiğinden bunun yaklaşık değerinin hesabı için birçok seri açılım ve yarı amprik formül geliştirilmiştir. Bunların bazıları aşağıda verilmiştir:

a) J. Zsako Formülü (Zsako, 1980):

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{(x-d)(x+12)}, \quad x > 1.6, \text{ burada } d = \frac{16}{(x^2-4x+84)} \quad (2.12)$$

b) Doyle Yaklaşırması (Yürekli, 1982):

$$\log p(x) = -2.315 + 0.457x , \quad (-20 \geq x \geq -60) \quad (2.13)$$

c) Asimptotik Açılım (Flynn, 1966):

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x^2} \left(1 + \frac{2!}{x} + \frac{3!}{x^2} + \frac{4!}{x^3} + \dots \right), \quad (x \leq -10, \text{ terim sayısı } \leq |x|) \quad (2.14)$$

d) Schlömilch Eşitliği (Flynn, 1966): ($y = -x \geq 15$)

$$p(y) = \frac{e^{-y}}{y(y+1)} \left(1 - \frac{1}{y+2} + \frac{2}{(y+2)(y+3)} - \frac{4}{(y+2)\dots(y+4)} + \frac{14}{(y+2)\dots(y+5)} - \dots \right) \quad (2.15)$$

Eşitlik (2.8), bozunma kesrini sıcaklığa bağlayan bir fonksiyondur $\alpha = f(T)$. Zaten TG eğrileri de bozunmanın sıcaklığa karşı çizilmiş grafikleridir. Böylece termogravimetrik bir eğrinin şekli, incelenen reaksiyonun kinetik parametrelerinin bir fonksiyonu olup, ağırlık değişmesiyle meydana gelen çeşitli fonksiyonlara ilişkin kinetik parametrelerin tayininde kullanılabilir. Bu yüzden “Eş.2.8”den yararlanarak bir çok matematiksel yöntem geliştirilmiştir. Bunlar birçok araştırmacı tarafından çeşitli kategorilerde sınıflandırılmıştır. Örneğin J. Zsako a) Tek-termogravimetrik eğriye ve b) Çok-Termogravimetrik eğrilere dayanan yöntemler, Sestak (Sestak, 1967) a) İntegral b) diferansiyel c) Yaklaşık yöntemler diye sınıflandırırken; en yaygın uygulama alanı bulan sınıflandırma Flynn ve Wall (Flynn, 1966) tarafından önerilen aşağıdaki sınıflandırmadır: a) İntegral yöntemler, b) Diferansiyel yöntemler, c) Fark-diferansiyel yöntemler d) Başlangıç hızlarına uygulanan yöntemler e) Lineer olmayan ısıtma hızı yöntemleri.

Bu çalışmamızda integral yöntemlerinden Ozawa ve Coats ve Redfern yöntemi ile fark-diferansiyel yöntemlerinden Freeman-Carroll (Freeman ve Carroll, 1958) yöntemleri kullanılmıştır. Bu yüzden, sadece bu yöntemlerden bahsedilmiştir.

2.3.1. İntegral yöntemler

İntegral yöntemler, doğrudan doğruya sıcaklığa karşı ağırlık kaybı verilerini değerlendirirler ve “Eş.2.10”daki P(x) fonksiyonunun yaklaşık integralinin alınmasını gerektirirler.

Coats ve Redfern, “Eş.2.8”i bir asimtotik bir seri ile genişletilerek, $(2RT/E) \ll 1$ varsayımı ile yüksek dereceli terimler ihmal ederek,

$$\left. \begin{array}{l} \log \left[\frac{(1-\alpha)^{1-n}-1}{T^2(1-n)} \right], \quad (n \neq 1) \\ \log \left[\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right], \quad (n = 1) \end{array} \right\} \cong \log \frac{AR}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{2.303RT} \quad (2.16)$$

eşitliği türetiler (Coats A.W. ve Redfern J.P., 1964). Burada $\log \left[\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$ ’nin $1/T$ ’ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden E bulunur.

Ancak Flynn ve Wall, Doyle yaklaşımını kullanarak; “Eş.2.10”u aşağıdaki şekilde geliştirirler:

$$\log g(\alpha) = \log \frac{AE}{R} - \log \beta - 2.315 - 0.457 \frac{E}{RT} \quad (2.17)$$

“Eş.2.17”ye göre $\log \beta$ ile $1/T$ arasında çizilen grafik bir doğru olup buradan

$$\frac{d \log q}{d(1/T)} = 0.457 \frac{E}{R} \quad \text{veya} \quad E = -18.193 \frac{d \log q}{d(1/T)} \quad (2.18)$$

$(1-\alpha) = St$, $R = 8.314 \text{ J/K mol}$, $\frac{d \log q}{d(1/T)} = m = \text{eğim}$ elde edilir.

İntegral yöntemler içinde dikkate değer önemli yöntemlerden biri Ozawa (Ozawa, 1965) yöntemidir. Ozawa yönteminde, değişik ısıtma hızlarına dayanan termogravimetrik eğriler aynı eksen sistemi üzerine kaydedilir. Termogravimetrik eğrinin temel fonksiyonu diyebileceğimiz “Eş.2.10”un sol tarafı ısıtma hızlarına bağlı olmadığından, verilen her α bozunma kesri için $g(\alpha)$ fonksiyonu, her ısıtma hızında (β)

aynı değeri alacaktır. Bu yüzden “Eş.2.10”un sağ tarafının değişik ısıtma hızlarında alacağı değerler de eşit olacağından;

$$\frac{AE}{\beta_1 R} p\left(\frac{E}{RT_1}\right) = \frac{AE}{\beta_2 R} p\left(\frac{E}{RT_2}\right) = \dots = \frac{AE}{\beta_1 R} p\left(\frac{E}{RT_1}\right) \quad (2.19)$$

ifadesi yazılır. Burada T_i , değişik β_i ısıtma hızları ile elde edilen termogramlarda aynı α değerlerine karşı gelen salt sıcaklıklardır. “Eş.2.19”un logaritması alınıp Doyle yaklaşımı ($\log p(E/RT) = -2.315 + 0.457 E/RT$) kullanılarak

$$-\log \beta_1 - 0.457 \frac{E}{RT_1} = -\log \beta_2 - 0.457 \frac{E}{RT_2} = \dots = -\log \beta - 0.457 \frac{E}{RT_i} \quad (2.20)$$

elde edilir. Bu “Eş.2.20”, genel olarak,

$$\log \beta = -0.457 \frac{E}{RT} \quad (2.21)$$

şeklinde yazılabilir ve grafik hesaplamalar için kullanılabilir. Buna göre Log β 'nin $1/T$ ile değişim grafiği bir doğru olup eğiminden E bulunur (eğim m ile gösterilirse, $m = -0.457E/R$, $R = 8.314J/Kmol$, $E = -18.193m$).

“Eş.2.10”un her iki tarafının logaritması alınır ve Doyle yaklaşımı kullanılırsa;

$$\begin{aligned} \log g(\alpha) &= \log \left[\frac{AE}{\beta R} p(x) \right] = \log \left[\frac{E}{\beta R} p(x) \right] + \log A \text{ veya} \\ \log g(\alpha) &= \log \left(\frac{E}{\beta R} \right) - 2.315 + 0.457 \left(\frac{E}{RT} \right) + \log A \end{aligned} \quad (2.22)$$

eşitliği elde edilir.

n 'yi tayin etmek için, “Eş.2.21”den bulunan ortalama E değeri kullanılarak bulunan $(1-\alpha)$ değerlerine karşılık, Doyle yaklaşımından da yararlanarak $\log[(E/\beta R)p(x)]$ değerleri bulundu (Çizelge 4.3). Bu çizelgeden $(1-\alpha)$ ile $\log[(E/\beta R)p(x)]$ arasında bir eğri çizildi. Bu eğri, çeşitli n değerleri için $(1-\alpha)$ ile \log

$g(\alpha)$, yani $\log [AE/\beta R_p(E/RT)]$ arasında kuramsal olarak elde edilen standart eğrilerle (Şekil 4.5) karşılaştırılarak n bulundu.

A'yı bulmak için kendisine uyan standart eğri ile çakışımaya kadar yapılan paralel kaydırmanın büyüklüğü ise doğrudan doğruya $\log A$ değerini verir.

2.3.2. Fark–Diferansiyel yöntemler

Fark diferansiyel yöntemlerden en çok kullanılan Freeman–Carroll (Freeman ve Carroll, 1958) ve bundan geliştirilen yöntemlerdir. Bu yöntem tek bir ısıtma hızı için geliştirilmiştir. Bunlar tetmogravimetrik verilerin kinetik analizinde çok yaygın olarak kullanılıp hem inorganik hem de polimer basit bozunmaları yanında çok daha karmaşık bozunmalarda da kullanılmaktadırlar.

Freeman–Carroll yöntemi “Eş.2.5”den çıkararak;

$$Ae^{-E/RT} = \frac{d\alpha/dt}{(1-\alpha)^n} \Rightarrow \ln A - \frac{E}{RT} = \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) - n \ln(1-\alpha) \quad (2.23)$$

eşitliği ve “Eş.2.21”in da/dt , $(1-\alpha)$ ve T 'ye göre diferansiyeli alınarak

$$\frac{EdT}{RT^2} = d \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) - n d \ln(1-\alpha) \quad (2.24)$$

eşitliği ve bunun da integralinin alınmasıyla

$$-\frac{E}{R} \left| \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \right| = \Delta \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) - n \Delta \ln(1-\alpha) \quad (2.25)$$

eşitliği elde edilir. “Eş.2.23”ün her iki tarafını $d \ln(1-\alpha)$ ve “Eş.2.24”ün her iki tarafını $\Delta \ln(1-\alpha)$ 'ye bölerek;

$$\frac{EdT}{RT^2 d \ln(1-\alpha)} = \frac{d \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{d \ln(1-\alpha)} - n \quad (2.26)$$

ve

$$\frac{-\frac{E}{R} \left| \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \right|}{\Delta \ln(1-\alpha)} = \frac{\Delta \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{\Delta \ln(1-\alpha)} - n \quad (2.27)$$

eşitlikleri elde edilir.

Bu eşitliklerden;

$$\frac{dT}{d \ln(1-\alpha)} \text{ 'nin } \frac{d \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{d \ln(1-\alpha)} \text{ 'ye karşı;}$$

veya

$$\frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \ln(1-\alpha)} \text{ 'nin } \frac{\Delta \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{\Delta \ln(1-\alpha)} \text{ 'ye karşı;}$$

çizilen grafikleri doğru olup bu doğruların eğimlerinden E ve ordinatı kestiği noktalardan n bulunur.

Aktivasyon entropinin (ΔS) ve frekans faktörünün (A) bulunması için birinci mertebe hız yasasının $(d\alpha)/dt=k(1-\alpha)$ şekli ve Arrhenius eşitliği olan $k=A \cdot e^{-E^*/RT}$ ifadesi de bu denklemde yerine koyularak gerekli düzenlemeler yapıldıktan sonra logaritması alındığında $\log[(d\alpha/dt)/(1-\alpha)] = -\frac{E^*}{2.303RT} + \log A$ eşitliği elde edilir. Bu eşitliğin sol tarafı yani, $\log[(d\alpha/dt)/(1-\alpha)]$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiği bir doğrudur. Bu doğrunun eğiminden E^* aktivasyon enerjisi hesaplandı ve bu doğrunun kaymasından frekans faktörü (A) bulundu. Bu A değerlerinden yararlanarak her bir madde için aktivasyon entropisi (ΔS) "Eş.2.28"den hesaplandı.

$$A = \frac{k_B T}{h} \exp(\Delta S/R) \Rightarrow \Delta S = R \ln \frac{Ah}{k_B T} \quad (2.28)$$

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

E ve A hesaplandıktan sonra, bazı termodinamik parametreler aşağıdaki ifadelerle kolaylıkla belirlenebilir. Termodinamiğin birinci yasasına göre reaksiyonun entalpisi,

$$\Delta H = E - R\Delta T \quad (2.29)$$

eşitliği ile ve Gibbs serbet enerjisi,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.30)$$

eşitliği ile hesaplanabilir (Abdel-Kader ve ark., 2016).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Madde İsmi	Üretici Firma
CHCl ₃ (Kloroform)	Merck
Metanol	Aldrich
4-klor-2-aminobenzentiyoil	Aldrich
2,6-diformil-4-metilfenol	Aldrich
Etanol	Teknik
CuCl ₂ ·H ₂ O	Aldrich
CoSO ₄ ·7H ₂ O	Aldrich

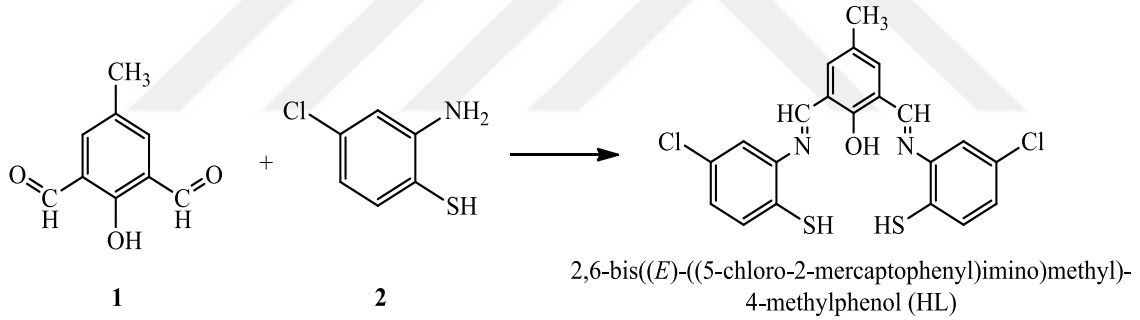
3.2. Kullanılan Aletler

- Erime noktası tayin cihazı (Stuart SMP3)
- Millipore marka vakum pompası
- Etüv (0-200⁰C)
- Magnetik karıştırıcı ve ısıtıcılar
- TG, DTG ve DTA Van YYÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarları'nda yapılmıştır (SII Exstar TG/DTA 6300).
- Elementel analiz ölçümleri Van YYÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarları'nda yapılmıştır (Leco CHNS Model 932 Automatic Elemental Analyzer).
- FT-IR spektrumları Van YYÜ Fen Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarları'nda alınmıştır (Bio-Rad-Win-IR Spectrophotometer).
- UV-vis spektrumları Van YYÜ Fen Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarları'nda alınmıştır (Shimadzu 1601 PC Spectrophotometer).

3.3. Deneysel Çalışmalar

3.3.1. Ligand (HL) sentezi

2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol ligandının (HL) sentezi için 100 mL balona 82 mg (0.5 mmol) 2,6-diformil-4-metilfenol (**1**) alınarak üzerine 50-60 mL etanol ilave edilerek tamamen çözünmesi sağlandı. Çözünme gerçekleştikten sonra yine etanol içerisinde çözünmüş olan 157.5 mg (1 mmol) 4-kloro-2-aminobenzeniyol (**2**) yavaş yavaş damlalıklarla tepkime balonuna ilave edildi. Çözücünün kaynama sıcaklığında bir süre reflaks edilen karışımda önce renk değişimi ve sonrasında da çökme gözlemlendi. Çökme gözlemlendikten sonra bir süre daha reflaks edilen karışım hızlıca süzüldü ve katı kısım sırasıyla sıcak etanol ve saf su ile yıkandıktan sonra vakum etüvde düşük sıcaklıkta kurutuldu (Şekil 3.1).

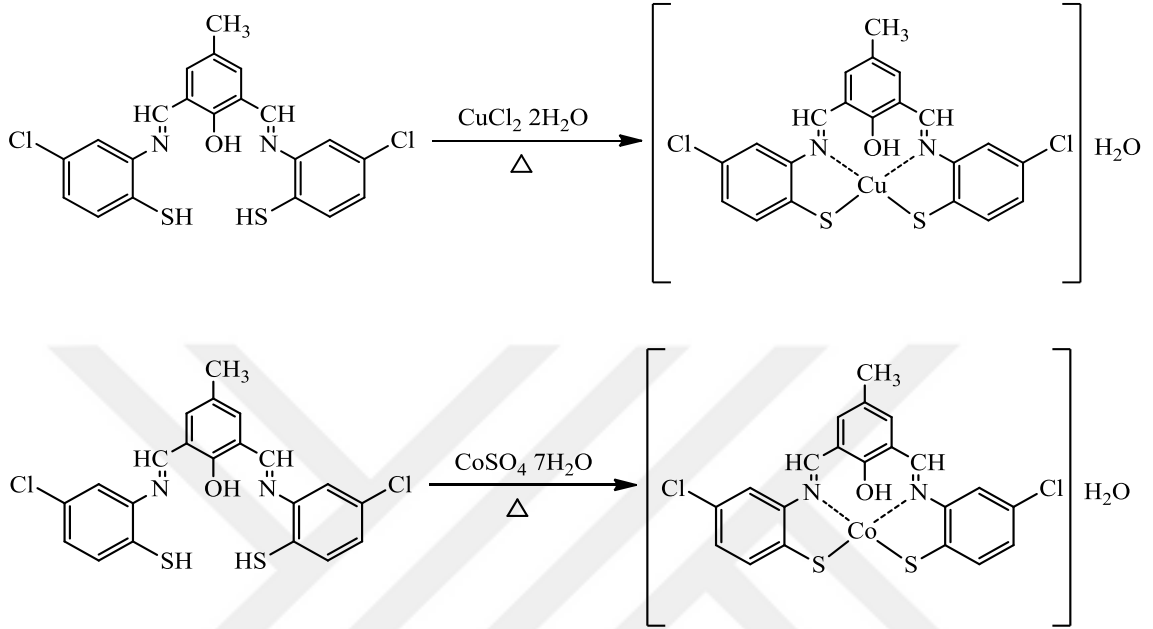


Şekil 3.1. Schiff bazı ligandının (HL) sentez şeması.

3.3.2. Metal komplekslerinin sentezi

Ligandın geçiş metal kompleksleri hazırlanırken metal/ligand [M/L] molar oranı 1:1 olacak şekilde hazırlandı. 100 mL'lik bir erlene 100 mg ligand (HL) alınarak 25-30 mL kloroform veya kloroform/metanol karışımında iyice çözüldükten sonra üzerine yine 15-20 mL metanol içerisinde çözünmüş geçiş metal tuzu ($\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi damla damla ilave edildi ve yaklaşık 45 dakika çözücünün kaynama sıcaklığında kaynatıldı. Bu süre sonunda oluşan çökelek sıcak olarak süzüldü

ve sıcak çözücülerle (metanol ve su) birkaç kez yıkandıktan sonra vakum altında düşük sıcaklıkta kurutuldu (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Cu (II) ve Co (II) metal komplekslerinin sentez şeması.



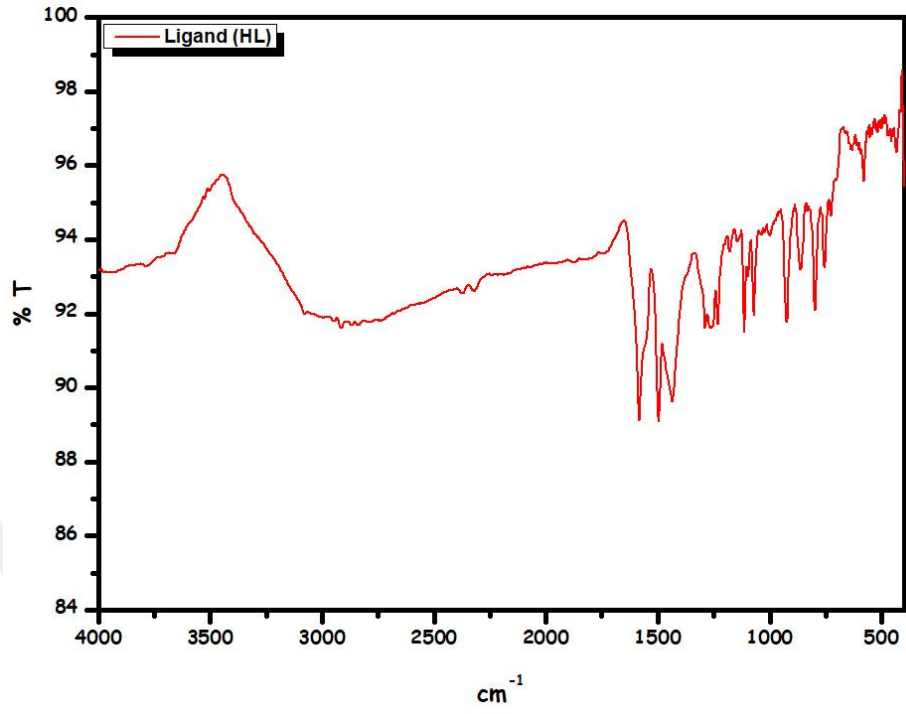
4. BULGULAR

Sentezlenen ligand ve geçiş metal komplekslerinin önerilen yapılarla uyumlu olduğu görülmüştür. Elementel analiz sonuçlarıyla da doğrulandığı üzere Cu (II) ve Co (II) komplekslerinin 1:1 metal:ligand stokiyometrisinde ve ML genel formülüne uygun bir yapıya sahip olduğu tahmin edilmiştir. Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin oda sıcaklığında kararlı oldukları ve uzun bir süre bu kararlılıklarını korudukları gözlenmiştir. Ligandın temel organik çözücülerde çözüldüğu görülürken geçiş metal komplekslerinin sadece DMF ve DMSO gibi yüksek polariteye sahip çözücülerde iyi çözüldüğu görülmüştür.

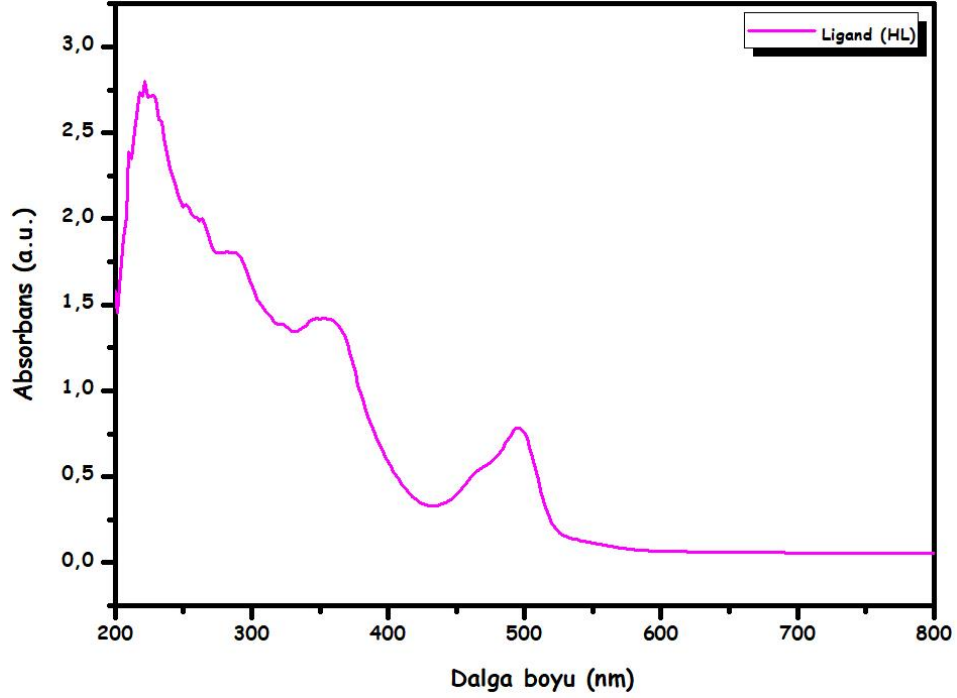
4.1. Ligand ve Geçiş Metal Komplekslerine İlişkin Analitik ve Spektral Veriler

4.1.1. Ligand (HL)

Sarı renkli ürün, verim %81, E.N. 252 °C. Kapalı formül: $C_{21}H_{16}Cl_2N_2OS_2$ (447.40 g/mol), elementel bileşim, teorik: C, 56.38; H, 3.60; N, 6.26; S, 14.33. Deneysel: C, 56.56; H, 3.64; N, 6.41; S, 14.54 %. Seçilmiş FT-IR verileri (KBr, cm^{-1}): 3441 $\nu(OH)$, 3087 $\nu(C-H_{aromatik})$, 2567 $\nu(Ar-S-H)$, 1579 $\nu(CH=N_{azometin})$, 1496 $\nu(N=N)$, 1256 $\nu(C-O_{fenolik})$, 752 $\nu(C-Cl)$, 575 $\nu(Ar-C-S)$. UV-Vis (λ_{max} , nm): 496, 463, 358, 289, 264, 223 (Şekil 4.2).



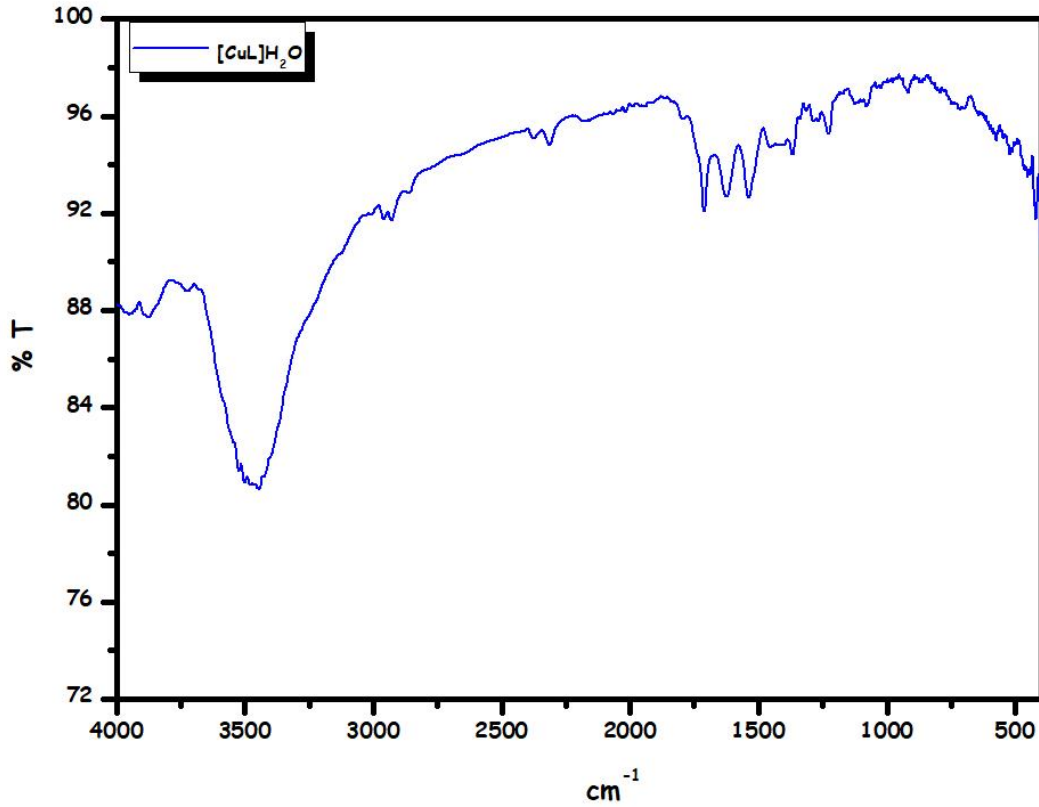
Şekil 4.1. Schiff bazı ligandının (HL) FT-IR spektrumu.



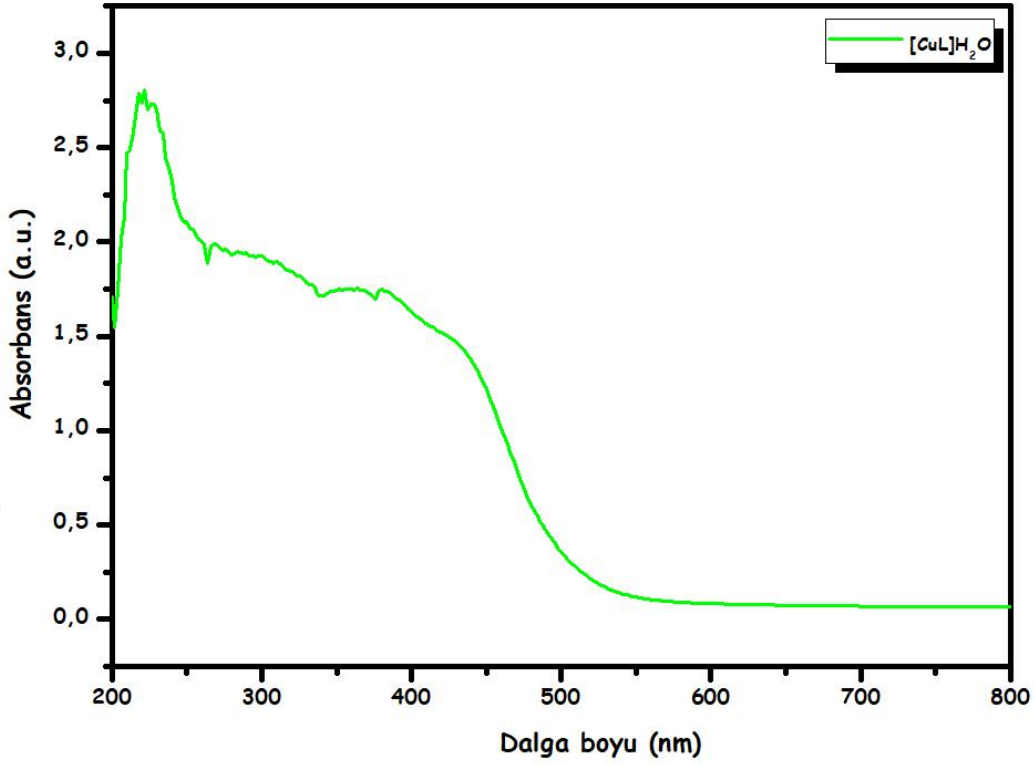
Şekil 4.2. Schiff bazı ligandının (HL) UV-vis spektrumu.

4.1.2. [CuL]•H₂O

Koyu sarı renkli ürün, verim %66; E.N.: 214 °C. Kapalı formül: C₂₁H₁₆Cl₂CuN₂O₂S₂ (526.95 g/mol), elementel bileşim, teorik: C, 47.87; H, 3.06; N, 5.32; S, 12.17. Deneysel: C, 47.76; H, 3.21; N, 5.54; S, 12.69 %. Seçilmiş FT-IR verileri (KBr, cm⁻¹): 3441 ν(OH/H₂O), 3035 ν(C-H_{aromatik}), 2655 ν(Ar-S-H), 1532 ν(CH=N_{azometin}), 1444 ν(C=C), 1220 ν(C-O_{fenolik}), 747 ν(C-Cl), 570 ν(C-S). UV-Vis (λ_{max}, nm): 427, 382, 353, 312, 269, 223. Λ_o (S cm² mol⁻¹): 5.89 (Şekil 4.4).



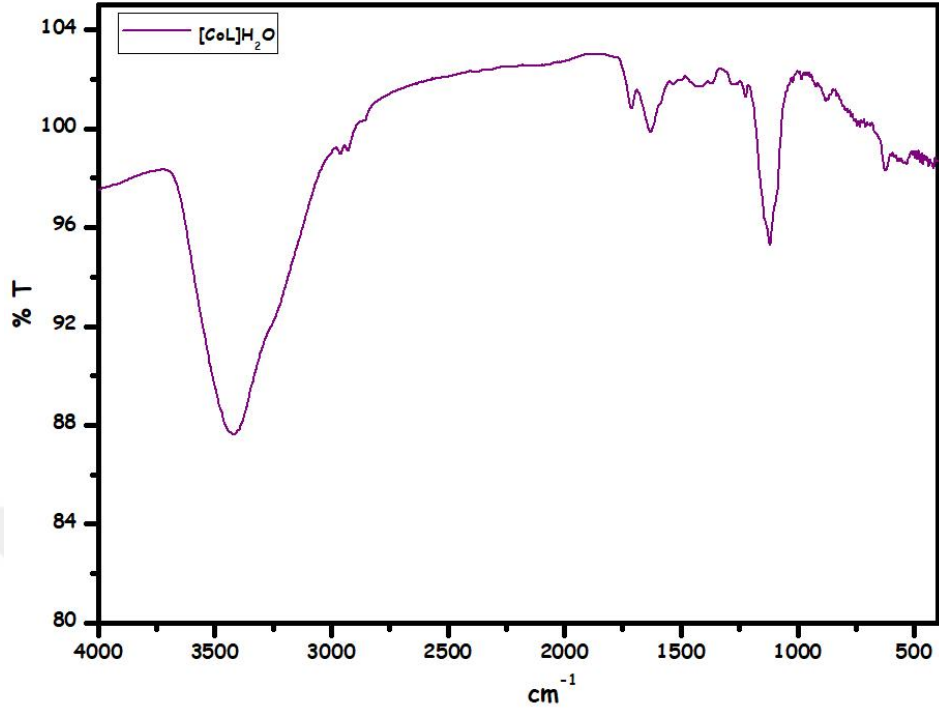
Şekil 4.3. Cu (II) geçiş metal kompleksinin ([CuL]H₂O) FT-IR spektrumu.



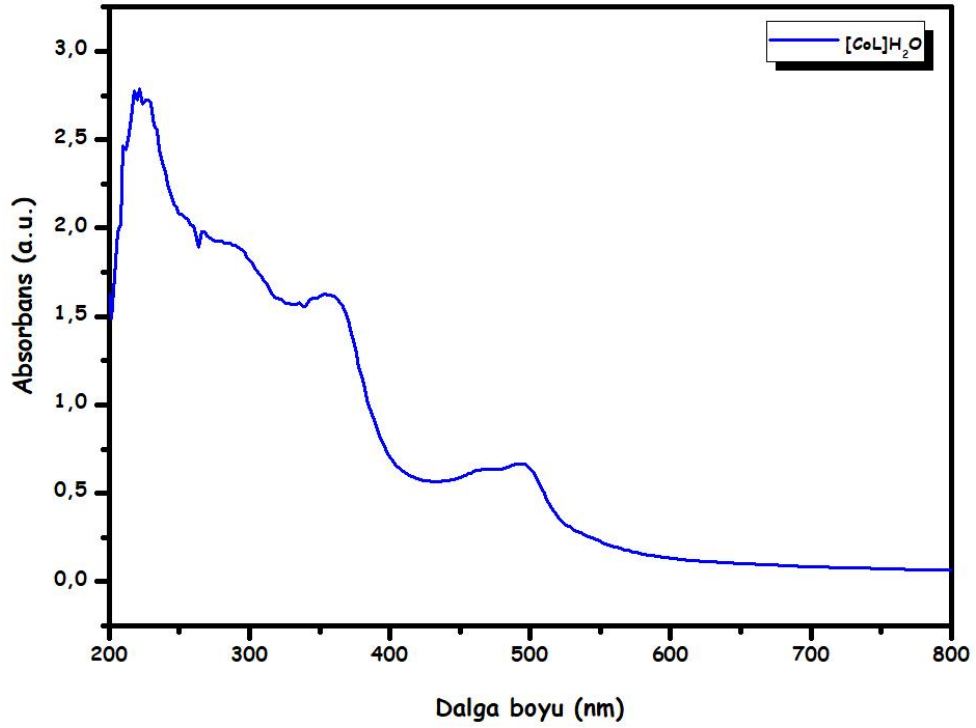
Şekil 4.4. Cu (II) geçiş metal kompleksinin ([CuL]H₂O) UV-vis spektrumu.

4.1.3. [CoL]•H₂O

Koyu sarı renkli ürün, verim %66; E.N.: 214 °C. Kapalı formül: C₂₁H₁₆Cl₂CoN₂O₂S₂ (522.33 g/mol), elementel bileşim, teorik: C, 48.29; H, 3.09; N, 5.36; S, 12.28. Deneysel: C, 47.96; H, 3.11; N, 5.44; S, 12.19 %. Seçilmiş FT-IR verileri (KBr, cm⁻¹): 3420 ν(OH/H₂O), 2962 ν(C-H_{aromatik}), 2843 ν(Ar-S-H), 1532 ν(CH=N_{azometin}), 1428 ν(C=C), 1225 ν(C-O_{fenolik}), 742 ν(C-Cl), 534 ν(C-S). UV-Vis (λ_{max}, nm): 497, 460, 357, 293, 255, 222. Λ_o (S cm² mol⁻¹): 7.29 (Şekil 4.6).



Şekil 4.5. Co (II) geçiş metal kompleksinin ([CoL]H₂O) FT-IR spektrumu.



Şekil 4.6. Co (II) geçiş metal kompleksinin ([CoL]H₂O) UV-vis spektrumu.

4.2. Molar İletkenlik

Cu (II) ve Co (II) metal komplekslerinin 10^{-3} M DMF ortamında hazırlanmış çözeltilerinin molar iletkenlik ölçümleri yapılmış ve ölçüm sonuçları sırasıyla 5.89 ve $7.29 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ölçülen bu düşük iletkenlik değerleri, sentezlenen kompleks moleküllerin elektrolitik iletkenlik göstermedikleri sonucunu ortaya koymuştur. Dolayısıyla kompleks moleküllerde koordinasyon küresi dışında metal tuzundan gelebilecek herhangi bir anyonun bulunmadığı ve komplekslerin nötr yapıda olduğu sonucuna ulaşılmaktadır (Geary, 1971).

4.3. Fourier Dönüşümlü İnfrared (FT-IR) Spektroskopisi

Sentezlenen Schiff bazı ligandının merkez metal iyonuna hangi donör atom veya atomlar üzerinden koordine olduğunu belirlemek amacıyla ligand ve geçiş metal komplekslerinin FT-IR spektrumları karşılaştırılmıştır. Ligandın spektrumunda 1579 cm^{-1} 'de gözlenen keskin band azometin ($-\text{CH}=\text{N}-$) grubundan kaynaklanmaktadır. Bu band Cu (II) ve Co (II) metal komplekslerinde daha düşük dalga sayısında (1532 cm^{-1}) tespit edilmiş ve bu durum ligandın metal iyonuna azometin azotu üzerinden koordine olduğunu göstermiştir. Azo-azometin ligandının IR spektrumunda yaklaşık 3433 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan pikin fenolik gruba ait olduğu anlaşılmaktadır. Metal kompleksleri için $3441-3420 \text{ cm}^{-1}$ aralığında yayvan pikler görülmüş ve bu piklerin de fenolik grup veya kompleks moleküllerin yapısındaki kristal sularından kaynaklandığı tahmin edilmiştir. Kompleks moleküllerin yapısındaki kristal suları elementel ve termal analiz verileri ile de doğrulanmıştır (Nakamoto, 2008; Gülcan ve Sönmez, 2011).

Ligandın aromatik halkaya bağlı tiyol gruplarına (Ar-SH) ait 2567 ve 575 cm^{-1} 'deki sinyaller kompleks oluşumu esnasında Cu (II) ve Co (II) komplekslerinde sırasıyla $2655-570 \text{ cm}^{-1}$ ve $2843-534 \text{ cm}^{-1}$ aralıklarına kaymıştır ve bu durum metal iyonunun liganda kükürt atomları üzerinden koordine olduğunu göstermiştir (Nakamoto, 2008).

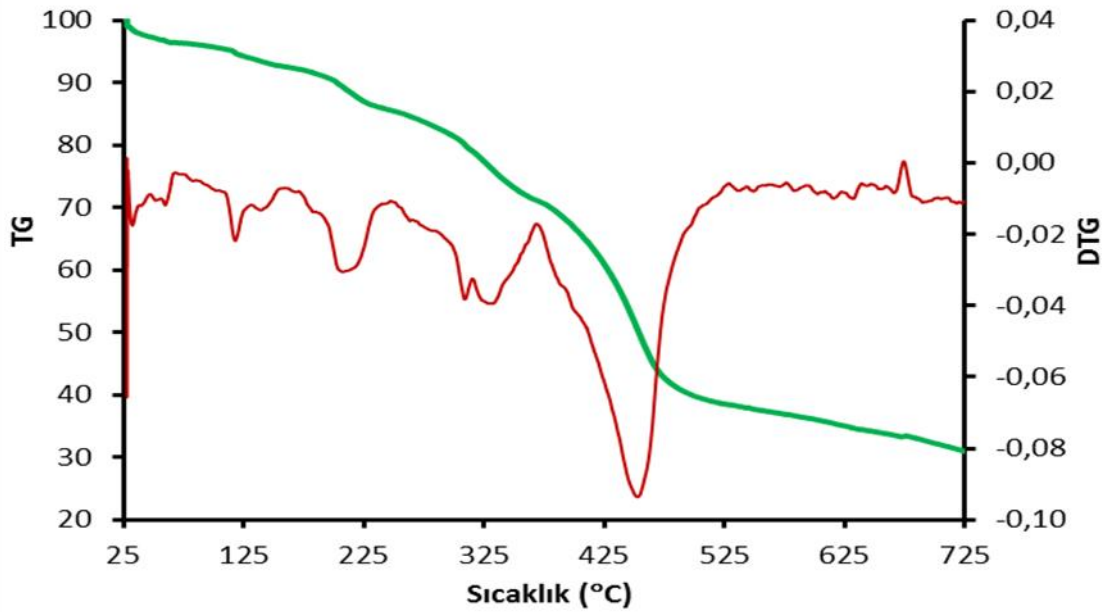
4.4. UV-vis Spektroskopisi

Sentezlenen Schiff bazı ligandı ve geçiş metal komplekslerinin UV-vis spektrumları oda sıcaklığında 10^{-3} M DMF çözeltisinde ve 200 ile 800 nm dalga boyu aralığında alınmıştır. UV-vis spektrumları metal komplekslerinde ligandların davranışları ve kompleks geometrileri ile ilgili önemli bilgiler vermektedir. Schiff bazı ligandının (HL) UV-vis spektrumunda 223 ve 264 nm dalga boylarında gözlenen absorpsiyon bantlarının ligand içi $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı ve komplekslerde de hemen hemen aynı bölgede absorpsiyon verdikleri görülmüştür (Lever, 1984). 289 ve 358 nm'deki absorpsiyonlar $n-\pi^*$ geçişi ile yorumlanmaktadır. Kompleksleşme esnasında bu absorpsiyonlar kırmızıya kaymıştır ve bu durum da metal ile ligand arasındaki kompleksleşmenin azometin azotu üzerinden oluştuğunun bir kanıtı olarak düşünülmektedir (Alaghaz ve ark., 2013). 496 ve 463 nm'de gözlenen bandlar ligand içi yük transfer geçişine atfedilebilir (Bitmez ve ark., 2014; Alaghaz ve ark., 2013).

Cu (II) ve Co (II) komplekslerinin UV-vis spektrumlarında zayıf absorpsiyon pikleri görülmektedir. Bu bantlar kare düzlem kompleksler için karakteristik d-d geçişleri olarak yorumlanmaktadır (Gülcan ve Sönmez 2010).

4.5. Termogramların Alınması

Ligand ve komplekslerinin Van YYÜ Merkezi Laboratuvarları'nda TG/DTG termogramları (azot atmosferinde; 6, 12 ve 18 °C/dak'lık ısıtma hızlarıyla) bozunma kesrine karşılık sıcaklık değerleri olarak elde edilmiş ve bu değerlere ilişkin grafikler çizilmiştir (Şekil 4.7, 4.14 ve 4.17).



Şekil 4.7. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol ligandının (HL) TG/DTG termogramı (yeşil: TG, kırmızı: DTG, ısıtma hızı: 12°C/dak.).

4.6. Verilerin Değerlendirilmesi

Deneysel olarak elde edilen 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol ligandı ile Cu(II) ve Co(II) metal tuzları ile yaptığı komplekslerin bozunmalarına ilişkin TG-DTG verilerini kullanarak, Ozawa (Ozawa, 1965), Freeman-Carroll (Freeman ve Carroll, 1958) ve Coats-Redfern (Coats A.W. ve Redfern J.P., 1964) yöntemlerinden yararlanarak komplekslerin bozunmalarına ilişkin kinetik parametreler, aktivasyon enerjisi (E), reaksiyon mertebesi (n), frekans faktörü (Z), aktivasyon entropisi (ΔS), entalpisi (ΔH) ve serbest entalpisi (ΔG) tayin edilmiştir.

Söz konusu yöntemden nasıl yararlanıldığı aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

4.6.1. Ozawa yöntemi

Deneysel olarak elde edilen ligant termogramının (Şekil 4.7) en çok bozunmanın olduğu kısmının farklı ısıtma hızlarındaki $(1-\alpha)$ 'ya karşı $1/T$ değerleri hesaplanarak $(1-\alpha)$ 'nın $1/T$ ile değişim grafiği çizilmiştir (Şekil 4.8). Bu grafikten yararlanarak, Ozawa,

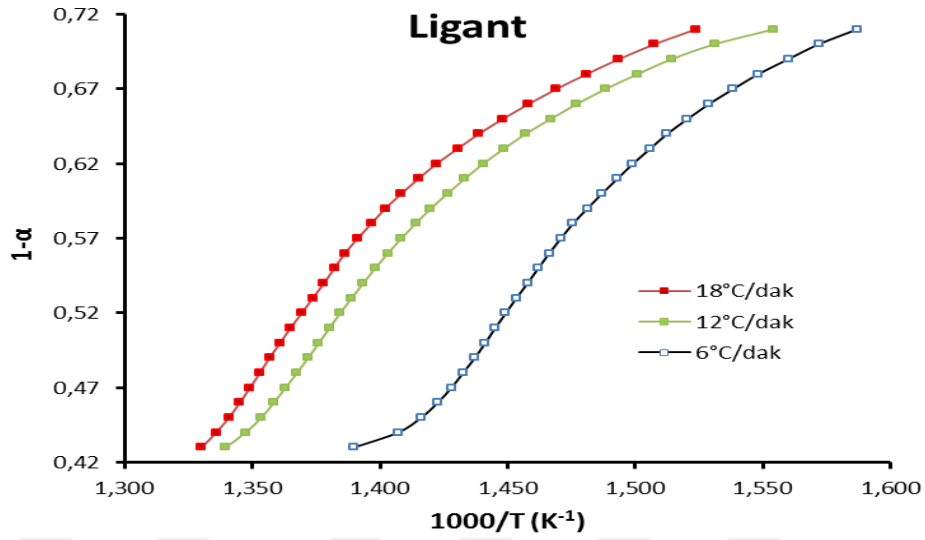
yöntemine göre Log q'nun 1/T ile değişim grafiği için her üç ısıtma hızında (q=6, 12 ve 18°C/dak) 1/T değerleri saptandıktan sonra logq ye karşı 1/T doğruları çizilmiştir (Şekil 4.9). Buna göre Log q'nun 1/T ile değişim grafiği bir doğru olup bu doğruların her birinin eğiminden birer E aktivasyon enerjisi bulunur [eşitlik 2.21, $\log q = -0.457 \frac{E}{RT}$, eğim=m= $-0.457E/R$, R= 8.314J/Kmol, E= -18.193 m]. Her bir α (bozunma kesri) 'a değeri için böylece bulunan aktivasyon enerjilerinin aritmetik ortalaması alınarak ve bu aritmetik ortalamaların standart hataları hesaplanmıştır. Ligant için ortalama E ve standart hatası E=111.8±7.637 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.1).

Reaksiyon mertebesi n'yi tayin etmek için, katı hal bozunma reaksiyonlarında çok rastlanan n'nin 0 ile 6 arasında (0, 1/5, 1/3, 1/2, 2/3, 1, 2, 3, 4, 5 ve 6) değişim değerleri f(α) ve buna bağlı olarak g(α) fonksiyonları belirlenmiş (Çizelge 4.2) ve her bir n değeri için log g(α)'nın (1- α) ile değişimi saptanarak bu verilerden teorik değişim eğrileri çizilmiştir (Şekil 4.10).

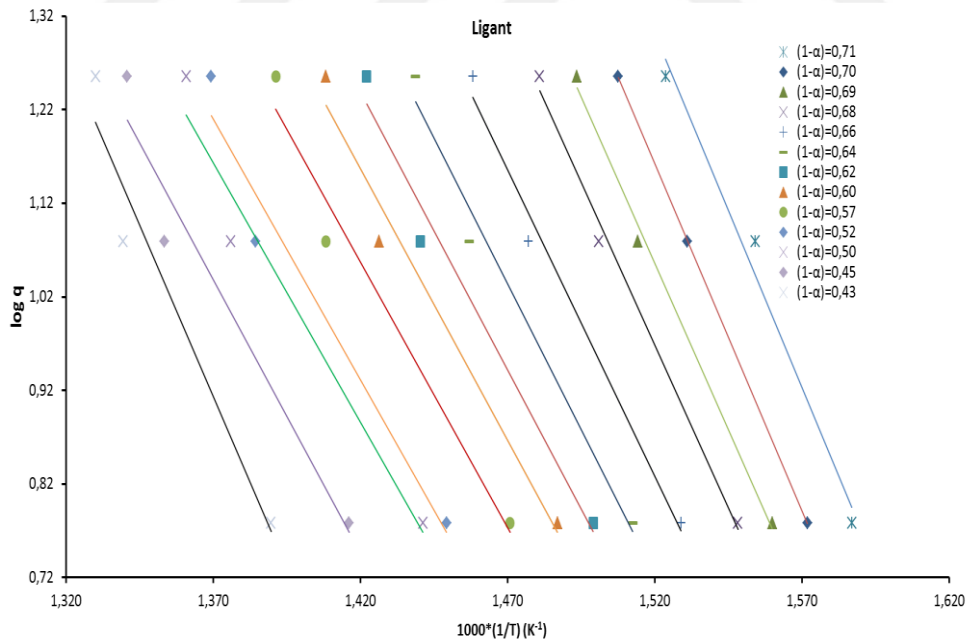
Bulunan ortalama E değerini kullanarak ve ilk termogramlardan (Şekil 4.7, 4.14 ve 4.17) bulunan (1- α) değerlerine karşılık, log[(E/qR)p(x)] değerleri (Eşitlik 2.22) bulundu (Çizelge 4.1). Bu çizelgeden (1- α) ile log[(E/ β R)p(x)] arasında bir eğri çizildi. Bu eğri, kuramsal olarak elde edilen standart eğrilerle (Şekil 4.10) karşılaştırılarak n bulundu. Bu karşılaştırmadan ligant için bulunan reaksiyon mertebesi n=2 'dir.

Frekans faktörü A ise her bir madde için bulunan mertebelere göre hesaplanan logg(α)=log[(AE/qE)p(x)] 'nın 1- α ile değişim eğrilerinin (Çizelge 4.1) aynı bozunma kesirlerine denk gelen ilgili maddenin log[(E/qE)p(x)] değişim eğrisi (Çizelge 4.1) ile karşılaştırmasından bulunmuştur. Aradaki fark her bir sabit 1- α değeri için logA'yı verir. Bu logA'ların aritmetik ortalamasından ortalama logA ve standart hatası bulundu. Ligant için ortalama logA ve standart hatası logA=8.055±0.057 olarak ve bulunan ortalama logA'dan da A=1.14x10⁸ 1/s olarak bulunmuştur (Çizelge 4.1).

E ve A hesaplandıktan sonra, eşitlik 2.28-2.30'u kullanarak ve $k_B = 1.381 \times 10^{-23}$ J/der ve $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js olarak ΔS , ΔH ve ΔG değerleri hesaplandı. Ligant için $\Delta S = -93.78 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $\Delta H = 108244.9 \text{ Jmol}^{-1}$ ve $\Delta G = 148710.72 \text{ Jmol}^{-1}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.8. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol ligandının (HL) bozunmanın en çok olduğu kısmının (357 °C ile 479 °C arası) değişik ısıtma hızları için $(1-\alpha)$ 'nın $1/T$ ile değişim eğrileri



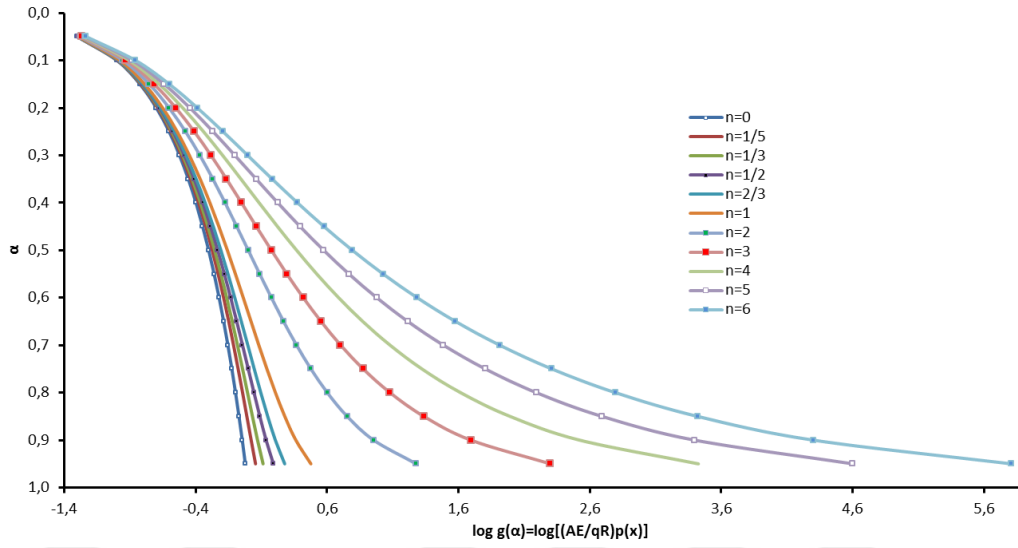
Şekil 4.9. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol ligandı (HL) için (357 °C ile 479 °C sıcaklıklar arası) $\log q$ 'nun $1/T$ ile değişimi.

Çizelge 4.1. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol ligandının (HL) 0.71-0.43 bozunma kesri ve 357°C ile 479°C sıcaklıkları arasında buharlaşan kısmı için Ozawa yöntemi toplu sonuçları

1- α	T(°C) q=12°C/dak	E(kJ/mol)	x=E/RT	log p(x)	log [(E/qR)*p(x)]	logA	logg(α)= α / 1- α
0.71	370.5	137.5	20.709	-11.779	-8.734	8.611	-0.122
0.69	387.4	129.0	20.178	-11.537	-8.491	8.404	-0.087
0.67	398.9	122.3	19.833	-11.379	-8.333	8.281	-0.052
0.65	408.7	116.1	19.548	-11.248	-8.203	8.185	-0.017
0.63	417.4	110.4	19.302	-11.136	-8.091	8.108	0.017
0.61	424.7	106.5	19.099	-11.043	-7.998	8.050	0.052
0.59	431.3	104.4	18.921	-10.962	-7.916	8.004	0.087
0.57	437.0	103.3	18.767	-10.892	-7.846	7.969	0.122
0.55	442.3	102.2	18.631	-10.829	-7.784	7.942	0.158
0.53	447.0	101.8	18.508	-10.773	-7.728	7.922	0.194
0.51	451.5	101.2	18.393	-10.721	-7.675	7.906	0.231
0.49	455.9	100.8	18.282	-10.670	-7.624	7.893	0.269
0.47	460.7	102.0	18.163	-10.616	-7.570	7.878	0.308
0.45	465.8	106.4	18.037	-10.558	-7.512	7.860	0.347
0.43	473.5	133.6	17.850	-10.473	-7.427	7.816	0.389
Ortalama=		111.8±7.6				8.055±0.1	

Çizelge 4.2. f(α) ve g(α)'nın çeşitli mertebelere göre değerleri

n	f(α)	$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$
0	1	α
1/5	$(1 - \alpha)^{1/5}$	$-\frac{5}{4}(1 - \alpha)^{4/5} + \frac{5}{4}$
1/3	$(1 - \alpha)^{1/3}$	$-\frac{3}{2}(1 - \alpha)^{2/3} + \frac{3}{2}$
1/2	$(1 - \alpha)^{1/2}$	$-2(1 - \alpha)^{1/2} + 2$
2/3	$(1 - \alpha)^{2/3}$	$-3(1 - \alpha)^{1/3} + 3$
1	$(1 - \alpha)$	$-\ln(1 - \alpha)$
2	$(1 - \alpha)^2$	$\frac{1}{(1 - \alpha)} - 1 = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)}$
3	$(1 - \alpha)^3$	$\frac{1}{2(1 - \alpha)^2} - \frac{1}{2}$
4	$(1 - \alpha)^4$	$\frac{1}{3(1 - \alpha)^3} - \frac{1}{3}$
5	$(1 - \alpha)^5$	$\frac{1}{4(1 - \alpha)^4} - \frac{1}{4}$
6	$(1 - \alpha)^6$	$\frac{1}{5(1 - \alpha)^5} - \frac{1}{5}$



Şekil 4.10. Çeşitli mertebeler için teorik termogravimetrik eğriler

4.6.2 Freeman-Carroll yöntemi

Freeman-Carroll yönteminin eşitlik 2.26 ile verilen şekli kullanılmıştır. Yani; $\frac{\Delta(\frac{1}{T})}{\Delta \ln(1-\alpha)}$ 'nin $\frac{\Delta \ln(\frac{d\alpha}{dt})}{\Delta \ln(1-\alpha)}$ ile değişiminin grafiklerini çizebilmek için (Çizelge 4.3) 'de verilen $\log[qd(1-\alpha)/dT]$, $\log(1-\alpha)$ ve $1/T$ değerlerinin farkları, yani her $(1-\alpha)$ için verilen bu değerlerin bir önceki değerinden, bir sonraki değeri çıkarılarak $\Delta \log[qd(1-\alpha)/dT]$, $\Delta \log(1-\alpha)$ ve $\Delta(1/T)$ değerleri hesaplanmış (Çizelge 4.3) ve bu değerlerden yararlanarak her bir madde için eşitlik 2.27 gereğince $\frac{\Delta(\frac{1}{T})}{\Delta \ln(1-\alpha)}$ 'nin $\frac{\Delta \ln(\frac{d\alpha}{dt})}{\Delta \ln(1-\alpha)}$ değerleri hesaplanmış (Çizelge 4.3, 4.5 ve 4.7) ve bu değerlere göre grafikler çizilmiştir (Şekil 4.11, 4.13 ve 4.15). Bu grafiklerin üzerinde R^2 ve doğrunun denklemi verilmiştir. Bu doğruların eğimlerinden aktivasyon enerjileri (E) ve doğruların kaymalarından reaksiyon mertebeleri (n) bulunmuştur. Buna göre, Freeman-Carroll yöntemi ile ligant için $E=88080.86 \text{ J/mol}$ ve $n=1.975 \cong 2$ olarak bulunmuştur.

Aktivasyon entropinin (ΔS) ve frekans faktörünün (A) bulunması için birinci mertebe hız yasasının $da/dt=k(1-\alpha)$ şekli ve Arrhenius eşitliği olan $k=A \cdot e^{-E^*/RT}$ ifadesi de bu denklemde yerine koyularak gerekli düzenlemeler yapıldıktan sonra logaritması

alındığında $\log[(d\alpha/dt)/(1-\alpha)] = -\frac{E^*}{2.303RT} + \log A$ eşitliği elde edilir. Bu eşitliğin sol tarafı yani, $\log[(d\alpha/dt)/(1-\alpha)]$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiği bir doğrudur (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.13). Bu doğrunun eğiminden E aktivasyon enerjisi hesaplandı ve bu doğrunun kaymasından frekans faktörü (A) bulundu. Ligant için ortalama $\log A = 4.635$ ve $A = 4.31 \times 10^4$ 1/s olarak bulunmuştur. E ve A hesaplandıktan sonra, eşitlik 2.28-2.30'u kullanarak ve $k_B = 1.381 \times 10^{-23}$ J/der ve $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js olarak alarak ΔS , ΔH ve ΔG değerleri hesaplandı. Ligant için $\Delta S = -163.33$ JK⁻¹mol⁻¹, $\Delta H = 73222.6$ Jmol⁻¹ ve $\Delta G = 188291.16$ Jmol⁻¹ olarak bulunmuştur.

4.6.3. Coats-Redfern (CR) yöntemi

Coats-Redfern (CR) yönteminin sonuçları, $q = 12^\circ\text{C}/\text{dak}$. ısıtma hızındaki verilerden elde edildi. CR yönteminin grafik hesaplaması için eşitlik 2.16 'nin reaksiyon mertebesinin bire eşit ($n=1$) olduğu hali olan;

$$\ln \frac{g(\infty)}{T^2} = \ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (2.30)$$

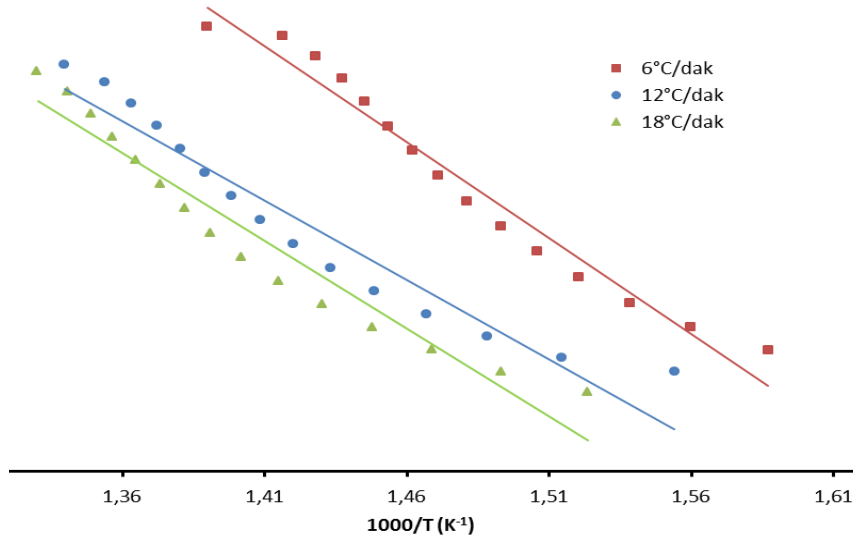
eşitliği kullanılmıştır. Burada $\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$ 'nin $1/T$ 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden E bulunmuştur. Ligant'ın $357-479^\circ\text{C}$ sıcaklıklar arası ağırlık kaybı için CR yöntemine göre 3 ayrı ısıtma hızında çizilen doğruların eğimlerinden bulunan E'lerin aritmetik ortalamasından ortalama $E = 28632.37$ J/mol olarak bulunmuştur (Şekil 4.12).

$$\Delta \log[q\Delta(1-\alpha)/\Delta T]/\Delta \log(1-\alpha)$$

Çizelge 4.3. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol ligantının 357°C ile 479°C arasında bozulan kısmı için Freeman-Carroll yöntemi toplu sonuçları (ısıtma hızı: q=12°C/dak.)

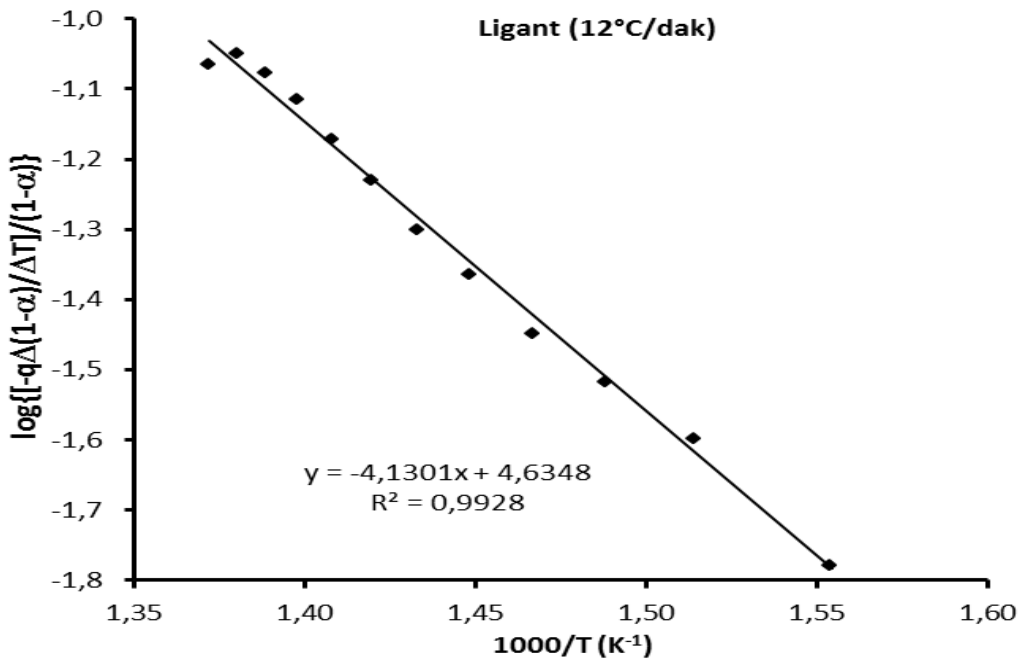
$\ln(1/T) / \Delta[\log(1-\alpha)]$	$\Delta \log[q\Delta(1-\alpha)/\Delta T] / \Delta \log(1-\alpha)$	$[\beta d(1-\alpha)/dT] / (1-$
3.210	-13.562	
2.027	-5.315	
1.630	-4.181	
1.355	-5.204	
1.090	-3.551	
0.922	-3.892	
0.769	-2.908	
0.662	-2.681	
0.572	-1.306	
0.518	-0.656	
0.480	1.893	
0.490	1.927	
0.502	9.385	
0.710		

Şekil 4.12. Coats-Redfern eşitliğine göre, 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino) metil)-4-metilfenol ligantı için $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ 'nin $1/T$ ile değişimi.

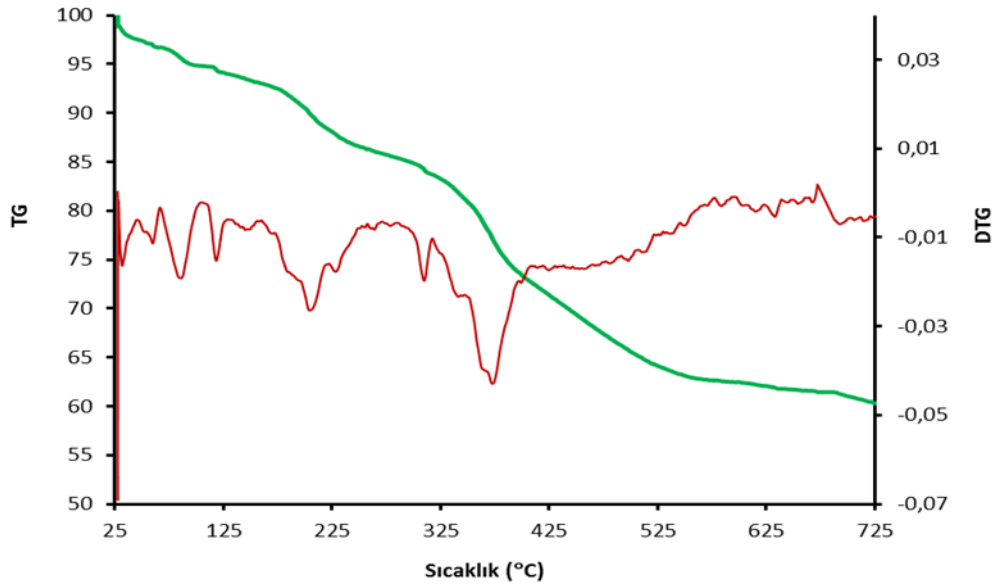


Şekil 4.11. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol ligantı için $\Delta \log[qd(1-\alpha)/dT]/\Delta \log(1-\alpha)$ 'nin $\Delta(1/T)*1000/\Delta \log(1-\alpha)$ ile değişimi

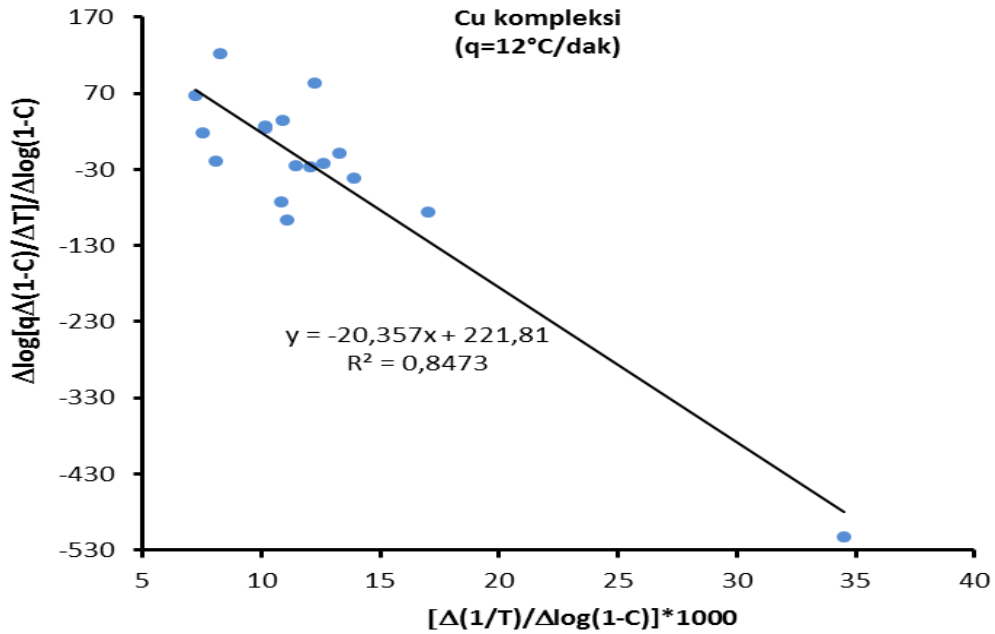
Sıcaklık(K)	1- α	1/T*1000 (K ⁻¹)	log{[-qd(1- α)/dT]/(1- α)}
643.5	0.71	1.554	-1.779
660.4	0.69	1.514	-1.598
671.9	0.67	1.488	-1.517
681.7	0.65	1.467	-1.449
690.4	0.63	1.449	-1.365
697.7	0.61	1.433	-1.301
704.3	0.59	1.420	-1.230
710.0	0.57	1.408	-1.172
715.3	0.55	1.398	-1.115
720.0	0.53	1.389	-1.078
724.5	0.51	1.380	-1.050
728.9	0.49	1.372	-1.066
733.7	0.47		



Şekil 4.13. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol ligandının (HL) için 1/T*1000'nun Log{[$\beta d(1-\alpha)/dT$] / (1- α)} ile değişimi



Şekil 4.14. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol Cu (II) kompleksi TG/DTG termogramı (mavi: TG, kırmızı: DTG, ısıtma hızı: 12°C/dak.).



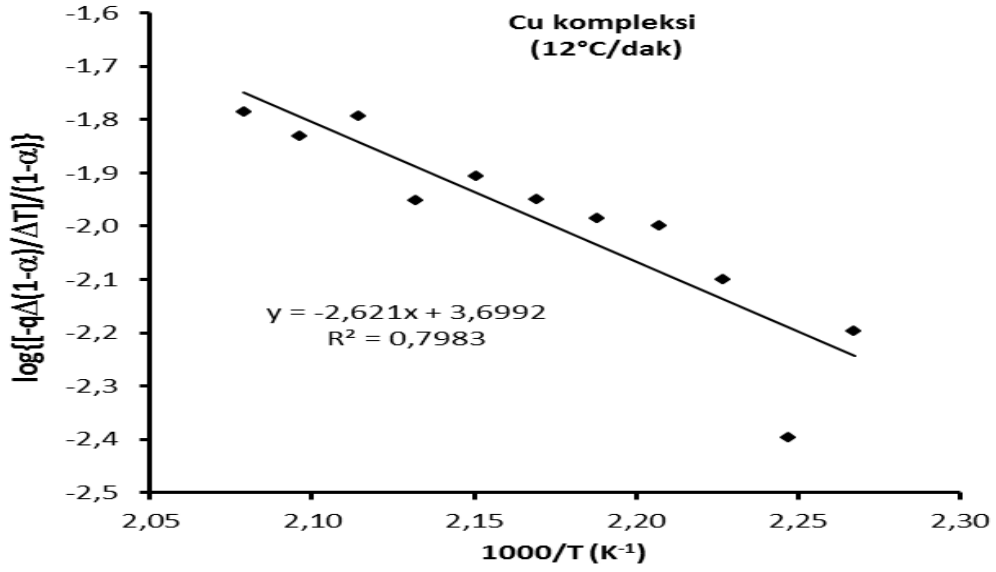
Şekil 4.15. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol Cu (II) kompleksi için $\Delta \text{Log}[\beta d(1-\alpha)/dT] / \Delta \text{Log}(1-\alpha)$ 'nın $\Delta (1/T) * 1000 / \Delta \text{Log}(1-\alpha)$ ile değişimi

Çizelge 4.5. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol Cu (II) kompleksi için Freeman-Carroll yöntemine göre hesaplama sonuçları.

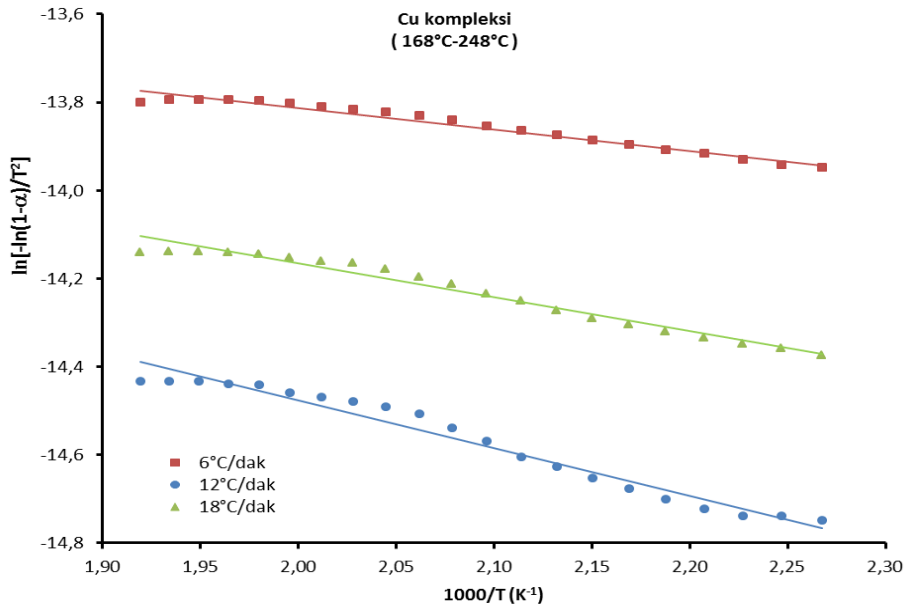
t (°C)	1- α	$\Delta(1/T) / \Delta[\log(1-\alpha)]$	$\Delta\log[\beta d(1-\alpha)/dT] / \Delta\log(1-\alpha)$
172	0.926	34.507	-512.731
176	0.925	17.054	-86.055
180	0.922	13.293	-8.537
184	0.919	12.651	-22.072
188	0.916	11.479	-25.955
192	0.912	10.199	25.861
196	0.909	11.115	-96.701
200	0.905	7.581	16.983
204	0.900	8.127	-19.408
208	0.896	7.225	66.676
212	0.891	10.183	23.759
216	0.888	10.928	34.024
220	0.885	12.070	-26.987
224	0.882	10.884	-73.400
228	0.879	8.315	121.973
232	0.875	13.912	-41.647
236	0.873	12.268	83.621
240	0.870		
244	0.868		

Çizelge 4.6. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol Cu (II) kompleksi için $1/T \cdot 1000$ 'nın $\log\{[\beta d(1-\alpha)/dT]/(1-\alpha)\}$ ile değişimi.

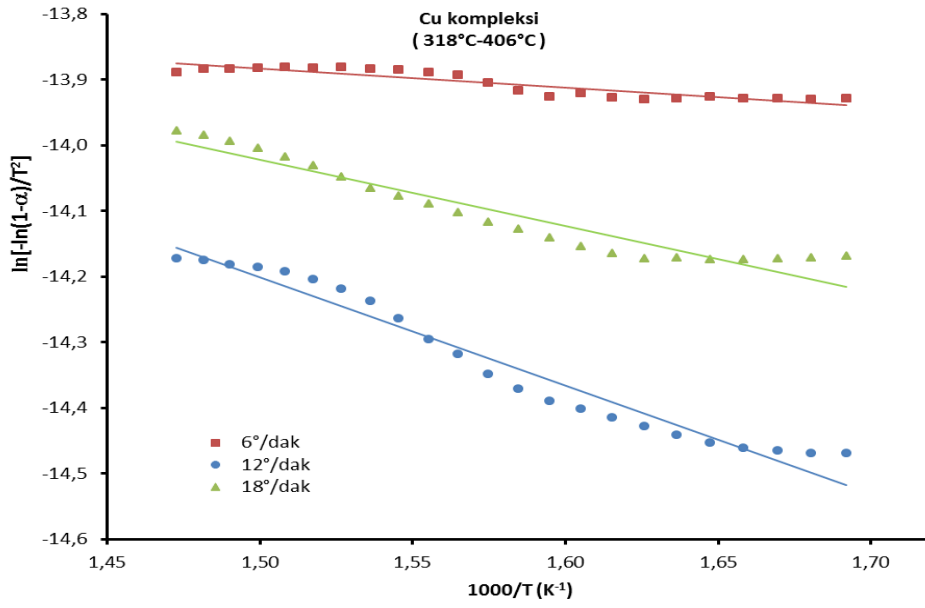
1- α	$1/T \cdot 1000$	$\log\{[\beta d(1-\alpha)/dT]/(1-\alpha)\}$
0.928	2.268	-2.196
0.926	2.247	-2.397
0.925	2.227	-2.099
0.922	2.208	-1.999
0.919	2.188	-1.985
0.916	2.169	-1.950
0.912	2.151	-1.907
0.909	2.132	-1.951
0.905	2.114	-1.793
0.900	2.096	-1.830
0.896	2.079	-1.786
0.891		
0.888		



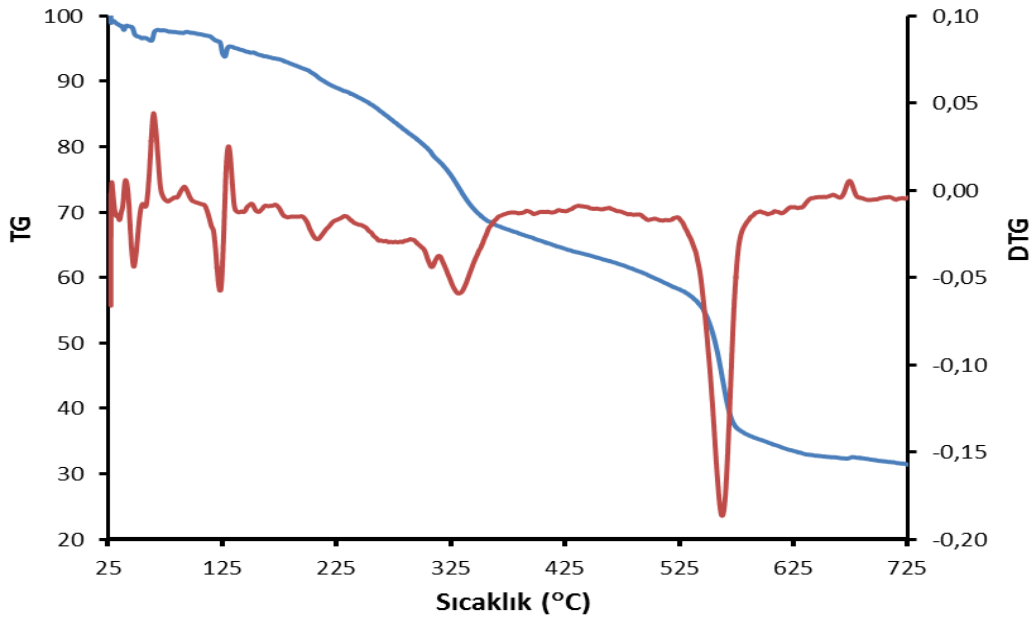
Şekil 4.16. 2,6-bis((E)-(5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol Cu (II) kompleksi için $\text{Log}\{[\beta d(1-\alpha)/dT] / (1-\alpha)\}$ 'nın $1/T \cdot 1000$ ile değişimi.



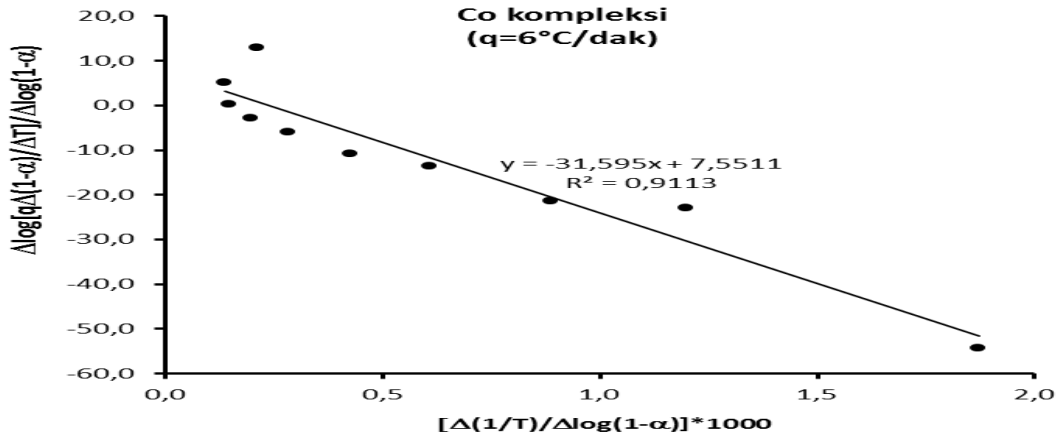
Şekil 4.17. Bakır kompleksinin 168°C-248°C sıcaklıkları arasında bozunan kısmı için Coats-Redfern grafikleri.



Şekil 4.18. Bakır kompleksinin 318°C-406°C sıcaklıkları arasında bozunan kısmı için Coats-Redfern grafikleri.



Şekil 4.19. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol Co (II) kompleksi TG/DTG termogramı (yeşil: TG, kırmızı: DTG, ısıtma hızı: 12°C/dak.).



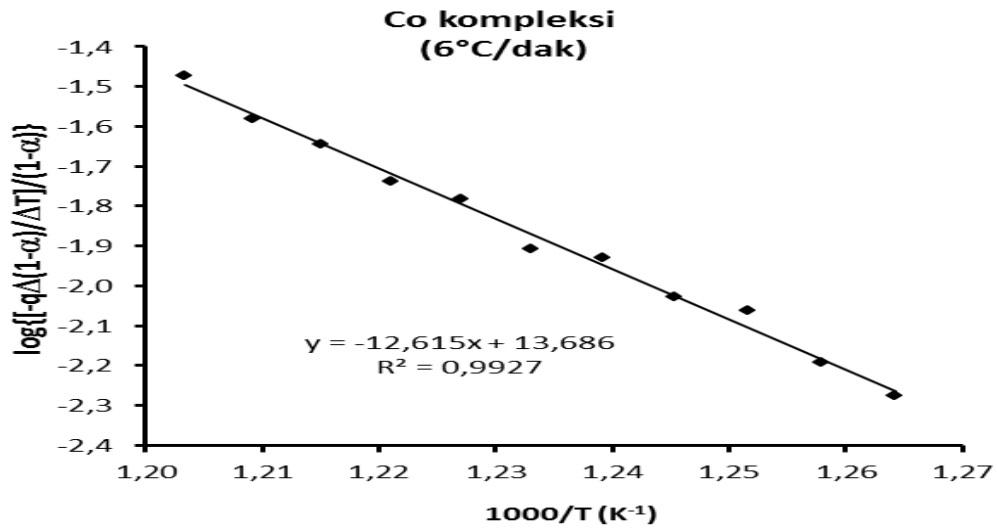
Şekil 4.20. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol Co (II) kompleksi için $\Delta\text{Log}[\beta d(1-\alpha)/dT] / \Delta\text{Log}(1-\alpha)$ 'nın $\Delta(1/T)*1000 / \Delta\text{Log}(1-\alpha)$ ile değişimi.

Çizelge 4.7. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol Co (II) kompleksi için Freeman-Carroll yöntemi sonuçları ($q=6^\circ\text{C}/\text{dak}$).

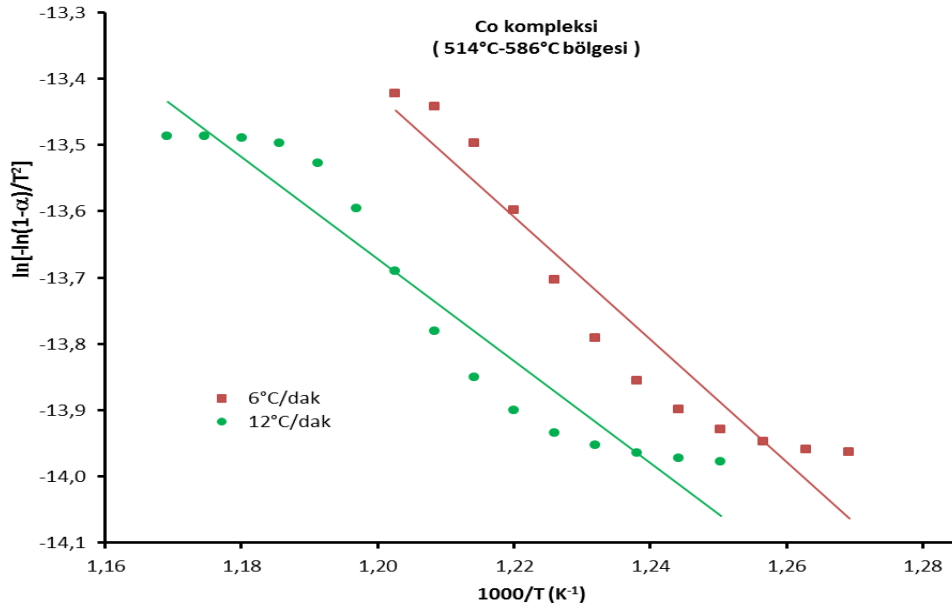
t (°C)	1- α	$\Delta(1/T) / \Delta[\log(1-\alpha)]$	$\Delta\log[qd(1-\alpha)/dT] / \Delta\log(1-\alpha)$
518	0.583	1.872	-54.36
522	0.578	1.199	-22.98
526	0.571	0.886	-21.30
530	0.562	0.609	-13.61
534	0.549	0.427	-10.73
538	0.532	0.285	-5.97
542	0.506	0.199	-2.86
546	0.472	0.149	0.31
550	0.431	0.138	5.25
554	0.391	0.211	12.98
558	0.367		
562	0.356		

Çizelge 4.8. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol Co (II) kompleksi için $1/T*1000$ 'nın $\text{Log}\{[\text{qd}(1-\alpha)/dT] / (1-\alpha)\}$ ile değişimi ($q=6^\circ\text{C}/\text{dak}$).

$1-\alpha$	$1/T*1000$ (K^{-1})	$\text{log}\{[-\text{qd}(1-\alpha)/dT]/(1-\alpha)\}$
0.583	1.264	-2.276
0.578	1.258	-2.193
0.571	1.252	-2.062
0.562	1.245	-2.026
0.549	1.239	-1.929
0.532	1.233	-1.906
0.506	1.227	-1.782
0.472	1.221	-1.738
0.431	1.215	-1.644
0.391	1.209	-1.580
0.367	1.203	-1.473
0.356		



Şekil 4.21. 2,6-bis((E)-((5-kloro-2-merkaptofenil)imino)metil)-4-metilfenol Co (II) kompleksi için $\text{Log}\{[\text{bd}(1-\alpha)/dT]/(1-\alpha)\}$ 'nin $1/T*1000$ ile değişimi.



Şekil 4.22. Kobalt kompleksinin 514°C-586°C sıcaklıkları arasında bozunan kısmı için Coats-Redfern grafikleri.



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu yüksek lisans tez çalışmasında heterosiklik yapıya sahip ve literatürde daha önce yer almayan yeni bir Schiff baz ligandı ve ondan türetilen Cu (II) ve Co (II) geçiş metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yeni Schiff baz ligandı ve geçiş metal kompleksleri; elementel analiz, FT-IR, ¹H ve UV-vis gibi spektral ve analitik yöntemler ile molar iletkenlik ve termal analiz (TGA/DTA) teknikleri kullanılarak yapısal olarak tanımlanmıştır. Bu analizler sonucunda ligandın saf olarak elde edildiği anlaşılmış ve keskin bir erime noktasına sahip olduğu görülmüştür. Metal komplekslerinin ise herhangi bir elektrolitik iletkenlik göstermedikleri, FT-IR'daki bant kaymalarından ligand ile NS donör seti üzerinden koordine olduğu tespit edilmiştir. UV-vis verileri vasıtasıyla metal komplekslerinin kare düzlem geometride olabileceği tahmin edilmiştir. Kompleks moleküllerin muhtemel yapılarında bulunan koordinasyon suları hem FT-IR, hem elementel analiz hem de TGA verileri ile doğrulanmıştır.

Bu çalışmada kullanılan termogravimetri yöntemiyle ligand ve geçiş metal kompleksleri için bulunan kinetik parametreler toplu olarak Çizelge 5.1'de verilmiştir. Her ne kadar literatürde bu ligand ve komplekslerin ısıl bozunmalarına ilişkin kinetik parametre (E, ΔS ve A) değerlerine rastlamak mümkün olmasa da, yine de bu kompleksler için elde etmiş olduğumuz deneysel bulgularımıza dayanarak termogravimetrik analiz yöntemlerini doğruluk ve güvenilirlik açısından karşılaştırma ve irdeleme yapma olanağı vardır. Burada bulunan kinetik parametrelerinden bazıları uygun değerler değildir. Bunun böyle olmasının nedeni, grafiklerden de görüleceği gibi saçılmanın çok kötü olması ve böylece saçılmış noktaların bir doğru ile (en küçük kareler yöntemi kullanarak) göstermeye çalışılmasıdır (yöntemin gereği). Gözlenen noktalar tahminlenen doğrudan ne kadar uzaksa (saçılma ne kadar fazla ise) meydana gelecek hata o kadar fazla olacaktır (Püskülcü, 1989).

Çizelge 5.1'de görüldüğü gibi log A ile E arasında paralel bir ilişki vardır. Büyük logA değerlerine karşılık büyük E değerleri elde edilir. Kinetik parametrelerin

yorumlanmasında kinetik dengeleme etkisi denilen bir doğrusal ilişki vardır (Gorbachew, 1976).

Bulunan ortalama aktivasyon enerjilerinin birbiriyle karşılaştırılmasından küçükten büyüğe doğru bir sıralama görülmektedir (Çizelge 5.1). Bu sıralama metallerin Schiff bazına bağlanma kuvvetleri hakkında bir fikir vermektedir. Buna göre Schiff bazı ile en kuvvetli bağ Cu (II)'nin olduğu, en zayıf bağı da Co (II) iyonunun ligand ile yaptığı söylenebilir. Schiff bazının bozunma aktivasyon enerjisi ile metal komplekslerinin karşılaştırılmasından ise, aradaki farkın büyüklüğü metalin Schiff bazına ne kadar kuvvetle bağlandığını göstermektedir. Çizelge 5.1'de görüldüğü gibi (Co-kompleksi ve ligand) bazı komplekslerin tepkime mertebeleri çok büyük çıkmıştır. Bu da Freeman Carrol metoduyla bu komplekslerin anlamlı sonuçlar vermediğini göstermektedir. Tepkime mertebesi gibi parametrelerin Freeman Carrol metoduyla anlamlı sonuçlar vermediğini görmekteyiz. Genelde, Ozawa metodu, birinci dereceden Coats-Redfern denkleminden daha iyidir. Ozawa yöntemi sürekli olarak daha yüksek aktivasyon enerjilerini verdiği görülüyor.

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 5.1. Ligand ve komplekslerinin Ozawa, Freeman-Carroll ve Coats-Redfern yöntemlerine göre bulunan kinetik parametreleri.

Maddeler	Ozawa			Freeman-Carroll			Coats-Redfern		
	E (kJ/mol)	n	A (1/dak)	E (kJ/mol)	n	A (1/dak)	E (kJ/mol)	n	A (1/dak)
Ligand	111.8	2	1.14×10^8	88.1	1.975	4.31×10^4	28.6	1	-
Cu(II) Kompleksi	-	-	-	55.2	>10	5.0×10^3	8.1	1	-
Co(II) Kompleksi	-	-	-	605.0	7.551	4.85×10^{13}	70.5	1	-

Çizelge 5.2. Ligand ve kompleksleri için hesaplanan termodinamik değerler.

Maddeler	Ozawa			Freeman-Carroll		
	ΔS (J/molK)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/molK)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)
Ligand	-93.8	108.3	148.7	-163.3	73.2	188.3
Cu(II) Kompleksi				-177.9	46.3	129.7
Co(II) Kompleksi				8.7	234.8	227.7

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 elde edilen sonuçların irdelenme ve karşılaştırma olanağı bulunmuş olacaktır.



KAYNAKLAR

- Abdel-Kader, N. S., Amin, R. M., El-Ansary, A. L., 2016. Complexes of Schiff base of benzopyran-4-one derivative. *J. Therm. Anal. Cal.*, **123**: 1695-1706.
- Akçamur, Y., Altural, B., Barıpınar, E., Kollenz, G., 1989. A simple synthesis of functionalized 1 pyrimidines. *Reaction of Cyclic Oxalyl Compound, Monats. Für. Chem.*, **120**:1015-1020.
- Akkuş, S., 2010. *Bazı Pirimidin Halkalı Sübstitüe Salisilaldehit Schiff Bazı Komplekslerinin Termal Bozunma Kinetiği*, (Yüksek Lisans Tezi). Y.Y.Ü. Fen Bil. Enst., Van.
- Alaghaz, A.M.A., Bayoumi, H.A., Ammar, Y.A., Aldhlmani, S.A., 2013. Synthesis, characterization, and antipathogenic studies of some transition metal complexes with n,o-chelating Schiff base ligand incorporating azo and sulfonamide moieties. *J. Mol. Struct.*, **1035**: 383–399.
- Allan, J.R. and Carson, B.B. 1990. Thermal decomposition kinetics of diethyl dithiocarbamate complexes of copper(II) and nickel(II). *Thrmochimica Acta*, **158**: 91.
- Aslan, H., 2002. *Bazı Pirimidin Sübstitüe Salisilaldehit Schiff Bazlı Komplekslerinin Termokimyasal Bozunma Kinetiğinin Araştırılması*, (Yüksek Lisans Tezi). Y.Y.Ü. Fen Bil. Enst., Van.
- Aytekin, S., 2001. *N- (Sübstitüe) Benzil Amin Esaslı Bazı Schiff Bazlarının ve Çeşitli Metal Komplekslerinin Termogravimetri ile Bozunma Kinetiğinin Araştırılması*, (Yüksek Lisans Tezi). Y.Y.Ü. Fen Bil. Enst., Van.
- Banerjee, A.K., Mahapatra, B., Prasad, D. ve Roy, S.K., 1985, *J. Indian Chen. Soc.* **62**: 552.
- Behrens, N.P., Olmos, A., Blum, S.E.C., 1996. Coordination behaviour of 2-guanidino benzimidazole towards cobalt (II), nickel(II), copper(II) and zinc(II). *Transition Met. Chem.* **21**: 31-37.
- Bekaroğlu, Ö., 1972. *Koordinasyon Kimyası*. Kurtuluş Matbası, İstanbul.
- Biradar, N.S., Pujari, H.A. and Marathe, U.R. 1971. *Kinetic Applications of Thermal Analysis. Indian J.Chem*, **8**: 718.
- Bitmez, Ş., Sayin, K., Avar, B., Kose, M., Kayraldız, A., Kurtoglu, M., 2014. Preparation, spectral, X-ray powder diffraction and computational studies and genotoxic properties of new azo–azomethine metal chelates. *J. Mol. Struct.*, **1076**: 213–226.
- Black, D.S.C., Hartshorn, A., 1972. *Corrdination Chemistry*. New York, 219-274 s.
- Blaine, R.L., Hahn, B.K., 1998. Obtaining kinetic parameters by modulated temperature thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis*, **54**: 695-704.
- Casellato, U., Vigato, P.A., 1977. Transition Metal Coplexes with Binucleating Ligands. *Coordination Chemistry Rev.*, **23**: 31-117.
- Castamagna, J., Barraja, N.P., 1998 Copper(II) Complexes with Aminosugar Derives Schiff Bases as Ligands. *Inorg. Chem. Acta*, **273**: 191-195.
- Castamagna, J., Barraja, N.P.,1998. Copper(II) Complexes with Aminosugar Derives Schiff Bases as Ligands. *Inorg. Chem. Acta*, **273**:191-195.

- Coats A.W. ve Redfen J.P., 1964. *Kinetic Parametres from Thermogravimetric Data Nature*, **201**: 68-69
- Doyle, C.D., 1966. Chapter 4 *Techniques and Methods of Polymer Evaluation 1*: 1-50.
- Flynn J.H. ve Wall L.A., 1966. Mathematical Modeling of Thermal Decomposition Process, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **70A**: 487.
- Freeman E.S. and Carroll B., 1958. Analysis of Isothermal Kinetic Data From Solid-State Reactions. *J. Phys. Chem.*, **62**: 394.
- Friedman H.L., 1965. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *J. Polymer Sci.*, **6**: 183-195.
- Geary, WJ., 1971. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.*, **7**: 81-122.
- Gorbachew, C.M., 1976. The Compensation Effect in The Kinetics of The Thermal Dcomposition of Calcium Carbonate. *J. Thermal Anal.*, 121-123.
- Gulcan, M., Sönmez, M., 2010. Synthesis, characterisation and antimicrobial activity 1-aminopyrimidine-2(1H)-thione and its Co(II), Ni(II), Pd(II) and Pt(II) complexes. *J. Chem. Res.*, **5**: 274-277.
- Gulcan, M., Sönmez, M., 2011. Synthesis and characterization of Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), and Cd(II) transition metal complexes of tridentate Schiff base derived from *o*-vanillin and *N*-aminopyrimidine-2-thione. *Phosphorus Sulfur and Silicon*, **186**: 1962-1971.
- Hayashi, H., Mizuguchi, H., Kagamiyama, H., 1998. The İmine-Piridine Torsion of the Pyridoxal-5 Schiff Base of Aspartate Amin Transferase. *Biochemistry*, **43**: 15076-15085.
- Hayashi, H., Mizuguchi, H., Kagamiyama, H., 1998. The Imine-Piridine Torsion of the Pyridoxal-5 Schiff Base of Aspartate Amino Transferase. *Biochemistry*, **43**: 15076-15085.
- Heinert, D. and Martell, A.E. 1962. Pyridoxine and pyridoxal analogs. V. Syntheses and infrared spectra of Schiff bases. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**: 3257.
- Horowitz H.H. ve Metzger G., 1963, A new analysis of thermogravimetric Traces. *Anal. Chem.*, **35**: 1464-1468.
- Indira V. ve Paramesweran G., 1986. "Thermal decomposition kinetics of salicylideneaminofluorene complexes of cobalt (II) and nickel(II)". *Thermochimica Acta*, **101**: 145-154.
- L.Reich and Stivala, S.S., 1978. Kinetics Parameters from Thermogravimetric Curves. *Thermochimica Acta*, **24**: 9-16.
- Lal, T.K., Ramesh, K. ve Mukherjee, R.N., 1992. *Polyhedron*, **11(23)**: 3083.
- Maurya, R.C., Mishra, D.D., Jain, S., Jaiswall, M., 1993. Synthesis and Characterisation of Some Mixed-Ligand Complexes of Copper(II) and Cobalt(II) with Schiff Bases and Heterocyclic Organic Compounds. *React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **23**: 1335-1349.
- Medjidov, A.A., Kasumov, B.T. and Mamadoc, J.C., 1981. *Koord. Khima*, **7(1)**: 66.
- Nakamoto, K., 2008. *Infrared and Raman Spectra of İnorganic and Coordination Compounds*. Wiley, New York. ISBN: 9780470405840.

- Ozawa, T., 1965. Kinetic Analysis of Derivative Curves In Thermal Analysis. *Bull.Chem. Soc. Japan*, **38**: 1881.
- Patai, S., 1970. *Chemistry of The Carbon- Nitrogen Double Bound*. Wiley, New York, 47.
- Püskülcü H., İkiz F., 1989. Değişkenler Arasındaki İlişkiler Regresyon ve Kolerasyon, II. *İstatistiğe Giriş*, 3. b., Bilgehan Basımevi, 1, İzmir-Bornova, 333 s.
- Rao,T.V.R.K and Yadav, R.P 1992. *J. Indian Chem. Soc.*, **69**: 852
- Reich L., and Stivala S.S., 1985. Thermogravimetry: Generalization of Reich's Method. *Thermochimica Acta*, **84**: 385.
- Röck, R., 1978, Determination of kinetic parameters from thermogravimetric data. *Thermochimica Acta*, **24**: 182-5.
- Schiff, H., 1869. Ueber condensirte Harnstoffe. *Annalen Der Chemie*. **151**: 186-213.
- Sestak, J., 1967. Philosophy of Nonizothermal Kinetics. *Silikaty*, **11**: 153.
- Taguchi, H., Sugiura, M., Hamata, Y., 1988. In vivo Formation of a Schiff Base of Aminoguanidine with Pyridoxal phosphate. *Biochemical Pharmacology*, **55**: 1667-1671.
- Taguchi,T., Sugiura, M., Hamata, Y., 1988. In vivo Formation of a Schiff Base of Aminoguanidine with Pyridoxal Phosphate. *Biochemical Pharmacology*, **55**: 1667-1671.
- Tümer, M., 1996, *Redox-Aktiv N-(Süstitüe) Benzil Amin Esaslı Bazı Geçiş Metal Şelat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi*, (Doktora Tezi). Y.Y.Ü. Fen Bil. Enst., Van.
- VanKrevelen D.W., VanHeerden C. Ve Huntjens F.J., 1951, *Fuel*, **30**: 253.
- Venger A.E., 1983. "Computer-aided treatment of thermogravimetric data and calculation of effective kinetic parameters of thermal decomposition processes", *Journal of Thermal Analysis*, **28**: 29-36.
- Wendlandt, W.W., 1964. "*Thermal Methods of Analysis*", Interscience Publishers, N.Y., 1-50.
- Wendlandt, W.W., 1986. "*Thermal Analysis*", A Wiley-Interscience Publication, Third Edition, N.Y., 213-293.
- Yalçınkaya, Z., 1990. *Bazı Kompleks Bileşiklerinin Katı Hal Isısal Bozunma Kinetiğinin TG Analiz Yöntemleri İle Araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi). E.Ü. Fen Bilimleri Enst., İzmir.
- Yalçınkaya, Z., 2017. Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Termal Bozunma Kinetiği. *Türkiye Teknoloji ve Uygulamalı Bilimler Dergisi*, **1(1)**: 31-38. (Kontrol No: 3512721)
- Yalçınkaya, Z., 2017. Bazı Pirimidin Halkalı Süstitüe Salisilaldehit Schiff Bazlı Komplekslerinin Termokimyasal Kinetiklerinin Araştırılması. *Türkiye Teknoloji ve Uygulamalı Bilimler Dergisi*, **1(1)**: 39-47. (Kontrol No: 3512714)
- Yürekli M., 1982. *Ağır Metal Sabunlarının Isısal Bozunma Kinetiğinin Dinamik Termogravimetrik Analiz (DTG) Yöntemleriyle Araştırılması* (Doçentlik Tezi). E.Ü. Fen Bilimleri Enst., İzmir.
- Zigi, G., Zhenhuan, Y., 1990. Synthesis, Characterisation and Anti-Cancer Activity of L-Alanin Schiff Base Complexes of Copper(II), Zinc(II), Nickel(II) and Cobalt(II). *Synth. React. Inorg. Med.-Org. Chem.*, **20**: 335-344.
- Zsako J., 1975. Kinetics Analysis of Thermogravimetric Data. *J.Thermal Anal*, **8**: 596.

Zsako, J., 1980. Kinetic Analysis of TG Data XIV. Three Integral Methods and Their Computer Programs. *J. Thermal Anal.*, **19**: 333-345.



ÖZ GEÇMİŞ

1978 yılında Adana'da doğdu. Meryem Abdurrahim Gizer İlköğretim Okulu ve Özel Güney Lisesi'ni bitirdikten sonra 1995 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazanmış ve 1 yıl İngilizce hazırlık eğitimi ile birlikte 2000 yılında mezun olmuştur.

2002 yılında Milli Eğitim Bakanlığı'na öğretmen olarak ataması yapılmış olup Hatay, Bayburt, Van illerinde görev yaptıktan sonra Adana ili Çukurova İlçesi'ne Kimya Öğretmeni olarak atanmıştır. Halen Adana'da görevini sürdürmektedir.



T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 30/10/2019

Tez Başlığı “ **Bazı Metal Komplekslerinin Isısal Bozunma Kinetiği ve Termodinamiğinin Araştırılması**” Yukarıda başlığı belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 55 sayfalık kısmına ilişkin, 25/10/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından **turnitin** intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 7 (yüzde yedi) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

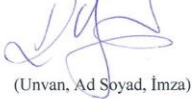
Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: **Aylin HOZATLI**
Öğrenci No: **20101914**
Anabilim Dalı: **Kimya**
Programı: **Tezli Yüksek Lisans**
Statüsü: **Y. Lisans**

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR


(Unvan, Ad Soyad, İmza)

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR


(Unvan, Ad Soyad, İmza)