



KİMYA 99



XIII. ULUSAL KİMYA KONGRESİ



31 Ağustos - 4 Eylül 1999
SAMSUN



ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN - EDEBİYAT FAKÜLTESİ
KİMYA BÖLÜMÜ

***p*-TOLUIDİNO-*p*-KLOROFENİLGİOKSİM LİGANDI VE BAZI METAL
KOMPLEKSLERİNİN TERMAL DAVRANIŞLARININ VE
BOZUNMA KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

Hakan ARSLAN^a, Nilgün ÖZPOZAN^b, Talat ÖZPOZAN^b
Necdet TARKAN^a ve A.İhsan PEKACAR^c

^aMersin Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü / Mersin

^bErciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü / Kayseri

^cNiğde Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü / Niğde

p-Toluidino-*p*-klorofenilglioksim ligandı ve Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin DTA/TG/DTG analizleri yapıldı. Ligand ve komplekslerin erime ile birlikte aynı anda pirolize uğradıkları; ligandın iki basamakta, komplekslerin ise üç basamakta piroliz olduğu; sonuçta ligandın gaz ürünler vererek ortamı tamamen terk ettiği; komplekslerin de metal oksitlerine (NiO, CuO ve CoO) dönüştükleri belirlendi.

DTA/TG/DTG ve GC-MS çalışmaları sonucunda ligandın farklı iki ayrı reaksiyon mekanizması üzerinden bozunduğu ve her iki mekanizmanın da iki farklı basamakta gerçekleştiği, ayrıca her iki bozunma mekanizmasında da ikinci basamakların aynı olduğu belirlendi.

Karedüzlem yapıya sahip olan Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin aynı mekanizma üzerinden üç basamakta bozunduğu ve sonuçta metal oksitlerinin kaldığı tespit edildi.

Horowitz-Metzger ve Coats-Redfern kinetik yöntemleri kullanılarak piroliz reaksiyonlarının kinetik analizini yapabilen "TERMAL Ver. 1.00" PC programı ile *p*-toluidino-*p*-klorofenilglioksim Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin kinetik parametreleri hesaplandı[1-3]. Sonuçta kompleksteki metal iyonlarının azalan yarıçaplarına bağlı olarak piroliz aktivasyon enerjisinin E^* , Co(II), Ni(II) ve Cu(II) sırasında artış gösterdiği tespit edildi[4]. DTA analizlerinde görülen ürünlerin kararlılıklarından kaynaklanan ekzotermik pikleri doğrular nitelikte negatif değerli piroliz aktivasyon entropileri ΔS^* , hesaplandı[5]. Ligand ve kompleksler için Coats-Redfern ve Horowitz-Metzger kinetik yöntemleri yardımıyla çizilen grafiklerde, korelasyon katsayıları bire yakın değerler olarak bulundu. Reaksiyon derecelerinin n , ligandta bir, şelatlarında ise her bir basamak için bire yakın değerlere sahip olduğu belirlendi. Ayrıca metal iyonlarının azalan yarıçaplarına bağlı olarak bozunmanın başlangıç sıcaklığının daha düşük sıcaklıklara kaydığı tespit edildi[6]. Bozunmanın birinci basamağındaki E^* değerleri aşağıda olduğu gibidir;

$$E^*_{Cu} = 51,05 \text{ kJ/mol} (r_{Cu} = 70 \text{ pm}) > E^*_{Ni} = 39,05 \text{ kJ/mol} (r_{Ni} = 72 \text{ pm})$$

Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri için TG eğrilerinden bozunmanın başlangıç sıcaklıkları ise aşağıdaki gibi bulunmuştur;

$$T_{Ni} = 453 \text{ K} (r_{Ni}: 72 \text{ pm}) > T_{Cu} = 383 \text{ K} (r_{Cu}: 70 \text{ pm})$$

KAYNAKLAR

- [1]. Coats, A.W. and Redfern, J.P., Nature (London), 1964, 201, 68
- [2]. Horowitz H.H. and Metzger, G., Anal. Chem., 1963, 35, 1464
- [3]. Arslan, H., Doktora tezi, Niğde Üniv. Fen-Bilimleri Ens., Niğde, 1998
- [4]. Sodhi, G.S., Thermochemica Acta, 1987, 120, 107-114
- [5]. Indira, V. and Parameswaran, G., J.of Thermal Analysis, 1993, Vol.39, 1417-1429
- [6]. Nagase, K., Sato, K. and Tanaka, N., Bull. Chem. Soc. of Japan, 1975, 48, 439-442