

TÜRKİYE CUMHURİYETİ
ANKARA ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ
KESİN RAPORU

SCHİFF BAZLARININ TERMAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Prof.Dr. Abdülkadir AKAY

20050705005HPD

Ekim 2005

Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Ankara - " 2009"

I. Projenin Türkçe ve İngilizce Adı ve Özetleri

Projenin Adı: Schiff Bazlarının Termal Yöntemlerle İncelenmesi

Projenin İngilizce Adı: Investigation of Schiff Bases with Thermal Methods

Özet

Çalışmada, 2-hidroksi-1-naftaldehit ve salisilaldehit ile orto, meta, para pozisyonlarında süstitüe anilin ve amin türevleri arasında meydana gelen ON, ONO, ONNO ve ONONO tiplerinde 81 adet Schiff bazı sentezlendi. Bu Schiff bazlarının termogravimetri, diferansiyel termal analiz ve diferansiyel taramalı kalorimetri yöntemleri ile termal davranışları incelendi. Elde edilen verilerle üzerinde çalışılan Schiff bazlarının erime sıcaklıkları, erime ısıları ve parçalanma sıcaklıkları rapor edildi. ON tipli salisilaldehit türevi Schiff bazlarında -Cl, -Br, -I, -OCH₃, -NO₂ ve -CN süstitüentlerinde erime sıcaklıklarının sıralamasının $T_{e,p} > T_{e,m} > T_{e,o}$ şeklinde olduğu gözlemlendi. -F, -OH ve -COOH süstitüentlerinde ise dağılımın bir zikzağa dönüştüğü bulundu. 2-hidroksi-1-naftaldehit ile ON tipli Schiff bazlarında ise, -CH₃, -CN, -Cl, -Br süstitüelerde $T_{e,p} > T_{e,o} > T_{e,m}$; -OCH₃ ve -OH'de $T_{e,o} > T_{e,p} > T_{e,m}$ şeklinde; -COOH süstitüede ise $T_{e,p} > T_{e,m} > T_{e,o}$ şeklinde bir sıra olduğu görüldü. Erime ısılarında da benzer şekilde erime sıcaklıklarına paralellik bulunduğu gözlemlendi. -F, -Cl, -Br, -I, -CN süstitüe Schiff bazlarında erime ısılarının büyüklüğünün sıralamasının erime sıcaklıklarındaki gibi olduğu, -OCH₃, -CH₃, -NO₂'da bu sıranın biraz değiştiği görüldü.

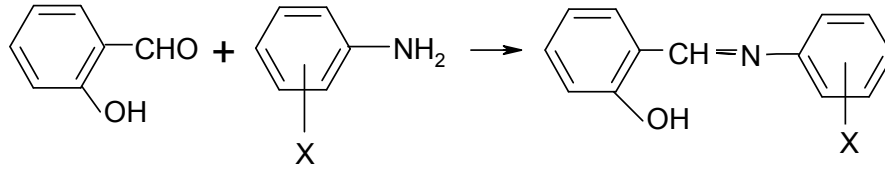
İngilizce Özet

In study, 81 Schiff bases in types ON, ONO, ONNO and ONONO were synthesized from 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and salicylaldehyde with aniline and amine derivatives in positions ortho, meta and para. All these Schiff bases' thermal behaviours were investigated with thermogravimetry, differential thermal analysis and differential scanning calorimetry methods. From observed data, Schiff bases' melting points, melting heats and decomposition temperatures were reported. In ON type salicylaldehyde derivative Schiff bases for -Cl, -Br, -I, -OCH₃, -NO₂ and -CN substituents $T_{m,p} > T_{m,m} > T_{m,o}$ order was observed for melting points. For -F, -OH and -COOH substituents a distribution was observed like a zigzag. Also, in ON type Schiff bases with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde, for -CH₃, -CN, -Cl, -Br substituents $T_{m,p} > T_{m,o} > T_{m,m}$; for -OCH₃ and -OH substituents $T_{m,o} > T_{m,p} > T_{m,m}$; for -COOH substituents $T_{m,p} > T_{m,m} > T_{m,o}$ order was reported. For melting heats, a similar order was indicated like melting points. For -F, -Cl, -Br, -I, -CN substituted Schiff bases this order was same with melting points' order, but for -OCH₃, -CH₃, -NO₂ this order was changed a little.

II. Amaç ve Kapsam:

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda Schiff bazları ile ilgili lisans üstü düzeyde pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar daha çok X-ışınları diffraksiyonu, UV-Görünür alan spektroskopisi, IR spektroskopisi ve element analiz yöntemleri ile Schiff bazı metal komplekslerinin yapılarının aydınlatılması konusunda olmakla birlikte, değişik yapıdaki Schiff bazlarının çeşitli ortamlarda potansiyometrik ve spektrofotometrik metotlarla protonasyon sabitlerinin tayini ile ilgili çalışmalarımız da bulunmakta idi. Bu konulardaki çalışmalara literatürde de oldukça çok rastlanmakta ve son yıllarda Analitik Kimya alanında faydalı bir teknik olan Termal Analiz yöntemleri ile ilgili çalışmalar daha çok polimer kimyası, kayaç analizleri, yakıt kimyası, yüzey araştırmaları ve piroliz çalışmalarını kapsamakta idi. Ayrıca, literatürde özellikle Schiff bazlarının termal yöntemlerle incelenmesine ilişkin çalışmalar oldukça azdır. Bu nedenle çalışmamızda, benzaldehit ve salisilaldehit ile çeşitli gruplar bağlanmış anilin türevleri arasında meydana gelen Schiff bazlarının termogravimetri, diferansiyel termal analiz ve diferansiyel taramalı kalorimetri yöntemleri ile incelenmesi amaçlandı ve Schiff bazlarının termal davranışına orto, meta ve para pozisyonunda bağlanmış kloro, bromo, iyodo, floro, karboksi, hidroksi, nitro,

metil ve metoksi gibi grupların etkisi ve aynı zamanda molekül içi hidrojen bağının etkisi de araştırılmıştır.



III. Materyal ve Yöntem

Bölümümüz Anabilim Dalı'nda uzun zamandır Schiff Bazları ile ilgili çalışmalar yapıldığından çalışma konusu olan Schiff bazlarının temini ve sentezlenmesi konusunda herhangi bir problem olmamıştır. Çalışmamızda yeni alınmış olan Shimadzu DTG60H ve Shimadzu DSC60 termal analiz sistemleri kullanılmıştır. Schiff bazlarının termal davranışları havaya açık ve azot atmosferinde olmak üzere iki ortamda ayrı ayrı incelenmiştir. Elde veriler kullanılarak üzerinde çalışılan Schiff bazlarının $\Delta H_{(erime)}$ ve $\Delta H_{(kaynama)}$ entalpileri hesaplanmıştır.

Tüm DSC ve DTA-TGA ölçümlerinde alüminyumdan yapılmış özel kapaklı referans ve numune hücreleri kullanılmıştır. Bu hücreler 600°C'a kadar olan sıcaklıklarda kullanılabilir. Referans madde olarak DSC cihazında boş bir alüminyum hücre ile kapağı, DTG cihazında ise kapaksız olarak alüminyum bir hücre kullanılmıştır.

DSC deneylerinin tümü azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Gaz akış hızı 30 ml/dakika olarak ayarlanmıştır. Tüm DSC ölçümleri 30-450°C sıcaklık aralığında 10°C/dakika ısıtma hızında çalışılmıştır.

DTA-TGA deneyleri de 30-460°C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. N-Salisiliden-2-nitroanilin, N-salisiliden-3-nitroanilin, N-salisiliden-4-nitroanilin, 2-hidroksi-1-naftaliden-2-nitroanilin ve 2-hidroksi-1-naftaliden-4-nitroanilin 5, 10, 20, 30°C/dakika olmak üzere dört ısıtma hızında; diğer Schiff bazları ise 10°C/dakika ısıtma hızında analiz edilmişlerdir.

Deneyler 2-hidroksi-1-naftaliden-2-karboksianilin, salisilidenanilin, salisiliden-2-nitroanilin, salisiliden-2-karboksianilin, 2-hidroksi-1-naftalidenanilin, 2-hidroksi-1-naftaliden-2-nitroanilin, salisiliden-2-hidroksianilin için oksijen ortamında, diğer Schiff bazları için azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Gaz akış hızı 100 ml/dakika olarak alınmıştır.

IV. Analiz ve Bulgular

Çalışmada ağırlıklı olarak DSC deneyleri yapılmıştır. TGA deneyleri belli numuneler üzerinde yapılmıştır. TGA'sı alınan numuneler çoğunlukla bozulan maddelerdir. Schiff bazlarının çoğu belirli bir sıcaklıkta eridikten sonra bozunmadan buharlaşmakta ve tekrar yoğunlaşabilmektedir. İlk önce süblimleştikleri zannedilmişse de daha sonra süblimleşme olmadığı, olayın erime ve sıvı halden sonra kaynamaya kadar ısındığı ve bu arada Schiff bazının buharlaşarak ortamdan kaybolduğu gözlenmiştir. Bu yüzden hazırlanan tüm Schiff bazlarının TGA termogramı alınmamıştır. DSC deneyleri paralel yürütüldüğünden hangi Schiff bazının bozunabildiği DSC termogramlarından da anlaşıldığından DSC termogramlarında açıklanamayan durumlar varsa TGA-DTA termogramı bu durumda alınmıştır. -SH, -NO₂, naftalin grubu gibi gruplar parçalanma yaratabilecek gruplardır. Bu grupları içeren Schiff bazlarının termal direnimleri farklılıklar göstermektedir. Bu yüzden bu tür Schiff bazlarının TGA-DTA termogramları alınmıştır.

TGA-DTA sonuçları liste olarak Çizelge 1'de, DSC sonuçları da Çizelge 2'de toplu olarak verilmiştir. 50'den fazla Schiff bazı ile çalışıldığından alınan tüm termogramlar burada

verilmeyip bunlardan bazı ilginç olanların TGA-DTA termogramları Şekil 1-5 ve DSC termogramları Şekil 6-8 arasında verilmiştir.

Çizelge .1 - Bazı Schiff bazlarının TGA-DTA sonuçları

Schiff Bazı	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Atmosfer	Isıtma Hızı (°C/dak.)	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Isısı (kJ/mol)	Parçalanma Sıcaklığı (°C)
2-Hidroksi-1-naftaliden-2-karboksianilin	291,31	Oksijen	10	267,28	308,79	267,28
2-Hidroksi-1-naftaliden-2-nitroanilin	292,3	Azot	5			299,27
			10	81,92	18,12	308,03
			20	113,51	10,97	325,72
			30	92,23	26,65	337,37
		Oksijen	10	111,32	26,29	308,60
2-Hidroksi-1-naftaliden-4-nitroanilin	292,3	Azot	5	225,21	56,09	315,14
			10	226,41	64,40	326,31
			20	229,29	60,18	344,77
			30	232,07	54,38	357,88
2-Hidroksi-1-naftalidenanilin	246,29	Oksijen	10	95,00	115,25	302,50
N-Salisiliden-2-hidroksianilin	213,24	Oksijen	10	189,85	68,67	234,58
N-Salisiliden-2-karboksianilin	241,25	Oksijen	10	211,74	74,62	241,99
N-Salisiliden-2-nitroanilin	242,23	Azot	5	71,81	54,45	173,84
			10	73,27	48,57	182,59
			20	76,46	49,13	212,94
			30	80,41	49,43	224,27
		Oksijen	10	75,37	58,19	200,98
N-Salisiliden-3-nitroanilin	242,23	Azot	5	129,62	45,45	255,94
			10	130,81	43,68	270,56
			20	133,41	42,55	303,00
			30	135,34	36,89	302,74
N-Salisiliden-4-nitroanilin	242,23	Azot	5	160,91	55,76	282,65
			10	162,27	54,16	298,05
			20	165,2	52,23	310,85
			30	167,22	43,05	326,33
N-Salisilidenanilin	196,23	Oksijen	10	55,09	32,09	237,28

Çizelge 2 - ON, ONO, ONNO tipli Schiff bazlarının ve fenolik aminlerin DSC sonuçları

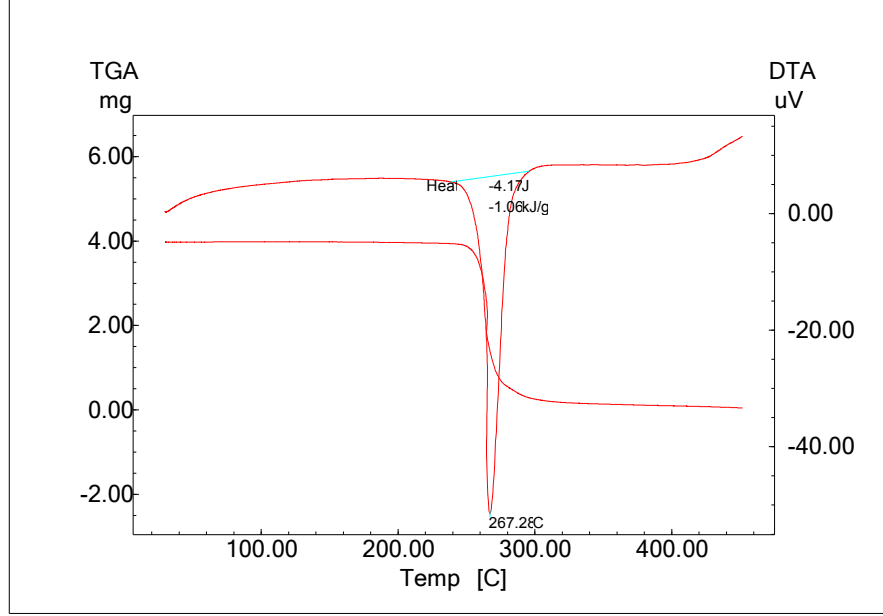
ON TIPLİ SCHIFF BAZLARININ DSC SONUÇLARI			
Schiff Bazının İsmi	Molekül Ağırlığı(g/mol)	Erime Sıcaklığı(C)	Erime Isısı (kJ/mol)
N-Salisilidenanilin	196,23	51,74	17,67
N-2-Hidroksi-1-naftalidenanilin	246,29	91,40	69,72
N-Salisiliden-2-karboksianilin	241,25	211,53	38,48
N-Salisiliden-3-karboksianilin	241,25	193,76	31,40
N-Salisiliden-4-karboksianilin	241,25	272,81	35,87
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-2-karboksianilin	291,31	259,37	116,85
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-3-karboksianilin	291,31	288,83	46,77
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-4-karboksianilin	291,31	311,4	30,76
N-Salisiliden-2-hidroksianilin	213,24	189,82	42,03
N-Salisiliden-3-hidroksianilin	213,24	132,02	25,24
N-Salisiliden-4-hidroksianilin	213,24	141,78	24,20
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-2-hidroksianilin	263,30	255,42	40,92

Çizelge 3 - ON, ONO, ONNO tipli Schiff bazlarının ve fenolik aminlerin DSC sonuçları

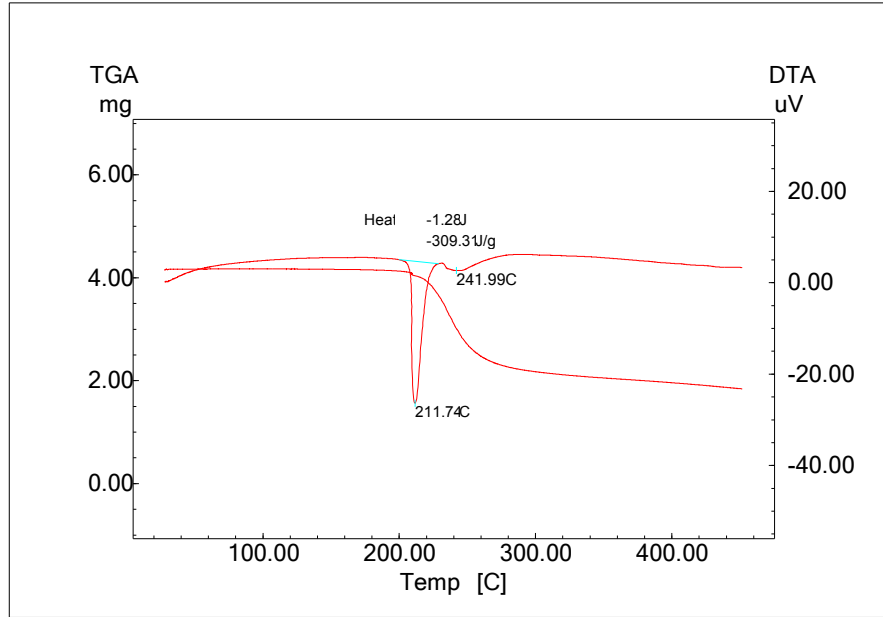
ON TIPLİ SCHIFF BAZLARININ DSC SONUÇLARI			
Schiff Bazının İsmi	Molekül Ağırlığı(g/mol)	Erime Sıcaklığı(C)	Erime Isısı (kJ/mol)
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-3-hidroksianilin	263,30	232,67	37,57
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-4-hidroksianilin	263,30	232,05	27,60
N-Salisiliden-2-nitroanilin	242,23	73,46	27,95
N-Salisiliden-3-nitroanilin	242,23	130,03	22,67
N-Salisiliden-4-nitroanilin	242,23	161,15	31,04
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-2-nitroanilin	292,30	100,24	9,13
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-4-nitroanilin	292,30	225,19	33,44
N-Salisiliden-2-floroanilin	215,23	68,55	20,77
N-Salisiliden-3-floroanilin	215,23	47,65	19,61
N-Salisiliden-4-floroanilin	215,23	86,15	21,8
N-Salisiliden-2-bromoanilin	276,13	87,58	16,63
N-Salisiliden-3-bromoanilin	276,13	98,21	23,7
N-Salisiliden-4-bromoanilin	276,13	111,45	22,58
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-2-bromoanilin	326,20	148,2	23,3
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-3-bromoanilin	326,20	143,69	27,11
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-4-bromoanilin	326,20	166,21	37,35
N-Salisiliden-2-kloroanilin	231,68	83,96	19,85
N-Salisiliden-3-kloroanilin	231,68	98,06	26,46
N-Salisiliden-4-kloroanilin	231,68	104,71	23,44
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-2-kloroanilin	281,74	145,05	25,75
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-3-kloroanilin	281,74	117,18	18,35
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-4-kloroanilin	281,74	158,91	29,64
N-Salisiliden-2-iyodoanilin	297,04	47,92	15,10
N-Salisiliden-3-iyodoanilin	297,04	95,19	22,15
N-Salisiliden-4-iyodoanilin	297,04	132,39	27,04
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-2-iyodoanilin	373,20	149,83	20,98
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-3-iyodoanilin	373,20	166,64	27,61
N-Salisiliden-2-metilanilin	211,26	49,74	17,54
N-Salisiliden-3-metilanilin	211,26	42,33	18,70
N-Salisiliden-4-metilanilin	211,26	96,15	27,07
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-2-metilanilin	261,32	131,01	22,23
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-3-metilanilin	261,32	80,68	25,64
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-4-metilanilin	261,32	138,94	26,71
N-Salisiliden-2-metoksianilin	227,26	59,95	17,52
N-Salisiliden-3-metoksianilin	227,26	61,31	22,66
N-Salisiliden-4-metoksianilin	227,26	85,42	23,74
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-2-metoksianilin	277,32	178,9	32,39
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-3-metoksianilin	277,32	109,52	28,18
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-4-metoksianilin	277,32	110,78	22,80
N-Salisiliden-2-siyanoanilin	222,25	92,09	19,38
N-Salisiliden-3-siyanoanilin	222,25	113,72	22,13
N-Salisiliden-4-siyanoanilin	222,25	125,16	20,58
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-2-siyanoanilin	272,31	198,81	28,02
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-3-siyanoanilin	272,31	194,12	31,39
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-4-siyanoanilin	272,31	243,50	31,04

Çizelge 4 - ON, ONO, ONNO tipli Schiff bazlarının ve fenolik aminlerin DSC sonuçları

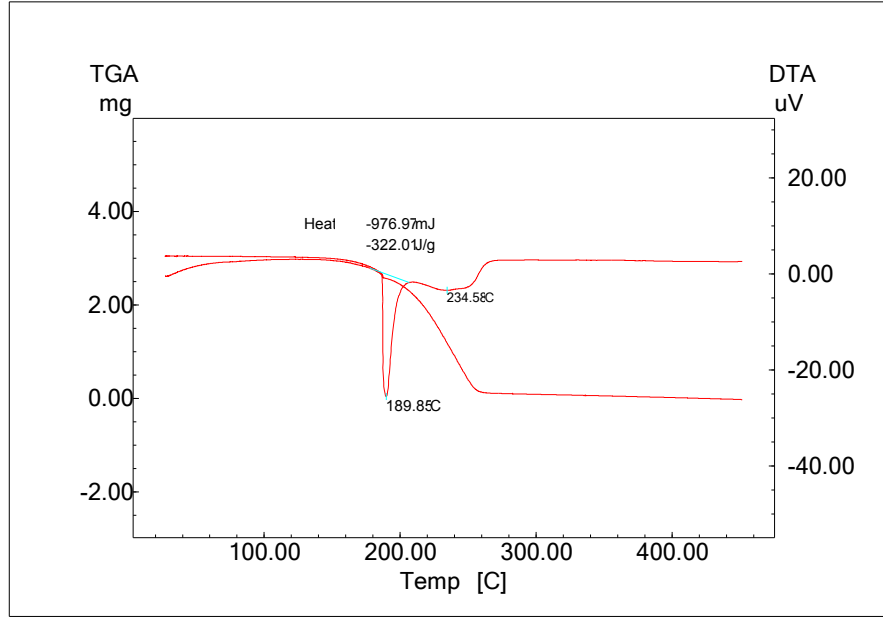
ON TIPLİ SCHIFF BAZLARININ DSC SONUÇLARI			
Schiff Bazının İsmi	Molekül Ağırlığı(g/mol)	Erime Sıcaklığı(C)	Erime Isısı (kJ/mol)
N-Salisiliden-4-merkaptanilin	229,30	117,36	25,87
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-4-merkaptanilin	279,36	222,42	11,43
N-(3-Nitrosalisiliden)-anilin	242,23	138,02	21,26
N-(3,5-Dinitrosalisiliden)-anilin	287,23	228,09	31,02
N-(3-Nitrobenziliden)-2-hidroksianilin	242,23	137,31	26,90
ONO TIPLİ SCHIFF BAZLARININ DSC SONUÇLARI			
Schiff Bazının İsmi	Molekül Ağırlığı(g/mol)	Erime Sıcaklığı(C)	Erime Isısı (kJ/mol)
N-Salisiliden-2-hidroksibenzilamin	227,26	179,91	31,75
2-Hidroksi-1-naftaliden-2-hidroksibenzilamin	277,32	229,08	27,65
N-(2-hidroksi-1-naftaliden)-2-hidroksi-1-naftilamin	313,36	315,37	64,2
N-(2-hidroksi-1-naftiliden)-2-hidroksi-1-naftilmetilamin	327,38	219,06	26,96
N,N'-Bis-(salisiliden)-2-hidroksi-1,3-diaminopropan	298,34	104,45	26,61
N,N'-Bis-(2-hidroksiasetofeniliden)-2-hidroksi-1,3-diaminopropan	313,38	185,53	39,16
N,N'-Bis-(2-hidroksi-1-naftaliden)-2-hidroksi-1,3-diaminopropan	398,46	248,42	49,00
N-(5-nitrosalisiliden)-2-hidroksianilin	258,23	282,86	29,17
ONNO TIPLİ SCHIFF BAZLARININ DSC SONUÇLARI			
Schiff Bazının İsmi	Molekül Ağırlığı(g/mol)	Erime Sıcaklığı(C)	Erime Isısı (kJ/mol)
N,N'-Bis-(salisiliden)-1,3-diaminopropan	282,34	59,61	27,47
N,N'-Bis-(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-diaminopropan	310,40	98,93	29,90
N,N'-Bis-(2-hidroksiasetofeniliden)-1,3-diaminopropan	310,40	129,23	31,66
N,N'-Bis-(2-hidroksiasetofeniliden)-2,2'-dimetil-1,3-diaminopropan	338,45	133,99	35,47
N,N'-Bis-(2-hidroksi-1-naftaliden)-1,3-diaminopropan	382,46	221,14	49,93
FENOLİK AMİNLERİN DSC SONUÇLARI			
Schiff Bazının İsmi	Molekül Ağırlığı(g/mol)	Erime Sıcaklığı(C)	Erime Isısı (kJ/mol)
N,N'-Bis-(2-hidroksibenzil)-1,3-diaminopropan	286,37	108,85	43,04
N,N'-Bis-(2-hidroksibenzil)-2,2'-dimetil-1,3-diaminopropan	314,43	99,16	29,57
N,N'-Bis-(2-hidroksi-1-metilnaftalin)-1,3-diaminopropan	386,49	250,17	57,32



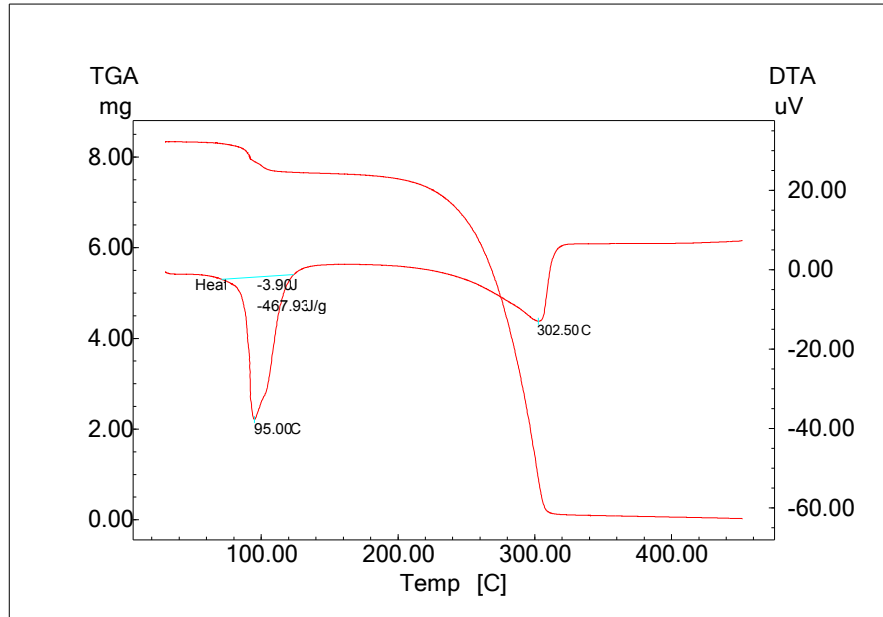
Şekil 1 N-2-Hidroksi-1-naftaliden-2-karboksianilin TGA-DTA termogramı (Oksijen atmosferinde)



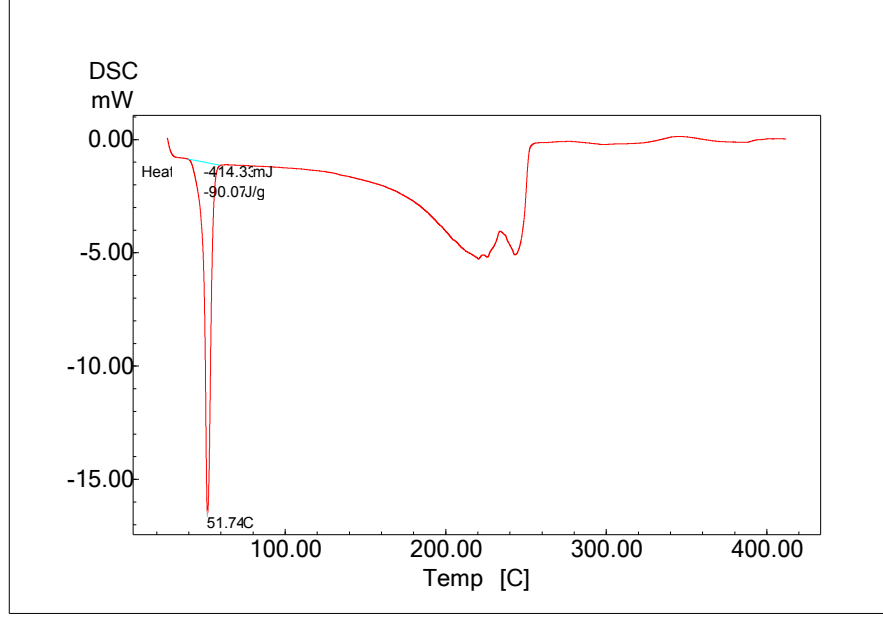
Şekil 2 N-Salisiliden-2- karboksianilin TGA-DTA termogramı (Oksijen atmosferinde)



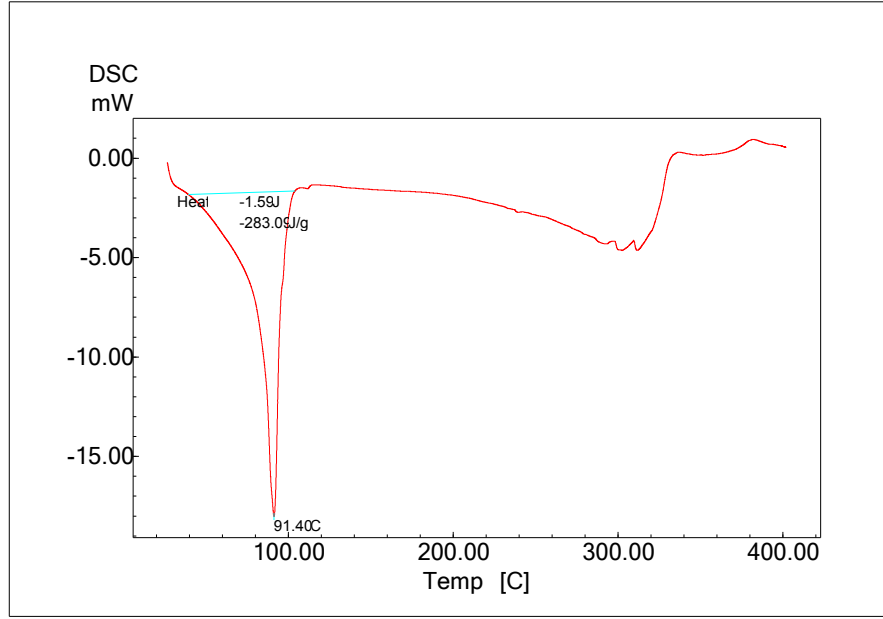
Şekil 3 N-Salisiliden-2-hidroksianilinin TGA-DTA termogramı (Oksijen atmosferinde)



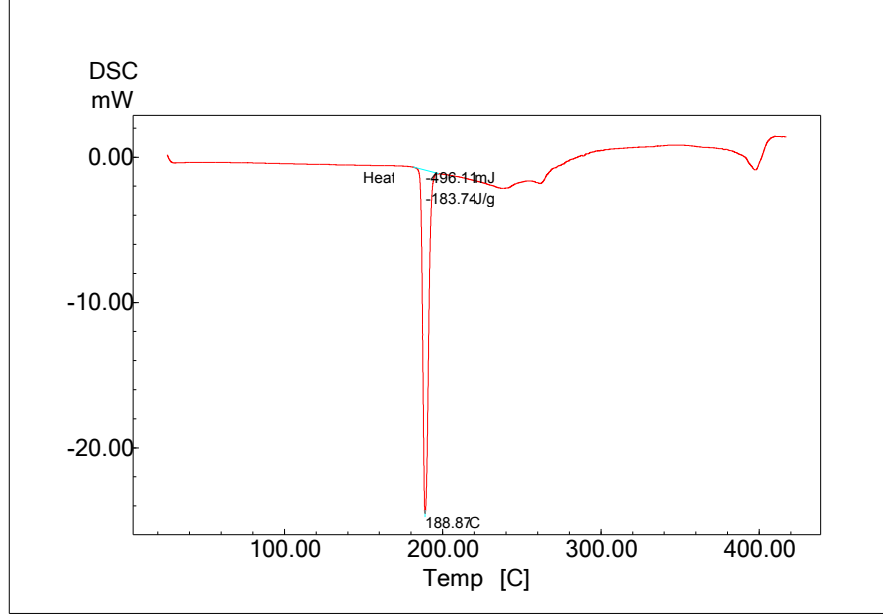
Şekil 4 N-2-Hidroksi-1-naftalidenanilinin TGA-DTA termogramı (Oksijen atmosferinde)



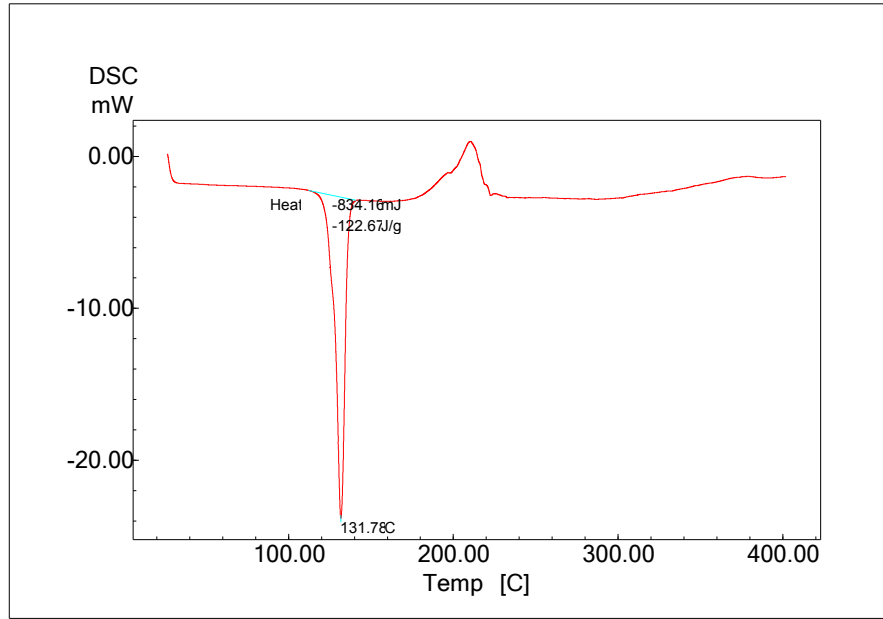
Şekil 5. N-Salisilidenanilin DSC termogramı



Şekil 6. N-2-Hidroksi-1-naftalidenanilin DSC termogramı



Şekil 7. N-Salisiliden-2-hidroksianilin DSC termogramı

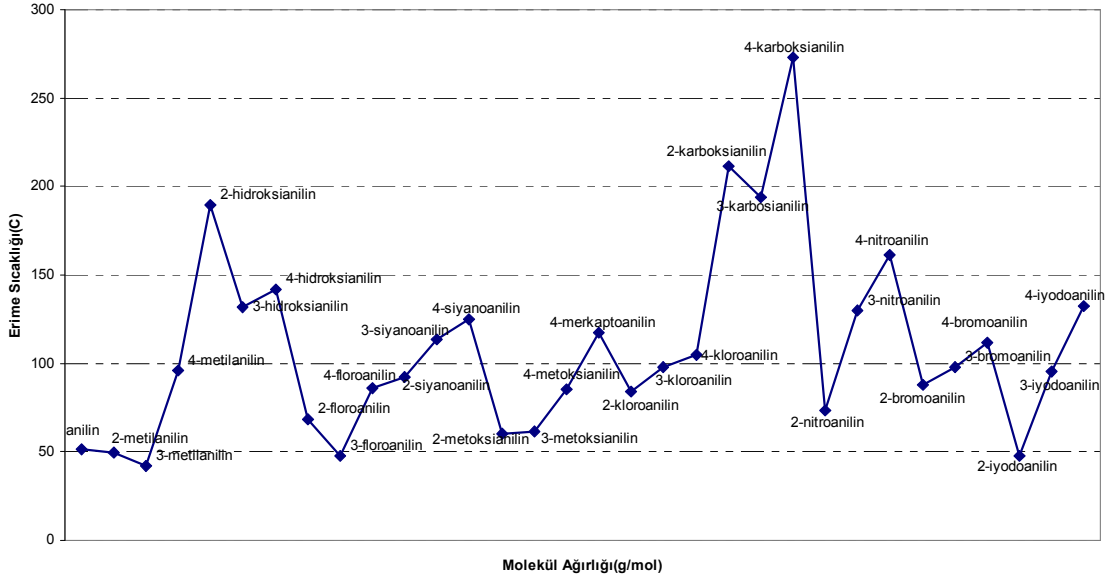


Şekil 8. N-Salisiliden-3-hidroksianilin DSC termogramı

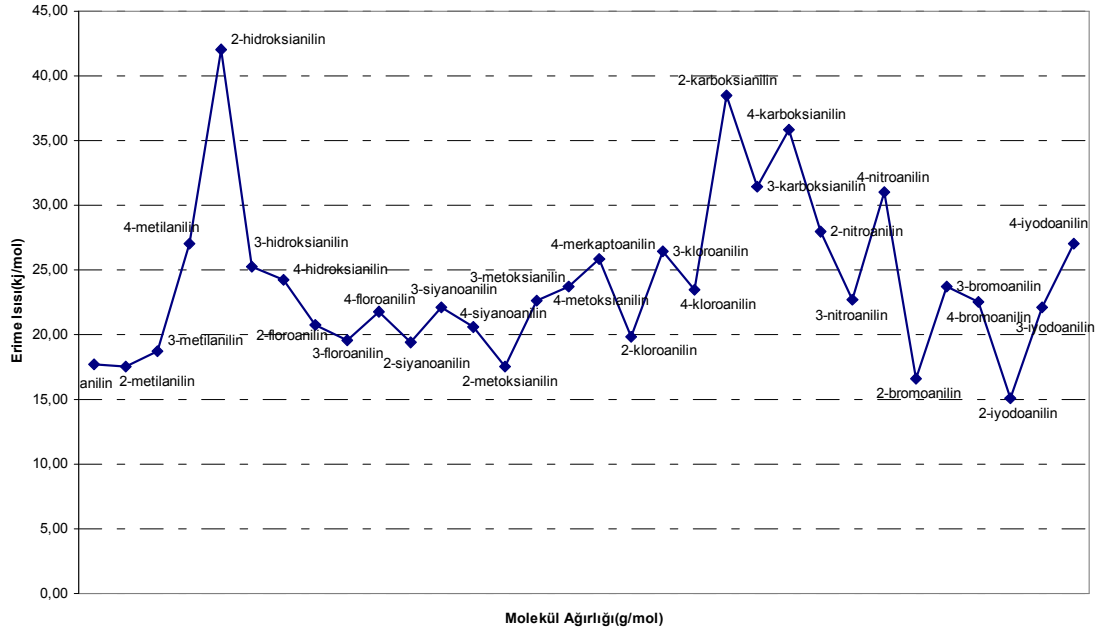
Çalışmada termogramları alınan Schiff bazları dört ana grupta toplanabilir.

- i. ON tipindeki salisilaldimin ve naftaldimin Schiff bazları, bu grup Schiff bazlarında amin komponentine bağlı olan grupların etkisi yorumlanmıştır.
- ii. ONO tipindeki Schiff bazları, bu maddelerin moleküler yapılarıyla erime ısıları ve sıcaklıkları açıklanmıştır.
- iii. ONNO tipindeki diaminlerden hazırlanan Schiff bazları, koordinasyon kimyasında çok rastlandıklarından çalışmaya dahil edilmişlerdir.
- iv. Aldimin grubunun indirgenmesi sonucu elde edilmiş olan fenolik aminler.

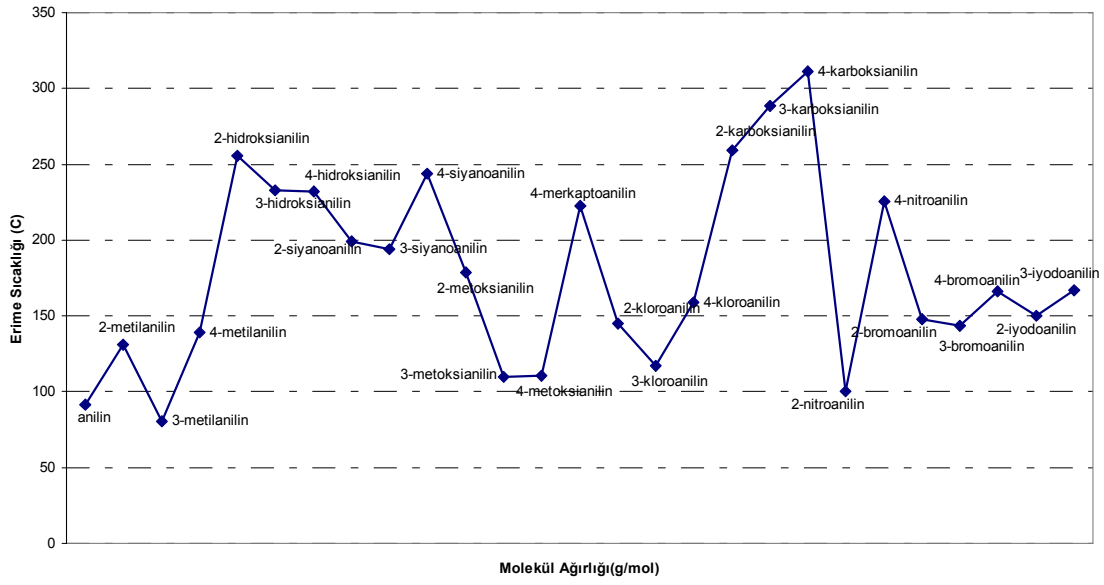
ON tipindeki Schiff bazlarının kendi içerisinde karşılaştırılabilmesi için bağlı grupların o, m, p bağlanmaları durumundaki erime noktaları ve erime ısıları Şekil 9, 10, 11 ve 12'deki gibi grafiğe geçirilmiştir.



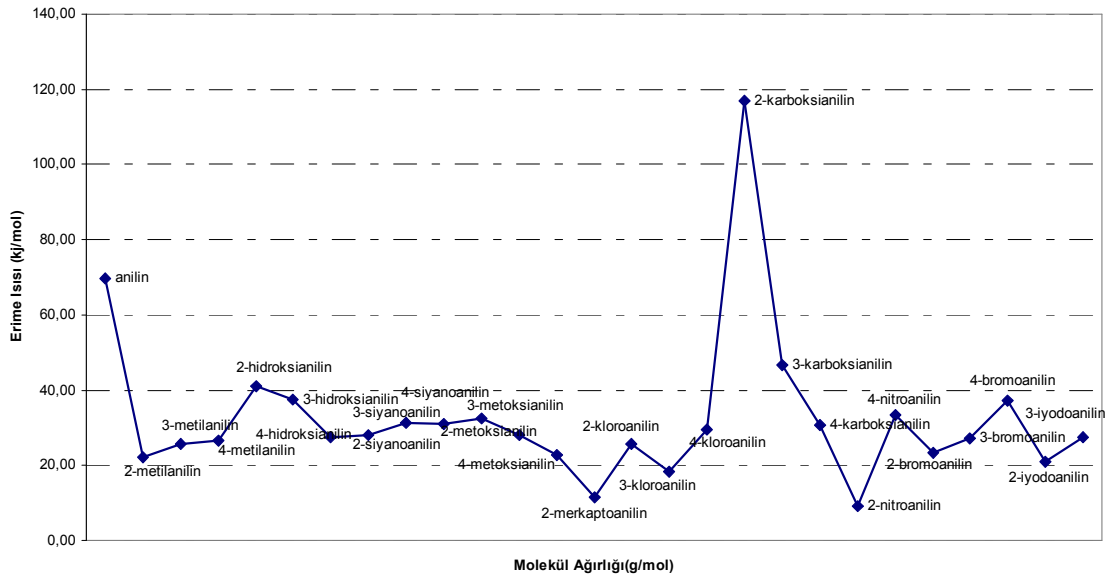
Şekil 9. Salisiliden türevi ON tipi Schiff bazlarının erime sıcaklıklarını gösteren grafik



Şekil 10. Salisiliden türevi ON tipi Schiff bazlarının erime ısılarını gösteren grafik



Şekil 11. 2-Hidroksi-1-naftaliden türevi ON tipi Schiff bazlarının erime sıcaklıklarını gösteren grafik



Şekil 12. 2-Hidroksi-1-naftaliden türevi ON tipi Schiff bazlarının erime ısılarını gösteren grafik

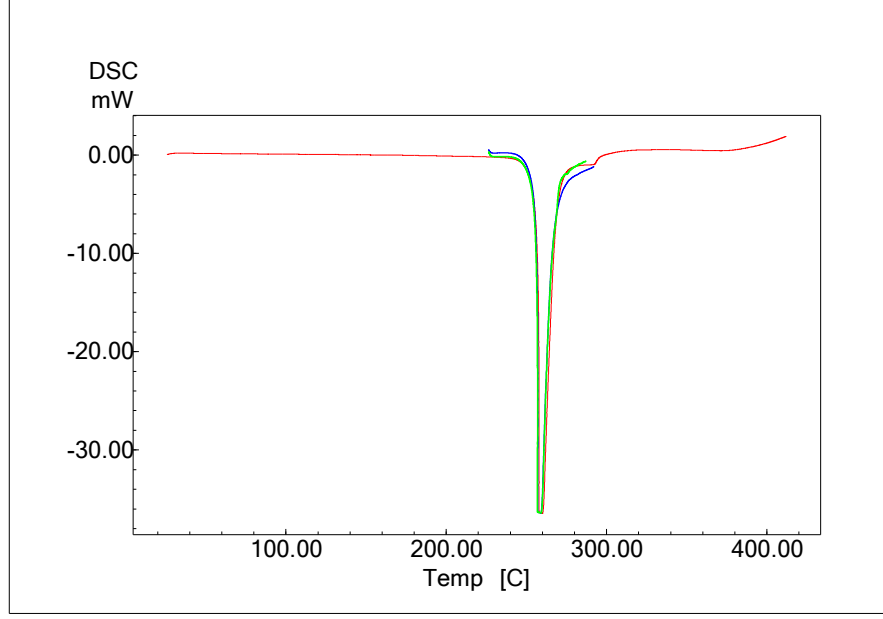
Görüldüğü gibi; o, m, p süstitüe grupların hepsinin erime noktası ve erime ısısı ölçülmüş, ancak ölçüm cihazının yoğun trafığı her madde için en az üç tekrar kuralının uygulanmasına engel olmuştur. Her deneyin en az 65 dakika (45 dakika ölçüm süresi + 15 dakika soğuma süresi) sürmesi de bu durumu desteklemiştir. Ancak emin olabilmek için bazı maddeler üç tekrar yapılmış ve standart sapma hesaplanmış, ölçümler arasında büyük fark olmadığı ortaya çıkmıştır. Üç ölçüm yapılan Schiff bazlarının gözlenen erime sıcaklıkları ve standart sapmaları Çizelge 5'te, erime ısıları ve standart sapmaları Çizelge 6'da verilmiştir. Erime eğrilerine bazı örnekler ise Şekil 13 ve 14'te görülmektedir.

Çizelge 5 - Üç DSC ölçümü yapılan Schiff bazlarının erime sıcaklığı sonuçları ve hesaplanmış standart sapmaları

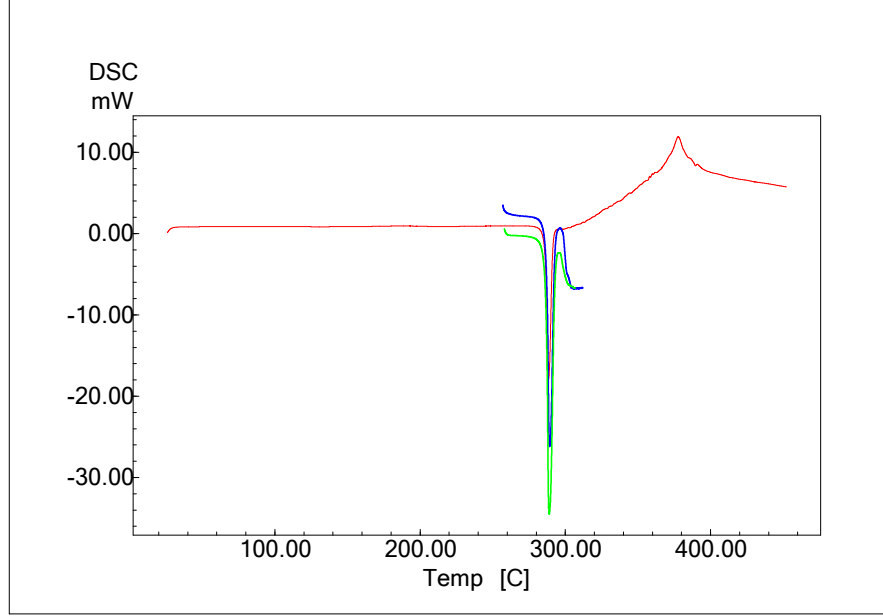
Schiff Bazı	DSC ile Gözlenen Erime Sıcaklığı Sonuçları (°C)			Standart Sapma (°C)
	I. Ölçüm	II. Ölçüm	III. Ölçüm	
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-2-karboksianilin	259,99	258,96	259,17	259,37±0,54
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-3-karboksianilin	288,42	289,19	288,87	288,83±0,39
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-4-karboksianilin	311,96	311,00	311,25	311,40±0,50
N-Salisiliden-2-karboksianilin	211,68	210,69	212,21	211,53±0,77
N-Salisiliden-3-karboksianilin	193,90	193,44	193,95	193,76±0,28
N-Salisiliden-4-karboksianilin	272,74	272,86	272,83	272,81±0,06
N-Salisiliden-2-hidroksianilin	188,87	190,82	189,76	189,82±0,98
N-Salisiliden-3-hidroksianilin	131,78	131,79	132,50	132,02±0,41
N-Salisiliden-4-hidroksianilin	141,76	141,73	141,86	141,78±0,07
N-Salisiliden-2-kloroanilin	83,77	84,26	83,84	83,96±0,27
N-Salisiliden-3-kloroanilin	97,51	98,51	98,15	98,06±0,51
N-Salisiliden-4-kloroanilin	104,57	104,51	105,06	104,71±0,30
N-Salisiliden-3-iyodoanilin	95,25	95,41	94,91	95,19±0,26
N-Salisiliden-2-metoksianilin	60,17	59,88	59,80	59,95±0,19
N-Salisiliden-3-metoksianilin	61,55	61,13	61,24	61,31±0,22
N-Salisiliden-4-metoksianilin	84,55	85,71	86,00	85,42±0,77

Çizelge 6 -. Üç DSC ölçümü yapılan Schiff bazlarının erime ısıları ve hesaplanmış standart sapmaları

Schiff Bazı	DSC ile Gözlenen Erime Isısı Sonuçları (kJ/mol)			Standart Sapma (kJ/mol)
	I. Ölçüm	II. Ölçüm	III. Ölçüm	
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-2-karboksianilin	132,43	111,46	106,66	116,85±13,70
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-3-karboksianilin	47,72	44,35	48,25	46,77±2,12
N-2-Hidroksi-1-naftaliden-4-karboksianilin	30,17	34,57	27,55	30,76±3,54
N-Salisiliden-2-karboksianilin	38,67	40,95	35,84	38,48±2,56
N-Salisiliden-3-karboksianilin	37,85	28,97	27,39	31,40±5,64
N-Salisiliden-4-karboksianilin	33,66	36,27	37,69	35,87±2,04
N-Salisiliden-2-hidroksianilin	39,18	41,01	45,88	42,03±3,47
N-Salisiliden-3-hidroksianilin	26,16	25,23	24,32	25,24±0,92
N-Salisiliden-4-hidroksianilin	24,20	24,18	24,23	24,20±0,03
N-Salisiliden-2-kloroanilin	20,41	19,52	19,61	19,85±0,49
N-Salisiliden-3-kloroanilin	26,28	25,74	27,34	26,45±0,81
N-Salisiliden-4-kloroanilin	23,33	23,51	23,47	23,44±0,10
N-Salisiliden-3-iyodoanilin	22,03	24,75	19,68	22,15±2,54
N-Salisiliden-2-metoksianilin	18,16	17,25	17,16	17,52±0,56
N-Salisiliden-3-metoksianilin	21,47	23,46	23,06	22,66±1,05
N-Salisiliden-4-metoksianilin	23,61	23,70	23,92	23,74±0,16



Şekil 13. N-2-Hidroksi-1-naftaliden-2-karboksianilinin üç DSC ölçümü¹



Şekil 14. N-2-Hidroksi-1-naftaliden-3-karboksianilinin üç DSC ölçümü¹

¹ Kırmızı çizgi I.ölçümü, mavi çizgi II. ölçümü, yeşil çizgi III.ölçümü göstermektedir.

V. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada kullanılan Schiff bazlarının erime ısılarını tam anlamıyla açıklayabilmek mevcut literatür verileriyle şimdilik mümkün değildir. Ancak x-ışınları çalışması tamamlananları en azından birbirine göre kıyaslayabilmek mümkündür. Fakat burada unutulmaması gereken bir husus vardır, o da erime ısısının erime sıcaklığından daha önemli bir ayırt edici özellik olması ve analitik kimya açısından daha önemli olmasıdır. Gerçekten de günümüzde farmakolojik maddelerin saflıkları bile erime ısıları yardımıyla kontrol edilmektedir. Erime ısısının bağlı olduğu faktörler:

- i. Birim hücrede bulunan bağların kuvveti
- ii. Birim hücrede bulunan bağların sayısıdır.

Bunlar da birim hücredeki istiflenmenin durumuna bağlıdır. Erime sıcaklığı ise sadece bağların kuvvetine bağlıdır, o yüzden iki maddenin erime sıcaklıklarının yakın olma olasılıkları, bu iki maddenin erime ısılarının yakın olma olasılığından büyüktür ve erime ısısı daha iyi bir ayırt edici özelliktir. Ancak yaklaşık 100 yıldır, hatta daha fazla bir süreden beri organik maddeleri karakterize eden birinci kıstas, erime sıcaklığıdır ve bu erime sıcaklıkları klasik asit tabancalarında, kapiler tüplerde erime ısısı tayin cihazlarında tespit edilmişlerdir.

Bu çalışmada sıcaklık ve ısı kalibrasyonu yapıldıktan sonra yapılan ölçümlerde, literatürde yapılan bu ölçümlerin bazılarının hatalı olduğu anlaşılmıştır. Örneğin, 2-hidroksifenilsalisilalidin Schiff bazının erime noktası 1954'ten beri fakültemizde 181°C olarak verilirken bir diğer literatürde 184°C olarak verilmektedir. Bu çalışmada ise net bir şekilde 189°C olarak ölçülmüştür. Erime noktasında bozunuyor diye nitelendirilenlerin ise bozunmadığı, klasik H₂SO₄ erime noktası tabancalarının veya sıvı parafin tabancalarının veya erime noktası tayin cihazlarında 250°C'in üzerinde termal kontrolün ortadan kalktığı ve sonucun hatalı olduğu sonucuna varılmaktadır.

Artık termal analiz cihazları gelişmiş ve analitik cihaz olarak yaygınlaşmışlardır. Bu cihazlar erime ısılarını, erime sıcaklıklarını çok hassas ve hatadan arınmış olarak ölçerler. Erime olayının doğasına göre erimenin başlangıç, bitiş ve ısı absorpsiyonunun en yüksek olduğu zamanı grafiklediklerinden ölçüm hatalarını en aza indirmektedirler.

İşte sayılan bu sebeplerden dolayı organik maddeleri karakterize ederken artık yavaş yavaş klasik erime sıcaklığı ölçme yöntemlerinden vazgeçilip yerine daha kesin, daha belirleyici ve açıklayıcı termal yöntemlerin kullanılması gerektiğini bu çalışma ile söyleyebiliriz. Sadece erime noktası belirlemenin organik maddeleri iyi karakterize edemediğini, erime ısılarının da bunun yanında belirlenmesi ve organik maddeyi karakterize eden bir veri olarak kullanılması gerektiğini düşünüyoruz.

VI. Kaynaklar

- Akay, M.A. Kılıç, E. 1995. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Aksu, M. Atakol, O. 2001. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Aly, F. A. Abu-El-Wafa, S. M. Issa, R. M. El-Sayed, F. A. 1988. On the formation of mononuclear and binuclear complexes of pentadentate N₄O₂ schiff base ligands with Co(II), Ni(II) and Cu(II) ions: TGA, spectral and conductance studies. *Thermochimica Acta*, 126; 235-244.
- Aneetha, H. Pannerselvam, K. Liao, T.F. Lu, T.H. Chung, C.S. 1999. Synthesis, Structures, Spectra and Redox Properties of Alkoxo and Phenoxo-bridged diiron (III) Complexes. *J. C. S. Dalton Trans*; 2689-2694.
- Atakol, O. 1986. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 9-11, 35, Ankara.
- Atakol, O. Gündüz, T. 1986. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Awaad, M. F. Gündüz, T. 1990. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Becker, H., Berger, W. Damschke, G. Fanghönel, E. Faust, J. Fischer, M. Gentz, F. Gewalt, K. Glusch, R. Mayer, R. Müller, K. Pavel, D. Schmidt, H. Schollberg, K. Schwetlick, K. Seiler, E. Zeppenfeld, G. 1974. *Organikum, Organisches Chemisches Praktikum, Dem Autorenkollektiven gchöenan. VEB Deutscher verlag wissenschaftan*, 86-90, Berlin.
- Beyer, H. 1980. *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, 18. Auflage, 16-17, 174-177, Stuttgart.
- Brown, W.H. 1995. *Organic Chemistry*. Saunders College Publishing, 674-675.
- Buddrus, J. 1980. *Grundlagen der Organischen Chemie*. Walter de Gruyter Verlag, 106, Berlin-New York.
- Cavalheiro, T. G. Lemos, C. D. Schpector, J. Z. Dockal, E. R. 2001. The thermal behaviour of nickel, copper and zinc complexes with the Schiff bases cis- and trans-N,N'-bis(salicylidene)-1,2-ciclohexadiamine (Salcn). *Thermochimica Acta*, 370; 129-133.
- Coats, A.W. Redfern, J.P. 1964. Controlled Pressure, Controlled atmosphere, Thermogravimetry and Conventional full type recording Balance. *Nature*, 201; 68-69.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1984. 64th Edition. CRC Press.
- Durmuş, S. 2001. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Elerman, Y. Elmalı, A. Atakol, O. Suoboda, I. 1995. N-(2-hydroxyphenyl)salicylaldimine. *Acta Cryst, C (C51)*; 2344-2346.
- El-Said, A. I. 2002. Studies on some Nickel(II) and Cobalt(II) mixed ligand complexes of arylsalicylaldimine and other ligands. *J. Therm. Anal. Cal.*, 68; 917-929.
- Erk, B. 1982. Doçentlik Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara. (Communications DeLa Faculté des Sciences de L'universté D'ankara, Serie B Chimie Tome28 Année 1982)
- Fätu, D. Popescu, V. 2003. The thermal behaviour of some Co(II) complex combinations with Schiff bases. *J. Therm. Anal. Cal.*, 71; 521-529.
- Gündüz, T. Şenvar, C. 1956. o,o'-Dihidroksi Schiff Bazlarının Bakır Kompleksleri. *Chemische Berichte*; 2637-2641.
- Horowitz, H.H. Metzger, G. 1963. A New Analysis of Thermogravimetric Traces. *Anal.Chem*, 35; 1464-1468.

- Huheey, J.E. 1972. Inorganic Chemistry. Harper and Row Publishers, 182-205, New York, Evanston San Fransisco, London.
- Lee, J.Y. Shim, M.J. Kim, S.W. 2001. Thermal Decomposition of an epoxy resin with rubber-modified curing agent. *J. Appl. Pol. Sci.*, 81; 479-485.
- Lemos, F. C. D. Muraro, M. Schpector, J. Z. Cavalheiro, E. T. G. Dockal, E. R. 2004. Thermal decomposition of complexes Manganese(II) and vanadyl with cis- and iron(II), manganese(II) and vanadyl with trans-n,n'-bis(salicylidene)-1,2-cyclohexanediamine (salcn). *J. Therm. Anal. Cal.*, 75; 599-606.
- Maciejewska, D. Pawlak, D. Koleva, V. 1999. Hydrogen bonding and tautomerism of benzylideneanilines in the solid state. *J. Physical Org. Chem.*, 12; 875-880.
- Mackenzie, R.C. 1979. *Termochim.Acta*, 28,1.
- Makode, J. T. Bhadange, S. G. Aswar, A. S. 2003. Structural, Thermal, Biological and Semiconducting Properties of Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and VO(IV) Complexes of Schiff Base Derived from Resdiacetophenone and S-Benzyldithiocarbazate. *Polish J. Chem.*, 77; 855-865.
- Mary, N. L. Parameswaran, G. 1991. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of Schiff base complexes of lanthanides by TG and DSC studies. *Thermochimica Acta*, 185 (2); 345-353.
- Pinheiro, G. F. M. Lourenço, V. L. Iha, K. 2002. Influence of the heating rate in the thermal decomposition of HMX. *J. Therm. Anal. Cal.*, 67; 445-452.
- Sherif, O. E. Issa, Y. M. Abbas, S. M. 2000. Thermodynamic Parameters of Some Schiff Bases Derived from 5, 7-Dihydroxy-6-formyl-2-mehylbenzopyran-4-one. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 59; 913-926.
- Shimadzu stand-alone Thermal analysis system application to polimeric materials (1), Shimadzu International Marketing Division, DTG-60H cihazı El kitapları, 37-38.
- Soliman, A. A. 2001. Thermogravimetric and Spectroscopic studies on Cadmium Complexes with two Salicylidene Thiophenol Schiff Bases. *J. Therm. Anal. Cal.*, 63; 221-231.
- Soliman, A. A. Mohamed, G. G. 2004. Study of the ternary complexes of copper with salicylidene-2-aminothiophenol and some amino acids in the solid state. *Thermochimica Acta*, 421; 153-162.
- Taniguchi, M. Furusawa, M. Kiba, Y. 2001. Enthalpies of dehydrations of oxalate, sulfate and chloride hydrates by transpiration method and DSC. *J. Therm. Anal. Cal.*, 64; 177-183.
- Tutar, L. Ülkü, D. Atakol, O. 1999. Zinc (II) Complexes of Bidentate Schiff Base Ligands Containing Methoxyphenyl and Nitrophenyl Groups. *Acta Cryst, C (C55)*; 508-510.
- Wang, S. X. Tan, Z. C. Di, Y. Y. Xu, F. Wang, M. H. Sun, L. X. Zhang, T. 2004. Calorimetric Study and thermal analysis of crystalline nicotinic acid. *J. Therm. Anal. Cal.*, 76; 335-342.
- Wendlandt, W.W. 1964. *Thermal Methods of Analysis*. Interscience Publishers, 1-50, New York.
- Wendlandt, W.W. 1986. *Thermal Analysis*. Wiley, 346, New York.
- West, D.X. Pennell, L.K. 1989. *Transition Met. Chem*, 14;457.

VII. Ekler

a) Mali Bilanço ve Açıklamaları

Proje bütçesinin tamamı (yaklaşık 3000 TL) kimyasal madde ve laboratuvar cam malzemesi alımında kullanılmıştır.

b) Yayınlar

Bu proje kapsamında temin edilen kimyasal madde ve laboratuvar malzemeler ile şimdiye kadar “Schiff Bazlarının Termal Yöntemlerle İncelenmesi” konulu Yüksek Lisans tezi tamamlanmış olup, bilimsel yayın katkısı yapılamamıştır.