



GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI GEÇİŞ METALLERİNİN TİYOFEN-2-KARBOKSİLİK ASİT
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMAL VE
YAPISAL ÖZELLİKLERİ

SEVİM TOPAL

HAZİRAN 2013

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI GEÇİŞ METALLERİNİN TİYOFEN-2-KARBOKSİLİK ASİT
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMAL VE
YAPISAL ÖZELLİKLERİ

SEVİM TOPAL

HAZİRAN 2013

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı.

Doç. Dr. Kültiğın ÇAVUŞOĞLU

...../...../.....

Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak KİMYA Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Murat TAŞ

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarız.

Doç. Dr. Murat TAŞ

Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

Doç. Dr. Murat TAŞ

Yrd. Doç. Dr. Zuhâl YOLCU

ÖZET

BAZI GEÇİŞ METALLERİNİN TİYOFEN-2-KARBOKSİLİK ASİT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMAL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

TOPAL, Sevim

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Murat TAŞ

HAZİRAN 2013, 73 sayfa

Bu çalışma ile tiyofen-2-karboksilik asitin (HTCA), imidazol (im) ligantı içeren kompleksleri sentezlenmiş, yapıları X-ışınları tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatılmış, spektroskopik (IR ve UV-Gör.), manyetik ve termal özellikleri incelenmiştir.

Komplekslerde tiyofen-2-karboksilik asitin monoanyonik formda tek dişli olarak metal iyonuna karboksilik asit oksijeninden bağlandığı, imidazol ligantının ise azot atomu üzerinden metal iyonlarına koordine olduğu belirlenmiştir. Komplekslerin kapalı formüllerinin mangan, kobalt ve kadmiyum kompleksleri için $[M(TCA)_2(H_2O)_2(im)_2]$, bakır kompleksi için ise $[Cu(TCA)_2(im)_2]$ şeklinde olduğu belirlenmiştir. Mangan, kobalt ve kadmiyum komplekslerinin $[MO_4N_2]$ tipinde

oktahedral geometrili, bakır kompleksinin ise $[\text{CuO}_2\text{N}_2]$ tipinde karedüzlem geometrili olduğu bulunmuştur. Manyetik moment ölçümleri ile komplekslerin zayıf alan kompleksleri oldukları bulunmuştur.

Komplekslerin susuz hallerinin ilk bozunma basamaklarına ait $\text{DTG}_{\text{maks.}}$ sıcaklıkları dikkate alındığında termik kararlılık sırasının Co (273°C)> Cu (229°C)> Cd (175°C)> Mn (167°C) şeklinde olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tiyofen-2-karboksilik asit, α -tiyofen karboksilik asit, tiyofen-2-karboksilato kompleksleri, 2-tiyofenik asit, imidazol kompleksleri, karışık ligantlı kompleksler, koordinasyon polimerleri.

ABSTRACT

SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC, THERMAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF SOME TRANSITION METAL COMPLEXES OF THIOPHENE-2-CARBOXYLIC ACID

TOPAL, Sevim

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Master Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Murat TAŞ

JUNE 2013, 73 pages

In this study, the complexes containing thiophene-2-carboxylic acid (HTCA) and imidazole (im) ligands were synthesized and characterized by X-ray single crystal diffraction method. Also, spectroscopic (IR and UV-Vis.), magnetic and thermal properties were investigated.

In the complexes, the thiophene-2-carboxylic acid acted as monoanionic monodentate manner and bonded to the metals via its carboxylate oxygen. The imidazole ligands bonded to the metals via its nitrogen atoms.

The formula of the complexes were found as $[M(TCA)_2(H_2O)_2(im)_2]$ (M: Mn, Co, Cd) and $[Cu(TCA)_2(im)_2]$.

The geometry around the metal centers were found as octahedral [MO₄N₂] type for manganese, cobalt and cadmium complexes and found as square-planar [CuO₂N₂] type for copper complex. Magnetic susceptibility measurements showed the complexes were in low ligand field complexes.

In the consideration of anhydrous form of the complexes, the thermal stability of the complexes was suggested as Co (273°C)>Cu (229°C)>Cd (175°C)>Mn (167°C).

Key Words: Thiophene-2-carboxylic acid, α - thiophene carboxylic acid, thiophene-2-carboxylato complexes, 2-thiophenic acid, imidazole complexes, mixed ligand complexes, coordination polymers.

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim süresince bilimsel çalışma yöntemleri ve disiplini ile örnek olan, bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, tezimin her aşamasında doğru bilgiye ulaşmam için bana yol gösteren, manevi desteğini her zaman hissettiğim değerli hocam Sayın Doç. Dr. Murat TAŞ'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin hazırlanmasında öneri ve yardımlarıyla destek olan, laboratuvarında çalıştığım süre boyunca tüm bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan sevgili çalışma arkadaşım Seval ÇAMUR'a ve tüm bölüm arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

X-ışınları tek kristal verilerinin elde edilmesindeki yardımlarından dolayı Dicle Üniversitesi öğretim üyeleri Sayın Prof. Dr. Hamdi TEMEL ve Yrd. Doç. Dr. Ömer ÇELİK'e ne kadar teşekkür etsem azdır.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Giresun Üniversitesi Kimya Bölümü'nün değerli öğretim üyelerine sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Hayatım boyunca benden dualarını ve desteklerini hiç esirgemeyen kıymetli anneme, babama, sevgileriyle hep yanımda olan kardeşlerim Mehmet ve Beyza'ya teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	V
İÇİNDEKİLER	VI
TABLolar DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
SİMGELER DİZİNİ	XIII
KISALTMALAR	XIII
1.GİRİŞ	1
1.1 Tiyofen-2-Karboksilik Asit	6
1.2 İmidazol.....	8
1.3 Literatürde Tiyofen-2-karboksilik Asitin (HTCA) Kompleksleri	9
1.3.1 Vanadyum Kompleksleri.....	10
1.3.2 Krom Kompleksi.....	11
1.3.3 Mangan Kompleksleri	11
1.3.4 Nikel Kompleksi	14
1.3.5 Bakır Kompleksleri	14
1.3.6 Çinko Kompleksleri	20
1.3.7 Molibden Kompleksleri.....	20
1.3.8 Rutenyum Kompleksi.....	22
1.3.9 Kalay Kompleksleri.....	22
1.3.10 Antimon Kompleksi	25
1.3.11 Kurşun Kompleksi	26
1.3.12 Bizmut Kompleksleri	26
1.3.13 Europyum Kompleksleri.....	28
1.3.14 Terbiyum Kompleksleri.....	30

1.3.15 Uranyum Kompleksi	30
1.3.16 Plutonyum Kompleksi	31
2. MATERİYAL VE METOT	32
2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	32
2.2 Kullanılan Cihazlar ve Programlar	33
2.3 Komplekslerin Sentezi	35
2.3.1 Mangan ve Kadmiyum Komplekslerinin Sentezi	35
2.3.2 Kobalt Kompleksinin Sentezi	35
2.3.3 Bakır Kompleksinin Sentezi	36
3. ARAŞTIRMA BULGULARI	37
3.1 X- Işımları Tek Kristal Çalışmaları	37
3.2 IR Spektroskopisi Çalışmaları	51
3.3 Termal Analiz Çalışmaları	55
3.4 Manyetik Duyarlık Çalışmaları	58
3.5 UV-Gör. Spektroskopisi Çalışmaları	59
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	61
KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ	73

TABLolar DİZİNİ

TABLO

Tablo 2.1 Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler ve bazı özellikleri	32
Tablo 2.2 Manyetik ölçüm verileri.....	33
Tablo 3.1 Elde edilen komplekslere ait kristalografik ve yapı arıtım verileri	37
Tablo 3.1 (devam)	38
Tablo 3.2 Komplekslere ait bağ uzunlukları (Å)	41
Tablo 3.2 (devam)	42
Tablo 3.3 Komplekslere ait bağ açıları (°).....	43
Tablo 3.3 (devam)	44
Tablo 3.4 Hidrojen bağı geometrisi	45
Tablo 3.4 (devam)	46
Tablo 3.5 Komplekslerin IR spektrum verileri.....	51
Tablo 3.6 Elde edilen komplekslerin termal analiz verileri.....	58
Tablo 3.7 Komplekslerin manyetik moment verileri	58
Tablo 3.8 Komplekslerin UV-Gör. bölge verileri.....	59

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

Şekil 1.1 Karboksilik asitin metale bağlanma şekilleri (10)	5
Şekil 1.2 Siklopenta-1,3-dien ve tiyofenin yapısı	6
Şekil 1.3 Tiyofen monokarboksilik asitlerin yapısı.....	7
Şekil 1.4 İmidazolün yapısı.....	8
Şekil 1.5 İmidazol halkasında hidrojen bağlarının oluşumu	8
Şekil 1.6 Tiyofen-2-karboksilik asitin metale bağlanma modları	9
Şekil 1.7 Bis(benziltriethylamonyum) (μ_4 -kloro)-tetrakis($(\mu_3$ -okso)-(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O'))-pentakis(okso-vanadyum) asetonitril solvat (31)	10
Şekil 1.8 Bis(tetraethylamonyum) (μ_4 -nitrat-O,O,O,O)-tetrakis($(\mu_2$ -okso)-(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O')-okso-vanadyum(IV)) monohidrat (31,32).....	10
Şekil 1.9 (μ_3 -okso)-hekzakis(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato)-triakua-tri-krom(III) nitrat tetrahidrat (33)	11
Şekil 1.10 Tetrafenilfosfonyum dodekakis(μ_3 -okso)-hekzadekakis(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O')-diakua-dodeka-mangan diklormetan solvat monohidrat (34)	11
Şekil 1.11 Tetrakis(μ_3 -etanon 1-(2-oksifenil)oksimato)-bis(μ_3 -okso)-bis(μ_2 -etanon 1-(2-oksifenil)oksimato)-diakua-bis(tiyofen-2-karboksilato)-tetrakis(etanol)-hekza-mangan(III) etanol solvat (35).....	12
Şekil 1.12 Catena-((μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O')-triakua-(tiyofen-2-karboksilato-O)-mangan(II) monohidrat) (36)	12
Şekil 1.13 Tiyofen-2-karboksilato-O,O' tiyofen-2-karboksilato-O tiretanolamin mangan(II) (37).....	13
Şekil 1.14 Bis(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato)-tetrakis(2,2'-bipiridin)-di-mangan diperklorat (38)	13
Şekil 1.15 Tetrakis(μ_3 -bis(2-piridil)amido)-bis(2-tiyofenkarboksilato)-tri-nikel(II) (39).....	14
Şekil 1.16 Bis(μ_2 -2,2',2''-(nitri)l)trietanolato)-bis(tiyofen-2-karboksilato)-dibakır metanol solvat hidrat (40)	14
Şekil 1.17 $[\text{Cu}_2(\text{TCA})_4(\text{N-metilnikotinamid})]_n$ kompleksi (41).....	15

Şekil 1.18 Bis($(\mu_2-2,2',2''$ -nitrilotrietanol)-(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato)-(tiyofen-2-karboksilato-O))-tri-bakır (42)	15
Şekil 1.19 Bis($(\mu_2-2,2',2''$ -nitrilotrietanol)-(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato)-(nitrat-O))-tri-bakır (42)	16
Şekil 1.20 Tetrakis(μ_2 -2-tiyofenato-O,O')-diakua-di-bakır(II) (43).....	16
Şekil 1.21 Tetrakis(μ_2 -tiyofen-2-il karboksilato-O,O')-bis(metanol)-di-bakır(II) (44)	17
Şekil 1.22 Tetrakis(μ_2 -2-tiyofenkarboksilato-O,O')-bis(trifenilfosfin oksit-O)-di-bakır(II) diklormetan solvat (45)	17
Şekil 1.23 Akua-(2,2'-bipridin- κ^2 N1,N1')-bis(2-tiyofenkarboksilato- κ O)-bakır(II) (46).....	18
Şekil 1.24 Akua(1,10-fenantrolin)bis(tiyofen-2-karboksilato) bakır(II) (47, 48)	18
Şekil 1.25 (N,N,N',N'-tetrametiletan-1,2-diamin)-(tiyofen-2-karboksilato-O)-(tiyofen-2-karboksilato-O,O')-bakır(II) kloroform solvat (48)	19
Şekil 1.26 Akua-bis(imidazol-N ³)-bis(tiyofen-2-karboksilato-O)-bakır(II) (22).....	19
Şekil 1.27 Catena-[tetrakis(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O')-di-çinko(II)] (49).....	20
Şekil 1.28 Bis(tetrahidrofuran)-tetrakis(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O')-dimolibdenyum(II) (50)	20
Şekil 1.29 4-Metilpridinyum bis(μ_2 -okso)-(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O')-dikloro-bis(4-metilpiridin-N)-diokso-di-molibdenyum(V) asetonitril solvat (51)	21
Şekil 1.30 (μ_2 -Etokso)-(μ_2 -okso)-(μ_2 -2-tiyofenkarboksilato-O,O')-bis(asetilasetonato-O,O')-diokso-di-molibdenyum(V) (51).....	21
Şekil 1.31 Tetrakis(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O')-bis(trifenilfosfin oksit)-di-rutenyum tetrafloroborat dihidrat (51)	22
Şekil 1.32 Trisikloheksilstanil [tiyofen-2-karboksilik asit] (53).....	22
Şekil 1.33 Di-n-bütilstanil bis [tiyofen-2-karboksilik asit] (53)	23
Şekil 1.34 (2-tiyofenkarboksilato-O)-trifenil-kalay(IV) (54-56)	23
Şekil 1.35 Catena($(\mu_2$ -tiyofen-2-karboksilato-O,O')-trimetil-kalay) (53, 57).....	23
Şekil 1.36 Di-n-bütibilis(tiyofen-2-karboksilato-O,O')kalay(IV) (58).....	24
Şekil 1.37 Bis($(\mu_2$ -tiyofen-2-karboksilato-O,O')-(μ_3 -okso)-(tiyofen-2-karboksilato-O)-tetra-n-bütül-di-kalay) (59, 60)	24
Şekil 1.38 Bis(tetrametil-(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O')-(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O)-(μ_3 -okso)-di-kalay) (61).....	25

Şekil 1.39 Trifenil-bis(tiyofen-2-karboksilato-O)-antimon(V) (63)	25
Şekil 1.40 (1,10-fenantrolin-N,N')-bis(tiyofen-2-karboksilato-O)-kurşun(II) (22) ...	26
Şekil 1.41 Trifenil-bis(2-tiyofenkarboksilato)-bizmut diklorometan solvat (63)	26
Şekil 1.42 Catena-[tris(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O':O')-hekzafenil-tribizmut(III)] (64).....	27
Şekil 1.43 Bis(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O':O')-bis(tiyofen-2-karboksilato-O,O')-difenil-di-bizmut(III) (64)	27
Şekil 1.44 Bis((μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O,O')-(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O')-bis(tiyofen-2-karboksilato-O,O')-europyum) (tiyofen-2-karboksilato-O,O')-bis(1,10-fenantrolin)-çinko dihidrat (65).....	28
Şekil 1.45 Bis((μ_2 -2-tiyofenkarboksilato-O,O,O')-bis(2-2-tiyofenkarboksilato-O,O')-diakua-europyum(III)) (66)	28
Şekil 1.46 Catena-(tris(μ_2 - α -tiyofen karboksilato)-bis(α -tiyofen karboksilik asit)-europyum) (67)	29
Şekil 1.47 Triakua-tris(α -tiyofen karboksilato-O,O')-europyum hemihidrat (67)	29
Şekil 1.48 Oktakis(μ_2 -2-tienilkarboksilato-O,O')-bis(2-tienilkarboksilato-O)-bis(1,10-fenantrolin)-di-terbiyum(III)-di-çinko(II) (68).....	30
Şekil 1.49 [Him][PuO ₂ (TCA) ₃].H ₂ O kompleksi (69).....	30
Şekil 1.50 [C(NH ₂) ₃][PuO ₂ (TCA) ₃].H ₂ O kompleksi (69)	31
Şekil 3.1 [Mn(TCA) ₂ (H ₂ O) ₂ (im) ₂] kompleksinin yapısı	39
Şekil 3.2 [Co(TCA) ₂ (H ₂ O) ₂ (im) ₂] kompleksinin yapısı	39
Şekil 3.3 [Cd(TCA) ₂ (H ₂ O) ₂ (im) ₂] kompleksinin yapısı	40
Şekil 3.4 [Cu(TCA) ₂ (im) ₂] kompleksinin yapısı.....	40
Şekil 3.5 Mangan, kobalt ve kadmiyum komplekslerinde moleküller arası etkileşimler	47
Şekil 3.6 Mangan ve kadmiyum kompleksinde moleküller arası C-H...O hidrojen bağları.....	48
Şekil 3.7 Mangan ve kadmiyum komplekslerinin birim hücre istiflenmesi	48
Şekil 3.8 Kobalt kompleksinde moleküller arası N-H...O hidrojen bağları.....	49
Şekil 3.9 Kobalt kompleksinin birim hücre istiflenmesi	49
Şekil 3.10 Bakır kompleksinde $\pi \cdots \pi$ ve N-H...O etkileşimleri	50
Şekil 3.11 Bakır kompleksinin birim hücre istiflenmesi	50
Şekil 3.12 [Mn(TCA) ₂ (H ₂ O) ₂ (im) ₂] kompleksinin IR spektrumu.....	53

Şekil 3.13 [Co(TCA) ₂ (H ₂ O) ₂ (im) ₂] kompleksinin IR spektrumu	53
Şekil 3.14 [Cd(TCA) ₂ (H ₂ O) ₂ (im) ₂] kompleksinin IR spektrumu	54
Şekil 3.15 [Cu(TCA) ₂ (im) ₂] kompleksinin IR spektrumu	54
Şekil 3.16 [Mn(TCA) ₂ (H ₂ O) ₂ (im) ₂] kompleksinin termal analiz eğrileri.....	56
Şekil 3.17 [Co(TCA) ₂ (H ₂ O) ₂ (im) ₂] kompleksinin termal analiz eğrileri	56
Şekil 3.18 [Cd(TCA) ₂ (H ₂ O) ₂ (im) ₂] kompleksinin termal analiz eğrileri	57
Şekil 3.19 [Cu(TCA) ₂ (im) ₂] kompleksinin termal analiz eğrileri	57
Şekil 3.20 Komplekslerin UV-Gör. bölge spektrumu	60

SİMGELER DİZİNİ

ϵ	Molar absorpsiyon katsayısı	ν	Frekans
μ	Manyetik duyarlık	n	Tek elektron sayısı

KISALTMALAR

BM	Bohr manyetonu	im	İmidazol
DMF	Dimetilformamid	K	Kelvin
DTA	Diferansiyel termik analiz	K.N.	Kaynama noktası
DTG	Türevsel termogravimetri	M_A	Molekül ağırlığı
E.N.	Erime noktası	mL	Mililitre
g	Gram	mmol	Milimol
HTCA	Tiyofen-2-karboksilik asit	TCA	Tiyofen-2-karboksilat
IR	Kızılötesi spektroskopisi	TG	Termogravimetri

1.GİRİŞ

Kimya bilimi, maddenin özellikleri ve birbirleri ile etkileşimlerini araştıran, bununla ilgili süreçleri inceleyen, sistemleştiren, sınırları çizilemeyen büyük bir araştırma sahasını kapsamaktadır. İnsan, hayvan ve doğal yaşamın her zeresinde söz sahibidir ve modern bilimin en önemli alanlarından biri olma özelliğini korumaya devam etmektedir. Artık bilinmekte ve kabul etmekteyiz ki, kimya bilimi hızlı bir gelişme süreci göstermekte ve maddenin olduğu her yerde bulunmaktadır (1).

Birden fazla alt anabilim dalına sahip olan kimyanın temel ve önemli bölümlerinden biri de anorganik kimyadır. Anorganik kimya en geniş tanımıyla “organik olmayan her şeyin kimyası” olarak ifade edilebilir. Elementlerin fiziksel ve kimyasal davranışlarındaki çeşitlilik, elementlerin birbirleri ile etkileşerek yepyeni özelliklere sahip yeni maddeleri (bileşik) oluşturmaları anorganik kimyayı ilgi çekici kılmaktadır. Anorganik kimya anabilim dalı araştırma alanlarından biri olan koordinasyon kimyası, geçiş elementlerinin, bazı karakteristik özellikleri yönünden temel grup elementlerinden ayrılması nedeni ile eşsiz bir araştırma ve inceleme alanına sahiptir (1-3).

Koordinasyon kimyası, metal komplekslerinin (Koordinasyon Bileşikleri) özelliklerini, sentez yöntemlerini, kimyasal bağlarının özelliklerini ve kompleks yapılarını incelemekte ve birçok alanda uygulama olanağı bulmaktadır.

Koordinasyon bileşikleri biyokimya, ilaç kimyası, boya sanayi gibi kimya endüstrisinde kullanılabilmesi yanında, suların sertliğinin giderilmesinde, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında, metalürjide ağır metallerin geri kazanımında, boyar madde ve polimer teknolojisinde, biyolojik olayların açıklanmasında, metallerin sulardan uzaklaştırılmasına dayanan kalitatif veya kantitatif tayinleri gibi bir çok alanda kullanılabilir (2-6).

Bu nedenle ligant olarak kullanılacak yeni maddelerin ve bunların komplekslerinin sentezlenerek yapılarının aydınlatılması, kompleks bileşiklerin yapı

ve özelliklerinin incelenmesi, sentez ve karakterizasyonları, kullanım alanları ve değişik ortamlardaki davranışlarının belirlenmesi büyük önem taşımaktadır (2).

Örneğin, bitkilerde fotosentez olayında önemli bir role sahip olan klorofil (bir magnezyum kompleksidir), kanda oksijen taşınmasından sorumlu olan hemoglobin ve miyoglobin (demir kompleksleridir), kanser tedavisinde kullanılan kemoterapi ilaçlarının üçte birini oluşturan *cisplatin* ($\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$) örneklerinde olduğu gibi metal kompleksleri önemli biyolojik fonksiyonlar üstlenmektedir (1).

Ligant adı verilen nötral molekül, anyon ya da katyonların metal atomuna (ya da iyonuna) koordine kovalent bağlarla bağlanması ile oluşan, yapısını hem katı hem de çözelti fazında koruyan bileşikler **koordinasyon bileşiği** veya **kompleks bileşikler** olarak adlandırılmaktadır. Metal ile koordine kovalent bağ oluşturmak üzere, ligantlar metal atom veya iyonlarına bir çift elektron sunarlar, bu nedenle de ligantlar birer Lewis bazı olarak, metal iyonları ise ligantın sunduğu elektron çiftini alarak Lewis asidi olarak kabul edilebilirler. Bu bakımdan kompleks bileşik oluşum tepkimesi bir Lewis asit-baz tepkimesi olarak düşünülebilir (3).

Koordinasyon kimyası, organik ve anorganik bileşiklerin bir araya getirilmesiyle elde edilebilen koordinasyon bileşikleri sayesinde bu iki anabilim dalı arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır. Biyolojik mekanizmalarda meydana gelen olayların ve biyolojik mekanizmalarda bulunan fonksiyonlu maddelerin yapılarının aydınlatılmasında model bileşikler üretebilmesi, kanser araştırmalarında ligantların ve bazı metal komplekslerinin antitümör etkisine sahip olabilmeleri ile biyokimya, sanayide kullanım oranı ve alanları gün geçtikçe artan kompleks bileşikler nedeni ile de diğer kimya anabilim dalları ile de yakın ilişki içindedir (7).

Koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki en önemli sistematik çalışmalar S. M. Jorgensen ve Alfred Werner (1893) tarafından 19. yüzyılın sonlarında gerçekleştirilmiştir. Koordinasyon kimyası üzerine olan çalışmalarından dolayı Werner'e 1913 yılında Nobel ödülü verilmiştir. 1927 yılında Sidgwick, geçiş metallerinin kararlı soygaz elektron sayısına ulaşmak amacıyla koordinasyon bileşikleri oluşturduklarını kabul etmiş ve etkin atom numarası (EAN) kuralını

önermiştir. Ardından 1931 yılında Linus Pauling, Lewis bazı rolü oynayan farklı sayıdaki ligantların merkez atomun boş ve uygun enerjili orbitallerine elektron sunması sonucu koordine kovalent bağ oluştuğunu varsayarak Değerlik Bağ Teorisi'ni (DBT) önermiştir. Böylece koordinasyon bileşiklerinin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. 1929 yılında H. Bethe ve 1932 yılında J. H. Van Vleck tarafından önerilen metal-ligant arasındaki elektrostatik etkileşimi temel alan Kristal Alan Teorisinin (KAT) kompleks bileşiklerin yapı ve özelliklerini açıklamak üzere 1950 yılından sonra kullanılmaya başlamasıyla koordinasyon kimyasının gelişimi hız kazanmıştır. Günümüzde metal veya ligantların tamamının yüksüz olduğu kararlı komplekslerin oluşumu gibi kompleks bileşiklerin özelliklerini açıklamak üzere EAN, DBT ve KAT'dan daha kapsamlı olan Molekül Orbital Teorisi (MOT) kullanılmaktadır (3, 8, 9).

Koordinasyon bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında elementel analiz ile bileşiğin içerdiği elementlerin yüzde bileşimi belirlenirken, ligantların ve komplekslerin kızılötesi (IR) spektrumları birbirleri ile ve sentezlenmiş birçok kompleksin spektrumları ile karşılaştırılarak ligantların metal atom veya iyonuna bağlanma modları belirlenmeye çalışılmaktadır. Morötesi-görünür bölge spektroskopisi (UV-Gör.) kompleks bileşikte meydana gelen elektronik geçişlerin tanımlanmasında kullanılmaktadır. Manyetik duyarlık ölçümleri ile kompleks bileşiğin paramanyetik ve diyamanyetik özelliği, paramanyetik ise kaç tane eşleşmemiş elektron içerdiği belirlenmeye çalışılmaktadır (10).

Termal analiz metotları (TG, DTA, DTG, DSC...) ile kontrollü sıcaklık programı altında maddenin veya o maddeden türeyen ürünlerin ısıl davranışları incelenmektedir. Termal analiz metotlarıyla kompleksin ısıl kararlılığı, erime veya bozunma noktası, koordine kovalent bağların enerjileri, bozunma basamaklarına ait kinetik veriler belirlenebilmektedir.

NMR spektroskopisi de özellikle ligantlar olmak üzere koordinasyon bileşiklerinin yapı tayininde önemli bilgiler vermektedir.

Herhangi bir bileşikte olduğu gibi kompleks bileşiklerin mutlak yapısı da X-ışını tek kristal yöntemi ile detaylı olarak aydınlatılabilmektedir. X-ışını tek kristal yöntemi ile kristali oluşturan bileşikteki atomlar arası bağ uzunlukları, bağ ve torsiyon açıları, stereo kimyası, ligantların metale hangi atomlar üzerinden koordine oldukları, kompleksin geometrisi, birim hücrenin türü ve moleküler paketlenmesi, moleküller arası etkileşimlerin cinsi ve kuvveti ayrıntılı olarak belirlenebilmektedir (11).

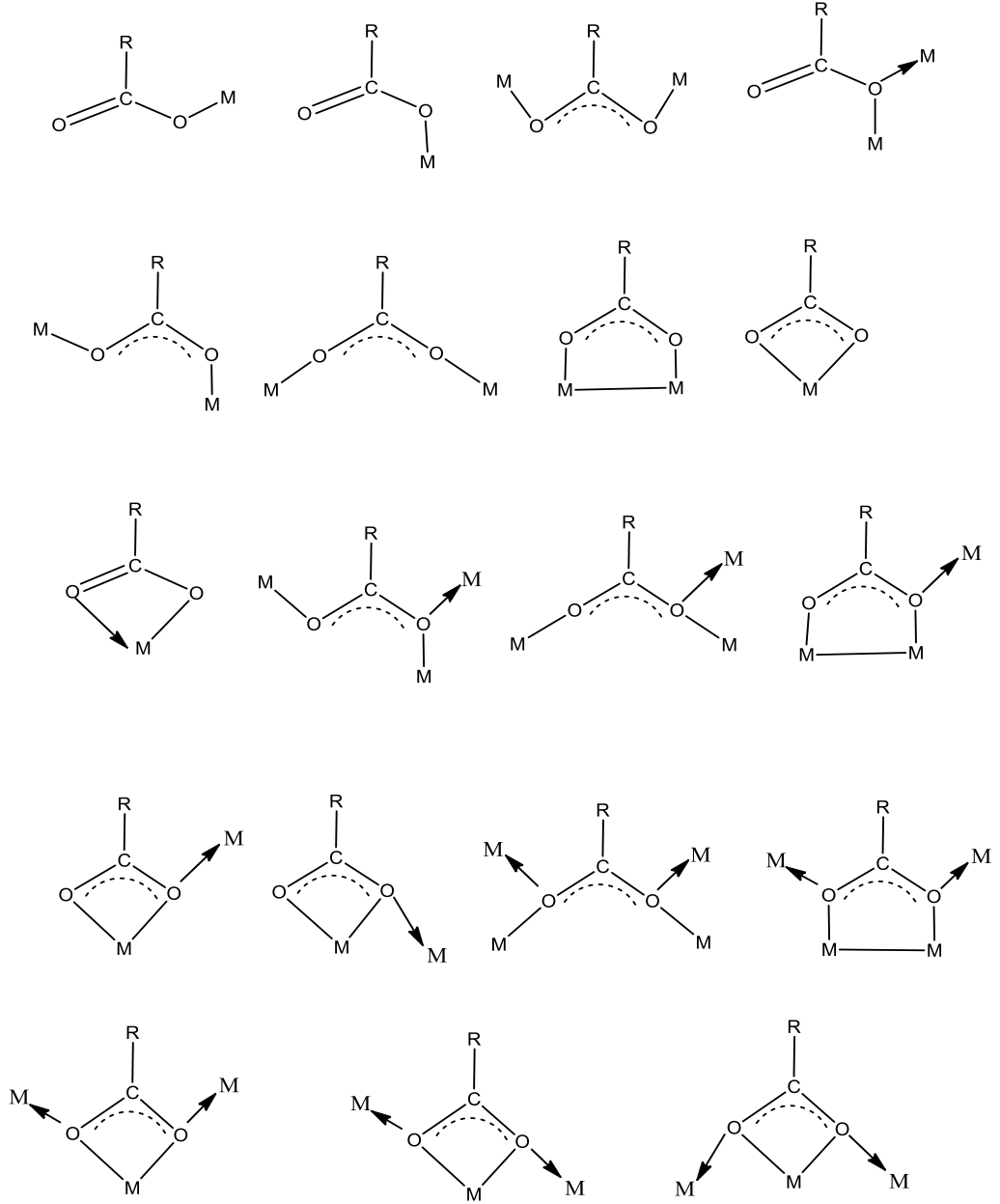
Koordinasyon bileşiklerinin sentezlenmesinde R-COOH genel formülü ile gösterilebilen karboksilli asitler önemli bir ligant sınıfı olarak öne çıkmaktadır.

Karboksilik asit grubu metal ile etkileşiminde çok çeşitli bağlanma modları gösterebilmektedir. Bu çeşitlilik sayesinde metal-karboksilat komplekslerinde karboksilat grubunun tek bir metale çift dişli, iki metal arasında köprü şeklinde tek dişli veya çift dişli olarak metale bağlanması ile çok çeşitli bileşikler sentezlenebilmektedir (Şekil 1.1) (10).

Bir kompleks bileşiğin yapısında birbirinden farklı ligantlar içeren karışık ligantlı koordinasyon bileşikleri, ligantların yapısına bağlı olarak koordinasyon polimerleri veya supramoleküler yapılar gösterebilmektedir.

İkincil ligant olarak imidazol ligantı bulunduran kompleksler, üzerinde çokça araştırma yapılan konulardan biridir.

İmidazol ve türevlerine, biyolojik aktivitesi ve sentetik kimyada yaygın olarak kullanılmasından dolayı büyük bir ilgi duyulmaktadır. İmidazol halkası iki tane azot atomu içermektedir ve azot atomu metal iyonları ile koordine olabilirken, ayrıca da iyi bir hidrojen bağı donörüdür (12-15). İmidazol ve türevi ligantlar kullanılarak elde edilen bileşikler, ilaç sanayi ve biyoloji alanlarındaki çeşitli uygulamalarıyla oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İmidazol tek dişli, çift dişli veya anyonik ligant olarak davranabilmektedir. İmidazol halkasındaki azot atomu metal iyonuna koordine olurken; diğer azot atomu hidrojen bağı donörü olarak davranabilmekte böylece; hidrojen bağı etkileşimleri yoluyla çok boyutlu supramoleküler yapılar elde edilebilmektedir (10).



Şekil 1.1 Karboksilik asitin metale bağlanma şekilleri (10)

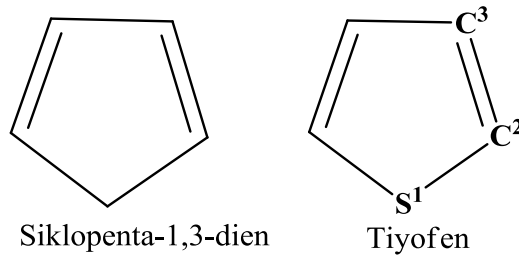
Koordinasyon bileşiklerinin sentezlenmesinde, geleneksel sentez yönteminin yanı sıra difüzyon yöntemi, hidrotermal (veya solvotermal) sentez yöntemi ve mikrodalga sentez yöntemi gibi farklı teknikler kullanılmaktadır. Son zamanlarda, hidrotermal veya solvotermal teknikler ile yüksek sıcaklık ve basınç altında koordinasyon bileşiği sentezi çalışmalarında artış görülmektedir. Bunun yanı sıra mikrodalga yöntemi ile sentezler de gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Mikrodalga yardımcı sentezler, geleneksel metotlardan daha ekonomik, hızlı, temiz ve enerji

etkilidir. Geleneksel ısıtma sistemlerinin aksine mikrodalga ışın, kabın duvarlarından geçer ve reaksiyon kabını değil, sadece reaktifleri ve çözücüyü ısıtır. Mikrodalga ısıtmada, mikrodalga ışınması ile madde arasında doğrudan bir etkileşme gerçekleşir. Mikrodalga ışın önce madde ile etkileşir, daha sonra madde tarafından soğurulur. Isının dışarıdan içeriye doğru transfer edildiği yaygın ısıtma yöntemlerinin aksine, bu teknikte ısı maddenin içerisinde üretilir. Bu içsel ısınma reaksiyon sürelerinin kısalması ve yeni maddelerin sentezini mümkün kılmaktadır (10).

Bu çalışma kapsamında, geleneksel sentez yöntemi ve mikrodalga solvotermal sentez yöntemi kullanılarak, imidazol (im) ve tiyofen-2-karboksilik asit (HTCA) ligantlarını içeren bazı geçiş metallerinin komplekslerinin sentezi, yapılarının X-ışını tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatılması, kızılötesi (IR) ve mor ötesi (UV-Gör.) spektrumlarının incelenmesi, manyetik duyarlık ölçümü ve TG, DTA ve DTG teknikleri kullanılarak ısıl davranışlarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

1.1 Tiyofen-2-Karboksilik Asit

Siklopenta-1,3-dien halkasında, kükürt atomu içeren bileşik tiyofen olarak bilinmektedir (Şekil 1.2). Tiyofen dört karbon atomu ve sp^2 hibritleşmesi yapan kükürt atomuyla beş üyeli düzlemsel bir yapıya sahiptir (16).



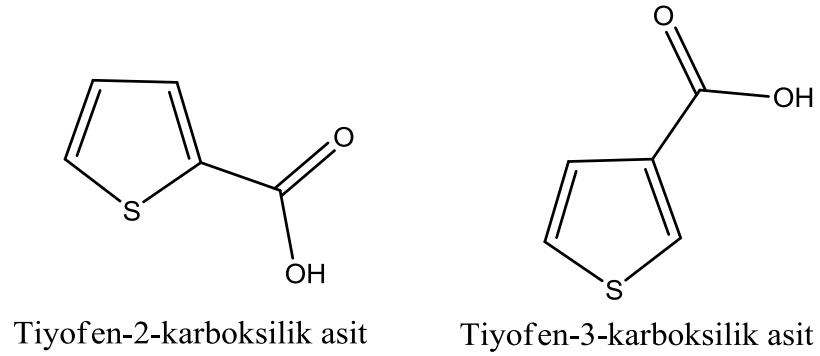
Şekil 1.2 Siklopenta-1,3-dien ve tiyofenin yapısı

Tiyofen 1882 yılında Victor Meyer tarafından keşfedilmiştir ve tiyofenin keşfiyle önemi gittikçe artmıştır (17).

Tiyofen içeren bileşikler modern ilaç tasarımı, elektronik cihazlar ve iletken polimerlerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar (18).

Tiyofenler kükürt içeren kararlı aromatik yapıların en basit örnekleridir. Tiyofen ($4n+2=\pi$) kuralına uyar ve aromatik bir bileşiktir. Beş üyeli halkada kükürt atomunun iki elektronunun aromatik halkaya delokalize olması nedeniyle tiyofen elektronca zengin çok atomlu halka olarak düşünülebilir. Kükürt atomunun C, N ve O atomlarından daha büyük olmasından dolayı, eşleşmemiş elektronları, halkaya daha kolay delokalize olmakta ve tiyofen-2-karboksilik asit çok iyi yük transfer özelliği sergilemektedir. S atomu elektronlarının halkaya kolaylıkla delokalize olması, tiyofen halkasının düzlemsel olmasına neden olmaktadır (19).

Tiyofen halkasına karboksilik asit grubunun (COOH) süstitüe olması ile tiyofen karboksilik asitler elde edilmektedir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3 Tiyofen monokarboksilik asitlerin yapısı

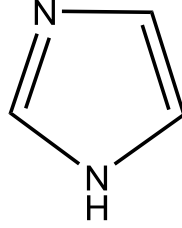
Tiyofen türevlerinin biyolojik olarak aktif oldukları, tiyofen-2-karboksilik asitin potansiyel bir antikanser ajanı olma özelliği ile ilgili literatürde bilgiler bulunmaktadır (19-22).

Tiyofen-2-karboksilatlar ilaç üretiminde kullanılabilen ve bazı türevleri antibiyotik, antialerjik, antimigren ve grip tedavisinin yanında, doku kültüründeki kemik hasarlarını önleyici olarak kemik erimesi tedavisinde kullanılmaktadır (22,23).

Tiyofen-2-karboksilik asitin Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II) gibi bazı geçiş metalleri ile yaptığı komplekslerin mantar önleyici ve anti-tümör özellik gösterdiği belirlenmiştir (24).

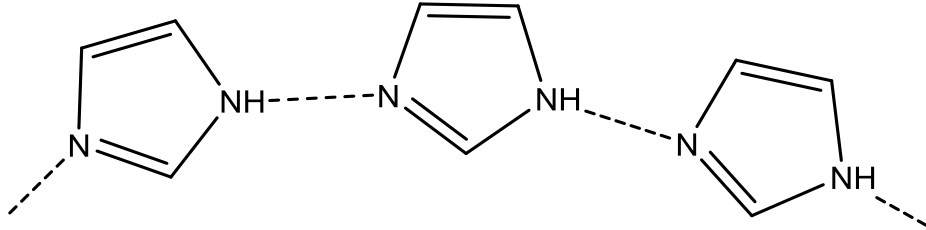
1.2 İmidazol

İki azot içeren beş üyeli halkalar diazoller olarak bilinmekte ve 1,3 konumunda azot içeren 1,3 diazoller özel olarak imidazol olarak adlandırılmaktadır (25). İmidazol terimi beş üyeli heterosiklik halka sistemini ifade etmektedir (25,26).



Şekil 1.4 İmidazolün yapısı

İmidazol türevleri hemen hemen 1840'lı yılların başlarında keşfedilmelerine rağmen imidazol ilk olarak H. Debus tarafından 1858 yılında sentezlenmiştir (25). İmidazol halkasındaki N-H protonu gevşek olup moleküller arasında güçlü hidrojen bağları oluşturmaktadır. İmidazolün bu özelliğinden dolayı kaynama noktası beklenenden yüksektir (27).



Şekil 1.5 İmidazol halkasında hidrojen bağlarının oluşumu

İmidazol renksiz, suda ve diğer organik çözücülerde çözünebilir asitlerle tuzlar oluşturabilen bir bazdır. İmidazollerin bazik yapısı bir proton kabul edebilen çifte bağlı halka azotundan kaynaklanmaktadır (25,28).

Birçok imidazol türevi biyolojik önemi olan bileşiklerdir. Yapısında imidazol bulunduran histidin önemli bir α -amino asittir. Histidin ile yakından ilgili bir hormon olan histaminin birçok fizyolojik etkisi vardır ve insan vücudunda fazla miktarda

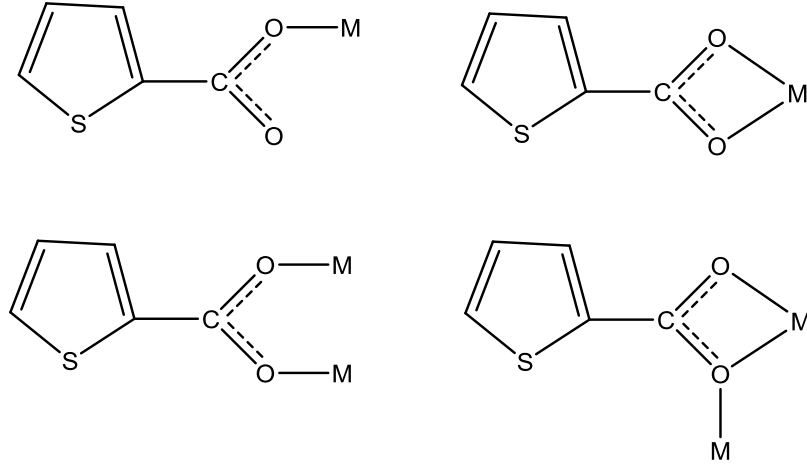
bulunmasının alerjiye neden olduğu kabul edilir. İmidazol türevlerinin birçoğunun antibiyotik, antimikrobiyal, antiviral aktivitelere sahip oldukları belirlenmiştir ve imidazol günümüzde kullanılan birçok ilaç molekülünün yapısında da bulunmaktadır (27-29).

İmidazol yaşayan sistemlerde metal iyonlarının bağlanmasında bir ligant olarak önemli bir rol oynamaktadır. Metal bağlanması ve optik özelliklerinden dolayı kataliz, iyon sensörleri ve ince film aletleri gibi çok çeşitli alanlarda uygulama olanağı bulmaktadır (30).

1.3 Literatürde Tiyofen-2-karboksilik Asitin (HTCA) Kompleksleri

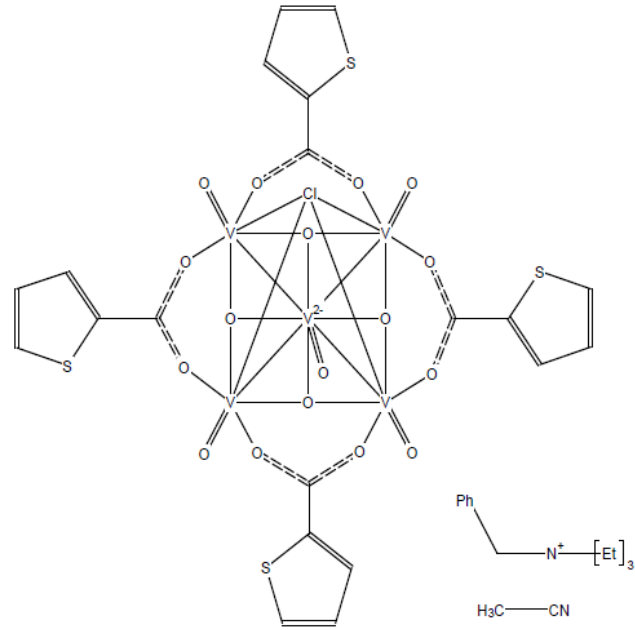
Literatür araştırmalarımızda HTCA'nın geçiş metalleri ile yapmış oldukları komplekslere ait ulaşabildiğimiz çalışmalar aşağıda sunulmuştur.

Komplekslerinde tiyofen-2-karboksilik asit ligant olarak, metal iyonlarına sadece tek dişli, çift dişli şelat, çift dişli köprü ve tek dişli köprü şekillerinde olmak üzere dört değişik bağlanma modu göstermektedir (Şekil 1.6) (31-71).

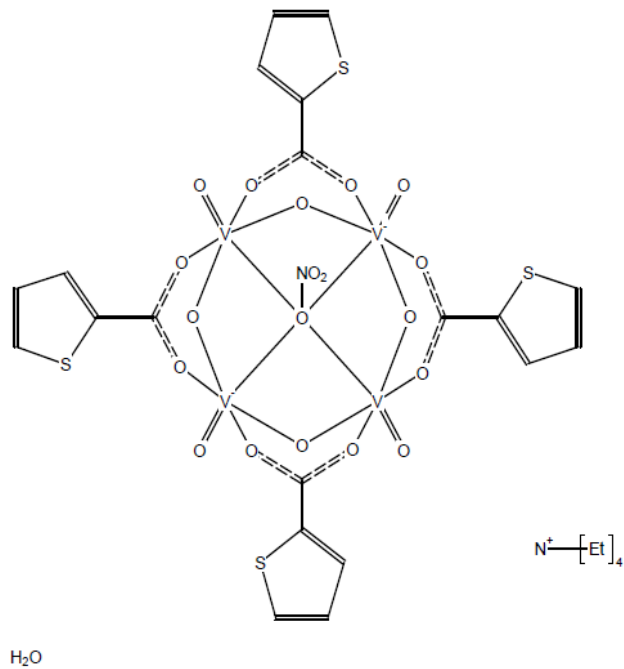


Şekil 1.6 Tiyofen-2-karboksilik asitin metale bağlanma modları

1.3.1 Vanadyum Kompleksleri

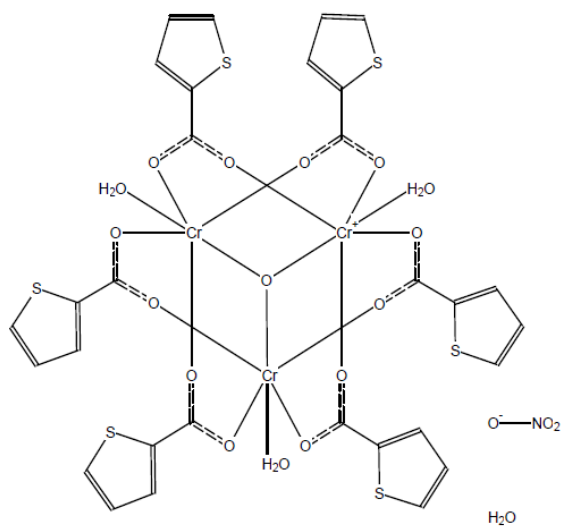


Şekil 1.7 Bis(benziltriethylamonyum) (μ_4 -kloro)-tetrakis($(\mu_3$ -okso)-(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O'))-pentakis(okso-vanadyum) asetonitril solvat (31)



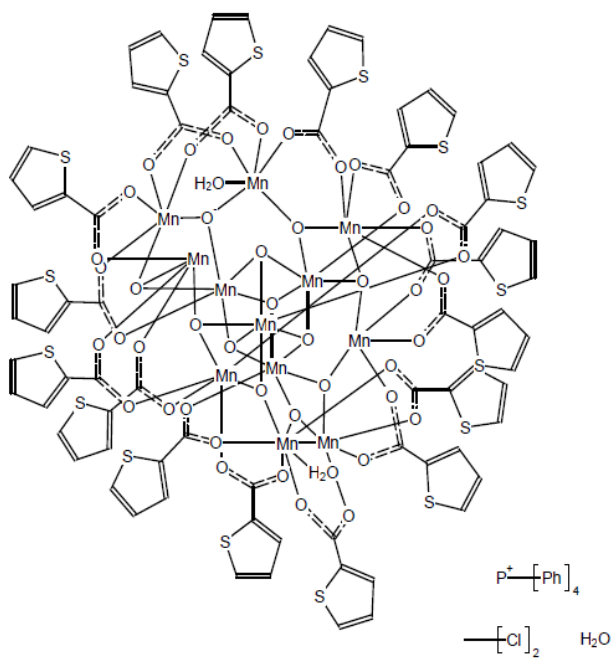
Şekil 1.8 Bis(tetraetilamonyum) (μ_4 -nitrato-O,O,O,O)-tetrakis($(\mu_2$ -okso)-(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O')-okso-vanadyum(IV)) monohidrat (31,32)

1.3.2 Krom Kompleksi

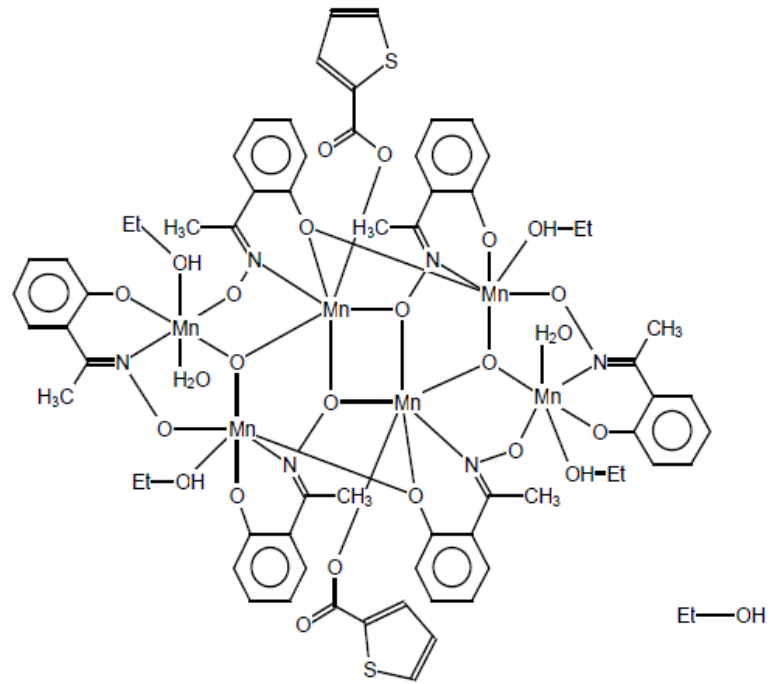


Şekil 1.9 (μ_3 -okso)-hekzakis(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato)-triakua-tri-krom(III) nitrat tetrahidrat (33)

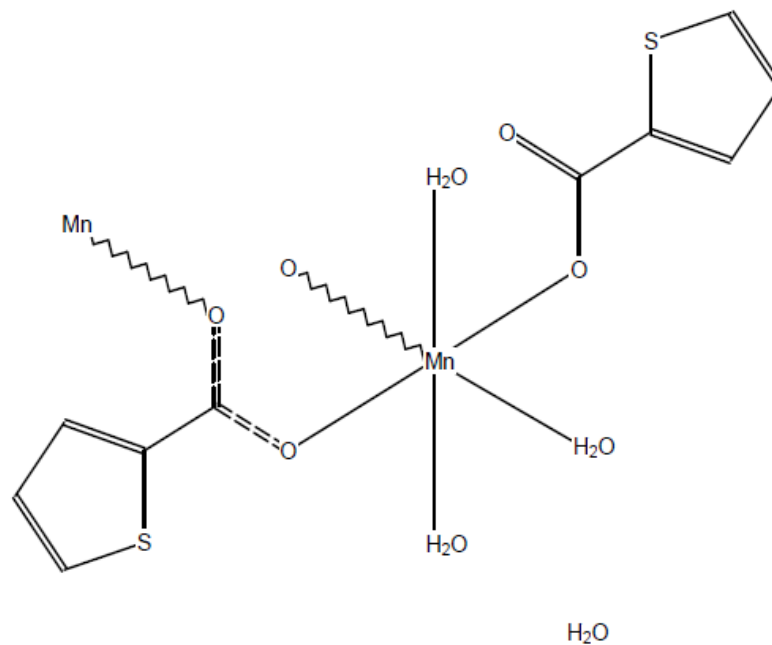
1.3.3 Mangana Kompleksleri



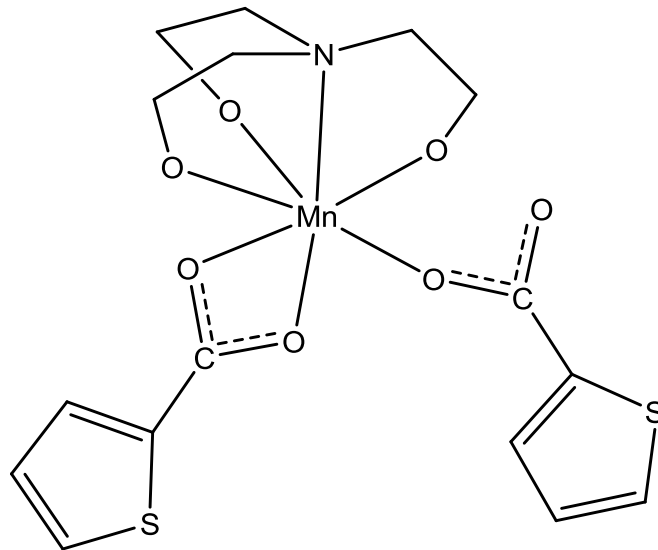
Şekil 1.10 Tetrafenilfosfonyum dodekakis(μ_3 -okso)-hekzadekakis(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O')-diakua-dodeka-mangan diklormetan solvat monohidrat (34)



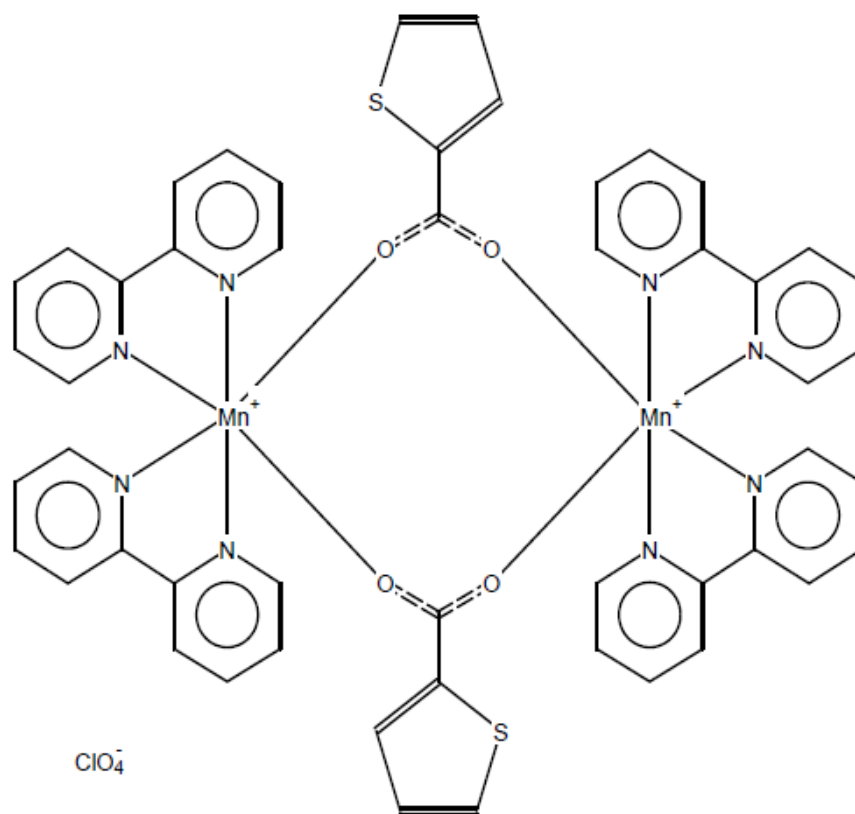
Şekil 1.11 Tetrakis(μ_3 -etanon 1-(2-oksifenil)oksimato)-bis(μ_3 -okso)-bis(μ_2 -etanon 1-(2-oksifenil)oksimato)-diakua-bis(tiyofen-2-karboksilato)-tetrakis(etanol)-hekzamanagan(III) etanol solvat (35)



Şekil 1.12 Catena-((μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O')-triakua-(tiyofen-2-karboksilato-O)-mangan(II) monohidrat (36)

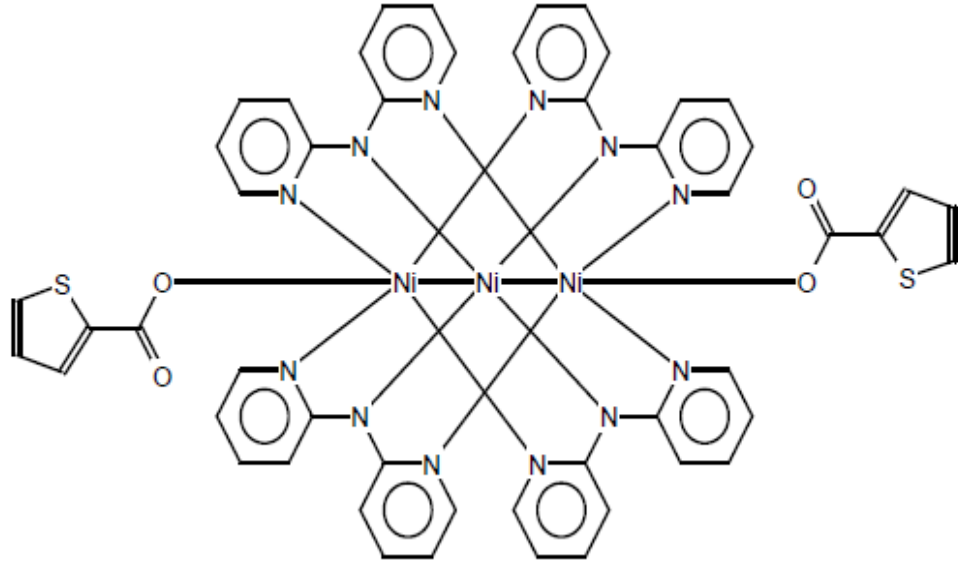


Şekil 1.13 Tiyofen-2-karboksilato-O,O' tiyofen-2-karboksilato-O tirtanolamin mangan(II) (37)



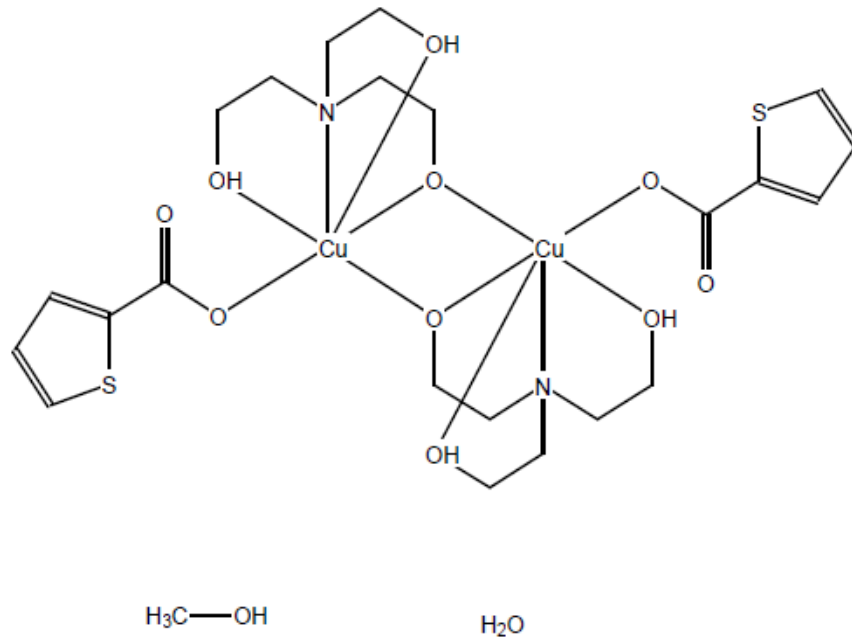
Şekil 1.14 Bis(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato)-tetrakis(2,2'-bipiridin)-di-mangan diperklorat (38)

1.3.4 Nikel Kompleksi

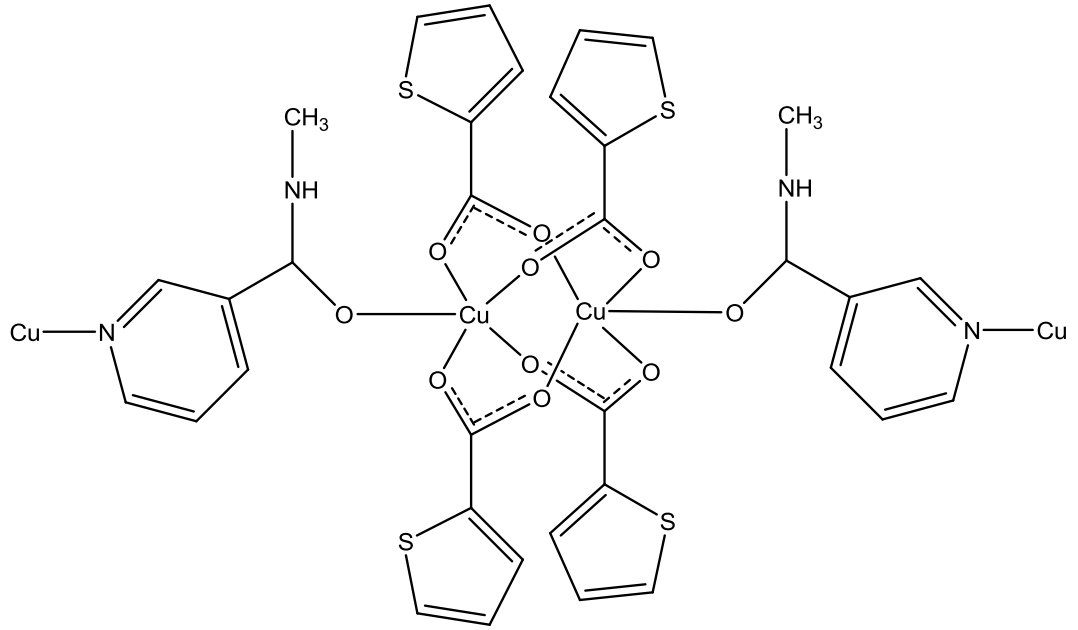


Şekil 1.15 Tetrakis(μ_3 -bis(2-piridil)amido)-bis(2-tiyofenkarboksilato)-tri-nikel(II) (39)

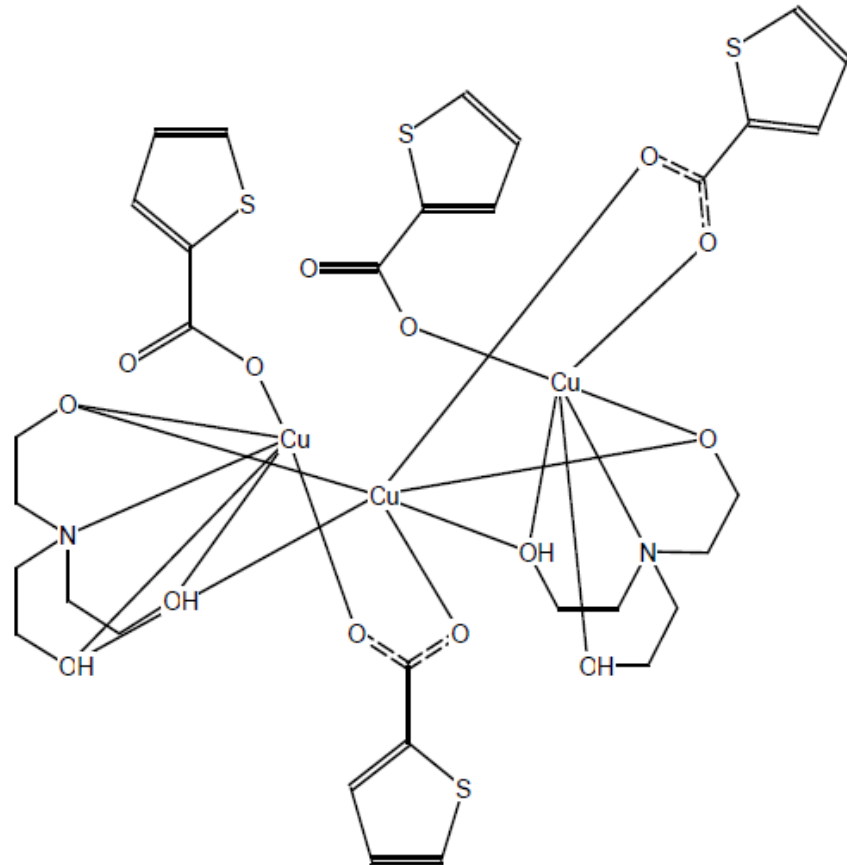
1.3.5 Bakır Kompleksleri



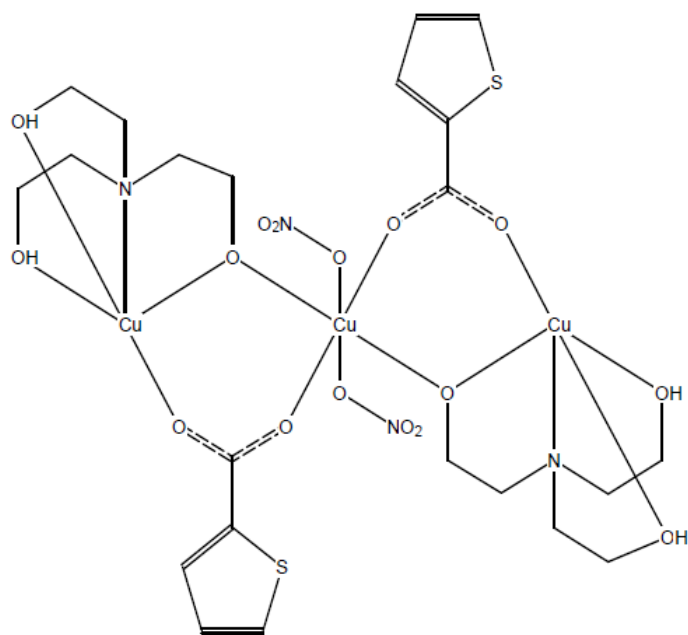
Şekil 1.16 Bis(μ_2 -2,2',2''-(nitrilo)trietanolato)-bis(tiyofen-2-karboksilato)-dibakır metanol solvat hidrat (40)



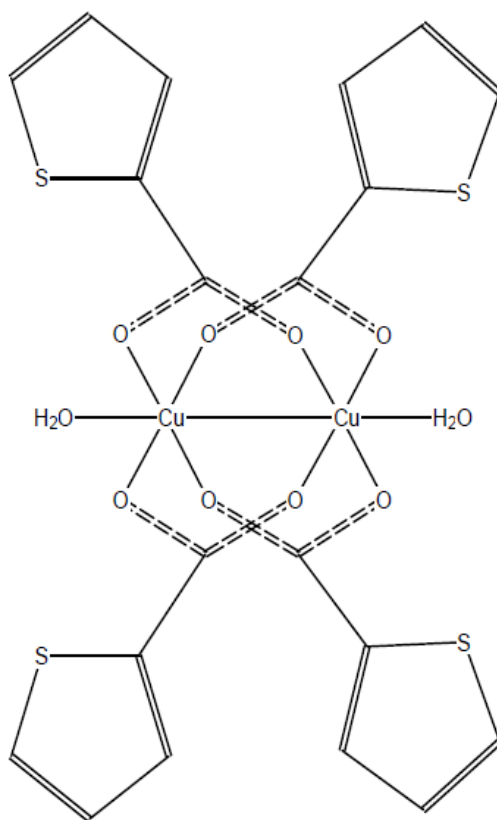
Şekil 1.17 $[\text{Cu}_2(\text{TCA})_4(\text{N-metilnikotinamid})]_n$ kompleksi (41)



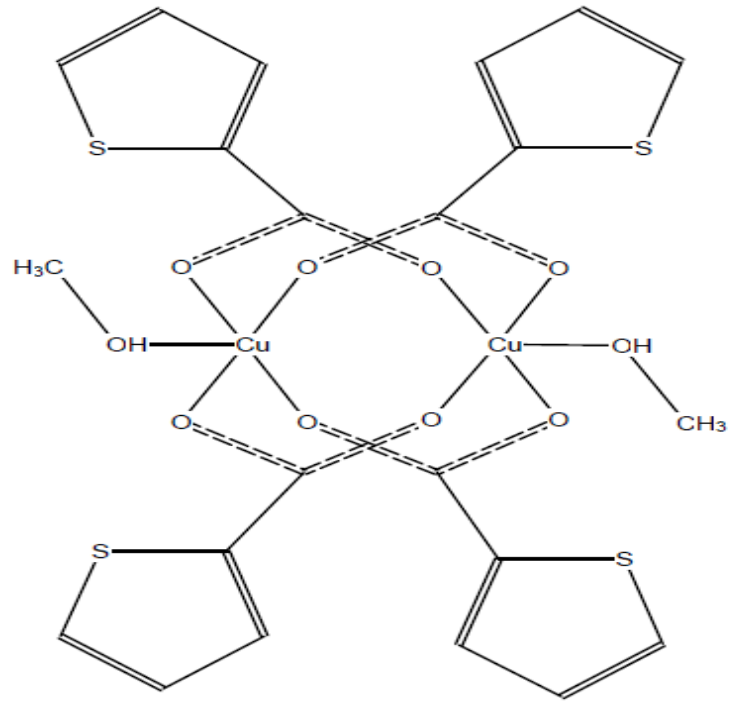
Şekil 1.18 Bis((μ_2 -2,2,2''-nitriлотриетанол)-(μ_2 -тиуфен-2-карбоксилато)-(тиуфен-2-карбоксилато-O))-три-бакыр (42)



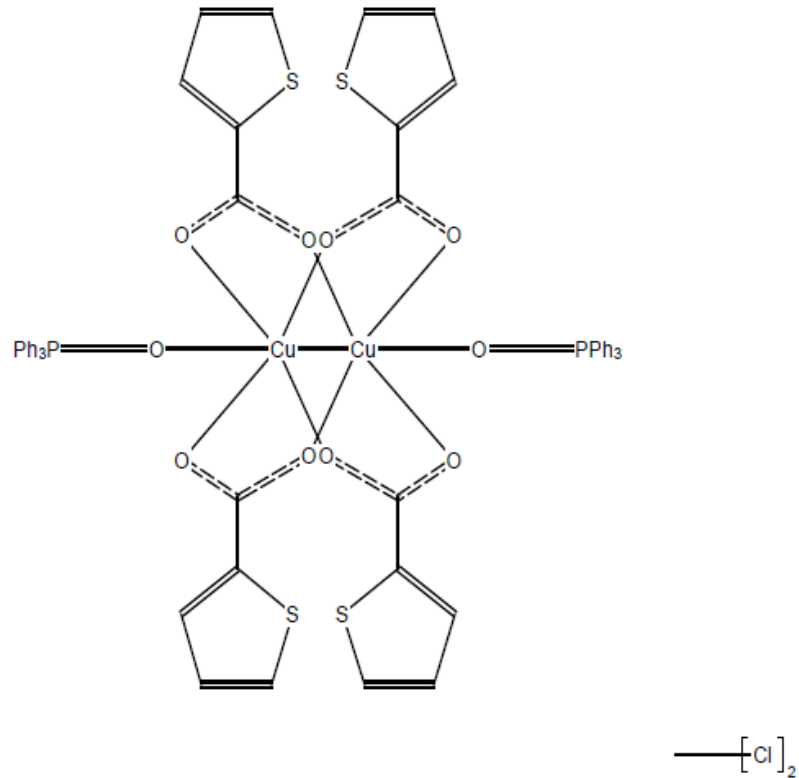
Şekil 1.19 Bis($(\mu_2$ -2,2',2''-nitrilotrietanol)-(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato)-(nitratO)-tri-bakır (42)



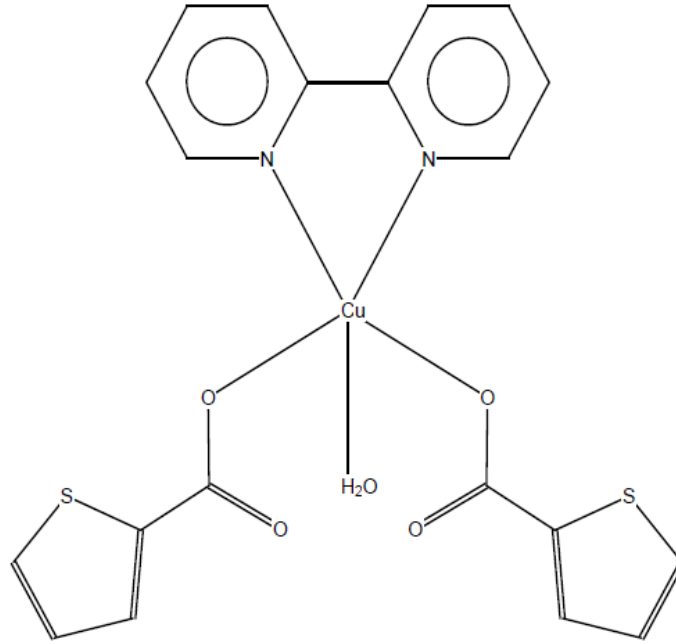
Şekil 1.20 Tetrakis(μ_2 -2-tiyofenato-O,O')-diakua-di-bakır(II) (43)



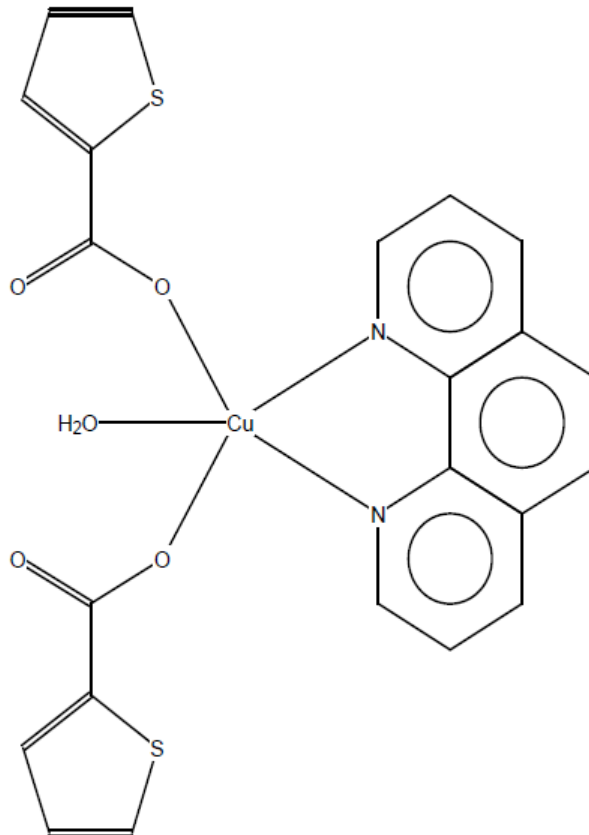
Şekil 1.21 Tetrakis(μ_2 -tiyofen-2-il karboksilato-O,O')-bis(metanol)-di-bakır(II) (44)



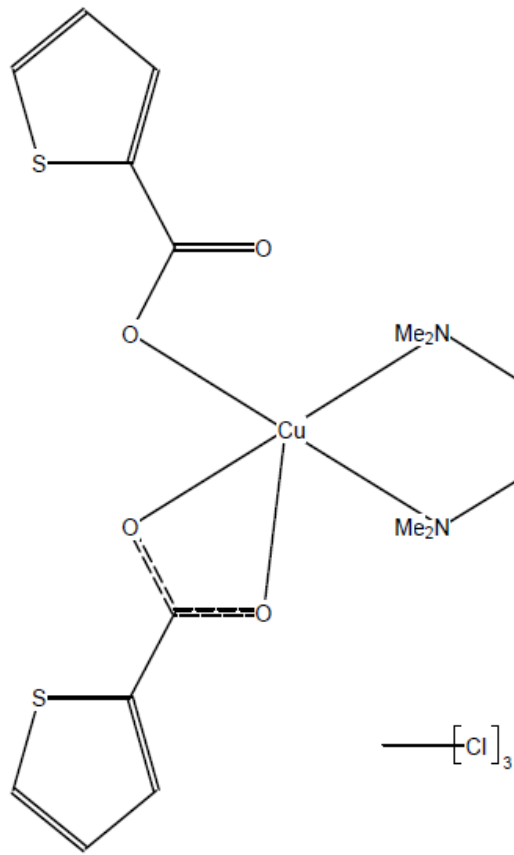
Şekil 1.22 Tetrakis(μ_2 -2-tiyofenkarboksilato-O,O')-bis(trifenilfosfin oksit-O)-di-bakır(II) diklormetan solvat (45)



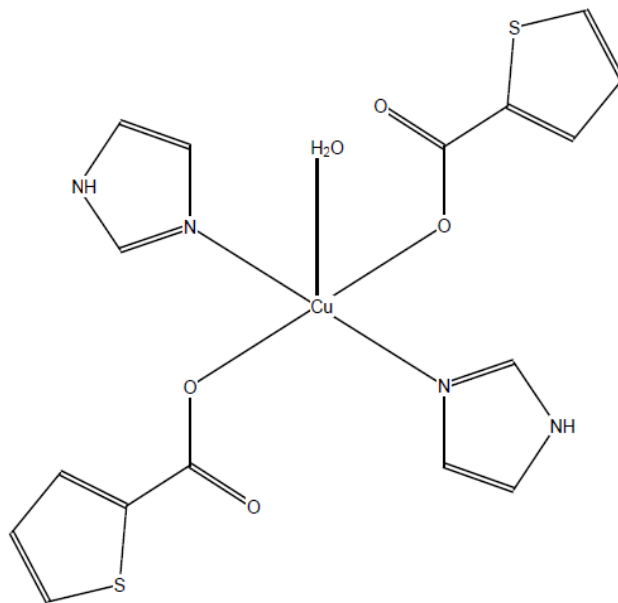
Şekil 1.23 Akua-(2,2'-bipridin- κ^2 N1,N1')-bis(2-tiyofenkarboksilato- κ O)-bakır(II) (46)



Şekil 1.24 Akua(1,10-fenantrolin)bis(tiyofen-2-karboksilato) bakır(II) (47, 48)

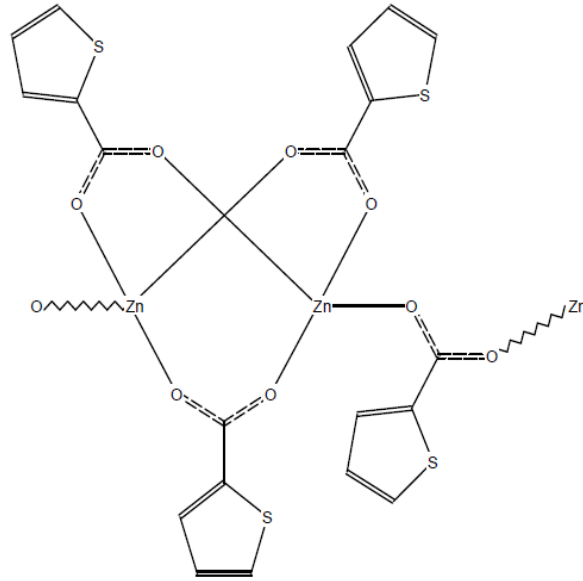


Şekil 1.25 (N,N,N',N'-tetrametiletan-1,2-diamin)-(tiyofen-2-karboksilato-O)-(tiyofen-2-karboksilato-O,O')-bakır(II) kloroform solvat (48)



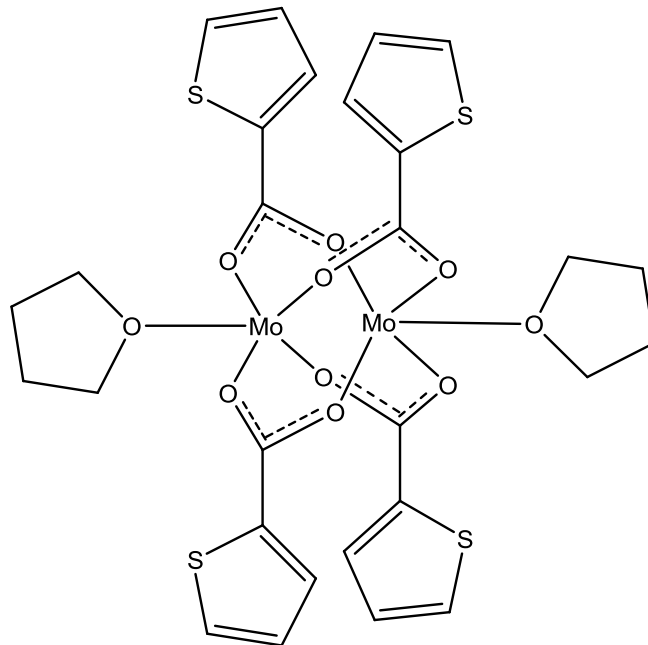
Şekil 1.26 Akua-bis(imidazol-N³)-bis(tiyofen-2-karboksilato-O)-bakır(II) (22)

1.3.6 Çinko Kompleksleri

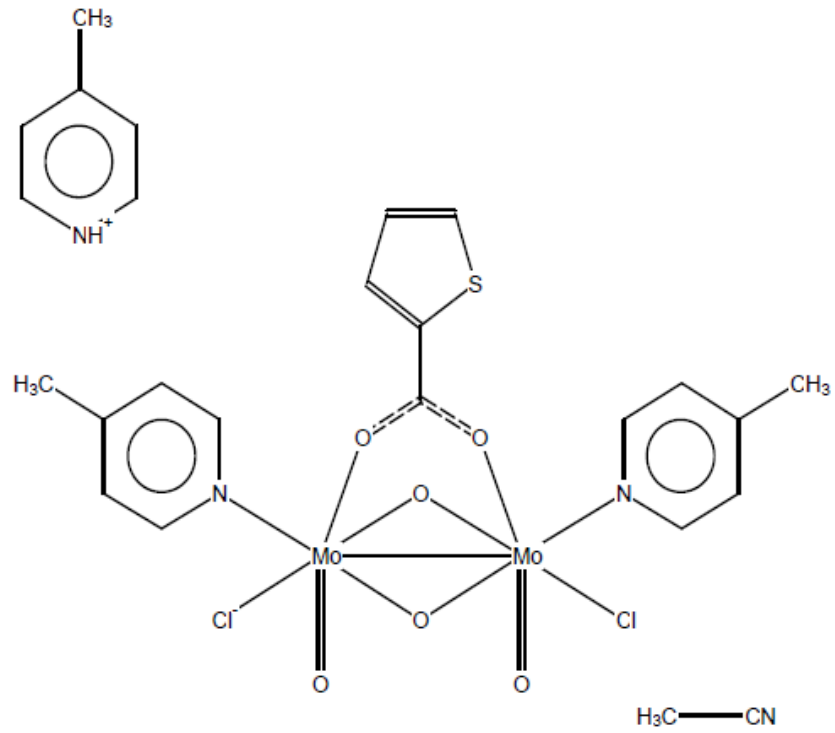


Şekil 1.27 Catena-[tetrakis(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O')-di-çinko(II)] (49)

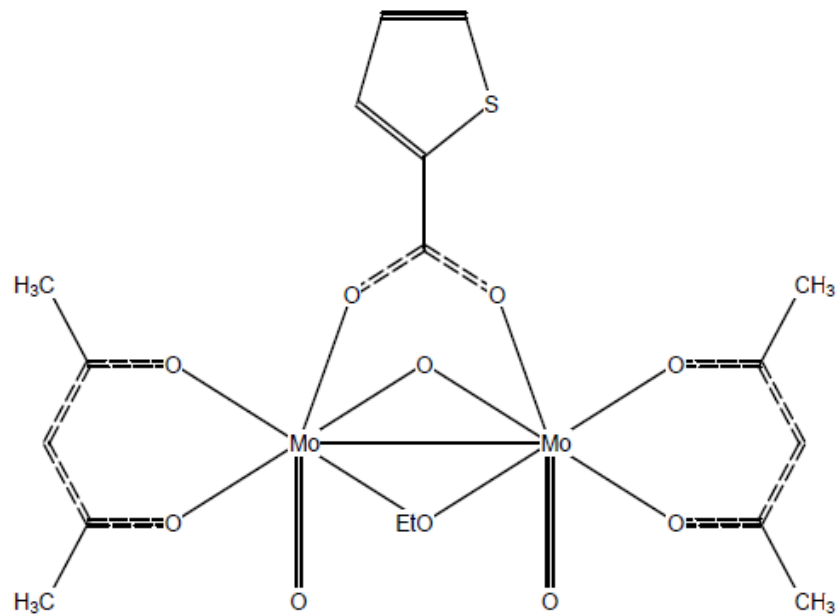
1.3.7 Molibden Kompleksleri



Şekil 1.28 Bis(tetrahidrofuran)-tetrakis(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O')-dimolibdenyum(II) (50)

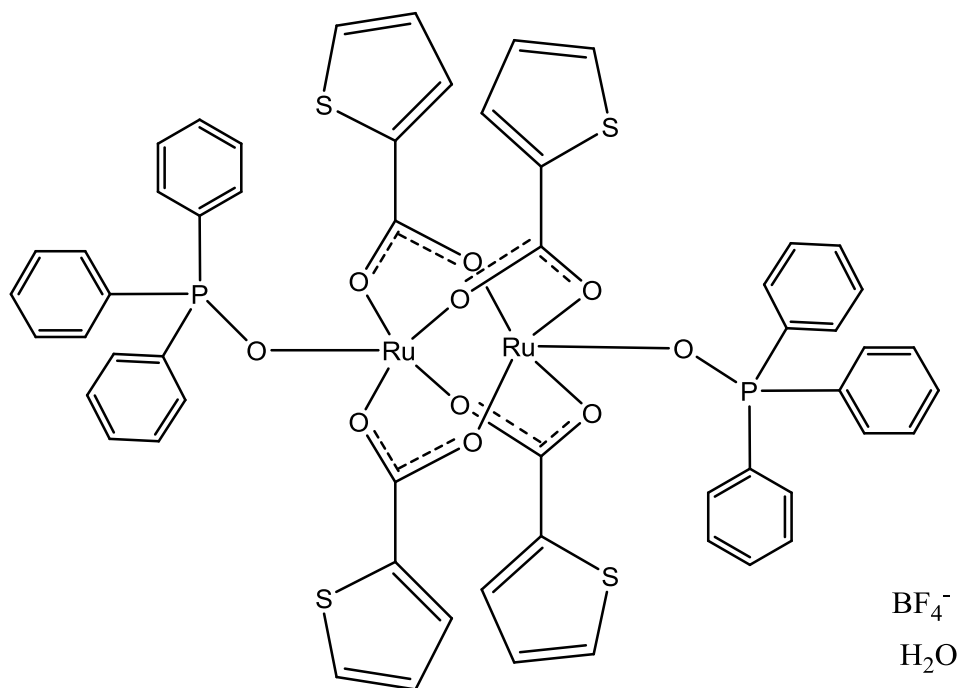


Şekil 1.29 4-Metilpridinyum bis(μ_2 -okso)-(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O')-dikloro-bis(4-metilpiridin-N)-diokso-di-molibdenyum(V) asetonitril solvat (51)



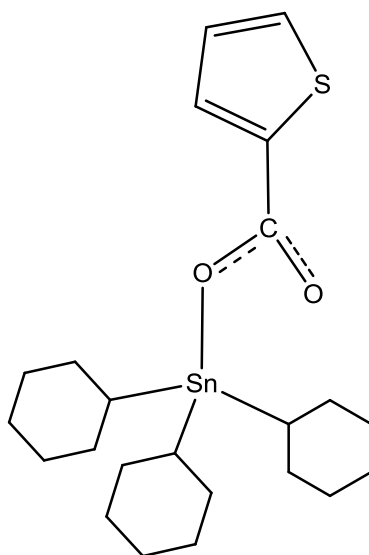
Şekil 1.30 (μ_2 -Etokso)-(μ_2 -okso)-(μ_2 -2-tiyofenkarboksilato-O,O')-bis(asetilasetonato-O,O')-diokso-di-molibdenyum(V) (51)

1.3.8 Rutenyum Kompleksi

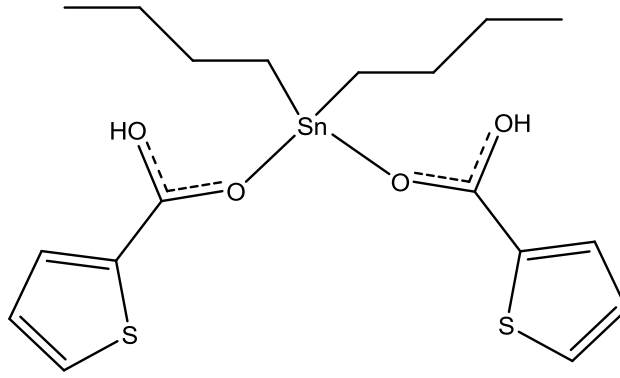


Şekil 1.31 Tetrakis(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O')-bis(trifenilfosfin oksit)-di-rutenyum tetrafloroborat dihidrat (51)

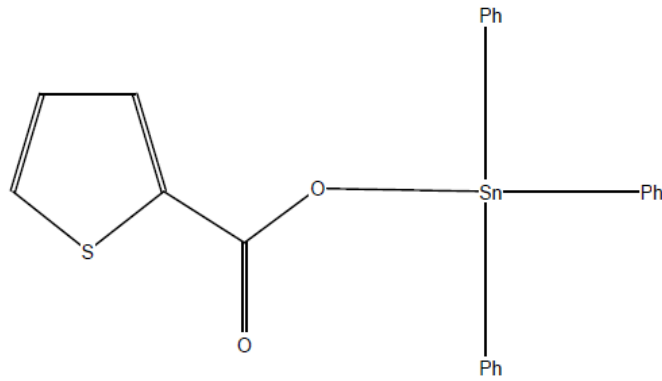
1.3.9 Kalay Kompleksleri



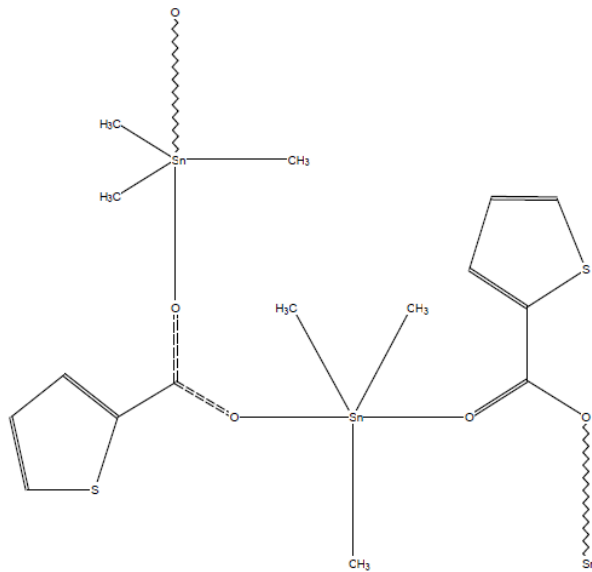
Şekil 1.32 Trisikloheksilstanil [tiyofen-2-karboksilik asit] (53)



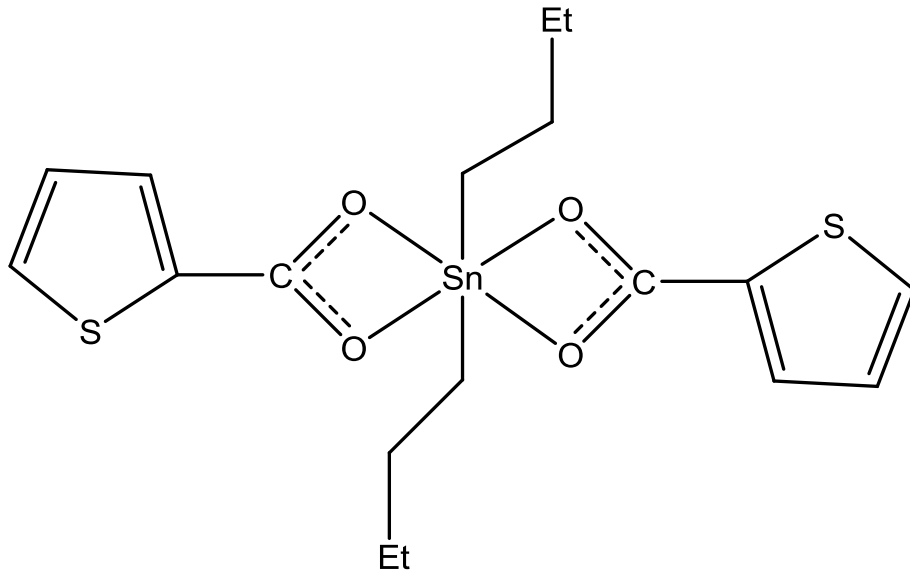
Şekil 1.33 Di-n-bütüstanil bis [tiyofen-2-karboksilik asit] (53)



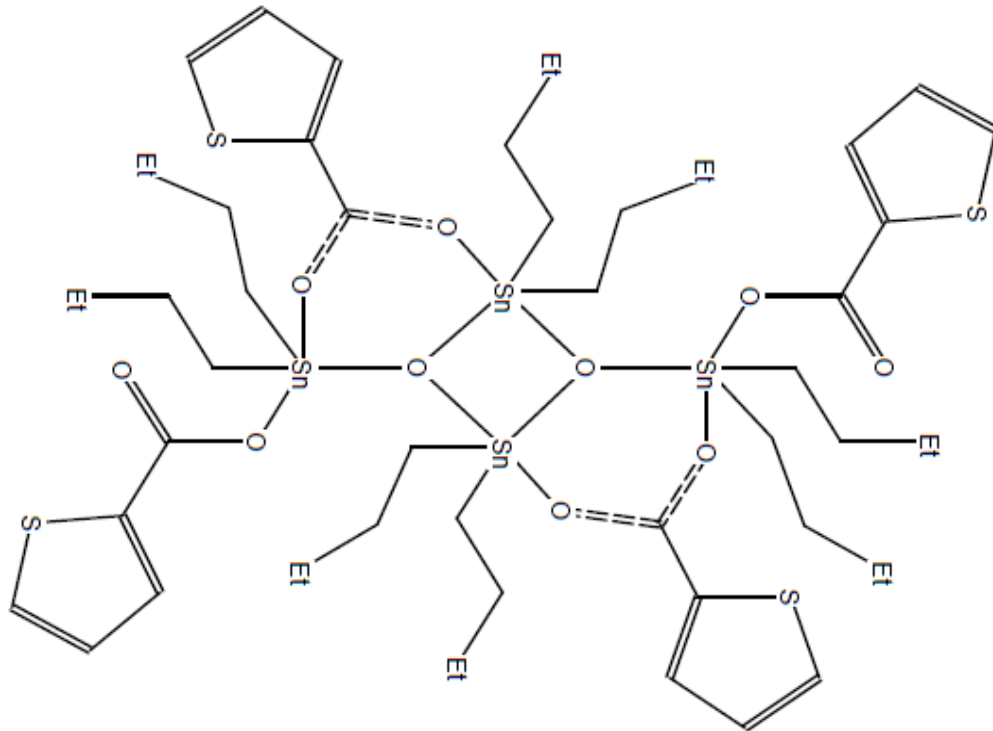
Şekil 1.34 (2-tiyofenkarboksilato-O)-trifenil-kalay(IV) (54-56)



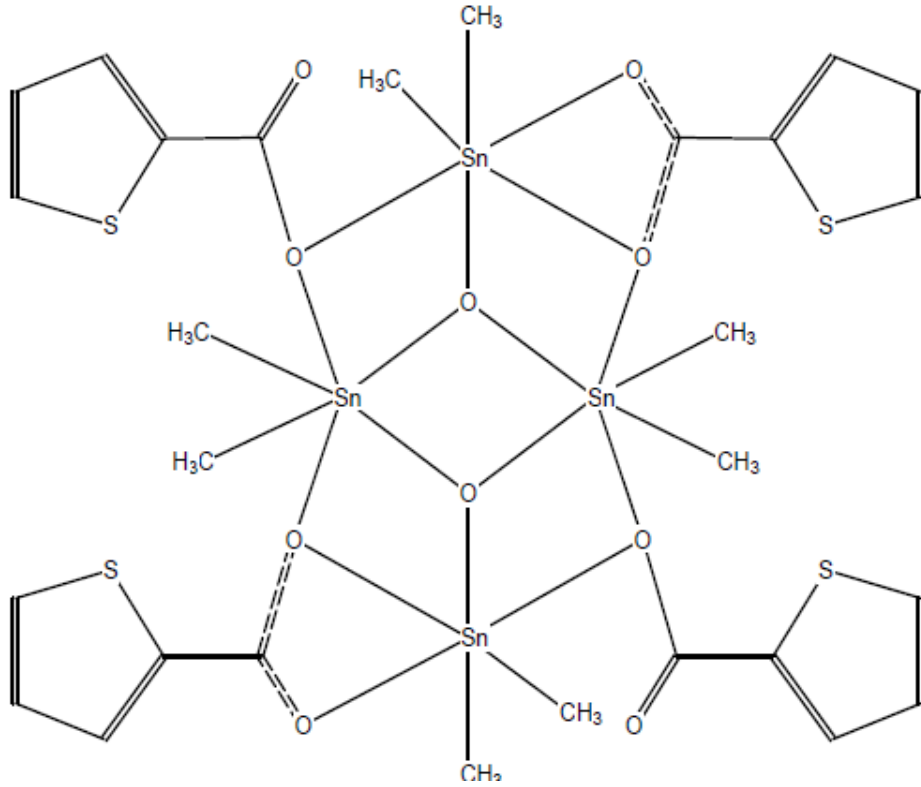
Şekil 1.35 Catena((μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O')-trimetil-kalay) (53, 57)



Şekil 1.36 Di-n-bütülbis(tiyofen-2-karboksilato-O,O')kalay(IV) (58)

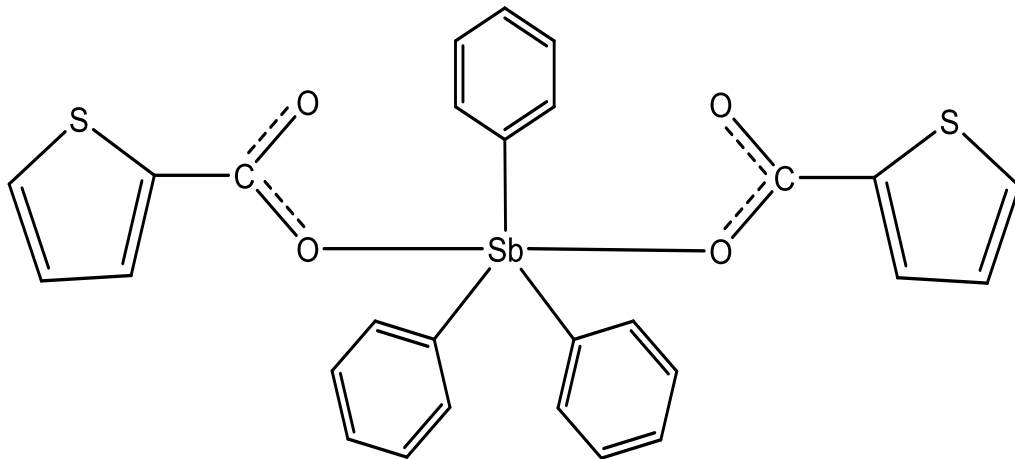


Şekil 1.37 Bis((μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O')-(μ_3 -okso)-(tiyofen-2-karboksilato-O))-tetra-n-bütüldi-kalay (59, 60)



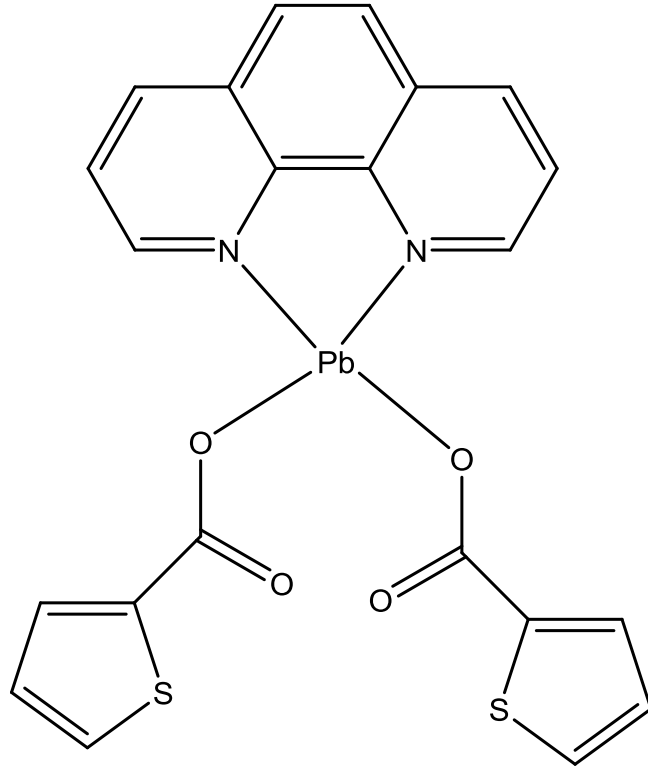
Şekil 1.38 Bis(tetrametil-(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O')-(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O)-(μ_3 -okso)-di-kalay) (61)

1.3.10 Antimon Kompleksi



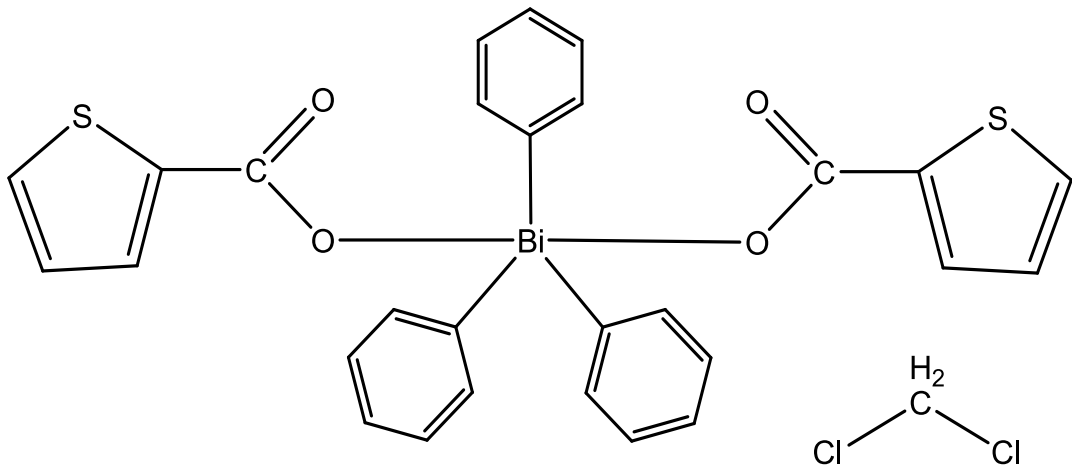
Şekil 1.39 Trifenil-bis(tiyofen-2-karboksilato-O)-antimon(V) (63)

1.3.11 Kurşun Kompleksi

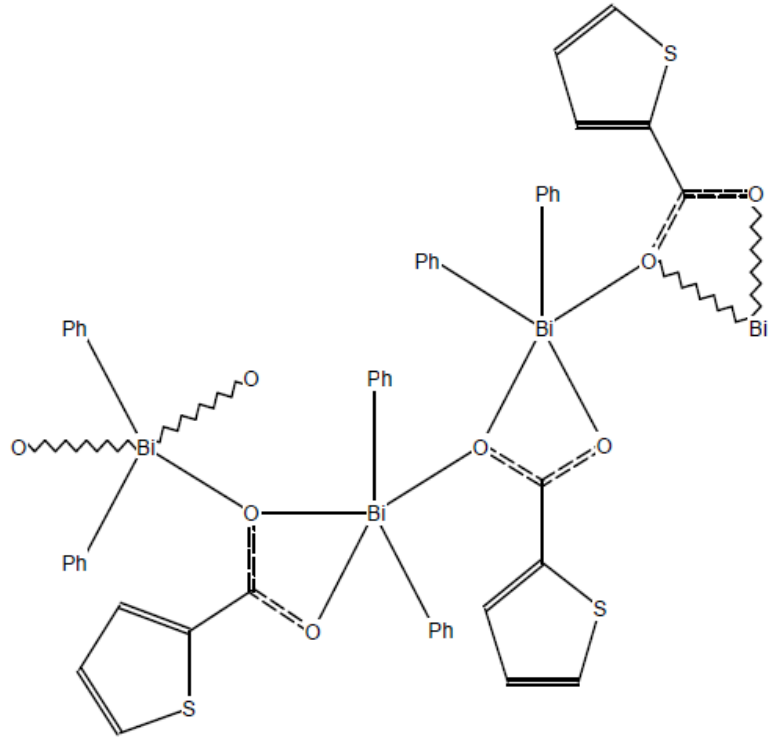


Şekil 1.40 (1,10-fenantrolin-N,N')-bis(tiyofen-2-karboksilato-O)-kurşun(II) (22)

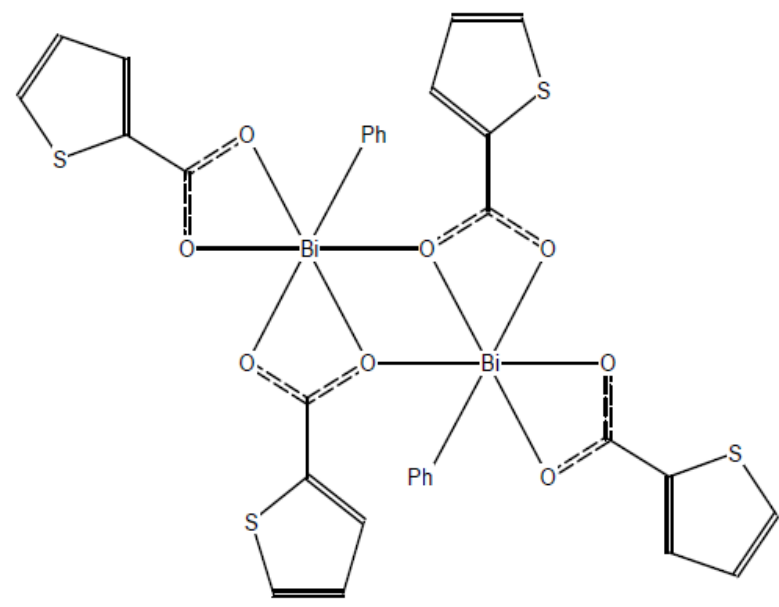
1.3.12 Bizmut Kompleksleri



Şekil 1.41 Trifenil-bis(2-tiyofenkarboksilato)-bizmut diklorometan solvat (63)

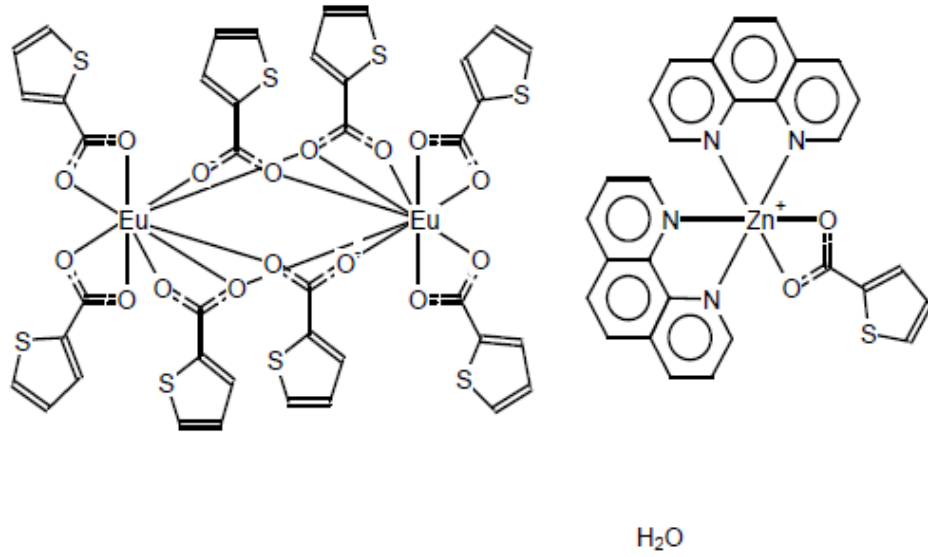


Şekil 1.42 Catena-[tris(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O':O')-hekzafenil-tribizmut(III)]
(64)

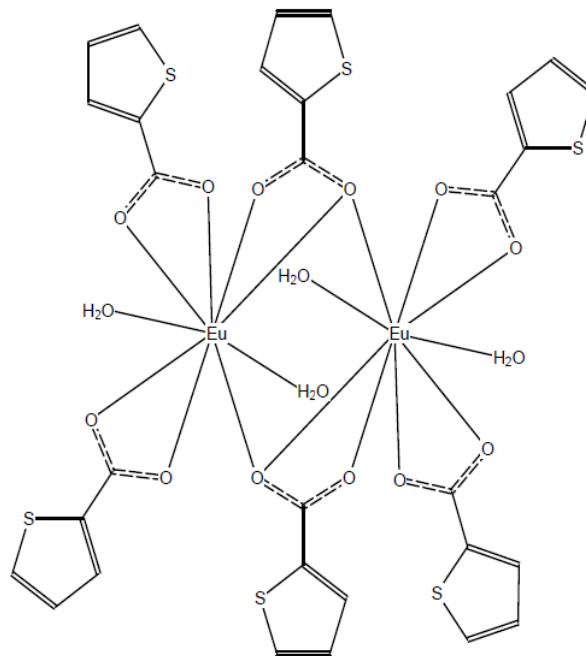


Şekil 1.43 Bis(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O':O')-bis(tiyofen-2-karboksilato-O,O')-difenil-di-bizmut(III) (64)

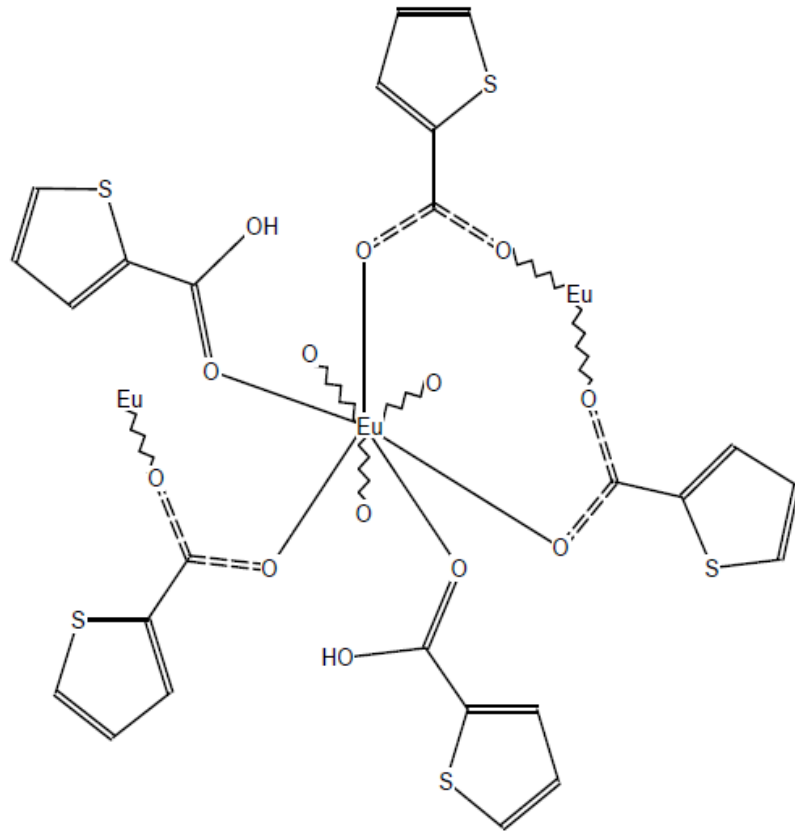
1.3.13 Europyum Kompleksleri



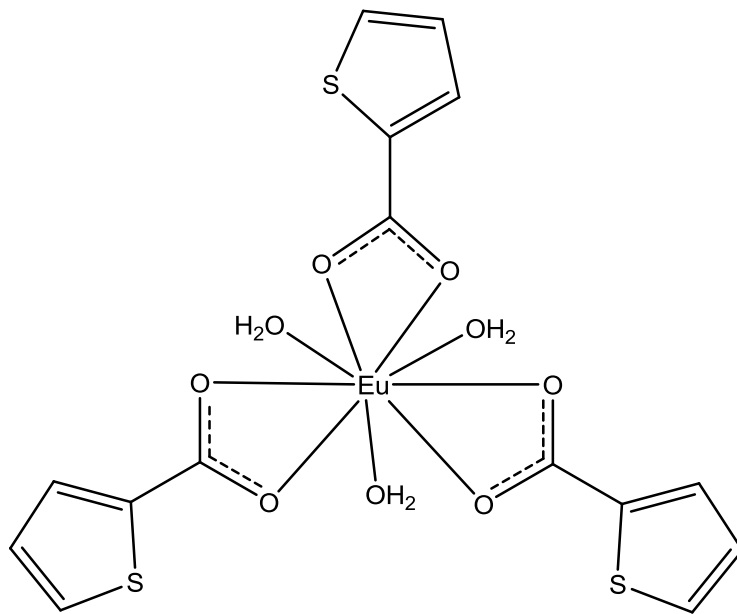
Şekil 1.44 Bis($(\mu_2$ -tiyofen-2-karboksilato-O,O,O'))-(μ_2 -tiyofen-2-karboksilato-O,O')-bis(tiyofen-2-karboksilato-O,O')-europyum) (tiyofen-2-karboksilato-O,O')-bis(1,10-fenantrolin)-çinko dihidrat (65)



Şekil 1.45 Bis($(\mu_2$ -2-tiyofenkarboksilato-O,O,O'))-bis(2-2-tiyofenkarboksilato-O,O')-diakua-europyum(III)) (66)

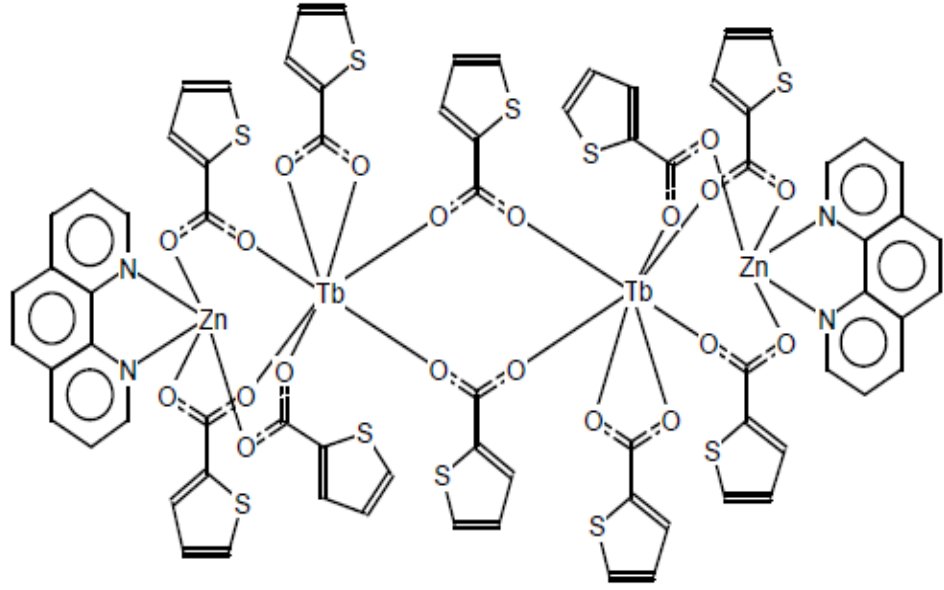


Şekil 1.46 Catena-(tris(μ_2 - α -tiyofen karboksilato)-bis(α -tiyofen karboksilik asit)-europyum) (67)



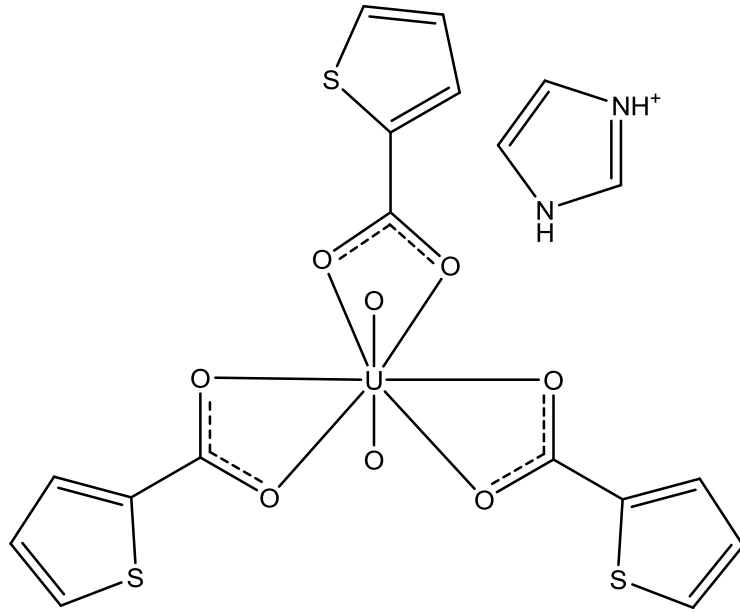
Şekil 1.47 Triakua-tris(α -tiyofen karboksilato-O,O')-europyum hemihidrat (67)

1.3.14 Terbiyum Kompleksleri



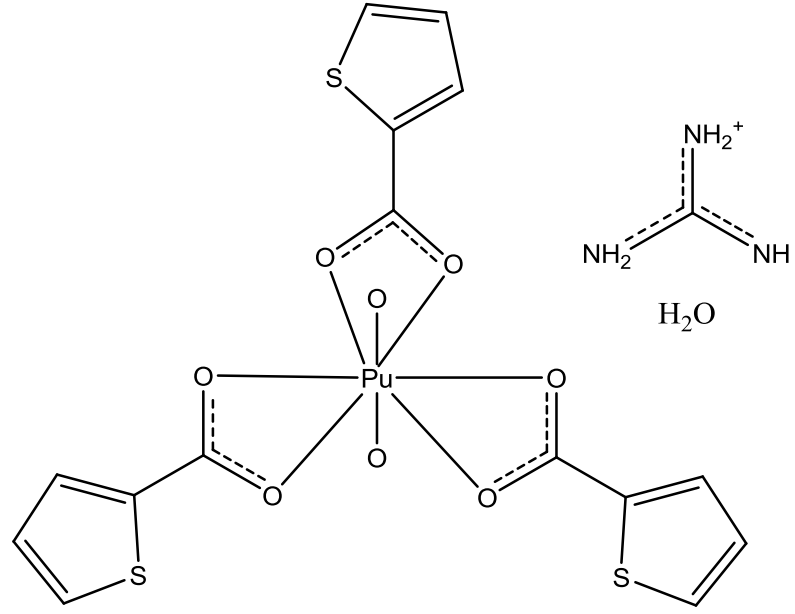
Şekil 1.48 Oktakis(μ_2 -2-tienilkarboksilato-O,O')-bis(2-tienilkarboksilato-O)-bis(1,10-fenantrolin)-di-terbiyum(III)-di-çinko(II) (68)

1.3.15 Uranyum Kompleksi



Şekil 1.49 [Him][PuO₂(TCA)₃].H₂O kompleksi (69)

1.3.16 Plutonyum Kompleksi



Şekil 1.50 $[C(NH_2)_3][PuO_2(TCA)_3].H_2O$ kompleksi (69)

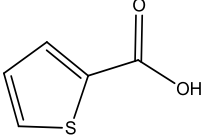
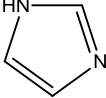
Literatür araştırmalarımız sırasında rastlamış olduğumuz yapıları belirlenemeyen HTCA komplekslerine ait çalışmalar 70-74. kaynaklarda bulunmaktadır.

2. MATERYAL VE METOT

2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Komplekslerin sentezinde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri Tablo 2.1' de verilmiştir.

Tablo 2.1 Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler ve bazı özellikleri

Adı Kapalı Formülü	Marka	Açık Yapısı	M _A (g/mol)	d (g/mL)	E.N.(°C)	K.N.(°C)
Tiyofen-2- karboksilik asit (C ₅ H ₄ O ₂ S)	Aldrich		128,15	1,42	125-127	260
İmidazol (C ₃ H ₄ N ₂)	Merck		68,08	1,116	88-91	257
Mangan(II) klorür tetrahidrat MnCl ₂ ·4H ₂ O	Sigma- Aldrich	-	197,91	2,01	58	1225
Kobalt(II) klorür heksahidrat CoCl ₂ ·6H ₂ O	Riedel- de Haën	-	237,93	1,924	86	1049
Bakır(II) klorür dihidrat CuCl ₂ ·2H ₂ O	Sigma- Aldrich	-	170,48	2,51	100	993
Kadmiyum nitrat tetrahidrat Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Carlo Erba	-	308,48	2,45	59	132

2.2 Kullanılan Cihazlar ve Programlar

- Kızılötesi spektroskopisi (IR) çalışmalarında Perkin Elmer Spektrum-100 FT-IR spektroskopisi kullanıldı. Sentezlenen komplekslerin spektrumları KBr ile disk yapılarak 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedildi.
- Termal analiz çalışmalarında, SIIO-EXTAR-6000 TG/DTA termal analiz cihazı kullanıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dak.}$ ısıtma hızında, durgun hava atmosferinde, platin kroze ve referans olarak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kullanılarak 30-1000 $^{\circ}\text{C}$ aralığında kaydedildi.
- Bakır kompleksinin sentezi, CEM Mars-Xpress marka mikrodalga cihazında 50 mL'lik teflon tüp kullanılarak gerçekleştirildi. 800 Watt'da uygun sıcaklık ve zaman aralıkları belirlenerek çalışıldı.
- Komplekslerin UV-Gör. bölge spektrumu PG Instrument T80+UV/VIS spektrometresinde çözücü olarak N,N-dimetilformamid (DMF) kullanılarak, 190-1100 nm aralığında kaydedildi.
- Manyetik ölçümler, Sherwood Scientific Manyetik Duyarlık Terazisiyle, Gouy Metodu'nun daha geliştirilmiş bir şekli olan Evans Metodu'na göre yapıldı. Ölçümler toz haline getirilmiş numuneler homojen bir şekilde 1,8-2,2 cm yükseklikte özel tüpüne doldurularak alındı, veriler Tablo 2.2'de verilmiştir. Aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak χ_g , χ_M ve μ değerleri hesaplandı.

Tablo 2.2 Manyetik ölçüm verileri

	$m_{\text{tüp}}(\text{g})$	$m_{\text{tüpdolu}}(\text{g})$	$l(\text{cm})$	R_0	R	$T(^{\circ}\text{C})$
Mn	0,8168	0,9788	2,1	-31	1899	24
Co	0,8169	0,9280	2,0	-32	1004	24
Cd	0,8168	0,9565	2,2	-32	-35	24
Cu	0,8173	0,9291	1,8	-32	126	24

$\chi_g = \frac{C_{\text{ter}} \times l \times (R - R_0)}{10^9 \times m}$	χ_g : gram duyarlık (cm ³ /g)
	l : numunenin uzunluğu (cm)
	m : numunenin ağırlığı (g)
	R_0 : boş tüp için okunan değer
	R : numune doldurulduktan sonra okunan değer
	C_{ter} : terazinin kalibrasyon sabiti (C=0,986)
$\chi_M = \chi_g \times M_A$	M_A : numunenin molekül ağırlığı
	χ_M : molar duyarlık (cm ³ /mol)
$\mu = 2,828\sqrt{\chi_M \times T}$	μ : manyetik moment (Bohr Manyetonu, BM)
	T : mutlak sıcaklık (K)

Manyetik moment değerleri aşağıda verilen formül aracılığı ile hesaplanan teorik spin manyetik momentler ile karşılaştırılarak komplekslerdeki eşleşmemiş (tek) elektron sayıları belirlendi.

$\mu_s = \sqrt{n(n+2)}$	μ_s : spin manyetik moment (BM)
	n : tek elektron sayısı

- Mangan, kobalt ve kadmiyum komplekslerinin X-ışınları tek kristal verileri Dicle Üniversitesi'nde bulunan Bruker APEX2 difraktometresi ile ışın kaynağı olarak MoK_α (λ = 0,71073 Å) ışınması kullanılarak elde edildi. Veri toplama ve arıtımında Bruker SAINT (75) bilgisayar programı kullanıldı.
- Bakır kompleksinin X-ışınları tek kristal verileri Giresun Üniversitesi'nde bulunan Agilent SuperNova difraktometresi ile ışın kaynağı olarak MoK_α (λ = 0,71073 Å) ışınması kullanılarak elde edildi. Veri toplama ve arıtımında CrysAlisPro (76) bilgisayar programı kullanıldı.

- SIR2011 programı (77) ile çözülen yapılar, SHELXL97 (78) programı ile en küçük kareler yöntemine (F^2) göre artırıldı. Tüm hidrojen atomları ideal pozisyonlarına yerleştirildi. Verilerin incelenmesi ve moleküler grafiklerin çiziminde OLEX2 programı (79) kullanıldı.

2.3 Komplekslerin Sentezi

Tez kapsamında toplam dört adet kompleks sentezlenmiştir. Komplekslerin sentezinde birincil ligant olarak tiyofen-2-karboksilik asit (HTCA), ikincil ligant olarak imidazol ligantı kullanılmıştır.

2.3.1 Mangan ve Kadmiyum Komplekslerinin Sentezi

$[M(TCA)_2(H_2O)_2(im)_2]$ komplekslerinin sentezi iki basamakta geleneksel yöntemlerle gerçekleştirildi. İlk basamakta 2,5 mmol metal tuzları (0,5 g $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ve 0,5 g $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) üzerine 20 mL saf su eklenerek çözüldü. Çözelti üzerine 2,4 mmol (0,17 g) imidazol ilave edilerek bir süre karıştırıldı. İkinci basamakta 2,4 mmol (0,32 g) HTCA 40 mL saf suda 75-80 °C de çözüldü ve bu sıcaklıkta yarım saat karıştırıldıktan sonra çözelti üzerine 0,2 g katı NaOH eklendi. Bu çözelti üzerine, ilk basamakta elde edilen tuz çözeltileri eklendi. Karışımlar bir süre daha ısıtılmadan karıştırıldı ve süzüldü. Süzüntüler kristallenmeye bırakıldı.

2.3.2 Kobalt Kompleksinin Sentezi

$[Co(TCA)_2(H_2O)_2(im)_2]$ kompleksinin sentezi geleneksel yöntemle tek basamakta gerçekleştirildi. Sentez için 2,1 mmol (0,5 g) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 20 mL saf suda çözüldü ve üzerine 1 mmol (0,13 g) HTCA'nın sıcak sulu çözeltisi ilave edilerek 75-80 °C de yarım saat karıştırıldı. Daha sonra çözelti üzerine 1 mmol (0,07 g) imidazol katı halde yavaş yavaş eklendi. Çözelti 20 dakika boyunca ısıtılmadan karıştırıldı. Bir süre karıştırıldıktan sonra çözelti üzerine 4 damla derişik NH_3 eklendi. Çözeltinin renginin mor olduğu ve çökelek oluştuğu gözlemlendi. Çözelti ısıtılmadan bir süre daha karıştırıldıktan sonra süzüldü. Süzüntü kristallenmeye bırakıldı.

2.3.3 Bakır Kompleksinin Sentezi

[Cu(TCA)₂(im)₂] kompleksinin sentezi mikrodalga sentez yöntemi uygulanarak gerçekleştirildi. Kompleksin sentezinde 2,34 mmol (0,3 g) HTCA 7,8 mmol (0,2 g) CuCl₂·2H₂O ve 1,6 mmol (0,11 g) imidazol ligantı 50 mL'lik teflon tüpe konularak üzerine 10 mL saf su eklendi. 800 Watt'lık mikrodalga enerjisinde kademeli ısıtma ve soğutma programı uygulandı. İlk olarak sıcaklık oda sıcaklığından 60 dakikada 80 °C'ye çıkarıldı ve 30 dakika bu sıcaklıkta bekletildi. Daha sonra 30 dakikada 100 °C'ye çıkartılıp 60 dakika bu sıcaklıkta bekletildi. Bir sonraki basamakta 30 dakikada 130 °C'ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta 30 dakika bekletildi. Diğer aşamada kademeli soğutma işlemi yapıldı. Önce 60 dakikada sıcaklık 120 °C'ye düşürüldü ve bu sıcaklıkta 60 dakika bekletildi. Son olarak 60 dakikada 50 °C'ye düşürüldü ve 30 dakika bu sıcaklıkta bekletildi. Elde edilen karışım sıcakken süzgeç kağıdından süzülerek tüpten behere aktarıldı. Birkaç gün sonra oluşan kristaller süzülüp havada kurutuldu.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1 X- Işınları Tek Kristal Çalışmaları

Komplekslerin yapıları, X-ışınları tek kristal çalışması ile belirlendi. Tüm hidrojen atomları hesaplanan ideal pozisyonlarına yerleştirildi. Kristallere ait analiz verileri Tablo 3.1’de özetlendi.

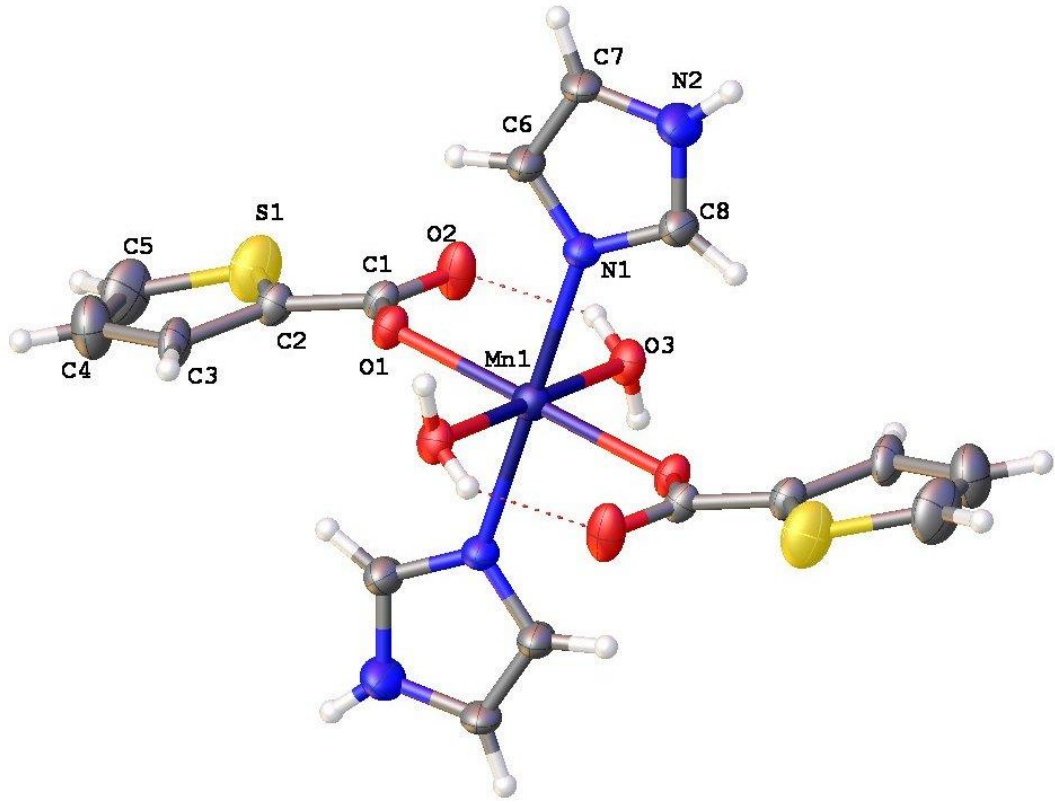
Tablo 3.1 Elde edilen komplekslere ait kristalografik ve yapı arıtım verileri

	Mangan	Kobalt	Bakır	Kadmiyum
Kapalı formül	$C_{16}H_{18}MnN_4O_6S_2$	$C_{16}H_{18}CoN_4O_6S_2$	$C_{16}H_{14}CuN_4O_4S_2$	$C_{16}H_{18}CdN_4O_6S_2$
M_A (g/mol)	481,40	485,39	453,97	538,86
Difraktometre	Bruker APEX2	Bruker APEX2	Agilent SuperNova	Bruker APEX2
Sıcaklık (K)	296,15	296,15	293(2)	296,15
Kristal sistemi	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik
Uzay grubu	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a (Å)	5,59590(10)	5,5636(2)	6,5896(3)	5,6859(2)
b (Å)	15,1016(3)	15,0047(4)	7,4860(5)	14,8429(6)
c (Å)	11,9488(2)	11,7425(3)	19,0819(7)	12,0897(5)
α ve γ (°)	90,00	90,00	90,00	90,00

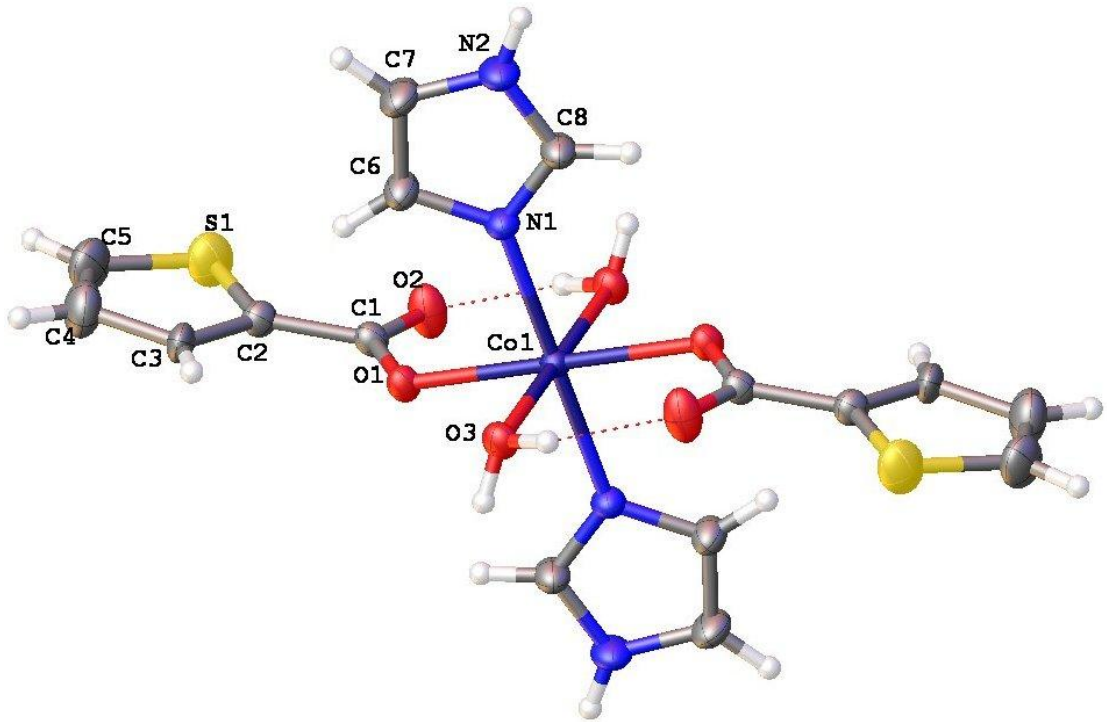
Tablo 3.1 (devam)

β (°)	94,1410(10)	93,3740(10)	90,621(3)	94,781(2)
Hacim (\AA^3)	1007,12(3)	978,57(5)	941,25(8)	1016,76(7)
Z	2	2	2	2
ρ_{calc} (mg/mm ³)	1,587	1,647	1,602	1,760
μ (mm ⁻¹)	0,904	1,133	1,412	1,320
F(000)	494,0	498,0	462,0	540,0
Kristal boyutu (mm)	0,45 × 0,2 × 0,15	0,5 × 0,35 × 0,15	0,32 × 0,28 × 0,15	0,45 × 0,3 × 0,15
2 θ aralığı (°)	4,36 – 83,9	11,42 - 88,22	6,52 - 59	4,36 – 82,72
İndis aralığı	-10 ≤ h ≤ 10 -27 ≤ k ≤ 27 -21 ≤ l ≤ 22	-6 ≤ h ≤ 10 -28 ≤ k ≤ 29 -21 ≤ l ≤ 22	-8 ≤ h ≤ 8 -4 ≤ k ≤ 10 -25 ≤ l ≤ 13	-7 ≤ h ≤ 9 18 ≤ k ≤ 27 -16 ≤ l ≤ 18
Toplanan yansıma	41526	33742	4314	18965
Bağımsız yansıma	6831 [R(int) = 0,0248]	6791 [R(int) = 0,0223]	2287 [R(int) = 0,0403]	4719 [R(int) = 0,0158]
Goof S	1,102	1,073	1,044	1,067
Final R indeksleri [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0,0658 wR ₂ = 0,2053	R ₁ = 0,0481 wR ₂ = 0,1317	R ₁ = 0,1003 wR ₂ = 0,2742	R ₁ = 0,0719 wR ₂ = 0,2213
Final R indeksleri [tüm data]	R ₁ = 0,0764 wR ₂ = 0,2217	R ₁ = 0,0593 wR ₂ = 0,1423	R ₁ = 0,1407 wR ₂ = 0,3243	R ₁ = 0,0784 wR ₂ = 0,2307

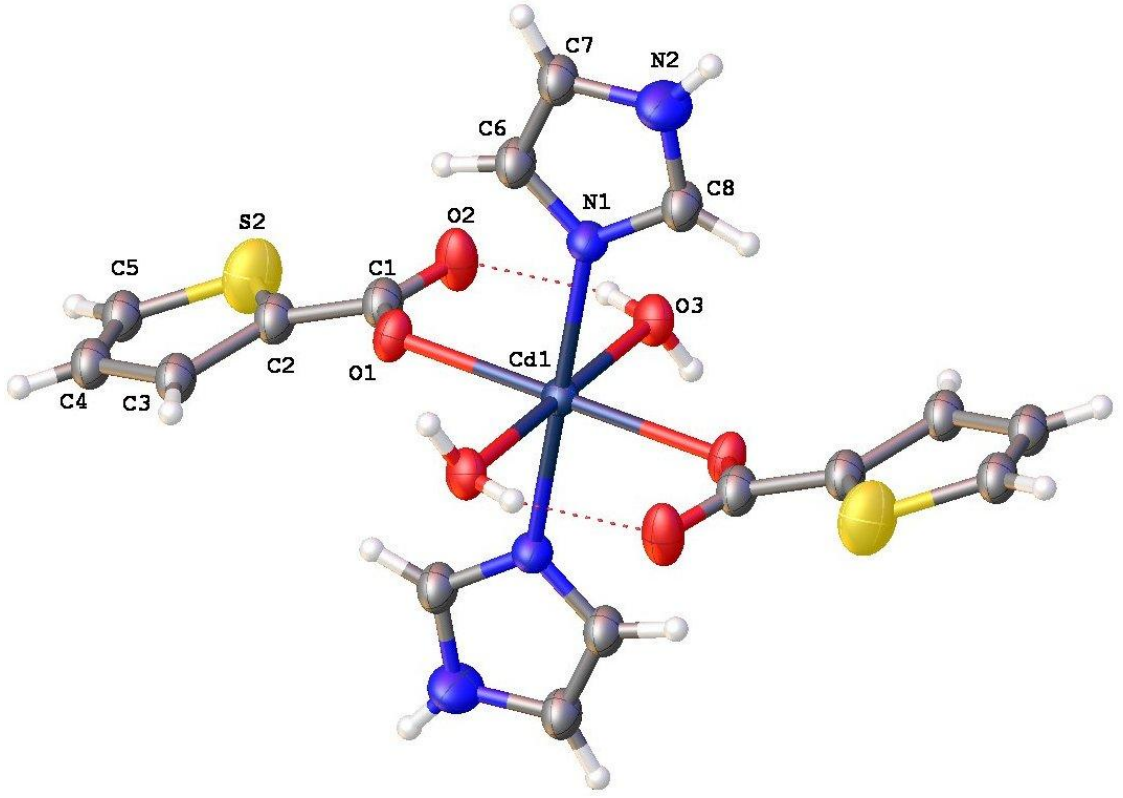
Komplekslerin hepsinin monoklinik yapıda P2₁/n uzay grubunda kristallendiği belirlendi. Komplekslerin yapıları Şekil 3.1-3.4'de verilmiştir.



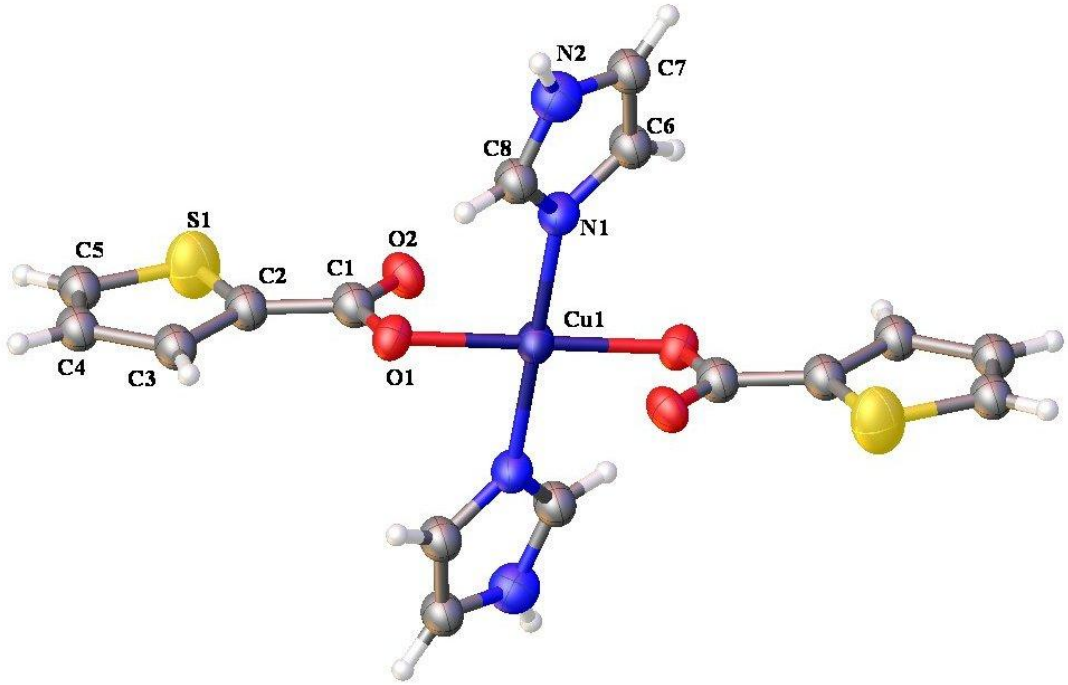
Şekil 3.1 [Mn(TCA)₂(H₂O)₂(im)₂] kompleksinin yapısı



Şekil 3.2 [Co(TCA)₂(H₂O)₂(im)₂] kompleksinin yapısı



Şekil 3.3 [Cd(TCA)₂(H₂O)₂(im)₂] kompleksinin yapısı



Şekil 3.4 [Cu(TCA)₂(im)₂] kompleksinin yapısı

[Diakuabis(imidazol)bis(tiyofen-2-karboksilato)metal(II)] (Metal = mangan, kobalt veya kadmiyum) ve [Di(imidazol)bis(tiyofen-2-karboksilato)bakır(II)] şeklinde adlandırılan komplekslerde tiyofen-2-karboksilik asit monoanyonik formda tek dişli olarak metal iyonuna karboksilik asit oksijeninden bağlanmaktadır. İmidazol ligantları ise azot atomu üzerinden metal iyonlarına koordine olmaktadır (Şekil 3.1-3.4). Komplekslere ait bağ uzunlukları Tablo 3.2’de ve bağ açıları Tablo 3.3’de verilmiştir.

Mangan, kobalt ve kadmiyum komplekslerinde metal atomlarının bozunmuş oktahedral geometriye sahip oldukları, 2 mol tiyofen-2-karboksilato ligantının oksijen atomu ve iki tane akua ligantı oktahedralin ekvator düzlemini oluştururken iki tane imidazol ligantının ise aksiyel konumlardan metal iyonlarına koordine olarak $[MO_4N_2]$ tipi koordinasyon oluşturduğu belirlendi (Şekil 3.1-3.3).

Komplekslere ait molekül arası etkileşimler Tablo 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.2 Komplekslere ait bağ uzunlukları (Å)

Bileşik	Mangan	Kobalt	Kadmiyum	Bakır
Bağ	Uzunluk	Uzunluk	Uzunluk	Uzunluk
M–N1	2,2268(12)	2,1094(9)	2,257(3)	1,970(6)
M–N1 ¹	2,2268(12)	2,1094(9)	2,257(3)	1,970(6)
M–O1	2,2175(11)	2,1708(8)	2,352(3)	2,020(5)
M–O1 ¹	2,2175(11)	2,1709(8)	2,352(3)	2,020(5)
M–O3	2,2241(12)	2,1241(9)	2,365(3)	-
M–O3 ¹	2,2241(12)	2,1240(9)	2,365(3)	-

Tablo 3.2 (devam)

Bileşik	Mangan	Kobalt	Kadmiyum	Bakır
Bağ	Uzunluk	Uzunluk	Uzunluk	Uzunluk
S1-C2	1,6923(16)	1,6984(12)	1,678(5)	1,687(8)
S1-C5	1,663(3)	1,675(2)	1,661(5)	1,666(8)
O1-C1	1,2670(17)	1,2669(13)	1,258(6)	1,280(9)
O2-C1	1,249(2)	1,2561(15)	1,245(6)	1,249(9)
N1-C6	1,316(2)	1,3794(16)	1,318(6)	1,376(9)
N1-C8	1,375(2)	1,3230(16)	1,377(6)	1,328(9)
N2-C7	1,362(3)	1,361(2)	1,358(7)	1,356(11)
N2-C8	1,358(3)	1,3421(17)	1,357(6)	1,331(10)
C1-C2	1,478(2)	1,4806(16)	1,481(6)	1,459(11)
C2-C3	1,532(3)	1,516(2)	1,576(7)	1,541(11)
C3-C4	1,499(3)	1,485(2)	1,525(6)	1,518(11)
C4-C5	1,362(5)	1,361(4)	1,341(7)	1,366(11)
C6-C7	1,340(2)	1,3635(19)	1,331(7)	1,365(11)
Simetri kodu	¹ -x, -y, -z	¹ 2-x, -y, 2-z	¹ 1-x, -y, 2-z	¹ 1-x, -y, -z
M= Mn, Co, Cd veya Cu				

Bakır kompleksinin yapısında sadece ikişer mol tiyofen-2-karboksilato ve imidazol ligantlarını içerdiği, yapıda diğer komplekslerden farklı olarak akua ligantının yer almadığı, $[\text{CuO}_2\text{N}_2]$ tipi karedüzlem geometrili olduğu belirlendi (Şekil 3.4).

Tablo 3.3 Komplekslere ait bağ açıları (°)

Bileşik	Mangan	Kobalt	Kadmiyum	Bakır
Bağ	Açı	Açı	Açı	Açı
$\text{O1}^1\text{-M-O3}^1$	90,56(4)	88,00(3)	90,21(11)	-
$\text{O1}^1\text{-M-O3}$	89,44(4)	92,00(3)	89,79(11)	-
O1-M-O3	90,56(4)	88,00(3)	90,21(11)	-
O1-M-O3^1	89,44(4)	92,00(3)	89,79(11)	-
N1-M-O1	92,58(5)	88,17(4)	93,39(12)	90,8(2)
$\text{N1}^1\text{-M-O1}$	87,42(5)	91,83(4)	86,61(12)	89,2(2)
$\text{N1}^1\text{-M-O1}^1$	92,58(5)	88,17(4)	93,39(12)	90,8(2)
N1-M-O1^1	87,42(5)	91,83(4)	86,61(12)	89,2(2)
N1-M-N1^1	180,0	180,0	179,999(1)	180,0
N1-M-O3^1	90,52(5)	91,19(4)	90,06(13)	-
$\text{N1}^1\text{-M-O3}$	90,52(5)	91,20(4)	90,06(13)	-
$\text{N1}^1\text{-M-O3}^1$	89,48(5)	88,81(4)	89,94(13)	-
N1-M-O3	89,48(5)	88,80(4)	89,94(13)	-
C5-S1-C2	92,93(12)	92,61(9)	93,1(3)	93,5(4)

Tablo 3.3 (devam)

Bileşik	Mangan	Kobalt	Kadmiyum	Bakır
Bağ	Açı	Açı	Açı	Açı
C1-O1-M	125,90(9)	125,33(7)	122,6(3)	101,0(4)
C6-N1-M	126,71(11)	127,34(8)	126,4(3)	128,4(5)
C6-N1-C8	105,47(13)	105,51(10)	105,4(4)	105,2(6)
C8-N1-M	127,79(11)	127,13(8)	128,2(3)	125,8(5)
O1-C1-C2	117,42(13)	117,33(10)	116,9(4)	118,5(7)
O2-C1-O1	118,36(13)	124,47(11)	125,0(4)	122,3(7)
O2-C1-C2	124,23(14)	118,19(10)	118,1(4)	119,1(7)
C1-C2-S1	120,46(12)	120,15(9)	120,8(4)	119,5(6)
C1-C2-C3	124,84(13)	125,29(10)	123,7(4)	125,0(7)
C3-C2-S1	114,68(11)	114,52(9)	115,5(3)	115,5(6)
C6-C7-N2	107,50(15)	106,29(12)	107,0(4)	104,8(7)
N1-C6-C7	111,44(15)	109,24(12)	112,0(4)	110,1(7)
C8-N2-C7	106,13(15)	107,70(11)	107,0(4)	109,4(7)
N2-C8-N1	109,46(16)	111,25(11)	108,7(4)	110,5(7)
C4-C5-S1	114,18(18)	113,64(13)	114,4(4)	113,3(6)
C5-C4-C3	116,4(2)	116,62(17)	118,2(4)	117,4(7)
Simetri kodu	¹ -x, -y, -z	¹ 2-x, -y, 2-z	¹ 1-x, -y, 2-z	¹ 1-x, -y, -z
M = Mn, Co, Cd veya Cu				

Tablo 3.4 Hidrojen bağı geometrisi

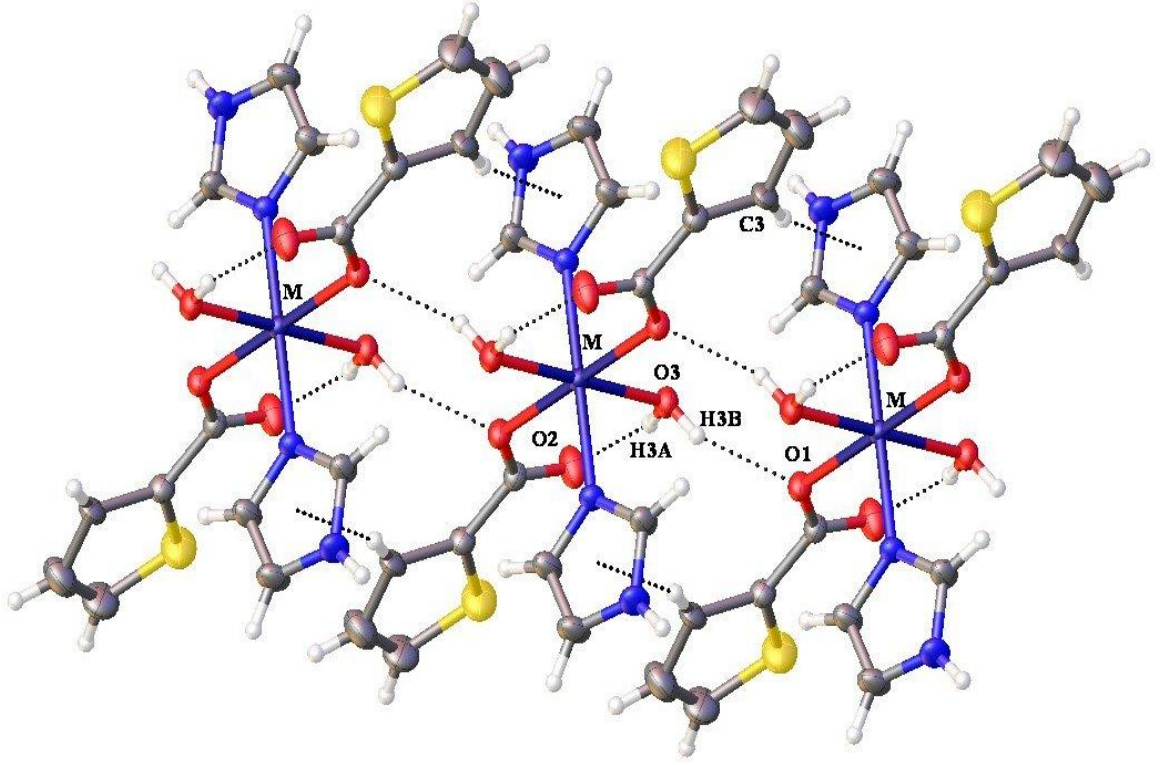
Mangan Kompleksi				
D-H-A	D-H (Å)	H-A (Å)	D-A (Å)	D-H-A (°)
O3-H3A-O2	0,86	1,93	2,6732(19)	142,9
O3-H3B-O1 ¹	0,86	2,06	2,8052(17)	143,6
C7-H7-O2 ²	0,93	1,86	2,769(2)	164,7
C3-H3...π ³	0,93	2,76	3,666(2)	164
¹ -1+x, +y, +z ² 1/2+x, 1/2-y, -1/2+z ³ 1-x, -y, -z				
Kobalt Kompleksi				
D-H-A	D-H (Å)	H-A (Å)	D-A (Å)	D-H-A (°)
O3-H3A-O2 ¹	0,85	1,88	2,6549(15)	151,1
O3-H3B-O1 ²	0,85	2,06	2,8121(12)	147,4
N2-H2-O2 ³	0,86	1,94	2,7734(15)	164,0
C3-H3...π ⁴	0,93	2,74	3,6442(19)	165
¹ 2-x, -y, 2-z ² 1-x, -y, 2-z ³ 5/2-x, 1/2+y, 3/2-z ⁴ -1+x, y, z				

Tablo 3.4 (devam)

Kadmiyum Kompleksi				
D-H-A	D-H (Å)	H-A (Å)	D-A (Å)	D-H-A (°)
O3-H3A-O2	0,85	1,93	2,678(5)	146,3
O3-H3B-O1 ¹	0,85	1,98	2,784(4)	156,7
C7-H7-O2 ²	0,93	1,85	2,760(5)	165,3
C3-H3... π ³	0,93	2,72	3,632(5)	168
¹ 1+x, +y, +z ² -1/2+x, 1/2-y, 1/2+z ³ 1-x, 1-y, 1-z				
Bakır Kompleksi				
D-H-A	D-H (Å)	H-A (Å)	D-A (Å)	D-H-A (°)
N2-H2-O2 ¹	0,86	1,93	2,753(9)	160,2
π ... π ²			4,083(5)	0
¹ +x, 1+y, +z ² 1-x, 1-y, -z π : imidazol halkası				

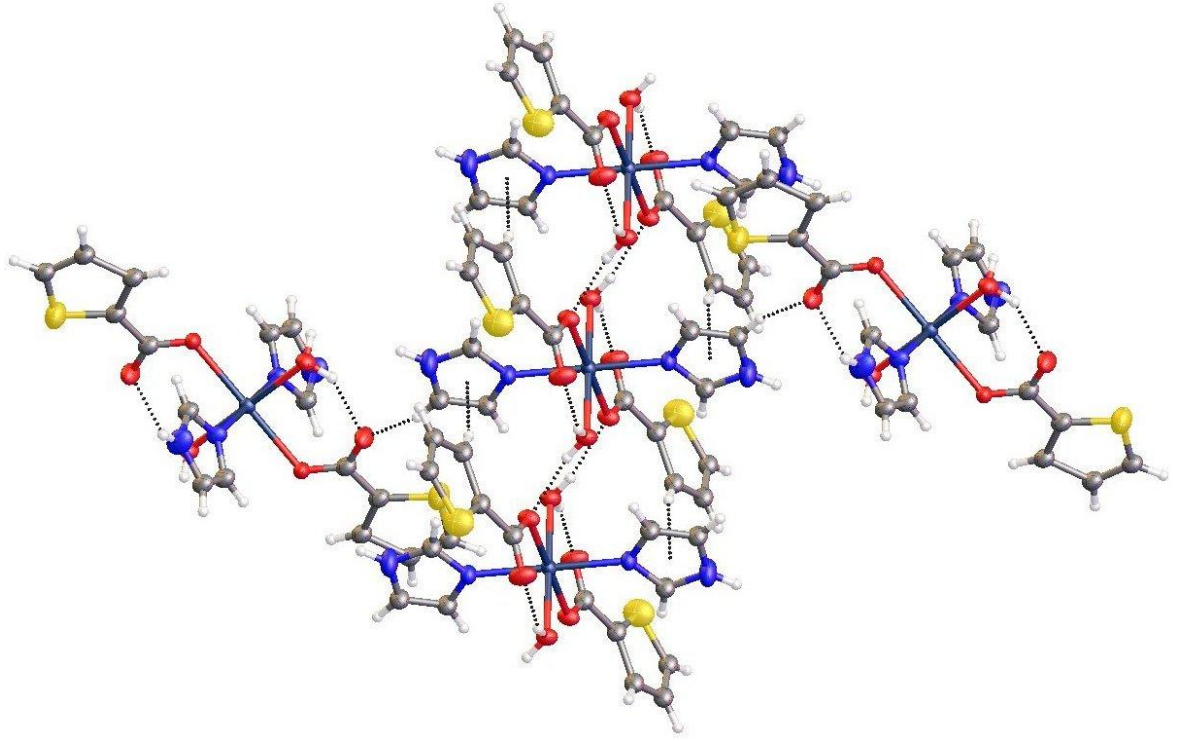
Mangan, kobalt ve kadmiyum komplekslerinde, akua ligantları içerdikleri hidrojen atomlarından bir tanesini kullanarak tiyofen-2-karboksilat ligantının metale koordine olmayan oksijen atomu (O2) ile molekül içi hidrojen bağı oluştururken (Şekil 3.5) diğer hidrojen atomu ile a ekseni boyunca kompleks birimleri bağlamak üzere tiyofen-2-karboksilat ligantlarının metale koordine olmuş oksijen atomları ile

moleküller arası hidrojen bağı oluşturmaktadır (Şekil 3.5). Ayrıca a eksenı boyunca yerleşen kompleks birimlerde tiyofen halkasının C3 atomu ile ilgili simetrisindeki imidazol halkası arasında C–H... π etkileşimi oluşmakta ve a eksenı boyunca kompleks moleküllerin birbirine bağlanmasına katkıda bulunmaktadır (Şekil 3.5, Tablo 3.4).

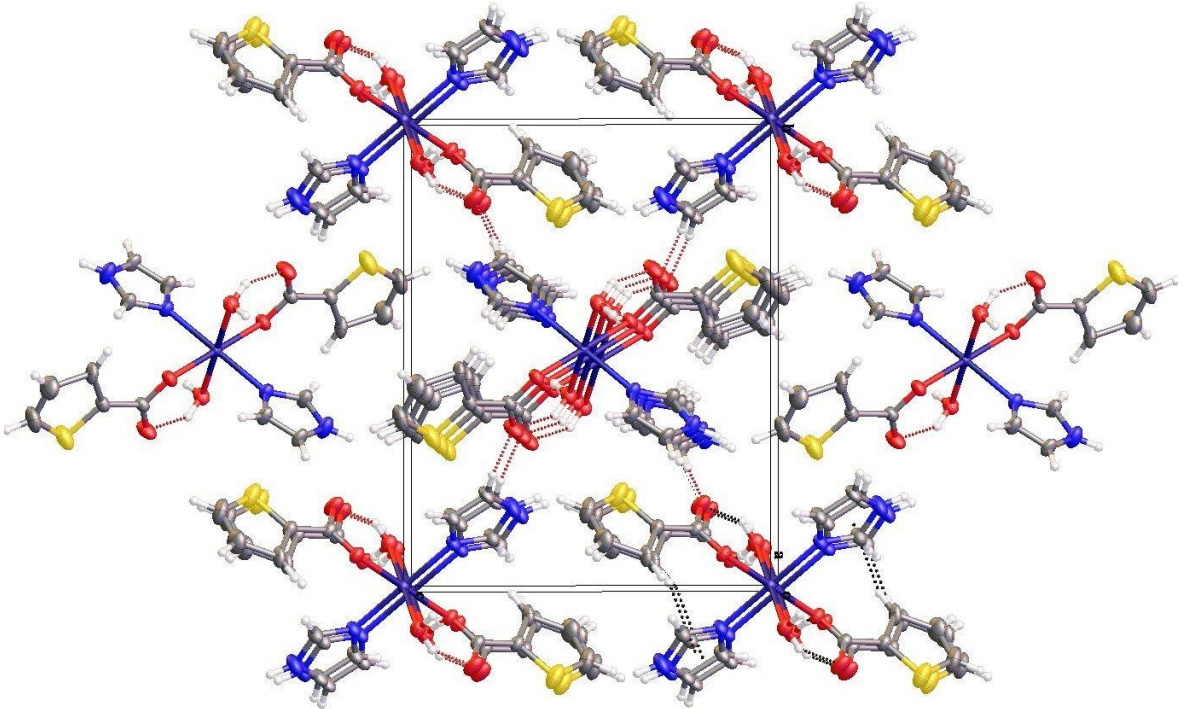


Şekil 3.5 Mangana, kobalt ve kadmiyum komplekslerinde moleküller arası etkileşimler

Bu etkileşimlere ilave olarak mangana ve kadmiyum komplekslerinde imidazol halkasının C7 atomu ile ilgili simetrideki tiyofen-2-karboksilat ligantının metale koordine olmayan oksijen atomu (O2) moleküller arası hidrojen bağları oluşturmakta böylece b ve c eksenleri boyunca yerleşmiş kompleks molekülleri birbirine bağlamaktadır (Şekil 3.6-3.7).

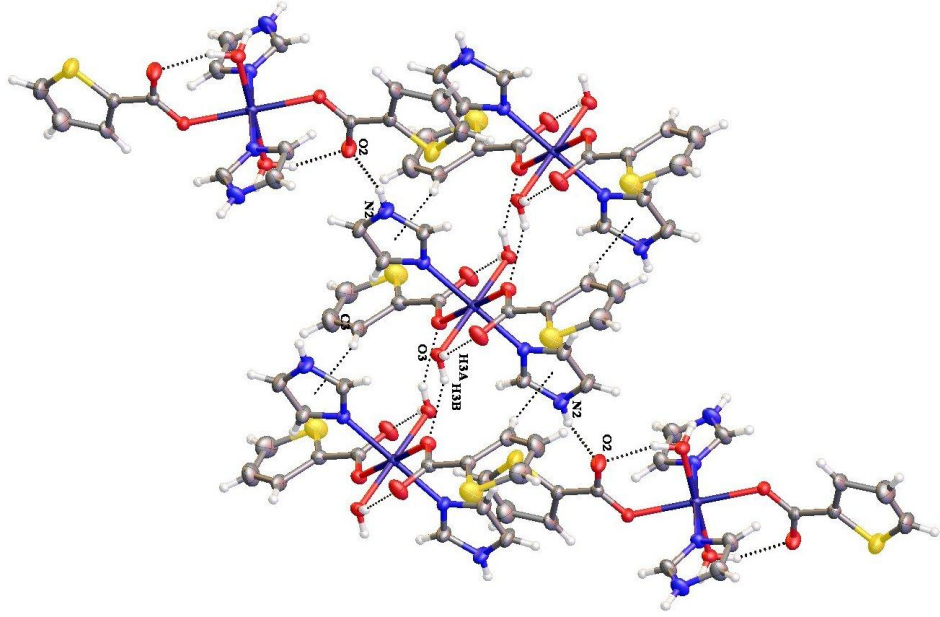


Şekil 3.6 Mangan ve kadmiyum kompleksinde moleküller arası C-H...O hidrojen bağları

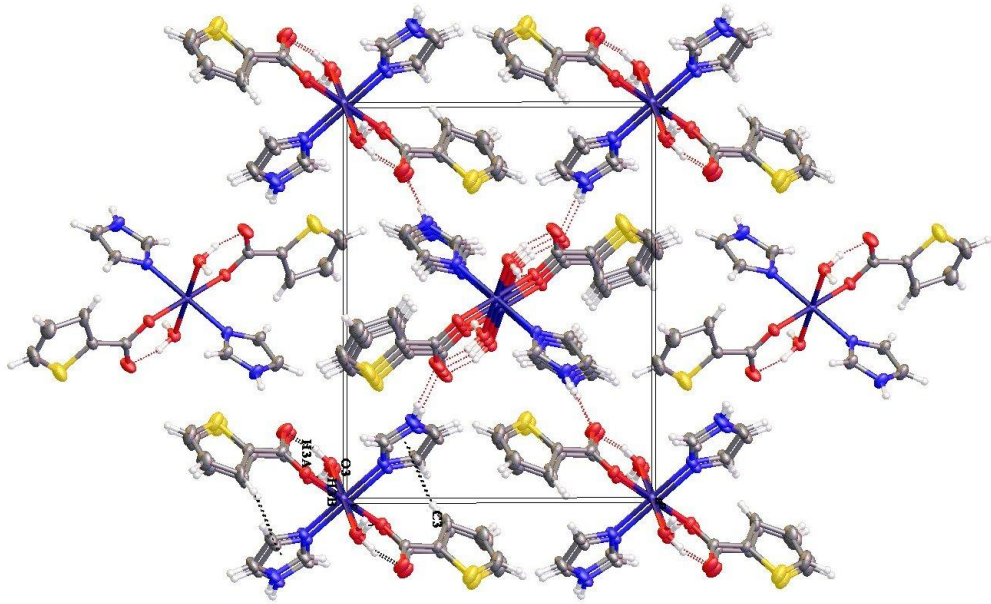


Şekil 3.7 Mangan ve kadmiyum komplekslerinin birim hücre istiflenmesi

Kobalt kompleksinde ise bu etkileşim imidazol halkasının koordinasyona katılmayan azot atomu (N2) ile ilgili simetrideki tiyofen-2-karboksilat ligantının metale koordine olmayan oksijen atomu (O2) arasında oluşmakta böylece b ve c eksenleri boyunca yerleşmiş kompleks molekülleri birbirine bağlamaktadır (Şekil 3.8-3.9).

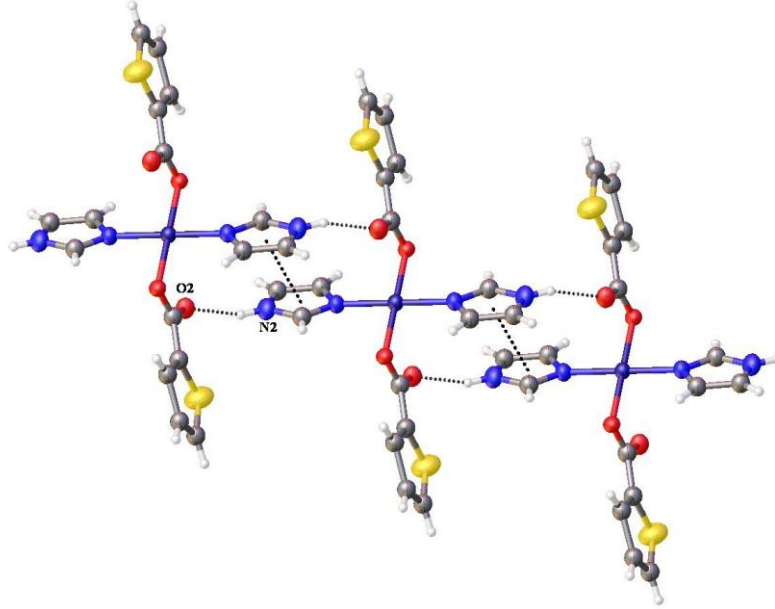


Şekil 3.8 Kobalt kompleksinde moleküller arası N-H...O hidrojen bağları

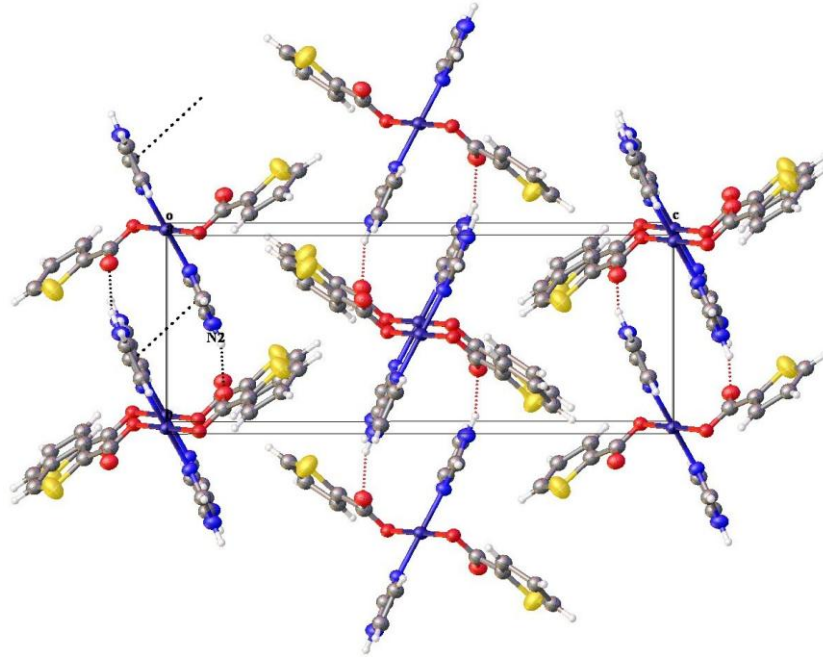


Şekil 3.9 Kobalt kompleksinin birim hücre istiflenmesi

Karedüzlem yapılı bakır kompleksinde ilgili simetrideki imidazol halkaları arasında $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri ve N-H \cdots O hidrojen bağları ile moleküler zincirler oluşmakta ve moleküllerin birim hücre istiflenmesinde etkili olmaktadır (Tablo 3.4, Şekil 3.10-3.11).



Şekil 3.10 Bakır kompleksinde $\pi\cdots\pi$ ve N-H \cdots O etkileşimleri



Şekil 3.11 Bakır kompleksinin birim hücre istiflenmesi

3.2 IR Spektroskopisi Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerin IR spektrumlarındaki karakteristik titreşimleri belirlenerek, komplekslerin yapılarıyla spektrumları arasındaki ilişki incelendi. Tiyofen-2-karboksilik asit, imidazol ve komplekslerin IR spektrumları Şekil 3.12-3.15’de verilmiştir. Komplekslerin IR spektrumlarından elde edilen önemli gerilme titreşimlerine ait frekans değerleri Tablo 3.5’de özetlenmiştir.

Karboksilat grupları içeren ligantların komplekslerinde, karboksil gruplarının çevrelerinin kompleks oluşumuyla değişmesi nedeni ile karbon-oksijen bağına ait gerilme titreşimlerine ait frekanslarında kaymalar olması beklenir. Karboksil grubu bulduran ligantların karboksilat oksijenlerinden metale koordine olup olmadığı ya da koordinasyon tipi (tek dişli, çift dişli veya köprü) karboksilat gruplarının asimetric ($\nu_{as}COO$) ve simetric (ν_sCOO) gerilme titreşimleri arasındaki fark dikkate alınarak ($\Delta\nu = \nu_{as}-\nu_s$) belirlenebilmektedir (80).

HTCA ligantının IR spektrumları incelendiğinde, liganta ait OH grubu titreşimi 2548 cm^{-1} ’de, asimetric ve simetric gerilme titreşimleri sırasıyla 1689 ve 1353 cm^{-1} ’de belirlendi. Nötral ligant olarak kullanılan imidazol ligantına ait N-H piki 3124 cm^{-1} ’de ve C=N piki 1669 cm^{-1} ’de gözlemlendi.

Tablo 3.5 Komplekslerin IR spektrum verileri

	ν_{H_2O}	ν_{OH}	δ_{N-H}	C=N	$\nu_{asim}(COO)$	$\nu_{sim}(COO)$	$\Delta\nu$
HTCA	-	2548	-	-	1689	1353	336
İmidazol	-	-	3124	1669	-	-	
Kobalt	3369	-	3175	1600	1537	1383	154
Mangan	3318	-	3175	1613	1546	1384	162
Kadmiyum	3292	-	3167	1602	1541	1381	160
Bakır	-	-	3139	1600	1542	1388	154

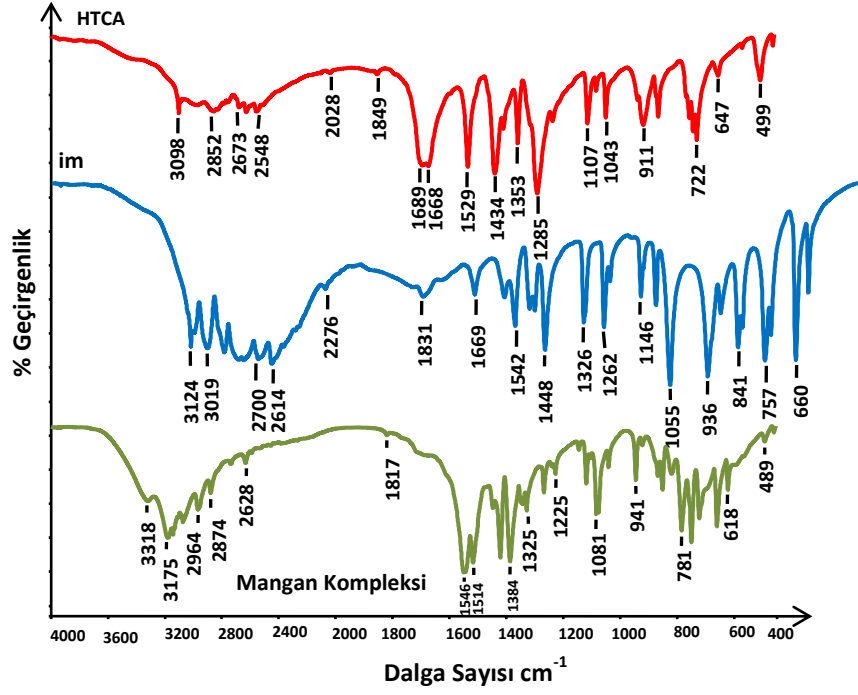
Sentezlenen komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde HTCA'ya ait OH pikinin komplekslerde kaybolduğu görülmektedir. Bu ise komplekslerde tiyofen-2-karboksilik asitin kompleksleşme esnasında asidik protonunu kaybettiği ve komplekslerde anyonik olarak yer aldığını göstermektedir (22, 65, 66).

Komplekslerin IR spektrumunda imidazol ligantının N-H piklerinin görülmesi ve C=N titreşiminin düşük frekansa kaymış olması imidazol ligantının çifte bağlı azot atomu üzerinden metal atomuna koordine olduğuna işaret etmektedir (22).

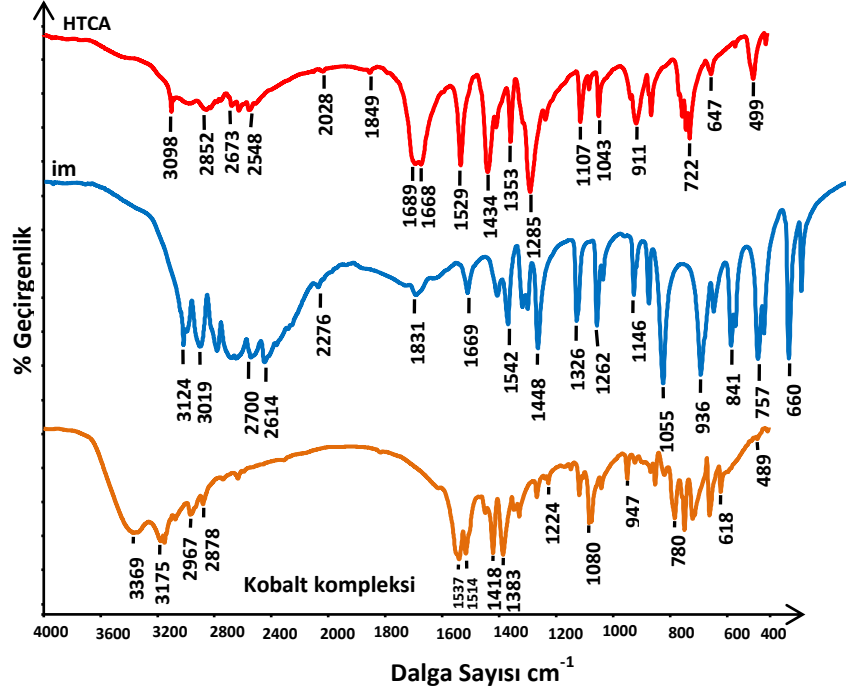
Mangan, kobalt ve kadmiyum komplekslerinde $3370-3290\text{ cm}^{-1}$ aralığında yayvan band yapıda su varlığını belirtmektedir. Bakır kompleksinde 3434 cm^{-1} de görülen yayvan band imidazol ligantının N-H grubunun hidrojen bağına katılmasından ileri gelmektedir.

Komplekslerin IR spektrumunda HTCA'ya ait $\nu_{\text{asim}}(\text{COO})$ grubu titreşimi düşük frekansa kayarken, $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ titreşimi yüksek frekansa kaymış olarak belirlendi. Bu ise kompleksleşmenin karboksilat oksijeni üzerinden gerçekleştiğini ve karboksil grubu üzerinde elektron delokalizasyonunun varlığını göstermekte, $\nu_{\text{asim}}(\text{COO})$ ve $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ titreşim frekansları arasındaki fark (Tablo 3.5) TCA ligantının tek dişli olarak metal atomlarına bağlandığını göstermektedir (80).

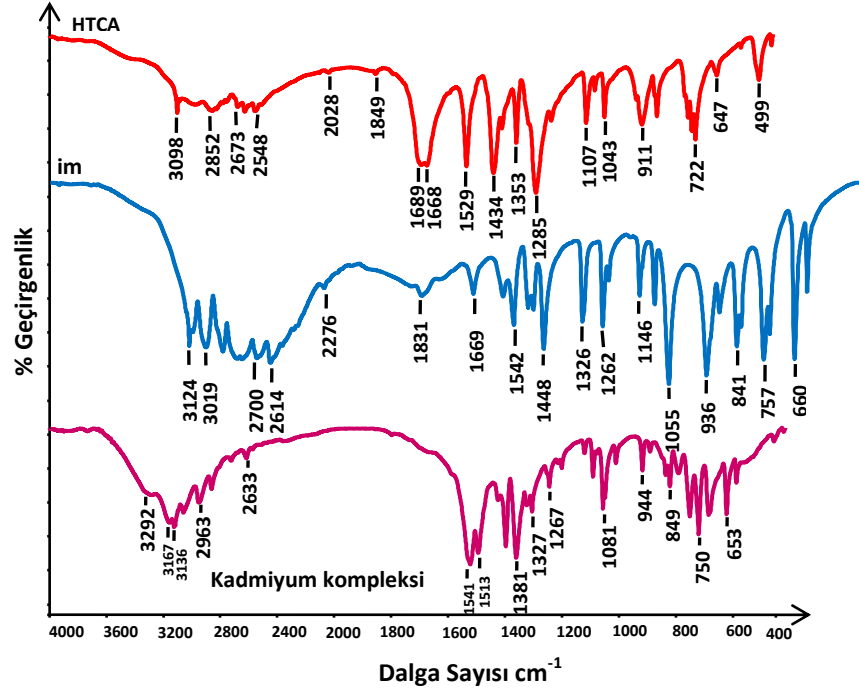
Bu veriler X-ışınları tek kristal yöntemi ile belirlenen yapılar ile uyumludur.



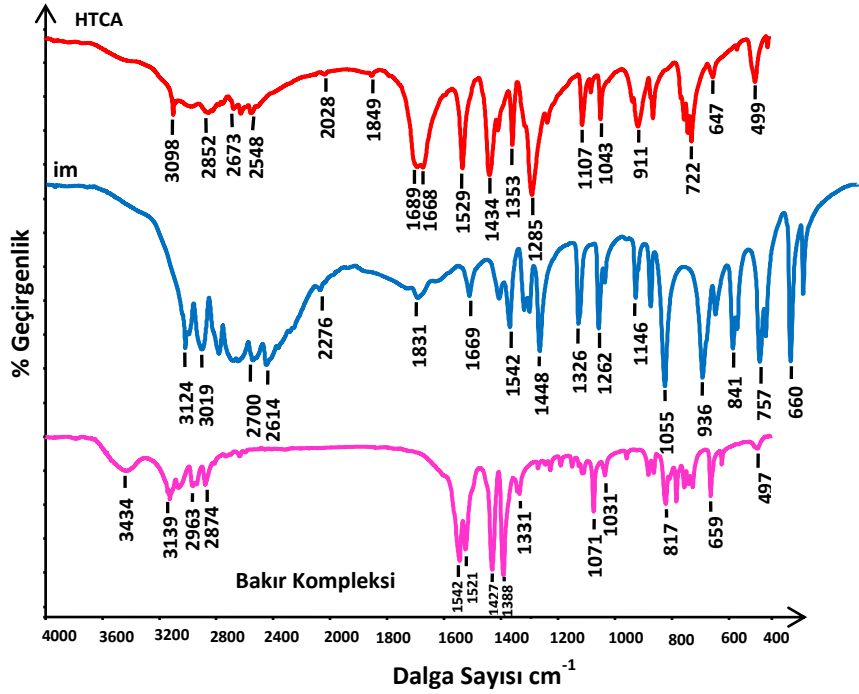
Şekil 3.12 $[Mn(TCA)_2(H_2O)_2(im)_2]$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.13 $[Co(TCA)_2(H_2O)_2(im)_2]$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.14 $[Cd(TCA)_2(H_2O)_2(im)_2]$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.15 $[Cu(TCA)_2(im)_2]$ kompleksinin IR spektrumu

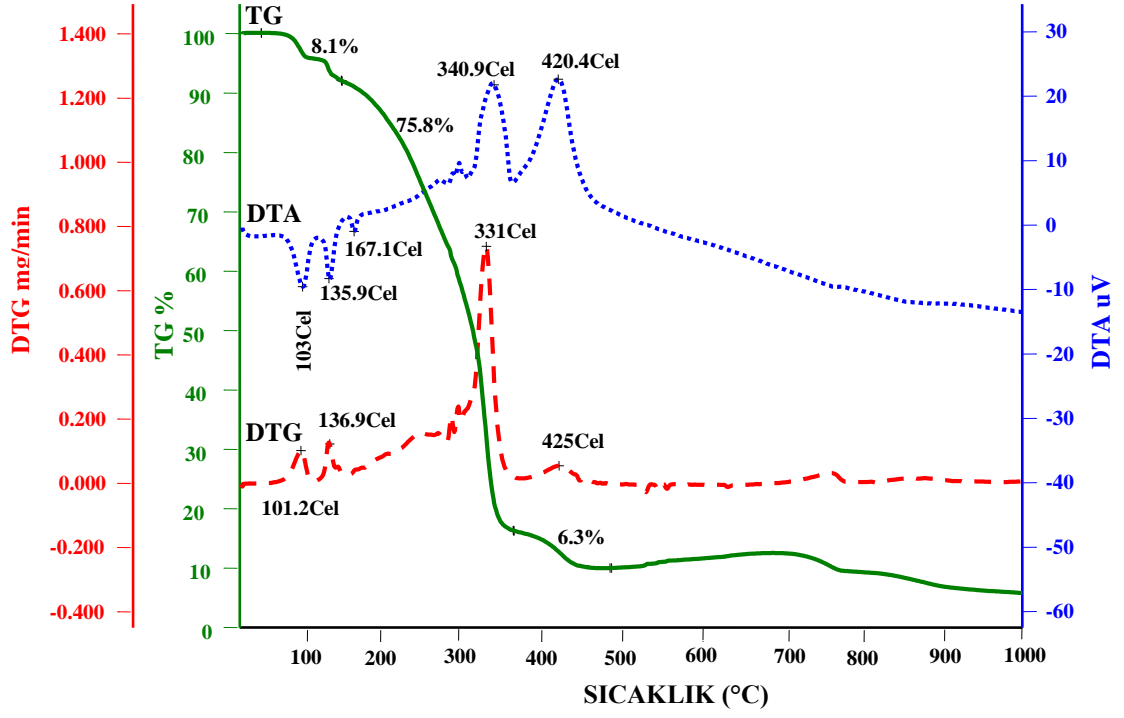
3.3 Termal Analiz Çalışmaları

Komplekslerin termal analiz eğrileri (TG, DTG ve DTA) Şekil 3.16-3.19'da verilmiş, termal bozunmalarına ait termoanalitik veriler ise Tablo 3.6'da özetlenmiştir.

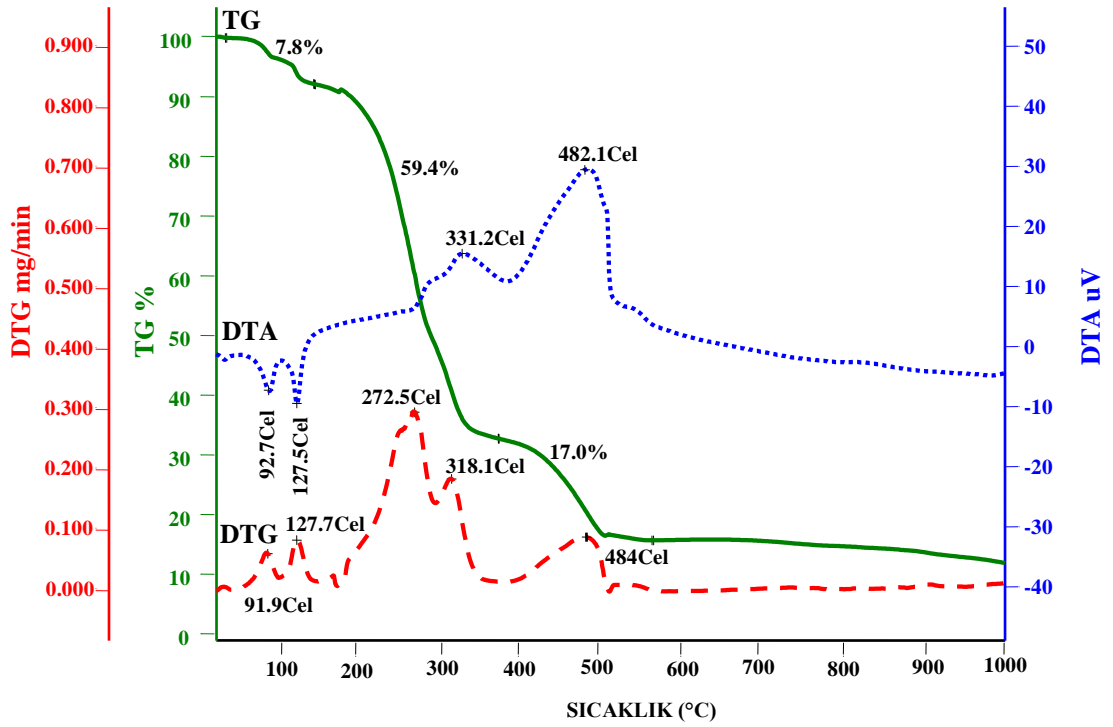
$[M(TCA)_2(H_2O)_2(im)_2]$ kapalı formülüne sahip mangan, kobalt ve kadmiyum komplekslerinde yapıda bulunan 2 mol suyun ilk basamakta iki adımda yapıdan ayrıldığı belirlenmiş, ikinci ve üçüncü basamaklar net olarak ayırt edilememiştir. Bu iki basamakta imidazol ve TCA ligantlarının birlikte metal katısı oluşturmak üzere piroliz olduğu düşünülmektedir. Sıcaklık arttıkça oluşan metallerin metal oksitlere dönüştüğü önerilmektedir.

$[Cu(TCA)_2(im)_2]$ kapalı formülüne sahip bakır kompleksinde, ilk basamakta imidazol ligantlarının yapıdan ayrıldığı ve ikinci basamakta ise TCA ligantının bakır oksit oluşturmak üzere piroliz olduğu düşünülmektedir.

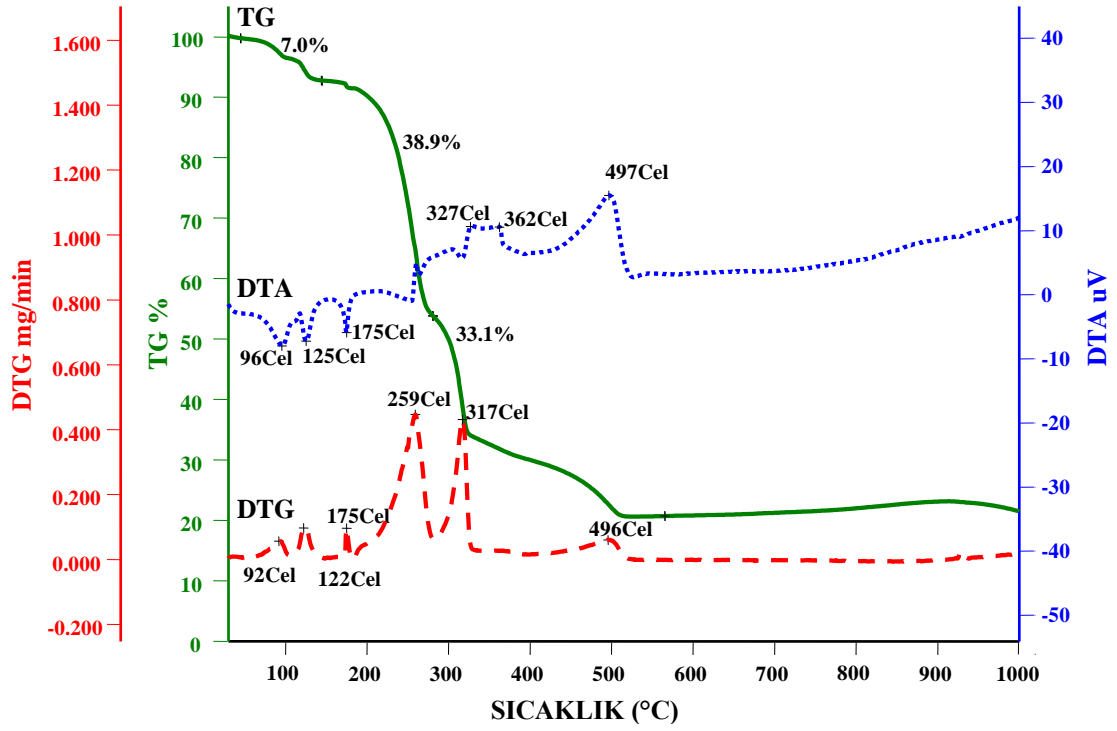
Komplekslerin su ayrıldıktan sonraki bozunma basamaklarına ait ilk $DTG_{maks.}$ sıcaklıkları dikkate alındığında termik kararlılık sırasının $Co (273^\circ C) > Cu (229^\circ C) > Cd (175^\circ C) > Mn (167^\circ C)$ şeklinde olduğu önerildi.



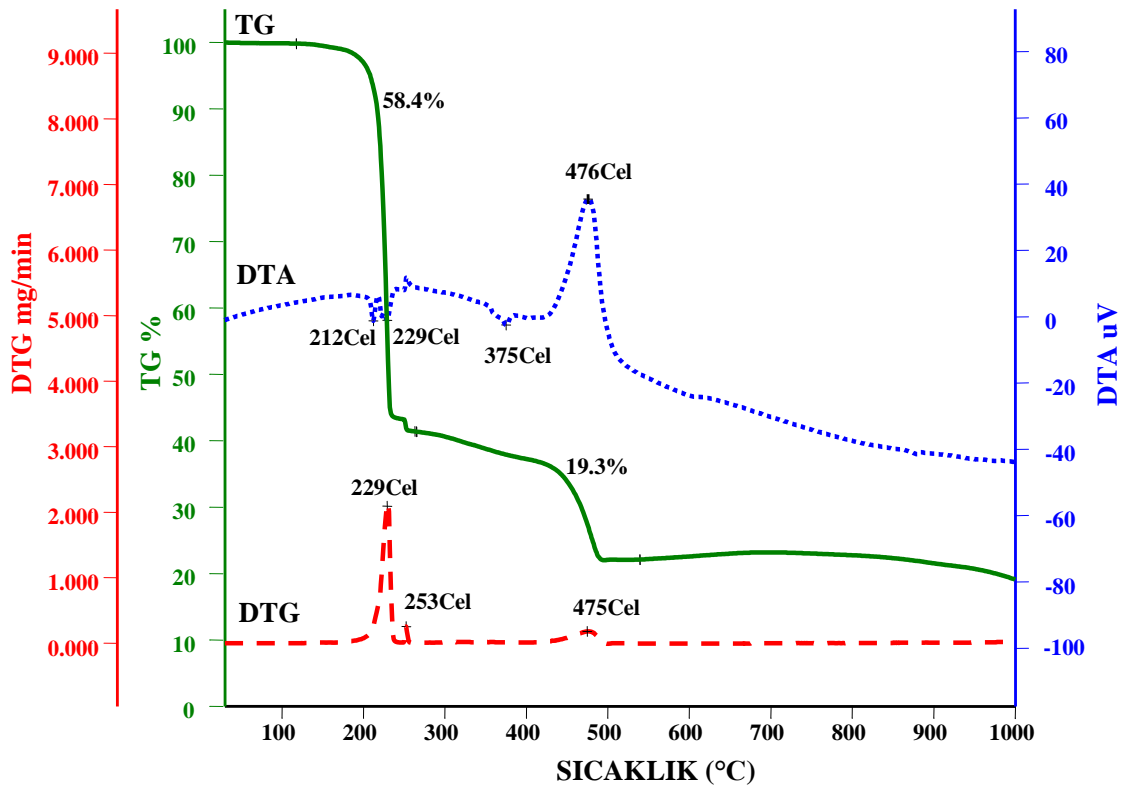
Şekil 3.16 $[\text{Mn}(\text{TCA})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})_2]$ kompleksinin termal analiz eğrileri



Şekil 3.17 $[\text{Co}(\text{TCA})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{im})_2]$ kompleksinin termal analiz eğrileri



Şekil 3.18 $[Cd(TCA)_2(H_2O)_2(im)_2]$ kompleksinin termal analiz eğrileri



Şekil 3.19 $[Cu(TCA)_2(im)_2]$ kompleksinin termal analiz eğrileri

Tablo 3.6 Elde edilen komplekslerin termal analiz verileri

	Bozunma		DTA _{maks.} (°C)	% Kayıp		Önerilen bozunma ürünü	Kalan Ürün
				Bul.	Hesp.		
Mangan	1	40-152	103-136	8,1	7,5	2 mol H ₂ O	Verilen sıcaklıkta önceklikle metal kalmakta sıcaklık artışı ile metal oksite yükseltgenmektedir.
	2-3	152-485	167, 341, 420	82,1	81,1		
Kobalt	1	40-148	94-127	7,8	7,4	2 mol H ₂ O	
	2-3	148-565	273, 331, 482	76,4	80,4		
Kadmiyum	1	40-144	96-125	7,0	6,7	2 mol H ₂ O 2 mol (TCA+im)	
	2-3	144-566	175, 259, 317, 496	72,0	72,4		
Bakır	1	177-263	212-229	58,4	78,9	1 mol TCA 1 mol C ₅ H ₃ OS 2 mol im	Cu ₂ O
	2	263-539	375, 476	19,3			

3.4 Manyetik Duyarlık Çalışmaları

Komplekslerin manyetik moment ölçüm çalışmalarına ilişkin veriler Bohr Manyetonu (B.M.) cinsinden Tablo 3.7’de verilmiştir. Elde edilen verilerin kompleksler için belirlen yapılar ile uyumlu oldukları belirlenmiştir. Bu veriler ile mangan ve kobalt komplekslerinin zayıf alan kompleksleri olduklarının net olarak söylenebileceği kanaatine ulaşılmıştır (3, 8, 9).

Tablo 3.7 Komplekslerin manyetik moment verileri

Kompleksler	d elektronu sayısı	n tek elektron sayısı	μ _s , hesaplanan (B.M.)	μ _a , deneysel (B.M.)
[Mn(TCA) ₂ (H ₂ O) ₂ (im) ₂]	d ⁵	5	5,92	4,87
[Co(TCA) ₂ (H ₂ O) ₂ (im) ₂]	d ⁷	3	3,87	4,61
[Cd(TCA) ₂ (H ₂ O) ₂ (im) ₂]	d ¹⁰	0	0	Diyamanyetik
[Cu(TCA) ₂ (im) ₂]	d ⁹	1	1,73	1,65

3.5 UV-Gör. Spektroskopisi Çalışmaları

Komplekslerin UV-Gör. bölge spektrumları, DMF ile 10^{-3} M derişimde hazırlanan çözeltiler kullanılarak kaydedildi. Komplekslerin UV-Gör. bölge spektrumlarına ilişkin veriler Tablo 3.8’de özetlenmiş ve UV-Gör. spektrumları Şekil 3.20’de verilmiştir.

Komplekslerin UV-Gör. spektrumları incelendiğinde d^5 elektron dağılımına sahip mangan kompleksinin görünür bölgede absorpsiyon yapmaması beklenirken, spektrumda 494 nm’de bir pik gözlenmiştir. Bu durum mat grimsi-beyaz renkli kompleksle uyumludur (3, 8, 9).

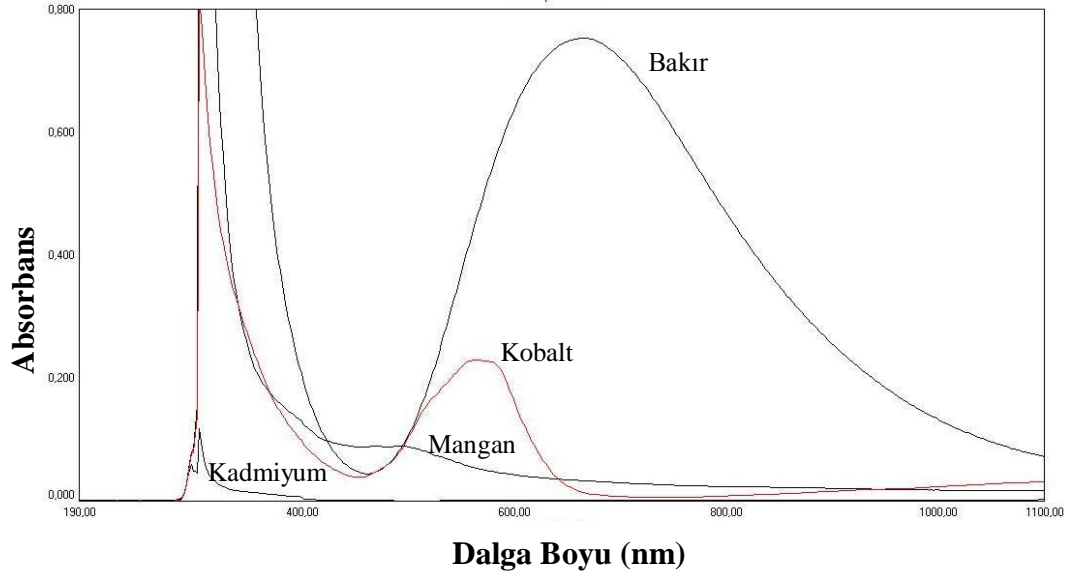
d^7 elektron dağılımına sahip kobalt kompleksinin spektrumunda üç pik beklenmesine rağmen tek pik gözlenmiştir. İlk pikin UV bölgede, üçüncü pikin ise IR bölgeye kaymış olduğu düşünülmektedir. 566 nm deki ikinci pike yakın omuz ise Jahn-Teller bozulmasından kaynaklanmaktadır (3, 8, 9).

Beklendiği gibi d^{10} elektron dağılımına sahip kadmiyum kompleksinde pik görülmemektedir. Bu ise renksiz olan kompleksle uyumludur (3, 8, 9).

Kare düzlem geometriye sahip bakır kompleksinde beklendiği gibi tek pik görülmüştür (3, 8, 9).

Tablo 3.8 Komplekslerin UV-Gör. bölge verileri

Kompleksler	λ (nm)	ϵ (L/mol·cm)
[Mn(TCA) ₂ (H ₂ O) ₂ (im) ₂]	494	9
[Co(TCA) ₂ (H ₂ O) ₂ (im) ₂]	566	23
[Cd(TCA) ₂ (H ₂ O) ₂ (im) ₂]	-	-
[Cu(TCA) ₂ (im) ₂]	668	75



Şekil 3.20 Komplekslerin UV-Gör. bölge spektrumu

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışma ile literatürde bulunmayan tiyofen-2-karboksilik asitin, imidazol ligantı içeren kompleksleri elde edilerek, yapıları aydınlatılmış, spektroskopik ve termal özellikleri incelenmiştir.

Komplekslerde tiyofen-2-karboksilik asitin monoanyonik formda tek dişli olarak metal iyonuna karboksilik asit oksijeninden bağlandığı, imidazol ligantının ise azot atomu üzerinden metal iyonlarına koordine olduğu belirlendi. Komplekslerin kapalı formüllerinin mangan, kobalt ve kadmiyum kompleksleri için $[M(TCA)_2(H_2O)_2(im)_2]$ şeklinde, bakır kompleksi için ise $[Cu(TCA)_2(im)_2]$ şeklinde olduğu belirlendi. Mangan, kobalt ve kadmiyum komplekslerinin $[MO_4N_2]$ tipinde oktahedral geometri, bakır kompleksinin ise $[CuO_2N_2]$ tipinde karedüzlem geometri olduğu bulundu.

Komplekslerin IR spektrumunda HTCA ligantına ait O-H titreşiminin kaybolduğu, $\nu_{asim}(COO)$ grubuna ait titreşimin düşük frekansa kayarken, $\nu_{sim}(COO)$ titreşimin yüksek frekansa kaydığı belirlendi. Bunun ise kompleksleşmenin karboksilat oksijeni üzerinden gerçekleştiğine işaret ettiği, $\nu_{asim}(COO)$ ve $\nu_{sim}(COO)$ titreşim frekansları arasındaki $154-162\text{ cm}^{-1}$ farka sebep olduğu belirlendi.

Manyetik moment ölçüm sonuçları ile komplekslerin zayıf alan kompleksleri oldukları bulundu.

$[M(TCA)_2(H_2O)_2(im)_2]$ kapalı formülüne sahip mangan, kobalt ve kadmiyum komplekslerinde bozunma sonucu metalik katı kaldığı, sonrasında sıcaklık arttıkça metal oksitlere dönüştüğü tahmin edildi.

Komplekslerin susuz hallerinin bozunma basamaklarına ait ilk $DTG_{maks.}$ sıcaklıkları dikkate alındığında termal kararlılık sırasının $Co (273^\circ C) > Cu (229^\circ C) > Cd (175^\circ C) > Mn (167^\circ C)$ şeklinde olduğu önerildi.

KAYNAKLAR

1. Turan, N. 2003. 1,8 - Diaminoftalinden Elde Edilen Schiff Bazının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, pp. 34, Elazığ.
2. Aslan, Ş. 2008. N,N-Bis(2-hidroksietil)etilendiaminli Bimetalik Siyano Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Voltametrik ve Termik Özelliklerinin İncelenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, pp. 57, Tokat.
3. Ölmez, H., Yılmaz, V. T. 2008. *Anorganik Kimya Temel Kavramlar*. Marmara Kitapevi, 4. Baskı, Bursa.
4. Bekaroğlu, Ö. 1972. *Koordinasyon Kimyası*. Kurtuluş Matbaası, İstanbul.
5. Başkale, G. 2007. Mononükleer ve Polinükleer Rutenyum-Oksim Komplekslerinin Sentezi ve Molekül Yapısı. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, pp. 98, Isparta.
6. Çiftçi, H. 2007. Çeşitli Biyolojik ve Çevre Örneklerindeki Kobalt, Bakır, Nikel ve Demir Gibi Eser Elementlerin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi İle Tayini. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, pp. 138, Elazığ.
7. Sezek, S. 2005. Çok Dişli Schiff Bazları İle Koordinasyon ve Organometalik Polimerlerin Sentezi. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Bilim Uzmanlığı Tezi, pp. 61, Zonguldak.
8. Tunalı, N. K., Özkar, S. 2007. *Anorganik Kimya*. Gazi Kitapevi, 6. Baskı, Ankara.
9. Kaya, C. 2008. *İnorganik Kimya 2*. Palme Yayıncılık, Ankara.

10. Çamur, S. 2013. *P-Amino Salisilik Asitin Karışık Liganlı Cd(II) Komplekslerinin Mikrodalga Işınları Yardımıyla Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Termik Özelliklerinin Belirlenmesi*. Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, pp. 73, Giresun.
11. Erdik, E. 1998. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. Gazi Kitapevi, 2. Baskı, Ankara.
12. Vijesh, A. M., Isloor, A. M., Telkar, S., Arulmoli, T. 2011. Molecular Docking Studies of Some New Imidazole Derivatives for Antimicrobial Properties. *Arabian Journal of Chemistry* 6 (2): 197-204.
13. Gong, Y., Hu, C., Li, H., Pan, W., Niu, X., Pu, Z. 2005. Synthesis and Crystal Structure of Two Novel Nickel (Imidazole) Complexes Having Hydrogen-Bonded Networks. *Journal of Molecular Structure* 740: 153-158.
14. Szulmanowicz, M., Zawartka, W., Gniewek, A., Trzeciak, A. 2010. Structure, Dynamics and Catalytic Activity of Palladium(II) Complexes With Imidazole Ligands. *Inorganica Chimica Acta* 363: 4346-4354.
15. Sigel, H., Saha, A., Saha, N., Carloni, P., Kapinos, L., Griesser, R. 2000. Evaluation of Intramolecular Equilibria in Complexes Formed Between Substituted Imidazole Ligands and Nickel(II), Copper(II) or Zinc(II). *Journal of Inorganic Biochemistry* 78: 129-137.
16. Alaviuhkola, T. 2007. Aromatic Borate Anions and Thiophene Derivatives For Sensor Applications. University of Oulu, Faculty of Science, Department of Chemistry. *Acta Universitatis Ouluensis A Scientiae Rerum Naturalium* 497.
17. Hartough, H. D. 1952. *Thiophene and Its Derivatives*. New York Interscience Publishers, London.

18. E Roux, M. V., Temprado, M., Notario, R., Chickos, J. S. 2007. Experimental and Computational Thermochemical Study of 2- and 3-thiopheneacetic Acid Methyl Esters. *J. Phys. Chem. A* 111: 5280-5286.
19. İlker, İ. 2010. Farklı Diamin Ligantları İçeren Karışık Ligantlı Bakır(II)-Tiyofen-2,5-dikarboksilat Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termik ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, pp. 89, Eskişehir.
20. Roux, M. V., Temprado, M., Jiménez, P., Dávalos, J. Z., Foces-Foces, C., García, M. V., Redondo, M. I. 2003. Thermophysical, Crystalline and Infrared Studies of The 2- and 3-Thiophenecarboxylic Acids. *Thermochimica Acta* 404: 235-244.
21. Temprado, M., Roux, M. V., Jiménez, P., Dávalos, J. Z., Notario, R. 2002. Experimental and Computational Thermochemistry of 2- and 3-Thiophenecarboxylic Acids. *J. Phys. Chem. A* 106: 11173-11180.
22. Zheng, X., Zhou, Y., Wan, X., Zhang, H., Niu, Y., Yang, Y., Niu, C., Wu, B. 2007. Syntheses, Crystal Structures and Properties of Two Novel Supramolecular Complexes With α -Thiophene Carboxylate, [Pb(phen)(tpa)₂] and [Cu(im)₂(tpa)₂H₂O] (phen = 1, 10- phenanthroline, tpa = thiophene carboxylic acid, im = imidazole). *Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry* 37: 255-261.
23. Drożdżewski, P., Brożyna, A., Kubiak, M. 2004. Synthesis, X-ray Crystal Structure and Vibrational Spectra of a Polymeric Copper(II) Complex With 2-thiopheneacetic Acid. *Polyhedron* 23: 1785-1792.
24. Drożdżewski, P., Brożyna, A., Kubiak, M. 2004. New Binuclear Copper (II) Complex With 2-thiopheneacetic Acid. Synthesis, X-ray Diffraction and Vibrational Studies of Bis (N,N-dimethylformamide)tetra(2-thiopheneacetato)dicopper(II). *Journal of Molecular Structure* 707: 131-137.

25. Yılmaz, H. 2008. Schiff Bazlı İmidazo[4,5-f][1,10]Fenantrolin Türevi ve Bakır Kompleksinin Sentezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, pp. 80, Trabzon.
26. Pettinari, C., Marchetti, F., Cingolani, A., Troyanov, S. I., Drozdov, A. 1998. Ligation Properties of N-substituted Imidazoles: Synthesis, Spectroscopic and Structural Investigation, and Behaviour in Solution of Zinc(II) and Cadmium(II) Complexes. *Polyhedron* 17 (10): 1677-1691.
27. Gömleksiz, M. 2007. 1,10-Fenantrolinin İmidazol Türevleri İle Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve İncelenmesi. Fırat Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, pp. 72, Elazığ.
28. Shalini, K., Sharma, P. K., Kumar, N. 2010. Imidazole and Its Biological Activities: A Review. *Der Chemica Sinica* 1 (3): 36-47.
29. Meriç, A. 1997. Bazı İmidazol Türevlerinin Sentezleri, Yapı Aydınlatmaları, Fizikokimyasal Parametrelerinin Tayinleri ve Analjezik Etkilerinin Araştırılması Üzerinde Çalışmalar. Anadolu Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Farmasötik Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, pp 291, Eskişehir.
30. Lo, Y., Chen, W., Yang, J., Lin, I., Wu, M., Shih, M. 2008. Langmuir-Blodgett Films of Palladium(II)-Imidazole Liquid Crystals. *Thin Solid Films* 516: 1175-1182.
31. Heinrich, D. D., Folting, K., Streib, W. E., Huffman, J. C., Christou, G. 1989. Synthesis of Tetranuclear and Pentanuclear Vanadium-Oxide-Carboxylate Aggregates. *Chemical Communications* 1411-1413.
32. Karet, G. B., Sun, Z., Heinrich, D. D., McCusker, J. K., Folting, K., Streib, W. E., Huffman, J. C., Hendrickson, D. N., Christou G. 1996. Tetranuclear and Pentanuclear Vanadium (IV/V) Carboxylate Complexes: $[V_4O_8(NO_3)(O_2CR)_4]^{2-}$ and $[V_5O_9X(O_2CR)_4]^{2-}$ (X = Cl^- , Br^-) Salts. *Inorg.Chem.* 35: 6450-6460.

33. Sun, Y., Yan, X., Gu, X., Zhang, W., Gao, E. 2008. Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of Complex $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\text{Tc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot(\text{NO}_3)_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* 24 (12): 2039-2042.
34. Kuroda-Sowa, T., Nogami, T., Konaka, H., Maekawa, M., Munakata, M., Miyasaka, H., Yamashita, M. 2003. Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of Novel Mn_{12} Single-Molecule Magnets With Thiophenecarboxylate, $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_3\text{S})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ and Its Tetraphenylphosphonium Salt. *Polyhedron* 22: 1795-1801.
35. Zhou, C., Wang, Z., Wang, B., Gao, S. 2011. Two Mn_6 Single-Molecule Magnets With Sulfur-Contained Capping Ligand. *Polyhedron* 30: 3279-3283.
36. Paluchowska, B., Maurin, J. K., Leciejewicz, J. 2000. X-Ray Diffraction Study on Manganese(II) Complexes With Thiophene-2-Carboxylate and Furan-3-Carboxylate Ligands. *Journal of Coordination Chemistry* 51: 335-347.
37. Karastogianni, S., Dendrinou-Samara, C., Ioannou, E., Raptopoulou C. P., Hadjipavlou-Litina, D., Grousi, S. 2013. Synthesis, Characterization, DNA Binding Properties and Antioxidant Activity of a Manganese(II) Complex With NO_6 Chromophore. *Journal of Inorganic Biochemistry* 118: 48-58.
38. Palanisami, N., Murugavel, R. 2011. Synthesis, Spectral Characterization, and Single Crystal X-ray Structures of a Series of Manganese-2,2'-bipyridine Complexes Derived From Substituted Aromatic Carboxylic Acids. *Inorganica Chimica Acta* 365: 430-438.
39. Zhang, J., Zhu, L. 2010. Crystal Structure of Tetrakis $[\mu_3\text{-bis}(2\text{-pyridyl})\text{amido}]\text{-di}(2\text{-thiophenecarboxylato})\text{trinickel(II)}$, $\text{Ni}_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_3)_4(\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\text{S})_2$. *Z. Kristallogr.-New Crystal Structures* 225: 478-480.
40. Boulsourani, Z., Geromichalos, G. D., Repana, K., Yiannaki, E., Psycharis, V., Raptopoulou, C. P., Hadjipavlou-Litina, D., Pontiki, E., Dendrinou-Samara, C. 2011.

Preparation and Pharmacochemical Evaluation of Mixed Ligand Copper(II) Complexes With Triethanolamine and Thiophenyl-2 Saturated Carboxylic Acids. *Journal of Inorganic Biochemistry* 105: 839-849.

41. Kuchtanin, V., Moncol, J., Mroziński, J., Kalińska, B., Padělková, Z., Švorec, J., Segl'a, P., Melník, M. 2013. Study of Copper(II) Thiophenecarboxylate Complexes With N-methylnicotinamide. *Polyhedron* 50: 546-555.
42. Boulsourani, Z., Tangoulis, V., Raptopoulou, C. P. V., Psycharis, Dendrinou-Samara, C. 2011. Ferromagnetic and Antiferromagnetic Copper(II) Complexes: Counterplay Between Zero-Field Effects of the Quartet Ground State and Intermolecular Interactions. *Dalton Trans.* 40: 7946-7956.
43. Paluchowska, B., Maurin, J. K., Leciejewicz, J. 1998. Dinuclear Copper(II) Complexes With 3-Furancarboxylic Acid and 2-Thiophencarboxylic Acid. *Journal of Coordination Chemistry* 44 (1-2): 183-192.
44. Panagoulis, D., Pontiki, E., Skeva, E., Raptopoulou, C., Grousi, S., Hadjipavlou-Litina, D., Dendrinou-Samara, C. 2007. Synthesis and Pharmacochemical Study of New Cu(II) Complexes With Thiophen-2-yl Saturated and α,β -unsaturated Substituted Carboxylic Acids. *Journal of Inorganic Biochemistry* 101: 623-634.
45. Horn, E., Kurosawa, K., Tamura, H., Nakahodo, T. 2001. Crystal Structure of Tetrakis (2-thiophenecarboxylato-O,O')-di(triphenylphosphino-O)dicopper(II) Dichloromethane Solvate, $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{S})]_2 \cdot 1.1\text{CH}_2\text{Cl}_2$. *Z. Kristallogr.-New Crystal Structures* 216: 77-79.
46. Mahmoud, R. F., Janiak, C. 2009. Aqua(2,2'-bipyridine- κ^2 -N,N')bis-(thiophene-2-carboxylato- κ O)copper(II). *Acta Crystallographica Section E* E65: m909-m910.
47. Feng, D., He, H., Jin, H., Zhu, L. 2005. Crystal Structure of Aqua(1,10-phenanthroline)bis(2-thiophenecarboxylato)Copper(II), $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O}) (\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2) (\text{C}_4\text{H}_3\text{SCOO})_2$. *Z. Kristallogr.-New Crystal Structures* 220: 429-430.

48. Singh, S., Chaturvedi, J., Bhattacharya S. 2012. Studies of Synthesis, Structural Features of Cu(I) Thiophene-2-thiocarboxylates and Unprecedented Desulfurization of Cu(II) Thiocarboxylate Complexes. *Dalton Trans.* 41: 424-431.
49. Cagnin, F., Castellano, E. E., Davolos, M. R. 2010. Synthesis and Structural Characterization of A New Polymeric Zinc(II) Complex With Thiophene-2-Carboxylic Acid. *Journal of Coordination Chemistry* 63 (13): 2278-2285.
50. Cotton, F. A., Falvello, L. R., Junior A. H. R., Roth, W. J. 1990. Two Dimolybdenum Tetracarboxylato Compounds From Heteroaromatic Acids, 2-Thiophenecarboxylate and Nicotinic Acid. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* 46: 1815-1818.
51. Vrdoljak, V., Prugovečki, B., Matcović-Čalogović, D., Novak, P., Cindrić, M. 2010. Synthesis and Characterisation of Dinuclear Oxomolybdenum(V) Complexes. *Inorganica Chimica Acta* 363: 3516-3522.
52. Barral, M. C., Jimenez-Aparicio, R., Priego, J. L., Royer, E. C., Saucedo, M. J., Urbanos, F. A., Amador, U. 1995. Influence of Carboxylic Acids on the Reactions With Chlorotetraacetatodiruthenium(II,II): X-Ray Crystal Structure of $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_4\text{H}_3\text{S})_4(\text{OPPh}_3)_2]\text{BF}_4^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Polyhedron* 14 (17-18): 2419-2427.
53. Abbas, S., Hussain, M., Ali, S., Parvez, M., Raza, A., Haider, A., Iqbal, J. 2013. Structural, Enzyme Inhibition, Antibacterial and DNA Protection Studies of Organotin(IV) Derivatives of Thiophene-2-Carboxylic Acid. *Journal of Organometallic Chemistry* 724: 255-261.
54. Ng, S. K., Das, V. G. K., Meurs, F. V., Schagen, J. D., Straver, L. H. 1989. Structure of Triphenyltin(IV) 2-Thiophenecarboxylate. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* 45: 568-570.

55. Yin, H., Zhu, D., Wang, Y., Ma, C., Liu, G. 2002. Synthesis and Crystal Structures of Triphenyltin 2-Thiophene Carboxylate. *Youji Huaxue Chinese J. Org. Chem.* 22 (8): 590-593.
56. Yin, H., Wang, C., Wang, Y., Ma, C. 2003. One-Dimensional Infinite Chain Organotin Complexes: Synthesis and Structural Characterization of Triphenyltin(IV) Thiophen-2-carboxylate and Triphenyl-tin(IV) 4-pyridinylcarboxylate *Indian J. Chem. Sect. A* 42: 48-52.
57. Sandhu, G. K., Verma, S. P., Tiekink, E. R. T. 1990. Structural Chemistry of Organotin Carboxylates: V. X-Ray Crystal Structure of Polymeric Trimethylstannyl Thiophene-2-carboxylate. *Journal of Organometallic Chemistry* 393 (2): 195-200.
58. Yahyi, A., Et-touhami, A., Zidane, I., Benchat, N., El-Bali, B., Bolte, M. 2001. Di-*n*-butylbis(thiophene-2-carboxylato-*O,O'*)tin(IV). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports* E57: m65-m66.
59. Vatsa, C., Jain, V. K., Das, T. K., Tiekink, E. R. T. 1990. Structural Chemistry of Organotin Carboxylates VI. Characterization of $\{[R_2Sn(O_2CR')]_2O\}_2$ (R = Me, Et, ⁿPr and ⁿBu; R' = thiophene and furan). X-Ray Crystal Structure of $\{[{}^nBu_2Sn(O_2CC_4H_3S)]_2O\}_2$. *Journal of Organometallic Chemistry* 396 (1): 9-18.
60. Yahyi, A., Et-touhami, A., Ramdani, A., Benchat, N., El-Bali, B., Bolte, M. 2001. Redetermination of Bis[di-*n*-butylbis(thiophene-2-carboxylato-*O,O'*)tin(VI) oxide] at Low Temperature. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports* E57: m148-m150.
61. Vatsa, C., Jain, V. K., Das, T. K., Tiekink, E. R. T. 1991. Structural Chemistry of Organotin Carboxylates: XVI. Structural Variation in Dicarboxylato Tetraorganostannoxanes: Crystal Structure of $\{[Me_2Sn(O_2CC_4H_3S)]_2O\}_2$. *Journal of Organometallic Chemistry* 421 (1): 21-28.

62. Quan, L., Yin, H., Cui, J., Hong, M., Wang, D. 2009. Synthesis, Characterization and Crystal Structures of Tri- and Tetraphenylantimony(V) Compounds Containing Arylcarbonyloxy Moiety. *Journal of Organometallic Chemistry* 694 (23): 3708-3717.
63. Miloudi, A., Boyer, G., El-Abed, D., Finet, J.-P., Galy, J.-P. 2001. Synthesis, Structure and Reactivity of Triphenylbismuthbis(2-thiophenecarboxylate). *Main Group Metal Chemistry* 24 (11): 767-774.
64. Anjaneyulu, O., Maddileti, D., Swamy, K. C. K. 2012. Structural Motifs in Phenylbismuth Heterocyclic Carboxylates-Secondary Interactions Leading to Oligomers. *Discussion of the Faraday Society* 41: 1004-1012.
65. Yin, M., Yuan, L., Ai, C., Wang, C., Yuan, E., Sun, J. 2004. Synthesis, Structure and Luminescence Properties of Europium and Zinc Ionic Complexes. *Polyhedron* 23 (4): 529-536.
66. Teotonio, E., Felinto, M., Brito, H., Malta, O., Trindade, A., Najjar, R., Streck, W. 2004. Synthesis, Crystalline Structure and Photoluminescence Investigations of the New Trivalent Rare Earth Complexes (Sm^{3+} , Eu^{3+} and Tb^{3+}) Containing 2-Thiophenecarboxylate as Sensitizer. *Inorganica Chimica Acta* 357: 451-460.
67. Yuan, L., Yin, M., Yuan, E., Sun, J., Zhang, K. 2004. Syntheses, Structures and Luminescence of Europium α -Thiophene Carboxylates Coordination Polymer and Supramolecular Compound. *Inorganica Chimica Acta* 357 (1): 89-94.
68. Yin, M., Sun, J. 2005. Synthesis and Characterization of Two Tetranuclear Heterometallic Tb(III)-Zn(II) Complexes. *Journal of Coordination Chemistry* 58 (4): 335-342.
69. Fedoseev, A. M., Grigor'ev, M. S., Yusov, A. B. 2012. Complexation of Actinides(VI) With Furan-2-Carboxylic and Thiophene-2-Carboxylic Acids in Aqueous Solutions and Synthesis of Crystalline Compounds. *Radiochemistry* 54 (5): 435-442.

70. Yuan, L., Li, Z., Sun, J., Zhang, K. 2003. Synthesis and Luminescence of Zinc and Europium α -thiophene Carboxylate Polymer. *Spectrochimica Acta Part A* 59: 2949-2953.
71. Lumme, P., Korvola, M. 1975. Studies on Coordination Compounds VI. Thermogravimetric, Differential Thermogravimetric, Differential Thermal Analysis and Mass Spectrometric Studies of Some Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) Salicylaloximates, 2-indolecarboxylates and 2-thiophenecarboxylates. *Thermochimica Acta* 13 (4): 419-439.
72. Cagnin, F., Cebim, M. A., Oliveira, H. H., Davolos, M. R. 2010. Investigation of Scintillation Properties of Eu(II) Complex With Ligand Thiophene-2-Carboxylic Acid. 42 (25).
73. Cotton, F. A., Falvello, L. R., Jnr, A. H. R., Roth, W. J. 1990. Two Dimolybdenum Tetracarboxylato Compounds From Heteroaromatic Acids, 2-thiophenecarboxylate and Nicotinic acid. *Acta Crystallographica Section C* 46: 1815-1818.
74. Richardson, H. W., Wasson, J. R., Hatfield, W. E. 1977. Spectral and Magnetic Properties of Copper(II) Furoate and Copper(II) Thiophene-2-Carboxylate. *Journal of Molecular Structure* 36: 83-91.
75. Bruker SAINT: Bruker AXS Inc.: Madison, Wisconsin, USA, 2007.
76. Agilent CrysAlis PRO. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, England, 2011.
77. Burla, M. C., Caliandro, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Mallamo, Mazzone, M., Polidori, G. and Spagna, R. 2012. SIR2011: A New Package for Crystal Structure Determination and Refinement. *J. Appl. Cryst.* 45: 357-361.
78. Sheldrick, G. M. 1997. SHELXL-97 and SHELXL-S97, University of Göttingen, Germany.

- 79.** Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K., Puschmann, H. 2009. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.* 42: 339-341.
- 80.** Nakamoto, K. 1978. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. *3rd ed. New York: Wiley-Interscience*, pp. 233.

ÖZGEÇMİŞ

Sevim TOPAL, 1988 yılında Giresun'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Giresun'da tamamladı. 2007 yılında İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde başladığı lisans eğitimini 2011 yılında tamamladı. Aynı yıl Giresun Üniversitesi'nde başladığı yüksek lisans eğitimini 2013 yılında tamamladı.