

**TİYOAMİD GRUBU LİGANDLARIN BİZMUT(III)
KLORÜR İLE OLUŞTURACAKLARI YENİ
BİLEŞİKLERİN SENTEZİ KİMYASAL YAPILARININ
AYDINLATILMASI VE LİPOKSİGENAZ (LOX)
ENZİMİ ÜZERİNDE İNHİBİSYON ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ**

Sinem YARAR
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilimdalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK
2017

T.C.
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TİYOAMİD GRUBU LİGANDLARIN BİZMUT(III) KLORÜR İLE
OLUŞTURACAKLARI YENİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ KİMYASAL
YAPILARININ AYDINLATILMASI VE LİPOKSİGENAZ (LOX) ENZİMİ
ÜZERİNDE İNHİBİSYON ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Sinem YARAR

KİMYA ANABİLİMDALI

DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

TEKİRDAĞ-2017

Her hakkı saklıdır.

Bu tez çalışması TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu) tarafından 114Z457 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK danışmanlığında, Sinem YARAR tarafından hazırlanan “Tiyoamid Grubu Ligandların Bizmut(III) Klorür ile Oluşturacakları Yeni Bileşiklerin Sentezi Kimyasal Yapılarının Aydınlatılması ve Lipoksigenaz (LOX) Enzimi Üzerinde İnhibisyon Etkilerinin İncelenmesi” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Melek GÜL

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hakan KANDEMİR

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKÇU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TİYOAMİD GRUBU LİGANDLARIN BİZMUT(III) KLORÜR İLE OLUŞTURACAKLARI YENİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ KİMYASAL YAPILARININ AYDINLATILMASI VE LİPOKSİGENAZ (LOX) ENZİMİ ÜZERİNDE İNHİBİSYON ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Sinem YARAR

Namık Kemal Üniversitesi
Fen bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

Bizmut metali diğer ağır metallere göre daha düşük toksisite değerine sahiptir. Bu özelliğinden dolayı bizmut metali tıbbi uygulamalarda daha çok tercih edilir duruma gelmiş ve geniş bir kullanım alanına sahip olmuştur. Tiyamid türevi ligandlar ise, tek başlarına gösterdikleri tıbbi uygulamalarda ki anti-tümör aktivitelerinin dışında metallere oluşturdukları bileşiklerinin rahim kanseri (HeLa) gibi bazı kanser hücreleri üzerinde oldukça etkin özelliğe sahip olduğu yapılan literatür çalışmaları ile belirlenmiştir. Araştırmalar sonucu özellikle bizmut(III) halojenürlerin tiyon grubu içeren ligandlar ile oluşturduğu bileşiklerinin kanser hücreleri üzerinde oldukça aktif oldukları belirlenmiştir. Bu tez çalışması kapsamında tiyamid grubu ligandları olan 2-merkaptobenzimidazol, 2-merkaptobenzimidazol, 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiyol, 2-merkaptopiridin ve 2-merkaptobenzotiazol ile bizmut(III) klorür metalinin belirli çözücüler içerisindeki reaksiyonu sonucu oluşan yeni bizmut bileşiklerinin sentezi yapılmış ve kimyasal yapıları aydınlatılmıştır. Kimyasal yapı analizinde erime noktası, iletkenlik, elementel analiz, Mid-IR spektroskopisi, FT-Raman spektroskopisi, Termogravimetrik-Diferansiyel Termal analiz (TG-DTA), ¹H ve ¹³C NMR spektroskopisi, UV spektroskopisi ve X-ışını kırınımı yöntemleri kullanılmıştır. Ayrıca sentezlenen yeni bizmut bileşiklerinin lipoksigenaz (LOX) enzimi üzerindeki inhibisyon etkileri incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Biyoanorganik kimya, bizmut(III) klorür, spektroskopik yöntemler, X-ışını kırınımı, lipoksigenaz.

2017, 153 sayfa

ABSTRACT

MSc.Thesis

SYNTHESIS AND CHEMICAL CHARACTERIZATION OF NEW COMPOUNDS TO
CREATE BISMUT (III) CHLORIDE IN THIOAMIDE GROUP AND INVESTIGATION
OF INHIBITION EFFECTS ON LIPOXYGENASE (LOX) ENZYME

Sinem YARAR

Namık Kemal University
Graduate School of Natural Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

Bismuth metal has lower toxicity than other heavy metals. Because of this feature, bismuth metal has become more preferred in medical applications and has a wide usage area. Thioamide-derived ligands have been identified by literature studies that show that compounds other than anti-tumor activity in medical applications that they demonstrate alone have a very effective property on certain cancer cells, such as cervical cancer (HeLa), in their metal-forming compounds. Research results have shown that especially bismuth (III) halides formed with ligands containing thioamide groups are highly active on cancer cells. In this thesis, we have investigated the effect of bismuth (III) complexes with the thioamide group ligands, 2-mercapto-1-methylimidazole, 2-mercaptobenzimidazole, 3,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinethiol, 2-mercaptopyridine and 2-mercaptobenzothiazole. The reaction of the bismuth chloride metal in certain solvents has resulted in the synthesis of new bismuth compounds and their chemical structures are elucidated. Chemical structure analysis, melting point, conductivity, elemental analysis, Mid-IR spectroscopy, FT-Raman spectroscopy, Thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA), ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy, UV spectroscopy, and X-ray diffraction methods were used. In addition, bismuth compounds newly synthesized by lipoxygenase (LOX) enzymes on the inhibition effects were investigated.

Keywords: bioinorganic chemistry, bismuth(III) chloride, spectroscopic methods, X-ray diffraction, lipoxygenase.

2017, 153 pages

ÖNSÖZ

Gerçekleştirilen bu çalışmada bizmut(III) bileşiklerinin koordinasyon kimyası hakkında genel bilgi verilmiş, bizmut(III) klorür (BiCl_3)'ün tiyoamid grubu ligandlar ile oluşturdukları yeni bileşikler sentezlenmiş ve sentezlenen bu bileşiklerin kimyasal yapıları aydınlatılmıştır. Bu çalışma sayesinde literatüre yeni bizmut(III) klorür bileşiklerinin kazandırılması ve bu bileşiklerin lipoksigenaz (LOX) enzimi üzerinde ki inhibisyon etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Gerçekleştirmiş olduğum bu tez çalışmasında tüm desteklerinden dolayı danışman hocam Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK'e, sentezini gerçekleştirdiğim bileşiklerin X-ışını yapı analizlerinin incelenmesine yardımcı olan Prof. Dr. Sotiris K. HADJIKAKOU'ya (University of Ioannina) ve Prof. Dr. Anastasios J. TASIPOULOS'a (Cyprus University), deneysel çalışmalar sırasında fikir alışverişinde bulunduğum Biyoanorganik Kimya Araştırma Grubu arkadaşlarımdan E.Tuğçe ŞİRİNKAYA ve Mehmet ÇAKMAK'a, bu günlere gelmemde maddi manevi tüm desteğini hiçbir zaman esirgemeyen aileme ve bu çalışmanın gerçekleştirilmesine destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'a (Proje No: 114Z457) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDİKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. BİZMUTUN KİMYASI	2
3. KÜKÜRT DONÖR ATOMU BULUNDURAN LİGANDLARIN BİZMUT(III) İLE OLUŞTURDUKLARI BİLEŞİKLERİN KOORDİNASYON KİMYASI	8
3.1. Üçgen Piramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri.....	10
3.2. Ψ -Üçgen Çiftpiramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	11
3.3. Kare Piramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	12
3.4. Oktahedral Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri.....	18
3.5. Pentagonal Piramidal Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	19
3.6. Pentagonal Bipiramidal Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri.....	20
3.7. Trigonal Antiprizmatik Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	21
3.8. Trigonal Dodekahedral Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	21
3.9. İki Başlıklı Trigonal Prizmatik Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri.....	22
3.10. Dodekahedral Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri.....	22
4. BİZMUT BİLEŞİKLERİNİN TIPTA KULLANIM ALANLARI	23
5. TİYOAMİD TÜREVİ LİGANDLAR	25
5.1. 2-Merkapto-1-metilimidazol Ligandı (MMI)	26
5.2. 2-Merkaptobenzimidazol Ligandı (MBZIM).....	28
5.3. 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiyol Ligandı (tHPMT).....	30
5.4. 2-Merkaptopiridin Ligandı (PYT).....	32
5.5. 2-Merkaptobenzotiyazol Ligandı (MBZT)	34
6. ENZİM İNHİBİSYONU	37
6.1. Lipoksijenaz Enzimi.....	39
7. DENEYSEL KISIM	40

7.1. Kullanılan Kimyasallar	40
7.2. Kullanılan Cihazlar	40
7.3. Enzim Kinetiği Çalışması	41
7.4. Bizmut(III) Klorür Bileşiklerinin Sentezi	43
8. BULGULAR	45
8.1. İnfrared Spektroskopisi	45
8.2. Raman Spektroskopisi	60
8.3. Termogravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz	68
8.4. ¹ H ve ¹³ C Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi	78
8.5. UV Spektroskopisi	105
8.6. Kristal Yapı	110
8.7. Enzim İnhibisyonu	132
9. SONUÇAR	143
KAYNAKLAR	146
ÖZGEÇMİŞ	152

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Bizmut kristali.....	2
Şekil 2.2. Bizmutun elektron konfigürasyonu ve Bizmut metalinin bizmut(3+) ve bizmut(5+) değerlikli geometrik yapıları	3
Şekil 2.3. Bizmut sülfid bileşiği	3
Şekil 2.4. Bizmut(III) karbonat bileşiği.....	4
Şekil 2.5. Bizmut(III) selenür bileşiği	4
Şekil 2.6. Bizmut nitrat bileşiği.....	4
Şekil 2.7. NaBiO ₃ bileşiğinin molekül yapısı.....	5
Şekil 2.8. BiPO ₄ bileşiğinin molekül yapısı	5
Şekil 2.9. BiF ₃ 'ün geometrisi ve bizmut triflorür bileşiği	6
Şekil 2.10. BiCl ₃ 'ün geometrisi ve bizmut triklorür bileşiği	6
Şekil 2.11. BiCl ₃ 'ün kristal yapısı, bağ uzunlukları ve açısı	7
Şekil 2.12. Bizmut tribromürün geometrisi ve bileşiği	7
Şekil 2.13. BiI ₃ 'ün geometrisi	7
Şekil 3.1. Bizmut(III) bileşiklerinin sahip olduğu moleküler geometrileri	9
Şekil 3.2. [Ph ₂ Bi(tsacH)] bileşiğinin molekül yapısı ve polimerik yapısı.....	10
Şekil 3.3. Bi(Tab) ₃ (ClO ₄) ₃ bileşiğinin molekül yapısı	10
Şekil 3.4. {[BiBr ₂ (Et ₂ DTC)] _n } bileşiğinin monomerik ve polimerik yapısı.....	11
Şekil 3.5. {[BiI ₂ (Me ₂ DTC)] _n } bileşiğinin monomerik ve polimerik yapısı	11
Şekil 3.6. [PPh ₄][Bi ₂ (SC ₆ F ₅) ₆ (μ-SC ₆ F ₅)] bileşiğinin [Bi ₂ (SC ₆ F ₅) ₆ (μ-SC ₆ F ₅)] ⁻ mono anyonunun molekül yapısı	12
Şekil 3.7. [MeBiCl(S ₂ CNEt ₂)] bileşiğinin molekül yapısı	13
Şekil 3.8. [1-azepanil-4-(2-tiyenil)-2,3-diazapenta-1,3-diene-1-tiyolato-N ³ ,S]-[1-azepanil-4-(2-tiyenil)-2,3-diazapent-3-ene-1-tiyolketo-S] diklorobizmut(III) bileşiğinin molekül yapısı	13
Şekil 3.9. [Bi ₂ (SC ₆ F ₅) ₆ (μ-SC ₆ F ₅) ₂] ⁻² anyonunun molekül yapısı	14
Şekil 3.10. Bi(SCH ₂ CH ₂ NMe ₂) ₂ Cl bileşiğinin molekül yapısı	14
Şekil 3.11. [BiCl ₃ {o-C ₆ H ₄ (CH ₂ SEt) ₂ }] bileşiği molekül yapısı.....	15
Şekil 3.12. Bi(SCH ₂ CH ₂ NH ₂) ₂ Cl bileşiğinin molekül yapısı.....	15
Şekil 3.13. Bi(SCH ₂ C(O)OCH ₂ -CH ₃)Cl ₂ bileşiğinin molekül yapısı.....	16
Şekil 3.14. [Bi ₂ (SC ₆ F ₅) ₆ (μ-Cl)] ⁻² bileşiğinin molekül yapısı	16
Şekil 3.15. [BiCl(Me ₂ DTC)] _n bileşiğinin molekül ve polimerik yapısı	17

Şekil 3.16. $\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n$ bileşiğinin molekül ve polimerik yapısı.....	17
Şekil 3.17. $[\text{BiI}(\text{Et}_2\text{DTC})_2]_n$ bileşiğinin molekül ve polimerik yapısı.....	18
Şekil 3.18. $\text{BiCl}_3(\text{mnpit})_2$ bileşiğinin molekül yapısı.....	18
Şekil 3.19. $\text{BiBr}_3.3\text{etu}$ bileşiğinin molekül yapısı.....	19
Şekil 3.20. $\{(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_3\text{Bi}\}_2$ bileşiğinin molekül yapısı.....	19
Şekil 3.21. $[\{\text{Bi}(\text{tu})(\text{pcdt})_2\text{Cl}\}_2]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	20
Şekil 3.22. $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\}_3]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	21
Şekil 3.23. $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{S}_2)]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	21
Şekil 3.24. $[\text{BiTPCCl}_2]\text{Cl}, 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bileşiğinin molekül yapısı.....	22
Şekil 3.25. $[\text{Bi}(\text{HL})(\text{NO}_3)_3]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	22
Şekil 4.1. yapısı.....	23
Şekil 4.2. yapısı.....	23
Şekil 4.3. yapısı.....	23
Şekil 4.4. yapısı.....	23
Şekil 4.5. yapısı.....	23
Şekil 5.1. Tiyoamidlerin genel yapısı.....	23
Şekil 5.2. 6-merkaptopürin bileşiğinin yapısı.....	23
Şekil 5.3. Tiyoamid grubu ligandların metallerle bağlanma şekilleri.....	23
Şekil 5.4. 2-merkaptopürin-1-metilimidazol ligandının molekül yapısı.....	24
Şekil 5.5. $[\text{HgI}_2(\text{MMI})_2]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	24
Şekil 5.6. $\{\text{Cu}_3(\mu\text{-SC}_4\text{H}_6\text{N}_2)_3(\eta^1\text{-Br})_3\}.\text{CH}_3\text{CN}$ bileşiğinin molekül yapısı.....	25
Şekil 5.7. $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SN}_2\text{C}_4\text{H}_5)_2]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	25
Şekil 5.8. 2-merkaptobenzimidazol ligandının molekül yapısı.....	26
Şekil 5.9. $[\text{SbCl}_3(\text{MBZIM})_2]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	26
Şekil 5.10. $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{bzimth}_2)]_2$ bileşiğinin molekül yapısı.....	27
Şekil 5.11. $[\text{PtCl}(\mu_2\text{N},\text{S}\text{-mbzim})(\text{N},\text{C}\text{-}2\text{-PhPy})]_2$ bileşiğinin molekül yapısı.....	27
Şekil 5.12. 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiyol ligandının yapısı.....	28
Şekil 5.13. $[\text{SbCl}_3(\text{tHPMT})_2]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	28
Şekil 5.14. $[\text{Ag}_6(\mu_2\text{-Br})_6(\mu_2\text{-StpmH}_2)_4(\mu_3\text{-StpmH}_2)_2]_n$ bileşiğinin molekül yapısı.....	29
Şekil 5.15. $[\{\text{Ag}_4(\mu_2\text{-StpmH}_2)_6\}(\text{NO}_3)_4]_n$ bileşiğinin molekül yapısı.....	29
Şekil 5.16. 2-merkaptopiridin ligandının molekül yapısı.....	30
Şekil 5.17. $[\text{SbCl}_3(\mu_2\text{-S})(\text{PYT})_2]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	30
Şekil 5.18. $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PYT})_2]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	31
Şekil 5.19. $[\text{Ru}_2(\mu\text{-PYT})_3(\text{PYT})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ bileşiğinin molekül yapısı.....	31
Şekil 5.20. $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-S}\text{-PYT})_2(\text{PPh}_3)_2]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	32

Şekil 5.21. 2-merkaptobenzotiyazol ligandının molekül yapısı.....	32
Şekil 5.22. [Hg(PPh ₃)(bzthztH)(bzthzt)Cl] bileşiğinin molekül yapısı.....	33
Şekil 5.23. [Sn(MBZT)Ph ₂ Cl] bileşiğinin molekül yapısı.....	33
Şekil 5.24. [Mn ₂ (CO) ₆ (μ-MBT) ₂] bileşiğinin molekül yapısı.....	34
Şekil 6.1. Michaelis-Menten kinetik modeli	35
Şekil 6.2. Lineweaver-Burk grafiği.....	36
Şekil 6.3. Lipoksigenaz (LOX) enziminin üç boyutlu yapısı.....	37
Şekil 6.4. Linoleik asit molekülünün yapısı	37
Şekil 7.1. Kullanılan ligandların kimyasal yapıları	38
Şekil 7.2. Sentezlenen bizmut(III) bileşiklerinin molekül yapıları	44
Şekil 8.1. 2-merkaptο-1-metilimidazol (MMI) ligandının Mid-IR spektrumu	49
Şekil 8.2. 2-merkaptοbenzimidazol (MBZIM) ligandının Mid-IR spektrumu.....	50
Şekil 8.3. 2-merkaptο-3,4,5,6-tetrahidropirimidin (tHPMT) ligandının Mid-IR spektrumu	51
Şekil 8.4. 2-merkaptοpiridin (PYT) ligandının Mid-IR spektrumu.....	52
Şekil 8.5. 2-merkaptοbenzotiazol (MBZT) ligandının Mid-IR spektrumu	53
Şekil 8.6. {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(MMI) ₂] ₂ .(CH ₃) ₂ CO} (1) bileşiğinin Mid-IR spektrumu.....	54
Şekil 8.7. {[BiCl ₂ (MBZIM) ₄].Cl} (2) bileşiğinin Mid-IR spektrumu.....	55
Şekil 8.8. {[BiCl ₂ (MBZIM) ₄].Cl} (3) bileşiğinin Mid-IR spektrumu	56
Şekil 8.9. [BiCl ₃ (tHPMT) ₃] (4) bileşiğinin Mid-IR spektrumu.....	57
Şekil 8.10. {[BiCl ₃ (μ ₂ -S-PYT)(PYT)] ₂ } (5) bileşiğinin Mid-IR spektrumu.....	58
Şekil 8.11. [BiCl ₃ (MBZT) ₂] (6) bileşiğinin Mid-IR spektrumu.....	59
Şekil 8.12. {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(MMI) ₂] ₂ .(CH ₃) ₂ CO} (1) bileşiğinin Raman spektrumu.....	62
Şekil 8.13. {[BiCl ₂ (MBZIM) ₄].Cl} (2) bileşiğinin Raman spektrumu	63
Şekil 8.14. {[BiCl ₂ (MBZIM) ₄].Cl} (3) bileşiğinin Raman spektrumu	64
Şekil 8.15. [BiCl ₃ (tHPMT) ₃] (4) bileşiğinin Raman spektrumu	65
Şekil 8.16. {[BiCl ₃ (μ ₂ -S-PYT)(PYT)] ₂ } (5) bileşiğinin Raman spektrumu	66
Şekil 8.17. [BiCl ₃ (MBZT) ₂] (6) bileşiğinin Raman spektrumu.....	67
Şekil 8.18. {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(MMI) ₂] ₂ .(CH ₃) ₂ CO} (1) bileşiğinin TG-DTA spektrumu	71
Şekil 8.19. {[BiCl ₂ (MBZIM) ₄].Cl} (2) bileşiğinin TG-DTA spektrumu	72
Şekil 8.20. {[BiCl ₂ (MBZIM) ₄].Cl} (3) bileşiğinin TG-DTA spektrumu	73
Şekil 8.21. [BiCl ₃ (tHPMT) ₃] (4) bileşiğinin TG-DTA spektrumu.....	74
Şekil 8.22. {[BiCl ₃ (μ ₂ -S-PYT)(PYT)] ₂ } (5) bileşiğinin TG-DTA spektrumu.....	75
Şekil 8.23. [BiCl ₃ (MBZT) ₂] (6) bileşiğinin TG-DTA spektrumu	76
Şekil 8.24. Bizmut(III) klorür bileşiklerinin TG eğrileri.....	77

Şekil 8.25. Kullanılan tiyoamid grubu ligandların molekül yapıları	81
Şekil 8.26. 2-merkaptto-1-metilimidazol (MMI) ligandının ¹ H NMR spektrumu	83
Şekil 8.27. 2-merkaptobenzimidazol (MBZIM) ligandının ¹ H NMR spektrumu	84
Şekil 8.28. 2-merkaptto-3,4,5,6-tetrahidropirimidin (tHPMT) ligandının ¹ H NMR spektrumu	85
Şekil 8.29. 2-merkaptopiridin (PYT) ligandının ¹ H NMR spektrumu	86
Şekil 8.30. 2-merkaptobenzotiazol (MBZT) ligandının ¹ H NMR spektrumu	87
Şekil 8.31. {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(MMI) ₂] ₂ .(CH ₃) ₂ CO} (1) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	88
Şekil 8.32. {[BiCl ₂ (MBZIM) ₄].Cl} (2) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	89
Şekil 8.33. {[BiCl ₂ (MBZIM) ₄].Cl} (3) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	90
Şekil 8.34. [BiCl ₃ (tHPMT) ₃] (4) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	91
Şekil 8.35. {[BiCl ₃ (μ ₂ -S-PYT)(PYT)] ₂ } (5) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	92
Şekil 8.36. [BiCl ₃ (MBZT) ₂] (6) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	93
Şekil 8.37. 2-merkaptto-1-metilimidazol (MMI) ligandının ¹³ C NMR spektrumu.....	94
Şekil 8.38. 2-merkaptobenzimidazol (MBZIM) ligandının ¹³ C NMR spektrumu	95
Şekil 8.39. 2-merkaptto-3,4,5,6-tetrahidropirimidin (tHPMT) ligandının ¹³ C NMR spektrumu	96
Şekil 8.40. 2-merkaptopiridin (PYT) ligandının ¹³ C NMR spektrumu	97
Şekil 8.41. 2-merkaptobenzotiazol (MBZT) ligandının ¹³ C NMR spektrumu.....	98
Şekil 8.42. {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(MMI) ₂] ₂ .(CH ₃) ₂ CO} (1) bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	99
Şekil 8.43. {[BiCl ₂ (MBZIM) ₄].Cl} (2) bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	100
Şekil 8.44. {[BiCl ₂ (MBZIM) ₄].Cl} (3) bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	101
Şekil 8.45. [BiCl ₃ (tHPMT) ₃] (4) bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	102
Şekil 8.46. {[BiCl ₃ (μ ₂ -S-PYT)(PYT)] ₂ } (5) bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	103
Şekil 8.47. [BiCl ₃ (MBZT) ₂] (6) bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	104
Şekil 8.48. MMI ligandı ve {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(MMI) ₂] ₂ .(CH ₃) ₂ CO} (1) bileşiğinin UV spektrumu	105
Şekil 8.49. MBZIM ligandı ve {[BiCl ₂ (MBZIM) ₄].Cl} (2) bileşiğinin UV spektrumu...	106
Şekil 8.50. MBZIM ligandı ve {[BiCl ₂ (MBZIM) ₄].Cl} (3) bileşiğinin UV spektrumu...	106
Şekil 8.51. tHPMT ligandı ve [BiCl ₃ (tHPMT) ₃] (4) bileşiğinin UV spektrumu	107
Şekil 8.52. PYT ligandı ve {[BiCl ₃ (μ ₂ -S-PYT)(PYT)] ₂ } (5) bileşiğinin UV spektrumu .	107
Şekil 8.53. MBZT ligandı ve [BiCl ₃ (MBZT) ₂] (6) bileşiğinin UV spektrumu	108
Şekil 8.54. {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(MMI) ₂] ₂ .(CH ₃) ₂ CO} (1) bileşiğinin kristal yapısı ve moleküler etkileşimleri.....	126

Şekil 8.55. $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4].\text{Cl}\}$ (2) bileşiğinin kristal yapısı ve moleküler etkileşimleri	127
Şekil 8.56. $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4].\text{Cl}\}$ (3) bileşiğinin kristal yapısı ve moleküler etkileşimleri	128
Şekil 8.57. $[\text{BiCl}_3(\text{tHPMT})_3]$ (4) bileşiğinin kristal yapısı ve moleküler etkileşimleri	129
Şekil 8.58. $\{[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})_2]\}$ (5) bileşiğinin kristal yapısı ve moleküler etkileşimleri	130
Şekil 8.59. $[\text{BiCl}_3(\text{MBZT})_2]$ (6) bileşiğinin kristal yapısı ve moleküler etkileşimleri	131
Şekil 8.60. MMI ligandının LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği	133
Şekil 8.61. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{MMI})_2]_2.(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}$ (1) LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği	133
Şekil 8.62. MBZIM ligandının LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği	134
Şekil 8.63. $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4].\text{Cl}\}$ (2) LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği	134
Şekil 8.64. MBZIM ligandının LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği	135
Şekil 8.65. $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4].\text{Cl}\}$ (3) LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği	135
Şekil 8.66. tHPMT ligandının LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği	136
Şekil 8.67. $[\text{BiCl}_3(\text{tHPMT})_3]$ (4) LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği	136
Şekil 8.68. PYT ligandının LOX'a karşı inhibisyon grafiği	137
Şekil 8.69. $\{[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})_2]\}$ (5) LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği	137
Şekil 8.70. MBZT ligandının LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği	138
Şekil 8.71. $[\text{BiCl}_3(\text{MBZT})_2]$ (6) LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği	138
Şekil 8.72. MMI ligandı ve Bileşik (1)'in LOX enzimi üzerinde inhibisyon çalışması	139
Şekil 8.73. MBZIM ligandı ve Bileşik (2)'in LOX enzimi üzerinde inhibisyon çalışması	139
Şekil 8.74. MBZIM ligandı ve Bileşik (3)'in LOX enzimi üzerinde inhibisyon çalışması	140
Şekil 8.75. tHPMT ligandı ve Bileşik (4)'in LOX enzimi üzerinde inhibisyon çalışması	140
Şekil 8.76. PYT ligandı ve Bileşik (5)'in LOX enzimi üzerinde inhibisyon çalışması	141
Şekil 8.77. MBZT ligandı ve Bileşik (6)'in LOX enzimi üzerinde inhibisyon çalışması	141
Şekil 8.78. Kullanılan ligand ve sentezlenen bileşikleri IC_{50} değerleri grafiği	142

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Dünyada'ki tahmini bizmut üretimi	1
Çizelge 2.1. 5-A grubu elementlerinin elektron konfigürasyonu	2
Çizelge 7.1. Sentezlenen bileşiklerin renk, verim, erime noktası, iletkenlik ve elementel analiz sonuçları.....	43
Çizelge 8.1. Kullanılan ligand ve sentezlenen bileşiklerin Mid-IR frekans değerleri.....	48
Çizelge 8.2. Sentezlenen bileşiklerin Raman frekans değerleri	61
Çizelge 8.3. Kullanılan ligand ve sentezlenen bileşiklerin ¹ H ve ¹³ C NMR spekturumu kimyasal kayma değerleri (ppm).....	82
Çizelge 8.4. Ligand ve sentezlenen bileşiklerin UV spektrumu elektronik geçiş değerleri	109
Çizelge 8.5. {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(MMI) ₂] ₂ .(CH ₃) ₂ CO} (1) bileşiğinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları.....	114
Çizelge 8.6. {[BiCl ₂ (MBZIM) ₄].Cl} (2) bileşiğinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları.....	115
Çizelge 8.7. {[BiCl ₂ (MBZIM) ₄].Cl} (3) bileşiğinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları	116
Çizelge 8.8. [BiCl ₃ (tHPMT) ₃] (4) bileşiğinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları	117
Çizelge 8.9. {[BiCl ₃ (μ ₂ -S-PYT)(PYT) ₂] (5) bileşiğinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları	118
Çizelge 8.10. [BiCl ₃ (MBZT) ₂] (6) bileşiğinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları	119
Çizelge 8.11. {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(MMI) ₂] ₂ .(CH ₃) ₂ CO} (1) bileşiğinin kristal yapısı ile ilgili veriler.....	120
Çizelge 8.12. {[BiCl ₂ (MBZIM) ₄].Cl} (2) bileşiğinin kristal yapısı ile ilgili veriler	121
Çizelge 8.13. {[BiCl ₂ (MBZIM) ₄].Cl} (3) bileşiğinin kristal yapısı ile ilgili veriler	122
Çizelge 8.14. [BiCl ₃ (tHPMT) ₃] (4) bileşiğinin kristal yapısı ile ilgili veriler	123
Çizelge 8.15. {[BiCl ₃ (μ ₂ -S-PYT)(PYT) ₂] (5) bileşiğinin kristal yapısı ile ilgili veriler	124
Çizelge 8.16. [BiCl ₃ (MBZT) ₂] (6) bileşiğinin kristal yapısı ile ilgili veriler	125
Çizelge 8.17. Tiyoamid grubu içeren ligandlar ve bu ligandların bizmut(III) klorür bileşiklerinin LOX enzimi üzerindeki inhibisyon değerleri (IC ₅₀).....	132

1.GİRİŞ

Bizmutun 200 yıldan daha fazla süredir çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanıldığı bilinmektedir (Li ve ark. 2012). Bizmutun 1450’li yıllarda beyaz madde anlamına gelen eski Almanca bir sözcük olan *Weissmuth* veya *Wismut*’tan (beyaz kütle) türetildiği düşünülmektedir. Bu yıllarda bizmut metalik bir element olarak kabul edilmemiş olsa da metalürjik amaçlı metal ürünlerinde bir bileşen olarak kullanılmıştır (Suzuki ve ark. 2001). Diğer metallere benzediği için ayırt edilemeyen bizmut 1739 yılında Posst ve Bergman tarafından yeni ve kararlı bir element olarak kabul edilmiştir (Sadler ve ark. 1999).

Bizmut doğal biçimiyle nadiren bulunan bir element olmasına rağmen, genel olarak kurşun, gümüş, altın, kobalt gibi diğer metallerin cevherleri ile birlikte bulunan bir metaldir. Bizmutun okside formu genellikle sarıdan maviye pek çok renk gösteren, doğal hali ise gümüşü pembe renkli ve kırılğan bir metaldir. Dünyanın kabuğunda yaklaşık olarak milyonda 0,2’lik bir kısmı kapladığı tahmin edilir. Ağırlıklı olarak Avusturya, Bolivya, Kanada, Çin, Japonya, Kore, Peru, Meksika, Amerika ve Yugoslavya da bulunur. Dünya üretiminde yılda yaklaşık olarak 4.000 ton bizmut üretilmektedir (Suzuki ve ark. 2001). Dünyadaki tahmini bizmut üretimi Çizelge 1. 1’de gösterilmektedir.

Çizelge 1.1. Dünyada’ki tahmini bizmut üretimi

ÜLKELER	TON
Avusturya	907
Meksika	748-1071
Amerika	200-400
Kanada	171-200
Kore	75-90
Japonya	80-560
Peru	522-939
Çin	259-1375

2. BİZMUTUN KİMYASI

Çizelge 2.1. 5-A grubu elementlerinin elektron konfigürasyonu

Element/sembol	Atom Numarası	Elektron konfigürasyonu
Azot (N)	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
Fosfor (P)	15	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$
Arsenik (As)	33	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$
Antimon (Sb)	51	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^3$
Bizmut (Bi)	83	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$

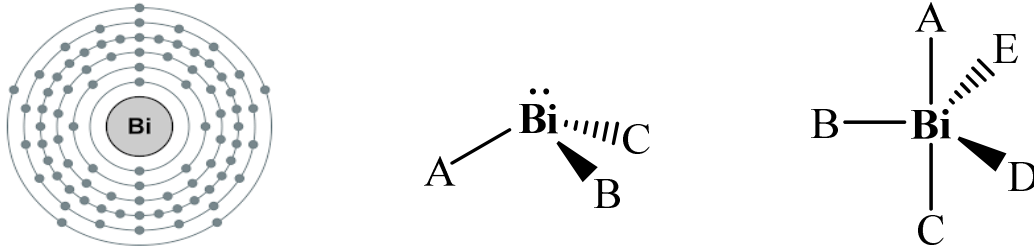
Azot ailesi olarak bilinen 5-A grubu, azot (N), fosfor (P), arsenik (As), antimon (Sb) ve bizmut (Bi) elementlerinden oluşmaktadır. Bu grupta bulunan tüm elementlerin dış kabuk elektron konfigürasyonu ns^2np^3 şeklindedir. Çizelge 2.1’de bu grupta yer alan bütün elementlerin elektron konfigürasyonları verilmiştir. Azot ailesi grubunda yer alan bu elementlerin, periyodik tabloda yukarıdan aşağı inildikçe elektronegatiflikleri, iyonlaşma enerjileri ve elektron ilgileri azalır, atom yarıçapı, erime noktası, kaynama noktası ve metalik karakterleri ise artmaktadır (Coppola 1994).

Bizmut (Bi) elementi, 5-A grubundaki azot ailesinin en kararlı ve en ağır üyesidir. Atom numarası 83 ve atom kütlesi 208,980 g/mol’dür. Bizmut çok renkli, parlak, yavaş yavaş soğurulmaya bırakıldığı zaman son derece karmaşık özelliği ile kırılğan kristaller oluşturan bir metaldir (Şekil 2.1) (Suzuki ve ark. 2001). Elementel bizmut eşkenar dörtgen (*Rhombohedral*) kristal yapısına sahiptir. Kütle numarası 209 olan tek bir doğal izotopu vardır. Bunun dışında kütle numarası 189-208 ve 210-215 olan yapay radyoaktif izotopları da elde edilmiştir. Bizmutun erime noktası 271°C’e kaynama noktası ise 1560°C’ dir. Oda sıcaklığında ki yaklaşık yoğunluğu 9,8 g/cm³’tür. Atomik hacmi ise 21,3 cm³/g-atom’dur (Bhatki 1977).



Şekil 2.1. Bizmut kristali

Bizmutun elektron dağılımı Şekil 2.2’de gösterildiği gibi, $[Xe] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ şeklindedir. Bizmut metalinin trivalent(3+) ve pentavalent(5+) olmak üzere iki temel oksidasyon değeri bulunmaktadır. Bizmut metalinin arsenik ve antimon metallerinin aksine 3+ oksidasyon değeri, 5+ oksidasyon değerine göre daha kararlı yapıdadır. Şekil 2.2’te gösterildiği gibi pentavalent oksidasyon değerine sahip bizmut bileşikleri üçgen piramit geometrik yapı da bulunurken, trivalent oksidasyon değerine sahip bizmut bileşikleri üçgen çiftpiramit geometrik yapıda bulunmaktadır (Sadler ve ark. 1999).



Şekil 2.1. Bizmutun elektron konfigürasyonu ve Bizmut metalinin bizmut(3+) ve bizmut(5+) değerlikli geometrik yapıları

Bizmut doğada yaygın olarak sülfürleri (Bi_2S_2) halinde bulunur (Sadler ve ark. 1999). Bizmut metali sülfürler ile kolaylıkla reaksiyona girmektedir. Bizmut metali veya bizmut tuzlarının hidrojen sülfür (H_2S) ile reaksiyona sokulması sonucunda bizmut(III) sülfürleri (Bi_2S_3) oluşmaktadır (Suzuki ve ark. 2001). Bizmut(III) sülfür (Bi_2S_3) Şekil 2.3’te gösterildiği gibi koyu siyah renkli bir bileşiktir. Molekül ağırlığı 514,16 g/mol ve oda sıcaklığında bileşiğin yoğunluğu $7,7 \text{ g/cm}^3$ ’tür (Sigma Aldrich MSDS).



Şekil 2.3. Bizmut sülfür bileşiği

Bizmut karbonat ($Bi_2O_2(CO_3)$), beyaz renkli bir tozdur (Şekil 2.4). Karbonat veya bikarbonat çözeltisine bizmut nitratın ilave edildiği reaksiyon sonucunda elde edilir. Bizmut karbonat 100°C ve daha yüksek sıcaklıklarda su (H_2O) ve karbondioksiti (CO_2) kaybeder (Suzuki ve ark. 2001).



Şekil 2.4. Bizmut (III) karbonat bileşiği

Bizmut(III) selenür (Bi_2Se_3) ve bizmut(III) tellür (Bi_2Te_3) bileşiklerinin ikisi de siyah renkli toz formdadır (Şekil 2.5). Suda çözünmezler, konsantre nitrik asit ve kral suyu gibi kuvvetli asitlerde çözünürler. Bu bileşikler yarı iletken malzemelerin yapımında kullanılır (Suzuki ve ark. 2001). Bizmut(III) selenürün molekül ağırlığı 654 g/mol, erime noktası 710°C ve oda koşullarında yoğunluğu $6,82 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Bizmut tellürün ise, molekül ağırlığı 800,76 g/mol, erime noktası 573°C ve yoğunluğu $7,642 \text{ g/cm}^3$ 'tür (Sigma Aldrich MSDS).



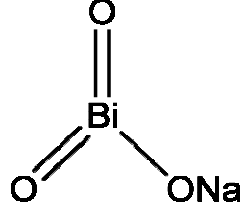
Şekil 2.5. Bizmut (III) selenür bileşiği

Bizmut nitrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$), beyaz renkli kristaller halinde bulunur (Şekil 2.6). Kokusu nitrik asit gibidir. Bizmut nitrat, bizmut metali ve konsantre nitrik asidin reaksiyonu sonucu elde edilir (Bhatki 1977). Fazla miktarda su ile bizmut nitrat, bizmut subnitratı (BiONO_3) oluşturmaktadır. Bizmut nitrat aseton, asetik asit ve gliserol gibi organik çözücülerde çözünürken, etanol ve etil asetat içerisinde çözünmez (Suzuki ve ark. 2001). Bizmut nitratın molekül ağırlığı 485,07 g/mol, erime noktası 30°C , kaynama noktası $70\text{-}80^\circ\text{C}$ ve oda sıcaklığındaki yoğunluğu $2,83 \text{ g/cm}^3$ 'tür (Sigma Aldrich MSDS).



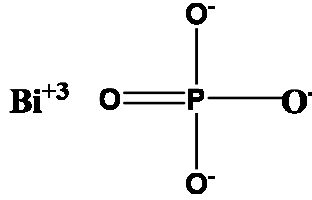
Şekil 2.6. Bizmut nitrat bileşiği

Sodyum bizmutat (NaBiO_3), molekül ağırlığı 279,97 g/mol olan neme duyarlı sarı-kahverengi bir toz bileşiktir. Şekil 2.7’de sodyum bizmutatın yapısı verilmiştir. Manganezin kalitatif tayininde Mn^{+2} ve Mn^{+7} iyonlarının belirlenmesi için kullanılan analitik reaktif olarak bilinmektedir. Su ve organik çözücülerde çözünmez, kuvvetli asitler içinde çözülerek karakteristik Bi(V) ’i verir (Suzuki ve ark. 1999).



Şekil 2.7. NaBiO_3 bileşiğinin molekül yapısı

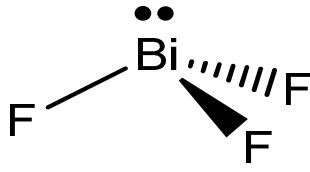
Bizmut fosfat (BiPO_4), beyaz renkli bir kristaldir. Şekil 2.8’de bizmut fosfatın yapısı verilmiştir. Su içinde ve nitrik asit içerisinde çözünmez. 119°C ’de kurutulabilir, yüksek sıcaklıklarda çok karalı ve 961°C ’de ağırlığı sabittir (Bhatki 1977). Molekül ağırlığı 303,3 g/mol, erime noktası 350°C ’nin üzerinde ve yoğunluğu oda koşullarında 6,32 g/ml’dir (Sigma Aldrich MSDS).



Şekil 2.8. BiPO_4 bileşiğinin molekül yapısı

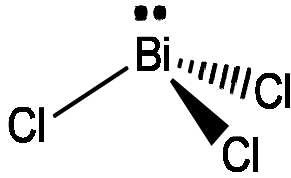
Yüksek sıcaklıklarda elementel bizmutun halojenler ile reaksiyonu sonucu bizmut (III) halojenür bileşikler (BiX_3 ; X: F, Cl, Br, I) elde edilir (Suzuki ve ark. 2001).

Bizmut triflorür (BiF_3), hidroflorik asit ile bizmut hidroksitinin reaksiyona sokulması sonucu elde edilir (2.1). Bizmut triflorürün eldesinde kullanılan bir diğer yöntem ise bizmut veya florürün fazla miktarlarda reaksiyona sokulması (2.2) ile BiF_3 ’ün eldesidir (Brauer ve ark. 1963). Bizmut triflorür beyaz toz şeklinde bulunur ve suda çözünmez (Bhatki 1977). BiF_3 ’ün Bi atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri bağ yapan elektron çiftlerini iterek yapının üçgen piramit geometride olmasına sebep olur (Şekil 2.9). BiF_3 ’ün erime noktası 600°C , kaynama noktası 900°C ve yoğunluğu $7,90 \text{ g/cm}^3$ ’tür (Suzuki ve ark. 2001).



Şekil 2.9. BiF₃'ün geometrisi ve bizmut triflorür bileşiği

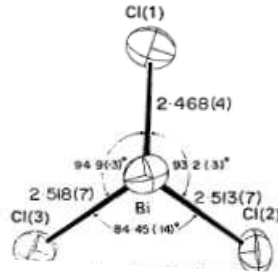
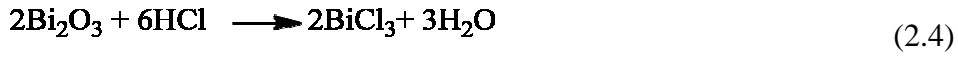
Beyaz renkli kristallerden oluşan bizmut triklorür (BiCl₃), bizmut ve fazla miktarda klorün reaksiyona sokulması sonucu elde edilir (2.3). Bizmut triklorürün elde edilmesinde kullanılan bir diğer yöntem ise bizmut okside hidroklorik asidin ilave edilmesiyle (2.4) BiCl₃'ün eldesidir (Brauer ve ark. 1963). (Şekil 2.10). BiCl₃ alkol, aseton, metil siyanür ve nitrobenzende çözünür. Erime noktası 233,5 °C kaynama noktası 486,1 °C ve yoğunluğu 4,76 g/cm³'tür (Suzuki ve ark. 2001). Su içinde hidrolizi ile BiOCl verir. Bu özellik nitel analizde bizmut için bir test olarak kullanılır (Bhatki 1977).



Şekil 2.10. BiCl₃'ün geometrisi ve bizmut triklorür bileşiği

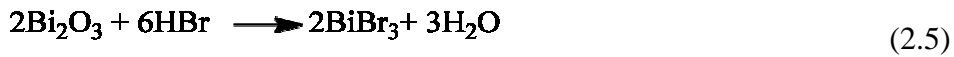
BiCl₃'ün bizmut atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri, sp³ hibritleşmesi yaparak üçgen piramit geometrinin oluşmasına sebep olur (Şekil 2.7). Üçgen piramit geometriye sahip olan BiCl₃'ün kristal yapısı, bağ uzunlukları ve bağ açıları Şekil 2.8' de verilmiştir. Bi-Cl (2) ve Bi-Cl (3)' ün bağ uzunlukları hemen hemen eşit uzunluktadır: 2,513 Å (7) ve 2,518 Å (7) Bi-Cl (1) bağ uzunluğu ise bu bağlara göre çok daha kısadır: 2,468 Å (3). Bağ açılarına bakıldığında iki Bi-Cl açısı karşılaştırılabilir, ama eşit değildir: 94,9 (3) ve 93,2 (3). Üçüncü Bi-Cl açısı ise diğer Bi-Cl açılarına göre daha küçük bir açıya sahiptir: 84,45(14) (Nyburg ve ark. 1971).





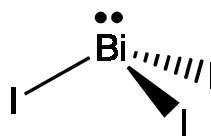
Şekil 2.11. BiCl_3 'ün kristal yapısı, bağ uzunlukları ve açısı

Bizmut tribromür (BiBr_3) genel olarak bizmut triklorüre (BiCl_3) benzerdir. Bizmut oksit ve hidrobromik asidin reaksiyona sokulması ile elde edilir (2.5). Bizmut tribromür sarı renkli kristallerden oluşmaktadır (Şekil 2.12). Alkali halojenürler ve sulu hidroklorik asit içinde çözünür. Su ile reaksiyonu sonucunda BiOBr verir. Erime noktası 218.5°C , kaynama noktası 460.9°C ve yoğunluğu 5.72 g/cm^3 'tür (Suzuki ve ark. 2001). Merkezi atomu sp^3 hibritleşmesi yaparak üçgen piramit geometrisini oluşturur.



Şekil 2.12. Bizmut tribromürün geometrisi ve bileşiği

Bizmut triiyodür (BiI_3), koyu siyah renkli kristal bir bileşiktir. Bizmut triiyodür, bizmut ve iyotun ısıtılması ile elde edilir (2.6). Bizmut triklorür (BiCl_3) ve bizmut tribromüre (BiBr_3) göre su içinde daha az çözünürdür. (Bhatki 1977). BiI_3 'ün erime noktası 408.5°C , kaynama noktası 542°C ve yoğunluğu $5,80\text{ g/cm}^3$ 'tür.(Suzuki ve ark. 2001). Bizmut triiyodür de (BiI_3) yukarıda bahsedilen bizmut halojenürler gibi (BiF_3 , BiCl_3 , BiBr_3) sp^3 hibritleşmesi yaparak üçgen piramit geometriyi oluşturur (Şekil 2.13).

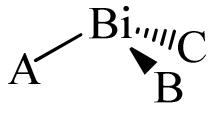


Şekil 2.13. BiI_3 'nün geometrisi

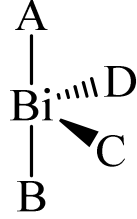
3. KÜKÜRT DONÖR ATOMU BULUNDURAN LİGANDLARIN BİZMUT(III) İLE OLUŞTURDUKLARI BİLEŞİKLERİN KOORDİNASYON KİMYASI

Bizmut(III) bileşiklerinin yapıları, periyodik cetvelde 15. grup elementlerinden olan arsenik (As) ve antimon (Sb) ile birçok benzerliğinin olmasına rağmen arsenik ve antimon metallereinden daha karmaşıktır. Literatürde bizmut(III) tuzları kullanılarak sentezlenen bileşiklerin periyodik cetvelde bizmut metalinin komşusu olan arsenik ve antimon metallereinin oluşturduğu bileşiklerden daha çok rastlanılmakta ve bizmut metalinin arsenik ve antimon metallereine oranla daha geniş bir koordinasyon sayısı aralığına sahip olduğu görülmektedir. Bizmut(III) bileşiklerinin lewis asidi özelliği bizmut bileşiklerinin yüksek metal oksidasyonuna sahip olmalarını sağlamaktadır. Bu özellikten dolayı bizmut(III) tuzları ile sentezlenen bileşiklerin koordinasyon sayıları 3 ile 10 arasında değişim gösteren geniş bir aralığa sahiptir ve düzensiz bir şekilde değişmektedir (Sun ve ark. 1997).

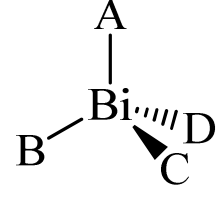
Sentezlenen bizmut(III) bileşiklerinin kimyasal yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmış ve molekül geometrilerinin Şekil 3.1’de gösterildiği gibi üçgen piramit, ψ -üçgen çift piramit, düzgün dörtyüzlü, kare piramit (SP), düzgün sekizyüzlü (Oh), beşgen piramit, beşgen çiftpiramit, dodekahedral, iki başlıklı trigonal prizmatik, tek başlıklı kare antriprizmatik, kare prizmatik, trigonal dodekahedral, üç başlıklı trigonal prizmatik ve trigonal antiprizmatik yapılar olduğu görülmüştür (Yang ve ark. 2015).



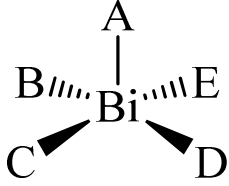
Üçgen Piramit



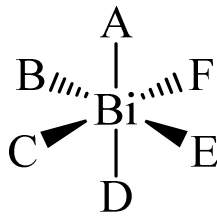
ψ - Üçgen Çiftpiramit



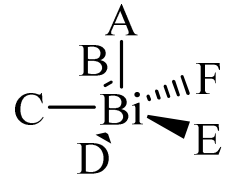
Düzgün Dört yüzlü



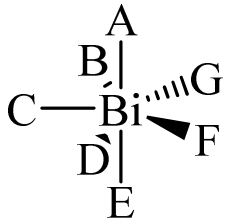
Kare Piramit



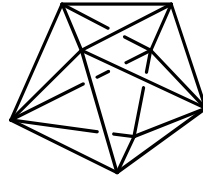
Düzgün Sekiz yüzlü



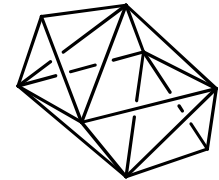
Beşgen Piramit



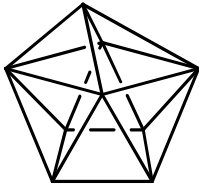
Beşgen Çiftpiramit



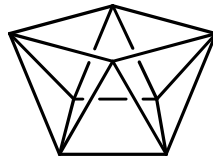
Dodekahedral



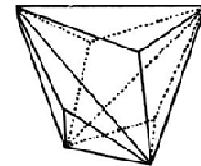
İki Başlıklı Trigonal Prizmatik



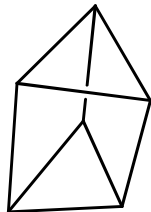
Tek Başlıklı Kare Antiprizmatik



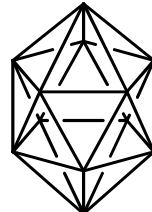
Kare Antiprizmatik



Trigonal Dodekahedral



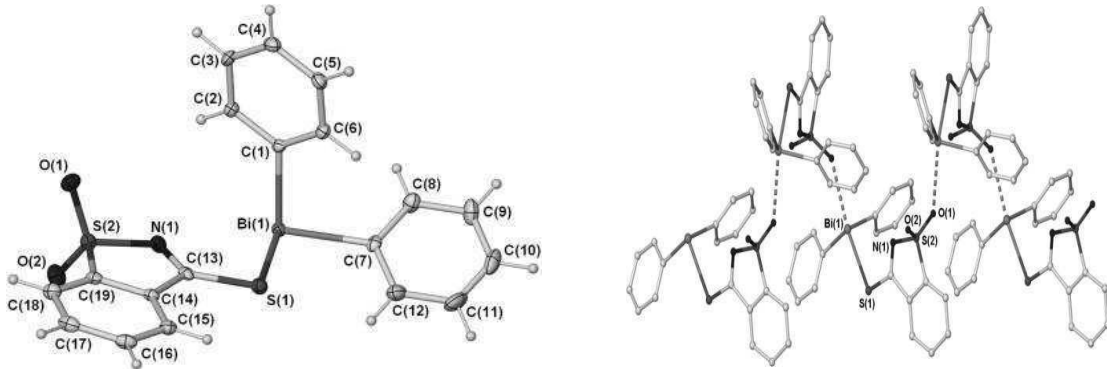
Üç Başlıklı Trigonal Antiprizmatik



Trigonal Antiprizmatik

Şekil 3.1. Bizmut(III) bileşiklerinin sahip olduğu molekül geometrileri

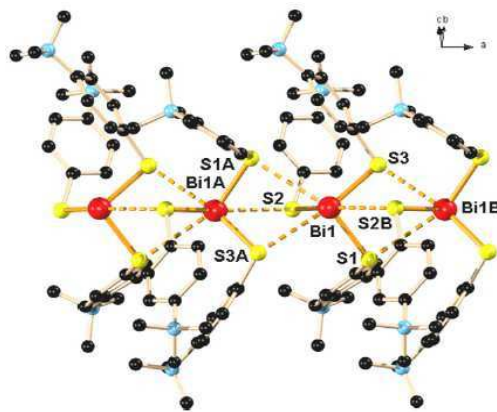
3.1. Üçgen Piramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri



Şekil 3.2. $[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{tsacH})]$ bileşiğinin molekül yapısı ve polimerik yapısı

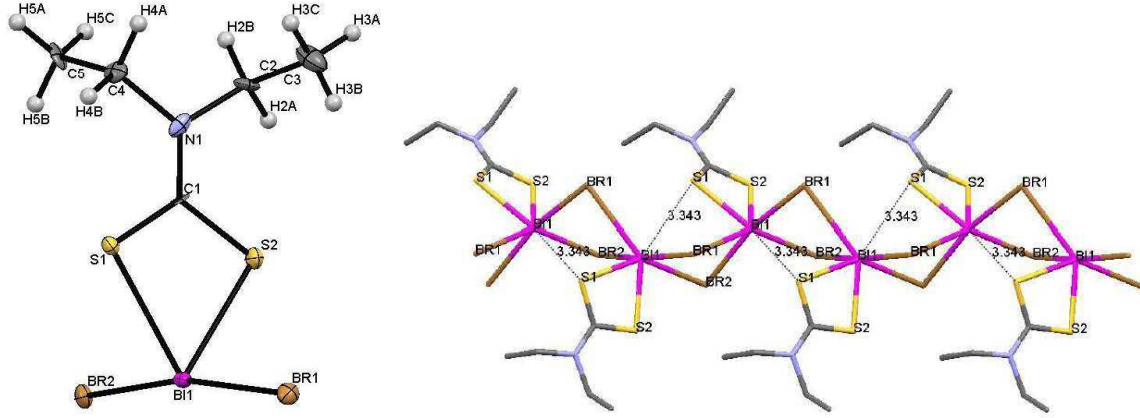
$[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{tsacH})]$ (tsacH: tiyosakkarin) bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.2’de gösterilmektedir. Bizmut atomu çevresinde iki fenil halkasından gelen karbon atomu (Bi(1)-C(1): 2,233(3), Bi(1)-C(7): 2,243(3) Å) ile tiyosakkarin grubundan gelen sülfür atomu (Bi(1)-S(1): 2,6399(7) Å), bizmut iyonu etrafında üçgen piramit geometriyi oluşturmaktadır. Bu üçgen piramit yapı, ligandın imino grubundan gelen azot atomu ve sülfonil kısmından gelen oksijen atomu ile bağlanarak zigzag formda polimerleşme göstermektedir (Andrews ve ark. 2011).

$\text{Bi}(\text{Tab})_3(\text{ClO}_4)_3$ (Tab: 4-(trimetilamonyo)benzentiyoat) bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.3’de verilmiştir. Üç ligandtan gelen sülfür atomları, bizmut merkezi çevresinde üçgen piramit geometriyi oluşturmaktadır. Bizmut atomuna bağlı sülfür atomlarının bağ açıları Bi1-S1: 2,564(3), Bi1-S2: 2,611(3), Bi1-S3: 2,593(3) Å’dur. Bu yapıda bizmut atomları komşu moleküllerin ligandlarındaki sülfür atomları ile etkileşime girerek bozulmuş oktahedral bir geometri oluşturarak polimerleşmektedir. Polimerleşmenin oluşmasını sağlayan bağ açıları Bi1 \cdots S1A: 3,490(3), Bi1 \cdots S3A: 3,243(3), Bi1 \cdots S2B: 3,260(3) Å’dur (Ren ve ark).



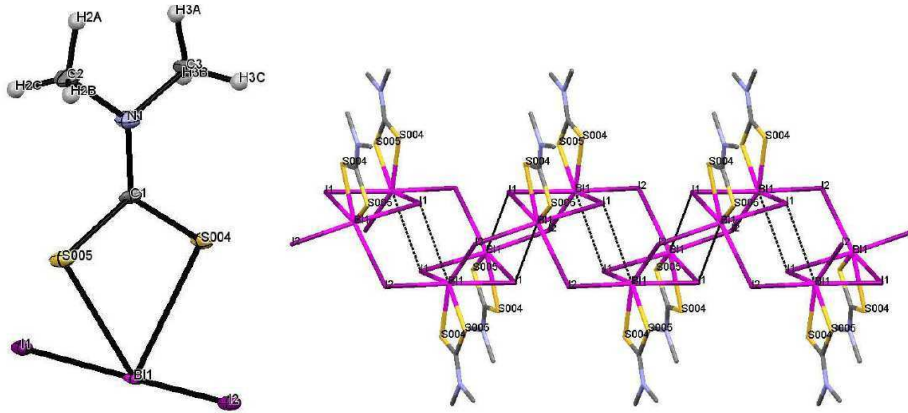
Şekil 3.3. $\text{Bi}(\text{Tab})_3(\text{ClO}_4)_3$ bileşiğinin molekül yapısı

3.2. ψ -Üçgen Çift Piramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri



Şekil 3.4. $\{[BiBr_2(Et_2DTC)]_n\}$ bileşiğinin monomerik ve polimerik yapısı

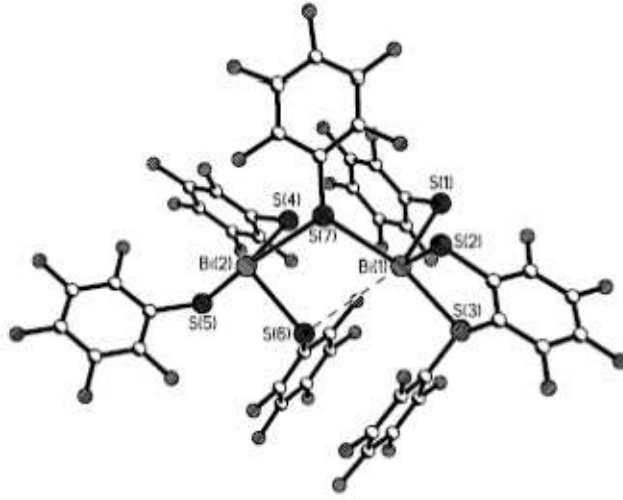
Bileşiğin yapısı Şekil 3.4’de gösterildiği gibi olup, bileşik dietilditiyokarbomat ligandından gelen iki sülfür donör atomu (Bi1-S1: 2,673 ve Bi1-S2: 2,604 Å) ve iki brom atomu (Bi1-Br1: 2,823 ve Bi-Br2: 2,914 Å) ile bizmut iyonu çevresinde ψ üçgen çift piramit geometriyi oluşturmaktadır. Molekül içi kuvvetli Bi...Br ve Bi...S etkileşimleri ile polimerik yapı meydana gelmektedir (Arda ve ark. 2016).



Şekil 3.5. $\{[BiI_2(Me_2DTC)]_n\}$ bileşiğinin monomerik ve polimerik yapısı

$\{[BiI_2(Me_2DTC)]_n\}$ bileşiğinin yapısı Şekil 3.5’de gösterildiği gibi olup, bileşik dimetilditiyokarbomat ligandından gelen iki sülfür donör atomu (Bi1-S4: 2,629 ve Bi1-S5: 2,658 Å) ve iki iyot atomu (Bi-I1: 3,077 ve Bi-I2: 3,082 Å) ile bizmut iyonu çevresinde ψ üçgen çift piramit geometriyi oluşturmaktadır. Molekül içi kuvvetli Bi...I ve Bi...S etkileşimleri ile polimerik yapı meydana gelmektedir (Arda ve ark. 2016).

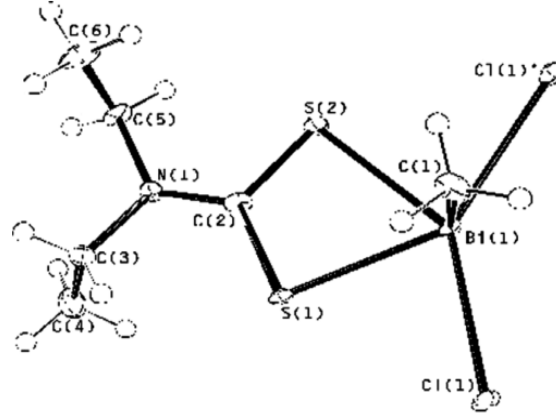
[PPh₄][Bi₂(SC₆F₅)₆(μ-SC₆F₅)] bileşiğinin [Bi₂(SC₆F₅)₆(μ-SC₆F₅)]⁻ mono anyonunun molekül yapısı Şekil 3.6’da verilmiştir. [PPh₄][Bi₂(SC₆F₅)₆(μ-SC₆F₅)] bileşiği [PPh₄]⁺ katyonu ve [Bi₂(SC₆F₅)₆(μ-SC₆F₅)]⁻ mono anyonundan oluşmaktadır. Ligandlardan gelen sülfür donör atomları (Bi(1)-S(1): 2,586(5), Bi(1)-S(2): 2,549(4), Bi(1)-S(3): 2,655, Bi(1)-S(6): 3,482, Bi(1)-S(7): 3,114(4); Bi(2)-S(4): 2,598(4), Bi(2)-S(5): 2,643(4), Bi(2)-S(6): 2,615, Bi(2)-S(7): 3,052(3) Å) bizmut iyonu çevresinde ψ üçgen çift piramit geometriyi oluşturmaktadır. İki bizmut merkez atomu tiyolat grubunun oluşturduğu köprü ile birbirine bağlanmıştır. Köprüyü oluşturan bağ aksiyel konumdadır, terminal sülfür atomları ise ekvatoryal konumda yer almaktadır (Chartmant ve ark 2005).



Şekil 3.6. [PPh₄][Bi₂(SC₆F₅)₆(μ-SC₆F₅)] bileşiğinin [Bi₂(SC₆F₅)₆(μ-SC₆F₅)]⁻ mono anyonunun molekül yapısı

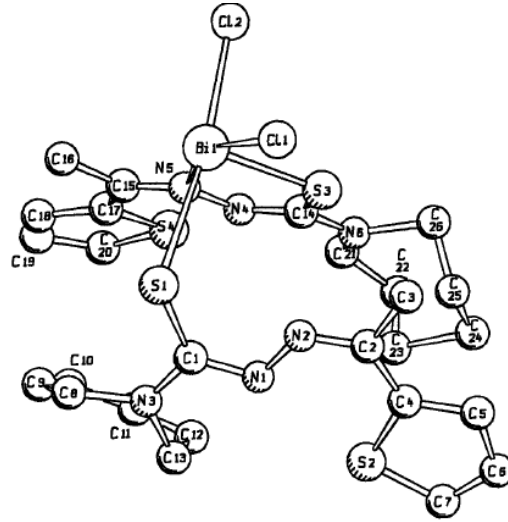
3.3. Kare Piramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

[MeBiCl(S₂CNEt₂)] bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.7’de gösterilmektedir. Bizmut metali çevresinde ligandtan gelen iki sülfür donör atomu (Bi(1)-S(1): 2,670(2), Bi(1)-S(2): 2,679(2) Å), metil grubundan gelen karbon atomu (Bi(1)-C(1): 2,228 Å) ve iki klor atomu (Bi(1)-Cl(1): 2,895(2), Bi(1)-Cl(1): 2,918(2) Å) kare piramit yapıyı oluşturmaktadır. İki sülfür ve iki klor atomu kare piramit geometrinin düzleminde yer alırken karbon atomu kare piramit geometrinin tepe noktasında yer almaktadır (Jain ve ark. 2006).



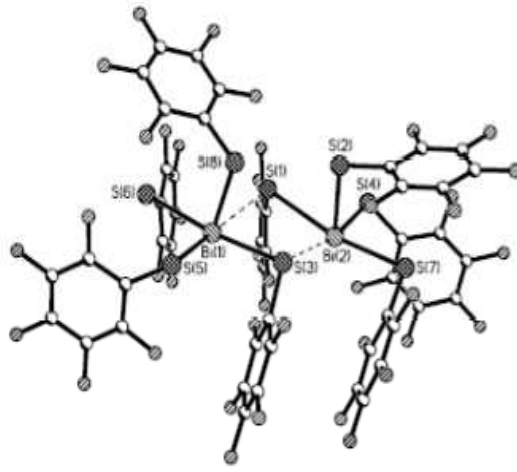
Şekil 3.7. [MeBiCl(S₂CNEt₂)] bileşiğinin molekül yapısı

[1-azepanil-4-(2-tiyenil)-2,3-diazapenta-1,3-diene-1-tiyolato-N³,S]-[1-azepanil-4-(2-tiyenil)-2,3-diazapent-3-ene-1-tiyolketo-S] diklorobizmut(III) bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.8’de gösterilmektedir. İki sülfür atomu (Bi(1)-S(1): 2,992(3), Bi(1)-S(3): 2,527(3) Å), bir azot atomu (Bi(1)-N(5): 2,518(8) Å) ve iki klor atomu (Bi(1)-Cl(1): 2,630(4), Bi(1)-Cl(2): 2,605(4) Å) bizmut merkezi etrafında kare piramit geometriyi oluşturmaktadır. İki klor, bir sülfür ve bir azot atomu kare piramit geometrinin düzlemini oluştururken diğer sülfür atomu kare piramit geometrinin tepe noktasında yer almaktadır (Diemer ve ark 1995).



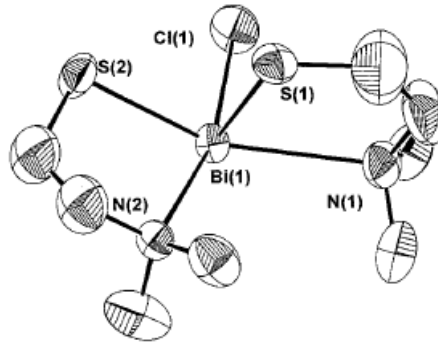
Şekil 3.8. [1-azepanil-4-(2-tiyenil)-2,3-diazapenta-1,3-diene-1-tiyolato-N³,S]-[1-azepanil-4-(2-tiyenil)-2,3-diazapent-3-ene-1-tiyolketo-S] diklorobizmut(III) bileşiğinin molekül yapısı

$[\text{Net}_4]_2[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2]$ bileşiğinin $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2]^{-2}$ anyonunun molekül yapısı Şekil 3.9’da gösterilmektedir. Bileşik $[\text{Net}_4]^{2+}$ kasyonu ve $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2]^{-2}$ anyonundan oluşmaktadır. Ligandtan gelen sülfür atomları (Bi(1)-S(1): 3,154, Bi(1)-S(3): 2,901(3), Bi(1)-S(5): 2,626(3), Bi(1)-S(6): 2,701(3), Bi(1)-S(8): 2,566(3); Bi(2)-S(1): 2,961(3), Bi(2)-S(2): 2,583, Bi(2)-S(3): 3,160, Bi(2)-S(4): 2,627(3), Bi(2)-S(7): 2,678(3) Å) bizmut merkezi etrafında kare piramit geometriyi oluşturmaktadır. Ligandtan gelen S1, S3, S5 ve S6 atomları düzlemde yer alırken S8 atomu kare piramit geometrinin tepe noktasında yer almaktadır. İki bileşik molekülü bir ligand molekülü ile bağlanarak dinükleer yapı oluşturmaktadır (Charmant ve ark. 2005).



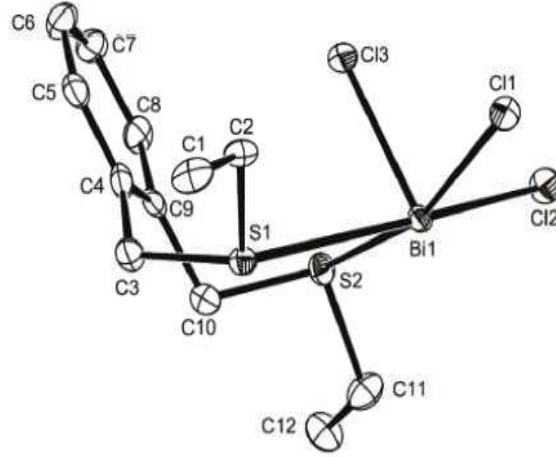
Şekil 3.9. $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2]^{-2}$ anyonunun molekül yapısı

$\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{Cl}$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.10’da verilmiştir. Bizmut iyonu çevresinde bir klor atomu (Bi(1)-Cl(1): 2,618(9) Å) ile ligandtan gelen iki azot (Bi(1)-N(1): 2,84(2), Bi(1)-N(2): 2,67(3) Å) ve iki sülfür atomu (Bi(1)-S(1): 2538(,9), Bi(1)-S(2): 2,572(9) Å) kare piramit geometriyi oluşturmaktadır. Azot ve sülfür atomları kare düzlemin köşelerinde yer alırken klor atomu kare piramit geometrinin tepe noktasında yer almaktadır (Briand ve ark 1998).



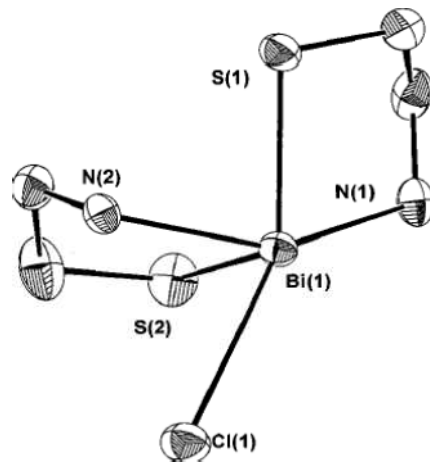
Şekil 3.10. $\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{Cl}$ bileşiğinin molekül yapısı

[BiCl₃{o-C₆H₄(CH₂SEt)₂}] bileşiği Şekil 3.11’de gösterilmektedir. Ligandtan gelen iki kükürt atomu (Bi1-S2: 2,9323 Å, Bi1-S1: 3,3159 Å) ile üç klor atomu (Bi1-Cl1: 2,6422 Å, Bi1-Cl2: 2,5508 Å Bi1-Cl1: 3,2875 Å) bizmut metaline bağlanarak kare piramit geometriyi oluşturmaktadır. İki kükürt atomu (S1, S2) ile iki klor atomu (Cl1, Cl2) kare piramit yapının düzleminde yer almaktadır. Bir diğer klor atomu (Cl3) ise kare piramit geometrinin tepe noktasında yer almaktadır (Levason ve ark 2010).



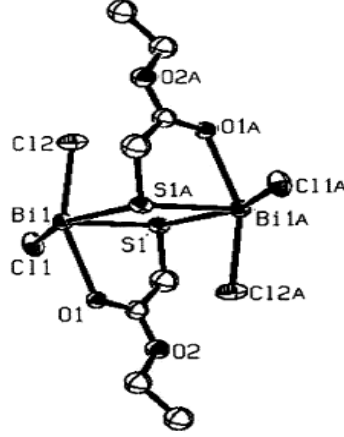
Şekil 3.11. [BiCl₃{o-C₆H₄(CH₂SEt)₂}] bileşiğinin molekül yapısı

Bi(SCH₂CH₂NH₂)₂Cl bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.11’de verilmektedir. Ligandlardan gelen iki sülfür (Bi(1)-S(1): 2,608(3), Bi(1)-S(2): 2,569(3) Å) ve iki azot atomu (Bi(1)-N(1): 2,528(9), Bi(1)-N(2): 2,398(8) Å) ile birlikte klor atomu (Bi(1)-Cl(1): 3,121(3) Å) bizmut merkezi etrafında kare piramit geometriyi oluşturmaktadır. Azot ve sülfür atomları kare düzlemin köşelerinde yer alırken klor atomu ise kare piramit geometrinin tepe noktasında yer almaktadır (Briand ve ark 1998).



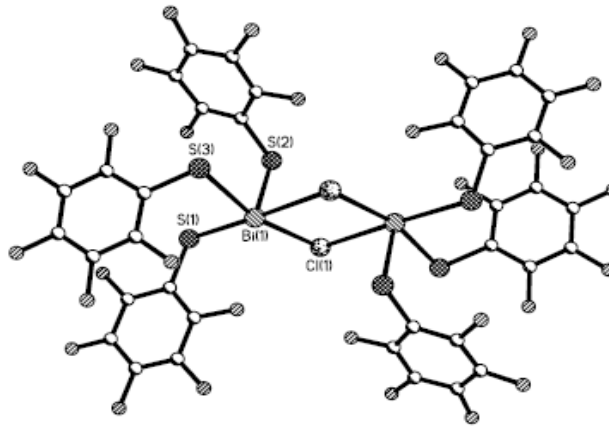
Şekil 3.12. Bi(SCH₂CH₂NH₂)₂Cl bileşiğinin molekül yapısı

$\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{-CH}_3)\text{Cl}_2$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.13’de gösterilmektedir. Klor atomları (Bi-Cl(1): 2,593(2), Bi-Cl(2): 2,552(2), Bi-Cl(1A): 3,371(3), Bi-Cl(2A): 3,565(A) Å) ile tiyolat ligandından gelen sülfür atomu (Bi-S(1): 3,021(2), Bi-S(1A): 3,250(2) Å) ve oksijen atomu (Bi-O1: 2,562(6) Å) bizmut merkezi etrafında bozulmuş kare piramit yapıyı oluşturmaktadır (Briand ve ark 2003).

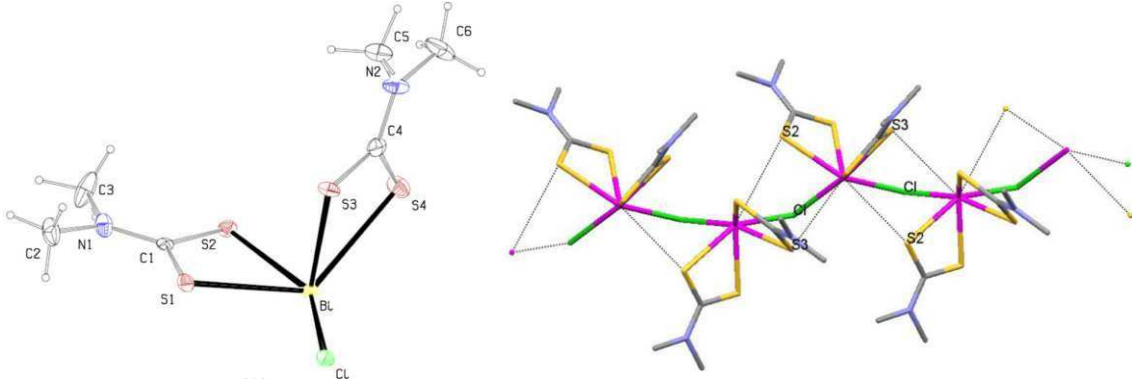


Şekil 3.13. $\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{-CH}_3)\text{Cl}_2$ bileşiğinin molekül yapısı

$[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-Cl})_2]^{2-}$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.14’de gösterilmektedir. Bu bileşiğin her bir simetrik biriminin merkezinde bizmut atomu yer almaktadır. Dimerik yapı, anyonik ve simetrik bir bileşiktir. Bu iki birim iki Cl atomuyla (Bi(1)–Cl(1): 2,9190 Å, Bi(1)–Cl(1a): 2,9229 Å) birbirine bağlanmaktadır. Bu iki klor atomları ile her bir birimde iki kükürt atomu (Bi(1)–S(1): 2,6708 Å ve Bi(1)–S(3): 2,6800 Å) kare piramit geometrinin düzleminde yer almaktadır. Her iki birimde de kare piramit yapının tepe noktasında birer kükürt atomu (Bi(1)–S(2): 2,567 Å) bulunmaktadır (Jonathan ve ark. 2005).

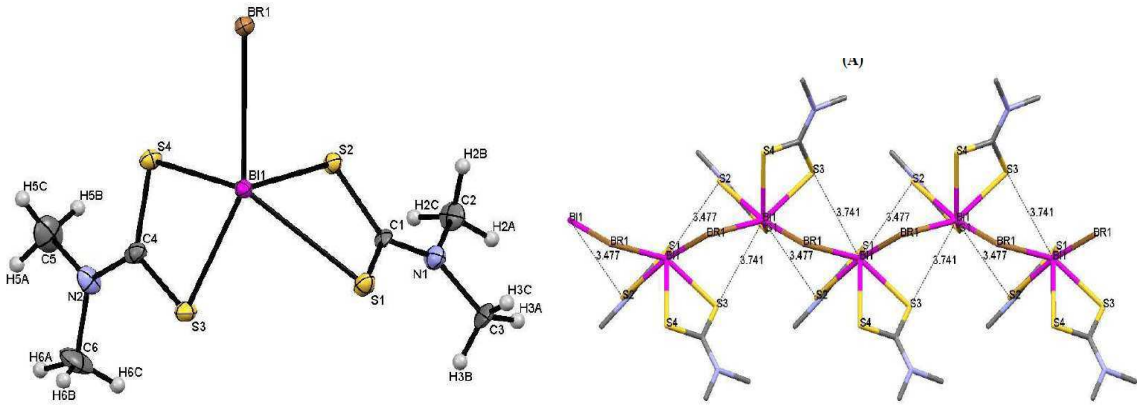


Şekil 3.14. $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-Cl})_2]^{2-}$ bileşiğinin molekül yapısı



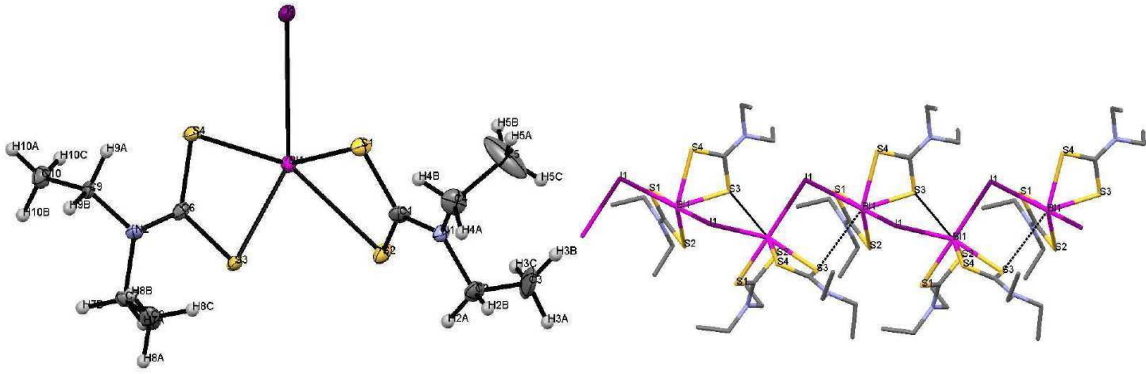
Şekil 3.15. $[\text{BiCl}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n$ bileşiğinin molekül ve polimerik yapısı

Kare piramit geometriye sahip $[\text{BiCl}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.15’de gösterilmektedir. Bileşiğin merkezindeki bizmut atomu etrafında iki dimetilditiyokarbomat (Me_2DTC) ligandlarından gelen dört kükürt atomu (Bi-S1: 2,6834 Å, Bi-S2: 2,7014 Å, Bi-S3: 2,6481 Å, Bi-S4: 2,937 Å) ve bir klor (Bi-Cl: 2,8159 Å) atomu kare piramit geometriyi meydana getirmektedir. Kükürt atomları (S1, S2 ve S4) ve klor atomları kare piramit geometrinin ekvatoryal düzleminde yer alırken S3 atomu aksiyel pozisyonda yer almaktadır. Ayrıca, bizmut ve kükürt atomları arasındaki iki molekül içi etkileşim ($\text{Bi}^{\cdots}\text{S}$) ve bizmut ve klor atomları arasındaki bir ($\text{Bi}^{\cdots}\text{Cl}$) molekül içi etkileşim ile bu monomerik yapılar bir arada tutularak bileşiğin polimerik yapısı oluşmaktadır.(Ozturk ve ark. 2014).



Şekil 3.16. $[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n$ bileşiğinin molekül ve polimerik yapısı

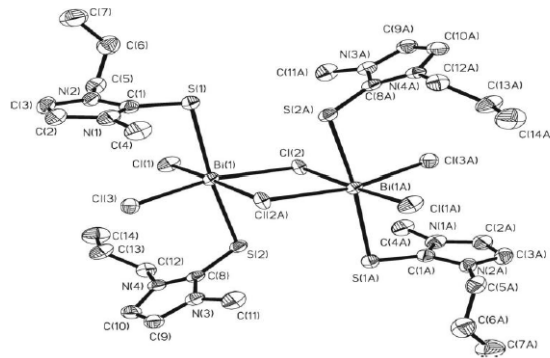
$\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.16'da gösterilmektedir. Molekül kare piramit geometriye sahiptir. Bileşiğin merkezindeki bizmut atomu etrafında iki dimetilditiyokarbomat (Me_2DTC) ligandlarından gelen dört kükürt atomu (Bi-S1: 2,923 Å, Bi-S2: 2,654 Å, Bi-S3: 2,701 Å, Bi-S4: 2,684 Å) ve bir brom (Bi-Br: 2,949 Å) atomu kare piramit geometriyi meydana getirmektedir. Kükürt atomları (S1, S3 ve S4) ve bir brom atomu kare piramit geometrinin ekvatoryal düzleminde yer alırken S2 atomu tepe noktasında yer almaktadır. Ayrıca, bileşik $\text{Bi}\cdots\text{S}$ ve $\text{Bi}\cdots\text{Br}$ molekül içi etkileşimleri ile polimerik yapı oluşmaktadır (Arda ve ark. 2016).



Şekil 3.17. $[\text{BiI}(\text{Et}_2\text{DTC})_2]_n$ bileşiğinin molekül ve polimerik yapısı

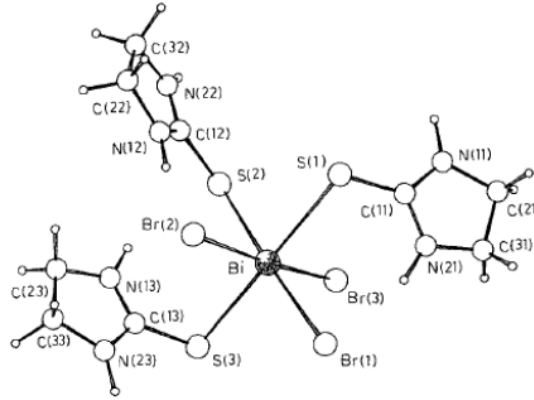
$[\text{BiI}(\text{Et}_2\text{DTC})_2]_n$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.17'de verilmektedir. Ligandlardan gelen dört kükürt (Bi-S1: 2,650, Bi-S2: 2,865, Bi-S3: 2,700 ve Bi-S4: 2,694 Å) ile birlikte iyot atomu (Bi-I1: 3,250) bizmut merkezi etrafında kare piramit geometriyi oluşturmaktadır. Kükürt atomları (S2, S3 ve S4) ve bir iyot atomu kare piramit geometrinin ekvatoryal düzleminde yer alırken S1 atomu aksiyel pozisyonda yer almaktadır. Ayrıca, bileşikteki molekül içi $\text{Bi}\cdots\text{S}$ ve $\text{Bi}\cdots\text{I}$ etkileşimleri ile polimerik yapı oluşmaktadır (Arda ve ark. 2016).

3.4. Oktahedral Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri



Şekil 3.18. $\text{BiCl}_3(\text{mnpit})_2$ bileşiğinin molekül yapısı

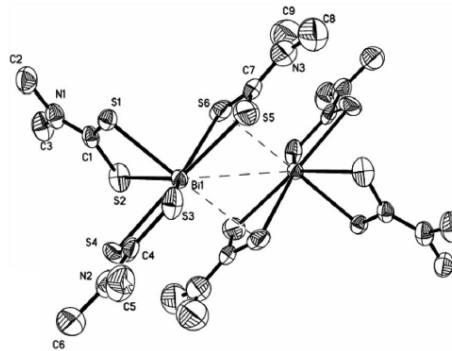
$\text{BiCl}_3(\text{mnpit})_2$ ($\text{Mnpit}=1\text{-metil-3-(1-propil)-2(3H)-imidazoltiyon}$) bileşiği Şekil 3.18’de verilmiştir. Bizmut atomu çevresinde ki dört klor atomu (Bi1-Cl1:2.584(2) , Bi1-Cl2:2.875(1) , Bi1-Cl2A:2.997(2) ve $\text{Bi1-Cl3:2.590(2)} \text{ \AA}$) ve ligandtan gelen iki sülfür atomu (Bi1-S1:2.933(2) , $\text{Bi1-S2:2.750(2)} \text{ \AA}$) oktahedral geometriyi oluşturmaktadır. Oktahedral geometriye sahip molekülde ki sülfür atomları trans konumda bulunmaktadır. İki monomerik yapı klor köprüleri ile birbirine bağlayarak dimerik yapıyı meydana getirmektedir (Williams ve ark 2007).



Şekil 3.19. $\text{BiBr}_3.3\text{etu}$ bileşiğinin molekül yapısı

Şekil 3.19’da $\text{BiBr}_3.3\text{etu}$ bileşiğinin molekül yapısı şekil gösterilmektedir. Bileşiğin molekül yapısında bizmut atomuna üç brom atomu ($\text{Bi-Br(1): 2.836(2)}$, $\text{Bi-Br(2): 2.881 (2)}$ ve $\text{Bi-Br(3): 2.770(2)} \text{ \AA}$) ve ligandtan gelen üç sülfür donör atomu (Bi-S(1): 2.865(5) , Bi-S(2): 2.869(5) ve $\text{Bi-S(3): 2.812(5)} \text{ \AA}$) bağlanarak oktahedral geometriyi oluşturduğu görülmektedir. Oktahedral geometriye sahip olan bileşikte brom atomları ve sülfür donör atomlarının yönlenmeleri ile oktahedral geometrinin meridyonel izomeri oluşmaktadır (Battaglia ve ark 1992).

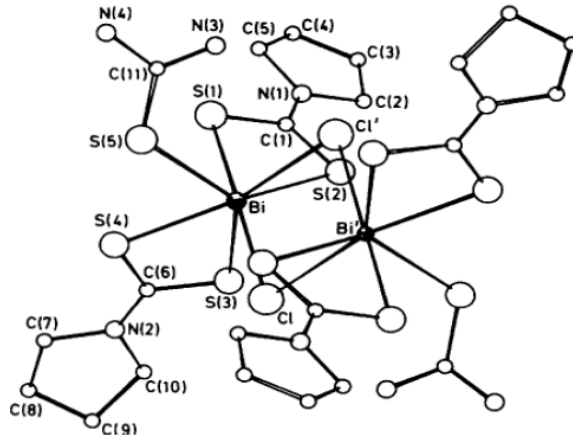
3.5. Pentagonal Piramidal Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri



Şekil 3.20. $\{(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_3\text{Bi}\}_2$ bileşiğinin molekül yapısı

$\{(Me_2NCS_2)_3Bi\}_2$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.20’de verilmiştir. Bizmut atomu N,N-dimetilditiyokarbamat ligandından gelen altı sülfür donör atomu ile (Bi(1)–S(1): 2.611(2), Bi(1)–S(2): 2.838(3), Bi(1)–S(3): 2.807(3), Bi(1)–S(4): 2.803(3), Bi(1)–S(5): 2.829(3) ve Bi(1)–S(6): 2.927(3) Å) pentagonal piramidal geometriyi oluşturmaktadır. Bizmut atomuna S(2), S(3), S(4), S(5), S(6) atomları bağlanarak pentagonal piramidal geometrinin düzlemini oluştururken, S(1) atomu pentagonal piramidal geometrinin tepe noktasında yer almaktadır. Moleküller arası Bi···S etkileşimleri ile dimerik yapı meydana gelmektedir (Yin ve ark 2007).

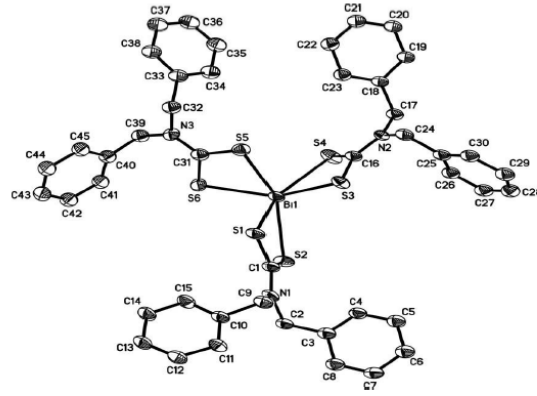
3.6. Pentagonal Bipiramidal Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri



Şekil 3.21. $[\{Bi(tu)(pcdt)_2Cl\}_2]$ bileşiğinin molekül yapısı

$[\{Bi(tu)(pcdt)_2Cl\}_2]$ (pcdt=1-pirolidinkarboditiyoat, tu= tiyoüre) bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.21’de gösterilmiştir. Pirolidinkarboditiyoat ligandlarından gelen dört sülfür donör atomu (Bi-S(1): 2.624 (4), Bi-S(2): 2.803 (3), Bi-S(3): 2.649 (3) ve Bi-S(4): 2.735 (3) Å) ve bir klor atomunun bağlanması ile (Bi-Cl: 2.911 Å) pentagonal bipiramidal geometrinin düzlemini oluştururken tiyoüre ligandından gelen sülfür donör atomu (Bi-S(5): 3.017 (4) Å) ve bir klor atomu (Bi-Cl’: 3.187 Å) pentagonal bipiramidal geometrinin tepe noktalarında yer alır. Klor köprüleri ile iki monomerik yapı birbirine bağlanarak dimerik yapı meydana gelmiştir (Battaglia ve ark 1986).

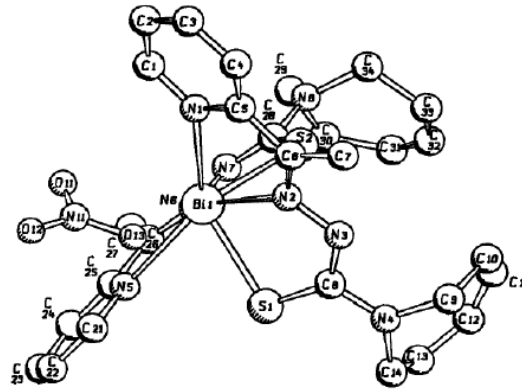
3.7. Trigonal Antiprizmatik Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri



Şekil 3.22. $[Bi\{S_2CN(C_7H_7)_2\}_3]$ bileşiğinin molekül yapısı

$[Bi\{S_2CN(C_7H_7)_2\}_3]$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.22’de gösterilmekte olup, üç N,N-dibenzilkarbamato- κ^2S,S' ligandından gelen sülfür atomları bizmut atomu çevresinde trigonal antiprizmatik yapıyı oluşturmuştur. S2, S4, S6 atomları (Bi1-S2: 2.931(4), Bi1-S4: 2.965(5) ve Bi1-S6: 2.904(5) Å) trigonal antiprizmatik yapının bir yüzünü meydana getiren üçgen düzlemi oluştururken; S1, S3, S5 atomları (Bi1-S1: 2.664(4), Bi1-S3: 2.731(4), Bi1-S5: 2.682(4) Å) prizmanın diğer yüzünü oluşturmaktadır (Li ve ark 2006).

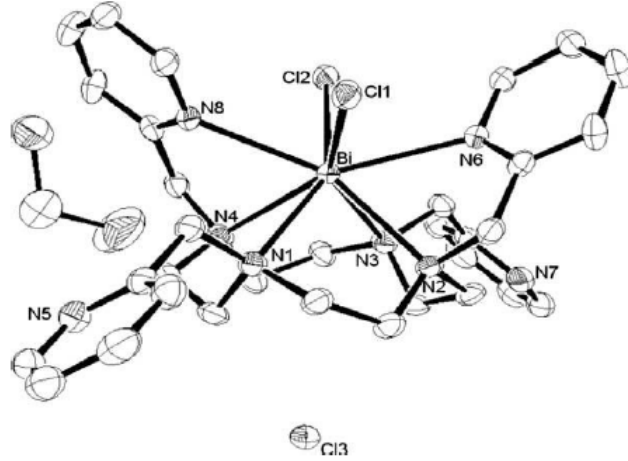
3.8. Trigonal Dodekahedral Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri



Şekil 3.23. $[Bi(NO_3)_3(C_{28}H_{38}S_2)]$ bileşiğinin molekül yapısı

Şekil 3.23’de $[Bi(NO_3)_3(C_{28}H_{38}S_2)]$ (Bis[1-azepanil-4-(2-piridil)-2,3-diazapenta-1,3-diene-1- tiyolato-N',N3,S] bizmut(III) nitrat) bileşiğinin molekül yapısı görülmektedir. Bizmut atomuna ligandtan iki sülfür donör atomu (Bi(1)-S(1): 2.584(4) ve Bi(1)-S(2): 2.654(4) Å), dört azot atomu (Bi(1)-N(1): 2.711(10), Bi(1)-N(2): 2.471(8), Bi(1)-N(5): 2.649(9) ve Bi(1)-N(6): 2.581(8) Å) ve bir oksijen atomu (Bi(1)-O(13): 2.731(11) Å) bağlanarak trigonal dodekahedral geometriyi oluşturmaktadır (Diemer ve ark 1995).

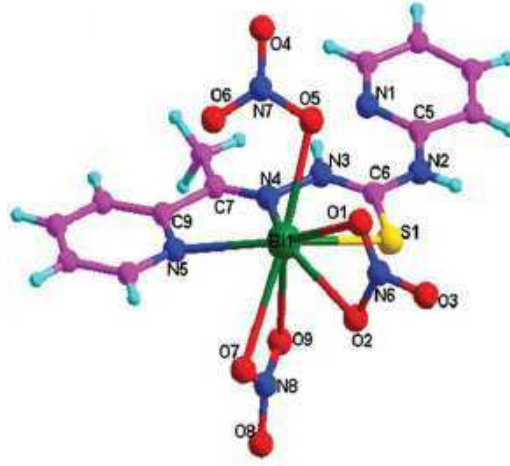
3.9. İki Başlıklı Trigonal Prizmatik Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri



Şekil 3.24. [BiTPCCl₂]Cl, 2CH₂Cl₂ bileşiğinin molekül yapısı

[BiTPCCl₂]Cl, 2CH₂Cl₂ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.24'de yer almaktadır. Bizmut atomunun çevresinde ligandan gelen altı azot atomu (Bi–N₈,N₆: 2.62(5), Bi–N₄,N₃: 2.61(2) ve Bi–N₁,N₂: 2.67(7) Å) ve iki klor atomu (Bi–Cl: 2.74(6) Å) yer alarak iki başlıklı trigonal prizmatik geometriyi oluşturmaktadır (Morfin ve ark 2009).

3.10. Dodekahedral Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri



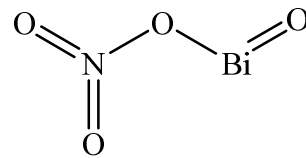
Şekil 3.25. [Bi(HL)(NO₃)₃] bileşiğinin molekül yapısı

[Bi(HL)(NO₃)₃] (HL = 2-asetilpiridin N(4)-piridiltiyosemikarbazon bileşiğinin yapısı Şekil 3.25'de gösterilmekte olup, bizmut atomu çevresinde ligandan gelen iki azot atomu (Bi(1)–N(4): 2.435(9) ve Bi(1)–N(5): 2.610(9) Å) ve bir sülfür atomu (Bi(1)–S(1): 2.632(3) Å) ile, nitrattan gelen oksijen atomları (Bi(1)–O(1): 2.744(9), Bi(1)–O(2): 2.566(9), Bi(1)–O(5): 2.508(6), Bi(1)–O(7): 2.746(7) ve Bi(1)–O(9): 2.671(8) Å) ile dodekahedral geometriyi meydana getirmektedir (Li ve ark 2012).

4. BİZMUT BİLEŞİKLERİNİN TIPTA KULLANIM ALANLARI

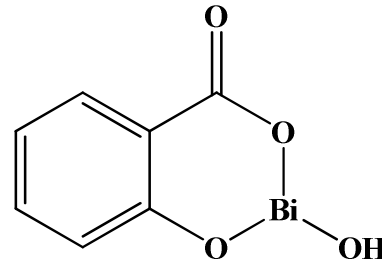
Metal iyonlarının bazıları biyolojik sistemde yer aldığında bu sistem için olumlu ya da bu sisteme karşı toksik etkilere sahiptirler (Thompson 2003). Buna karşın oldukça ağır ve kararlı bir element olan bizmut diğer metaller kadar toksik değildir. Bizmutun sahip olduğu düşük toksisite değeri onu tıbbi uygulamalarda en çok kullanılan metal durumuna getirmiştir. Bazı bizmut bileşikleri düşük konsantrasyonlarda anti-mikrobiyal aktivite, elementel hücre zehirlenmelerinde terapötik ajan olarak kullanılır (Sadler ve ark 1995).

Bizmutun bir bileşiği olan bizmut subnitratı (Şekil 4.1) ilk defa 17. yüzyılda frengi ve bazı bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde kullanılmıştır (Lazarini 1979).

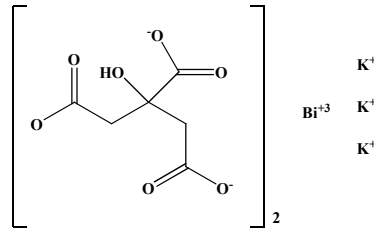


Şekil 4.1. Bizmut subnitrat molekülünün yapısı

19. yüzyılda bizmut bileşikleri sindirim hastalıklarının tedavisinde kullanılmaya başlanmıştır. Pepto-Bismol (bizmut subsalisilat, BSS) (Şekil 4.2) ve Koloidal Bizmut Substrat Tablet (koloidal bizmut subsitrat, CBS) (Şekil 4.3) ülserik olmayan hazımsızlık tedavisinde kullanılmaktadır.

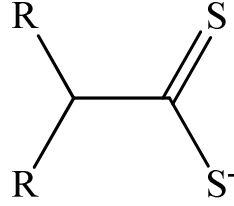


Şekil 4.2. Bizmut subsalisilat içeren ilaç Pepto-Bismol ve bizmut subsalisilat



Şekil 4.3. Koloidal bizmut subsitrat tablet ve koloidal bizmut subsitrat

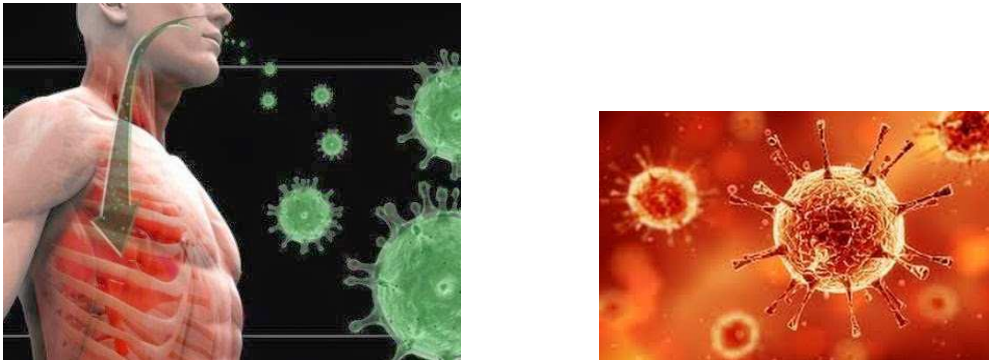
Ayrıca bizmut formülasyonlu bu ilaçlar mide ve duodenum ülseri tedavisinin yanı sıra *Helicobacter pylori* (ülserle sebep olan patojen bakteri) enfeksiyonlarının tedavisinde de kullanılmaktadır (Marshall 1991). Yapılan anti-Hp klinik deneylerinde CBS (kolloidal bizmut subsitrat) veya BSS (bizmut subsalisilat) ile bir antibiyotik ve bir antiasit birlikte kullanılmıştır. ‘Üçlü terapi’ adı verilen bu tedavi yöntemi %95 başarı oranı göstermiştir. Bu terapi mide epitel hücrelerine *Helicobacter pylori* bakterilerin yapışmasını engelleyerek etki göstermektedir (Lee 1991).



Şekil 4.4. Tiyol grubu içeren ditiyokarbamat

$[Bi(S_2CNR_2)_3]$ genel formülüne sahip dimetil veya dietil gibi grupların da yer alabildiği ditiyokarbamat bizmut bileşikleri in-vitro koşullarda toksisiteye dirençli olan, böbrek kanseri, meme kanseri, küçük hücreli olmayan akciğer kanseri, ovaryum kanseri, cilt kanseri ve kolon kanseri hücreleri gibi çeşitli insan kanser hücreleri üzerinde uygulanmış ve olumlu sonuçlar verdiği yapılan testler belirlenmiştir (Tiekink, 2011).

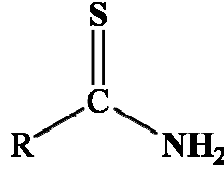
Bizmut kompleks bileşiklerinin, 2003 yılında binlerce insanın ölümüne yol açan ‘şiddetli akut solunum yetmezliği’ (SARS) üzerinde de etkili olduğu gözlenmiştir. Yapılan araştırmaların sonucunda bu hastalığın tedavisi için, SARS’a sebep olan SARS-Coronavirüs’ün (Şekil 4.5) bloke edilecek hedef olduğu belirlenmiş olup bileşiklerin bu virüs üzerinde olumlu sonuçları alınmıştır (Tiekink, 2011).



Şekil 4.5. SARS’ a sebep olan SARS-Coronavirüs

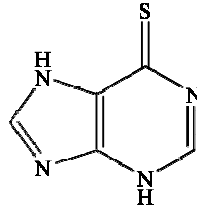
5. TİYOAMİD TÜREVİ LİGANDLAR

Tiyoamidler $RCS-NR$, R' , R'' kapalı formülüne sahip fonksiyonel gruplar olarak bilinmektedirler. (Kenneth ve ark. 1995).



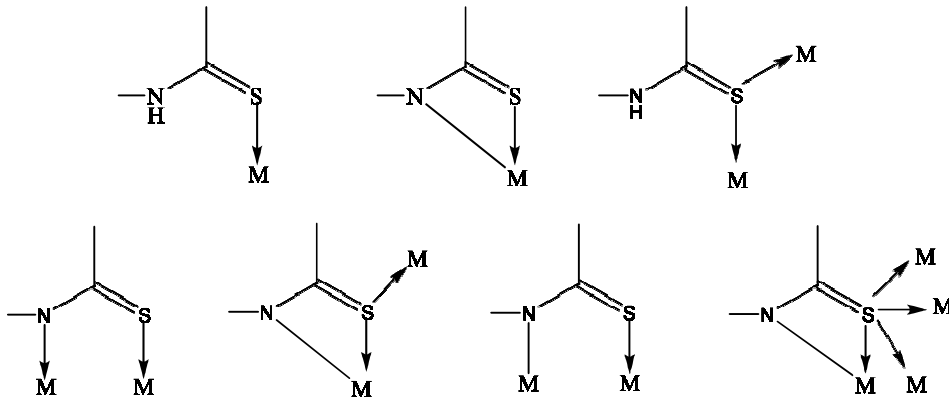
Şekil 5.1. Tiyoamidlerin genel yapısı

Tiyoamid grubu içeren bileşikler tek başlarına bile biyolojik açıdan oldukça aktif bileşiklerdir. Bunlardan Şekil 5.2’de gösterilen 6-merkaptopürin bileşiğinin yapılan çalışmalar ile tek başına güçlü bir anti-tümör özellik gösterdiği saptanmıştır (Hadjikakou ve ark. 2008). Tiyoamid türevi ligandların tek başlarına gösterdikleri anti-tümör aktivitelerinin dışında bazı metallerle oluşturdukları bileşiklerinin de rahim kanseri (HeLa) gibi bazı kanser hücrelerinde oldukça etkin özelliğe sahip olduğu yapılan çalışmalar ile belirlenmiştir (Ozturk ve ark. 2007). Ayrıca altının tiyon bileşiği olan auranofinin ise eklem tedavilerinde kullanıldığı bilinmektedir (Hadjikakou ve ark. 2008).



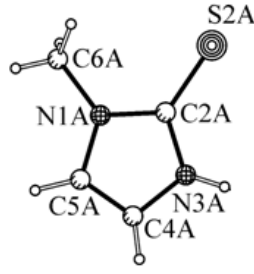
Şekil 5.2. 6-merkaptopürin bileşiğinin yapısı

Tiyoamid grubu içeren ligandlar metal iyonlarına farklı koordinasyon şekillerinde bağlanarak yeni bileşikler oluşturmaktadır. Tiyoamid grubu içeren ligandların metal iyonlarına bağlanma şekilleri Şekil 5.3’te görülmektedir (Hadjikakou ve ark. 2008).



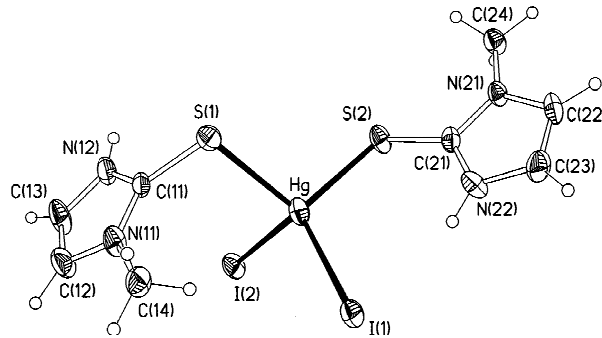
Şekil 5.3. Tiyoamid grubu ligandların metallere bağlanma şekilleri

5.1. 2-Merkapto-1-metilimidazol Ligandı (MMI)



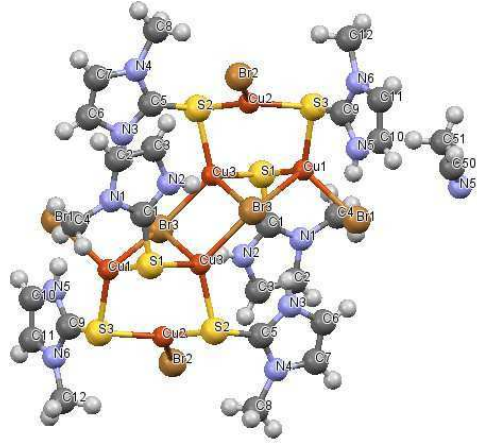
Şekil 5.4. 2-merkapto-1-metilimidazol ligandının molekül yapısı

2-Merkapto-1-metilimidazol ligandı bej renkli kristal formdadır ve erime noktası 144-147°C aralığındadır. Ligand 114,17 g/mol molekül ağırlığına ve $C_4H_6N_2S$ kapalı formülüne sahiptir (Sigma Aldrich Safety Data Sheets). 2-merkapto-1-metilimidazol ligandının molekül yapısı Şekil 5.4’de gösterildiği gibidir. Düzlemsel konumdaki S(1A), C(2A), N(1A) ve N(3A) atomları arasındaki bağ uzunlukları ise; S(1A)-C(2A): 1,681 Å, C(2A)-N(1A): 1,354 Å ve C(2A)-N(3A): 1,341 Å dur (Lodochnikova ve ark. 2013).



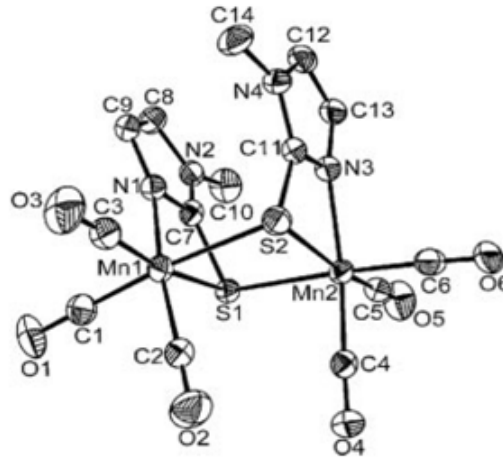
Şekil 5.5. $[HgI_2(MMI)_2]$ bileşiğinin molekül yapısı

$[HgI_2(MMI)_2]$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 5.5’de gösterilmektedir. Monomerik yapıdaki $[HgI_2(MMI)_2]$ bileşiğinin merkezinde bulunan civa atomuna 2-merkapto-1-metilimidazol ligandından gelen kükürt donör atomlarının tek dişli olarak ve iki iyot atomunun bağlanmasıyla düzgün dörtyüzlü geometri oluşmaktadır. Bileşiğin yapısındaki C-S bağ uzunluğu C(11)-S(1): 1,770 ve C(21)-S(2): 1,723 Å olarak belirlenmiş olup serbest ligandın C-S bağ uzunluğu 1,681 Å’dur. Serbest ligandın C-N bağ uzunlukları 1,354 Å ve 1,341 Å iken, bileşikte ki C-N bağ uzunlukları; C(11)-N(12):1,345, C(11)-N(11):1,334, C(21)-N(21):1,348 ve C(21)-N(22):1,316 Å’dur (Bell ve ark. 2000).



Şekil 5.6. $\{Cu_3(\mu-SC_4H_6N_2)_3(\eta^1-Br)_3\}.CH_3CN$ bileşiğinin molekül yapısı

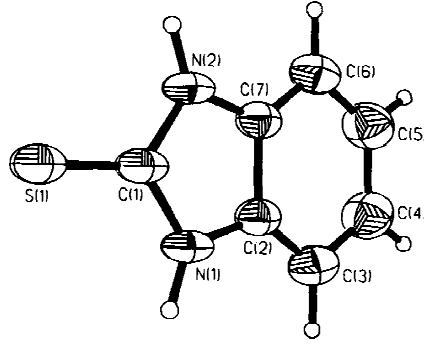
Düzgün dörtyüzlü geometriye sahip $\{Cu_3(\mu-SC_4H_6N_2)_3(\eta^1-Br)_3\}.CH_3CN$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 5.6'da gösterilmektedir. Bileşiğin yapısı bakır atomuna 2-merkpto-1-metilimidazol ligandından gelen kükürt donör atomlarının (Cu(1)-S(1): 2,253 Å, Cu(1)-S(3): 2,245 Å) köprü şeklinde bağlanması ve iki brom atomunun (Cu(1)-Br(1):2,377 Å, Cu(1)-Br(3): 3,025Å) bağlanmasıyla oluşmaktadır. Bileşikteki ligandın sahip olduğu C-S bağ uzunlukları C(1)-S(1): 1,740 Å, C(9)-S(3): 1,720 Å olarak ölçülmüştür (Lobana ve ark.2009).



Şekil 5.7. $[Mn_2(CO)_6(\mu-SN_2C_4H_5)_2]$ bileşiğinin molekül yapısı

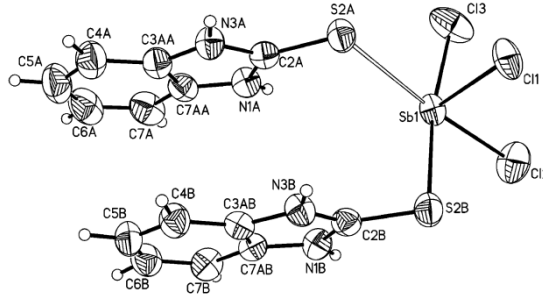
$[Mn_2(CO)_6(\mu-SN_2C_4H_5)_2]$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 5.7'de gösterilmektedir. Anyonik yapıdaki 2-merkpto-1-metilimidazol ($SN_2C_4H_5$) ligandları bir kükürt atomundan iki mangan atomuna (Mn(1)-S(1): 2,331 Å) ve bir azot atomundan tek mangan atomuna (Mn(1)-N(2): 2,056 Å) köprü şeklinde bağlanarak oktahedral geometriyi oluşturmaktadır. Bileşikteki 2-merkpto-1-metilimidazol ligandlarına ait C-S bağ uzunlukları; S(1)-C(7): 1,74 Å ve S(2)-C(11): 1,75 Å olarak belirlenmiş olup, serbest ligandın C-S bağ uzunluğu 1,681 Å'dur (Ghosh ve ark. 2009).

5.2. 2-Merkaptobenzimidazol Ligandı (MBZIM)



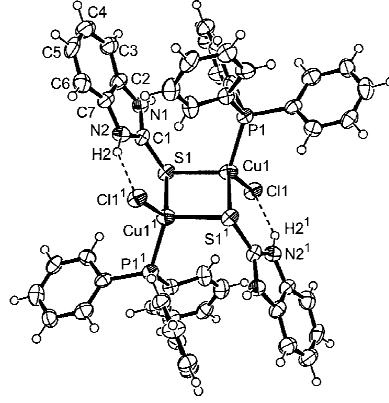
Şekil 5.8. 2-merkaptobenzimidazol ligandının molekül yapısı

Kapalı formülü $C_7H_6N_2S$ olan 2-merkaptobenzimidazol ligandının molekül yapısı Şekil 5.8'de gösterilmektedir. Bej renkte kristal formda bulunan 2-merkaptobenzimidazol ligandı 150,2 g/mol molekül ağırlığına sahiptir ve ligandın erime noktası 300-304°C'dir (Sigma Aldrich Safety Data). Eş düzlemde yer alan S(1), C(1), N(1) ve N(2) atomları arasındaki bağ uzunlukları ise; S(1)-C(1): 1,684 Å, C(1)-N(1): 1,365 Å ve C(1)-N(2): 1,389 Å'dur (Ravikumar ve ark. 1995).



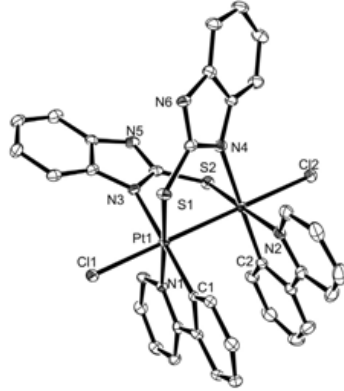
Şekil 5.9. $[SbCl_3(MBZIM)_2]$ bileşiğinin molekül yapısı

Kare piramit geometriye sahip monomerik yapıdaki $[SbCl_3(MBZIM)_2]$ bileşiğin molekül yapısı Şekil 5.9'da gösterilmektedir. Bu yapı antimon atomuna 2-merkaptobenzimidazol ligandından gelen iki kükürt atomunun (Sb(1)-S(2A):3,008 Å, Sb(1)-S(2B): 2,761 Å) tek dişli olarak ve üç klor atomunun bağlanmasıyla (Sb(1)-Cl(1):2,383 Å, Sb(1)-Cl(2):2,443 Å, Sb(1)-Cl(3):2,617 Å) oluşmaktadır. Kare piramit geometrinin tepe noktasında Cl(1) atomu yer alırken 2-merkaptobenzimidazol ligandından gelen kükürt atomları (S(2A) ve S(2B)) ve iki klor atomu (Cl(2) ve Cl(3)) geometrinin düzleminde yer almaktadır. Bileşikteki ligandın C-S bağ uzunlukları C(2A)-S(2A): 1,698 Å, C(2B)-S(2B): 1,710 Å olup, serbest ligandın C-S bağ uzunluğu 1,684 Å'dur. (Ozturk ve ark. 2007).



Şekil 5.10. $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{bzimth}_2)]_2$ bileşiğinin molekül yapısı

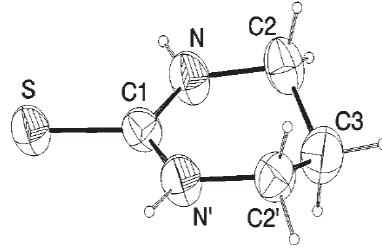
Şekil 5.10’da $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{bzimth}_2)]_2$ bileşiğinin molekül yapısı gösterilmektedir. Düzgün dörtyüzlü geometriye sahip monomerik yapıdaki $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{bzimth}_2)]_2$ merkezinde bulunan bakır atomuna 2-merkaptobenzimidazol ligandından gelen iki kükürt donör atomu (Cu(1)-S(1): 2,332 Å, Cu(1)-S(1¹): 2,555 Å) köprü konumunda, bir klor atomu (Cu(1)-Cl(1): 2,347 Å) ve trifenilfosfin ligandından gelen fosfor atomu (Cu(1)-P(1): 2,236 Å) bağlanmasıyla oluşmaktadır. Bileşikte ki 2-merkaptobenzimidazol ligandında bulunan kükürt atomları Cu(1) ve Cu(1¹) atomları arasında köprü konumundadır. Ligandta yer alan C-S bağları eş olup C(1)-S(1): 1,708 Å olarak ölçülmüştür (Aslanidis ark. 2002).



Şekil 5.11. $[\text{PtCl}(\mu_2\text{N,S-mbzim})(\text{N,C-2-PhPy})]_2$ bileşiğinin molekül yapısı

Oktahedral geometriye sahip dimerik yapıda bulunan $[\text{PtCl}(\mu_2\text{N,S-mbzim})(\text{N,C-2-PhPy})]_2$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 5.11’de gösterilmektedir. Platin merkezli monomerik yapıda 2-merkaptobenzimidazol ligandından gelen azot ve kükürt donör atomları (Pt(1)-S(1):2,314, Pt(1)-N(3):2,160, Pt(2)-S(2):2,301 ve Pt(2)-N(4):2,145 Å) platin atomuna çift dişli bağlanarak dimerik yapıyı oluşturmaktadır. Bileşikteki ligandın C-S bağ uzunlukları ise C(30)-S(1): 1,721 Å ve C(23)-S(2): 1,723 Å olarak belirlenmiştir (Rodriguez ve ark. 2014).

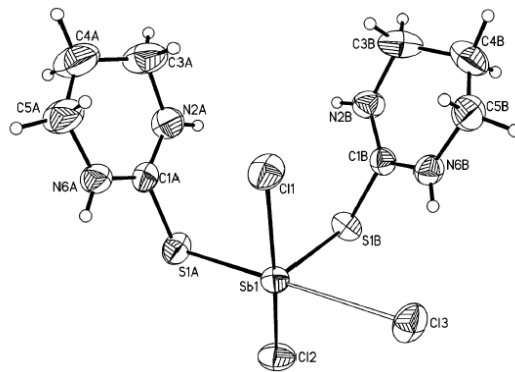
5.3. 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiyol Ligandı (tHPMT)



Şekil 5.12. 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiyol ligandının yapısı

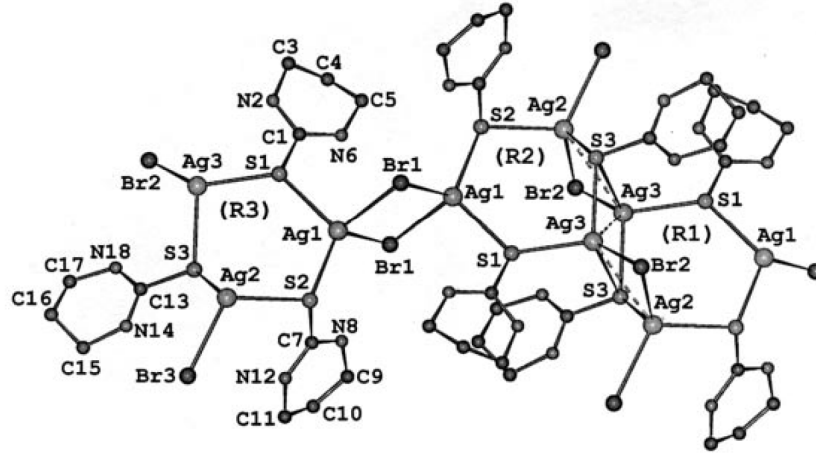
3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiyol ligandının yapısı Şekil 5.12’de gösterilmektedir. 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiyol ligandı beyaz katı formda bulunmaktadır ve erime noktası 210-212°C aralığındadır. Kapalı formülü $C_4H_8N_2S$ olan ligandın molekül ağırlığı 116,18 g/mol’dür (Sigma Aldrich MSDS). 3,4,5,6,-tetrahidro-2-pirimidintiyol ligandının tiyon grubu (S, C1, N ve N’) düzlemsel geometriye sahiptir. Tiyon grubunda yer alan atomlar arasındaki bağ uzunlukları ise; S-C1: 1,722 Å, C1-N: 1,334 Å ve C1-N’:1,334 Å’dur (Popovi ve ark. 2001).

Molekül yapısı Şekil 5.13’te gösterilen $[SbCl_3(tHPMT)_2]$ bileşiği kare piramit geometriye sahiptir (tHPMT=3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiyol). Bileşiğin düzleminde üç klor atomu (Cl1, Cl2 ve Cl3) ve ligandtan gelen bir sülfür donör atomu (S1A) bulunurken, tepe noktasında 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiyol ligandından gelen sülfür donör atomu (S1B) bulunmaktadır. Bileşiğin yapısındaki 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiyol ligandı tek dişli olarak bağlanmakta ve üzerindeki C-S bağları: S(1A)-C(1A): 1,754 Å ve S(1B)-C(1B): 1,755 Å olup, serbest ligandın C-S bağ uzunluğu 1,722 Å’dur. Serbest ligandın C-N bağ uzunluğu 1,334 Å 1,334 Å iken, bileşikteki ligandın C-N bağ uzunlukları, 1,307, 1,310 ve 1,311 Å olarak ölçülmüştür (Ozturk ve ark. 2007).

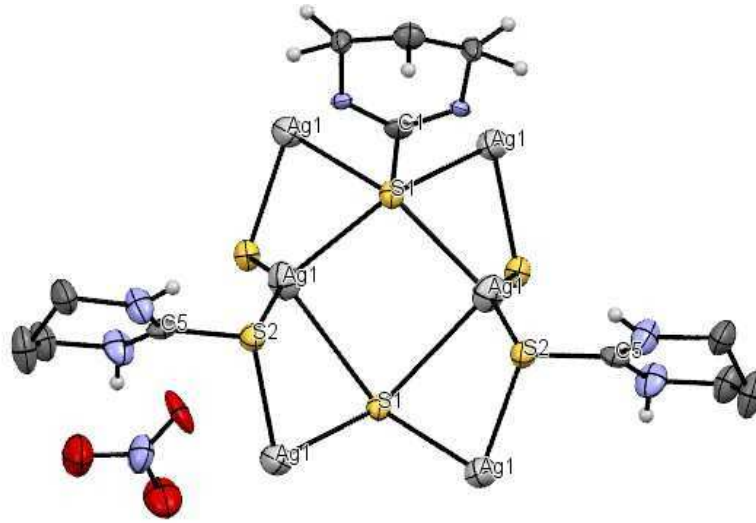


Şekil 5.13. $[SbCl_3(tHPMT)_2]$ bileşiğinin molekül yapısı

Düzgün dörtyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki $[Ag_6(\mu_2-Br)_6(\mu_2-StpmH_2)_4(\mu_3-StpmH_2)_2]_n$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 5.14’de gösterilmektedir. 3,4,5,6- tetrahidro-2-pirimidintiyol ligandları iki gümüş atomu arasında kükürt donör atomları ile köprü oluşturarak şekildeki gibi bağlanmıştır. Serbest ligandın C-S bağ uzunluğu 1,722 Å iken, bileşiğin yapısındaki ligandların C-S bağ uzunlukları: S(1)- C(1): 1,707 Å, S(2)-C(7): 1,732 Å, S(3)-C(13): 1,734 Å olarak ölçülmüştür (Zchariadis ve ark. 2004).



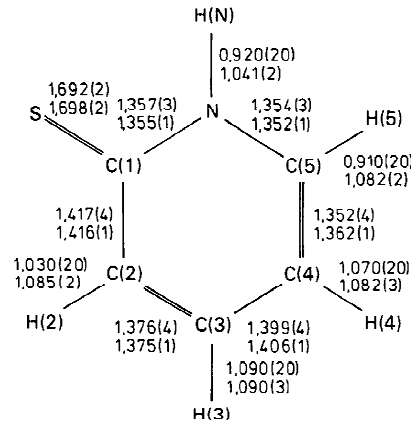
Şekil 5.14. $[Ag_6(\mu_2-Br)_6(\mu_2-StpmH_2)_4(\mu_3-StpmH_2)_2]_n$ bileşiğinin molekül yapısı



Şekil 5.15. $[{Ag_4(\mu_2-StpmH_2)_6}(NO_3)_4]_n$ bileşiğinin molekül yapısı

Şekil 5.15’de $[{Ag_4(\mu_2-StpmH_2)_6}(NO_3)_4]_n$ bileşiğinin molekül yapısı görülmektedir. 3,4,5,6- tetrahidro-2-pirimidintiyol ligandlarında bulunan kükürt donör atomları gümüş atomları arasında köprü oluşturarak şekildeki gibi bağlanmıştır. Bileşiğin yapısında ki 3,4,5,6- tetrahidro-2-pirimidintiyol ligandlarında bulunan C-S bağ uzunlukları: S(1)-C(1) : 1.760(2) Å ve S(2)-C(5): 1.769(14) Å olarak ölçülmüştür (Zchariadis ve ark. 2004).

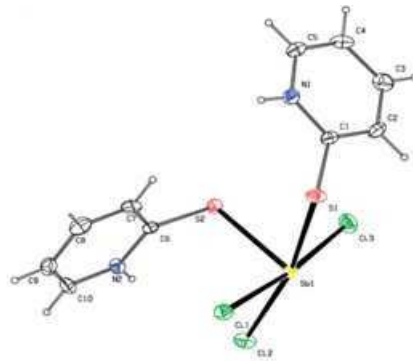
5.4. 2-Merkaptopiridin Ligandı (PYT)



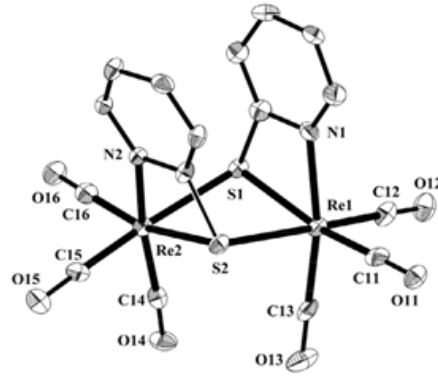
Şekil 5.16. 2-merkaptopiridin ligandının molekül yapısı

C₅H₅NS kapalı formülüne sahip olan 2-merkaptopiridin ligandı Şekil 5.16'da gösterildiği gibidir. Sarı renkli toz formda bulunan ligandın molekül ağırlığı 111,16 g/mol ve erime noktası 127-130°C'dir (Sigma Aldrich Safety Data Sheets). Yapıda S, C(1), C(2) ve N atomları birbirleriyle aynı düzlem üzerinde yer almaktadır ve bu atomlar arasındaki bağ uzunlukları C(1)-S:1,692 Å, C(1)-N: 1,357 Å, N-H(N): 0,920 Å (Ohms ve ark. 1981).

Kare piramit geometriye sahip [SbCl₃(μ₂-S)(PYT)₂] bileşiğinin molekül yapısı Şekil 5.17'de gösterilmiştir. 2-merkaptopiridin ligandları merkezde bulunan antimon atomuna kükürt atomlarından tek dişli olarak bağlanmaktadır. Bileşikteki 2-merkaptopiridin ligandından gelen kükürt donör atomu (S1) üç klor atomuyla birlikte kare piramit geometrinin düzleminde yer alırken, diğer 2-merkaptopiridin ligandından gelen kükürt donör atomu (S2) kare piramit geometrinin tepe noktasında yer almaktadır. Ligand bileşiğe kükürt donör atomu üzerinden tek dişli olarak bağlanmakta ve bileşikteki C-S bağ uzunluğu C6-N2: 1,352 Å ve C(1)-N1: 1,53 Å olarak ölçülmüştür. Serbest ligandın C-S bağ uzunluğu 1,692 Å'dur (Ozturk ve ark. 2011).

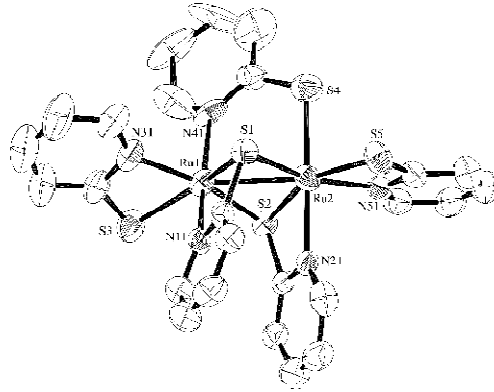


Şekil 5.17. [SbCl₃(μ₂-S)(PYT)₂] bileşiğinin molekül yapısı



Şekil 5.18. fac-[Re(CO)₃(PYT)]₂ bileşiğinin molekül yapısı

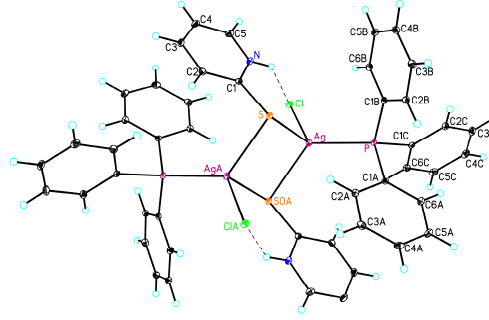
Düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki bileşiğinin molekül yapısı Şekil 5.18’de verilmiştir. Dimerik yapıyı oluşturan monomerlerin merkezinde bulunan renyum atomuna üç tane CO ligandtan gelen hidrojeni koparılmış iyonik yapıdaki azot atomu ve kükürt atomları üzerinden bağlanmıştır. Serbest ligandın C-S bağ uzunluğu 1,692 Å olup bileşikteki ligandın C-S bağ uzunluğu ise; C10-S2: 1,783 Å ve C5-S1: 1,770 Å olarak ölçülmüştür (Vasilliadis ve ark. 2014).



Şekil 5.19. [Ru₂(μ-PYT)₃(PYT)₂](CF₃SO₃) bileşiğinin molekül yapısı

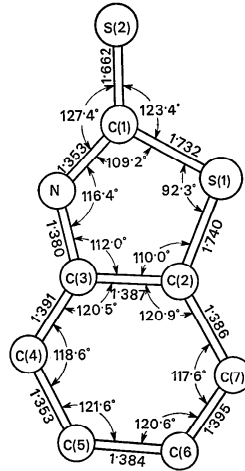
Beşgen çiftpiramit geometriye sahip dimerik yapıdaki [Ru₂(μ-PYT)₃(PYT)₂](CF₃SO₃) bileşiğinin molekül yapısı Şekil 5.19’da gösterilmektedir. 2-merkaptopiridin ligandları merkez atoma sahip oldukları kükürt (S3) ve azot (N31) atomları üzerinden şelat olarak bağlanmaktadır. Ru(1) metaline üç azot atomu ve üç kükürt atomu, Ru(2) atomuna ise iki azot atomu ve dört kükürt atomu bağlanmıştır. Serbest ligandın C-S bağ uzunluğu 1,692 Å olup bileşikteki ligandın C-S bağ uzunluğu ise; C52-S5: 1,745, C32-S3: 1,728, C12-S1: 1,767, C42-S4: 1,689 Å olarak ölçülmüştür. Bileşikteki ligandın C-N bağ uzunlukları C12-N11: 1,350 ve C42-N41: 1,380 Å’dur (Sokolov ve ark. 2001).

Düzgün dörtyüzlü geometriye sahip $[Ag_2Cl_2(\mu\text{-S-PYT})_2(PPh_3)_2]$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 5.20’de gösterilmiştir. Bileşiğin dimerik yapısının merkezinde bulunan gümüş atomlarına ligandtan gelen kükürt atomları köprü şeklinde bağlanmaktadır. 2-merkaptopiridin ligandından gelen kükürt atomu, trifenilfosfinden gelen fosfor atomu ve bir klor atomunun gümüş atomuna bağlanmasıyla düzgün dörtyüzlü geometri meydana gelmektedir. Bileşikteki ligandın C-S bağ uzunluğu C1-S: 1,722 Å olup, serbest ligandın C-S bağ uzunluğu ise 1,692 Å’dur. Bileşikteki C-N bağ uzunluğu 1,360 Å olarak belirlenmiştir (Lobana 2008).



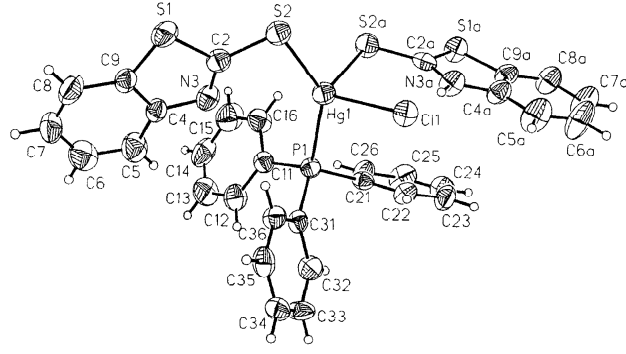
Şekil 5.20. $[Ag_2Cl_2(\mu\text{-S-PYT})_2(PPh_3)_2]$ bileşiğinin molekül yapısı

4.5 2-Merkaptobenzotiyazol Ligandı (MBZT)



Şekil 5.21. 2-merkaptobenzotiyazol ligandının molekül yapısı

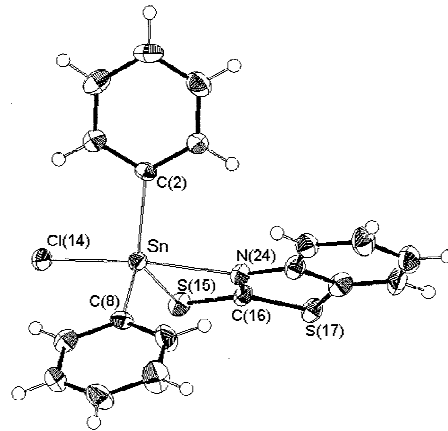
Açık sarı renkli kristal formda bulunan 2-merkaptobenzotiyazol Şekil 5.21’de gösterilmiştir. $C_7H_5NS_2$ kapalı formülüne sahip olan 2-merkaptobenzotiyazol ligandı 167,25 g/mol molekül ağırlığına ve $177\text{-}181^\circ$ erime aralığına sahiptir (Sigma Aldrich Safety Data). C(1), N, S(1) ve S(2) atomları aynı düzlemde yer almakta ve bu atomlar arasındaki bağ uzunlukları C(1)-S(2): 1,662 Å, C(1)-N: 1,353 Å ve C(1)-S(1): 1,732 Å olarak belirlenmiştir (Chesick ve ark. 1971).



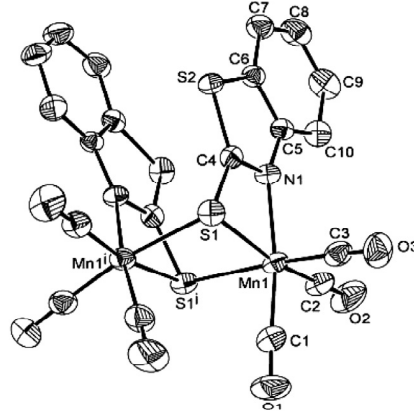
Şekil 5.22. [Hg(PPh₃)(bzthztH)(bzthzt)Cl] bileşiğinin molekül yapısı

Düzgün dörtyüzlü geometriye sahip monomerik yapıdaki bileşiğinin molekül yapısı Şekil 5.22’de gösterilmektedir. Yapı ligandta bulunan iki kükürt atomunun tek dişli olarak, bir klor atomunun ve trifenilfosfat ligandından gelen fosfor atomunun civa atomuna bağlanmasıyla oluşmaktadır. Bileşikteki 2-merkaptobenzotiyazol ligandının sahip olduğu C-S bağ uzunlukları C(2)-S(2):1,727 Å ve C(2A)-S(2A):1,690 Å olarak ölçülmüş olup, serbest ligandın C-S bağ uzunluğu ise C(1)-S(1): 1,732 Å ve C(1)-S(2): 1,662 Å olarak ölçülmüştür (Hadjikakou ve ark. 2000).

[Sn(MBZT)Ph₂Cl] bileşiğinin molekül yapısı Şekil 5.23’de verilmiştir. Üçgen çiftpiramit geometriye sahip olan monomerik yapının merkezinde bulunan kalay atomuna iki fenil bileşiğinin karbon atomlarından bir klor atomunun ve 2-merkaptobenzotiyazol ligandının sahip olduğu azot ve kükürt atomlarının (Sn-N(24):2,405 ve Sn-S(15):2,485 Å) şelat şeklinde bağlanmasıyla oluşmaktadır. Bileşikteki 2-merkaptobenzotiyazol ligandının sahip olduğu C-S bağ uzunlukları; C(16)-S(15):1,715 Å olarak ölçülmüştür (Sousa ve ark. 2000).

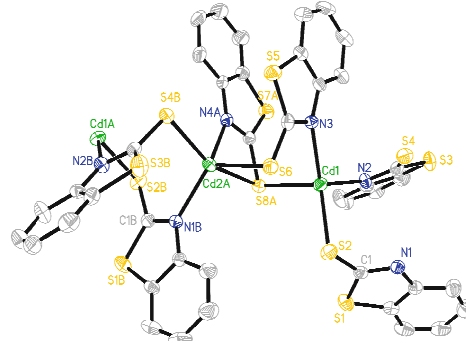


Şekil 5.23. [Sn(MBZT)Ph₂Cl] bileşiğinin molekül yapısı



Şekil 5.24. $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-MBT})_2]$ bileşiğinin molekül yapısı

Oktahedral geometriye sahip dimerik yapıdaki $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-MBT})_2]$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 5.24’de verilmiştir. Mangan (Mn) merkezli monomerlere 2-merkaptobenzotiyazol ligandından gelen azot (Mn(1)-N(1): 2,045 Å) ve köprü görevi gören kükürt donör atomları (Mn(1)-S(1): 2,469 Å) üzerinden bağlanmasıyla dimerik yapı oluşmaktadır. Serbest ligandın C-S bağ uzunluğu ise C(1)-S(1): 1,732 Å ve C(1)-S(2): 1,662 Å ve bileşikteki ligandın sahip olduğu C-S bağ uzunlukları ise, S(1)-C(4): 1,735 Å, S(2)-C(6): 1,729 Å olarak ölçülmüştür (Ghosh ve ark. 2012).

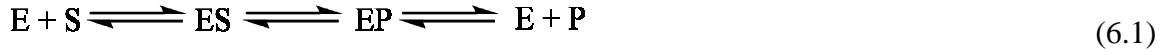


Şekil 5.25. $\{[\text{Cd}(\mu\text{-}\eta^2\text{-C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2][\text{Cd}(\mu\text{-}\eta^2\text{-C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)]\}_n$ bileşiğinin molekül yapısı

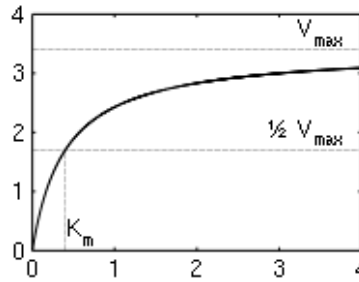
$\{[\text{Cd}(\mu\text{-}\eta^2\text{-C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2][\text{Cd}(\mu\text{-}\eta^2\text{-C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)]\}_n$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 5.25’de gösterilmektedir. Polimerik yapıya sahip olan bileşik Cd(1) ve Cd(2A) merkezli monomerlerin 2-merkaptobenzotiyazol ligandının kükürt donör atomlarının köprü şeklinde bağlanması sonucu oluşmaktadır. Cd(1) atomuna üç 2-merkaptobenzotiyazol ligandının azot ve kükürt donör atomlarından bağlanmasıyla bozunmuş düzgün dörtyüzlü geometriyi oluşmaktadır. Cd(2A) atomuna ise, dört 2-merkaptobenzotiyazol ligandından gelen azot ve kükürt donör atomlarının bağlanmasıyla bozunmuş üçgen bipiramit geometriyi oluşmaktadır (Jin ve ark. 2010).

6. ENZİM İNHİBİSYONU

Enzimler protein yapılı olup kataliz yapabilen biyomoleküllerdir. Enzim proteinlerinin birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül yapıları onların katalitik aktifliklerin temelini oluşturmaktadır. Bazı enzimler aktiflik için, kendi aminoasit kalıntılarından başka kimyasal gruba ihtiyaç duymazken bazı enzimler ise, etki edebilmek için kofaktör denilen bir veya birden fazla inorganik iyon, kompleks veya koenzim olarak bilinen metaloorganik bir moleküle ihtiyaç duymaktadır. Enzimler tepkimenin aktivasyon enerjisini (E_a veya ΔG^+) azaltarak çalışırlar ve bu şekilde tepkime hızını artırırılar. Bir enzimatik tepkime de (6.1), E (enzim, S (substrat) ve P (ürün) ise, ES ve EP enzimin substrat ve ürünle yapmış olduğu geçiş kompleksi olarak nitelendirilir (Nelson ve ark, 2013).



Enzim kinetiği, enzimler tarafından katalizlenen kimyasal reaksiyonlardaki değişimleri kapsamaktadır. Enzim ölçümleri, enzim reaksiyonunun hızını ölçmektedir. Spektrofotometrik ölçümlerde substrat ve ürünlerde oluşan ışık absorbansındaki değişim gözlemlenir. Enzimle katalizlenmiş reaksiyonlar doygun olduğundan, kataliz hızları artan substrata doğrusal bir tepki göstermez. Eğer ilk reaksiyon hızı çeşitli substrat konsantrasyonları için ölçülürse, reaksiyon hızı (v) substrat konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. Ancak, substrat konsantrasyonu yükseldikçe, enzim doygunlaşır ve hız, enzimin en büyük hızı olan V_{max} 'a ulaşır (Şekil 6.1). Michaelis–Menten denklemi reaksiyon hızı V_0 'ın substrata bağlanma denge konumuna ve hız sabiti k_2 'ye nasıl bağlı olduğunu betimler. $[S]$ ve V_0 arasında ki bağıntıyı gösteren eğri Şekil 6.1'de verilmektedir (Nelson ve ark, 2013).



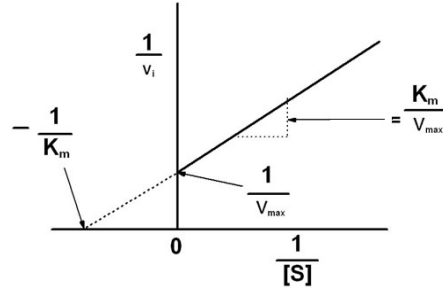
Şekil 6.1. Michaelis–Menten kinetik modeli

Michaelis–Menten eşitliği aşağıdaki şekildedir (6.2) ve denklem deneysel verilerin çizimi için grafiklere dönüştürebilir;

$$V_0 = \frac{V_{max} [S]}{K_m + [S]} \quad (6.2)$$

Michaelis–Menten bağıntısı enzimler için uyarlandığında yani $1/V_0$ a karşılık olarak $1/[S]$ grafiği çizildiğinde düz bir çizgi elde edilir. Bu eşitlik Lineweaver-Burk eşitliği (olarak ve grafik Lineweaver-Burk grafiği (Şekil 6.3) olarak bilinir. Lineweaver-Burk grafiği olarak bilinen bu çift taraflı ters gösterim V_{max} 'ın hassas şekilde belirlenmesini sağlamaktadır. Bu grafik yöntemi enzim inhibisyonunun analizi için oldukça önemlidir (Nelson ve ark, 2013).

$$\frac{1}{V_0} = \frac{K_m}{V_{max} [S]} + \frac{1}{V_{max}} \quad (6.3)$$

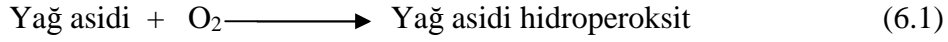


Şekil 6.2. Lineweaver-Burk grafiği

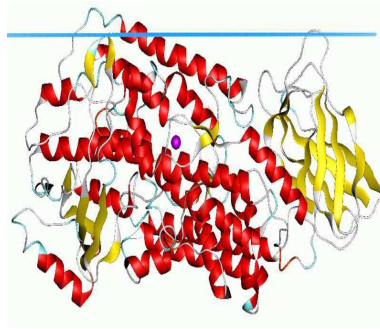
Enzim inhibitörleri, katalizle girişim yaparak enzimin çalışmasını yavaşlatan ve engelleyen moleküllerdir. Prostaglandinler bu inhibitörlere örnek olarak verilebilmektedir. Enzim inhibitörleri dönüşümlü ve dönüşümsüz olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadırlar. Dönüşümlü inhibisyon; yarışmalı, yarışmasız ve karışık inhibisyondan oluşmaktadır. Yarışmalı bir inhibitör enzimin aktif bölgesi için substratla yarışmaktadır. Bu inhibisyonda inhibitör aktif bölgeye yerleşerek substratın enzime bağlanmasını engeller ve enzimle birleşerek katalizi engelleyen bir EI kompleksini oluşturur. Yarışmasız inhibitör ise, Es kompleksi oluştuktan sonra yarışmalı inhibitörün tersine ES kompleksinin başka bir bölgesine bağlanmaktadır. Karışık inhibitör de ya E yada ES yapılarında substratın bağlandığı aktif bölgenin dışında başka bir bölgeye bağlanarak bir çalışma mekanizması izlemektedir. Dönüşümsüz inhibitörler ise; enzime kovalent bağlanırlar veya enzimin aktifliği için gerekli olan bir işlevsel grubu bozarlar yada kararlı ve kovalent olmayan bir yapı oluştururlar. (Nelson ve ark, 2013).

6.1 Lipoksigenaz Enzimi

Lipoksigenazlar (E.C.1.13.11) yapılarında demir atomu bulunduran bir metalloenzimdir. Lipoksigenaz enzimi cis, -cis-1, 4- pentadien yapılarını içeren doymamış yağ asitlerinin oksidasyonunu katalizlemektedirler (Choi ve ark. 2008)

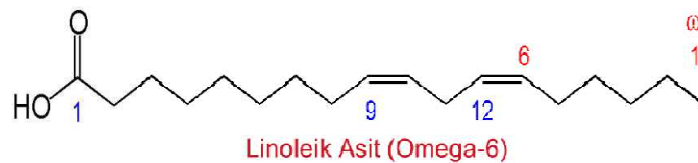


Şekil 6.3’de üç boyutlu yapısı gösterilen lipoksigenaz (LOX) enzimi hücre ömrü için gerekli ve oldukça önemli role sahip olan araşidonik aside ve lökotrienlere oksidasyonunun gerçekleştiği mekanizmayı katalizlemektedir (6.1). Bu mekanizma sonucunda, son ürün olarak prostaglandinler ortaya çıkmaktadır. Prostaglandinler, kendi reseptörlerine bağlanarak hücre çoğalması kontrolü, taşıma, apoptozis ve anjiyogenezin kontrol yollarını aktif ederek tümör büyümesini desteklemektedirler (Wang ve ark. 2006) Prostaglandin tümör hücrelerinin oluşumuna sebep olan faktörlere karşı anjiyogenez etki göstermesi metabolizma için hayati öneme sahiptir.



Şekil 6.3. Lipoksigenaz (LOX) enziminin üç boyutlu yapısı

Linoleik asit, F vitamini olarak da bilinen Alfa-linoleik asit (ALA)’tir ve üç çift bağ içeren, 18 karbonlu doymamış yağ asidi olarak bilinmektedir (Şekil 6.4). İnsan vücudunda sentezlenemeyip dışarıdan besin yoluyla alındığı için esansiyel yağ asidi sınıfına girmektedir. Bu yağ asidi, hücre membranlarında lokalize olup hücre fonksiyonlarının düzenlenmesinde görev almaktadır (David ve ark. 2006). Ayrıca linoleik asidin matabolizmada meydana gelebilecek olan olası mutasyonlara da engel olduğu yapılan çalışmalar ile belirlenmiştir (Kreich ve ark. 2005).

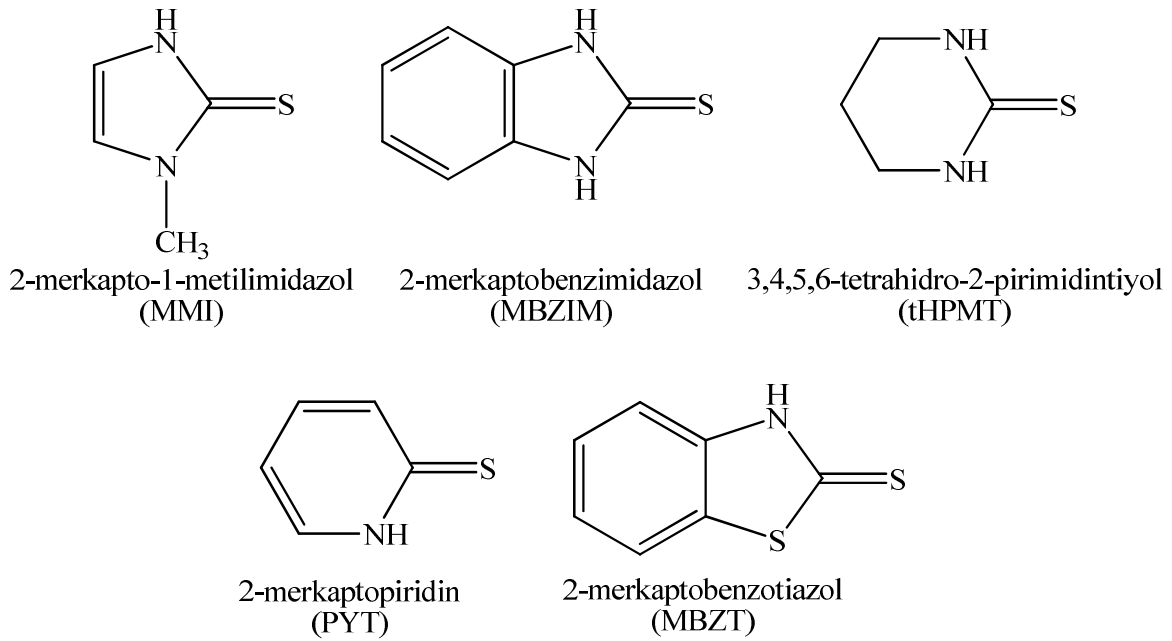


Şekil 6.4. Linoleik asit molekül yapısı

7. DENEYSEL KISIM

7.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda, aseton (Merck, EMSURE® ACS, ISO, Reag. Ph Eur), asetonitril (Merck, EMSURE® ACS, ISO, Reag. Ph Eur), benzen (Merck, EMSURE® ACS, ISO, Reag. Ph Eur), metanol (Merck, EMSURE® ACS, ISO, Reag. Ph Eur), bizmut(III) klorür (Aldrich, %≥98), 2-merkaptο-1-metilimidazol (MMI) (Alfa Aesar, %98), 2-merkaptοbenzimidazol (MBZIM) (Aldrich, %98), 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiyol (tHPMT) (Aldrich, %≥99), 2-merkaptοpiridin (PYT) (Aldrich, %99) ve 2-merkaptοbenzotiazol (MBZT) (Alfa Aesar, %97) kullanılmıştır (Şekil 7.1). Deneysel çalışmalarda kullanılan hiçbir kimyasal için ön saflaştırma işlemi uygulanmamıştır.



Şekil 7.1. Kullanılan ligandların kimyasal yapıları

7.2. Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarda Kern PLS 420-3F terazi, Velp AM4 ısıtıcılı magnetik karıştırıcı, Nüve EV 018 Vakum etüvü, Motic BA 310POL polarize mikroskop, VWR pH 1000L pH metre kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları değerleri Stuart SMP30 erime noktası tayin cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Bileşiklerin iletkenlik değerlerinin belirlenmesinde VWR CO 3000L iletkenlik cihazı kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin C, N, H ve S yüzdeleri LECO CHNS-932 elementel analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Mid-IR spektrumu BRUKER VERTEX 70 ATR cihazı ile 400-4000 cm^{-1} aralığında alınmıştır. Far-IR spektrumu BRUKER IFS 66/S cihazı ile 50-700 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir. FT-Raman spektrumları 780 nm'de Thermo DXR RAMAN cihazı ile alınmıştır. Termal analiz SII TG-DTA 7200 EXSTAR Thermo Gravimetry / Differential Thermal Analyzer cihazı ile N_2 ($50\text{cm}^3 / \text{dk}^{-1}$) ortamında $10^\circ\text{C}.\text{dk}^{-1}$ ısınma hızı ile azot gazı altında yapılmıştır. Bileşiklerin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları DMSO çözeltisi içerisinde BRUKER AVANCE III 400 MHz NMR cihazı ile kaydedilmiştir. SHIMADZU UV-2600 UV-Vis spektrofotometre ile UV spektrumları ve enzim kinetiği alınmıştır. Oluşan bileşiklerin X-ışını yöntemi ile kristal yapı tayini Oxford Diffraction CCD cihazı ile grafit monokromatör Mo radyasyonu ($\lambda=0,71073\text{\AA}$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Birim hücre parametreleri en küçük karelere uydurma yöntemi ile belirlenmiştir. Tüm veriler Lorentz-polarizasyon efekt ve absorpsiyonu ile düzeltilmiş ve yapılar SHELXS97 metoduyla çözülmüştür. Yapının düzeltilmesi için full-matrix en küçük kareler prosedürü F^2 ile SHELXL97 kullanılmıştır.

7.3. Enzim İnhibisyon Çalışması

Tampon çözeltisinin hazırlanması: Çalışmalarda kullanılan tampon çözeltisi 6,18 gram borik asit'in (H_3BO_3) 300 ml saf suda çözünmesi ve pH'ın %50(w/v)'lik NaOH ile 9'a ayarlanması ve son çözeltinin hacminin 500 ml'ye tamamlanması ile hazırlanmıştır.

Linoleik asit substrat çözeltisinin hazırlanması: 0,05 ml linoleik asit, 0,05 ml %95'lik etanol'de çözünür, elde edilen çözeltiye 50 ml saf su ilave edilir. Elde edilen çözelti karışımından 5 ml alınarak 30 ml borat tamponu ile karıştırılır.

Enzim (Lipoksigenaz) çözeltisi: Her 1 ml'lik borat tamponu içerisinde enzimin 10000 U' lik çözeltisi buz banyosu içerisinde hazırlanır.

Prosedür: Enzim aktivitesi UV spektrofotometresi kullanılarak 234 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Sentezlenen bileşiklerin lipoksidaz enzimi tarafından linoleik asit'in oksidasyonu üzerine etkisi geniş konsantrasyon aralığında (10-500 µM) çalışılmıştır. Sentezlenen bizmut(III) klorür bileşiklerinin 0,01 M stok çözeltileri dimetilsülfoksit (DMSO) içerisinde hazırlanmıştır. Enzim aktivite ölçümünün alındığı UV küvetine 0,05 ml enzim çözeltisi, 2 ml linoleik asit çözeltisi, gerekli miktarlarda tampon çözeltisi ve inhibitör çözeltisi eklenmiştir. UV küvetindeki toplam hacim 3 ml olacak şekilde ayarlanmıştır. Aktivite çalışmaları termostatik su banyosunda ve 25°C'de gerçekleştirilmiştir. Her konsantrasyon için inhibisyon aktivite deneyleri üç set halinde tekrarlanmıştır. Hem inhibitör varlığında hem de inhibitör yokluğunda absorbansa karşı zaman grafiklerinden her bir konsantrasyon için inhibitör varlığındaki v_0 ve inhibitör yokluğundaki v_0 değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler yardımı ile de sentezlenen bizmut(III) bileşiklerin %LOX Aktiviteleri aşağıda belirtilen eşitlikten (7.1) hesaplanmıştır:

$$\text{LOX}(\%) = \frac{\text{İnhibitör Varlığındaki } v_0}{\text{İnhibitör Yokluğundaki } v_0} \times 100 \quad (7.1)$$

Formüldeki v_0 başlangıç hızıdır. Başlangıç hız değeri (v_0 , $\mu\text{M min}^{-1}$) aşağıdaki formüle (7.2) göre hesaplanmıştır.

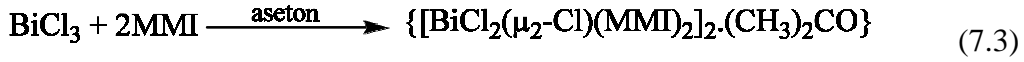
$$v_0 = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{\Delta A}{\Delta t \epsilon} = \frac{tg \alpha}{\epsilon} \quad (7.2)$$

7.4. Bizmut(III) Klorür Bileşiklerinin Sentezi

Bizmut(III) klorür bileşikleri, bizmut(III) klorür metalinin 2-merkaptio-1-metilimidazol, 2-merkaptobenzimidazol, 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiyol, 2-merkaptopiridin ve 2-merkaptobenzotiazol ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Bu reaksiyonlar uygun çözücü karışımları içerisinde 1:2 (metal:ligand) stokiyometrik oranlarda gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bizmut(III) klorür bileşikleri reaksiyon çözeltilerinin oda sıcaklığında yavaşça uzaklaştırılması sonucu elde edilmiştir. Sentezlenen tüm bizmut(III) klorür bileşikleri oda sıcaklığında kararlıdır.

{[BiCl₂(μ₂-Cl)(MMI)₂]₂.(CH₃)₂CO} (1) Bileşiğinin Sentezi

Aseton (10 ml) içerisindeki 0,250 mmol 2-merkaptο-1-metilimidazol (0,028 g) 0,125 mmol bizmut(III) klorür'ün (0,039 g) aseton (10 ml) içindeki çözeltisine ilave edildi. Elde edilen çözelti oda sıcaklığında 3 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen sarı renkli çözelti süzülerek oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. 2-3 gün içerisinde %98 verim ile turuncu renkli kristaller elde edildi (7.3).



{[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (2) Bileşiğinin Sentezi

Asetonitril (10 ml) içerisindeki 0,25 mmol bizmut(III) klorür (0,078 g) 0,50 mmol 2-merkaptοbenzimidazol'ün (0,075 g) metanol (10 ml) içindeki çözeltisine ilave edildi. Elde edilen çözelti oda sıcaklığında 3 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen sarı renkli çözelti süzülerek oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. 10-13 gün içerisinde %96 verim ile kırmızı kristaller elde edildi (7.4)



{[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (3) Bileşiğinin Sentezi

Aseton (10 ml) içerisindeki 0,25 mmol bizmut(III) klorür (0,078 g) 0,50 mmol 2-merkaptοbenzimidazol'ün (0,075 g) aseton (10 ml) içindeki çözeltisine ilave edildi. Elde edilen çözelti oda sıcaklığında 3 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen sarı renkli çözelti süzülerek oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. 7-9 gün içerisinde %93 verim ile kırmızı kristaller elde edildi (7.5)



[BiCl₃(tHPMT)₃] (4) Bileşiminin Sentezi

Metanol (10 ml) içerisindeki 0,25 mmol bizmut(III) klorür (0,078 g) 0,50 mmol 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiyol'ün (0,058 g) benzen (10 ml) içindeki çözeltisine ilave edildi. Elde edilen çözelti oda sıcaklığında 30 dk boyunca karıştırıldı. Elde edilen sarı renkli çözelti süzülerek oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. 5-8 gün içerisinde %90 verim ile sarı renkli kristaller elde edildi (7.6)



{[BiCl₃(μ₂-S-PYT)(PYT)]₂} (5) Bileşiminin Sentezi

Asetonitril (10 ml) içerisindeki 1 mmol 2-merkaptopiridin (0,111 g) 0,50 mmol bizmut(III) klorür'ün (0,156 g) metanol (10 ml) içindeki çözeltisine ilave edildi. Elde edilen çözelti oda sıcaklığında 3 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen turuncu renkli çözelti süzülerek oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. 2-13 gün içerisinde %87 verim ile turuncu renkli kristaller elde edildi (7.7).



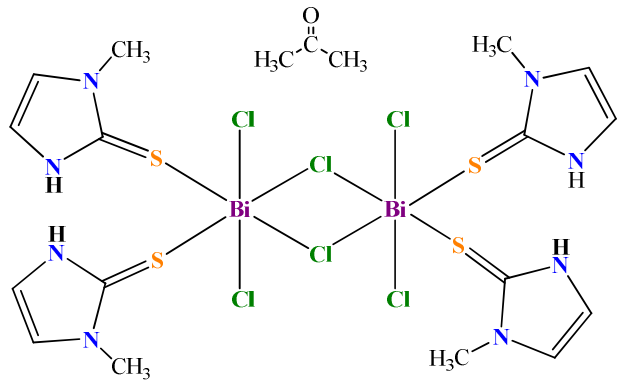
[BiCl₃(MBZT)₂] (6) Bileşiminin Sentezi

Asetonitril (10 ml) içerisindeki 0,125 mmol bizmut(III) klorür (0,039 g) 0,250 mmol 2-merkaptobenzotiazol'ün (0,041 g) diklorometan (10 ml) içindeki çözeltisine ilave edildi. Elde edilen çözelti oda sıcaklığında 4 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen açık sarı renkli çözeltinin tüm çözücüsü uçuruldu, oluşan turuncu renkli katılar asetonitril (10 ml) içerisinde çözdürüldü. Elde edilen turuncu renkli çözelti oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. 10-12 gün içerisinde %95 verim ile turuncu renkli kristaller elde edildi (7.8).

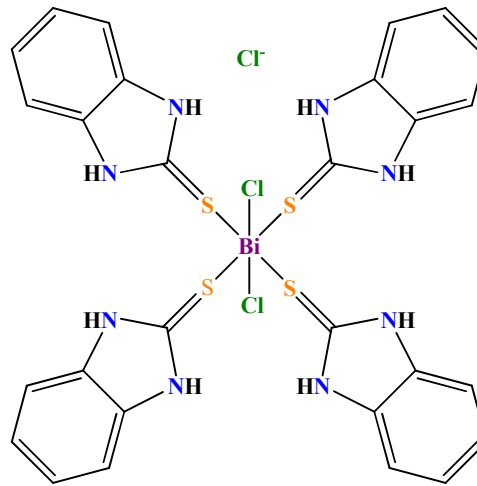


Çizelge 7.1. Sentezlenen bileşiklerin renk, verim, erime noktası, iletkenlik ve elementel analiz sonuçları

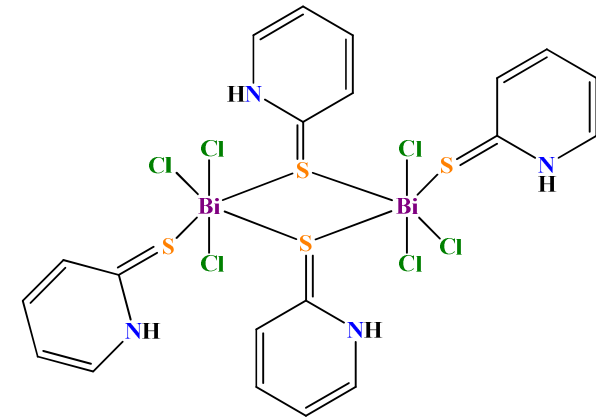
	Renk	Verim (%)	E.N (°C)	İletkenlik (ms/cm)	Elementel Analiz: Deneysel (Hesaplanan)			
					%C	%H	%N	%S
{[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(MMI) ₂] ₂ ·(CH ₃) ₂ CO} (1)	Sarı	% 98	189-191 °C	8,7	19,87 (19,92)	2,86 (2,94)	9,67 (9,78)	11,36 (11,20)
{[BiCl ₂ (MBZIM) ₄ ·Cl} (2)	Kırmızı	% 96	153-156 °C	4,3	34,16 (34,12)	3,57 (3,41)	11,04 (11,39)	12,83 (12,78)
{[BiCl ₂ (MBZIM) ₄ ·Cl} (3)	Kırmızı	% 93	135-138 °C	4,9	28,88 (29,14)	3,07 (2,94)	9,80 (9,89)	11,08 (11,15)
[BiCl ₃ (tHPMT) ₃] (4)	Sarı	% 90	202-204 °C	6,4	21,54 (21,71)	3,71 (3,64)	12,51 (12,66)	13,99 (14,49)
{[BiCl ₃ (μ ₂ -S-PYT)(PYT)] ₂ } (5)	Turuncu	% 87	186-188 °C	8,7	22,01 (22,34)	1,93 (1,87)	5,40 (5,21)	11,62 (11,93)
[BiCl ₃ (MBZT) ₂] (6)	Turuncu	% 95	125-129°C	8,0	25,34 (25,88)	2,18 (1,55)	4,44 (4,31)	19,03 (19,74)



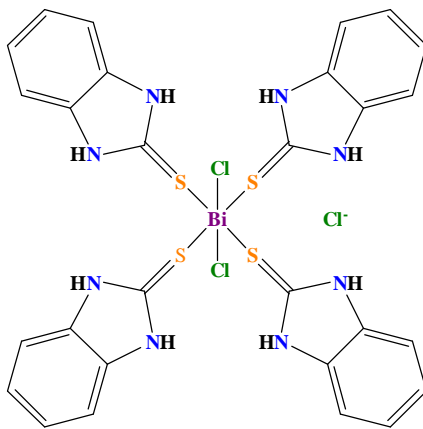
{[BiCl₂(μ₂-Cl)(MMI)₂]₂·(CH₃)₂CO} (1)



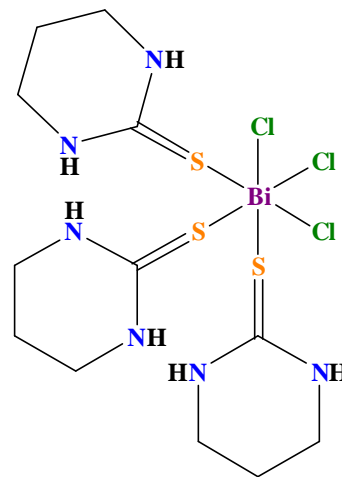
{[BiCl₂(MBZIM)₄·Cl} (3)



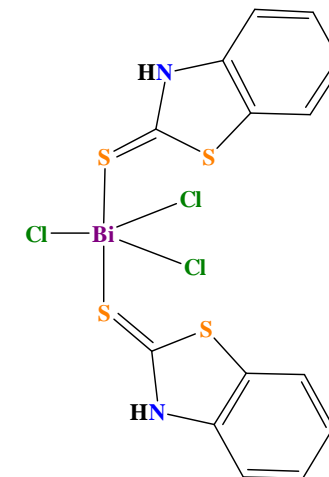
{[BiCl₃(μ₂-S-PYT)(PYT)]₂} (5)



{[BiCl₂(MBZIM)₄·Cl} (2)



[BiCl₃(tHPMT)₃] (4)



[BiCl₃(MBZT)₂] (6)

Şekil 7.2. Sentezlenen bizmut(III) bileşiklerinin molekül yapıları

8. BULGULAR

8.1. İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi moleküldeki atomların titreşim hareketlerini analiz ederek moleküllerin tanımlanması için kullanılan spektroskopik bir tekniktir. Kıızıl ötesi ışınların molekülün titreşim hareketleri tarafından absorblanması gerekmektedir. Bir molekülün kıızıl ötesi ışınmayı absorplayabilmesi için molekülün dipol momentinde değişim olması gerekmektedir. Bu tür moleküller kıızıl ötesi aktif moleküllerdir (Stuart, 2004). Moleküldeki bağlar genişleyerek ve büzülerek dipol momentleri değişmektedir. Kıızılötesi ışınma moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayabilir. Her kimyasal bağ kendine özgü bir frekansta titreşim göstermektedir ve bu titreşim değerleri molekülün karakteristik özelliklerinin belirlenmesini sağlamaktadır.

İnfrared spektrumunda karakterizasyon için önemli olan C-N ve C-S titreşimlerinin bilinmesi gerekmektedir. Tiyoamid grubu ligandlar içeren bileşiklerde, tiyoamid grubu titreşimi nedeniyle dört tane karakteristik tiyoamid bandı bulunmaktadır. Bu dört karakteristik tiyoamid bandı; tiyoamid(I) bandı $\delta(\text{N-H})+\delta(\text{C-H})+\nu(\text{C=N})$ titreşimini ifade eder ve 1510 cm^{-1} civarında kuvvetli bir pik göstermektedir. Tiyoamid(II) bandı $\nu(\text{C}\cdots\text{N})+\delta(\text{N-H})+\delta(\text{C-H})+\nu(\text{C=S})$ titreşimini gösterir ve 1320 cm^{-1} değerinde pik vermektedir. Tiyoamid(III) bandı $\nu(\text{C}\cdots\text{N})+\nu(\text{C}\cdots\text{S})$ titreşimi ifade eder 1000 cm^{-1} civarında pik vermektedir. Tiyoamid(IV) bandı ise, $\nu(\text{C=S})$ titreşimini göstererek 750 cm^{-1} civarında güçlü bir spektrum piki vermektedir. İnfrared spektrumunda $3050\text{-}3160 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde karakteristik $\nu(\text{NH})$ gerilme titreşimleri gözlenmektedir. (Praeckel ve ark. 1982, Cox ve ark. 2000).

Sentezlenen $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{MMI})_2]_2.(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}$ (1), $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4].\text{Cl}\}$ (2), $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4].\text{Cl}\}$ (3), $[\text{BiCl}_3(\text{tHPMT})_3]$ (4), $\{[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})_2]\}$ (5) ve $[\text{BiCl}_3(\text{MBZT})_2]$ (6) bileşiklerin infrared spektrumları BRUKER VERTEX 70 ATR cihazı ile $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında alınmıştır ve infrared spektrumlarında yer alan frekans değerleri Tablo 8.1'de gösterilmektedir.

2-merkpto-1-metilimidazol ligandının infrared spektrumun da yer alan frekans değerleri tiyoamid(I) 1462 cm^{-1} , tiyoamid(II) 1273 cm^{-1} , tiyoamid(III) 1084 cm^{-1} ve tiyoamid(IV) için $762\text{-}737 \text{ cm}^{-1}$ olduğu belirlenmiştir (Bell ve ark. 2004). 2-merkpto-1-metilimidazol ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{MMI})_2]_2.(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}$ (1) bileşiğinin infrared spektrumunda yer alan frekans değerleri ise;

tiyoamid(I) 1470 cm^{-1} , tiyoamid(II) 1284 cm^{-1} , tiyoamid(III) 1086 cm^{-1} ve tiyoamid(IV) için 743 cm^{-1} olduğu saptanmış olup tüm karakteristik tiyoamid bağlarına ait frekans değerlerinin artarak sola kaydığı belirlenmiştir. Bileşiğin $\nu(\text{NH})$ infrared frekans değeri ise 3117 cm^{-1} 'dir.

2-merkaptobenzimidazol ligandının infrared spektrumlarında yer alan frekans değerleri tiyoamid(I) 1508 cm^{-1} , tiyoamid(II) 1337 cm^{-1} , tiyoamid(III) 1014 cm^{-1} ve tiyoamid(IV) için 739 cm^{-1} olduğu belirlenmiştir (Ozturk ve ark. 2007). 2-merkaptobenzimidazol ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}\}$ (2) bileşiği için infrared spektrumunda yer alan frekans değerleri tiyoamid(I) bandı 1495 cm^{-1} , tiyoamid(II) bandı 1348 cm^{-1} , tiyoamid(III) bandı 1009 cm^{-1} ve tiyoamid(IV) bandı 742 cm^{-1} olduğu ve 2-merkaptobenzimidazol ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}\}$ (3) bileşik için frekans değerleri ise, tiyoamid(I) bandı 1497 cm^{-1} , tiyoamid(II) bandı 1348 cm^{-1} , tiyoamid(III) bandı 1009 cm^{-1} ve tiyoamid(IV) bandı 741 cm^{-1} olduğu belirlenmiştir. Alınan Mid-IR spektrumlarında bu bileşiklerin sentezlendikleri ligandlara oranla tiyoamid(I) ve tiyoamid(III) frekans değerlerinin azaldığı, tiyoamid(II) ve tiyoamid(IV) frekans değerlerinin ise arttığı görülmektedir. Bileşiklerin $\nu(\text{NH})$ frekans değerleri ise 3097 cm^{-1} ve 3147 cm^{-1} 'dir.

3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiyol ligandının infrared spektrumlarında yer alan frekans değerleri tiyoamid(I) 1553 cm^{-1} , tiyoamid(II) 1192 cm^{-1} , tiyoamid(III) 1065 cm^{-1} , ve tiyoamid(IV) için 642 cm^{-1} olduğu belirlenmiştir (Ozturk ve ark. 2007). 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiyol ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $[\text{BiCl}_3(\text{tHPMT})_3]$ (4) bileşiğinin infrared spektrumunda yer alan frekans değerleri ise; tiyoamid(I) bandı 1556 cm^{-1} , tiyoamid(II) bandı 1198 cm^{-1} , tiyoamid(III) bandı 1070 cm^{-1} ve tiyoamid(IV) bandı 611 cm^{-1} olduğu belirlenmiş ayrıca bileşiğin tiyoamid(I),tiyoamid(II) ve tiyoamid(III) frekans değerleri liganda göre artma gösterip sola kayarken tiyoamid(IV) frekans değeri azalma göstererek sağa kaydığı belirlenmiştir. Bileşiğin $\nu(\text{NH})$ infrared frekans değeri ise 3294 cm^{-1} 'dir.

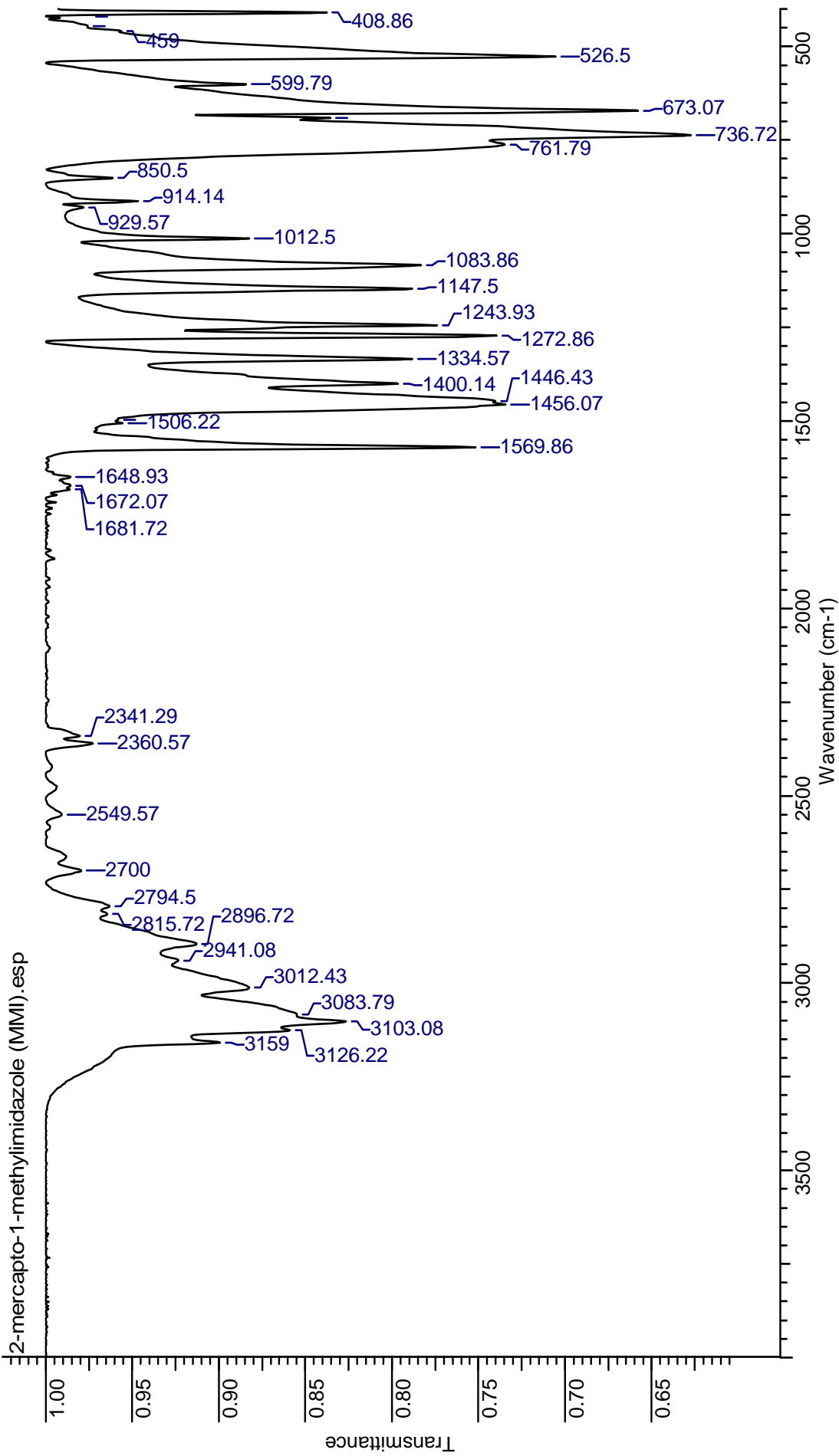
2-merkaptopiridin ligandı için, infrared spektrumlarında yer alan frekans değerleri tiyoamid(I) 1495 cm^{-1} , tiyoamid(II) 1132 cm^{-1} , tiyoamid(III) 970 cm^{-1} ve tiyoamid(IV) için 727 cm^{-1} olduğu belirlenmiştir (Lobano ve ark. 2008). 2-merkaptopiridin ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $\{[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})]_2\}$ (5) bileşiğinin infrared spektrumunda yer alan frekans değerleri ise; tiyoamid(I) bandı 1516 cm^{-1} , tiyoamid(II) bandı 1126 cm^{-1} , tiyoamid(III) bandı 1001 cm^{-1} ve tiyoamid(IV) bandı 721 cm^{-1} olduğu belirlenmiştir. Alınan Mid-IR spektrumlarında bileşiği sentezlendiği liganda oranla

tiyoamid(I) ve tiyoamid(III) frekans değerlerinin arttığı, tiyoamid(II) ve tiyoamid(IV) frekans değerlerinin ise azaldığı görülmektedir. Sentezlenen bileşiğin $\nu(\text{NH})$ infrared spektrumundaki frekans değeri ise 3084 cm^{-1} 'dir.

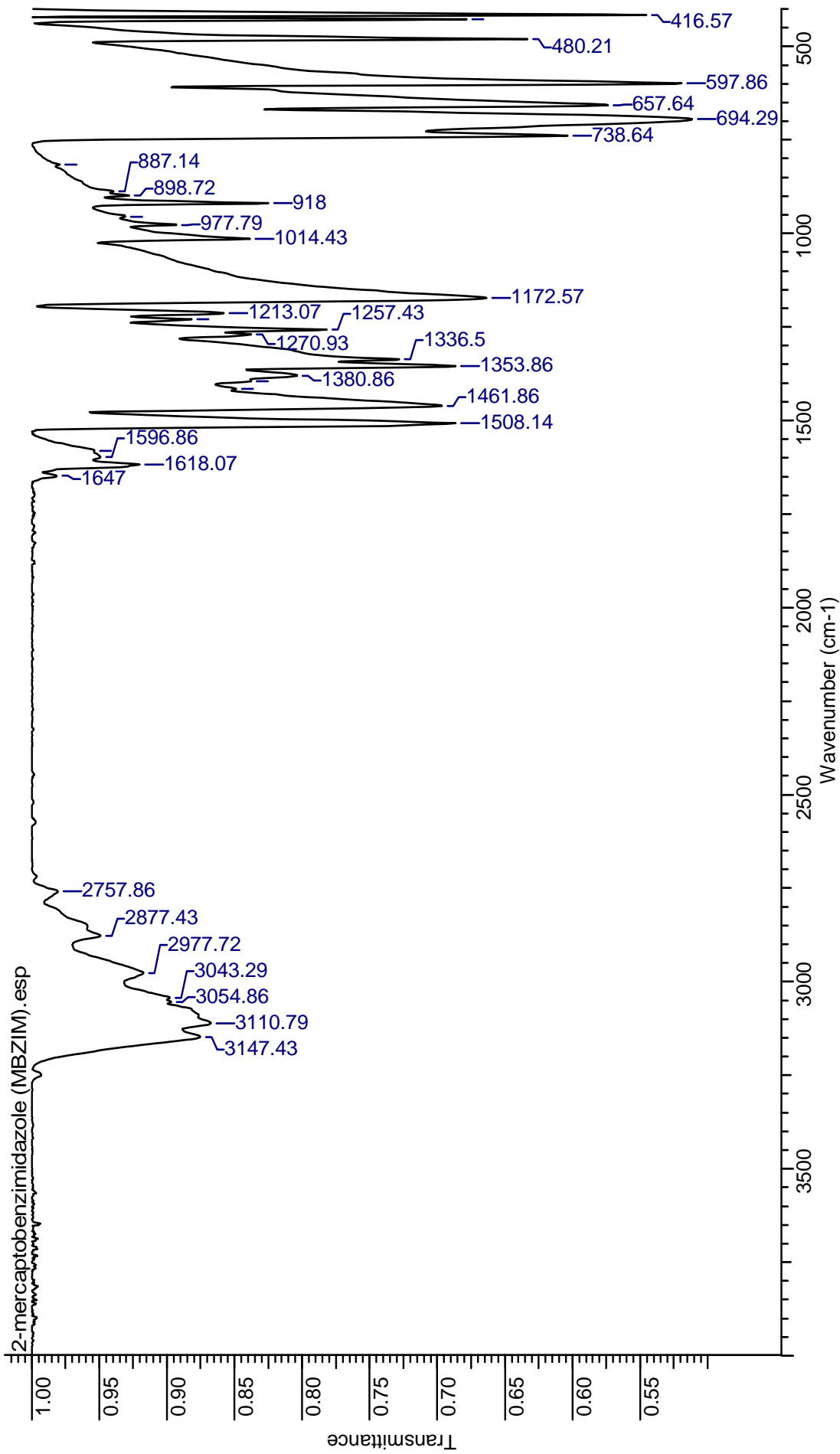
2-merkaptobenzotiazol ligandının infrared spektrumlarında yer alan frekans değerleri tiyoamid(I) 1495 cm^{-1} , tiyoamid(II) 1319 cm^{-1} , tiyoamid(III) 1013 cm^{-1} ve tiyoamid(IV) için 604 cm^{-1} olduğu belirlenmiştir (Bell ve ark. 2001). 2-merkaptobenzotiazol ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $[\text{BiCl}_3(\text{MBZT})_2]$ (**6**) bileşiğinin infrared spektrumunda yer alan frekans değerleri; tiyoamid(I) bandı 1495 cm^{-1} , tiyoamid(II) bandı 1342 cm^{-1} , tiyoamid(III) bandı 1007 cm^{-1} ve tiyoamid(IV) bandı 602 cm^{-1} olduğu belirlenmiş ayrıca bileşiğin tiyoamid(I) frekans değerinin değişmediği, tiyoamid(II) frekans değerinin arttığı ve tiyoamid(III), tiyoamid(IV) frekans değerlerinin ise liganda göre azalma göstererek sağa kaydığı belirlenmiştir. Bileşiğin $\nu(\text{NH})$ infrared frekans değeri ise 3084 cm^{-1} 'dir.

Çizelge 8.1. Kullanılan ligand ve sentezlenen bileşiklerin Mid-IR frekans değerleri

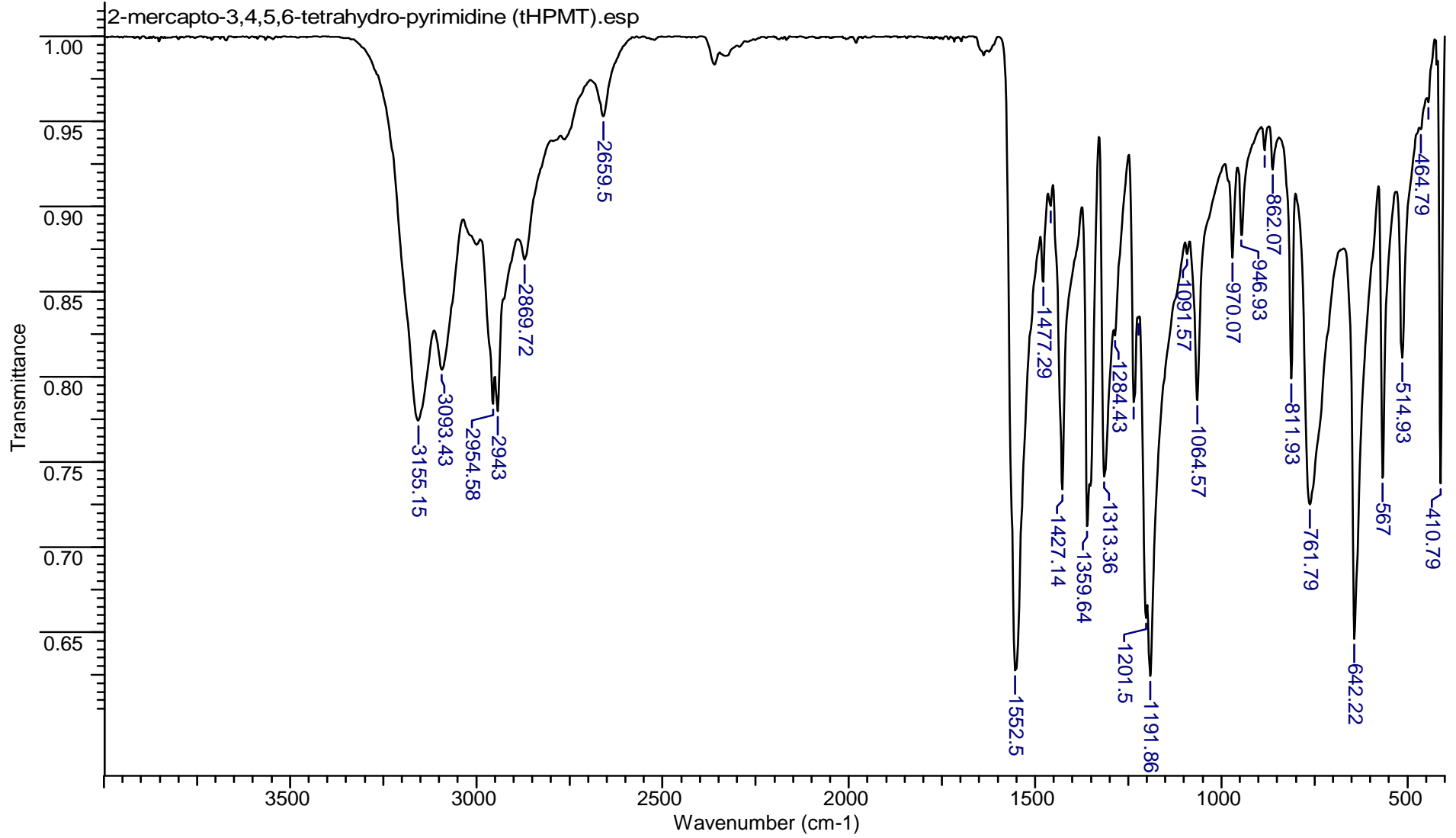
Bileşik	Mid-IR (cm ⁻¹)				
	$\nu(\text{N-H})$	Tiyoamid I $\nu(\text{C-N})$	Tiyoamid II $\nu(\text{C-N})$	Tiyoamid III $\nu(\text{C-S})$	Tiyoamid IV $\nu(\text{C-S})$
MMI	3103	1456	1273	1084	762-737
{[BiCl₂(μ_2-Cl)(MMI)₂]₂.(CH₃)₂CO} (1)	3117	1470	1284	1086	743
MBZIM	3109	1508	1337	1014	739
{[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (2)	3097	1495	1348	1009	742
{[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (3)	3147	1497	1348	1009	741
tHPMT	3155	1553	1192	1065	642
[BiCl₃(tHPMT)₃] (4)	3294	1556	1198	1070	611
PYT	3161	1495	1132	970	727
{[BiCl₃(μ_2-S-PYT)(PYT)]₂} (5)	3084	1516	1126	1001	721
MBZT	3109	1495	1319	1013	604
[BiCl₃(MBZT)₂] (6)	3066	1495	1342	1007	602



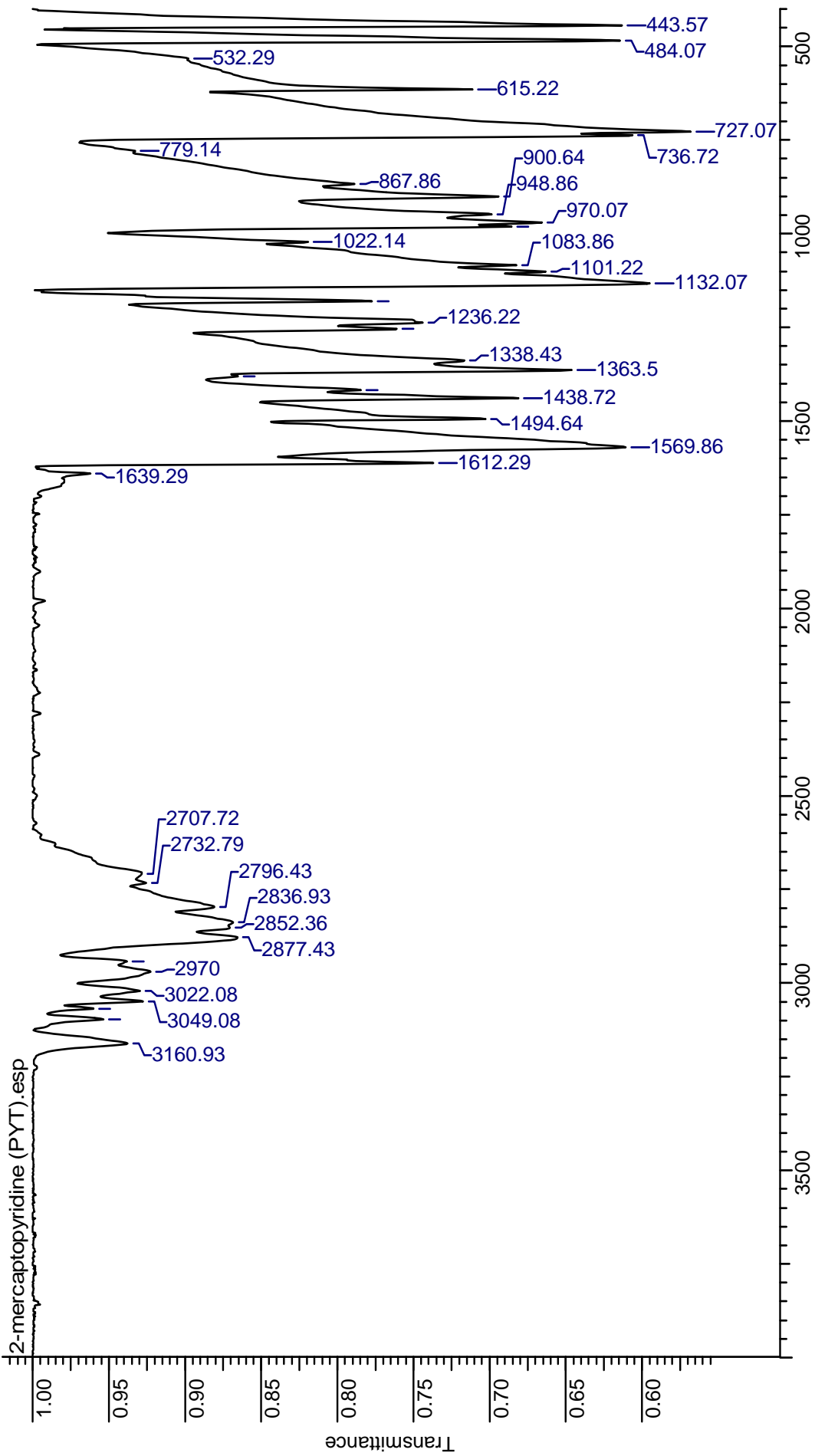
Şekil 8.1. 2-merkapto-1-metilimidazol (MMI) ligandının Mid-IR spektrumu



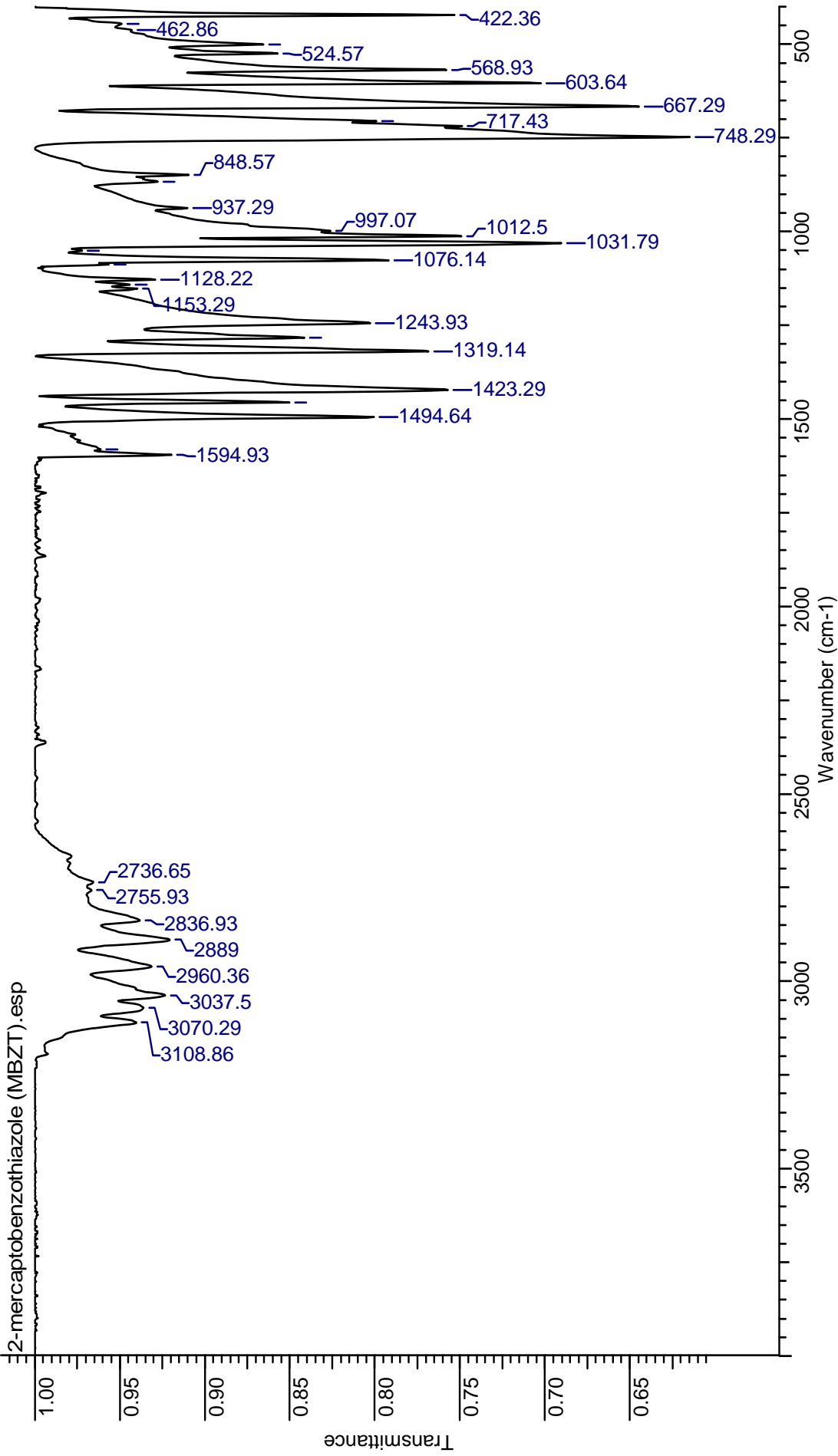
Şekil 8.2. 2-merkaptobenzimidazol (MBZIM) ligandının Mid-IR spektrumu



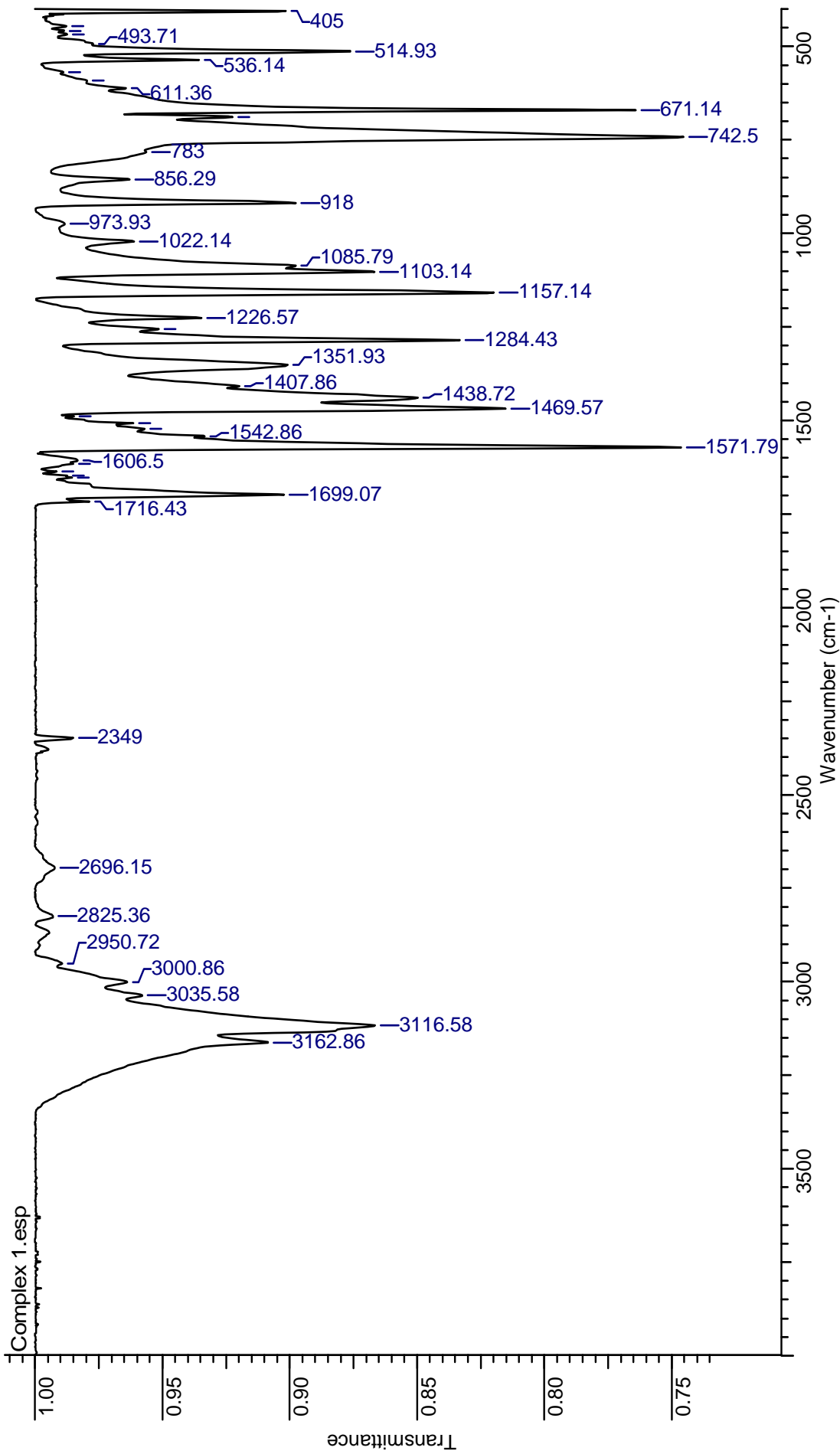
Şekil 8.3. 2-merkapto-3,4,5,6-tetrahidropirimidin (tHPMT) ligandının Mid-IR spektrumu



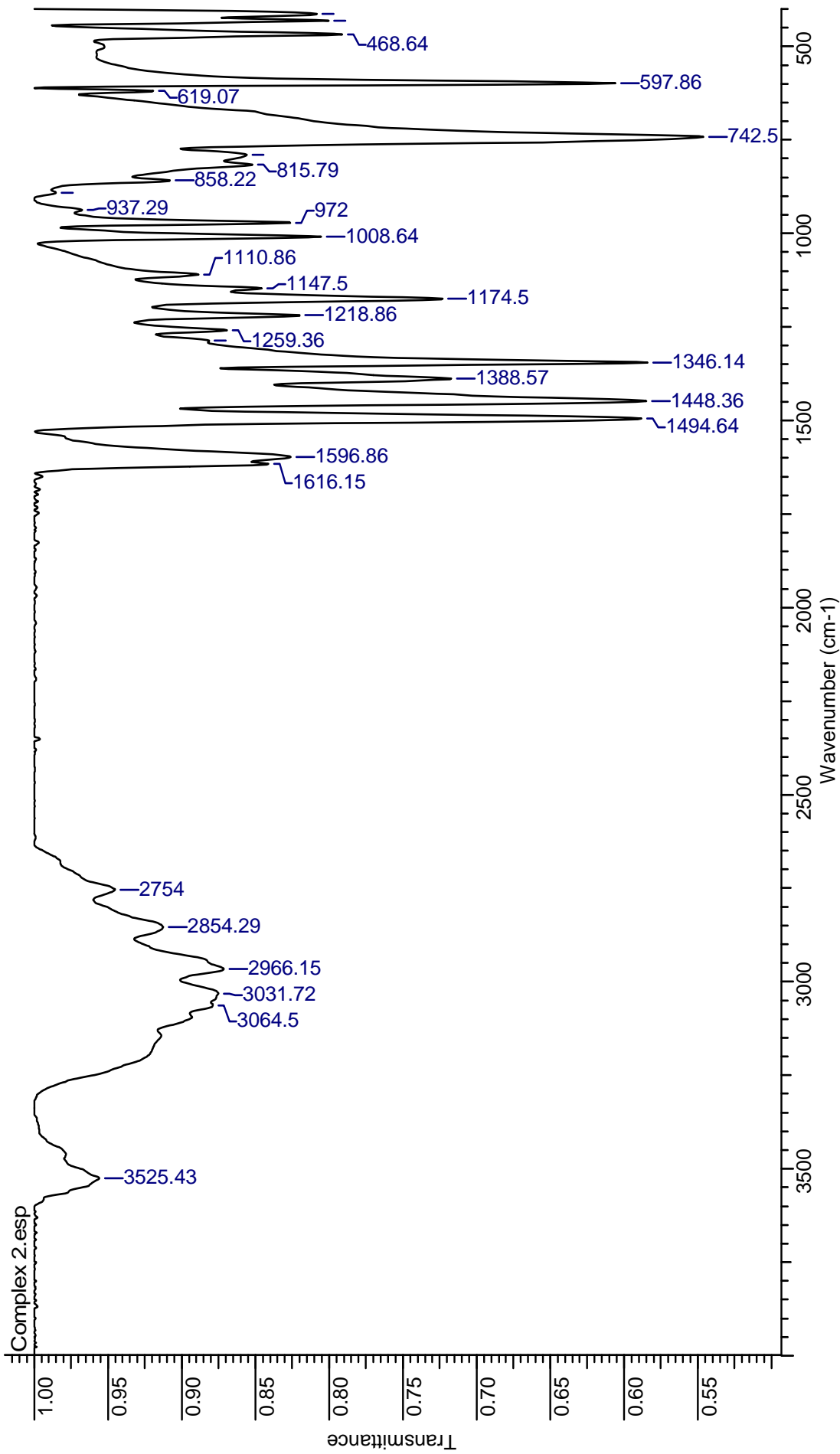
Şekil 8.4. 2-mercaptopyridin (PYT) ligandının Mid-IR spektrumu



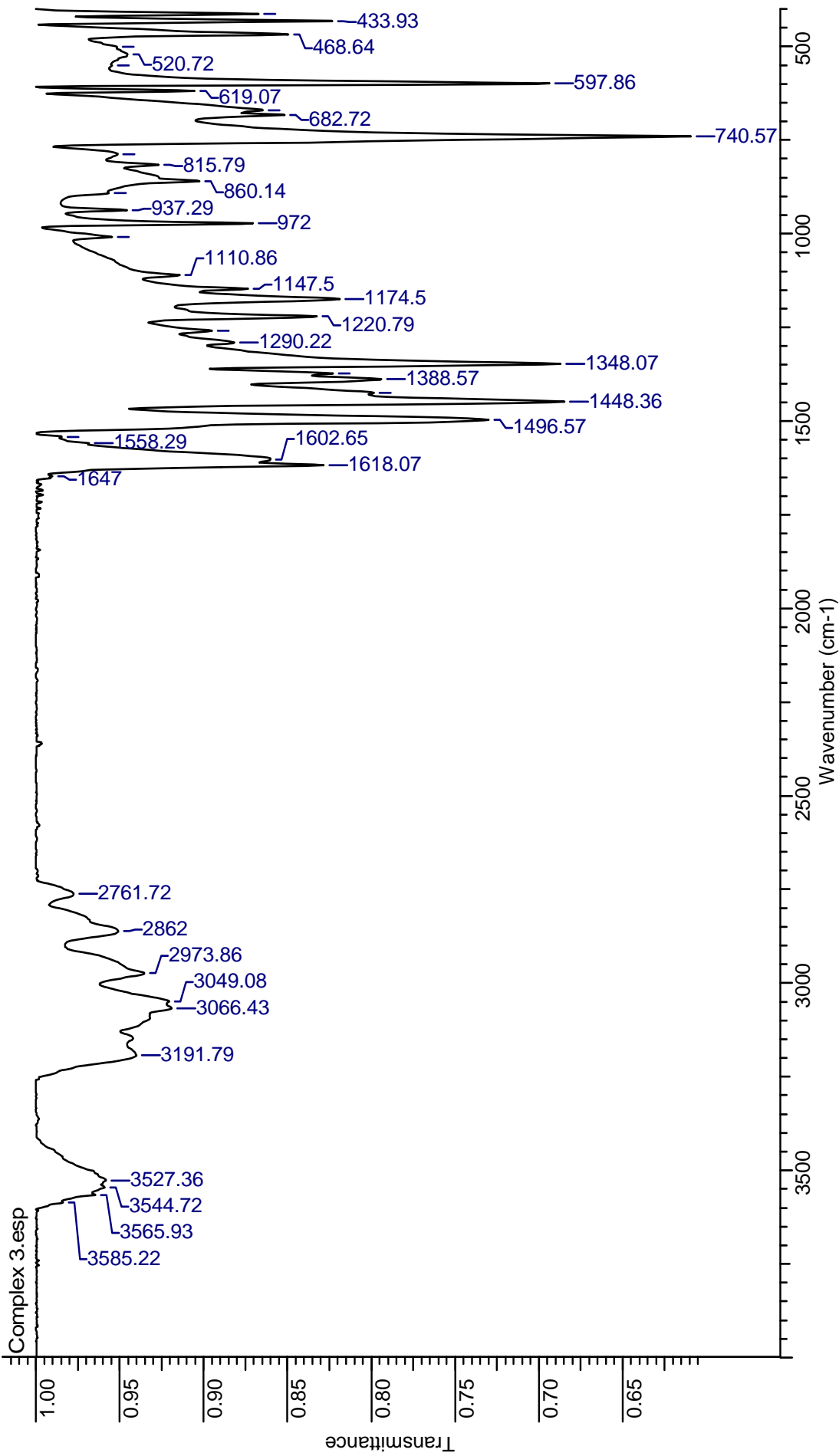
Şekil 8.5. 2-merkaptobenzotiazol (MBZT) ligandının Mid-IR spektrumu



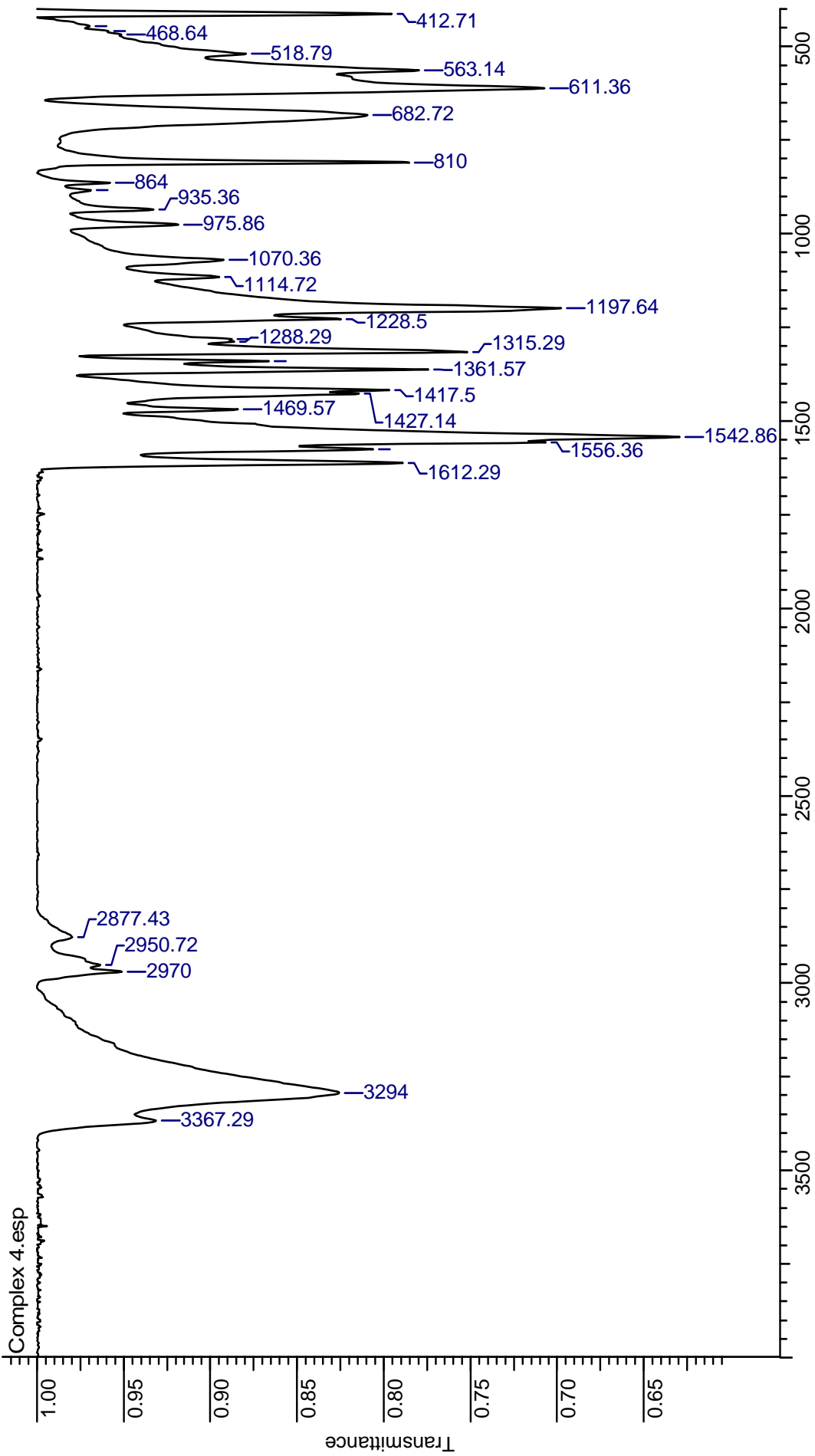
Şekil 8.6. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{MMID})_2]_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}\}$ (I) bileşiğinin Mid-IR spektrumu



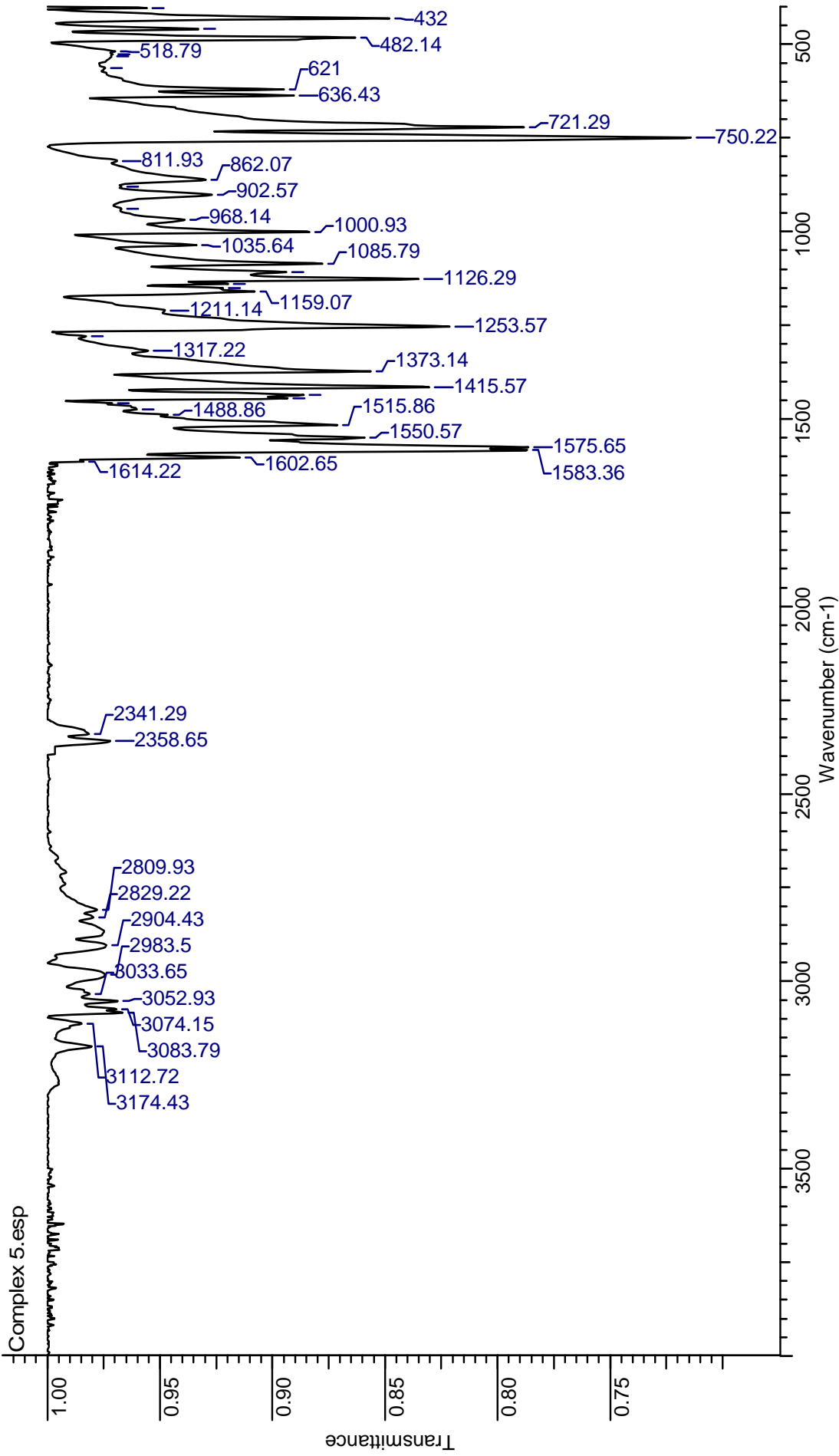
Şekil 8.7. $[BiCl_2(MBZIM)_4].Cl$ bileşiğinin Mid-IR spektrumu



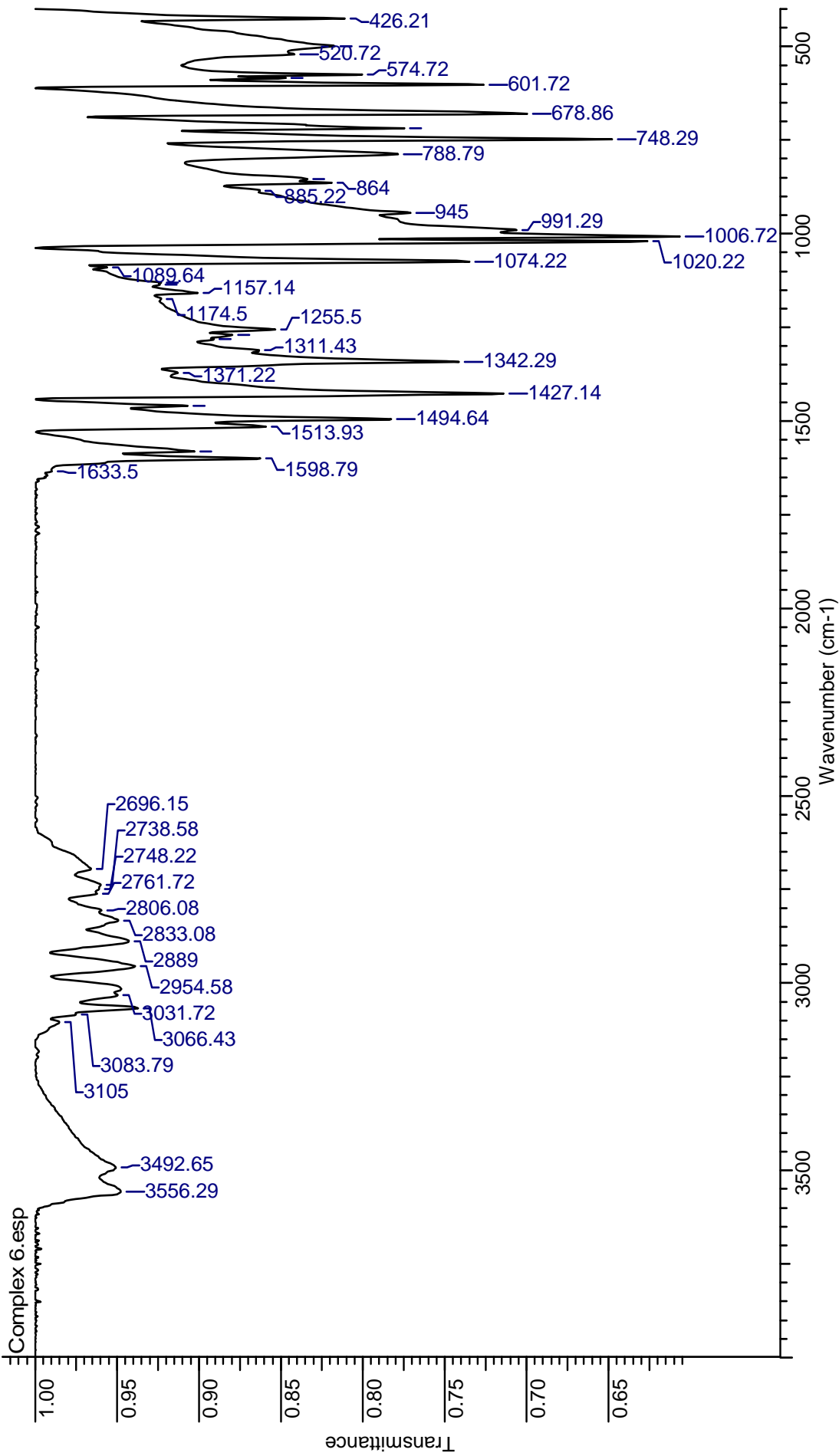
Şekil 8.8. $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}\}$ bileşiğinin Mid-IR spektrumu



Şekil 8.9. [BiCl₃(tHPMT)₃] (4) bileşiğinin Mid-IR spektrumu



Şekil 8.10. $[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})]_2$ (5) bileşiğinin Mid-IR spektrumu



Şekil 8.11. [BiCl₃(MBZT)₂] (6) bileşiğinin Mid-IR spektrumu

8.2. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi IR spektroskopisi gibi aynı tip titreşim değişikliklerinin sonucudur. Bir taneciğin Raman spektrumu ve IR absorpsiyon spektrumları birbirine çok benzer. Bu iki teknik birbirinin tamamlayıcısı niteliğindedir. Raman spektroskopisi daha duyarlı bir yöntemdir ve bu spektroskopik yöntem ile koordinasyon bileşiklerinin bileşimi ve bu bileşiklerin kimyasal yapısı incelenebilir (Yıldız ve ark. 1997). Raman spektrumunda metal atomunun diğer atomlarla yaptığı metal-halojen ve metal-sülfür bağlarının frekans değerleri belirlenebilmektedir (Skoog ve ark. 1998).

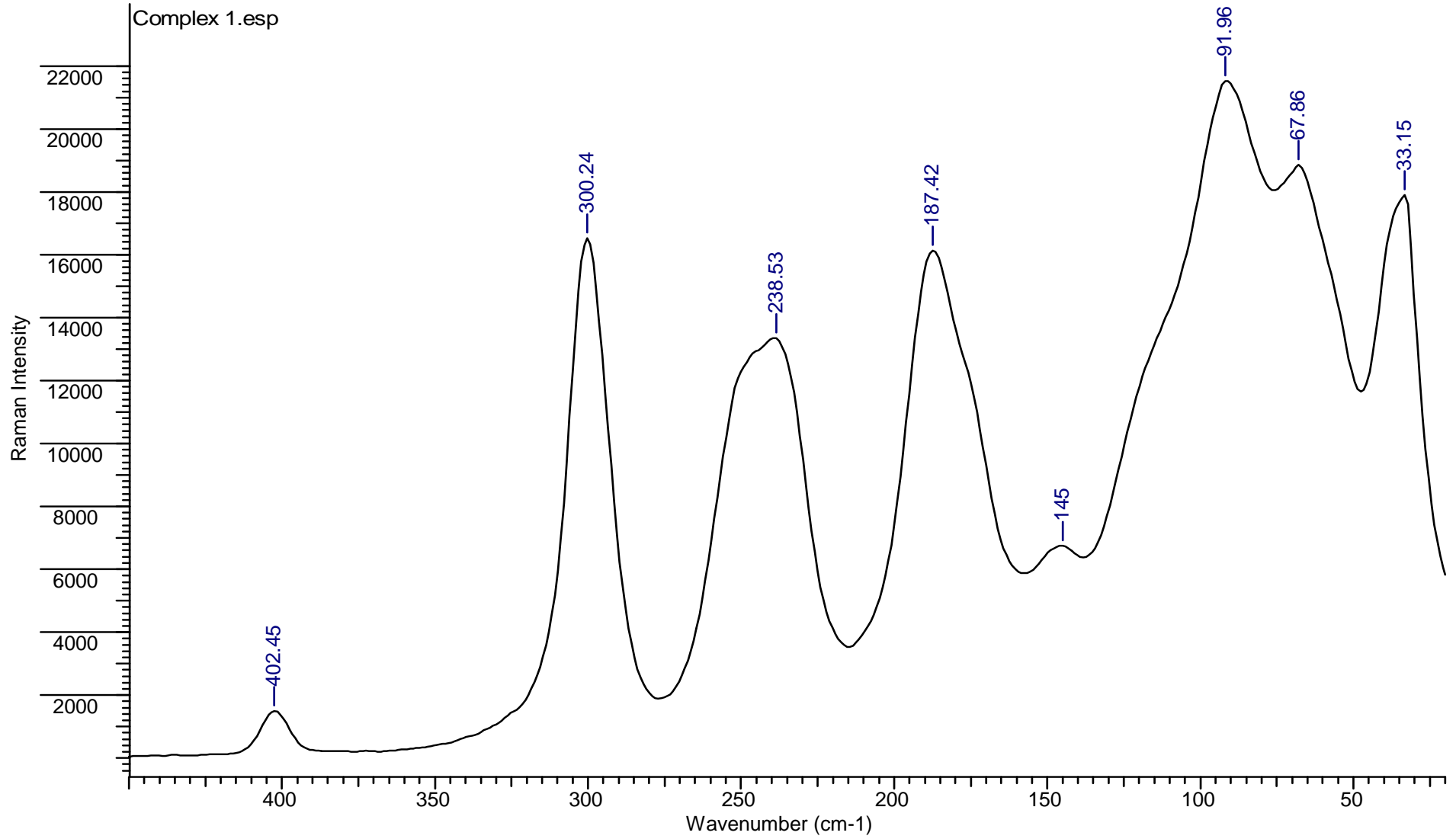
Raman spektroskopisi kullanılarak bizmut atomunun diğer atomlar ile yapmış olduğu bağların frekansları incelenmiştir. Bu yöntem ile sentezlenmiş olan bizmut bileşiklerinin raman spektrumunda ki Bi-S ve Bi-Cl bağlarına ait frekans değerleri belirlenmiştir.

{[BiCl₂(μ₂-Cl)(MMI)₂]₂.(CH₃)₂CO} (1) bileşiğinin Raman spektrumunda 239 cm⁻¹'de Bi-S ve 187cm⁻¹ de terminal pozisyonundaki klor atomlarına ait Bi-Cl, 300 cm⁻¹ de köprü görevi gören klor atomlarına ait Bi-Cl pik vermiştir. {[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (2) bileşiğinin Raman spektrumunda 226-206 cm⁻¹'de Bi-S ve 115 cm⁻¹'de Bi-Cl piki verdiği belirlenmiştir. {[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (3) bileşiğinin Raman spektrumunda 192 cm⁻¹'de Bi-S ve 122 cm⁻¹'de Bi-Cl piki verdiği bulunmuştur. [BiCl₃(tHPMT)₃] (4) bileşiğinin Raman spektrumunda 247 cm⁻¹'de Bi-S ve 218 cm⁻¹'de Bi-Cl piki verdiği belirlenmiştir. {[BiCl₃(μ₂-S-PYT)(PYT)]₂} (5) bileşiğinin Raman spektrumunda 248 cm⁻¹'de Bi-S ve 170 cm⁻¹'de Bi-Cl piki verdiği saptanmıştır. [BiCl₃(MBZT)₂] (6) bileşiğinin Raman spektrumunda 216 cm⁻¹'de Bi-S ve 119-103 cm⁻¹'de Bi-Cl piki verdiği belirlenmiştir.

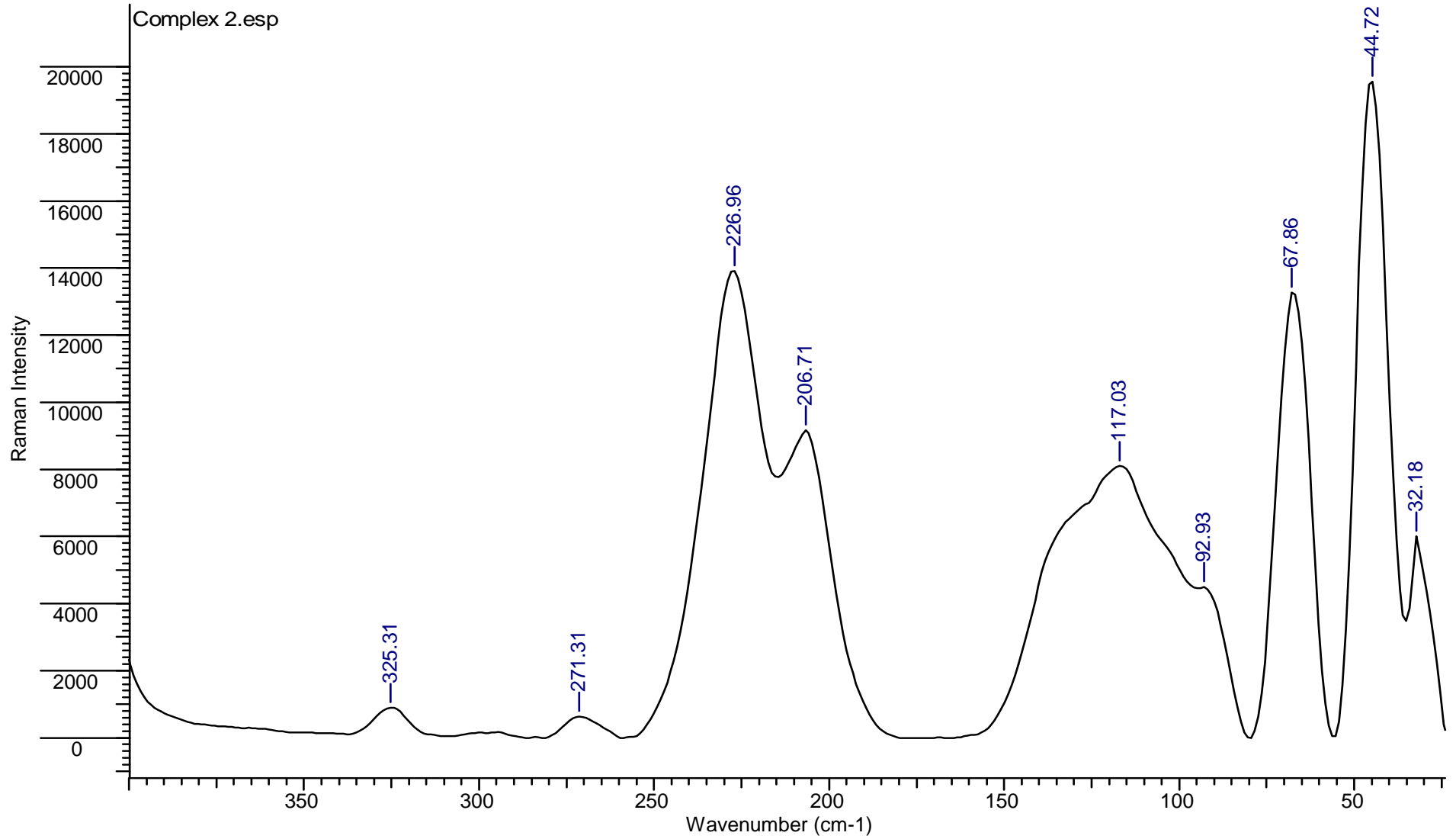
Sentezlenen {[BiCl₂(μ₂-Cl)(MMI)₂]₂.(CH₃)₂CO} (1), {[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (2), {[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (3), [BiCl₃(tHPMT)₃] (4), {[BiCl₃(μ₂-S-PYT)(PYT)]₂} (5) ve [BiCl₃(MBZT)₂] (6) bileşiklerinin raman spektrumları 780 nm'de Thermo DXR RAMAN cihazı ile alınmıştır ve raman spektrumlarında belirlenen Bi-Cl ve Bi-S bağlarının frekans değerleri Tablo 8.2' de görülmektedir.

Çizelge 8.2. Sentezlenen bileşiklerin Raman frekans değerleri

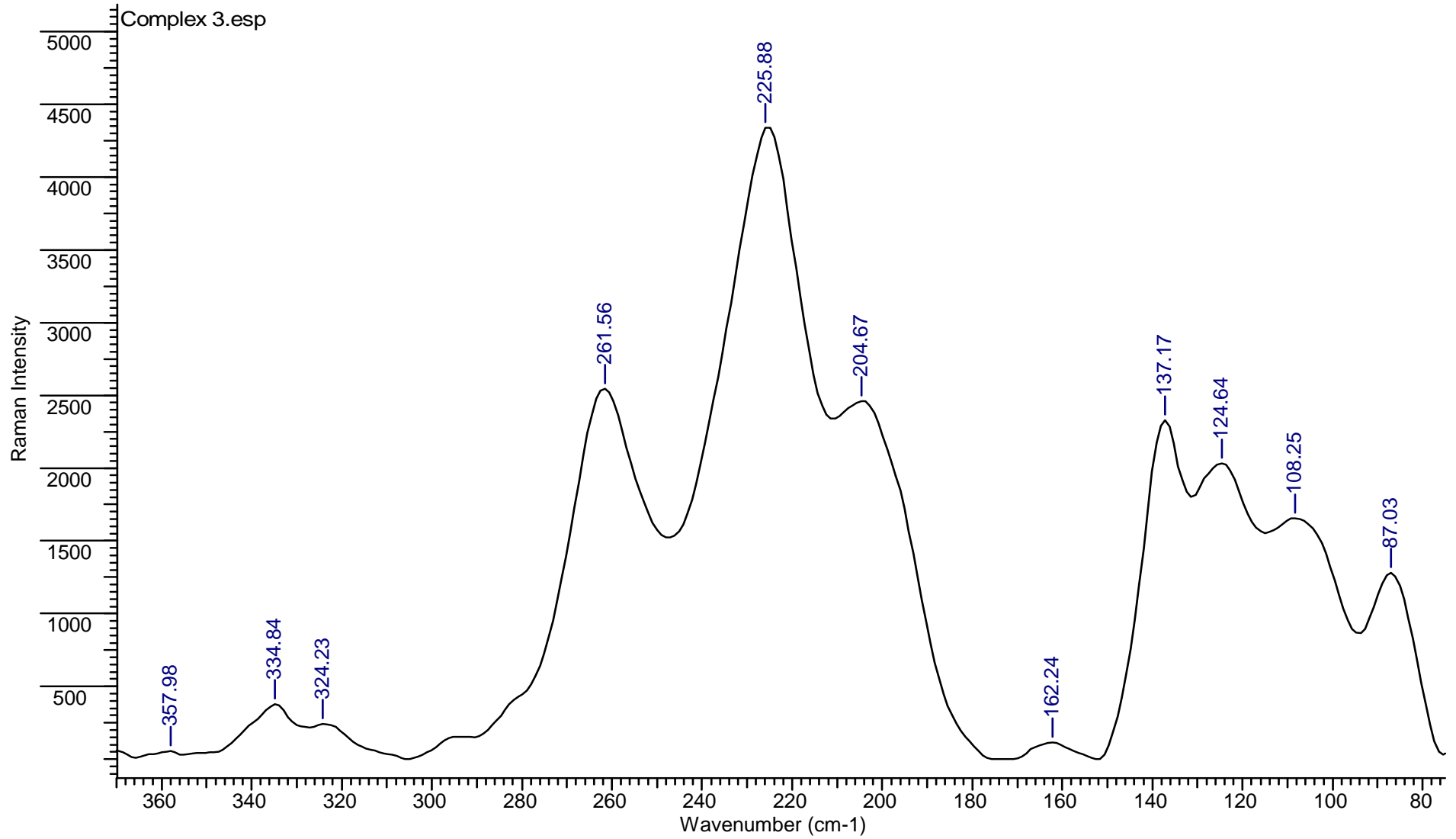
Bileşik	Raman Spektrum Değerleri (cm ⁻¹)	
	v(Bi-S)	v(Bi-Cl)
{[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(MMI) ₂] ₂ ·(CH ₃) ₂ CO} (1)	239	187, 300
{[BiCl ₂ (MBZIM) ₄ ·Cl} (2)	226-206	115
{[BiCl ₂ (MBZIM) ₄ ·Cl} (3)	192	122
[BiCl ₃ (tHPMT) ₃] (4)	247	218
{[BiCl ₃ (μ ₂ -S-PYT)(PYT)] ₂ } (5)	248	170
[BiCl ₃ (MBZT) ₂] (6)	216	119-103



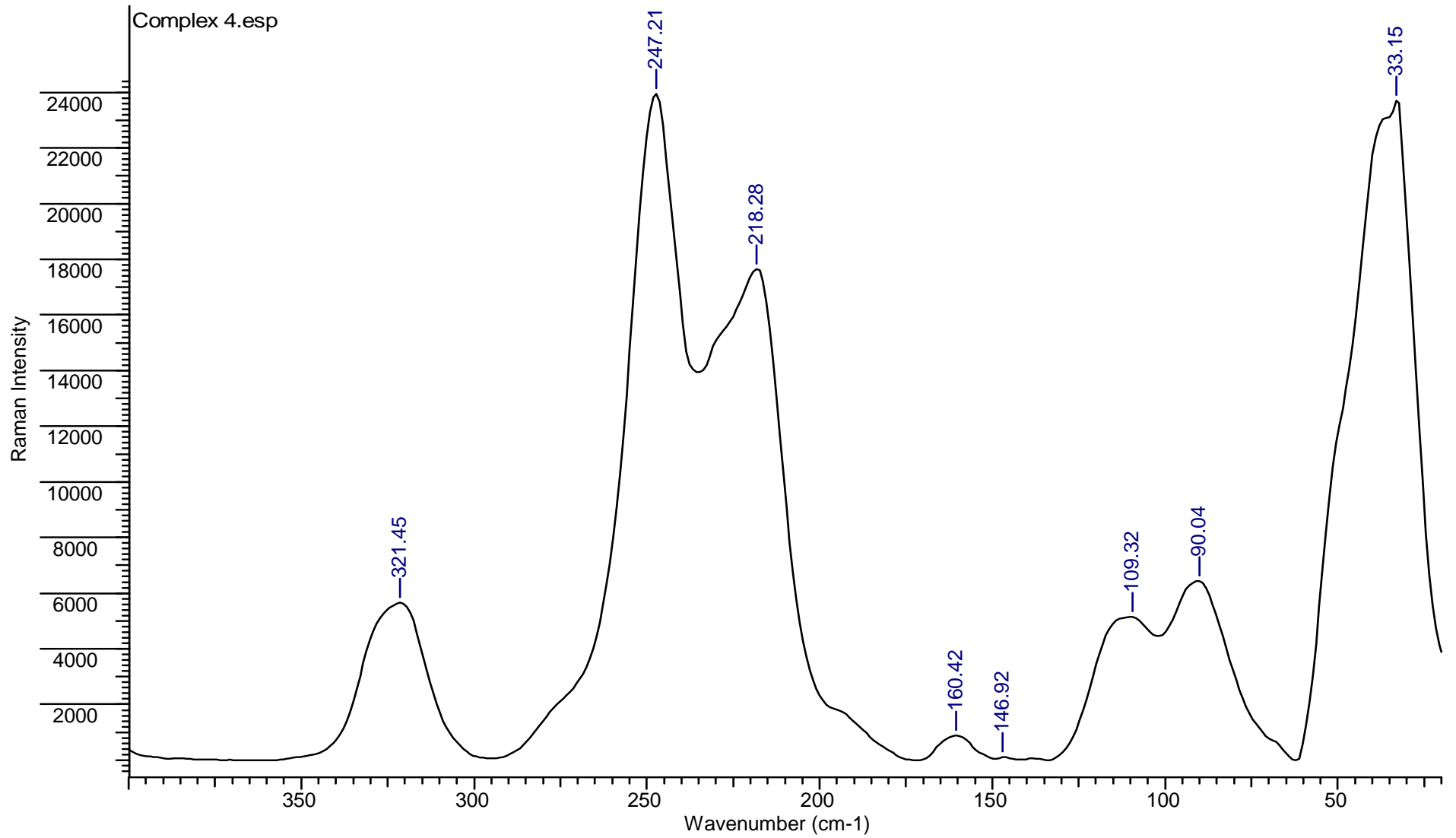
Şekil 8.12. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{MMI})_2]_2(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}$ (1) bileşiğinin Raman spektrumu



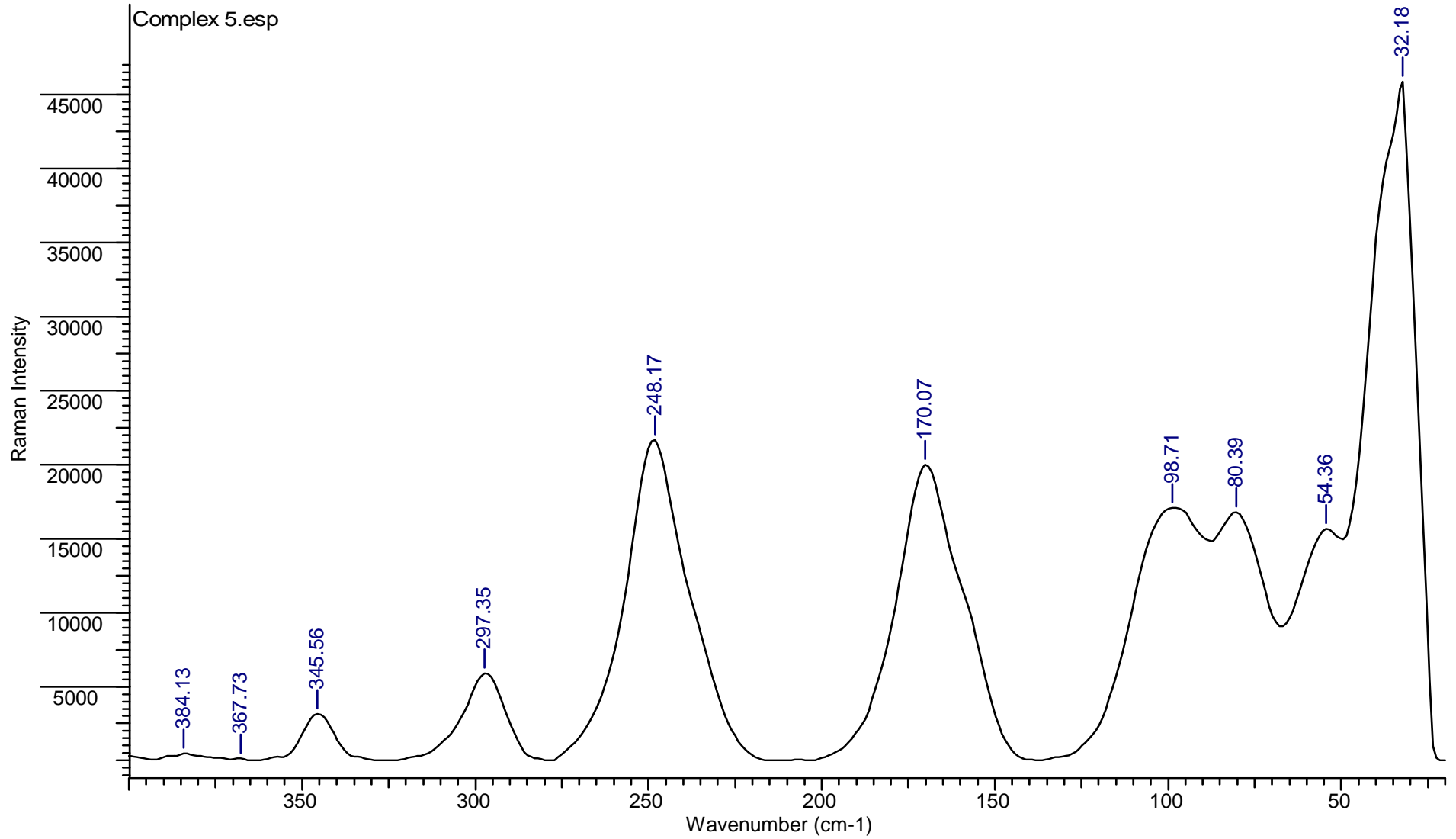
Şekil 8.13. $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}\}$ (2) bileşiğinin Raman spektrumu



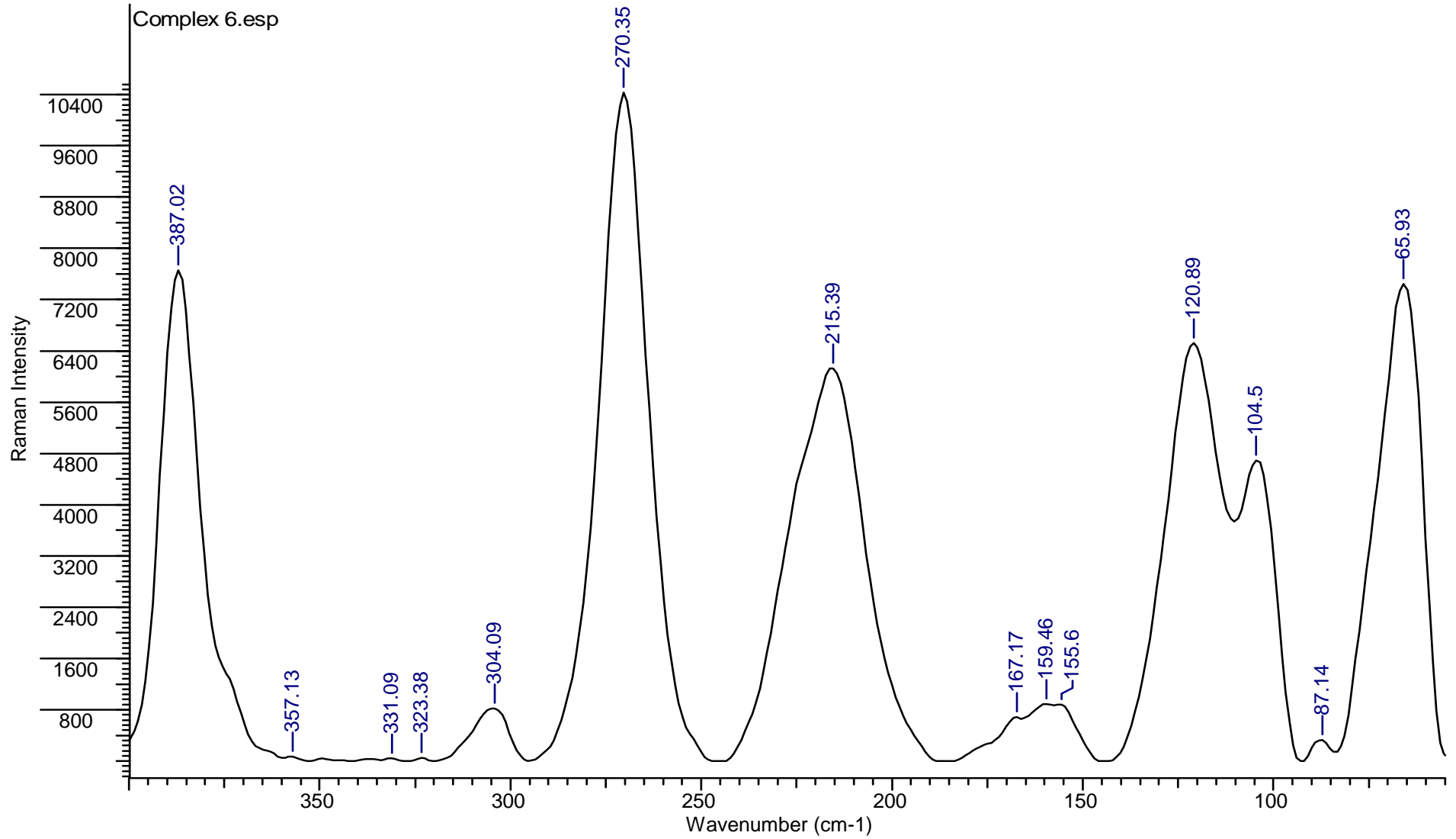
Şekil 8.14. $[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}$ (3) bileşiğinin Raman spektrumu



Şekil 8.15. $[\text{BiCl}_3(\text{tHPMT})_3]$ (**4**) bileşiğinin Raman spektrumu



Şekil 8.16. $\{[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})]_2\}$ (5) bileşiğinin Raman spektrumu



Şekil 8.17. $[\text{BiCl}_3(\text{MBZT})_2]$ (6) bileşiğinin Raman spektrumu

8.3. Termogravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)

Termogravimetri, örnekte sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybının belirlenmesinde kullanılır. Bileşik, belirli bir süre içinde sabit ısıtma hızında ısıtılır ve kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülüp kaydedilmektedir. Kütlenin zamana veya sıcaklığa karşı çizilen grafiği TG (termogram) eğrisi olarak isimlendirilir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak bileşiğin kütledeki değişim ve bu değişimin yayıldığı aralık bileşiğin termal kararlılığının göstergesidir. Kütle değişimlerinin nedeni bileşikteki uçucu bileşenlerin ayrılması ve maddenin ayrışmasıdır. Diferansiyel termal analizde (DTA) ise termal eğri, bileşikte bir kimyasal tepkime, faz değişimi veya yapısal değişim gibi olaylar gerçekleştiği zaman oluşmaktadır (Yıldız ve ark, 1997).

Sentezlenen $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{MMI})_2]_2(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}$ (1), $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}\}$ (2), $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}\}$ (3), $[\text{BiCl}_3(\text{tHPMT})_3]$ (4), $\{[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})]_2\}$ (5), $[\text{BiCl}_3(\text{MBZT})_2]$ (6) ve $[\text{BiCl}_3(\text{MTZD})_2]$ (7) bileşiklerinin termogravimetrik-diferansiyel termal analizleri SII TG-DTA 7200 EXSTAR Thermo Gravimetry / Differential Thermal Analyzer cihazı ile N_2 ($50\text{cm}^3 / \text{dk}^{-1}$) ortamında $10^\circ\text{C}\cdot\text{dk}^{-1}$ ısınma hızı ile azot gazı altında yapılmıştır.

$\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{MMI})_2]_2(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}$ (1) bileşiğinin TG-DTA analizi $25\text{-}730^\circ\text{C}$ sıcaklıkları aralığında gerçekleşmiştir ve bileşik kütlelerinin %63,51 (%63,50)'ünü kaybetmiştir. Bileşiğin termogravimetrik termal analiz spektrumu incelendiğinde bileşiğin 115°C 'ye kadar kararlı olduğu ve bileşiğe ait üç bozunma basamağı olduğu görülmektedir. Termal analizin ilk bozunma basamağı $115\text{-}200^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasında gerçekleşmektedir ve bileşikte bulunan aseton molekülünün ayrılarak bileşikte %5,06 (%5,07)'lik kütle kaybı oluşmuştur. İkinci bozunma basamağı $200\text{-}300^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasında gerçekleşmektedir ve bileşikteki dört 2-merkaptto-1-metilimidazol ligandının ayrılması ile bileşik kütlelerinin %39,88 (%39,87)'lik kısmını kaybetmektedir. Son basamakta ise, $360\text{-}730^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasında bileşikte bulunan altı klor atomunun ayrılması ile bileşikte %18,55 (%18,57)'lik kütle kaybı oluşmuştur. Bileşikte %36,49 (%36,50) Bi_2 kalmıştır.

$\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}\}$ (2) bileşiğinin TG-DTA analizi $25\text{-}825^\circ\text{C}$ sıcaklıkları aralığında gerçekleşmiştir ve bileşik kütlelerinin %77,69 (77,68)'ini kaybetmiştir. Bileşiğin termogravimetrik termal analiz spektrumu incelendiğinde bileşiğin 100°C 'ye kadar kararlı olduğu ve bileşiğe ait üç bozunma basamağı olduğu görülmektedir. Termal analizin ilk bozunma basamağı $100\text{-}170^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasında gerçekleşmektedir ve bileşikte bulunan bir klor iyonu ayrılarak bileşikte %7,19 (%7,12)'lük kütle kaybı gerçekleşmiştir. İkinci bozunma

basamağı 170-600°C sıcaklıkları arasında gerçekleşmektedir ve bileşikteki dört 2-merkaptobenzimidazol ligandının ayrılması ile bileşik kütesinin %63,06 (%63,36)'lık bir kısmını kaybetmektedir. Üçüncü bozunma basamağı,600-825°C sıcaklıkları arasında gerçekleşmektedir ve bileşikteki iki klor atomunun ayrılmasıyla bileşik kütesinin %7,45 (%7,48)'ini kaybetmektedir.

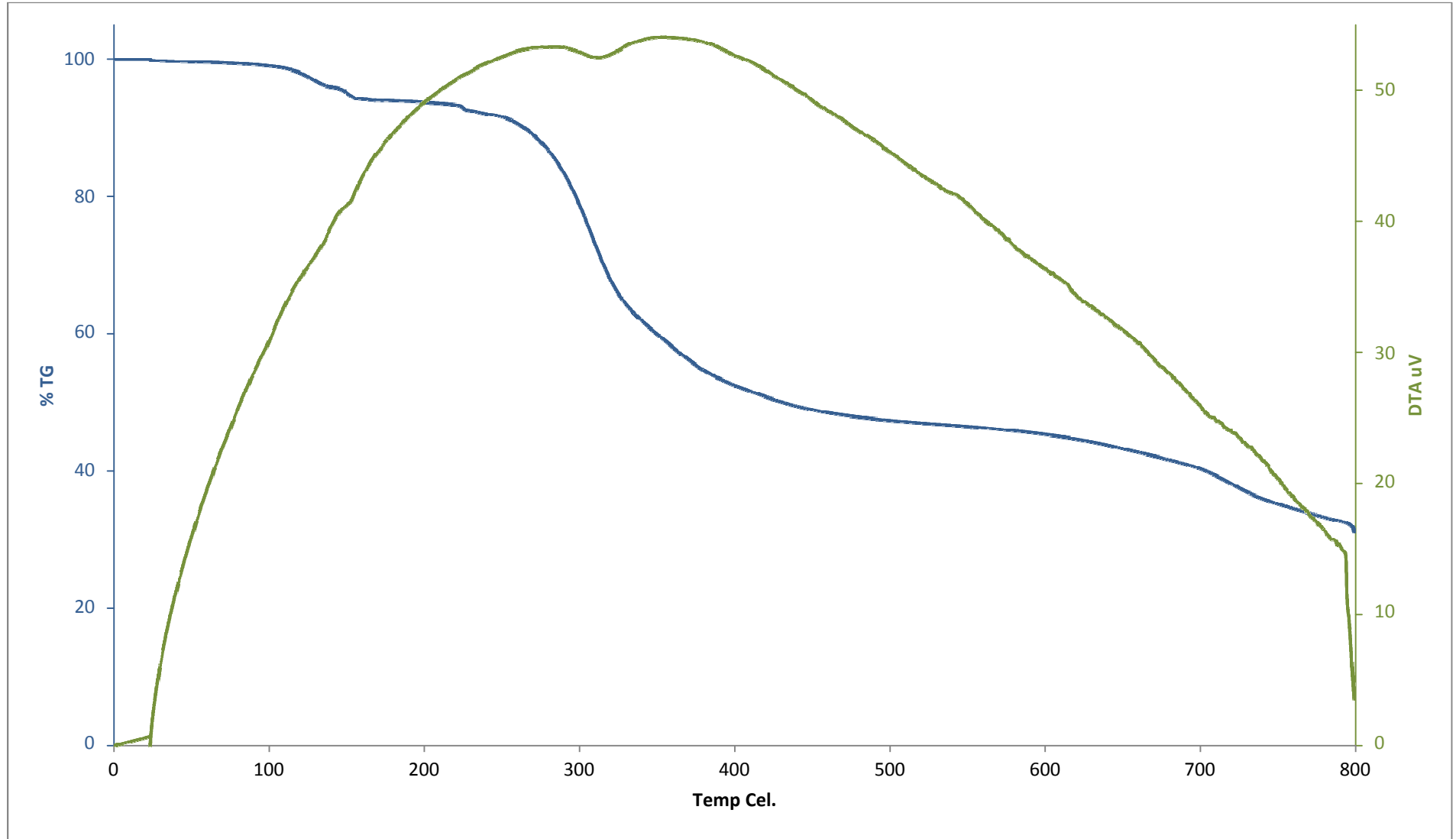
{[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (3) bileşiğinin TG-DTA analizi 25-925°C sıcaklıkları aralığında gerçekleşmiştir ve bileşik kütesinin %78,20 (77,18)'ini kaybetmiştir. Bileşiğin termogravimetrik termal analiz spektrumu incelendiğinde bileşiğin 84°C'ye kadar kararlı olduğu ve bileşiğe ait üç bozunma basamağı olduğu görülmektedir. Termal analizin ilk bozunma basamağı 84-190°C sıcaklıkları arasında gerçekleşmektedir ve bileşikte bulunan klor iyonunun ayrılarak bileşikte %6,00 (%5,96)'lük kütle kaybı gerçekleşmiştir. İkinci bozunma basamağı 190-620°C sıcaklıkları arasında gerçekleşmektedir ve bileşikteki üç 2-merkaptobenzimidazol ligandının ve bir klor atomunun ayrılması ile bileşik kütesinin %49,26 (%49,89)'lık bir kısmını kaybetmektedir. Üçüncü bozunma basamağı, 620-925°C sıcaklıkları arasında gerçekleşmektedir ve bileşikteki bir klor atomu ile bir ligand molekülünün ayrılmasıyla bileşik kütesinin %22,94 (%22,69)'ini kaybetmektedir.

[BiCl₃(tHPMT)₃] (4) bileşiğinin TG-DTA analizi 25-865°C sıcaklıkları aralığında gerçekleşmiştir ve bileşik kütesinin %68,96 (%68,94)'ını kaybetmiştir. Bileşiğin termogravimetrik termal analiz spektrumu incelendiğinde bileşiğin 230°C'ye kadar kararlı olduğu ve bileşiğe ait iki bozunma basamağı olduğu görülmektedir. Termal analizin ilk bozunma basamağı 230-405°C sıcaklıkları arasında gerçekleşmektedir ve bileşikte bulunan üç 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiyol ligandının ayrılarak bileşikte %52,84 (52,50)'lük kütle kaybı oluşmuştur. İkinci bozunma basamağı ise; 405-865°C sıcaklıkları arasında gerçekleşmektedir ve bileşikte bulunan üç klor atomunun ayrılması ile bileşikte %16,11 (%16,02)'lık kütle kaybı oluşmuştur.

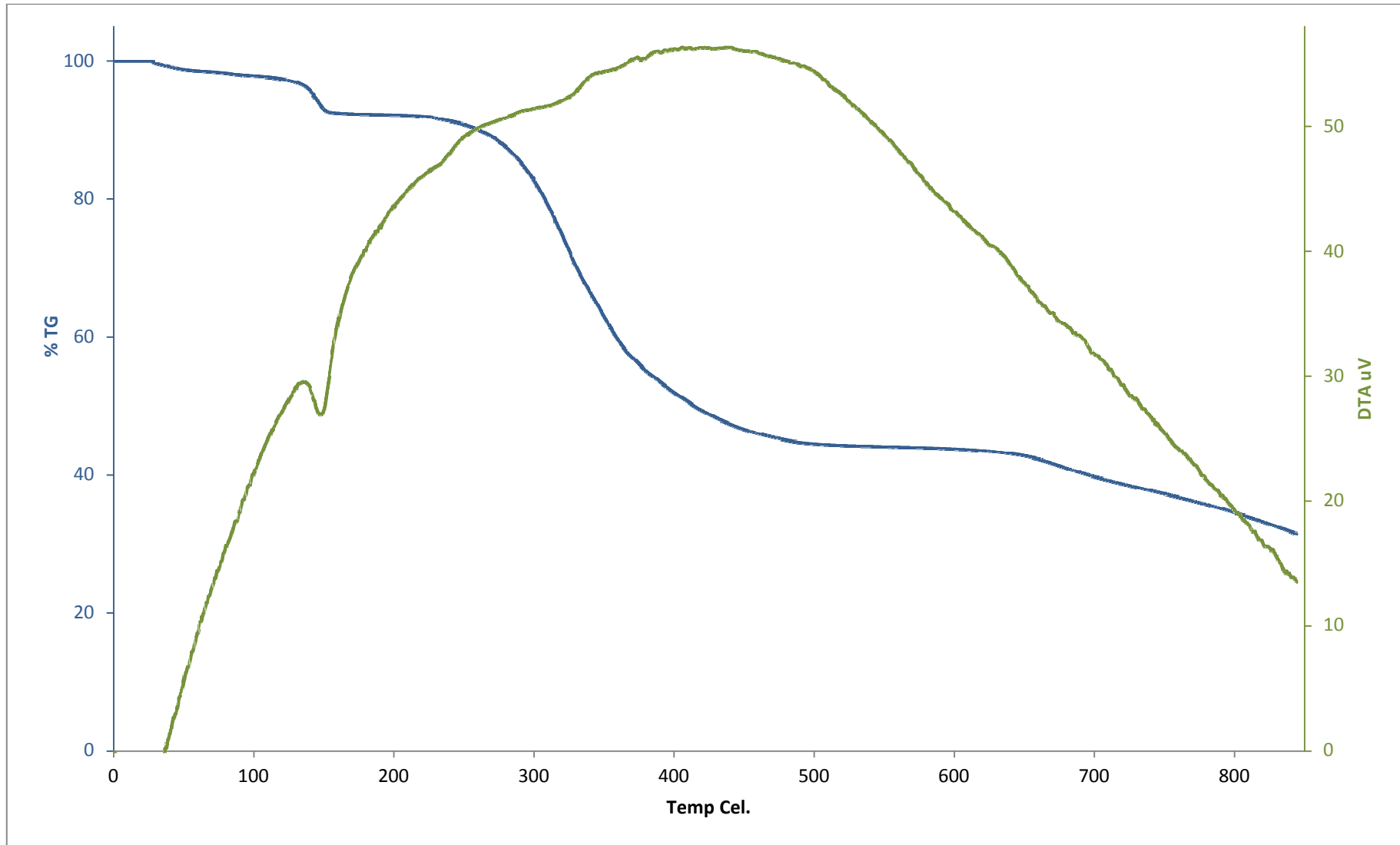
{[BiCl₃(μ₂-S-PYT)(PYT)]₂} (5) bileşiğinin TG-DTA analizi 30-635°C sıcaklıkları aralığında gerçekleşmiştir ve bileşik kütesinin %61,24 (%61,23)'sini kaybetmiştir. Bileşiğin termogravimetrik termal analiz spektrumu incelendiğinde bileşiğin 150°C'ye kadar kararlı olduğu ve bileşiğe ait iki bozunma basamağı olduğu görülmektedir. Termal analizin ilk bozunma basamağı 150-370°C sıcaklıkları arasında gerçekleşmektedir ve bileşikte bulunan dört 2-merkaptopiridin ligandı ile üç klor atomunun ayrılarak bileşikte %451,36 (%51,24)'lük bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. İkinci bozunma basamağı 370-635°C sıcaklıkları arasında

gerçekleşmektedir ve bileşikteki üç klor atomunun ayrılması ile bileşik kütlelerinin %9,88 (%9,99)' ini kaybetmiştir.

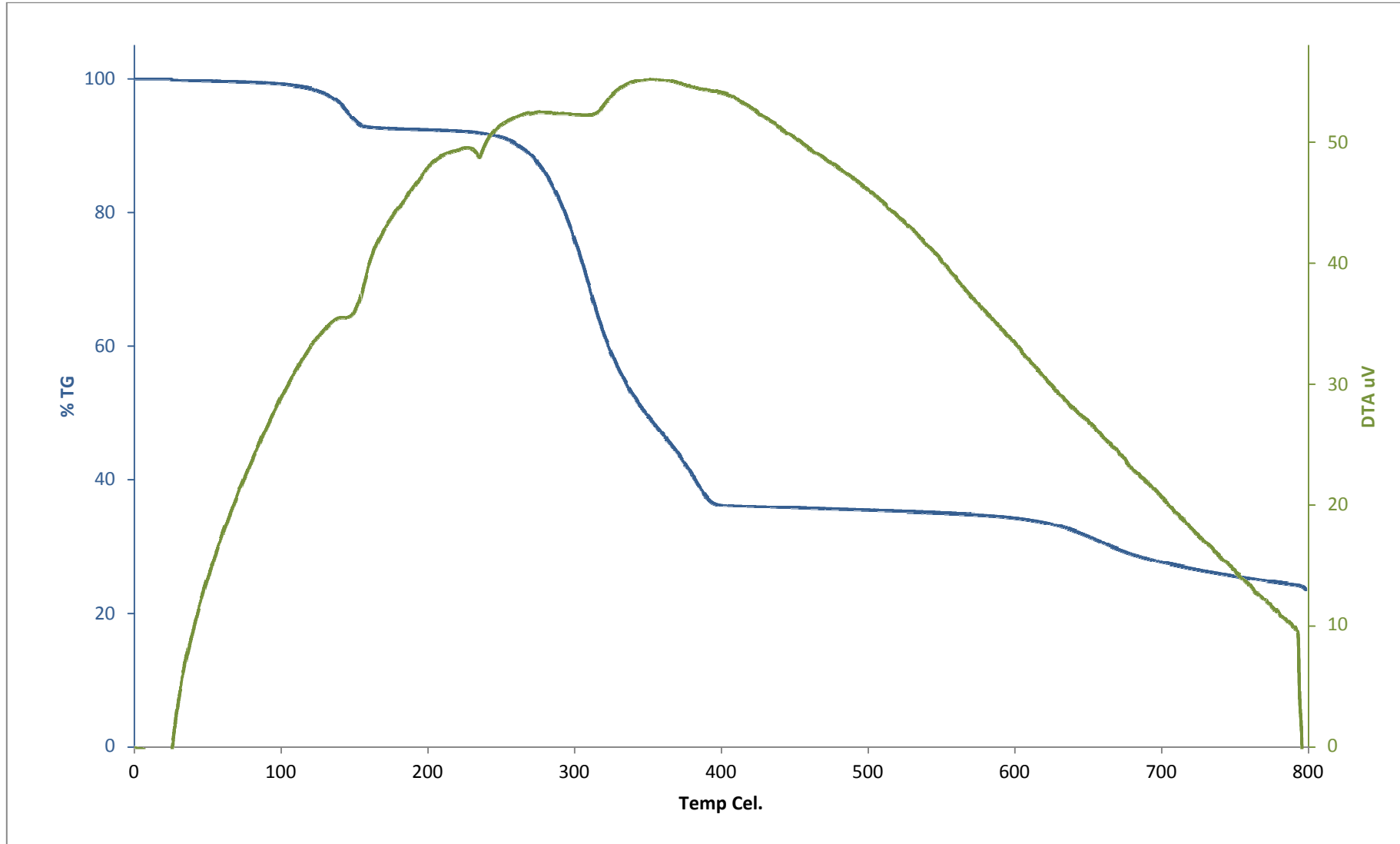
[BiCl₃(MBZT)₂] (6) bileşiğinin TG-DTA analizi 25-719°C sıcaklıkları aralığında gerçekleşmiştir ve bileşik kütlelerinin %68,15 (%68,15)'lik kısmını kaybetmiştir. Bileşiğin termogravimetrik termal analiz spektrumu incelendiğinde bileşiğin 75°C'ye kadar kararlı olduğu ve bileşiğe ait iki bozunma basamağı olduğu görülmektedir. Termal analizin ilk bozunma basamağı 75-450°C sıcaklıkları arasında gerçekleşmektedir ve bileşikte bulunan iki 2-merkaptobenzotiazol ligandının ayrılarak bileşikte %59,95 (%59,66)'lik bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. İkinci bozunma basamağı 450-719°C sıcaklıkları arasında gerçekleşmektedir ve bileşikteki üç klor atomunun ayrılması ile bileşik kütlelerinin %8,20 (%8,18)' ini kaybetmiştir.



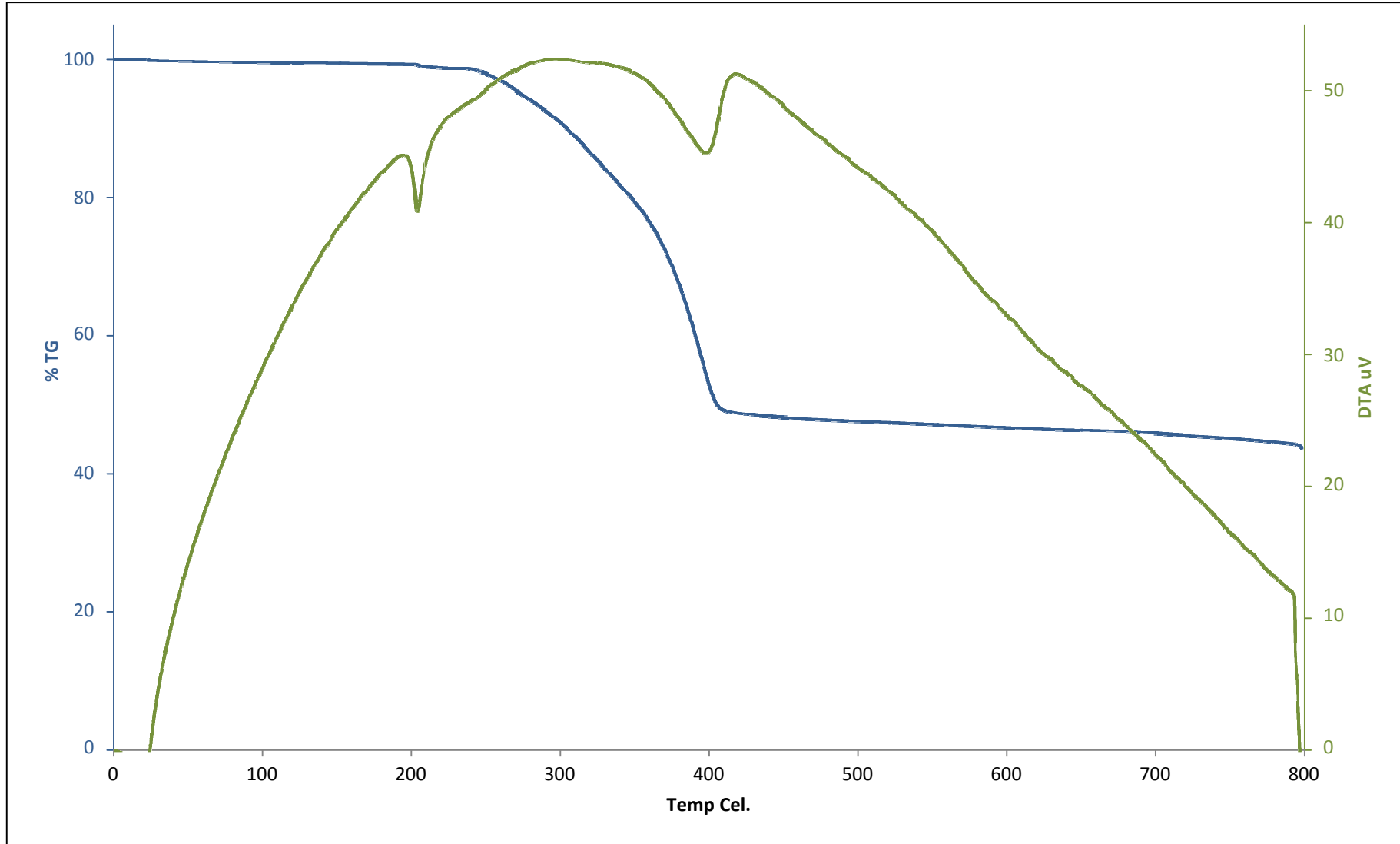
Şekil 8.18. $[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{MMI})_2]_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (1) bileşiğinin TG-DTA spektrumu



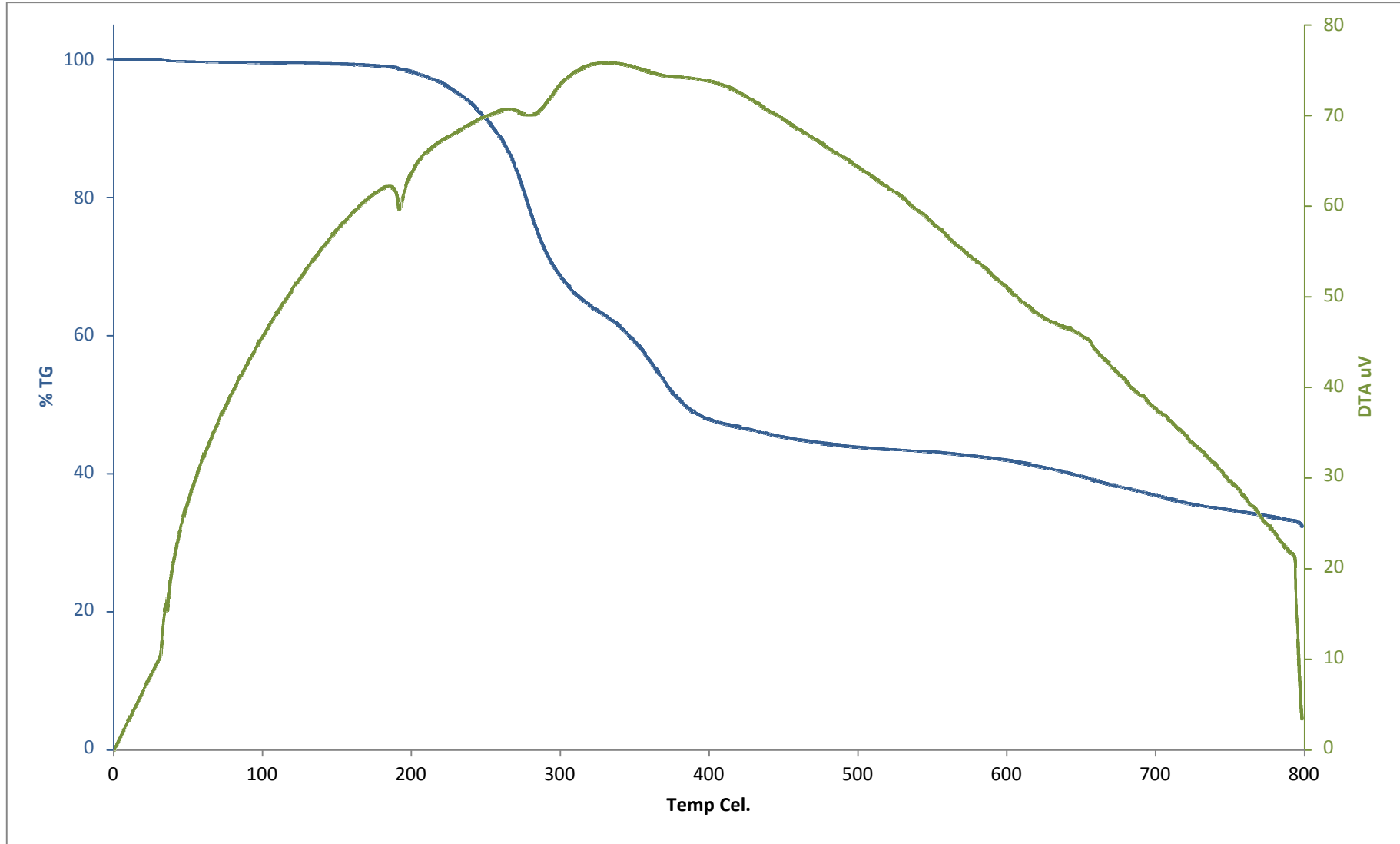
Şekil 8.19. $[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}$ (2) bileşiğinin TG-DTA spektrumu



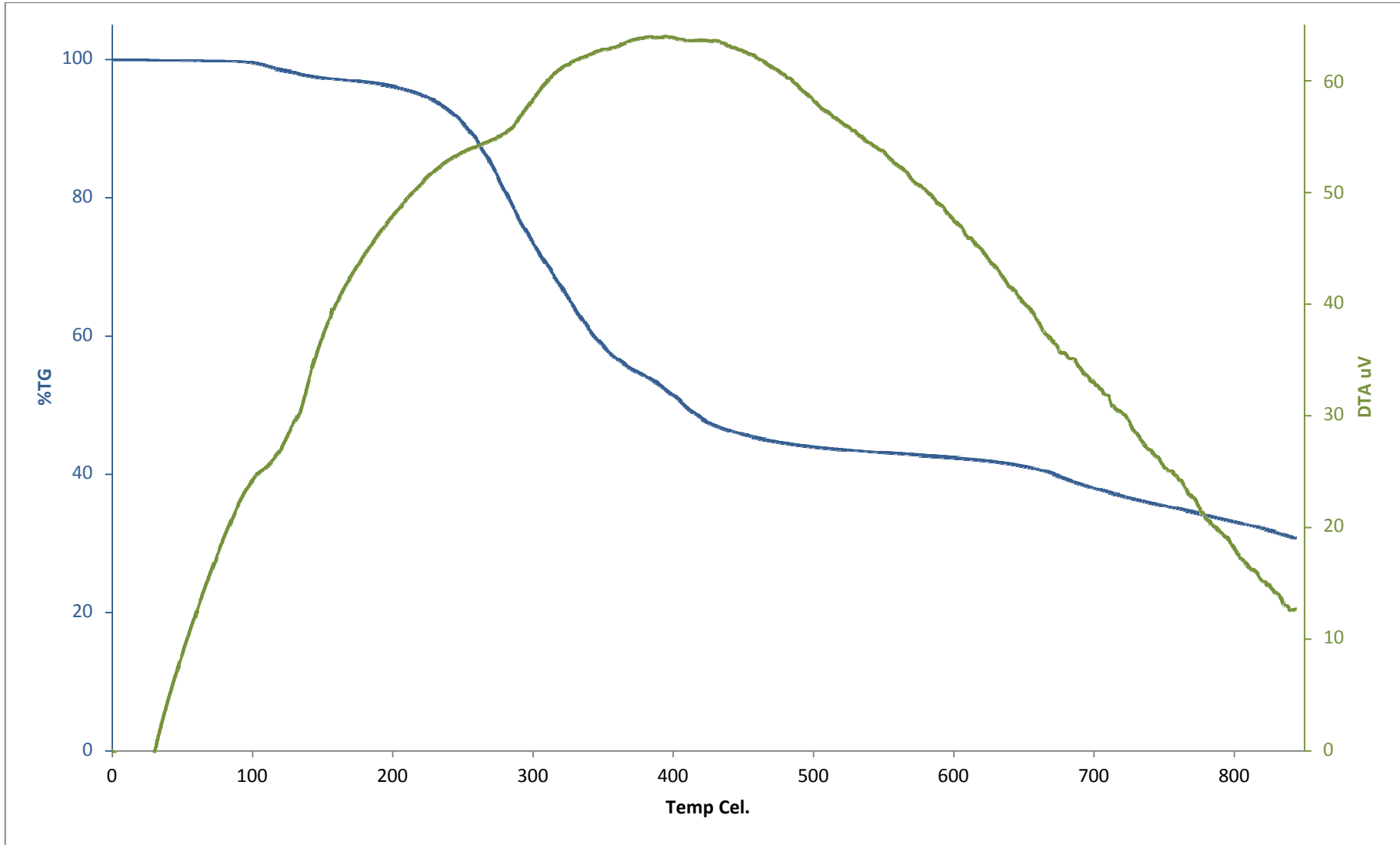
Şekil 8.20. $[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}$ (3) bileşiğinin TG-DTA spektrumu



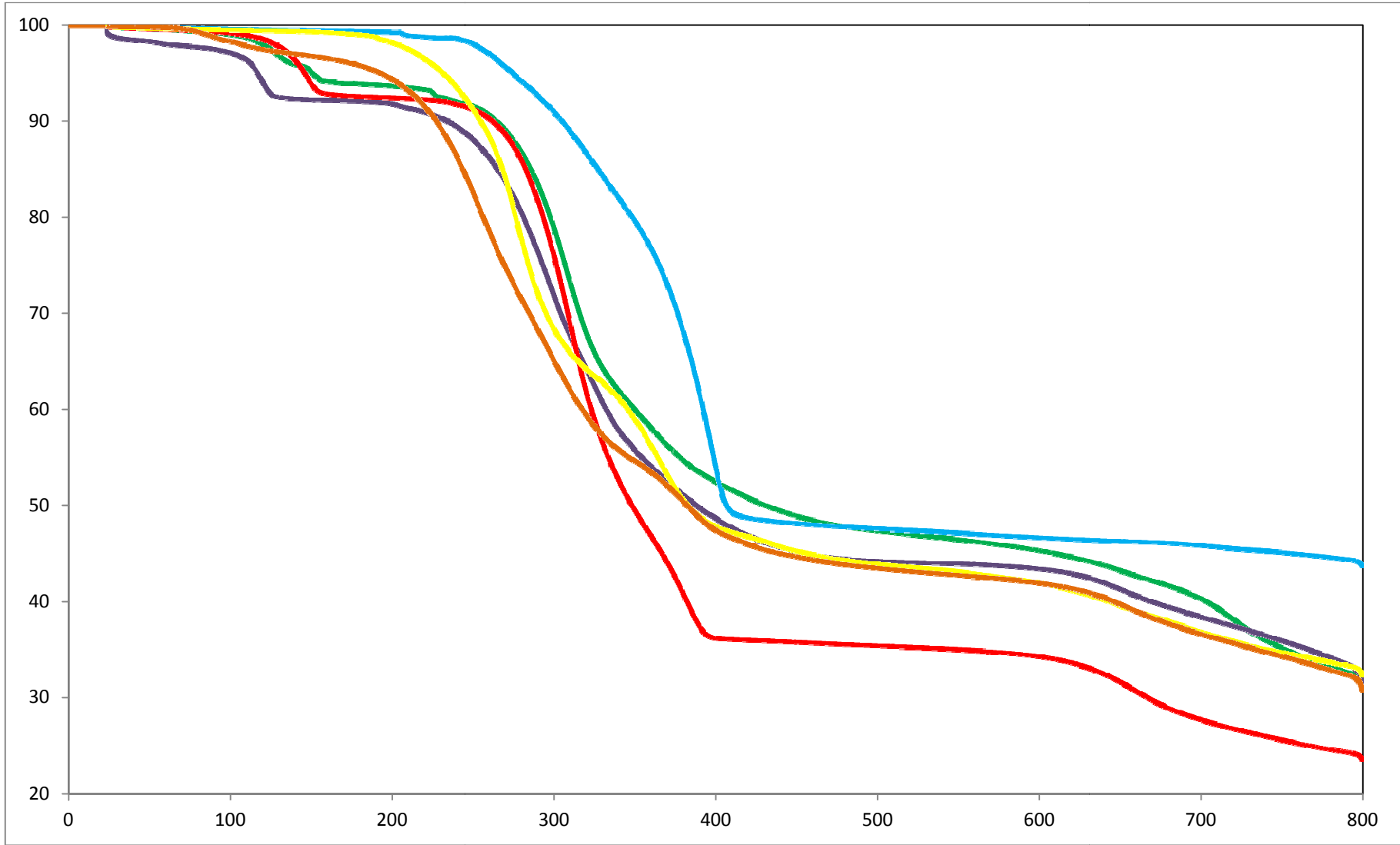
Şekil 8.21. $[\text{BiCl}_3(\text{tHPMT})_3]$ (4) bileşiğinin TG-DTA spektrumu



Şekil 8.22. $[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})]_2$ (5) bileşiğinin TG-DTA spektrumu



Şekil 8.23. $[\text{BiCl}_3(\text{MBZT})_2]$ (6) bileşiğinin TG-DTA spektrumu



Şekil 8.24. Bizmut(III) klorür bileşiklerinin TG eğrileri ● (1), ● (2), ● (3), ● (4), ● (5), ● (6)

8.4. ^1H ve ^{13}C Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

Nükleer magnetik rezonans (NMR) spektroskopisi, moleküllerdeki atomların elektromanyetik ışımının belli bir bölgesini soğurmaları olayının gözlenmesi temeline dayanmaktadır (Balcı 2000). NMR spektrumları atom çekirdeklerinin elektromagnetik ışımının radyodalgaları bölgesinin soğrulması sonucu ortaya çıkmaktadır. Bir atomik çekirdeğin magnetik momentinin (μ) bir dış magnetik alanla etkileşimi sonucunda meydana gelen magnetik rezonansa karşılık gelen soğurma bandı bir NMR piki olarak kaydedilmektedir. Kullanılan ligand ve sentezlenen bileşiklerin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları DMSO- d_6 çözücüsü içerisinde ve BRUKER AVANCE III 400 MHz NMR cihazında alınmıştır. DMSO- d_6 çözücüsüne ait çözücü pikleri ^1H NMR için 2,54 ppm'de ^{13}C NMR için ise, 40,45 ppm'de gözlemlenmektedir.

2-merkaptο-1-metilimidazol ligandının ^1H NMR spektrumu incelendiğinde ligandın amin (N^1H) grubuna ait protonunun 12,07 ppm'de singlet, metil ($-\text{CH}_3$) grubundaki protonlarının 3.45ppm'de singlet pik verdiği belirlenmiştir. Ayrıca ligandın C^4 ve C^5 karbonlarında bulunan protonların ise sırasıyla 6,89 ve 7,07 ppm'de singlet pik verdikleri tespit edilmiştir. 2-merkaptο-1-metilimidazol ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{MMI})_2]_2(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}$ (**1**) bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda ki kimyasal kayma değerleri ise; amin grubundaki proton için 12,12 ppm, metil ($-\text{CH}_3$) grubundaki protonlar için 3,49 ppm olarak belirlenmiştir. C^4 ve C^5 karbonlarına bağlı protonlar ise 6,91 ppm ve 7,09 ppm'de singlet pik vermektedir. 2,11 ppm'de sentezlenen bileşiğin yapısında bulunan aseton çözücüsüne ait hidrojen piki bulunmaktadır.

2-merkaptοbenzimidazol ligandının ^1H NMR spektrumunda liganda ait amin (N^1H ve N^3H) gruplarındaki hidrojenlerin 12,52ppm'de pik verdiği belirlenmiştir. Ligandın benzen halkasında bulunan C^6 , C^7 , C^8 ve C^9 karbonlarında ki hidrojenler 7,15-7,17 ppm aralığında triplet pik vermektedir. 2-merkaptοbenzimidazol ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}\}$ (**2**) bileşiği için ^1H NMR spektrumunda ki kimyasal kayma değerleri amin grubunda ki hidrojenler için 12,52 ppm'de siglet, benzen halkasında bulunun karbonlardaki (C^6 , C^7 , C^8 ve C^9) hidrojenler için 7,12-7,19 ppm'de multipler pik verdiği tespit edilmiştir. $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}\}$ (**3**) bileşiği için ise; amin grubunda ki hidrojenler 12,54 ppm'de siglet, benzen halkasında bulunun karbonlardaki (C^6 , C^7 , C^8 ve C^9) hidrojenler için 7,13-7,16 ppm'de multipler pik verdiği tespit edilmiştir.

3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiyol ligandının ^1H NMR spektrumu incelendiğinde amin (N^1H ve N^3H) gruplarındaki hidrojenlerin 7,85 ppm'de singlet, C^4 ve C^6 karbonlarında bulunan hidrojenlerin 3,11-3,14 ppm aralığında triplet ve C^5 karbonunda bulunan hidrojenlerin ise 1,71-1,77 ppm aralığında multipler pik verdiği tespit edilmiştir. 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiyol ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $[\text{BiCl}_3(\text{tHPMT})_3]$ (**4**) bileşiğinin ^1H NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerlerine bakıldığında amin gruplarında bulunan hidrojenlerin 8,04 ppm'de singlet, C^4 ve C^6 karbonlarında bulunan hidrojenlerin 3,11-3,19 ppm aralığında multipler ve C^5 karbonunda bulunan hidrojenlerin ise 1,74-1,79 ppm aralığında multipler pik verdiği belirlenmiştir.

2-merkaptopiridin ligandının ^1H NMR spektrumu incelendiğinde amin (N^1H) grubundaki hidrojenin 13,50 ppm'de singlet, C^6 karbonunda bulunan hidrojenin 7,68-7,66 ppm aralığında dublet, C^4 karbonunda bulunan hidrojenin 7,45-7,41 ppm aralığında triplet, C^3 karbonunda bulunan hidrojenin 7,32-7,30 ppm aralığında dublet ve C^5 karbonunda bulunan hidrojenin ise 6,78-6,75 ppm aralığında triplet pik verdiği ölçülmüştür. 2-merkaptopiridin ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $\{[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})]_2\}$ (**5**) bileşiğinin ^1H NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerlerine bakıldığında amin grubunda bulunan hidrojenin 13,58 ppm'de singlet, C^6 karbonunda bulunan hidrojenin 7,75-7,73 ppm aralığında dublet, C^4 karbonunda bulunan hidrojenin 7,45-7,41 ppm aralığında triplet, C^3 karbonunda bulunan hidrojenin 7,32-7,30 ppm aralığında dublet ve C^5 karbonunda bulunan hidrojenin ise 6,78-6,75 ppm aralığında triplet pik verdiği ölçülmüştür.

2-merkaptobenzotiazol ligandının ^1H NMR spektrumuna bakıldığında amin (N^3H) grubundaki hidrojenin 13,71 ppm'de singlet, C^6 karbonunda bulunan hidrojenin 7,66-7,68 ppm aralığında dublet, C^9 karbonunda bulunan hidrojenin 7,38-7,34 ppm aralığında triplet ve C^7 ve C^8 karbonlarında ki hidrojenlerin ise 7,25-7,31 ppm aralığında kuartet pik verdiği belirlenmiştir. 2-merkaptobenzotiazol ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $[\text{BiCl}_3(\text{MBZT})_2]$ (**6**) bileşiğinin ^1H NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri ise; amin grubundaki hidrojenin 13,78 ppm'de singlet, C^6 karbonunda bulunan hidrojenin 7,71-7,73 ppm aralığında dublet, C^9 karbonunda bulunan hidrojenin 7,45-7,41 ppm aralığında triplet ve C^7 ve C^8 karbonlarında ki hidrojenlerin ise 7,30-7,35 ppm aralığında kuartet pik şeklinde tespit edilmiştir.

2-merkpto-1-metilimidazol ligandının ^{13}C NMR spektrumunda ligandın $\text{C}=\text{S}$ 'de ki karbon atomu 162,05 ppm'de, metil ($-\text{CH}_3$) grubundaki karbon 34,44ppm'de pik vermiştir. Ayrıca ligandın C^4 ve C^5 karbonları ise sırasıyla 120,38 ve 114,94 ppm'de pik verdikleri tespit edilmiştir. 2-merkpto-1-metilimidazol ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{MMI})_2]_2(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}$ (1) bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda ki kimyasal kayma değerleri ise; amin grubundaki karbon için 160,88 ppm, metil ($-\text{CH}_3$) grubundaki karbon için 34,57 ppm olarak belirlenmiştir. C^4 ve C^5 karbonları ise 120,68 ppm ve 115,28 ppm'de singlet pik vermektedir. 207,48 ppm ve 31,66ppm'de sentezlenen bileşiğin yapısında bulunan aseton çözücüsüne ait karbon piki bulunmaktadır.

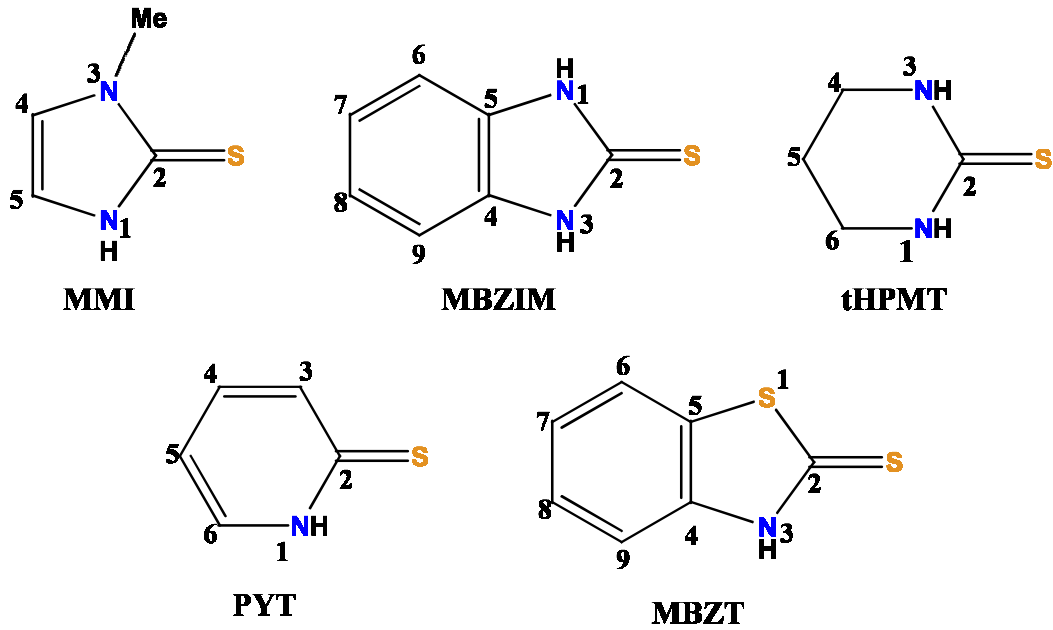
2-merkptobenzimidazol ligandının ^{13}C NMR spektrumunda liganda ait $\text{C}=\text{S}$ 'de ki karbon atomu 169,08 ppm'de pik verdiği belirlenmiştir. Ligandın C^4 ve C^5 karbonları 133,20 ppm'de, C^7 ve C^8 karbonları 123,27 ppm'de ve C^6 ve C^9 karbonları 110,43 ppm'de pik vermektedir. 2-merkptobenzimidazol ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}\}$ (2) bileşiği için ^{13}C NMR spektrumunda ki kimyasal kayma değerleri $\text{C}=\text{S}$ 'de ki karbon atomu için, 169,02 ppm, C^4 ve C^5 karbonları 133,20 ppm'de, C^7 ve C^8 karbonları 123,30 ppm'de ve C^6 ve C^9 karbonları ise 110,45 ppm'de pik vermektedir. $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}\}$ (3) bileşiği için ise; $\text{C}=\text{S}$ 'de ki karbon atomu için, 168,96 ppm, C^4 ve C^5 karbonları 133,19 ppm'de, C^7 ve C^8 karbonları 123,32 ppm'de ve C^6 ve C^9 karbonlarının ise 110,48 ppm'de pik verdiği tespit edilmiştir.

3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiyol ligandının ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde $\text{C}=\text{S}$ 'de ki karbon atomunun 176,53 ppm'de, C^4 ve C^6 karbonları 40,73 ppm'de ve C^5 karbonunun ise 20,17ppm'de pik verdiği tespit edilmiştir. 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiyol ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $[\text{BiCl}_3(\text{tHPMT})_3]$ (4) bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerlerine bakıldığında $\text{C}=\text{S}$ 'de ki karbon atomunun 174,60 ppm'de, C^4 ve C^6 karbonları 40,81 ppm'de ve C^5 karbonunun ise 19,98 ppm'de pik verdiği belirlenmiştir.

2-merkptopiridin ligandının ^{13}C NMR spektrumunda ligandın $\text{C}=\text{S}$ 'de ki karbon atomunun 178,64 ppm'de pik verdiği ve ligandın yapısındaki C^6 , C^4 , C^3 ve C^5 karbonlarının ise sırasıyla, 138,81 ppm, 138,39 ppm, 133,93 ppm ve 112,84 ppm'de pik verdiği ölçülmüştür. 2-merkptopiridin ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $\{[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})]_2\}$ (5) bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerlerine bakıldığında $\text{C}=\text{S}$ 'de ki karbon atomunun 177,59 ppm'de pik verdiği ve bileşiğin yapısındaki

ligandın C⁶, C⁴, C³ ve C⁵ karbonlarının ise sırasıyla, 139,07 ppm, 13863 ppm, 133,91 ppm ve 114,22 ppm olarak ölçülmüştür.

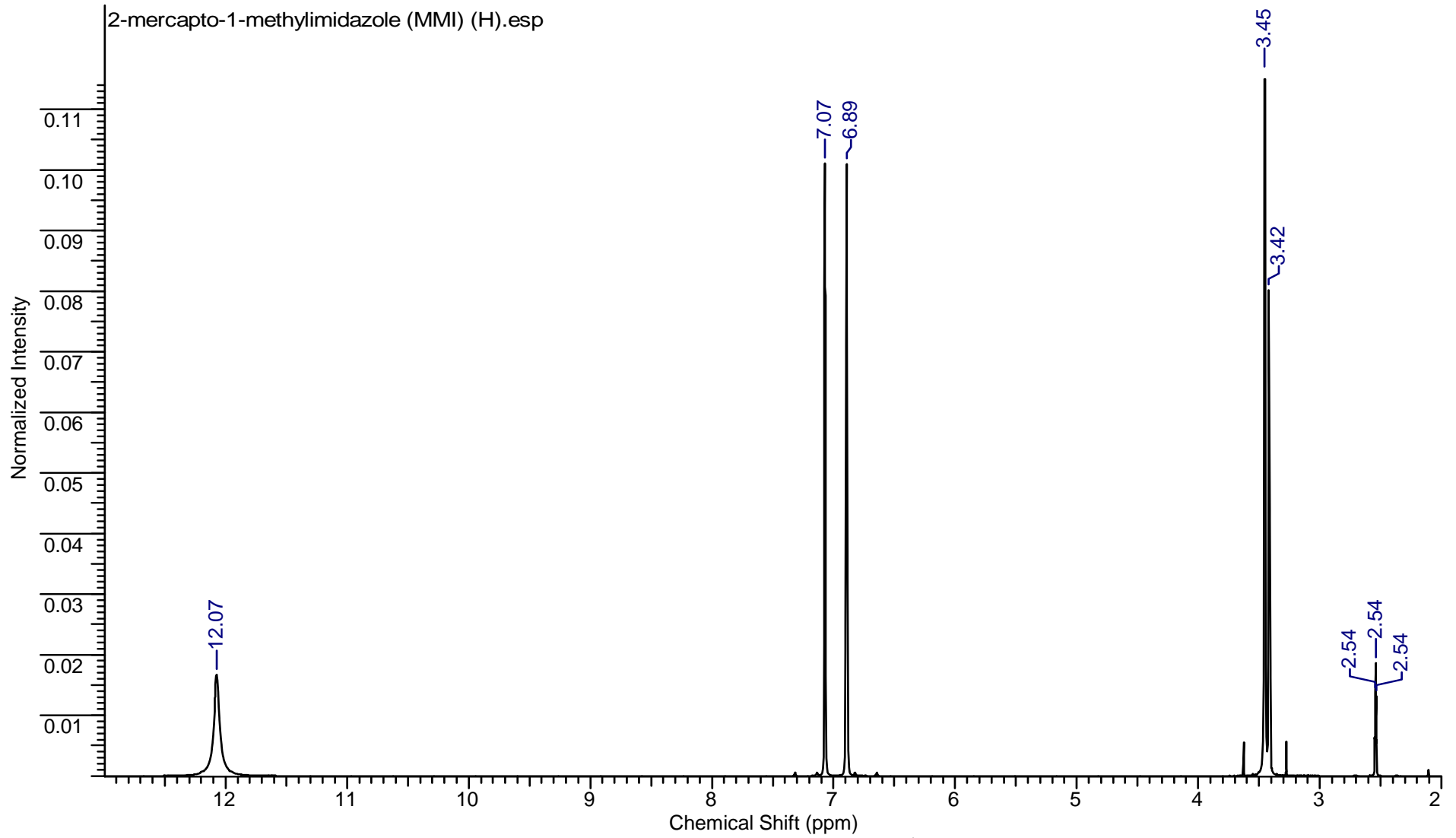
2-merkaptobenzotiazol ligandının ¹³C NMR spektrumuna bakıldığında kimyasal kayma değerlerinin C=S karbonun 190,73ppm, C⁴ karbonu 142,21 ppm, C⁸ karbonu 130,30ppm, C⁵ karbonu 128,04ppm, C² karbonu 125,13ppm, C⁶ karbonu 122,64ppm ve C⁹ karbonu 113,36ppm olarak belirlenmiştir. 2-merkaptobenzotiazol ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu [BiCl₃(MBZT)₂] (6) bileşiğinin ¹³C NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri ise; C=S karbonu için; 190,74 ppm, C⁴, C⁸, C⁵, C², C⁶ ve C⁹ karbonları için sırasıyla 142,17 ppm, 130,26 ppm, 128,08 ppm, 125,13 ppm, 122,69 ppm ve 113,36 ppm şeklinde tespit edilmiştir.



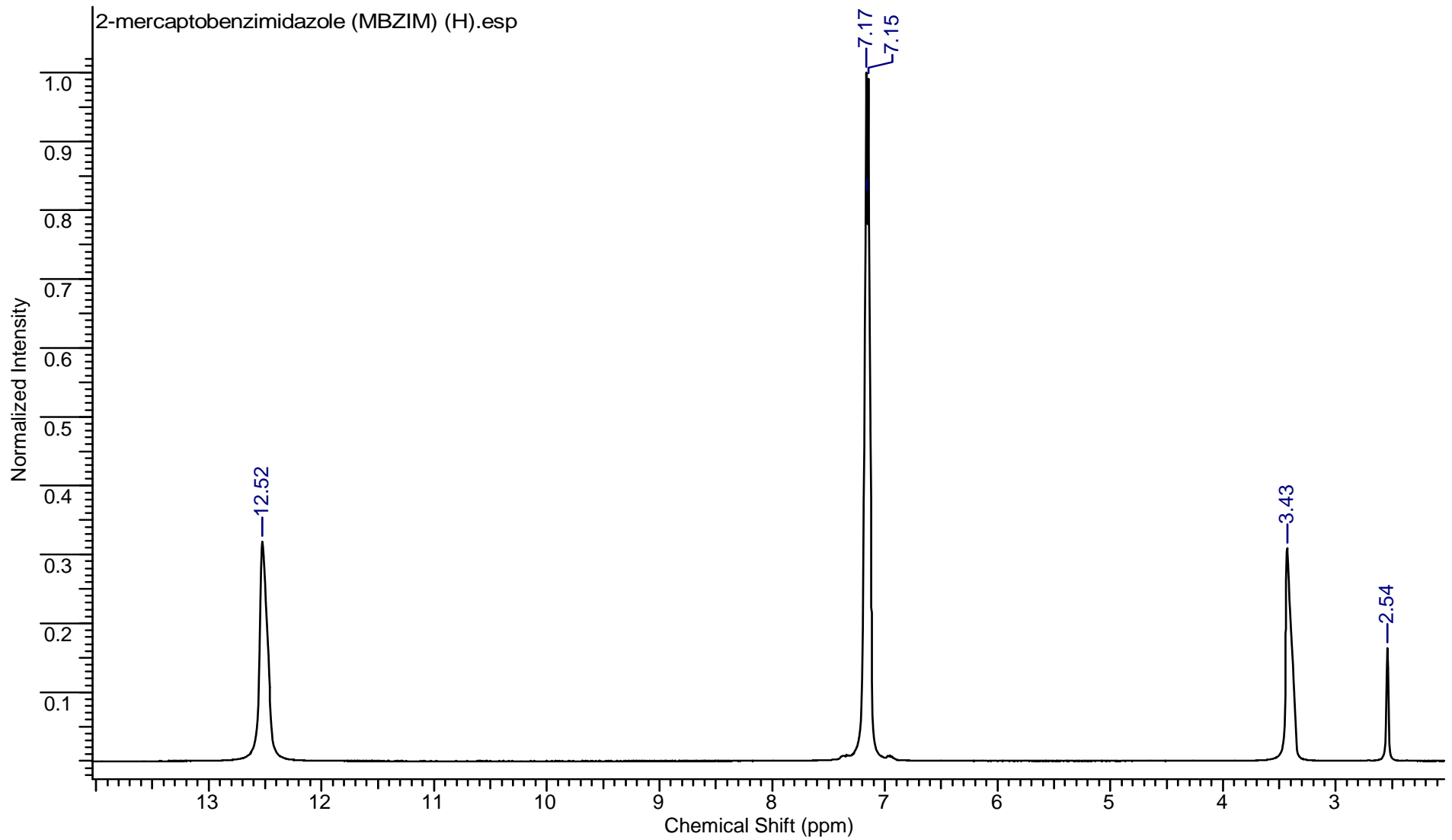
Şekil 8.25. Kullanılan tiyoamid grubu ligandların molekül yapıları

Çizelge 8.3. Kullanılan ligand ve sentezlenen bileşiklerin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumu kimyasal kayma değerleri (ppm)

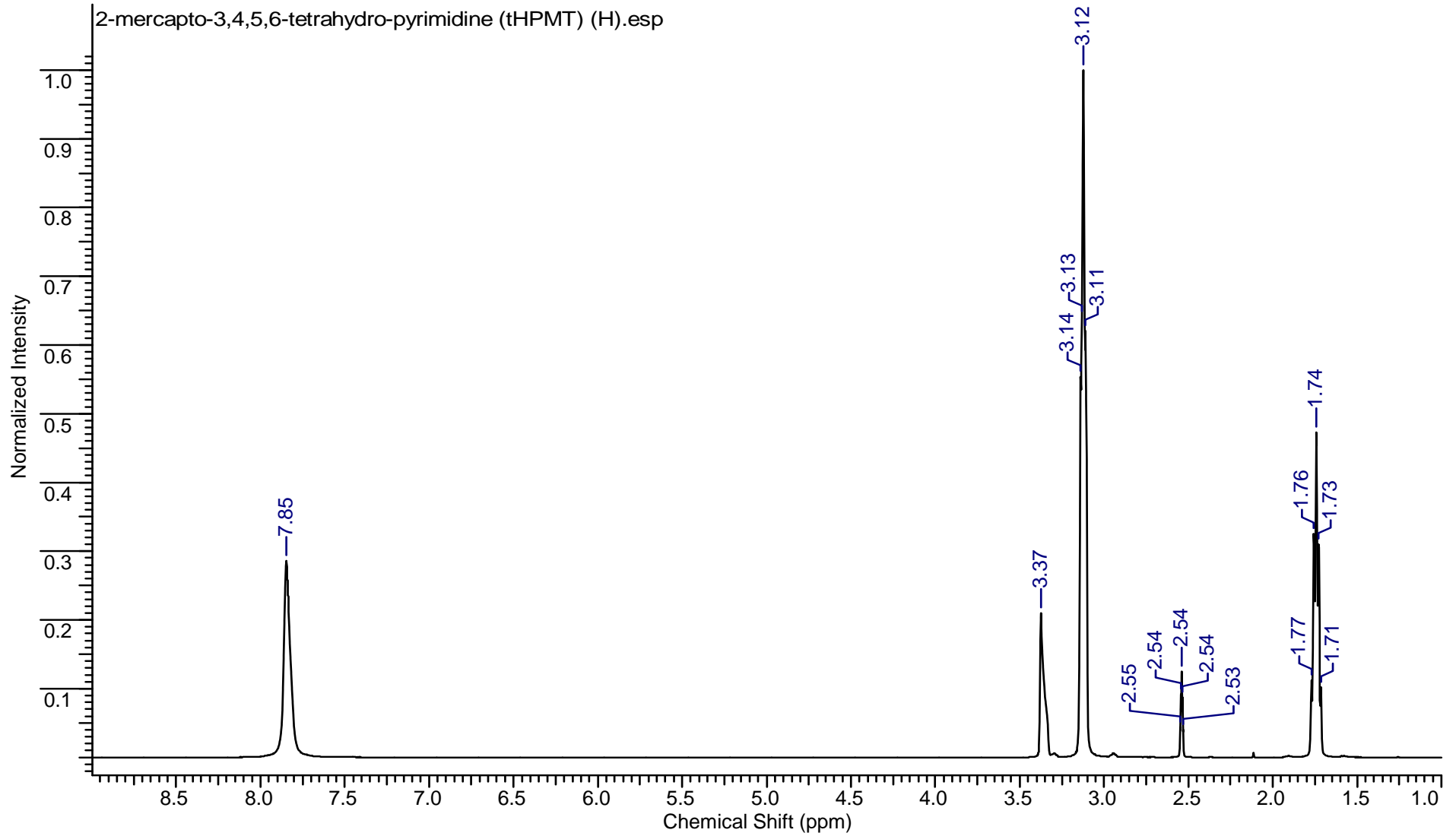
Bileşik	^1H NMR (ppm)	^{13}C NMR (ppm)
MMI	12.07, s, 1H ($\text{N}^1\text{-H}$), 7.07, s, 1H ($\text{C}^4\text{-H}$), 6.89, s, 1H ($\text{C}^5\text{-H}$), 3.45, s, 3H ($\text{N}^3\text{-Me}$)	162.05 (C=S), 120.38 (C^4), 114.94 (C^5), 34.44 (metil grubu)
{[BiCl₂(μ_2-Cl)(MMI)₂]₂.(CH₃)₂CO} (1)	12.12, s, 4H ($\text{N}^1\text{-H}$), 7.09, s, 4H ($\text{C}^4\text{-H}$), 6.91, s, 4H ($\text{C}^5\text{-H}$), 3.49, s, 12H ($\text{N}^3\text{-Me}$),	160.88 (C=S), 120.68 (C^4), 115.28 (C^5), 34.57 (metil grubu), (207.48, 31.66, aseton)
MBZIM	12.52, s, 2H ($\text{N}^1\text{-H}$ ve $\text{N}^3\text{-H}$), 7.17-7.15, d, 4H, (aromatik protonlar)	169.08 (C=S), 133.20 (C^4 , C^5), 123.27 (C^7 , C^8), 110.43 (C^6 , C^9)
{[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (2)	12.57, s, 2H ($\text{N}^1\text{-H}$ ve $\text{N}^3\text{-H}$), 7.19-7.12, d, 4H, (aromatik protonlar)	169.02 (C=S), 133.20 (C^4 , C^5), 123.30 (C^7 , C^8), 110.45 (C^6 , C^9)
{[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (3)	12.54, s, 2H ($\text{N}^1\text{-H}$ ve $\text{N}^3\text{-H}$), 7.19-7.13, d, 4H, (aromatik protonlar)	168.96 (C=S), 133.19 (C^4 , C^5), 123.32 (C^7 , C^8), 110.48 (C^6 , C^9)
tHPMT	7.85, s, 2H ($\text{N}^1\text{-H}$), 3.14-3.10, p, 4H ($\text{C}^4\text{-H}$, $\text{C}^6\text{-H}$), 1.77-1.71, p, 2H ($\text{C}^5\text{-H}$)	176.53 (C=S), 40.73 (C^4 , C^6), 20.17 (C^5)
[BiCl₃(tHPMT)₃] (4)	8.04, s, 6H ($\text{N}^1\text{-H}$), 3.19-3.15, p, 12H ($\text{C}^4\text{-H}$, $\text{C}^6\text{-H}$), 1.79-1.74, p, 6H ($\text{C}^5\text{-H}$)	174.60 (C=S), 40.81 (C^4 , C^6), 19.98 (C^5)
PYT	13.50, s, 1H ($\text{N}^1\text{-H}$), 7.68-7.66, d, 1H ($\text{C}^6\text{-H}$), 7.45-7.41, t, 1H ($\text{C}^4\text{-H}$), 7.32-7.30, d, 1H ($\text{C}^3\text{-H}$), 6.78-6.75, t, 1H ($\text{C}^5\text{-H}$)	178.64 (C=S), 138.81 (C^6), 138.39 (C^4), 133.93 (C^3), 112.84 (C^5)
{[BiCl₃(μ_2-S-PYT)(PYT)₂] (5)	13.58, s, 4H ($\text{N}^1\text{-H}$), 7.75-7.73, d, 4H ($\text{C}^6\text{-H}$), 7.51-7.46, t, 4H ($\text{C}^4\text{-H}$), 7.34-7.32, d, 4H ($\text{C}^3\text{-H}$), 6.84-6.81, t, 4H ($\text{C}^5\text{-H}$)	177.59 (C=S), 139.07 (C^6), 138.63 (C^4), 133.91 (C^3), 114.22 (C^5)
MBZT	13.71, s, 1H ($\text{N}^3\text{-H}$), 7.71-7.69, d, 1H ($\text{C}^9\text{-H}$), 7.44-7.40, t, 1H ($\text{C}^6\text{-H}$), 7.35-7.28, m, 2H, ($\text{C}^7\text{-H}$, $\text{C}^8\text{-H}$)	190.73 (C=S), 142.21 (C^4), 130.30 (C^8), 128.04 (C^5), 125.10 (C^7), 122.64 (C^6), 113.36 (C^9)
[BiCl₃(MBZT)₂] (6)	13.78, s, 4H ($\text{N}^3\text{-H}$), 7.73-7.71, d, 1H ($\text{C}^9\text{-H}$), 7.45-7.41, t, 1H ($\text{C}^6\text{-H}$), 7.35-7.30, m, 2H, ($\text{C}^7\text{-H}$, $\text{C}^8\text{-H}$)	190.74 (C=S), 142.17 (C^4), 130.26 (C^8), 128.08 (C^5), 125.13 (C^7), 122.69 (C^6), 113.36 (C^9)



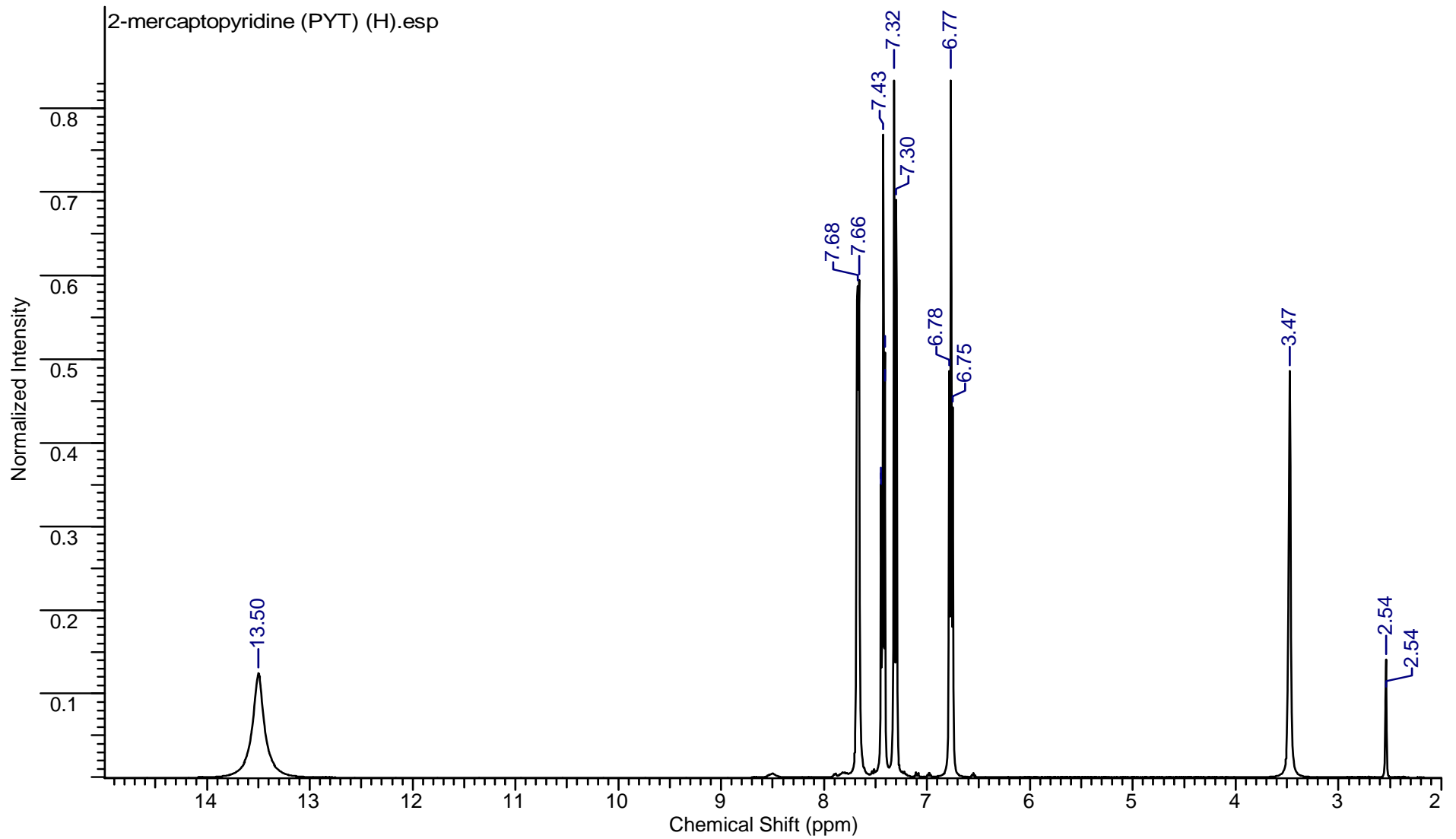
Şekil 8.26. 2-merkapto-1-metilimidazol (MMI) ligandının ¹H NMR spektrumu



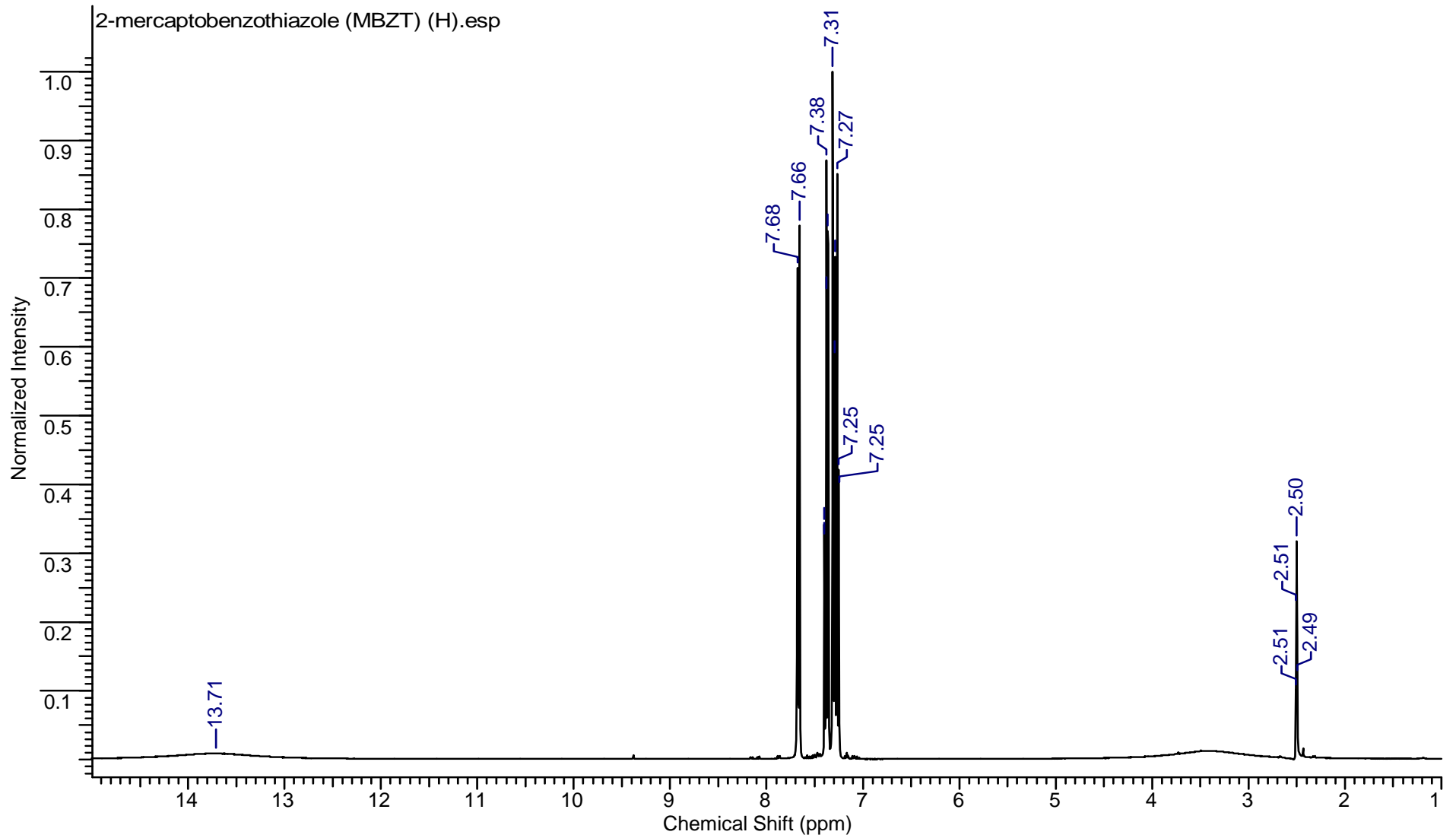
Şekil 8.27. 2-mercaptobenzimidazol (MBZIM) ligandının ¹H NMR spektrumu



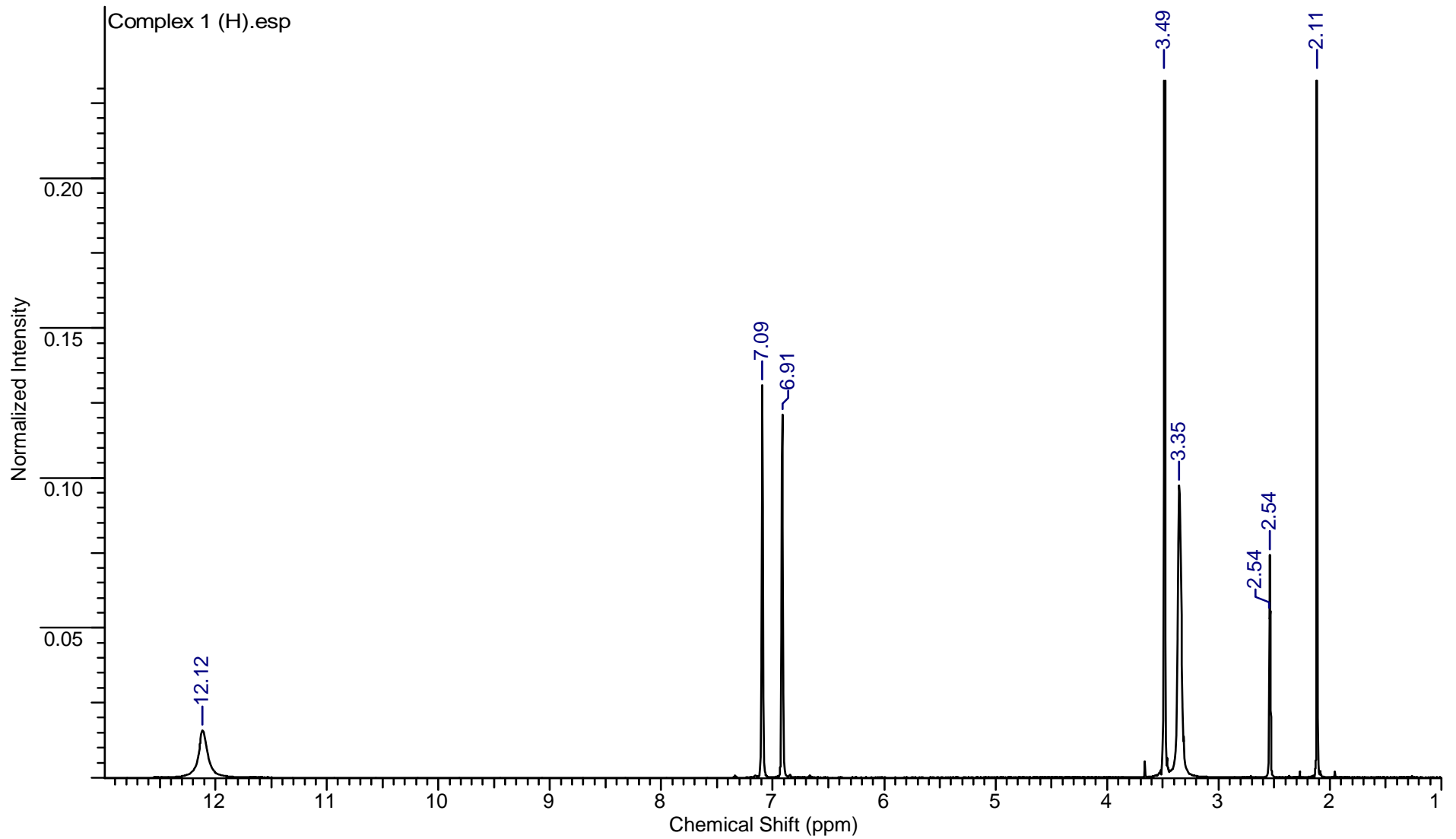
Şekil 8.28. 2-merkapto-3,4,5,6-tetrahidropirimidin (tHPMT) ligandının ^1H NMR spektrumu



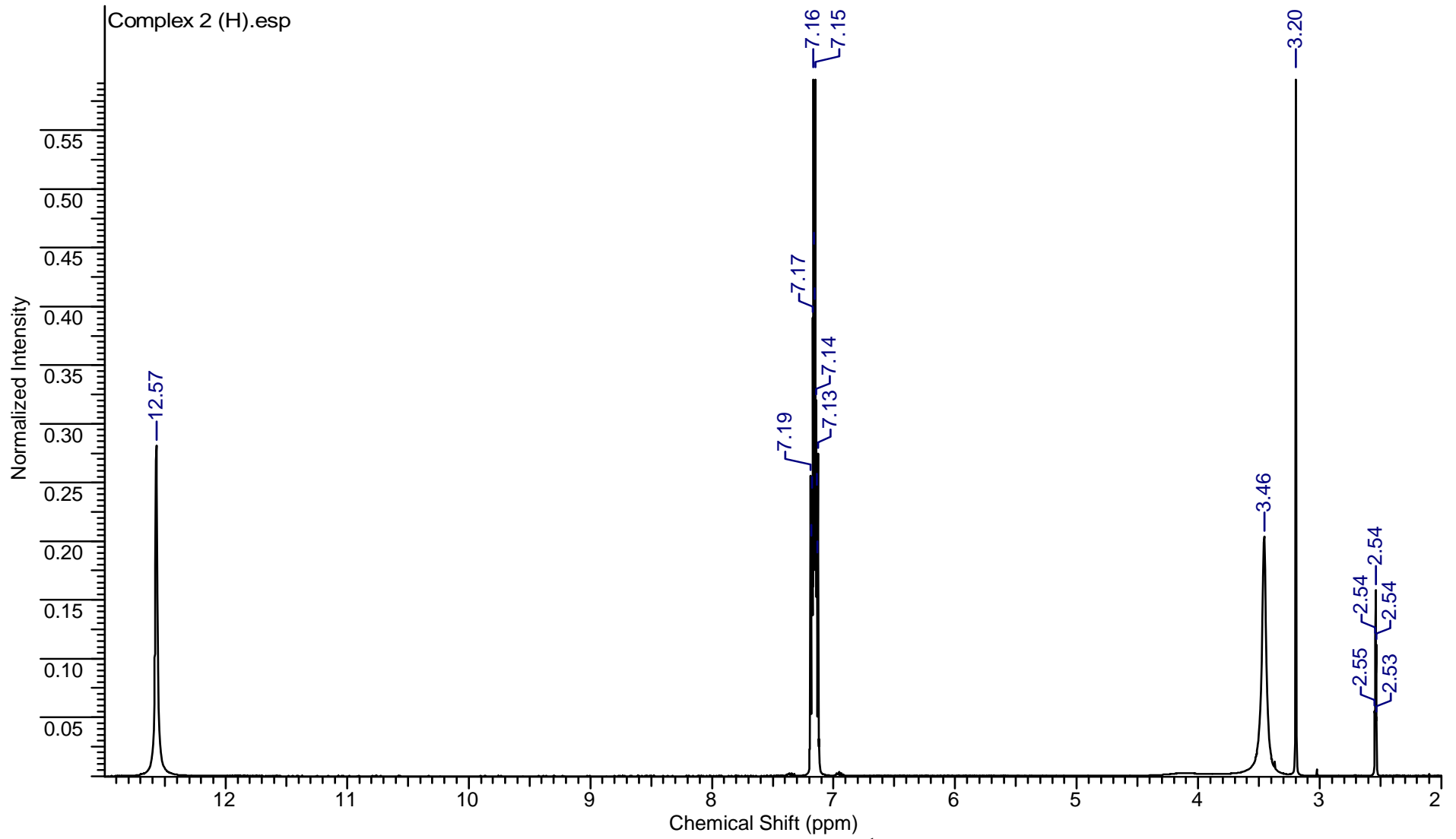
Şekil 8.29. 2-mercaptopiridin (PYT) ligandının ^1H NMR spektrumu



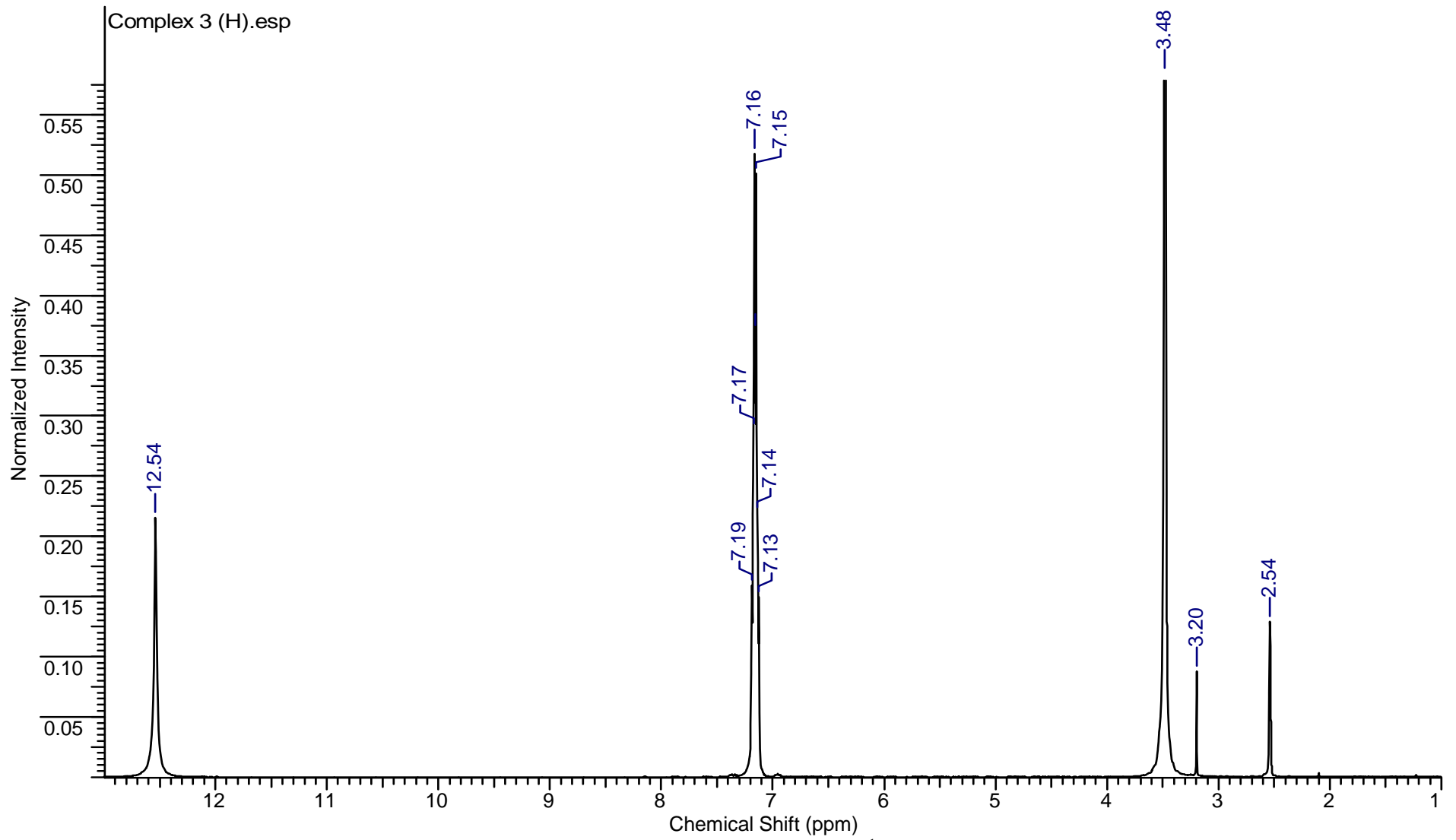
Şekil 8.30. 2-mercaptobenzotiazol (MBZT) ligandının ¹H NMR spektrumu



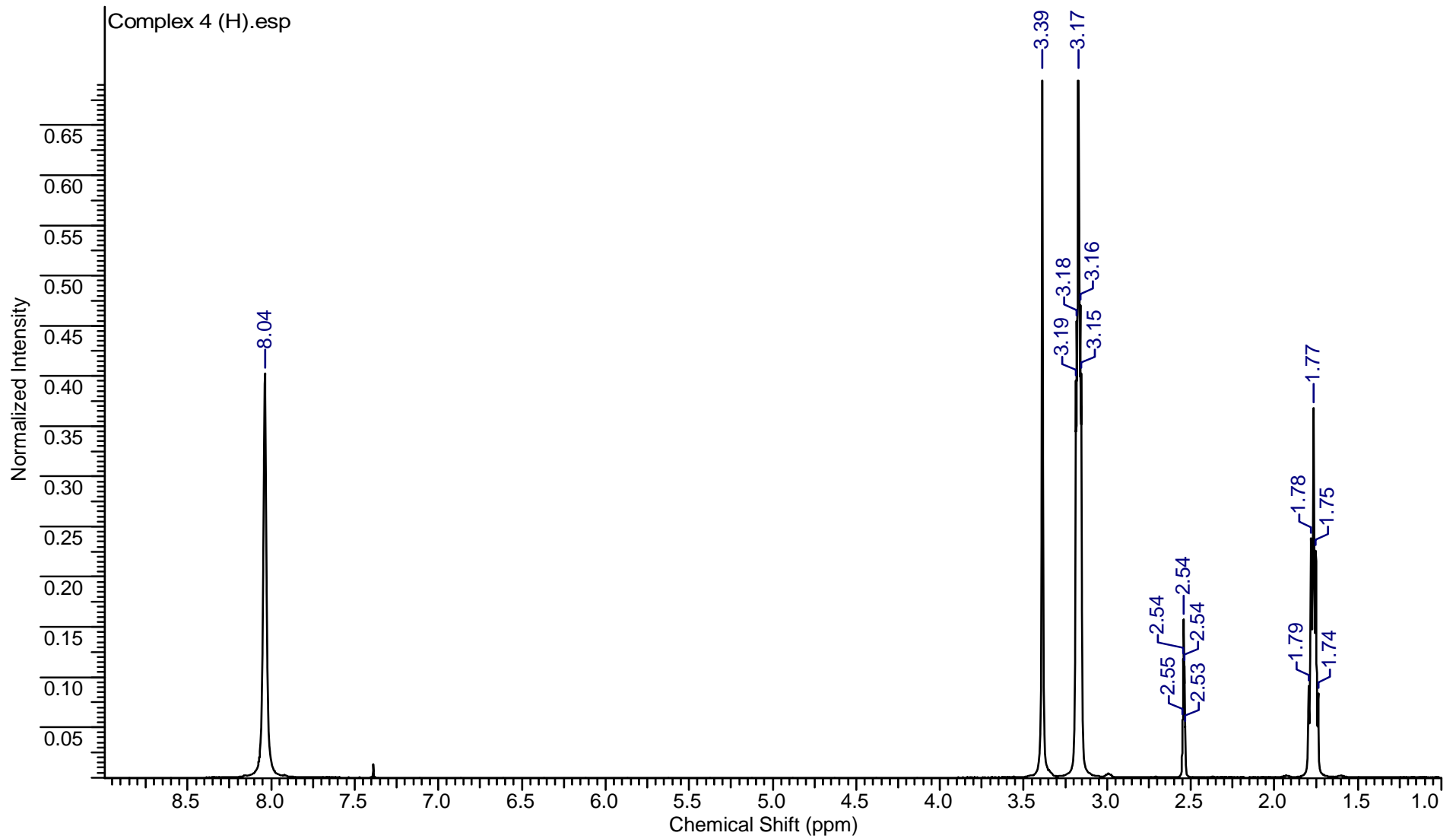
Şekil 8.31. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{MMI})_2]_2(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}$ (**1**) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



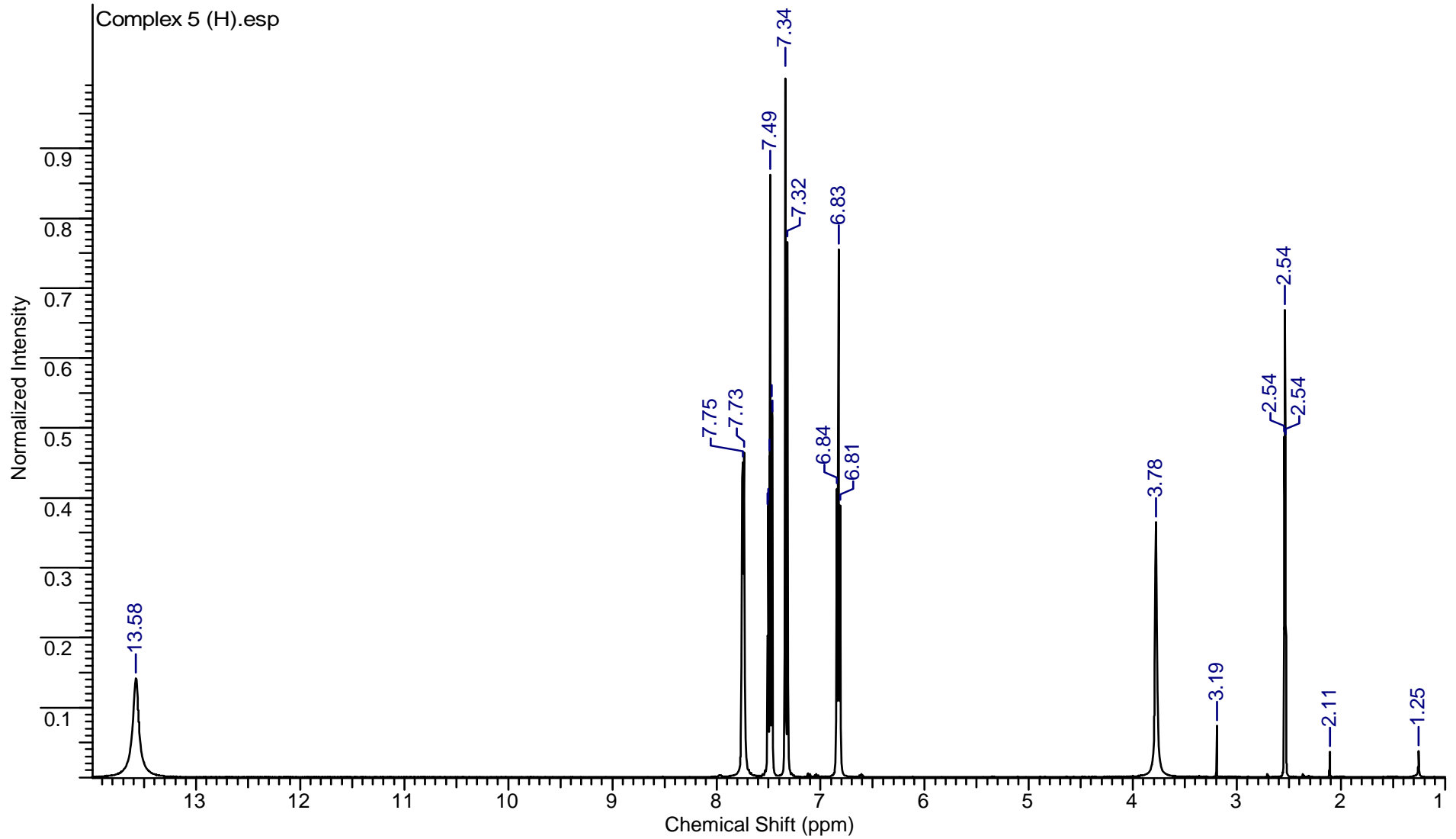
Şekil 8.32. $[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}$ (2) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



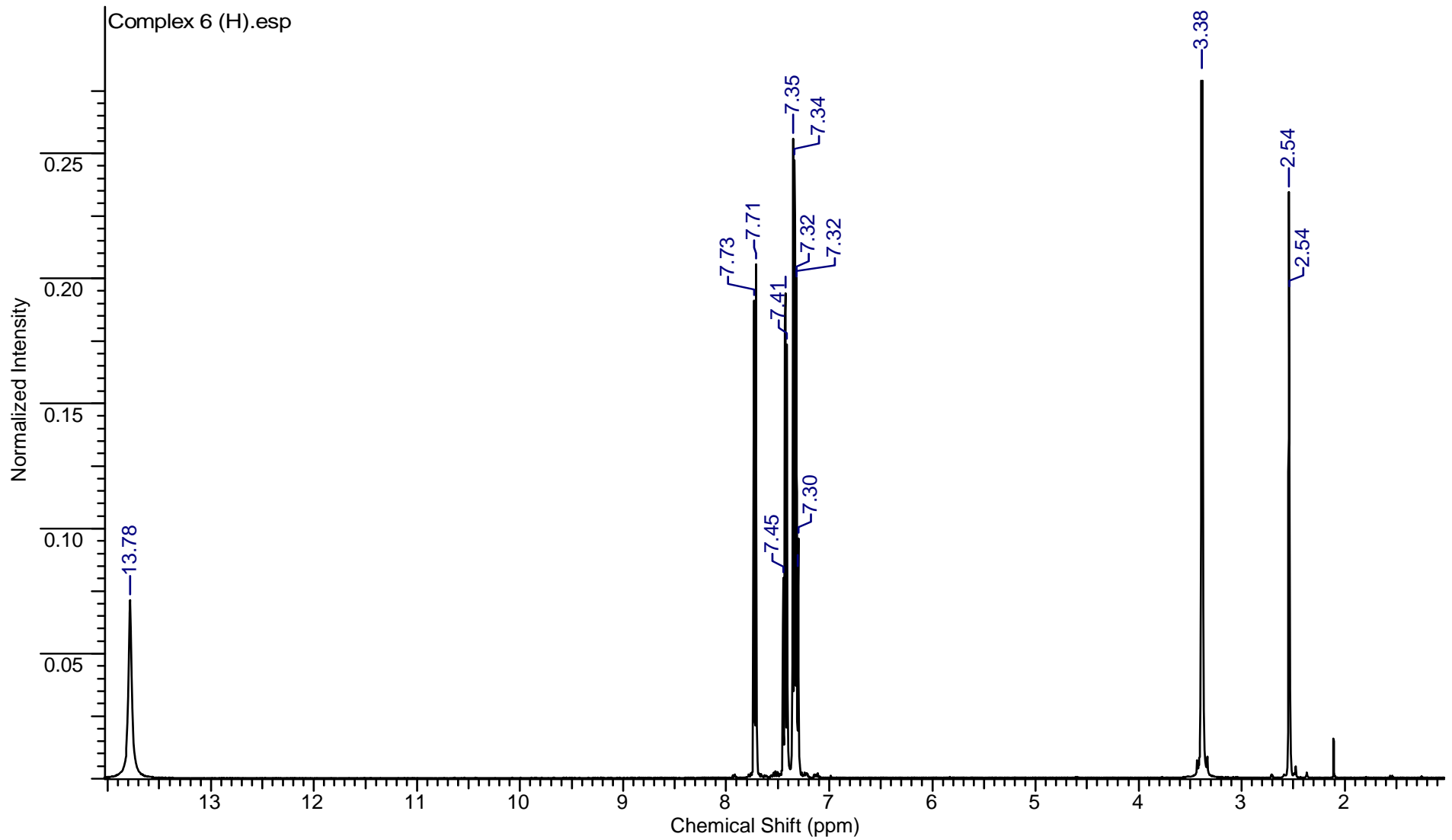
Şekil 8.33. $[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}$ (**3**) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



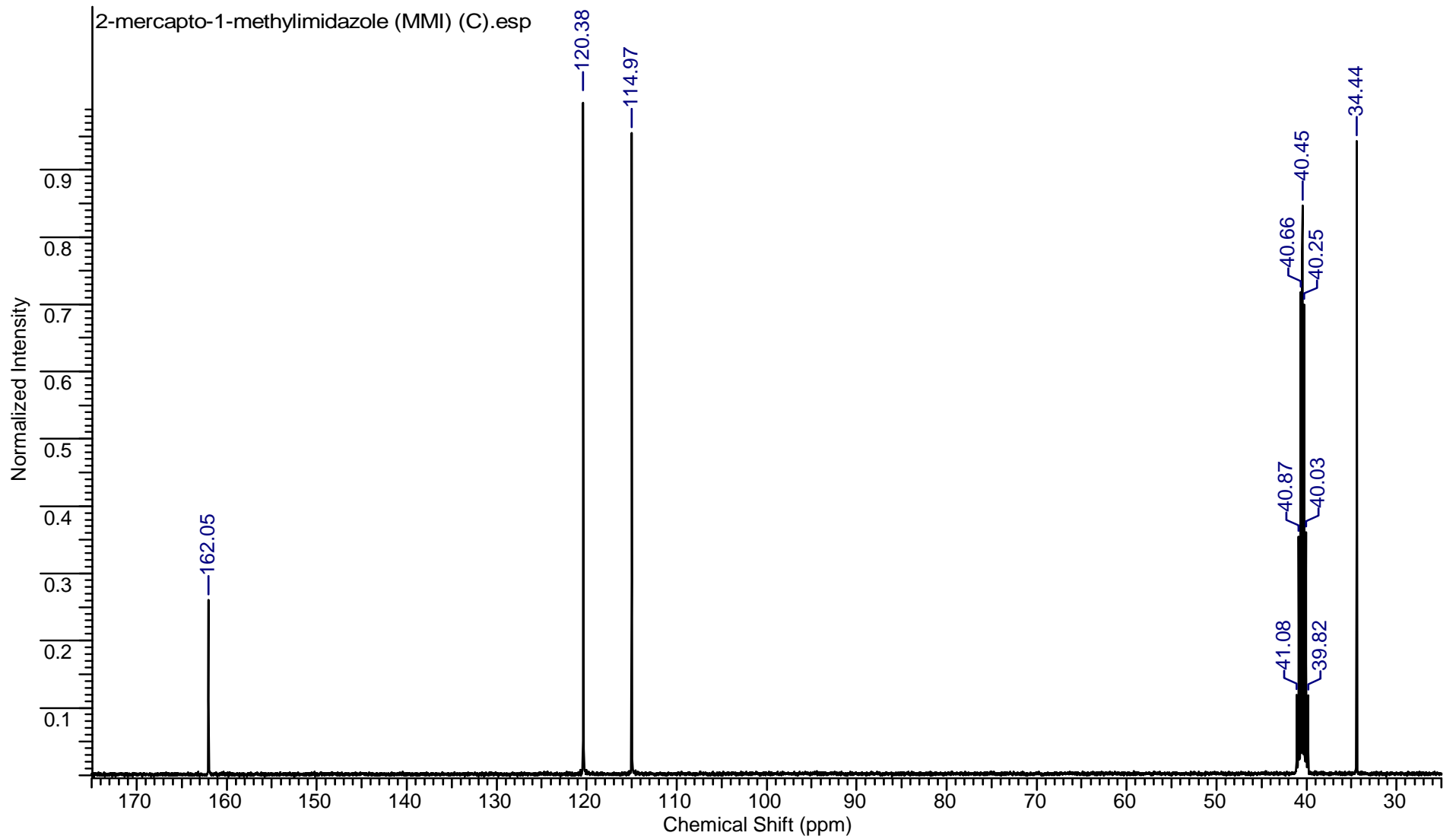
Şekil 8.34. $[\text{BiCl}_3(\text{tHPMT})_3]$ (**4**) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



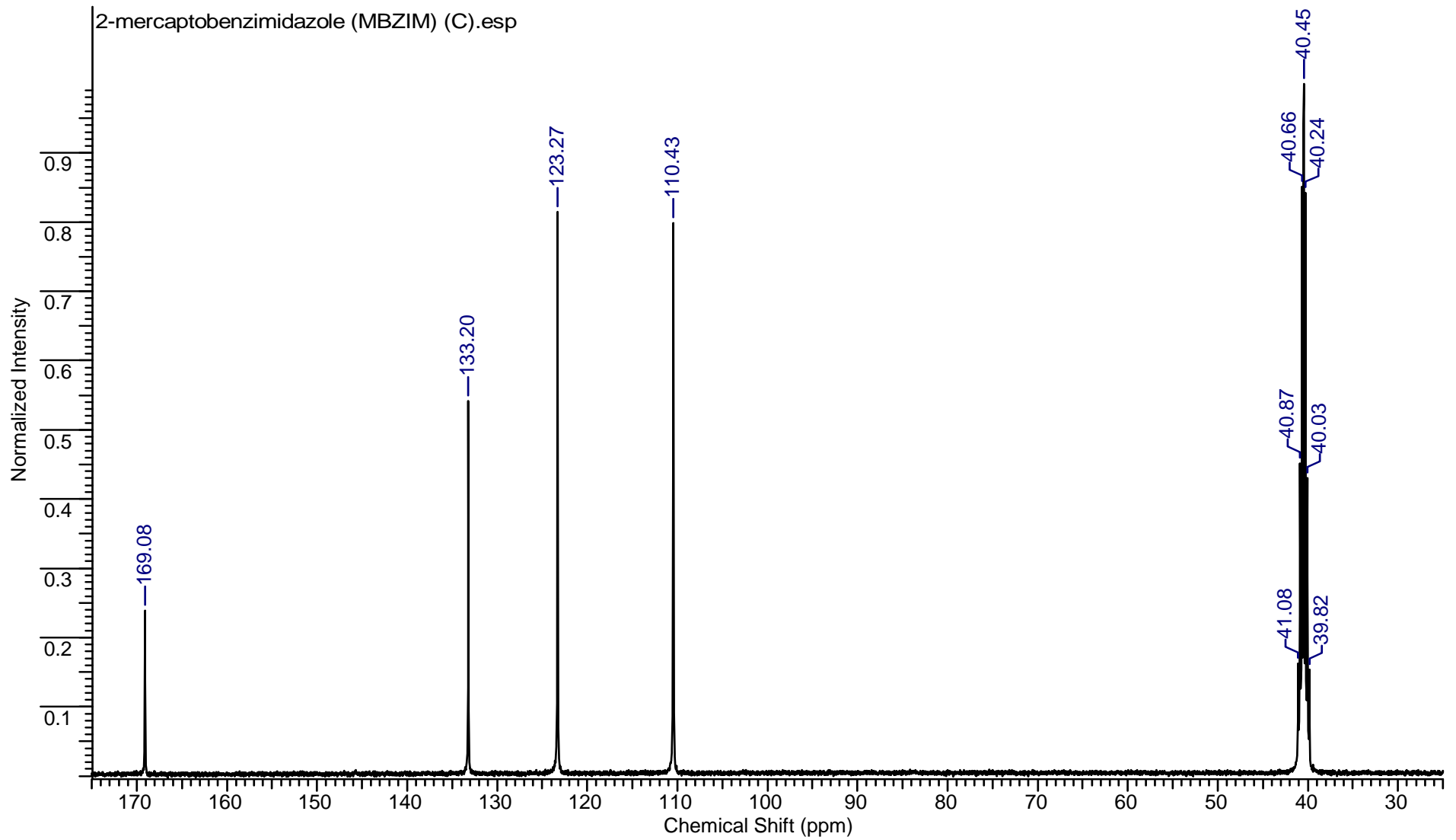
Şekil 8.35. $[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})]_2$ (5) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



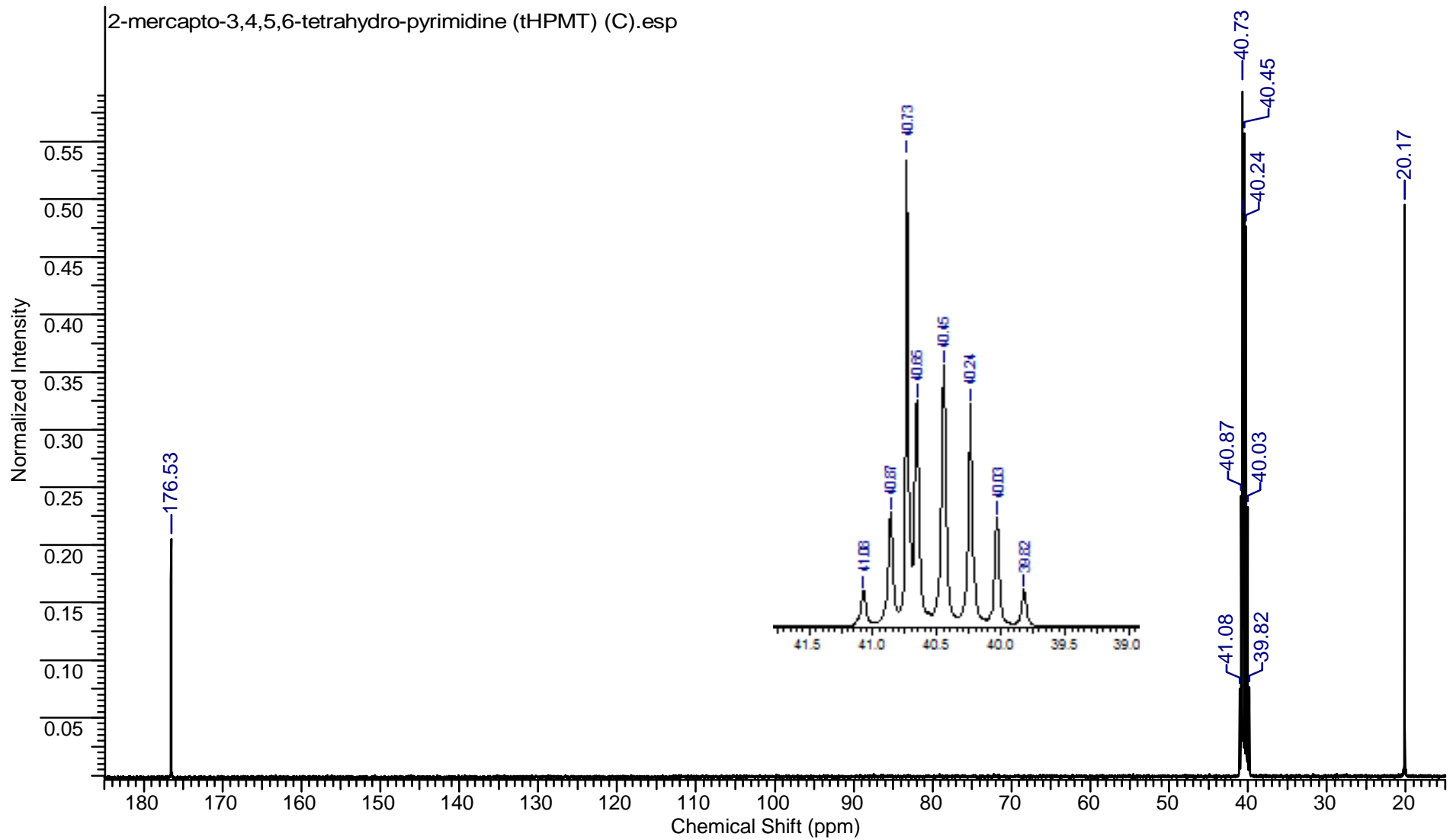
Şekil 8.36. $[\text{BiCl}_3(\text{MBZT})_2]$ (**6**) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



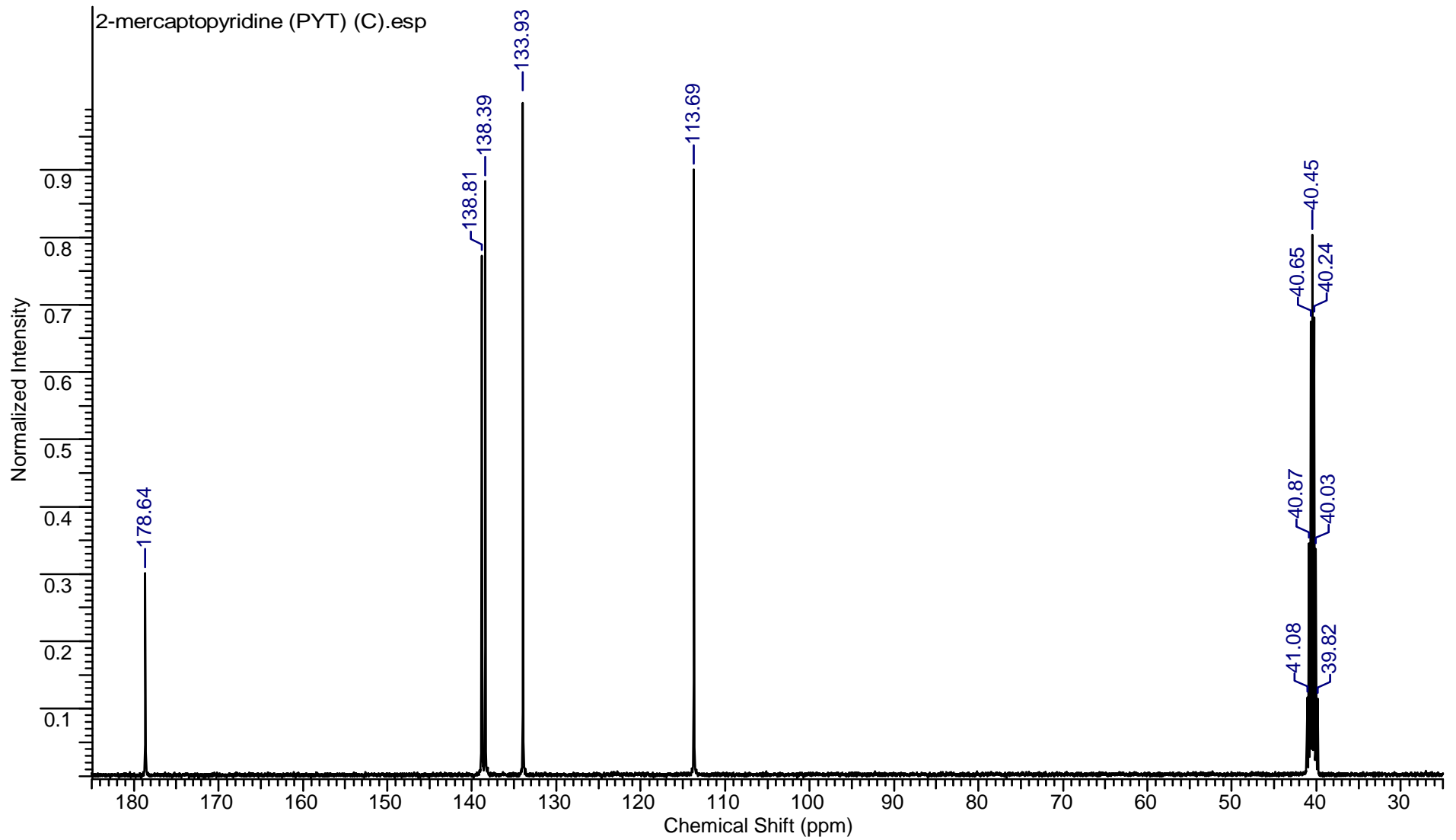
Şekil 8.37. 2-merkaptο-1-metilimidazol (MMI) ligandının ^{13}C NMR spektrumu



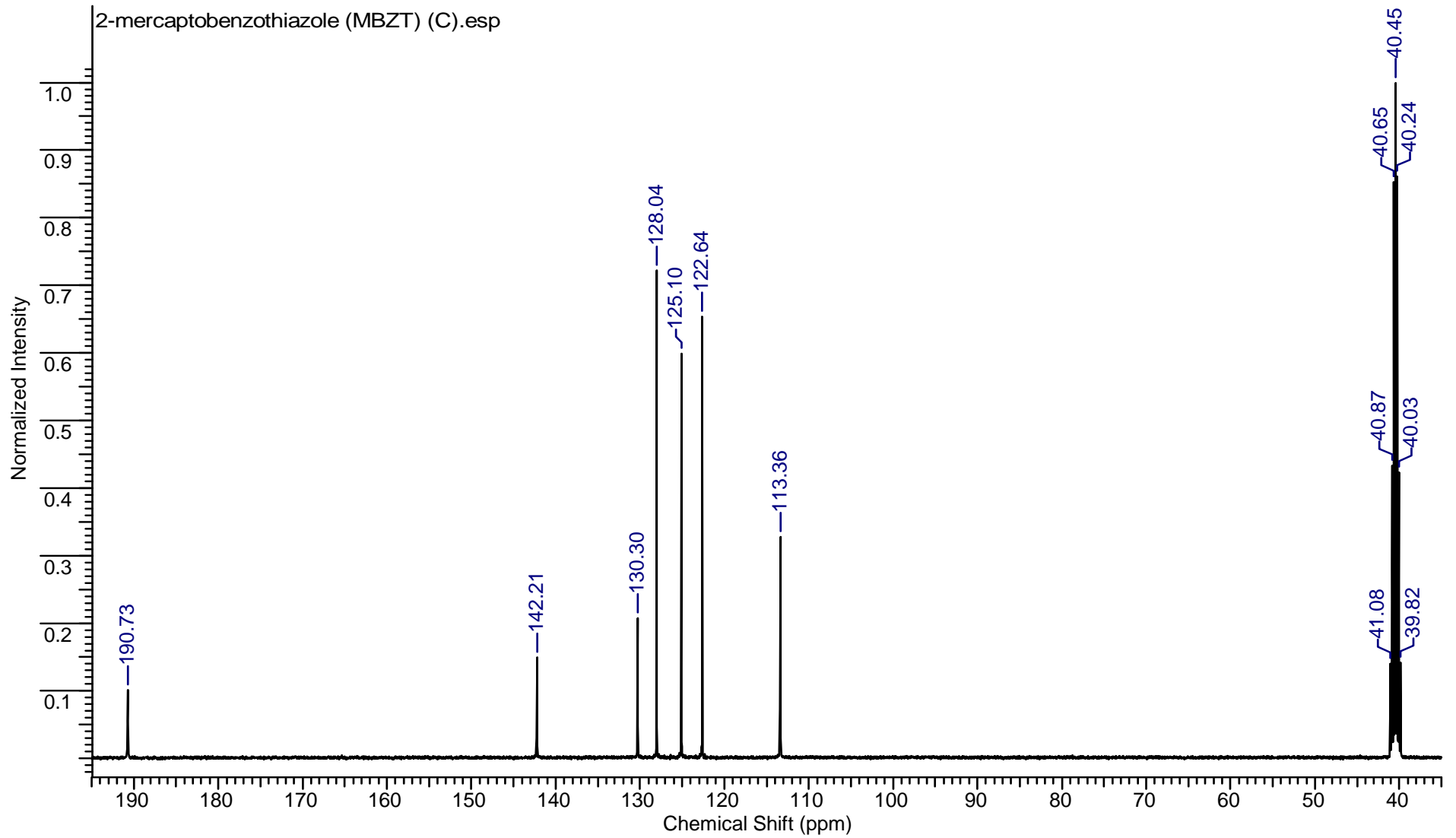
Şekil 8.38. 2-mercaptobenzimidazol (MBZIM) ligandının ^{13}C NMR spektrumu



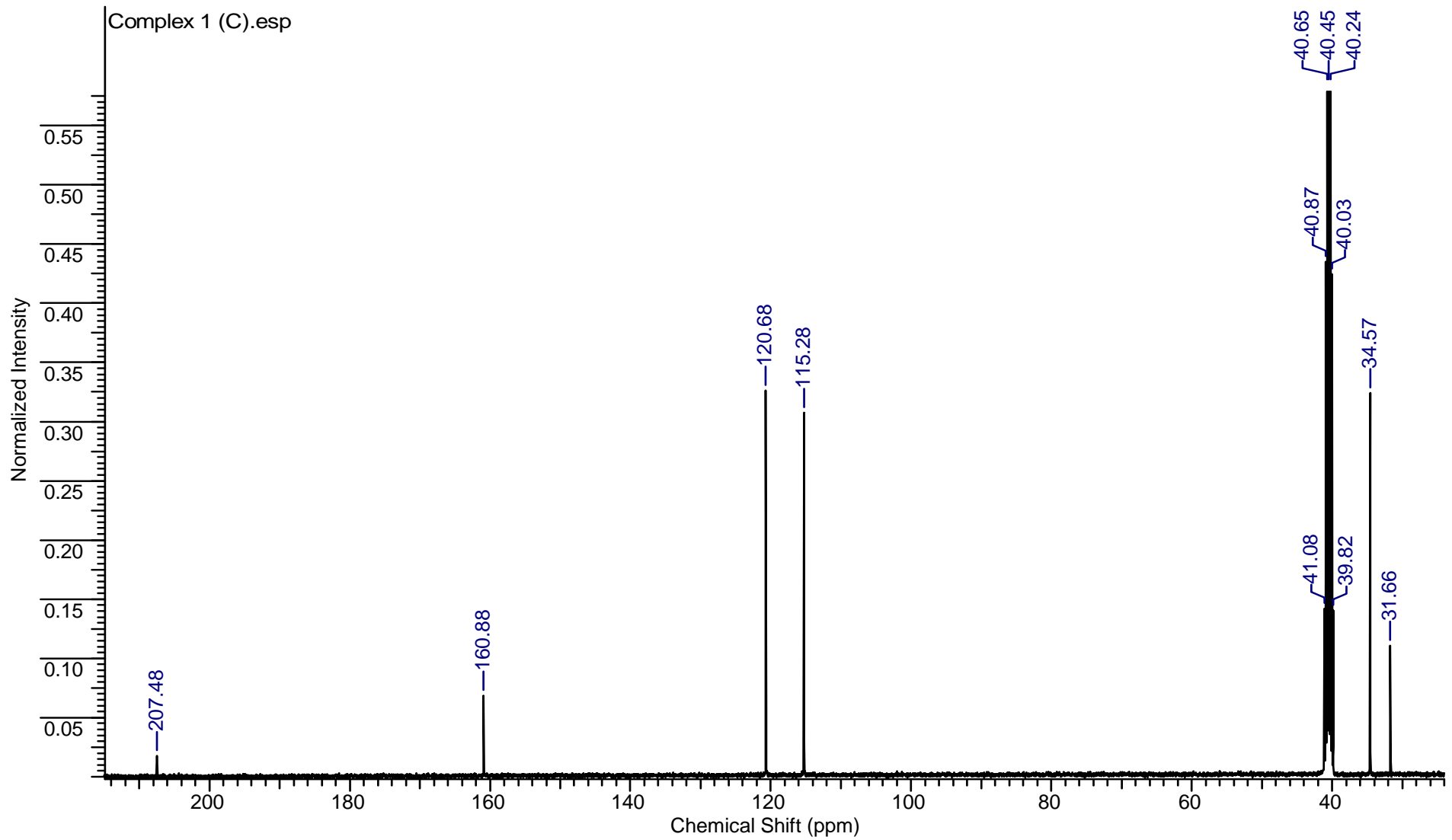
Şekil 8.39. 2-merkapto-3,4,5,6-tetrahidropirimidin (tHPMT) ligandının ^{13}C NMR spektrumu



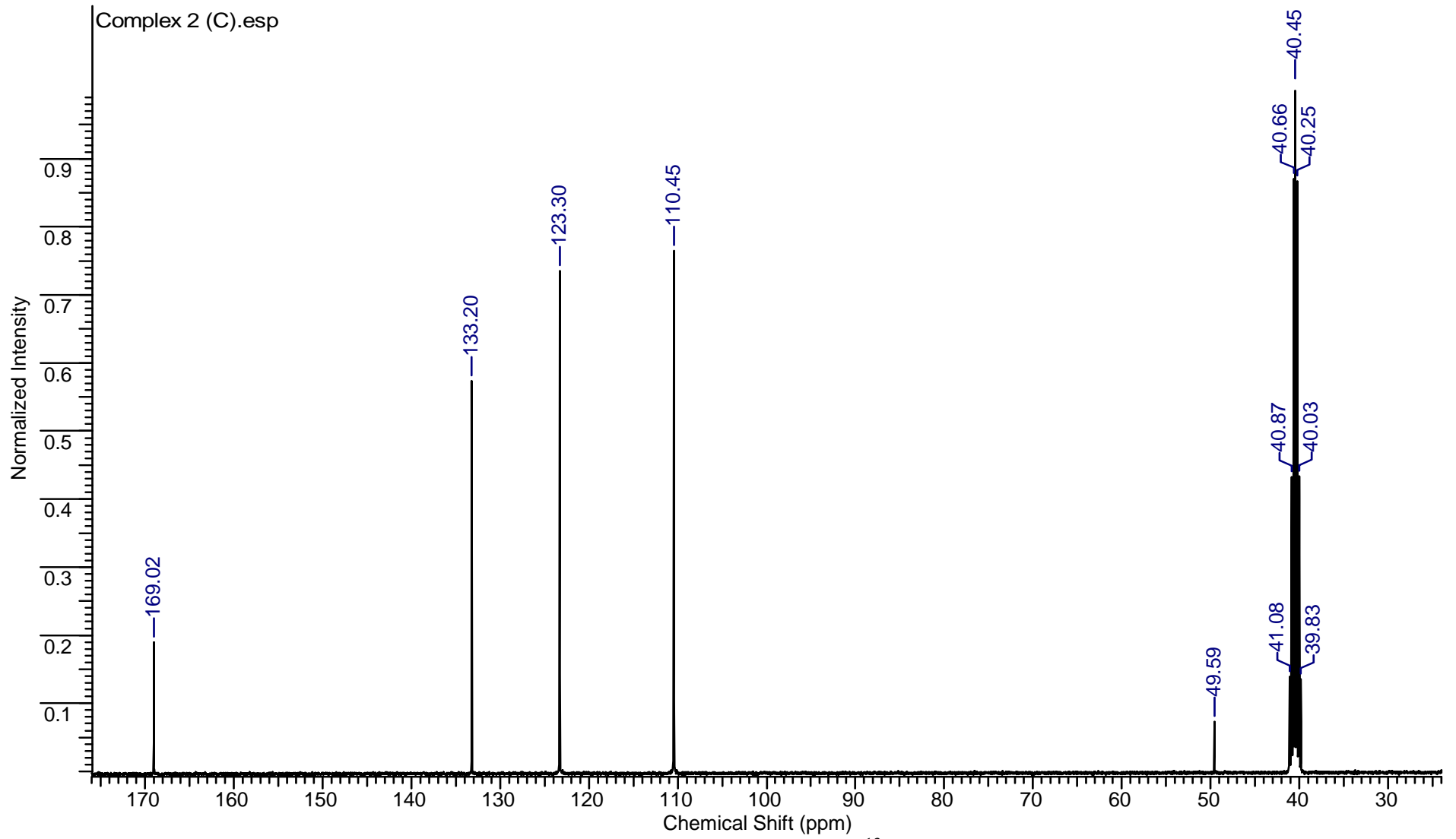
Şekil 8.40. 2-mercaptopiridin (PYT) ligandının ^{13}C NMR spektrumu



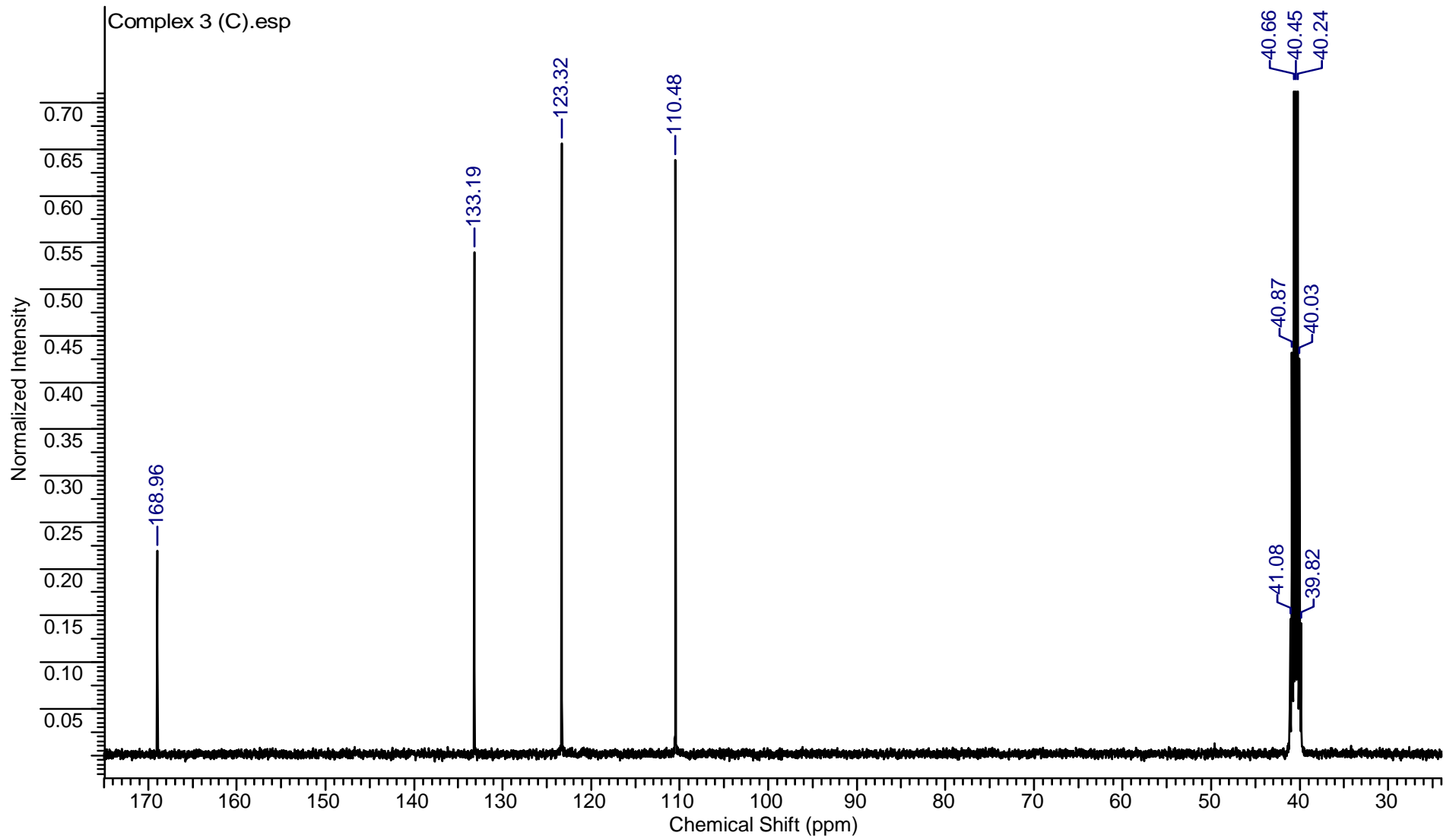
Şekil 8.41. 2-merkaptobenzotiazol (MBZT) ligandının ^{13}C NMR spektrumu



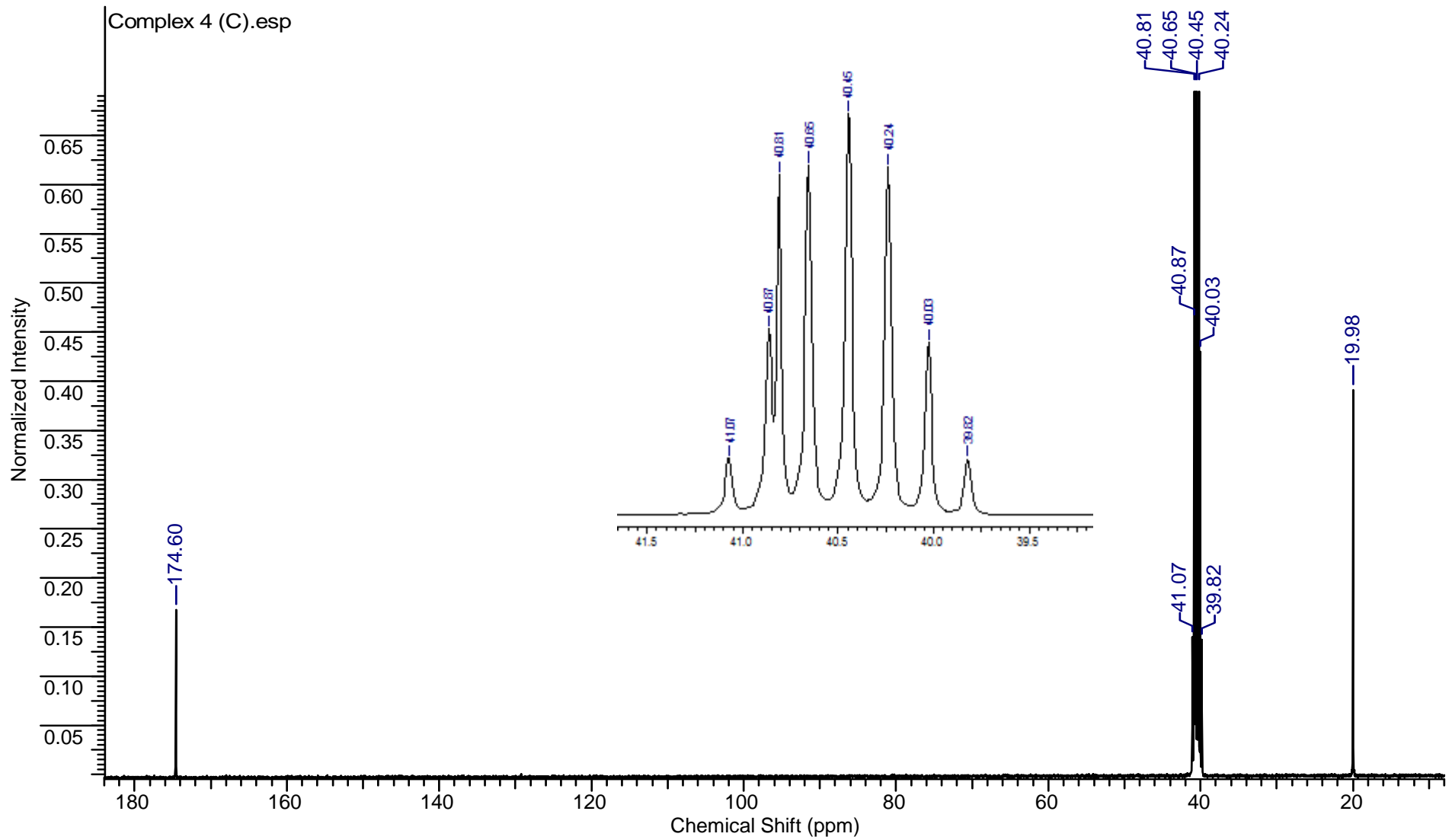
Şekil 8.42. $[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{MMI})_2]_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (1) bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



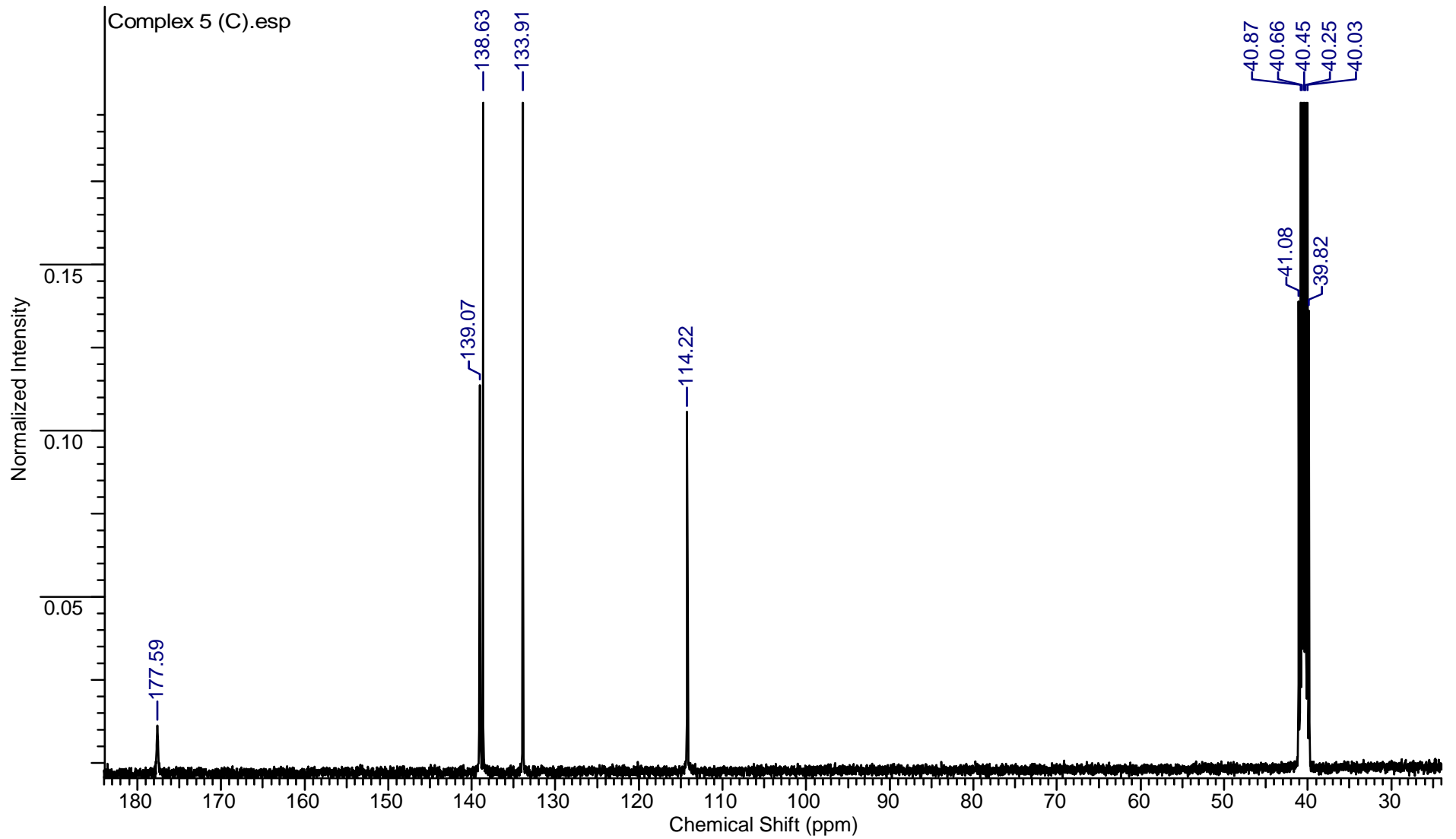
Şekil 8.43. $[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}$ (2) bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



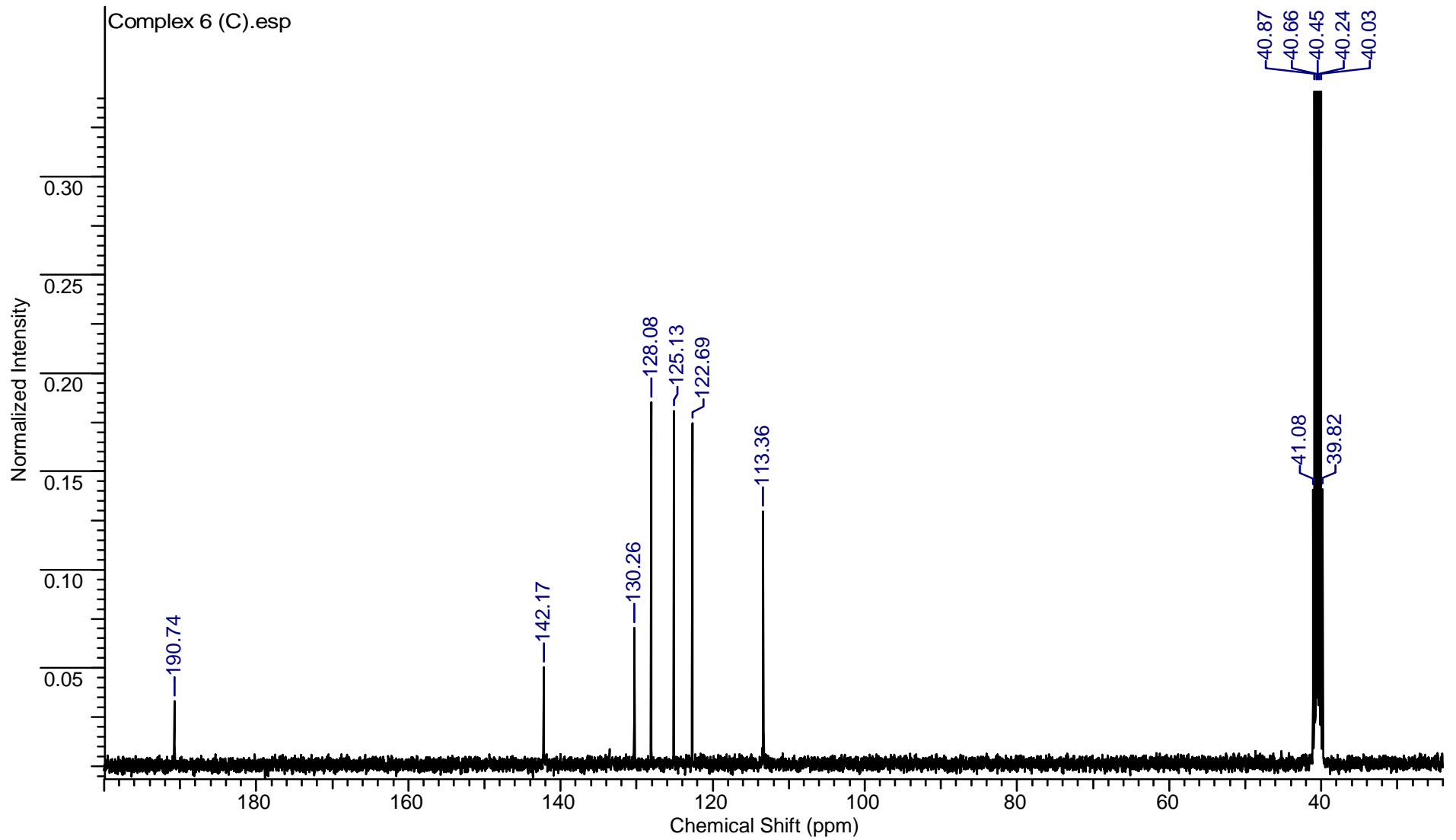
Şekil 8.44. $[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}$ (**3**) bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 8.45. $[\text{BiCl}_3(\text{tHPMT})_3]$ (**4**) bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 8.46. $\{[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})]_2\}$ (5) bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

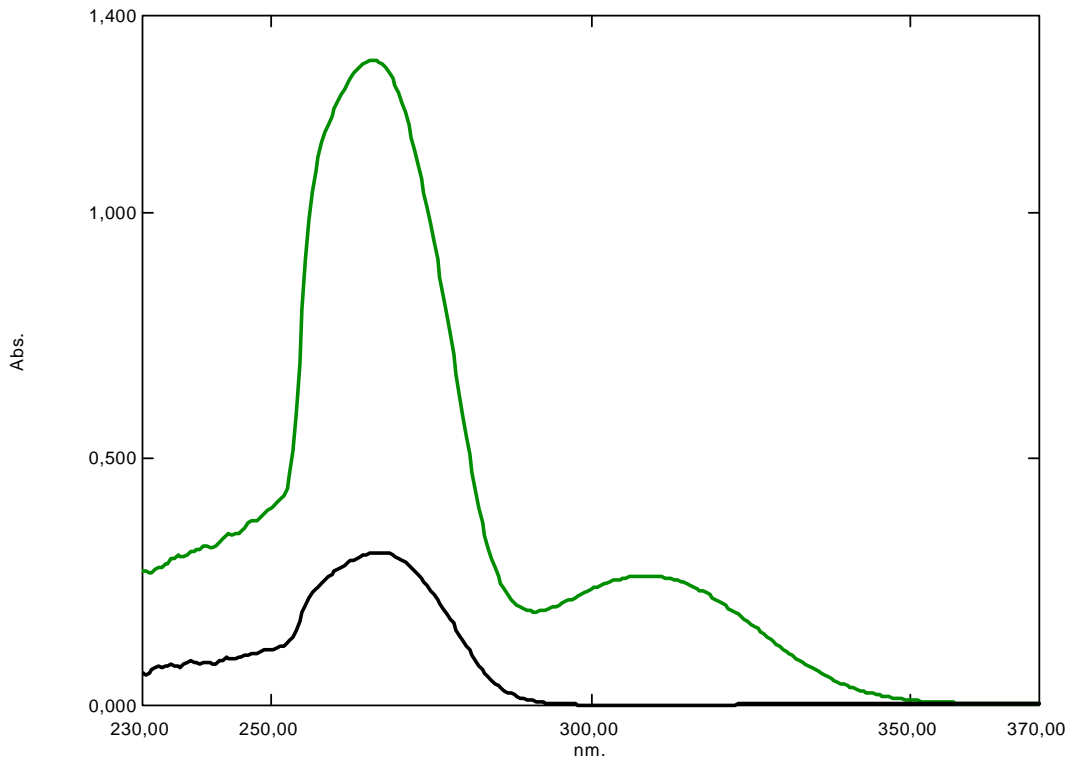


Şekil 8.47. $[\text{BiCl}_3(\text{MBZT})_2]$ (**6**) bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

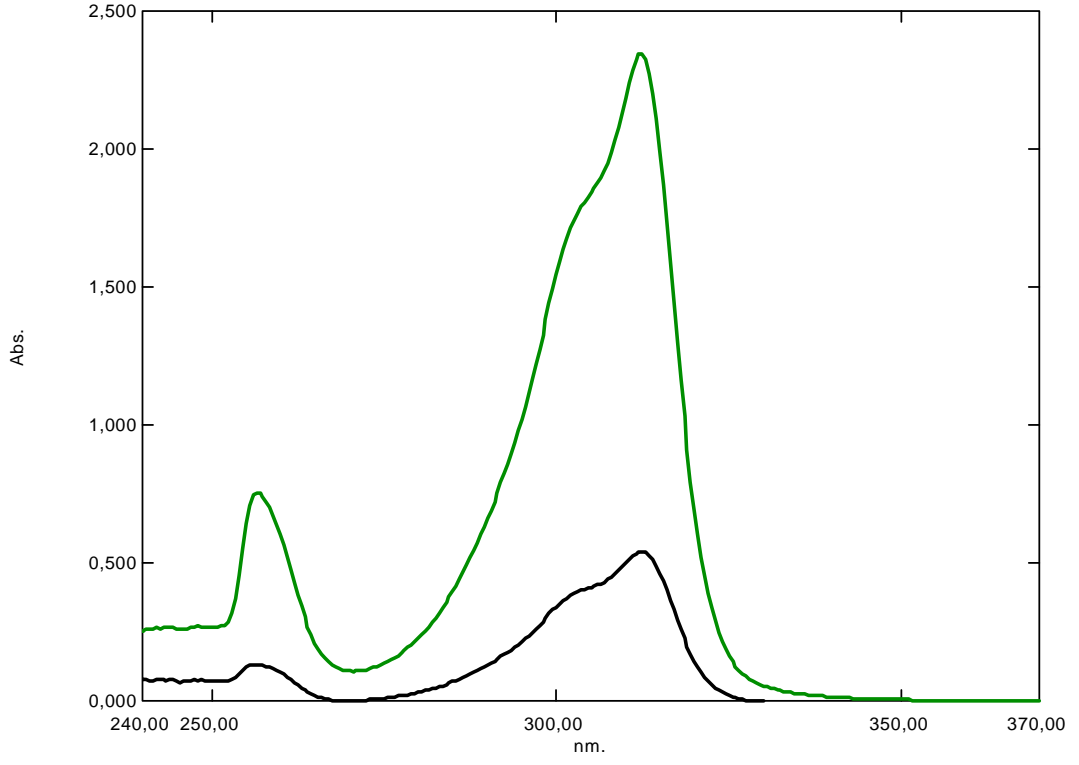
8.5. UV Spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür bölge (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesidir. Örneğin derişimi belirli bir dalga boyundaki absorpsiyonu ölçerek bulunur. Bu spektrumlarda 200-400 nm aralığı UV (veya yakın UV) ve 400-700 nm aralığı ise görünür bölge (Vis)'yi temsil etmektedir. UV spektroskopisi genellikle çözeltideki moleküller veya inorganik iyon ve komplekslerin ölçümünde kullanılır (Erdik 1993).

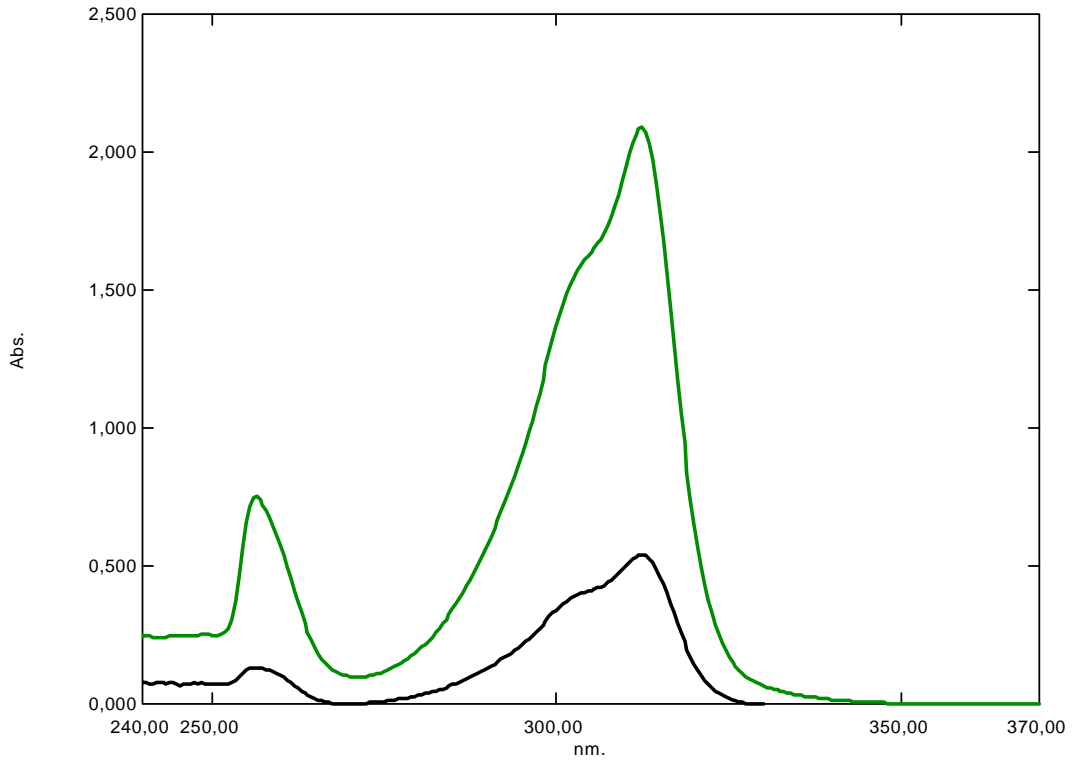
Kullanılan ligand ve sentezlenen bileşiklerin UV spektrumları SHIMADZU UV-2600 UV-Vis spektrofotometre ile DMSO çözücüsü içerisinde hazırlanan $1,66666 \times 10^{-5}$ molaritede ki çözeltilerde alınmıştır. Bileşiklerin yapısında meydana gelen elektronik geçişler belirlenerek bu geçişler ait ϵ değerleri hesaplanmıştır. Bileşiklerde ve ligandlarda $\pi-\pi^*$ ($>C=C<$) ve $n-\pi^*$ ($>C=S$) elektronik geçişlerinin gerçekleştiği saptanmıştır. Sentezlenen bileşiklerde ki ligandların bizmut atomuna sülfür atomu üzerinden bağlanması ile $n-\pi^*$ ($>C=S$) geçişlerinde sentezlendikleri ligandlara oranla farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Ligand ve sentezlenen bileşiklerin UV spektrumu elektronik geçiş değerleri Çizelge 8.4' te verilmiştir.



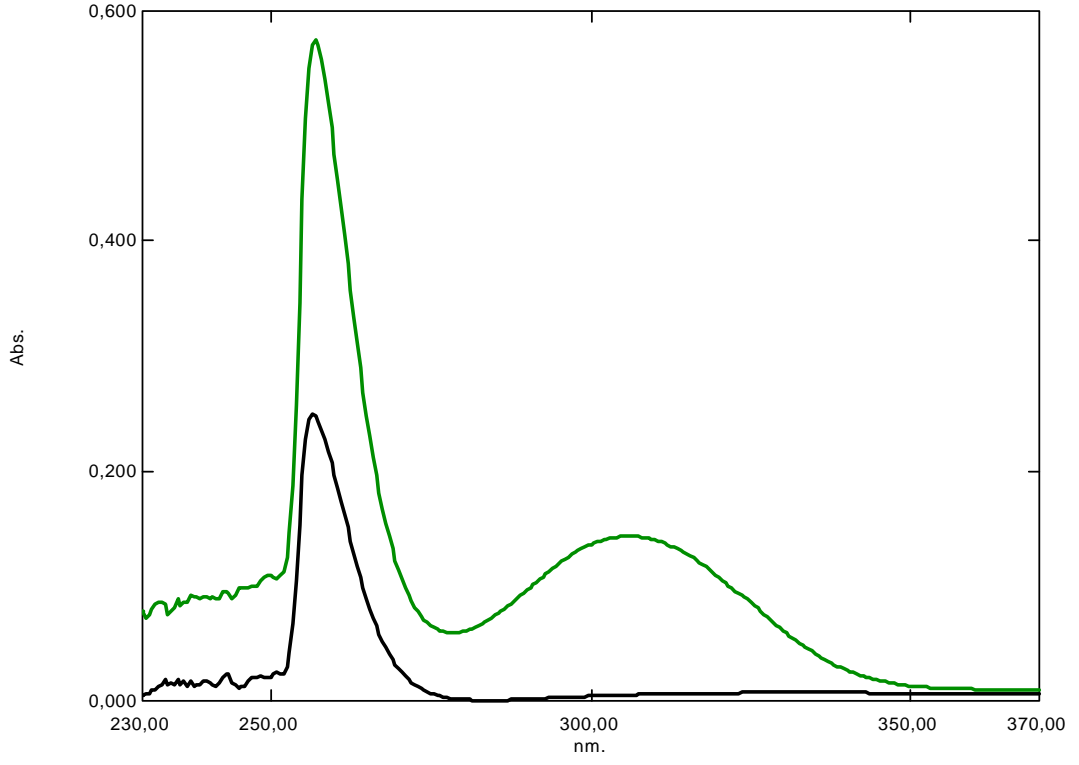
Şekil 8.48. MMI ligandı ve $\{[BiCl_2(\mu_2-Cl)(MMI)_2]_2 \cdot (CH_3)_2CO\}$ (1) bileşiğinin UV spektrumu



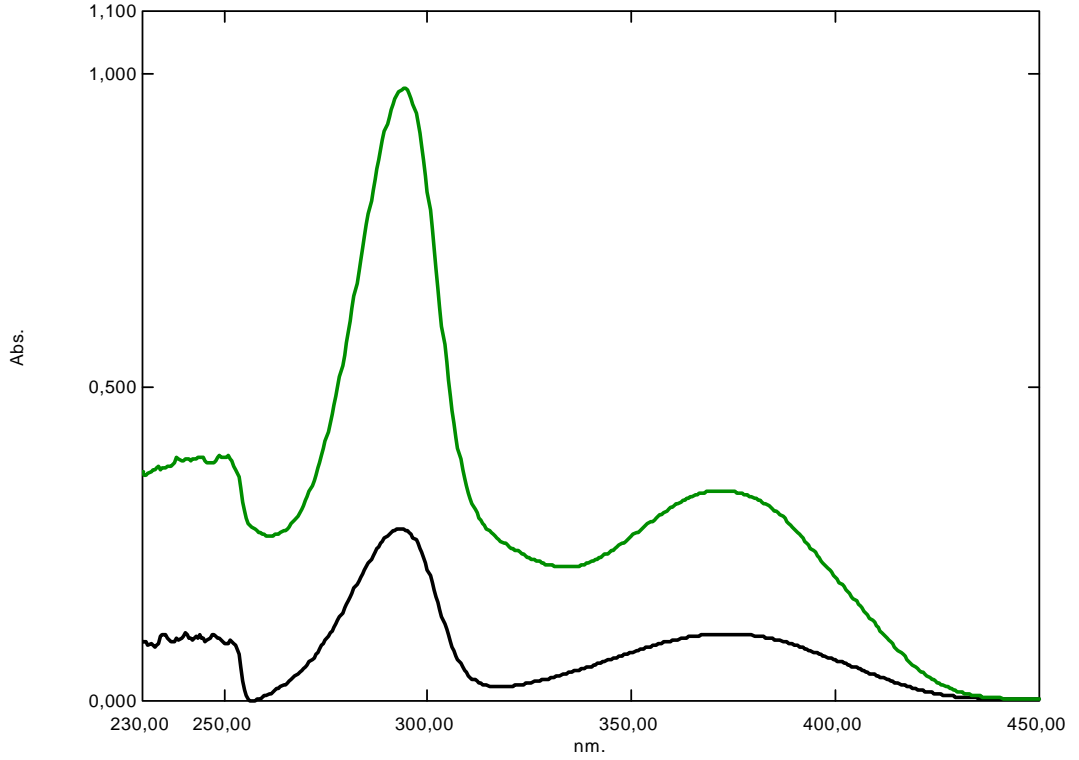
Şekil 8.49. MBZIM ligandı ve $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}\}$ (2) bileşiğinin UV spektrumu



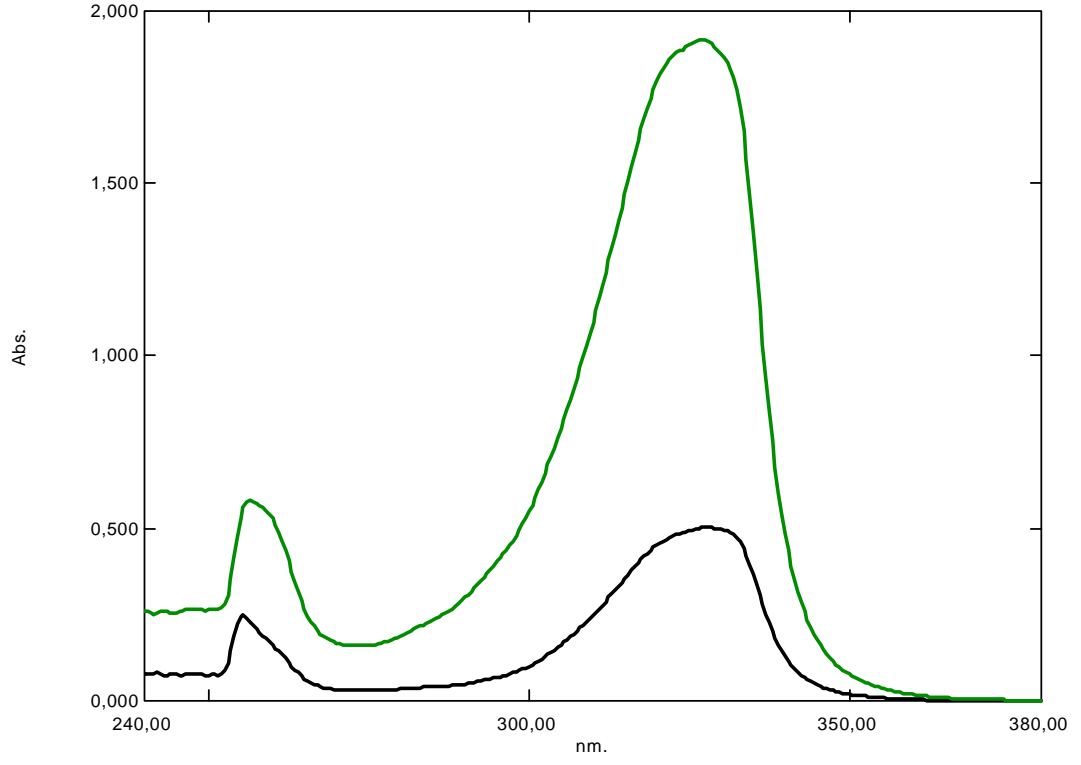
Şekil 8.50. MBZIM ligandı ve $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}\}$ (3) bileşiğinin UV spektrumu



Şekil 8.51. tHPMT ligandı ve $[\text{BiCl}_3(\text{tHPMT})_3]$ (**4**) bileşiğinin UV spektrumu



Şekil 8.52. PYT ligandı ve $\{[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})]_2\}$ (**5**) bileşiğinin UV spektrumu



Şekil 8.53. MBZT ligandı ve [BiCl₃(MBZT)₂] (**6**) bileşiğinin UV spektrumu

Çizelge 8.4. Ligand ve sentezlenen bileşiklerin UV spektrumu elektronik geçiş değerleri

Bileşik	Geçiş Türü	Absorbans	Dalga Boyu (nm)	ϵ
MMI	$n-\pi^*$	0,311	267,00	18660,07
{[BiCl ₂ (μ_2 -Cl)(MMI) ₂] ₂ .(CH ₃) ₂ CO} (1)	$n-\pi^*$	1,310	266,00	75600,31
	$\pi-\pi^*$	0,263	308,50	15780,06
MBZIM	$n-\pi^*$	0,133	256,50	7980,03
	$\pi-\pi^*$	0,541	312,50	32460,12
{[BiCl ₂ (MBZIM) ₄].Cl} (2)	$n-\pi^*$	0,756	256,50	45360,18
	$\pi-\pi^*$	2,345	312,50	140700,56
{[BiCl ₂ (MBZIM) ₄].Cl} (3)	$n-\pi^*$	0,571	256,50	34260,13
	$\pi-\pi^*$	2,090	312,50	125400,50
tHPMT	$n-\pi^*$	0,250	256,50	15000,06
[BiCl ₃ (tHPMT) ₃] (4)	$n-\pi^*$	0,576	257,00	34560,13
	$\pi-\pi^*$	0,143	305,50	8580,03
PYT	$n-\pi^*$	0,274	293,50	16440,06
	$\pi-\pi^*$	0,107	373,00	6420,02
{[BiCl ₃ (μ_2 -S-PYT)(PYT) ₂] (5)	$n-\pi^*$	0,976	294,00	58560,23
	$\pi-\pi^*$	0,335	372,00	20100,08
MBZT	$n-\pi^*$	0,247	255,50	14820,05
	$\pi-\pi^*$	0,504	327,50	30240,12
[BiCl ₃ (MBZT) ₂] (6)	$n-\pi^*$	0,580	256,50	34800,13
	$\pi-\pi^*$	1,919	327,00	115140,46

8.6. Kristal Yapı

Bizmut(III) klorür bileşiklerinin kristal yapılarına literatürde çok az rastlanılmaktadır. Literatürde var olan bizmut(III) klorür - tiyoamid bileşikleri oktahedral (Oh) geometride olup, $\text{BiCl}_3(\text{mipit})_2$ (mipit: 1-metil-3-(2-propil)-2-3H-imidazoltiyon) ve $\text{BiCl}_3(\text{mnpit})_2$ (mnpit: 1-metil-3-(1-propil)-2-3H—imidazoltiyon) (Williams ve ark, 2007), $\text{BiCl}_3(\text{meimth})_{2,5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (meimth: 1-metil-2(3H)-imidazoltiyon) (Williams ve ark, 2006), $[\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{THPT}]$ (THPT: 3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-(1H)-tiyon) (Praeckel ve ark, 1982), $[\{\text{BiCl}_3(\text{deimdt})_2\}_2]$ (deimdt: NN'-dietilimizalodin-2-tiyon) (Battaglia ve ark. 1983), $[\text{BiCl}_5(\text{Hamp})]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Hamp}][\text{BiCl}_5(\text{Hamp})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (amp: 6-amino-8-merkaptopürin) (Battaglia ve ark. 1984), $[\text{BiL}^1_4\text{Cl}_2][\text{BiL}^1_4\text{Cl}_4]$ (L^1 : 2-merkaptobenzimidazol) ve $[\text{BiL}^2_2(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (L^2 : 2-merkaptobenzimidazol) (Imran ve ark, 2014) bileşikleridir.

8.6.1. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{MMI})_2]_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}\}$ (1) Bileşiğinin Kristal Yapısı

Bileşiğin kristal yapısı ile ilgili veriler Çizelge 8.11'de, bileşiğe ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları ise Çizelge 8.5'te verilmiştir. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{MMI})_2]_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}\}$ (1) bileşiği dimerik yapıda bozunmuş oktahedral geometriye sahiptir (Şekil 8.54). Bozunmuş oktahedral geometrinin merkez bizmut atomlarına bağlı *cis* pozisyonlu iki kükürt atomu ve dört klor atomu bulunurken terminal klor atomları *trans* pozisyonundadır ve merkez bizmut atomları klor köprüleri ile birbirine bağlanarak dimerik yapıyı oluşturmaktadır. Merkez bizmut atomunun bağ uzunlukları, Bi01-Cl11: 2.5845 Å, Bi01-Cl12: 2.8462 Å, Bi01-Cl13: 2.7667 Å, Bi01-S006: 2.6982 Å ve Bi01-S004: 2.7279 Å olarak ölçülmüştür. Merkez bizmut atomunun sahip olduğu bağ açıları ise; Cl12-Bi01-Cl11: 93.09°, Cl12-Bi01-S004: 174.24°, Cl12-Bi01-Cl13: 92.67°, Cl12-Bi01-S006: 88.11°, Cl11-Bi01-S004: 92.16°, Cl11-Bi01-Cl13: 172.75°, Cl11-Bi01-S006: 91.96°, S004-Bi01-Cl13: 82.29°, S004-Bi01-S006: 94.08°, Cl13-Bi01-S006: 83.83° ve Bi01-Cl12-Bi01: 97.71°'dir. Ayrıca molekül yapısında aseton çözücüsü bulunmaktadır. Bileşiğinin dimerik molekülleri kuvvetli molekül içi hidrojen bağları ve zayıf elektrostatik etkileşim C^{...}O ve C^{...}C ile bir arada tutulmaktadır.

8.6.2. $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4] \cdot \text{Cl}\}$ (2) Bileşiğinin Kristal Yapısı

Bileşiğin kristal yapısı ile ilgili veriler Çizelge 8.12'de ve bileşiğe ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları Çizelge 8.6'da verilmiştir. $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4] \cdot \text{Cl}\}$ (2) bileşiğinin kristal yapısı monomer ve iyonik formdadır (Şekil 8.55). Monomer yapıdaki bileşik oktahedral geometriye sahiptir. Bizmut merkezli bileşikte bizmut atomuna üç tane 2-

merkaptobenzimidazol ligandından gelen dört sülfür donör atomu (S1 ve S2) ve iki klor atomunun (Cl2) bağlanması ile oktahedral geometri oluşmaktadır. Merkez bizmut atomunun bağ uzunlukları, Bi1-S1: 2.829 Å, Bi1-Cl2: 2.6747 Å, Bi1-S2: 2.827 Å olarak belirlenmiştir. Merkez bizmut atomunun sahip olduğu bağ açıları ise; Cl2-Bi1-S1: 86.00°, Cl2-Bi1-S2: 94.45°, Cl2-Bi1-S1: 94.00°, Cl2-Bi1-S2: 85.55°, S1-Bi1-S2: 90.43°, S1-Bi1-S2: 89.57°, S2-Bi1-S2: 180.00°, Bi1-S2-C17: 102.82°, S1-Bi1-S1: 180.00°, Cl2-Bi1-Cl2: 180.00°, Bi1-S1-C11: 103.14° olarak ölçülmüştür. Oktahedral yapıdaki monomerik bileşikler birbirlerine, hidrojen bağları ve zayıf elektrostatik etkileşim olan Cl[⋯]Cl, Cl[⋯]S, C[⋯]C bağları ile bağlanmaktadır.

8.6.3. {[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (3) Bileşiğinin Kristal Yapısı

Bileşiğin kristal yapısı ile ilgili veriler Çizelge 8.13'de ve bileşiğe ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları Çizelge 8.7'de verilmiştir. {[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (3) bileşiğinin kristal yapısı monomer ve iyonik formdadır (Şekil 8.56). Monomer yapılu bileşik oktahedral geometriye sahiptir. Bizmut merkezli bileşikte bizmut atomuna üç tane 2-merkaptobenzimidazol ligandından gelen dört sülfür donör atomu (S1 ve S2) ve iki klor atomunun (Cl1) bağlanması ile oktahedral geometri oluşmaktadır. Merkez bizmut atomunun bağ uzunlukları, Bi01-S1: 2.8299 Å, Bi01-S2: 2.8356 Å, Bi01-Cl1: 2.6769 Å'dur. Bizmut atomunun bağ açıları ise, Cl1-Bi01-S2: 86.42°, Cl1-Bi01-S1: 94.46°, S2-Bi01-S2: 180.00°, Cl1-Bi01-Cl1: 180.00°, S2-Bi01-S1: 89.24°, S1-Bi01-S1: 180.00°, S1-Bi01-S2: 89.24°, Cl1-Bi01-S2: 93.58°, Bi01-S2-C022: 102.69°, Bi01-S1-C017: 103.17°, Cl1-Bi01-S1: 85.54°, S2-Bi01-S1: 90.76 ° olarak belirlenmiştir. Bileşiğin de moleküller arası yalnızca C[⋯]C etkileşimi bulunmaktadır.

8.6.4. [BiCl₃(tHPMT)₃] (4) Bileşiğinin Kristal Yapısı

Bileşiğin kristal yapısı ile ilgili veriler Çizelge 8.14'de ve bileşiğe ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları Çizelge 8.8'de verilmiştir. [BiCl₃(tHPMT)₃] (4) bileşiğinin kristal yapısı monomer olup oktahedral geometriye sahiptir (Şekil 8.57). Bizmut merkezli bileşikte bizmut atomuna üç tane 2-merkaptobenzimidazol ligandından gelen üç sülfür donör atomu (S1, S2 ve S3) ve üç klor atomunun (Cl3, Cl4 ve Cl7) bağlanması ile oktahedral geometri oluşmaktadır. 2-merkaptobenzimidazol ligandından gelen üç sülfür donör atomu ve üç klor atomunun oktahedral geometrinin bir yüzünde toplanması ile molekül oktahedral geometrinin facial izomerini meydana getirmektedir. Merkez bizmut atomunun sahip olduğu bağ uzunlukları; Cl4-Bi1: 2.6823 Å, Bi1-Cl7: 2.8000 Å, Bi1-S2: 2.7817 Å, Bi1-

S1: 2.8660 Å, Bi1-Cl3: 2.765 Å ve Bi1-S3: 2.734 Å'dur. Bizmut atomunun bağ açıları ise, S1-Bi1-Cl3: 90.24°, Cl3-Bi1-S2: 164.50°, S2-Bi1-S3: 82.01°, S1-Bi1-S2: 74.91°, Cl3-Bi1-Cl7: 93.46°, S3-Bi1-Cl7: 173.24°, S1-Bi1-S3: 83.79°, Cl4-Bi1-S2: 95.53°, Bi1-S1-Cl8: 108.29°, S1-Bi1-Cl7: 92.37°, Cl4-Bi1-S3: 92.11°, Bi1-S2-C20: 115.76°, Cl3-Bi1-Cl4: 99.03°, Cl4-Bi1-Cl7: 90.77° ve Bi1-S3-Cl7: 103.51° olarak belirlenmiştir. [BiCl₃(tHPMT)₃] (4) bileşiği zig-zag oluşturacak şekilde N-H...Cl etkileşimleri bulundurmaktadır.

8.6.5. {[BiCl₃(μ₂-S-PYT)(PYT)]₂} (5) Bileşiğinin Kristal Yapısı

Bileşiğin kristal yapısı ile ilgili veriler Çizelge 8.15'de ve bileşiğe ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları Çizelge 8.9'da verilmiştir. {[BiCl₃(μ₂-S-PYT)(PYT)]₂} (5) bileşiği dimerik yapılu olup dimerik formu oktahedral geometriye sahiptir (Şekil 8.58). Dimerik yapıdaki bileşik iki bizmut merkezli monomer yapının sülfür atomlarının köprü görevi görerek (Bi01-S3) birbirine bağlanması ile oluşmaktadır. Sülfür atomlarının köprü görevi görerek dimerik yapıyı oluşturması ile meydana gelen bu geometri literatürde var olmayan bir geometrik yapıdır bu nedenle literatürde bir ilki temsil etmektedir. Bizmut merkezli monomer yapıdaki bileşikler kare piramit geometrisine sahiptir. Bu kare piramit geometri 2-merkaptopiridin ligandından gelen iki sülfür donör atomu (S2 ve S3) ve üç klor atomun (Cl1, Cl2 ve Cl3) bizmut atomuna bağlanması sonucunda oluşmaktadır. S3, Cl1, Cl2 ve Cl3 atomları kare piramit geometrinin düzleminde yer alırken S2 sülfür atomu kare piramit geometrinin tepe noktasında bulunmaktadır. Merkez bizmut atomunun bağ uzunlukları, Bi01-S3: 2.9166 Å, Bi01-S3: 3.0789 Å, Bi01-Cl1: 2.6964 Å, Bi01-Cl3: 2.6425 Å, Bi01-Cl2: 2.6462 Å ve Bi01-S2: 2.6623 Å olarak ölçülmüştür. Bağ açıları ise; Cl2-Bi01-Cl1: 177.54°, Cl2-Bi01-S3: 94.08°, Cl2-Bi01-S2: 84.17°, Cl2-Bi01-Cl3: 90.50°, Cl2-Bi01-S3: 89.65°, Cl1-Bi01-S3: 88.25°, Cl1-Bi01-S2: 96.82°, S2-Bi01-Cl3: 90.69°, S3-Bi01-S3: 79.44°, S3-Bi01-Cl3: 173.86°, S3-Bi01-S2: 85.71°, Cl1-Bi01-S3: 89.99°, Cl1-Bi01-Cl3: 87.24°, Bi01-S2-C10: 100.56°, C1-S3-Bi01: 116.05°, Bi01-S3-Bi01: 100.56°, Bi01-S3-C1: 98.48°, Cl3-Bi01-S3: 104.71°, S2-Bi01-S3: 163.48° olarak ölçülmüştür.

8.6.6. [BiCl₃(MBZT)]₂ (6) Bileşiğinin Kristal Yapısı

Bileşiğin kristal yapısı ile ilgili veriler Çizelge 8.16'da ve bileşiğe ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları Çizelge 8.10'da verilmiştir. [BiCl₃(MBZT)]₂ (6) bileşiğinin kristal yapısı monomer olup karepiramit geometriye sahiptir (Şekil 8.59). Kare piramit geometriye sahip bileşiğin düzleminde iki klor atomu (Cl1 ve Cl2) ve iki 2-merkaptobenzotiyazol ligandından gelen iki sülfür atomu (S1 ve S3) bulunurken, tepe

noktasında klor atomu (Cl3) bulunmaktadır. Merkez bizmut atomunun sahip olduğu bağ uzunlukları; Bi1-Cl1: 2,706 Å, Bi1-Cl2: 2,695 Å, Bi-Cl3:2,515 Å, Bi2-S1: 2,888 Å ve Bi1-S3: 2,770 Å olarak ölçülmüştür. Bağ açıları ise; Cl1-Bi1-Cl2: 166.58°, Cl1-Bi1-Cl3: 83.39°, Cl1-Bi1-S1: 91.35°, Cl1-Bi1-S3: 92.65°, Cl2-Bi1-Cl3: 83.27°, Cl2-Bi1-S1: 85.79°, Cl2-Bi1-S3: 89.28°, Cl3-Bi1-S1: 84.18°, Cl3-Bi1-S3: 91.78°, S1-Bi1-S3: 173.95°, Bi1-S1-Cl1: 101.12°, Bi1-S3-C8: 104.84° olarak ölçülmüştür. Bileşik de moleküller arası kuvvetli hidrojen bağları ve zayıf etkileşim olan C...C etkileşimleri bulunmaktadır.

Literatürde var olan bizmut(III) klorür ve tiyoamid grubu ligand içeren kristal yapıdaki bileşiklerin Bi-S ve Bi-Cl bağ uzunlukları ile bu tez çalışmasında sentezlenen yeni bizmut(III) bileşiklerin Bi-S ve Bi-Cl bağ uzunluklarını karşılaştırılmıştır. Sentezlenen {[BiCl₂(μ₂-Cl)(MMI)₂]₂.(CH₃)₂CO} (1), {[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (2), {[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (3), [BiCl₃(tHPMT)₃] (4) ve [BiCl₃(MBZT)₂] (6) bileşiklerinin Bi-S bağ uzunlukları 2,6988-2,8660 Å arasındadır. Literatürde ki Bi-S bağ uzunluğunun 2,679 Å - 2,948 Å (Williams ve ark. 2006) aralığında olduğu saptanmış ve sentezlenen bileşiklerdeki Bi-S bağ uzunluk aralığının literatür araştırmasındaki aralığın içerisinde olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen {[BiCl₃(μ₂-S-PYT)(PYT)₂] (5) bileşiğinin ise Bi-S bağ uzunluk değerlerinin (2,6623-3,0789 Å) literatür aralığında olmadığı ve vander waals yarıçap (Bi-S için 4,1-5,5 Å aralığında) değerinden küçük olduğu görülmüştür (Batsanov, 2001).

Sentezlenen {[BiCl₂(μ₂-Cl)(MMI)₂]₂.(CH₃)₂CO} (1), {[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (2), {[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (3), [BiCl₃(tHPMT)₃] (4), {[BiCl₃(μ₂-S-PYT)(PYT)₂] (5) ve [BiCl₃(MBZT)₂] (6) bileşiklerinde yer alan Bi-Cl bağ uzunluğu 2,5845-2,8462 Å arasındadır. Yapılan literatür çalışmalarında ki Bi-Cl bağ uzunluğunun aralığı 2,536 (Battaglia ve ark. 1984) - 3,000 (Williams ve ark. 2006) Å olarak belirlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerdeki Bi-Cl bağ uzunluk aralığının literatür çalışmalarında ki aralığın içerisinde olduğu görülmüştür.

Çizelge 8.5. {[BiCl₂(μ₂-Cl)(MMI)₂]₂.(CH₃)₂CO} (**1**) bileşiğinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları

Bağ Uzunlukları (Å)		
Bi01-Cl4: 2.9123	Bi01-Cl3: 2.7667	S006-C10: 1.7421
Bi01-Cl2: 2.8462	Bi01-S006: 2.6982	S004-C015: 1.7134
Bi01-Cl1: 2.5845	Bi01-S004: 2.7279	
Bağ Açıları (°)		
Cl2-Bi01-Cl1: 93.09	Cl1-Bi01-S006: 91.96	S006-Bi01-Cl4: 170.80
Cl2-Bi01-S004: 174.24	Cl1-Bi01-Cl4: 92.78	Bi01-Cl2-Bi01: 97.71
Cl2-Bi01-Cl3: 92.67	S004-Bi01-Cl3: 82.29	Bi01-S004-C015: 102.57
Cl2-Bi01-S006: 88.11	S004-Bi01-S006: 94.08	Bi01-S006-C10: 105.27
Cl2-Bi01-Cl4: 83.76	S004-Bi01-Cl4: 93.62	Bi01-Cl4-Bi01: 94.77
Cl1-Bi01-S004: 92.16	Cl3-Bi01-S006: 83.83	S004-Bi01-Cl3: 82.29
Cl1-Bi01-Cl3: 172.75	Cl3-Bi01-Cl4: 92.22	
Torsion Açıları (°)		
Cl1-Bi01-Cl2-Bi01: 92.47	Cl1-Bi01-Cl4-Bi01: -92.80	Bi01-Cl4-Bi01-Cl3: 92.45
S004-Bi01-Cl2-Bi01: -63.17	S004-Bi01-Cl4-Bi01: 174.85	Bi01-Cl4-Bi01-S006: 28.15
Cl3-Bi01-Cl2-Bi01: -91.94	Cl3-Bi01-Cl4-Bi01: 92.45	C016-N008-C015-S4: -179.8
S006-Bi01-Cl2-Bi01: -175.67	S006-Bi01-Cl4-Bi01: 28.15	C016-N008-C015-N3: -2.15
Cl4-Bi01-Cl2-Bi01: 0.00	Bi01-Cl2-Bi01-Cl4: -0.00	C015-N8-C016-H016178.30
Cl2-Bi01-S004-C015: 149.36	Bi01-Cl2-Bi01-Cl1: 92.47	C015-N008-C016-C022: 1.70
Cl1-Bi01-S004-C015: -6.30	Bi01-Cl2-Bi01-S004: -63.17	H5A-C5-N3-C015: -179.78
Cl3-Bi01-S004-C015: 178.38	Bi01-Cl2-Bi01-Cl3: -91.94	H5A-C5-N3-C022: -3.47
S006-Bi01-S004-C015: 98.42	Bi01-Cl2-Bi01-S006: -175.67	H5B-C5-N3-C015: 60.22
Cl4-Bi01-S004-C015: 86.63	Bi01-S004-C015-N008: 93.66	H5B-C5-N3-C022: -123.47
Cl2-Bi01-S006-C10: -79.31	Bi01-S004-C015-N3: -83.54	H5C-C5-N3-C015: -59.78
Cl1-Bi01-S006-C10: 13.71	Bi01-S006-C10-N5: -90.93	H5C-C5-N3-C022: 116.53
S004-Bi01-S006-C10: 106.02	Bi01-S006-C10-N6: 87.25	S004-C015-N3-C5: -3.75
Cl3-Bi01-S006-C10: -172.21	Bi01-Cl4-Bi01-Cl2: 0.00	S004-C015-N3-C022: 179.43
Cl4-Bi01-S006-C10: -107.30	Bi01-Cl4-Bi01-Cl1: -92.80	N008-C015-N3-C5: 178.66

Çizelge 8.6. {[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (2) bileşiğinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları

Bağ Uzunlukları (Å)		
Bi1-S1: 2.829	Bi1-S1: 2.829	S2-C17: 1.6955
Bi1-Cl2: 2.6747	Bi1-Cl2: 2.6747	S1-C11: 1.7069
Bi1-S2: 2.827	Bi1-S2: 2.827	
Bağ Açıları (°)		
Cl2-Bi1-S1: 86.00	S1-Bi1-Cl2: 94.00	Cl2-Bi1-S1: 86.00
Cl2-Bi1-S2: 94.45	S1-Bi1-S1: 180.00	Cl2-Bi1-S2: 94.45
Cl2-Bi1-Cl2: 180.00	S1-Bi1-S2: 89.57	S1-Bi1-S2: 90.43
Cl2-Bi1-S1: 94.00	S2-Bi1-Cl2: 85.55	Bi1-S1-C11: 103.14
Cl2-Bi1-S2: 85.55	S2-Bi1-S1: 89.57	Bi1-S2-C17: 102.82
S1-Bi1-S2: 90.43	S2-Bi1-S2: 180.00	
Torsion Açıları (°)		
Cl2-Bi1-S1-C11: 162.54	Cl2-Bi1-S2-C17: 17.00	C14-C12-C23-C18: -0.37
S2-Bi1-S1-C11: 68.11	S1-Bi1-S2-C17: -69.02	C21-C13-N2-C11: -2.11
Cl2-Bi1-S1-C11: -17.46	Bi1-S1-C11-N6: 87.10	C32-C13-N2-C11: 178.23
C21-C16-C19-C5: -2.05	Bi1-S1-C11-N2: -96.47	N2-C13-C21-N6: 2.24
S2-Bi1-S1-C11: -111.89	Bi1-S2-C17-N8: 86.25	N2-C13-C21-C16: 178.47
Cl2-Bi1-S2-C17: -17.00	Bi1-S2-C17-N1: -96.12	C32-C13-C21-N6: -178.07
S1-Bi1-S2-C17: 69.02	C21-N6-C11-S1: 177.22	C32-C13-C21-C16: -1.84
Cl2-Bi1-S2-C17: 163.00	C21-N6-C11-N2: 0.27	N2-C13-C32-C548: 179.34
S1-Bi1-S2-C17: -110.98	C11-N6-C21-C13: -1.55	C21-C13-C32-C548: 1.04
C19-C16-C21-C13: 2.26	C11-N6-C21-C16: -177.23	C12-C14-C15-N1: -178.88
Cl2-Bi1-S1-C11: 17.46	C30-N8-C17-S2: 176.51	C12-C14-C15-C30: -2.26
S1-Bi1-S1-C11: 2.96	C30-N8-C17-N1: -1.49	C14-C15-N1-C17: 176.12
S2-Bi1-S1-C11: 111.89	C17-N8-C30-C15: 0.93	C30-C15-N1-C17: -0.90
Cl2-Bi1-S1-C11: -162.54	C17-N8-C30-C18: -178.07	C14-C15-C30-N8: -177.28
S2-Bi1-S1-C11: -68.11	S1-C11-N2-C13: -175.76	C14-C15-C30-C18: 1.84
Cl2-Bi1-S2-C17: -163.00	N6-C11-N2-C13: 1.17	N1-C15-C30-N8: -0.03

Çizelge 8.7. {[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (3) bileşiğinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları

Bağ Uzunlukları (Å)		
Bi01-S1: 2.8299	Bi01-S1: 2.8299	S1-C017: 1.6956
Bi01-S2: 2.8356	Bi01-S2: 2.8356	S2-C022: 1.6925
Bi01-Cl1: 2.6769	Bi01-Cl1: 2.6769	
Bağ Açıları (°)		
Cl1-Bi01-S2: 86.42	S2-Bi01-Cl1: 93.58	Cl1-Bi01-S2: 86.42
Cl1-Bi01-S1: 94.46	S2-Bi01-S2: 180.00	Cl1-Bi01-S1: 94.46
Cl1-Bi01-Cl1: 180.00	S2-Bi01-S1: 89.24	S2-Bi01-S1: 90.76
Cl1-Bi01-S2: 93.58	S1-Bi01-Cl1: 85.54	Bi01-S2-C022: 102.69
Cl1-Bi01-S1: 85.54	S1-Bi01-S2: 89.24	Bi01-S1-C017: 103.17
S2-Bi01-S1: 90.76	S1-Bi01-S1: 180.00	
Torsion Açıları (°)		
Cl1-Bi01-S2-C022: -163.21	Bi01-S2-C022-N2: -88.85	C019-N2-C022-S2: -175.53
S1-Bi01-S2-C022: -68.78	Bi01-S1-C017-N3: -87.89	C019-N2-C022-N1: 0.20
Cl1-Bi01-S2-C022: 16.79	Bi01-S1-C017-N4: 96.79	C019-C012-C013-C23: 1.17
S1-Bi01-S2-C022: 111.22	C018-N3-C017-S1: -177.84	C013-C012-C19-N2: -178.27
Cl1-Bi01-S1-C017: 17.20	C018-N3-C017-N4: -1.81	C013-C012-C19-C014: -0.18
S2-Bi01-S1-C017: -69.28	C017-N3-C018-C016: 2.40	C012-C013-C23-C020: -2.23
Cl1-Bi01-S1-C017: -162.80	C017-N3-C018-C024: 179.80	N1-C014-C019-N2: -1.93
S2-Bi01-S1-C017: 110.72	C022-N1-C014-C019: 2.11	N1-C014-C19-C012: 179.60
Cl1-Bi01-S2-C022: -16.79	C022-N1-C014-C020: 178.53	C020-C014-C19-N2: 178.65
S1-Bi01-S2-C022: -111.22	C014-N1-C022-S2: 174.42	C020-C014-C19-C012: 0.18
Cl1-Bi01-S2-C022: 163.21	C014-N1-C022-N2: -1.43	N1-C014-C20-C023: 179.66
S1-Bi01-S2-C022: 68.78	C017-N4-C016-C018: 0.99	C019-C014-C20-C023: -1.07
Cl1-Bi01-S1-C017: 162.80	C017-N4-C016-C021: 176.66	C027-C015-C24-C018: 1.62
S2-Bi01-S1-C017: -110.72	C016-N4-C017-S1: 176.50	C024-C015-C27-C021: -1.96
Cl1-Bi01-S1-C017: -17.20	C016-N4-C017-N3: 0.50	N4-C016-C018-N3: -2.02
S2-Bi01-S1-C017: 69.28	C022-N2-C019-C012: 179.45	N4-C016-C018-C24: -179.74

Çizelge 8.8. $[\text{BiCl}_3(\text{tHPMT})_3]$ (4) bileşiğinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları

Bağ Uzunlukları (Å)		
Cl4-Bi1: 2.6823	Bi1-S1: 2.8660	S3-C17: 1.7208
Bi1-Cl7: 2.8000	Bi1-S3: 2.734	S1-C18: 1.7427
Bi1-S2: 2.7817	Bi1-Cl3: 2.765	S2-C20: 1.7462
Bağ Açıları (°)		
S1-Bi1-Cl3: 90.24	Cl3-Bi1-S2: 164.50	S2-Bi1-S3: 82.01
S1-Bi1-Cl4: 170.01	Cl3-Bi1-S3: 92.13	S2-Bi1-Cl7: 91.62
S1-Bi1-S2: 74.91	Cl3-Bi1-Cl7: 93.46	S3-Bi1-Cl7: 173.24
S1-Bi1-S3: 83.79	Cl4-Bi1-S2: 95.53	Bi1-S1-C18: 108.29
S1-Bi1-Cl7: 92.37	Cl4-Bi1-S3: 92.11	Bi1-S2-C20: 115.76
Cl3-Bi1-Cl4: 99.03	Cl4-Bi1-Cl7: 90.77	Bi1-S3-C17: 103.51
Torsion Açıları (°)		
Cl3-Bi1-S1-C18: -48.51	Bi1-S2-C20-N6: 176.33	C16-N3-C17-S3: 176.78
Cl4-Bi1-S1-C18: 109.79	Bi1-S2-C20-N5: -5.13	C16-N3-C17-N4: -5.29
S2-Bi1-S1-C18: 126.98	Bi1-S3-C17-N3: -42.89	C23-N1-C18-S1: -178.09
S3-Bi1-S1-C18: 43.61	Bi1-S3-C17-N4: 139.13	C23-N1-C18-N2: -0.02
Cl7-Bi1-S1-C18: -141.98	C18-N2-C1-C19: -31.51	C18-N1-C23-C19: 26.34
S1-Bi1-S2-C20: 124.53	C1-N2-C18-S1: -178.71	C26-C15-C25-N5: 50.95
Cl3-Bi1-S2-C20: 141.66	C1-N2-C18-N1: 3.25	C25-C15-C26-N6: -54.42
Cl4-Bi1-S2-C20: -58.42	C26-N6-C20-S2: 175.39	S3-C17-N4-C24: 171.09
S3-Bi1-S2-C20: -149.78	C26-N6-C20-N5: -3.15	N3-C17-N4-C24: -6.94
Cl7-Bi1-S2-C20: 32.51	C20-N6-C26-C15: 32.24	C1-C19-C23-N1: -52.83
S1-Bi1-S3-C17: -129.08	N2-C1-C19-C23: 54.90	C17-N4-C24-C2: 37.52
Cl3-Bi1-S3-C17: -39.07	C24-C2-C16-N3: 45.35	C17-N3-C16-C2: -15.01
Cl4-Bi1-S3-C17: 60.05	C16-C2-C24-N4: -55.92	Bi1-S1-C18-N1: -138.45
S2-Bi1-S3-C17: 155.35	C25-N5-C20-S2: -179.98	C20-N5-C25-C15: -23.69
Cl7-Bi1-S3-C17: 175.22	C25-N5-C20-N6: -1.53	Bi1-S1-C18-N2: 43.44

Çizelge 8.9 . {[BiCl₃(μ₂-S-PYT)(PYT)]₂} (5) bileşiğinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları

Bağ Uzunlukları (Å)		
Bi01-S3: 2.9166	Bi01-Cl3: 2.6425	S2-C10: 1.7395
Bi01-S3: 3.0789	Bi01-Cl02: 2.6462	S3-C1: 1.7318
Bi01-Cl1: 2.6964	Bi01-S2: 2.6623	
Bağ Açıları (°)		
Cl02-Bi01-Cl1: 177.54	Cl1-Bi01-Cl3: 87.24	S2-Bi01-S3: 163.48
Cl02-Bi01-S3: 94.08	Cl1-Bi01-S3: 89.99	Cl3-Bi01-S3: 104.71
Cl02-Bi01-S2: 84.17	S3-Bi01-S2: 85.71	Bi01-S3-C1: 98.48
Cl02-Bi01-Cl3: 90.50	S3-Bi01-Cl3: 173.86	Bi01-S3-Bi01: 100.56
Cl02-Bi01-S3: 89.65	S3-Bi01-S3: 79.44	C1-S3-Bi01: 116.05
Cl1-Bi01-S3: 88.25	S2-Bi01-Cl3: 90.69	Bi01-S2-C10: 100.56
Cl1-Bi01-S2: 96.82		
Torsion Açıları (°)		
Cl02-Bi01-S3-C1: -29.77	Cl1-Bi01-S3-Bi01: 88.23	C1-S3-Bi01-Cl02: -160.84
Cl02-Bi01-S3-Bi01: 88.89	Cl1-Bi01-S3-C1: -16.73	C1-S3-Bi01-Cl1: 16.73
Cl1-Bi01-S3-C1: 151.04	S3-Bi01-S3-Bi01: -0.00	C1-S3-Bi01-S3: 104.95
Cl1-Bi01-S3-Bi01: -90.31	S3-Bi01-S3-C1: -104.95	C1-S3-Bi01-S2: 131.34
S2-Bi01-S3-C1: 54.07	S2-Bi01-S3-Bi01: -26.38	C1-S3-Bi01-Cl3: -70.41
S2-Bi01-S3-Bi01: 172.72	S2-Bi01-S3-C1: -131.34	Bi01-S2-C10-N1: 86.60
Cl3-Bi01-S3-C1: 108.28	Cl3-Bi01-S3-Bi01: 175.36	Bi01-S2-C10-Cl11: -95.05
Cl3-Bi01-S3-Bi01: -133.06	Cl3-Bi01-S3-C1: 70.41	H007-C007-C1-S3: -1.71
S3-Bi01-S3-C1: -118.65	Bi01-S3-C1-C007: -100.95	H007-C007-C1-N2: 179.71
S3-Bi01-S3-Bi01: 0.00	Bi01-S3-C1-N2: 77.55	C2-C007-C1-S3: 178.29
Cl02-Bi01-S2-C10: -169.92	Bi01-S3-C1-C007: 152.85	C2-C007-C1-N2: -0.29
Cl1-Bi01-S2-C10: 7.81	Bi01-S3-C1-N2: -28.65	H007-C007-C2-H2: -1.30
S3-Bi01-S2-C10: 95.53	Bi01-S3-Bi01-Cl02: 94.21	H007-C007-C2-C3: 178.70
Cl3-Bi01-S2-C10: -79.49	Bi01-S3-Bi01-Cl11: -88.23	C1-C007-C2-H2: 178.70
S3-Bi01-S2-C10: 121.51	Bi01-S3-Bi01-S3: -0.00	C1-C007-C2-C3: -1.30

Çizelge 8.10. [BiCl₃(MBZT)₂] (**6**) bileşiğinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları

Bağ Uzunlukları (Å)		
S2-C1: 1.7488	Bi1-Cl1: 2.7060	S3-C8: 1.7040
C1-N1: 1.3051	Bi1-Cl3: 2.5153	C8-S4: 1.7334
C1-S1: 1.7077	Bi1-Cl2: 2.6953	C8-N2: 1.3356
S1-Bi1: 2.8876	Bi1-S3: 2.7699	
Bağ Açıları (°)		
Cl1-Bi1-Cl2: 166.58	Cl2-Bi1-S1: 85.79	Bi1-S1-C1: 101.12
Cl1-Bi1-Cl3: 83.39	Cl2-Bi1-S3: 89.28	C1-S2-C7: 90.24
Cl1-Bi1-S1: 91.35	Cl3-Bi1-S1: 84.18	Bi1-S3-C8: 104.84
Cl1-Bi1-S3: 92.65	Cl3-Bi1-S3: 91.78	
Cl2-Bi1-Cl3: 83.27	S1-Bi1-S3: 173.95	
Torsion Açıları (°)		
Cl1-Bi1-S1-C1: -5.38	C8-S4-C14-C13: 1.48	C8-N2 C13-C12: -176.95
Cl2-Bi1-S1-C1: 161.49	H1-N1-C1-S1: -3.77	C8-N2-C13-C14: 3.89
Cl3-Bi1-S1-C1: 77.84	H1-N1-C1-S2: -179.48	H2A-C2-C3-H3: 0.40
S3-Bi1-S1-C1: 126.13	C6-N1-C1-S1: 176.23	H2A-C2-C3-C4: -179.60
Cl1-Bi1-S3-C8: 105.97	C6-N1-C1-S2: 0.52	C7-C2-C3-H3: -179.60
Cl2-Bi1-S3-C8: -60.74	H1-N1-C6-C5: 1.54	C7-C2-C3-C4: 0.40
Cl3-Bi1-S3-C8: 22.50	H1-N1-C6-C7: 178.34	H2A-C2-C7-S2: 0.82
S1-Bi1-S3-C8: -25.49	C1-N1-C6-C5: -178.45	H2A-C2-C7-C6: 179.91
Bi1-S1-C1-S2: -85.13	C1-N1-C6-C7: -1.66	C3-C2-C7-S2: -179.18
Bi1-S1-C1-N1: 99.72	H2-N2-C8-S3: -2.13	C3-C2-C7-C6: -0.09
Bi1-S3-C8-S4: 104.60	H2-N2-C8-S4: 177.35	C2-C3-C4-H4: 179.63
Bi1-S3-C8-N2: -76.00	C13-N2-C8-S3: 177.87	C2-C3-C4-C5: -0.37
C14-S4-C8-S3: -179.89	C13-N2-C8-S4: -2.65	H3-C3-C4-H4: -0.37
C14-S4-C8-N2: 0.63	H2-N2-C13-C12: 3.05	H3-C3-C4-C5: 179.63
C8-S4-C14-C9: 178.79	H2-N2-C13-C14: -176.11	C3-C4-C5-H5: -179.99

Çizelge 8.11. {[BiCl₂(μ₂-Cl)(MMI)₂]₂.(CH₃)₂CO} (**1**) bileşiğinin kristal yapısı ile ilgili veriler

Kaba Formül	C ₁₉ H ₃₀ Bi ₂ Cl ₆ N ₈ OS ₄
Molekül ağırlığı	1145.43
T (K)	293
Kristal sistemi	Ortorombik
Uzay grubu R	P b c n
<i>a</i> (Å)	19.0260(13)
<i>b</i> (Å)	14.2283(7)
<i>c</i> (Å)	13.191920(6)
<i>α</i> (deg)	90
<i>β</i> (deg)	90
<i>γ</i> (deg)	90
<i>V</i> (Å³)	3571.18
<i>Z</i>	4
<i>ρ</i> Hesaplanan (g/cm³)	1.414
F (000)	888
<i>μ</i> (mm⁻¹)	23682.00
Radyasyon [Angstrom]	0.74573
Teta Min-Max [Deg]	2.7-29.8
Ölçülen data [I > 2.0 sigma (I)]	6685
<i>R</i>, w<i>R</i>, <i>S</i>	0.0270, 0.0721, 1.03

Çizelge 8.12. {[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (2) bileşiğinin kristal yapısı ile ilgili veriler

Kaba Formül	C ₂₈ H ₂₄ BiCl ₃ N ₈ S ₄
Molekül ağırlığı	916.14
T (K)	293
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu R	P 2 ₁ /c
<i>a</i> (Å)	13.664(5)
<i>b</i> (Å)	16.868(5)
<i>c</i> (Å)	7.695(5)
<i>α</i> (deg)	90.000(5)
<i>β</i> (deg)	98.497(5)
<i>γ</i> (deg)	90.000(5)
<i>V</i> (Å³)	1754.25
<i>Z</i>	4
<i>ρ</i> Hesaplanan (g/cm³)	1.429
F (000)	888
<i>μ</i> (mm⁻¹)	23682.00
Radyasyon [Angstrom]	0.71553
Teta Min-Max [Deg]	2.7-29.8
Ölçülen data [I > 2.0 sigma (I)]	6685
<i>R</i>, w<i>R</i>, S	0.0270, 0.0721, 1.03

Çizelge 8.13. {[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (3) bileşiğinin kristal yapısı ile ilgili veriler

Kaba Formül	C ₂₈ H ₂₄ BiCl ₂ N ₈ S ₄
Molekül ağırlığı	880.69
T (K)	293
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu R	P 2 ₁ /c
<i>a</i> (Å)	13.7573(6)
<i>b</i> (Å)	16.9149(7)
<i>c</i> (Å)	7.7151(4)
<i>α</i> (deg)	90
<i>β</i> (deg)	98.962(5)
<i>γ</i> (deg)	90
<i>V</i> (Å³)	1773.41
<i>Z</i>	4
<i>ρ</i> Hesaplanan (g/cm³)	1.414
F (000)	888
<i>μ</i> (mm⁻¹)	23682.00
Radyasyon [Angstrom]	0.74573
Teta Min-Max [Deg]	2.7-29.8
Ölçülen data [I > 2.0 sigma (I)]	6685
<i>R</i>, w<i>R</i>, S	0.0270, 0.0721, 1.03

Çizelge 8.14. [BiCl₃(tHPMT)₃] (4) bileşğinin kristal yapısı ile ilgili veriler

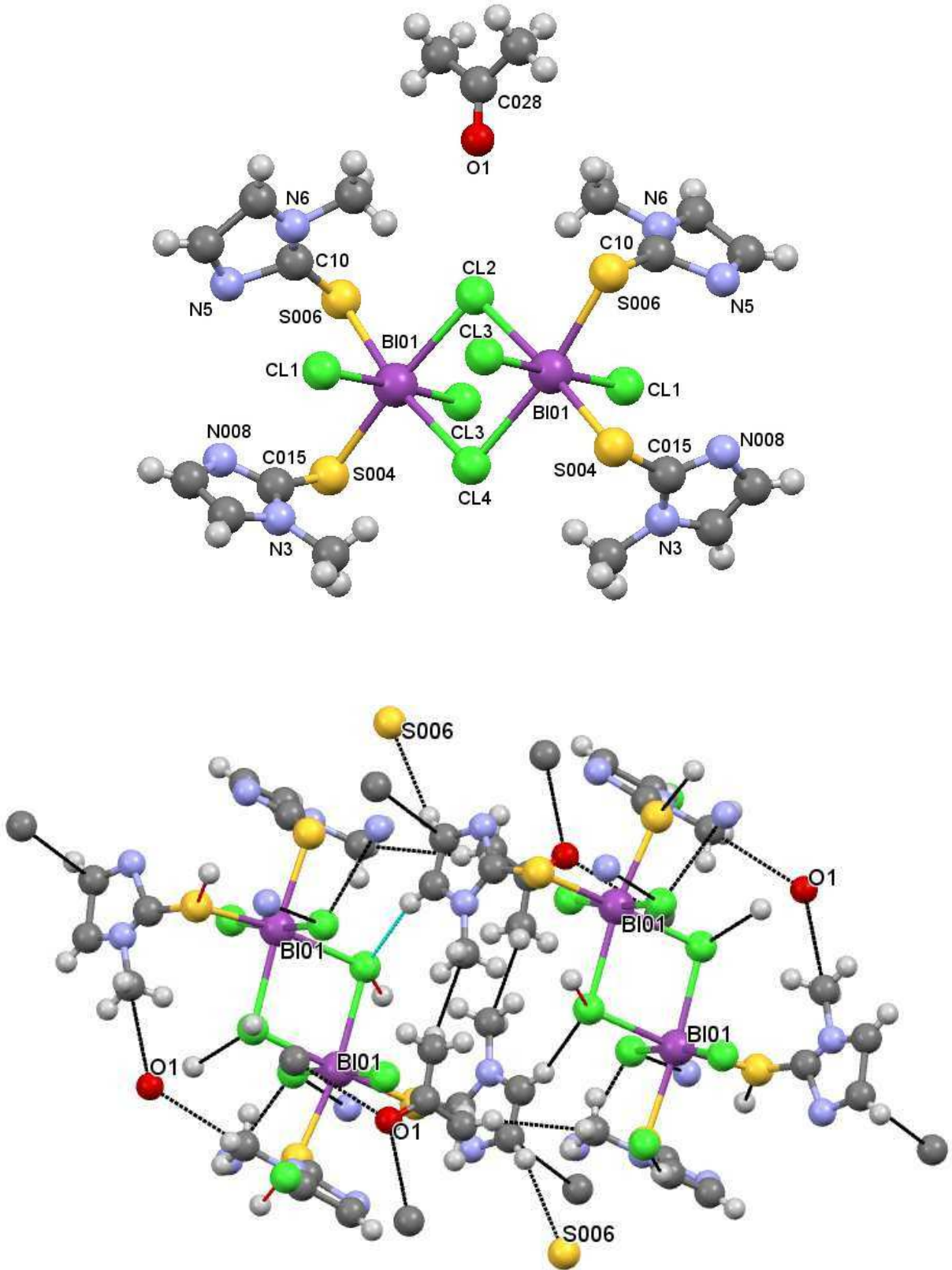
Kaba Formül	C ₁₂ H ₂₄ BiCl ₃ N ₆ S ₃
Molekül ağırlığı	663.89
T (K)	293
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu R	P 2 ₁ /n
<i>a</i> (Å)	12.358(5)
<i>b</i> (Å)	12.843(5)
<i>c</i> (Å)	13.929(5)
α (deg)	90.000(5)
β (deg)	96.591(5)
γ (deg)	90.000(5)
<i>V</i> (Å³)	2196.11
<i>Z</i>	4
ρ Hesaplanan (g/cm³)	1.429
F (000)	888
μ (mm⁻¹)	23682.00
Radyasyon [Angstrom]	0.71553
Teta Min-Max [Deg]	2.7-29.8
Ölçülen data [I > 2.0 sigma (I)]	6685
<i>R</i>, w<i>R</i>, S	0.0270, 0.0721, 1.03

Çizelge 8.15. {[BiCl₃(μ₂-S-PYT)(PYT)]₂} (5) bileşiğinin kristal yapısı ile ilgili veriler

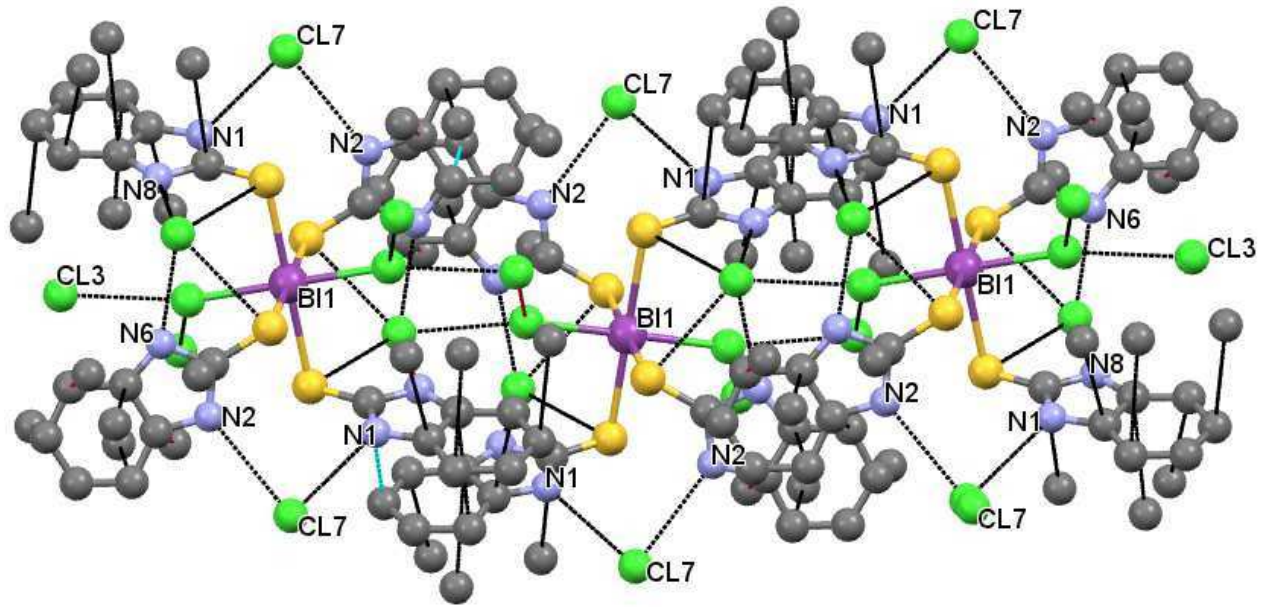
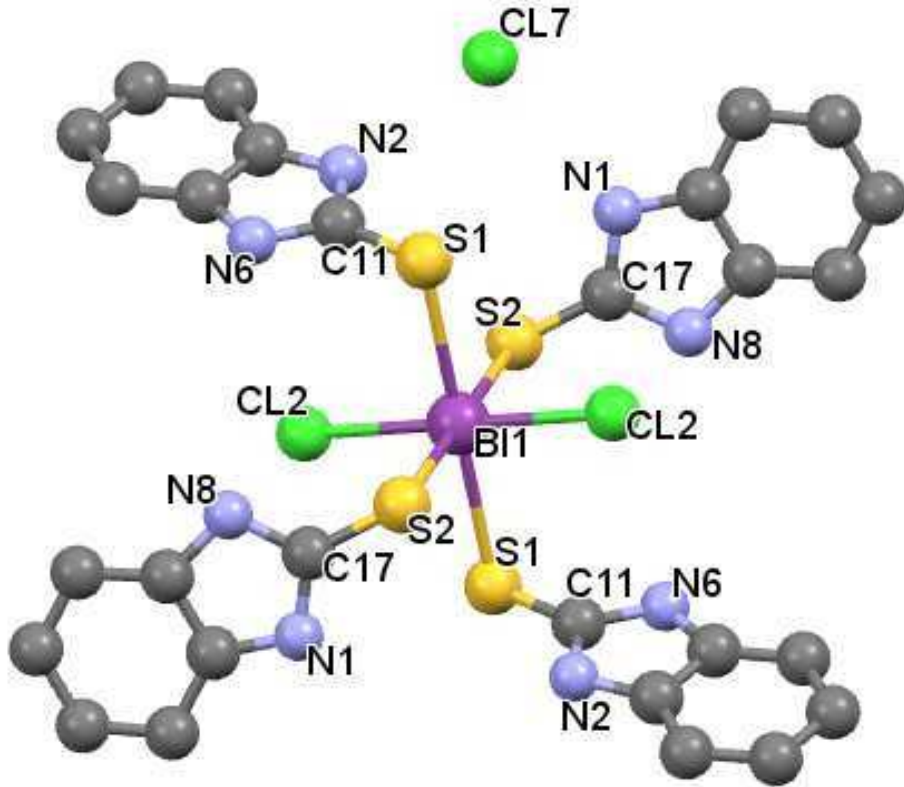
Kaba Formül	C ₂₀ H ₂₀ Bi ₂ Cl ₆ N ₄ S ₄
Molekül ağırlığı	1075.34
T (K)	293
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu R	C 2/c
<i>a</i> (Å)	25.0423(14)
<i>b</i> (Å)	9.8493(5)
<i>c</i> (Å)	13.5074(8)
<i>α</i> (deg)	90
<i>β</i> (deg)	113.746(7)
<i>γ</i> (deg)	90
<i>V</i> (Å³)	3049.53
<i>Z</i>	4
<i>ρ</i> Hesaplanan (g/cm³)	1.414
F (000)	888
<i>μ</i> (mm⁻¹)	23682.00
Radyasyon [Angstrom]	0.74573
Teta Min-Max [Deg]	2.7-29.8
Ölçülen data [I > 2.0 sigma (I)]	6685
<i>R</i>, w<i>R</i>, S	0.0270, 0.0721, 1.03

Çizelge 8.16. [BiCl₃(MBZT)₂] (**6**) bileşiğinin kristal yapısı ile ilgili veriler

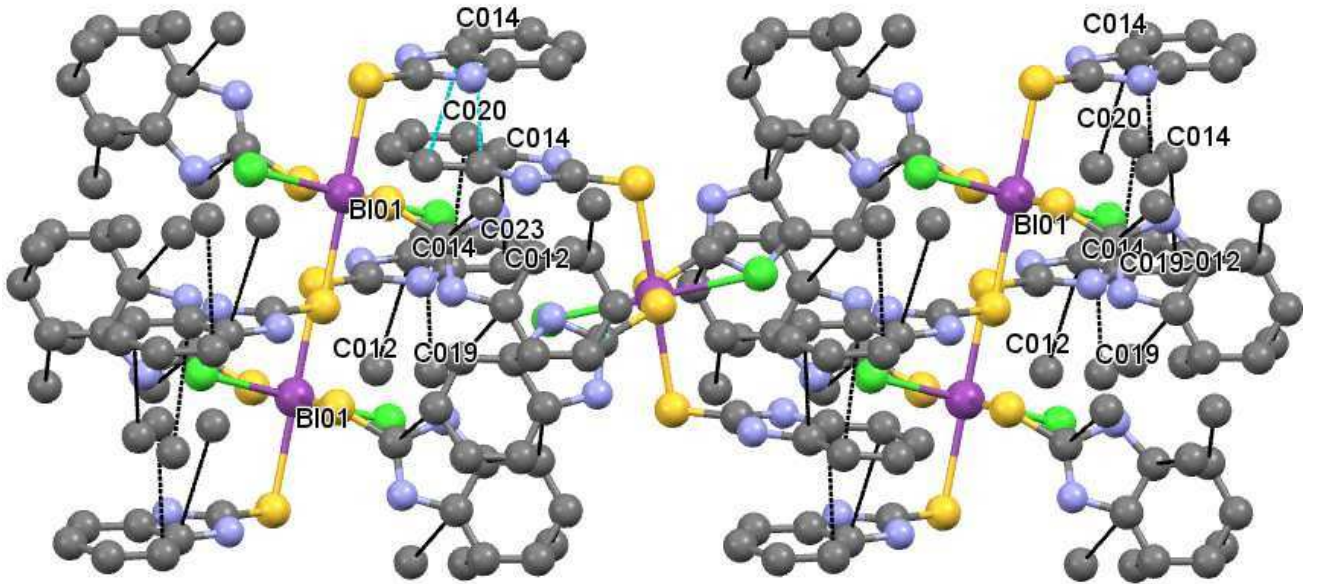
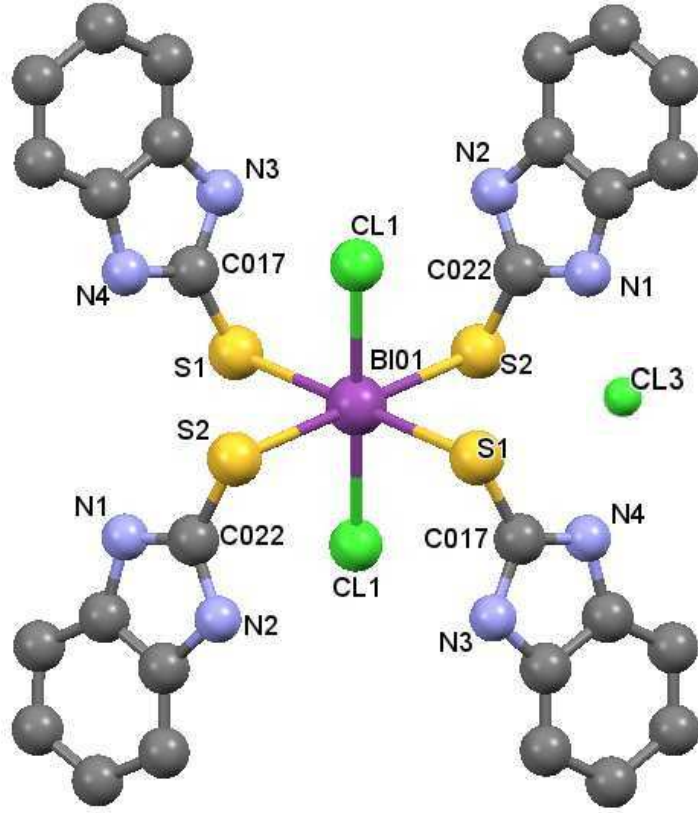
Kaba Formül	C ₁₄ H ₁₀ BiCl ₃ N ₂ S ₄
Molekül ağırlığı	649.84
T (K)	293
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu R	P 2 ₁ /n
<i>a</i> (Å)	7.5755(6)
<i>b</i> (Å)	15.4551(11)
<i>c</i> (Å)	17.2960(12)
α (deg)	90
β (deg)	100.948(7)
γ (deg)	90
<i>V</i> (Å³)	1988.16
<i>Z</i>	4
ρ Hesaplanan (g/cm³)	1.414
F (000)	888
μ (mm⁻¹)	23682.00
Radyasyon [Angstrom]	0.74573
Teta Min-Max [Deg]	2.7-29.8
Ölçülen data [I > 2.0 sigma (I)]	6685
<i>R</i>, wR, S	0.0270, 0.0721, 1.03



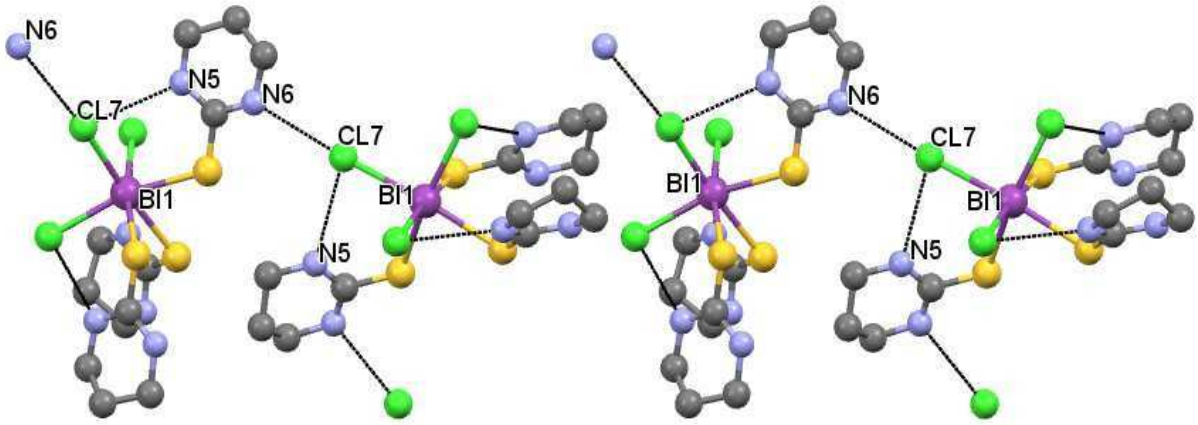
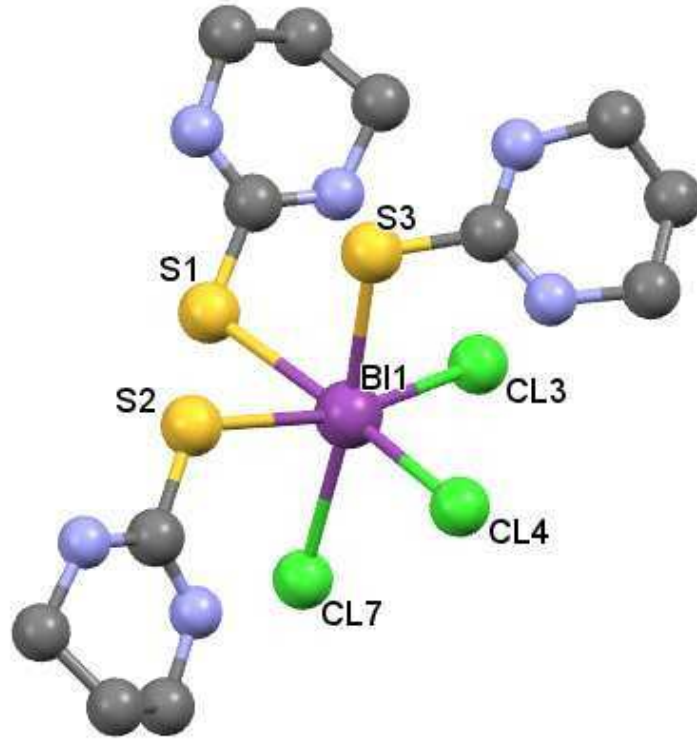
Şekil 8.54. $\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{MMI})_2]_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (1) bileşiğinin kristal yapısı ve moleküler etkileşimleri



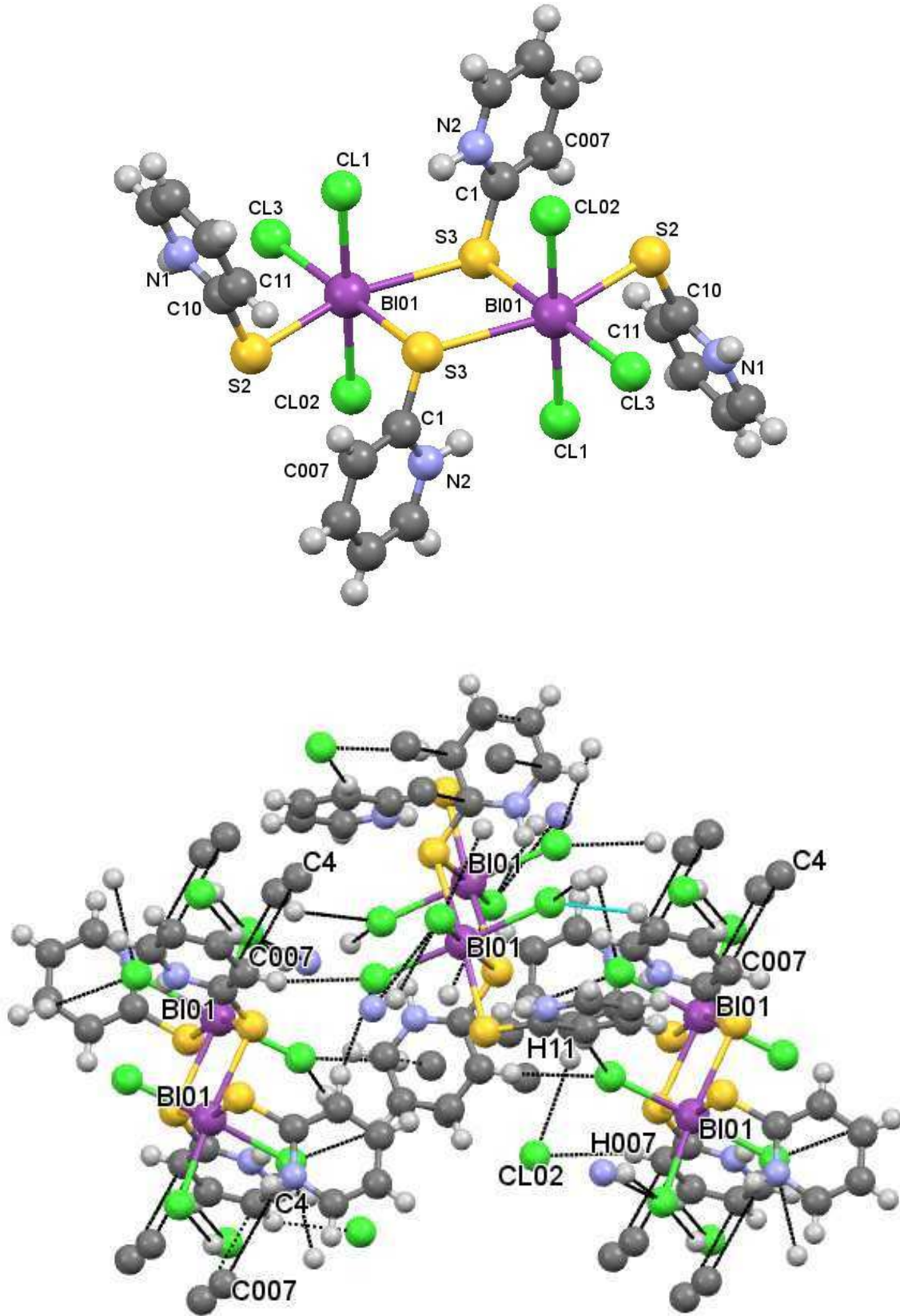
Şekil 8.55. $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}\}$ (2) bileşiğinin kristal yapısı ve moleküler etkileşimleri



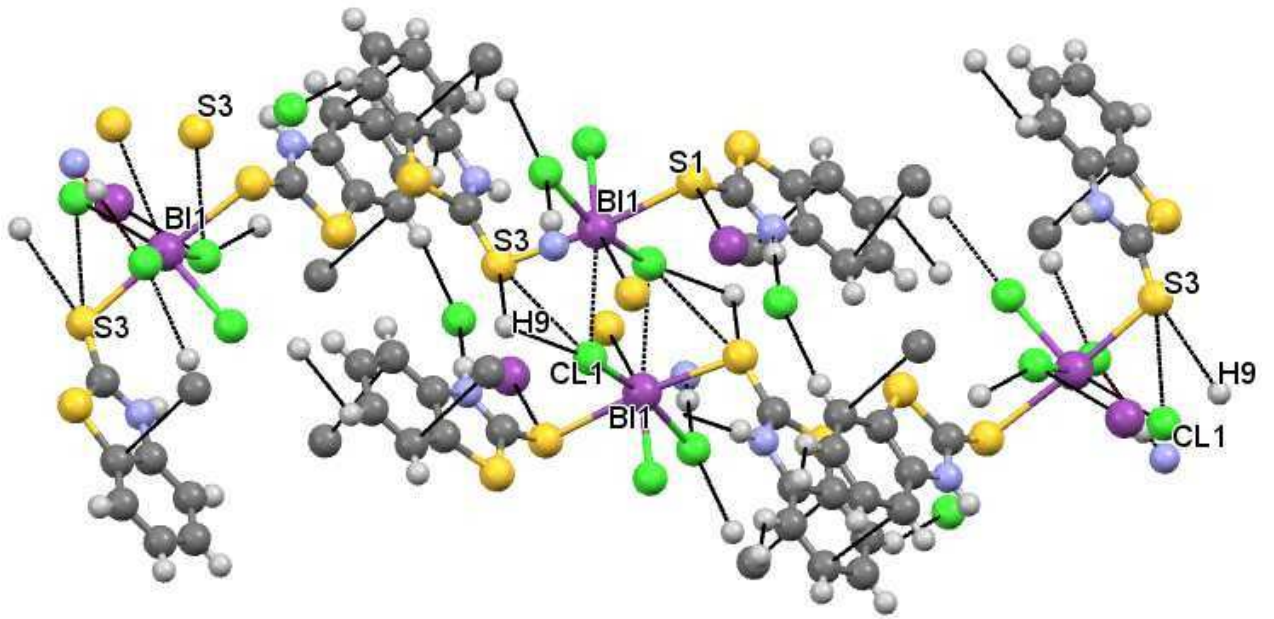
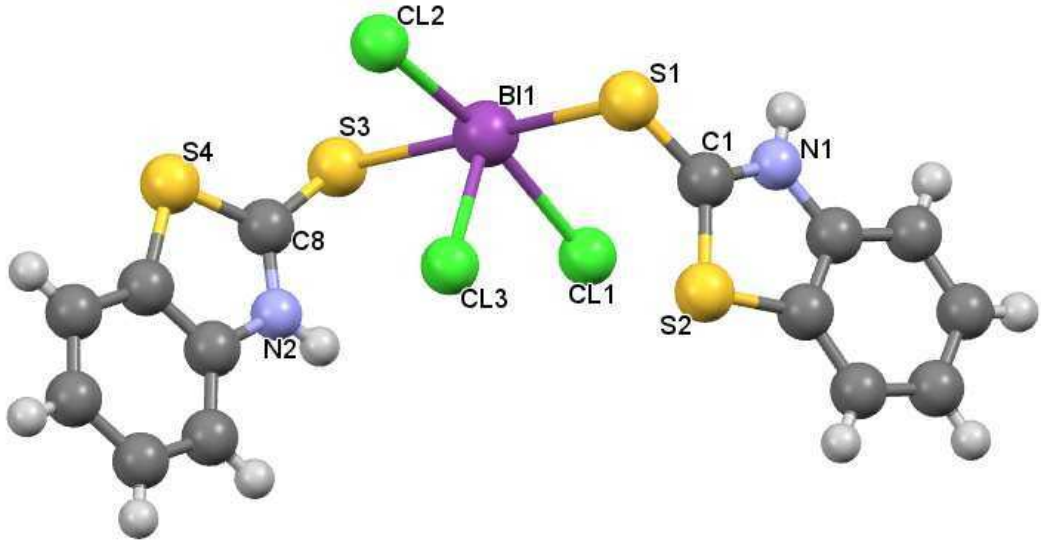
Şekil 8.56. $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}\}$ (3) bileşiğinin kristal yapısı ve moleküler etkileşimleri



Şekil 8.57. $[\text{BiCl}_3(\text{tHPMT})_3]$ (4) bileşiğinin kristal yapısı ve moleküler etkileşimleri



Şekil 8.58. $[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})]_2$ (5) bileşiğinin kristal yapısı ve moleküler etkileşimleri



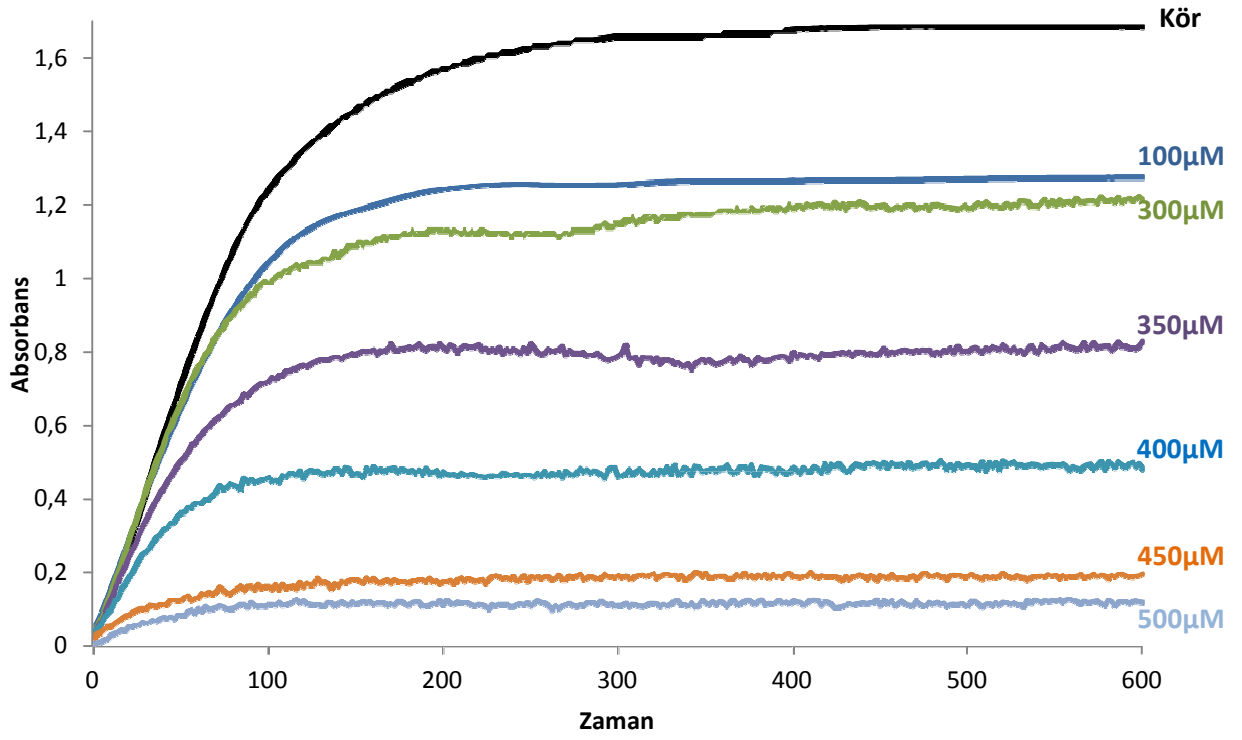
Şekil 8.59. $\{[\text{BiCl}_3(\text{MBZT})_2]\}$ (6) bileşiğinin kristal yapısı ve moleküler etkileşimleri

8.7. Enzim İnhibisyonu

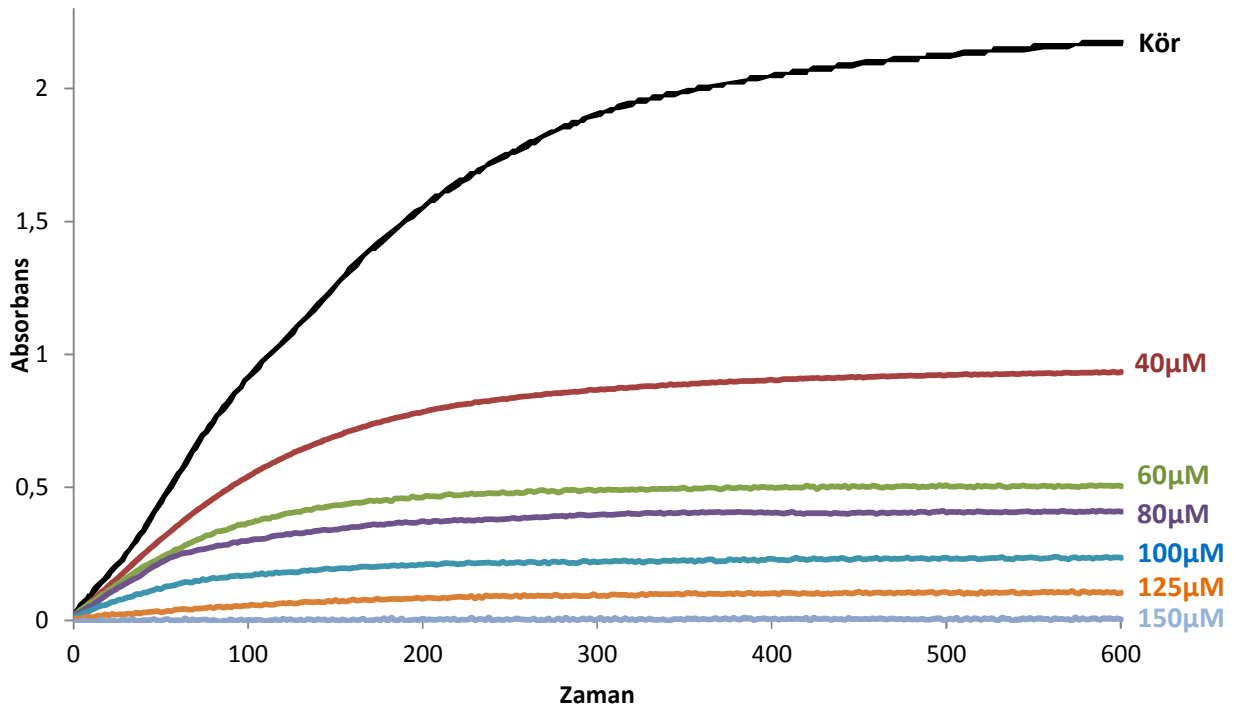
Lipoksigenaz inhibisyonunun apoptozu teşvik ettiği bilinmektedir. Bu yüzden lipoksigenaz enzimi tarafından linoleik asidin oksidasyonu üzerine tiyoamid grubu içeren ligandların ve bu ligandların bizmut(III) klorür komplekslerinin etkileri geniş bir konsantrasyon aralığında çalışılmıştır. Şekil 8.59-8.64'de tiyoamid grubu içeren ligandların ve bu ligandları içeren bizmut(III) klorür bileşiklerinin LOX aktivitesi üzerine inhibisyon etkisi grafikleri verilmiştir. Çizelge 8.17'de ise bu çalışmada kullanılan tiyoamid grubu bulunduran ligandların ve bu ligandları içeren bizmut(III) klorür bileşiklerinin IC₅₀ değerleri görülmektedir. Yapılan çalışmada sentezlenen bizmut(III) klorür bileşiklerinin inhibisyon değerlerininin bu bileşiklerin içerisinde yer alan tiyoamid grubu ligandların inhibisyon değerlerine göre daha düşük olduğu görülmektedir.

Çizelge 8.17. Tiyoamid grubu içeren ligandlar ve bu ligandların bizmut(III) klorür bileşiklerinin LOX enzimi üzerindeki inhibisyon değerleri (IC₅₀)

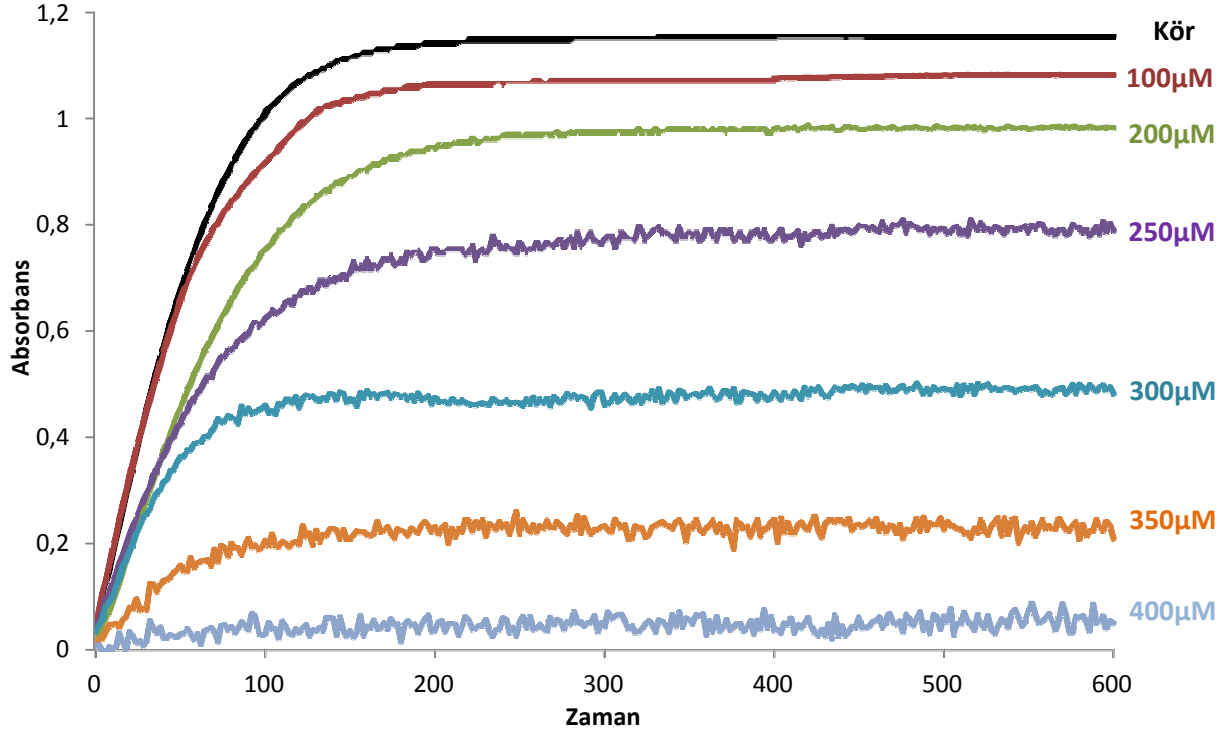
MMI	377 µM	{[BiCl₂(µ₂-Cl)(MMI)₂]₂·(CH₃)₂CO} (1)	68,2 µM
MBZIM	286 µM	{[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (2)	57 µM
		{[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (3)	38,5 µM
tHPMT	219 µM	[BiCl₃(tHPMT)₃] (4)	67,2 µM
PYT	1796 µM	{[BiCl₃(µ₂-S-PYT)(PYT)₂]₂} (5)	169,5 µM
MBZT	188,3 µM	[BiCl₃(MBZT)₂] (6)	57 µM



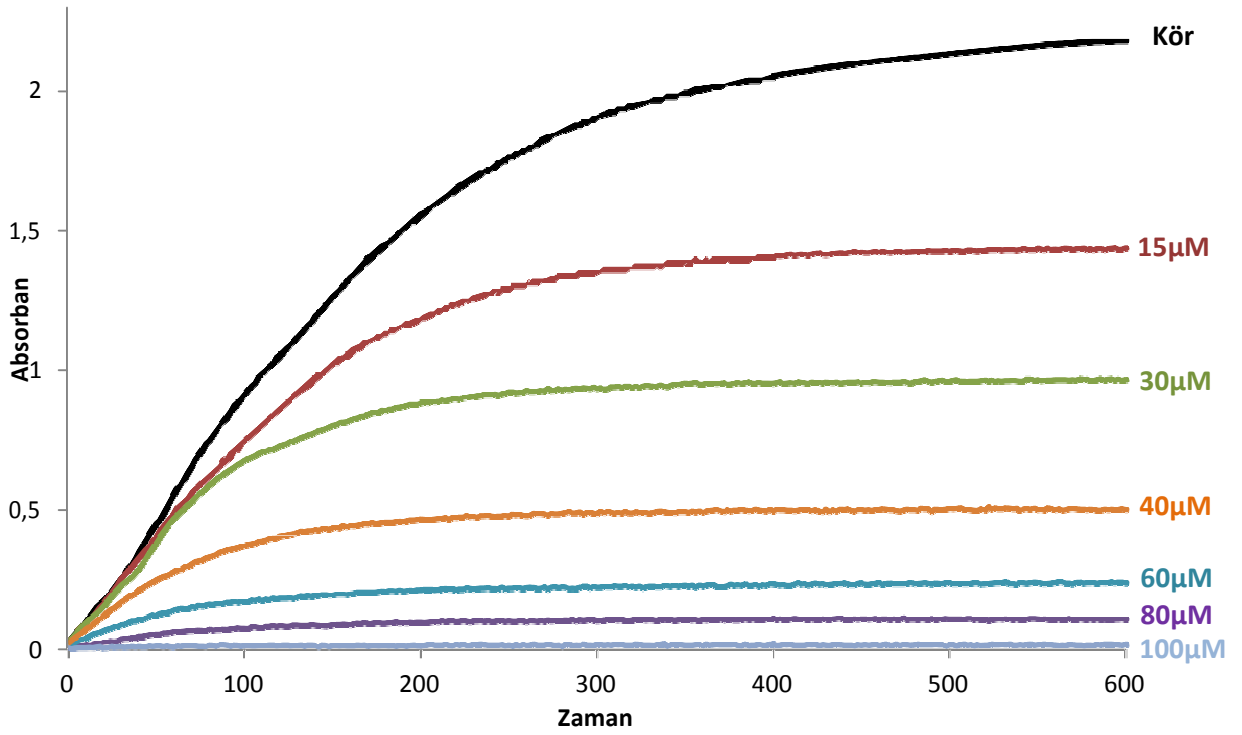
Şekil 8.60. MMI ligandının LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği



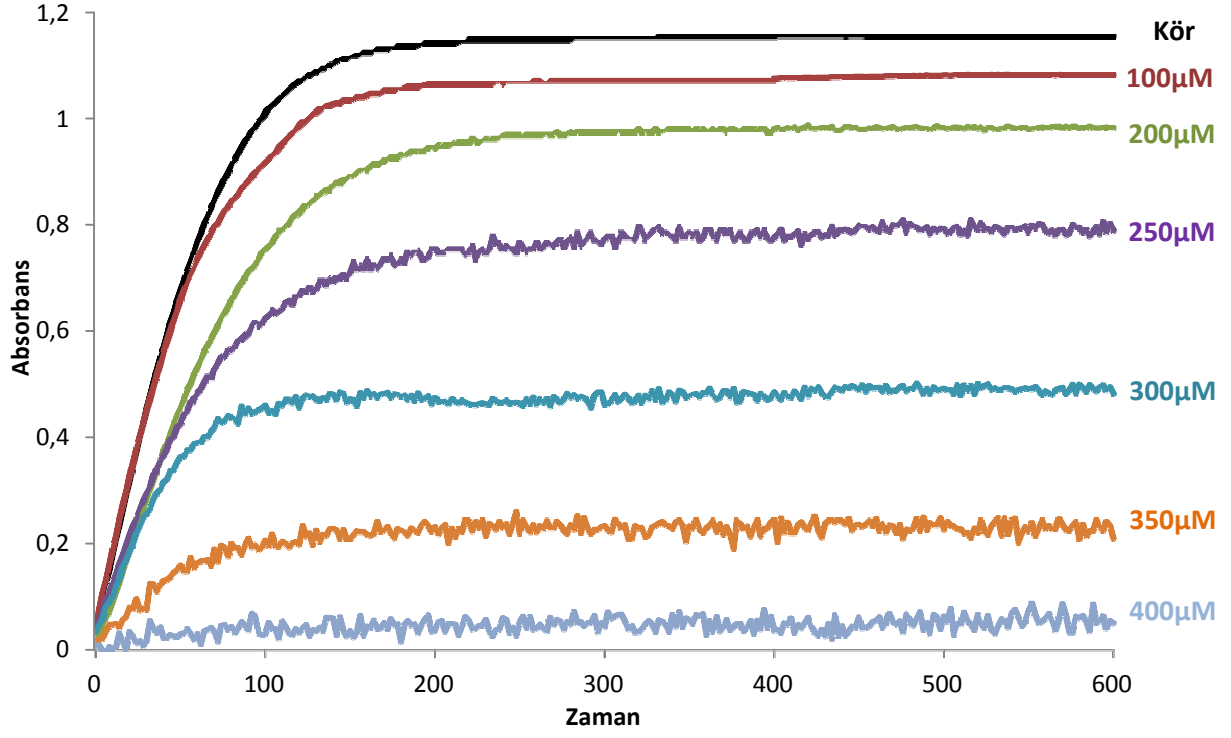
Şekil 8.61. $\{[BiCl_2(\mu_2-Cl)(MMI)_2]_2.(CH_3)_2CO\}$ (1)' ün LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği



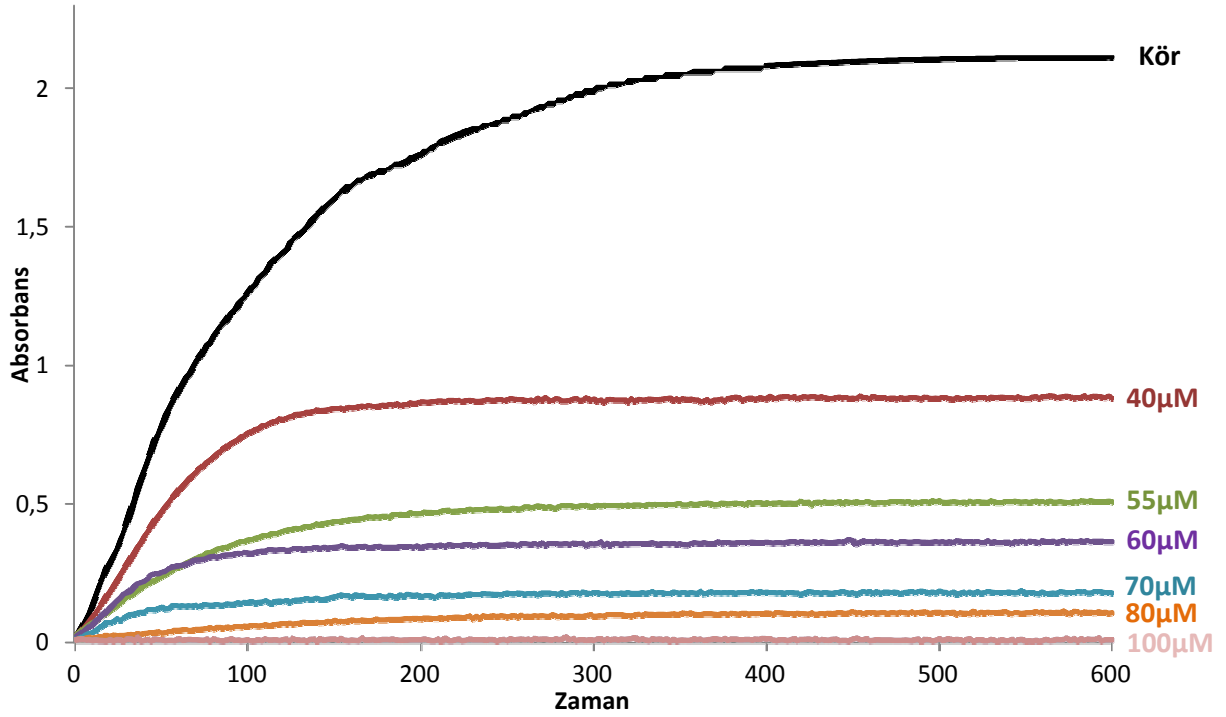
Şekil 8.62. MBZIM ligandının LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği



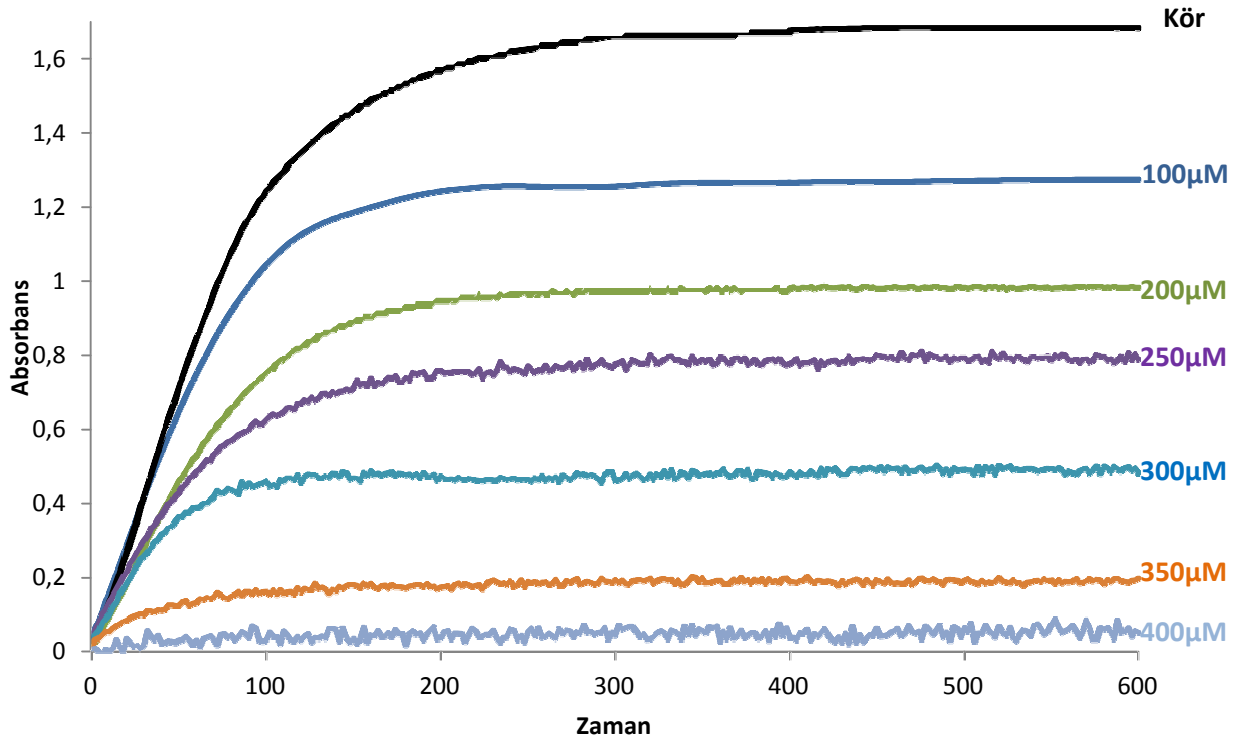
Şekil 8.63. $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}\}$ (2)'in LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği



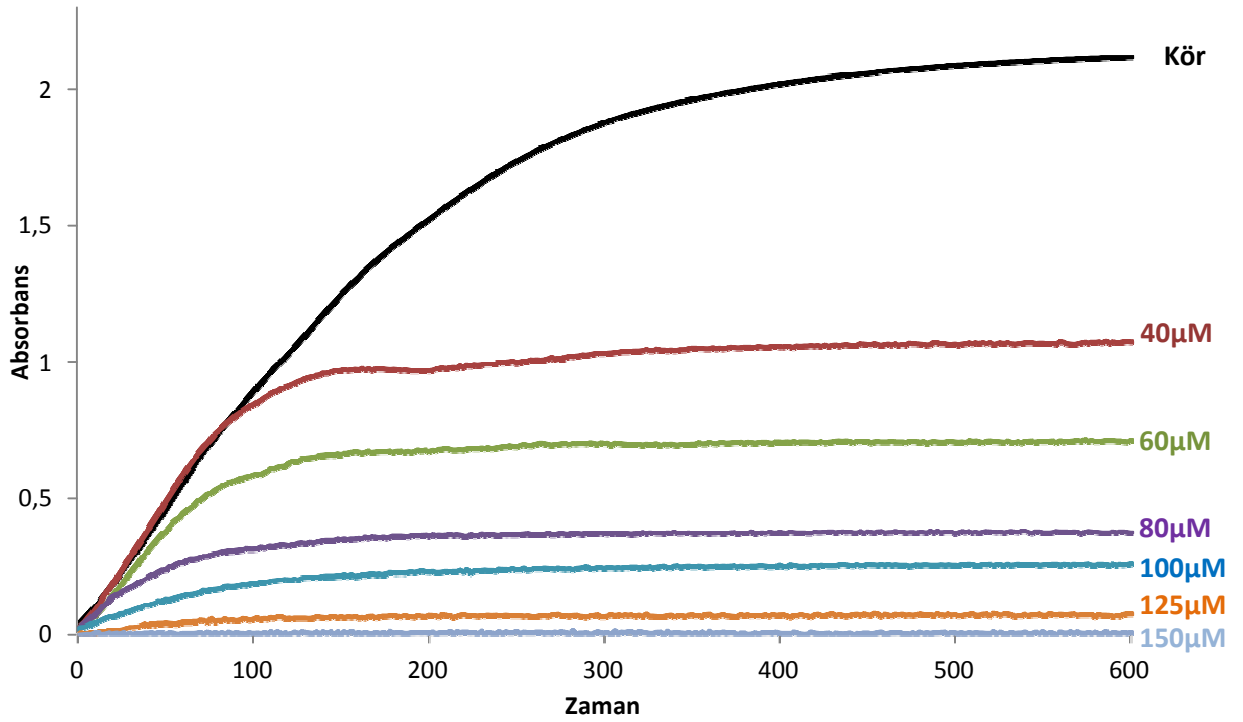
Şekil 8.64. MBZIM ligandının LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği



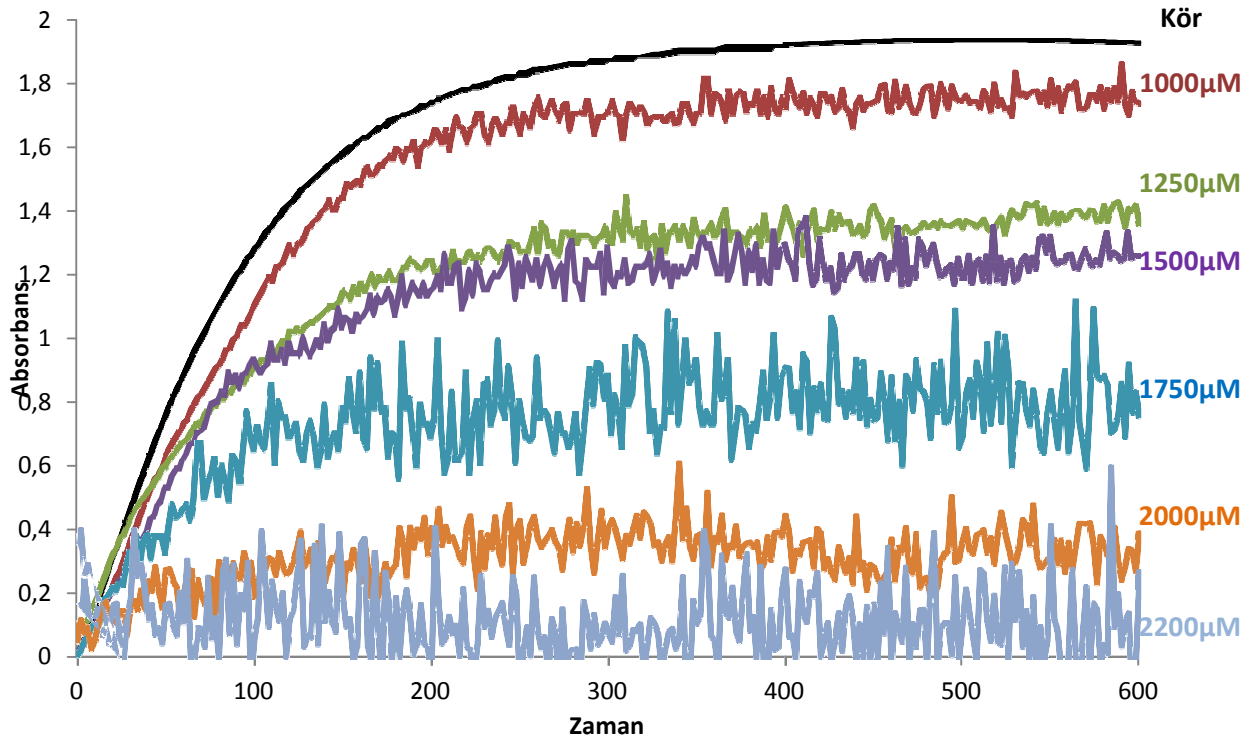
Şekil 8.65. $[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}$ (3)'ün LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği



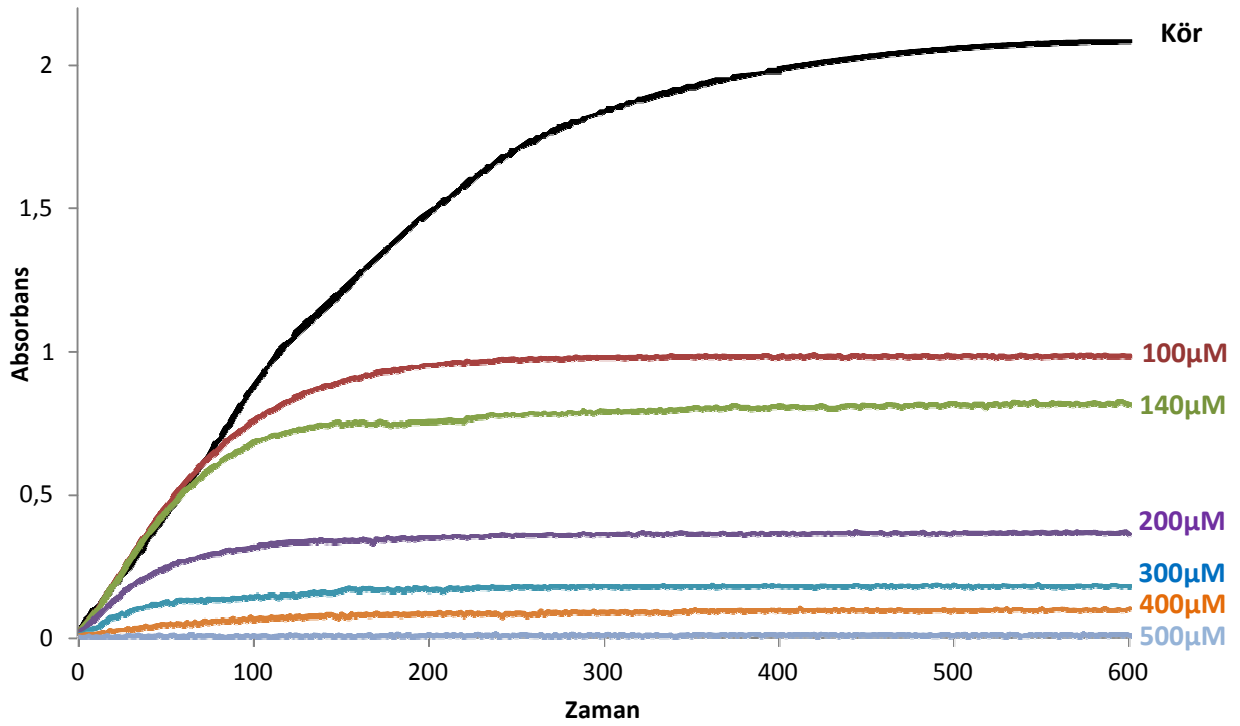
Şekil 8.66. tHPMT ligandının LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği



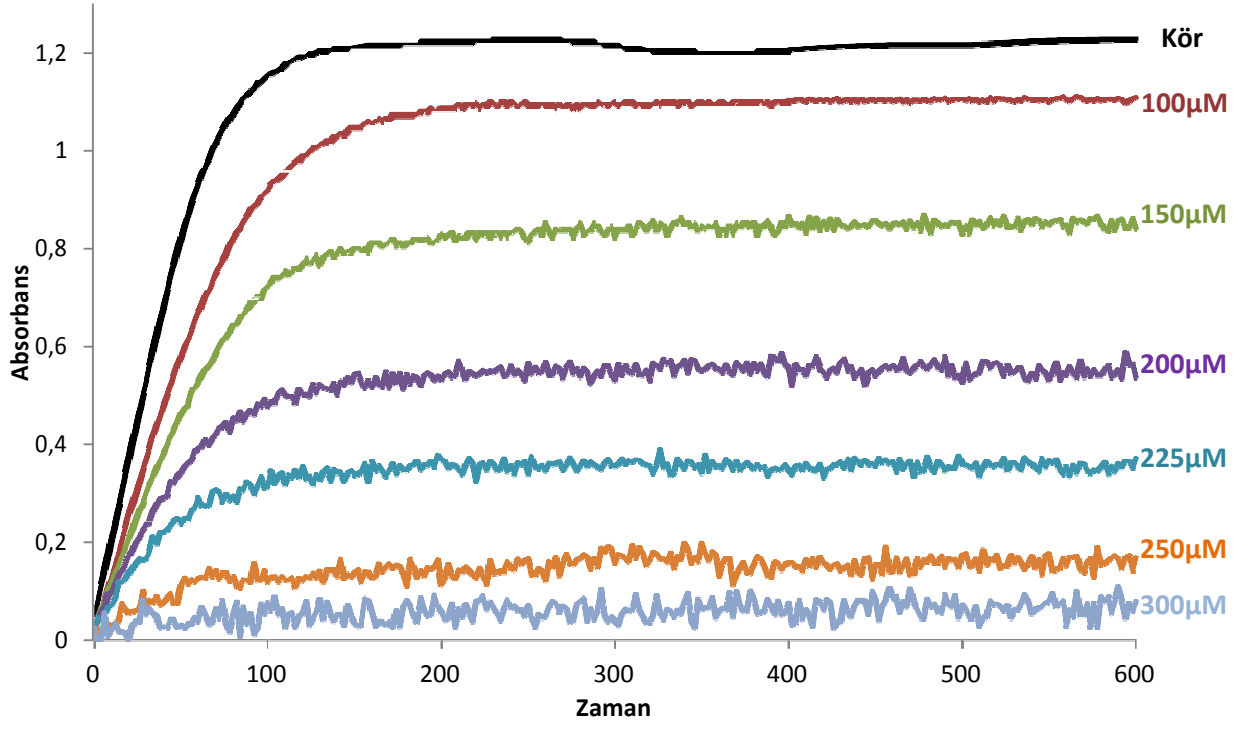
Şekil 8.67. [BiCl₃(tHPMT)₃] (4) 'ün LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği



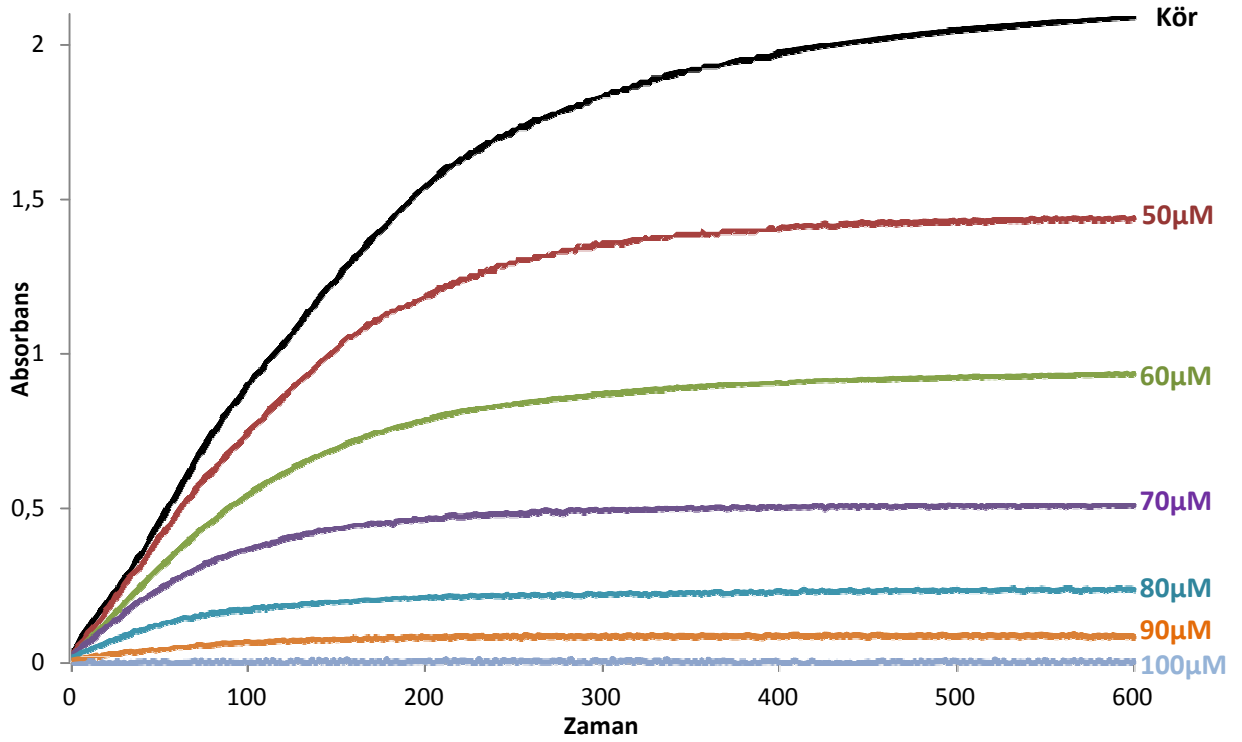
Şekil 8.68. PYT ligandının LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği



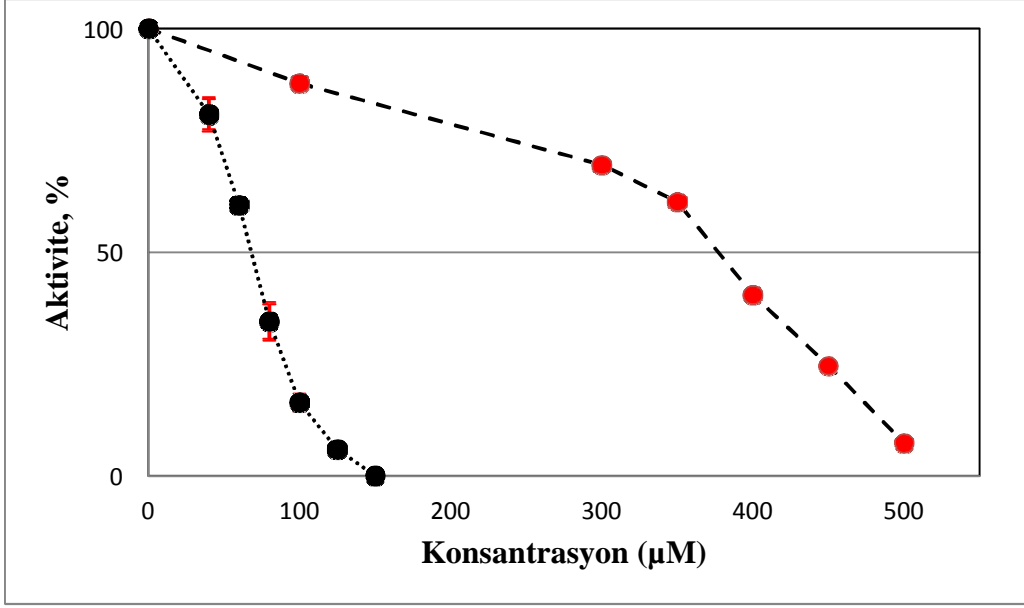
Şekil 8.69. {[BiCl₃(µ₂-S-PYT)(PYT)]₂ (5)'ün LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği



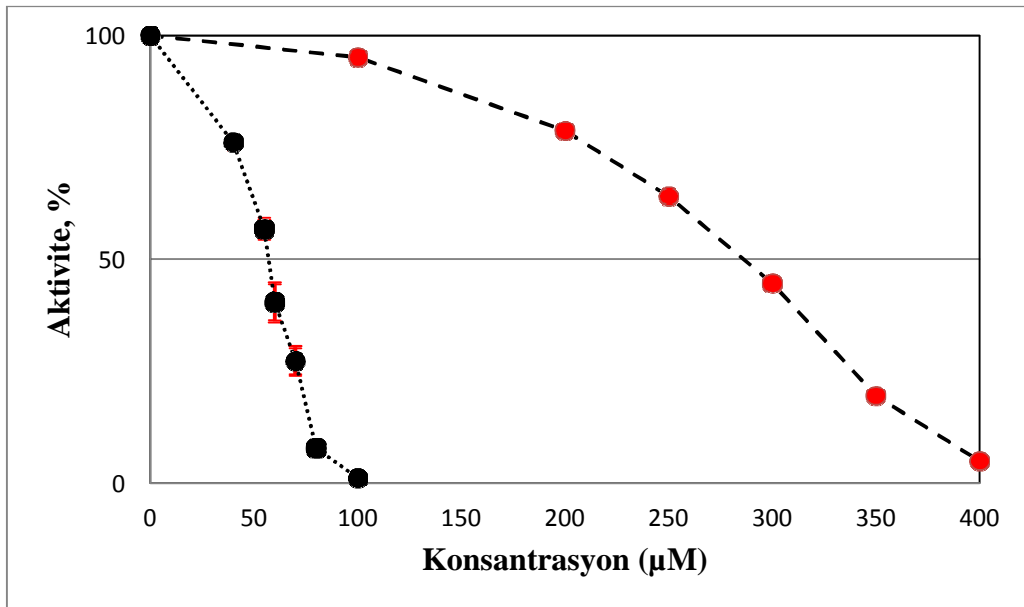
Şekil 8.70. MBZT ligandının LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği



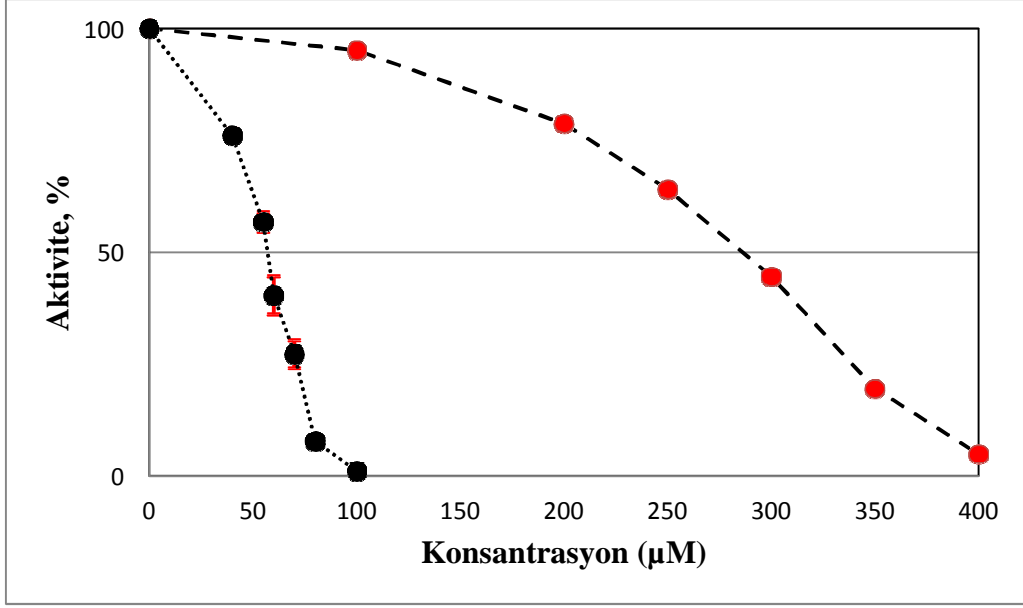
Şekil 8.71. [BiCl₃(MBZT)₂] (6)'ün LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği



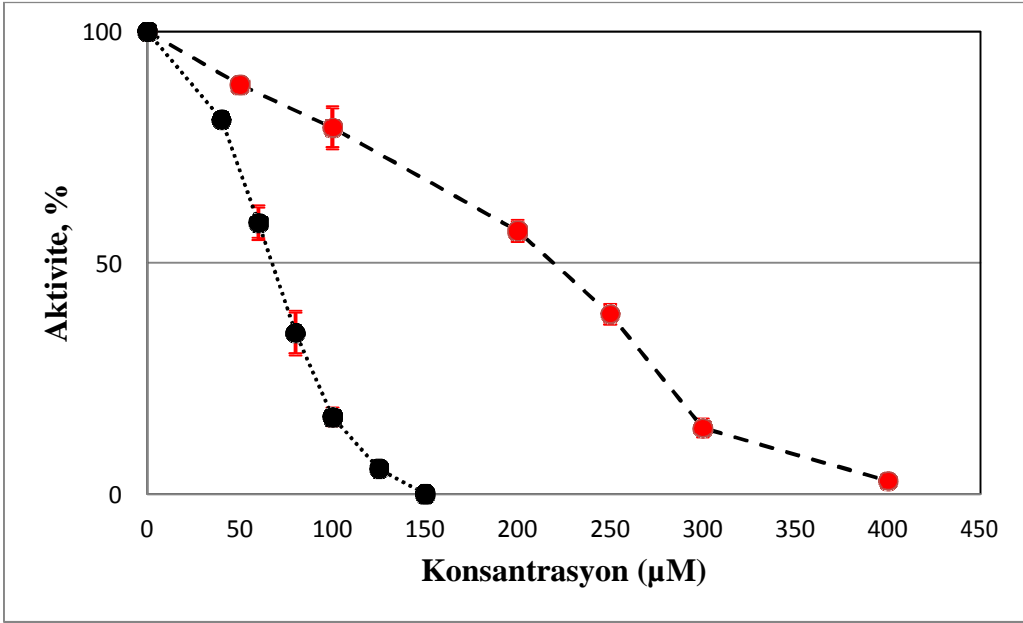
Şekil 8.72. MMI'ün (●) ve $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{MMI})_2]_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}\}$ (1)'ün (●) LOX enzimi üzerinde inhibisyon çalışması



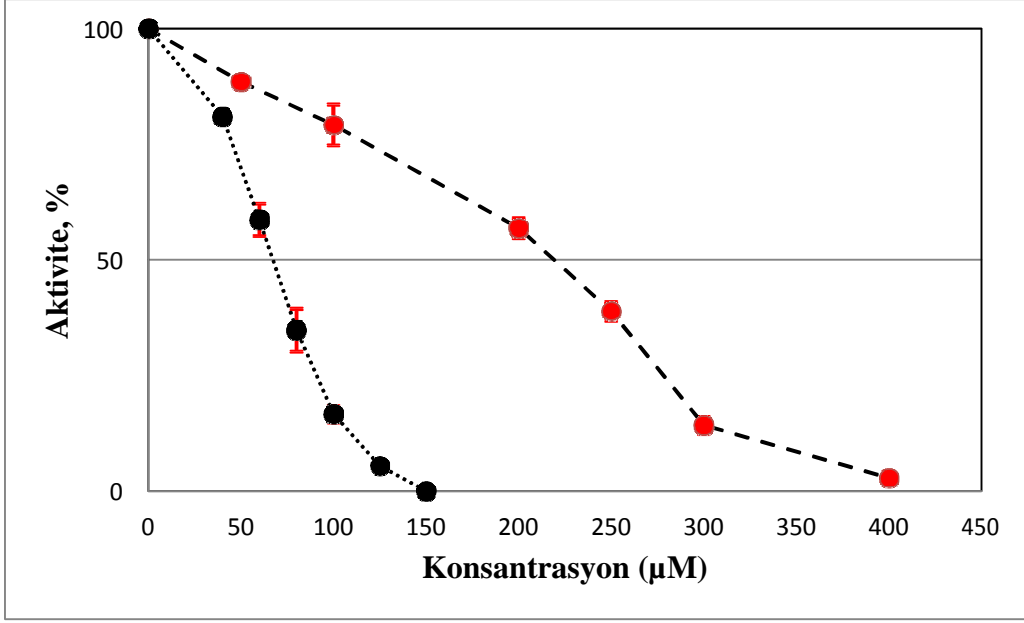
Şekil 8.73. MBZIM'ün (●) ve $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4] \cdot \text{Cl}\}$ (2)'ün (●) LOX enzimi üzerinde inhibisyon çalışması



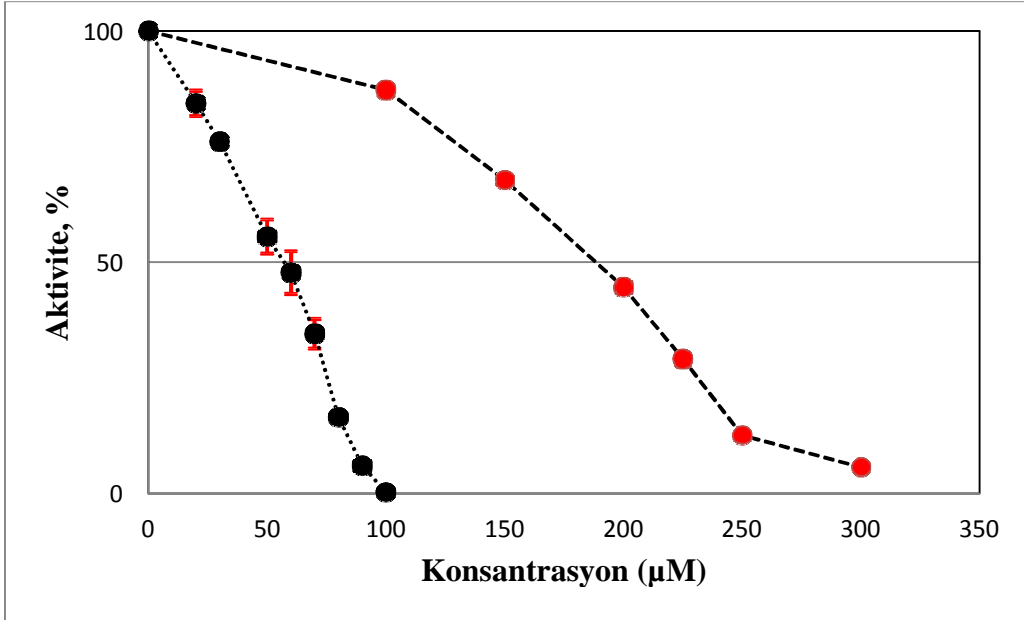
Şekil 8.74. MBZIM'ün (●) ve $[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}$ (3)'ün (●) LOX enzimi üzerinde inhibisyon çalışması



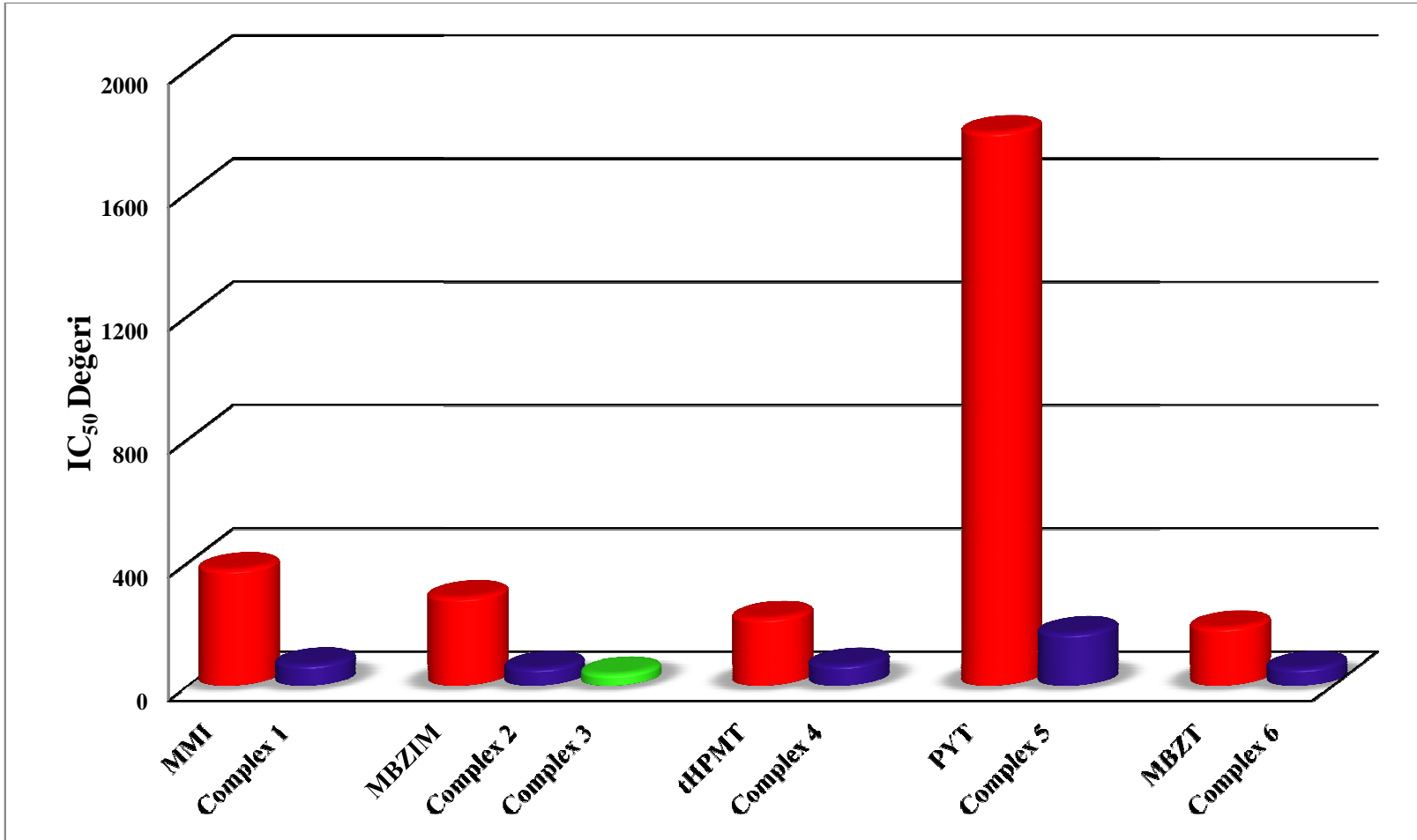
Şekil 8.75. tHPMT'ün (●) ve $[\text{BiCl}_3(\text{tHPMT})_3]$ (4) 'ün (●) LOX enzimi üzerinde inhibisyon çalışması



Şekil 8.76. PYT'ün (●) ve $[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})_2]$ (5)'ün (●) LOX enzimi üzerinde inhibisyon çalışması



Şekil 8.77. MBZT'ün (●) ve $[\text{BiCl}_3(\text{MBZT})_2]$ (6)'ün (●) LOX enzimi üzerinde inhibisyon çalışması



Şekil 8.78. Kullanılan ligand ve sentezlenen bileşikleri IC₅₀ Değerleri grafiği

9. SONUÇLAR

Gerçekleştirilen yüksek lisans tez çalışması sonucunda tiyoamid grubu ligandları olan 2-merkaptotiazol, 2-merkaptobenzimidazol, 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiyol, 2-merkaptopiridin ve 2-merkaptobenzotiazol ile bizmut(III) klorür metalinin belirli çözücüler içerisindeki reaksiyonu sonucu oluşan $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{MMI})_2]_2(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}$ (**1**), $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\text{Cl}\}$ (**2**), $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\text{Cl}\}$ (**3**), $[\text{BiCl}_3(\text{tHPMT})_3]$ (**4**), $\{[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})]_2\}$ (**5**) ve $[\text{BiCl}_3(\text{MBZT})_2]$ (**6**) bileşikler sentezlenmiş ve sentezlenen bu bileşiklerin kimyasal yapıları aydınlatılmıştır. Kimyasal yapı analizinde erime noktası, iletkenlik, elementel analiz, Mid-IR spektroskopisi, FT-Raman spektroskopisi, Termogravimetrik-Diferansiyal Termal analiz (TG-DTA), ^1H ve ^{13}C NMR spektroskopisi, UV spektroskopisi ve X-ışını kırınımı yöntemleri kullanılmıştır. Ayrıca sentezlenen yeni bizmut bileşiklerinin lipoksigenaz (LOX) enzimi üzerindeki inhibisyon etkileri incelenmiştir.

Kristal formda olan $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{MMI})_2]_2(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}$ (**1**) bileşiği 98%, $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\text{Cl}\}$ (**2**) bileşiği 96%, $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\text{Cl}\}$ (**3**) bileşiği 93%, $[\text{BiCl}_3(\text{tHPMT})_3]$ (**4**) bileşiği 90%, $\{[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})]_2\}$ (**5**) bileşiği 87%, $[\text{BiCl}_3(\text{MBZT})_2]$ (**6**) bileşiği 95% verim ile sentezlenmiştir.

Kullanılan ligand ve sentezlenen bileşiklerin Mid-IR spektrumları alınarak karakteristik tiyoamid(I) bandı $\delta(\text{N-H})+\delta(\text{C-H})+\nu(\text{C=N})$, tiyoamid(II) bandı $\nu(\text{C}\cdots\text{N})+\delta(\text{N-H})+\delta(\text{C-H})+\nu(\text{C=S})$, tiyoamid(III) bandı $\nu(\text{C}\cdots\text{N})+\nu(\text{C}\cdots\text{S})$ ve tiyoamid(IV) bandı $\nu(\text{C=S})$ 'ına ait olan titreşim frekansları araştırılmıştır. Sentezlenen yeni bileşiklerdeki karakteristik tiyoamid titreşim değerlerinin kullanılan serbest ligandlarından farklı olduğu bulunmuştur. Özellikle tiyoamid(IV) bandına ait $\nu(\text{C=S})$ piklerin titreşim frekans değerlerinin değiştiği saptanmıştır ve bu değişim ile sentezlenen bileşiklerde kullanılan ligandların sülfür donör atomları üzerinden bizmut atomuna bağlandıklarını belirlenmiştir.

Raman spektroskopisi kullanılarak bizmut atomunun diğer atomlar ile yapmış olduğu bağların frekansları incelenmiştir. Bu yöntem ile sentezlenmiş olan bizmut bileşiklerinin raman spektrumunda ki Bi-S ve Bi-Cl bağlarına ait frekans değerleri belirlenmiştir. Sentezlenmiş bileşiklerin $192\text{-}248\text{ cm}^{-1}$ aralığında Bi-S bağının ve $103\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ aralığında da Bi-Cl bağının titreşim frekansları verdiği saptanmıştır.

Bileşiklerin termogravimetrik-diferansiyel termal analizleri azot gazı (N₂) altında yapılmıştır ve bileşiklerin sıcaklık ile kütlelerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Bu analiz yöntemi sonucunda {[BiCl₂(μ₂-Cl)(MMI)₂]₂.(CH₃)₂CO} (1) 115°C, {[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (2) 100°C, {[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (3) 84°C, [BiCl₃(tHPMT)₃] (4) 230°C, {[BiCl₃(μ₂-S-PYT)(PYT)]₂} (5) 150°C, [BiCl₃(MBZT)₂] (6) 75°C'ye kadar kararlı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin toplamda kütlelerinin sırasıyla %63,5, %77,69, %78,20, %68,96, %61,24 ve %68,15'ini kaybettiği hesaplanmıştır.

Kullanılan ligand ve sentezlenen bileşiklerin ¹H ve ¹³C NMR spektrumları DMSO-*d*₆ çözücüsü içerisinde alınmıştır ve çözücü pikleri ¹H NMR'ı için 2,54ppm, ¹³C NMR'ı için ise 40,45 ppm'de gözlemlenmiştir. Sentezlenen yeni bizmut bileşiklerin NMR değerlerinin kullanılan ligandların NMR spektrumunda ki kimyasal kayma değerlerine yakın olduğu özellikle ¹³C NMR'ın da ki C=S kimyasal kayma değerinin ligandlar ile farklılık gösterdiği belirlenmiştir. C=S değerinin değişmesi bize kullanılan tiyoamid grubu ligandların bizmut metaline sülfür donör atomu üzerinden bağlandığı göstermektedir.

Sentezlenen yeni bizmut bileşiklerinin ve kullanılan ligandların UV spektroskopisinde analizleri 1,66666x10⁻⁵ molaritede DMSO çözücüsü içerisinde hazırlanan çözeltilerinde gerçekleştirilmiş olup UV spektrumları incelenmiştir. Bileşiklerin yapısında meydana gelen elektronik geçişler belirlenerek bu geçişler ait ε değerleri hesaplanmıştır. Bileşiklerde ve ligandlarda π-π* (>C=C<) ve n-π* (>C=S) elektronik geçişlerinin gerçekleştiği saptanmıştır. Sentezlenen bileşiklerde ki ligandların bizmut atomuna sülfür atomu üzerinden bağlanması ile n-π* (>C=S) geçişlerinde sentezlendikleri ligandlara oranla farklılık gösterdiği belirlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerden {[BiCl₂(μ₂-Cl)(MMI)₂]₂.(CH₃)₂CO} (1) bileşiğinin kristali dimerik yapıda oktahedral geometriye sahiptir. Kristal formda ki {[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (2) bileşiğinin yapısı monomer ve iyonik formdadır. Monomer yapılu bileşik oktahedral geometriye sahiptir. {[BiCl₂(MBZIM)₄].Cl} (3) bileşiğinin kristal yapısı monomer ve iyonik formdadır. Monomer yapılu bileşik oktahedral geometriye sahiptir. [BiCl₃(tHPMT)₃] (4) bileşiğinin kristal yapısı monomer olup oktahedral geometrinin facial izomerine sahiptir. {[BiCl₃(μ₂-S-PYT)(PYT)]₂} (5) bileşiği dimerik yapılu olup dimerik formu oktahedral geometriye sahiptir. Dimerik yapıdaki bileşik iki bizmut merkezli monomer yapının sülfür atomlarının köprü görevi görerek birbirine bağlanması ile oluşmaktadır. Sülfür atomlarının köprü görevi görerek dimerik yapıyı oluşturması ile meydana gelen bu geometri literatürde var olmayan bir geometrik yapıdır bu nedenle literatürde bir ilki temsil etmektedir. Bizmut

merkezli monomer yapıdaki bileşikler kare piramit geometrisine sahiptir. $[\text{BiCl}_3(\text{MBZT})_2]$ (6) bileşiğinin kristal yapısı monomer olup karepiramit geometriye sahiptir. Kare piramit geometriye sahip bileşiğin düzleminde iki klor atomu (Cl1 ve Cl2) ve iki 2-merkaptobenzotiyazol ligandından gelen iki sülfür atomu (S1 ve S3) bulunurken, tepe noktasında klor atomu (Cl3) bulunmaktadır.

Lipoksigenaz enziminin sentezlenen bizmut bileşikleri üzerindeki inhibisyon etkilerinin anlaşılması için enzim kinetiği çalışması yapılmıştır. Yarı maksimum inhibe edici konsantrasyon olan IC_{50} değeri hesaplanmış ve enzim kinetiği grafikleri çizilmiştir. IC_{50} değeri; belirli bir biyokimyasal fonksiyonun inhibe edilmesinde maddenin etkililiğinin bir ölçüsüdür. Bu niceliksel ölçüm belirli bir biyolojik işlemi yarıya kadar inhibe etmek için belirli bir maddenin (inhibitör) ne kadarının gerekli olduğunu göstermektedir. Sentezlenen yeni bizmut bileşiklerinin IC_{50} değerlerinin de kullanılan ligandlara oranla oldukça düşük olduğu belirlenmiştir. Buradan çıkarılan sonuç ile bizmut(III) klorür metalinin tiyoamid grubu ligandları ile oluşturduğu yeni bileşiklerinin lipoksigenaz (LOX) enzimi üzerinde ki aktifliğinin yüksek olduğu çıkarımı yapılabilmektedir. Bu sayede bu bileşiklerin HeLa ve MCF-7 gibi kanser hücreli üzerinde daha etkin olacağı düşünülmektedir. Elde edilen bileşiklerin lipoksigenaz (LOX) enzimi üzerine inhibe edici etkileri incelendiğinde $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]\cdot\text{Cl}\}$ (3) bileşiğinin aktivitesinin diğer bileşiklere oranla daha yüksek olduğu belirlenmiştir bileşiklerin sıralaması; $3 > 2 = 6 > 4 > 1 > 5$ şeklindedir. Elde edilen bileşiklerin aktivite değerlerinin bileşikleri oluşturan ligandların aktivite değerleri ile karşılaştırıldığında ise Ligand-Bileşik arasındaki farkın en fazla PYT (2-merkaptopiridin) / $\{[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})]_2\}$ (5) arasında olduğu görülmektedir. $\{[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})]_2\}$ (5) bileşiği PYT'ye oranla yaklaşık 10 kat daha fazla aktivite göstermektedir. Elde edilen bizmut(III) klorür bileşiklerinden $\{[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})]_2\}$ (5) bileşiğinin HeLa (Servikal kanser hücreleri), MCF-7 (Göğüs kanseri hücreleri) ve MRC-5 (Normal akciğer fibroblast hücreleri)' ye karşı daha etkili sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

Tiyoamid grubu ligandlarından 2-merkaptto-1-metilimidazol (MMI), 2-merkaptobenzimidazol (MBZIM), 2-merkaptto-3,4,5,6-tetrahidropirimidin (tHPMT), 2-merkaptopiridin (PYT) ve 2-merkaptobenzotiyazol (MBZT) ligandları ile bizmut(III) klorür kompleksleri sentezlendi ve sentezlenen bu altı bileşiğin yapısı kristalografik olarak karakterize edildi. Bizmut (III) klorür bileşiklerinin monomerik veya dimerik olduğu saptanmıştır. Sentezlenen tüm bizmut(III) komplekslerinin LOX enzimi tarafından linoleik asit oksidasyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

KAYNAKLAR

- Andrews PC, Ferrero RL, Forsyth CM, Junk PC, Maclellan JG and Peiris RM (2011). Bismuth(III) Saccharinate and Thiosaccharinate Complexes and the Effect of Ligand Substitution on Their Activity against *Helicobacter Pylori*. *Organometallics*, 30: 6283-6291.
- Arda M, Ozturk I.I, Banti CN, Kourkoumelis N, Manolid M, Tasiopoulou AJ, Hadjikakou SK (2016). Novel bismuth compounds; Synthesis, characterization and biological activity against human adenocarcinoma cells, *RSC Adv*, 6: 2026.
- Aslanidis P, Cox PJ, Karagiannidis P, Hadjikakou SK, Antoniadis CD (2002). Copper(I) Halide Complexes with Triphenylphosphane and Heterocyclic Thione Ligands: The Crystal Structures of [Bis(Triphenylphosphane)(Benzimidazole-2-Thione)Copper(I) Iodide], [Bis(Triphenylphosphane)(Benzothiazole-2-Thione)Copper(I) Iodide], and Bis[μ -S-(Benzimidazole-2-Thione)(Triphenylphosphane)Copper(I) Chloride]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2216-2222.
- Aslanidis P, Hatzidimitriou A G, Andreadou E G, Pantazaki A A, Voulgarakis N (2015). Silver(I) complexes of N-methylbenzothiazole-2-thione: Synthesis, structures and antibacterial activity, *Material Science and Engineering C*. 50: 187 – 193.
- Balçı M (2000). Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi. METU PRESS, 452s, Ankara.
- Batsanov S.S (2001). Van der Waals Radii of Elements. *Inorganic Materials*, 37, 871-885.
- Battaglia LP, Corradi AB, Nardelli M and Tani M A V (1978). X-Ray Crystal Structures of μ_4 -Chloro- (tris [trichloro (thiosemicarbazide) bismuth(III)]) [tris(thiosemicarbazide) bismuth(III)] Hexachloro bismuthate(III) Chloride and catena- μ -Chloro dichlorobis (ethylenethiourea) bismuth(III), *Dalton Transactions*, 537-587.
- Battaglia LP and Corradi AB (1983). X-Ray Crystal Structures of Trichlorotris[1-phenyl-3-(2-pyridyl)-2-thiourea-S]bismuth(III) and Di- μ -chloro-tetrachloro-tetrakis(NN'-diethylimidazolidine-2-thione-S)dibismuth(III). *Dalton Transactions*, 2425-2428.
- Battaglia LP and Corradi AB (1984). X-Ray Crystal Structures Studies Free and coordinated -6-amino-8-mercaptapurinium Cation in Bismuth (III) Complexes, *Dalton Transactions*, 2401-2407.
- Battaglia LP and Corradi AB (1986). Synthesis, Characterization, and Crystal Structure of p-[I'-Pyrrolidinecarbodithioato-S(BP2)S'(Bi2)]-I, I, I, 2,2-pentakis(1'pyrrolidinecarbodithioato-SS') dibismuth(w) Ethanol (1 / I) and of Di-p-chloro-bis[bis(lpyrrolidinecarbodithioato-SS') (thiourea -S) bismuth (III)] tDalton Transactions, 1513-1517.
- Battaglia LP, Corradi AB and Pelosi G (1992). Synthesis and Structural Characterization of Bismuth Complexes with Sulphur-Containing Ligands: The Crystal and Molecular Structures of Two Derivatives of BiBr₃ and Bi₂(SO₄)₃ With Imidazolidine-2-thione, *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research*, 22: 277-279.

- Bell NA, Branston TN, Clegg W, Creighton JR, Sanchez LC, Elsegood MRJ, Raper ES (2000). Complexes of Heterocyclic Thiones and Group 12 Metals Part 3. Preparation and Characterisation of 1:2 Complexes of Mercury(II) Halides with 1-Methylimidazoline-2(3H)-Thione: the Crystal Structures of $[(\text{HgX}_2)(1\text{-Methylimidazoline-2(3H)-Thione})_2](\text{X}=\text{Cl, Br, I})$ at 160 K. *Inorganica Chimica Acta*, 303: 220-227.
- Bell NA, Clegg W, Creighton JR, Raper ES (2000). Complexes of Heterocyclic Thiones and Group 12 Metals Part 2: The Chemical and Electrochemical Synthesis of Mercury(II) Complexes of Trans-[Bis- $\{(\eta^1\text{-S-1-Methylimidazoline-2(3H)-Thione})(\eta^1\text{-S-1-Methylimidazoline-2(3H)-Thionate})-(\mu_2\text{-S,N-1-Methylimidazoline-2-Thionate})\text{Mercury(II)}\}]$] at 160 K. *Inorganica Chimica Acta*, 303: 12-16.
- Bell NA, Branston TN, Clegg W, Parker L, Raper ES, Sammon C, Constable CP (2001). Complexes of Heterocyclic Thiones and Group 12 Metals Part Four. Preparation and Characterisation of 1:1 Complexes of Mercury(II) Halides with 1,3-Thiazolidine-2-Thione and 1,3-Benzothiazoline-2-Thione. Crystal Structure of the Discrete Trans Dimer $[(\mu\text{-Dibromo})\text{Bis}(\text{Trans}\{(\text{Bromo})\text{-}(1,3\text{-thiazolidine-2-Thione})\}\text{Mercury(II)})]$. *Inorganica Chimica Acta*, 319: 130-136.
- Bhatki KS (1977). Radiochemistry of Bismuth. ERDA Tarrical Information Center, Virginia 52-53.
- Briand GG, Burford N, Cameron TS, Kwiatkowski W (1998). Defining and Controlling the Aminoethanethiolate Chemistry of Bismuth(III): Synthesis and Comprehensive Characterization of the Homologous Thiolatobismuth Series. *J. Am. Chem. Soc.*, 120: 11374-11379.
- Charmant JPH, Monowar JAHM, Nicholas NC, Guy Orpen A (2005). The Preparation and Structural Characterisation of Thiolato Anions of Bismuth(III), *Inorganica Chimica Acta*, 358: 1358-1364.
- Chesick J P ve Donohue J (1971). The Molecular of Crystal Structure of 2-mercaptobenzo-thiazaole, *Acta Crystography Section B*.27: 1441.
- Choi J, Chon JK, Kim S, Shin W (February 2008). "Conformational flexibility in mammalian 15S- lipoxygenase: Reinterpretation of the crystallographic data". *Proteins* **70**.
- David J. Anneken, Sabine Both, Ralf Christoph, Georg Fieg, Udo Steinberner, Alfred Westfechtel (2006) "Fatty Acids" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim.
- De Sousa APG, Silva RM, Cesar A, Wardell JL, Huffman JC, Abras A (2000). Structures, Semi-Empirical Calculations and Thermolyses of Some Five- and Six-Membered Chelate Organotion Mercaptide Complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 605: 82-88.
- Diemer R, Dittes U, Nuber B, Seifried V, Opferkuch W, Keppler BK (1995). Synthesis, Characterization and Molecular Structures of Some Bismuth(III) Complexes With Thiosemicarbazones and Dithiocarbazonic Acid Methylester Derivatives With Activity Against *Helicobacter Pylori*. *Met Based Drugs*, 2 (5): 271-292.

- Ghosh S, Kabir S E, Pervin S, Hossain G M G, Haworth D T, Lindeman S V, Siddiquee T A, Bennett D W, and Roesky H W (2009). New Mixed-Metal Carbonyl Complexes Containing Bridging 2-Mercapto-1-methylimidazole Ligand, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 635: 76-87.
- Ghosh S, Alam Mia MS, Begum E, Golzar Hossain GM, Kabir SE (2012). Synthesis, Structure and Reactivity of $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-MBT})_2]$ (MBT = 2-Mercaptobenzothiazolato): A Versatile Precursor for Mono- and Polynuclear Compounds. *Inorganica Chimica Acta*, 384: 76-82.
- Hadjikakou SK, Kubicki M (2000). Synthesis, Characterisation and Study of Mercury(II) Chloride Complexes with Triphenylphosphine and Heterocyclic Thiones. The Crystal structures of [(benzothiazole-2-thionato)-(benzothiazole-2-thione)(bis-triphenylphosphine) chloro mercury(II)] and [(m2-dichloro){(bis-pyrimidine-2-thionato)-mercury(II)}{(bis-triphenylphosphine)mercury(II)}] at 100 K. *Polyhedron*, 19: 2231-2236.
- Hadjikakou SK, Ozturk II, Xanthopoulou MN, Zachariadis PC, Zartilas S, Karkabounas S, Hadjiliadis N (2008). Synthesis, Structural Characterization and Biological Study of New Organotin(IV), Silver(I) and Antimony(III) Complexes With Thioamides, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 102: 1007-1015.
- Imran M, Neumann, Stammer HG, Monkowius U, Ertl M, Mitzel NW (2014). Borate-based ligands with two soft heterocycle/thione groups and their sodium and bismuth complexes. *Dalton Transactions*, 43, 1267-1278.
- Jain A K, Vinita S, Rakesh B, Sukumar A, Raju V S, Drake J E, Hursthouse M B, Light M E (2006). Synthesis and characterization of methyl bismuth(III) complexes containing dithio ligands: 2. Crystal and molecular structure of $[\text{MeBiCl}(\text{S}^2\text{CNET}^2)]$ and transformation of some $[\text{MeBi}(\text{S}_2\text{CNR}_2)]$ to Bi_2S_3 , *Journal of Organometallic Chemistry*. 691: 4128-4134.
- Jin QH, Zhou LL, Xu LJ, Zhang CL, Lu XM (2010). Investigation of Isomeric Polymers $[\text{Cd}_2(\text{mbt})_4]_n$ and $[\text{Cd}(\text{mbt})_2]_n$: The Crystal Structure of Catena-tetra(2-Mercaptobenzothiazole) Dicadmium, $\{[\text{Cd}(1\text{-g}2\text{-C}7\text{H}4\text{NS}2)_2][\text{Cd}(1\text{-g}2\text{-C}7\text{H}4\text{NS}2)(13\text{-g}2\text{-C}7\text{H}4\text{NS}2)]\}_n$. *Journal of Chemical Crystallography*, 40: 432-436.
- Kenneth B, Wiberg and Paul RR (1995). Why Does Thioformamide Have a Larger Rotational Barrier Than Formamide, *Journal of American Chemical Society*, 117: 2201-2209.
- Kreich M. and Claus P. (2005). *Angew. Chemistry, Int. Edition*, **44**, 7800.
- Levason W, Maheshwari S, Ratnani R, Reid G, Webster M, Zhang W (2010). Structural Diversity in Supramolecular Complexes of MCl_3 (M = As, Sb, Bi) with Constrained Thio- and Seleno-Ether Ligands. *Inorganic Chemistry*, 49, No. 19, 2010.
- Li F, Yin H, Zhai J, Wang D (2006). Tris(N,N-dibenzylcarbamato- $\kappa^2\text{S,S}''$)bismuth(III). *Acta Cryst.* E62: m2552–m2554.

- Li M, Lu Y, Yang M, Li Y, Zhang L, Xie S (2012). One dodecahedral bismuth(III) complex derived from 2-acetylpyridine N(4)-pyridylthiosemicarbazone: synthesis, crystal structure and biological evaluation. *Dalton Trans.*, 41: 12882–12887.
- Lobana TS, Sharma R, Butcher RJ (2008). Pyridine-2-Thione (pySH) Derivatives of Silver(I): Synthesis and Crystal Structures of Dinuclear $[Ag_2Cl_2(\mu-S-pySH)_2(PPh_3)_2]$ and $[Ag_2Br_2(\mu-S-pySH)_2(PPh_3)_2]$ Complexes. *Polyhedron*, 27: 1375-1380.
- Lobana TS, Sultana R, Hundal G, Castineiras A (2009). Synthesis and Crystal Structures of Polynuclear Complexes of Cu^I with 1-Methyl-1,3-imidazoline-2-Thione. *Polyhedron*, 28: 1573-1577.
- Lodochnikoca OA, Bodrov AV, Saifina AF, Nikitina LE, Litvinov IA (2013). A New Polymorph of Methimazole: Single Crystal and Powder X-Ray Diffraction Study. *Journal of Structural Chemistry*, 54: 140-147.
- Morfin J.F. ve ark 2009. Bismuth(III) complexes with tetra-pyridylmethyl-cyclen *Inorganica Chimica Acta* 362 (2009) 1781–1786.
- Nelson DL, Cox MM (2013). Enzimler. *Lehninger Biyokimyannın İlkeleri*, Edt: Elçin YM. Palme Yayıncılık, Ankara, 183-233.
- Nyburg SC, Ozin GA, Szymanski JT (1971). The Crystal and Molecular Structure of Bismuth Trichloride. *Acta Crystallographica*, B27: 2298.
- Ohms U, Guth H, Kutoglu A ve Scheringhe C. 2-Thiopyridone: X-ray and Neutron Diffraction Study, *Acta Crystallography Section B*. 38: 831-834.
- Ozturk II, Hadjidakou SK, Hadjiliadis N, Kourkouvelis N, Kubicki M, Baril M, Butler IS and Balzarini J (2007). Synthesis, Structural Characterization, and Biological Studies of New Antimony(III) Complexes with Thiones. The Influence of the Solvent on the Geometry of the Complexes. *Inorganic Chemistry*, 46: 8652-8661.
- Ozturk II, Kourkouvelis N, Hadjidakou SK, Manos MJ, Tasiopoulos AJ, Butler IS, Balzarini J, Hadjiliadis N (2011). Interaction of Antimony(III) Chloride with Thiourea, 2-Mercapto-5-Methyl-Benzimidazole, 3-Methyl-2-Mercaptobenzothiazole, 2-Mercaptopyrimidine, and 2-Mercaptopyridine. *Journal of Coordination Chemistry*, 64: 3859-3871.
- Ozturk II, Banti CN, Kourkouvelis N, Manos MJ, Tasiopoulos AJ, Owczarzak AM, Kubicki M, Hadjidakou SK (2014). Synthesis, Characterization and Biological Activity of Antimony(III) or Bismuth(III) Chloride Complexes With Dithiocarbamate Ligands Derived From Thiuram Degradation. *Polyhedron*, 67: 89–103.
- Popovic Z, Matkovic-Calogovic D, Pavlovic G, Soldin Z, Giester G. Rajic M, Vikić-Topić D (2001). Preparation, Thermal Analysis and Spectral Characterization of the 1:1 Complexes of Mercury(II) Halides and Pseudohalides with 3,4,5,6-Tetrahydropyrimidine-2-thione. Crystal Structures of Bis(3,4,5,6-Tetrahydropyrimidine-2-thione-S)mercury(II)TetrachloroandTetrabromomercurate(II). *Croatica Chimica Acta*, 74: 359-380.

- Praeckel VU, Huber F. And Preut (1982). Bismut(III) Komplexe von 3,4,5,6-tetrahydropyrimidin- 2(1H)-thion und Benzimidazol 2-(3H)-thion Kristall und Molekülstruktur von Trichloro-tris (3,4,5,6-tetra-hydropyrimidin-2(1H)-thion)bismut(III). *Z.Anorg. allg Chemistry*, 494, 67-77.
- Ravikumar K, Mohan C, Bidyasagar M ve Swamy (1995). Crystal Structure of 2-mercapto benzimidazole and Bis [2-mercaptobenzimidazole]dichlorocobalt(II), *Journal of Chemical Crystallography*. 25(6): 325-329.
- Ren ZG, Tang XY, LiLi, Liu GF, Li H, Chen Y, Zhang Y, Lang J (2007). Electrochemical syntheses and structures of lead(II) and bismuth(III) complexes of 4-(trimethylammonio)benzenethiolate. *Inorganic Chemistry Communications* 1253–1256.
- Rodríguez A, Romero M J, Fernández A, López-Torres M, Vázquez-García D, Naya L, Vila J M, Fernández J J (2014). Dinuclear cyclometallated platinum(III) complexes. Relationship between molecular structure and crystal packing, *Polyhedron*. 67: 160-170.
- Roux MV, Temprado M, Jimenez P, Foces-Foces C, Notario R (2009).Experimental and Theretical Study of the Structures and Enthalpies of Formation of the Synthetic Reagents 1,3Thiazolidine-2-Thione and 1,2-Oxazolidine-2-Thione.The *Journal of Physical Chemistry A*,113: 10772-10778.
- Sadler PJ, Li H, Sun H (1999). *Coordination Chemistry of Metals in Medicine*.
- Sigma Aldrich Safety Data Sheets.
- Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA (1998). Raman Spektroskopisi. *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Ed: Kılıç E, Köseoğlu F, Yılmaz H. Bilim Yayıncılık, Ankara, 1510-1530.
- Sokolov M, Sasaki Y, Umakoshi K (2001). Synthesis and Crystal Structure of $[\text{Ru}_2(\text{pyS})_3(\text{pyS})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$: the First Ru(III) Complex of 2-Mercaptopyridine. *Inorganic Chemistry Communication*, 4: 142-144.
- Sultana R, Lobana TS, Sharma R, Castineiras A, Akitsu T, Yahagi K, Aritake Y (2010). Heterocyclic Thioamide Derivatives of Coinage Metals (Cu, Ag): Synthesis, Structures and Spectroscopy. *Inorganica Chimica Acta*, 363: 3432-3441.
- Sun H (1997). *Biological Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth, China*.
- Suzuki H, Ogawa T, Komatsu N, Matano Y, Murafji T ve Ikegami T (2001). *Organobismuth Chemistry*. 1st edition.
- Wang D, DuBois R.N (2006). "Prostaglandins and Cancer". *Gut*, **55**, 115-122.
- Williams DJ, Hutchings AM, McConnell NE, Faucher RA, Huck BE, Brevett CAS, VanDerveer D (2006). Main Group Metal Halide Complexes with Sterically Hindered Thioureas Part XVIII: The Synthesis, Characterization, and X-ray Crystallographic

- Study of a BiCl₃ Complex with 1-methyl-2(3H)-imidazolethione. *Inorganica Chimica Acta*, 359: 2252-2255.
- Williams DJ, Anderton JT, Armstrong EA, Bowen MH, Hart RE, Tata SK, Smith DR, White KM, VanDerveer D (2007). The Effect of Steric Bulk on Coordination Sphere Geometry for BiCl₃ Complexes with Bulky Heterocyclic Imidazolethione Ligands. *Main Group Chemistry*, 6: 263-270.
- Vassiliadis V, Triantis C, Raptopoulou P, Psycharis V, Terzis A, Pirmettis I, Papadopoulos M S, Papagiannopoulou D (2014). Synthesis, structural characterization and radiochemistry of “2+1” fac-[mTc/Re(CO)₃(L)(2-mercaptopyridine)] complexes, where L is phosphine or isocyanide, *Polyhedron*. 81: 511-516.
- Yang Y, Ouyang R, Xu L, Guo N, Li W, Feng K, Ouyang L, Yang Z, Zhou S, Miao Y (2015). Review: Bismuth complexes: synthesis and applications in biomedicine. *Journal of Coordination Chemistry*, 68: 379-397.
- Yıldız A, Genç Ö ve Bektaş S (1997). *Entrümantel Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 201-211.
- Yin H, Li F, Wang D (2006). Synthesis and Characterization of Bismuth Complexes [BiI₂(4,4'-bpy)(S₂CNR₂)]_∞ and [BiI(S₂CNR₂)₂]_∞ and Crystal Structure of [BiI₂(4,4'-bpy)(S₂CNC₄H₈O)]_∞ and [BiI(S₂CNC₅H₁₀)₂]_∞. *Journal of Inorganic and Organometallic Polimers and Materials*, 16: 161-168.
- Yin H, Li F, Wang D (2007). Synthesis and Crystal Structure of Two New Bi(III) Complexes {(Me₂NCS₂)₃Bi}₂ and {[(CH₂)₅NCS₂]₂BiI}₂. *Journal of Coordination Chemistry*, 11: 1133-1141.
- Zachariadis PC, Hadjikakou SK, Hadjiliadis N, Skoulika S, Michaelides A, Balzarini J, Clercq ED (2004). Synthesis, Characterization and in Vitro Study of the Cytostatic and Antiviral Activity of New Polymeric Silver(I)Complexes with Ribbon Structures Derived from the Conjugated Heterocyclic Thioamide 2-Mercapto-3,4,5,6-Tetra-Hydropyrimidine. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1420-1426.

ÖZGEÇMİŞ

Sinem YARAR, 06.02.1992 tarihinde İSTANBUL iline ait Fatih ilçesinde doğdu. İlk ve Ortaöğretimini İstanbul'da Aksaray Mahmudiye Etüt ve Beslenme İlköğretim Okulu'nda, Lise öğrenimini İstanbul'da Yahya Kemal Beyatlı Lisesi'nde ve Lisans eğitimini 2011-2015 yılları arasında Tekirdağ'da Namık Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde tamamladı. 2015-2016 Güz Yarıyıl Döneminde Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya bilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Bir proje yürütücülüğü, bir bursiyer olarak görev aldığı proje ve üç kongreye katıldı.

Yürütücüsü Olduğu Proje

- 15 Haziran 2014-15 Haziran 2015 tarihleri arasında 2209/A program kodlu “2-Merkapto-5-Metoksibenzimidazolün Antimon(III) Halojenürler (X: Cl, Br ve I) İle Oluşturabileceği Bileşiklerin Sentezi ve Kimyasal Yapılarının Aydınlatılması” isimli TÜBİTAK projesi

Bursiyer Olarak Görev Aldığı Proje

- 15 Ekim 2014 - 15 Ekim 2016 tarihleri arasında 114Z457 proje numaralı “Tiyoamid Grubu Ligandların Bizmut(III) Halojenürler ile Oluşturacakları Yeni Bileşiklerin Sentezi, Kimyasal Yapılarının Aydınlatılması, Lipoksigenaz (LOX) Enzimi Üzerinde İnhibisyon Etkilerinin İncelenmesi ve Antikanser Özelliklerinin Araştırılması” isimli TÜBİTAK projesi

Katıldığı Kongreler

- 27. Ulusal Kimya Kongresi, 23-28 Ağustos 2015 SE009 “3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiyol ile Bizmut(III) Klorürün Oluşturduğu *fac*-[BiCl₃(tHPMT)₃] Kompleksin Sentezi ve Kimyasal Yapısının Aydınlatılması” isimli sözlü bildiri ve SE020 numaralı “Tiyoamid Grubu İçeren Ligandların Bizmut(III) Klorürür ile Oluşturdukları Bileşiklerin Sentezi ve Kimyasal Yapılarının Aydınlatılması” isimli asılı bildiri
- Trakya Üniversiteler Birliği Lisansüstü Öğrenci Kongresi 29-30 Nisan 2016, “5-Metoksi-2-Merkaptobenzimidazolün Kimyasal Yapısının Spektroskopik Yöntemler ile Aydınlatılması” isimli asılı bildiri
- 28. Ulusal Kimya Kongresi, 15-21 Ağustos 2016 P-119 “Coordination Compound of 2-mercapto-1-methylimidazole with Bismuth(III): synthesis and Structural Characterization” ve P-114 numaralı “Synthesis and Structural Characterization of New Antimony(III) Chloride Complex with N,N-dithylthiourea” isimli asılı bildiriler

- VI. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi 18-21 Mayıs 2017 “5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol Ligandının Antimon(III) Halojenürler (SbX₃, X: Cl, Br ve I) İle Oluşturduğu Yeni Bileşiklerin Sentezi Ve Kimyasal Yapılarının Aydınlatılması” isimli asılı bildiri
 - Trakya Üniversiteler Birliği II. Lisansüstü Öğrenci Kongresi 15-16 Mayıs 2017, “Farklı Geometrik Yapılara Sahip Yeni Bizmut(III) Klorür Bileşiklerinin Tasarımı, Sentezi Ve Kimyasal Yapılarının Aydınlatılması,” isimli sözlü bildiri
- Yayınladığı Makaleler
- I.I. Ozturk, S. Yazar, C.N. Banti, N. Kourkoumelis, M.P. Chrysouli, M. Manoli, A.J. Tasiopoulos, S.K. Hadjikakou, “QSAR studies on antimony(III) halide complexes with N-substituted thiourea derivatives” Polyhedron 123 (2017) 152–161.
 - S. Yazar, I.I. Ozturk, C.N. Bantib, N. Panagiotou, C. Papatriantafyllopoulou, M. Manoli, M.J. Manos, A.J. Tasiopoulos, S.K. Hadjikakou, “Synthesis, Characterization and Cytostatic Properties of Bismuth(III) Chloride Complexes with Heterocyclic Thioamides; A survey for Structure Activity Relationship” European Journal of Inorganic Chemistry, Submitted. 2017.
 - I.I. Ozturk, S. Yazar, C.N. Banti, N. Kourkoumelis, M. Manoli, A.J. Tasiopoulos, S. K. Hadjikakou, “New Dinuclear Antimony(III) Iodide Complexes of Thioureas: Synthesis, Characterization and Cytostatic Properties” Inorganica Chimica Acta, Submitted, 2017.