

NKUBAP.01.GA.17.096 Nolu Araştırma Projesi

**BİZMUT(III) HALOJENÜRLERİN 5-ETOKSİ-2-
MERKAPTOBENZİMİDAZOL İLE
OLUŞTURACAKLARI YENİ BİLEŞİKLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
LİPOKSİGENAZ (LOX) ENZİMİ ÜZERİNDE
İNİBİSYON ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Yürütücü: Doç.Dr.İbrahim İsmet ÖZTÜRK

Araştırmacı: Sinem YARAR

2019

**T.C.
TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ**

BİREYSEL ARAŞTIRMA PROJESİ

**BİZMUT(III) HALOJENÜRLERİN 5-ETOKSİ-2-MERKAPTOBENZİMİDAZOL İLE
OLUŞTURACAKLARI YENİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
LİPOKSİGENAZ (LOX) ENZİMİ ÜZERİNDE İNHİBİSYON ETKİLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Proje Yöneticisi: Doç.Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

Proje Araştırmacısı: Sinem YARAR

KİMYA ANABİLİM DALI

TEKİRDAĞ-2019

Her hakkı saklıdır.

ÖNSÖZ

Bizmut ilk olarak 15.yy başlarında keşfedilmiş bir element olmasına rağmen 18.yy'a kadar bazı fiziksel özelliklerinin benzerliğinden dolayı kalay ve kurşun ile karıştırılmakta ve bu sebepten dolayı yeni bir element olarak kabul edilmemekteydi. 1739 yılında **Postt** ve **Bergman** tarafından bizmutun aynı ailede bulunduğu kalay ve kurşun dışında farklı bir element olduğu öne sürülmüş ve yeni bir element olduğu kabul edilmiştir.

Bizmut(III) bileşiklerinin yapıları, periyodik cetvelde 15. grup elementlerinden olan arsenik (As) ve antimon (Sb) ile birçok benzerliğinin olmasına rağmen arsenik ve antimon metallere göre daha karmaşıktır. Bizmut(III) bileşiklerinin lewis asidi özelliği, bu bileşiklerin yüksek metal oksidasyonuna sahip olmalarına neden olmaktadır. Bu özelliğinden dolayı bizmut(III) tuzları ile sentezlenen bileşiklerin koordinasyon sayıları 3 ile 10 arasında değişen geniş bir aralığa sahiptir ve düzensiz bir şekilde değişmektedir.

Özellikle bizmut (III) halojenürlerin (Cl, Br ve I) tiyon grubu içeren ligandlar ile gerçekleştirmiş oldukları bileşiklerin rahim kanseri (HeLa) ve göğüs kanseri (MCF-7) üzerinde oldukça yüksek antiproliferatif etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Tamamlanan bu araştırma projesinde, C₉H₁₀N₂OS kapalı formülüne sahip olan 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol ile bizmut(III) halojenürlerin (BiX₃, X: Cl, Br ve I) oluşturduğu üç yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin kimyasal formülleri {[BiCl₂(μ₂-Cl(EtMBZIM)₂)₂].C₂H₅OH} (**1**), {[BiBr₂(μ₂-Br(EtMBZIM)₂)₂].H₂O} (**2**) and {[BiI₂(μ₂-I(EtMBZIM)₂)₂] (**3**) şeklindedir.

Sentezlenen bu bileşiklerin kimyasal yapıları erime noktası, elementel analiz, FT-IR Spektroskopisi, FT-Raman Spektroskopisi, TG-DTA, UV Spektroskopisi, ¹H ve ¹³C-NMR spektroskopisi gibi çeşitli spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir. Ayrıca sentezlenen bu bileşiklerin X-ışını kırınımı analizine uygun olduklarından üç bileşiğin kimyasal yapısında X-ışını kırınımı metodu ile aydınlatılmıştır.

Sentezlenen ve kimyasal yapıları çeşitli spektroskopik yöntemler ile aydınlatılan bu yeni bileşiklerin Lipoksijenaz (LOX) enzimi üzerindeki inhibisyon etkileri incelenmiştir.

07.04.2017 tarihinde başlanan bu proje sonuçlandırılması gereken tarihten yaklaşık üç ay önce 01.10.2018 tarihinde tamamlanmış olup gerçekleştirilen bu proje Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından **NKUBAP.01.GA.17.096** nolu araştırma projesi olarak desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÇİZELGELER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
ÖZET	x
ABSTRACT	xI
1. GİRİŞ	1
2. BİZMUTUN KİMYASI	1
2.1. Bizmutun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	2
2.2. Bizmut Bileşikleri	4
3. BİZMUT(III) BİLEŞİKLERİNİN KOORDİNASYON KİMYASI	7
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.....	11
3.4. Düzgün Sekizyüzlü Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	15
3.4.1. Cis İzomer Düzgün Sekizyüzlü Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	16
3.4.2. Facial İzomer Düzgün Sekizyüzlü Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	20
3.4.3. Meridyonel İzomer Düzgün Sekizyüzlü Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri ...	23
3.5. Beşgen Piramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	24
3.6. Beşgen Çiftpiramit Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri.....	25
3.7. Trigonal Prizmatik Yapıya Sahip Bi (III) Bileşikleri	26
4. TİYOAMİTLER	27

4.1. 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol (EtMBZIM).....	29
5. DENEYSEL KISIM	30
5.1. Kullanılan Kimyasallar	30
5.2. Kullanılan Cihazlar.....	30
5.3. Enzim İnhibisyon Çalışmaları	31
5.4. Bizmut(III) Halojenürlerin 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol ile Oluşturdukları Bileşiklerin Sentez Yöntemleri.....	31
6. BULGULAR	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
6.1. Infrared ve Raman Spektroskopisi.....	34
6.2. Termogravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)	44
6.3. ¹ H ve ¹³ C NMR Spektroskopisi	48
6.4. UV-Vis Spektroskopisi	57
6.5. X-Ray Analizi	59
6.6. Enzim İnhibisyon Çalışması.....	66
7. SONUÇLAR	68
8. KAYNAKLAR.....	70

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bizmut bazı karakteristik özellikleri.....	2
Çizelge 2.2. Bizmutun bazı moleküllerle gerçekleştirdiği reaksiyonlar sonucunda oluşan bileşikler	4
Çizelge 6.1. Kullanılan ligand ve sentezlenen bileşiklerin 1H ve 13C NMR spektrumu kimyasal kayma değerleri (ppm).....	48
Çizelge 6.2. $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]\}$ (1), $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]\}$ (2) ve $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2]_2]\}$ (3) bileşiklerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	59
Çizelge 6.3. $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]\}$ (1) bileşiğinin kristal yapısı ile ilgili veriler.....	60
Çizelge 6.4. $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]\}$ (2) bileşiğinin kristal yapısı ile ilgili veriler.....	61
Çizelge 6.5. $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2]_2]\}$ (3) bileşiğinin kristal yapısı ile ilgili veriler.....	62

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Orta Çağda Kullanılan Bizmut Sembolü.....	1
Şekil 1.2. Doğadaki Bizmut Kaynaklarından Biri Olan Bizmutinit.....	1
Şekil 2.1. Bizmut Kristali.....	2
Şekil 2.2. Bizmut Elementinin Elektron Dağılımı.....	3
Şekil 2.3. Bizmut(III) ve Bizmut(V) Bileşiklerinin Geometrik Yapıları.....	3
Şekil 2.4. Bizmut(III) sülfid (Bi_2S_3) Bileşiğinin Fiziksel Görünümü.....	4
Şekil 2.5. Bizmut(III) sülfid Bileşiğinin Yapısı.....	4
Şekil 2.6. Bizmut(III) Nitrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) Bileşiğinin Yapısı ve Fiziksel Görünümü.....	5
Şekil 2.7. Bizmut(III) florür Bileşiğinin Fiziksel Görünümü.....	5
Şekil 2.8. Bizmut(III) florür ve bizmut(V) florür bileşiklerinin yapıları.....	5
Şekil 2.9. Bi(III) klorür bileşiğinin fiziksel görünümü.....	6
Şekil 2.10. Bi (III) klorürün molekül yapısı.....	6
Şekil 2.11. Bizmut(III) bromür (BiBr_3) bileşiğinin molekül yapısı ve fiziksel görünümü.....	6
Şekil 2.12. Bizmut(III) iyodür (BiI_3) bileşiğinin yapısı ve fiziksel görünümü.....	7
Şekil 2.13. Bizmut(III) tellür ve bizmut(III) selenür bileşiklerinin fiziksel görünümü.....	7
Şekil 2.14. Bizmut(III) karbonat ($\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$) bileşiği.....	7
Şekil 3.1. Bizmut(III) bileşiklerinin sahip olduğu molekül geometrileri.....	9
Şekil 3.2 $[\text{Bi}(\text{Tab})_3](\text{ClO}_4)_n$ bileşiğinin molekül yapısı.....	10
Şekil 3.3. $[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{tsac})]_\infty$ bileşiğinin molekül yapısı.....	10

Şekil 3.4. $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]^-$ mono anyonunun molekül yapısı.....	11
Şekil 3.5. $[\text{MeBiCl}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	11
Şekil 3.6. $[\text{BiCl}_3(\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SEt})_2)]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	12
Şekil 3.7. $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{SC}_6\text{F}_5)_2]^-$ bileşiğinin molekül yapısı.....	12
Şekil 3.8. $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-Cl})_2]^{2-}$ bileşiğinin molekül yapısı.....	13
Şekil 3.9. $\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cl}$ bileşiğinin molekül yapısı.....	13
Şekil 3.10. $\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{-CH}_3)\text{Cl}_2$ bileşiğinin molekül yapısı.....	14
Şekil 3.11. $\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{Cl}$ bileşiğinin molekül yapısı.....	14
Şekil 3.12. $[\text{BiCl}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n$ bileşiğinin molekül yapısı.....	15
Şekil 3.13. $[\text{BiCl}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n$ bileşiğinin polimerik yapısı.....	15
Şekil 3.14. Düzgün sekizyüzlü geometriye sahip bizmut bileşiklerinin izomerik yapıları.....	16
Şekil 3.15. $[\text{BiCl}_2 \mu_2\text{-Cl}(\text{aptu})_2]_2$ bileşiğinin molekül yapısı.....	16
Şekil 3.16. $[\text{I}_2(\text{Et}_2\text{NCS}_2)\text{Bi}]\text{I}_2\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\text{I}_2$ bileşiğinin molekül yapısı.....	17
Şekil 3.17. $\{[(\text{CH}_2)_5\text{NCS}_2]\text{Bi}\}_2$ bileşiğinin molekül yapısı.....	17
Şekil 3.18. $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})_2]^\infty$ bileşiğinin molekül yapısı.....	18
Şekil 3.19. $[\text{BiCl}_2 \mu_2\text{-Cl}(\text{mipit})_2]_2$ bileşiğinin molekül yapısı.....	18
Şekil 3.20. $[\text{BiCl}_2 \mu_2\text{-Cl}(\text{mnpit})_2]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	19
Şekil 3.21. $[\text{Bi}(\text{L})_4(\text{Cl})_2]\text{Cl}$ bileşiğinin molekül yapısı.....	19
Şekil 3.22. $[\text{BiCl}_3(\text{deimdt})_2]_2$ bileşiğinin molekül yapısı.....	20
Şekil 3.23. $[\text{Bi}(\text{Tr}^{\text{Me}})(\text{Cl})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	20

Şekil 3.24. [(Tm)BiCl(μ -Cl)] ₂ bileşiğinin molekül yapısı.....	21
Şekil 3.25. [Bi ₂ Cl ₄ (SC(NH ₂) ₂) ₆] ²⁺ katyonunun molekül yapısı.....	21
Şekil 3.26. [BiCl ₃ (tHPMT) ₃] bileşiğinin molekül yapısı.....	22
Şekil 3.27. [BiCl L (μ ₂ -Cl)] ₂ bileşiğinin molekül yapısı.....	22
Şekil 3.28. BiCl ₃ [meimth] ₃ .H ₂ O bileşiğinin molekül yapısı.....	23
Şekil 3.29. [BiBr ₃ .(etu) ₃] bileşiğinin molekül yapısı.....	23
Şekil 3.30. {(Me ₂ NCS ₂)Bi} ₂ bileşiğinin molekül yapısı.....	24
Şekil 3.31. Bi(SCH ₂ CH ₂ NH ₂) ₃ bileşiğinin molekül yapısı.....	24
Şekil 3.32. bis(diethilditiyokarbamat)[2-(2'-pyridil)fenil] bizmut(III) bileşiğinin molekül yapısı.....	25
Şekil 3.33. {[Bi(tu)(pcdt) ₂ Cl] ₂ } bileşiğinin molekül yapısı.....	25
Şekil 3.34. [Bi(S ₂ -CNEt ₂)Cl ₂ (py) ₃] bileşiğinin molekül yapısı.....	26
Şekil 3.35. Anyonik yapıdaki [Bi ₄ Cl ₁₀ (tsc) ₆] ²⁻ bileşiğinin molekül yapısı.....	26
Şekil 4.1. Tiyoamitlerin genel formülü.....	27
Şekil 4.2. 6-Merkaptopürinin molekül yapısı.....	28
Şekil 4.3. Tiyoamit türevi ligandların metallere bağlanma şekilleri.....	28
Şekil 4.4. EtMBZIM.H ₂ O bileşiğinin kristal yapısı.....	29
Şekil 5.1. Sentez reaksiyonlarında kullanılan kimyasal bileşikler.....	30
Şekil 6.1. 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol'ün (EtMBZIM) Mid-IR spektrumu.....	36
Şekil 6.2. {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl(EtMBZIM) ₂) ₂].C ₂ H ₅ OH} (1) bileşiğinin Mid-IR spektrumu.....	37
Şekil 6.3. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br(EtMBZIM) ₂) ₂].H ₂ O} (2) bileşiğinin Mid-IR spektrumu.....	38

Şekil 6.4. $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2)]\}$ (3) bileşiğinin Mid-IR spektrumu.....	39
Şekil 6.5. 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol'ün (EtMBZIM) Raman spektrumu.....	40
Şekil 6.6. $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]\}$ (1) bileşiğinin Raman spektrumu.....	41
Şekil 6.7. $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{H}_2\text{O}]\}$ (2) bileşiğinin Raman spektrumu.....	42
Şekil 6.8. $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2)]\}$ (3) bileşiğinin Raman spektrumu.....	43
Şekil 6.9. $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]\}$ (1) bileşiğinin TG-DTA Analizi.....	45
Şekil 6.10. $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{H}_2\text{O}]\}$ (2) bileşiğinin TG-DTA Analizi.....	46
Şekil 6.11. $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2)]\}$ (3) bileşiğinin TG-DTA Analizi.....	47
Şekil 6.12. 5-ethoxy-2-mercaptopbenzimidazole (EtMBZIM)'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	49
Şekil 6.13. $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]\}$ (1) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	50
Şekil 6.14. $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{H}_2\text{O}]\}$ (2) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	51
Şekil 6.15. $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2)]\}$ (3) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	52
Şekil 6.16. 5-ethoxy-2-mercaptopbenzimidazole (EtMBZIM)'ün $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	53
Şekil 6.17. $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]\}$ (1) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	54
Şekil 6.18. $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{H}_2\text{O}]\}$ (2) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	55
Şekil 6.19. $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2)]\}$ (3) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	56
Şekil 6.20. UV spectrum of 5-ethoxy-2-mercaptopbenzimidazole (●), $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]\}$ (1) (●), $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{H}_2\text{O}]\}$ (2) (●) and $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2)]\}$ (3) (●).....	58

- Şekil 6.21. $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2].\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]\}$ (1) bileşiğinin molekül yapısı.....63
- Şekil 6.22. $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{H}_2\text{O}]\}$ (2) bileşiğinin molekül yapısı.....64
- Şekil 6.23. $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2)]\}$ (3) bileşiğinin molekül yapısı.....65
- Şekil 6.24. 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazole (●), $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]\}$ (○), $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{H}_2\text{O}]\}$ (●) ve $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2)]\}$ (●) bileşiklerinin Lipoksigenaz enzimine karşı farklı konsantrasyonlardaki inhibisyon etkileri.....66
- Şekil 6.25. 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazole (●), $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]\}$ (○), $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{H}_2\text{O}]\}$ (●) ve $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2)]\}$ (●) bileşiklerinin Lipoksigenaz enzimine karşı IC_{50} değerleri.....67

ÖZET

Bizmut elementi ilk olarak 15.yy başlarında keşfedilmiştir. Fakat 18.yy'a kadar bazı fiziksel özelliklerinin benzerliğinden dolayı kalay ve kurşun ile karıştırılmaktaydı bu sebeple yeni bir element olarak kabul edilmemiştir. 1739 yılında Postt ve Bergman tarafından aynı ailede bulunduğu kalay ve kurşun dışında farklı bir element olduğu öne sürülmüş ve yeni bir element olduğu kabul edilmiştir. Bizmutun ismi beyaz kütle anlamına gelen ve Almanca bir sözcük olan Wismut (Wissmut)'tan gelmektedir. Bizmut(III) bileşiklerinin yapıları, periyodik cetvelde 15. grup elementlerinden olan arsenik (As) ve antimon (Sb) ile birçok benzerliğinin olmasına rağmen arsenik ve antimon metallere göre daha karmaşıktır. Bizmut(III) bileşiklerinin Lewis asidi özelliği, bu bileşiklerin yüksek metal oksidasyonuna sahip olmalarına neden olmaktadır. Bu özelliğinden dolayı bizmut(III) tuzları ile sentezlenen bileşiklerin koordinasyon sayıları 3 ile 10 arasında değişen geniş bir aralığa sahiptir ve düzensiz bir şekilde değişmektedir. Özellikle bizmut (III) halojenürlerin (Cl, Br ve I) tiyon grubu içeren ligandlar ile yapmış olduğu bileşiklerin rahim kanseri (HeLa) ve göğüs kanseri (MCF-7) üzerinde oldukça yüksek antiproliferatif etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Rahim kanseri (HeLa) ve göğüs kanseri (MCF-7) tedavilerinde kullanılan cisplatin ve carboplatin ilaçlarının sentezlenen bu bizmut(III) halojenürlerin tiyon grubu içeren ligandlar ile oluşturduğu bileşiklerden çok daha az antiproliferatif etkiye sahip olduğu yapılan karşılaştırmalar sonucunda anlaşılmıştır.

Tamamlanan bu araştırma projesinde, $C_9H_{10}N_2OS$ kapalı formülüne sahip olan 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol ile bizmut(III) halojenürlerin (BiX_3 , X: Cl, Br ve I) oluşturduğu üç yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin kimyasal formülleri $\{[(BiCl_2(\mu_2-Cl(EtMBZIM)_2)_2].C_2H_5OH\}$ (1), $\{[(BiBr_2(\mu_2-Br(EtMBZIM)_2)_2].H_2O\}$ (2) and $\{[(BiI_2(\mu_2-I(EtMBZIM)_2)_2]\}$ (3) şeklindedir.

Sentezlenen bu bileşiklerin kimyasal yapıları erime noktası, elementel analiz, FT-IR Spektroskopisi, FT-Raman Spektroskopisi, TG-DTA, UV Spektroskopisi, 1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi gibi çeşitli spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir. Ayrıca sentezlenen bu bileşiklerin X-ışını kırınımı analizine uygun olduklarından üç bileşiğin kimyasal yapısında X-ışını kırınımı metodu ile aydınlatılmıştır.

Sentezlenen ve kimyasal yapıları çeşitli spektroskopik yöntemler ile aydınlatılan bu yeni bileşiklerin Lipoksijenaz (LOX) enzimi üzerindeki inhibisyon etkileri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Anorganik Kimya, Biyoanorganik Kimya, Bizmut(III) Halojenürler, 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol, LOX.

ABSTRACT

The Bismuth element was first discovered in the early 15th century. However, due to the similarity of some of its physical properties until the 18th century, it was mixed with tin and lead, therefore it was not accepted as a new element. In 1739, it was claimed that Postt and Bergman had a cliff-like element outside the tin and lead which was found in the same family and it was accepted that it was a new element. The name bismuth is called Wismut (Wissmut), a German word for white mass. The structures of bismuth (III) compounds are more complex than arsenic and antimony metals, although there are many similarities with arsenic (As) and antimony (Sb), which are among the 15th group elements on the periodic table. The Lewis acid characteristic of bismuth (III) compounds causes these compounds to have high metal oxidation. Because of this property, the coordination numbers of compounds synthesized with bismuth (III) salts have a wide range ranging from 3 to 10 and vary irregularly. In particular, bismuth (III) halides (Cl, Br and I) have been observed to have highly antiproliferative activity on uterine cancer (HeLa) and breast cancer (MCF-7). It has been found that the cisplatin and carboplatin drugs used in the treatment of uterine cancer (HeLa) and breast cancer (MCF-7) have much less antiproliferative activity than the compounds of these synthesized bismuth (III) halides with thion group-containing ligands.

In this completed research project, three new compounds were synthesized by 5-ethoxy-2-mercaptobenzimidazole of formula $C_9H_{10}N_2OS$ and bismuth (III) halides (BiX_3 , X: Cl, Br and I). Chemical formulas of these synthesized $\{[(BiCl_2(\mu_2-Cl(EtMBZIM)_2)_2].C_2H_5OH\}$ (1), $\{[(BiBr_2(\mu_2-Br(EtMBZIM)_2)_2].H_2O\}$ (2) and $\{[(BiI_2(\mu_2-I(EtMBZIM)_2)_2]\}$ (3).

The chemical structures of these synthesized compounds were determined by various spectroscopic methods such as melting point, elemental analysis, FT-IR Spectroscopy, FT-Raman Spectroscopy, TG-DTA, UV Spectroscopy, 1H and ^{13}C -NMR spectroscopy. In addition, these compounds synthesized by the X-ray diffraction method in the chemical structure of the three compounds are suitable for X-ray diffraction analysis.

The inhibitory effects of these novel compounds on Lipoxygenase (LOX) enzyme, which were synthesized and illuminated by various spectroscopic methods, were investigated.

Keywords: Inorganic chemistry, Bioinorganic Chemistry, Bismuth(III) Halide, 5-ethoxy-2-mercaptobenzimidazole, LOX.

1. GİRİŞ

İlk olarak 1660'lı yıllarda kullanılan bizmut elementinin isminin nereden geldiği tam olarak bilinmemekle birlikte etimolojide bununla ilgili birkaç öngörü yer almaktadır. Almanca bir kelime olan ve beyaz kitle anlamına gelen *weisse masse*'den türeyen "wismuth" ya da Arapça bir kelime olan ve antimonla aynı özelliklere sahip anlamına gelen "biismid (بزموت)" kelimelerinden türediği düşünülmektedir. Ayrıca bu yıllarda Latince de bizmut elementi için "*bisemutum*" isminin kullanıldığı da bilinmektedir (Suzuki ve ark. 2001). Bizmut elementinin varlığı 16. yüzyılın ortalarında fark edilmesine rağmen, bizmutun kurşun ve kalay elementleriyle olan benzer özelliklerinden dolayı onlardan ayırt edilememiş ve bizmut elementel olarak tanımlanamamıştır. Ancak 1738 yılında [Johann Heinrich Pott](#) isimli bilim adamı tarafından yapılan çalışmalar sonucunda bizmutun kalay ve kurşundan farklı bir element olduğu tam anlamıyla açıklanmış ve yeni bir element olduğu kabul edilmiştir. Bizmutun ortaçağlarda kullanılan sembolü şekil 1.1'de gösterilmiştir (Sadler ve ark. 1999).



Şekil 1.1. Ortaçağda kullanılan bizmut sembolü

Bizmut elementinin ilk olarak ortaçağlarda hazımsızlıkla ilgili rahatsızlıkların tedavisinde kullanıldığı bilinmektedir. Günümüzde ise birçok mide hastalıklarının tedavisinde bizmut elementi ve bizmut bileşiklerinin kullanımına devam edilmektedir. Pepto-bismol en yaygın kullanılan bizmut içeren ilaçlardan bir tanesidir. Ayrıca bizmut elementi kozmetik, boya yapımı, bizmut alaşımları, kolay eriyen alaşımlar ve lehim yapımında da kullanılmaktadır (Sun H 2011 ve Carlin 2010).

Bizmut doğadaki en önemli kaynakları bizmutinit ve bizmut sülfid cevherleridir (Şekil 1.2) (Hammond 2004). Bu bizmut cevherleri özellikle Avustralya, Bolivya ve Çin'in sınırları içerisinde bulunmaktadır. Bizmut cevherleri dışında kurşun, bakır, kalay, molibden ve tungsten metallerinin üretimi sırasında yan ürün olarak ta bizmut elde edilmektedir (Suzuki ve ark. 2001).

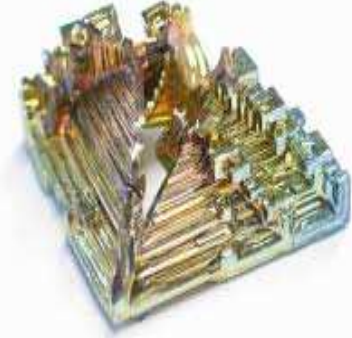


Şekil 1.2. Doğadaki bizmut kaynaklarından biri olan bizmutinit

2. BİZMUTUN KİMYASI

2.1. Bizmutun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bizmut parlak gümüşü ve hafif pembe bir görünüme sahip olup yumuşak ve ağır yapıda bir metaldir (Şekil 2.1). Elementel bizmut oda sıcaklığında kararlı haldedir. Fakat zaman içerisinde yavaşça oksitlenerek bizmut metalinin etrafında oksitlenmiş bir tabaka oluşur. Bu oksitlenmiş tabaka ile bizmutun çok renkli görüntüsü meydana gelir ve oluşan bu tabakadan dolayı bizmut metali normal erime noktasından daha düşük bir erime noktasında erir (Suzuki ve ark. 2001).



Şekil 2.1. Bizmut Kristali

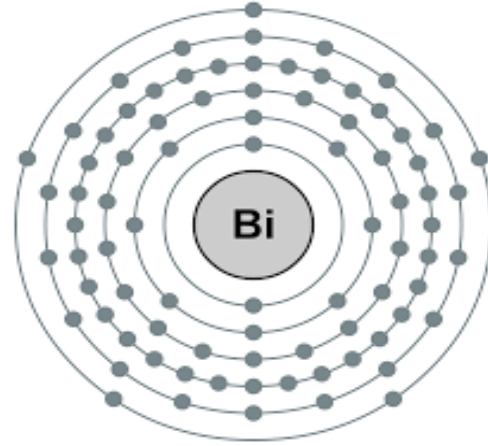
Simgesi Bi olan bizmut elementi azot, fosfor, arsenik ve antimon elementleriyle birlikte periyodik tablonun 5-A gurubunda yer alır. Bizmut ağır metal olup, kendisiyle aynı gruptaki elementlerle kıyaslandığında daha kararlı bir elementtir. Bizmutun atom numarası 83 ve atom kütlesi 280,98040 g'dır (Suzuki ve ark. 2001). Bizmut elementinin bazı karakteristik özellikleri Çizelge 2.1' de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Bizmut bazı karakteristik özellikleri (Bhatki 1977)

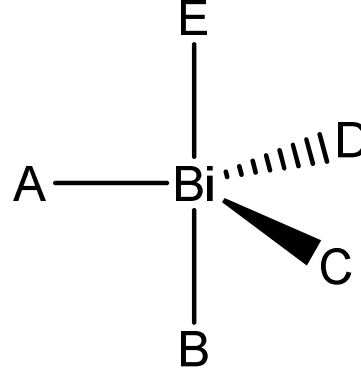
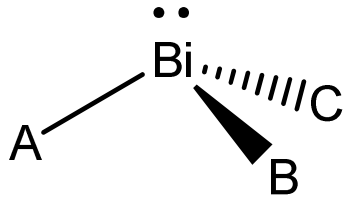
Atom Numarası	83
Atom Ağırlığı	208,980 g/mol
Atom Hacmi	21,3 cm ³ /g
Yoğunluk (20 °C)	9,8 g/mL
Kristal Yapısı	Rhombohedral
Erime Noktası	271 °C
Kaynama Noktası	1560 °C
Atom Yarıçapı	1,70 Å
Elektrik İletkenliği	0,009 (micro-ohm) ⁻¹
Buharlaştırma Isısı	42,7k.cal/g-atom
Birinci İyonlaşma Enerjisi	185 k.cal/g-atom
Elektronegatifliği	1,9

Yarı iletken özelliğe sahip olan bizmut, tüm metaller arasında civadan sonra en düşük ısı iletkenliğine sahiptir. Ayrıca doğal halde hiçbir metal bizmut kadar diyamanyetik özellikte değildir (Suzuki ve ark. 2001).

Bizmutun elektronik konfigürasyonu $[\text{Xe}] 4f^4 5d^{10} 6s^2 6p^3$ şeklindedir ve elektronların kabuklar üzerindeki dağılımı Şekil. 2.2' de gösterilmiştir. Bu elektronik konfigürasyona sahip bizmutun +3 ve +5 olmak üzere iki temel oksidasyon basamağı vardır. +3 oksidasyon basamağına sahip bizmut bileşikleri üçgen piramit geometriye sahip iken, +5 oksidasyon basamağına sahip bizmut bileşikleri üçgen çiftpiramit geometriye sahiptirler (Şekil 2.3). Ayrıca bizmutun +3 oksidasyon basamağına sahip bileşiklerinin +5 oksidasyon basamağına sahip bileşiklerinden daha kararlı olduğu bilinmektedir (Suzuki ve ark. 2001).



Şekil 2. 2. Bizmut elementinin elektron dağılımı



Şekil 2.3. Bizmut(III) ve bizmut(V) bileşiklerinin geometrileri

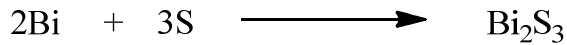
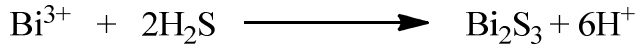
2.2. Bizmut Bileşikleri

Bizmutun bazı atom ve moleküllerle gerçekleştirdiği reaksiyonlar sonucunda elde edilen bizmut bileşikleri aşağıdaki Çizelge 2.2'de yer almaktadır.

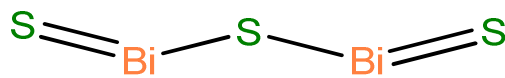
Çizelge 2.2. Bizmutun bazı moleküllerle gerçekleştirdiği reaksiyonlar sonucunda oluşan bileşikler (**Samsanov 1968**)

Reaktant	Bizmut ile Reaksiyonu
Azot (N ₂)	Reaksiyon gerçekleşmez
Brom (Br ₂)	BiBr ₃
Su (H ₂ O)	Reaksiyon gerçekleşmez
Hidrojen (H ₂)	Reaksiyon gerçekleşmez
Hava	Reaksiyon gerçekleşmez
İyot (I ₂)	BiI ₃
Flor (F ₂)	BiF ₃ ve BiF ₅
Nitrik Asit (HNO ₃)	Bi(NO ₃) ₃
Sülfürik Asit (H ₂ SO ₄)	SO ₂
Hidroklorik Asit (HCl)	Reaksiyon gerçekleşmez
Selenyum (Se)	BiSe ₃
Sülfür (S)	Bi ₂ S ₃
Tellür (Te)	Bi ₂ Te ₃
Fosfor (P)	Reaksiyon gerçekleşmez
Klor (Cl ₂)	BiCl ₃
O ₂	Bi ₂ O ₃

Bizmut sülfürlerle kolaylıkla reaksiyona girmektedir. Gerçekleşen bu reaksiyon sonucunda Bizmut(III) sülfid (Bi₂S₃) bileşiği oluşmaktadır. Bizmut(III) sülfid bileşiği aşağıda gösterilen iki farklı reaksiyon sonucunda oluşturulabilmektedir (Şekil 2.4 ve Şekil 2.5) (Suzuki ve ark. 2001).

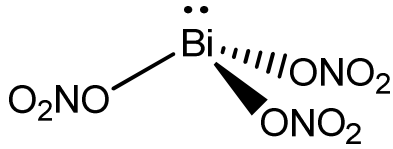


Şekil 2.4. Bizmut(III) sülfid (Bi₂S₃) bileşiğinin fiziksel görünümü



Şekil 2.5. Bizmut(III) sülfid bileşiğinin yapısı

Bizmutun nitrik asit ile reaksiyona girmesi sonucunda ise Bizmut(III) nitrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) bileşiği (Şekil 2.6) oluşmaktadır (Bhatki 1977).

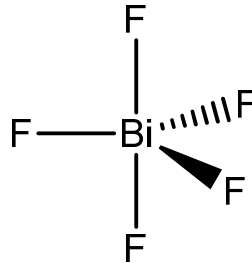
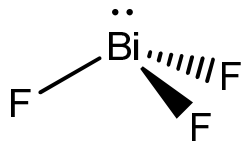
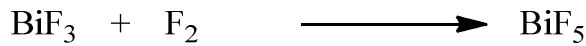


Şekil 2.6. Bizmut(III) nitrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) bileşiğinin yapısı ve fiziksel görünümü

Bizmut halejenürlerle (F, Cl, Br ve I) reaksiyona girerek bizmut halojenür bileşiklerini oluşturmaktadır. Bizmutun flor atomuyla tepkimeye girmesiyle bizmut(III) florür (Şekil 2.7) ve bizmut(V) florür bileşikler oluşabilmektedir. Bizmut(III) florür bileşiğinin molekül ağırlığı 265,975 g/mol ve erime noktası 649 °C'dir. Bizmut(V) florür bileşiğinin ise molekül ağırlığı 303,97 g/mol ve erime noktası 151,4 °C'dir. Bizmut(III) florür bileşiği üçgen piramit geometriye sahipken bizmut(V) florür bileşiği üçgen çiftpiramit geometriye sahiptir (Şekil 2.8). Ayrıca bizmut(V) florür bileşiği çok kuvvetli oksitleyici ve florlayıcı özelliğe sahiptir. Bu iki bileşiği sentezlemek için kullanılan reaksiyonlar aşağıda belirtilmiştir (Greenwood ve ark. 1997).



Şekil 2.7. Bizmut(III) florür bileşiğinin fiziksel görünümü

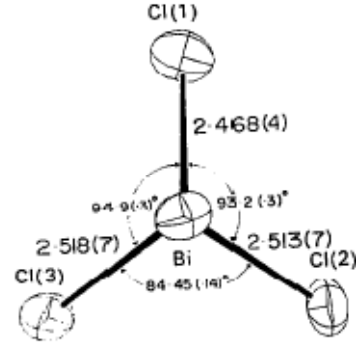
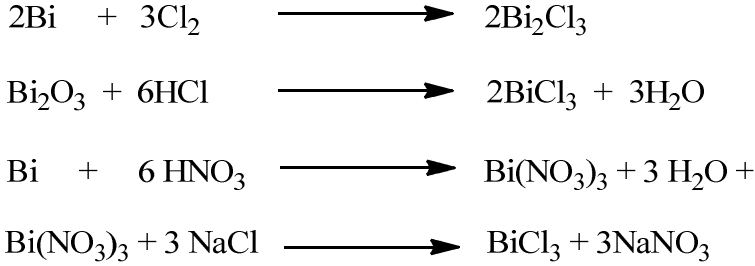


Şekil 2.8. Bizmut(III) florür ve bizmut(V) florür bileşiklerinin yapıları

Bizmut halojenür bileşiklerinden bir diğeri Bi(III) klorür (BiCl_3), beyaz katı formdadır (Şekil 2.9) ve molekül ağırlığı 315,34 g/mol olup erime noktası 227 °C ve kaynama noktası 447 °C'dir. Bizmut(III) klorür bileşiği aşağıda gösterilen farklı reaksiyonlar sonucunda sentezlenebilmektedir (McGraw-Hill 2002). Bizmut(III) klorür bileşiği üçgen piramit geometriye sahiptir ve Şekil 2.10'da molekül yapısı gösterilmektedir. Bizmut(III) klorür'de yer alan Bi-Cl bağ uzunlukları sırasıyla 2,468 Å (Bi-Cl1), 2,513 Å (Bi-Cl2), 2,518 Å (Bi-Cl3), bağ açıları ise sırasıyla 93,2° (Cl1-Bi-Cl2), 94,9° (Cl1-Bi-Cl3) ve 94,45°'dir (Cl2-Bi-Cl3) (Nyburk ve ark. 1971).

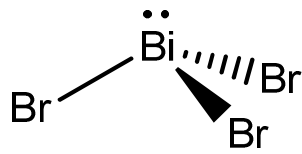


Şekil 2.9. Bi(III) klorür bileşiğinin fiziksel görünümü



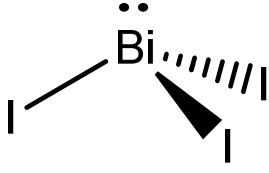
Şekil 2.10. Bi (III) klorürün molekül yapısı

Bizmut(III) bromür (BiBr_3) bileşiğinin yapısı ve fiziksel görünümü şekil 2.11'de gösterildiği gibidir. Bizmut(III) klorür ile genel olarak aynı özelliklere sahip olan bu bileşik suda çözüldüğünde BiOBr bileşiğini oluşturur. Bizmut(III) bromür bileşiğinin erime noktası 217 °C, kaynama noktası 453 °C ve molekül ağırlığı 448,69 g/mol'dür (Bhatki 1977).



Şekil 2.11. Bizmut(III) bromür (BiBr_3) bileşiğinin molekül yapısı ve fiziksel görünümü

Bizmut(III) iyodür (BiI_3) bileşiği siyah ya da koyu kahverengi bir renge sahiptir (Şekil 2.12). Bizmut(III) iyodür bileşiğinin erime noktası 408°C ve molekül ağırlığı ise 589,69 g/mol'dür. Bu bileşiğin BiCl_3 ve BiBr_3 bileşiklerine göre çözünürlüğü daha düşüktür (Bhatki 1977).



Şekil 2.12. Bizmut(III) iyodür (BiI_3) bileşiğinin yapısı ve fiziksel görünümü

Bizmut(III) tellür (Bi_2Te_3) ve bizmut(III) selenür (Bi_2Se_3) bileşikleri siyah toz bir fiziksel görünüme sahiptir (Şekil 2.13) ve suda çözünmezler, konsantre nitrik asit ve kral suyu gibi kuvvetli asitlerde çözünürler (Suzuki ve ark. 2001). Bizmut(III) selenürün molekül ağırlığı 654 g/mol, erime noktası 710°C ve 25°C 'de yoğunluğu $6,82 \text{ g/cm}^3$, bizmut(III) tellürün ise molekül ağırlığı 800,76 g/mol, erime noktası 573°C ve yoğunluğu $7,642 \text{ g/cm}^3$ tür (Sigma Aldrich MSDS). Ayrıca bu iki bileşik yarı iletken malzemelerin yapımında kullanılmaktadır (Suzuki ve ark. 2001).



Şekil 2.13. Bizmut(III) tellür ve bizmut(III) selenür bileşiklerinin fiziksel görünümü



Şekil 2.14. Bizmut(III) karbonat ($\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$) bileşiği

Beyaz toz görünümüne sahip bizmut(III) karbonat ($\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$) bileşiği Şekil 2.14'te gösterilmektedir. Bileşiğin molekül ağırlığı 509,97 g/mol, yoğunluğu ise $6,86 \text{ g/cm}^3$ tür (Sigma Aldrich MSDS). Karbonat veya bikarbonat çözeltisine bizmut nitratın ilave edildiği reaksiyon sonucunda elde edilir (Suzuki ve ark. 2001).

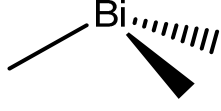
Bizmut hidroklorik asit ya da sıcak derişik sülfürik asit ile kuvvetli reaksiyonlar vermemektedir. Ayrıca bizmut sulu çözeltilerinde ise Bi(III) iyonu şeklinde bulunur. Bu iyonlar çözeltilerde kuvvetli asit yerini tutarlar ve hidrolize karşı oldukça duyarlıdır. Hatta pH 1-2 değerleri arasında bazik tuz formuna dönüşmektedirler (Bhatki 1977).

3. BİZMUT(III) BİLEŞİKLERİNİN KOORDİNASYON KİMYASI

Bizmut(III) tuzları kullanılarak literatürde birçok yeni bizmut bileşiği sentezlendiği görülmüştür. Bizmut(III) bileşiklerinin lewis asiti özelliği bileşiklerinin yüksek metal oksidasyonuna sahip olmalarına neden olur. Bu özelliğinden dolayı Bizmut(III) tuzları ile sentezlenen bileşiklerin koordinasyon sayıları 3 ile 10 arasında geniş bir aralığa sahiptir ve düzensiz bir şekilde değişmektedir. Sentezlenen bizmut bileşiklerinin bu koordinasyon sayısı bizmut elementi ile aynı grupta yer alan arsenik ve antimon bileşiklerinin koordinasyon sayısı ile karşılaştırıldığında bizmutun daha geniş bir koordinasyon sayısı aralığına sahip olduğunu görülmektedir. Bununla

birlikte literatürde bizmut(III) bileşiklerine antimon ve arsenik ile sentezlenen bileşiklerden daha çok rastlanılmaktadır. Literatürde, sentezlenen bizmut(III) bileşiklerinin kimyasal yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmış ve molekül yapılarının üçgen piramit, ψ -üçgen çift piramit, düzgün dörtyüzlü (tetrahedral), kare piramit, düzgün sekizyüzlü (oktahedral), 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 (Şekil 3.1) (Yang ve ark. 2015).

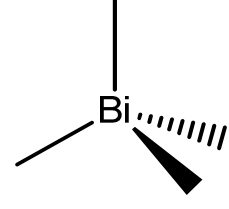
Yapılan literatür çalışması sonucunda +3 oksidasyon basamağına sahip bizmut atomunun kükürt dönör atomu bulunduran ligandlar ile oluşturduğu bileşiklerin molekül yapılarının ise üç koordinasyon sayısına sahip üçgen piramit (trigonal piramidal), dört koordinasyon sayısına sahip ψ -üçgen çiftpiramit, beş koordinasyon sayısına sahip kare piramit, altı koordinasyon sayısına sahip düzgün sekizyüzlü (oktahedral), beşgen piramit ve trigonal antiprizmatik, yedi koordinasyon sayısına sahip beşgen çiftpiramit olduğu görülmüştür. Bu geometrik yapılara ait örnekler aşağıda incelenmiştir.



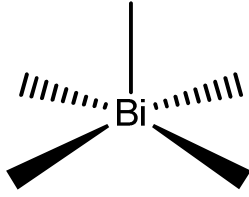
Üçgen piramit



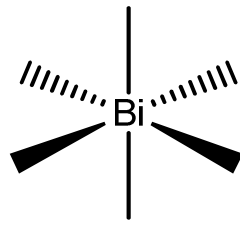
ψ - Üçgen çiftpiramit



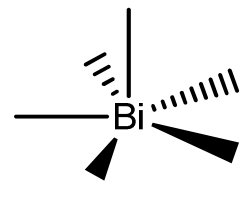
Tetrahedral



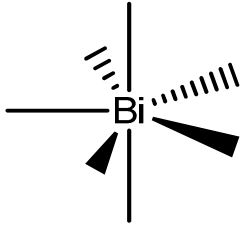
Kare Piramit



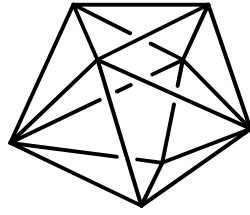
Oktahedral



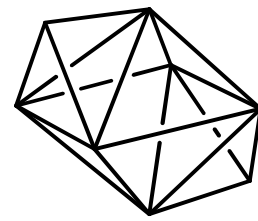
Beşgen piramit



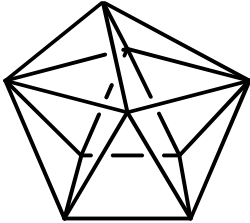
Beşgen çiftpiramit



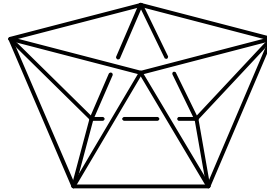
Dodekahedral



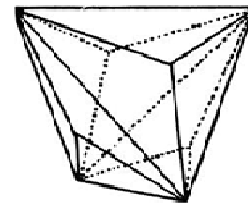
İki başlıklı trigonal prizmatik



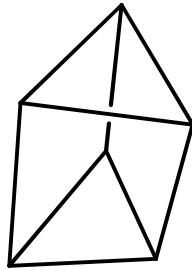
Tek başlıklı kare antiprizmatik



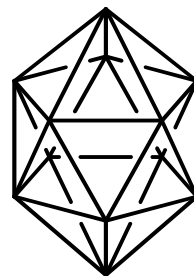
Kare prizmatik



Trigonal dodekahedral



Üç başlıklı trigonal prizmatik

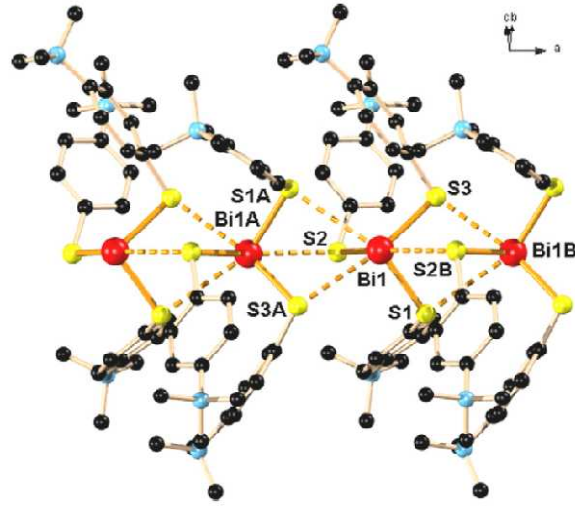


Trigonal antiprizmatik

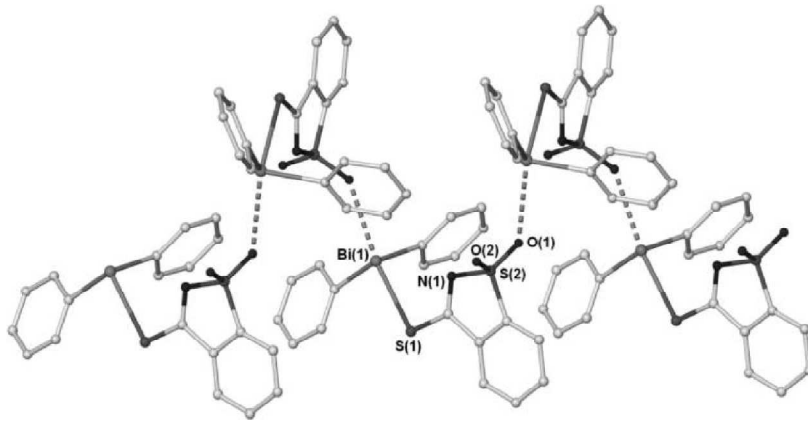
Şekil 3.1. Bizmut(III) bileşiklerinin sahip olduğu molekül geometrileri

3.1. Üçgen Piramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

[Bi(Tab)₃](ClO₄)_n bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.2'de gösterilmektedir. Bileşiğin monomerik yapısında merkezdeki bizmut atomuna üç ayrı trimetilamonyumbenzentiyoalat (Tab) ligantından gelen birer kükürt donör atomunun bağlanmasıyla (Bi1-S1: 2,564(3) Å, Bi1-S2: 2,611(3) Å, Bi1-S3: 2,593(3) Å) üçgen piramit geometri meydana gelmiştir. Bu monomerik yapıların merkezlerindeki bizmut atomları şekilde 3.2'de görüldüğü gibi sağ tarafından iki ve sol tarafından bir S atomuyla etkileşime girerek (Bi1...S1A 3,490(3) Å, Bi1...S3A 3,234(3) Å, Bi1...S2B 3,260(3) Å) oktahedral geometriye sahip polimerik yapıyı oluşturmaktadır (Zhi-Gang ve ark. 2007).



Şekil 3.2 [Bi(Tab)₃](ClO₄)_n bileşiğinin molekül yapısı

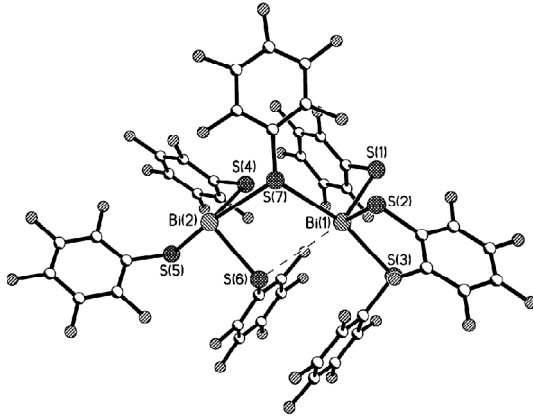


Şekil 3.3. [Ph₂Bi(tsac)]_∞ bileşiğinin molekül yapısı

geometriyi meydana getirmektedir. Bileşiğin polimerik yapısı bu monomerik yapıların Bi...O (Bi1...O1: 2,890 Å) etkileşimleri ile bir arada tutulmasıyla meydana gelmektedir (Andrews ve ark. 2011).

[Ph₂Bi(tsac)]_∞ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Bileşiğin monomerik yapısında merkezdeki bizmut atomuna iki fenil ligantı karbon atomlarından (Bi1-C1: 2,233 Å, Bi1-C(7): 2,243 Å), bir tiyosakkarin (tsac) ligantı ise sahip olduğu kükürt atomundan bağlanarak (Bi1-S1: 2,6399 Å) üçgen piramit

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



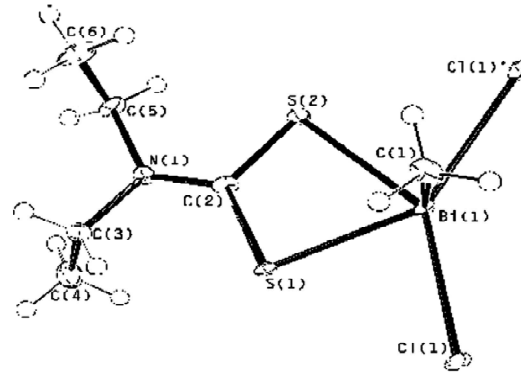
Şekil 3.4. $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]^-$ mono anyonunun molekül yapısı

$[\text{PPh}_4][\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]$ bileşiği $[\text{PPh}_4]^+$ kationu ve $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]^-$ mono anyonundan oluşmaktadır. Bu bileşiğin ψ -üçgençiftpiramit geometriye sahip dimerik yapıdaki $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]^-$ mono anyonunun molekül yapısı Şekil 3.4'te verilmiştir. Dimerik yapıyı oluşturan birimlerin merkezindeki bizmut atomlarına (Bi(1) ve Bi(2)) pentaflorobenzentiyo (SC₆F₅) ligantlarından gelen dört kükürt atomu (Bi(1)-S(1): 2,586(5) Å, Bi(1)-S(2): 2,549(4) Å, Bi(1)-S(3): 2,655 Å, Bi(1)-S(6): 3,482 Å, Bi(2)-S(4): 2,598(4) Å, Bi(2)-S(5): 2,643(4) Å, Bi(2)-S(6): 2,615 Å, (Bi-S(7): 3,114 Å Bi(2)-S(7): 3,052 Å) bağlanmaktadır. Bu

kükürt atomlarından bir tanesi iki bizmut atomu arasında köprü oluşturarak (Bi-S(7): 3,114 Å Bi(2)-S(7): 3,052 Å) dimerik yapıyı oluşturmaktadır. Dimerik yapıdaki bileşiğin merkezindeki bizmut atomları ψ -üçgen çiftpiramit geometriye sahiptir. S(5), S(7) ve S(3) atomları aksiyel konumda, S(1), S(2), S(4) ve S(6) atomları ekvatoriyel konumda yer almaktadır (Chartmant ve ark. 2005).

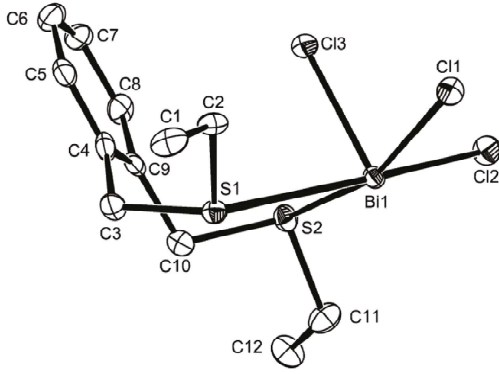
3.3. Kare Piramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

$[\text{MeBiCl}(\text{S}_2\text{CNET}_2)]$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.5'te gösterilmiştir. Bizmut atomu çevresinde dietilditiyo karbomat (S_2CNET_2) ligantından gelen iki kükürt atomu (Bi(1)-S(1): 2,670(2) Å, Bi(1)-S(2): 2,679(2) Å), metil grubundan gelen bir karbon atomu (Bi(1)-C(1): 2,228 Å) ve iki klor atomu (Bi(1)-Cl(1): 2,895(2) Å, Bi(1)-Cl(1)': 2,918(2) Å) kare piramit geometriyi oluşturmaktadır. S(1) ve S(2) atomları cis-S, Cl(1), Cl(1') atomları cis-Cl pozisyonunda kare piramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde yer alırken, metil grubundan gelen C(1) atomu kare piramit geometrinin aksiyel kısmında yer almaktadır (Jain ve Ark 2006).



Şekil 3.5. $[\text{MeBiCl}(\text{S}_2\text{CNET}_2)]$ bileşiğinin molekül yapısı

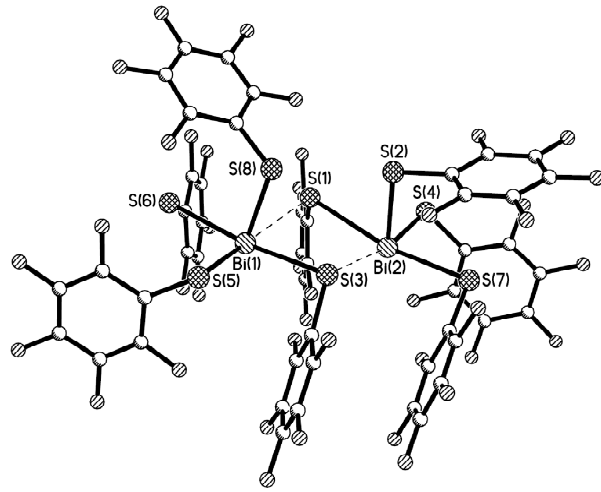
$[\text{BiCl}_3(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SEt})_2)]$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Bir ditiyoeter ($o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SEt})_2$) ligantının sahip olduğu iki kükürt atomu (Bi1-S2: 2,9323Å, Bi1-S1: 3,3159 Å) ve üç klor atomu (Bi1-Cl1: 2,6422 Å, Bi1-Cl2: 2,5508 Å, Bi1-Cl3: 3,2875 Å) merkez bizmut atomu çevresinde kare piramit geometriyi meydana getirmektedir. S1 ve S2 atomları cis-S pozisyonunda ve Cl1 ve Cl2 atomları



Şekil 3.6. $[\text{BiCl}_3(\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SEt})_2)]$ bileşiğinin molekül yapısı

cis-Cl pozisyonunda kare piramit yapının ekvatoriyel düzleminde yer alırken Cl3 atomu kare piramit geometrinin aksiyel kısmında yer almaktadır (Levason ve ark. 2010).

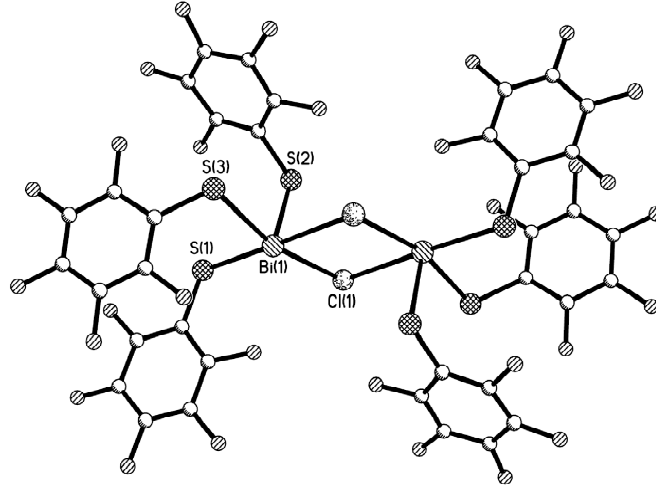
Şekil 3.7’de kare piramit geometriye sahip dimerik yapıdaki anyonik $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2]^-$ bileşiğinin molekül yapısı gösterilmiştir. Dimerik yapıyı oluşturan monomerlerin merkezindeki bizmut atomlarına (Bi(1) ve Bi(2)) pentaflorobenzentiylol (SF_5C_6) ligantlarından gelen dört kükürt (Bi(1)-S(3): 2,901 Å, Bi(1)-S(5): 2,626 Å, Bi(1)-S(6): 2,701 Å, Bi(1)-S(8): 2,556 Å Bi(2)-S(1): 2,961 Å, Bi(2)-S(2): 2,583 Å, Bi(2)-S(4): 2,627 Å, Bi(2)-S(7): 2,678 Å) atomu bağlanarak ψ -üçgen çiftpiramit geometriyi oluşturmaktadır. Bizmut ve kükürt atomları arasındaki iki güçlü molekül içi etkileşim ile ((Bi(1)···S(1): 3,154 Å ve Bi(2)···S(3): 3,160 Å) iki monomerik birim birbirlerine bağlanarak dimerik yapıyı oluşturmaktadır. Dimerik yapıdaki bileşiğin merkezindeki bizmut atomları etrafında ise kare piramit geometri meydana gelmektedir. Kare piramit geometrinin aksiyel konumunda S(8) ve S(2) atomları yer alırken, S(1), S(3), S(4), S(5) S(6) ve S(7) atomları kare piramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde yer almaktadır (Jonathan ve ark. 2005).



Şekil 3.7. $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{SC}_6\text{F}_5)_2]^-$ bileşiğinin molekül yapısı

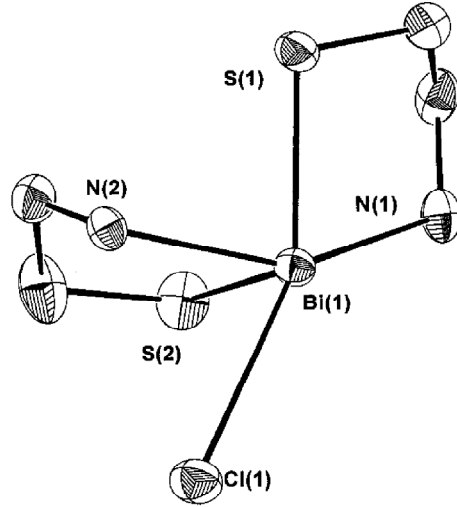
Şekil 3.8’de kare piramit geometriye sahip dimerik yapıdaki $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-Cl})_2]^{2-}$ anyonik bileşiğin molekül yapısı gösterilmiştir. Dimerik yapıyı oluşturan monomerlerin merkezindeki bizmut atomuna pentaflorobenzentiylol (SC_6F_5) ligantlarından gelen üç kükürt atomu (Bi(1)-S(1): 2,6708 Å, Bi(1)-S(3): 2,6800 Å) ve bir klor (Bi(1)-Cl(1): 2,9190 Å) atomu bağlanarak ψ -üçgen çiftpiramit geometriyi meydana getirmektedir. Bizmut ve klor atomları arasındaki iki güçlü molekül içi etkileşim (Bi(1)···Cl(1a): 2,9229 Å, Bi(1a)···Cl(1): 2,9229 Å) ile iki monomerik birim birbirine bağlanarak dimerik yapı oluşmaktadır. Dimerik yapıdaki bileşiğin merkezindeki bizmut atomları etrafında ise kare piramit geometri meydana

gelmektedir. Cl(1) ve Cl(1a) atomları cis-Cl, S(1) ve S(3) atomları ise cis-S pozisyonunda kare piramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde yer alırken, S(2) atomu kare piramit geometrinin aksiyel konumunda yer almaktadır (Jonathan ve ark. 2005).



Şekil 3.8. $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-Cl})_2]^{2-}$ bileşiğinin molekül yapısı

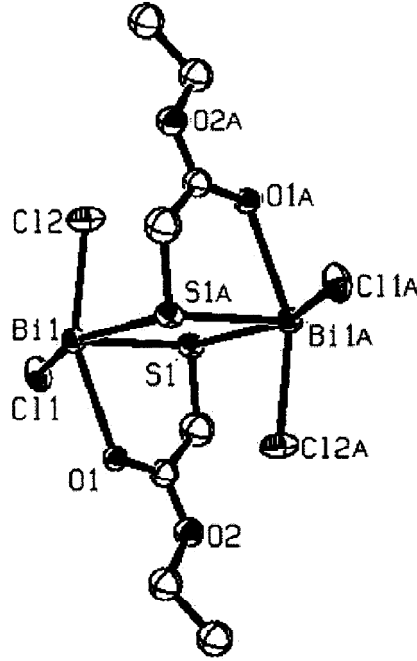
Şekil 3.9'da $\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cl}$ bileşiğinin molekül yapısı gösterilmektedir. Aminoetantiyolat ligantlarından gelen iki kükürt (Bi(1)-S(1): 2,608(3) Å, Bi(1)-S(2): 2,569(3) Å) ve iki azot atomu (Bi(1)-N(1): 2,528(9) Å, Bi(1)-N(2): 2,398(8) Å) ile birlikte bir klor atomu (Bi(1)-Cl(1): 3,121(3) Å) bizmut merkezi (Bi(1)) etrafında kare piramit geometriyi meydana getirmektedir. İki azot (N(1) ve N(2)) bir kükürt (S(2)) ve bir klor atomu (Cl(1)) kare piramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde yer alırken bir kükürt atomu (S(1)) ise kare piramit geometrinin tepe noktasında yer almaktadır (Briand ve ark. 1998).



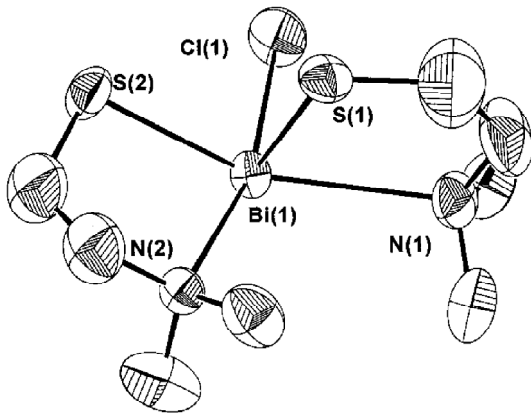
Şekil 3.9. $\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cl}$ bileşiğinin molekül yapısı

Kare piramit geometriye sahip dimerik yapıdaki $\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{-CH}_3)\text{Cl}_2$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.10'da gösterilmektedir. Dimerik yapıyı oluşturan monomerlerin merkezindeki bizmut atomlarına (Bi1 ve Bi1A) iki klor atomu ((Bi-Cl(1): 2,593(2) Å, Bi-Cl(2): 2,552(2) Å, Bi-Cl(1A): 3,371(3) Å, Bi-Cl(2A): 3,565 Å) ve metiltiyoglikolat (($\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{-CH}_3$) ligantı sahip olduğu bir oksijen ve bir kükürt atom (Bi-S1: 3,021(2) Å, Bi-S1A: 3,250(2) Å, Bi-O1: 2,562(6) Å) bağlanarak kare piramit yapıyı meydana getirmektedir. Metil tiyoglikolat ligantlarının kükürt atomları

(S1 ve S1A) bizmut merkezli iki birim arasında köprü görevi görerek kare piramit geometriye sahip dimerik yapıdaki bileşiği oluşturmaktadır. Kare piramit yapının ekvatoriyel düzleminde S1A, S1, Cl1, Cl1A O1 ve O1A atomları yer alırken aksiyel konumda Cl2 ve Cl2A atomları yer almaktadır (Briand ve ark. 2003).



Şekil 3.10. Bi(SCH₂C(O)OCH₂-CH₃)Cl₂ bileşiğinin molekül yapısı

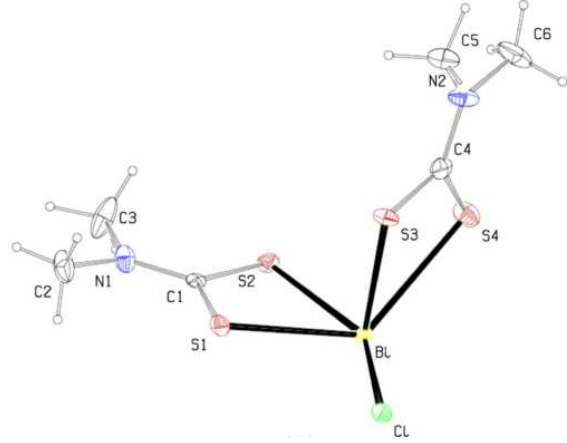


Şekil 3.11. Bi(SCH₂CH₂NMe₂)₂Cl bileşiğinin molekül yapısı

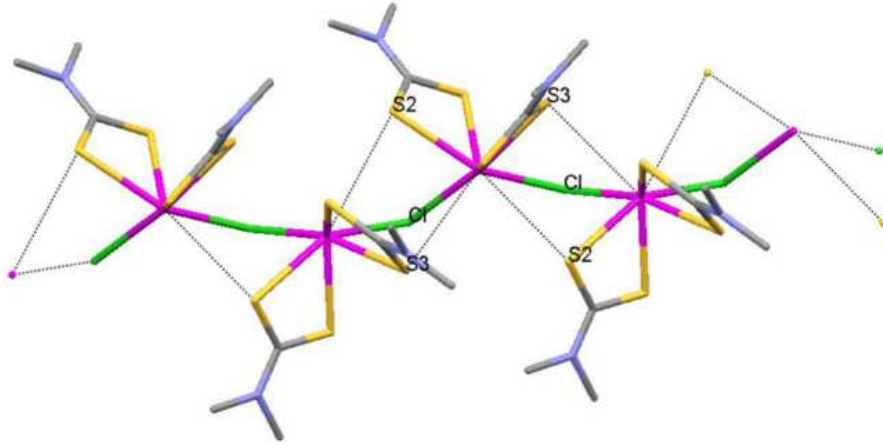
Kare piramit geometriye sahip Bi(SCH₂CH₂NMe₂)₂Cl bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.11'de verilmektedir. Bileşiğin merkezindeki bizmut atomuna (Bi(1)) bir klor atomu (Bi(1)-Cl(1): 2,618(9) Å) ve iki dimetilaminoetentiyolat ligandı (SCH₂CH₂NMe₂) sahip oldukları kükürt (Bi(1)-S(1): 2,538(9) Å, Bi(1)-S(2): 2,572(9) Å ve azot atomları (Bi(1)-N(1): 2,84(2) Å, Bi(1)-N(2): 2,67(3) Å) üzerinden bağlanarak bizmut atomu etrafında kare piramit geometriyi meydana getirmektedir. N(2) ve N(1) azot atomları cis-N, S(1) ve S(2) atomları ise cis-S pozisyonda kare piramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde yer alırken, Cl(1) atomu kare piramit geometrinin aksiyel kısmında yer almaktadır

(Briand ve ark. 1998).

Şekil 3.12’de kare piramit geometriye sahip $[\text{BiCl}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n$ bileşiğinin molekül yapısı gösterilmektedir. Bileşiğin merkezindeki bizmut atomu etrafında dimetil ditiyo karbamat (Me_2DTC) ligantlarından 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. S1, S2, S4 ve klor atomları kare piramit geometrinin ekvatoriyel 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 (Şekil 3.13). Bileşiğin polimerik yapı ise pentagonal bipiramidal geometriye sahiptir (Ozturk ve ark 2014).



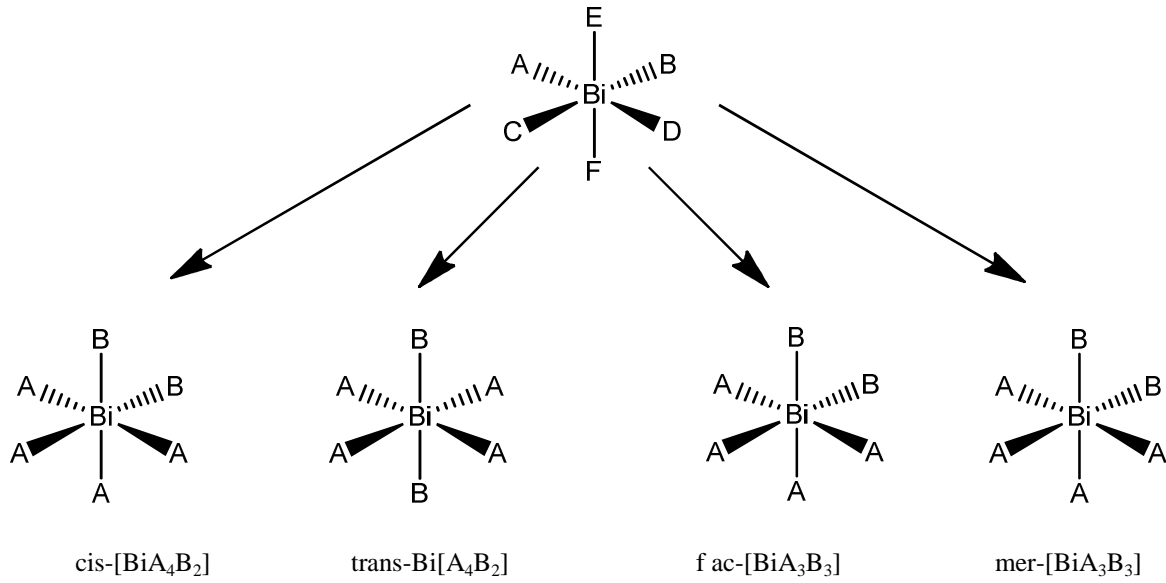
Şekil 3.12. $[\text{BiCl}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n$ bileşiğinin molekül yapısı



Şekil 3.13. $[\text{BiCl}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n$ bileşiğinin polimerik yapısı

3.4. Düzgün Sekizyüzlü Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

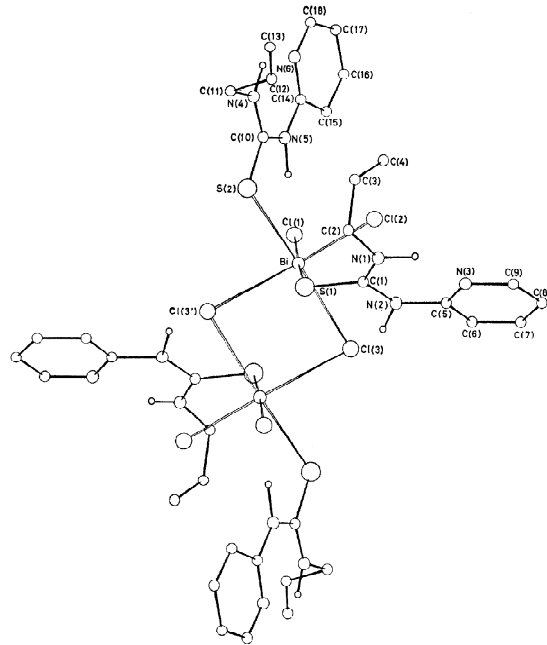
Düzgün sekizyüzlü yapıya sahip olan Bizmut(III) bileşikleri şekil 3.14’te gösterilen BiA_4B_2 ve BiA_3B_3 izomerik yapılar halinde bulunmaktadır. BiA_4B_2 yapısında B atomları birbirlerine komşu durumda yer alıyorsa cis-, birbirlerine ters konumda yer alıyorsa trans- izomere sahip yapıları oluşturmaktadırlar. BiA_3B_3 izomerik yapısı incelendiğinde ise, B atomları düzgün sekizyüzlü yapının bir yüzeyinde toplanarak facial izomeri oluştururken, B atomları meridyonel konumunda yer alarak meridyonal izomeri oluştururlar. Literatürde bu yapılar için örnek bizmut bileşikler aşağıda gösterilmektedir.



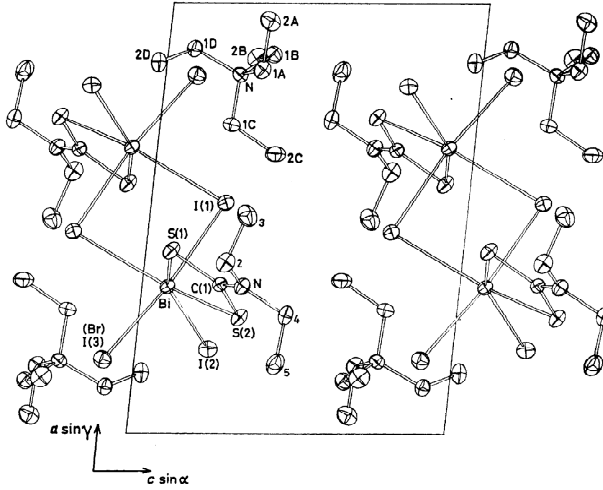
Şekil 3.14. Düzgün sekizyüzlü geometriye sahip bizmut bileşiklerinin izomerik yapıları

3.4.1. Cis İzomer Düzgün Sekizyüzlü Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

Şekil 3.15'te düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki $[\text{BiCl}_2\mu_2\text{-Cl(apu)}_2]_2$ bileşiğinin molekül yapısı gösterilmektedir. Dimerik yapıyı oluşturan monomerlerin merkezindeki bizmut atomlarına üç klor atomu (Bi-Cl(1): 2,723 Å, Bi-Cl(2): 2,503 Å, Bi-Cl(3): 2,894 Å) ve 1-allil-3-(2-pridil) tiyöüre (apu) ligantlarından gelen iki kükürt atomu (Bi-S(1): 2,786 Å, Bi-S(2): 2,735 Å) bağlanarak kare piramit geometriyi meydana getirmektedirler. Kare piramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde S(1) ve S(2) atomları trans-S, Cl(1) ve Cl(3) atomları trans-Cl pozisyonda yer alırken Cl2 atomu aksiyel konumda yer almaktadır. Bizmut ve klor atomları arasındaki iki güçlü molekül içi etkileşim (Bi \cdots Cl(3'): 3,703 Å, Bi \cdots Cl(3): 3,073 Å) ile iki monomerik yapı birbirine bağlanarak dimerik yapıyı oluşturmaktadır. Dimerik yapının merkezindeki bizmut atomları çevresinde ise düzgün sekizyüzlü geometri meydana gelmektedir (Battaglia ve ark. 1981).



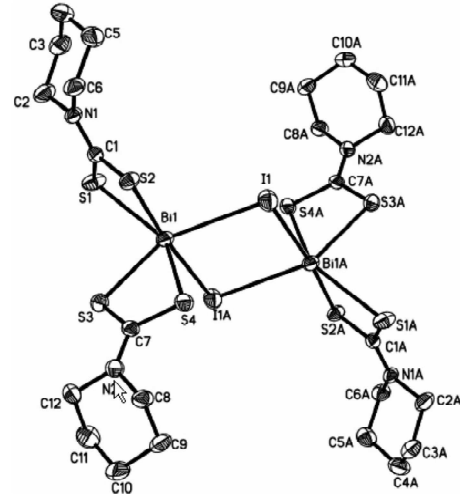
Şekil 3.15. $[\text{BiCl}_2\mu_2\text{-Cl(apu)}_2]_2$ bileşiğinin molekül yapısı



Şekil 3.16. $[I_2(Et_2NCS_2)Bi]I_2Bi(S_2CNET_2)I_2$ bileşiğinin molekül yapısı

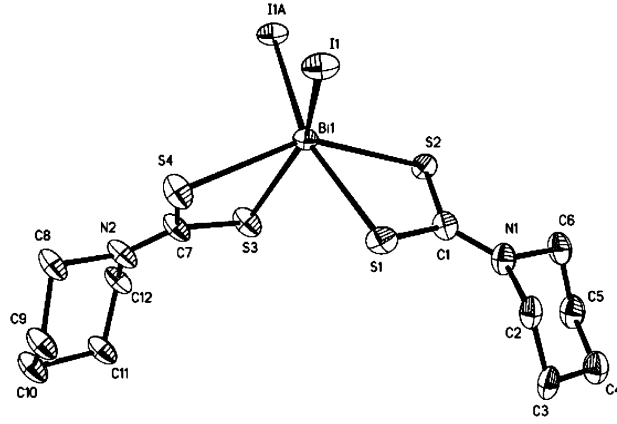
S(2) atomu ise aksiyel konumda yer almaktadır. İki monomerik iki birim birbirine bismut ve iyot atomları arasındaki molekül içi iki kuvvetli etkileşimler ile (Bi \cdots I(1'): 3,291 Å, Bi \cdots I(1): 3,291 Å) bağlanarak düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki bileşiği oluşturmaktadır (Raston ve ark. 1981).

Düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki $\{[(CH_2)_5NCS_2]Bi\}_2$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.17'de gösterilmektedir. Dimerik yapıyı oluşturan monomerlerin merkezindeki bismut atomlarına (Bi1 ve Bi1A) piperidilditiyokarbamat ligantlarından $((CH_2)_5NCS_2)$ gelen dört kükürt atomu (Bi(1)-S(1): 2,847(2) Å, Bi(1)-S(2): 2,646(2) Å, Bi(1)-S(3): 2,656(2) Å, Bi(1)-S(4): 2,686(2) Å) ve bir iyot atomu (Bi(1)-I(1): 3,2730(12) Å) bağlanarak kare piramit geometriyi meydana getirmektedir. S2A, S3A, S4A ve I1A atomu kare piramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde, S1A atomu ise aksiyel konumda yer almaktadır. Bismut ve iyot atomları arasındaki iki güçlü molekül içi etkileşim (Bi(1A) \cdots I(1): 3,3093(12) Å, Bi(1) \cdots I(1A): 3,3093(12) Å) köprüsüyle ile iki monomerik yapı birbirine bağlanarak düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki bileşiği oluşturmaktadır. İyot atomları (I1A ve I1) birbirlerine cis-I pozisyonda yer almaktadır (Yin ve ark. 2007).

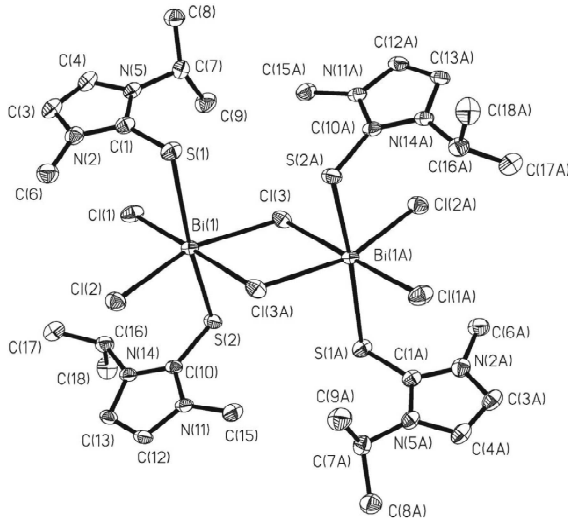


Şekil 3.17. $\{[(CH_2)_5NCS_2]Bi\}_2$ bileşiğinin molekül yapısı

$[Bi(S_2CNC_5H_{10})_2]_\infty$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.18'de gösterilmektedir. Bileşiğin merkezindeki bismut atomu (Bi1) çevresinde iki piperidilditiyokarbamat $(S_2CNC_5H_{10})$ ligantlarından gelen dört kükürt atomu (Bi(1)-S(1): 2,597(8) Å, Bi(1)-S(2): 2,728(9) Å, (Bi(1)-S(3): 2,621(9) Å, (Bi(1)-S(4): 2,722(9) Å) ile iki iyot atomu (Bi(1)-I(1): 3,380(5) Å, Bi(1)-I(1A): 3,370(6) Å) düzgün sekizyüzlü geometriyi meydana getirmektedir. Bu yapıda yer alan iyot atomları (I1 ve I1A) birbirlerine trans-I pozisyonda yer almaktadır (Yin ve ark. 2006).



Şekil 3.18. $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})_2]^\infty$ bileşiğinin molekül yapısı

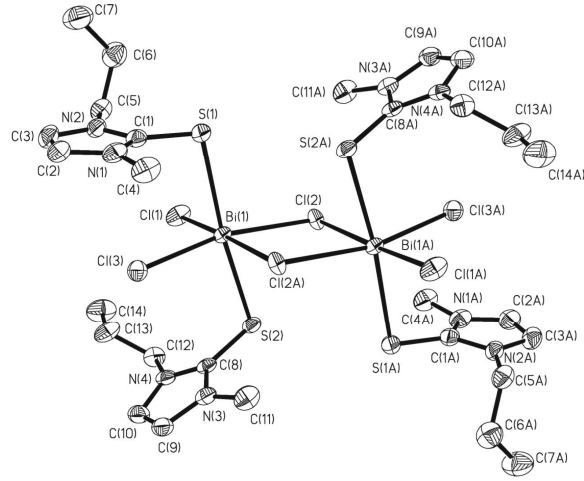


Şekil 3.19. $[\text{BiCl}_2\mu_2\text{-Cl(mipit)}_2]_2$ bileşiğinin molekül yapısı

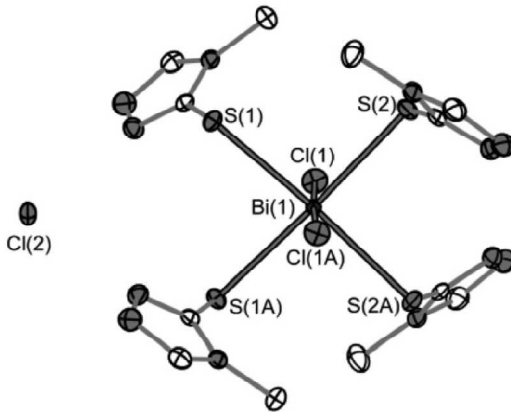
Şekil 3.19'da düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki $[\text{BiCl}_2\mu_2\text{-Cl(mipit)}_2]_2$ bileşiğinin molekül yapısı gösterilmektedir. Bileşiğin dimerik yapısını oluşturan monomerlerin merkezindeki bizmut atomuna (Bi(1) ve Bi(1a) üç klor (Bi(1)-Cl(1): 2,569(1) Å, Bi(1)-Cl(2): 2,586(2) Å, Bi(1)-Cl(3): 2,871(2) Å, Bi(1A)-Cl(1A): 2,569(1) Å, Bi(1A)-Cl(2A): 2,586(2) Å, Bi(1A)-Cl(3A): 2,871(2) Å) ve 1-metil-3-2-propil-2(3H) imidazoltiyon (mipit) ligantlarından gelen iki kükürt atomu (Bi(1)-S(1): 2,937(2) Å, Bi(1)-S(2): 2,758(2) Å, Bi(1A)-S(1A): 2,937(2) Å, Bi(1)-S(2A): 2,758(2) Å) bağlanarak kare piramit geometriyi oluşturmaktadır. Cl(2) ve Cl(3) trans-Cl, S(1) ve S(2) trans-S

pozisyonda kare piramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde yer alırken, Cl(1) atomu aksiyel konumda yer almaktadır. Bizmut ve klor atomları arasındaki iki güçlü molekül içi etkileşim (Bi(1)···Cl(3)A: 2,929 Å ve Bi(1A)···Cl(3): 2,929 Å ile bu iki monomerik yapı birbirine bağlanarak düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki bileşiği meydana getirmektedir (Williams ve ark 2007).

Düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki $[\text{BiCl}_2 \mu_2\text{-Cl} (\text{mnpit})_2]$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.20'de gösterilmiştir. Dimerik yapıyı oluşturan monomerlerin merkezindeki bizmut atomuna (Bi(1) ve Bi(1A)) üç klor atomu (Bi(1)-Cl(1): 2,584(2) Å, Bi(1)-Cl(2): 2,875(1) Å, Bi(1)-Cl(3): 2,590(2) Å, Bi(1A)-Cl(1A): 2,584(2) Å, Bi(1A)-Cl(2A): 2,875(1) Å, Bi(1A)-Cl(3A): 2,590(2) Å) ve 1-metil-3(1-propil)-2(3H)-imidazol (mnpit) tiyon ligantlarından iki kükürt atomu (Bi(1)-S(1): 2,933(2) Å, Bi(1)-S(2): 2,750(2) Å, Bi(1A)-S(1A): 2,933(2) Å, Bi(1A)-S(2A): 2,750(2) Å) bağlanarak kare piramit geometriyi meydana getirmektedir. S(1) ve S(2) atomları trans-S, Cl(2) ve Cl(3) atomları trans-Cl pozisyonda kare piramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde yer alırken, Cl(1) atomu aksiyel konumda yer almaktadır. Bizmut ve klor atomları arasındaki iki güçlü molekül içi etkileşim (Bi(1)···Cl(2A): 2,997 Å Bi(1A)···Cl(2): 2,997 Å) ile monomerik yapılar birbirine bağlanarak düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki bileşik oluşmaktadır (Williams ve ark. 2007).



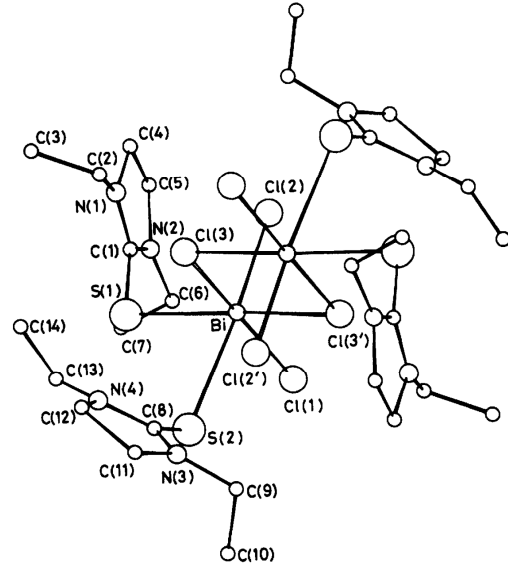
Şekil 3.20. $[\text{BiCl}_2 \mu_2\text{-Cl} (\text{mnpit})_2]$ bileşiğinin molekül yapısı



Şekil 3.21. $[\text{Bi}(\text{L})_4(\text{Cl})_2]\text{Cl}$ bileşiğinin molekül yapısı

$[\text{Bi}(\text{L})_4(\text{Cl})_2]^+$ kationu ve Cl^- anyonundan oluşan iyonik $[\text{Bi}(\text{L})_4(\text{Cl})_2]\text{Cl}$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.21'de gösterildiği gibidir. Kationik bileşiğin merkezindeki bizmut atomunun çevresinde dört 3-mercapto-4-methyl-1,2,4-triazol ligantından gelen dört kükürt atomu (Bi-S(1): 2,858 Å, Bi-S(2): 2,800 Å) ve iki klor atomu ile (Bi-Cl(1): 2,658 Å, Bi-Cl(1A): 2,658 Å) düzgün sekizyüzlü geometri meydana gelmiştir. Bu düzgün sekizyüzlü geometrideki Cl(1) ve Cl(1A) klor atomları birbirlerine trans pozisyonda yer almaktadır (Imran ve ark. 2013).

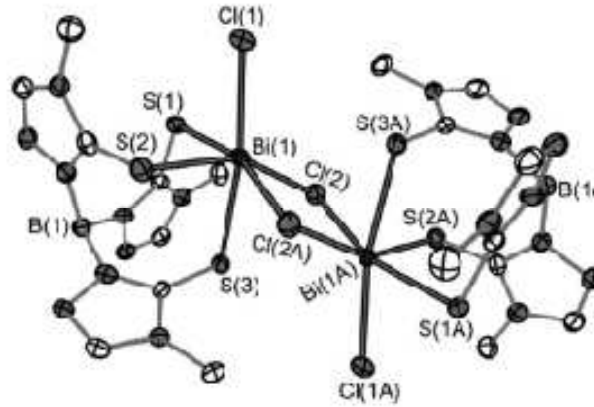
Düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki $[\text{BiCl}_3(\text{deimdt})_2]_2$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.22'de gösterilmektedir. Dimerik yapıyı oluşturan monomerlerin merkezindeki bizmut atomuna iki N,N'-dietilimidazolidin-2-tiyon (deimdt) ligantları bir kükürt atomundan (Bi-S(1): 2,783 Å, Bi-S(2): 2,871 Å) ve üç klor atomu (Bi-Cl(1): 2,558 Å, Bi-Cl(2): 2,613 Å, Bi-Cl(3): 2,807 Å,) bağlanarak kare piramit geometriyi oluşturmaktadır. S(2), Cl(1), Cl(2) ve Cl(3) atomları kare piramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde, S(1) atomu ise aksiyel konumda yer almaktadır. S(1) ve S(2) atomları trans-S pozisyonda bizmut atomuna bağlanmaktadır. Bizmut ve klor atomları arasındaki iki güçlü molekül içi etkileşim ile (Bi \cdots Cl'(3): 2,934 Å, Bi \cdots Cl(3'): 2,934 Å) monomerik yapılar birbirine bağlanarak dimerik yapı oluşmaktadır. Dimerik yapının merkezindeki bizmut atomları etrafında ise düzgün sekizyüzlü geometri meydana gelmektedir (Battagli ve ark. 1983).



Şekil 3.22. $[\text{BiCl}_3(\text{deimdt})_2]_2$ bileşiğinin molekül yapısı

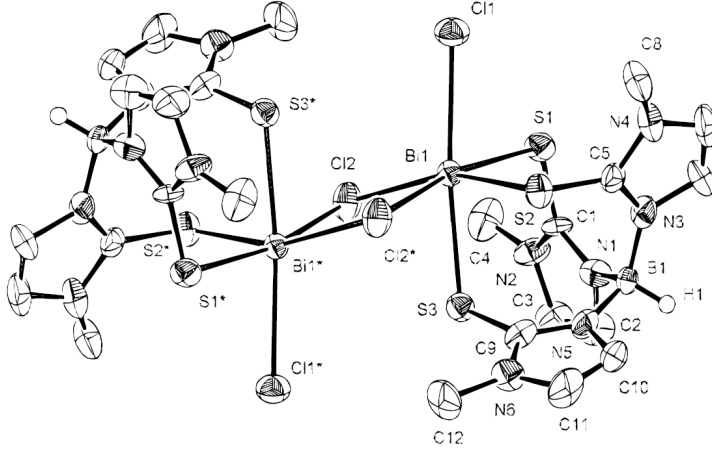
3.4.3. Facial İzomer Düzgün Sekizyüzlü Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

Düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki $[\text{Bi}(\text{Tr}^{\text{Me}})(\text{Cl})(\mu_2\text{Cl})]_2$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.23'te gösterilmiştir. Dimerik yapıyı oluşturan monomerlerin merkezindeki bizmut atomuna (Bi(1) ve Bi(1A)) tris(3-metil-2merkaptotriazol)borat (Tr^{Me}) ligantından gelen üç kükürt atomu (Bi(1)-S(1): 2,675(2) Å, (Bi(1)-S(2): 2,688(2) Å, (Bi(1)-S(3): 2,825(2) Å, (Bi(1A)-S(1A): 2,675(2) Å, (Bi(1A)-S(2A): 2,688(2) Å, (Bi(1A)-S(3A): 2,825(2) Å) ve iki klor atomu (Bi(1)-Cl(1): 2,678(2) Å, Bi(1)-Cl(2): 2,678(2) Å, Bi(1A)-Cl(1A): 2,678(2) Å, Bi(1A)-Cl(2): 2,678(2A) Å) bağlanarak kare piramit geometriyi oluşturmaktadır. S(2) ve S(3) atomları cis-S, Cl(1) ve Cl(2) atomları cis-Cl pozisyonda kare piramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde yer alırken S(1) atomu aksiyel pozisyonda yer almaktadır. Bizmut ve klor atomları arasındaki iki güçlü (Bi(1) \cdots Cl(2A): 2,961 Å, Bi(1A) \cdots Cl(2): 2,961 Å) molekül içi etkileşim ile birbirlerine bağlanarak düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki bileşiği oluşturmaktadır. Dimerik yapıda kükürt atomları (S(1),S(2),S(3) ve S(1A),S(2A),S(3A)) ve klor atomları (Cl(1),Cl(2),Cl(2A) ve



Şekil 3.23. $[\text{Bi}(\text{Tr}^{\text{Me}})(\text{Cl})(\mu_2\text{Cl})]_2$ bileşiğinin molekül yapısı

(Cl(1A),Cl(2A),Cl(2)) düzgün sekizyüzlü geometrinin birer yüzünde toplanarak facial izomeri meydana getirmektedir (Imran ve ark. 2013).

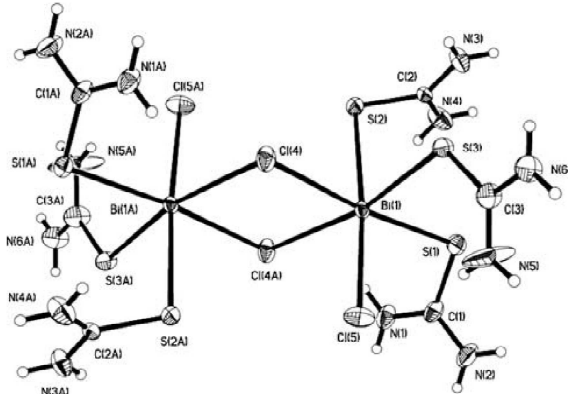


Şekil 3.24. [(Tm)BiCl(μ-Cl)]₂ bileşiğinin molekül yapısı

Düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki [(Tm)BiCl(μ-Cl)]₂ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.24'te gösterilmiştir. Dimerik yapıyı oluşturan monomerlerin merkezindeki bizmut atomuna (Bi1 ve Bi1*) hidrotris (metimazoi) borat (Tm) ligantından gelen üç kükürt atomu (Bi(1)-S(1): 2,635(4) Å, Bi(1)-S(2): 2,687(5) Å, Bi(1)-S(3): 2,714(5) Å, Bi(1')-S(1'): 2,635(4) Å, Bi(1')-S(2)': 2,687(5) Å, Bi(1')-S(3)':

2,714(5) Å ve iki klor atomu (Bi(1)-Cl(1): 2,807(5) Å, Bi(1)-Cl(2): 2,887(5) Å, Bi(1')-Cl(1): 2,807(5) Å, Bi(1')-Cl(2'): 2,887(5) Å) bağlanarak kare piramit geometriyi meydana getirmektedir. S(2) ve S(3) atomları cis-S, Cl1 ve Cl(2) atomlar cis-Cl pozisyonunda kare piramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde yer alırken, S(1) atomu aksiyel konumda yer almaktadır. Bizmut ve klor atomları arasındaki iki kuvvetli molekül içi etkileşim (Bi(1)⋯Cl(2'): 3,009(5) Å, Bi(1')⋯Cl(2): 3,009 Å) ile iki monomerik yapı birbirine bağlanarak düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki bileşiği oluşturmaktadır. Dimerik yapıdaki bizmut etrafındaki kükürt atomları (S(1),S(2),S(3) ve S(1)',S(2)',S(3)') ve klor (Cl(1),Cl(2),Cl(2') ve Cl(1'),Cl(2'),Cl(2)) düzgün sekizyüzlü geometrinin birer yüzünde yer aldıklarından dolayı facial izomeri oluşturmaktadırlar (Reglinski ve ark. 1999).

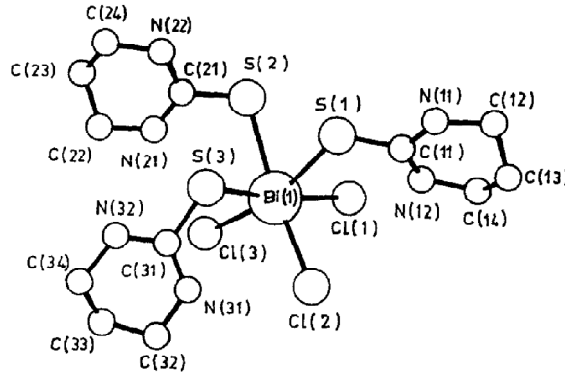
BiCl₃[SC(NH₂)₂]₇ bileşiği [Bi₂Cl₄(SC(NH₂)₂)₆]²⁺ kationu ve [BiCl₅SC(NH₂)₂]²⁻ anyonundan oluşan iyonik bir bileşiktir. Bileşiğin kationik kısmının molekül yapısı Şekil 3.25'te gösterilmektedir. Dimerik yapıdaki kationik bileşiği oluşturan monomerlerin merkezindeki bizmut atomuna iki klor atomu (Bi(1)-Cl(4): 2,9189(10), Bi(1)-Cl(5): 2,6712(10) Å, Bi(1A)-Cl(4A): 2,9189(10), Bi(1)-Cl(5A): 2,6712(10) Å) ve tiyoüre (SC(NH₂)) ligantlarından gelen üç kükürt atomu (Bi(1)-S(3): 2,6761(9), Bi(1)-S(1): 2,6871(9), Bi(1)-S(2): 2,7925(11) Å, Bi(1)-S(3): 2,6761(9) Å, Bi(1A)-S(1A): 2,6871(9) Å, Bi(1A)-S(2A): 2,7925(11) Å, Bi(1)-S(3): 2,6761(9) Å) bağlanarak kare piramit geometriyi meydana getirmektedir. S(1) ve S(2) atomları cis-S, Cl(4) ve Cl(5) atomları cis pozisyonunda kare piramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde yer alırken, S(3) atomu aksiyel konumda yer almaktadır. Bizmut ve klor atomları arasındaki iki kuvvetli



Şekil 3.25. [Bi₂Cl₄(SC(NH₂)₂)₆]²⁺ kationunun molekül yapısı

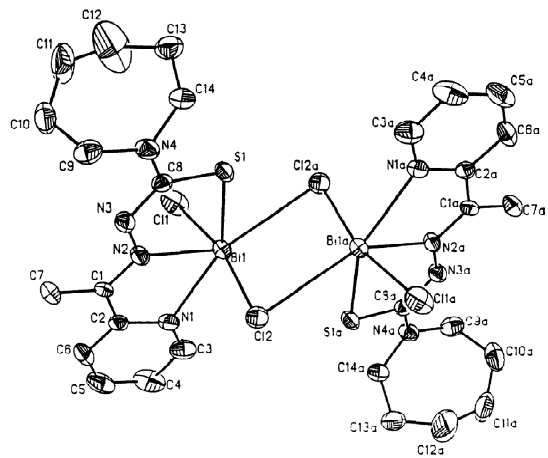
molekül içi etkileşim (Bi(1)···Cl(4A): 2,9369(10) Å, Bi(1A)···Cl(4): 2,9369(10) Å) ile iki monomerik yapı birbirine bağlanarak düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki katyonik bileşiği oluşturmaktadır. Kükürt atomları (S(1), S(2), S(3) ve S(1A), S(2A), S(3A)) ve klor atomları (Cl(4), Cl(5), Cl(4A) ve Cl(4A), Cl(5A), Cl(4)) düzgün sekizyüzlü yapının bir yüzünde toplanarak facial izomeri oluşturmaktadırlar (Luan ve ark. 2010).

Şekil 3.26'da $[\text{BiCl}_3(\text{tHPMT})_3]$ bileşiğinin molekül yapısı gösterilmiştir. Bileşiğin merkezindeki bizmut atomu çevresindeki üç klor atomu Bi(1)-Cl(1): 2,784 Å, Bi(1)-Cl(2): 2,669 Å, Bi(1)-Cl(3): 2,757 ve üç tetrahidropirimidin (tHPMT) ligantından gelen üç kükürt atomu (Bi(1)-S(1): 2,779 Å, Bi(1)-S(2): 2,876 Å, Bi(1)-S(3): 2,741 Å) düzgün sekizyüzlü geometriyi meydana getirmektedir. Klor atomları (Cl(1), Cl(2) ve Cl(3)) ve kükürt atomları (S(1), S(2) ve S(3)) düzgün sekizyüzlü geometrinin birer yüzünde toplandıklarından dolayı facial izomeri oluşturmaktadırlar (Praeckel ve ark. 1982).



Şekil 3.26. $[\text{BiCl}_3(\text{tHPMT})_3]$ bileşiğinin molekül yapısı

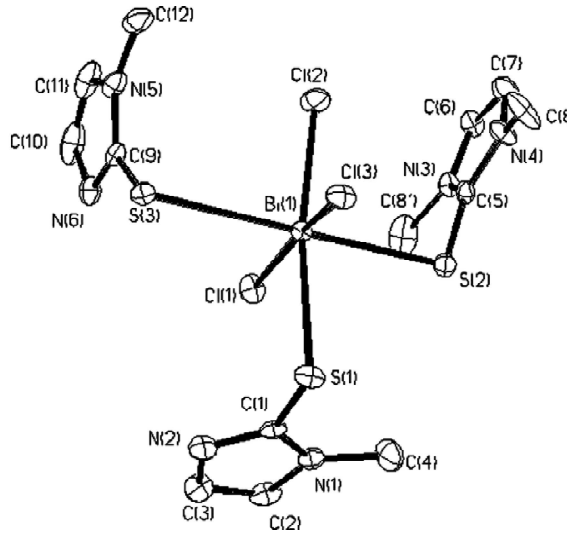
Şekil 3.27'de düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki $[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{L}]_2$ bileşiğinin molekül yapısı gösterilmiştir. Dimerik yapıyı oluşturan monomerlerin merkezindeki bizmut atomuna (Bi1 ve Bi1a) iki klor atomu (Bi(1)-Cl(1): 2,585 Å, Bi(1)-Cl(2): 2,791 Å, Bi(1a)-Cl(1a): 2,585 Å, Bi(1a)-Cl(2a): 2,791 Å) ve liganttan gelen iki azot (Bi(1)-N(1): 2,501 Å, Bi(1)-N(2): 2,355 Å, Bi(1a)-N(1a): 2,501 Å, Bi(1a)-N(2a): 2,355 Å) ve bir kükürt atomu (Bi(1)-S(1): 2,583 Å, Bi(1a)-S(1a): 2,583 Å) bağlanarak kare piramit geometriyi meydana getirmektedir. trans-Cl pozisyonundaki Cl(1) ve Cl(2) atomları,



Şekil 3.27. $[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{L}]_2$ bileşiğinin molekül yapısı

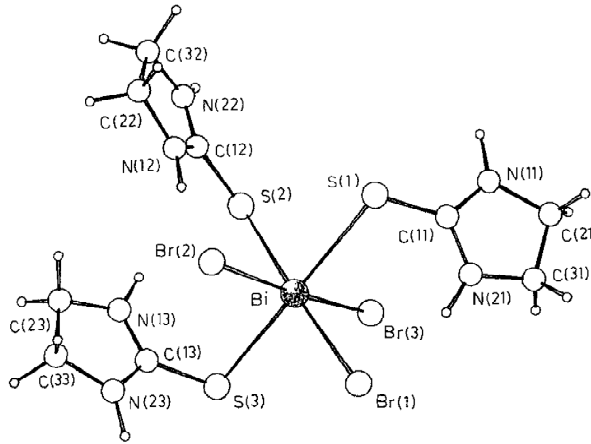
N(1) ve S(1) atomları kare piramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde yer alırken, N(2) atomu akiyel konumda yer almaktadır. Bizmut ve klor atomları arasındaki iki güçlü molekül içi etkileşim ($\text{Bi}(1) \cdots \text{Cl}(2a)$: 3,162 Å, $\text{Bi}(1a) \cdots \text{Cl}(2)$: 3,162 Å) ile iki monomerik yapı birbirine bağlanarak düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki bileşiği oluşturmaktadır. Klor atomları (Cl(1), Cl(2), Cl(2a), ve Cl(1a), Cl(2a), Cl(2),) düzgün sekizyüzlü geometrinin bir yüzünde toplandıklarından dolayı facial izomer meydana gelmiştir (Diemer ve ark. 1995).

3.4.4. Meridyonel İzomer Düzgün Sekizyüzlü Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikler



Şekil 3.28. $\text{BiCl}_3[\text{meimtH}]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin molekül yapısı

Düzgün sekizyüzlü geometriye sahip $\text{BiCl}_3[\text{meimtH}]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.28’de gösterilmiştir. Üç klor atomu ($\text{Bi}(1)\text{-Cl}(1)$: 2,584(2) Å, $\text{Bi}(1)\text{-Cl}(2)$: 2,700(2) Å, $\text{Bi}(1)\text{-Cl}(3)$: 2,876(2) Å) ve 2-merkapt-1-metil imidazole (meimtH) ligantlarından gelen kükürt atomları ($\text{Bi}(1)\text{-S}(1)$: 2,777(2) Å, $\text{Bi}(1)\text{-S}(2)$: 2,762(2) Å, $\text{Bi}(1)\text{-S}(3)$: 2,948(2) Å) bizmut atomu çevresinde düzgün sekizyüzlü geometriyi oluşturmaktadır. Kükürt atomları (S(1),S(2),S(3)) düzgün sekizyüzlü yapının ekvatoriyel konumunda yer alarak meridyonel izomere sahip bileşiği meydana getirmektedir (Williams ve ark. 2006).

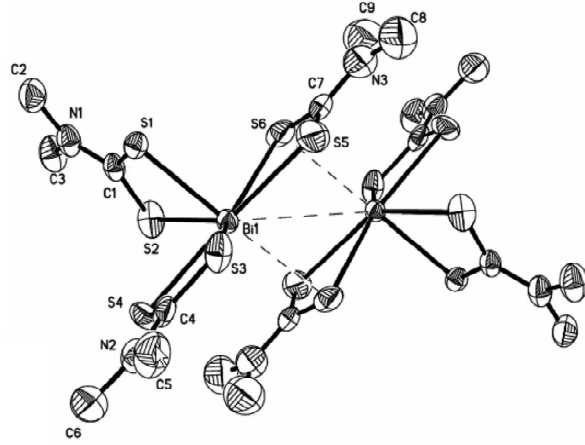


Şekil 3.29. $[\text{BiBr}_3 \cdot (\text{etu})_3]$ bileşiğinin molekül yapısı

Şekil 3.29’da düzgün sekizyüzlü geometriye sahip $[\text{BiBr}_3(\text{etu})_3]$ bileşiğinin molekül yapısı gösterilmektedir. Bileşiğin merkezindeki bizmut atomu çevresinde üç brom atomu ($\text{Bi-Br}(1)$: 2,836 Å, $\text{Bi-Br}(2)$: 2,881 Å, $\text{Bi-Br}(3)$: 2,770 Å) ve üç etilentiyoüre (etu) ligantından gelen üç kükürt atomu ($\text{Bi-S}(1)$: 2,865 Å, $\text{Bi-S}(2)$: 2,869 Å, $\text{Bi-S}(3)$: 2,812 Å) düzgün sekizyüzlü geometriyi meydana getirmektedir. Düzgün sekizyüzlü geometride kükürt atomları ekvatoriyel konumda yer alarak meridyonel izomeri oluşturmaktadır (Battaglia ve ark. 1992).

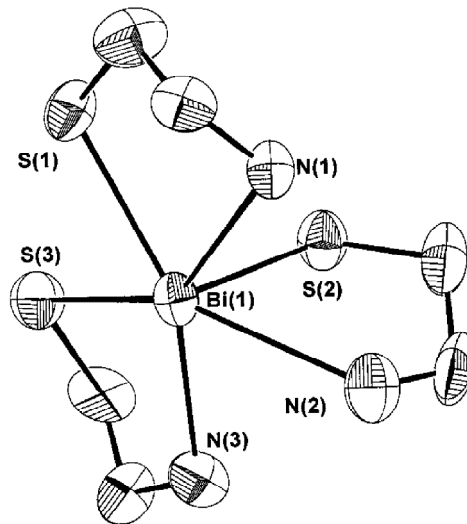
3.5. Beşgen Piramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

Beşgen piramit geometriye sahip dimerik yapıdaki $\{(Me_2NCS_2)Bi\}_2$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.30'da gösterilmektedir. Dimerik yapıyı oluşturan monomerlerin merkezindeki bizmut atomu N,N-dimetilditiyokarbamat ligantlarından gelen altı kükürt atomu (Bi(1)-S(1): 2,611(2) Å, Bi(1)-S(2): 2,838(3) Å, Bi(1)-S(3): 2,807(3), Bi(1)-S(4): 2,803(3) Å, Bi(1)-S(5): 2,829(3) Å, Bi(1)-S(6): 2,927(3) Å) etrafında beşgen piramit (pentagonal piramidal) geometriyi oluşturmaktadır. S(2), S(3), S(4), S(5), S(6) atomları beşgen çiftpiramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde yer alırken S(1) atomu beşgen piramit geometrinin aksiyel konumunda yer almaktadır. İki monomerik birim $Bi^{\cdot\cdot\cdot}S$ etkileşimleri ile bir arada tutularak dimerik yapıyı meydana getirmektedir (Yin ve ark. 2007).



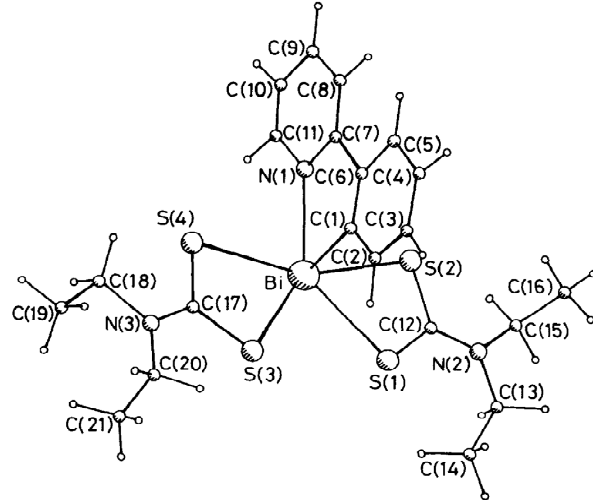
Şekil 3.30. $\{(Me_2NCS_2)Bi\}_2$ bileşiğinin molekül yapısı

Beşgen piramit geometriye sahip $Bi(SCH_2CH_2NH_2)_3$ bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.31'de gösterilmektedir. Bileşiğin merkezindeki bizmut atomuna üç amino etantiyolat ($SCH_2CH_2NH_2$) ligantı sahip oldukları bir kükürt (Bi(1)-S(1): 2,748 Å, Bi(1)-S(2): 2,567 Å, Bi(1)-S(3): 2,654 Å) ve bir azot atomundan (Bi(1)-N(1): 2,81 Å, Bi(1)-N(2): 2,83 Å, Bi(1)-N(3): 2,64 Å) bağlanarak beşgen piramit geometriye sahip bileşiği meydana getirmektedir. S(2) atomu beşgen piramit geometrinin aksiyel konumunda yer alırken S(1), S(3), N(1), N(2) ve N(3) atomları ekvatoriyel düzlemde yer almaktadırlar (Briand ve ark 1998).



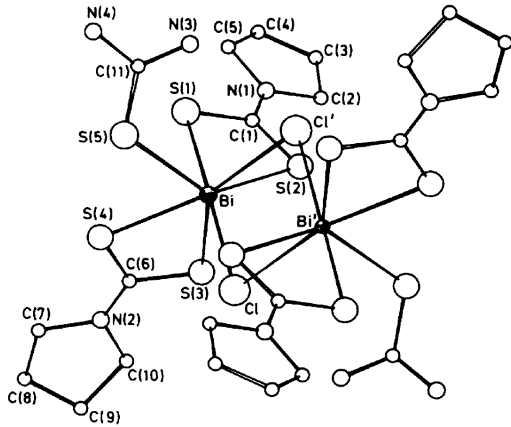
Şekil 3.31. $Bi(SCH_2CH_2NH_2)_3$ bileşiğinin molekül yapısı

Şekil 3.32'de beşgen piramit geometriye sahip Bis (diethilditiyokarbamat)[2-(2'-pyridil)fenil] bizmut(III) bileşiğinin molekül yapısı gösterilmiştir. Bileşiğin merkezindeki bizmut atomuna iki diethilditiyokarbamat ligantları sahip oldukları iki kükürt atomlarından (Bi-S(1): 2,978 Å, Bi-S(2): 2,895 Å, Bi-S(3): 2,766 Å, Bi-S(4): 2,878 Å) ve 2-(2'-pyridil)fenil ligantı bir azot (Bi-N(1): 2,553) ve bir karbon (Bi-C(1): 2,263 Å) atomundan bağlanarak bizmut atomu etrafında beşgen piramit geometriyi oluşturmaktadır. S(1), S(2), S(3), S(4) ve N(1) atomları beşgen piramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde yer alırken C(2) atomu aksiyel konumda yer almaktadır (Ali ve ark 1990).



Şekil 3.32. bis(diethilditiyokarbamat)[2-(2'-pyridil)fenil] bizmut(III) bileşiğinin molekül yapısı

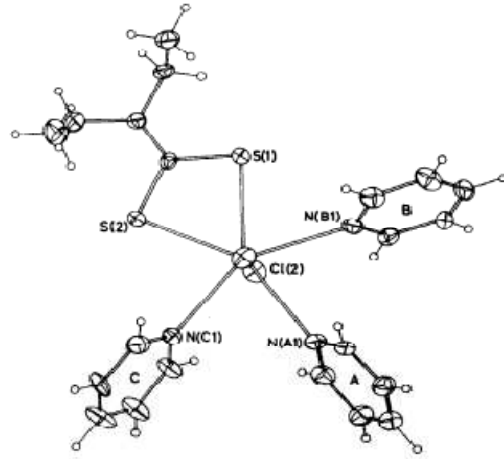
3.6. Beşgen Çiftpiramit Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri



Şekil 3.33. $[\{Bi(tu)(pcdt)_2Cl\}_2]$ bileşiğinin molekül yapısı

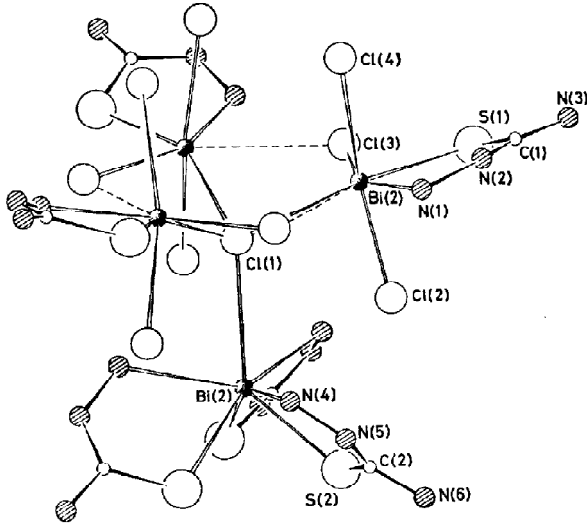
Beşgen çiftpiramit geometriye sahip dimerik yapıdaki $[\{Bi(tu)(pcdt)_2Cl\}_2]$ bileşiğinin molekül yapısı şekil 3.33'de gösterilmiştir. Dimerik yapıyı monomerlerin merkezindeki bizmut atomları (Bi ve Bi') etrafında bir klor atomu (Bi-Cl: 2,911 Å), tiyoüre ligandından gelen bir kükürt atomu (Bi-S(5): 3,017 Å) ve pirolidin karboditiyolat ligantlarından (pcdt) gelen dört kükürt atomu (Bi-S(1): 2,624 Å, Bi-S(2): 2,803 Å, Bi-S(3): 2,649 Å, Bi-S(4): 2,735 Å) ve düzgün sekizyüzlü geometriyi meydana getirmektedir. Bizmut ve klor atomları arasındaki iki kuvvetli molekül içi etkileşim (Bi...Cl': 3.187 Å ve Bi'...Cl: 3.187 Å) ile monomerik iki yapı birbirine bağlanarak beşgen çiftpiramit geometriye sahip dimerik yapıdaki bileşiği oluşturmaktadır. Bir klor atomu Cl' ve tiyoüre ligantlarından gelen bir kükürt atomu (S5) beşgen çiftpiramit geometrinin aksiyel konumunda yer alırken, S(1), S(2), S(3), S(4), Cl atomları ekvatoriyel düzlemde yer almaktadır (Battagli ve ark. 1986).

Beşgen çiftpiramit geometriye sahip $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{-CNEt}_2)\text{Cl}_2(\text{py})_3]$ bileşiğinin molekül yapısı şekil 3.34'te gösterilmiştir. Merkezdeki bizmut atomu çevresinde dietilditiyokarbamat ligantından ($\text{S}_2\text{-CNEt}_2$) gelen iki kükürt atomu ($\text{Bi-S}(1)$: 2,728 Å, $\text{Bi-S}(2)$: 2,742 Å), pridin (py) ligantlarından gelen üç azot atomu $\text{Bi-N}(\text{A}1)$: 2,794 Å, $\text{Bi-N}(\text{B}1)$: 2,698 Å, $\text{Bi-N}(\text{C}1)$: 2,668 Å ve iki klor atomuyla ($\text{Bi-Cl}(1)$: 2,721 Å, $\text{Bi-Cl}(2)$: 2,653 Å) beşgen çift piramit geometri meydana gelmektedir. Beşgen çiftpiramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde $\text{S}(1)$, $\text{S}(2)$, $\text{N}(\text{A}1)$, $\text{N}(\text{A}2)$ ve $\text{N}(\text{A}3)$ atomları yer alırken, $\text{Cl}(1)$ ve $\text{Cl}(2)$ atomları aksiyel konumda yer almaktadır (Raston ve ark 1981).



Şekil 3.34. $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{-CNEt}_2)\text{Cl}_2(\text{py})_3]$ bileşiğinin molekül yapısı

3.7. Trigonal Prizmatik Yapıya Sahip Bi (III) Bileşikleri



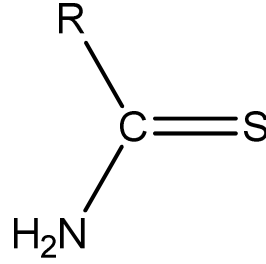
Şekil 3.35. Anyonik yapıdaki $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{10}(\text{tsc})_6]^{2-}$ bileşiğinin molekül yapısı

Şekil 3.35'de $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{10}(\text{tsc})_6]^{2-}$ anyonik bileşiğinin molekül yapısı gösterilmektedir. Bileşik üç tane bizmut merkezli düzgün sekizyüzlü yapıya sahip ve bir tane bizmut merkezli trigonalantiprizmatik geometriye sahip birimlerin klor köprüleriyle bir arada tutulmasıyla meydana gelmiştir. Trigonal prizmatik geometriye sahip yapının merkezindeki bizmut atomu etrafında bir klor atomu, ($\text{Bi}(2)\cdots\text{Cl}(1)$: 3,12 Å), tiyosemikarbazit (tsc) ligantlarından gelen üç kükürt ($\text{Bi}(2)\text{-S}(2)$: 2,64 Å) ve üç azot atomu ($\text{Bi}(2)\text{-N}(4)$: 2,74 Å) yer almaktadır. Düzgün sekizyüzlü geometriye sahip yapının merkezindeki bizmut atomu çevresinde ise iki tanesi köprü görevi

gören dört klor atomu ($\text{Bi}(1)\text{-Cl}(1)$: 2,96 Å, $\text{Bi}(1)\text{-Cl}(2)$: 2,61 Å, $\text{Bi}(1)\text{-Cl}(3)$: 2,68 Å, $\text{Bi}(1)\text{-Cl}(4)$: 2,74 Å) tiyosemikarbazit ligantından gelen bir azot ($\text{Bi}(1)\text{-N}(1)$: 2,54 Å) ve bir kükürt atomu ($\text{Bi}(1)\text{-S}(1)$: 2,60 Å) bulunmaktadır (Battaglia ve ark. 1978).

4. TİYOAMİTLER

Tiyoamitler RCS-NR, R', R'' kapalı formülüne sahip fonksiyonel gruplar olarak bilinmektedirler. Tiyoamit yapıları bileşikler amitlerin neredeyse bütün özelliklerini taşımaktadırlar. En iyi bilinen tiyoamit tiyoasetamittir ve sülfid iyonu kaynağı olarak kullanılmaktadır (Kenneth ve Ark 1995).



Şekil 4.1. Tiyoamitlerin genel formülü

Literatürdeki ilk tiyoamit sentezi 1815 yılında Gay Lussac tarafından gerçekleştirilmiştir. Ayrıca tiyoamitlerin senteziyle ilgili olarak 1843 yılında Berzeleus isimli bilim adamının çalışmaları da olduğu bilinmektedir. Tiyoamitler genellikle amitlerin pentasülfid fosfor gibi fosfor sülfidlerle muamele edilmesiyle sentezlenmektedir. Bunun dışında hidrojen sülfid ile nitrillerin reaksiyonu sonucunda da tiyoamitler sentezlenebilmektedirler (Zabicky 1970). Ayrıca polar özelliklerinden dolayı tiyoamitler kolaylıkla reaksiyonlara katılabilmektedirler (Velkov 2001).

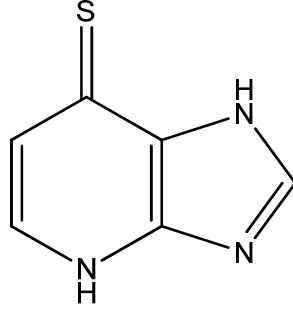
Sanayi endüstrisinde tiyoamitler birçok farklı alanda değerlendirilmektedirler. Hızlandırıcı olarak vulkanizasyon işleminde kauçuğun daha dayanıklı ve sert bir malzeme olmasını sağlamak için, metal korozyon işleminde inhibitör olarak ve elektrik akımının iletilmesini sağlayan poliolefin karıştırıcılarda kullanılmaktadırlar. Bunların yanı sıra mantar ve mantar sporlarını, böcekleri, akar ve yumurtalarını öldürmek için kimyasal ilaçların yapımında tiyoamit bileşikleri kullanılmaktadır (Reiss ve ark. 2012).

Tiyoamitlerin bir diğer önemli kullanım alanı tıbbi uygulamalardır. Tüberkülozun tedavisinde tiyoamit türevi bir bileşik olan etiyonamid ilaç olarak kullanılmaktadır (Velkov 2001). Ayrıca merkezi sinir sistemini yatıştırıcı, bağırsak sisteminde oluşan solucanların tedavisi ve bazı kanser hastalıklarının tedavisi gibi birçok klinik uygulamalarda tiyoamit türevi bileşikler ilaç olarak kullanılmaktadır (Reiss ve ark. 2012).

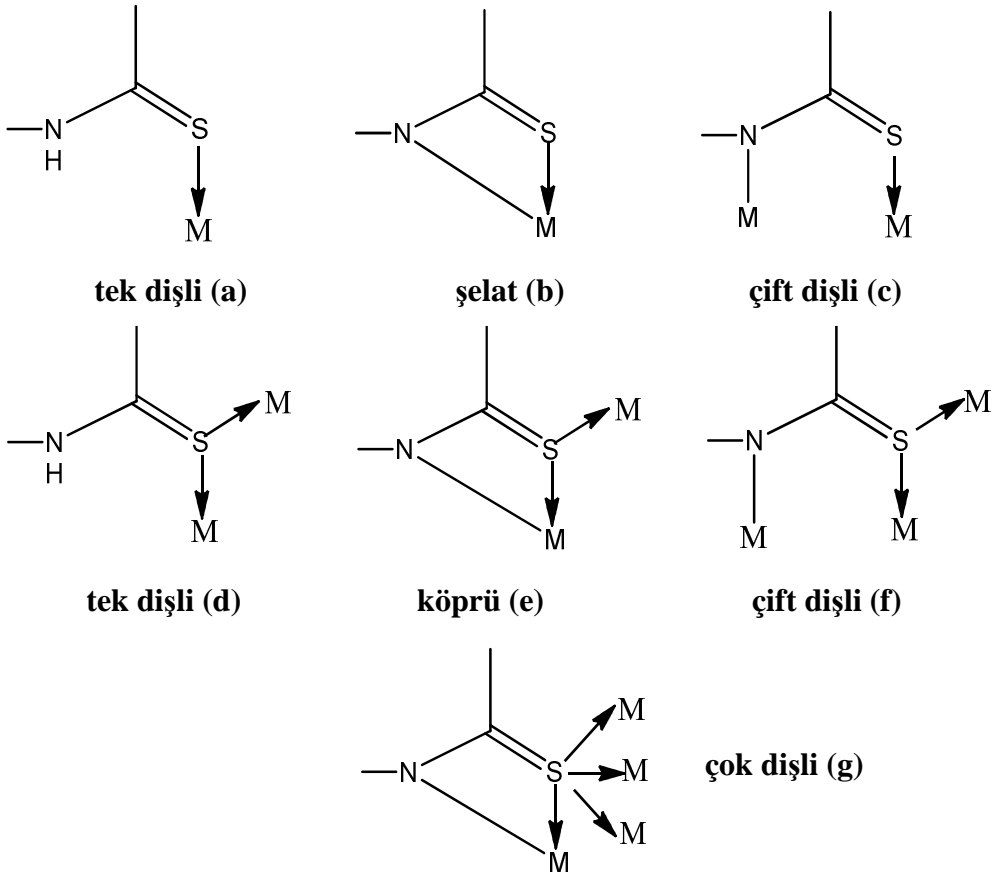
1985 yılında K.G. Van Scoik ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada 6-merkaptopürinin bileşiğinin (Şekil 4.2) tek başına anti-tümör özellik gösterdiği belirtilmiştir (Hadjikakou ve ark. 2008).

Tiyoamit türevi ligandların tek başlarına anti-tümör aktivitelerinin dışında bazı metallerle oluşturdukları bileşiklerinin rahim kanseri (HeLa) ve göğüs kanseri (MCF-7) gibi bazı önemli kanser hücreleri üzerinde oldukça antiproliferatif özelliğe sahip olduğu bilim adamlarının yapmış olduğu çalışmalar sonucunda kanıtlanmıştır (Ozturk ve ark. 2010).

Tiyoamit türevi ligandlar metallere tek dişli veya çok dişli olarak bağlanabilmektedirler. Şekil 4.3'te bu ligandların metallere bağlanma şekilleri gösterilmektedir (Hadjikakaou ve ark. 2008).



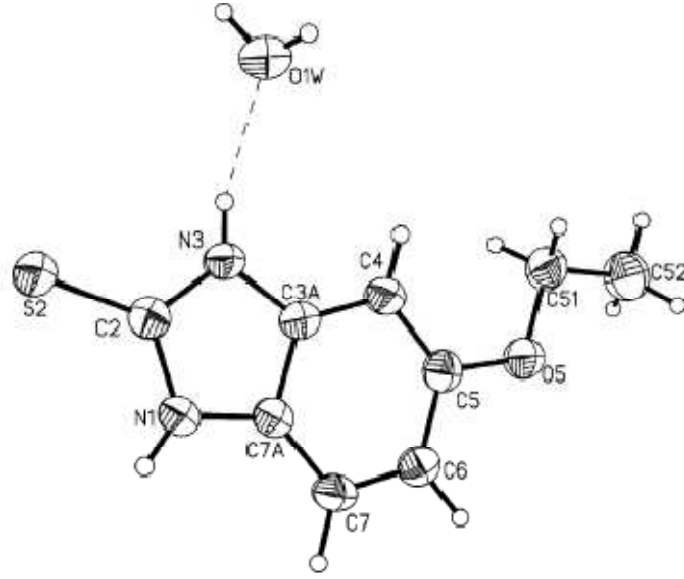
Şekil 4.2. 6-Merkaptopürinin molekül yapısı



Şekil 4.3. Tiyoamit türevi ligandların metallere bağlanma şekilleri

4.1. 5-Etoksi-2-Merkaptobenzimidazol

5-Etoksi-2-Merkaptobenzimidazol ligantı açık kahverenginde ve toz formuna sahip bir bileşiktir. Molekül ağırlığı 194,25 g/mol olan bu ligandın erime noktası 252-256°C aralığındadır. 5-Etoksi-2-Merkaptobenzimidazol ligandının kapalı formülü $C_9H_{10}N_2OS$ dir (Sigma Aldrich Safety Data Sheets). Bir hidrat molekülü içeren ligandın yapısı aşağıda gösterilmiştir. Bileşikte yer alan C-S bağ uzunluğu 1.691Å dur. 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol bileşik tiyon formunda yer almaktadır.

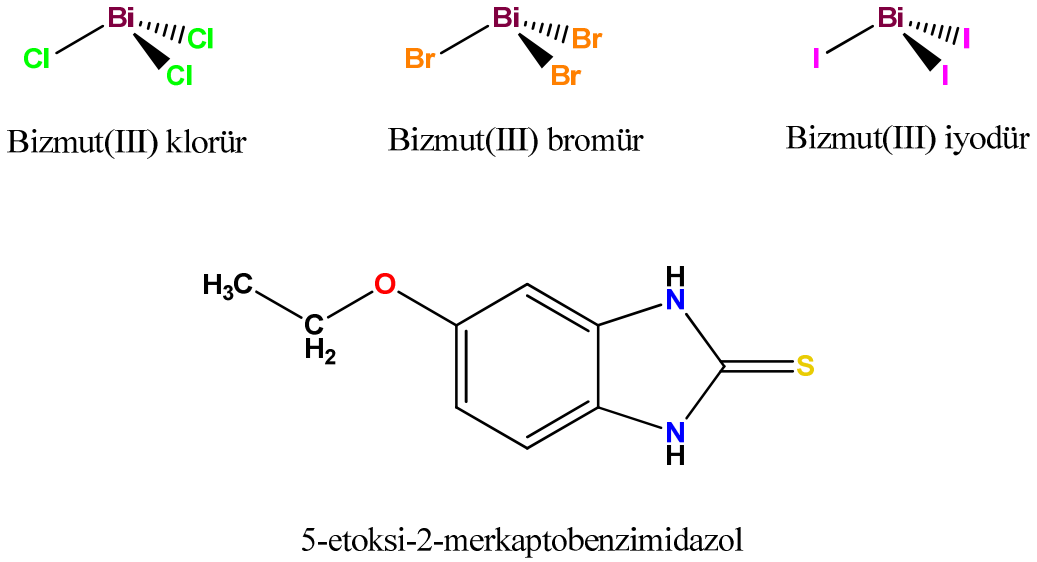


Şekil 4.4. EtMBZIM.H₂O bileşiğinin kristal yapısı

5.GEREÇ ve YÖNTEM

5.1. Kullanılan Kimyasallar

5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol ile bizmut(III) halojenürlerin oluşturduğu bileşiklerini sentezlemek için gerçekleştirilen reaksiyonlarda kullanılan kimyasallar; 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazole (Sigma), Bizmut(III) klorür (BiCl_3) (Aldrich), bizmut(III) bromür (BiBr_3) (Aldrich), bizmut(III) iyodür (BiI_3) (Aldrich), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (Merck), asetonitril (CH_3CN) (Merck), aseton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) (Merck), metanol (CH_3OH) (Merck) reagent grade'tir. (Şekil 5.1). Çözücüler, bizmut(III) halojenürler ve 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol için ek saflaştırma işlemi yapılmamıştır.



Şekil 5.1. Sentez reaksiyonlarında kullanılan kimyasal bileşikler

5.2.Kullanılan Cihazlar

Deneyisel 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 $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında alınmıştır. Far-IR spektrumu BRUKER IFS 66/S cihazı ile $50\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ 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 N₂ (50cm³ / dk⁻¹) ortamında 10°C.dk⁻¹ ısınma hızı ile azot gazı altında yapılmıştır. Bileşiklerin ¹H ve ¹³C 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 F² ile SHELXL97 kullanılmıştır.

5.3.Enzim İnhibisyon Çalışması

Tampon çözeltisinin hazırlanması: Çalışmalarda kullanılan tampon çözeltisi 6,18 gram borik asit'in (H₃BO₃) 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.

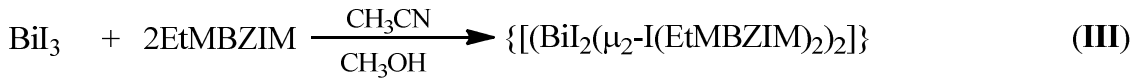
Enzim (Lipoksigenaz) çözeltisi: Her 1 ml'lik borat tamponu içerisinde enzimin 10000 U' lik çözeltisi buz banyosu içerisinde hazırlanır.

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 μ M) 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 v₀ ve inhibitör yokluğundaki v₀ değerleri hesaplanmıştır.

5.4.Bizmut(III) Halojenürlerin 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol İle Oluşturdukları Bileşiklerin Sentez Yöntemleri

Bizmut(III) halojenür bileşikleri, bizmut(III) klorür, bizmut(III) bromür ve bizmut(III) iyodürün 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol ile reaksiyonları sonucu elde edilmişlerdir. Bu reaksiyonlar uygun çözücü karışımları içerisinde 1:2 (metal:ligand) stokiometrik oranlarda gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bizmut(III) halojenür

bileşikleri reaksiyon çözeltilerinin oda sıcaklığında yavaşça uzaklaştırılması sonucu elde edilmişlerdir. Sentezlenen tüm bizmut(III) halojenür bileşikleri oda sıcaklığında kararlıdır.



{[(BiCl₂(μ₂-Cl(EtMBZIM)₂)₂].C₂H₅OH} (1) Bileşiğinin Sentezi:

Aseton (10 ml) içerisindeki (0,5 mmol, 0,097 g) 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol 0,25 mmol bizmut(III) klorür'ün (0,079 g) etanol (10 ml) içerisindeki çözeltisine ilave edildi. Elde edilen bu turuncu renkli çözelti 3 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu 3 saatlik süre sonunda turuncu renkli çözelti süzgeç kağıdından süzülerek berrak durumdaki çözelti karanlık ortamda ve oda sıcaklığında kristallendirme için bekletildi. Yaklaşık 3 hafta sonunda koyu sarı renkli kristaller elde edildi.

1: Koyu sarı kristaller; verim % 83.8; mp, 213-217 °C; mw, 1453.76 g/mol. Elementel Anal. Hesaplanan C₃₈H₄₆Bi₂Cl₆N₈O₅S₄: C, 31.39; H, 3.19; N, 7.71; S, 8.82. Bulunan: C, 31.23; H, 3.14; N, 7.78; S, 8.78. UV-Vis (DMSO): λ_{max} (logε) : 312.50 (5.09), 256.00 (4.71). IR (cm⁻¹): 3543m, 3203m, 3072m, 2976m, 2933m, 1628s, 1489s, 1448s, 1392m, 1300m, 1227m, 1155m, 1109m, 1038m, 960w, 874w, 850w, 810s, 773w, 688m, 623m, 577s, 505m, 430m. ¹³C-NMR [400 MHz, DMSO-d₆, δ(ppm)]: 168.52 (C=S), 96.01 (C2), 133.99 (C3), 127.26 (C4), 111.23 (C5), 110.94 (C6), 155.91 (C7), 64.54 (C8), 15.65 (C9). Bileşiğin çözünürlüğü metanol, etanol, asetonitril, aseton, tetrahidrofuran, dimetilsülfoksit. Molar İletkenlik, Λ= 6.1 Ω⁻¹.cm².mol⁻¹

{[(BiBr₂(μ₂-Br(EtMBZIM)₂)₂].H₂O} (2) Bileşiğinin Sentezi:

Asetonitril (10 ml) içerisindeki (0,5 mmol, 0,097 g) 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol 0,25 mmol bizmut(III) bromür'ün (0,112 g) metanol (10 ml) içerisindeki çözeltisine ilave edildi. Elde edilen bu turuncu renkli çözelti 3 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu 3 saatlik süre sonunda turuncu renkli çözelti süzgeç kağıdından süzülerek berrak durumdaki çözelti karanlık ortamda ve oda sıcaklığında kristallendirme için bekletildi. Yaklaşık 10 gün sonunda turuncu renkli kristaller elde edildi.

2: Turuncu kristaller; verim % 65.5; mp, 238-242 °C; mw, 1692.41 g/mol. Elementel Anal. Hesaplanan C₃₆H₄₂Bi₂Br₆N₈O₅S₄: C, 25.55; H, 2.50; N, 6.62; S, 7.58. Bulunan: C, 25.62; H, 2.45; N, 6.58; S, 7.62. UV-Vis (DMSO): λ_{max} (logε) : 312.50 (5.15),

256.00 (4.73). IR (cm⁻¹): 3566m, 3198m, 3072w, 2978w, 2937w, 2360m, 1630s, 1491s, 1450s, 1396m, 1358w, 1304m, 1257m, 1228m, 1155m, 1109m, 1032m, 966w, 904w, 845m, 806s, 774w, 687m, 625m, 579s, 503w, 432m. ¹³C-NMR [400 MHz, DMSO-d₆, δ(ppm)]: 168.31 (C=S), 96.03 (C2), 133.98 (C3), 127.25 (C4), 111.28 (C5), 110.97 (C6), 155.91 (C7), 64.55 (C8), 15.64 (C9). Bileşğin çözünürlüğü metanol, etanol, asetonitril, aseton, tetrahidrofuran, dimetilsülfoksit. Molar İletkenlik, Λ= 6.9 Ω⁻¹.cm².mol⁻¹

{[(BiI₂(μ₂-I(EtMBZIM)₂)₂]} (3) Bileşğinin Sentezi:

Asetonitril (10 ml) içerisindeki (0,25 mmol, 0,048 g) 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol 0,125 mmol bizmut(III) iyodür'ün (0,073 g) metanol (10 ml) içerisindeki çözeltisine ilave edildi. Elde edilen bu kırmızı renkli çözelti 3 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu 3 saatlik süre sonunda kırmızı renkli çözelti süzgeç kağıdından süzülerek berrak durumdaki çözelti karanlık ortamda ve oda sıcaklığında kristallendirme için bekletildi. Yaklaşık 6 gün sonunda kırmızı renkli kristaller elde edildi.

3: Kırmızı krsitaller; verim % 75.0; mp, 260–263 °C; mw, 1956.40 g/mol. Elementel Anal. Hesaplanan C₃₆H₄₀Bi₂I₆N₈O₄S₄: C, 22.10; H, 2.06; N, 5.73; S, 6.56. Bulunan: C, 22.07; H, 2.11; N, 5.83; S, 6.37. UV–Vis (DMSO): λ_{max} (logε) : 312.50 (5.20), 256.00 (4.82). IR (cm⁻¹): 3064m, 2976m, 2926w, 2360m, 1633s, 1498s, 1489s, 1390s, 1331m, 1304s, 1259m, 1173s, 1109s, 1043m, 1037m, 984w, 964w, 806s, 688m, 623s, 579s, 511m, 430s. ¹³C-NMR [400 MHz, DMSO-d₆, δ(ppm)]: 168.11 (C=S), 96.04 (C2), 133.95 (C3), 127.23 (C4), 111.30 (C5), 110.97 (C6), 155.90 (C7), 64.53 (C8), 15.61 (C9). Bileşğinin çözünürlüğü metanol, etanol, asetonitril, aseton, tetrahidrofuran, dimetilsülfoksit. Molar İletkenlik, Λ= 5.6 Ω⁻¹.cm².mol⁻¹

6. BULGULAR

6.1. İnfrared ve Raman Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi moleküldeki atomların titreşim hareketlerini analiz ederek moleküllerin tanımlanması için kullanılan spektroskopik bir tekniktir. Tiyoamid grubu ligandlar içeren bileşiklerde, tiyoamid grubu titreşimi nedeniyle dört tane karakteristik tiyoamid bandı bulunmaktadır. Bu dört karakteristik tiyoamid bandı sırasıyla şu şekilde ifade edilebilir; tiyoamid(I) bandı $\delta(\text{N-H})+\delta(\text{C-H})+\nu(\text{C=N})$ titreşimini ifade eder ve $1520\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$ aralığında kuvvetli bir pik verir. Tiyoamid(II) bandı $\nu(\text{C}\cdots\text{N})+\delta(\text{N-H})+\delta(\text{C-H})+\nu(\text{C=S})$ titreşimini ifade eder ve $1320\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ aralığında bir pik vermektedir. Tiyoamid(III) bandı $\nu(\text{C}\cdots\text{N})+\nu(\text{C}\cdots\text{S})$ titreşimi ifade eder $1100\text{-}990\text{ cm}^{-1}$ civarında pik vermektedir. Tiyoamid(IV) bandı ise, $\nu(\text{C=S})$ titreşimini göstererek $850\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ civarında güçlü bir spektrum piki vermektedir. Ayrıca bazı tiyoamid ligandları için oldukça önemli olan $\nu(\text{N-H})$ titreşimi de $3200\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında infrared spektrumunda gözlenmektedir.

Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumlarında 1489 ve 1392 cm^{-1} 'de (1), 1491 ve 1396 cm^{-1} 'de (2), $1498\text{-}1489$ ve 1390 cm^{-1} 'de (3) ayrı titreşim bandları gözlenmiştir. Bu bandlar sırasıyla tiyoamid(I) ve tiyoamid(II) bandlarını ifade etmektedir. Sentezlenen bileşiklerin tiyoamid (III) ve tiyoamid (IV) bandları ise sırasıyla 1038 ve 688 cm^{-1} 'de (1), 1032 ve 687 cm^{-1} 'de (2), $1043\text{-}1038$ ve 688 cm^{-1} 'de (3) gözlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerde ki $\nu(\text{N-H})$ titreşim bandı ise sırasıyla 3203 cm^{-1} (1), 3197 cm^{-1} (2), 3064 cm^{-1} (3) ve 3084 cm^{-1} (4) de gözlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerde kullanılan 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol'ün tiyoamid I-IV bandları ve $\nu(\text{N-H})$ gerilmesi sırasıyla 3084 cm^{-1} , 1498 cm^{-1} , 1381 cm^{-1} , 1045 cm^{-1} ve 712 cm^{-1} 'de bulunmuştur.

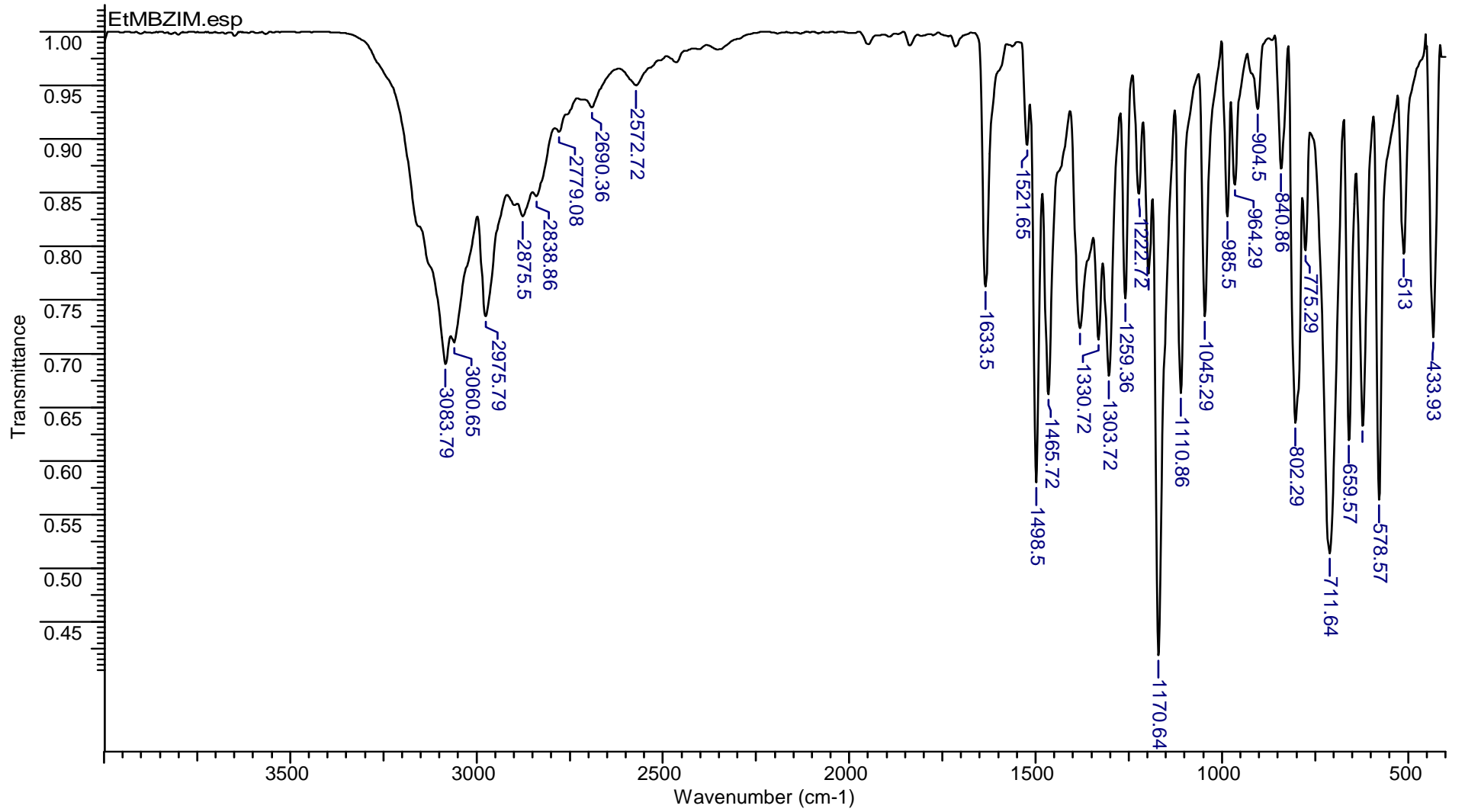
Elde edilen sonuçlar doğrultusunda tiyoamid III ve IV bandlarındaki kaymalar tiyoamid I ve II bandlarındaki kaymalara göre çok daha fazladır. Tiyoamid III ve IV bandlarındaki kaymaların fazla olması heterosiklik bir ligand olan 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazolün bizmut iyonuna doğrudan kükürt donör atomu üzerinden tek dişli ligand olarak bağlandığını göstermektedir. IR spektrumlarından elde edilen bu sonuç bileşiklerin kristal yapıları ile de uyum içersindedir.

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.

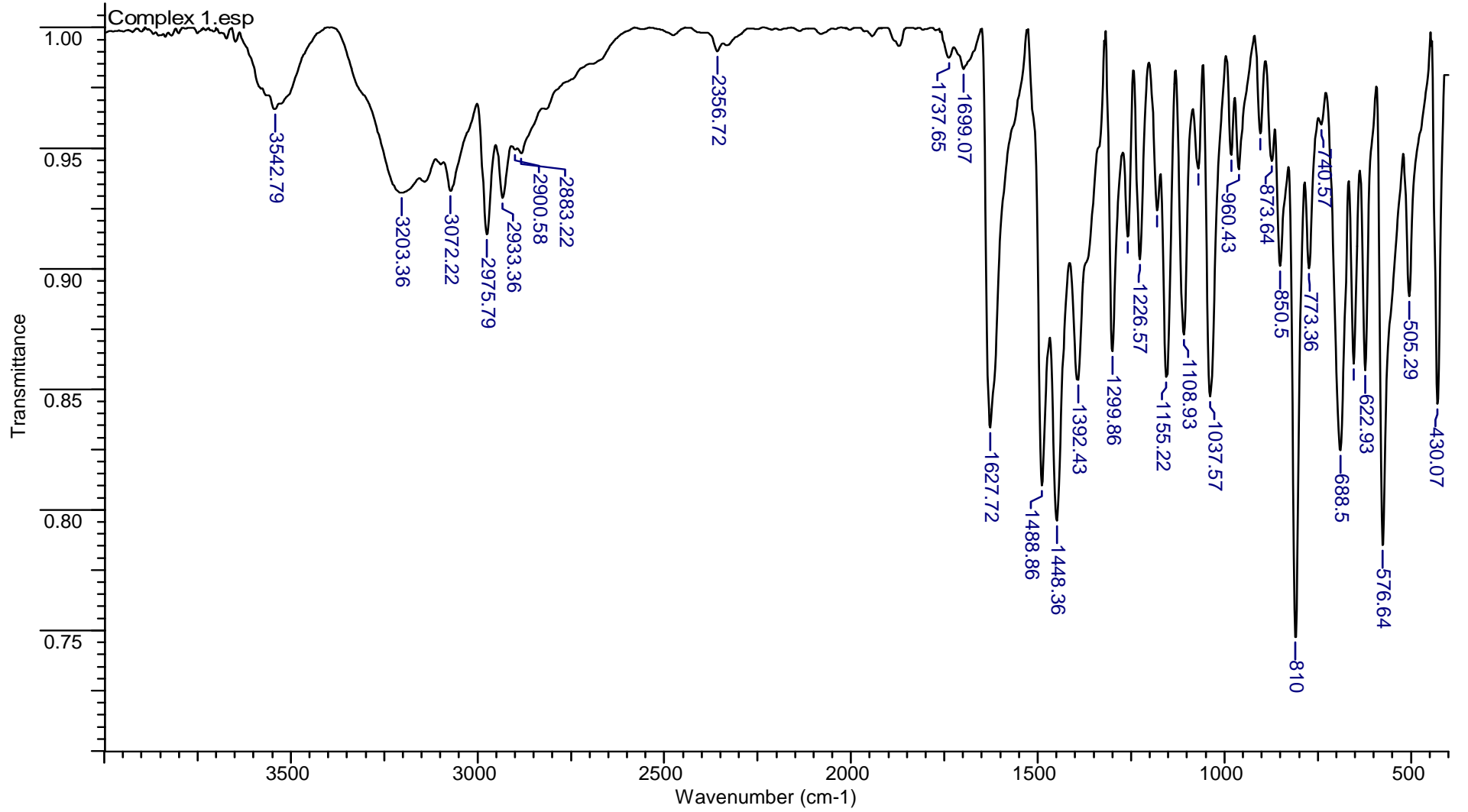
Bizmut-sülfür bizmut-azot ve bizmut-halojen titreşimleri ramanca aktif titreşimlerdir. Sentezlenen bileşiklerin raman spektrumlarının incelenmesi bu yüzden oldukça önemlidir. Sentezlenen bileşiklerin raman analizler sonucu ligandın bizmut iyonuna bağlanma türü belirlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin raman spektrumlarında sırasıyla 436 cm^{-1} (1), 434 cm^{-1} (2) ve 436 cm^{-1} (3)'de bizmut-sülfür titreşimi gözlenmiştir. Böylece ligandın bizmut iyonuna sülfür donör atomu üzerinden bağlandığı belirlenmiştir. Birinci bileşiğin raman spektrumunda 306 ve 279 cm^{-1} 'de terminal ve köprü bizmut-klorür titreşimleri gözlenmektedir. İkinci bileşiğin raman spektrumunda 189 ve 180 cm^{-1} 'de terminal ve köprü bizmut-bromür titreşimleri

gözlenmektedir. Üçüncü bileşiğin raman spektrumunda ise 143 ve 127 cm^{-1} 'de terminal ve köprü bizmut-iyodür titreşimleri yer almaktadır.

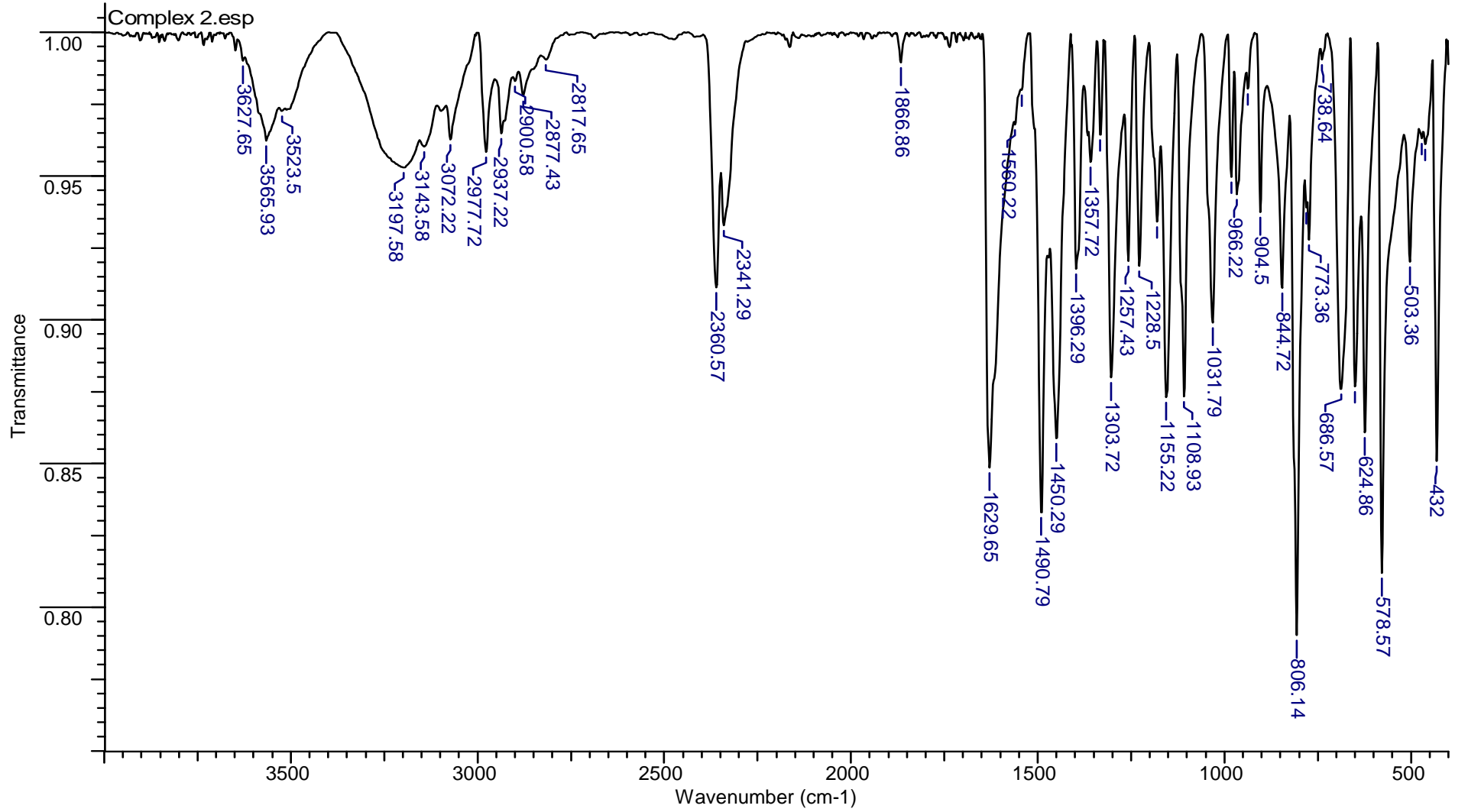
Sentezlenen bileşiklerin raman analizlerinin sonucunda 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandının bizmut iyonuna kükürt donör atomu üzerinden tek dişli ligand olarak bağlandığı görülmekte ayrıca spektrumlarda terminal ve köprü bizmut halojenür titreşimlerinin yer alması sentezlenen bileşiklerin monomerik yapılarının birbirlerine halojen köprüleri ile bağlandıklarını göstermektedir. Elde edilen bu sonuçlar bileşiklerin kristal yapıları ile uyum içerisindedir.



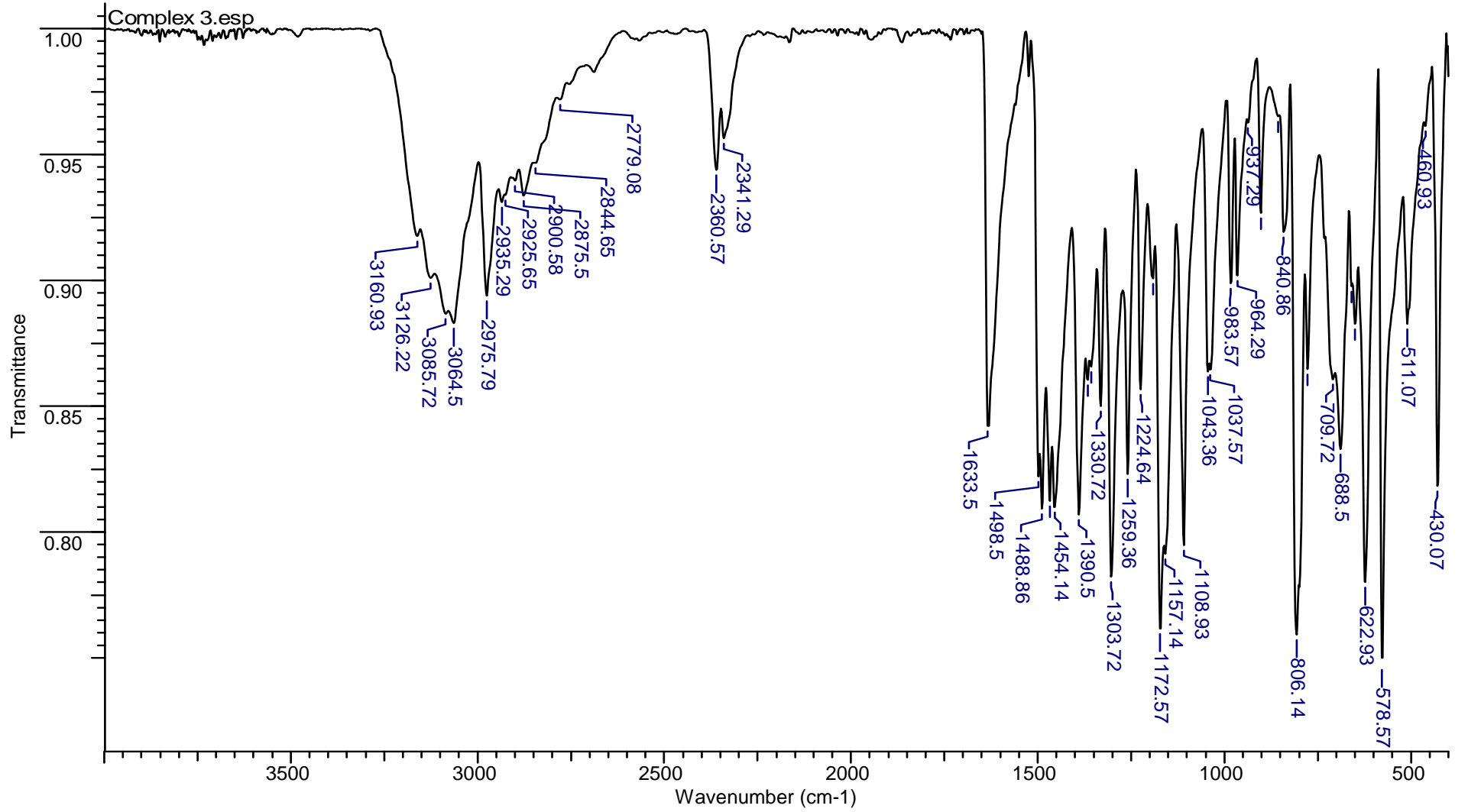
Şekil 6.1. 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol'ün (EtMBZIM) Mid-IR spektrumu



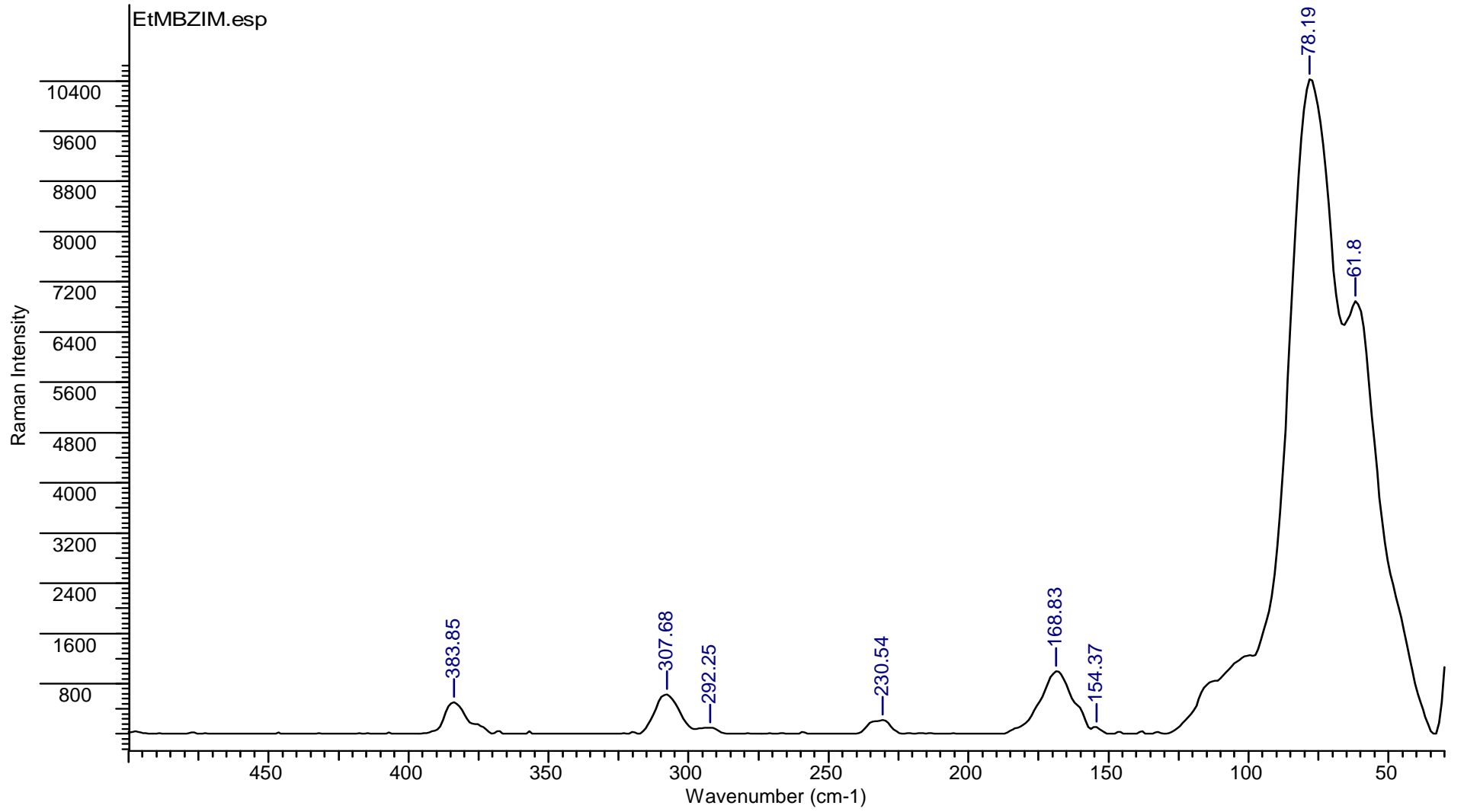
Şekil 6.2. $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2)\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]\}$ (1) bileşiğinin Mid-IR spektrumu



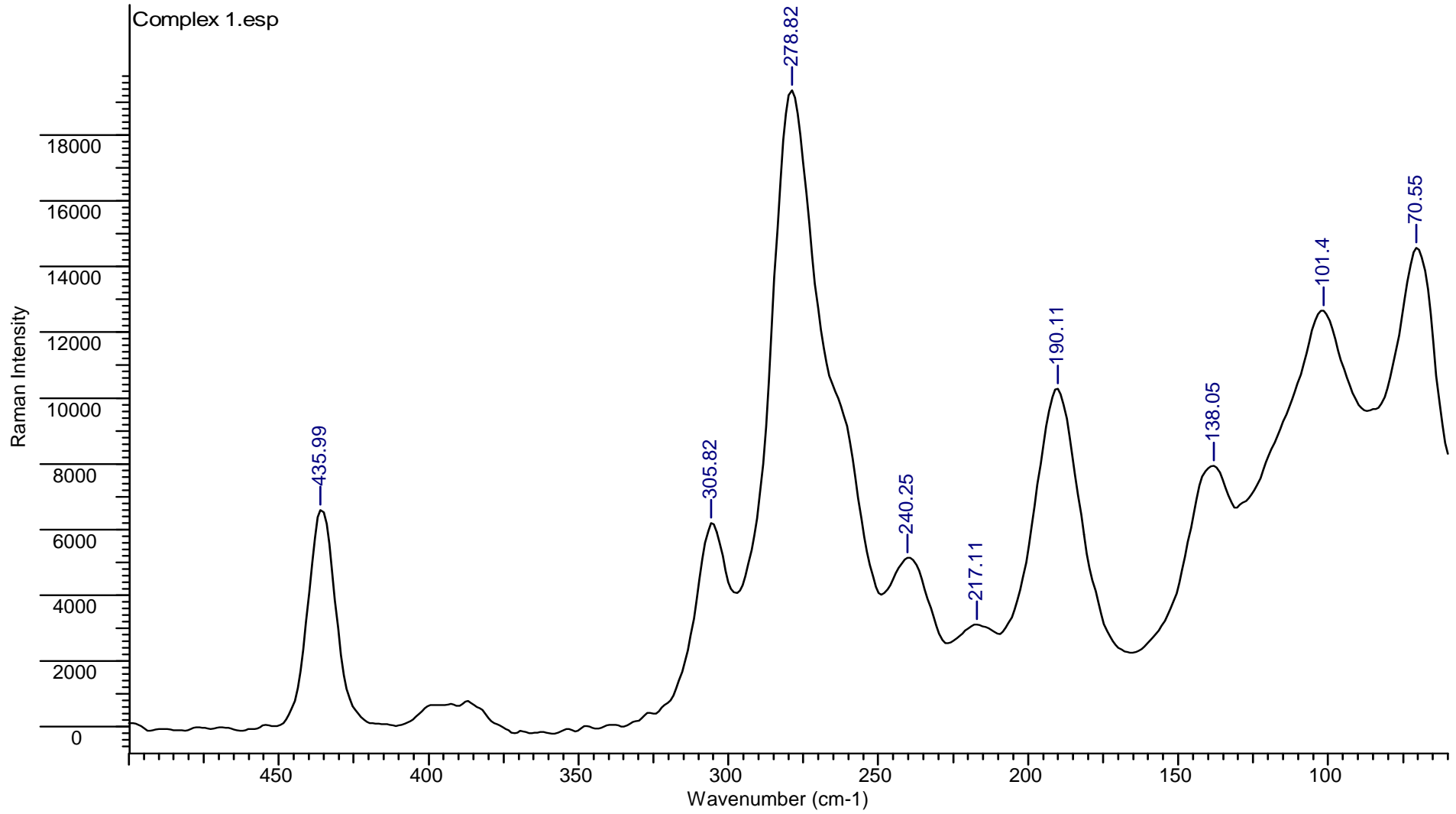
Şekil 6.3. $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2)\cdot\text{H}_2\text{O}]\}$ (2) bileşiğinin Mid-IR spektrumu



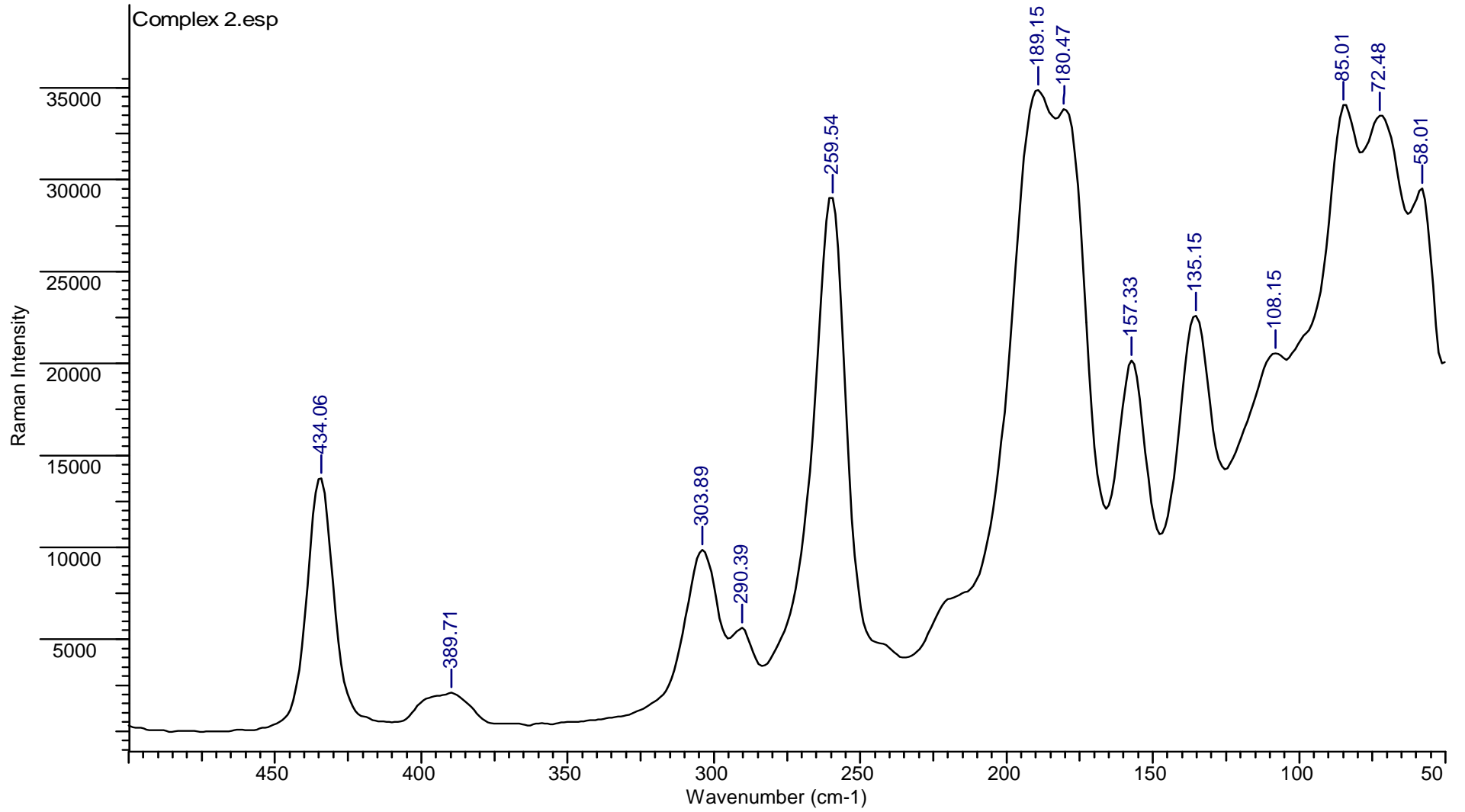
Şekil 6.4. $\{[(\text{Bi})_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2]\}$ (3) bileşiğinin Mid-IR spektrumu



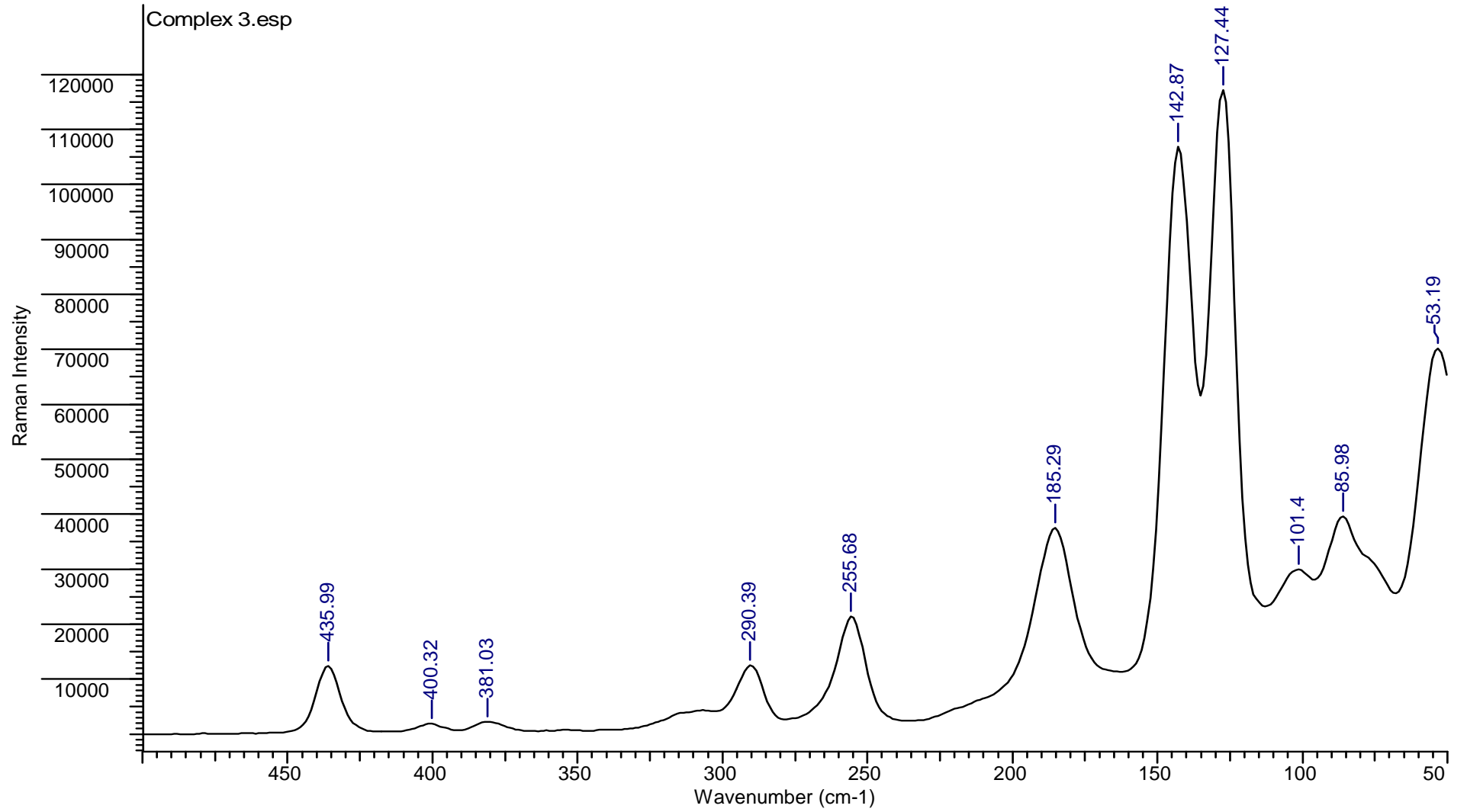
Şekil 6.5. 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol'ün (EtMBZIM) Raman spektrumu



Şekil 6.6. $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\}$ (1) bileşiğinin Raman spektrumu



Şekil 6.7. $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}$ (2) bileşiğinin Raman spektrumu



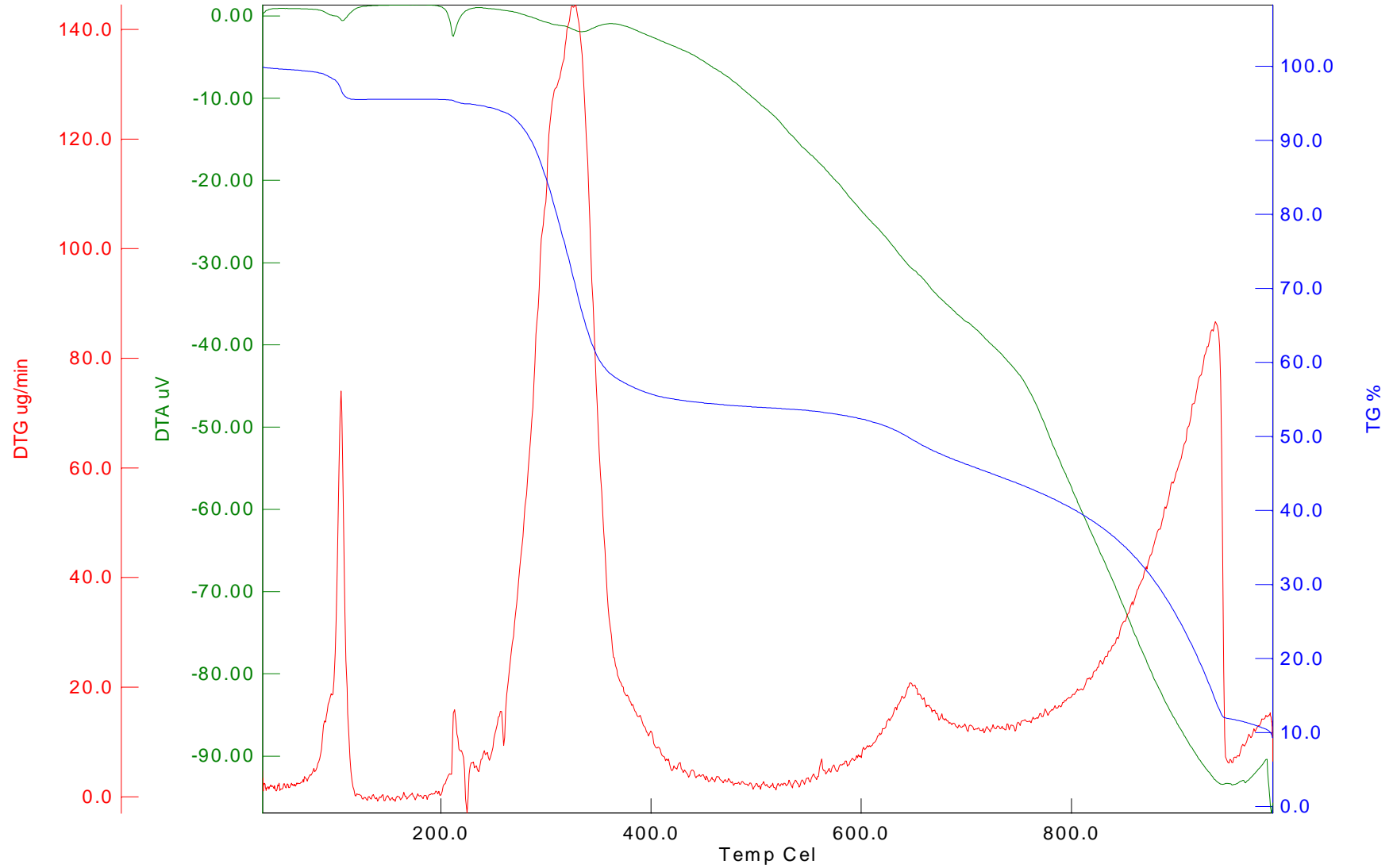
Şekil 6.8. $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2)]\}$ (3) bileşiğinin Raman spektrumu

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

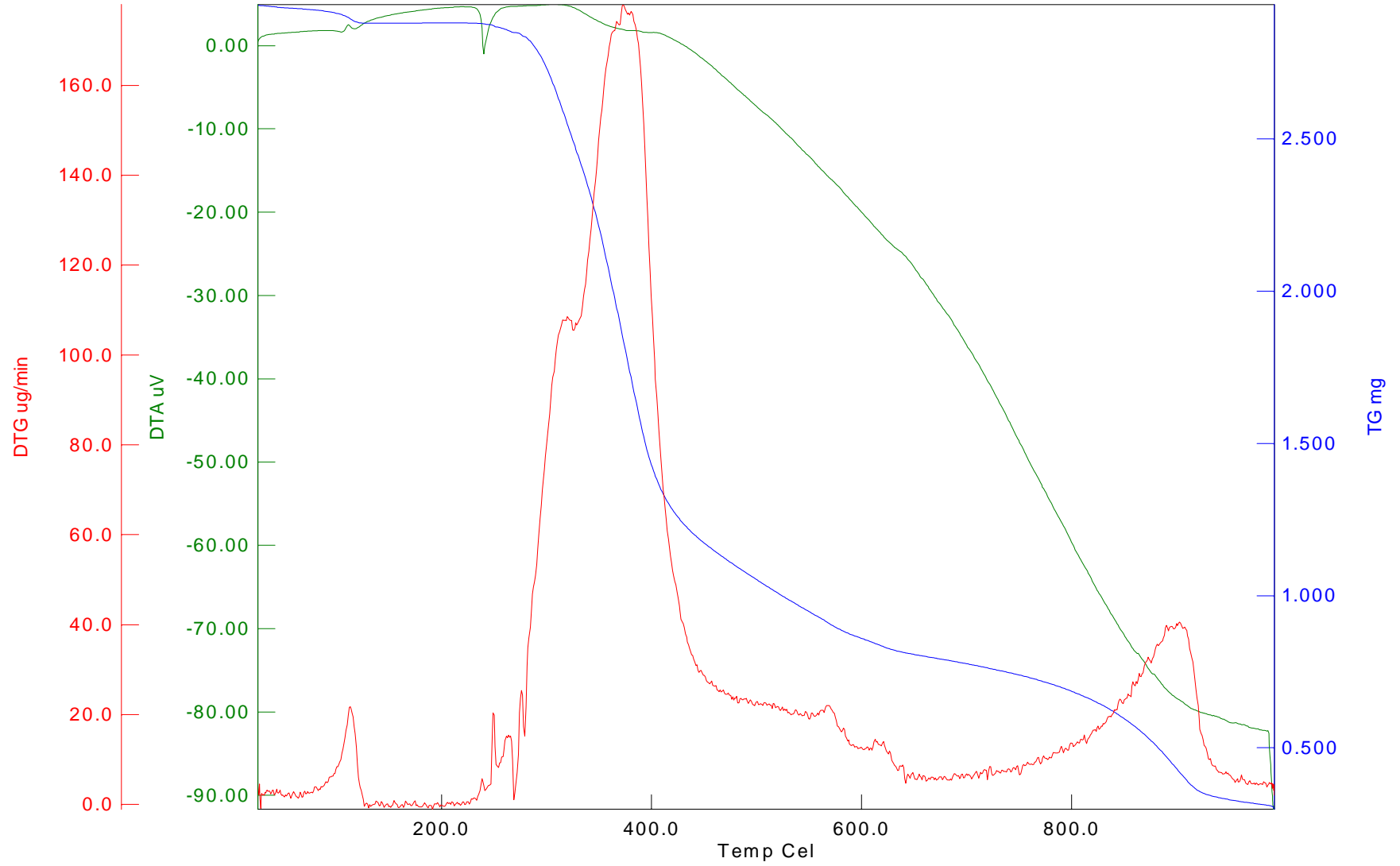
Termogravimetri, örnekte sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybının belirlenmesinde kullanılır. Bileşik, belirli bir süre içinde sabit ısıtma hızında ısıtılır ve kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülüp kaydedilmektedir. Kütlenin zamana veya sıcaklığa karşı 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.

Sentezlenen $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2].\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]\}$ (1), $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{H}_2\text{O}]\}$ (2) ve $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2)]\}$ (3) bileşiklerinin termogravimetrik-diferansiyel termal analiz eğrileri SII TG-DTA 7200 EXSTAR Thermo Gravimetry / Differential Thermal Analyzer cihazı ile azot gazı altında incelenmiştir.

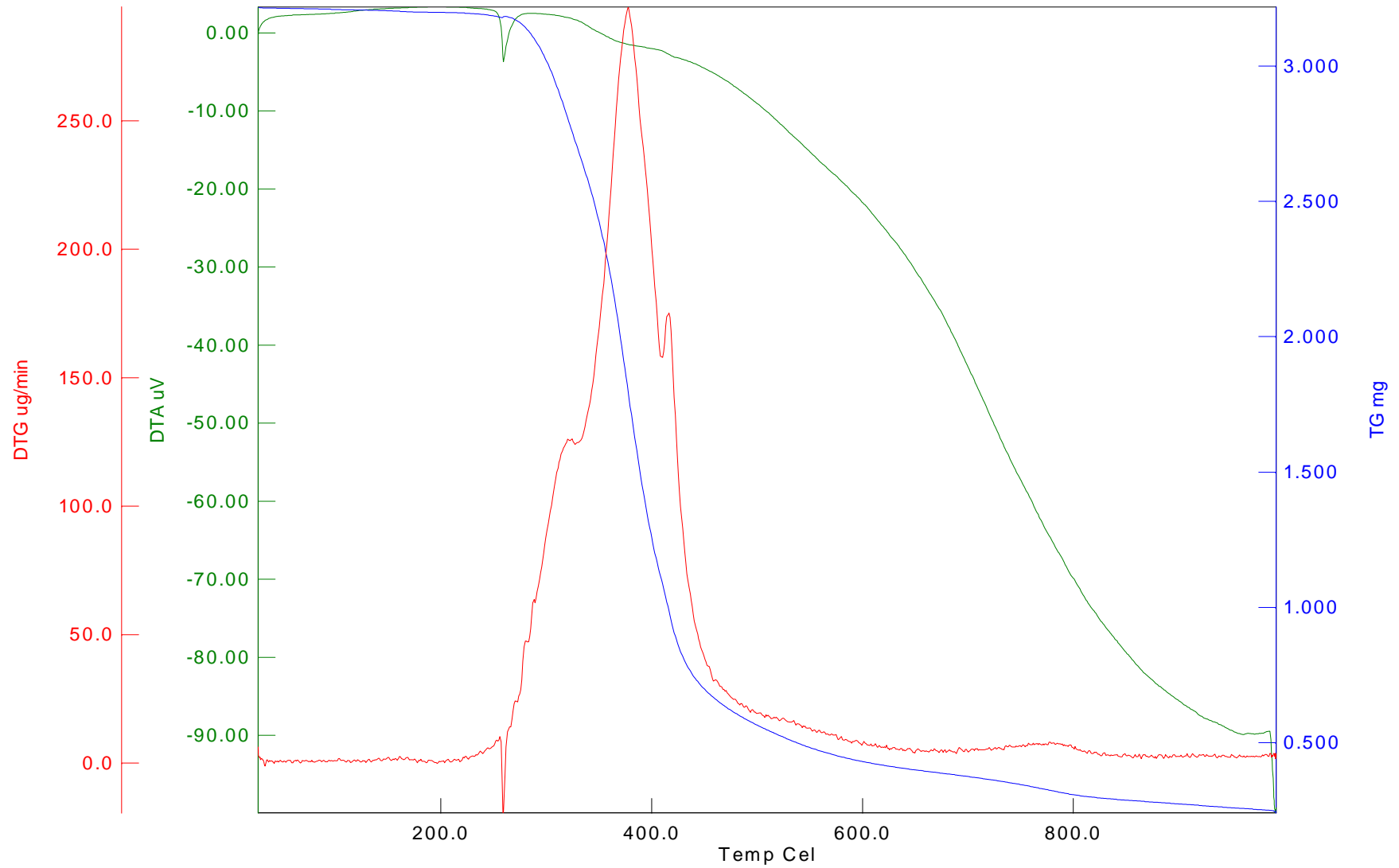
$\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]\}$ (1) bileşiği üç bozunma basamağına sahiptir. Bileşiğin birinci bozunma basamağında molekülde bulunan bir adet etanol yapıdan ayrılmaktadır. İkinci bozunma basamağında ise yapıda bulunan dört ligand molekülü, son bozunma basamağında ise yapıdaki klor atomları yapıdan ayrılmaktadır. 800°C'den sonra ise ortamda yalnızca bizmut kalıntısı bulunmaktadır. $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{H}_2\text{O}]\}$ (2) bileşiği üç bozunma basamağına sahiptir. Bileşiğin birinci bozunma basamağında kompleks yapıda bulunan bir adet su molekülü yapıdan ayrılmaktadır. İkinci bozunma basamağında ise yapıda bulunan dört ligand molekülü, son bozunma basamağında ise yapıdaki brom atomları ortamdaki uzaklaşmaktadır. 800°C'den sonra ise ortamda yalnızca bizmut kalıntısı bulunmaktadır. $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2)]\}$ (3) yalnızca bir bozunma basamağına sahiptir. Yaklaşık 500°C'ye kadar kompleks bileşikteki ligand molekülleri ve iyot atomları ortamdaki uzaklaşmaktadır. 500°C'den sonra ise ortamda yalnızca bizmut kalıntısı bulunmaktadır.



Şekil 6.9. $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2)\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]\}$ (1) bileşiğinin TG-DTA Analizi



Şekil 6.10. $[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2)\cdot\text{H}_2\text{O}]$ (2) bileşiğinin TG-DTA Analizi



Şekil 6.11. $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2)]\}$ (3) bileşiğinin TG-DTA Analizi

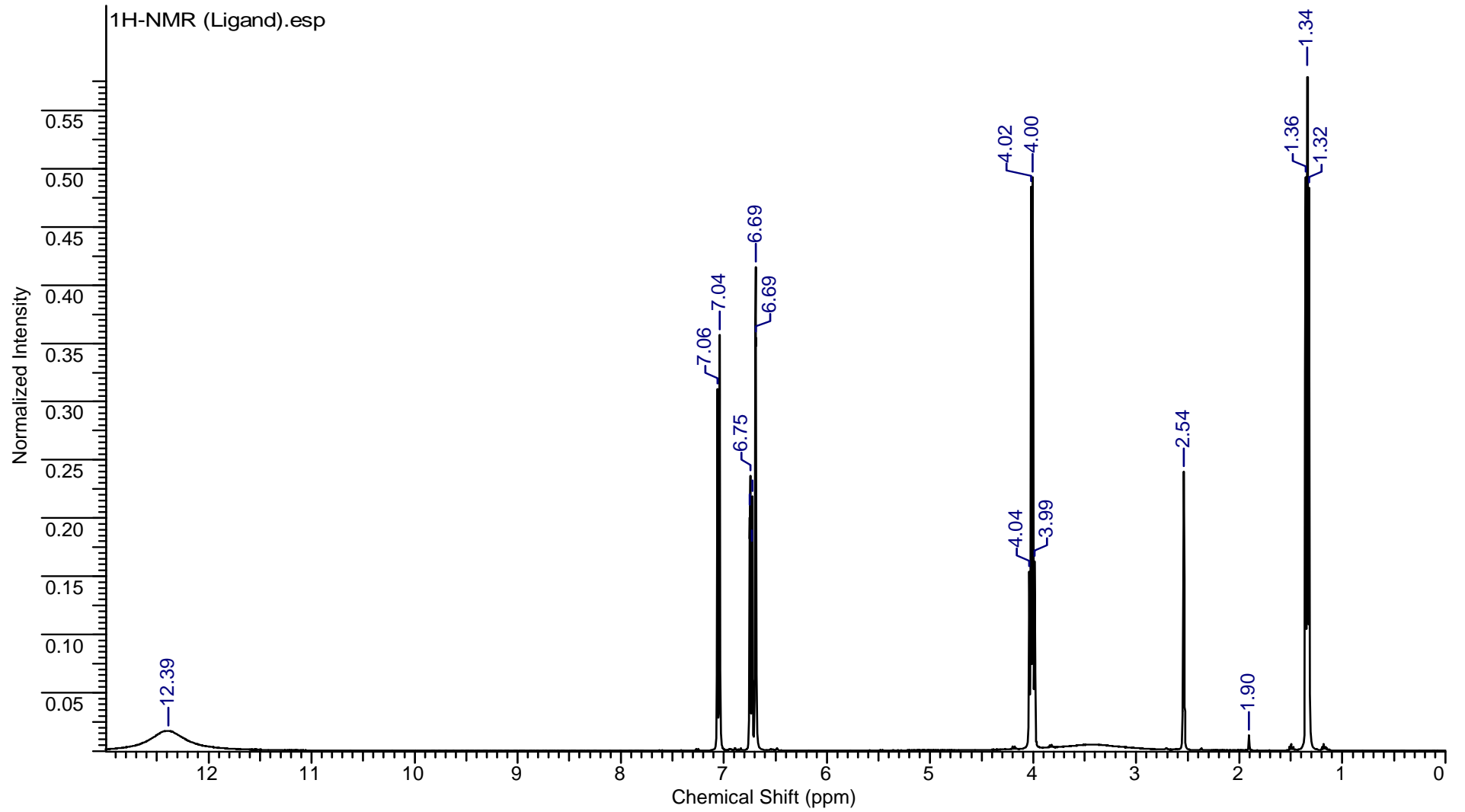
6.3. ^1H ve ^{13}C Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

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

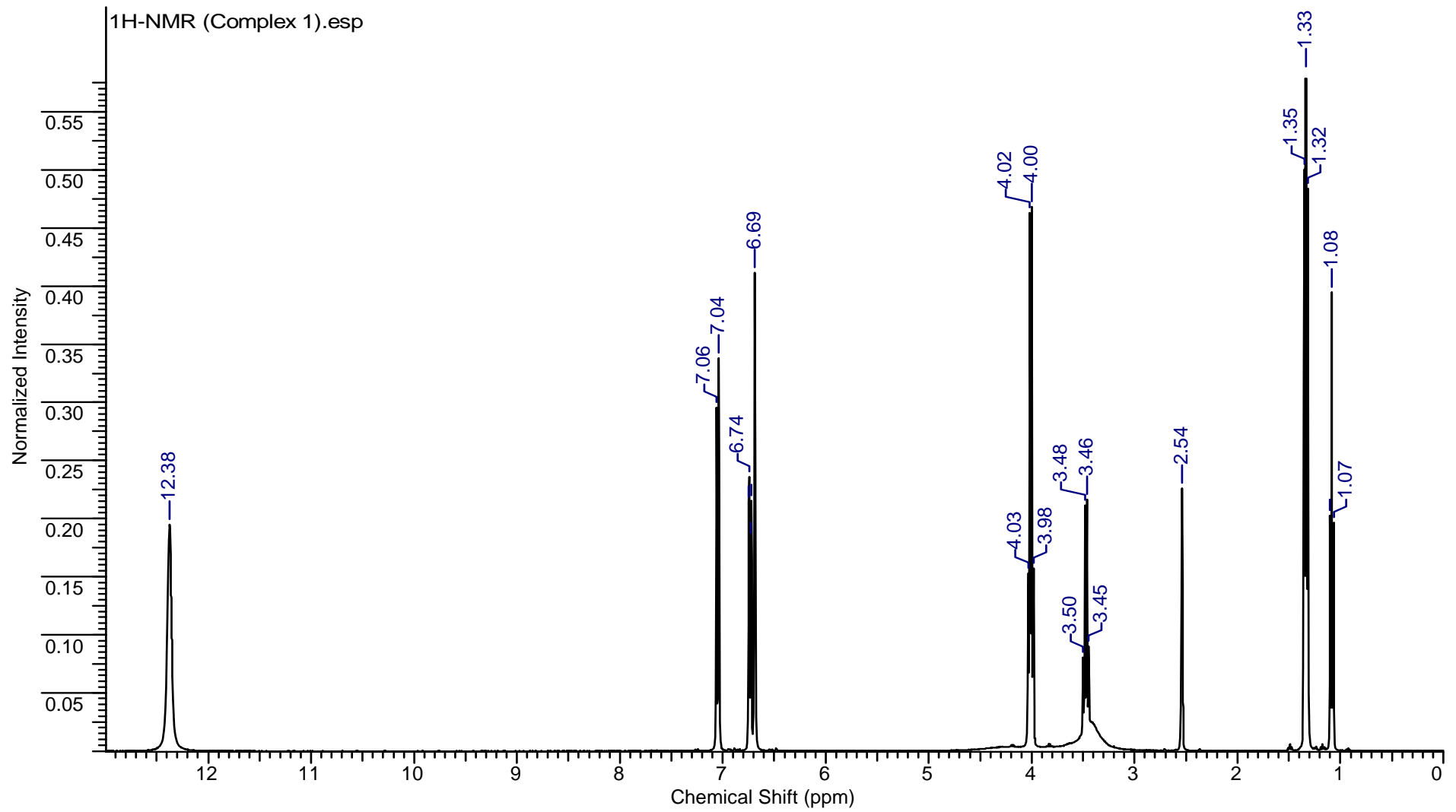
gelen magnetik rezonansa karşılık gelen soğurma bandı bir NMR piki olarak kaydedilmektedir. Kullanılan ligand ve sentezlenen bileşiklerin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları DMSO- d_6 çözücüsü içerisinde ve BRUKER AVANCE III 400 MHz NMR cihazında alınmıştır. DMSO- d_6 çözücüsüne ait çözücü pikleri ^1H NMR için 2,54 ppm'de ^{13}C NMR için ise, 40,45 ppm'de gözlemlenmektedir.

Çizelge 6.1. Kullanılan ligand ve sentezlenen bileşiklerin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumu kimyasal kayma değerleri (ppm)

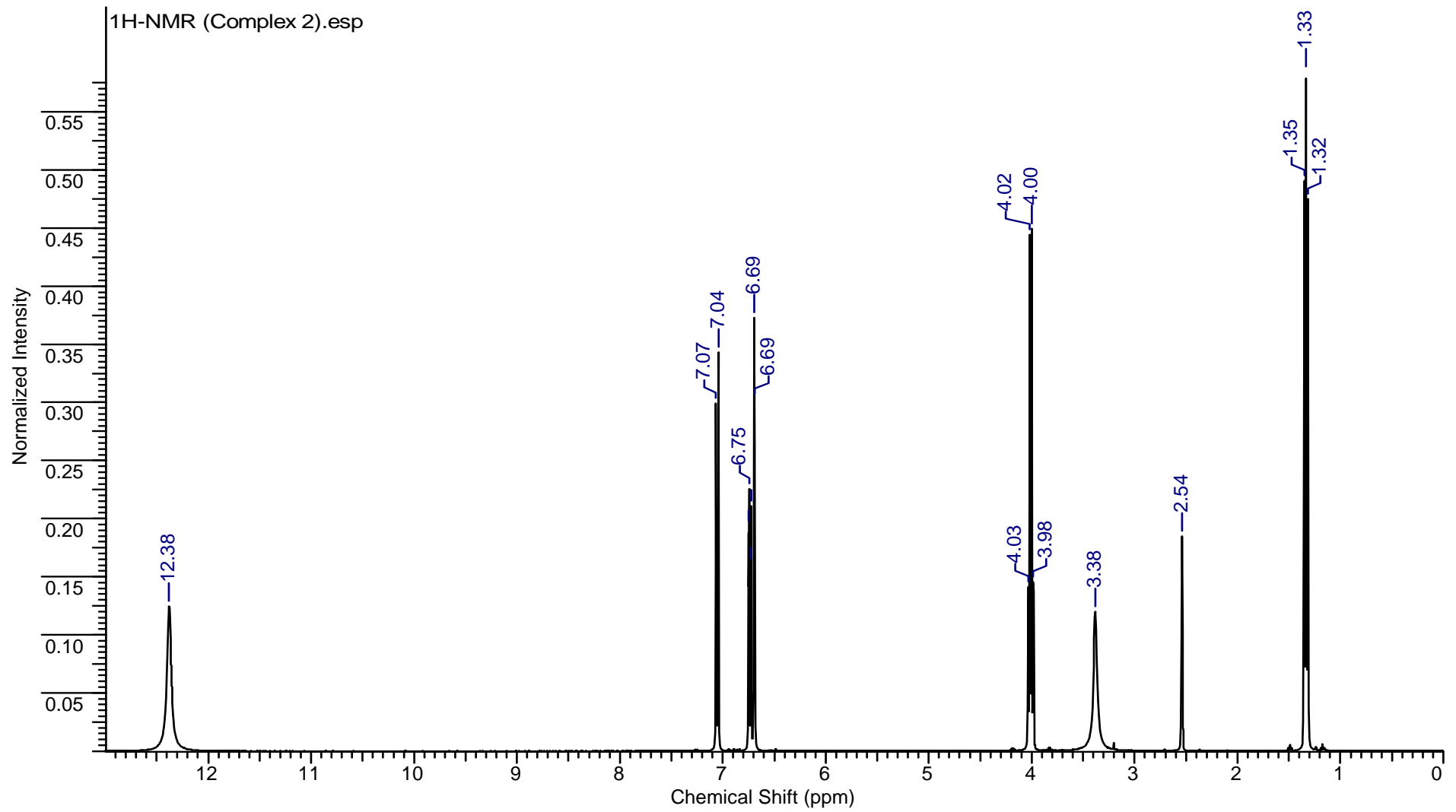
BİLEŞİK	^1H NMR Kimyasal Kayma Değerleri (ppm)	^{13}C NMR Kimyasal Kayma Değerleri (ppm)
EtMBZIM	12.39 (s, 2H, -NH-) 7.04-7.06 (d, 2H, C^2H , C^5H benzen halkası) 6.69-6.75 (m, 1H, C^6H benzen halkası) 1.32-1.36 (t, 3H, CH_3 - etoksi grup) 3.99-4.04 (q, 2H, $-\text{CH}_2-$ etoksi grup)	168.65 (C=S), 155.87 (C7), 134.00 (C3), 127.27 (C4), 111.16 (C5), 110.89 (C6), 96.00 (C2), 64.52 (C8), 15.63 (C9)
1	12.38 (s, 8H, -NH-) 7.04-7.06 (d, 8H, C^2H , C^5H benzen halkası) 6.69-6.75 (m, 4H, C^6H benzen halkası) 1.32-1.35 (t, 12H, CH_3 - etoksi grup) 3.98-4.03 (q, 8H, $-\text{CH}_2-$ etoksi grup)	168.52 (C=S), 155.91 (C7), 133.99 (C3), 127.26 (C4), 111.23 (C5), 110.94 (C6), 96.01 (C2), 64.54 (C8), 15.65 (C9)
2	12.38 (s, 8H, -NH-) 7.04-7.07 (d, 8H, C^2H , C^5H benzen halkası) 6.69-6.75 (m, 4H, C^6H benzen halkası) 1.32-1.35 (t, 12H, CH_3 - etoksi grup) 3.98-4.03 (q, 8H, $-\text{CH}_2-$ etoksi grup)	168.31 (C=S), 155.91 (C7), 133.98 (C3), 127.25 (C4), 111.28 (C5), 110.97 (C6), 96.03 (C2), 64.55 (C8), 15.64 (C9)
3	12.39 (s, 8H, -NH-) 7.05-7.07 (d, 8H, C^2H , C^5H benzen halkası) 6.69-6.76 (m, 4H, C^6H benzen halkası) 1.32-1.36 (t, 12H, CH_3 - etoksi grup) 3.99-4.04, (q, 8H, $-\text{CH}_2-$ etoksi grup)	168.11 (C=S), 155.90 (C7), 133.95 (C3), 127.23 (C4), 111.30 (C5), 110.97 (C6), 96.04 (C2), 64.53 (C8), 15.61 (C9)



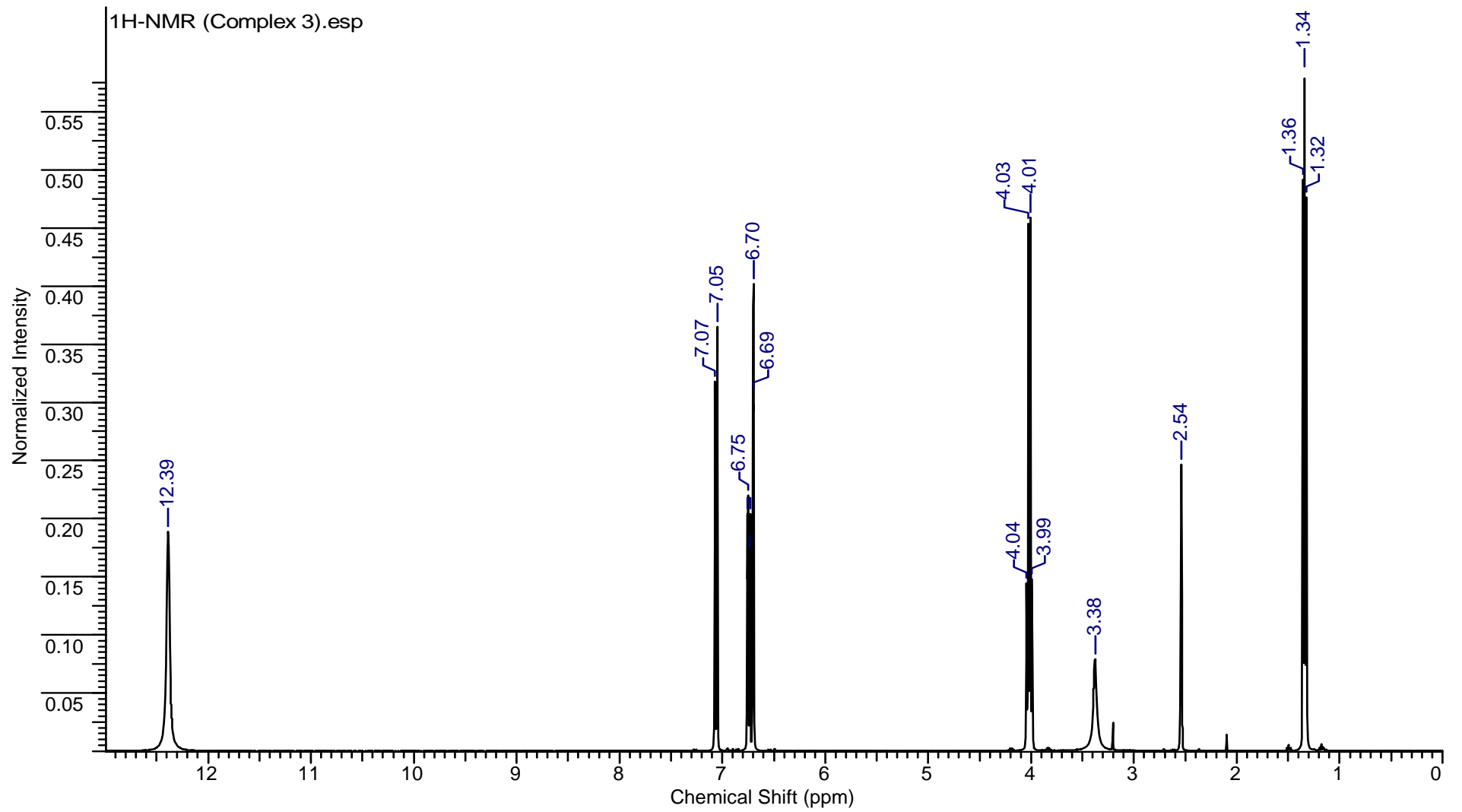
Şekil 6.12. 5-ethoxy-2-mercaptobenzimidazole (EtMBZIM)'ün ^1H -NMR spektrumu



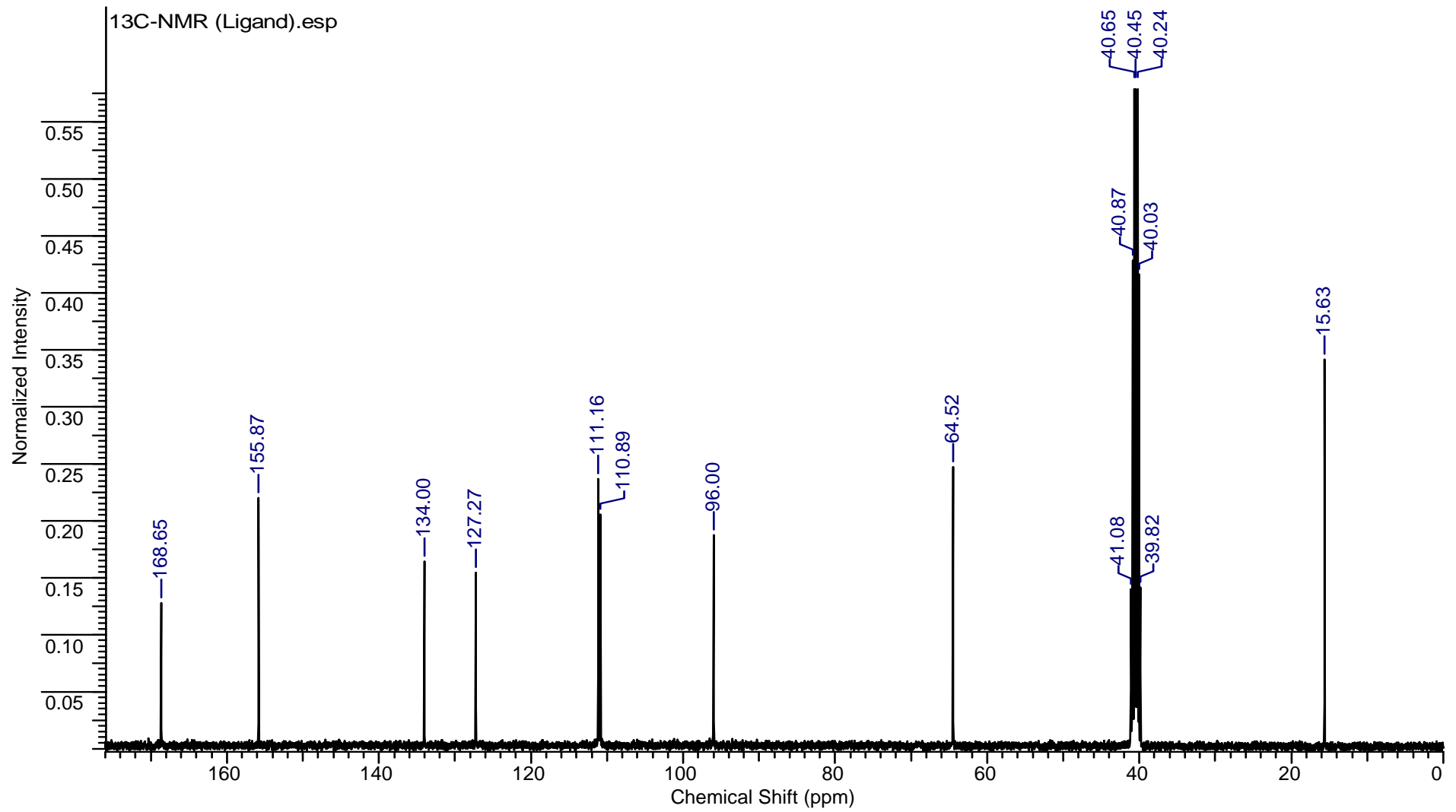
Şekil 6.13. $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\}$ (1) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



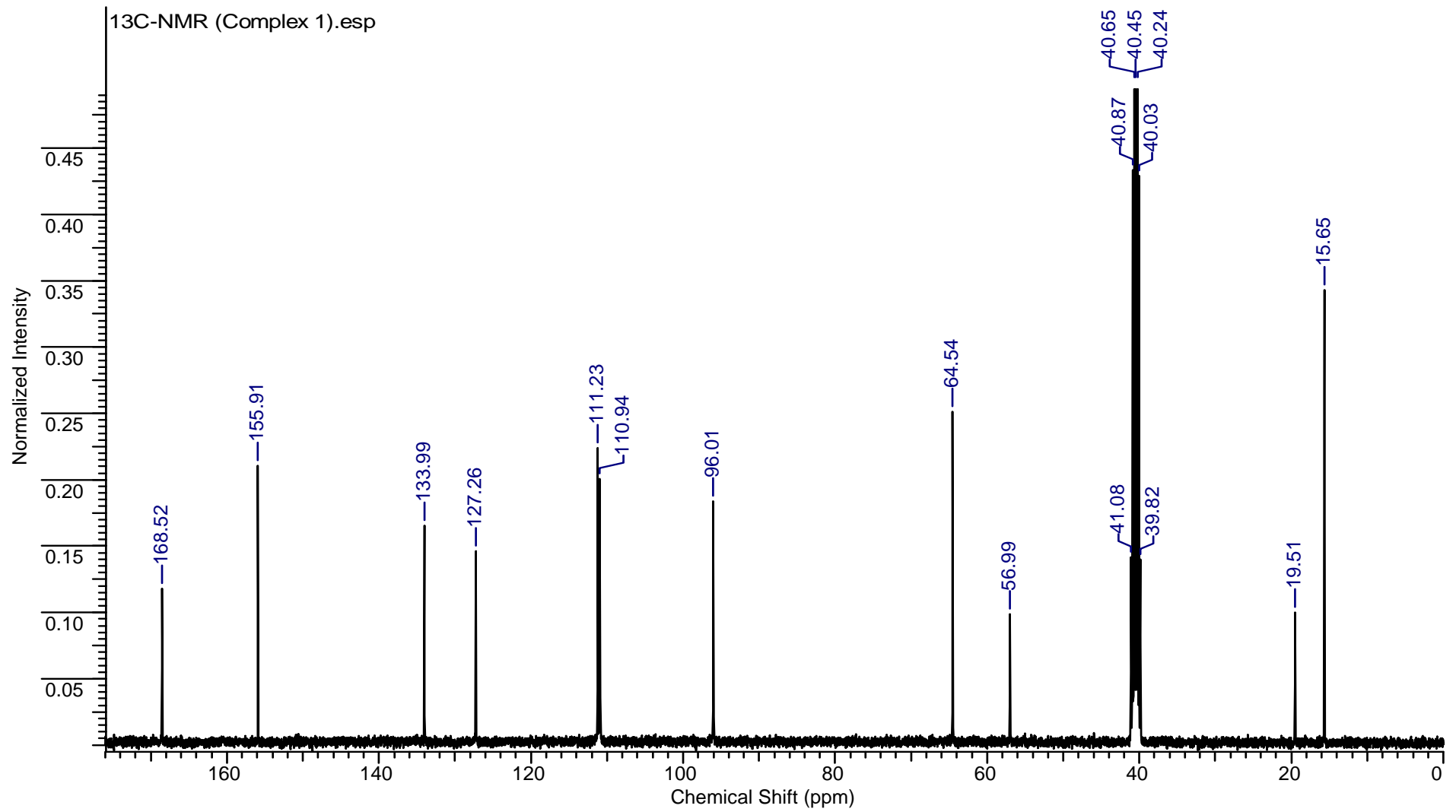
Şekil 6.14. $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2)\cdot\text{H}_2\text{O}]\}$ (2) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



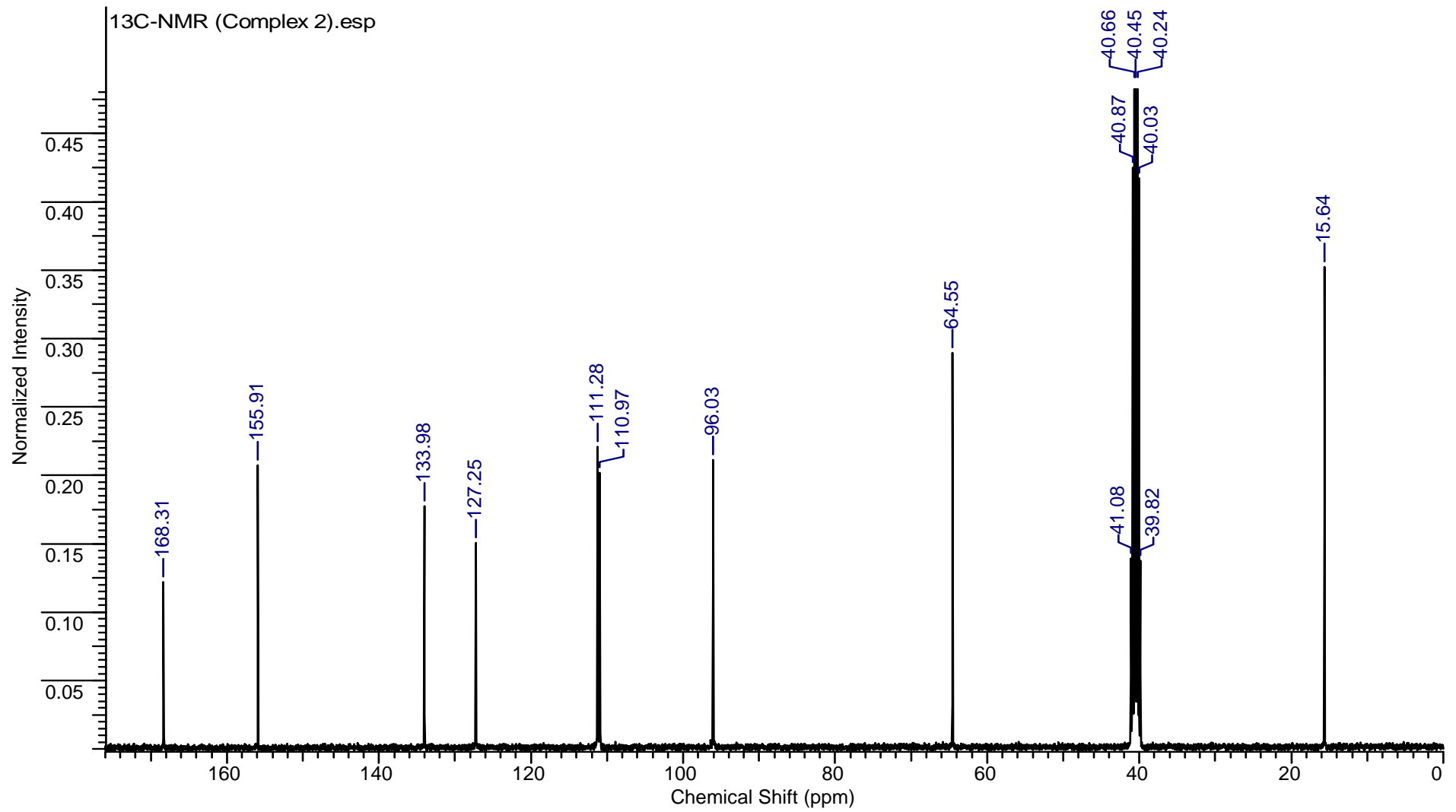
Şekil 6.15. $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2)]\}$ (3) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



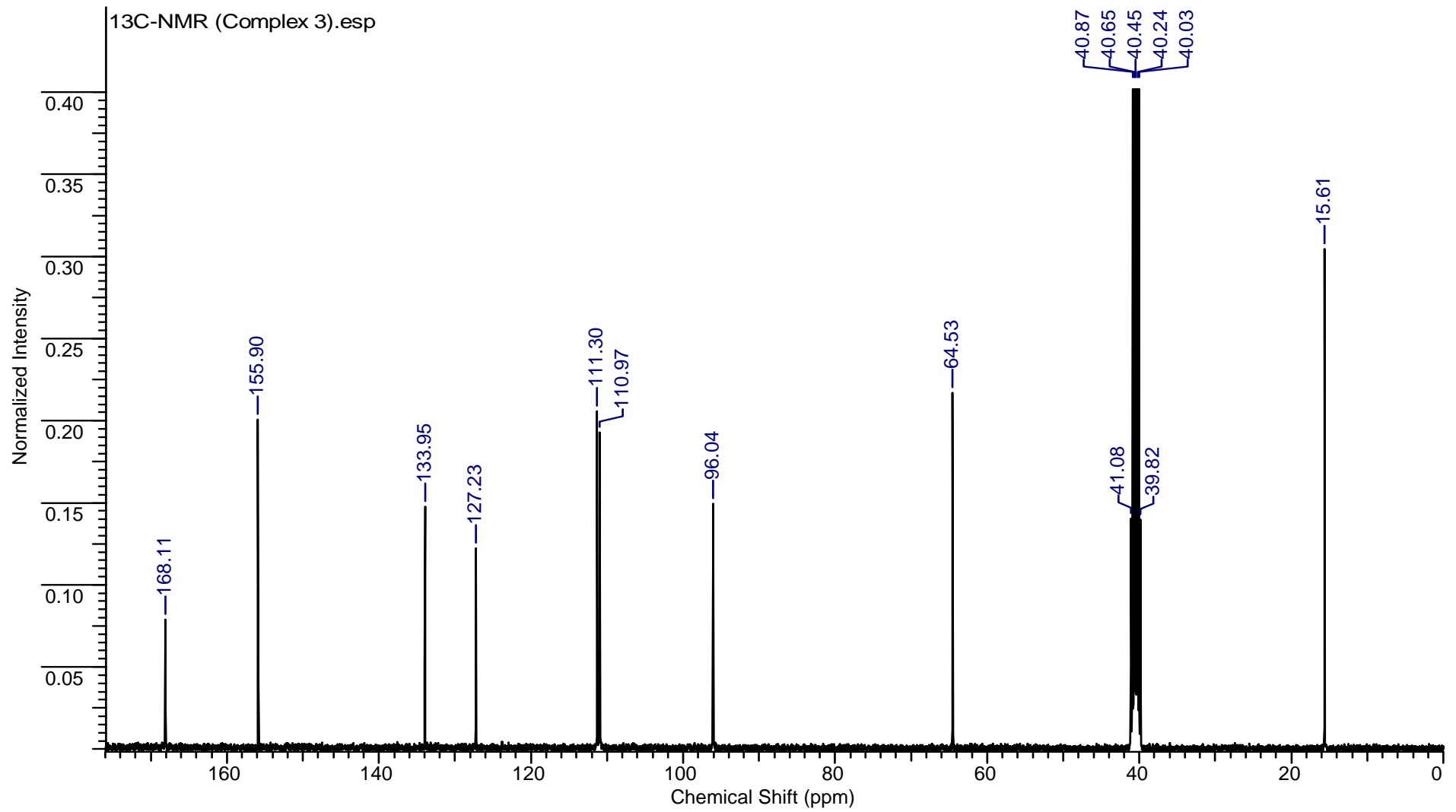
Şekil 6.16. 5-ethoxy-2-mercaptobenzimidazole (EtMBZIM)'ün ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 6.17. $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2)\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]\}$ (1) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 6.18. $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}$ (2) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

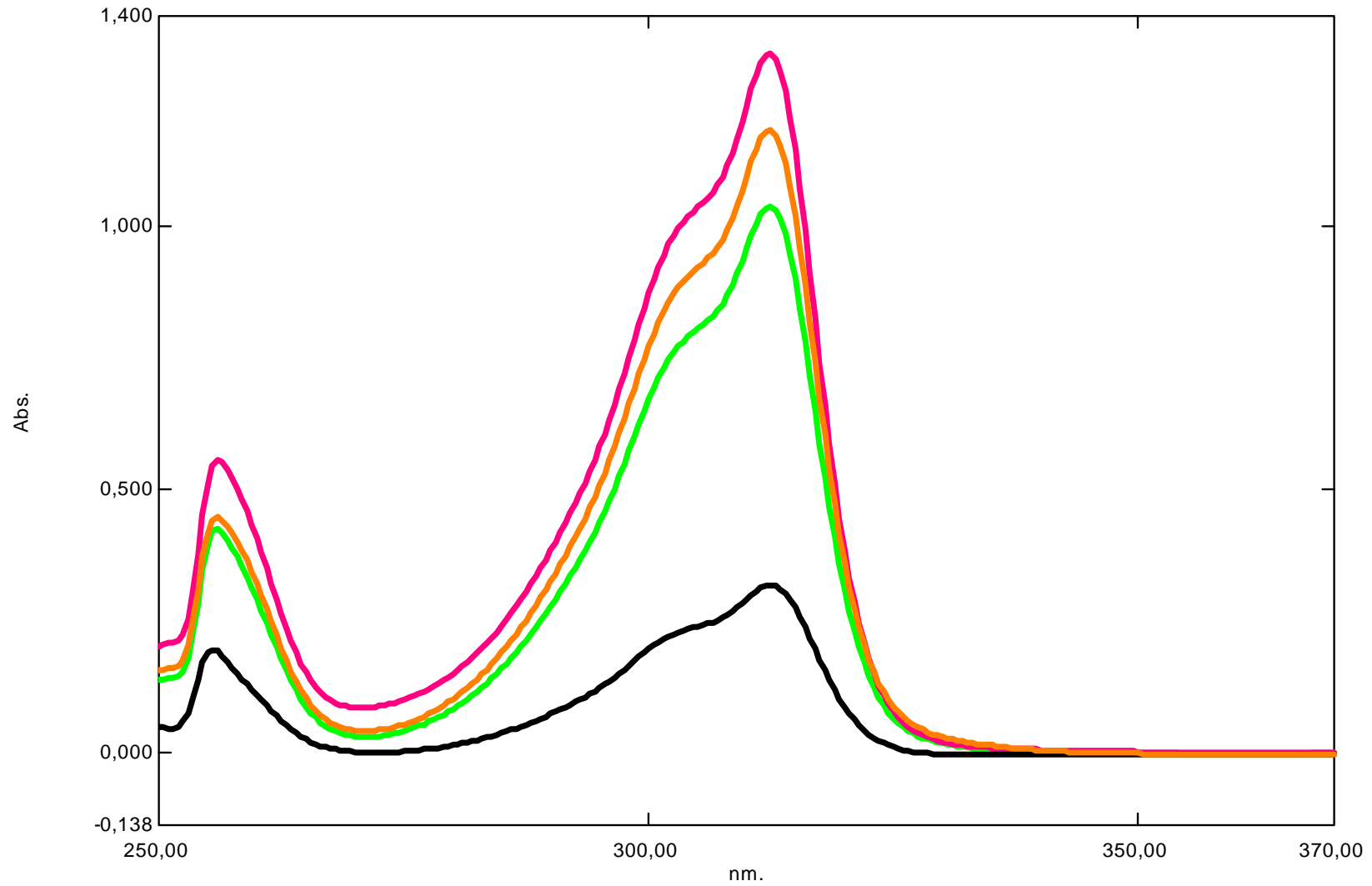


Şekil 6.19. $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2]\}$ (3) bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu

6.4. 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.

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.



Şekil 6.20. UV spectrum of 5-ethoxy-2-mercaptobenzimidazole (●), $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2)] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\}$ (1) (●), $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ (2) (●) and $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2)]\}$ (3) (●)

6.5. X-Ray Analizi

Gerçekleştirilen bu çalışmada elde edilen bizmut(III) halojenür bileşikleri; $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2].\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]\}$ (1), $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{H}_2\text{O}]\}$ (2) ve $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2)]\}$ (3) dimerik yapıya sahip bileşiklerdir. Sentezlenen bileşiklerin bağ uzunlukları ve bağ açıları tablo X'de verilmektedir. Bileşiklerin kristal yapı ile ilgili verileri ise çizelge 8.11-8.14'te yer almaktadır. Her üç yapıda da monomerik birimler bizmut iyonu çevresinde iki ayrı ligandtan gelen iki sülfür atomu ve üç halojen atomu içeren kare piramit geometriye sahiptir. Kare piramit geometriye sahip monomerik birimler birbirlerine halojen köprüleri ile bağlanarak dimerik yapıyı oluşturmaktadır. Dimerik yapılarda bizmut iyonu çevresinde düzgün sekizyüzlü bir geometri oluşmaktadır ve üç yapıda da ligand molekülleri birbirine trans konumda yer almaktadır.

Çizelge 6.2. $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]\}$ (1), $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{H}_2\text{O}]\}$ (2) ve $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2)]\}$ (3) bileşiklerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları.

1		2		3	
<i>(a) bond lengths</i>		<i>(a) bond lengths</i>		<i>(a) bond lengths</i>	
Bi1-S1	2.820	Bi1-S1	2.836	Bi1-S1	2.850
Bi1-S2	2.803	Bi1-S2	2.782	Bi1-S2	2.823
Bi1-Cl1	2.514	Bi1-Br1	2.706	Bi1-I1	2.957
Bi1-Cl2	2.603	Bi1-Br2	2.733	Bi1-I2	2.883
Bi1-Cl3	2.864	Bi1-Br3	2.997	Bi1-I3	3.228
Bi1-Cl3#	3.063	Bi1-Br3#	3.066	Bi1-I3#	3.293
S1-C1	1.710	S1-C1	1.703	S1-C1	1.705
S2-C10	1.726	S2-C10	1.725	S2-C10	1.710
C1-N1	1.355	C1-N1	1.351	C1-N1	1.343
C2-N1	1.327	C2-N1	1.341	C1-N2	1.352
C10-N3	1.335	C10-N3	1.310	C10-N3	1.348
C10-N4	1.335	C10-N4	1.354	C10-N4	1.335
<i>(b) angles</i>		<i>(b) angles</i>		<i>(b) angles</i>	
S1-Bi1-S2	171.84	S1-Bi1-S2	174.96	S1-Bi1-S2	176.21
S1-Bi1-Cl1	81.55	S1-Bi1-Br1	82.95	S1-Bi1-I1	90.10
S1-Bi1-Cl2	85.88	S1-Bi1-Br2	87.58	S1-Bi1-I2	86.37
S1-Bi1-Cl3	94.80	S1-Bi1-Br3	91.80	S1-Bi1-I3	93.41
S1-Bi1-Cl3#	119.17	S1-Bi1-Br3#	105.24	S1-Bi1-I3#	101.10
S2-Bi1-Cl1	90.55	S2-Bi1-Br1	94.32	S2-Bi1-I1	90.85
S2-Bi1-Cl2	96.67	S2-Bi1-Br2	96.89	S2-Bi1-I2	97.14
S2-Bi1-Cl3	82.48	S2-Bi1-Br3	83.95	S2-Bi1-I3	85.47
S2-Bi1-Cl3#	68.92	S2-Bi1-Br3#	77.68	S2-Bi1-I3#	75.34
Cl1-Bi1-Cl2	93.37	Br1-Bi1-Br2	94.72	I1-Bi1-I2	97.43
Cl1-Bi1-Cl3	85.47	Br1-Bi1-Br3	90.03	I1-Bi1-I3	175.50
Cl1-Bi1-Cl3#	158.26	Br1-Bi1-Br3#	171.52	I1-Bi1-I3#	84.93
Cl2-Bi1-Cl3	178.55	Br2-Bi1-Br3	175.09	I2-Bi1-I3	85.61
Cl2-Bi1-Cl3#	82.45	Br2-Bi1-Br3#	83.59	I2-Bi1-I3#	172.19
Cl3-Bi1-Cl3#	98.32	Br3-Bi1-Br3#	91.88	I3-Bi1-I3#	91.63

Çizelge 6.3. $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2].\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\}$ (1) bileşiğinin kristal yapısı ile ilgili veriler

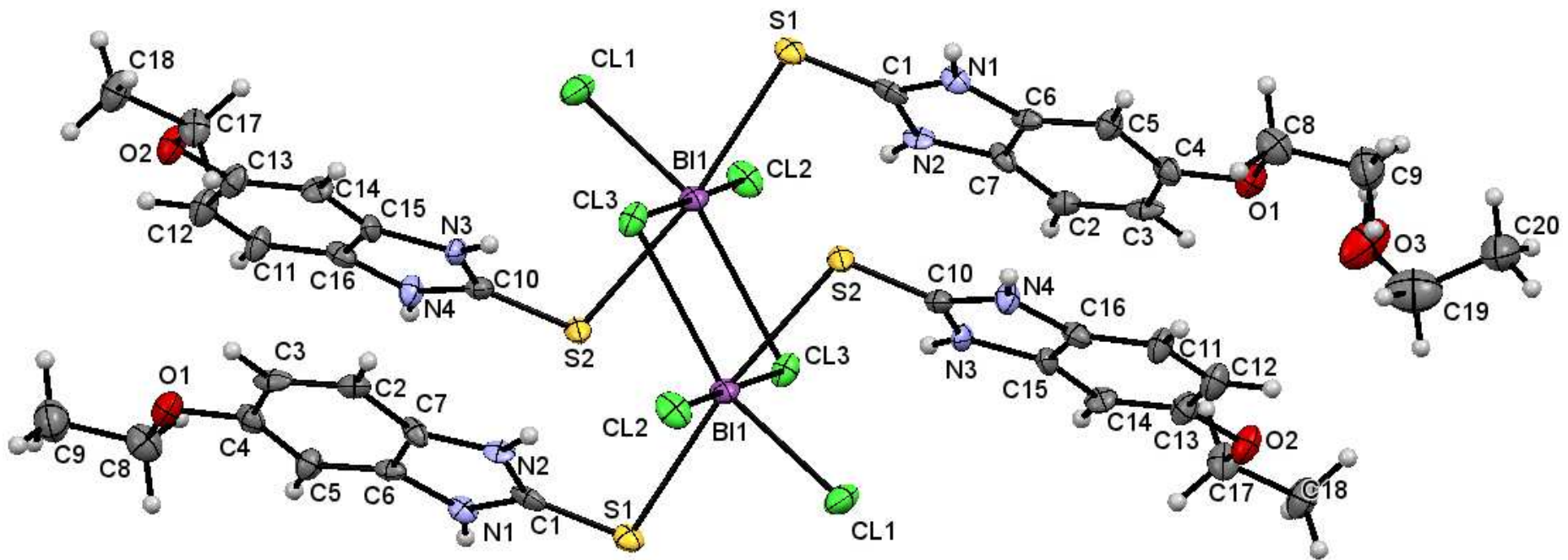
Kaba Formül	$\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{Bi}_2\text{Cl}_6\text{N}_8\text{O}_5\text{S}_4$
Molekül ağırlığı	1453.76
T (K)	100(2)
Kristal sistemi	Ortorombik
Uzay grubu R	$\text{Cmc}2_1$
<i>a</i> (Å)	13.8330(4)
<i>b</i> (Å)	13.6238(4)
<i>c</i> (Å)	20.5347(7)
α (deg)	90
β (deg)	90
γ (deg)	90
<i>V</i> (Å³)	3869.9(2)
Z	4
ρ Hesaplanan (g/cm³)	2.444
F (000)	888
μ (mm⁻¹)	27.184
Radyasyon [Angstrom]	0.74573
Teta Min-Max [Deg]	2.9-28.9
Ölçülen data [$I > 2.0$ sigma (I)]	6681
R, wR, S	0.0263, 0.0713, 1.057

Çizelge 6.4. $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2].\text{H}_2\text{O})\}$ (2) bileşğinin kristal yapısı ile ilgili veriler

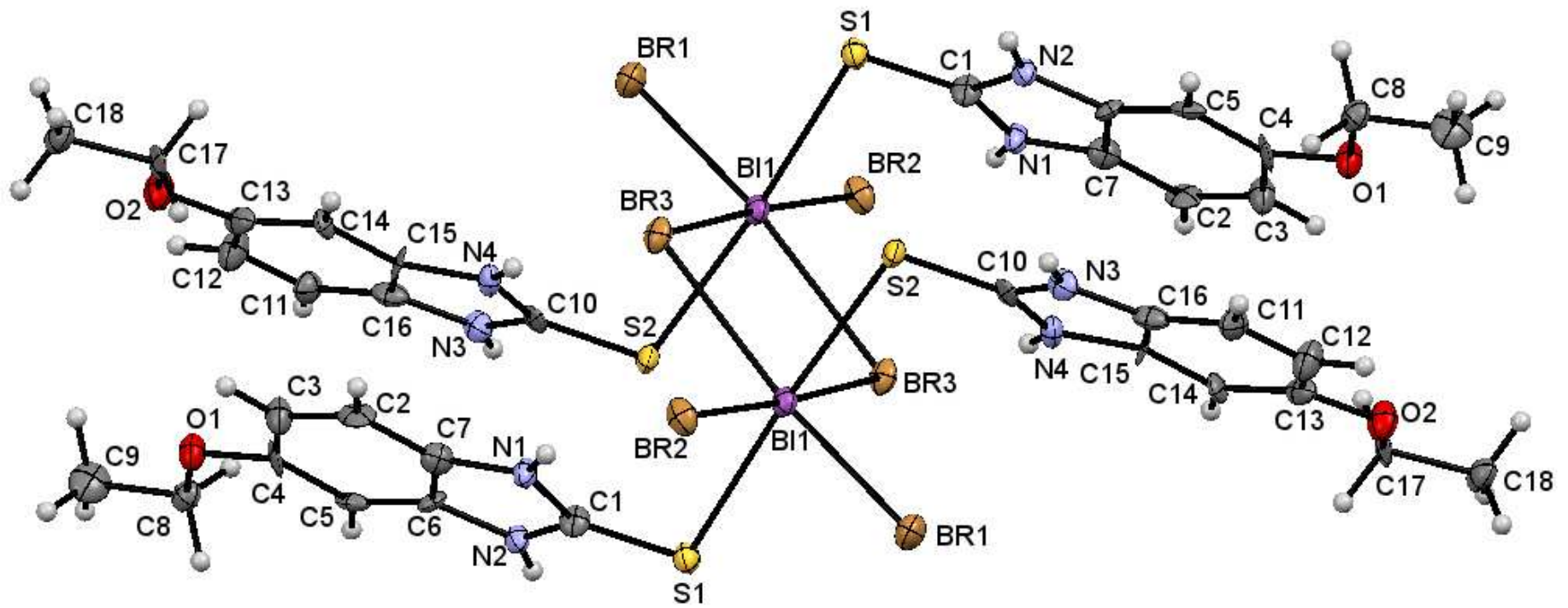
Kaba Formül	$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{Bi}_2\text{Br}_6\text{N}_8\text{O}_5\text{S}_4$
Molekül ağırlığı	1692.41
T (K)	100(2)
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu R	P 21/c
a (Å)	13.8222(4)
b (Å)	17.0677(5)
c (Å)	7.7883(2)
α (deg)	90
β (deg)	98.518(3)
γ (deg)	90
V (Å³)	1817.10(9)
Z	2
ρ Hesaplanan (g/cm³)	1.962
F (000)	888
μ (mm⁻¹)	15.860
Radyasyon [Angstrom]	0.71553
Teta Min-Max [Deg]	2.1-29.3
Ölçülen data [$I > 2.0$ sigma (I)]	6645
R, wR, S	0.1027, 0.2647, 1.168

Çizelge 6.5. $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2)]\}$ (3) bileşiğinin kristal yapısı ile ilgili veriler

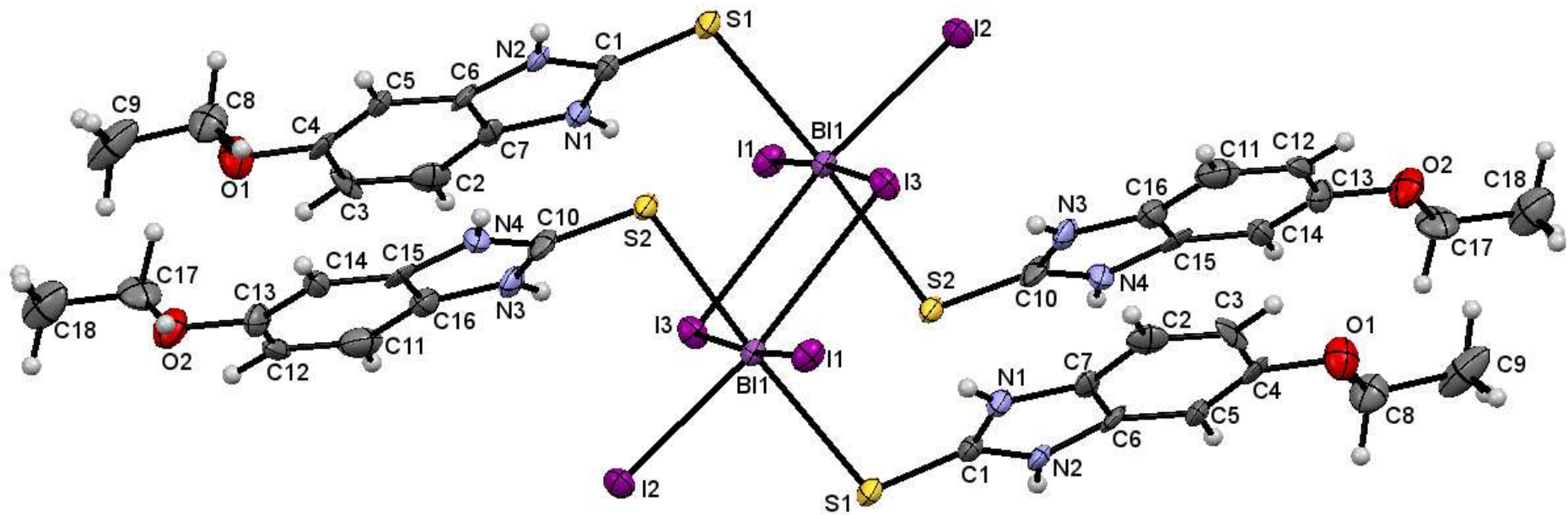
Kaba Formül	$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{Bi}_2\text{I}_6\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_4$
Molekül ağırlığı	1956.40
T (K)	100(2)
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu R	P1
a (Å)	10.1610(8)
b (Å)	10.2461(8)
c (Å)	10.6154(10)
α (deg)	90.325(7)
β (deg)	91.768(7)
γ (deg)	94.071(7)
V (Å³)	1101.83(16)
Z	1
ρ Hesaplanan (g/cm³)	2.451
F (000)	888
μ (mm⁻¹)	25.700
Radyasyon [Angstrom]	0.74573
Teta Min-Max [Deg]	2.9-29.1
Ölçülen data [$I > 2.0$ sigma (I)]	6674
R, wR, S	0.0910, 0.2256, 1.153



Şekil 6.21. Anisotropic ellipsoid representation of $\{[(BiCl_2(\mu_2-Cl(EtMBZIM)_2)_2].C_2H_5OH\}$ (1) together with numbering scheme.



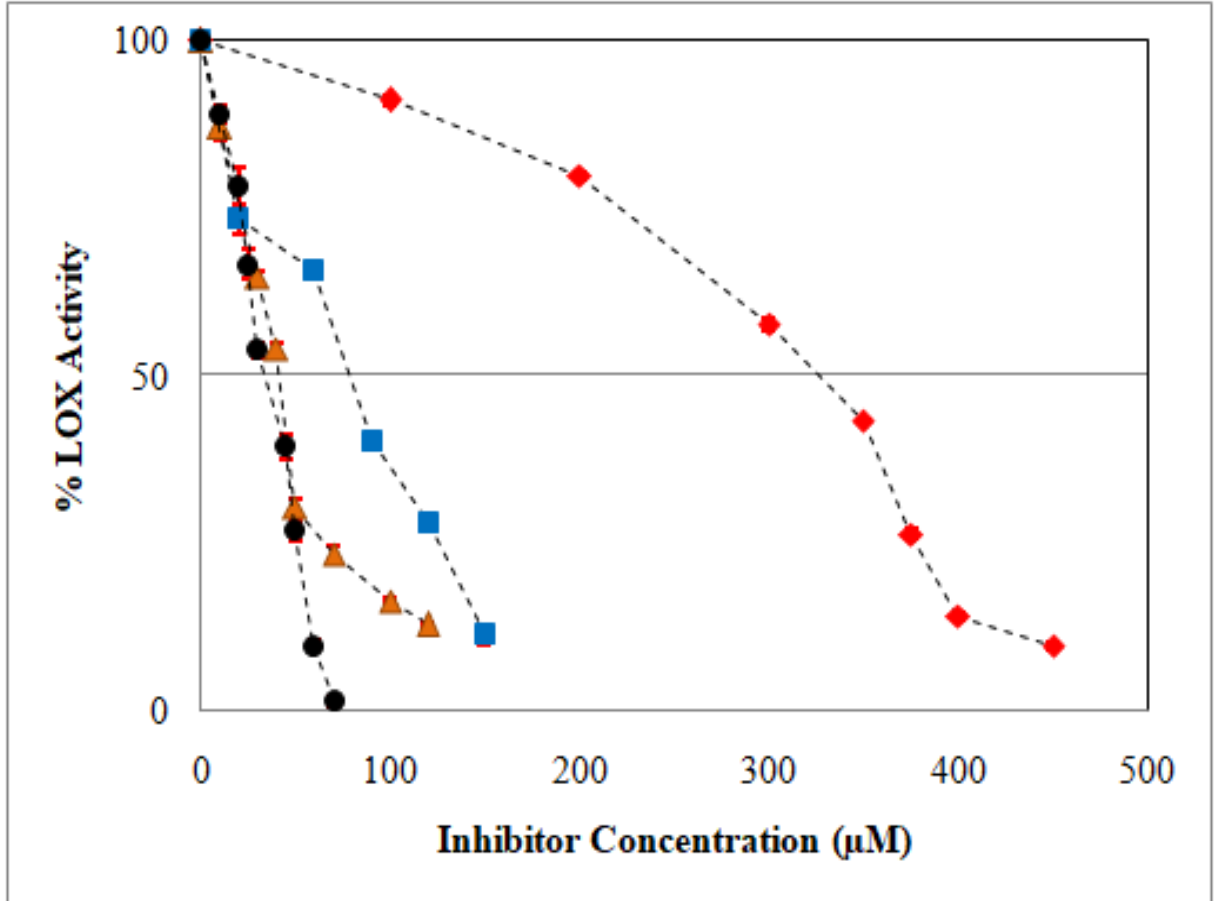
Şekil 6.22. Anisotropic ellipsoid representation of $\{[(BiBr_2(\mu_2-Br(EtMBZIM)_2)_2).H_2O]\}$ (2) together with numbering scheme.



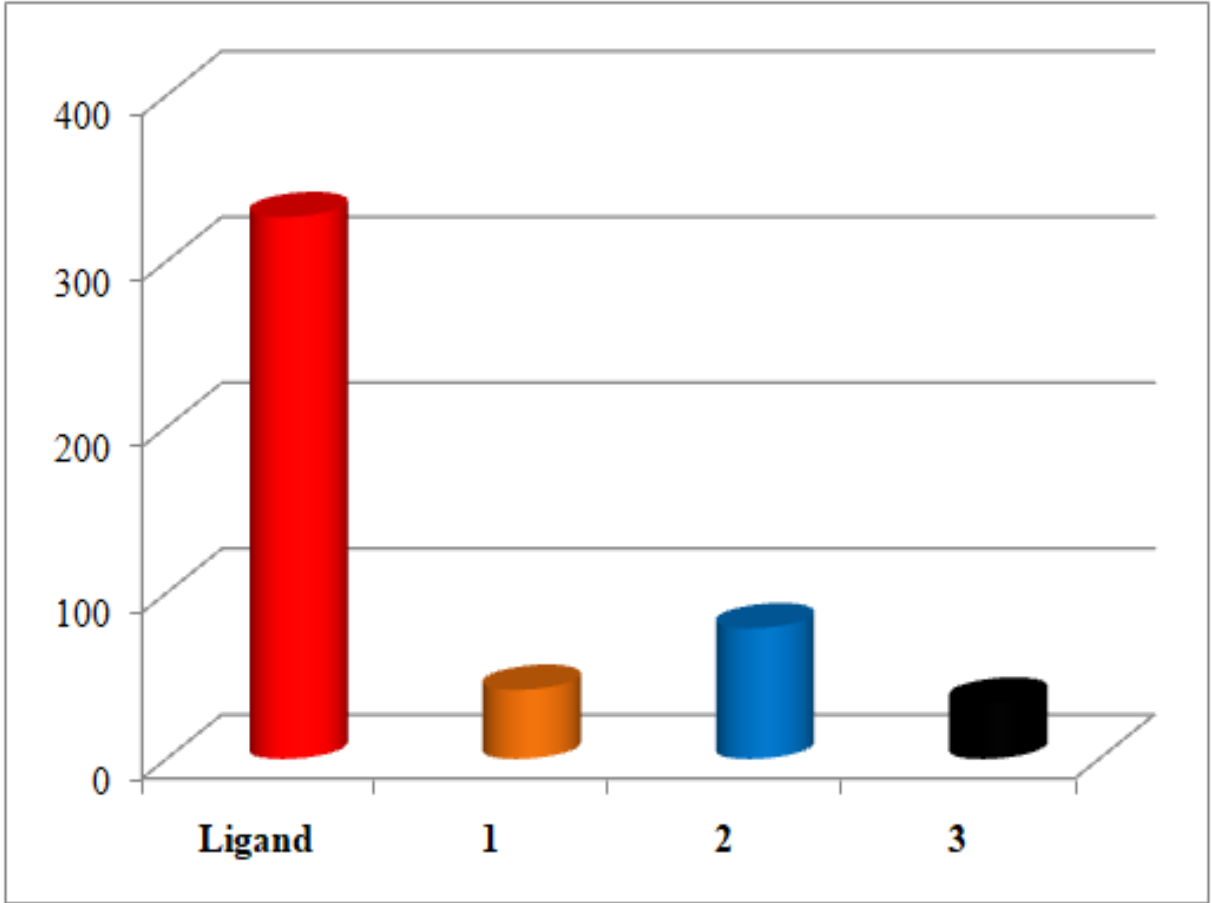
Şekil 6.23. Anisotropic ellipsoid representation of $\{[(BiI_2(\mu_2-I(EtMBZIM)_2)_2)]\}$ (3) together with numbering scheme.

6.6. Enzim İnhibisyon Çalışması

Lipoksigenaz inhibisyonunun apoptozu teşvik ettiği bilinmektedir. Bu nedenle lipoksigenaz enzimi tarafından linoleik asidin oksidasyonu üzerine 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazolün ve bu ligandın bizmut(III) halojenür komplekslerinin etkileri geniş bir konsantrasyon aralığında çalışılmıştır. Şekil 8.XX'de 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazolün ve bu ligandın bizmut(III) halojenür komplekslerinin LOX aktivitesi üzerine inhibisyon etkisi grafiği verilmiştir. Çizelge 8.17'de ise bu çalışmada kullanılan 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazolün ve bu ligandın bizmut(III) halojenür bileşiklerinin IC50 değerleri görülmektedir. Yapılan çalışmada sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin inhibisyon değerlerinin 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazolün inhibisyon değerlerine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2)]\}$ (3) bileşiğinin $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]\}$ (1) ve $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{H}_2\text{O}]\}$ (2) bileşiğine göre inhibisyon değerinin daha düşük olduğu da belirlenmiştir.



Şekil 6.24. 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazole (●), $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]\}$ (○), $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{H}_2\text{O}]\}$ (●) ve $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2)]\}$ (●) bileşiklerinin Lipoksigenaz enzimine karşı farklı konsantrasyonlardaki inhibisyon etkileri.



Şekil 6.25. 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazole (●), $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2].\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})\}$ (●), $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{H}_2\text{O})\}$ (●) ve $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2)\}$ (●) bileşiklerinin Lipoksigenaz enzimine karşı IC₅₀ değerleri

7. SONUÇ

Gerçekleştirilen bu çalışmada 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol'ün bizmut(III) halojenürler (BiX_3 , X: Cl, Br ve I) ile 2:1 (L:M) stokiyometrik oranlarda aseton/etanol ve asetonitril/metanol içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2].\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})\}$ (1), $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{H}_2\text{O}]\}$ (2) ve $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2)]\}$ (3) formüllerine sahip üç yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin kimyasal yapıları erime noktası, molar iletkenlik, elementel analiz, FT-IR ve FT-Raman spektroskopisi, ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi, UV spektroskopisi, TG-DTA analizi ve X-ışını kırınımı analizi ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen bu bileşikler %65 ila %85 verim ile elde edilmiştir. $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})\}$ (1) bileşiği koyu sarı, $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{EtMBZIM})_2)_2).\text{H}_2\text{O}]\}$ (2) bileşiği turuncu ve $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2)]\}$ (3) bileşiği kırmızı renge sahiptir. Elde edilen bu bileşiklerin erime noktaları 213-263°C aralığındadır. Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin molar iletkenlik değerleri 5 ila 7 $\Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$ aralığında bulunmuştur, bu sonuçlar bileşiklerin nötr yapıya sahip olduklarını göstermektedir. Elde edilen bileşiklerin elementel analiz değerleri de bu bileşiklerin 2:1 (ligand:metal) stokiyometrik oranlarda sentezlendiklerini göstermektedir. FT-IR spektroskopisi sonucu; 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol serbest ligandının tiyoamid III ve tiyoamid IV bandları, bu ligandın bizmut(III) halojenür bileşiklerinin spektrumlarında daha fazla bir kayma göstermektedir. Tiyoamid III ve tiyoamid IV bandları büyük oranda C=S titreşimlerini içerdiğinden FT-IR spektroskopisi sonucu heterosiklik tiyoamid türevi ligandın bizmut iyonlarına sülfür donör atomu üzerinden bağlandığını göstermektedir. Ayrıca FT-IT spektroskopisinde bileşiklerin spektrumlarında N-H titreşim bandlarının gözlenmesinde ligandın bizmut iyonuna sülfür donör atomu üzerinden bağlandığını göstermektedir. FT-Raman spektroskopisi yardımı ile bizmut-halojen ve bizmut-sülfür titreşimlerinin varlığı gözlemlenmiştir. Elde edilen FT-Raman spektrumları incelendiğinde spektrumlarda bizmut-sülfür ile terminal bizmut-halojen ve köprü bizmut-halojen titreşimlerinin gözlenmesi ligandın bizmut iyonuna yalnızca sülfür donör atomu üzerinden bağlandığını ve bileşiklerin monomerik birimlerinin birbirlerine bizmut-halojen köprüleri ile bağlanarak dimerik yapıları oluşturmaları belirlenmiştir. Bileşiklerin NMR spektrumlarında ligandın NMR spektrumuna göre çok belirgin bir fark göstermemektedir. Fakat genelde antimon ve bizmut bileşiklerinin NMR spektrumlarında çok belirgin bir kaymanın olmadığı literatürdeki çalışmalarda da belirtilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin kristal yapıları incelendiğinde bileşiklerin monomerik birimlerinin kare piramit geometriye sahip oldukları görülmektedir. Üç bileşikte de monomerik birimler birbirlerine bizmut-halojen köprüleri ile bağlanmakta ve dimerik yapıyı oluşturmaktadırlar. Dimerik yapılarda bizmut iyonu çevresinde düzgün sekizyüzlü geometri meydana gelmektedir ve ligand molekülleri bizmut bileşiğinde birbirile göre trans konumda yer almaktadır. Yapılan literatür çalışmasında bizmut(III) halojenür bileşiklerinin monomerik yapıda 3:1 (L:M) stokiyometrik oranlarda düzgün sekizyüzlü yapıdaki bileşikleri de oluşturduğu görülmüştür. 5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandının hacimce büyük bir yapıya sahip olması 3:1 düzgün sekizyüzlü yapı yerine 2:1 dimerik yapının oluşmasına sebep olduğu

düşünülebilir. Ayrıca yine ligandın sterik etkisinden dolayı dimerik yapıda ligand moleküllerinin birbirine trans konumda buldukları gözlenmektedir. Sentezlenen bileşiklerin lipoksigenaz enzimi tarafından linoleik asidin oksidasyonu üzerine inhibisyon etkilerinin serbest liganda göre çok daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşikleri arasında ve $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2)]\}$ (**3**) bileşiğinin bizmut(III) klorür ve bromür türevlerine göre enzimi inhibe edici özelliğinin çok daha fazla olduğu görülmektedir. Enzim inhibisyon sonuçlarından $\{[(\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I}(\text{EtMBZIM})_2)_2)]\}$ (**3**) bileşiğinin çeşitli kanser hücrelerine bizmut(III) klorür ve bromür türevlerine göre daha etkili olabileceği düşünülmektedir.

8.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- [1'-Pyrrolidinecarbodithioato-S(BP2)S'(Bi2)]-I ,I ,I ,2,2-pentakis(l '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 [(HgX₂)(1-Methylimidazoline-2(3H)-Thione)₂](X=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-{(η-S-1-Methylimidazoline-2(3H)Thione) (η-S-1-Methyl imidazoline-2(3H)-Thionate)-(μ₂-S,N-1-Methylimidazoline-2-Thionate) 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 [(μ-Dibromo)Bis(Trans{(Bromo)-(1,3-thiazolidine-2-Thione)}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 Organotin 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 Methyl Ester 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, Stammler 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) Dicalcium, $\{[\text{Cd}(\text{l-g}^2\text{-C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2][\text{Cd}(\text{l-g}^2\text{-C}_7\text{H}_4\text{NS}_2) (\text{l-g}^2\text{-C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)]\}_n$. *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). $Tris(N,N\text{-dibenzylcarbamato-}\kappa^2S,S'')$ 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 $[Ag_2Cl_2(\mu\text{-S-pySH})_2(PPh_3)_2]$ and $[Ag_2Br_2(\mu\text{-S-pySH})_2(PPh_3)_2]$ 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 Biyokimyanın 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, Hadjikakou SK, Hadjiliadis N, Kourkoumelis 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, Kourkoumelis N, Hadjikakou 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, Kourkoumelis N, Manos MJ, Tasiopoulos AJ, Owczarzak AM, Kubicki M, Hadjikakou 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)mercury(II)TetrachloroandTetrabromomercurate(II). *Croatica Chemica 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 Theoretical 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 [Ru₂(pyS)₃(pyS)₂](CF₃SO₃): 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, 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 [Bi₂(4,4'-bpy)(S₂CNR₂)]_∞ and [Bi(S₂CNR₂)₂]_∞ and Crystal Structure of [Bi₂(4,4'-bpy)(S₂CNC₄H₈O)]_∞ and [Bi(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]₂Bi}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.