

**YENİ BİZMUT(III) BROMÜR TIURAM
TÜREVİ BİLEŞİKLERİN
TASARIMI VE GELİŞTİRİLMESİ**

Merve ADA

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet

ÖZTÜRK

2014

T.C.
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ BİZMUT(III) BROMÜR TIURAM TÜREVİ BİLEŞİKLERİN
TASARIMI VE GELİŞTİRİLMESİ

MERVE ADA

KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: YRD. DOÇ. DR. İBRAHİM İSMET ÖZTÜRK

TEKİRDAĞ-2014

Her Hakkı Saklıdır.

Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK danışmanlığında, Merve ADA tarafından hazırlanan “Yeni Bizmut(III) Bromür Tiuram Türevi Bileşiklerin Tasarımı Ve Geliştirilmesi” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

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

İmza:

Üye: Doç. Dr. Mustafa Kemal SEZGİNTÜRK

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Dugu ŞİRİN

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YENİ BİZMUT(III) BROMÜR TIURAM TÜREVİ BİLEŞİKLERİN TASARIMI VE GELİŞTİRİLMESİ

Merve ARDA

Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

Bizmut(III) bromürün tetrametiltiuram monosülfid (MTMS), tetrametiltiuram disülfid (MTDS) ve tetraetiltiuram disülfid (ETDS) ile reaksiyonu sonucunda {[BiBr(Me₂DTC)₂]_n} (1), {[BiBr(Me₂DTC)₂]_n} (2), {[BiBr₃(Et₂DTC)_n} (3) bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin kimyasal yapıları ise çeşitli spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır. Yapı tayininde erime noktası, elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, Raman spektroskopisi, termogravimetrik analiz (TG-DTA), ¹H NMR ve ¹³C NMR spektroskopisi ve X-ışını kırınımı yöntemleri kullanılmıştır.

Anahtar kelimeler: Anorganik kimya, Bizmut(III) bromür, tiuram monosülfid, tiuram disülfid, spektroskopik yöntemler, X-ışını

2014, 121 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

DESİNG AND DEVELOPMENT OF NEW BİSMUTH(III) BROMİDE THİURAM COMPOUNDS

Merve ARDA

Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

The reaction of bismuth(III) bromide with tetramethylthiuram monosulfide (MTMS), tetramethylthiuram disulfide (MTDS) and tetraethylthiuram disulfide (ETDS), leads to the formation of the complexes, $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (1), $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (2) and $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ (3). Chemical structures of the compounds, which are obtained, are revealed by melting point, elemental analysis, FT-IR spectroscopy, Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis (TG-DTA), ^1H NMR ve ^{13}C NMR spectroscopy ve X-ray analysis.

Keywords : Inorganic Chemistry, bismuth(III) bromide, thiuram monosulfide, thiuram disulfide, spectroscopy, X-ray

2014, 121 page

ÖNSÖZ

Gerçekleştirilen bu yüksek lisans tez çalışmasında bizmut(III) bromürün (BiBr_3) tiuram sülfid türevleri ile oluşturdukları yeni bileşikler sentezlenmiştir. Kullanılan bu sülfid türevleri tetrametiltiuram monosülfid (MTMS), tetrametiltiuram disülfid (MTDS) ve tetraetiltiuram disülfid (ETDS)'dir. Sentezlenmiş olan bu yeni bileşiklerin kimyasal yapıları erime noktası, IR spektroskopisi, Raman spektroskopisi, termogravimetrik analiz (TG-DTA), elementel analiz, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektroskopisi ve X-ışını kırınımı yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

TEŞEKKÜR

Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında her türlü desteğini esirgemeyen danışmanım Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK'e,

Sentezlenen bileşiklerin X-ışını yapı analizlerinin incelenmesinde yardımcı olan Prof. Dr. Sotiris K. HADJIKAKOU'ya (University of Ioannina) ve Prof. Dr. Anastasios J. TASIPOULOS'a (Cyprus University).

Deneysel çalışmalar sırasında fikir alışverişinde bulunduğum Biyoanorganik Kimya Araştırma Grubu arkadaşlarımdan Araştırma Görevlisi Ozan Süleyman ÜRGÜT'e, Aslı HAN'a, ve Nilay SAKARYA'ya,

Doğduğumdan beri yanımda olan Annem, Babama ve Kardeşlerime ve her zaman desteğini esirgemeyen eşim Türker ARDA'ya,

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesine destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'a (Proje No: 113Z534)

Teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ.....	iii
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
TABLolar DİZİNİ.....	xii
EŞİTLİKLER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 (⁷⁸ Pt) Platin Bileşikleri	1
1.2 (⁵⁰ Sn) Kalay Bileşikleri	3
1.3 (⁷⁹ Au) Altın Bileşikleri	3
2. BİZMUT İLAÇLAR VE UYGULAMALARI	5
3. BİZMUTUN KİMYASI	11
4. BİZMUT(III) KOMPLEKSLERİNİN KOORDİNASYON KİMYASI	16
4.1 Üçgen Piramit Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	17
4.2 Ψ-üçgen çift piramit Yapıya Sahip Bizmut (III) Bileşikleri	18
4.3 Kare Piramit Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	19
4.4 Trigonal Antiprizmatik Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	22
4.5 Oktahedral Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	23
4.6 Pentagonal Piramidal Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	30
4.7 Pentagonal Bipiramidal Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	33
4.8 Trigonal Dodekahedral Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	34
4.9 İki başlıklı Trigonal Prizmatik Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	35
4.10 Dodekahedral Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	36
4.10 Dodekahedral Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	36
5. TİURAM SÜLFİT KOMPLEKSLERİNİN YAPISI VE BİYoloJİK AKTİVİTESİ	38

5.1 Ligant Kimyası	40
5.2. Ligantların Kristal Yapısı	41
5.3. Ligant Koordinasyonu	44
5.3.1. Katılma Reaksiyonları	44
5.3.2. Ligant İndirgenmesi ve Parçalanması	48
5.3.3. Tiuram oksidasyonu	53
6. DENEYSEL KISIM	55
6.1 Kullanılan Kimyasallar	55
6.2. Kullanılan Cihazlar	55
6.3. Bizmut(III) Bromür Komplekslerinin Sentezi ve Kristallenmesi	56
7. SONUÇLAR	60
7.1. İnfrared Spektroskopisi	60
7.2. Raman Spektroskopisi	61
7.3. Termogravimetrik-Diferansiyal Termal Analiz (TG-DTA).....	72
7.4. ¹ H ve ¹³ C NMR Spektroskopisi	76
7.5. {[BiBr(Me ₂ DTC) ₂] _n } (1) (2), {[BiBr ₃ (Et ₂ DTC) _n } (3) Bileşiklerinin Kristal Yapıları.....	88
7.6. Sonuç	107
8. KAYNAKLAR.....	111
ÖZGEÇMİŞ	120

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Cisplatin molekülü ve ilaç formu	2
Şekil 1.2. Karboplatin molekülü ve ilaç formu	2
Şekil 1.3. Oksaliplatin molekülü ve ilaç formu	2
Şekil 1.4. Nedaplatin molekülü ve ilaç formu	2
Şekil 1.5. Karboplatin analogu olan di-n-butilkalay bileşiği	3
Şekil 1.6. Na[AuCl ₄] bileşiğinin molekül yapısı	3
Şekil 2.1. Bizmut subnitrat molekülünün yapısı	5
Şekil 2.2. Bizmut subsalisilat ve bizmut subsalisilat içeren ilaç Pepto-Bismol	6
Şekil 2.3. Kolloidal bizmut subsitrat ve kolloidal bizmut subsitrat içeren ilaç De-Nol	6
Şekil 2.4. Ranitidin bizmut sitrat ve ranitidin bizmut sitrat içeren ilaç Zantac	6
Şekil 2.5. Tiyol grubu içeren bileşiklerin genel formülü	7
Şekil 2.6. Bizmut-tiyol bileşikleri	7
Şekil 2.7. Tiyol grubu içeren ditiyokarbamat	7
Şekil 2.8. Bi-klorodibenzo [c,f][1,5] tiyobizmosin bileşiği	8
Şekil 2.9. SARS' a sebep olan SARS-Coronavirüs	9
Şekil 2.10. SARS-CoV ile enfekte olmuş hücreler üzerinde kullanılan bileşikler	10
Şekil 3.1. Periyodik tabloda bizmut	11
Şekil 3.2. Bizmutun elektron dağılımı ile trivalent ve pentavalent değerliğe sahip bileşikleri	12
Şekil 3.3. Bizmut oksit (Bi ₂ O ₃) ve bizmut sülfürün (Bi ₂ S ₃) molekül yapısı	12
Şekil 3.4. Bizmut(III) halojenürler	13
Şekil 3.5. Bizmut(V) florür bileşiğinin molekül yapısı	13
Şekil 3.6. Bizmut(V) oksit (Bi ₂ O ₅)'in molekül yapısı	14
Şekil 3.7. BiOCl'nin kristal tuz formu	14
Şekil 3.8. Bizmut hidritin molekül yapısı	15
Şekil 4.1. Bizmut(III) bileşiklerinin sahip olduğu olası geometriler	17
Şekil 4.2. [Ph ₂ Bi(tsac)] _∞ bileşiğinin kristal yapısı (tsacH=tiyosakarın)	18
Şekil 4.3. [PPh ₄][Bi ₂ (SC ₆ F ₅) ₆ (μ-SC ₆ F ₅)] bileşiğinin [Bi ₂ (SC ₆ F ₅) ₆ (μ-SC ₆ F ₅)] ⁻ mono anyonu	18
Şekil 4.4. [PhBi(S ₂ Ctol) ₂] bileşiğinin kristal yapısı	19
Şekil 4.5. [{Bi(L)(μ-I)} ₂]0.5OEt ₂ bileşiğinin kristal yapısı	20
Şekil 4.6. [Bi ₂ (SC ₆ F ₅) ₆ (μ-Cl) ₂] ²⁻ anyonunun kristal yapısı	20
Şekil 4.7. Bi(SCH ₂ CH ₂ NMe ₂) ₂ Cl bileşiğinin kristal yapısı	21

Şekil 4.8. $[\text{BiCl}_2\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{N}_6\text{S}_4]$ bileşiğinin kristal yapısı	22
Şekil 4.9. $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\}_3]$ bileşiğinin kristal yapısı	22
Şekil 4.10. Oktahedral yapıya sahip bizmut bileşiklerinin gösterdiği izomerler	23
Şekil 4.11. $\{[(\text{CH}_2)_5\text{NCS}_2]_2\text{BiI}\}_2$ bileşiğinin kristal yapısı	24
Şekil 4.12. $[(\text{BiCl}_3(\text{deimdt})_2)_2]$ bileşiğinin kristal yapısı	24
Şekil 4.13. $[\text{Bi}(\text{etu})_4]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin kristal yapısı	25
Şekil 4.14. $[\text{BiI}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})_2]_\infty$ bileşiğinin kristal yapısı	25
Şekil 4.15. $\text{BiCl}_3(\text{mipit})_2$ bileşiğinin kristal yapısı	26
Şekil 4.16. $\text{BiCl}_3(\text{mnpit})_2$ bileşiğinin kristal yapısı	27
Şekil 4.17(a). $\text{Bi}_3\text{Cl}_9[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_7$ bileşiğinin katyonik grubu	27
Şekil 4.17(b). $\text{Bi}_3\text{Cl}_9[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_7$ bileşiğinin anyonik grubu	28
Şekil 4.18. $\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{THPT}$ bileşiğinin kristal yapısı	28
Şekil 4.19. $\text{BiCl}_3[\text{meimtH}]_{2.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin kristal yapısı	29
Şekil 4.20. $\text{BiBr}_3 \cdot 3\text{etu}$ bileşiğinin kristal yapısı	29
Şekil 4.21. $[\text{Bi}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}_2)_2\text{I}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ bileşiğinin kristal yapısı	30
Şekil 4.22. $\{(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_3\text{Bi}\}_2$ bileşiğinin kristal yapısı	31
Şekil 4.23. $\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ bileşiğinin kristal yapısı	31
Şekil 4.24. Bis(diethyl ditiyokarbamato)[2-(2'-piridil)fenil]bizmut(III) bileşiğinin kristal yapısı	32
Şekil 4.25. Bis(dietil ditiyokarbamato) fenilbizmut(III) bileşiğinin kristal yapısı	32
Şekil 4.26. $[\{\text{Bi}(\text{tu})(\text{pcdt})_2\text{Cl}\}_2]$ bileşiğinin kristal yapısı	33
Şekil 4.27. $[\text{BiI}_2(4,4'\text{-bpy})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O})]_\infty$ bileşiğinin kristal yapısı	34
Şekil 4.28. $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{S}_2)]$ bileşiğinin kristal yapısı	35
Şekil 4.29. $[\text{BiTPCCl}_2]\text{Cl}, 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bileşiğinin kristal yapısı	35
Şekil 4.30. $[\text{Bi}(\text{HL})(\text{NO}_3)_3]$ bileşiğinin kristal yapısı	36
Şekil 4.31. $[\text{BiI}_2(\text{terpy})_2]^+$ katyonu	36
Şekil 5.1. Dialkil ditiyokarbamatın genel formülü	38
Şekil 5.2. a) Tetrametiltiuram monosülfid (MTMS), b) Tetrametiltiuram disülfid (MTDS) c) Tetraetiltiuram disülfid (ETDS)	39
Şekil 5.3. Tetrametiltiuram monosülfid (MTMS)'in molekül yapısı	40
Şekil 5.4. Tetrametiltiuram disülfid (MTDS)'in molekül yapısı	40
Şekil 5.5. Tetraetiltiuram disülfid (ETDS)'in molekül yapısı	41
Şekil 5.6. Tetrametiltiuram monosülfid (MTMS)'in (a) birinci dimetilditiyokarbamato parçasını (b) ikinci dimetilditiyokarbamato parçasını gösteren kristal yapısı	42

Şekil 5.7. Kanonik rezonans yapısı	42
Şekil 5.8. Tetrametiltiuram disülfid (MTDS)'nin kristal yapısı	43
Şekil 5.9. Tetraetiltiuram disülfid (ETDS)'nin kristal yapısı	43
Şekil 5.10. Katılma reaksiyonu sonucu meydana gelen yapı	44
Şekil 5.11. (CuMe ₄ tmsCl) ₂ bileşiğinin kristal yapısı	45
Şekil 5.12. (CuMe ₄ tmsBr) _n bileşiğinin kristal yapısı	45
Şekil 5.13. (CuMe ₄ tmsI) ₂ bileşiğinin kristal yapısı	46
Şekil 5.14. HgI ₂ .TETD bileşiğinin kristal yapısı	46
Şekil 5.15. [Ag{(CH ₃) ₄ (CN) ₂ S ₃ } ₂][ClO ₄] iyonik bileşiğinin kristal yapısı ve molekül şekli .	47
Şekil 5.16. [Hg(tetds)I ₂] bileşiğinin kristal yapısı	47
Şekil 5.17. Ligantın indirgenmesi ve parçalanması sonucu meydana gelen yapı	48
Şekil 5.18. a) isobidental b) anizobidental c) üçlü bağlanma	48
Şekil 5.19. Tetraalkiltiuram monosülfidlerin parçalanması	49
Şekil 5.20. [Au(Me ₂ dtc) ₂]Br·2H ₂ O bileşiğinin kristal yapısı	49
Şekil 5.21. In[S ₂ CN(CH ₃) ₂] ₃ bileşiğinin kristal yapısı	50
Şekil 5.22. {[SbCl(Me ₂ DTC) ₂] _n } (a) bileşiğinin monomeri ve polimeri	51
Şekil 5.23. {[SbCl(Me ₂ DTC) ₂] _n } (b) bileşiğinin monomeri ve polimeri	51
Şekil 5.24. {[BiCl(Me ₂ DTC) ₂] _n } bileşiğinin monomeri ve polimeri	52
Şekil 5.25. {[Bi(Et ₂ DTC) ₃] ₂ } bileşiğinin kristal yapısı	53
Şekil 5.26. Ligantın oksidasyonu sonucunda meydana gelen yapı	53
Şekil 5.27. Demir(III) klorürün tetrametiltiuram monosülfid ile reaksiyonu	54
Şekil 5.28. HgtdsI ₂ bileşiğinin iyot ile oksidasyonu	54
Şekil 6.1. Bu çalışmada kullanılan ligant ve metallerin kimyasal yapıları	55
Şekil 6.2. {[BiBr(Me ₂ DTC) ₂] _n } ve {[BiBr ₃ (EtDTC)] _n } bileşiklerinin sentez reaksiyonları	58
Şekil 7.1. Tetrametiltiuram monosülfid (MTMS) ligantının Mid-IR spektrumu	63
Şekil 7.2. Tetrametiltiuram disülfid (MTDS) ligantının Mid-IR spektrumu	64
Şekil 7.3. Tetraetiltiuram disülfid (ETDS) ligantının Mid-IR spektrumu	65
Şekil 7.4. {[BiBr(Me ₂ DTC) ₂] _n } (1) kompleks bileşiğinin Mid-IR spektrumu	66
Şekil 7.5. {[BiBr(Me ₂ DTC) ₂] _n } (2) kompleks bileşiğinin Mid-IR spektrumu	67
Şekil 7.6. {[BiBr ₃ (Et ₂ DTC)] _n } (3) kompleks bileşiğinin Mid-IR spektrumu	68
Şekil 7.7. {[BiBr(Me ₂ DTC) ₂] _n } (1) kompleks bileşiğinin Raman spektrumu	69
Şekil 7.8. {[BiBr(Me ₂ DTC) ₂] _n } (2) kompleks bileşiğinin Raman spektrumu	70
Şekil 7.9. {[BiBr ₃ (Et ₂ DTC)] _n } (3) kompleks bileşiğinin Raman spektrumu	71
Şekil 7.10. {[BiBr(Me ₂ DTC) ₂] _n } (1) bileşiğinin TG-DTA spektrumu	73

Şekil 7.11. {[BiBr(Me ₂ DTC) ₂] _n } (2) bileşiğinin TG-DTA spektrumu	74
Şekil 7.12. {[BiBr ₃ (Et ₂ DTC)] _n } (3) bileşiğinin TG-DTA spektrumu	75
Şekil 7.13. Tetrametiltiuram monosülfit (MTMS) ligantının ¹ H-NMR spektrumu	78
Şekil 7.14. Tetrametiltiuram monosülfit (MTMS) ligantının ¹³ C-NMR spektrumu	79
Şekil 7.15. Tetrametiltiuram disülfit (MTDS) ligantının ¹ H-NMR spektrumu	80
Şekil 7.16. Tetrametiltiuram disülfit (MTDS) ligantının ¹³ C-NMR spektrumu	81
Şekil 7.17. Tetraetiltiuram disülfit (ETDS) ligantının ¹ H-NMR spektrumu	82
Şekil 7.18. Tetraetiltiuram disülfit (ETDS) ligantının ¹³ C-NMR spektrumu	83
Şekil 7.19. {[BiBr(Me ₂ DTC) ₂] _n } bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	84
Şekil 7.20. {[BiBr(Me ₂ DTC) ₂] _n } bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	85
Şekil 7.21. {[BiBr ₃ (Et ₂ DTC)] _n } (3) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	86
Şekil 7.22. {[BiBr ₃ (Et ₂ DTC)] _n } (3) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	87
Şekil 7.23. {[BiBr(Me ₂ DTC) ₂] _n } (1) bileşiğinin monomerinin kristal yapısı	101
Şekil 7.24. {[BiBr(Me ₂ DTC) ₂] _n } (1) bileşiğinin polimerinin kristal yapısı	102
Şekil 7.25. {[BiBr(Me ₂ DTC) ₂] _n } (2) bileşiğinin monomerinin kristal yapısı	103
Şekil 7.26. {[BiBr(Me ₂ DTC) ₂] _n } (2) bileşiğinin polimerinin kristal yapısı	104
Şekil 7.27. {[BiBr ₃ (Et ₂ DTC)] _n } (3) bileşiğinin monomerinin kristal yapısı	105
Şekil 7.28. {[BiBr ₃ (Et ₂ DTC)] _n } (3) bileşiğinin polimerinin kristal yapısı	106

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. Bizmut(III) tiyokarbamat kompleksleri ve cisplatinin IC ₅₀ (µM) değerleri	8
Tablo 2.2. Sentezlenen organobizmut bileşiklerin IC ₅₀ (µM) değerleri	9
Tablo 6.1. Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları, renkleri ve elementel analiz sonuçları ..	59
Tablo 7.1. Kullanılan ligantlar ve elde edilen komplekslerin IR ve Raman Spektrum Frekans Değerleri (cm ⁻¹)	63
Tablo 7.2. Tetrametiltiuram monosülfit (MTMS), tetrametiltiuram disülfit (MTDS), tetraetiltiuram disülfit (ETDS) ligantlarının ve {[BiBr(Me ₂ DTC) ₂] _n }, {[BiBr ₃ (EtDTC)] _n } kompleks bileşiklerinin ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumlarında yer alan kimyasal kaymaları (ppm)	77
Tablo 7.3. {[BiBr(Me ₂ DTC) ₂] _n } (1) bileşiğinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları	92
Tablo 7.4. {[BiBr(Me ₂ DTC) ₂] _n } (2) bileşiğinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları	94
Tablo 7.5. {[BiBr ₃ (EtDTC)] _n } (3) bileşiğinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları	96
Tablo 7.6. {[BiBr(Me ₂ DTC) ₂] _n } (1)'in kristal data ve yapı aydınlatılması detayları	98
Tablo 7.7. {[BiBr(Me ₂ DTC) ₂] _n } (2)'in kristal data ve yapı aydınlatılması detayları	99
Tablo 7.8. {[BiBr ₃ (Et ₂ DTC)] _n } (3)'in kristal data ve yapı aydınlatılması detayları	100

EŞİTLİKLER DİZİNİ

Eşitlik 3.1. Bizmut(III) oksit elde edilme reaksiyonu	12
Eşitlik 3.2. Bizmut(III) halojenlerin genel elde edilme reaksiyonu	13
Eşitlik 3.3. Bizmut(III) florürün elde edilme reaksiyonu	13
Eşitlik 3.4. Bizmut(III) klorürün elde edilme reaksiyonu	13
Eşitlik 3.5. Bizmut(III) bromürün elde edilme reaksiyonu	13
Eşitlik 3.6. Bizmut(III) iyodürün elde edilme reaksiyonu	13
Eşitlik 3.7. Bizmut(III)'ün sülfirik asit ile reaksiyonu	15
Eşitlik 3.8. Bizmut(III)'ün nitrik asit ile reaksiyonu	13
Eşitlik 3.9. Bizmut(III)'ün hidroklorik asit ile reaksiyonu	13

1. GİRİŞ

Metal iyonları, insan metabolizmasındaki fonksiyonların devamı için gereklidir. Metabolizmanın ihtiyaç duyduğu metal iyonlarının eksiklikleri birçok hastalığa neden olabilmektedir. Örneğin demir eksikliğinde anemi, çinko eksikliğinde büyüme geriliği ve bakır eksikliğinde bebeklerde kalp hastalığı gibi rahatsızlıklar görülmektedir. Diğer taraftan metal iyonlarının bazıları insanlarda toksik etki de göstermektedir. Ağır metallerden olan civa ve kurşun toksik etkiler gösteren metallerin başında gelmektedir (Gielen ve ark 2005).

Metal iyonlarının toksik etki göstermesi başta kanser olmak üzere birçok mikroorganizmal hastalığın tedavisinde ilaç olarak kullanılmasını sağlamıştır. Metal ve metal kompleksleri, modern kemoterapi yöntemlerinin gelişmesinde rol oynamıştır (Gielen ve ark 2005). Metaller koordinasyon sonucu farmakolojik özellikleri değiştirildikten sonra ilaç olarak kullanılmaktadırlar. Platinin kullanıldığı anti-kanser ilaçların, son on yıl içerisinde göstermiş oldukları başarılar sayesinde diğer anti-kanser ilaçlarına göre daha çok kullanıldığı bilinmektedir (Weder ve ark 2002).

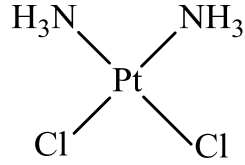
En çok bilinen metal içeren ilaçlardan kanser ajanı olarak kullanılan cisplatin, karboplatin ve oksaplatin platin metalini içermektedir. Yine kanser ajanı olarak kullanılan arsenik trioksit arsenik metalini içermektedir. Anti-romatizmal ajan olarak kullanılan aurofin altın metalini içermektedir (Orvig 1999).

1.1 (⁷⁸Pt) Platin Bileşikleri

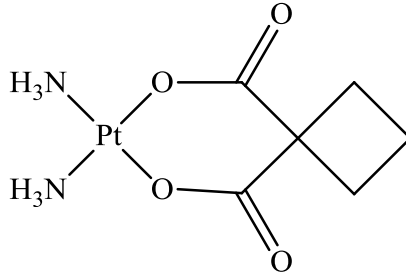
Platin bileşikleri günümüzde klinikte yaygın olarak anti-tümör ve anti-viral ajan olarak kullanılmakta ve kemoterapide ayrı bir sınıf olarak yer almaktadır. Platin içeren kemoterapi ilaçlarının kökeni 1960'lı yıllarda Rosenberg tarafından tesadüf olarak keşfedilen bakterilerin bölünme inhibisyonuna dayanmaktadır (Rosenberg ve ark. 1967). Cisplatin, platin içeren ilk anti-kanser ilaç olarak tanıtılmaktadır (Şekil 1.1). Basit ve saf inorganik molekül olan cisplatin ilk kez 1844 yılında sentezlenmiş ve o zamanlardaki ismi Peyrone's klorittir (Gielen 2005).

Cisplatinin nefrotoksisite, nörotoksisite ve emetogenesis gibi ciddi toksisite içeren çeşitli dezavantajları vardır. Cisplatinin klinikte kullanımı ile ilgili sınırlamalar, daha etkili ve daha az toksik anti-tümör bileşikleri araştırmaya yöneltmiştir. Sentezlenen bileşikler anti-tümör maddeler olarak değerlendirilip kanser hücrelerinde test edilmiştir. Fakat sentezlenen bu bileşiklerin sadece birkaçı klinik çalışmada başarıya ulaşmıştır (Weiss ve ark 1993). Klinikte kullanılan platin kompleksleri; karboplatin (Şekil 1.2)

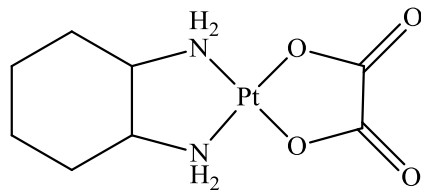
[cisdiaminsiklobütandikarboksilatplatin(II)], oksaliplatin (Şekil 1.3) {[(1R,2Rdiaminsikloheksan) okzalotplatin] (1,2-diaminsikloheksan=DACH)} ve nedaplatin (Şekil 1.4) [cis-diaminglikolatplatin(II)] dir (Gielen 2005).



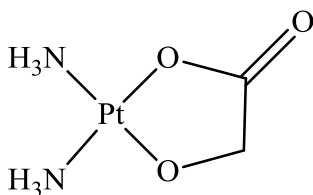
Şekil 1.1. Cisplatin molekülü ve ilaç formu



Şekil 1.2. Karboplatin molekülü ve ilaç formu



Şekil 1.3. Oksaliplatin molekülü ve ilaç formu



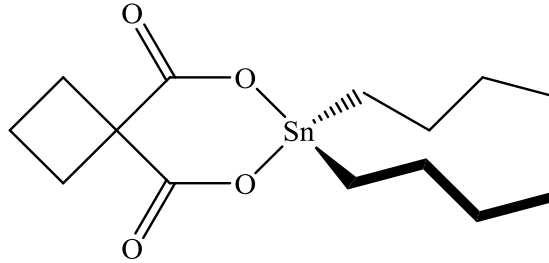
Şekil 1.4. Nedaplatin molekülü ve ilaç formu

1.2 (^{50}Sn) Kalay Bileşikleri

Cislatinin anti-tümör aktivitesinin keşfinden sonra genellikle organometalik bileşiklerin terapötik uygulamaları araştırılmaya başlanmıştır. Organokalay bileşikleri de bu yolla keşfedilmiştir (Gielen 2005).

Organokalay halojenür bileşiklerinin aminler ve diğer ligantlar ile yapmış olduğu kompleksler P388 ve L1210 lösemi hücreleri üzerinde sınırlı bir aktivite göstermiştir (Gielen ve ark 1993).

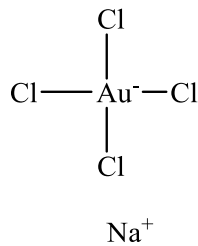
Karboplatin analogu olan di-n-butilkalay bileşiğininde (Şekil 1.5) MCF-7 ve WIDR hücreleri üzerindeki etkinlikleri incelenmiş ve karboplatinin $\text{ID}_{50}(\text{ng/ml})$ değerleri 699 ve 967 ng/ml iken di-n-butilkalay bileşiğinin $\text{ID}_{50}(\text{ng/ml})$ 63 ve 121 ng/ml olduğu görülmüştür (Preut ve ark 1990).



Şekil 1.5. Karboplatin analogu olan di-n-butilkalay bileşiği

1.3 (^{79}Au) Altın Bileşikleri

17. yüzyılda altın Nicholas Culpepper tarafından bunalım ve bayılma gibi psikolojik rahatsızların tedavisinde kullanılmıştır. 19. yüzyılda $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ bileşiği (Şekil 1.6) frengi tedavisinde kullanılıyorken; 19. yüzyılın sonunda bu bileşik kronik alkolizm tedavisinde kullanılmıştır (Fricker 1999). 1890 yılında Alman bakteriyolog Robert Koch tarafından altın siyanürün bakteri öldürücü etkisi keşfedilmiştir. Altın siyanür, tüberküloza sebep olan tüberkül bakterisi üzerinde öldürücü etki göstermiştir. 1920'lerde altın terapisi tüberküloz tedavisinde kullanılmaya başlanmıştır (Unverzagt 1927).



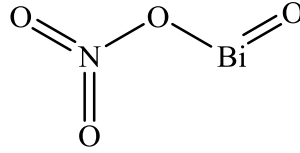
Şekil 1.6. $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ bileşiğinin molekül yapısı

Altın terapisi romatizmal eklem iltihaplarının tedavisinde de kullanılmıştır. Altın tuzları ile yapılan romatizmal eklem iltihaplarının tedavisi krisoterapi olarak adlandırılmaktadır. Chrysoterapi 80 yıldır romatizmal eklem iltihaplarının tedavisinde son savunma tedavisi olarak kullanılmaktadır (Merchant 1998).

Altın komplekslerinin potansiyel anti-tümör etkisi deneysel çalışmalarda gösterilmiştir. Ancak bugüne kadar hiçbir altın kompleksi klinik çalışmalarda kullanılmamıştır (Tiekink 2002). Örneğin Auranofin HeLa hücrelerine karşı sitotoksik etki göstermiştir (Simon ve ark 1979).

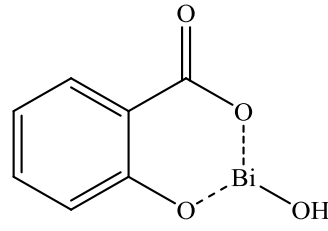
2. BİZMUT İLAÇLAR VE UYGULAMALARI

Metal iyonlarının bazıları biyolojik sistemde yer aldığında bu sistem için olumlu ya da bu sisteme karşı toksik etkilere sahiptirler (Thompson 2003). Ağır metaller ve metaloidler toksik özelliktedirler (Emsley 1990). Buna karşın oldukça ağır ve kararlı bir element olan bizmut diğer metaller kadar toksik değildir. 70kg'lık bir insanın metabolizması 0.4 mg civayı, 1mg kurşunu tolere edebilirken bizmutta bu değer 15g a kadar yükselir. Bizmutun sahip olduğu düşük toksisite değeri onu tıbbi uygulamalarda en çok kullanılan metal durumuna getirmiştir. Bazı bizmut bileşikleri düşük konsantrasyonlarda anti-mikrobiyal aktivite, elementel hücre zehirlenmelerinde terapötik ajan olarak kullanılır (Sadler ve ark 1995). Bizmutun kimyası üzerinde yapılan çalışmalarla yeni farmasötik özellikleri araştırılmaktadır (Reglinski 1998).

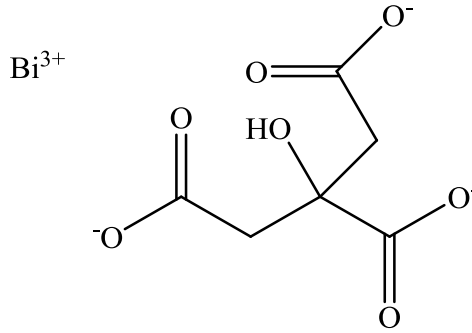


Şekil 2.1. Bizmut subnitrat molekülünün yapısı

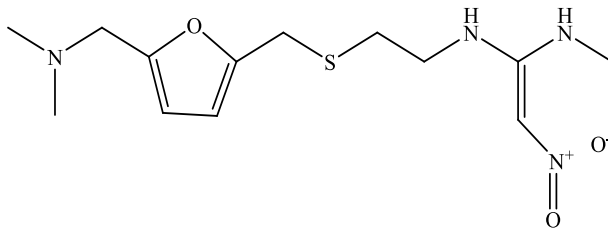
Bizmutun bir bileşiği olan bizmut subnitrat (Şekil 2.1) ilk defa 17. yüzyılda frengi ve bazı bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde kullanılmıştır (Lazarini 1979). 19. yüzyılda bizmut bileşikleri sindirim kanalı hastalıklarının tedavisinde kullanılmaya başlanmıştır. Pepto-Bismol (bizmut subsalisilat, BSS içerir) (Şekil 2.2) ve De-Nol (kolloidal bizmut subsitrat, CBS içerir) (Şekil 2.3) gezgin ishali, ülserik olmayan hazımsızlık ve steroidal olmayan anti-inflamatuar ilaçların vermiş olduğu hasarların tedavisinde kullanılır. Ayrıca bu ilaçlar mide ve duodenum ülseri tedavisinin (Abrams ve ark 1993) yanı sıra *Helicobacter pylori* (ülserle sebep olan patojen bakteri) enfeksiyonlarının tedavisinde de kullanılmaktadır (Marshall 1991). Yapılan anti-Hp klinik deneylerinde CBS veya BSS ile bir antibiyotik ve bir antiasit birlikte kullanılmıştır. ‘Üçlü terapi’ adı verilen bu kür %95 başarı göstermiştir. Bu terapi mide epitel hücrelerine *H.pylori* bakterilerin yapışmasını inhibe ederek etki göstermektedir (Lee 1991). Ranitidin bizmut sitratta (RBC) (Şekil 2.4), peptik ülser hastalığının tedavisinde klaritromisin gibi ilaçlar ile kombinasyon olarak kullanılabilir (Sadler ve ark 1995).



Şekil 2.2. Bizmut subsalisilat ve bizmut subsalisilat içeren ilaç Pepto-Bismol

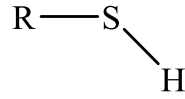


Şekil 2.3. Kolloidal bizmut subsitrat ve kolloidal bizmut subsitrat içeren ilaç De-Nol



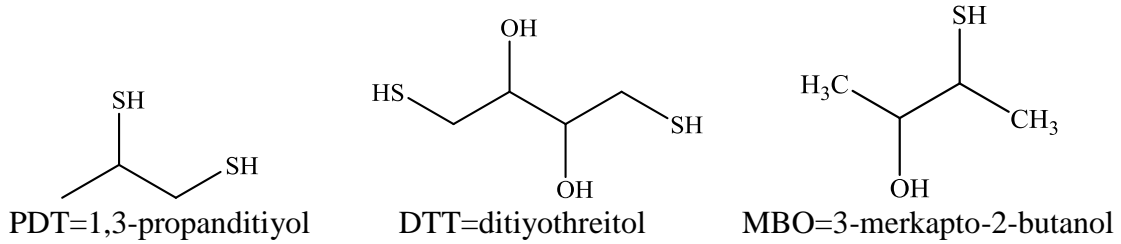
Şekil 2.4. Ranitidin bizmut sitrat ve ranitidin bizmut sitrat içeren ilaç Zantac

Araştırma aşamasında devam eden klinik deneyler, kullanılmakta olan bizmut bileşiklerine göre daha etkin bileşikler sentezlemenin mümkün olabileceğini belirtmektedir. Özellikle bizmut bileşikleri, belirli lipofilik tiyol bileşikleri (Şekil 2.5.) ile bağlandığında çok belirgin bir şekilde etkinliğinin arttığı görülmektedir (Domenico ve ark 1997). Buna sebep olarak bizmut ile tiyol bileşiklerinin şelat oluşturarak bizmutun çözünürlüğünü arttırdığı düşünülmektedir. Bu durum kullanılacak ilacın dozunu ve toksisitesini azaltıp ilacın antibakteriyel etkenliğini de arttırmış olacaktır. Bu bileşiklerin düşük derişimlerde bile geniş spektrumlu bir aktivite gösterdiği görülmüştür. Antidotol tedavide kullanılan bizmut–tiyol bileşikleri hakkında yapılan mikrobiyolojik çalışmalarda toksikolojik bakımdan herhangi bir olumsuz sonuçla karşılaşılması (Slikkerveer ve ark 1989).



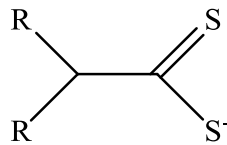
Şekil 2.5. Tiyol grubu içeren bileşiklerin genel formülü

Bizmut-tiyol bileşiklerinin çözünürlüğü, kararlılığı ve anti-bakteriyel aktivitesi; pH ve bizmut-tiyol bileşiğinde bulunan bileşenlerin mol oranına bağlıdır. Bu bileşiklerin anti-bakteriyel aktivitesi tiyol konsantrasyonunun artmasıyla artar. Fakat belirli bir optimum noktadan sonra eklenen tiyol aktiviteyi yükseltmez aksine düşürür. Oldukça aktif olan BisPDT (PDT=1,3-propanditiyol), BisBAL (BAL=dimerkaprol), BisDTT (DTT=ditiyothreitol) ve BisMBO (MBO=3-merkapt-2-butanol) bileşikleri (Şekil 2.6.) bile optimum konsantrasyona ulaştıktan sonra tiyol konsantrasyonunun arttırılmasıyla aktivite kaybı yaşarlar. BisPDT ve BisBAL bileşiklerinde birleşme oranı 3:1 olduğunda aktivite göstermektedirler. BisDTT ve BisMBO bileşiklerinde ise mol oranı 1:1 olduğunda belirgin maksimum aktivite göstermektedirler (Domenico ve ark 1997).



Şekil 2.6. Bizmut-tiyol bileşikleri

[Bi(S₂CNR₂)₃] genel formülüne sahip bizmut ditiyokarbamat kompleksleri, in vitro koşullarda toksisiteye dirençli olan çeşitli insan kanser hücreleri üzerinde uygulanmıştır. (Tiekink ve ark 2007).



Şekil 2.7. Tiyol grubu içeren ditiyokarbamat

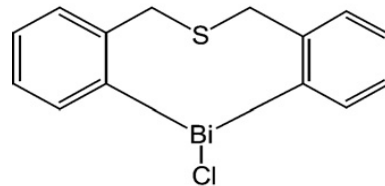
Dimetil; dietil; propil gruplarının yer aldığı ditiyokarbamat (Şekil 2.7) kompleks bileşikleri, böbrek kanseri, meme kanseri, küçük hücreli olmayan akciğer kanseri, ovaryum

kanseri, cilt kanseri ve kolon kanseri hücreleri üzerine uygulanmış ve cisplatin (CPT) standart alınarak elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlar tablo 2.1’de gösterilmektedir:

Tablo 2.1: Bizmut(III) tiyokarbamat kompleksleri ve cisplatinin IC₅₀(μM) (%50 inhibisyona neden olan inhibitör konsantrasyonu) değerleri (A498, böbrek kanseri; EVSA-T, meme kanseri; H226, küçük hücreli olmayan akciğer kanseri; IGROV, ovaryum kanseri; M19, cilt kanseri; MCF-7, göğüs kanseri; WIDR kolon kanseri hücresi; CPT, cisplatin)

Kullanılan Kanser Hücreleri							
Bileşikler	A498	EVSA-T	H226	IGROV	M19	MCF-7	WIDR
Bi(S₂CNMe₂)₃	0.042	0.030	0.026	0.025	0.107	0.005	0.090
Bi(S₂CNEt₂)₃	0.222	0.009	0.015	<0.005	0.168	0.006	0.086
Bi(S₂CNPr₂)₃	0.433	0.178	0.899	0.156	1.156	0.107	2.735
Bi(S₂CNⁱPr₂)₃	10.233	0.075	4.990	0.874	0.071	8.489	5.929
CPT	7.509	1.406	10.895	0.563	1.860	2.330	3.223

Heterosiklik organobizmut kompleksleri, çeşitli kanser hücreleri üzerinde anti-tümör aktivitesine sahiptir. Bu bileşikler -lösemi hücreleri gibi- güçlü sitotoksik etkilere sahip kanser hücreleri üzerinde IC₅₀ değeri 0,059-5,1 mM aralığında iken aktivite gösterirler (Iuchi ve ark 2009). Bi-klorodibenzo [c,f][1,5] tiyobizmosin kompleks bileşiği (Şekil 2.8) 0.22μM’lık konsantrasyonda promiyelositik lösemi hücrelerinin (HL-60) büyümesini inhibe etmiştir. Bu bileşiğin 0.22-0.44μM’lık düşük konsantrasyon aralığında inhibisyonu apoptozisi uyarak sağladığı belirlenmiştir (Iuchi ve ark 2008).



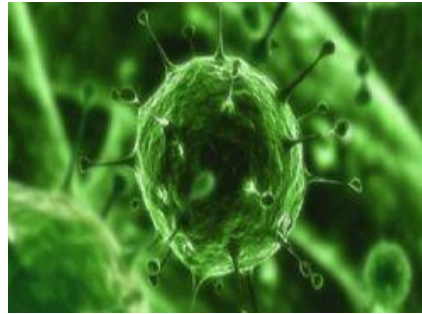
Şekil 2.8. Bi-klorodibenzo [c,f][1,5] tiyobizmosin bileşiği

Fenil içeren organobizmut kompleksleri $\text{PhBi}(\text{OR}^1)_2 \cdot \text{EtOH}$ ve $\text{K}[\text{PhBi}(\text{OR}^1)_3]$ ($\text{HOR}^1 = 8\text{-hidroksikinolin}$)'nin anti-tümör etkisi araştırılmıştır ve belirlenen IC_{50} değerleri aşağıdaki tabloda gösterilmiştir:

Tablo 2.2: Sentezlenen organobizmut bileşiklerin $\text{IC}_{50}(\mu\text{M})$ değerleri (L1210: fare lösemi hücresi, L1210/DPP: cisplatine dayanıklı fare lösemi hücresi; SKOV-3: insan yumurtalık kanseri hücresi)

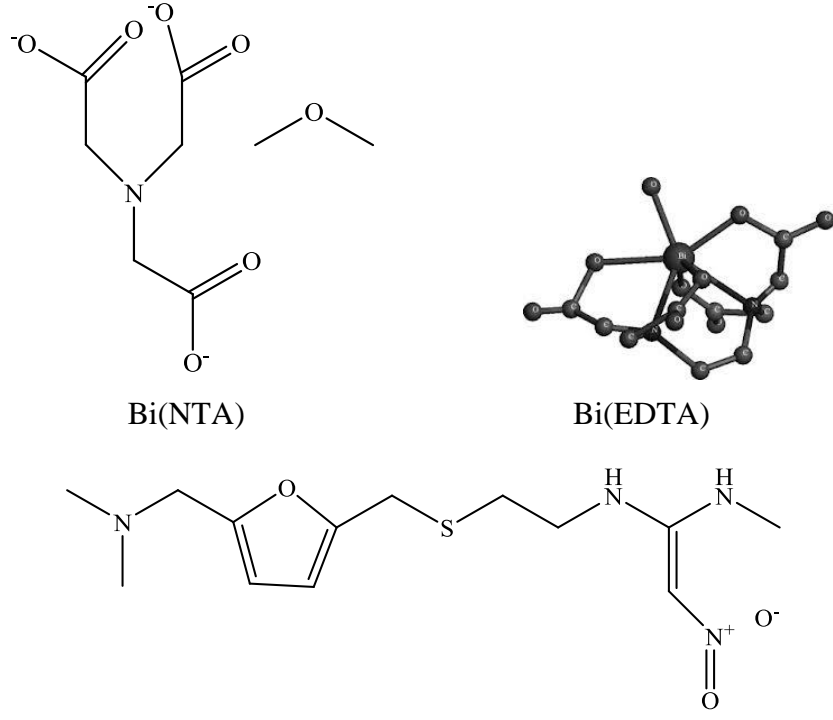
Kullanılan Bileşikler	Kullanılan Kanser Hücreleri		
	L1210	L1210/DPP	SKOV-3
HOR^1	4.1	0.72	6.8
$\text{PhBi}(\text{OR}^1)_2 \cdot \text{EtOH}$	0.19	0.22	0.75
$\text{K}[\text{PhBi}(\text{OR}^1)_3]$	0.35	0.27	0.66
Cisplatin	0.6	6.7	3.1

Bizmut kompleks bileşiklerinin, 2003 yılında binlerce insanın ölümüne yol açan şiddetli akut solunum yetmezliği (SARS) üzerinde de etkili olduğu gözlenmiştir. Yapılan araştırmaların sonucunda bu hastalığın tedavisi için, SARS'a sebep olan Coronavirüs (CoV)'ün (Şekil 2.9) bloke edilecek hedef olduğu belirlenmiştir (Tanner ve ark 2003).



Şekil 2.9. SARS' a sebep olan SARS-Coronavirüs

SARS-Coronavirüs üzerinde denenmiş olan bileşikler bizmut nitrilotriasetat $\text{Bi}(\text{NTA})$, bizmut trisistein $\text{Bi}(\text{Cys})_3$, RBC, bizmut etilendiamintetraasetat ($\text{Bi}(\text{EDTA})$)'tır (Şekil 2.10). SARS-CoV ile enfekte olmuş hücreler üzerinde RBC'nin aktivite gösterdiği görülmüştür (Yang ve ark 2007). Bu hastalık üzerinde bizmut ajanları kullanılarak yapılan çalışmalar devam etmektedir.



Ranitidin bismut sitrat

Şekil 2.10. SARS-CoV ile enfekte olmuş hücreler üzerinde kullanılan bileşikler

3. BİZMUTUN KİMYASI

Bizmut periyodik tablonun 5-A grubunda yer alan atom numarası 83, atom ağırlığı 208.98038g olan metalik bir elementtir (de Marcillac ve ark 2003). Doğal hali kırılğan gümüşü pembe renklidir (Encyclopedia of Minerals 1990). Okside formu kararmayan sarıdan maviye birçok renk gösteren bir metaldir (Hammond 2004).

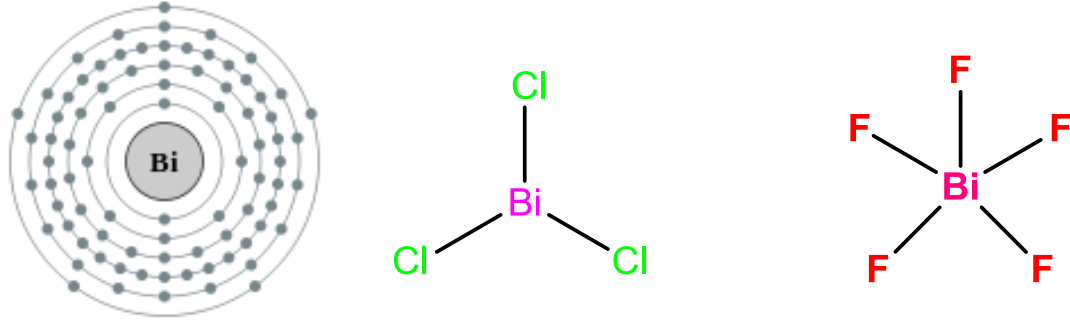
Bizmut metalinin erime noktası 271,3°C, kaynama noktası ise 1564°C' dir (de Marcillac ve ark 2003). Oda sıcaklığındaki yaklaşık yoğunluğu 9,8 g/cm³'tür. Elementel bizmut sıvı fazın katı fazdan daha yoğun olduğu ender maddelerdendir. Bizmut katılaştığında hacmi %3.2 genişler (Tiller 1991).

Toksik özellik bakımından bizmut periyodik tablodaki komşuları (Şekil 3.1) kurşun, kalay, tellür, polonyom ve antimondan daha zayıftır. Metaller arasında, cıva hariç, ısı iletkenliği en düşük olan elementtir. Bunların yanında bizmutun elektrik iletkenliği düşüktür ve yüksek bir dirence sahiptir. Hiç bir metal bizmut kadar doğal olarak diyamagnetik değildir, aynı zamanda bilinen en yüksek elektronegatifliğe sahiptir (Hammond 2004).

50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60
82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98040	84 Po Polonium (208.9824)
114 Uuq Ununquadium (289)	115 Uup Ununpentum (288)	116 Uuh Ununhexium (292)

Şekil 3.1. Periyodik tabloda bizmut

Bizmutun elektron dağılımı [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²6p³ (2, 8, 18, 32, 18, 5) şeklindedir. Bu yapıya sahip olan bizmutun trivalent ve pentavalent olmak üzere iki temel oksidasyon değeri vardır (Şekil 3.2). Trivalent yapı pentavalent yapıya göre daha çok görülen ve kararlı olan bir yapıdır. Pentavalent yapıda olan bizmutun sulu çözeltisi kuvvetli oksitleyici özellik gösterir (Luckay ve ark 1997) (Stavila ve ark 2006).



Şekil 3.2. Bizmutun elektron dağılımı ile trivalent ve pentavalent değerliğe sahip bileşikler

Bizmut-209, bizmutun bilinen en eski ve kararlı izotopudur, fakat kararlılığından şüphe duyulmuştur (Carvalho ve ark 1972). 2003'te Fransa Orsay'da bulunan Institut d'Astrophysique Spatiale'deki araştırmalar sonucu alfa emisyonu ile ölçülen Bizmut-209'un yarı ömrünün 1.9×10^{19} yıl olduğu açıklanmıştır (Marcillac ve ark 2003).

Bizmut doğada serbest olarak ya da sülfür ve oksitleri halinde bulunur (Şekil 3.3). Bizmut, bizmut filizlerinin hidrometalik ya da pirometalurjik işlemler sonucu yoğunlaştırılmasıyla ya da bakır ve kurşun cevherlerinin saflaştırılması sonucu yan ürün olarak elde edilmektedir (Encyclopedia of Minerals, 1990).

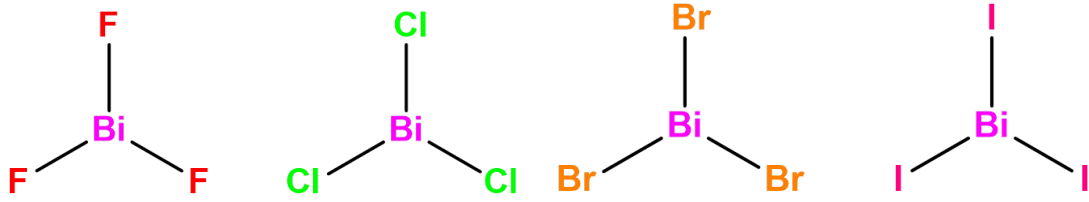


Şekil 3.3. Bizmut oksit (Bi_2O_3) ve bizmut sülfürün (Bi_2S_3) molekül yapısı

Bizmut normal bir oda sıcaklığında hem kuru hem de nemli havada kararlıdır. Bizmut eğer kızdırılıp su ile reaksiyona sokulursa bizmut(III) oksit elde edilir (Greenwood ve ark 1997).



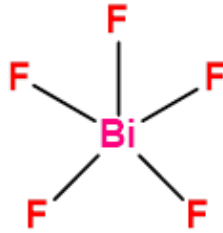
Bizmutun halojenler ile reaksiyonu sonucu Bi(III) halojenür (BiX_3) bileşikler (Şekil 3.4) elde edilir. Fakat flor burada istisna olarak karşımıza çıkar. Reaksiyon şartlarına göre sıcaklık 500°C de ise bizmut(V) florür, daha düşük sıcaklıklarda ise bizmut(III) florür oluşur (Greenwood ve ark 1997). Bizmut trihalojenürler korroziftir ve nemden kolayca etkilenerek oksihalojenür formunu (BiOX) oluştururlar (Gillespie ve ark 1975).



Şekil 3.4. Bizmut(III) halojenürler

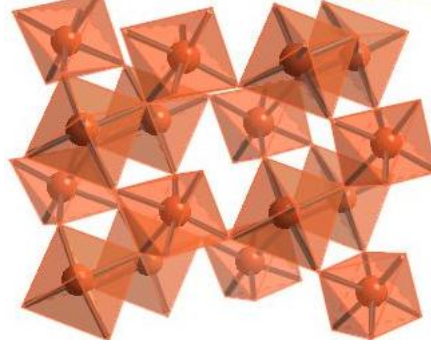
+3 oksidasyon basamağına sahip bizmut trihalojenürler: BiF_3 , BiCl_3 , BiBr_3 ve BiI_3 dir. BiF_3 hariç bizmut trihalojenürler su ile hidroliz edildiğinde bizmutil kationunu, BiO^+ , verirler (Godfrey ve ark 1998).

Bizmutun +5 oksidasyon durumundaki halojenürlerinin rastlandığı durumlar çok azdır. Örneğin BiF_5 bileşiği (Şekil 3.5) çok kuvvetli oksitleyici ve florlayıcıdır (Greenwood ve ark 1997).



Şekil 3.5. Bizmut(V) florür bileşiğinin molekül yapısı

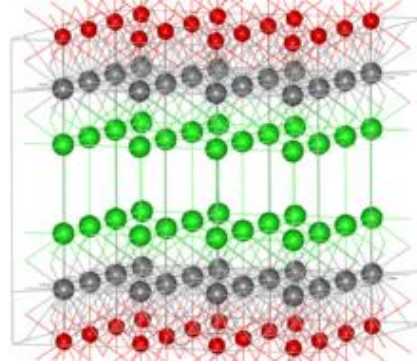
Bizmutun +5 oksidasyon durumunda bulunduğu bir diğer bileşiği bizmut(V) oksit (Bi_2O_5)'tir (Şekil 3.6). Koyu kırmızı olan bizmut(V) oksit, oksijen varlığında ısıtıldığı zaman kararsızdır (Scott ve ark 1994).



Şekil 3.6. Bizmut(V) oksit (Bi_2O_5)'in molekül yapısı

Yüksek sıcaklıklarda bizmut metalinin buharı oksijen ile hızlıca bir reaksiyon vererek sarı bizmut trioksiti (Bi_2O_3) oluşturur. Bu oksit $710\text{ }^\circ\text{C}$ üzerinde eridiğinde platin dahil tüm metallerin oksitleri üzerinde aşındırıcı etki gösterir (Godfrey ve ark 1998).

Bizmut oksiklorit (BiOCl) gibi bizmut bileşiklerinin sulu çözeltisi bizmut(III) (BiO^+) kationunu oluşturur. Bununla birlikte BiOCl 'nin Bi, O ve Cl atomları bitişik düzlemde oksijen bağlı dört Bi atomu ile kristal tuz formundadır (Şekil 3.7) (Greenwood ve ark 1997).

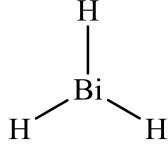


Şekil 3.7. BiOCl 'nin kristal tuz formu

(Şekilde bizmut atomları gri, oksijen atomları kırmızı, klor atomları yeşil renk ile gösterilmiştir.)

Bizmut sülfür (Bi_2S_3) doğal olarak bizmut cevherleri içinde bulunur. Ayrıca eritilmiş bizmut ve sülfürün reaksiyonuyla da elde edilebilir (Luff 2006).

Bizmut aynı grupta bulunduğu diğer elementlerin ve çok benzediği antimonun aksine hidrit formu kararlı değildir. Bizmut hidrit (BiH_3) (Şekil 3.8) bizmutun, oda sıcaklığında kendiliğinden bozunan endotermik bir bileşiktir. Bu bileşik sadece -60°C 'nin altında kararlıdır (Greenwood ve ark 1997).

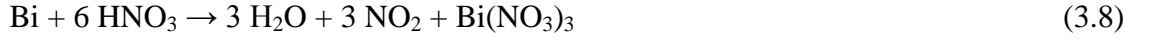


Şekil 3.8. Bizmut hidritin molekül yapısı

Bizmut derişik sülfirik asitte çözüldüğünde bizmut(III) sülfat [$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$] ve sülfür dioksit (SO_2) meydana gelir (Greenwood ve ark 1997).



Nitrik asit ile reaksiyonu sonucunda ise bizmut(III) nitrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) oluşur. Bizmut, hidroklorik asit ile ise sadece oksijen varlığında bizmut(III) klorürü (BiCl_3) oluşturur (Greenwood ve ark 1997).

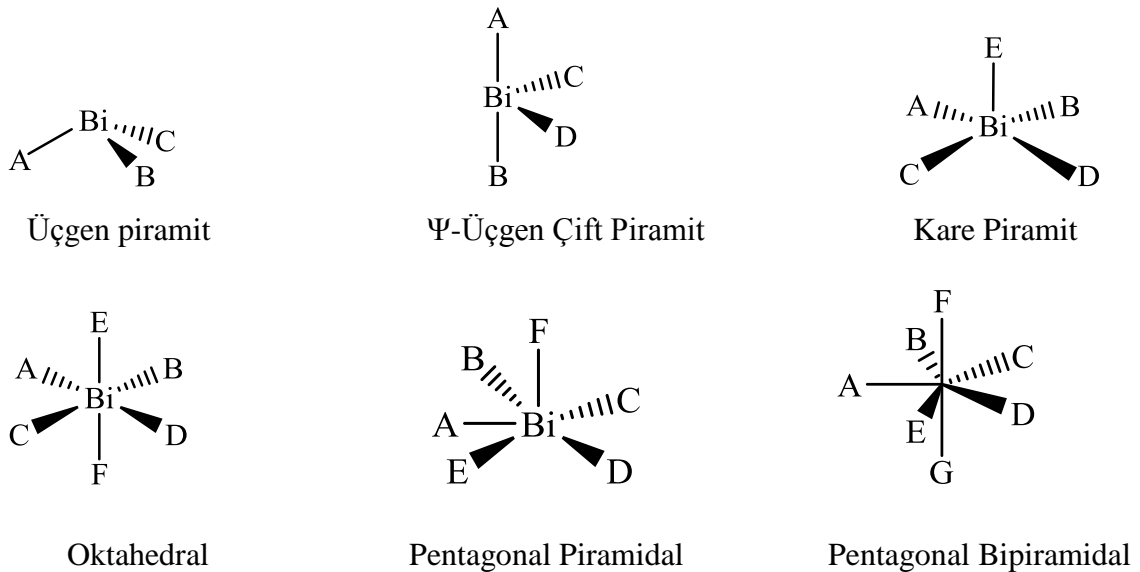


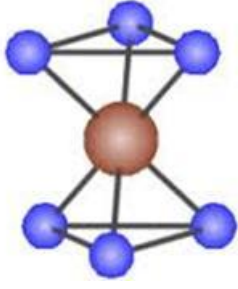
4. BİZMUT(III) KOMPLEKSLERİNİN KOORDİNASYON KİMYASI

Periyodik tabloda en ağır metallere biri olan bizmut, zengin kimyası ve geniş organometalik kompleks yelpazesine önemli ve ilgi çeken bir elementtir. Ana grup elementlerinin koordinasyon kimyası geçiş metallere göre daha çok incelenmiştir. Grup 15 elementleri söz konusu olduğunda ise bizmut metali antimon ve arseniğe göre daha fazla araştırılmıştır (Godfrey ve ark 1998-Levason ve ark 2010). Grup 15 Lewis asitleri üzerindeki çalışmalar komplekslerin sulu çözeltilerinin kararsızlığı sebebiyle engellenmiştir. Bu tür kompleksler için elektron çiftinin stereokimyasal aktif/non-aktif olması katı hal yapılarında önemli rol oynamaktadır. M-X σ^* antibağ orbitali bu sistemlerde görülen önemli ikincil bağıdır. Bu faktörlerin tümü grup 15 trihalojenürler için gözlenen öngörülemez yapısal değişimlere katkıda bulunmaktadır (Carmalt ve ark 1998).

Bizmut(III) bileşiklerinin yapıları, arsenik (As) ve antimon (Sb) ile benzer olmasına karşın onlardan daha karmaşıktır. Buna karmaşıklığa rağmen bizmutun, arsenik ve antimona göre daha fazla molekül yapısı bilinmektedir. Koordinasyon sayısında 3'ten 9'a kadar çeşitli yapılar göstermektedir (Sun ve ark 1997).

Şekil 4.1'de bizmut bileşiklerinin olası geometrileri gösterilmiştir. Yapılan literatür çalışmasında bizmut(III) bileşiklerinin şimdiye kadar üçgen piramit, düzgün dörtyüzlü, Ψ -üçgen çift piramit, kare piramit, oktahedral, pentagonal piramidal, pentagonal bipiramidal, trigonal antiprizmatik, dodekahedral, trigonal dodekahedral, iki başlıklı trigonal prizmatik, üç başlıklı trigonal prizmatik, tek başlıklı kare antiprizmatik, kare antiprizmatik geometrilere sahip olduğu görülmüştür.

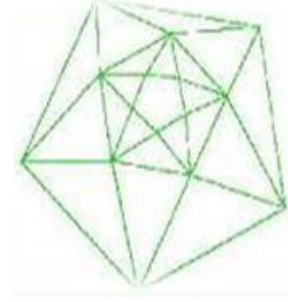




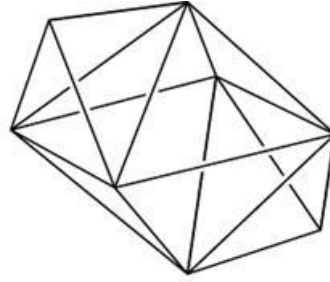
Trigonal Antiprizmatik



Dodekahedral



Trigonal Dodekahedral

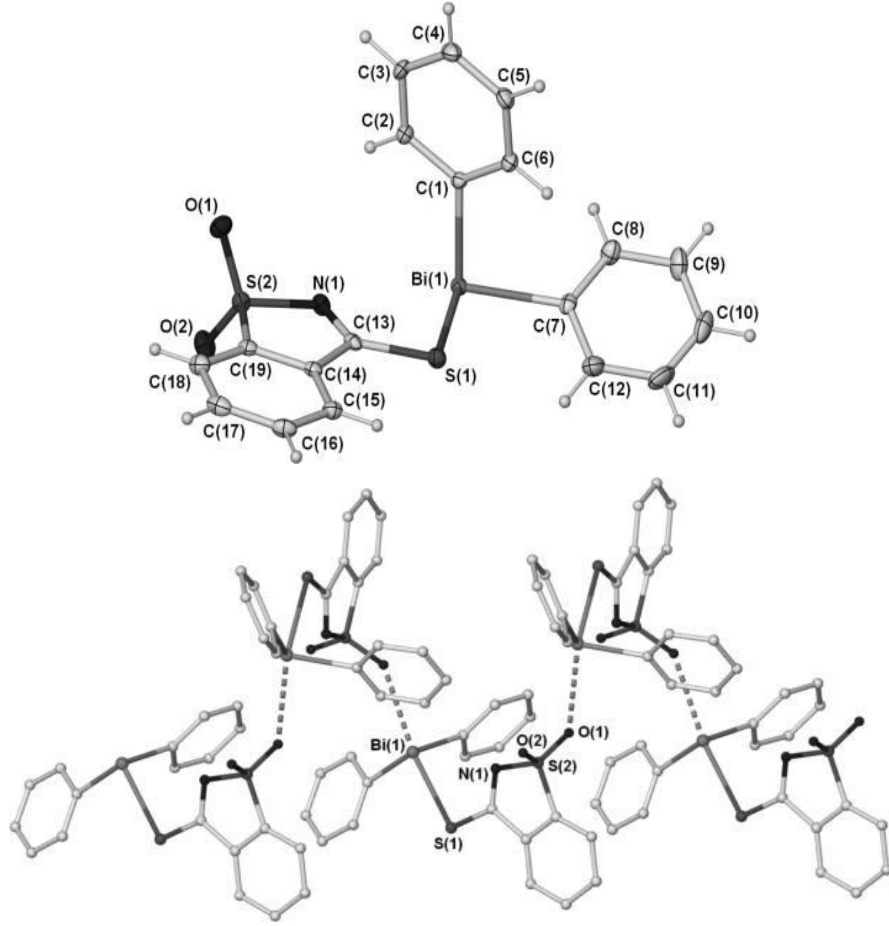


İki başlıklı Trigonal Prizmatik

Şekil 4.1. Bizmut(III) bileşiklerinin sahip olduğu olası geometriler

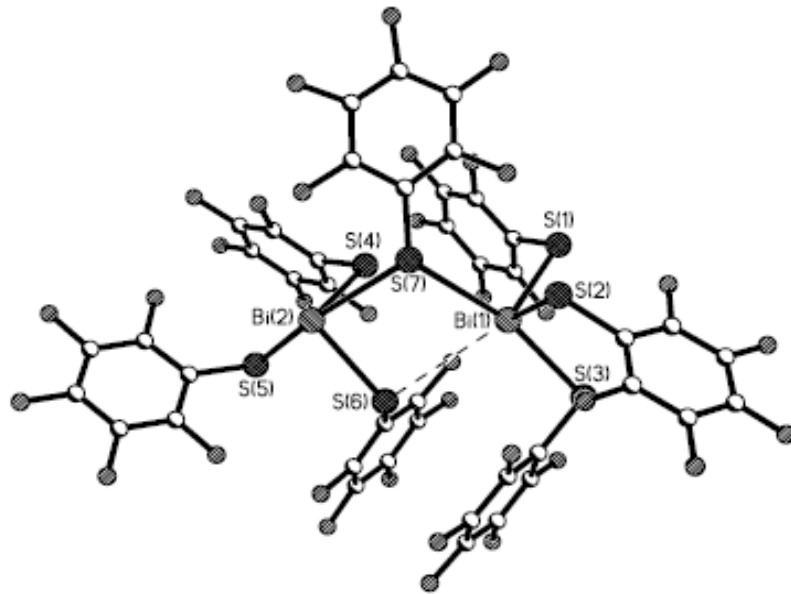
4.1 Üçgen Piramit Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

$[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{tsac})]_\infty$ (tsacH=tiyosakarın) bileşiğinin kristal yapısı şekil 4.2’de gösterilmiştir. Bizmut atomu çevresinde iki fenil halkası ve bir tiyosakarın ligantı üçgen piramit geometriyi oluşturmaktadır. Bu yapıda iki fenil halkasının karbon atomu ($\text{Bi}(1)\text{-C}(1)= 2.233(3)$, $\text{Bi}(1)\text{-C}(7)= 2.243(3)$ Å) ve tiyosakarın grubunun sülfür atomu ($\text{Bi}(1)\text{-S}(1)= 2.6399(7)$ Å) ile yapılan bağlar yer almaktadır. Bu yapı da ligantta bulunan tiyolat kısmının sülfür atomu ve sülfonil kısmının oksijen atomu ($\text{Bi}(1)\text{-O}(1)= 2.890(2)$ Å), bizmut atomunu ortada bırakacak şekilde tiyosakarın ligantlarının bağlanması ile polimerleşir. Bu bağlar ile monomerleri ($\kappa^2\text{-S,O}$) zigzag formda polimerleştiren bağ doğrusala çok yakındır ($\text{S}(1)\text{-Bi}(1)\text{-O}(1)= 171.35(5)^\circ$) (Andrews ve ark 2011).



Şekil 4.2. $[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{tsac})]_\infty$ bileşiğinin kristal yapısı (tsacH=tiyosakarın)

4.2 Ψ -üçgen çift piramit Yapıya Sahip Bizmut (III) Bileşikleri

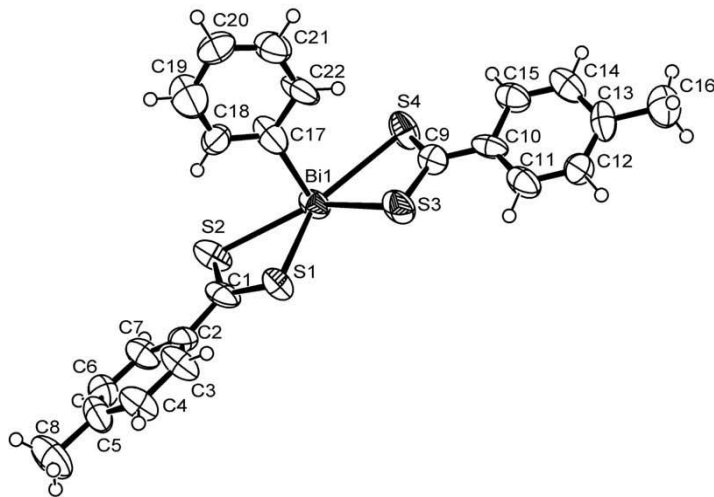


Şekil 4.3. $[\text{PPh}_4][\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]$ bileşiğinin $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]^-$ mono anyonu

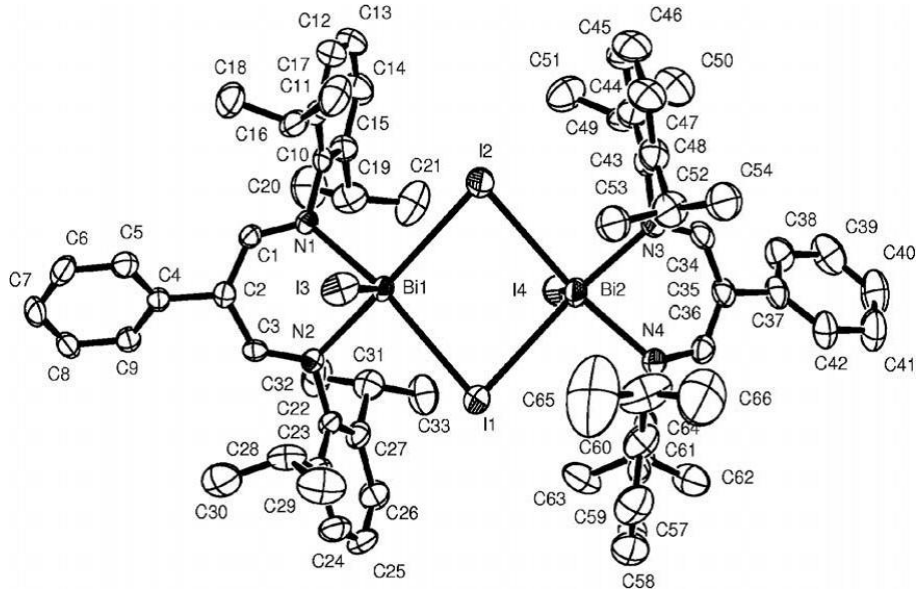
[PPh₄][Bi₂(SC₆F₅)₆(μ-SC₆F₅)] bileşiğinin [Bi₂(SC₆F₅)₆(μ-SC₆F₅)]⁻ mono anyonu şekil 4.3'te görülmektedir. Bileşik [PPh₄]⁺ kasyonu ve dimerik yapıya sahip olan [Bi₂(SC₆F₅)₆(μ-SC₆F₅)]⁻ mono anyonundan meydana gelmektedir. Dimerik yapı, merkezlerde bulunan iki bizmut atomu arasında tiyolat ligantındaki sülfür atomunun köprü kurmasıyla oluşmaktadır. Köprüyü oluşturan bu bağlar aksiyal konumda yer almakta iken terminal sülfür atomları ile yapılan bağlar ise ekvatoryal konumda yer almaktadır. Merkez bizmut atomları çevresinde tiyolat ligantlarından gelen sülfür atomları (Bi(1)–S(1)= 2.586(5), Bi(1)–S(2)= 2.549(4), Bi(1)–S(3)= 2.655(5), Bi(1)–S(7)= 3.114(4); Bi(2)–S(4)= 2.598(4), Bi(2)–S(5)= 2.643(4), Bi(2)–S(6)= 2.615(4), Bi(2)–S(7)= 3.052(3) Å) Ψ- üçgen çift piramit geometriyi oluşturmaktadır. Bi(1) atomu, Bi(2) atomuna S(6) atomu ile bağlanan tiyolat ligantının sülfür atomu (Bi(1)–S(6)= 3.482 Å) ile etkileşmektedir (Charmant ve ark 2005).

4.3 Kare Piramit Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

[PhBi(S₂Ctol)₂] bileşiğinin kristal yapısı şekil 4.4'de gösterilmektedir. Molekül merkezinde yer alan bizmut atomu, fenil grubundan gelen bir karbon atomu (Bi1–C17 2.301(15)= Å) ve iki tane ditiyokarboksilat grubundan gelen dört sülfür atomu (Bi1–S1= 2.686(4), Bi1–S2= 2.960(5), Bi1–S3= 2.688(6), Bi1–S4= 2.957(4) Å) ile bağ yaparak bozulmuş kare piramidal bir yapı göstermektedir. Ligantlardan gelen dört sülfür atomu kare düzlemi oluştururken fenil grubu kare piramidal geometrinin tepe noktasında bulunmaktadır (Chaudhari ve ark 2010).

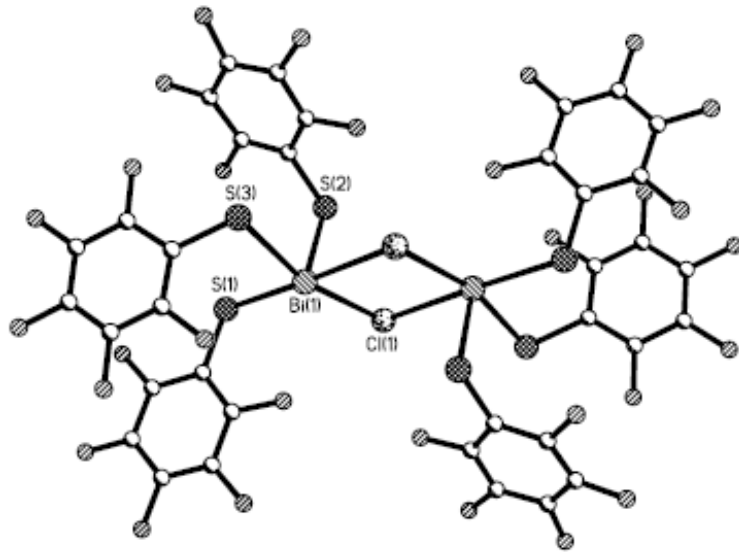


Şekil 4.4. [PhBi(S₂Ctol)₂] bileşiğinin kristal yapısı



Şekil 4.5. $[\{\text{Bi}(\text{L})(\mu\text{-I})\}_2]0.5\text{OEt}_2$ bileşiğinin kristal yapısı
(L= β -dialdiminato, thf=tetrahidrofuran)

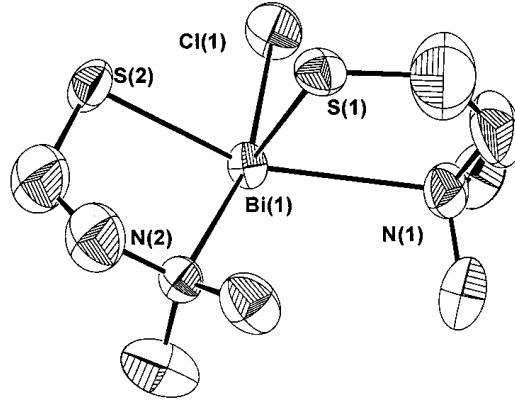
$[\{\text{Bi}(\text{L})(\mu\text{-I})\}_2]0.5\text{OEt}_2$ (L= β -dialdiminato, thf=tetrahidrofuran) bileşiğinin kristal yapısı şekil 4.5’da yer almaktadır. Merkezde yer alan her bizmut atomu çevresinde liganttan gelen iki azot atomu (Bi1–N1= 2.269(6), Bi1–N2= 2.369(7) Å), üç iyot atomu (Bi1–I1= 3.2313(4), Bi1–I2= 3.2371(4), Bi1–I3= 2.8201(4) Å) kare piramit geometriyi oluşturmaktadır. I1 ve I2 atomları köprü oluşturarak bizmut atomlarını birbirine bağlamaktadır. Bizmut atomlarının çevresindeki iki azot ve köprüyü oluşturan iki iyot atomları kare düzlemi oluşturmaktadır. Birbirlerine ters konumda olan I3 ve I4 ise piramidal yapının oluşmasını sağlayan atomlardır (Hitchcock ve ark 2010).



Şekil 4.6. $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-Cl})_2]^{2-}$ anyonunun kristal yapısı

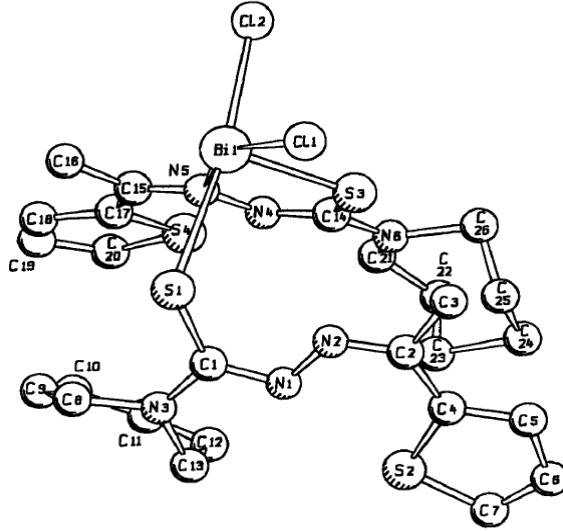
[PPh₃CH₂Ph]₂[Bi₂(SC₆F₅)₆(μ-Cl)₂] bileşiğinin [Bi₂(SC₆F₅)₆(μ-Cl)₂]²⁻ anyonik kısmı şekil 4.6’te görülmektedir. Bizmut atomları çevresinde ligantlardan gelen üç sülfür atomu ve iki klor atomu kare piramit geometriyi oluşturmaktadır. Klor atomları (Bi(1)–Cl(1)= 2.9190(19), Bi(1)–Cl(1a)= 2.9229(19) Å) iki bizmut merkez arasında köprü kurarak dimerik yapı oluşturmaktadır. İki sülfür (Bi(1)–S(1)= 2.6708(17), Bi(1)–S(3)= 2.6800(18) Å) ve iki klor (Bi(1)–Cl(1)= 2.9190(19), Bi(1)–Cl(1a)= 2.9229(19) Å) atomları bizmut atomları çevresinde kare düzlemlerde yer alırken birbirine ters konumda yer alan diğer sülfür atomları (Bi(1)–S(2)= 2.567(2) Å) kare piramidal geometrinin tepe noktasında yer almaktadır (Charmant ve ark 2005).

Bi(SCH₂CH₂NMe₂)₂Cl bileşiğinin kristal yapısı şekil 4.7’te yer almaktadır. Liganttan gelen iki azot (Bi(1)-N(1)= 2.84(2), Bi(1)-N(2)= 2.67(3) Å) ve iki sülfür atomu (Bi(1)-S(1)= 2.538(9), Bi(1)-S(2)= 2.572(9) Å) ile birlikte bir klor atomu (Bi(1)-Cl(1)= 2.618(9) Å) bizmut atomu çevresinde kare piramit geometriyi oluşturmaktadır. İki azot ve iki sülfür atomu kare düzlemin köşelerinde yer alırken klor atomu kare piramit geometrinin tepe noktasında yer almaktadır (Briand ve ark 1998).



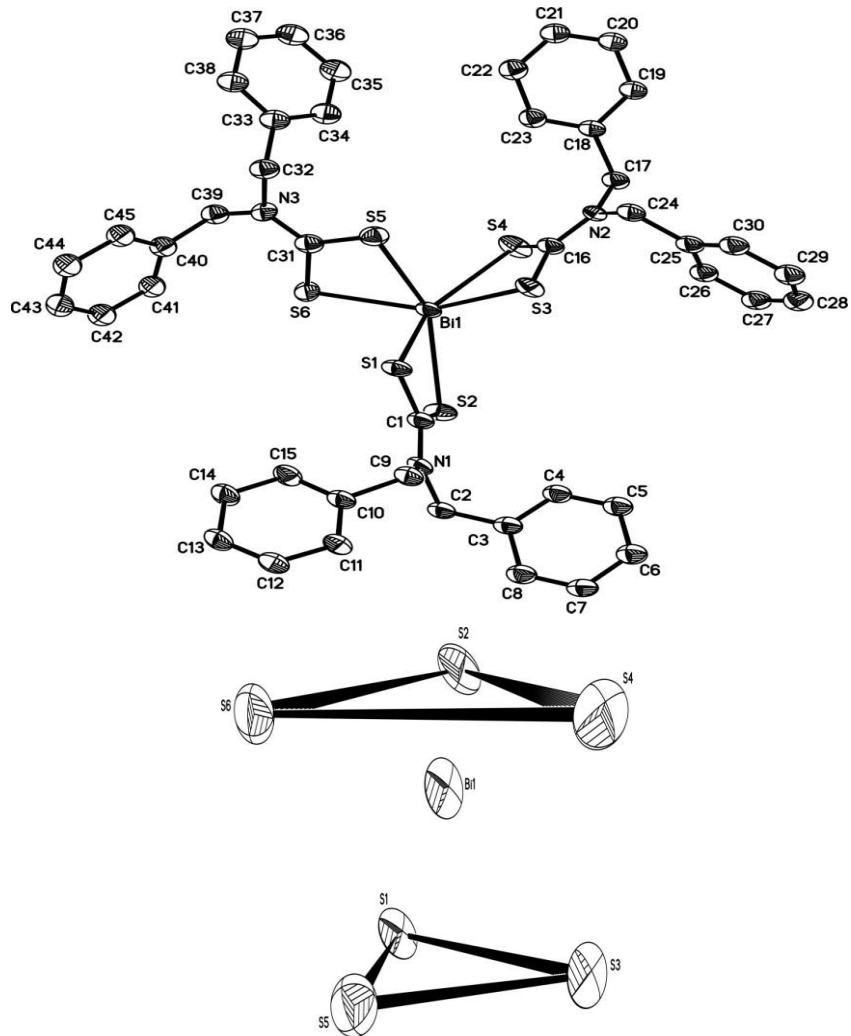
Şekil 4.7. Bi(SCH₂CH₂NMe₂)₂Cl bileşiğinin kristal yapısı

[BiCl₂C₂₆H₃₇N₆S₄] ([1-azepanil-4-(2-tiyenil)-2,3-diazapenta-1,3-diene-1-tiyolato-N³,S]-[1-azepanil-4-(2-tiyenil)-2,3-diazapent-3-ene-1-tiyolketo-S] diklorobizmut (III)) bileşiğinin kristal yapısı şekil 4.8’te gösterilmektedir. Bizmut atomu çevresinde liganttan gelen iki sülfür (Bi(1)-S(1)= 2.992(3) , Bi(1)-S(3)= 2,527(3) Å), bir azot (Bi(1)-N(5)= 2.518(8) Å) ve iki terminal klor atomu (Bi(1)-Cl(1)= 2.630(4), Bi(1)-Cl(2)= 2.605(4) Å) kare piramit geometriyi meydana getirmektedir. İki klor, bir sülfür ve bir azot atomu kare düzlemi oluştururken diğer sülfür atomu (S3) tepe noktasında yer alarak piramidal yapıyı oluşturmaktadır (Diemer ve ark 1995).



Şekil 4.8. $[\text{BiCl}_2\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{N}_6\text{S}_4]$ bileşiğinin kristal yapısı

4.4 Trigonal Antiprizmatik Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

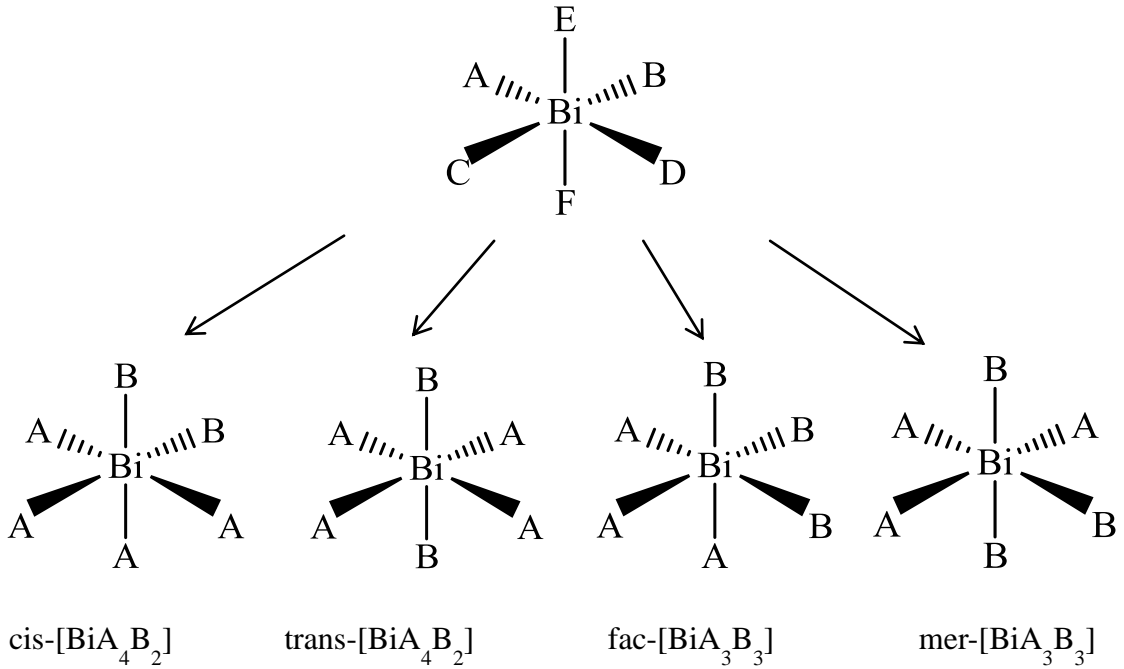


Şekil 4.9. $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\}_3]$ bileşiğinin kristal yapısı

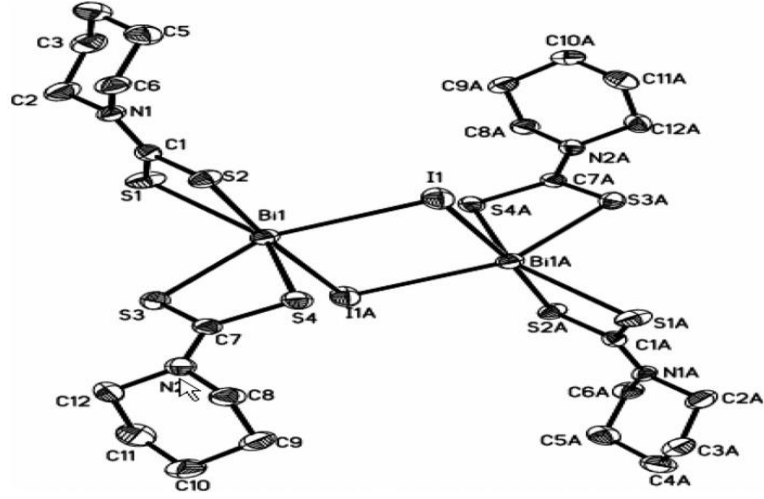
[Bi{S₂CN(C₇H₇)₂}₃] bileşiğinin kristal yapısı şekil 4.9’de gösterilmiştir. Üç adet N,N-dibenzilkarbamato-κ²S,S’ ligantından gelen sülfür atomları bizmut atomu çevresinde trigonal antiprizmatik yapıyı oluşturmuştur. S₂, S₄, S₆ atomları (Bi1-S₂= 2.931(4), Bi1-S₄= 2.965(5), Bi1-S₆= 2.904(5) Å) trigonal antiprizmatik yapının bir yüzünü meydana getiren üçgen düzlemi oluştururken; S₁, S₃, S₅ atomları (Bi1-S₁= 2.664(4), Bi1-S₃= 2.731(4), Bi1-S₅= 2.682(4) Å) prizmanın diğer yüzünün oluşmasını sağlayan üçgen düzlemi meydana getirmektedir (Li ve ark 2006).

4.5 Oktahedral Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

Oktahedral yapıya sahip bizmut(III) bileşikleri BiA₄B₂ ve BiA₃B₃ formlarında bulunarak şekil 4.10’deki izomerleri göstermektedir. BiA₄B₂ formunda B atomları komşu durumda ise cis-, ters konumda ise trans- izomerini oluşturmaktadır. BiA₃B₃ formunda ise B oktahedral yapının bir yüzünde toplanarak facial izomeri oluştururken, B atomları meridyen konumunda yer alarak meridyonal izomeri oluşturur.

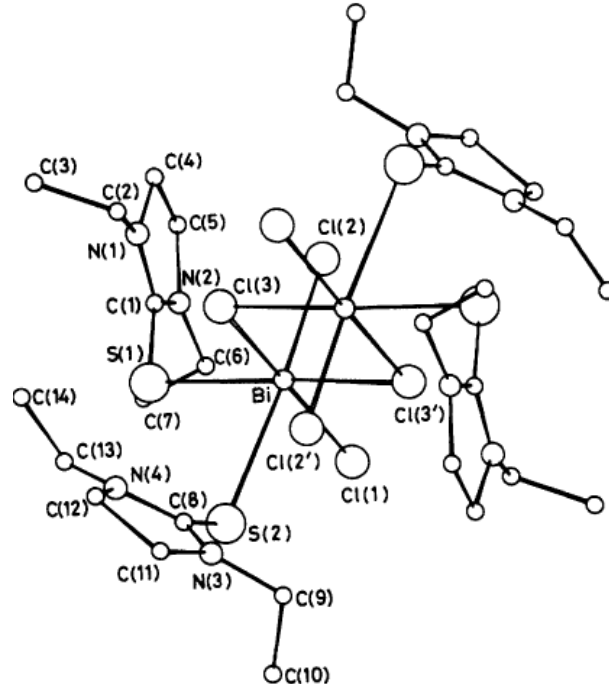


Şekil 4.10. Oktahedral yapıya sahip bizmut bileşiklerinin gösterdiği izomerler



Şekil 4.11. $\{[(CH_2)_5NCS_2]_2BiI\}_2$ bileşiğinin kristal yapısı

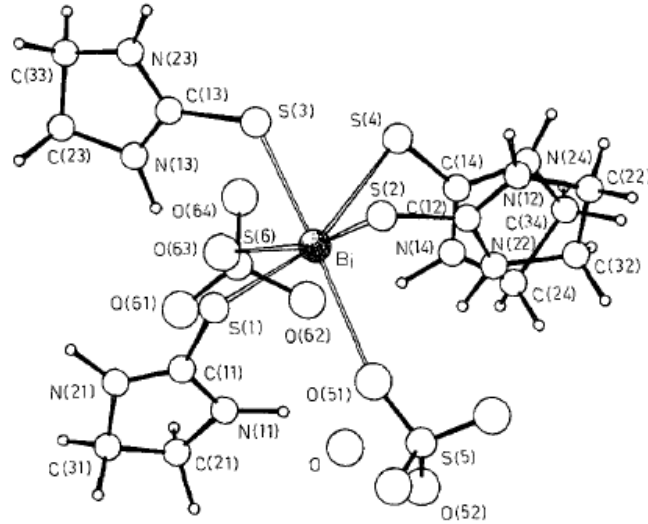
$\{[(CH_2)_5NCS_2]_2BiI\}_2$ bileşiğinin kristal yapısı şekil 4.11’te gösterilmektedir. Bizmut atomu çevresinde iki piperidiltiyokarbamat ligant molekülünden gelen dört sülfür atomu ($Bi(1)-S(1)= 2.847(2)$, $Bi(1)-S(2)= 2.646(2)$, $Bi(1)-S(3)= 2.656(2)$, $Bi(1)-S(4)= 2.686(2)$ Å) ve iki iyot atomu ($Bi(1)-I(1)= 3.2730(12)$, $Bi(1)-I(1A)= 3.3093(12)$ Å) bozulmuş oktahedral geometriyi oluşturmaktadır. Ortaya çıkan oktahedral yapıda iyot atomları cis konumda yer almaktadır. Bileşikte bulunan bizmut atomları iyot köprüleri ile birbirine bağlanarak dimerik yapı oluşturmaktadır.



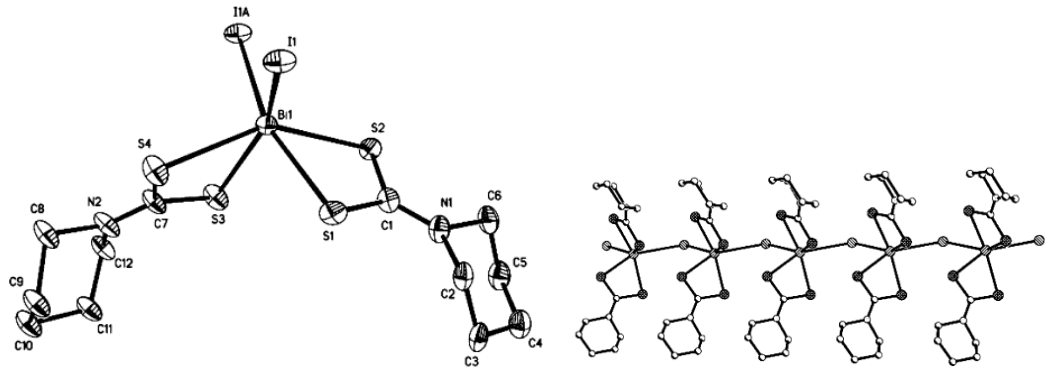
Şekil 4.12. $[BiCl_3(deimdt)_2]_2$ bileşiğinin kristal yapısı
(deimdt = NN'-diethylimidazolidine-2-thione)

$[(\text{BiCl}_3(\text{deimdt})_2)_2]$ (deimdt = NN'-diethylimidazolidine-2-thione) bileşiğinin kristal yapısı şekil 4.12'te görülmektedir. Bizmut atomu çevresinde dört klor atomu (Bi-Cl(1)= 2.558(4), Bi-Cl(2)= 2.613(5), Bi-Cl(3)= 2.934(5), Bi-Cl(3')= 2.807(6) Å) ve ligant molekülünden gelen iki sülfür atomu (Bi-S(1)= 2.783(5), Bi-S(2)= 2.871(4) Å) oktahedral geometriyi oluşturmaktadır. İki klor atomunun bizmut atomları arasında klor köprüsü kurmasıyla dimerik yapı meydana gelmektedir. Elde edilen molekülde sülfür atomları cis konumda yer almaktadır (Battaglia ve ark 1983).

$[\text{Bi}(\text{etu})_4]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin kristal yapısı şekil 4.13'de gösterilmiştir. Ligant molekülünden gelen dört sülfür (Bi-S(1)= 2.714(4), Bi-S(2)= 2.709(4), Bi-S(3)= 2.665(4), Bi-S(4)= 2.830(4) Å) ve sülfat grubundan gelen iki oksijen atomu (Bi-O(51)= 2.716(15), Bi-O(63)= 2.413(12) Å) bizmut atomu çevresinde oktahedral geometriyi oluşturmaktadır. Bu oktahedral yapıda bulunan oksijen atomları cis konumda yer almaktadır (Battaglia ve ark 1992).

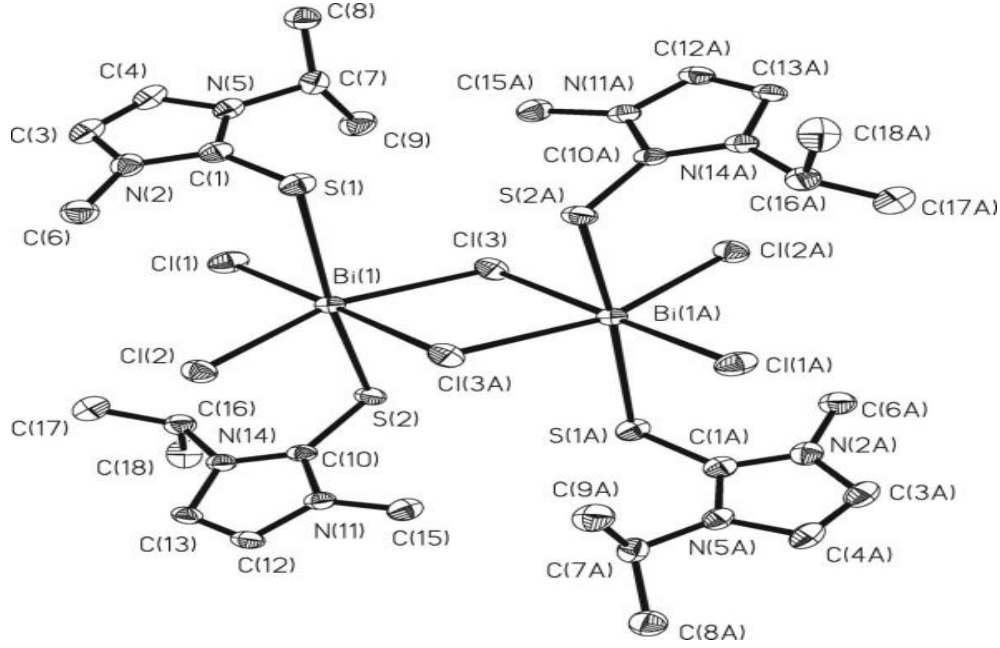


Şekil 4.13. $[\text{Bi}(\text{etu})_4]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin kristal yapısı



Şekil 4.14. $[\text{BiI}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})_2]_\infty$ bileşiğinin kristal yapısı

$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})_2]_\infty$ bileşiğinin kristal yapısı şekil 4.14'te görülmektedir. Bizmut atomu çevresinde liganntan gelen dört sülfür atomu (Bi(1)-S(1) 2.597(8), Bi(1)-S(2) 2.728(9), Bi(1)-S(3) 2.621(9), Bi(1)-S(4) 2.722(9) Å) ve iki iyot atomu (Bi(1)-I(1) 3.380(5), Bi(1)-I(1A) 3.370(6) Å) ile oktahedral geometriyi oluşturmaktadır. Bu yapıda bulunan iyot atomları cis konumda yer almaktadır. Komşu moleküllerdeki bizmut atomları arasında iyot atomları köprü kurarak polimerik zincir oluşturmaktadır (Yin ve ark 2007).

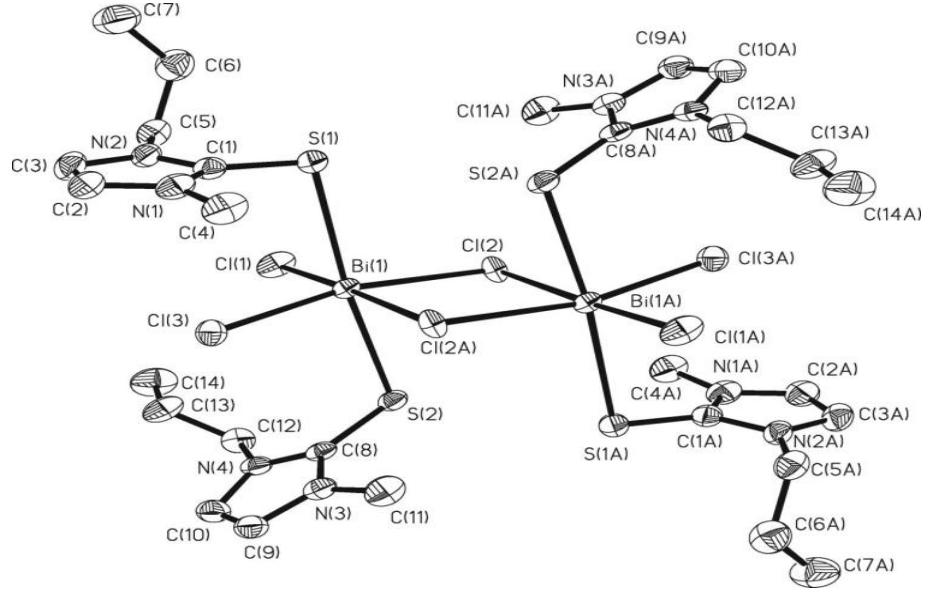


Şekil 4.15. $\text{BiCl}_3(\text{mipit})_2$ bileşiğinin kristal yapısı (Mipit=1-metil-3-(2-propil)-2(3H)-imidazoltiyon)

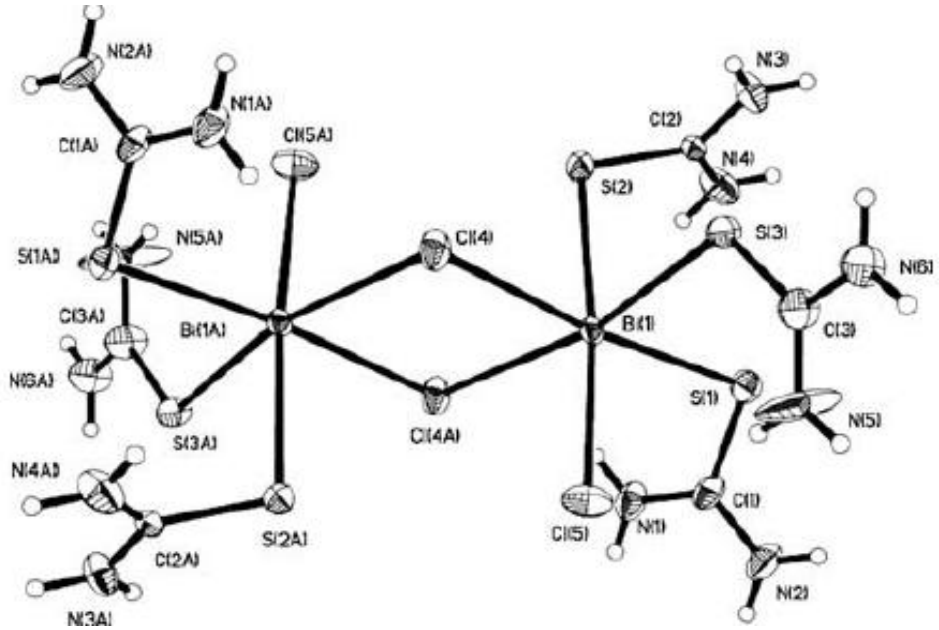
$\text{BiCl}_3(\text{mipit})_2$ (Mipit=1-metil-3-(2-propil)-2(3H)-imidazoltiyon) bileşiği şekil 4.15'da gösterilmektedir. Liganntan gelen iki sülfür atomu (Bi(1)-S(1) 2.937(2), Bi(1)-S(2) 2.758(2) Å) ve dört klor atomu (Bi(1)-Cl(1) 2.569(1), Bi(1)-Cl(2) 2.586(2), Bi(1)-Cl(3A) 2.929(1) Å, Bi(1)-Cl(3) 2.871(2) Å) merkez bizmut atomu çevresinde oktahedral geometriyi meydana getirmektedir. İki komşu bizmut merkez atomu iki klor köprüsü ile birbirine bağlanarak dimerik yapıyı oluşturmaktadır. Bileşiğin sahip olduğu bu geometrik yapıda sülfür atomları trans konumdadır (Williams ve ark 2007).

$\text{BiCl}_3(\text{mnpit})_2$ (Mnpit=1-metil-3-(1-propil)-2(3H)-imidazoltiyon) bileşiği şekil 4.16'da görülmektedir. Bizmut atomu çevresinde dört klor atomu (Bi(1)-Cl(1) 2.584(2), Bi(1)-Cl(2) 2.875(1), Bi(1)-Cl(2A) 2.997(2), Bi(1)-Cl(3) 2.590(2) Å) ve liganntan gelen iki sülfür atomu (Bi(1)-S(1) 2.933(2), Bi(1)-S(2) 2.750(2) Å) oktahedral geometriyi oluşturmaktadır. Molekülün sahip olduğu bu yapıda sülfür atomları trans

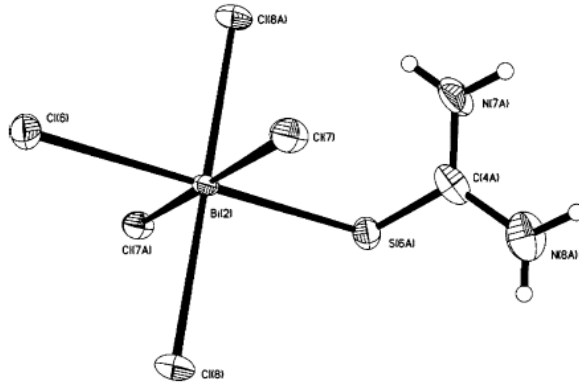
konumdadır. İki klor atomu köprü kurup bizmut atomlarını birbirine bağlayarak dimerik yapıyı meydana getirmektedir (Williams ve ark 2007)



Şekil 4.16. $\text{BiCl}_3(\text{mnpit})_2$ bileşiğinin kristal yapısı (Mnpit=1-metil-3-(1-propil)-2(3H)-imidazoliyon)

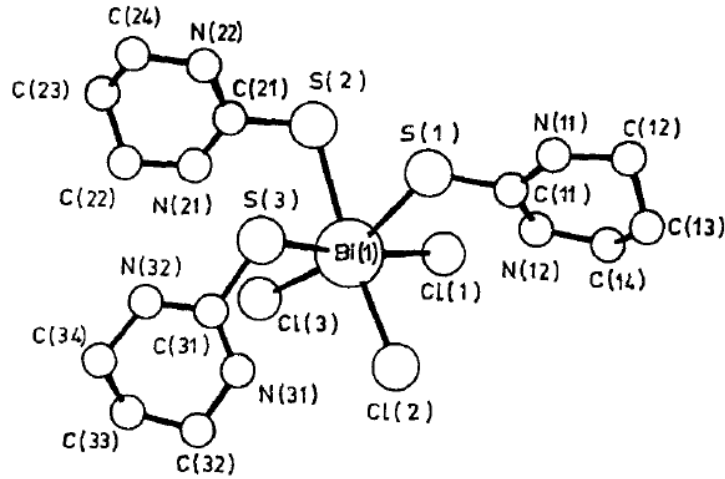


Şekil 4.17(a). $\text{Bi}_3\text{Cl}_9[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_7$ bileşiğinin katyonik grubu



Şekil 4.17(b). $\text{Bi}_3\text{Cl}_9[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_7$ bileşiğinin anyonik grubu

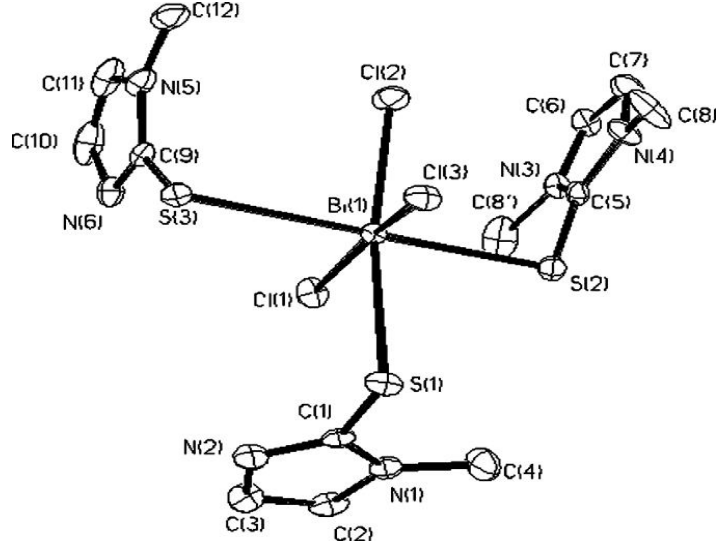
$\text{Bi}_3\text{Cl}_9[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_7$ bileşiği $[\text{Bi}_2\text{Cl}_4(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_6]^{2+}$ kationu ve $[\text{BiCl}_5\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^{2-}$ anyonundan oluşan iyonik bir kompleks bileşik şekil 4.17(a) ve 4.17(b)'de gösterilmektedir. Bileşiğin kationik kısmında bizmut atomu çevresinde üç klor atomu (Bi(1)–Cl(4) 2.9189(10), Bi(1)–Cl(4A) 2.9369(10), Bi(1)–Cl(5) 2.6712(10) Å) ve tiyoüre ligantlarından gelen sülfür atomları (Bi(1)–S(3) 2.6761(9), Bi(1)–S(1) 2.6871(9), Bi(1)–S(2) 2.7925(11) Å) oktahedral yapı oluşmaktadır. Bu oktahedral yapının bir yüzünde toplanarak facial izomeri meydana getirmektedir. Ayrıca bizmut atomları klor köprüleri ile birbirine bağlanarak dimerik yapı oluşturmaktadır (Luan ve ark 2010).



Şekil 4.18. $\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{THPT}$ bileşiğinin kristal yapısı
(THPT= 3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2(1H)-tiyon)

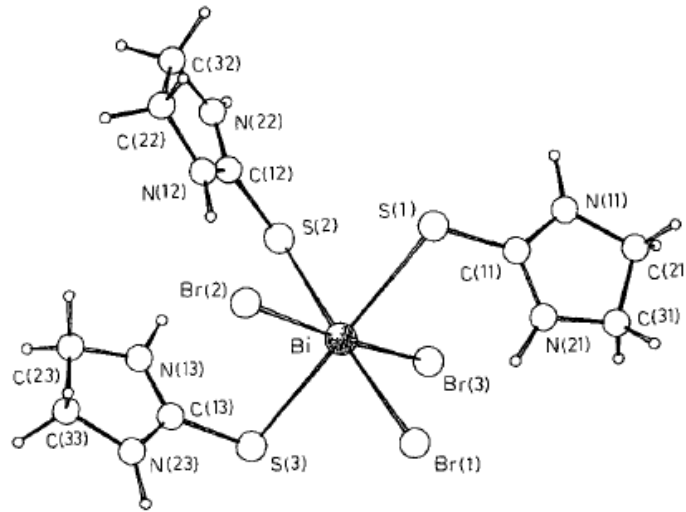
$\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{THPT}$ (THPT= 3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2(1H)-tiyon) bileşiğinin kristal yapısı şekil 4.18'de yer almaktadır. Ligant moleküllerinden gelen üç sülfür atomu (Bi(1)–S(1)= 277,9(4), Bi(1)–S(2)= 287,6(5), Bi(1)–S(3)= 274,1(4) Å) ve üç klor (Bi(1)–Cl(1)= 278,4(4), Bi(1)–Cl(2)= 266,9(5), Bi(1)–Cl(3)= 275,7(4) Å) bizmut atomunun çevresinde

oktahedral geometriyi oluşturmaktadır. Oluşan bu yapıda klor atomları oktahedral geometrinin bir yüzünde toplanarak facial izomeri meydana getirmektedir (Praeckefl ve ark 1982).



Şekil 4.19. $\text{BiCl}_3[\text{meimtH}]_{2.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin kristal yapısı (meimtH=1-metil-2(3H)-imidazoltiyon)

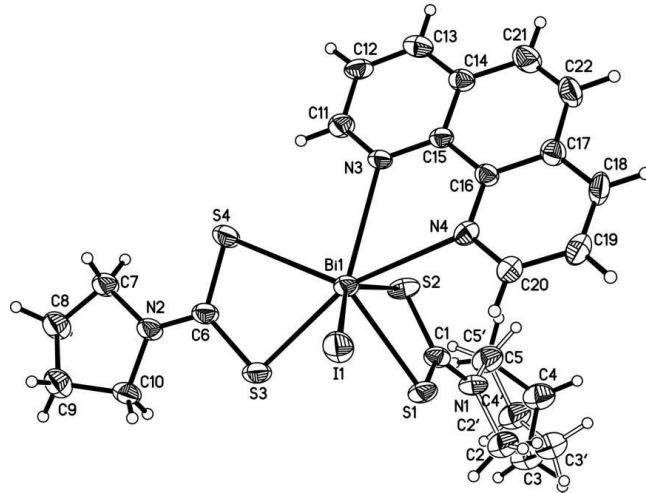
$\text{BiCl}_3[\text{meimtH}]_{2.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (meimtH=1-metil-2(3H)-imidazoltiyon) bileşiğinin kristal yapısı şekil 4.19'da gösterilmiştir. Üç klor atomu ($\text{Bi}(1)\text{-Cl}(1) = 2.584(2)$, $\text{Bi}(1)\text{-Cl}(2) = 2.700(2)$, $\text{Bi}(1)\text{-Cl}(3) = 2.876(2)$ Å) ve ligantlardan gelen üç sülfür atomu ($\text{Bi}(1)\text{-S}(1) = 2.777(2)$, $\text{Bi}(1)\text{-S}(2) = 2.762(2)$, $\text{Bi}(1)\text{-S}(3) = 2.948(2)$ Å) bizmut atomu çevresinde oktahedral geometriyi meydana getirmektedir. Bu yapıda sülfür atomları molekülde meridyen konumlarında bulunarak meridyonel izomeri oluşturmaktadır (Williams ve ark 2006).



Şekil 4.20. $\text{BiBr}_3 \cdot 3\text{etu}$ bileşiğinin kristal yapısı

$\text{BiBr}_3 \cdot 3\text{etu}$ bileşiğinin kristal yapısı şekil 4.20’de gösterilmektedir. Bizmut atomu çevresinde üç brom atomu ($\text{Bi-Br}(1)= 2.836(2)$, $\text{Bi-Br}(2)= 2.881(2)$, $\text{Bi-Br}(3)= 2.770(2)$ Å) ve liganttan gelen üç sülfür atomu ($\text{Bi-S}(1)= 2.865(5)$, $\text{Bi-S}(2)= 2.869(5)$, $\text{Bi-S}(3)= 2.812(5)$ Å) ile bağlanarak oktahedral geometriyi oluşturmaktadır. Ligant molekülünden gelen sülfür atomları meridyonel pozisyonda yer alarak meridyonel izomer göstermektedirler (Battaglia ve ark 1992).

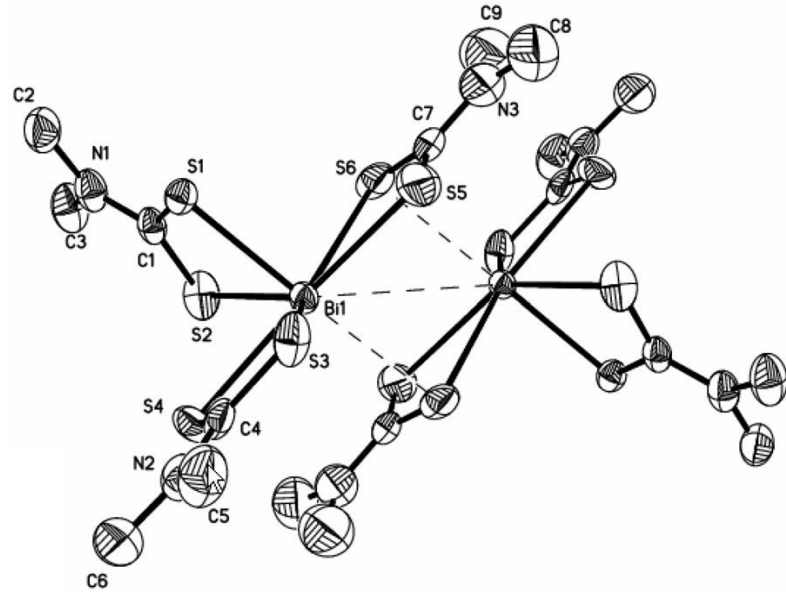
$[\text{Bi}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}_2)_2\text{I}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ (iyodo(1,10-fenantrolin)bis(pirolidin-1-ditiyokarboksilat- $-\kappa^2\text{S}_2\text{S}'$) bizmut (III)) bileşiğinin kristal yapısı şekil 4.21’de gösterilmektedir. Bizmut atomu çevresinde fenantrolin ligantından gelen iki azot atomu ($\text{Bi1-N3}= 2.806(7)$, $\text{Bi1-N4}= 2.745(7)$ Å) ve iki pirolidin-1-ditiyokarboksilat ligantından gelen dört sülfür atomu ($\text{Bi1-S1}= 2.719(3)$, $\text{Bi1-S2}= 2.725(3)$, $\text{Bi1-S3}= 2.702(3)$, $\text{Bi1-S4}= 2.930(4)$ Å) ile iyot atomu ($\text{Bi1-I1}= 3.161(2)$ Å) bozulmuş başlıklı oktahedral geometriyi oluşturmaktadır. N3 atomu başlığı oluşturan atomdur (Li ve ark 2006).



Şekil 4.21. $[\text{Bi}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}_2)_2\text{I}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ bileşiğinin kristal yapısı

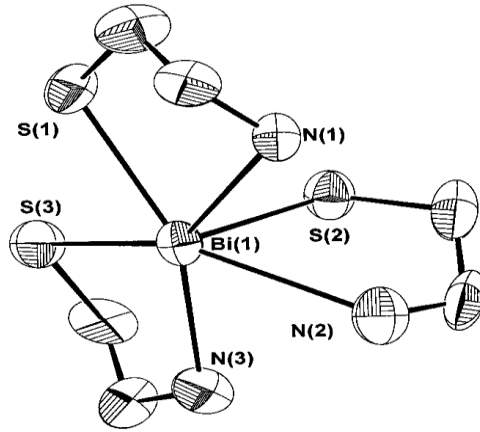
4.6 Pentagonal Piramidal Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

$\{(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_3\text{Bi}\}_2$ bileşiğinin kristal yapısı şekil 4.22’de gösterilmektedir. Bizmut atomu, üç adet N,N-dimetilditiyokarbamat ligantından gelen altı sülfür atomu ile bağlanarak ($\text{Bi}(1)\text{-S}(1)= 2.611(2)$, $\text{Bi}(1)\text{-S}(2)= 2.838(3)$, $\text{Bi}(1)\text{-S}(3)= 2.807(3)$, $\text{Bi}(1)\text{-S}(4)= 2.803(3)$, $\text{Bi}(1)\text{-S}(5)= 2.829(3)$, $\text{Bi}(1)\text{-S}(6)= 2.927(3)$ Å) pentagonal piramidal geometriyi oluşturmaktadır. Bizmut atomuna S(2), S(3), S(4), S(5), S(6) atomları bağlanarak pentagonal düzlemi oluştururken S(1) atomu piramidal geometrinin tepe noktasında yer almaktadır. Moleküller $\text{Bi} \cdots \text{S}$ etkileşimleri ($\text{Bi} \cdots \text{S}= 3.218(3)$ Å) ile dimerik bir yapı göstermektedir (Yin ve ark 2007).

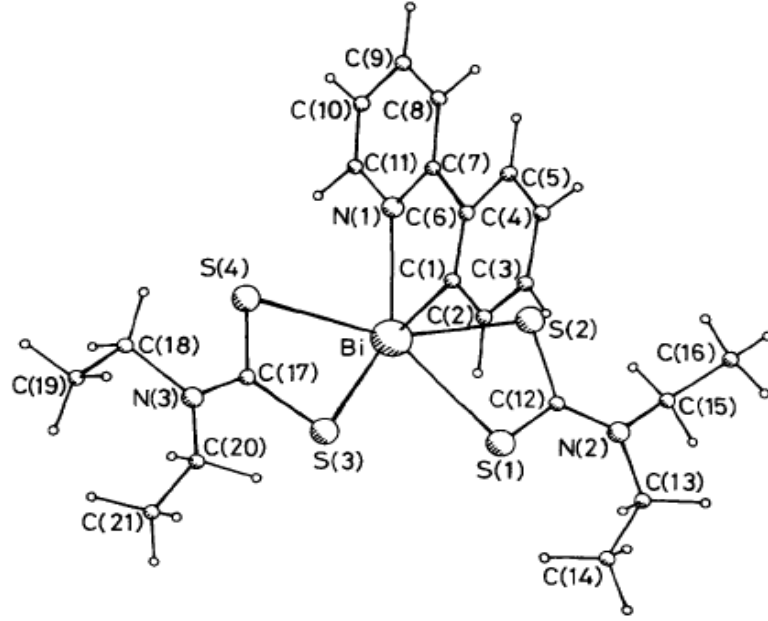


Şekil 4.22. $\{(Me_2NCS_2)_3Bi\}_2$ bileşiğinin kristal yapısı

$Bi(SCH_2CH_2NH_2)_3$ bileşiğinin kristal yapısı şekil 4.23'te gösterilmiştir. Bizmut atomunun çevresinde ligant moleküllerinden gelen sülfür ($Bi(1)-S(1)$ 2.748(7), $Bi(1)-S(2)$ 2.567(5), $Bi(1)-S(3)$ 2.654(5) Å) ve azot atomları ($Bi(1)-N(1)$ 2.81(2), $Bi(1)-N(2)$ 2.83(2), $Bi(1)-N(3)$ 2.64(2) Å) pentagonal piramidal geometriyi oluşturmaktadır. S1, S2, S3, N2 ve N3 atomları pentagonal düzlemi oluştururken N1 atomu tepe konumunda yer alarak piramidal geometriyi oluşturmaktadır (Briand ve ark 1998).

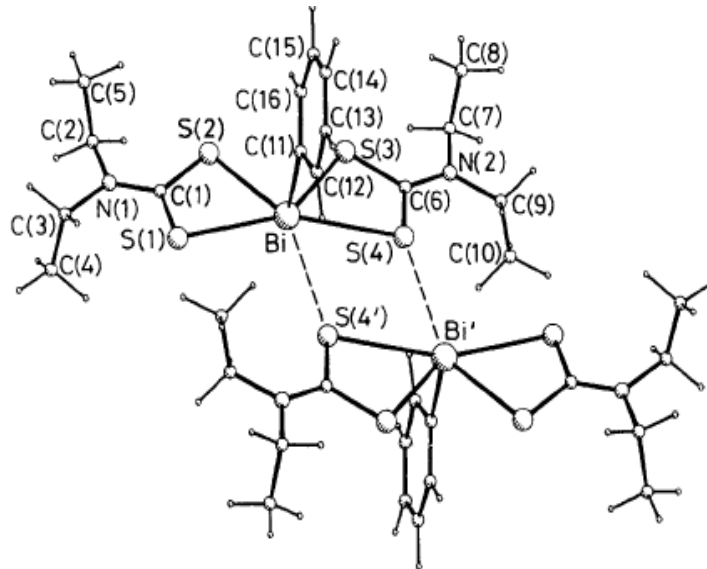


Şekil 4.23. $Bi(SCH_2CH_2NH_2)_3$ bileşiğinin kristal yapısı



Şekil 4.24. Bis(diethylditiyokarbamato)[2-(2'-piridil)fenil] bizmut(III) bileşiğinin kristal yapısı

Bis(diethylditiyokarbamato)[2-(2'-piridil)fenil] bizmut(III) bileşiğinin kristal yapısı şekil 4.24'te görülmektedir. Tiyokarbamat ligantından gelen dört sülfür atomu (Bi-S(1)= 2.798(2), Bi-S(2)= 2.895(2), Bi-S(3)= 2.766(2), Bi-S(4)= 2.878(2) Å), piridil grubundan gelen azot atomu (Bi-N(1) 2.553(6) Å) ve fenil halkasından gelen karbon atomu (Bi-C(1)= 2.263(7) Å) bizmut atom çevresinde pentagonal piramidal geometriyi oluşturmaktadır. Sülfür ve azot atomları yapının pentagonal düzlemini oluştururken karbon atomu pentagonal piramidal geometrinin tepe noktasında yer almaktadır (Ali ve ark 1990).

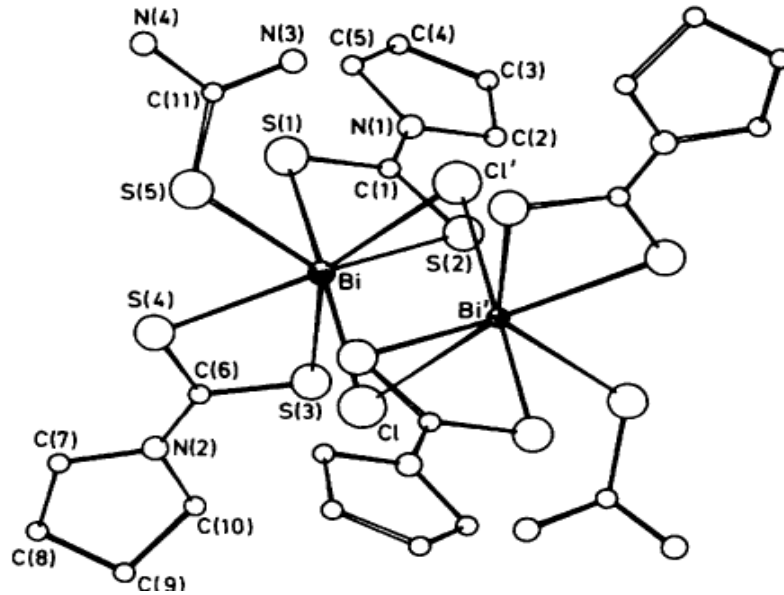


Şekil 4.25. Bis(diethylditiyokarbamato) fenilbizmut(III) bileşiğinin kristal yapısı

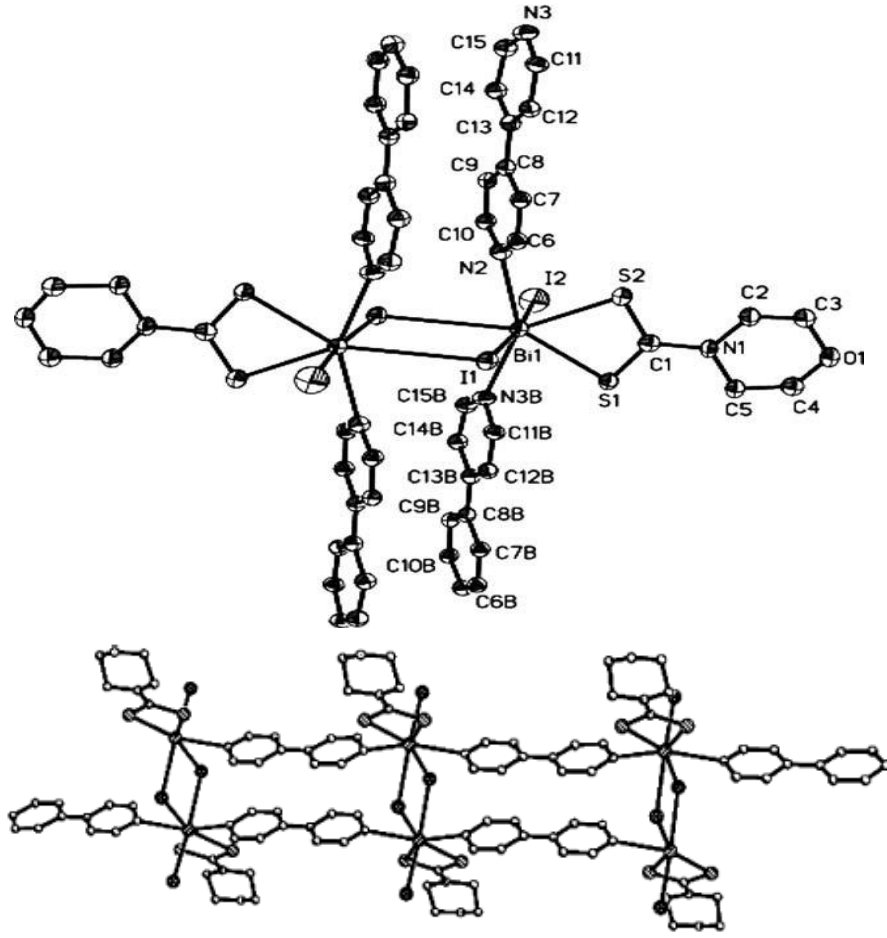
Bis(dietilditiyokarbamato) fenilbizmut(III) bileşiğinin dimerik kristal yapısı şekil 4.25'te yer almaktadır. Bizmut atomu çevresinde tiyokarbamat ligantından gelen dört sülfür atomu (Bi-S(1)= 2.926(2), Bi-S(2)= 2.671(2), Bi-S(3)= 2.676(3), Bi-S(4)= 2.942(2) Å) ve komşu molekülün bir sülfür atomu ile fenil halkasından gelen karbon atomu (Bi-C(11)= 2.241(10) Å) pentagonal piramidal geometriyi oluşturmaktadır. Oluşan molekül yapısında sülfür atomları pentagonal düzlemi oluştururken karbon atomu pentagonal piramidal geometrinin tepe noktasında yer almaktadır (Ali ve ark 1990).

4.7 Pentagonal Bipiramidal Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

[{Bi(tu)(pcdt)₂Cl}₂] (pcdt=1-pirolidinkarboditiyoat, tu= tiyoüre) bileşiğinin kristal yapısı şekil 4.26'da gösterilmektedir. Pirolidin karboditiyoat ligantlarından gelen dört sülfür atomu (Bi-S(1)= 2.624 (4), Bi-S(2)= 2.803 (3), Bi-S(3)= 2.649 (3), Bi-S(4)= 2.735 (3) Å) ve bir klor atomu (Bi-Cl= 2.911 (4) Å) pentagonal bipiramidal yapının pentagonal düzlemini oluştururken tiyoüre ligantından gelen bir sülfür (Bi-S(5)= 3.017 (4) Å) ve bir klor atomu (Bi-Cl'= 3.187(4) Å) pentagonal bipiramidal geometrinin tepe noktalarında yer alır. Bizmut atomları arasında klor köprülerinin kurulmasıyla dimerik molekül yapısı meydana gelmektedir (Battaglia ve ark 1986).



Şekil 4.26. [{Bi(tu)(pcdt)₂Cl}₂] bileşiğinin kristal yapısı (pcdt = 1-pirolidinkarboditiyoat, tu = tiyoüre)



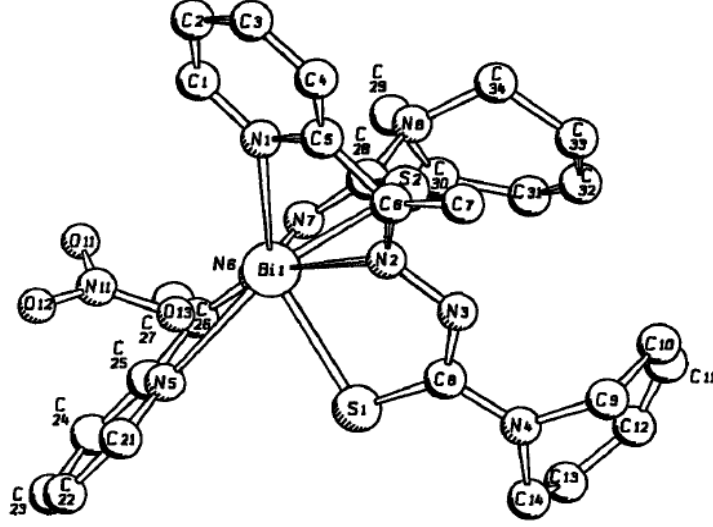
Şekil 4.27. $[\text{Bi}_2(4,4'\text{-bpy})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O})]_\infty$ bileşiğinin kristal yapısı

$[\text{Bi}_2(4,4'\text{-bpy})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O})]_\infty$ bileşiğinin kristal yapısı şekil 4.27'de gösterilmektedir. Bizmut atomu çevresinde ligan molekülünden gelen iki sülfür atomu ($\text{Bi}(1)\text{-S}(1) = 2.737(7), \text{Bi}(1)\text{-S}(2) = 2.726(7) \text{ \AA}$), iki azot ($\text{Bi}(1)\text{-N}(2) = 2.70(2) \text{ \AA}$, $\text{Bi}(1)\text{-N}(3\text{B}) = 2.616(19) \text{ \AA}$) ve üç iyot atomu ($\text{Bi}(1)\text{-I}(1) = 3.245(6), \text{Bi}(1)\text{-I}(2) = 2.915(3) \text{ \AA}$) pentagonal bipyramidal geometriyi oluşturmaktadır. I(1A), N(3B), S(1), S(2) ve N(2) atomları pentagonal düzlemi oluştururken I(1) ve I(2) atomları pentagonal bipyramidal geometrinin tepe noktalarında yer almaktadır. Bizmut atomları iyot köprülerinin kurulmasıyla birbirine bağlanarak polimerik yapı oluşturmaktadır (Yin ve ark 2007).

4.8 Trigonal Dodekahedral Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

$[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{S}_2)]$ (Bis[1-azepanil-4-(2-piridil)-2,3-diazapenta-1,3-diene-1-tiyolato- $\text{N}^2, \text{N}^3, \text{S}$]) bizmut(III) nitrat bileşiğinin kristal yapısı şekil 4.28'de görülmektedir. Bizmut atomunun çevresinde ligant moleküllerinden gelen iki sülfür atomu ($\text{Bi}(1)\text{-S}(1) = 2.584(4), \text{Bi}(1)\text{-S}(2) = 2.654(4) \text{ \AA}$), dört azot atomu ($\text{Bi}(1)\text{-N}(1) = 2.711(10), \text{Bi}(1)\text{-N}(2) =$

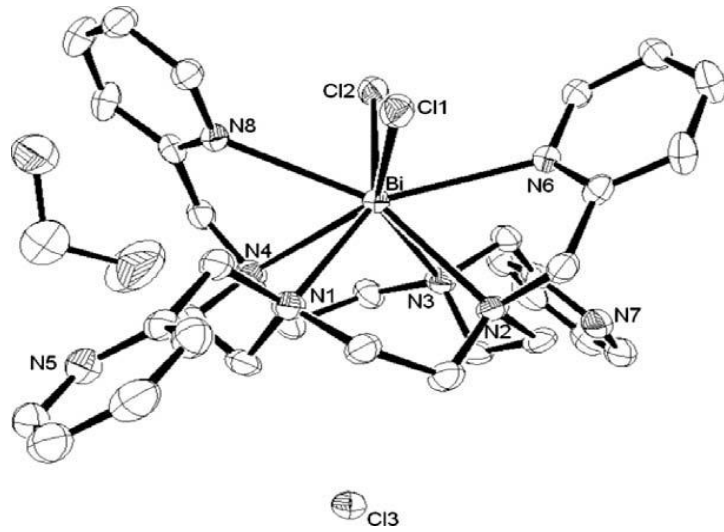
2.471(8), Bi(1)-N(5)= 2.649(9), Bi(1)-N(6)= 2.581(8) Å) ve bir oksijen atomu (Bi(1)-O(13)= 2.731(11) Å) trigonal dodekahedral geometriyi oluşturmaktadır (Diemer ve ark 1995).



Şekil 4.28. [Bi(NO₃)₃(C₂₈H₃₈S₂)] bileşiğinin kristal yapısı

4.9 İki başlıklı Trigonal Prizmatik Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

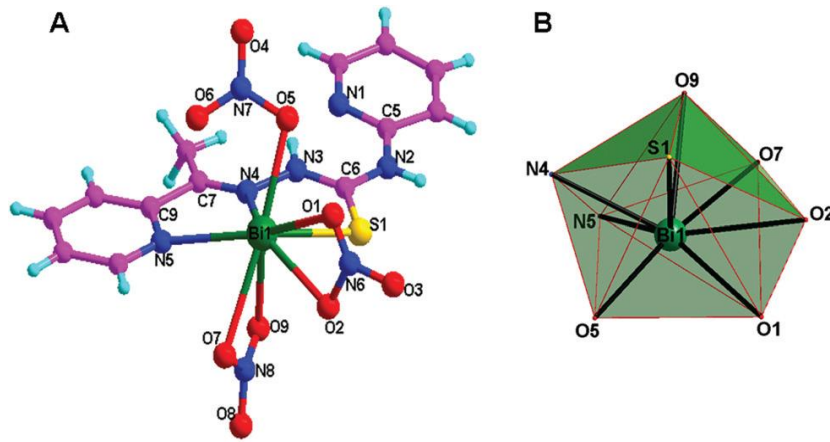
[BiTPCCl₂]Cl, 2CH₂Cl₂ kompleks bileşiğinin kristal yapısı şekil 4.29’da yer almaktadır. Bizmut atomunun çevresinde liganttan gelen altı azot atomu (Bi–N8/N6= 2.62(5), Bi–N4/N3= 2.61(2), Bi–N1/N2= 2.67(7) Å) ve iki klor atomu (Bi–Cl= 2.74(6) Å) iki başlıklı trigonal prizmatik geometriyi oluşturmaktadır. N8 ve N6 atomları iki başlıklı trigonal prizmatik geometrinin başlıklarını meydana getirmektedir (Morfin ve ark 2009).



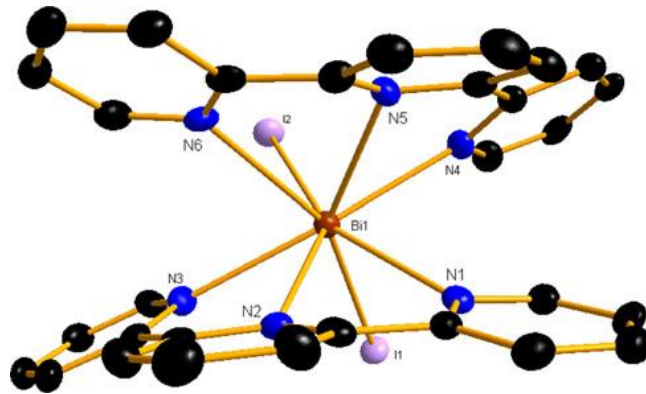
Şekil 4.29. [BiTPCCl₂]Cl, 2CH₂Cl₂ bileşiğinin kristal yapısı (TPC=1,4,7,10-tetrakis(2-piridilmetil)-1,4,7,10 tetraazasiklododekan)

4.10 Dodekahedral Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

[Bi(HL)(NO₃)₃] (HL = 2-asetilpiridin N(4)-piridiltiyosemikarbazon bileşiğinin kristal yapısı şekil 4.30’da gösterilmektedir. Bizmut atomu çevresinde, ligant molekülünden gelen iki tane azot atomu (Bi(1)–N(4)= 2.435(9), Bi(1)–N(5)= 2.610(9) Å) ve bir sülfür atomu (Bi(1)–S(1)= 2.632(3) Å) ile, nitrat grubundan gelen oksijen atomları (Bi(1)–O(1)= 2.744(9), Bi(1)–O(2)= 2.566(9), Bi(1)–O(5)= 2.508(6), Bi(1)–O(7)= 2.746(7), Bi(1)–O(9)= 2.671(8) Å) ile dodekahedral geometriyi meydana getirmektedir (Li ve ark 2012).



Şekil 4.30. [Bi(HL)(NO₃)₃] bileşiğinin kristal yapısı (HL = 2-asetilpiridin N(4)-piridiltiyosemikarbazon)



Şekil 4.31. [BiI₂(terpy)₂]⁺ kationu

[BiI₂(terpy)₂][BiI₄(terpy)] bileşiği [BiI₂(terpy)₂]⁺ kationu ve [BiI₄(terpy)]⁻ anyonundan meydana gelmektedir. [BiI₂(terpy)₂]⁺ kationu şekil 4.31’de gösterilmektedir. Bizmut atomu çevresinde ligantlardan gelen altı azot (Bi1–N1= 2.650(4), Bi1–N2= 2.584(4), Bi1–N3= 2.601(4), Bi1–N5= 2.696(4), Bi1–N6= 2.806(4) Å) ve iki iyot atomu (Bi1–I1= 2.9230(4),

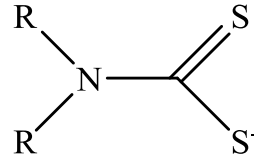
Bi1–I2= 3.0368(4) Å) bozulmuş kare antiprizmatik geometri oluşturmaktadır (Lewis ve ark 2010).

5. TIURAM SÜLFİT KOMPLEKSLERİNİN YAPISI VE BİYOLOJİK AKTİVİTESİ

İlk tiyoamid bileşiği 1815 yılında Gay-Lussac tarafından sentezlenmiştir (Zabicky 1970). Ardından 1843 yılında Berzeleus'da tiyoamid üzerinde çalışmaya başlamıştır. Tiyoamidlerin kimyasal olarak çok yönlü olması birçok çalışmada kullanılma sebebi olmuştur. Tiyoamidler güçlü metal iyonlarını koordine edebilen tiyazoller, amidler ve amidrazonlar için başlangıç malzemesi olarak kullanılmaktadır (Kakimoto ve ark 1961).

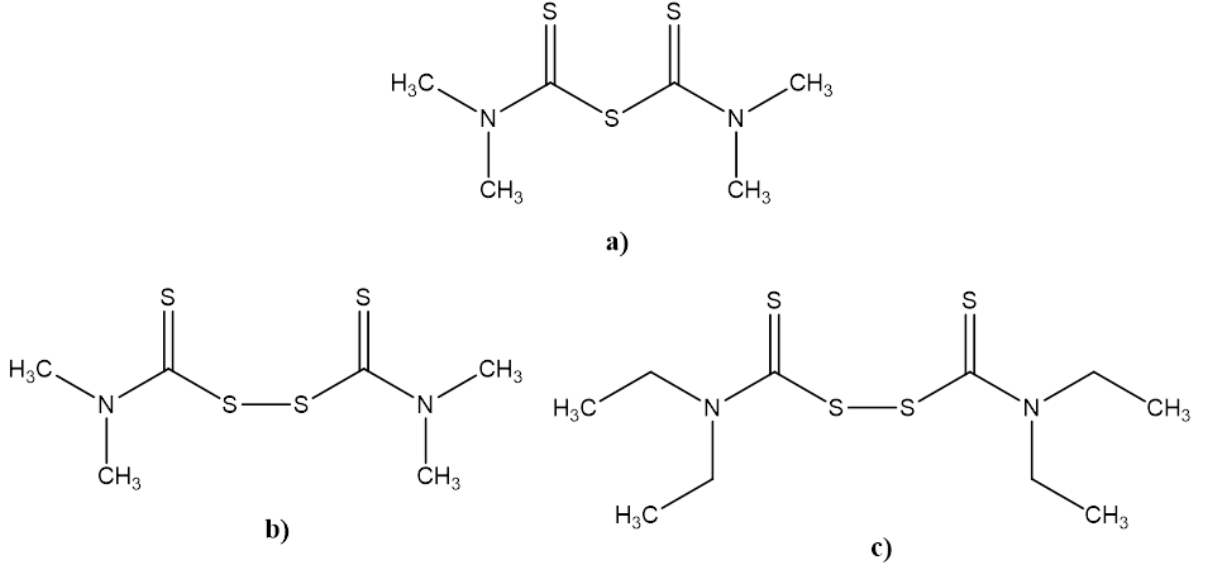
Tiyonlar değişken bağlanma biçimleri sebebiyle farklı koordinasyonlara sahip olan bileşiklerdir. Bu farklı bağlanma biçimleri yaşam sistemlerinde önemli rol oynamaktadırlar (Malik ve ark 2011). Platin(II) ve palladyum(II) tiyon kompleks bileşikleri antitümör ve antibakteriyel özellik gösterdiği bilinmektedir (Nadeem ve ark 2009, Faraglia ve ark 2001).

Ditiyokarbamatlar (Şekil 5.1) tıpta önemli role sahip bileşiklerdendir. Dietiltiyokarbamat kronik bakır zehirlenmesinin, Wilson hastalığının ve çeşitli ağır metal zehirlenmelerinin tedavisinde kliniksel geniş kullanım alanına sahiptir. Aynı zamanda ditiyokarbamat ligantlar iyonlaştırıcı radyasyon ile kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Dietilditiyokarbamat SOD (süperoksit dismutaz) enzimini inhibe ederek radyasyon duyarlılığını arttırmada önemli rol oynamaktadır. Anti-kanser aktivite bakımından dietilditiyokarbamatların, nitrozaminlerin sebep olduğu DNA alkilasyonunu azalttığı bilinmektedir. Cisplatin tedavisine bağlı olarak ortaya çıkan platin-enzim kompleksinin sebep olduğu nefrotoksisite dietilditiyokarbamatın etkisi ile yok edilebilir (Li ve ark 2007).



Şekil 5.1. Dialkil ditiyokarbamatın genel formülü

Tiuram sülfidler, diğer bir deyişle bis(N,N-dialkiltiyokarbamoil)sülfidler dialkilditiyokarbamik asitlerin tiyokarbamoilesterleridir. Disülfidlerin fungusit uygulamaları, kauçuk vulkanizasyon hızlandırıcı etkisi ve alkolizm terapisi ajanı gibi biyolojik aktiviteleri olduğu bilinmektedir. Ayrıca son zamanlarda AIDS'e sebep olan HIV enfeksiyonlarına karşı durdurucu etki göstermiştir. Biyolojik aktivitedeki bu çeşitlilik iki faktörün sonucu olarak ortaya çıkmıştır (Victoriano 2000). Bu iki faktör: reseptör bölgenin yeteneği ve uygun potansiyellerde tersinir redoks reaksiyonlarının gerçekleşiyor olmasıdır (Victoriano ve ark 1997).



Şekil 5.2. a) Tetrametiltiuram monosülfıt (MTMS), b) Tetrametiltiuram disülfıt (MTDS) c) Tetraetiltiuram disülfıt (ETDS)

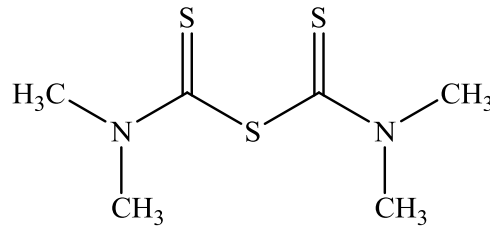
Tetrametiltiuram monosülfıt (MTMS) (Şekil 5.2.a) ve tetrametiltiyoüram disülfıt (MTDS) (Şekil 5.2.b) endüstride kauçuğun işlenme süresinde vulkanizasyon hızlandırıcı olarak kullanılmaktadır (Gradwell ve ark 2000).

Tetrametiltiuram disülfıtın (MTDS) tarım uygulamalarında Thiram adıyla fungusit olarak kullanılmaktadır. Thiram tohum koruyucu olarak ve çeşitli sebze, meyve, süs bitkileri ve çimler için mantar hastalıklarına karşı kullanılmaktadır. Ayrıca Thiram kemirgenler, tavşanlar ve geyikler tarafından zarar verilen meyve ağaçları için hayvan itici olarak kullanılır. Bunların yanında insanlarda görülen uyuz hastalığında deriye doğrudan veya sabuna katılarak uygulanabilen bir bakterisit görevi görmektedir (Thiram Extension Toxicology Network, Mart 2013).

Tetraetiltiuram disülfıtın (ETDS) (Şekil 5.2.c), Disülfıram ve Antabuse gibi ilaçlar olarak onlarca yıldır alkolizm tedavisinde kullanıldığı bilinmektedir. Bu terapötik etkinlik, etanol metabolizmasında yer alan ve anahtar enzim görevi gören aldehit dehidrogenaz (ALDH)'ın geri dönüşümsüz inhibisyonunu sağlar. Farmakolojide birçok araştırmaya konu olan bu inhibisyon mekanizması hala tam olarak çözülememiştir. Yapılan in vivo çalışmalarda bu ilaçların metabolizmada yer alan ALDH'ı inhibe ettiği belirlenmiştir. Bu inhibisyonun disülfıtın ALDH'ın bir sistein artığına bağlanmasıyla gerçekleştiği tahmin edilmektedir. Bu bağlanmanın bir sonucu olarak molekül içi disülfıt bağının oluşumu ile tiyokarbamoil veya ditiyokarbamoil karışımını oluşturduğu görülmüştür (Labar ve ark 2007).

5.1. Ligant Kimyası

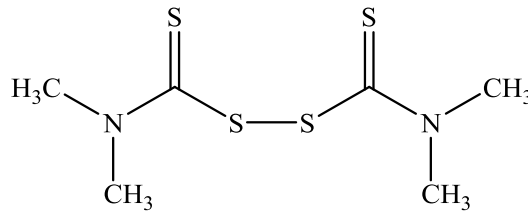
Tetrametiltiuram monosülfid (MTMS) sarı renge sahip toz formda olan bir bileşiktir (Şekil 5.3). $\text{Me}_2\text{NC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2$ ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_3$) molekül formülüne sahip olan bu bileşiğin molekül ağırlığı 208,37 g/mol'dür. MTMS 107-111°C'de erime gösteren bir bileşiktir. Aynı zamanda 1,370 g/cm³ yoğunluğa sahiptir (Sigma Aldrich Safety Data Sheets).



Şekil 5.3. Tetrametiltiuram monosülfid (MTMS)'in molekül yapısı

MTMS karbon oksitler (CO_x), nitrojen oksitler (NO_x) ve sülfür oksitler (SO_x) ile aynı ortamda bulunması yangın halinde tehlike yaratmaktadır (Sigma Aldrich Safety Data Sheets).

Tetrametiltiuram disülfid (MTDS) bej renge sahip toz formda olan bir bileşiktir (Şekil 5.4). $\text{Me}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}_2\text{C}(\text{S})\text{NMe}_2$ ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$) molekül formülüne sahip olan bu bileşiğin molekül ağırlığı 240,43 g/mol'dür. MTDS 156-158°C'de erime gösteren bir bileşiktir. Aynı zamanda 1,425 g/cm³ yoğunluğa sahiptir (Sigma Aldrich Safety Data Sheets).

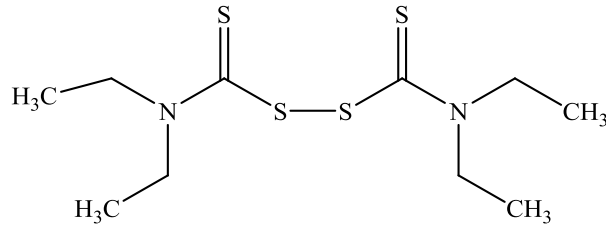


Şekil 5.4. Tetrametiltiuram disülfid (MTDS)'in molekül yapısı

MTDS karbon oksitler (CO_x), nitrojen oksitler (NO_x) ve sülfür oksitler (SO_x) ile aynı ortamda bulunması yangın halinde tehlike yaratmaktadır (Sigma Aldrich Safety Data Sheets).

Tetraetiltiuram disülfid (ETDS) bej renge sahip toz formda olan bir bileşiktir (Şekil 5.5). $\text{Me}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}_2\text{C}(\text{S})\text{NMe}_2$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$) molekül formülüne sahip olan bu bileşiğin molekül ağırlığı 296,54 g/mol'dür. ETDS 69-71°C'de erime gösteren bir bileşiktir. ETDS de MTMS ve MTDS gibi karbon oksitler (CO_x), nitrojen oksitler (NO_x) ve sülfür oksitler (SO_x)

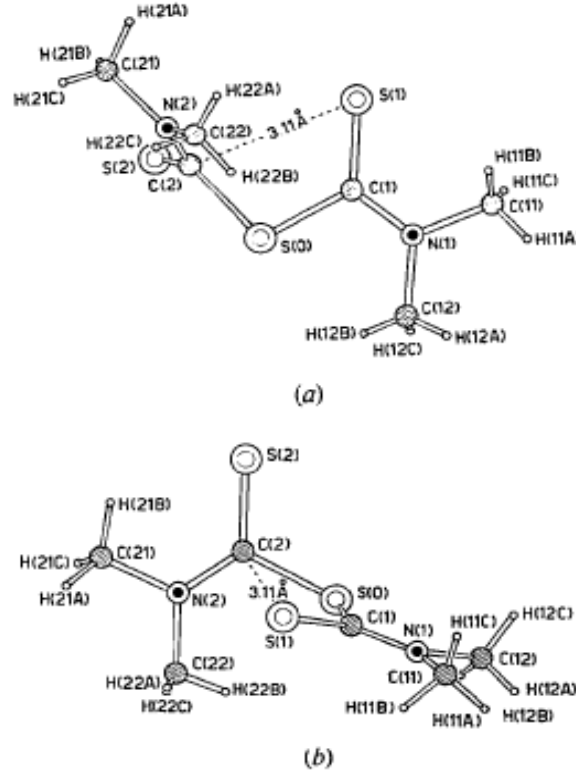
ile aynı ortamda bulunması yangın halinde tehlike yaratmaktadır (Sigma Aldrich Safety Data Sheets).



Şekil 5.5. Tetraetiltiuram disülfid (ETDS)'in molekül yapısı

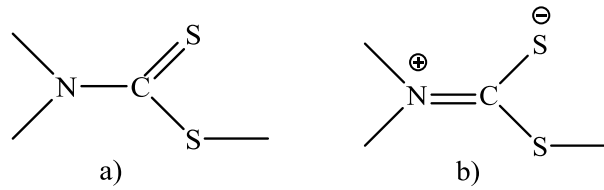
5.2. Ligantların Kristal Yapısı

Tetrametiltiuram monosülfid (MTMS)'in kristal yapısı şekil 5.6'da gösterilmektedir. MTMS ligantı, S(0) atomu ortak olmak üzere iki adet dimetilditiyokarbamat parçası içermektedir. S(0) sülfür atomu ile S(1) ve C(1) atomları bir dimetilditiyokarbamato parçasını (C(1)-S(0)= 1.787 (3), C(1)-S(1)= 1.655 (3), C(1)-N(1)= 1.327 (5) Å) (Şekil 5.6(a)) oluştururken; S(0) atomu S(2) ve C(2) ile diğer dimetilditiyokarbamato parçasını (C(2)-S(0)= 1.807 (4), C(2)-S(2)= 1.655 (4), C(2)-N(2)= 1.322 (4) Å) (Şekil 5.6(b)) oluşturmaktadır. C(1) ve C(2) atomları sp^2 hibritleşmesi yapmaktadır. C(1) atomu çevresinde yer alan bağların açıları S(0)-C(1)-S(1) 122.4 (2)°, S(0)-C(1)-N(1) 112.5 (2)°, S(1)-C(1)-N(1) 125.1 (3)° ve C(2) atomu çevresinde yer alan bağların açıları S(0)-C(2)-S(2) 115.9(2)°, S(0)-C(2)-N(2) 117.6 (3)°, S(2)-C(2)-N(2) 126.2 (3)° olarak ölçülmüştür. MTMS'nin katı halinin molekül yapısında iki dimetilditiyokarbamato parçası arasında molekül içi etkileşimlerin (S(1)···C(2)= 3.112) olduğu görülmektedir. (Colapietro ve ark 1976).



Şekil 5.6. Tetrametiltiuram monosülfid (MTMS)'in (a) birinci dimetilditiyokarbamato parçasını (b) ikinci dimetilditiyokarbamato parçasını gösteren kristal yapısı

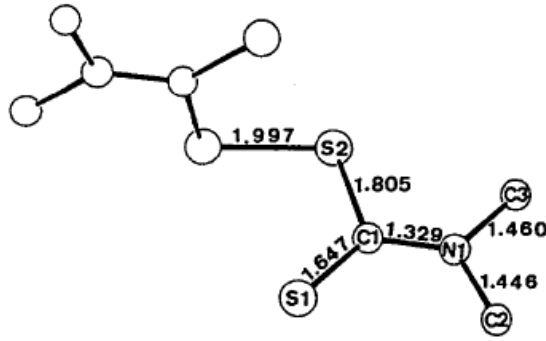
Tiuram mono ve disülfidlerde C-N tek bağı ve terminal C=S çift bağı arasında kanonik rezonans yapısı bulunmaktadır (Şekil 5.7). Bu durum sonucunda tiuram mono ve disülfütlerin H NMR çalışmalarındaki merkez C-N bağının rotasyonunun gizlenmesine sebep olur. Ayrıca oluşan çift bağ karakteri infrared spektrumunda C-N bağı frekansının yüksek değerlere kaymasına sebep olur (Wilson 1971).



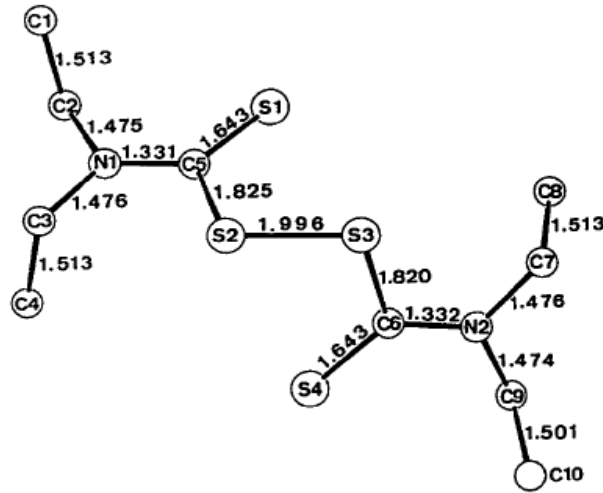
Şekil 5.7. Kanonik rezonans yapısı

Tetrametiltiuram disülfid (MTDS) ligantının kristal yapısı şekil 5.8'de gösterilmektedir. MTDS'de C-S bağının uzunluğu 1.805 Å olarak ölçülmüştür. Molekülde yer alan bir diğer bağ olan C=S çift bağının uzunluğu ise C=S= 1.647 Å olduğu görülmüştür. MTDS'de yer alan S-S bağının uzunluğu 1.997 Å ile literatür de yer alan en kısa S-S tek

bağları arasında yer almıştır. MTDS’de C(1) numaralı karbon atomları sp^2 konfigürasyon göstererek düzlemsel geometri oluşturmaktadır. Bu geometriyi oluşturan bağların açılarının S1 C1 S2 123.00 (6)°, S1 C1 N1 125.09 (8)°, S2 C1 N1 111.91 (7)° olduğu belirlenmiştir. Karbon atomlarına çift bağ ile bağlı olan sülfür atomlarının birbirine göre uzaydaki duruşunun ters olduğu görülmüştür (Wang ve ark 1986).



Şekil 5.8. Tetrametiltiuram disülfid (MTDS)’nin kristal yapısı



Şekil 5.9. Tetraetiltiuram disülfid (ETDS)’nin kristal yapısı

Tetraetiltiuram disülfid (ETDS) ligantının kristal yapısı şekil 5.9’da gösterilmektedir. ETDS’de C-S bağlarının uzunlukları C(5)-S(2)=1.825 Å ve C(6)-S(3)= 1.820 Å olarak ölçülmüştür. Molekülde yer alan bir diğer bağ olan C=S çift bağlarının uzunluğu ise C=S= 1.643 Å olduğu görülmüştür. ETDS’de yer alan S-S bağının uzunluğu 1.996 Å ile literatürde yer alan en kısa S-S tek bağları arasında yer almaktadır. ETDS’de C(5) ile C(6) numaralı karbon atomları sp^2 konfigürasyon göstererek düzlemsel geometri oluşturmaktadır. Bu geometriye sahip olan C(5) atomu etrafındaki bağların açılarının S1 C5 S2 121.8 (1) °, S1 C5

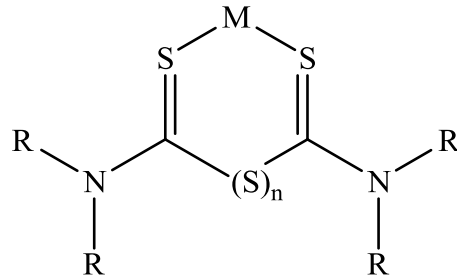
N1 126.2 (1)°, S2 C5 N1 112.0 (1)°; C(6) atomu etrafındaki bağların açılarının S3 C6 S4 121.9 (1)°, S3 C6 N2 111.8 (1)°, S4 C6 N2 126.3 (1)° olduğu belirlenmiştir. Bu karbon atomlarına bağlı sülfür atomlarının birbirine göre uzaydaki duruşu terstir (Wang ve ark 1986).

5.3. Ligant Koordinasyonu

Tiuram mono ve disülfidlerin metal türleri ile gerçekleştirmiş olduğu karakteristik reaksiyonlar üç kategoriye ayrılabilir. Bu üç kategori a) katılma, b) ligantın indirgenmesiyle ditiyokarbamat ve/veya tiyokarboksamit ligantlara parçalanması, c) tiyoüram oksidasyonu reaksiyon çeşitleri olarak karşımıza çıkmaktadır (Victoriano 2000).

5.3.1. Katılma Reaksiyonları

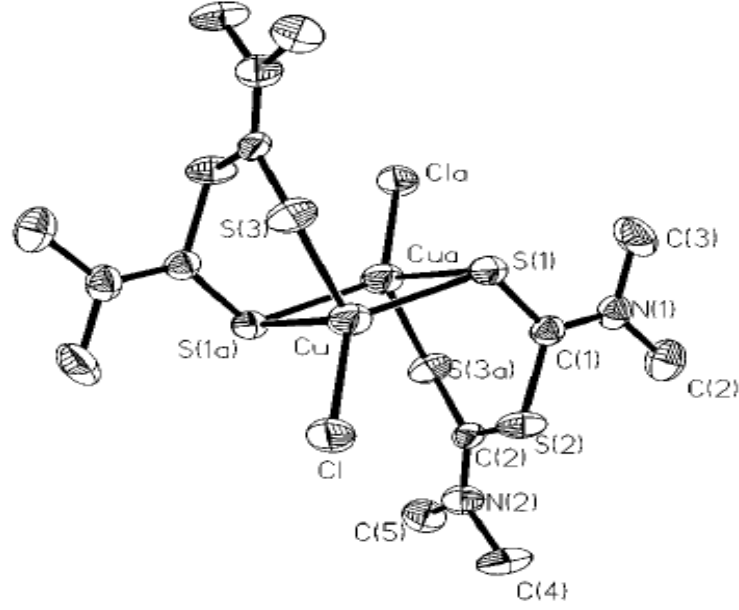
Tiyoüram sülfidlerin metal atomlarına bağlanması sonucu kapalı bir halka yapısı meydana getirerek katılma reaksiyonu verirler (Şekil 5.10) (Victoriano 2000).



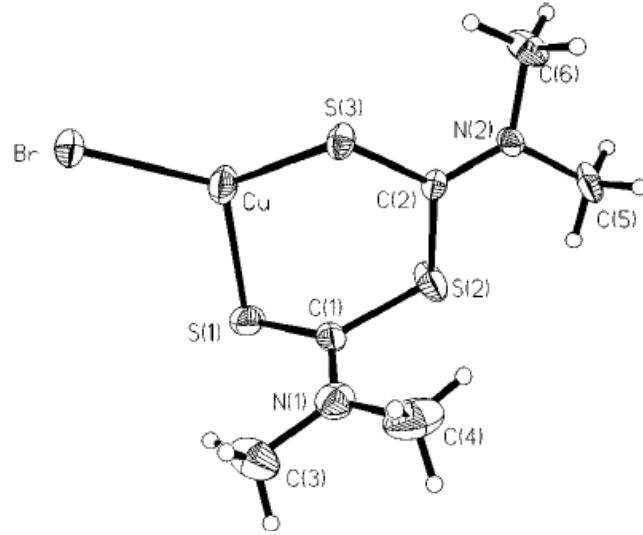
Şekil 5.10. Katılma reaksiyonu sonucu meydana gelen yapı

5.3.1.a. Katılma Reaksiyonları Sonucunda Oluşan Bileşikler

(CuMe₄tmsCl)₂ (Me₄tms= tetrametiltiuram monosülfid) bileşiğinin kristal yapısı şekil 5.11'de gösterilmektedir. İki bakır atomunun iki ligant molekülünden gelen sülfür atomları ile köprü kurması sonucu dimerik yapı oluşmaktadır. Bakır atomu çevresinde dört sülfür atomu (Cu-S(1) 2.322(2), Cu-S(1a) 2.509(2), Cu-S(3) 2.349(2), S(1)-C(1) 1.689(5), S(2)-C(1) 1.781(5), S(3)-C(2a) 1.695(6) Å) ve bir klor atomu (Cu-Cl 2.268(2) Å) tetrahedral geometriyi oluşturmaktadır (Victoriano ve ark 1997)

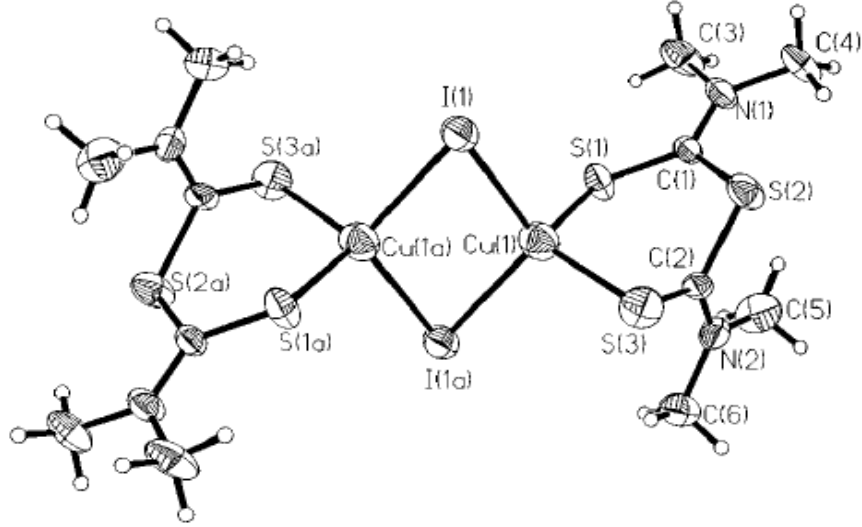


Şekil 5.11. $(\text{CuMe}_4\text{tmsCl})_2$ bileşiğinin kristal yapısı
(Me_4tms = tetrametiltiuram monosülfite)



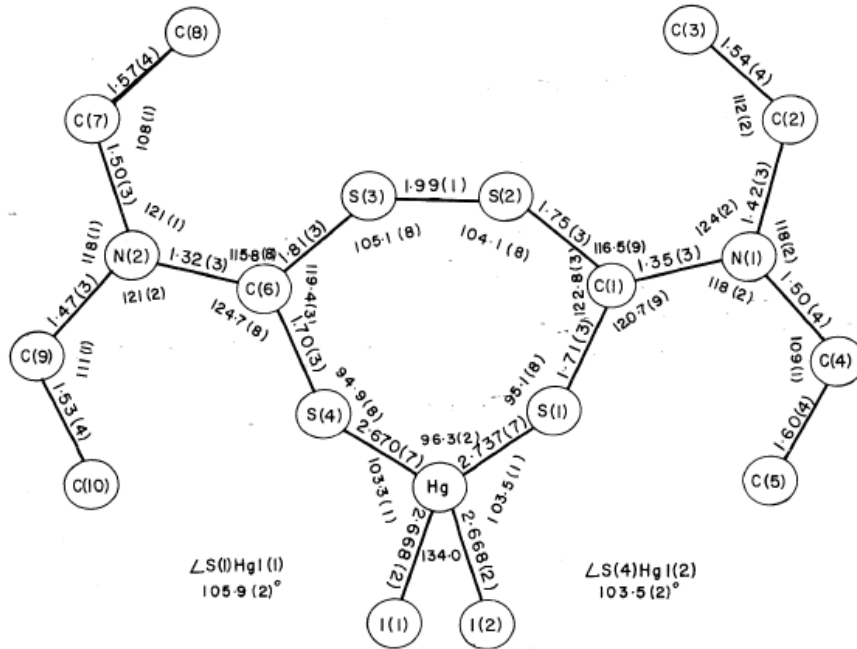
Şekil 5.12. $(\text{CuMe}_4\text{tmsBr})_n$ bileşiğinin kristal yapısı
(Me_4tms = tetrametiltiuram monosülfite)

$(\text{CuMe}_4\text{tmsBr})_n$ (Me_4tms = tetrametiltiuram monosülfite) bileşiğinin kristal yapısı şekil 5.12’de gösterilmektedir. Bir bakır atomu liganttan gelen üç sülfür (Cu-S(1) 2.336(3), Cu-S(3) 2.278(3), Cu-S(3a) 2.620(4), S(1)-C(1) 1.678(13), S(2)-C(2) 1.751(10), S(2)-C(1) 1.796(12), S(3)-C(2) 1.694(10) Å) ve bir brom atomu (Cu-Br 2.362(2) Å) ile bağ yaparak birim hücrenin x ekseninde paralel polimerik zincir oluşturur. Bu sülfür atomlarının ikisi aynı şelat halkası içerisinde yer alırken üçüncü sülfür atomu diğer bir şelat halkasından gelmektedir (Victoriano ve ark 1997).



Şekil 5.13. $(\text{CuMe}_4\text{tmsI})_2$ bileşiğinin kristal yapısı
(Me_4tms = tetrametiltiuram monosülfid)

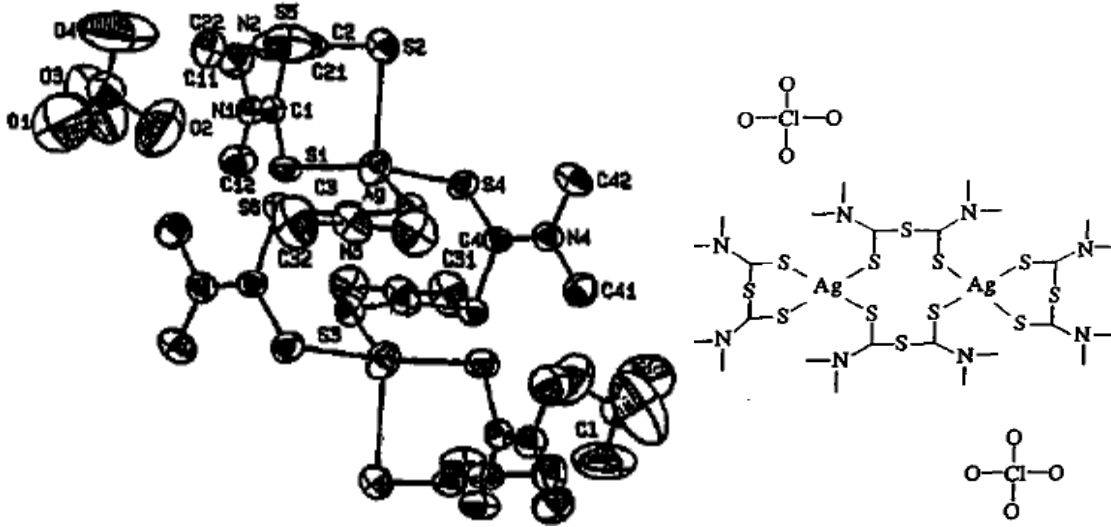
$(\text{CuMe}_4\text{tmsI})_2$ (Me_4tms = tetrametiltiuram monosülfid) bileşiğinin kristal yapısı şekil 5.13'te gösterilmektedir. İki bakır atomu iki iyot köprüsü ile birbirine bağlanarak dimerik yapı oluşturmaktadır. Her bakır atomu çevresinde iki sülfür (Cu(1)-S(1) 2.332(2), Cu(1)-S(3) 2.417(2), S(1)-C(1) 1.680(6), S(2)-C(1) 1.784(7), S(2)-C(2) 1.798(7), S(3)-C(2) 1.653(7) Å) ve iki iyot atomu (Cu(1)-I(1) 2.6411(12) Cu(1)-I(1a) 2.6453(11) Å) tetrahedral geometriyi oluşturmaktadır (Victoriano ve ark 1997).



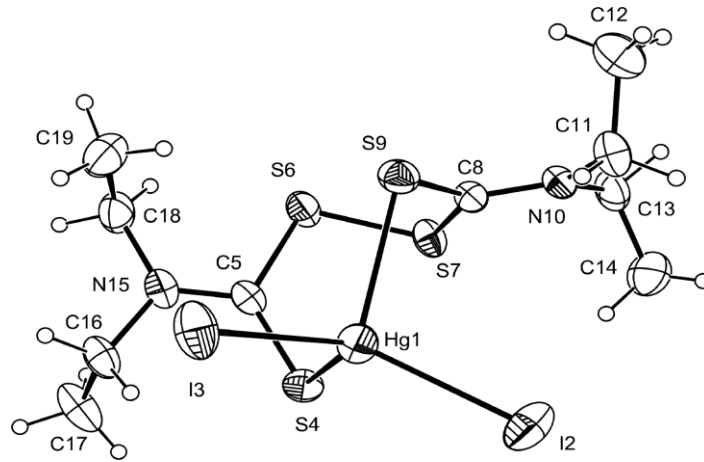
Şekil 5.14. $\text{HgI}_2 \cdot \text{TETD}$ bileşiğinin kristal yapısı
(TETD= tetraetiltiuram disülfid)

HgI₂.TETD (TETD= tetraetiltiuram disülfid) bileşiminin kristal yapısı şekil 5.14’da gösterilmektedir. Bir civa atomu iki iyot atomu (Hg-I(1)= 2.668 (2), Hg-I(1)= 2.668 (2) Å) ve bir tetraetiltiyoüram disülfid ligant molekülünden gelen iki sülfür atomu (Hg-S(1)= 2.737(7), Hg-S(4)= 2.670(7), S(1)-C(1) 1.71(3), S(2)-C(1) 1.75(3), S(3)-C(6) 1.81(3), S(4)-C(6) 1.70(3) Å) ile bağlanmaktadır (Chieh 1977).

[Ag{(CH₃)₄(CN)₂S₃}₂][ClO₄] iyonik bileşiminin kristal yapısı şekil 5.15’te gösterilmiştir. [Ag{(CH₃)₄(CN)₂S₃}₂]⁺ kationunun dinükleer bir yapısı vardır. İki metal atom iki ligant molekülü ile birbirine bağlanmıştır. Bu katyonda yer alan gümüş merkez atomları tetraetiltiyoüram monosülfid ligantlarından gelen dört sülfür atomu (Ag-S(1)= 2.542(1), Ag-S(2)= 2.755(2), Ag-S(3)= 2.549(1), Ag-S(4)= 2.612(1) Å) ile bağ yaparak bozulmuş tetrahedral geometriyi benimsemiştir (Mendoza ve ark 1997).



Şekil 5.15. [Ag{(CH₃)₄(CN)₂S₃}₂][ClO₄] iyonik bileşiminin kristal yapısı ve molekül şekli

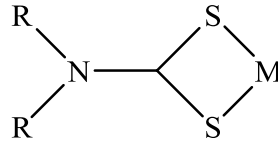


Şekil 5.16. [Hg(tetds)I₂] bileşiminin kristal yapısı (tetds= tetraetiltiuram disülfid)

[Hg(tetds)I₂] (tetds= tetraetiltiuram disülfid) bileşiğinin kristal yapısı Şekil 5.16'de görülmektedir. Civa atomu çevresinde tetraetiltiyoüram disülfid ligantından gelen iki sülfür atomu (Hg(1)–S(4) 2.6549(13), Hg(1)–S(9) 2.6567(13), S(4)–C(5) 1.689(5), C(5)–S(6) 1.796(5), S(7)–C(8) 1.793(5), C(8)–S(9) 1.691(5) Å) ve iki iyot atomu (Hg(1)–I(2) 2.6779(5), Hg(1)–I(2) 2.6812(5) Å) bulunmaktadır. Yapılmış olan bu bağlar sayesinde civa atomu çevresinde tetrahedral bir geometri oluşmaktadır (Prakasam ve ark 2009).

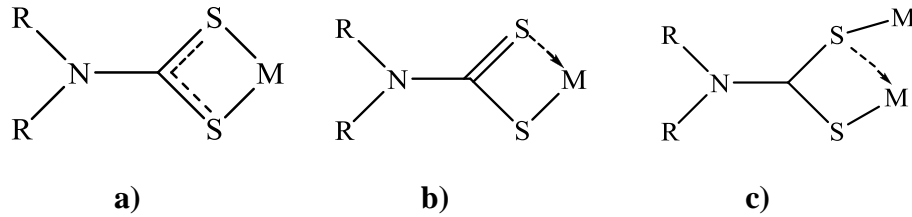
5.3.2. Ligant İndirgenmesi ve Parçalanması

Tiuram disülfidlerin metallerle meydana getirdiği bir diğer reaksiyon çeşidinde ise tiyoüramların oksitleyici özelliklerinden yararlanılmaktadır. Ligantın indirgenmesiyle S-S bağı kırılır. Bağların kırılması sonucunda ditiyokarbamat fragmanları meydana gelmektedir. Parçalanmış olan bu ditiyokarbamat fragmanlarının metale bağlanmasıyla kompleks bileşik oluşur (Şekil 5.17) (Victoriano 2000).



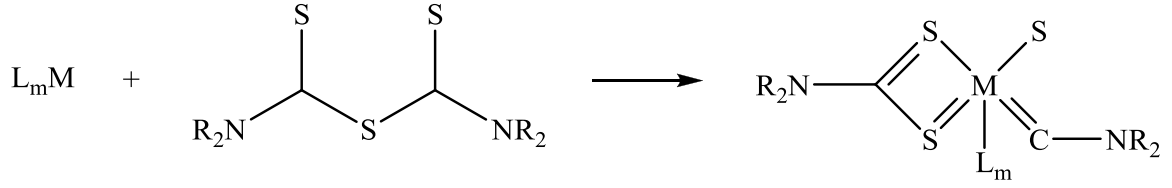
Şekil 5.17. Ligantın indirgenmesi ve parçalanması sonucu meydana gelen yapı

1,1-ditiyolat ligantlar doğada çok yönlü ve ana grubu metalleri ile bağlanma/koordinasyon olasılıkları çeşitli farklılıklar sergilemektedirler (Şekil 5.18) (Chauhan ve ark 2005).



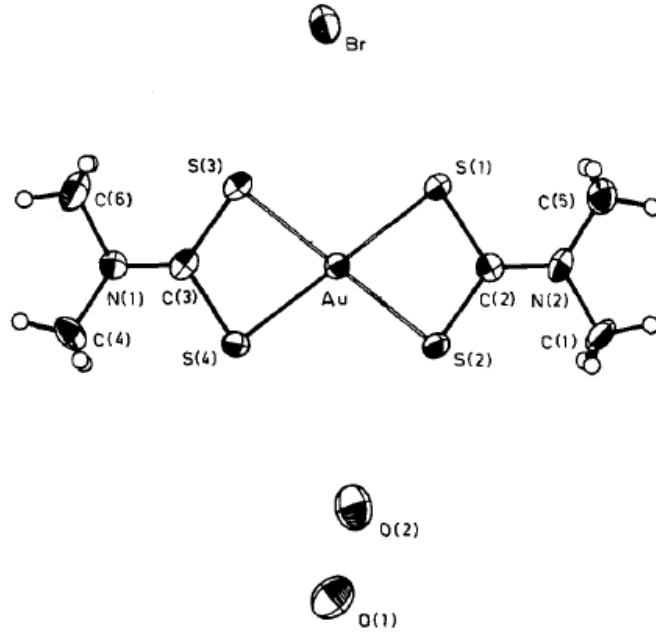
Şekil 5.18. a) isobidental b) anizobidental c) üçlü bağlanma

Tetraalkiltiuram monosülfidler ise elektron açısından zengin bir tür nükleofil ile reaksiyona girmesi sonucunda iki dişli olan ditiyokarbamat ve tiyokarboksamit ligantlarına dönüşerek metale bağlanır (Şekil 5.19) (Victoriano 2000).



Şekil 5.19. Tetraalkiltiuram monosülfidlerin parçalanması

5.3.2.a. Ligant İndirgenmesi ve Parçalanması Sonucunda Oluşan Bileşikler

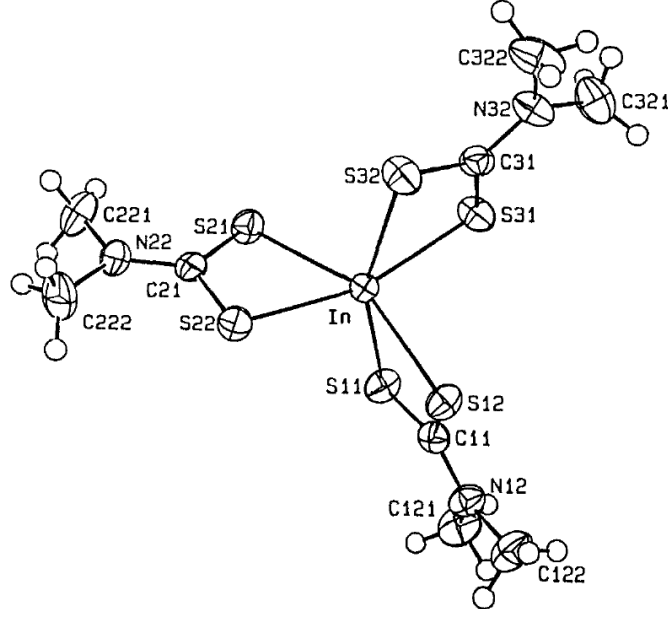


Şekil 5.20. $[\text{Au}(\text{Me}_2\text{dtc})_2]\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin kristal yapısı

$[\text{Au}(\text{Me}_2\text{dtc})_2]\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin kristal yapısı şekil 5.20'de gösterilmektedir. $[\text{Au}(\text{Me}_2\text{dtc})_2]\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiği $[\text{Au}(\text{Me}_2\text{dtc})_2]^+$ kationu ve Br^- anyonundan meydana gelmektedir. Tetrametiltiuram disülfidın oksidasyonu sonucu oluşan iki adet dimetilditiyokarbamat parçaları altın metaline bağlanmıştır. Ditiyokarbamattan gelen dört sülfür atomu (Au-S(1) 2.350(3), Au-S(2) 2.350(4), Au-S(3) 2.343(4), Au-S(4) 2.343(4), S(1)-C(2) 1.758(14), S(2)-C(2) 1.733(14), S(3)-C(3) 1.734(15), S(4)-C(3) 1.737(15) Å) altın metali çevresinde kare düzlem geometriyi oluşturmaktadır (Radanoviç ve ark 1996).

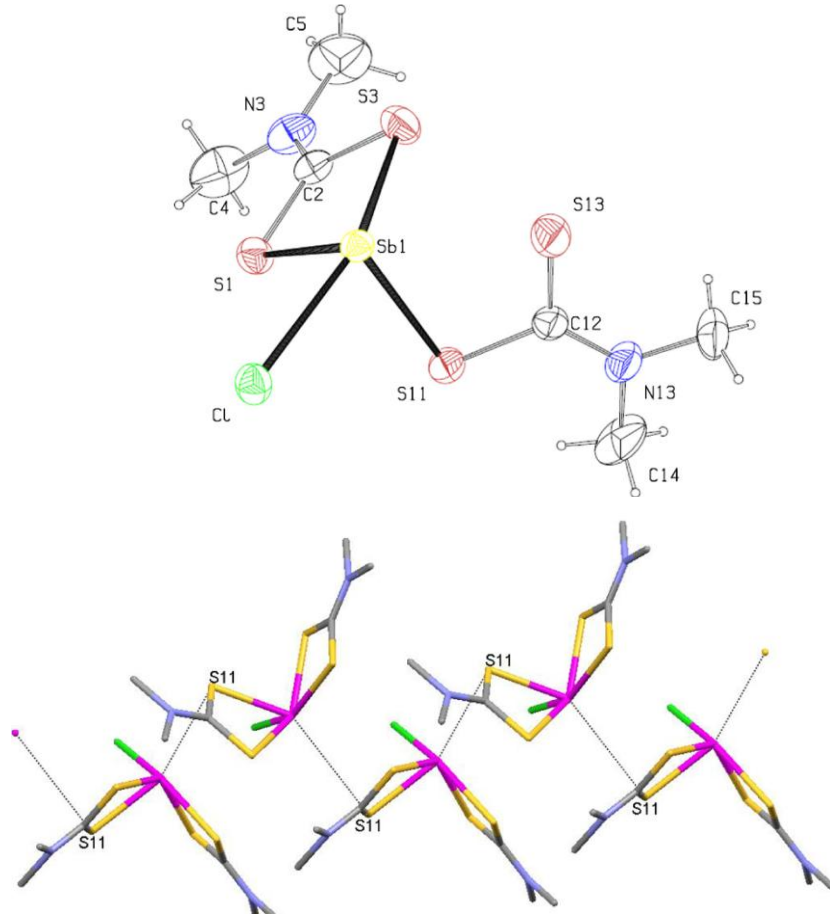
$[\text{In}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)_3]$ bileşiğinin kristal yapısı şekil 5.21'da gösterilmektedir. Tetrametiltiuram disülfidın oksidasyonu sonucu oluşan dimetilditiyokarbamat parçaları indiyum metali çevresine yerleşmiştir. Üç adet dimetilditiyokarbamat parçasından gelen altı sülfür atomu (In-S(11) 2.602(2), In-S(12) 2.583(2), In-S(21) 2.582(2), In-S(22) 2.590(2), In-S(31) 2.600(2), In-S(32) 2.608(2), S(11)-C(11) 1.727(7), S(12)-C(11) 1.720(7), S(21)-C(21)

1.724(7), S(22)-C(21) 1.723(7), S(31)-C(31) 1.725(8), S(32)-C(31) 1.713(8) Å) indiyum atomu çevresinde oktahedral geometriyi oluşturmaktadır (Clark ve ark 2000).

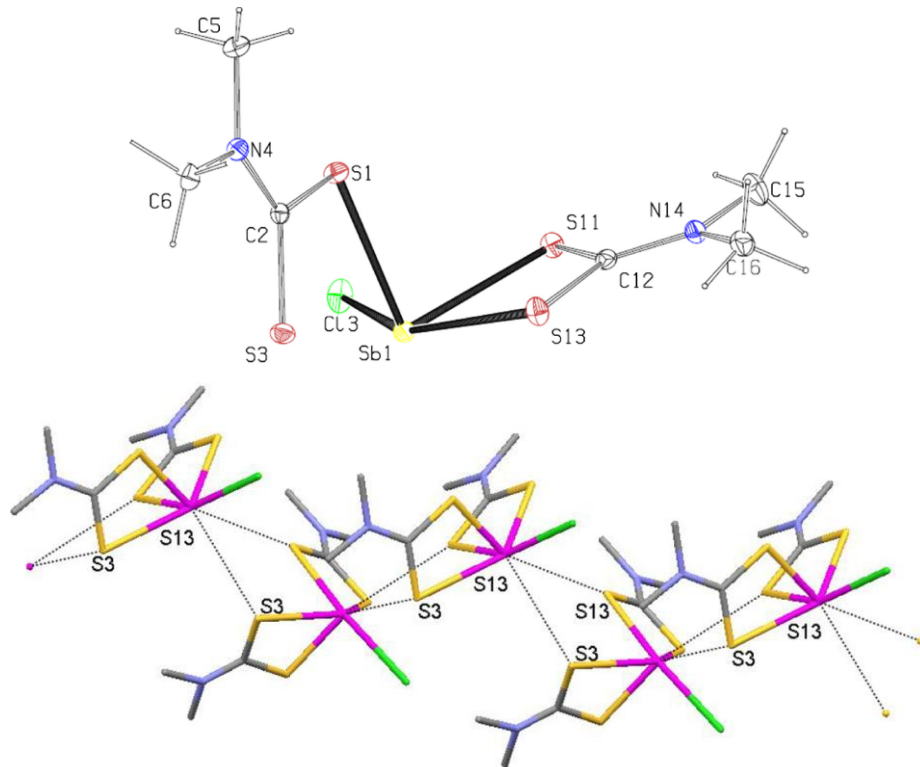


Şekil 5.21. In[S₂CN(CH₃)₂]₃ bileşiğinin kristal yapısı

{[SbCl(Me₂DTC)₂]_n} bileşiğinin iki farklı polimorfu izole edilmiştir. {[SbCl(Me₂DTC)₂]_n}(a) bileşiğinin monomeri ve polimeri şekil 5.22’de, {[SbCl(Me₂DTC)₂]_n}(b) bileşiğinin monomeri ve polimeri şekil 5.23’te gösterilmektedir. Her iki monomerde de antimon bozulmuş kare piramit geometriye sahiptir. (a) formunda antimon parçalanmış olan ligant molekülünden gelen iki ditiyokarbamatın üç sülfür atomu ve bir klor atomu ile bağ yapmıştır (Sb1-Cl 2.7061(13), Sb1-S1 2.5486(13), Sb1-S3 2.6243(13), Sb1-S11 2.5098(12) Å). (b) formunda da antimon parçalanmış olan ligant molekülünden gelen iki ditiyokarbomatın üç sülfür atomu ve bir klor atomu ile bağ yapmıştır (Sb1-Cl3 2.6096(7), Sb1-S1 2.4665(6), Sb1-S11 2.5485(6), Sb1-S13 2.6399(7) Å). Bileşiklerde ligant μ_2 -köprüsüyle anisobidental bağlanmıştır. (a) formunda bir tane μ_2 -S \cdots Sb etkileşimi antimon çevresinde oldukça bozulmuş oktahedral geometriyi oluşturmaktadır. (b) formunda ise iki tane μ_2 -S \cdots Sb etkileşimi antimon çevresinde pentagonal bipiramidal geometriyi oluşturmaktadır. Bu farklı moleküller arası etkileşimler katı halde farklı polimerler oluşturmaktadırlar (Öztürk ve ark 2014).

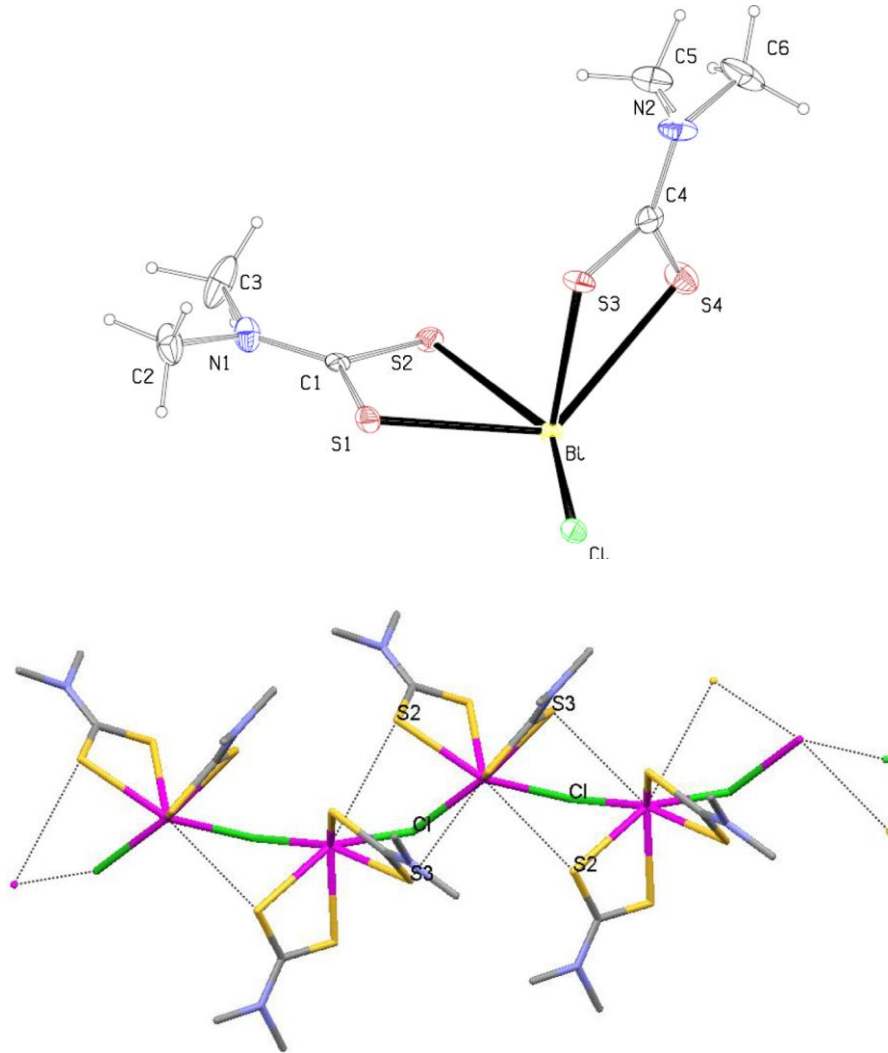


Şekil 5.22. $\{[\text{SbCl}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (a) bileşiğinin monomeri ve polimeri



Şekil 5.23. $\{[\text{SbCl}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (b) bileşiğinin monomeri ve polimeri

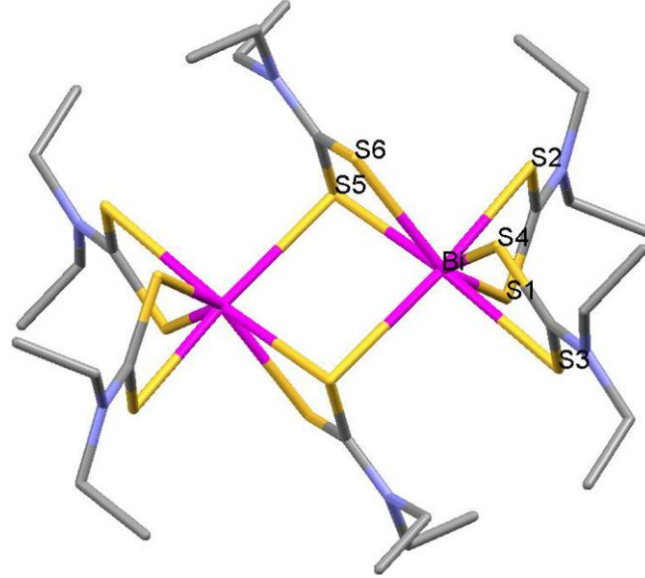
{[BiCl(Me₂DTC)₂]_n} bileşiğinin kristal yapısı Şekil 5.24'te gösterilmektedir. Bizmut atomu çevresinde liganın parçalanmasıyla oluşan iki tane ditiyokarbomat parçasından gelen dört sülfür atomu ve bir tane klor atomu bozulmuş kare piramit geometriyi oluşturmaktadır (Bi–Cl 2.8159(17), Bi–S1 2.6834(19), Bi–S2 2.7014(18), Bi–S3 2.6481(18), Bi–S4 2.937(2) Å). Bileşikte ligan μ_2 -köprüsüyle anisobidental bağlanmıştır. İki tane μ_2 -S···Bi etkileşimi ve bir tane μ_2 -Cl···Bi etkileşimi bizmut iyonu çevresinde pentagonal bipyramidal geometriyi meydana getirmektedir (Öztürk ve ark 2014).



Şekil 5.24. {[BiCl(Me₂DTC)₂]_n} bileşiğinin monomeri ve polimeri

{[Bi(Et₂DTC)₃]₂} bileşiğinin kristal yapısı Şekil 5.25'te gösterilmektedir. Bileşik dimerik yapıdadır. İki tane μ_2 S-Bi köprü bağları (3.188(1) Å) kristal yapıyı dimerik moleküler konformasyona yönlendirir. Bizmut atomu çevresinde pentagonal bipyramidal geometri oluşmaktadır. Merkez bizmut atomu altı koordinasyona sahiptir. Bizmut atomu çevresinde beş

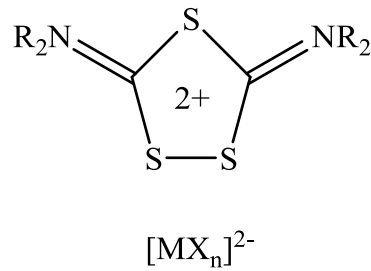
tane sülfür atomu ekvatoryal düzlemde yer alırken altıncı sülfür atomu aksiyal konumda yer almaktadır. Bunun sonucunda BiS₆ pentagonal piramidal yapıyı oluşturmaktadır (Öztürk ve ark 2014).



Şekil 5.25. {[Bi(Et₂DTC)₃]₂} bileşiğinin kristal yapısı

5.3.3. Tiuram oksidasyonu

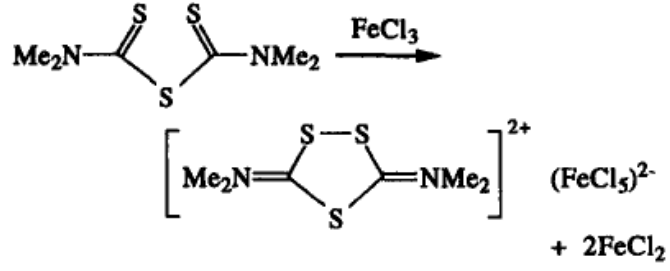
Tiuram disülfidlerden meydana gelen ditiyokarbamatlar oksidasyon ile daha ileri basamaklara devam edebilirler. Oksidasyon sonucunda beş üyeli siklik dikasyon ve metal halojen anyonu meydana gelmektedir (Şekil 5.26) (Victoriano 2000).



Şekil 5.26. Ligantın oksidasyonu sonucunda meydana gelen yapı

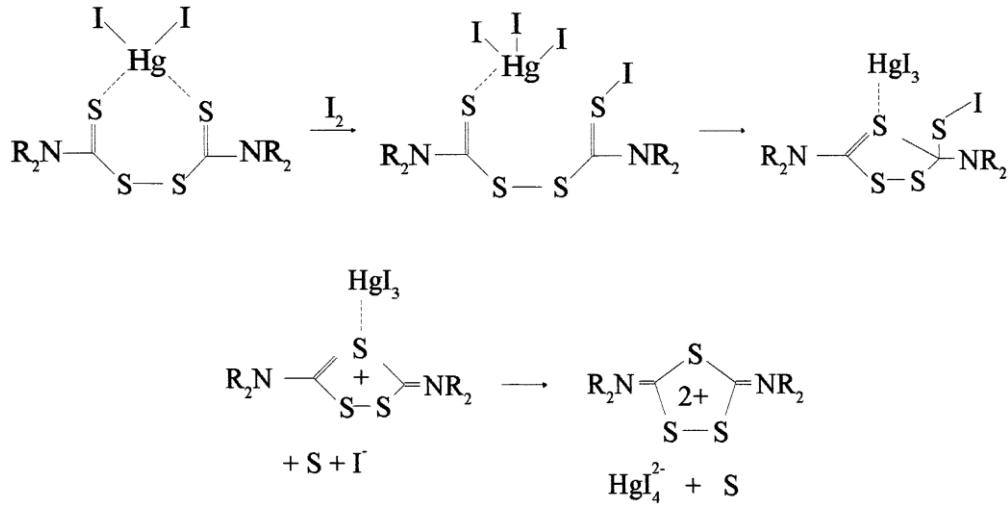
5.3.3.a. Tiuram Oksidasyonu Reaksiyonu Sonucu Oluşan Bileşikler

Demir(III) klorürün tetrametiltiuram monosülfid ile reaksiyonu sonucunda demir(II) klorür ile birlikte halkalı, büyük 3,5-bis-(N,N-dimetilimonyum)-1,2,4-tritiyolan kloroferrat kompleksinin oluştuğu görülmüştür (Şekil 5.27) (Victoriano ve ark 1996).



Şekil 5.27. Demir(III) klorürün tetrametiltiuram monosülfid ile reaksiyonu

HgtdsI₂ bileşiğinin iyot ile oksidasyonu sonucunda bir sülfür atomunun eliminasyonu ve 3,5-bis(N,N-dialkiliminyum)-1,2,4-tritiyolan ([R₄bitt-3]²⁺) dikasyonunun oluşumu gözlenmektedir (Şekil 5.28) (Victoriano 2000).

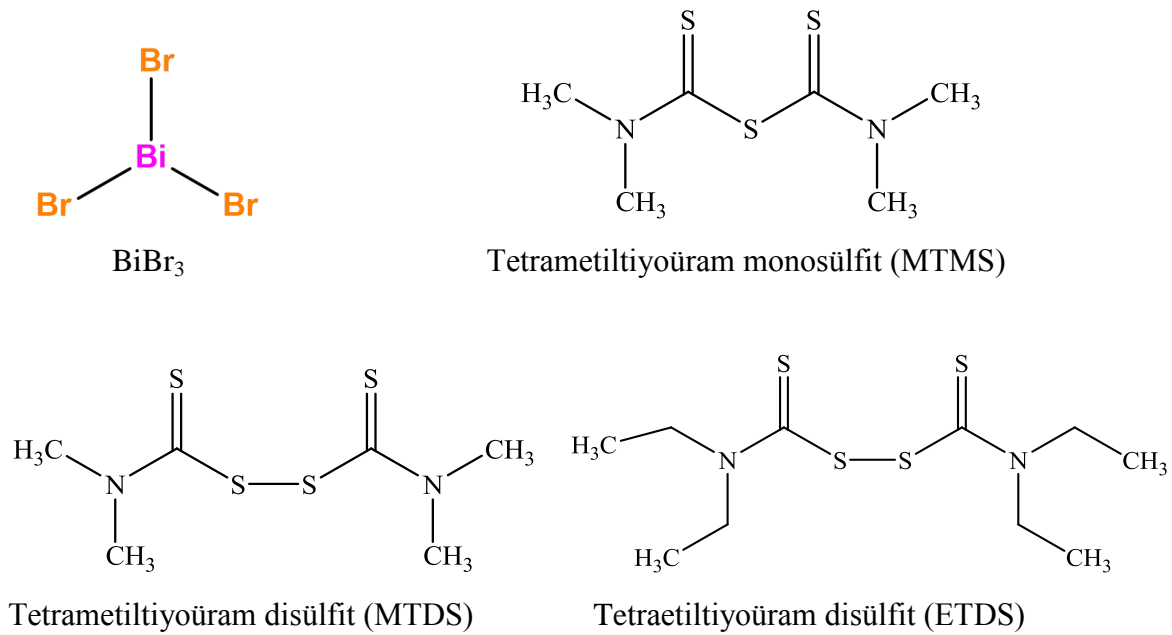


Şekil 5.28. HgtdsI₂ bileşiğinin iyot ile oksidasyonu

6. DENEYSEL KISIM

6.1 Kullanılan Kimyasallar

Sentez aşamasında kullanılan kimyasal çözücüler; diklorometan (CH_2Cl_2) (Merck), asetonitril (CH_3CN) (Merck) ve metanol (CH_3OH) (Merck) reagent grade'tir. Bizmut(III) bromür (BiBr_3) (Aldrich) metali ile tetrametiltiuram monosülfid (MTMS) (Sigma-Aldrich), tetrametiltiuram disülfid (MTDS) (Aldrich) ve tetraetiltiuram disülfid (ETDS) (Aldrich) ligantları kullanılmıştır (**Şekil 6.1.**). Çözücüler, metaller ve ligantlar için ek saflaştırma işlemi yapılmamıştır.



Şekil 6.1. Bu çalışmada kullanılan ligant ve metallerin kimyasal yapıları

6.2. Kullanılan Cihazlar

C, H, N ve S atomlarının elementel analizinde Carlo Erba EA MODEL 1108 cihazı kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Stuart-SMP10 cihazı ile tayin edilmiştir. Infrared spektrumu $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında BRUKER marka VERTEX 70 ATR model cihaz ile kaydedilmiştir. FT-Raman spektrumu 1064 nm 'de FRA 106 raman modülü ile Bruker IFS 66 spektrometre ekli $\text{Nd}^{3+}/\text{YAG}$ lazer uyarımı ile alınmıştır. Termal analizleri DTA/TG aparatı takılı Shimadzu DTG-60 ile N_2 ($50\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) ortamında $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ısınma hızı ile azot gazı altında yapılmıştır. Varian UNITY INOVA 500MHz NMR Spektrometresi cihazı ile DMSO çözeltisi içerisinde komplekslerin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumu

kaydedilmiştir. Meydana gelen komplekslerin X-ışınları yöntemi ile kristallerin incelenmesi için Oxford Diffraction CCD cihazı ile grafit monokromatör Mo radyasyonu ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) kullanılmıştır. Hücre parametreleri en küçük kareler iyileştirmesi kırınım verileri 25 yansıma ile belirlenmiştir (CrysAlis RED). Tüm değerler Lorentz- polarizasyonu ve absorpsiyonu ile toplanmıştır (CrysAlis RED 2006), (Oxford Diffraction 2006). Bileşiklerin yapıları SHELXS97 metodu ile ortaya çıkarılmış (Sheldrick 1990) ve full-matrix en küçük kareler yöntemi ile SHELXL97 F2 prosedürü iyileştirme için uygulanmıştır (Sheldrick 1997).

6.3. Bizmut(III) Bromür Komplekslerinin Sentezi ve Kristallenmesi

Bizmut(III) bromür kompleksleri, tetrametiltiuram monosülfid (MTMS), tetrametiltiuram disülfid (MTDS) ve tetraetiltiuram disülfid (ETDS) ligantlarının her birinin bizmut(III) bromür ile 1:1 oranda reaksiyonları sonucunda meydana gelmiştir. Meydana gelen komplekslerin kristalleri, reaksiyon çözeltilerinin yavaşça uzaklaşması sonucu oluşmuştur. Tüm kristaller kararlıdır. Gerçekleşen sentez reaksiyonlarında bileşikler ligantların parçalanarak ditiyokarbomat oluşturduktan sonra bizmut iyonuna bağlanmasıyla meydana gelmiştir.

6.3.1. $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ Bileşiğinin Sentezi

Metot A:

0.25 mmol tetrametiltiuram monosülfid'e (0.052g) 10cm^3 asetonitril (CH_3CN) ilave edildi. Tetrametiltiuram monosülfid asetonitril içerisinde tamamen çözüldüğünden dolayı açık sarı renkli berrak çözelti meydana geldi. 0.25 mmol BiBr_3 (0.112g) üzerine 10cm^3 diklorometan (CH_2Cl_2) ilave edilerek tetrametiltiuram monosülfid çözeltisi bizmut(III) bromür çözeltisine ilave edildi. Karışımın gerçekleştiği esnada elde edilen çözeltilde açık sarı renkli çok az miktarda çökelti meydana gelmeye başladı. Ligant-metal karışımı 30 dakika karıştırıldıktan sonra çökelti ve çözelti süzülerek birbirinden ayrıldı. Elde edilen koyu sarı renkli çözelti kristallendirme için oda sıcaklığında ve karanlık ortamda bekletildi. 3-5 gün içerisinde sarı renkli kristaller meydana geldi. Bu kristaller çözeltilerden ayrılarak toplandı.

Metot B:

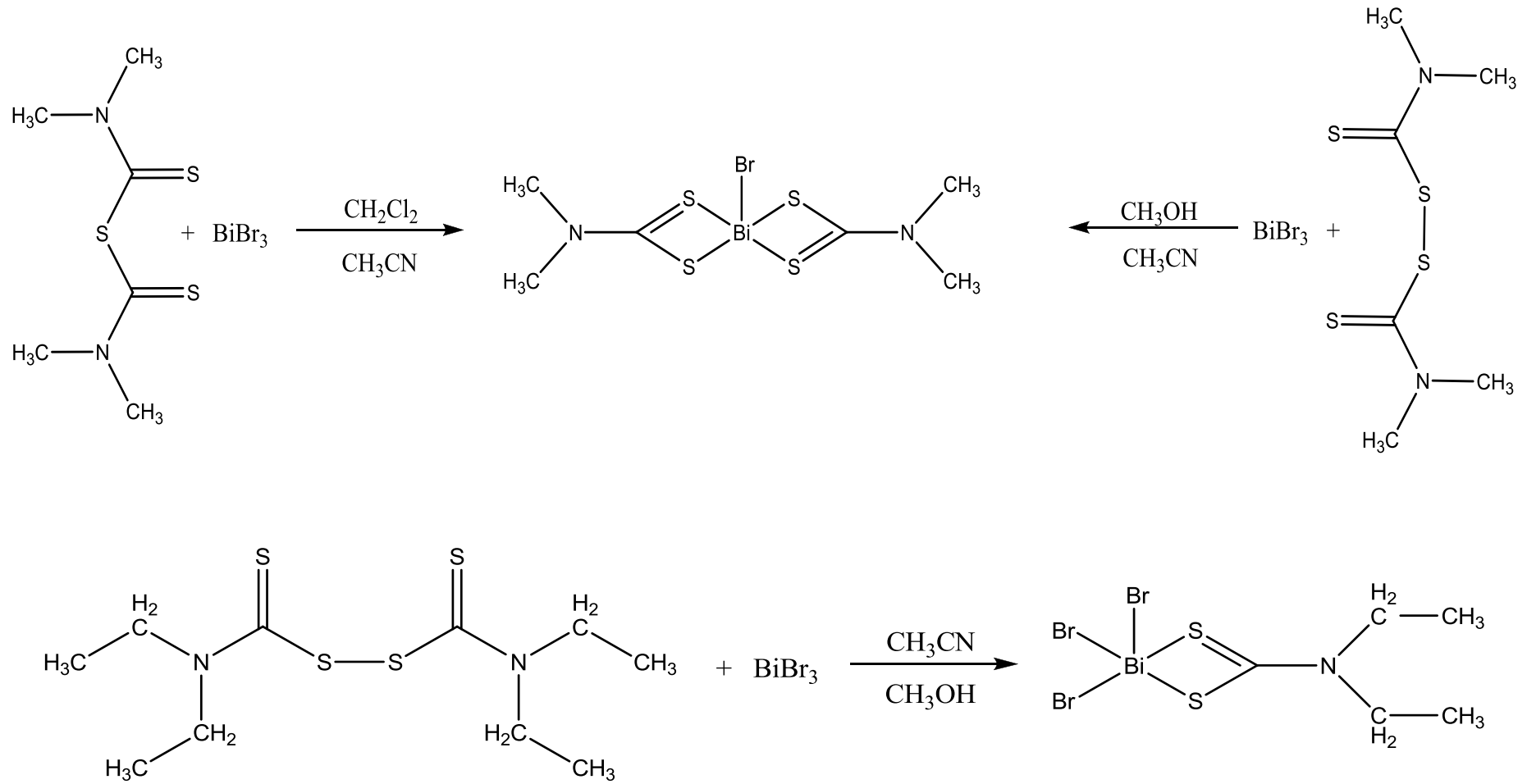
0.25 mmol tetrametiltiuram disülfid'e (0.060g) 10cm^3 asetonitril (CH_3CN) ilave edildi. Tetrametiltiuram disülfid asetonitril içerisinde tamamen çözüldüğünden dolayı şeffaf berrak çözelti meydana geldi. 0.25 mmol BiBr_3 (0.112g) üzerine 10cm^3 metanol (CH_3OH) ilave edilerek tetrametiltiuram disülfid çözeltisi bizmut(III) bromür çözeltisine ilave edildi. Karışımın gerçekleştiği esnada elde edilen çözeltilde açık sarı renkli çok az miktarda çökelti

meydana gelmeye başladı. Ligant-metal karışımı 30 dakika karıştırıldıktan sonra çökelti ve çözelti süzülerek birbirinden ayrıldı. Elde edilen koyu sarı renkli çözelti kristallendirme için oda sıcaklığında ve karanlık ortamda bekletildi. 3-5 gün içerisinde sarı renkli kristaller meydana geldi. Bu kristaller çözültiden ayrılarak toplandı.

6.3.2. {[BiBr₃(Et₂DTC)]_n} Bileşiğinin Sentezi

0.25 mmol tetraetiltiuram disülfid'e (0.074g) 10cm³ asetonitril (CH₃CN) ilave edildi. Tetraetiltiuram disülfid asetonitril içerisinde tamamen çözüldüğünden dolayı şeffaf berrak çözelti meydana geldi. 0.25 mmol BiBr₃ (0.112g) üzerine 10cm³ metanol (CH₃OH) ilave edilerek tetraetiltiuram disülfid çözeltisi bizmut(III) bromür çözeltisine ilave edildi. Karışım gerçekleşikten sonra berrak koyu sarı renkli çözelti oluştu. Ligant-metal karışımı 30 dakika karıştırıldıktan sonra elde edilen koyu sarı renkli çözelti kristallendirme için oda sıcaklığında ve karanlık ortamda bekletildi. 3-5 gün içerisinde sarı renkli kristaller meydana geldi. Bu kristaller çözültiden ayrılarak toplandı.

Sentezlenen bileşiklerin erime noktalarının çıkış maddesi olarak kullanılan bizmut(III) bromürden ve ligantların erime noktalarından farklı olduğu gözlenmiştir. Bu durum çıkış maddesinden farklı bir bileşiğin elde edildiğine dair önemli bir kanıttır. Ayrıca deneylerin tekrarlanmasında doğru bileşiğin sentezlenip sentezlenmediğini kontrol için komplekslerin erime noktasının bilinmesi çok yararlıdır.



Şekil 6.2. $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ ve $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ bileşiklerinin sentez reaksiyonları

Tablo 6.1. Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları, renkleri ve elementel analiz sonuçları

Bileşik	Renk	Molekül Ağırlığı	Verim(%)	Erime Noktası (°C)	Elementel Analiz: Deneysel (Hesaplanan)			
					%C	%H	%N	%S
{[BiBr(Me ₂ DTC) ₂] _n }	Sarı	529.32	52	169-171	13.64 (13.61)	2.32 (2.29)	5.27 (5.29)	24.25 (24.23)
{[BiBr(Me ₂ DTC) ₂] _n }	Sarı	529.32	65	255-257	13.63 (13.61)	2.33 (2.29)	5.75 (5.29)	24.43 (24.23)
{[BiBr ₃ (Et ₂ DTC)] _n }	Sarı	596.96	48	234-237	10.10 (10.06)	1.71 (1.69)	2.33 (2.35)	10.82 (10.74)

7. SONUÇLAR

7.1. İnfrared Spektroskopisi

Kızılötesi spektroskopi atomlar arasındaki bağları analiz ederek molekülleri tanımlamaya yarayan bir tekniktir. İnfrared spektroskopisine titreşim spektroskopisi de denilebilir. Bunun sebebi kızılötesi ışınların molekülün titreşim hareketleri tarafından absorplanmasıdır. Her kimyasal bağ kendine has bir frekansta titreşir. Kızılötesi ışınlar moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayabilir. Bir moleküldeki bir grup atom bağların esneme ve bükülme hareketlerinden dolayı birden fazla titreşim moduna sahip olabilir. Bir molekülün kızılötesi ışınlarını absorplayabilmesi için dipol momentinde bir değişim olması gerekmektedir (Bu tür maddelere IR aktif maddeler de denilir). Molekül üzerine gönderilen kızılötesi ışınlarının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman ancak bir absorpsiyon söz konusu olabilir.

Tiuram sülfidlerin infrared spektrumunda 1500 cm^{-1} civarındaki frekans değerinde şiddetli bir absorpsiyon piki gözükmemektedir. Bu pik $\text{R}_2\text{N-C}$ bağının gerilmesine karşılık gelmektedir. Bu yüksek absorpsiyona $-\text{S}_2\text{C}=\text{N}^+$ polar rezonans hibritinin katkısı olduğu düşünülmüştür. Tiyouram sülfidlerin infrared spektrumunda $\text{C}=\text{S}$ gerilme bandı frekansı değeri $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, C-S bağının gerilme bandı frekansı değeri ise 850 cm^{-1} bölgesinde yer almaktadır (Victoriano ve ark 1997).

Tetrametiltiuram monosülfid (MTMS), tetrametiltiyouram disülfid (MTDS) ve tetraetiltiyouram disülfid (ETDS) ve BiBr_3 ile oluşturduğu komplekslerin infrared spektrumunda yer alan karakteristik soğurma frekansları Tablo 7.1.'de gösterilmektedir.

Tetrametiltiuram monosülfid (MTMS)'in infrared spektrumunda yer alan karakteristik frekans değerlerinin $\nu(\text{C-N})= 1517\text{-}1499\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=S})= 962\text{ cm}^{-1}$ ve $\nu(\text{C-S})= 861\text{ cm}^{-1}$ olduğu tespit edilmiştir (Victoriano ve ark 1997). Tetrametiltiuram monosülfid BiBr_3 ile oluşturduğu kompleks bileşik olan $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (1) alınan IR spektrumunda yer alan karakteristik frekans değerlerinin $\nu(\text{C-N})= 1510\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=S})= 962\text{ cm}^{-1}$ ve $\nu(\text{C-S})= 860\text{ cm}^{-1}$ olduğu yapılan ölçümler sonucu belirlenmiştir.

Tetrametiltiuram disülfid (MTDS)'in infrared spektrumunda yer alan karakteristik frekans değerlerinin $\nu(\text{C-N})= 1512\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=S})= 962\text{ cm}^{-1}$ ve $\nu(\text{C-S})= 865\text{ cm}^{-1}$ olduğu belirtilmiştir (Coleman ve ark 1974). Tetrametiltiuram disülfid BiBr_3 ile oluşturduğu kompleks bileşik olan $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (2) alınan IR spektrumunda yer alan karakteristik frekans değerlerinin $\nu(\text{C-N})= 1513\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=S})= 964\text{ cm}^{-1}$ ve $\nu(\text{C-S})= 877\text{ cm}^{-1}$ olduğu ölçümler sonucu görülmüştür.

Tetraetiltiüram disülfid (ETDS)'in infrared spektrumunda yer alan karakteristik frekans değerlerinin $\nu(\text{C-N})= 1492 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=S})= 1000-970 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu(\text{C-S})= 819 \text{ cm}^{-1}$ olduğu tespit edilmiştir (Victoriano ve ark 1998). Tetraetiltiüram disülfidin BiBr_3 ile oluşturduğu kompleks bileşik olan $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ (3) alınan IR spektrumunda yer alan karakteristik frekans değerlerinin $\nu(\text{C-N})= 1525 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=S})= 989 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu(\text{C-S})= 838 \text{ cm}^{-1}$ olduğu yapılan ölçümler sonucu belirlenmiştir.

$\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (1), $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (2) ve $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ (3) bileşikleri infrared spektrumlarında C=S ve C-S bağ titreşimlerinin karakteristik pikleri görülmüştür. Bu pikler ligantların ditiyokarbomat birimlerine parçalanarak bizmut iyonuna bağlandığını göstermiştir. C=S ve C-S bağ uzunluklarının farklı değerlerde olması (bkz Tablo 7.3-7.5) ditiyokarbomat parçalarının anizobidental şekilde bağlanmış olduğunu gösterir.

Sentezlenen $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (1) ve $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (2) bileşiklerinin infrared spektrumlarının benzer olduğu görülmüştür. Buda X-ışınları analizi ile açıklanan kristal yapıların aynı olduğu sonucunu desteklemektedir.

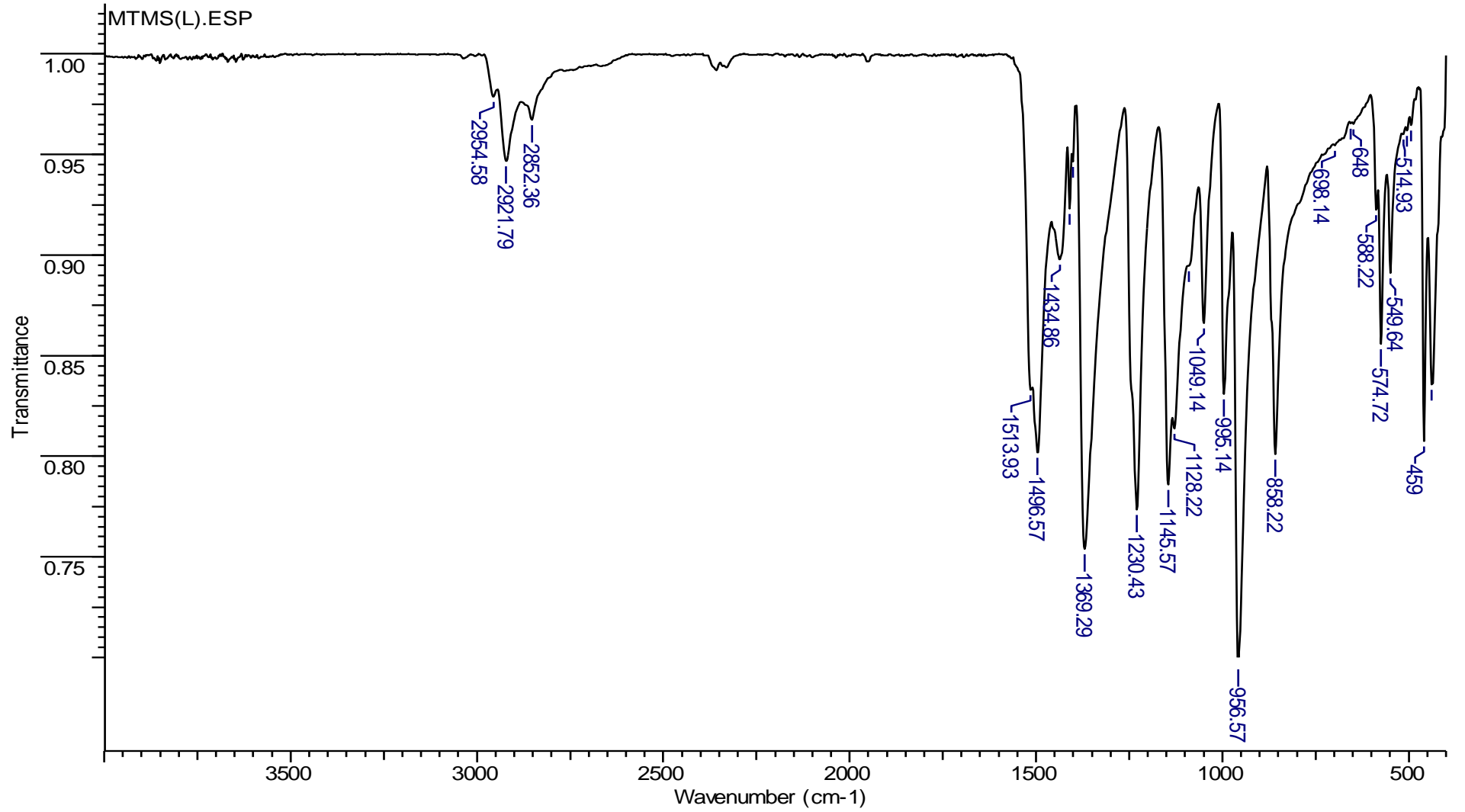
7.2. Raman Spektroskopisi

Raman ve infrared spektroskopisi birbirlerini tamamlayıcı analiz yöntemleridir. Raman spektroskopisi daha duyarlı ve ince titreşim bantları vermektedir. Raman spektrumunda metal atomun diğer atomlarla yaptığı bağların frekansları görülmektedir.

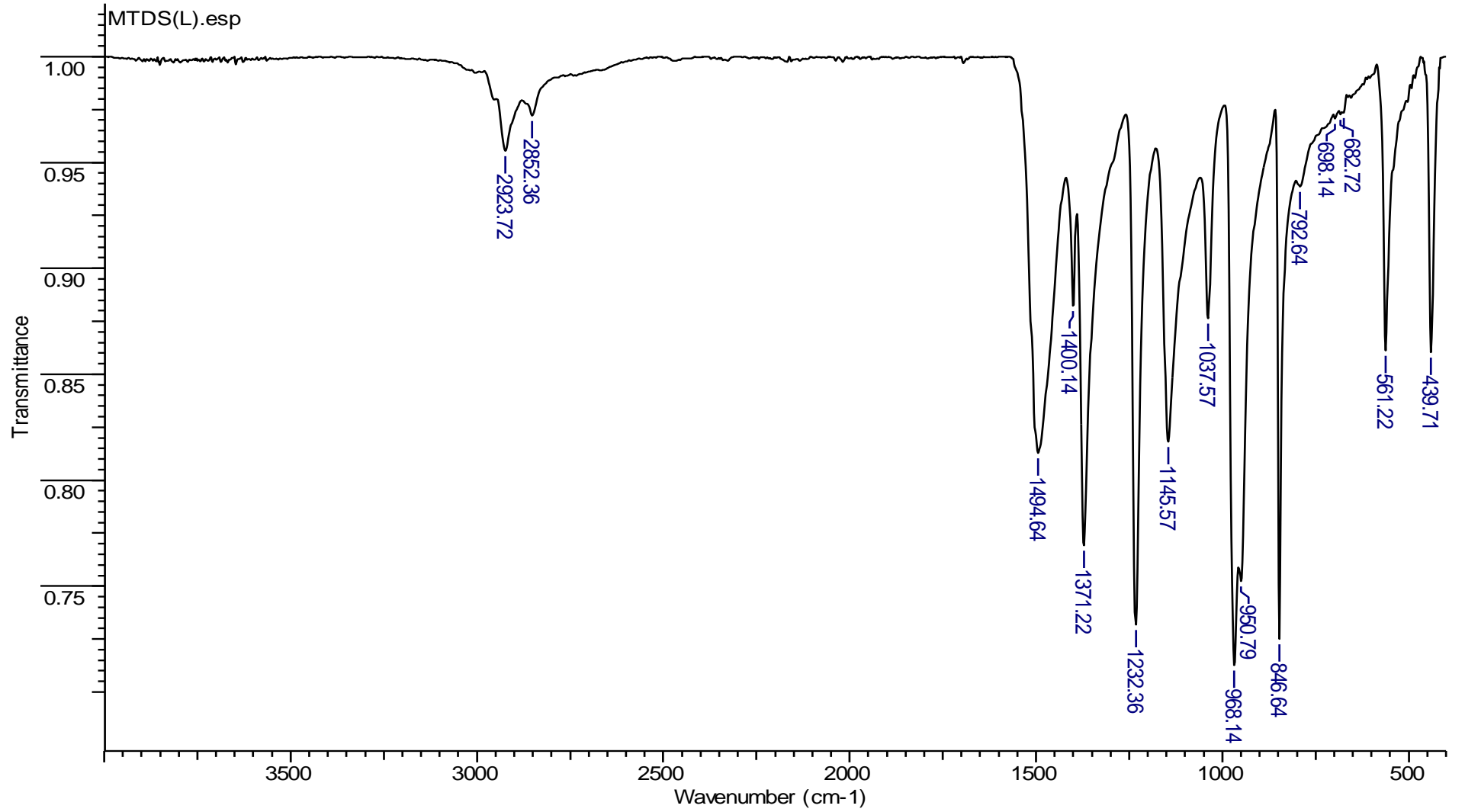
$\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (1), $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (2) ve $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ (3) bileşiklerinin Raman spektrumlarında Bi-S ve Bi-Br bağlarının karakteristik frekans değerleri görülmektedir. Bi-Br bağının frekans değerlerinin 167 (Bator ve ark 1998), 172.1 (Soran ve ark 2010), 186 (Valakh ve ark 1997), 193 (Soran ve ark 2010) cm^{-1} gibi değerler aldığı yapılan literatür çalışmalarında belirlenmiştir. $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (1) bileşiğinde Bi-Br bağının frekans değerinin 172 cm^{-1} olduğu görülmüştür. $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (2) bileşiğinde Bi-Br bağının frekans değerinin 172 cm^{-1} olduğu tespit edilmiştir. $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ (3) bileşiğinde Bi-Br bağının frekans değerinin 176 cm^{-1} olduğu belirlenmiştir. Bi-S bağının frekans değerlerinin ise 310 (Kondrat ve ark 2010) ve 320-370 (Ikram ve ark 1972) cm^{-1} gibi değerler aldığı yapılan literatür çalışmalarında belirlenmiştir. $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (1) bileşiğinde Bi-S bağının frekans değerinin 375 cm^{-1} olduğu görülmüştür. $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (2) bileşiğinde Bi-S bağının frekans değerinin 375 cm^{-1} olduğu tespit edilmiştir. $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ (3) bileşiğinde Bi-S bağının frekans değerinin 381 cm^{-1} olduğu belirlenmiştir.

Tablo 7.1. Kullanılan ligantlar ve elde edilen komplekslerin IR ve Raman Spektrum Frekans Değerleri (cm⁻¹)

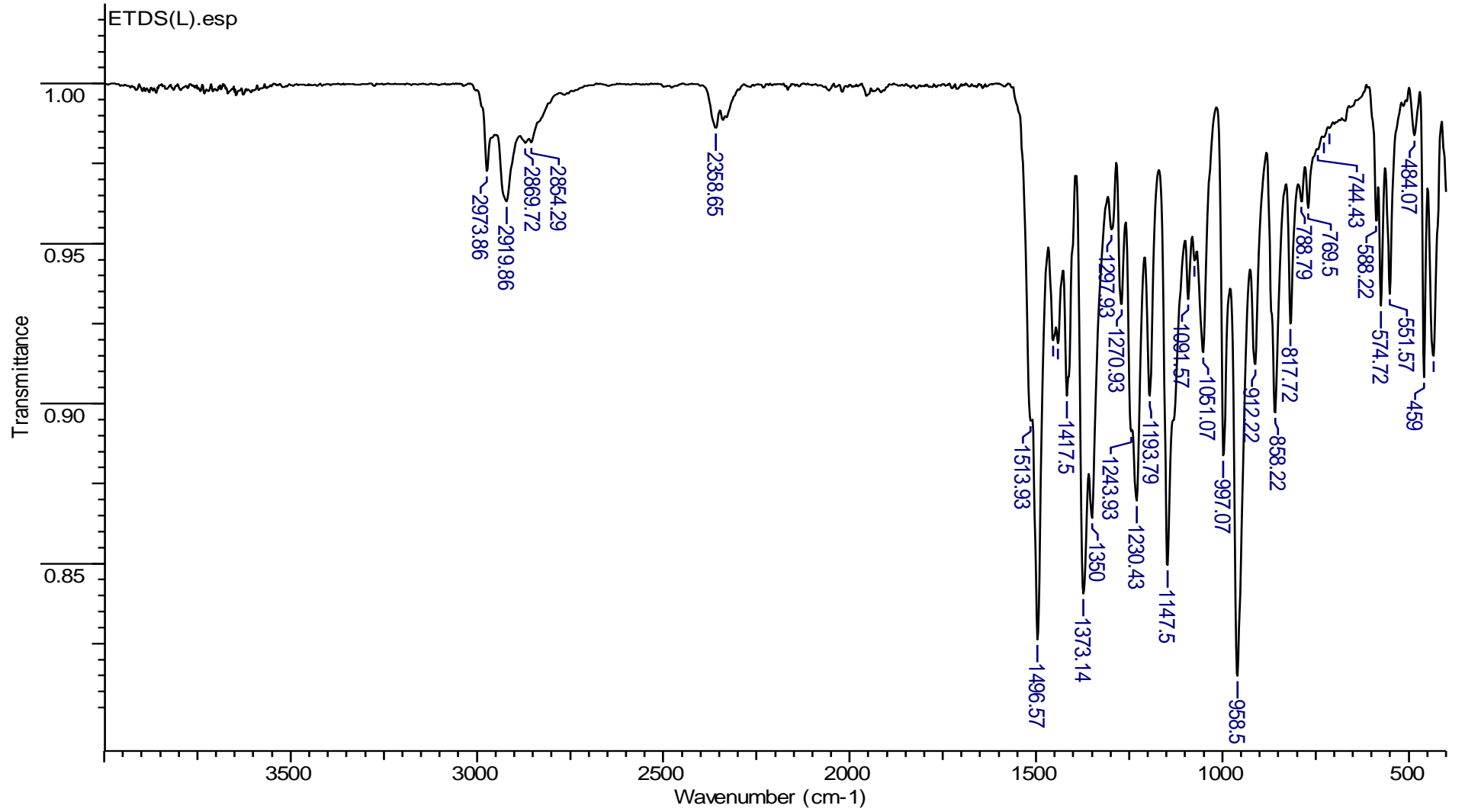
Ligantlar ve Kompleks Bileşikleri	IR Spektrum Frekans Değerleri			Raman Spektrum Değerleri	
	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C=S})$	$\nu(\text{C-S})$	Bi-S	Bi-Br
MTMS	1517-1499s	962s	861m	-	-
{[BiBr(Me ₂ DTC) ₂] _n } (1)	1510s	962m	860w	375	172
MTDS	1498s	978s	848m	-	-
{[BiBr(Me ₂ DTC) ₂] _n } (2)	1513s	964m	877w	375	172
ETDS	1496s	999s	817m	-	-
{[BiBr ₃ (Et ₂ DTC)] _n } (3)	1525s	989m	838m	381	176



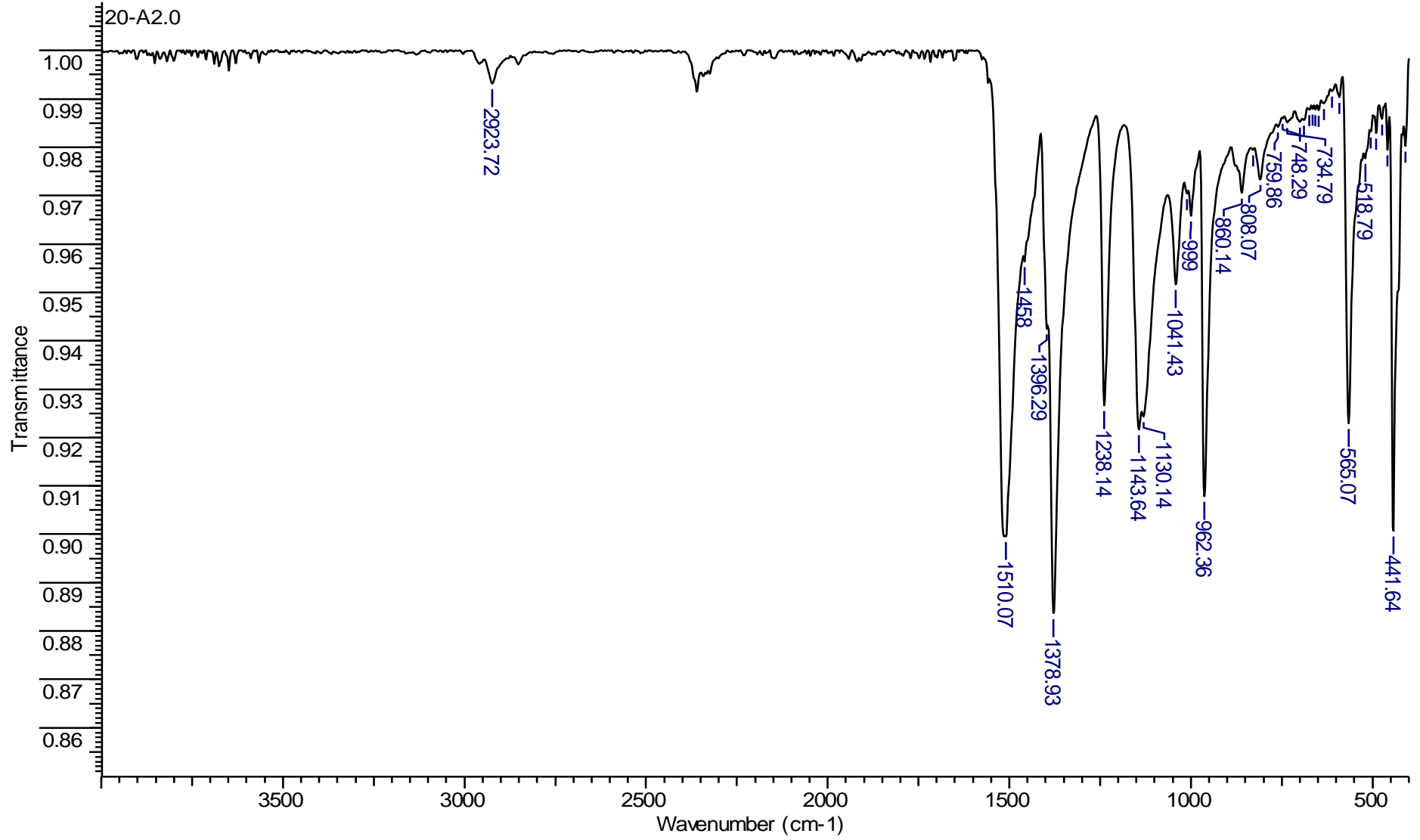
Şekil 7.1. Tetrametiltiuram monosülfit (MTMS) ligantının Mid-IR spektrumu



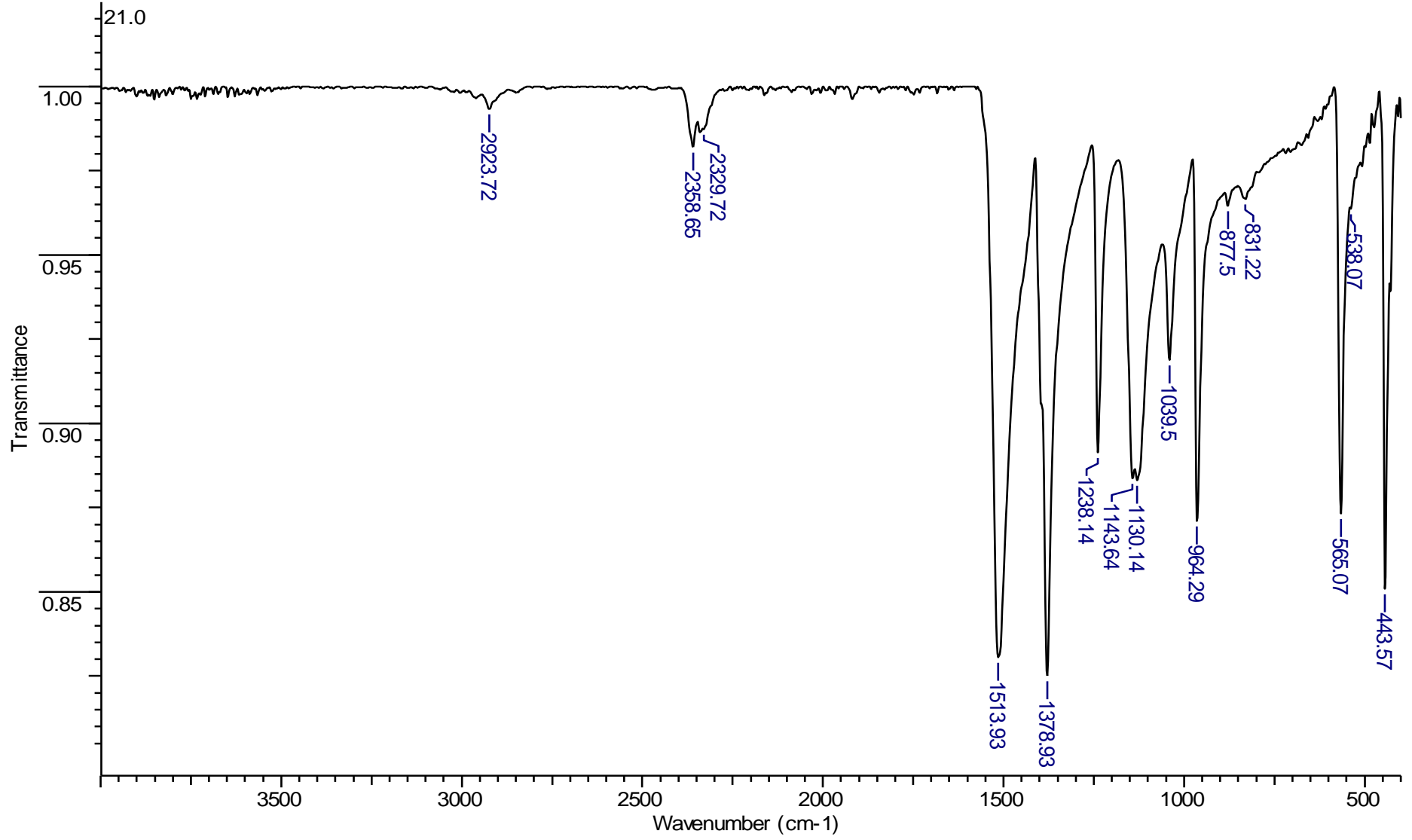
Şekil 7.2. Tetrametiltiuram disülfite (MTDS) ligantının Mid-IR spektrumu



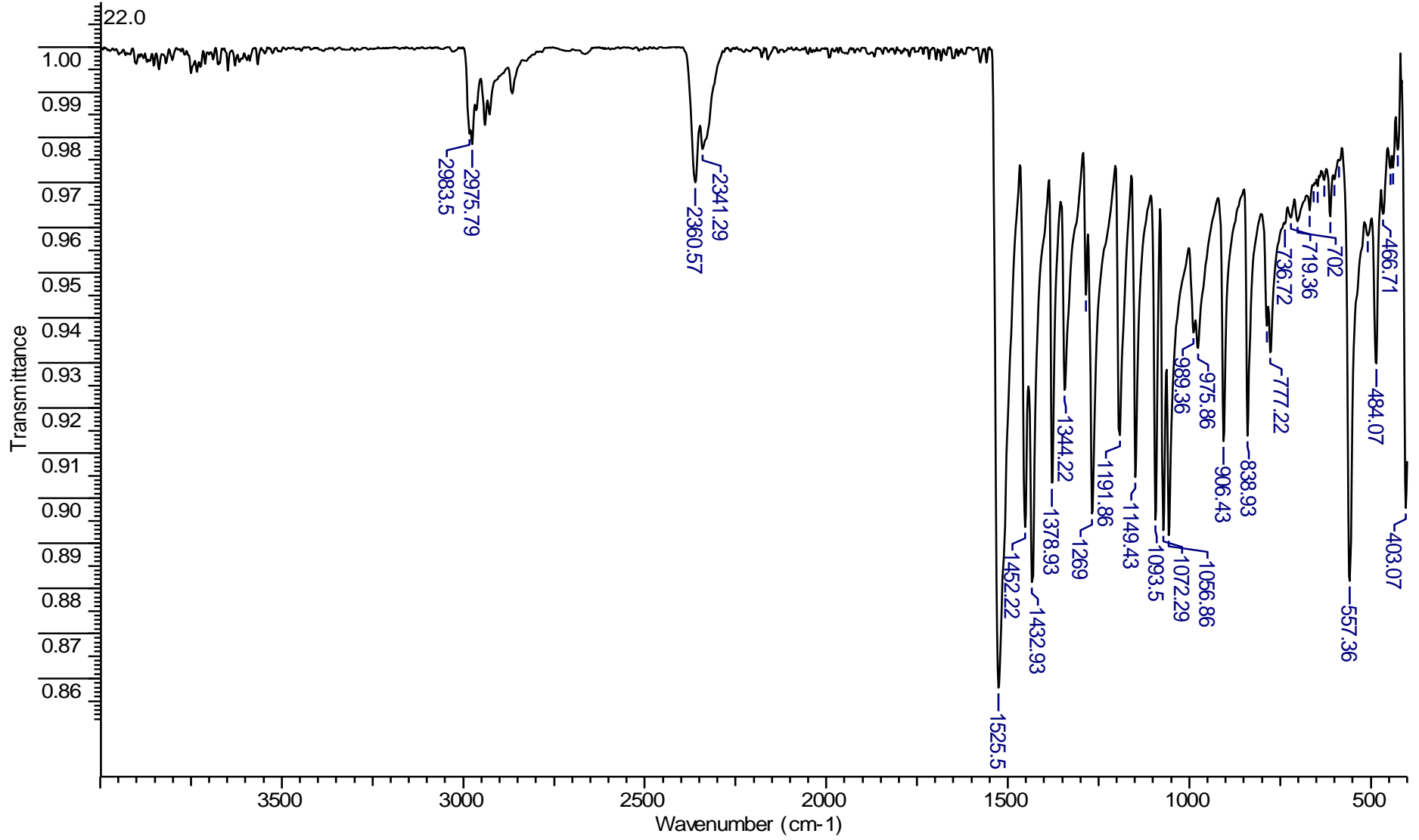
Şekil 7.3. Tetraetiltiuram disülfid (ETDS) ligantının Mid-IR spektrumu



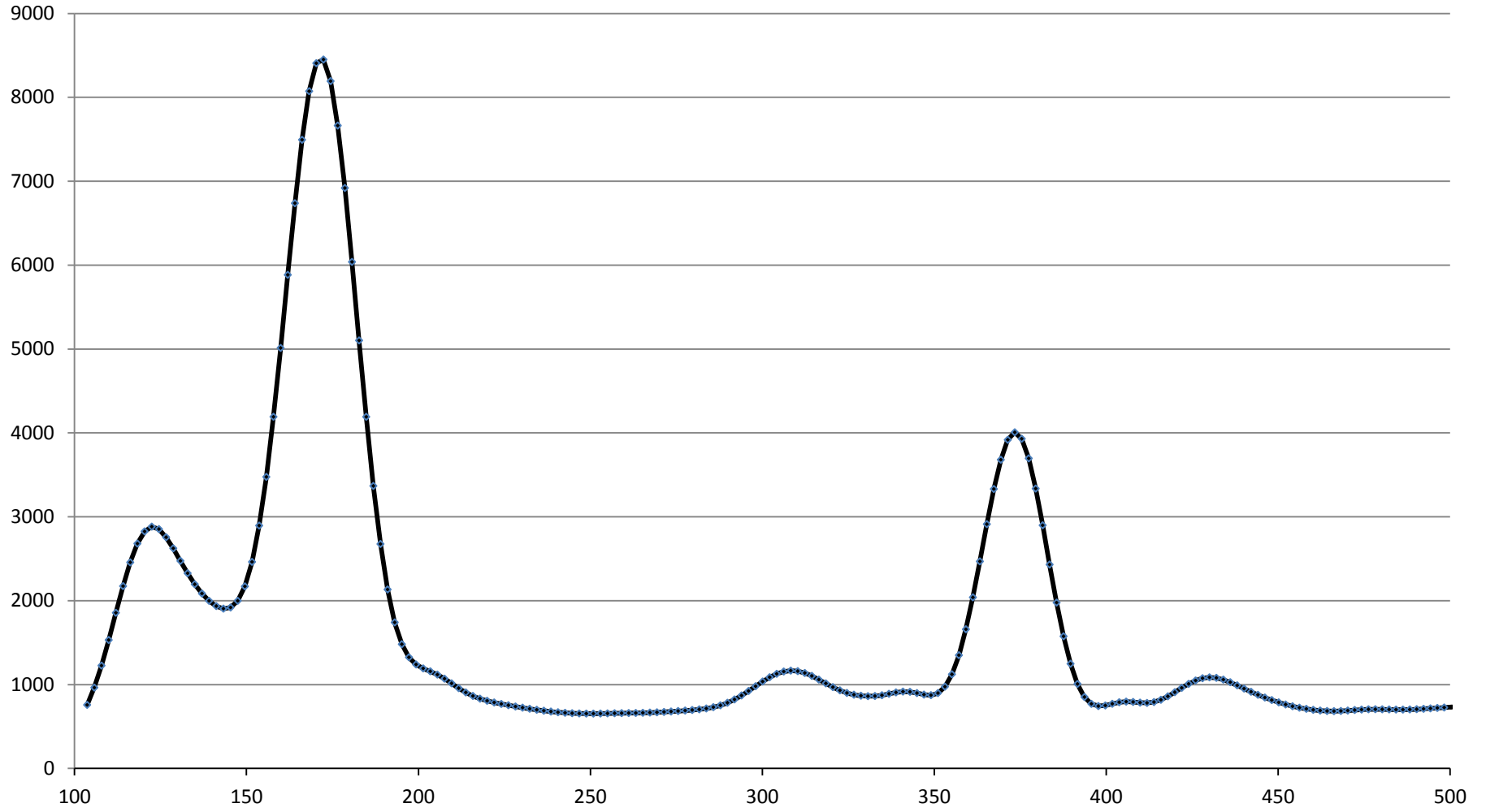
Şekil 7.4. $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (1) kompleks bileşiğinin Mid-IR spektrumu



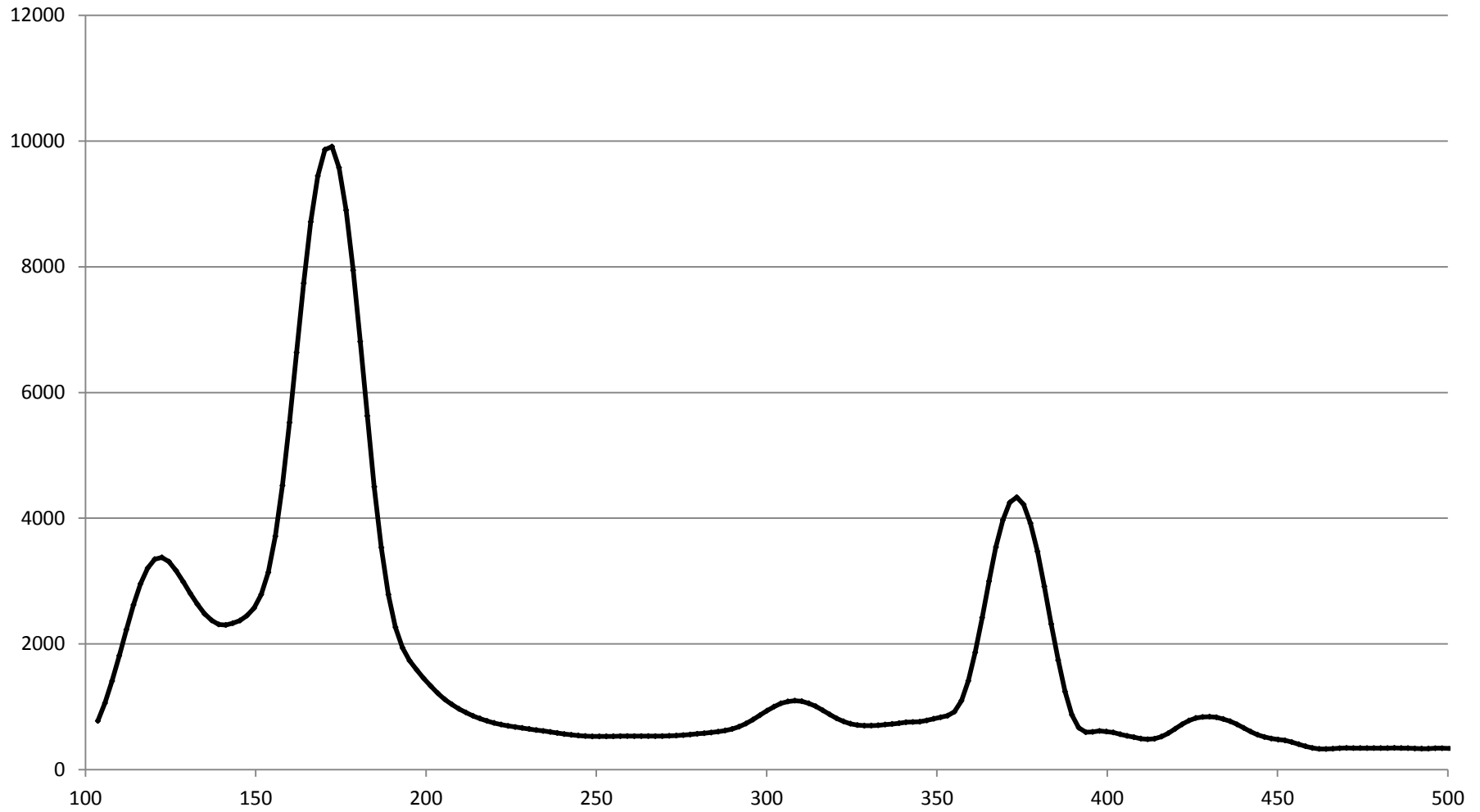
Şekil 7.5. $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (2) kompleks bileşiğinin Mid-IR spektrumu



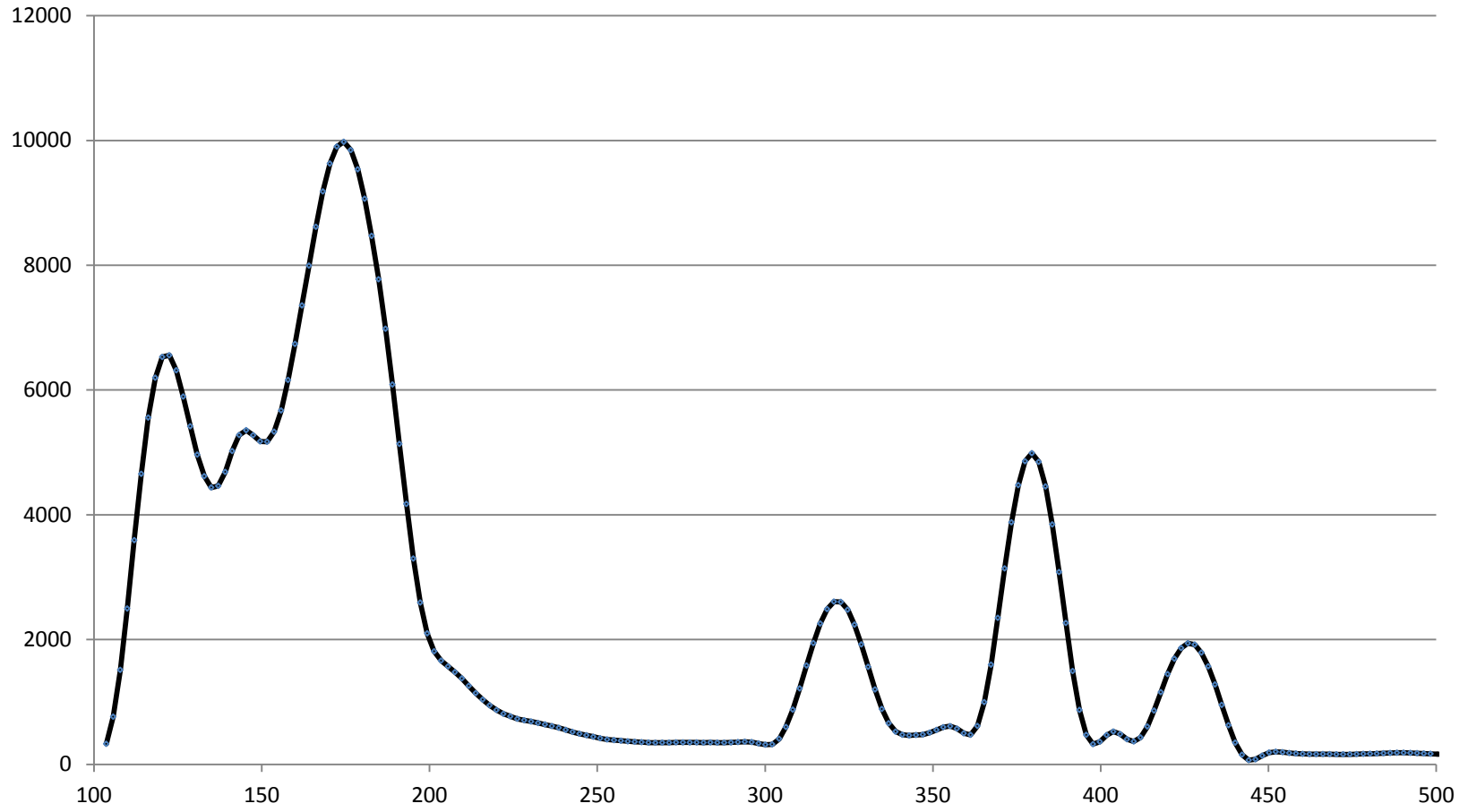
Şekil 7.6. $[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n$ (3) kompleks bileşiğinin Mid-IR spektrumu



Şekil 7.7. $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (1) kompleks bileşiğinin Raman spektrumu



Şekil 7.8. $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (2) kompleks bileşiğinin Raman spektrumu



Şekil 7.9. $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ (3) kompleks bileşiğinin Raman spektrumu

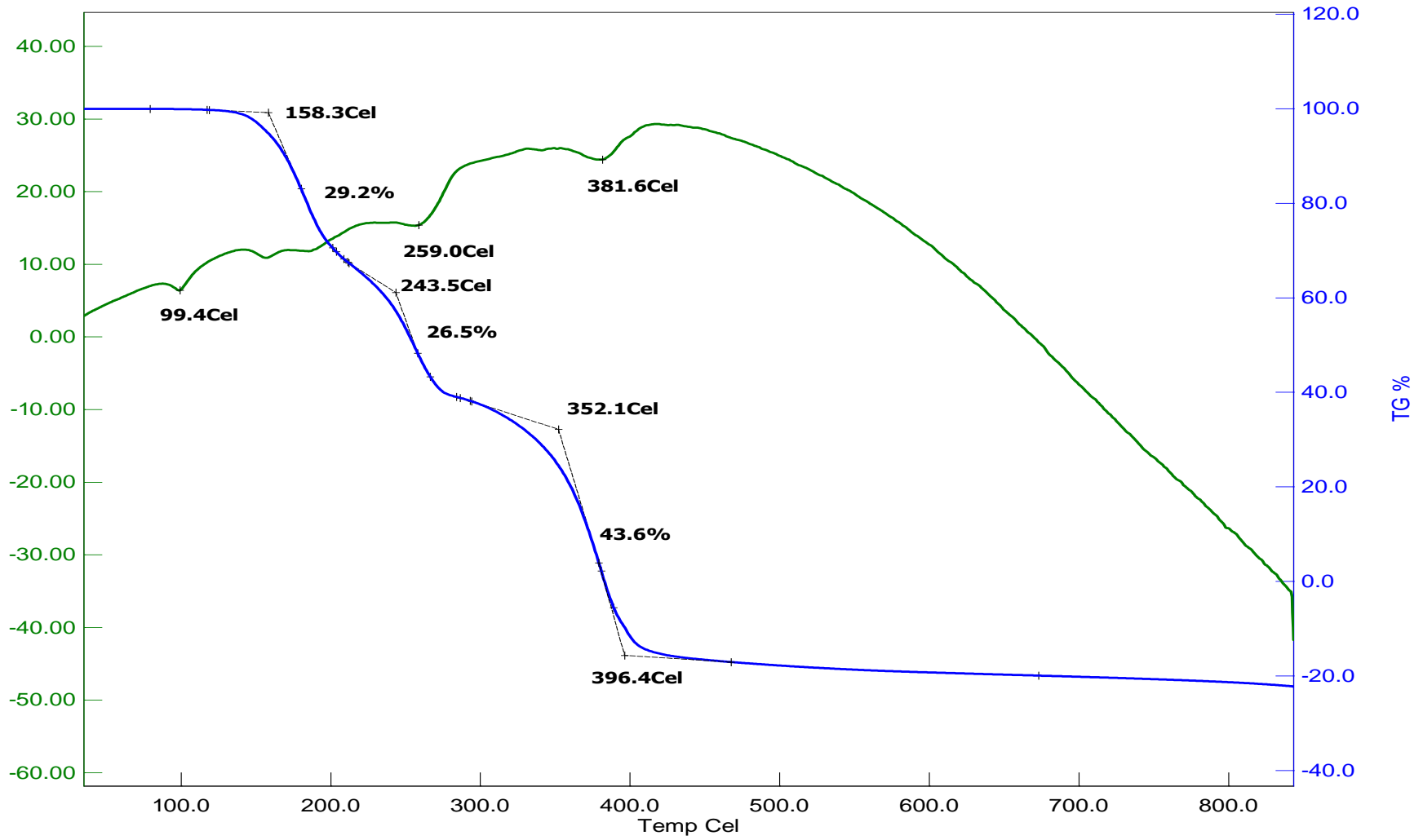
7.3. Termogravimetrik-Diferansiyal Termal Analiz (TG-DTA)

Sentezlenen $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (1), $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (2) ve $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ (3) bileşiklerinin termogravimetrik analizleri azot gazı altında ve 800°C'ye kadar yapılmıştır.

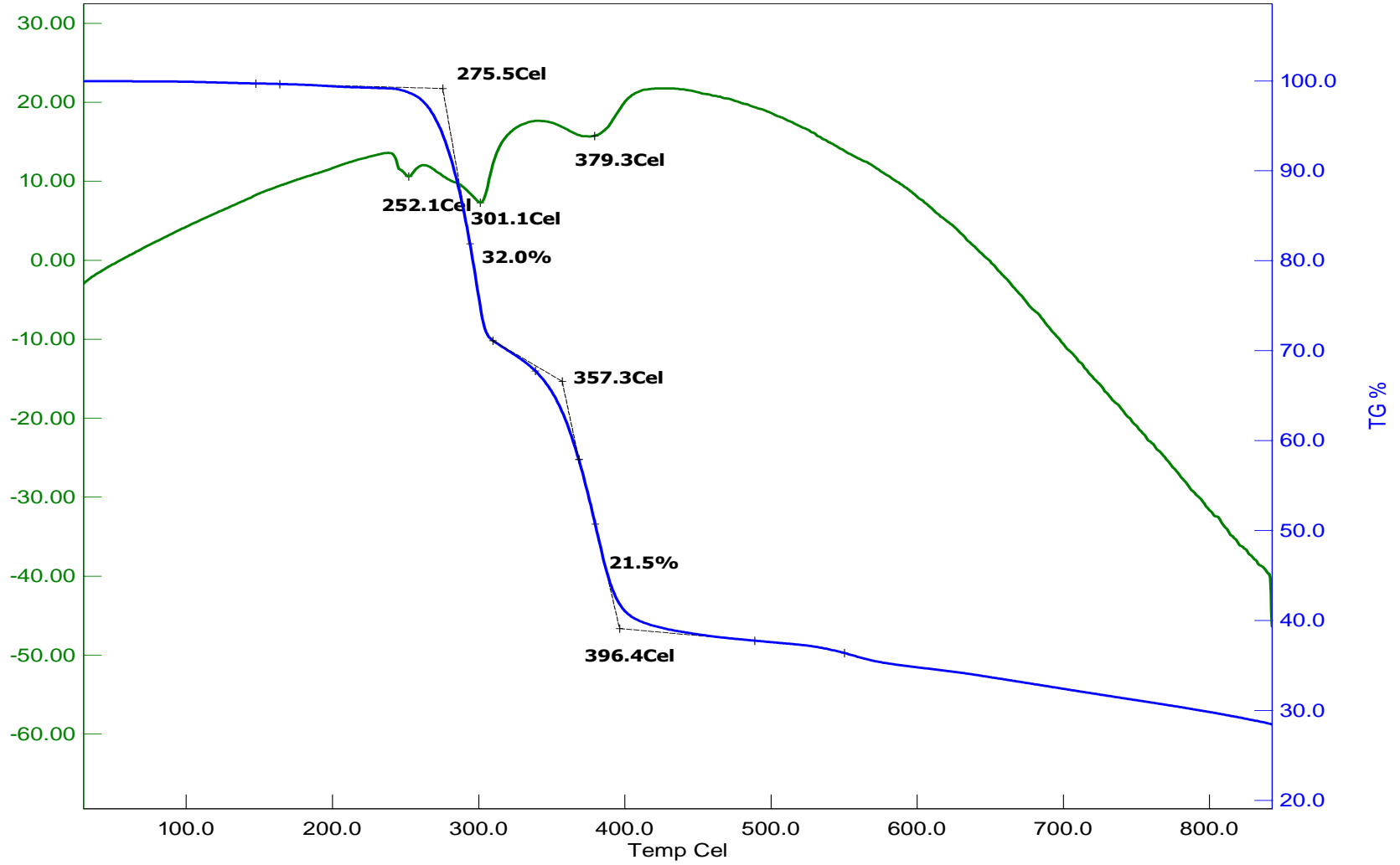
$\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (1) kompleks bileşiğinin termogravimetrik analiz spektrumu Şekil 7.10.'te gösterilmiştir. Bileşiğin 135°C'ye kadar kararlı olduğu görülmüştür. Spektrumda bileşiğe ait bir adet bozunma basamağına sahip olduğu görülmektedir. Bu bozunma DTA eğrisinde 135°C sıcaklıkta başlamış olup 415°C'ye kadar devam etmiştir. Bu sıcaklık aralığında sentezlenen bileşiğin %99,3'ünün kaybolduğu görülmüştür. 265°C'ye kadar bileşik molekülünden %55,7'lik bir bölümün kaybedildiği belirlenmiştir. Bu oran $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ molekülünden ligantlardan gelen 2 tane ditiyokarbomat parçalarının kopmuş olduğunu göstermektedir.

$\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (2) kompleks bileşiğinin termogravimetrik analiz spektrumu Şekil 7.11.'de gösterilmektedir. Bileşiğin 250°C'ye kadar kararlı olduğu gözlenmiştir. Spektrum incelendiğinde bileşiğe ait bir adet bozunma basamağına sahip olduğu görülmektedir. Bu bozunma DTA eğrisinde 250°C sıcaklıkta başlamış olup 430°C'ye kadar devam etmiştir. DTA eğrisinde gösterilen bu sıcaklık aralığında sentezlenen bileşiğin %53,5'inin kaybolduğu görülmüştür. Bu kayıp $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ bileşik molekülünden ligantlardan gelen 2 tane ditiyokarbomat parçalarının kopmuş olduğu belirlenmiştir. 301°C'ye kadar bileşik molekülünden bir tane ditiyokarbomat parçası ve ikinci ditiyokarbomat parçasından $(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ kısmının koptuğu gözlenmiştir.

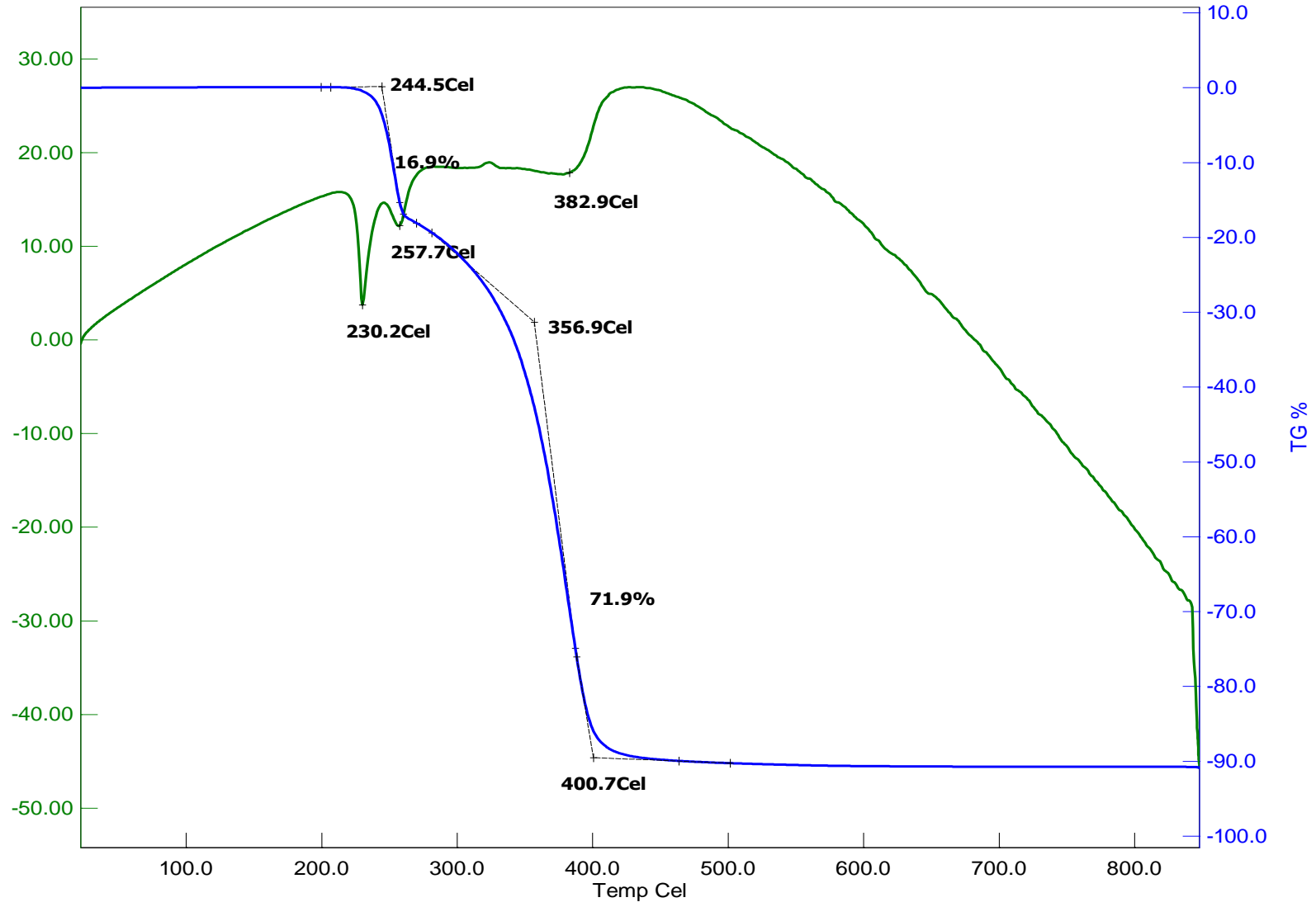
$\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ (3) kompleks bileşiğinin termogravimetrik analiz spektrumu Şekil 7.12.'te gösterilmektedir. Bileşiğin 220°C'ye kadar kararlı olduğu görülmüştür. Spektrum incelendiğinde bir adet bozunma basamağına sahip olduğu görülmektedir. Bu bozunma DTA eğrisinde 220°C sıcaklıkta başlamış olup 440°C'ye kadar devam etmiştir. DTA eğrisinde gösterilen bu sıcaklık aralığında sentezlenen bileşiğin %88,8'inin kaybolduğu görülmüştür. Bu kayıp bileşikte 260°C'ye kadar önce bir brom atomu ayrılmıştır. Onu takip eden 440°C'ye kadar olan kayıpta kalan iki brom atomu, bizmut atomu ve bir tane ditiyokarbomat parçasının $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ kısmının kopmuş olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.10. {[BiBr(Me₂DTC)₂]_n} (1) bileşiğinin TG-DTA spektrumu



Şekil 7.11. $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (2) bileşiğinin TG-DTA spektrumu



Şekil 7.12. $[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n$ (3) bileşiğinin TG-DTA spektrumu

7.4. ^1H ve ^{13}C NMR Spektroskopisi

Tetrametiltiuram monosülfid (MTMS), tetrametiltiuram disülfid (MTDS), tetraetiltiuram disülfid (ETDS) ligantlarının ve $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$, $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ kompleks bileşiklerinin ^1H NMR spektrumlarında çözücü olan DMSO 3.36-3.37 ppm'de ve su 2.54 ppm'de sinyal gözlenmiştir.

Tetrametiltiuram monosülfid (MTMS) ligantının CH_3 - kısmı ^1H NMR spektrumunda 3.42 ppm ve 3.46 ppm'de dublete yarılmış pik sinyalleri vermiştir. Tetrametiltiuram disülfid (MTDS) ligantının CH_3 - kısmı ^1H NMR spektrumunda 3.54 ppm ve 3.63 ppm'de dublete yarılmış pik sinyalleri belirlenmiştir. Tetraetiltiuram disülfid (ETDS) ligantının ^1H NMR spektrumunda ise $-\text{CH}_2-$ 3.98-4.04 ppm'de kuartete yarılmış pik, 1.21-1.24 ppm ve 1.41-1.44 ppm'de triplete yarılmış pik sinyalleri okunmuştur.

$\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda CH_3 - kısmı 3.34 ppm'de dublete yarılmış sinyal vermiştir. $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda CH_3 - kısmı 1.30-1.33 ppm'de triplete yarılmış bir pik, $-\text{CH}_2-$ kısmı ise 3.68-3.72 ppm'de kuartete yarılmış bir pik görülmektedir.

Tetrametiltiuram monosülfid (MTMS) ligantının ^{13}C NMR spektrumunda $>\text{C}(=\text{S})$ karbonunun sinyali 187.05 ppm'de gözükmiştir. Tetrametiltiuram disülfid (MTDS) ligantının ^{13}C NMR spektrumunda $>\text{C}(=\text{S})$ karbonu 192.69 ppm'de sinyal vermiştir. Tetraetiltiuram disülfid (ETDS) ligantının ^{13}C NMR spektrumunda $>\text{C}(=\text{S})$ karbonu 191.79 ppm'de sinyal verdiği belirlenmiştir.

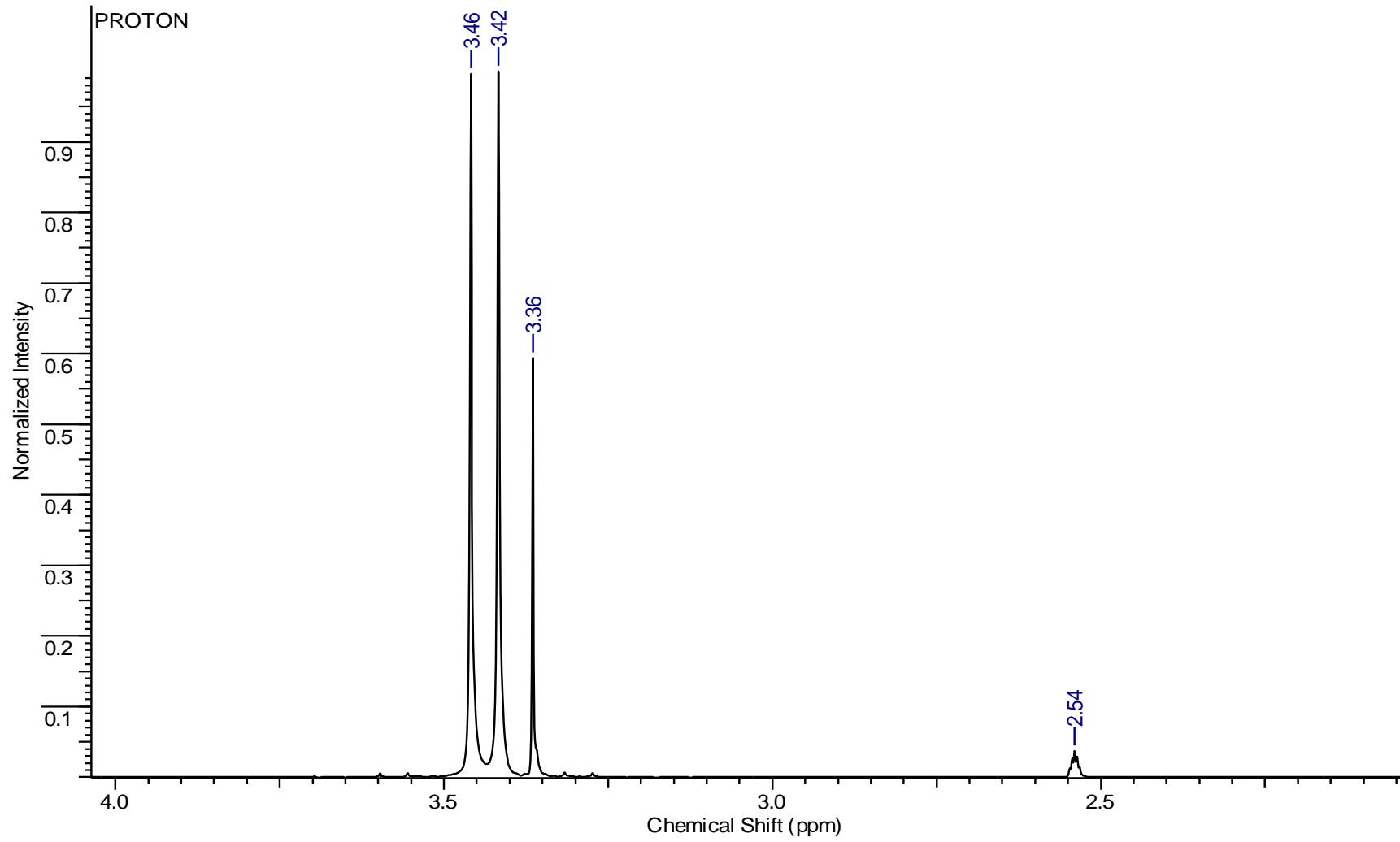
$\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda $^{13}\text{C}(\text{NCS}_2)$ rezonans sinyali 200.29 ppm'de gözükmiştir. $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda $^{13}\text{C}(\text{NCS}_2)$ rezonans sinyali ise 197.85 ppm'de olduğu görülmüştür. $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda metil karbonun 44.20 ppm'de sinyal verdiği belirlenmiştir. $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda metil karbonun 13.08 ppm'de sinyal vermiştir. Bu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunda metilen karbonunun 48.90 ppm'de sinyal verdiği görülmüştür.

Tetrametiltiuram monosülfid (MTMS), tetrametiltiuram disülfid (MTDS), tetraetiltiuram disülfid (ETDS) ligantlarının ^1H NMR spektrumunda yer alan iki CH_3 - sinyal pikleri $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$, $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ kompleks bileşiklerinde tek sinyal pikine düşmüştür. Bu durum ligantların parçalanarak bağlanması sonucunda spektrumlarda tek CH_3 - piki izlenmiştir. Alınan bu sonuçlar ligantların parçalandığının NMR spektroskopisindeki kanıtıdır.

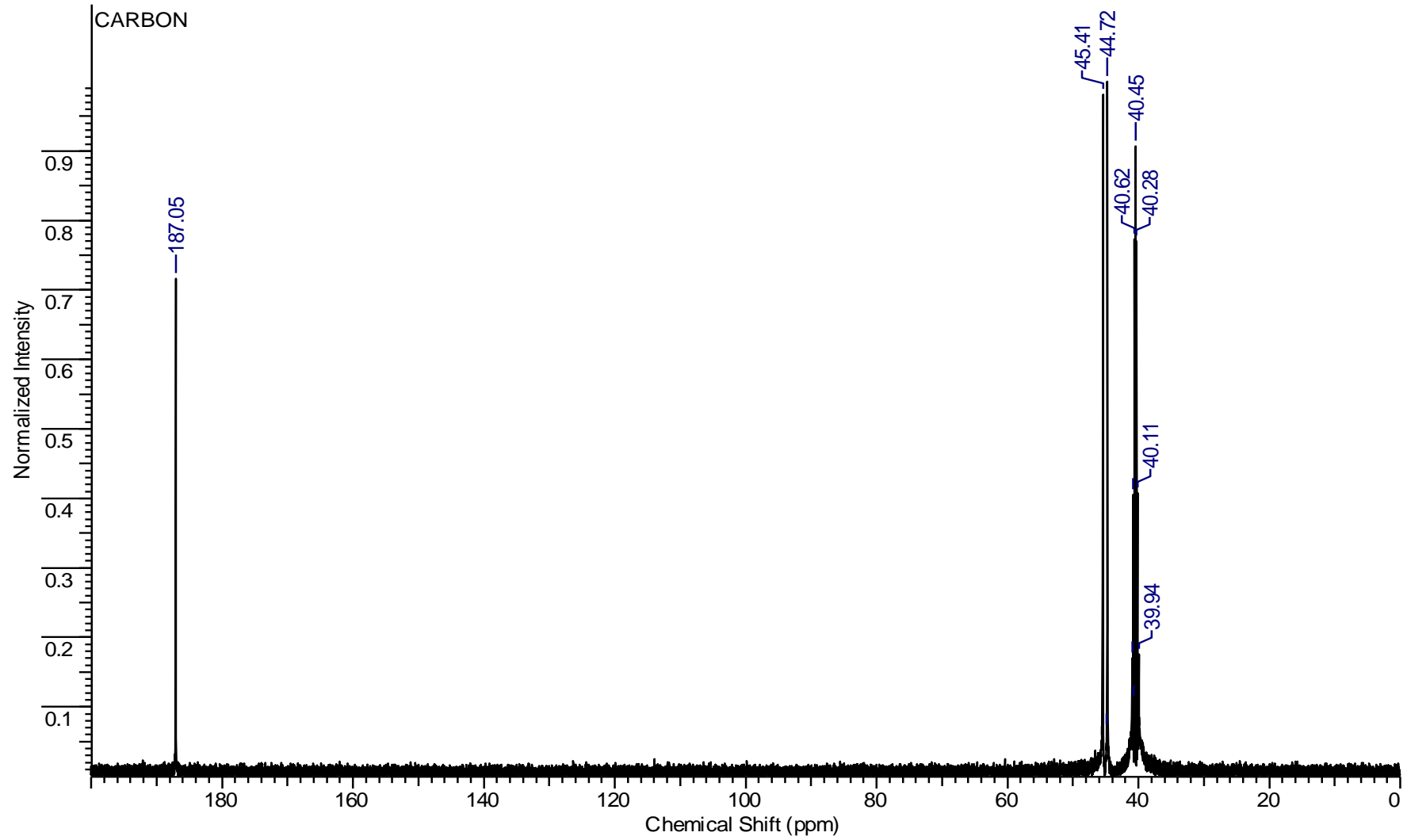
Tablo 7.2: Tetrametiltiuram monosülfid (MTMS), tetrametiltiuram disülfid (MTDS), tetraetiltiuram disülfid (ETDS) ligantlarının ve {[BiBr(Me₂DTC)₂]_n}, {[BiBr₃(Et₂DTC)_n} kompleks bileşiklerinin ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumlarında yer alan kimyasal kaymaları (ppm)

Bileşikler	¹ H NMR kimyasal kayması (ppm)	¹³ C NMR kimyasal kayması (ppm)
MTMS	3.42-3.46, d, 12H, (CH ₃ -)	44.72 (CH ₃ -)
		45.41 (CH ₃ -)
		187.05 (C=S)
MTDS	3.54-3.63, d, 12H, (CH ₃ -)	40.79 (CH ₃ -)
		47.99 (CH ₃ -)
		192.69 (C=S)
ETDS	1.21-1.24, t, 6H, (CH ₃ -)	12.01 (CH ₃ -)
	1.41-1.44, t, 6H, (CH ₃ -)	14.22 (CH ₃ -)
	3.98-4.04, q, 8H, (-CH ₂ -)	48.18 (-CH ₂ -)
		52.45 (-CH ₂ -)
		191.79 (C=S)

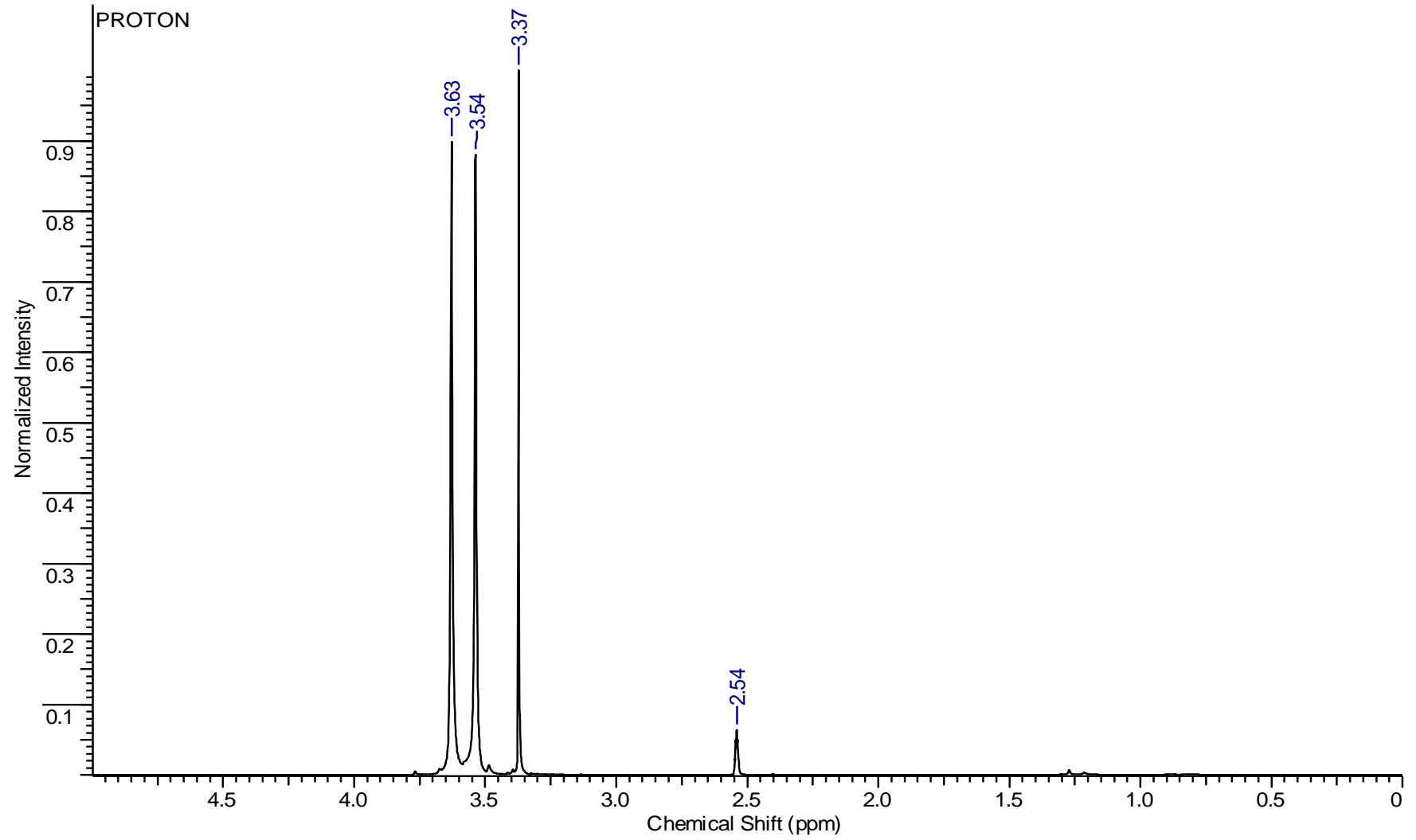
{[BiBr(Me ₂ DTC) ₂] _n }	3.34, s, 12H, (CH ₃ -)	44.24 (CH ₃ -)
		200.29 (CS ₂)
{[BiBr ₃ (Et ₂ DTC)] _n }	1.30-1.33, t, 12H, (CH ₃ -)	13.08 (CH ₃ -)
	3.68-3.72, q, 8H, (-CH ₂ -)	48.90 (-CH ₂ -)
		197.85 (CS ₂)



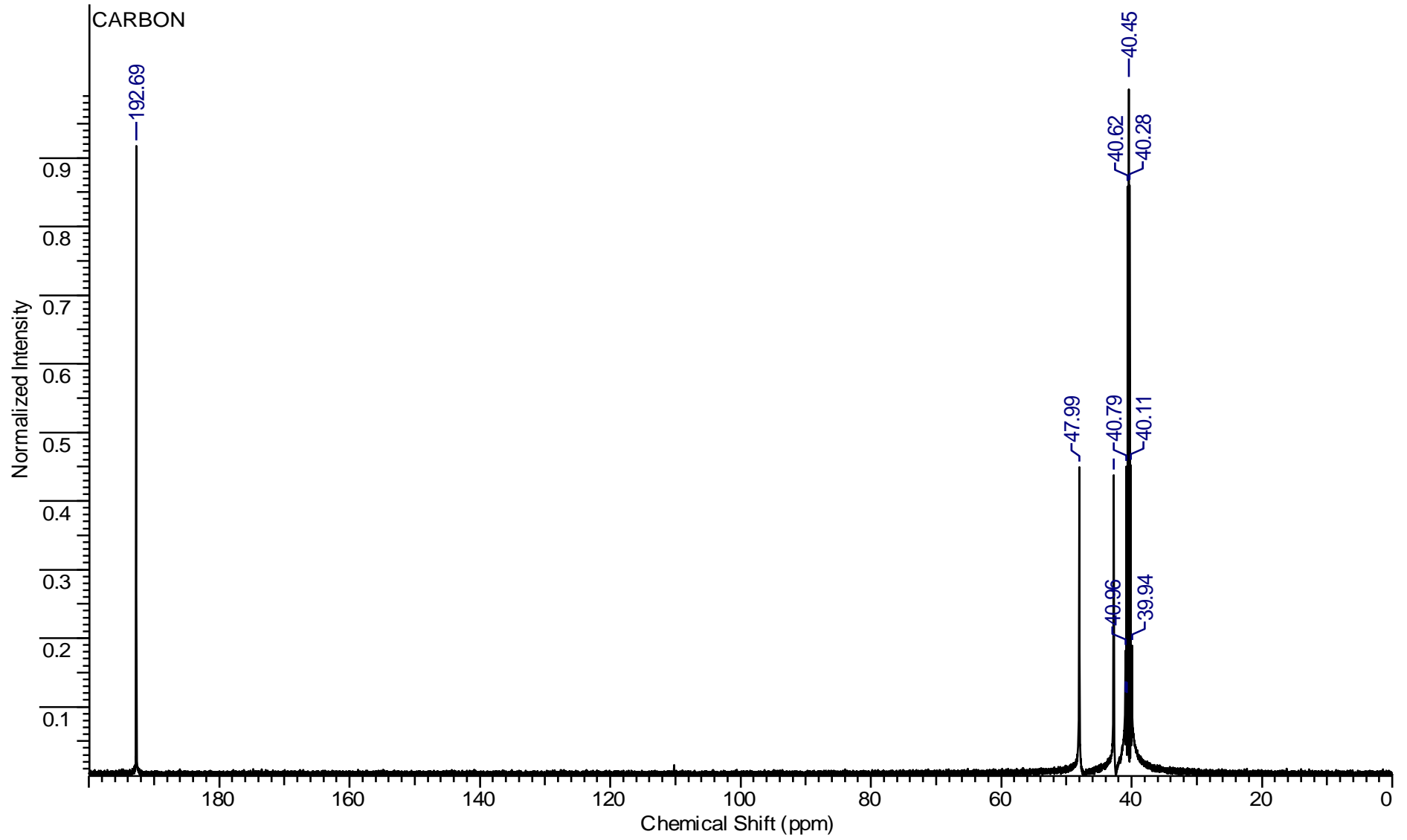
Şekil 7.13. Tetrametiltiammon monosülfit (MTMS) ligantının ¹H-NMR spektrumu



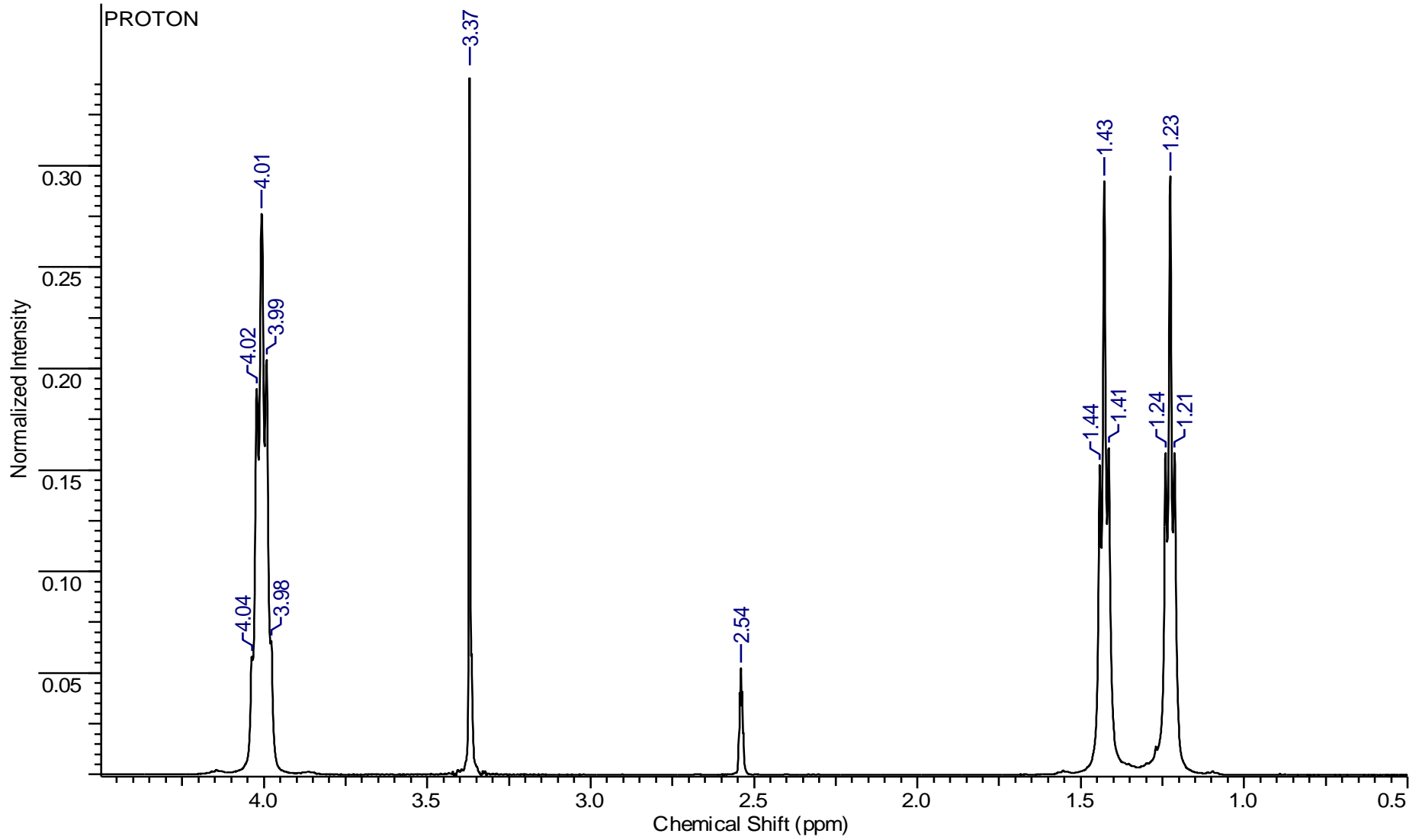
Şekil 7.14. Tetrametiltiammonium monosülfid (MTMS) ligantının ^{13}C -NMR spektrumu



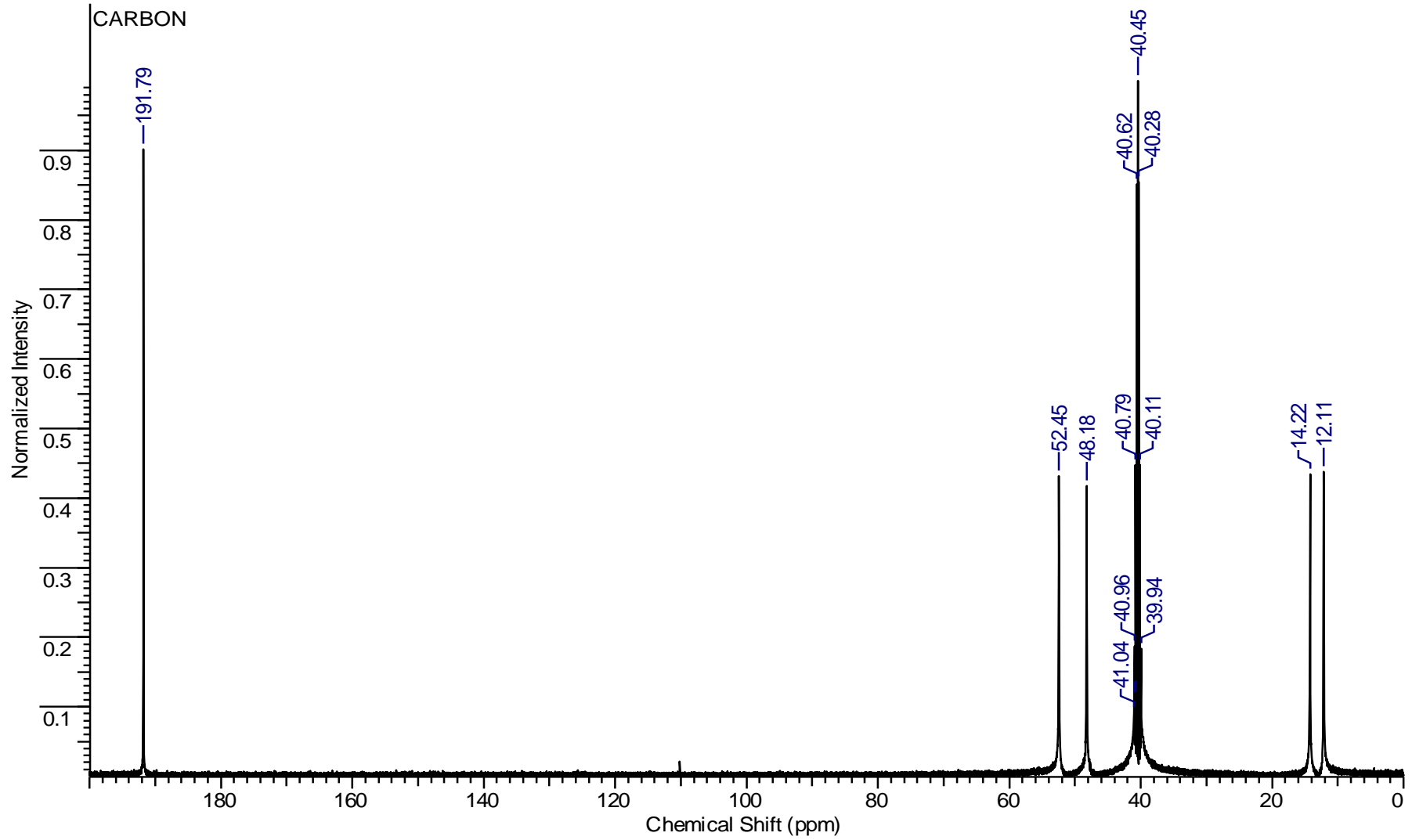
Şekil 7.15. Tetrametiltiuram disülfit (MTDS) ligantının ¹H-NMR spektrumu



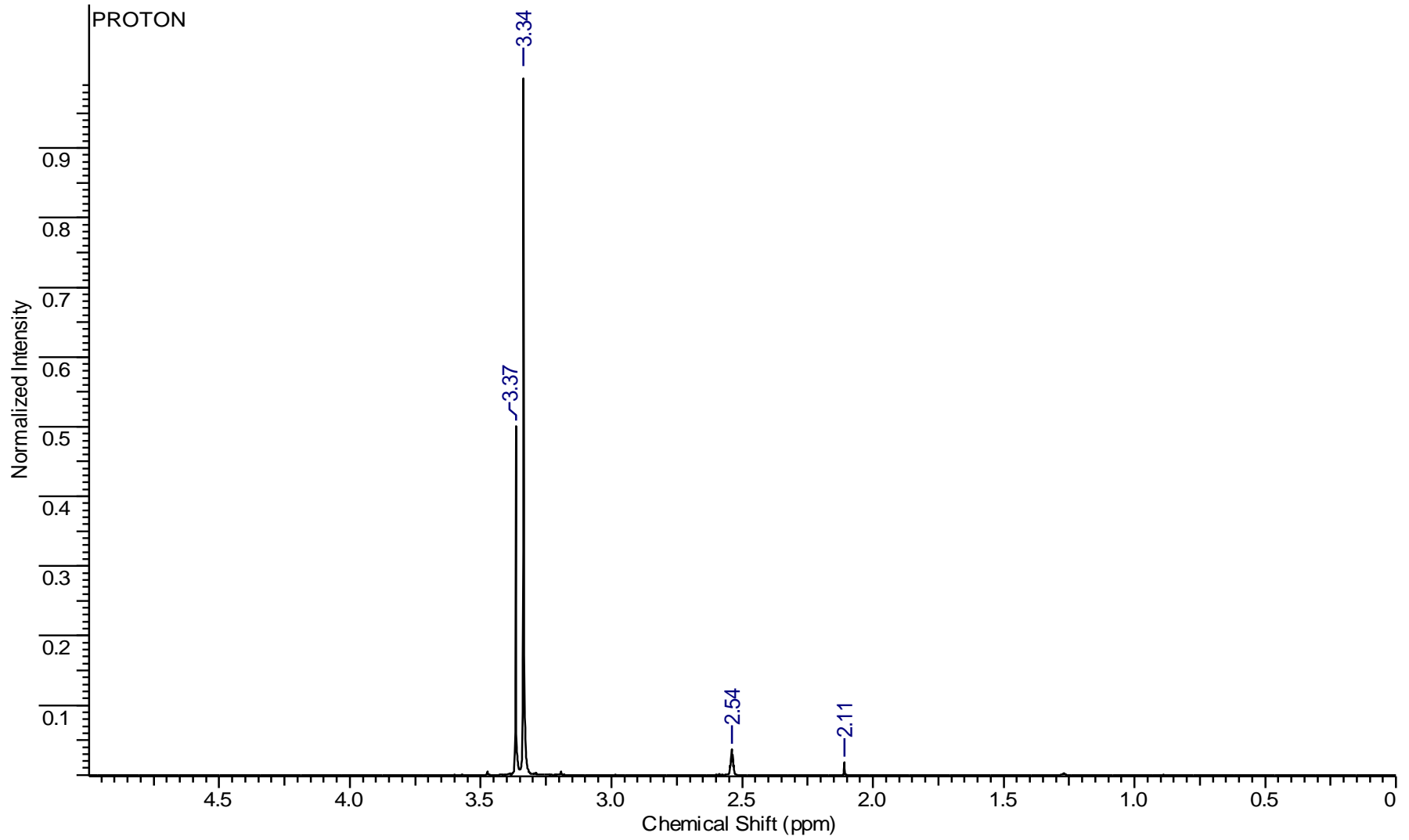
Şekil 7.16. Tetrametiltiuram disülfid (MTDS) ligantının ^{13}C -NMR spektrumu



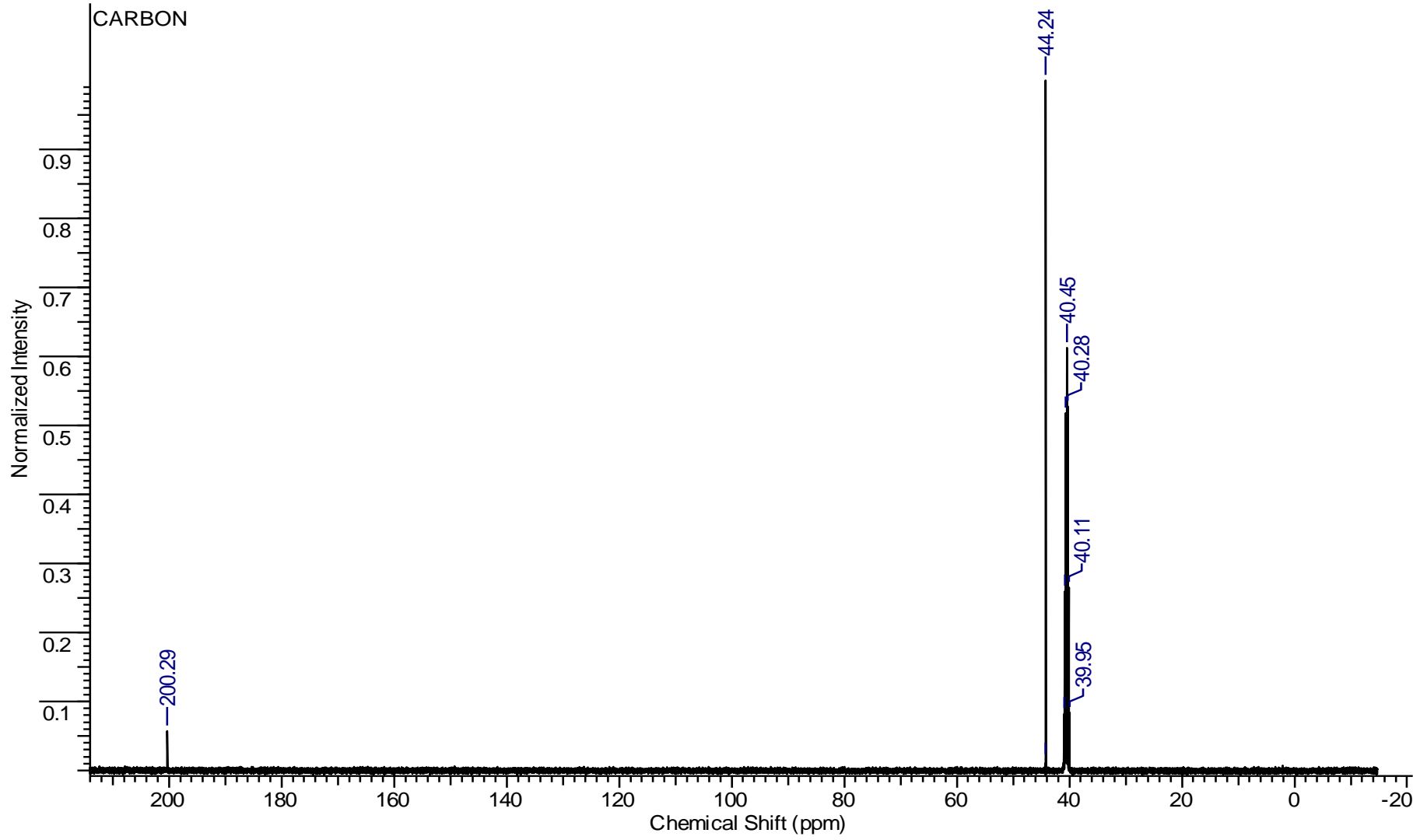
Şekil 7.17. Tetraethyltiam disülfit (ETDS) ligantının ^1H -NMR spektrumu



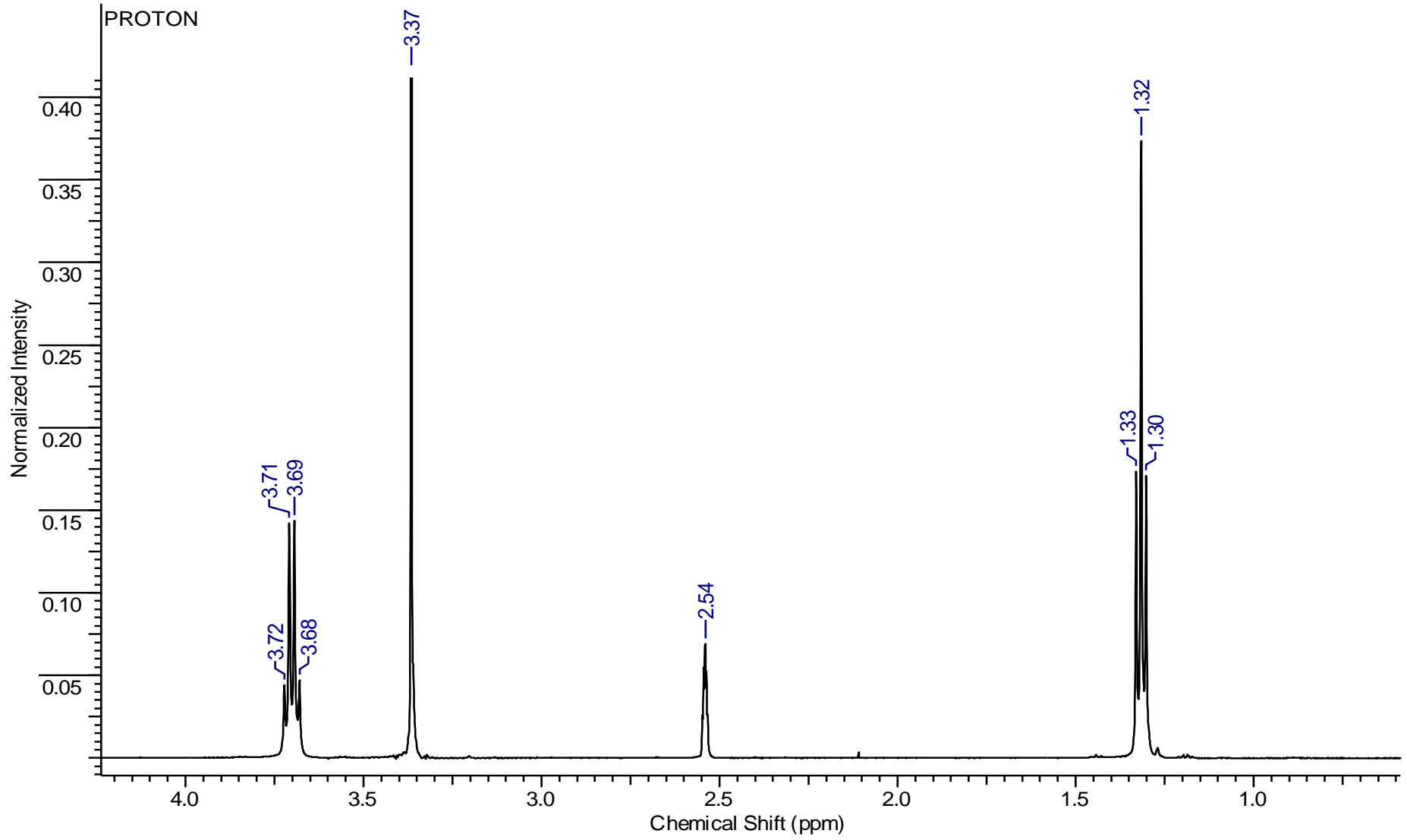
Şekil 7.18. Tetraetiltiuram disülfit (ETDS) ligantının ^{13}C -NMR spektrumu



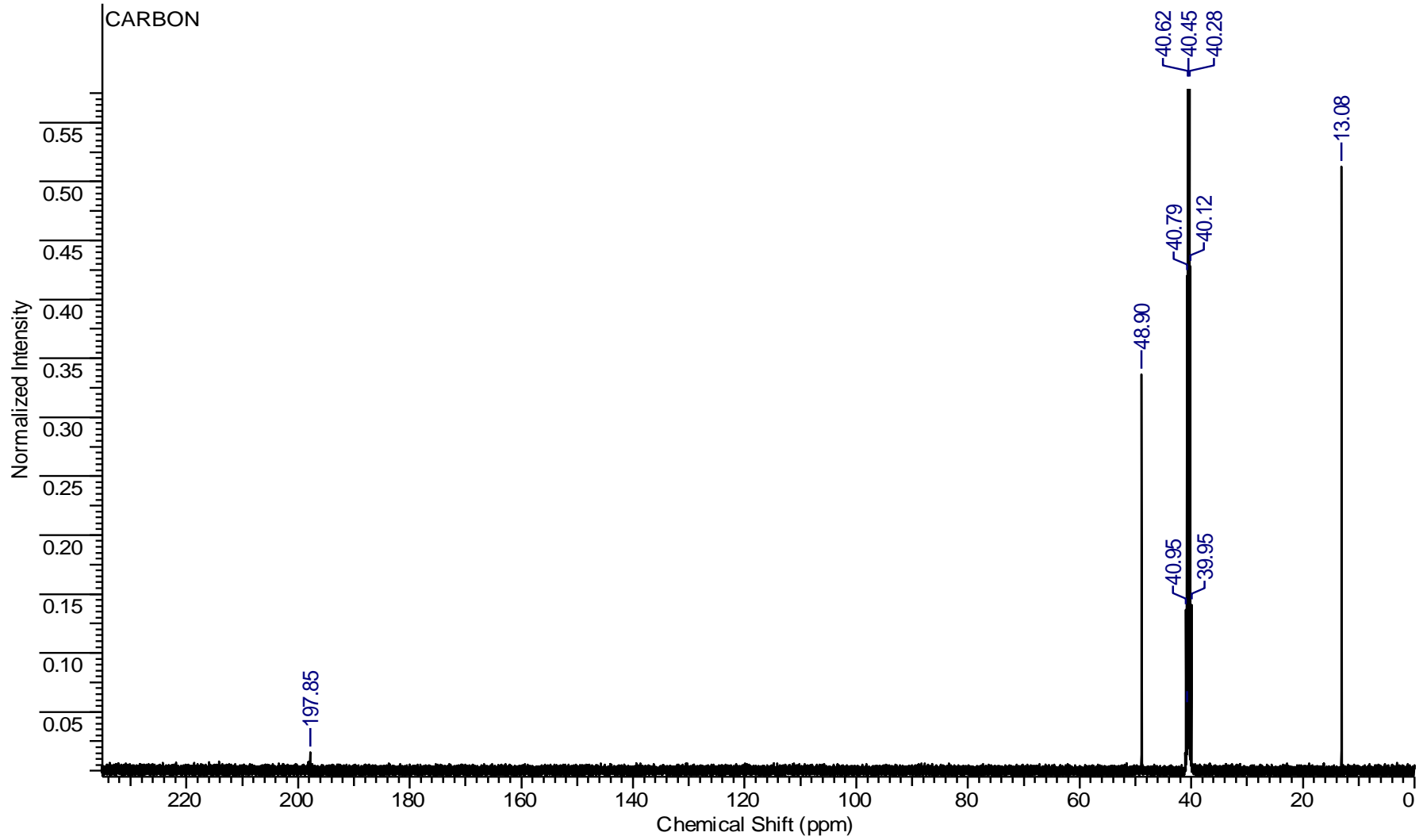
Şekil 7.19. $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 7.20. $[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n$ bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 7.21. $[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n$ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 7.22. $[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n$ bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

7.5. {[BiBr(Me₂DTC)₂]_n} (1) (2), {BiBr₃(EtDTC)} (3) Bileşiklerinin Kristal Yapıları

Bizmut(III) halojenürlerin kristal yapıları ile ilgili yapılan çalışmalar çok az sayıdadır. Özellikle bizmut(III) bromür ile yapılan çalışmalar bizmut(III) klorüre göre yok denecek kadar azdır. Yapılan literatür çalışmasında bizmut(III) halojenür bileşiklerinin üçgen piramit, tetrahedral, Ψ -üçgen çift piramit, kare piramit, oktahedral, trigonal antiprizmatik, pentagonal piramit, pentagonal çift piramit ve dodekahedral geometrilere sahip oldukları görülmektedir.

Bu çalışmada elde edilen {[BiBr(Me₂DTC)₂]_n} (1) (2), {[BiBr₃(Et₂DTC)]_n} (3) bileşiklerinin bağ uzunlukları **Tablo 7.2**, **Tablo 7.3**, **Tablo 7.4**, molekül yapıları ise **şekil 7.23-şekil 7.28**'de gösterilmiştir. Ayrıca bu bileşiklerin kristal yapı değerleri **Tablo 7.5**, **Tablo 7.6**, **Tablo 7.7**'de verilmiştir.

a) {[BiBr(Me₂DTC)₂]_n} (1) Kristal Yapısı

Bileşiğin molekül yapısı **Şekil 7.23**'de gösterilmiştir. Molekülün bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları **Tablo 7.3**'de gösterilmiştir. {[BiBr(Me₂DTC)₂]_n} kompleks bileşiği polimerik yapıda olup, polimerik yapıyı oluşturan her bir monomeri bozulmuş kare piramit geometriye sahiptir. 2 tane dimetil ditiyokarbomat ligantından gelen dört sülfür donör atomu ve bir bromür iyonu bizmut çevresindeki monomerik yapıyı oluşturmaktadır. Kuvvetli moleküller arası etkileşim sonucu (bir tane $\mu_2\text{S}\cdots\text{Bi}$ ve bir tane $\mu_2\text{Br}\cdots\text{Bi}$; Bi1 \cdots S3: 3.741(1) Å, Bi1 \cdots Br1: 3.126(1) Å) polimerik yapı meydana gelmekte ve bizmut iyonu çevresinde beşgen çift piramit geometri oluşmaktadır. {[BiBr(Me₂DTC)₂]_n} kompleks bileşiğinde her iki ditiyokarbomat ligantı da bizmut iyonuna anizobidental şekilde bağlanmıştır. Bu komplekste her bir ditiyokarbomat ligantı bir kuvvetli C-S ve bir zayıf C-S bağına sahiptir. Kuvvetli C-S bağı kısa C-S bağ uzunluğuna (C1-S1: 1.703(1) Å, C4-S4: 1.720(1) Å) sahip iken; zayıf C-S bağı uzun bağ uzunluğuna (C1-S2: 1.740(1) Å, C4-S3: 1.733(1) Å) sahiptir. Kuvvetli Bi-S bağları kısa Bi-S bağ uzunluğuna, zayıf Bi-S bağları ise uzun Bi-S bağ uzunluğuna sahiptir. Kısa Bi-S bağ uzunlukları: Bi1-S2: 2.654(1) Å, Bi1-S4: 2.684(1) Å, uzun Bi-S bağ uzunlukları ise Bi1-S1: 2.924(1) Å, Bi1-S3: 2.701(1) Å'dur. {[BiBr(Me₂DTC)₂]_n} bileşiğinin Bi-Br bağ uzunluğu 2.950(2) Å'dur (Bi1-Br1).

Bozulmuş kare piramit geometriye sahip monomerde ditiyokarbomat ligantlarından gelen üç sülfür atomu ve bir brom iyonu (S1, S3, S4, Br1) kare piramit geometrinin ekvatoryal konumu oluştururken ditiyokarbomat ligantından gelen diğer sülfür atomu (S2) kare piramit geometrinin tepe noktasını oluşturmaktadır. Ekvatoryal konumdaki bağ açıları şu

şekildedir: Br1-Bi1-S4: 80.13°, S4-Bi1-S3: 66.89°, S3-Bi1-S1: 80.74°, S1-Bi1-Br1: 126.12° .
Kare piramit geometrinin tepe noktasındaki atom ile ekvatoryal konum arasındaki açılar ise şu
şekildedir: S2-Bi1-Br1: 80.98°, S2-Bi1-S4: 83.27°, S2-Bi1-S3: 97.91°, S2-Bi1-S1: 63.88° .

b) {[BiBr(Me₂DTC)₂]_n} (2) Kristal Yapısı

Bileşiğin molekül yapısı **Şekil 7.25**'te gösterilmiştir. Molekülün bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları **Tablo 7.4**'te gösterilmiştir. {[BiBr(Me₂DTC)₂]_n} kompleks bileşiği polimerik yapıda olup, polimerik yapıyı oluşturan her bir monomeri bozulmuş kare piramit geometriye sahiptir. 2 tane dimetil ditiyokarbomat ligantından gelen dört sülfür donör atomu ve bir bromür iyonu bizmut çevresindeki monomerik yapıyı oluşturmaktadır. Kuvvetli moleküller arası etkileşim sonucu (bir tane $\mu_2\text{S}\cdots\text{Bi}$ ve bir tane $\mu_2\text{Br}\cdots\text{Bi}$; Bi1 \cdots S3: 3.731(2) Å, Bi1 \cdots Br1: 3.125(2) Å) polimerik yapı meydana gelmekte ve bizmut iyonu çevresinde beşgen çift piramit geometri oluşmaktadır. {[BiBr(Me₂DTC)₂]_n} kompleks bileşiğinde her iki ditiyokarbomat ligantı da bizmut iyonuna anizobidental şekilde bağlanmıştır. Bu komplekste her bir ditiyokarbomat ligantı bir kuvvetli C-S ve bir zayıf C-S bağına sahiptir. Kuvvetli C-S bağı kısa C-S bağ uzunluğuna (C1-S1: 1.688(1) Å, C4-S4: 1.717(1) Å) sahip iken; zayıf C-S bağı uzun bağ uzunluğuna (C1-S2: 1.724(1) Å, C4-S3: 1.753(1) Å) sahiptir. Kuvvetli Bi-S bağları kısa Bi-S bağ uzunluğuna, zayıf Bi-S bağları ise uzun Bi-S bağ uzunluğuna sahiptir. Kısa Bi-S bağ uzunlukları: Bi1-S2: 2.664(1) Å, Bi1-S4: 2.692(1) Å, uzun Bi-S bağ uzunlukları ise Bi1-S1: 2.919(2) Å, Bi1-S3: 2.705(1) Å'dur. {[BiBr(Me₂DTC)₂]_n} bileşiğinin Bi-Br bağ uzunluğu 2.957(2) Å'dur (Bi1-Br1).

Bozulmuş kare piramit geometriye sahip monomerde ditiyokarbomat ligantlarından gelen üç sülfür atomu ve bir brom iyonu (S1, S3, S4, Br1) kare piramit geometrinin ekvatoryal konumu oluştururken ditiyokarbomat ligantından gelen diğer sülfür atomu (S2) kare piramit geometrinin tepe noktasını oluşturmaktadır. Ekvatoryal konumdaki bağ açıları şu şekildedir: Br1-Bi1-S4: 79.99°, S4-Bi1-S3: 67.13°, S3-Bi1-S1: 80.61°, S1-Bi1-Br1: 126.11° .
Kare piramit geometrinin tepe noktasındaki atom ile ekvatoryal konum arasındaki açılar ise şu şekildedir: S2-Bi1-Br1: 80.98°, S2-Bi1-S4: 83.51°, S2-Bi1-S3: 98.01°, S2-Bi1-S1: 63.65° .

c) {[BiBr₃(Et₂DTC)₂]_n} (3) Kristal Yapısı

Bileşiğin molekül yapısı **Şekil 7.27**'de gösterilmiştir. Molekülün bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları **Tablo 7.5**'te gösterilmiştir. {[BiBr₃(Et₂DTC)₂]_n} (3) kompleks bileşiği polimerik yapıda olup, polimerik yapıyı oluşturan her bir monomeri bozulmuş kare

piramit geometriye sahiptir. Bir ditiyokarbomat ligantından gelen iki tane sülfür donör atomu ve üç bromür iyonu bizmut çevresinde bozulmuş kare piramit geometriye sahip monomerik yapıyı oluşturmaktadır. Kuvvetli moleküller arası etkileşim sonucu (bir tane $\mu_2\text{Br1}\cdots\text{Bi1}$ ve bir tane $\mu_2\text{S1}\cdots\text{Bi1}$; $\text{Bi1}\cdots\text{S1}$: 3.343(1) Å, $\text{Bi1}\cdots\text{Br1}$: 3.293(2) Å) polimerik yapı meydana gelmekte ve bizmut iyonu çevresinde beşgen çift piramit geometri oluşmaktadır. $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ (3) kompleks bileşiğinde her iki ditiyokarbomat ligantı da bizmut iyonuna anizobidental şekilde bağlanmıştır. Bu bileşikte ditiyokarbomat ligantı bir kuvvetli C-S ve bir zayıf C-S bağına sahiptir. Kuvvetli C-S bağı kısa C-S bağ uzunluğuna (C1-S1: 1.720 (1) Å) sahip iken; zayıf C-S bağı uzun bağ uzunluğuna (C1-S2: 1.754(1) Å) sahiptir. Bu molekülde kuvvetli Bi-S bağları kısa Bi-S bağ uzunluğuna, zayıf Bi-S bağları ise uzun Bi-S bağ uzunluğuna sahiptir. Kısa Bi-S bağ uzunluğu: Bi1-S2 : 2.604(1) Å, uzun Bi-S bağ uzunlukları ise Bi1-S1 : 2.672(1) Å'dur. $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ (3) bileşiğinin Bi-Br bağ uzunlukları Bi1-Br1 : 2.824(1) Å, Bi1-Br2 : 2.914 (1) Å, Bi1-Br2 : 3.012(2) Å'dur.

Bozulmuş kare piramit geometriye sahip monomerde ditiyokarbomat ligantından gelen bir sülfür atomu ve üç brom iyonu (S1, Br1, Br2, Br2) kare piramit geometrinin ekvatoryal konumu oluştururken ditiyokarbomat ligantından gelen diğer sülfür atomu (S2) kare piramit geometrinin tepe noktasını oluşturmaktadır. Ekvatoryal konumdaki bağ açıları şu şekildedir: Br2-Bi1-Br2 : 87.53°, Br2-Bi1-Br1 : 84.72°, Br1-Bi1-S2 : 100.25°, S2-Bi1-Br2 : 90.74° . Kare piramit geometrinin tepe noktasındaki S atomu ile ekvatoryal konumdaki diğer atomlar arasındaki açılar ise şu şekildedir: S2-Bi1-Br1 : 75.87°, S2-Bi1-Br1 : 94.02°, S2-Bi1-S1 : 68.28°, S2-Bi1-Br2 : 91.87° .

Tetrametiltiuram monosülfid ligant molekülünde C-S tek bağ uzunlukları 1.787-1.807 Å değerlerindedir (Colapietro ve ark 1976). $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (1) kompleks bileşiğinde yer alan C-S tek bağ uzunlukları ise C1-S2 : 1.740(1) Å, C4-S3 : 1.733(1) Å'dür. Tetrametiltiuram monosülfid ligant molekülünde C=S bağ uzunluğu 1.655 Å iken (Colapietro ve ark 1976), $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (1) kompleks bileşiğinde yer alan C=S bağ uzunluklarının ise C1-S1 : 1.703(1) Å, C4-S4 : 1.720(1) Å olduğu görülmüştür.

Tetrametiltiuram disülfid ligant molekülünde C-S tek bağ uzunluğu 1.805 Å'dür (Wang ve ark 1986). $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (2) kompleks bileşiğinde yer alan C-S tek bağ uzunlukları C1-S2 : 1.724(1) Å, C4-S3 : 1.753(1) Å olduğu görülmüştür. Tetrametiltiuram disülfid ligant molekülünde C=S bağının uzunluğu 1.647 Å iken (Wang ve ark 1986), $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (2) kompleks bileşiğinde yer alan C=S bağ uzunluklarının ise C1-S1 : 1.688(1) Å, C4-S4 : 1.717(1) Å olduğu görülmüştür.

Tetraetiltiuram disülfid ligant molekülünde C-S tek bağlarının uzunlukları 1.820-1.825 Å'dür (Wang ve ark 1986). {[BiBr₃(Et₂DTC)]_n} (3) kompleks bileşiğinde yer alan C-S tek bağının uzunluğunun C1-S2: 1.754(1) Å olduğu görülmüştür. Tetraetiltiuram disülfid ligant molekülünde C=S bağının uzunluğu 1.643 Å iken (Wang ve ark 1986), {[BiBr₃(Et₂DTC)]_n} (3) kompleks bileşiğinde yer alan C=S bağ uzunluğunun C1-S1: 1.720(1) Å olduğu görülmüştür.

{[BiBr(Me₂DTC)₂]_n}(1), {[BiBr(Me₂DTC)₂]_n}(2) ve {[BiBr₃(Et₂DTC)]_n} (3) kompleks bileşiklerinde yer alan Bi-S bağ uzunluğu 2.604-2.924 Å arasındadır. Yapılan literatür çalışmalarında Bi-S bağ uzunluk aralığının 2.527 (Diemer ve ark 1995)-3.051 (Yim ve ark 2000) Å olduğu görülmüştür. Sentezlenen bileşiklerdeki Bi-S bağ uzunluk aralığının literatür araştırmasındaki aralığın içerisinde olduğu görülmüştür.

{[BiBr(Me₂DTC)₂]_n}(1), {[BiBr(Me₂DTC)₂]_n}(2) ve {[BiBr₃(Et₂DTC)]_n} (3) kompleks bileşiklerinde yer alan Bi-Br bağ uzunluğu 2.824-3.012 Å arasındadır. Yapılan literatür çalışmalarında Bi-Br bağ uzunluk aralığının 2.6553-3.1805 Å olduğu görülmüştür (Mansfeld ve ark 2003). Sentezlenen bileşiklerdeki Bi-Br bağ uzunluk aralığının literatür araştırmasındaki aralığın içerisinde olduğu görülmüştür.

Tablo 7.3. {[BiBr(Me₂DTC)₂]_n} (1) bileşiğinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları

Bağ Uzunlukları (Å)		
Bi1-Br1: 2.9497(2)	Bi1-S1: 2.9237(1)	Bi1-S2: 2.6543(1)
Bi1-S3: 2.7009(1)	Bi1-S4: 2.6839(1)	Bi1-Br1: 3.1256(1)
Br1-Bi1: 3.1256(1)	S1-C1: 1.7031(1)	S2-C1: 1.7403(1)
S4-C4: 1.7195(1)	S3-C4: 1.7332(1)	C2-H2A: 0.9600
C2-H2B: 0.9600	C2-H2C: 0.9600	C2-N1: 1.4763(1)
N2-C4: 1.3106	N2-C5: 1.4563(1)	N2-C6: 1.4845(1)
C3-H3A: 0.9600	C3-H3B: 0.9600	C3-H3C: 0.9600
C3-N1: 1.4700(1)	N1-C1: 1.3185(1)	C5-H5A: 0.9600
C5-H5B: 0.9600	C5-H5C: 0.9600	C6-H6A: 0.9600
C6-H6B: 0.9600	C6-H6C: 0.9600	
Bağ Açıları (°)		
Br1-Bi1-S1: 126.12	Br1-Bi1-S2: 80.98	Br1-Bi1-S4: 80.13
Br1-Bi1-S3: 146.83	Br1-Bi1-Br1: 85.80	S1-Bi1-S2: 63.88
S1-Bi1-S4: 129.91	S1-Bi1-S3: 80.74	S1-Bi1-Br1: 137.65
S2-Bi1-S4: 83.27	S2-Bi1-S3: 97.91	S2-Bi1-Br1: 157.84
S4-Bi1-S3: 66.89	S4-Bi1-Br1: 76.97	S3-Bi1-Br1: 83.56
Bi1-Br1-Bi1: 90.76	Bi1-S1-C1: 84.50	Bi1-S2-C1: 92.60
Bi1-S4-C4: 87.61	Bi1-S3-C4: 86.80	H2A-C2-H2B: 109.47
H2A-C2-H2C: 109.47	H2A-C2-N1: 109.47	H2B-C2-H2C: 109.47
H2B-C2-N1: 109.47	H2C-C2-N1: 109.47	C4-N2-C5: 122.63

C4-N2-C6: 121.96	C5-N2-C6: 115.35	H3A-C3-H3B: 109.47
H3A-C3-H3C: 109.47	H3A-C3-N1: 109.47	H3B-C3-H3C: 109.47
H3B-C3-N1: 109.47	H3C-C3-N1: 109.47	C2-N1-C3: 114.42
C2-N1-C1: 122.40	C3-N1-C1: 122.85	S1-C1-S2: 118.52
S1-C1-N1: 122.30	S2-C1-N1: 119.18	S4-C4-S3: 118.52
S4-C4-N2: 121.14	S3-C4-N2: 120.31	N2-C5-H5A: 109.47
N2-C5-H5B: 109.47	N2-C5-H5C: 109.47	H5A-C5-H5B: 109.47
H5A-C5-H5C: 109.47	H5B-C5-H5C: 109.47	N2-C6-H6A: 109.47
N2-C6-H6B: 109.47	N2-C6-H6C: 109.47	H6A-C6-H6B: 109.47
H6A-C6-H6C: 109.47	H6B-C6-H6C: 109.47	

Torsion Açılar (°)

S1-Bi1-Br1-Bi1: 1.15	S2-Bi1-Br1-Bi1: -46.96	S4-Bi1-Br1-Bi1: -131.63
S3-Bi1-Br1-Bi1: -137.63	Br1-Bi1-Br1-Bi1: 150.89	Br1-Bi1-S1-C1: -59.19
S2-Bi1-S1-C1: -4.22	S4-Bi1-S1-C1: 50.30	S3-Bi1-S1-C1: 99.38
Br1-Bi1-S1-C1: 169.05	Br1-Bi1-S2-C1: 142.06	S1-Bi1-S2-C1: 4.11
S4-Bi1-S2-C1: -136.92	S3-Bi1-S2-C1: -71.47	Br1-Bi1-S2-C1: -163.81
Br1-Bi1-S4-C4: -173.87	S1-Bi1-S4-C4: 56.75	S2-Bi1-S4-C4: 104.16
S3-Bi1-S4-C4: 2.56	Br1-Bi1-S4-C4: -85.93	Br1-Bi1-S3-C4: 3.89
S1-Bi1-S3-C4: -143.47	S2-Bi1-S3-C4: -81.71	S4-Bi1-S3-C4: -2.54
Br1-Bi1-S3-C4: 76.00	Bi1-S1-C1-S2: 6.59	Bi1-S1-C1-N1: -173.36
Bi1-S2-C1-S1: -7.23	Bi1-S2-C1-N1: 172.71	Bi1-S4-C4-S3: -4.18

Bi1-S4-C4-N2: 177.91	Bi1-S3-C4-S4: 4.16	Bi1-S3-C4-N2: -177.92
H2A-C2-N1-C3: 6.05	H2A-C2-N1-C1: 179.65	H2B-C2-N1-C3: -113.95
H2B-C2-N1-C1: 59.65	H2C-C2-N1-C3: 126.05	H2C-C2-N1-C1: -60.35
C5-N2-C4-S4: 1.15	C5-N2-C4-S3: -176.71	C6-N2-C4-S4: 178.24
C6-N2-C4-S3: 0.37	C4-N2-C5-H5A: -179.81	C4-N2-C5-H5B: 60.19
C4-N2-C5-H5C: -59.81	C6-N2-C5-H5A: 2.93	C6-N2-C5-H5B: -117.07
C6-N2-C5-H5C: 122.93	C4-N2-C6-H6A: 179.62	C4-N2-C6-H6B: 59.62
C4-N2-C6-H6C: -60.38	C5-N2-C6-H6A: -3.10	C5-N2-C6-H6B: -123.10
C5-N2-C6-H6C: 116.90	H3A-C3-N1-C2: -6.21	H3A-C3-N1-C1: -179.77
H3B-C3-N1-C2: -126.20	H3B-C3-N1-C1: 60.23	H3C-C3-N1-C2: 113.80
H3C-C3-N1-C1: -59.77	C2-N1-C1-S1: -178.70	C2-N1-C1-S2: 1.36
C3-N1-C1-S1: -5.64	C3-N1-C1-S2: 174.42	

Tablo 7.4. {[BiBr(Me₂DTC)₂]_n} (2) bileşığının bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları
Bağ Uzunlukları (Å)

Bi1-Br1: 2.9570(2)	Bi1-S1: 2.9189(2)	Bi1-S2: 2.6635(1)
Bi1-S3: 2.7045(1)	Bi1-S4: 2.6923(1)	Bi1-Br1: 3.1252(2)

Br1-Bi1: 3.1252(2)	S1-C1: 1.6883(1)	S2-C1: 1.7241(1)
S3-C4: 1.7531(1)	S4-C4: 1.7172(1)	C3-H3A: 0.9600(1)
C3-H3B: 0.9600(1)	C3-H3C: 0.9600	C3-N1: 1.4592(1)
N2-C4: 1.3199(1)	N2-C6: 1.4840(1)	N2-C5: 1.4461(1)
N1-C2: 1.5063(1)	N1-C1: 1.3423(1)	C6-H6A: 0.9600
C6-H6B: 0.9600	C6-H6C: 0.9600(1)	C2-H2A: 0.9600
C2-H2B: 0.9600(1)	C2-H2C: 0.9600(1)	C5-H5A: 0.9600
C5-H5B: 0.9600	C5-H5C: 0.9600	
Bağ Açılı (°)		
Br1-Bi1-S1: 126.11	Br1-Bi1-S2: 80.98	Br1-Bi1-S3: 146.94
Br1-Bi1-S4: 79.99	Br1-Bi1-Br1: 85.83	S1-Bi1-S2: 63.65
S1-Bi1-S3: 80.61	S1-Bi1-S4: 129.95	S1-Bi1-Br1: 137.64
S2-Bi1-S3: 98.01	S2-Bi1-S4: 83.51	S2-Bi1-Br1: 158.11
S3-Bi1-S4: 67.13	S3-Bi1-Br1: 83.67	S4-Bi1-Br1: 77.03
Bi1-Br1-Bi1: 90.70	Bi1-S1-C1: 84.20	Bi1-S2-C1: 91.92
Bi1-S3-C4: 86.48	Bi1-S4-C4: 87.57	H3A-C3-H3B: 109.47
H3A-C3-H3C: 109.47	H3A-C3-N1: 109.47	H3B-C3-H3C: 109.47
H3B-C3-N1: 109.47	H3C-C3-N1: 109.47	C4-N2-C6: 122.49
C4-N2-C5: 123.71	C6-N2-C5: 113.77	S3-C4-S4: 118.60
S3-C4-N2: 120.84	S4-C4-N2: 120.54	C3-N1-C2: 114.60
C3-N1-C1: 122.94	C2-N1-C1: 122.20	N2-C6-H6A: 109.47
N2-C6-H6B: 109.47	N2-C6-H6C: 109.47	H6A-C6-H6B: 109.47

H6A-C6-H6C: 109.47	H6B-C6-H6C: 109.47	N1-C2-H2A: 109.47
N1-C2-H2B: 109.47	N1-C2-H2C: 109.47	H2A-C2-H2B: 109.47
H2A-C2-H2C: 109.47	H2B-C2-H2C: 109.47	S1-C1-S2: 119.78
S1-C1-N1: 123.04	S2-C1-N1: 117.18	N2-C5-H5A: 109.47
N2-C5-H5B: 109.47	N2-C5-H5C: 109.47	H5A-C5-H5B: 109.47
H5A-C5-H5C: 109.47	H5B-C5-H5C: 109.47	

Torsion Açılar (°)

S1-Bi1-Br1-Bi1: 1.00	S2-Bi1-Br1-Bi1: -46.78	S3-Bi1-Br1-Bi1: -137.61
S4-Bi1-Br1-Bi1: -131.72	Br1-Bi1-Br1-Bi1: 150.74	Br1-Bi1-S1-C1: -58.69
S2-Bi1-S1-C1: -3.98	S3-Bi1-S1-C1: 99.87	S4-Bi1-S1-C1: 50.60
Br1-Bi1-S1-C1: 169.55	Br1-Bi1-S2-C1: 142.00	S1-Bi1-S2-C1: 3.88
S3-Bi1-S2-C1: -71.42	S4-Bi1-S2-C1: -137.16	Br1-Bi1-S2-C1: -164.37
Br1-Bi1-S3-C4: 3.52	S1-Bi1-S3-C4: -143.70	S2-Bi1-S3-C4: -82.22
S4-Bi1-S3-C4: -2.78	Br1-Bi1-S3-C4: 75.78	Br1-Bi1-S4-C4: -173.68
S1-Bi1-S4-C4: 57.07	S2-Bi1-S4-C4: 104.38	S3-Bi1-S4-C4: 2.84
Br1-Bi1-S4-C4: -85.69	Bi1-S1-C1-S2: 6.36	Bi1-S1-N1: -172.91
Bi1-S2-C1-S1: -6.94	Bi1-S2-C1-N1: 172.37	Bi1-S3-C4-S4: 4.58
Bi1-S3-C4-N2: -177.33	Bi1-S4-C4-S3: -4.60	Bi1-S4-C4-N2: 177.31
H3A-C3-N1-C2: 4.31	H3A-C3-N1-C1: 178.59	H3B-C3-N1-C2: -115.69
H3B-C3-N1-C1: 58.59	H3C-C3-N1-C2: 124.31	H3C-C3-N1-C1: -61.41
C6-N2-C4-S3: 1.41	C6-N2-C4-S4: 179.46	C5-N2-C4-S3: -176.15

C5-N2-C4-S4: 1.90	C4-N2-C6-H6A: 179.44	C4-N2-C6-H6B: 59.44
C4-N2-C6-H6C: -60.56	C4-N2-C6-H6C: -60.56	C5-N2-C6-H6A: -2.78
C5-N2-C6-H6B: -122.78	C5-N2-C6-H6C: 117.22	C4-N2-C5-H5A: -179.99
C4-N2-C5-H5B: 60.01	C4-N2-C5-H5C: -59.99	C6-N2-C5-H5A: 2.26
C6-N2-C5-H5B: -117.74	C6-N2-C5-H5C: 122.26	C3-N1-C2-H2A: -4.40
C3-N1-C2-H2B: -124.40	C3-N1-C2-H2C: 115.60	C1-N1-C2-H2A: -178.73
C1-N1-C2-H2B: 61.27	C1-N1-C2-H2C: -58.73	C3-N1-C1-S1: -178.75
C3-N1-C1-S2: 1.95	C2-N1-C1-S1: -4.90	C2-N1-C1-S2: 175.81

Tablo 7.5. {[BiBr₃(Et₂DTC)]_n} (3) bileşiminin bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları
Bağ Uzunlukları (Å)

S1-Bi1: 2.6721(1)	S1-C1: 1.7202(1)	S2-Bi1: 2.6044(1)
S2-C1: 1.7544(1)	Br1-Bi1: 2.8237(2)	Br1-Bi1: 3.2931(2)
Br2-Bi1: 2.9142(1)	Br2-Bi1: 3.0116(2)	Bi1-Br1: 3.2931(2)
Bi1-Br2: 3.0116(2)	N1-C1: 1.2828(1)	N1-C2: 1.5253(1)
N1-C4: 1.5041(1)	C2-H2A: 0.9700(1)	C2-H2B: 0.9700
C2-C3: 1.5184(1)	C3-H3A: 0.9600	C3-H3B: 0.9600

C3-H3C: 0.9600(1)	C5-H5A: 0.9600(1)	C5-H5B: 0.9600(1)
C5-H5C: 0.9600	C5-C4: 1.5241(1)	C4-H4A: 0.9700(1)
C4-H4B: 0.9700	Br1-Bi1: 2.8237(2)	Br2-Bi1: 2.9142(1)
Bağ Açılı (°)		
Bi1-S1-C1: 86.54	Bi1-S2-C1: 88.02	Bi1-Br1-Bi1: 83.87
Bi1-Br2-Bi1: 87.62	S1-Bi1-S2: 68.28	S1-Bi1-Br1: 100.25
S1-Bi1-Br2: 90.74	S1-Bi1-Br1: 71.14	S1-Bi1-Br2: 144.03
S2-Bi1-Br1: 94.02	S2-Bi1-Br2: 91.87	S2-Bi1-Br1: 138.06
S2-Bi1-Br2: 75.87	Br1-Bi1-Br2: 168.83	Br1-Bi1-Br1: 103.17
Br1-Bi1-Br2: 84.72	Br2-Bi1-Br1: 78.40	Br2-Bi1-Br2: 87.53
Br1-Bi1-Br2: 142.82	C1-N1-C2: 122.08	C1-N1-C4: 122.86
C2-N1-C4: 115.04	S1-C1-S2: 116.94	S1-C1-N1: 123.03
S2-C1-N1: 119.99	N1-C2-H2A: 109.16	N1-C2-H2B: 109.16
N1-C2-C3: 112.24	H2A-C2-H2B: 107.87	H2A-C2-C3: 109.16
H2B-C2-C3: 109.16	C2-C3-H3A: 109.47	C2-C3-H3B: 109.47
C2-C3-H3C: 109.47	H3A-C3-H3B: 109.47	H3A-C3-H3C: 109.47
H3B-C3-H3C: 109.47	H5A-C5-H5B: 109.47	H5A-C5-H5C: 109.47
H5A-C5-C4: 109.47	H5B-C5-H5C: 109.47	H5B-C5-C4: 109.47
H5C-C5-C4: 109.47	N1-C4-C5: 109.39	N1-C4-H4A: 109.80
N1-C4-H4B: 109.80	C5-C4-H4A: 109.80	C5-C4-H4B: 109.80
H4A-C4-H4B: 108.25	Bi1-Br1-Bi1: 83.87	Bi1-Br2-Bi1: 87.62
Br1-Bi1-Br2: 78.40	Br2-Bi1-Br1: 84.72	

Torsion Açılar (°)		
C1-S1-Bi1-S2: 2.85	C1-S1-Bi1-Br1: 93.11	C1-S1-Bi1-Br2: -88.87
C1-S1-Bi1-Br1: -166.35	C1-S1-Bi1-Br2: -2.05	Bi1-S1-C1-S2: -4.41
Bi1-S1-C1-N1: 177.90	C1-S2-Bi1-S1: -2.79	C1-S2-Bi1-Br1: -102.23
C1-S2-Bi1-Br2: 87.26	C1-S2-Bi1-Br1: 12.61	C1-S2-Bi1-Br2: 174.25
Bi1-S2-C1-S1: 4.52	Bi1-S2-C1-N1: -177.72	Bi1-Br1-Bi1-S1: -179.26
Bi1-Br1-Bi1-S2: -110.62	Bi1-Br1-Bi1-Br2: 11.04	Bi1-Br1-Bi1-Br1: 107.90
Bi1-Br1-Bi1-Br2: -35.24	Bi1-Br1-Bi1-Br2: 37.31	Bi1-Br2-Bi1-S1: -36.13
Bi1-Br2-Bi1-S2: -104.42	Bi1-Br2-Bi1-Br1: 133.74	Bi1-Br2-Bi1-Br1: 34.44
Bi1-Br2-Bi1-Br2: 179.82	Bi1-Br2-Bi1-Br1: -40.45	S1-Bi1-Br1-Bi1: 57.51
S2-Bi1-Br1-Bi1: 42.40	Br1-Bi1-Br1-Bi1: 154.01	Br2-Bi1-Br1-Bi1: -37.31
Br2-Bi1-Br1-Bi1: -107.23	S1-Bi1-Br2-Bi1: 140.65	S2-Bi1-Br2-Bi1: 135.95
Br1-Bi1-Br2-Bi1: 40.45	Br2-Bi1-Br2-Bi1: -131.50	Br1-Bi1-Br2-Bi1: -64.43
C2-N1-C1-S1: 173.09	C2-N1-C1-S2: -4.54	C4-N1-C1-S1: -5.34
C4-N1-C1-S2: 177.04	C1-N1-C2-H2A: 31.57	C1-N1-C2-H2B: 149.26
C1-N1-C2-C3: -89.58	C4-N1-C2-H2A: -149.88	C4-N1-C2-H2B: -32.20
C4-N1-C2-C3: 88.96	C1-N1-C4-C5: -98.49	C1-N1-C4-H4A: 140.96
C1-N1-C4-H4B: 22.06	C2-N1-C4-C5: 82.98	C2-N1-C4-H4A: -37.57
C2-N1-C4-H4B: -156.47	N1-C2-C3-H3A: -179.45	N1-C2-C3-H3B: 60.55
N1-C2-C3-H3C: -59.45	H2A-C2-C3-H3A: 59.40	H2A-C2-C3-H3B: -60.60
H2A-C2-C3-H3C: 179.40	H2B-C2-C3-H3A: -58.29	H2B-C2-C3-H3B: -178.29
H2B-C2-C3-H3C: 61.71	H5A-C5-C4-N1: 179.94	H5A-C5-C4-H4A: -59.51

H5A-C5-C4-H4B: 59.38	H5B-C5-C4-N1: 59.94	H5B-C5-C4-H4A: -179.51
H5B-C5-C4-H4B: -60.62	H5C-C5-C4-N1: -60.06	H5C-C5-C4-H4A: 60.49
H5C-C5-C4-H4B: 179.38	Bi1-Br1-Bi1-Br2: 35.24	Bi1-Br2-Bi1-Br1: -34.44

Tablo 7.6. {[BiBr(Me₂DTC)₂]_n}(1)'ın kristal data ve yapı aydınlatılması detayları

Kaba Formül	C ₆ H ₁₂ BiBrN ₂ S ₄
Formül Ağırlığı	529.32
T (K)	293
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
a (Å)	15.352
b (Å)	14.501
c (Å)	10.054
α(deg)	89.00
β(deg)	96.75
γ(deg)	94.00

V (Å³)	1552.22
Z	4
ρ hesaplanan (g/cm³)	1.414
F (000)	888
μ (mm⁻¹)	23682,00
Radyasyon (Å)	0.74573
Teta Min-Max (derece)	2.7-29.8
Ölçülen Data [I > 2.0 sigma (I)]	6685
R, wR, S	0.0270, 0.0721, 1.03

Tablo 7.7. {[BiBr(Me₂DTC)₂]_n}(2)'ın kristal data ve yapı aydınlatılması detayları

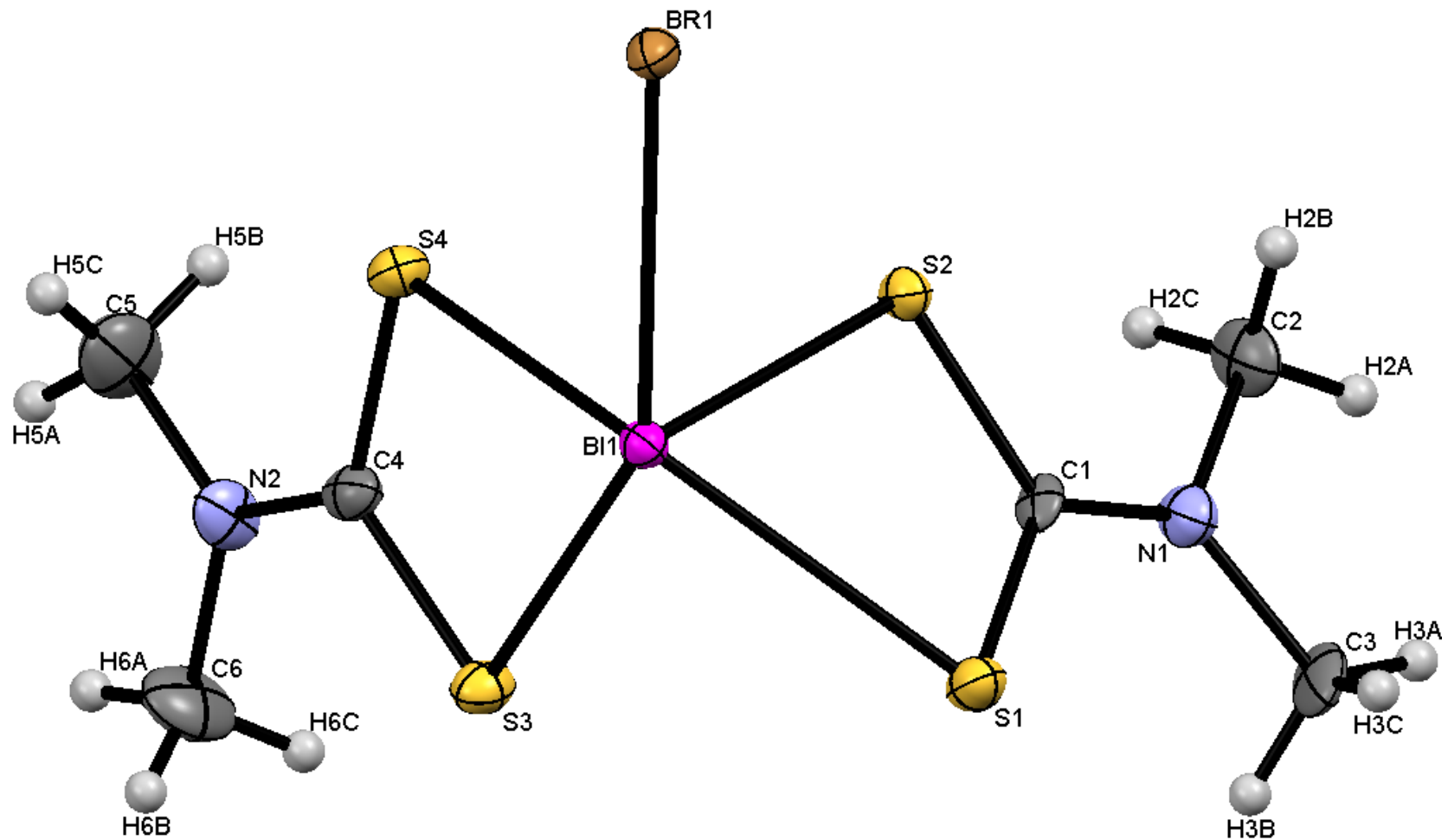
Kaba Formül	C ₆ H ₁₂ BiBrN ₂ S ₄
Formül Ağırlığı	529.32
T (K)	monoklinik
Kristal Sistemi	P2 ₁ /c
Uzay Grubu	15.352
a (Å)	15.352
b (Å)	14.501
c (Å)	10.054
α(deg)	89.00
β(deg)	96.75

$\gamma(\text{deg})$	94.00
$V (\text{\AA}^3)$	1552.22
Z	4
ρ hesaplanan (g/cm^3)	1.414
F (000)	888
$\mu (\text{mm}^{-1})$	23682,00
Radyasyon (\AA)	0.74573
Teta Min-Max (derece)	2.7-29.8
Ölçülen Data [$I > 2.0$ sigma (I)]	6685
R, wR, S	0.0270, 0.0721, 1.03

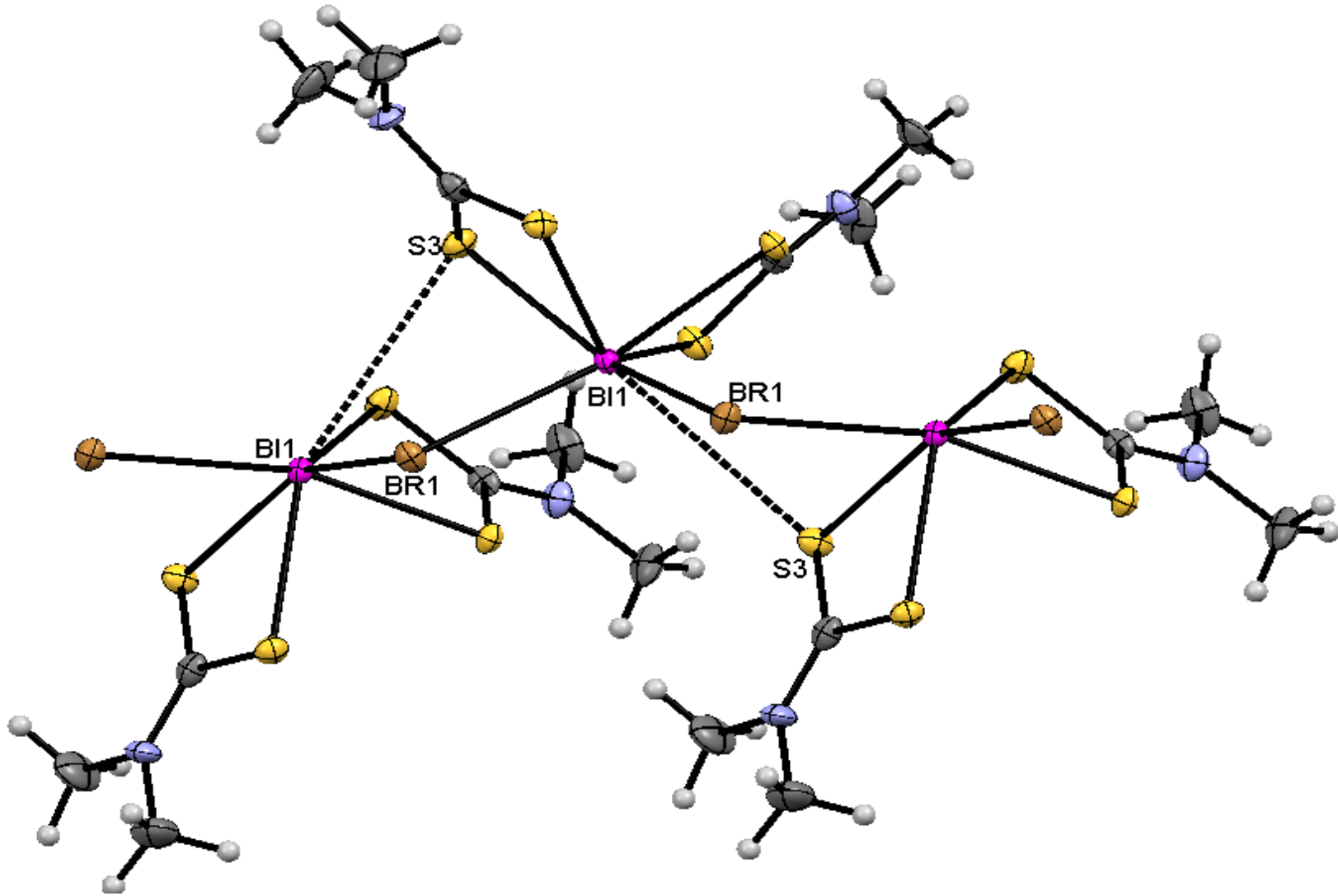
Tablo 7.8. $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ (3)'ün kristal data ve yapı aydınlatılması detayları

Kaba Formül	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{BiBr}_3\text{NS}_2$
Formül Ağırlığı	596.96
T (K)	293
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay Grubu	$P2_1/c$
a (\AA)	17.345
b (\AA)	15.201
c (\AA)	9.455
$\alpha(\text{deg})$	86.00
$\beta(\text{deg})$	94.15

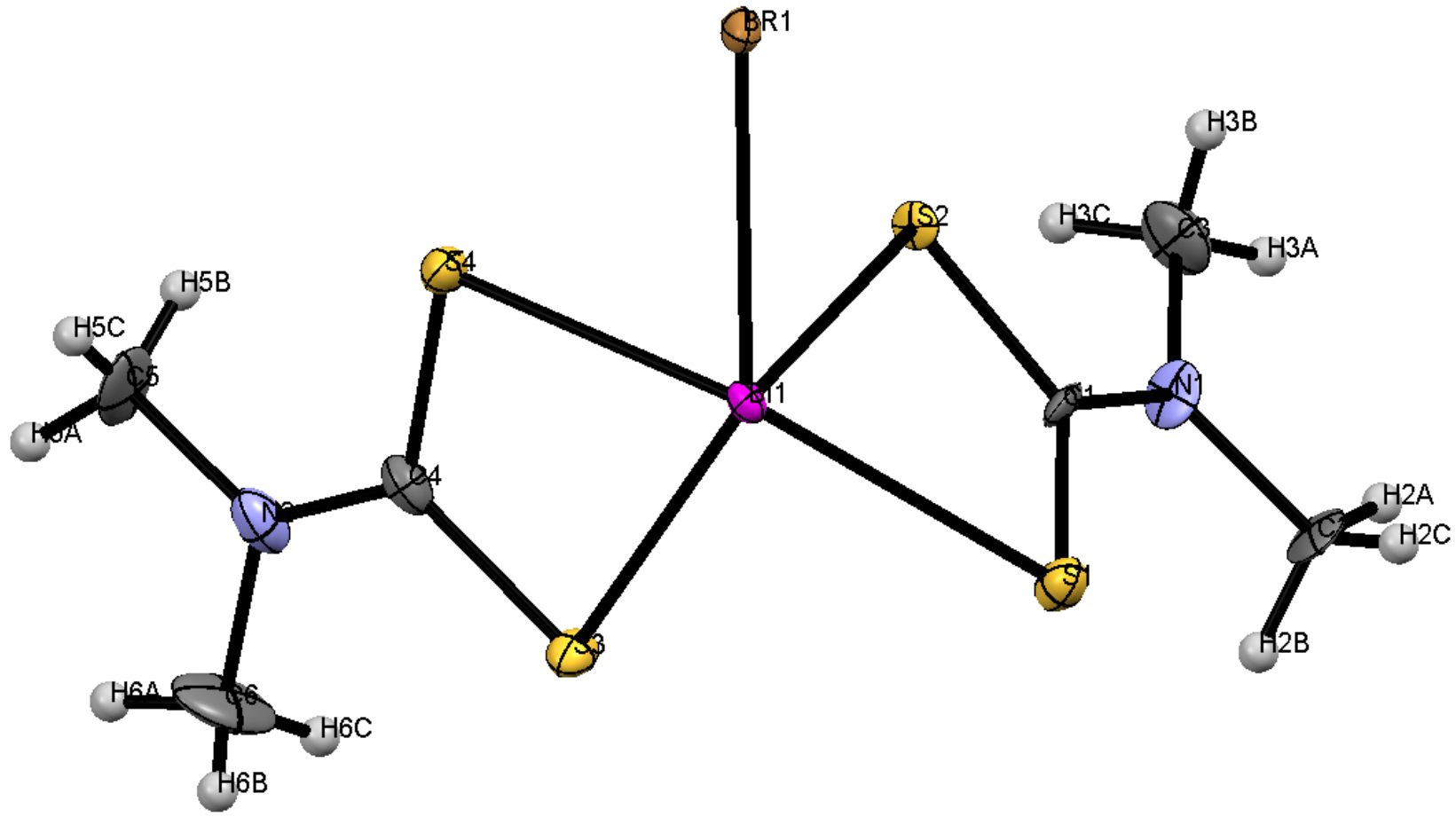
γ(deg)	92.00
V (\AA^3)	1352.98
Z	4
ρ hesaplanan (g/cm^3)	1.429
F (000)	888
μ (mm^{-1})	23682,00
Radyasyon (\AA)	0.71553
Teta Min-Max (derece)	2.7-29.8
Ölçülen Data [$I > 2.0$ sigma (I)]	6685
R, wR, S	0.0270, 0.0721, 1.03



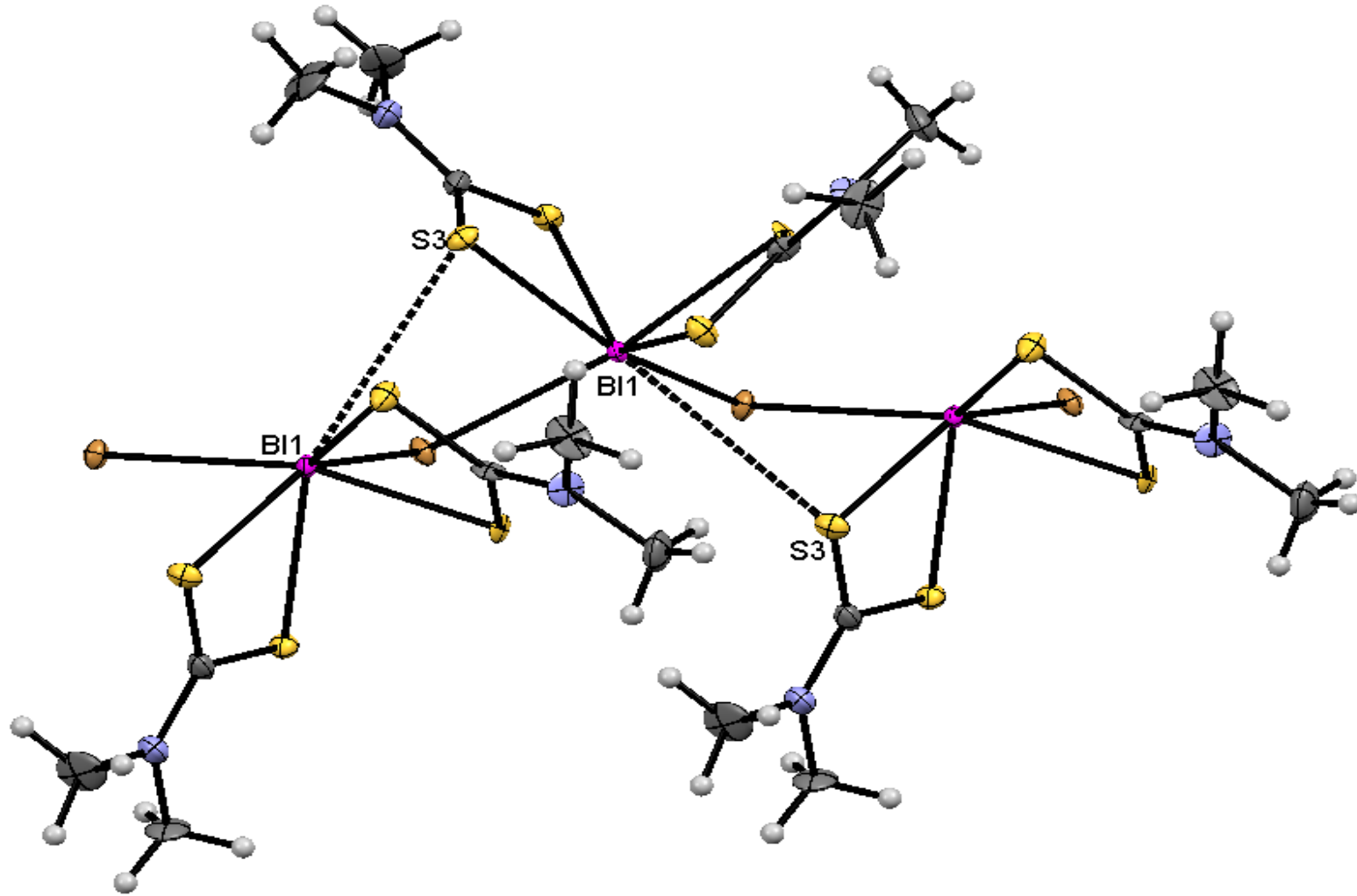
Şekil 7.23. $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ bileşiğinin monomerinin kristal yapısı



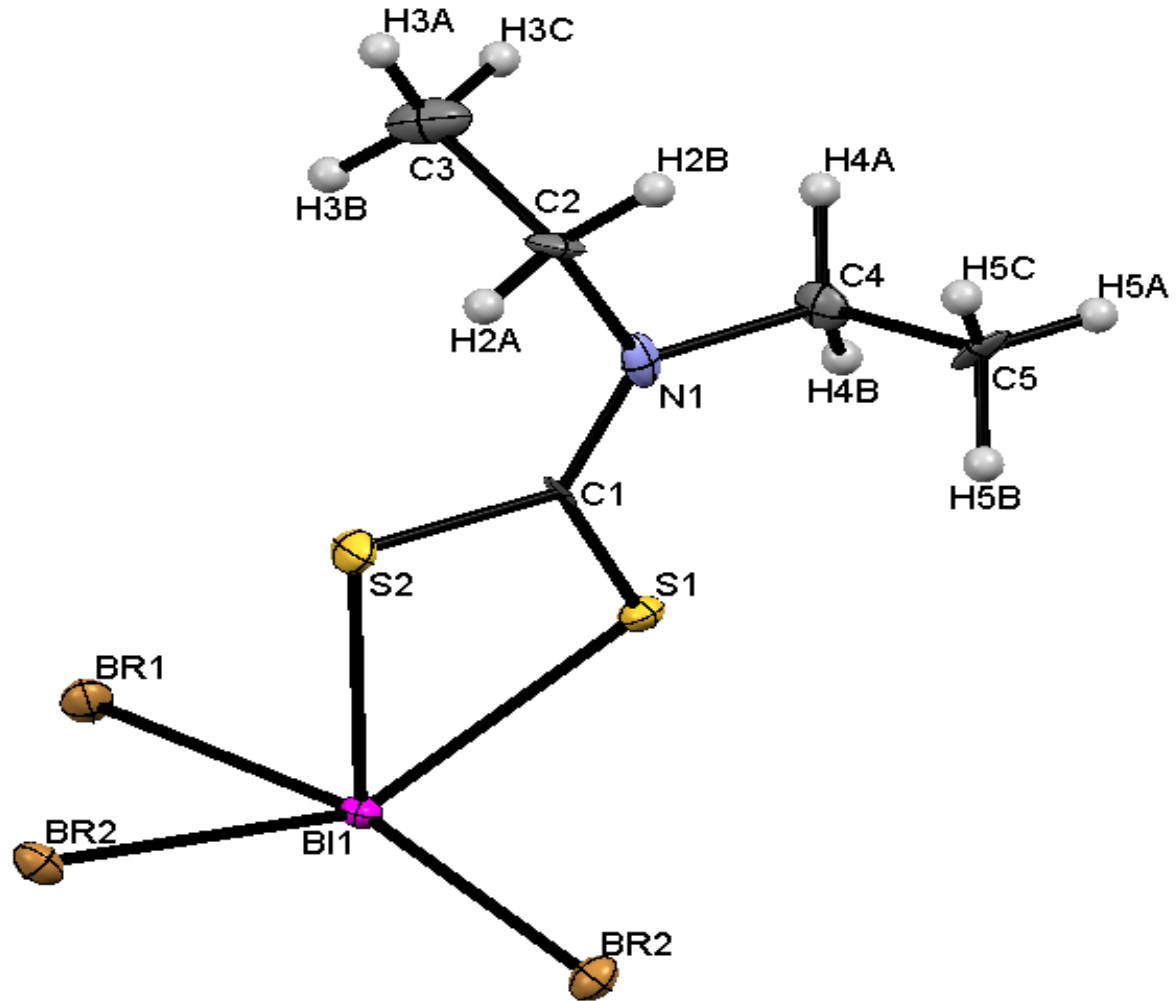
Şekil 7.24. {[BiBr(Me₂DTC)₂]_n}(1) bileşiğinin polimerinin kristal yapısı



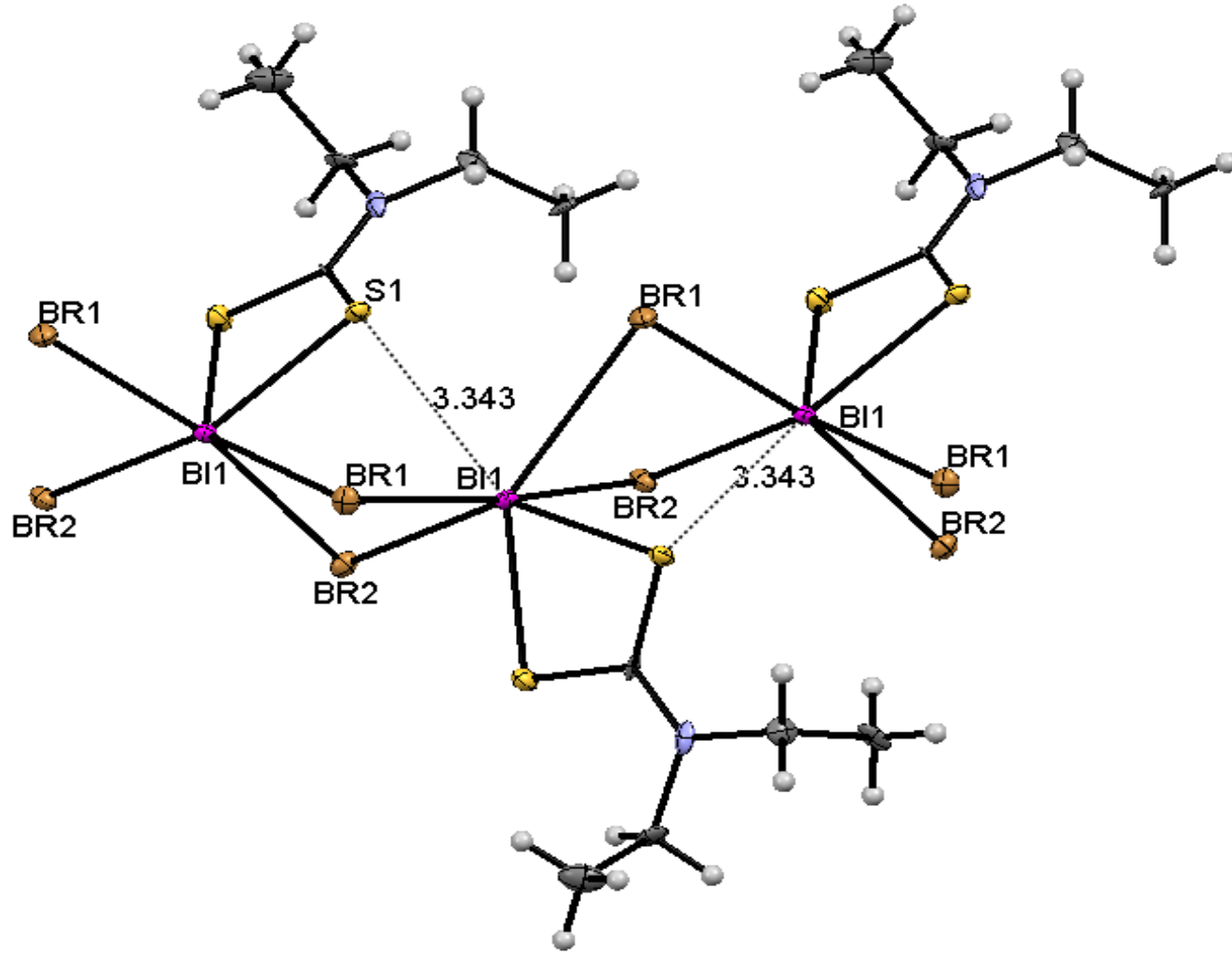
Şekil 7.25. {[BiBr(Me₂DTC)₂]_n}₂ bileşiğinin monomerinin kristal yapısı



Şekil 7.26. {[BiBr(Me₂DTC)₂]_n}(2) bileşiğinin polimerinin kristal yapısı



Şekil 7.27. $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ (3) bileşiminin monomerinin kristal yapısı



Şekil 7.28. $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ (3) bileşiğinin polimerinin kristal yapısı

7.6 Sonuç

Yapılan bu yüksek lisans tez çalışmasında tiuram sülfite ligantlar kullanılmıştır. Bunlar monosülfite ve disülfite türevi ligantlardır. Kullanılan ligantlar tetrametiltiuram monosülfite (MTMS), tetrametiltiuram disülfite (MTDS) ve tetraetiltiuram disülfite (ETDS)'dir. Bu ligantların bizmut(III) bromür (BiBr_3) ile reaksiyonu sonucu $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (1), $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (2) ve $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ (3) bileşikler sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin X-ray ışınları ile moleküler yapısı aydınlatılmıştır. Bu spektroskopik analizinde infrared, raman, termal gravimetri-diferansiyel termal analiz (TG-DTA), ^1H ve ^{13}C NMR spektroskopisi ile karakterizasyon tayini yapılmıştır.

$\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ bileşiği bizmut(III) bromür (BiBr_3) ün tetrametiltiuram monosülfite (MTMS) ile diklorometan/asetonitril çözücülerini kullanılarak sentezlenmiştir. Aynı bileşik farklı bir metot ile bizmut(III) bromür (BiBr_3) ün tetrametiltiuram disülfite ile metanol/asetonitril çözücülerini kullanılarak sentezlenmiştir. $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ bileşiğinin iki farklı yöntemle sentezlenen bu bileşiğin aynı olduğu X-ışınları spektroskopisi ile kanıtlanmıştır. Bu doğruluk diğer spektroskopik yöntemler ile de kanıtlanmıştır. Aynı bileşiğin sentezlenmiş olması tetrametiltiuram monosülfite (MTMS) ve tetrametiltiuram disülfite (MTDS) ligantlarının bir özelliğidir. $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ bileşiği ise bizmut(III) bromür (BiBr_3) ün tetraetiltiuram disülfite ile metanol/asetonitril çözücülerini kullanılarak sentezlenmiştir.

Sentezlenen bu bileşiklerde kullanılan ligantlar ditiyokarbomat parçalarına ayrılarak bizmut iyonuna bağlanmaktadır. Bileşiklerin infrared spektrumlarında görülen karakteristik $\nu(\text{C-N})$, $\nu(\text{C=S})$ ve $\nu(\text{C-S})$ pikleri de ditiyokarbomata parçalanma olduğunu doğrulamaktadır. Bileşiklerde C=S ve C-S bağlarının yer alması ve farklı uzunluklarda olması ligantların bizmut iyonuna anizobidental olarak bağlanmış olduğunu göstermektedir. Tiuram sülfitlerin infrared spektrumunda 1500 cm^{-1} civarındaki frekans değerinde verdiği absorpsiyon piki $\text{R}_2\text{N-C}$ bağının gerilmesine karşılık gelmektedir. Tiuram sülfitlerin infrared spektrumunda C=S gerilme bandı frekansı değeri $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, C-S bağının gerilme bandı frekansı değeri ise 850 cm^{-1} bölgesinde yer almaktadır. $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (1) alınan IR spektrumunda yer alan karakteristik frekans değerlerinin $\nu(\text{C-N})= 1510\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=S})= 962\text{ cm}^{-1}$ ve $\nu(\text{C-S})= 860\text{ cm}^{-1}$ olduğu yapılan ölçümler sonucu belirlenmiştir. $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (2) alınan IR spektrumunda yer alan karakteristik frekans değerlerinin $\nu(\text{C-N})= 1513\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=S})= 964\text{ cm}^{-1}$ ve $\nu(\text{C-S})= 877\text{ cm}^{-1}$ olduğu ölçümler sonucu görülmüştür. $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ (3)

alınan IR spektrumunda yer alan karakteristik frekans değerlerinin $\nu(\text{C-N})= 1525 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=S})= 989 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu(\text{C-S})= 838 \text{ cm}^{-1}$ olduğu yapılan ölçümler sonucu belirlenmiştir.

İnfrared spektroskopisinin yanında raman spektroskopisi de kullanılarak bizmut atomunun diğer atomlar ile yapmış olduğu bağların frekansları incelenmiştir. Sentezlenmiş olan $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (1), $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (2) ve $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ (3) kompleks bileşiklerinin raman spektrumunda Bi-Br ve Bi-S bağları pik vermektedir. $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (1) bileşiğinde Bi-Br bağının frekans değerinin 172 cm^{-1} olduğu ve Bi-S bağının frekans değerinin 375 cm^{-1} olduğu görülmüştür. $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (2) bileşiğinde Bi-Br bağının frekans değerinin 172 cm^{-1} olduğu Bi-S bağının frekans değerinin ise 375 cm^{-1} olduğu tespit edilmiştir. $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ (3) bileşiğinde Bi-Br bağının frekans değerinin 176 cm^{-1} olduğu Bi-S bağının frekans değerinin 381 cm^{-1} olduğu belirlenmiştir.

Tetrametiltiuram monosülfid (MTMS) ligantının CH_3 - kısmı ^1H NMR spektrumunda 3.42 ppm ve 3.46 ppm'de dublete yarılmış pik sinyalleri vermiştir. Tetrametiltiuram disülfid (MTDS) ligantının CH_3 - kısmı ^1H NMR spektrumunda 3.54 ppm ve 3.63 ppm'de dublete yarılmış pik sinyalleri belirlenmiştir. Tetraetiltiuram disülfid (ETDS) ligantının ^1H NMR spektrumunda ise $-\text{CH}_2-$ 3.98-4.04 ppm'de kuartete yarılmış pik, 1.21-1.24 ppm ve 1.41-1.44 ppm'de triplete yarılmış pik sinyalleri okunmuştur.

$\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda CH_3 - kısmı 3.34 ppm'de dublete yarılmış sinyal vermiştir. $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda CH_3 - kısmı 1.30-1.33 ppm'de triplete yarılmış bir pik, $-\text{CH}_2-$ kısmı ise 3.68-3.72 ppm'de kuartete yarılmış bir pik görülmektedir.

Tetrametiltiuram monosülfid (MTMS) ligantının ^{13}C NMR spektrumunda $>\text{C}(=\text{S})$ karbonunun sinyali 187.05 ppm'de gözükümüştür. Tetrametiltiuram disülfid (MTDS) ligantının ^{13}C NMR spektrumunda $>\text{C}(=\text{S})$ karbonu 192.69 ppm'de sinyal vermiştir. Tetraetiltiuram disülfid (ETDS) ligantının ^{13}C NMR spektrumunda $>\text{C}(=\text{S})$ karbonu 191.79 ppm'de sinyal verdiği belirlenmiştir.

$\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda $^{13}\text{C}(\text{NCS}_2)$ rezonans sinyali 200.29 ppm'de gözükümüştür. $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda $^{13}\text{C}(\text{NCS}_2)$ rezonans sinyali ise 197.85 ppm'de olduğu görülmüştür. $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda metil karbonun 44.20 ppm'de sinyal verdiği belirlenmiştir. $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda metil karbonun 13.08 ppm'de sinyal vermiştir. Bu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunda metilen karbonunun 48.90 ppm'de sinyal verdiği görülmüştür.

Tetrametiltiuram monosülfid (MTMS), tetrametiltiuram disülfid (MTDS), tetraetiltiuram disülfid (ETDS) ligantlarının ^1H NMR spektrumunda yer alan iki CH_3 - sinyal pikleri $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$, $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ kompleks bileşiklerinde tek sinyal pikine düşmüştür. Bu durum ligantların parçalanarak bağlanması sonucunda spektrumlarında tek CH_3 -piki izlenmiştir. Alınan bu sonuçlar ligantların parçalandığının NMR spektroskopisindeki kanıtıdır.

$\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (1) kompleks bileşiğinin termogravimetrik analiz spektrumunda bileşiğin 135°C 'ye kadar kararlı olduğu görülmüştür. Spektrumda bileşiğe ait bir adet bozunma basamağına sahip olduğu görülmüştür. Bu bozunma DTA eğrisinde 135°C sıcaklıkta başlamış olup 415°C 'ye kadar devam etmiştir. Bu sıcaklık aralığında sentezlenen bileşiğin %99,3'ünün kaybolduğu görülmüştür. 265°C 'ye kadar bileşik molekülünden %55,7'lik bir bölümün kaybedildiği belirlenmiştir. Bu oran $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ molekülünden ligantlardan gelen 2 tane ditiyokarbomat parçalarının kopmuş olduğunu göstermektedir.

$\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (2) kompleks bileşiğinin termogravimetrik analiz spektrumunda bileşiğin 250°C 'ye kadar kararlı olduğu gözlenmiştir. Spektrum incelendiğinde bileşiğe ait bir adet bozunma basamağına sahip olduğu görülmüştür. Bu bozunma DTA eğrisinde 250°C sıcaklıkta başlamış olup 430°C 'ye kadar devam etmiştir. DTA eğrisinde gösterilen bu sıcaklık aralığında sentezlenen bileşiğin %53,5'inin kaybolduğu görülmüştür. Bu kayıp $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ bileşik molekülünden ligantlardan gelen 2 tane ditiyokarbomat parçalarının kopmuş olduğu belirlenmiştir. 301°C 'ye kadar bileşik molekülünden bir tane ditiyokarbomat parçası ve ikinci ditiyokarbomat parçasından $(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ kısmının koptuğu gözlenmiştir.

$\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ (3) kompleks bileşiğinin termogravimetrik analiz spektrumunda bileşiğin 220°C 'ye kadar kararlı olduğu görülmüştür. Spektrum incelendiğinde bir adet bozunma basamağına sahip olduğu görülmüştür. Bu bozunma DTA eğrisinde 220°C sıcaklıkta başlamış olup 440°C 'ye kadar devam etmiştir. DTA eğrisinde gösterilen bu sıcaklık aralığında sentezlenen bileşiğin %88,8'inin kaybolduğu görülmüştür. Bu kayıp bileşikte 260°C 'ye kadar önce bir brom atomu ayrılmıştır. Onu takip eden 440°C 'ye kadar olan kayıpta kalan iki brom atomu, bizmut atomu ve bir tane ditiyokarbomat parçasının $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ kısmının kopmuş olduğu belirlenmiştir.

Sentezlenmiş olan $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (1), $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (2) ve $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ (3) bileşiklerinin moleküler yapı tayini X ışınları analizi ile yapılmıştır. $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (1) kompleks bileşiği polimerik yapıda olup, polimerik yapıyı oluşturan

her bir monomeri bozulmuş kare piramit geometriye sahiptir. 2 tane dimetil ditiyokarbomat ligantından gelen dört sülfür donör atomu ve bir bromür iyonu bizmut çevresindeki monomerik yapıyı oluşturmaktadır. Bozulmuş kare piramit geometriye sahip monomerde ditiyokarbomat ligantlarından gelen üç sülfür atomu ve bir brom iyonu (S1, S3, S4, Br1) kare piramit geometrinin ekvatoryal konumu oluştururken ditiyokarbomat ligantından gelen diğer sülfür atomu (S2) kare piramit geometrinin tepe noktasını oluşturmaktadır. Kuvvetli moleküller arası etkileşim sonucu (bir tane $\mu_2\text{S}\cdots\text{Bi}$ ve bir tane $\mu_2\text{Br}\cdots\text{Bi}$; $\text{Bi1}\cdots\text{S3}$: 3.741(1) Å, $\text{Bi1}\cdots\text{Br1}$: 3.126(1) Å) polimerik yapı meydana gelmekte ve bizmut iyonu çevresinde beşgen çift piramit geometri oluşmaktadır. $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (1) kompleks bileşiğinde her iki ditiyokarbomat ligantı da bizmut iyonuna anizobidental şekilde bağlanmıştır. Bu komplekste her bir ditiyokarbomat ligantı bir kuvvetli C-S ve bir zayıf C-S bağına sahiptir. Bu bağların farklı kuvvetlere ve farklı uzunluklara sahip olması anizobidental bağlanmayı sağlamıştır. $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (2) bileşiği $\{[\text{BiBr}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ (1) ile aynı moleküler yapıya sahiptir. İki molekül arasında sadece çok küçük bağ uzunluğu farkları vardır.

$\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ (3) kompleks bileşiği polimerik yapıda olup, polimerik yapıyı oluşturan her bir monomeri bozulmuş kare piramit geometriye sahiptir. Bir ditiyokarbomat ligantından gelen iki tane sülfür donör atomu ve üç bromür iyonu bizmut çevresinde bozulmuş kare piramit geometriye sahip monomerik yapıyı oluşturmaktadır. Bozulmuş kare piramit geometriye sahip monomerde ditiyokarbomat ligantından gelen bir sülfür atomu ve üç brom iyonu (S1, Br1, Br2, Br2) kare piramit geometrinin ekvatoryal konumu oluştururken ditiyokarbomat ligantından gelen diğer sülfür atomu (S2) kare piramit geometrinin tepe noktasını oluşturmaktadır. Kuvvetli moleküller arası etkileşim sonucu (bir tane $\mu_2\text{Br1}\cdots\text{Bi1}$ ve bir tane $\mu_2\text{S1}\cdots\text{Bi1}$; $\text{Bi1}\cdots\text{S1}$: 3.343(1) Å, $\text{Bi1}\cdots\text{Br1}$: 3.293(2) Å) polimerik yapı meydana gelmekte ve bizmut iyonu çevresinde beşgen çift piramit geometri oluşmaktadır. $\{[\text{BiBr}_3(\text{Et}_2\text{DTC})]_n\}$ (3) kompleks bileşiğinde her iki ditiyokarbomat ligantı da bizmut iyonuna anizobidental şekilde bağlanmıştır. Bu bileşikte ditiyokarbomat ligantı bir kuvvetli C-S ve bir zayıf C-S bağına sahiptir. Bu bağların farklı kuvvetlere ve farklı uzunluklara sahip olması anizobidental bağlanmayı sağlamıştır.

8. KAYNAKLAR

- Abrams M.J. ve B.A. Murrer (1993). METAL COMPOUNDS IN THERAPY AND DIAGNOSIS. Science, 261; 725 – 730.
- Agocs L, Briand G.G, Burford N, Cameron T.S, Kwiatkowski W, Robertson K.N (1997). The Structurally Flexible Bicyclic Bis(2-hydroxyethanethiolato)bismuth(III) Complex: A Model for Asymmetric Monoanionic Chelation of Bismuth(III). Inorg. Chem, 36: 2855-2860.
- Ahmad F, Ali S, Parvez M et al. (2002). Synthesis, characterization, and biological studies of tri- and diorganotin(IV) complexes with 2',4'-difluoro-4-hydroxy-[1,1']-biphenyle-3-carboxylic acid: Crystal structure of $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_3\text{F}_2)]$. Heteroatom Chem., 13: 638-649.
- Ali M, McWhinnie W.R, West A.A (1990). The Lewis Acidity of Organyl bismuth(iii) Compounds. New Organyl bismuth(III) Dithiocarbamate Chemistry. The Crystal and Molecular Structure of Bis-(diethyldithiocarbamato)phenylbismuth(III) and Bis(diethyl dithiocarbamato)-[2- (2'-pyridyl)phenyl] bismuth(III). J. CHEM. SOC. DALTON TRANS. 1990: 899-904.
- Andrews P.C ve ark (2011). Bismuth(III) Saccharinate and Thiosaccharinate Complexes and the Effect of Ligand Substitution on Their Activity against Helicobacter Pylori. Organometallics, 30, 6283–6291
- Andrews P.C, Busse M, Deacon G.B, Ferrero R.L, Junk P.C, Huynh K.K, Kumar I, MacLellan J.G (2010). Structural and solution studies of phenylbismuth(III) sulfonate complexes and their activity against Helicobacter pylori Dalton Trans., 39: 9633–9641.
- Andrews P.C, Frank R, Junk P.C, Kedzierski L, Kumar I, MacLellan J.G (2011). Anti-Leishmanial activity of homo- and heteroleptic bismuth(III) carboxylates. Journal of Inorganic Biochemistry, 105: 454–461.
- Anjaneyulu O, Prasad T.K, Swamy K.C.K (2010). Coordinatively polymeric and monomeric bismuth(III) complexes with pyridine carboxylic acids Dalton Trans., 39: 1935–1940
- Asato E, Kamamuta K, Akamine, Fukami T, Nukada R, Mikuriya M, Deguchi S, Yokota Y (1997). Bismuth(III) complexes of 2-Mercaptoethanol: Preparation, Structural and Spectroscopic Characterization, Antibactericidal Activity Toward Helicobacter Pylori, and Inhibitory Effect toward H.pylori- Produced Urease. Bull. Chem. Soc. Jpn., 70: 639-648.
- Baggio R.F and Baggio S (1974). Crystal and molecular structure of trisodium dithiosulphate aurate(I), dihydrate, $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. J. Inorg. Nucl. Chem., 35; 3191-3200.
- Balzer F.C.R., Soc. Biol. 41 (1889) 537.
- Bator G, Th Zeegers-Huykens, Jakubas R, Zaleski J (2001). Structure and Phase Transitions Guanidinium Halogenobismuthates(III). Journal of Molecular Structure 500: 61-74.
- Battaglia L.P, Corradi A.B (1986). Synthesis, Characterization, and Crystal Structure of μ -[1'-Pyrrolidinecarbodithioato-S($\text{Bi}^{1,2}$)S'(Bi^2)]-1,1,1,2,2-pentakis(1'-pyrrolidinecarbodithioato-SS')dibismuth(III) Ethanol (1/1) and of Di- μ -chloro-

- bis[bis(1-pyrrolidinecarbodithioato-SS') (thiourea-S) bismuth (III)]. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*
- Battaglia L.P, Corradi A.B, 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*, Vol. 22 (3): 275-275.
- Bau R (1998). Crystal Structure of the Antiarthritic Drug Gold Thiomalate (Myochrysine): A Double-Helical Geometry in the Solid State. *J. Am. Chem. Soc.* 120; 9380-9381.
- Benjamin L.S, Levason W, Reid G, Rogers M.C, Warr R.P (2012). Lewis base complexes of methylidihalobismuthines BiMeX₂ (X=Cl or Br). *Journal of Organometallic Chemistry* 708-709, 106-111.
- Berners-Price S.J, Johnson R.K, Giovenella A.J at al (1988). Antimicrobial and anticancer activity of tetrahedral, chelated, diphosphine silver(I) complexes: Comparison with copper and gold. *J. Inorg. Biochem.*, 33; 285-295.
- Briand G.G, Burford N, Cameron T.S, 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.
- Burford N, Eelman M.D and Cameron T.S (2002). Comprehensive characterisation of bismuth thiosalicylate complexes: models for bismuth subsalicylate. *Chem. Commun.*, 1402-1403.
- Carlin, James F., Jr.. "2010 USGS Minerals Yearbook: Bismuth". United States Geological Survey.
- Carmalt, C. J., Norman, N. C. (1998). Arsenic, antimony and bismuth; general principles and some aspects of periodicity. In Norman, N. C. (Ed.). *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth* (pp.1-38). London Blackie.
- Carvalho H G, Penna M (1972). Alpha-activity of ²⁰⁹Bi. *Lettere al Nuovo Cimento*, 18: 720-722.
- Charmant J.P.H, Jahan A.H.M.M, Norman N.C, Orpen A.G (2005). The preparation and structural characterisation of thiolato anions of bismuth(III). *Inorganica Chimica Acta* 358: 1358–1364.
- Chaudhari K.R, Yadav N, Wadawale A, Jain V.K, Bohra R (2010). Monoorganobismuth(III) dithiocarboxylates: Synthesis, structures and their utility as molecular precursors for the preparation of Bi₂S₃ films and nanocrystals. *Inorganica Chimica Acta* 363: 375–380.
- Chauhan H.P.S, Shaik N.M and Singh U.P (2005). Synthetic, spectroscopic and antimicrobial studies of bis(dialkyldithiocarbamate)diorganodithiophosphatobismuth(III) complexes. *Appl. Organometal. Chem.*, 19: 1132–1139.
- Chieh C (1977). Synthesis and crystal structure of diiodotetraethylthiuramdisulfide mercury(II). *Canadian Journal of Chemistry*, 55: 1116-1119.

- Chieh C and Leung L.P.C (1976). Crystal structure and vibrational spectra of methyl N,N-diethyldithiocarbamate mercury(II). *Can. J. Chem.* 54: 3077-3084.
- Chollet P., Bensmaine M., Brienza S., Deloche C., Cure H., Cailet H. ve Cvitkovic E (1996). Single agent activity of oxaliplatin in heavily pretreated advanced epithelial ovarian cancer. *Ann. Oncol.*, 7: 1065-1070.
- Clark E.B, Breen, Fanwick P.E, Hepp A.F and Duraj S.A (2000). SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF TRIS(DIMETHYLDITHIOCARBAMATE) INDIUM(III), $\text{In}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2]_3$. *J. Coord. Chem.*, 52: 111 - 117.
- Colapietro M, Domenicano A and Vaciago A (1976). The Crystal and Molecular Structure of Tetramethylthiuram Monosulphide. *Acta Cryst.* B32: 2581-2587.
- Coleman M.M, Koenig J.L and Shelton J.R (1974). Vibrational Spectra of Thiuram Sulfides: Normal Coordinate Analysis of Tetramethylthiuram Mono-, Di-, and Tetrasulfides. *Journal of Polymer Science*, 12: 1001-1013.
- CrysAlis RED, version 1.171.31.5; Oxford Diffraction Ltd., 2006 (release 28-08-2006 CrysAlis171.NET).
- de Marcillac P, Coron N, Dambier G, Leblanc J, Moalic JP (2003). Experimental detection of α -particles from the radioactive decay of natural bismuth. *Nature*, 422: 876–878.
- Desoize B. ve Madoulet C (2002). Particular aspects of platinum compounds used at present in cancer treatment. *Crit. Rev. Oncol. Hematol.*, 42(3): 317-325.
- Diemer R, Dittes U, Nuber B, Seifried V, Opferkuch W, Keppler B.K (1995). SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND MOLECULAR STRUCTURES OF SOME BISMUTH(III) COMPLEXES WITH THIOSEMICARBAZONES AND DITHIOCARBAZONIC ACID METHYLESTER DERIVATIVES WITH ACTIVITY AGAINST HELICOBACTER PYLORI. *Met Based Drugs.*, 2 (5): 271–292.
- Domenico P, Salo RJ, Novick SG, Schoch PE, Horn KV, Cunha BA (1997). Enhancement of Bismuth Antibacterial Activity with Lipophilic Thiol Chelators. *Antimicrobial Agents Chemotherapy*, 41: 1697-1703.
- Emsley J (1990). *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*. Clarendon Press, 537, Oxford.
- Encyclopedia of Minerals, 2nd edition, 1990.
- Eveland J.R. ve ark 1996. Complexes of bismuth(III) chloride with oxygen donor ligands. Structural characterization of $\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$, $\text{BiCl}_3 \cdot \text{diglyme}$ and $\text{BiCl}_3 \cdot \text{diethylcarbitol}$. *Inorganica Chimica Acta*, 249: 41-46.
- Faraglia G, Fregona D, Sitran S, Giovagninia L, Marzano C, Baccichetti F, Casellato U, Graziani R (2001). Platinum(II) and palladium(II) complexes with dithiocarbamates and amines: synthesis, characterization and cell assay. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 38: 31-40.

- Ferraz K.S.O ve ark 2012. Investigation on the pharmacological profile of 2,6-diacetylpyridine bis(benzoylhydrazone) derivatives and their antimony(III) and bismuth(III) complexes. *European Journal of Medicinal Chemistry* 53: 98-106.
- Fricker S.P (1999). Medicinal Chemistry of organogold compounds, in the *Chemistry of Organic Derivatives of Gold & Silver*, S.Patai and Z. Rappoport (Eds), John Wiley & Sons Ltd, New York.
- Georgopoulou A.S, Ulvenlund S, Mingos D.M.P, Baxter I, Williams D.J (1999). Synthesis of water soluble DTPA complexes with pendant uracil moieties capable of forming complementary hydrogen bonds *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 547–551.
- Gielen M, de Vos D, Meriem A (1993). *In Vivo*, 7; 171-174.
- Gielen, M.; Tiekink, E.R.T., Eds. (2005). *Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents, The Use of Metals in Medicine*, Wiley, Chichester.
- Gillespie RJ, Passmore J (1975). Homopolyatomic Cations of The Elements. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 17: 49-87.
- Godfrey SM, McAuliffe CA, Mackie AG, Pritchard RG (1998). *Chemistry of arsenic, antimony, and bismuth*. Springer, 496, London.
- Gradwell M.H.S, Groof D (2000). Comparison of Tetraethyl- and Tetramethylthiuram Disulfide Vulcanization. I. Reactions in the Absence of Rubber. *Journal of Applied Polymer Science* 80 (12): 2292-2299.
- Greenwood NN, Earnshaw A (1997). *Chemistry of the Elements*, 2nd edition. Butterworth-Heinemann Limited, Oxford.
- Hammond CR (2004). The Elements, in *Handbook of Chemistry and Physics* 81st edition. CRC Press, 34, Taylor & Francis.
- Harper, Douglas 2001. "bismuth". *Online Etymology Dictionary*. <http://www.etymonline.com/index.php?term=bismuth>.
- Hitchcock P.B, Lappert M.F, Li G (2010). Synthesis and characterisation of three dinuclear b-dialdiminatobismuth(III) dihalides. *Inorganica Chimica Acta*, 363: 1230-1235.
- Ikram M, Powell D.B (1972). Infrared spectra of ethanedithiol and dimercaptodiethyl sulphide and their metal complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 28 (1): Pages 59–64.
- Iuchi K, Akagi K, Yagura T (2009) Heterocyclic organobismuth(III) compound targets tubulin to induce G2/M arrest in HeLa cells. *J Pharmacol Sci*, 109:573-582.
- Iuchi K, Hatano Y, Yagura T (2008). Heterocyclic organobismuth(III) induces apoptosis of human promyelocytic leukemic cells through activation of caspases and mitochondrial perturbation. *Biochemical Pharmacology*, 76: 974-986.
- Kakimoto Sh, Seydel J und Wempe E (1961). *Struktur und Wirkung bei Carbothioamiden*, Springer-Verlag-Berlin-Gottingen-Heidelberg.

- Kastenholz, B. (2007). New Hope for the Diagnosis and Therapy of Alzheimer's Disease. *Protein & Peptide Letters*, 14; 389-393.
- Kemmer M, Ghys L, Gielen M (1999). *J. Organomet. Chem.* 582; 195-203.
- Khitrich N. V, Seifullina I. I, Nefedov S. E and Mazepa A. V (2006). Interaction between N,N,N',N'-Tetramethylthiuram Disulfide and Cobalt(II) Salts: Dependence of the Product Composition and Structure on the Nature of the Anion. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 51(7): 1000–1008.
- Kondrat O, Popovich N, Holomb R, Mitsa V, Petrachenkov O, Koós M, and Veres M (2010). Ab initio calculations and the effect of atomic substitution in the Raman spectra of As(Sb,Bi)₂S₃ films. *Phys. Status Solidi, C 7* (No. 3–4): 893– 896.
- Labar G, Bauvois C, Muccioli G.G, Wouters J and Lambert D.M (2007). Disulfiram is an Inhibitor of Human Purified Monoacylglycerol Lipase, the Enzyme Regulating 2-Arachidonoylglycerol Signaling. *ChemBioChem*, 8: 1293-1297.
- Lee SP (1991). The mode of action of colloidal bismuth subcitrate. *Scand. J. Gastroenterol.*, 26: 1-6.
- Levason W, Maheshwari S, Ratnani R, Reid G, Webster M, Zhang W (2010). Structural Diversity in Supramolecular Complexes of MCl₃ (M = As, Sb, Bi) with Constrained Thio- and Seleno-Ether Ligands. *Inorganic Chemistry*, 49, No. 19, 2010
- Levi F., Metzger G., Massari C.ve Milano G (2000). Oxaliplatin: pharmacokinetics and chronopharmacological aspects. *Clin Pharmacokinet.*, 38(1): 1-21.
- Lewis K.M, Kelley J, Peterson L.R Jr., Smith M.D, Severance R.C, Vaughn S.A, Loye H.C (2010). Synthesis and Crystal Structure of an Iodobismuthate Incorporating Both a Cationic and Anionic Bi (III) Complex Ion. *J Chem Crystallogr*, 40: 867–871.
- Li F, Yin H, Zhai J, Wang D (2006). Tris(N,N-dibenzylcarbamato-κ²S,S'')bismuth(III). *Acta Cryst.. E62*: m2552–m2554.
- Li H, Lai C.S, Wu J, Ho P.C, de Vos D, Tiekink E.R.T (2007). Cytotoxicity, qualitative structure–activity relationship (QSAR), and anti-tumor activity of bismuth dithiocarbamate complexes. *Journal of Inorganic Biochemistry* 101: 809–816.
- 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
- Lokich J (2001). What is the 'best' platinum: cisplatin, carboplatin, or oxaliplatin? *Cancer Invest.* 19 (7): 756-760.
- Luan S.R, Zhu Y.H, Jia Y.Q, Cao Q (2010). Characterization and thermal analysis of thiourea and bismuth trichloride complex. *J Therm Anal Calorim.*, 99: 523–530.
- Luckay R, Cukrowski I, Mashishi J, Reibenspies JH, Bond AH, Rogers RD, Hancock RD (1997). Synthesis, stability and structure of the complex of bismuth(III) with the nitrogen donor macrocycle 1,4,7,10-tetraazacyclododecane. The role of the lone pair on bismuth(III) and lead(II) in determining co-ordination geometry. *Journal of Chemical Society Dalton Transactions*, 901-908.

- Luff A.P (2006). An Introduction to the Study of Chemistry, W.H Dawe. Oxford, England.
- Mahony D.E, Lim-Morrison S, Bryden L et al (1999). Antimicrobial Activities of Synthetic Bismuth Compounds against *Clostridium difficile*. *Antimicrob. Agents Chemoter.*, 43; 582-588.
- Malik M.R, Vasylyeva V, Merz K, Metzler-Nolte N, Saleem M, Ali S, İsab A.A, Munawer K.S, Ahmad S (2011). Synthesis crystal structures, antimicrobial properties and enzyme inhibition studies of zinc(II) complexes of thiones. *Inorganica Chimica Acta*, 376: 207-211.
- Mansfeld D, Mehring M, Schürmann M (2003). Synthesis, structural characterisation, thermal behaviour and electrospray ionisation mass spectrometric studies of bismuth(III) halide complexes with (iso-PrO)₂(O)PCH₂P(O)(Oiso-Pr)₂. *Inorganica Chimica Acta*, 348: 82-90.
- Marcillac de P., Coron N, Dambier G, Leblanc J and Moalic J.P (2003). "Experimental detection of α -particles from the radioactive decay of natural bismuth". *Nature* 422 (6934): 876–878.
- Marshall B.J (1991). The use of Bismuth in Gastroenterology. *Am. J. Gastroenterol.*, 86; 16-25.
- Matano Y. ve ark 2000. Stabilized bismuthonium ylides bearing a highly cross-conjugated ylidic carbon atom: synthesis, structures, and reactions *Journal of Organometallic Chemistry* 611 89–99
- Mendoza C.S, Kamata S and Kawaminami M (1997). Crystal Structure of Bis(N,N,N;N'-tetramethylthiuram monosulfide)silver(I) Perchlorate. *ANALYTICAL SCIENCES FEBRUARY VOL. 13*: 161-163.
- Merchant B (1998). Gold, the Noble metal and the paradoxes of its Toxicology. *Biologicals*, 26; 49-59.
- Merchant Research Ltd., 2012, <http://mcgroup.co.uk/researches/bismuth> (erişim tarihi, 2013)
- Meriem A, Gielen M and Willem R (1989). *J. Organomet. Chem.*, 365; 91-101.
- Meriem A, Willem R, Meunier-Piret J ve Gielen M (1989). Diorgano tin(IV) derivatives of N-(2-hydroxyethyl)- and n-carbamoylmethyl- imino diacetic acid: Synthesis spectroscopic characterization X-ray structure analysis and in vitro antitumour activity. *Main Group Met. Chem.*, 12: 187-198.
- Mirabelli C.K, Johnson R.K, Hill D.T et al. (1986). Correlation of the in vitro cytotoxic and in vivo antitumor activities of gold(I) coordination complexes. *J. Med. Chem.* 26; 218-223.
- Morfin J.F. ve ark 2009. Bismuth(III) complexes with tetra-pyridylmethyl-cyclen *Inorganica Chimica Acta* 362 (2009) 1781–1786.
- Morison R., *Lancet* ii (1916) 268.
- Mushtaq Ali, William R. McWhinnie, and Antony A. West (1990). The Lewis Acidity of Organyl bismuth(iii) Compounds. New Organyl bismuth(III) Dithiocarbamate

- Chemistry. The Crystal and Molecular Structure of Bis-(diethyldithiocarbamato)phenylbismuth(III) and Bis(diethyldithiocarbamato)-[2-(2'-pyridyl)phenyl] bismuth(III). *Journal of Chemical Society Dalton Transactions*, 899-905.
- Nadeem S, Rauf M.K, Ahmad S, Ebihara M, Tirmizi S.A, Bashir S.A, Badshah A (2009). Synthesis and characterization of palladium(II) complexes of thioureas. X-ray structures of $[\text{Pd}(\text{N,N}'\text{-dimethylthiourea})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Pd}(\text{tetramethylthiourea})_4]\text{Cl}_2$. *Transition Met. Chem.*, 34: 197-202.
- Nomiya K, Noguchi R, Ohsawa K et al (2000). Synthesis, crystal structure and antimicrobial activities of two isomeric gold(I) complexes with nitrogen-containing heterocycle and triphenylphosphine ligands, $[\text{Au}(\text{L})(\text{PPh}_3)]$ (HLspyrazole and imidazole). *J. Inorg. Biochem.*, 78; 363-370.
- Odier L., *J. Med. Chir. Pharm.* 68 (1986) 49.
- Okada T, Patterson B.K, Ye S.-Q and Gurney M.E (1993). Aurothiolates Inhibit HIV-1 Infectivity by Gold(I) Ligand Exchange with a Component of the Virion Surface. *Virology*, 192; 631-642.
- Orvig, C.; Abrams, M.J (1999). *Medicinal Inorganic Chemistry: Introduction*. *Chem. Rev.*, 99, 2201-2204.
- Oxford Diffraction, CrysAlis CCD and CrysAlis RED, Version p171.29.2, Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxford, England, 2006.
- Öztürk İ.İ., Banti C.N, Kourkoumelis N, Manos M.J, Tasiopoulos A.J, Owczarzak A.M, Kubicki M, Hadjikakou S.K (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.
- Parish R.V and Cottrill S.M (1987). *Gold Bull.*, 20; 3-12.
- Pérez-Lourido P. ve ark 2012. Bismuth(III) complexes derivatives of phosphinothiol ligands: The crystal structure of $[\text{Bi}\{2\text{-(Ph}_2\text{P)C}_6\text{H}_4\text{S}\}_3]$ *Polyhedron* 45: 200–203
- Praeckefl V.U, Huber F, Preut H (1982). Bismut(III)-Komplexe von 3,4,5,6-Tetrahydropyrimidin-2(1H)-thion und Benzimidazol4(3H)-thion Kristall- und Molekülstruktur von Trichloro-tris(3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2(H)-thion) bismut(III). *Z. anorg. allg. Chem.*, 494: 67-77.
- Prakasam B.A, Ramalingam K, Bocelli G and Cantoni A (2009). Spectral, BVS and Thermal Studies on bisdithiocarbamates of Divalent Zn,Cd and their Adducts: Single Crystal X-ray Structure Redetermination of (Diiodo) (Tetraethylthiuramdisulfide)mercury(II), $[\text{Hg}(\text{tetds})\text{I}_2]$. *Phosphorus, Sulphur and Silicon*, 184: 2020-2033.
- Preut H, Huber F and Gielen M (1990). *Acta Crystallogr.*, C46; 2071-2073.
- Radanovic D.J, Matovic Z.D and Miletic V.D (1996). Reaction products distribution between square-planar gold(III) complexes and N,N,N',N'-tetramethylthiuram disulfide. Crystal structure of bis(N,N-dimethyldithiocarbamato)gold(III) bromide dihydrate, $[\text{Au}(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_2] \text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Transition Met. Chem.*, 21: 169-175.

- Reglinski J., Chemistry of arsenic, antimony, and bismut (1998). Springer, 496, London.
- Rosenberg B., Van Camp L., Grimley E.B ve Thomson A.J (1967). The Inhibition of Growth or Cell Division in Escherichia Coli by Different Ionic Species of Platinum(IV) Complexes. *J.Biol.Chem.*, 242: 1347-1352.
- Sadler PJ, Sun H (1995). Ranitidine bismuth(III) citrate. *Dalton Transactions*, 9: 1395 – 1401.
- Sanchez-Delgado, R.A.; Lazard, K.; Rincon, L.; Urbina, J.A (1993). Toward a novel metal-based chemotherapy against tropical diseases. 1. Enhancement of the efficacy of clotrimazole against *Trypanosoma cruzi* by complexation to ruthenium in $\text{RuCl}_2(\text{clotrimazole})_2$. *J. Med. Chem.*, 36: 2041-2043.
- Scott T, Eagleson M (1994). Concise encyclopedia chemistry. ABC Chemie, 136, Germany.
- Shahzadi S, Bhatti M.H and Shahid K (2002). *Mont. Chem.*, 133; 1089-1096.
- Shaw C.F (1999). Gold-Based Therapeutic Agents. *Chem. Rev.* 99; 2589-2600.
- Sheldrick G.M (1990). *Acta Crystallogr.* A46: 467.
- Sheldrick G.M (1997). SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen: Göttingen, Germany.
- Sigma Aldrich Safety Data Sheets.
- Silina E, Belyakov S, Ashaks J, Tokmakov A, Pech L, Zaruma D (2009). SYNTHESIS AND X-RAY STRUCTURAL INVESTIGATION OF BISMUTH 2-METHYL-8-QUINOLINESELENOLATE $\text{Bi}[\text{C}_9\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NSe}]_3$ *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 45: 860-865.
- Simon T.M, Kunishima D.H, Vibert G.J and Lorber A (1979). *Cancer*, 44; 1865-1975.
- Simon T.M, Kunishima D.H, Vibert G.J and Lorber A (1981). Screening Trial with the Coordinated Gold Compound Auranofin Using Mouse Lymphocytic Leukemia P388. *Cancer Res.*, 41; 94-97.
- Slikkerveer, A. (1992). Bismuth: biokinetics, toxicity and experimental therapy of overdose. Koninklijke Bibliotheek, The Hague, The Netherlands.
- Slikkerveer, A., and F. A. DeWolff. (1989). Pharmacokinetics and toxicity of bismuth compounds. *Med. Toxicol. Adverse Drug Exp.* 4: 303–323.
- Soran A, Breunig H.J, Lippolis V, Arca M, Silvestru C (2010). Syntheses, solid-state structures, solution behavior of hypervalent organobismuth(III) compounds $[\text{2}-(\text{Et}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_n\text{BiX}_{3-n}$ and DFT characterization of $[\text{2}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_n\text{BiX}_{3-n}$ $[\text{X} = \text{Cl, Br, I; } n = 1-3]$. *Journal of Organometallic Chemistry* 695: 850–862.
- Stavila V, Davidovich RL, Gulea A, Whirmire KH (2006). Bismuth(III) complexes with aminopolycarboxylate and polyaminopolycarboxylate ligands: Chemistry and structure. *Coordination Chemistry Reviews*, 250; 2782-2810.
- Stavila V, Whitmire K.H (2010). (N,N-Dimethylformamide- κO)bis-(3-hydroxypicolinato $\kappa^2\text{N}, \text{O}^2$)phenylbismuth(III) *Acta Cryst.* E66, m1547–m1548

- Tan N, Yin S, Li Y, Qiu R, Meng Z, Song X, Luo S, Au C.T, Wong W.Y (2011). Synthesis and structure of an air-stable organobismuth triflate complex and its use as a high-efficiency catalyst for the ring opening of epoxides in aqueous media with aromatic amines. *Journal of Organometallic Chemistry* 696: 1579 – 1583
- Tanner JA, Watt RM, Chai YB, Lu LY, Lin MC, Peiris JS, Poon LL, Kung HF, Huang JD (2003). The severe acute respiratory syndrome (SARS) coronavirus NTPase/helicase belongs to a distinct class of 50 to 30 viral helicases. *J Biol Chem.*, 278:39578-39582.
- Tepperman K, Shinyu Y, Roy P.W et al (1994). *Metal-based Drugs*, 1; 433-444.
- Tershansy M.A, Goforth A.M, Smith M.D, Peterson L. Loye H.C (2006). Di- μ -iodo-bis[diiodo(1,10-phenanthroline)-bismuth(III)]. *Acta Crysta Section E*, E62: m2987-2989.
- Thiram Extension Toxicology Network,
<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/pyrethrins-ziram/thiram-ext.html>, Mart 2013.
- Thompson KH, Orvig C (2003). Boon and Bane of Metal Ions in Medicine. *Science*, 300: 936 – 939.
- Tiekink E.R.T (2002). Gold derivatives for the treatment of cancer. *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* 42; 225-248.
- Tiekink E.R.T and M.W Whitehouse (1990). *Chem.Aust.*, 57, 346-348.
- Tiekink ERT, Li HY, Lai CS, Wu JZ, Ho PC, de Vos D (2007). Cytotoxicity, qualitative structure-activity relationship (QSAR), and antitumor activity of bismuth dithiocarbamate complexes. *J Inorg Biochem*, 101:809-816.
- Tiller WA (1991). *The science of crystallization: microscopic interfacial phenomena*. Cambridge University Press, England.
- Unverzagt W (1927). Erfahrungen mit Goldtherapie bei Tuberkulose. *Dtsch. Med. Wochenschr.*, 53; 1985-1986.
- Valakh M.Ya, Lisitsa M.P, Peresh E.Yu, Trylis O.V, Yaremko A.M (1997). The Raman spectra of the family crystals $Cs_3Bi_2Br_9$, $Rb_3Bi_2Br_9$ and $Rb_3Sb_2Br_9$. *Journal of Molecular Structure*, 436-437: 309-313.
- Victoriano L.I (2000). The reactivity of metal species towards thiuram sulfides: an alternative route to the syntheses of metal dithiocarbamates. *Coordination Chemistry Reviews* 196: 383–398.
- Victoriano L.I, Garland M.T and Vega A (1997). Reaction of Bis(*N,N*-dimethylthiocarbamoyl) Sulfide with Copper(II) Halides and the Crystal and Molecular Structures of Halogeno(bis(*N,N*-dimethylthiocarbamoyl) sulfido)copper(I) Complexes. *Inorg. Chem.* 36: 688-693.
- Victoriano L.I, Gnecco J.A and Carbacho H.V (1996). OXIDATION OF TETRAMETHYLTHIURAM SULFIDE AND IRON(III) DITHIOCARBAMATES WITH FERRIC CHLORIDE. *Polyhedron* 15(8): 1315-1321.

- Wang Y, Liao J.H and Ueng C.H (1986). Structure of Tetramethylthiuram Disulfide (1) and Refinement of Tetraethylthiuram Disulfide (2). *Acta Cryst.* C42: 1420-1423.
- Wasi N, Singh H.B, Gajanana A and Raichowhary A.N (1987). Synthesis of metal complexes of antimalarial drugs and *in vitro* evaluation of their activity against *plasmodium falciparum*. *Inog. Chim. Acta*, 135; 133 - 137.
- Weder, J. E., Dillon, C.T.; Hambley, T.W., Kennedy, B.J.; Lay, P.A.; Biffin, J.R.; Regtop, H.L.; Daview, N.M (2002). Copper complexes of non-steroidal anti-inflammatory drugs: and opportunity yet to be realized *Coord. Chem. Rev.* 232; 95-126.
- Weiss R.B ve Christian M.C (1993). New cisplatin analogues in development. A review. *Drugs* 46: 360-377.
- Williams D.J, Anderton J.T, Armstrong E.A, Bowen M.H, Hart R.E, Tata S.K, Smith D.R, White K.M, VanDerveer D (2007). The effect of steric bulk on coordination sphere geometry for BiCl₃ complexes with bulky heterocyclic imidazolethione ligands. *Main Group Chemistry Vol. 6, Nos. 3–4, September–December*, 263 – 270
- Williams D.J, Hutchings A.M, McConnell N.E, Faucher R.A, Huck B.E, Brevett C.A.S, VanDerveer D (2006). Main group metal halide complexes with sterically hindered thioureas part XVIII: The synthesis, characterization, and X-ray crystallographic study of a BiCl₃ complex with 1-methyl-2(3H)-imidazolethione. *Inorganica Chimica Acta*, 359: 2252–2255.
- Wilson N. K (1971). *J. Phys. Chem.* 75: 1067-1072.
- Wong E. ve Giandomenico C.M (1999). Current status of platinum-based antitumor drugs. *Chem. Rev.* 99: 2451-2466.
- Yang N, Sun H (2007). Biocoordination chemistry of bismuth: Recent advances. *Coordination Chemistry Reviews*, 251: 2354–2366.
- Yang N, Tanner JA, Wang Z, Huang JD, Zheng BJ, Zhu N, Sun H (2007). Inhibition of SARS coronavirus helicase by bismuth complexes. *Chem Commun (Camb)*: 4413-4415.
- Yim H.W, Lam K.C, Rheingold A.L, Rabinovich D (2000). Bismuth(III) thioether chemistry: synthesis and structure of a coordination polymer derived from BiCl₃ and MeSi(CH₂SMe)₃. *Polyhedron* 19: 849–853.
- Yin H, Li F, Wang D 2007. Synthesis and crystal structure of two new Bi(III) complexes {(Me₂NCS₂)₃Bi}₂ and {[(CH₂)₅NCS₂]₂BiI}₂. *Journal of Coordination Chemistry* 60, No. 11: 1133–1141.
- Young C.G, Bruck M.A, Wexler P.A, Carducci M.D, Enemark J.H (1992). Products of Partial Oxidative Decarbonylation of Tricarbonyl(hydrotris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)borato)tungstate(0) by Tetraalkylthiuram Disulfides: (HB(Me₂C₃N₂H₃)₃]W(CO)₂(S₂CNEt₂), Mixed-Valence (HB(Me₂C₃N₂H₃)₃]W^{II}(CO)₂(μ-S)W^{IV}-(S₂CNEt₂)₂(SCNEt₂), and Related Complexes. *Inorg. Chem*, 31: 587-593.
- Zabicky J (Edt) (1970). *The Chemistry of Amides*, Interscience. New York.

ÖZGEÇMİŞ

Merve ARDA, 23 Temmuz 1990 Edirne doğumludur. İlköğretimini Oğulpaşa İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Edirne Lisesi'nde, lisans öğrenimini ise Namık Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde tamamlamıştır.

