

**ANTİMON(III) HALOJENÜRLERİN (SbX<sub>3</sub>, X: Br,I)  
TİYOURAM TÜREVLERİ İLE  
OLUŞTURACAKLARI  
YENİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ,  
YAPISAL KARAKTERİZASYONU VE  
ANTI-TÜMÖR ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ  
Ozan Süleyman ÜRGÜT  
Yüksek Lisans Tezi  
Kimya Anabilim Dalı  
Danışman: Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK**

**2013**

**T.C.**

**NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ANTİMON(III) HALOJENÜRLERİN ( $SbX_3$  X: Br, I)  
TİYOURAM TÜREVLERİ İLE OLUŞTURACAKLARI  
YENİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ,  
YAPISAL KARAKTERİZASYONU VE  
ANTI-TÜMÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Ozan Süleyman ÜRGÜT**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK**

**TEKİRDAĞ-2013**

**Her hakkı saklıdır**

Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK danışmanlığında, Ozan Süleyman ÜRGÜT tarafından hazırlanan “Antimon(III) Halojenürlerin (SbX<sub>3</sub> X: Br, I) Tiouram Türevleri İle Oluşturacakları Yeni Bileşiklerin Sentezi, Yapısal Karakterizasyonu ve Anti-Tümör Özelliklerinin İncelenmesi” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından 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. Duygu ŞİRİN

*İmza:*

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof.Dr. Fatih KONUKCU

**Enstitü Müdürü**

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ANTİMON(III) HALOJENÜRLERİN (SbX<sub>3</sub> X: Br, I)  
TİYOURAM TÜREVLERİ İLE OLUŞTURACAKLARI  
YENİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ,  
YAPISAL KARAKTERİZASYONU VE  
ANTİ-TÜMÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ozan Süleyman ÜRGÜT

Namık Kemal Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

Antimon(III) halojenürlerin (Br ve I), tetrametiltiyouram monosülfid, tetrametiltiyouram disülfid ve tetraetiltiyouram disülfid ile olan reaksiyonundan [SbI(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**1**), {[μ<sub>2</sub>-I](SbC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)<sub>2</sub>][I<sub>3</sub>]} (**2**), [SbI(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**3**), {[SbI<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-I)<sub>2</sub>(SbC<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]} [(SbC<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I<sub>5</sub>]} (**4**), [SbI(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**5**) ve [SbBr(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**6**) bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşiklerin kimyasal yapıları; erime noktası, elemental analiz, FT-IR spektroskopisi, FT-Raman spektroskopisi, Termogravimetrik analiz (TGA-DTA), <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisi ve X-ışını kırınımı ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen ve kimyasal yapıları aydınlatılan bu bileşiklerin HeLa (human cervix carcinoma) ve MCF-7 (human breast adenocarcinoma) kanser hücrelerine karşı biyolojik etkileri incelenmiştir.

**Anahtar Kelime:** Biyoanorganik Kimya, Antimon(III)bromür, Antimon(III)iyodür, tiyouram türevi ligandlar, biyolojik aktivite.

2013, 135 sayfa

## ABSTRACT

MSc. Thesis

### SYNTHESIS, STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND CYTOTOXICITY OF THE NEW ANTIMONY(III) HALIDE ( $SbX_3$ X: Br, I) COMPLEXES WITH THIURAM DERIVATIVES.

Ozan Süleyman ÜRGÜT

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

Supervisor: Assist.Prof.Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

The reaction of antimony(III) halides (Br, I) with the tetramethylthiuram monosulfide (MTMS), tetramethyltiouram disulfide (MTDS) and tetraethyltiouram disulfide (ETDS), in 1:1 molar ratio, leads to the formation of the complexes,  $[SbI(C_3H_6NS_2)_2]_n$  (**1**),  $\{[(\mu_2-I)(SbC_6H_{12}N_2S_4)_2][I_3]\}$  (**2**),  $[SbI(C_3H_6NS_2)_2]_n$  (**3**),  $\{[SbI_4(\mu_2-I)_2(SbC_{10}H_{20}N_2S_4)_2][I_5]\}$  (**4**),  $[SbI(C_5H_{10}NS_2)_2]_2$  (**5**) and  $[SbBr(C_3H_6NS_2)_2]_n$  (**6**). Chemical structures of the compounds, which are obtained, are revealed by melting point, elemental analysis, FT-IR spectroscopy, FT-Raman spectroscopy, TGA-DTA,  $^1H$ -NMR and  $^{13}C$ -NMR spectroscopy and X-ray analysis. Also complexes **1-6** were evaluated for their in vitro cytotoxic activity against HeLa (human cervix carcinoma) ve MCF-7 (human breast adenocarcinoma) tumour cells.

**Key Words:** Bioinorganic Chemistry, Antimony(III) complexes, X-ray, crystal structure, biological activity.

2013, 135 pages

## ÖNSÖZ

Gerçekleştirilen bu çalışmada antimon(III) iyodür ( $\text{SbI}_3$ ) ve antimon(III) bromür'ün ( $\text{SbBr}_3$ ) tiouram (tetrametiltiouram mosülfit ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_3$ ), tetrametiltiouram disülfit ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$ ), tetraetiltiouram disülfit ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$ )) türevleri ile oluşturdukları yeni bileşikler sentezlenmiş ve sentezlenen bu bileşiklerin kimyasal yapıları, elemental analiz, FT-IR spektroskopisi, FT-Raman spektroskopisi, Termogravimetrik analiz (TGA-DTA),  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopisi ve X-ışınları kırınımı ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen ve kimyasal yapıları aydınlatılan bu bileşiklerin HeLa (human cervix carcinoma) ve MCF-7 (human breast adenocarcinoma) kanser hücrelerine karşı olan sınırlayıcı etkileri araştırılarak elde edilen sonuçlar *cisplatin* ile karşılaştırılmıştır.

Tamamlanan bu tez Namık Kemal Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje No: NKUBAP.00.10.YL.12.03)

## TEŞEKKÜR

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

Sentezlenen bileşiklerin, biyolojik aktifliklerinin incelenmesinde yardımcı olan, Ioannina Üniversitesinden Prof.Dr. Sotiris K. HADJİKAKOU, Prof.Dr. Konstantinos CHARALABOPOULOS ve doktora öğrencisi Christina N. BANTİ'ye,

Sentezlenen bileşiklerin, X-ışını yapı analizlerinin incelenmesinde yardımcı olan, Cyprus Üniversitesinden Prof.Dr. Anastasios J. TASIPOULOS'a,

Biyorganik Kimya Araştırma grubu yüksek lisans öğrencileri Merve KUZU ve Aslı HAN'a,

Her zaman yanımda olan ve desteğini esirgemeyen Eşim Gülçin ÜRGÜT'e,

Annem, babam ve kardeşime,

Namık Kemal Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: NKUBAP.00.10.YL.12.03)

Teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
ÖNSÖZ .....	iii
TEŞEKKÜR .....	iv
İÇİNDEKİLER .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
TABLO DİZİNİ .....	x
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1.</b> ( <sup>78</sup> Pt) Platin Bileşikleri.....	2
<b>1.2.</b> ( <sup>50</sup> Sn) Kalay Bileşikleri.....	7
<b>1.3.</b> ( <sup>79</sup> Au) Altın Bileşikleri .....	9
<b>2. ANTİMON BİLEŞİKLERİNİN TIP ALANINDA KULLANIMI</b> .....	<b>12</b>
<b>3. ANTİMON KİMYASI</b> .....	<b>15</b>
<b>3.1.</b> Antimon Hidrürler .....	15
<b>3.2.</b> Antimonitler .....	16
<b>3.3.</b> Antimonun Grup 13 (Al, Ga, In) ve Grup 15 (Si, Ge, Sn, Pb) Metalleri ile Oluşturduğu Bileşikleri.....	16
<b>3.4.</b> Antimon Pinojen (N,P) Bileşikleri.....	16
<b>3.5.</b> Antimon Kalkojen (O, S, Se, Te) Bileşikleri .....	17
3.5.1. Antimon Oksijen Türevleri .....	17
3.5.2. Antimon Sülfür, Selenür, Tellür Türevleri .....	17
<b>3.6.</b> Antimon(III) Halojenürler ve Sb <sub>2</sub> L <sub>4</sub> .....	18
<b>4. ANTİMON (III) KOMPLEKSLERİNİN KOORDİNASYON KİMYASI</b> .....	<b>20</b>
<b>4.1.</b> Pseudo Üçgen-çiftpiramit Geometri (Ψ-TBP) .....	22
<b>4.2.</b> Üçgen-çiftpiramit Geometri (TBP) .....	26
<b>4.3.</b> Kare Piramit Geometri (SP) .....	28
4.3.1. Sülfür Atomlarının Cis Konumda Olduğu Kompleksler .....	28
4.3.2. Sülfür Atomlarının Trans Konumda Olduğu Kompleksler.....	30
4.3.3. Sülfür Atomunun Tepe Noktasında Olduğu Kompleksler.....	33
4.3.4. Kare Piramit Geometrisindeki Diğer Kompleksler.....	36
<b>4.4.</b> Oktahedral Geometri (Oh) .....	37
<b>4.5.</b> Pentagonal Piramit Geometri (PP) .....	49



<b>5. TIYOURAM SÜLFİT KOMPLEKSLERİNİN YAPISI ve BİYOLOJİK AKTİVİTESİ</b>	<b>50</b>
.....	<b>50</b>
<b>5.1.</b> Tiouram Sülfid Ligantları .....	50
<b>5.2.</b> Tiouram Sülfid İçeren Metal Kompleksleri .....	52
<b>5.3.</b> Ligantların Biyolojik Aktiflikleri .....	55
<b>6. DENEYSEL KISIM</b> .....	<b>58</b>
<b>6.1.</b> Kullanılan Kimyasallar .....	58
<b>6.2.</b> Kullanılan Cihazlar .....	58
<b>6.3.</b> Antimon(III) Halojenür Komplekslerinin Sentezi ve Kristallenmesi .....	59
6.3.1. $[\text{SbI}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$ ( <b>1</b> ) kompleksinin sentezi .....	59
6.3.2. $\{[(\mu_2\text{-I})(\text{SbC}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4)_2][\text{I}_3]\}$ ( <b>2</b> ) kompleksinin sentezi .....	59
6.3.3. $[\text{SbI}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$ ( <b>3</b> ) kompleksinin sentezi .....	60
6.3.4. $\{[\text{SbI}_4(\mu_2\text{-I})_2(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2][(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2\text{I}_5]\}$ ( <b>4</b> ) kompleksinin sentezi .....	60
6.3.5. $[\text{SbI}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)_2]_2$ ( <b>5</b> ) kompleksinin sentezi .....	60
6.3.6. $[\text{SbBr}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$ ( <b>6</b> ) kompleksinin sentezi .....	60
<b>7. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR</b> .....	<b>63</b>
<b>7.1.</b> İnfrared Spektroskopisi .....	63
<b>7.2.</b> Raman Spektroskopisi .....	80
<b>7.3.</b> Termogravimetrik Analiz (TGA-DTA) .....	81
<b>7.4.</b> $^1\text{H}$ -NMR ve $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu .....	85
<b>7.5.</b> Sentezlenen Bileşiklerin Kristal Yapıları .....	101
<b>7.6.</b> Sentezlenen Bileşiklerin Biyolojik Aktiflikleri .....	117
<b>8. KAYNAKLAR</b> .....	<b>118</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil.1.1.a- cisplatin cis-Diammindikloroplatin(II) ( $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ) bileşiğinin kimyasal yapısı	2
b- cis-diammintetrakloroplatin (IV) ( $\text{cis-}[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ ) bileşiğinin kimyasal yapısı	2
Şekil.1.2.a-karboplatin, b-oksaliplatin, c-nedaplatin bileşiklerinin kimyasal yapısı	3
Şekil.1.3. cisplatinin DNA'ya etki mekanizması	4
Şekil.1.4 [ $\{\text{trans-PtCl}(\text{NH}_3)_2\}_2\mu\text{-trans-Pt}(\text{NH}_3)_2\{\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2\}_2$ ] <sup>4+</sup> bileşiğinin kimyasal yapısı	5
Şekil.1.5.a- Trans-platin, b- Trans- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{thiazole})]$ , c- Trans- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{quinoline})]$ , d- Trans-EE, e- Trans- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{piperidine})]$ , f- Trans- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{piperazine})]$ , g- Trans- $[\text{PtCl}_2(\text{dimetilamin})(\text{isopropylamine})]$ , h- [ $\{\text{trans-PtCl}(\text{NH}_3)_2\}_2\mu\text{-trans-Pt}(\text{NH}_3)_2\{\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2\}_2$ ] <sup>4+</sup> bileşiklerinin kimyasal yapısı	6
Şekil.1.6 Satraplatin (JM216) bileşiğinin kimyasal yapısı	7
Şekil.1.7 Organokalay(IV) bileşiğinin kimyasal yapısı	7
Şekil.1.8 Di-n-bütilkalay bileşiğinin kimyasal yapısı	8
Şekil.1.9 İki karboran türevi organokalay bileşiği $\{[\text{Bu}_2(\text{R}'\text{COO})\text{Sn}]_2\text{O}\}_2$	9
Şekil.1.10 Auranofin bileşiğinin kimyasal yapısı	10
Şekil.1.11 Altın-tiyoamid bileşiğinin kimyasal yapısı	11
Şekil.1.12 $[\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2][\text{PF}_6]$ kompleksinin dimerleşmesi	11
Şekil.1.13 $[\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2][\text{PF}_6]$ kompleksinin türevleri	11
Şekil 2.1 Sb(MBZIM) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> , Sb(MTZD) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> , Sb(MBZIM) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> , Sb(MTZD) <sub>2</sub> Br <sub>3</sub> ve Sb(MTZD) <sub>3</sub> Komplekslerinin anti kanser etkileri	13
Şekil 3.1. Senarmonit ve Valentinit bileşiklerinin kimyasal yapısı	17
Şekil 3.2. Sb(OR) <sub>3</sub> ve Sb(OR) <sub>5</sub> bileşiklerinin kimyasal yapısı	17
Şekil 3.3. Antimon(III) sülfür bileşiğinin kimyasal yapısı	17
Şekil 3.4. Dimer olarak bulunan SbF <sub>3</sub> bileşiğinin kimyasal yapısı	18
Şekil 3.5. Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>3-</sup> bileşiğinin kimyasal yapısı	18
Şekil 4.1. Literatürde yer alan bazı antimon(III)halojenür bileşiklerinin geometrik yapıları	20
Şekil 4.2. Pseudo-üçgen çift piramit (Ψ-TBP) geometriye sahip $[\text{SbX}_3\text{SL}]$ bileşiklerinin olası izomerik yapıları	21
Şekil 4.3. Kare piramit (SP) geometriye sahip $[\text{SbX}_3\text{L}_2]$ bileşiklerinin olası izomerik yapıları	21
Şekil 4.4. Oktahedral (Oh) geometriye sahip $[\text{Sb}(\text{LS})_4\text{X}_2]$ bileşiklerinin olası izomerik yapıları	21

<b>Şekil 4.5.</b> Oktahedral (Oh) geometriye sahip $[Sb(LS)_3X_3]$ bileşiklerinin olası izomerik yapıları .....	22
<b>Şekil 4.6.</b> $[SbI_3(MTZD)]$ (MTZD=2-merkaptotiazolidin) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	22
<b>Şekil 4.7.</b> $[SbI_3(PYT)]$ (PYT=2-merkaptopyridin) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	23
<b>Şekil 4.8.</b> $[SbBr(dmit)(THF)]$ (dmit=2-tiyokso-1,3-ditiyol-4,5-ditiyolato) bileşiğinin kimyasal yapısı.....	23
<b>Şekil 4.9.</b> $SbCl_3dmit$ (dmit=1,3-dimetil-2(H)-imidazoltiyon) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	24
<b>Şekil 4.10.</b> $SbCl_3(tmtu)$ (tmtu=tetrametiltiyöre) bileşiğinin kimyasal yapısı.....	24
<b>Şekil 4.11.</b> $[Sb(dmit)_2]^-$ anyonunun kristal yapısı ve $[C_7H_{10N}][Sb(dmit)_2]$ kompleksinin birim hücre yapısı (H <sub>2</sub> dmit=4,5-dimer kaptio-1,3-ditiyol-2-tiyon).....	25
<b>Şekil 4.12.</b> $S(C_6H_4SH)_2SbCl$ bileşiğinin kimyasal yapısı.....	25
<b>Şekil 4.13.</b> $S(C_6H_4SH)_2SbBr$ bileşiğinin kimyasal yapısı .....	26
<b>Şekil 4.14.</b> $S(C_6H_4S)_2SbI$ bileşiğinin kimyasal yapısı.....	26
<b>Şekil 4.15.</b> $SbBr(C_5H_8NS_2)_2$ ( $C_5H_8NS_2$ =pirolidin-1-ditiyokarboksilat) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	27
<b>Şekil 4.16.</b> $SbCl(C_5H_8NS_2)_2$ ( $C_5H_8NS_2$ =pirolidin-1-ditiyokarboksilat) bileşiğinin kimyasal yapısı.....	27
<b>Şekil 4.17.</b> $SbBr(C_5H_8NOS_2)_2$ bileşiğinin kimyasal yapısı .....	28
<b>Şekil 4.18.</b> $[SbCl_3(MBZIM)_2]$ (MBZIM=2-merkaptobenzimidazol) bileşiğinin kimyasal yapısı.....	28
<b>Şekil 4.19.</b> $[SbCl_3(MTZD)_2]$ (MTZD=2-merkaptotiazolidin) bileşiğinin kimyasal yapısı ..	29
<b>Şekil 4.20.</b> $[SbBr_3(MMBZT)_2]$ (MMBZT=3-metil-2-merkaptobenzotiyazol) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	29
<b>Şekil 4.21.</b> $[SbBr_3(MTZD)_2]$ (MTZD=2-merkaptotiazolidin) bileşiğinin kimyasal yapısı ..	30
<b>Şekil 4.22.</b> $[SbCl_3(Hthcl)_2]$ (Hthcl=1-azasikloheptan-2-tiyon) bileşiğinin kimyasal yapısı ....	30
<b>Şekil 4.23.</b> $[SbCl_3(EtMBZIM)_2]$ (EtMBZIM=5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	31
<b>Şekil 4.24.</b> $\{[SbBr_2(\mu_2-Br)(MMBZIM)_2]_2\}$ (MMBZIM=2-merkaptobenzimidazol) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	31
<b>Şekil 4.25.</b> $[SbBr_3(EtMBZIM)_2]$ (EtMBZIM=5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	32
<b>Şekil 4.26.</b> $\{[SbI_2(\mu_2-I)(EtMBZIM)_2]_2 \cdot 3H_2O\}$ (EtMBZIM=5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	32

<b>Şekil 4.27.</b> {[SbBr <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -Br)(Hthcl) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> } (Hthcl=1-azasikloheptan-2-tiyon) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	33
<b>Şekil 4.28.</b> {[SbI <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -I)(Hthcl) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> } (Hthcl=1-azasikloheptan-2-tiyon) bileşiğinin kimyasal yapısı.....	33
<b>Şekil 4.29.</b> [SbBr <sub>3</sub> (tHPMT) <sub>2</sub> ] (tHPMT=2-merkapt-3,4,5,6-tetrahidro-pirimidin) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	34
<b>Şekil 4.30.</b> SbCl <sub>3</sub> (mbit) (mbit=1,1-metilenbis(3-metil-2H-imidazol-2-tiyon)) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	34
<b>Şekil 4.31.</b> SbBr <sub>3</sub> (PYT) <sub>2</sub> (PYT=2-merkaptopiridin) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	35
<b>Şekil 4.32.</b> SbCl <sub>3</sub> (PYT) <sub>2</sub> (PYT=2-merkaptopiridin) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	35
<b>Şekil 4.33.</b> [SbCl <sub>3</sub> (tHPMT) <sub>2</sub> ] (tHPMT=2-merkapt-3,4,5,6-tetrahidro-pirimidin) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	36
<b>Şekil 4.34.</b> LSb(μ-I) <sub>2</sub> (μ-S)SbL (L=SPPH <sub>2</sub> NHPPH <sub>2</sub> S=tetrafenilditiyoimidodifosfin) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	36
<b>Şekil 4.35.</b> {[SbI <sub>2</sub> (mbtt)(μ-I)] <sub>n</sub> } (mbtt=N-metilbenzotiyazol-2-tiyon) bileşiğinin kimyasal yapısı.....	37
<b>Şekil 4.36.</b> [Sb(2Fo <sub>4</sub> Ph)Cl <sub>2</sub> ] 2DMSO (H <sub>2</sub> Fo <sub>4</sub> Ph=N(4)-fenil-2-formil) bileşiğinin kimyasal yapısı.....	37
<b>Şekil 4.37.</b> Polimerik SbCl <sub>3</sub> (L <sup>3</sup> ) <sub>1,5</sub> (L=NN'-diizopropilditiyo-oksamid) bileşiğinin kimyasal yapısı.....	38
<b>Şekil 4.38.</b> <i>trans</i> -[(dtbtu)SbCl <sub>2</sub> (μ-Cl) <sub>2</sub> (μ-dtbtu)SbCl <sub>2</sub> (dtbtu)] (dtbtu= <i>N,N'</i> -di- <i>tert</i> -bütiltiyoüre) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	39
<b>Şekil 4.39.</b> [(dtbtu)SbBr <sub>2</sub> (μ-Br) <sub>2</sub> (μ-dtbtu)SbBr <sub>2</sub> (dtbtu)] (dtbtu= <i>N,N'</i> -di- <i>tert</i> -bütiltiyoüre) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	39
<b>Şekil 4.40.</b> SbCl <sub>3</sub> L <sub>1,5</sub> (L=NN'-diethyldithiooxamide) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	40
<b>Şekil 4.41.</b> [Sb(κ <sup>3</sup> -Tm <sup>Me</sup> )(κ <sup>3</sup> -Tm <sup>Me</sup> )]Br (Tm <sup>Me</sup> =hidrotris(metimazolil)borat) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	40
<b>Şekil 4.42.</b> <i>fac</i> -[Sb(κ <sup>3</sup> -Tm <sup>Me</sup> )(μ <sub>2</sub> -I)] <sub>2</sub> (Tm <sup>Me</sup> =hidrotris(metimazolil)borat) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	41
<b>Şekil 4.43.</b> [NEt <sub>4</sub> ][Sb(1,2-S <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] ve [PPh <sub>4</sub> ][Sb(tdt) <sub>3</sub> ] (H <sub>2</sub> tdt=toluen-3,4-ditiol) bileşiklerinin kimyasal yapısı .....	41
<b>Şekil 4.44.</b> [SbCl <sub>3</sub> {C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NHC(S)CH <sub>2</sub> C(S)NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> }] bileşiğinin kimyasal yapısı.....	42
<b>Şekil 4.45.</b> [SbBr <sub>2</sub> (MBZIM) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> (MBZIM=2-merkapt-benzimidazol) kompleks anyonunun kimyasal yapısı .....	42

<b>Şekil 4.46.</b> {[SbCl <sub>2</sub> (MBZIM) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> .Cl <sup>-</sup> .2H <sub>2</sub> O(CH <sub>3</sub> OH)} (MBZIM=2-merkaptobenzimidazol) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	43
<b>Şekil 4.47.</b> {[SbCl <sub>2</sub> (MBZIM) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> .Cl <sup>-</sup> .3H <sub>2</sub> O(CH <sub>3</sub> CN)} (MBZIM=2-merkaptobenzimidazol) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	43
<b>Şekil 4.48.</b> [(NMeMBZT) SbI <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -I) <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -S-NMeMBZT)SbI <sub>2</sub> (NMeMBZT)] (NMeMBZT=3-metil-2-merkaptobenzotiyazol) bileşiğinin kimyasal yapısı.....	44
<b>Şekil 4.49.</b> {[SbI <sub>3</sub> (tHPMT) <sub>3</sub> ] MeOH} (tHPMT=2-mercaptopiridin-3,4,5,6-tetrahidropirimidin) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	44
<b>Şekil 4.50.</b> {[SbCl <sub>3</sub> (HDTOA) <sub>1.5</sub> ]} <sub>n</sub> (HDTOA=N,N-disikloheksilditiyooksamit) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	45
<b>Şekil 4.51.</b> [(SbBr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ([14]aneS <sub>4</sub> )] ([14]aneS <sub>4</sub> =1,4,8,11-tetratiasiklotetradekan) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	45
<b>Şekil 4.52.</b> [Sb(asc)Cl <sub>2</sub> ] (asc=2-asetilpiridin semikarbazan) bileşiğinin kimyasal yapısı.....	46
<b>Şekil 4.53.</b> [Sb(asc)Br <sub>2</sub> ] (asc=2-asetilpiridin semikarbazan) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	46
<b>Şekil 4.54.</b> [Sb(2Ac4oClPh)Cl <sub>2</sub> ] (H <sub>2</sub> Ac4oClPh= 2-asetilpiridin-N(4)-orto-klorofenil tiyosemiharbazan) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	47
<b>Şekil 4.55.</b> [Sb(2Ac4oFPh)Cl <sub>2</sub> ] (H <sub>2</sub> Ac4oClPh= 2-asetilpiridin-N(4)-orto-klorofenil tiyosemiharbazan) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	47
<b>Şekil 4.56.</b> [Sb <sub>2</sub> (ptsc)Cl <sub>4</sub> ] (asc=2-asetilpiridin tiyosemiharbazan) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	48
<b>Şekil 4.57.</b> [SbI <sub>3</sub> .9S3] (9S3=1,4,7-Tritiasiklononan) bileşiğinin kimyasal yapısı .....	48
<b>Şekil 4.58.</b> [Sb(Imt) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -Imt)Cl <sub>2</sub> ] (Imt=imidazolidin-2-tiyon) bileşiğinin kimyasal.....	48
<b>Şekil 4.59.</b> [Sb(pmt) <sub>3</sub> ] (Hpmt=2-merkaptopiridin) bileşiğinin kimyasal.....	49
<b>Şekil 4.60.</b> Sb(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> NOS <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> NOS <sub>2</sub> =morfolin-4-ditiyokarboksilat-κ <sub>2</sub> S,S') bileşiğinin kimyasal yapısı .....	49
<b>Şekil 5.1.a-</b> Tetrametiltiyouram monosülfid (MTMS), <b>b-</b> Tetrametiltiyouram disülfid (MTDS), <b>c-</b> Tetraetiltiyouram disülfid (ETDS) ligantlarının kimyasal yapısı.....	50
<b>Şekil 5.2.</b> Tetrametiltiyouram monosülfid ligantının molekül yapısı .....	51
<b>Şekil 5.3.</b> Tetrametiltiyouram disülfid ligantının molekül yapısı .....	51
<b>Şekil 5.4.</b> Tetraetiltiyouram disülfid ligantının molekül yapısı .....	52
<b>Şekil 5.5.</b> Tiyouram türevi ligantların farklı metal iyonlarına bağlanma şekilleri.....	52
<b>Şekil 5.6.</b> Ditiyokarbomat türevi ligantlarının farklı metal iyonlarına bağlanma şekilleri .....	53
<b>Şekil 5.7.</b> CH <sub>3</sub> -Hg[S <sub>2</sub> CN(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] bileşiğinin ORTEP diyagramı.....	53
<b>Şekil 5.8.</b> [HgBr <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )Hg(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )] <sub>2</sub> bileşiğinin ORTEP diyagramı.....	53

Şekil 5.9. Ru(Et <sub>2</sub> dte) <sub>2</sub> Cl (dte=ditiyokarbomat) bileşiğinin ORTEP diyagramı .....	54
Şekil 5.10. [Hg(tetds)I <sub>2</sub> ] (tetds=tetraetiltiyouram disülfid) bileşiğinin ORTEP diyagramı .....	54
Şekil 5.11. [Ag{(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub> S <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] bileşiğinin ORTEP diyagramı.....	55
Şekil 5.12. (CuMe <sub>4</sub> tmsBr) <sub>n</sub> (Me <sub>4</sub> tms=terametiltiyourammonosülfid) bileşiğinin ORTEP diyagramı .....	55
Şekil 5.13. Tiyouram sülfid ile ditiyokarbamat dengesi .....	56
Şekil 5.14. Dialkil ditiyokarbamatın genel formülü.....	56
Şekil 6.1. Bu çalışmada kullanılan ligand ve metallerin kimyasal yapıları .....	58
Şekil 7.1. MTMS Ligandının Mid-IR spektrumu .....	67
Şekil 7.2. MTDS Ligandının Mid-IR spektrumu .....	68
Şekil 7.3. ETDS Ligandının Mid-IR spektrumu .....	69
Şekil 7.4. [SbI(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (1) Mid-IR spektrumu .....	70
Şekil 7.5. {[( $\mu_2$ -I)(SbC <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ][I <sub>3</sub> ]} (2) Mid-IR spektrumu.....	71
Şekil 7.6. [SbI(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (3) Mid-IR spektrumu .....	72
Şekil 7.7. [SbI <sub>6</sub> (SbC <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ][I <sub>5</sub> (SbC <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] (4) Mid-IR spektrumu .....	73
Şekil 7.8. [SbI(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (5) Mid-IR spektrumu.....	74
Şekil 7.9. [SbBr(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (6) Mid-IR spektrumu .....	75
Şekil 7.10. [SbI(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (1) Far-IR spektrumu .....	76
Şekil 7.11. [SbI <sub>6</sub> (SbC <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ][I <sub>5</sub> (SbC <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] (4) Far-IR spektrumu.....	77
Şekil 7.12. [SbI(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (5) Far-IR spektrumu.....	78
Şekil 7.13. [SbBr(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (6) Far-IR spektrumu.....	79
Şekil 7.14. [SbI <sub>6</sub> (SbC <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ][I <sub>5</sub> (SbC <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] (4) Raman spektrumu .....	80
Şekil 7.15. [SbI(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (5) Raman spektrumu .....	81
Şekil 7.16. [SbI(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (1) TGA/DTA spektrumu .....	83
Şekil 7.17. {[( $\mu_2$ -I)(SbC <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ][I <sub>3</sub> ]} (2) TGA/DTA spektrumu .....	83
Şekil 7.18. [SbI <sub>6</sub> (SbC <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ][I <sub>5</sub> (SbC <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] (4) TGA/DTA spektrumu.....	84
Şekil 7.19. [SbI(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (5) TGA/DTA spektrumu .....	84
Şekil 7.20. Tetrametiltiyouram Monosülfid (MTMS)'in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	87
Şekil 7.21. Tetrametiltiyouram Monosülfid (MTMS)'in <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	88
Şekil 7.22. Tetrametiltiyouram Disülfid (MTDS)'in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	89
Şekil 7.23. Tetrametiltiyouram Disülfid (MTDS)'in <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	90
Şekil 7.24. Tetraetiltiyouram Disülfid (ETDS)'in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	91
Şekil 7.25. Tetraetiltiyouram Disülfid (ETDS)'in <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	92
Şekil 7.26. [SbI(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (1) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	93

<b>Şekil 7.27.</b> [SbI(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (1) Kompleksinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	94
<b>Şekil 7.28.</b> [SbI <sub>6</sub> (SbC <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ][I <sub>5</sub> (SbC <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] (4) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	95
<b>Şekil 7.29.</b> [SbI <sub>6</sub> (SbC <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ][I <sub>5</sub> (SbC <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] (4) Kompleksinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	96
<b>Şekil 7.30.</b> [SbI(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (5) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	97
<b>Şekil 7.31.</b> [SbI(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (5) Kompleksinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	98
<b>Şekil 7.32.</b> [SbBr(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (6) Kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	99
<b>Şekil 7.33.</b> [SbBr(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (6) Kompleksinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	100
<b>Şekil 7.34.</b> [SbI(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (1) kompleksinin ORTEP diyagramı ve moleküller arası etkileşimler .....	111
<b>Şekil 7.35.</b> {[ $\mu_2$ -I](SbC <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ][I <sub>3</sub> ]} (2) kompleksinin ORTEP diyagramı ve moleküller arası etkileşimler.....	112
<b>Şekil 7.36.</b> [SbI(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (3) kompleksinin ORTEP diyagramı ve moleküller arası etkileşimler .....	113
<b>Şekil 7.37.</b> [SbI <sub>6</sub> (SbC <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ][I <sub>5</sub> (SbC <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] (4) kompleksinin ORTEP diyagramı ve molekül içi etkileşimler .....	114
<b>Şekil 7.38.</b> [SbI(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (5) kompleksinin ORTEP diyagramı ve moleküller arası etkileşimler .....	115
<b>Şekil 7.39.</b> [SbBr(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (6) kompleksinin ORTEP diyagramı ve moleküller arası etkileşimler .....	116

## TABLolar DİZİNİ

<b>Tablo 1.1</b> kanser hücreleri MCF-7 ve EVSA-T iki ayrı tip göğüs kanseri, WIDR kolon kanseri, IGROV yumurtalık, M19 MEL melanoma, A498 böbrek kanseri, H226 küçük hücreli olmayan akciğer kanseri, onkoloji ilaçları DOX doxorubicin, CPT cisplatin, 5-FU 5-florourasil, MTX methotrexate, ETO etoposid. (Rotterdam Cancer Institute) .....	8
<b>Tablo 6.1.</b> Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları, renkleri ve elementel analiz sonuçları...	62
<b>Tablo 7.1.</b> Antimon komplekslerinin sentez şeması .....	64
<b>Tablo 7.2.</b> Sentezlenen bileşiklerin Mid-IR ve Far-IR değerleri .....	65
<b>Tablo 7.3.</b> Raman spektroskopisi değerleri .....	80
<b>Tablo 7.4.</b> $[\text{SbI}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$ (1) kompleksinin Seçilen bağ uzunlukları(Å) ve bağ açıları(°) .....	105
<b>Tablo 7.5.</b> $\{[(\mu_2\text{-I})(\text{SbC}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4)_2][\text{I}_3]\}$ (2) Kompleksinin Seçilen bağ uzunlukları(Å) ve bağ açıları(°) .....	105
<b>Tablo 7.6.</b> $[\text{SbI}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$ (3) Kompleksinin Seçilen bağ uzunlukları(Å) ve bağ açıları(°) .....	106
<b>Tablo 7.7.</b> $[\text{SbI}_6(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2][\text{I}_5(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2]$ (4) Kompleksinin Seçilen bağ uzunlukları(Å) ve bağ açıları(°) .....	106
<b>Tablo 7.8.</b> $[\text{SbI}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)_2]_2$ (5) Kompleksinin Seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) .....	107
<b>Tablo 7.9.</b> $[\text{SbBr}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$ (6) Kompleksinin Seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) .....	108
<b>Tablo 7.10.</b> Sentezlenen bileşiklerin kristal verileri .....	109
<b>Tablo 7.11.</b> HeLa (human cervix carcinoma) ve MCF-7 (human breast adenocarcinoma) tümör hücrelerine karşı ligandların ve elde edilen bileşiklerin ID50 değerleri. ....	117



## RESİMLER DİZİNİ

**Resim.1.1** Tıpta kullanılan ve metal bileşiklerinden meydana gelen bazı ilaç örnekleri ..... 1

## EŞİTLİK DİZİNİ

**Eşitlik 3.1.** Stibinin elde edilme reaksiyonu ..... 15

**Eşitlik 3.2.** Bisiklo stibinin elde edilme reaksiyonu ..... 16

**Eşitlik 3.3.** Antimon-azot bağı içeren karalı bileşiğin elde edilme reaksiyonu ..... 16

**Eşitlik 3.4.** Antimon oksit klorürün elde edilme reaksiyonu ..... 18

**Eşitlik 3.5.**  $Sb_2I_4$  elde edilme reaksiyonu ..... 19

## 1. GİRİŞ

Tıbbi anorganik kimya, biyoanorganik kimyanın alt dalıdır, anorganik kimya ve ilaç kimyasını birleştirir. Metaloterapik ilaçlar, ilaç olarak kullanılan metal kompleksleri, metal taşıyıcı ilaçlar, metal içeren teşhis asitleri, endojen metal iyonları tıbbi anorganik kimyanın ana konularıdır. Anorganik bileşikler, başta kanser olmak üzere tıp ve tedavi alanında çok önemli yer tutmaktadır (Yu Wang 1919).

Yaklaşık 5000 yıldır, metaller tedavi amaçlı kullanılmaktadır. Tarihte Çin, Mısır, Yunan ve Hint doktorları, altın, bakır, civa, antimon ve arsenik metallerini tedavi amaçlı kullanmışlardır. MÖ 2500 yıllarında altın metali tedavi için Çin'de, bakır metali suyun sterilizasyonu için Mısır'da kullanmıştır. Yunan hekim Hipokrat, MÖ 400'de civa metalini tedavi amaçlı kullanmıştır. 17. yüzyılda İsviçreli simyacı ve doktor Paracelsus, antimon, arsenik ve civa tuzlarını ilk kez tedavi alanında kullanmıştır (Orvig ve ark. 1999).

Günümüzde metal iyonlarının meydana getirdiği anorganik bileşiklerin, tıpta kullanımı artmıştır (**Resim.1.1**). Bu bileşikler insan vücudunda tedavi ve tanı koyma amaçlı kullanılmaktadır (Sadler 1991). Örneğin, sindirim sistemi ile ilgili hastalıklarda magnezyum oksit, alüminyum oksit, kalsiyum karbonat ve bizmut salsalisilat bileşikleri, manik depresyon tedavisinde lityum karbonat bileşiği, tansiyon düzenleyici olarak da sodyum nitroprusiat bileşiği kullanılmaktadır (McCallum 1999). Metal merkezli ilaçlar ile ilgili dönüm noktası, platin içeren *cisplatinin* anti-tümör aktivitesinin keşfedilmesidir (Rosenberg ve ark. 1965).



**Resim.1.1** Tıpta kullanılan ve metal bileşiklerinden meydana gelen bazı ilaç örnekleri

## 1.1. ( $_{78}Pt$ ) Platin Bileşikleri

Platin merkezli anti-tümör ilaçlarına olan ilgi 1960'lı yıllarda, Rosenberg'in, platin komplekslerinin hücre bölünmesini azaltmasını keşfetmesi ile başlamıştır (Rosenberg ve ark. 1965). *cis*-Diammindikloroplatin(II) ( $cis-[PtCl_2(NH_3)_2]$ ) (**Şekil.1.1.a**) ve *cis*-diammintetrakloroplatin (IV) ( $cis-[PtCl_4(NH_3)_2]$ ) (**Şekil.1.1.b**) bileşikleri platinin tıp alanında ilk kullanıldığı bileşikleridir (Rosenberg ve ark. 1967, Rosenberg 1971). Rosenberg ve arkadaşları tarafından platin bileşikleri kanser tedavisinde kullanılmıştır. Sarcoma 180 ve Leukemia L1210 taşıyan fareler üzerinde testler yapılmıştır (Kociba ve ark. 1970). Günümüzde kanser tedavisinde %50-70 oranında *cis*platin kullanılmaktadır. Örneğin testis, yumurtalık, ağız ve yutak kanseri, bronş karsinomu, boyun tümörü, lenfoma, kemik tümörü, melanom, mesane kanseri ve nöroblastoma tedavilerinde *cis*platin kullanımı devam etmektedir (Yarbro 1989, Weiss ve ark. 1993). *Cis*platinin tedavi yönünde kullanımının başarısının yanında, böbrekte kimyasal toksik madde birikmesi nedeniyle, nörotoksisite ve kusma gibi yan etkileri de gözlenmektedir. *Cis*platinin toksik etkilerini azaltmak için kullanım dozu 100mg/gün oranında 5 gün tedavi süresi olacak şekilde uygulanmaktadır (Reedjik 1996).

**a**

**b**

**Şekil.1.1.a-** *cis*platin *cis*-Diammindikloroplatin(II) ( $cis-[PtCl_2(NH_3)_2]$ ) bileşiğinin kimyasal yapısı **b-** *cis*-diammintetrakloroplatin (IV) ( $cis-[PtCl_4(NH_3)_2]$ ) bileşiğinin kimyasal yapısı

*Cis*platin kullanımına bağlı gelişen problemleri ve yan etkileri ortadan kaldırmak ve anti-tümör özelliklerini geliştirmek için farklı platin kompleksleri sentezlenmiştir (Weiss ve ark. 1993). Karboplatin [*cis*diamminsiklobütandikarboksilatoplatin(II)], paklitaksel ilaç aktif maddesi ile birlikte akciğer ve yumurtalık kanserinde yüksek doz kemoterapi gereken durumlarda kullanılır (**Şekil.1.2.a**). Karboplatinin zehir etkisi *cis*platine göre azdır. Ancak, tedavi yönünden *cis*platin daha etkindir (Lokich 2001). Avrupa, Asya ve Amerika'da oksaliplatin, kalın bağırsak kanseri tedavisinde *cis*platin ve karboplatine göre daha başarılı

olduğu için kullanılmaktadır (**Şekil.1.2.b**) (Andre ve ark. 2004). Oksaliplatin kullanılan ilaçlar arasında böbrek toksisitesi, ototoksisite ve kemik iliği toksisitesi göstermeyen tek kimyasaldır (O'Dwyer ve ark. 2000). Beyin, boyun, testiküler, akciğer, yemek borusu, yumurtalık ve rahim kanseri tedavisinde Japonya'da nedaplatin kullanılmaktadır (**Şekil.1.2.c**). *Cisplatin*, nedaplatine göre tedavide daha etkindir fakat nedaplatin düşük seviyede toksiktir (Desoize ve ark. 2002).

**a**

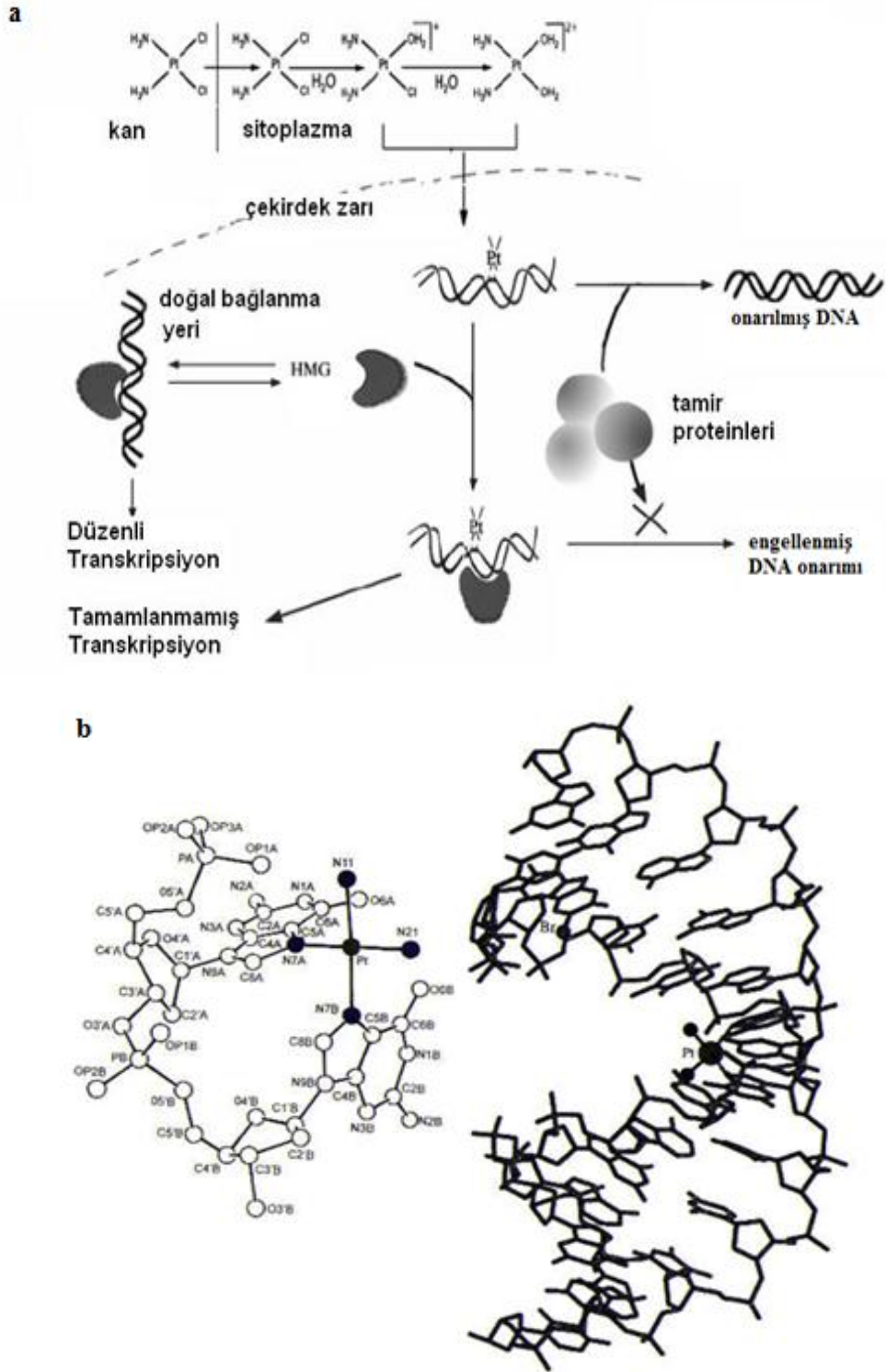
**b**

**c**

**Şekil.1.2.a**-karboplatin, **b**-oksaliplatin, **c**-nedaplatin bileşiklerinin kimyasal yapısı

*Cisplatinin* kanser tedavisindeki etkisinin bulunmasından sonra mekanizması araştırılmaya başlanmıştır. *Cisplatin*, vücuda damar yoluyla verilir. *Cisplatin* DNA ile hücre içinde reaksiyona girer. Klor konsantrasyonu hücre dışı sıvılarda daha yüksektir. Kanda klorür konsantrasyonu yüksektir (~100mM) dolayısıyla Pt(II) yapısındaki klorları kaybetmez. *Cisplatin* büyük olasılıkla hücre içerisine girdikten sonra (~4mM) klorürler ile su molekülleri yer değiştirir mono- ve di-aqua formlarında bulunur. Klorların uzaklaşmasıyla ortaya pozitif yüklü Pt molekülü çıkar ve bu molekül RNA ve DNA'nın nükleofilik kısmıyla reaksiyona girer (**Şekil.1.3.a**) (Brabec 2002). DNA üzerindeki guanin yada adeninin N7 pozisyonu ile platin atomu koordinasyona girer (Hadjiliadis ve ark. 1976). Ürün formasyonu DNA replikasyonunu, RNA transkripsiyonunu ve G2 fazında hücre çevrimini engeller (Kartalou ve ark. 2001) (**Şekil.1.3.b**).

Karboplatin, DNA ile *cisplatin*e benzer özellikte etkileşir. Ancak, karboplatinin *cisplatin*le aynı etkiyi göstermesi için iki kat fazla kullanılması gerekmektedir (Blommaert ve ark. 1995). Etkinliğinin artması için kullanılan karboplatin dozunun arttırılması, tedavi yanında yan etkileri de arttırdığı gözlenmiştir (Vrana ve ark. 1986).



Şekil.1.3. cisplatinin DNA'ya etki mekanizması

Oksaliplatinin hidolizi *cisplatin*e göre yavaş olduğu için DNA ile reaksiyona girmeden önce mutlaka aqua formda olmalıdır. Ancak, eşit miktardaki oksaliplatin, *cisplatin*e göre DNA zincirinin uzamasını engellemede daha aktiftir. Oksaliplatin DNA üzerinde düşük reaktivite gösterir fakat tümör hücrelerinde yüksek sitotoksikite gösterir (Woynarowski ve ark. 2000).

Nedaplatin, karboplatin gibi DNA üzerinde *cisplatin*e benzer aktivite gösterir. Dezavantajı, etki mekanizması *cisplatin*e göre 20 kat yavaştır. Avantajı ise hücre içinde diğer platin türevi ilaçlara göre daha uzun süre aktif olmasıdır (Kawanishi ve ark. 2001).

Polimer yapıdaki platin komplekslerinin kimyasal ve biyolojik özellikleri monomer yapıdaki platin komplekslerinden farklıdır. Üç merkezli [ $\{trans\text{-PtCl}(\text{NH}_3)_2\}_2\mu\text{-trans-Pt}(\text{NH}_3)_2\{\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2\}_2\}^{4+}$  (BBR3464) (**Şekil.1.4**) bileşiği, *cisplatin*in tedavide kullanılmadığı cilt beni kanseri, pankreas kanseri, akciğer kanseri, yumurtalık kanseri ve küçük hücreli olmayan akciğer kanserinde tedaviye objektif yanıt vermiştir (Brabec ve ark. 1999).

*Cis* konformasyonuna sahip platin komplekslerinin tıbbi alandaki başarısı sonucunda, bu komplekslerin *trans* izomerleri de incelenmiştir. Bileşiklerin geometrileri göz önüne alındığında, *transplatin* [*trans*-diamindikloroplatin(II)] (**Şekil.1.4.a**) DNA zincirinde guanin-sitozin arasında yerleşir, DNA üzerinde mono etki gösterir. *Transplatin*in oluşturduğu ürünler, DNA zincirinin konformasyonunu *cisplatin*e göre daha az etkiler. *Trans* konformasyondaki platin türevleri (**Şekil.1.5**) DNA karşısında farklı etkinlikler göstermişlerdir (Perez ve ark. 2000).

Platin(IV) metallere kullanıldığı bileşikler “pro-drug” kategorisindedirler. Bu ilaçlar normal koşullarda inaktiftir fakat vücut sıvılarıyla aktif olurlar ve anti-tümör özellik gösterirler. Platin(IV) komplekslerinin sahip olduğu düşük yan etkileri bu sebepten meydana gelir. Platin(IV) kullanılan ilaçlardan *cisplatin* türevi olan, *bis*-asetatoamindikloro (sikloheksilamin)platin(IV) “satraplatin” (JM216) (**Şekil.1.6**) sentezlenen ilk ağız yoluyla alınabilen tedavi amaçlı platin kompleksidir (Fokkema ve ark. 2002).

**Şekil.1.4** [ $\{trans\text{-PtCl}(\text{NH}_3)_2\}_2\mu\text{-trans-Pt}(\text{NH}_3)_2\{\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2\}_2\}^{4+}$  bileşiğinin kimyasal yapısı

**Şekil.1.5.a-** *Trans*-platin, **b-** *Trans*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)(thiazole)], **c-** *Trans*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)(quinoline)], **d-** *Trans*-EE, **e-** *Trans*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)(piperidine)], **f-** *Trans*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)(piperazine)], **g-** *Trans*-[PtCl<sub>2</sub>(dimetilamin)(isopropylamine)], **h-** [*trans*-PtCl(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>μ-*trans*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> bileşiklerinin kimyasal yapısı

### Şekil.1.6 Satraplatin (JM216) bileşiğinin kimyasal yapısı

#### 1.2.(<sub>50</sub>Sn) Kalay Bileşikleri

*Cis*platin ve karboplatinin tıbbi alandaki başarısı ilaç üretimi çalışmalarında metal kullanımını hızlandırmıştır. Ana grup metallere galyum, germanyum, kalay ve geçiş metallere rutenyum, titanyum, bakır ve altın başlıca kullanılan metallerdir.

Kalay bileşiklerinin, tedavide kullanım potansiyeli birçok grup tarafından incelenmiştir. 1980'li yıllardan itibaren Gielen kalay bileşikleriyle ilgili çalışmalar yapmıştır (Gielen 1994, 2002). 1929 yılında kalayın anti-tümör özellikleri incelenmeye başlanmıştır (Collier 1929) ve o zamandan beri araştırma yapan gruplar artmıştır (Schmiedgen ve ark. 1998, Xanthopoulou ve ark. 2003). Organokalay(IV) bileşiği kemoterapide çok etkilidir (Şekil.1.7) (Tabassum ve ark. 2006). İlk organokalay(IV) bileşiğinin anti-tümör özelliği *cis*platin, karboplatin ve paraplattine (karboplatinin sulu çözeltisi) benzemektedir (Perninks ve ark. 1989, Ross ve ark. 1991). Bu dört bileşik P388 ve L1210 lösemi hücre hatlarına uygulandığında sonuçlar vermiştir (Gielen ve ark. 1993). Arakawa, di-nibütülin diklorür bileşiğinin aktifliğini Ehrlich karın iltihabı tümörü, IMC karsinoma, P388 limfotik lösemi, Sarkoma 180 üzerinde denemiş ve DNA sentezini baskılayarak hücre çoğalmasını etkilediğini gözlemlemiştir (Arakawa 1998).

### Şekil.1.7 Organokalay(IV) bileşiğinin kimyasal yapısı



Tetraorganokalay bileşiklerinin canlı içinde yapılan anti-tümör araştırmalarında aktif olmadığı gözlenmiştir. Ancak, kalayın halojenür, amin ve diğer ligandlarla verdiği bileşiklerin P388 ve L1210 lösemi tedavisinde düşük seviyede de olsa aktif olduğu gözlenmiştir (Haiduc ve ark. 1982). Tablo 1.1’de bazı organometal bileşiklerinin farklı kanser hücrelerine karşı ID<sub>50</sub> (ng/mL) değerleri verilmiştir (Gielen ve ark. 1992).

**Tablo 1.1** Kanser hücreleri MCF-7 ve EVSA-T iki ayrı tip göğüs kanseri, WIDR kolon kanseri, IGROV yumurtalık, M19 MEL melanoma, A498 böbrek kanseri, H226 küçük hücreli olmayan akciğer kanseri, onkoloji ilaçları DOX doxorubicin, CPT cisplatin, 5-FU 5-florourasil, MTX methotrexate, ETO etoposid. (Rotterdam Cancer Institute)

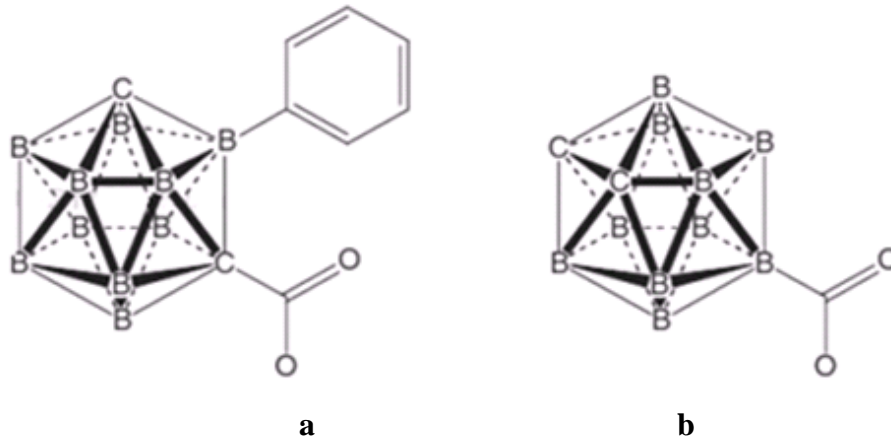
hücre çizgisi	İlaç (ng/mL)				
	DOX	CPT	5-FU	MTX	ETO
MCF-7	10	699	750	18	2594
EVSA-T	8	422	475	5	317
WIDR	11	967	225	<3	150
IGROV	60	169	297	7	580
M19 MEL	16	558	442	23	505
A498	90	2253	143	37	1314
H226	199	3269	340	2287	3934

Karboplatinin kalay türevi di-*n*-bütilkalay bileşiği (Şekil.1.8) sentezlenmiş ve MCF-7 ile WIDR üzeindeki etkileri karşılaştırılmıştır. MCF-7 ile WIDR için ID<sub>50</sub> değerleri 63ng/mL ile 121ng/mL (di-*n*-bütilkalay) ve 669ng/mL ile 967ng/mL (karboplatin) olarak bulunmuştur (Gielen ve ark. 1989, Preut ve ark. 1990).

**Şekil.1.8** Di-*n*-bütilkalay bileşiğinin kimyasal yapısı

Kalay bileşiklerinin sudaki çözünürlüğünü arttırmak için çalışmalar yapılmıştır. Suda çözünürlüğün artması komplekslerin hücre içine alınmasında ve metabolize edilmesinde etmesinde önemlidir. Kalay bileşiklerinde hidrojen yerine flor eklenmesi ile yeni oluşan bileşiklerin sudaki çözünürlüğünün arttığı gözlenmiştir. Bu komplekslerin çözünürlüğü artmış fakat sitotoksik özelliklerinde herhangi bir artış gözlenmemiştir (Gielen ve Ark. 1993).

Kalay metalinin koordine ettiği ligandlardan olan karboran ligandının yapısı ve özellikleri incelenmiştir. Karboran ( $C_2B_{10}H_{11}$ ) parçası büyüklük olarak fenil halkası kadar bir hacim kaplar fakat yapı olarak düzlemsel değil küredir. Kalay metaline, fenil yerine karboran süstitüe olmuş bileşiklerin sitotoksik özellikleri incelenmiş ve karboranın aktifliğinin yüksek olduğu bulunmuştur (Şekil.1.9) (Bregadze ve ark. 2003).



**Şekil.1.9** İki karboran türevi organokalay bileşiğinin kimyasal yapısı  $\{[Bu_2(R'COO)Sn]_2O\}_2$

**a-**  $R'COO=2-Ph-m-C_2B_{10}H_{11}-1-COO$

**b-**  $R'COO=1,2-C_2B_{10}H_{11}-9-COO$

### 1.3.(79Au) Altın Bileşikleri

Altının, MÖ.2500 yıllarından beri Araplar, Çinliler ve Hintliler tarafından tedavi amacıyla kullanıldığı bilinmektedir (Higby 1982). 19.yüzyılda  $Na[AuCl_4]$  kompleksi, frengi ve kronik alkolizm tedavisinde kullanılmıştır. Günümüzde tıp alanında özellikle de romatizmalı atardamar yangısı (iltihaplı romatizma - RA) tedavisinde kullanılmaktadır (Merchant 1998). Ayrıca, anti-tümör özelliği de göstermektedir (McKeage ve ark. 2002). Romatizmalı atardamar yangısı tedavisinde auranofin kompleksi kullanılmaktadır (Şekil.1.10) (Sutton ve ark. 1972). Ek olarak canlıda ve laboratuvar ortamında yapılan çalışmalarda, auranofin maddesinin lenfosit duyarlılığına karşı etkili olduğu gözlenmiştir (Finkelstein ve

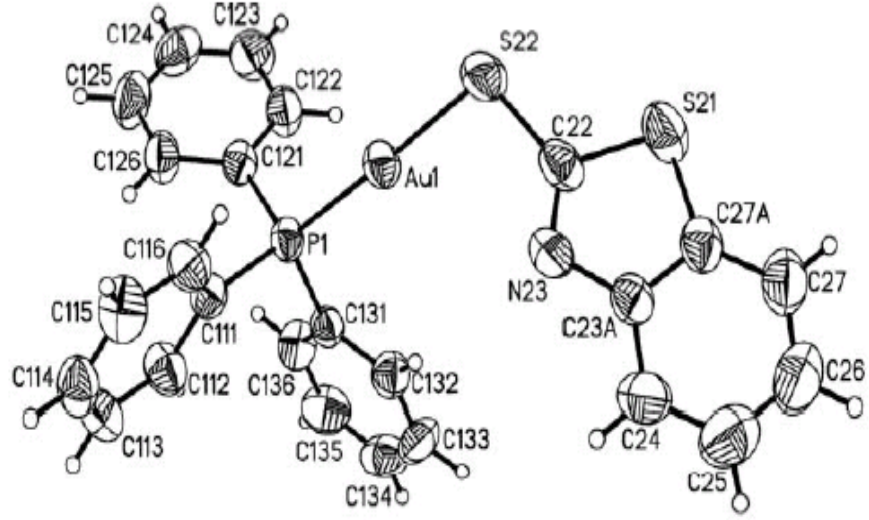
ark. 1977, Lorber ve ark. 1979). Farklı araştırmalarda auranofinin farklı klonojenik tümör tiplerinin ilk safhasında sitotoksik etki gösterdiği bulunmuştur (Mirabelli ve ark. 1985). Canlı ortamda yapılan çalışmalarda auranofinin P388 fare kan kanserine karşı etkisi ortaya çıkartılmıştır (Simon ve ark. 1981).

#### şekil.1.10 Auranofin bileşiğinin kimyasal yapısı

1,2-bis(difenilfosfino)etan ve 1,2-bis(dipridilfosfino)etanın Au(I) metali ile oluşturduğu tetrahedral geometrideki kompleksleri, *cis*platine karşı direnç gösteren bazı tümör hücrelerine karşı anti-tümör etkinliği göstermişlerdir. Mekanizması incelendiğinde molekülün öncelikli hedefi, *cis*platinin tersine DNA değildir. Sitotoksik olarak molekül mitokondri fonksiyonlarını değiştirir ve protein sentezini durdurur. Hidrofilik tetrakis((tris(hidroksimetil)) fosfin)altın(I) kompleksi farklı tümör hücrelerini etkilediği son çalışmalarda gözlenmiştir (Simon ve ark. 1981). Altın(I)tiyolat, romatizmalı atardamar yangısı tedavisinde kullanılmaktadır. Tiyolat ligandının çizgisel P-Au-S dizilimi, biyolojik aktiflikte yüksek potansiyele sebep olmaktadır (Pillarsetty ve ark. 2003). Dört koordinasyona sahip altın(III) bileşiği kare düzlem yapıdadır bu yapı *cis*platini andırmaktadır (Tiekink 2002). Altın(III)'ın çok dişli en, dien ve damp (N-benzil-N,N-dimetilamin) ligandları ile verdiği kompleksler insan hücrelerine karşı etkilidir. Altın(III)'ın bispiridil ligandıyla oluşturduğu iki kompleksin laboratuvarda yapılan mekanizma çalışmalarında, bileşiklerin hedefinin DNA olmadığı ortaya çıkarılmıştır (Morcon ve ark. 2002).

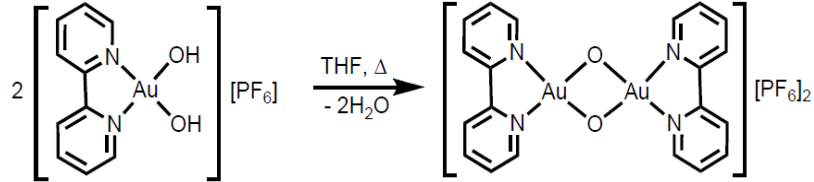
Altın (HAuCl<sub>4</sub>) ile tiyoamid (5-etoksi-2-merkpto-benzimidazol) reaksiyonu sonucu oluşan bileşiğin (şekil.1.11) liyomiyosarkoma hücrelerine karşı sitotoksik özellikleri

incelenmiştir. Kompleks, *cis*-Pt'den ve aynı ligandla kompleks oluşturan kalaydan daha aktiftir (Kouroulis ve ark. 2009).

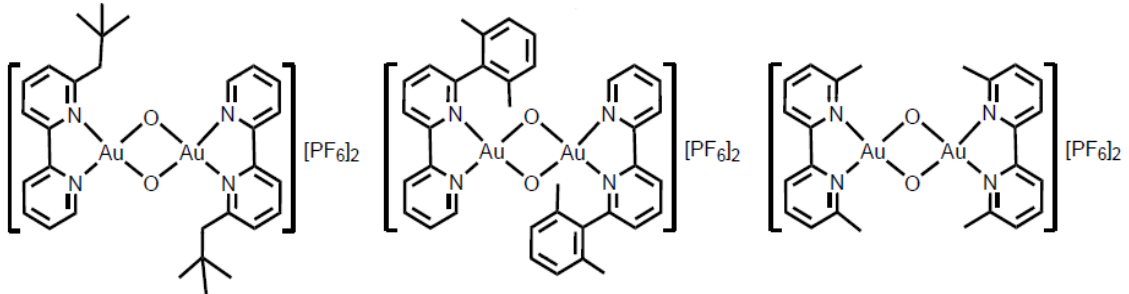


**Şekil.1.11** Altın-tiyoamid bileşiğinin kimyasal yapısı

Kare düzlem yapıdaki altın(III) bileşiği  $[Au(bipy)(OH)_2][PF_6]$ , kendi çözeltisinde dimer yapıdaki kompleksi oluşturmuştur (**Şekil.1.12**). Bu kompleks tümör hücreleri üzerinde düşük etkinlik göstermiştir. Ancak, benzer yöntemlerle sentezlenen türevleri tümör tedavisinde aktif komplekslerdir (**Şekil.1.13**) (Gabbiani ve ark. 2010).



**Şekil.1.12**  $[Au(bipy)(OH)_2][PF_6]$  kompleksinin dimerleşmesi



**Şekil.1.13**  $[Au(bipy)(OH)_2][PF_6]$  kompleksinin türevleri

## 2. ANTİMON BİLEŞİKLERİNİN TIP ALANINDA KULLANIMI

Antimon 15.grup elementidir, insan hayatında yaşamsal önemi olmamasına rağmen tedavi amaçlı kullanımı yaygındır. Antimon içeren moleküller nükleotid, amino asit, peptid, protein ve enzimlerle etkileşime girerler ve insan sağlığı için önemli olan fonksiyonlarda antimikrobiyel, antikanser, antiviral ve antiparazit etki gösterirler. Antimon komplekslerinin tedavi amaçlı kullanımında antimonun etki mekanizmasının incelenmesi insan sağlığı için önemlidir. Antimon metalinin biyolojik olarak hedef aldığı kısım ve çalışma mekanizması üzerine çalışmalar devam etmektedir (Mishra 2007).

Antimon bileşikleri, tropikal hastalıkların tedavisinde günümüzde de kullanılmaktadır. Örneğin, tripanosomatid ailesinden gelen protozoan parazitlerinden *Leishmania*'nın sebep olduğu leishmaniasis (granülomatöz inflamasyona sebep olan hastalık, halk arasında *şark çibani*, *siyah ateş* olarak bilinir) tedavisinde kullanımı halen devam etmektedir (Yan ve ark. 2005, Ge ve ark. 2007). Leishmaniasis tedavisinde kullanılan en önemli iki ilaç antimon türevi olan sodyum stibogluconate (Pentostam) ve meglumine antimonat'tır (Glucantime). Bu bileşiklerin yapılarında merkezde antimon(V) metali bulunmakta canlı içinde ise antimon(V), antimon(III)'e indirgenmektedir (Ge ve ark. 2007). Leishmaniasis tedavisinde potasyum antimon tartarat (Tartar emetic) kompleksinde antimon(III) metali bulunur, tedavi yönü Pentostam ve Glucantime'e göre zayıftır ve yüksek toksisite içerir (Ge ve ark. 2007). Antimon(V) içeren ilaçlar hücre içine girdikleri zaman aktifleşen ilaçlardır. Antimon(V) hücre içinde antimon(III)'e farklı mekanizmalarla indirgenir. Bu indirgenme işlemi enzimatik (thiol redüktaz vb.) yada farklı indirgeme (beşvalensli antimon redüktaz vb.) yöntemleriyle gerçekleşir (Ge ve ark. 2007). Geçiş metali komplekslerinden meydana gelen ilaçların ve cisplatinin etkisi hücre DNA'sı üzerinedir. Ancak, antimon merkezli anti-tümör ilaçlarının etki mekanizması enzimler ya da proteinler üzerinedir (Baiocco ve ark. 2009). Sodyum stibogluconat, miyeloid lösemi hücrelerine (NB4, HL-60 ve U937) karşı etki göstermiştir. Bileşik mekanizma olarak miyeloid lösemi hücrelerinin PTPaz inhibitörü etkisini göstermiştir (Pathak ve ark. 2002).

Antimon bileşiklerinin hücrelerin aşırı çoğalmasını önleyici olarak en iyi incelendiği çalışmalar, antimonun halkalı tiyoamidlerle yaptığı komplekslerin araştırılmasıdır (Hadjikakou ve ark. 2005, Ozturk ve ark. 2007, Hadjikakou ve ark. 2008, Ozturk ve ark. 2009, Ozturk ve ark. 2010). Bileşikler antimon(III)klorür ile heterosiklik tiyonlardan meydana gelmiştir. Bu bileşiklerden  $Sb(MBZIM)_4Cl_2$  ve  $Sb(MTZD)_2Cl_3$  koordinasyon geometrileri incelenmiş ve L1210 (Murine Lösemi Hücresi), FM3A (Murine Mammary Karsinoma Hücresi), Molt4/C8,

CEM (İnsan T-lemfosit Hücresi) ve HeLa (İnsan Cervix Karsinoma Hücresi) kanser hücrelerine karşı sitotoksik özellikleri gözlenmiştir (**Şekil 2.1**). Çalışmalar sonunda antimon-tiyoamit komplekslerinin kanser hücrelerine karşı seçici etki gösterdiği bulunmuştur. Örneğin HeLa hücrelerine karşı diğer hücrelerden (L1210, FM3A, Molt4/C8 ve CEM) 10 kat fazla çoğalmayı önleyici etki gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca antimon-tiyoamit komplekslerinin, çalışılan kanser hücreleri için cisplatin ve karboplatinden daha etkin olduğu gözlenmiştir. Ayrıca antimon(III)bromürün ve antimon(III)iyodürün halkalı tiyoamitlerle oluşturduğu bileşikler de incelenmiş ve aynı komplekslerin klorürlere göre daha az aktif olduğu ortaya çıkmıştır (**Şekil 2.1**) (Ozturk ve ark. 2009, Ozturk ve ark. 2010). Sb(pmt)<sub>3</sub> bileşiği lemiyosarkomaya karşı düşük dozlarda etki göstermemiştir. Ancak, başlangıç aşamasında etkisi kanser hücrelerini inhibe etmiştir (Hadjikakou ve ark. 2005).

Sb(MBZIM) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	Sb(MTZD) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	Sb(MBZIM) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	Sb(MTZD) <sub>2</sub> Br <sub>3</sub>	Sb(MTZD)I <sub>3</sub>
IC <sub>50</sub> (µM)	IC <sub>50</sub> (µM)	IC <sub>50</sub> (µM)	IC <sub>50</sub> (µM)	IC <sub>50</sub> (µM)
L1210: 12±7	L1210: 29±10	L1210: 42±15	L1210: 23±8	L1210: 46±1
FM3A: 36±6	FM3A: 56±7	FM3A: 66±1	FM3A: 53±1	FM3A: 419±95
Molt4/C8: 24±16	Molt4/C8:32±22	Molt4/C8: 21±9	Molt4/C8: 15±4	Molt4/C8: 54±17
CEMt: 90±19	CEMt: 124±8	CEMt: 67±11	CEMt: 59±11	CEMt: 127±40
Hela: 6,4±1,6	Hela:6,8±4,4	Hela: 20±2	Hela: 15±0	Hela: 10±6

**Şekil 2.1** Sb(MBZIM)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, Sb(MTZD)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, Sb(MBZIM)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, Sb(MTZD)<sub>2</sub>Br<sub>3</sub> ve Sb(MTZD)I<sub>3</sub> Komplekslerinin anti kanser etkileri

Organoantimon komplekslerinin süregelen çalışmaları *in vitro* (hücre dışı, laboratuvar) şartlarda gerçekleştirilmektedir. Hayvanlar üzerinde anti-tümör çalışmaları yapılmaktadır. Nitriloasetik asit, N(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>3</sub>, ile antimonun reaksiyonu ile gerçekleştirilen [Sb(nta)(Hnta)]<sup>2-</sup> sodyum ve potasyum ile iki ayrı tuzu sentezlenmiştir. Bileşiklerin allogenic fare üzerinde çalışmaları yapılmıştır (LD<sub>50</sub>=150mg/kg). Ehrlich Adenokarsinomaya sahip fareler üzerine yapılan çalışmalarda ise 25-30mg/kg dozda kullanılan tedavide farelerin yaşam süresinin %90 oranında arttığı tespit edilmiştir (Popov ve ark. 2005).

Organoantimon bileşiklerinin sitotoksik çalışmalarında kullanılan antimon büyük oranda antimon(V)'dir. Antimon(III)'un seri olarak diorganoantimon(III)-fitalimid ve

suksinimid türevleri incelenmiş, MCF-7 (göğüs adenokarsinoma) ve EVSA-7 (göğüs kanseri) hücreleri üzerine çalışılmıştır ve etkisi gözlenmiştir. Bu komplekslerin florlu türevleri de kanser hücrelerine karşı etkin olup ek olarak da antibakteriyel ve antimantar özellik etki göstermiştir (Kant ve ark. 2008).

HL-60 (granuloit lösemi), BGC-823 (insan gastrik karsinoma) ve MDA-MB-435 (insan göğüs gland karsinoma) hücrelerine karşı tri- ve tetra-arilantimon(V) arilhidroksamat komplekslerinin sitotoksik özellikleri incelenmiştir. Bileşiklerin anyonik ile nötral türevleri karşılaştırılmış, nötral bileşiğin daha yüksek sitotoksik özellik gösterdiği belirtilmiştir (Wang 2005).

Organoantimon bileşiklerinin etkinliğini arttırmak için yapıya metal merkez eklenmesi düşünülmüş, yapıya germanyum ve demir karıştırılmıştır. Çift metalli komplekslerin tedavi amaçlı potansiyeli, aynı bileşiklerin antimon içermeyen tek metalli türevlerine göre daha yüksektir. HL-60, EJ (mesane kanseri), SKOV-3 (yumurtalık kanseri), HeLa ve BGC-823 hücrelerine karşı tri- ve tetra-arilantimon kompleksleri tedavi amaçlı test edilmiş ve çok büyük fark gözlenmemiştir (Ma 2001).

### 3. ANTİMON KİMYASI

Antimon, yer kabuğunda az bulunan elementler arasındadır (0,6ppm). En önemli antimon minerali stibnittir. Stibnit büyük oranda Çin ardından Güney Afrika, Bolivya ve diğer ülkelerde bulunur. Antimonun doğal izotopları,  $^{121}\text{Sb}$  (%57,3) ve  $^{123}\text{Sb}$  (%42,7) yapay izotopları ise  $^{122}\text{Sb}$  ( $\tau_{1/2} = 2,8$  gün),  $^{124}\text{Sb}$  ( $\tau_{1/2} = 60,4$  gün) ve  $^{125}\text{Sb}$  ( $\tau_{1/2} = 2,7$  yıl) izotoplarıdır (Breunig ve ark. 2000, Ozturk Ioannina 2009).

Antimon, normal şartlarda kararlı yapıda, gri renkte, metalik rombohedral  $\alpha$ -formda, kristalleri parlak, erime sıcaklığı  $630,7^{\circ}\text{C}$ , kaynama sıcaklığı  $1587^{\circ}\text{C}$ , yoğunluğu  $6,37\text{g.cm}^{-3}$  olan bir elementtir. Metallerle göre elektrik direnci yüksektir ( $41,7 \mu\Omega\text{cm}$   $20^{\circ}\text{C}$ ).  $\alpha$ -Sb yapısı, büzülmüş altılı halkalardan oluşan birbirleriyle kovalent bağlı tabakalar halindedir (Breunig ve ark. 2000). Elementel halde bulunan antimon oda sıcaklığında açık havada ve nemli ortamda kararlıdır. Ancak, ısıtma sonucu  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  ve  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  bileşiklerine yükseltgenir. Antimon,  $\text{Cl}_2$  ile reaksiyon verir ve  $\text{SbCl}_5$  oluşturur, diğer halojenlerle ve sülfür ile de reaksiyon verir. Antimon,  $\text{HCl}$  ve seyreltik  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'de çözünmez, derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ , derişik  $\text{HNO}_3$  ile sulu  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 'i oluşturur. Antimon temel halde  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^3$  elektronik konfigürasyondadır. Kovalent yarı çapı  $1,4\text{Å}$ , altılı koordinasyonda iyonik yarı çapı  $0,76\text{Å}$   $\text{Sb(III)}$  ve  $0,60\text{Å}$   $\text{Sb(V)}$  uzunluğundadır. +3 ve +5 yükseltgenme basamağındaki bileşikler kararlıdır. +4 yükseltgenme basamağındaki bileşikler örneğin  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  ve  $\text{SbBr}_6^{2-}$  diamanyetikdir ve eşit miktarda  $\text{Sb(III)}$  ve  $\text{Sb(V)}$  içerir. Alkali metallerle oluşturduğu bileşiklerde negatif yüklü antimona rastlanır. Komplekslerinde en sık karşılaşılan koordinasyon sayıları 3 (*üçgen piramit*  $\text{SbH}_3$ ), 4 (*tetrahedral*  $\text{Sb}(\text{CH}_3)_4^+$ ,  *$\Psi$ -üçgen çiftpiramit*  $(\text{CH}_3)_2\text{SbBr}_2^-$ ), 5 (*kare piramit*  $\text{SbF}_5^-$ ,  $\text{SbPh}_5$ ) ve 6 (*oktahedral*  $\text{SbBr}_6^{3-}$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ) dir. Ayrıca, 1 koordinasyonlu  $\text{Sb}=\text{Sb}$  ve 2 koordinasyonlu  $\text{R-Sb}=\text{Sb-R}$ ,  $\text{RSb}=\text{CR}_2$  bileşikler de mevcuttur (Breunig ve ark. 2000).

#### 3.1. Antimon Hidrürler

Antimonun en önemli hidrojenli bileşiği stibin,  $\text{SbH}_3$ , kötü kokulu, çok zehirli bir gazdır (EN:- $88^{\circ}\text{C}$ , KN:- $18^{\circ}\text{C}$ ). Sentez yöntemleri **Eşitlik 3.1**'de verilmiştir.

#### **Eşitlik 3.1.** Stibinin elde edilme reaksiyonu



### 3.2. Antimonitler

Antimonun, alkali metaller veya başka yollarla indirgenmesi sonucu oluşur. Bilinen antimonitler  $Sb^{3-}$  iyonu ( $Li_3Sb$ ,  $Na_3Sb$ ),  $Sb_2^{4-}$  “halterleri” ( $Cs_4Sb_2$ ), “kırık antimon zincirleri”  $SrSb_3$  içindeki  $Sb_6^{8-}$ ,  $NaSb$ ,  $RbSb$  içindeki sonsuz  $(Sb^-)_x$  spiralleri ve  $Na_3Sb_7 \cdot 3TMEDA \cdot 3THF$  bileşiğindeki  $Sb_7^{3-}$ 'dir (TMEDA=tetrametiletilendiamin) (Bashall ve ark. 2000, Hirschle ve ark. 2000).

### 3.3. Antimonun Grup 13 (Al, Ga, In) ve Grup 15 (Si, Ge, Sn, Pb) Metalleri ile Oluşturduğu Bileşikler

Antimon ile grup 15 metalleri (M=Si, Ge, Sn, Pb) arasındaki bağ ile meydana gelen bileşikler, organometal stibinler  $(R_3M)_3Sb$ , distibinler  $(R_3M)_4Sb_2$  yada silil antimonitlerdir  $[(DME)LiSb(SiMe_3)_2]$  (Breunig ve ark. 2000, Hanisch ve ark. 2002). Sodyum tri(*ter*-bütül)silan ile  $SbCl_3$ 'ün reaksiyonu sonucu bisiklo stibin meydana gelmiştir **Eşitlik 3.2** (Westerhausen ve ark. 2003).

**Eşitlik 3.2.** Bisiklo stibinin elde edilme reaksiyonu

### 3.4. Antimon Pinojen (N,P) Bileşikler

Antimon-azot arası bağ kararsız ve hidroliz olmaya yatkındır. Buna rağmen antimon-azot bağı içeren karalı yapıdaki bileşikler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. **Eşitlik 3.3.** (Haagenson ve ark. 2001).

**Eşitlik 3.3.** Antimon-azot bağı içeren karalı bileşiğin elde edilme reaksiyonu

### 3.5. Antimon Kalkojen (O, S, Se, Te) Bileşikleri

#### 3.5.1. Antimon Oksijen Türevleri

Antimon(III) oksit  $Sb_2O_3$  bileşiği iki ayrı tipte bulunur. Senarmonit, kübik yapıda bozulmuş tetrahedral ( $Sb_4O_6$ ), valentinit, ortorombiktir (**Şekil 3.1.**).

**Şekil 3.1.** Senarmonit ve Valentinit bileşiklerinin kimyasal yapısı

$Sb(III)$  ve  $Sb(V)$ 'in alkoksitleri  $Sb(OR)_3$  ve  $Sb(OR)_5$  tipindedir. İki yapı da dimer halde ve katıdır, geometrileri de üçgen piramit ve oktahedraldir (**Şekil 3.2.**) (Horley ve ark. 2002).

**Şekil 3.2.**  $Sb(OR)_3$  ve  $Sb(OR)_5$  bileşiklerinin kimyasal yapısı

#### 3.5.2. Antimon Sülfür, Selenür, Tellür Türevleri

Antimon(III) sülfür (**Şekil 3.3.**) antimonun en önemli sülfür kompleksidir. Doğada mineral halde stibnit içinde bulunur. Genellikle yapısı siyah kristaller halindedir. Antimon(III) selenür, kısa Sb-Se bağlarının (2,58-2,77Å) zincir halinde bulunduğu bir bileşiktir. Yapıdaki zincirler zayıf bağlarla bir arada tutulurlar (2,9Å). Antimon(III) tellür, doğrudan elementlerinin uygun sıcaklıktaki reaksiyonundan meydana gelir.  $Sb_2S_3$ ,  $Sb_2Se_3$  ve  $Sb_2Te_3$  yarı iletken teknolojisinde kullanılmaktadır.

**Şekil 3.3.** Antimon(III) sülfür bileşiğinin kimyasal yapısı

### 3.6. Antimon(III) Halojenürler ve Sb<sub>2</sub>I<sub>4</sub>

Antimon(III) halojenürler SbX<sub>3</sub> karalı yapıda bileşiklerdir (X=F, Cl, Br, I). SbF<sub>3</sub> renksiz, kristal haldedir ve Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile HF'in reaksiyonundan meydana gelir. Yapı, üçgen piramit halde SbF<sub>3</sub> moleküllerinden oluşur (Şekil 3.4.). SbF<sub>3</sub> içindeki Sb-F bağ uzunluğu 1,92Å köprü Sb...F bağları ise 2,61Å uzunluğundadır ve köprü F'lar ile beraber yapı bozunmuş oktahedraldir.



Şekil 3.4. Dimer olarak bulunan SbF<sub>3</sub> bileşiğinin kimyasal yapısı

SbCl<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile HCl'nin reaksiyonundan meydana gelir. SbF<sub>3</sub> beyaz, kristal haldedir ve kolay nem kapar (EN=73°C, KN=223°C). Sulu çözelti içinde oksi klorürleri oluşur (Eşitlik 3.3).

#### Eşitlik 3.4. Antimon oksi klorürün elde edilme reaksiyonu

Sıvı haldeki SbCl<sub>3</sub>, özellikle susuz klor transfer reaksiyonlarında çözücü olarak kullanılır. Ancak, SbCl<sub>3</sub> kendi içinde iyonlaşır ve SbCl<sub>2</sub><sup>+</sup> ve SbCl<sub>4</sub><sup>-</sup> verir (iletkenlik=1,4\*10<sup>-6</sup> Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>). SbCl<sub>3</sub> gaz halde piramit yapıdadır. Katı halde yapıda kuvvetli moleküler arası Sb...Cl etkileşimi oluşur (Fisher ve ark. 1994). SbCl<sub>3</sub> önemli bir antimon bileşiğidir, zayıf elektron vericidir fakat kuvvetli elektron alıcı bir bileşiktir (Norman 1994, Barton ve ark. 2001). SbCl<sub>3</sub>'ün kuvvetli elektron alma özeliği ile klor eklenerek bisfenoidal SbCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, kare piramit SbCl<sub>5</sub><sup>2-</sup> ve oktahedral SbCl<sub>6</sub><sup>3-</sup> meydana gelir. Ayrıca Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub><sup>3-</sup> oktahedral kompleksi de SbCl<sub>3</sub>'ün klor ile reaksiyonundan meydana gelmektedir (Şekil 3.5.) (Fisher ve ark. 1994).

Şekil 3.5. Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub><sup>3-</sup> bileşiğinin kimyasal yapısı

Renksiz  $\text{SbBr}_3$  (EN=96,6°C, KN=288°C) ve kırmızı  $\text{SbI}_3$  (EN=171°C, KN=400°C) bileşikleri  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ile HX'in reaksiyonundan meydana gelir.  $\text{SbI}_3$ 'ün birçok türevi bulunmaktadır (Fisher ve ark. 1994).  $\text{Sb}_2\text{I}_4$ ,  $\text{SbI}_3$ 'ün 230°C'de verdiği reaksiyon ile elde edilir (**Eşitlik 3.4.**).

**Eşitlik 3.5.**  $\text{Sb}_2\text{I}_4$  elde edilme reaksiyonu

#### 4. ANTİMON (III) KOMPLEKSLERİNİN KOORDİNASYON KİMYASI

Ana grup elementlerinin koordinasyon kimyası geçiş metallerine göre daha az incelenmiştir. Grup 15 elementleri içerisinde arsenik ve antimon, bizmut elementine göre daha az araştırılmıştır (Godfrey ve ark 2009).

Antimon(III) halojenürlerin sülfür üzerinden bağlanan ligandlarla oluşturduğu kompleksler üzerine yapılan çalışmalar bulunmaktadır. Çok dişli ve halkalı tiyoeterden oluşan ligandların polimerik yapıda kompleksler meydana getirdiği gözlenmektedir. Komplekslerin geometrisi genelde merkez antimon metali etrafında bozulmuş oktahedral veya kare piramittir (Willey ve ark 1991).

Literatürde, antimon(III) halojenürlerin tiyonlarla oluşturdukları komplekslerin yapılarının incelendiği çalışmalar azdır.  $SbCl_3$  ile yapılan çalışmalar sonucunda 1:1 [ $SbCl_3L$ ], 1:2 [ $SbCl_3L_2$ ], 1:3 [ $SbCl_3L_3$ ] veya 1:4 [ $SbCl_3L_4$ ] stokiyometrik oranında gerçekleşen ve genellikle merkez antimon metali etrafında bozulmuş oktahedral yapıda kompleksler elde edildiği gözlenmiştir. Antimon(III) halojenürler ile ligandların birincil ve ikincil etkileri incelendiğinde koordinasyon bileşiklerinin pseudo üçgen-çiftpiramit ( $\Psi$ -TBP), üçgen çiftpiramit (TBP), kare piramit (SP), oktahedral (Oh) ve pentagonal piramit (PP) geometride olduğu tespit edilmiştir (**Şekil 4.1.**).



$\Psi$ -TBP

TBP

SP

Oh

PP

**Şekil 4.1.** Literatürde yer alan bazı antimon(III)halojenür bileşiklerinin geometrik yapıları

İzomerler, bileşiklerin kabul edilebilir yapı türlerini arttırmaktadır ve yukarıdaki yapıların farklı türlerde izomerleri bulunmaktadır.

$\Psi$ -TBP molekül geometrisine sahip kompleksler iki çeşit izomer oluşturmaktadır. İlkinde ligant ekvatoryal pozisyonda bulunurken, ikincisinde aksiyal pozisyonda bulunmaktadır (**Şekil 4.2.**).

X-a,c,d

X-b,c,d

**Şekil 4.2.** Pseudo-üçgen çift piramit ( $\Psi$ -TBP) geometriye sahip  $[\text{SbX}_3\text{SL}]$  bileşiklerinin olası izomerik yapıları

Kare piramit geometrideki  $\text{SbX}_3\text{L}_2$  kompleksinin üç adet stereoizomeri bulunur, tek halojenin aksiyel konumda, ekvatoryel konumda ise iki adet halojenür ile iki adet sülfürden bağlanan ligand bulunan geometride, halojenlerin konumuna göre yapı *cis* veya *trans* izomer olabilir. Sülfürden bağlanan ligandlardan bir tanesinin aksiyel olduğu yapıda ekvatoryel konumda üç adet halojen ve bir adet sülfür ligandı olduğu için yapıda tek bir izomerik hal mevcuttur (**Şekil 4.3.**) (Berges ve ark. 1985).

X:a,b,c

X:a,b,d

X:b,c,d

*cis*

*trans*

**Şekil 4.3.** Kare piramit (SP) geometriye sahip  $[\text{SbX}_3\text{L}_2]$  bileşiklerinin olası izomerik yapıları

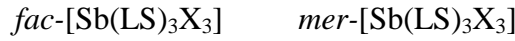
Oktahedral geometrideki  $[\text{Sb}(\text{LS})_4\text{X}_2]$  kompleksinin *cis* ve *trans* stereoizomeri bulunur, X atomlarından bir tanesinin aksiyel diğerinin ise ekvatoryel olduğu durumda yapı *cis* konformasyonda, ikisinin de aksiyel konumda olduğu yapı da *trans* konformasyonundadır (**Şekil 4.4.**) (Zelewsky 1995).

*cis*- $[\text{Sb}(\text{LS})_4\text{X}_2]$

*trans*- $[\text{Sb}(\text{LS})_4\text{X}_2]$

**Şekil 4.4.** Oktahedral (Oh) geometriye sahip  $[\text{Sb}(\text{LS})_4\text{X}_2]$  bileşiklerinin olası izomerik yapıları

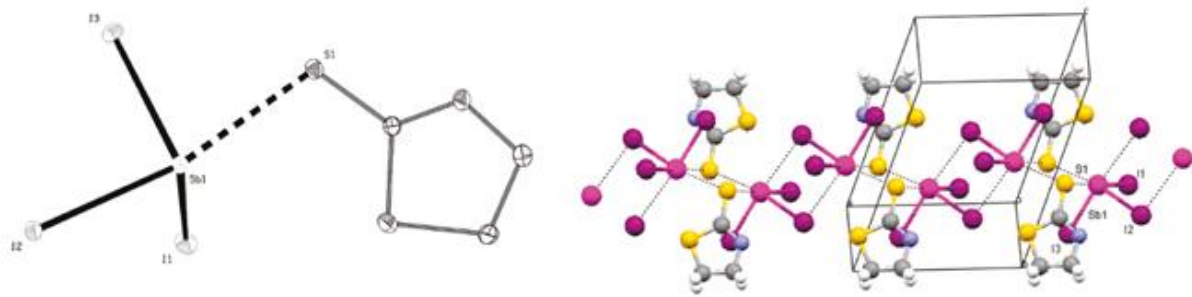
Oktahedral geometrideki  $[\text{Sb}(\text{LS})_3\text{X}_3]$  kompleksinin iki adet *fac* ve *mer* stereoizomeri bulunur. Komplekste aynı grup atomları bir araya getiren düzlem eğer merkezden geçerse yapı *mer* izomeriye sahip olduğu, eğer atomlar yüzeyde bulunur ve merkezi içine almazsa yapının *fac* izomeriye sahip olduğu belirtilir (Şekil 4.5.) (Zelewsky 1995).



Şekil 4.5. Oktahedral (Oh) geometriye sahip  $[\text{Sb}(\text{LS})_3\text{X}_3]$  bileşiklerinin olası izomerik yapıları

#### 4.1.Pseudo-üçgen çift piramit ( $\Psi$ -TBP) geometriye sahip antimon(III) halojenür bileşikleri

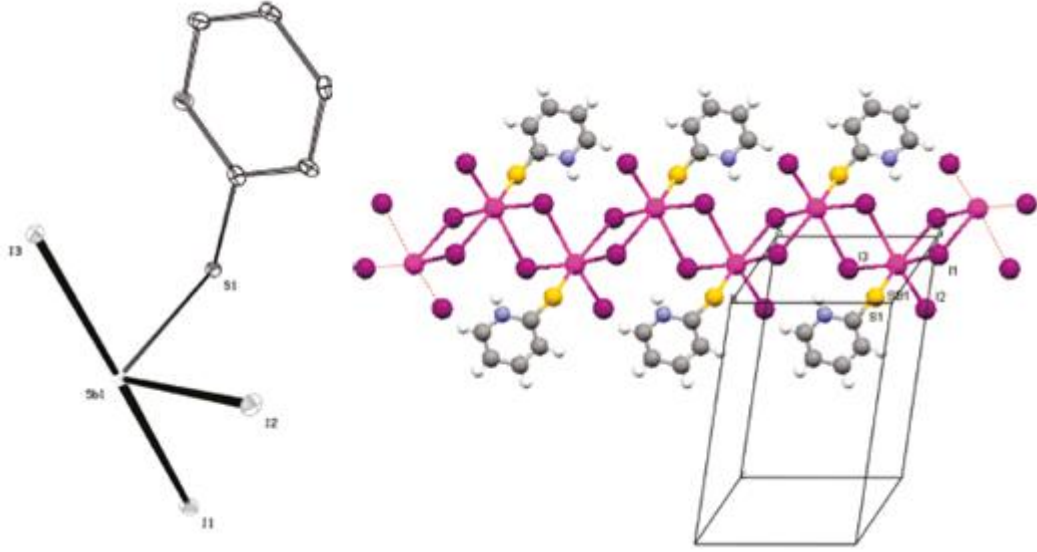
$[\text{SbI}_3(\text{MTZD})]$  (MTZD=2-merkaptotiazolidin) kompleksinin yapısı Sb-S bağ uzunluğu  $\text{Sb}(1)\text{-S}(1)=2,966(4)\text{\AA}$  olduğu ve ligandın yapıya  $\text{I}(2)\text{-Sb}(1)\text{-S}(1)$   $169,22(8)$  bağ açıları ile ekvatoryel düzlemde bağlandığı gözlenmiştir  $[\text{SbI}_3(\text{MTZD})]$  kompleksinin yapısı şekildeki gibi liganttan gelen bir tane sülfür atomu ve üç tane iyot atomuyla birlikte  $\Psi$ -TBP molekül geometrisini oluşturmaktadır. İki iyot atomu ekvatoryal konumda ( $\text{I}1\text{-Sb}1 = 2.7905\text{\AA}$ ,  $\text{I}3\text{-Sb}1 = 2.7767\text{\AA}$ ), bir tane iyot ve sülfür atomu ise aksiyal konumda bulunmaktadır ( $\text{Sb}1\text{-S}1=2.966\text{\AA}$ ,  $\text{I}2\text{-Sb}1 = 2.8887\text{\AA}$ ) (Şekil 4.6.) (Ozturk ve ark. 2010).



Şekil 4.6.  $[\text{SbI}_3(\text{MTZD})]$  (MTZD=2-merkaptotiazolidin) bileşiğinin kimyasal yapısı

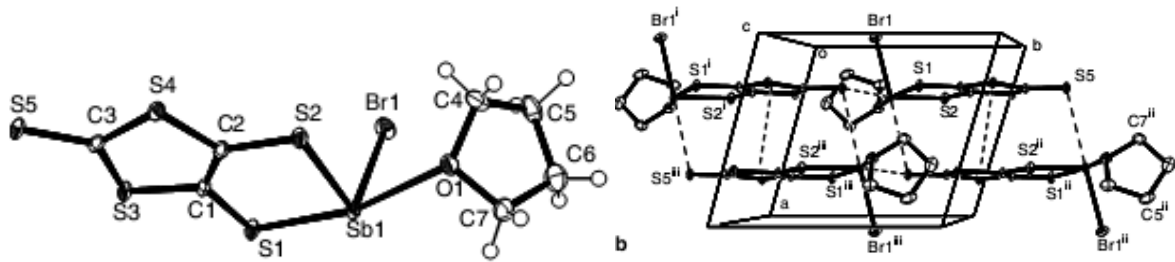
$[\text{SbI}_3(\text{PYT})]$  (PYT=2-merkaptopyridin) kompleksinin yapısı şekildeki gibi liganttan gelen bir tane sülfür atomu ve üç tane iyot atomuyla birlikte  $\Psi$ -TBP molekül geometrisini oluşturmaktadır. İki iyot atomu aksiyal konumda ( $\text{I}1\text{-Sb}1 = 3.1231\text{\AA}$ ,  $\text{I}3\text{-Sb}1 = 2.9128\text{\AA}$ ), bir

tane iyot ve sülfür atomu ise ekvatoryal konumda bulunmaktadır.  $[\text{SbI}_3(\text{PYT})]$  kompleksinde Sb-S bağ uzunluğu  $\text{Sb}(1)\text{-S}(1)=2,556(3)\text{Å}$  olduğu ve ligandın yapıya I1-Sb1-S1  $78.9(2)$  bağ açıları ile aksiyel düzlemde bağlandığı gözlenmiştir (Şekil 4.7.) (Ozturk ve ark. 2010).



Şekil 4.7.  $[\text{SbI}_3(\text{PYT})]$  (PYT=2-merkpto piridin) bileşiğinin kimyasal yapısı

$[\text{SbBr}(\text{dmit})(\text{THF})]_n$ , (dmit=2-tiyokso-1,3-ditiyol-4,5-ditiyolato) kompleksinin molekül yapısı şekilde gösterilmektedir. Kompleks dmit ligantından gelen şelat yapıcı sülfür atomları ( $\text{Sb1-S1}=2.472\text{Å}$ ,  $\text{Sb1-S2}=2.494\text{Å}$ ) tetrahidrofuramdan gelen oksijen atomu ( $\text{Sb1-O}=2.658\text{Å}$ ) ve brom ( $\text{Sb1-Br1}=2.583\text{Å}$ ) ile  $\Psi$ -TBP geometrisini oluşturmaktadır (Şekil 4.8.).

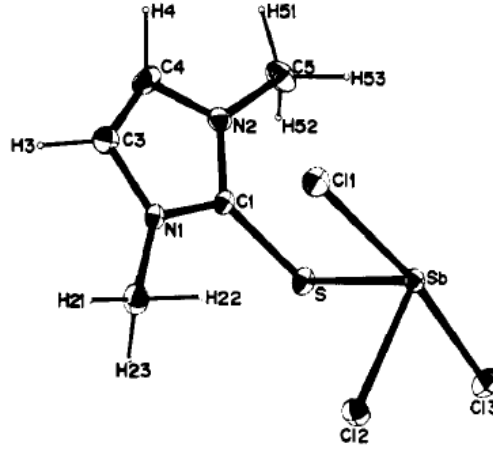


Şekil 4.8.  $[\text{SbBr}(\text{dmit})(\text{THF})]$  (dmit=2-tiyokso-1,3-ditiyol-4,5-ditiyolato) bileşiğinin kimyasal yapısı

$\text{SbCl}_3\text{dmit}$  (dmit=1,3-dimetil-2(H)-imidazoltiyon) bileşiğinin yapısı incelenmiştir. Bileşiğin pseudo üçgen-çiftpiramit geometride ( $\Psi$ -TBP), iki klor atomunun aksiyel pozisyonda ( $\text{Sb-Cl1}=2,532(2)$ ,  $\text{Sb-Cl3}=2,636(1)\text{Å}$ ) diğer klor ve sülfürün ekvatoryel pozisyonda ( $\text{Sb-Cl2}=2,431(1)$ ,  $\text{Sb-S}=2,511(1)\text{Å}$ ) olduğu gözlenmiştir. Ligandın yapıya Cl1-

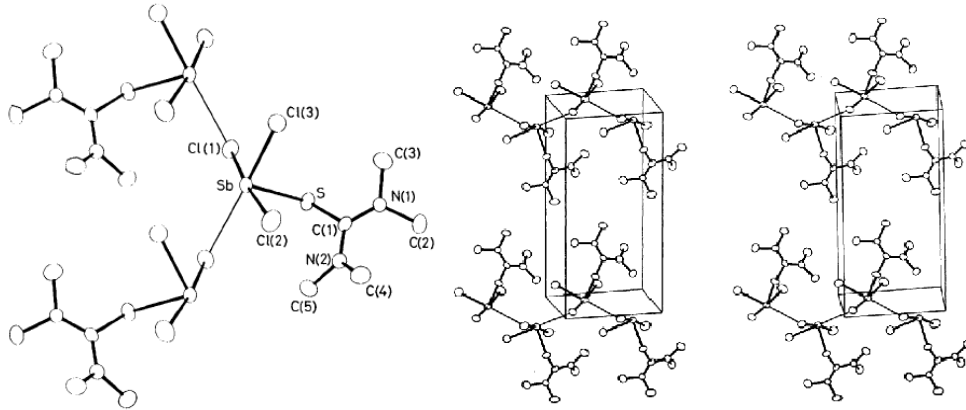


Sb-S 91.3(1) bağ açısı ile aksiyel düzlemde bağlandığı gözlenmiştir (Şekil 4.9.) (Rubin ve ark. 1981).



Şekil 4.9.  $SbCl_3dmit$  ( $dmit=1,3$ -dimetil-2(H)-imidazoltiyon) bileşiğinin kimyasal yapısı

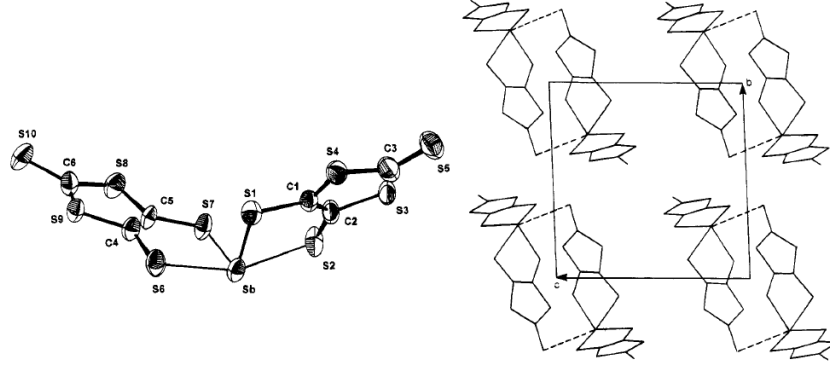
$SbCl_3(tmtu)$  ( $tmtu=tetrametiltiyöre$ ) bileşiğinin yapısı incelenmiş, bileşiğin pseudo üçgen-çiftpiramit geometride ( $\Psi$ -TBP) olduğu ve antimon atomunun, üç klor atomu ( $Sb-Cl1=2,687(2)$ ,  $Sb-Cl2=2,527(3)$  ve  $Sb-Cl3=2,428(2)\text{\AA}$ ) ile tetrametiltiyöreye ait sülfür atomunu ( $Sb-S=2,505(2)\text{\AA}$ ) koordine ettiği görülmüştür. Bir sülfür ve bir klor atomu aksiyal pozisyonda bulunurken diğer klor atomları ekvatoryal pozisyonda bulunmaktadır. Yapıda moleküller arası antimon klor etkileşimi olduğu ( $Sb-Cl\cdots 3,123\text{\AA}$ ) tespit edilmiş ve polimerik molekül zincirinin kare piramit geometride olduğu gözlenmiştir.  $S-Sb-Cl(3)$ 'ün bağ açısı  $91.48(6)$  ile aksiyel düzlemde bağlanmıştır (Şekil 4.10.) (Hough ve ark. 1981).



Şekil 4.10.  $SbCl_3(tmtu)$  ( $tmtu=tetrametiltiyöre$ ) bileşiğinin kimyasal yapısı

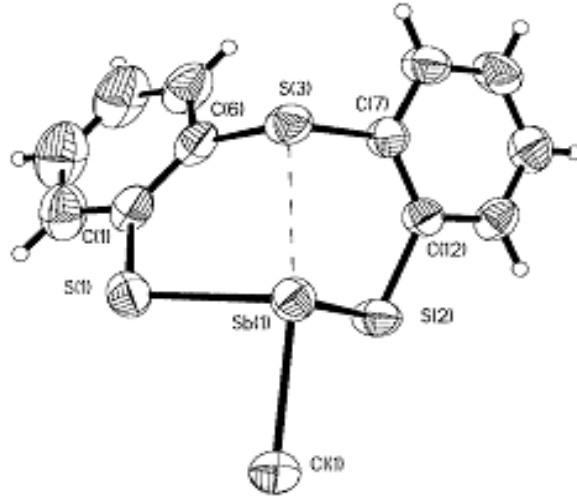
$[Y][Sb(dmit)_2]$  ( $Y=1,4$ -dimetil pridin,  $H_2dmit=4,5$ -dimer kapto-1,3-ditiyol-2-tiyon) bileşiği antimon atomunun koordine ettiği iki adet çift dişli  $dmit$  ligandından meydana gelir (Şekil 4.8.).  $[Sb(dmit)_2]^-$  anyonu dört adet kuvvetli Sb-S bağı içerir,  $[Y][Sb(dmit)_2]$  bileşiğinin

pseudo üçgen-çiftpiramit ( $\Psi$ -TBP) yapısını oluşturan diğer bağ ekvatoryal ekseninde diğer moleküle ait dmit ligandına ait S(1) sülfürü ile gerçekleşir S(1)-Sb-S(6) 81.3(2), S(1)-Sb-S(7) 101.5(2), S(1)-Sb-S(2) 82.6(2) (Şekil 4.11.) (Doidge-Harrison ve ark 1995).



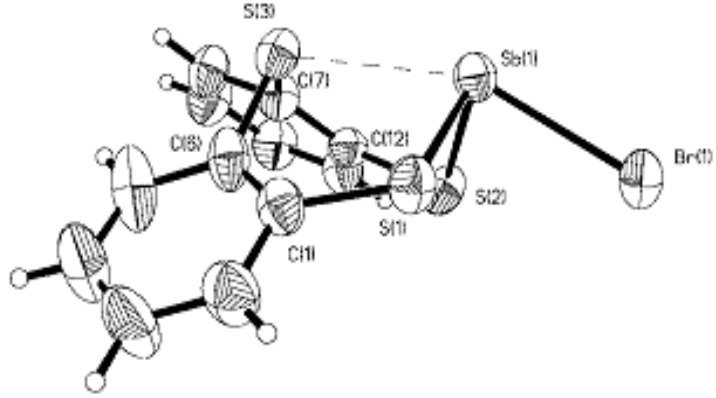
Şekil 4.11. [Sb(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> anyonunun kristal yapısı ve [C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N][Sb(dmit)<sub>2</sub>] kompleksinin birim hücre yapısı (H<sub>2</sub>dmit=4,5-dimer kapto-1,3-ditiyol-2-tiyon)

S(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SH)<sub>2</sub>SbCl kompleksinin yapısı şekilde gösterilmiştir. Kompleksin aksiyal konumda bir sülfür ve bir klor atomu (Sb-S3=2.8187Å, Sb-Cl=2.4807Å) bulunurken ekvatoryal konumda ise iki sülfür atomu (Sb-S1=2.4640Å, Sb-S2=2.8187Å) bulunarak  $\Psi$ -TBP molekül geometrisini oluşturmaktadır (Şekil 4.12.).



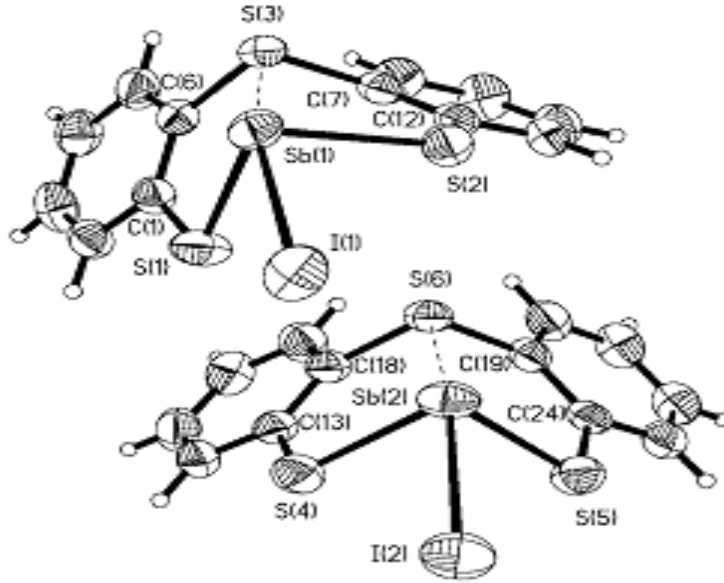
Şekil 4.12. S(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SH)<sub>2</sub>SbCl bileşiğinin kimyasal yapısı

S(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SH)<sub>2</sub>SbBr kompleksinin yapısı şekilde gösterilmiştir. Kompleks aksiyal konumda sülfür ve brom atomu (Sb-S3=2.8047Å, Sb-Br=2.6373Å) ve ekvatoryal konumda iki sülfür atomu (Sb-S1=2.4575Å, Sb-S2=2.4637Å) ile  $\Psi$ -TBP molekül geometrisini oluşturmaktadır (Şekil 4.13.).



Şekil 4.13.  $S(C_6H_4SH)_2SbBr$  bileşiğinin kimyasal yapısı

$S(C_6H_4S)_2SbI$  kompleksinin yapısı şekilde gösterilmiştir. Kompleks aksiyal konumda sülfür ve iyot atomu ( $Sb-I=2.8603\text{Å}$ ,  $Sb-S3=2.7839\text{Å}$ ) ve ekvatoryal konumda iki sülfür atomu ( $Sb-S1=2.4602\text{Å}$ ,  $Sb-S2=2.4445\text{Å}$ ) ile  $\Psi$ -TBP molekül geometrisini oluşturmaktadır (Şekil 4.14.).

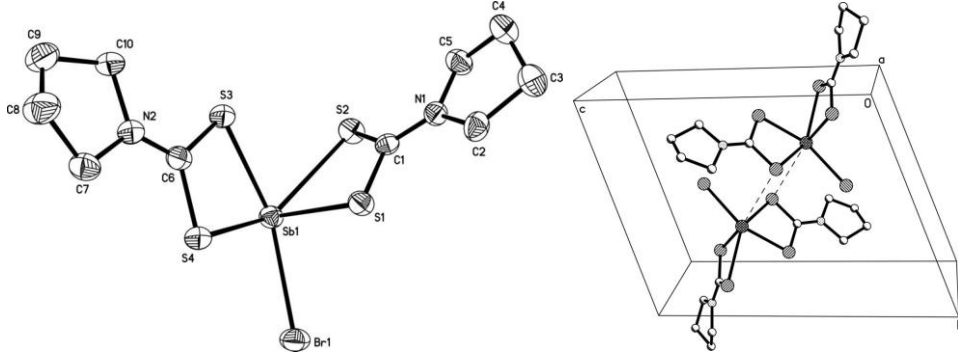


Şekil 4.14.  $S(C_6H_4S)_2SbI$  bileşiğinin kimyasal yapısı

#### 4.2.Üçgen-çiftpiramit Geometri (TBP) Geometriye Sahip Antimon(III)halojenür Bileşikleri

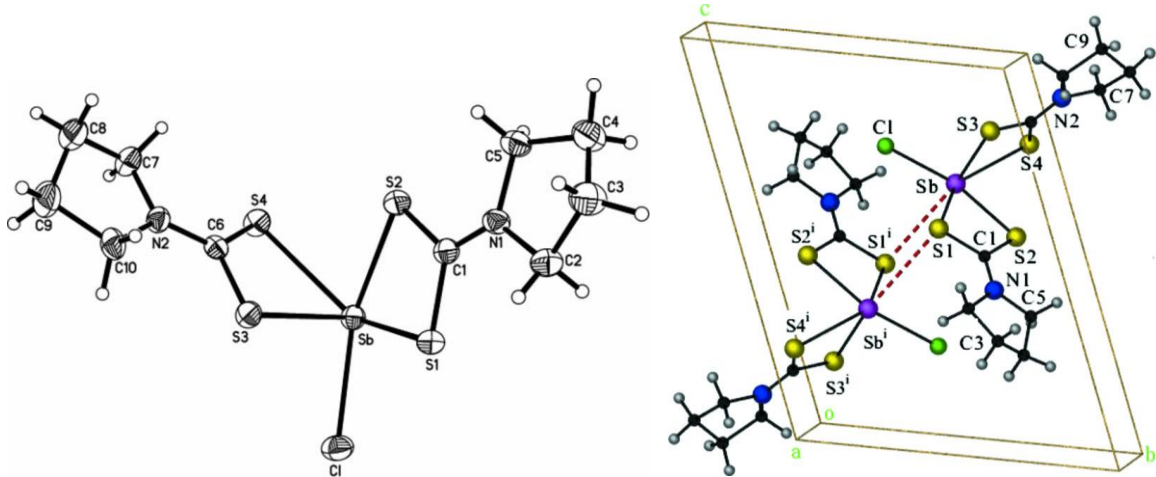
$SbBr(C_5H_8NS_2)_2$  ( $C_5H_8NS_2$ =pirolidin-1-ditiyokarboksilat) kompleksinde antimon(III) iyonu dört sülfürü koordine eder. Yapıda bulunan sülfürler çift dişli liganttan gelmektedir. Her ne kadar iki liganttan iki sülfür gelse de bir sülfürün bağ uzunluğu diğerlerinden uzundur

(Sb-S1=2,412(11), Sb-S2=2,919(13), Sb-S3=2,598(11) ve Sb-S4=2,561(12) Å). Yapıda bozulmuş üçgen-çiftpiramit geometriyi (TBP) tamamlayan brom bağı bulunur (Sb-Br=2,8087(14) Å) S1, S3 ve S4 ekvatoryel düzlemde Br ve S2 ise aksiyel düzlemedir, moleküller arası Sb $\cdots$ S=2,735(13) Å etkileşimi ile kristal yapıları dimer şeklindedir. (Şekil 4.15.) (Zhai ve ark 2007).



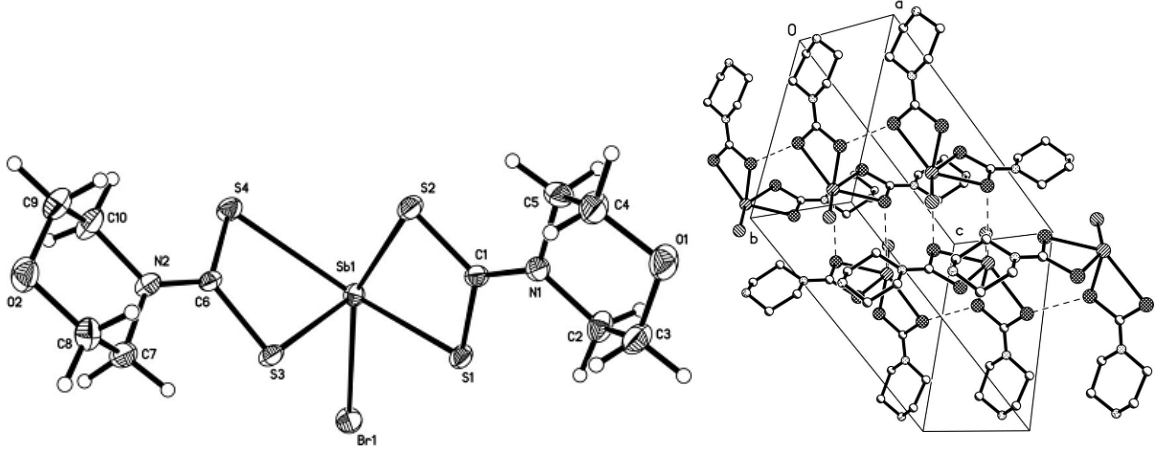
Şekil 4.15. SbBr(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NS<sub>2</sub>=pirolidin-1-ditiyokarboksilat) bileşiğinin kimyasal yapısı

SbCl(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NS<sub>2</sub>=pirolidin-1-ditiyokarboksilat) kompleksinde antimon(III) iyonu dört sülfürü koordine eder. Yapıda bulunan sülfürler çift dişli liganttan gelmektedir (Sb-S1=2,555(1), Sb-S2=2,614(1), Sb-S3=2,466(1) ve Sb-S4=2,942(1) Å). Yapıda bozulmuş üçgen-çiftpiramit geometriyi (TBP) tamamlayan klor bağı bulunur (Sb-Cl=2,636(1) Å) S1, S3 ve S4 ekvatoryel düzlemde Cl ve S2 ise aksiyel düzlemedir, moleküller arası Sb $\cdots$ S=2,689(1) Å etkileşimi bulunmaktadır (Şekil 4.16.) (Zhai ve ark. 2007).



Şekil 4.16. SbCl(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NS<sub>2</sub>=pirolidin-1-ditiyokarboksilat) bileşiğinin kimyasal yapısı

Şekildeki  $\text{SbBr}(\text{C}_5\text{H}_8\text{NOS}_2)_2$  kompleksi trigonal çift piramit molekül geometrisine sahiptir. Kompleksin aksiyel konumunda sülfür atomu (S2) ile brom atomu yer alırken (Sb-S2=2.621Å, Sb-Br=2.809Å) ekvatoryal pozisyonda ise 1,3 ve 4 numaralı sülfür atomları yer almaktadır (Sb-S1=2.542Å, Sb-S3=2.469Å, Sb-S4=2.909Å). Moleküller arası güçlü antimon sülfür ve sülfür sülfür etkileşimleri ile antimon atomu etrafında bozunmuş oktahedral yapı oluşup polimerik yapı gözlenmektedir (Sb $\cdots$ S = 3.647 Å, S $\cdots$ S = 3.564 Å) (Şekil 4.17.).

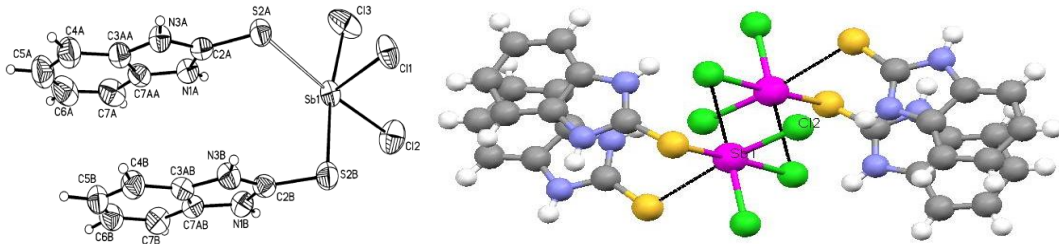


Şekil 4.17.  $\text{SbBr}(\text{C}_5\text{H}_8\text{NOS}_2)_2$  bileşiğinin kimyasal yapısı

### 4.3.Kare Piramit Geometri (SP) Geometriye Sahip Antimon(III)halojenür Bileşikleri

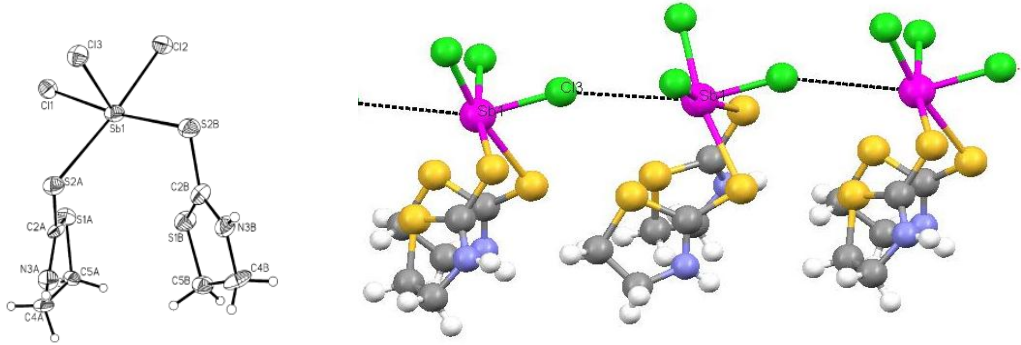
#### 4.3.1. Sülfür Atomlarının Cis Konumda Olduğu Kompleksler

$[\text{SbCl}_3(\text{MBZIM})_2]$  kompleksinin yapısı (MBZIM=2-merkpto-benzimidazol) kare piramit molekül geometrisindedir. Kompleksin kare düzleminde iki kükürt ve iki klor atomu bulunurken (Sb1-Cl2=2.4434Å, Sb1-Cl3=2.6173Å, Sb1-S2A=3.0085Å, Sb1-S2B= 2.7606Å) kare piramit geometrinin tepe noktasında bir klor atomu (Sb1-Cl1=2.3827Å) bulunmaktadır. Düzlemdeki kükürt atomları cis konumdadır. Moleküller arasındaki güçlü (Sb $\cdots$ Cl=3.216Å) etkileşimleri ile molekül geometrisi sülfür atomlarının cis konumda olduğu bozunmuş oktahedral olurken, dimerik yapı meydana gelmektedir (Şekil 4.18.) (Ozturk ve ark. 2007).



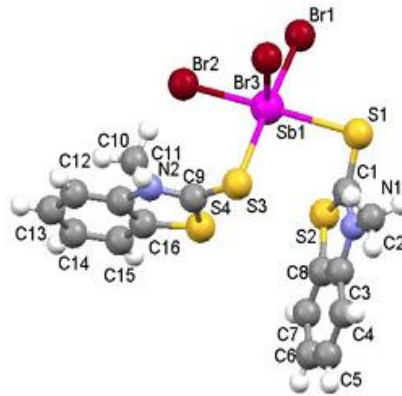
Şekil 4.18.  $[\text{SbCl}_3(\text{MBZIM})_2]$  (MBZIM=2-merkpto-benzimidazol) bileşiğinin kimyasal yapısı

Molekül şekli gösterilen  $[\text{SbCl}_3(\text{MTZD})_2]$  (MTZD=2-merkpto-tiyazolidin) kompleksi kare piramit molekül yapısına sahiptir. Kompleks düzleminde iki klor ve liganttan gelen iki sülfür atomu yer alırken (Sb1-Cl1=2.573Å, Sb1-Cl2=2.481Å, Sb1-S2A=2.849Å, Sb1-S2B=2.816Å) tepe noktasında da klor atomu bulunmaktadır (Sb1-Cl3=2.385Å). Düzlemdeki sülfür atomları cis konumdadır. Moleküller arası (Sb1...Cl=3.742Å) etkileşimleri sonucunda antimon atomu etrafında bozunmuş oktahedral polimerik yapı oluşmaktadır (Şekil 4.19.) (Ozturk ve ark. 2007).



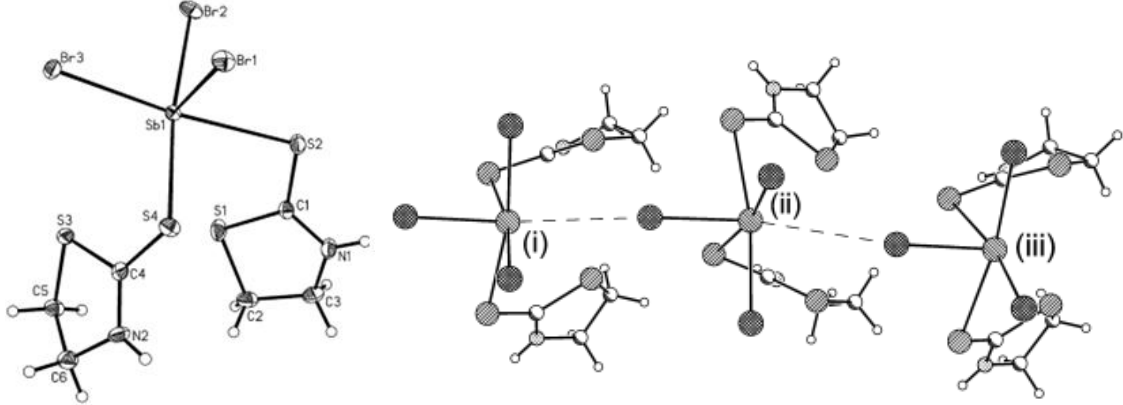
Şekil 4.19.  $[\text{SbCl}_3(\text{MTZD})_2]$  (MTZD=2-merkpto-tiyazolidin) bileşiğinin kimyasal yapısı

Monomer olan  $[\text{SbBr}_3(\text{MMBZT})_2]$  (MMBZT=3-metil-2-merkptobenzotiyazol) kompleksi kare piramit molekül geometrisine sahiptir. Kompleks tepedeki brom atomundan (Sb1- Br3=2.5313Å) ve düzlemdeki cis pozisyondaki iki sülfür ve iki brom atomundan (Sb1- Br1=2.6276Å, Sb1- Br2=2.6428Å, Sb1- S1=2.882Å, Sb1- S3=2.901Å) meydana gelmektedir (Şekil 4.20.) (Ozturk ve ark. 2011).



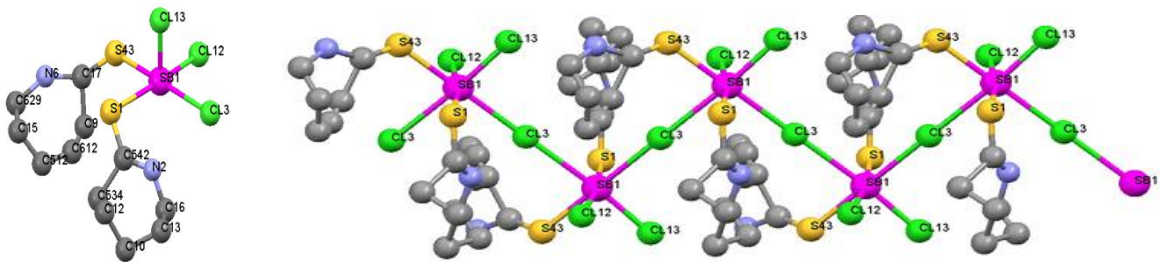
Şekil 4.20.  $[\text{SbBr}_3(\text{MMBZT})_2]$  (MMBZT=3-metil-2-merkptobenzotiyazol) bileşiğinin kimyasal yapısı

[SbBr<sub>3</sub>(MTZD)<sub>2</sub>] (MTZD=2-merkaptotiyazolidin) kompleksi kare piramit molekül yapısına sahiptir. Kompleksin düzleminde iki sülfür atomu ve iki brom atomu yer alırken (Sb1-Br2=2.6443Å, Sb1-Br3=2.7347Å, Sb1-S2=2.79366Å, Sb1-S4=2.8427Å), diğer brom atomu ise tepede yer almaktadır (Sb1-Br1= 2.5374Å). Kare düzlemdeki sülfür atomları cis pozisyonda bulunmaktadır. [SbBr<sub>3</sub>(MTZD)<sub>2</sub>] molekülleri arasındaki güçlü  $\mu_2$ -Br $\cdots$ Sb (Sb $\cdots$ Br=3.742Å) etkileşimleri sonucunda zigzag polimerizasyonu ile yapı  $\Psi$ -Oh molekül geometrisine dönüşmektedir (Şekil 4.21.) (Ozturk ve ark. 2009).



Şekil 4.21. [SbBr<sub>3</sub>(MTZD)<sub>2</sub>] (MTZD=2-merkaptotiyazolidin) bileşiğinin kimyasal yapısı

[SbCl<sub>3</sub>(Hthcl)<sub>2</sub>] (Hthcl=1-azasikloheptan-2-tiyon) bileşiğinin molekül yapısı kare piramittir, düzlemde iki sülfür ve iki klor atomu cis konumda bulunurken (Sb1-S1=2.869Å, Sb1-Cl12=2.574Å, Sb1-S43=2.541Å, Sb1-Cl13=2.890Å) diğer klor atomu ise tepede bulunmaktadır (Sb1-Cl13=2.426Å). Moleküller arası kuvvetli antimon klor etkileşimleri sonucunda (Sb1 $\cdots$ Cl13=3.008Å) antimon atomu etrafında bozunmuş oktahedral yapıda polimer oluşmaktadır (Şekil 4.22.) (Ozturk ve ark. 2012).

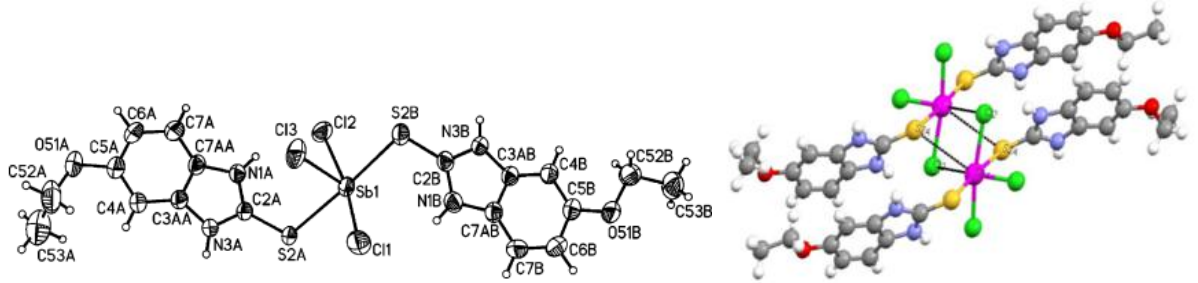


Şekil 4.22. [SbCl<sub>3</sub>(Hthcl)<sub>2</sub>] (Hthcl=1-azasikloheptan-2-tiyon) bileşiğinin kimyasal yapısı

#### 4.3.2. Sülfür Atomlarının Trans Konumda Olduğu Kompleksler

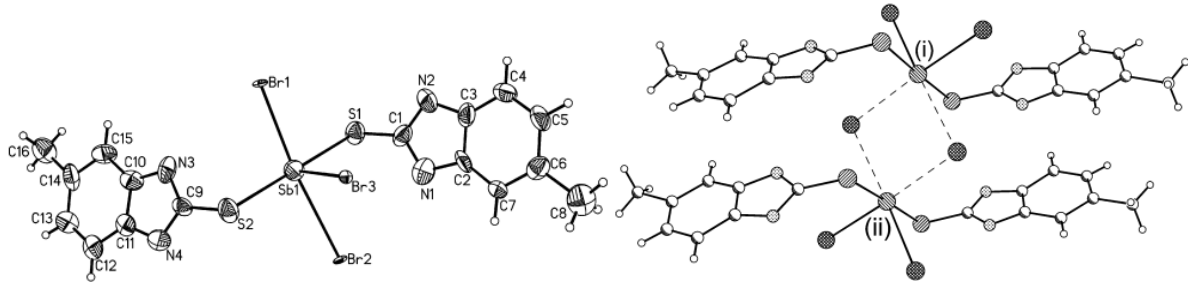
[SbCl<sub>3</sub>(EtMBZIM)<sub>2</sub>] (EtMBZIM=5-etoksi-2-merkaptobenzimidazol) kompleksi kare piramit molekül yapısındadır. Kare düzlemde iki sülfür atomu ve iki klor atomu trans şekilde bulunurken (Sb1-Cl11=2.5169Å, Sb1-Cl12=2.7840Å, Sb1-S2A=2.7728Å, Sb1-S2B=2.7285Å),

tepede klor atomunu bulunmaktadır ( $Sb1-Cl3=2.3762\text{\AA}$ ). Moleküller arası etkileşimler sonucunda ( $Sb \cdots Cl=3.271\text{\AA}$ ) dimerik yapı oluşurken antimon atomu etrafında liganttan gelen sülfür atomlarının trans konumda olduğu bozunmuş oktahedral yapı gözlenmektedir (**Şekil 4.23.**) (Ozturk ve ark. 2007).



**Şekil 4.23.**  $[SbCl_3(EtMBZIM)_2]$  (EtMBZIM=5-etoksi-2-merkpto-benzimidazol) bileşiğinin kimyasal yapısı

$\{[SbBr_2(\mu_2-Br)(MMBZIM)_2]_2\}$  kompleksi (MMBZIM=2-merkpto-5-metil-benzimidazol) kare piramit molekül geometrisine sahiptir. Kompleks, düzlemde trans konumda kükürt atomları ile brom atomlarından ( $Sb1-Br1=2.849\text{\AA}$ ,  $Sb1-Br2=3.223\text{\AA}$ ,  $Sb1-S1=2.759\text{\AA}$ ,  $Sb1-S2=2.784\text{\AA}$ ) ve tepedeki brom atomundan ( $Sb1-Br3=2.8294\text{\AA}$ ) meydana gelir. Kare düzlemde kükürt atomları trans konumdadır.  $\{[SbBr_2(\mu_2-Br)(MMBZIM)_2]_2\}$  kompleksindeki güçlü  $\mu_2-Sb \cdots Br$  ( $3.266\text{\AA}$ ) etkileşimleri antimon etrafında dimerleşmeye yol açıp molekül şeklini  $\Psi$ -Oktahedral yapısına dönüştürmektedir (**Şekil 4.24.**) (Ozturk ve ark. 2009).

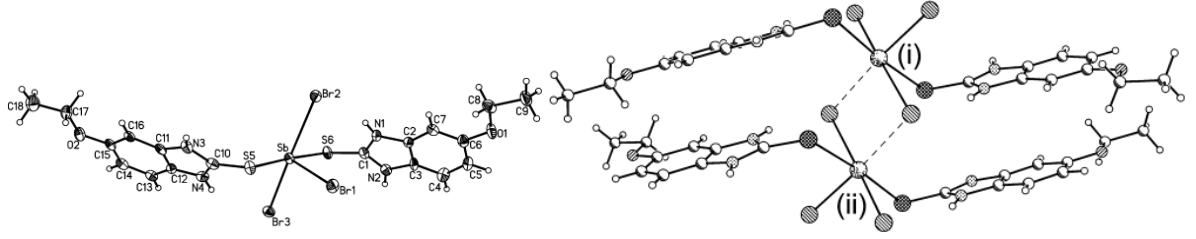


**Şekil 4.24.**  $\{[SbBr_2(\mu_2-Br)(MMBZIM)_2]_2\}$  (MMBZIM=2-merkpto-5-metil-benzimidazol) bileşiğinin kimyasal yapısı

$SbBr_3(EtMBZIM)_2$  kompleksi (EtMBZIM=5-etoksi-2-merkpto-benzimidazol) kare piramit molekül geometrisine sahiptir. Kompleksin düzleminde iki kükürt atomu ve iki brom atomu yer alırken ( $Sb-Br2=2.9914\text{\AA}$ ,  $Sb-Br3=2.6457\text{\AA}$ ,  $Sb-S5=2.8085\text{\AA}$ ,  $Sb-S6=2.7002\text{\AA}$ ), tepede brom atomu ( $Sb-Br1=2.5779\text{\AA}$ ) bulunmaktadır. Düzlemdeki kükürt atomları trans

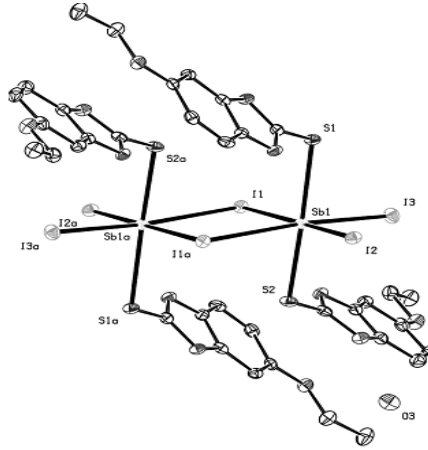


konumdadır.  $[\text{SbBr}_3(\text{EtMBZIM})_2]_2\text{MeOH}$  kompleksindeki güçlü  $\mu_2\text{-Sb}\cdots\text{Br}$  (3.203Å) etkileşimleri antimon etrafında dimerleşmeye yol açıp molekül şeklini  $\Psi$ -Oktahedral yapısına dönüştürür (Şekil 4.25.) (Ozturk ve ark. 2009).



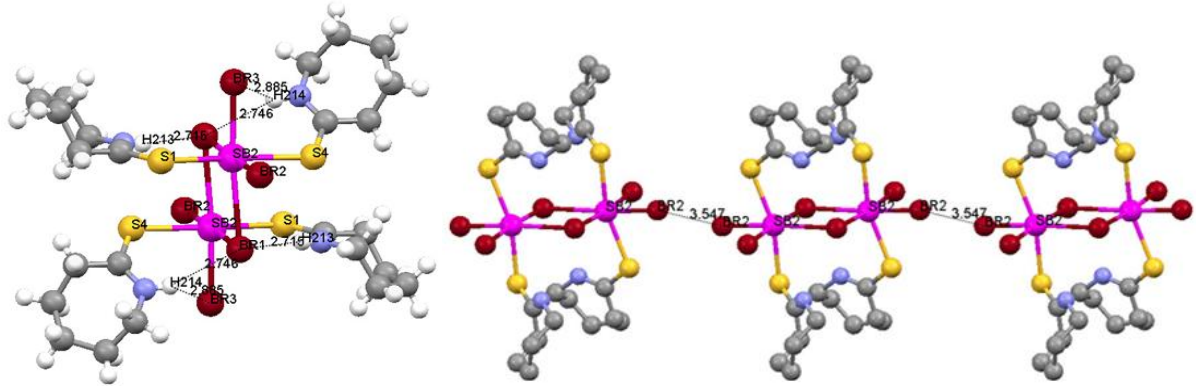
**Şekil 4.25.**  $[\text{SbBr}_3(\text{EtMBZIM})_2]$  (EtMBZIM=5-etoksi-2-merkpto-benzimidazol) bileşiğinin kimyasal yapısı

$\{[\text{SbI}_2(\mu_2\text{-I})(\text{EtMBZIM})_2]_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$  (EtMBZIM=5-etoksi-2-merkptobenzimidazol) kompleksinin yapısı şekilde gösterilmiştir. Kare piramit geometri yapısında bulunan  $[\text{SbI}_3(\text{EtMBZIM})_2]$  birimleri  $\text{Sb}\cdots\text{I}$  etkileşimleri ile dimerik yapıdaki  $\Psi$ -Oh geometrisini oluşturmaktadır (Sb1-I1=3.1970Å, Sb1a-I1=3.2295Å, Sb1-I2=2.8742Å, Sb1-I3=2.8611Å, Sb1-S1=2.8614Å, Sb1-S2=2.6868Å) (Şekil 4.26.) (Ozturk ve ark. 2010).



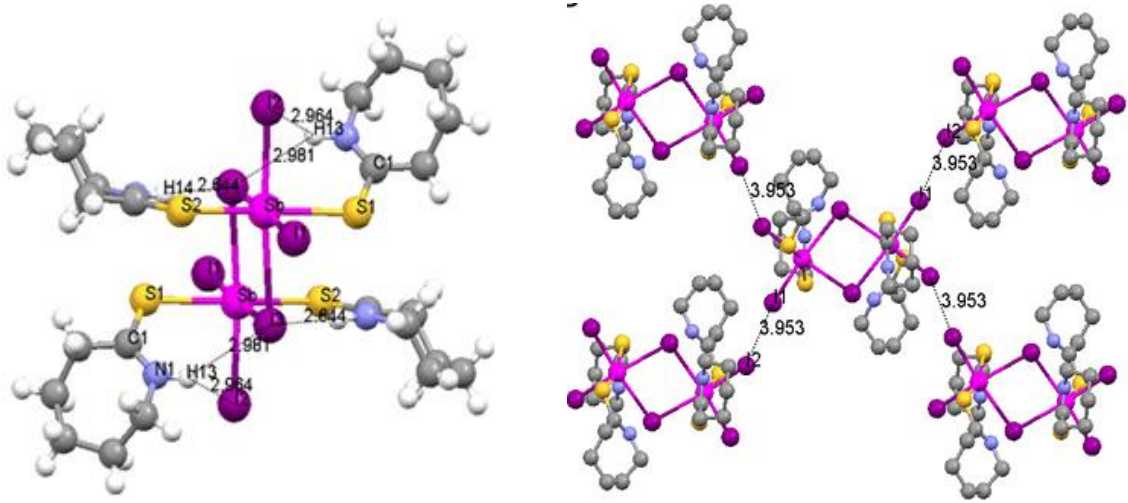
**Şekil 4.26.**  $\{[\text{SbI}_2(\mu_2\text{-I})(\text{EtMBZIM})_2]_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$  (EtMBZIM=5-etoksi-2-merkptobenzimidazol) bileşiğinin kimyasal yapısı

Şekilde  $\{[\text{SbBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{Hthcl})_2]_n\}$  (Hthcl=1-azasikloheptan-2-tiyon) kompleksinin oluşturduğu dimerik yapı gösterilmiştir. Liganttan gelen iki sülfür atomu ile iki brom atomu kare düzlemde bulunup, tepedeki brom atomları ile beraber kare piramit geometriyi oluşturmaktadır (Sb2-S1=2.756Å, Sb2-S4=2.734Å, Sb2-Br1=3.149Å, Sb2-Br2=2.576Å, Sb2-Br3=2.599Å). Düzlemdeki sülfürler trans konumdadır. Şekilde dimerik moleküller arası etkileşim ( $\text{Br}_2\cdots\text{Br}_2=3.547\text{Å}$ ) ile meydana gelen polimerik yapı gösterilmektedir (Şekil 4.27.) (Ozturk ve ark. 2012).



**Şekil 4.27.** {[SbBr<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-Br)(Hthcl)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>} (Hthcl=1-azasikloheptan-2-tiyon) bileşiğinin kimyasal yapısı

Şekil 4.29’da {[SbI<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-I)(Hthcl)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>} (Hthcl=1-azasikloheptan-2-tiyon) kompleksinin dimerik yapısı görülmektedir. Liganttan gelen sülfür atomları ile 2 iyot atomu kare düzlem köşelerinde bulunurken, diğer iyot atomu tepe noktasındadır (Sb-S1=2.775Å, Sb-S2=2.807Å, Sb-I1=2.816Å, Sb-I2=2.839Å, Sb-I3=3.273Å). Liganttan gelen sülfür atomları kare düzlemde trans konumda bulunmaktadır. Dimerik moleküller arası etkileşim (I1⋯I2=3.953Å) ile polimerik yapı meydana gelmektedir (Şekil 4.28) (Ozturk ve ark. 2012).

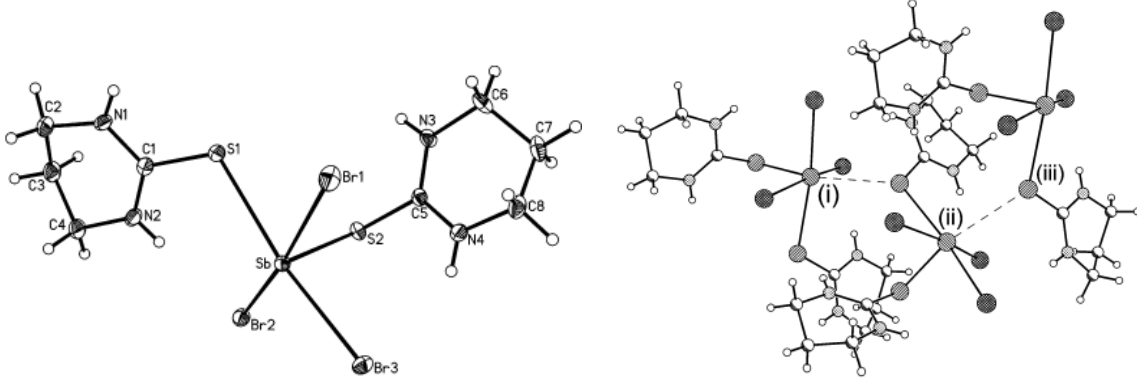


**Şekil 4.28.** {[SbI<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-I)(Hthcl)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>} (Hthcl=1-azasikloheptan-2-tiyon) bileşiğinin kimyasal yapısı

#### 4.3.3. Sülfür Atomunun Tepe Noktasında Olduğu Kompleksler

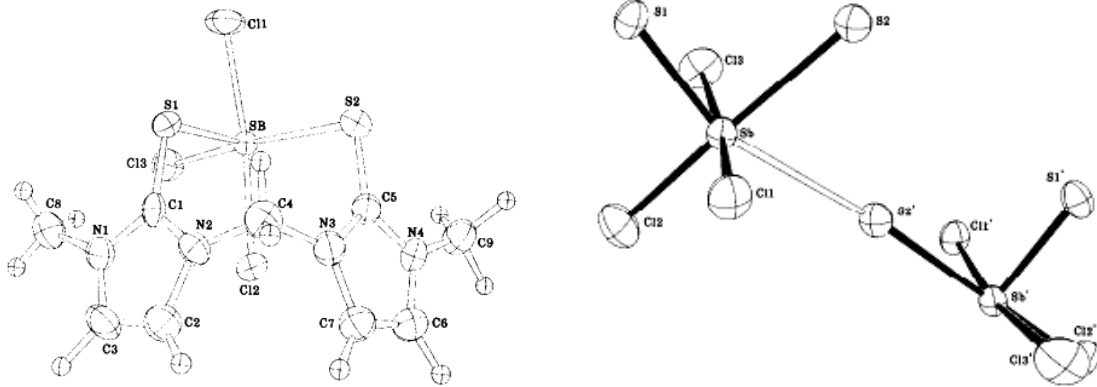
[SbBr<sub>3</sub>(tHPMT)<sub>2</sub>] kompleksi (tHPMT=2-merkaptu-3,4,5,6-tetrahidro-pirimidin) kare piramit molekül geometrisine sahiptir. Kompleksin düzleminde üç tane brom ve bir tane kükürt atomu bulunurken (Sb-Br1=2.6723Å, Sb-Br2=2.8858Å, Sb-Br3=2.7606Å, Sb-S1=2.8115Å) diğer sülfür atomu tepe noktasındadır (Sb-S2=2.5177Å). Şekilde 49’da ise

moleküller arasındaki güçlü etkileşim ( $Sb \cdots Br = 3.221 \text{ \AA}$ ) sonucunda oluşan meridyenel oktahedral yapı gösterilmektedir (**Şekil 4.29**) (Owczarzak ve ark. 2012).



**Şekil 4.29.**  $[SbBr_3(tHPMT)_2]$  (tHPMT=2-merkaptotetrahidropirimidin) bileşiğinin kimyasal yapısı

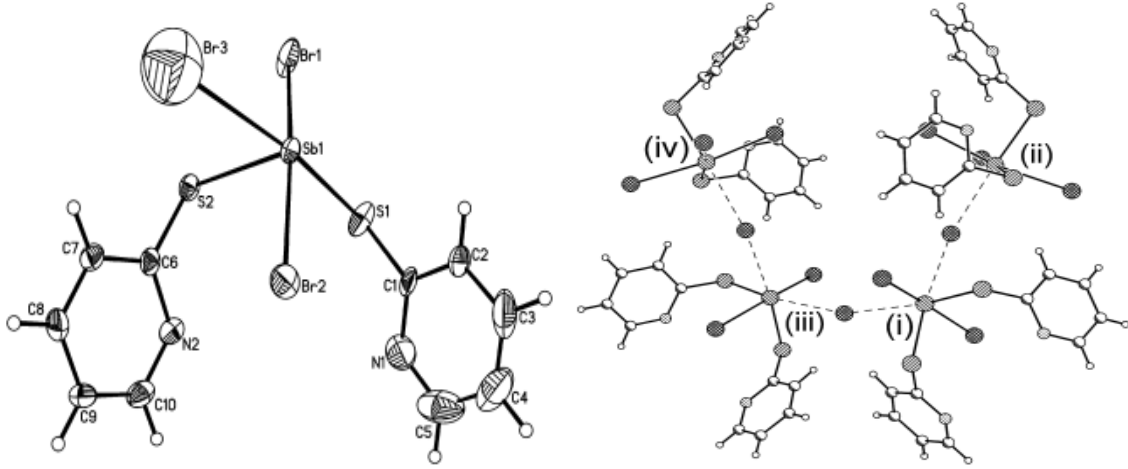
$SbCl_3(mbit)$  (mbit=1,1-metilenbis(3-metil-2H-imidazol-2-tiyon)) kompleksinin yapısı yukarıda gösterilmiştir. Kompleks, düzlemde bulunan üç klor ve bir sülfür atomu ( $Sb-Cl1 = 2.587 \text{ \AA}$ ,  $Sb-Cl2 = 2.491 \text{ \AA}$ ,  $Sb-Cl3 = 2.613 \text{ \AA}$ ,  $Sb-S2 = 2.939 \text{ \AA}$ ) ve tepedeki bir sülfür atomu ( $Sb-S1 = 2.523 \text{ \AA}$ ) ile kare piramit yapısını oluşturmaktadır. Aşağıdaki şekilde ise moleküller arası etkileşimler ( $Sb \cdots S2 = 3.41 \text{ \AA}$ ) ile polimerik zincirlerden oluşan bozunmuş oktahedral yapı görülmektedir (**Şekil 4.30**). (Williams ve ark. 1989).



**Şekil 4.30.**  $SbCl_3(mbit)$  (mbit=1,1-metilenbis(3-metil-2H-imidazol-2-tiyon)) bileşiğinin kimyasal yapısı

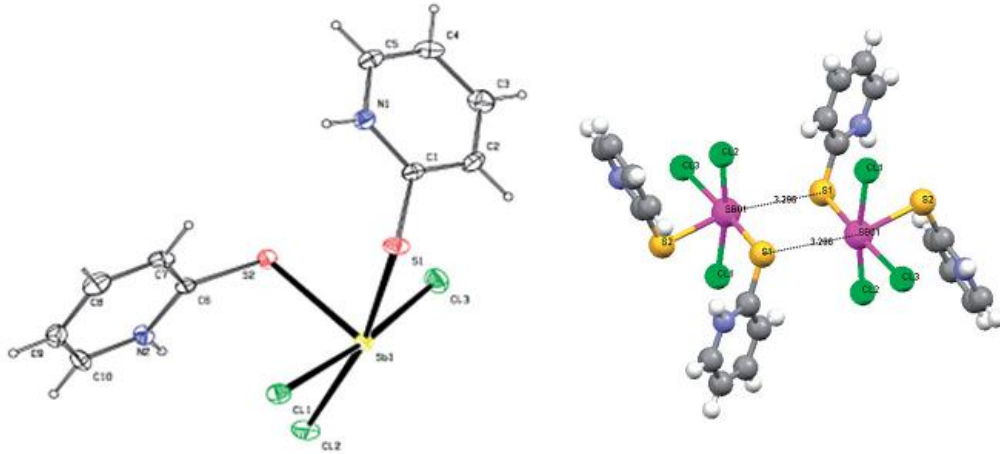
$SbBr_3(PYT)_2$  (PYT=2-merkaptopiridin) kompleksinin yapısı şekildeki gibidir. Kompleks, düzlemde bulunan üç brom ve bir sülfür atomu ( $Sb1-Br1 = 2.8023 \text{ \AA}$ ,  $Sb1-Br2 = 2.7144 \text{ \AA}$ ,  $Sb1-Br3 = 3.0685 \text{ \AA}$ ,  $Sb1-S12 = 2.577 \text{ \AA}$ ) ve tepedeki bir sülfür atomu ( $Sb1-S22 = 2.514 \text{ \AA}$ ) ile kare piramit yapısını oluşturmaktadır. Aşağıdaki şekilde ise moleküller arası

etkileşimler ile polimerik zincirlerden oluşan bozunmuş oktahedral geometrisi görülmektedir (Şekil 4.31) (Ozturk ve ark. 2009).



Şekil 4.31.  $\text{SbBr}_3(\text{PYT})_2$  (PYT=2-merkaptopiridin) bileşiğinin kimyasal yapısı

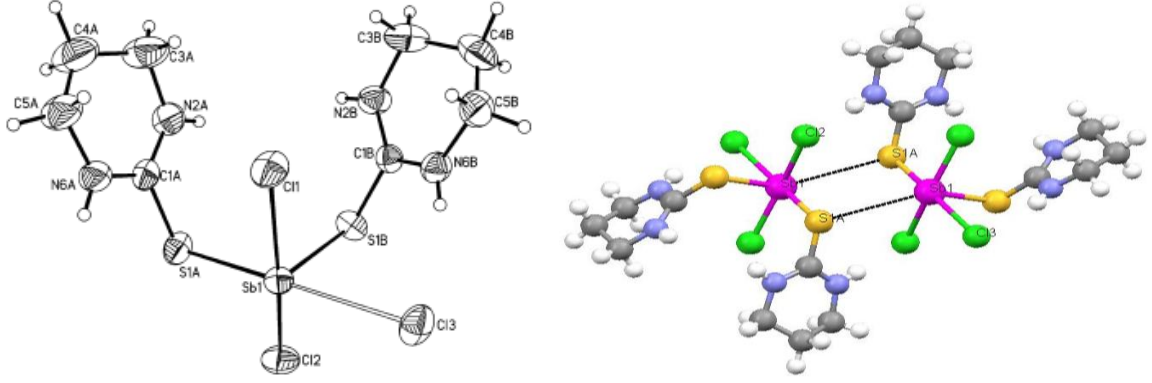
$\text{SbCl}_3(\text{PYT})_2$  kompleksi kare piramit molekül yapısındadır (PYT=2-merkaptopiridin). Kompleks, kare düzlemde bulunan üç klor ve bir sülfür atomu ( $\text{Sb1-Cl1}=2.4938\text{Å}$ ,  $\text{Sb1-Cl2}=2.6102\text{Å}$ ,  $\text{Sb1-Cl3}=2.7484\text{Å}$ ,  $\text{Sb1-S1}=2.7724\text{Å}$ ) ve tepedeki bir sülfür atomundan oluşmaktadır ( $\text{Sb1-S2}=2.5227\text{Å}$ ).  $\text{SbCl}_3(\text{PYT})_2$  molekülleri arasındaki kuvvetli etkileşimler ( $\text{Sb}\cdots\text{S}=3.298\text{Å}$ ) sonucunda yapı bozunmuş oktahedral geometrisine dönüşerek dimerik yapı oluşturmaktadır (Şekil 4.32) (Ozturk ve ark. 2011).



Şekil 4.32.  $\text{SbCl}_3(\text{PYT})_2$  (PYT=2-merkaptopiridin) bileşiğinin kimyasal yapısı

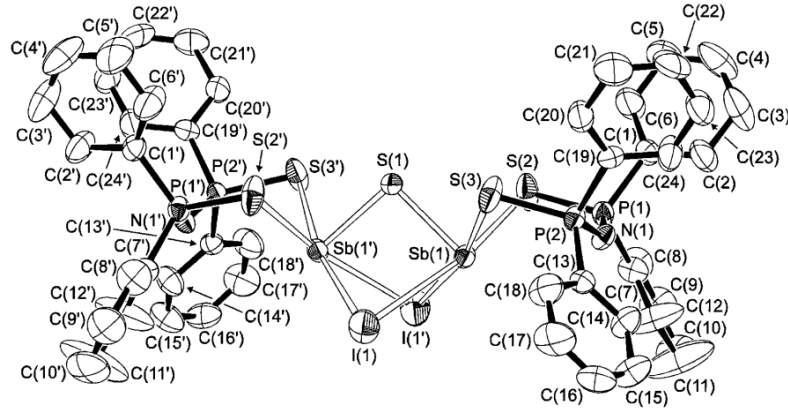
$[\text{SbCl}_3(\text{tHPMT})_2]$  (tHPMT=2-merkaptio-3,4,5,6-tetrahidro-pirimidin) kompleksi kare piramit molekül yapısına sahiptir. Kompleks, düzlemde bulunan üç tane klor ve bir tane kükürt atomundan ( $\text{Sb1-Cl1}=2.5128\text{Å}$ ,  $\text{Sb1-Cl2}=2.6670\text{Å}$ ,  $\text{Sb1-Cl3}=3.006\text{Å}$ ,  $\text{Sb1-S1A}=2.5527\text{Å}$ ) ve tepede bulunan kükürt atomundan meydana gelir ( $\text{Sb1-S1B}=2.4823\text{Å}$ ). Moleküller arası

kuvvetli etkileşimler ( $\text{Sb}\cdots\text{S}=3.797\text{\AA}$ ) sonucunda bozulmuş oktahedral geometrisi gözlenirken dimerleşme gözlenir (Şekil 4.34) (Ozturk ve ark. 2011).



Şekil 4.33.  $[\text{SbCl}_3(\text{tHPMT})_2]$  (tHPMT=2-merkapt-3,4,5,6-tetrahidro-pirimidin) bileşiğinin kimyasal yapısı

Şekilde  $\text{LSb}(\mu\text{-I})_2(\mu\text{-S})\text{SbL}$  kompleksinin oluşturduğu dimerik yapı gösterilmiştir. ( $\text{L}=\text{SPPH}_2\text{NHPPH}_2\text{S}=\text{tetrafenilditiyoimidodifosfin}$ ). Kare piramit yapısındaki kompleksin tepe noktasında sülfür atomu bulunurken kare düzlem köşelerinde iki sülfür ve iki iyot atomu bulunmaktadır ( $\text{Sb1-S1}=2.425\text{\AA}$ ,  $\text{Sb1-S2}=2.562\text{\AA}$ ,  $\text{Sb1-S3}=2.599\text{\AA}$ ,  $\text{Sb1-I1}=3.2160\text{\AA}$ ,  $\text{Sb1-I1}'=2.1570\text{\AA}$ ) (Şekil 4.34) (Ozturk ve ark. 2010).

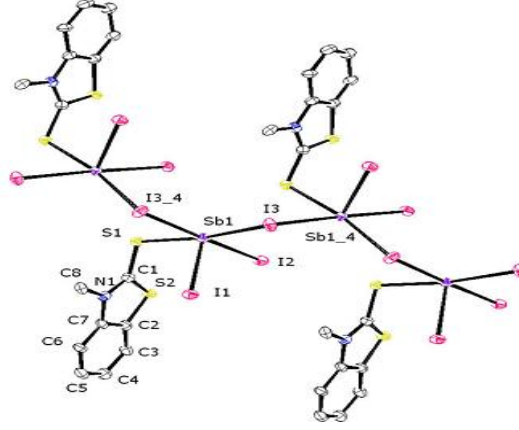


Şekil 4.34.  $\text{LSb}(\mu\text{-I})_2(\mu\text{-S})\text{SbL}$  ( $\text{L}=\text{SPPH}_2\text{NHPPH}_2\text{S}=\text{tetrafenilditiyoimidodifosfin}$ ) bileşiğinin kimyasal yapısı

#### 4.3.4. Kare Piramit Geometrisindeki Diğer Kompleksler

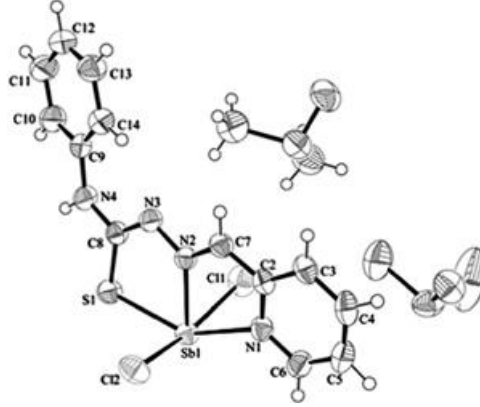
Şekilde  $\{[\text{SbI}_2(\text{mbtt})(\mu\text{-I})]\}_n$  birimlerinin oluşturduğu kare piramit geometrisi gösterilmiştir (mbtt=N-metilbenzotiyazol-2-tiyon). Kompleksin kare düzleminde üç iyot atomu ve liganttan gelen sülfür atomu bulunurken ( $\text{Sb1-I2}=2.88061\text{\AA}$ ,  $\text{Sb1-I3}=3.0205\text{\AA}$ ,  $\text{Sb1-I1}=2.1570\text{\AA}$ ) (Şekil 4.35) (Ozturk ve ark. 2010).

I(3\_4)=3.2000Å) diğer iyot atomu kare piramit geometrisinin tepe noktasında yer alır (Sb1-I1=2.7473Å) (Şekil 4.35) (Barnes ve ark. 2010).



Şekil 4.35. {[SbI<sub>2</sub>(mbtt)(μ-I)]<sub>n</sub> (mbtt=N-metilbenzotiyazol-2-tiyon) bileşiğinin kimyasal yapısı

[Sb(2Fo<sub>4</sub>Ph)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>DMSO kompleksinin geometrisi bozunmuş kare piramittir (H<sub>2</sub>Fo<sub>4</sub>Ph=N(4)-fenil-2-formil). Kompleks; iki azot, iki klor ve bir sülfür atomundan oluşur Sb1-S1=2.5066Å, Sb1-N1=2.502Å, Sb1-N2=2.247Å, Sb1-Cl1=2.5788Å, Sb1-Cl2=2.5835Å) (Şekil 4.36) (Lessa ve ark. 2011).

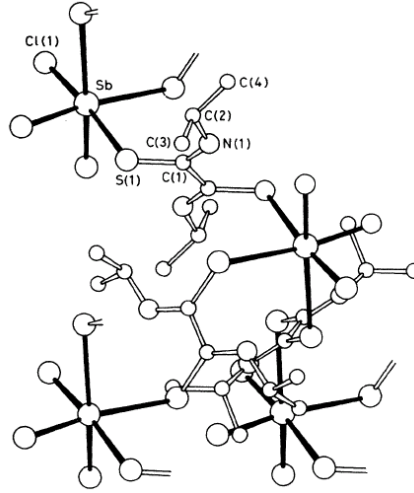


Şekil 4.36. [Sb(2Fo<sub>4</sub>Ph)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>DMSO (H<sub>2</sub>Fo<sub>4</sub>Ph=N(4)-fenil-2-formil) bileşiğinin kimyasal yapısı

#### 4.4.Oktahedral (Oh) Geometriye Sahip Antimon(III)halojenür Bileşikleri

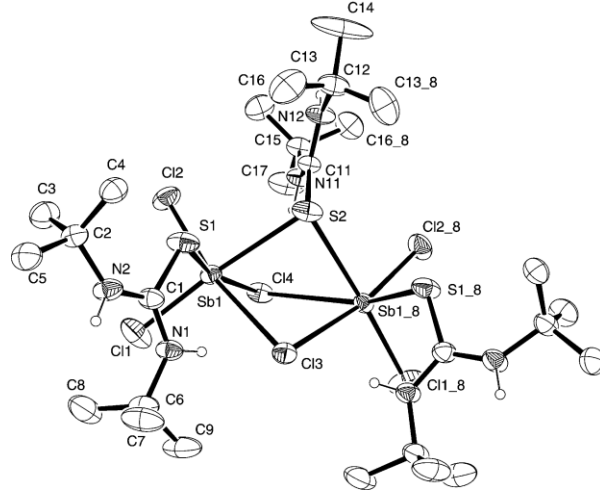
SbCl<sub>3</sub>(L<sup>3</sup>)<sub>1,5</sub> (L=NN'-diizopropilditiyo-oksamid) kompleksi oktahedral geometriye sahiptir. Kompleksin üç adet Cl-Sb-Cl açısı da 92.5(2)<sup>o</sup>dir. Üç adet sülfür atomunun metal merkeze yaklaşma pozisyonlarına göre geometrileri *fac* izomeri şeklindedir. Sb-S bağ uzunluğu 3.197(5)Å ile zayıf olduğunu göstermektedir. SbCl<sub>3</sub> ile halkalı tiyoeterlerin

oluşturdukları bağların uzunlukları eşittir, antimon atomu üç farklı liganttan gelen üç adet sülfür ile bağ meydana getirmiştir (Şekil 4.37.) (Drew ve ark. 1984).

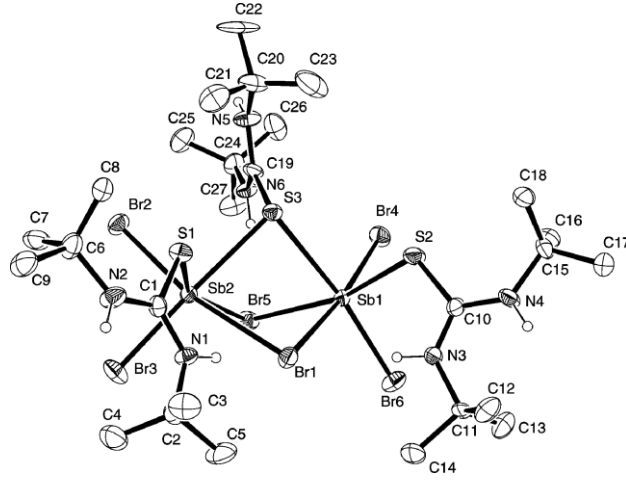


Şekil 4.37. Polimerik  $SbCl_3(L^3)_{1,5}$  ( $L=NN'$ -diizopropilditiyo-oksamid) bileşiğinin kimyasal yapısı

*trans*-[(dtbtu)SbCl<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(μ-dtbtu)SbCl<sub>2</sub>(dtbtu)] ve [(dtbtu)SbBr<sub>2</sub>(μ-Br)<sub>2</sub>(μ-dtbtu)SbBr<sub>2</sub>(dtbtu)] (dtbtu=*N,N'*-di-*tert*-bütiltiyoüre) komplekslerinin kristal yapıları iki kompleksin de dimer yapıda olduğunu göstermektedir. Dimer yapı ikisi halojenden diğeri dtbtu ligandından oluşan üçlü köprü ile bir araya gelmiştir. İki dimer kompleksin geometrisi de ortak düzlemleri olan bioktahedraldir, her bir antimon merkezi bozulmuş oktahedral yapıya sahiptir. [(dtbtu)SbCl<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(μ-dtbtu)SbCl<sub>2</sub>(dtbtu)] kompleksinin molekül yapısı şekilde gösterilmektedir. Kompleks dört tane klor ve cis konumdaki iki tane kükürt atomu ile oktahedral yapısını oluşturmaktadır (Sb1-Cl1=2.4372Å, Sb1-Cl2=2.4380Å, Sb1-Cl3=2.9586Å, Sb1-Cl4=2.7877Å, Sb1B-Cl4=3.300Å, Sb1-S1=2.6145Å, Sb1-S2=2.9732Å). Klor kompleksinde (Şekil 4.38.) ayna düzlemi merkezden geçer ve brom kompleksinde (Şekil 4.39.) köprü dtbtu ligandında bulunan Sb-S bağında ufak da olsa bir asimetri bulunur bu yüzden brom türevinde simetri merkezi yoktur. [(dtbtu)SbBr<sub>2</sub>(μ-Br)<sub>2</sub>(μ-dtbtu)SbBr<sub>2</sub>(dtbtu)] kompleksinin molekül yapısı şekilde gösterilmektedir. Kompleks dört tane brom ve cis konumdaki iki tane kükürt atomu ile oktahedral yapısını oluşturmaktadır (Sb1-Br1=3.0548Å, Sb2-Br2=2.6259Å, Sb2-Br3=2.6385Å, Sb1-Br4=2.6210Å, Sb1-Br6=2.6010Å, Sb2-S1=2.561Å, Sb1-S2=2.657Å, Sb1-S3=3.009Å, Sb2-S3=2.900Å). Brom kompleksinde dtbtu ligandları köprü Sb1-Br5'e göre *trans* pozisyonunda bulunur (Barnes 2008).



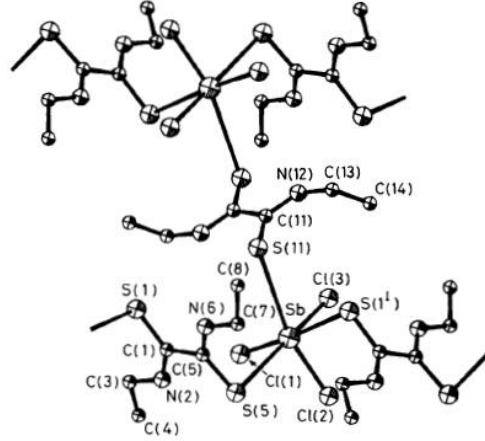
**Şekil 4.38.**  $trans-[(dtbtu)SbCl_2(\mu-Cl)_2(\mu-dtbtu)SbCl_2(dtbtu)]$  (dtbtu= $N,N'$ -di-*tert*-bütiltiyoüre) bileşiğinin kimyasal yapısı



**Şekil 4.39.**  $[(dtbtu)SbBr_2(\mu-Br)_2(\mu-dtbtu)SbBr_2(dtbtu)]$  (dtbtu= $N,N'$ -di-*tert*-bütiltiyoüre) bileşiğinin kimyasal yapısı

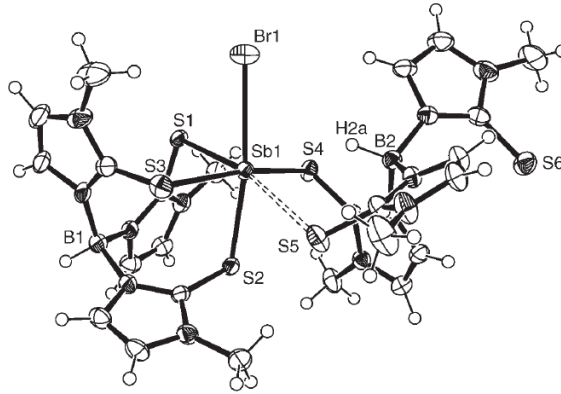
Antimon(III) ile  $NN'$ -di-*tert*-bütiltiyo-oksamit (L) ligandı  $SbCl_3L_{1,5}$  kompleksini meydana getirmiştir. Polimerik yapıda  $SbCl_3$  birimleri ligand molekülleri ile biraraya gelmiştir. Kompleksin birim hücre yapısı bozulmuş oktahedraldir. Antimon metali üç klor ve üç sülfür atomunu koordine eder, kompleksin Sb-Cl bağ uzunlukları 2.340(3), 2.388(3) ve 2.381(3)Å, saf kristal haldeki  $SbCl_3$  kristaline çok yakındır. Üç adet sülfür atomunun metal merkeze yaklaşma pozisyonlarına göre geometrileri *fac* izomeri şeklindedir. Sb-S bağ uzunlukları, 3.212(3), 3.306(3) ve 3.165(3)Å bağların zayıf olduğunu göstermektedir (Şekil 4.40.) (Drew ve ark. 1982).



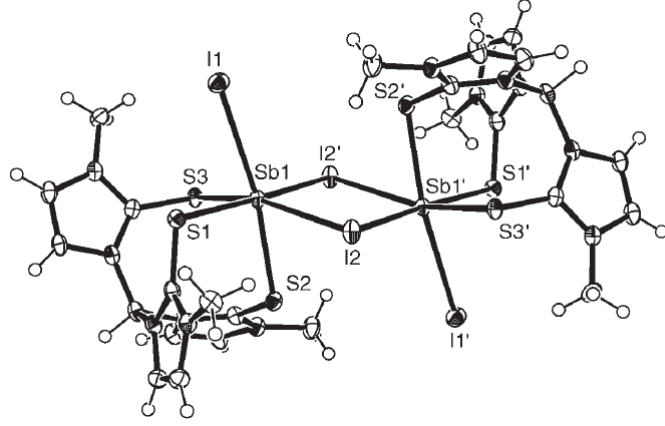


**Şekil 4.40.**  $SbCl_3L_{1.5}$  ( $L=NN'$ -diethyldithiooxamide) bileşiğinin kimyasal yapısı

Oktahedral geometriye sahip  $[Sb(\kappa^3-Tm^{Me})(\kappa^3-Tm^{Me})]Br$  ve  $[Sb(\kappa^3-Tm^{Me})(\mu_2-I)]_2$  ( $Tm^{Me}$ =hidrotris(metimazolil)borat) bileşikleri incelenmiştir.  $[Sb(\kappa^3-Tm^{Me})(\kappa^3-Tm^{Me})]Br$  bileşiğinin beş sülfür ve bir brom atomunu koordine ettiği gözlenmiştir, ( $Sb1-Br1=2.9163\text{Å}$ ,  $Sb1-S1=2.5497\text{Å}$ ,  $Sb1-S2=2.6308\text{Å}$ ,  $Sb1-S3=2.7317\text{Å}$ ,  $Sb1-S4=2.7033\text{Å}$ ,  $Sb1-S5=3.3069\text{Å}$ ). (Şekil 4.41.).  $[Sb(\kappa^3-Tm^{Me})(\mu_2-I)]_2$  bileşiğinin ise dimer yapıda olduğu üç sülfürü bağladığı bir iyot uç ve iki iyot da köprü olarak kullandığı tespit edilmiştir, ( $Sb1-S1=2.5572\text{Å}$ ,  $Sb1-S2=2.5932\text{Å}$ ,  $Sb1-S3=2.6073\text{Å}$ ,  $Sb1-I1=3.1851\text{Å}$ ,  $Sb1-I2=3.2518\text{Å}$ ,  $Sb1-I3=3.35029\text{Å}$ ) üç sülfür ve üç iyot atomunun sahip olduğu düzlem merkezden geçmemektedir bu sebepe yapı *fac* izomeriye sahiptir (Şekil 4.42.) (Dodds ve ark. 2006).

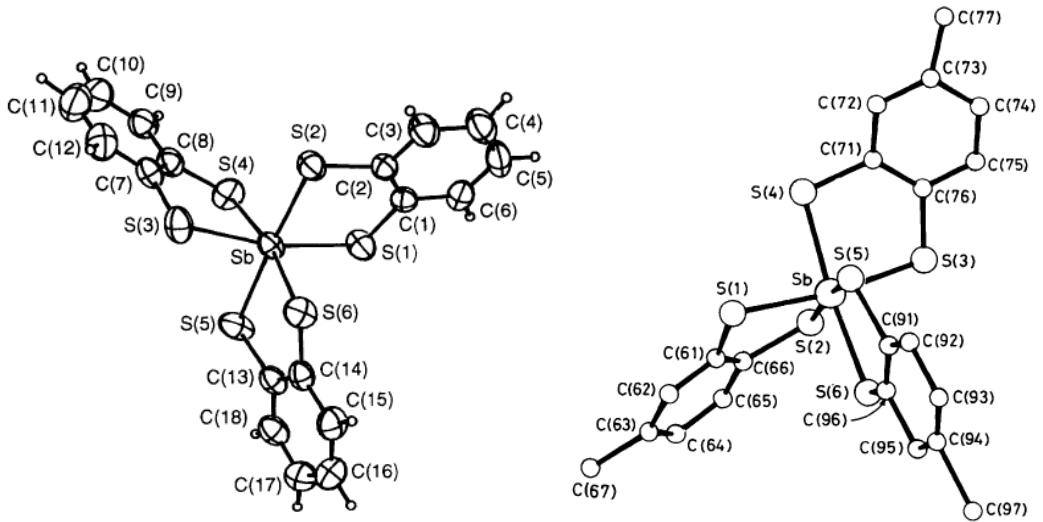


**Şekil 4.41.**  $[Sb(\kappa^3-Tm^{Me})(\kappa^3-Tm^{Me})]Br$  ( $Tm^{Me}$ =hidrotris(metimazolil)borat) bileşiğinin kimyasal yapısı



**Şekil 4.42.** *fac*-[Sb( $\kappa^3$ -Tm<sup>Me</sup>)( $\mu_2$ -I)I]<sub>2</sub> (Tm<sup>Me</sup>=hidrotris(metimidazolil)borat) bileşiğinin kimyasal yapısı

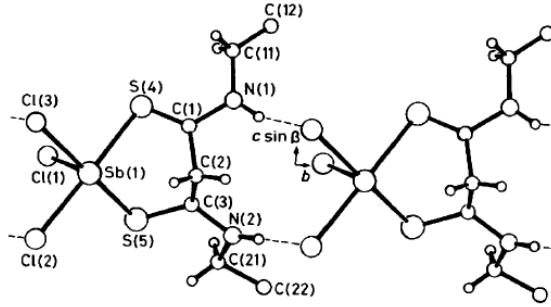
[NEt<sub>4</sub>][Sb(1,2-S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] ve [PPh<sub>4</sub>][Sb(tdt)<sub>3</sub>] bileşiklerinin (H<sub>2</sub>tdt=toluen-3,4-ditiol) yapıları bozulmuş oktahedraldir. Bileşiklerin ikisi de altı adet sülfürü koordine etmektedir. [NEt<sub>4</sub>][Sb(1,2-S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] bileşiği anyonik [Sb(1,2-S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> ve kationik [NEt<sub>4</sub>]<sup>+</sup> kısımdan oluşmuştur ve Sb atomu 1,2-S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> ligandının sülfürlerini koordine eder. [PPh<sub>4</sub>][Sb(tdt)<sub>3</sub>] bileşiği anyonik [Sb(tdt)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> ve kationik [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup> kısımdan oluşmuştur ve Sb atomu tdt ligandının sülfürlerini koordine eder (Şekil 4.43.) (Kisenyi ve ark. 1985, Wegener ve ark. 1994).



**Şekil 4.43.** [NEt<sub>4</sub>][Sb(1,2-S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] ve [PPh<sub>4</sub>][Sb(tdt)<sub>3</sub>] (H<sub>2</sub>tdt=toluen-3,4-ditiol) bileşiklerinin kimyasal yapısı

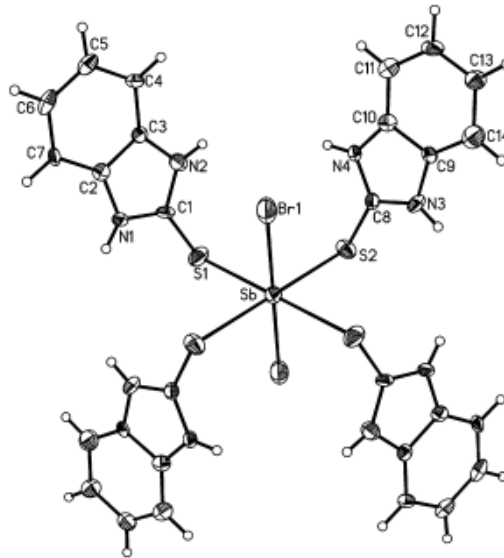
[SbCl<sub>3</sub>{C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NHC(S)CH<sub>2</sub>C(S)NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>}] kompleksinde antimon atomu üç klor ve çift dişli dithiomalonamit ligandından gelen iki sülfür ile koordine olmuştur. Antimon atomunun geometrisi sahip olduğu bağ yapmayan elektron çifti ile birlikte altı koordinasyonlu

oktahedraldir. Yapı  $AB_5E$  tipinde (A=metal, B=ligand, E=elektron çifti)  $Sb^{III}$  oktahedral kompleksinde Sb-Cl(1) bağ uzunluğu  $2.344(17)\text{\AA}$  (*trans*), Sb-Cl(2)= $2.580(14)\text{\AA}$  (*cis*) ve Sb-Cl(3)= $2.576(15)\text{\AA}$  (*cis*) bağlarından kısadır. Sb-S bağ uzunlukları ( $2.66(1)\text{\AA}$  ve  $2.74(2)\text{\AA}$ ), diğer SbCl komplekslerine (ditiyo-oksamitler gibi S içeren komplekslerin ortalama Sb-S bağ uzunlukları  $3.2\text{\AA}$ ) göre kısadır (Şekil 4.44.) (Kisenyi J.M ve ark 1985).



Şekil 4.44.  $[SbCl_3\{C_2H_5NHC(S)CH_2C(S)NHC_2H_5\}]$  bileşiğinin kimyasal yapısı

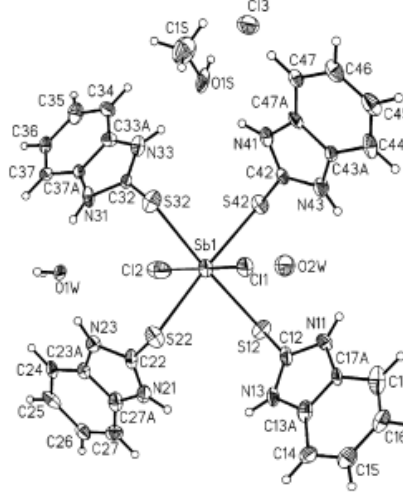
$\{[SbBr_2(MBZIM)_4]^+\}$  (MBZIM=2-merkaptto-benzimidazol) kompleksinin yapısı 2-merkaptto-benzimidazolden gelen dört sülfür atomu ve iki brom atomundan oluşan oktahedraldir (Sb-S1= $2.780\text{\AA}$ , Sb-S2= $2.782\text{\AA}$ , Sb-Br1= $2.7493\text{\AA}$ ). Brom atomları trans konumda yerleşmişlerdir (Şekil 4.45.) (Ozturk ve ark. 2009).



Şekil 4.45.  $[SbBr_2(MBZIM)_4]^+$  (MBZIM=2-merkaptto-benzimidazol) kompleks anyonunun kimyasal yapısı

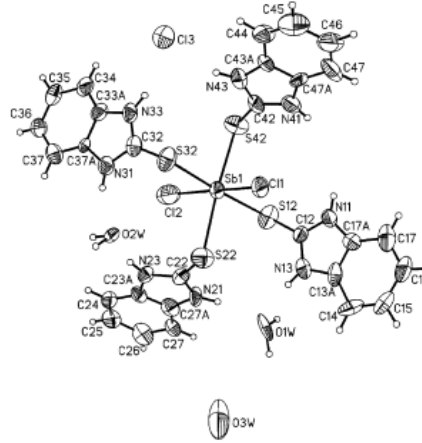
$\{[SbCl_2(MBZIM)_4]^+.Cl.2H_2O(CH_3OH)\}$  kompleksinin yapısı şekilde görüldüğü gibidir (MBZIM=2-merkaptto-benzimidazol). Kompleks liganttan gelen dört sülfür atomu ve

trans konumda olan iki klor atomundan (Sb1-S12=2.733Å, Sb1-S22=2.767Å, Sb1-S32=2.791Å, Sb1-S42=2.759Å, Sb1-Cl1=1.711Å, Sb1-Cl2=3.010Å) meydana gelmektedir (Şekil 4.46) (Hadjikakou ve ark. 2008).



Şekil 4.46.  $\{[\text{SbCl}_2(\text{MBZIM})_4]^+ \cdot \text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{OH})\}$  (MBZIM=2-merkpto-benzimidazol) bileşiğinin kimyasal yapısı

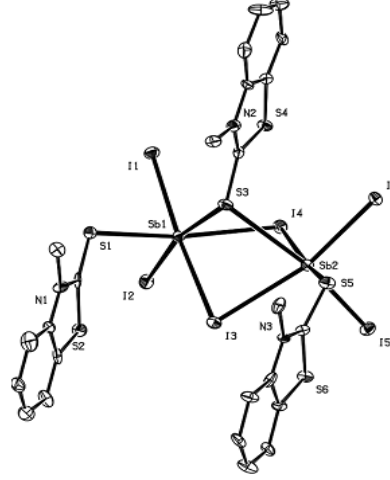
$\{[\text{SbCl}_2(\text{MBZIM})_4]^+ \cdot \text{Cl}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CN})\}$  kompleksinin yapısı şekilde görüldüğü gibidir (MBZIM=2-merkpto-benzimidazol). Kompleks liganattan gelen dört sülfür atomu ve trans konumdaki iki tane klor atomundan (Sb1-S12=2.752Å, Sb1-S22=2.775Å, Sb1-S32=2.775Å, Sb1-S42=2.763Å, Sb1-Cl1=2.464Å, Sb1-Cl2=2.949Å) meydana gelmektedir (Şekil 4.47.) (Hadjikakou ve ark. 2008).



Şekil 4.47.  $\{[\text{SbCl}_2(\text{MBZIM})_4]^+ \cdot \text{Cl}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CN})\}$  (MBZIM=2-merkpto-benzimidazol) bileşiğinin kimyasal yapısı

$[(\text{NMeMBZT}) \text{SbI}_2(\mu_2\text{-I})_2(\mu_2\text{-S-NMeMBZT})\text{SbI}_2(\text{NMeMBZT})]$  kompleksinin yapısı şekilde gösterilmiştir (NMeMBZT=3-metil-2-merkptobenzotiyazol). Kompleks cis konumda

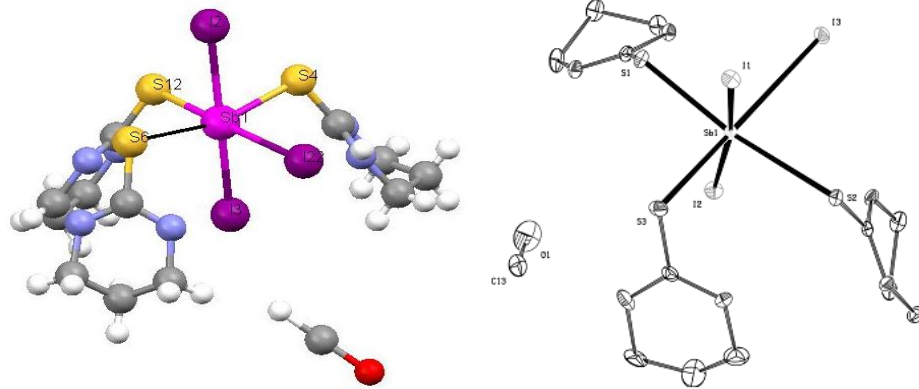
olan sülfür atomlarından ve dört iyot atomu ile oktahedral geometrisini oluşturmaktadır (Sb1-I1=2.838Å, Sb1-I2=2.817Å, Sb1-I3=3.230Å, Sb1-I4=3.110Å, Sb1-S1=2.754Å, Sb1-S3=3.077Å, Sb2-I3=3.195Å, Sb2-I4=3.156Å, Sb2-I5=2.800Å, Sb2-I6=2.867Å, Sb2-S3=3.118Å, Sb2-S5=2.706Å) (Şekil 4.48.) (Ozturk ve ark. 2010).



**Şekil 4.48.** [(NMeMBZT)SbI<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-I)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-S-NMeMBZT)SbI<sub>2</sub>(NMeMBZT)] (NMeMBZT=3-metil-2-merkaptobenzotiyazol) bileşiğinin kimyasal yapısı

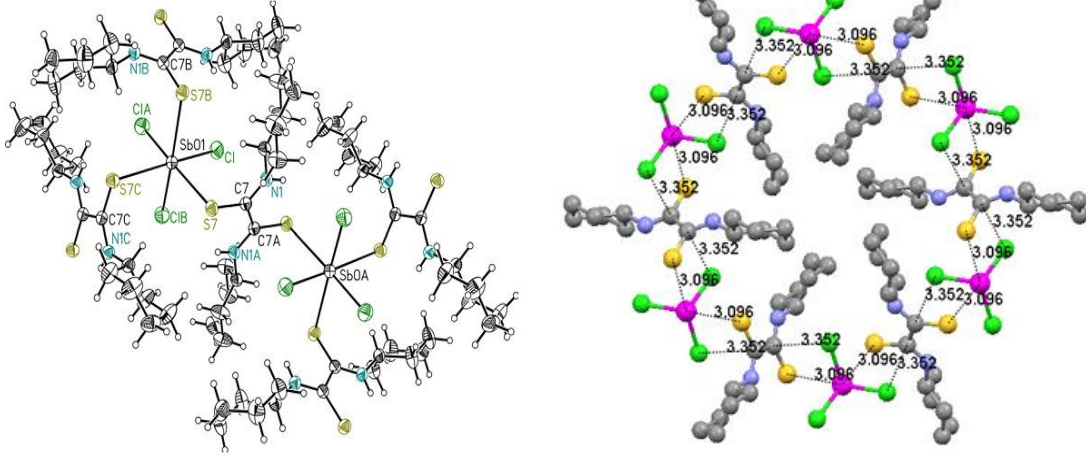
{[SbI<sub>3</sub>(tHPMT)<sub>3</sub>]MeOH} (tHPMT=2-mercapto-3,4,5,6-tetrahidropirimidin)

kompleksinin yapısı şekilde gösterilmiştir. Kompleks liganttan gelen üç sülfür atomu ve üç iyot atomu ile meridyenel izomer yapısındaki oktahedral geometriyi oluşturmaktadır (Sb1-S12=2.611Å, Sb1-S4=2.605Å, Sb1-S6=2.989Å, Sb1-I2=2.9632Å, Sb1-I3=3.0101Å, Sb1-I22=3.2678Å). {[SbI<sub>3</sub>(tHPMT)<sub>3</sub>]MeOH} kompleksi (tHPMT=2-merkapto-3,4,5,6-tetrahidropirimidin), üç sülfür ve üç tane de iyot atomu ile meridyenel izomer yapısındaki oktahedral geometriyi oluşturmaktadır (Sb1-I1=2.9630Å, Sb1-I2=3.0107Å, Sb1-I3= 3.2683Å, Sb1-S1=2.610Å, Sb1-S2= 2.988Å, Sb1-S3=2.599Å) (Şekil 4.49.) (Ozturk ve ark. 2010).



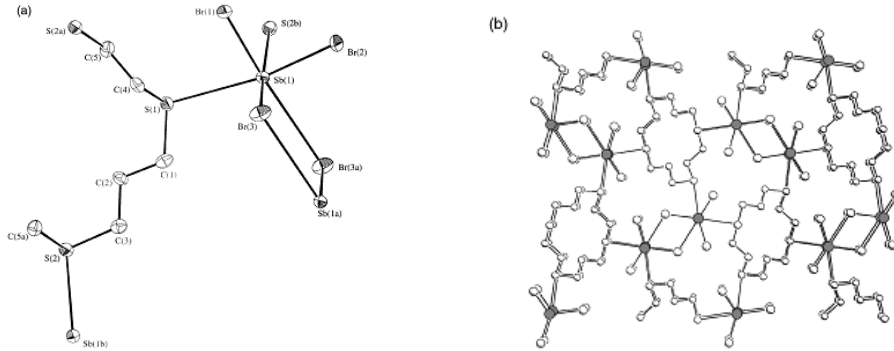
**Şekil 4.49.** {[SbI<sub>3</sub>(tHPMT)<sub>3</sub>] MeOH} (tHPMT=2-mercapto-3,4,5,6-tetrahidropirimidin) bileşiğinin kimyasal yapısı

$\{[\text{SbCl}_3(\text{HDTOA})_{1.5}]\}_n$  (HDTOA=N,N-disikloheksilditiyooksamit) kompleksi şekilde gösterilmiştir. Molekül üç sülfür ve üç klor atomuyla *fac* izomer yapısındaki oktahedral geometriyi oluşturmaktadır (Sb1-Cl=2.406Å, Sb1-ClA=2.406Å, Sb1-ClB=2.406Å, Sb1-S7=3.096Å, S7-C7=1.682Å, C7-C7A=1.533Å). Moleküller arası etkileşimler sonucunda (Sb $\cdots$ S=3.096Å ve Sb $\cdots$ Cl=3.352Å) polimerleşme gözlenmektedir (Şekil 4.50) (Ozturk ve ark. 2013).



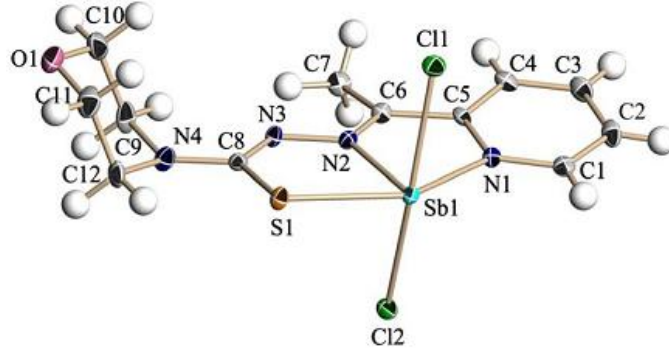
**Şekil 4.50.**  $\{[\text{SbCl}_3(\text{HDTOA})_{1.5}]\}_n$  (HDTOA=N,N-disikloheksilditiyooksamit) bileşiğinin kimyasal yapısı

$[(\text{SbBr}_3)_2([\text{14}]ane\text{S}_4)]$  kompleksi şekilde gösterilmiştir ([14]aneS<sub>4</sub>=1,4,8,11-tetratiasiklotetradekan). Kompleks iki sülfür ve dört klor atomundan oluşarak oktahedral geometrisini oluşturmaktadır (Sb1-Br1=2.535Å, Sb1-Br2=2.548Å, Sb1-Br3=2.609Å, Sb1-Br(3a)=3.497Å, Sb1-S1=3.143Å, Sb1-S(2b)=2.954Å) (Şekil 4.51) (Barton ve ark. 2001).



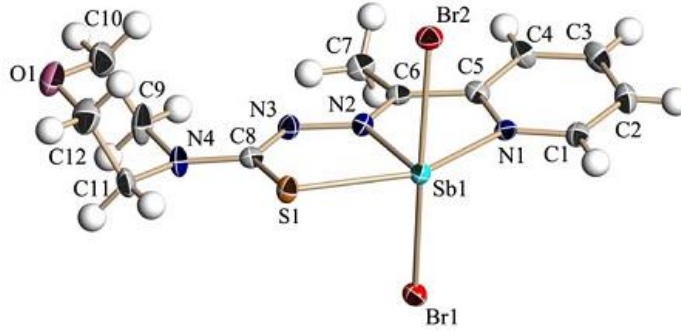
**Şekil 4.51.**  $[(\text{SbBr}_3)_2([\text{14}]ane\text{S}_4)]$  ([14]aneS<sub>4</sub>=1,4,8,11-tetratiasiklotetradekan) bileşiğinin kimyasal yapısı

[Sb(asc)Cl<sub>2</sub>] kompleksi bozunmuş oktahedral geometri yapısına sahiptir (asc=2-asetilpiridin semikarbazan). Kompleks iki azot, iki klor ve bir de sülfür atomundan oluşmaktadır (Sb1-S1=2.088Å, Sb1-N1=2.324Å, Sb1-N2=2.197Å, Sb1-Cl1=2.5972Å, Sb1-Cl2=2.5342Å) (Şekil 4.52.) (Kasuga ve ark. 2006).



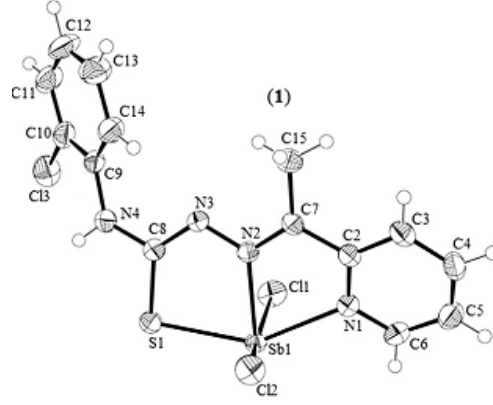
Şekil 4.52. [Sb(asc)Cl<sub>2</sub>] (asc=2-asetilpiridin semikarbazan) bileşiğinin kimyasal yapısı

[Sb(asc)Br<sub>2</sub>] kompleksi bozunmuş oktahedral geometri yapısına sahiptir (asc=2-asetilpiridin semikarbazan). Kompleks iki azot, iki brom ve bir de sülfür atomundan oluşmaktadır (Sb1-S1=2.085Å, Sb1-N1=2.342Å, Sb1-N2=2.183Å, Sb1-Br1=2.7009Å, Sb1-Br2=2.7347Å) (Şekil 4.53) (Kasuga ve ark. 2006).



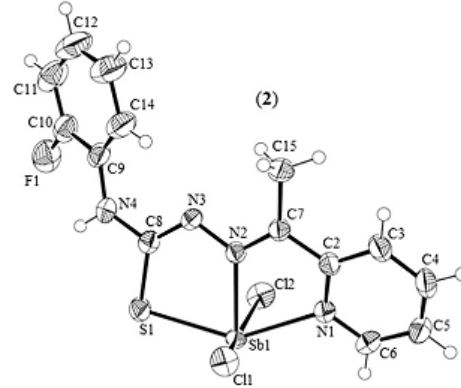
Şekil 4.53. [Sb(asc)Br<sub>2</sub>] (asc=2-asetilpiridin semikarbazan) bileşiğinin kimyasal yapısı

[Sb(2Ac4oClPh)Cl<sub>2</sub>] kompleksi Ψ-oktahedral geometrisine sahiptir (H<sub>2</sub>Ac<sub>4</sub>oClPh= 2-asetilpiridin-N(4)-orto-klorofenil tiyosemikarbazan). Kompleks 2 klor, 2 azot ve 1 kükürt atomundan meydana gelmektedir (Sb1-S1=2.5329Å, Sb1-N1=2.367Å, Sb1-N2=2.238Å, Sb1-Cl1=2.5327Å, Sb1-Cl2=2.6172Å) (Şekil 4.54) (Parrilha ve ark. 2012).



**Şekil 4.54.**  $[\text{Sb}(\text{2Ac4oClPh})\text{Cl}_2]$  ( $\text{H}_2\text{Ac4oClPh}$ = 2-asetilpiridin-N(4)-orto-klorofenil tiyosemicarbazan) bileşiğinin kimyasal yapısı

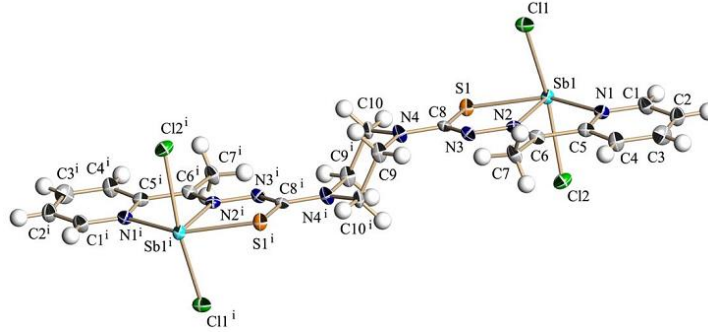
$[\text{Sb}(\text{2Ac4oFPh})\text{Cl}_2]$  kompleksi  $\Psi$ -oktahedral geometrisine sahiptir ( $\text{H}_2\text{Ac4oFPh}$ = 2-asetilpiridin-N(4)-orto-florofenil tiyosemicarbazan). Kompleks 2 klor, 2 azot ve 1 kükürt atomundan meydana gelmektedir ( $\text{Sb1-S1}=2.5378\text{\AA}$ ,  $\text{Sb1-N1}=2.358\text{\AA}$ ,  $\text{Sb1-N2}=2.240\text{\AA}$ ,  $\text{Sb1-Cl1}=2.6198\text{\AA}$ ,  $\text{Sb1-Cl2}=2.5285\text{\AA}$ ) (**Şekil 4.55**) (Parrilha ve ark. 2012).



**Şekil 4.55.**  $[\text{Sb}(\text{2Ac4oFPh})\text{Cl}_2]$  ( $\text{H}_2\text{Ac4oFPh}$ = 2-asetilpiridin-N(4)-orto-florofenil tiyosemicarbazan) bileşiğinin kimyasal yapısı

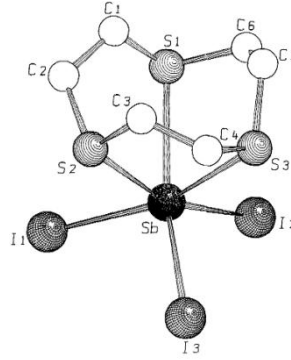
$[\text{Sb}_2(\text{ptsc})\text{Cl}_4]$  kompleksinin dimerik yapısı şekilde gösterilmiştir. Kompleks azot, sülfür ve klor atomlarıyla  $\Psi$ -oktahedral geometrisini oluşturmaktadır ( $\text{Sb1-S1}=2.5240\text{\AA}$ ,  $\text{Sb1-N1}=2.334\text{\AA}$ ,  $\text{Sb1-N2}=2.222\text{\AA}$ ,  $\text{Sb1-Cl1}=2.5785\text{\AA}$ ,  $\text{Sb1-Cl2}=2.5548\text{\AA}$ ) (**Şekil 4.56.**) (Kasuga ve ark. 2006).





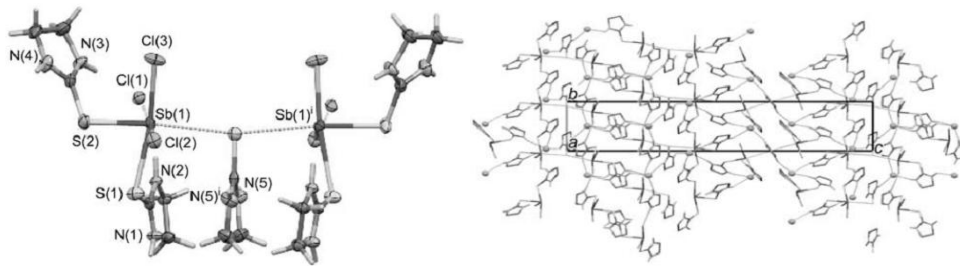
**Şekil 4.56.**  $[\text{Sb}_2(\text{ptscl})\text{Cl}_4]$  ( $\text{asc}=2$ -asetilpiridin tiyosemikarbazan) bileşiğinin kimyasal yapısı

$[\text{SbI}_3 \cdot 9\text{S3}]$  kompleksinin yapısı şekilde gösterilmiştir ( $9\text{S3}=1,4,7$ -Tritiyasiklononan). Kompleks üç sülfür atomu ve üç iyot atomu ile bozunmuş oktahedral geometrisini oluşturmaktadır ( $\text{Sb}-\text{S1}=2.890\text{Å}$ ,  $\text{Sb}-\text{S2}=2.840\text{Å}$ ,  $\text{Sb}-\text{S3}=2.895\text{Å}$ ,  $\text{Sb1}-\text{I1}=2.898\text{Å}$ ,  $\text{Sb1}-\text{I2}=2.949\text{Å}$ ,  $\text{Sb1}-\text{I3}=2.846\text{Å}$ ) (Şekil 4.57) (Pohl ve ark. 1993).



**Şekil 4.57.**  $[\text{SbI}_3 \cdot 9\text{S3}]$  ( $9\text{S3}=1,4,7$ -Tritiyasiklononan) bileşiğinin kimyasal yapısı

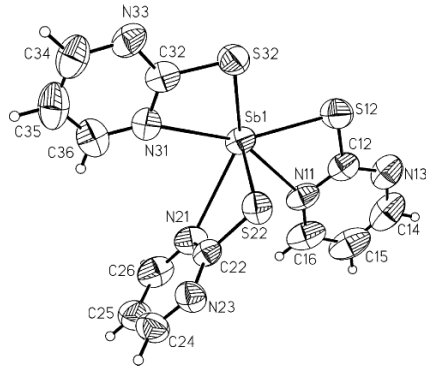
$\{[\text{Sb}(\text{Imt})_2\text{Cl}_2]_2(\mu_2\text{-Imt})\text{Cl}_2\}$  ( $\text{Imt}=\text{imidazolidin-2-tiyon}$ ) kompleksi bozunmuş oktahedral geometriye sahiptir. Kompleks ligantan gelen sülfür atomlarından ve klor atomlarından oluşmaktadır ( $\text{Sb}-\text{S1}=2.7714\text{Å}$ ,  $\text{Sb}-\text{S2}=2.5489\text{Å}$ ,  $\text{Sb}-\text{Cl2}=2.4162\text{Å}$ ,  $\text{Sb1}-\text{Cl3}=2.5338\text{Å}$ ,  $\text{Sb1} \cdots \text{S3}=3.2593\text{Å}$ ,  $\text{Sb1} \cdots \text{Cl1}=3.1471\text{Å}$ ). Aşağıdaki şekilde ise N-H $\cdots$ Cl etkileşimleri ile oluşan polimerik yapı gösterilmiştir (Şekil 4.58) (Ajaz ve ark. 2011).



**Şekil 4.58.**  $[\text{Sb}(\text{Imt})_2\text{Cl}_2]_2(\mu_2\text{-Imt})\text{Cl}_2$  ( $\text{Imt}=\text{imidazolidin-2-tiyon}$ ) bileşiğinin kimyasal yapısı

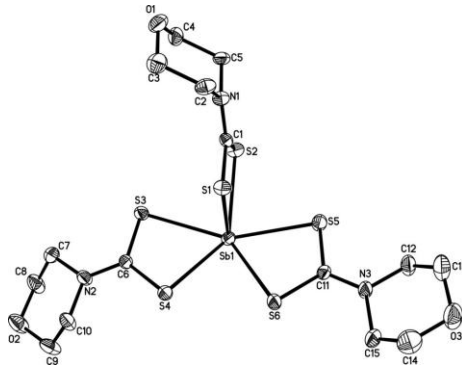
#### 4.5.Pentagonal Piramit (PP) Geometriye Sahip Antimon(III)halojenür Bileşikleri

[Sb(pmt)<sub>3</sub>] kompleksinin (Hpmt=2-merkpto-pirimidin) molekül şekli bozulmuş pentagonal piramittir. 2-merkpto-pirimidin ligandı burada çift dişli ligant olarak davranmaktadır. Kompleksin pentagonal düzleminde birinci ve ikinci liganttan gelen azot ve kükürt atomları ve üçüncü liganttan gelen azot atomu bulunurken (Sb1-S12=2.532Å, Sb1-S32=2.5442Å, Sb1-N11=2.563Å, Sb1-N21=2.832Å, Sb1-N31=2.676Å) üçüncü liganttan gelen kükürt atomu pentagonal geometrisinin tepesinde bulunmaktadır (Sb1-S22=2.4578Å). (Şekil 4.59.) (Hadjikakou ve ark. 2005).



Şekil 4.59. [Sb(pmt)<sub>3</sub>] (Hpmt=2-merkpto-pirimidin) bileşiğinin kimyasal yapısı

Sb(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NOS<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NOS<sub>2</sub>=morfolin-4-ditiyokarboksilato-κ2S,S') kompleksinde antimon(III) çift dişli morfolin ligandı ile Sb-S bağı gerçekleştirmiştir (Şekil 4.60.) (Zhai ve ark. 2005).



Şekil 4.60. Sb(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NOS<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NOS<sub>2</sub>=morfolin-4-ditiyokarboksilato-κ2S,S') bileşiğinin kimyasal yapısı

## 5. TİYOURAM SÜLFİT KOMPLEKSLERİNİN YAPISI ve BİYOLOJİK AKTİVİTESİ

### 5.1.Tiyouoram Sülfıt Ligantları

İlk tiyoamid bileşığı 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).

Antimon(III)bromür ve antimon(III)iyodür metallerinin, tetrametiltiyoöram monosülfıt (MTMS), tetrametiltiyoöram disülfıt (MTDS) ve tetraetiltiyoöram disülfıt (ETDS) ligantları (Şekil 5.1.) ile meydana getirdiğı bileşiklerin sentezini ve karakterizasyonunu incelemeden önce ligantların farklı metallerle yaptığı kompleksleri gözden geçirmeliyiz.

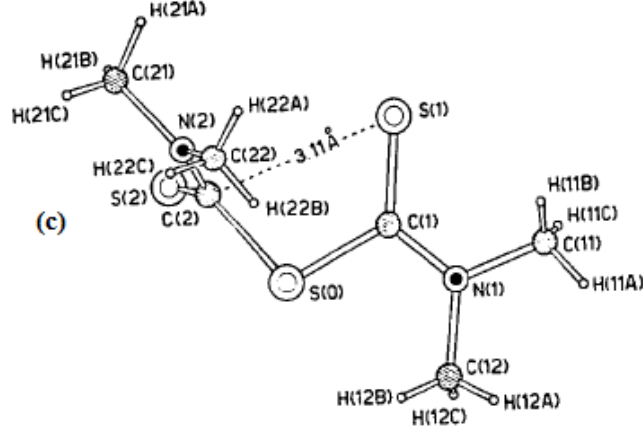
**Şekil 5.1.a-**Tetrametiltiyoöram monosülfıt (MTMS),

**b-**Tetrametiltiyoöram disülfıt (MTDS),

**c-**Tetraetiltiyoöram disülfıt (ETDS)

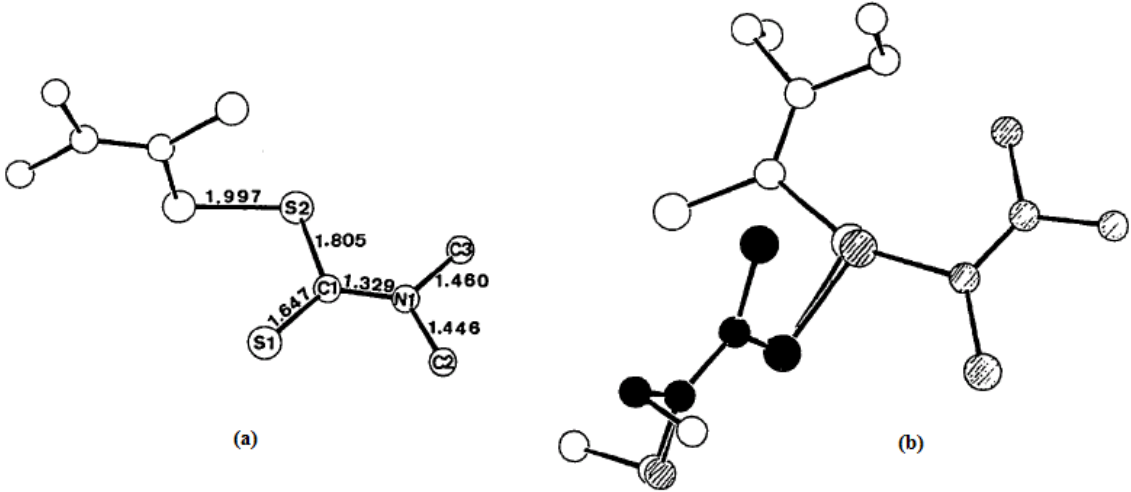
ligantlarının kimyasal yapısı

Tetrametiltiyouram Monosülfid,  $(CH_3)_2NCSSCSN(CH_3)_2$  ligantı (208.38g/mol) E.N 106-108°C olan ve sarı kristaller halinde bulunan bir maddedir (Şekil 5.2.) (Colapietro ve ark. 1976).



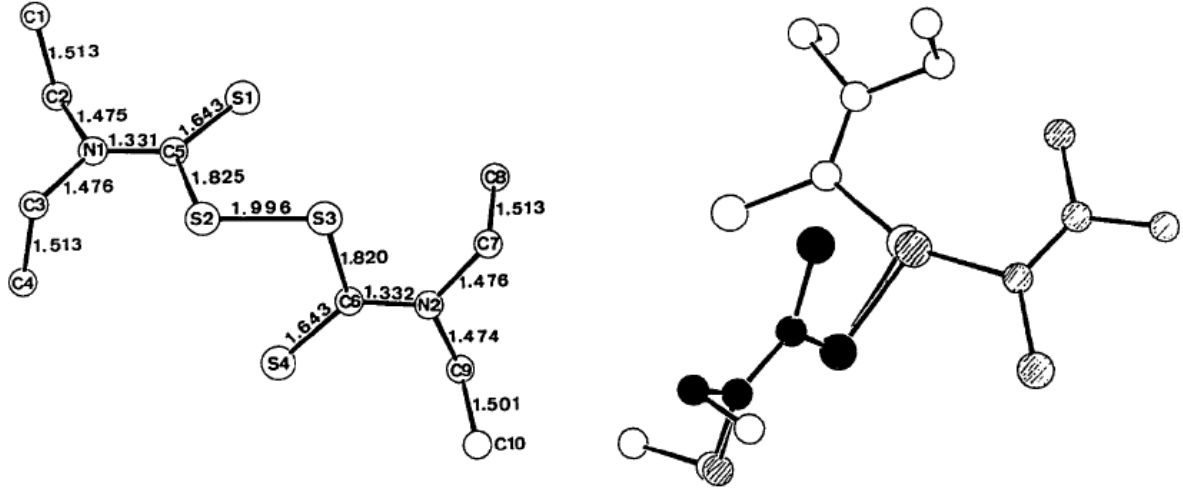
Şekil 5.2. Tetrametiltiyouram monosülfid ligantının molekül yapısı

Tetrametiltiyouram Disülfid (THIRAM),  $(CH_3)_2NCSS_2CSN(CH_3)_2$  ligantı (240.43g/mol) E.N 156-158°C K.N 129°C (20mmHg) olan ve açık sarı kristaller halinde bulunan bir maddedir (Şekil 5.3.) (Wang ve ark. 1986).



Şekil 5.3. Tetrametiltiyouram disülfid ligantının molekül yapısı

Tetraetiltiyouram Disülfid,  $(C_2H_5)_2NCSS_2CSN(C_2H_5)_2$  ligantı (296.54g/mol) E.N 69-71°C K.N 117°C olan ve beyaz kristaller halinde bulunan bir maddedir (Şekil 5.4.) (Karle ve ark. 1967, Wang ve ark. 1986).



Şekil 5.4. Tetraetiltiyouram disülfid ligantının molekül yapısı

## 5.2. Tiyouram Sülfid İçeren Metal Kompleksleri

Tetraalkiltiyouram sülfid, bis(N,N-dialkiltiyokarbamoil)sülfid,  $R_2NC(S)S_nC(S)NR_2$  ( $n=1,2$ ) ligantları, farklı şekillerde oksidasyon ile parçalanarak veya parçalanmadan metaller ile kompleks oluşturmaktadır (Victoriano 1999). Tiyouram ligantları, metale farklı şekillerde bağlanmaktadır (Şekil 5.5.).

Şekil 5.5. Tiyouram türevi ligantların farklı metal iyonlarına bağlanma şekilleri

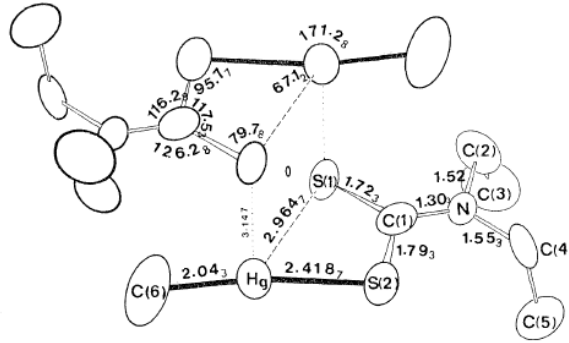
Literatürde, tetraalkiltiyouram disülfid türevlerinin, monosülfidlere göre daha fazla incelendiği gözlenmiştir. Tiyouram sülfid ligantlarının oluşturduğu metal kompleksleri üzerine

yapılan incelemeler, oksidasyon ile parçalanmış ligantların farklı şekillerde metal atomuna bağlandığını göstermektedir (Chauhan ve ark. 2005) (Şekil 5.6).

izobidentat                      anizobidentat                      monodentat                      triconnective

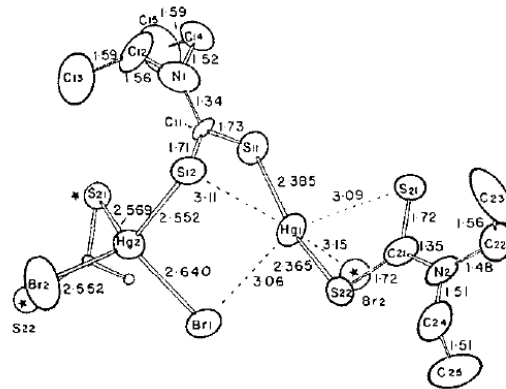
Şekil 5.6. Ditiyokarbomat türevi ligantlarının farklı metal iyonlarına bağlanma şekilleri

Tetraetiltiyouram disulfid ile civa(II) reaksiyonu sonucu ligant oksidasyona uğrayarak anizobidentat (Şekil 5.1.) bağlanma göstermiştir (Şekil 5.7.) (Chieh ve ark. 1976).



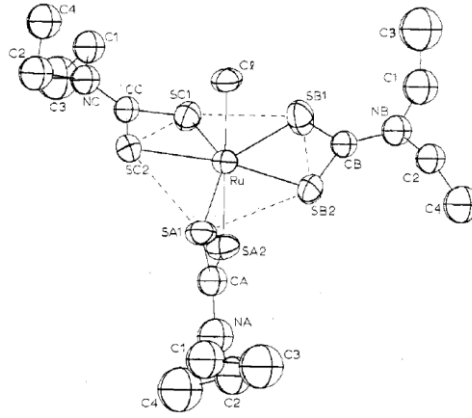
Şekil 5.7.  $\text{CH}_3\text{-Hg}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$  bileşiğinin ORTEP diyagramı

Tetraetiltiyouram disulfid ile civa(II)bromürün reaksiyonu sonucu ligant oksidasyona uğrayarak triconnective (Şekil 5.1.) bağlanma göstermiştir (Şekil 5.8.) (Chieh 1978).



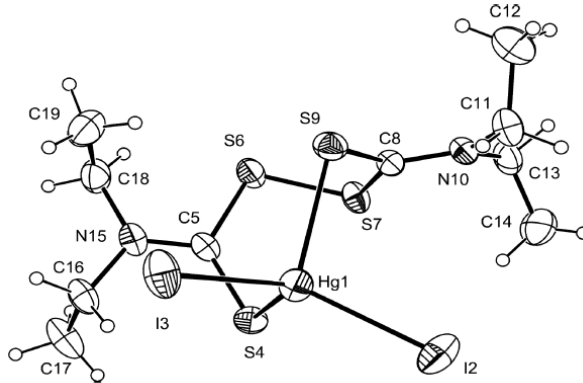
Şekil 5.8.  $[\text{HgBr}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)\text{Hg}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$  bileşiğinin ORTEP diyagramı

Tetraetiltiyouram disulfit ile rutenyum(III) reaksiyonu sonucu ligant oksidasyona uğrayarak izobidentat (Şekil 5.1.) bağlanma göstermiştir (Şekil 5.9.) (Given ve ark. 1976).



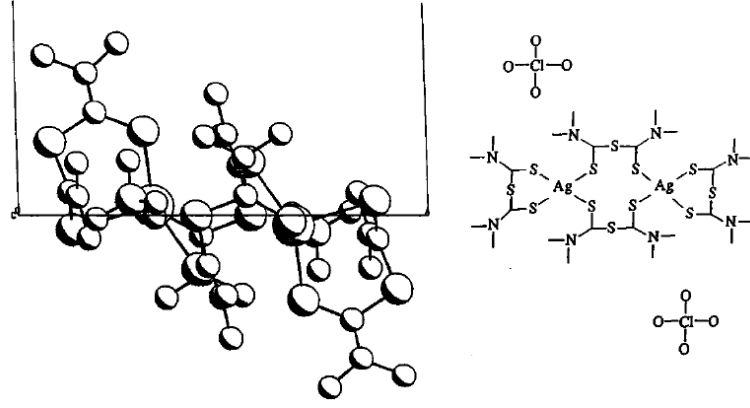
Şekil 5.9. Ru(Et<sub>2</sub>dte)<sub>2</sub>Cl (dte=ditiyokarbomat) bileşiğinin ORTEP diyagramı

Tetraetiltiyouram disulfit ile civa(III) iyodürün reaksiyonu sonucu ligant oksidasyona uğramadan bağlanma göstermiştir (Şekil 5.10.) (Prakasam ve ark. 2009).



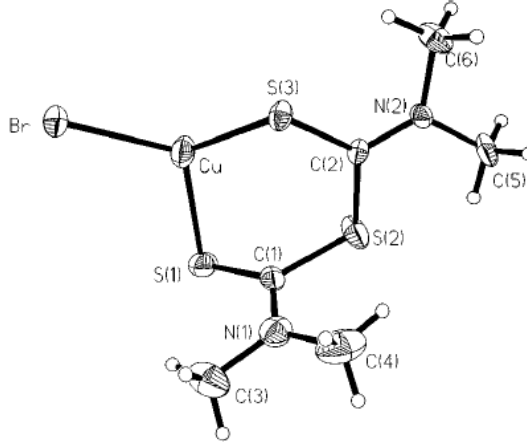
Şekil 5.10. [Hg(tetds)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] (tetds=tetraetiltiyouram disülfid) bileşiğinin ORTEP diyagramı

Tetrametiltiyouram monosulfit ile AgClO<sub>4</sub>'ün reaksiyonu sonucu ligant oksidasyona uğramadan bağlanma göstermiştir (Şekil 5.11.) (Mendoza ve ark. 1997).



Şekil 5.11.  $[Ag\{(CH_3)_4(CN)_2S_3\}_2][ClO_4]$  bileşiğinin ORTEP diyagramı

Tetrametiltiyouram monosulfit ile  $CuBr_2$ 'ün reaksiyonu sonucu ligant oksidasyona uğramadan bağlanma göstermiştir (Şekil 5.12.) (Victoriano ve ark. 1997).



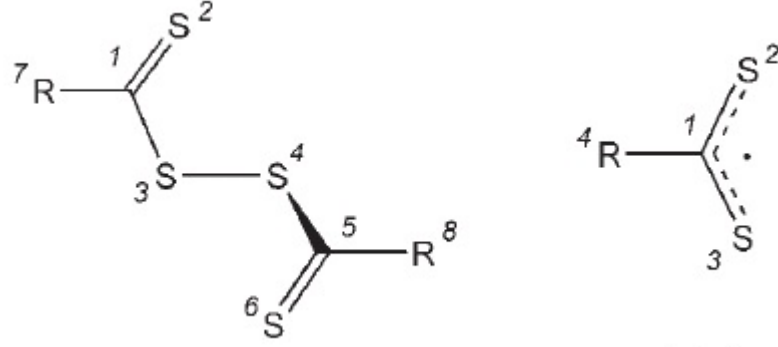
Şekil 5.12.  $(CuMe_4tmsBr)_n$  ( $Me_4tms$ =terametiltiyourammonosülfid) bileşiğinin ORTEP diyagramı

### 5.3.Ligantların Biyolojik Aktiflikleri

Tiyouram sülfid ligantlarının oluşturduğu, tiyouram sülfid ile ditiyokarbamat dengesi söz konusu ligantların biyolojik aktivitesinin önemini ortaya çıkartmaktadır (Compton ve ark. 1995) (Şekil 5.13.). Ditiyokarbamat bileşiklerince incelendiğinde, ligantın geçiş metalini yüksek oksidasyon basamağında pozitif yükü delocalize ederek kararlı hale getirdiği gözlenmiştir. Tiyouram sülfid bileşiklerince incelendiğinde, ligantın S-S bağı sayesinde tiyolat tipindeki ligantlar arasında tek ve indirgen şelat kısma sahip olduğu gözlenmiştir. (Steggerda ve ark. 1981). Ditiyokarbamatlar (Şekil 5.14.) tıpta önemli role sahip bileşiklerdendir. Ditiyokarbamat 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 5.13.** Tiyoüram sülfite ile ditiyokarbamat dengesi

**Şekil 5.14.** Dialkil ditiyokarbamatın genel formülü

Tiyoüram 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 (Acute Immune Deficiency Syndrome) sebep olan HIV (Human Immunodeficiency Virus) 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).

Tetrametiltiyoüram monosülfite (MTMS) ve tetrametiltiyoüram disülfite (MTDS) endüstride kauçuğun işlenmesinde vulkanizasyon hızlandırıcı olarak kullanılmaktadır (Gradwell ve ark. 2000) (**Şekil 5.1.a ve b**).

Tetrametiltiyöram disülfitin (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).

Tetraetiltiyöram disülfitin (ETDS) (**Şekil 5.1.c**), Disülfiram 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 disülfitin ALDH'ın bir sistein artığına bağlanmasıyla gerçekleştiği tahmin edilmektedir. Bu bağlanmanın bir sonucu olarak molekül içi disülfit bağının oluşumu ile tiyokarbamoil veya ditiyokarbamoil karışımını oluşturduğu görülmüştür (Labar ve ark. 2007).

## 6. DENEYSEL KISIM

### 6.1. Kullanılan Kimyasallar

Sentez aşamasında kullanılan kimyasal çözücüler; diklorometan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (MERCK), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (MERCK), aseton ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ ) (MERCK) ve asetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) (MERCK) reagent grade'dir. Antimon(III) iyodür ( $\text{SbI}_3$ ) (Aldrich), antimon(III) bromür ( $\text{SbBr}_3$ ) (Aldrich) metalleri ile tetraetiltiyouram disülfid (ETDS) (Sigma-Aldrich), tetrametiltiyouram disülfid (MTDS) (Sigma-Aldrich) ve tetrametiltiyouram monosülfid (MTMS) (Sigma-Aldrich) ligandları kullanılmıştır (**Şekil 6.1**). Çözücüler, metaller ve ligandlar için ek saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

**Şekil 6.1.** Bu çalışmada kullanılan ligand 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  $4000\text{-}370\text{cm}^{-1}$  aralığında KBr pellet, far-infrared spektrumu  $400\text{-}50\text{cm}^{-1}$  aralığında polietilen disk ile Perkin-Elmer Spectrum GX FT-IR spektrometresi ile alınmıştır. Mikro FT-Raman ölçümü yakın infrared lazer ile ( $\text{Nd}^{3+}$ :YAG, 1064.1nm) yapılmış

ve FT-Raman spektrumu ( $2.6\text{cm}^{-1}$  çözünürlük) Bruker IFS-88 FT-IR/FRA-105 Raman modülü eklenmiş Nikon Optiphot-II ile kaydedilmiştir. Termal analizleri DTA/TG aparatı takılı Shimadzu DTG-60 ile  $\text{N}_2$  ( $50\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$ ) ortamında  $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  ısınma hızı ile yapılmıştır. Bruker AC300 MHFT NMR cihazı ile DMSO çözeltisi içerisinde komplekslerin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu kaydedilmiştir. TMS(H)'ye karşı kimyasal kaymalar  $\delta$  (ppm) TOPSPIN 1.2 ve MESTREC 23 programı ile ölçülmüştür. Meydana gelen komplekslerin X-ışınları yöntemi ile kristallerinin incelenmesi için Oxford Diffraction CCD cihazı ile grafit monokromatör Mo radyasyonu ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) kullanılmıştır. Tüm değerler Lorentz-polarizasyonu ve absorpsiyonu ile toplanmıştır. Bileşiklerin yapıları SHELXS97 metodu ile ortaya çıkarılmış ve full-matrix en küçük kareler yöntemi ile SHELXL97 F2 prosedürü iyileştirme için uygulanmıştır.

### 6.3. Antimon(III) Halojenür Komplekslerinin Sentezi ve Kristallenmesi

Antimon(III) kompleksleri, tetraetiltiyouram disülfid (ETDS), tetrametiltiyouram disülfid (MTDS) ve tetrametiltiyouram monosülfid (MTMS) ligantlarının her birinin antimon(III) halojenür ( $\text{SbX}_3$  X:I, Br) ile 1:1 oranda reaksiyonları sonucunda meydana gelmiştir. Meydana gelen komplekslerin kristalleri, reaksiyon çözeltilerinin yavaşça uzaklaşması sonucu oluşmuştur. Tüm kristaller kararlıdır.

#### 6.3.1. $[\text{SbI}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$ (1) kompleksinin sentezi

0.25mmol MTMS (0.052g) asetonitril ( $10\text{cm}^3$ ) içerisinde çözülür. Antimon(III) iyodür (0.125g, 0.25mmol) asetonitril ( $10\text{cm}^3$ ) içerisinde çözülür. MTMS çözeltisi üzerine metal süzgeç kağıdından süzülerek eklenir, çözünmeyen katı  $\text{SbI}_3$  metali süzgeç kağıdında kalır. Kalan metal asetonitril ( $6\text{cm}^3$ ) ile tekrar çözülerek reaksiyon karışımı üzerine eklenir. Reaksiyon çözeltisi berrak, koyu yeşil-siyah hale geldikten sonra yarım saatlik karıştırma ile meydana gelen karışım süzülür ve süzüntü kristallenmeye bırakılır. Süzüntü içinden sarı kristaller meydana gelir.

#### 6.3.2. $\{[(\mu_2\text{-I})(\text{SbC}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4)_2][\text{I}_3]\}$ (2) kompleksinin sentezi

0.25mmol MTDS (0.060g) asetonitril ( $10\text{cm}^3$ ) içerisinde çözülür. Antimon(III) iyodür (0.125g, 0.25mmol) asetonitril ( $10\text{cm}^3$ ) içerisinde çözülür ve üzerine MTDS çözeltisi eklenir. Yarım saat karıştırma sonucu meydana gelen karışım süzülür ve süzüntü kristallenmeye bırakılır. Süzüntü içinden sarı renkli kristaller meydana gelir.

### 6.3.3. $[\text{SbI}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$ (**3**) kompleksinin sentezi

0.25mmol MTDS (0.060g) diklorometan ( $10\text{cm}^3$ ) içerisinde çözülür. Antimon(III) iyodür (0.125g, 0.25mmol) metanol ( $10\text{cm}^3$ ) içerisinde çözülür ve üzerine MTDS ligandının çözeltisi eklenir. Yarım saat karıştırma sonucu meydana gelen açık sarı renk karışım süzülür ve süzüntü kristallenmeye bırakılır. Süzüntü içinden koyu kırmızı kristaller meydana gelir. Süzgeç kağıdında kalan koyu turuncu renkteki toz kısım tekrar kristallendirilir ve koyu kırmızı kristaller oluşur.

### 6.3.4. $\{[\text{SbI}_4(\mu_2\text{-I})_2(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2][(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2\text{I}_5]\}$ (**4**) kompleksinin sentezi

0.25mmol ETDS (0.074g) asetonitril ( $10\text{cm}^3$ ) içerisinde çözülür. Antimon(III) iyodür (0.125g, 0.25mmol) asetonitril ( $10\text{cm}^3$ ) içerisinde çözülür ve üzerine ETDS çözeltisi eklenir. Yarım saat karıştırma sonucu meydana gelen karışım süzülür ve süzüntü kristallenmeye bırakılır. Ürün kristallenme için beklerken ilk önce koyu kırmızı kristaller oluşur bu kristaller toplandıktan sonra sarı kristal ve toz karışımı aseton içerisinde çözülür. Aseton çözeltisi içerisinde sarı kristaller elde edilir.

### 6.3.5. $[\text{SbI}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)_2]_2$ (**5**) kompleksinin sentezi

0,25mmol ETDS (0.074g) diklorometan ( $10\text{cm}^3$ ) içerisinde çözülür. Antimon(III) iyodür (0.125g, 0.25mmol) metanol ( $10\text{cm}^3$ ) içerisinde çözülür ve üzerine ETDS ligandının çözeltisi eklenir. Yarım saat karıştırma sonucu meydana gelen koyu kırmızı-bordo renk karışım süzülür ve süzüntü kristallenmeye bırakılır. Reaksiyon çözeltisi içerisinde oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılan erlende ürün, sarı toz ve büyük koyu kırmızı kristaller halinde meydana gelir. Koyu kırmızı kristaller sarı toz kısımdan aseton ile ayrılır. Sarı kısım asetonunda çözülürken koyu kırmızı-bordo renk kristallerin asetonunda çözünmediği gözlenmiştir.

### 6.3.6. $[\text{SbBr}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$ (**6**) kompleksinin sentezi

0.25mmol MTMS (0.052g) diklorometan ( $10\text{cm}^3$ ) içerisinde çözülür. Antimon(III) bromür (0.090g, 0.25mmol) metanol ( $10\text{cm}^3$ ) içerisinde çözülür ve üzerine MTMS ligandının çözeltisi eklenir. Yarım saat karıştırma sonucu meydana gelen açık sarı renk karışım süzülür ve süzüntü kristallenmeye bırakılır. Sarı renkli süzüntü içinden sarı renkli kristaller meydana gelir.

Sentezlenen bileşiklerin erime noktalarının çıkış maddesi olarak kullanılan antimon(III) halojenürler ve ligandların erime noktalarından farklı olduğu gözlenmiştir. Bu durum çıkış maddesinden farklı bir bileşiğin elde edildiğine dair önemli bir kanıttır. Ayrıca,

deneylerin tekrarlanmasında doğru bileşimin sentezlenip sentezlenmediğini kontrol için kompleksin erime noktasının bilinmesi çok yararlıdır.

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

<b>Bileşik</b>	<b>Renk</b>	<b>Verim (%)</b>	<b>Erime Noktası (°C)</b>	<b>Elementel Analiz: Deneysel (hesaplanan)</b>			
				<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>	<b>%S</b>
<b>1</b>	Sarı	52	268-269	14,76 (14,73)	2,11 (2,47)	5,91 (5,73)	26,30 (26,22)
<b>2</b>	Sarı	44	259-261	11,96 (11,70)	1,77 (1,96)	4,81 (4,55)	20,30 (20,82)
<b>3</b>	Koyu Kırmızı	35	224-226	14,57 (14,73)	2,17 (2,47)	5,97 (5,73)	23,30 (23,44)
<b>4</b>	Sarı	70	162-164	15,07 (15,06)	2,17 (2,53)	3,01 (3,51)	19,30 (19,08)
<b>5</b>	Bordo	74	136-138	22,16 (22,03)	3,41 (3,70)	5,03 (5,14)	23,37 (23,53)
<b>6</b>	Açık Sarı	72	182-186	16,21 (16,30)	2,31 (2,74)	6,01 (6,34)	29,30 (29,01)

## 7. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Antimon(III) halojenür-tiouram kompleksleri, uygun antimon(III) halojenür metali ile tiouram ligantının sentezinden meydana gelir. Reaksiyonda kullanılan diklorometan, metanol, asetonitril ve aseton çözücüleri, **tablo 7.1.**'e göre kullanılmıştır.

### 7.1. İnfrared Spektroskopisi

Sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR spektrum bantları aşağıdaki tabloda sunulmuştur. Ek olarak bu bileşiklerin spektrumları da gösterilmiştir. Mid-IR spektrumunda karakteristik C-N ve C-S bantlarının bilinmesi önemlidir. Çünkü metal ligant bağının oluşmasında en çok etkilenen bağlar C-N ve C-S bantlarıdır. C=S bantları karbon atomunun azota bağlı olmadığı durumlarda 1225-1025cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenmektedir. Ancak, karbon ile azotun bağ yaptığı moleküllerde C=S 1600-700cm<sup>-1</sup> aralığında Mid-IR piki gözlenir (Bellamy 1975). Eğer yapıda varsa N-H bağı (3100cm<sup>-1</sup>) gözlenir (Flett M. 1953). Tiyoamidin bulunduğu komplekslerde, CN, CS, CH ve NH titreşimlerini içeren dört adet karakteristik tiyoamid bağı bulunmaktadır. Tiyoamid (I) bandı  $\delta(C=N)$  titreşimini içerir ve 1500-1600cm<sup>-1</sup> aralığında bulunur. Tiyoamid (II) bandı  $\delta(N-H) + \delta(C-H) + \delta(C\cdots N)$  titreşimini içerir ve 1200-1300cm<sup>-1</sup> aralığında bulunur. Tiyoamid (III) bandı  $\delta(C=S)$  titreşimini içerir ve ~1000cm<sup>-1</sup>'de bulunur. Tiyoamid (IV) bandı  $\delta(C\cdots S)$  titreşimini içerir ve 700-850cm<sup>-1</sup> yada 600-700cm<sup>-1</sup> aralığında bulunur (Rao ve ark. 1962, Singh ve ark. 1974, Raper 1985). Mid-IR spektrumunda S-H bağının gözlenmemesi ligantların metale tiyon formundan bağlandığını gösterir (**Tablo 7.2.**).

Far-IR spektrumları metal-ligant ve metal-halojen titreşimlerinin gözlenmesinde kullanılmaktadır. Antimon(III) halojenür-tiouram komplekslerinde Sb-X (X= Br, I) ve Sb-S bağlarından kaynaklanan titreşimleri gösterir. Yapılan literatür çalışmalarında antimon komplekslerinde  $\nu(Sb-I)=140-170cm^{-1}$ ,  $\nu(Sb-Br)=210-230cm^{-1}$  ve  $\nu(Sb-S)=280-300cm^{-1}$  aralıklarında titreşim gözlenmiştir (Drew ve ark. 1984, Barnes ve ark. 2008). Elde edilen bileşiklerin Far-IR spektrumlarında metal-ligant ve metal-halojen titreşimleri literatürde verilen aralıklarda gözlenmiştir. IR spektrum bantları incelendiğinde X-ışını sonuçları bulunan bileşiklerin yapılarının doğrulandığı görülmektedir.

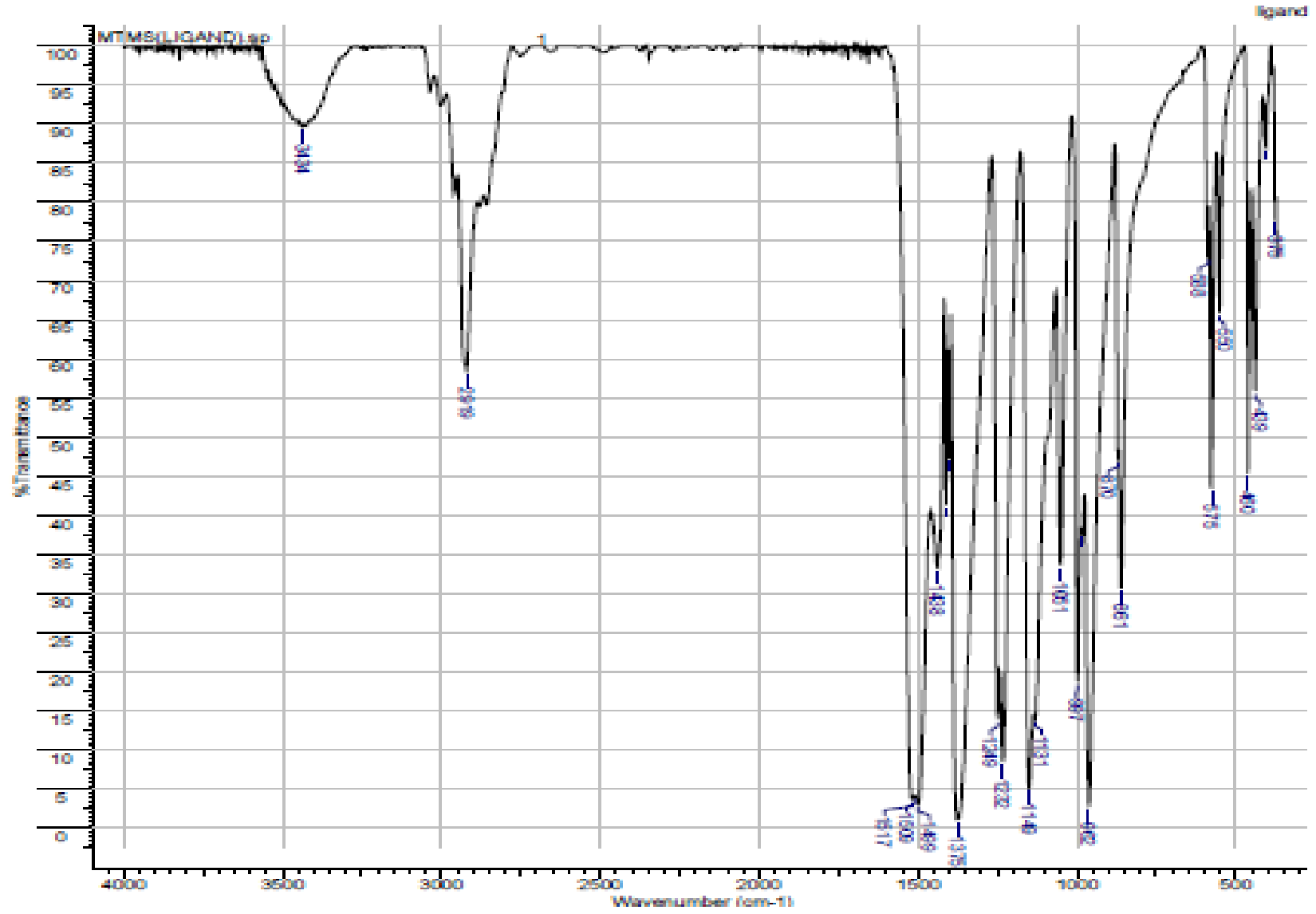


**Tablo 7.1.** Antimon komplekslerinin sentez şeması

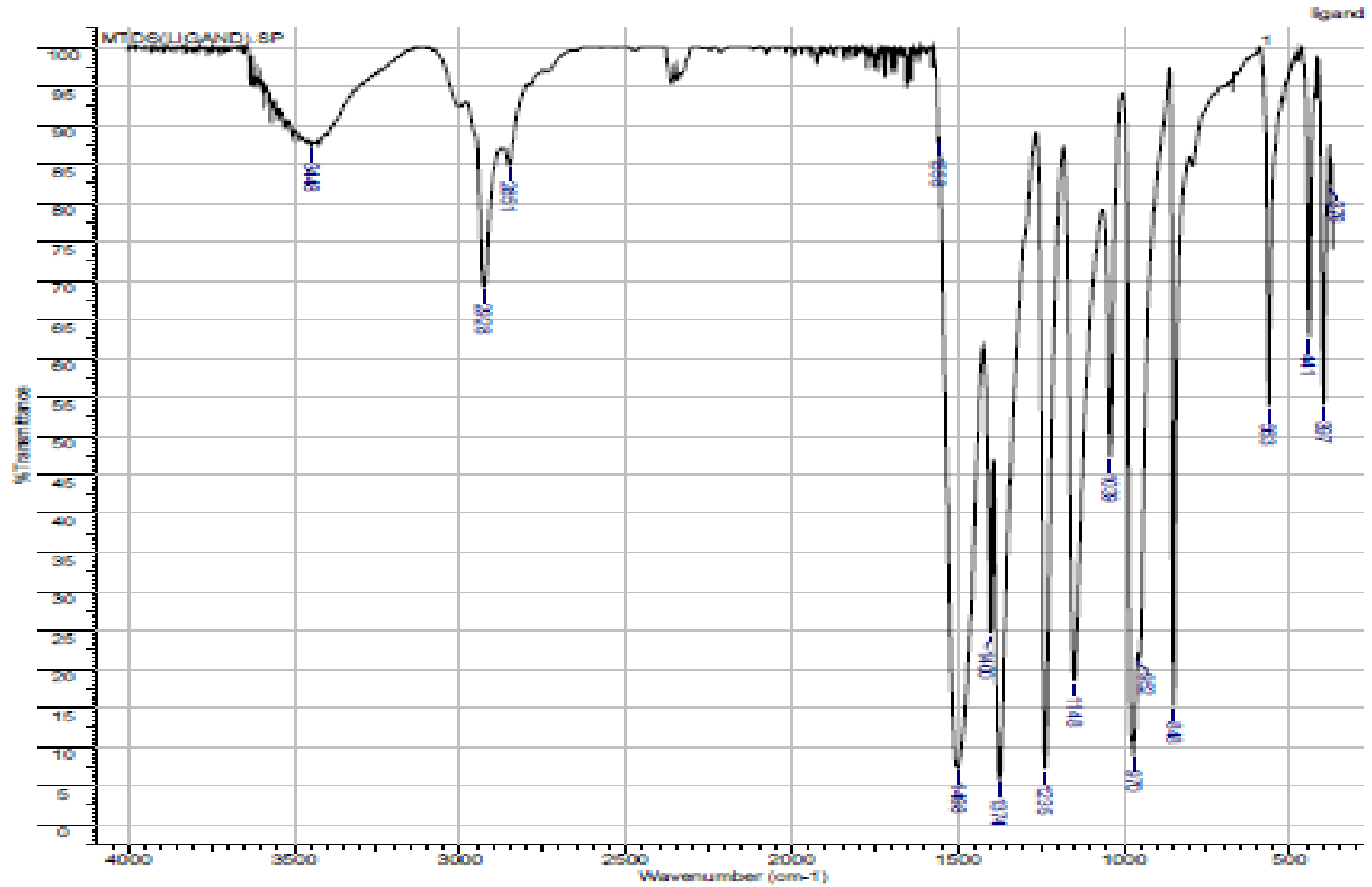
Bileşik	Mid-IR			Far-IR			
	$\nu$ (C-N)	$\nu$ (C=S)	$\nu$ (C-S)	$\nu$ (Sb-S)	$\nu$ (Sb-X)	$\nu$ (Sb-I) köprü	$\nu$ (I-I)
<b>MTMS</b>	1517 s	962 s	861 m				
$[\text{SbI}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$ (1)	1534 s	958 m	879 m	375	192		
$[\text{SbBr}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$ (6)	1539 s	956 m	876 m	384	218		218
<b>MTDS</b>	1498 s	970 s	848 m				
$\{[(\mu_2\text{-I})(\text{SbC}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4)_2][\text{I}_3]\}$ (2)	1529 s	958 m	848 m				
$[\text{SbI}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$ (3)	1541 s	960 m	882 w				
<b>ETDS</b>	1496 s	999 s	817 m				
$\{[\text{SbI}_4(\mu_2\text{-I})_2(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2][(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2\text{I}_5]\}$ (4)	1521 s	983 m	837 m	370	196	190	162
$[\text{SbI}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)_2]_2$ (5)	1508 s	983 m	840 m	362	188		

**Tablo 7.2.** Sentezlenen bileşiklerin Mid-IR ve Far-IR değerleri

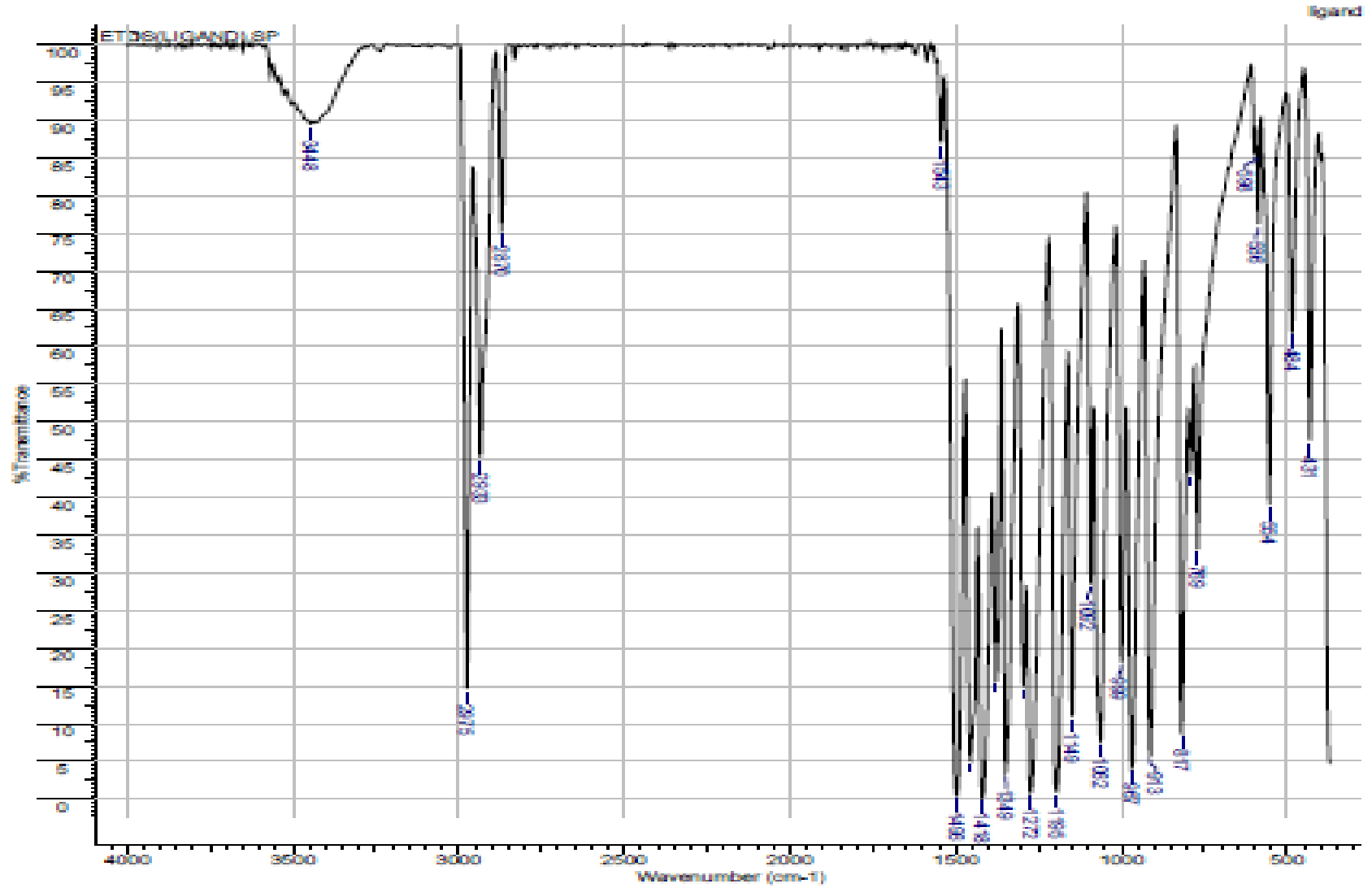
**SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN ve LİGANDLARIN Mid-  
IR ve Far-IR SPEKTRUMLARI**



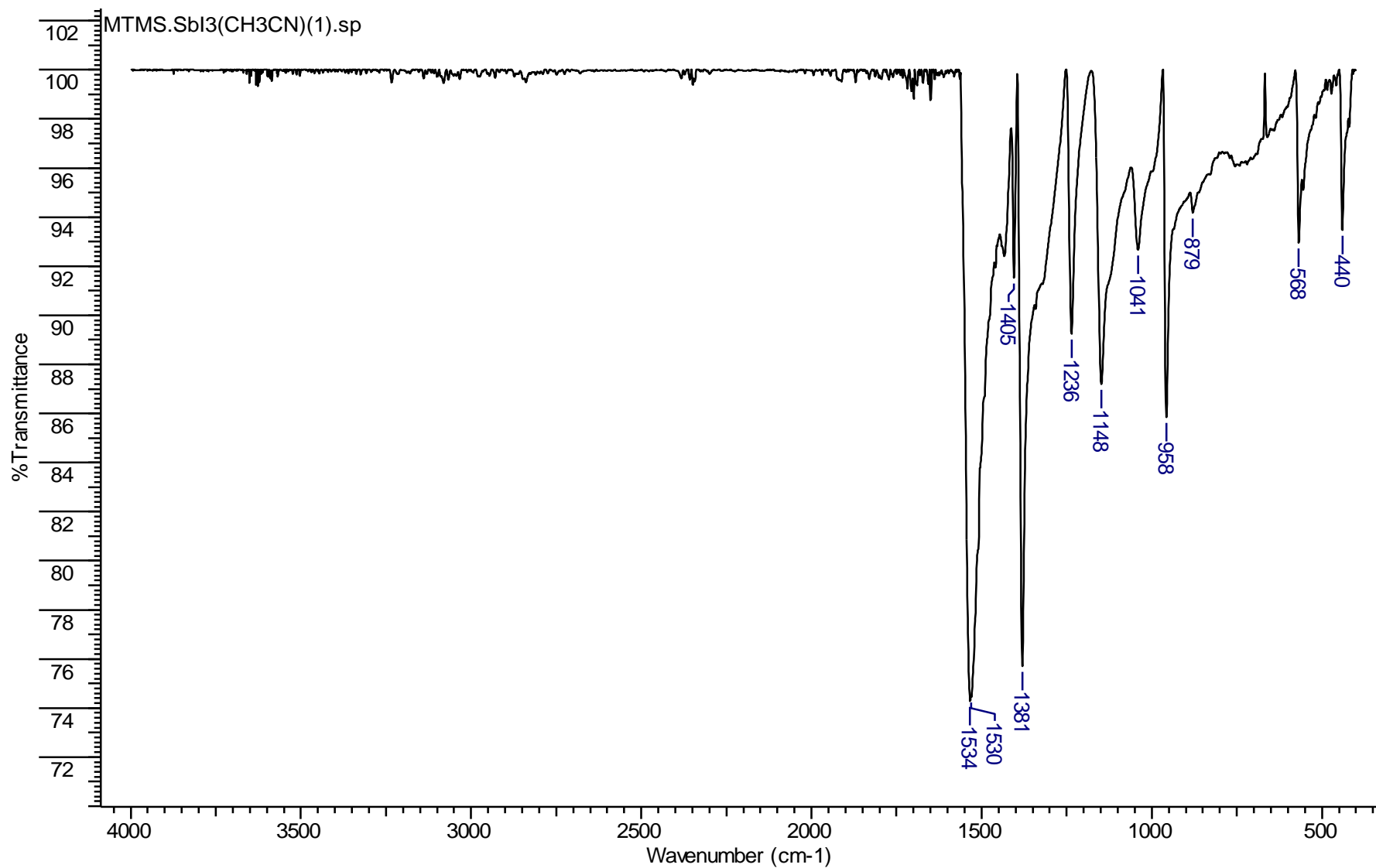
Şekil 7.1. MTMS Ligantının Mid-IR spektrumu



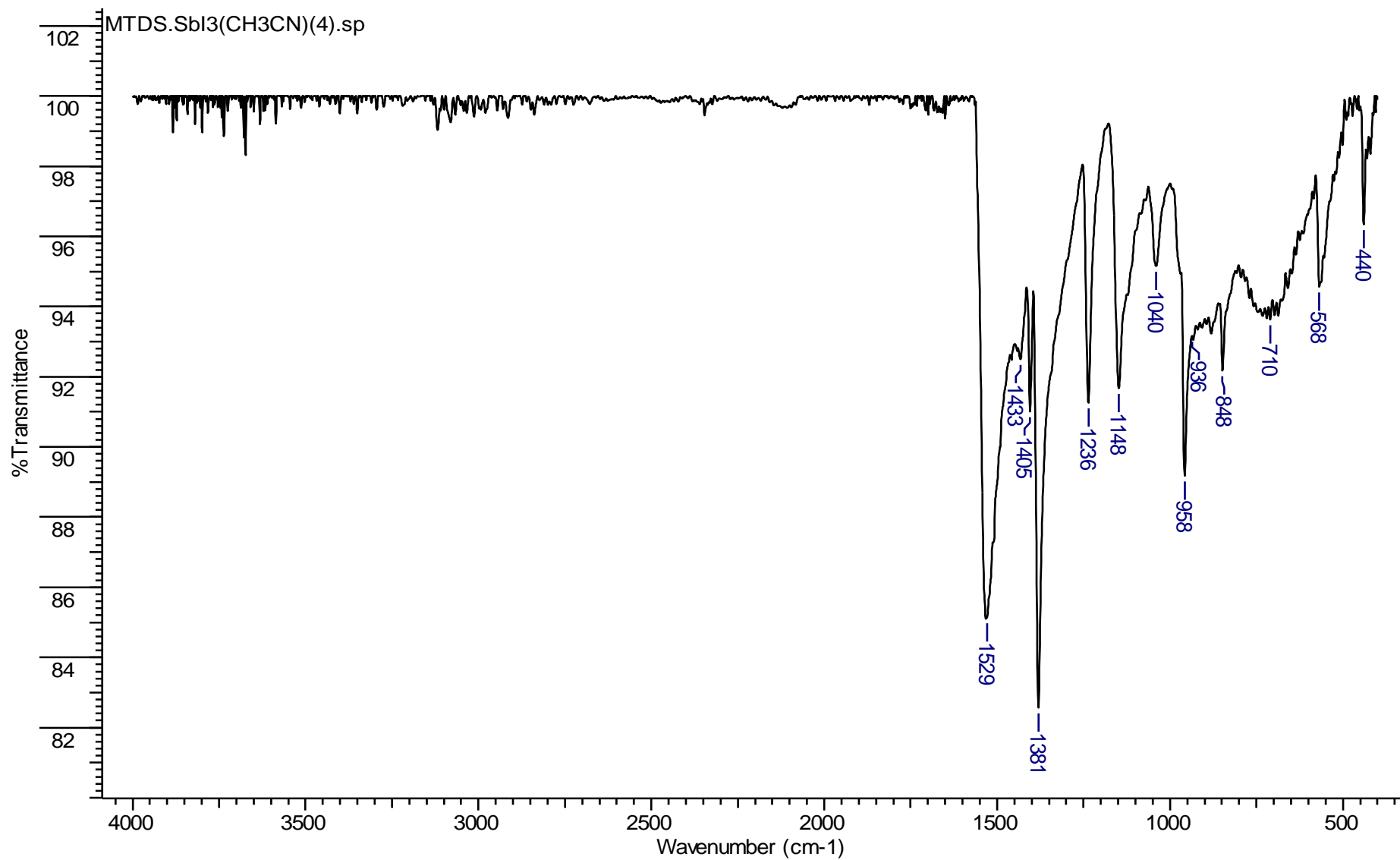
Şekil 7.2. MTDS Ligantının Mid-IR spektrumu



Şekil 7.3. ETDS Ligantının Mid-IR spektrumu

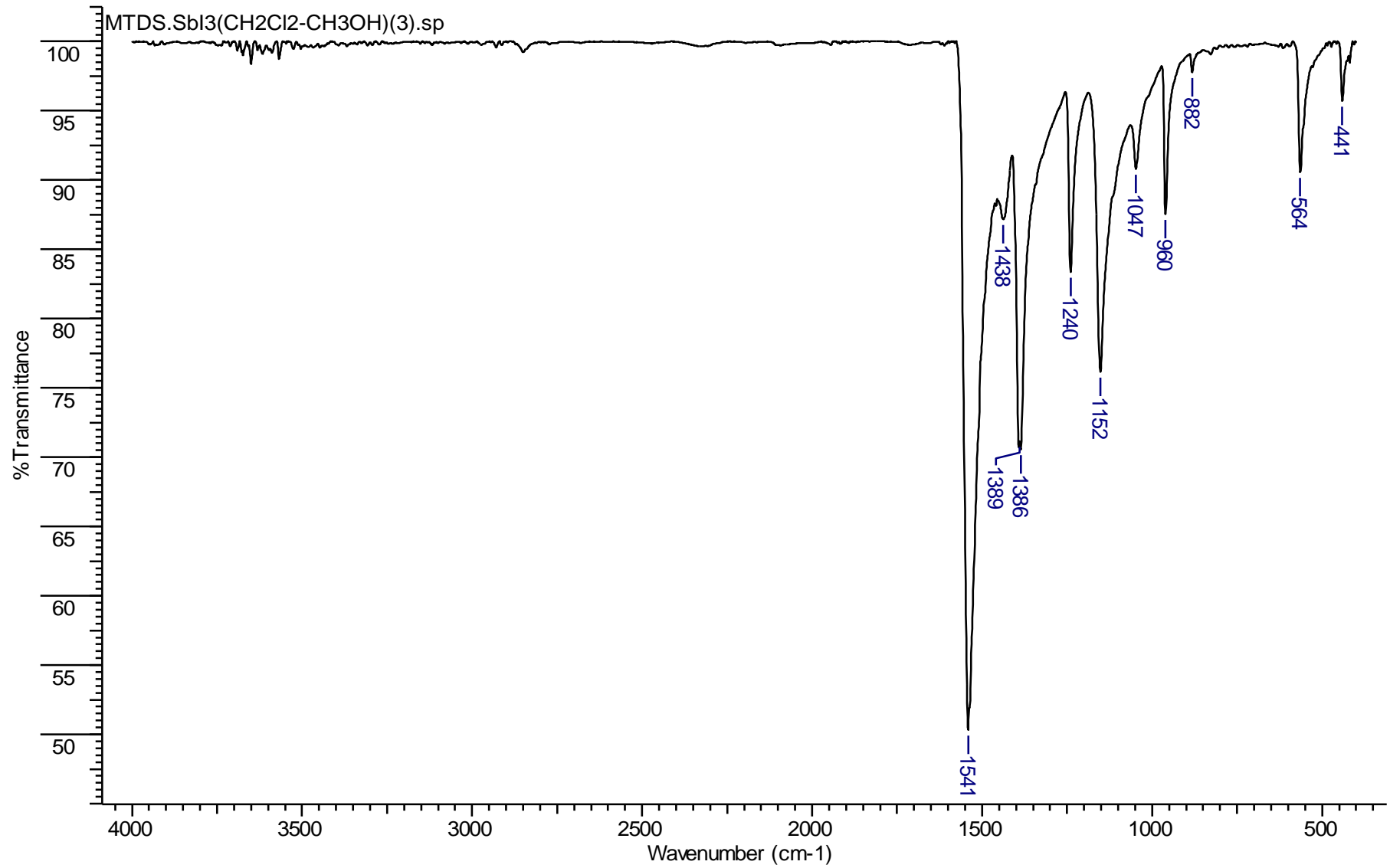


Şekil 7.4.  $[\text{SbI}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$  (**1**) Mid-IR spektrumu

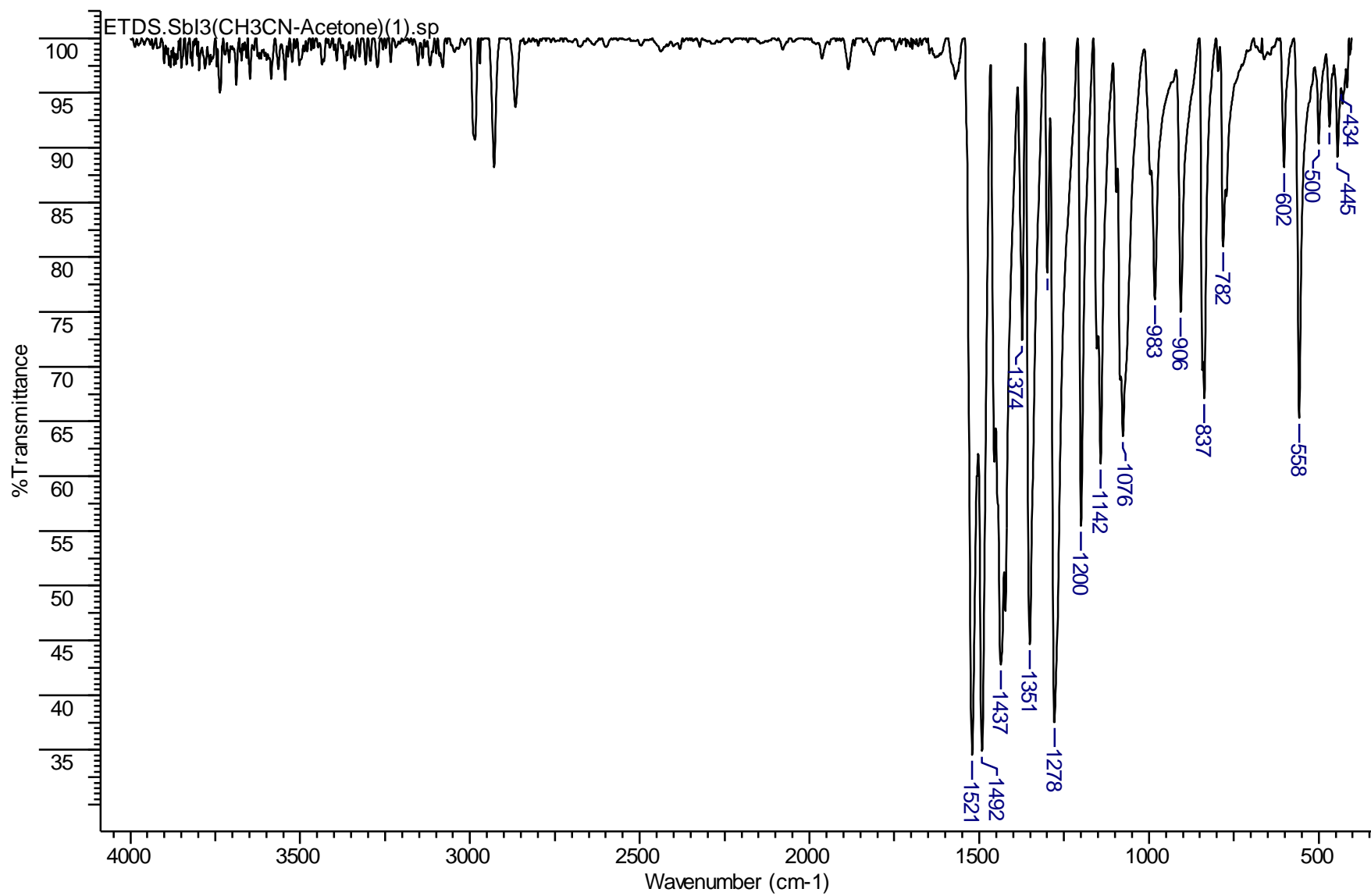


Şekil 7.5.  $\{[(\mu_2\text{-I})(\text{SbC}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4)_2][\text{I}_3]\}$  (2) Mid-IR spektrumu

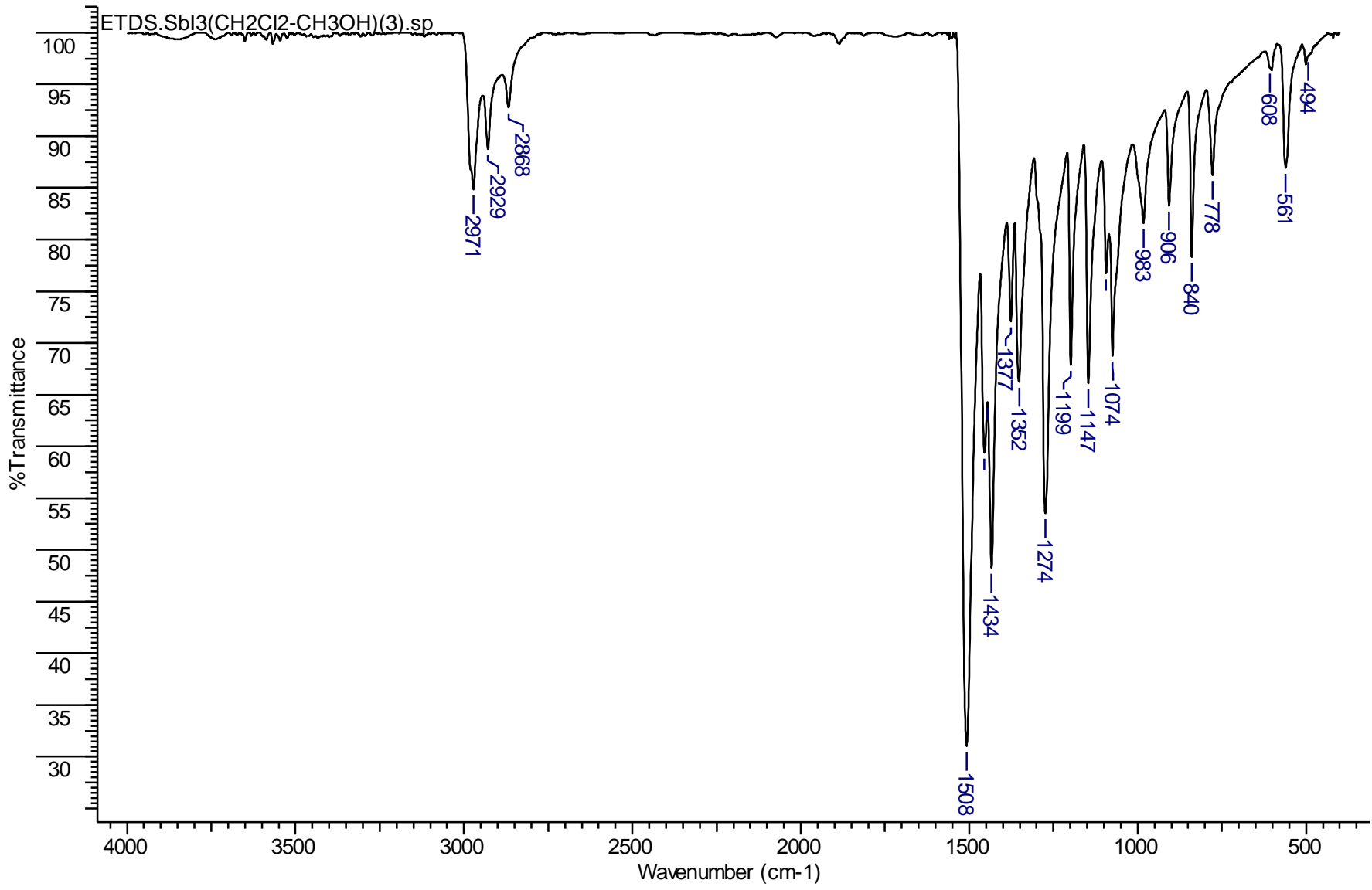




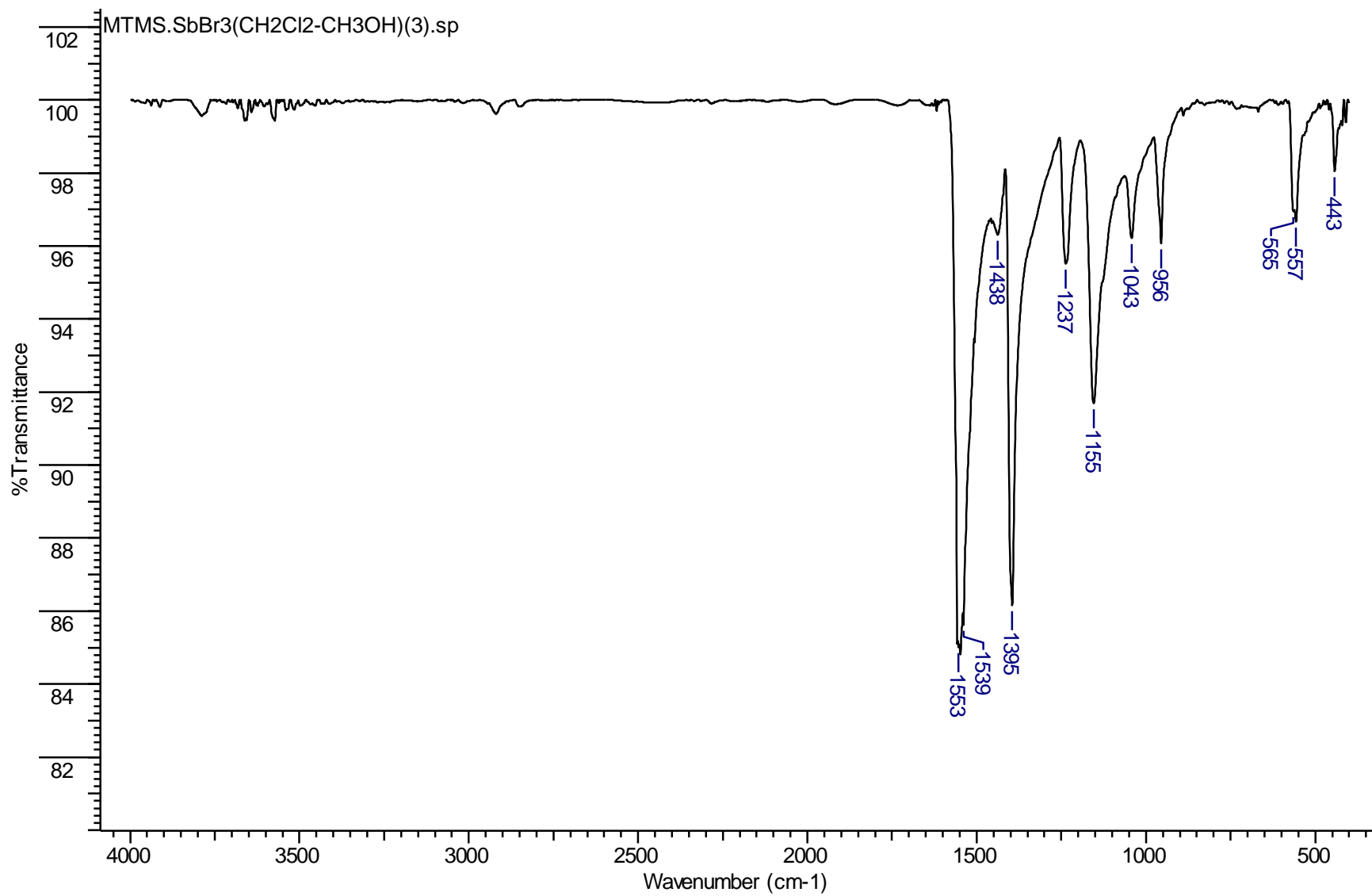
Şekil 7.6.  $[\text{SbI}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$  (3) Mid-IR spektrumu



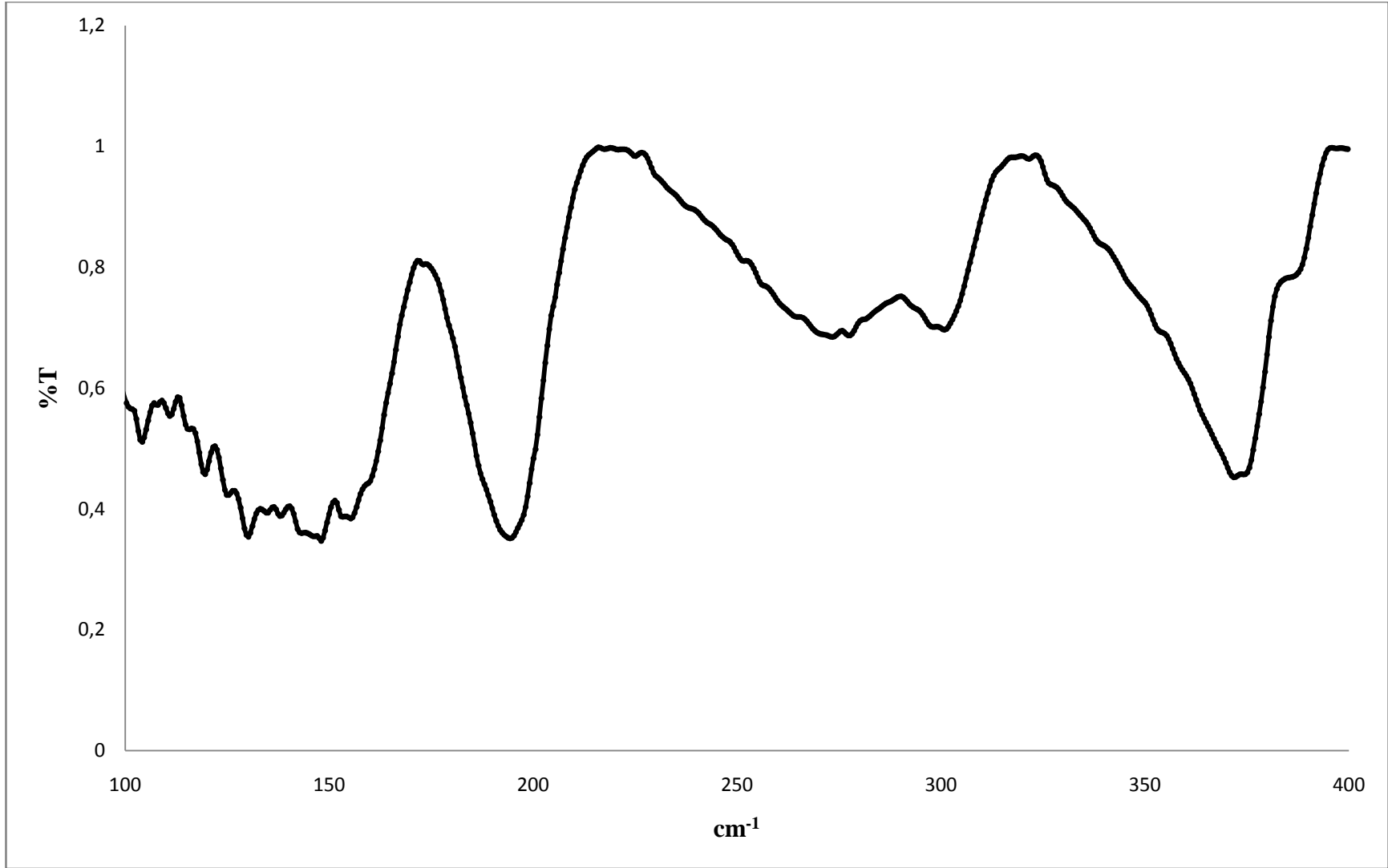
Şekil 7.7.  $\{[\text{SbI}_4(\mu_2\text{-I})_2(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2][(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2\text{I}_5]\}$  (4) Mid-IR spektrumu



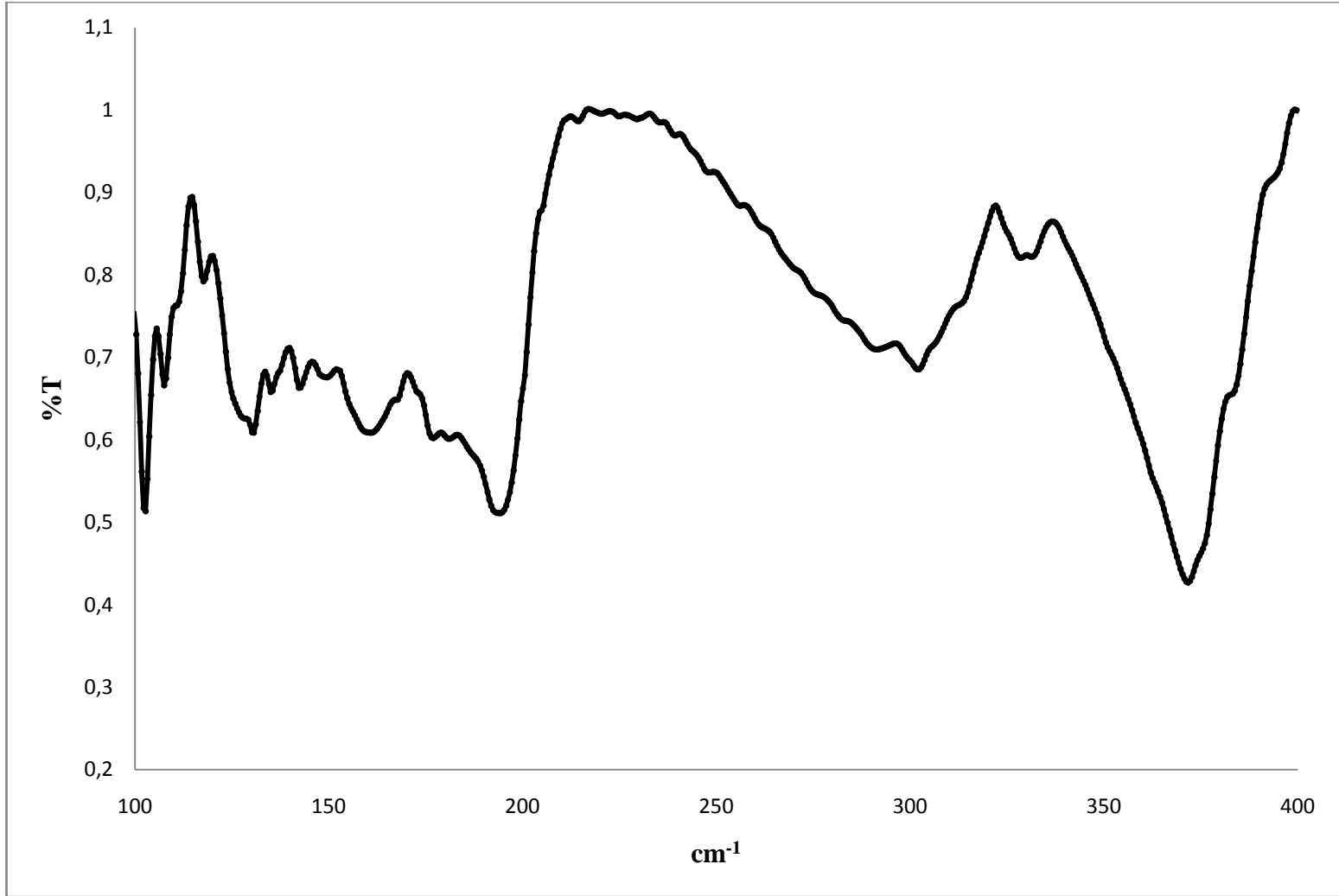
Şekil 7.8.  $[\text{SbI}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)_2]_2$  (5) Mid-IR spektrumu



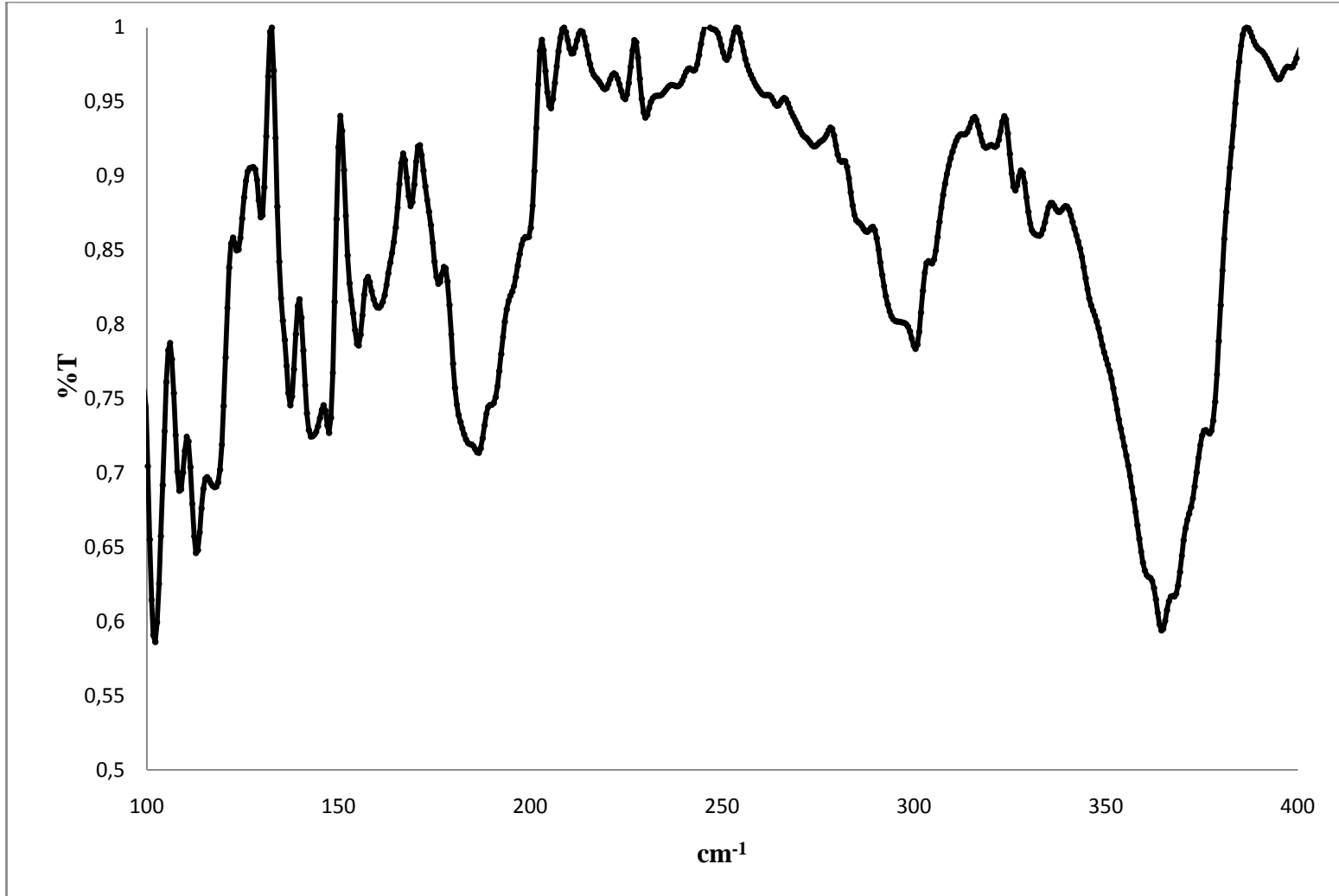
Şekil 7.9.  $[\text{SbBr}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$  (6) Mid-IR spektrumu



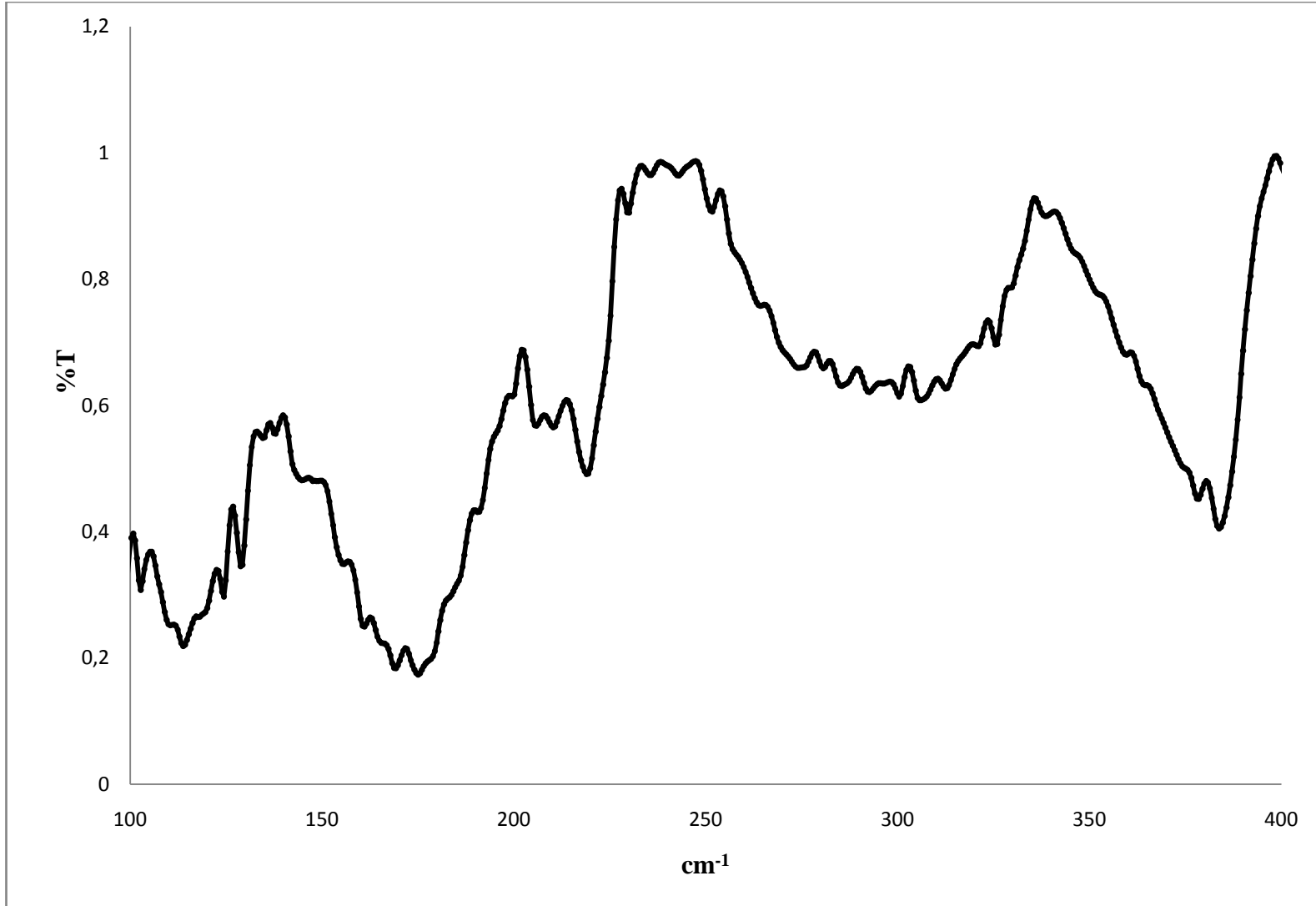
Şekil 7.10.  $[\text{SbI}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$  (1) Far-IR spektrumu



Şekil 7.11.  $\{[\text{SbI}_4(\mu_2\text{-I})_2(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2][(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2\text{I}_5]\}$  (4) Far-IR spektrumu



Şekil 7.12.  $[\text{SbI}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)_2]_2$  (5) Far-IR spektrumu



Şekil 7.13.  $[\text{SbBr}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$  (6) Far-IR spektrumu



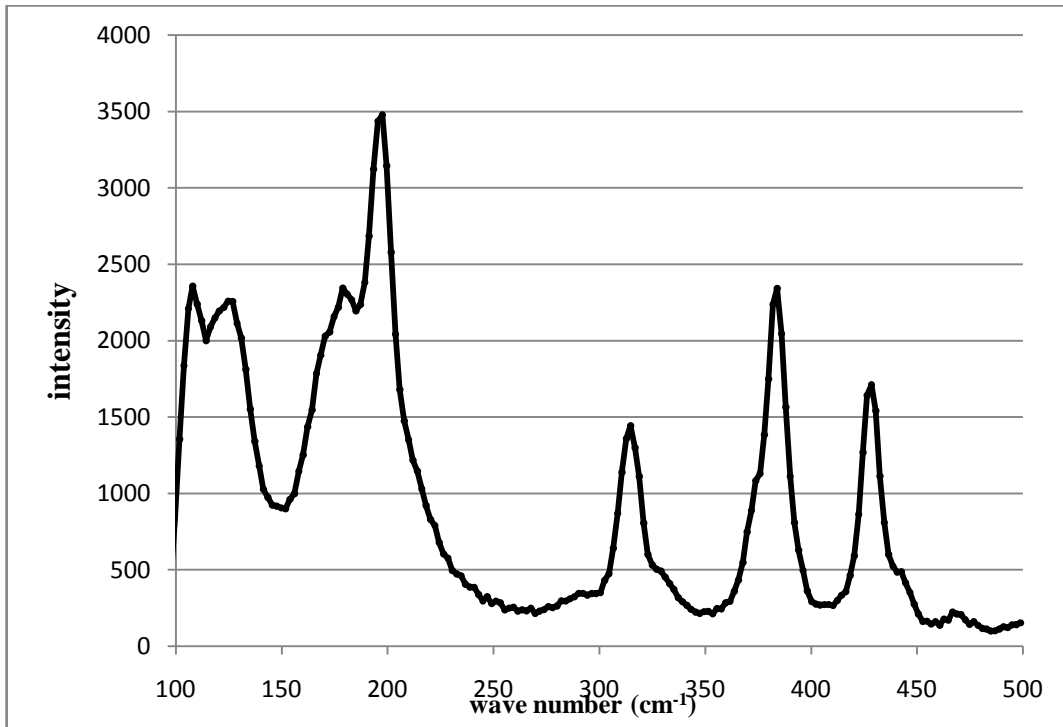
## 7.2. Raman Spektroskopisi

Raman ve infrared spektroskopisi birbirlerini tamamlayıcı analiz yöntemleridir. Raman spektroskopisi daha duyarlı ve ince titreşim bandları vermektedir. Raman spektroskopisi, benzer kimyasal bileşikleri birbirinden ayırmada, köprü atomları ( $\mu_2$ -S,  $\mu_2$ -X), dimer ve polimer molekülleri tespitinde yardımcıdır. Raman aktif olan bağlar  $\nu(\text{Sb-I})=162$ - $178\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Sb-Br})=260$ - $265\text{cm}^{-1}$  ve  $\nu(\text{Sb-S})=197$ - $243\text{cm}^{-1}$ 'dir (Fabretti ve ark. 1980, Baker ve ark. Ludwig ve ark. 2000) (Tablo 7.3.)

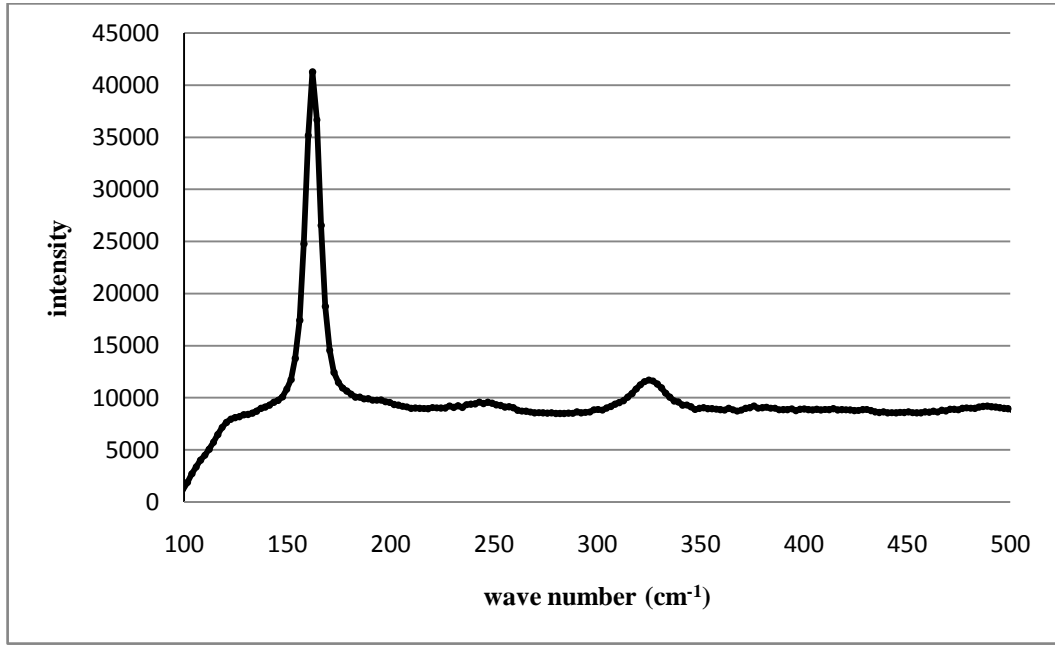
Bileşik	$\nu(\text{I-I})$	$\nu(\text{Sb-I})$ köprü	$\nu(\text{Sb-I})$	$\nu(\text{Sb-S})$
$\{[\text{SbI}_4(\mu_2\text{-D}_2(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2)]_2[(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2\text{I}_5]\}$ (4)	147	180	197	320
$[\text{SbI}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)_2]_2$ (5)			162	325

Tablo 7.3. Raman spektroskopisi değerleri

### SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN RAMAN SPEKTRUMLARI



Şekil 7.14.  $\{[\text{SbI}_4(\mu_2\text{-I})_2(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2]_2[(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2\text{I}_5]\}$  (4) Raman spektrumu



Şekil 7.15.  $[\text{SbI}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)_2]_2$  (5) Raman spektrumu

### 7.3. Termogravimetrik Analiz (TGA-DTA)

Sentezlenen bileşiklerin termogravimetrik analizleri azot gazı altında yapılmıştır.

Kompleks  $[\text{SbI}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$  (1)'in termal analizi, 35-720°C aralığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.16.). Bileşiğin termogravimetrik analiz spektrumu incelendiğinde bileşiğin bir adet bozunma basamağının olduğu gözlenmiştir. İlk bozunma basamağı 264-311°C aralığında gerçekleşmektedir ve bu sıcaklık aralığında sentezlenen bileşik kütlesinin %28,5'ini kaybetmektedir. Bu basamakta bileşik yapısında bulunan  $\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2$  ile  $\text{CH}_3$  grubunu kaybetmektedir. Teorik olarak hesaplandığında ise bu oran %27,7 olarak bulunmuştur.

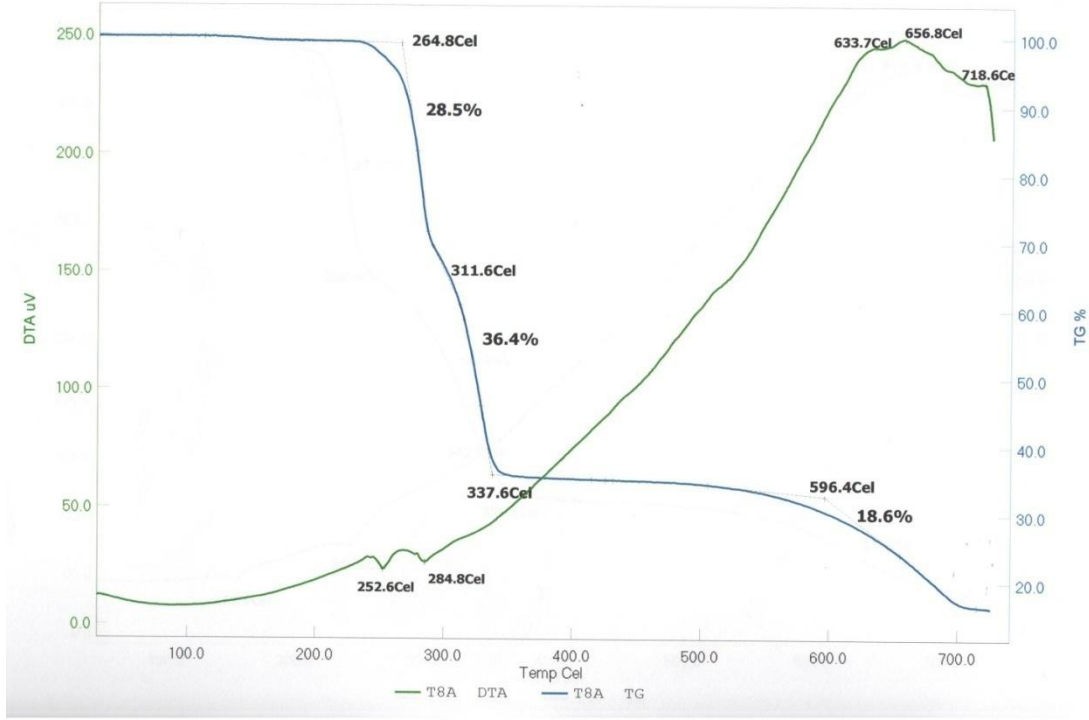
Kompleks  $\{[(\mu_2\text{-I})(\text{SbC}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4)_2][\text{I}_3]\}$  (2)'nin termal analizi, 150-700°C aralığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.17.). Bileşiğin termogravimetrik analiz spektrumu incelendiğinde bileşiğin iki adet bozunma basamağının olduğu gözlenmiştir. İlk bozunma basamağı 252-264°C aralığında gerçekleşmektedir ve bu sıcaklık aralığında sentezlenen bileşik kütlesinin %36,4'ünü kaybetmektedir. Bu basamakta bileşik yapısında bulunan  $\text{I}_3$  ile  $\text{CN}(\text{CH}_3)_2$  grubunu kaybetmektedir. Teorik olarak hesaplandığında ise bu oran %35,5 olarak bulunmuştur. İkinci bozunma basamağı 265-334°C aralığında gerçekleşmektedir ve bu sıcaklık aralığında sentezlenen bileşik kütlesinin %39,0'ını kaybetmektedir. Bu basamakta bileşik yapısında

bulunan  $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)_2$  ile  $\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2$  grubunu kaybetmektedir. Teorik olarak hesaplandığında ise bu oran %38,9 olarak bulunmuştur.

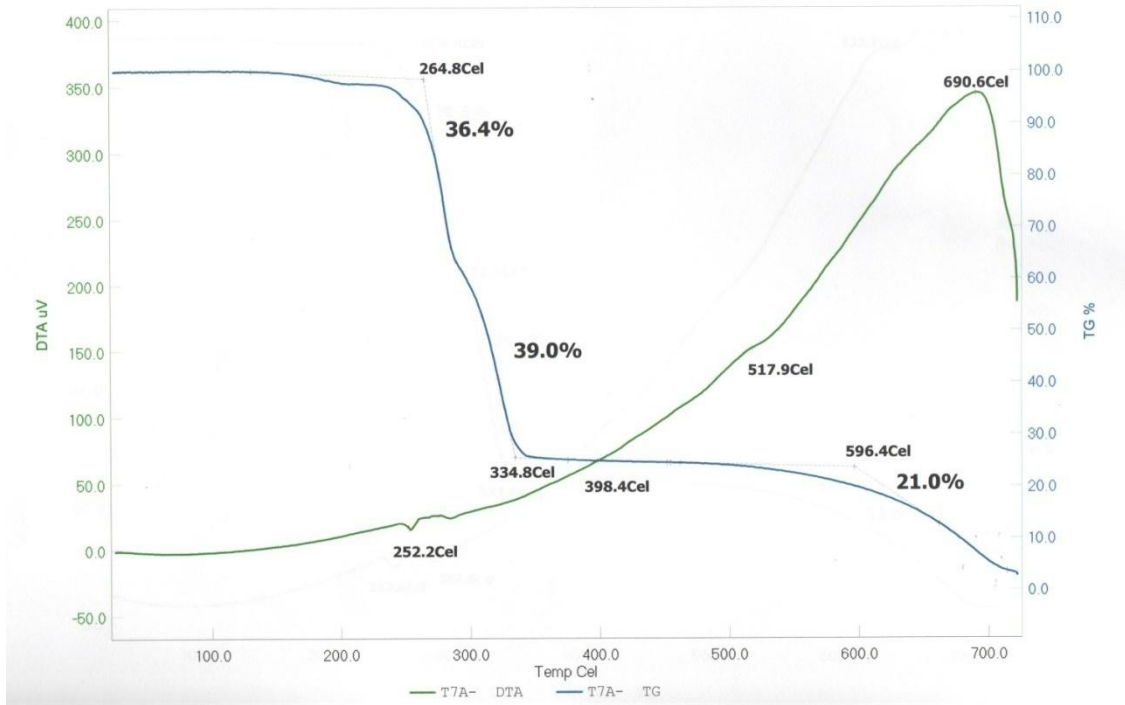
Kompleks  $\{[\text{SbI}_4(\mu_2\text{-I})_2(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2][(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2\text{I}_5]\}$  (4)'ün termal analizi, 150-700°C aralığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.18.). Bileşiğin termogravimetrik analiz spektrumu incelendiğinde bileşiğin iki adet bozunma basamağının olduğu gözlenmiştir. İlk bozunma basamağı 152-224°C aralığında gerçekleşmektedir ve bu sıcaklık aralığında sentezlenen bileşik kütlelerinin %37,2'sini kaybetmektedir. Bu basamakta bileşik yapısında bulunan  $\text{SbI}_5[\text{Sb}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2]$  kısmını kaybetmektedir. Teorik olarak hesaplandığında ise bu oran %36,8 olarak bulunmuştur. İkinci bozunma basamağı 250-359°C aralığında gerçekleşmektedir ve bu sıcaklık aralığında sentezlenen bileşik kütlelerinin %40,3'ünü kaybetmektedir. Bu basamakta bileşik yapısında bulunan  $[\text{Sb}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2]_4$  kısmını kaybetmektedir. Teorik olarak hesaplandığında ise bu oran %39,3 olarak bulunmuştur.

Kompleks  $[\text{SbI}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)_2]_2$  (5)'in termal analizi, 120-700°C aralığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.19.). Bileşiğin termogravimetrik analiz spektrumu incelendiğinde bileşiğin üç adet bozunma basamağının olduğu gözlenmiştir. İlk bozunma basamağı 127-162°C aralığında gerçekleşmektedir ve bu sıcaklık aralığında sentezlenen bileşik kütlelerinin %6,8'ini kaybetmektedir. Bu basamakta dimer olarak bulunan bileşik, yapısında bulunan  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  parçasını kaybetmektedir. Teorik olarak hesaplandığında ise bu oran %6,62 olarak bulunmuştur. İkinci bozunma basamağı 214-235°C aralığında gerçekleşmektedir ve bu sıcaklık aralığında sentezlenen bileşik kütlelerinin %24,3'ünü kaybetmektedir. Bu basamakta dimer olarak bulunan bileşik, yapısında bulunan  $\text{SCN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ve  $\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  parçasını kaybetmektedir. Teorik olarak hesaplandığında ise bu oran %24,25 olarak bulunmuştur. Üçüncü bozunma basamağı 236-355°C aralığında gerçekleşmektedir ve bu sıcaklık aralığında sentezlenen bileşik kütlelerinin %57,8'ini kaybetmektedir. Bu basamakta dimer olarak bulunan bileşik, yapısında bulunan kükürt, iyot ve  $\text{SbI}(\text{CS}_2)(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$  parçasını kaybetmektedir. Teorik olarak hesaplandığında ise bu oran %57,96 olarak bulunmuştur.

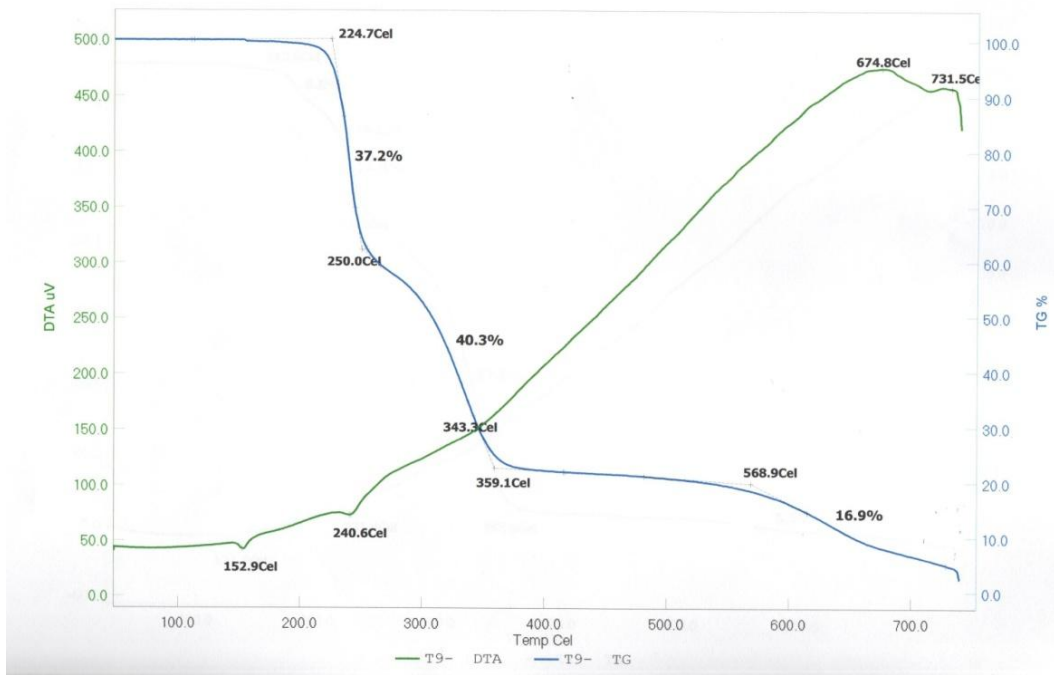
## SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TGA/DTA SPEKTRUMLARI



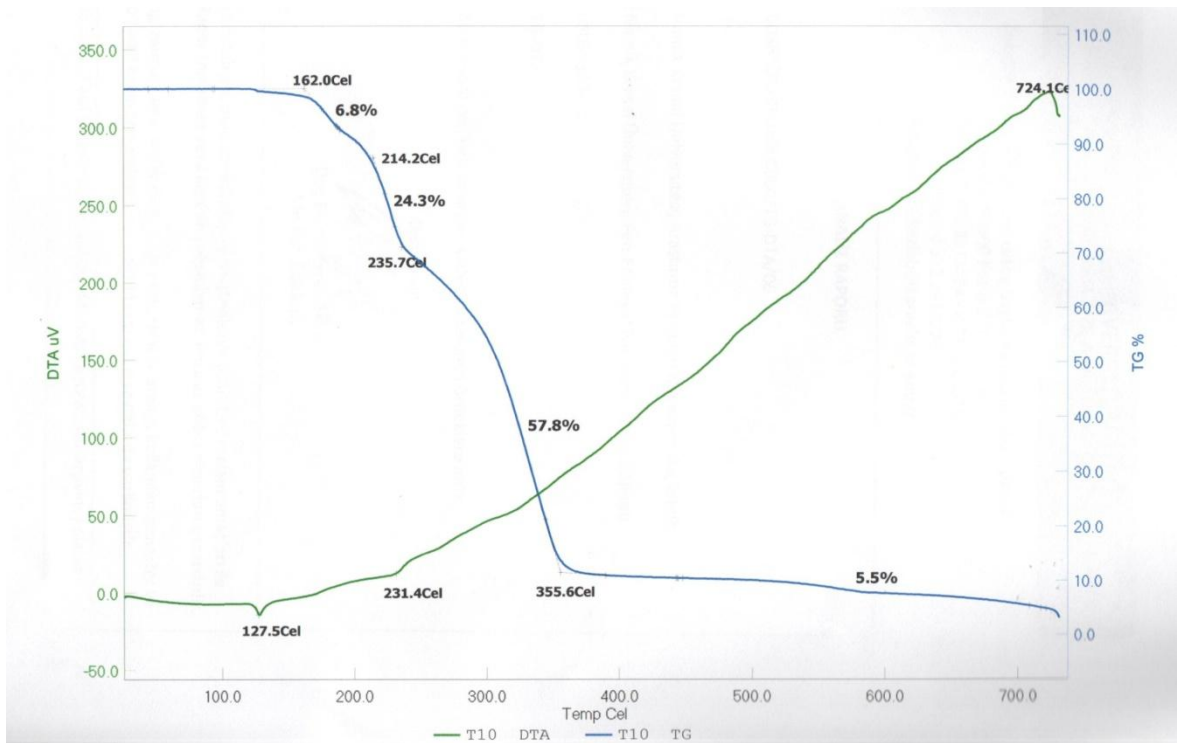
Şekil 7.16.  $[SbI(C_3H_6NS_2)_2]_n$  (1) TGA/DTA spektrumu



Şekil 7.17.  $\{[(\mu_2\text{-I})(\text{SbC}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4)_2][\text{I}_3]\}$  (2) TGA/DTA spektrumu



Şekil 7.18.  $\{[\text{SbI}_4(\mu_2\text{-I})_2(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2][(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2\text{I}_5]\}$  (4) TGA/DTA spektrumu



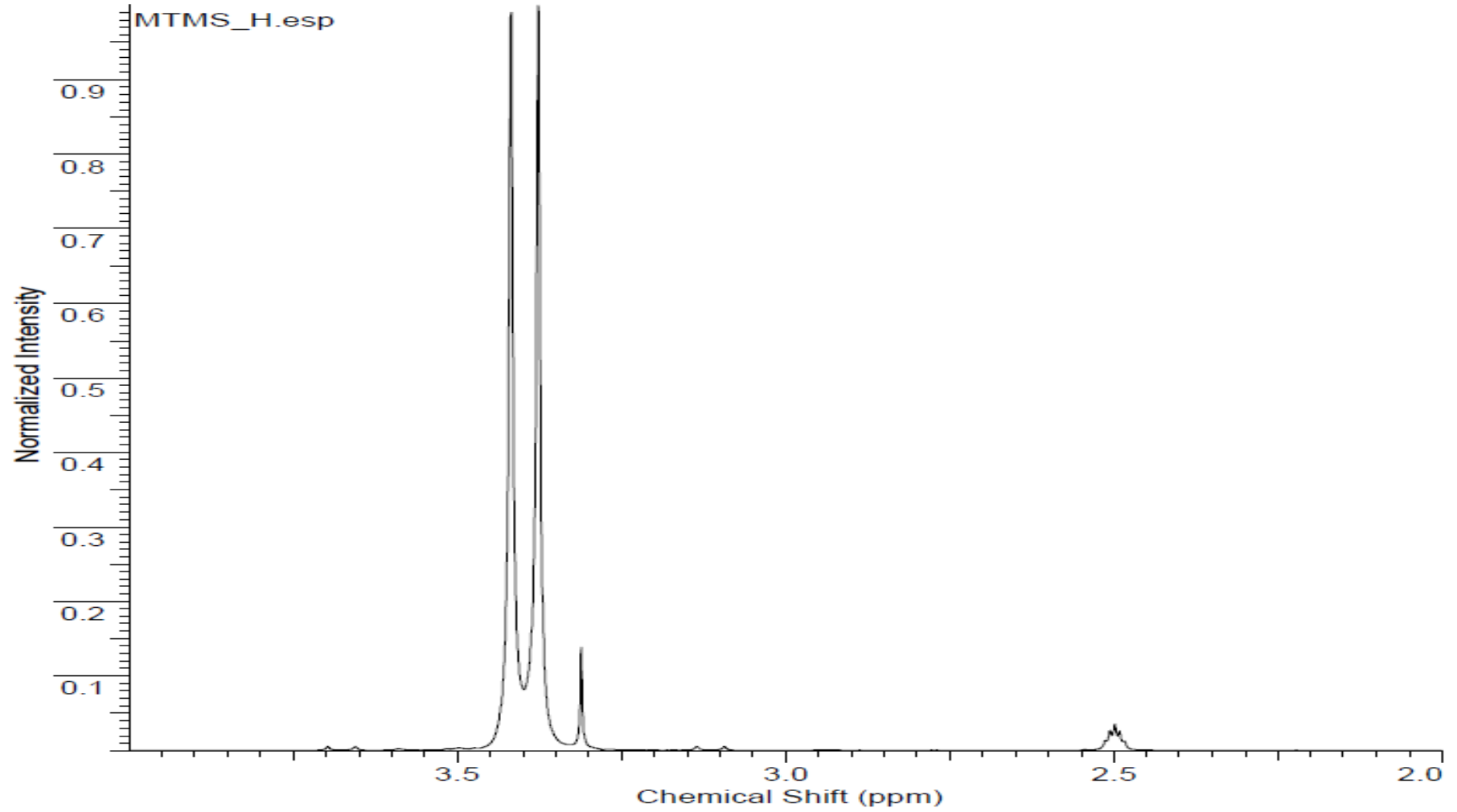
Şekil 7.19.  $[\text{SbI}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)_2]_2$  (5) TGA/DTA spektrumu

#### 7.4. <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

Sentezlenen bileşiklerin ve kullanılan ligantların <sup>1</sup>H-NMR spektrumları DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü kullanılarak alınmıştır. Ligantlara ait metil protonları 3,38-3,42ppm'de (MTMS) ve 3,50-3,59ppm'de (MTDS) ikili pik, ETDS ligantında ise metil protonları iki set halinde 1,18-1,39ppm'de üçlü pik, metilen protonları da 3,94-3,99ppm aralığında dörtlü pik vermiştir. **1** kompleksinin metil protonları 3,41-3,39ppm'de ikili pik, **6** kompleksinin metil protonları 3,36ppm'de tekli pik, **4** kompleksinin metil protonları iki set halinde 1,22-1,27ppm'de üçlü pik, metilen protonları da 3,75-3,84ppm aralığında ise dörtlü pik, **5** kompleksinin metil protonları iki set halinde 1,23-1,27ppm'de üçlü pik, metilen protonları da 3,75-3,82ppm aralığında ise dörtlü pik vermiştir.

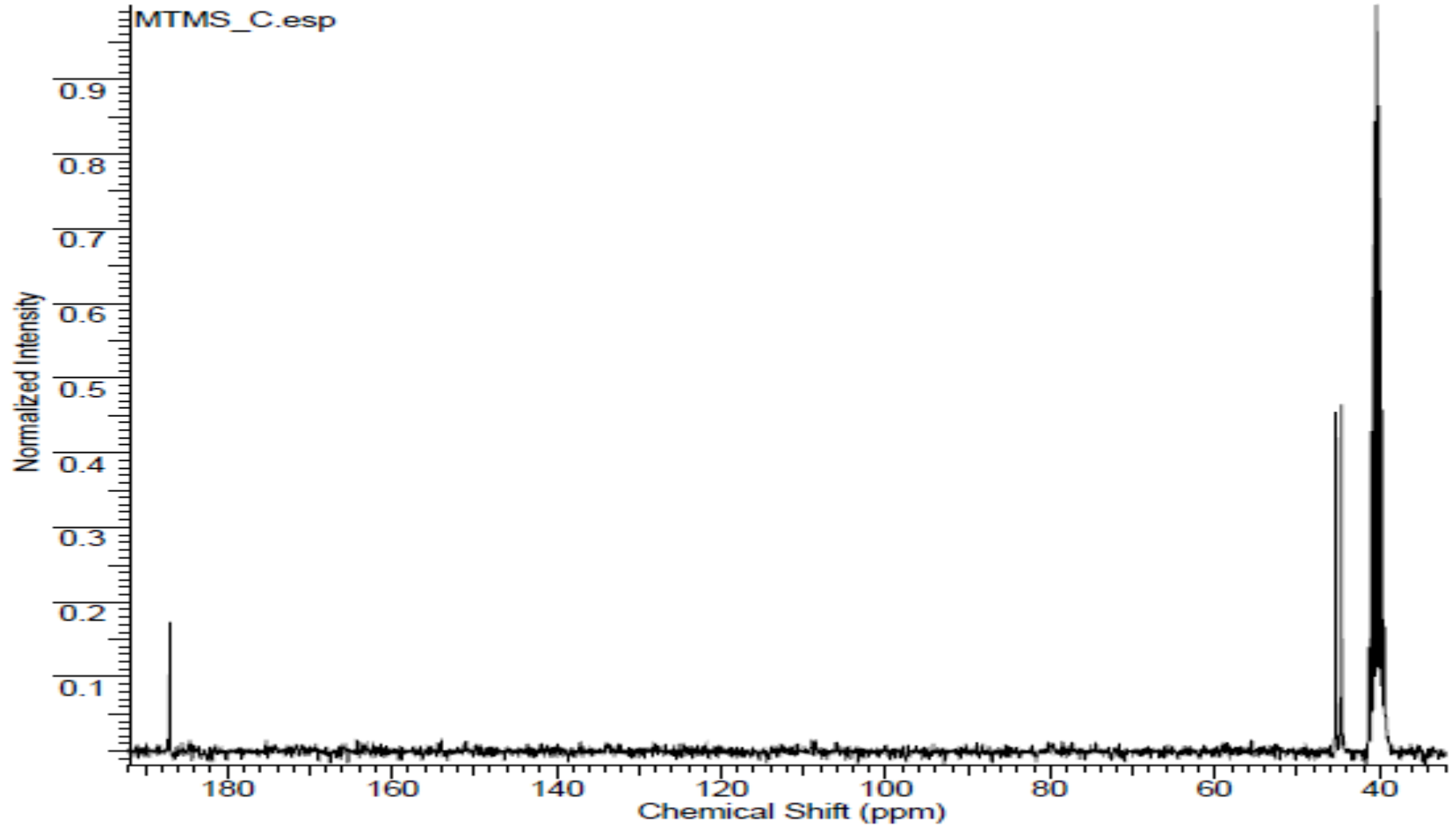
Sentezlenen bileşiklerin ve kullanılan ligantların <sup>13</sup>C-NMR spektrumları DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü kullanılarak alınmıştır. Ligantlara ait >C(=) karbonları 186,98ppm'de (MTMS) ve 192,60ppm'de (MTDS) tek pik, metil grubun bulunduğu karbon 44,63 ve 45,31ppm'de (MTMS) ve 42,60 ve 47,90ppm'de (MTDS) iki pik olarak gözlenmiştir. ETDS ligantında ise tiyoüre karbonunda 198,99ppm'de tek pik, metil karbonları 12,01 ve 14,12ppm'de iki ayrı pik metilen karbonları 48,02 ve 52,36ppm'de iki ayrı pik vermiştir. Komplekslerin C(NCS<sub>2</sub>) karbonları 192,19 ve 194,18ppm (**6**), 191,29 ve 194,56ppm (**5**), 195,00ppm (**4**) tek pik vermiştir. **1** kompleksinin metil karbonları 44,11ppm'de tek pik, **6** kompleksinin metil karbonları 47,60ppm'de tekli pik, **5** kompleksinin metil karbonları 11,68-13,79ppm aralığında üçlü pik, metilen karbonu da 49,29ppm'de tek pik, **4** kompleksinin metil karbonları 12,47ppm'de tek pik, metilen karbonları da 49,23ppm'de tek pik vermiştir.

**SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN ve LİGANDLARIN <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR  
SPEKTRUMLARI**

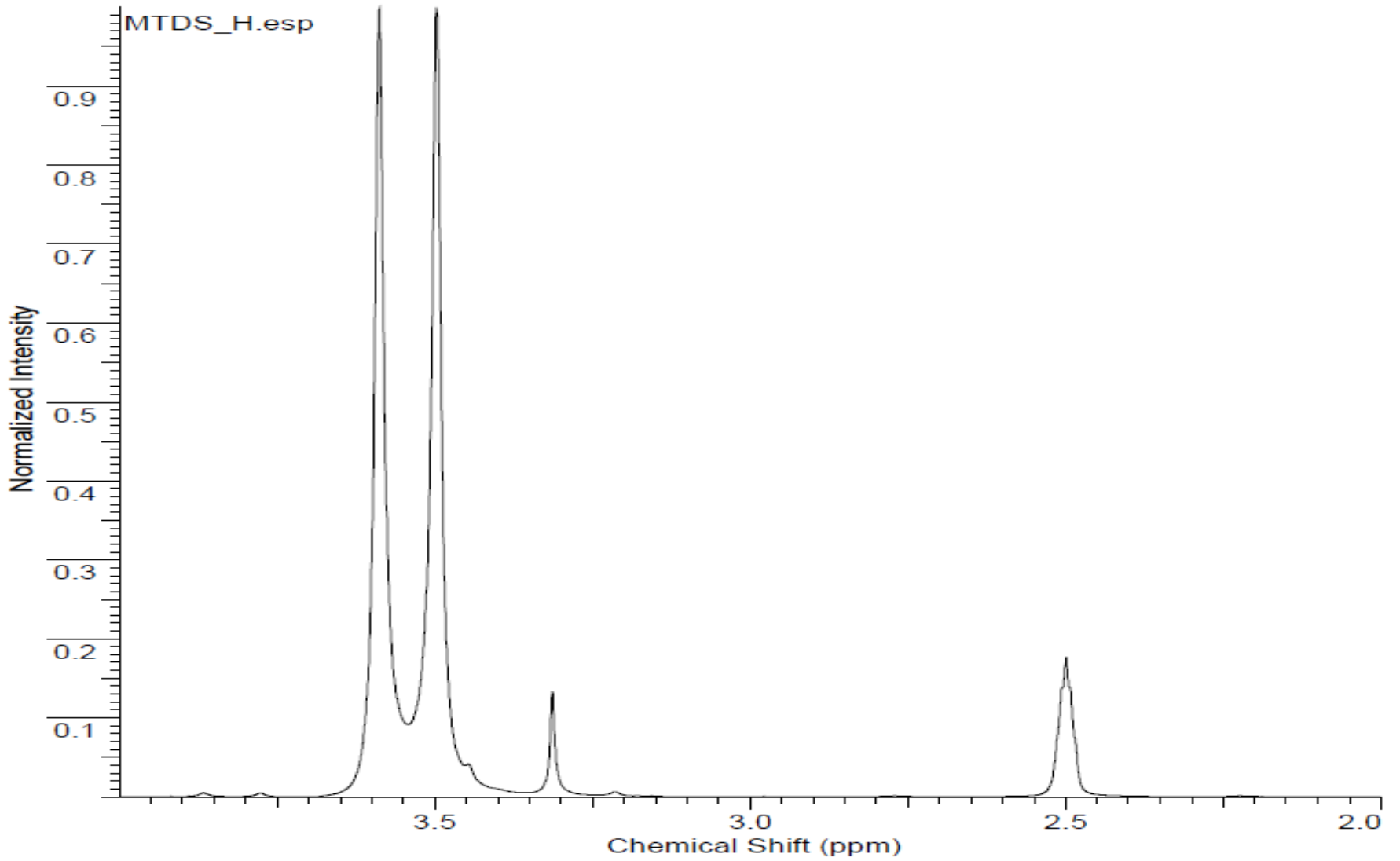


Şekil 7.20. Tetrametiltiyoram Monosülfid (MTMS)'in  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

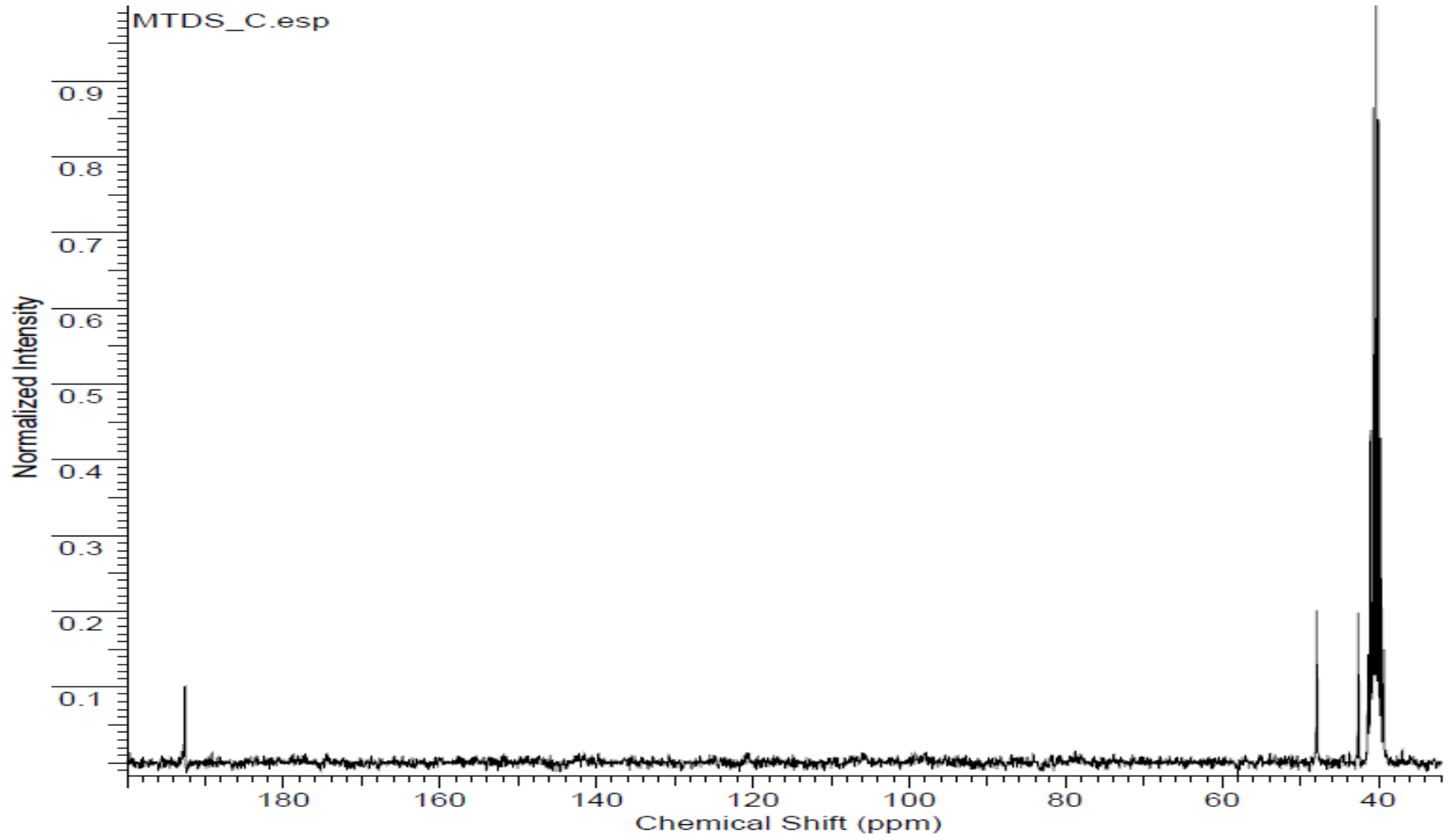




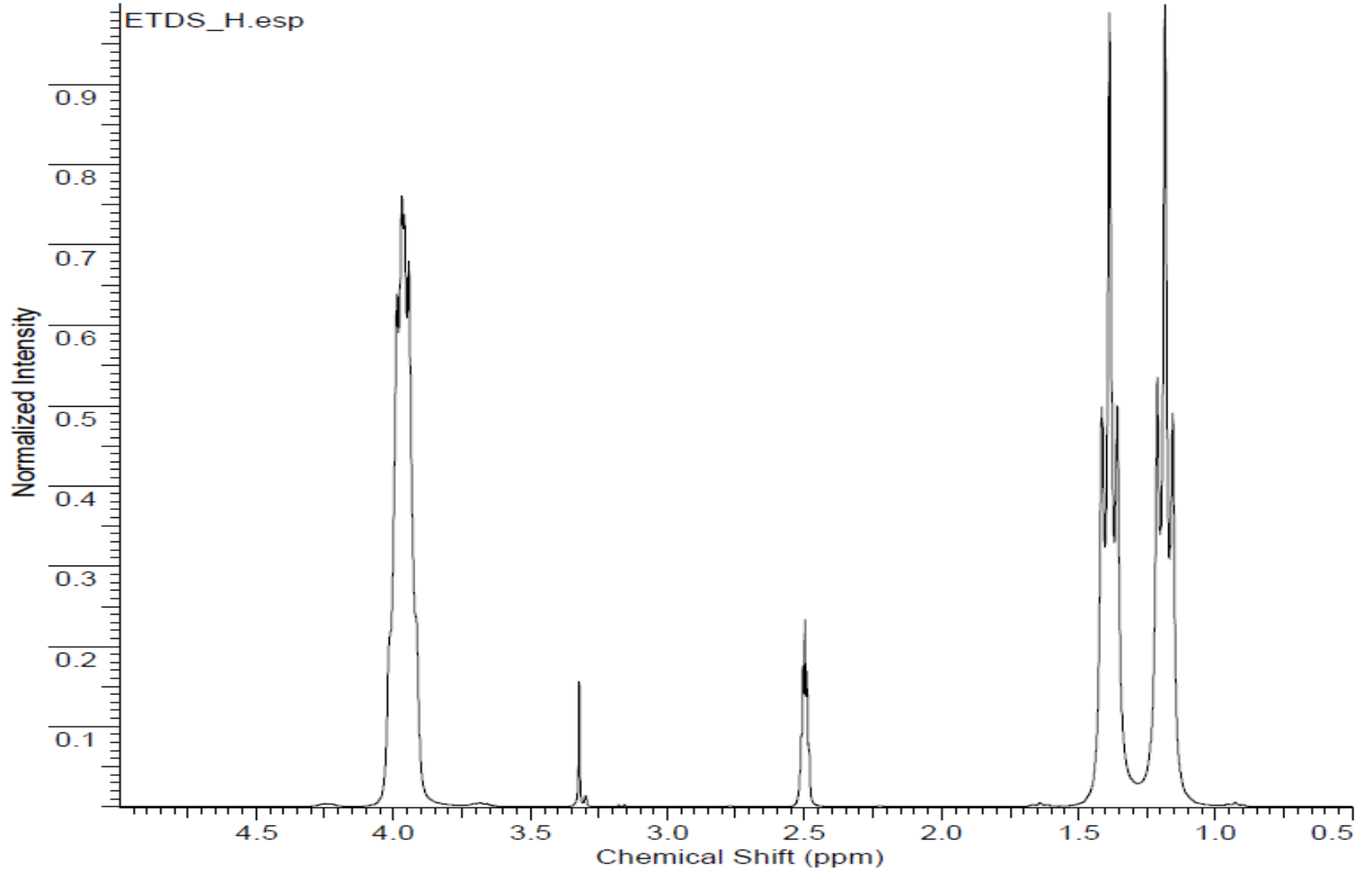
Şekil 7.21. Tetrametiltiouram Monosülfid (MTMS)'in <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu



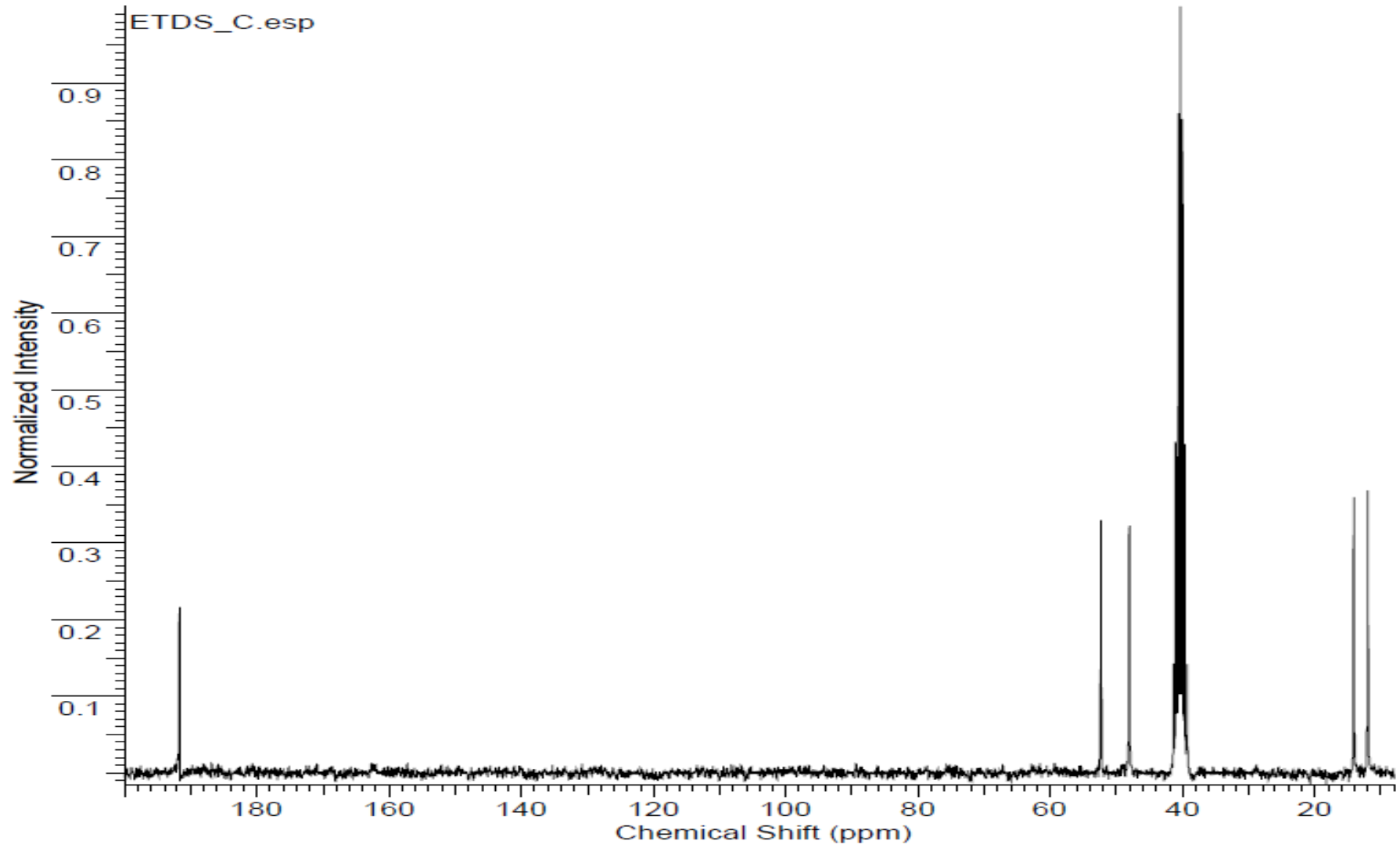
Şekil 7.22. Tetrametiltiouram Disülfid (MTDS)'in <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



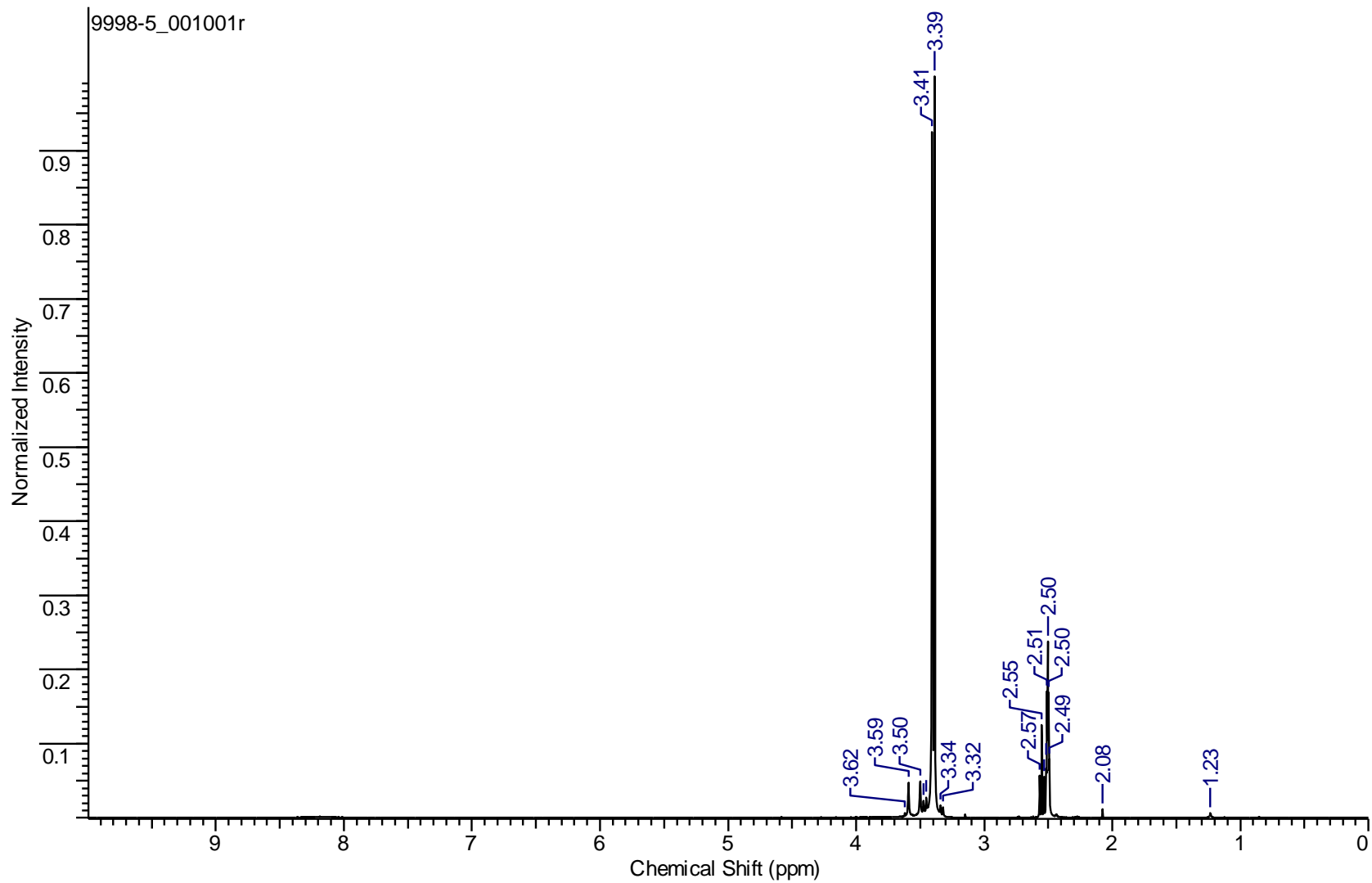
Şekil 7.23. Tetrametiltiyouram Disülfid (MTDS)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



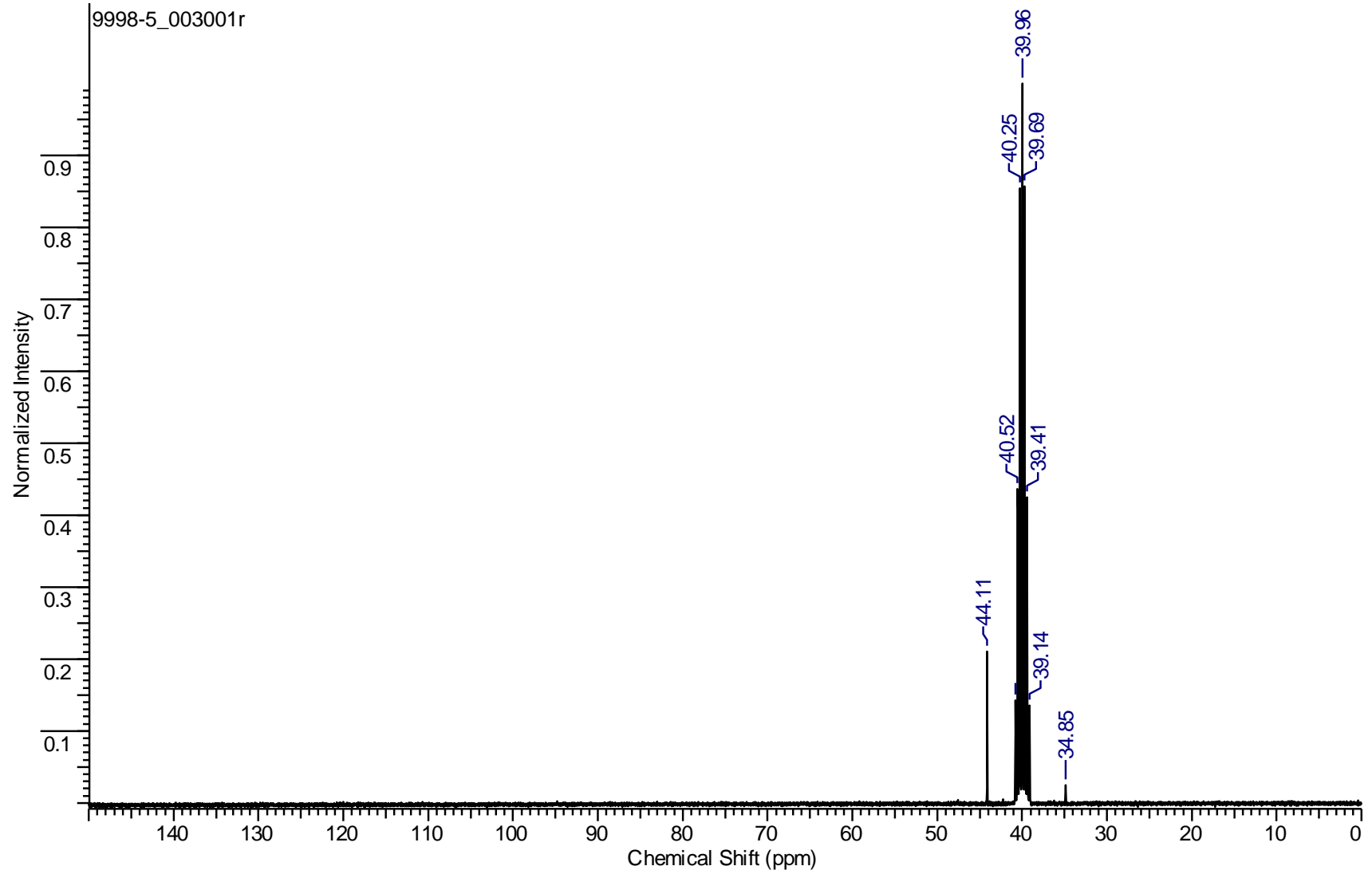
Şekil 7.24. Tetraetiltiouram Disülfid (ETDS)'in  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu



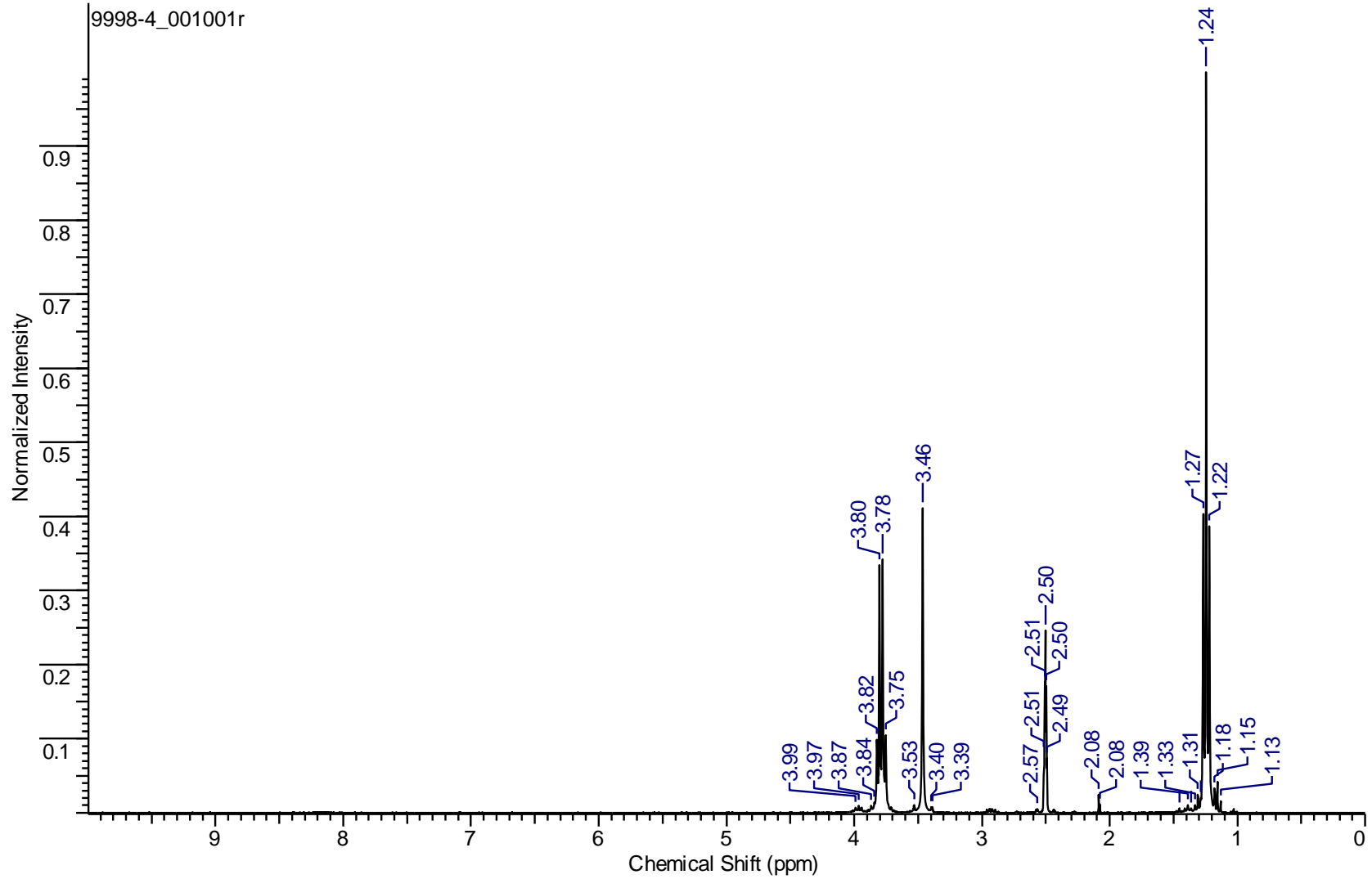
Şekil 7.25. Tetraetiltiyouram Disülfid (ETDS)'in <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu



Şekil 7.26.  $[\text{SbI}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$  (1) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

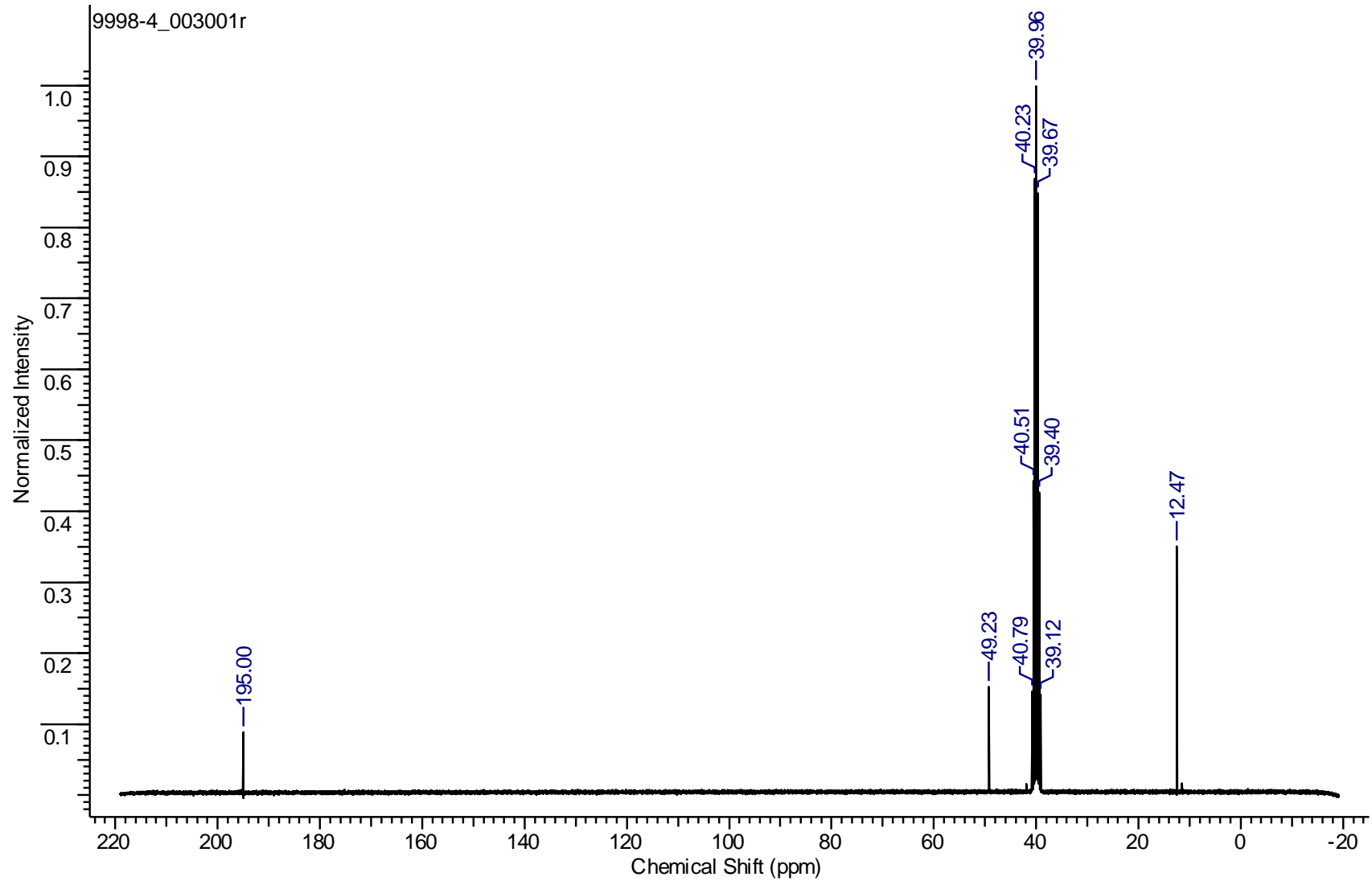


Şekil 7.27.  $[\text{SbI}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$  (1) Kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

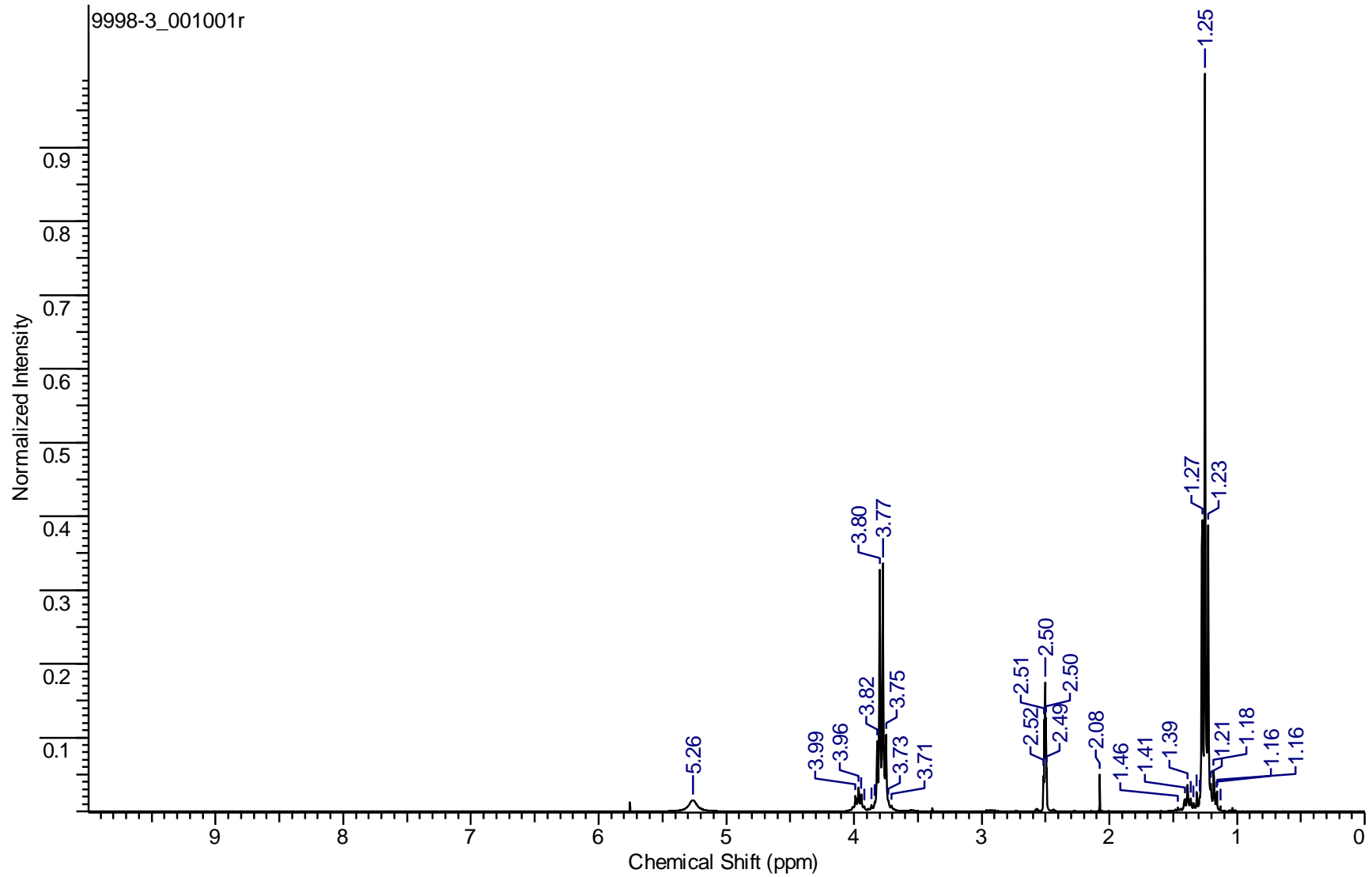


Şekil 7.28.  $\{[\text{SbI}_4(\mu_2\text{-I})_2(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2][(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2\text{I}_5]\}$  (4) Kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

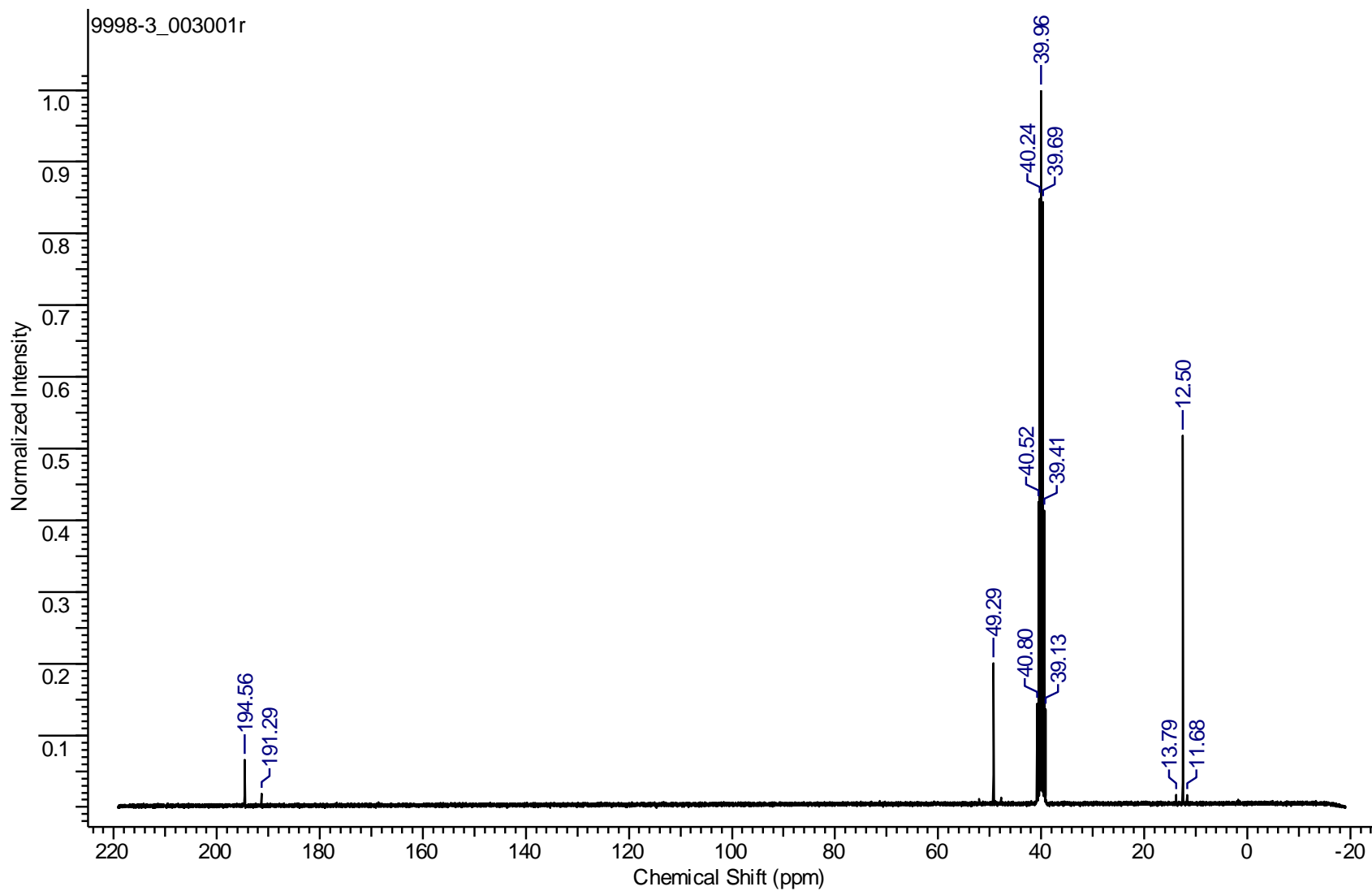




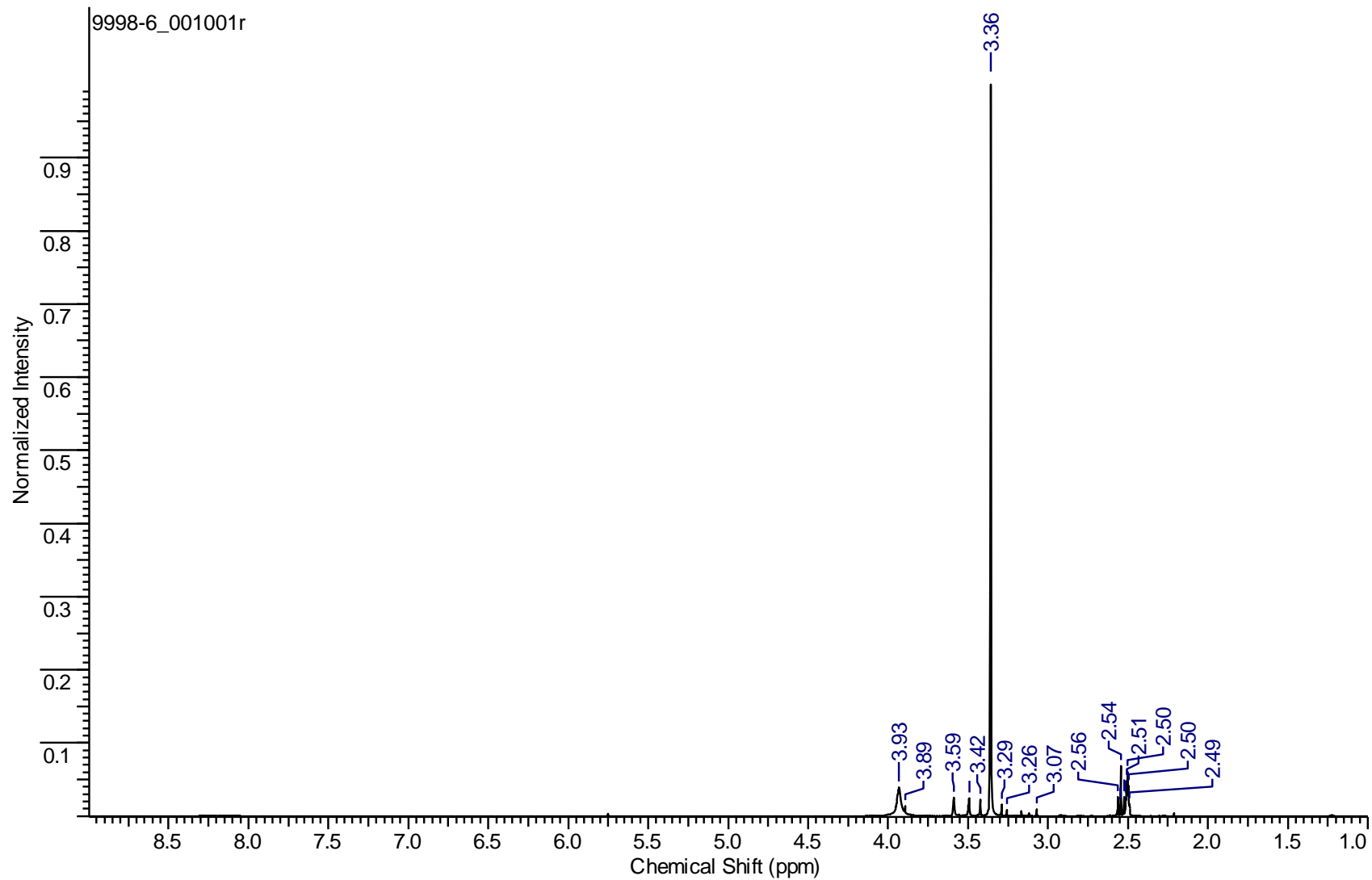
Şekil 7.29.  $\{[\text{SbI}_4(\mu_2\text{-I})_2(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2][(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2\text{I}_5]\}$  (4) Kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



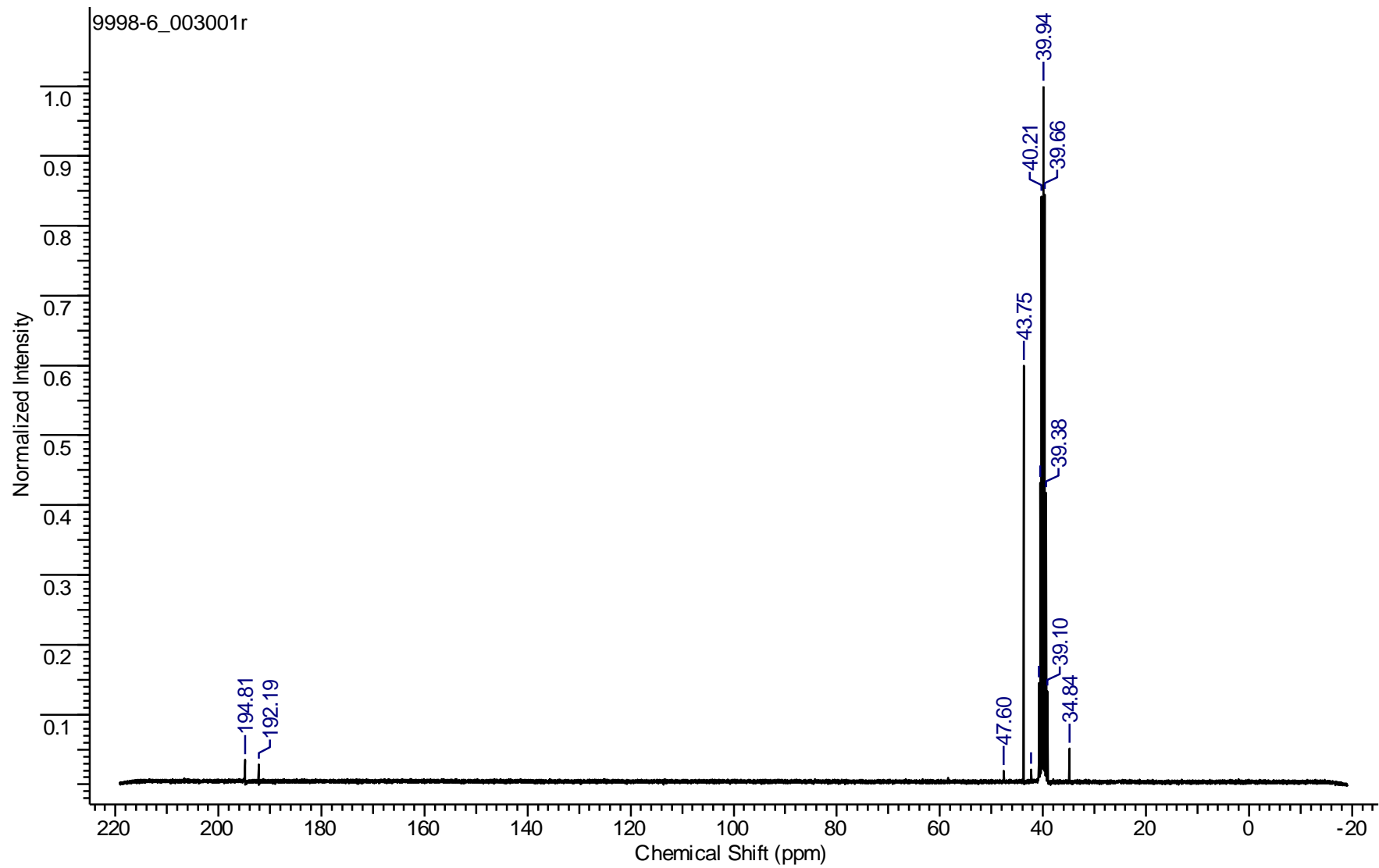
Şekil 7.30.  $[\text{SbI}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)_2]_2$  (5) Kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu



Şekil 7.31.  $[\text{SbI}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)_2]_2$  (5) Kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



Şekil 7.32.  $[\text{SbBr}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$  (6) Kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu



Şekil 7.33.  $[\text{SbBr}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$  (6) Kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

## 7.5. Sentezlenen Bileşiklerin Kristal Yapıları

### $[\text{SbI}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$ (1) Kompleksinin Kristal Yapısı

$[\text{SbI}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$  (1) bileşiğinin seçilmiş bağ açıları, bağ uzunlukları (**Tablo 7.4**) verilmiştir. Şekil 7.34’de molekülün birim hücresi ve tek boyutlu yapısı gösterilmiştir. Şekillerden, merkez metal atomunun beş koordinasyona sahip, bozulmuş üçgen çift piramit yapıda olduğu gözlenmektedir. Merkez Sb atomuna, S1, S3 ve S4 atomları ekvatoryel düzlemde, I1 ve S2 atomları da aksiyel düzlemde bağlanmıştır. Merkez atoma bağlı atomların sahip oldukları açılar, S1-SB1-S3:86.09°, S1-SB1-S2:69°, S1-SB1-S4:146.02° ve S2-SB1-S3:94.20° olarak hesaplanmış ayrıca aksiyel-Sb-aksiyel S2-SB1-I1:150.92° olarak ölçülmüştür. Aksiyel-Sb-aksiyel açısı yapının ideal üçgen çift piramitten kaydığını göstermektedir. Metal-kükürt bağları incelendiğinde, iki tanesi kısa ve kuvvetli (S3-SB1:2.4988(9)Å ve S2-SB1:2.5165(9)Å) iken diğer iki tanesi uzun ve zayıf (S1-SB1:2.6651(5)Å ve S4-SB1:2.6503(4)Å) olduğu tespit edilmiştir. Delokalizasyondan dolayı güçlü metal-kükürt bağlarının olduğu C-S bağları (C1-S2:1.7392(6)Å ve C4-S3:1.7418(5)Å), zayıf metal-kükürt bağlarından (C1-S1:1.721(1)Å ve C4-S4:1.720(1)Å) daha uzundur. Metal-halojen bağ uzunluğu, SB1-I1:3.376(2)Å, bazı metal halojenürlere kıyasla kısadır. C=S çift bağ uzunluğu serbest ligantlarda; 1.655 Å (tetrametiltiyouram monosülfit) ve 1.647 Å (tetrametiltiyouram disülfit), C-S tekli bağ uzunluğu serbest ligantlarda; 1.787-1.807 Å (tetrametiltiyouram monosülfit) ve 1.805 Å (tetrametiltiyouram disülfit) olduğu bilinmektedir. C-N bağ uzunlukları serbest ligantlarda; 1.322-1.327 Å (tetrametiltiyouram monosülfit) ve 1.329 Å (tetrametiltiyouram disülfit) olduğu bilinmektedir. Komplekste, kısmi çift bağ nedeniyle C-N bağ uzunluğu (C1-N1:1.3087(2) ve C4-N2:1.3060(2)Å)’dur.

### $\{[(\mu_2\text{-I})(\text{SbC}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4)_2][\text{I}_3]\}$ (2) Kompleksinin Kristal Yapısı

$\{[(\mu_2\text{-I})(\text{SbC}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4)_2][\text{I}_3]\}$  (2) bileşiğinin seçilmiş bağ açıları, bağ uzunlukları (**Tablo 7.5.**) verilmiştir. Şekil 7.35’de molekülün birim hücresi ve tek boyutlu yapısı gösterilmiştir. Şekillerden, merkez metal atomunun beş koordinasyona sahip, bozulmuş üçgen çift piramit yapıda olduğu gözlenmektedir. Merkez Sb atomuna, S5, S6 ve S7 atomları ekvatoryel düzlemde, I1 ve S8 atomları da aksiyel düzlemde bağlanmıştır. Merkez atoma bağlı atomların sahip oldukları açılar, S6-SB3-S8:70.51°, S5-SB3-S8:94.44°, S5-SB3-S7:69.90°, S5-SB3-S6:87.04° ve S7-SB3-S8:86.72° olarak hesaplanmış ayrıca aksiyel-Sb-aksiyel S8-SB3-I1:151.67° olarak ölçülmüştür. Aksiyel-Sb-aksiyel açısı yapının ideal üçgen çift piramitten kaydığını göstermektedir. Metal-kükürt bağları incelendiğinde, iki tanesi kısa

ve kuvvetli (SB3-S5:2.4765(1)Å ve SB3-S8:2.4925(1) iken diğ er iki tanesinin ise uzun ve zayıf (SB3-S7:2.6791(1)Å ve SB3-S6:2.6255(1)Å) oldu ğ u tespit edilmiştir.

Delokalizasyondan dolayı g¼c¼l¼ metal–k¼k¼rt bağ larının oldu ğ u C-S bağ ları (S6-C1:1.7351(1)Å ve C4-S7:1.7323(1)Å), zayıf metal–k¼k¼rt bağ larından (S8-C1:1.7459(1)Å ve C4-S5:1.7434(1)Å) daha kısadır. Metal–halojen bağ uzunluğ u, SB3-I1:3.3993(1)Å, bazı metal halojen¼rlere kıyasla kısadır. C=S çift bağ uzunluğ u serbest ligantlarda; 1.655Å (tetrametiltiyouram monos¼lf it) ve 1.647Å (tetrametiltiyouram dis¼lf it), C-S tekli bağ uzunluğ u serbest ligantlarda; 1.787-1.807Å (tetrametiltiyouram monos¼lf it) ve 1.805Å (tetrametiltiyouram dis¼lf it) oldu ğ u bilinmektedir. C-N bağ uzunlukları serbest ligantlarda; 1.322-1327Å (tetrametiltiyouram monos¼lf it) ve 1.329Å (tetrametiltiyouram dis¼lf it) oldu ğ u bilinmektedir. Komplekste bazı C-N bağ uzunlukları (N1-C4:1.2932 ve N3-C1:1.2972(1)) kısadır, bu durum kısmi çift bağ sebebindendir.

### [SbI(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (3) Kompleksinin Kristal Yapısı

[SbI(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (3) bileş ię inin seğ ilmiş bağ aę ları, bağ uzunlukları (**Tablo 7.6.**) verilmiştir. ř ekil 7.36'da molek¼l¼n birim h¼resi ve tek boyutlu yapısı g¼sterilmiřtir. ř ekillerden, merkez metal atomunun beş koordinasyona sahip, bozulmuş ¼çgen çift piramit yapıda oldu ğ u g¼zlenmektedir. Merkez Sb atomuna, S1, S2 ve S3 atomları ekvatoryel d¼zlemde, I1 ve S4 atomları da aksiyel d¼zlemde bağ lanmıştır. Merkez atoma bağ lı atomların sahip oldukları aę lar, S2-SB1-S1:69.83°, S2-SB1-S4:94.25°, S2-SB1-S3:85.95° ve S1-SB1-S4:88.37° olarak hesaplanmış ayrıca aksiyel-Sb-aksiyel I1-SB1-S4:151.12° olarak ¼lç¼lm¼řt¼r. Aksiyel-Sb-aksiyel aę ısı yapının ideal ¼çgen çift piramitten kaydığını g¼stermektedir. Metal–k¼k¼rt bağ ları incelendiğ inde, iki tanesi kısa ve kuvvetli (SB1-S4:2.5253(4)Å ve SB1-S2:2.5045(2)Å) iken diğ er iki tanesinin ise uzun ve zayıf (SB1-S3:2.6692(4)Å ve SB1-S1:2.6559(3)Å) oldu ğ u tespit edilmiştir. Delokalizasyondan dolayı g¼c¼l¼ metal–k¼k¼rt bağ larının oldu ğ u C-S bağ ları (S3-C4:1.7298(1)Å ve S1-C1:1.7280(1)Å), zayıf metal–k¼k¼rt bağ larından (S2-C1:1.7469(2)Å ve S4-C4:1.7649(2)Å) daha kısadır. Metal–halojen bağ uzunluğ u, SB1-I1:3.3785(2)Å, bazı metal halojen¼rlere kıyasla kısadır. C=S çift bağ uzunluğ u serbest ligantlarda; 1.655Å (tetrametiltiyouram monos¼lf it) ve 1.647Å (tetrametiltiyouram dis¼lf it), C-S tekli bağ uzunluğ u serbest ligantlarda; 1.787-1.807Å (tetrametiltiyouram monos¼lf it) ve 1.805Å (tetrametiltiyouram dis¼lf it) oldu ğ u bilinmektedir. C-N bağ uzunlukları serbest ligantlarda; 1.322-1327Å (tetrametiltiyouram monos¼lf it) ve 1.329Å (tetrametiltiyouram dis¼lf it) oldu ğ u bilinmektedir. Komplekste bazı C-N bağ

uzunlukları (N2-C4:1.2906(3)Å ve N1-C1:1.3161(2)Å) kısadır, bu durum kısmi çift bağlardan kaynaklanmaktadır.

{[SbI<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-I)<sub>2</sub>(SbC<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)<sub>2</sub>][(SbC<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I<sub>5</sub>]} (4) Kompleksinin Kristal Yapısı  
{[SbI<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-I)<sub>2</sub>(SbC<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)<sub>2</sub>][(SbC<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I<sub>5</sub>]} (4) bileşiğinin seçilmiş bağ açıları, bağ uzunlukları (**Tablo 7.7.**) Şekil 7.37’de molekülün birim hücresi ve tek boyutlu yapısı gösterilmiştir. Şekillerden, merkez metal (Sb1) atomunun altı iyot atomunu koordine ettiği ve yapının oktahedral geometride olduğu, Sb2 ve Sb3 (simetrik) metallerinin beş koordinasyona sahip, dikdörtgen piramit yapıda olduğu, iki adet Sb4 metalinin dört kükürt ve bir iyot ile bağ yaptığı ve bir adet iyot (I3) ile etkileşerek altı koordinasyona sahip, oktahedral geometride olduğu gözlenmektedir. Sb2 (Sb3) merkez atomuna, S5, S6, S8 ve I1 atomları ekvatoryel düzlemde, S7 atomu da aksiyel düzlemde bağlanmıştır. Sb4 merkez atomuna, S1, S2, S4 ve I6 atomları ekvatoryel düzlemde, S3 ve I3 atomları da aksiyel düzlemde bağlanmıştır. Üç adet merkez metal atoma bağlı atomların sahip oldukları açılar tabloda verilmiştir.

[SbI(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (5) Kompleksinin Kristal Yapısı

[SbI(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (5) bileşiğinin seçilmiş bağ açıları, bağ uzunlukları (**Tablo 7.8.**) verilmiştir. Şekil 7.38’de molekülün birim hücresi ve tek boyutlu yapısı gösterilmiştir. Şekillerden, merkez metal atomunun beş koordinasyona sahip, bozulmuş üçgen çift piramit yapıda olduğu gözlenmektedir. Merkez Sb atomuna, S4, S2 ve S3 atomları ekvatoryel düzlemde, I1 ve S1 atomları da aksiyel düzlemde bağlanmıştır. Merkez atoma bağlı atomların sahip oldukları açılar, S1-SB1-S2:69.70°, S1-SB1-S3:80.65°, S1-SB1-S4:92.09°, S2-SB1-S3:140.67°, S2-SB1-S4:89.20°, S3-SB1-S4:66.09°, S2-SB1-I1:79.33° ve S4-SB1-I1:84.98° olarak hesaplanmış ayrıca aksiyel-Sb-aksiyel S1-SB1-I1:148.94° olarak ölçülmüştür. Aksiyel-Sb-aksiyel açısı yapının ideal üçgen çift piramitten kaydığını göstermektedir. Metal-kükürt bağları incelendiğinde, iki tanesi kısa ve kuvvetli (S4-SB1:2.4959(2)Å ve S2-SB1:2.5336(2)Å) iken diğer iki tanesinin ise uzun ve zayıf (S3-SB1:2.8914(2)Å ve S1-SB1:2.6216(2)Å) olduğu tespit edilmiştir. Delokalizasyondan dolayı güçlü metal-kükürt bağlarının olduğu C-S bağları (C1-S1:1.7293(1)Å ve C6-S3:1.6971(1)Å), zayıf metal-kükürt bağlarından (C1-S2:1.7433(1)Å ve C6-S4:1.7437(1)Å) daha kısadır. Metal-halojen bağ uzunluğu, SB1-I1:3.0761(3)Å, bazı metal halojenürlere kıyasla kısadır. C=S çift bağ uzunluğu serbest ligantlarda; 1.655Å (tetrametiltiyouram monosülfid) ve 1.647Å (tetrametiltiyouram disülfid), C-S tekli bağ uzunluğu serbest ligantlarda; 1.787-1.807Å (tetrametiltiyouram monosülfid) ve 1.805Å (tetrametiltiyouram disülfid) olduğu bilinmektedir. C-N bağ



uzunlukları serbest ligantlarda; 1.322-1327Å (tetrametiltiyouram monosülfite) ve 1.329Å (tetrametiltiyouram disülfite) olduğu bilinmektedir. Komplekste bazı C-N bağ uzunlukları (C6-N2:1.3245(1)Å ve C1-N1:1.3089(1)Å) kısadır, bu durumun sebebi kısmi çift bağlardır.

#### [SbBr(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (6) Kompleksinin Kristal Yapısı

[SbBr(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (6) bileşiminin seçilmiş bağ açıları, bağ uzunlukları (**Tablo 7.9.**) verilmiştir. Şekil 7.39'da molekülün birim hücresi ve tek boyutlu yapısı gösterilmiştir. Şekillerden, merkez metal atomunun beş koordinasyona sahip, bozulmuş üçgen çift piramit yapıda olduğu gözlenmektedir. Merkez Sb atomuna, S1, S3 ve S4 atomları ekvatoryel düzlemde, Br1 ve S2 atomları da aksiyel düzlemde bağlanmıştır. Merkez atoma bağlı atomların sahip oldukları açılar, S1-SB1-S2:69.07°, S1-SB1-S4:86.41°, S2-SB1-S4:91.57°, S4-SB1-BR1:86.20°, S1-SB1-BR1:81.33°, S2-SB1-S3:82.12° ve S3-SB1-S4:66.87° olarak hesaplanmış ayrıca aksiyel-Sb-aksiyel S2-SB1-BR1:150.40° olarak ölçülmüştür. Aksiyel-Sb-aksiyel açısı yapının ideal üçgen çift piramitten kaydığını göstermektedir. Metal-kükürt bağları incelendiğinde, iki tanesi kısa ve kuvvetli (S1-SB1:2.5628(8)Å ve S4-SB1:2.4680(9)Å) iken diğer iki tanesinin ise uzun ve zayıf (S3-SB1:2.876(1)Å ve S2-SB1:2.6169(8)Å) olduğu tespit edilmiştir. Delokalizasyondan dolayı güçlü metal-kükürt bağlarının olduğu C-S bağları (C1-S1:1.7349(6)Å ve C2-S4:1.7452(5)Å), zayıf metal-kükürt bağlarından (C1-S2:1.7222(4)Å ve C2-S3:1.7082(8)Å) daha uzundur. Metal-halojen bağ uzunluğu, BR1-SB1:2.804(1)Å, bazı metal halojenürlere kıyasla kısadır. C=S çift bağ uzunluğu serbest ligantlarda; 1.655Å (tetrametiltiyouram monosülfite) ve 1.647Å (tetrametiltiyouram disülfite), C-S tekli bağ uzunluğu serbest ligantlarda; 1.787-1.807Å (tetrametiltiyouram monosülfite) ve 1.805Å (tetrametiltiyouram disülfite) olduğu bilinmektedir. C-N bağ uzunlukları serbest ligantlarda; 1.322-1327Å (tetrametiltiyouram monosülfite) ve 1.329Å (tetrametiltiyouram disülfite) olduğu bilinmektedir. Komplekste bazı C-N bağ uzunlukları (C1-N1:1.3098(4)Å ve C2-N2:1.3096(5)Å) kısadır, bu durumun sebebi kısmi çift bağlardır.

**Tablo 7.4.**  $[\text{SbI}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$  (1) kompleksinin Seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

bağ uzunlukları (Å)	
S1-SB1:2.6651(5)	C1-N1:1.3087(2)
S4-SB1:2.6503(4)	C2-N1:1.4511(5)
S3-SB1:2.4988(9)	C3-N1:1.4666(9)
S2-SB1:2.5165(9)	C4-N2:1.3060(2)
SB1-I1:3.376(2)	C5-N2:1.4551(4)
C1-S1:1.721(1)	C6-N2:1.4691(9)
C1-S2:1.7392(6)	C4-S4:1.720(1)
C4-S3:1.7418(5)	
bağ açıları (°)	
C1-S1-SB1:84.34	S1-SB1-S3:86.09
C1-S2-SB1:88.70	S1-SB1-S2:69.37
C4-S3-SB1:88.75	S1-SB1-S4:146.02
C4-S4-SB1:84.38	S2-SB1-S3:94.20
S3-SB1-S4:69.71	S1-SB1-I1:81.58
S2-SB1-I1:150.92	S2-SB1-S4:88.42
S3-SB1-I1:82.19	S4-SB1-I1:116.68

**Tablo 7.5.**  $\{[(\mu_2\text{-I})(\text{SbC}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4)_2][\text{I}_3]\}$  (2) Kompleksinin Seçilen bağ uzunlukları(Å) ve bağ açıları(°)

bağ uzunlukları (Å)	
SB3-S7:2.6791(1)	N1-C4:1.2932
SB3-S6:2.6255(1)	C3-N3:1.4667(1)
SB3-S5:2.4765(1)	N1-C5:1.4793(1)
SB3-S8:2.4925(1)	N1-C6:1.4574
SB3-I1:3.3993(1)	N3-C2:1.4660
I2-I3:2.9108(1)	N3-C1:1.2972(1)
S6-C1:1.7351(1)	C4-S7:1.7323(1)
S8-C1:1.7459(1)	C4-S5:1.7434(1)
bağ açıları (°)	
I3-I2-I3:180.00	S6-SB3-S8:70.51
S5-SB3-I1:82.07	S5-SB3-S8:94.44

S6-SB3-I1:81.22	S5-SB3-S7:69.90
S7-SB3-I1:117.70	S6-SB3-S7:146.36
S8-SB3-I1:151.67	S5-SB3-S6:87.04
SB3-I1-SB3:105.50	S7-SB3-S8:86.72
SB3-S6-C1:84.18	SB3-S8-C1:88.15
C4-S5-SB3:89.73	C4-S7-SB3:83.53

**Tablo 7.6.**  $[\text{SbI}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$  (3) Kompleksinin Seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

bağ uzunlukları (Å)	
N2-C6:1.4682(1)	SB1-S1:2.6559(3)
N1-C1:1.3161(2)	SB1-S2:2.5045(2)
N1-C3:1.4566(2)	SB1-S3:2.6692(4)
N2-C5:1.4512(2)	SB1-S4:2.5253(4)
N2-C4:1.2906(3)	SB1-I1:3.3785(2)
S3-C4:1.7298(1)	S1-C1:1.7280(1)
S4-C4:1.7649(2)	S2-C1:1.7469(2)
bağ açıları (°)	
I1-SB1-S1:116.63	S2-SB1-S4:94.25
I1-SB1-S2:82.26	S2-SB1-S3:85.95
I1-SB1-S3:81.72	S3-SB1-S1:146.00
I1-SB1-S4:151.12	S1-SB1-S4:88.37
S2-SB1-S1:69.83	SB1-S2-C1:88.71
SB1-S1-C1:84.29	SB1-S4-C4:89.01
S3-C4-N2:122.98	S4-C4-N2:121.19
S2-C1-N1:120.60	S1-C1-N1:122.77

**Tablo 7.7.**  $\{[\text{SbI}_4(\mu_2\text{-I})_2(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2][(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2\text{I}_5]\}$  (4) Kompleksinin Seçilen bağ uzunlukları(Å) ve bağ açıları(°)

bağ uzunlukları (Å)	
I4-I4:2.2720(1)	SB4-I6:3.4399(1)
I4-I5:2.8167(1)	SB4-S1:2.6695(1)
I5-I5:1.1776	SB4-S2:2.5288(1)
I6-I5:3.0165(1)	S8-SB3:2.6999(1)

SB1-I3:3.0395(1)	S6-SB3:2.6027(1)
S4-SB4:2.6630(1)	SB1-I2:3.0772(1)
S3-SB4:2.5304(1)	SB3-I1:3.3924(1)
SB1-I1:3.0989(1)	N1-C14:1.4418
S7-SB3:2.5026(1)	N1-C1:1.3029(1)
S4-C1:1.7364(1)	I6-SB4:3.4399(1)
S3-C1:1.7352(1)	N3-C3:1.3916(1)
C2-S2:1.7699	S8-C4:1.7377(1)
C2-S1:1.6372(1)	N3-C33:1.4787
S5-C3:1.7379	S6-C3:1.6640(1)
N1-C15:1.5236	N2-C31:1.444
<b>bağ açıları (°)</b>	
S4-SB4-S3:68.60	C2-S2-SB4:87.95
S4-SB4-I6:129.74	C1-S3-SB4:90.34
S4-SB4-S2:84.18	C1-S4-SB4:86.03
S4-SB4-S1:140.11	C2-S1-SB4:86.06
S3-SB4-I6:79.79	C3-S6-SB3:84.97
S3-SB4-S2:92.30	C4-S8-SB3:87.18
S3-SB4-S1:83.81	C3-S5-SB3:86.02
I6-SB4-S4:129.74	C4-S7-SB3:91.77
S2-SB4-S1:68.22	I3-SB1-I2:87.58
I6-SB4-S2:136.54	I3-SB1-I1:92.53
I6-SB4-S1:68.47	I3-SB1-I3:89.03
S8-SB3-I1:130.56	S6-SB3-S7:84.31
I1-SB1-I3:177.11	S6-SB3-S5:69.65
I1-SB1-I2:94.93	S7-SB3-I1:87.90
S6-SB3-S8:141.54	S6-SB3-I1:72.53
S8-SB3-S7:68.81	S5-SB3-I1:142.00
S5-SB3-S7:91.88	

**Tablo 7.8.** [SbI(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**5**) Kompleksinin Seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

<b>bağ uzunlukları (Å)</b>	
S1-SB1:2.6216(2)	C1-S1:1.7293(1)
S2-SB1:2.5336(2)	C1-S2:1.7433(1)

S3-SB1:2.8914(2)	C6-S4:1.7437(1)
S4-SB1:2.4959(2)	C6-S3:1.6971(1)
SB1-I1:3.0761(3)	C6-N2:1.3245(1)
C1-N1:1.3089(1)	C7-N2:1.4772(1)
C2-N1:1.4774(1)	C9-N2:1.4737(1)
C4-N1:1.4778(1)	
<b>bağ açıları (°)</b>	
N1-C1-S1:122.78	S1-SB1-S2:69.70
N1-C1-S2:121.10	S1-SB1-S3:80.65
C6-S4-SB1:93.67	S1-SB1-S4:92.09
C1-S1-SB1:85.73	S2-SB1-S3:140.67
C1-S2-SB1:88.25	S2-SB1-S4:89.20
C6-S3-SB1:81.72	S3-SB1-S4:66.09
S1-SB1-I1:148.94	S3-SB1-I1:125.16
S2-SB1-I1:79.33	S4-SB1-I1:84.98

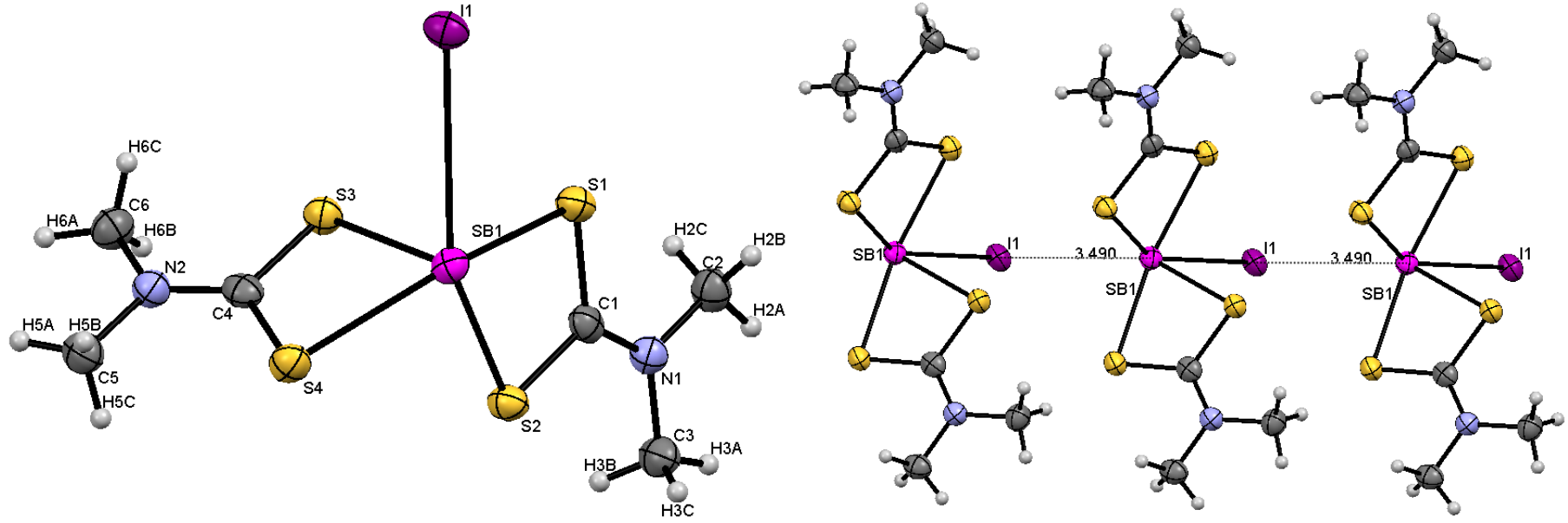
**Tablo 7.9.** [SbBr(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (6) Kompleksinin Seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

<b>bağ uzunlukları (Å)</b>	
C1-S1:1.7349(6)	C1-S2:1.7222(4)
C2-S3:1.7082(8)	C2-S4:1.7452(5)
C1-N1:1.3098(4)	C2-N2:1.3096(5)
C3-N1:1.4529(4)	C4-N1:1.4669(5)
C5-N2:1.4630(7)	C6-N2:1.4793(4)
S1-SB1:2.5628(8)	S2-SB1:2.6169(8)
S3-SB1:2.876(1)	S4-SB1:2.4680(9)
BR1-SB1:2.804(1)	
<b>bağ açıları (°)</b>	
N1-C1-S1:121.64	C1-S1-SB1:87.99
N2-C2-S3:123.65	C2-S4-SB1:93.65
N1-C1-S2:122.04	S1-SB1-S4:86.41
N2-C2-S4:118.12	S2-SB1-S4:91.57
C1-S2-SB1:86.51	S3-SB1-BR1:123.30
S1-SB1-S2:69.07	S2-SB1-BR1:150.40
S1-SB1-BR1:81.33	S4-SB1-BR1:86.20

**Tablo 7.10.** Sentezlenen bileşiklerin kristal verileri

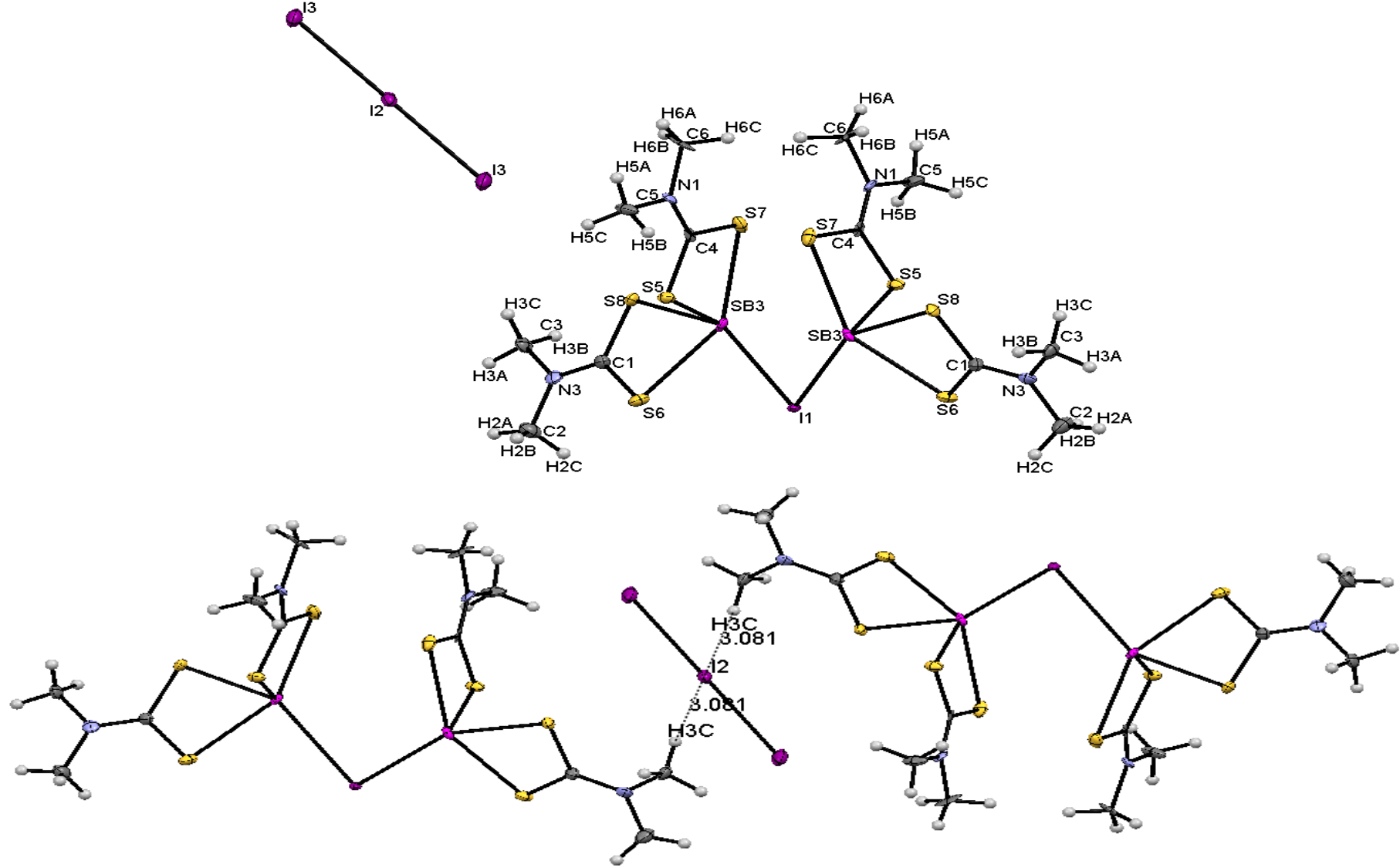
	1	2	3	4	5	6
<b>Formula</b>	[SbI(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	{[(μ <sub>2</sub> -I)(SbC <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ][I <sub>3</sub> ]}	[SbI(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	{[SbI <sub>4</sub> (μ <sub>2</sub> -I) <sub>2</sub> (SbC <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ][(SbC <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> I <sub>5</sub> ]}	[SbI(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	[SbBr(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>
<b>M</b>	489,1	1232	489,1	3190,91	545,2	442,1
<b>T (K)</b>	293	293	293	293	293	293
<b>cryst syst</b>	Moclinic	Moclinic	Moclinic	Moclinic	Moclinic	Moclinic
<b>space group</b>	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c
<b>a (Å)</b>	15.352	17.345	14.377	11.342	11.142	13.452
<b>b (Å)</b>	14.501	15.201	11.511	10.501	10.544	10.747
<b>c (Å)</b>	10.054	9.455	9.854	9.254	9.115	9.054
<b>α (deg)</b>	89.00	86.00	88.00	89.00	91.00	92.00
<b>β(deg)</b>	96.75	94.15	96.65	98.45	93.52	97.15
<b>γ(deg)</b>	94.00	92.00	90.00	88.00	89.00	87.00
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	1552.22	1352.98	1347.74	1312.64	1370.49	1350.02
<b>Z</b>	4	4	4	4	4	4
<b>ρcalcd (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.414	1.429	1.497	1.329	1.419	1.489
<b>F(000)</b>	888	888	888	888	888	888
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	23682,00	23682,00	23682,00	23682,00	23682,00	23682,00
<b>Radiation [Å]</b>	0.74573	0.71553	0.71573	0.73173	0.71411	0.71073
<b>Theta Min-Max [Deg]</b>	2.7, 29.8	2.7, 29.8	2.7, 29.8	2.7, 29.8	2.7, 29.8	2.7, 29.8
<b>Observed data [I &gt; 2.0 sigma(I)]</b>	6685	6685	6685	6685	6685	6685
<b>R, wR, S</b>	0.0270, 0.0721, 1.03	0.0270, 0.0721, 1.03	0.0270, 0.0721, 1.03	0.0270, 0.0721, 1.03	0.0270, 0.0721, 1.03	0.0270, 0.0721, 1.03

## **SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN KRİSTAL YAPILARI**

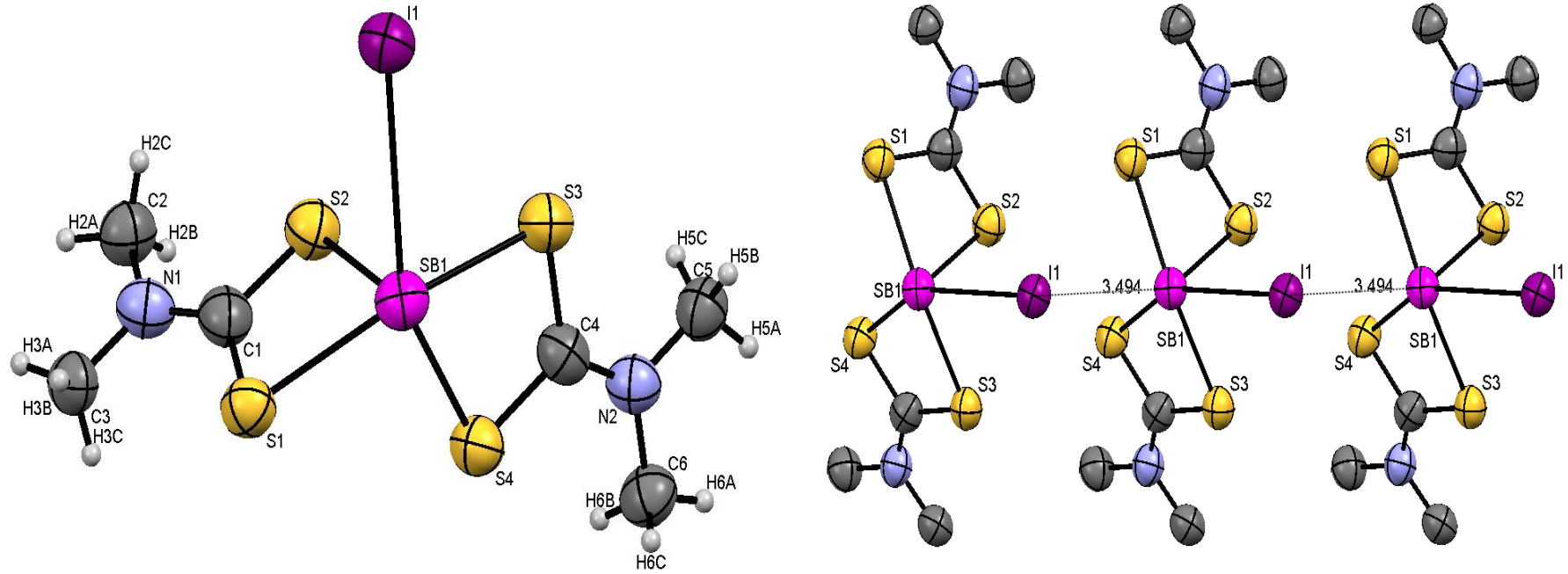


Şekil 7.34.  $[SbI(C_3H_6NS_2)_2]_n$  (1) kompleksinin ORTEP diyagramı ve moleküller arası etkileşimler

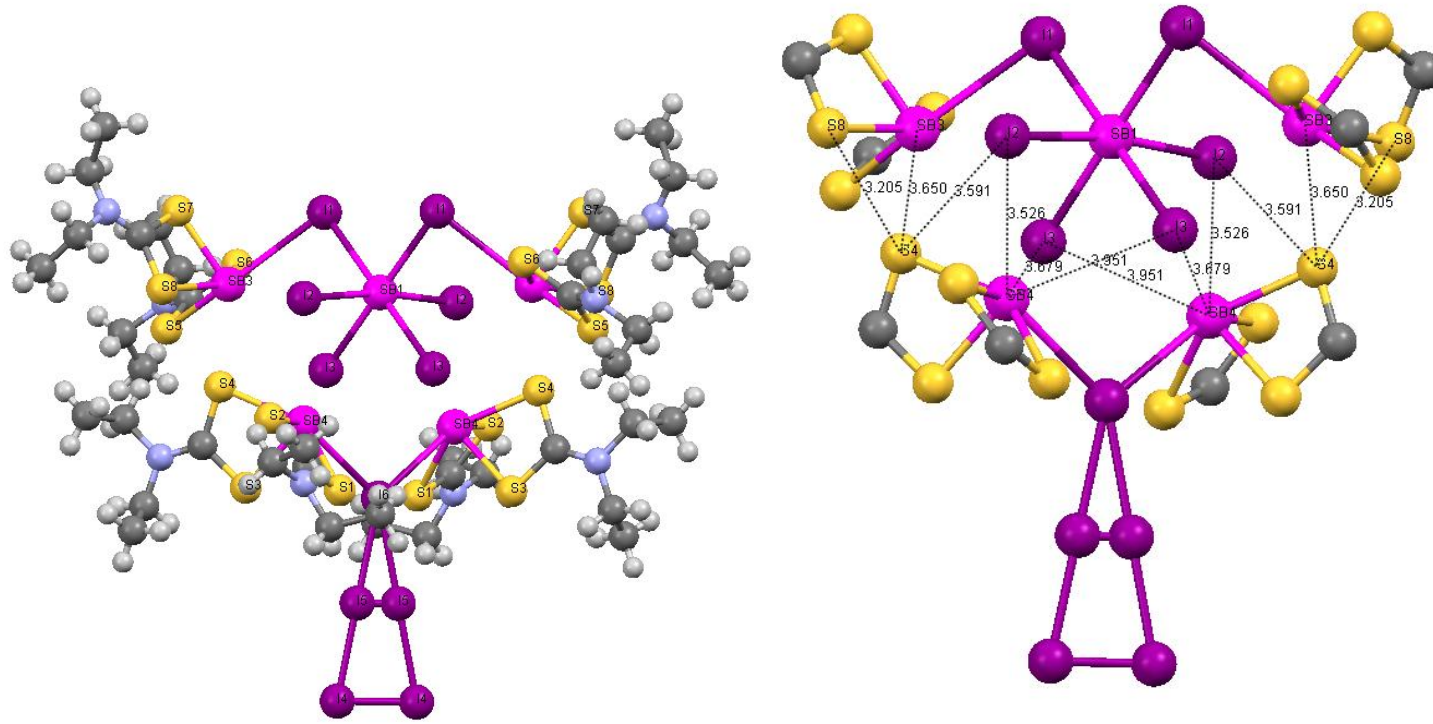




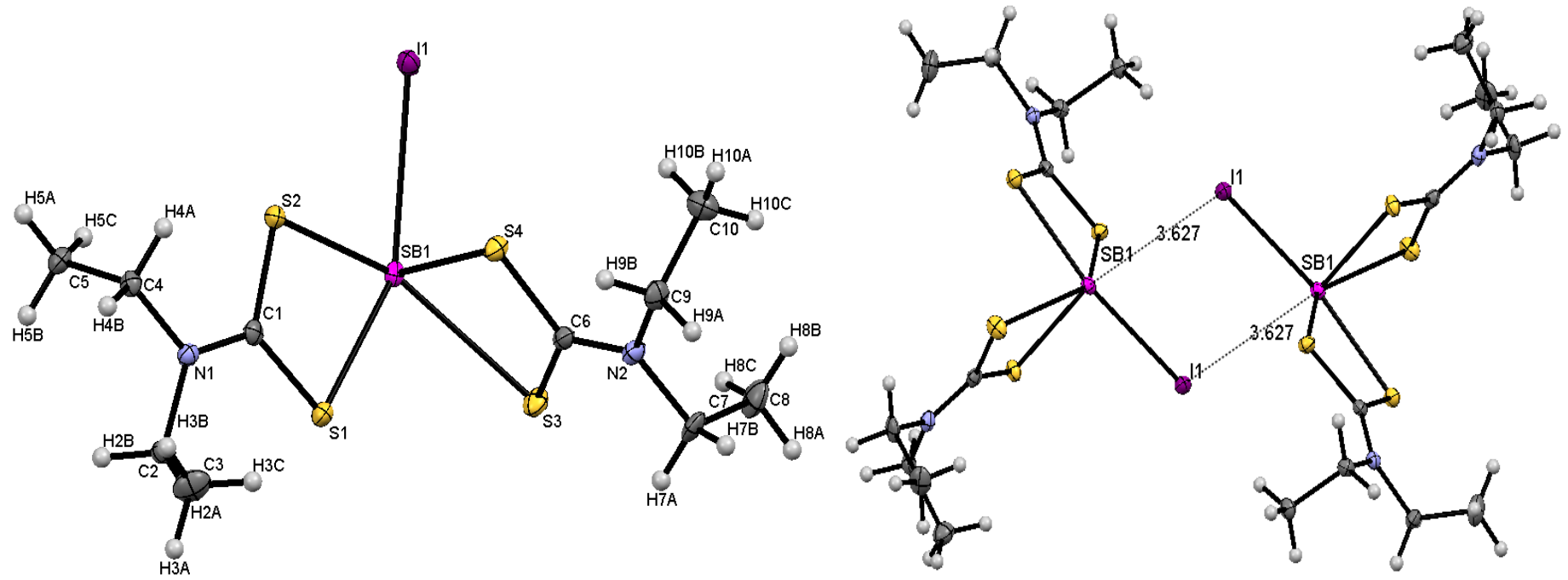
Şekil 7.35.  $\{[(\mu_2\text{-I})(\text{SbC}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4)_2][\text{I}_3]\}$  (2) kompleksinin ORTEP diyagramı ve moleküller arası etkileşimler



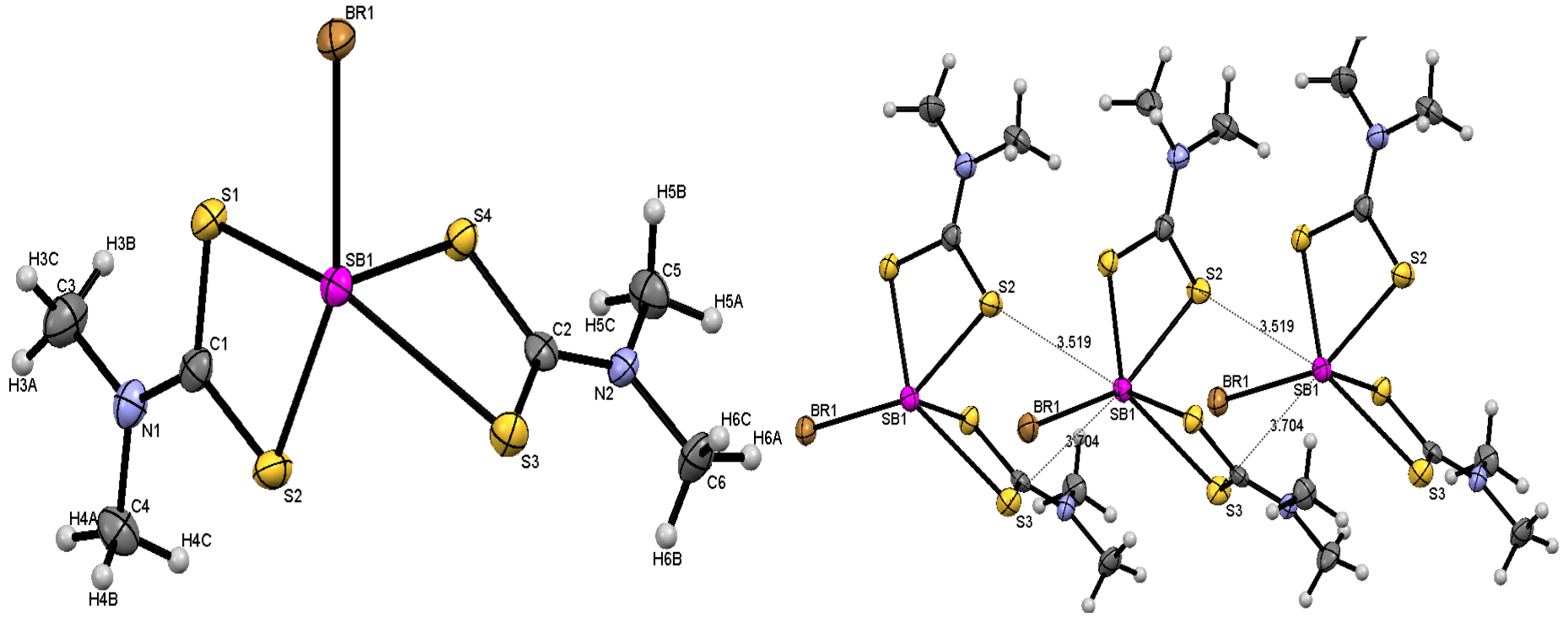
Şekil 7.36.  $[\text{SbI}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$  (**3**) kompleksinin ORTEP diyagramı ve moleküller arası etkileşimler



Şekil 7.37.  $\{[\text{SbL}_4(\mu_2\text{-I})_2(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2][(\text{SbC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4)_2\text{I}_5]\}$  (4) kompleksinin ORTEP diyagramı ve molekül içi etkileşimler



Şekil 7.38. [SbI(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (5) kompleksinin ORTEP diyagramı ve moleküller arası etkileşimler



Şekil 7.39.  $[\text{SbBr}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2]_n$  (6) kompleksinin ORTEP diyagramı ve moleküller arası etkileşimler

## 7.6. Kullanılan Ligantların ve Sentezlenen Bileşiklerin Biyolojik Aktiflikleri

HeLa (human cervix carcinoma) ve MCF-7 (human breast adenocarcinoma) tümör hücrelerine karşı ligantların ve elde edilen bileşiklerin sitotoksik özellikleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar cisplatin kompleksinin ID50 değerleriyle kıyaslanmıştır. Sentezlenen bileşiklerin ID50 değerlerinin cisplatin kompleksine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (**Tablo 7.11.**).

**Tablo 7.11.** HeLa (human cervix carcinoma) ve MCF-7 (human breast adenocarcinoma) tümör hücrelerine karşı ligantların ve elde edilen bileşiklerin ID50 değerleri.

Ligantlar ve Bileşikler	ID <sub>50</sub> (µg/ml)	
	HeLa	MCF-7
MTMS	5,8±0,5	29,93±1,14
MTDS	4,6±0,2	15,80±0,45
ETDS	5,2±0,5	45,08±0,69
[SbI(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (1)	3,3±0,5	10,12±0,85
{[(µ <sub>2</sub> -I)(SbC <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ][I <sub>3</sub> ]} (2)	2,6±0,2	9,42±0,56
[SbI(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (3)	3,3±0,5	13,43±0,76
{[SbI <sub>4</sub> (µ <sub>2</sub> -I) <sub>2</sub> (SbC <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ][(SbC <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> I <sub>5</sub> ]} (4)	4,8±0,5	10,47±0,12
[SbI(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (5)	3,1±0,2	9,77±0,24
[SbBr(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (6)	3,2±0,5	13,98±0,61
Cisplatin	2,6±0,3	2.04±0.10

## 8. KAYNAKLAR

- Ajaz H, Hussain S, Altaf M, Stoeckli-Evans H, Isab A, Mahmood R, Altaf S, Ahmad S (2011). Synthesis and Characterization of Antimony(III) Complexes of Thioamides, and Crystal Structure of  $\{[Sb(Imt)2Cl2]2(\mu_2-Imt)\}Cl_2$  (Imt=Imidazolidine-2-thione). *Chin. J. Chem.* 29: 254-258.
- Albright W. F (1918). Notes on Egypto-Semitic Etymology II. *The American Journal of Semitic Languages and Literatures*, 34(4): 215–255.
- Alper H, Einstein F.W.B, Hartstock F.W, and Jones R.H (1987). Molybdenum-Molybdenum and Phosphorus-Phosphorus or Sulfur-Sulfur Bond Cleavage Reactions of Organic Substrates with Compounds Containing a Metal-Metal Triple Bond. *Organometallics* 6: 829-833.
- Andre T, Boni C, Möunedji-Boudiaf L, Navaro M, Taberbero J, Hickish T, Topham C, Zaninelli M, Clingan P, Bridgewater J, Tabah-Fisch I, de Gramont A (2004). *N. Engl. J.Med.*, 350: 2343-2351.
- Ararkawa Y (1998). In *Chemistry of Tin*, P.Smith (2<sup>nd</sup> edn), Blackie Academic and Professional, Glasgow, İskoçya.
- Baiocco P, Colotti G, Franceschini S and Ilari A (2009). Molecular Basis of Antimony Treatment in Leishmaniasis *Journal of Medicinal Chemistry*. 52: 2603-2612.
- Barnes N.A, Godfrey S.M, Pritchard R.G and Ratcliffe S (2008). The Reaction of N,N'-Di-tert-butylthiourea (dtbtu) with Antimony(III)Halides – Formation of the Triply Bridged  $[(dtbtu)SbX_2(\mu-X)_2(\mu-dtbtu)-SbX_2(dtbtu)]$  (X = Cl, Br) Dimers. *Eur. J. Inorg. Chem.* 23: 3661–3667.
- Barnes N.A, Godfrey S.M, Pritchard R.G and Ratcliffe S (2008). The reactions of  $SbX_3$  (X = Cl, Br, I) with N-methylbenzothiazole-2-thione (mbtt) and N-methylbenzothiazole-2-selone (mbts). Formation of the mixed mer/fac-complex  $[mer-SbBr_3(mbts)_2(\mu-mbts) fac-SbBr_3(mbts)_2]CH_2Cl_2$ . *Polyhedron* 29(7): 1822-1832.
- Barton A.J, Hill N.J, Levason W and Reid G (2001). Synthesis and structural studies on polymeric assemblies derived from antimony(III) halide complexes with bi- and tridentate and macrocyclic thio- and seleno-ether ligands *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1621-1627.
- Bashall A, Beswick M.A, Choi N, Hopkins A.D, Kidd S.J, Lawson Y.G, Mosquera M.E.G, McPartlin M, Raithby P.R, Whealtley A.A.E.H, Wood J.A, and Wright D.S (2000). A synthetic and structural study of the formation of cyclic  $[(RP)_nE]^-$  anions and Zintl compounds using  $E(NMe_2)_3$  (E = As, Sb). *J.Chem.Soc. Dalton Trans.*, 479-486.
- Berges P, Hinrichs W, Kopf J, Mandak D and Klar G (1985). Chalcogenolates and their Derivatives. Part 16. Crystal and Molecular Structures of the Square Pyramidal Complexes abc-Trichloro-de-bis(3-methylbenzthiazole-2-thioneS)antimony(III) and cde-Trichloro-ab-bis(3-methylimidazole-2-thioneS)-antimony(III), *Journal of Chemical Research*. 16: 218-219.

- Bino A, Cotton F.A, Dori Z and Sekutowski J.C (1978). Preparation and Characterization of Di- $\mu$ -sulfido Binuclear Compounds of W(IV) and W(V). Unambiguous Examples of Formal Single and Double Tungsten Atoms. *Inorganic Chemistry*, 17: 2946-2950.
- Blommaert F.A, Van Dijk-Knijenburg H.C.M, Dijt F.J (1995). Formation of DNA Adducts by the Anticancer Drug Carboplatin: Different Nucleotide Sequence Preferences in Vitro and in Cells. *Biochemistry*, 34(26): 8474-8480.
- Brabec V, Kasparkova J, Vrana O (1999). DNA Modifications by a Novel Bifunctional Trinuclear Platinum Phase I Anticancer Agent. *Biochemistry* 38: 6781-6790.
- Brabec V (2002). DNA Modifications by antitumor platinum and ruthenium compounds: Their recognition and repair. *Prog.Nucleic Acid Res.Mol.Biol.* 71: 1-68.
- Bregadze V.I, Glazun S.A, Petrovskii P.V (2004). Synthesis, characterization, X-ray crystal structure and in vitro antitumour activity of sodium bis(2-(3',6',9'-trioxadecyl)-1,2-dicarba-closo-dodecaborane-1-carboxylato)triphenylstannate. *Appl.Organomet.Chem.*, 18(4): 191-194.
- Canich J.A.M and Cotton F.A (1989). The Reactivity of  $M_2(p-C1)_2(p-SMe_2)Cl_1(SMe_2)_2$ : Formation of  $Ta_2(l.c-SEt)_2(\sim u-Cl)Cl_1(SMe_2)_2$  and  $NbCl_3(S_2CNEt_2)_2$ . *Inorganica Chimica Acta*, 159: 163-168.
- Chauhan H.P.S, Shaik N.M and Singh U.P (2005). Synthetic, spectroscopic and antimicrobial studies of bis(dialkyldithiocarbamato)diorganodithiophosphatobismuth(III)complexes. *Appl. Organometal. Chem.*, 19: 1132–1139.
- Chieh C and Leung L.P.C (1976). Crystal structure and vibrational spectra of methyl N'N'-diethyldithiocarbamato mercury(II). *Can. J. Chem.* 54: 3077-3084.
- Colapietro M, Domenicano A ve Vaciago A (1976). The Crystal and Molecular Structure of Tetramethylthiuram Monosulphide. *Acta Cryst.* B32: 2581-2587.
- Collier W.A (1929). *Z.Hyg.Infektionskr.* 110:169-174.
- Compton R.G, Eklund J.C, Hallik A, Kumbhat S, Nei L, Bond A.M, Colton R, Mah Y.A (1995). Photoelectrochemical oxidation of tris(dimethyldithiocarbamato-S,S')cobalt(III). *J.Chem. Soc. Dalton*, 1917-1920.
- Desoize B, Madoulet C (2002). Particular aspects of platinum compounds used at present in cancer treatment. *Crit. Rev. Oncol. Hematol.*, 42(3): 317-325.
- Dodds C.A, Reglinski J, and Spicer M.D (2006). Lower Main-Group Element Complexes with a Soft Scorpionate Ligand: The Structural Influence of Stereochemically Active Lone Pairs. *Chem. Eur. J.*, 12: 931–939.
- Doidge-Harrison S.M.S.V, Irvine J.T.S, Spencer G.M, Wardell J.L, and Wei M (1995). Synthesis and Characterisation of Tetraethylammonium and 1,4-Dimethylpyridinium Antimony(III) Bis-dmit Complexes. *Inorg. Chem.*, 34: 4581 -4584.
- Drew M.G.B, Kisenyi J.M ve Willey G.R (1982). Studies of Dioxamide and Dithio-oxamide Metal Complexes. Part 1. Crystal and Molecular Structures of  $SbCl_3L_{1.5}$  ( $L=NN'$ -diethyldithiooxamide kompleksi) and Uncomplexed L. *J. Chem. Soc. Dalton trans.* 3: 1729-1732.



- Drew M.G.B, Kisenyi J.M, Willey G.R ve Wandiga S (1984). Studies of Dioxamide and Dithio-oxamide Metal Complexes. Part 2. Synthesis and Spectral Characterisation of RNHC(S)C(S)NHR (R=Alkyl or Aryl) Complexes with  $SbX_3$  (X=Cl or Br),  $BiCl_3$ ,  $SnX_4$ , (X=Cl or Br), and  $TiCl_4$ . Crystal and Molecular Structures of NN'-Diisopropylidithio-oxamide ( $L^3$ ) and  $SbCl_3(L^3)_{1,5}$ . J. Chem. Soc. Dalton trans. 3: 1717-1721.
- Evans W.J, Montalvo E, Dixon D.J, Ziller J.W, DiPasquale A.G, and Rheingold A.L. (2008). Lanthanide Metallocene Complexes of the 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidinato Ligand, (hpp) $^{1-}$ . Inorg. Chem. 47: 11376-11381.
- Fabretti A.C, Franchini G.C, Peyronel G (1980). Antimony(III) and bismuth(III) complexes of 2,6-dimethyl- and 2-amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole. Inorganica Chimica Acta. 42: 217-222.
- 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, 83: 31-40.
- Finkelstein A.E, Burrone O.R, Walz D.T, Misher A (1977). Effect of auranofin on DNA and protein synthesis in human lymphocytes. J. Rheumatology, 4: 245-251.
- Fisher G.A and Norman N.C (1994). The Structures of the Group 15 Element(III) Halides and Halogenoanions. Adv. Inorg. Chem. 41: 233-271.
- Fokkema E, Groen H.J.M, Helder M.N (2002). JM216-, JM118-, and cisplatin-induced cytotoxicity in relation to platinum-DNA adduct formation, glutathione levels and p53 status in human tumour cell lines with different sensitivities to cisplatin. Biochem.Pharmacol. 63(11): 1989-1996.
- Gabbiani C, Guerri A, Cinellu M.A, Messori L (2010). Dinuclear Gold(III) Complexes as Potential Anticancer Agents: Structure, Reactivity and Biological Profile of a Series of Gold(III) Oxo-Bridged Derivatives. The Open Crystallography Journal. 3: 29-40.
- Ge R.G and Sun H (2007). Bioinorganic Chemistry of Bismuth and Antimony: Target Sites of Metallodrugs. Accounts of Chemical Reserach. 40(4): 267-274.
- Gielen M, El Khloufi A, Biesemans M, Willen R (1993). Di-n-butyltin and diethyltin monofluorobenzoates: Synthesis, spectroscopic characterization and in vitro antitumor activity. Appl.Organomet.Chem., 7(2): 119-125.
- Gielen M (2002). Review: Organotin compounds and their therapeutic potential: a report from the Organometallic Chemistry Department of the Free University of Brussels. Appl. Organomet. Chem., 16(9): 481-494.
- Gielen M, Melotte M, Atassi G, Willem R (1989). Synthesis, characterization and antitumour activity of 7,7-di-n-butyl-5,9-dioxo-6,8-dioxa-7-stanna-spiro[3,5]nonane, a di-n-butyltin(IV) analog of "paraplatin", and of a series of di-n-butyltin(IV) derivatives of mono- and disubstituted malonic acids. Tetrahedron, 45(4): 1219-1229.
- Gielen M (1994). Tin-based Antitumour Drugs. Metal Based Drugs, 1: 213-219.

- Gielen M, Biesemans M, El Khloufi A (1993). Diorganotin difluorobenzoates: synthesis, spectroscopic characterization and in vitro antitumour activity. X-Ray structure determination of bis[di-n-butyl(2,6-difluorobenzoato)tin] oxide. *J. Fluorine Chem.*, 64: 279-291.
- Gielen M, Willem R (1992). Cytotoxic Activity of Bis-[Di-n-butyl(4-Aminosalicylato)tin] oxide, NSC: 628561, Bis- [Diphenyl(4-Aminosalicylato)tin] oxide, NSC: 628562, and Some Related Compounds against a Series of Human Tumour Cell Lines *Anticancer Res.*, 12: 257-268.
- Gielen M, Willem R (1992). Cytotoxic Activity Against a Series of Human Tumour Cell Lines of Some Diorganotin (IV) 1,2 Ethylenediamine N,N'-Diacetates, N-(2-Hydroxyethyl)- and N-(Carbamoylmethyl)- Iminodiacetates, and Ortho-Aminobenzoates *Anticancer Res.*, 12: 269-272.
- Gielen M, Willem R (1992). In vitro Cytotoxic of Diorganotin (IV) Trimethoxy-Benzoates Against Sixty Human NCI Tumor Cell Lines *Anticancer Res.*, 12,1323-1326.
- Gilletti P.F, Femec D.A, Keen F.I, and Brown T.M. (1992), Synthesis, Structure, and Characterization of Bis(diethyldithiocarbamato)(diethylthiocarbamyl)sulfidoniobium (V) and Its Tantalum Analogue. *Inorg. Chem.* 31: 4008-4012.
- Given K.W, Mattson B.M, and Pignolet L.H. (1976). Synthesis, Properties, and X-Ray Structural Characterization of a Novel Seven-Coordinate Halogenotriss(dithiocarbamato) Complex of Ruthenium(IV). *Inorganic Chemistry*, 15(12): 3152-3156.
- Godfrey S.M, McAuliffe C.A, Mackie A.G, Pritchard R.G (1998). In *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*. Springer, Blackie Norman ch.4, London.
- Gordon E.M, Hepp A.F, Duraj S.A, Habash T.S, Fanwick P.E, Schupp J.D, Eckles W.E, Long S (1997). The preparation and structural characterization of three structural types of gallium compounds derived from gallium(II) chloride. *Inorganica Chimica Acta* 257: 247-251.
- Gradwell M.H.S, Grooff 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.
- Haagenson D.C, Stahl L and Staples R.J (2001). Syntheses and Structures of Bis(azido)- and Bis(tert-butoxy)cyclodistibazanes. *Inorg. Chem.* 40: 4491-4493.
- Hadjikakou S.K, Antoniadis C.D, Hadjilaidis N (2005). Synthesis and characterization of new water stable antimony(III) complex with pyrimidine-2-thione and in vitro biological study. *Inorganica Chimica Acta*, 358: 2861-2866.
- Hadjikakou S.K, Ozturk I.I, Xanthopoulou M.N (2008). Synthesis, structural characterization and biological study of new organotin(IV), silver(I) and antimony(III) complexes with thioamides. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 102: 1007-1015.
- Hadjilaidis N, Theophanides T (1976). Platinum purine nucleosides. I. Interaction of K<sub>2</sub>PtX<sub>4</sub> (X = Cl, Br) with adenosine, triacetyladenosine, adenosine-1-oxide and 9-methyladenine. *Inorg. Chim. Acta*, 16: 67-75.

- Hadjiliadis N, Theophanides T (1976). Platinum purine nucleosides. II. Interaction of  $K_2PtX_4$  ( $X = Cl, Br$ ) with inosine and guanosine. *Inorg. Chim. Acta*, 16: 77-88.
- Haiduc I, Silvestru C, Gielen M (1982). Organotin Compounds: New Organometallic Derivatives Exhibiting Anti-Tumour Activity. *Bull.Soc.Chim.Belg.* 92(2): 187-189.
- Heinrich D.D, Staples R.J, Fackler Jr.J.P (1995). Activation of dinuclear gold(I) ylide complexes by Lewis acids. Isomerization of trans- $[Au(CH_2)_2PPhMe]_2$ , and the crystal structures of  $[Au(CH_2)_2PPhMe]_2$ ,  $[Au(CH_2)_2PPhMe]_2[SO_2]_2$ ,  $[Au(CH_2)_2PPhMe]_2[SO_2]_2$  and  $[Au(CH_2)_2PPhMe]_2[S_2CNEt_2]_2$ . *Inorganica Chimica Acta* 229: 61-75.
- Higby G.J (1982). Gold in Medicine. *Gold Bull.*, 15(4): 130-140.
- Hirschle C, Rohr C (2000). Darstellung und Kristallstruktur der bekannten Zintl-Phasen  $Cs_3Sb_7$  und  $Cs_4Sb_2$ . *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 626(9): 1992-1998.
- Horley G.A, Mahon M.F, Molloy K.C and Venter M.M (2002). Structures of  $Sb(OC_6H_3Me_2)_3$  and  $Sb(OEt)_5 \cdot NH_3$ : The First Authenticated Monomeric  $Sb(OR)_n$  ( $n = 3, 5$ ). *Inorg. Chem.* 41(6): 1652-1657.
- Hough E, Nicholson D.C (1981). Stereochemical role of lone pairs in main-group elements. Part 2. Structure and bonding in trichloro(tetramethylthiourea)antimony(III) studied by means of X-ray crystallography and antimony-121 Mössbauer spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 10: 2083-2087.
- Ian McCallum R (1999). Antimony in medical history: an account of the medical uses of antimony and its compounds since early times to the present. Pentland Press, pp. xvi, 125, Bishop Auckland and Edinburgh.
- Kakimoto Sh, Seydel J und Wempe E (1961). *Struktur und Wirkung bei Carbothioamiden*, Springer-Verlag-Berlin-Göttingen-Heidelberg.
- Kant R, Chandrashekar A.K and Kumar A (2008). Synthesis and Biological Activity on Some Organoantimony (III) Compounds. *Phosphorus, Sulfur, Silicon.* 183(6): 1410-1419.
- Karle I.L, Estlin J.A. and Britts K. (1967). The Crystal and Molecular Structure of Tetraethylthiuram Disulfide,  $C_{10}N_2H_{20}S_4$ . *Acta Cryst.* 22: 273-280.
- Kartalou M, Essigmann J.M (2001). Mechanisms of resistance to cisplatin. *Mutation Research*, 478(1-2): 23-43.
- Kasuga N.C, Onodera K, Nakano S, Hayashi K, Nomiya K (2006). Syntheses, crystal structures and antimicrobial activities of 6-coordinate antimony(III) complexes with tridentate 2-acetylpyridine thiosemicarbazone, bis(thiosemicarbazone) and semicarbazone ligands. *J Inorg Biochem.* 100(7): 1176-1186.
- Kawanishi K, Miyagi Y, Yamamoto J (2001). Cytocidal effect and DNA damage of nedaplatin in vitro by simulating pharmacokinetic parameters. *Cancer Chemother.Pharmacol.*47(4): 303-308.

- 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.
- Kim J.H, Lamrani M, Hwang J.W, Do Y (1998). Oxidation of tricarbonylmolybdacarborane. 2. Oxidative decarbonylation with various sulfur donors. *Inorganica Chimica Acta* 283: 145-150.
- Kisenyi J.M, Willey G.R and Drew M.G.B (1985). N,N'-Disubstituted Dithiomalonamide Complexes of Antimony(III). Crystal and Molecular Structure of  $[SbCl_3\{C_2H_5NHC(S)CH_2C(S)NHC_2H_5\}]$  with Lone-pair Occupation of an Antimony Co-ordination Site. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 5: 1073-1075.
- Kisenyi J.M, Willey G.R, Drew M.G.B and Wandiga S.O (1985). Toluene-3,4-dithiol ( $H_2tdt$ ) complexes of group 5B halides. Observations of lone-pair stereochemical activity and redox behaviour. Crystal and molecular structures of  $[AsCl(tdt)]$  and  $[PPh_4][Sb(tdt)_3]$ . *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1: 69-74.
- Kociba R.J, Sleight S.D, Rosenberg B (1970). Inhibition of dunning ascitic leukemia and Walker 256 carcinosarcoma with cis-diamminedichloroplatinum (NSC-119875). *Cancer Chemoter. Rep.*, 54: 325-328.
- Kouroulis K.N, Hadjikakou S.K, Kourkoumelis N, Kubicki M, Male L, Hursthouse M, Skoulika S, Metsios A.K, Tyurin V.Y, Dolganov A.V, Milaevag E.R ve Hadjiliadis N (2009). Synthesis, structural characterization and in vitro cytotoxicity of new Au(III) and Au(I) complexes with thioamides. *Dalton Transactions*, 47: 10446–10456.
- 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.
- Lessa J.A, Reis D.C, Mendes I.C, Speziali N.L, Rocha L.F, Pereira V.R.A, Melo C.M.L, Beraldo H (2011). Antimony(III) complexes with pyridine-derived thiosemicarbazones: Structural studies and investigation on the antitrypanosomal activity. *Polyhedron* 30: 372–380.
- 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.
- Lorber A, Simon T.M, Leeb J, Peter A, Wilcox S.A (1979). Cellular antiproliferative action exerted by auranofin. *J. Rheumatol.*, 6(5): 81-87.
- Lokich J (2001). What is the “best” platinum: Cisplatin, carboplatin, or oxaliplatin? *Cancer Invest.* 19(7): 756-760.
- Ludwig C, Dolny M, Götze H.J (2000). Fourier transform Raman and infrared spectra and normal coordinate analysis of organo-arsenic(III), -antimony(III) and -bismuth(III) thiolates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 56(3): 547-555.

- Ma Y, Li J, Xuan Z and Liu R (2001). Synthesis, characterization and antitumor activity of some arylantimony triphenylgermanylpropionates and crystal structures of  $\text{Ph}_3\text{GeCH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{SbPh}_4$  and  $[\text{Ph}_3\text{GeCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2]_2\text{Sb}(\text{4-CIC}_6\text{H}_4)_3$ . *Journal of Organometallic Chemistry*, 620(1-2): 235-242.
- Malik M.R, Vasylyeva V, Merz K, Metzler-Nolte N, Saleem M, Ali S, Isab A.A, Munawar 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.
- Mak T.C.W, Jasim K.S and Chieh C (1985). Structural and Spectroscopic Study of  $\text{MO}_4(\mu_3\text{-S})_4(\mu\text{-S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$ , a Compound Containing a Cubane-like Cluster with Six Molybdenum-Molybdenum Bonds. *Inorg. Chem.* 24: 1587-1591.
- McCallum R.I (1999). Antimony in medical history: an account of the medical uses of antimony and its compounds since early times to the present, Pentland Press, pp. xvi,125, Bishop Auckland and Edinburgh.
- McKeage M.J, Maharaj L, Bemers-Price S.J (2002). Mechanisms of cytotoxicity and antitumor activity of gold(I) phosphine complexes: the possible role of mitochondria. *Coord. Chem. Rev.*, 232: 127-135.
- Mendoza C.S, Kamata S, and Kawaminami M (1997). Crystal Structure of Bis(N,N,N,'N'-tetramethylthiuram monosulfide)silver(I) Perchlorate. *Analytical Sciences* 13: 161-163.
- Merchant B (1998). Gold, the Noble Metal and the Paradoxes of its Toxicology. *Biologicals*, 26(1): 49-59.
- Mirabelli C.K, Johnson R.K, Sung C.M, Facuette L, Muirhead K, Crooke S.T (1985). Evaluation of the in Vivo Antitumor Activity and in Vitro Cytotoxic Properties of Auranofin, a Coordinated Gold Compound, in Murine Tumor Models. *Cancer Res.*, 45: 32-39.
- Mishra J (2007). Chemotherapy of leishmaniasis: past, present and future. *Current Medicinal Chemistry*. 14: 1153-1169.
- Marcon G, Carotti S, Coronello M, Messori L, Mini E, Orioli P, Mazzei T, Cinellu M.A, Minghetti G (2002). Gold(III) Complexes with Bipyridyl Ligands: Solution Chemistry, Cytotoxicity, and DNA Binding Properties. *J.Med.Chem.*, 45: 1672-1677.
- Murray H.H, Garzon G, Raptis R.G, Mazany A.M, Porter L.C and Fackler J.P.Jr. (1988). Sulfur-Containing Gold(III) Chelates and Their Use in Heterovalent Dimer Synthesis: Crystal Structures of  $\text{Au}^{\text{III}}[\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2\text{Br}$ ,  $\text{Au}^{\text{III}}[\text{S}_2\text{P}(\text{OH})\text{Ph}]_2\text{Cl}$ , and  $\text{Au}^{\text{III}}[\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2][\text{S}_2\text{CN}(\text{Et})_2]_2$ . *Inorg. Chem.* 27: 836-842.
- 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.
- Norman N.C (1994). Coordination Chemistry of Antimony and Bismuth: Lewis Acidity,  $\sigma$  – Orbitals and Coordination Geometry. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 87: 167

- O'Dwyer P.J, Stevenson J.P, Johnson S.W (2000). Clinical Pharmacokinetics and Administration of Established Platinum Drugs. *Drugs*, 59(4): 19-27.
- Orvig C, Abrams M.J (1999). Medicinal Inorganic Chemistry: Introduction. *Chem.Rev.*,99: 2201-2203.
- Owczarzak A.M, Kubicki M, Kourkoumelis N and Hadjikakou S.K (2012). Stabilization of poly-iodides: structural influences of the cationic disulfides of 2-mercapto-3,4,5,6-tetrahydro-pyrimidine and 2-mercatpo-pyrimidine. *RSC Advances*, 2: 2856–2867.
- Ozturk I.I, Banti C.N, Manos M.J, Tasiopoulos A.J, Kourkoumelis N, Charalabopoulos K, Hadjikakou S.K (2012). Synthesis, characterization and biological studies of new antimony(III) halide complexes with  $\omega$ -thiocaprolactam. *J. Inorg. Biochem.*, 109: 57-65.
- Ozturk I.I, Filimonova S, Hadjikakou S.K, Kourkoumelis N, Dokorou V, Manos M.J, Tasiopoulos A.J, Barsan M.M, Butler I.S, Milaeva E.R, Balzarini J, and Hadjilaidis N (2010). Structural Motifs and Biological Studies of New Antimony(III) Iodide Complexes, with Thiones. *Inorganic Chemistry*, 49: 499-501.
- Ozturk I.I, Hadjikakou S.K, Hadjilaidis N (2009). New Antimony(III) Bromide Complexes with Thioamides: Synthesis, Characterization, and Cytostatic Properties. *Inorganic Chemistry*, 48: 2233-2245.
- Ozturk I.I, Hadjikakou S.K, Hadjilaidis N (2007). Synthesis, Structural Characterization, and Biological Studies of New Antimony(III) Complexes with Thiones. The Influence of the Solvent on the Geometry of the Complexes. *Inorganic Chemistry*, 46: 8652-8661.
- Ozturk I.I, Kourkoumelis N, Hadjikakou S.K, Manos M.J, Tasiopoulos A.J, Butler I.S, Balzarini J, Hadjilaidis N (2011). Interaction of antimony(III) chloride with thiourea, 2-mercapto-5-methyl-benzimidazole, 3-methyl-2-mercaptobenzothiazole, 2-mercaptopyrimidine, and 2-mercaptopyridine. *Journal of Coordination Chemistry*, 64(22): 3859–3871.
- Ozturk I, Filimonova S, Hadjikakou S.K, Kourkoumelis N, Dokorou V, Manos M.J, Tasiopoulos A.J, Barsan M.M, Butler I.S, Milaeva E.R, Balzarini O.J, and Hadjilaidis N (2010). Structural Motifs and Biological Studies of New Antimony(III) Iodide Complexes with Thiones. *Inorg. Chem.*, 49: 488–501.
- Parrilha G.L, Dias R.P, Rocha W.R, Mendes I.C, Benítez D, Varela J, Cerecetto H, González M, Melo C.M.L, Neves J.K.A.L, Pereira V.R.A, Beraldo H (2012). 2-Acetylpyridine- and 2-benzoylpyridine-derived thiosemicarbazones and their antimony(III) complexes exhibit high anti-trypanosomal activity. *Polyhedron* 31: 614–621.
- Pathak M.K, Hu X and Yi T (2002). Effects of sodium stibogluconate on differentiation and proliferation of human myeloid leukemia cell lines in vitro. *Leukemia*, 16: 2285-2291.
- Perez J.M, Montero E.I, Gonzales A.M (2000). X-ray Structure of Cytotoxic trans-[PtCl<sub>2</sub>(dimethylamine)(isopropylamine)]: Interstrand Cross-Link Efficiency, DNA Sequence Specificity, and Inhibition of the B–Z Transition. *J.Med.Chem.* 43: 2411-2418.

- Pillarsetty N, Katti K.K, Hoffman T.J, Volkert W.A, Katti K.V, Kamei H, Koide T (2003). In Vitro and in Vivo Antitumor Properties of Tetrakis((trishydroxymethyl)phosphine)gold(I) Chloride J. Med. Chem., 46,1130-1132.
- Pliny, Natural history, 33.33; W.H.S. Jones, the Loeb Classical Library translator, supplies a note suggesting the identifications. Roterndame.
- Pohl S, Haase D, Peters M (1993). Kristall- und Molekülstruktur von  $SbI_3 \cdot 9S_3$  ( $9S_3 = 1,4,7$ -Trithiacyclononan). Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 619(4): 727-730.
- Popov A.M, Davidovich R.L, Li. I.A (2005). Cytotoxic and Antitumor Activity of Antimony(III) Nitrilotriacetate Complexes  $M_2SB(Nta)(HNta) \cdot nH_2O$  ( $M = NH_4, Na$ ;  $n = 1, 2$ ). Pharmaceutical Chemistry Journal. 39: 119-121.
- 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),  $[Hg(tetds)I_2]$ . Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 184:2020–2033.
- Preut H, Huber F, Gielen M (1990). Structure of di-n-butyl(1,1-cyclobutanedicarboxylato)tin (IV). Acta Crystallogr., C46: 2071-2073.
- Reedjik J (1996). Improved understanding in platinum antitumour chemistry. Chem. Commun., 7: 801.
- Rosenberg B, Van Camp L, Krigas T (1965). Inhibition of Cell Division in Escherichia coli by Electrolysis Products from a Platinum Electrode. Nature, 205: 698.
- Rosenberg B, Van Camp L, Grimley E.B, 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.
- Rosenberg B (1971). Some Biological Effects of Platinum Compounds. Plat.Met.Rev., 15: 42-51.
- Rosenberg B, Renshaw E, Van Camp L, Hartwick J, Drobnik J (1967). Platinum-Induced Filamentous Growth in Escherichia coli. J.Bacteriol., 93: 716-721.
- Ross M, Gielen M, Leieveld P, de Vos D (1991). Cytotoxic activity of di-n-butyltin(IV)(X-A-B-Y) compounds related to salicylic acid against human tumour cells. Anticancer Res., 11: 1089-1091.
- Rubin B, Heldrich F.J, Dean W.K, Williams D.J, and Viehbeck A (1981). Crystal and Molecular Structure of Trichloro[ 1,3-dimethyl-2 (3H)-imidazolethione]antimony(III). Inorg. Chem. 20: 4434-4437.
- Sadler P.J (1991). Inorganic chemistry and drug design. Adv.Inorg.Chem.,36: 1-48.
- Sarton G (1935). Review of Al-morchid fi'l-kohhl, ou Le guide d'oculistique, translated by Max Meyerhof (in French). Isis, 22(2): 539–542.
- Schmiedgen R, Huber F, Silvestri A, Ruisi G, Rossi M, Barbieri R (1998). Diorganotin(IV)-2-mercaptopyrimidine complexes. Appl. Organomet. Chem., 12: 861-871.

- Simon T.M, Kunishima D.H, Vilbert G.J, Lorber A (1981). Screening trial with the coordinated gold compound auranofin using mouse lymphocyte leukemia P388. *Cancer Res.*, 41: 94-97.
- Steggerda J.J, Cras J.A, Willemse J (1981). Reactions of complexes of dithiocarbamate and related ligands *Rec. Trav. Chim.* 100: 41-48.
- Sutton B.M, McGusty E, Walz D.T, DilMartina M.J (1972). Oral gold. Antiarthritic properties of alkylphosphinegold coordination complexes. *J. Med. Chem.*, 15: 1095-1098.
- Tabassum S, Pettinari C (2006). Chemical and biotechnological developments in organotin cancer chemotherapy. *J. Organomet. Chem.*, 691: 1761-1766.
- Tiekink E.R.T (2002). Antimony and bismuth compounds in oncology. *Crit. Rev. Oncol. Hematol.*, 42: 217-224.
- Vicente J, Chicote M.T, Gonzalez-Herrero P, and Jones P.G (1997). Complexes with S-Donor Ligands. 6. Synthesis of the First Family of (Trithiocarbonato)gold Complexes. Crystal Structure of  $[(PPh_3)_2N][AuCl_2(CS_3)]$ . *Inorg. Chem.* 36: 5735-5739.
- Victoriano L.I, Garland M.T, and Vega A (1997). Reaction of Bis(*N,N*-dimethylthio carbamoyl) 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, Garland M.T, Vega A and Lopez C. (1998). Crystal and Molecular Structures of a Neutral Pentanuclear Copper(I)-Iodide Complex. *Inorg. Chem.* 37: 2060-2062.
- Victoriano L.I (1999). The reactivity of metal species towards thiuram sulfides: an alternative route to the syntheses of metal dithiocarbamates. *Coordination Chemistry Reviews*, 196: 383-398.
- Von Hanisch C, Scheer P, and Rolli B (2002). Cyclic and Polycyclic Gallium-Antimony Compounds: Synthesis and Crystal Structures of  $[GaCl(PnPr_2Ph)(SbSiiPr_3)]_2$  and  $[(GaCl)_4(SbSiiPr_3)_4(PnPr_2Ph)_2]$ . *Eur.J.Solid State Inorg.Chem.*, 12: 3268-3271.
- Vrana O, Brabec V, Kleinwachter V (1986). Polarographic studies on the conformation of some platinum complexes: relation to anti tumour activity. *Anticancer Drug Des.*, 1: 95-109.
- Wang Y, Liao J.H ve Ueng C.H (1986). Structure of Tetramethylthiuram Disulfide (1) and Refinement of Tetraethylthiuram Disulfide (2). *Acta Cryst.* C42:1420-1423.
- Wang G.C, Lu Y.N, Xiao J (2005). *Journal of Organometallic Chemistry*, 690,151-156.
- Wegener J, Kirschbaum K and Giolando D.M (1994). Synthesis, Properties and Crystal Structures of Benzene-1,2-dithiolato Complexes of Antimony-(III) and -(V). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 8:1213-1218
- Weiss R.B, Christian M.C (1993). New cisplatin analogues in development. A review. *Drugs*, 46: 360-377.



- Westerhausen M, Weinrich S and Mayer P (2003). 2, 2', 3, 3', 4, 4'-Hexakis[tri(tert-butyl)silyl]-1,1'-di(cyclotetrasiloxane): Synthese, Charakterisierung und Struktur eines neuen polygonen Antimonclusters. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629: 1153-1156.
- Willey G.R, Lakin M.T, Ravindran M and Alcock N.M (1991). Crown thioether complexes of p-block elements: crystal and molecular structures of  $SbCl_3 \cdot 9s_3$  ( $9s_3 = 1,4,7$ -trithiacyclononane) and  $2SbCl_3 \cdot 18S_6$  ( $18S_6 = 1,4,7,10,13,16$ -hexathiacyclooctadecane), *Journal Chem. Soc., Chem. Commun.*, 4: 271-272.
- Williams D.J, Vanderveer D, Jones R.L, Menaldino D.S (1989). Main group metal halide complexes with sterically hindered thioureas XI. complexes of antimony(III) and bismuth(III) chlorides with a new bidentate thiourea-1,1'-methylenebis(3-methyl-2H-imidazole-2-thione). *Inorg Chim Acta* 165(2): 173-178.
- Woynarowski J.M, Faivre S, Herzig M.S.C (2000). Oxaliplatin-Induced Damage of Cellular DNA. *Mol. Pharmacol.* 58: 920-927.
- Xanthopoulou M.N, Hadjikakou S.K, Hadjiliadis N, Schurmann M, Jurkschat K, Michaelides A, Skoulika S, Bakas T, Binolis J.J, Karkabounas S, Charalabopoulos K (2003). Synthesis, structural characterization and in vitro cytotoxicity of organotin(IV) derivatives of heterocyclic thioamides, 2-mercaptobenzothiazole, 5-chloro-2-mercaptobenzothiazole, 3-methyl-2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptonicotinic acid. *J.Inorg. Biochem.*, 96: 425-434.
- Yan S, Jin L, Sun H (2005).  $^{51}Sb$  Antimony in medicine, in *Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents: The use of Metals in Medicine* (eds. M. Gielen and E.R.T. Tiekink). John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
- Yarbro C.H (1989). Carboplatin: a clinical review. *Semin Oncol Nurs.* 5: 63-69.
- Young C.G, Bruck M.A, and Enemark J.H (1992). Products of Complete Oxidative Decarbonylation of Tricarbonyl(hydrotris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)borato) tungstate (0) by Tetraalkylthiuram Disulfides:  $(HB(Me_2C_3N_2H)_3)WSS(2CNEt_2)$ ,  $W_2(p-S)_2(S_2CNEt_2)_2$ , and  $[W(S_2CNEt_2)_4]^+$ . *Inorg. Chem.* 31: 593-598.
- Yu Wang C (1919). *Antimony: Its History, Chemistry, Mineralogy, Geology, Metallurgy, Uses, Preparations, Analysis, Production, and Valuation; With Complete Bibliographies*. 2nd. Ed.: Charles Geiffin & Company, Limited, Exeter Street, Strand, W.C. 2. LONDON
- Zabicky J.(Edt) (1970). *The Chemistry of Amides*, Interscience. New York.
- Zelewsky A.V (1995) *Stereochemistry of Coordination Compounds*, John Wiley. Chichester.
- Zhai J, Yin H, Li F and Wang D (2007). Chloridobis(pyrrolidine-1-dithiocarboxylato- $\kappa^2S,S'$ )antimony(III). *Acta Crystallographica Section E*, E63: m2871.
- Zhai J, Pan Q, Yin H, Li F and Wang D (2007). Bromidobis(pyrrolidine-1-dithiocarboxylato- $\kappa^2S,S'$ )antimony(III). *Acta Crystallographica Section E*, E63: m1356-1357.

## **Özgeçmiş**

Ozan Süleyman ÜRGÜT, 1979 Aydın, Nazilli doğumludur. İlk, orta ve lise öğrenimini Nazilli’de, üniversite eğitimini Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde tamamlamıştır. 2010 yılının temmuz ayından itibaren Namık Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.