



**BAZI TİYOFEN TİYOSEMİKARBAZON
TÜREVLERİNİN BİZMUT(III) HALOJENÜR
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE BİYOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

KADRİYE TÜRK

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK
2022

T.C.
TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**BAZI TİYOFEN TİYOSEMİKARBAZON TÜREVLERİNİN BİZMUT(III)
HALOJENÜR KOMPLEKSLERİİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
BİYOLOJİK ÖZELLİKLERİİNİN İNCELENMESİ**

KADRIYE TÜRK

ORCID: 0000-0002-5634-2136

**KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Danışman: Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK**

Ağustos-2022

Her hakkı saklıdır

ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ BEYANI

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak sunulan ve Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tez çalışması; TÜBİTAK tarafından 121Z222 numaralı proje ile desteklenmiştir.

(İmza)

Kadriye TÜRK
gün/ay/yıl



ÖZET

BAZI TİYOFEN TİYOSEMİKARBAZON TÜREVLERİNİN BİZMUT(III) HALOJENÜR KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BİYOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kadriye TÜRK

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

Tiyosemikarbazonlar ve tiyosemikarbazonların metal kompleksleri sahip oldukları antibakteriyel, anti-tümör, anti-kanser, anti-viral, anti-sıtma ve anti-fungal gibi biyolojik aktivitelerinden dolayı önemli bir yere sahiptirler. Bizmut bileşikleri ise tıbbi alanda çeşitli hastalıkların tedavisinde yüzyıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra ilaçlar, kozmetik gibi farklı alanlarda da kullanıldığı bilinmektedir. Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında bazı tiyofen tiyosemikarazon türevleri olan tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarazon, tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarazon ve tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarazon'un bizmut(III) halojenürler (BiX_3 ; X: Cl, Br, I) ile reaksiyonları sonucu 6 adet yeni bizmut bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin kimyasal yapıları elementel analiz, UV-Vis spektroskopisi, ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, FT-Raman spektroskopisi ile termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Ayrıca tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarazon, tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarazon'un ve sentezlenen tüm bizmut(III) halojenür bileşiklerinin kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı analizi ile belirlenmiştir. Bizmut komplekslerin, adenokarsinom (MCF-7) hücrelerine karşı sitotoksik aktiviteleri test edilmiştir. Komplekslerin ve ligandlarının antibakteriyel aktiviteleri, gram negatif türler (*Pseudomonas Aeruginosa* (ATCC 27853) ve *Escherichia Coli* (ATCC 25922)) ile gram pozitif türlere (*Staphylococcus Epidermidis* (ATCC 35984) ve *Staphylococcus Aureus* (ATCC 25923)) karşı test edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Anorganik Kimya, Koordinasyon Kimyası, Tiyosemikarazon, Bizmut(III) Halojenür, Karakterizasyon, Biyolojik Aktivite

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF BIOLOGICAL PROPERTIES OF BISMUTH(III) HALIDE COMPLEXES OF SOME THIOSEMICARBAZONE DERIVATIVES

Kadriye TÜRK

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

Thiosemicarbazones and metal complexes of thiosemicarbazones have an important place due to their biological activities such as antibacterial, anti-tumor, anti-cancer, anti-viral, anti-malarial and anti-fungal. Bismuth compounds have been widely used in the medical field for centuries in the treatment of various diseases. It is also known to be used in different fields such as alloys and cosmetics. In this thesis study, the reactions of some thiophene thiosemicarbazone derivatives, thiophene-2-carbaldehyde thiosemicarbazone, thiophene-2 carbaldehyde-N-methyl thiosemicarbazone and thiophene-2-carbaldehyde-N-ethyl thiosemicarbazone, with 6 new bismuth(III) halides (BiX_3 ; X: Cl, Br, I) compounds were synthesized. The chemical structures of these synthesized compounds were elucidated by elemental analysis, UV-Vis spectroscopy, ^1H and ^{13}C -NMR spectroscopy, FT-IR spectroscopy, FT-Raman spectroscopy, and thermogravimetric and differential thermal analysis methods. In addition, the crystal structures of thiophene-2-carbaldehyde-N-methyl thiosemicarbazone, thiophene-2-carbaldehyde-N-ethyl thiosemicarbazone and all synthesized bismuth(III) halide compounds were determined by single crystal X-ray diffraction analysis. Bismuth complexes's were tested cytotoxic activity against adenocarcinoma (MCF-7) cells. The antibacterial activities of the complexes and their ligands were tested against gram-negative species (*Pseudomonas Aeruginosa* (ATCC 27853) and *Escherichia Coli* (ATCC 25922)) and gram-positive species (*Staphylococcus Epidermidis* (ATCC 35984) and *Staphylococcus Aureus* (ATCC 25923)).

Keywords: Inorganic Chemistry, Coordination Chemistry, Thiosemicarbazone, Bismuth(III) Halide, Characterization, Biological Activity

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER DİZİNİ	xiii
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xivv
TEŞEKKÜR.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. BİZMUT	Hata! Yer işaretni tanımlanmamış.
2.1 Bizmut Elementi ve Genel Özellikleri	Hata! Yer işaretni tanımlanmamış.
2.2 Bizmut Bileşikleri	3
2.3 Bizmut(III) Halojenürlerin Koordinasyon Kimyası.....	7
2.3.1 Üçgen Piramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	9
2.3.2 Psödo(ψ) Üçgen Çiftpiramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	9
2.3.3 Kare Piramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	11
2.3.4 Düzgün Sekizyüzlü (Oktahedral) Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri.....	14
2.3.5 Beşgen Piramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	19
2.3.6 Beşgen Çiftpiramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	20
2.3.7 Dodekahedral Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	21
2.3.8 Trigonal Dodekahedral Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	21
2.3.9 Kare Antiprizmatik Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	22
2.3.10 Tek Şapkalı Kare Antiprizmatik Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri.....	23
2.3.11 Trigonal Antiprizmatik Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri.....	24
2.3.12 İki Şapkalı Trigonal Prizmatik Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	24
2.3.13 Üç Şapkalı Trigonal Antiprizmatik Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri	25
2.4 Bizmut Bileşiklerinin Biyolojik Aktiviteleri.....	26
3. TİYOSEMİKARBAZONLAR.....	28
3.1 Tiyosemikarbazonların Genel Özellikleri	28
3.2 Tiyosemikarbazonların Sentezi	29
3.3 Tiyosemikarbazonlarda Geometrik İzomerlik	29

3.4 Tiyosemikarbazonların Metal Atomuna Koordinasyonu.....	31
3.4.1 Tiyosemikarbazonların Nötr Formda Bağlanma Şekilleri.....	31
3.4.2 Tiyosemikarbazonların Anyonik Formda Bağlanma Şekilleri	32
3.4.3 Tiyofen-2-Karbaldehit Tiyosemikarbazon'un Metaller İle Oluşturduğu Bileşikler	33
3.4.4 Tiyofen-2-Karbaldehit-N-Metil Tiyosemikarbazon'un Metaller İle Oluşturduğu Bileşikler	34
3.4.5 Tiyofen-2-Karbaldehit-N-Etil Tiyosemikarbazon'un Metaller İle Oluşturduğu Bileşikler	35
3.5 Tiyosemikarbazonların Biyolojik Aktiviteleri	36
4. MATERİYAL VE YÖNTEM	38
4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	38
4.2 Kullanılan Cihazlar	38
4.3 Tiyosemikarbazon Türevi Ligandların Sentezi.....	39
4.3.1 Tiyofen-2-Karbaldehit Tiyosemikarbazon (L^1) Ligandinin Sentezi.....	39
4.3.2 Tiyofen-2-Karbaldehit-N-Metil Tiyosemikarbazon (L^2) Ligandinin Sentezi...39	39
4.3.3 Tiyofen-2-Karbaldehit-N-Etil Tiyosemikarbazon (L^3) Ligandinin Sentezi39	39
4.4 Bizmut(III) Halojenür Tiyosemikarbazon Komplekslerin Sentezi.....	40
4.4.1 $\{[BiCl_2(\eta^1-S-Httsc)_4]^+ \cdot Cl^- \}[BiCl_2(\mu_2-Cl)(\eta^1-S-Httsc)_2]_2$ (1) Kompleksinin Sentezi	40
4.4.2 $\{[BiCl_3(\eta^1-S-Htmtsc)_3] \cdot CH_3OH\}$ (2) Kompleksinin Sentezi	40
4.4.3 $\{[BiCl_3(\eta^1-S-Htetsc)_3] \cdot CH_3OH\}$ (3) Kompleksinin Sentezi	40
4.4.4 $\{[BiBr_2(\mu_2-Br)(\eta^1-S-Httsc)_2]_2 \cdot CH_3OH\}$ (4) Kompleksinin Sentezi	41
4.4.5 $\{[BiBr_2(\mu_2-Br)(\eta^1-S-Htmtsc)_2]_n\}$ (5) Kompleksinin Sentezi	41
4.4.6 $\{[BiI_2(\mu_2-I)(\eta^1-S-Httsc)_2]_2\}$ (6) Kompleksinin Sentezi	41
4.5 Biyolojik Aktivite Deneysel Çalışmalar	42
4.5.1 Antiproliferatif Çalışmalar.....	42
4.5.2 Antimikrobiyal Çalışmalar	42
5. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	43
5.1 Sentezlenen Bileşiklerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	43
5.1.1 Kırmızı ötesi (Infrared) Spektrumu	47
5.1.2 FT-Raman Spektroskopisi	54
5.1.3 1H ve ^{13}C Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi	61
5.1.4 Termogravimetri Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)	77
5.1.5 Ultraviyole Görünür (UV-Vis) Spektroskopı	82

5.1.6 $\{[\text{BiCl}_2(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^- \} [\text{BiCl}_2(\mu_2-\text{Cl})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2 \}$ (1), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S}-\text{Htmtsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (2), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S}-\text{Htetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (3), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (4), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S}-\text{Hmtsc})_2]_n\}$ (5), $\{[\text{BiI}_2(\mu_2-\text{I})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2\}$ (6) Komplekslerinin ve Serbest Ligandlarının Kristal Yapıları	85
5.1.6.1 Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil Tiyosemikarbazon (L^2) Ligandının Kristal Yapısı	85
5.1.6.2 Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil Tiyosemikarbazon (L^3) Ligandının Kristal Yapısı.....	86
5.1.6.3 $\{[\text{BiCl}_2(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^- \} [\text{BiCl}_2(\mu_2-\text{Cl})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2 \}$ (1) Kompleksinin Kristal Yapısı.....	86
5.1.6.4 $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S}-\text{Htmtsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (2) Kompleksinin Kristal Yapısı.....	87
5.1.6.5 $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S}-\text{Htetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (3) Kompleksinin Kristal Yapısı.....	87
5.1.6.6 $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (4) Kompleksinin Kristal Yapısı	88
5.1.6.7 $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S}-\text{Hmtsc})_2]_n\}$ (5) Kompleksinin Kristal Yapısı	88
5.1.6.8 $\{[\text{BiI}_2(\mu_2-\text{I})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2\}$ (6) Kompleksinin Kristal Yapısı.....	89
5.1.7 Bizmut(III) Halojenür Komplekslerinin Kararlılık Testleri	100
5.1.8 Sentezlenen Bizmut(III) Halojenür Komplekslerinin ve Ligandlarının Biyolojik Aktiviteleri	104
5.1.8.1 Antiproliferatif Aktiviteleri.....	104
5.1.8.2 Antimikroiyal Aktiviteleri	104
6. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	107
KAYNAKLAR.....	111
ÖZGEÇMİŞ	119

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1. Sentezlenen tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bizmut(III) halojenür bileşiklerinin renk, %verim ve erime noktası değerleri	45
Çizelge 5.2. Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin elemental analiz ve iletkenlik değerleri	46
Çizelge 5.3. Sentezlenen tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bizmut(III) halojenür bileşiklerinin infrared analiz değerleri	49
Çizelge 5.4. Bizmut(III) halojenür bileşiklerinin raman spektrum değerleri	56
Çizelge 5.5. Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin ve ligandlarının ^1H ve ^{13}C NMR spektrum değerleri	66
Çizelge 5.6. Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin ve ligandlarının UV spektrumu elektronik geçiş değerleri	83
Çizelge 5.7. Bizmut(III) halojenür (1, 2 ve 3) komplekslerinin seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	94
Çizelge 5.8. Bizmut(III) halojenür (4, 5 ve 6) komplekslerinin seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	95
Çizelge 5.9. Htmtsc ve Htetsc ligandlarının seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	96
Çizelge 5.10. $\{[\text{BiCl}_2(\eta^1-\text{S-Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^-][\text{BiCl}_2(\mu_2-\text{Cl})(\eta^1-\text{S-Httsc})_2]_2\}$ (1), $\{\text{[BiCl}_3(\eta^1-\text{S-Htmtsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (2) ve $\{\text{[BiCl}_3(\eta^1-\text{S-Htetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (3) komplekslerinin kristal verileri.....	97
Çizelge 5.11. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S-Httsc})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (4), $\{\text{[BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S-Htmtsc})_2]_n\}$ (5) ve $\{\text{[BiI}_2(\mu_2-\text{I})(\eta^1-\text{S-Httsc})_2]_2\}$ (6) komplekslerinin kristal verileri	98
Çizelge 5.12. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon ve Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon ligandlarının kristal verileri	99
Çizelge 5.13. Bizmut(III) halojenür komplekslerinin molar iletkenlik stabilité değerleri.....	100
Çizelge 5.14. Bizmut(III) halojenür bileşiklerinin ve serbest ligandlarının MCF-7 (insan meme adenokarsinom)'ye karşı IC ₅₀ değerleri.....	105
Çizelge 5.15. Bizmut(III) halojenür (1-6) bileşiklerinin ve ligandlarının 1 mM'de P. aeruginosa, E. coli, S. epidermidis ve S. aureus'a karşı inhibisyon bölgeleri (mm)	105

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1. Bizmut elementi	2
Şekil 2. 2. Bizmut(III) ve bizmut(V) bileşiklerinin geometrik yapıları Hata! Yer işaretti tanımlanmamış.	
Şekil 2. 3. T Bizmut(III) sülfit (Bi_2S_3) bileşiğinin fiziksel görünümü ve molekül yapısı.. Hata! Yer işaretti tanımlanmamış.	
Şekil 2. 4. Bizmut(III) oksit (Bi_2O_3) bileşiğinin molekül yapısı	4
Şekil 2. 5. Bizmut (III) selenür ve bizmut(III) tellürür bileşiklerinin fiziksel görünümü	4
Şekil 2. 6. Bizmut(III) karbonat bileşiğinin fiziksel görünümü	4
Şekil 2. 7. Bizmut(III) nitrat bileşiğinin molekül yapısı ve fiziksel görünümü.....	5
Şekil 2. 8. Bizmut fosfat bileşiğinin molekül yapısı	5
Şekil 2. 9. Sodyum bizmutat bileşiğinin molekül yapısı	5
Şekil 2. 10. Bizmut(III) florür ve bizmut(V) florürün molekül yapıları.....	6
Şekil 2. 11. BiBr_3 'ün molekül yapısı ve fiziksel görünümü	6
Şekil 2. 12. Bizmut(III) klorür bileşiğinin molekül yapısı ve fiziksel görünümü	7
Şekil 2. 13. Bizmut(III) iyodür bileşiğinin molekül yapısı ve fiziksel görünümü	7
Şekil 2. 14. Bizmut(III) bileşiklerinin olası molekül geometrileri	8
Şekil 2. 15. $[\text{Bi}_2(\text{biph})_3]$ bileşiğinin molekül geometrisi	9
Şekil 2. 16. Bizmut(III) bileşiklerinin ψ - üçgen çiftpiramit geometrik yapıdaki izomerleri... 10	
Şekil 2. 17. $\{[\text{BiI}(\mu_2-\text{I})_2(\text{MMI})]\text{n}\}$ bileşiğinin monomerik ve polimerik yapısı..... 10	
Şekil 2. 18. $\{[\text{BiI}(\mu_2-\text{I})_2(\text{MMBZT})]\text{n}\}$ bileşiğinin monomerik ve polimerik yapısı..... 11	
Şekil 2. 19. Kare piramit geometriye sahip bizmut(III) bileşiklerinin olası izomerik yapıları....12	
Şekil 2. 20. $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2-\text{Cl}(\text{MtMBZIM}))_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3\}$ bileşiğinin geometrik yapısı	12
Şekil 2. 21. $\{[\text{BiCl}_3(\text{MBZT})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ bileşiğinin geometrik yapısı	13
Şekil 2. 22. $\{[\text{BiCl}_3(\mu_2-\text{S-PYT})(\text{PYT})]\text{n}\}$ bileşiğinin geometrik yapısı	13
Şekil 2. 23. Oktahedral geometriye sahip bizmut(III) bileşiklerinin olası izomerleri	14

Şekil 2. 24. $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2-\text{Cl}(\text{MtMBZIM})_2)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{COCH}_3\}$ bileşiğinin molekül geometrisi (a)	15
Şekil 2. 25. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\text{MMI})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{COCH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}\}$ bileşiğinin molekül geometrisi (b)	15
Şekil 2. 26. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\text{MBZT})_2]_2\text{CH}_3\text{OH}\}$ bileşiğinin molekül geometrisi (c)	16
Şekil 2. 27. $\{[\text{BiCl}_3(\mu_2-\text{S-PYT}) (\text{PYT})]_2\}$ bileşiğinin molekül geometrisi (d)	16
Şekil 2. 28. Monomerik yapıdaki oktaedral geometriye sahip bizmut(III) bileşiklerinin izomerlikleri.....	17
Şekil 2. 29. $\text{BiBr}_3\cdot 3\text{etu}$ bileşiğinin molekül geometrisi (e)	17
Şekil 2. 30. $\text{BiCl}_3\cdot 3\text{THPT}$ bileşiğinin molekül geometrisi (f)	18
Şekil 2. 31. Monomerik yapıdaki oktaedral geometriye sahip bizmut(III) bileşünün molekül yapısı.....	18
Şekil 2. 32. $[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]^+\text{Cl}^-$ bileşiğinin molekül yapısı	19
Şekil 2. 33. $[\text{Bi}(\text{dapt})(\text{OH})]$ bileşinin geometrik yapısı	20
Şekil 2. 34. $\{[\text{BiI}(\mu_2-\text{S}, \kappa^2-\text{N,S-PYT})_2]_n\}$ bileşinin geometrik yapısı	20
Şekil 2. 35. $[\text{Bi}(\text{HL})(\text{NO}_3)_3]$ bileşinin molekül geometrisi ve asimetrik birimin bizmut atomunun etrafında dodekahederal geometriyi gösteren çokyüzlü.....	21
Şekil 2. 36. $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CMe})_3(\text{py})_2$ bileşinin molekül geometrisi	22
Şekil 2. 37. Katı $[\text{Bi}(\text{OS}^-(\text{CH}_3)_2)_8](\text{ClO}_4)_3$ bileşindeki $\text{Bi}(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_8^{3+}$ iyonun molekül yapısı.....	23
Şekil 2. 38. $\text{Bi}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})\cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ bileşinin molekül geometrisi	23
Şekil 2. 39. $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{10}(\text{tsc})_6]^{2-}$ bileşinin geometrik yapısı	24
Şekil 2. 40. $[\text{BiCl}_3(15\text{-crown-5})]$ bileşinin geometrik yapısı	25
Şekil 2. 41. $[\text{Bi}(2\text{-O}_2\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_3]_n$ bileşinin monomerik ve polimerik yapısı	25
Şekil 2. 42. Sırasıyla <i>Bacillus Subtilis</i> , <i>Staphylococcus Aureus</i> , <i>Bacillus Cereus</i> ve <i>Sarcina Lutea</i> viruslerinin görüşüleri	26
Şekil 2. 43. Sars virusünün görüşü	27
Şekil 3. 1. Tiyosemikarbazonların genel yapısı ve numaralandırması	28
Şekil 3. 2. Tiyosemikarbazonun tautomer yapısı	28
Şekil 3. 3. Tiyosemikarbazonların genel sentez reaksiyonu	29

Şekil 3. 4. Tiyosemikarbazonların izomer yapıları	30
Şekil 3. 5. Tiyosemikarbazonların izomer yapılarına örnekler	31
Şekil 3. 6. Tiyosemikarbazonların nötr formda bağlanma şekilleri	32
Şekil 3. 7. Tiyosemikarbazonların anyonik formda bağlanma şekilleri	33
Şekil 3. 8. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon ligandının metaller ile oluşturduğu bileşikler	34
Şekil 3. 9. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon ligandının metaller ile oluşturduğu bileşikler	35
Şekil 3. 10. Tiyofen-2-karbaldehit-N-ethyl tiyosemikarbazon'un Ag metali ile oluşturduğu bileşik	35
Şekil 3. 11. Toxoplazma gondii virüsünün görünüşü	36
Şekil 3. 12. HIV ve HSV-1 virüsünün görünüşü	37
Şekil 4. 1. Sentez çalışmalarında kullanılan kimyasalların molekül yapıları	38
Şekil 4. 2. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon'un sentez reaksiyonu	39
Şekil 4. 3. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon'un sentez reaksiyonu	39
Şekil 4. 4. Tiyofen-2-karbaldehit-N-ethyl tiyosemikarbazon'un sentez reaksiyonu	40
Şekil 4. 5. $\{[\text{BiCl}_2(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^-[\text{BiCl}_2(\mu_2-\text{Cl})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2\}$ kompleksinin sentez reaksiyonu	40
Şekil 4. 6. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S}-\text{Htmtsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ kompleksinin sentez reaksiyonu	40
Şekil 4. 7. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S}-\text{Htetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ kompleksinin sentez reaksiyonu	41
Şekil 4. 8. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ kompleksinin sentez reaksiyonu	41
Şekil 4. 9. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S}-\text{Htmtsc})_2]_n\}$ kompleksinin sentez reaksiyonu	41
Şekil 4. 10. $\{[\text{BiI}_2(\mu_2-\text{I}(\text{Httsc})_2)_2\}$ kompleksinin sentez reaksiyonu	42
Şekil 5. 1. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon (Httsc)'un FT-IR spektrumu	50
Şekil 5. 2. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon (Htmtsc)'un FT-IR spektrumu	50
Şekil 5. 3. Tiyofen-2-karbaldehit-N-ethyl tiyosemikarbazon (Htetsc)'un FT-IR spektrumu	51
Şekil 5. 4. $\{[\text{BiCl}_2(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^-[\text{BiCl}_2(\mu_2-\text{Cl})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2\}$ (1) kompleksinin FT-IR spektrumu	51
Şekil 5. 5. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S}-\text{Htmtsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (2) kompleksinin FT-IR spektrumu	52

Şekil 5. 6. {[BiCl ₃ (η ¹ -S-Htetsc) ₃]·CH ₃ OH} (3) kompleksinin FT-IR spektrumu	52
Şekil 5. 7. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ ·CH ₃ OH} (4) kompleksinin FT-IR spektrumu	53
Şekil 5. 8. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hmtsc) ₂] _n } (5) kompleksinin FT-IR spektrumu	53
Şekil 5. 9. {[BiI ₂ (μ ₂ -I)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ } (6) kompleksinin FT-IR spektrumu	54
Şekil 5. 10. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon (Httsc)'un raman spektrumu.....	57
Şekil 5. 11. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon (Hmtsc)'un raman spektrumu	57
Şekil 5. 12. Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon (Htetsc)'un raman spektrumu ..	58
Şekil 5. 13. {[[BiCl ₂ (η ¹ -S-Httsc) ₄] ⁺ .Cl ⁻] [BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ } (1) kompleksinin raman spektrumu	58
Şekil 5. 14. {[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hmtsc) ₃]·CH ₃ OH} (2) kompleksinin raman spektrumu	59
Şekil 5. 15. {[BiCl ₃ (η ¹ -S-Htetsc) ₃]·CH ₃ OH} (3) kompleksinin raman spektrumu	59
Şekil 5. 16. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ ·CH ₃ OH} (4) kompleksinin raman spektrumu	60
Şekil 5. 17. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hmtsc) ₂] _n } (5) kompleksinin raman spektrumu	60
Şekil 5. 18. {[BiI ₂ (μ ₂ -I)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ } (6) kompleksinin raman spektrumu	61
Şekil 5. 19. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon (Httsc)'un ¹³ C NMR spektrumu	68
Şekil 5. 20. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon (Hmtsc)'un ¹³ C NMR spektrumu	68
Şekil 5. 21. Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon (Htetsc)'un ¹³ C NMR spektrum	69
Şekil 5. 22. {[[BiCl ₂ (η ¹ -S-Httsc) ₄] ⁺ .Cl ⁻] [BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ } (1) kompleksinin ¹³ C NMR spektrumu	69
Şekil 5. 23. {[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hmtsc) ₃]·CH ₃ OH} (2) kompleksinin ¹³ C NMR spektrumu.....	70
Şekil 5. 24. {[BiCl ₃ (η ¹ -S-Htetsc) ₃]·CH ₃ OH} (3) kompleksinin ¹³ C NMR spektrumu.....	70
Şekil 5. 25. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ ·CH ₃ OH} (4) kompleksinin ¹³ C NMR spektrumu	71
Şekil 5. 26. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hmtsc) ₂] _n } (5) kompleksinin ¹³ C NMR spektrumu	71
Şekil 5. 27. {[BiI ₂ (μ ₂ -I)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ } (6) kompleksinin ¹³ C NMR spektrumu.....	72
Şekil 5. 28. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon (Httsc)'un ¹ H NMR spektrumu	72

Şekil 5. 29. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon (Htmtsc)'un ^1H NMR spektrumu	73
Şekil 5. 30. Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon (Htetsc)'un ^1H NMR spektrumu	73
Şekil 5. 31. $\{[\text{BiCl}_2(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^-[\text{BiCl}_2(\mu_2-\text{Cl})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2\}$ (1) kompleksinin ^1H NMR spektrumu	74
Şekil 5. 32. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S}-\text{Htmtsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (2) kompleksinin ^1H NMR spektrumu.....	74
Şekil 5. 33. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S}-\text{Htetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (3) kompleksinin ^1H NMR spektrumu	75
Şekil 5. 34. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (4) kompleksinin ^1H NMR spektrumu..	75
Şekil 5. 35. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S}-\text{Htmtsc})_2]_n\}$ (5) kompleksinin ^1H NMR spektrumu	76
Şekil 5. 36. $\{[\text{BiI}_2(\mu_2-\text{I})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2\}$ (6) kompleksinin ^1H NMR spektrumu.....	76
Şekil 5. 37. $\{[\text{BiCl}_2(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^-[\text{BiCl}_2(\mu_2-\text{Cl})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2\}$ (1) bileşiğinin TG-DTA eğrisi	79
Şekil 5. 38. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S}-\text{Htmtsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (2) bileşiğinin TG-DTA eğrisi	79
Şekil 5. 39. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S}-\text{Htetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (3) bileşiğinin TG-DTA eğrisi	80
Şekil 5. 40. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (4) bileşiğinin TG-DTA eğrisi	80
Şekil 5. 41. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S}-\text{Htmtsc})_2]_n\}$ (5) bileşiğinin TG-DTA eğrisi	81
Şekil 5. 42. $\{[\text{BiI}_2(\mu_2-\text{I})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2\}$ (6) bileşiğinin TG-DTA eğrisi	81
Şekil 5. 43. Httsc (L^1) (—), $\{[\text{BiCl}_2(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^-[\text{BiCl}_2(\mu_2-\text{Cl})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2\}$ (1) (—), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (4) (—) ve $\{[\text{BiI}_2(\mu_2-\text{I})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2\}$ (6) (—) bileşiklerinin UV spektrumu	84
Şekil 5. 44. Htmtsc (L^2) (—), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S}-\text{Htmtsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (2) (—) ve $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S}-\text{Htmtsc})_2]_n\}$ (5) (—) bileşiklerinin UV spektrumu	84
Şekil 5. 45. Htetsc (L^3) (—) ve $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S}-\text{Htetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (3) (—) bileşiğinin UV spektrumu	85
Şekil 5. 46. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon (Htmtsc)'un kristal yapısı	90
Şekil 5. 47. Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon (Htetsc)'un kristal yapısı	90
Şekil 5. 48. $\{[\text{BiCl}_2(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^-[\text{BiCl}_2(\mu_2-\text{Cl})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2\}$ (1) kompleksinin kristal yapısı	91
Şekil 5. 49. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S}-\text{Htmtsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (2) kompleksinin kristal yapısı	91
Şekil 5. 50. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S}-\text{Htetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (3) kompleksinin kristal yapısı	92

Şekil 5. 51. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ ·CH ₃ OH} (4) kompleksinin kristal yapısı	92
Şekil 5. 52. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Htmtsc) ₂] _n } (5) kompleksinin kristal yapısı	93
Şekil 5. 53. {[BiI ₂ (μ ₂ -I)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ } (6) kompleksinin kristal yapısı	93
Şekil 5. 54. {[[BiCl ₂ (η ¹ -S-Httsc) ₄] ⁺ .Cl ⁻] [BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ } (1) kompleksinin UV kararlılık spektrumu	101
Şekil 5. 55. {[BiCl ₃ (η ¹ -S-Htmtsc) ₃]}·CH ₃ OH} (2) kompleksinin UV kararlılık spektrumu	101
Şekil 5. 56. {[BiCl ₃ (η ¹ -S-Htetsc) ₃]}·CH ₃ OH} (3) kompleksinin UV kararlılık spektrumu ...	102
Şekil 5. 57. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ ·CH ₃ OH} (4) kompleksinin UV kararlılık spektrumu	102
Şekil 5. 58. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Htmtsc) ₂] _n } (5) kompleksinin UV kararlılık spektrumu ...	103
Şekil 5. 59. {[BiI ₂ (μ ₂ -I)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ } (6) kompleksinin UV kararlılık spektrumu	103
Şekil 5. 60. 1, 4, 6 ve Httsc (A), 2, 5 ve Htmtsc (B) ve 3, Htetsc (C)'nin 1 mM'de P. aeruginosa, E. coli, S. epidermidis ve S. aureus'a karşı inhibisyon bölgeleri (mm)	106

SİMGELER DİZİNİ

\AA	Angström
ϵ	Epsilon
η	Eta
IC_{50}	Maximum inhibitör konsantrasyonu
M	Molarite
μ	Mü
v	Nü
Ω	Ohm

KISALTMALAR DİZİNİ

HIV	Human Immunodeficiency Virus
HSV	Herpes Simpleks Virus
Httsc	Tiyofen-2-Karbaldehit Tiyosemikarbazon
Htmtsc	Tiyofen-2-Karbaldehit-N-Metil Tiyosemikarbazon
Htetsc	Tiyofen-2-Karbaldehit-N-Etil Tiyosemikarbazon
L	Ligand
mmol	Milimol
mm	Milimetre
nm	Nanometre
ppm	Parts Per Million

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve önerilerini esirgemeyen her türlü destek ve yardımlarından dolayı danışman hocam Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK'e, biyolojik aktivite çalışmalarına destek olan Prof. Dr. Sotiris K. HADJIKAKOU ve Dr. Christina N. BANTI (University of Ioannina, Greece)'e, X-ışını kırınımı yapı analizlerinin aydınlatılmasına yardımcı olan Dr. Anita M. GRZESKIEWICZ (University of Adam Mickiewicz, Poland)'e çok teşekkür ederim. Yapılan bu çalışmada maddi destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na çok teşekkür ederim. Yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi paylaşımıları ve yardımları için çalışma arkadaşlarım Okan UÇAR ve Özlem AYGÜN'e, hayatım boyunca maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımdayan aileme çok teşekkür ederim.

Kadriye TÜRK

Kimyager

1. GİRİŞ

Metallerin, canlıların yaşamsal faaliyetlerini sürdürmesi için organizma yapısında belirli miktarlarda ya da derişimlerde bulunmaları gereklidir. Metal iyonlarının eksikliği birçok hastalığa sebep olmasının yanında, bazı metallerin çok düşük derişimleri dahi canlı metabolizmasını etkileyerek sağlık problemlerine yol açtığı bilinmektedir. Örneğin; Bakır, insanlarda ve hayvanlarda birçok oksidasyon ve indirgenme prosesinin ve kırmızı kan hücrelerinin vazgeçilmez parçasıdır (Çandır, 2014). Buna karşın alüminyumun demir eksikliğine, Amyotrofik Lateral Skleroz (ALS) ve Alzheimer gibi nörolojik hastalıklara neden olduğu bilinmektedir (Günaydin, 2005). Bu çalışmada kullanılan bizmut ile aynı grupta yer alan antimon (Sb) elementinin komplekslerinin sarkom ve karsinom hücrelerine karşı seçici aktivite gösterdiği belirtilmiştir (Ozturk, Urgut, Banti, Kourkoumelis, Owczarzak, Kubicki, Charalabopoulos ve Hadjikakou, 2013). Aynı zamanda paraziter bir enfeksiyon olan leishmaniasis tedavisinde kullanıldığı bildirilmiştir (Han, Ozturk, Banti, Kourkomelis, Manoli, Tasiopoulos, Owczarzak, Kubicki ve Hadjikakou, 2014).

Bizmut'un ağır metaller arasında en az toksik özelliğe sahip olduğu (Fang, Wang, Zhao, Lu, Li ve Zhang, 2018) ve çeşitli hastalıkların tedavisinde 200 yıldan daha uzun bir süredir kullanıldığı bilinmektedir (Yarar, 2017). Bizmut bileşiklerinin yüzyıllardır tıbbi alanda sıfılız, ishal, gastrit ve kolit gibi çeşitli mikrobiyal enfeksiyonların tedavisinde yaygın kullanımı, yüksek etkililiklerinden ve düşük toksisitelerinden kaynaklanmaktadır (Li, Lu, Yang, Li, Zhang ve Xie, 2012). Bununla birlikte Bi(III) ve Bi(IV) bileşiklerinin her ikisi de bazı tümör tedavisinde kullanılmış ve kanser ilacı olarak geliştirilmiştir (Kartav, 2019). Bizmut ve bileşikleri, aynı zamanda alaşımalar, metalurjik katkı maddeleri, uranyum nükleer yakıtların hazırlanması ve geri dönüşümü, kozmetik gibi alanlarda da kullanılmaktadır (Yan, Wang, Wang ve Wu, 2013). Bu çalışmada kullanılan tiyosemikarbazonların, bizmut(III) komplekslerine ilişkin literatürde nispeten daha az sayıda çalışma olduğu gözlemlenmiştir. Bu da, bu bileşiklerin yapısal karakterizasyonunu ilginç ve anlamlı kılmaktadır (Li vd., 2012). Bizmut(III) bileşiklerinin X ışını kırınım çalışması için uygun kristaller halinde elde edilmesinin zor olması, bu bileşiklerin fazla ilgi görmemesinin nedenlerinden biri olabileceği düşünülmektedir (Li, vd., 2012).

2. BİZMUT

2.1 Bizmut Elementi ve Genel Özellikleri



Şekil 2.1. Bizmut elementi

Elemental bizmut (Şekil 2.1), kırılgan bir yapıya sahip olup, gümüşü beyaz renkli bir metaldir. Ancak havadaki yüzey oksidasyonu nedeniyle pembe renkte görülmektedir. Erime noktası $271,3^{\circ}\text{C}$ dir. Doğada çok az bulunmasına rağmen sülfür ve oksit gibi kalkojenitleri ticari kullanım için önemli cevherlerdir (Ni, Bi, Jiang, Li ve Lu, 2017). Periyodik tablonun 5A grubunda yer alan bizmut, kendisiyle aynı grupta bulunan diğer elementlere göre daha kararlıdır. Atom numarası 83 ve $208,98040\text{ g/mol}$ atom kütlesine sahiptir ve metaller arasında en diyamagnetik ve ısı iletkenliği civadan sonra en düşük olan elementtir (Şirinkaya, 2017). Bizmut, ağır metaller arasında en az toksik özellik gösteren ve periyodik tabloda en kararlı ağır metal olarak kabul edilmektedir (Fang vd., 2018). Büyük iyon yarıçapına (1.16 \AA) sahip bizmut(III) atomu etkisiz elektron çiftine ($6s^2$) sahiptir. Daha yüksek koordinasyon sayılarına sahip geçişsiz (non-transition) metal merkezin komplekslerini oluşturur (Zhang, An, Yang, Li ve Zhu, 2012). Bizmut'un temel durum elektron konfigürasyonu $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ tür ve genellikle tüm 6p elektronları bağ oluşumunda yer alırken, iki 6s elektron atıl çift değildir. Bu nedenle, bizmut komplekslerinin çoğu bizmut +3 oksidasyon durumu gösterir. Bizmut(III) bileşikleri, yapısındaki 4f elektronlarının zayıf perdelemesinden dolayı lewis asidi olarak davranışabilmektedirler (De Marcillac, Coron, Dambier, Leblanc ve Moalic, 2003).

Bizmutun(III) koordinasyon sayısı oldukça değişkendir ve koordinasyon geometrisi genellikle düzensizdir. Bu değişkenliğin ve düzensizliğin nedeni iki faktöre dayanmaktadır; (i) 6 yörüngesinin, zayıf baz karakterini güçlü bir şekilde zayıflatılan görelî etkilerle stabilizasyonu (inert çift etkisi), (ii) boş yörüngelerin mevcudiyetinden kaynaklanan bizmut merkezi etrafındaki koordinasyonun genişlemesi eğilimidir (d ve/veya $\text{Bi}-\text{X}$ s^*) (Ozturk, Banti, Hadjikakou, Panagiotou ve Tasiopoulos vd., 2019). Bizmut, yaygın olarak +3 ile birlikte +5 oksidasyon durumu da göstermektedir (Aksoy, 2015). +3 yükseltgenme basamağına sahip bizmut bileşikleri üçgen piramit, +5 yükseltgenme basamağına sahip

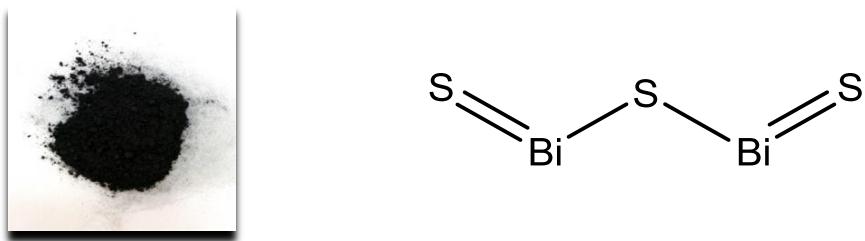
bizmut bileşikleri üçgen çiftpiramit geometriye sahiptirler (Şekil 2.2). Ayrıca, +3 yükseltgenme basamağına sahip bizmut bileşiklerinin +5 yükseltgenme basamağına sahip bizmut bileşiklerinden daha kararlı olduğu bilinmektedir (Suzuki, Komatsu, Togawa, Murafuji, Ikegami ve Matano, 2001).



Şekil 2.2. Bizmut(III) ve bizmut(V) bileşiklerinin geometrik yapıları

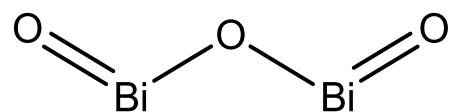
2.2 Bizmut Bileşikleri

Bizmut, doğada genelde bizmut sülfit (Bi_2S_3) ve bizmut oksit (Bi_2O_3) şeklinde bulunmaktadır (Kearns ve Turner, 2016). Hidrojen sülfür (H_2S) ile bizmut metalinin veya bizmut tuzlarının reaksiyona sokulması sonucunda bizmut(III) sülfitleri (Bi_2S_3) oluşmaktadır (Suzuki vd., 2001). Bi_2S_3 , koyu siyah renkli (Şekil 2.3) bir bileşiktir. Molekül ağırlığı 514,16 g/mol'dur (Yarar, 2017).



Şekil 2.3. Bizmut(III) sülfit (Bi_2S_3) bileşığının fiziksel görünümü ve molekül yapısı

Bizmut ıstıtlarak su ile reaksiyona sokulduğunda bizmut(III) oksit (Bi_2O_3) (Şekil 2.4) elde edilir (Greenwood ve Earnshaw, 1997). Bizmut(III) oksit (Bi_2O_3), dielektrik geçirgenliği, geniş enerjili bant aralığı, kırılma indis, fotoelektrik ve fotoluminesans gibi elektriksel ve optik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir (Uçar, 2018).



Şekil 2.4. Bizmut(III) oksit (Bi_2O_3) bileşiğinin molekül yapısı

Bizmut(III) selenür (Bi_2Se_3) ve bizmut(III) tellerür (Bi_2Te_3) bileşikleri yarı iletken malzemelerin yapımında kullanılmaktadır. Konsantré nitrik asit ve kral suyu gibi kuvvetli asitlerde çözünürler. Her ikisi de toz formda ve siyah renklidirler (Şekil 2.5) (Suzuki vd., 2001). Bizmut(III) selenürün erime noktası 710°C , molekül ağırlığı 654 g/mol ve yoğunluğu oda koşullarında $6,82 \text{ g/cm}^3$ 'tir. Bizmut tellerürün erime noktası ise 573°C , molekül ağırlığı 800,76 g/mol ve yoğunluğu $7,642 \text{ g/cm}^3$ 'tir (Yarar, 2017).



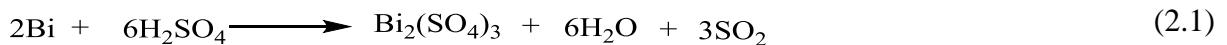
Şekil 2.5. Bizmut (III) selenür ve bizmut(III) tellerür bileşiklerinin fiziksel görünümü

Bizmut karbonat ($\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$), bizmut nitratın, karbonat ya da bikarbonat çözeltisi ile reaksiyon sonucunda elde edilir. Toz ve beyaz renklidir (Şekil 2.6). 100°C ve daha yüksek sıcaklıklarda karbondioksiti (CO_2) ve suyu (H_2O) kaybeder (Suzuki vd., 2001).

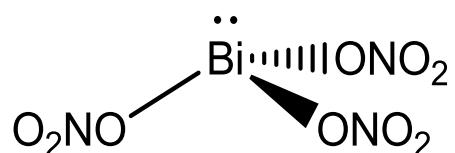
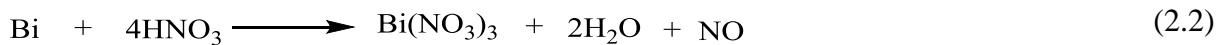


Şekil 2.6. Bizmut(III) karbonat bileşiğinin fiziksel görünümü

Bizmut'un derişik sülfirik asit ile reaksiyonu sonucu bizmut(III) sülfat [$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$] ve sülfür dioksit (SO_2) elde edilir (2.1) (Greenwood ve Earnshaw, 1997).

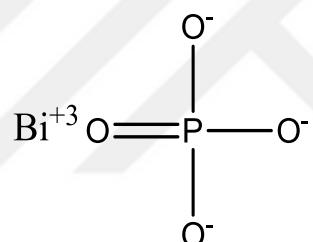


Bizmut nitrat($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$), bizmut metalinin derişik nitrik asit ile reaksiyonu sonucu meydana gelir (2.2). Beyaz renkli, kristal görünüme (Şekil 2.7) sahiptir (Bhatki, 1977).



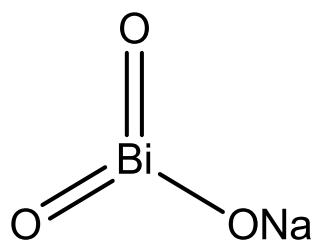
Şekil 2.7. Bizmut(III) nitrat bileşiğinin molekül yapısı ve fiziksel görünümü

Bizmut fosfat (BiPO_4) (Şekil 2.8), yüksek sıcaklıklarda çok kararlıdır. Su ve nitrik asitte çözünmez. Beyaz renkli ve kristal görünüme sahiptir. 119°C 'de kurutulabilir ve 961°C 'de ağırlığı değişmez (Bhatki, 1977).



Şekil 2.8. Bizmut fosfat bileşiğinin molekül yapısı

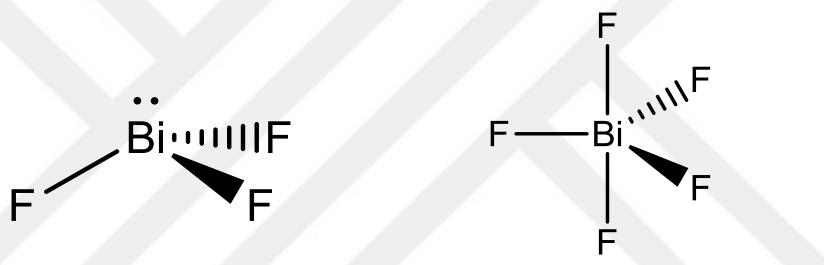
Sodyum bizmutat(NaBiO_3) (Şekil 2.9), manganezin Mn^{+2} ve Mn^{+7} iyonlarının kalitatif tayininde kullanılan analitik reaktiftir. Molekül ağırlığı 279,97 g/mol'dür. Sarı-kahve arası bir renge sahiptir. Kuvvetli asitlerde çözülerek Bi^{+5} 'i verir. Suda ve organik çözücülerde çözünmez (Uçar, 2018).



Şekil 2.9. Sodyum bizmutat bileşiğinin molekül yapısı

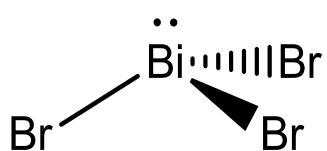
Elementel bizmut'un yüksek sıcaklıklarda halojenürler ile reaksiyonu sonucu bizmut(III) halojenür bileşikleri (BiX_3 ; X: F, Cl, Br, I) elde edilir (Suzuki vd., 2001).

Bizmut triflorür (BiF_3), bizmut oksit ile hidroflorik asit'in reaksiyonu sonucu oluşmaktadır (2.3) (Kwasnik, 1963). BiF_3 , toz formda ve beyaz renklidir. Erime noktası 649°C ve molekül ağırlığı 265,975 g/mol'dür. BiF_5 bileşığının (2.4) erime noktası $151,4^\circ\text{C}$ ve molekül ağırlığı 303,97 g/mol'dür. Bizmut(V) florür bileşiği üçgen çiftpiramit, bizmut(III) florür bileşiği ise üçgen piramit geometriye sahiptir (Şekil 2.10). Bizmut(V) florür bileşiği, çok kuvvetli oksitleyicidir (Greenwood ve Earnshaw, 1997).



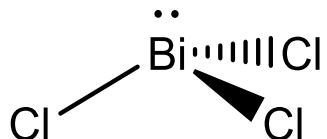
Şekil 2.10. Bizmut(III) florür ve bizmut(V) florürün molekül yapıları

Bizmut(III) bromür (BiBr_3) (2.5) (Şekil 2.11), hidrobromik asit ile bizmut oksit'in reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Oda sıcaklığında yoğunluğu $5,72 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Erime noktası $218,5^\circ\text{C}$ ve kaynama noktası $460,9^\circ\text{C}$ 'dir. Su ile reaksiyonu sonucunda BiOBr oluşmaktadır (Suzuki vd., 2001).



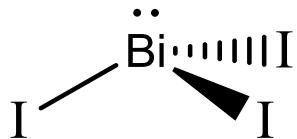
Şekil 2.11. BiBr_3 'ün molekül yapısı ve fiziksel görünümü

Bizmut triklorür (BiCl_3) (2.6) (Şekil 2.12), bizmut oksit ile hidroklorik asit'in reaksiyonu sonucu oluşmaktadır (Brauer, 1963). Oda sıcaklığında yoğunluğu $4,76 \text{ g/cm}^3$ 'tir. Erime noktası $233,5^\circ\text{C}$, kaynama noktası ise $486,1^\circ\text{C}$ 'dir. BiCl_3 , alkol, metil siyanür, nitrobenzen ve aseton gibi çözüçülerde çözünmektedir (Suzuki vd., 2001).



Şekil 2.12. Bizmut(III) klorür bileşığının molekül yapısı ve fiziksel görünümü

Bizmut triiyodür (BiI_3) (2.7) (Şekil 2.13), iyot ve bizmut'un ısıtılması ile elde edilir. Siyah renkli bir bileşiktir. Bizmut triklorür (BiCl_3) ve bizmut tribromür (BiBr_3)'e göre sudaki çözünürlüğü daha düşüktür (Bhatki, 1977). Bizmut(III) iyodür bileşiğinin yoğunluğu 5,80 g/cm³'tür. Erime noktası 408,5°C ve kaynama noktası 542°C'dir (Suzuki vd., 2001).

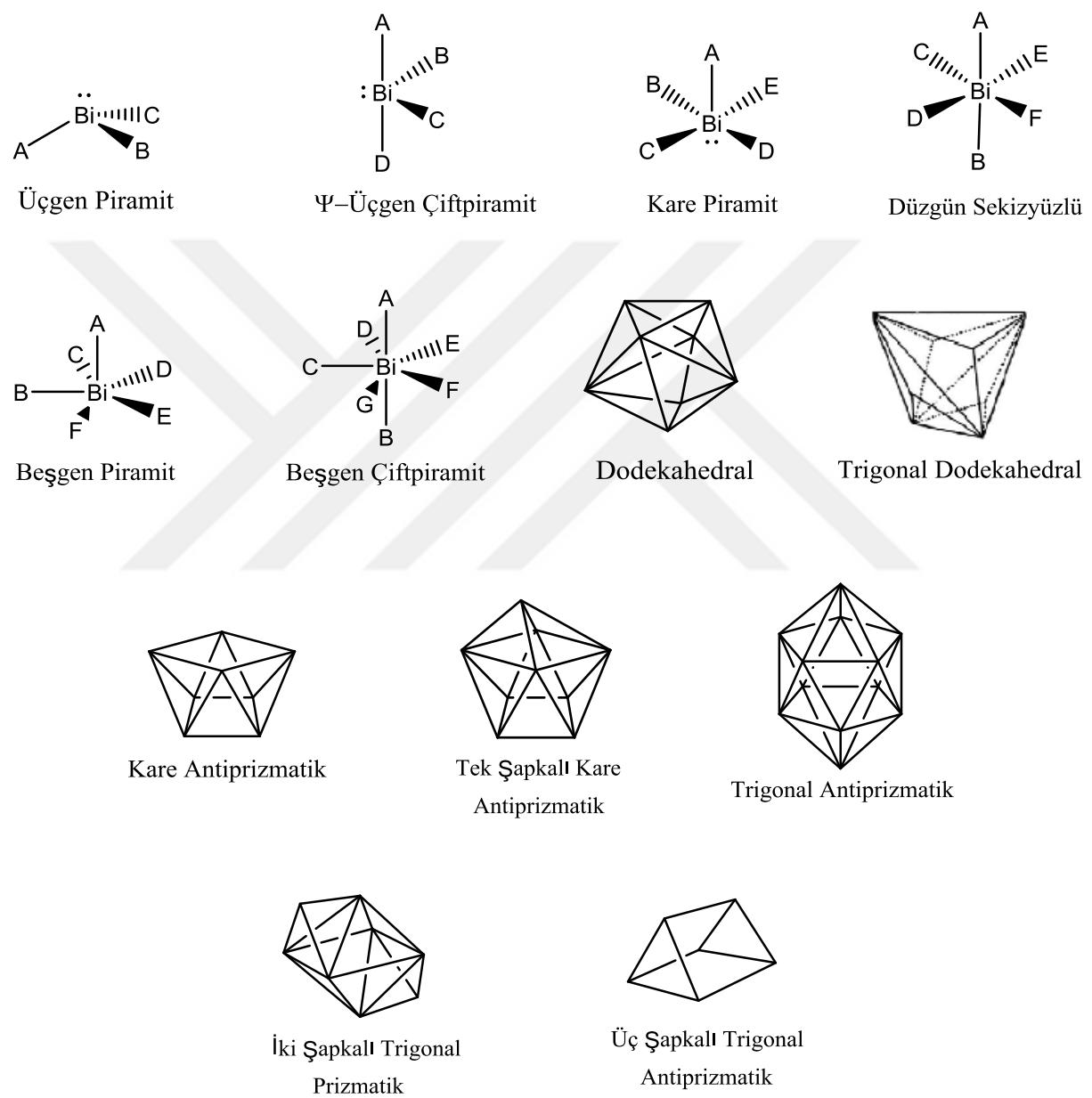


Şekil 2.13. Bizmut(III) iyodür bileşığının molekül yapısı ve fiziksel görünümü

2.3 Bismut(III) Halojenürlerin Koordinasyon Kimyası

Bizmut(III) halojenürleri ile sentezlenen bileşiklerin koordinasyon sayıları 3 ile 10 arasında değişkenlik göstermektedir. Bizmut bileşiklerinin koordinasyon sayısı periyodik tabloda bizmut ile aynı grupta yer alan antimon ve arsenik bileşiklerinin koordinasyon sayıları ile karşılaşıldığında, bizmutun koordinasyon sayısının daha geniş bir aralığa sahip olduğu görülmektedir. Bizmut(III) bileşiklerinin yüksek metal oksidayonuna sahip olmaları lewis asiti özelliğinin olmasından kaynaklandığı bilinmektedir.

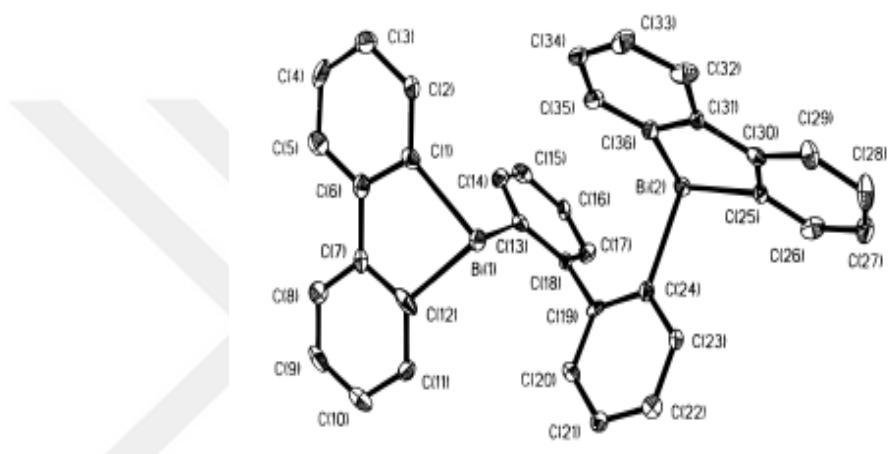
Literatürde bizmut(III) bileşiklerinin molekül geometrilerinin üçgen piramit, psödo(ψ)-üçgen çiftpiramit, kare piramit, düzgün sekizyüzlü (oktaedral), düzgün dörtyüzlü (tetrahedral), beşgen piramit, beşgen çiftpiramit, dodekahederal, trigonal dodekahederal, kare prizmatik, tek şapkalı kare antiprizmatik, trigonal antiprizmatik, iki şapkalı trigonal prizmatik ve üç şapkalı trigonal prizmatik (Şekil 2.14) olduğu görülmüştür (Çakmak, 2016).



Şekil 2.14. Bizmut(III) bileşiklerinin olası molekül geometrileri

2.3.1 Üçgen Piramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

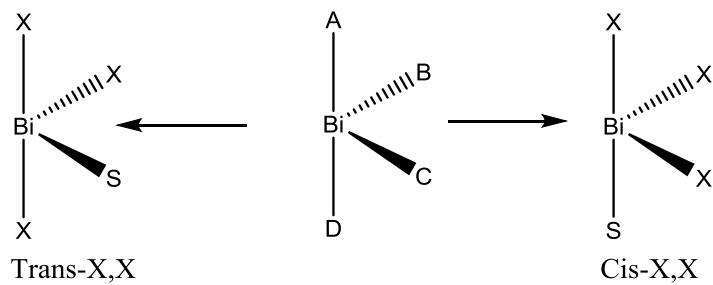
[Bi₂(biph)₃] bileşiğindeki her bir bizmut atomu, üç koordineli üçgen piramit geometriye sahiptir. Bifenililen ligandından gelen C(1), C(12), C(25) ve C(36) atomları bizmut atomlarına terminal olarak bağlanmış olup, C(13) ve C(24) atomları ise bizmut atomları arasında köprü oluşturarak dimerik yapıyı meydana getirmektedir. [Bi₂(biph)₃] bileşiği, [BiCl(biph)] ve BiCl₃'ün 3:2 stokiyometrik oranda sentezlenmesiyle elde edilmiştir (Şekil 2.15). C-Bi-C açıları, 77,6(4)-9,5(4)° arasında değişmektedir. Bi-C arası bağ uzunluğu ortalama 2.253(12) Å'dur (Carmalt, Cowley, Decken, Lawson ve Norman, 1996).



Şekil 2.15. [Bi₂(biph)₃] bileşiğinin molekül geometrisi

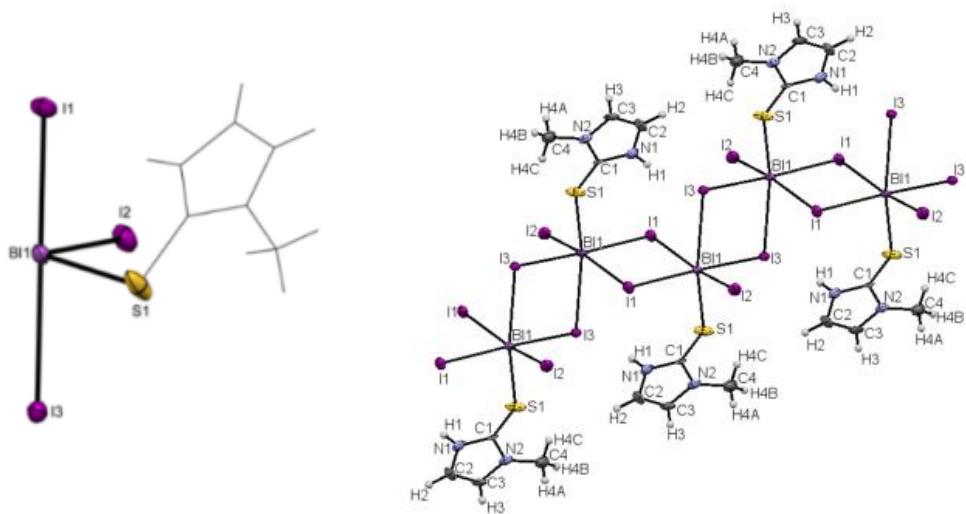
2.3.2 Psödo(ψ) Üçgen ÇiftPiramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

Bizmut(III) halojenürlerin kükürt donör atomu içeren ligandlar ile 1:1 stokiyometrik oranlarda oluşturdukları psödo(ψ) üçgen çiftpiramit geometrik yapıya sahip bileşikler, BiX₃L yapısında bulunarak trans-X,X ve cis-X,X olmak üzere iki farklı halojenür izomerliği göstermektedirler (Şekil 2.16). İzomerik yapıların birincisinde ekvatoriyel konumda bir halojenür atomu ve liganttan gelen bir kükürt atomu ile aksiyel konumda iki halojenür atomunun bulunması sonucu trans-X,X izomerik yapı, ikincisinde ise ekvatoriyel konumda iki halojenür atomu, aksiyel konumda ise bir halojenür atomu ve liganttan gelen bir kükürt atomunun bulunması sonucu cis-X,X izomerik yapı meydana gelmektedir.



Şekil 2. 16. Bizmut(III) bileşiklerinin ψ - üçgen çiftpiramit geometrik yapıdaki izomerleri

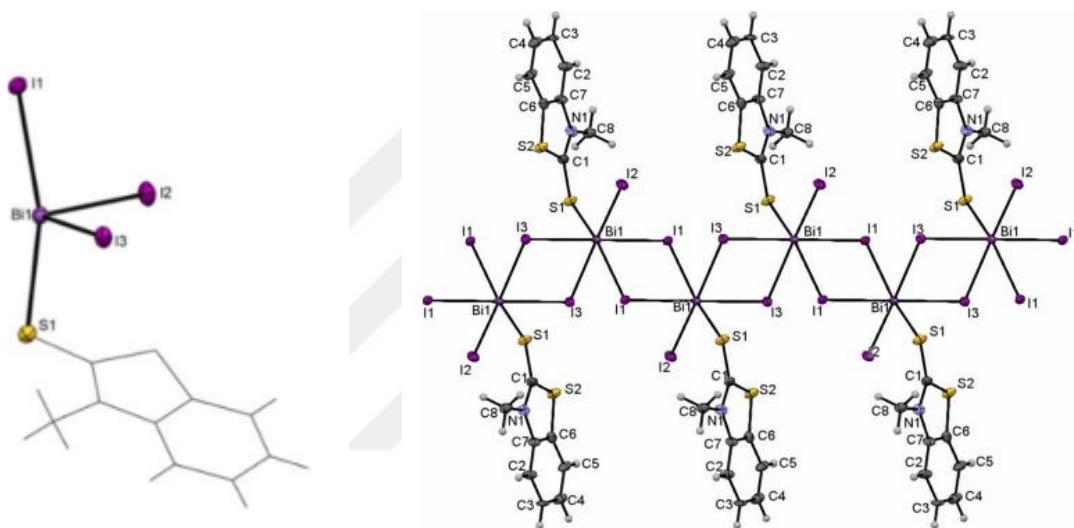
$\{[BiI(\mu_2-I)_2(MMI)]n\}$ bileşiğinin asimetrik birimi, bir bizmut iyonu ve çevresinde bulunan üç iyot atomu ile 2-merkapto-1-metilimidazol (MMI) ligandından gelen bir kükürt atomundan oluşmaktadır. Bizmut iyonuna ekvatoriyel konumda bağlı olan bir iyot atomu ve bir kükürt atomu ile aksiyel konumda birbirine göre trans pozisyonda olan iki iyot atomu ψ - üçgen çiftpiramit geometrik yapıyı meydana getirmektedir (Şekil 2.17). Her monomerik birimde bizmut merkezinin etrafındaki geometrinin τ_4 değeri 0,66'dır. Monomerik birimler Bi-I-Bi köprüleri aracılığıyla dimerler oluşturarak birbirine bağlanır ve bizmut(III) iyonu etrafında çarpık oktaedral geometriye sahip bir polimer oluşturur. Polimerik yapıdaki kükürt atomları, $45,9(2)^\circ$ 'lik bir S1-Bi1-Bi1-S1 burulma açısı ile birbirine göre cis pozisyonadır. Heterosiklik tiyoamidler ile polimerik bizmut(III) iyodür komplekslerinin ilk örneklerinden biridir. $\{[BiI(\mu_2-I)_2(MMI)]n\}$ bileşiği monoklinik, uzay grubu $P2_1/c$ 'de kristalize edilir (Ozturk vd., 2019).



Şekil 2.17. $\{[BiI(\mu_2-I)_2(MMI)]n\}$ bileşiğinin monomerik ve polimerik yapısı

$\{[BiI(\mu_2-I)_2(MMBZT)]n\}$ (Şekil 2.18) bileşiğinin monomerik yapısı bir bizmut iyonu ve çevresinde bulunan üç iyot atomu ile N-metilbenzotiyazol-2-tiyon (MMBZT) ligandından

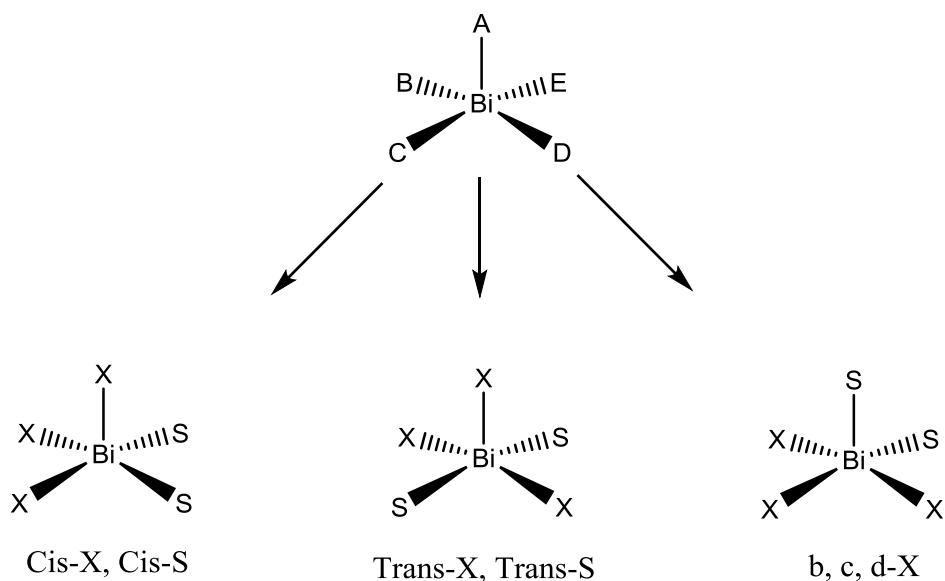
gelen bir kükürt atomundan oluşmaktadır. Bizmut iyonuna bağlı ekvatoriyel konumda birbirine göre cis pozisyonda olan iki iyot atomu ile aksiyel konumda bir iyot atomu ve liganttan gelen bir kükürt atomu ψ -uçgen çiftpiramit geometrik yapıyı meydana getirmektedir (Şekil 2.18). Monomerik birimler Bi-I-Bi köprüleri ile dimerler oluşturarak birbirlerine bağlanırlar ve bizmut(III) iyonu etrafında çarpık oktaedral geometriye sahip bir polimer oluşturur. Polimerik yapıdaki kükürt atomları birbirine göre trans pozisyondadır. $\{[BiI(\mu_2-I)_2(MMBZT)]n\}$ bileşiği, N-metilbenzotiyazol-2-tiyon (MMBZT) ligandı ile BiI_3 'ün 1:1 stokiyometrik oranda sentezlenmesiyle elde edilmiştir ve triklinik, $P\bar{1}$ uzay grubunda kristalize edilir (Ozturk, Banti, Hadjikakou, Panagiotou ve Tasiopoulos, 2021).



Şekil 2.18. $\{[BiI(\mu_2-I)_2(MMBZT)]n\}$ bileşinin monomerik ve polimerik yapısı

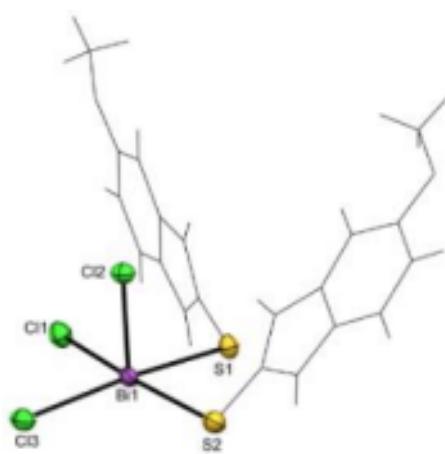
2.3.3 Kare Piramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

Bizmut(III) halojenürlerin kükürt donör atomu içeren ligandlar ile 1:2 stokiyometrik oranlarda oluşturdukları bileşikler kare piramit geometriye sahiptirler. Kare piramit geometrik yapıya sahip bizmut(III) bileşiklerinin üç ayrı izomerik yapıları bulunmaktadır. Şekil 2.19'da görülen izomerik yapıların birincisinde, kare piramitin tepe noktasında bir halojen atomu yer alırken tabanında cis-X, cis-S konformasyonundaki iki halojen atomu ve iki kükürt atomu bulunmaktadır. İkinci izomerik yapıda kare piramitin tepe noktasında bir halojen atomu bulunurken tabanında trans-X, trans-S konformasyonunda iki halojen atomu ve iki kükürt atomu yer almaktadır. Üçüncü izomerik yapıda ise kare piramitin tepe noktasında liganttan gelen bir kükürt atomu bulunurken tabanında üç halojen atomu ve bir kükürt atomu yer almaktadır (Yarar, Ozturk, Banti, Manoli, Manos, Panagiotou, Papatriantafyllopoulou, Tasiopoulos ve Hadjikakou, 2018).



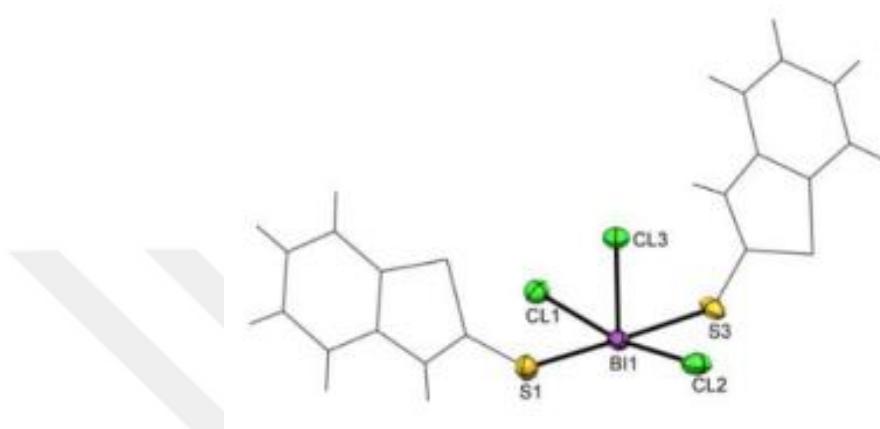
Şekil 2.19. Kare piramit geometriye sahip bizmut(III) bileşiklerinin olası izomerik yapıları

$\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2-\text{Cl}(\text{MtMBZIM})_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3\}$ (Şekil 2.20) bileşiği, bir bizmut iyonu ve çevresinde bulunan üç klor atomu (Cl1, Cl2 ve Cl3) ile her bir 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol (MtMBZIM) ligandından gelen iki kükürt (S1 ve S2) atomundan oluşmaktadır. Bileşliğin tepe noktasında bulunan klor (Cl2) atomu ile liganttan gelen iki kükürt atomu ve iki klor atomu cis-Cl ve cis-S konformasyonuyla bizmut(III) iyonu etrafında kare piramit (SP) geometrik yapıyı oluşturmaktadır. Monomerik birimler, Bi-Cl-Bi köprüleri ile birbirlerine bağlanarak bizmut(III) iyonu etrafında bozunmuş oktaedral geometriyi meydana getirirler (Ozturk vd., 2021).



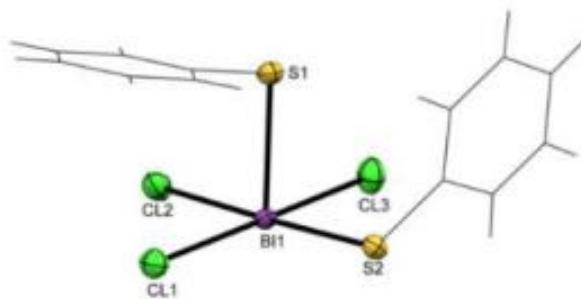
Şekil 2.20. $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2-\text{Cl}(\text{MtMBZIM})_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3\}$ bileşığının geometrik yapısı

$\{[\text{BiCl}_3(\text{MBZT})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ (Şekil 2.21) bileşiği, bir bizmut iyonu ve çevresinde bulunan üç klor atomu (Cl1, Cl2 ve Cl3) ile her bir 2-merkapto-benzotiazol (MBZT) ligandından gelen iki kükürt (S1 ve S3) atomundan oluşmaktadır. Bileşliğin tepe noktasında bulunan klor (Cl3) atomu ile liganttan gelen iki kükürt atomu ve iki klor atomu trans-Cl ve trans-S konformasyonıyla bizmut(III) iyonu etrafında kare piramit (SP) geometrik yapıyı oluşturmaktadır (Yarar vd., 2018).



Şekil 2.21. $\{[\text{BiCl}_3(\text{MBZT})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ bileşünün geometrik yapısı

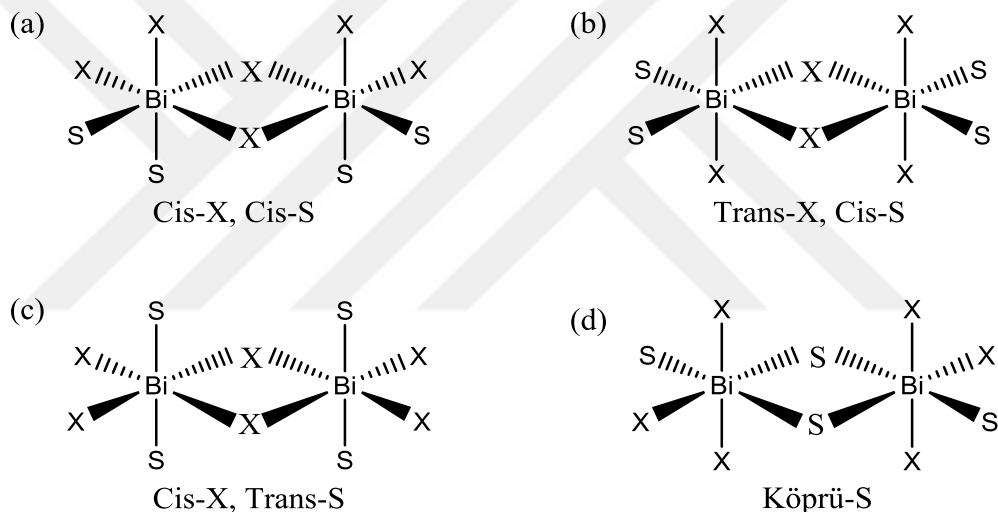
$\{[\text{BiCl}_3(\mu_2-\text{S-PYT})(\text{PYT})]_2\}$ (Şekil 2.22) bileşiği, bir bizmut iyonu ve çevresinde bulunan üç klor atomu (Cl1, Cl2 ve Cl3) ile her bir 2-merkapto-piridin (PYT) ligandından gelen iki kükürt (S1 ve S2) atomundan oluşmaktadır. Bileşliğin tepe noktasında bulunan liganttan gelen bir kükürt (S1) atomu ile geometrik yapının tabanında bulunan üç klor atomu ve yine liganttan gelen bir kükürt atomu bizmut(III) iyonu etrafında kare piramit (SP) geometrik yapıyı meydana getirmektedir. Monomerik birimler, Bi-Cl-Bi köprüleri ile birbirlerine bağlanarak bizmut(III) iyonu etrafında bozunmuş oktaedral geometrik yapıyı meydana getirirler (Yarar vd., 2018).



Şekil 2.22. $\{[\text{BiCl}_3(\mu_2-\text{S-PYT})(\text{PYT})]_2\}$ bileşinin geometrik yapısı

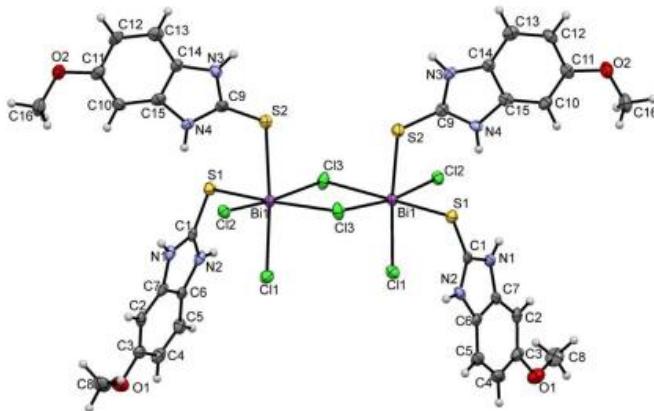
2.3.4 Düzgün Sekizyüzlü (Oktahedral) Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

Bizmut(III) halojenürlerin kükürt donör atomu içeren ligandlar ile 1:2 stokiyometrik oranlarda oluşturdukları kare piramit geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri, $\mu_2\text{-X}$ ve $\mu_2\text{-S}$ köprüleri ile birbirine koordine olarak dört farklı izomeriye sahip dimerik yapıda oktahedral geometriyi meydana getirmektedirler (Şekil 2.23) (Yarar vd., 2018). Bunlar, iki bizmut atomu birbirine iki halojen köprüsü ile bağlanırken cis pozisyonda iki kükürt atomu ve iki halojen atomu olanlar (a), iki bizmut atomu birbirine iki halojen atomu ile köprülenmiş, cis pozisyonda iki kükürt atomu ve trans-pozisyonda iki halojen atomu olanlar (b), iki bizmut atomu birbirine iki halojen köprüsü ile bağlanırken, trans konumunda iki kükürt atomu ve cis konumunda iki halojen atomu olanlar (c), ve iki bizmut atomu birbirine iki kükürt köprüsü ile bağlanırken meridyonal pozisyonda üç halojen atomu olanlardır (d) (Cakmak vd., 2018).



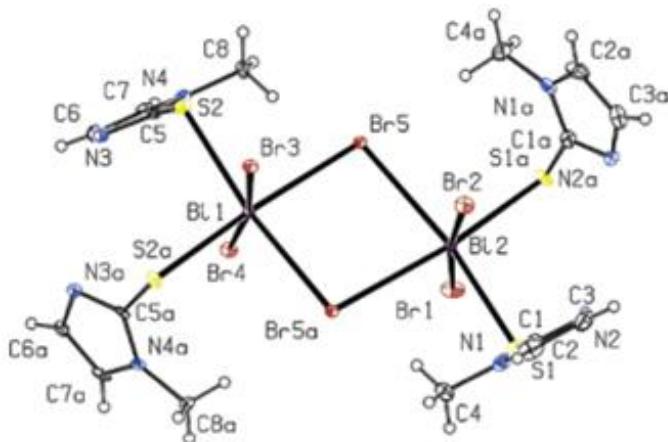
Şekil 2.23. Oktaedral geometriye sahip bizmut(III) bileşiklerinin olası izomerleri

$\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{MtMBZIM})_2)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{COCH}_3\}$ bileşiği, BiCl_3 ile 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandının 1:2 stokiyometrik oranda sentezlenmesiyle elde edilmiştir. Elde edilen bizmut(III) bileşiği, $\mu_2\text{-Cl}$ köprüleri ile birbirine bağlanarak oktahedral geometriye sahip dimerik yapıyı meydana getirmiştir (Şekil 2.24). Geometrik yapıdaki 5-metoksi-2-merkaotbenzimidazol (MtMBZIM) ligandından gelen iki kükürt atomu ve diğer iki kor atomu birbirine göre cis pozisyonadır. $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{MtMBZIM})_2)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{COCH}_3\}$ bileşiği, monoklinik, $\text{P}2/\text{c}$ uzay grubunda kristalize olmaktadır (Ozturk vd., 2021).



Şekil 2.24. $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2-\text{Cl}(\text{MtMBZIM})_2)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{COCH}_3\}$ bileşliğinin molekül geometrisi (a)

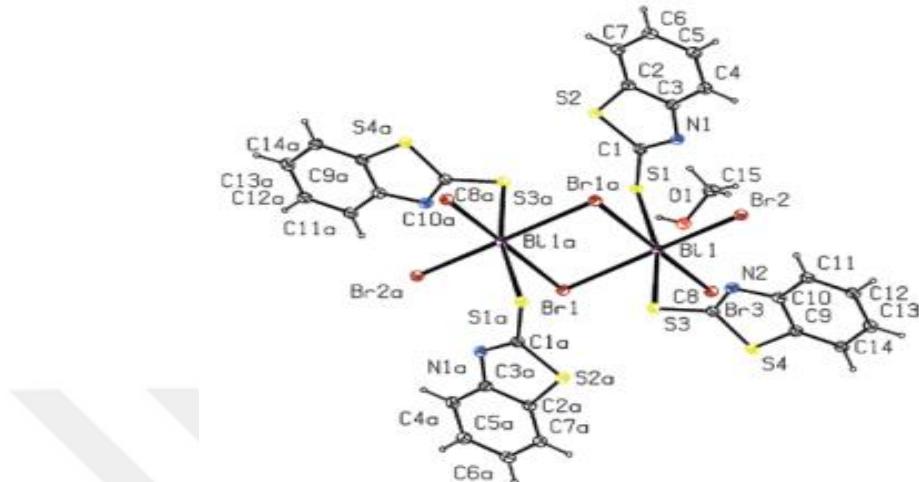
$\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\text{MMI})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{COCH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}\}$ bileşiği, BiBr_3 ile 2-merkapto-1-metylimidazol ligandının 1:2 stokiyometrik oranda sentezlenmesiyle elde edilmiştir. Elde edilen bizmut(III) bileşiği, $\mu_2\text{-Br}$ köprüleri ile birbirine bağlanarak oktaedral geometriye sahip dimerik yapıyı meydana getirmiştir (Şekil 2.25). Geometrik yapıdaki 2-merkapto-1-metylimidazol (MMI) ligandından gelen iki kükürt atomu cis, iki bromür atomu ise trans pozisyondadır. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\text{MMI})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{COCH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}\}$ bileşiği, ortorombik, $\text{Cmc}2_1$ uzay grubunda kristalize edilir. Atomlar arası bağ uzunlukları Bi-S ; $\text{Bi1-S2}=2.758(3)$ ve $\text{Bi2-S1}=2.710(3)$ (\AA), Bi-Br ; $\text{Bi1-Br4}=2.725(1)$ ve $\text{Bi2-Br5}=3.090(1)$ (\AA) ve S-C ; $\text{S1-C1}=1.730(1)$ ve $\text{S2-C5}=1.726(1)$ (\AA)'dur (Cakmak vd., 2018).



Şekil 2.25. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\text{MMI})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{COCH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}\}$ bileşliğinin molekül geometrisi (b)

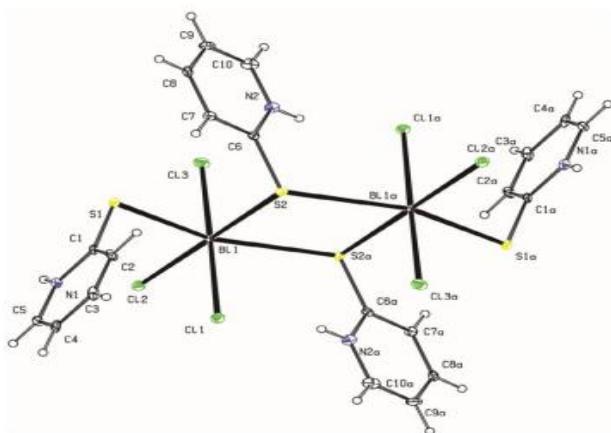
$\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\text{MBZT})_2]_2\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}\}$ bileşiği, BiBr_3 ile 2-merkaptobenzotiyazol ligandının 1:2 stokiyometrik oranda sentezlenmesiyle elde edilmiştir. Elde edilen bizmut(III) bileşiği, $\mu_2\text{-Br}$ köprüleri ile birbirine bağlanarak oktaedral geometriye sahip dimerik yapıyı meydana getirmiştir (Şekil 2.26). Geometrik yapıdaki 2-merkaptobenzotiyazol (MBZT)

ligandından gelen iki kükürt atomu birbirine göre trans, iki bromür atomu ise cis pozisyonadır. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MBZT})_2]_2\text{CH}_3\text{OH}\}$ bileşiği, triklinik, P $\bar{\imath}$ uzay grubunda kristalize olmaktadır (Cakmak vd., 2018).



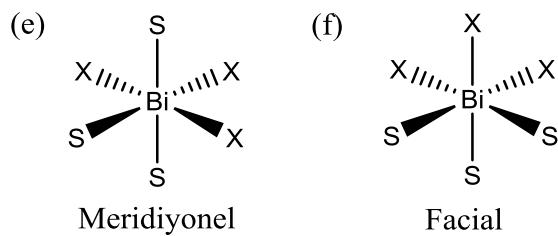
Şekil 2.26. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MBZT})_2]_2\text{CH}_3\text{OH}\}$ bileşiğinin molekül geometrisi (c)

2-merkaptopiridinin (PYT) ligandlarından gelen iki kükürt atomu ile üç klor atomu, bizmut(III) iyonu etrafında kare piramit (SP) geometrik yapıyı oluşturmaktadır. bizmut(III) klorür ile PYT ligandı 1:2 stokiyometrik oranda sentezlenerek elde edilmiştir. Elde edilen bizmut(III) bileşiği $\mu_2\text{-S}$ köprüleri ile birbirine bağlanarak bozulmuş oktaedral geometriye sahip dimerik yapıyı meydana getirmiştir (Şekil 2.27). $\{[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})]_2\}$ bileşiği monoklinik, C₂/c uzay grubunda kristalize edilir. Terminal Bi-S bağları, karşılık gelen köprüleme bağlarından (Bi1-S1 = 2.662(2) Å) daha güçlündür (Yarar vd., 2018).



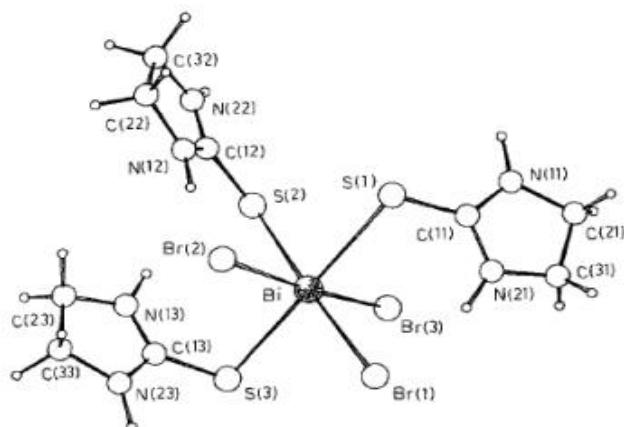
Şekil 2.27. $\{[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})]_2\}$ bileşiğinin molekül geometrisi (d)

Bizmut(III) halojenürlerin kükürt donör atomu içeren ligandlar ile 1:3 stokiyometrik oranlarda oluşturdukları bizmut(III) bileşikleri, meridyonal ve facial olmak üzere iki farklı izomeriye sahip monomerik yapıda oktaedral geometriyi meydana getirmektedirler (Şekil 2.28). Meridyonal izomeride üç kükürt ve üç halojenür atomları merkez atomunun üzerinden geçen bir düzlem üzerinde bulunurken, facial izomeride ise üç kükürt ve üç halojenür atomları oktaedral geometrinin tek bir yüzünde bulunmaktadır (Ozturk vd., 2021).



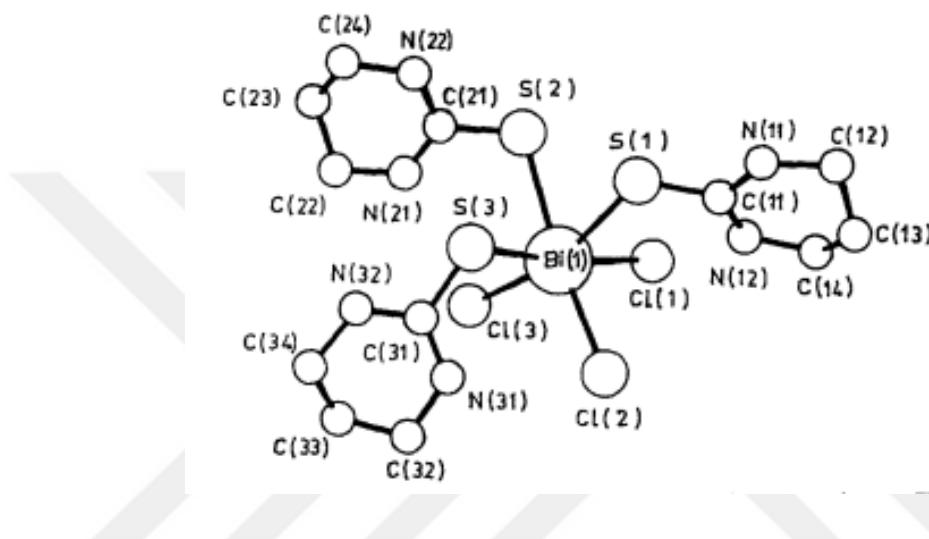
Şekil 2.28. Monomerik yapıdaki oktaedral geometriye sahip bizmut(III) bileşiklerinin izomerlikleri

Bizmut atomuna, üç brom atomu ve etilentioüre (etu) ligandından gelen üç kükürt atomu'nun bağlanmasıyla düzgün sekizyüzlü geometrik yapıya sahip $[BiBr_3(etu)_3]$ bileşigi meydana gelmiştir. Ekvatoriyel konumda yer alan kükürt ve brom atomları meridyonal izomeri oluşturmaktadır (Şekil 2.29). Bi-Br arası bağ uzunlukları (Bi-Br(1): 2.836 Å, Bi-Br(2): 2.881 Å, Bi-Br(3): 2.770 Å, Bi-S arası bağ uzunlukları ise (Bi-S(1): 2.865 Å, Bi-S(2): 2.869 Å, Bi-S(3): 2.812 Å'dur. $BiBr_3$ ile etilentioüre ligandının 1:3 stokiyometrik oranda sentezlenmesiyle elde edilmiştir. Tiyoüre ligandları düzlemseldir ve iki trans molekülü neredeyse paraleldir (Battaglia, Corradi ve Pelosi, 1992).



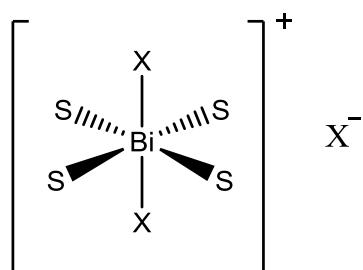
Şekil 2.29. $BiBr_3 \cdot 3etu$ bileşiginin molekül geometrisi (e)

Bizmut atomuna üç klor atomu, üç THPT (3,4,6,6-Tetrahidropirimid-2(1H)-tion) ligandından gelen üç kükürt atomu koordine olarak $\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{THPT}$ bileşliğini meydana getirmektedir (Şekil 2.30). $\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{THPT}$ bileşği düzgün sekizyüzlü geometrik yapıya sahip olup klor atomları Cl(1), Cl(2) ve Cl(3) ile kükürt atomları S(1), S(2) ve S(3) oktaedral yapının birer yüzünde toplandıklarından dolayı facial izomeri meydana gelmiştir. 6s çifti stereokimyasal olarak atıl görülmektedir. Bileşik, monoklinik, uzay grubu $P2_1/n$ 'de kristalize edilir (Praeckel, Huber ve Huber., 1982).



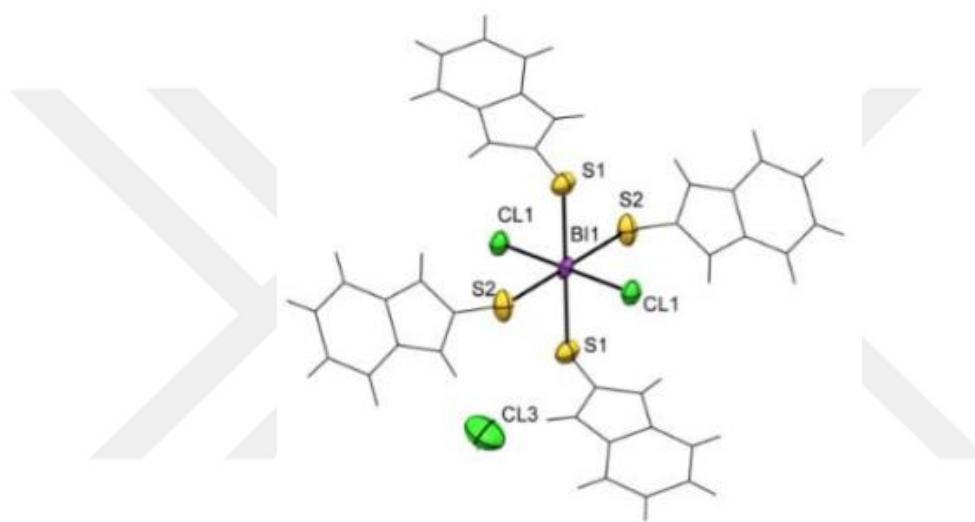
Şekil 2.30. $\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{THPT}$ bileşığının molekül geometrisi (f)

Bizmut(III) halojenürlerin kükürt donör atomu içeren ligandlar ile 1:4 stokiyometrik oranlarda oluşturdukları monomerik oktaedral yapıdaki bizmut(III) bileşikleri $[\text{BiL}_4\text{X}_2]^+ \cdot \text{X}^-$ yapısında bulunmaktadır (Şekil 2.31). Monomerik birimde birbirine göre trans pozisyonda iki halojenür atomu ve ekvatoriyel konumda ligantlardan gelen dört kükürt atomu yer almaktadır (Ozturk vd., 2019).



Şekil 2.31. Monomerik yapıdaki oktaedral geometriye sahip bizmut(III) bileşığının molekül yapısı

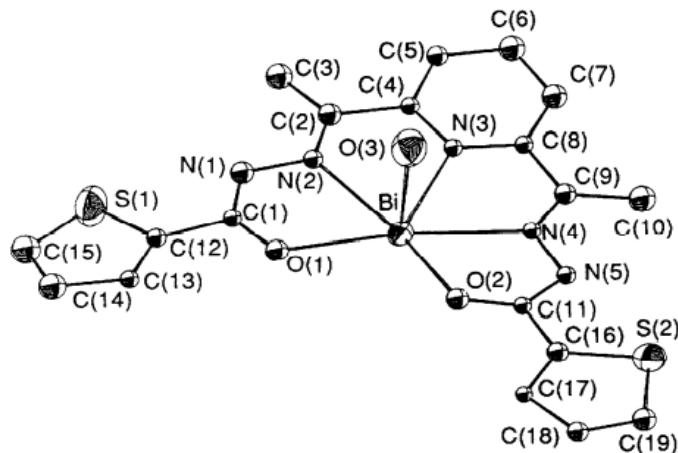
Bizmut atomuna, 2-merkapto-benzimidazol (MBZIM) ligandından gelen dört kükürt atomu ile iki klor atomunun bağlanmasıyla düzgün sekizyüzlü geometrik yapıya sahip $[BiCl_2(MBZIM)_4]^+ \cdot Cl^-$ bileşiği (Şekil 2.32) meydana gelmiştir. $[BiCl_2(MBZIM)_4]^+ \cdot Cl^-$ bileşiği katı halde monomerik iyonik tuzdur ve bir $[BiS_4Cl_2]^+$ katyonu, bir hidronyum katyonu, iki klorür karşıt anyonu ve iki kafes su molekülünden oluşmaktadır. Klorür iyonları trans konumdadır. İki klorür anyonu ve bir hidronyum katyonu bileşliğin yük dağılımını dengelemektedir. Monoklinik, $P2_1/c$ uzay grubunda kristalize edilir. Atomlar arası bağ uzunlukları Bi1-S1: 2.832 (2) Å, Bi1-S2: 2.833(2) Å ve Bi1-Cl1: 2.682 (2) Å şeklindedir (Yarar vd., 2018).



Şekil 2.32. $[BiCl_2(MBZIM)_4]^+ \cdot Cl^-$ bileşinin molekül yapısı

2.3.5 Beşgen Piramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

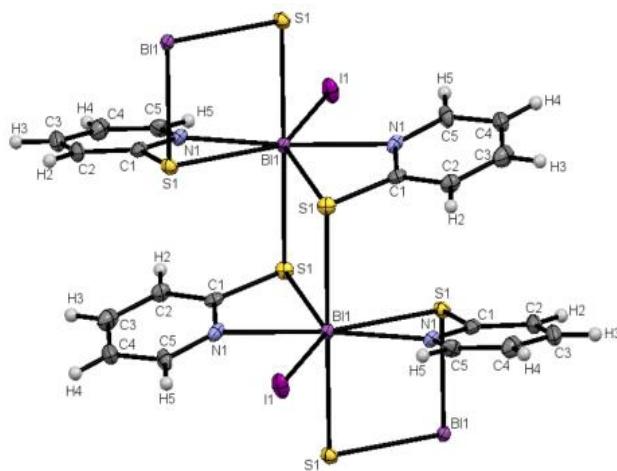
$Bi(dapt)(OH)]$ bileşiği altı koordineli beşgen piramit yapıya sahiptir. Merkezinde bizmut atomu, tepe noktasında bir OH grubu, düzleminde ise 2,6-diasetilpiridin bis(2-thenoilhidazon) (H_2dapt) ligandından gelen üç azot atomu (N(2), N(3), ve N(4)) ile iki oksijen atomu (O(1) ve O(2))'nun yer aldığı görülmektedir (Şekil 2.33). $[Bi(dapt)(OH)]$ bileşiği, H_2dapt ile $BiCl_3$ 'ün 1:1 stokiyometrik oranda sentezlenmesiyle elde edilmiştir. Bi-N atomları arası bağ uzunluğu 2.35(1)-2.90(1) Å, Bi-O atomları arası bağ uzunluğu ise güçlü bir etkileşimin göstergesi olan kovalent yarıçaplarının (2.19 Å) toplamından oldukça (2.08(1) Å) kısıdadır (Battaglia, Pelizzi, Tarasconi ve Collection, 1990).



Şekil 2.33. $[Bi(dapt)(OH)]$ bileşiğinin geometrik yapısı

2.3.6 Beşgen Çiftpiramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

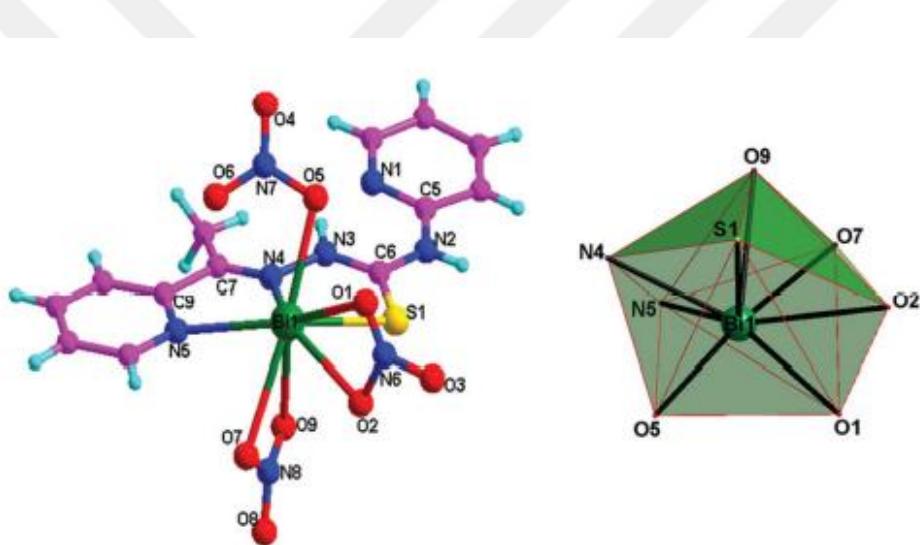
$\{[BiI(\mu_2-S, \kappa^2 -N,S-PYT)_2]_n\}$ (Şekil 2.34) bileşiği, yedi koordinatlı beşgen çiftpiramit geometriye sahiptir. Bizmut(III) iyonları etrafında protondan arındırılmış heterosiklik tiyoamid ligandının bulunduğu polimerik bizmut(III) iyodür kompleksinin ilk örneğidir. Polimerik zincirdeki ligand molekülleri birbirine cis pozisyondadır. Her monomerik birimi, bir bizmut iyonu, bir iyodür iyonu ve iki protonsuz tiyoamid ligandından oluşmaktadır. İyot atomu, bizmut iyonuna terminal olarak bağlanırken 2-merkaptopiridin (PYT) ligandının polimerik zincirdeki kükürt ve azot donör atomları aracılığıyla iki üniteli iki bizmut atomunu köprülediği görülmektedir. Bileşik, monoklinik, uzay grubu C2/c'de kristalleşir. PYT ligandi ile BiI_3 'ün 2:1 stokiyometrik oranda sentezlenmesiyle elde edilmiştir (Ozturk vd., 2019).



Şekil 2.34. $\{[BiI(\mu_2-S, \kappa^2 -N,S-PYT)_2]_n\}$ bileşiğinin geometrik yapısı

2.3.7 Dodekahederal Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

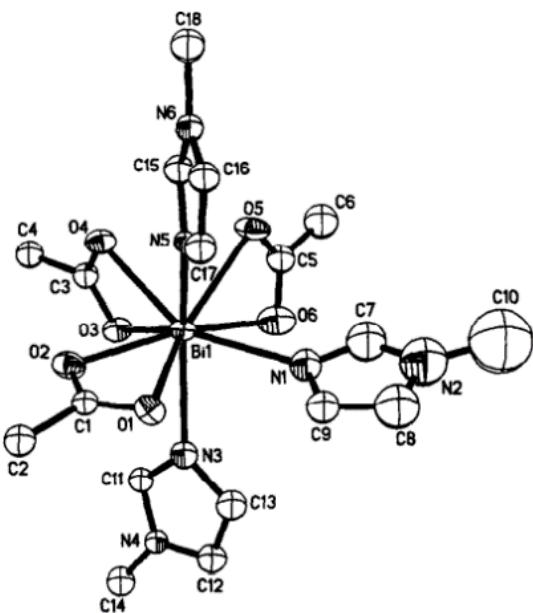
Bizmut(III) atomuna bağlı olan bir üç dişli nötr tiyosemikarbazon ligandi (2-asetilpiridin N(4)- piridiltiyosemikarbazon), beş oksijen atomu, bir tek dişli ve iki dişli nitrat iyonu ile bir elektron çifti monomerik, 9 koordineli bir dodekahederal geometrik yapıyı meydana getirmiştir. Üç dişli nötr tiyosemikarbazon ligandi; imin nitrojeni, tiyon sülfür ve piridin nitrojen atomları aracılığıyla bizmut(III) ile koordine olarak dihedral açısı 17.3° olan iki beş üyeli şelat halkası oluşturmuştur. İki çift dişli nitrat iyonu, iki dört üyeli şelat halkası oluşturan [O,O] aracılığıyla bizmut(III) ile koordine olduğu görülmektedir (Şekil 2.35). $[Bi(HL)(NO_3)_3]$ bileşiği, ortorombik, uzay grubu $P2_12_12_1$ 'de kristalize edilir. $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ile 2-asetilpiridin N(4)- piridiltiyosemikarbazon (HL)'nun 1:1 stokiyometrik oranda sentezlenmesiyle elde edilmiştir (Li vd., 2012).



Şekil 2.35. $[Bi(HL)(NO_3)_3]$ bileşiğinin molekül geometrisi ve asimetrik birimin bizmut atomunun etrafında dodekahederal geometriyi gösteren çokyüzlü

2.3.8 Trigononal Dodekahederal Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

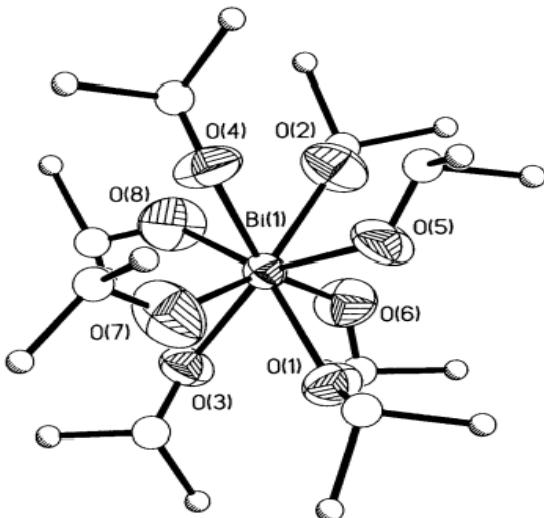
$Bi(O_2CMe)_3(py)_2$ (Şekil 2.36) bileşiğinin merkezinde bulunan bizmut atomuna piridin (py) ligandından gelen üç azot atomu ve asetat ligandından gelen altı oksijen atomunun bağlanmasıyla trigonal dodekahederal geometrik yapı meydana gelmiştir. N(l) atomu ile O(2) ve N(2) atomları çarpık trigonal dodekahedron geometrisini benimsemektedir. Bileşik, monoklinik, uzay grubu $P2_1/n$ 'de kristalize edilir. Bi-O atomlar arası bağ uzunluğu 2.251(5) ile 2.803(5) Å arasında değişmektedir. Bi-N atomlar arası bağ uzunluğu ise 2.533(5) ve 2.623(5) Å'dur (Boyle, Pedrotty, Scottb ve Ziller, 1974).



Şekil 2.36. $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CMe})_3(\text{py})_2$ bileşiğinin molekül geometrisi

2.3.9 Kare Antiprizmatik Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

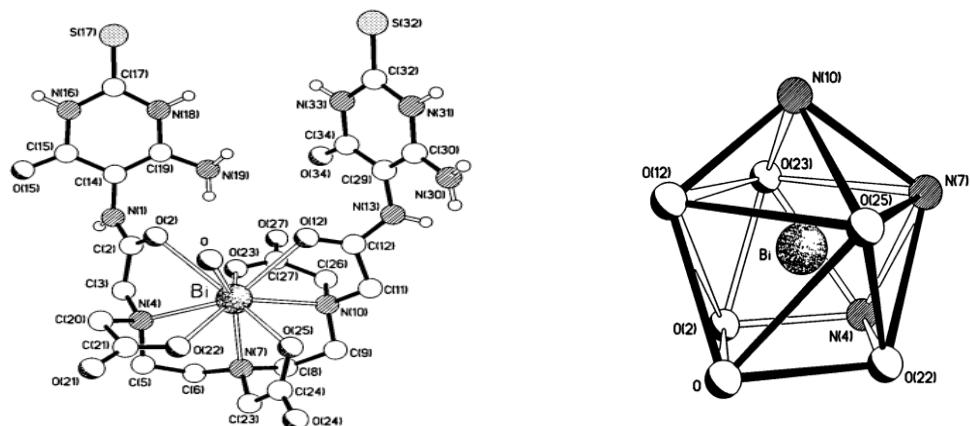
Bizmut(III) iyonu, oldukça düzenli bir kare antiprizma içinde dimetil sülfoksit moleküllerinden sekiz oksijen atomu ile çevrilidir. $[\text{Bi}(\text{OS}-(\text{CH}_3)_2)_8](\text{ClO}_4)_3$ (Şekil 2.37) bileşiği oktakis(dimetilsülfoksit) bizmut(III) kompleksi ve perklorat iyonlarından oluşmaktadır. Bi-O bağ uzunluğu 2.390-2.469 Å aralığında olup, ortalama bağ uzunluğu 2.428 Å'dur. O-Bi-O bağ açıları, daha büyük olan O7-Bi-O8 dışında 69,5-78,2° aralığındadır. Düzgün kare antiprizmada O-M-O açısı 70,53°dir. Bi-O-S bağ açıları (S ana konumdayken) 123-137° aralığında olup, ortalama değeri 128,5°dir. Perklorat iyonları, kafesteki oktakis-(dimetilsülfoksit) bizmut(III) iyonları arasında bulunur ve Cl-O bağ uzunluğu pozisyon bozukluğu nedeniyle normalden çok daha kısa görülmektedir (Näslund, Persson ve Sandström, 2000).



Şekil 2.37. Katı $[Bi(OS-(CH_3)_2)_8](ClO_4)_3$ bileşiğindeki $Bi(OS(CH_3)_2)_8^{3+}$ iyonun molekül yapısı

2.3.10 Tek Şapkali Kare Antiprizmatik Geometriye Sahip Bismut(III) Bileşikleri

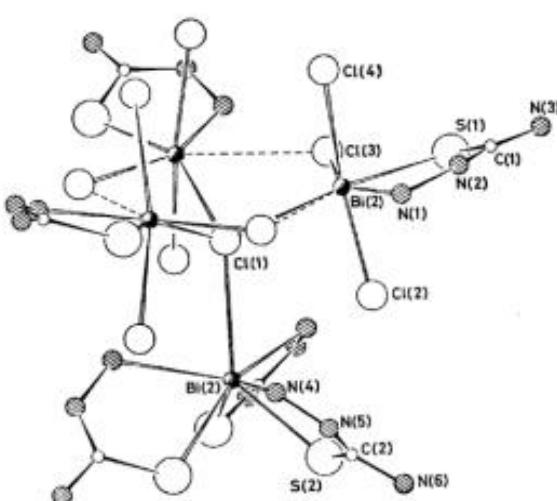
$Bi(L^1)(H_2O).8.5H_2O$ bileşığının merkezinde bulunan bismut atomuna O,O2, O12,O22,O23,O25,N4,N7,N10 atomlarının bağlanmasıyla tek şapkali kare antiprizmatik geometrik yapı meydana gelmiştir. $Bi(L^1)(H_2O).8.5H_2O$ bileşığının şapka kısmında N(10) atomu yer almaktadır (Şekil 2.38). Bismut iyonu nispeten nadir bir dokuz koordineli geometri sergiler ve dokuzuncu koordinasyon bölgesinin bir su ligandi tarafından işgal edildiği görülmektedir. $(BiO)_2CO_3$ ile bis(4,5-diamino-6-hidroksi-2-merkaptopirimidin) hidrat (L^1) ligandının 1:2 stokiyometrik oranda sentezlenmesiyle elde edilmiştir. Monoklinik, uzay grubu $P2_1/n$ 'de kristalleşir. Bi–O bağ uzunuğu 2.337 [O(25)] ila 2.784 Å [O_{aqua}] aralığındayken Bi–N, 2.440 [N(7)] ve 2.617 Å [N(10)] arasındadır (Georgopoulou, Ulvenlund, Mingos ve Williams, 1999).



Şekil 2.38. $\text{Bi}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O}) \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin molekül geometrisi

2.3.11 Trigononal Antiprizmatik Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

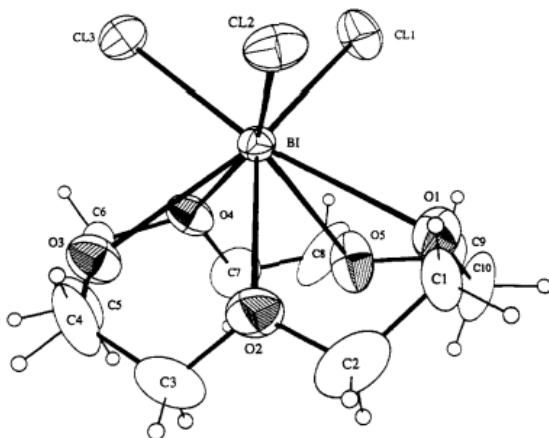
Merkezde bulunan bizmut atomuna bir klor atomu, tiyosemikarbazit (tsc) ligantlarından gelen üç kükürt ve üç azot atomunun bağlanmasıyla trigonal prizmatik geometriye sahip yapı meydana gelmiştir. $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{10}(\text{tsc})_6]^{2-}$ bileşiği, bir tane bizmut merkezli trigonal antiprizmatik geometriye ve üç tane bizmut merkezli düzgün sekizyüzlü yapıya sahip birimlerin klor köprüleriyle bir arada tutulmasıyla meydana gelmiştir. Düzgün sekizyüzlü geometriye sahip yapının merkezindeki bizmut atomu çevresinde liganttan gelen bir azot, iki tanesi köprü görevi gören dört klor atomu ve bir kükürt atomu yer almaktadır (Şekil 2.39) (Georgopoulou vd., 1999).



Şekil 2.39. $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{10}(\text{tsc})_6]^{2-}$ bileşiğinin geometrik yapısı

2.3.12 İki Şapkalı Trigononal prizmatik Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

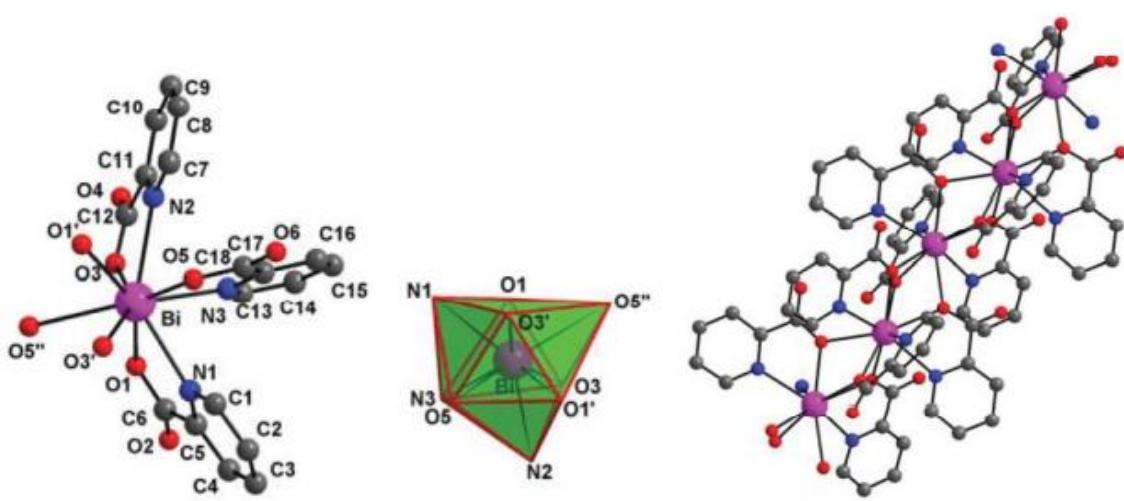
$[\text{BiCl}_3(15\text{-crown-5})]$ bileşiği, sekiz koordineli iki şapkalı üçgen prizmatik bir geometriye sahiptir (Şekil 2.40). Merkezde bulunan bizmut atomuna üç klor atomu ve liganttan gelen beş oksijen atomunun bağlanmasıyla meydana gelmiştir. 15-crown-5 ile BiCl_3 'ün 1:1 stokiyometrik oranda sentezlenmesiyle elde edilmiştir. Bileşik triklinik, uzay grubu $P_{2_1}2_12_1$ 'de kristalize olmaktadır (Rogers, Bond, Aguinaga ve Reyes, 1992).



Şekil 2.40. $[BiCl_3(15\text{-crown-}5)]$ bileşiğinin geometrik yapısı

2.3.13 Üç Şapkalı Trigononal Antiprizmatik Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

Bizmut'un çevresinde bulunan O(3'), O(5), O(1'), O(1), N(3) ve O(3) atomları trigonal prizmayı oluştururken, N(1), O(5'') ve N(2) atomları üç şapka kısmını meydana getirmektedir. Her bir piridin karboksilat, nitrojen ve karboksilat oksijen atomlarından birini kullanarak beşli halka oluştururken diğer oksijen serbesttir. Oksijen atomunun, bizmut atomu ile üç ayrı köprü oluşturması sonucu polimerik yapı oluşmaktadır (Şekil 2.41). Bizmutztaki yalnız elektron çifti, stereokimyasal olarak aktif görünmemektedir. $[Bi(2-O_2C-C_5H_4N)_3]n$ bileşiği, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ile karboksilik asit'in 1:3 stokiyometrik oranda sentezlenmesiyle elde edilmiştir ve monoklinik, uzay grubu $P2_1/n$ 'de kristalize olmaktadır (Anjaneyulu, Prasad ve Swamy, 2010).



Şekil 2.41. $[Bi(2-O_2C-C_5H_4N)_3]n$ bileşinin monomerik ve polimerik yapısı

2.4 Bizmut Bileşiklerinin Biyolojik Aktiviteleri

Literatürde, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'nun seçilen dört gram pozitif bakteriye (*Bacillus Subtilis*, *Staphylococcus Aureus*, *Bacillus Cereus* ve *Sarcina Lutea* (Şekil 2.42)) ve dört gram negatif bakteriye (*Pseudomonas Aeruginosa*, *Salmonella Typhi Murium*, *Escherichia Coli* ve *Agrobacterium Tumefaciens*) karşı inhibisyon kabiliyeti disk difüzyon yöntemiyle tespit edildiği görülmüştür. Aynı zamanda bizmut komplekslerinin, *Helicobacter Pylori*'nin neden olduğu ülser, gastrit ve mide kanseri gibi çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanıldığı bilinmektedir (Li vd., 2012). Li ve arkadaşlarının (2012) yaptığı bir çalışmada bizmut kompleksinin *Bacillus Cereus* ve *Salmonella Typhimurium*'a karşı $\text{MIC}=10,66 \mu\text{M}$ ve K562 lösemi hücrelerine karşı $\text{IC}_{50}=26,8 \mu\text{M}$ ile ligandından çok daha yüksek antibakteriyel ve antikanser aktivite gösterdiği, aynı zamanda farelerde H22 tümör büyümeyi inhibe ettiği görülmüştür (Li vd., 2012).



Şekil 2.42. Sırasıyla *Bacillus Subtilis*, *Staphylococcus Aureus*, *Bacillus Cereus* ve *Sarcina Lutea* virüslerinin görünüşleri

Radyoizotop ^{212}Bi ve ^{213}Bi bileşikleri, kanser tedavisi için hedeflenmiş radyo-terapötik ajanlar olarak kullanılmış ve ayrıca karsinom tedavisinde cisplatinin (cis-DDP) yan etkilerini azalttığı görülmüştür (Li vd., 2012). Ayrıca ^{213}Bi etiketli HuM195'in, ilerlemiş *myeloid* lösemi tedavisi için bir faz I / II klinik denemesinde yer aldığı belirtilmiştir (Fang vd., 2018).

BiL_2Cl_3 'ün kanser hücrelerine karşı önemli sitotoksite sergilediğini ve normal insan hücresi için oldukça düşük toksik olduğunu ve hücre göçünü, akciğer kanseri hücreleri A549 ve H460'ın koloni oluşumunu inhibe edebildiğini göstermiştir. Ayrıca, BiL_2Cl_3 'ün apoptozu indüklediği bulunmuştur. Bu nedenle, yeni BiL_2Cl_3 'ün, anlaşılır antineoplastik özellikler gösterdiği ve muhtemelen akciğer kanserinin tedavisinde güçlü bir alternatif strateji olarak kullanılmasını mümkün kılacığı belirtilmiştir (Ouyang, Yang, Tong, Yang, Tao, Zong, Feng, Jia, Cao, Guo, Chang, Zhou ve Miao, 2016).

Bizmut komplekslerinin, şiddetli akut solunum yetmezliğine yol açan SARS (Şekil 2.43) üzerinde etkili olduğu gözlemlenmiştir ve SARS'a sebep olan Coronavirüs (CoV) hedef alınmıştır (Yarar, 2017).



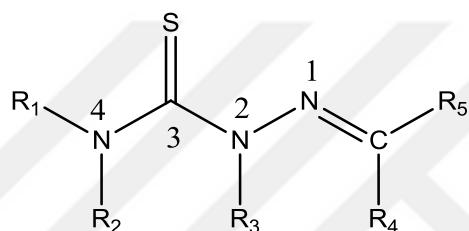
Şekil 2.43. Sars virüsünün görünüşü

Yapılan bir çalışmada insan göğüs kanseri (MCF-7), insan rahim kanseri (HeLa), insan cenin akciğer (MRC-5), kalın bağırsak ve böbrek kanseri olmak üzere farklı kanser hücrelerine karşı bizmut bileşiklerinin biyolojik aktiflik gösterdiği belirlenmiştir (Arda vd., 2016). *S. Aureus*, *P. Aeruginosa*, *E. Faecals* ve *E.Coli* bakterilerine karşı da antibakteriyel aktivite gösterdiği tespit edilmiştir (Ozturk vd., 2021).

3. TİYOSEMİKARBAZONLAR

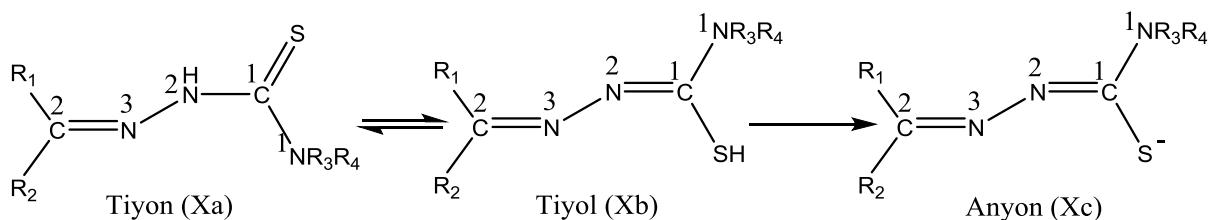
3.1 Tiyosemikarbazonların Genel Özellikleri

Tiyosemikarbazonlar, yapılarında karbon, hidrojen, kükürt ve azot içeren organik bileşiklerdir. Kapalı formülleri $R_1R_2C=NNHC(=S)NHR_3$ şeklinde gösterilen (Aydınöz, 2010) tiyosemikarbazonlar, tiyosemikarbazitlerin keton veya aldehitler ile kondenzasyonu sonucu elde edilen bileşiklerin sınıfını oluştururlar (Sarıkavaklı, 1998). IUPAC sistemine göre adlandırma yaparken numaralandırma tiyosemikarbazonun hidrazin grubundan başlar. Tiyosemikarbazonların genel yapısı ve numaralandırması Şekil 3.1'de gösterilmiştir (Güveli, 2007).



Şekil 3.1. Tiyosemikarbazonların genel yapısı ve numaralandırması

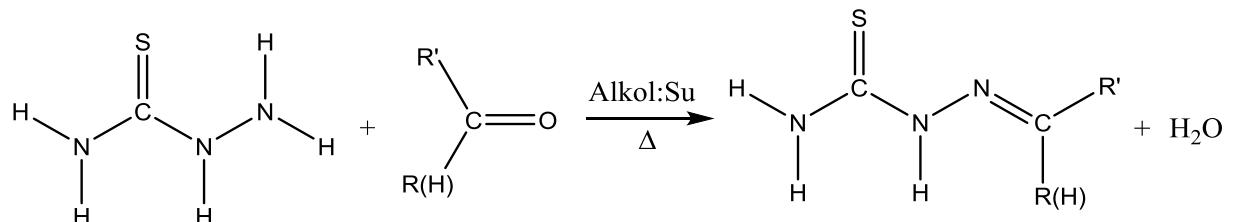
Tiyosemikarbazon ligandları tiyon-tiyol tautomer (Xa, Xb) yapısında olabilirler ve metal merkezine nötral (Xa) veya anyonik (Xc) formda koordine olabilirler. Anyonik form, $-N^2H$ (Xa) ya da $-SH$ (Xb)'dan hidrojen iyonlarının ayrılması sonucu meydana gelir (Şekil 3.2) (Lobana, Sharma, Bawa ve Khanna, 2009). Her iki form (tiyon-tiyol) sıcaklık, çözücü ve ph'a bağlı olarak denge karışımı halinde bulunurlar (Duman, 2014). Genellikle N^2 , S ya da N^4 , S donör atomlarından sırasıyla metal ile dörtlü ya da beşli halka oluştururlar. Tiyosemikarbazonların metal ile bağlı değişkende biyokimyasal etkileri mevcuttur (Lobana, Khanna, Butcher, Hunter ve Zeller, 2006).



Şekil 3.2. Tiyosemikarbazonun tautomer yapısı

3.2 Tiyosemikarbazonların Sentezi

Tiyosemikarbazonlar, genel olarak tiyosemikarbazit ile karbonil bileşigin 1:1 molar oranda, etanol:su karışımında geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilmektedir. Bu bir kondenzasyon reaksiyonu olup su çıkışının olduğu gözlenmektedir (Şekil 3.3) (Kauffman, 1985).



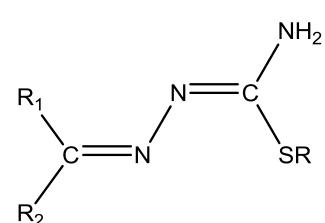
Şekil 3.3. Tiyosemikarbazonların genel sentez reaksiyonu

Tiyosemikarbazonlar, nükleofilik bir grubun doymamış karbon atomuna katılmasıyla tiyosemikarbazit ile keton ve aldehitlerin reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Karbonil grubunda yer alan oksijen atomunun elektronegatifliğinin yüksek olması ve elektronları kendisine çekmesiyle karbon atomu üzerindeki elektron yoğunluğu azalır. Bu ve aynı zamanda C=O bağının polar olması karbon atomunu nükleofilik saldırılara karşı açık bir pozitif merkez haline getirir ve nükleofil bu karbona üstten-alttan kolaylıkla saldırır. Böylece C=O arasındaki çift bağ açılır ve nükleofil ile karbon arasında bağ oluşur. Oksijen atomu üzerindeki yalın e⁻ çiftleri hidrojenlere saldırarak hidrojenlerin oksijene katılmalarını ve nükleofil ile karbon atomu arasında çift bağ olmasını sağlar. Bunun sonucunda oluşan üründen su çıkışının gerçekleşmesiyle tiyosemikarbazon elde edilir. Tiyosemikarbazonlar genellikle hidrazen grubundan kaynaklanan mezomerik etkiden dolayı renklidirler (Olgun, 1987).

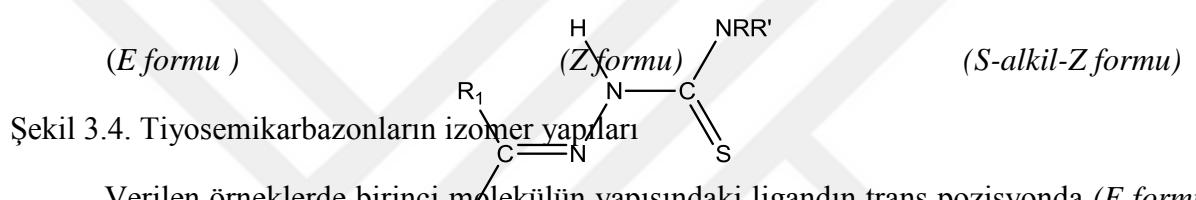
3.3 Tiyosemikarbazonlarda Geometrik İzomerlik

Tiyosemikarbazonlar ve türevleri birbirlerine kolaylıkla dönüştürebilen geometrik izomer formlarda bulunurlar. C=N çift bağlarından dolayı genellile E/Z, cis-trans ve syn-anti izomerik formlarda bulunurlar. Dimetil sülfovksid çözeltisinde imin bağı içeren bileşikler yüksek yüzdeyle E izomeri, polarlığı daha düşük olan bir çözücüde molekül içi hidrojen bağları nedeniyle Z izomeri halinde bulunduğu görülmektedir (Çobanoğlu, 2005).

Literatürde, substitüye olmamış tiyosemikarbazonların katı faz halinde genellikle C=N–NH–CX–NH₂ iskeletinde düzlemsel olduğu ve kükürt atomunun azometin azot



atomuna göre E formunda (trans) olduğu görülmektedir. Bu duruma neden olan en önemli etken büyük olasılıkla trans düzenlemenin molekül içi hidrojen bağları için uygun olan amin ve azometin azot atomlarını yakın pozisyonlarda tutmasından kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda amin grubunun tamamen substitüye olduğu tiyosemikarbazonlarda kükürt atomu azometin azot atomuna göre Z formunda (cis) olduğu görülmektedir. Hidrazinik H atomunun substitüsyonu, substitüye olmamış tiyosemikarbazonun E formunu değiştirmediği görülmüştür. Ayrıca, ilginç bir şekilde, S-substitüye olmuş tiyosemikarbazonların (izotiyosemikarbazonlar) cis olduğu (Z-konfigürasyonuna uyduğu) gözlemlenmiştir (Şekil 3.4) (Casas vd., 2000). Tiyosemikarbazonların izomerik yapılarına ilişkin örnekler Şekil 3.5'te verilmiştir (Duman, 2014; Lobana vd., 2009; Netalkar vd., 2015).



Verilen örneklerde birinci molekülün yapısındaki ligandin trans pozisyonda (*E formu*) bağlılığı, ikinci molekülde cis (*Z formu*), üçüncü molekülde ise S-sübstiyüe olmuş ve cis pozisyonda (*S-alkil-Z formu*) bağlılığı görülmektedir.



(E formu)

(Z formu)

(S-alkil-Z formu)

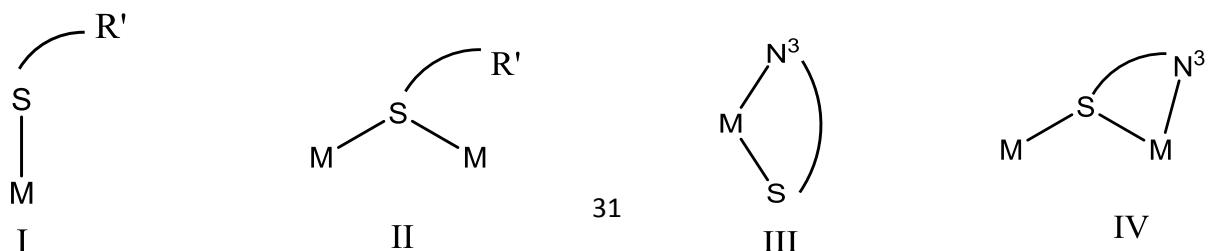
Şekil 3.5. Tiyosemikarbazonların izomer yapılarına örnekler

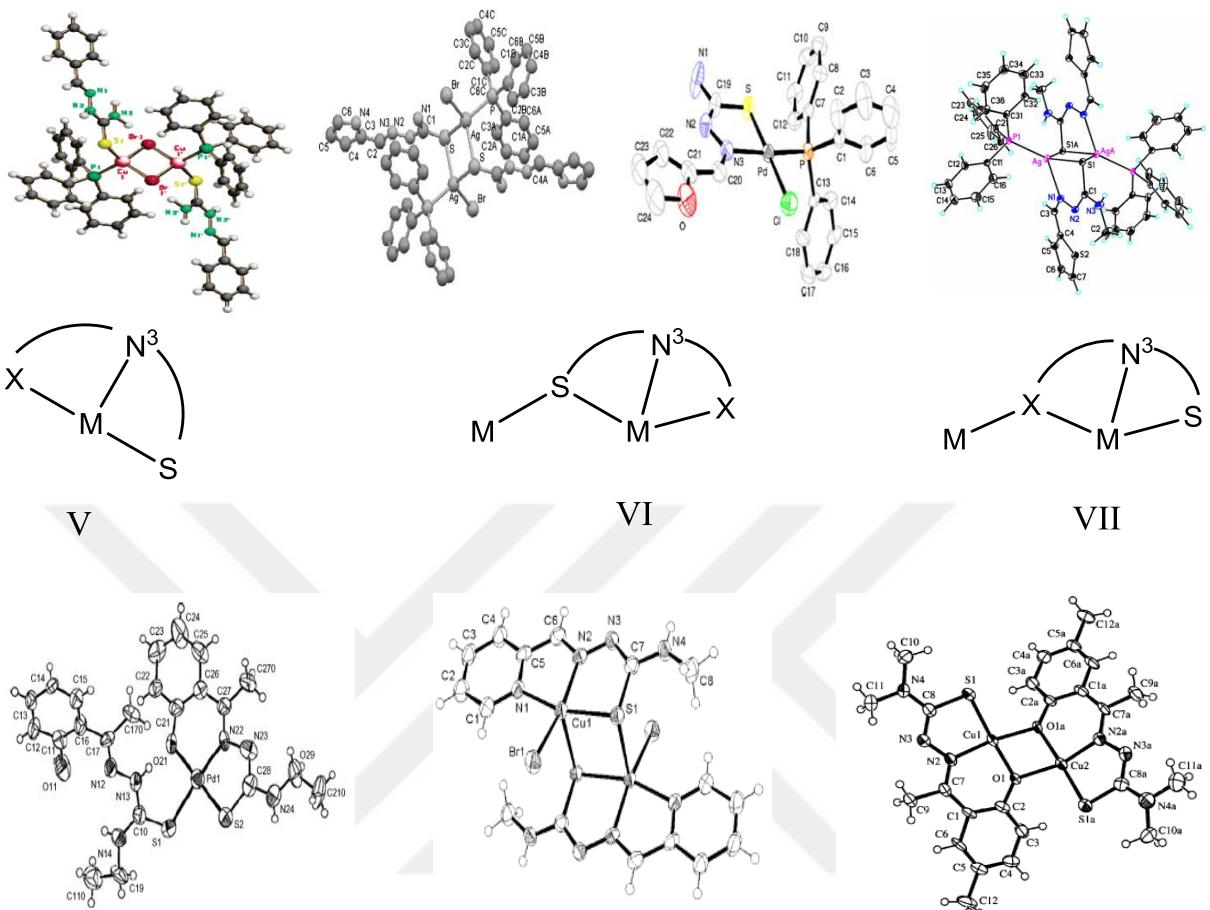
3.4 Tiyosemikarbazonların Metal Atomuna Koordinasyonu

Literatürde kükürt donör atomu içeren tiyosemikarbazonların genellikle merkezde bulunan metal iyonuna nötr veya anyonik formda koordine olduğu görülmüştür. Tiyosemikarbazonlar, metal iyonuna kükürt atomu, bir veya iki azot atomu ya da hem kükürt hem de azot atomları ile bağlanabilmektedirler. Koordinasyon sayıları 4 (tetrahedral veya kare düzlem), 5 (trigon al bipiramidal veya kare piramidal), 6 (oktaedral) ve 7 (pentagonal bipiramidal) olan mononükleer veya polinükleer komplekslerin olduğu bilinmektedir (Kauffman, 1985). C=N koordinasyon merkezine azot, fosfor ve oksijen gibi donör atomları içeren grupların bağlanmasıyla da farklı koordinasyonlar görülebilir (Lobana, Sharma ve Butcher, 2009).

3.4.1 Tiyosemikarbazonların Nötr Formda Bağlanma Şekilleri

Tiyosemikarbazonların nötr formda bağlanması, η^1 -S (I), μ_2 -S (II), η^2 -N³, S-çelasyonu (III), η^3 -N³, S-çelasyonu ve S-köprülemesi (IV) durumlarında sadece kükürt atomu aracılığıyla gerçekleşir. Ancak, eğer C²'ye bağlı sübstituentte bir donör atom mevcutsa ve bağlanmaya dahil oluyorsa, η^3 -X, N³, S-çelasyonu (V), η^4 -X, N³, S-çelasyonu ve S-köprülemesi (VI) ve η^4 -X, N³, S-çelasyonu ve X-köprülemesi (VII) gibi ek bağlanma durumları da gözlemlenebilir (örn; X=N,O) (Lobana vd., 2009). Bu bağlanma şekillerine göre literatürde yer alan tiyosemikarbazon türevi ligandların metal iyonları ile yapmış olduğu bileşikler Şekil 3.6'da verilmiştir (Gómez Saiz, Garcia Tojal, Maestro, Mahia, Amaiz, Lezama ve Rojo, 2003; Labisbal, Haslow, Sousa Pedrares, Valdez Martinez, Hernandez Ortega ve West, 2003; Lobana vd., 2006;), (Lobana, Bawa, Hundal, Pannu, Butcher, Liaw ve Liu, 2007), (Lobana vd., 2009), (Sharma, Lobana, Kaur, Thathai, Hundal, Jasinski ve Butcher, 2016).

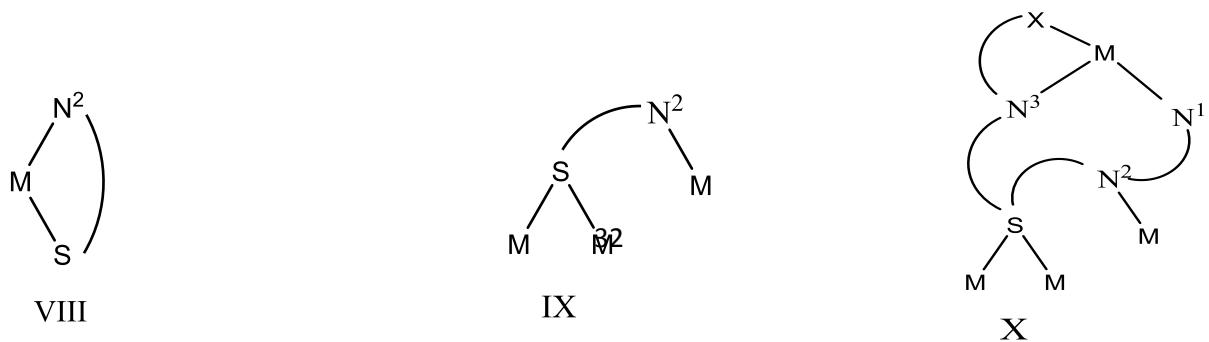


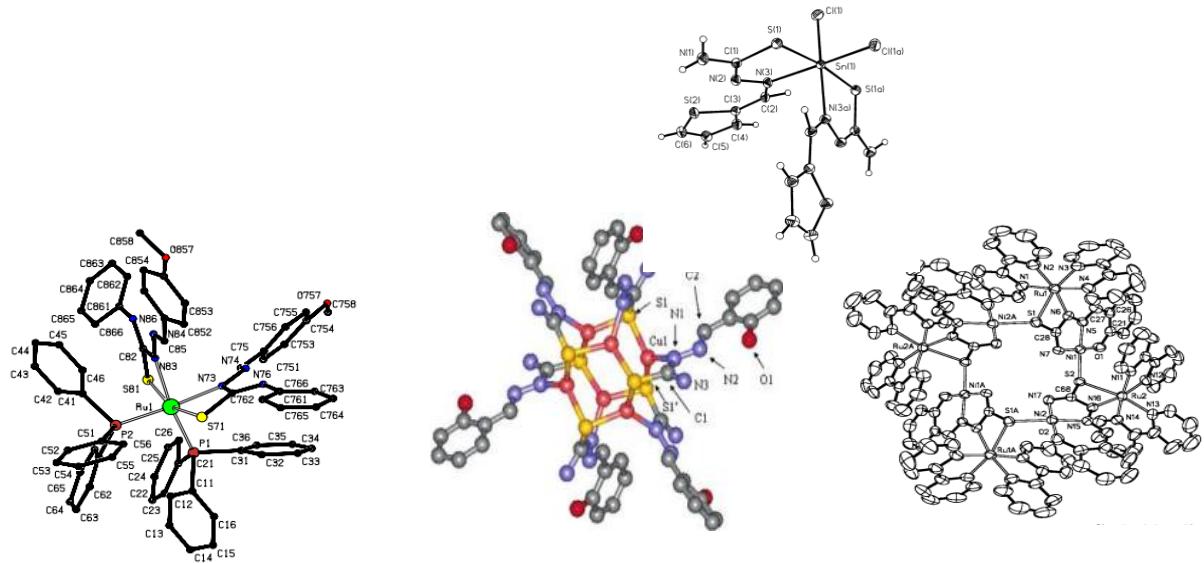


Şekil 3.6. Tiyosemikarbazonların nötr formda bağlanma şekilleri

3.4.2 Tiyosemikarbazonların Anyonik Formdaki Bağlanma Şekilleri

Anyonik ligandlar tarafından da nötr ligandlar ile gösterilen durumlar (I-VII) sergilenmektedir. Bunlar, η^1 -S, μ_2 -S, η^2 -N³, S-çelasyonu, η^2 -N³, S-çelasyonu ve S-köprülemesi, η^3 -X, N³, S-çelasyonu, η^3 -X, N³, S-çelasyonu-birlikte-S-köprülemesi, η^3 -X, N³, S-çelasyonu ve X-köprülemesidir. Bunların dışında ek olarak, η^2 -N², S (VIII) ve N², S-köprülemesi ve S-köprüleme modları da (IX) görülmektedir. Tiyosemikarbazon ligandinin nadir olarak görülebilecek bir diğer örneğide penta koordinasyon (X) olduğu bildirilmiştir (Lobana vd., 2009). Bu bağlanma şekillerine ilişkin örnekler ise Şekil 3.7'de verilmiştir (Ashfield, Cowley, Dilwort ve Donnelly, 2004), (Pal, Basuli, Mak ve Bhattacharya, 2001).

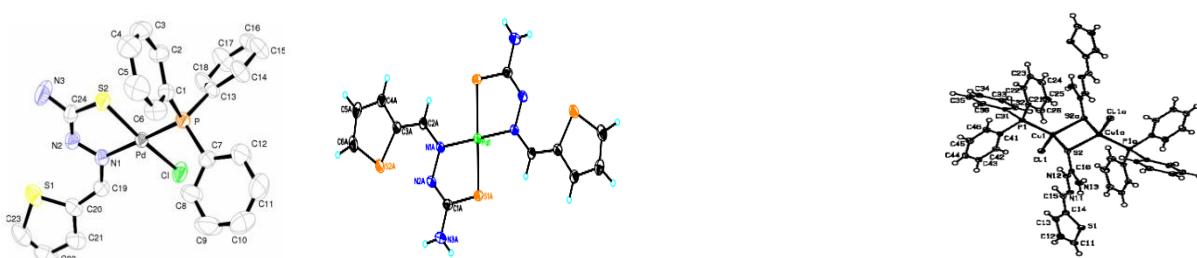


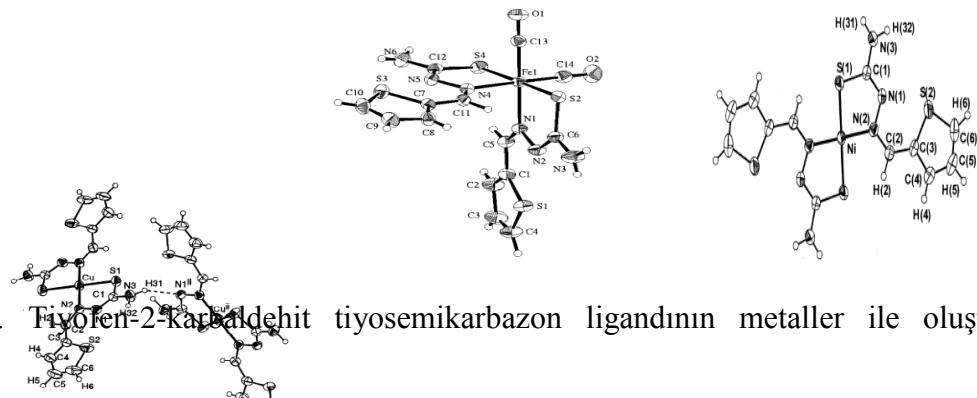


Şekil 3.7. Tiyosemikarbazonların anyonik formda bağlanma şekilleri

3.4.3 Tiyofen-2-Karbaldehit Tiyosemikarbazon'un Metaller İle Oluşturduğu Bileşikler

Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon'un demir, nikel, kalay, palladyum ve bakır metali ile oluşturduğu bileşikler literatürde yer almaktadır. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon'un demir (Fe), nikel (Ni), bakır (Cu) ve palladyum (Pd) metalleri ile 1:1, kalay (Sn) metali ile 1:2 stokiyometrik oranlarda farklı çözücüler içerisinde sentezlendiği bileşikler Şekil 3.8'de gösterilmiştir. Bu bileşiklerin metal-ligant bağlanma şekillerinin demir, kalay, nikel ve palladyum bileşiklerinin $\eta^2\text{-N}^3$, S-çelasyonu, Cu bileşiklerinin ise $\eta^1\text{-S}$ ve $\eta^2\text{-N}^3$, S-çelasyonu modlarında olduğu görülmüştür. İzomerik yapılarının ise demir, nikel, kalay ve palladyum bileşiklerinin Z formunda, bakır bileşiklerinden ilkinin E diğerinin ise Z formunda olduğu görülmektedir (Hong, Wu, Lee, Hwang ve Chiang, 2004; Lobana vd., 2007; Teoh, Ang, Fun ve Ong, 1999; Tojal, Orad, Serra, Pizarro, Lezama, Arriortua ve Rojo, 1999; Tojal, Diaz, Serra, Urtiaga, Arriortua ve Rojo, 2001).

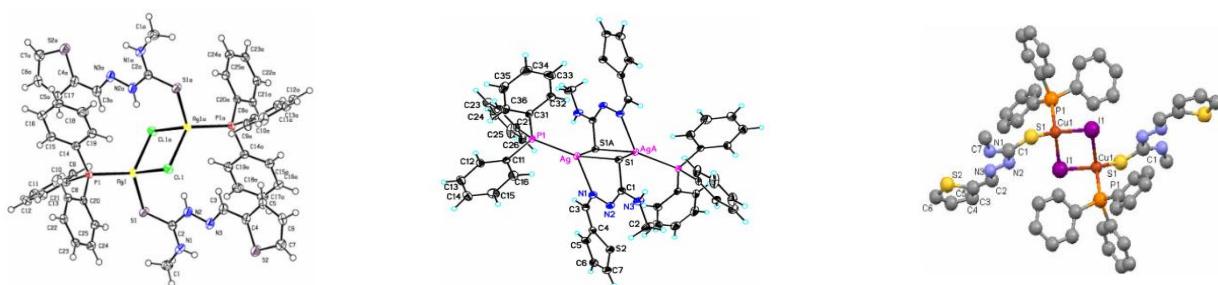


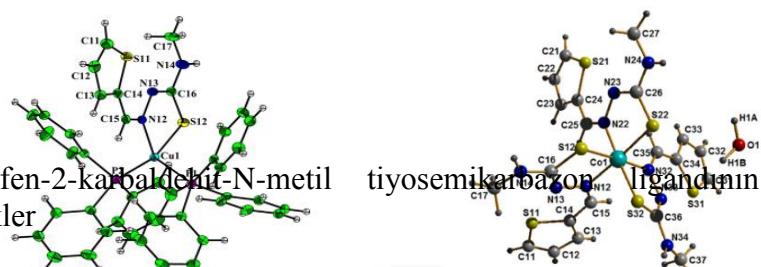


Şekil 3.8. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon ligandinin metaller ile oluşturduğu bileşikler

3.4.4 Tiyofen-2-Karbaldehit-N-Metil Tiyosemikarbazon'un Metaller İle Oluşturduğu Bileşikler

Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon'un gümüş (Ag) ve bakır (Cu) metalleri ile 1:1, kobalt (Co) metali ile 1:3, stokiyometrik oranlarda farklı çözüçüler içerisinde sentezlenen bileşikleri literatürde yer almaktadır. Bu bileşiklerin metal-ligant bağlanma şekillerinin kobalt bileşiğinin $\eta^2\text{-N}^3$, S-çelasyonu, gümüş bileşikerinin $\eta^1\text{-S}$ ve $\eta^2\text{-N}^3$, S-çelasyonu, bakır bileşiklerinin ise yine $\eta^1\text{-S}$ ve $\eta^2\text{-N}^3$, S-çelasyonu modlarında olduğu görülmüştür. Bileşiklerin izomerik yapıları ise, kobalt bileşiğinin Z formunda, gümüş bileşiklerinden birinin Z, diğerinin ise E formunda ve son olarak bakır bileşiklerinden birinin E, diğerinin ise Z formunda olduğu görülmektedir. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon ligandinin metallerle yaptığı komplekslerin literatürde yer alan kristal yapıları Şekil 3.9'da gösterilmiştir (Lobana vd., 2009; Lobana, Kumari, Hundal, Butcher, Castineiras ve Akitsu, 2013; Lobana, Indoria, Sharma, Nandi, Jassal, Hundal ve Castineiras, 2014; Lobana vd., 2016; Sharma vd., 2016).

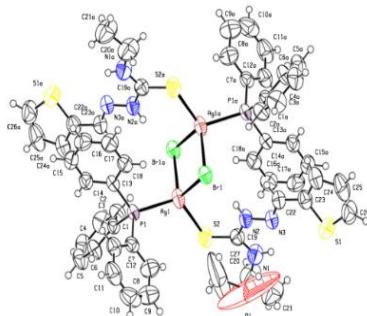




Şekil 3.9. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon ligandının metaller ile oluşturduğu bileşikler

3.4.5 Tiyofen-2-Karbaldehit-N-Etil Tiyosemikarbazon'un Metaller İle Oluşturduğu Bileşikler

Literatürde tiyofen-2-karbaldehit-N-ethyl tiyosemikarbazone ile yapılan çalışmaların çok az sayıda olduğu görülmüştür. Tiyofen-2-karbaldehit-N-ethyl tiyosemikarbazone ligandının gümüş (Ag) metali ile 1:1 stokiyometrik oranda oluşturduğu bileşığın kristal yapısı Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Bileşikteki tiyofen-2-karbaldehit-N-ethyl tiyosemikarbazone ligandi ile gümüş metalinin η^1 -S modunda koordine olduğu ve E izomeriye sahip olduğu görülmektedir (Sharma vd., 2016).



Şekil 3.10. Tiyofen-2-karbaldehit-N-ethyl tiyosemikarbazon'un Ag metali ile oluşturduğu bileşik

3.5 Tiyosemikarbazonların Biyolojik Aktiviteleri

Tiyosemikarbazon türevi bileşiklerinin, 1946 yılında tüberküloz'a karşı aktif olduğunu belirlenmesiyle (Güveli, 2012) ve tiyosemikarbazonların geçiş metalleri ve diğer metaller ile oluşturduğu bileşiklerde değişken davranışlar göstermesi tiyosemikarbazonlara karşı olan ilgiyi arttırmıştır (Bellitto, Gattegno ve Giuliani, 1974). Bu bileşiklerin birçoğunu sedef, romatizma, verem, cüssam, *Coccidioides Immitis* adlı mantarın sebep olduğu enfeksiyon, bakteriyal ve viral enfeksiyonlar'a karşı oldukça yüksek aktivite gösterdikleri bilinmektedir (Campbell, 1975). Bununla birlikte insanlarda bir hücreli protozoal parazitlerin sebep olduğu *Chagas*, sıtmaya ve uykuya hastalığının tedavisinde aromatik aldehid tiyosemikarbazonlar kullanılmaktadır (Fujii, Mallari, Hansell, Mackey, Doyle, Zhou, Gut, Rosenthal, McKerrow ve Guy, 2005). Sentetik tiyosemikarbazonlardan olan Marboran ve Triapine'in uzun zamandır piyasada bulunduğu ve Marboran'ın iyi bir antiviral ajan olduğu, Pox ve Maloney lösemi virüslerine ve son dönemlerde de HIV'e karşı aktif olduğu belirtilmiştir. Triapin'in ise kanser tedavisinde kullanılan potansiyel bir ribonükleotid redüktaz inhibitör olduğu belirtilmiştir (Avru, 2019).

Omurgalı hücrelerine enfekte olabilen *Toxoplasma Gondii* (Şekil 3.11) koşullu bir tek hücreli olup *immuno* depresif yani bağılıklık sistemi çökmüş hastalarda *Toxoplasma Gondii*'nin fırsatçı bir karaktere sahip olmasından dolayı önemli bir hastalıktır. Tenorio ve arkadaşlarının (2005) yapmış oldukları çalışma, hücre içi *Toxoplasma Gondii*'ye karşı tiyosemikarbazon türevlerinin önemli derecede etkili olduğunu göstermektedir (Tenório, Carvalho, Pessanha, Lima, Faria, Alves, De Melo ve Goes, 2005).



Şekil 3.11. Toxoplasma Gondii virüsünün görünüşü

Yapılan bir çalışmada küçük Poks virüslerinin üremesine isatin- β -tiyosemikarbazonlar ve metilisatin- β -tiyosemikarbazonların engel olduğu bildirilmiştir. Aynı zamanda S-alkil türevleri için isatin- β -izotiyosemikarbazonun *Vacinia* ve *Mengo* virüsüne karşı etkin olduğu görülmüştür. Hoshige ve arkadaşları, bitkiler ve hayvanlar üzerinde halo benzaldehid-S-bağılı

tiyosemikarbazonların antimikrobiyal aktivitesini araştırmışlar ve yapılan çalışmalarda mantar ve bakterilere karşı etkili olduklarını gözlemlemiştir (Eğlence, 2008).

2-hidroksi-1-naftaldehid-tyosemikarbazon, kısa sürede ve çok hassas olan fluorometrik yöntem ile klinik önemi olan ürik asit, kolesterol, amino asitler, glukoz, askorbik asit, lipohidroperoksit ve organik hidroperoksit gibi bileşiklerin tayininde kullanılmaktadır (Altun, Kumru ve Dimoglo, 2001). Aynı zamanda 2-hidroksi-1-naftaldehid-tyosemikarbazon ve türevlerinin, kuvvetli antimikrobiyal etkiye sahip oldukları ve farmakolojik alanda lukaemia1210, sarcoma190, adenocarcinoma755 gibi hastalıkların tedavisinde kullanıldığı görülmüştür (Sahadev ve Sindhwanı, 1992).

Farelerin kanlarındaki yüksek miktardaki demir (Fe), N-heterosiklik tiyosemikarbazonlar ile şelat oluşturarak iyileştirici etki gösterdiği görülmüştür (Sreekanth vd., 2005). Yapılan başka bir çalışmada Fe(II) tiyosemikarbazon bileşığının anti-kanser ajanı olarak kullanıldığı belirtilmiştir (Richardson, 2002).

Bazı 2-asetilpiridin tiyosemikarbazon türevlerinin Ga(III) ile yaptığı komplekslerinin anti HIV aktivite gösterdiği tespit edilmiştir (West, Liberta, Padhye, Chikate, Sonawane, Kumbhar ve Yerande, 1993). Başka bir çalışmada ise 2-asetilpridin tiyosemikarbazon bileşığının HSV-1 virüsünün (Şekil 3.12) ribonükleotit yenilenmesini engelleyerek aktivasyonu düşürdüğü gözlemlenmiştir.

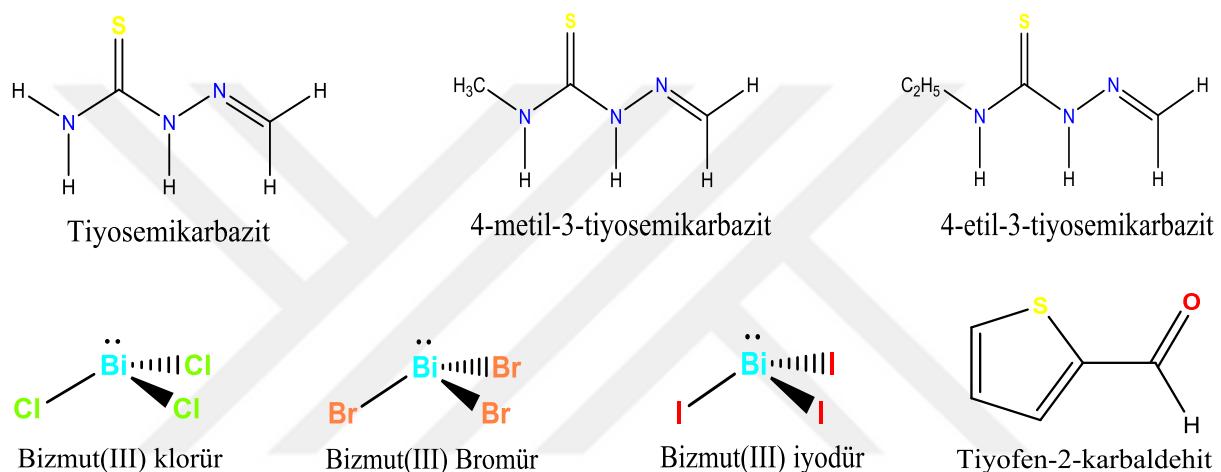


Şekil 3.12. HIV ve HSV-1 virüsünün görünüsü

4. MATERİYAL VE YÖNTEM

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu tez çalışmasında, (Şekil 4.1) tiyosemikarbazit (Aldrich), 4-metil-3-tiyosemikarbazit (Aldrich), 4-ethyl-3-tiyosemikarbazit (Aldrich), tiyofen-2-karbaldehit (Aldrich), derişik hidroklorik asit (HCl) (Merck), Bizmut(III) klorür (BiCl_3) (Aldrich), bizmut(III) bromür (BiBr_3) (Aldrich), bizmut(III) iyodür (BiI_3) (Aldrich), sülfürik asit (H_2SO_4) (Merck), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (Isolab) ve metanol (CH_3OH) (Aldrich) kullanılmıştır. Kullanılan bu maddelere herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmamış, doğrudan kullanılmıştır.



Şekil 4.1. Sentez çalışmalarında kullanılan kimyasalların molekül yapıları

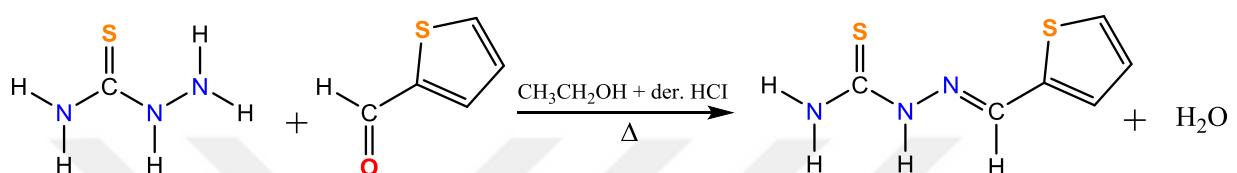
4.2 Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarında, madde tartımları için Kern PLS ve Kern ACJ-ACS terazileri kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Stuart SMP30 erime noktası tayin cihazı ile belirlenmiştir. İletkenlik ölçümleri VWR CO 3000L kondüktometre ile yapılmıştır. UV spektrumları SHIMADZU UV-2600 UV-Vis spektrofotometre ile alınmıştır. Motic BA 310POL polarize mikroskop kullanılmıştır. Bruker Avance III 600 MHz NMR spektroskopisi ile ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları alınmıştır. Renishaw In Viaspectrometer ile oda sıcaklığında, düşük güçlü (~30 mW) yeşil (514.5) nm lazer kullanılarak 2.0 çözünürlükte Mikro Raman spektrumları (64 tarama) belirlenmiştir. FT-IR spektrumları, ATR teknikleri kullanılarak 4000-400 cm⁻¹ aralığında Bruker Optics, Vertex 70 FT-IR spektrometresi ile belirlenmiştir. Carlo Erba EA MODEL 1108 element analizörü ile elemental analizleri yapılmıştır. Termal Gravimetri-Diferansiyel Termal Analizleri (TG-DTA) Seiko SII TG/DTA 7200 cihazı kullanılarak 10^0 C.dk^{-1} ısıtma hızı ile N_2 akışı ($50 \text{ cm}^3/\text{dk}^{-1}$) altında gerçekleştirilmiştir.

4.3 Tiyosemikarbazон Türevi Ligandların Sentezi

4.3.1 Tiyofen-2-karbaldehit Tiyosemikarbazon (L^1) Ligandının Sentezi

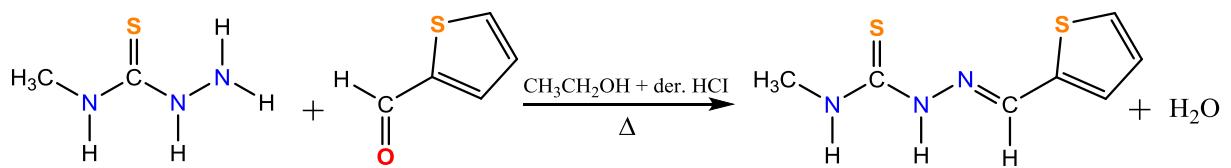
5 mmol (0,456 g) tiyosemikarbazit üzerine 20 ml etanol ilave edildi. Bu çözeltiye 5 mmol (0,477 ml) tiyofen-2-karbaldehit eklendi. Daha sonra bu karışımı yavaş yavaş 8 damla der. HCl damlatıldı. Oluşan sarı çözelti 4-5 saat boyunca 250°C'de geri soğutucu altında karıştırlındı. Oda sıcaklığında ve karanlık ortamda bekletilmesinin ardından uçuk sarı kristaller (Şekil 4.2) elde edildi.



Sekil 4.2. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon'un sentez reaksiyonu

4.3.2 Tiyofen-2-karbaldehit-N-Metil Tiyosemikarbazon (L^2) Ligandının Sentezi

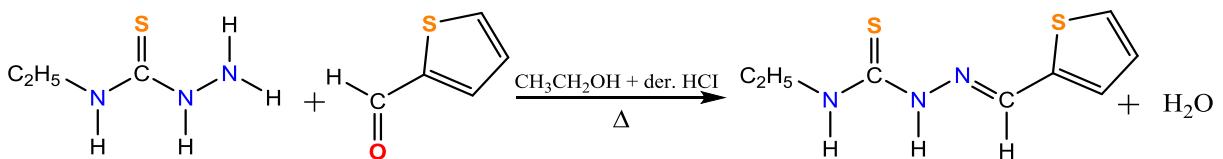
5 mmol (0,525 g) 4-metil-3-tiyosemikarbazit üzerine 20 ml etanol ilave edildi. Bu çözeltiye 5 mmol (0,477 ml) tiyofen-2-karbaldehit eklendi. Daha sonra bu karışımı yavaş yavaş 8 damla der. HCl damlatıldı. Oluşan sarı çözelti, 4-5 saat boyunca 250°C'de geri soğutucu altında karıştırıldı. Oda sıcaklığında ve karanlık ortamda bekletilmesinin ardından uçuk sarı kristaller (Şekil 4.3) elde edildi.



Şekil 4.3. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon'un sentez reaksiyonu

4.3.3 Tiyofen-2-karbaldehit-N-Etil Tiyosemikarbazon (L^3) Ligandının Sentezi

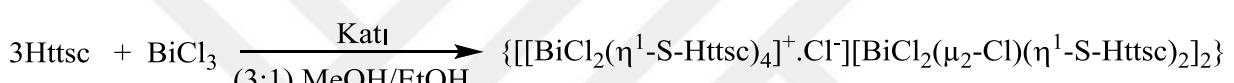
5 mmol (0,595 g) 4-etil-3-tiyosemikarbazit üzerine 20 ml etanol ilave edildi. Bu çözeltiye 5 mmol (0,477 ml) tiyofen-2-karbaldehit karışımı eklendi. Daha sonra bu karışımı yavaş yavaş 8 damla der. HCl damlatıldı. Oluşan sarı çözelti, 4-5 saat boyunca 250°C'de geri soğutucu altında karıştırıldı. Oda sıcaklığında ve karanlık ortamda bekletilmesinin ardından uçuk sarı kristaller (Şekil 4.4) elde edildi.



Şekil 4.4. Tiyofen-2-karbaldehit-N-ethyl tiyosemikarbazon'un sentez reaksiyonu

4.4 Bizmut(III) Halojenür Tiyosemikarbazon Komplekslerin Sentezi

0,50 mmol (0,158 g) BiCl₃ üzerine (3:1) 15 ml metanol ve 5 ml etanol eklendi. Bu çözeltiye 1,5 mmol (0,278 g) Httsc ligandi katı halde ilave edildi. Oluşan sarı çözelti 3 saat boyunca 100°C'de geri soğutucu altında karıştırıldı. Oda sıcaklığında ve karanlık ortamda bekletilmesinin ardından koyu turuncu kristaller (Şekil 4.5) elde edildi.



Şekil 4.5. $\{[\text{BiCl}_2(\eta^1\text{-S-Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^-][\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\}$ kompleksinin sentez reaksiyonu

4.4.2 $\{\text{[BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hmtsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (2) Kompleksinin Sentezi

0,50 mmol (0,158 g) BiCl₃ üzerine (3:1) 15 ml metanol ve 5 ml etanol eklendi. Bu çözeltiye 1,5 mmol (0,299 g) Hmtsc ligandi katı halde ilave edildi. Oluşan sarı çözelti 3 saat boyunca 100°C'de geri soğutucu altında karıştırıldı. Oda sıcaklığında ve karanlık ortamda bekletilmesinin ardından açık turuncu kristaller (Şekil 4.6) elde edildi.



Şekil 4.6. $\{\text{[BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hmtsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ kompleksinin sentez reaksiyonu

4.4.3 $\{\text{[BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Htetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (3) Kompleksinin Sentezi

0,50 mmol (0,158 g) BiCl₃ üzerine (3:1) 15 ml metanol ve 5 ml etanol eklendi. Bu çözeltiye 1,5 mmol (0,319 g) Htetsc ligandi katı halde ilave edildi. Oluşan sarı çözelti, 3 saat boyunca 100°C'de geri soğutucu altında karıştırıldı. Oda sıcaklığında ve karanlık ortamda bekletilmesinin ardından açık turuncu kristaller (Şekil 4.7) elde edildi.



Şekil 4.7. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S-Htetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ kompleksinin sentez reaksiyonu

4.4.4 $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S-Httsc})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (4) Kompleksinin Sentezi

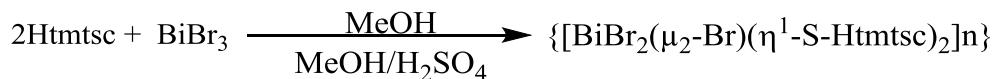
0,50 mmol (0,224 g) BiBr_3 üzerine 10 ml metanol eklendi. Ardından bu çözeltiye yavaş yavaş 4-5 damla H_2SO_4 damlatıldı. Daha sonra 1 mmol (0,185 g) Httsc ligandi ve 10 ml metanol çözeltisi yukarıdaki karışımı ilave edildi. Oluşan sarı çözelti 3 saat boyunca 100°C'de geri soğutucu altında karıştırıldı. Oda sıcaklığında ve karanlık ortamda bekletilmesinin ardından turuncu kristaller (Şekil 4.8) elde edildi.



Şekil 4.8. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S-Httsc})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ kompleksinin sentez reaksiyonu

4.4.5 $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S-Hmtsc})_2]_n\}$ (5) Kompleksinin Sentezi

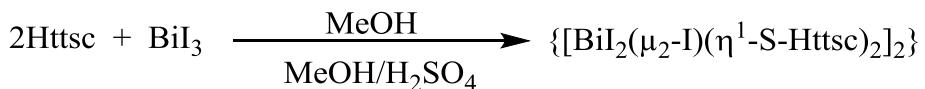
0,50 mmol (0,224 g) BiBr_3 üzerine 10 ml metanol eklendi. Ardından bu çözeltiye yavaş yavaş 4-5 damla H_2SO_4 damlatıldı. Daha sonra 1 mmol (0,199 g) Hmtsc ligandi ve 10 ml metanol çözeltisi yukarıdaki karışımı ilave edildi. Çözeltide toz olduğu gözlemlendi. Karışım, 3 saat boyunca 100°C'de geri soğutucu altında karıştırıldı. Oda sıcaklığında ve karanlık ortamda bekletilmesinin ardından turuncu kristaller (Şekil 4.9) elde edildi. Reaksiyon sırasında oluşan toz 20 ml metanol ve 5 damla H_2SO_4 ile yeniden kristallendirildi.



Şekil 4.9. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S-Hmtsc})_2]_n\}$ kompleksinin sentez reaksiyonu

4.4.6 $\{[\text{BiI}_2(\mu_2-\text{I})(\eta^1-\text{S-Httsc})_2]_2\}$ (6) Kompleksinin Sentezi

0,25 mmol (0,147 g) BiI_3 üzerine 10 ml metanol eklendi. Ardından bu çözeltiye yavaş yavaş 4-5 damla H_2SO_4 damlatıldı. Daha sonra 0,5 mmol (0,093 g) Httsc ligandi ve 10 ml metanol çözeltisi yukarıdaki karışımı ilave edildi. Oluşan kırmızı çözelti 3 saat boyunca 100°C'de geri soğutucu altında karıştırıldı. Oda sıcaklığında ve karanlık ortamda bekletilmesinin ardından kırmızı kristaller (Şekil 4.10) elde edildi.



Şekil 4.10. $\{\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2\}_2$ kompleksinin sentez reaksiyonu

4.5 Biyolojik Aktivite Deneysel Çalışmalar

4.5.1 Antiproliferatif Aktivite

Bizmut(III) halojenür bileşiklerinin ve serbest ligandlarının biyolojik çalışmaları dimetil sülfovosit Dulbecco'nun Modifiye Eagle's Medium solüsyonları (DMEM) DMSO/DMEM (0.02-0.2% v/v) içinde gerçekleştirildi. DMSO içindeki 1-6 komplekslerinin ve serbest ligandların (0.01 M) stok çözeltileri hazırlandı ve hücre kültürü ortamı ile istenen konsantrasyonlara (0,5-30 μM) seyreltildi. Hücre canlılığı, Sulforhodamin B (SRB) tahlili ile belirlendi. Sonuçlar IC_{50} değerleri cinsinden ifade edilir. IC_{50} , komplekslerin ve serbest ligandların 48 saatlik inkübasyondan sonraki kontrole kıyasla hücre büyümeyi %50 oranında inhibe etmek için gereken ilaç konsantrasyonudur (Ozturk vd., 2021).

4.5.2 Antimikroiyal Aktivite

Bizmut(III) bileşiklerinin ve serbest ligandlarının antimikroiyal aktiviteleri Gram negatif (P. Aeuroginosa, E. Coli) ve Gram pozitif (S. Epidermidis ve S. Aureus) türler üzerinde Agar Disk-Difüzyon yöntemi ile belirlendi. Agar Disk-Difüzyon yöntemi'nde 10 mm çapındaki kağıt diskler 1 mM bileşik çözeltisinde ıslatıldı. Daha sonra diskler agar plaklara yerleştirildi ve 37° C'de 20 saat inkübe edildi (Ozturk vd., 2021). İnkübasyon sonrası mikroorganizmalar, 0,5 McFarland bulanıklığına ayarlandı. Muller–Hinton Agar, %1'lik bir mikroorganizma süspansiyonu ile bir petri üzerine yayıldı. Punch ile besiyerinin belirli noktalarında 6 mm çapında kuyular açıldı. Açılan kuyucuklara 150 mg/mL konsantrasyonda mantar ekstraktlarından 50 μL hacimde yerleştirildi ve inkübasyona bırakıldı. İnkübasyondan sonra oluşan inhibisyon bölgelerinin çapı mm olarak ölçüldü. Antimikroiyal aktivite için ampisilin ve kloramfenikol antibiyotikleri kullanıldı (Aytar, Akata ve Açık, 2020).

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1 Sentezlenen Bileşiklerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Sentezlenen bileşiklerde bizmut elementinin varlığı kalitatif analiz yöntemi ile tayin edilmiştir. Analiz edilecek bileşik bir miktar der. HCl içerisinde çözündükten sonra üzerine bir miktar saf su ve 1M tiyoasetamid çözeltisi eklendi. Hazırlanan bu çözeltinin bir süre bekletilmesinin ardından çözelti içerisinde siyah renkli çökelti oluştuğu görüldü. Oluşan bu siyah çökelti analiz edilen bileşikte bizmut elementinin bulunduğu göstermektedir.

Sentezlenen tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların kristal şeklinde uçuk sarı renkte olduğu görülmüştür. Bu ligandların bizmut(III) halojenürler ile reaksiyonları sonucunda ise turuncu ve kırmızı renklerde kristaller elde edilmiştir. Sentezlenen tiyosemikarbazon türevi ligandlar 75%-95% arası verimle elde edilirken bizmut(III) halojenür bileşikleri 70%-92% arasında değişen verimlerle elde edilmiştir. Sentezlenen ligand ve bizmut(III) halojenür bileşiklerinin erime noktaları belirlenerek, sonucunda tiyosemikarbazon türevi ligandlarla bizmut(III) halojenür bileşiklerinin erime noktalarının birbirine yakın değerlerde olduğu görülmüştür. Bizmut(III) halojenür bileşiklerinin erime noktaları kendi içlerinde karşılaştırıldığında ise metil grubu içeren komplekslerin erime noktalarının, yapısında etil grubu bulunduran komplekslere göre daha yüksek erime noktasına sahip olduğu görülmüştür. Bunun nedeni metil grubu içeren bizmut(III) halojenür bileşiğindeki moleküller arası etkileşimlerin etil grubu bulunduran bizmut(III) halojenür bileşiğindeki moleküller arası etkileşimlere göre daha kuvvetli olmasından kaynaklanıyor olabilir. Bizmut(III) klorür, Bizmut(III) bromür ve Bizmut(III) iyodür içeren bileşiklerin erime noktaları kendi aralarında incelendiğinde ise erime noktalarının birbirlerine yakın değerlerde olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 5.1). Aynı zamanda sentezlenen bileşiklerin erime noktası aralıklarının az olması bu bilesiklerin saf olduğunu göstermektedir.

Bileşiklerin yapısında bulunan karbon, hidrojen, azot gibi elementlerin yüzde oranlarını ve molekül formüllerini belirleyebilmek için elemental analiz tekniğinden yararlanılmaktadır. Bu çalışmada sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin elemental analiz yöntemi ile molekül formülleri ve bileşikteki her bir elementin yüzde oranları belirlenmiştir. Elemental analiz değerlerine göre bizmut(III) halojenür bileşiklerinin koordinasyon sayılarının altı olduğu görülmüştür. Bu da $\{[\text{BiCl}_2(\eta^1-\text{S-Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^-$ $[\text{BiCl}_2(\mu_2-\text{Cl})(\eta^1-\text{S-Httsc})_2]_2\}$ (1), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S-Htmtsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (2), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S-})$

$\text{Htetsc}_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (3) $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (4), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_n\}$ (5) ve $\{[\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\}$ (6) komplekslerinin oktaedral geometrik yapıya sahip olduğunu işaret etmektedir.

Molar iletkenlik, bileşiklerin elektrolitik özelliklerini belirlemek için kullanılan bir yöntemdir ve birimi $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ dir. Literatürde, dimetilsülfoksit çözeltisi içerisindeki molar iletkenlik değeri 200-240 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ aralığında olan bir bileşiğin 1:3 elektrolit özelliğe sahip olduğu, 110-200 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ aralığında 1:2 elektrolit özelliğe sahip olduğu, 50-110 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ aralığında 1:1 elektrolit özelliğe sahip olduğunu ve <50 olması halinde ise bileşiğin elektrolit olmadığı belirtilmiştir (Imran, Wani ve Saleem vd., 2013). Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin molar iletkenlik değerleri 10⁻³ M'de dimetilsülfoksit çözücü içinde 25°C'de ölçülmüştür. İletkenlik değerlerinin sırasıyla 66,31 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, 5,84 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, 5,86 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, 23,02 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, 16,48 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ve 9,90 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ (1-6) olduğu görülmüştür. Bu değerlere göre sentezlenen $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Httsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (2), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Htetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (3), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (4), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_n\}$ (5) ve $\{[\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\}$ (6) bileşiklerinin elektrolit özelliğe sahip olmadıkları ve nötral yapıda oldukları anlaşılmaktadır. $\{[\text{BiCl}_2(\eta^1\text{-S-Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^-][\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\}$ (1) bileşiğinin iletkenlik değeri ise 50'den büyük olup 66,31 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 'dir. Bu da $\{[\text{BiCl}_2(\eta^1\text{-S-Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^-][\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\}$ (1) bileşiğinin 1:1 elektrolit özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. (Çizelge 5.2).

Sentezlenen tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bizmut(III) halojenür bileşiklerinin çözünürlükleri birbirinden farklı polarlıktaki aseton, asetonitril, benzen, diklorometan, dimetilsülfoksit, etanol, kloroform, metanol, n-hekzan, su, tetrahidrofuran vetoluen gibi organik çözüçüler kullanılarak belirlendi. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandlarının (Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon, tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon ve tiyofen-2-karbaldehit-N-ethyl tiyosemikarbazon) su ve n-hekzan dışında diğer çözüçülerde tamamen çözündüğü görülürken, bizmut(III) halojenür bileşiklerinin $\{[\text{BiCl}_2(\eta^1\text{-S-Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^-][\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\}$ (1), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Httsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (2), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Htetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (3), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (4), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_n\}$ (5) ve $\{[\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\}$ (6)) aseton, asetonitril, diklorometan, dimetilsülfoksit, etanol, metanol ve tetrahidrofuran'da daha iyi çözündüğü gözlemlendi.



Çizelge 5.1. Sentezlenen tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bizmut(III) halojenür bileşiklerinin renk, %verim ve erime noktası değerleri

Bileşikler	Renk	Verim (%)	Erime Noktası (° C)
Httsc (L ¹)	Uçuk sarı	75% (0,695 g)	187-188° C
Htmtsc (L ²)	Uçuk sarı	84% (3,344 g)	155-156° C
Htetsc (L ³)	Uçuk sarı	95% (4,031 g)	188-189° C
{[BiCl ₂ (η ¹ -S-Httsc) ₄] ⁺ .Cl ⁻ } [BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ } (1)	Koyu turuncu	90% (0,590 g)	184-185° C
{[BiCl ₃ (η ¹ -S-Htmtsc) ₃]·CH ₃ OH} (2)	Açık turuncu	82% (0,389 g)	184-185° C
{[BiCl ₃ (η ¹ -S-Htetsc) ₃]·CH ₃ OH} (3)	Açık turuncu	83% (0,410 g)	163-164° C
{[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ ·CH ₃ OH} (4)	Turuncu	70% (0,586 g)	181-182° C
{[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Htmtsc) ₂] _n } (5)	Turuncu	92% (0,388 g)	207-208° C
{[BiI ₂ (μ ₂ -I)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ } (6)	Kırmızı	74% (0,178 g)	190-191° C

Çizelge 5.2. Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin elemental analiz ve iletkenlik değerleri

Bileşikler	Elementel Analiz % Deneysel (% Hesaplanan)				Molar İletkenlik ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
	% C	% H	% N	% S	
{[[BiCl ₂ (η ¹ -S-Httsc) ₄] ⁺ .Cl ⁻][BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ } (1)	22,16 (22,14)	2,17 (2,15)	12,92 (12,79)	19,72 (19,68)	66,31±0,53
{[BiCl ₃ (η ¹ -S-Htmtsc) ₃]·CH ₃ OH} (2)	27,95 (27,92)	3,31 (3,28)	13,34 (13,31)	20,35 (20,31)	5,84±1,13
{[BiCl ₃ (η ¹ -S-Htetsc) ₃]·CH ₃ OH} (3)	30,41 (30,38)	3,78 (3,77)	12,77 (12,74)	19,48 (19,44)	5,86±1,06
{[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ ·CH ₃ OH} (4)	17,98 (17,94)	1,93 (1,91)	10,06 (10,04)	15,35 (15,32)	23,02±0,37
{[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Htmtsc) ₂] _n } (5)	19,85 (19,81)	2,14 (2,12)	9,92 (9,91)	15,14 (15,11)	16,48±1,04
{[BiI ₂ (μ ₂ -I)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ } (6)	15,01 (14,98)	1,47 (1,45)	8,75 (8,73)	13,36 (13,33)	9,90±0,95

5.1.1 Kırmızı Ötesi (Infrared Spektrumu)

Elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile mikro dalgalar arasında bulunan ve dalga boyu aralığı $0,8\text{-}500 \mu\text{m}$ olan ışışmalara kırmızı ötesi (infrared) ışışmalar denir. Dalga boyu $0,8\text{-}2,5 \mu\text{m}$ ($12500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$) aralığında olan bölgeye yakın kırmızı ötesi, $2,5\text{-}25 \mu\text{m}$ ($4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$) aralığında olan bölgeye kırmızı ötesi ve dalga boyu $25\text{-}500 \mu\text{m}$ ($400\text{-}20 \text{ cm}^{-1}$) aralığında olan bölgeye ise uzak kırmızı ötesi denir. Kırmızı ötesi (infrared) spektrumu, bilinmeyen bir veya birden fazla bileşigin soğurma bandlarından yapıdaki fonksiyonlu grupların varlığını ve ayrıca bilinmeyen bir bileşigin, bilinen bir madde ile aynı olup olmadığını belirlemek için kullanılır (Uçar, 2018). Bir bileşigin kızılıotesi ışışmasını absorplayabilmesi için dipol momentinde bir değişim olması gereklidir. Bu tür maddelere IR aktif maddeler de denmektedir. Bileşigin titreşim frekansı, üzerine gönderilen kızılıotesi ışışmasının frekansı ile eşit olması durumunda bir absorpsiyondan söz edilebilir (Ada, 2014). Sentezlenen tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bu ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinin (1-6) infrared spektrum değerleri Çizelge 5.3'de ve infrared spektrumları ise Şekil 5.1-5.9'da verilmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon ligandının literatürde infrared spektrum frekans değerlerinin $\nu(\text{N}^1\text{-H})$ 3412 cm^{-1} ve 3230 cm^{-1} , $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ 3132 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1596 cm^{-1} ve $\nu(\text{C}=\text{S})$ 835 cm^{-1} olduğu bildirilmiştir ((Lobana vd., 2006; Lobana vd., 2008; (Lobana vd., 2009)). Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $\{[\text{BiCl}_2(\eta^1\text{-S-Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^- \}[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2$ (1) bileşiginin infrared spektrum frekans değerlerinin $\nu(\text{N}^1\text{-H})$ 3419 cm^{-1} ve 3298 cm^{-1} , $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ 3184 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1590 cm^{-1} ve $\nu(\text{C}=\text{S})$ 817 cm^{-1} , bizmut(III) bromür ile oluşturduğu $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (4) bileşiginin infrared spektrum frekans değerlerinin $\nu(\text{N}^1\text{-H})$ 3406 cm^{-1} ve 3290 cm^{-1} , $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ 3165 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1595 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{S})$ 818 cm^{-1} ve $\nu(\text{O-H})$ 3483 cm^{-1} ve bizmut(III) iyodür ile oluşturduğu $\{[\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\}$ (6) bileşiginin infrared spektrum frekans değerlerinin ise $\nu(\text{N}^1\text{-H})$ 3420 cm^{-1} ve 3295 cm^{-1} , $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ 3210 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1587 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{S})$ 815 cm^{-1} olduğu tespit edilmiştir. FT-IR spektrum değerlerine göre, sentezlenen bizmut bileşiklerinin frekans değerlerinde kayma olduğu görülmektedir. Bizmut(III) halojenür bileşiklerinin infrared spektrumlarda görülen $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ başına ait frekans değeri tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon ligandının tiyon formunda olduğunu göstermektedir. $\nu(\text{C}=\text{S})$ başına ait frekans değeri ise tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon

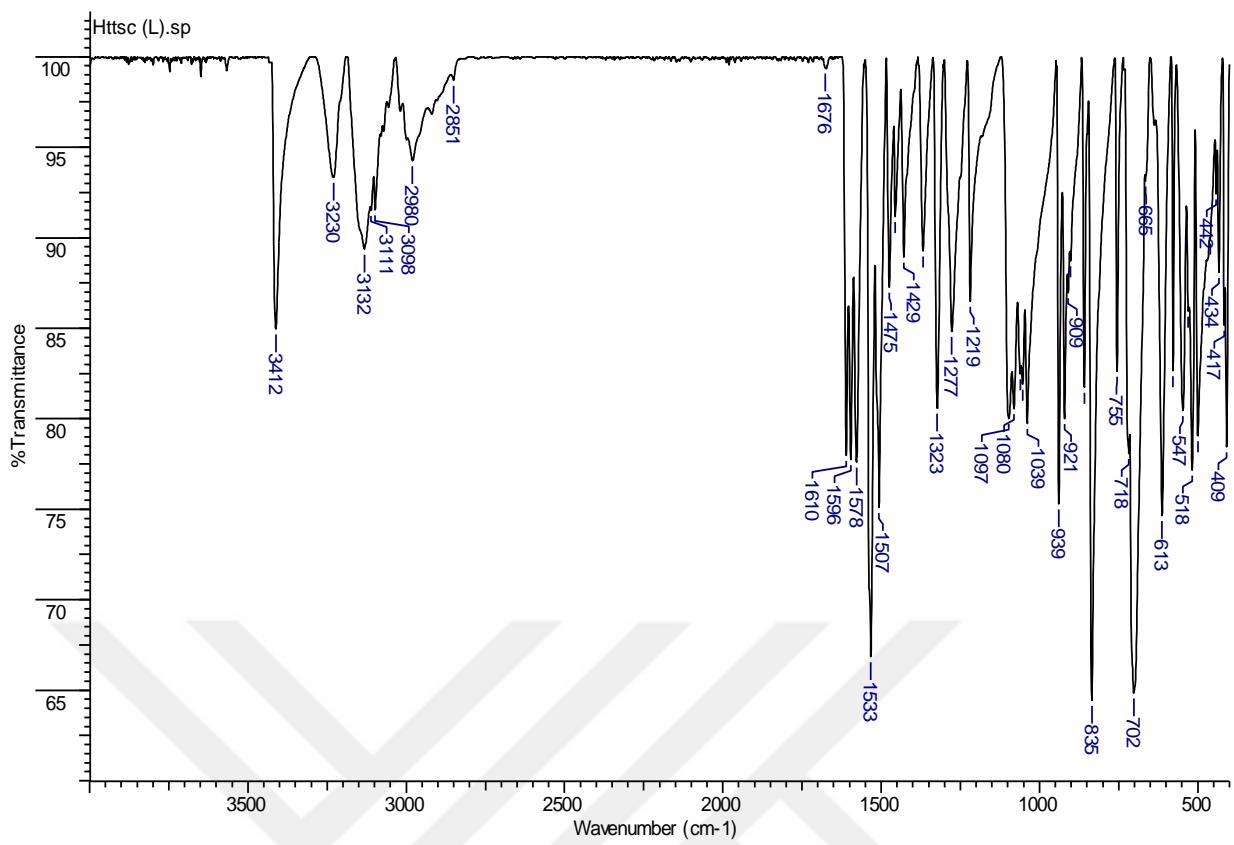
ligandının sentezlenen bileşiklerde bizmut atomuna sülfür atomu üzerinden bağlandığını göstermektedir.

Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon ligandının literatürde infrared spektrum frekans değerlerinin $\nu(\text{N}^1\text{-H})$ 3325 cm^{-1} , $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ 3168 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1527 cm^{-1} ve $\nu(\text{C}=\text{S})$ 859 cm^{-1} olduğu bildirilmiştir (Lobana vd., 2009; Lobana, Kumari, Castineiras, Butcher, Jasinski ve Golen, 2012). Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hmtsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (2) bileşiğinin infrared spektrum frekans değerlerinin $\nu(\text{N}^1\text{-H})$ 3365 cm^{-1} , $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ 3246 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1531 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{S})$ 860 cm^{-1} ve $\nu(\text{O-H})$ 3676 cm^{-1} , bizmut(III) bromür ile oluşturduğu $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hmtsc})_2]_n\}$ (5) bileşiğinin infrared spektrum frekans değerlerinin ise $\nu(\text{N}^1\text{-H})$ 3307 cm^{-1} , $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ 3245 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1532 cm^{-1} ve $\nu(\text{C}=\text{S})$ 860 cm^{-1} olduğu tespit edilmiştir. FT-IR spektrum değerlerine göre, sentezlenen bizmut bileşiklerinin frekans değerlerinde kayma olduğu görülmektedir. Bizmut(III) halojenür bileşiklerinin infrared spektrumlarda görülen $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ bağına ait frekans değeri tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon ligandının tiyon formunda olduğunu göstermektedir. $\nu(\text{C}=\text{S})$ bağına ait frekans değeri ise tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon ligandının sentezlenen bileşiklerde bizmut atomuna sülfür atomu üzerinden bağlandığını göstermektedir.

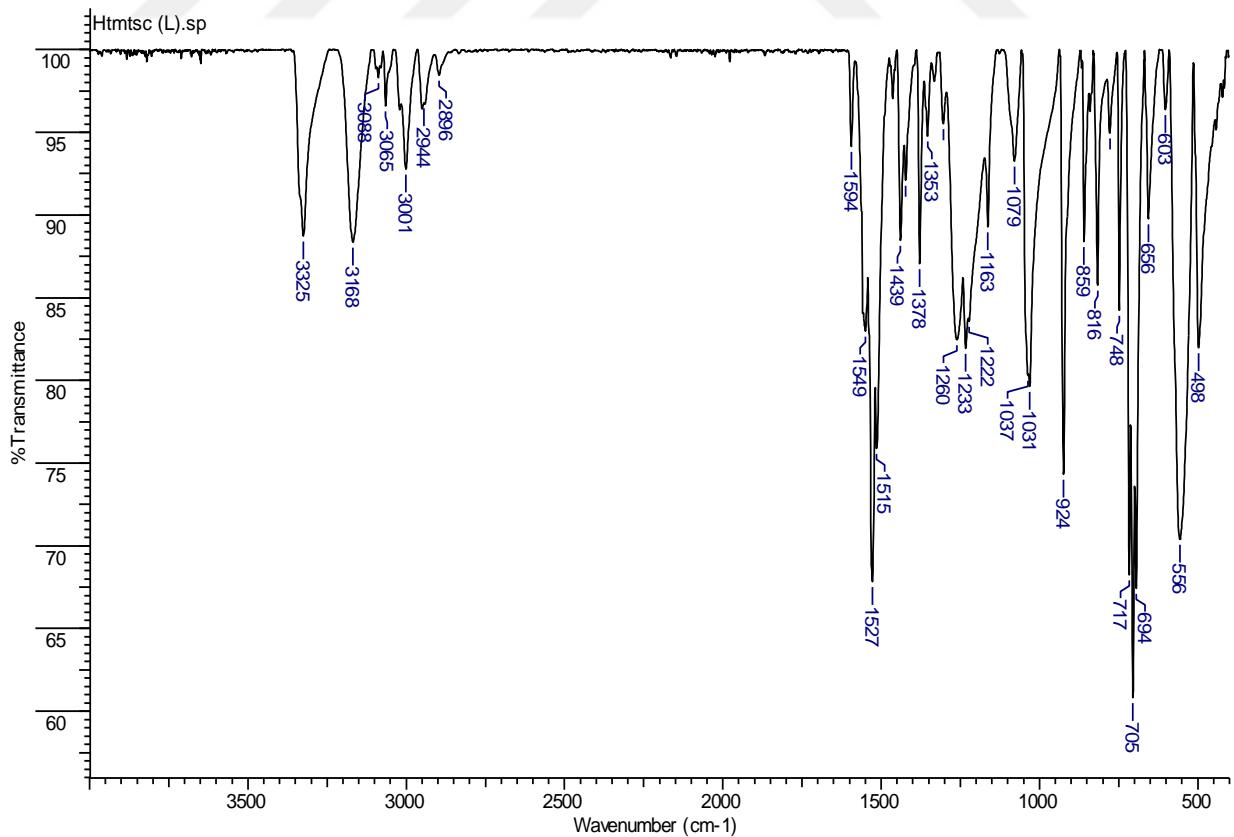
Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon ligandının literatürde infrared spektrum frekans değerlerinin $\nu(\text{N}^1\text{-H})$ 3324 cm^{-1} , $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ 3156 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1596 cm^{-1} ve $\nu(\text{C}=\text{S})$ 835 cm^{-1} olduğu bildirilmiştir (Lobana vd., 2009; Sharma vd., 2016). Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Htetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (3) bileşiğinin infrared spektrum frekans değerlerinin $\nu(\text{N}^1\text{-H})$ 3354 cm^{-1} , $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ 3184 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1532 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{S})$ 859 cm^{-1} ve $\nu(\text{O-H})$ 3507 cm^{-1} olduğu tespit edilmiştir. FT-IR spektrum değerlerine göre, sentezlenen bizmut bileşiğinin frekans değerlerinde kayma olduğu görülmektedir. Bizmut(III) halojenür bileşiğinin infrared spektrumunda görülen $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ bağına ait frekans değeri tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon ligandının tiyon formunda olduğunu göstermektedir. $\nu(\text{C}=\text{S})$ bağına ait frekans değeri ise tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon ligandının sentezlenen bileşikte bizmut atomuna sülfür atomu üzerinden bağlandığını göstermektedir.

Çizelge 5.3. Sentezlenen tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bizmut(III) halojenür bileşiklerinin infrared analiz değerleri

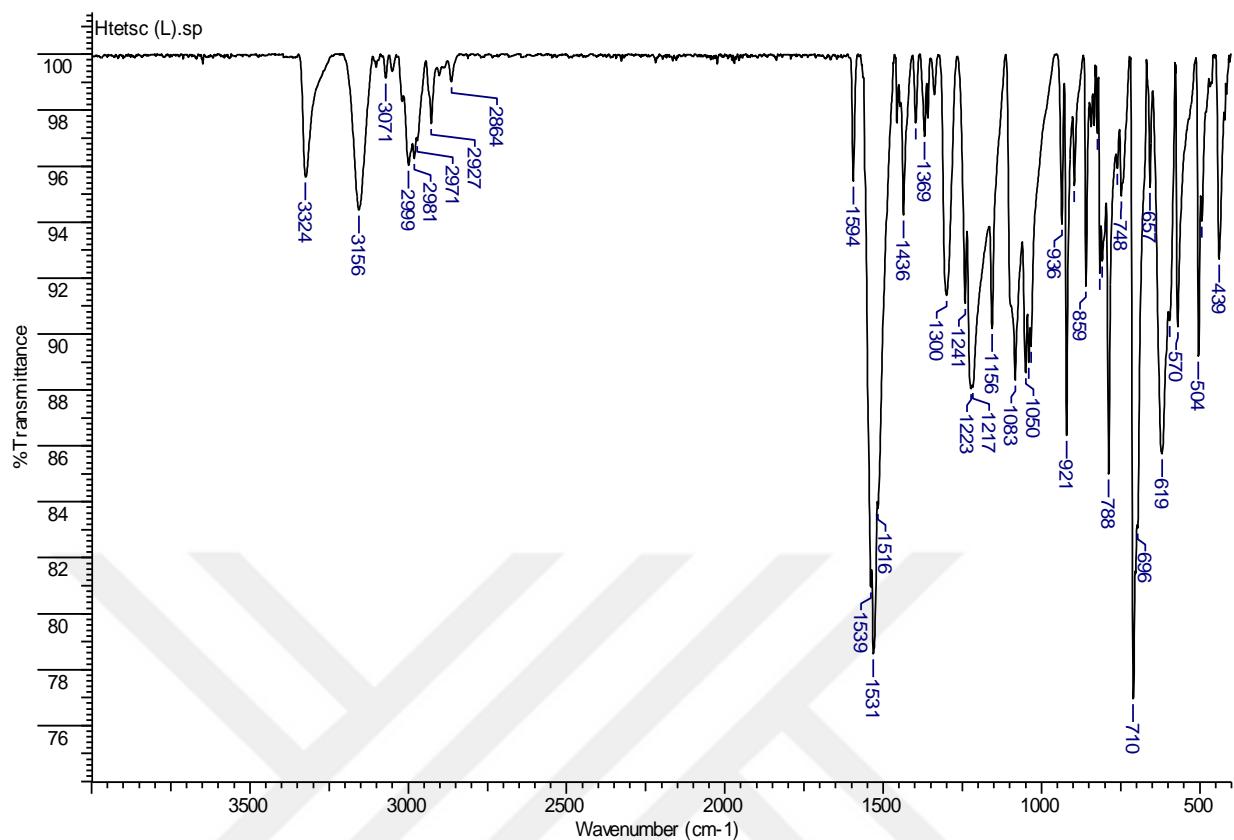
Bileşikler	$\nu(\text{N}^1\text{-H})$	$\nu(\text{N}^2\text{-H})$	$\nu(\text{C=S})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{O-H})$
Httsc (L^1)	3412 cm^{-1} 3230 cm^{-1}	3132 cm^{-1}	835 cm^{-1}	1596 cm^{-1}	-
Hmttsc (L^2)	3325 cm^{-1}	3168 cm^{-1}	859 cm^{-1}	1527 cm^{-1}	-
Htetsc (L^3)	3324 cm^{-1}	3156 cm^{-1}	859 cm^{-1}	1531 cm^{-1}	-
{[BiCl ₂ (η ¹ -S-Httsc) ₄] ⁺ .Cl ⁻ } [BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ } (1)	3419 cm^{-1} 3298 cm^{-1}	3184 cm^{-1}	817 cm^{-1}	1590 cm^{-1}	-
{[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hmttsc) ₃]·CH ₃ OH} (2)	3365 cm^{-1}	3246 cm^{-1}	860 cm^{-1}	1531 cm^{-1}	3676 cm^{-1}
{[BiCl ₃ (η ¹ -S-Htetsc) ₃]·CH ₃ OH} (3)	3354 cm^{-1}	3184 cm^{-1}	859 cm^{-1}	1532 cm^{-1}	3507 cm^{-1}
{[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ ·CH ₃ OH} (4)	3406 cm^{-1} 3290 cm^{-1}	3165 cm^{-1}	818 cm^{-1}	1595 cm^{-1}	3483 cm^{-1}
{[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hmttsc) ₂] _n } (5)	3307 cm^{-1}	3245 cm^{-1}	860 cm^{-1}	1532 cm^{-1}	-
{[BiI ₂ (μ ₂ -I)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ } (6)	3420 cm^{-1} 3295 cm^{-1}	3210 cm^{-1}	815 cm^{-1}	1587 cm^{-1}	-



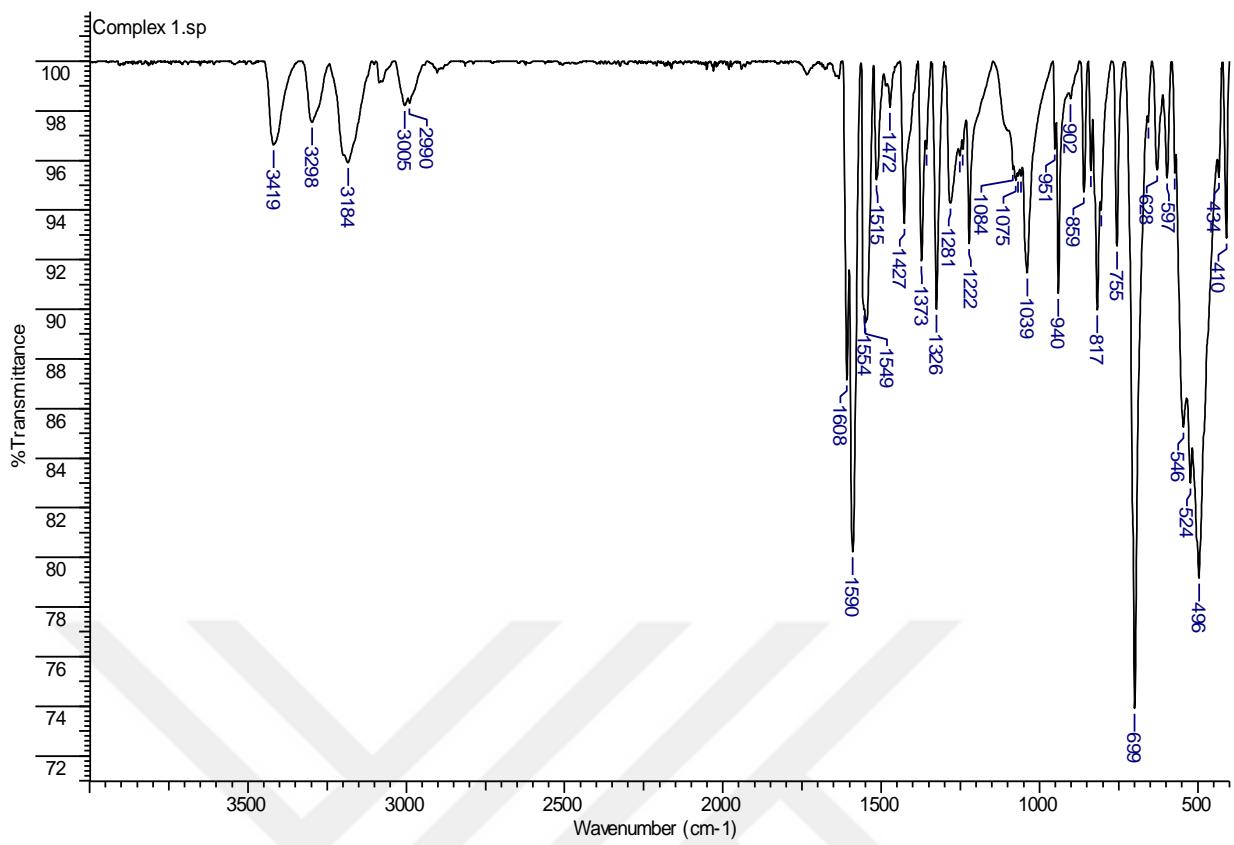
Şekil 5.1. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon (**Httsc**)'un FT-IR spektrumu



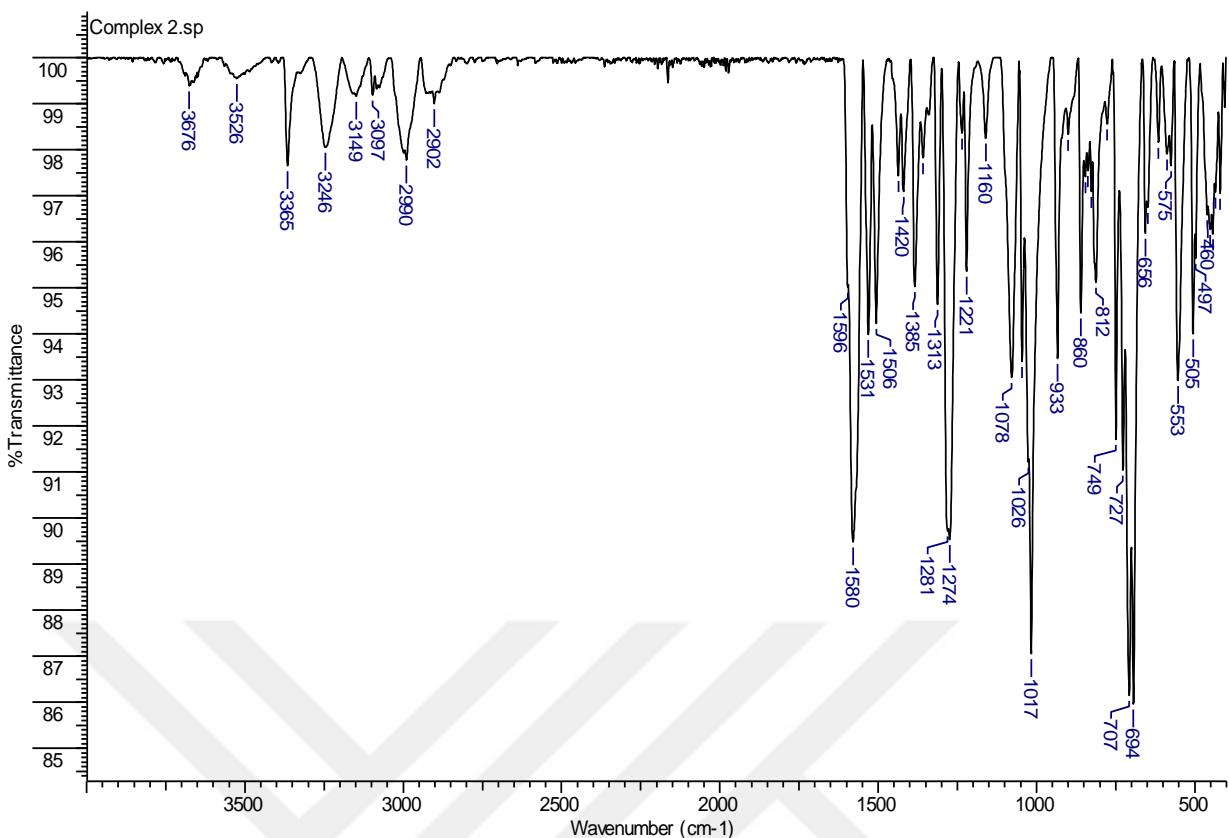
Şekil 5.2. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon (**Htmtsc**)'un FT-IR spektrumu



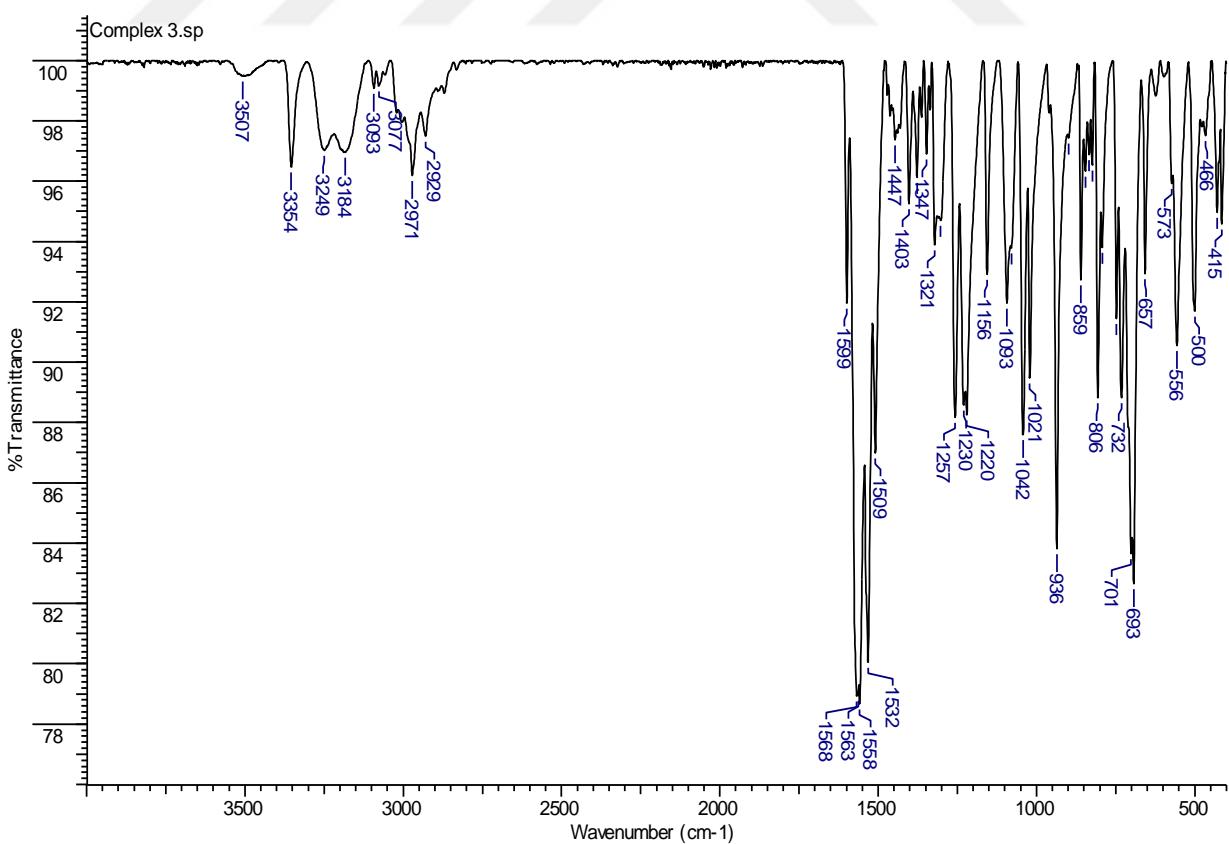
Şekil 5.3. Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon (**Htetsc**)'un FT-IR spektrumu



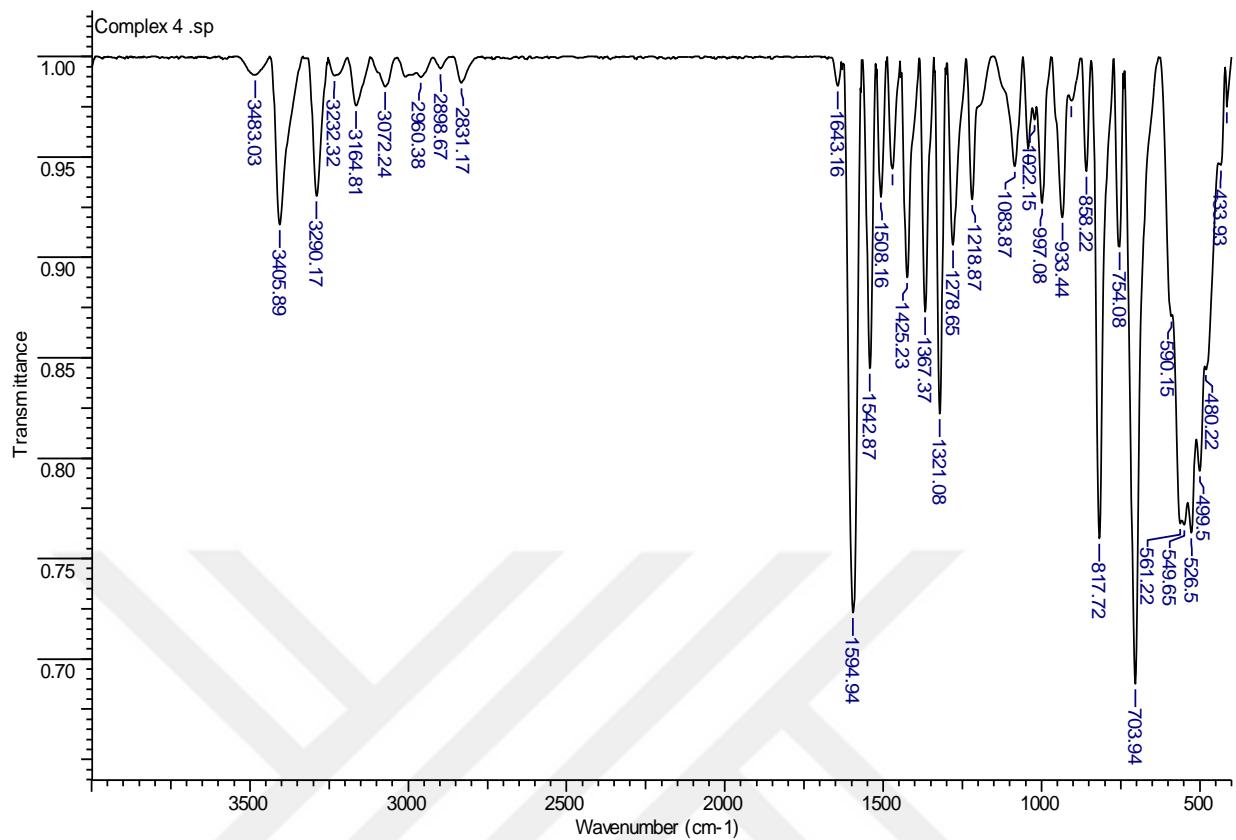
Şekil 5.4. $\{[\text{BiCl}_2(\eta^1-\text{S-Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^-[\text{BiCl}_2(\mu_2-\text{Cl})(\eta^1-\text{S-Httsc})_2]_2\}$ (**1**) kompleksinin FT-IR spektrumu



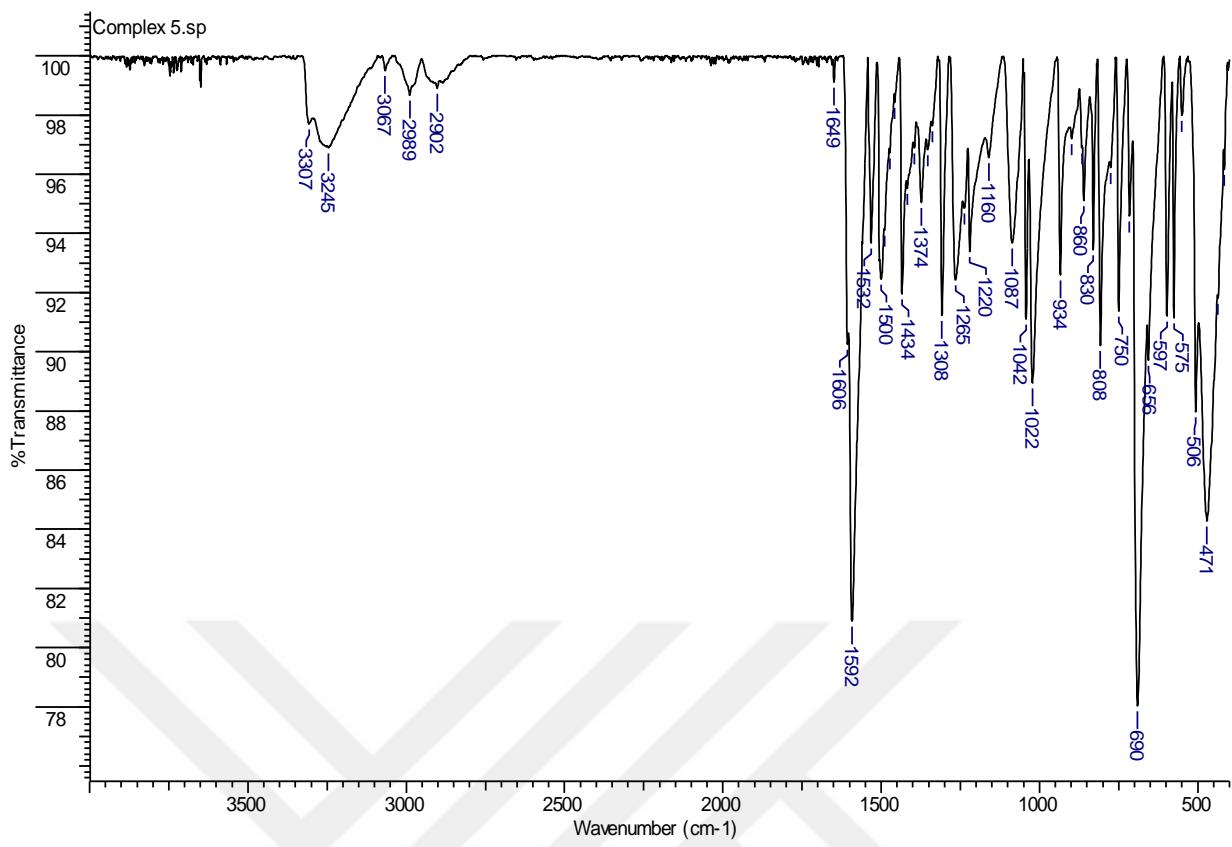
Sekil 5.5. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S-Hmtsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (2) kompleksinin FT-IR spektrumu



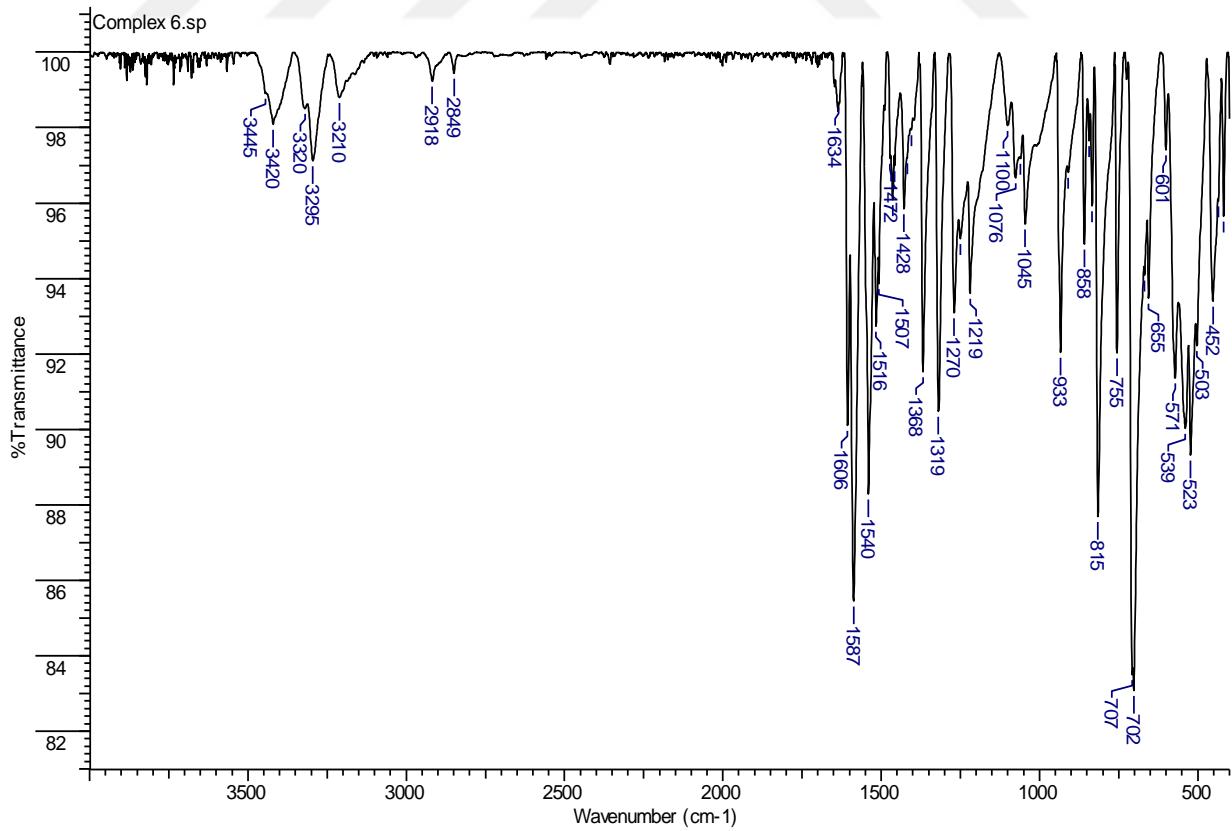
Şekil 5.6. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Htetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (**3**) kompleksinin FT-IR spektrumu



Şekil 5.7 $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (**4**) kompleksinin FT-IR spektrumu



Şekil 5.8. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hmtsc})_2]\text{n}\}$ (**5**) kompleksinin FT-IR spektrumu



Şekil 5.9. $\{[\text{BiI}_2(\mu_2-\text{I})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2\}$ (6) kompleksinin FT-IR spektrumu

5.1.2 FT-Raman Spektroskopisi

Raman ve infrared spektroskopisi analizleri birbirlerini tamamlayıcı niteliktedir ve bir bileşigin karakterizasyonu için her iki yöntemde gereklidir. Raman spektroskopisi, bir numunenin görünür bölge ya da yakın-IR monokromatik ışından oluşan kuvvetli bir lazer kaynağıyla ışınlanması sonucu saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır (Çakmak, 2016). Raman spektroskopisi ile metal atomunun diğer atomlarla yaptığı metal-sülfür ve metal-halojen bağlarının frekans değerleri belirlenebilmektedir (Yarar, 2017). Sentezlenen bizmut(III) bileşiklerinin raman spektrum değerleri Çizelge 5.4'de verilmiştir. Raman spektrumları ise Şekil 5.10-5.18'de gösterilmektedir.

$\{[\text{BiCl}_2(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^-[\text{BiCl}_2(\mu_2-\text{Cl})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2\}$ (1) bileşiginin raman spektrumunda $408,47 \text{ cm}^{-1}$ deki pik bizmut-kükürt titreşimini, $290,84 \text{ cm}^{-1}$ deki pik terminal bizmut-klor titreşimini, $251,3 \text{ cm}^{-1}$ ve $228,16 \text{ cm}^{-1}$ deki pikler ise bizmut iyonları arasında köprü oluşturan klor-bizmut titreşimini göstermektedir. Raman spektrum sonucu tiyosemikarbazon ligandının Bi(III) iyonuna kükürt atomu aracılığıyla bağlandığını ve bu kompleksin dimerik yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

$\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S}-\text{Htmtsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (2) bileşiginin raman spektrumunda $408,47 \text{ cm}^{-1}$ deki pik bizmut-kükürt titreşimini, $279,27 \text{ cm}^{-1}$ deki pik bizmut-klor titreşimini göstermektedir. Raman spektrum sonucu tiyosemikarbazon ligandının Bi(III) iyonuna kükürt atomu aracılığıyla bağlandığını ve bu kompleksin monomerik yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

$\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S}-\text{Htetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (3) bileşiginin raman spektrumunda $400,76 \text{ cm}^{-1}$ deki pik bizmut-kükürt titreşimini, $277,34 \text{ cm}^{-1}$ deki pik bizmut-klor titreşimini göstermektedir. Raman spektrum sonucu tiyosemikarbazon ligandının Bi(III) iyonuna kükürt atomu aracılığıyla bağlandığını ve bu kompleksin monomerik yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

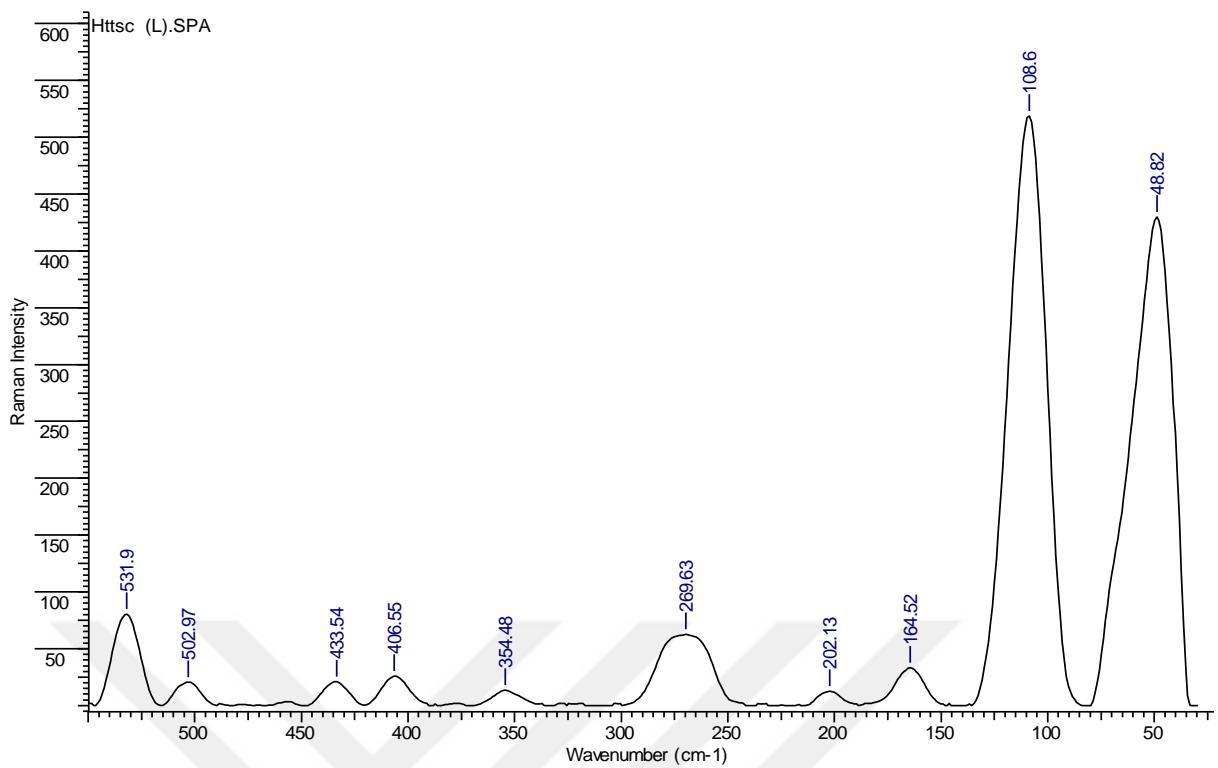
$\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (4) bileşiginin raman spektrumunda $390,15 \text{ cm}^{-1}$ deki pik bizmut-kükürt titreşimini, $268,66 \text{ cm}^{-1}$ deki pik terminal bizmut-brom titreşimini, $213,7 \text{ cm}^{-1}$ ve $178,99 \text{ cm}^{-1}$ deki pikler ise bizmut iyonları arasında köprü oluşturan brom-bizmut titreşimini göstermektedir. Raman spektrum sonucu tiyosemikarbazon ligandının Bi(III) iyonuna kükürt atomu aracılığıyla bağlandığını ve bu kompleksin dimerik yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

$\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Htmtsc})_2]_n\}$ (**5**) bileşiğinin raman spektrumunda $389,19\text{ cm}^{-1}$ deki pik bizmut-kükürt titreşimini, $248,41\text{ cm}^{-1}$ deki pik terminal bizmut-brom titreşimini, $214,66\text{ cm}^{-1}$ ve $177,06\text{ cm}^{-1}$ deki pikler ise bizmut iyonları arasında köprü oluşturan brom-bizmut titreşimini göstermektedir. Raman spektrum sonucu tiyosemikarbazon ligandının Bi(III) iyonuna kükürt atomu aracılığıyla bağlandığını ve bu kompleksin polimerik yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

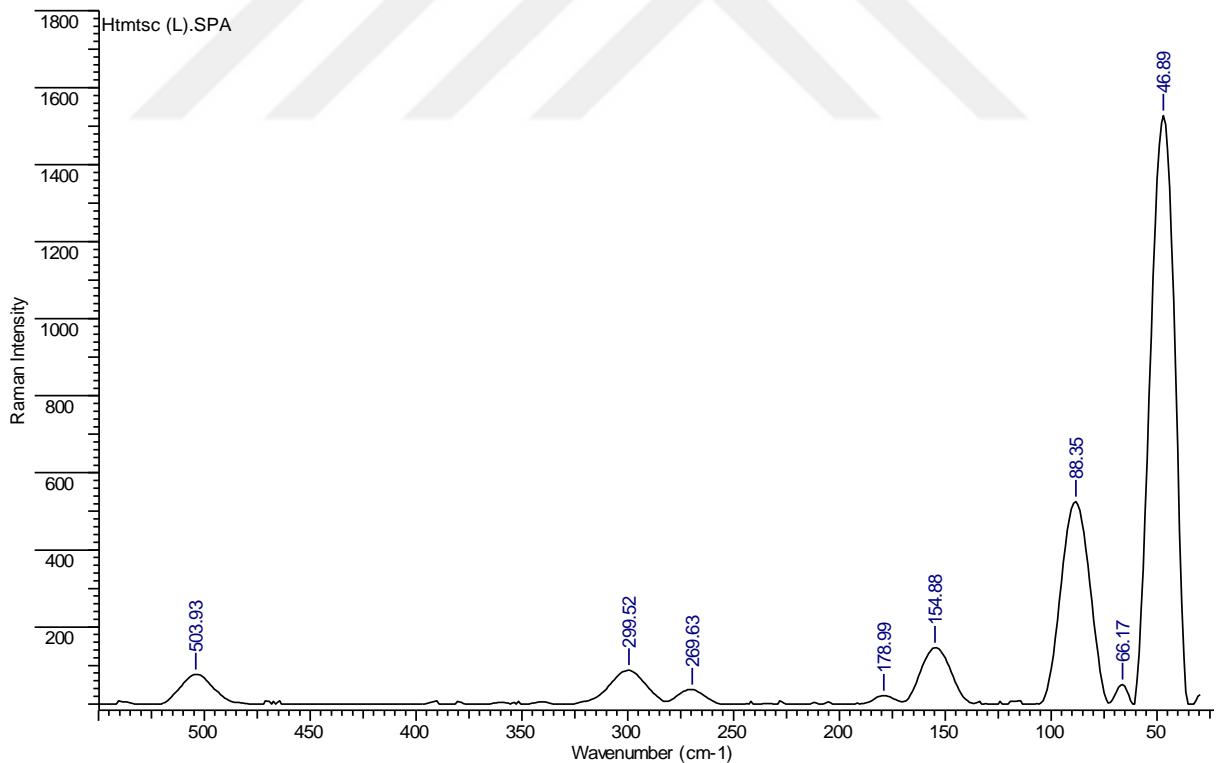
$\{[\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\}$ (**6**) bileşiğinin raman spektrumunda $376,66\text{ cm}^{-1}$ deki pik bizmut-kükürt titreşimini, $260,95\text{ cm}^{-1}$ deki pik terminal bizmut-iyot titreşimini, $208,88\text{ cm}^{-1}$ ve $151,99\text{ cm}^{-1}$ deki pikler ise bizmut iyonları arasında köprü oluşturan iyot-bizmut titreşimini göstermektedir. Raman spektrum sonucu tiyosemikarbazon ligandının Bi(III) iyonuna kükürt atomu aracılığıyla bağlandığını ve bu kompleksin dimerik yapıya sahip olduğunu göstermektedir (Lobana, Sanchez, Casas, Castineiras, Sordo, Garcia Tasende ve Vazquez Lopez vd., 1997; Ozturk vd., 2021; Tavares, Azevedo, Garcia, Carpenez, Lewer, Paschoal, Müller, Dos Santos, Matos, Silve, Grazul ve Fontes, 2017).

Çizelge 5.4. Bizmut(III) halojenür bileşiklerinin raman spektrum değerleri

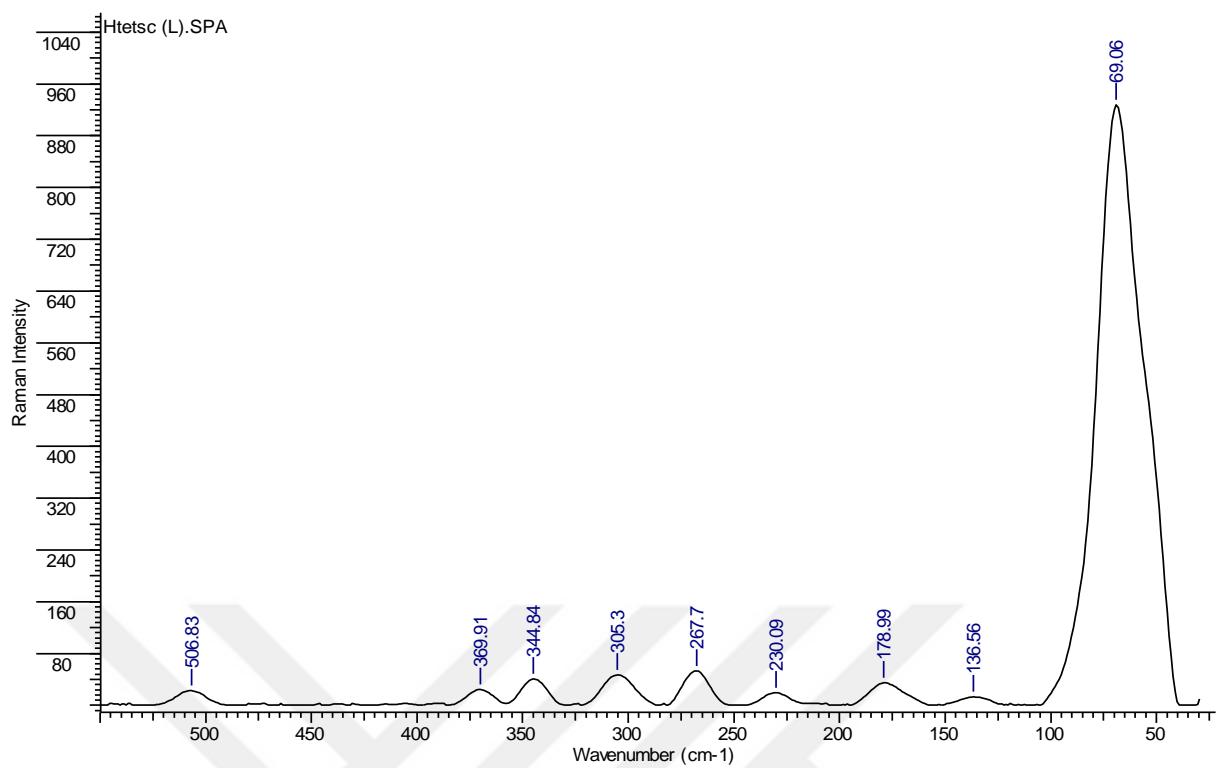
Bileşikler	$\nu(\text{Bi-S})$	$\nu(\text{Bi-X})$ (X: Cl, Br, I)
$\{[\text{BiCl}_2(\eta^1-\text{S-Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^- \}[\text{BiCl}_2(\mu_2-\text{Cl})(\eta^1-\text{S-Httsc})_2]_2$ (1)	408,47 cm ⁻¹	290,84 cm ⁻¹ , 251,3 cm ⁻¹ 228,16 cm ⁻¹
$\{\text{[BiCl}_3(\eta^1-\text{S-Htmtsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (2)	408,47 cm ⁻¹	279,27 cm ⁻¹ 221,41 cm ⁻¹ 181,88 cm ⁻¹
$\{\text{[BiCl}_3(\eta^1-\text{S-Htetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (3)	400,76 cm ⁻¹	277,34 cm ⁻¹ 210,81 cm ⁻¹ 182,84 cm ⁻¹
$\{\text{[BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S-Httsc})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (4)	390,15 cm ⁻¹	268,66 cm ⁻¹ 213,7 cm ⁻¹ 178,99 cm ⁻¹
$\{\text{[BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S-Htmtsc})_2\}_n$ (5)	389,19 cm ⁻¹	248,41 cm ⁻¹ 214,66 cm ⁻¹ 177,06 cm ⁻¹
$\{\text{[BiI}_2(\mu_2-\text{I})(\eta^1-\text{S-Httsc})_2\}_2$ (6)	376,66 cm ⁻¹	260,95 cm ⁻¹ 208,88 cm ⁻¹ 151,99 cm ⁻¹



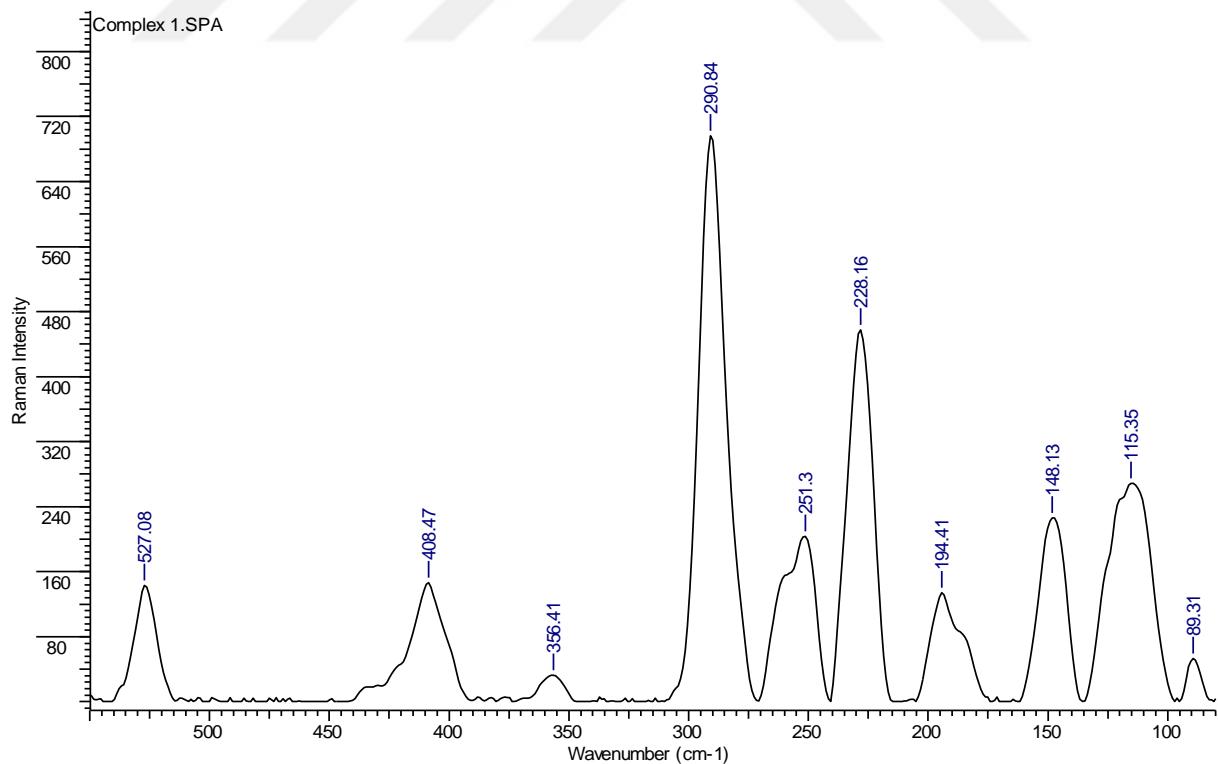
Şekil 5.10. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon (**Httsc**)'un raman spektrumu



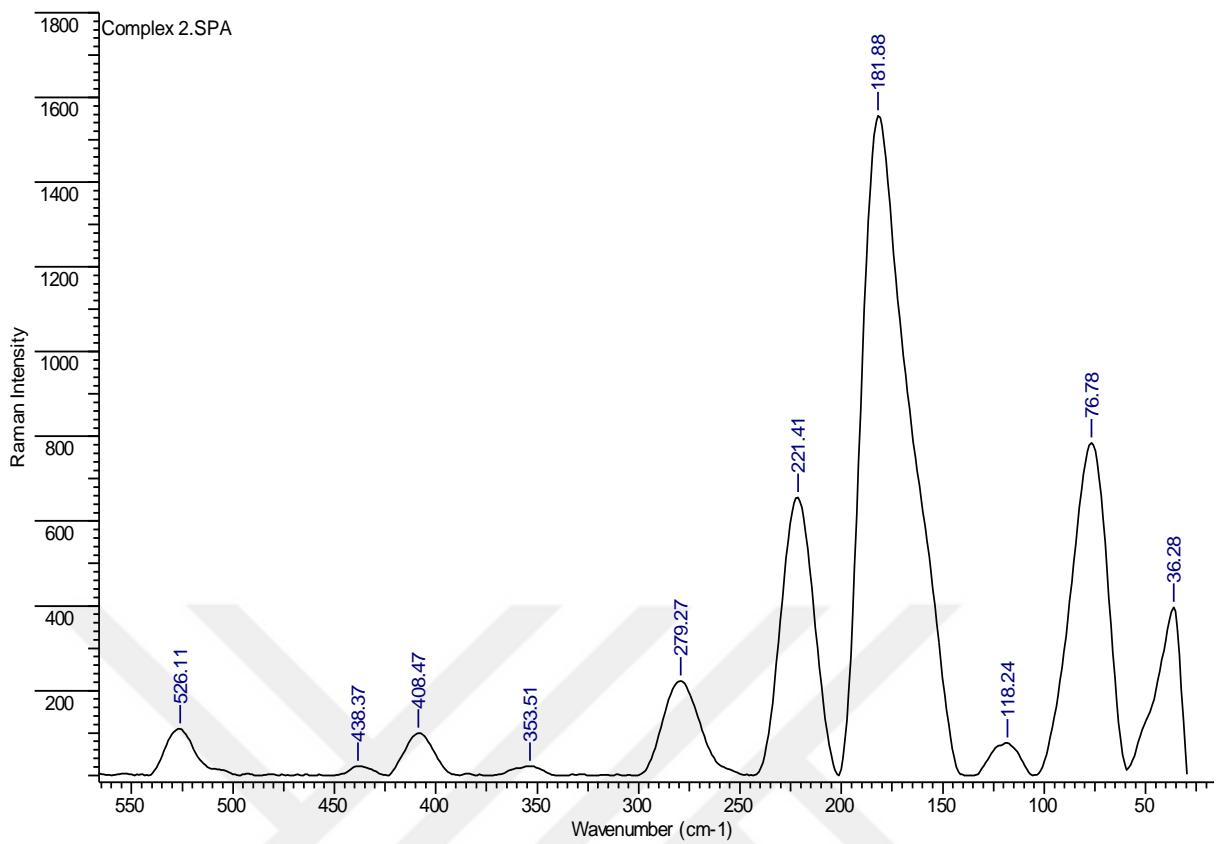
Şekil 5.11. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon (**Htmtsc**)'un raman spektrumu



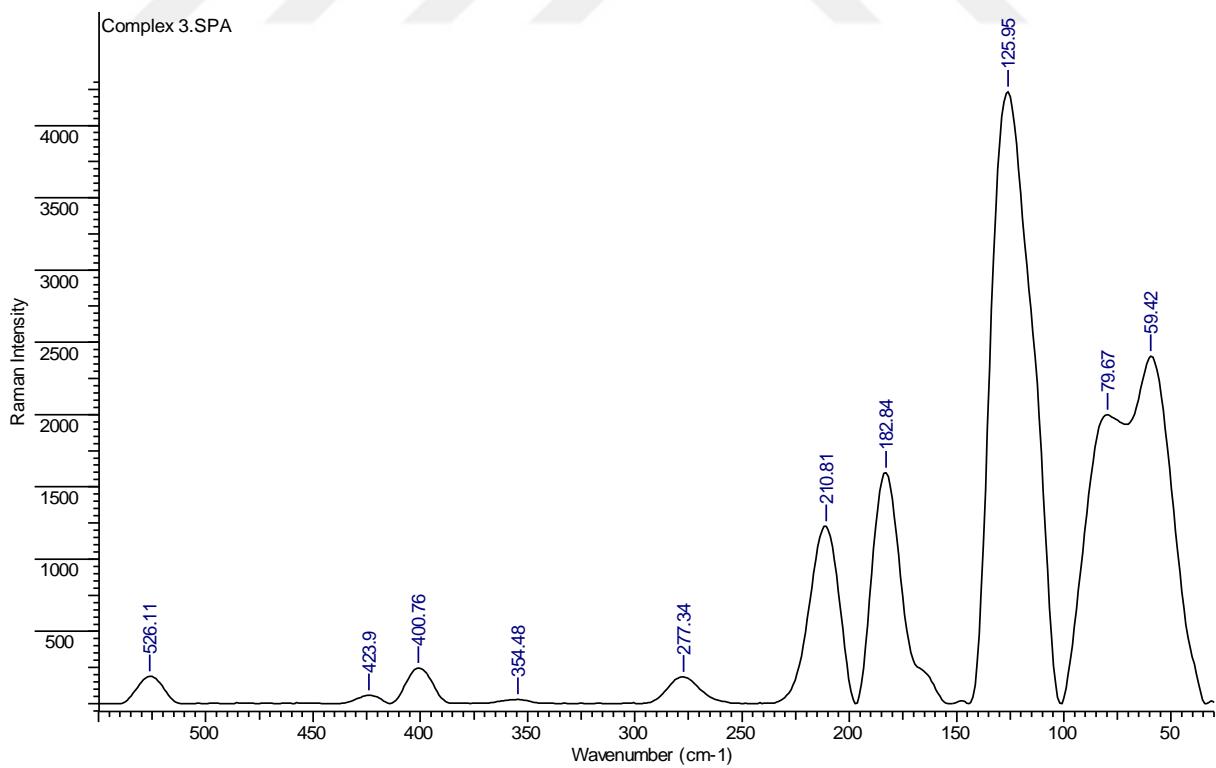
Şekil 5.12. Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon (**Htetsc**)'un raman spektrumu



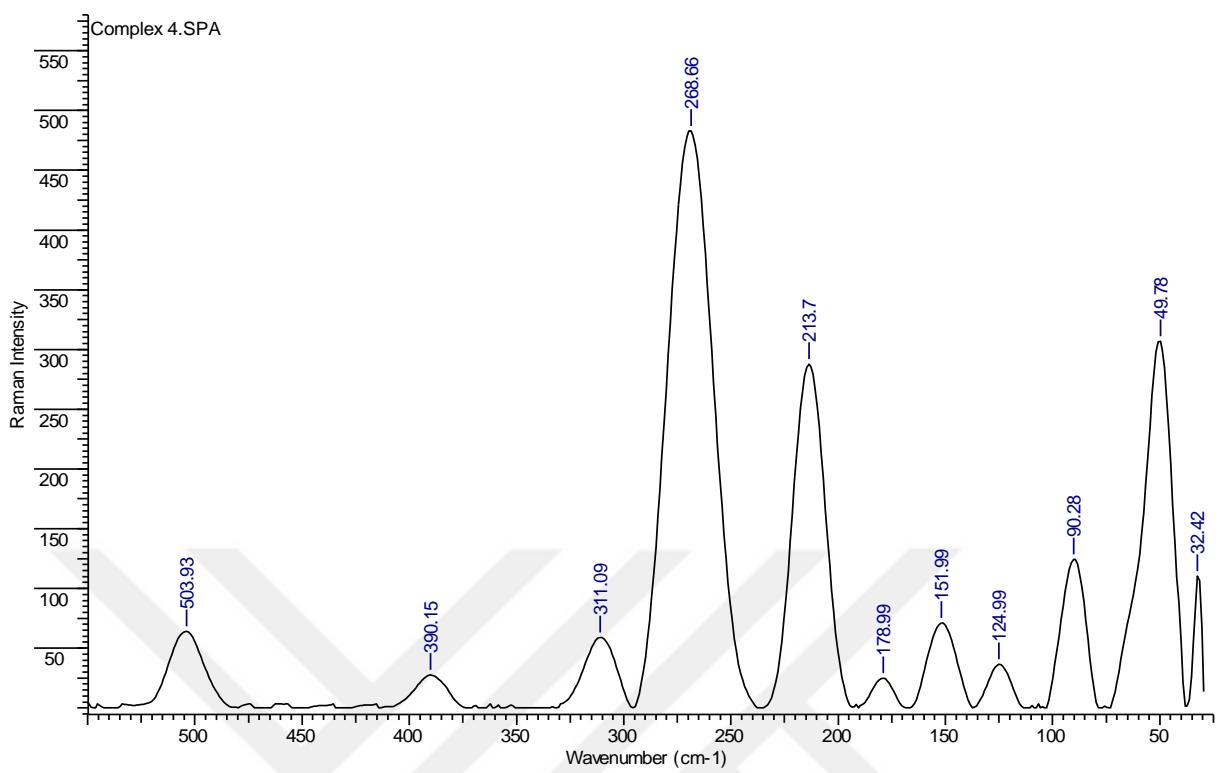
Şekil 5.13. $\{[\text{BiCl}_2(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_4]^+ \cdot \text{Cl}^-][\text{BiCl}_2(\mu_2-\text{Cl})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2\}$ (**1**) kompleksinin raman spektrumu



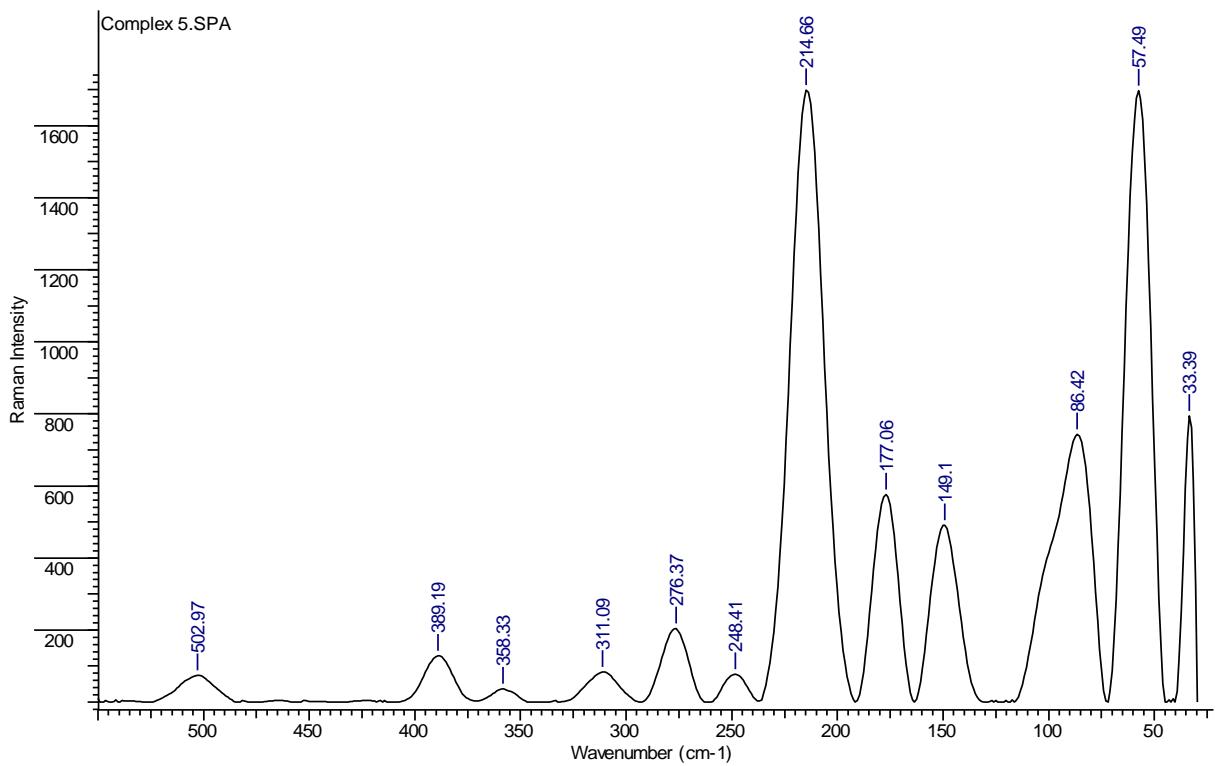
Şekil 5.14. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S-Htmtsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (**2**) kompleksinin raman spektrumu



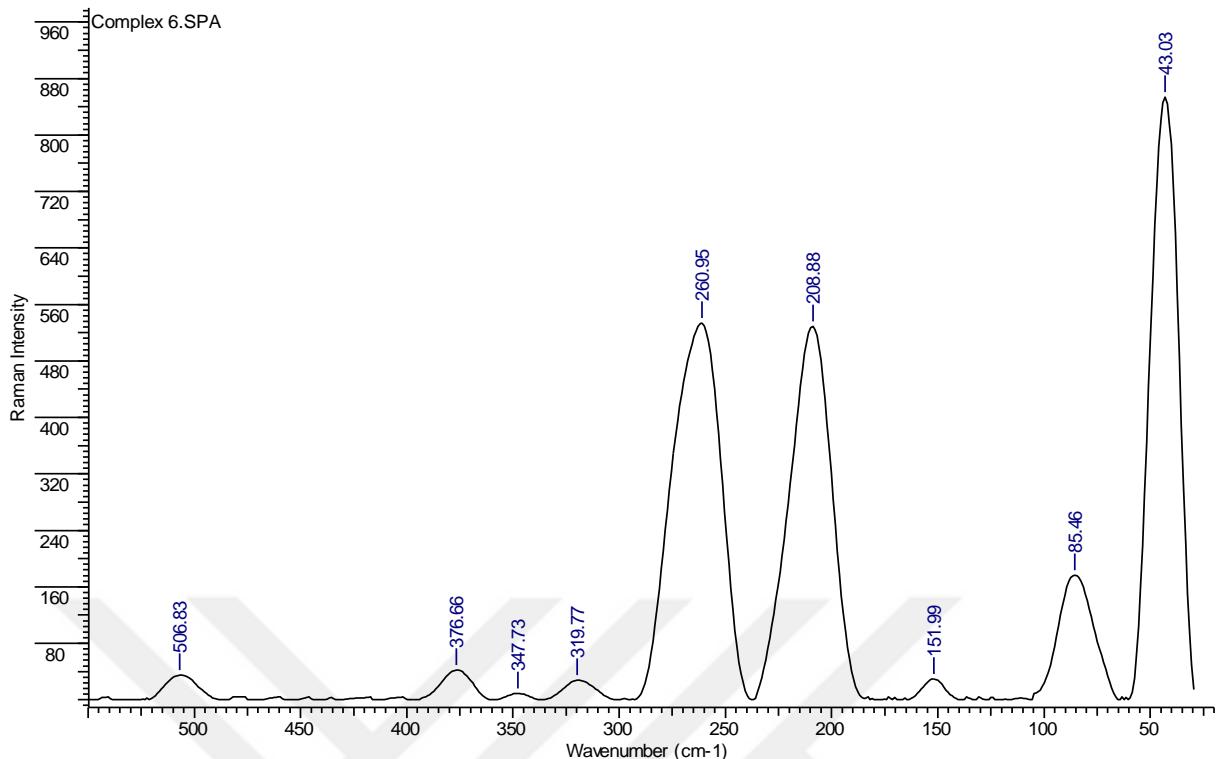
Şekil 5.15. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S-Htetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (**3**) kompleksinin raman spektrumu



Şekil 5.16. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}$ (**4**) kompleksinin raman spektrumu



Şekil 5.17. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hmtsc})_2]_n\}$ (**5**) kompleksinin raman spektrumu



Şekil 5.18. $\{[\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\}$ (**6**) kompleksinin raman spektrumu

5.1.3 ^1H ve ^{13}C Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

1946 yılında keşfedilen nükleer manyetik rezonans, başlangıçta fizikte önemliyken kısa sürede kimyada da önemli bir teknik haline gelmiştir. Nükleer manyetik rezonans, bir elektromanyetik spektrumun radyofrekans bölgesinde çalışan spektroskopi dalıdır. Atom çekirdeği ve bir manyetik alan arasındaki etkileşimden kaynaklanır. Genellikle hacmi 1 ml'den az olan, saf sıvı veya katıdan oluşan küçük homojen bir numune, çok düzgün bir manyetik alana yerleştirilir. Bu alan, genellikle 10^9 'da 1 parçaya eşittir ve NMR spektrumları kaydedilir. NMR, hem polar hem de polar olmayan moleküllere uygulanabilir (Andrew, 1994). Bir NMR spektrumundaki piklerin sayısı, molekülde bulunan farklı türdeki çekirdekleri belirtir. Piklerin yerleri kimyasal çevresini ve çekirdeğin türünü, piklerin bağlı alanları, piklerin yarılmalarını, her çeşit çekirdeğin bağlı sayısını ve hangi çekirdeklerin birbirinden etkilendiğini göstermektedir (Uçar, 2018). Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin ve ligandlarının ^1H ve ^{13}C NMR spektrum değerleri Çizelge 5.5'de verilmiştir. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları ise Şekil 5.19-5.36'da gösterilmektedir.

Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon ligandının ^{13}C -NMR spektrum değerleri incelendiğinde C=S'deki karbon atomunun (C^1) 178,46 ppm ve C^2 'nin 139,59 ppm'de pik

verdiği görülmüştür. Ligandın yapısında bulunan halkadaki karbon atomlarının sırasıyla C³, C⁴, C⁵ ve C⁶'nin 138,61, 128,92, 129,86, 131,60 ppm'de pik verdiği tespit edilmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $\{[\text{BiCl}_2(\eta^1\text{-S-Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^-[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\}$ (1) kompleksinin ¹³C-NMR spektrum değerleri incelendiğinde ligandının yapısında bulunan C=S'deki karbon atomunun (C¹) 178,35 ppm ve C²'nin 139,56 ppm'de pik verdiği görülmüştür. Ligandın yapısında bulunan halkadaki karbon atomlarının sırasıyla C³, C⁴, C⁵ ve C⁶'nın 138,66, 128,94, 129,90, 131,64 ppm'de pik verdiği tespit edilmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) bromür ile oluşturduğu $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (4) kompleksinin ¹³C-NMR spektrum değerleri incelendiğinde ligandının yapısında bulunan C=S'deki karbon atomunun (C¹) 178,23 ppm ve C²'nin 139,54 ppm'de pik verdiği görülmüştür. Ligandın yapısında bulunan halkadaki karbon atomlarının sırasıyla C³, C⁴, C⁵ ve C⁶'nın 138,78, 128,96, 129,94, 131,70 ppm'de pik verdiği tespit edilmiştir. Bileşigin yapısında bulunan metanol (CH₃OH)'deki C atomunun ise 49,64 ppm'de pik verdiği belirlenmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) iyodür ile oluşturduğu $\{[\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\}$ (6) kompleksinin ¹³C-NMR spektrum değerleri incelendiğinde ligandının yapısında bulunan C=S'deki karbon atomunun (C¹) 178,19 ppm ve C²'nin 139,52 ppm'de pik verdiği görülmüştür. Ligandın yapısında bulunan halkadaki karbon atomlarının sırasıyla C³, C⁴, C⁵ ve C⁶'nın 138,73, 128,92, 129,92, 131,66 ppm'de pik verdiği tespit edilmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon ligandının ¹³C-NMR spektrum değerleri incelendiğinde C=S'deki karbon atomunun (C¹) 178,29 ppm ve C²'nin 139,67 ppm'de pik verdiği görülmüştür. Ligandın yapısında bulunan halkadaki karbon atomlarının sırasıyla C³, C⁴, C⁵ ve C⁶'nın 138,11, 128,86, 129,65, 131,41 ppm'de ve metil (CH₃) grubuna ait C atomunun ise 31,93 ppm'de pik verdiği tespit edilmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Htmtsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (2) kompleksinin ¹³C-NMR spektrum değerleri incelendiğinde ligandının yapısında bulunan C=S'deki karbon atomunun (C¹) 178,26 ppm ve C²'nin 139,67 ppm'de pik verdiği görülmüştür. Ligandın yapısında bulunan halkadaki karbon

atomlarının sırasıyla C³, C⁴, C⁵ ve C⁶'nın 138,14, 128,89, 129,68, 131,45 ppm'de ve metil (CH₃) grubuna ait C atomunun ise 31,95 ppm'de pik verdiği tespit edilmiştir. Bileşigin yapısında bulunan metanol (CH₃OH)'deki C atomunun ise 49,62 ppm'de pik verdiği belirlenmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) bromür ile oluşturduğu {[BiBr₂(μ₂-Br)(η¹-S-Htmtsc)₂]_n} (**5**) kompleksinin ¹³C-NMR spektrum değerleri incelendiğinde ligandının yapısında bulunan C=S'deki karbon atomunun (C¹) 178,21 ppm ve C²'nin 139,64 ppm'de pik verdiği görülmüştür. Ligandın yapısında bulunan halkadaki karbon atomlarının sırasıyla C³, C⁴, C⁵ ve C⁶'nın 138,16, 128,89, 129,70, 131,46 ppm'de ve metil (CH₃) grubuna ait C atomunun ise 31,96 ppm'de pik verdiği tespit edilmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon ligandının ¹³C-NMR spektrum değerleri incelendiğinde C=S'deki karbon atomunun (C¹) 177,25 ppm ve C²'nin 139,60 ppm'de pik verdiği görülmüştür. Ligandın yapısında bulunan halkadaki karbon atomlarının sırasıyla C³, C⁴, C⁵ ve C⁶'nın 138,16, 128,87, 129,64, 131,43 ppm'de ve etil grubundaki CH₂ ve CH₃ karbonlarının ise sırasıyla 39,31 ve 15,56 ppm'de pik verdiği tespit edilmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu {[BiCl₃(η¹-S-Htetsc)₃]·CH₃OH} (**3**) kompleksinin ¹³C-NMR spektrum değerleri incelendiğinde ligandının yapısında bulunan C=S'deki karbon atomunun (C¹) 177,22 ppm ve C²'nin 139,59 ppm'de pik verdiği görülmüştür. Ligandın yapısında bulunan halkadaki karbon atomlarının sırasıyla C³, C⁴, C⁵ ve C⁶'nın 138,20, 128,90, 129,68, 131,48 ppm'de ve etil grubundaki CH₂ ve CH₃ karbonlarının ise sırasıyla 39,32 ve 15,58 ppm'de pik verdiği tespit edilmiştir. Bileşigin yapısında bulunan metanol (CH₃OH)'deki C atomunun ise 49,61 ppm'de pik verdiği belirlenmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon ligandının ¹H-NMR spektrum değerleri incelendiğinde amin (N²H) grubundaki protonların 11,50 ppm'de, N¹H grubundaki protonun 7,47 ppm'de pik verdiği gözlemlenmiştir. Karbon grubundaki protonların ise sırasıyla 8,28 ppm'de dublet (C²H), 7,61 ppm'de singlet (C⁴H), 7,13 ppm'de triplet (C⁵H) ve 7,67 ppm'de dublet (C⁶H) pik verdikleri tespit edilmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu {[BiCl₂(η¹-S-Httsc)₄]⁺·Cl⁻}[BiCl₂(μ₂-Cl)(η¹-S-Httsc)₂]₂} (**1**) kompleksinin ¹H-NMR

spektrum değerleri incelendiğinde ligandının yapısında bulunan amin (N^2H) grubundaki protonların 11,50 ppm'de, N^1H grubundaki protonun 7,47 ppm'de pik verdiği gözlemlenmiştir. Karbon grubundaki protonların ise sırasıyla 8,27 ppm'de dublet (C^2H), 7,61 ppm'de singlet (C^4H), 7,14 ppm'de multiplet (C^5H) ve 7,67 ppm'de dublet (C^6H) pik verdikleri tespit edilmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) bromür ile oluşturduğu $\{[BiBr_2(\mu_2-Br)(\eta^1-S-Httsc)_2]_2 \cdot CH_3OH\}$ (4) kompleksinin 1H -NMR spektrum değerleri incelendiğinde ligandının yapısında bulunan amin (N^2H) grubundaki protonların 11,50 ppm'de, N^1H grubundaki protonun 7,47 ppm'de pik verdiği gözlemlenmiştir. Karbon grubundaki protonların ise sırasıyla 8,27 ppm'de dublet (C^2H), 7,62 ppm'de singlet (C^4H), 7,13 ppm'de triplet (C^5H) ve 7,67 ppm'de dublet (C^6H) pik verdikleri tespit edilmiştir. Bileşliğin yapısında bulunan metanol'ün metil grubundaki protonların 3,19 ppm (CH_3)'de, OH grubundaki protonların, 4,05 ppm (-OH)'de pik verdiği belirlenmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) iyodür ile oluşturduğu $\{[BiI_2(\mu_2-I)(\eta^1-S-Httsc)_2]_2\}$ (6) kompleksinin 1H -NMR spektrum değerleri incelendiğinde ligandının yapısında bulunan amin (N^2H) grubundaki protonların 11,51 ppm'de, N^1H grubundaki protonun 7,48 ppm'de pik verdiği gözlemlenmiştir. Karbon grubundaki protonların ise sırasıyla 8,27 ppm'de dublet (C^2H), 7,63 ppm'de singlet (C^4H), 7,14 ppm'de triplet (C^5H) ve 7,68 ppm'de dublet (C^6H) pik verdikleri tespit edilmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon ligandının 1H -NMR spektrum değerleri incelendiğinde amin (N^2H) grubundaki protonun 11,52 ppm'de, N^1H grubundaki protonun 7,45 ppm'de ve metil grubuna ait protonların 3,05 ppm'de pik verdikleri gözlemlenmiştir. Karbon grubundaki protonların ise sırasıyla 8,29 ppm'de singlet (C^2H), 7,67 ppm'de dublet (C^4H), 7,14 ppm'de triplet (C^5H) ve 8,19 ppm'de dublet (C^6H) pik verdikleri tespit edilmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $\{[BiCl_3(\eta^1-S-Hmtsc)_3] \cdot CH_3OH\}$ (2) kompleksinin 1H -NMR spektrum değerleri incelendiğinde ligandının yapısında bulunan amin (N^2H) grubundaki protonun 11,51 ppm'de, N^1H grubundaki protonun 7,45 ppm'de ve metil grubuna (N^1CH_3) ait protonların 3,04 ppm'de dublet pik verdikleri gözlemlenmiştir. Karbon grubundaki protonların ise sırasıyla 8,27 ppm'de singlet (C^2H), 7,67 ppm'de dublet (C^4H), 7,14 ppm'de triplet (C^5H) ve 8,19 ppm'de

dublet (C^6H) pik verdikleri tespit edilmiştir. Bileşigin yapısında bulunan metanol'ün metil grubundaki protonların 3,20 ppm (CH_3)'de, OH grubundaki protonların, 3,74 ppm (-OH)'de pik verdiği belirlenmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) bromür ile oluşturduğu $\{[BiBr_2(\mu_2-Br)(\eta^1-S-Hmtsc)_2]_n\}$ (**5**) kompleksinin 1H -NMR spektrum değerleri incelendiğinde ligandının yapısında bulunan amin (N^2H) grubundaki protonun 11,50 ppm'de, N^1H grubundaki protonun 7,45 ppm'de ve metil grubuna (N^1CH_3) ait protonların 3,03 ppm'de dublet pik verdikleri gözlemlenmiştir. Karbon grubundaki protonların ise sırasıyla 8,27 ppm'de singlet (C^2H), 7,67 ppm'de dublet (C^4H), 7,14 ppm'de triplet (C^5H) ve 8,18 ppm'de dublet (C^6H) pik verdikleri tespit edilmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon ligandının 1H -NMR spektrum değerleri incelendiğinde amin (N^2H) grubundaki protonun 11,48 ppm'de, N^1H grubundaki protonun 7,46 ppm'de, metil ve etil grubuna ait protonların 1,17 ppm'de triplet (N^1CH_3), 3,62 ppm'de multiplet (N^1CH_2) pik verdikleri gözlemlenmiştir. Karbon grubundaki protonların ise sırasıyla 8,29 ppm'de singlet (C^2H), 7,67 ppm'de dublet (C^4H), 7,14 ppm'de triplet (C^5H) ve 8,20 ppm'de dublet (C^6H) pik verdikleri tespit edilmiştir.

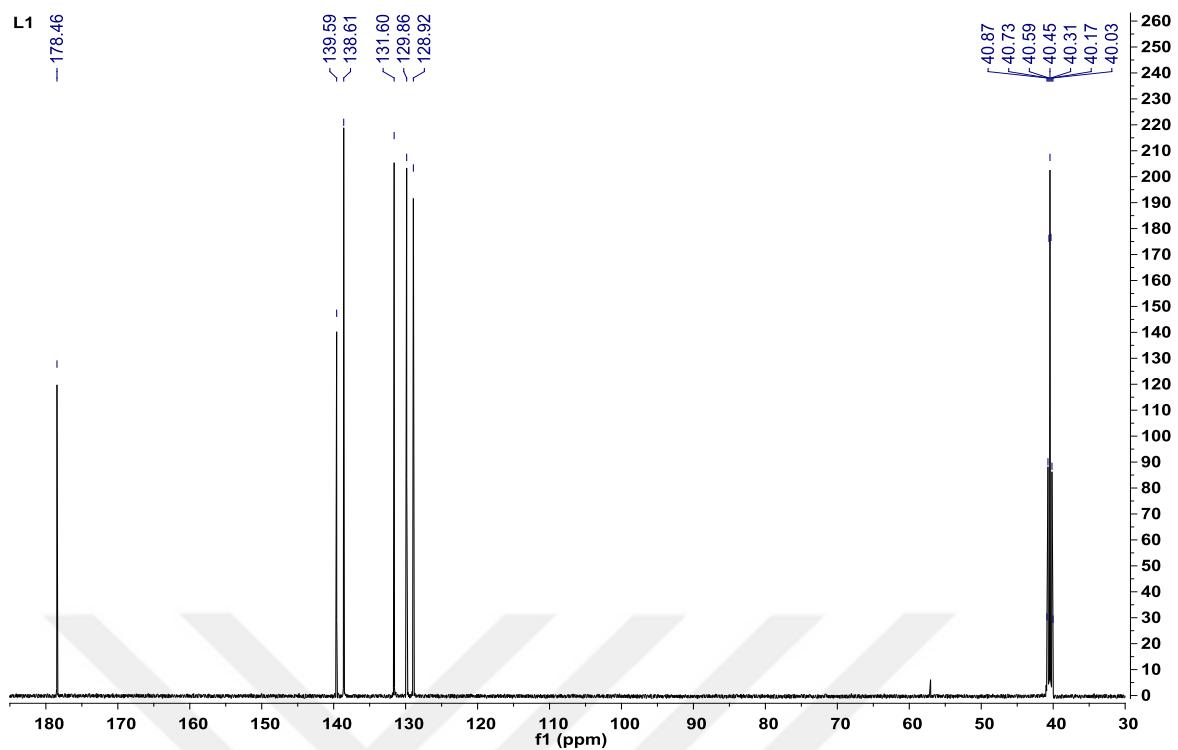
Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $\{[BiCl_3(\eta^1-S-Htetsc)_3]\cdot CH_3OH\}$ (**3**) kompleksinin 1H -NMR spektrum değerleri incelendiğinde ligandının yapısında bulunan amin (N^2H) grubundaki protonun 11,46 ppm'de, N^1H grubundaki protonun 7,46 ppm'de, metil ve etil grubuna ait protonların 1,16 ppm'de triplet (N^1CH_3), 3,61 ppm'de multiplet (N^1CH_2) pik verdikleri gözlemlenmiştir. Karbon grubundaki protonların ise sırasıyla 8,28 ppm'de singlet (C^2H), 7,68 ppm'de dublet (C^4H), 7,14 ppm'de triplet (C^5H) ve 8,20 ppm'de dublet (C^6H) pik verdikleri tespit edilmiştir. Bileşigin yapısında bulunan metanol'ün metil grubundaki protonların 3,20 ppm (CH_3)'de, OH grubundaki protonların, 3,76 ppm (-OH)'de pik verdiği belirlenmiştir.

Çizelge 5.5. Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin ve ligandlarının ^1H ve ^{13}C NMR spektrum değerleri

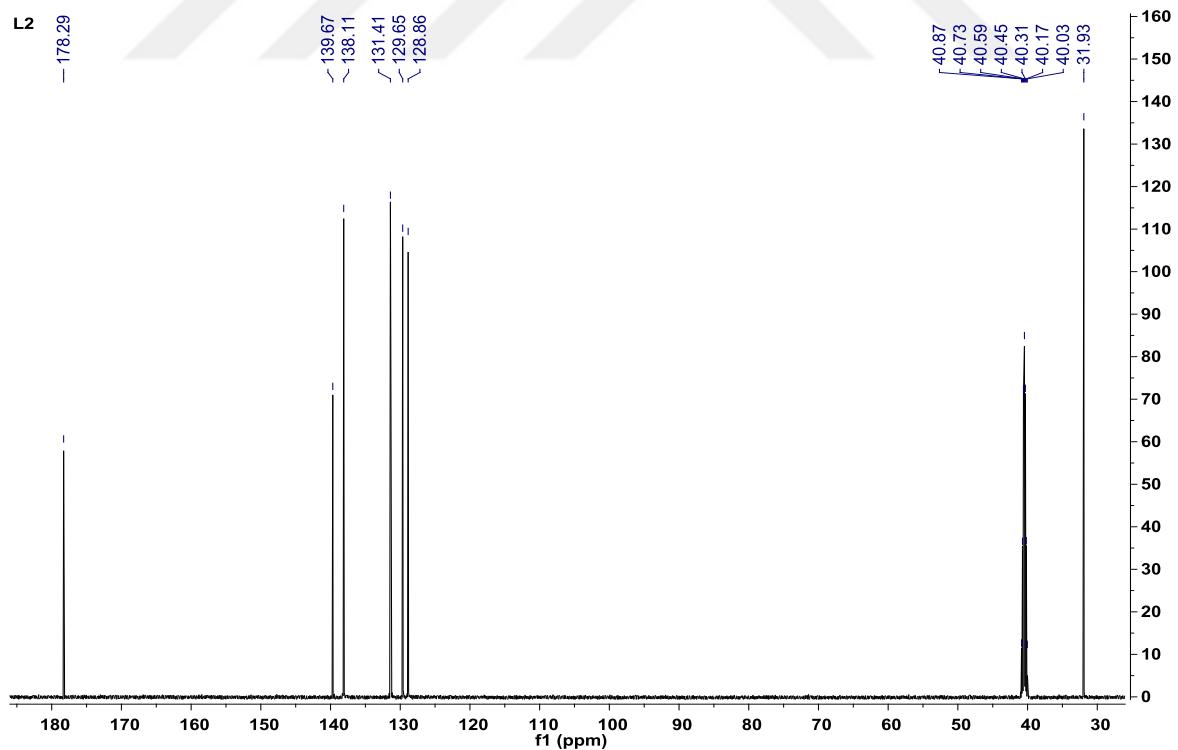
Bileşikler	^{13}C NMR (ppm)	^1H NMR (ppm)
$\{[\text{BiCl}_2(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^-][\text{BiCl}_2(\mu_2-\text{Cl})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2\}$ (1)	178,35 (C^1), 139,56 (C^2), 138,66 (C^3), 128,94 (C^4), 129,90 (C^5), 131,64 (C^6).	11,50 (s), 8H (N^2H), 7,47 (s), 16H (N^1H), 8,27 (d, $J=14,0$ Hz), 8H (C^2H), 7,61 (s), 8H (C^4H), 7,14 (m), 8H (C^5H), 7,67 (d, $J=36,9$ Hz), 8H (C^6H).
$\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S}-\text{Htmtsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (2)	178,26 (C^1), 139,67 (C^2), 138,14 (C^3), 128,89 (C^4), 129,68 (C^5), 131,45 (C^6), 49,62 (-OH), 31,95 (N^1CH_3).	11,51 (s), 3H (N^2H), 7,45 (s), 3H (N^1H), 8,27 (s), 3H (C^2H), 7,67 (d, $J=4,9$ Hz), 3H (C^4H), 7,14 (t, $J=4,0$ Hz), 3H (C^5H), 8,19 (d, $J=4,1$ Hz), 3H (C^6H), 3,04 (d, $J=4,2$ Hz), 9H (N^1CH_3), 3,20 (s), 3H (CH_3), 3,74 (s), 1H (- OH).
$\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S}-\text{Htetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (3)	177,22 (C^1), 139,59 (C^2), 138,20 (C^3), 128,90 (C^4), 129,68 (C^5), 131,48 (C^6), 49,61 (-OH), 15,58 (N^1CH_3 -etil grubu), 39,32 (s) (N^1CH_2 -etil grubu).	11,46 (s), 3H (N^2H), 7,46 (s), $J=0,5$ Hz), 3H (N^1H), 8,28 (s), 3H (C^2H), 7,68 (d, $J=4,9$ Hz), 3H (C^4H), 7,14 (t, $J=3,3$ Hz), 3H (C^5H), 8,20 (d, $J=5,4$ Hz), 3H (C^6H), 1,16 (t, $J=7,0$ Hz), 9H (N^1CH_3 -etil grubu), 3,61 (m, $J=6,5$ Hz), 6H (N^1CH_2 -etil grubu), 3,20 (s), 3H (CH_3), 3,76 (s), 1H (-OH).
$\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (4)	178,23(C^1), 139,54 (C^2), 138,78 (C^3), 128,96 (C^4), 129,94 (C^5), 131,70 (C^6), 49,64 (-OH).	11,50 (s), 8H (N^2H), 7,47 (s), 16H (N^1H), 8,27 (d, $J=18,8$ Hz), 8H (C^2H), 7,62 (s), 8H (C^4H), 7,13 (t, $J=3,9$ Hz), 8H (C^5H), 7,67 (d, $J=5,0$ Hz), 8H (C^6H), 3,19 (s), 3H (CH_3), 4,05 (s) 1H (-OH).

Çizelge 5.5. Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin ve ligandlarının ^1H ve ^{13}C NMR spektrum değerleri (devamı)

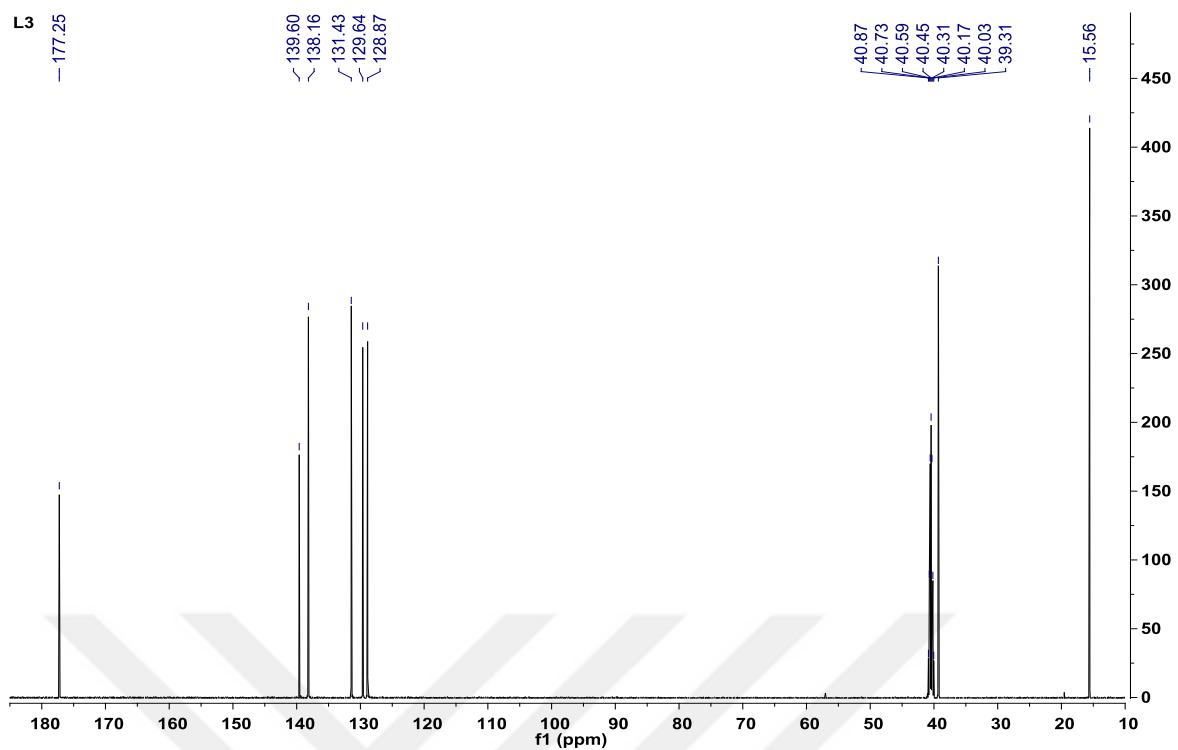
$\{\text{[BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hmtsc})_2\}_{\text{n}}\} \quad (\mathbf{5})$	178,21 (C^1), 13,64 (C^2), 138,16 (C^3), 128,89 (C^4), 129,70 (C^5), 131,46 (C^6), 31,96 (N^1CH_3).	11,50 (s), 2H (N^2H), 7,45 (s), 2H (N^1H), 8,27 (s), 2H (C^2H), 7,67 (d, $J=4,9$ Hz), 2H (C^4H), 7,14 (t, $J=3,5$ Hz), 2H (C^5H), 8,18 (d, $J=41$ Hz), 2H (C^6H), 3,03 (d, $J=3,8$ Hz), 6H (N^1CH_3).
$\{\text{[BiI}_2(\mu_2\text{-I})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2\}_2\} \quad (\mathbf{6})$	178,19 (C^1), 139,52 (C^2), 138,73 (C^3), 128,92 (C^4), 129,92 (C^5), 131,66 (C^6).	11,51 (s), 4H (N^2H), 7,48 (s), 8H (N^1H), 8,27 (d, $J=14,5$ Hz), 4H (C^2H), 7,63 (s), 4H (C^4H), 7,14 (t, $J=4,1$ Hz), 4H (C^5H), 7,68 (d, $J=4,9$ Hz), 4H (C^6H).
Httsc (\mathbf{L}^1)	178,46 (C^1), 139,59 (C^2), 138,61 (C^3), 128,92 (C^4), 129,86 (C^5), 131,60 (C^6).	11,50 (s), 1H (N^2H), 7,47 (s), 2H (N^1H), 8,28 (d, $J=11,6$ Hz), 1H (C^2H), 7,61 (s), 1H (C^4H), 7,13 (t, $J=3,1$ Hz), 1H (C^5H), 7,67 (d, $J=4,9$ Hz), 1H (C^6H).
Hmtsc (\mathbf{L}^2)	178,29 (C^1), 139,67 (C^2), 138,11 (C^3), 128,86 (C^4), 129,65 (C^5), 131,41 (C^6), 31,93 (N^1CH_3).	11,52 (s), 1H (N^2H), 7,45 (s), 1H (N^1H), 8,29 (s), 1H (C^2H), 7,67 (d, $J=4,9$ Hz), 1H (C^4H), 7,14 (t, $J=3,7$ Hz), 1H (C^5H), 8,19 (d, $J=4,0$ Hz), 1H (C^6H), 3,05 (d, $J=4,2$ Hz), 3H (N^1CH_3).
Htetsc (\mathbf{L}^3)	177,25 (C^1), 139,60 (C^2), 138,16 (C^3), 128,87 (C^4), 129,64 (C^5), 131,43 (C^6), 15,56 (N^1CH_3 -etil grubu), 39,31 (N^1CH_2 -etil grubu).	11,48 (s), 1H (N^2H), 7,46 (s), 1H (N^1H), 8,29 (s), 1H (C^2H), 7,67 (d, $J=5,0$ Hz), 1H (C^4H), 7,14 (t, $J=4,1$ Hz), 1H (C^5H), 8,20 (d, $J=5,5$ Hz), 1H (C^6H), 1,17 (t, $J=7,0$ Hz), 3H (N^1CH_3 -etil grubu), 3,62 (m, $J=6,5$ Hz), 2H (N^1CH_2 -etil grubu).



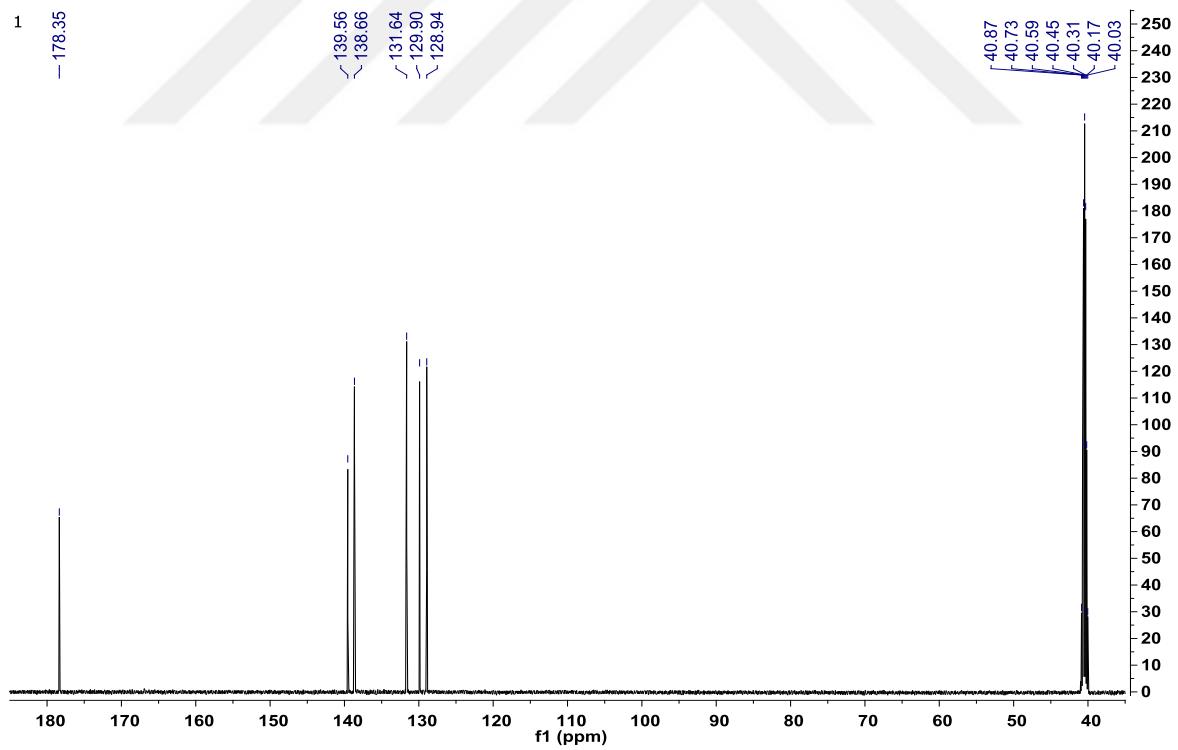
Şekil 5.19. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon (**Httsc**)'un ^{13}C NMR spektrumu



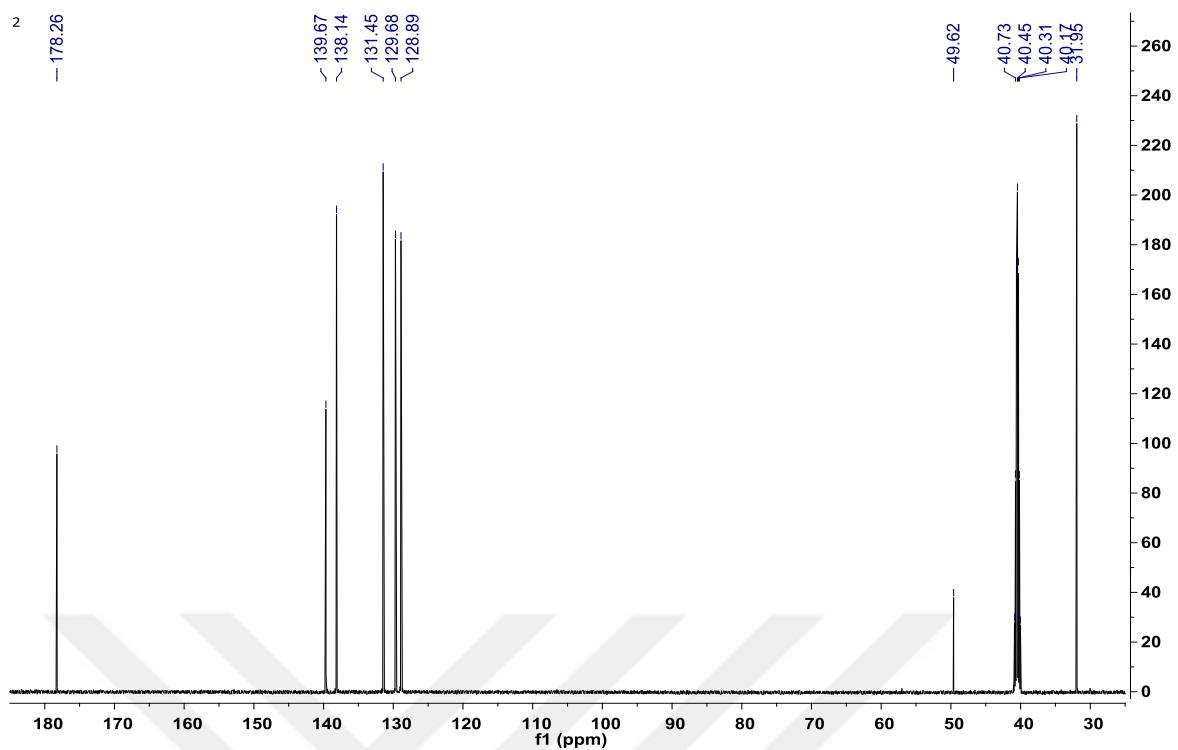
Şekil 5.20. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon (**Htmtsc**)'un ^{13}C NMR spektrumu



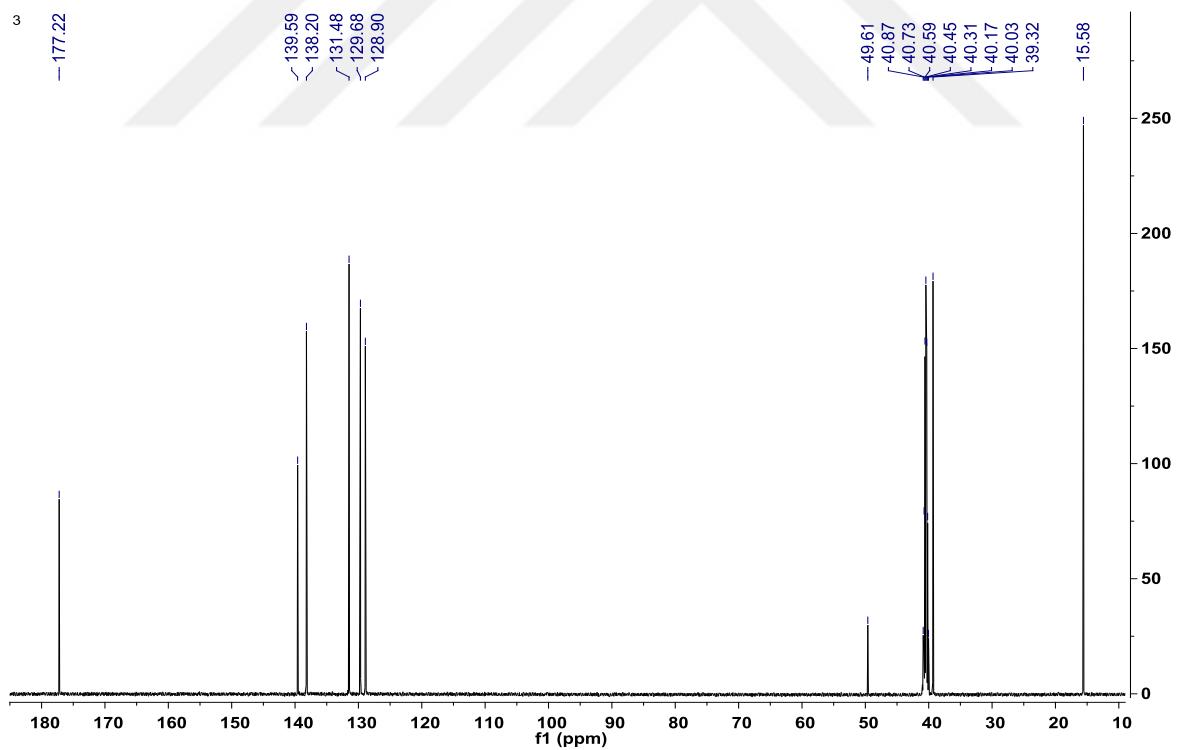
Şekil 5.21. Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon (**Htetsc**)'un ^{13}C NMR spektrumu



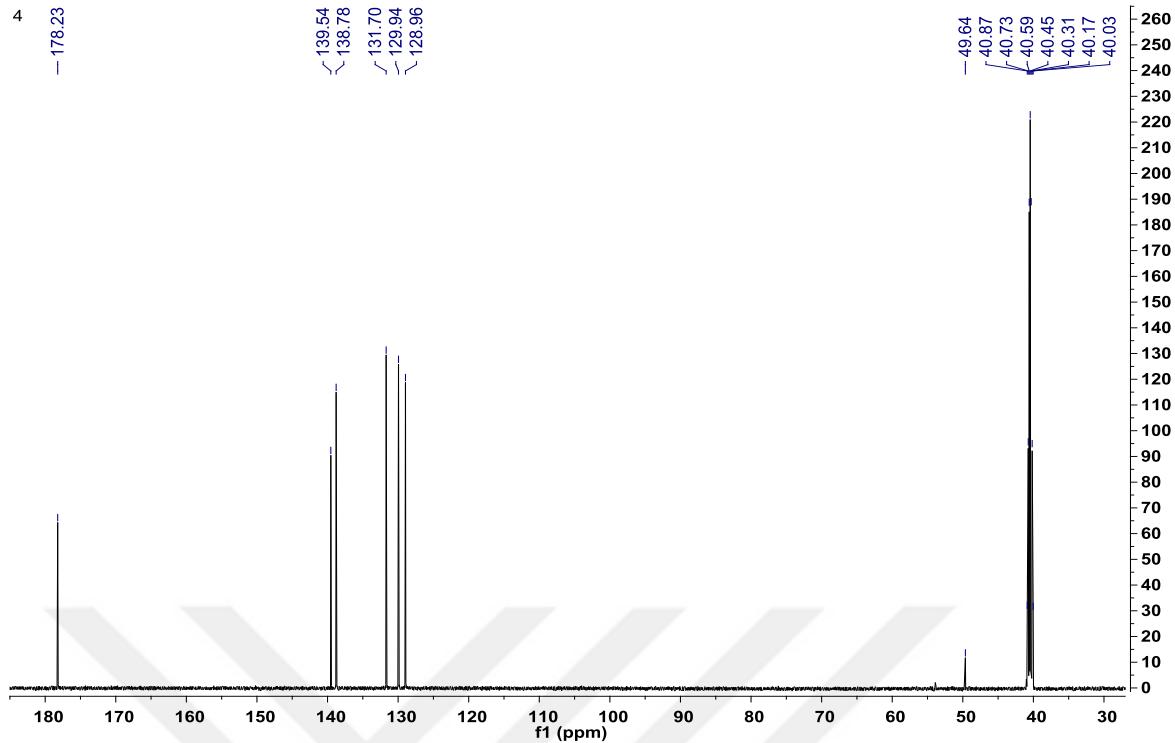
Şekil 5.22. $\{[\text{BiCl}_2(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^- \cdot [\text{BiCl}_2(\mu_2-\text{Cl})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2\}$ (**1**) kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu



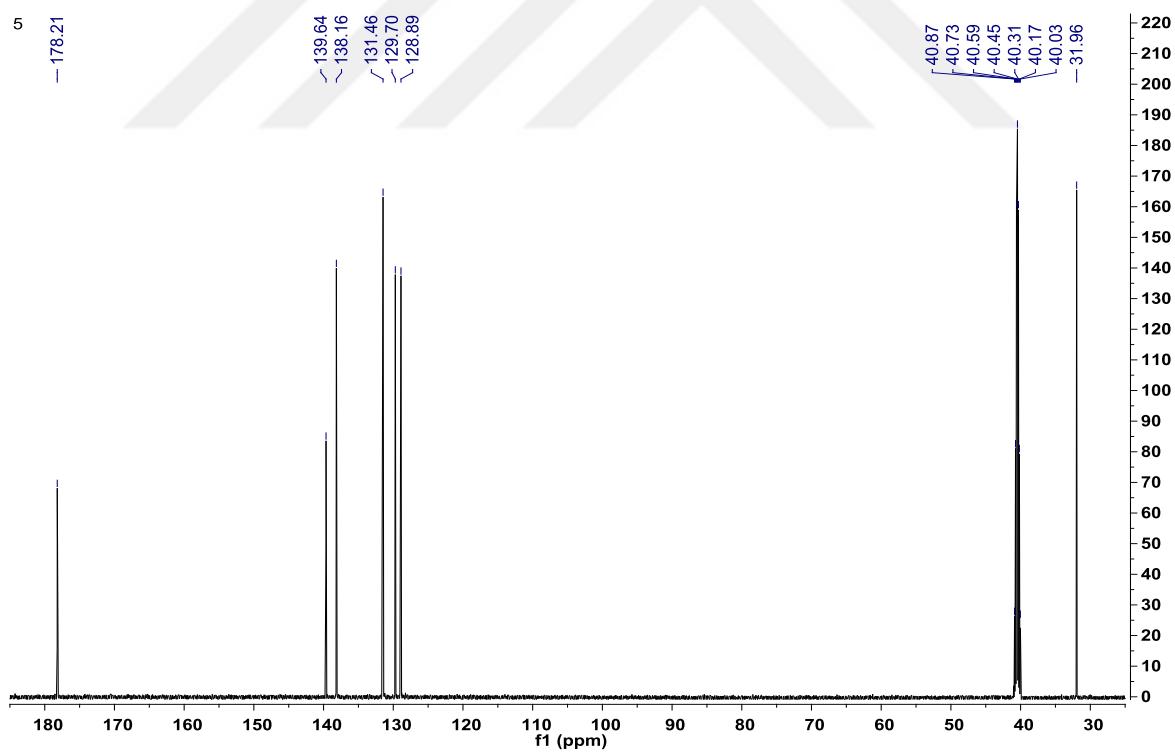
Şekil 5.23. $\{\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hmtsc})_3\} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (2) kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu



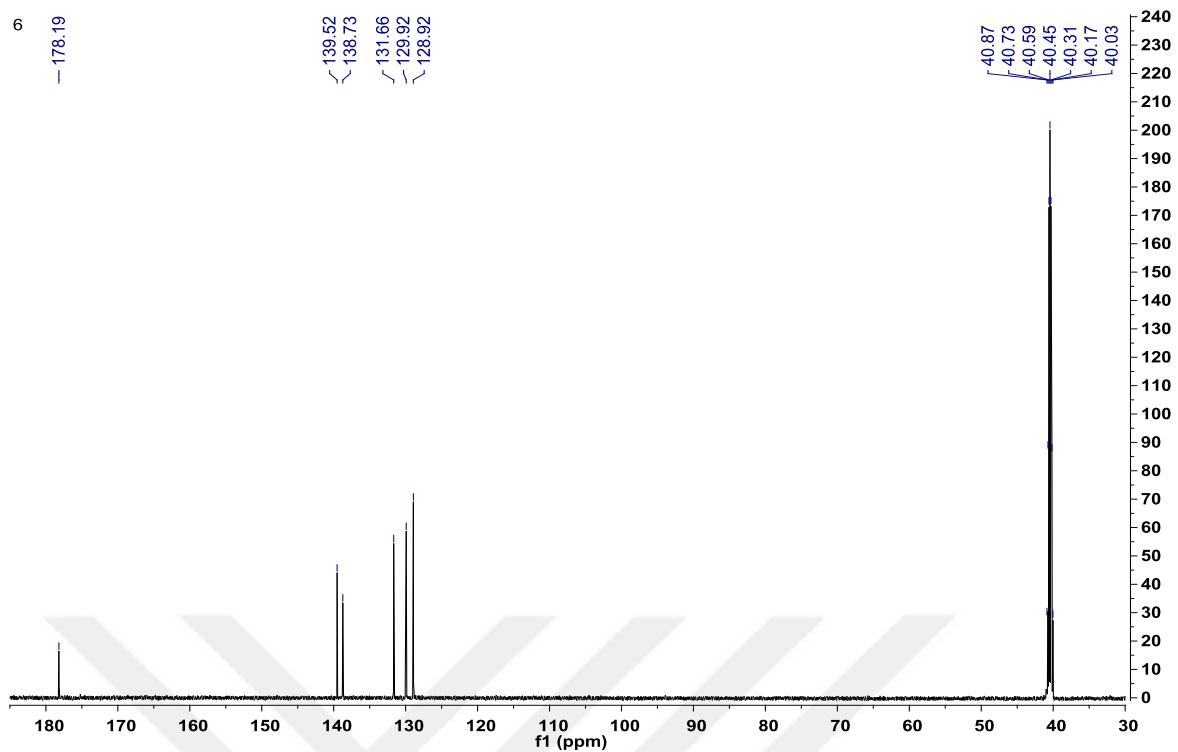
Şekil 5.24. $\{\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Htetsc})_3\} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (3) kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu



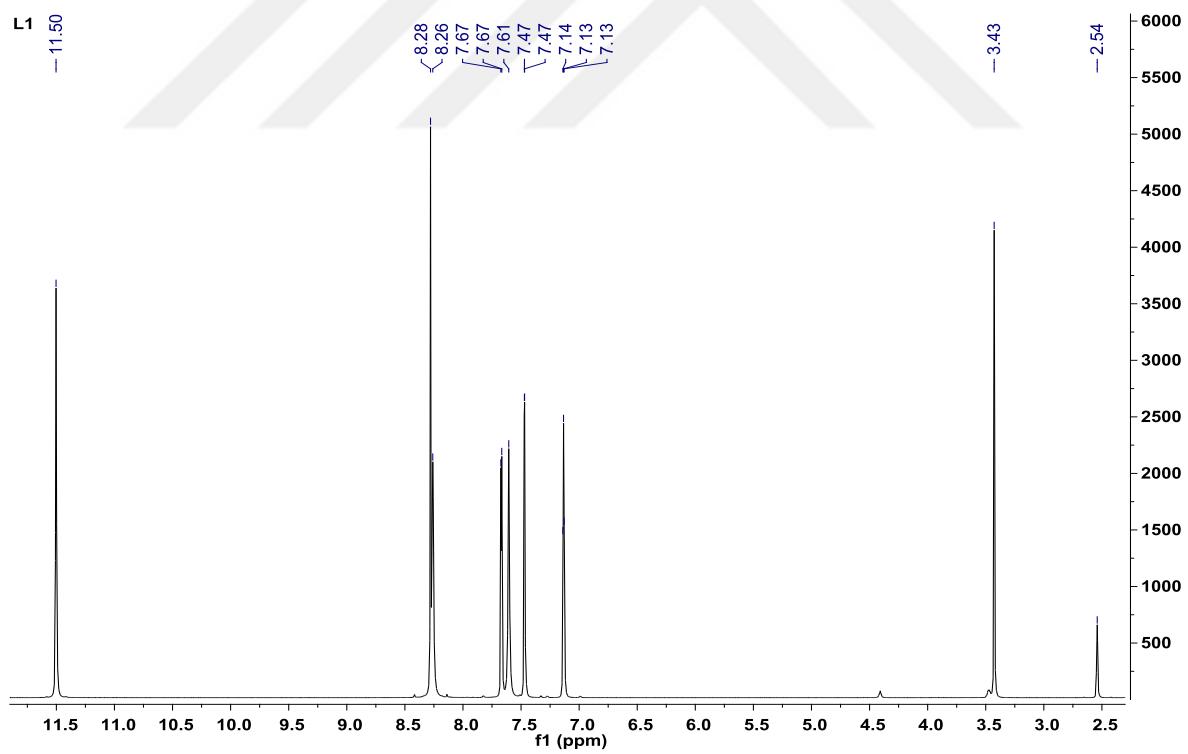
Şekil 5.25. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (**4**) kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu



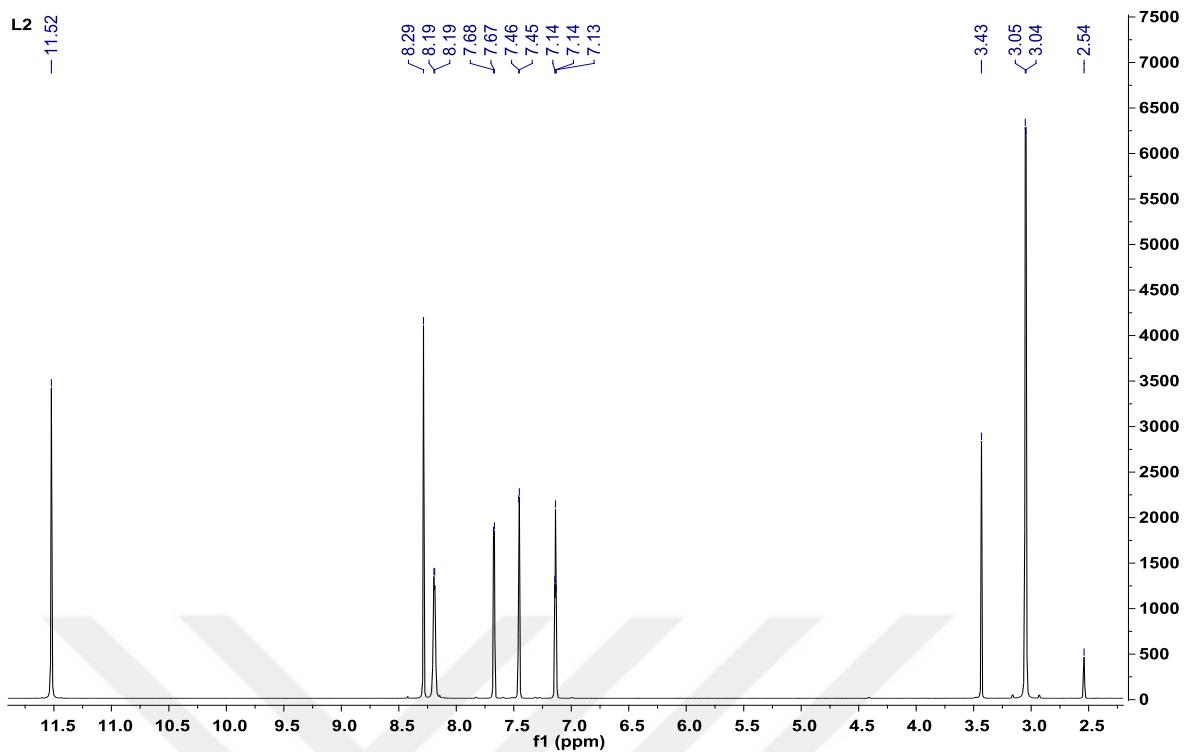
Şekil 5.26. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hmtsc})_2]_n\}$ (**5**) kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu



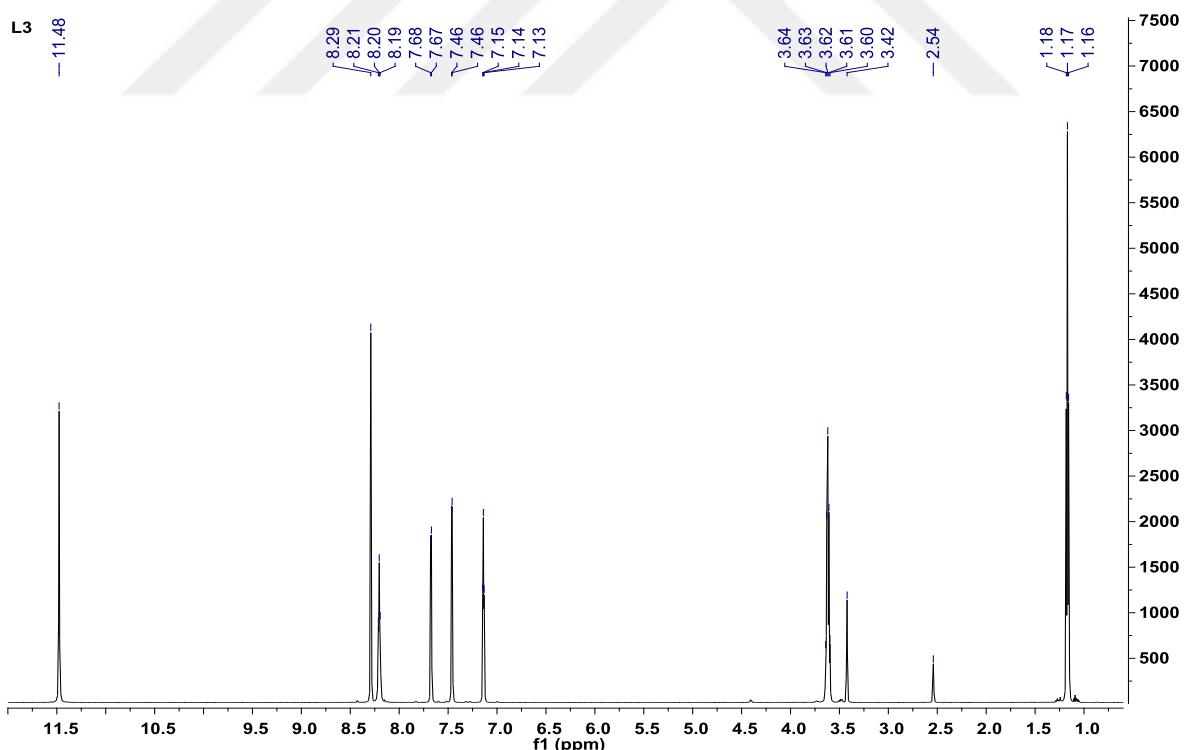
Şekil 5.27. $\{[\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\}$ (**6**) kompleksinin ¹³C NMR spektrumu



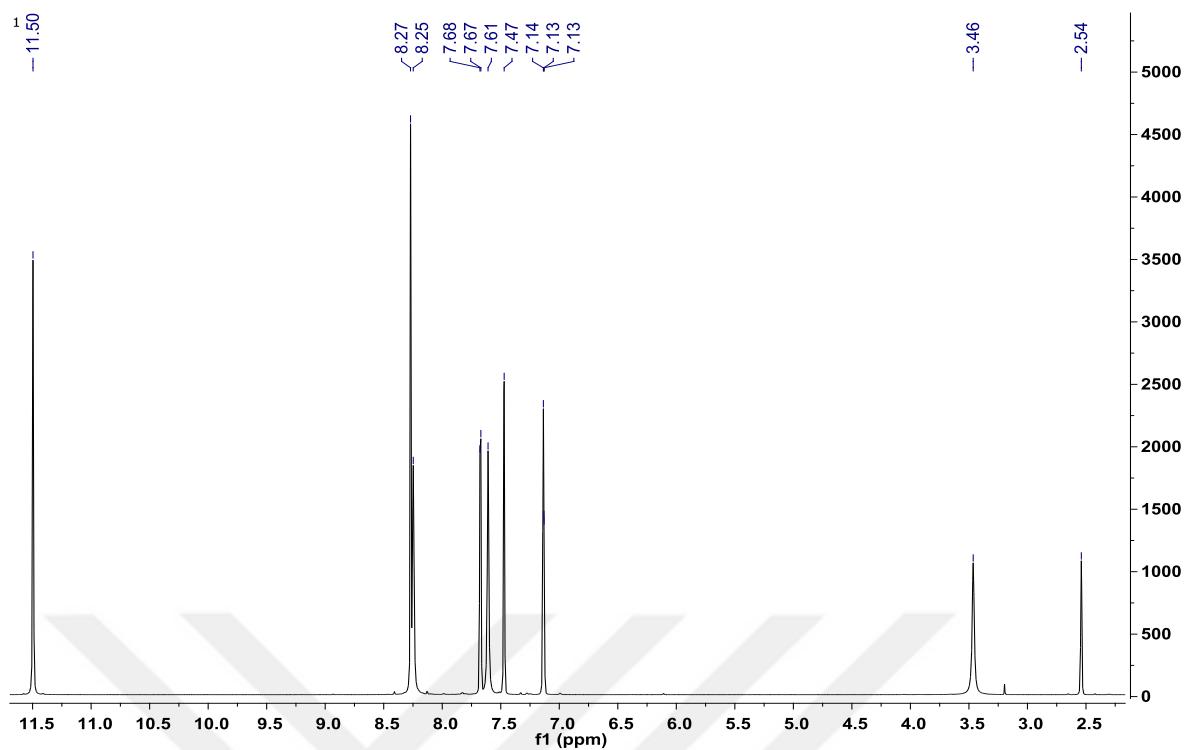
Şekil 5.28. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon (**Httsc**)'un ¹H NMR spektrumu



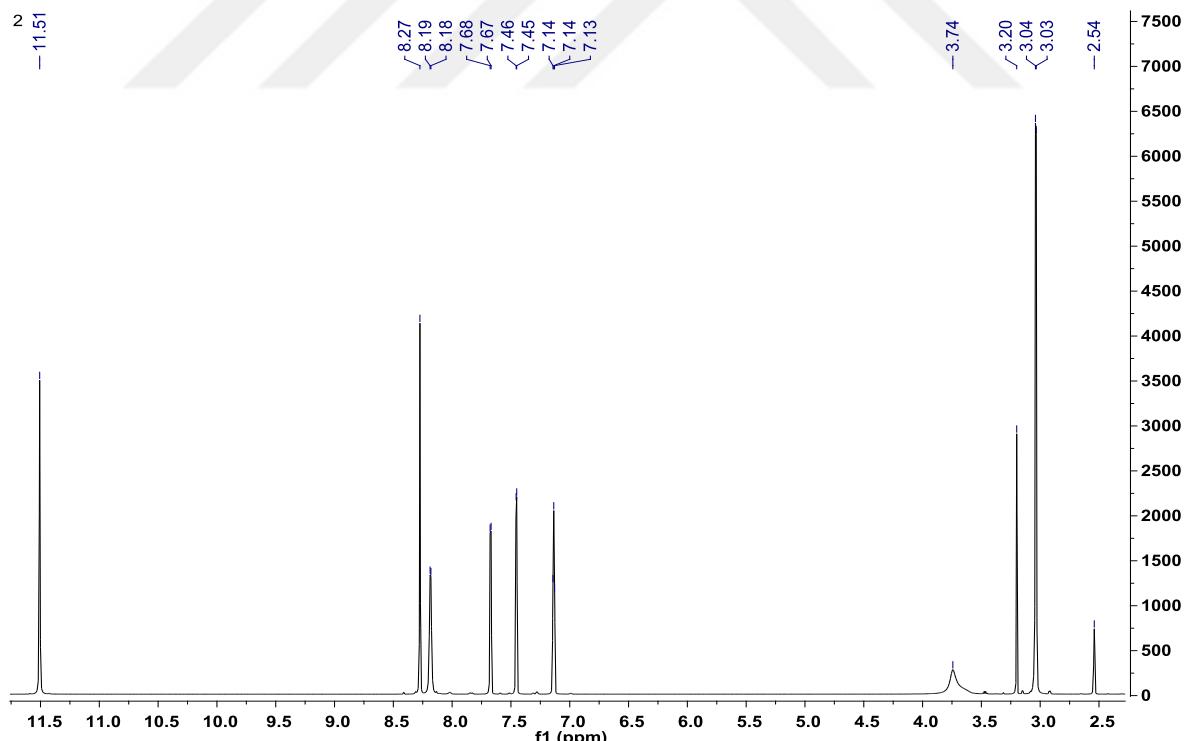
Şekil 5.29. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon (**Htmtsc**)'un ^1H NMR spektrumu



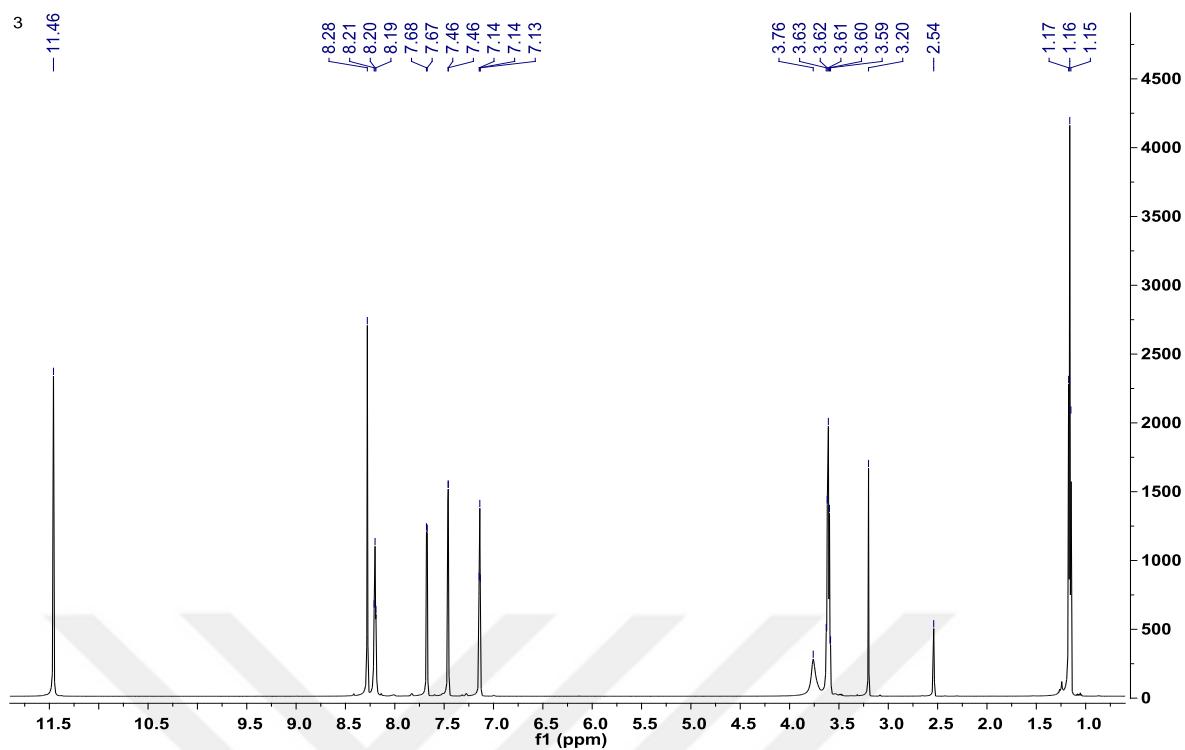
Şekil 5.30. Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon (**Htetsc**)'un ^1H NMR spektrumu



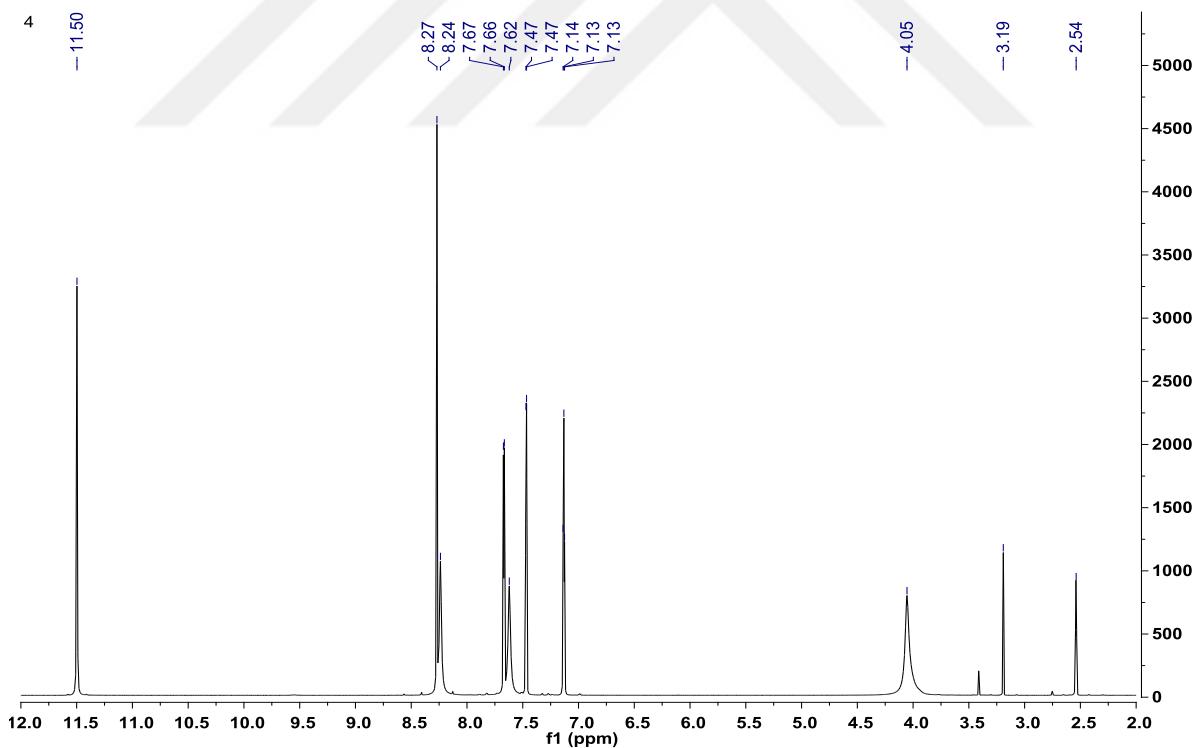
Şekil 5.31. $\{[\text{BiCl}_2(\eta^1\text{-S-Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^-][\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\}$ (**1**) kompleksinin ¹H NMR spektrumu



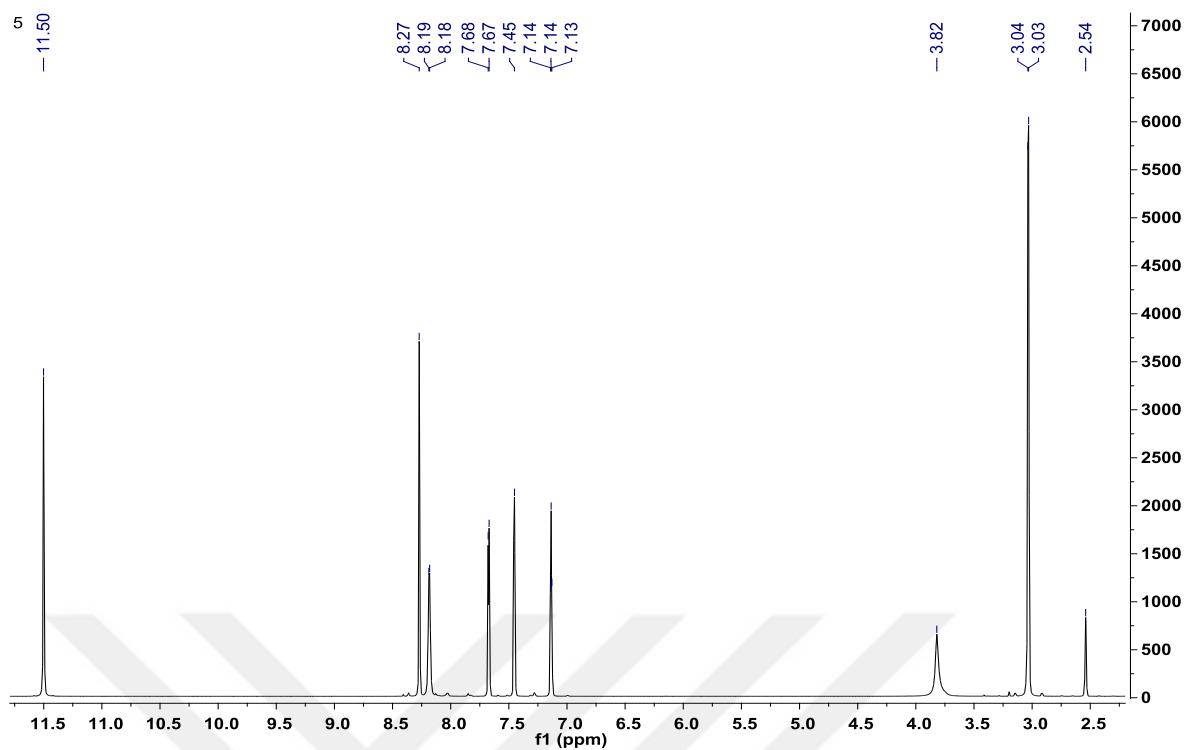
Şekil 5.32. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Htmtsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (**2**) kompleksinin ¹H NMR spektrumu



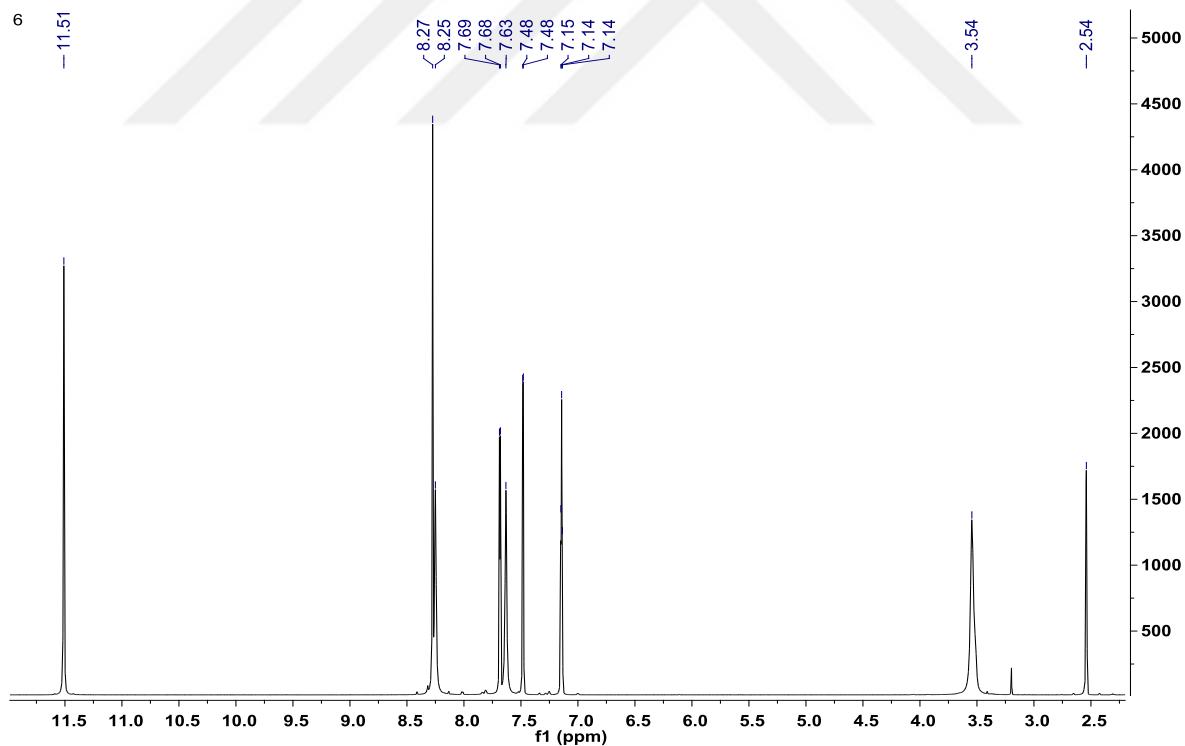
Şekil 5.33. {[BiCl₃(η¹-S-Htetsc)₃]·CH₃OH} (**3**) kompleksinin ¹H NMR spektrumu



Şekil 5.34. {[BiBr₂(μ₂-Br)(η¹-S-Httsc)₂]₂·CH₃OH} (**4**) kompleksinin ¹H NMR spektrumu



Şekil 5.35. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hmtsc})_2]_n\}$ (**5**) kompleksinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 5.36. $\{[\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\}$ (**6**) kompleksinin ^1H NMR spektrumu

5.1.4 Termogravimetri Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)

Termogravimetrik, kontrollü sıcaklık ve zaman değişimleriyle meydana gelen kütle kaybının belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Kütlenin sıcaklığa veya zamana karşı çizilen grafiği TG (termogram) eğrisi olarak adlandırılır. Sıcaklığa bağlı olarak bileşigin kütlesindeki artış veya azalma ve bu değişimin meydana geldiği aralık bileşigin termal kararlılığının göstergesidir. Kütle değişimlerinin sebebi bileşikteki uçucu maddelerin ayrılması ve maddenin ayrışmasıdır. Diferansiyel termal analizde (DTA) ise termal eğri, faz değişimi, bileşikte bir kimyasal tepkime veya yapısal bir değişim gibi olaylar meydana geldiği zaman oluşmaktadır (Yıldız, 1997). Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin TG-DTA spektrumları Şekil 5.37-5.42'de gösterilmektedir.

$\{[\text{BiCl}_2(\eta^1-\text{S-Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^-][\text{BiCl}_2(\mu_2-\text{Cl})(\eta^1-\text{S-Httsc})_2]_2\}$ (**1**) bileşiginin termal analizi iki ayrışma adımı içermektedir. İlk adımı 201-889°C aralığında gerçekleşmiştir ve maddenin 201°C'ye kadar kararlı olduğu görülmüştür. Bu aşamadaki kütle kaybının %66,57 (teorik %67,87) olduğu tespit edilmiştir. Bu aşamada dört ligand molekülü ve dört klor atomu ayrılmıştır. İkinci adım ise bir bizmut atomunun kalıntılarını içermektedir. Bu adım %16,86 (teorik %32,13)'lık kütle kaybı ile 889-938°C aralığında gerçekleşmiştir. Kompleks 1'in toplam kütle kaybı %83,43'tür ve ayrışma 201-938°C aralığında meydana gelmiştir.

$\{\text{[BiCl}_3(\eta^1-\text{S-Hmtsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (**2**) bileşiginin termal analizi üç ayrışma adımı içermektedir. İlk adımı 134-187°C aralığında gerçekleşmiştir ve maddenin 134°C'ye kadar kararlı olduğu görülmüştür. Bu aşamadaki kütle kaybı %3,38 (teorik %3,39) olup, bir metanol molekülü ayrılmıştır. İkinci adımda 187-841°C aralığında üç ligand molekülü ve üç klor atomu ayrılmıştır ve kütle kaybı %74,46 (teorik %74,50)'dır. Son adım ise bir bizmut atomunun kalıntılarını içermektedir. Bu adım %15,96 (teorik %22,11)'lık kütle kaybı ile 841-937°C aralığında gerçekleşmiştir. Kompleks 2'nin toplam kütle kaybı %90,42'dir ve ayrışma 134-937°C aralığında meydana gelmiştir.

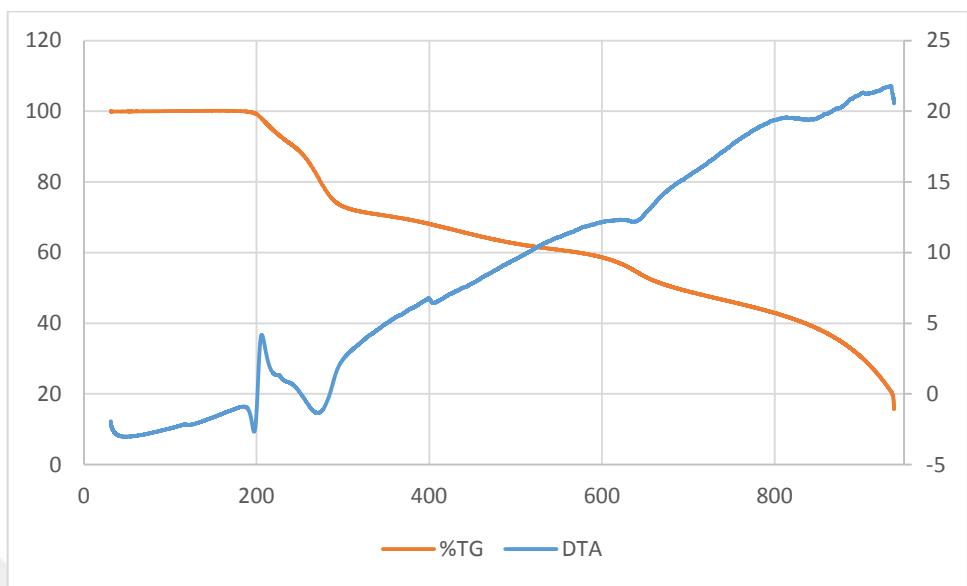
$\{\text{[BiCl}_3(\eta^1-\text{S-Htetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (**3**) bileşiginin termal analizi üç ayrışma adımı içermektedir. İlk adımı 155-180°C aralığında gerçekleşmiştir ve maddenin 155°C'ye kadar kararlı olduğu görülmüştür. Bu aşamadaki kütle kaybı %3,24 (teorik %3,24) olup, bir metanol molekülü ayrılmıştır. İkinci adımda 180-827°C aralığında üç ligand molekülü ve üç klor atomu ayrılmıştır ve kütle kaybı %73,85 (teorik %75,59)'dır. Son adım ise bir bizmut atomunun kalıntılarını içermektedir. Bu adım %11,68 (teorik %21,17)'lık kütle kaybı ile 827-

936°C aralığında gerçekleşmiştir. Kompleks 3'ün toplam kütle kaybı %85,54'tür ve ayrışma 155-936°C aralığında meydana gelmiştir.

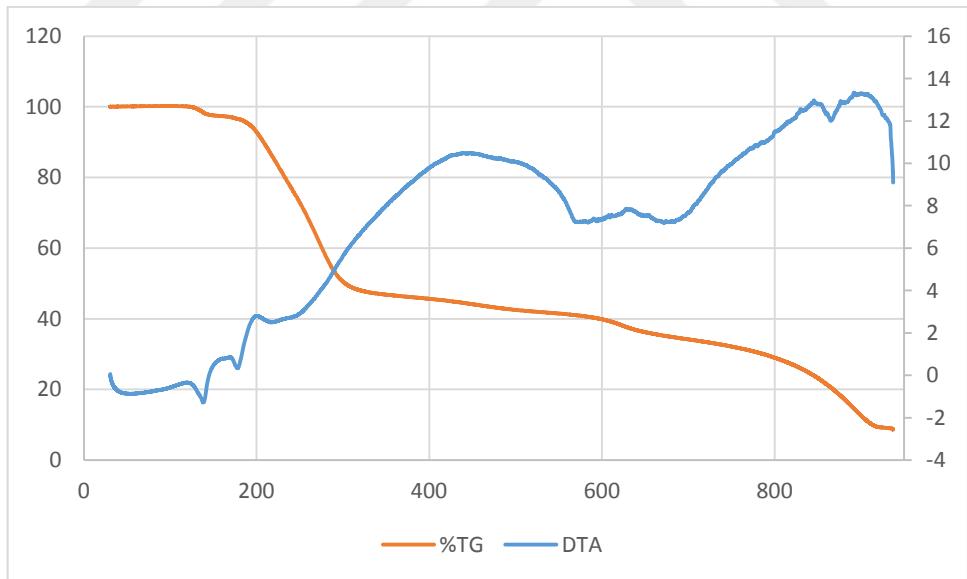
{[BiBr₂(μ₂-Br)(η¹-S-Httsc)₂]₂·CH₃OH} (**4**) bileşiginin termal analizi üç ayrışma adımı içermektedir. İlk adımı 90-187°C aralığında gerçekleşmiştir ve maddenin 90°C'ye kadar kararlı olduğu görülmüştür. Bu aşamadaki kütle kaybı %1,92 (teorik %1,92) olup, bir metanol molekülü ayrılmıştır. İkinci adımda 187-654°C aralığında dört ligand ve altı brom atomu ayrılmıştır ve kütle kaybı %73,11 (teorik %73,06)'dır. Son adım ise iki bizmut atomunun kalıntılarını içermektedir. Bu adım %15,05 (teorik %25,02)'lik kütle kaybı ile 654-938°C aralığında gerçekleşmiştir. Kompleks 4'ün toplam kütle kaybı %88,16'dır ve ayrışma 90-938°C aralığında meydana gelmiştir.

{[BiBr₂(μ₂-Br)(η¹-S-Htmtsc)₂]_n} (**5**) bileşiginin termal analizi iki ayrışma adımı içermektedir. İlk adımı 205-660°C aralığında gerçekleşmiştir ve maddenin 205°C'ye kadar kararlı olduğu görülmüştür. Bu aşamadaki kütle kaybı %75,93 (teorik %75,33) olup, iki ligand ve üç brom atomu ayrılmıştır. İkinci adım ise bir bizmut atomunun kalıntılarını içermektedir. Bu adım %9,14 (teorik %24,67)'lük kütle kaybı ile 660-939°C aralığında gerçekleşmiştir. Kompleks 5'in toplam kütle kaybı %85,06'dır ve ayrışma 205-939°C aralığında meydana gelmiştir.

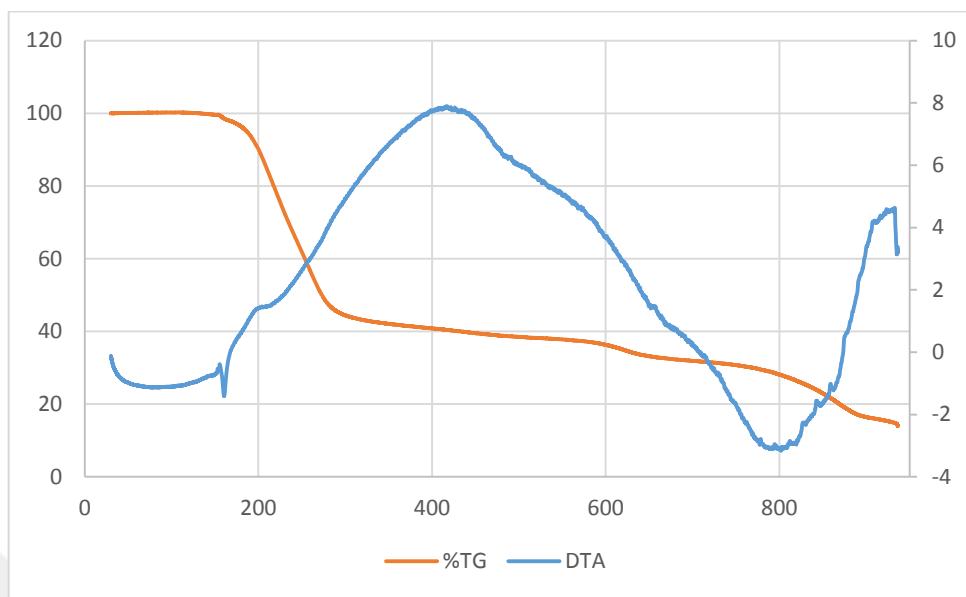
{[BiI₂(μ₂-I)(η¹-S-Httsc)₂]₂} (**6**) bileşiginin termal analizi iki ayrışma adımı içermektedir. İlk adımı 202-530°C aralığında gerçekleşmiştir ve maddenin 202°C'ye kadar kararlı olduğu görülmüştür. Bu aşamadaki kütle kaybı %78,22 (teorik %78,24) olup, iki ligand ve üç iyot atomu ayrılmıştır. İkinci adım ise bir bizmut atomunun kalıntılarını içermektedir. Bu adım %9,68 (teorik %21,76)'lik kütle kaybı ile 530-938°C aralığında gerçekleşmiştir. Kompleks 6'nın toplam kütle kaybı %87,89'dur ve ayrışma 202-938°C aralığında meydana gelmiştir.



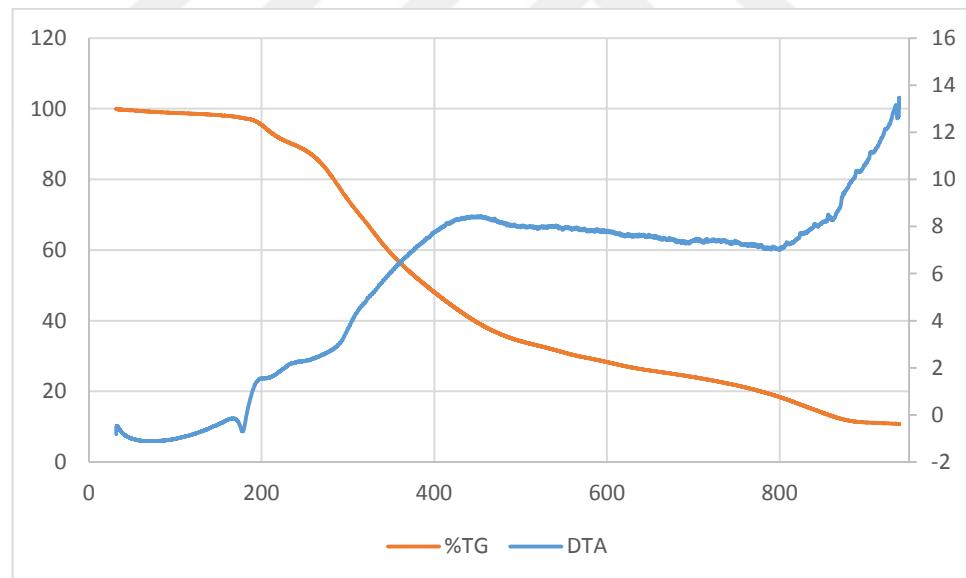
Şekil 5.37. $\{[\text{BiCl}_2(\eta^1\text{-S-Httsc})_4]^+\text{Cl}^- \}[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2$ (**1**) bileşığının TG-DTA eğrisi



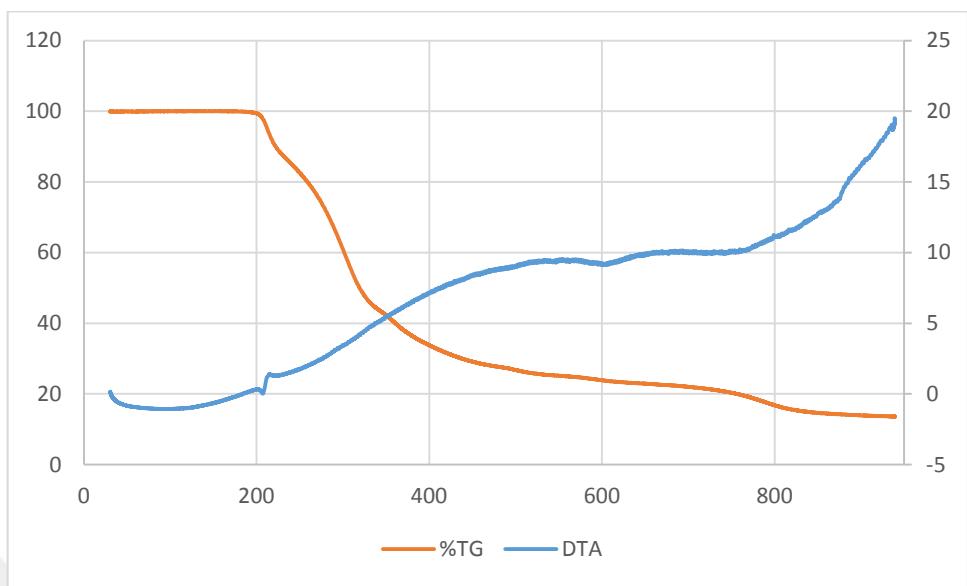
Şekil 5.38. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Htmtsc})_3]\text{CH}_3\text{OH}\}$ (**2**) bileşığının TG-DTA eğrisi



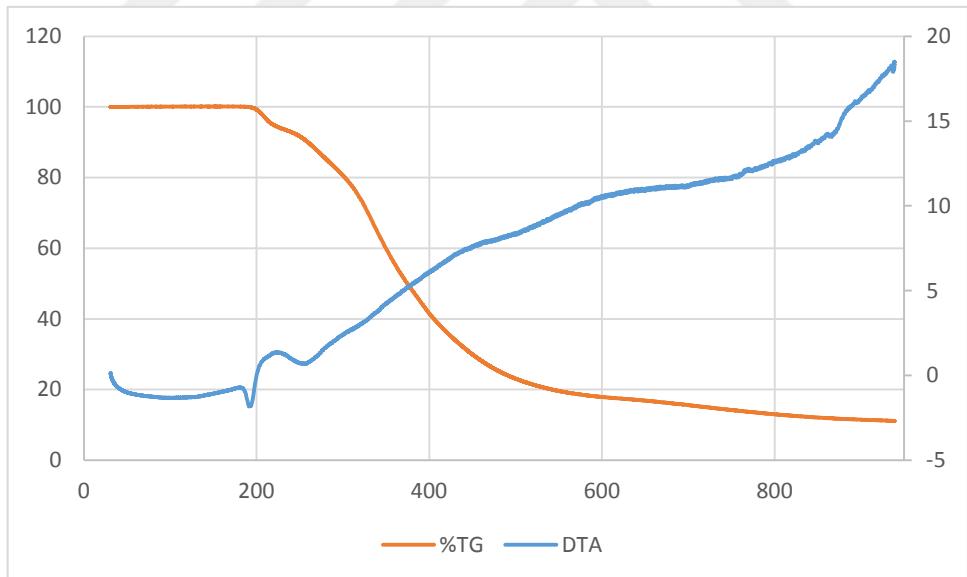
Şekil 5.39. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S}-\text{Htetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (**3**) bileşığının TG-DTA eğrisi



Şekil 5.40. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S}-\text{Httsc})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (**4**) bileşığının TG-DTA eğrisi



Şekil 5.41. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hmtsc})_2]_n\}$ (**5**) bileşiğinin TG-DTA eğrisi



Şekil 5.42. $\{[\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\}$ (**6**) bileşiğinin TG-DTA eğrisi

5.1.5 Ultraviyole Görünür (UV-Vis) Spektroskopisi

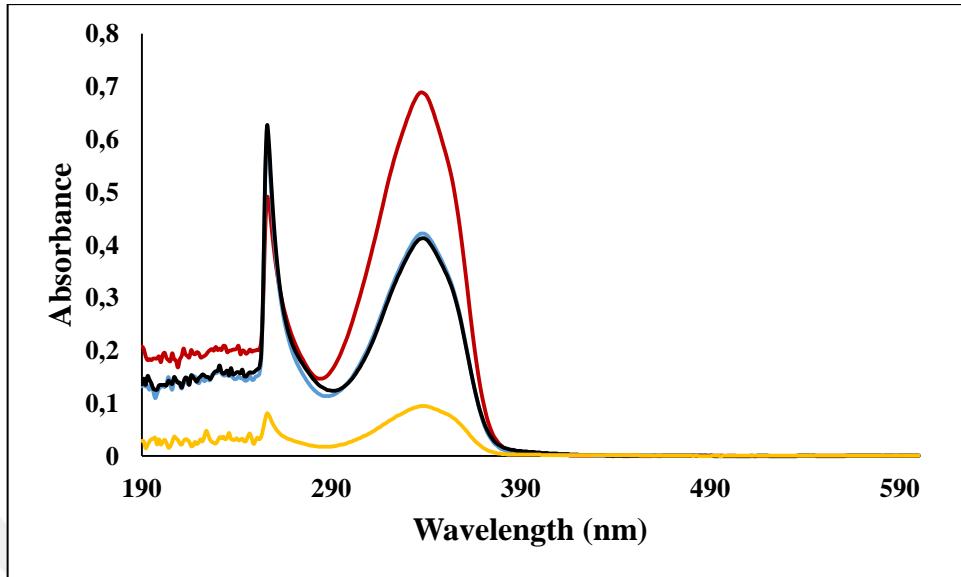
UV-Vis (Mor Ötesi-Görünür Bölge) spektroskopisi, çok sayıda organik ve inorganik bileşigin, özellikle kantitatif analizinde kullanılmaktadir. UV ışınları, görünürlük bölge ile X-ışınları arasında kalan elektromanyetik ışınlardır ve 10-400 nm dalga boyuna sahiptir. Bir molekülün mor ötesi ışınlarını soğurması, elektronik uyarmaya neden olur ve böylece bir elektronun düşük enerjili düzeyden yüksek enerjili düzeye geçmesini sağlar. Elektromanyetik spektrumda 10-200 nm bölgesi uzak mor ötesi, 200-400 nm bölgesi mor ötesi (yakın mor ötesi) ve 400- 800 nm bölgesi ise görünürlük bölge olarak bilinmektedir (Erdik, 2008).

Sentezlenen tiyosemikarazon türevi ligandlar ve bu ligandların bizmut(III) halojenür bileşiklerinin UV spektrumları $3,33 \times 10^{-6}$ M'de DMSO çözücüsü içerisinde ölçülmüştür. Sentezlenen bizmut bileşiklerin ve serbest ligandlarının yapısında meydana gelen elektronik geçişler belirlenerek Σ değerleri hesaplanmıştır. Komplekslerde ve ligandlarda $\pi-\pi^*$ ($>\text{C}=\text{C}<$) ve $n-\pi^*$ ($>\text{C}=\text{S}$) geçişlerini gösteren absorbans bandları tespit edilmiştir. Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinde ligandların bizmut atomuna sülfür atomu üzerinden bağlanması $n-\pi^*$ ($>\text{C}=\text{S}$) geçişlerinde bizmut bileşiklerinin ligandlara oranla farklılık gösterdiği gözlemlenmiştir. Bizmut(III) halojenür bileşiklerinin ve ligandlarının UV spektrumunun elektronik geçiş değerleri Çizelge 5.6'da, UV spektrumları ise Şekil 5.43-5.45'de verilmiştir.

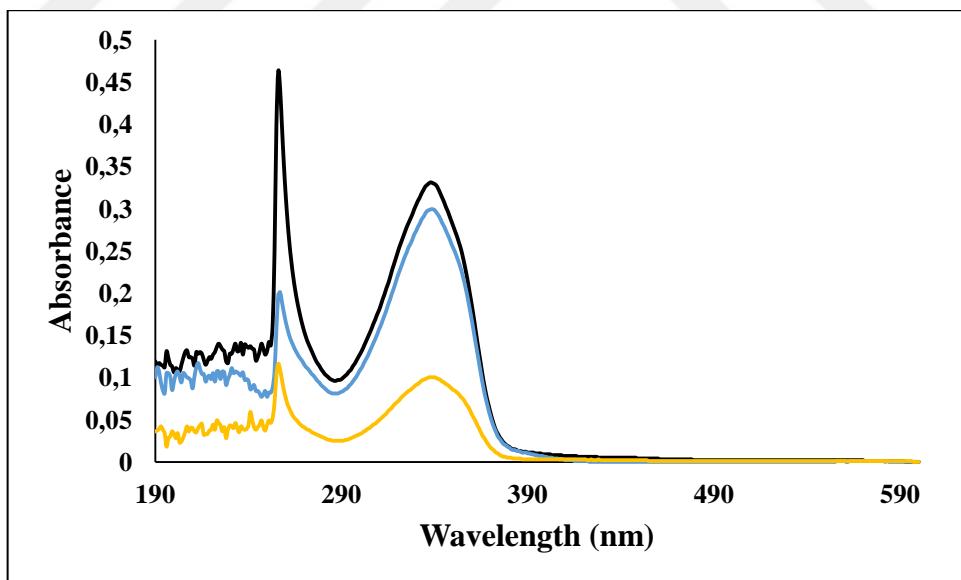


Çizelge 5.6. Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin ve ligandlarının UV spektrumu elektronik geçiş değerleri

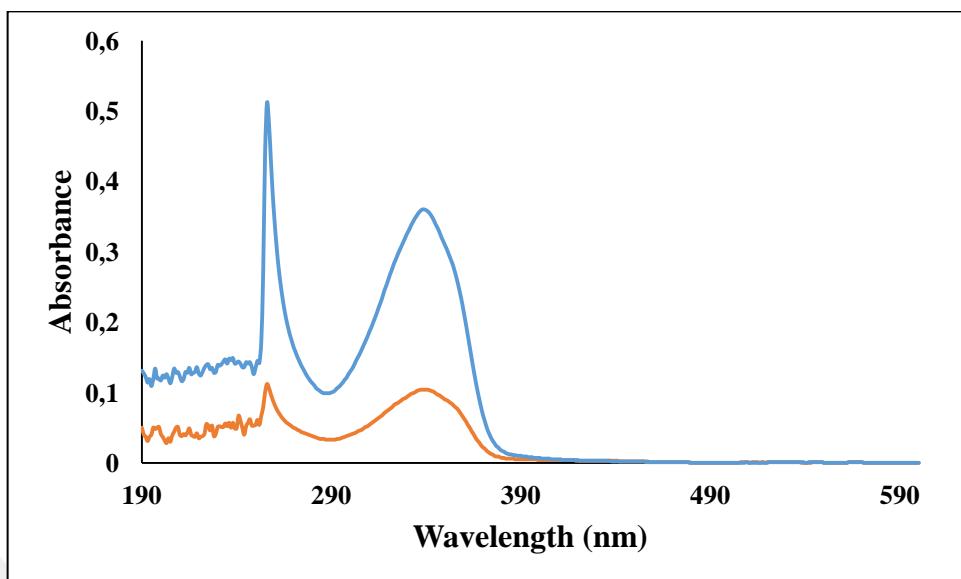
Bileşikler	Geçiş Türü	Absorbans	Dalga Boyu (nm)	ϵ	$\log \epsilon$
Httsc (L¹)	$\pi-\pi$ *	0.094	338,00	28200	4,45
	n- π *	0.080	256,00	24000	4,38
Htmtsc (L²)	$\pi-\pi$ *	0.100	338,00	30000	4,48
	n- π *	0.116	256,00	34800	4,54
Htetsc (L³)	$\pi-\pi$ *	0.104	338,00	31200	4,49
	n- π *	0.112	256,00	33600	4,53
{[BiCl ₂ (η ¹ -S-Httsc) ₄] ⁺ .Cl ⁻ }[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ } (1)	$\pi-\pi$ *	0.688	338,00	206400	5,31
	n- π *	0.490	256,00	147000	5,17
{[BiCl ₃ (η ¹ -S-Htmtsc) ₃]·CH ₃ OH} (2)	$\pi-\pi$ *	0.331	338,00	98300	4,99
	n- π *	0.462	256,00	138600	5,14
{[BiCl ₃ (η ¹ -S-Htetsc) ₃]·CH ₃ OH} (3)	$\pi-\pi$ *	0.360	338,00	10800	4,03
	n- π *	0.511	256,00	153300	5,19
{[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ ·CH ₃ OH} (4)	$\pi-\pi$ *	0.438	338,00	131400	5,12
	n- π *	0.562	256,00	168600	5,23
{[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Htmtsc) ₂] _n } (5)	$\pi-\pi$ *	0.299	338,00	89700	4,95
	n- π *	0.201	257,00	60300	4,78
{[BiI ₂ (μ ₂ -I)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ } (6)	$\pi-\pi$ *	0.443	338,00	132900	5,12
	n- π *	0.565	256,00	169500	5,23



Şekil 5.43. Httsc (L^1) (Yellow), $\{[\text{BiCl}_2(\eta^1\text{-S-Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^- \}[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2$ (1) (Red), $\{\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2\}_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (4) (Blue) ve $\{\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2\}_2$ (6) (Black) bileşiklerinin UV spektrumu



Şekil 5.44. Htmtsc (L^2) (Yellow), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Htmtsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (2) (Black) ve $\{\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Htmtsc})_2\}_n$ (5) (Blue) bileşiklerinin UV spektrumu



Şekil 5.45. Htetsc (L^3) (—) ve $\{[BiCl_3(\eta^1-S-Htetsc)_3] \cdot CH_3OH\}$ (3) (—) bileşiğinin UV spektrumu

5.1.6 $\{[BiCl_2(\eta^1-S-Httsc)_4]^+ \cdot Cl^- \} [BiCl_2(\mu_2-Cl)(\eta^1-S-Httsc)_2]_2$ (1), $\{[BiCl_3(\eta^1-S-Httsc)_3] \cdot CH_3OH\}$ (2), $\{[BiCl_3(\eta^1-S-Htetsc)_3] \cdot CH_3OH\}$ (3), $\{[BiBr_2(\mu_2-Br)(\eta^1-S-Httsc)_2]_2 \cdot CH_3OH\}$ (4), $\{[BiBr_2(\mu_2-Br)(\eta^1-S-Httsc)_2]_n\}$ (5), $\{[BiI_2(\mu_2-I)(\eta^1-S-Httsc)_2]_2\}$ (6) Komplekslerinin ve Serbest Ligandlarının Kristal Yapıları

Bizmut(III) halojenür komplekslerinin (1-6) ve ligandlarının katı hal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı analizi ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen komplekslerin (1-6) kristal yapıları incelenerek bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve yapı özellikleri belirlenmiştir. Komplekslerin (1-6), bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 5.7-5.9'da, kristal verileri Çizelge 5.10-5.11'de verilmiştir. Komplekslerin ve ligandların kristal şekilleri ise Şekil 5.46-5.53'de gösterilmektedir.

5.1.6.1 Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon (L^2) Ligandının Kristal Yapısı

Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon (HTMTSC) ligandının (Şekil 5.46), asimetrik birimi iki molekülden oluşmaktadır. Bunun sebebi, moleküllerin bağ açılarının ve uzunlıklarının birbirinden farklı olması ve farklı düzlemlerde yer almalarıdır. Httsc ligandi triklinik, $P\bar{1}$ uzay grubunda kristalize edilir. Httsc ligandındaki tiyofen halkaları düzlemseldir, ancak tiyosemikarbazid birimleri, tiyofen halkalarının düzlemlerinden hafifçe bükülür. Tiyofen halkaları ile tiyosemikarbazid birimleri arasındaki açılar $6,06^\circ$ ve $14,14^\circ$ dir.

Ligandın yapısında bulunan tiyon sülfür atomu azometin azot atomuna göre trans (E konformasyonu) konumdadır. C-S bağ mesafeleri (S1-C1: 1.685(2) Å, S3-C8: 1.681(3) Å), C-S tekli bağdan (1.82 Å) daha kısadır ve bu da htmtsc ligandının tiyon formunu benimsediğini gösterir.

5.1.6.2 Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil Tiyosemikarbazon (L^3) Ligandının Kristal Yapısı

Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon (HTETSC) ligandının (Şekil 5.47), asimetrik birimi bir molekülden oluşmaktadır. Htetsc ligandındaki tiyofen halkası düzlemseldir, ancak tiyosemikarbazid birimi, tiyofen halkasının düzleminden hafifçe bükülür. Tiyofen halkası ile tiyosemikarbazid birimi arasındaki açı 5,52° dir. Htetsc liandi monoklinik, $P2_1/c$ uzay grubunda kristalize olur. Ligandın yapısında bulunan tiyon sülfür atomu azometin azot atomuna göre trans (E konformasyonu) konumdadır. C-S bağ mesafesi (S1-C1: 1.684(2) Å), C-S tekli bağdan (1.82 Å) daha kısadır ve bu da htmtsc ligandının tiyon formunu benimsediğini gösterir.

5.1.6.3 $\{[BiCl_2(\eta^1-S-Httsc)_4]^+ \cdot Cl^- [BiCl_2(\mu_2-Cl)(\eta^1-S-Httsc)_2]_2\}$ (1) Kompleksinin Kristal Yapısı

$\{[BiCl_2(\eta^1-S-Httsc)_4]^+ \cdot Cl^- [BiCl_2(\mu_2-Cl)(\eta^1-S-Httsc)_2]_2\}$ (1) bileşiği (Şekil 5.48), monomerik ve dimerik olmak üzere iki ayrı yapıdan oluşmaktadır. Monomerik yapının merkezinde bulunan bizmut atomuna iki klor atomu ve Httsc ligandından gelen dört kükürt atomunun bağlanmasıyla 6 koordinasyonlu düzgün sekizyüzlü geometrik yapı meydana gelmiştir. Yapıda ayrıca serbest halde bulunan bir klor iyonu mevcuttur. Klor atomları birbirine göre trans iken kükürt atomlarının cis pozisyonda olduğu görülmektedir. Dimerik yapıyı oluşturan monomerik birimler ise merkez bizmut atomuna üç klor atomu ve Httsc ligandından gelen iki kükürt atomunun bağlanmasıyla meydana gelmiştir. Bu monomerik birimler klor köprüleriyle birbirine bağlanarak bozunmuş oktaedral geometriye sahip dimerik yapıyı oluşturmaktadırlar. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon ligandı, bizmut atomuna ligandın yapısında bulunan kükürt donör atomu üzerinden tek dişli olarak koordine olmaktadır. Httsc ligandının tiyon formunda ve ligandın yapısında bulunan kükürt atomunun azometin azot atomuna göre E konformasyonunda (trans) olduğu görülmektedir. Bizmut atomunun çevresindeki atomlarla oluşturduğu bağ uzunlukları; Bi-S: 2.719(5) Å ile 2.863(9) Å arasında, Bi-X (X: Cl): 2.589(8) Å ile 2.835(8) Å arasında, S-C: 1.721(3) Å ile 1.725(4) Å arasında değişmektedir. Bizmut atomunun çevresindeki atomlarla oluşturduğu bağ açıları ise;

S-Bi-S: 80.35^0 ile $178.11(2)^0$, S-Bi-X (X:Cl): $82.01(2)^0$ ile $99.70(2)^0$ arasında, X-Bi-X (X:Cl): $92.73(2)^0$ ile $169.85(2)^0$ arasında değiştiği görülmektedir. Httsc ligandında bulunan C=S bağ uzunluğu ise; S-C: $1.698(3)$ Å (Mathew ve Palenik, 1971) olduğu tespit edilmiştir.

5.1.6.4 {[BiCl₃(η¹-S-Hmtsc)₃]·CH₃OH} (2) Kompleksinin Kristal Yapısı

{[BiCl₃(η¹-S-Hmtsc)₃]·CH₃OH} (2) bileşığının (Şekil 5.49) kristal yapısı monomerik bir yapıya sahiptir. Bileşliğin merkezinde bulunan bizmut atomuna üç klor (Cl1, Cl2 ve Cl3) atomu ve Hmtsc ligandından gelen üç kükürt (S1, S3 ve S5) atomunun bağlanmasıyla 6 koordinasyonlu düzgün sekizyüzlü geometriye sahip monomerik yapı meydana gelmiştir. Aynı zamanda molekülün yapısında bir metanol molekülünün yer aldığı görülmektedir. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon ligandi, bizmut atomuna ligandın yapısında bulunan kükürt donör atomu üzerinden tek dişli olarak koordine olmaktadır. Hmtsc ligandının tiyon formunda ve ligandın yapısında bulunan kükürt atomunun azometin azot atomuna göre E konformasyonunda (trans) olduğu görülmektedir. Bizmut atomunun çevresindeki atomlarla oluşturduğu bağ uzunlukları; Bi-S: $2.798(1)$ Å ile $2.869(1)$ Å arasında, Bi-X (X: Cl): $2.534(1)$ Å ile $2.966(1)$ Å arasında, S-C: $1.703(4)$ Å ile $1.722(5)$ Å arasında değişmektedir. Bizmut atomunun çevresindeki atomlarla oluşturduğu bağ açıları ise; S-Bi-S: $86.03(3)^0$ ile $163.37(4)^0$ arasında, S-Bi-X (X:Cl): $81.80(3)^0$ ile $174.03(4)^0$ arasında, X-Bi-X (X:Cl): $87.22(4)^0$ ile $176.02(4)^0$ arasında değiştiği görülmektedir.

5.1.6.5 {[BiCl₃(η¹-S-Htetsc)₃]·CH₃OH} (3) Kompleksinin Kristal Yapısı

{[BiCl₃(η¹-S-Htetsc)₃]·CH₃OH} (3) bileşığının (Şekil 5.50) kristal yapısı monomerik bir yapıya sahiptir. Bileşliğin merkezinde bulunan bizmut atomuna üç klor (Cl1, Cl2 ve Cl3) atomu ve Htetsc ligandından gelen üç kükürt (S1, S3 ve S5) atomunun bağlanmasıyla 6 koordinasyonlu düzgün sekizyüzlü geometriye sahip monomerik yapı meydana gelmiştir. Aynı zamanda molekülün yapısında bir metanol molekülünün yer aldığı görülmektedir. Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon ligandi, bizmut atomuna ligandın yapısında bulunan kükürt donör atomu üzerinden tek dişli olarak koordine olmaktadır. Htetsc ligandının tiyon formunda ve ligandın yapısında bulunan kükürt atomunun azometin azot atomuna göre E konformasyonunda (trans) olduğu görülmektedir. Bizmut atomunun çevresindeki atomlarla oluşturduğu bağ uzunlukları; Bi-S: $2.810(1)$ Å ile $2.848(1)$ Å arasında, Bi-X (X: Cl): $2.555(1)$ Å ile $2.915(1)$ Å arasında, S-C: $1.705(7)$ Å ile $1.717(6)$ Å arasında değişmektedir. Bizmut atomunun çevresindeki atomlarla oluşturduğu bağ açıları ise; S-Bi-S: $83.62(5)^0$ ile

$163.49(4)^0$ arasında, S-Bi-X (X:Cl): $8.64(5)^0$ ile $171.85(5)^0$ arasında, X-Bi-X (X:Cl): $82.33(5)^0$ ile $177.57(5)^0$ arasında değiştiği görülmektedir.

5.1.6.6 $\{[BiBr_2(\mu_2-Br)(\eta^1-S-Httsc)_2]_2 \cdot CH_3OH\}$ (4) Kompleksinin Kristal Yapısı

$\{[BiBr_2(\mu_2-Br)(\eta^1-S-Httsc)_2]_2 \cdot CH_3OH\}$ (4) bileşiği (Şekil 5.51), bozunmuş oktaedral geometriye sahip iki ayrı dimerik yapıdan oluşmaktadır. Bileşliğin merkezinde bulunan bizmut atomuna üç brom atomu ve Httsc ligandından gelen iki kükürt atomunun bağlanmasıyla kare piramit geometriye sahip monomerik birimler meydana gelmiştir. Monomerik birimlerin yapısında bulunan Br₂, Br₃, S₁, S₃ ve Br₄, Br₅, S₅, S₇ atomları kare piramit geometrinin düzleminde yer alırken Br₁ ve Br₆ atomu kare piramit geometrinin tepe noktasında yer almaktadır. Monomerik birimlerdeki merkez bizmut atomlarının brom köprüleri ile birbirine bağlanmasıyla dimerik yapı oluşmaktadır. Aynı zamanda molekülün yapısında bir metanol molekülüne yer aldığı görülmektedir. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon ligandi, bizmut atomuna ligandın yapısında bulunan kükürt donör atomu üzerinden tek dişli olarak koordine olmaktadır. Httsc ligandının tiyon formunda ve ligandın yapısında bulunan kükürt atomunun azometin azot atomuna göre E konformasyonunda (trans) olduğu görülmektedir. Bizmut atomunun çevresindeki atomlarla oluşturduğu bağ uzunlukları; Bi-S: $2.766(4)$ Å ile $2.936(4)$ Å, Bi-X (X: Br): $2.690(1)$ Å ile $3.076(1)$ Å arasında, S-C: $1.700(1)$ Å ile $1.730(1)$ Å arasında değişmektedir. Bizmut atomunun çevresindeki atomlarla oluşturduğu bağ açıları ise; S-Bi-S: $173.84(9)^0$ ile $175.20(1)^0$, S-Bi-X (X:Br): $76.25(8)^0$ ile $100.55(8)^0$ arasında, X-Bi-X (X:Br): $88.34(4)^0$ ile $172.66(5)^0$ arasında değiştiği görülmektedir. Httsc ligandında bulunan C=S bağ uzunluğu ise; S-C: $1.698(3)$ Å (Mathew ve Palenik, 1971) olduğu tespit edilmiştir.

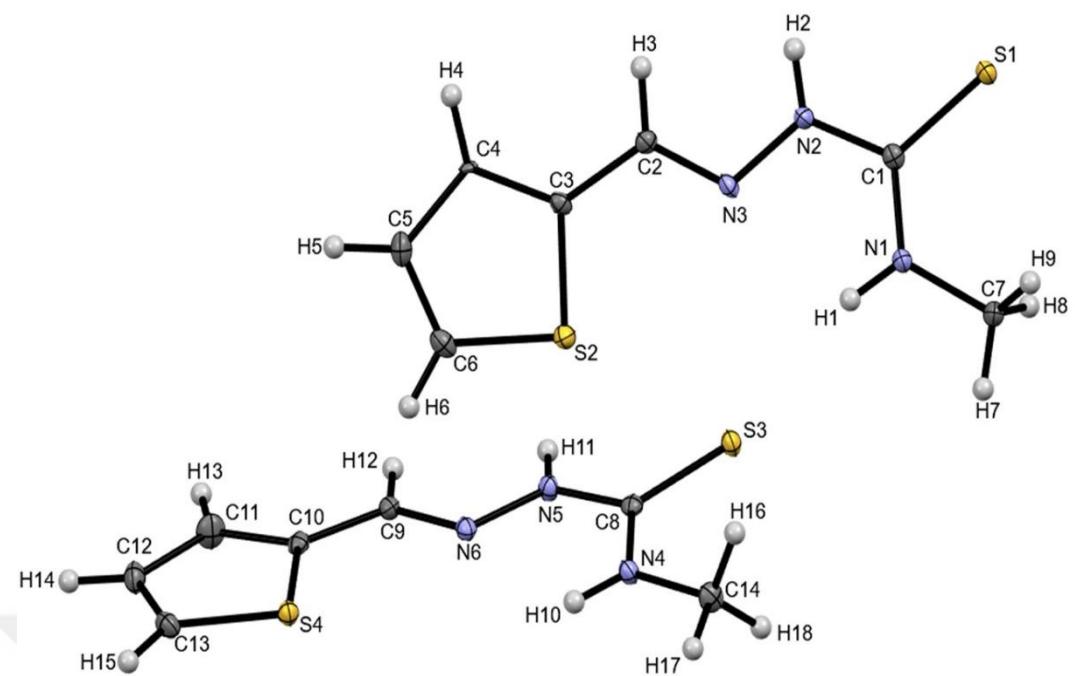
5.1.6.7 $\{[BiBr_2(\mu_2-Br)(\eta^1-S-Hmtsc)_2]_n\}$ (5) Kompleksinin Kristal Yapısı

$\{[BiBr_2(\mu_2-Br)(\eta^1-S-Hmtsc)_2]_n\}$ (5) bileşiği (Şekil 5.52), polimerik bizmut(III) yapısının ilk örneğidir. $\{[BiBr_2(\mu_2-Br)(\eta^1-S-Hmtsc)_2]_n\}$ (5) bileşığının asimetrik biriminin merkez bizmut atomuna, üç terminal brom atomu (Br₁, Br₂ ve Br₃) ve Hmtsc ligandından gelen iki kükürt (S₁ ve S₃) atomunun bağlanmasıyla kare piramit geometrik yapı meydana gelmiştir. Br₁, Br₂, Br₃ ve S₃ atomları kare piramit geometrinin düzleminde yer alırken S₁ atomu kare piramit geometrinin tepe noktasında yer almaktadır. Monomerik birimler Bi-Br-Bi köprüleri aracılığıyla dimerler oluşturarak birbirine bağlanır ve bizmut(III) iyonu etrafında bozunmuş oktaedral geometriye sahip bir polimer oluşturur. Polimerik yapıdaki kükürt

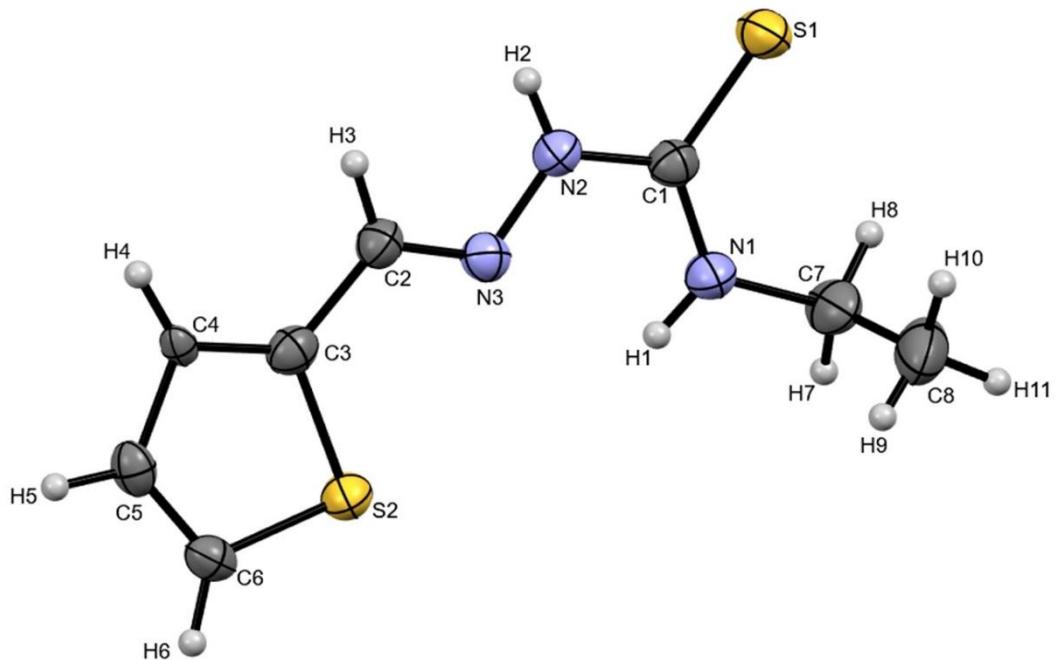
atomları birbirine göre cis pozisyonadır. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon ligandı, bizmut atomuna ligandin yapısında bulunan kükürt donör atomu üzerinden tek dişli olarak koordine olmaktadır. Httsc ligandinin tiyon formunda ve ligandin yapısında bulunan kükürt atomunun azometin azot atomuna göre E konformasyonunda (trans) olduğu görülmektedir. Bizmut atomunun çevresindeki atomlarla oluşturduğu bağ uzunlukları; Bi-S: 2.692(7) Å ile 2.709(2) Å, Bi-X (X: Br): 2.794(7) Å ile 3.060(3) Å arasında, S-C: 1.727(6) Å ile 1.740(4) Å arasında değişmektedir. Bizmut atomunun çevresindeki atomlarla oluşturduğu bağ açıları ise; S-Bi-S: 99.47⁰, S-Bi-X (X:Br): 81.34⁰ ile 174.38⁰ arasında, X-Bi-X (X:Br): 91.83⁰ ile 167.52⁰ arasında değiştiği görülmektedir.

5.1.6.8 {[BiI₂(μ₂-I)(η¹-S-Httsc)₂]₂} (6) Kompleksinin Kristal Yapısı

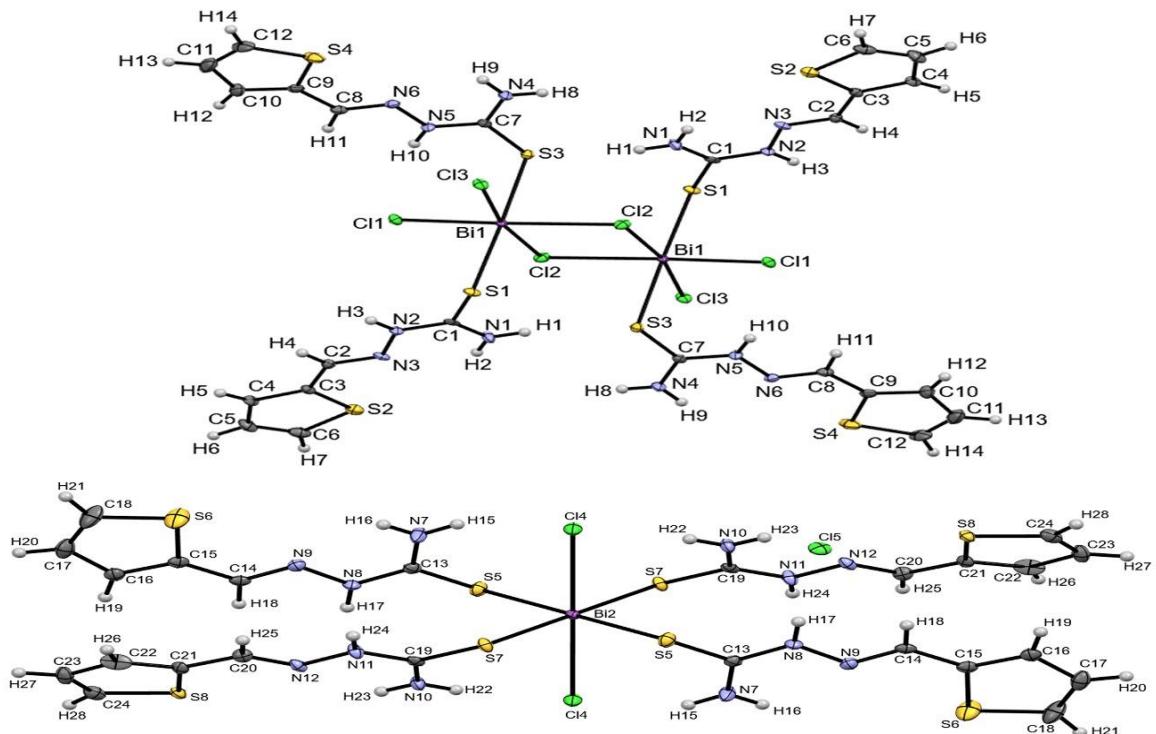
{[BiI₂(μ₂-I)(η¹-S-Httsc)₂]₂} (6) bileşiği (Şekil 5.53), dimerik yapıda bozunmuş oktaedral geometriye sahiptir. Bileşliğin merkezinde bulunan bizmut atomuna üç iyot (I1, I2 ve I3) atomu ve Httsc ligandından gelen iki kükürt (S1 ve S3) atomunun bağlanmasıyla kare piramit geometriye sahip monomerik birimler meydana gelmiştir. I1, I3, S1 ve S3 atomları kare piramit geometrinin düzleminde yer alırken I2 atomu kare piramit geometrinin tepe noktasında yer almaktadır. Merkez bizmut atomlarının iyot köprüleri ile birbirine bağlanmasıyla dimerik yapı oluşturmaktadır. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon ligandi, bizmut atomuna ligandin yapısında bulunan kükürt donör atomu üzerinden tek dişli olarak koordine olmaktadır. Httsc ligandinin tiyon formunda ve ligandin yapısında bulunan kükürt atomunun azometin azot atomuna göre E konformasyonunda (trans) olduğu görülmektedir. Bizmut atomunun çevresindeki atomlarla oluşturduğu bağ uzunlukları; Bi-S: 2.772(2) Å ile 2.923(2) Å arasında, Bi-X (X: I): 2.949(5) Å ile 3.225(5) Å arasında, S-C: 1,710(9) Å ile 1,718(5) Å arasında değişmektedir. Bizmut atomunun çevresindeki atomlarla oluşturduğu bağ açıları ise; S-Bi-S: 176.06(5)⁰, S-Bi-X (X:I): 80.53(4)⁰ ile 96.90(4)⁰ arasında, X-Bi-X (X:I): 86.87(1)⁰ ile 172.31(1)⁰ arasında değiştiği görülmektedir. Httsc ligandında bulunan C=S bağ uzunluğu ise; S-C: 1.698 (3) Å (Mathew ve Palenik, 1971) olduğu tespit edilmiştir.



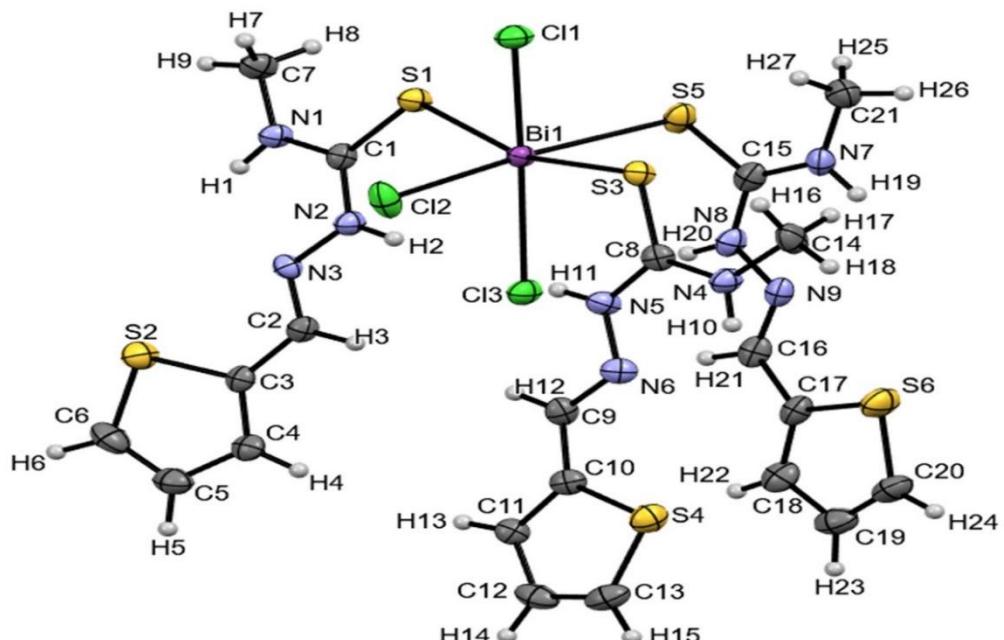
Şekil 5.46. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon (**Htmtsc**)’un kristal yapısı



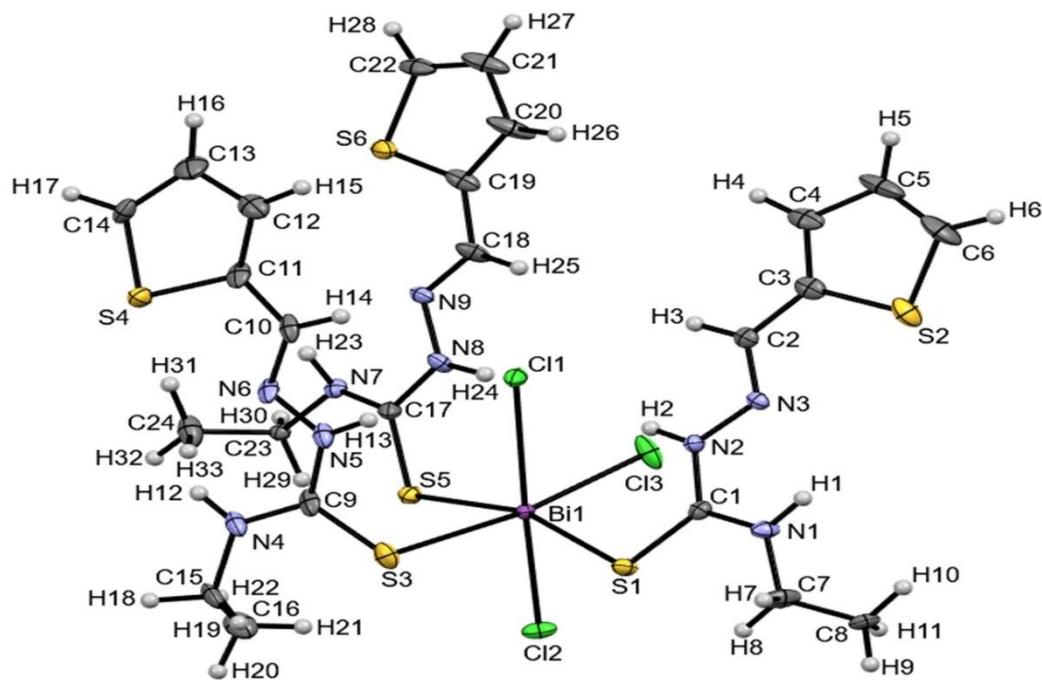
Şekil 5.47. Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon (**Htetsc**)’un kristal yapısı



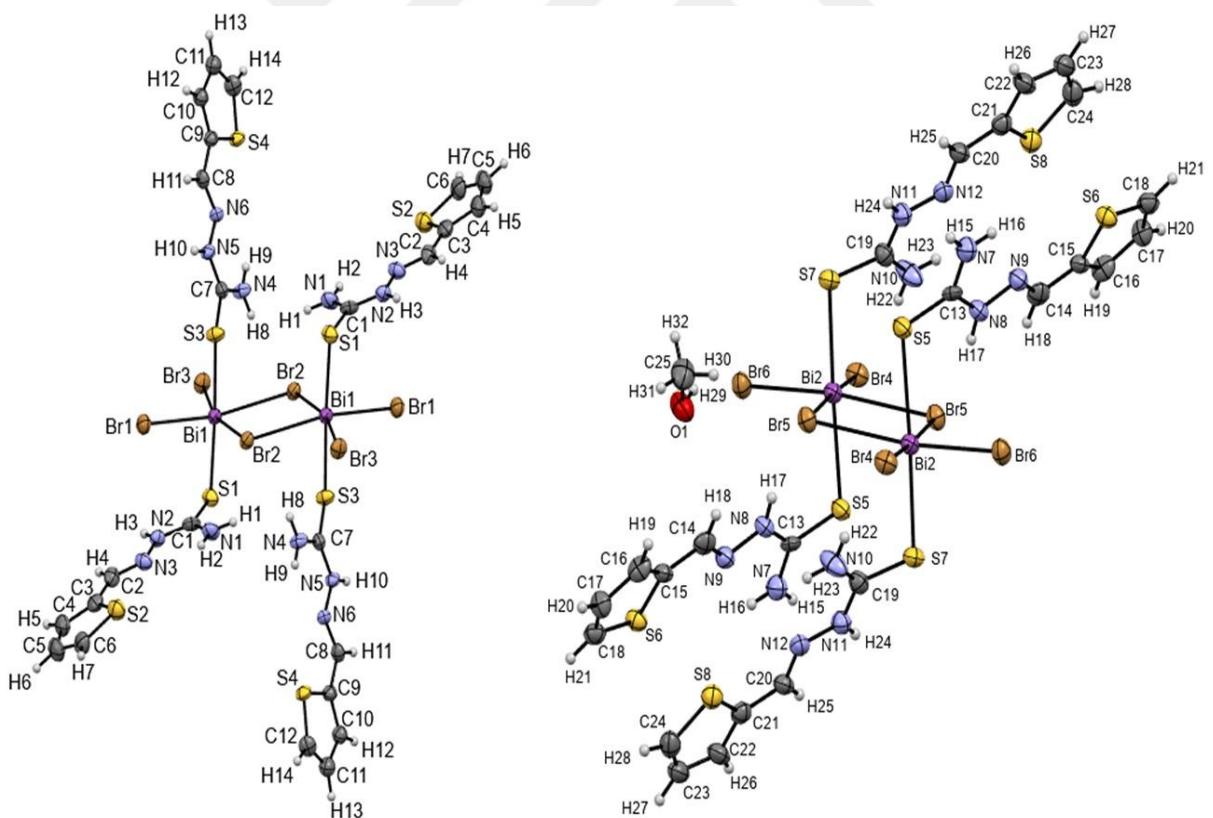
Şekil 5.48. $\{[\text{BiCl}_2(\eta^1\text{-S-Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^- \}[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2$ (1) kompleksinin kristal yapısı



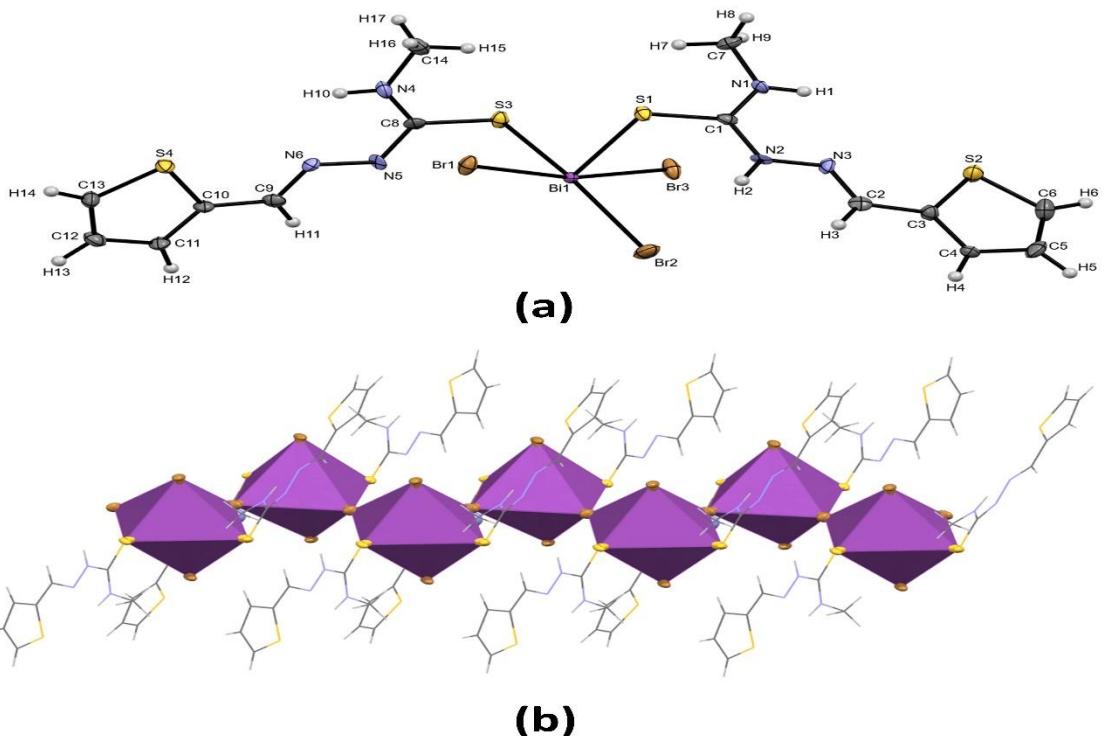
Şekil 5.49. $\{\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Htmtsc})_3\}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (2) kompleksinin kristal yapısı (metanol molekülü netlik sağlamak için çıkarılmıştır)



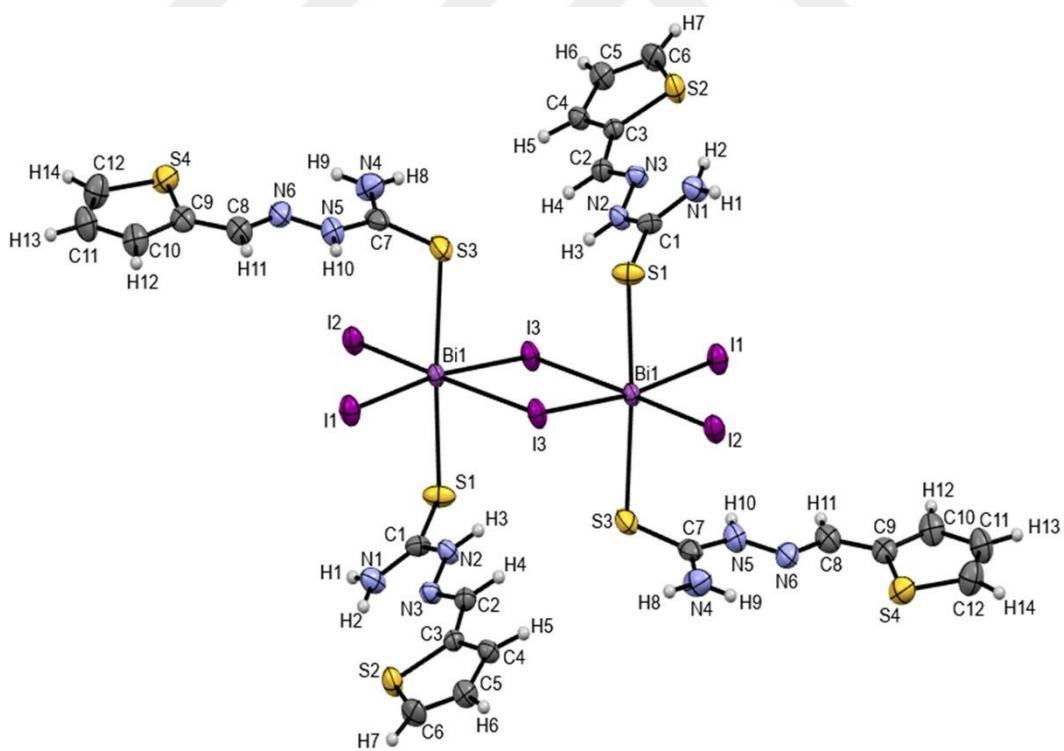
Şekil 5.50. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Httsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (3) kompleksinin kristal yapısı (metanol molekülü netlik sağlamak için çıkarılmıştır)



Şekil 5.51. $\{[\text{BiBr}_2(\mu 2\text{-Br})(\eta 1\text{-S-Httsc})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (4) kompleksinin kristal yapısı



Şekil 5.52. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hmtsc})_2]_n\}$ (**5**) kompleksinin kristal yapısı



Şekil 5.53. $\{[\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\}$ (**6**) kompleksinin kristal yapısı

Çizelge 5.7. Bizmut(III) halojenür (1, 2 ve 3) komplekslerinin seçilen bağ uzunlukları (\AA) ve bağ açıları ($^\circ$)

1 (X=Cl)				2 (X=Cl)		3 (X=Cl)	
(a) bağ uzunlukları (\AA)							
Bi1-S1	2.863(9)	Bi2-S5	2.719(5)	Bi1-S1	2.798(1)	Bi1-S1	2.810(1)
Bi1-S2	2.797(8)	Bi2-S7	2.792(7)	Bi1-S3	2.869(1)	Bi1-S3	2.845(2)
Bi1-Cl1	2.595(8)	Bi2-Cl4	2.828(1)	Bi1-S5	2.865(1)	Bi1-S5	2.848(1)
Bi1-Cl2	2.835(8)	S5-C13	1.724(3)	Bi1-X1	2.534(1)	Bi1-X1	2.915(1)
Bi1-Cl3	2.589(8)	S7-C19	1.725(4)	Bi1-X2	2.648(1)	Bi1-X2	2.555(1)
Bi1-Cl2 ¹	2.888(8)			Bi1-X3	2.966(1)	Bi1-X3	2.671(2)
S1-C1	1.721(3)			S1-C1	1.718(4)	S1-C1	1.715(6)
S3-C7	1.725(3)			S3-C8	1.703(4)	S3-C8	1.717(6)
				S5-C15	1.722(5)	S5-C15	1.705(7)
(b) bağ açıları ($^\circ$)							
S1-Bi1-S3	178.11(2)	S5-Bi2-S7	80.35	S1-Bi1-S3	163.37(4)	S1-Bi1-S3	83.62(5)
S1-Bi1-Cl1	87.99(2)	S5-Bi2-Cl4	88.88	S1-Bi1-S5	89.29(4)	S1-Bi1-S5	163.49(4)
S1-Bi1-Cl2	99.70(2)	S5-Bi2-S5 ²	180.00	S1-Bi1-Cl1	82.10(4)	S1-Bi1-Cl1	94.03(4)
S1-Bi1-Cl3	87.40(2)	S5-Bi2-S7 ²	99.65	S1-Bi1-Cl2	96.51(4)	S1-Bi1-Cl2	83.70(5)
S3-Bi1-Cl1	91.07(2)	S5-Bi2-Cl4 ²	91.12	S1-Bi1-Cl3	94.04(3)	S1-Bi1-Cl3	99.20(5)
S3-Bi1-Cl2	82.01(2)	S7-Bi2-Cl4	90.91	S3-Bi1-S5	86.03(3)	S3-Bi1-S5	89.02(5)
S3-Bi1-Cl3	91.01(2)	S7-Bi2-S5 ²	99.65	S3-Bi1-Cl1	81.80(3)	S3-Bi1-Cl1	89.87(5)
Cl1-Bi1-Cl2	94.74(2)	S7-Bi2-S7 ²	180.00	S3-Bi1-Cl2	88.79(4)	S3-Bi1-Cl2	90.74(5)
Cl1-Bi1-Cl3	92.73(2)	S7-Bi2-Cl4 ²	89.09	S3-Bi1-Cl3	101.97(3)	S3-Bi1-Cl3	171.85(5)
Cl2-Bi1-Cl3	169.85(2)	Cl4-Bi2-S5 ²	91.12	S5-Bi1-Cl1	88.02(4)	S5-Bi1-Cl1	100.73(4)
S1-Bi1-Cl2 ¹	96.25(2)	Cl4-Bi2-S7 ²	89.09	S5-Bi1-Cl2	174.03(4)	S5-Bi1-Cl2	81.64(5)
S3-Bi1-Cl2 ¹	84.77(2)	Cl4-Bi2-Cl4 ²	180.00	S5-Bi1-Cl3	90.96(3)	S5-Bi1-Cl3	90.14(5)
Cl1-Bi1-Cl2 ¹	174.74(2)			Cl1-Bi1-Cl2	94.17(4)	Cl1-Bi1-Cl2	177.57(5)
Cl2-Bi1-Cl2 ¹	81.51(2)			Cl1-Bi1-Cl3	176.02(4)	Cl1-Bi1-Cl3	82.33(5)
Cl3-Bi1-Cl2 ¹	90.57(2)			Cl2-Bi1-Cl3	87.22(4)	Cl2-Bi1-Cl3	97.15(5)

¹1-x, 2-y, 2-z ²1-x, 1-y, 1-z

Çizelge 5.8. Bizmut(III) halojenür (4, 5 ve 6) komplekslerinin seçilen bağ uzunlukları (\AA) ve bağ açıları ($^\circ$)

4 (X=Br)		5 (X=Br)		6 (X=I)	
(a) bağ uzunlukları (\AA)					
Bi1-S1	2.766(4)	Bi2-S5	2.816(4)	Bi1-S1	2.709(2)
Bi1-S3	2.936(4)	Bi2-S7	2.876(4)	Bi1-S3	2.692(7)
Bi1-Br1	2.706(1)	Bi2-Br4	2.695(1)	Bi1-X1	2.797(7)
Bi1-Br2	3.049(1)	Bi2-Br5	3.076(1)	Bi1-X2	3.060(3)
Bi1-Br3	2.704(1)	Bi2-Br6	2.690(1)	Bi1-X3	2.794(7)
Bi1-Br2 ¹	3.065(1)	Bi2-Br5 ²	3.085(1)	Bi1-X2 ³	3.018(3)
S1-C1	1.730(1)	S5-C13	1.730(1)	S1-C1	1.740(4)
S3-C7	1.700(1)	S7-C19	1.710(1)	S3-C7	1.727(6)
(b) bağ açıları ($^\circ$)					
S1-Bi1-S3	173.84(9)	S5-Bi2-S7	175.20(1)	S1-Bi1-S3	99.47
S1-Bi1-Br1	88.96(8)	S5-Bi2-Br4	93.32(8)	S1-Bi1-X1	83.88
S1-Bi1-Br2	100.13(8)	S5-Bi2-Br5	100.55(8)	S1-Bi1-X2	86.08
S1-Bi1-Br3	87.10(8)	S5-Bi2-Br6	86.71(8)	S1-Bi1-X3	89.07
S1-Bi1-Br2 ¹	100.37(8)	S5-Bi2-Br5 ²	89.58(8)	S3-Bi1-X1	89.66
S3-Bi1-Br1	86.93(7)	S7-Bi2-Br4	90.17(8)	S3-Bi1-X2	174.38
S3-Bi1-Br2	75.76(7)	S7-Bi2-Br5	76.25(8)	S3-Bi1-X3	81.34
S3-Bi1-Br3	97.94(7)	S7-Bi2-Br6	96.43(8)	X1-Bi1-X2	91.83
S3-Bi1-Br2 ¹	83.96(7)	S7-Bi2-Br5 ²	86.88(8)	X1-Bi1-X3	167.52
Br1-Bi1-Br2	95.77(4)	Br4-Bi2-Br5	88.34(4)	X2-Bi1-X3	97.96
Br1-Bi1-Br3	96.93(5)	Br4-Bi2-Br6	92.33(5)	S1-Bi1-X2 ³	168.46
Br1-Bi1-Br2 ¹	170.37(4)	Br4-Bi2-Br5 ²	176.97(4)	S3-Bi1-X2 ³	91.96
Br2-Bi1-Br3	165.50(4)	Br5-Bi2-Br6	172.66(5)	X1-Bi1-X2 ³	97.94
Br2-Bi1-Br2 ¹	85.01(4)	Br5-Bi2-Br5 ²	90.25(4)	X2-Bi1-X2 ³	82.48
Br3-Bi1-Br2 ¹	81.31(4)	Br6-Bi2-Br5 ²	88.73(4)	X2-Bi1-X3 ⁴	173.40(1)

¹ $I-x$, $I-y$, $2-z$ ² $I-x$, $I-y$, $I-z$ ³ x , $\frac{1}{2}-y$, $2+z$ ⁴ $I-x$, $I-y$, $-z$

Çizelge 5.9. Htmtsc ve Htetsc ligandlarının seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Htmtsc	(a) bağ uzunlukları (Å)		Htetsc
S1-C1	1.685(2)	S1-C1	1.684(2)
C1-N1	1.328(3)	C1-N1	1.325(3)
C1-N2	1.357(3)	C1-N2	1.348(3)
N2-N3	1.374(2)	N2-N3	1.371(3)
S3-C8	1.681(3)		
C8-N4	1.332(3)		
C8-N5	1.356(3)		
N5-N6	1.368(3)		
(b) bağ açıları (°)			
S1-C1-N1	123.9(2)	S1-C1-N1	124.5(2)
S1-C1-N2	119.3(2)	S1-C1-N2	119.0(2)
N-C1-N2	116.9(2)	N-C1-N2	116.5(2)
C1-N2-N3	119.9(2)	C1-N2-N3	119.5(2)
N2-N3-C2	115.5(2)	N2-N3-C2	116.5(2)
N3-C2-C3	121.6(2)	N3-C2-C3	120.2(2)
S3-C8-N4	124.0(2)		
S3-C8-N5	119.8(2)		
N4-C8-N5	116.2(2)		
C8-N5-N6	120.0(2)		
N5-N6-C9	116.7(2)		
N6-C9-C10	120.9(2)		

Çizelge 5.10. $\{[\text{BiCl}_2(\eta^1\text{-S-Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^- \}[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2$ (1), $\{\text{[BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Htmtsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (2) ve $\{\text{[BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Htetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (3) komplekslerinin kristal verileri

Kompleksler	1	2	3
Kaba Formül	$\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{Bi}_3\text{Cl}_{19}\text{N}_{24}\text{S}_{16}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{BiCl}_3\text{N}_9\text{OS}_6$	$\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{BiCl}_3\text{N}_9\text{OS}_6$
Molekül Ağırlığı ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	2428.11	945.25	987.32
Dalgaboyu (λ)	0.71073	0.71073	0.71073
Kristal sistem	Triklinik	Monoklinik	Monoklinik
Uzay grubu	P -1	P21/n	P 1 21/n 1
Sıcaklık (K)	100.01(10)	100(1)	100(10)
a (Å), b (Å), c (Å)	9.3627(4), 11.7675(4), 18.7815(5)	8.9950(2), 23.3251(3), 16.9500(3)	9.3516(2), 23.2904(6), 17.5249(4)
α (°), β (°), γ (°)	92.835(2), 100.903(3), 93.846(3)	90, 100.553(2), 90	90, 102.008(2), 90
V (Å ³)	2023.25(12)	3496.12(11)	3733.44(15)
Z	1	4	4
Yoğunluk (hesaplanan) ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.993	1.796	1.757
Kristal boyutu (mm)	0.4 x 0.4 x 0.5	0.113 x 0.196 x 0.405	0.025 x 0.037 x 0.13
F (000)	1170	1856	1952
Absorpsiyon katsayı μ (mm^{-1})	7.269	5.664	5.308
Tmin/Tmax	0.406/1.000	0.250/0.608	0.401/0.412
$2\theta_{\text{max}}$ (°)	2.900/28.495	3.160/27.111	3.387/27.104
Toplanan yansımalar	20780	31923	15712
Bağımsız yansımalar (R_{int})	8655	7066	7454
Gözlemlenen yansımalar [$I > 2\sigma(I)$]	7981	5657	6753
Parametre sayısı	473	384	468
Final R dizinleri [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0208$ $wR_2=0.0448$	$R_1=0.0307$ $wR_2=0.0683$	$R_1=0.0398$ $wR_2=0.0791$
Final R dizinleri (tüm veriler)	$R_1=0.0243$ $wR_2=0.0458$	$R_1=0.0479$ $wR_2=0.0760$	$R_1=0.0458$ $wR_2=0.0815$
F^2	1.037	1.050	1.163
$\Delta\rho_{\text{max}}$ ve $\Delta\rho_{\text{min}}$	1.324 ve -0.917	2.153 ve -1.933	1.381 ve -1.412

Çizelge 5.11. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}$ (4), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Htmtsc})_2]_n\}$ (5) ve $\{[\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\}$ (6) komplekslerinin kristal verileri

Kompleksler	4	5	6
Kaba Formül	C ₂₅ H ₃₂ Bi ₂ Br ₆ N ₁₂ O ₈	C ₂₈ H ₃₆ Bi ₂ Br ₆ N ₁₂ S ₈	C ₁₂ H ₁₄ BiI ₃ N ₆ S ₄
Molekül Ağırlığı (g.mol ⁻¹)	1670.52	1694.59	960.21
Dalgaboyu (λ)	1.54184	0,71073	0,71073
Kristal sistem	Triklinik	Monoklinik	Triklinik
Uzay grubu	P -1	C 1 2/c 1	P -1
Sıcaklık (K)	139(4)	100(10)	295.50(10)
a (Å), b (Å), c (Å)	9.1666(2), 10.6327(3), 25.7977(5)	17.1389(7), 17.9914(8), 7.9436(3)	10.5757(6), 11.1521(6), 11.8222(6)
α (°), β (°), γ (°)	82.4671(19), 89.1803(19), 69.678(2)	90, 98.036(4), 90	76.138(5), 75.224(5), 66.542(5)
V (Å ³)	2336.22(10)	2425.38(17)	1221.72(13)
Z	2	2	2
Yoğunluk (hesaplanan) (g.cm ⁻³)	2.375	2.320	2.610
Kristal boyutu (mm)	0.059 x 0.178 x 0.261	0,1 x 0,1 x 0,4	0.188 x 0.359 x 0.546
F (000)	1556	1584	868
Absorpsiyon katsayı μ (mm ⁻¹)	24.296	12.570	11.358
Tmin/Tmax	0.165/0.916	0.186/1.000	0.111/0.393
$2\theta_{\max}$ (°)	3.458/76.508	3.209/26.925	3.422/27.074
Toplanan yansımalar	40584	9285	8922
Bağımsız yansımalar (R_{int})	9681	2435	4862
Gözlemlenen yansımalar [$I > 2\sigma(I)$]	8470	2149	4377
Parametre sayısı	527	133	236
Final R dizinleri [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0706$ $wR_2=0,2078$	$R_1=0.0362$ $wR_2=0,0847$	$R_1=0.0298$ $wR_2=0.0631$
Final R dizinleri (tüm veriler)	$R_1=0.0773$ $wR_2=0,2160$	$R_1=0,0456$ $wR_2= 0.0941$	$R_1=0.0350$ $wR_2= 0.0665$
F^2	1,098	1.139	1.027
$\Delta\rho_{\max}$ ve $\Delta\rho_{\min}$	4.927 ve -2.490	3.096 ve -2.661	1.299 ve -1.126

Çizelge 5.12. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbzon ve Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbzon ligandlarının kristal verileri

Ligandlar	Htmtsc (L^2)	Htetsc (L^3)
Kaba Formül	$C_{14}H_{18}N_6S_4$	$C_8H_{11}N_3S_2$
Molekül Ağırlığı (g.mol ⁻¹)	398.58	213.32
Dalgaboyu (λ)	0.71073	0.71073
Kristal sistem	Triklinik	Monoklinik
Uzay grubu	P -1	P 1 21/c 1
Sıcaklık (K)	100	298
a (Å), b (Å), c (Å)	5.7780 (3), 10.7454 (5), 15.9683 (9)	8.4247 (3), 13.4031 (4), 9.4856 (4)
α (°), β (°), γ (°)	108.771 (5), 99.071 (5), 93.951 (5)	90, 97.382(4), 90
V (Å ³)	919.33 (9)	1062.21 (7)
Z	2	4
Yoğunluk (hesaplanan) (g.cm ⁻³)	1.440	1.334
Kristal boyutu (mm)	0.1 x 0.1 x 0.5	0.2 x 0.4 x 0.8
F (000)	416	448
Absorpsiyon katsayı μ (mm ⁻¹)	0.526	0.460
Tmin/Tmax	0.971/1.000	0.954/1.000
2θ _{max} (°)	3.600/28.570	3.404/26.941
Toplanan yansımalar	3955	4421
Bağımsız yansımalar (R_{int})	3955	2132
Gözlemlenen yansımalar [$I > 2\sigma(I)$]	3433	1679
Parametre sayısı	256	155
Final R dizinleri [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0390$ $wR_2=0.0858$	$R_1=0.0449$ $wR_2=0.1158$
Final R dizinleri (tüm veriler)	$R_1=0.0491$ $wR_2=0.0921$	$R_1=0.0591$ $wR_2=0.1284$
F^2	1.043	1.036
$\Delta\rho_{max}$ ve $\Delta\rho_{min}$	0.547 ve -0.902	0.185 ve -0.467

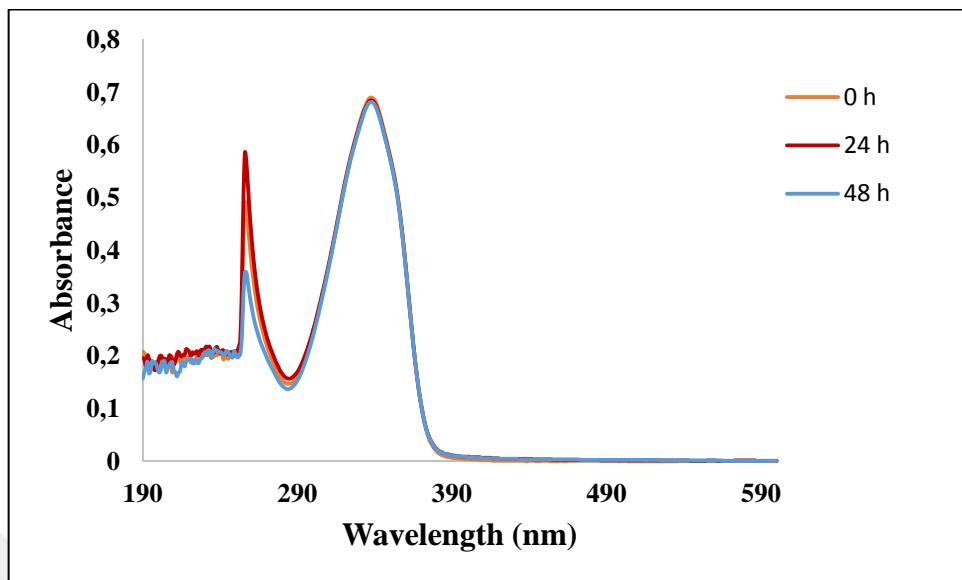
5.1.7 Bizmut(III) Halojenür Komplekslerinin Kararlılık Testleri

Bizmut(III) halojenür komplekslerinin (1-6) molar iletkenlik stabilité değerleri dimetilsülfoksit çözeltisi içerisinde ölçülerek belirlenmiştir. Bu bileşiklerin 0, 24 ve 48 saat sonra ölçülen değerleri arasında bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir (Çizelge 5.12). Bu da sentezlenen bizmut(III) halojenür komplekslerinin dimetilsülfoksit çözeltisi içerisinde kararlı olduğunu göstermektedir.

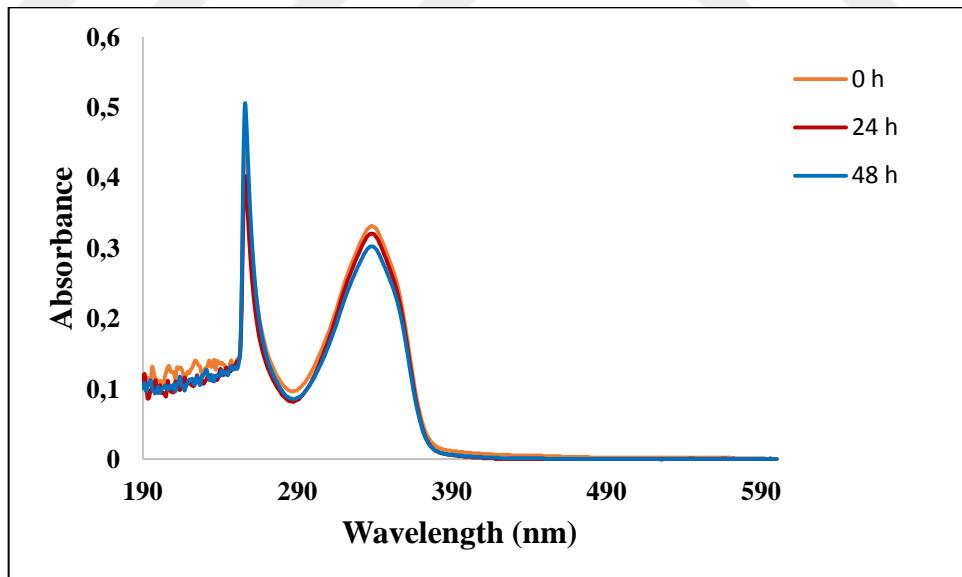
Bizmut(III) halojenür komplekslerinin (1-6) zamana bağlı bozunmaya karşı direncini tespit edebilmek için dimetilsülfoksit çözeltisi içerisinde UV-Vis spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Bizmut(III) halojenür komplekslerinin belirli sürelerde (0, 24 ve 48 saat) ölçümleri yapılarak kararlılıklarını tespit edilmiştir. Elde edilen spektrumlar Şekil 5.54-5.59'da verilmiştir.

Çizelge 5.13. Bizmut(III) halojenür komplekslerinin molar iletkenlik stabilité değerleri

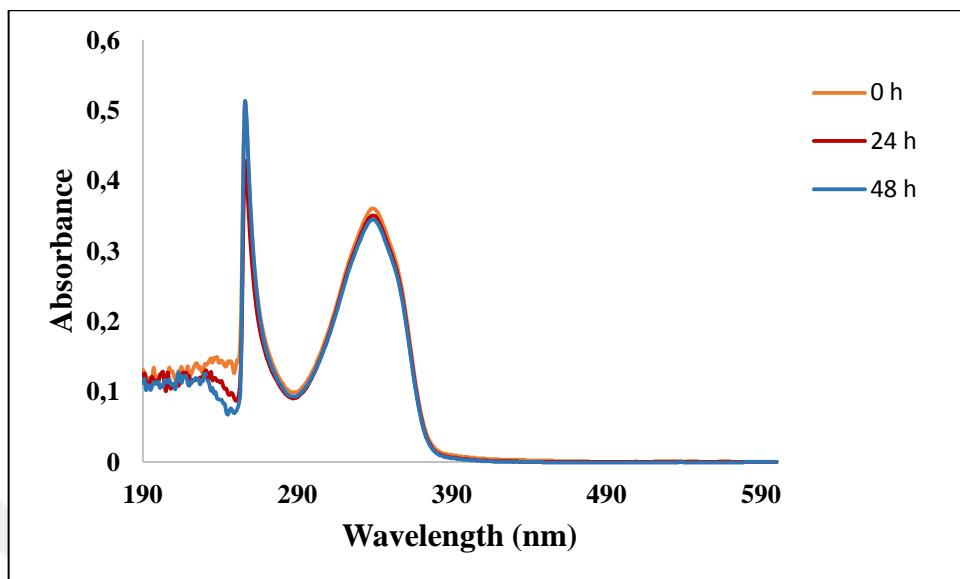
Kompleksler	0. Saat	24. Saat	48. Saat
{[BiCl ₂ (η ¹ -S-Httsc) ₄] ⁺ .Cl ⁻ }·[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ } (1)	65,73±1,3	66,76±0,3	66,82±0,2
{[BiCl ₃ (η ¹ -S-Htmtsc) ₃]·CH ₃ OH} (2)	4,70±0,2	5,86±0,2	6,96±0,2
{[BiCl ₃ (η ¹ -S-Htetsc) ₃]·CH ₃ OH} (3)	4,90±0,2	6,00±0,1	6,83±0,1
{[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ ·CH ₃ OH} (4)	22,60±0,1	23,23±0,2	23,23±0,2
{[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Htmtsc) ₂] _n } (5)	15,36±0,1	16,63±0,2	17,43±0,1
{[BiI ₂ (μ ₂ -I)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ } (6)	8,90±0,2	10,00±0,1	10,80±0,1



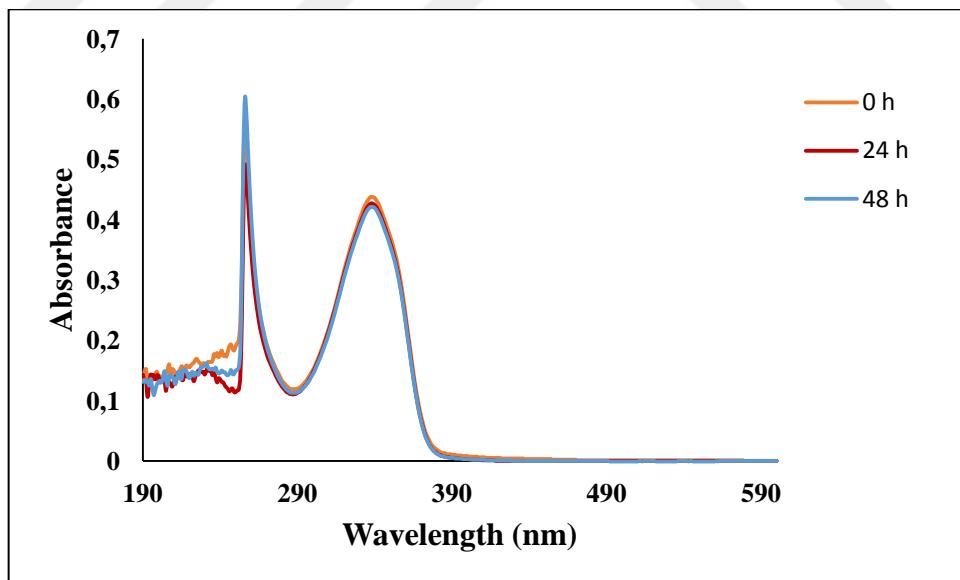
Şekil 5.54. $\{[\text{BiCl}_2(\eta^1\text{-S-Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^-[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2]_2\}$ (**1**) kompleksinin UV kararlılık spektrumu



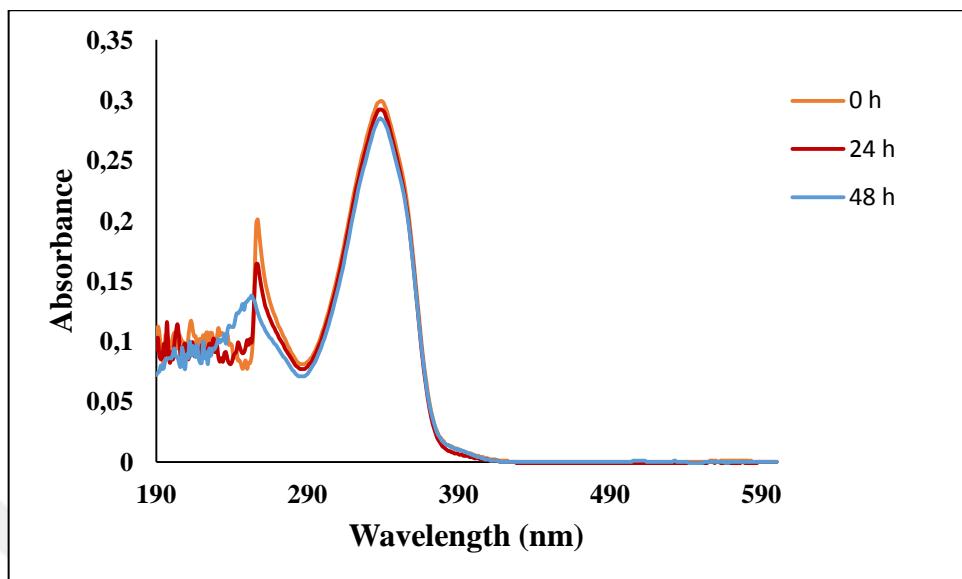
Şekil 5.55. $\{\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hmtsc})_3\}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**) kompleksinin UV kararlılık spektrumu



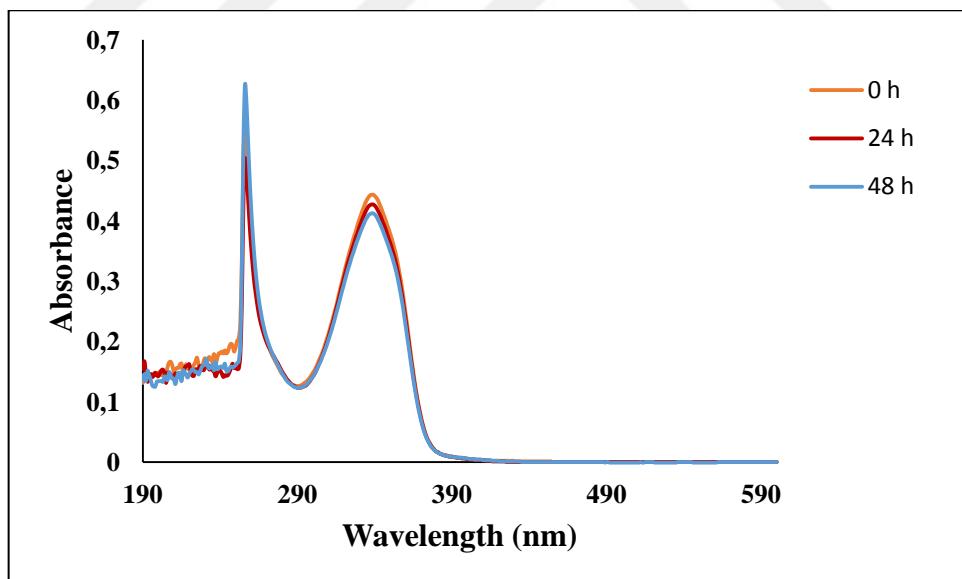
Şekil 5.56. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S-Htetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (**3**) kompleksinin UV kararlılık spektrumu



Şekil 5.57. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S-Httsc})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (**4**) kompleksinin UV kararlılık spektrumu



Şekil 5.58. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hmtsc})_2]_n\}$ (**5**) kompleksinin UV kararlılık spektrumu



Şekil 5.59. $\{[\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I})(\eta_1\text{-S-Htsc})_2]_2\}$ (**6**) kompleksinin UV kararlılık spektrumu

5.1.8 Sentezlenen Bizmut(III) Halojenür Komplekslerinin ve Ligandlarının Biyolojik Aktiviteleri

5.1.8.1 Antiproliferatif Aktiviteleri

Bizmut(III) halojenür bileşiklerinin ve serbest ligandlarının 48 saatlik bir inkübasyondan sonra insan meme adenokarsinom (MCF-7)'a karşı sitotoksik aktiviteleri test edildi (Ozturk vd., 2021). Bunun sonucunda kanserli (MCF-7) hücrelere karşı bizmut(III) halojenür bileşiklerinin IC_{50} değerlerinin 5,4 ila 8,0 μM arasında olduğu, ligandlarının ise 30 μM 'dan daha yüksek olduğu tespit edildi (Çizelge 5.13).

Elde edilen bu sonuçlara göre, bizmut(III) halojenür komplekslerinin kanser hücrelerine karşı ligandlarına (HTTSC, HTMTSC, HTETSC) kıyasla daha aktif oldukları görülmektedir. Ayrıca htts'ın bizmut(III) halojenür komplekslerinden 1, 4 ve 6 no'lu bileşikler, cisplatin ile benzer aktivite sergilemektedirler (Arda, Ozturk, Banti, Kourkoumelis, Manoli, Tasiopoulosod ve Hadjikakou, 2016). 2, 3 ve 5 no'lu bileşikler ise daha az aktivite göstermişlerdir. Ancak IC_{50} değerleri yine cisplatin ile yakın değerlerdedir. Aynı zamanda 1, 4 ve 6 no'lu bileşiklerin geometrik yapılarının diğer bileşikerden farklı olarak dimerik yapıda oldukları görülmüştür. Bu nedenle, sadece metal iyonu değil, ligandın tipi ve bileşiğin geometrik yapısında bileşiğin antikanser aktivitesini etkilemektedir.

5.1.8.2 Antimikrobiyal Aktiviteleri

Bizmut(III) bileşiklerinin ve serbest ligandlarının antimikrobiyal aktiviteleri Agar Disk-Difüzyon yöntemi ile Gram negatif (*P. Aeuroginosa*, *E. Coli*) ve Gram pozitif (*S. Epidermidis* ve *S. Aureus*) türler üzerinde test edildi (Ozturk vd., 2021). Çalışma sonucunda (Şekil 5.60), bizmut komplekslerinin test edilen bakteri türlerine karşı 11,3 ila 16,3 mm IZ aralığında aktivite gösterdiği, ligandlarının ise 9,0 ila 11,3 mm IZ aralığında, daha düşük antimikrobiyal aktivite sergiledikleri görüldü (Çizelge 5.14). Aynı zamanda 3 no'lu bileşiğin, tüm bakteri türlerine karşı en yüksek antibakteriyel aktivite gösterdiği gözlemlendi. Bu sonuca göre liganttaki R grubunun yapısının, bileşiğin çoğalma önleyici aktivitesini etkilediği tespit edildi.

Literatürde yer alan çalışmalar ve bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar, tiyosemikarbazonların metal komplekslerinin, serbest haldeki tiyosemikarbazonlardan daha yüksek biyolojik aktiviteye sahip olduklarını göstermektedir. Tiyosemikarbazonların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin daha yüksek olması, metal iyonlarının koordinasyonu ile elde edilmektedir (Piri, Moradi Shoeili ve Assoud, 2017).

Çizelge 5.14. Bizmut(III) halojenür bileşiklerinin ve serbest ligandlarının MCF-7 (insan meme adenokarsinom)'ye karşı IC₅₀ değerleri

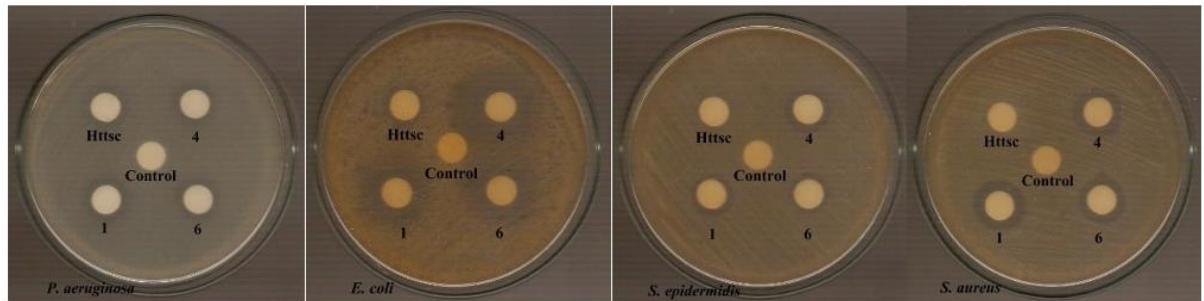
Bileşikler	IC ₅₀ (µM)	Ref.
Httsc (L¹)	>30	*
Hmttsc (L²)	>30	*
Htetsc (L³)	>30	*
{[[BiCl ₂ (η ¹ -S-Httsc) ₄] ⁺ .Cl ⁻][BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ } (1)	5,4±0,3	*
{[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hmttsc) ₃]·CH ₃ OH} (2)	7,2±0,5	*
{[BiCl ₃ (η ¹ -S-Htetsc) ₃]·CH ₃ OH} (3)	8,0±0,5	*
{[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ ·CH ₃ OH} (4)	5,5±0,1	*
{[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hmttsc) ₂] _n } (5)	7,5±0,3	*
{[BiI ₂ (μ ₂ -I)(η ¹ -S-Httsc) ₂] ₂ } (6)	5,9±0,3	*
Cisplatin	5,5±0,4	(Arda vd., 2016)

*Yapılan çalışma sonuçları

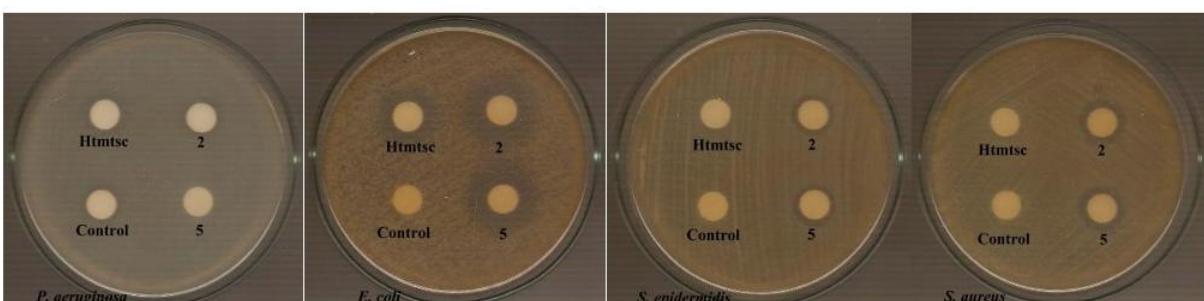
Çizelge 5.15. Bizmut(III) halojenür (1-6) bileşiklerinin ve ligandlarının 1 mM'de P. aeruginosa, E. coli, S. epidermidis ve S. aureus'a karşı inhibisyon bölgeleri (mm)

Bileşikler	Pseudomonas aeuroginosa	Escherichia coli	Staphylococcus epidermidis	Staphylococcus aureus
Httsc (L¹)	11,1±0,6	10,0±1,1	9,0±0,0	9,0±0,0
Hmttsc (L²)	9,5±1,0	11,0±0,0	9,0±0,0	9,0±0,0
Htetsc (L³)	9,5±0,7	11,3±0,5	9,0±0,0	9,5±0,6
1	11,3±0,7	16,3±0,5	13,7±0,7	14,2±0,3
2	11,5±0,6	15,5±1,0	12,1±1,1	13,3±0,7

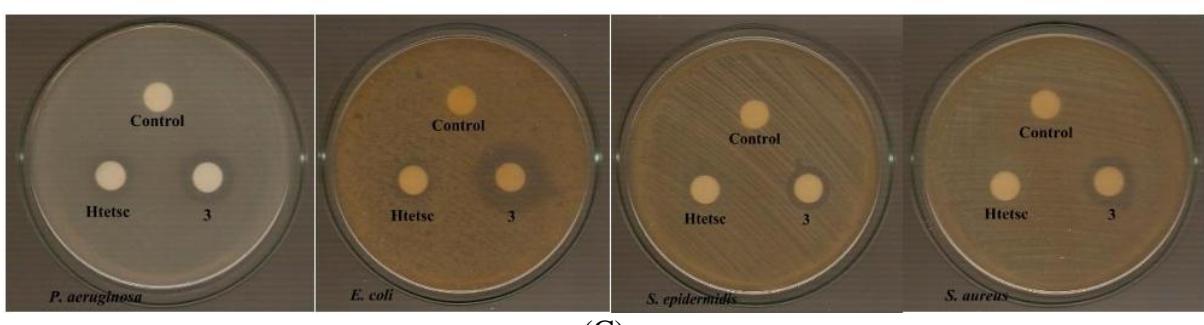
3	15,0±1,1	15,5±1,0	14,0±0,0	15,0±0,0
4	12,1±0,9	15,0±0,0	12,7±0,7	14,2±0,3
5	11,8±0,3	13,8±0,3	11,8±0,5	14,2±0,9
6	11,7±0,7	14,3±0,7	12,8±0,9	14,5±1,0



(A)



(B)



(C)

Şekil 5.60. 1, 4, 6 ve Httsc (A), 2, 5 ve Htmtsc (B) ve 3, Htetsc (C)'nin 1 mM'de *P. aeruginosa*, *E. coli*, *S. epidermidis* ve *S. aureus*'a karşı inhibisyon bölgeleri (mm)

6. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu tez çalışması sonucunda tiyosemikarbazon türevi olan tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon, tiyofen-2-karbaldeht-N-metil tiyosemikarbazon ve tiyofen-2-karbaldehit-N-ethyl tiyosemikarbazon olmak üzere üç farklı ligand sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ligandların bizmut(III) klorür, bizmut(III) bromür ve bizmut(III) iyodür ile belirli çözüçüler içerisinde reaksiyonu sonucu $\{[[\text{BiCl}_2(\eta^1-\text{S-Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^-][\text{BiCl}_2(\mu_2-\text{Cl})(\eta^1-\text{S-Httsc})_2]_2\}$ (**1**), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S-Hmtsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (**2**), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1-\text{S-Htetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (**3**), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S-Httsc})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (**4**), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S-Hmtsc})_2]_n\}$ (**5**) ve $\{[\text{BiI}_2(\mu_2-\text{I})(\eta^1-\text{S-Httsc})_2]_2\}$ (**6**) kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin karakterizasyonu erime noktası tayini, molar iletkenlik, UV-Vis spektroskopisi, ^1H ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, FT-Raman spektroskopisi, TG-DTA analizi, elemental analiz ve X-ışını kırınımı analizi yöntemi ile aydınlatılmıştır. Aynı zamanda sentezlenen bu tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bizmut(III) halojenür komplekslerinin antimikrobiyal ve antiproliferatif etkileri gram-pozitif ve gram-negatif türler ile MCF-7 kanser hücreleri üzerinde incelenmiştir.

Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandlar (Httsc, Hmtsc, Htetsc), ilgili keton veya aldehitin tiyosemikarbazit ile 1:1 stokiyometrik oranlarda reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarbazon (Httsc) ligandının metanol/etanol çözücü ortamında bizmut(III) klorür ile 3:1 stokiyometrik oranda gerçekleştirilen reaksiyonu sonucu $\{[[\text{BiCl}_2(\eta^1-\text{S-Httsc})_4]^+\cdot\text{Cl}^-][\text{BiCl}_2(\mu_2-\text{Cl})(\eta^1-\text{S-Httsc})_2]_2\}$ (**1**), metanol çözücü ortamında bizmut(III) bromür ile 2:1 molar stokiyomerideki reaksiyonu sonucu $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S-Httsc})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (**4**) ve metanol çözücü ortamında bizmut(III) iyodür ile 2:1 molar stokiyomerideki reaksiyonu sonucu ise $\{[\text{BiI}_2(\mu_2-\text{I})(\eta^1-\text{S-Httsc})_2]_2\}$ (**6**) kompleksleri sentezlenmiştir. Tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarbazon (Hmtsc) ligandının

metanol/etanol çözücü ortamında bizmut(III) klorür ile 3:1 molar stokiyomeride gerçekleştirilen reaksiyonu sonucu $\{[BiCl_3(\eta^1-S-Hmtsc)_3]\cdot CH_3OH\}$ (2), metanol çözücü ortamında bizmut(III) bromür ile 2:1 molar stokiyomerideki reaksiyonu sonucu ise $\{[BiBr_2(\mu_2-Br)(\eta^1-S-Hmtsc)_2]_n\}$ (5) bileşikleri sentezlenmiştir. Tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarbazon (Htetsc) ligandının metanol/etanol çözücü ortamında bizmut(III) klorür ile 3:1 molar stokiyomeride gerçekleştirilen reaksiyonu sonucunda ise $\{[BiCl_3(\eta^1-S-Htetsc)_3]\cdot CH_3OH\}$ (3) bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen tiyosemikarbazon türevi ligandlar ve bizmut(III) halojenür bileşikleri yüksek verimlerle elde edilmişlerdir. Erime noktaları incelendiğinde sırasıyla 187-188°C (Httsc), 155-156°C (Hmtsc), 188-189°C (Htetsc), 184-185°C (1), 184-185°C (2), 163-164°C (3), 181-182°C (4), 207-208°C (5) ve 190-191°C (6) olduğu görülmüştür. Bizmut(III) halojenür komplekslerinin erime noktalarının ligandlarından farklı olması bizmut(III) halojenür komplekslerinin yeni bileşikler olduğunu göstermektedir. Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin molar iletkenlik değerlerine, iletkenlik değeri $66.31 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ olan $\{[[BiCl_2(\eta^1-S-Httsc)_4]^+ \cdot Cl^-][BiCl_2(\mu_2-Cl)(\eta^1-S-Httsc)_2]_2\}$ (1) bileşığının 1:1 elektrolit özelliğe sahip olduğu, iletkenlik değerlerinin $5,84-23,02 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ aralığında olan (2-6) bileşiklerinin ise elektrolit özelliğe sahip olmadıkları tespit edilmiştir.

Sentezlenen tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bu ligandların bizmut(III) halojenür bileşiklerinin FT-IR spektrumları alınarak karakteristik $v(N^1-H)$, $v(N^2-H)$, $v(C-N)$ ve $v(C=S)$ bandlarına ait titreşim frekansları incelenmiştir. Böylece sentezlenen yeni bileşiklerdeki karakteristik bandların titreşim frekanslarının, kullanılan serbest ligandların titreşim frekanslarından farklı olduğu tespit edilmiştir. Ligandların yapısında bulunan $v(N^2-H)$ bağına ait titreşim frekans değeri ligandların tiyon formunda olduğunu, $v(C=S)$ bağına ait titreşim frekans değeri ise ligandların bizmut iyonuna sülfür donör atomları üzerinden bağlandığını göstermektedir.

Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin FT-Raman spektrumları alınarak bizmut-kükürt ve bizmut-halojenür atomlarının yapmış olduğu titreşim frekansları incelenmiştir. Raman spektrumlara göre sentezlenen komplekslerin $376-408 \text{ cm}^{-1}$ aralığında Bi-S bağlarına, $151-290 \text{ cm}^{-1}$ aralığında Bi-X (X: Cl, Br, I) bağlarına ait titreşim frekanslarının olduğu belirlenmiştir.

Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin TG-DTA analizleri yapılarak sıcaklık ile kütlelerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. $\{[[BiCl_2(\eta^1-S-Httsc)_4]^+ \cdot Cl^-][BiCl_2(\mu_2-Cl)(\eta^1-S-Httsc)_2]_2\}$ (1), $\{[BiCl_3(\eta^1-S-Hmtsc)_3]\cdot CH_3OH\}$ (2), $\{[BiCl_3(\eta^1-S-Htetsc)_3]\cdot CH_3OH\}$ (3), $\{[BiBr_2(\mu_2-Br)(\eta^1-S-Httsc)_2]_2\cdot CH_3OH\}$ (4), $\{[BiBr_2(\mu_2-Br)(\eta^1-S-$

$\text{Htmtsc}_2\text{I}_n\}$ (5) ve $\{\text{BiI}_2(\mu_2\text{-I})(\eta^1\text{-S-Httsc})_2\}_2$ (6) komplekslerinin 90°C 'ye kadar kararlı oldukları tespit edilmiştir. Bu bileşiklerin termal analizlerinin iki ve üç ayrışma adımda gerçekleştiği görülmüştür. Kompleks 1'in toplam kütle kaybının $201\text{-}938^\circ\text{C}$ aralığında %83,43, kompleks 2'nin toplam kütle kaybının $134\text{-}937^\circ\text{C}$ aralığında %90,42, kompleks 3'ün toplam kütle kaybının $155\text{-}936^\circ\text{C}$ aralığında %85,54, kompleks 4'ün toplam kütle kaybının $90\text{-}938^\circ\text{C}$ aralığında %88,16, kompleks 5'in toplam kütle kaybının $205\text{-}939^\circ\text{C}$ aralığında %85,06 ve kompleks 6'nın toplam kütle kaybının ise $202\text{-}938^\circ\text{C}$ aralığında %87,89 olduğu belirlenmiştir.

Sentezlenen ligand ve bizmut(III) halojenür bileşiklerinin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları alınarak spektrumlardaki kimyasal kayma değerleri incelenmiştir. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları DMSO-d6 çözücüsü içerisinde alınmıştır ve çözücü piklerinin ^1H NMR'da 2,54 ppm'de, ^{13}C NMR'da 40,45 ppm'de olduğu gözlemlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin spektrum değerlerinin, serbest ligandlarının NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerlerine yakın olduğu görülmüştür. En fazla kimyasal kayma C=S altında meydana gelmiştir ve bu da ligandların bizmut atomuna kükürt donör atomu üzerinden bağlandığını göstermektedir.

Sentezlenen tiyosemikarazon türevi ligandlar ve bu ligandların bizmut(III) halojenür bileşiklerinin UV spektrumları $3,33 \times 10^{-6}$ M'de DMSO çözücüsü içerisinde ölçüлerek spektrum değerleri incelenmiştir. Bizmut bileşiklerin ve serbest ligandlarının yapısında meydana gelen elektronik geçişler belirlenerek Σ değerleri hesaplanmıştır. Komplekslerde ve ligandlarda $\pi\text{-}\pi^*$ ($>\text{C=C}<$) ve $n\text{-}\pi^*$ ($>\text{C=S}$) geçişlerini gösteren absorbans bandları tespit edilmiştir. Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinde ligandların bizmut atomuna sülfür atomu üzerinden bağlanması $n\text{-}\pi^*$ ($>\text{C=S}$) geçişlerinde bizmut bileşiklerinin ligandlara oranla farklılık gösterdiği gözlemlenmiştir.

Sentezlenen serbest ligand ve komplekslerinin yapıları X-ışını kırınımı analizi yöntemi ile aydınlatılmıştır. Elde edilen ligand ve bizmut(III) bileşiklerinin analiz sonuçları incelendiğinde tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarazon, tiyofen-2-karbaldehit-N-metil tiyosemikarazon ve tiyofen-2-karbaldehit-N-etil tiyosemikarazon ligandlarının bizmut iyonuna ligandın yapısında bulunan kükürt donör atomu üzerinden tek dişli olarak bağlılığı görülmüştür. Bu ligandların tiyon formunda ve azometin azot atomuna göre E konformasyonunda (trans) olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen komplekslerden $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-$

$\text{S-Htmtsc}_3\} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ } (2) ve $\{\text{[BiCl}_3(\eta^1-\text{S-Htetsc})_3\} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}$ (3) monomerik, $\{\text{[BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S-Httsc})_2\}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}$ (4) ve $\{\text{[BiI}_2(\mu_2-\text{I})(\eta^1-\text{S-Httsc})_2\}_2\}$ (6) dimerik, $\{\text{[BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S-Htmtsc})_2\}_n\}$ (5) polimerik yapıya sahip olup $\{\text{[[BiCl}_2(\eta^1-\text{S-Httsc})_4]^+\text{Cl}^- \cdot \text{[BiCl}_2(\mu_2-\text{Cl})(\eta^1-\text{S-Httsc})_2\}_2\}$ (1) kompleksi ise bir monomerik ve bir dimerik olmak üzere iki ayrı yapıdan meydana gelmiştir. Aynı zamanda yapısında serbest halde bulunan bir klor iyonu mevcuttur. $\{\text{[BiCl}_3(\eta^1-\text{S-Htmtsc})_3\} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}$ (2), $\{\text{[BiCl}_3(\eta^1-\text{S-Htetsc})_3\} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}$ (3) ve $\{\text{[BiBr}_2(\mu_2-\text{Br})(\eta^1-\text{S-Httsc})_2\}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}$ (4) komplekslerinin yapısında metanol molekülü yer almaktadır. Dimerik yapıya sahip olan bileşiklerde köprü görevi gören atomların Cl, Br ve I (halojen) atomları olduğu görülmektedir. 1, 4 ve 6 no'lu bileşiklerin yapısında bulunan tiyofen-2-karbaldehit tiyosemikarazon ligandının kristal yapısı daha önce başka bir çalışmada aydınlatılmıştır (Mathew & Palenik, 1971).

Bizmut(III) halojenür komplekslerinin (1-6) molar iletkenlik stabilité değerleri dimetilsülfoksit çözeltisi içerisinde ölçülerek belirlenmiştir. Sentezlenen bizmut bileşiklerinin 0, 24 ve 48 saat sonra ölçülen değerleri arasında bir değişiklik olmadığı ve dimetilsülfoksit çözeltisi içerisinde kararlı oldukları gözlemlenmiştir.

Bizmut(III) halojenür komplekslerinin (1-6) zamana bağlı bozunmaya karşı dirençleri dimetilsülfoksit çözeltisi içerisinde UV-Vis spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Bizmut(III) halojenür komplekslerinin 0, 24 ve 48 saat sonra ölçümleri yapılarak kararlılıklarını tespit edilmiştir.

Bizmut(III) halojenür bileşiklerinin ve serbest ligandlarının, antimikrobiyal ve antiproliferatif etkileri Gram-pozitif ve Gram-negatif türler ile MCF-7 kanser hücreleri üzerinde incelenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre, bizmut(III) halojenür komplekslerinin, ligandlarına (Httsc, Htmtsc, Htetsc) kıyasla daha aktif oldukları görülmüştür. Liganttaki R grubunun yapısının ve bileşenin geometrik yapısının biyolojik aktive üzerinde oldukça etkili olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Ada, M. (2014). *Yeni bizmut(III) bromür tiuram türevi bileşiklerin tasarımları ve geliştirilmesi* (Yüksek Lisans Tezi), Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Aksoy, M. (2015). *Bisiklik yapıların bizmut (III) nitrat penta hidrat ile reaksiyonlarının incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi), Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karaman.
- Altun, A., Kumru, M. & Dimoglo, A. (2001). The role of conformational and electronic parameters of thiosemicarbazone and thiosemicarbazide derivatives for their dermal toxicity. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 572(1–3), 121–134. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(01\)00576-0](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(01)00576-0).
- Andrew, E. R. (1994). Introduction to nuclear magnetic resonance. In *NMR in Physiology and Biomedicine*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-283980-1.50006-5>.
- Anjaneyulu, O., Prasad, T. K. & Swamy, K. C. K. (2010). Coordinatively polymeric and monomeric bismuth(III) complexes with pyridine carboxylic acids. *Dalton Transactions*, 39(8), 1935–1940. <https://doi.org/10.1039/b920775a>.
- Arda, M., Ozturk, I. I., Banti, C. N., Kourkoumelis, N., Manoli, M., Tasiopoulosd, A. J. & Hadjikakou, S. K. (2016). Novel bismuth compounds: Synthesis, characterization and biological activity against human adenocarcinoma cells. *RSC Advances*, 6(35), 29026–29044. <https://doi.org/10.1039/c6ra01181k>.
- Ashfield, L. J., Cowley, A. R., Dilworth, J. R. & Donnelly, P. S. (2004). Functionalized thiosemicarbazone clusters of copper(I) and silver(I). *Inorganic Chemistry*, 43(14), 4121–4123. <https://doi.org/10.1021/ic035451+>.
- Avcu, C. (2019). *Kiral aminlerden enantiyosaf tiyosemikarbazon türevlerinin sentezi* (Yüksek Lisans Tezi), Gaziantep Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep.

- Aydınöz, B. (2010). *Aromatik aldehitlerden türeyen tiyosemikarbazonların sentezi ve karakterizasyonu* (Yüksek lisans tezi), Gaziantep Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep.
- Aytar, E. C., Akata, I. ve Açık, L. (2020). Suillus Luteus (L). Roussel Ekstresi'nin antioksidan, antimikrobiyal ve antiproliferatif aktivites. *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 44(3), 373–387. <https://doi.org/10.33483/jfpau.707014>.
- Battaglia, L. P., Corradi, A. B. & Pelosi, G. (1992). Synthesis and structural characterization of bismuth complexes with sulphur-containing ligands: The crystal and molecular structures of two derivatives of BiBr_3 and $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ with imidazolidine-2-thione. *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research*, 22(3), 275–279. <https://doi.org/10.1007/BF01199529>.
- Battaglia, L. P., Pelizzi, C., Tarasconi, P. & Collection, D. (1990). Chemical and structural investigations on bismuth complexes of 2,6-di-acetylpyridine bis(2-thenoylhydrazone) and 2,6-diacetylpyridine bis(thiosemicarbazone). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1, 3857–3860.
- Bellitto, C., Gattegno, D. & Giuliani, A. M. (1974). Conformational studies of some potentially bidentate thiosemicarbazones and related complexes of zinc(II). *J.C.S. Dalton*, 758–762.
- Bhatki, K. S. (1977). Radiochemistry of bismuth. *ERDA Technical Information Center*, 10–22.
- Boyle, J., Pedrotty, D. M., Scottb, B. & Ziller, J. W. (1974). Bismuth (III) coordination compounds. Synthesis, characterization and X-ray structures of $[\text{Bi}(\text{Cl})(\mu\text{-Cl})_2(\text{THF})_2]^\infty$, $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CMe})_3(\text{Solv})_x$ ($\text{Solv} = \text{py}$, $x = 2$ or Melm , $x = 4$) [1] and $[\text{Bi}(\mu\text{-OCH}_2\text{CMe}_3)(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)_2(\text{Solv})]_2$ ($\text{Solv} = \text{HOCH}_2\text{CMe}_3$ or py). *Polyhedron*, 17(11), 1959.
- Çakmak, M. (2016). *Tiyon gurubu içeren n-metil-2-merkaptobenzotiyazol'ün bizmut(III) halojenürler (BiX_3 , $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ile oluşturduğu yeni bileşiklerin sentezi ve kimyasal yapılarının aydınlatılması* (Yüksek Lisans Tezi), Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Çakmak, M., Ozturk, I. I., Banti, C. N., Manoli, M., Moushi, E., Tasiopoulos, A. J., Grzeskiewicz, A. M., Kubicki, M. & Hadjikakou, S. K. (2018). Bismuth(III) bromide-thioamide complexes: Synthesis, characterization and cytotoxic properties. *Main Group Metal Chemistry*, 41(5–6), 143–154. <https://doi.org/10.1515/mgmc-2018-0035>.
- Campbell, M. J. M. (1975). Transition metal complexes of thiosemicbazide and thiosemicarbazones. *Coordination Chemistry Reviews*, 15(2–3), 279–319. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80276-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80276-3).
- Çandır, S. (2014). *Gıda, su ve farmasötik örneklerdeki bazı eser metal iyonlarının zenginleştirilmesi ve tayini* (Doktora Tezi), Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Carmalt, C. J., Cowley, A. H., Decken, A., Lawson, Y. G. & Norman, N. C. (1996). Synthesis, structures, and reactivity of biphenylene complexes of bismuth(III). *Organometallics*, 15(2), 887–890. <https://doi.org/10.1021/om950734y>.

- Casas, J. S., García-Tasende, M. S. & Sordo, J. (2000). Main group metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. A structural review. *Coordination Chemistry Reviews*, 209(1), 197–261. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00363-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00363-5).
- Çobanoğlu, S. (2005). *Substitüe tiyosemikarbazonlar ve tiyadiazollerin sentezi* (Yüksek Lisans Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- De Marcillac, P., Coron, N., Dambier, G., Leblanc, J. & Moalic, J. P. (2003). Experimental detection of α -particles from the radioactive decay of natural bismuth. *Nature*, 422(6934), 876–878. <https://doi.org/10.1038/nature01541>.
- Duman, S. (2014). *Bazı 2-hidroksi aldehit tiyosemikarbazonların dioksomolibden(VI) kompleksleri* (Doktora Tezi), İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Eğlence, S. (2008). *2-hidroksi-1-naftaldehit-4-(H/C₆H₅) tiyosemikarbazon s-etyl esterlerinin diokso molibden(VI) kompleksleri* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Erdik, E. (2008). *Organik kimyada spektroskopik yöntemler* (5. Baskı). Ankara: Gazi Kitapevi.
- Fang, Y., Wang, Y. T., Zhao, M., Lu, Y. L., Li, M. X. & Zhang, Y. H. (2018). Bismuth(III) and diorganotin(IV) complexes of bis(2-acetylpyridine) thiocarbonohydrazone: Synthesis, characterization, and apoptosis mechanism of action in vitro. *Polyhedron*, 155, 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.08.049>.
- Fujii, N., Mallari, J. P., Hansell, E. J., MacKey, Z., Doyle, P., Zhou, Y. M., Gut, J., Rosenthal, P. J., McKerrow, J. H. & Guy, R. K. (2005). Discovery of potent thiosemicarbazone inhibitors of rhodesain and cruzain. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 15(1), 121–123. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2004.10.023>.
- Georgopoulou, A. S., Ulvenlund, S., Mingos, D. M. P. & Williams, D. J. (1999). Moieties capable of forming complementary hydrogen bonds. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 547–551.
- Gómez-Saiz, P., García-Tojal, J., Maestro, M. A., Mahía, J., Arnaiz, F. J., Lezama, L. & Rojo, T. (2003). New 1,3,4-oxadiazolecopper(II) derivatives obtained from thiosemicarbazone complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2(14), 2639–2650. <https://doi.org/10.1002/ejic.200200689>.
- Greenwood, N.N. & Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the elements*. School Of Chemistry University of Leeds U.K. [https://doi.org/10.1016/s0277-5387\(00\)84180-7](https://doi.org/10.1016/s0277-5387(00)84180-7).
- Günaydin, N. (2005). *Uzun süreli alüminyum kaplarda yapılan yoğurtlarla beslenenlerde plazma alüminyum seviyeleri ile oksidatif durum arasındaki ilişkinin araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi), Harran Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- Güveli, Ş. (2007). *Bazı hidroksibenzaldehid n-fenil-tiyosemikarbazonların nikel(II) komplekslerinin sentezi* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Güveli, Ş. (2012). *Dikloro-bis-trifenilfosfin-Ni(II) kompleksinin bazı tiyosemikarbazon türevleri ile reaksiyonlarının incelemesi* (DoktoraTTezi), İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Han, A., Ozturk, I. I., Banti, C. N., Kourkoumelis, N., Manoli, M., Tasiopoulos, A. J., Owczarzak, A. M., Kubicki, M. & Hadjikakou, S. K. (2014). Antimony(III) halide compounds of thioureas: Structures and biological activity. *Polyhedron*, 79, 151–160. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.05.014>.

Hong, W. S., Wu, C. Y., Lee, C. S., Hwang, W. S. & Chiang, M. Y. (2004). Novel iron carbonyl complexes from thiophene-2-carboxaldehyde thiosemicarbazone. *Journal of Organometallic Chemistry*, 689(2), 277–285.

Imran, A., Wani, W. A. & Saleem, K. (2013). Empirical formulae to molecular structures of metal complexes by molar conductance. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 43(9), 1162–1170. <https://doi.org/10.1080/15533174.2012.756898>.

Kartav, B. (2019). *Synthesis and characterization of bismuth containing novel type oxyphosphates* (Master's thesis), In Bolu Abant Izzet Baysal University The Graduate School Of Natural And Applied Sciences, Bolu.

Kauffman, G. B. (1985). Transition metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. *Coordination Chemistry Reviews*, 63, 127–160.

Kearns, J. & Turner, A. (2016). An evaluation of the toxicity and bioaccumulation of bismuth in the coastal environment using three species of macroalga. *ENPO*, 208, 435–441. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.10.011>.

Kwasnik, W. (1963). *Fluorine compounds*. In Handbook of Preparative Inorganic Chemistry (Second Edi). Academic Press INC.. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-395590-6.50012-0>.

Labisbal, E., Haslow, K. D., Sousa-Pedrares, A., Valdés-Martínez, J., Hernández-Ortega, S. & West, D. X. (2003). Copper(II) and nickel(II) complexes of 5-methyl-2-hydroxyacetophenone N(4)-substituted thiosemicarbazones. *Polyhedron*, 22(20), 2831–2837. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(03\)00405-4](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(03)00405-4).

Li, M., Lu, Y., Yang, M., Li, Y., Zhang, L. & Xie, S. (2012). One dodecahedral bismuth(III) complex derived from 2-acetylpyridine N(4)-pyridylthiosemicarbazone: Synthesis, crystal structure and biological evaluation. *Dalton Transactions*, 41(41), 12882–12887. <https://doi.org/10.1039/c2dt31256e>.

Li, M. X., Yang, M., Niu, J. Y., Zhang, L. Z. & Xie, S. Q. (2012). A nine-coordinated bismuth(III) complex derived from pentadentate 2,6-diacetylpyridine bis(4N-methylthiosemicarbazone): Crystal structure and both in vitro and in vivo biological evaluation. *Inorganic Chemistry*, 51(22), 12521–12526. <https://doi.org/10.1021/ic301959z>.

Li, M. X., Zhang, L. Z., Yang, M., Niu, J. Y. & Zhou, J. (2012). Synthesis, crystal structures, in vitro biological evaluation of zinc(II) and bismuth(III) complexes of 2-acetylpyrazine N(4)-phenylthiosemicarbazone. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 22(7), 2418–2423. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2012.02.024>.

- Lobana, T. S., Bawa, G., Hundal, G., Pannu, A. P. S., Butcher, R. J., Liaw, B. J. & Liu, C. W. (2007). The influence of substituents (R) at the C2 carbon on bonding properties of thiosemicarbazones $\{RC_2(H)\{\text{double bond, long}\}N^3-N_2H-C^1(\{\text{double bond, long}\}S)-N^1H_2\}$ in palladium(II) complexes. *Polyhedron*, 26(17), 4993–5000. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.07.024>.
- Lobana, T. S., Indoria, S., Sharma, M., Nandi, J., Jassal, A. K., Hundal, M. S. & Castineiras, A. (2014). Synthesis, structure and spectroscopy of mono- and di-nuclear copper(I) complexes incorporating anionic thiophene based thiosemicarbazones-first examples. *Polyhedron*, 80, 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.01.002>
- Lobana, T. S., Khanna, S., Butcher, R. J., Hunter, A. D. & Zeller, M. (2006). Synthesis, crystal structures and multinuclear NMR spectroscopy of copper(I) complexes with benzophenone thiosemicarbazone. *Polyhedron*, 25(14), 2755–2763. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.04.006>.
- Lobana, T. S., Khanna, S., Sharma, R., Hundal, G., Sultana, R., Chaudhary, M., Butcher, R. J. & Castineiras, A. (2008). Versatility of thiosemicarbazones in the construction of monomers, dimers and hydrogen-bonded networks of silver(I) complexes. *Crystal Growth and Design*, 8(4), 1203–1212. <https://doi.org/10.1021/cg700672e>.
- Lobana, T. S., Kumari, P., Castineiras, A., Butcher, R. J., Jasinski, J. P. & Golen, J. A. (2012). Metal derivatives of thiosemicarbazones: Crystal and molecular structures of mono- and dinuclear copper(II) complexes with N^1 -substituted salicylaldehyde thiosemicarbazones. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 638(11), 1861–1867. <https://doi.org/10.1002/zaac.201200180>.
- Lobana, T. S., Kumari, P., Hundal, G., Butcher, R. J., Castineiras, A. & Akitsu, T. (2013). Metal derivatives of N^1 -substituted thiosemicarbazones: Synthesis, structures and spectroscopy of nickel(II) and cobalt(III) complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 394, 605–615. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.09.021>.
- Lobana, T. S., Rekha, Butcher, R. J., Castineiras, A., Bermejo, E. & Bharatam, P. V. (2006). Bonding trends of thiosemicarbazones in mononuclear and dinuclear copper(I) complexes: Syntheses, structures, and theoretical aspects. *Inorganic Chemistry*, 45(4), 1535–1542. <https://doi.org/10.1021/ic051018j>.
- Lobana, T. S., Rekha, Pannu, A. P. S., Hundal, G., Butcher, R. J. & Castineiras, A. (2007). Synthesis and structures of monomeric [chloro(isatin-3-thiosemicarbazone)bis(triphenylphosphine)]copper(I) and dimeric[dichlorobis(thiophene-2-carbaldehyde thiosemicarbazone)bis(triphenylphosphine)]dicopper(I)] complexes. *Polyhedron*, 26(12), 2621–2628. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.12.044>.
- Lobana, T. S., Sharma, R., Bawa, G. & Khanna, S. (2009). Bonding and structure trends of thiosemicarbazone derivatives of metals-an overview. *Coordination Chemistry Reviews*, 253(7–8), 977–1055. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.07.004>.
- Lobana, T. S., Sharma, R. & Butcher, R. J. (2009). Synthesis, spectroscopy and structures of halogen and sulfur-bridged dinuclear silver(I) complexes with N^1 -substituted thiophene-2-carbaldehyde thiosemicarbazone. *Polyhedron*, 28(6), 1103–1110. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.01.041>.

- Lobana, T. S., Sharma, R. & Sharma, R. (2009). Metal derivatives of thiosemicarbazones: Crystal structure of [chloro bis(triphenylphosphino) (thiophene-2-carbaldehyde thiosemicarbazone) copper(I)] complex. *Journal of Coordination Chemistry*, 62(9), 1468–1475. <https://doi.org/10.1080/00958970802617593>.
- Lobana, T. S., Sánchez, A., Casas, J. S., Castiñeiras, A., Sordo, J., García-tasende, M. S. & Vázquez-lópez, E. M. (1997). Symmetrisation, isomerism and structural studies on novel phenylmercury(II) thiosemicarbazones: correlation of the energy barrier to rotation of the amino group with the bonding parameters of the thioamide group. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4289–4299.
- Lobana, T. S., Khanna, S., Hundal, G., Kaur, P., Thakur, B., Attri, S. & Butcher, R. J. (2009). Coinage metal derivatives of salicylaldehyde thiosemicarbazones: Synthesis, structures, bond isomerism and H-bonded networks. *Polyhedron*, 28(8), 1583–1593. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.03.019>.
- Lobana, T. S., Sharma, R., Castineiras, A., Hundal, G. & Butcher, R. J. (2009). The influence of substituents (R) at N¹ atom of thiophene-2-carbaldehyde thiosemicarbazones {(C₄H₃S)HC²{double bond, long}N³-N(H)-C¹{double bond, long}S)N¹HR} on bonding, nuclearity and H-bonded networks of copper(I) complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 362(10), 3547–3554. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2009.03.043>.
- Mathew, M. & Palenik, G. J. (1971). The crystal and molecular structure of 2-formylthiophene thiosemicarbazone. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 27(1), 59–66. <https://doi.org/10.1107/s0567740871001705>.
- Näslund, J., Persson, I. & Sandström, M. (2000). Solvation of the bismuth(III) ion by water, dimethyl sulfoxide, N,N'-dimethylpropyleneurea, and N,N-dimethylthioformamide. An EXAFS, large-angle X-ray scattering, and crystallographic structural study. *Inorganic Chemistry*, 39(18), 4012–4021. <https://doi.org/10.1021/ic000022m>.
- Netalkar, P. P., Netalkar, S. P. & Revankar, V. K. (2015). Transition metal complexes of thiosemicarbazone: Synthesis, structures and invitro antimicrobial studies. *Polyhedron*, 100, 215–222. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.07.075>.
- Ni, J., Bi, X., Jiang, Y., Li, L., Lu, J. (2017). Bismuth chalcogenide compounds Bi₂X₃ (X=O, S, Se): Applications in electrochemical energy storage. *Nano Energy*, 34, 356–366.
- Olgun, N. (1987). *Kumarinil keton tiyosemikarbazonlar ve kumarinil tiyazolon hidrazonlar üzerinde çalışmalar* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ouyang, R., Yang, Y., Tong, X., Yang, Y., Tao, H., Zong, T., Feng, K., Jia, P., Cao, P., Guo, N., Chang, H., Zhou, S. & Miao, Y. (2016). Potential anti-cancer activity of a novel Bi(III) containing thiosemicarbazone derivative. *Inorganic Chemistry Communications*, 73, 138–141. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2016.10.020>.
- Ozturk, I. I., Banti, C. N., Hadjikakou, S. K., Panagiotou, N. & Tasiopoulos, A. J. (2019). Structural architectures and biological properties of main group bismuth(III) iodide complexes with heterocyclic thioamides. *Inorganica Chimica Acta*, 497, 119094. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119094>.

- Ozturk, I. I., Banti, C. N., Hadjikakou, S. K., Panagiotou, N. & Tasiopoulos, A. J. (2021). Bismuth(III) halide complexes of aromatic thiosemicarbazones: Synthesis, structural characterization and biological evaluation. *Polyhedron*, 208, 115388. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115388>.
- Ozturk, I. I., Urgut, O. S., Banti, C. N., Kourkoumelis, N., Owczarzak, A. M., Kubicki, M., Charalabopoulos, K. & Hadjikakou, S. K. (2013). Synthesis, structural characterization and cytotoxicity of the antimony(III) chloride complex with N,N-dicyclohexylidithioxamide. *Polyhedron*, 52, 1403–1410. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.04.038>.
- Ozturk, Ibrahim I., Sirinkaya, E. T., Cakmak, M., Gürgan, M., Ceyhan, D., Panagiotou, N. & Tasiopoulos, A. J. (2021). Structural and biological features of bismuth(III) halide complexes with heterocyclic thioamides. *Journal of Molecular Structure*, 1227, 129730. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129730>.
- Pal, I., Basuli, F., Mak, T. C. W. & Bhattacharya, S. (2001). Synthesis, structure, and properties of a novel heterooctametallic complex containing a cyclic Ru₄Ni₄ core. *Angewandte Chemie-International Edition*, 40(15), 2923–2925. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010803\)40:15<2923::AID-ANIE2923>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010803)40:15<2923::AID-ANIE2923>3.0.CO;2-J).
- Piri, Z., Moradi-Shoeili, Z. & Assoud, A. (2017). New copper(II) complex with bioactive 2-acetylpyridine-4N-p-chlorophenylthiosemicarbazone ligand: Synthesis, X-ray structure, and evaluation of antioxidant and antibacterial activity. *Inorganic Chemistry Communications*, 84, 122–126. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.08.005>.
- Praeckel, Von, U., Huber, F. & H., P. (1982). Bismut(III)-complexe von 3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2(1H)-thion und benzimidazol-4(3H)-thion. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 494, 67–77.
- Richardson, D. R. (2002). Iron chelators as therapeutic agents for the treatment of cancer. *Critical Reviews in Oncology Hematology*, 42(3), 267–281. [https://doi.org/10.1016/S1040-8428\(01\)00218-9](https://doi.org/10.1016/S1040-8428(01)00218-9).
- Rogers, R. D., Bond, A. H., Aguinaga, S. & Reyes, A. (1992). Complexation chemistry of bismuth(III) halides with crown ethers and polyethylene glycols. Structural manifestations of a stereochemically active lone pair. *Journal of the American Chemical Society*, 114(8), 2967–2977. <https://doi.org/10.1021/ja00034a032>.
- Sahadev, Sharma, R. K. & Sindhwan, S. K. (1992). Thermal studies on the chelation behaviour of biologically active 2-hydroxy-1-naphthaldehyde thiosemicarbazone (HNATS) towards bivalent metal ions: A potentiometric study. *Thermochimica Acta*, 202(C), 291–299. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(92\)85173-S](https://doi.org/10.1016/0040-6031(92)85173-S).
- Sarıkavaklı, N. (1998). *Hidrazonların ve tiyosemikarbazonların vic-dioksaklı türevlerinin elde edilmesi ve özelliklerinin araştırılması* (Doktora Tezi), Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Sharma, R., Lobana, T. S., Kaur, M., Thathai, N., Hundal, G., Jasinski, J. P. & Butcher, R. J. (2016). Variable coordinating activity of sulfur in silver(I) complexes with thiophene based N¹-substituted thiosemicarbazones: First case of thiophenyl-thione sulfur bridging in a dinuclear complex. *Journal of Chemical Sciences*, 128(7), 1103–1112. <https://doi.org/10.1007/s12039-016-1097-x>.

Sirinkaya, E. T. (2017). *5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol'ün bizmut(III) halojenürler (BiX₃, X: Cl, Br ve I) ile oluşturabileceği yeni bileşiklerin sentezi, kimyasal yapılarının aydınlatılması ve lipoksigenaz (lox) enzimi üzerinde inhibisyon etkilerinin incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi), Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.

Sreekanth, A., Fun, H. K. & Prathapachandra Kurup, M. R. (2005). Structural and spectral studies of an iron(III) complex [Fe(Pranthas)₂][FeCl₄] derived from 2-acetylpyridine-N(4), N(4)-(butane-1, 4-diyl) thiosemicarbazone (HPranthas). *Journal of Molecular Structure*, 737(1), 61–67. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.10.036>.

Suzuki, H., Komatsu, N., Togawa, A., Murafuji, T., Ikegami, T. & Matano, Y. (2001). Bismuth, elemental bismuth. *Organobismuth Chemistry, Chapter 1*. <https://doi.org/10.3109/00016486909120474>.

Tavares, T. T., Azevedo, G. C., Garcia, A., Carpanez, A. G., Lewer, P. M., Paschoal, D., Müller, B. L., Dos Santos, H. F., Matos, R. C., Silva, H., Grazul, R. M. & Fontes, A. P. S. (2017). Gold(I) complexes with aryl-thiosemicarbazones: Molecular modeling, synthesis, cytotoxicity and TrxR inhibition. *Polyhedron*, 132(I), 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.05.004>.

Tenório, R. P., Carvalho, C. S., Pessanha, C. S., De Lima, J. G., De Faria, A. R., Alves, A. J., De Melo, E. J. T. & Góes, A. J. S. (2005). Synthesis of thiosemicarbazone and 4-thiazolidinone derivatives and their in vitro anti-toxoplasma gondii activity. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 15(10), 2575–2578. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2005.03.048>.

Teoh, S. G., Ang, S. H., Fun, H. K. & Ong, C. W. (1999). Synthesis, crystal structure and biological activity of thiophene-2-carbaldehyde thiosemicarbazone and its tin complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 580(1), 17–21. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(98\)01099-7](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(98)01099-7).

Tojal, J. G., Orad, A. G., Díaz, A. A., Serra, J. L., Urtiaga, M. K., Arriortua, M. I. & Rojo, T. (2001). Biological activity of complexes derived from pyridine-2-carbaldehyde thiosemicarbazone: Structure of [Co(C₇H₇N₄S)₂][NCS]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 84(3–4), 271–278. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(01\)00184-2](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(01)00184-2).

Tojal, J. G., Orad, A. G., Serra, J. L., Pizarro, J. L., Lezama, L., Arriortua, M. I. & Rojo, T. (1999). Synthesis and spectroscopic properties of copper(II) complexes derived from thiophene-2-carbaldehyde thiosemicarbazone. Structure and biological activity of [Cu(C₆H₆N₃S₂)₂]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 75(1), 45–54. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(99\)00031-8](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(99)00031-8).

Uçar, O. (2018). *VA grubu halojenürlerin (MX₃; M: Sb ve Bi, X: Cl, Br ve I) 2-imidazolidintiyon ile oluşturduğu bileşiklerin sentezi ve kimyasal yapılarının aydınlatılması* (Yüksek Lisans Tezi), Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.

West, D. X., Liberta, A. E., Padhye, S. B., Chikate, R. C., Sonawane, P. B., Kumbhar, A. S. & Yerande, R. G. (1993). Thiosemicarbazone complexes of copper(II): Structural and biological studies. *Coordination Chemistry Reviews*, 123(1–2), 49–71. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(93\)85052-6](https://doi.org/10.1016/0010-8545(93)85052-6).

Yan, Z., Wang, S., Wang, H. & Wu, S. (2013). Bismuth(III) PVC membrane ion selective electrodes based on two compounds: Acylhydrazone and thiosemicarbazone with 1,3,4-thiadiazole. *Materials Science and Engineering C*, 33(5), 2562–2568. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.02.017>.

Yarar, S., Ozturk, I. I., Banti, C. N., Panagiotou, N., Papatriantafyllopoulou, C., Manoli, M., Manos, M. J., Tasiopoulos, A. J. & Hadjikakou, S. K. (2018). Synthesis, characterization and cytotoxic properties of bismuth(III) chloride complexes with heterocyclic thioamides. *Inorganica Chimica Acta*, 471(3), 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.10.026>.

Yarar, S. (2017). *Tiyoamid grubu ligandların bizmut(III) klorür ile oluşturacakları yeni bileşiklerin sentezi kimyasal yapılarının aydınlatılması ve lipoksiyogenaz (lox) enzimi üzerinde üzerinde inhibisyon etkilerinin incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi), Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.

Zhang, L. Z., An G. Y., Yang, M., Li, M. X., Zhu, X. F. (2012). Synthesis, characterization, crystal structure and biological activities of the unusual main group 8-coordinate bismuth(III) complex derived from 2-acetylpyrazine N⁴-pyridylthiosemicarbazone. *Inorganic Chemistry Communications* 20, 37–40.