

**TİYON GURUBU İÇEREN N-METİL-2-  
MERKAPTOBENZOTİYAZOL'ÜN BİZMUT(III)  
HALOJENÜRLER (BiX<sub>3</sub>, X= Cl, Br, I) İLE  
OLUŞTURDUĞU YENİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE  
KİMYASAL YAPILARININ AYDINLATILMASI**

**Mehmet ÇAKMAK**  
**Yüksek Lisans TEZİ**  
**Kimya Anabilimdalı**  
**Danışman: Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK**  
**2016**

**T.C.**  
**NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TİYON GRUBU İÇEREN N-METİL-2-MERKAPTOBENZOTİYAZOL'ÜN  
BİZMUT(III) HALOJENÜRLER (BiX<sub>3</sub>, X= Cl, Br, I) İLE OLUŞTURDUĞU YENİ  
BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE KİMYASAL YAPILARININ AYDINLATILMASI**

**Mehmet ÇAKMAK**

**KİMYA ANABİLİMDALI**

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

**TEKİRDAĞ-2016**

**Her hakkı saklıdır**

Bu tez çalışması Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (NKUBAP) tarafından NKUBAP.01.YL.15.004 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK danışmanlığında, Mehmet ÇAKMAK tarafından hazırlanan “Tiyon Grubu İçeren N-metil-2-merkaptobenzotiyazol’ün Bizmut(III) Halojenürler (BiX<sub>3</sub>, X= Cl, Br, I) ile Oluşturduğu Yeni Bileşiklerin Sentezi ve Kimyasal Yapılarının Aydınlatılması” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

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

*İmza :*

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hakan KANDEMİR

*İmza :*

Üye : Yrd. Doç. DR. Emel PELİT

*İmza :*

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TİYON GRUBU İÇEREN N-METİL-2-MERKAPTOBENZOTİYAZOL'ÜN BİZMUT(III)  
HALOJENÜRLER (BiX<sub>3</sub>, X= Cl, Br, I) İLE OLUŞTURDUĞU YENİ BİLEŞİKLERİN  
SENTEZİ VE KİMYASAL YAPILARININ AYDINLATILMASI

**Mehmet ÇAKMAK**

Namık Kemal Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

Bizmut elementi azot, arsenik ve antimon ile periyodik tablonun 5A grubunda yer alan ağır bir metaldir. Bizmut düşük toksik özelliktedir ve bu özelliğinden dolayı yıllarca birçok mide rahatsızlıklarının tedavisinde kullanılmıştır. Literatürde bizmut metali ile birçok bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiş ve bu bileşiklerin kimyasal yapısı aydınlatılmıştır. Kimyasal yapısı aydınlatılan bu bileşiklerin koordinasyon sayıları, bizmutun lewis asidi olarak davranmasından dolayı 3 ile 10 arasında geniş bir aralığa sahiptir. Bugüne kadar bizmutun tiyon grubu içeren ligantlar ile oluşturduğu bileşiklerin üçgen piramit, üçgen çiftpiramit, kare piramit, beşgen piramit, oktahedral, beşgen çiftpiramit geometrilere sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca bizmut(III) halojenürlerin (Cl, Br, I) tiyon grubu içeren ligantlar ile oluşturduğu bileşiklerin bazı kanser hücreleri üzerinde yüksek antiproliferatif etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu tez çalışması kapsamında tiyon grubu içeren bir ligant olan N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantı ile bizmut(III) halojenürlerin (BiX<sub>3</sub>, X= Cl, Br, I) reaksiyonu sonucunda yeni bileşiklerin sentezi gerçekleştirilerek kimyasal yapısı aydınlatılmıştır. Bileşiklerin kimyasal yapıları aydınlatılırken erime noktası tayini, iletkenlik, elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, FT-Raman spektroskopisi, TG-DTA analizi, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektroskopisi ve UV spektroskopisi kullanılmıştır. Ayrıca [(MMBZT)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Bi(μ-Br)<sub>2</sub>BiBr<sub>3</sub>(MMBZT)] (2) bileşiğin yapısı X-ışını kırınımı yöntemi ile de aydınlatılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Biyoanorganik kimya, Bizmut(III) klorür, Bizmut(III) bromür  
Bizmut(III) iyodür, N-metil-2-merkaptobenzotiyazol

2016, 86 sayfa

## ABSTRACT

MSc. Thesis

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW BISMUTH(III) HALİDE (BiX<sub>3</sub>, X= Cl, Br, I) COMPLEXES WITH N-METHYL-2-MERCAPTOBENZOTHAZOLE CONTAINİNG THİONE GROUP

**Mehmet ÇAKMAK**

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

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

Bismuth is a low metal and belong 5A group in periodic table with nitrogen, arsenic and antimony. Bismuth has a low toxicity. Because of this feature, bismuth has been used as a medicine for the treatment of several stomach disorders since many years. In the literature, many bismuth compounds has synthesized and characterized. Coordination number of this bismuth compounds have a broad range of 3 and 10 because bismuth behaviors as lewis acid. The molecular geometries of this bismuth compounds who synthesized with ligand containing thione group are trigonal pyramidal, trigonal bipyramidal, square pyramidal, pentagonal pyramidal, octahedral and pentagonal bipyramidal. Moreover, It is also known that some of bismuth (III) halide (BiX<sub>3</sub>, X=Cl, Br, I) compounds were synthesized with thioamide ligands have an antiproliferative effect on several cancer cell lines. In this thesis, the N-methyl-2-mercaptobenzothiazole containing thione group with new bismuth(III) halide (BiX<sub>3</sub>, X=Cl, Br, I) compounds were synthesized and determined chemical structure of this new complexes. The new complexes were characterized by melting point, molar conductivity, FT-IR spectroscopy, FT-Raman spectroscopy, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy, TG-DTA analysis and UV spectroscopy. Also [(MMBZT)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Bi(μ-Br)<sub>2</sub>BiBr<sub>3</sub>(MMBZT)] (2) compound were characterized by X-ray diffraction analysis.

**Keyword:** Bioinorganic chemistry, Bismuth(III) chloride, Bismuth(III) bromide, Bismuth(III) iodide, N-methyl-2-mercaptobenzothiazole

2016, 86 page

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantının bizmut(III) halojenürler ( $\text{BiX}_3$ , X= Cl, Br, I) ile reaksiyonları sonucunda yeni bizmut(III) bileşikleri sentezlenmiş ve bileşiklerin kimyasal yapıları çeşitli spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır. Yeni bileşiklerin kimyasal yapıları aydınlatılırken erime noktası tayini, iletkenlik, elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, FT-Raman spektroskopisi, TG-DTA analizi,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopisi, UV spektroskopisi ve X-ışını kırınımı yöntemleri kullanılmıştır.

Gerçekleştirdiğim bu tez çalışması sürecince tüm desteklerinden dolayı danışmanım Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK'e, sentezlediğimiz bileşiğin X-ışını yapı analizlerinin incelenmesine yardımcı olan Prof. Dr. Sotiris K. HADJIKAKOU'ya (University of Ioannina) ve Prof. Dr. Anastasios J. TASIPOULOS'a (Cyprus University), deneysel çalışmalar sırasında fikir alışverişinde bulunduğum Biyoanorganik Kimya Araştırma Grubu arkadaşlarımdan E. Tuğçe ŞİRİNKAYA ve Sinem YARAR'a, bu güne kadar desteğini hiçbir zaman esirgemeyen aileme ve son olarak bu çalışmanın gerçekleşmesine olanak sağlayan Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Birimine (BAP) (Proje no: NKUBAP.01.YL.15.004) teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>iii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. BİZMUT (83)</b> .....	<b>1</b>
2.1. Bizmutun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	1
2.2. Bizmut Bileşikleri.....	3
<b>3. BİZMUT(III) BİLEŞİKLERİNİN KOORDİNASYON KİMYASI</b> .....	<b>8</b>
3.1. Üçgen Piramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri .....	10
3.2. $\psi$ -Üçgen Çiftpiramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri .....	11
3.3. Kare Piramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri .....	12
3.4. Düzgün Sekizyüzlü Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri.....	17
3.4.1. Cis İzomer Düzgün Sekizyüzlü Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri .....	17
3.4.2. Facial İzomer Düzgün Sekizyüzlü Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri.....	23
3.4.3. Meridyonel İzomer Düzgün Sekizyüzlü Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri .....	26
3.5. Beşgen Piramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri.....	28
3.6. Beşgen Çiftpiramit Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri .....	30
3.7. Trigonal Prizmatik Yapıya Sahip Bi (III) Bileşikleri .....	31
<b>4. TIYOAMİTLER</b> .....	<b>32</b>
4.1. N-Metil-2-merkaptobenzotiyazol (MMBZT).....	34
<b>5. DENEYSEL KISIM</b> .....	<b>37</b>
5.1. Kullanılan Kimyasallar.....	37
5.2. Kullanılan Cihazlar.....	37
5.3. N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ile Bizmut(III) Halojenürlerin Oluşturduğu Yeni Bileşiklerin Sentezi.....	38
5.3.1. $[\text{BiCl}_3(\text{MMBZT})_2]$ (1) Bileşiğinin Sentezi .....	38
5.3.2. $[(\text{MMBZT})_2\text{Br}_2\text{Bi}(\mu\text{-Br})_2\text{BiBr}_3(\text{MMBZT})]$ (2) Bileşiğinin Sentezi.....	39
5.3.3. $[\text{BiI}_3(\text{MMBZT})]$ (3) Bileşiğinin Sentezi.....	40
5.4. Mid-IR Spektroskopisi .....	42



5.5. FT-Raman Spektroskopisi .....	48
5.6. Termogravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA).....	53
5.7. <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR Spektroskopisi .....	57
5.8. UV-Vis Spektroskopisi.....	68
5.9. Sentezlenen Yeni Bizmut(III) Halojenür bileşiklerinin Molekül Yapıları.....	71
<b>6. SONUÇLAR.....</b>	<b>76</b>
<b>7. KAYNAKLAR.....</b>	<b>79</b>
<b>8. ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>86</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bizmut elementinin bazı karakteristik özellikleri .....	2
Çizelge 2.2. Bizmut elementinin bazı moleküllerle gerçekleştirdiği reaksiyonlar sonucunda oluşan bileşikler.....	3
Çizelge 5.1. Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin fiziksel özellikleri.....	41
Çizelge 5.2. Serbest ligant ve sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin karakteristik tiyoamit bandlarına ait titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ) .....	43
Çizelge 5.3. Sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür bileşiklerindeki merkez bizmut atomun yaptığı bağların titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ).....	49
Çizelge 5.4. Sentezlenen yeni bizmut (III) bileşiklerinin ve serbest ligantın $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektroskopisindeki kimyasal kayma değerleri (ppm).....	67
Çizelge 5.5. Serbest ligant ve yeni sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin UV-Vis spektroskopisinde gerçekleşen elektronik geçişlerine ait değerleri .....	69
Çizelge 5.6. $[(\text{MMBZT})_2\text{Br}_2\text{Bi}(\mu\text{-Br})_2\text{BiBr}_3(\text{MMBZT})]$ (2) bileşiğinin kristal verileri.....	73
Çizelge 5.7. $[(\text{MMBZT})_2\text{Br}_2\text{Bi}(\mu\text{-Br})_2\text{BiBr}_3(\text{MMBZT})]$ (2) bileşiğin yapısında yer alan bağ uzunlukları ve bağ açıları .....	75

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Ortaçağda kullanılan bizmut sembolü.....	1
Şekil 1.2. Doğadaki bizmut kaynaklarından biri olan bizmutinit.....	2
Şekil 2.1. Bizmut Kristali .....	1
Şekil 2.3. Bizmut elementinin elektron dağılımı.....	3
Şekil 2.3. Bizmut(III) ve bizmut(V) bileşiklerinin geometrileri .....	3
Şekil 2.4. Bizmut(III) sülfid ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) bileşiğinin fiziksel görünümü.....	4
Şekil 2.5. Bizmut(III) sülfid bileşiğinin yapısı.....	4
Şekil 2.6. Bizmut(III) nitrat ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ) bileşiğinin yapısı ve fiziksel görünümü.....	4
Şekil 2.7. Bizmut(III) florür bileşiğin fiziksel görünümü .....	5
Şekil 2.8. Bizmut(III) florür ve bizmut(V) florür bileşiklerinin yapıları.....	5
Şekil 2.9. Bi(III) klorür bileşiğinin fiziksel görünümü ve molekül yapısı .....	6
Şekil 2.10. Bizmut(III) bromür ( $\text{BiBr}_3$ ) bileşiğinin molekül yapısı ve fiziksel görünümü....	6
Şekil 2.11. Bizmut(III) iyodür ( $\text{BiI}_3$ ) bileşiğinin yapısı ve fiziksel görünümü.....	6
Şekil 2.12. Bizmut(III) tellür ve bizmut(III) selenür bileşiklerinin fiziksel görünümü.....	7
Şekil 3.1. Bizmut(III) bileşiklerinin sahip olduğu molekül geometrileri .....	9
Şekil 3.2 $[\text{Bi}(\text{Tab})_3](\text{ClO}_4)_n$ bileşiğinin molekül yapısı .....	10
Şekil 3.3. $[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{tsac})]_\infty$ bileşiğinin molekül yapısı.....	11
Şekil 3.4. $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]^-$ mono anyonunun molekül yapısı .....	11
Şekil 3.5. $[\text{MeBiCl}(\text{S}_2\text{CNET}_2)]$ bileşiğinin molekül yapısı .....	12
Şekil 3.6. $[\text{BiCl}_3(\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SEt})_2)]$ bileşiğinin molekül yapısı .....	12
Şekil 3.7. $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{SC}_6\text{F}_5)_2]^-$ bileşiğinin molekül yapısı.....	13
Şekil 3.8. $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-Cl})_2]^{2-}$ bileşiğinin molekül yapısı.....	14
Şekil 3.9. $\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cl}$ bileşiğinin molekül yapısı.....	14
Şekil 3.10. $\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{-CH}_3)\text{Cl}_2$ bileşiğinin molekül yapısı .....	15
Şekil 3.12. $[\text{BiCl}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n$ bileşiğinin molekül yapısı .....	16
Şekil 3.11. $\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{Cl}$ bileşiğinin molekül yapısı .....	16
Şekil 3.13. $[\text{BiCl}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n$ bileşiğinin polimerik yapısı.....	16
Şekil 3.14. Düzgün sekizyüzlü geometriye sahip bizmut bileşiklerinin izomerik yapıları .	17
Şekil 3.15. $[\text{BiCl}_2 \mu_2\text{-Cl} (\text{aptu})_2]_2$ bileşiğinin molekül yapısı.....	18
Şekil 3.16. $[\text{I}_2(\text{Et}_2\text{NCS}_2)\text{Bi}]_2\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNET}_2)\text{I}_2$ bileşiğinin molekül yapısı.....	18
Şekil 3.17. $\{[(\text{CH}_2)_5\text{NCS}_2]\text{BiI}\}_2$ bileşiğinin molekül yapısı .....	19
Şekil 3.19. $[\text{BiCl}_2\mu_2\text{-Cl} (\text{mipit})_2]_2$ bileşiğinin molekül yapısı .....	20

Şekil 3.18. $[\text{BiI}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})_2]_\infty$ bileşiğinin molekül yapısı .....	20
Şekil 3.20. $[\text{BiCl}_2 \mu_2\text{-Cl} (\text{mnpit})_2]$ bileşiğinin molekül yapısı .....	21
Şekil 3.22. $[\text{BiCl}_3(\text{deimdt})_2]_2$ bileşiğinin molekül yapısı .....	22
Şekil 3.23. $[\text{Bi}(\text{Tr}^{\text{Me}})(\text{Cl})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ bileşiğinin molekül yapısı .....	23
Şekil 3.24. $[(\text{Tm})\text{BiCl}(\mu\text{-Cl})_2]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	24
Şekil 3.26. $[\text{BiCl}_3 (\text{tHPMT})_3]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	25
Şekil 3.28. $\text{BiCl}_3[\text{meimtH}]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin molekül yapısı .....	27
Şekil 3.29. $[\text{BiBr}_3 \cdot (\text{etu})_3]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	27
Şekil 3.30. $\{(\text{Me}_2\text{NCS}_2)\text{Bi}\}_2$ bileşiğinin molekül yapısı .....	28
Şekil 3.31. $\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ bileşiğinin molekül yapısı .....	29
Şekil 3.32. bis(diethilditiyokarbamat)[2-(2'-pyridil)fenil] bileşiğinin molekül yapısı .....	29
Şekil 3.33. $[\{\text{Bi}(\text{tu})(\text{pcdt})_2\text{Cl}\}_2]$ bileşiğinin molekül yapısı .....	30
Şekil 3.34. $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{-CNEt}_2)\text{Cl}_2(\text{py})_3]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	31
Şekil 3.35. Anyonik yapıdaki $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{10}(\text{tsc})_6]^{2-}$ bileşiğinin molekül yapısı .....	31
Şekil 4.1. Tiyoamitlerin genel formülü .....	32
Şekil 4.2. 6-Merkaptopürinin molekül yapısı.....	33
Şekil 4.3. Tiyoamit türevi ligandların metallere bağlanma şekilleri .....	33
Şekil 4.4. 2-merkaptobenzotiyazol ligantının molekül yapısı .....	34
Şekil 4.5. $[\text{SbBr}_3 (\text{mmbzt})_2]$ bileşiğinin molekül yapısı .....	35
Şekil 4.6. $[\text{CuCl}_3 (\text{mbtt})_2]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	35
Şekil 4.7. $[\text{Ag} (\text{mbtt})_3]$ bileşiğinin molekül yapısı .....	36
Şekil 4.8. $\{[\text{SbI}_2 (\text{mbtt}) (\mu\text{-I})]\}_n$ bileşiğinin molekül yapısı.....	36
Şekil 5.1. Sentez reaksiyonlarında kullanılan kimyasal bileşikler .....	37
Şekil 5.2. Yeni bizmut(III) halojenür bileşiklerinin sentez reaksiyonları .....	40
Şekil 5.3. N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantının (MMBZT) Mid-IR spektrumu.....	44
Şekil 5.4. $[\text{BiCl}_3(\text{MMBZT})_2]$ (1) bileşiğinin Mid-IR spektrumu .....	45
Şekil 5.5. $[(\text{MMBZT})_2\text{Br}_2\text{Bi}(\mu\text{-Br})_2\text{BiBr}_3(\text{MMBZT})]$ (2) bileşiğinin Mid-IR spektrumu ..	46
Şekil 5.6. $[\text{BiI}_3(\text{MMBZT})]$ (3) bileşiğinin Mid-IR spektrumu .....	47
Şekil 5.7. $[\text{BiCl}_3(\text{MMBZT})_2]$ (1) bileşiğinin Raman spektrumu .....	50
Şekil 5.8. $[(\text{MMBZT})_2\text{Br}_2\text{Bi}(\mu\text{-Br})_2\text{BiBr}_3(\text{MMBZT})]$ (2) bileşiğinin Raman spektrumu... 51	51
Şekil 5.9. $[\text{BiI}_3(\text{MMBZT})]$ (3) bileşiğinin Raman spektrumu.....	52
Şekil 5.10. $[\text{BiCl}_3(\text{MMBZT})_2]$ (1) bileşiğinin TG-DTA spektrumu .....	54
Şekil 5.11. $[(\text{MMBZT})_2\text{Br}_2\text{Bi}(\mu\text{-Br})_2\text{BiBr}_3(\text{MMBZT})]$ bileşiğinin TG-DTA spektrumu. .	55
Şekil 5.12. $[\text{BiI}_3 (\text{MMBZT})]$ (3) bileşiğinin TG-DTA spektrumu .....	56

Şekil 5.13. 2-Merkaptobenzotiyazol ligantının <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	59
Şekil 5.14. BiCl <sub>3</sub> (MMBZT) <sub>2</sub> ] (1) bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	60
Şekil 5.15. [(MMBZT) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Bi(μ-Br) <sub>2</sub> BiBr <sub>3</sub> (MMBZT)] (2) <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	61
Şekil 5.16. [BiI <sub>3</sub> (MMBZT)] (3) <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	62
Şekil 5.17. 2-Merkaptobenzotiyazol ligantının <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	63
Şekil 5.18. BiCl <sub>3</sub> (MMBZT) <sub>2</sub> ] (1) bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	64
Şekil 5.19. [(MMBZT) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Bi(μ-Br) <sub>2</sub> BiBr <sub>3</sub> (MMBZT)] (2) <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	65
Şekil 5.20. [BiI <sub>3</sub> (MMBZT)] (3) bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	66
Şekil 5.21. Serbest ligant ve [BiCl <sub>3</sub> (MMBZT) <sub>2</sub> ] bileşiğinin UV spektrumu .....	69
Şekil 5.22. Serbest ligant ve [(MMBZT) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Bi(μ-Br) <sub>2</sub> BiBr <sub>3</sub> (MMBZT)] UV spektrumu ..	70
Şekil 5.23. Ligant ve [BiI <sub>3</sub> (MMBZT)] bileşiğinin UV spektrumu.....	70
Şekil 5.24. [(MMBZT) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Bi(μ-Br) <sub>2</sub> BiBr <sub>3</sub> (MMBZT)] (2) bileşiğinin kristal yapısı .....	74

## 1. GİRİŞ

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



**Şekil 1.1.** Ortaçağda kullanılan bizmut sembolü

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



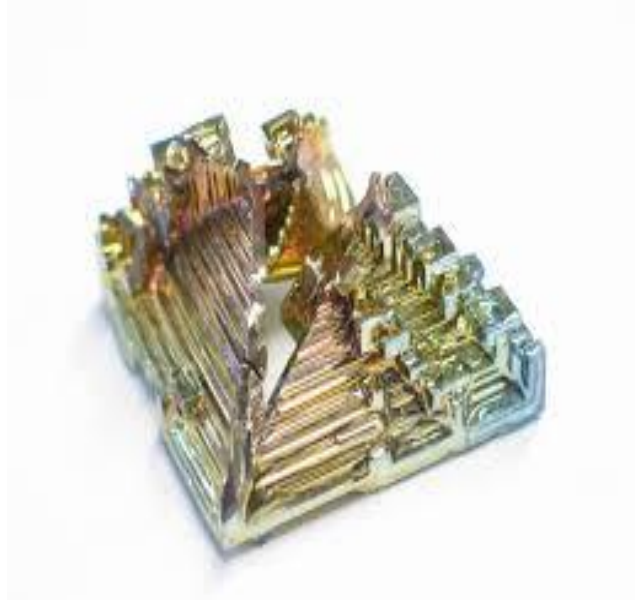
**Şekil 1.2.** Doğadaki bismut kaynaklarından biri olan bismutinit

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

## 2. BİZMUT (83)

### 2.1. Bizmutun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

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



**Şekil 2.1.** Bizmut Kristali

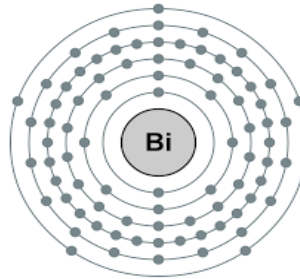
Simgesi Bi olan bizmut elementi azot, fosfor, arsenik ve antimon elementleriyle birlikte periyodik tablonun 5-A grubunda yer alır. Bizmut ağır metal olup, kendisiyle aynı gruptaki elementlerle kıyaslandığında daha kararlı bir elementtir. Bizmutun atom numarası 83 ve atom kütlesi 280,98040 g'dır (Suzuki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



**Çizelge 2.1.**Bizmut bazı karakteristik özellikleri (Bhatki 1977)

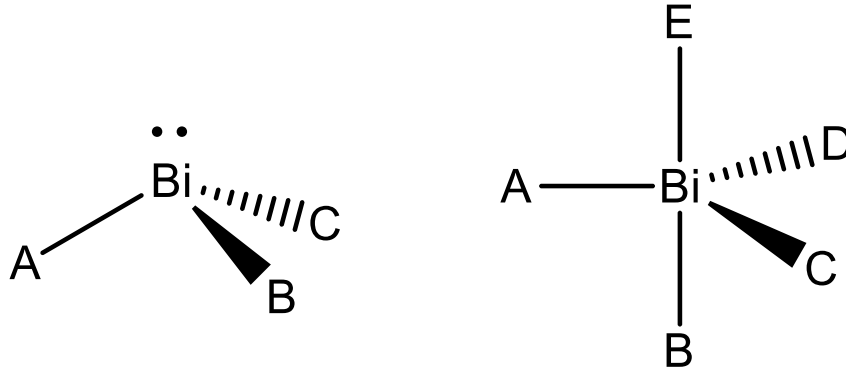
Atom Numarası	83
Atom Ağırlığı	208,980 g/mol
Atom Hacmi	21,3 cm <sup>3</sup> /g
Yoğunluk ( 20 °C )	9,8 g/mL
Kristal Yapısı	Rhombohedral
Erime Noktası	271 °C
Kaynama Noktası	1560 °C
Atom Yarıçapı	1,70 Å
Elektrik İletkenliği	0,009 (micro-ohm) <sup>-1</sup>
Buharlaşma Isısı	42,7k.cal/g-atom
Birinci İyonlaşma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

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



**Şekil 2.2.** Bizmut elementinin elektron dağılımı

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



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

## 2.2. Bizmut Bileşikleri

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

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

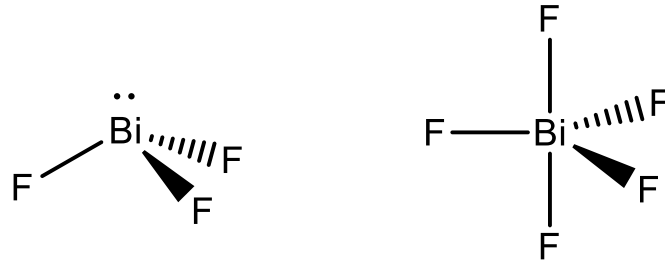
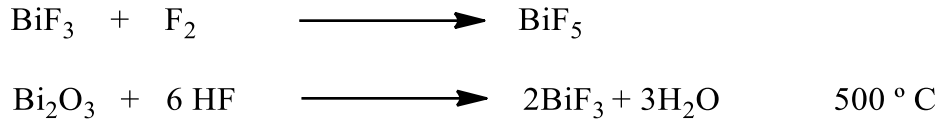
Reaktant	Bizmut ile Reaksiyonu
Azot (N <sub>2</sub> )	Reaksiyon gerçekleşmez
Brom (Br <sub>2</sub> )	BiBr <sub>3</sub>
Su (H <sub>2</sub> O)	Reaksiyon gerçekleşmez
Hidrojen (H <sub>2</sub> )	Reaksiyon gerçekleşmez
Hava	Reaksiyon gerçekleşmez
İyot (I <sub>2</sub> )	BiI <sub>3</sub>
Flor (F <sub>2</sub>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

Bizmut sülfürlerle kolaylıkla reaksiyona girmektedir. Gerçekleşen bu reaksiyon sonucunda Bizmut(III) sülfid (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) bileşiği oluşmaktadır. Bizmut(III) sülfid bileşiği aşağıda gösterilen iki farklı reaksiyon sonucunda oluşturulabilmektedir (Şekil 2.4 ve Şekil 2.5) (Suzuki ve ark. 2001).



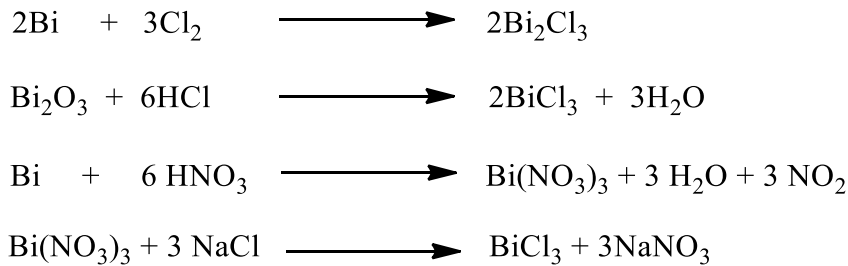


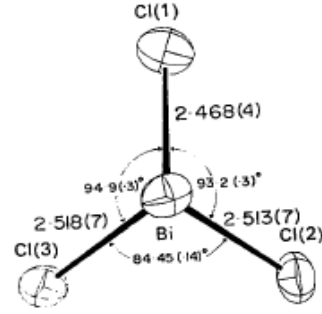
**Şekil 2.7.** Bizmut(III) florür bileşiğın fiziksel görünümü



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

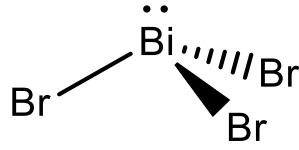
Bizmut halojenür bileşiklerinden bir diğeri Bi(III) klorür ( $\text{BiCl}_3$ ), beyaz katı formdadır (Şekil 2.9) ve molekül ağırlığı 315,34 g/mol olup erime noktası  $227^\circ \text{C}$  ve kaynama noktası  $447^\circ \text{C}$ 'dir. Bizmut(III) klorür bileşiği aşağıda gösterilen farklı reaksiyonlar sonucunda sentezlenebilmektedir (McGraw-Hill 2002). Bizmut(III) klorür bileşiği üçgen piramit geometriye sahiptir ve Şekil 2.9'da molekül yapısı gösterilmektedir. Bizmut(III) klorür'de yer alan Bi-Cl bağ uzunlukları sırasıyla 2,468 Å (Bi-Cl1), 2,513 Å (Bi-Cl2), 2,518 Å (Bi-Cl3), bağ açıları ise sırasıyla  $93,2^\circ$  (Cl1-Bi-Cl2),  $94,9^\circ$  (Cl1-Bi-Cl3) ve  $94,45^\circ$ 'dir (Cl2-Bi-Cl3) (Nyburk ve ark. 1971).





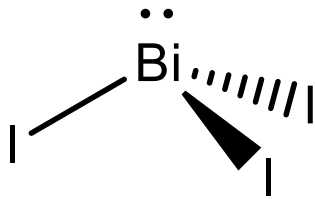
Şekil 2.9. Bi(III) klorür bileşiğinin fiziksel görünümü ve molekül yapısı

Bizmut(III) bromür ( $\text{BiBr}_3$ ) bileşiğinin yapısı ve fiziksel görünümü şekil 2.11’de gösterildiği gibidir. Bizmut(III) klorür ile genel olarak aynı özelliklere sahip olan bu bileşik suda çözüldüğünde  $\text{BiOBr}$  bileşiğini oluşturur. Bizmut(III) bromür bileşiğinin erime noktası  $217\text{ }^\circ\text{C}$ , kaynama noktası  $453\text{ }^\circ\text{C}$  ve molekül ağırlığı  $448,69\text{ g/mol}$ ’dür (Bhatki 1977).



Şekil 2.10. Bizmut(III) bromür ( $\text{BiBr}_3$ ) bileşiğinin molekül yapısı ve fiziksel görünümü

Bizmut(III) iyodür ( $\text{BiI}_3$ ) bileşiği siyah ya da koyu kahverengi bir renge sahiptir (Şekil 2.12). Bizmut(III) iyodür bileşiğinin erime noktası  $408^\circ\text{C}$  ve molekül ağırlığı ise  $589,69\text{ g/mol}$ ’dür. Bu bileşiğin  $\text{BiCl}_3$  ve  $\text{BiBr}_3$  bileşiklerine göre çözünürlüğü daha düşüktür (Bhatki 1977).



Şekil 2.11. Bizmut(III) iyodür ( $\text{BiI}_3$ ) bileşiğinin yapısı ve fiziksel görünümü

Bizmut(III) tellür ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) ve bizmut(III) selenür ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) bileşikleri siyah toz bir fiziksel görünümüne sahiptir (Şekil 2.13) ve suda çözünmezler, konsantre nitrik asit ve kral suyu gibi kuvvetli asitlerde çözünürler (Suzuki ve ark. 2001). Bizmut(III) selenürün molekül ağırlığı 654 g/mol, erime noktası  $710^\circ\text{C}$  ve  $25^\circ\text{C}$  'de yoğunluğu  $6,82 \text{ g/cm}^3$ , bizmut(III) tellürün ise molekül ağırlığı 800,76 g/mol, erime noktası  $573^\circ\text{C}$  ve yoğunluğu  $7,642 \text{ g/cm}^3$ 'tür (Sigma Aldrich MSDS). Ayrıca bu iki bileşik yarı iletken malzemelerin yapımında kullanılmaktadır (Suzuki ve ark. 2001).



**Şekil 2.12.** Bizmut(III) tellür ve bizmut(III) selenür bileşiklerinin fiziksel görünümü

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



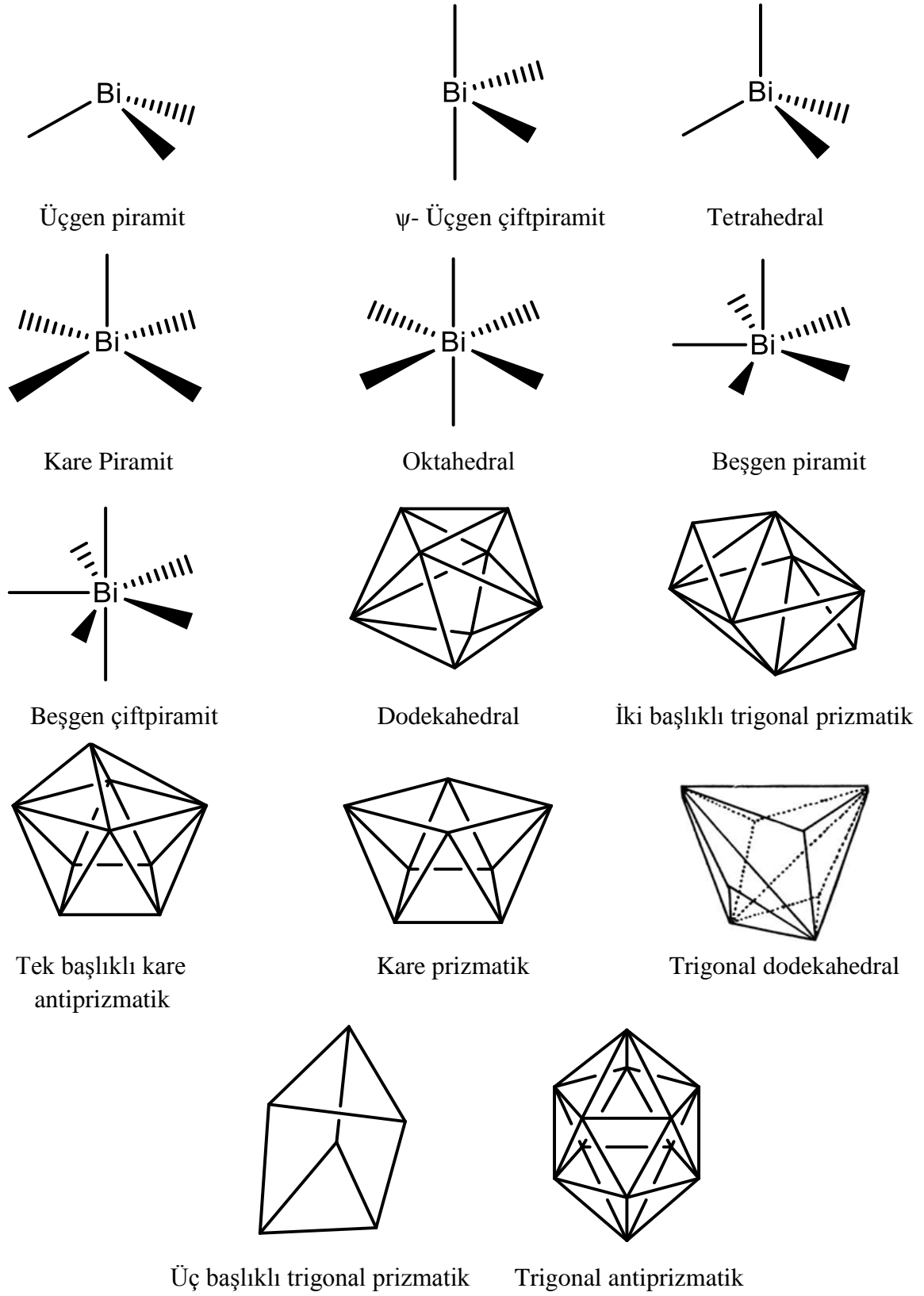
**Şekil 2.13.** Bizmut(III) karbonat ( $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ ) bileşiği

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

### 3. BİZMUT(III) BİLEŞİKLERİNİN KOORDİNASYON KİMYASI

Bizmut(III) tuzları kullanılarak literatürde birçok yeni bizmut bileşiği sentezlendiği görülmüştür. Bizmut(III) bileşiklerinin lewis asiti özelliği bileşiklerinin yüksek metal oksidasyonuna sahip olmalarına neden olur. Bu özelliğinden dolayı Bizmut(III) tuzları ile sentezlenen bileşiklerin koordinasyon sayıları 3 ile 10 arasında geniş bir aralığa sahiptir ve düzensiz bir şekilde değişmektedir. Sentezlenen bizmut bileşiklerinin bu koordinasyon sayısı bizmut elementi ile aynı grupta yer alan arsenik ve antimon bileşiklerinin koordinasyon sayısı ile karşılaştırıldığında bizmutun daha geniş bir koordinasyon sayısı aralığına sahip olduğunu görülmektedir. Bununla birlikte literatürde bizmut(III) bileşiklerine antimon ve arsenik ile sentezlenen bileşiklerden daha çok rastlanılmaktadır. Literatürde, sentezlenen bizmut(III) bileşiklerinin kimyasal yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmış ve molekül yapılarının üçgen piramit,  $\psi$ -üçgen çift piramit, düzgün dörtyüzlü (tetrahedral), kare piramit, düzgün sekizyüzlü (oktahedral), beşgen piramit, beşgen çiftpiramit, dodekahedral, iki başlıklı trigonal prizmatik, tek başlıklı kare antiprizmatik, kare prizmatik, trigonal dodekahedral, üç başlıklı trigonal prizmatik ve trigonal antiprizmatik yapılar olduğu görülmüştür (Şekil 3.1 ) (Yang ve ark. 2015).

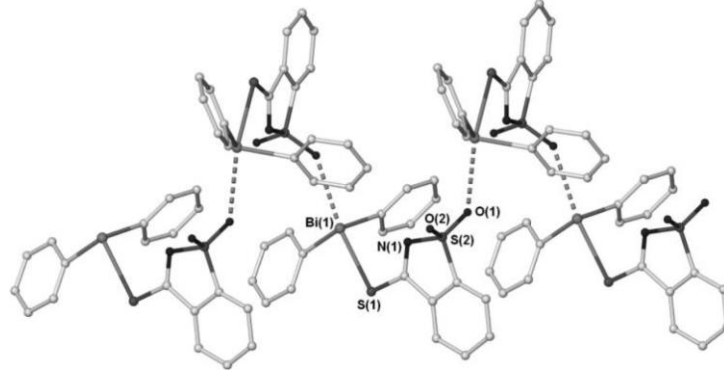
Yapılan literatür çalışması sonucunda +3 oksidasyon basamağına sahip bizmut atomunun kükürt donör atomu bulunduran ligandlar ile oluşturduğu bileşiklerin molekül yapılarının ise üç koordinasyon sayısına sahip üçgen piramit (trigonal piramidal), dört koordinasyon sayısına sahip  $\psi$ -üçgen çiftpiramit,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



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



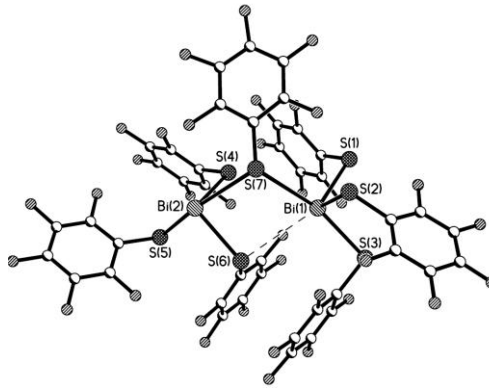




Şekil 3.3.  $[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{tsac})]_\infty$  bileşiğinin molekül yapısı

### 3.2. $\psi$ -Üçgen Çiftpiramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

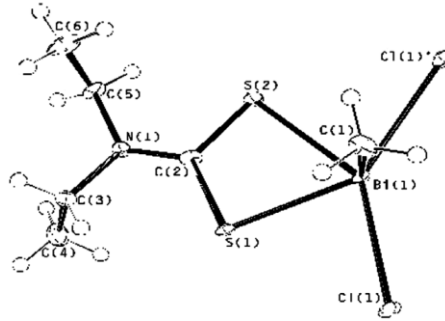
$[\text{PPh}_4][\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]$  bileşiği  $[\text{PPh}_4]^+$  kasyonu ve  $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]^-$  mono anyonundan oluşmaktadır. Bu bileşiğin  $\psi$ -üçgençiftpiramit geometriye sahip dimerik yapıdaki  $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]^-$  mono anyonunun molekül yapısı Şekil 3.4'te verilmiştir. Dimerik yapıyı oluşturan birimlerin merkezindeki bizmut atomlarına (Bi(1) ve Bi(2)) pentaflorobenzeniyol ( $\text{SC}_6\text{F}_5$ ) ligantlarından gelen dört kükürt atomu (Bi(1)-S(1): 2,586(5) Å, Bi(1)-S(2): 2,549(4) Å, Bi(1)-S(3): 2,655 Å, Bi(1)-S(6): 3,482 Å, Bi(2)-S(4): 2,598(4) Å, Bi(2)-S(5): 2,643(4) Å, Bi(2)-S(6): 2,615 Å, (Bi-S(7): 3,114 Å Bi(2)-S(7): 3,052 Å) bağlanmaktadır. Bu kükürt atomlarından bir tanesi iki bizmut atomu arasında köprü oluşturarak (Bi-S(7): 3,114 Å Bi(2)-S(7): 3,052 Å) dimerik yapıyı oluşturmaktadır. Dimerik yapıdaki bileşiğin merkezindeki bizmut atomları  $\psi$ -üçgen çiftpiramit geometriye sahiptir. S(5), S(7) ve S(3) atomları aksiyel konumda, S(1), S(2), S(4) ve S(6) atomları ekvatoriyel konumda yer almaktadır (Chartmant ve ark. 2005).



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

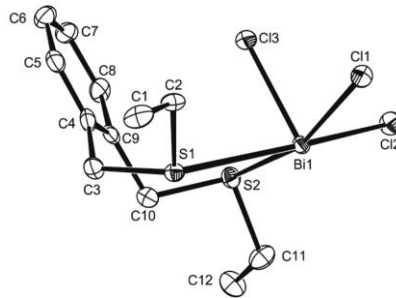
### 3.3. Kare Piramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

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



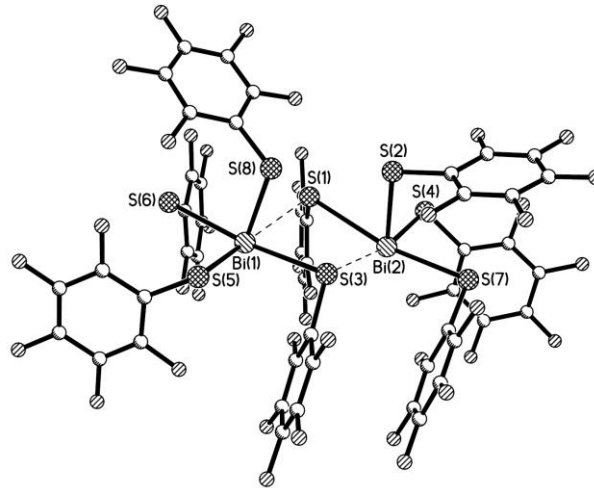
Şekil 3.5. [MeBiCl(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)] bileşiğinin molekül yapısı

BiCl<sub>3</sub>(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SEt)<sub>2</sub>) bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Bir ditiyoeter (o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SEt)<sub>2</sub>) ligantının sahip olduğu iki kükürt atomu (Bi1-S2: 2,9323Å, Bi1-S1: 3,3159 Å) ve üç klor atomu (Bi1-Cl1: 2,6422 Å, Bi1-Cl2: 2,5508 Å, Bi1-Cl3: 3,2875 Å) merkez bizmut atomu çevresinde kare piramit geometriyi meydana getirmektedir. S1 ve S2 atomları cis-S pozisyonunda ve Cl1 ve Cl2 atomları cis-Cl pozisyonunda kare piramit yapının ekvatoriyel düzleminde yer alırken Cl3 atomu kare piramit geometrinin aksiyel kısmında yer almaktadır (Levason ve ark. 2010).



Şekil 3.6. [BiCl<sub>3</sub>(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SEt)<sub>2</sub>)] bileşiğinin molekül yapısı

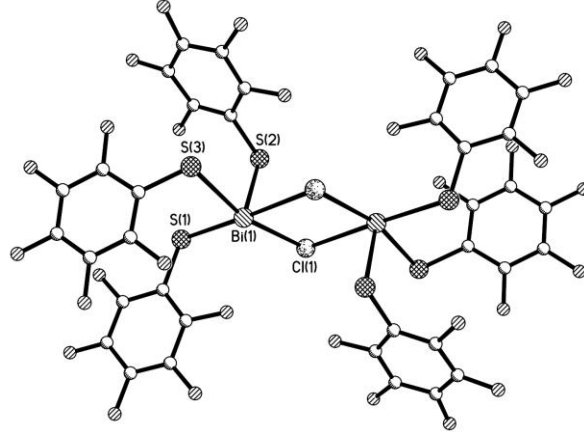
Şekil 3.7’de kare piramit geometriye sahip dimerik yapıdaki anyonik  $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2]^-$  bileşiğinin molekül yapısı gösterilmiştir. Dimerik yapıyı oluşturan monomerlerin merkezindeki bizmut atomlarına (Bi(1) ve Bi(2)) pentafloro benzeniyol ( $\text{SF}_5\text{C}_6$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



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

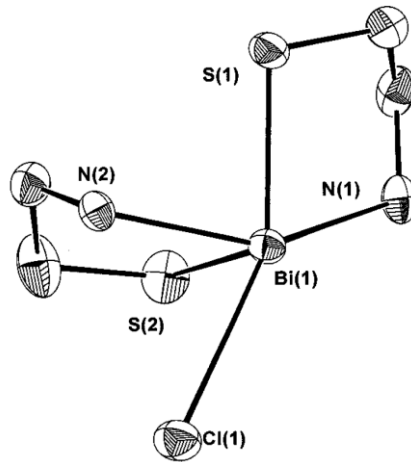
Şekil 3.8’de kare piramit geometriye sahip dimerik yapıdaki  $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-Cl})_2]^{2-}$  anyonik bileşiğin molekül yapısı gösterilmiştir. Dimerik yapıyı oluşturan monomerlerin merkezindeki bizmut atomuna pentaflorobenzeniyol ( $\text{SC}_6\text{F}_5$ ) ligantlarından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

atomları ise cis-S pozisyonda kare piramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde yer alırken, S(2) atomu kare piramit geometrinin aksiyel konumunda yer almaktadır (Jonathan ve ark. 2005).



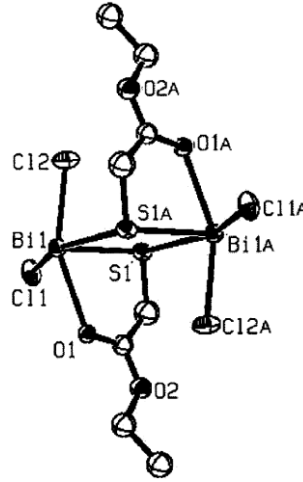
Şekil 3.8.  $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-Cl})_2]^{2-}$  bileşiğinin molekül yapısı

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



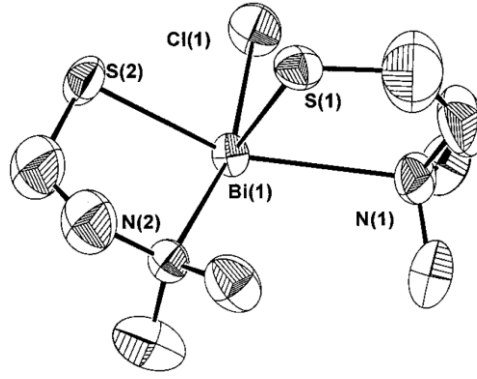
Şekil 3.9.  $\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cl}$  bileşiğinin molekül yapısı

Kare piramit geometriye sahip dimerik yapıdaki  $\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{-CH}_3)\text{Cl}_2$  bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.10'da gösterilmektedir. Dimerik yapıyı oluşturan monomerlerin merkezindeki bizmut atomlarına (Bi1 ve Bi1A) iki klor atomu ((Bi-Cl(1): 2,593(2) Å, Bi-Cl(2): 2,552(2) Å, Bi-Cl(1A): 3,371(3) Å, Bi-Cl(2A): 3,565 Å) ve metiltiyoglikolat (( $\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{-CH}_3$ ) ligandı sahip olduğu bir oksijen ve bir kükürt atom (Bi-S1: 3,021(2) Å, Bi-S1A: 3,250(2) Å, Bi-O1: 2,562(6) Å) bağlanarak kare piramit yapıyı meydana getirmektedir. Metil tiyoglikolat ligantlarının kükürt atomları (S1 ve S1A) bizmut merkezli iki birim arasında köprü görevi görerek kare piramit geometriye sahip dimerik yapıdaki bileşiği oluşturmaktadır. Kare piramit yapının ekvatoriyel düzleminde S1A, S1, Cl1, Cl1A O1 ve O1A atomları yer alırken aksiyel konumda Cl2 ve Cl2A atomları yer almaktadır (Briand ve ark. 2003).



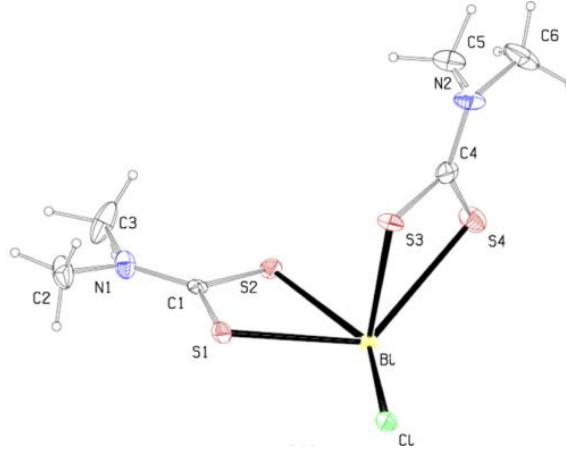
Şekil 3.10.  $\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{-CH}_3)\text{Cl}_2$  bileşiğinin molekül yapısı

Kare piramit geometriye sahip  $\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{Cl}$  bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.11'de verilmektedir. Bileşiğin merkezindeki bizmut atomuna (Bi(1)) bir klor atomu (Bi(1)-Cl(1): 2,618(9) Å) ve iki dimetilaminoetentiyolat ligandı ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ) sahip oldukları kükürt (Bi(1)-S(1): 2,538(9) Å, Bi(1)-S(2): 2,572(9) Å ve azot atomları (Bi(1)-N(1): 2,84(2) Å, Bi(1)-N(2): 2,67(3) Å) üzerinden bağlanarak bizmut atomu etrafında kare piramit geometriyi meydana getirmektedir. N(2) ve N(1) azot atomları cis-N, S(1) ve S(2) atomları ise cis-S pozisyonunda kare piramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde yer alırken, Cl(1) atomu kare piramit geometrinin aksiyel kısmında yer almaktadır (Briand ve ark. 1998).



**Şekil 3.11.** Bi(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl bileşiğinin molekül yapısı

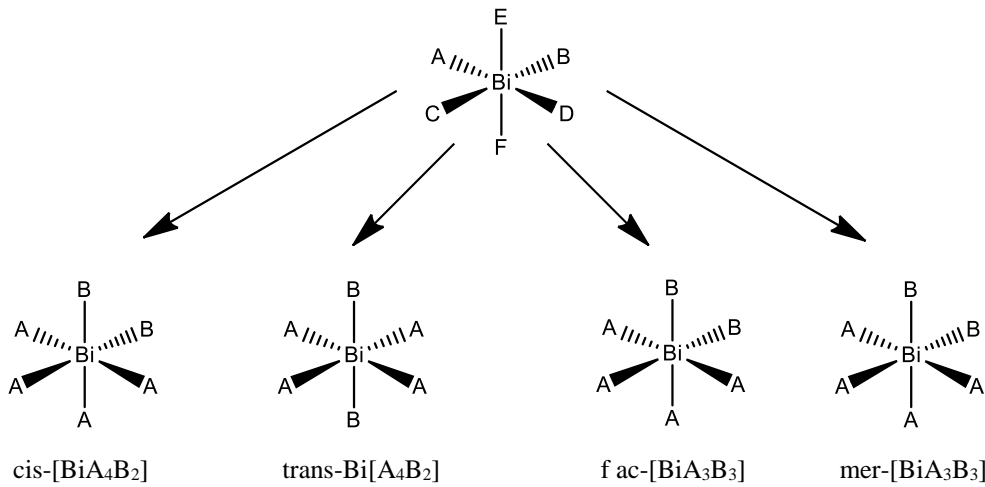
Şekil 3.12’de kare piramit geometriye sahip [BiCl(Me<sub>2</sub>DTC)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> bileşiğinin molekül yapısı gösterilmektedir. Bileşiğin merkezindeki bizmut atomu etrafında dimetil ditiyo karbamat (Me<sub>2</sub>DTC) ligantlarından gelen dört kükürt atomu (Bi-S1: 2,6834 Å, Bi-S2: 2,7014 Å, Bi-S3: 2,6481 Å, Bi-S4: 2,937 Å) ve bir klor (Bi-Cl: 2,8159 Å) atomu kare piramit geometriyi meydana getirmektedir. S1, S2, S4 ve klor atomları kare piramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde yer alırken S3 atomu aksiyel pozisyonda yer almaktadır. Ayrıca, bizmut ve kükürt atomları arasındaki iki molekül içi etkileşim (Bi···S) ve bizmut ve klor atomları arasındaki bir (Bi···Cl) molekül içi etkileşim ile bu monomerik yapılar bir arada tutularak bileşiğin polimerik yapısı oluşmaktadır (Şekil 3.13). Bileşiğin polimerik yapı ise pentagonal bipiramidal geometriye sahiptir (Ozturk ve ark 2014).



**Şekil 3.12.** [BiCl(Me<sub>2</sub>DTC)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> bileşiğinin molekül yapısı

### 3.4. Düzgün Sekizyüzlü Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

Düzgün sekizyüzlü yapıya sahip olan Bizmut(III) bileşikleri şekil 3.14'te gösterilen  $\text{BiA}_4\text{B}_2$  ve  $\text{BiA}_3\text{B}_3$  izomerik yapılar halinde bulunmaktadır.  $\text{BiA}_4\text{B}_2$  yapısında B atomları birbirlerine komşu durumda yer alıyorlar ise cis-, birbirlerine ters konumda yer alıyorlar ise trans- izomere sahip yapıları oluşturmaktadırlar.  $\text{BiA}_3\text{B}_3$  izomerik yapısı incelendiğinde ise, B atomları düzgün sekizyüzlü yapının bir yüzeyinde toplanarak facial izomeri oluştururken, B atomları meridyonel konumunda yer alarak meridyonal izomeri oluştururlar. Literatürde bu yapılara örnek bizmut bileşikleri aşağıda gösterilmektedir.

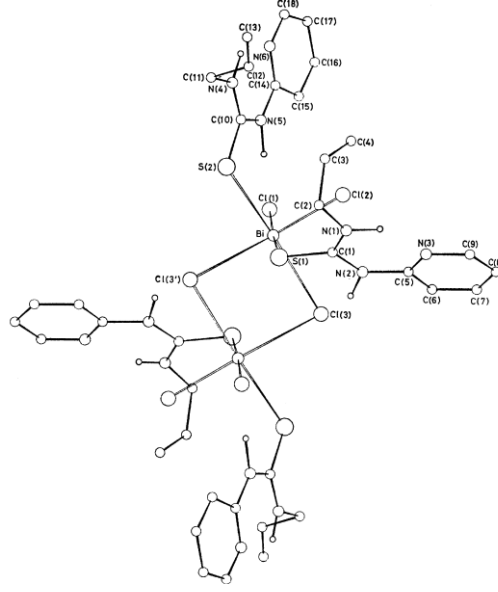


Şekil 3.14. Düzgün sekizyüzlü geometriye sahip bizmut bileşiklerinin izomerik yapıları

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

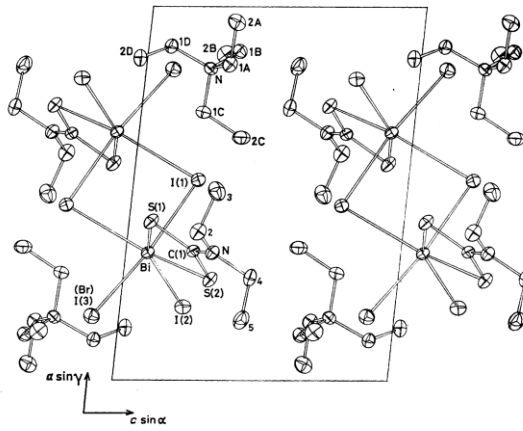
Şekil 3.15'te düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki  $[\text{BiCl}_2\mu_2\text{-Cl}(\text{aptu})_2]_2$  bileşiğinin molekül yapısı gösterilmektedir. Dimerik yapıyı oluşturan monomerlerin merkezindeki bizmut atomlarına üç klor atomu ( $\text{Bi-Cl}(1)$ : 2,723 Å,  $\text{Bi-Cl}(2)$ : 2,503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





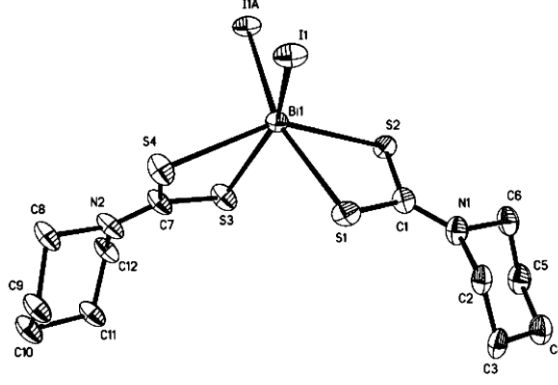
**Şekil 3.15.**  $[\text{BiCl}_2 \mu_2\text{-Cl (aptu)}_2]_2$  bileşiğinin molekül yapısı

Düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki  $[\text{I}_2(\text{Et}_2\text{NCS}_2)\text{Bi}]_2$   $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$  bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.16'da gösterilmiştir. Dimerik yapıyı oluşturan monomerlerin merkezindeki bizmut atomuna üç iyot atomu (Bi-I(1): 3,190 Å, Bi-I(2): 3,091 Å, Bi-I(3): 2,965 Å) ve dietilditiyokarbamat ligantlarından ( $\text{S}_2\text{CNEt}_2$ ) gelen iki kükürt atomu (Bi-S(1): 2,769 Å ve Bi-S(2): 2,649 Å) bağlanarak kare piramit geometriyi meydana getirmektedir. S(1), I(1), I(2) ve I(3) atomları kare piramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde, S(2) atomu ise aksiyel konumda yer almaktadır. İki monomerik iki birim birbirine bizmut ve iyot atomları arasındaki molekül içi iki kuvvetli etkileşimler ile (Bi...I(1'): 3,291 Å, Bi...I(1): 3,291 Å) bağlanarak düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki bileşiği oluşturmaktadır (Raston ve ark. 1981).



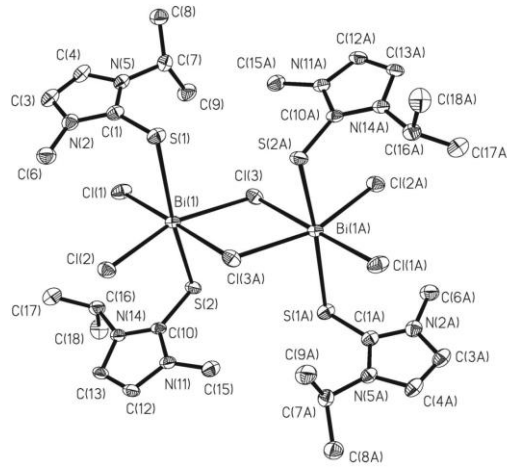
**Şekil 3.16.**  $[\text{I}_2(\text{Et}_2\text{NCS}_2)\text{Bi}]_2\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$  bileşiğinin molekül yapısı





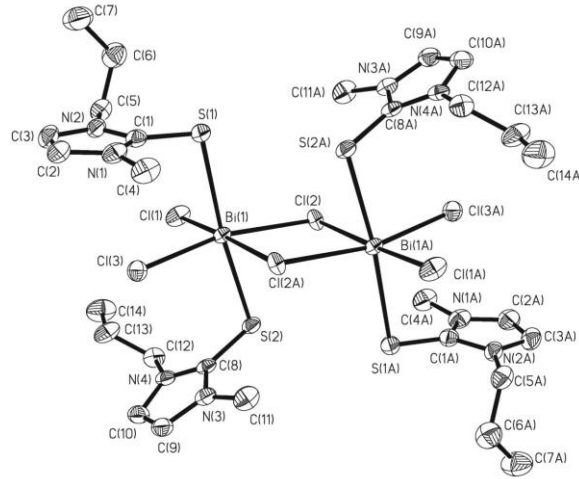
Şekil 3.18.  $[\text{BiI}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})_2]_\infty$  bileşiğinin molekül yapısı

Şekil 3.19’da düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki  $[\text{BiCl}_2\mu_2\text{-Cl}(\text{mipit})_2]_2$  bileşiğinin molekül yapısı gösterilmektedir. Bileşiğin dimerik yapısını oluşturan monomerlerin merkezindeki bizmut atomuna (Bi(1) ve Bi(1a)) üç klor (Bi(1)-Cl(1): 2,569(1) Å, Bi(1)-Cl(2): 2,586(2) Å, Bi(1)-Cl(3): 2,871(2) Å, Bi(1A)-Cl(1A): 2,569(1) Å, Bi(1A)-Cl(2A): 2,586(2) Å, Bi(1A)-Cl(3A): 2,871(2) Å ve 1-metil-3-2-propil-2(3H) imidazoltiyon (mipit) ligantlarından gelen iki kükürt atomu (Bi(1)-S(1): 2,937(2) Å, Bi(1)-S(2): 2,758(2) Å, Bi(1A)-S(1A): 2,937(2) Å, Bi(1)-S(2A): 2,758(2) Å ) bağlanarak kare piramit geometriyi oluşturmaktadır. Cl(2) ve Cl(3) trans-Cl, S(1) ve S(2) trans-S pozisyonda kare piramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde yer alırken, Cl(1) atomu aksiyel konumda yer almaktadır. Bizmut ve klor atomları arasındaki iki güçlü molekül içi etkileşim (Bi(1)⋯Cl(3)A: 2,929 Å ve Bi(1A)⋯Cl(3): 2,929 Å ile bu iki monomerik yapı birbirine bağlanarak düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki bileşiği meydana getirmektedir (Williams ve ark 2007).



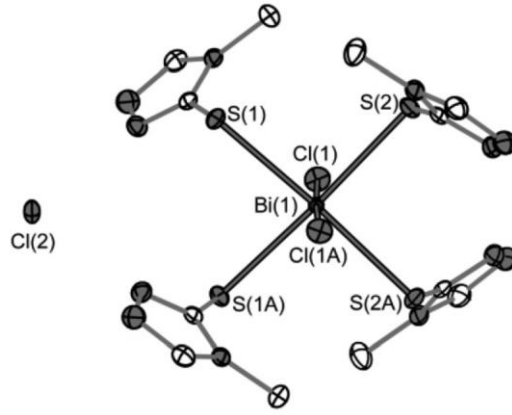
Şekil 3.19.  $[\text{BiCl}_2\mu_2\text{-Cl}(\text{mipit})_2]_2$  bileşiğinin molekül yapısı

Düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki  $[\text{BiCl}_2 \mu_2\text{-Cl} (\text{mnpit})_2]$  bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.20’de gösterilmiştir. Dimerik yapıyı oluşturan monomerlerin merkezindeki bizmut atomuna (Bi(1) ve Bi(1A)) üç klor atomu (Bi(1)-Cl(1): 2,584(2) Å, Bi(1)-Cl(2): 2,875(1) Å, Bi(1)-Cl(3): 2.590(2) Å, Bi(1A)-Cl(1A): 2,584(2) Å, Bi(1A)-Cl(2A): 2,875(1) Å, Bi(1A)-Cl(3A): 2.590(2) Å) ve 1-metil-3(1-propil)-2(3H)-imidazol (mnpit) tiyon ligantlarından iki kükürt atomu (Bi(1)-S(1): 2,933(2) Å, Bi(1)-S(2): 2,750(2) Å, Bi(1A)-S(1A): 2,933(2) Å, Bi(1A)-S(2A): 2,750(2)) bağlanarak kare piramit geometriyi meydana getirmektedir. S(1) ve S(2) atomları trans-S, Cl(2) ve Cl(3) atomları trans-Cl pozisyonda kare piramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde yer alırken, Cl(1) atomu aksiyel konumda yer almaktadır. Bizmut ve klor atomları arasındaki iki güçlü molekül içi etkileşim (Bi(1)···Cl(2A): 2,997 Å Bi(1A)···Cl(2): 2,997 Å) ile monomerik yapılar birbirine bağlanarak düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki bileşik oluşmaktadır (Williams ve ark. 2007).



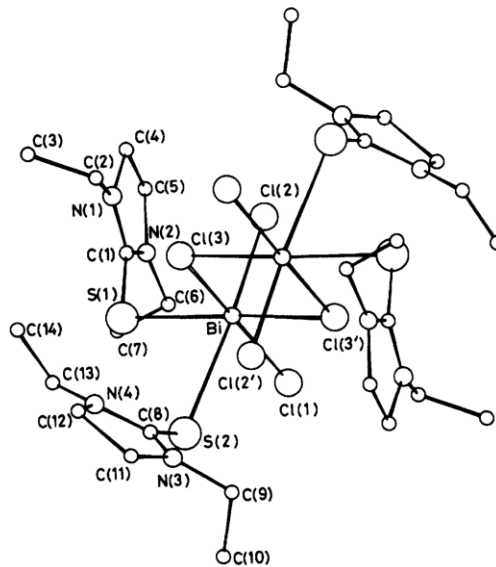
Şekil 3.20.  $[\text{BiCl}_2 \mu_2\text{-Cl} (\text{mnpit})_2]$  bileşiğinin molekül yapısı

$[\text{Bi}(\text{L})_4(\text{Cl})_2]^+$  kasyonu ve Cl<sup>-</sup> anyonundan oluşan iyonik  $[\text{Bi}(\text{L})_4(\text{Cl})_2]\text{Cl}$  bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.21’de gösterildiği gibidir. Katyonik bileşiğin merkezindeki bizmut atomunun çevresinde dört 3-mercaptop-4-methyl-1,2,4-triazol ligantından gelen dört kükürt atomu (Bi-S(1): 2,858 Å, Bi-S(2): 2.800 Å) ve iki klor atomu ile (Bi-Cl(1): 2,658 Å, Bi-Cl(1A): 2,658 Å) düzgün sekizyüzlü geometri meydana gelmiştir. Bu düzgün sekizyüzlü geometrideki Cl(1) ve Cl(1A) klor atomları birbirlerine trans pozisyonda yer almaktadır (Imran ve ark. 2013).



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

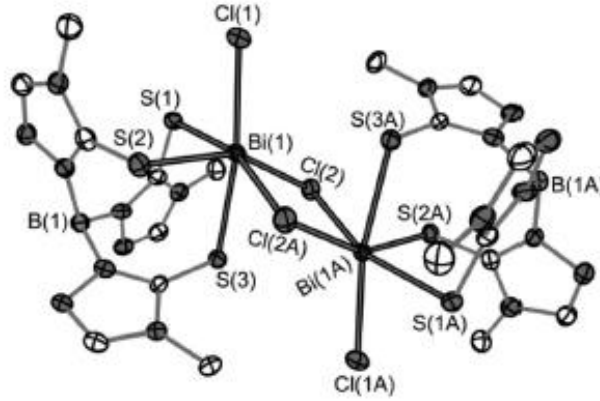
Düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki  $[\text{BiCl}_3(\text{deimdt})_2]_2$  bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.22’de gösterilmektedir. Dimerik yapıyı oluşturan monomerlerin merkezindeki bizmut atomuna iki N,N’-dietilimidazolidin-2-tiyon (deimdt) ligantları bir kükürt atomundan (Bi-S(1):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



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

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

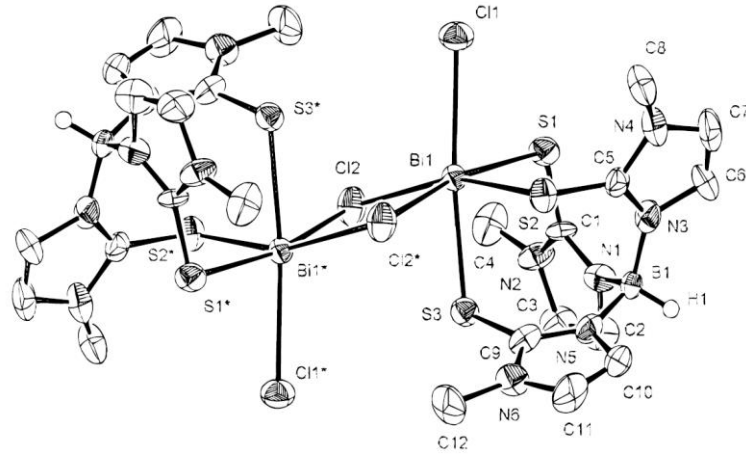
Düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki  $[\text{Bi}(\text{Tr}^{\text{Me}})(\text{Cl})(\mu_2\text{Cl})_2]$  bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.23'te gösterilmiştir. Dimerik yapıyı oluşturan monomerlerin merkezindeki bizmut atomuna (Bi(1) ve Bi(1A)) tris(3-metil-2merkaptotetraiazol)borat ( $\text{Tr}^{\text{Me}}$ ) ligantından gelen üç kükürt atomu (Bi(1)-S(1): 2,675(2) Å, (Bi(1)-S(2): 2,688(2) Å, (Bi(1)-S(3): 2,825(2) Å, (Bi(1A)-S(1A): 2,675(2) Å, (Bi(1A)-S(2A): 2,688(2) Å, (Bi(1A)-S(3A): 2,825(2) Å) ve iki klor atomu (Bi(1)-Cl(1): 2,678(2) Å, Bi(1)-Cl(2): 2,678(2) Å, Bi(1A)-Cl(1A): 2,678(2) Å, Bi(1A)-Cl(2): 2,678(2A) Å) bağlanarak kare piramit geometriyi oluşturmaktadır. S(2) ve S(3) atomları cis-S, Cl(1) ve Cl(2) atomları cis-Cl pozisyonda kare piramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde yer alırken S(1) atomu aksiyel pozisyonda yer almaktadır. Bizmut ve klor atomları arasındaki iki güçlü (Bi(1)···Cl(2A): 2,961 Å, Bi(1A)···Cl(2): 2,961 Å) molekül içi etkileşim ile birbirlerine bağlanarak düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki bileşiği oluşturmaktadır. Dimerik yapıda kükürt atomları (S(1),(S2),S(3) ve S(1A),S(2A),S(3A)) ve klor atomları (Cl(1),Cl(2),Cl(2A) ve (Cl(1A),Cl(2A),Cl(2)) düzgün sekizyüzlü geometrinin birer yüzünde toplanarak facial izomeri meydana getirmektedir (Imran ve ark. 2013).



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

Düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki  $[(\text{Tm})\text{BiCl}(\mu\text{-Cl})_2]$  bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.24'te gösterilmiştir. Dimerik yapıyı oluşturan monomerlerin merkezindeki bizmut atomuna (Bi1 ve Bi1\*) hidrotris (metimazoil) borat (Tm) ligantından gelen üç kükürt atomu (Bi(1)-S(1): 2,635(4) Å, Bi(1)-S(2): 2,687(5) Å, Bi(1)-S(3): 2,714(5) Å, Bi(1')-S(1'): 2,635(4) Å, Bi(1')-S(2'): 2,687(5) Å, Bi(1')-S(3'): 2,714(5) Å) ve iki klor atomu (Bi(1)-Cl(1): 2,807(5) Å, Bi(1)-Cl(2): 2,887(5) Å, Bi(1')-

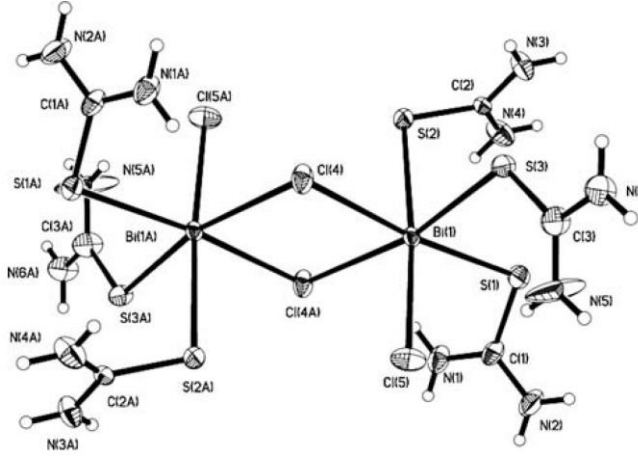
Cl(1): 2,807(5) Å, Bi(1')-Cl(2'): 2,887(5) Å) bağlanarak kare piramit geometriyi meydana getirmektedir. S(2) ve S(3) atomları cis-S, Cl1 ve Cl(2) atomlar cis-Cl pozisyonunda kare piramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde yer alırken, S(1) atomu aksiyel konumda yer almaktadır. Bizmut ve klor atomları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



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

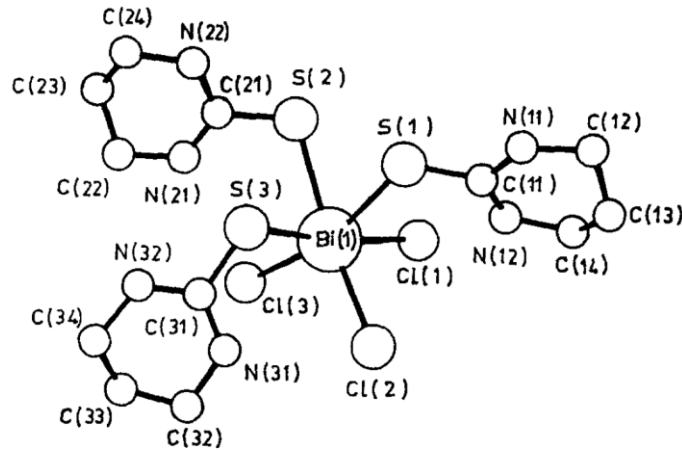
BiCl<sub>3</sub>[SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>7</sub> bileşiği [Bi<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> kationu ve [BiCl<sub>5</sub>SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> anyonundan oluşan iyonik bir bileşiktir. Bileşiğin katyonik kısmının molekül yapısı Şekil 3.25'te gösterilmektedir. Dimerik yapıdaki katyonik bileşiği oluşturan monomerlerin merkezindeki bizmut atomuna iki klor atomu (Bi(1)-Cl(4): 2,9189(10), Bi(1)-Cl(5): 2,6712(10) Å, Bi(1A)-Cl(4A): 2,9189(10), Bi(1)-Cl(5A): 2,6712(10) Å) ve tiyöüre (SC(NH<sub>2</sub>)) ligantlarından gelen üç kükürt atomu (Bi(1)-S(3): 2,6761(9), Bi(1)-S(1): 2,6871(9), Bi(1)-S(2): 2,7925(11) Å, Bi(1)-S(3): 2,6761(9) Å, Bi(1A)-S(1A): 2,6871(9) Å, Bi(1A)-S(2A): 2,7925(11) Å, Bi(1)-S(3): 2,6761(9) Å) bağlanarak kare piramit geometriyi meydana getirmektedir. S(1) ve S(2) atomları cis-S, Cl(4) ve Cl(5) atomları cis pozisyonunda kare piramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde yer alırken, S(3) atomu aksiyel konumda yer almaktadır. Bizmut ve klor atomları arasındaki iki kuvvetli molekül içi etkileşim (Bi(1)···Cl(4A): 2,9369(10) Å, Bi(1A)···Cl(4): 2,9369(10) Å) ile iki monomerik yapı birbirine bağlanarak düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki katyonik bileşiği oluşturmaktadır. Kükürt atomları (S(1), S(2), S(3) ve S(1A), S(2A), S(3A)) ve klor

atomları (Cl(4), Cl(5), Cl(4A) ve Cl(4A), Cl(5A), Cl(4)) düzgün sekizyüzlü yapının bir yüzünde toplanarak facial izomeri oluşturmaktadırlar (Luan ve ark. 2010).



Şekil 3.25.  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_4(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_6]^{2+}$  kationunun molekül yapısı

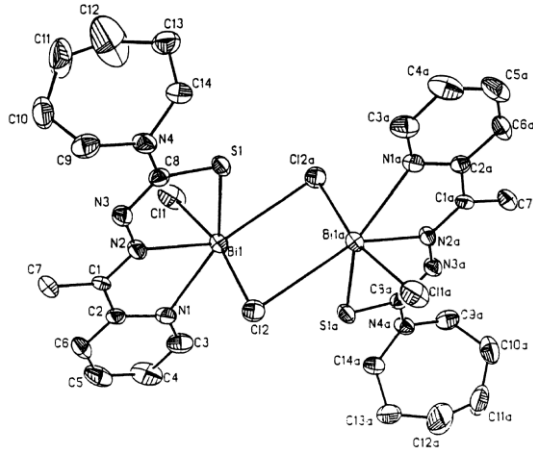
Şekil 3.26’da  $[\text{BiCl}_3(\text{tHPMT})_3]$  bileşiğinin molekül yapısı gösterilmiştir. Bileşiğin merkezindeki bizmut atomu çevresindeki üç klor atomu Bi(1)-Cl(1): 2,784 Å, Bi(1)-Cl(2): 2,669 Å, Bi(1)-Cl(3): 2,757 ve üç tetrahidroksipirimidin (tHPMT) ligantından gelen üç kükürt atomu (Bi(1)-S(1):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



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



Şekil 3.27’de düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki  $[\text{BiCl L} (\mu_2\text{-Cl})_2]$  L: (1-azefenil-4-(2-piridil)-2, 3-diazo penta-1,3-dien-1-tiyolato) bileşiğinin molekül yapısı gösterilmiştir. Dimerik yapıyı oluşturan monomerlerin merkezin deki bizmut atomuna (Bi1 ve Bi1a) iki klor atomu (Bi(1)-Cl(1): 2,585 Å, Bi(1)-Cl(2): 2,791 Å, Bi(1a)-Cl(1a): 2,585 Å, Bi(1a)-Cl(2a): 2,791 Å) ve liganttan gelen iki azot (Bi(1)-N(1): 2,501 Å, Bi(1)-N(2): 2,355 Å, Bi(1a)-N(1a): 2,501, Bi(1a)-N(2a): 2,355 Å ) ve bir kükürt atomu (Bi(1)-S(1): 2,583 Å, Bi(1a)-S(1a): 2,583 Å) bağlanarak kare piramit geometriyi meydana getirmektedir. trans-Cl pozisyonundaki Cl(1) ve Cl(2) atomları, N(1) ve S(1) atomları kare piramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde yer alırken, N(2) atomu aksiyel konumda yer almaktadır. Bizmut ve klor atomları arasındaki iki güçlü molekül içi etkileşim (Bi(1)···Cl(2a): 3,162 Å, Bi(1a)···Cl(2): 3,162 Å) ile iki monomerik yapı birbirine bağlanarak düzgün sekizyüzlü geometriye sahip dimerik yapıdaki bileşiği oluşturmaktadır. Klor atomları (Cl(1), Cl(2), Cl(2a), ve Cl(1a), Cl(2a), Cl(2),) düzgün sekizyüzlü geometrinin bir yüzünde toplandıklarından dolayı facial izomer meydana gelmiştir (Die

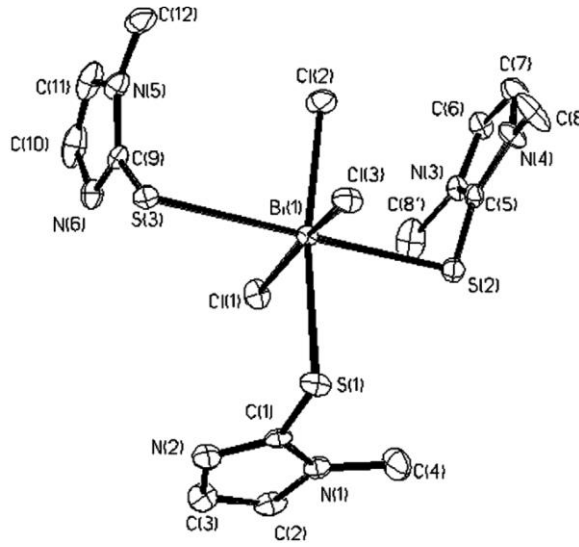


Şekil 3.27.  $[\text{BiCl L} (\mu_2\text{-Cl})_2]$  bileşiğinin molekül yapısı

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

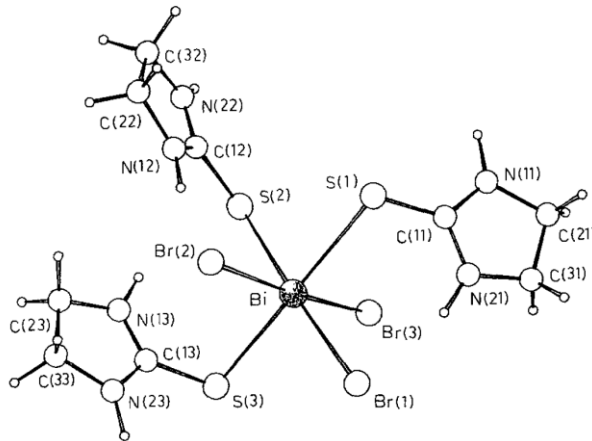
Düzgün sekizyüzlü geometriye sahip  $\text{BiCl}_3[\text{meimtH}]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.28’de gösterilmiştir. Üç klor atomu (Bi(1)-Cl(1): 2,584(2) Å, Bi(1)-Cl(2): 2,700(2) Å, Bi(1)-Cl(3): 2,876(2) Å) ve 2-merkpto-1-metil imidazole (meimtH) ligantlarından gelen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

konumunda yer alarak meridyonel izomere sahip bileşiği meydana getirmektedir (Williams ve ark. 2006).



**Şekil 3.28.** BiCl<sub>3</sub>[meimth]<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O bileşiğinin molekül yapısı

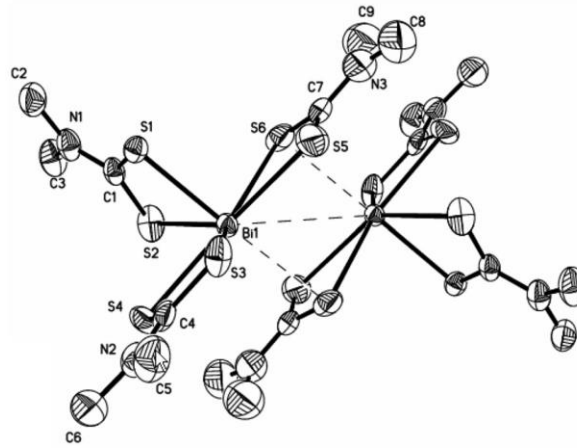
Şekil 3.29’da düzgün sekizyüzlü geometriye sahip [BiBr<sub>3</sub>(etu)<sub>3</sub>] bileşiğinin molekül yapısı gösterilmektedir. Bileşiğin merkezindeki bizmut atomu çevresinde üç brom atomu (Bi–Br(1): 2,836 Å, Bi–Br(2): 2,881 Å, Bi–Br(1): 2,770 Å ve üç etilentiyoüre (etu) ligantından gelen üç kükürt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



**Şekil 3.29.** [BiBr<sub>3</sub>(etu)<sub>3</sub>] bileşiğinin molekül yapısı

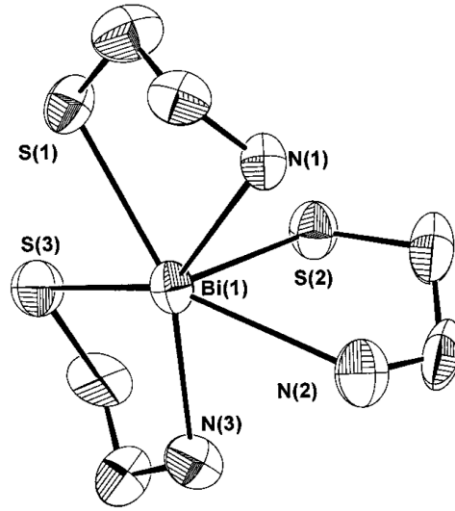
### 3.5. Beşgen Piramit Geometriye Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

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



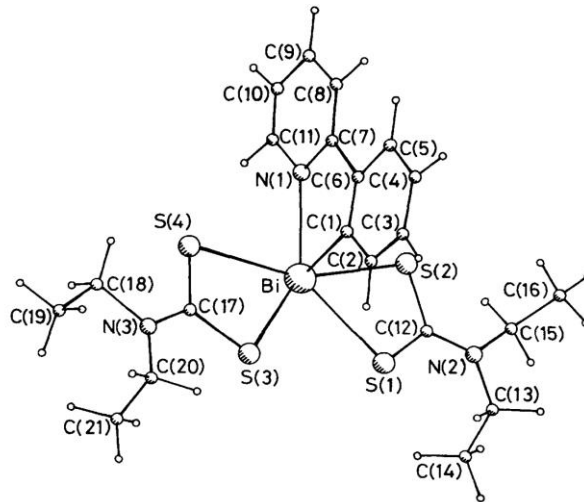
Şekil 3.30.  $\{(Me_2NCS_2)Bi\}_2$  bileşiğinin molekül yapısı

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



**Şekil 3.31.** Bi(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> bileşiğinin molekül yapısı

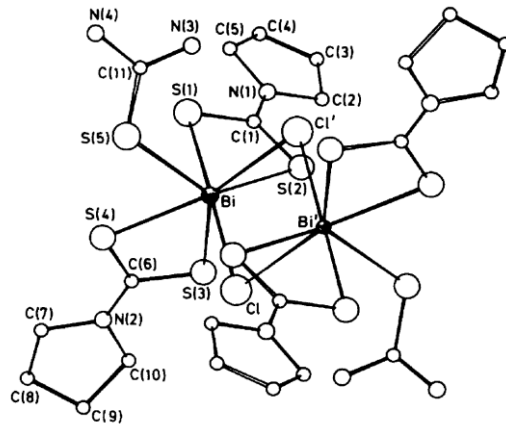
Şekil 3.32’de beşgen piramit geometriye sahip Bis (diethilditiyokarbamat)[2-(2'-pyridil)fenil] bizmut(III) bileşiğinin molekül yapısı gösterilmiştir. Bileşiğin merkezindeki bizmut atomuna iki diethilditiyokarbamat ligantları sahip oldukları iki kükürt atomlarından (Bi-S(1): 2,978 Å, Bi-S(2): 2,895 Å,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



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

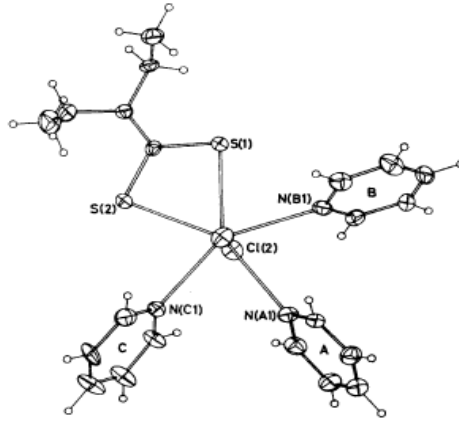
### 3.6. Beşgen Çiftpiramit Yapıya Sahip Bizmut(III) Bileşikleri

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



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

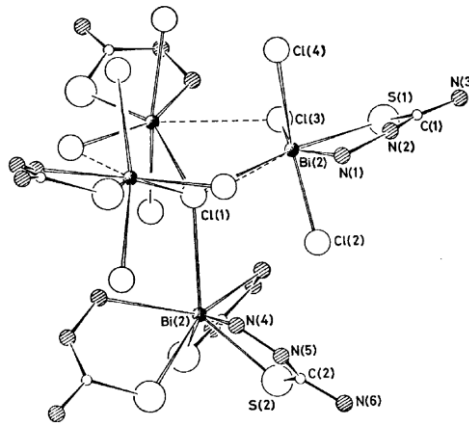
Beşgen çiftpiramit geometriye sahip  $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{-CNET}_2)\text{Cl}_2(\text{py})_3]$  bileşiğinin molekül yapısı şekil 3.34'te gösterilmiştir. Merkezdeki bizmut atomu çevresinde dietilditiyokarbamat ligantından ( $\text{S}_2\text{-CNET}_2$ ) gelen iki kükürt atomu (Bi-S(1): 2,728 Å, Bi-S(2): 2,742 Å), pridin (py) ligantlarından gelen üç azot atomu Bi-N(A1): 2,794 Å, Bi-N(B1): 2,698 Å, Bi-N(C1): 2,668 Å ve iki klor atomuyla (Bi-Cl(1): 2,721 Å, Bi-Cl(2): 2,653 Å) beşgen çift piramit geometri meydana gelmektedir. Beşgen çiftpiramit geometrinin ekvatoriyel düzleminde S(1), S(2), N(A1), (NA2) ve N(A3) atomları yer alırken, Cl(1) ve Cl(2) atomları aksiyel konumda yer almaktadır (Raston ve ark 1981).



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

### 3.7. Trigonal Prizmatik Yapıya Sahip Bi (III) Bileşikleri

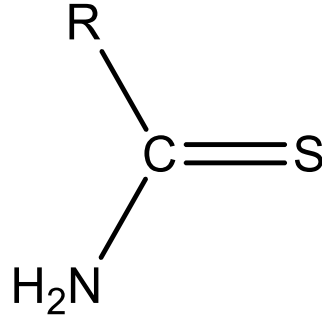
Şekil 3.35'de  $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{10}(\text{tsc})_6]^{2-}$  anyonik bileşiğinin molekül yapısı gösterilmektedir. Bileşik üç tane bizmut merkezli düzgün sekizyüzlü yapıya sahip ve bir tane bizmut merkezli trigonalantiprizmatik geometriye sahip birimlerin klor köprüleriyle bir arada tutulmasıyla meydana gelmiştir. Trigonal prizmatik geometriye sahip yapının merkezindeki bizmut atomu etrafında bir klor atomu,  $(\text{Bi}(2)\cdots\text{Cl}(1): 3,12 \text{ \AA})$ , tiyosemikarbazit (tsc) ligantlarından gelen üç kükürt  $(\text{Bi}(2)\text{-S}(2): 2,64 \text{ \AA})$  ve üç azot atomu  $(\text{Bi}(2)\text{-N}(4): 2,74 \text{ \AA})$  yer almaktadır. Düzgün sekizyüzlü geometriye sahip yapının merkezindeki bizmut atomu çevresinde ise iki tanesi köprü görevi gören dört klor atomu  $(\text{Bi}(1)\text{-Cl}(1): 2,96 \text{ \AA}, \text{Bi}(1)\text{-Cl}(2): 2,61 \text{ \AA}, \text{Bi}(1)\text{-Cl}(3): 2,68 \text{ \AA}, \text{Bi}(1)\text{-Cl}(4): 2,74 \text{ \AA})$  tiyosemikarbazit ligantından gelen bir azot  $(\text{Bi}(1)\text{-N}(1): 2,54 \text{ \AA})$  ve bir kükürt atomu  $(\text{Bi}(1)\text{-S}(1): 2,60 \text{ \AA})$  bulunmaktadır (Battaglia ve ark. 1978 ).



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

#### 4. TIYOAMİTLER

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



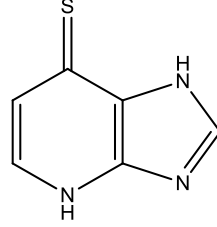
Şekil 4.1. Tiyoamitlerin genel formülü

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

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

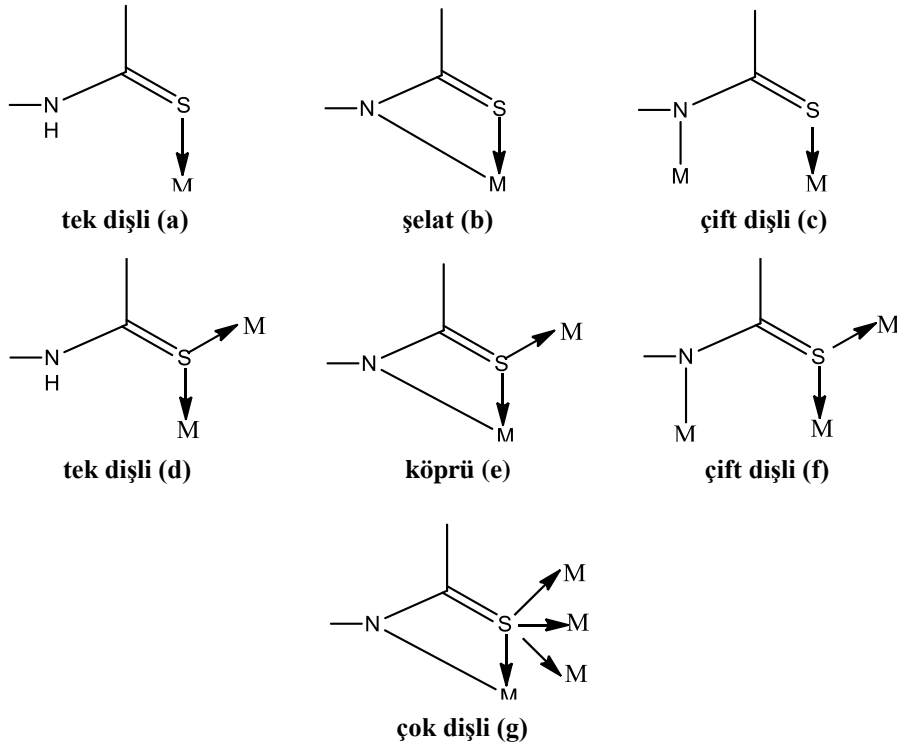
Tiyoamitlerin bir diğer önemli kullanım alanı tıbbi uygulamalardır. Tüberkülozun tedavisinde tiyoamit türevi bir bileşik olan etiyonamid ilaç olarak kullanılmaktadır (Velkov 2001). Ayrıca merkezi sinir sistemini yatıştırıcı, bağırsak sisteminde oluşan solucanların tedavisi ve bazı kanser hastalıklarının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

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



**Şekil 4.2.** 6-Merkaptopürinin molekül yapısı

Tiyoamit türevi ligandların tek başlarına anti-tümör aktivitelerinin dışında bazı metallerle oluşturdukları bileşiklerinin rahim kanseri (HeLa) ve göğüs kanseri (MCF-7) gibi bazı önemli kanser hücreleri üzerinde oldukça antiproliferatif özelliğe sahip olduğu bilim adamlarının yapmış olduğu çalışmalar sonucunda kanıtlanmıştır (Ozturk ve ark. 2010). Tiyoamit türevi ligandlar metallerle tek dişli veya çok dişli olarak bağlanabilmektedirler. Şekil 4.3'te bu ligantların metallerle bağlanma şekilleri gösterilmektedir (Hadjikakou ve ark. 2008).



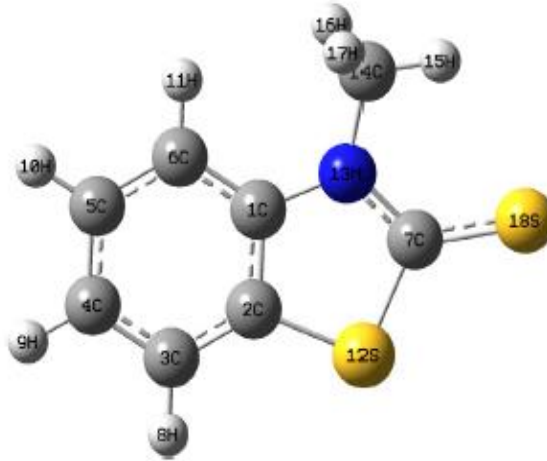
**Şekil 4.3.** Tiyoamit türevi ligandların metallerle bağlanma şekilleri



## 4.1. Sentezde Kullanılan Tiyoamit Türevi Ligandlar

### 4.1. N-Metil-2-merkaptobenzotiyazol (MMBZT)

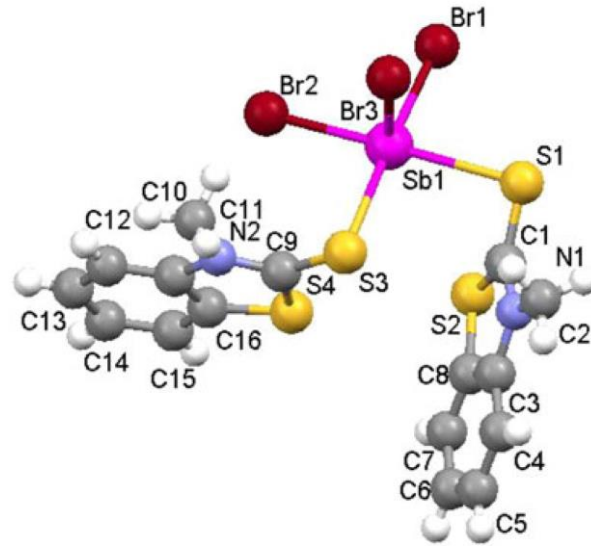
N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantı açık sarı renge sahip toz formadır. Molekül ağırlığı 181,28 g/mol olan bu ligandın erime noktası 88-91°C aralığındadır. N-metil-2-merkaptobenzo- thiazole ligantının kapalı formülü  $C_8H_7NS_2$  dir (Sigma Aldrich Safety Data Sheets). Ligantın molekül yapısı yan tarafta Şekil 4.4'te gösterilmektedir. Bu yapıya göre S18, S12, C7 ve N13 atomları birbirleriyle eş düzlemde yer almaktadır. Bu atomlar arasındaki bağ uzunlukları; C7-S18: 1,657 Å, C7-S12: 1,775 Å, C7-N13: 1,374: Å dur (Chand ve Ark 2015).



Şekil 4.4. 2-merkaptobenzotiyazol ligantının molekül yapısı

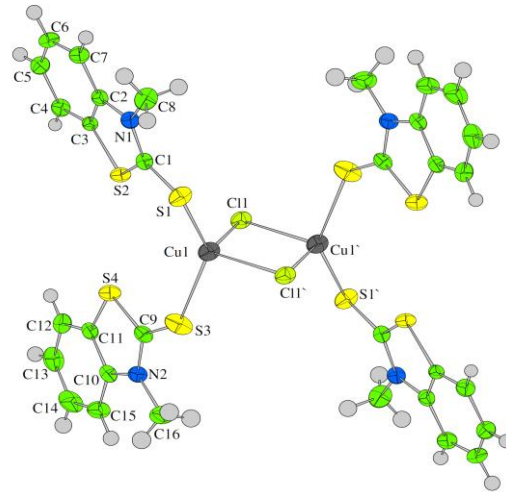
Literatürde N-metil-2-Mercaptobenzotiyazol ligantı ile sentezlenmiş bileşiklerin bağlanma şekillerine örnekler aşağıda verilmiştir.

Kare piramit geometriye sahip  $[SbBr_3 (mmbzt)_2]$  bileşiğinin molekül yapısı Şekil 4.5'te gösterilmiştir. N-metil-2-merkaptobenzotiyazol (mmbzt) ligantı bileşiğin merkezindeki Sb atomuna tek bir kükürt atomu üzerinden tek dişli (Şekil 4.3 a) olarak bağlanmaktadır. Bileşiğin yapısındaki N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantı üzerindeki C-S bağ uzunlukları; (S(1)-C(1): 1,683 Å ve S(3)-C(9): 1,689 Å olarak ölçülmüştür (Ozturk ve ark. 2012).

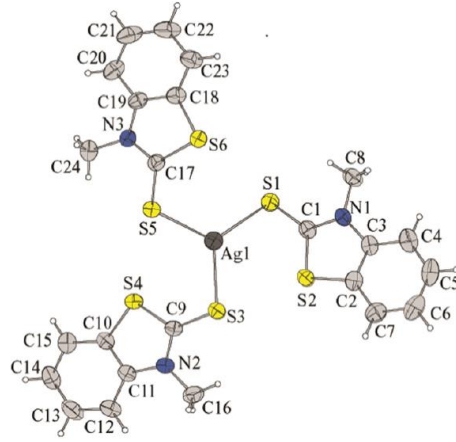


**Şekil 4.5.**  $[\text{SbBr}_3 (\text{mmbzt})_2]$  bileşiğinin molekül yapısı

Tetrahedral geometriye sahip  $[\text{CuCl}_3 (\text{mbtt})_2]$  bileşiğinin molekül yapısı Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Dört tane N-metil-2-merkaptobenzotriazol (mbtt) ligandı bileşiğin merkezindeki Cu atomuna tek bir kükürt atomu üzerinden tek dişli (Şekil 4.3 a) olarak bağlanmaktadır. Bileşiğin yapısındaki N-metil-2-merkaptobenzotriazol ligandı üzerindeki C-S bağ uzunlukları;  $\text{S}(1)\text{-C}(1)$ : 1,680 Å ve  $\text{S}(3)\text{-C}(9)$ : 1,676 Å olarak ölçülmüştür (Tsiagali ve Ark 2013 ).

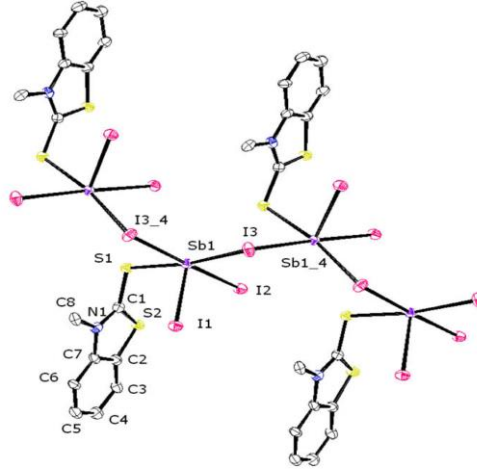


**Şekil 4.6.**  $[\text{CuCl}_3 (\text{mbtt})_2]$  bileşiğinin molekül yapısı



**Şekil 4.7.** [Ag (mbt)<sub>3</sub>] bileşiğinin molekül yapısı

Üçgen düzlem geometriye sahip [Ag (mbt)<sub>3</sub>] bileşiğinin molekül yapısı Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Üç N-metil-2-merkaptobenzotriazol (mbt) ligandı bileşiğin merkezindeki Ag atomuna tek bir kükürt atomu üzerinden tek dişli (Şekil 4.3 a) olarak bağlanmaktadır. Bileşiğin yapısındaki N-metil-2-merkaptobenzotriazol ligandı üzerindeki C-S bağ uzunlukları; S(1)-C(1): 1,679 Å, S(5)-C(17): 1,681 Å ve S(3)-C(9): 1,685 Å olarak ölçülmüştür (Aslanidis ve Ark. 2015).



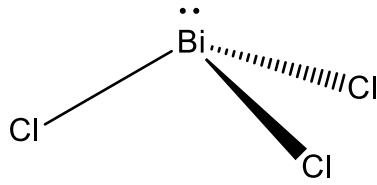
**Şekil 4.8.** {[SbI<sub>2</sub> (mbt) (μ-I)]<sub>n</sub>} bileşiğinin molekül yapısı

Kare piramit geometriye sahip {[SbI<sub>2</sub> (mbt) (μ-I)]<sub>n</sub>} bileşiğinin molekül yapısı Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Bir N-metil-2-merkaptobenzotriazol (mbt) ligandı bileşiğin merkezindeki Sb atomuna tek bir kükürt atomu üzerinden tek dişli (Şekil 4.3 a) olarak bağlanmaktadır. Bileşiğin yapısındaki N-metil-2-merkaptobenzotriazol ligandı üzerindeki C-S bağ uzunlukları; S(1)-C(1): 1,707 Å olarak ölçülmektedir (Nicholas ve Ark. 2010).

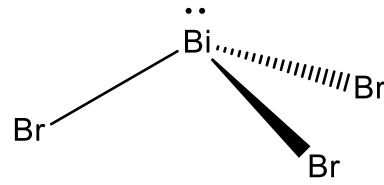
## 5. DENEYSEL KISIM

### 5.1. Kullanılan Kimyasallar

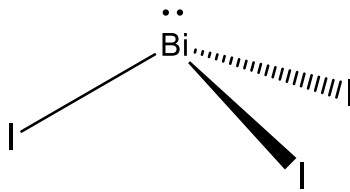
N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligandı ile bizmut(III) halojenürlerin oluşturduğu bileşiklerini sentezlemek için gerçekleştirilen reaksiyonlarda kullanılan kimyasal çözücüler; diklorometan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), asetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), benzen ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) (Merck), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (Merck) reagent grade'tir. Bizmut(III) klorür ( $\text{BiCl}_3$ ), bizmut(III) bromür ( $\text{BiBr}_3$ ), bizmut(III) iyodür ( $\text{BiI}_3$ ) (Aldrich) bileşiği ile N-metil-2-merkaptobenzotiyazol (MMBZT) (Sigma-Aldrich) ligandı kullanılmıştır (Şekil 5.1). Çözücüler, bizmut(III) halojenürler ve N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligandı için ek saflaştırma işlemi yapılmamıştır.



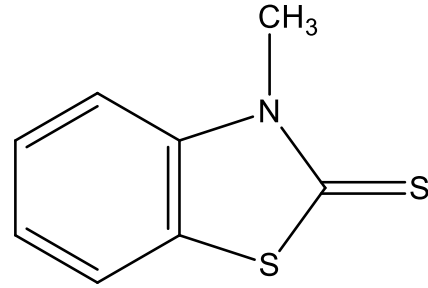
**Bizmut(III) klorür**



**Bizmut(III) bromür**



**Bizmut(III) iyodür**



**N-metil-2-merkaptobenzotiyazol**

**Şekil 5.1.** Sentez reaksiyonlarında kullanılan kimyasal bileşikler

### 5.2. Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarda Kern PLS 420-3F terazi, Velp AM4 ısıtıcılı magnetik karıştırıcı, Nüve EV 018 Vakum etüvü, Motic BA 310POL polarize mikroskop kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları değerleri Stuart SMP30 erime noktası tayin cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Bileşiklerin iletkenlik değerlerinin belirlenmesinde VWR CO 3000L iletkenlik cihazı kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin

C, N, H ve S yüzdeleri LECO CHNS-932 elementel analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Mid-IR spektrumu BRUKER VERTEX 70 ATR cihazı ile 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında alınmıştır. FT-Raman spektrumları 780  $\text{nm}$ 'de Thermo DXR RAMAN cihazı ile alınmıştır. Termal analiz SII TG-DTA 7200 EXSTAR Thermo Gravimetry/Differential Thermal Analyzer cihazı ile  $\text{N}_2$  ( $50\text{cm}^3 / \text{dk}^{-1}$ ) ortamında  $10^\circ\text{C}.\text{dk}^{-1}$  ısınma hızı ile azot gazı altında yapılmıştır. Bileşiklerin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları DMSO çözeltisi içerisinde BRUKER AVANCE III 400 MHz NMR cihazı ile kaydedilmiştir. SHIMADZU UV-2600 UV-Vis spektrofotometre ile UV spektrumları alınmıştır. Oluşan bileşiklerin X-ışını yöntemi ile kristal yapı tayini Oxford Diffraction CCD cihazı ile grafit monokromatör Mo radyasyonu ( $\lambda=0,71073\text{\AA}$ ) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Birim hücre parametreleri en küçük karelere uydurma yöntemi ile belirlenmiştir. Tüm veriler Lorentz-polarizasyon efekt ve absorpsiyonu ile düzeltilmiş ve yapılar SHELXS97 metoduyla çözülmüştür. Yapının düzeltilmesi için full-matrix en küçük kareler prosedürü F2 ile SHELXL97 kullanılmıştır.

### **5.3. N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ile Bizmut(III) Halojenürlerin Oluşturduğu Yeni Bileşiklerin Sentezi**

Yeni bizmut(III) halojenür bileşikleri, N-metil-2-merkaptobenzotiyazol (MMBZT) ligantının bizmut(III) klorür, bizmut(III) bromür ve bizmut(III) iyodür ile 2:1 oranda gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşikler reaksiyon çözücülerinin ortamdaki yavaşça uzaklaştırılması ile meydana gelmiştir. Sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür bileşikleri kararlı haldedir. Gerçekleştirilen reaksiyonlarda, N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantının sahip olduğu kükürt atomu üzerinden bizmut atomuna bağlanması sonucunda yeni bileşikler oluşmuştur.

#### **5.3.1. $[\text{BiCl}_3(\text{MMBZT})_2]$ (1) Bileşiğinin Sentezi**

0,25 mmol (0,078 g) Bizmut(III) klorür 25 ml'lik balon içerisinde tartılarak üzerine 10 ml asetonitril çözücüsü eklenerek tamamen çözüldü. Çözünme sonucunda oluşan berrak renksiz çözelti geri soğutucu düzenek altında oda sıcaklığında karıştırılmaya başlandı. Daha sonra, 0,50 mmol (0,090 g) N-metil-2-merkaptobenzotiyazol (MMBZT) ligantı 50 ml'lik bir beherde tartılarak üzerine 10 ml benzen çözücüsü eklenerek tamamen çözüldü. Çözünme sonucunda oluşan berrak renksiz çözelti bizmut(III) klorür çözeltisinin bulunduğu balon içerisine eklendi ve berrak sarı renkte çözelti oluştu. Bu çözelti geri

soğutucu düzenek altında dört saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra süzülerek erlene alındı. Erlene alınan çözelti kristallenmek üzere karanlık dolaba alındı. 10-15 gün içerisinde sarı kristaller oluştu. Oluşan sarı kristaller çözülden ayrılarak toplandı (verim %97). Sentezlenen bu bileşiğin erime noktası 141-143 °C ve molekül ağırlığı 667,90 g/mol'dür. Bileşik metanol, etanol, asetonitril, aseton, tetrahidrofuran ve dimetilsülfoksit gibi polar çözücüler içerisinde çözünebilmektedir. Bileşiğin elementel analizi yapılarak bileşikteki karbon, hidrojen, azot ve kükürt miktarlarının yüzdeleri incelendi. Elementel analiz sonuçları; C: %30,76 (%28,35), H: %2,44 (%2,08), N: %4,72 (%4,13), S: %18,91 (%18,92). Ayrıca bileşiğin molar iletkenlik değeri dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüsü içerisinde 4,4 µS/cm olarak ölçüldü. Bu değer bileşiğin elektrolit özellikte olmadığını göstermektedir.  $[\text{BiCl}_3(\text{MMBZT})_2]$  (1) bileşiğinin sentezinin reaksiyonu aşağıda Şekil 5.2'de gösterilmektedir.

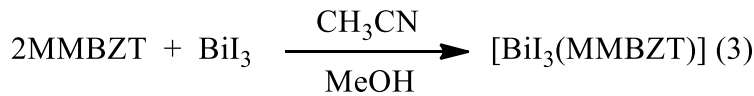
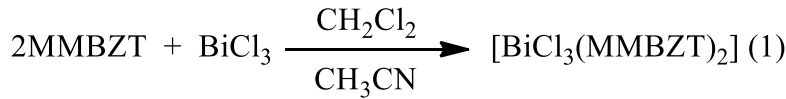
### 5.3.2. $[(\text{MMBZT})_2\text{Br}_2\text{Bi}(\mu\text{-Br})_2\text{BiBr}_3(\text{MMBZT})]$ (2) Bileşiğinin Sentezi

0,25 mmol (0.112 g) Bizmut(III) bromür 25 ml'lik balon içerisinde tartılarak üzerine 10 ml metanol çözücüsü eklenerek tamamen çözüldü. Çözünme sonucunda oluşan berrak renksiz çözelti geri soğutucu düzenek altında oda sıcaklığında karıştırılmaya başlandı. Daha sonra, 0,50 mmol (0,090 g) N-metil-2-merkaptobenzotiyazol (MMBZT) ligantı 50 ml'lik bir beherde tartılarak üzerine 10 ml benzen çözücüsü eklenerek tamamen çözüldü. Çözünme sonucunda oluşan berrak renksiz çözelti bizmut(III) bromür çözültisinin bulunduğu balon içerisine eklendi ve berrak sarı renkte çözelti oluştu. Bu çözelti geri soğutucu düzenek altında dört saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra süzülerek erlene alındı. Erlene alınan çözelti kristallenmek üzere karanlık dolaba alındı. 10-15 gün içerisinde turuncu kristaller oluştu. Oluşan turuncu kristaller çözülden ayrılarak toplandı (verim %96). Sentezlenen  $[(\text{MMBZT})_2\text{Br}_2\text{Bi}(\mu\text{-Br})_2\text{BiBr}_3(\text{MMBZT})]$  (2) bileşiğin erime noktası 166-168 °C ve molekül ağırlığı 1521,12 g/mol'dür. Bileşik metanol, etanol, asetonitril, aseton, tetrahidrofuran ve dimetilsülfoksit gibi polar çözücüler içerisinde çözünebilmektedir. Bileşiğin elementel analizi yapılarak bileşikteki karbon, hidrojen, azot ve kükürt miktarlarının yüzdeleri incelendi. Elementel analiz sonuçları; C: %18,85 (%18,95), H: %1,27 (%1,39), N: %2,71 (%2,76), S: %12,58 (%12,65). Ayrıca bileşiğin molar iletkenlik değeri dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüsü içerisinde 18,4 µS/cm olarak ölçüldü. Bu değer bileşiğin elektrolit özellikte olmadığını göstermektedir.

[(MMBZT)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Bi(μ-Br)<sub>2</sub>BiBr<sub>3</sub>(MMBZT)] (2) bileşğinin sentezinin reaksiyonu şekil 5.2’de gösterilmiştir.

### 5.3.3. [BiI<sub>3</sub>(MMBZT)] (3) Bileşğinin Sentezi

0,125 mmol (0,0737 g) Bizmut(III) iyodür 25 ml’lik balon içerisinde tartılarak üzerine 10 ml metanol çözücüsü eklenerek tamamen çözüldü. Çözünme sonucunda oluşan koyu sarı renkli çözeltili geri soğutucu düzenek altında oda sıcaklığında karıştırılmaya başlandı. Daha sonra, 0,25 mmol (0,045 g) N-metil-2-merkaptobenzotiyazol (MMBZT) ligantı 50 ml’lik bir beherde tartılarak üzerine 10 ml benzen çözücüsü eklenerek tamamen çözüldü. Çözünme sonucunda oluşan berrak renksiz çözeltili bizmut(III) iyodür çözeltilisinin bulunduğu balon içerisine eklendi ve berrak açık sarı renkte çözeltili oluştu. Bu çözeltili geri soğutucu düzenek altında dört saat 50 °C sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra süzülerek erlene alındı. Erlene alınan çözeltili kristaller oluşmak üzere karanlık dolaba alındı. 5-10 gün içerisinde koyu kırmızı kristaller oluştu. Oluşan koyu kırmızı kristaller çözeltiliden ayrılarak toplandı (Verim %72). Sentezlenen yeni bileşğinin erime noktası 300°C’den büyük ve molekül ağırlığı 770,97 g/mol’dür. Bileşik asetonitril, aseton, tetrahidrofuran ve dimetilsülfoksit gibi polar çözücüler içerisinde çözünebilmektedir. Bileşğinin elementel analizi yapılarak bileşikteki karbon, hidrojen, azot ve kükürt miktarlarının yüzdeleri incelendi. Elementel analiz sonuçları; C: %12,84 (%12,46), H: %1,28 (%0,92), N: %1,94 (%1,82), S: %8,14 (%8,32). Ayrıca bileşğinin molar iletkenlik değeri dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüsü içerisinde 46,2 μS/cm olarak ölçüldü. Bu değer bileşğinin elektrolit özellikte olmadığını göstermektedir. [BiI<sub>3</sub>(MMBZT)<sub>2</sub>] bileşğinin sentez reaksiyonu şekil 5.2’de gösterilmiştir.



**Şekil 5.2.** Yeni bizmut(III) halojenür bileşiklerinin sentez reaksiyonları

Çizelge 5.1. Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları

Bileşik	Renk	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Verim (%)	Erime Noktası (°C)	Molar İletkenlik ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	Elementel Analiz: Deneysel (Hesaplanan)			
						%C	%H	%N	%S
[BiCl <sub>3</sub> (MMBZT) <sub>2</sub> ]	Sarı	667,90	92	141-143	4,4	30,76 (28,35)	2,44 (2,08)	4,72 (4,13)	18,91 (18,92)
[(MMBZT) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Bi( $\mu$ -Br) <sub>2</sub> BiBr <sub>3</sub> (MMBZT)]	Turuncu	1521,12	96	166-168	18,4	18,85 (18,95)	1,28 (1,27)	2,71 (2,76)	12,58 (12,65)
[BiI <sub>3</sub> (MMBZT)]	Koyu Kırmızı	770,97	72	< 300	46,2	12,84 (12,46)	1,28 (0,92)	1,94 (1,82)	8,14 (8,32)



#### 5.4. Mid-IR Spektroskopisi

Infrared spektroskopisi, molekül içi bağların titreşim frekanslarının kızılötesi (infrared) ışınlar ile ölçülmesi temeline dayanan bir spektroskopik yöntemdir. Kızılötesi ışınlar molekül içindeki elektronik geçişleri gerçekleştirebilecek kadar yüksek enerjiye sahip değildir ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayabilir. Dipol momente sahip bir molekül üzerine gönderilen kızılötesi ışınlarının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman kızılötesi ışının absorpsiyonu gerçekleşir. Bu absorpsiyon ve absorpsiyona sebep olan ışının frekansı ölçülerek moleküllerin yapısı aydınlatılabilir. Üç bölgede infrared spektroskopisi, yakın (NIR) 400-1500  $\text{cm}^{-1}$ , orta (Mid-IR) 1500-400  $\text{cm}^{-1}$  ve uzak (Far-IR) 400-0  $\text{cm}^{-1}$  olmak üzere üç farklı bölgede gerçekleştirilir (Erdik 1993).

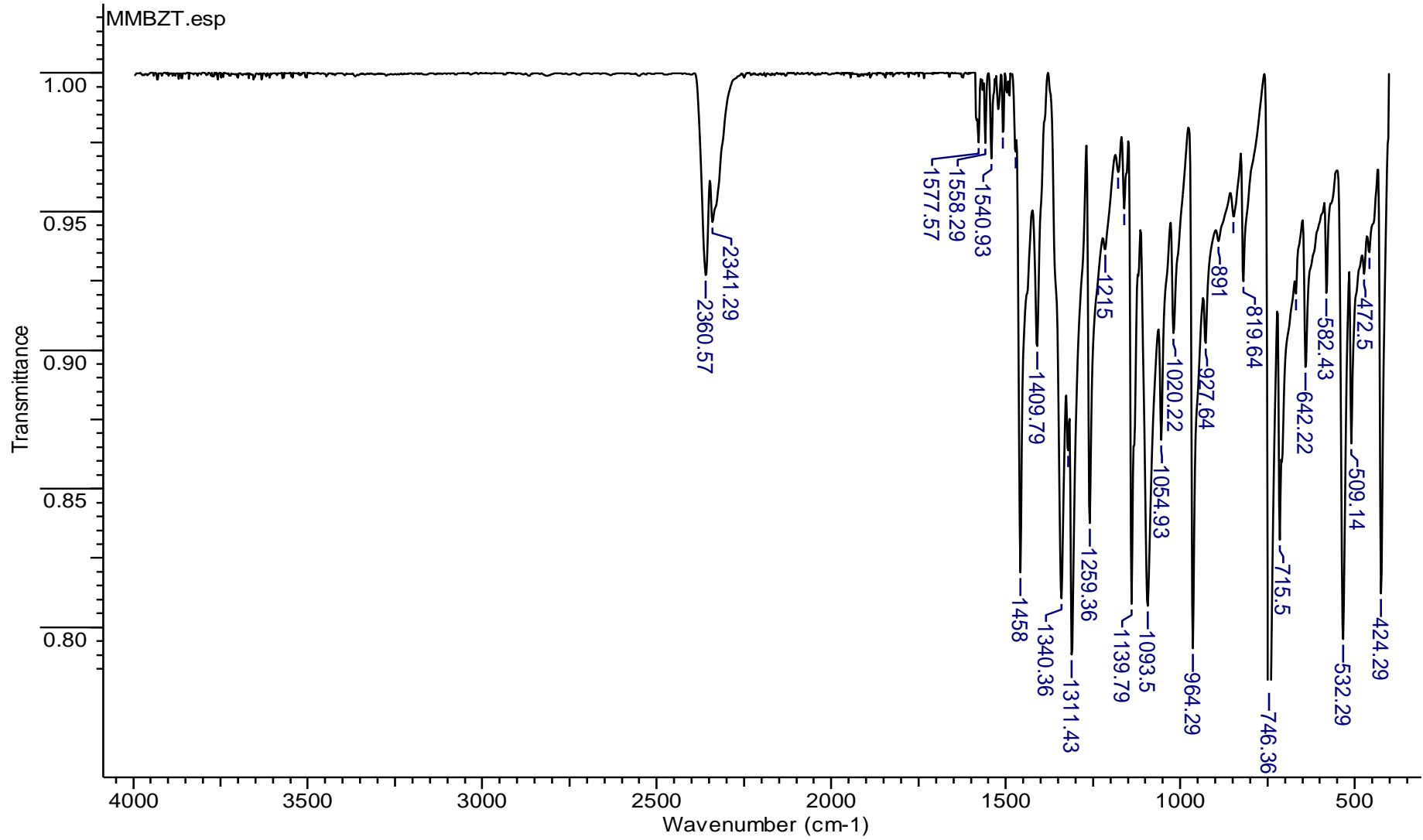
Tiyoamid türevi lignatların infrared spekturumlarında Tiyoamid I, Tiyoamid II, Tiyoamid III ve Tiyoamid IV olmak üzere dört tane karakteristik tiyoamid piki vardır. Tiyoamid piklerinin aktifliği ligantlarda bulunan (CH), (NH), (CN) ve (CS) bağlanmalarına göre değişiklikler göstermektedir. Tiyoamid I ve Tiyoamid II bandlarına ait titreşim pikleri temel olarak  $\nu(\text{C-N})$  titreşimlerinden dolayı meydana gelmektedir ve sırasıyla 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$  ve 1200-1300  $\text{cm}^{-1}$  aralıklarında görülmektedirler. Tiyoamid III ve Tiyoamid IV bandlarına ait titreşim pikleri  $\nu(\text{C-S})$  titreşimlerinden dolayı meydana gelmektedir ve sırasıyla 1000  $\text{cm}^{-1}$  civarında ve 600-700  $\text{cm}^{-1}$  aralıklarında görülmektedirler. Tiyoamid grubu ligantlarda bulunan  $\nu(\text{N-H})$  titreşimlerine ait pikler ise 3100  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlemlenmektedir (Xanthopoulou ve ark. 2003).

Sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür bileşikleri ve N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantına ait Mid-IR spekturumları alınarak (Şekil 5.3, Şekil 5.4, Şekil 5.5, Şekil 5.6) karakteristik tiyoamid piklerine ait titreşim frekansları incelenmiş ve Çizelge 5.2'de bu değerler verilmiştir. Bileşiklerin yapısında yer alan N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantındaki tiyoamid bandlarına ait titreşim frekanslarında, serbest N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantındaki tiyoamid bandlarına ait titreşim frekanslarına göre kaymalar olduğu gözlenmiştir. Serbest N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantına ait Tiyoamid I, Tiyoamid II, Tiyoamid III ve Tiyoamid IV bandlarına pikleri sırasıyla 1458  $\text{cm}^{-1}$ , 1340  $\text{cm}^{-1}$ , 1094  $\text{cm}^{-1}$  ve 964  $\text{cm}^{-1}$  'dir (Xanthopoulou ve ark. 2003). Sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür bileşiklerinde ki Tiyoamid I ve Tiyoamid II bandlarına ait titreşim frekansları,  $[\text{BiCl}_3(\text{MMBZT})_2]$  (1) bileşiği için 1458  $\text{cm}^{-1}$  ve 1346  $\text{cm}^{-1}$ ,

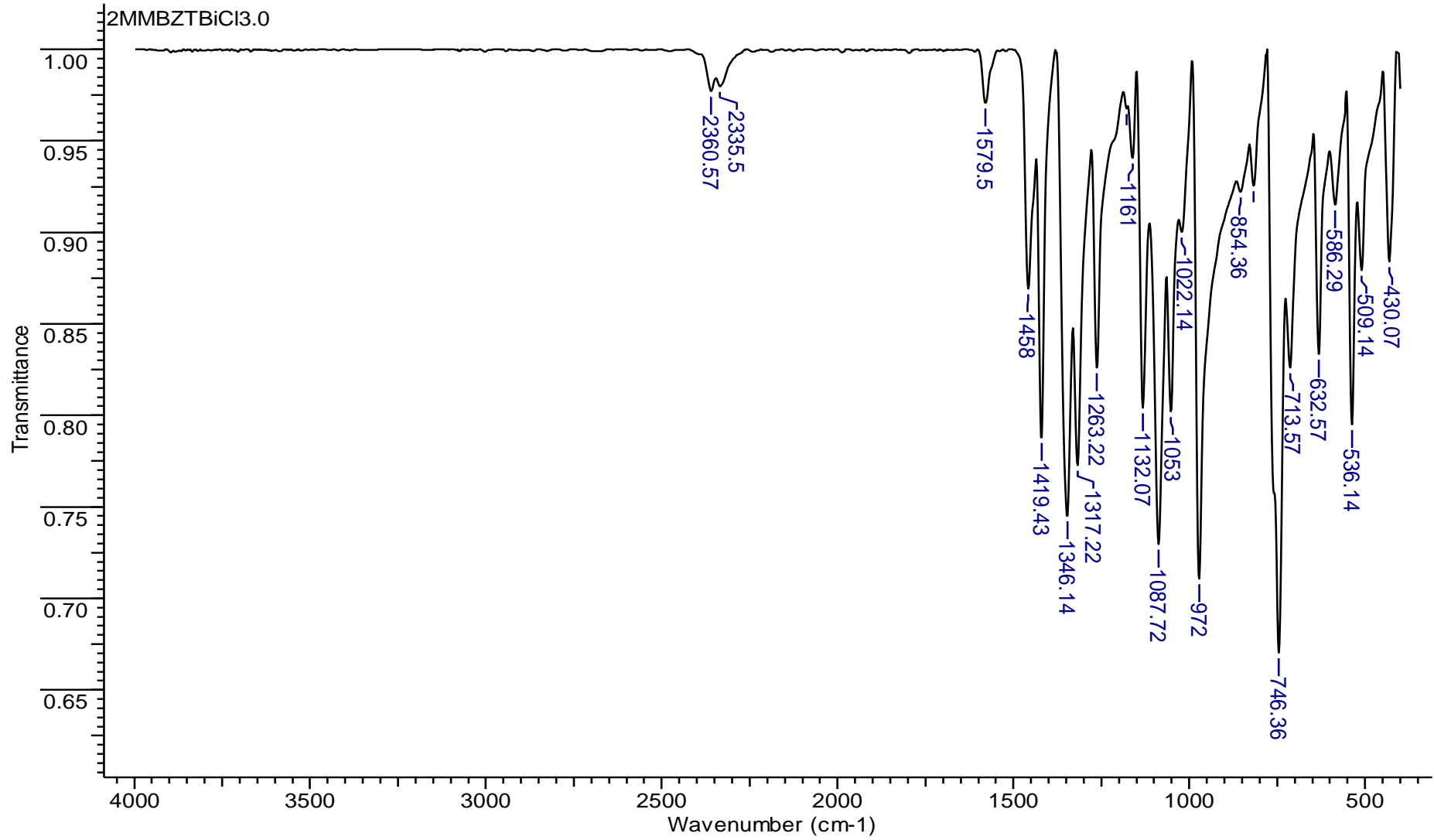
[(MMBZT)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Bi(μ-Br)<sub>2</sub> BiBr<sub>3</sub>(MMBZT)] (2) bileşiği için 1458 cm<sup>-1</sup> ve 1342 cm<sup>-1</sup>, [BiI<sub>3</sub>(MMBZT)] (3) bileşiğinde ise 1456 cm<sup>-1</sup> ve 1348 cm<sup>-1</sup> de gözlemlenmiştir. Tiyoamit III ve Tiyoamit IV bandlarına ait titreşim frekansları ise [BiCl<sub>3</sub>(MMBZT)<sub>2</sub>] (1) bileşiği için 1088 cm<sup>-1</sup> ve 972 cm<sup>-1</sup>, [(MMBZT)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Bi(μ-Br)<sub>2</sub>BiBr<sub>3</sub>(MMBZT)] (2) bileşiği için 1090 cm<sup>-1</sup> ve 974 cm<sup>-1</sup>, [BiI<sub>3</sub>(MMBZT)] (3) bileşiğinde ise 1088 cm<sup>-1</sup> ve 974 cm<sup>-1</sup> de gözlemlenmiştir. Mid-IR analizlerine ait spektrumlar aşağıda gösterilmiştir.

**Çizelge 5.2.** Serbest ligant ve sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür bileşiklerinin karakteristik tiyoamit bandlarına ait titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>)

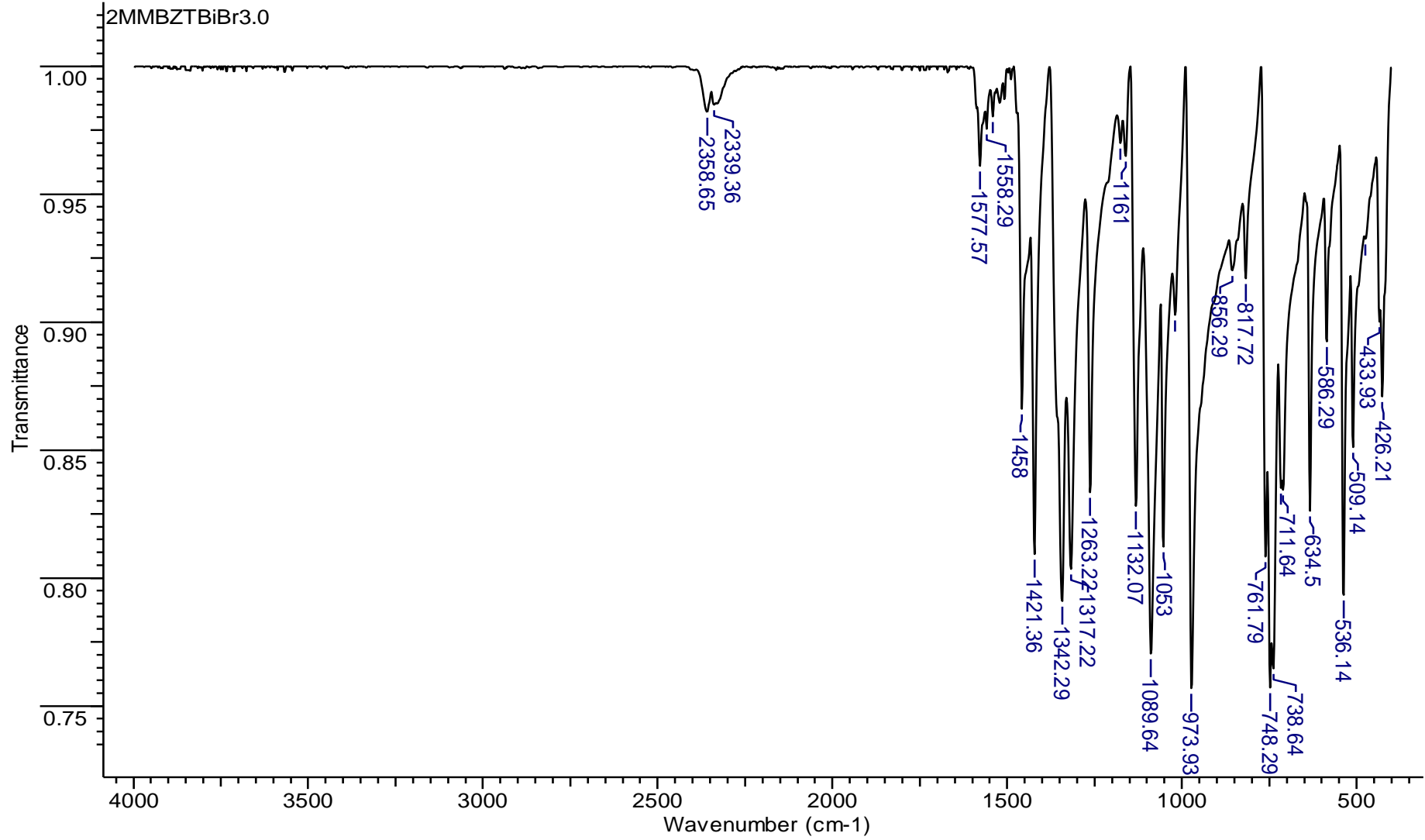
Bileşik	Tiyoamit I ν(C-N)	Tiyoamit II ν(C-N)	Tiyoamit III ν(C-S)	Tiyoamit IV ν(C-S)
(MMBZT)	1458	1340	1094	964
[BiCl <sub>3</sub> (MMBZT) <sub>2</sub> ] (1)	1458	1346	1088	972
[(MMBZT) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Bi(μ-Br) <sub>2</sub> BiBr <sub>3</sub> (MMBZT)] (2)	1458	1342	1090	974
[BiI <sub>3</sub> (MMBZT)] (3)	1456	1348	1088	974



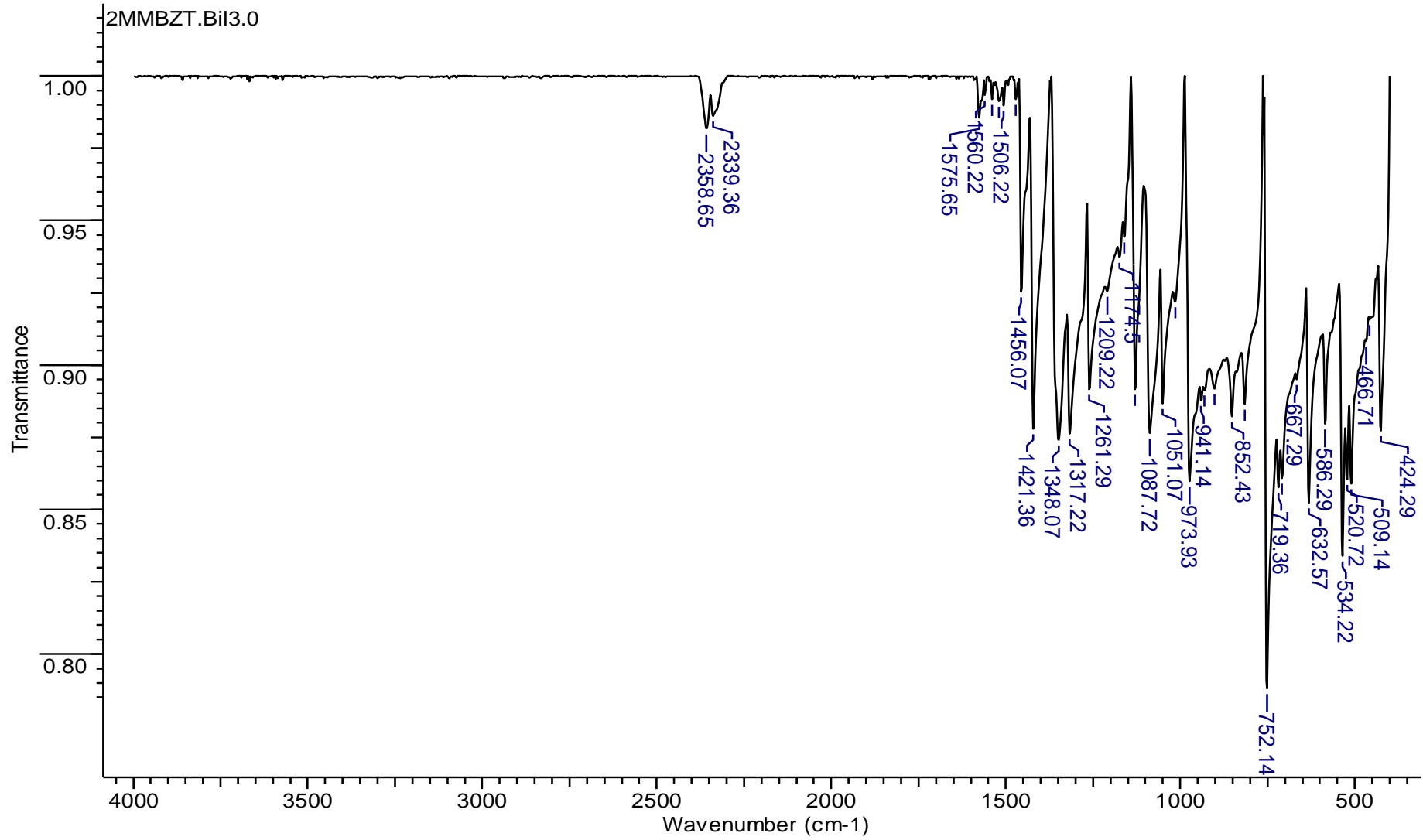
Şekil 5.3. N-metil-2-merkaptobenzotriazol ligantının (MMBZT) Mid-IR spektrumu



Şekil 5.4.  $[\text{BiCl}_3(\text{MMBZT})_2]$  (1) bileşiğinin Mid-IR spektrumu



Şekil 5.5.  $[(\text{MMBZT})_2\text{Br}_2\text{Bi}(\mu\text{-Br})_2\text{BiBr}_3(\text{MMBZT})] (2)$  bileşiğinin Mid-IR spektrumu



Şekil 5.6.  $[\text{Bi}_3(\text{MMBZT})]$  (3) bileşiğinin Mid-IR spektrumu

## 5.5. FT-Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisinin çalışma prensibi, bir numunenin görünür bölge veya yakın-IR monokromatik ışıktan oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışığın belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma olayı ise Raman saçılması adını alır. Rayleigh saçılması olayında Raman saçılmasına göre 10<sup>4</sup> - 10<sup>5</sup> kez daha şiddetli bir saçılmış ışık oluşur. Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem raman spektroskopisi adını alır. Ayrıca bir molekülün bir fotonla raman türü saçılma etkileşmesine girebilmesi için molekülün titreşimi sırasında etkileştiği fotonun elektrik alanı tarafından periyodik ve fotonun frekansına eşit frekanslı olarak polarlanabilmesi yani periyodik ve geçici bir dipol momentinin oluşması gereklidir (Yıldız ve ark. 1997).

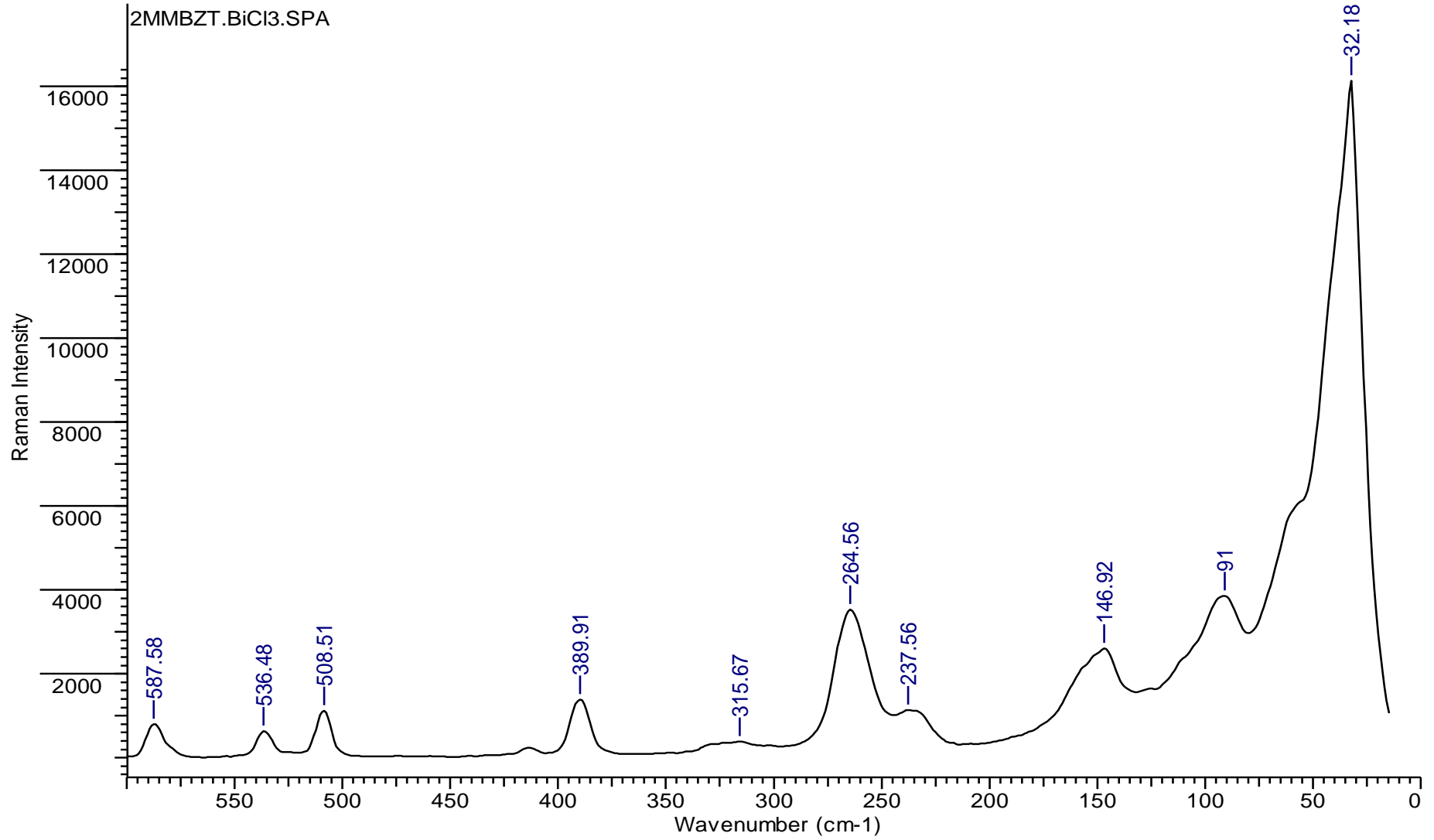
Sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür bileşiklerinin FT-Raman spektrum analizleri gerçekleştirilerek bileşiklerdeki bizmut atomu etrafında oluşan bağların titreşim frekansları incelenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin raman spektrumları aşağıda verilmiştir (Şekil 5.7, Şekil 5.8, Şekil 5.9)

Sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür bileşiklerinde bizmut ile kükürt arasındaki titreşim frekansları; [BiCl<sub>3</sub>(MMBZT)<sub>2</sub>] (1) bileşiğinde 238 cm<sup>-1</sup>, [(MMBZT)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Bi(μ-Br)<sub>2</sub>BiBr<sub>3</sub>(MMBZT)] (2) bileşiğinde 216 cm<sup>-1</sup> ve [BiI<sub>3</sub>(MMBZT)] (3) bileşiğinde 240 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenmiştir (Ozturk ve ark. 2014, Jayarama ve ark. 2002). [BiCl<sub>3</sub>(MMBZT)<sub>2</sub>] (1) bileşiğindeki Bi-Cl bağının titreşim frekansı 147 cm<sup>-1</sup> (Luan ve ark. 2010, Bowmaker ve ark. 1997), [(MMBZT)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Bi(μ-Br)<sub>2</sub>BiBr<sub>3</sub>(MMBZT)] (2) bileşiğindeki terminal (Bi-Br) bağlarının titreşim frekansı 174 cm<sup>-1</sup> (Soran ve ark. 2010, Bator ve ark. 1998), köprü Bi-Br bağlarının titreşim frekansı 163 cm<sup>-1</sup> de ve [BiI<sub>3</sub>(MMBZT)] (3) bileşiğindeki Bi-I bağlarının titreşim frekansı ise 135 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenmiştir (Arda ve ark. 2016) .

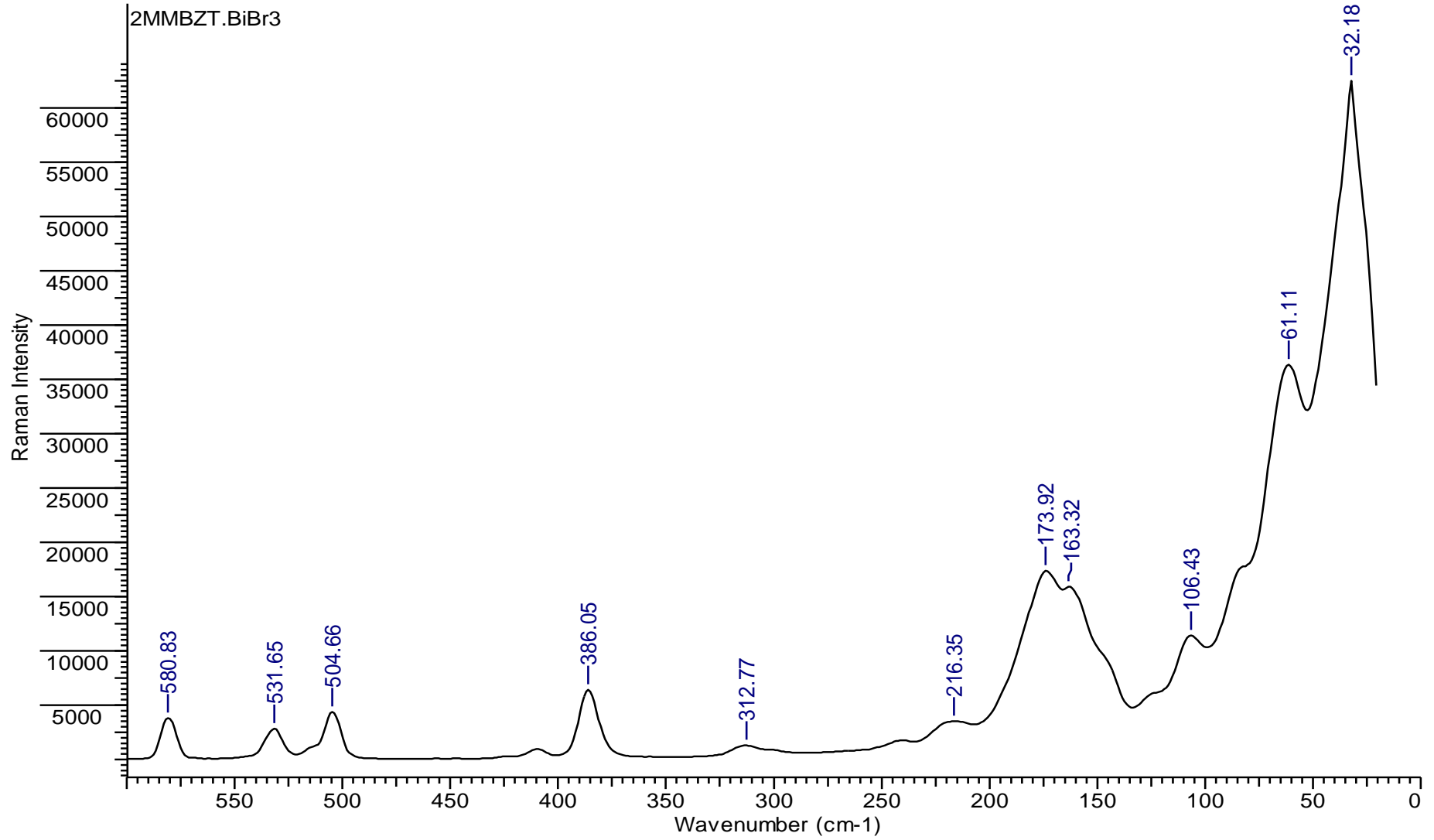
**Çizelge 5.3.** Sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür bileşiklerindeki merkez bizmut atomun yaptığı bağların titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>)

Bileşik	$\nu(\text{Bi-S})$	$\nu(\text{Bi-X})$ (X=Cl, Br, I)
[BiCl <sub>3</sub> (MMBZT) <sub>2</sub> ] (1)	238	Terminal 147
[(MMBZT) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Bi(μ-Br) <sub>2</sub> BiBr <sub>3</sub> (MMBZT)] (2)	216	Terminal 174 Köprü 163
[BiI <sub>3</sub> (MMBZT)] (3)	240	Terminal 135

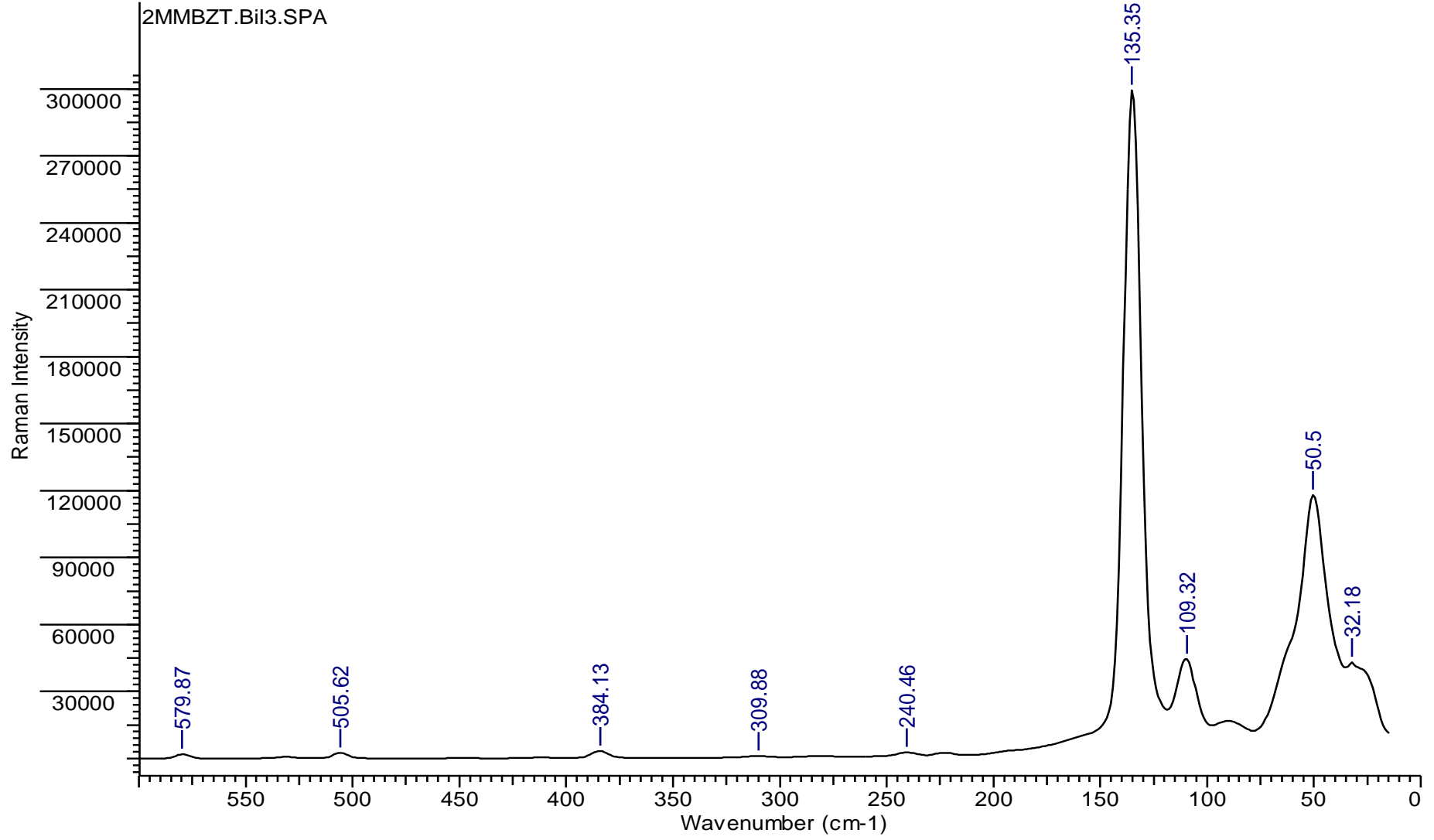




Şekil 5.7.  $[\text{BiCl}_3(\text{MMBZT})_2]$  (1) bileşiğinin Raman spektrumu



Şekil 5.8. [(MMBZT)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Bi(μ-Br)<sub>2</sub>BiBr<sub>3</sub>(MMBZT)] (2) bileşiğinin Raman spektrumu



Şekil 5.9. [BiI<sub>3</sub>(MMBZT)] (3) bileşiğinin Raman spektrumu

## 5.6. Termogravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)

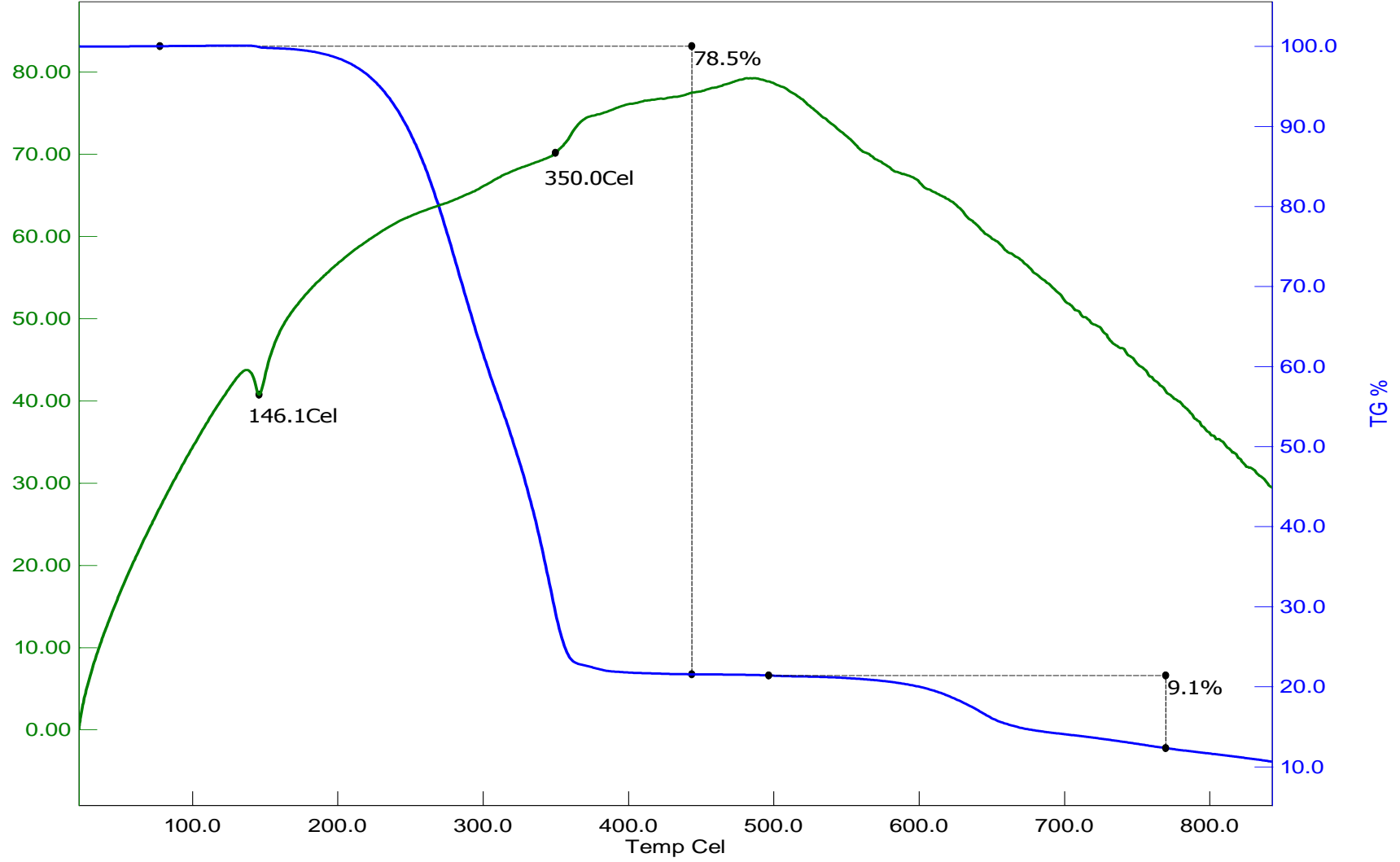
Termal yöntemler, sıcaklık ile bir sistemin kütle, reaksiyon hızı veya hacim gibi bazı özellikleri arasındaki dinamik ilişkinin incelenmesine dayanır. Bu termal analiz yöntemlerinden iki tanesi de, Termogravimetrik analiz (TGA) Diferansiyel yöntemler Diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemleridir. Termogravimetrik bir analizde, örnek sıcaklığı çevre koşullarından başlayarak 1200 °C ye ulaşan sıcaklıklara kadar ısıtılırken kütlesi sürekli olarak izlenir. Kütle nin sıcaklığa karşı çizilen grafiğine "termogram" denir ve kalitatif/kantitatif tayinlerde kullanılır (Dodd ve ark 1997).

Sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür bileşiklerinde sıcaklıkla meydana gelen kütle değişimi TG-DTA analizleri ile incelenmiştir. TG-DTA analizleri azot gazı altında ve 22-849 °C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. Üç bileşiğinde TG-DTA analiz spektrumlarında tek bir bozunma basamağına sahip oldukları görülmüştür.

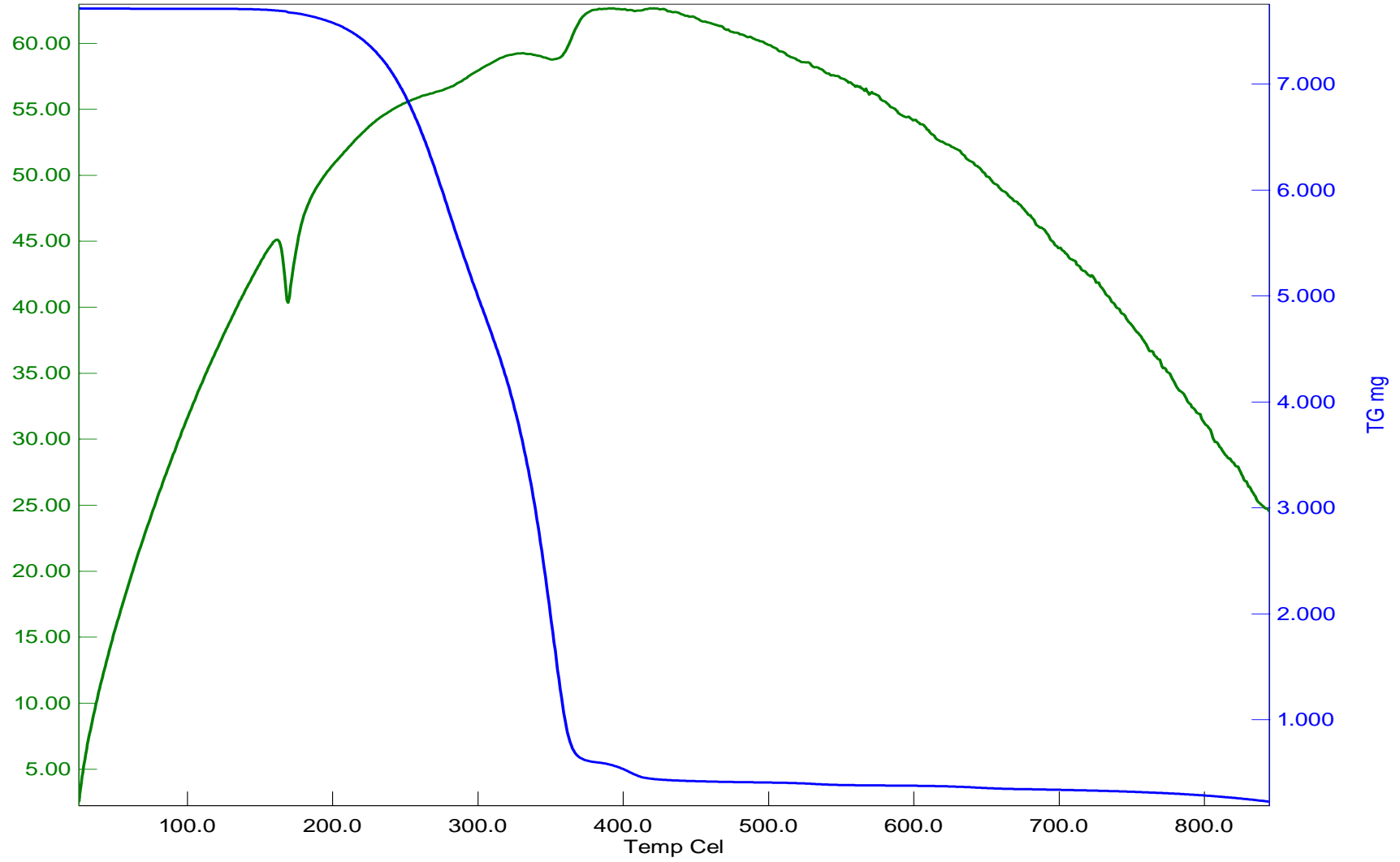
[BiCl<sub>3</sub>(MMBZT)<sub>2</sub>] (1) bileşiğinin TG-DTA spektrumu şekil 5.10'da gösterildiği gibidir. Bu spektrumda bileşiğin 131 °C'ye kadar kararlı olduğu ve 131 °C ve 348 °C arasında tek bir bozunma basamağına sahip olduğu görülmüştür. Bu basamakta bileşikte bulunan iki N-metil-2-merkaptobenzotiyazol (MBZT) ligantının ve üç klor atomunun bileşikten ayrıldığı yapılan hesaplamalar sonucunda belirlenmiştir. Bileşiğin yapısında gerçekleşen bu ayrılma sonucunda bileşik kütle sinin %68,86' ünü (%69,17) kaybetmiştir.

[(MMBZT)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Bi(μ-Br)<sub>2</sub> BiBr<sub>3</sub>(MMBZT)] (2) bileşiğinin TG-DTA spektrumu şekil 5.11'de gösterildiği gibidir. Bu spektrumda bileşiğin 139 °C' ye kadar kararlı olduğu ve 139 °C ve 349 °C arasında tek bir bozunma basamağına sahip olduğu görülmüştür. Bu basamakta bileşikte bulunan üç N-metil-2-merkaptobenzotiyazol (MBZT) ligantının ve yedi brom atomunun parçalandığı yapılan hesaplamalar sonucunda belirlenmiştir. Bileşiğin yapısında gerçekleşen bu ayrılma sonucunda bileşik kütle sinin %72,43' ünü (%72.52) kaybetmiştir.

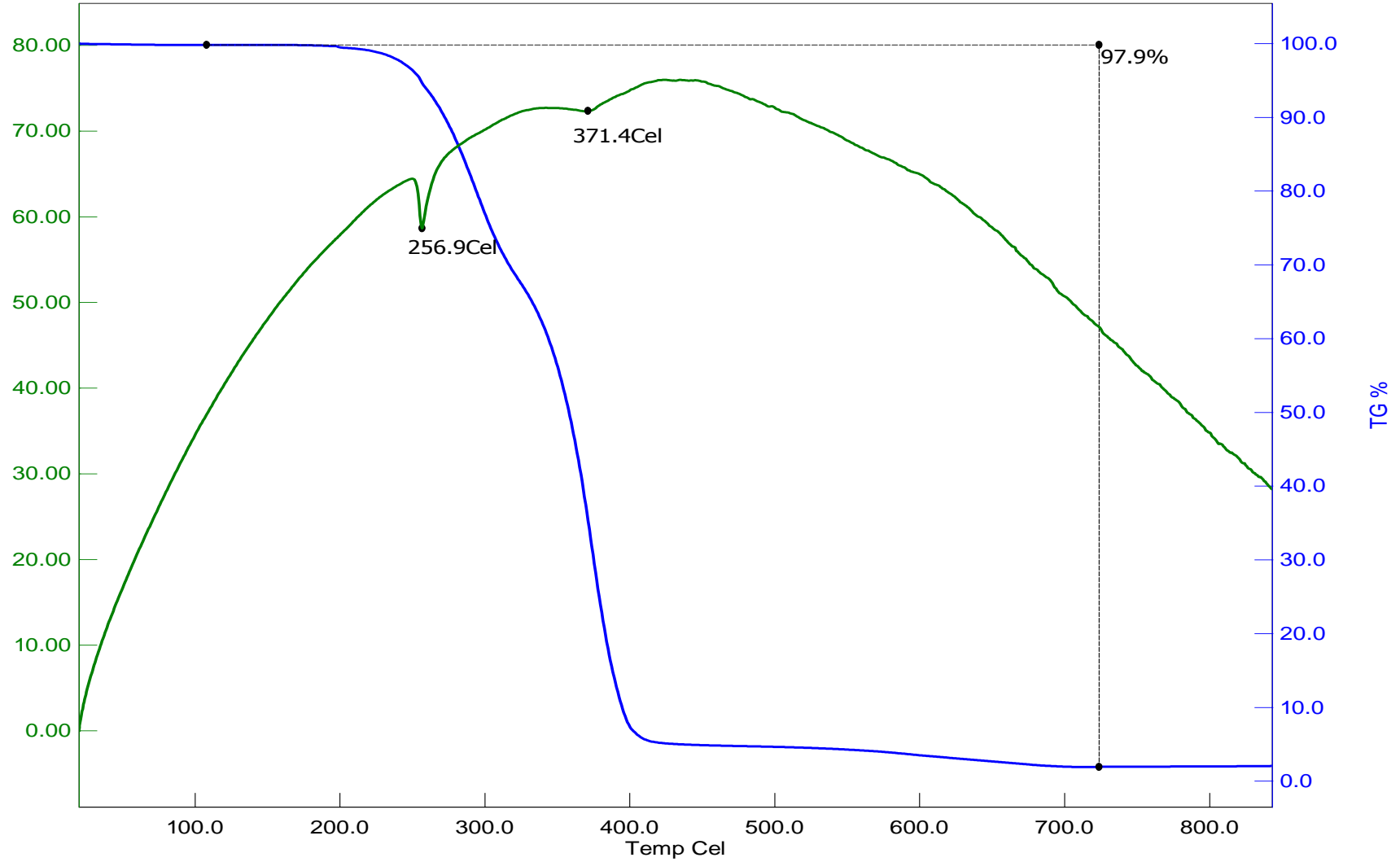
[BiI<sub>3</sub>(MMBZT)] (3) bileşiğinin TG-DTA spektrumu şekil 5.12' de gösterildiği gibidir. Bu spektrumda bileşiğin 154 °C' ye kadar kararlı olduğu ve 154 °C ve 377 °C arasında tek bir bozunma basamağına sahip olduğu görülmüştür. Bu basamakta bileşikte bulunan bir N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantının ve üç iyot atomunun bileşikten ayrılması sonucunda bileşikte %72,82'lik (%72.89) bir kütle kaybı gerçekleşmiştir.



Şekil 5.10.  $[\text{BiCl}_3(\text{MMBZT})_2]$  (1) bileşiğinin TG-DTA spektrumu



Şekil 5.11. [(MMBZT)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Bi(μ-Br)<sub>2</sub>BiBr<sub>3</sub>(MMBZT)] (2) bileşiğinin TG-DTA spektrumu



Şekil 5.12.  $[\text{BiI}_3(\text{MMBZT})]$  (3) bileşiğinin TG-DTA spektrumu

## 5.7. $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR Spektroskopisi

Nükleer magnetik rezonans (NMR) spektroskopisi, moleküllerdeki atomların elektromanyetik ışımının belli bir bölgesini soğurmaları olayının gözlenmesi prensibine dayanır. Spin kuantum sayısı sıfırdan farklı olan bütün atom çekirdekleri küçük bir miknatıs olarak davranırlar yani bir magnetik momente sahiptirler. Magnetik alan yokluğunda çekirdekler düşük veya yüksek alana doğru yönlenebilirler. Düşük enerji düzeyine karşılık gelen durumda radyo frekansı ışması (rf) soğurulursa çekirdeklerden bir kısmı daha yüksek enerji düzeyine geçer ve yüksek enerjili durumdan tekrar düşük enerjili duruma dönerler. Sonuçta, dinamik bir denge kurulur ve buna çekirdeğin magnetik rezonansı denir ve buna karşılık gelen soğurma bandı bir pik olarak kaydedilir. Bu pikleri değerlendirilerek bileşiklerin yapılarının analizi gerçekleştirilir (Erdik 1993).

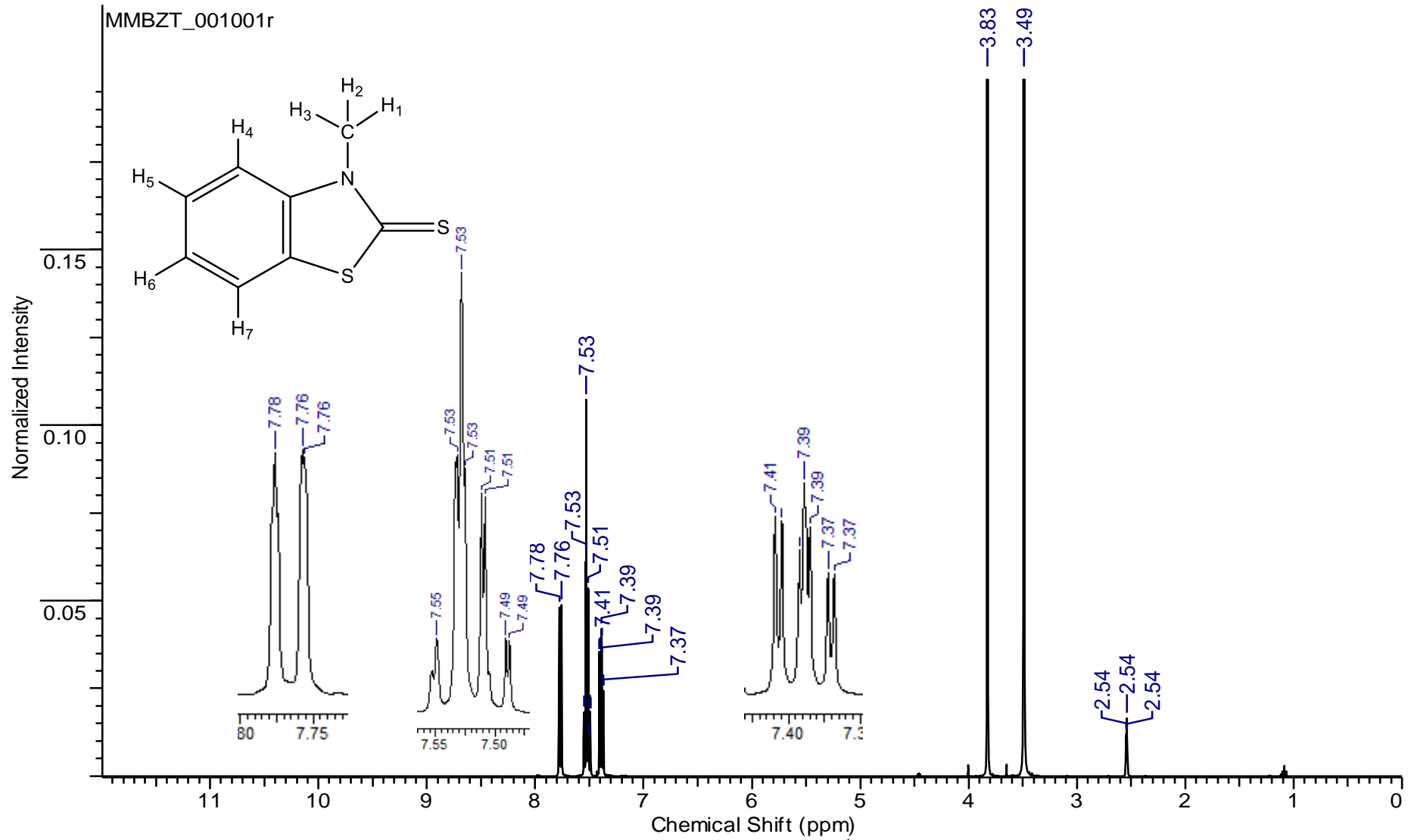
Sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür bileşiklerin ve serbest ligantın  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları DMSO çözücüsü içerisinde gerçekleştirilmiştir.(Şekil 5.13, Şekil 5.15, Şekil 5.15, Şekil 5.16, Şekil 5.17, Şekil 5.18, Şekil 5.19, Şekil 5.20) Bileşikte bizmut atomuna bağlanmış olan ligantın yapısında yer alan H ve C atomlarına ait kimyasal kayma değerleri incelenmiştir.

N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantının (MMBZT)  $^1\text{H}$  NMR spekturumu incelendiğinde ligantın benzen halkasında bulunan  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_6$  ve  $\text{H}_7$  (-CH) atomlarına ait kimyasal kayma değerleri ve yarılımları sırasıyla 7,55-7,49 ppm multipler, 7,78-7,76 ppm dublet, 7,41-7,37 ppm triplet ve 7,55-7,49 ppm multipler, metil (- $\text{CH}_3$ ) grubundaki H atomlarına ait kimyasal kayma değeri 3,83 ppm singlet olarak gözlenmektedir.  $[\text{BiCl}_3(\text{MMBZT})_2]$  (1) bileşiğinde bizmut metaline bağlanmış olan N-metil-2-merkaptobenzotiyazol (MMBZT) ligantlarının benzen halkasında bulunan  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_6$  ve  $\text{H}_7$  (-CH) atomlarına ait kimyasal kayma değerleri ve yarılımları sırasıyla 7,57-7,51 ppm multipler, 7,79-7,78 ppm, dublet, 7,42-7,39 ppm triplet ve 7,57-7,51 ppm multipler, metil (- $\text{CH}_3$ ) grubundaki H atomlarına ait kimyasal kayma değeri 3,84 ppm singlet olarak gözlenmektedir.  $[(\text{MMBZT})_2\text{Br}_2\text{Bi}(\mu\text{-Br})_2\text{BiBr}_3(\text{MMBZT})]$  (2) bileşiğinde bizmut metaline bağlanmış olan N-metil-2-merkaptobenzotiyazol (MMBZT) ligantlarının benzen halkasında bulunan  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_6$  ve  $\text{H}_7$  (-CH) atomlarına ait kimyasal kayma değerleri ve yarılımları sırasıyla 7,57-7,50 ppm multipler, 7,79-7,76 ppm dublet, 7,42-7,37 ppm triplet ve 7,57-7,50 ppm multipler, metil (- $\text{CH}_3$ ) grubundaki H atomlarına ait kimyasal kayma

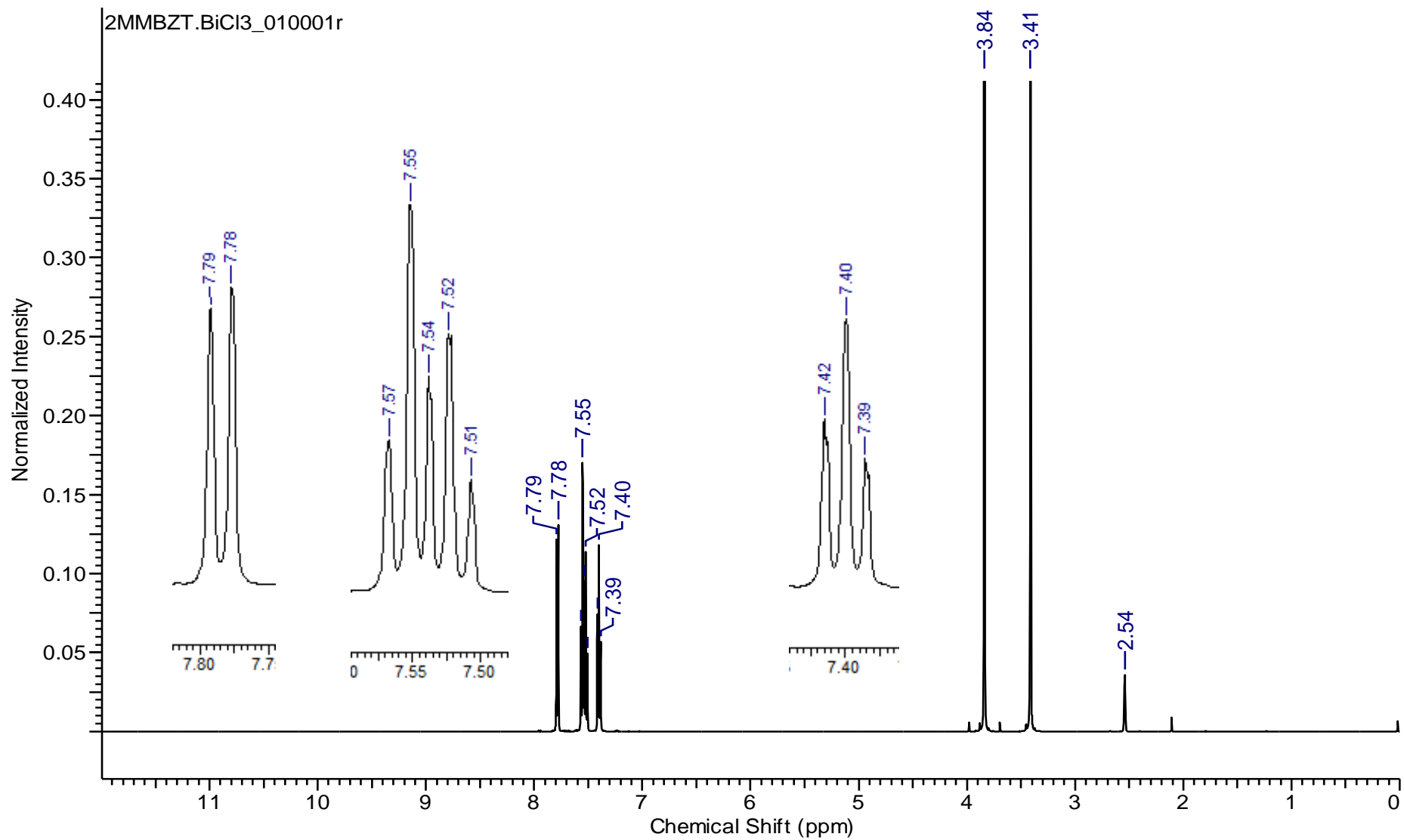


değeri 3,83 ppm singlet olarak gözlenmektedir.  $[\text{BiI}_3(\text{MMBZT})_2]$  (3) bileşiğinde bizmut metaline bağlanan N-metil-2-merkaptobenzotiyazol (MMBZT) ligantlarının benzen halkasında bulunan  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_6$  ve  $\text{H}_7$  (-CH) atomlarına ait kimyasal kayma değerleri ve yarılmalari sırasıyla 7,55-7,52 ppm multipler, 7,82-7,80 ppm dublet, 7,44-7,40 ppm triplet ve 7,55-7,52 ppm multipler, metil (-CH<sub>3</sub>) grubundaki H atomlarına ait kimyasal kayma değeri 3,86 ppm singlet olarak gözlenmektedir.

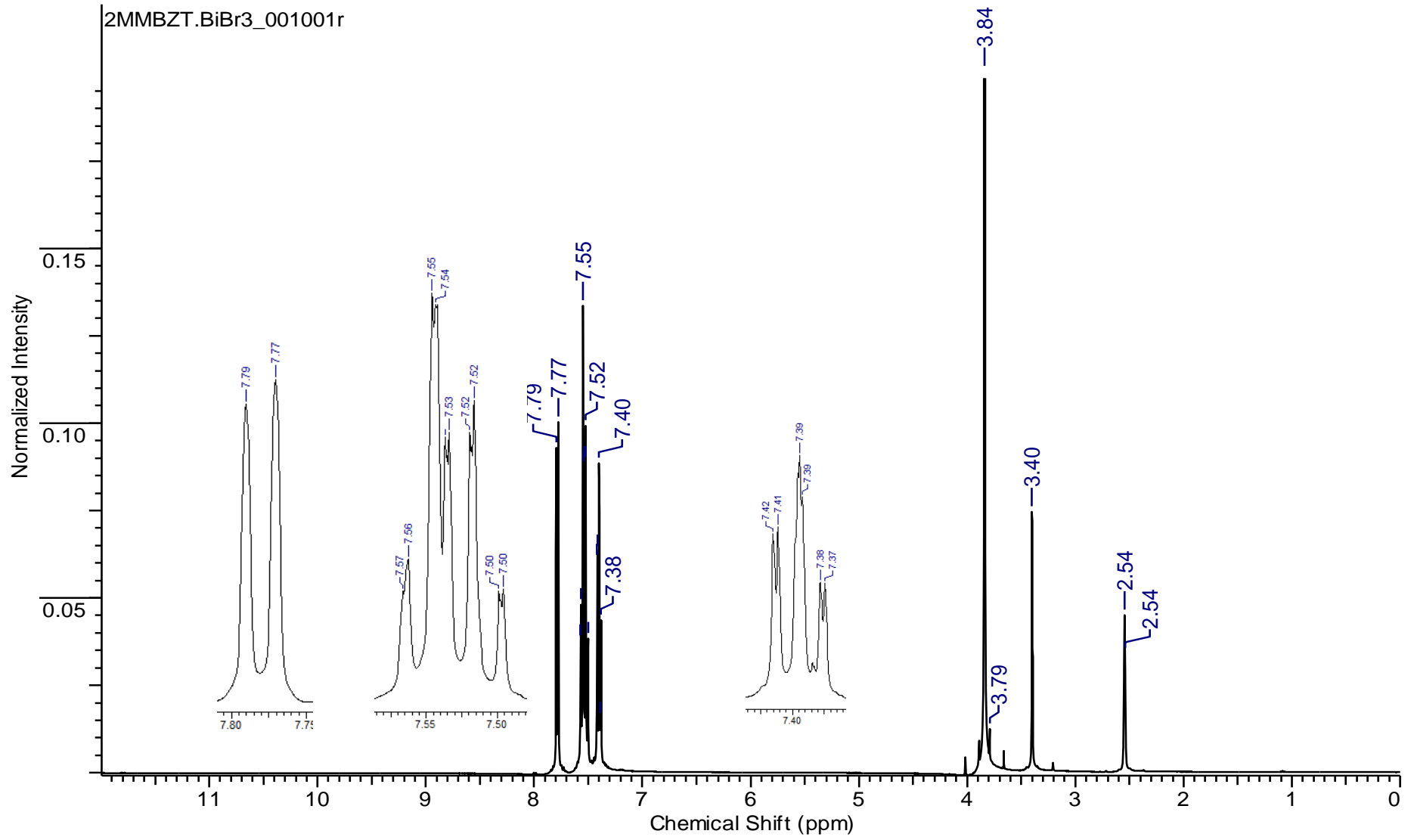
N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantının <sup>13</sup>C NMR spektrumu incelendiğinde ligantın benzen halkasında bulunan C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> ve C<sub>7</sub> karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 142,80, 114,38, 128,18, 122,64, 125,91 ve 127,33 ppm, metil grubundaki karbon atomuna ait kimyasal kayma değeri 34,14 ppm ve C=S deki karbon atomuna ait kimyasal kayma değeri 189,01 ppm'de gözlenmektedir.  $[\text{BiCl}_3(\text{MMBZT})_2]$  (1) bileşiğinin yapısında bulunan N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantının benzen halkasında bulunan C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> ve C<sub>7</sub> karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 142,80, 114,41, 128,19, 122,67, 125,92 ve 127,31 ppm, metil grubundaki karbon atomuna ait kimyasal kayma değeri 34,14 ppm ve C=S deki karbon atomuna ait kimyasal kayma değeri 188,98 ppm'de gözlenmektedir.  $[(\text{MMBZT})_2\text{Br}_2\text{Bi}(\mu\text{-Br})_2\text{BiBr}_3(\text{MMBZT})]$  (2) bileşiğinin yapısında bulunan N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantının benzen halkasında bulunan C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> ve C<sub>7</sub> karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 142,77, 114,38, 128,16, 122,65, 125,89 ve 127,28 ppm, metil grubundaki karbon atomuna ait kimyasal kayma değeri 34,14 ppm ve C=S deki karbon atomuna ait kimyasal kayma değeri 188,95 ppm'de gözlenmektedir.  $[\text{BiI}_3(\text{MMBZT})_3]$  (3) bileşiğinin yapısında bulunan N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantının benzen halkasında bulunan C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> ve C<sub>7</sub> karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 142,83, 114,46, 128,24, 122,72, 125,95 ve 127,31 ppm, metil grubundaki karbon atomuna ait kimyasal kayma değeri 34,14 ppm ve C=S deki karbon atomuna ait kimyasal kayma değeri 188,95 ppm'de gözlenmektedir.



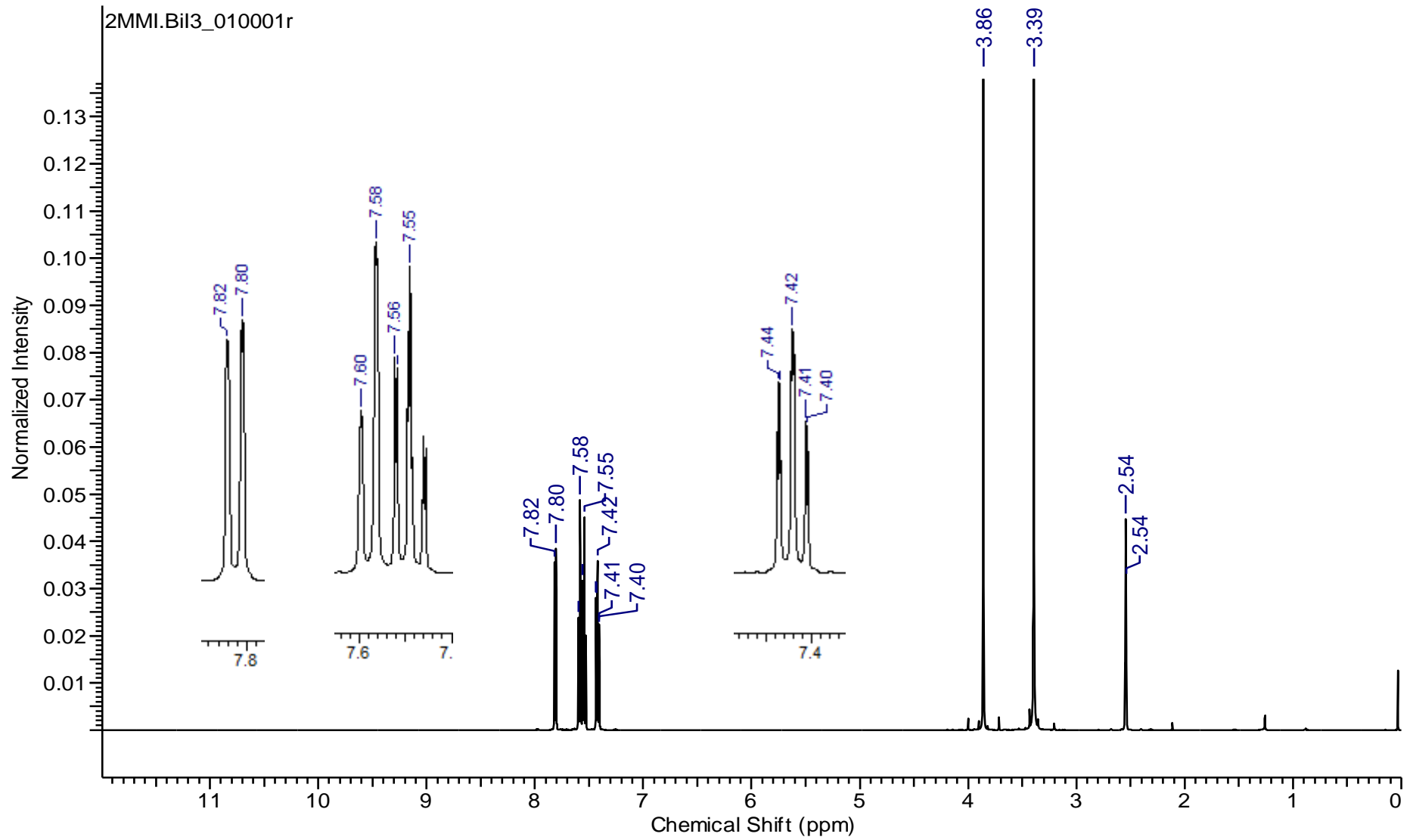
Şekil. 5.13. 2-Merkaptobenzotriazol ligantının <sup>1</sup>H NMR spektrumu



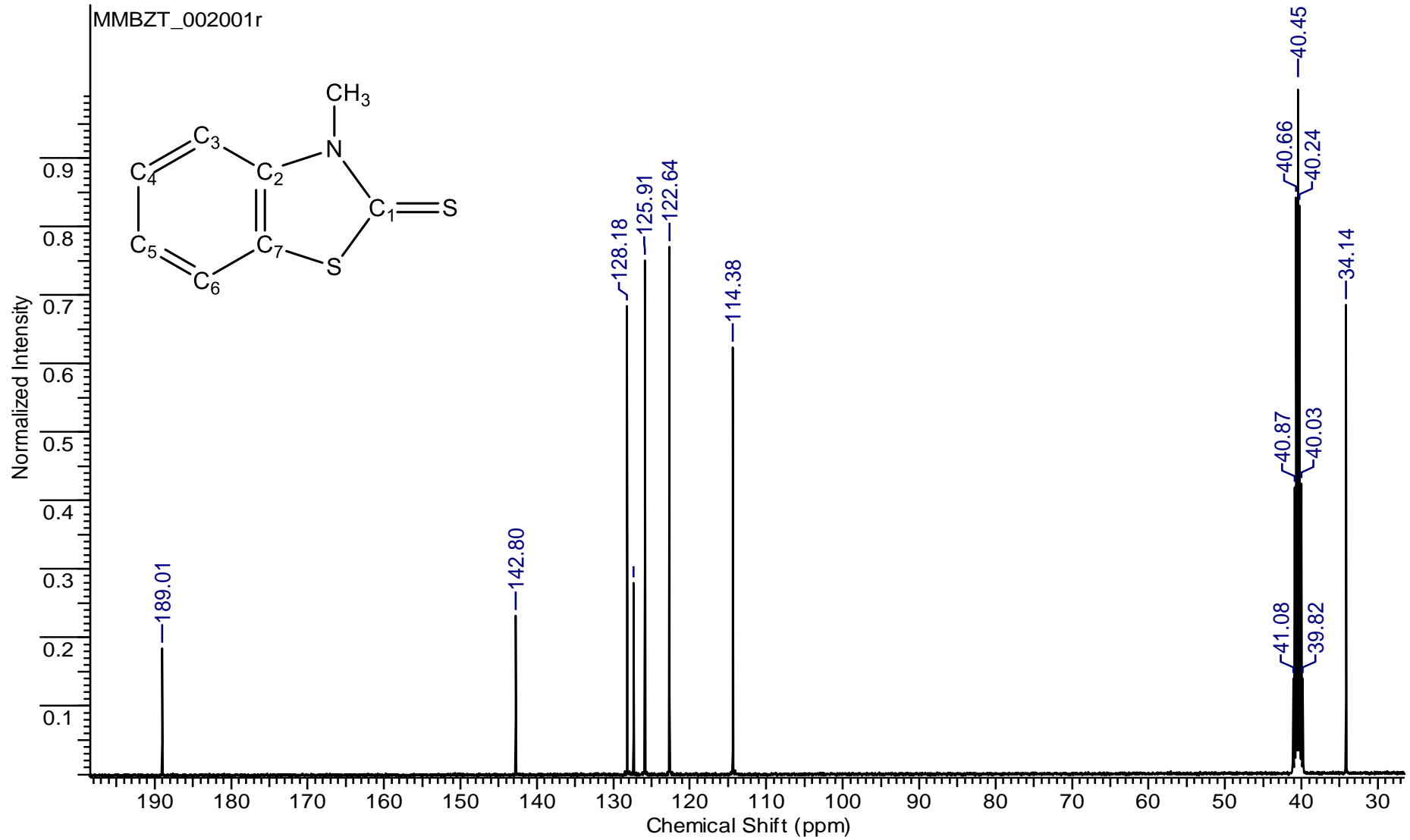
Şekil 5.14.  $[\text{BiCl}_3(\text{MMBZT})_2]$  (1) bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



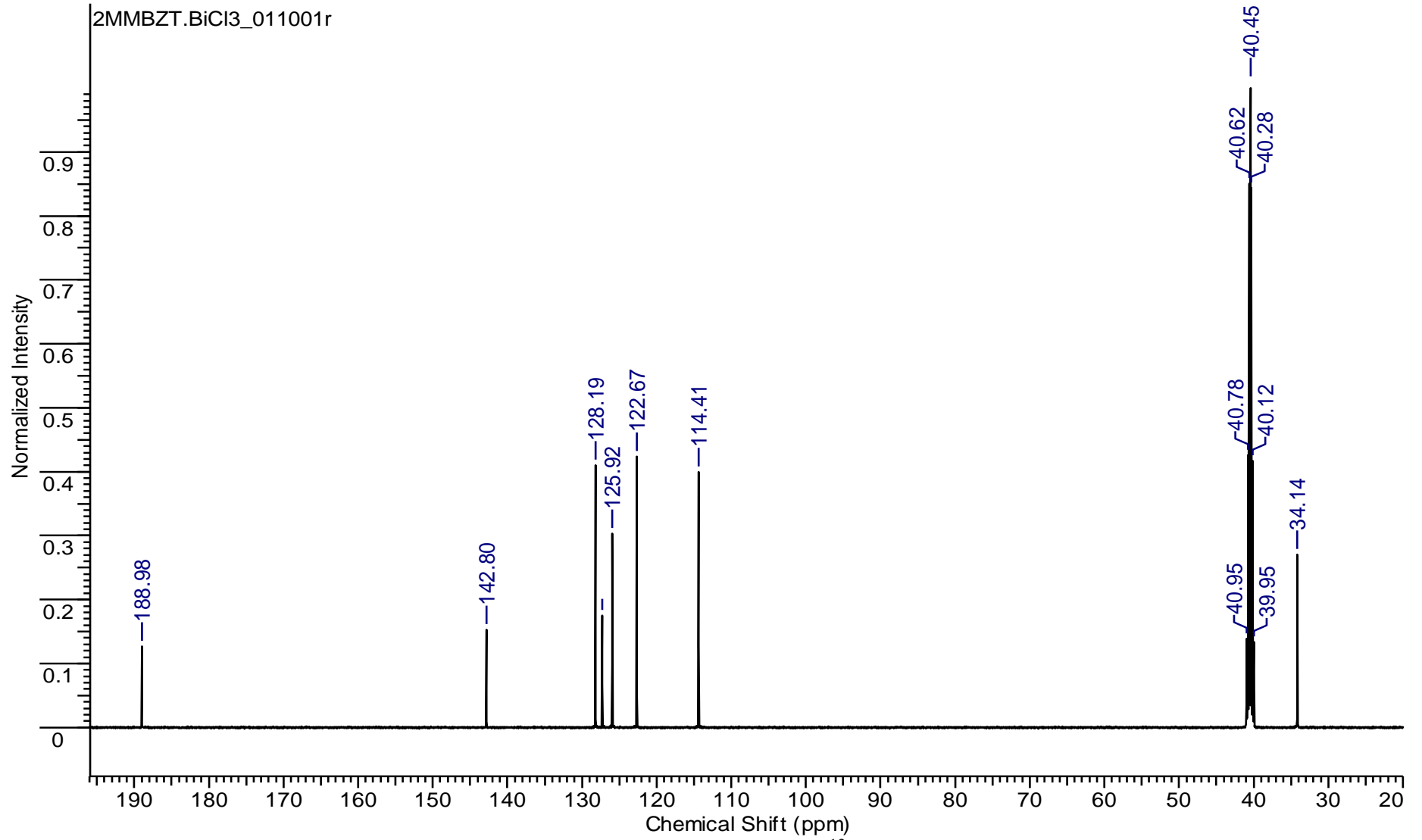
Şekil 5.15. [(MMBZT)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Bi(μ-Br)<sub>2</sub>BiBr<sub>3</sub>(MMBZT)] (2) bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



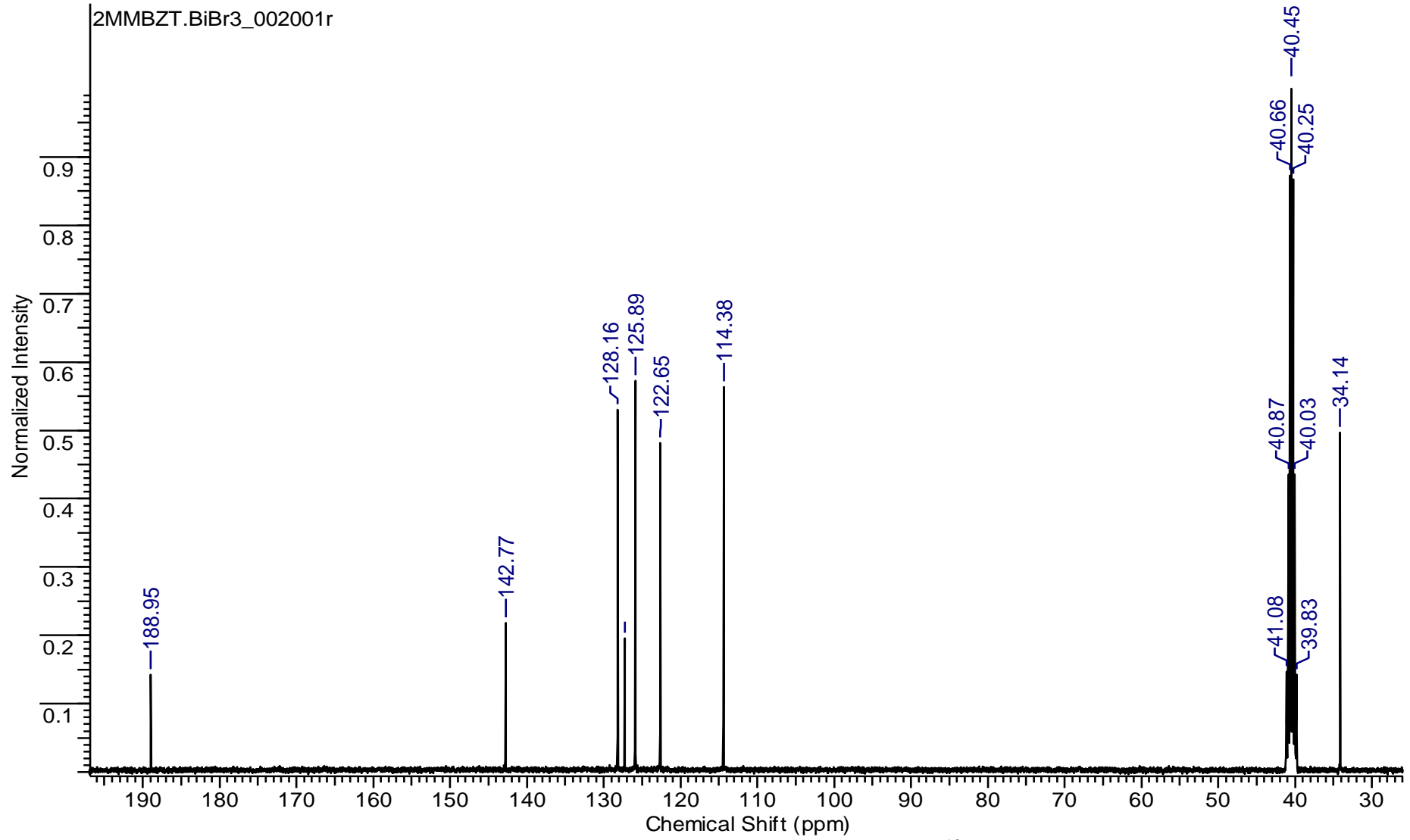
Şekil 5.16.  $[\text{BiI}_3 (\text{MMBZT})]$  bileşiğinin (3)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 5.17. N-metil-2-merkaptobenzotriazol ligantının <sup>13</sup>C NMR Spektrumu

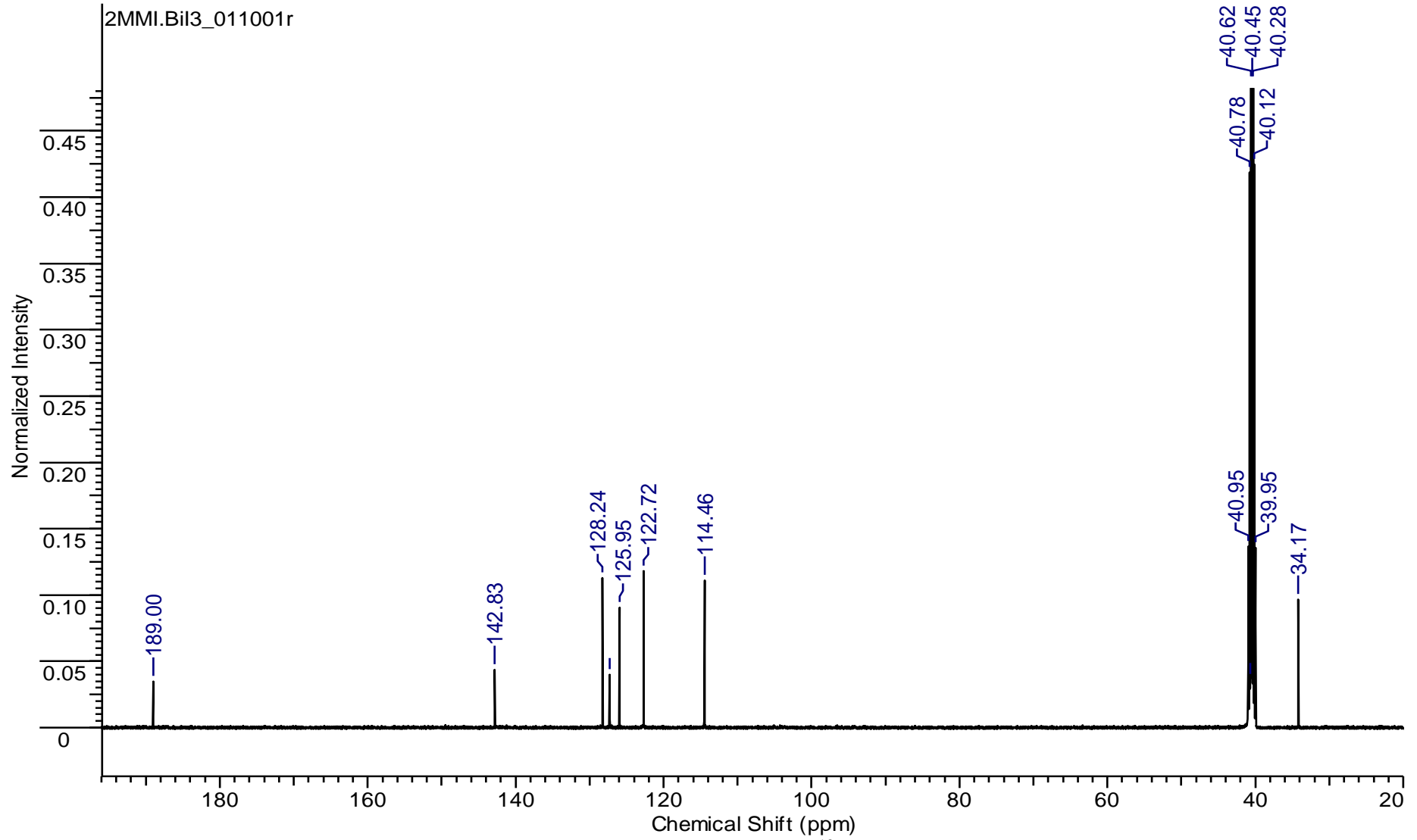


Şekil 5.18.  $[\text{BiCl}_3 (\text{MMBZT})_2]$  (1) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



Şekil 5.19. [(MMBZT)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Bi(μ-Br)<sub>2</sub>BiBr<sub>3</sub> (MMBZT)] (2) bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu





Şekil 5.20.  $[\text{BiI}_3 (\text{MMBZT})] (3)$  bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

**Çizelge 5.4.** Sentezlenen yeni bizmut (III) bileşiklerinin ve serbest ligantın <sup>1</sup>H VE <sup>13</sup>C NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)

Bileşik	<sup>1</sup> H NMR	<sup>13</sup> C NMR
N-metil-2-merkaptobenzotiyazol (MMBZT)	7,55-7,49 m H <sub>4</sub> -H <sub>7</sub> (-CH), 7,78-7,76 d H <sub>5</sub> (-CH), 7,41-7,37 t H <sub>6</sub> (-CH), 3,83 s (CH <sub>3</sub> )	142,80 C <sub>2</sub> , 114,38 C <sub>3</sub> , 128,18 C <sub>4</sub> , 122,64 C <sub>5</sub> , 125,91 C <sub>6</sub> ve 127,33 C <sub>7</sub> , 34,14 CH <sub>3</sub> , 189,01 C=S,
[BiCl <sub>3</sub> (MMBZT) <sub>2</sub> ] (1)	7,57-7,51 m H <sub>4</sub> -H <sub>7</sub> (-CH), 7,79-7,78 d H <sub>5</sub> (-CH), 7,42-7,39 t H <sub>6</sub> (-CH), 3,84 s (CH <sub>3</sub> )	142,80 C <sub>2</sub> , 114,41 C <sub>3</sub> , 128,19 C <sub>4</sub> , 122,67 C <sub>5</sub> , 125,92 C <sub>6</sub> ve 127,31 C <sub>7</sub> , 34,14 CH <sub>3</sub> , 188,98 C=S
[(MMBZT) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Bi(μ-Br) <sub>2</sub> BiBr <sub>3</sub> (MMBZT)] (2)	7,57-7,50 m H <sub>4</sub> -H <sub>7</sub> (-CH), 7,79-7,76 d H <sub>5</sub> (-CH), 7,42-7,37 t H <sub>6</sub> (-CH), 3,83 s (CH <sub>3</sub> )	142,77 C <sub>2</sub> , 114,38 C <sub>3</sub> , 128,16 C <sub>4</sub> , 122,65 C <sub>5</sub> , 125,89 C <sub>6</sub> ve 127,28 C <sub>7</sub> , 34,14 CH <sub>3</sub> , 188,95 C=S
[BiI <sub>3</sub> (MMBZT)] (3)	7,55-7,52 m H <sub>4</sub> -H <sub>7</sub> (-CH), 7,82-7,80 d H <sub>5</sub> (-CH), 7,44-7,40 t H <sub>6</sub> (-CH), 3,86 s (CH <sub>3</sub> )	142,83 C <sub>2</sub> , 114,46 C <sub>3</sub> , 128,24 C <sub>4</sub> , 122,72 C <sub>5</sub> , 125,95 C <sub>6</sub> ve 127,31 C <sub>7</sub> , 34,17 CH <sub>3</sub> , 189,00 C=S

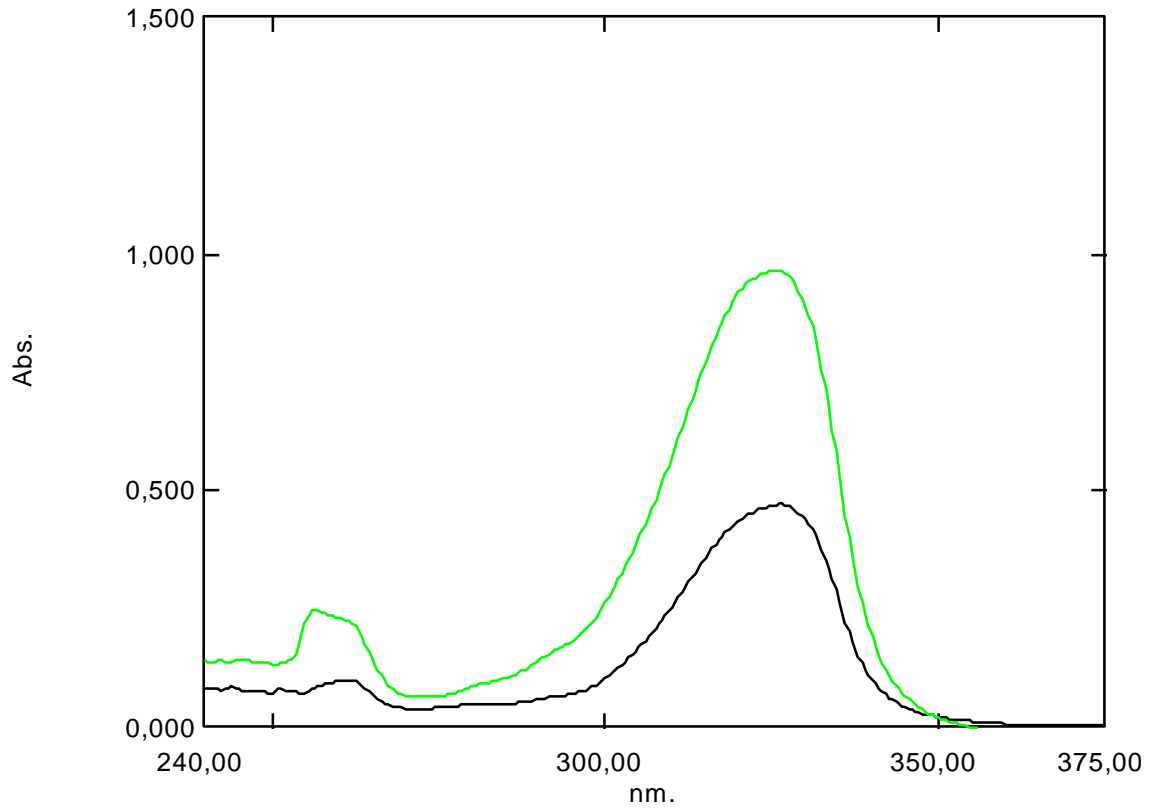
## 5.8. UV-Vis Spektroskopisi

Elektronik spektroskopi, organik moleküllerde özellikle konjugasyonun derecesi ve molekülün aromatikliği hakkında bilgi vermektedir. Ultraviyole (Mor ötesi) ışınması 10-400 nm olan ışımadır ve elektromagnetik spektrumda X-ışınları ve görünür bölge arasında bulunur. Bütün organik bileşikler mor ötesi ışınları soğurabilirler. Bununla birlikte bir kısmı çok kısa dalga boylarında ışın yapıklarından sadece 200 nm den yukarıda soğurma yapan organik bileşiklerin mor ötesi analizlerinin pratik değeri vardır. UV-Vis spektroskopisi, bir molekül tarafından mor ötesi ışınların soğurulmasıyla elektronik uyarılmanın gerçekleşmesi sonucunda bir elektronun düşük enerjili düzeyden yüksek enerjili düzeye geçmesi prensibine dayanır. Bu geçiş esnasından soğurulan elektromagnetik ışınanın dalga boyuna karşılık spektrumda bir soğurma bandı meydana gelir (Erdik 1993).

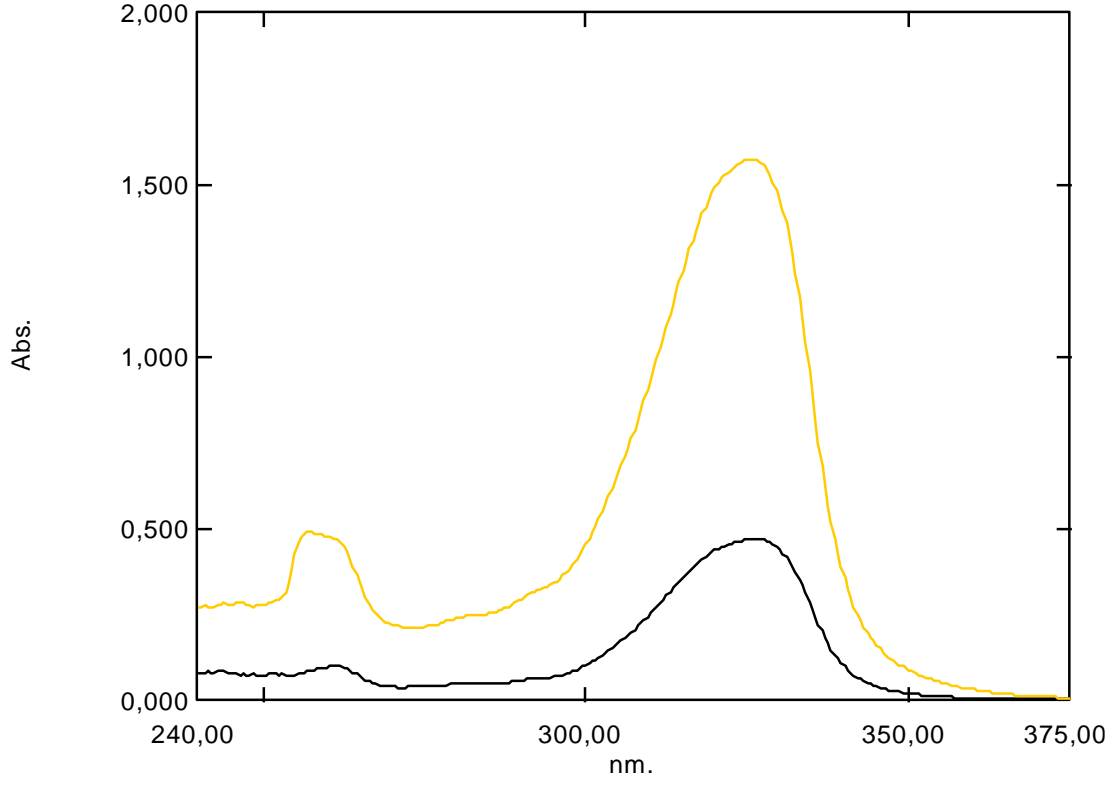
Sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür bileşiklerinin ve serbest ligantın UV spektroskopisinde analizleri  $1,66 \times 10^{-5}$  molaritede DMSO çözücüsü içerisinde hazırlanan çözeltilerinde gerçekleştirilerek (Şekil 5.21, Şekil 5.22, Şekil 5.23) elde edilen spektrumlar incelenmiştir. Bileşiklerin yapısında meydana gelen elektronik geçişler belirlenerek bu geçişler ait  $\epsilon$  değerleri hesaplanmıştır. Bu spektrumlarda N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantının yapısında  $n-\pi^*$  ve  $\pi-\pi^*$  elektronik geçişlerinin gerçekleştiği görülmüştür. Serbest N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantında bu geçişler sırasıyla 261,50 nm ve 326 nm'de gerçekleşmiştir. Sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür bileşiklerinin UV spektrumları incelendiğinde, yeni bileşiklerin yapısında yer alan N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantlarında gerçekleşen  $n-\pi^*$  ve  $\pi-\pi^*$  elektronik geçişleri;  $[\text{BiCl}_3(\text{MMBZT})_2]$  bileşiğinde sırasıyla 256,50 nm ve 325,50 nm'de,  $[(\text{MMBZT})_2\text{Br}_2\text{Bi}(\mu\text{-Br})_2\text{BiBr}_3(\text{MMBZT})]$  bileşiğinde 257 nm ve 326 nm'de ve  $[\text{BiI}_3(\text{MMBZT})]$  bileşiğinde ise 256 nm ve 326 nm'de gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu geçişlere ait absorpsiyon değerleri ve hesaplanan  $\epsilon$  değerleri çizelgede yer almaktadır. Bileşiklerin UV spektrumları aşağıda sırasıyla gösterilmiştir.

**Çizelge 5.5.** Serbest ligant ve yeni sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin UV spektroskopisinde gerçekleşen elektronik geçişlere ait değerleri

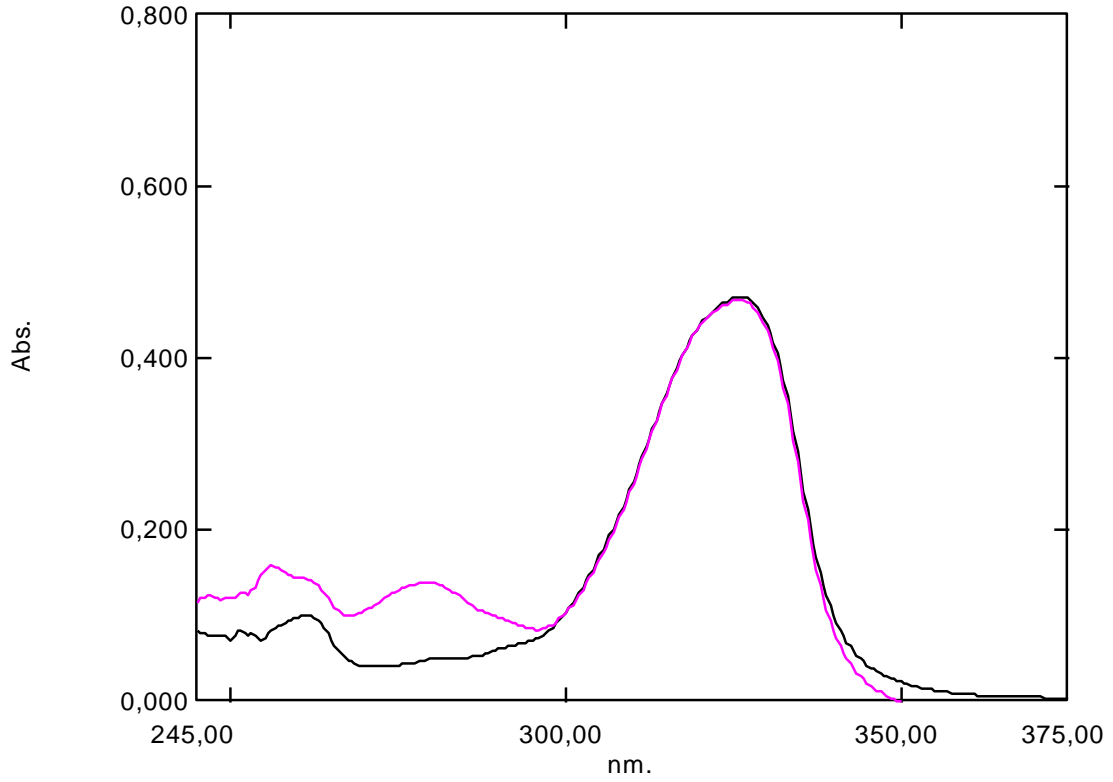
	Geçiş Türü	Absorbans	Dalga Boyu (nm)	$\epsilon$
N-metil-2-merkaptobenzotiyazol	$n-\pi^*$	0,101	261,5	6060,02
	$\pi-\pi^*$	0,402	326	28320,11
[BiCl <sub>3</sub> (MMBZT) <sub>2</sub> ]	$n-\pi^*$	0,248	256,5	14939,76
	$\pi-\pi^*$	0,967	325,5	58253,01
[(MMBZT) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Bi( $\mu$ -Br) <sub>2</sub> BiBr <sub>3</sub> (MMBZT)]	$n-\pi^*$	0,498	257	29880,12
	$\pi-\pi^*$	1,563	326	93780,38
[Bi <sub>3</sub> (MMBZT)]	$n-\pi^*$	0,152	256	9156,63
	$n-\pi^*$	0,141	279,5	8460,03
	$\pi-\pi^*$	0,472	326	28433,73



**Şekil 5.21.** Serbest ligant ve [BiCl<sub>3</sub>(MMBZT)<sub>2</sub>] bileşiğinin UV spektrumu



**Şekil 5.22.** Ligant ve  $[(\text{MMBZT})_2\text{Br}_2\text{Bi}(\mu\text{-Br})_2\text{BiBr}_3(\text{MMBZT})]$  bileşiğinin UV spektrumu



**Şekil 5.23.** Serbest ligant ve  $[\text{BiI}_3(\text{MMBZT})]$  bileşiğinin UV spektrumu

## 5.9. Sentezlenen Yeni Bizmut(III) Halojenür bileşiklerinin Molekül Yapıları

Gerçekleştiren ayrıntılı literatür araştırmasında bizmut(III) halojenür bileşiklerinin üçgen piramit, tetrahedral,  $\Psi$ -üçgen çift piramit, kare piramit, oktahedral, trigonal antiprizmatik, pentagonal piramit, pentagonal çift piramit ve dodekahedral geometrilere sahip olduğu görülmüştür. Bu çalışma kapsamında sentezlene yeni bizmut(III) halojenür bileşiklerinin molekül yapıları birçok spektroskopik analiz yönteminden elde edilen veriler doğrultusunda aydınlatılmıştır.

[BiCl<sub>3</sub>(MMBZT)<sub>2</sub>] (1) bileşiğinin Mid-IR ve raman spektrumları incelendiğinde N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantının bizmut atomuna kükürt atomu üzerinden bağlandığı belirlenmiştir. Bileşiğin elementel analiz sonuçları incelenerek ise N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantının bizmut atomuna 2:1 oranında bağlandığı anlaşılmıştır. Bu bağlanmaya sahip bileşiğin merkezindeki bizmut atomunun koordinasyon sayısı beş ve molekül geometrisi kare piramit geometridir.

[BiI<sub>3</sub>(MMBZT)] (3) bileşiğinin mid-IR ve raman spektrumları incelendiğinde N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantının bizmut atomuna kükürt atomu üzerinden bağlandığı belirlenmiştir. Bileşiğin elementel analiz sonuçları incelenerek ise N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantının bizmut atomuna 1:1 oranında bağlandığı anlaşılmıştır. Bu bağlanmaya sahip bileşiğin merkezindeki bizmut atomunun koordinasyon sayısı dört ve molekül geometrisi  $\psi$ -üçgen çiftpiramit geometridir.

[(MMBZT)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Bi( $\mu$ -Br)<sub>2</sub>BiBr<sub>3</sub>(MMBZT)] (2) bileşiğinin yapısı birçok spektroskopik analiz yönteminin yanında X-ışını kırınımı analizi yöntemiyle aydınlatılarak bileşiğin yapısı hakkında daha ayrıntılı bilgi edinilmiştir.

[(MMBZT)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Bi( $\mu$ -Br)<sub>2</sub>BiBr<sub>3</sub>(MMBZT)] (2) bileşiği oktahedral geometriye sahip dimerik yapıda bir bizmut(III) bileşiğidir (Şekil 5.24). Bu bileşiğin dimerik yapısı iki farklı kare piramit geometriye sahip bizmut(III) merkezli monomerin iki bizmut ile brom atomları arasındaki etkileşimler (Bi01...Br7 ve Bi02...Br08) ile birbirlerine bağlanması sonucunda oluşmaktadır. Bizmut(III) merkezli monomer yapılarından birinin kare piramit geometrisi iki 2-merkaptobenzotiyazol (MBZT) ligantından gelen iki kükürt atomu (S011 ve S018) ve üç brom atomunun (Br08, Br10 ve Br11) merkezdeki bizmut atomuna bağlanması sonucunda oluşmaktadır. Br08, Br10, S018 ve S011 atomları kare piramit geometrinin düzleminde yer alırken Br11 atomu kare piramit geometrinin tepe noktasında yer almaktadır. Merkezdeki

bizmut atomunun oluşturduğu bu bağların uzunlukları; Bi01-S011:2,774 Å, Bi01-S018: 2,937 Å, Bi01-Br08:2,970 Å, Bi01-Br10:2,763 Å, Bi01-Br11: 2,701 Å olarak ölçülmüştür. Merkezdeki bizmut atomu çevresindeki bağ açıları ise Br10-Bi01-S018: 95,22°, Br10-Bi01-S011: 88,77°, S011-Bi01-Br08: 87,64°, Br08-Bi01-S018: 87,71°, Br08-Bi01-Br11: 89,89°, S011-Bi01-Br11: 88,77°, Br10-Bi01-Br11: 94,50°, Br11-Bi01-S018: 99,09°, Br11-Bi01-Br08: 89,89°, Br11-Bi01-S011: 88,77°, Br08-Bi01-Br10: 174,27°, S018-Bi01-S011: 170,86° olarak ölçülmüştür. Bizmut(III) merkezli diğer monomerin kare piramit geometrisi bir 2-merkaptobenztotiyaol (MBZT) ligantından gelen bir kükürt atomu (S8) ve dört brom atomunun (Br07, Br7, Br9 ve Br06) bizmut atomuna bağlanmasıyla meydana gelmektedir. Br07, Br7, Br9 ve S8 atomları kare piramit geometrinin düzleminde yer alırken Br06 atomu kare piramit geometrinin tepe noktasında yer almaktadır Merkezdeki bizmut atomunun oluşturduğu bu bağların uzunlukları; Bi02-S8: 2,898 Å, Bi02-Br07: 2,729 Å, Bi02-Br7: 2,973 Å, Bi02- Br06: 2,711 Å ve Bi02-Br9: 2,802 Å olarak ölçülmüştür. Merkezdeki bizmut atomu çevresindeki bağ açıları ise; S8-Bi02-Br07: 93,25°, S8-Bi02-Br06: 97,33°, Br06-Bi02-Br7: 91,20°, Br7-Bi02-Br9: 87,96°, Br9-Bi02-Br07: 89,32°, Br7-BI02-S8: 89,14°, Br06-BI02-S8: 97,33°, Br06-BI02-Br07: 94,06°,Br06-BI02-Br9: 86,01°, Br06-BI02-Br7: 91,20°, Br06-BI02-Br9: 86,01°, Br7-BI02-Br07: 173,89° ve S8-BI02-Br9: 175,62° olarak ölçülmüştür. Bu iki monomerik yapıyı birbirine bağlayan bizmut ile brom atomları arasındaki etkileşimlerin uzunlukları Bi01...Br7: 3,013 Å ve Bi02...Br08: 3,027 Å olarak ölçülmüştür. Bu bizmut ile brom atomları arasındaki etkileşimlerin bağ açıları ise; Bi01-Br08-Bi02: 93.79°, Bi01-Br7-Bi02: 94.01°, Br7-Bi02- Br08: 85.95° ve Br7-Bi01-Br08: 86.25° olarak ölçülmüştür. Bu bileşiğe ait tüm bağ uzunluklar ve bağ açıları çizelge 5.6'da verilmiştir.

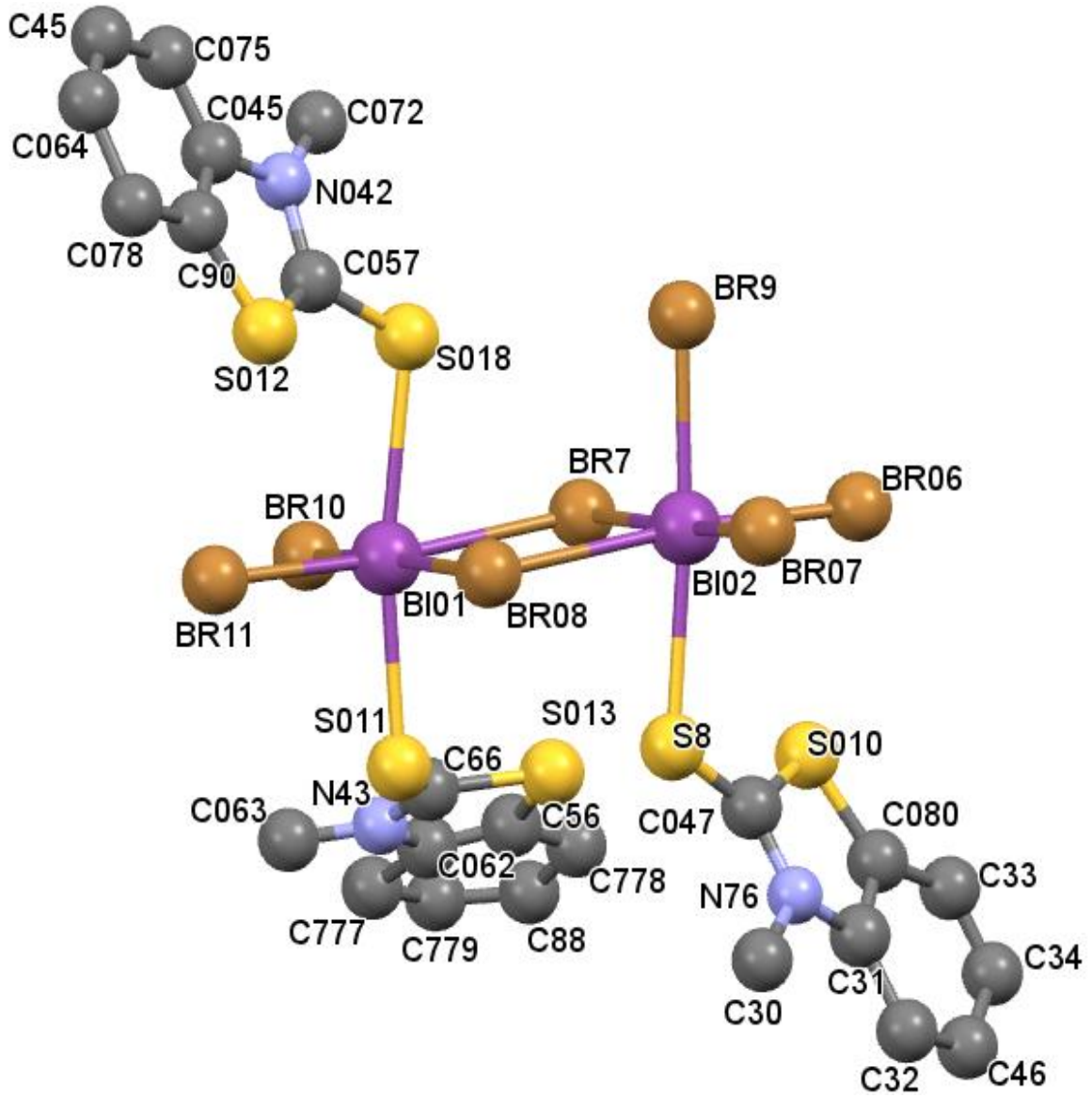
**Çizelge 5.6.** [(MMBZT)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Bi(μ-Br)<sub>2</sub>BiBr<sub>3</sub>(MMBZT)] (2) bileşiğinin kristal verileri

---

<b>Kapalı formül</b>	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> Bi <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>8</sub> OS <sub>4</sub>
<b>Molekül Ağırlığı</b>	1521,12 g/mol
<b>T(K)</b>	100 (2)
<b>Kristal sistem</b>	Monoclinic
<b>Space grup</b>	P1
<b><i>a</i> (Å)</b>	8,9853(10)
<b><i>b</i> (Å)</b>	10,9374(10)
<b><i>c</i> (Å)</b>	13,7710(12)
<b><i>α</i> (deg)</b>	74,066(8)
<b><i>β</i> (deg)</b>	80,047(8)
<b><i>γ</i> (deg)</b>	85,683
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	1281,22
<b>Z</b>	4
<b>Pcalcd (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,350
<b><i>μ</i> (mm<sup>-1</sup>)</b>	9,0
<b>R, W<sub>r</sub>, S</b>	0,019, 0,203, 0,96

---





Şekil 5.24. [(MMBZT)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Bi(μ-Br)<sub>2</sub>BiBr<sub>3</sub>(MMBZT)] (2) bileşiğinin kristal yapısı

**Çizelge 5.7.** [(MMBZT)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Bi(μ-Br)<sub>2</sub>BiBr<sub>3</sub>(MMBZT)] (2) bileşiğın yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>		
Bi02-S8: 2,8983	Bi01-Br7: 3,0133	C66-N43: 1,2472
Bi02-Br07: 2,7293	Bi01-S011: 2,7736	S8-C047: 1,5966
Bi02-Br08: 3,0269	Bi01-Br10: 2,7632	C047-S010: 1,8459
Bi02-Br7: 2,9734	Bi01-Br11: 2,7014	C047-N76: 1,3123
Bi02-Br9: 2,8021	Bi01-S018: 2,9367	S018-Bi01: 2,9367
Br9-Bi02: 2,8021	S011-C66: 1,6500	S018-C057: 1,8073
Br08-Bi01: 2,9705	C66-S013: 1,8169	C057-S012: 1,6225
<b>Bağ Açıları (°)</b>		
S8-Bi02-Br7: 89,14	Br08-Bi02-Br9: 99,70	S018-Bi01-Br08: 87,71
S8-Bi02-Br06: 97,33	Br7-Bi01-Br08: 86,25	S018-Bi01-Br7: 75,35
S8-Bi02-Br07: 93,25	Br7-Bi02-Br06: 91,20	S018-Bi01-Br10: 95,22
S8-Bi02-Br08: 76,82	Br06-Bi02-Br07: 94,06	Bi01-S011-C66: 104,35
S8-Bi02-Br7: 89,14	Br07-Bi02-Br08: 89,12	Bi02-S8-C047: 119,45
S8-Bi02-Br9: 175,62	Br08-Bi01-Br11: 89,89	N76-C047-S010: 104,01
Br07-Bi02-Br08: 89,12	Br11-Bi01-Br10: 94,50	S011-C66-N43: 130,31
Br07-Bi02-Br06: 94,06	Br10-Bi01-Br7: 89,72	S011-C66-S013: 121,28
Br9-Bi02-Br06: 86,01	S011-Bi01-S018: 170,86	S013-C66-N43: 108,13
Br9-Bi02-Br07: 89,32	S011-Bi01-Br10: 88,77	Bi01-S018-C057: 111,81
Br9-Bi02-Br08: 99,70	S011-Bi01-Br11: 88,77	S018-C057-S012: 124,62
Br9-Bi02-Br7: 87,96	S011-Bi01-Br11: 88,77	S018-C057-N042: 115,90
S8-Bi02-Br06: 97,33	S011-Bi01-Br08: 87,64	N042-C057-S012: 119,09
S8-Bi02-Br07: 93,25	S011-Bi01-Br08: 87,64	Br08-Bi02-Br07: 89,12
Br08-Bi02-Br7: 85,95	S011-Bi01-Br7: 96,49	S018-Bi01-Br11: 99,09

## 6. SONUÇLAR

Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında Bizmut(III) halojenürle ile ( $\text{BiX}_3$  X=Cl, Br, I) N-metil-2-merkaptobenzotiyazol (MMBZT) ligantının reaksiyonu sonucunda  $[\text{BiCl}_3(\text{MMBZT})_2]$  (1),  $[(\text{MMBZT})_2\text{Br}_2\text{Bi}(\mu\text{-Br})_2\text{BiBr}_3(\text{MMBZT})]$  (2) ve  $[\text{BiI}_3(\text{MMBZT})]$  (3) bileşikleri sentezlenerek, bu bileşiklerin kimyasal yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Bileşiklerin kimyasal yapılarını aydınlatabilmek için erime noktası tayini, iletkenlik, elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, FT-Raman spektroskopisi, TG-DTA analizi,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopisi ve UV spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Ayrıca  $[(\text{MMBZT})_2\text{Br}_2\text{Bi}(\mu\text{-Br})_2\text{BiBr}_3(\text{MMBZT})]$  bileşiğinin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de aydınlatılmıştır.

Sarı toz formdaki  $[\text{BiCl}_3(\text{MMBZT})_2]$  bileşiği %92, turuncu kristal formdaki  $[(\text{MMBZT})_2\text{Br}_2\text{Bi}(\mu\text{-Br})_2\text{BiBr}_3(\text{MMBZT})]$  bileşiği %96 ve koyu kırmızı toz formdaki  $[\text{BiI}_3(\text{MMBZT})]$  bileşiği ise %72 verimle sentezlenmiştir.

N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantının erime noktası  $88\text{-}91^\circ\text{C}$  aralığındadır. Sentezlenen yeni bileşiklerin erime noktalarının ise  $141^\circ\text{C}$ 'den büyük ve ligantın erime noktasından farklı olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda sentezlenen yeni bileşiklerin liganttan farklı birer bileşik oldukları anlaşılmıştır.

Sentezlenen yeni bileşiklerin molar iletkenlik değerleri  $4,4\text{-}46,2 \mu\text{Scm}^{-1}$  aralığındadır. Bileşiklere ait bu iletkenlik değerleri elektrolit özellikte olmadıklarını ifade etmektedir.

Serbest N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantının ve sentezlenen yeni bileşiklere bağlanmış N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantının yapısına ait karakteristik tiyoamit bağlarına ait titreşim frekansları Mid-IR spektroskopisi ile incelenmiştir. Sentezlenen yeni bileşiklerde C-S titreşimlerinden kaynaklanan tiyoamit IV bandlarına ait piklerin titreşim frekanslarının arttığı belirlenmiştir. Bileşikteki bizmut atomuna bağlanmış haldeki ligantlarda yer alan C-S atomları arasındaki bağlardaki kısalma sebebiyle titreşim, bileşiğe bağlanmamış ligantakine göre daha yüksek frekansta gerçekleşmiştir.

Sentezlenen yeni bileşiklerinin merkezindeki bizmut atomlarının yapmış olduğu bağlara ait titreşim frekansları FT-Raman spektroskopisi ile incelenmiştir. Bu bileşiklerin raman spektrumlarında  $216\text{-}240 \text{ cm}^{-1}$  aralıklarında Bi-S bağlarının titreşimine ait piklerin olduğu belirlenmiştir. Bu Bi-S bağlarına ait titreşim piklerinin varlığı bileşiklerdeki N-metil-

2-merkaptobenzotiyazol ligantının bizmut atomuna kükürt donör atomu üzerinden bağlandığını göstermektedir.

TG-DTA analizi ile sentezlediğimiz yeni bileşiklerinin sıcaklık ile kütlelerinde meydana gelen değişimler incelendiğinde;  $[\text{BiCl}_3(\text{MMBZT})_2]$  (1) bileşiğinin  $131^\circ\text{C}$ ,  $[(\text{MMBZT})_2\text{Br}_2\text{Bi}(\mu\text{-Br})_2\text{BiBr}_3(\text{MMBZT})]$  (2) bileşiğinin  $149^\circ\text{C}$  ve  $[\text{BiI}_3(\text{MMBZT})]$  (3) bileşiğinin  $154^\circ\text{C}$ ' ye kadar kararlı olduğu görülmüştür. Ayrıca bu bileşiklerin tek bir bozunma basamağına sahiptirler.  $[\text{BiCl}_3(\text{MMBZT})_2]$ ,  $[(\text{MMBZT})_2\text{Br}_2\text{Bi}(\mu\text{-Br})_2\text{BiBr}_3(\text{MMBZT})]$  ve  $[\text{BiI}_3(\text{MMBZT})]$  bileşiklerinin bu basamaktaki kütle kayıpları yapılan hesaplamalar sonucunda sırasıyla %68,86 (%69,17), %72,43' (%72,52) ve %72,82 (%72,89) olarak belirlenmiştir.

Sentezlenen yeni bizmut bileşiklerin ve N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantının  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  nmr spektrumları incelenmiştir. Yeni bizmut bileşiklerinin nmr spektrumlarında yer alan kimyasal kayma değerleri ile ligantın nmr spektrumunda yer alan kimyasal kayma değerleri birbirine oldukça yakındır. Daha önce literatürde de sentezlenmiş olan tiyon grubu içeren bizmut bileşikleri ile ligantları arasındaki kimyasal kayma değerlerinin birbirlerine çok yakın olduğu görülmüştür (Diemer ve ark).

Bileşikler ve N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantında meydana gelen elektronik geçişler UV spektrokopisinde incelenmiştir.  $\pi\text{-}\pi^*$  ( $>\text{C}=\text{C}<$ ) ve  $n\text{-}\pi^*$  ( $>\text{C}=\text{S}$ ) elektronik geçişlerinin ligantta sırasıyla 326 nm ve 261 nm'de,  $[\text{BiCl}_3(\text{MMBZT})_2]$  (1) bileşiğinde sırasıyla 325,50 nm ve 256,50 nm'de,  $[(\text{MMBZT})_2\text{Br}_2\text{Bi}(\mu\text{-Br})_2\text{BiBr}_3(\text{MMBZT})]$  (2) bileşiğinde sırasıyla 326 nm ve 257 nm'de,  $[\text{BiI}_3(\text{MMBZT})]$  (3) bileşiğinde ise sırasıyla 326 nm ve 256 nm'de gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bileşiklerde ligantların bizmut atomuna kükürt donör atomu üzerinden bağlanmış olmasından dolayı  $n\text{-}\pi^*$  ( $>\text{C}=\text{S}$ ) geçişlerinin dalga boylarında azalma yani mavi alana kayma gerçekleşmiştir (Chirstofidis ve ark. 2012).

Gerçekleştirilen spektroskopik analizler sonucunda  $[\text{BiCl}_3(\text{MMBZT})_2]$  (1) bileşiğinin merkezindeki bizmut atomunun çevresinde üç klor ve iki N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantlarından gelen iki kükürt atomunun yer almasıyla kare piramit geometri meydana gelirken,  $[\text{BiI}_3(\text{MMBZT})]$  (3) bileşiğinin merkezindeki bizmut atomu çevresinde üç iyot atomu ve bir N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantından gelen bir kükürt atomunun yer almasıyla  $\psi$ -üçgen çiftpiramit geometri oluşmaktadır.  $[(\text{MMBZT})_2\text{Br}_2\text{Bi}(\mu\text{-Br})_2\text{BiBr}_3(\text{MMBZT})]$  (2) bileşiğinin yapısı ayrıca x ışını kırınımı analizi ile aydınlatılarak bileşiğin yapısı hakkında daha ayrıntılı bilgi sahibi olunmuştur.  $[(\text{MMBZT})_2\text{Br}_2\text{Bi}(\mu\text{-$

$(\text{Br})_2\text{BiBr}_3(\text{MMBZT})$ ] (2) bileşigi oktahedral geometriye sahip dimerik yapıda bir bizmut(III) bileşigidir. Bu bileşigin dimerik yapısı iki farklı kare piramit geometriye sahip bizmut(III) merkezli monomerin iki bizmut ile brom atomları arasındaki etkileşimler ( $\text{Bi01} \cdots \text{Br7}$ : 3,013 Å ve  $\text{Bi02} \cdots \text{Br08}$ : 3,027 Å) ile birbirlerine bağlanması sonucunda oluşmaktadır. Bizmut(III) merkezli monomer yapılarından birinin kare piramit geometrisi iki 2-merkaptobenzotiyazol (MBZT) ligantından gelen iki kükürt atomu (S011 ve S018) ve üç brom atomunun (Br08, Br10 ve Br11) merkezdeki bizmut atomuna bağlanması sonucunda oluşmaktadır. Bizmut(III) merkezli diğer monomerin kare piramit geometrisi ise bir 2-merkaptobenzotiyazol (MBZT) ligantından gelen bir kükürt atomu ve dört brom atomunun bizmut atomuna bağlanmasıyla meydana gelmektedir. Sentezlenen bu bileşikte N-metil-2-merkaptobenzotiyazol ligantları (MMBZT) merkezdeki bizmut atomlarına kükürt atomları üzerinden tek dişli olarak bağlanmıştır.

## KAYNAKLAR

- Ahmed S M, Al-Janabi, Bayazeed H, Abdullah and Subhi A Al-Jibori (2009). Synthesis; crystal structure and spectral studies of mercury(II) complexes containing the mixed ligands benz-1,3-imidazoline -2-thione, benz-1,3-oxazoline-2-thione, benz-1,3-thiazoline -2-thione, and diphosphine Oriental Journal of Chemistry.25(2): 277-286.
- Ali M, William R M and Antony A W (1990). The Lewis Acidity of Organyl bismuth(III) Compounds. New Organyl bismuth(III) Dithiocarbamate Chemistry. The Crystal and Molecular Structure of Bis- (diethyldithiocarbamato)phenyl bismuth(III) and Bis(diethyl dithiocarbamato)- [2-(2'-pyridyl)phenyl] bismuth(III), Dalton Transactions. 899-905.
- Andrews P C, Ferrero R L, Forsyth C M, Junk P C, Maclellan J G and M Peiris R M (2011). Bismuth(III) Saccharinate and Thiosaccharinate Complexes and the Effect of Ligand Substitution on Their Activity against Helicobacter pylori, Journal of Organometallics.30: 6283-6291.
- Aslanidis P, Hatzidimitriou A G, Andreadou E G, Pantazaki A A, Voulgarakis N (2015). Silver(I) complexes of N-methylbenzothiazole-2-thione: Synthesis, structures and antibacterial activity, Material Science and Engineering C. 50: 187 – 193.
- Battaglia L P, Corradi A B, Nardelli M and Tani M A V (1978). X-Ray Crystal Structures of  $\mu_4$ -Chloro- (tris [trichloro (thiosemicarbazide) bismuth(III)]) [tris(thiosemicarbazide) bismuth(III)] Hexachloro bismuthate(III) Chloride and catena- $\mu$ -Chloro dichlorobis (ethylenethiourea) bismuth(III), Dalton Transactions. 537-587.
- Battaglia L P, Corradi A B and Pelosi G (1992). Synthesis and structural characterization of bismuth complexes with sulphur-containing ligands: The crystal and molecular structures of two derivatives of BiBr<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> with imidazolidine-2-thione, Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research. 22: 277-279.
- Bhatki KS, (1977). Radiochemistry of Bismuth. Virginia, Basım evi Technical Information Center Energy Research And Development Administration.142.
- Briand G G, Burford N, Cameron T S, and Kwiatkowski W (1998). Journal of American Chemical Society, Defining and Controlling the Aminoethanethiolate Chemistry of Bismuth(III): Synthesis and Comprehensive Characterization of the Homologous Thiolatobismuth Series. 120: 11374-11379.
- Chand S, Al-Omary F A M, El-Emam A A, Shukla V K, Prasad O, Sinha L (2015). Study on molecular structure, spectroscopic behavior, NBO, and NLO analysis of 3-methylbezothiazole-2-thione, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 146: 129-141.
- Charmant J P H, Monowar, Nicholas N C, Guy Orpen A (2005). The preparation and structural characterisation of thiolato anions of bismuth(III), İnorganica Chimica Acta. 358: 1358-1364.

- Chesick J P ve Donohue J (1971). The Molecular of Crystal Structure of 2-mercaptobenzo-thiazaole, *Acta Crystography Section B.27*: 1441.
- Christofidis G, Cox J P, Aslanidis P (2012). Luminescent silver nitrate complexes of bis[2-(diphenylphosphano)phenyl]ether (DPEphos): Crystal structure of [Ag(DPEphos)(py2SH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>. *31*: 502-525.
- Chun-Lin M, Yang S, Qing-Fu Z, Qin J (2005). Syntheses, characterization and crystal structures of diorganotin compounds with 2-mercaptopyrimidine and 4-amino-2-mercaptopyrimidine, *Polyhedron*. *24*: 1109-1116.
- Diemer R, Dittes U, Nuber B, Seifried V, Opferkuch W and Keppler B K (1995). Synthesis, Characterization and Molecular Structures of Some Bismuth(III) Complexes With Tthiosemicarbazones an Dithiocarbazoni acid Methylester Derivatives With Activity Against Helicobacter Pylori, *Metal Based Drugs*. *2*: 271-292.
- Dodd J W ve Tonge K H ve Çeviren: Erdoğan Baki (1997). Termal Analiz Yöntemler, Bizim Büro Basimevi, 25-32.
- Erdik E, (1993). Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Kitapevi, Ankara 82-133.
- Gallego B, Kaluderovic M R, Kommera H, Paschke R, Hey-Hawkins E, Remmerbach T W, Kaluderovic N G, Gomez-Ruiz S (2011). Cytotoxicity, apoptosis and study of the DNA-binding properties of bi- and tetranuclear gallium(III) complexes with heterocyclic thiolato ligands, *Invest New Drug*. *29*: 932-944.
- Goldfrey S M, McAulliffe C A, Mackie AG, Pritchard RG (1998). Chemistry of Arsenic, antimony, and bismuth. Springer, London. 496.
- Ghosh S, Kabir S E, Pervin S, Hossain G M G, Haworth D T, Lindeman S V, Siddiquee T A, Bennett D W, and Roesky H W (2009). New Mixed-Metal Carbonyl Complexes Containing Bridging 2-Mercapto-1-methylimidazole Ligand, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. *635*: 76-87.
- Greenwood, Norman N. Earnshaw, Alan (1997). Chemistry of the Elements pp. 561–563.
- Hammond CR (2004). The Elements, in Handbook of Chemistry and Physics 81st edition. CRC Press, 34, Taylor & Francis. 2556.
- Hadjikakou S K, Constantinos D A, Hadjiliadis N, Kubicki M, Binolis J, Karkabounas S, Charalabopoulos K (2005). Synthesis and characterization of new water stable antimony(III) complex with pyrimidine-2-thione and in vitro biological study, *İnorganica Chimica Acta*. *17*: 2861-2866.
- Hadjikakou S K, Öztürk İ İ, Xanthopoulou M N, Zachariadis P C, Zartilas S, Karkabounas S, Hadjiliadis N (2008). Synthesis, structural characterization and biological study of new organotin(IV), silver(I) and antimony(III) complexes with thioamides, *Journal of Inorganic Biochemistry*. *102*: 1007-1015.

- Imran M, Neumann B, Stammer H, Monkowius U, Ertl M and Mitzel W N (2013). The versatile behaviour of a novel Janus scorpionate ligand towards sodium, potassium and bismuth (III) ions, *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*. 42: 15785-15795
- Jain A K, Vinita S, Rakesh B, Sukumar A, Raju V S, Drake J E, Hursthouse M B, Light M E (2006). Synthesis and characterization of methyl bismuth(III) complexes containing dithio ligands: 2. Crystal and molecular structure of [MeBiCl(S<sup>2</sup>CNEt<sup>2</sup>)] and transformation of some [MeBi(S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>)] to Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, *Journal of Organometallic Chemistry*. 691: 4128-4134.
- Jolley J, Cross W I, Pritchard R G, McAuliffe C A, Nolan K B, (2001). Synthesis and characterization of mercaptoimidazole, mercaptopyrimidine and mercaptopyridine complexes of platinum(II) and platinum(III). The crystal and molecular structures of tetra(2-mercaptobenzimidazole) and tetra (2-mercaptoimidazole) platinum(II) chloride, *Inorganica Chimica Acta*. 315: 36-43.
- Katkova M A, Borisov A V, Fukin G K, Baranov E V, Averyushkin A S, Vitukhnovsky A G, Bochkarev M N (2006). Synthesis and luminescent properties of lanthanide homoleptic mercaptothi(ox)azolate complexes: Molecular structure of Ln(mbt)<sub>3</sub> (Ln = Eu, Er) *Inorganica Chimica Acta*. 359: 4289-4296
- Kenneth B, Wiberg and Paul R R (1995). Why Does Thioformamide Have a Larger Rotational Barrier Than Formamide, *Journal of American Chemical Society*. 117: 2201-2209.
- Krüger J, Winkler P, Lüderitz E, Lück M, Wolf H U (2003). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Basımevi, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 550.
- Kubicki M, Hadjikakou S K, Xanthopoulou M N (2001). Synthesis, characterisation and study of mercury(II) bromide complexes with triphenylphosphine and heterocyclic thiones. The crystal structures of [bis(triphenylphosphine) dibromo mercury(II)] and [dibromo (pyrimidine-2-thionato) (triphenylphosphine) mercury(II)]. Extended intramolecular linkages via N-H...Br and C-H...Br interactions, *Polyhedron*. 20: 2179-2185.
- Lodochnikova O A, Bodrov A V, Saifina A F, Nikitina L E, and Litvinov I A (2013) A New Polymorph of Methimazole: Single Crystal and Powder X-ray Diffraction Study, *Journal of Structural Chemistry*. 54:(1): 140-147.
- Luff A.P (2006). *An Introduction to the Study of Chemistry*, W.H Dawe. Oxford, England.
- Marianna X N, Hadjikakou S K, Hadjiliadis N, Schurmann M, Jurkschat K, Michaelides A, Skoulika S, Bakas T, Binolis J, Karkabounas S, Charalabopoulos K (2003). *Journal of Inorganic Biochemistry*, of organotin(IV) derivatives of heterocyclic thioamides, 2-mercaptobenzothiazole, 5-chloro-2-mercaptobenzothiazole, 3-methyl-2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptonicotinic acid, Synthesis, structural characterization and in vitro cytotoxicity. 96: 425-434.



- Norman A B, Timothy N. B, Clegg W, Creighton J R, Cucurull-Sa´nchez L, Elsegood M R J, Raper E S (2000). Complexes of heterocyclic thiones and Group 12 metals Part 3. Preparation and characterisation of 1:2 complexes of mercury(II) halides with 1-methylimidazoline-2(3*H*)-thione: the crystal structures of [(HgX<sub>2</sub>)(1-methylimidazoline-2(3*H*)-thione)<sub>2</sub>] (X,Cl, Br, I) at 160 K, *Inorganica Chimica Acta*, 303: 220-227
- Norman A B, Coles S J, Constable C P, Hibbs D E, Hursthouse M B, Mansor R, Raper E S, Sammon C (2001). Complexes of heterocyclic thiones and Group 12 metals Part 5. Reactions of 1,3-thiazolidine-2-thione and benzo-1,3-thiazoline-2-thione with mercury(II) halides in a 2:1 ratio. Crystal structures of bis(1,3-thiazolidine-2-thione)mercury(II) bromide and bis(benzo-1,3-thiazolinato)mercury(II), *Inorganica Chimica Acta*. 323: 69-77.
- Norman A B, Clegg W, Coles S J, Constable C P, Harrington R W, Hursthouse M B, Light M E, Raper E S, Sammon C, Walker M R (2004). Complexes of heterocyclic thiones and group 12 metals: Part VI. Preparation and characterisation of complexes of cadmium(II) halides with 1-methylimidazoline-2(3*H*)-thione, 1,3-thiazolidine-2-thione and 1,3-benzothiazoline-2-thione. Crystal structures of polymeric (1,3-thiazolidine-2-thione)cadmium(II) chloride, bis(1,3-thiazolidine-2-thione)cadmium(II) iodide and monomeric bis(1-methylimidazoline-2(3*H*)-thione)cadmium(II) bromide, *Inorganica Chimica Acta*. 357: 2091-2099.
- Norman A B, Timothy N. B, Clegg W, Parker L, Raper E S, Sammon C, Constable C P (2001). Complexes of heterocyclic thiones and Group 12 metals Part four. Preparation and characterisation of 1:1 complexes of mercury(II) halides with 1,3-thiazolidine-2-thione and 1,3-benzothiazoline-2-thione. Crystal structure of the discrete trans dimer [(dibromo) bis (trans {(bromo)- (1,3-thiazolidine-2-thione)}mercury(II))], *Inorganica Chimica Acta*. 319: 130-136.
- Nyburk S C, Ozin G A, Szymanski J T (1971). The Crystal and Molecular Structure of Bismuth Trichloride, *Acta Crystallographica Section B*. 27: 2298.
- Ohms U, Guth H, Kutoglu A ve Scheringhe C. 2-Thiopyridone: X-ray and Neutron Diffraction Study, *Acta Crystallography Section B*. 38: 831-834.
- Owczarzak A M, Kourkouvelis N, Hadjikakou S K and Kubicki M. (2013). The impact of the anion size on the crystal packing in 2-mercaptopyrimidin halides; isostructurality and polymorphism, *Journal of CrystEngComm*, 15: 3607-3614.
- Ozturk I I, Hadjikakou S K, Hadjiliadis N, Kourkouvelis N, Kubicki M, Baril M, Ian S. Butler and Balzarini J (2007). Synthesis, Structural Characterization, and Biological Studies of New Antimony(III) Complexes with Thiones. The Influence of the Solvent on the Geometry of the Complexes, *Inorganic Chemistry*. 46: 8652-8661
- Ozturk I I, Hadjikakou S K, Hadjiliadis N, Kourkouvelis N, Kubicki M, Tasiopoulos A J, Scleiman H, M. Barsan M M, Butler I S, and Balzarini J (2009). New Antimony(III) Bromide Complexes with Thioamides: Synthesis, Characterization, and Cytostatic Properties, *Inorganic Chemistry*. 48: 2233-2245.

- Ozturk I I, Filimonova S, Hadjikakou O S K, Kourkoumelis N, Dokorou V, Manos M J, Tasiopoulos A J, Barsan M M, Butler I S, Milaeva E R, Balzarini O J, and Hadjiliadis N (2010). Structural Motifs and Biological Studies of New Antimony(III) Iodide Complexes with Thiones, *Inorganic Chemistry*. 49: 488-501.
- Ozturk I I, Metsios A K, Filimonova-Orlova S, Kourkoumelis N, Hadjikakou S K, Manos M, Tasiopoulos A J, Karkabounas S, Milaeva E R, Hadjiliadis N (2012). Study on single crystal structure of the antimony(III) bromide complex with 3-methyl-2-mercapto benzothiazole and biological activity of some antimony(III) bromide complexes with thioamides, *Medical Chemical Research*. 21: 2523-2531.
- Popovic Z, Pavlovic G, Matkovic-Calogovic D, Soldin Z, Rajic M, Vikić-Topić D, Kovacek D (2000). Mercury(II) complexes of heterocyclic thiones. Part 1. Preparation of 1:2 complexes of mercury(II) halides and pseudohalides with 3,4,5,6-tetrahydropyrimidine-2-thione. X-ray, thermal analysis and NMR studies, *Inorganica Chimica Acta*. 306: 142-152.
- Popovic Z, Matkovic- Calogovic D, Pavlovic G, Soldin Z, Giester G, Rajic M and Vikić-Topić D (2001). Preparation, Thermal Analysis and Spectral Characterization of the 1:1 Complexes of Mercury(II) Halides and Pseudohalides with 3,4,5,6-Tetrahydropyrimidine-2-thione. Crystal Structures of Bis(3,4,5,6-tetrahydro pyrimidine-2-thione-*S*) mercury(II) Tetrachloro and Tetra bromo mercurate(II), *Croatica Chimica Acta*. 2: 359-380.
- Praecke H V U, Uber F and Preut H (1982). Bismuth(III) Complexes of 3,4,6,6-Tetrahydropyrimidine-2(1H)-thione and Benzimidazole-2(3H)-thione. Crystal and Molecular Structure of Trichloro-tris (3,4,6,6-tetrahydropyrimidine-2(1H)-thione) bismuth(III), *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 474: 67-77.
- Raper E S (1996). Complexes of heterocyclic thionates complexes of monodentate chelating ligands, *Coordination Chemistry Reviews*. 153: 199-255.
- Raston C L, Rowbottom G L, and White A H (1981). Structural Studies of Group 5B-Halide Dithio-ligand Complexes. Part 4. Crystal Structures of Bis(tetraethylammonium) Di- $\mu$ -iodo-bis[(N,N-diethyl)dithiocarbamate] di-iodobismuthate(III) and a Partially Brominated Analogue, *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*. 1369-1371.
- Ravikumar K, Mohan C, Bidyasagar M ve Swamy (1995). Crystal Structure of 2-mercapto benzimidazole and Bis [2-mercapto benzimidazole] dichlorocobalt(II), *Journal of Chemical Crystallography*. 25(6): 325-329.
- Reiss A and Mureşeanu M (2012). Transition Metal Complexes With Ligand Containing Thioamide Moiety: Synthesis, Characterization and Antibacterial Activities, *Journal of Chilean Chemical Society*. 4: 1409-1414.
- Reglinski J, Spicer M D, Garner M, and Kennedy A R (1999). Structural Consequences of the Use of Hard and Soft Tripodal Ligands during Metathesis Reactions: Synthesis of the [Bis(hydrotris(methimazolyl)borato) bismuth(III) [Bis(hydrotris (pyrazolyl) borato) sodiate, *Journal of American Chemical Society*. 121: 2317-2318.

- Rodríguez A, Romero M J, Fernández A, López-Torres M, Vázquez-García D, Naya L, Vila J M, Fernández J J (2014). Dinuclear cyclometallated platinum(III) complexes. Relationship between molecular structure and crystal packing, *Polyhedron*. 67: 160-170.
- Sadler P J Li H, Sun H (1999). *Coordination Chemistry of Metals in Medicine*.
- Saithong S, Klongkleaw P, Pakawatchai C and Mokakul J (2014). Crystal structure of [3-(4,5-dihydro-1,3-thiazolin-2-yl-*k*N)-1,3-thiazolidine-2-thione-*k*S<sub>2</sub>] (1,3-thiazolidine-2-thione-*k*-S<sub>2</sub>) copper(I) nitrate, *Acta Crystallographica Section E*. 70: 91-93.
- Shafqat N, Michael B, Saeed A T, Syed A T, Muhammad K R, Samina A. S, Sadia S Abdul H, Syed Z H (2010). Synthesis, crystal structures and, antibacterial and antiproliferative activities in vitro of palladium(II) complexes of triphenyl phosphine and thioamides, *Organica Chimica Acta*. 363: 3261-3269.
- Sun H 2001. *Biological Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*, Wiley. China. 401.
- Suzuki H, Ogawa T, Komatsu N, Matano Y, Murafji T ve Ikegami T (2001). *Organobismuth Chemistry*. 1st edition.
- Tadjarodi A F, Adhami Z, Gharehdaghi G, Kickelbick (2009). *Journal of Chemical Crystallography*, Synthesis and Crystal Structure of a Novel Mixed Ligand Cadmium(II) Complex of Benz-1,3-Thiazoline-2-Thione and 1,10-Phenanthroline. 39: 368-371.
- Tarafder M T H, Jin K T, Crouse K A, Ali A M, Yamin B M, Fun H K (2002). *Polyhedron*, Coordination chemistry and bioactivity of Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> complexes containing bidentate Schiff bases derived from Sbenzyldithiocarbazate and the X-ray crystal structure of bis[S-benzyl-N-(5-methyl-2-furylmethylene) dithiocarbazato] cadmium(II). 21: 2547-2554.
- Sadler P J, Li H, Sun H (1999). Coordination chemistry of metals in medicine: Target sites for bismuth, *Coordination Chemistry Reviews*, 185:689-709.
- Tsiaggali M A, Andreadou E G, Hatzidimitriou A G, Pantazaki A A, Aslanidis P (2013). Copper(I) halide complexes of N-methylbenzothiazole-2-thione: Synthesis, structure, luminescence, antibacterial activity and interaction with DNA, *Journal of Inorganic Chemistry*. 121: 121-128.
- White J L, Tanski J M, Churchill D G, Rheingold A L, and Rabinovich D (2003). Synthesis and structural characterization of 2-mercapto-1-*tert*-butylimidazole and its Group 12 metal derivatives (HmimtBu)<sub>2</sub>MBr<sub>2</sub> (M = Zn, Cd, Hg), *Journal of Chemical Crystallography*. 33: 437-445.
- Williams D J, Anderton J T, Elizabeth A, Armstrong A E A, Bowen M H, R E Hart R E, Tata S K, Smith D R, White K M and Vanderer D (2007). The effect of steric bulk on coordination sphere geometry for BiCl<sub>3</sub> complexes with bulky heterocyclic imidazolethione ligands, *Main Group Chemistry*. 6: 263-270.

- Vassiliadis V, Triantis C, Raptopoulou P, Psycharis V, Terzis A, Pirmettis I, Papadopoulos M S, Papagiannopoulou D (2014). Synthesis, structural characterization and radiochemistry of “2+1” fac-[mTc/Re(CO)<sub>3</sub>(L)(2-mercaptopyridine)] complexes, where L is phosphine or isocyanide, *Polyhedron*. 81: 511-516.
- Yang N, Sun H (2007). Biocoordination chemistry of bismuth: Recent advances. *Coordination Chemistry Reviews*, 251: 2354-2366
- Yıldız A, Genç Ö, ve Bektaş S (1997). *Entrümantel Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 201-212.
- Xanthopoulou M N, Hadjikakou S K, Hadjiliadis N, Schurmann M, Jurkschat K, Michaelides A, Skoulika S, Bakas T, Binolis J, Karkabounas S, Charalabopoulos K (2003). Synthesis, structural characterization and in vitro cytotoxicity of organotin(IV) derivatives of heterocyclic thioamides, 2-mercaptobenzothiazole, 5-chloro-2-mercaptobenzothiazole, 3-methyl-2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptonicotinic acid, *Journal of Inorganic Biochemistry*. 96: 425-434.
- Zabicky J (1970). *The Chemistry of Amides, Chemistry of functional group*, Interscience, New York. 96.
- Zachariadi C P, Hadjikakou S K, Hadjiliadis N, Skoulika S, Michaelide A, Balzarini J and De Clercq E (2004). Synthesis, Characterization and in Vitro Study of the Cytostatic and Antiviral Activity of New Polymeric Silver(I) Complexes with Ribbon Structures Derived from the Conjugated Heterocyclic Thioamide 2-mercapto-3,4,5,6-tetrahydropyrimidine, *European Journal of Inorganic Chemistry*. 1420-1426.
- Zhang L, Zhang H, Chen C, Deng L, Kang B (2003). Modulation of the coordination environment of silver(I) in bis(diphenylphosphino) methane complexes by selection of heterocyclic thiolato ligands, *Inorganica Chimica Acta*. 355: 49-56.
- Zhi-Gang R, Xiao-Yan T, Li L, Guang-Fei L, Hong-Xi L, Yang C, Yong Z ve Jian-Ping L (2007). Electrochemical syntheses and structures of lead(II) and bismuth(III) complexes of 4-(trimethylammonio)benzenethiolate, *Inorganic Chemistry Communication*. 10: 1253-1256.

## 8. ÖZGEÇMİŞ

Mehmet ÇAKMAK, 25.11.1990 HATAY iline ait İskenderun ilçesinde doğdu. İlk ve Orta öğretimini Kazım Karabekir İlköğretim Okulunda, Lise öğrenimini Bahçelievler Lisesinde ve Lisans eğitimini Namık Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde tamamladı. 2014-2015 güz yarıyılı döneminde Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimyada Bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. 15 Ekim 2014 tarihinde 114Z457 proje numaralı "Tiyoamid Grubu Ligantların Bizmut(III) Halojenürler İle Oluşturacakları Yeni Bileşiklerin Sentezi, Kimyasal Yapılarının Aydınlatılması, Lipoksigenaz (LOX) Enzimi Üzerinde İnhibisyon Etkilerinin İncelenmesi ve Antikanser Özelliklerinin Araştırılması" isimli TÜBİTAK projesinde yer aldı. 27. Ulusal Kimya Kongresine "[BiCl<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>2</sub>(MMI)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> Formülüne Sahip yeni Bizmut(III) klorürü Bileşiğinin Sentezi ve Kimyasal Yapısının Aydınlatılması" isimli 3274 numaralı ve "Tiyoamid Grubu İçeren Ligandların Bizmut(III) Klorür İle Oluşturdukları Bileşiklerin Sentezi ve Kimyasal Yapılarının Aydınlatılması" isimli 3269 numaralı asılı bildirimler ile katıldı. Yüksek Lisans tezinin Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Biriminin desteklediği NKUBAP.01.YL.14.004 nolu proje kapsamında gerçekleştirdi.