



**ASETOFENON ve BENZALDEHİT-N-ALKİL-
TİYOSEMİKARBAZONLARIN BİZMUT(III)
HALOJENÜR KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
ve BİYOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Özlem AYGÜN

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK
2021**

T.C.

TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ASETOFENON ve BENZALDEHİT-N-ALKİL-
TİYOSEMİKARBAZONLARIN BİZMUT(III) HALOJENÜR
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ ve BİYOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Özlem AYGÜN

KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

TEKİRDAĞ-2021

Her hakkı saklıdır.



Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde eksiksiz biçimde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Özlem AYGÜN



Bu tez Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından NKUBAP.01.GA.20.281 numaralı proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ASETOFENON ve BENZALDEHİT-N-ALKİL-TİYOSEMİKARBAZONLARIN BİZMUT(III) HALOJENÜR KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ ve BİYOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Özlem AYGÜN

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon (Hacpmtsc), asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon (Hacpetsc), benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon (Hbzmtsc) ve benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon (Hbzetsc) ligantları ve bu ligantların bizmut(III) halojenür (BiX_3 ; X: Cl ve Br) ile oluşturduğu 8 yeni bileşik sentezlemiştir. Tiyosemikarbazon türevi ligandların sentezi uygun bir aldehit ve ketonun bir tiyosemikarbazid ile 1:1 molar stokiometrik oranlarda schiff bazı reaksiyonu sonucu gerçekleştirilmiştir. Bizmut(III) halojenür bileşikler ise, bizmut(III) klorür ve bizmut(III) bromürün asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligand ile 1:2 ve 1:3 metal:ligand molar stokiometrik oranlarında uygun çözücü ve sıcaklıklar kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ligand ve bizmut(III) tiyosemikarbazon bileşiklerinin kimyasal yapıları erime noktası, elementel analiz, molar iletkenlik, FT-IR spektroskopisi, FT-Raman spektroskopisi, Termal Gravimetri-Diferansiyel Termal analizi, ^1H ve ^{13}C NMR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi ve X-ışını kırınımı yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin kimyasal formülleri $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1), $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3] \cdot (\text{CH}_3\text{OH})\}$ (6), $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7) ve $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) şeklindedir. 1-4 nolu bileşikler dimerik yapıya, 5-8 nolu bileşikler ise monomerik yapıya sahiptirler. Dimerik yapıdaki bileşiklerin monomerik birimleri bizmut atomuna üç halojen atomunun ve iki ayrı ligandan gelen iki kükürt atomunun bağlanması ile kare piramit geometriyi oluşturmaktadır, kare piramit geometriye sahip monomerik birimler ise birbirlerine halojen köprüleri ile bağlanarak dimerik yapıyı meydana getirmektedir. Monomerik yapıdaki 5-8 nolu bileşikler ise her bir ligandan gelen üç kükürt atomu ve üç halojenür atomu sayesinde oktahedral geometriye sahiptirler ve üç halojen atomunun oktahedral geometrinin tek bir düzleminde bulunması sonucu bileşiklerde meridiyonel izomerlik meydana gelmektedir. Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında sentezlenen ve kimyasal yapıları aydınlatılan ligand ve bizmut(III) tiyosemikarbazon bileşiklerinin lipoksigenaz (LOX) enziminin inhibe edici etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan bizmut(III) bileşiklerinin (1-8) serbest ligandlara göre daha kuvvetli bir enzim inhibisyonuna sahip oldukları ve bizmut(III) bileşiklerinin enzim inhibisyon değerlerinin cisplatin (IC_{50} : 65.9 μM) ile karşılaştırıldığında 2, 3 ve 8'nolu bileşiklerinin *cisplatin*'e göre daha yüksek bir enzim inhibisyonu gösterdikleri görülmektedir.

Anahtar kelimeler: Anorganik Kimya, Bizmut(III) Halojenür, Tiyosemikarbazon Türevi Ligandlar, Lipoksigenaz

2021, 166 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION and BIOLOGICAL PROPERTIES OF BISMUTH(III) HALIDE COMPLEXES OF ACETOPHENONE BENZALDEHYDE-N- ALKLYL-THIOSEMICARBAZONES

Özlem AYGÜN

Tekirdağ Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

In this thesis study, acetophenone-N-methylthiosemicarbazone (Hacpmtsc), acetophenone-N-ethylthiosemicarbazone (Hacpetsc), benzaldehyde-N-methylthiosemicarbazone (Hbzmtsc) and benzaldehyde-N-ethylthiosemicarbazone (Hbzetsc) ligands and 8 new compounds formed by these ligands with bismuth(III) halide (BiX_3 ; X: Cl and Br) were synthesized. The synthesis of thiosemicarbazone derivative ligands was carried out by reaction of a suitable aldehyde and ketone with a thiosemicarbazide in 1:1 molar stoichiometric ratios with schiff base. Bismuth(III) halide compounds, were synthesized by using suitable solvents and temperatures in 1:2 and 1:3 metal:ligand molar stoichiometric ratios of acetophenone and benzaldehyde thiosemicarbazone derivative ligands and bismuth(III) chloride and bismuth(III) bromide. The chemical structures of synthesized ligand and bismuth(III) thiosemicarbazone compounds have been characterized by melting point, molar conductivity, FT-IR spectroscopy, FT-Raman spectroscopy, Thermal Gravimetry-Differential Thermal analysis, ^1H and ^{13}C -NMR spectroscopy, UV-Vis spectroscopy and X-ray diffraction analysis. Chemical formulas of synthesized compounds are $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (**1**), $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (**2**), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (**3**), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (**4**) $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (**5**), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\cdot(\text{CH}_3\text{OH})\}$ (**6**), $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (**7**) and $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (**8**). Compounds **1-4** have dimeric structure, while compounds **5-8** have monomeric structure. The monomeric units of the compounds in dimeric structure form the square pyramid geometry by bonding three halogen atoms and two sulfur atoms from the ligand to the bismuth atom, monomeric units with square pyramid geometry form the dimeric structure by connecting to each other with halogen bridges. Compounds **5-8** in monomeric structure have octahedral geometry with three halide atoms and three sulfur atoms from each ligand and meridional isomerism occurs in compounds as a result of the presence of three halogen atoms in a single plane of octahedral geometry. In this thesis study, the inhibitory effects of the lipoxygenase (LOX) enzyme of ligand and bismuth(III) thiosemicarbazone compounds, which were synthesized and their chemical structures were elucidated, were investigated. The results show that bismuth(III) compounds (**1-8**) have a stronger enzyme inhibition than free ligands and that the enzyme inhibition values of bismuth(III) compounds are compared with cisplatin (IC_{50} : $65.9 \mu\text{M}$) (**2**), (**3**) and (**8**) compounds appear to have a higher enzyme inhibition than *cisplatin*.

Key words: Inorganic Chemistry, Bismuth(III) Halide, Thiosemicarbazone Derivatives Ligands, Lipoxygenase

2021, 166 pages

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGE DİZİNİ.....	vi
ŞEKİL DİZİNİ.....	xvi
TEŞEKKÜR.....	xxv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELER	2
2.1. Bizmut.....	2
2.1.1. Bizmut Bileşiklerinin Genel Özellikleri	2
2.1.2. Bizmut Bileşiklerinin Koordinasyon Kimyası.....	7
2.1.2.1. Üçgen piramit geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri	8
2.1.2.2. ψ - üçgen çiftpiramit geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri.....	8
2.1.2.3. Kare piramit geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri.....	10
2.1.2.4. Oktahedral geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri	12
2.1.2.5. Beşgen piramit geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri.....	17
2.1.2.6. Beşgen çiftpiramit geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri	17
2.1.2.7. Dodekahedral geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri.....	18
2.1.2.8. Trigonal dodekahedral geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri.....	19
2.1.2.9. İki şapkalı trigonal prizmatik geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri	19
2.1.2.10. Üç şapkalı trigonal prizmatik geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri	20
2.1.2.11. Trigonal antiprizmatik geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri.....	20
2.1.2.12. Kare antiprizmatik geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri.....	21
2.1.3. Bizmut Bileşiklerinin Biyolojik Özellikleri	22
2.2. Tiyosemikarbazon	25
2.2.1. Tiyosemikarbazon Türevi Ligandların Genel Özellikleri	25
2.2.2. Tiyosemikarbazon Türevi Ligandların Ana Grup Elementleri ve Geçiş Metalleri ile Oluşturdukları Bileşikler	29
2.2.3. Tiyosemikarbazon Türevi Ligandların Ana Grup Elementleri ve Geçiş Metalleri ile Oluşturdukları Bileşiklerin Biyolojik Özellikleri	32

3. MATERYAL VE YÖNTEM.	34
3.1. Kullanılan Kimyasallar	34
3.2. Kullanılan Cihazlar	35
3.3. Tiyosemikarbazon Türevi Ligandların Sentezi	35
3.3.1. Asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon (Hacpmtsc)	35
3.3.2. Asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon (Hacpetsc)	36
3.3.3. Benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon (Hbzmtsc)	36
3.3.4. Benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon (Hbzetsc)	36
3.4. Bizmut(III) Halojenür (BiX ₃ ; X: Cl ve Br) Komplekslerinin Sentezi	37
3.4.1. Di- μ -klorido-bis[diklorido-diasetofenon-N-metiltiyosemikarbazonato- κ S] bizmut(III) {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (1) Kompleksinin Sentezi	37
3.4.2. Di- μ -klorido-bis[diklorido-diasetofenon-N-etiltiyosemikarbazonato- κ S] bizmut(III) {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (2) Kompleksinin Sentezi	38
3.4.3. Di- μ -bromide-bis[bromide-diasetofenon-N-metiltiyosemikarbazonato- κ S] bizmut(III) {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (3) Kompleksinin Sentezi	38
3.4.4. Di- μ -bromide-bis[bromide-diasetofenon-N-etiltiyosemikarbazonato- κ S] bizmut(III) {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (4) Kompleksinin Sentezi	39
3.4.5. Mer-triklorido(tris-benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazonato- κ S) bizmut(III) {[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃ } (5) Kompleksinin Sentezi	40
3.4.6. Mer-triklorido(tris-benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazonato- κ S) bizmut(III) {[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃ ·CH ₃ OH} (6) Kompleksinin Sentezi	40
3.4.7. Mer-tribromide(tris-benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazonato- κ S) bizmut(III) {[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃ } (7) Kompleksinin Sentezi	41
3.4.8. Mer-tribromide(tris-benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazonato- κ S) bizmut(III) {[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃ } (8) Kompleksinin Sentezi	42
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	43
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Fiziksel Özellikleri	43
4.2. Kırmızı Ötesi (İnfrared) Spektrumu	47
4.3. Raman Spektroskopisi	57
4.4. Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)	64
4.5. ¹ H ve ¹³ C Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi	72
4.6. UV-Vis Spektroskopisi	94
4.7. Kristal Yapı	98
4.7.1. {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (1) Kompleksinin Kristal Yapısı	98
4.7.2. {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (2) Kompleksinin Kristal Yapısı	99

4.7.3. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (3) Kompleksinin Kristal Yapısı	99
4.7.4. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (4) Kompleksinin Kristal Yapısı	100
4.7.5. {[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃] (5) Kompleksinin Kristal Yapısı	101
4.7.6. {[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃ ·(CH ₃ OH)} (6) Kompleksinin Kristal Yapısı	102
4.7.7. {[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃] (7) Kompleksinin Kristal Yapısı	102
4.7.8. {[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃] (8) Kompleksinin Kristal Yapısı	103
4.8. (1-8) Kompleksleri ve Serbest Tiyosemikarbazon Ligandlarının Varlığında Lipoksigenaz Enzimi Tarafından Lineliok Asidin Peroksidasyonunun İncelenmesi	119
4.8.1. Enzim İnhibisyonu	124
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	138
KAYNAKLAR	143
ÖZGEÇMİŞ	150

ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 2.1. Tiyosemikarbazon türevi ligandlar ile kompleks oluşturan metallerin listesi.....	29
Çizelge 4.1. Sentezlenen ligand ve bizmut(III) tiyosemikarbazon bileşiklerinin renk, % verim, erime noktası değerleri	45
Çizelge 4.2. Sentezlenen komplekslerin elemental analiz ve iletkenlik değerleri.....	46
Çizelge 4.3. Bizmut(III) kompleksleri (1-8) ve serbest ligandlar için seçilmiş IR spektroskopik verileri (cm ⁻¹)	48
Çizelge 4.4. Sentezlenen komplekslerin raman spektrum değerleri.....	57
Çizelge 4.5. Sentezlenen asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandlar ve bu ligandların bizmut(III) komplekslerin ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumlarında gözlenen kimyasal kayma değerleri (ppm)	74
Çizelge 4.6. Sentezlenen asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandlar ve bu ligandların bizmut(III) komplekslerin UV spektrumu elektronik geçiş değerleri.....	95
Çizelge 4.7. {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (1) ve {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (2) komplekslerinin kristal verileri.....	104
Çizelge 4.8. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (3) ve {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (4) komplekslerinin kristal verileri.....	105
Çizelge 4.9. {[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃]} (5) ve {[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃]}·(CH ₃ OH)} (6) komplekslerinin kristal verileri.....	106
Çizelge 4.10. {[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃]} (7) ve {[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃]} (8) kompleksinin kristal verileri.....	107
Çizelge 4.11. {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (1) kompleksi için seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	108
Çizelge 4.12. {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (2) kompleksi için seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	108
Çizelge 4.13. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (3) kompleksi için seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	109
Çizelge 4.14. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(Hacpetsc) ₂] ₂ } (4) kompleksi için seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	109
Çizelge 4.15. {[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃]} (5) kompleksi için seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	110
Çizelge 4.16. {[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃]}·(CH ₃ OH)} (6) kompleksi için seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	110
Çizelge 4.17. {[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃]} (7) kompleksi için seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	111
Çizelge 4.18. {[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃]} (8) kompleksi için seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	111

Çizelge 4.19. {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (1) ve {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (2) kompleksi için hidrojen bağları	112
Çizelge 4.20. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (3) ve {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (4) kompleksi için hidrojen bağları	112
Çizelge 4.21. {[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃]} (5) kompleksi için hidrojen bağları	113
Çizelge 4.22. {[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃]}·(CH ₃ OH)} (6) kompleksi için hidrojen bağları	113
Çizelge 4.23. {[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃]} (7) kompleksi için hidrojen bağları	114
Çizelge 4.24. {[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃]} (8) kompleksi için hidrojen bağları	114
Çizelge 4.25. Bizmut(III) tiyosemikarbazon komplekslerinin stabilitesinin molar iletkenlik değerleri	119
Çizelge 4.26. Asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bu ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinin LOX inhibisyon değerleri (IC ₅₀)	125



ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 1.1. Tiyosemikarbazonların genel formülü	1
Şekil 2.1. Bizmut(+3) ve bizmut(+5) bileşiklerinin geometrisi	2
Şekil 2.2. Bizmut elementi	3
Şekil 2.3. Bizmut(III) oksit bileşiğinin molekül yapısı ve bizmut(III) oksit bileşiği	3
Şekil 2.4. Bizmut(III) sülfür bileşiğinin molekül yapısı ve bizmut(III) sülfür bileşiği	4
Şekil 2.5. Bizmut(III) oksiklorür bileşiği	4
Şekil 2.6. Bizmut(III) selenür ve bizmut(III) tellür bileşiği	4
Şekil 2.7. Bizmut(III) nitrat pentahidrat bileşiğinin molekül yapısı ve bizmut(III) nitrat pentahidrat bileşiği	5
Şekil 2.8. Bizmut(III) sülfat bileşiği	5
Şekil 2.9. Bizmut(III) florür bileşiğinin molekül yapısı ve bizmut(III) florür bileşiği	5
Şekil 2.10. Bizmut(III) klorür bileşiğinin molekül yapısı ve bizmut(III) klorür bileşiği	6
Şekil 2.11. Bizmut(III) bromür bileşiğinin molekül yapısı ve bizmut(III) bromür bileşiği	6
Şekil 2.12. Bizmut(III) iyodür bileşiğinin molekül yapısı ve bizmut(III) iyodür bileşiği	6
Şekil 2.13. Bizmut(III) bileşiklerinin sahip olduğu molekül geometrileri	7
Şekil 2.14. $[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{sac})]_\infty$ bileşiğinin molekül yapısı ve polimer yapısı	8
Şekil 2.15. Bizmut merkezli ψ - üçgen çiftpiramit geometriye sahip bizmut(III) bileşiklerinin izomerlikleri	9
Şekil 2.16. (a) $\{[\text{BiI}(\mu_2\text{-I})_2(\text{MMI})]_n\}$, (b) $\{[\text{BiI}(\mu_2\text{-I})_2(\text{MMBZT})]_n\}$ bileşiklerinin molekül yapıları	9
Şekil 2.17. Kare piramit geometriye sahip bizmut(III) bileşiklerinin izomerlikleri	11
Şekil 2.18. (a) $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{MtMBZIM})_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3\}$, (b) $\{[\text{BiCl}_3(\text{MBZT})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$, (c) $\{[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})]_2\}$ bileşiklerinin molekül yapıları	11
Şekil 2.19. Oktahedral geometriye sahip dimerik yapıdaki bizmut(III) bileşiklerinin izomerlikleri	13
Şekil 2.20. (a) $\{[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})]_2\}$, (b) $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{MtMBZIM})_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$, (c) $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{MMI})_2]_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}\}$ ve (d) $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{MtMBZIM})_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3\}$ bileşiklerinin molekül yapıları	13
Şekil 2.21. Oktahedral geometriye sahip monomerik yapıdaki bizmut(III) bileşiklerinin izomerlikleri	15
Şekil 2.22. (a) $\{[(\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3\}$ ve (b) $\{[\text{BiCl}_3(\text{tHPMT})_3]\}$ bileşiklerinin molekül yapıları	15
Şekil 2.23. Oktahedral geometriye sahip monomerik yapıdaki bizmut(III) bileşiğinin molekül yapısı	16

Şekil 2.24. $[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]^+ \cdot \text{Cl}^-$ bileşiğinin molekül yapısı	16
Şekil 2.25. $\{[\text{Bi}(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_3]\}$ bileşiğinin molekül yapısı	17
Şekil 2.26. $\{[\text{Bi}(\text{L})(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})]\}$ bileşiğinin molekül yapısı.....	18
Şekil 2.27. $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_9\text{H}_6\text{N})_2(\text{O}_3\text{N})(\text{O}_2\text{CC}_9\text{H}_6\text{NH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin molekül yapısı.....	18
Şekil 2.28. $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{S}_2)]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	19
Şekil 2.29. $[\text{BiTPCCl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bileşiğinin molekül yapısı.....	19
Şekil 2.30. $[\text{Bi}(2\text{-O}_2\text{C}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3]_n$ bileşiğinin molekül yapısı.....	20
Şekil 2.31. $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\}_3]$ bileşiğinin molekül yapısı	21
Şekil 2.32. $\{[\text{BiI}_2(\text{terpy})_2]^+\}$ bileşiğinin molekül yapısı.....	21
Şekil 2.33. Kolloidal bizmut subsitratın moleküler yapısı ve De-Nol ilacı.....	22
Şekil 2.34. Bizmut subsalisilatın moleküler yapısı ve Pepto-Bismol ilacı.....	22
Şekil 2.35. Ranitidine bizmut sitratın moleküler yapısı ve Pylorid ilacı.....	23
Şekil 2.36. Helikobakter pilori'nin görünümü	23
Şekil 2.37. SARS'a sebep olan SARS-Coronavirüs.....	23
Şekil 2.38. Tiyosemikarbazon türevi liganların genel sentez reaksiyonu	25
Şekil 2.39. Mono-tiyosemikarbazon ligandlarına örnekler	25
Şekil 2.40. Bis-tiyosemikarbazon ligandlarına örnekler	26
Şekil 2.41. Tiyosemikarbazon türevi ligandların taumomer yapıları	26
Şekil 2.42. Tiyosemikarbazon türevi ligandların geometrik izomerleri.....	27
Şekil 2.43. Tiyosemikarbazon türevi ligandların metal iyonlarına bağlanma şekilleri ve örnekler	28
Şekil 2.44. Asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon ligandının metaller ile oluşturduğu bileşikler	30
Şekil 2.45. Asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon ligandının metaller ile oluşturduğu bileşikler	30
Şekil 2.46. Benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon ligandının metaller ile oluşturduğu bileşikler	31
Şekil 2.47. Benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandının metaller ile oluşturduğu bileşikler	32
Şekil 3.1. Sentez çalışmalarında kullanılan reaktiflerin kimyasal yapıları.....	34
Şekil 3.2. Asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon ligandının sentez reaksiyonu.....	35
Şekil 3.3. Asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon ligandının sentez reaksiyonu.....	36
Şekil 3.4. Benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon ligandının sentez reaksiyonu.....	36
Şekil 3.5. Benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandının sentez reaksiyonu	37
Şekil 3.6. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) kompleksinin sentez reaksiyonu.....	37

Şekil 3.7. {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (2) kompleksinin sentez reaksiyonu.....	38
Şekil 3.8. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (3) kompleksinin sentez reaksiyonu	39
Şekil 3.9. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (4) kompleksinin sentez reaksiyonu	39
Şekil 3.10. {[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃]} (5) kompleksinin sentez reaksiyonu	40
Şekil 3.11. {[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃]}·CH ₃ OH} (6) kompleksinin sentez reaksiyonu	41
Şekil 3.12. {[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃]} (7) kompleksinin sentez reaksiyonu.....	41
Şekil 3.13. {[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃]} (8) kompleksinin sentez reaksiyonu	42
Şekil 4.1. Asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon'un (Hacpmtsc) FT-IR spektrumu	51
Şekil 4.2. Asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon'un (Hacpetsc) FT-IR spektrumu.....	51
Şekil 4.3. Benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon'un (Hbzmtsc) FT-IR spektrumu.....	52
Şekil 4.4. Benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon'un (Hbzetsc) FT-IR spektrumu	52
Şekil 4.5. {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (1) bileşiğinin FT-IR spektrumu	53
Şekil 4.6. {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (2) bileşiğinin FT-IR spektrumu	53
Şekil 4.7. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (3) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	54
Şekil 4.8. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (4) bileşiğinin FT-IR spektrumu	54
Şekil 4.9. {[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃]} (5) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	55
Şekil 4.10. {[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃]}·(CH ₃ OH)} (6) bileşiğinin FT-IR spektrumu	55
Şekil 4.11. {[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃]} (7) bileşiğinin FT-IR spektrumu	56
Şekil 4.12. {[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃]} (8) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	56
Şekil 4.13. {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (1) bileşiğinin FT-Raman spektrumu.....	60
Şekil 4.14. {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (2) bileşiğinin FT-Raman spektrumu	60
Şekil 4.15. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (3) bileşiğinin FT-Raman spektrumu	61
Şekil 4.16. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (4) bileşiğinin FT-Raman spektrumu.....	61
Şekil 4.17. {[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃]} (5) bileşiğinin FT-Raman spektrumu	62
Şekil 4.18. {[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃]}·(CH ₃ OH)} (6) bileşiğinin FT-Raman spektrumu	62
Şekil 4.19. {[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃]} (7) bileşiğinin FT-Raman spektrumu	63
Şekil 4.20. {[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃]} (8) bileşiğinin FT-Raman spektrumu	63
Şekil 4.21. {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (1) kompleksinin TG-DTA eğrisi	67
Şekil 4.22. {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (2) kompleksinin TG-DTA eğrisi.....	67
Şekil 4.23. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (3) kompleksinin TG-DTA eğrisi.....	68
Şekil 4.24. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (4) kompleksinin TG-DTA eğrisi	68
Şekil 4.25. {[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃]} (5) kompleksinin TG-DTA eğrisi.....	69
Şekil 4.26. {[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃]}·CH ₃ OH} (6) kompleksinin TG-DTA eğrisi	69

Şekil 4.27. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7) kompleksinin TG-DTA eğrisi.....	70
Şekil 4.28. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) kompleksinin TG-DTA eğrisi.....	70
Şekil 4.29. Sentezlenen bizmut(III) komplekslerinin $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) (—), $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2) (—), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) (—) ve $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) (—) TG-DTA eğrileri	71
Şekil 4.30. Sentezlenen bizmut(III) komplekslerinin $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5) (—), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (6) (—), $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7) (—) ve $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) (—) TG-DTA eğrileri	71
Şekil 4.31. Asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi liganların molekül yapıları..	73
Şekil 4.32. Asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon'un (Hacpmtsc) ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	82
Şekil 4.33. Asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon'un (Hacpmtsc) ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	82
Şekil 4.34. Benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon'un (Hbzmtsc) ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	83
Şekil 4.35. Benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon'un (Hbzetsc) ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	83
Şekil 4.36. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	84
Şekil 4.37. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	84
Şekil 4.38. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	85
Şekil 4.39. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	85
Şekil 4.40. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	86
Şekil 4.41. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\cdot(\text{CH}_3\text{OH})\}$ (6) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	86
Şekil 4.42. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	87
Şekil 4.43. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	87
Şekil 4.44. Asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon'un (Hacpmtsc) ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	88
Şekil 4.45. Asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon'un (Hacpetsc) ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	88
Şekil 4.46. Benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon'un (Hbzmtsc) ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	89
Şekil 4.47. Benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon'un (Hbzetsc) ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	89
Şekil 4.48. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	90
Şekil 4.49. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	90
Şekil 4.50. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	91
Şekil 4.51. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	91

Şekil 4.52. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	92
Şekil 4.53. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\cdot(\text{CH}_3\text{OH})\}$ (6) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	92
Şekil 4.54. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	93
Şekil 4.55. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	93
Şekil 4.56. Hacpmtsc ligandı (—), $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) (—) ve $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) (—) kompleksinin UV spektrumu	96
Şekil 4.57. Hacpetsc ligandı (—), $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2) (—) ve $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) (—) kompleksinin UV spektrumu.....	96
Şekil 4.58. Hbzmtsc ligandı (—), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5) (—) ve $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7) (—) kompleksinin UV spektrumu	97
Şekil 4.59. Hbzetsc ligandı (—), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\cdot(\text{CH}_3\text{OH})\}$ (6) ve $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) (—) kompleksinin UV spektrumu.....	97
Şekil 4.60. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) bileşiğinin kristal yapısı	115
Şekil 4.61. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2) bileşiğinin kristal yapısı.....	115
Şekil 4.62. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) bileşiğinin kristal yapısı.....	116
Şekil 4.63. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) bileşiğinin kristal yapısı	116
Şekil 4.64. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5) kompleksinin kristal yapısı	117
Şekil 4.65. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\cdot(\text{CH}_3\text{OH})\}$ (6) kompleksinin kristal yapısı.....	117
Şekil 4.66. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7) kompleksinin kristal yapısı.....	118
Şekil 4.67. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) kompleksinin kristal yapısı	118
Şekil 4.68. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) kompleksinin UV kararlılık spektrumu. 120	
Şekil 4.69. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2) kompleksinin UV kararlılık spektrumu .. 120	
Şekil 4.70. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) kompleksinin UV kararlılık spektrumu 121	
Şekil 4.71. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) kompleksinin UV kararlılık spektrumu.. 121	
Şekil 4.72. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5) kompleksinin UV kararlılık spektrumu	122
Şekil 4.73. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\cdot(\text{CH}_3\text{OH})\}$ (6) kompleksinin UV kararlılık spektrumu 122	
Şekil 4.74. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7) kompleksinin UV kararlılık spektrumu	123
Şekil 4.75. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) kompleksinin UV kararlılık spektrumu	123
Şekil 4.76. Hacpmtsc ligandının LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği (—100 —150 —200 —250 —300 —350)	126
Şekil 4.77. Hacpetsc ligandının LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği (—100 —150 —175 —200 —250 —300 —350)	126
Şekil 4.78. Hbzmtsc ligandının LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği (—50 —150 —200 —250 —300)	127
Şekil 4.79. Hbzetsc ligandının LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği (—100 —150 —175 —200 —250 —300 —350)	127

Şekil 4.80. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) kompleksinin LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği (—50 —80 —100 —120 —150 —200)	128
Şekil 4.81. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2) kompleksinin LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği (—20 —30 —60 —80 —100)	128
Şekil 4.82. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) kompleksinin LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği (—30 —40 —50 —60 —80)	129
Şekil 4.83. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) kompleksinin LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği (—50 —70 —100 —115 —130 —150)	129
Şekil 4.84. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5) kompleksinin LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği (—20 —40 —60 —70 —80 —90 —100)	130
Şekil 4.85. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\cdot(\text{CH}_3\text{OH})\}$ (6) kompleksinin LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği (—20 —40 —60 —70 —80 —100)	130
Şekil 4.86. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7) kompleksinin LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği (—20 —40 —60 —70 —80 —100)	131
Şekil 4.87. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) kompleksinin LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği (—20 —40 —50 —60 —70 —80)	131
Şekil 4.88. Hacpmtsc ligandının çeşitli konsantrasyonlarda LOX enzimine karşı inhibe edici etkisi	132
Şekil 4.89. Hacpetsc ligandının çeşitli konsantrasyonlarda LOX enzimine karşı inhibe edici etkisi	132
Şekil 4.90. Hbzmtsc ligandının çeşitli konsantrasyonlarda LOX enzimine karşı inhibe edici etkisi	133
Şekil 4.91. Hbzetsc ligandının çeşitli konsantrasyonlarda LOX enzimine karşı inhibe edici etkisi	133
Şekil 4.92. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) kompleksinin çeşitli konsantrasyonlarda LOX enzimine karşı inhibe edici etkisi	134
Şekil 4.93. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2) kompleksinin çeşitli konsantrasyonlarda LOX enzimine karşı inhibe edici etkisi	134
Şekil 4.94. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) kompleksinin çeşitli konsantrasyonlarda LOX enzimine karşı inhibe edici etkisi	135
Şekil 4.95. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) kompleksinin çeşitli konsantrasyonlarda LOX enzimine karşı inhibe edici etkisi	135
Şekil 4.96. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5) kompleksinin çeşitli konsantrasyonlarda LOX enzimine karşı inhibe edici etkisi	136
Şekil 4.97. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\cdot(\text{CH}_3\text{OH})\}$ (6) kompleksinin çeşitli konsantrasyonlarda LOX enzimine karşı inhibe edici etkisi	136
Şekil 4.98. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7) kompleksinin çeşitli konsantrasyonlarda LOX enzimine karşı inhibe edici etkisi	137

Şekil 4.99. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) kompleksinin çeşitli konsantrasyonlarda LOX enzimine karşı inhibe edici etkisi 137



TEŞEKKÜR

Gerçekleştirilen bu çalışmada bizmut(III) halojenür komplekslerinin koordinasyon kimyası hakkında bilgi verilmiştir, bizmut(III) halojenürlerin asetefonon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandlar ile oluşturduğu yeni kompleksler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu komplekslerin kimyasal yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle (FT-IR, FT-Raman spektroskopisi, ¹H ve ¹³C NMR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, TG-DTA analizi vb.) aydınlatılmış ve elde edilen komplekslerin biyolojik özellikleri incelenmiştir.

Yüksek lisans tezi olarak tamamlanan bu çalışma Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmam boyunca tüm desteklerinden dolayı danışman hocam Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK'e, bugüne kadar maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme ve bu çalışmanın gerçekleşmesine destek olan Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine (NKUBAP.01.GA.20.281), kristal yapıların aydınlatılmasında bize destek olan Dr. Anita M. Grzeškiewicz'ya (Poznań Adam Mickiewicz Üniversitesi, Polonya) teşekkür ederim.

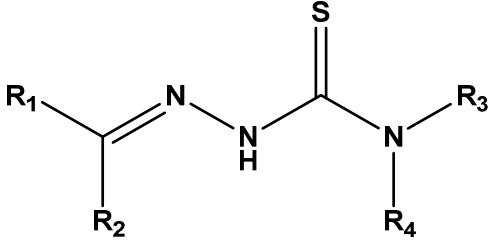
Kasım, 2021

Özlem AYGÜN

1. GİRİŞ

Metallerin antik çağlardan beri çeşitli hastalıkları tedavi etmek için kullanıldıkları bilinmektedir (Of & Metabolism, 2012). Günümüzde de metal bazlı ilaçlar diyabet, romatoid artrit, enfeksiyon, hipertansiyon, kalp hastalığı, doku hastalığı ve beyin bozuklukları gibi çeşitli hastalıkların tanı ve tedavisinde kullanılmaktadır (S. K. Bharti & Singh, 2009). Aynı zamanda metaller ve metal kompleksleri modern kemoterapinin gelişmesinde de oldukça önemlidir (S. K. Bharti & Singh, 2009). Örneğin, platin kompleksleri çeşitli tümör hastalıklarının tedavisi için kemoterapötik ajanlar olarak görev almaktadır (Štarha vd., 2017).

Tiyosemikarbazonlar, yapılarında karbon, azot, kükürt ve hidrojen içeren, kapalı formülleri ($R_1R_2C_2=N_3-N_2(H)-C_1(=S)-N_1R_3R_4$) şeklinde gösterilen bileşiklerdir (Şekil 1.1) (Lobana vd., 2009). Tiyosemikarbazonlar, geniş farmakolojik etki spektrumları nedeniyle kimyagerler ve biyologlar tarafından yoğun ilgi görmektedirler (Devagi vd., 2018). Tiyosemikarbazon türevi ligandlar ve metal kompleksleri, antikarsinojenik, antimikrobiyal, antibakteriyel, antiviral, antifungal ve antitümör aktivitesi göstermektedirler (Al-Hazmi vd., 2005; Devagi vd., 2018). Aynı zamanda tiyosemikarbazon türevi ligandların 1950'lerde tüberküloz ve cüzzam hastalığına karşı ilaç olarak kullanıldığı da tespit edilmiştir (Bavin vd., 1950; Koch O, 1950).



Şekil 1.1. Tiyosemikarbazonların genel formülü

Bizmut periyodik cetvelin VA grubundaki azot ailesinin en metalik ve doğada en az bulunan elementidir (Y. Yang vd., 2015). Bizmut bileşikleri birçok hastalığa karşı göstermiş oldukları yüksek etki ve düşük toksite değerlerinden dolayı uzun yıllardır tıp alanında kullanılmaktadır. Bizmut bileşikleri tıp alanında ilk kez 1786'lı yıllarda hazımsızlık tedavisinde kullanılmıştır. 1889'lu yıllarda ise firengi hastalığının tedavisinde kullanıldığı bilinmektedir (Tiekink, 2002). Günümüzde ise çeşitli bizmut bileşikleri ülser, hipertansiyon, enfeksiyon, cilt hastalıkları, mide ve bağırsak hastalıkları tedavisinde kullanılmaktadır. Peptik ülserlerin

tedavisinde koloidal bizmut subsitrat (De-Nol), mide ve duodenal ülserlerin tedavisinde bizmut subsalisilat (Pepto-Bismol), mide ve bağırsak tedavilerinde ise ranitidine bizmut sitrat (Tritec ve Pylorid) ilaçları kullanılmaktadır (Hongyan Li & Sun, 2012a).

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Bizmut

2.1.1. Bizmut Bileşiklerinin Genel Özellikleri

Bizmut, 15. yüzyılın başlarında keşfedilmiş ve 1739'da Potts ve Bergmann tarafından bir element olduğu açıklanmıştır (Sadler vd., 1999). Azot, fosfor, arsenik ve antimon ile birlikte periyodik tablodaki en ağır ve kararlı elementtir. Bizmut nispeten düşük maliyetlidir, kolayca bulunabilir ve ağır radyoaktif olmayan ana grup elementleri arasında en düşük toksisiteyi sunar (Luan vd., 2011).

Atom numarası 83 olan bizmut (Bi), nitrojen ailesinin en metalik olan elementidir. Atomik kütlesi 208.980 g/mol, elektronik konfigürasyonu $(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ 'dır. Bizmut elementi +3 ve +5 olmak üzere iki temel oksidasyon değerliğine sahiptir. Bizmut atomu genellikle bağ oluşumunda $6p^3$ elektronu kullanır ve $6s^2$ elektronu inert bir çift olarak tutar. Bu yüzden bizmut bileşiklerinin büyük çoğunluğu +3 oksidasyon durumuna sahip iken +5 oksidasyon durumunda olan bileşikleri de bulunmaktadır. +3 oksidasyon basamağına sahip bizmut bileşikleri üçgen piramit, +5 oksidasyon basamağına sahip bizmut bileşikleri üçgen çiftpiramit geometriye sahiptir (Şekil 2.1) (Suzuki ve Matano, 2001). Bizmut elementinin erime noktası 271.40 °C, kaynama noktası ise 1560 °C'dir. 20 °C'deki yaklaşık yoğunluğu ise 9,8 g/cm³'tür (Suzuki ve Matano, 2001; Sun Hongzhe vd, 1997).



Şekil 2.1. Bizmut(+3) ve bizmut(+5) bileşiklerinin geometrisi

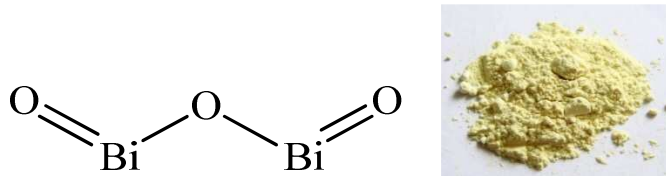
Bizmut, hafif pembe tonlu, yumuşak, ağır, parlak, gümüş-beyaz bir metaldir. Eriyip yavaşça soğumaya bırakıldığında, oldukça karmaşık büyük kırılğan kristaller oluşturur (Şekil 2.2). Elementel bizmut, oda sıcaklığında kuru, havada inerttir ancak ince bir oksit tabakasıyla kaplanacak şekilde yavaşça oksitlenir, bu da ona çok renkli güzel bir parlaklık verir. Bizmut metali diğer bazı metallerle birleştirildiğinde yüksek termoelektrik etkiler üretilir. Bizmut metalik özelliklerinin yanı sıra yarı iletkenler ve izolatlara benzer birçok özellik göstermektedir (Suzuki ve Matano, 2001).



Şekil 2.2. Bizmut elementi

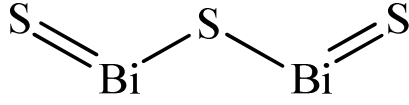
Bizmut bileşikleri en yaygın olarak bizmut oksit (Bi_2O_3), bizmut bikarbonat [$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$] ve bizmut sülfür (Bi_2S_3) olarak bulunur. Ayrıca bizmut bileşikleri kurşun, çinko ve bakır madenciliğinin bir yan ürünü olarak elde edilir (Sadler vd., 1999).

Bizmut(III) oksit (Bi_2O_3), soluk sarı bir toz görünümüne sahiptir (Şekil 2.3). Bizmut oksit, suda ve organik çözücülerde çözünmez, ancak asit çözeltisi içerisinde kolayca çözünmektedir (Suzuki ve Matano, 2001). Molekül ağırlığı 465.96 g/mol, erime noktası 825°C , 20°C 'deki yoğunluğu 8.93 g/cm^3 'tür.



Şekil 2.3. Bizmut(III) oksit bileşiğinin molekül yapısı ve bizmut(III) oksit bileşiği

Bizmut(III) sülfür (Bi_2S_3), koyu kahverengi ile grimsi siyah bir katıdır (Şekil 2.4). Bizmutun sülfür ile ısıtılmasıyla veya bizmut(III) tuzlarının sulu çözeltisine bir alkali sülfid ilave edilerek kolayca elde edilir. Bizmut(III) sülfür suda neredeyse çözünmez, ancak konsantre nitrik asit ve sıcak hidroklorik asitte çözünür (Suzuki ve Matano, 2001). Molekül ağırlığı 514.16 g/mol, oda sıcaklığındaki yoğunluğu 7.7 g/cm^3 'tür.



Şekil 2.4. Bizmut(III) sülfür bileşiğinin molekül yapısı ve bizmut(III) sülfür bileşiği

Bizmut(III) oksiklorür (BiOCl), renksiz ince bir tozdur (Şekil 2.5). Su ve alkollerde çözünmez, ancak hidroklorik asit ve nitrik asitte kolaylıkla çözünür. $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' nin üzerinde, BiCl_3 'ün bir $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_3$ bileşiğine dönüştürülmesini sağlar (Suzuki ve Matano, 2001). Molekül ağırlığı 260.43 g/mol , erime noktası $232\text{ }^{\circ}\text{C}$, kaynama noktası $447\text{ }^{\circ}\text{C}$, oda sıcaklığındaki yoğunluğu 7.72 g/cm^3 'tür (Suzuki ve Matano, 2001).



Şekil 2.5. Bizmut(III) oksiklorür bileşiği

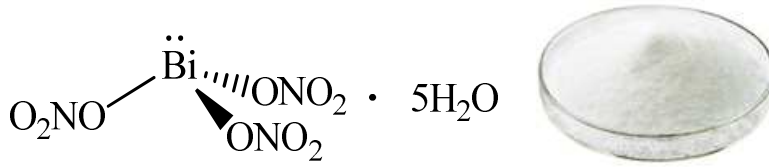
Bizmut(III) selenür (Bi_2Se_3) ve bizmut(III) tellür (Bi_2Te_3) bileşiklerinin her ikisinde gri ile siyah kristal bir tozdur (Şekil 2.6). Bizmut(III) selenür ve bizmut(III) tellür tozu suda çözünmez, konsantre nitrik asit ve kral suyu ile çözünürler (Suzuki ve Matano, 2001). Bizmut(III) selenür bileşiğinin molekül ağırlığı 654.84 g/mol , erime noktası $710\text{ }^{\circ}\text{C}$, oda sıcaklığındaki yoğunluğu 6.82 g/cm^3 'tür. Bizmut(III) tellür bileşiğinin molekül ağırlığı 800.76 g/mol , erime noktası $573\text{ }^{\circ}\text{C}$, oda sıcaklığındaki yoğunluğu 7.642 g/cm^3 'tür.



Şekil 2.6. Bizmut(III) selenür ve bizmut(III) tellür bileşiği

Bizmut(III) nitrat pentahidrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) parlak higroskopik kristaller olarak bulunur ve nitrik asit gibi kokar (Şekil 2.7). $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ 'ü ikame etmek için su ile kolayca ayırır, ancak nitrik asit içeren suda ayırılmadan çözünür. Aseton, asetik asit ve gliserol gibi çözücülerde çözünür, etanol ve etil asetat içerisinde çözünmez. $590\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' nin üzerinde ısıtılarak

bizmut okside dönüştürülür (Suzuki ve Matano, 2001). Molekül ağırlığı 485.07 g/mol, erime noktası 30 °C, oda sıcaklığındaki yoğunluğu 2.83 g/cm³'tür.



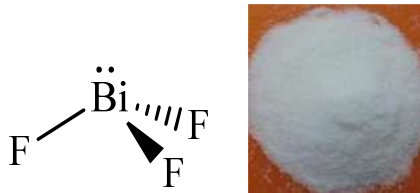
Şekil 2.7. Bizmut(III) nitrat pentahidrat bileşiğinin molekül yapısı ve bizmut(III) nitrat pentahidrat bileşiği

Bizmut(III) sülfat ($\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$), beyaz higroskopik kristaller şeklinde bulunur (Şekil 2.8). Su içerisinde kolayca ayrışan ve sulu sülfürik asitte ayrışmadan çözünen kristallerdir. 465 °C' nin üzerinde, kükürt trioksitin açığa çıkmasıyla okside dönüşür (Suzuki ve Matano, 2001). Molekül ağırlığı 706.13 g/mol, erime noktası 405 °C, 20 °C' deki yoğunluğu 5.08 g/cm³ 'tür.



Şekil 2.8. Bizmut(III) sülfat bileşiği

Bizmut(III) florür (BiF_3), beyaz veya gri dimorfik kristaller şeklinde bulunur (Şekil 2.9). Suda çözünmez, ancak komplekslerin oluşumu ile konsantre hidroflorik asitte çözünür. Yüksek sıcaklıklarda kısmi bozunma ile yavaşça uçucu hale gelir (Suzuki ve Matano, 2001). Molekül ağırlığı 265.98 g/mol, erime noktası 649 °C, kaynama noktası 900°C ve yoğunluğu 7.90 g/cm³ 'tür.



Şekil 2.9. Bizmut(III) florür bileşiğinin molekül yapısı ve bizmut(III) florür bileşiği

Bizmut(III) klorür (BiCl_3), beyaz bir tozdur, neme duyarlıdır, aşındırıcıdır ve kolayca oksihalitlere dönüştürülür (Şekil 2.10) (Suzuki ve Matano, 2001). Molekül ağırlığı 315.34

g/mol, erime noktası 230 - 232 °C, kaynama noktası 447 °C, yoğunluğu 4.76 g/cm³'tür (Suzuki ve Matano, 2001).



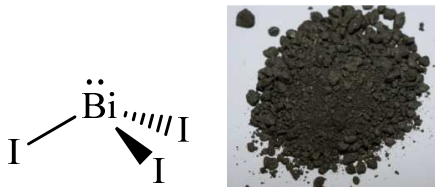
Şekil 2.10. Bizmut(III) klorür bileşiğinin molekül yapısı ve bizmut(III) klorür bileşiği

Bizmut(III) bromür (BiBr₃) sarımsı kristaller olarak bulunur (Şekil 2.11). Neme duyarlı ve aşındırıcıdır. Sulu alkali halojenürlerde ve seyreltik hidroklorik asitte çözünür, ancak alkollerde hemen hemen çözünmez. Bizmut oksibromür (BiOBr) verecek şekilde su ile kolayca ayrıştırılır (Suzuki ve Matano, 2001). Molekül ağırlığı 448.69 g/mol, erime noktası 218.5°C, kaynama noktası 460.9°C ve oda sıcaklığında ki yoğunluğu 5.72 g/cm³'tür (Suzuki ve Matano, 2001).



Şekil 2.11. Bizmut(III) bromür bileşiğinin molekül yapısı ve bizmut(III) bromür bileşiği

Bizmut(III) iyodür (BiI₃), metalik parlaklığa sahip siyah ince toz bir katıdır (Şekil 2.12). Su ve etanolde kısmen çözünür. Sıvı amonyak, sulu potasyum iyodür ve hidroklorik asitte çözünür (Suzuki ve Matano, 2001). Molekül ağırlığı 589.69 g/mol, erime noktası 408 °C, kaynama noktası 542 °C, yoğunluğu 5.80 g/cm³'tür (Suzuki ve Matano, 2001).

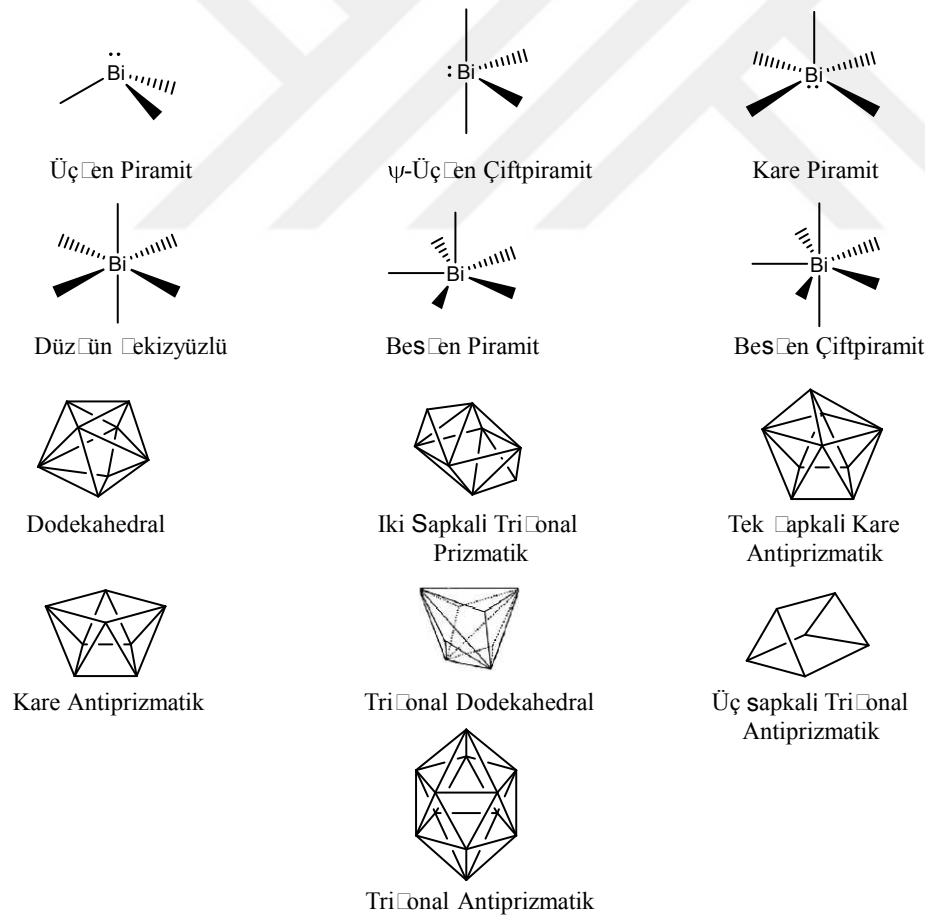


Şekil 2.12. Bizmut(III) iyodür bileşiğinin molekül yapısı ve bizmut(III) iyodür bileşiği

2.1.2. Bizmut Bileşiklerinin Koordinasyon Kimyası

Ligandın tipi ve kompleksin geometrisi, bizmut bileşiklerinin biyolojik etkileri için oldukça önemlidir. Bizmut(III) bileşiklerinin koordinasyon sayılarının 3 ila 10 arasında değişkenlik gösterdiği gözlenmektedir (Yarar vd., 2018). Bizmut(III) bileşiklerinin koordinasyon sayılarının oldukça değişken olmalarının yanı sıra koordinasyon geometrileri de oldukça düzensizdir (I. I. Ozturk vd., 2019).

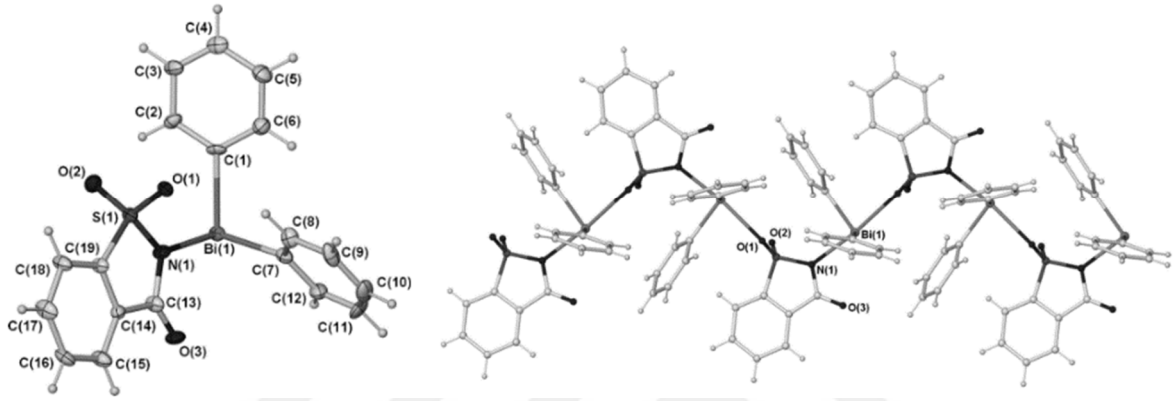
Bizmut(III) bileşiklerinin kimyasal yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmış ve molekül geometrilerinin üçgen piramit, ψ -üçgen çift piramit, düzgün dörtyüzlü (tetrahedral), kare piramit, düzgün sekizyüzlü (oktahedral), beşgen piramit, beşgen çiftpiramit, dodekahedral, iki başlıklı trigonal prizmatik, tek başlıklı kare antriprizmatik, kare prizmatik, trigonal dodekahedral, üç başlıklı trigonal prizmatik ve trigonal antiprizmatik yapılar olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.13) (Yang vd, 2015).



Şekil 2.13. Bizmut(III) bileşiklerinin sahip olduğu molekül geometrileri

2.1.2.1. Üçgen piramit geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri

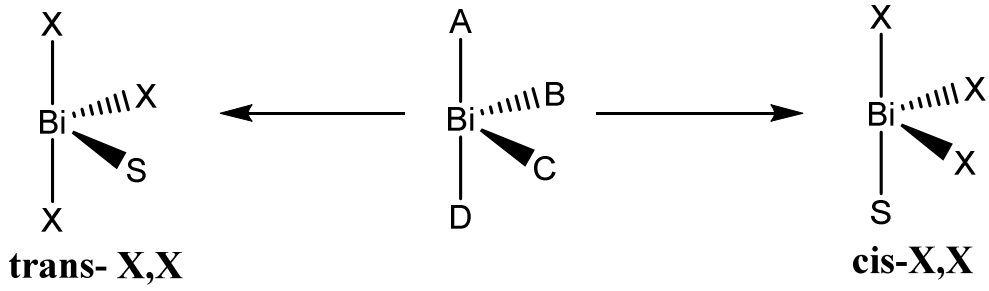
$[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{sac})]_\infty$ (sac: sakkarin) bileşiği bizmut merkezli üçgen piramit geometriye sahiptir (Şekil 2.14). Bileşiğin merkezinde bulunan bizmut atomuna iki fenil grubundan gelen karbon atomu (C(1), C(7)) ile sakkarin ligandından gelen azot atomu (N(1)) bağlanarak üçgen piramit geometriyi oluşturmaktadır. Merkez bizmut atomu sakkarin ligandının imino kısmından gelen azot atomu ve sülfonil kısmından gelen oksijen atomu ile alternatif bağlanma gerçekleştirerek zigzag forma sahip polimerler meydana getirmektedir (Andrews vd., 2011).



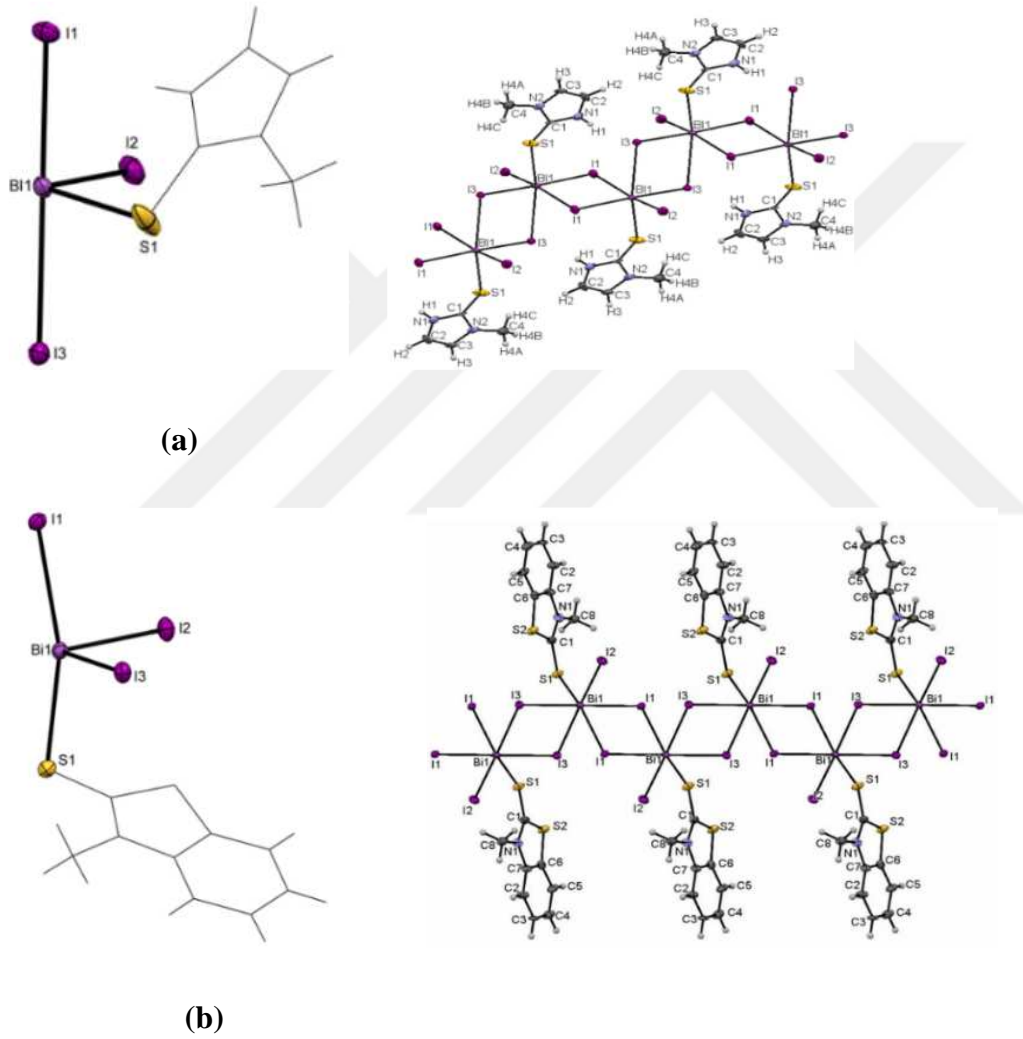
Şekil 2.14. $[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{sac})]_\infty$ bileşiğinin molekül yapısı ve polimer yapısı

2.1.2.2. ψ - Üçgen çiftpiramit geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri

ψ - üçgen çiftpiramit geometriye sahip 1:1 sitokiyometrik oranlardaki bizmut(III) halojenürlerin kükürt donör atomu bulunduran ligandlarının bileşikleri BiX_3L yapısında bulunarak iki farklı izomerlik formu göstermektedir (Şekil 2.15). İzomerlik yapılarının birincisinde aksiyelde konumda iki halojen atomu ve ekvatoriyel konumda liganttan gelen bir kükürt atomu ile bir halojenür atomunun bulunması sonucunda *trans* halojenür izomerliği meydana gelirken ikinci izomerlikte ise aksiyel konumda liganttan gelen bir kükürt atomu ile bir halojenür atomu ve ekvatoriyel konumda iki halojenür atomunun bulunması sonucunda *cis* halojenür izomerliği meydana gelmektedir.



Şekil 2.15. Bizmut merkezli ψ - üçgen çiftpiramit geometriye sahip bizmut(III) bileşiklerinin izomerlikleri



Şekil 2.16. (a) $\{[\text{BiI}(\mu_2\text{-I})_2(\text{MMI})]_n\}$, (b) $\{[\text{BiI}(\mu_2\text{-I})_2(\text{MMBZT})]_n\}$ bileşiklerinin molekül yapıları

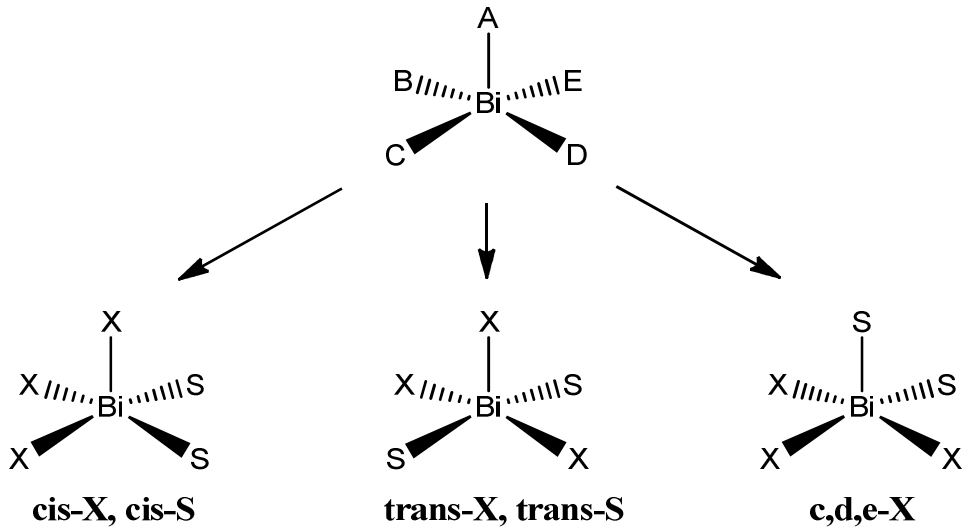
$\{[\text{BiI}(\mu_2\text{-I})_2(\text{MMI})]_n\}$ (MMI: 2-merkapt-1-metilimidazol) bileşiği katı halde polimerik bir yapıya sahiptir (Şekil 2.16(a)). Bileşiğin asimetrik birimi bir bizmut iyonu, üç iyot atomu ve bir ligand molekülünden oluşur. Bileşiğin merkezindeki bizmut atomuna ekvatoriyel

konumda liganttan gelen bir kükürt (S1) atomu, bir iyot (I2) atomu ve aksiyel konumda köprü oluşturan iki iyot (I1 ve I3) atomu bağlanarak ψ - üçgen çiftpiramit geometriyi meydana getirmektedir. Bu monomerik birimler Bi-I-Bi köprüleri ile dimerler oluşturarak birbirlerine koordine olmaktadır. Her dimerik birim, bizmut(III) iyonu etrafında bozunmuş oktahedral geometriye sahip bir polimer oluşturan iyodür köprüleri ile bağlanmaktadır (I. I. Ozturk vd., 2019).

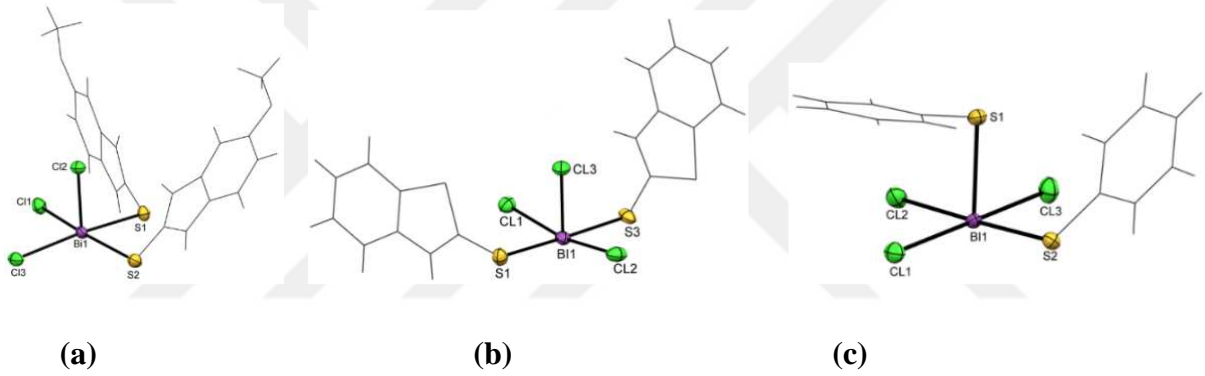
{[BiI(μ_2 -I) $_2$ (MMBZT)] $_n$ } (MMBZT: N-metilbenzotiyazol-2-tiyon) bileşiği katı halde polimerik bir yapıya sahiptir (Şekil 2.16(b)). Bileşiğin asimetrik birimi bir bizmut iyonu, üç iyot atomu ve bir ligand molekülünden oluşur. Bileşiğin merkezindeki bizmut atomuna aksiyel konumda liganttan gelen bir kükürt (S1) atomu, köprü oluşturan bir iyot (I2) atomu ve ekvatoriyel konumda bir terminal ve bir köprü oluşturan iki iyot (I1 ve I3) atomu bağlanarak ψ - üçgen çiftpiramit geometriyi meydana getirmektedir. Bu monomerik birimler Bi-I-Bi köprüleri ile dimerler oluşturarak birbirlerine koordine olmaktadır. Her dimerik birim, bizmut(III) iyonu etrafında bozunmuş oktahedral geometriye sahip bir polimer oluşturan iyodür köprüleri ile bağlanmaktadır (Ibrahim I. Ozturk vd., 2021).

2.1.2.3. Kare piramit geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri

Kare piramit geometriye sahip 1:2 sitokiyometrik oranlardaki bizmut(III) halojenürlerin kükürt donör atomu bulunduran ligandlarının bileşikleri BiX $_3$ L $_2$ yapısında bulunarak üç farklı izomerlik formu göstermektedir (Şekil 2.17). İzomerlik yapılarının birincisinde kare piramit geometrinin tabanında birbirlerine cis pozisyonda liganttan gelen iki kükürt atomu ile iki halojenür atomu bulunurken tepe noktasında bir halojenür atomu yer almaktadır. İkincisinde kare piramit geometrinin tabanında birbirlerine trans pozisyonda liganttan gelen iki kükürt atomu ile iki halojenür atomu bulunurken tepe noktasında bir halojenür atomu bulunmaktadır. Üçüncü izomerlikte ise kare piramit geometrinin tabanında birbirlerine cis pozisyonlu liganttan gelen bir kükürt atomu ile bir halojenür atomu ve birbirlerine cis pozisyonlu iki halojenür atomu yer alırken tepe noktasında liganttan gelen bir kükürt atomu yer almaktadır (Yarar vd., 2018).



Şekil 2.17. Kare piramit geometriye sahip bizmut(III) bileşiklerinin izomerlikleri



Şekil 2.18. (a) $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{MtMBZIM})_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3\}$, (b) $\{[\text{BiCl}_3(\text{MBZT})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$, (c) $\{[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})_2]\}$ bileşiklerinin molekül yapıları

$\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{MtMBZIM})_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3\}$ (MtMBZIM: 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol) bileşiği bizmut merkezi çevresinde kare piramit geometriye sahip iki birimden oluşur (Şekil 2.18(a)). Kare piramidal birimler her bir liganttan gelen iki kükürt (S1 ve S2) atomu ve üç halojenür (Cl1, Cl2 ve Cl3) atomunun bağlanması sonucu oluşmaktadır. İki kükürt (S1 ve S2) atomu ve iki halojenür (Cl1 ve Cl3) atomu kare piramit geometrinin düzleminde birbirine *cis* pozisyonlu yer alırken, bir klor (Cl3) atomu kare piramit geometrinin tepe noktasında yer almaktadır. Bu kare piramit geometriye sahip birimler Bi-Cl-Bi köprüleri ile bağlanarak bozunmuş oktahedral geometriyi oluşturmaktadır (İbrahim I. Ozturk vd., 2021)

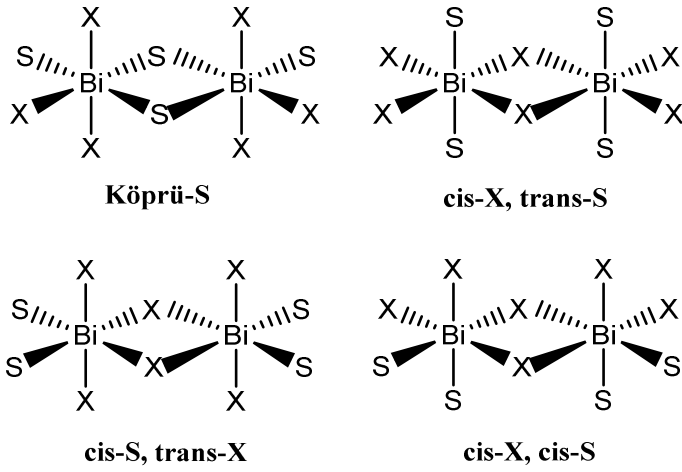
$\{[\text{BiCl}_3(\text{MBZT})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ (MBZT: 2-merkaptobenzotiazol) bileşiği bizmut merkezli kare piramit geometriye sahiptir (Şekil 2.18(b)). Bileşiğin merkezindeki bizmut atomuna iki ayrı 2-merkaptobenzotiazol ligantından gelen iki kükürt (S1 ve S3) atomunun ve üç klor (Cl1,

Cl2 ve Cl3) atomunun bağlanmasıyla kare piramit geometri meydana gelmektedir. İki kükürt atomu (S1 ve S3) ve iki klor atomu (Cl1 ve Cl2) kare piramit geometrinin ekvatoriyel konumunda birbirine *trans* pozisyonda yer alırken, bir klor atomu (Cl3) kare piramit geometrinin tepe noktasında yer almaktadır (Yarar vd., 2018).

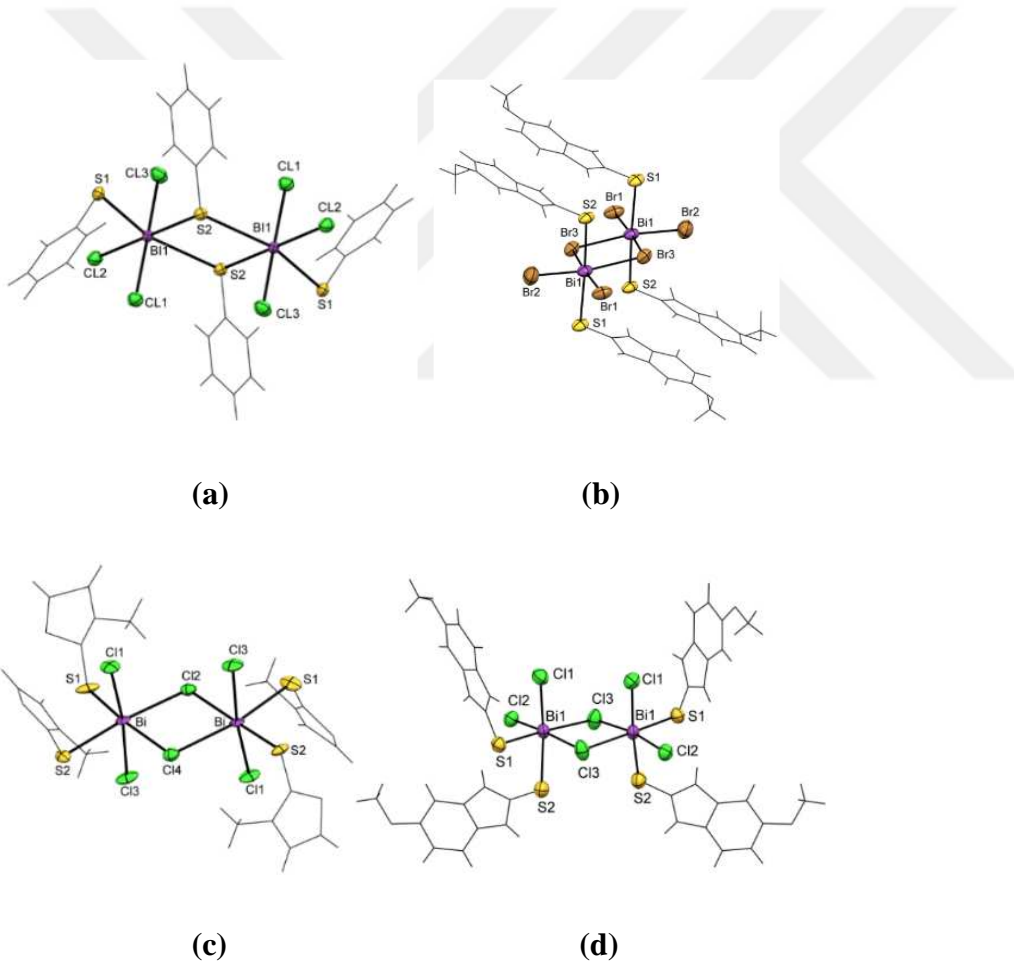
{[BiCl₃(μ₂-S-PYT)(PYT)]₂} (PYT: 2-merkaptopiridin) bileşiği bizmut merkezi çevresinde kare piramit geometriye sahip iki birimden oluşur (Şekil 2.18(c)). Kare piramidal birimler her bir liganttan gelen iki kükürt (S1 ve S2) atomu ve üç halojenür (Cl1, Cl2 ve Cl3) atomunun bağlanması sonucu oluşmaktadır. Bir kükürt atomu (S2) ve üç klor atomu (Cl1, Cl2 ve Cl3) kare piramit geometrinin ekvatoriyel konumunda yer alırken bir kükürt atomu (S1) kare piramit geometrinin tepe noktasında yer almaktadır. Bu kare piramit geometriye sahip birimler Bi-Cl-Bi köprüleri ile birbirlerine bağlanarak bozunmuş oktahedral geometriyi oluşturmaktadır (Yarar vd., 2018).

2.1.2.4. Oktahedral geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri

Bizmut halojenürlerin kükürt donör atomu bulduran ligandlar ile 1:2 stokiyometrik oranlarda oluşturduğu kare piramit geometrideki bizmut(III) bileşikleri μ₂-X veya μ₂-S köprüleri ile birbirine bağlanarak dört farklı izomerliğe sahip dimerik yapılı oktahedral geometriyi oluşturmaktadır (Şekil 2.19). İzomer yapılarının ilkinde meydana gelen monomerik birimlerdeki bizmut atomları birbirlerine kükürt köprüleri ile bağlanırken her monomerik birimde *trans* pozisyonda iki halojenür atomu ve birbirlerine *cis* pozisyonda liganttan gelen iki kükürt atomu ile liganttan gelen bir kükürt ve bir halojenür atomu, ikincisinde meydana gelen monomerik birimlerdeki bizmut atomları birbirlerine halojenür köprüleri ile bağlanırken her monomerik birimde *trans* pozisyonda liganttan gelen iki kükürt atomu ve birbirlerine *cis* pozisyonda dört halojenür atomu, üçüncüsünde oluşan monomerik birimlerdeki bizmut atomları birbirlerine halojenür köprüleri ile bağlanırken her monomerik birimde *trans* pozisyonda iki halojenür atomu ve birbirlerine *cis* pozisyonda liganttan gelen iki kükürt atomu ile iki halojenür atomu, dördüncüsünde ise meydana gelen monomerik birimlerdeki bizmut atomları birbirlerine halojenür köprüleri ile bağlanırken her monomerik birimde *trans* pozisyonda liganttan gelen bir kükürt atomu ile bir halojenür atomu ve birbirlerine *cis* pozisyonda liganttan gelen kükürt atomu ile bir halojenür atomu ve iki halojenür atomu bulunmaktadır (Yarar vd., 2018).



Şekil 2.19. Oktahedral geometriye sahip dimerik yapıdaki bizmut(III) bileşiklerinin izomerlikleri



Şekil 2.20. (a) $\{[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT}) (\text{PYT})_2]\}$, (b) $\{[(\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br}(\text{MtMBZIM})_2)_2)\cdot\text{H}_2\text{O}]\}$, (c) $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{MMI})_2)_2\cdot(\text{CH}_3)_2\text{CO}]\}$ ve (d) $\{[(\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl}(\text{MtMBZIM})_2)_2)\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{COCH}_3]\}$ bileşiklerinin molekül yapıları

{[BiCl₃(μ₂-S-PYT)(PYT)]₂} (PYT: 2-merkaptopiridin) bileşiği bizmut merkezli oktahedral geometriye sahiptir (Şekil 2.20(a)). İki ayrı liganttan gelen iki kükürt donör atomunun ve iki klor atomunun bizmut iyonu bağlanması sonucu kare piramit geometri meydana gelmektedir. Bileşiğin merkezindeki her bizmut atomunda üç kükürt atomu ve üç halojenür atomu yer almaktadır. Kare piramit geometriye sahip bizmut(III) bileşiğinin monomerik birimleri birbirlerine μ₂-S köprüleri ile bağlanarak dimerik yapıdaki bozunmuş oktahedral geometriyi meydana getirmektedir (Yarar vd., 2018).

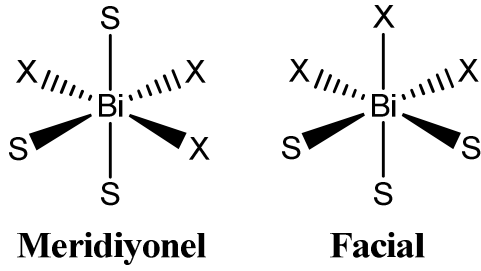
{[(BiBr₂(μ₂-Br(MtMBZIM)₂)]₂•H₂O} (MtBZIM: 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol) bileşiği bizmut merkezli oktahedral geometriye sahiptir (Şekil 2.20(b)). Kare piramidal birimlerdeki ekvator düzlemi, bir trans-S, cis-Br düzenlemesinde iki kükürt ve iki halojenür atomu tarafından oluşturulur. Bileşiğin merkezindeki her bizmut atomunda iki kükürt atomu ve dört halojenür atomu yer almaktadır. Halojenür atomlarından ikisi köprü oluştururken, diğer iki halojenür atomu terminal olarak *cis* pozisyonlu ve iki kükürt atomu ise *trans* pozisyonlu olarak bizmut atomlarına bağlanır (İbrahim I. Ozturk vd., 2021).

{[BiCl₂(μ₂-Cl)(MMI)₂]₂•(CH₃)₂CO} (MMI: 2-merkapt-1-metilimidazol) bileşiği bizmut merkezli oktahedral geometriye sahiptir (Şekil 2.20(c)). İki ayrı liganttan gelen iki kükürt donör atomunun ve iki klor atomunun bizmut iyonu bağlanması sonucu kare piramit geometri meydana gelmektedir. Bileşiğin merkezindeki her bizmut atomunda iki kükürt atomu ve dört halojenür atomu yer almaktadır. Halojenür atomlarından ikisi köprü oluştururken, diğer iki halojenür atomu terminal olarak *trans* pozisyonlu ve iki kükürt atomu ise *cis* pozisyonlu olarak bizmut atomlarına bağlanır (Yarar vd., 2018).

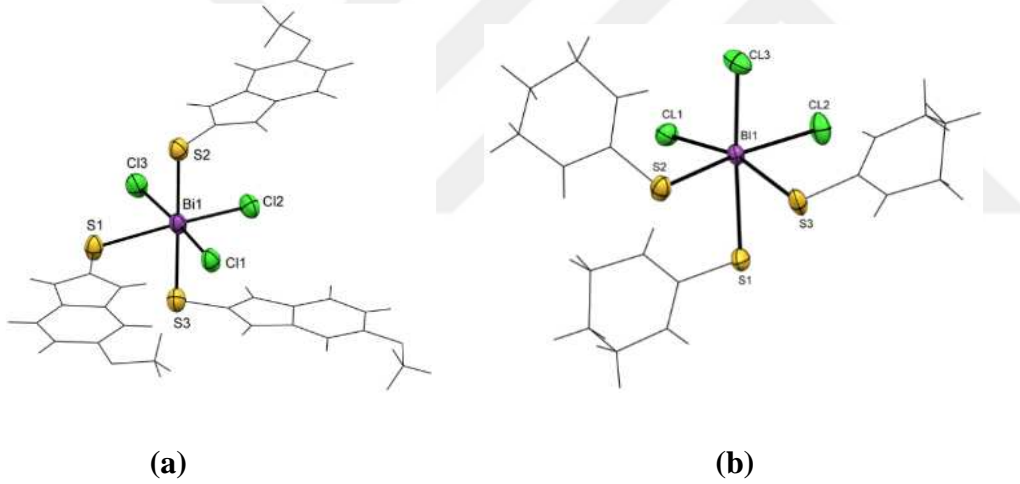
{[(BiCl₂(μ₂-Cl(MtMBZIM)₂)]₂•H₂O•CH₃COCH₃} (MtMBZIM: 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol) bileşiği bizmut merkezli oktahedral geometriye sahiptir (Şekil 2.20(d)). İki ayrı liganttan gelen iki kükürt donör atomunun ve üç klor atomunun bizmut iyonu bağlanması sonucu kare piramit geometri meydana gelmektedir. Bileşiğin merkezindeki her bizmut atomunda iki kükürt atomu ve dört halojenür atomu yer almaktadır. Halojenür atomlarından ikisi köprü oluştururken diğer iki halojenür atomu terminal olarak *cis* pozisyonlu ve iki kükürt atomu da *cis* pozisyonlu olarak bizmut atomlarına bağlanır (İbrahim I. Ozturk vd., 2021).

Ayrıca literatürde yer alan bizmut(III) halojenürlerin kükürt donör atomu içeren ligandlar ile 1:3 stokiyometrik oranlarda monomerik yapıya sahip facial ve meridiyonel olmak

üzere iki farklı izomerlik yapısı bulunmaktadır (Şekil 2.21). İzomer yapılarının ilkinde üç halojenür ve üç kükürt atomlarının merkez atomunun üzerinden geçen bir düzlem üzerinde bulunması sonucu *meridional* izomerlik, ikincisinde ise üç halojenür ve üç kükürt atomlarının oktahedral geometrinin tek bir yüzünde bulunması sonucu *facial* izomerlik meydana gelmektedir (İbrahim I. Ozturk vd., 2021).



Şekil 2.21. Oktahedral geometriye sahip monomerik yapıdaki bizmut(III) bileşiklerinin izomerlikleri

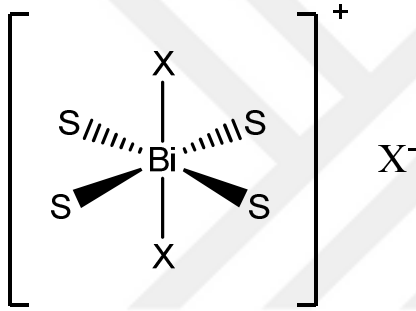


Şekil 2.22. (a) $\{[(\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3)] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3\}$ ve (b) $\{[\text{BiCl}_3(\text{tHPMT})_3]\}$ bileşiklerinin molekül yapıları

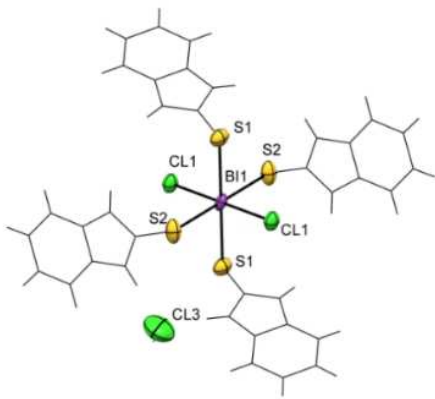
$\{[(\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3)] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3\}$ (MtBZIM: 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol) bileşiği bizmut merkezli oktahedral geometriye sahiptir (Şekil 2.22(a)). Bileşiğin merkezinde bulunan bizmut atomuna üç 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligantından gelen üç kükürt atomu (S1, S2 ve S3) ve üç klor atomunun (Cl1, Cl2 ve Cl3) bağlanması ise bozunmuş oktahedral geometri oluşmaktadır. Üç klor atomunun ve üç kükürt atomunun merkez atomunun üzerinden geçen bir düzlem üzerinde bulunması sonucu oktahedral geometrinin meridional izomeri meydana gelmektedir (İbrahim I. Ozturk vd., 2021).

{[BiCl₃(tHPMT)₃] } (tHPMT: 2-merkpto-3,4,5,6-tetrahidropirimidin) bileşiği bizmut merkezli oktahedral geometriye sahiptir (Şekil 2.22(b)). Bileşiğin merkezinde bulunan bizmut atomuna üç 2-merkpto-3,4,5,6-tetrahidropirimidin ligantından gelen üç kükürt atomu (S1, S2 ve S3) ve üç klor atomunun (Cl1, Cl2 ve Cl3) bağlanması ise bozunmuş oktahedral geometri oluşmaktadır. Üç klor atomunun ve üç kükürt atomunun oktahedral geometrinin bir yüzünde toplanması sonucu facial izomeri meydana gelmektedir (Yarar vd., 2018).

Oktahedral geometriye sahip 1:4 sitokiyometrik oranlardaki bizmut(III) halojenürlerin kükürt donör atomu bulunduran ligandlarının bileşikleri [BiL₄X₂]⁺.X⁻ yapısında bulunmaktadır (Şekil 2.23). [BiL₄X₂]⁺.X⁻ bileşiği iyonik forma sahip monomerik yapıdadır. Monomerik birimde ekvatoriyel konumda ligantlardan gelen dört kükürt atomu ve trans pozisyonda iki halojenür atomu yer almaktadır (I. I. Ozturk vd., 2019).



Şekil 2.23. Oktahedral geometriye sahip monomerik yapıdaki bizmut(III) bileşiğinin molekül yapısı



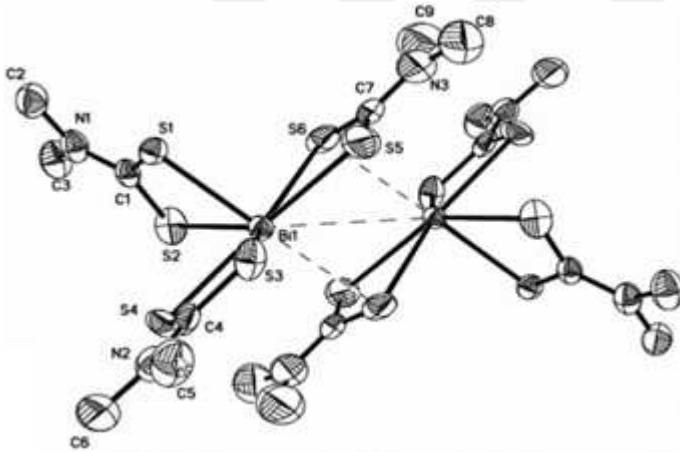
Şekil 2.24. [BiCl₂(MBZIM)₄]⁺.Cl⁻ bileşiğinin molekül yapısı

[BiCl₂(MBZIM)₄]⁺.Cl⁻ bileşiği (MBZIM: 2-merkpto-benzimidazol) bileşiği katı halde monomerik yapıda iyonik tuzdur (Şekil 2.24). [BiCl₂(MBZIM)₄]⁺.Cl⁻ katyonu iki klorür

karşır iyonu, bir hidronyum katyonu ve iki su molekülünden oluşur. Bileşik bizmut merkezli oktahedral geometriye sahiptir. $[BiCl_2(MBZIM)_4]^+.Cl^-$ bileşğinde bizmut atomuna ekvatoriyel konumda liganttan gelen dört kükürt atomunun ve aksiyel konumda iki klorür atomunun bulunması sonucu bozunmuş oktahedral geometri meydana gelmektedir (Yarar vd., 2018).

2.1.2.5. Beşgen piramit geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri

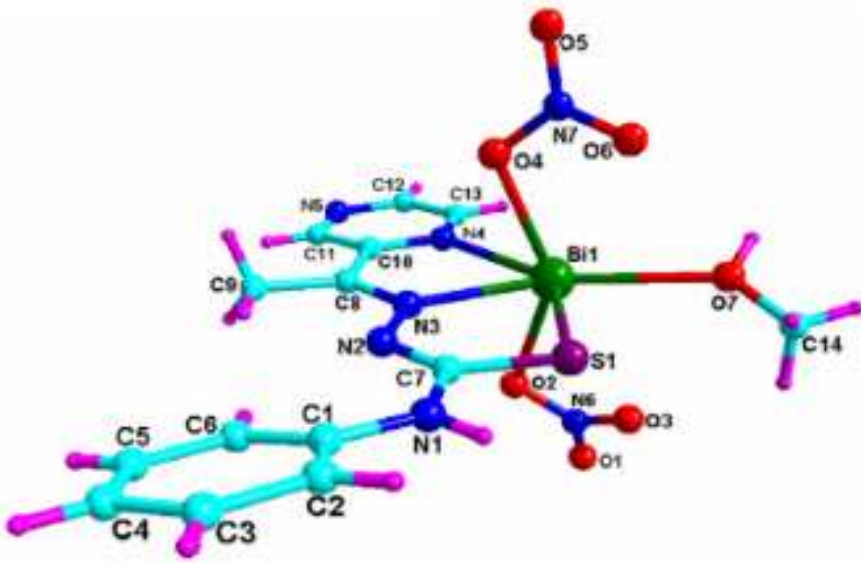
$\{[Bi(Me_2NCS_2)_3]\}$ (Me_2NCS_2 : N,N-dimetilditiyokarbamat) bileşiği bizmut merkezli beşgen piramit geometriye sahiptir (Şekil 2.25). Bileşiğin merkezinde bulunan bizmut atomuna N,N-dimetilditiyokarbamat ligantından gelen altı kükürt atomu beşgen piramit geometriyi meydana getirmektedir. S(2), S(3), S(4), S(5) ve S(6) atomları beşgen piramit geometrinin düzleminde bulunurken, S(1) atomu beşgen piramit geometrinin tepe noktasında bulunmaktadır (Yin vd., 2007).



Şekil 2.25. $\{[Bi(Me_2NCS_2)_3]\}$ bileşiğinin molekül yapısı

2.1.2.6. Beşgen çiftpiramit geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri

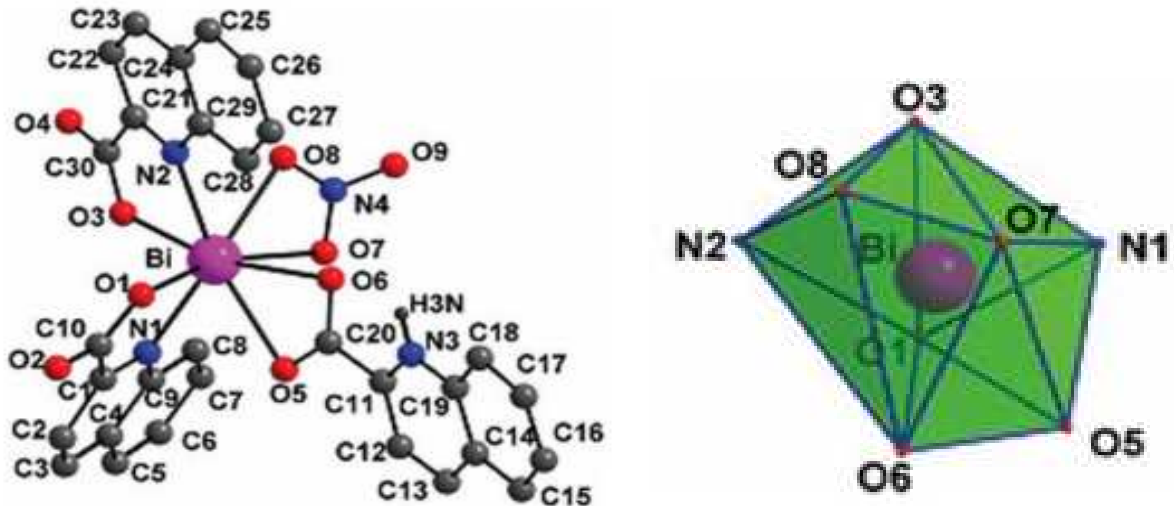
$\{[Bi(L)(NO_3)_2(CH_3OH)]\}$ (L: 2-asetilpirazin-N(4)-feniltiosemikarbazon) bileşiği bizmut merkezli beşgen çiftpiramit geometriye sahiptir (Şekil 2.26). Bileşiğin merkezinde bulunan bizmut atomuna ekvatoriyel düzlemde yer alan S(1), N(3),N(4),O(7) atomlarının, aksiyel konumda O(4) ve O(2) atomlarının bağlanmasıyla beşgen çiftpiramit geometri meydana gelmektedir (M. X. Li, Zhang, vd., 2012).



Şekil 2.26. $\{[Bi(L)(NO_3)_2(CH_3OH)]\}$ bileşiğinin molekül yapısı

2.1.2.7. Dodekahedral geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri

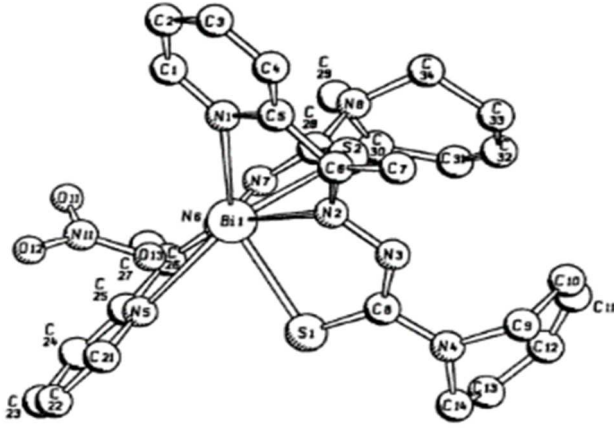
$Bi(O_2CC_9H_6N)_2(O_3N)(O_2CC_9H_6NH) \cdot 2H_2O$ bileşiği bizmut merkezli dodekahedral geometriye sahiptir (Şekil 2.27). Bileşiğin merkezinde bulunan bizmut atomuna liganttan gelen üç azot (N1, N2 ve N3) atomu ile dört oksijen (O1, O3, O5 ve O6) atomu (ve nitrattan gelen iki oksijen (O7 ve O8) atomlarının bağlanmasıyla dodekahedral geometri meydana gelmektedir (Anjaneyulu vd., 2010).



Şekil 2.27. $Bi(O_2CC_9H_6N)_2(O_3N)(O_2CC_9H_6NH) \cdot 2H_2O$ bileşiğinin molekül yapısı

2.1.2.8. Trigonal dodekahedral geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri

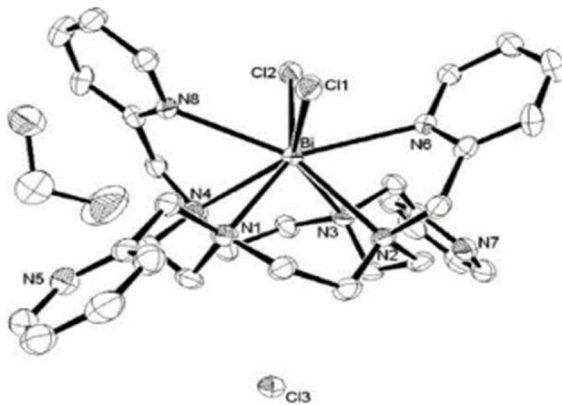
[Bi(NO₃)₃(C₂₈H₃₈S₂)] bileşiği bizmut merkezli trigonal dodekahedral geometriye sahiptir (Şekil 2.28). Bileşiğin merkezinde bulunan bizmut atomuna ligandtan gelen iki kükürt (S1 ve S2), dört azot (N1, N2, N5 ve N6) atomunun ve bir oksijen atomunun (O13) bağlanmasıyla trigonal dodekahedral geometri meydana gelmektedir (Diemer vd., 1995).



Şekil 2.28. [Bi(NO₃)₃(C₂₈H₃₈S₂)] bileşiğinin molekül yapısı

2.1.2.9. İki şapkalı trigonal prizmatik geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri

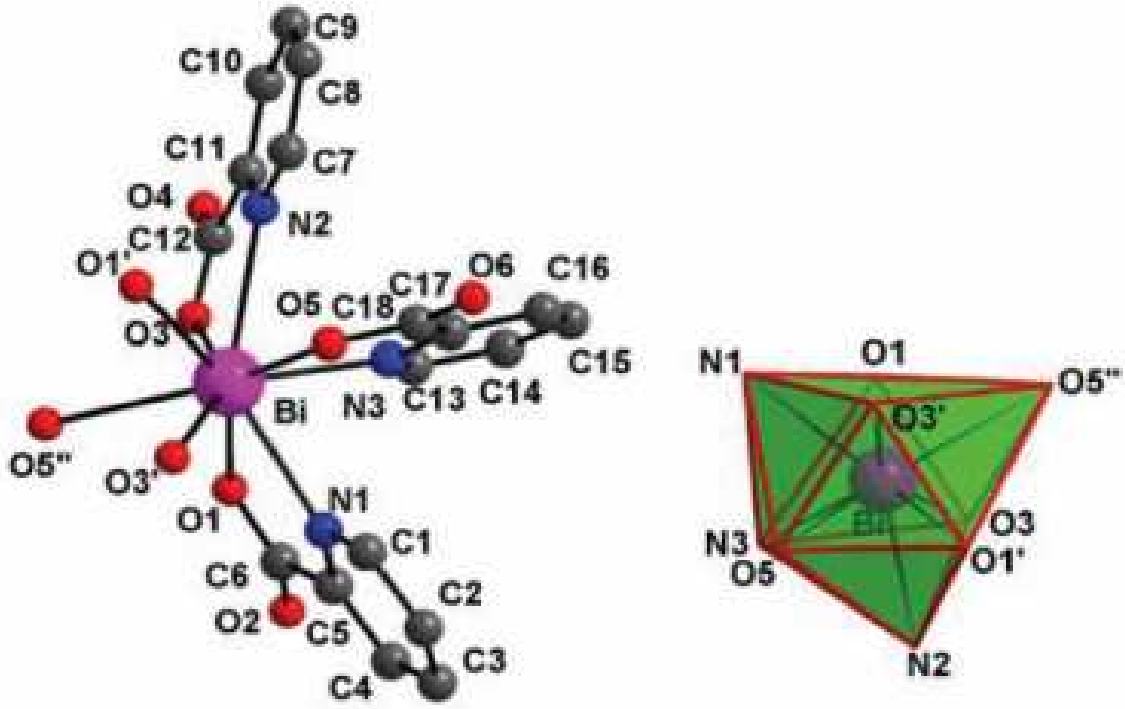
[BiTPCCl₂]Cl.2CH₂Cl₂ bileşiği bizmut merkezli iki şapkalı trigonal prizmatik geometriye sahiptir (Şekil 2.29). Bileşiğin merkezinde bulunan bizmut atomuna ligandtan gelen altı azot (N1, N2, N3, N4, N5 ve N6) atomu ve iki klor (Cl1 ve Cl2) atomu bağlanmasıyla iki şapkalı trigonal prizmatik geometri meydana gelmektedir (Morfin vd., 2009).



Şekil 2.29. [BiTPCCl₂]Cl.2CH₂Cl₂ bileşiğinin molekül yapısı

2.1.2.10. Üç şapkalı trigonal prizmatik geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri

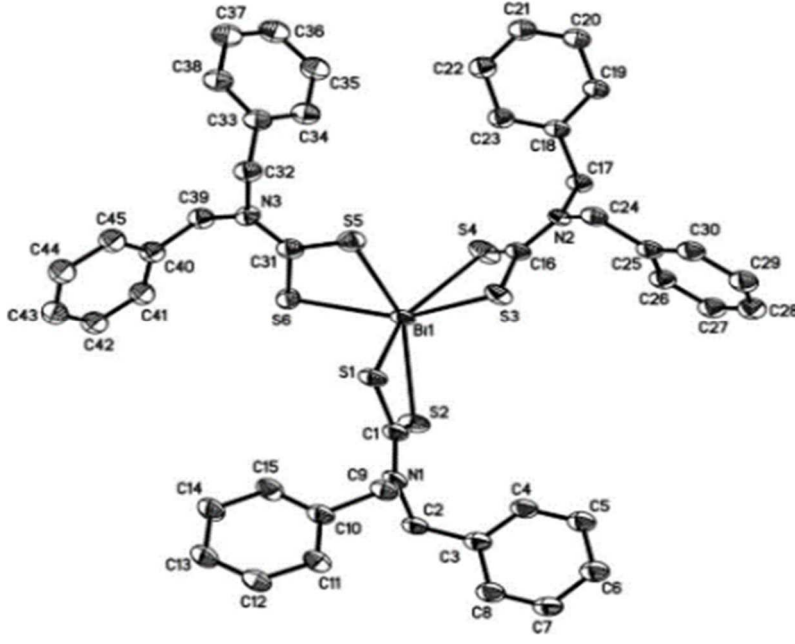
$[\text{Bi}(2\text{-O}_2\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_3]_n$ bileşiği bizmut merkezli üç şapkalı trigonal prizmatik geometriye sahiptir (Şekil 2.30). Her bir piridin karboksilat, nitrojen ve karboksilat oksijen atomlarından birini kullanarak diğer oksijen serbestken beş üyeli halkalar oluşturur. Bileşiğin merkezinde bulunan bizmut atomunu etrafında yer alan O3', O5, O1', O1, N3 ve O3 atomları trigonal prizmayı meydana getirirken, N1, O5'' ve N2 atomları trigonal prizmanın üç şapka kısmını meydana getirmektedir (Anjaneyulu vd., 2010).



Şekil 2.30. $[\text{Bi}(2\text{-O}_2\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_3]_n$ bileşiğinin molekül yapısı

2.1.2.11. Trigonal antiprizmatik geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri

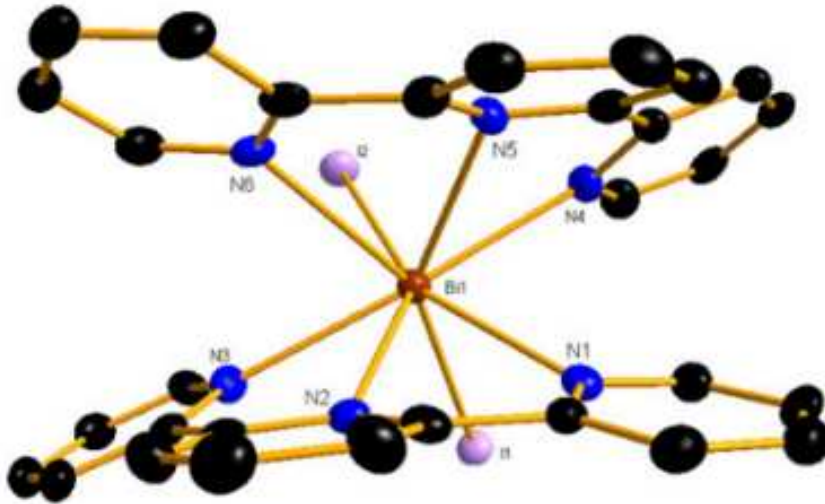
$[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\}_3]$ bileşiği bizmut merkezli trigonal antiprizmatik geometriye sahiptir (Şekil 2.31). Bileşiğin merkezinde bulunan bizmut atomuna üç tane ligandtan gelen üç kükürt (S2, S4 ve S6) atomu trigonal antiprizmatik yapının bir yüzünü oluşturan üçgen düzlemi meydana getirirken, diğer üç kükürt atomu (S1, S3 ve S5) atomu trigonal antiprizmatik yapının diğer yüzünü meydana getirmektedir (F. Li vd., 2006).



Şekil 2.31. $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\}_3]$ bileşiğinin molekül yapısı

2.1.2.12. Kare antiprizmatik geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri

$\{[\text{BiI}_2(\text{terpy})_2]^+\}$ bileşiği bizmut merkezli kare antiprizmatik geometriye sahiptir (Şekil 2.32). Bileşiğin merkezinde bulunan bizmut atomuna ligantlardan gelen altı azot (N1, N2, N3, N4, N5 ve N6) atomu ve iki iyot (I1 ve I2) atomu bağlanarak kare antiprizmatik yapıyı meydana getirmektedir (Lewis vd., 2010).

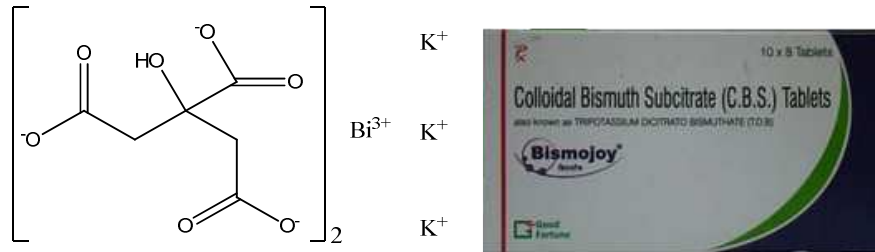


Şekil 2.32. $\{[\text{BiI}_2(\text{terpy})_2]^+\}$ bileşiğinin molekül yapısı

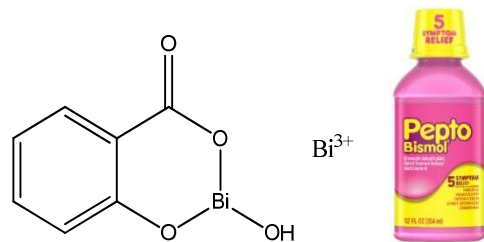
2.1.3. Bizmut Bileşiklerinin Biyolojik Özellikleri

Oldukça ağır ve kararlı bir element olan bizmut diğer metaller kadar toksik değildir. Bizmutun sahip olduğu düşük toksisite ve yüksek etki değeri onu tıbbi uygulamalarda en çok kullanılan metal durumuna getirmiştir (Peter J. Sadler, 1995). Bizmut bileşiklerinden tıpta sifiliz, hipertansiyon, cilt hastalıkları, mide-bağırsak bozuklukları, kolit, ishal, gastrit dâhil olmak üzere çeşitli gastrointestinal bozuklukların ve mikrobiyal enfeksiyonların tedavisi için uzun bir süredir yararlanılmaktadır (Keogan & Griffith, 2014; Hongyan Li & Sun, 2012b; Y. Yang vd., 2015). Bizmut bileşiklerinin tıp alanında ilk kez 1786'lı yıllarda hazımsızlık tedavisinde, 1889'lu yıllarda ise firengi hastalığının tedavisinde kullanıldığı bilinmektedir (Tiekink, 2002) Aynı zamanda bizmut bileşiklerinin anti-mikrobiyal, anti-kanser ve anti-viral etki gösterdiği de tespit edilmiştir (Hongyan Li & Sun, 2012a; N. Yang & Sun, 2007).

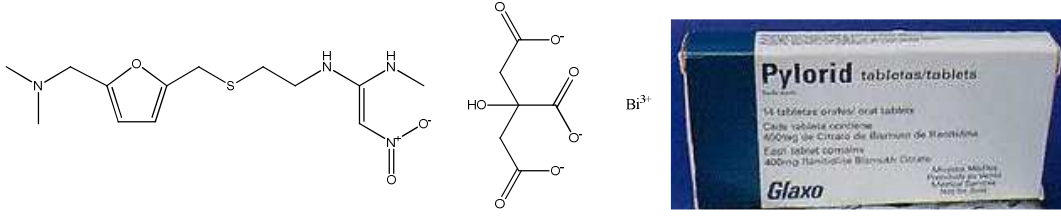
En yaygın olarak kullanılan bizmut formülasyonlu ilaçlar De-Nol (kolloidal bizmut subsitrat), Pepto-Bismol (bizmut subsalisilat), Tritec ve Pylorid (ranitidine bizmut sitrat)'tir (Hongyan Li & Sun, 2012b). Peptik ülserlerin tedavisinde De-Nol, mide ve duodenal ülserlerin tedavisinde Pepto-Bismol, mide ve bağırsak tedavilerinde ise Tritec ve Pylorid kullanılmaktadır (Hongyan Li & Sun, 2012a). De-Nol Şekil 2.33'de, Pepto-Bismol Şekil 2.34'te, Tritec ve Pylorid Şekil 2.35'te gösterilmiştir.



Şekil 2.33. Kolloidal bizmut subsitratın moleküler yapısı ve De-Nol ilacı

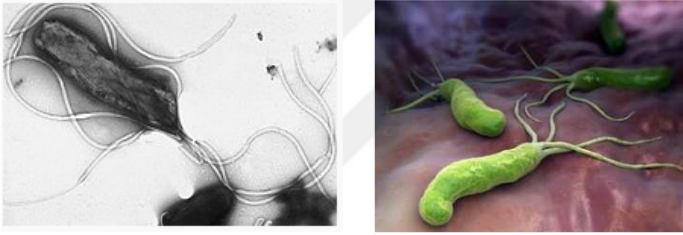


Şekil 2.34. Bizmut subsalisilatın moleküler yapısı ve Pepto-Bismol ilacı



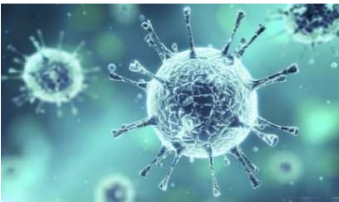
Şekil 2.35. Ranitidine bizmut sitratın moleküler yapısı ve Pylorid ilacı

Bizmut bazlı bu ilaçların gram negatif bir bakteri olan Helikobakter pilori'nin neden olduğu enfeksiyonların tedavisinde de kullanıldığı bilinmektedir (Keogan & Griffith, 2014). Yapılan anti-Hp klinik deneylerinde koloidal bizmut subsitrat (CBS) veya bizmut subsalisilat (BBS) ile bir antibiyotik ve bir antiasit birlikte kullanılmıştır. "Üçlü terapi" adı verilen bu tedavi yöntemi %95 oranında başarı göstermiştir. Bu terapi mide epitel hücrelerine Helikobakter pilori bakterilerinin yapışmasını inhibe ederek etki göstermektedir (Lee, 1991). Şekil 2.36'te Helikobakter pilori'nin görünümü verilmiştir.



Şekil 2.36. Helikobakter pilori'nin görünümü

Bizmut bileşiklerinin, 2003 yılında binlerce insanın ölümüne yol açan şiddetli akut solunum yetmezliği(SARS) üzerinde de etkili olduğu görülmüştür. Yapılan araştırmalar sonucunda bu hastalığın tedavisi için, SARS'a sebep olan SARS-Coronavirüs'ün bloke edilecek hedef olduğu belirlenmiş ve bizmut bileşiklerinin bu virüs üzerinde olumlu sonuçları tespit edilmiştir (Şekil 2.37) (Tanner vd., 2003).



Şekil 2.37. SARS'a sebep olan SARS-Coronavirüs

Gerçekleştirilen literatür çalışmasında bizmut bileşiklerinin böbrek kanseri (A498), cilt kanseri (M19), meme kanseri (EVSA-T), ovaryum kanseri (IGROV), küçük hücreli olmayan akciğer kanseri (H226), kolon kanseri (WIDR) hücreleri gibi çeşitli kanser hücrelerine karşı aktivite gösterdiği ve lösemi hücrelerinin (HL-60) büyümesini inhibe ettiği belirlenmiştir (Hongyu Li vd., 2007).

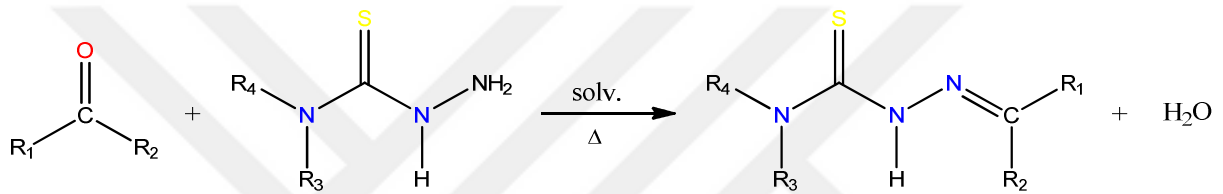
Grubumuz tarafından sentezlenen bizmut bileşiklerinin de insan rahim kanseri hücresi (HeLa), insan göğüs kanseri hücresi (MCF-7), insan cenin akciğer hücrelerine (MRC-5), kalın bağırsak, böbrek kanseri olmak üzere farklı kanser hücrelerine karşı biyolojik aktiflik gösterdiği belirlenmiştir (Arda vd.,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



2.2. Tiyosemikarbazon

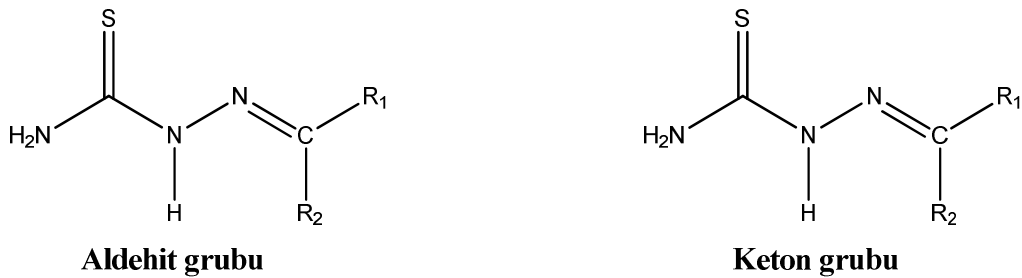
2.2.1. Tiyosemikarbazon Türevi Ligandların Genel Özellikleri

Tiyosemikarbazon türevi ligandlar ((R₁R₂C₂=N₃-N₂(H)-C₁(=S)-N₁R₃R₄) önemli bir N,S donör ligand sınıfı oluştururlar ve ilk kez altmışlı yıllarda koordinasyon kimyaları araştırılmıştır (Gingras, 1962). Tiyosemikarbazon türevi ligandlar uygun bir aldehit ve ketonun bir tiyosemikarbazid ile schiff bazı reaksiyonu sonucu elde edilmişlerdir. Tiyosemikarbazonlar mono-tiyosemikarbazon ve bis-tiyosemikarbazon olarak iki sınıfa ayrılmışlardır (Lobana, Sharma, vd., 2009). Tiyosemikarbazon türevi ligandların genel sentez reaksiyonu Şekil 2.38’de belirtilmiştir.



Şekil 2.38. Tiyosemikarbazon türevi ligandların genel sentez reaksiyonu

Mono-tiyosemikarbazonlar: Mono-tiyosemikarbazon ligandları farklı R₁, R₂, R₃ ve R₄ süstitüent gruplarına sahip çeşitli tiyosemikarbazon ligandlarının alt sınıflarını oluştururlar. Mono-tiyosemikarbazon ligandları bir aldehit ve keton grubunun tiyosemikarbazid ile etkileşimi sonucu elde edilmişlerdir (Lobana vd., 2009). Mono-tiyosemikarbazon ligandlarına örnekler Şekil 2.39’de verilmiştir.

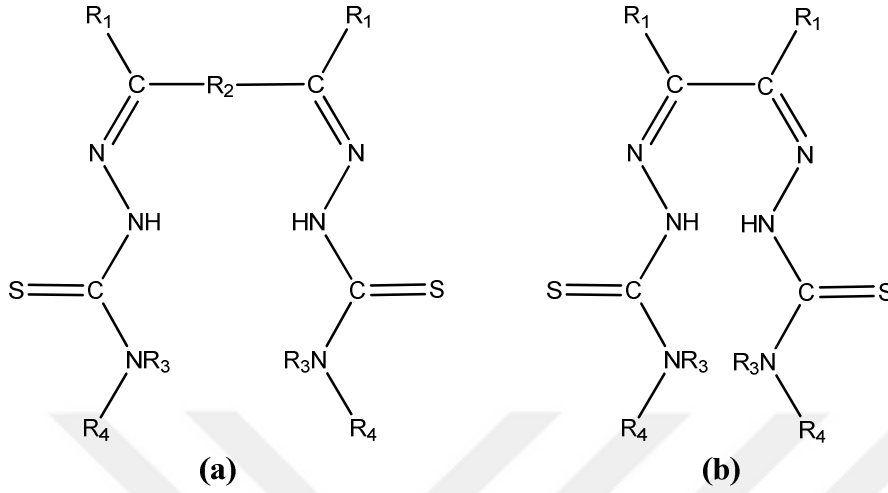


R₁, R₂ = Ph, H (benzaldehit tiyosemikarbazon)

R₁, R₂ = CH₃, CH₃ (aseton tiyosemikarbazon)

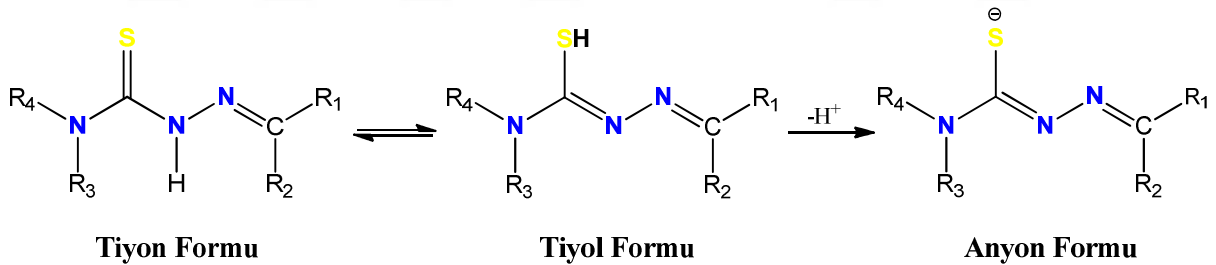
Şekil 2.39. Mono-tiyosemikarbazon ligandlarına örnekler

Bis-tiyosemikarbazonlar: Bis-tiyosemikarbazon ligandları bir halka veya bir C-C bağı ile birbirine bağlanarak iki tiyosemikarbazit bulunduran yapılardır (Şekil 2.40 (a) ve Şekil 2.40 (b)) (Lobana vd., 2009).



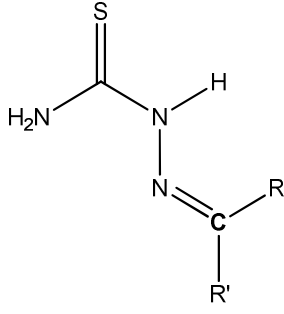
Şekil 2.40. Bis-tiyosemikarbazon ligandlarına örnekler

Tiyosemikarbazon türevi ligandlar tiyon-tiyol tautomerleri olarak bulunur ve nötr veya anyonik formlarda bir metal merkeze bağlanabilir (Şekil 2.41) (Lobana vd., 2009).

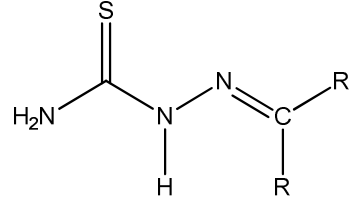


Şekil 2.41. Tiyosemikarbazon türevi ligandların tautomomer yapıları

Tiyosemikarbazon türevlerinin birbirine kolayca dönüşebilen farklı geometrik izomer yapıları vardır. DMSO gibi polar çözücüler içerisinde daha çok E izomeri kararlı iken, daha az polar çözücülerde molekül içi hidrojen bağları nedeniyle Z izomeri kararlıdır (Barreto Bastos vd., 2005; Ota vd., 1998). Tiyosemikarbazon türevi ligandların geometrik izomerleri Şekil 2.42’de verilmiştir.



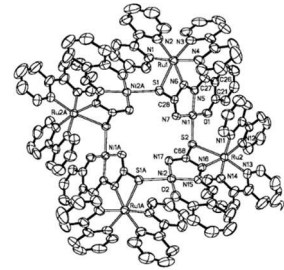
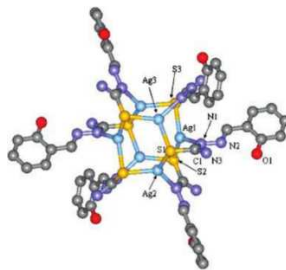
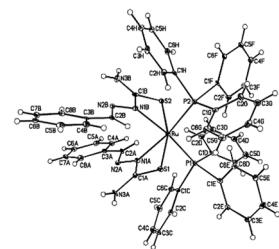
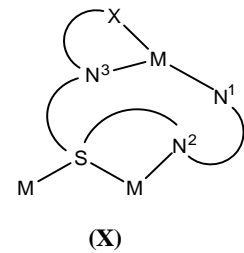
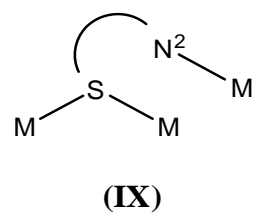
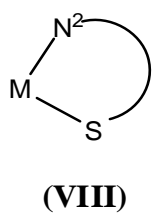
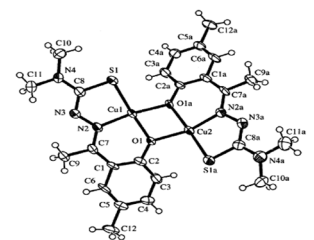
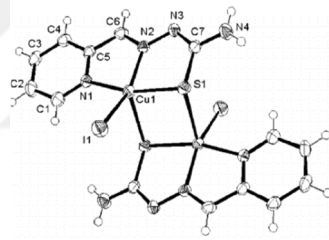
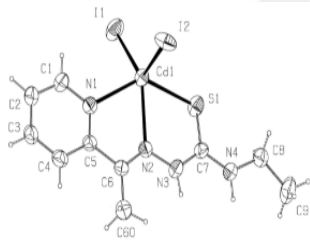
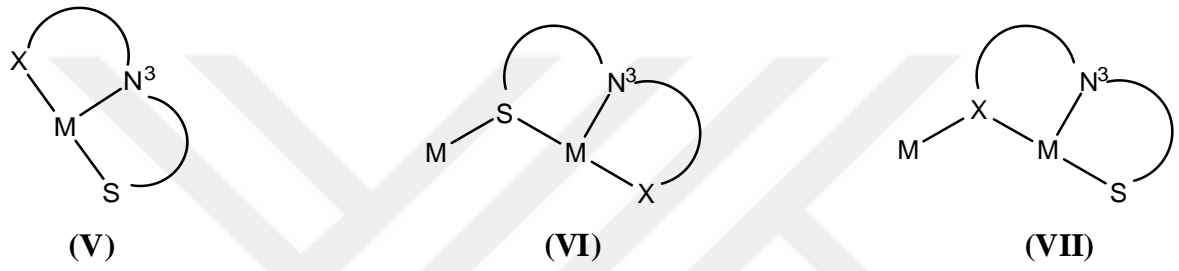
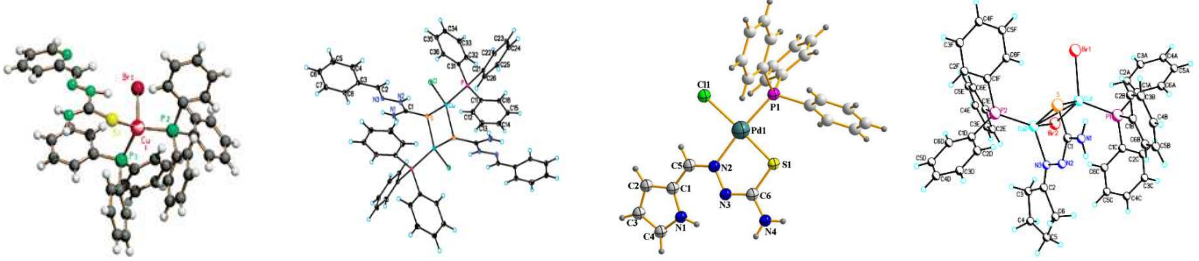
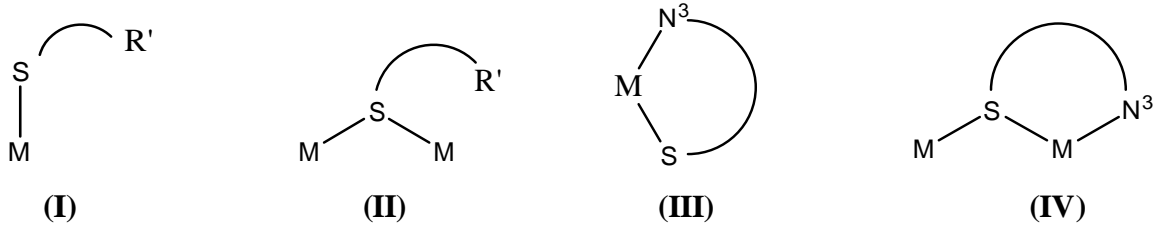
E-(trans-) izomer



Z-(cis-) izomer

Şekil 2.42. Tiyosemikarbazon türevi ligandların geometrik izomerleri

Tiyosemikarbazon türevi ligandlar, çeşitli metallerle reaksiyona girme eğilimleri göstererek önemli bir N, S- donör sınıfını oluşturmaktadırlar. Bu nedenle nötr ve anyonik formlarında çeşitli bağlanma formları göstererek farklı koordinasyon sayılarına sahip bileşikler oluşturmaktadırlar. Nötr ligandlar, I, II (bir S verici atom yoluyla bağlanma) ve ayrıca III, IV (N, S verici atomlar yoluyla bağlanma) bağlanma formları göstermektedirler. Anyonik ligandlar ise I-X bağlanma formlarını meydana getirmektedir (Lobana vd., 2007, 2009). Tiyosemikarbazon türevi ligandların metal iyonlarına bağlanma şekilleri ve bu bağlanma şekillerine örnekler Şekil 2.43’de verilmiştir (Ashfield vd., 2004; Gómez-Saiz vd., 2003; Hel vd., 1999; Labisbal vd., 2003; Lobana vd., 2008; Lobana, Bawa, vd., 2006; Lobana, Rekha, vd., 2006; Pal vd., 2001; Paul & Bhattacharya, 2014).



Şekil 2.43. Tiyosemikarbazon türevi ligandların metal iyonlarına bağlanma şekilleri ve örnekler

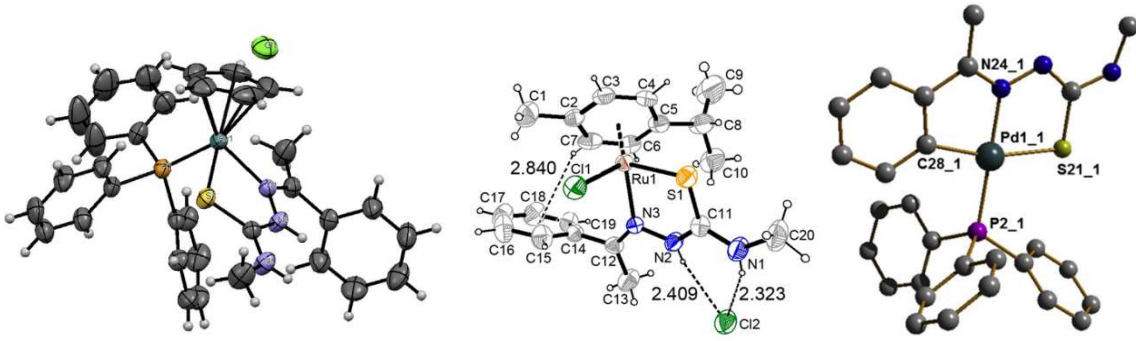
2.2.2. Tiyosemikarbazon Türevi Ligandların Ana Grup Elementleri ve Geçiş Metalleri ile Oluşturdukları Bileşikler

Gerçekleştirilen literatür çalışması sonucunda tiyosemikarbazon türevi ligandlar ile kompleks oluşturan metallerin listesi Çizelge 2.1’de verilmiştir. Tiyosemikarbazon türevi ligandlarının Ru, Co, Ni-Pt, Cu, Zn-Hg ve Sn metalleri ile oluşturduğu kompleksler üzerine yapılan çalışmaları daha fazla iken V, Mo, Mn, Re, Fe, Au, Tl ve Pd metalleri ile oluşturduğu kompleksler üzerine yapılan çalışmaların nispeten daha az olduğu görülmüştür. Cr, W, Tc, Rh, Ag, Al, Ga, In, Sb ve Bi metallerinin ise tiyosemikarbazon türevi ligandlarla çok az sayıda kompleksinin bulunduğu bilinmektedir (Lobana vd., 2009).

Çizelge 2.1. Tiyosemikarbazon türevi ligandlar ile kompleks oluşturan metallerin listesi

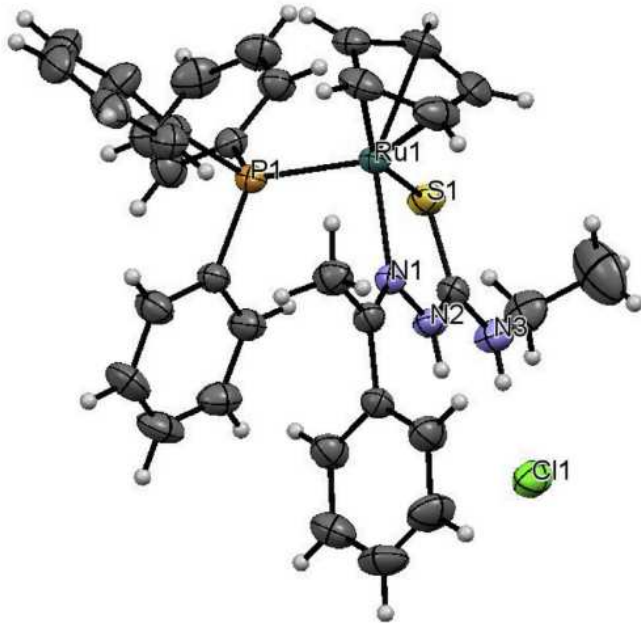
5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
								Al		
V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga		
	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
	W	Re			Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
U										

Yapılan literatür araştırması sonucunda kullanılacak olan ligandlardan asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon ligandının Ru ve Pd metalleri ile 1:1 (M:L) stokiyometrik oranda, Ru metali ile 1:2 (M:L) stokiyometrik oranda farklı çözücüler içerisinde gerçekleşen kompleksleri literatürde yer almaktadır (Devagi vd., 2018b; P. Li vd., 2017; Lobana vd., 2012). Sentezlenen Ru metallerinin η^2 -N³, S-şelasyon ve Pd metalinin de η^3 -X, N³, S-şelasyon modunda bağlanma gerçekleştirdiği belirlenmiştir. Bu metallerin asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon ligandına Z izomerliğinde bağlandığı da görülmektedir. Sentezlenen asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon ligandının metallerle yaptığı komplekslerin literatürde yer alan kristal yapıları Şekil 2.44’de gösterilmiştir.



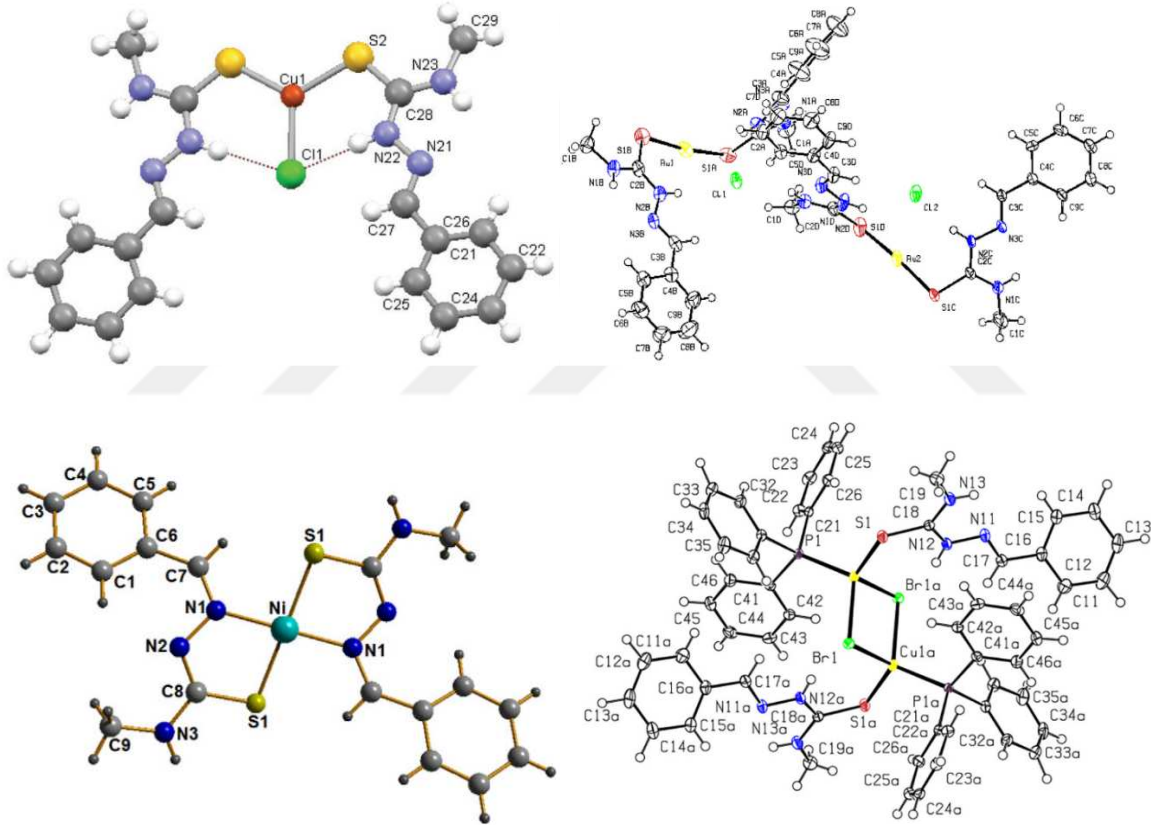
Şekil 2.44. Asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon ligandının metaller ile oluşturduğu bileşikler

Asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon ligandının Pt, Ni, Cu, Co ve Ru metalleri ile 1:1 (M:L) stokiyometrik oranda farklı çözücüler içerisinde gerçekleşen kompleksleri literatürde yer almaktadır (Al-Hazmi, El-Shahawi, Gabr, & El-Asmy, 2005; Devagi vd., 2018; R. M. El-Shazly, Al-Hazmi, Ghazy, El-Shahawi, & El-Asmy, 2005; Rafat M. El-Shazly, Al-Hazmi, Ghazy, El-Shahawi, & El-Asmy, 2006). Sentezlenen Ru ve Ni metallerinin η^2 -N³,S-şelasyon modunda bağlanma gerçekleştirdiği belirlenmiştir. Bu metallerin asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon ligandına Z izomerliğinde bağlandığı da görülmektedir. Sentezlenen asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon ligandının metallerle yaptığı komplekslerin literatürde yer alan kristal yapıları Şekil 2.45’de gösterilmiştir.



Şekil 2.45. Asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon ligandının metaller ile oluşturduğu bileşikler

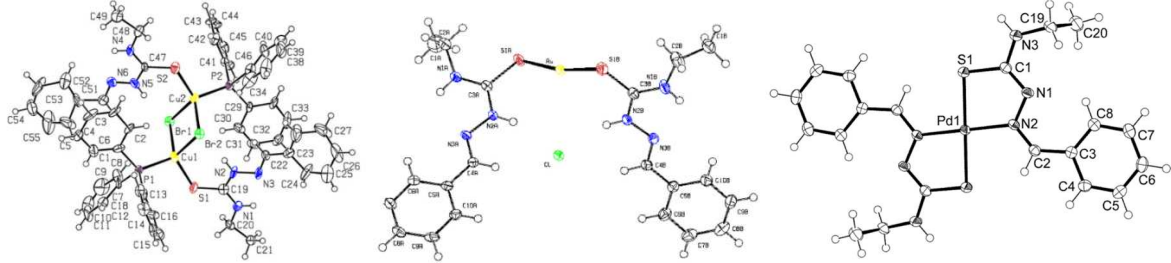
Benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon ligandının Cu metali ile 1:1 (M:L) stokiyometrik oranda, Cu, Au, Ru ve Ni metalleri ile 1:2 (M:L) stokiyometrik oranda farklı çözücüler içerisinde gerçekleşen reaksiyonları literatürde yer almaktadır (Lobana vd., 2013, 2015; Lobana, Kumari, vd., 2009; Sharma vd., 2019; Su vd., 2013). Sentezlenen Cu metalinin η^1 -S, Au metalinin κ^1 -S, Ni metalinin η^3 -N³,S-şelasyon ve Cu metalinin de η^2 -S, μ_2 -Br modunda bağlanma gerçekleştirdiği belirlenmiştir. Cu, Au ve Ni metallerinin benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon ligandına E izomerliğinde, Ni metalinin ise benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon ligandına Z izomerliğinde bağlandığı da görülmektedir. Sentezlenen benzaldehit N-metiltiyosemikarbazon ligandının metallerle yaptığı komplekslerin literatürde yer alan kristal yapıları Şekil 2.46'de gösterilmiştir.



Şekil 2.46. Benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon ligandının metaller ile oluşturduğu bileşikler

Benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandının Cu metali ile 1:1 (M:L) stokiyometrik oranda, Au ve Pd metalleri ile 1:2 (M:L) stokiyometrik oranda farklı çözücüler içerisinde gerçekleşen reaksiyonları literatürde yer almaktadır (Lobana vd., 2015; Scott vd., 2018; Sharma vd., 2019). Sentezlenen Cu metalinin η^2 -S, μ_2 -Br, Au metalinin κ^1 -S ve Pd metalinin de η^2 -N³,S-şelasyon modunda bağlanma gerçekleştirdiği belirlenmiştir. Cu ve Au metallerinin

benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandına E izomerliğinde, Pd metalinin ise benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandına Z izomerliğinde bağlandığı da görülmektedir. Sentezlenen benzaldehit N-etiltiyosemikarbazon ligandının metallerle yaptığı komplekslerin literatürde yer alan kristal yapıları Şekil 2.47’de gösterilmiştir.



Şekil 2.47. Benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandının metaller ile oluşturduğu bileşikler

2.2.3. Tiyosemikarbazon Türevi Ligandların Ana Grup Elementleri ve Geçiş Metalleri ile Oluşturdukları Bileşiklerin Biyolojik Özellikleri

Tiyosemikarbazonlar ve metal kompleksleri benzersiz yapısal özellikleri, ligandların ve metallerin doğası ve yapılarında bulunan aldehit, keton ve tiyosemikarbazon bileşiklerindeki farklı süstituentlerin varlığı nedeniyle geniş bir biyolojik aktivite sergilemektedirler. Elde edilen sonuçlar tiyosemikarbazonların metal komplekslerinin serbest ligandlardan daha güçlü biyolojik aktiviteye sahip olduklarını göstermektedir. Tiyosemikarbazonların biyolojik özelliklerindeki bu değişiklik metal iyonlarının koordinasyonu yoluyla elde edilmektedir (Piri vd., 2017).

1946 yılında Domangk ve çalışma grubu tarafından incelenen tiyosemikarbazon türevi ligandların tüberküloza karşı aktif oldukları belirlenmiştir (Rodríguez-Argüelles vd., 2005). Daha sonraki yıllarda da tiyosemikarbazonların birçok biyolojik aktivite sergiledikleri görülmüştür: Antimikrobiyal (Kulandaivelu vd., 2011), antiviral (Teitz vd., 1994), antifungal (Kulandaivelu et al., 2011), antiprotozoal (N. Bharti vd., 2002) ve antiparazit (Britta vd., 2012, 2015) aktivitelerinin yanı sıra sahip oldukları antitümör aktiviteleri (Beytur vd., 2011; Hernández vd., 2008; Kulandaivelu vd., 2011) sayesinde ilaç sanayisinde geniş kullanım alanları bulmaktadır.

Yapılan antibakteriyel testler sonucunda asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların farklı metallerle yaptığı komplekslerinin *Bacillus cereus*, *Salmonella typhimurium*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus*

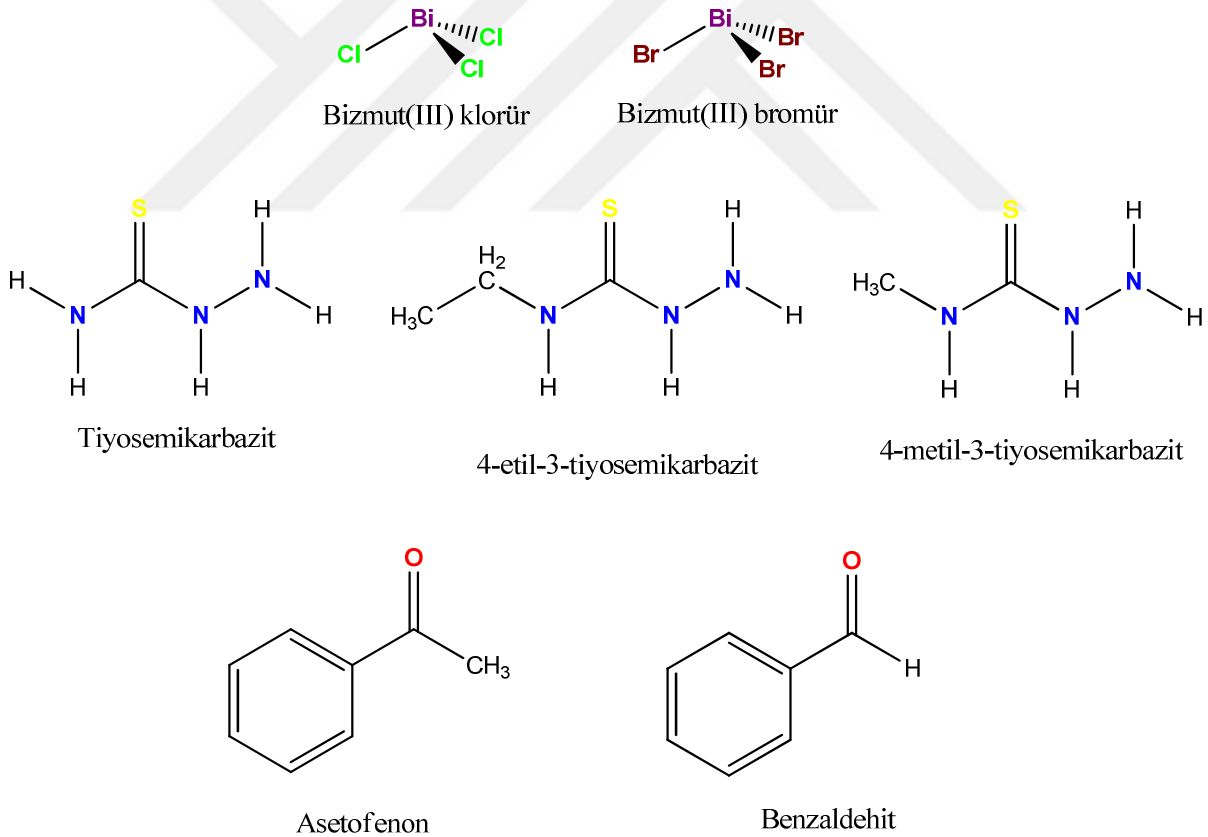
bakterilerine karşı yüksek aktivite gösterdikleri belirlenmiştir (Devagi vd., 2018b; Scott vd., 2018; Su vd., 2013). Antikanser aktiviteleri incelendiğinde ise SGC-7901 (insan mide kanseri), HEK-293T (insan embriyonik böbrek 293), H292 (akciğer karsinomu), SKBR3 hücresi (meme karsinomu) ve Hey1-B (yumurtalık karsinomu) hücrelerine karşı direnç gösterdiği görülmüştür (P. Li vd., 2017; Su vd., 2013).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Gerçekleştirilen tez çalışmasında kullanılan kimyasallar tiyosemikarbazit ($\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}$) (%99, Aldrich), 4-metil-3-tiyosemikarbazit ($\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_3\text{S}$) (%97, Aldrich), 4-etil-3-tiyosemikarbazit ($\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_3\text{S}$) (%97, Aldrich), benzaldehit ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$) (% \geq 99, Aldrich), asetofenon ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$) (%99, Aldrich), bizmut(III) klorür (BiCl_3) (% \geq 98, Aldrich), bizmut(III) bromür (BiBr_3) (% \geq 98, Aldrich), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (Merck), metanol (CH_3OH) (Merck), hidroklorik asit (Merck) ve dimetilsülfoksit ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$) (Merck)'dir. Kullanılan kimyasallar tamamen ticari olarak satın alınmış ve sentez esnasında hiçbir ön işlem yapılmadan doğrudan kullanılarak sentezler gerçekleştirilmiştir. Bizmut(III) klorür, bizmut(III) bromür, tiyosemikarbazit, 4-metil-3-tiyosemikarbazit, 4-etil-3-tiyosemikarbazit, asetofenon ve benzaldehit'in kimyasal yapıları Şekil 3.1' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Sentez çalışmalarında kullanılan reaktiflerin kimyasal yapıları

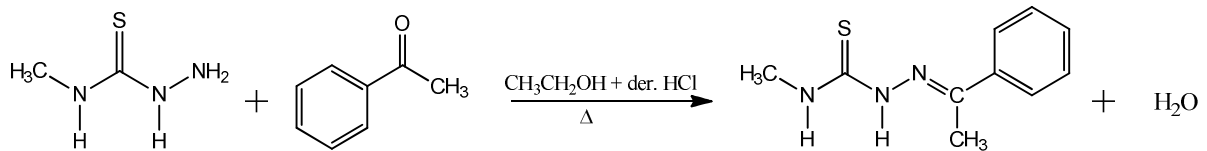
3.2. Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarda Kern PLS ve Kern ACJ-ACS terazi, Velp AM4 ısıtıcılı magnetik karıştırıcı, Motic BA 310POL polarize mikroskop, VWR marka Phenomenal pH 1000L pH metre, VWR marka USC-T300 ultrasonik banyo, GFL 2001/2 saf su cihazı, Binder ED53 etüv, VWR marka vorteks, BUCHI marka R-3 Basic Rotary kullanılmıştır. Sentezlenen ligandların ve bileşiklerin erime noktalarının tayini için Stuart SMP30 erime noktası cihazı kullanılmıştır. Bileşiklerin molar iletkenlik değerleri VWR Phenomenal kondüktometre CO 3000L kullanılarak ölçülmüştür. Sentezlenen bileşiklerin elemental analizleri Carlo Erba EA MODEL 1108 element analizörü ile yapılmıştır. FT-IR spektrumları, 4000-400 cm^{-1} aralığında ATR teknikleri kullanılarak Bruker Optics, Vertex 70 FT-IR spektrometresi ile kaydedilmiştir. Mikro Raman spektrumları (64 tarama), 2.0 çözünürlüğe ayarlanmış bir Renishaw In Via spektrometer üzerinde düşük güçlü (~30mW) yeşil (514.5) nm lazer kullanılarak oda sıcaklığında kaydedilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin Termal Gravimetri-Diferansiyel Termal Analizleri (TG-DTA) $10^{\circ}\text{C}.\text{dk}^{-1}$ ısıtma hızı ile N_2 akışı ($50\text{cm}^3 / \text{dk}^{-1}$) altında Seiko SII TG / DTA 7200 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları Bruker Avance III 400 MHz NMR spektroskopisi cihazı ile elde edilmiştir. UV spektrumları için Shimadzu UV-2600 UV-Vis-spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.

3.3. Tiyosemikarbazon Türevi Ligandların Sentezi

3.3.1. Asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon Sentezi (Hacpmtsc)

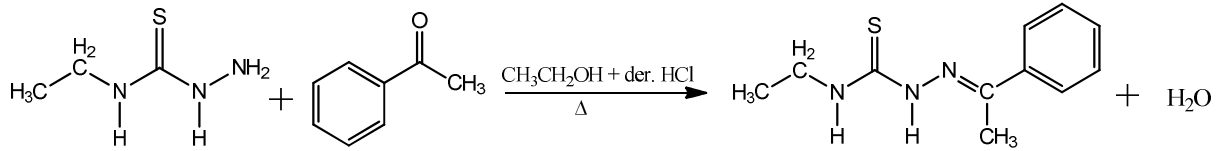
5 mmol 4-metil-3-tiyosemikarbazit (0.526 g) 20 ml etanol içerisinde çözüldü. Bu çözelti içerisine 5 mmol asetofenon (0.590 ml) ve 0,3 ml der. HCl ilave edildi. Çözelti 6 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı (Şekil 3.2). Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuluktan sonra süzülerek kristallendirilmeye bırakıldı. 1 gün sonra beyaz renkli kristaller elde edildi.



Şekil 3.2. Asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon ligandının sentez reaksiyonu

3.3.2. Asetofenono-N-etiltiyosemikarbazon Sentezi (Hacpetsc)

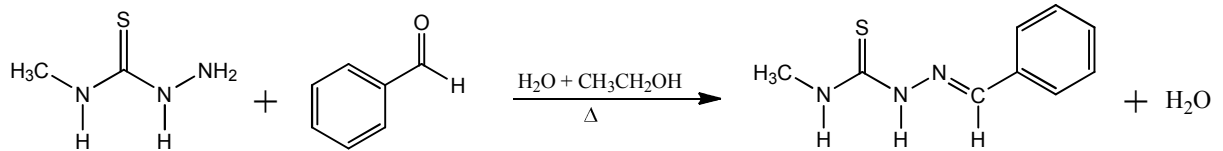
5 mmol 4-etil-3-tiyosemikarbazit (0.596 g) 20 ml etanol içerisinde çözüldü. Bu çözelti içerisine 5 mmol asetofenon (0.590 ml) ve 0,3 ml der. HCl ilave edildi. Çözelti 6 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı (Şekil 3.3). Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuluktan sonra süzülerek kristallendirilmeye bırakıldı. 1 gün sonra beyaz renkli kristaller elde edildi.



Şekil 3.3. Asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon ligandının sentez reaksiyonu

3.3.3. Benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon Sentezi (Hbzmtsc)

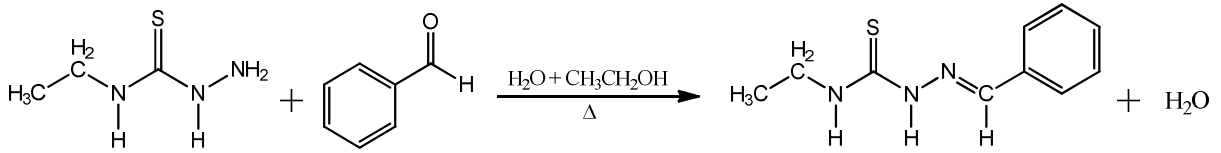
10 mmol 4-metil-3-tiyosemikarbazit (1.052 g) 3:2 (15ml:10 ml) sıcak su, etanol karışımı içerisinde çözüldü. Bu çözelti içerisine 10 mmol benzaldehit (1.027 ml) ilave edildi. Çözelti 6 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı (Şekil 3.4). Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuluktan sonra süzülerek kristallendirilmeye bırakıldı. 1 gün sonra oluşan beyaz renkli kristaller elde edildi.



Şekil 3.4. Benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon ligandının sentez reaksiyonu

3.3.4. Benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon Sentezi (Hbzetsc)

10 mmol 4-etil-3-tiyosemikarbazit (1.192 g) 3:2 (15ml:10 ml) sıcak su, etanol karışımı içerisinde çözüldü. Bu çözelti içerisine 10 mmol benzaldehit (1.027 ml) ilave edildi. Çözelti 6 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı (Şekil 3.5). Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuluktan sonra süzülerek kristallendirilmeye bırakıldı. 1 gün sonra beyaz renkli kristaller elde edildi.



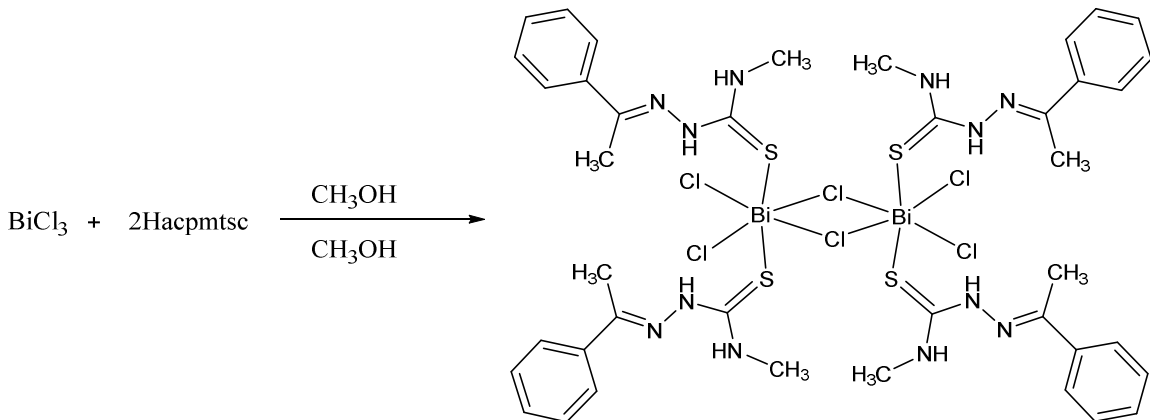
Şekil 3.5. Benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandının sentez reaksiyonu

3.4. Bizmut(III) Halojenür (BiX₃; X: Cl ve Br) Komplekslerinin Sentezi

Bizmut(III) halojenür kompleksleri, bizmut(III) klorür ve bizmut(III) bromürün asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon ve asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon ve benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandlarının reaksiyonu ile sentezlendi. Bu reaksiyonlar 1:2 ve 1:3 (metal:ligand) molar stokiyometrik oranlarında uygun çözücüler kullanılarak gerçekleştirildi. Sentezlenen bizmut(III) halojenür kompleksleri reaksiyon çözeltilerinin oda sıcaklığında uzaklaştırılması sonucu elde edildi.

3.4.1. Di- μ -klorido-bis[diklorido-diasetofenon-N-metiltiyosemikarbazonato- κ S] bizmut(III) {[BiCl₂(μ -Cl)(η ¹-S-Hacpmtsc)₂]₂} (1) Kompleksinin Sentezi

0,5 mmol bizmut(III) klorür (0.158 g) 10 ml metanol içerisinde çözüldü. 1 mmol asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon (0.207 g) 10 ml metanol içerisinde çözünerek bizmut(III) klorür çözeltisine ilave edildi. Çözelti 3 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı (Şekil 3.6). Oluşan çözelti süzülerek 4 °C'de kristallendirilmeye bırakıldı. Aynı gün sarı renkli kristaller elde edildi.

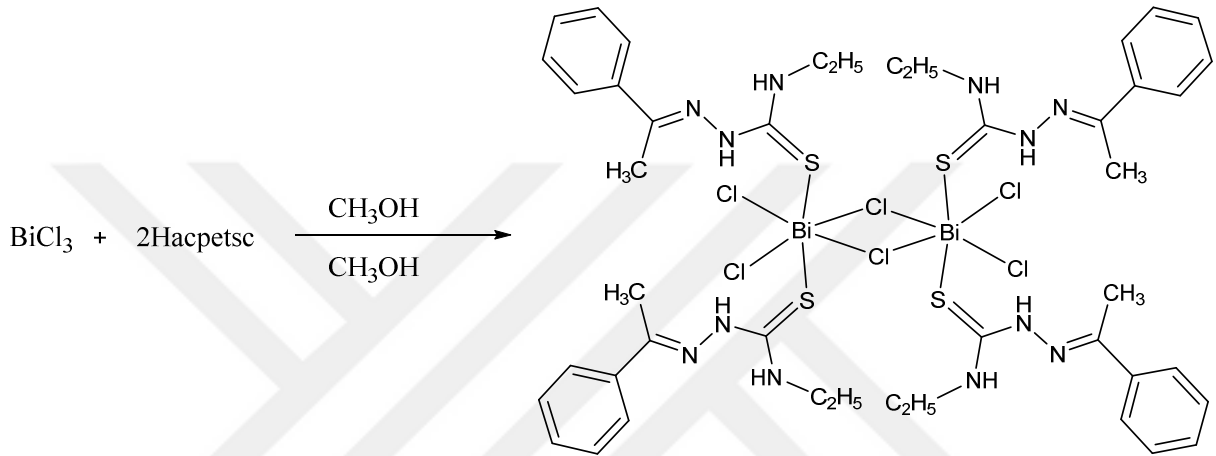


Şekil 3.6. {[BiCl₂(μ -Cl)(η ¹-S-Hacpmtsc)₂]₂} (1) kompleksinin sentez reaksiyonu

3.4.2. Di- μ -klorido-bis[diklorido-diasetofenon-N-etiltiyosemikarbazonato- κ S]

bizmut(III) $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2) Kompleksinin Sentezi

0,5 mmol bizmut(III) klorür (0.158 g) 10 ml metanol içerisinde çözüldü. 1 mmol asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon (0.221 g) 10 ml metanol içerisinde çözünerek bizmut(III) klorür çözeltisine ilave edildi. Çözelti 3 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı (Şekil 3.7). Oluşan çözelti süzülerek 4 °C'de kristallendirilmeye bırakıldı. 1 gün sonra sarı renkli kristaller elde edildi.

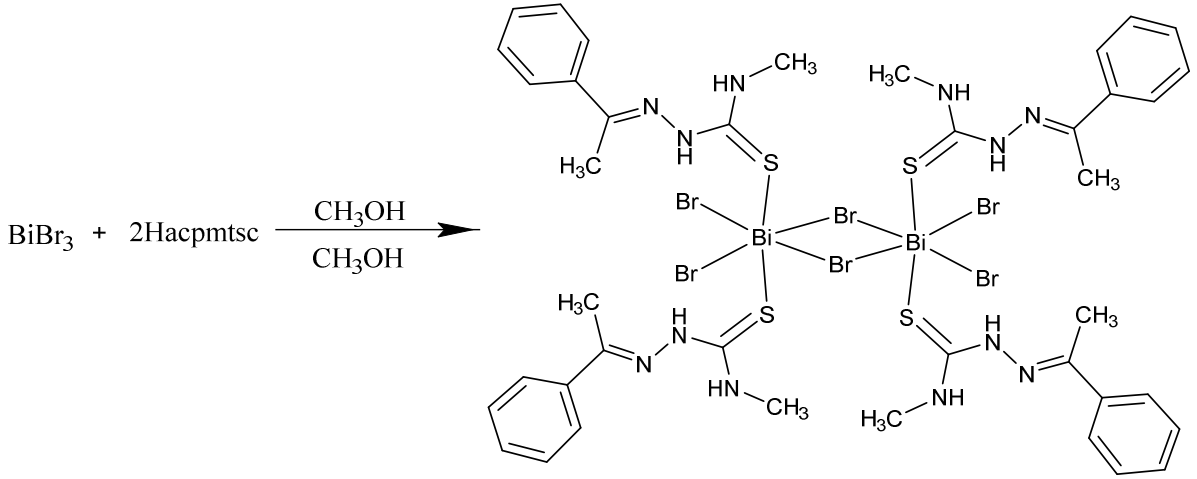


Şekil 3.7. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2) kompleksinin sentez reaksiyonu

3.4.3. Di- μ -bromido-bis[dibromido-diasetofenon-N-metiltiyosemikarbazonato- κ S]

bizmut(III) $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) Bileşiğinin Sentezi

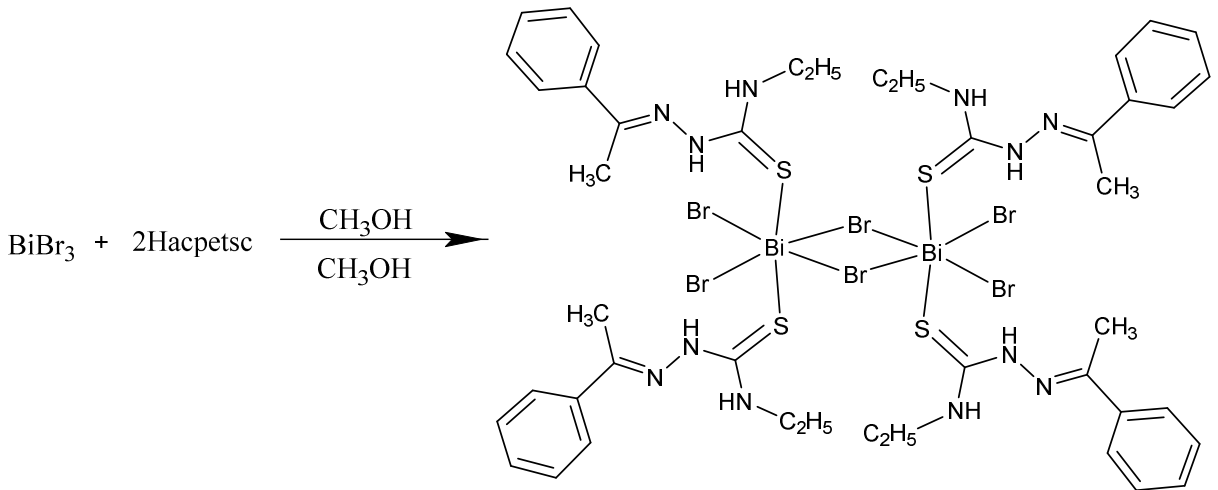
0,25 mmol bizmut(III) bromür (0.112 g) 10 ml metanol içerisinde çözüldü. 0,5 mmol asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon (0.104 g) 10 ml metanol içerisinde çözünerek bizmut(III) bromür çözeltisine ilave edildi. Çözelti 3 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı (Şekil 3.8). Oluşan çözelti süzülerek 4 °C'de kristallendirilmeye bırakıldı. 1 gün sonra sarı renkli kristaller elde edildi.



Şekil 3.8. {[BiBr₂(μ₂-Br)(η¹-S-Hacpmtsc)₂]₂} (3) kompleksinin sentez reaksiyonu

3.4.4. Di-μ -bromide-bis[dibromido-diasetofenon-N-etiltiyosemikarbazonato-κS] bizmut(III) {[BiBr₂(μ₂-Br)(η¹-S-Hacpetsc)₂]₂} (4) Kompleksinin Sentezi

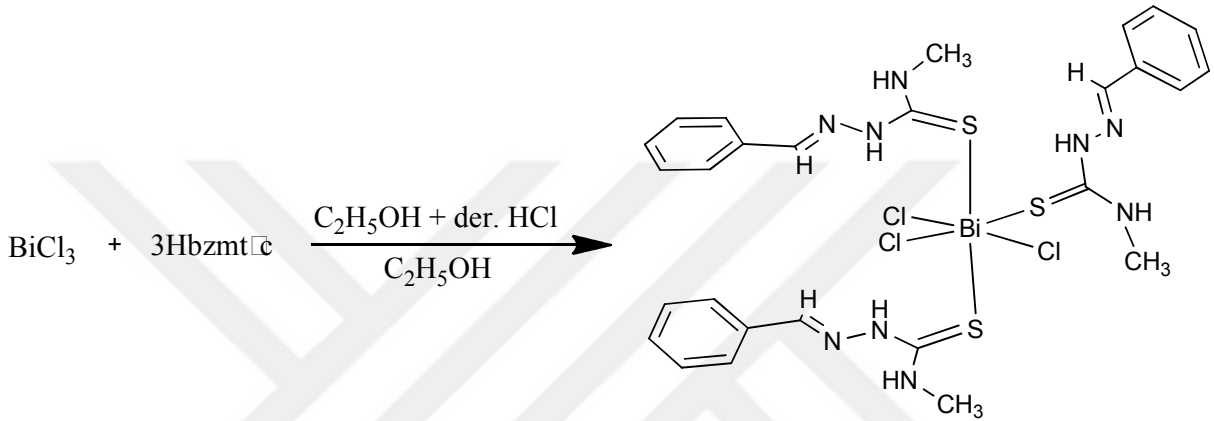
0,5 mmol bizmut(III) bromür (0.224 g) 10 ml metanol içerisinde çözüldü. 1 mmol asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon (0.221 g) 10 ml metanol içerisinde çözünerek bizmut(III) bromür çözeltisine ilave edildi. Çözelti 3 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı (Şekil 3.9). Oluşan çözelti süzülerek 4 °C'de kristallendirilmeye bırakıldı. Aynı gün sarı renkli kristaller elde edildi.



Şekil 3.9. {[BiBr₂(μ₂-Br)(η¹-S-Hacpetsc)₂]₂} (4) kompleksinin sentez reaksiyonu

3.4.5. Mer-triklorido(tris-benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazonato-κS) bizmut(III) $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5) Kompleksinin Sentezi

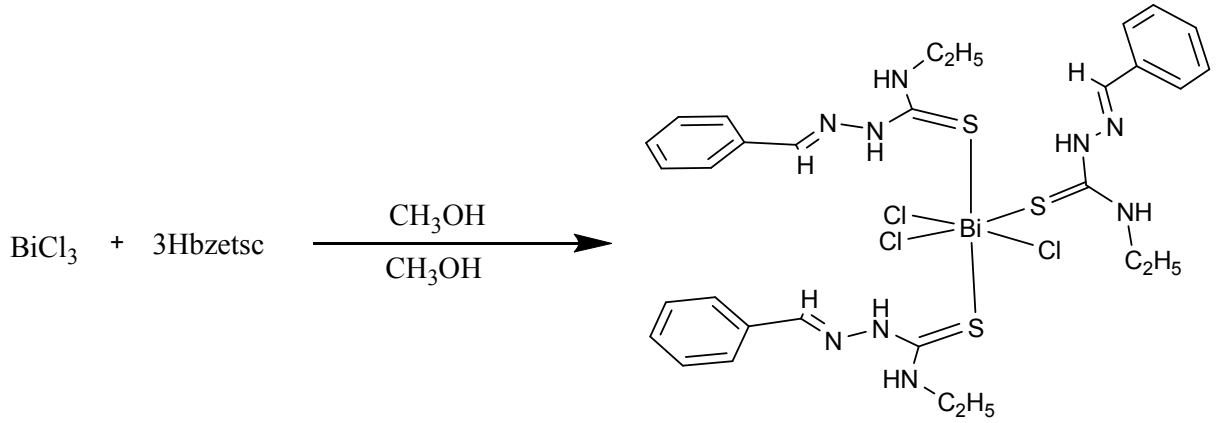
0,5 mmol bizmut(III) klorür (0.158 g) 10 ml etanol içerisinde çözüldü. Bu çözelti içerisinde 4 damla hidroklorik asit eklendi. 1,5 mmol benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon (0.290 g) 10 ml etanol içerisinde çözünerek bizmut(III) klorür çözeltisine ilave edildi. Çözelti 3 saat boyunca 60°C’de geri soğutucu altında karıştırıldı (Şekil 3.10). Oluşan çözelti süzülerek oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı. 2 gün sonra sarı renkli kristaller elde edildi.



Şekil 3.10. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5) kompleksinin sentez reaksiyonu

3.4.6. Mer-triklorido(tris-benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazonato-κS) bizmut(III) $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (6) Kompleksinin Sentezi

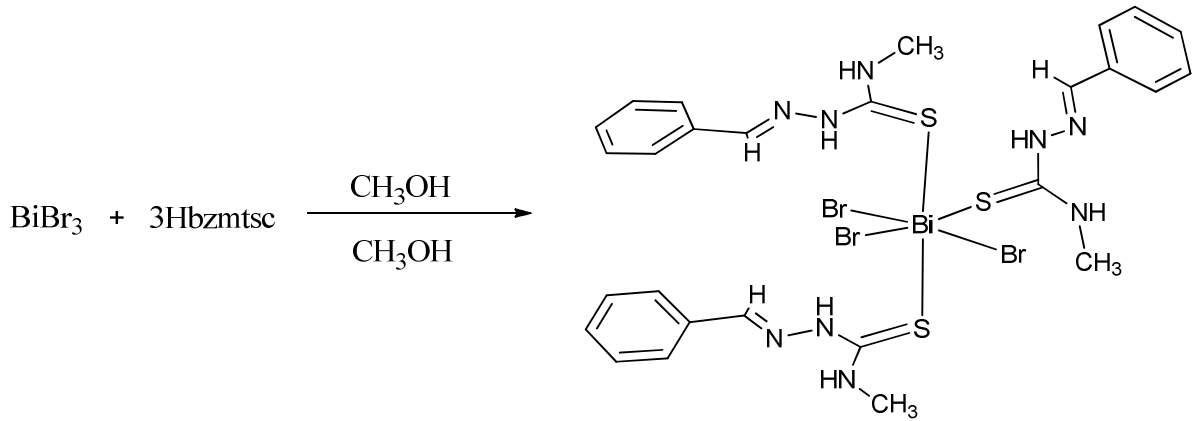
0,5 mmol bizmut(III) klorür (0.158 g) 10 ml metanol içerisinde çözüldü. 1,5 mmol benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon (0.310 g) 10 ml metanol içerisinde çözünerek bizmut(III) klorür çözeltisine ilave edildi. Çözelti 3 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı (Şekil 3.11). Oluşan çözelti süzülerek 4 °C’de kristallendirilmeye bırakıldı. Aynı gün sarı renkli kristaller elde edildi.



Şekil 3.11. {[BiCl₃(η¹-S-Hbzetsc)₃]·CH₃OH} (6) kompleksinin sentez reaksiyonu

3.4.7. Mer-tribromido(tris-benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazonato-κS) bizmut(III) {[BiBr₃(η¹-S-Hbzmtsc)₃] (7) Kompleksinin Sentezi

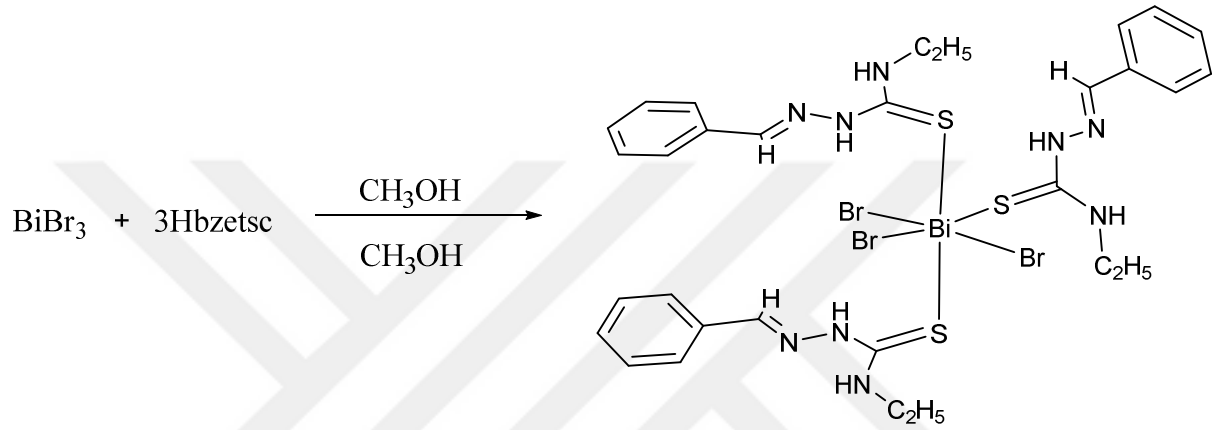
0,5 mmol bizmut(III) bromür (0.224 g) 10 ml metanol içerisinde çözüldü. 1,5 mmol benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon (0.290 g) 10 ml metanol içerisinde çözünerek bizmut(III) bromür çözeltisine ilave edildi. Çözelti 3 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı (Şekil 3.12). Oluşan çözelti süzülerek 4 °C'de kristallendirilmeye bırakıldı. Aynı gün sarı renkli kristaller toplandı.



Şekil 3.12. {[BiBr₃(η¹-S-Hbzmtsc)₃] (7) kompleksinin sentez reaksiyonu

3.4.8. Mer-tribromido(tris-benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazonato-κS) bizmut(III) $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) Kompleksinin Sentezi

0,5 mmol bizmut(III) bromür (0.224 g) 10 ml metanol içerisinde çözündü. 1,5 mmol benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon (0.310 g) 10 ml metanol içerisinde çözünerek bizmut(III) bromür çözeltisine ilave edildi. Çözelti 3 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı (Şekil 3.13). Oluşan çözelti süzülerek 4 °C’de kristallendirilmeye bırakıldı. 1 gün sonra sarı renkli kristaller elde edildi.



Şekil 3.13. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) kompleksinin sentez reaksiyonu

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Fiziksel Özellikleri

Sentezlenen bileşiklerdeki bizmut elementinin varlığını belirlemek için bir kalitatif analiz yöntemi kullanıldı. Analizi yapılacak bileşik der. HCl içerisinde çözüldü. Bu çözelti içerisine bir miktar saf su ve 1M tiyoasetamid çözeltisi eklendi. Çözeltide bir süre sonra siyah renkli çökelti oluştu. Oluşan siyah renkli çökelti analizi yapılan bileşikte bizmut elementinin bulunduğunu göstermektedir.

Asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların sentezi sonucu beyaz renkli kristaller elde edilirken bu ligandların bizmut(III) halojenürler ile reaksiyonlarından sarı renkli kristaller elde edilmiştir (Çizelge 4.1). Gerçekleştirilen bu çalışmada hem tiyosemikarbazon türevi ligandlar (%70,03-%94,69) hem de bu ligandların bizmut(III) halojenür bileşikleri (%79,81-%97,96) yüksek verimlerle sentezlenmiştir (Çizelge 4.1). Sentezlenen bütün bileşiklerin erime noktaları belirlenerek ligandın ve bizmut(III) halojenürlerin (bizmut(III) klorürün erime noktası 232 °C, bizmut(III) bromürün erime noktası 219 °C) erime noktaları ile karşılaştırılmıştır. Sentezlenen bizmut(III) tiyosemikarbazon türevi bileşiklerin erime noktaları incelendiğinde bizmut(III) tiyosemikarbazon türevi bileşiklerin tiyosemikarbazon türevi ligandlardan daha yüksek erime noktasına sahip oldukları bizmut(III) klorür ve bizmut(III) bromürden ise daha düşük erime noktasına sahip oldukları gözlemlenmiştir (Çizelge 4.3). Bizmut(III) tiyosemikarbazon türevi bileşiklerin erime noktaları kendi içlerinde karşılaştırıldığında ise yapısında metil grubu bulunduran bizmut(III) tiyosemikarbazon bileşiğinin yapısında etil grubu bulunduran bizmut(III) tiyosemikarbazon bileşiğine göre daha yüksek erime noktasına sahip olduğu görülmektedir. Bunun sebebi metil grubu bulunduran bizmut(III) tiyosemikarbazon bileşiğindeki moleküller arası etkileşimlerin etil grubu bulunduran bizmut(III) tiyosemikarbazon bileşiğindeki moleküller arası etkileşimlere göre daha kuvvetli olmasından kaynaklanabilir.

Her bir elementin birleşikteki oranını ölçmek için elemental analiz tekniği kullanılır. Bilinmeyen bileşikteki elementlerin kütlece yüzde bileşiminin toplamı % 100 kabul edilerek her bir elementin yüzdesi elemental analiz tekniği kullanılarak ayrı ayrı belirlenir. Daha sonra elementlerin kantitatif değerleri kullanılarak bileşiğin basit formülü ve molekül formülü tespit edilir (Gülcan, 2012). $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1), $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$

(4), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (6), $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7) ve $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) komplekslerinin elemental analizleri yapılarak molekül formülleri belirlendi (Çizelge 4.2). Elemental analiz değerlerine göre elde edilen komplekslerde (1-8) bizmutun koordinasyon sayısı altıdır. Elemental analiz verileri oluşan komplekslerin (1-8) bizmut(III) merkezli oktahedral geometrik yapıya sahip olduğunu işaret etmektedir.

Sentezlenen bizmut(III) tiyosemikarbazon bileşiklerinin molar iletkenlikleri 25°C'de 10^{-3} M dimetilsülfoksit çözeltisinde ölçülmüştür. Molar iletkenlik, kimyasal maddelerin karakteristik bir özelliğidir ve birimi $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 'dir. Molar iletkenlik ile metal bileşiklerinin elektrolitik özellikleri belirlenmektedir. Bir bileşiğin dimetilsülfoksit çözeltisindeki molar iletkenlik değerlerinin 200-240 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ aralığında olması 1:3 elektrolit özelliğe sahip olduğunu 110-200 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ aralığında olması bileşiğin 1:2 elektrolit özelliğe sahip olduğunu 50-110 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ aralığında olması bileşiğin 1:1 elektrolit özelliğe sahip olduğunu <50 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ olması ise bileşiğin elektrolit olmayan özelliğe sahip olduğunu göstermektedir (Ali vd., 2013). Gerçekleştirilen çalışmada sentezlenen bizmut(III) tiyosemikarbazon bileşiklerinin(1-8) molar iletkenlik değerlerinin 5,1±0,8 ila 15,1±0,6 aralığında olduğu görülmüştür. Bu değerler bize sentezlenen bizmut(III) tiyosemikarbazon bileşiklerinin(1-8) elektrolit özelliğe sahip olmadıklarını ve nötral yapıda olduklarını göstermektedir (Çizelge 4.2).

Sentezlenen asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bizmut(III) halojenür komplekslerinin (1-8) çözünürlükleri su, metanol, etanol, diklorometan, asetonitril, benzen, toluen, aseton, n-hekzan, tetrahidrofuran, kloroform ve dimetilsülfoksit gibi farklı polarlıktaki organik çözücüler kullanılarak gerçekleştirildi. Asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon, asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon, benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon, benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandları ve $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1), $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\cdot(\text{CH}_3\text{OH})\}$ (6), $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7) ve $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) kompleksleri su ve n-hekzan haricinde diğer çözücülerde oldukça iyi çözünmektedir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen ligand ve bizmut(III) tiyosemikarbazon bileşiklerinin renk, % verim, erime noktası değerleri

Bileşikler	Renk	Verim (%)	Erime Noktası (°C)
Hacpmtsc	Beyaz	72,45 (0.751 g)	133-136 °C
Hacpetsc	Beyaz	70,03 (0.775 g)	124-129 °C
Hbzmtsc	Beyaz	93,28 (1.803 g)	162-164 °C
Hbzetsc	Beyaz	94,69 (1.963 g)	148-152 °C
{[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (1)	Sarı	97,96 (0.357 g)	177-178 °C
{[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (2)	Sarı	79,81 (0.360 g)	168-170 °C
{[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (3)	Sarı	97,49 (0.210 g)	208-210 °C
{[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (4)	Sarı	93,05 (0.414 g)	149-151 °C
{[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃]} (5)	Sarı	88,67 (0.397 g)	175-178 °C
{[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃]·CH ₃ OH} (6)	Sarı	81,14 (0.392 g)	161-163 °C
{[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃]} (7)	Sarı	97,58 (0.501 g)	179-182 °C
{[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃]} (8)	Sarı	97,49 (0.521 g)	166-169 °C

Çizelge 4.2. Sentezlenen komplekslerin elemental analiz ve iletkenlik değerleri

Sentezlenen Bileşikler	Elementel Analiz % Deneysel (% Hesaplanan)				Molar İletkenlik
	% C	% H	% N	% S	
{[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (1)	32,99 (32,91)	3,52 (3,59)	12,01 (11,51)	8,55 (8,79)	6,4 ± 0,9
{[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (2)	34,68 (34,86)	3,66 (3,99)	11,19 (11,09)	8,56 (8,46)	5,8 ± 0,6
{[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (3)	27,90 (27,83)	3,10 (3,04)	9,67 (9,73)	7,36 (7,43)	15,1 ± 0,6
{[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (4)	29,62 (29,64)	3,43 (3,39)	9,55 (9,53)	7,04 (7,19)	13,7 ± 0,8
{[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃]} (5)	36,19 (36,23)	3,60 (3,72)	14,31 (14,08)	10,71 (10,75)	5,6 ± 0,8
{[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃]·CH ₃ OH} (6)	38,46 (38,41)	4,43 (4,47)	13,24 (13,01)	9,82 (9,92)	5,1 ± 0,8
{[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃]} (7)	31,49 (31,53)	3,27 (3,23)	12,40 (12,26)	9,31 (9,35)	14,6 ± 0,8
{[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃]} (8)	33,54 (33,66)	3,65 (3,67)	11,81 (11,77)	8,94 (8,99)	14,2 ± 0,6

4.2. Kırmızı Ötesi (İnfrared) Spektrumu

Kırmızı ötesi (infrared) ışınları, elektromanyetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunan ve dalga boyu 0,8-500 μm (dalga sayısı 12500-20 cm^{-1}) olan ışınlardır. 0,8-2,5 μm (12500-4000 cm^{-1}) bölgesine yakın kırmızı ötesi, 2,5-25 μm (4000-400 cm^{-1}) bölgesine kırmızı ötesi ve 25-500 μm (400-20 cm^{-1}) bölgesine uzak kırmızı ötesi denir. İnfrared spektrumları, güvenilirliği fazla olan soğurma bandlarından bilinmeyen bir veya birden fazla maddenin yapısındaki fonksiyonlu gruplara karar vermek için kullanılmaktadır. Aynı zamanda bilinen bir maddenin, bilinmeyen bir madde ile aynı olup olmadığı infrared spektrumlarından yararlanılarak anlaşılmaktadır. (Erdik, 2008).

İnfrared spektrumlarındaki bandlarda meydana gelen kaymalara spektrum alma tekniği ve molekül yapısı etki etmektedir. Bileşiklerin infrared spektrumlarının alınması için gaz, sıvı, katı veya çözelti halinde oluşuna göre çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (Erdik, 2008). Sentezlenen asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bu ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinin (1-8) infrared spektrumları ATR (Attenuated Total Reflection) tekniği ile alınmıştır.

İnfrared spektrumlarında yer alan spektroskopik veriler Çizelge 4.3'de verilmiştir. Sentezlenen asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bu ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinin (1-8) infrared spektrumları Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Bizmut(III) kompleksleri (1-8) ve serbest ligandlar için seçilmiş IR spektroskopik verileri (cm⁻¹)

Sentezlenen Kompleksler	$\nu(\text{N}^1\text{-H})$	$\nu(\text{N}^2\text{-H})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C=S})$
Hacpmtsc	3335	3261	960	827
Hacpetsc	3317	3225	932	813
Hbzmtsc	3370, 3274	3147	953	879
Hbzetsc	3326	3181	941	841
{[BiCl ₂ (μ_2 -Cl)(η^1 -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (1)	3309	3059	964	823
{[BiCl ₂ (μ_2 -Cl)(η^1 -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (2)	3327	3265	922	810
{[BiBr ₂ (μ_2 -Br)(η^1 -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (3)	3309	3057	962	821
{[BiBr ₂ (μ_2 -Br)(η^1 -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (4)	3282	2966	924	810
{[BiCl ₃ (η^1 -S-Hbzmtsc) ₃]} (5)	3302, 3245	3176	946	881
{[BiCl ₃ (η^1 -S-Hbzetsc) ₃].CH ₃ OH} (6)	3350, 3267	3185	951	853
{[BiBr ₃ (η^1 -S-Hbzmtsc) ₃]} (7)	3277	3171	947	881
{[BiBr ₃ (η^1 -S-Hbzetsc) ₃]} (8)	3349, 3282	3178	953	853

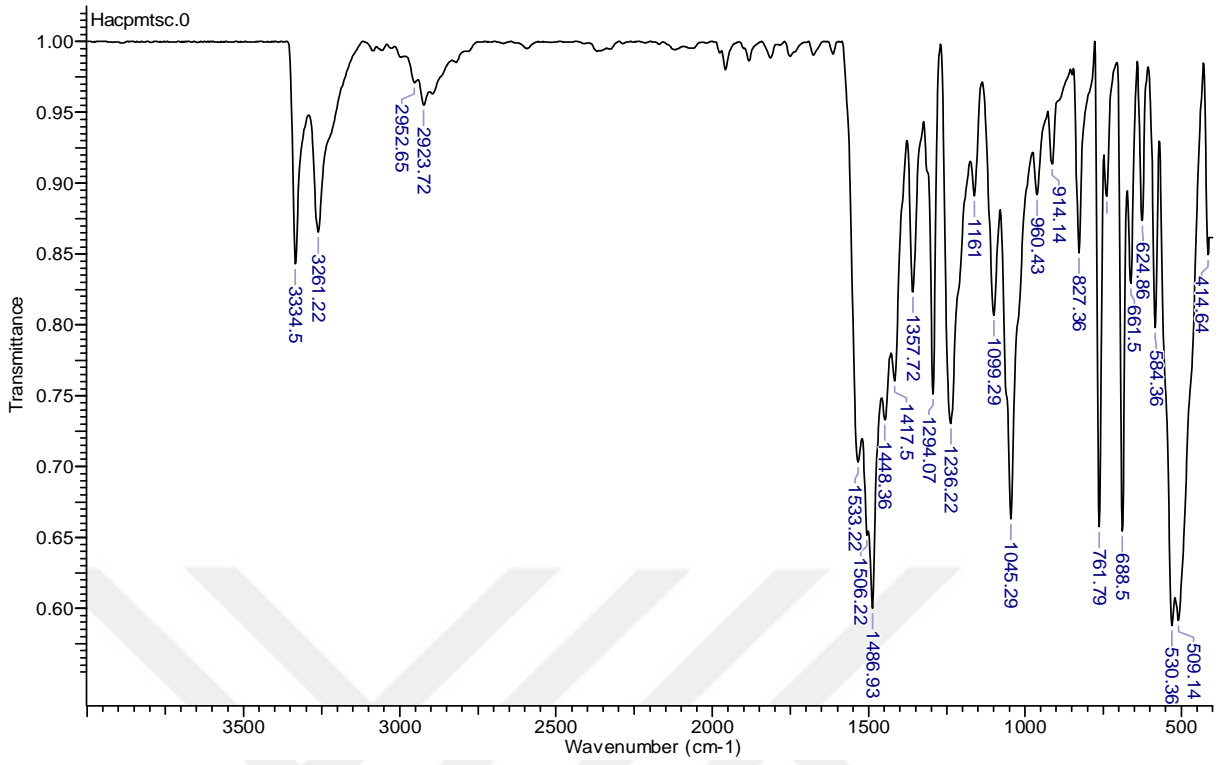
Asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon ligandının infrared spektrumlarında yer alan frekans değerleri $\nu(\text{N}^1\text{-H})$ 3335 cm⁻¹, $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ 3261 cm⁻¹, $\nu(\text{C-N})$ 960 cm⁻¹ ve $\nu(\text{C=S})$ 827 cm⁻¹ olduğu belirlenmiştir (Devagi vd., 2018b). Asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu {[BiCl₂(μ_2 -Cl)(η^1 -S-Hacpmtsc)₂]₂} (1) bileşiği için infrared spektrumda yer alan frekans değerleri $\nu(\text{N}^1\text{-H})$ 3309 cm⁻¹, $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ 3059 cm⁻¹, $\nu(\text{C-N})$ 941 cm⁻¹ ve $\nu(\text{C=S})$ 823 cm⁻¹ olduğu ve asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) bromür ile oluşturduğu {[BiBr₂(μ_2 -Cl)(η^1 -S-Hacpmtsc)₂]₂} (3) bileşiği için infrared spektrumda yer alan frekans değerleri $\nu(\text{N}^1\text{-H})$ 3309 cm⁻¹, $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ 3057 cm⁻¹, $\nu(\text{C-N})$ 962 cm⁻¹ ve $\nu(\text{C=S})$ 821 cm⁻¹ olduğu tespit edilmiştir. Alınan FT-IR spektrumlarında bu bileşiklerin sentezlendikleri ligandlara oranla frekans değerlerinde kayma görülmektedir. Sentezlenen

bizmut(III) halojenür bileşiklerinin infrared spektrumlarında görülen $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ bağına ait frekans değeri ligandların tiyon formunda olduğunu göstermektedir. Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin infrared spektrumlarında görülen $\nu(\text{C}=\text{S})$ bağına ait frekans değeri ise ligandların sülfür atomu üzerinden bağlandığını göstermektedir.

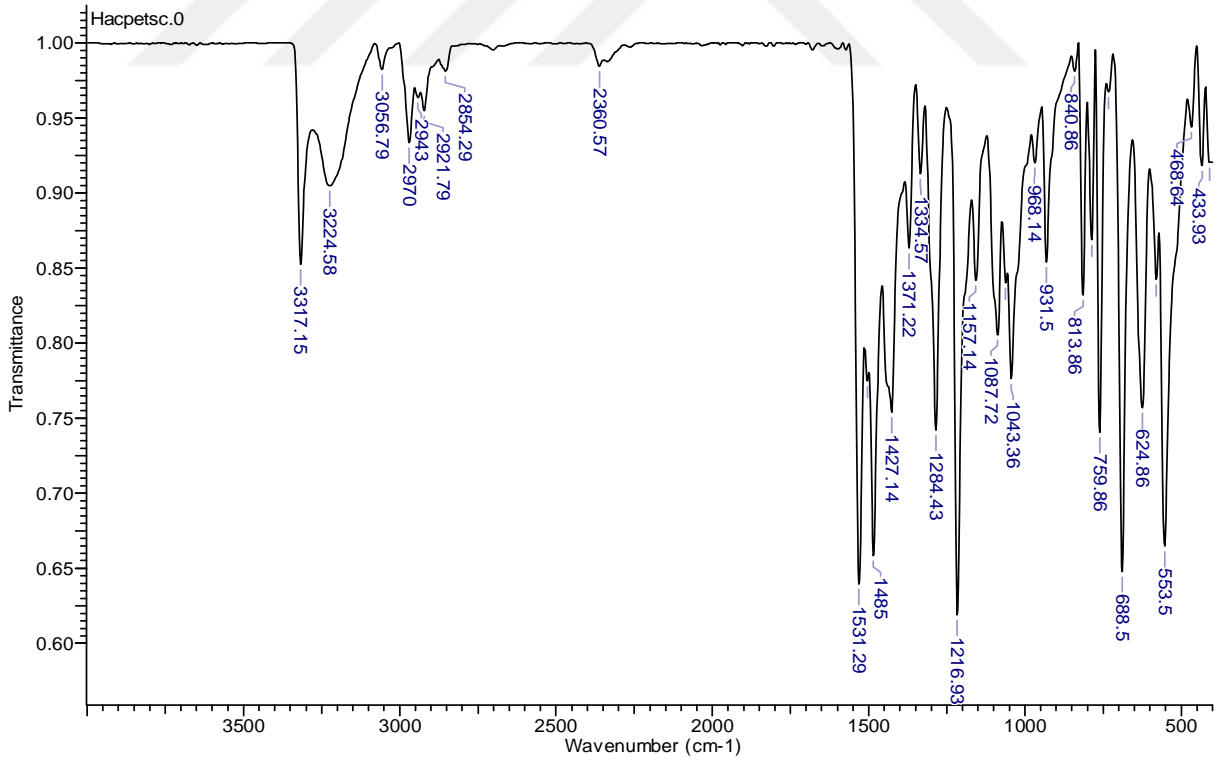
Asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon ligandının infrared spektrumlarında yer alan frekans değerleri $\nu(\text{N}^1\text{-H})$ 3317 cm^{-1} , $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ 3225 cm^{-1} , $\nu(\text{C-N})$ 932 cm^{-1} ve $\nu(\text{C}=\text{S})$ 813 cm^{-1} olduğu belirlenmiştir (Devagi vd., 2018b). Asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2) bileşiği için infrared spektrumda yer alan frekans değerleri $\nu(\text{N}^1\text{-H})$ 3327 cm^{-1} , $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ 3265 cm^{-1} , $\nu(\text{C-N})$ 922 cm^{-1} ve $\nu(\text{C}=\text{S})$ 810 cm^{-1} olduğu ve asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) bromür ile oluşturduğu $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) bileşiği için infrared spektrumda yer alan frekans değerleri $\nu(\text{N}^1\text{-H})$ 3282 cm^{-1} , $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ 2966 cm^{-1} , $\nu(\text{C-N})$ 924 cm^{-1} ve $\nu(\text{C}=\text{S})$ 810 cm^{-1} olduğu tespit edilmiştir. Alınan FT-IR spektrumlarında bu bileşiklerin sentezlendikleri ligandlara oranla frekans değerlerinde kayma görülmektedir. Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin infrared spektrumlarında görülen $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ bağına ait frekans değeri ligandların tiyon formunda olduğunu göstermektedir. Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin infrared spektrumlarında görülen $\nu(\text{C}=\text{S})$ bağına ait frekans değeri ise ligandların sülfür atomu üzerinden bağlandığını göstermektedir.

Benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon ligandının infrared spektrumlarında yer alan frekans değerleri $\nu(\text{N}^1\text{-H})$ $3370\text{-}3274\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ 3147 cm^{-1} , $\nu(\text{C-N})$ 953 cm^{-1} ve $\nu(\text{C}=\text{S})$ 879 cm^{-1} olduğu belirlenmiştir (I. I. Ozturk vd., 2021). Benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5) bileşiği için infrared spektrumda yer alan frekans değerleri $\nu(\text{N}^1\text{-H})$ $3302\text{-}3245\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ 3176 cm^{-1} , $\nu(\text{C-N})$ 946 cm^{-1} ve $\nu(\text{C}=\text{S})$ 881 cm^{-1} olduğu ve benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) bromür ile oluşturduğu $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7) bileşiği için infrared spektrumda yer alan frekans değerleri $\nu(\text{N}^1\text{-H})$ 3277 cm^{-1} , $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ 3171 cm^{-1} , $\nu(\text{C-N})$ 947 cm^{-1} ve $\nu(\text{C}=\text{S})$ 881 cm^{-1} olduğu tespit edilmiştir. Alınan FT-IR spektrumlarında bu bileşiklerin sentezlendikleri ligandlara oranla frekans değerlerinde kayma görülmektedir. Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin infrared spektrumlarında görülen $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ bağına ait frekans değeri ligandların tiyon formunda olduğunu göstermektedir. Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin infrared spektrumlarında görülen $\nu(\text{C}=\text{S})$ bağına ait frekans değeri ise ligandların sülfür atomu üzerinden bağlandığını göstermektedir.

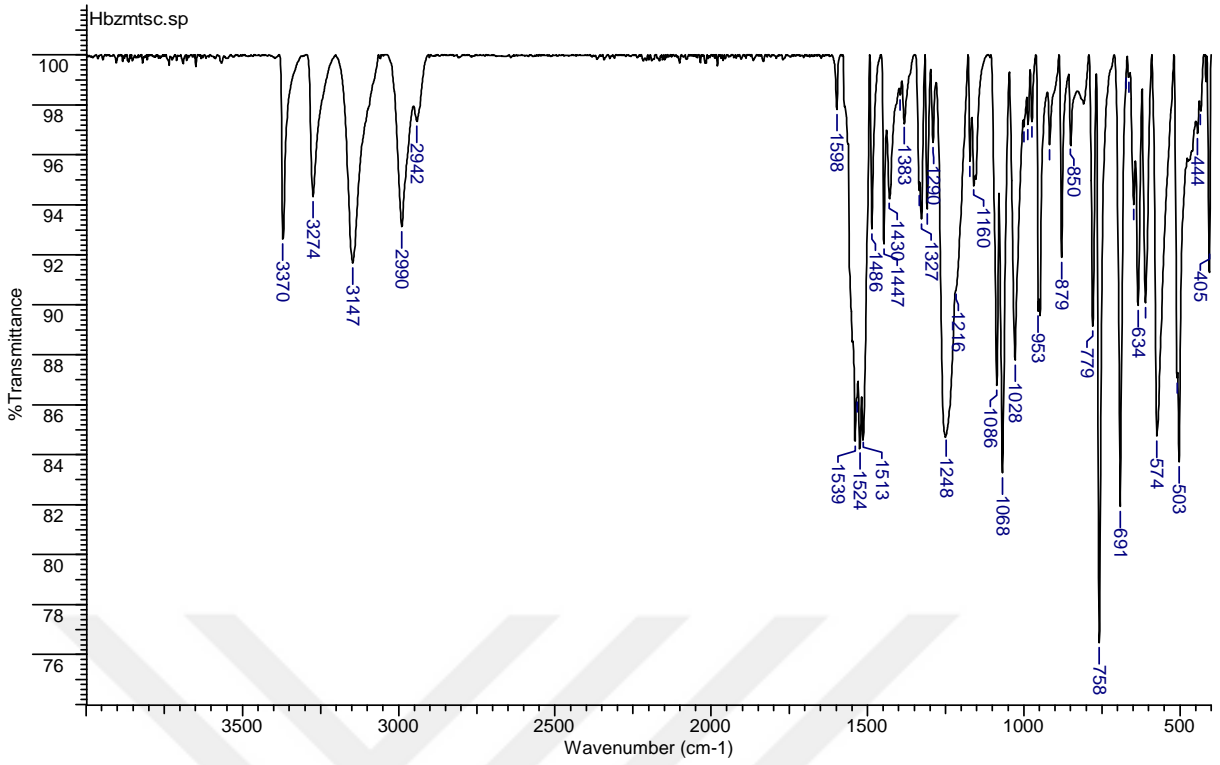
Benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandının infrared spektrumlarında yer alan frekans değerleri $\nu(\text{N}^1\text{-H})$ 3326 cm^{-1} , $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ 3181 cm^{-1} , $\nu(\text{C-N})$ 941 cm^{-1} ve $\nu(\text{C=S})$ 841 cm^{-1} olduğu belirlenmiştir (I. I. Ozturk vd., 2021). Benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (6) bileşiği için infrared spektrumda yer alan frekans değerleri $\nu(\text{N}^1\text{-H})$ $3350\text{-}3267\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ 3185 cm^{-1} , $\nu(\text{C-N})$ 951 cm^{-1} ve $\nu(\text{C=S})$ 853 cm^{-1} olduğu ve benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) bromür ile oluşturduğu $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) bileşiği için infrared spektrumda yer alan frekans değerleri $\nu(\text{N}^1\text{-H})$ $3349\text{-}3282\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ 3178 cm^{-1} , $\nu(\text{C-N})$ 953 cm^{-1} ve $\nu(\text{C=S})$ 853 cm^{-1} olduğu tespit edilmiştir. Alınan FT-IR spektrumlarında bu bileşiklerin sentezlendikleri ligandlara oranla frekans değerlerinde kayma görülmektedir. Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin infrared spektrumlarında görülen $\nu(\text{N}^2\text{-H})$ bağına ait frekans değeri ligandların tiyon formunda olduğunu göstermektedir. Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin infrared spektrumlarında görülen $\nu(\text{C=S})$ bağına ait frekans değeri ise ligandların sülfür atomu üzerinden bağlandığını göstermektedir.



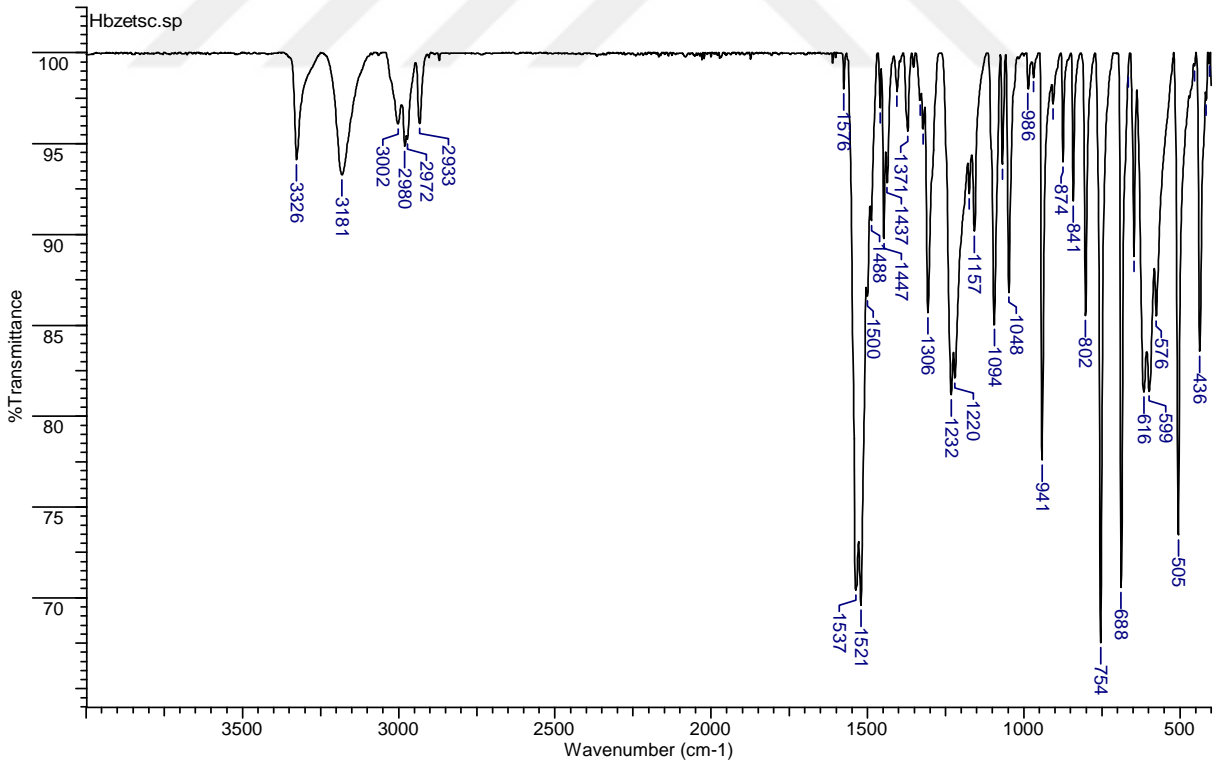
Şekil 4.1. Asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon'un (Hacpmtsc) FT-IR spektrumu



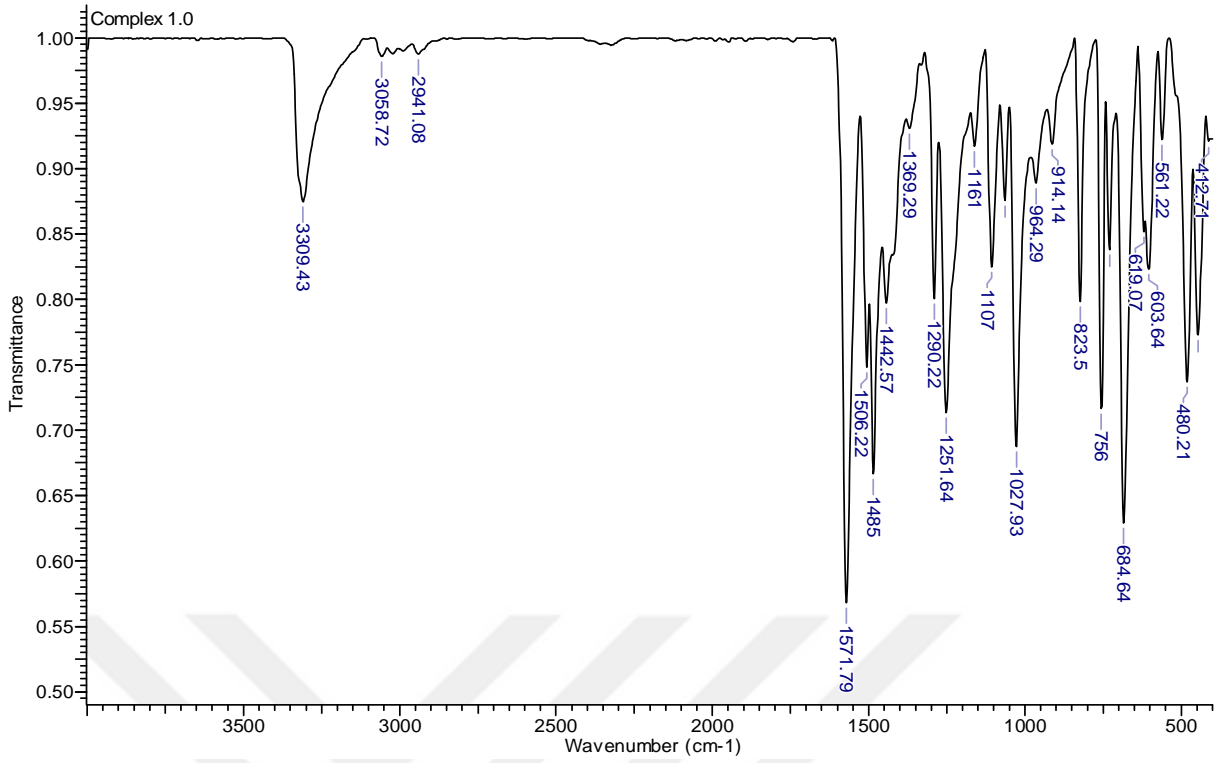
Şekil 4.2. Asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon'un (Hacpetsc) FT-IR spektrumu



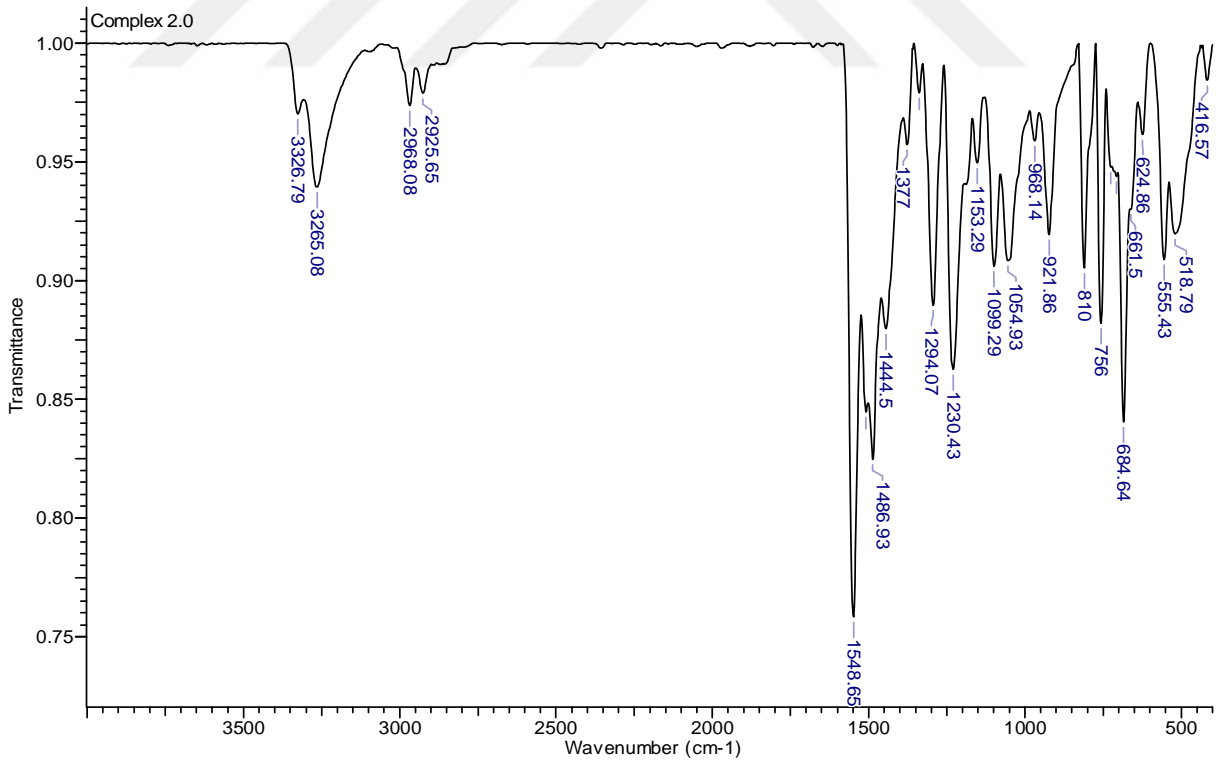
Şekil 4.3. Benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon'un (Hbzmtsc) FT-IR spektrumu



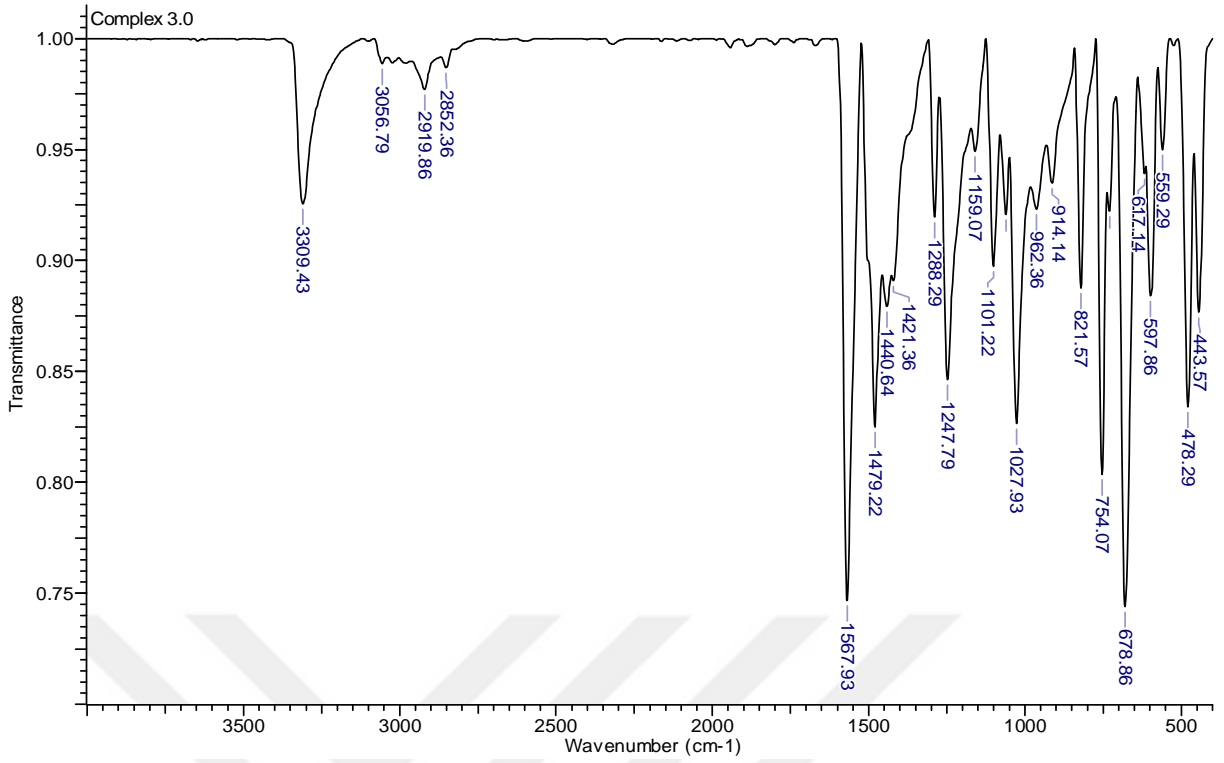
Şekil 4.4. Benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon'un (Hbzetsc) FT-IR spektrumu



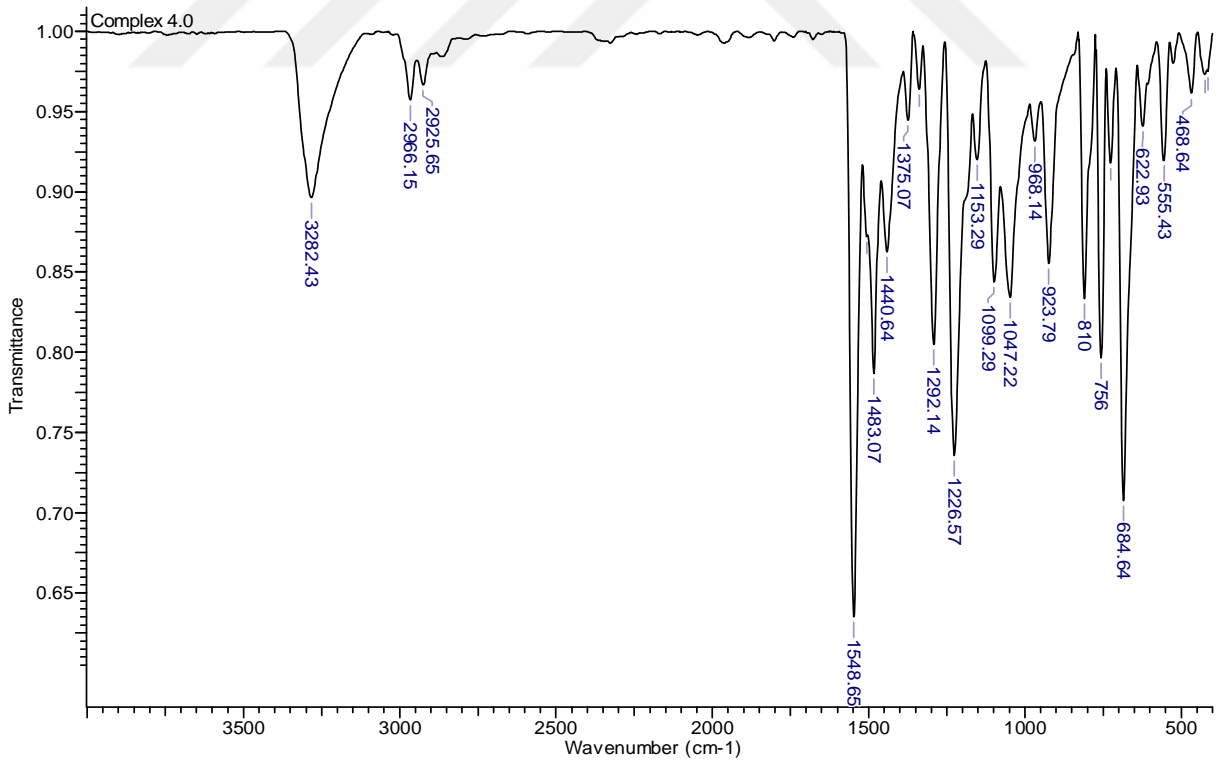
Şekil 4.5. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) bileşiğinin FT-IR spektrumu



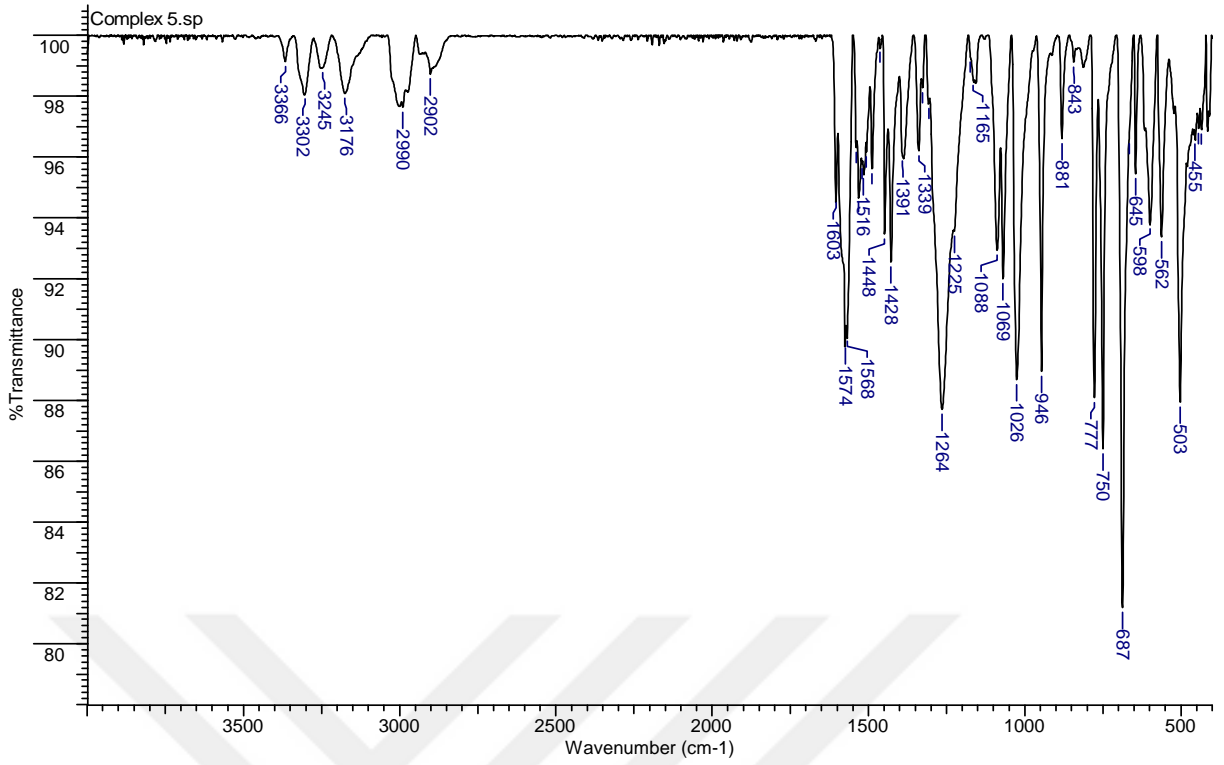
Şekil 4.6. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2) bileşiğinin FT-IR spektrumu



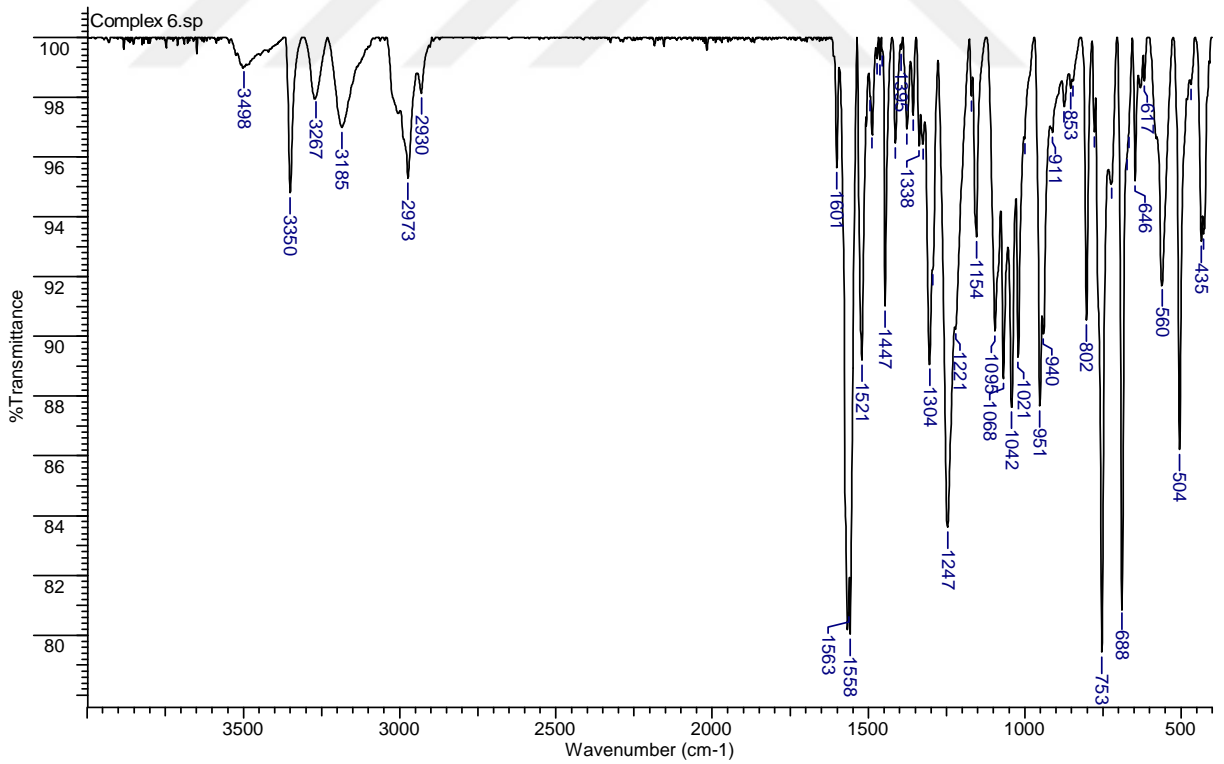
Şekil 4.7. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) bileşiğinin FT-IR spektrumu



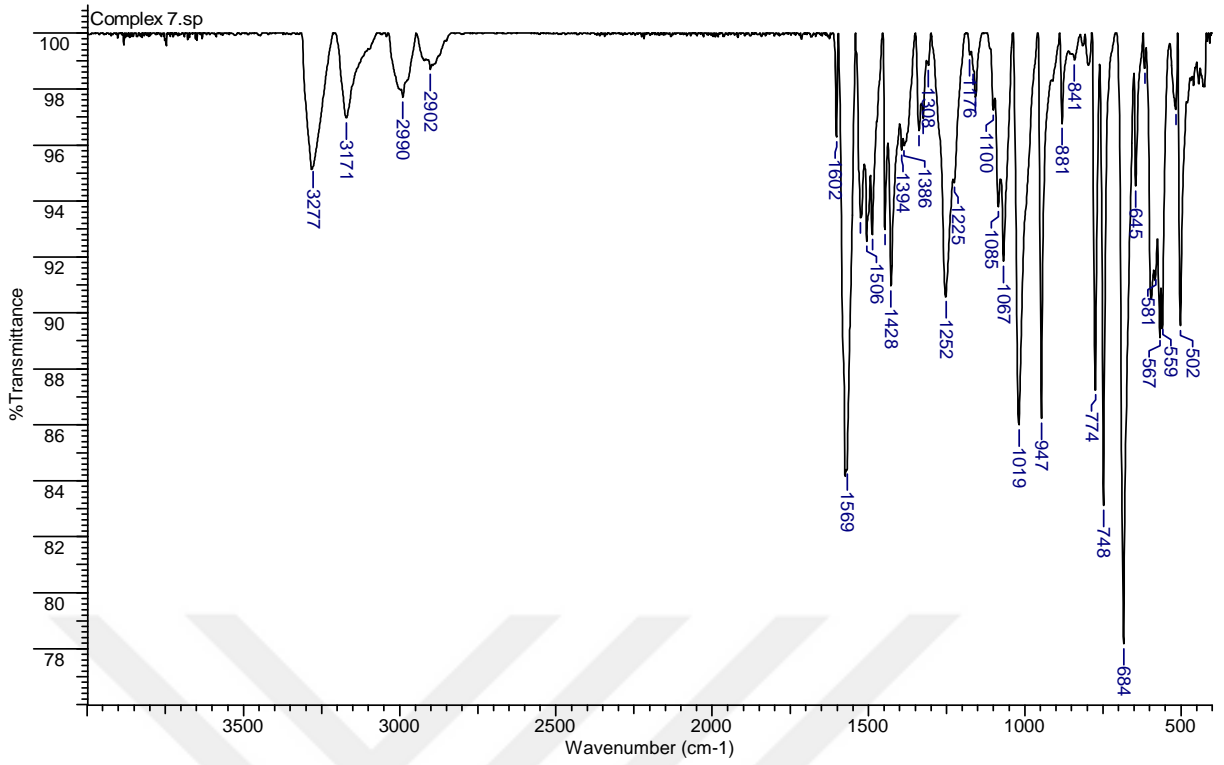
Şekil 4.8. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) bileşiğinin FT-IR spektrumu



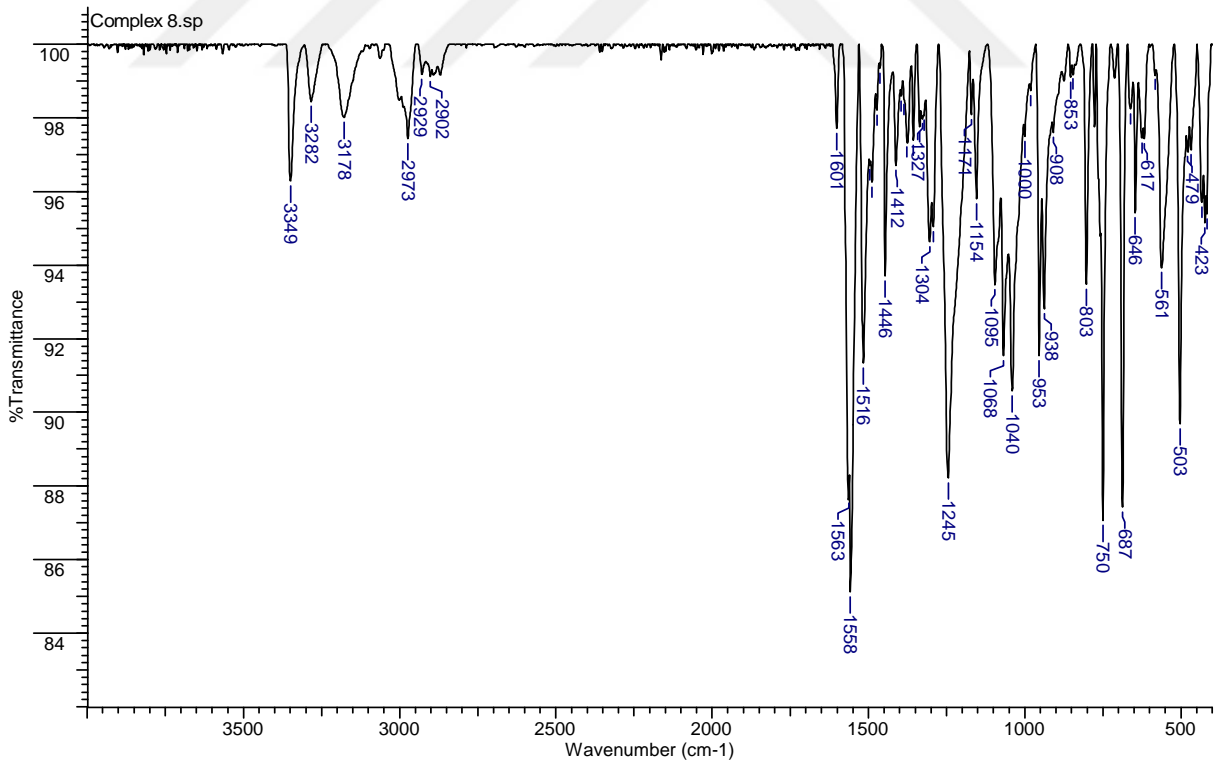
Şekil 4.9. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5) bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.10. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3] \cdot (\text{CH}_3\text{OH})\}$ (6) bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.11. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7) bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.12. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) bileşiğinin FT-IR spektrumu

4.3. Raman Spektroskopisi

Raman saçılması 1923 yılında Smekal tarafından öne sürüldü ve ilk olarak 1928’de Raman ve Krishnan tarafından deneysel olarak gözlemlendi (Smith ve Dent, 2005). Raman ve IR spektroskopisi birbirini tamamlayıcı niteliktedir ve genellikle bir molekülün titreşim frekanslarını ölçmek için her ikisi de gereklidir. Genel olarak, raman spektroskopisi polar olmayan grupların simetrik titreşimlerinde, IR spektroskopisi ise polar grupların asimetrik titreşimlerinde belirleyicidir (Larkin, 2011).

Asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinin geometrik ve yapısal özellikleri Bi-Cl, Bi-Br ve Bi-S bağ mesafelerinde değişikliklere neden olur. Bu nedenle, Raman spektroskopisi bu tür komplekslerin karakterizasyonu için faydalı bir yöntemdir (Yarar vd., 2018).

Sentezlenen dört yeni ligandın ve sentezlenen sekiz yeni kompleksin raman spektrumları elde edildi. Raman spektroskopisi kullanılarak bizmut-kükürt, bizmut-klor ve bizmut-brom bağlarına ait frekans değerleri belirlendi. Komplekslerin raman spektrumlarında terminal bizmut-kükürt titreşimlerinin varlığı, ligandın bizmut iyonuna yalnızca kükürt atomu yoluyla bağlandığını göstermektedir. Sentezlenen 1-8 komplekslerinin raman spektrum değerleri Çizelge 4.4’de verildi. Sentezlenen bizmut(III) halojenür komplekslerinin (1-8) raman spektrumları Şekil 4.13 Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’ de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Sentezlenen komplekslerin raman spektrum değerleri

Sentezlenen Kompleksler	Raman Spektrum Değerleri		
	v(Bi-S)	v(Bi-X)	
		Terminal	Köprü
{[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (1)	246	172	102
{[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (2)	261	161	120
{[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (3)	231	186	125
{[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (4)	250	165	120
{[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃] (5)	237	188	-
{[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃]·CH ₃ OH} (6)	272	216	-
{[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃] (7)	262	178	-
{[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃] (8)	268	184	-

$\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) kompleksinin raman spektrumunda 246 cm^{-1} 'deki pik bizmut-kükürt titreşimini göstermektedir (Rong vd., 2010). Kompleksin raman spektrumunda bulunan 172 cm^{-1} 'deki pik terminal bizmut-brom titreşimine, 102 cm^{-1} 'deki pik ise bizmut iyonları arasında köprü oluşturan brom atomu ile bizmutun titreşimine aittir (Section, 1980). Terminal bizmut-brom ve bizmut-kükürt titreşim bantlarının ve köprü oluşturan bizmut-brom titreşim bandlarının varlığı bu kompleksin dimerik yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

$\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2) kompleksinin raman spektrumunda 261 cm^{-1} 'deki pik bizmut-kükürt titreşimini göstermektedir (Rong vd., 2010). Kompleksin raman spektrumunda bulunan 161 cm^{-1} 'deki pik terminal bizmut-brom titreşimine, 120 cm^{-1} 'deki pik ise bizmut iyonları arasında köprü oluşturan brom atomu ile bizmutun titreşimine aittir (Section, 1980). Terminal bizmut-brom ve bizmut-kükürt titreşim bantlarının ve köprü oluşturan bizmut-brom titreşim bandlarının varlığı bu kompleksin dimerik yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

$\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) kompleksinin raman spektrumunda 231 cm^{-1} 'deki pik bizmut-kükürt titreşimini göstermektedir (Rong vd., 2010). Kompleksin raman spektrumunda bulunan 186 cm^{-1} 'deki pik terminal bizmut-brom titreşimine, 125 cm^{-1} 'deki pik ise bizmut iyonları arasında köprü oluşturan brom atomu ile bizmutun titreşimine aittir (Section, 1980). Terminal bizmut-brom ve bizmut-kükürt titreşim bantlarının ve köprü oluşturan bizmut-brom titreşim bandlarının varlığı bu kompleksin dimerik yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

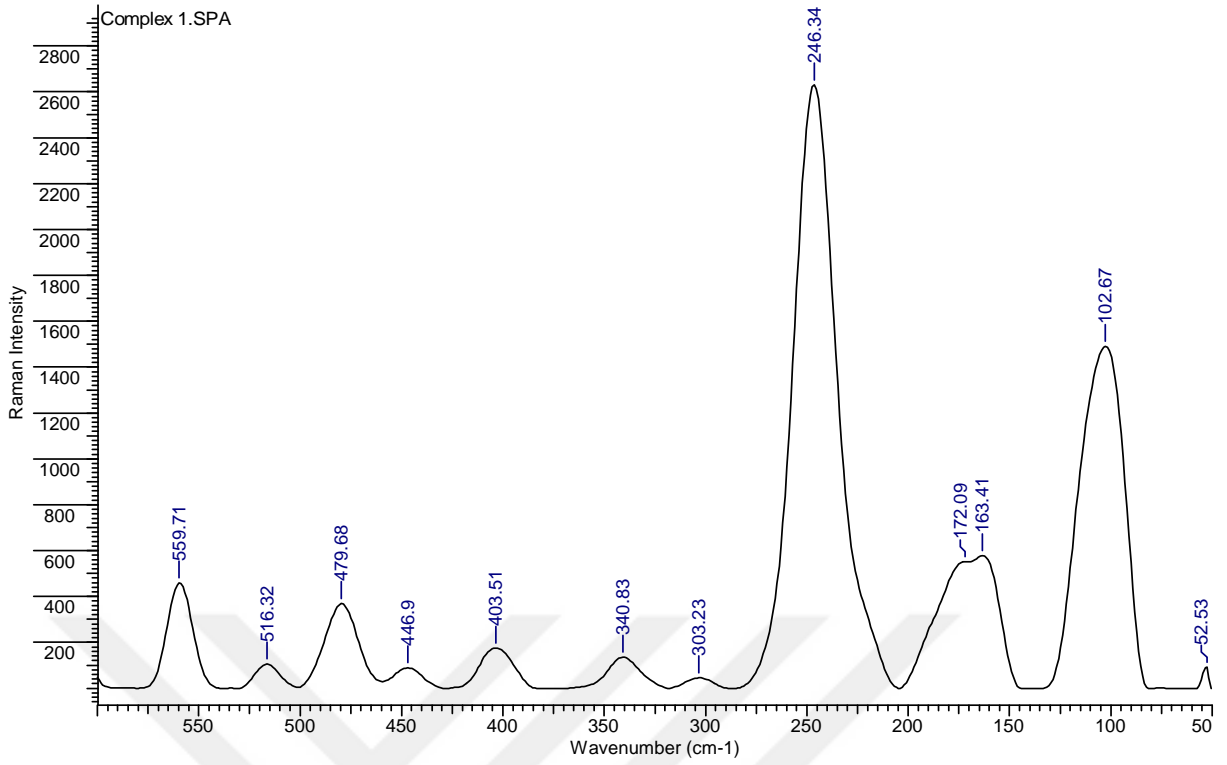
$\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) kompleksinin raman spektrumunda 250 cm^{-1} 'deki pik bizmut-kükürt titreşimini göstermektedir (Rong vd., 2010). Kompleksin raman spektrumunda bulunan 165 cm^{-1} 'deki pik terminal bizmut-brom titreşimine, 120 cm^{-1} 'deki pik ise bizmut iyonları arasında köprü oluşturan brom atomu ile bizmutun titreşimine aittir (Section, 1980). Terminal bizmut-brom ve bizmut-kükürt titreşim bantlarının ve köprü oluşturan bizmut-brom titreşim bandlarının varlığı bu kompleksin dimerik yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

$\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5) kompleksinin raman spektrumunda 237 cm^{-1} 'deki pik bizmut-kükürt titreşimini göstermektedir (Rong vd., 2010). Kompleksin raman spektrumunda bulunan 188 cm^{-1} 'deki pik bizmut-klor titreşimine aittir (Rong vd., 2010). Sadece terminal bizmut-kükürt ve bizmut-klor titreşim bantlarının mevcut olması bu kompleksin monomerik yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

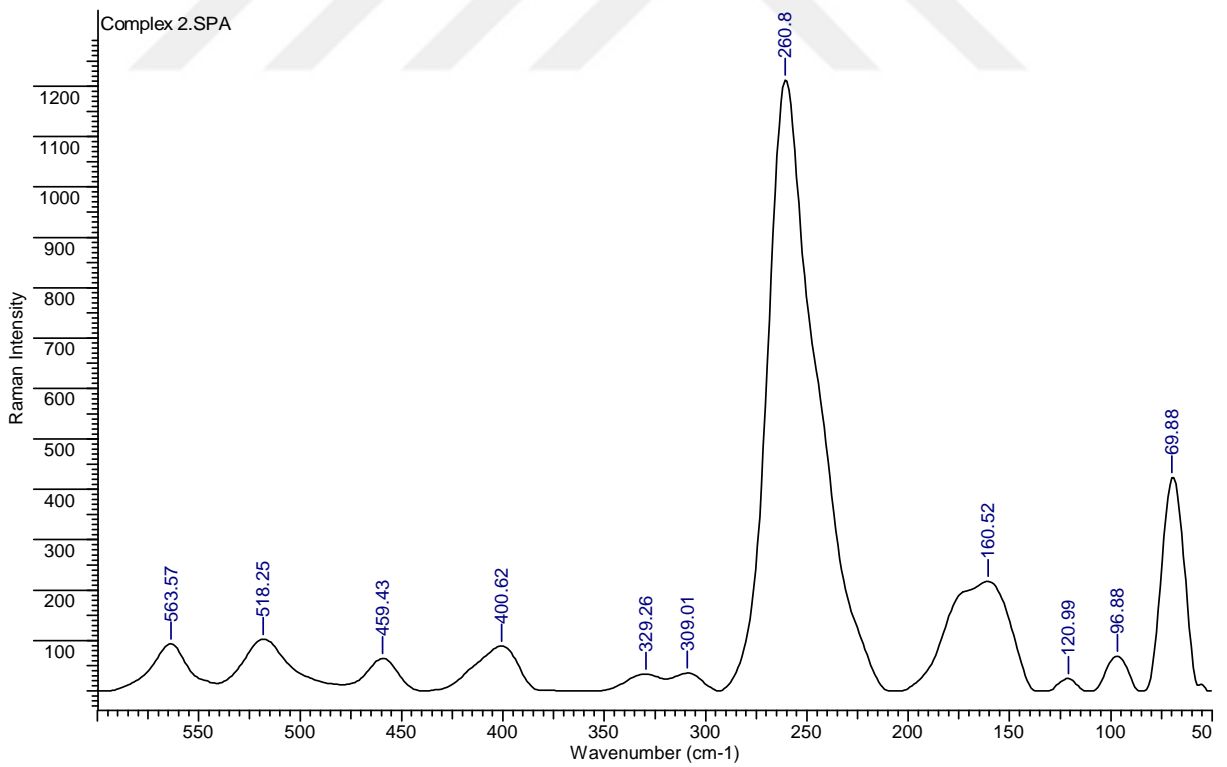
$\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (6) kompleksinin raman spektrumunda 272 cm^{-1} 'deki pik bizmut-kükürt titreşimini göstermektedir (Rong vd., 2010). Kompleksin raman spektrumunda bulunan 188 cm^{-1} 'deki pik bizmut-klor titreşimine aittir (Rong et al., 2010). Sadece terminal bizmut-kükürt ve bizmut-klor titreşim bandlarının mevcut olması bu bileşiğin monomerik yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

$\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7) kompleksinin raman spektrumunda 262 cm^{-1} 'deki pik bizmut-kükürt titreşimini göstermektedir (Rong vd., 2010). Kompleksin raman spektrumunda bulunan 178 cm^{-1} 'deki pik terminal bizmut-brom titreşimine aittir (Section, 1980). Sadece terminal bizmut-kükürt ve bizmut-brom titreşim bandlarının mevcut olması bu kompleksin monomerik yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

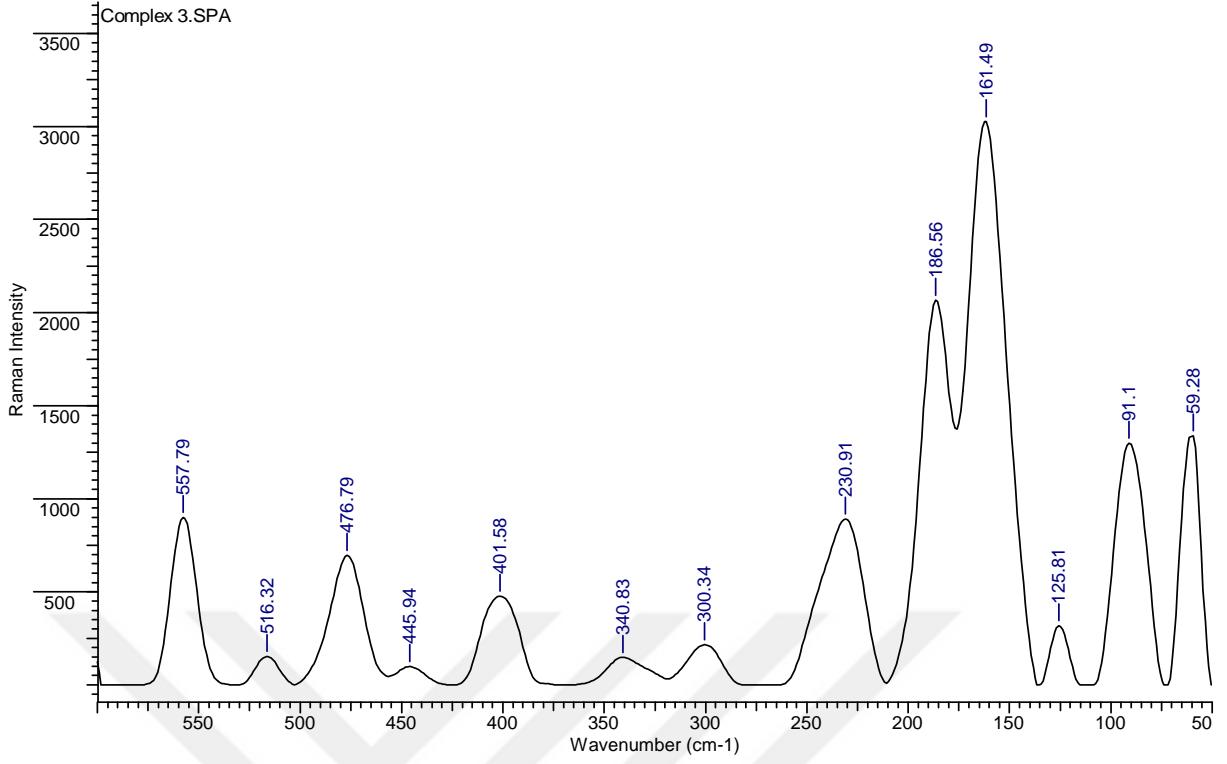
$\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) kompleksinin raman spektrumunda 268 cm^{-1} 'deki pik bizmut-kükürt titreşimini göstermektedir (Rong vd., 2010). Kompleksin raman spektrumunda bulunan 184 cm^{-1} 'deki pik terminal bizmut-brom titreşimine aittir (Section, 1980). Sadece terminal bizmut-kükürt ve bizmut-brom titreşim bandlarının mevcut olması bu kompleksin monomerik yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



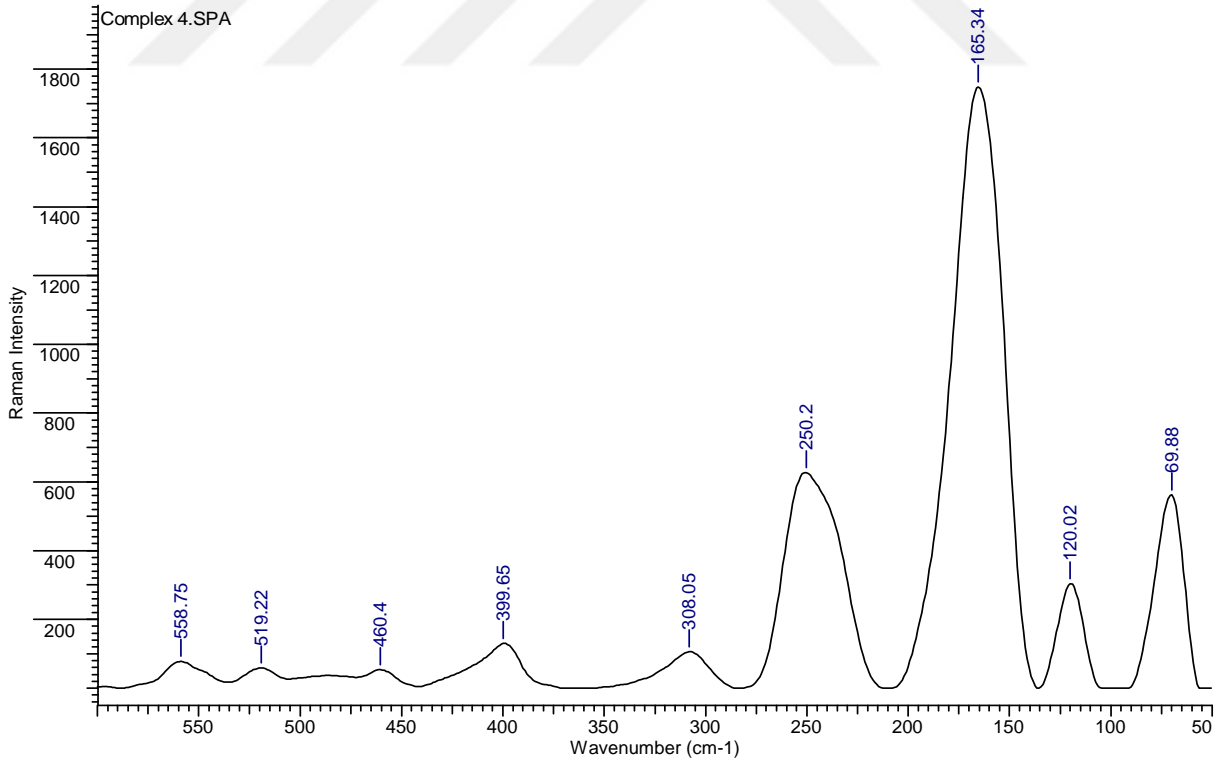
Şekil 4.13. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) bileşiğinin FT-Raman spektrumu



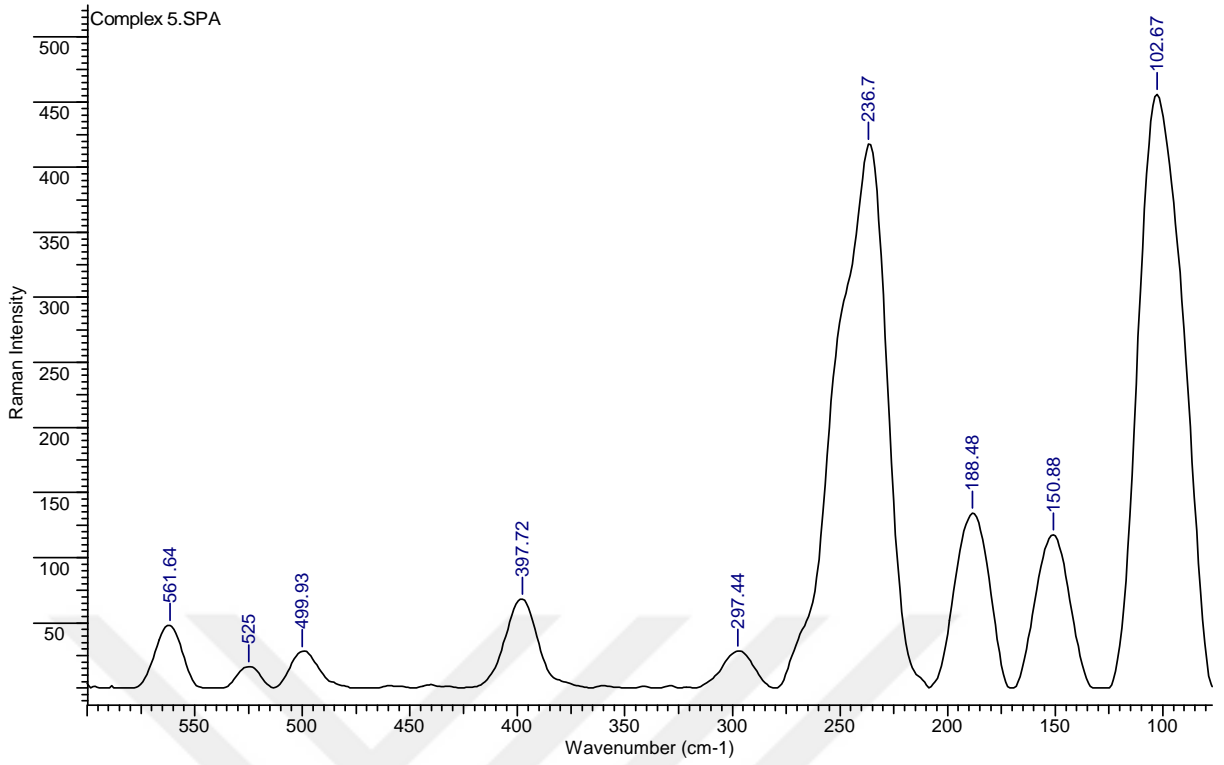
Şekil 4.14. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2) bileşiğinin FT-Raman spektrumu



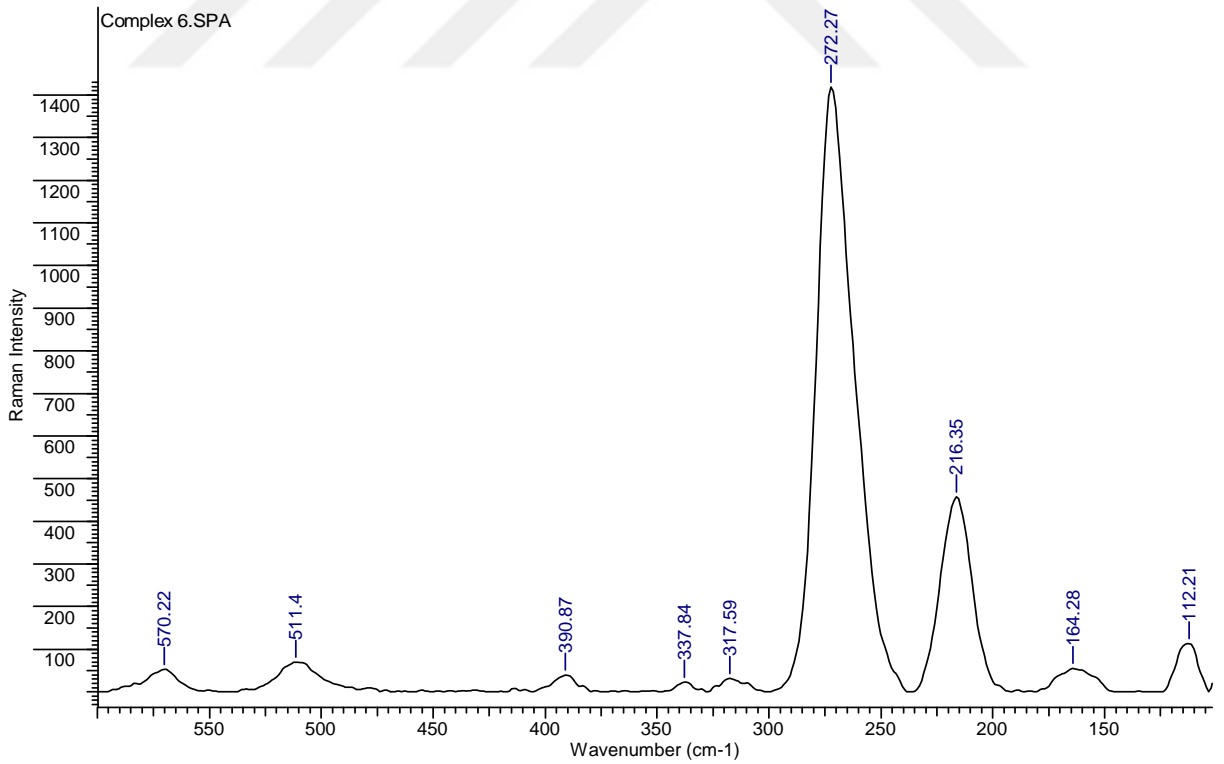
Şekil 4.15. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) bileşiğinin FT-Raman spektrumu



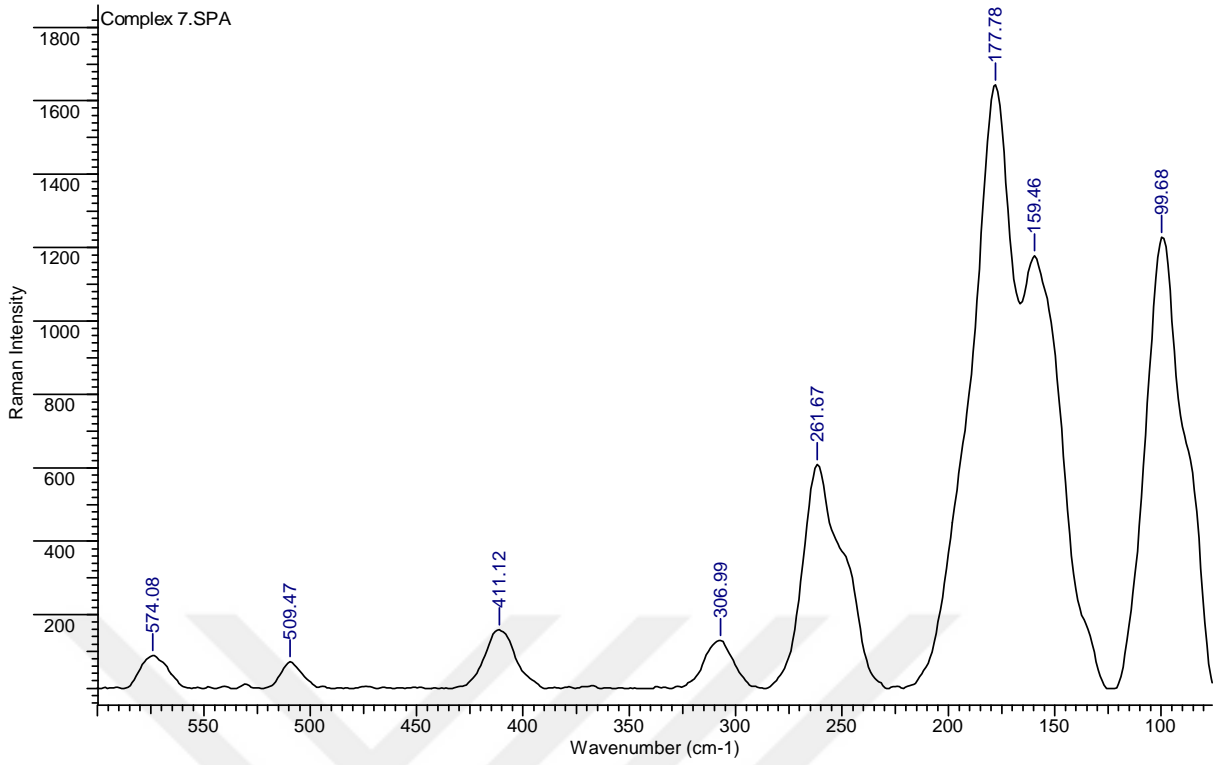
Şekil 4.16. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) bileşiğinin FT-Raman spektrumu



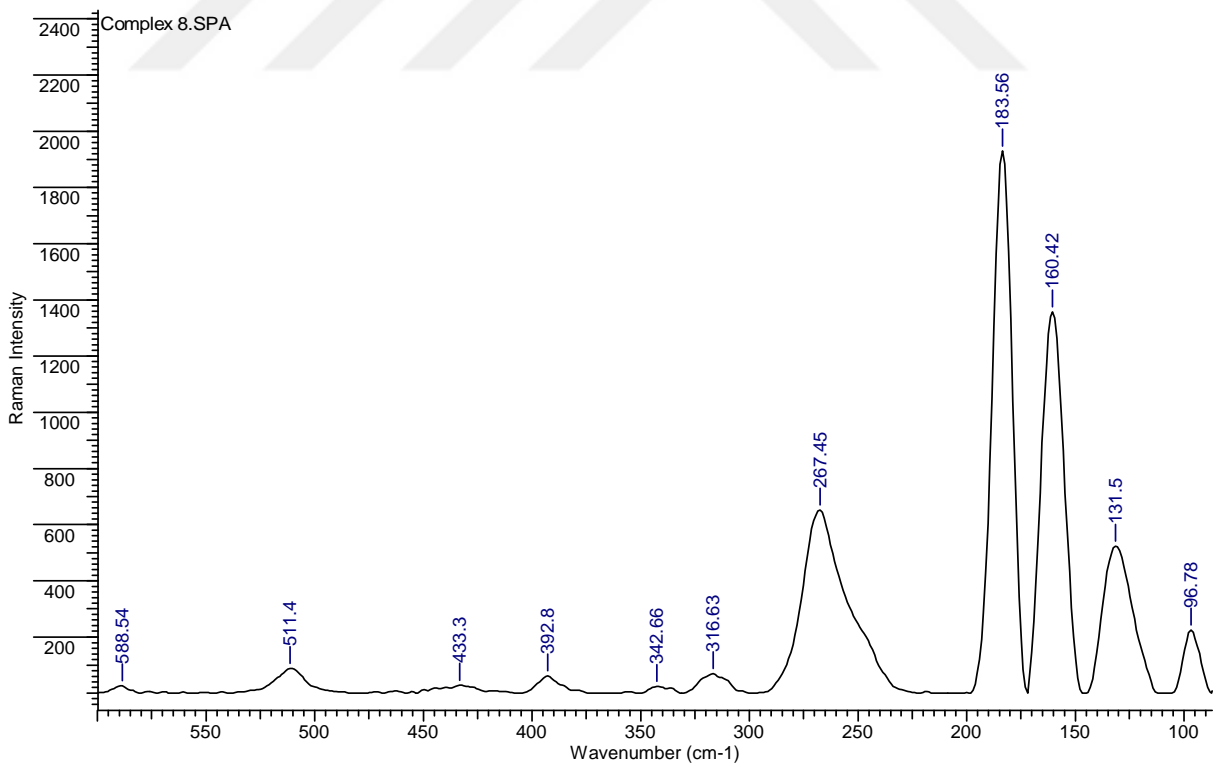
Şekil 4.17. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5) bileşiğinin FT-Raman spektrumu



Şekil 4.18. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\cdot(\text{CH}_3\text{OH})\}$ (6) bileşiğinin FT-Raman spektrumu



Şekil 4.19. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7) bileşiğinin FT-Raman spektrumu



Şekil 4.20. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) bileşiğinin FT-Raman spektrumu

4.4. Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)

Termogravimetri (TG), sıcaklık artışına karşılık maddenin kütlesinde meydana gelen değişimin belirlenmesinde kullanılan bir analiz yöntemidir. Kütle değişimlerinin nedeni, su gibi uçucu bileşenlerin uzaklaşması veya maddenin ayrışmasıdır. Termogravimetri ile, nitel bileşimi bilinen maddelerin kesin nicel analizleri yapılabileceği gibi yapıları bilinmeyen maddelerin bileşimleri de öngörülebilir. Termogravimetri cihazı duyarlı analitik bir terazi, ısıtma bölmesi, sıcaklık ölçüm ve kontrol birimi, kütle ve sıcaklık değişimlerini otomatik olarak kaydeden bir sistem ve örnek maddesinin içinde bulunduğu atmosferi kontrol eden bir sistemden oluşur. Diferansiyel (DTA) analizde ise, numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı sıcaklık uygulanarak ölçülür (Yıldız, Genç ve Bektaş, 1997).

Bizmut(III) halojenür komplekslerinin termal stabilitesi, TG-DTA analizi ile kontrol edildi. Bizmut(III) halojenür kompleksleri (1-8)'in TG-DTA diyagramları nitrojen atmosferi altında 30-1000 °C sıcaklık aralığında kaydedildi. Sentezlenen ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinin (1-8) TG-DTA eğrileri Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24, Şekil 4.25, Şekil 4.26, Şekil 4.27, Şekil 4.28, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da verilmiştir.

$\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) kompleksinin termal analizi, 179 °C 'ye kadar kararlıdır ve toplam kütle kaybı %94,97 olan üç ayrışma adımını (179-970 °C) içerir. Ayrışmanın ilk aşaması (179-450 °C), dört ligand molekülünün ayrılmasına bağlı olarak %56,57 kütle kaybını içerir (hesaplanan %56,79). İkinci ayrışma aşaması (450-860 °C), altı klor atomunun ayrılmasından dolayı %14,39 kütle kaybı içerir (hesaplanan %14,57). Son olarak %24,01 kütle kaybının (860-970 °C) üçüncü aşaması bizmut kalıntılarına karşılık gelmektedir.

$\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2) kompleksinin termal analizi, 189 °C 'ye kadar kararlıdır ve toplam kütle kaybı %92,46 olan üç ayrışma adımını (189-970 °C) içerir. Ayrışmanın ilk aşaması (189-498 °C), dört ligand molekülünün ayrılmasına bağlı olarak %58,35 kütle kaybını içerir (hesaplanan %58,39). İkinci ayrışma aşaması (498-871 °C), altı klor atomunun ayrılmasından dolayı %13,73 kütle kaybı içerir (hesaplanan %14,03). Son olarak %20,37 kütle kaybının (871-970 °C) üçüncü aşaması bizmut kalıntılarına karşılık gelmektedir.

$\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) kompleksinin termal analizi, 198 °C 'ye kadar kararlıdır ve toplam kütle kaybı %93,43 olan üç ayrışma adımını (198-975 °C) içerir. Ayrışmanın ilk aşaması (198-367 °C), dört ligand molekülünün ve üç brom atomunun ayrılmasına bağlı olarak %64,07 kütle kaybını içerir (hesaplanan %62,11). İkinci ayrışma

aşaması (367-557 °C), üç brom atomunun ayrılmasından dolayı %14,92 kütle kaybını içerir (hesaplanan % 14,44). Son olarak %14,45 kütle kaybının (557-975 °C) üçüncü aşaması bizmut kalıntılarına karşılık gelmektedir.

{[BiBr₂(μ₂-Br)(η¹-S-Hacpetsc)₂]₂} (4) kompleksinin termal analizi, 187 °C 'ye kadar kararlıdır ve toplam kütle kaybı %92,44 olan üç ayrışma adımını (187-933 °C) içerir. Ayrışmanın ilk aşaması (187-363 °C), dört ligand molekülünün ve üç brom atomunun ayrılmasına bağlı olarak %63,07 kütle kaybını içerir (hesaplanan %63,10). İkinci ayrışma aşaması (363-547 °C), üç brom atomunun ayrılmasından dolayı %13,92 kütle kaybını içerir (hesaplanan % 13,44). Son olarak %15,45 kütle kaybının (547-933 °C) üçüncü aşaması bizmut kalıntılarına karşılık gelmektedir.

{[BiCl₃(η¹-S-Hbzmtsc)₃]} (5) kompleksinin termal analizi, 189 °C 'ye kadar kararlıdır ve toplam kütle kaybı %82,75 olan üç ayrışma adımını (189-938 °C) içerir. Ayrışmanın ilk aşaması (189-440 °C) üç ligand molekülünün ayrılmasından dolayı %64,80'lik kütle kaybı içerir (hesaplanan %64,77). İkinci ayrışma aşaması (440-840 °C) üç klor molekülünün ayrılmasından dolayı %11,29'lük kütle kaybı içermektedir (hesaplanan %11,88). Son olarak, %6,65 kütle kaybının (840-938 °C) son aşaması olan bizmut kalıntılarına karşılık gelir.

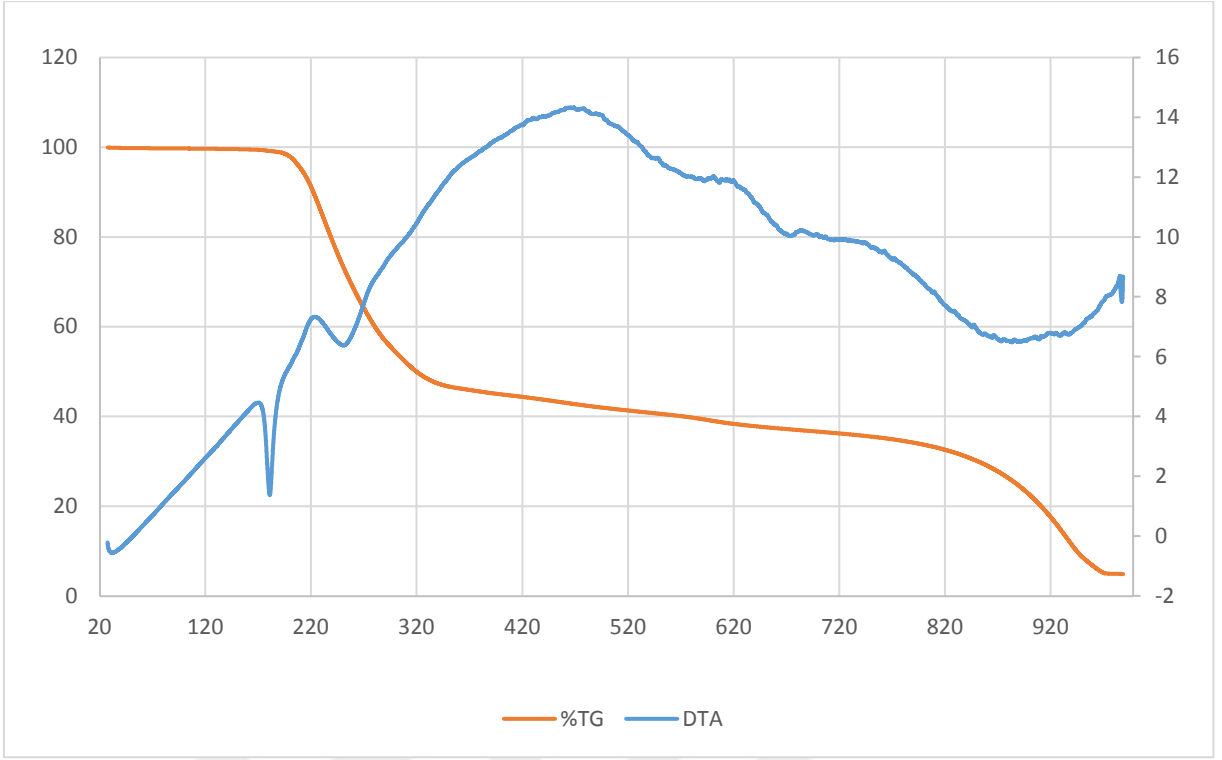
{[BiCl₃(η¹-S-Hbzetsc)₃].CH₃OH} (6) kompleksinin termal analizi, 146 °C 'ye kadar kararlıdır ve toplam kütle kaybı %83,60 olan dört ayrışma adımını (146-938 °C) içerir. Ayrışmanın ilk aşaması (146-160 °C) bir metanol molekülünün ayrılmasına karşılık gelen %3,20'lik bir kütle kaybı içerir (hesaplanan %3,30). İkinci ayrışma aşaması (160-325 °C) üç ligand molekülünün ayrılmasından dolayı %63,42'lik kütle kaybı içerir (hesaplanan %64,16). Üçüncü ayrışma aşaması (325-860 °C) üç klor molekülünün ayrılmasından dolayı %10,82'lik kütle kaybı içermektedir (hesaplanan %10,97). Son olarak, %6,15 kütle kaybının (860-938 °C) son aşaması olan bizmut kalıntılarına karşılık gelir.

{[BiBr₃(η¹-S-Hbzmtsc)₃]} (7) kompleksinin termal analizi, 194 °C 'ye kadar kararlıdır ve toplam kütle kaybı %84,61 olan iki ayrışma adımını (194-940 °C) içerir. Ayrışmanın ilk aşaması (194-380 °C) üç ligand molekülünün ve üç brom atomunun ayrılmasından dolayı %79,04'lük kütle kaybı içerir (hesaplanan %79,68). İkinci ayrışma aşaması %5,57 kütle kaybının (380-940 °C) son aşaması olan bizmut kalıntılarına karşılık gelir.

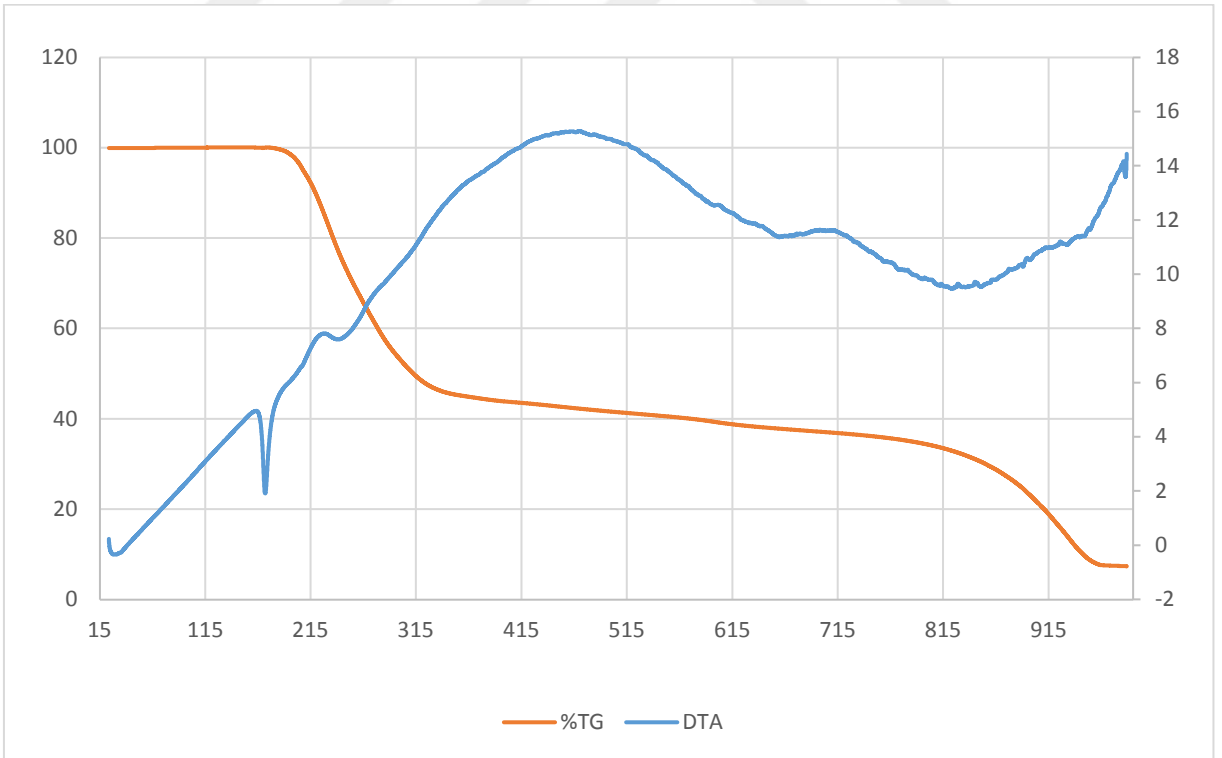
{[BiBr₃(η¹-S-Hbzetsc)₃]} (8) kompleksinin termal analizi, 184 °C 'ye kadar kararlıdır ve toplam kütle kaybı %88,18 olan iki ayrışma adımını (184-938 °C) içerir. Ayrışmanın ilk

aşaması (184-376 °C) üç ligand molekülünün ve üç brom atomunun ayrılmasından dolayı %80,14'lük kütle kaybı içerir (hesaplanan %80,47). İkinci ayrışma aşaması %8,03 kütle kaybının (376-938 °C) son aşaması olan bizmut kalıntılarına karşılık gelir.

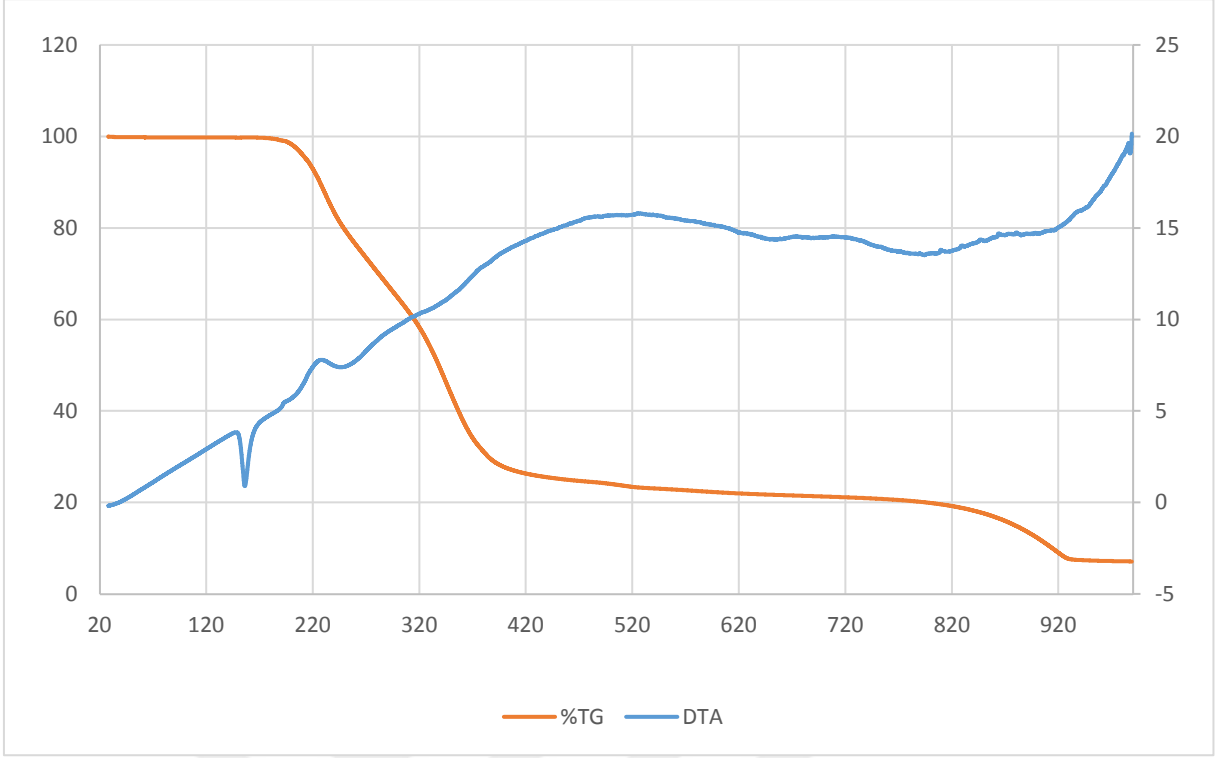




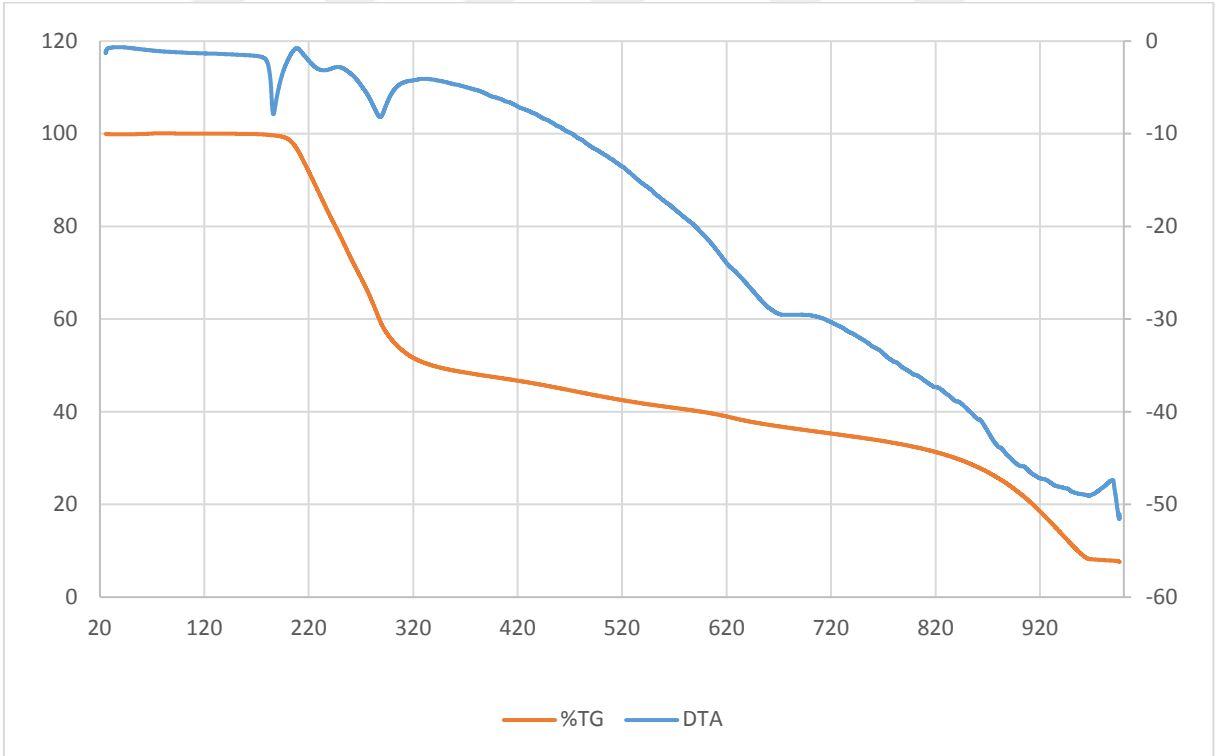
Şekil 4.21. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) kompleksinin TG-DTA eğrisi



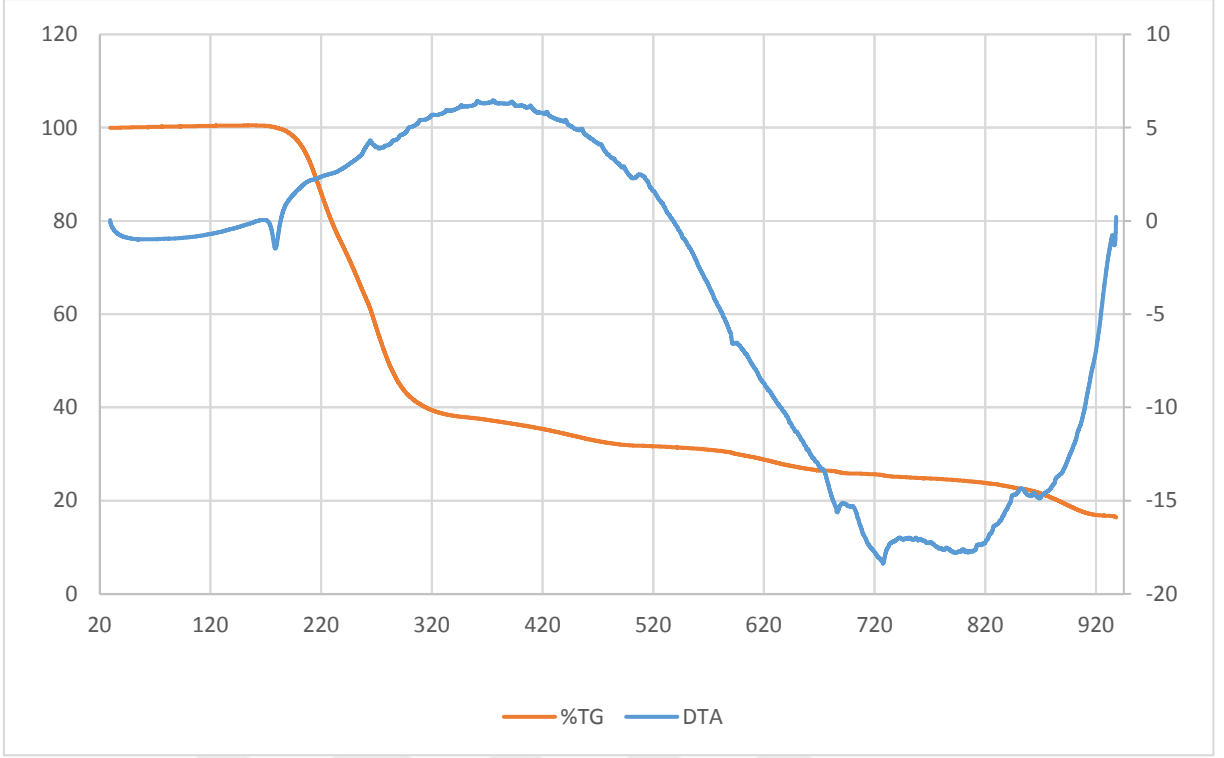
Şekil 4.22. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2) kompleksinin TG-DTA eğrisi



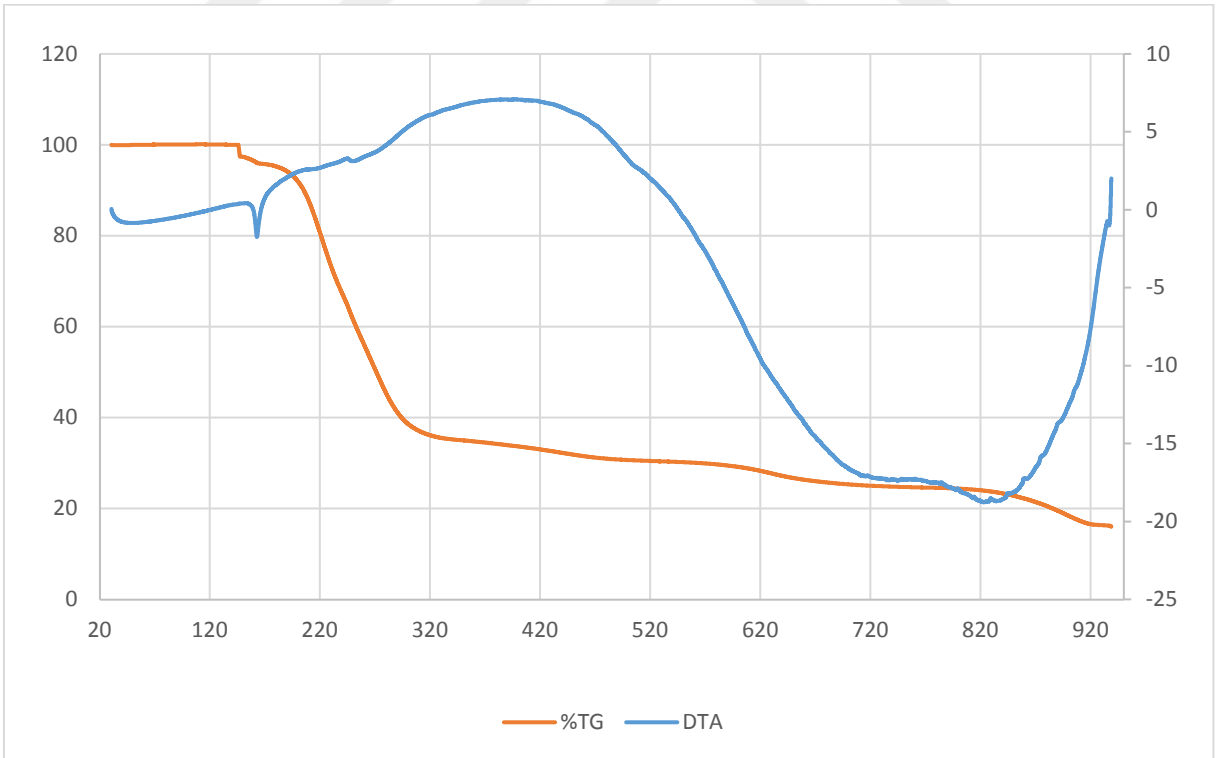
Şekil 4.23. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) kompleksinin TG-DTA eğrisi



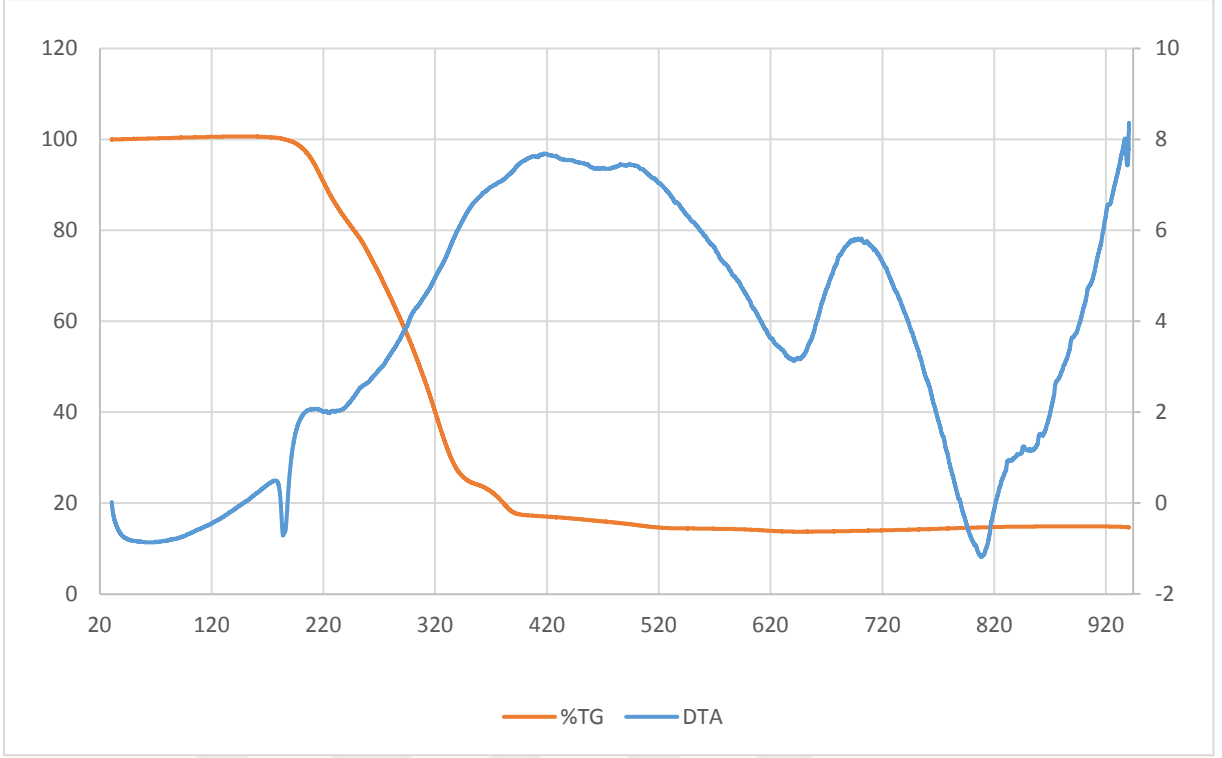
Şekil 4.24. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) kompleksinin TG-DTA eğrisi



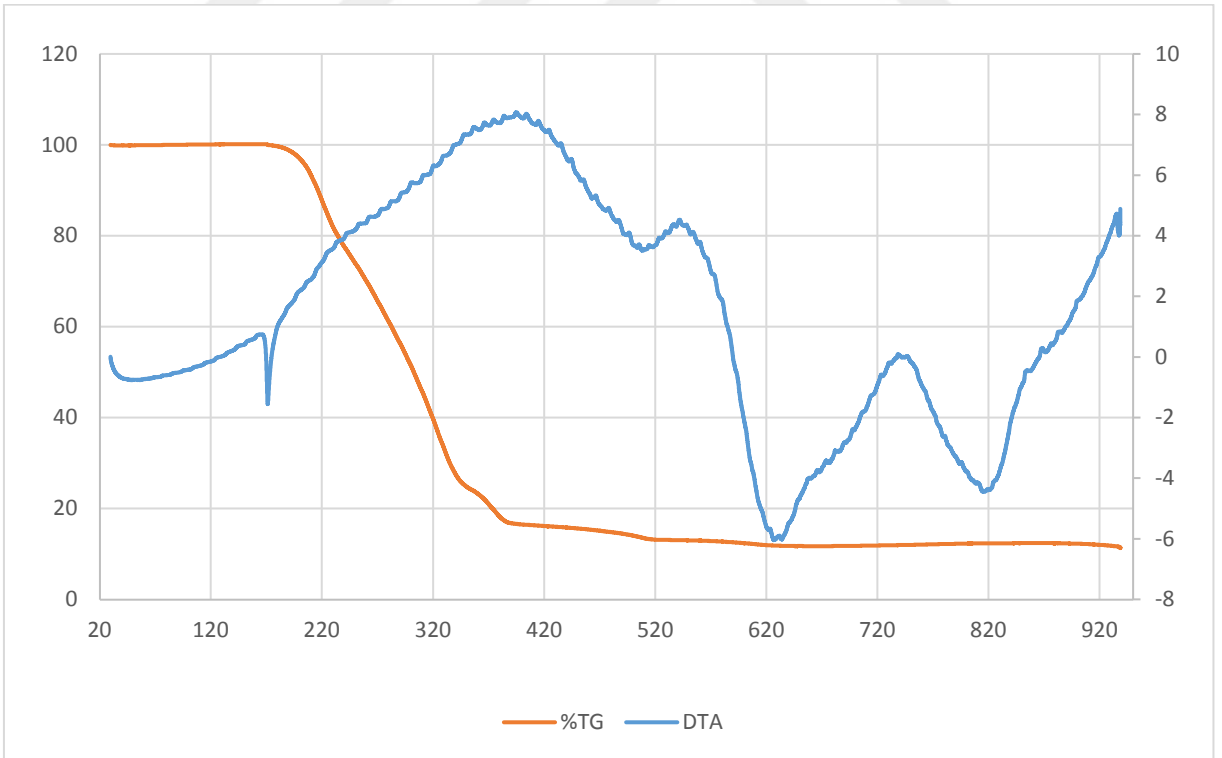
Şekil 4.25. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5) kompleksinin TG-DTA eğrisi



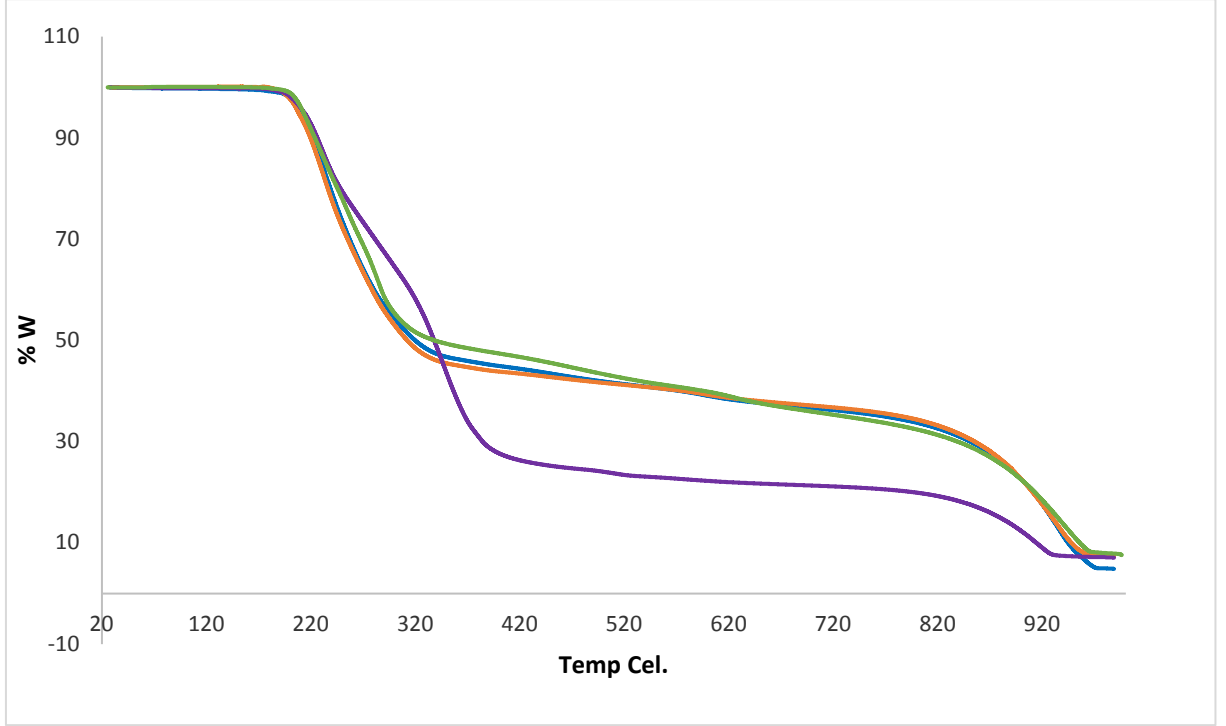
Şekil 4.26. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (6) kompleksinin TG-DTA eğrisi



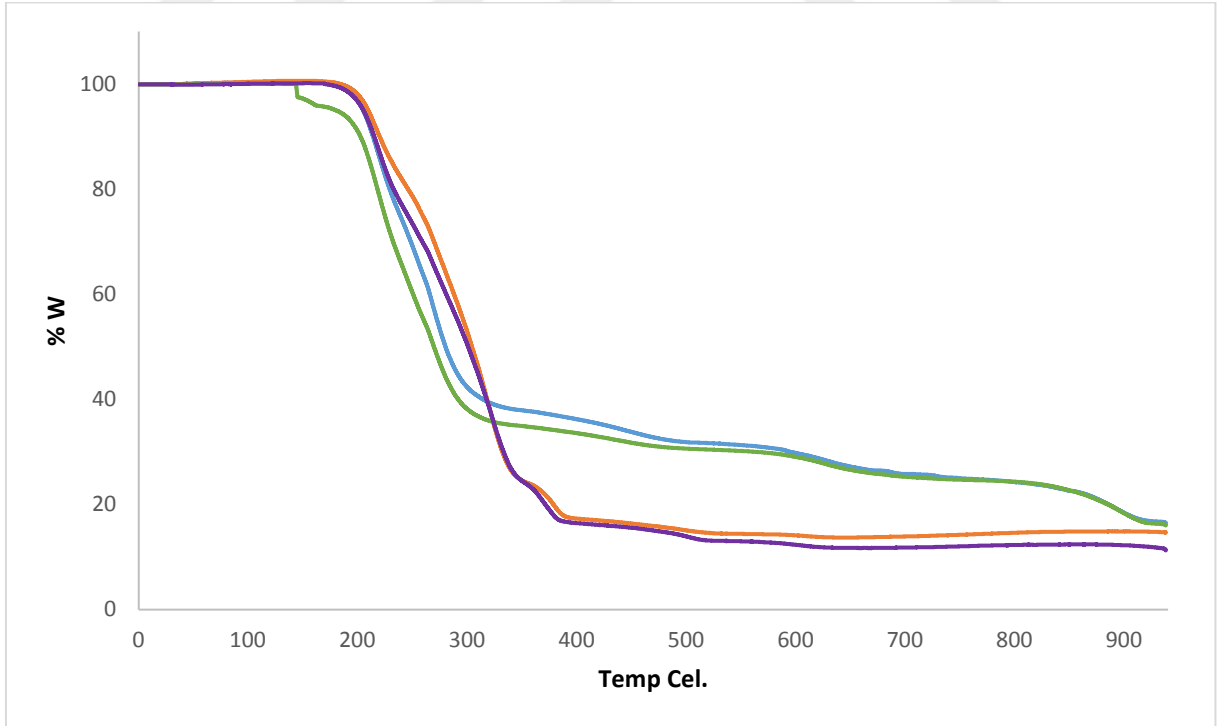
Şekil 4.27. $[[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]$ (7) kompleksinin TG-DTA eğrisi



Şekil 4.28. $[[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]$ (8) kompleksinin TG-DTA eğrisi



Şekil 4.29. Sentezlenen bizmut(III) komplekslerinin $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) (—), $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (2) (—), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) (—) ve $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (4) (—) TG-DTA eğrileri



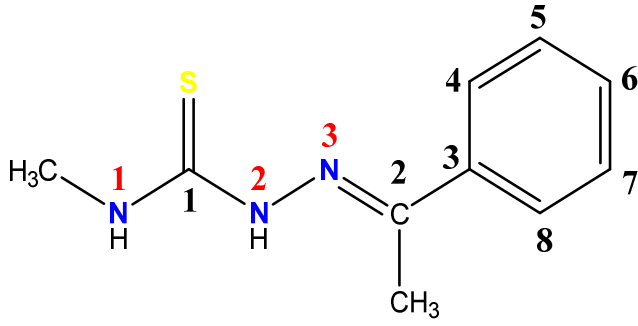
Şekil 4.30. Sentezlenen bizmut(III) komplekslerinin $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5) (—), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ (6) (—), $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7) (—) ve $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (8) (—) TG-DTA eğrileri

4.5. ^1H ve ^{13}C Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

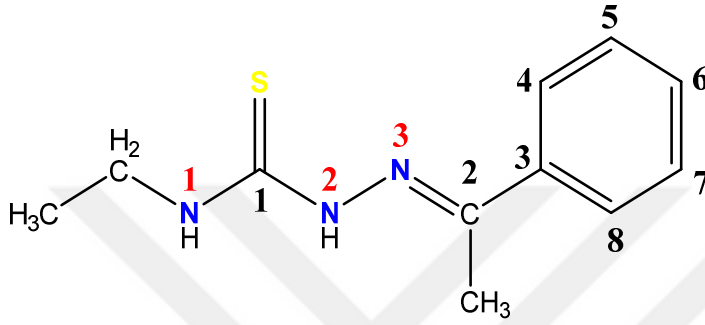
^1H ve ^{13}C nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, moleküllerdeki atomların elektromanyetik ışımının belirli bir bölgesini soğurmaları sonucu meydana gelmektedir. NMR spektrumları bazı atom çekirdekleri tarafından elektromanyetik ışımının radyo dalgaları bölgesinin soğurulması sonucu ortaya çıkmaktadır. Bir NMR spektrumundaki piklerin sayısı molekülde değişik türdeki çekirdekleri, piklerin yerleri çekirdeğin türünü ve kimyasal çevresini, piklerin bağlı alanları her tür çekirdeğin bağlı alanını ve piklerin yarıma durumu ise hangi çekirdeklerin birbirinden etkilendiğini göstermektedir (Erdik, 2008).

Bir NMR spektroskopisi, radyofrekans vericisi, radyofrekans alıcısı, mıknatıs veya elektromıknatıs, vericinin frekansını veya manyetik şiddetini değiştiren bir düzenek ve bir kaydediciden oluşmaktadır. Vericinin frekansı veya manyetik alan şiddeti değiştirilerek çekirdeklerin rezonans durumu alıcıda tespit edilmekte ve kaydedicide NMR soğurma piki olarak kaydedilmektedir (Erdik, 2008).

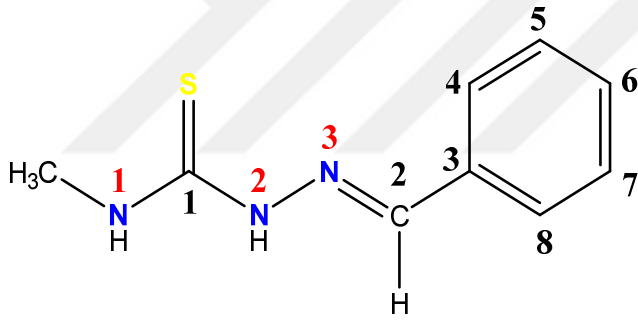
Asetofenenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bu ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinin (1-8) ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları DMSO- d_6 çözücüsü içerisinde kaydedilmiştir. DMSO- d_6 çözücüsüne ait çözücü pikleri ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarında sırasıyla 2,54 ppm ve 40,45 ppm'de gözlemlenmiştir. Sentezlenen asetofenenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bu ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinin ^1H ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.5'de verilmiştir. Şekil 4.31'de asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların molekül yapıları yer almaktadır. Sentezlenen asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bu ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinin (1-8) ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.32, Şekil 4.33, Şekil 4.34, Şekil 4.35, Şekil 4.36, Şekil 4.37, Şekil 4.38, Şekil 4.39, Şekil 4.40, Şekil 4.41, Şekil 4.42, Şekil 4.43, Şekil 4.44, Şekil 4.45, Şekil 4.46, Şekil 4.47, Şekil 4.48, Şekil 4.49, Şekil 4.50, Şekil 4.51, Şekil 4.52, Şekil 4.53, Şekil 4.54, Şekil 4.55'te verilmiştir.



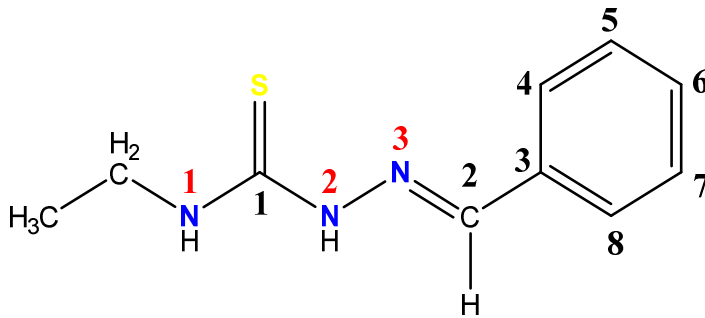
Asetofenon-N-metil tiyosemikarbazon



Asetofenon-N-etil tiyosemikarbazon



Benzaldehit-N-metil tiyosemikarbazon



Benzaldehit-N-etil tiyosemikarbazon

Şekil 4.31. Asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların molekül yapıları

Çizelge 4.5. Sentezlenen asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandlar ve bu ligandların bizmut(III) komplekslerin ¹H ve ¹³C NMR spektrumlarında gözlenen kimyasal kayma değerleri (ppm)

Sentezlenen Ligandlar ve Kompleksler	¹ H NMR Kimyasal Kayma Değerleri (ppm)	¹³ C NMR Kimyasal Kayma Değerleri (ppm)
Hacpmtsc	10,32-10,42 (d, 1H, N ² H), 8,52-8,62 (d, 1H, N ¹ H), 7,97-8,07 (d, 2H, C ⁴ H, C ⁸ H), 7,43-7,52 (d, 3H, C ⁵ H, C ⁶ H, C ⁷ H), 3,09-3,19 (d, 3H, metil grubu), 2,34 (s, 1H, C ² -CH ₃)	179,64 (C1), 148,47 (C2), 138,66 (C3), 130,10 (C6), 129,19 (C5-7), 127,52 (C4-8), 32,09 (metil grubu), 14,98 (CH ₃ C ⁷)
Hacpetsc	10,23 (s, 1H, N ⁰ -H), 8,57 (s, 1H, N ¹ H), 7,96-7,97 (d, 2H, C ⁴ H, C ⁸ H), 7,43-7,44 (d, 3H, C ⁵ H, C ⁶ H, C ⁷ H), 3,66-3,69 (t, 4H, CH ₂ -etil grubu), 2,34 (s, 1H, C ² -CH ₃), 1,18-1,21 (t, 3H, CH ₃ -etil grubu)	178,59 (C1), 148,56 (C2), 138,65 (C3), 130,11 (C6), 129,20 (C5-7), 127,52 (C4-8), 39,42 (CH ₂ -etil grubu), 15,52 (CH ₃ C ⁷), 15,03 (CH ₃ -etil grubu)
Hbzmtsc	11,56 (s, 1H, N ² H), 8,56-8,57 (d, 1H, N ¹ H), 8,09 (s, 1H, C ² H), 7,83-7,85 (t, 2H, C ⁴ H, C ⁸ H), 7,43-7,45 (d, 3H, C ⁵ H, C ⁶ H, C ⁷ H), 3,06-3,07 (d, 3H, CH ₃ -metil grubu)	178,71 (C1), 142,62 (C2), 135,25 (C3), 130,69 (C5-7), 129,60 (C4-8), 128,15 (C6), 31,83 (CH ₃ -metil grubu)
Hbzetsc	11,50 (s, 1H, N ² H), 8,58-8,61 (t, 1H, N ¹ H), 8,11 (s, 1H, C ² H), 7,82-7,85 (m, 2H, C ⁴ H, C ⁸ H), 7,40-7,45 (m, 3H, C ⁵ H, C ⁶ H, C ⁷ H), 3,62-3,69 (q, 4H, CH ₂ -etil grubu), 1,18-1,21 (t, 3H, CH ₃ -etil grubu)	177,65 (C1), 142,72 (C2), 135,22 (C3), 130,74 (C5-7), 129,62 (C4-8), 128,22 (C6), 39,30 (CH ₂ -etil grubu), 15,65 (CH ₃ -etil grubu)
{[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (1)	10,27 (s, 4H, N ² H), 8,49 (s, 4H, N ¹ H), 7,94-7,96 (d, 8H, C ⁴ H, C ⁸ H), 7,41-7,42 (d, 12H, C ⁵ H, C ⁶ H, C ⁷ H), 3,06-3,09 (d, 12H, metil grubu), 2,31-2,33 (d, 4H, C ² -CH ₃)	179,52 (C1), 148,59 (C2), 138,63 (C3), 130,16 (C6), 129,22 (C5-7), 127,54 (C4-8), 32,12 (metil grubu), 15,03 (CH ₃ C ²)
{[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (2)	10,19 (s, 4H, N ² H), 8,55 (s, 4H, N ¹ H), 7,94-7,96 (m, 8H, C ⁴ H, C ⁸ H), 7,43-7,45 (m, 12H, C ⁵ H, C ⁶ H, C ⁷ H), 3,64-3,68 (t, 16H, CH ₂ -etil grubu), 2,33 (s, 4H, C ² -CH ₃), 1,16-1,20 (t, 12H, CH ₃ -etil grubu)	178,45 (C1), 148,71 (C2), 138,63 (C3), 130,18 (C6), 129,24 (C5-7), 127,55 (C4-8), 39,46 (CH ₂ -etil grubu), 15,55 (CH ₃ C ²), 15,08 (CH ₃ -etil grubu)

{[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (3)	10,28 (s, 4H, N ² H), 8,51-8,52 (d, 4H, N ¹ H), 7,95-7,97 (t, 8H, C ⁴ H, C ⁸ H), 7,42-7,43 (d, 12H, C ⁵ H, C ⁶ H, C ⁷ H), 3,07-3,08 (d, 12H, metil grubu), 2,33 (s, 4H, C ² -CH ₃)	179,46 (C1), 148,59 (C2), 138,59 (C3), 130,10 (C6), 129,16 (C5-7), 127,49 (C4-8), 32,07 (metil grubu), 14,97 (CH ₃ -C2)
{[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (4)	10,17 (s, 4H, N ² H), 8,55 (s, 4H, N ¹ H), 7,92-7,94 (t, 8H, C ⁴ H, C ⁸ H), 7,40-7,42 (t, 12H, C ⁵ H, C ⁶ H, C ⁷ H), 3,61-3,67 (q, 16H, CH ₂ -etil grubu), 2,30-2,33 (d, 4H, C ² -CH ₃), 1,14-1,20 (q, 12H, CH ₃ -etil grubu)	178,36 (C1), 148,74 (C2), 138,60 (C3), 130,19 (C6), 129,24 (C5-7), 127,55 (C4-8), 39,47 (CH ₂ -etil grubu), 15,54 (CH ₃ -C2), 15,09 (CH ₃ -etil grubu)
{[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃]} (5)	11,54 (s, 3H, N ² H), 8,55 (s, 3H, N ¹ H), 8,09 (s, 3H, C ² H), 7,82-7,83 (d, 6H, C ⁴ H, C ⁸ H), 7,43-7,45 (t, 9H, C ⁵ H, C ⁶ H, C ⁷ H), 3,05-3,07 (d, 9H, CH ₃ -metil grubu)	178,66 (C1), 142,65 (C2), 135,25 (C3), 130,74 (C6), 129,65 (C5-7), 128,18 (C4-8), 3,86 (-CH ₃)
{[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃]·CH ₃ OH} (6)	11,48 (s, 3H, N ² H), 8,57-8,59 (t, 3H, N ¹ H), 8,09 (s, 3H, C ² H), 7,81-7,83 (d, 6H, C ⁴ H, C ⁸ H), 7,40-7,45 (p, 9H, C ⁵ H, C ⁶ H, C ⁷ H), 3,61-3,66 (q, 12H, CH ₂ -etil grubu), 1,17-1,19 (t, 9H, CH ₃ -etil grubu), 3,20 (s, metanol)	177,60 (C1), 142,78 (C2), 135,18 (C3), 130,76 (C6), 129,63 (C5-7), 128,21 (C4-8), 39,32 (-CH ₂ -etil grubu), 15,66 (-CH ₃ -etil grubu), (49,65, metanol)
{[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃]} (7)	11,54 (s, 3H, N ² H), 8,55-8,56 (d, 3H, N ¹ H), 8,08 (s, 3H, C ² H), 7,82-7,83 (d, 6H, C ⁴ H, C ⁸ H), 7,41-7,45 (p, 9H, C ⁵ H, C ⁶ H, C ⁷ H), 3,05-3,06 (d, 9H, CH ₃ -metil grubu)	178,61 (C1), 142,65 (C2), 135,22 (C3), 130,72 (C6), 129,62 (C5-7), 128,16 (C4-8), 31,86 (-CH ₃)
{[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃]} (8)	11,48 (s, 3H, N ² H), 8,58-8,60 (t, 3H, N ¹ H), 8,09 (s, 3H, C ² H), 7,82-7,83 (d, 6H, C ⁴ H, C ⁸ H), 7,41-7,45 (p, 9H, C ⁵ H, C ⁶ H, C ⁷ H), 3,61-3,65 (q, 12H, CH ₂ -etil grubu), 1,17-1,19 (t, 9H, CH ₃ -etil grubu),	177,56 (C1), 142,75 (C2), 135,17 (C3), 130,74 (C5-7), 129,61 (C4-8), 128,19 (C6), 39,29 (-CH ₂ -etil grubu), 15,63 (-CH ₃ -etil grubu)

Asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrum değerleri incelendiğinde NH protonlarına ait piklerin 11,32-11,42 ppm'de dublet ve 8,52-8,62 ppm'de dublet pik verdikleri gözlemlenmiştir. Ligandın fenil grubunda yer alan C^4 ve C^8 karbonlarındaki protonlar 7,97-8,07 ppm'de dublet, C^5 , C^6 ve C^7 karbonlarındaki protonlar 7,43-7,52 ppm'de dublet, metil grubu ise 3,09-3,19 ppm'de dublet pik vermektedir. Ayrıca ligandın C^2 karbonuna bağlı olan CH_3 'ün 2,34 ppm'de singlet pik verdiği belirlenmiştir.

Asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrum değerleri incelendiğinde NH protonlarına ait piklerin 10,23 ppm'de singlet ve 8,57 ppm'de singlet pik verdikleri gözlemlenmiştir. Ligandın fenil grubunda yer alan C^4 ve C^8 karbonlarındaki protonlar 7,96-7,97 ppm'de dublet, C^5 , C^6 ve C^7 karbonlarındaki protonlar 7,43-7,44 ppm'de dublet, etil grubuna ait CH_2 ve CH_3 karbonlarındaki protonlar sırasıyla 3,66-3,69 ppm'de triplet ve 1,18-1,21 ppm'de triplet pik vermektedir. Ayrıca ligandın C^2 karbonuna bağlı olan CH_3 'ün 2,34 ppm'de singlet pik verdiği belirlenmiştir.

Benzadehit-N-metiltiyosemikarbazon ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrum değerleri incelendiğinde NH protonlarına ait piklerin 11,56 ppm'de singlet ve 8,56-8,57 ppm'de dublet pik verdikleri gözlemlenmiştir. Ayrıca ligandın C^2 karbonunda bulunan protonun 8,09 ppm'de singlet, fenil grubunda yer alan C^4 ve C^8 karbonlarındaki protonların 7,83-7,85 ppm'de triplet, C^5 , C^6 ve C^7 karbonlarındaki protonların 7,43-7,45 ppm'de dublet, metil grubunun ise 3,06-3,07 ppm'de dublet pik verdiği belirlenmiştir.

Benzadehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrum değerleri incelendiğinde NH protonlarına ait piklerin 11,50 ppm'de singlet ve 8,58-8,61 ppm'de triplet pik verdikleri gözlemlenmiştir. Ayrıca ligandın C^2 karbonunda bulunan protonun 8,11 ppm'de singlet, fenil grubunda yer alan C^4 ve C^8 karbonlarındaki protonların 7,82-7,85 ppm'de kuartet, C^5 , C^6 ve C^7 karbonlarındaki protonların 7,40-7,47 ppm'de kuartet, etil grubuna ait CH_2 ve CH_3 karbonlarındaki protonların sırasıyla 3,62-3,69 ppm'de pentet ve 1,18-1,21 ppm'de triplet pik verdiği belirlenmiştir.

Asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrum değerleri incelendiğinde NH protonlarına ait piklerin 10,27 ppm'de singlet ve 8,49 ppm'de singlet pik verdikleri gözlemlenmiştir. Ligandın fenil grubunda yer alan C^4 ve C^8 karbonlarındaki protonlar 7,94-7,96 ppm'de dublet, C^5 , C^6 ve C^7 karbonlarındaki protonlar 7,41-7,42 ppm'de dublet, metil

grubu ise 3,06-3,09 ppm'de kuartet pik vermektedir. Ayrıca ligandın C² karbonuna bağlı olan CH₃'ün 2,31-2,33 ppm'de dublet pik verdiği belirlenmiştir.

Asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu {[BiCl₂(μ₂-Cl)(η¹-S-Hacpetsc)₂]₂} (2) kompleksinin ¹H-NMR spektrum değerleri incelendiğinde NH protonlarına ait piklerin 10,19 ppm'de singlet ve 8,55 ppm'de singlet pik verdikleri gözlemlenmiştir. Ligandın fenil grubunda yer alan C⁴ ve C⁸ karbonlarındaki protonlar 7,94-7,96 ppm'de kuartet, C⁵, C⁶ ve C⁷ karbonlarındaki protonlar 7,43-7,45 ppm'de kuartet, etil grubuna ait CH₂ ve CH₃ karbonlarındaki protonlar sırasıyla 3,64-3,68 ppm'de triplet ve 1,17-1,20 ppm'de triplet pik vermektedir. Ayrıca ligandın C² karbonuna bağlı olan CH₃'ün 2,33 ppm'de singlet pik verdiği belirlenmiştir.

Asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) bromür ile oluşturduğu {[BiBr₂(μ₂-Br)(η¹-S-Hacpmtsc)₂]₂} (3) kompleksinin ¹H-NMR spektrum değerleri incelendiğinde NH protonlarına ait piklerin 10,28 ppm'de singlet ve 8,51-8,52 ppm'de dublet pik verdikleri gözlemlenmiştir. Ligandın fenil grubunda yer alan C⁴ ve C⁸ karbonlarındaki protonlar 7,95-7,97 ppm'de triplet, C⁵, C⁶ ve C⁷ karbonlarındaki protonlar 7,42-7,43 ppm'de dublet, metil grubu ise 3,07-3,08 ppm'de dublet pik vermektedir. Ayrıca ligandın C² karbonuna bağlı olan CH₃'ün 2,33 ppm'de singlet pik verdiği belirlenmiştir.

Asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu {[BiBr₂(μ₂-Br)(η¹-S-Hacpetsc)₂]₂} (4) kompleksinin ¹H-NMR spektrum değerleri incelendiğinde NH protonlarına ait piklerin 10,17 ppm'de singlet ve 8,55 ppm'de singlet pik verdikleri gözlemlenmiştir. Ligandın fenil grubunda yer alan C⁴ ve C⁸ karbonlarındaki protonlar 7,92-7,94 ppm'de triplet, C⁵, C⁶ ve C⁷ karbonlarındaki protonlar 7,40-7,42 ppm'de triplet, etil grubuna ait CH₂ ve CH₃ karbonlarındaki protonlar sırasıyla 3,61-3,67 ppm'de kuartet ve 1,14-1,20 ppm'de kuartet pik vermektedir. Ayrıca ligandın C² karbonuna bağlı olan CH₃'ün 2,30-2,33 ppm'de dublet pik verdiği belirlenmiştir.

Benzadehit-N-metiltiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu {[BiCl₃(η¹-S-Hbzmtsc)₃]} (5) kompleksinin ¹H-NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri; NH protonu için 11,54 ppm'de singlet ve 8,55 ppm'de singlet, ligandın C² karbonunda bulunan protonun 8,09 ppm'de singlet, fenil grubundaki C⁴ ve C⁸ karbonlarındaki protonların 7,82-7,83 ppm'de dublet, C⁵, C⁶ ve C⁷ karbonlarındaki protonlarında 7,43-7,45 ppm'de triplet, metil grubunun ise 3,05-3,07 ppm'de dublet pik verdiği tespit edilmiştir.

Benzadehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\cdot(\text{CH}_3\text{OH})\}$ (6) kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki kimyasal kayma değerleri; NH protonu için 11,48 ppm'de singlet ve 8,57-8,59 ppm'de dublet, ligandın C^2 karbonunda bulunan protonun 8,09 ppm'de singlet, fenil grubundaki C^4 ve C^8 karbonlarındaki protonların 7,81-7,83 ppm'de dublet, C^5 , C^6 ve C^7 karbonlarındaki protonlarında 7,40-7,45 ppm'de multitriplet, etil grubuna ait CH_2 ve CH_3 karbonlarındaki protonların sırasıyla 3,61-3,66 ppm'de pentet ve 1,17-1,19 ppm'de triplet pik verdiği tespit edilmiştir. Ayrıca sentezlenen bileşiğin yapısında bulunan metanol çözücüsüne ait protonların 3,20 ppm'de singlet pik verdiği görülmektedir.

Benzadehit-N-metiltiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) bromür ile oluşturduğu $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7) kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki kimyasal kayma değerleri; NH protonu için 11,54 ppm'de singlet ve 8,55-8,56 ppm'de dublet, ligandın C^2 karbonunda bulunan protonun 8,08 ppm'de singlet, fenil grubundaki C^4 ve C^8 karbonlarındaki protonların 7,82-7,83 ppm'de dublet, C^5 , C^6 ve C^7 karbonlarındaki protonlarında 7,41-7,45 ppm'de multitriplet, metil grubunun ise 3,05-3,06 ppm'de dublet pik verdiği tespit edilmiştir.

Benzadehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) bromür ile oluşturduğu $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ki kimyasal kayma değerleri; NH protonu için 11,48 ppm'de singlet ve 8,58-8,60 ppm'de triplet, ligandın C^2 karbonunda bulunan protonun 8,09 ppm'de singlet, fenil grubundaki C^4 ve C^8 karbonlarındaki protonların 7,82-7,83 ppm'de dublet, C^5 , C^6 ve C^7 karbonlarındaki protonlarında 7,41-7,45 ppm'de multitriplet, etil grubuna ait CH_2 ve CH_3 karbonlarındaki protonların sırasıyla 3,61-3,65 ppm'de pentet ve 1,17-1,19 ppm'de triplet pik verdiği tespit edilmiştir.

Asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum değerleri incelendiğinde liganda ait $\text{C}=\text{S}$ 'deki karbon atomunun 179,64 ppm'de pik verdiği ve ligandın yapısındaki C^2 , C^3 ve C^6 karbonlarının sırasıyla 148,47, 138,66 ve 130,10 ppm'de, C^5 ve C^7 karbonlarının 129,19 ppm'de, C^4 ve C^8 karbonlarının 127,52 ppm'de, metil grubunun 32,09 ppm'de, $\text{CH}_3\text{-C}^2$ karbonunun ise 14,98 ppm'de pik verdiği belirlenmiştir.

Asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum değerleri incelendiğinde liganda ait $\text{C}=\text{S}$ 'deki karbon atomunun 178,59 ppm'de pik verdiği ve ligandın yapısındaki C^2 , C^3 ve C^6 karbonlarının sırasıyla 148,56, 138,65 ve 130,11 ppm'de, C^5 ve C^7 karbonlarının 129,20 ppm'de, C^4 ve C^8 karbonlarının 127,52 ppm'de, etil grubundaki CH_2 ve

CH₃ karbonlarının ise sırasıyla 39,42 ve 15,03 ppm'de, CH₃-C² karbonunun ise 15,52 ppm'de pik verdiği belirlenmiştir.

Benzadehit-N-metiltiyosemikarbazon ligandının ¹C-NMR spektrum değerleri incelendiğinde liganda ait C=S'deki karbon atomunun 178,71 ppm'de pik verdiği ve ligandın yapısındaki C², C³ ve C⁶ karbonlarının sırasıyla 142,62, 135,25 ve 130,69 ppm'de, C⁵ ve C⁷ karbonlarının 129,60 ppm'de, C⁴ ve C⁸ karbonlarının 128,15 ppm'de, metil grubunun ise 31,83 ppm'de pik verdiği belirlenmiştir.

Benzadehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandının ¹C-NMR spektrum değerleri incelendiğinde liganda ait C=S'deki karbon atomunun 177,65 ppm'de pik verdiği ve ligandın yapısındaki C², C³ ve C⁶ karbonlarının sırasıyla 142,72, 135,22 ve 130,74 ppm'de, C⁵ ve C⁷ karbonlarının 129,62 ppm'de, C⁴ ve C⁸ karbonlarının 128,22 ppm'de, etil grubundaki CH₂ ve CH₃ karbonlarının ise sırasıyla 39,30 ve 15,65 ppm'de pik verdiği belirlenmiştir.

Asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu {[BiCl₂(μ₂-Cl)(η¹-S-Hacpmtsc)₂]₂} (1) kompleksinin ¹C-NMR spektrum değerleri incelendiğinde C=S'deki karbon atomunun 179,52 ppm'de pik verdiği ve ligandın yapısındaki C², C³ ve C⁶ karbonlarının sırasıyla 148,59, 138,63 ve 130,16 ppm'de, C⁵ ve C⁷ karbonlarının 129,22 ppm'de, C⁴ ve C⁸ karbonlarının 127,54 ppm'de, metil grubunun 32,12 ppm'de, CH₃-C² karbonunun ise 15,03 ppm'de pik verdiği belirlenmiştir.

Asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu {[BiCl₂(μ₂-Cl)(η¹-S-Hacpetsc)₂]₂} (2) kompleksinin ¹C-NMR spektrum değerleri incelendiğinde C=S'deki karbon atomunun 178,45 ppm'de pik verdiği ve ligandın yapısındaki C², C³ ve C⁶ karbonlarının sırasıyla 148,71, 138,63 ve 130,18 ppm'de, C⁵ ve C⁷ karbonlarının 129,24 ppm'de, C⁴ ve C⁸ karbonlarının 127,55 ppm'de, etil grubundaki CH₂ ve CH₃ karbonlarının ise sırasıyla 39,46 ve 15,08 ppm'de, CH₃-C² karbonunun ise 15,55 ppm'de pik verdiği belirlenmiştir.

Asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) bromür ile oluşturduğu {[BiBr₂(μ₂-Br)(η¹-S-Hacpmtsc)₂]₂} (3) kompleksinin ¹C-NMR spektrum değerleri incelendiğinde C=S'deki karbon atomunun 179,46 ppm'de pik verdiği ve ligandın yapısındaki C², C³ ve C⁶ karbonlarının sırasıyla 148,59, 138,59 ve 130,10 ppm'de, C⁵ ve C⁷ karbonlarının 129,16 ppm'de, C⁴ ve C⁸ karbonlarının 127,49 ppm'de, metil grubunun 32,07 ppm'de, CH₃-C² karbonunun ise 14,97 ppm'de pik verdiği belirlenmiştir.

Asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) bromür ile oluşturduğu $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) kompleksinin $^1\text{C-NMR}$ spektrum değerleri incelendiğinde C=S'deki karbon atomunun 178,36 ppm'de pik verdiği ve ligandın yapısındaki C^2 , C^3 ve C^6 karbonlarının sırasıyla 148,74, 138,60 ve 130,19 ppm'de, C^5 ve C^7 karbonlarının 129,24 ppm'de, C^4 ve C^8 karbonlarının 127,55 ppm'de, etil grubundaki CH_2 ve CH_3 karbonlarının ise sırasıyla 39,47 ve 15,09 ppm'de, $\text{CH}_3\text{-C}^2$ karbonunun ise 15,54 ppm'de pik verdiği belirlenmiştir.

Benzadehit-N-metiltiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5) kompleksinin $^1\text{C-NMR}$ spektrum değerleri incelendiğinde C=S'deki karbon atomunun 178,66 ppm'de pik verdiği ve ligandın yapısındaki C^2 , C^3 ve C^6 karbonlarının sırasıyla 142,65, 135,25 ve 130,74 ppm'de, C^5 ve C^7 karbonlarının 129,65 ppm'de, C^4 ve C^8 karbonlarının 128,18 ppm'de, metil grubundaki karbonun 31,86 ppm'de pik verdiği belirlenmiştir.

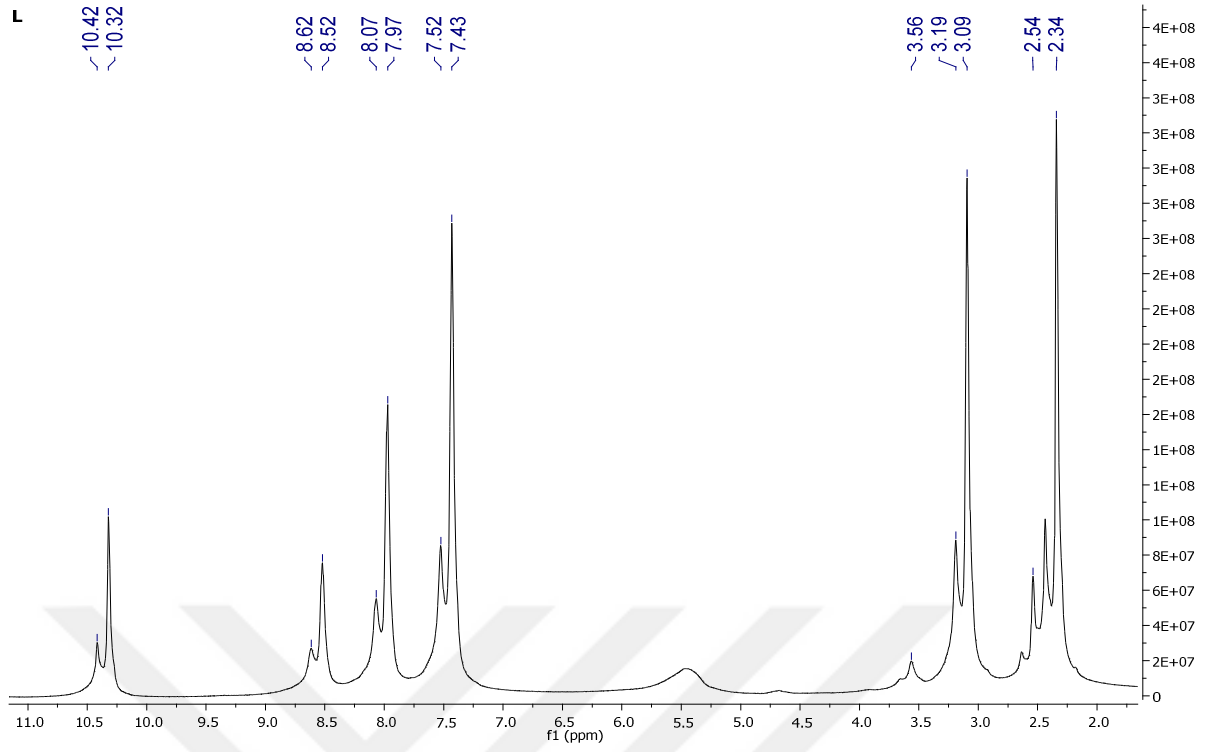
Benzadehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\cdot(\text{CH}_3\text{OH})\}$ (6) kompleksinin $^1\text{C-NMR}$ spektrum değerleri incelendiğinde C=S'deki karbon atomunun 177,60 ppm'de pik verdiği ve ligandın yapısındaki C^2 , C^3 ve C^6 karbonlarının sırasıyla 142,78, 135,18 ve 130,76 ppm'de, C^5 ve C^7 karbonlarının 129,63 ppm'de, C^4 ve C^8 karbonlarının 128,21 ppm'de, etil grubundaki CH_2 ve CH_3 karbonlarının ise sırasıyla 39,32 ve 15,66 ppm'de, pik verdiği belirlenmiştir. Ayrıca sentezlenen bileşiğin yapısında bulunan metanol çözücüsüne ait karbonun 49,65 ppm'de pik verdiği görülmektedir.

Benzadehit-N-metiltiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) bromür ile oluşturduğu $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7) kompleksinin $^1\text{C-NMR}$ spektrum değerleri incelendiğinde C=S'deki karbon atomunun 178,61 ppm'de pik verdiği ve ligandın yapısındaki C^2 , C^3 ve C^6 karbonlarının sırasıyla 142,65, 135,22 ve 130,72 ppm'de, C^5 ve C^7 karbonlarının 129,62 ppm'de, C^4 ve C^8 karbonlarının 128,16 ppm'de, metil grubundaki karbonun 31,86 ppm'de pik verdiği belirlenmiştir.

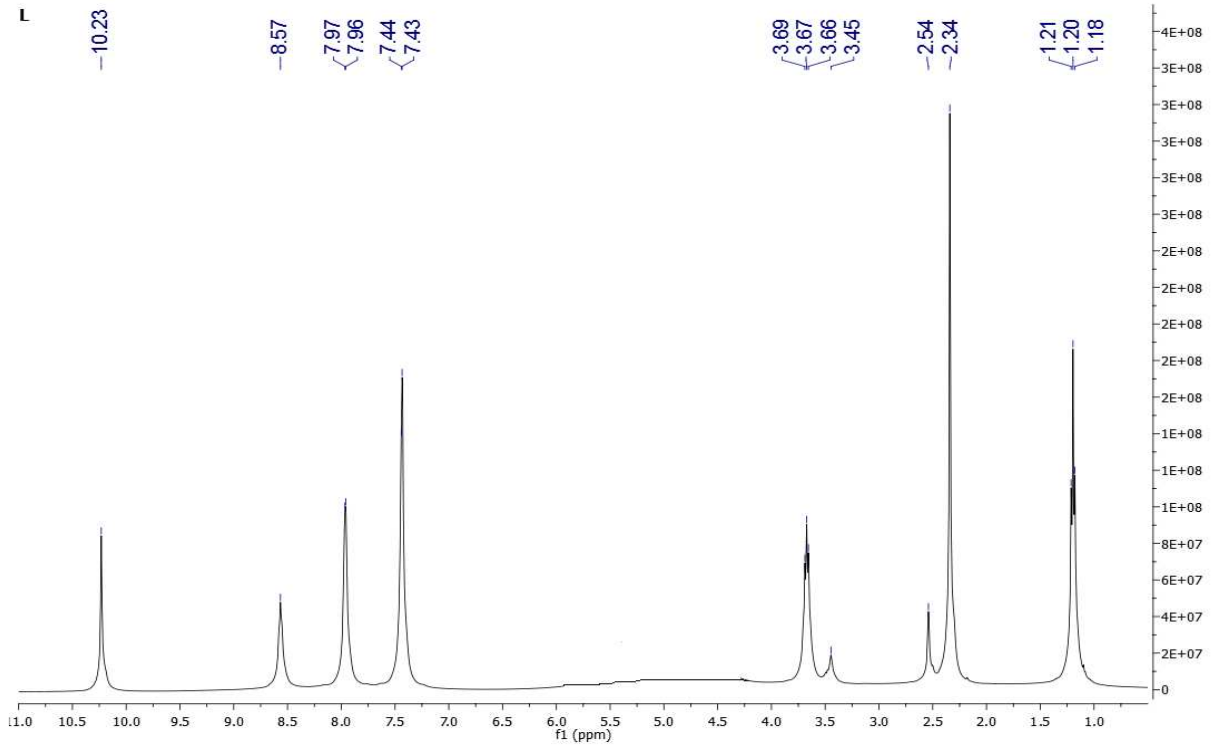
Benzadehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandının bizmut(III) bromür ile oluşturduğu $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-(Hbzetsc)})_3]\}$ (8) kompleksinin $^1\text{C-NMR}$ spektrum değerleri incelendiğinde C=S'deki karbon atomunun 177,56 ppm'de pik verdiği ve ligandın yapısındaki C^2 , C^3 ve C^6 karbonlarının sırasıyla 142,75, 135,17 ve 130,74 ppm'de, C^5 ve C^7 karbonlarının 129,61

ppm'de, C⁴ ve C⁸ karbonlarının 128,19 ppm'de, etil grubundaki CH₂ ve CH₃ karbonlarının ise sırasıyla 39,29 ve 15,63 ppm'de, pik verdiği belirlenmiştir.

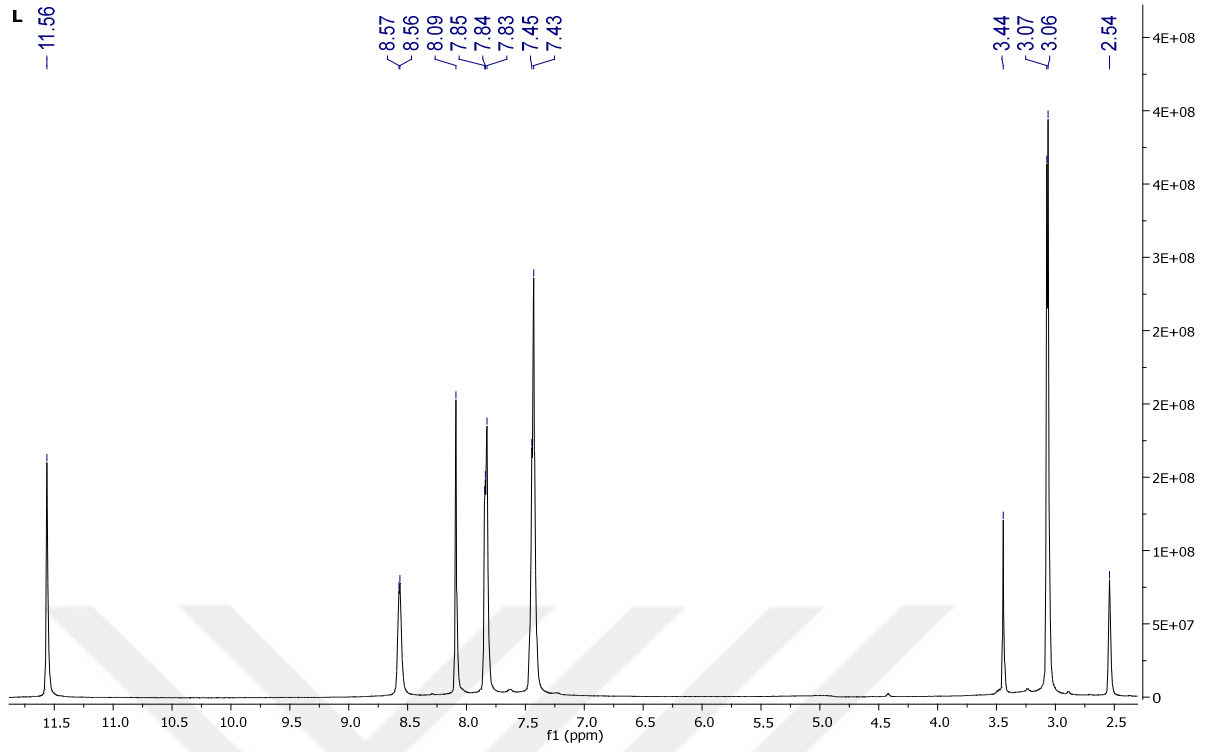




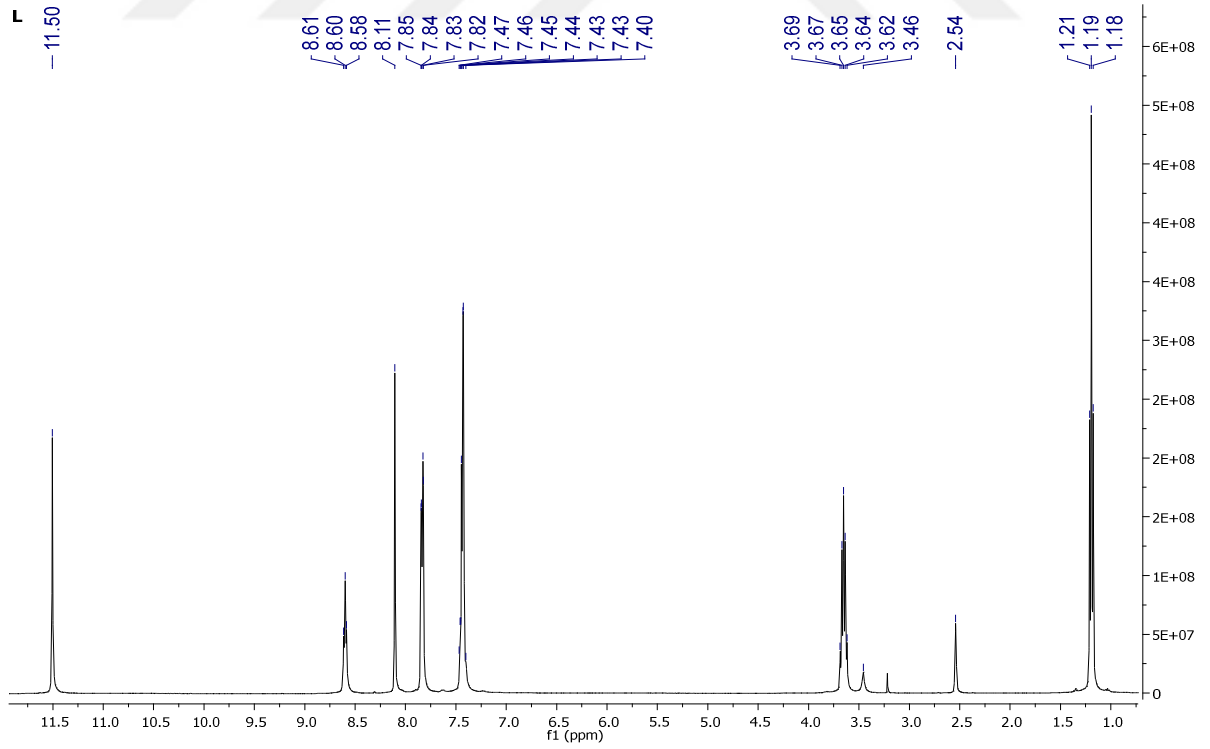
Şekil 4.32. Asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon'un (Hacpmtsc) ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



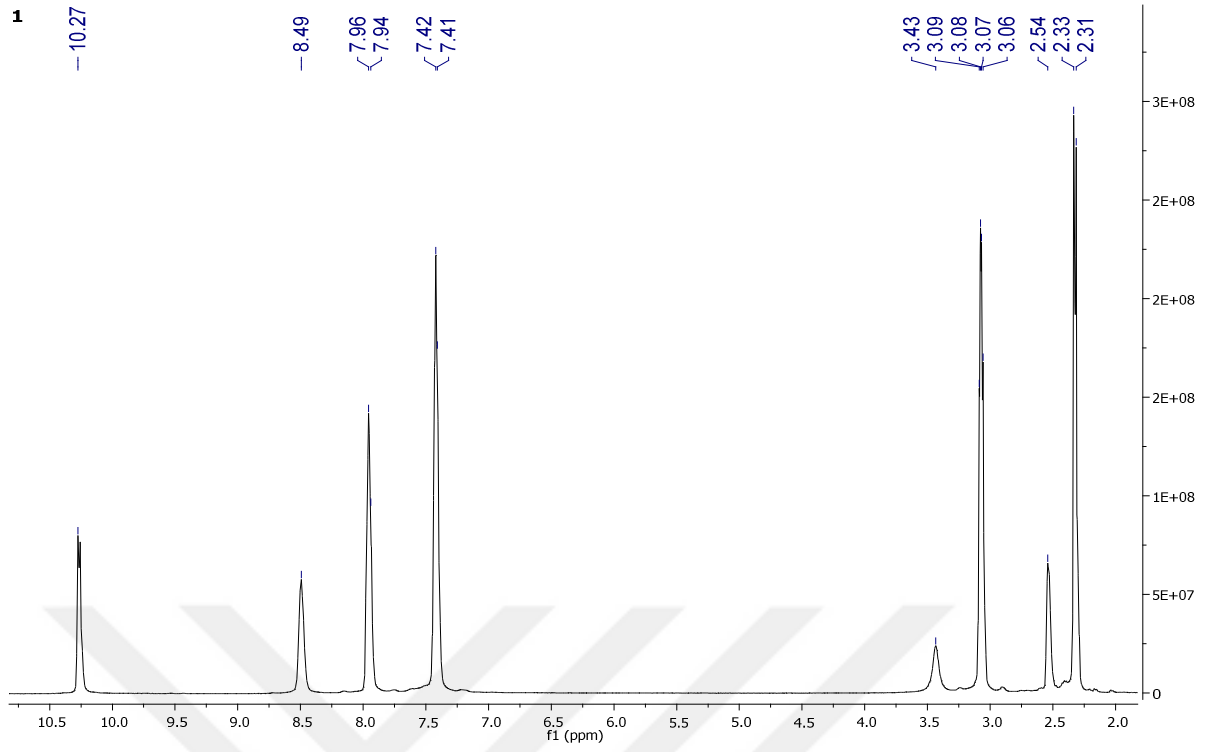
Şekil 4.33. Asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon'un (Hacpmtsc) ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



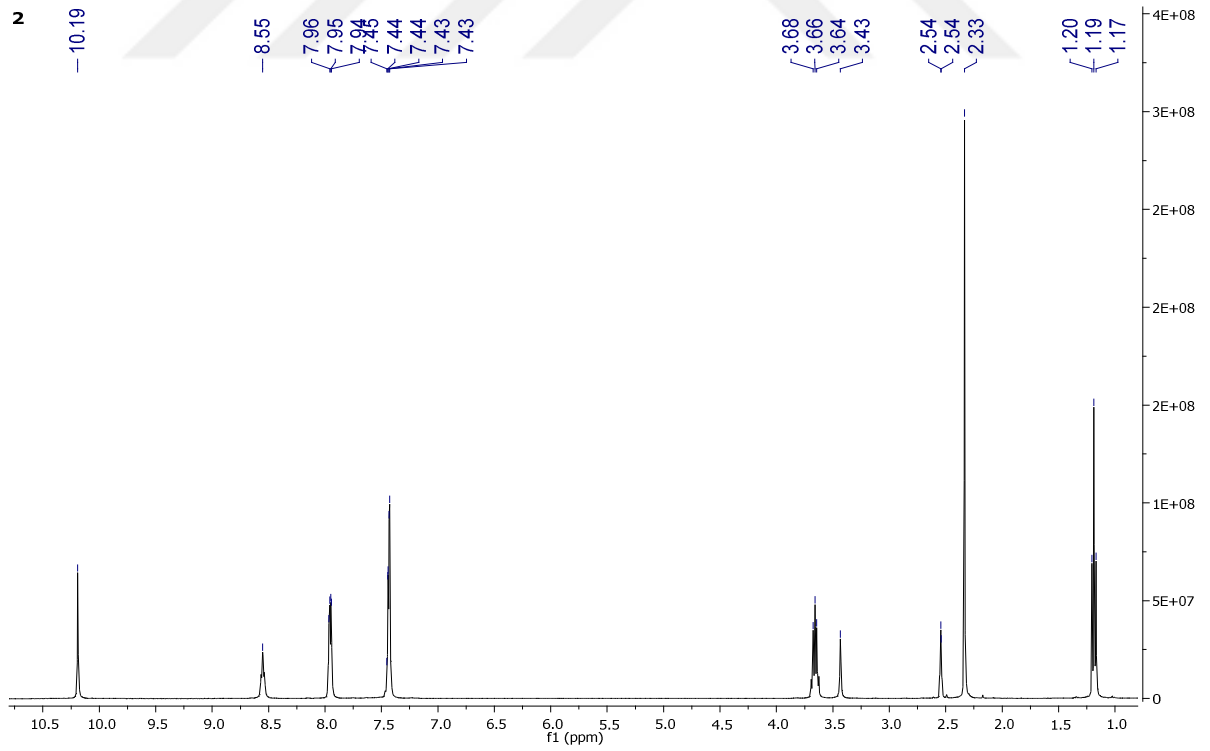
Şekil 4.34. Benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon'un (Hbzmtsc) ligandının ¹H-NMR spektrumu



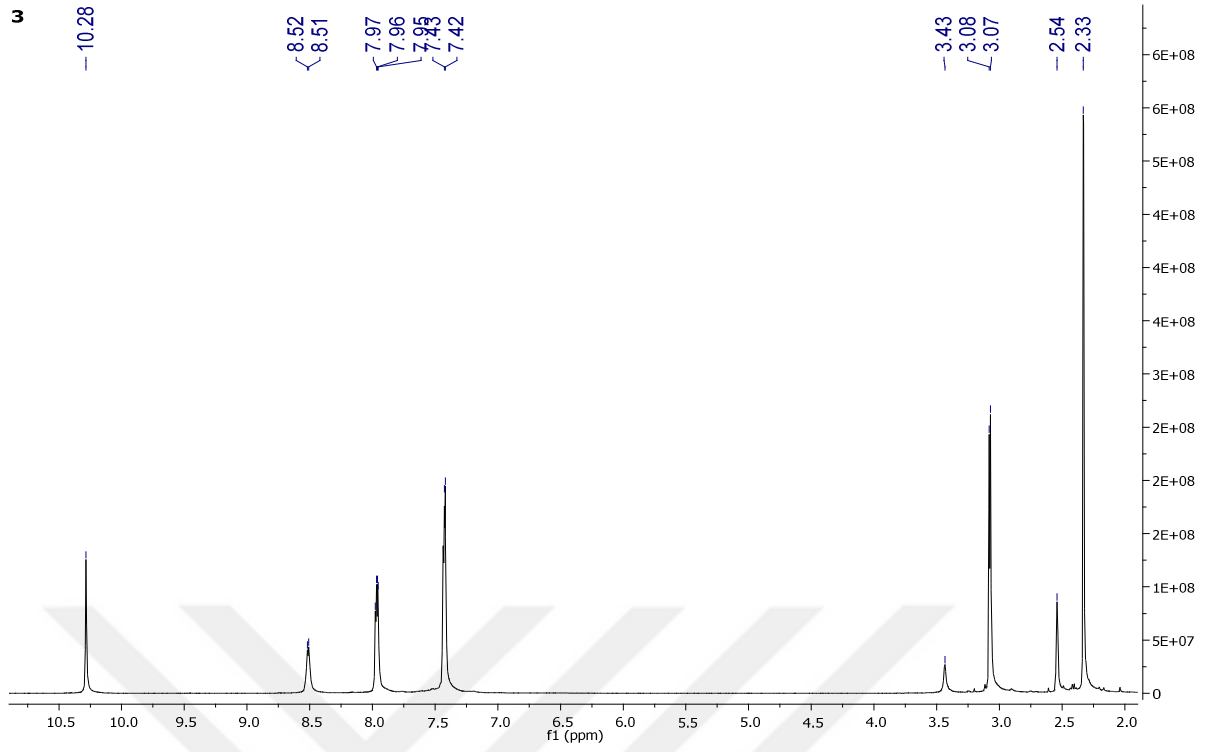
Şekil 4.35. Benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon'un (Hbzetsc) ligandının ¹H-NMR spektrumu



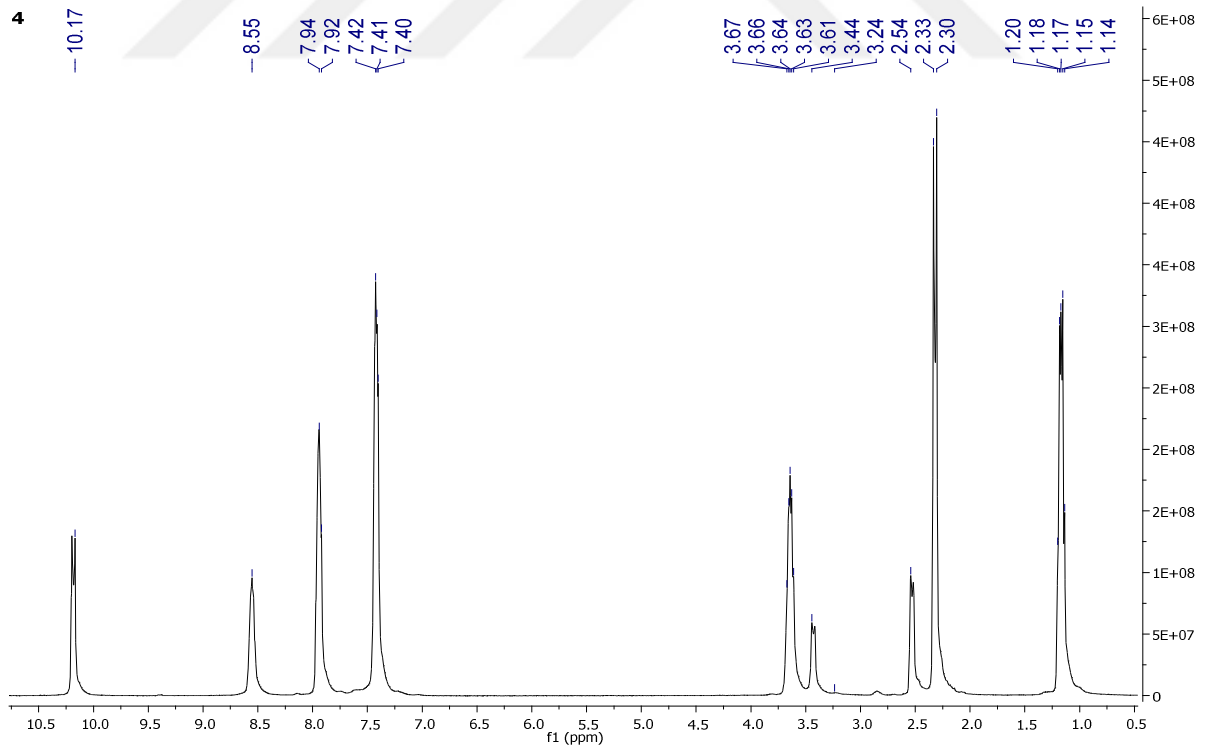
Şekil 4.36. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



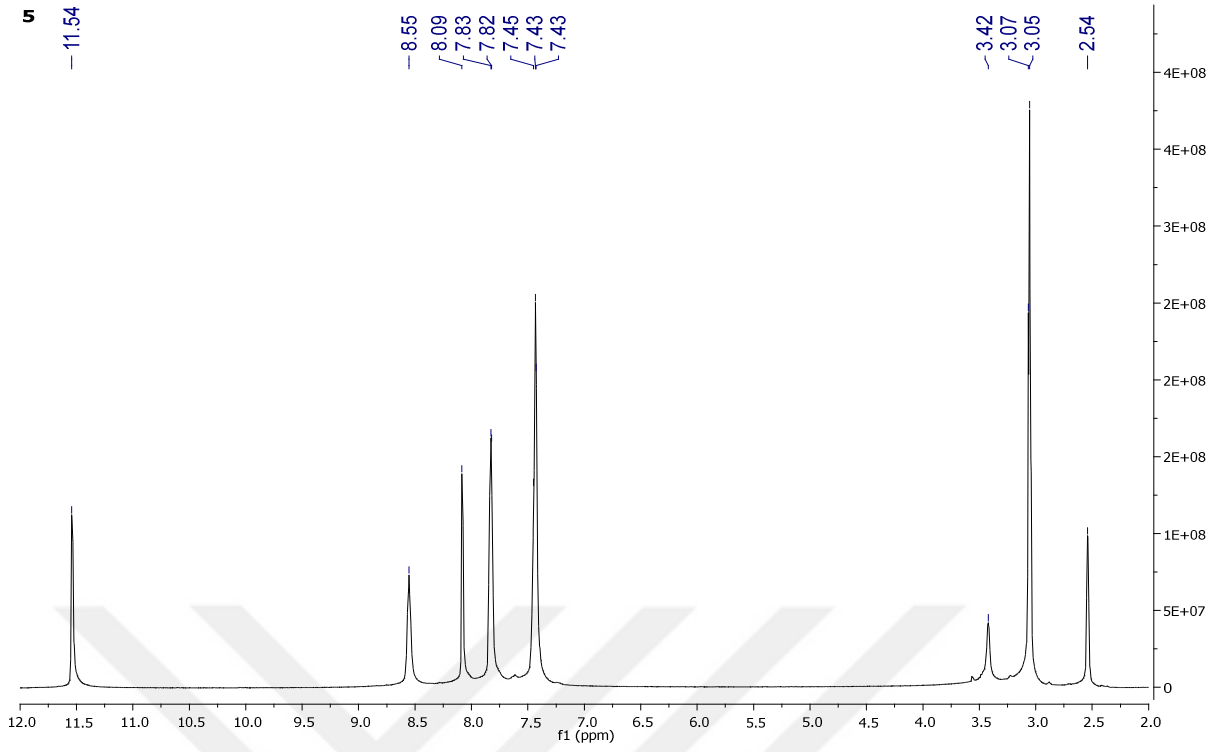
Şekil 4.37. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



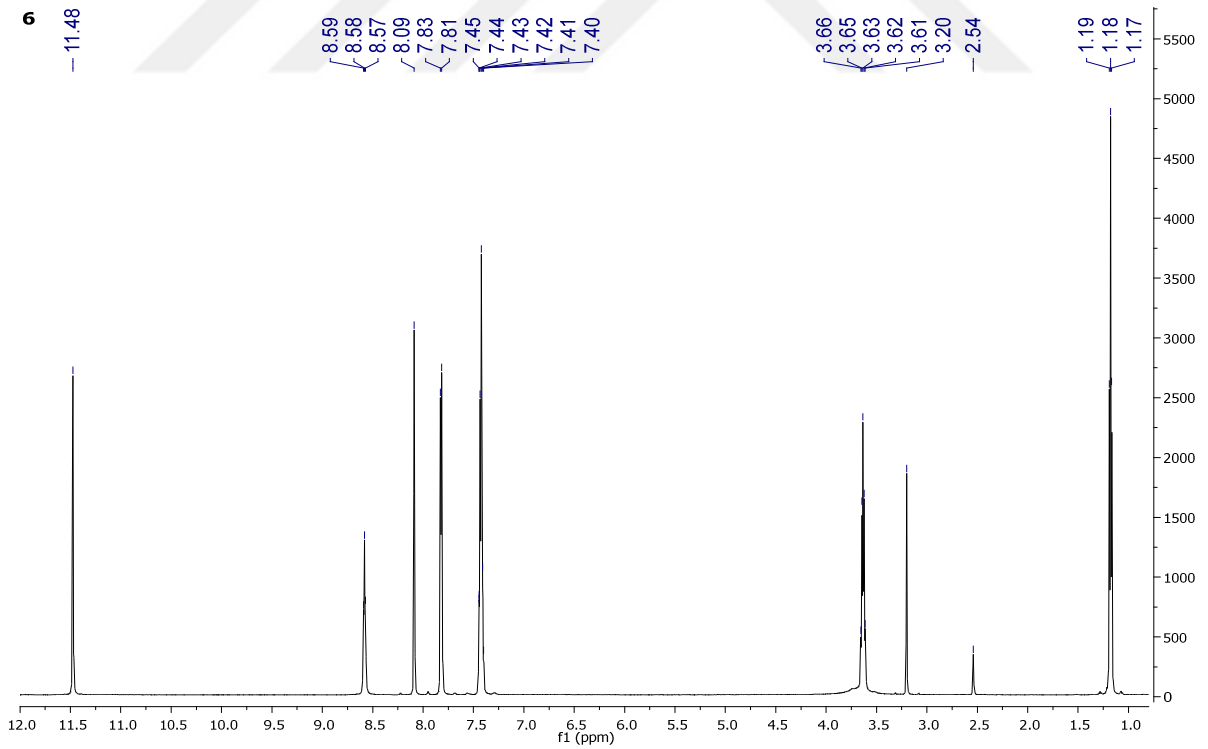
Şekil 4.38. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



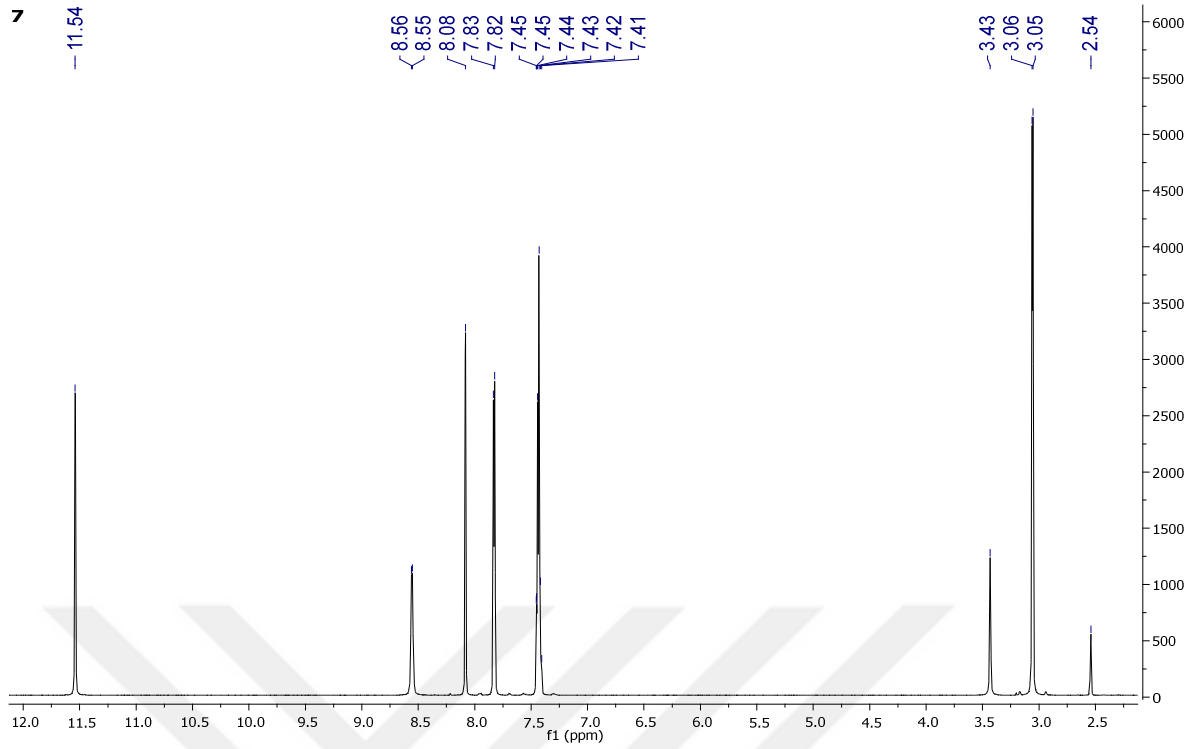
Şekil 4.39. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



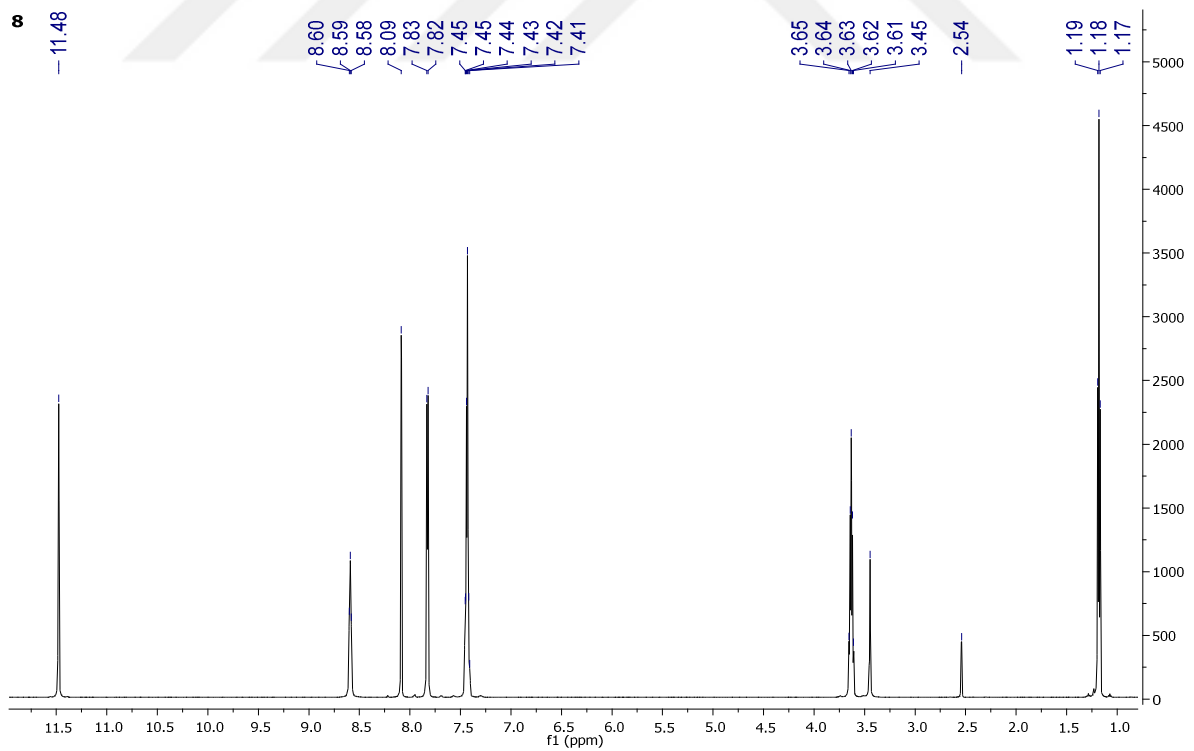
Şekil 4.40. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



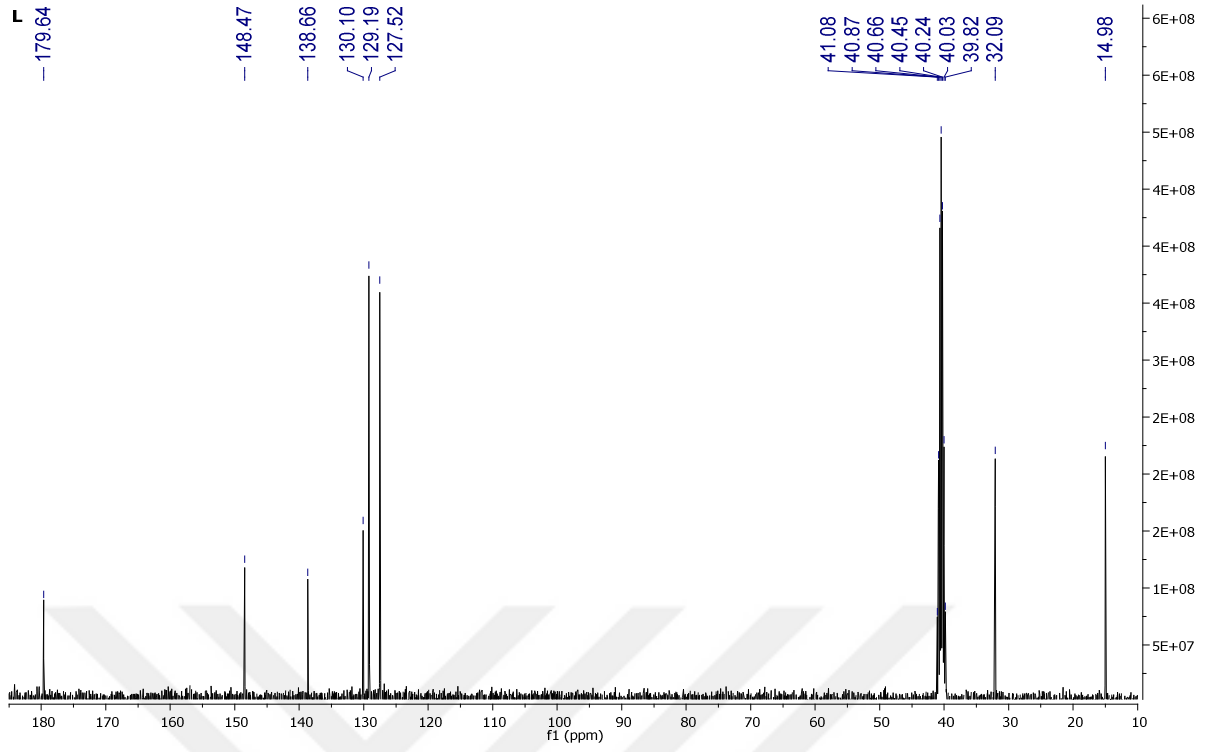
Şekil 4.41. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\cdot(\text{CH}_3\text{OH})\}$ (6) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



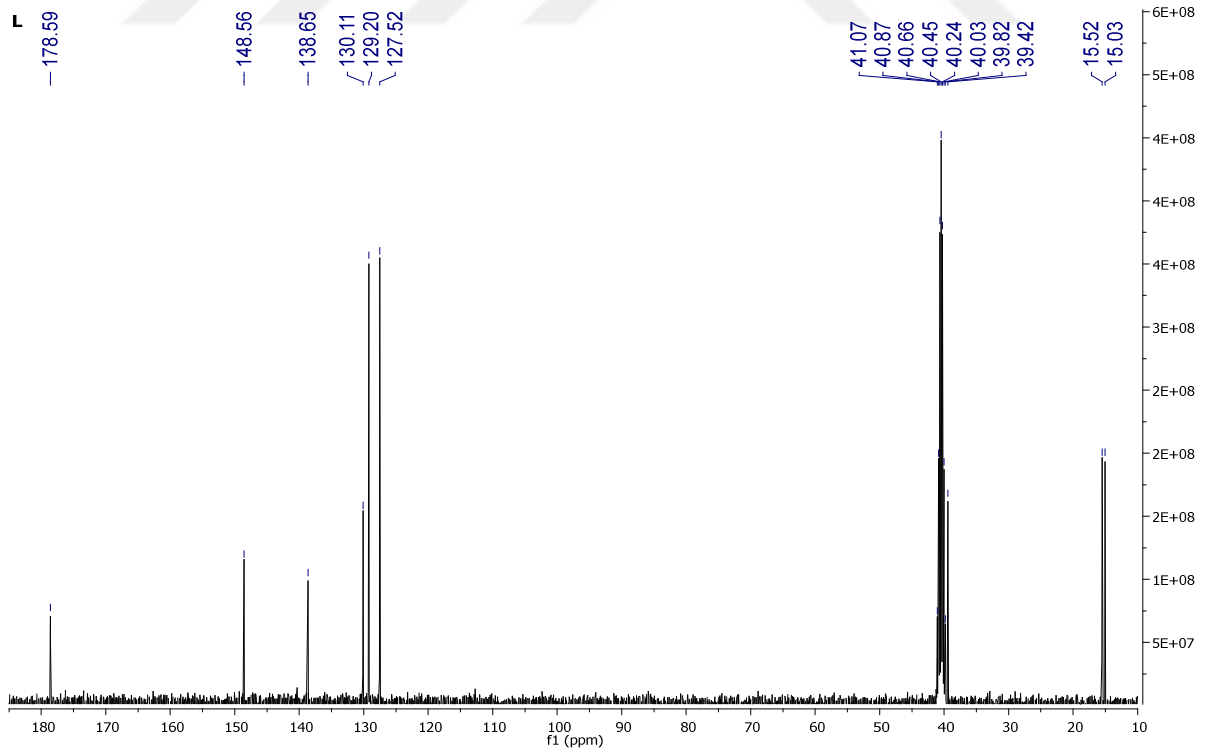
Şekil 4.42. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzm}t\text{sc})_3]\}$ (7) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



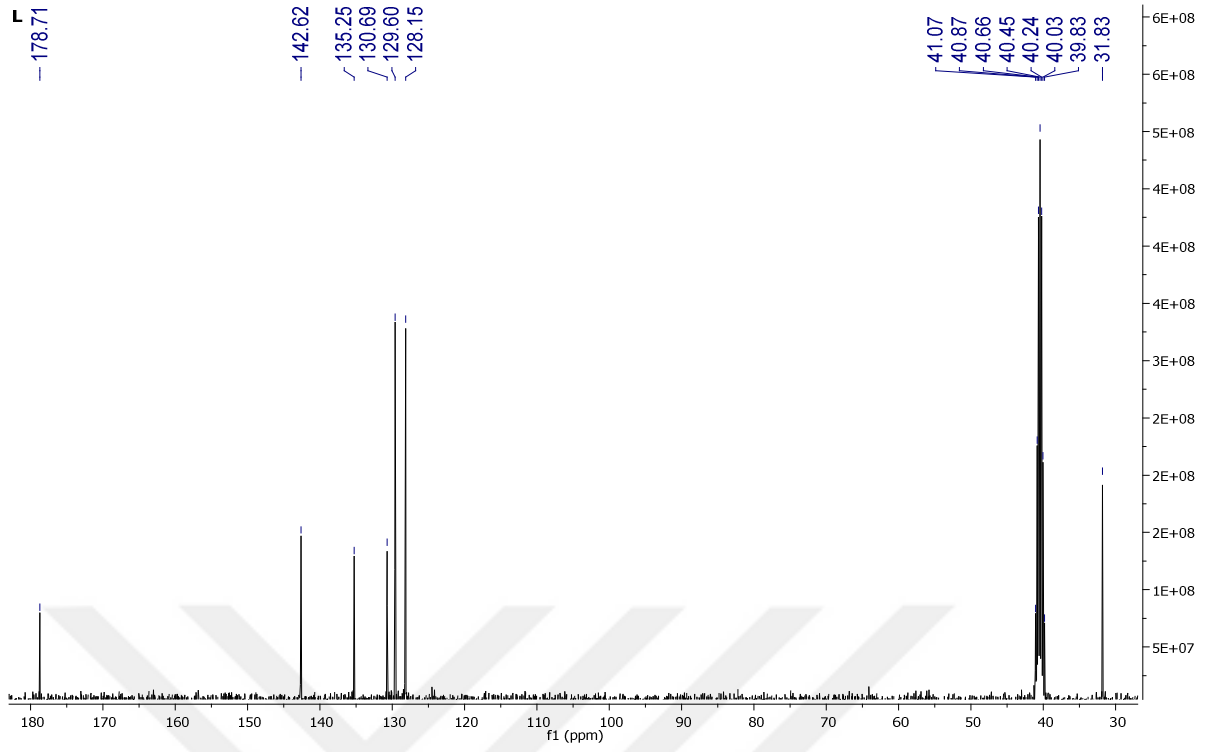
Şekil 4.43. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbz}t\text{sc})_3]\}$ (8) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



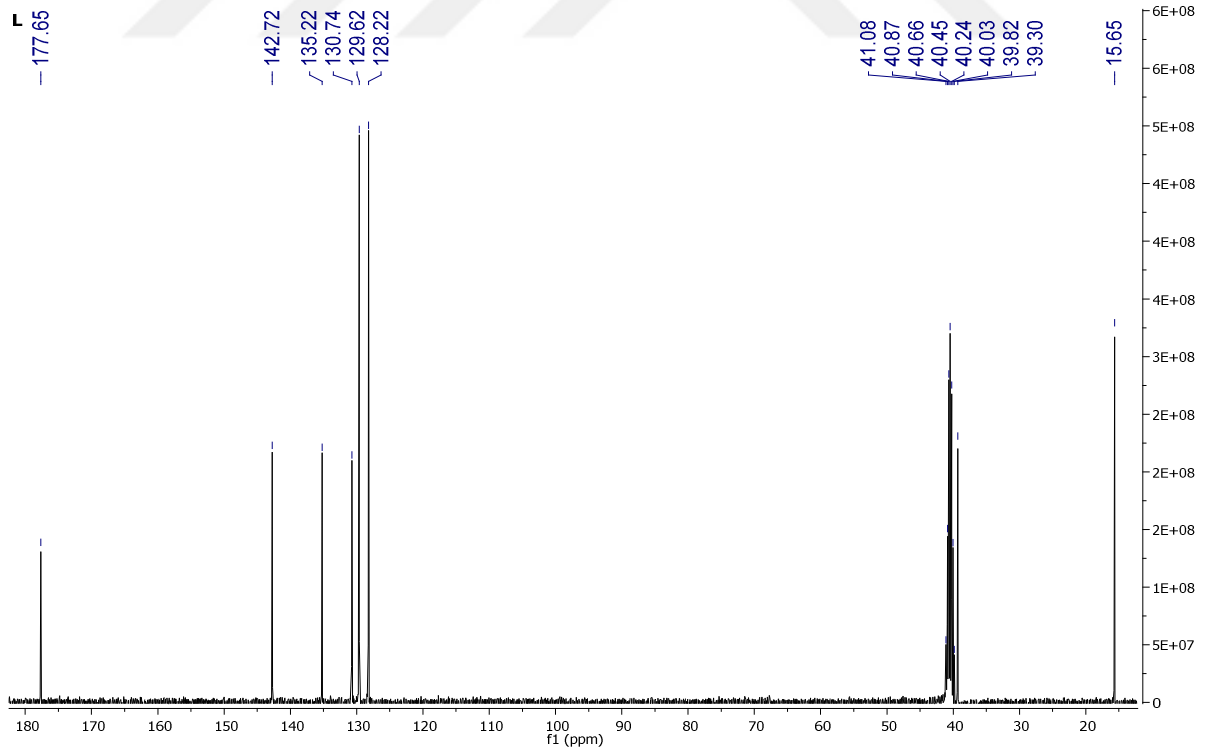
Şekil 4.44. Asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon'un (Hacpmtsc) ligandının ^{13}C -NMR spektrumu



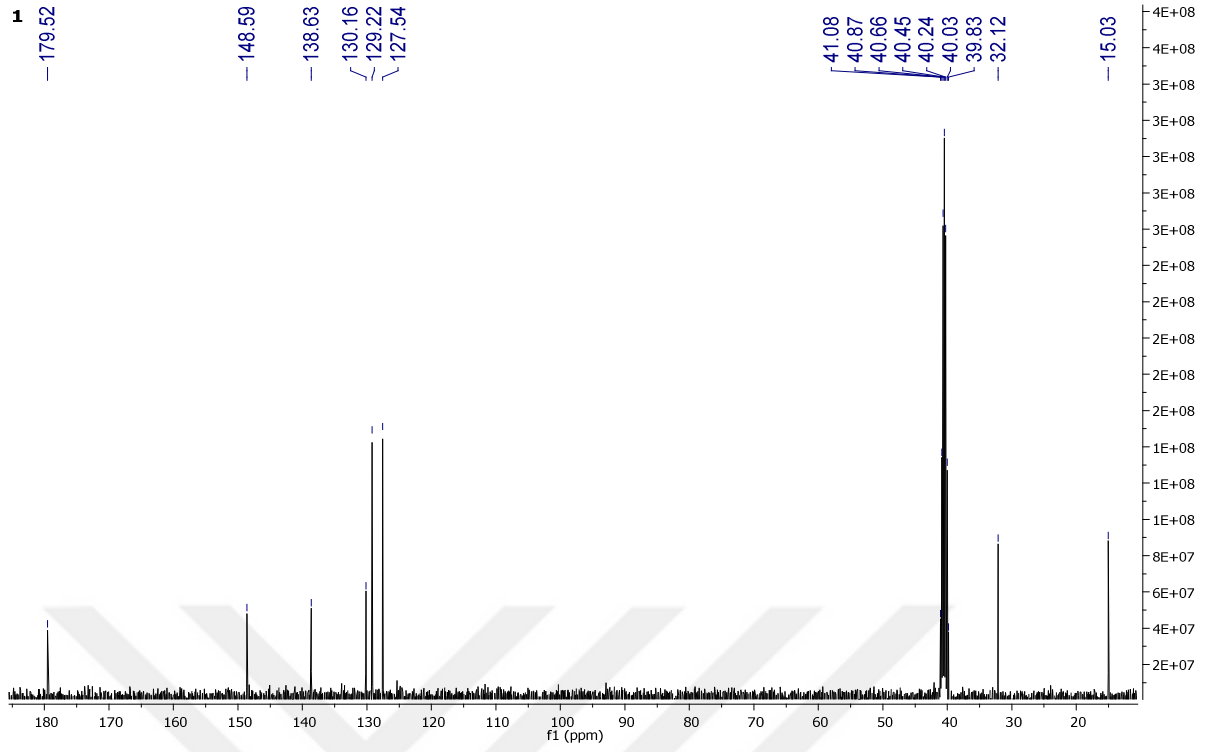
Şekil 4.45. Asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon'un (Hacpetsc) ligandının ^{13}C -NMR spektrumu



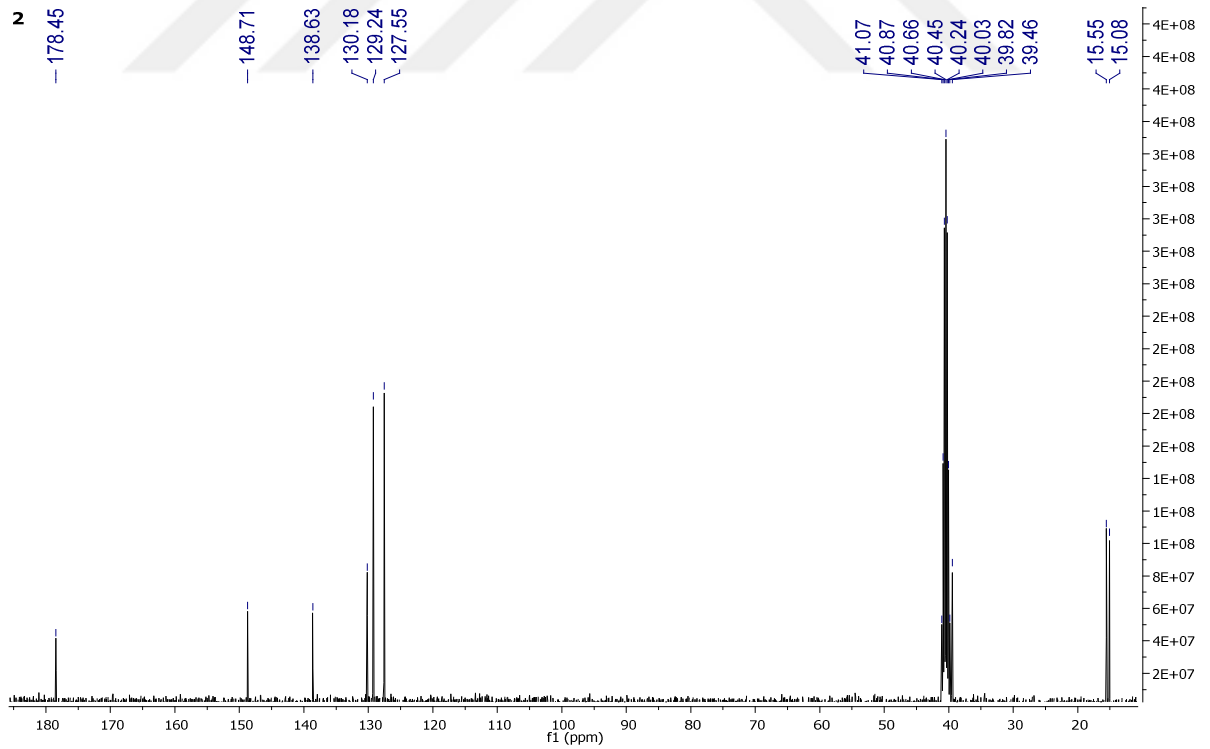
Şekil 4.46. Benzaldehyd-N-metiltiyosemikarbazon'un (Hbzmtsc) ligandının ¹³C-NMR spektrumu



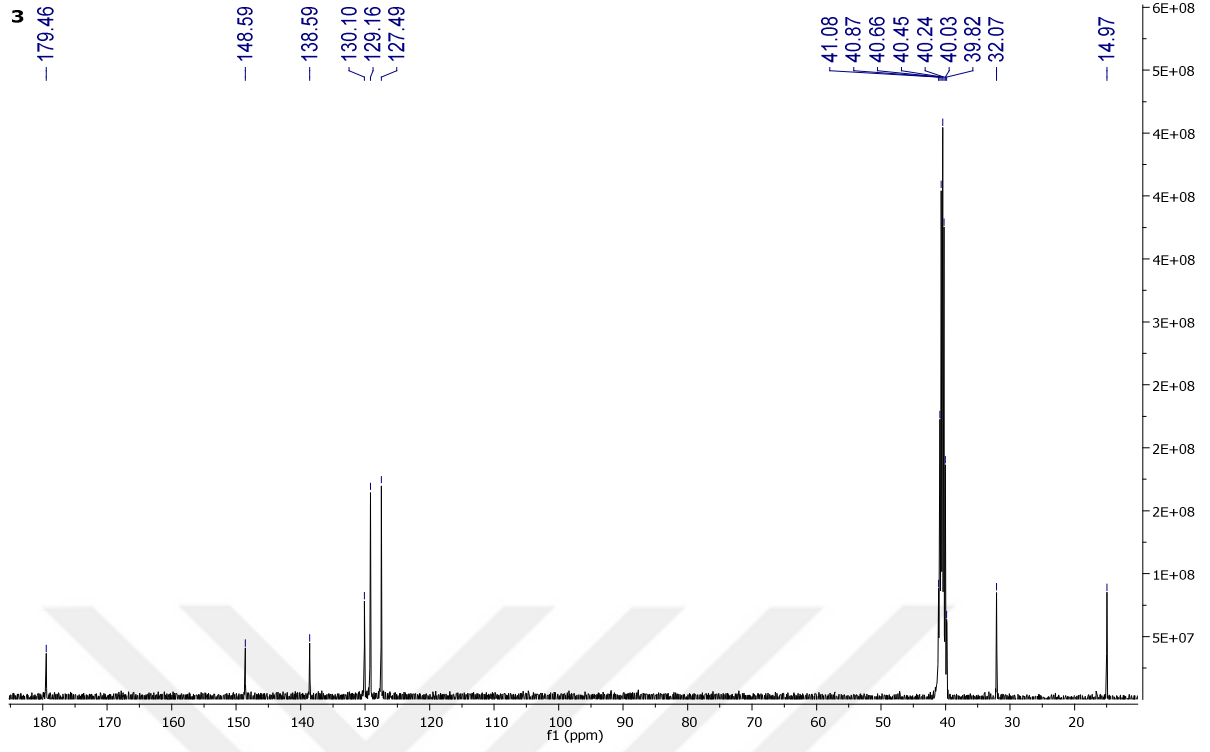
Şekil 4.47. Benzaldehyd-N-etiltiyosemikarbazon'un (Hbzetsc) ligandının ¹³C-NMR spektrumu



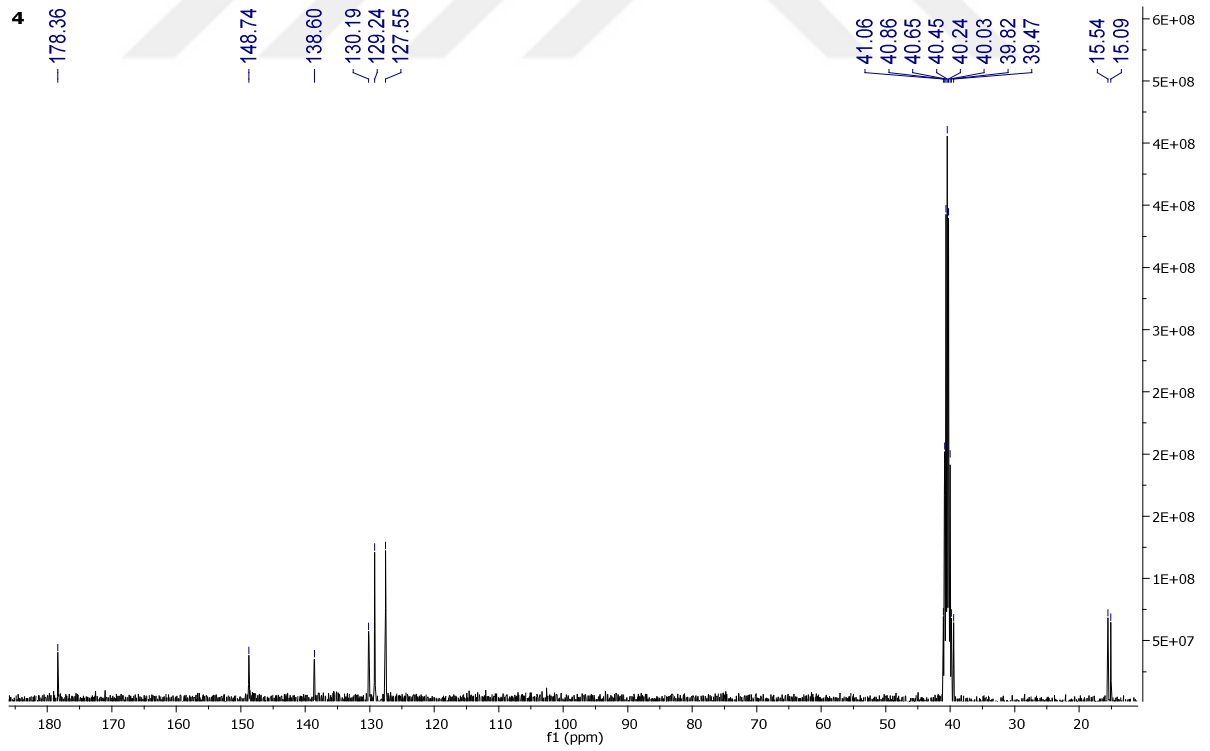
Şekil 4.48. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



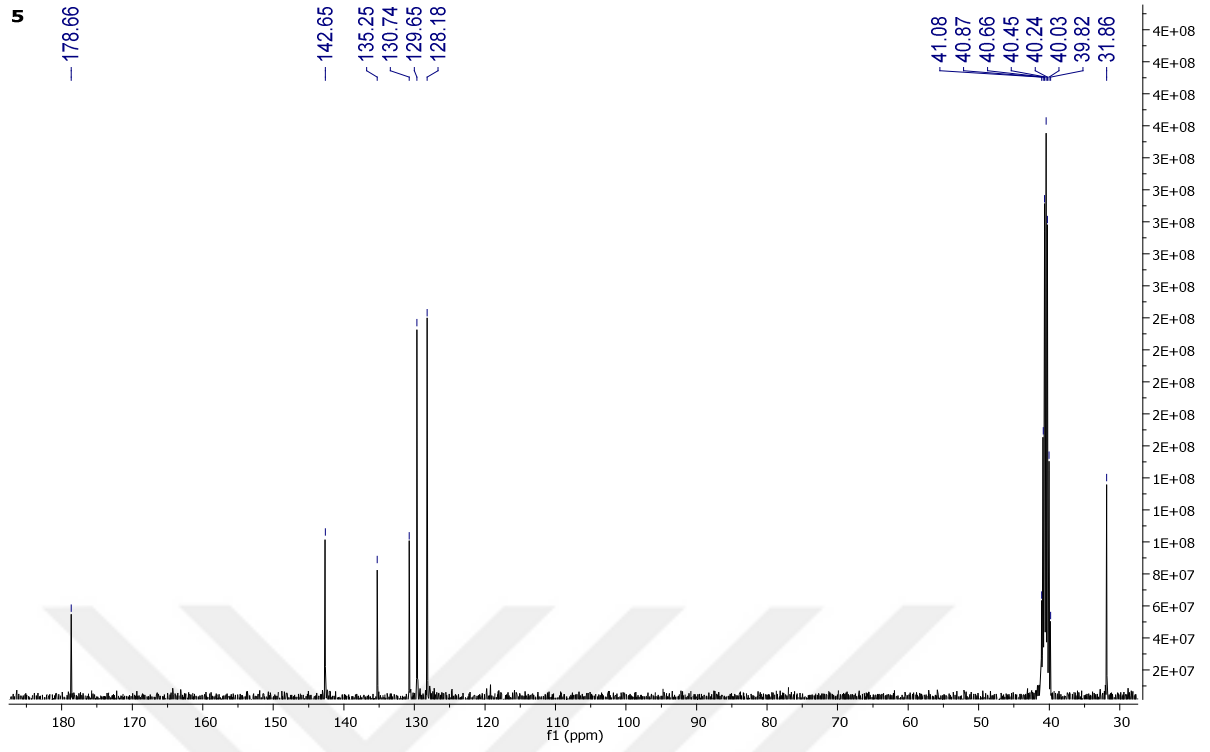
Şekil 4.49. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



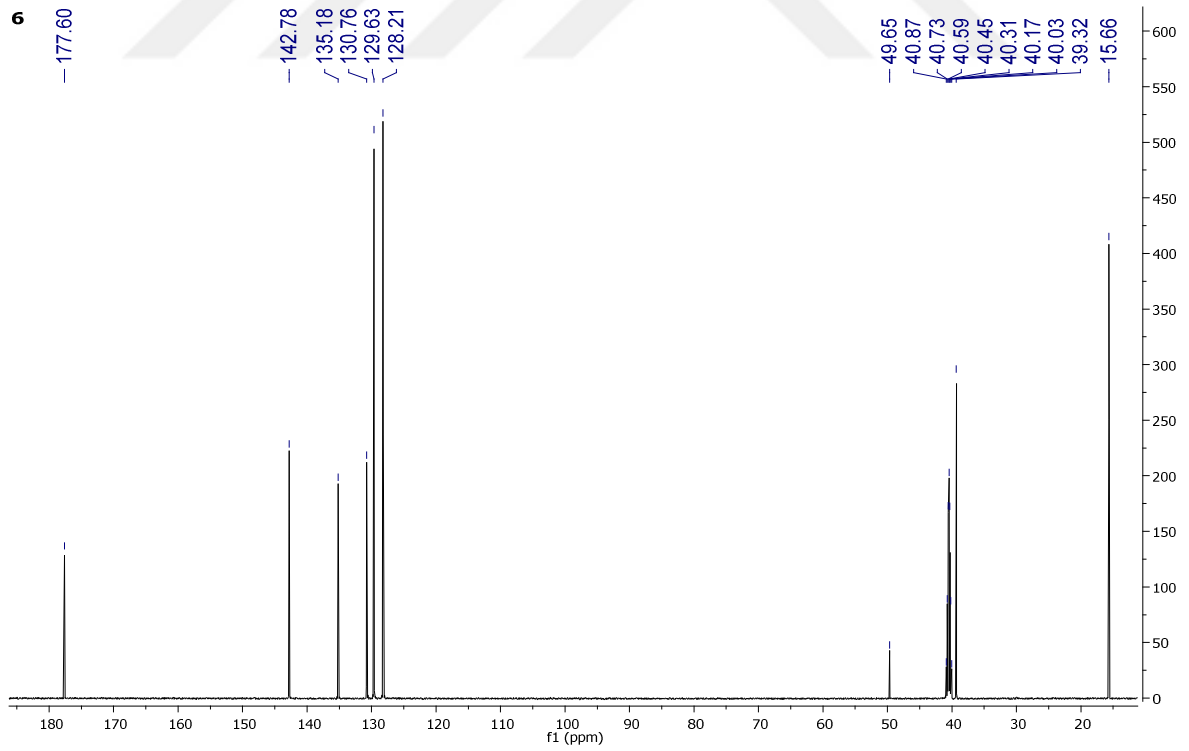
Şekil 4.50. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



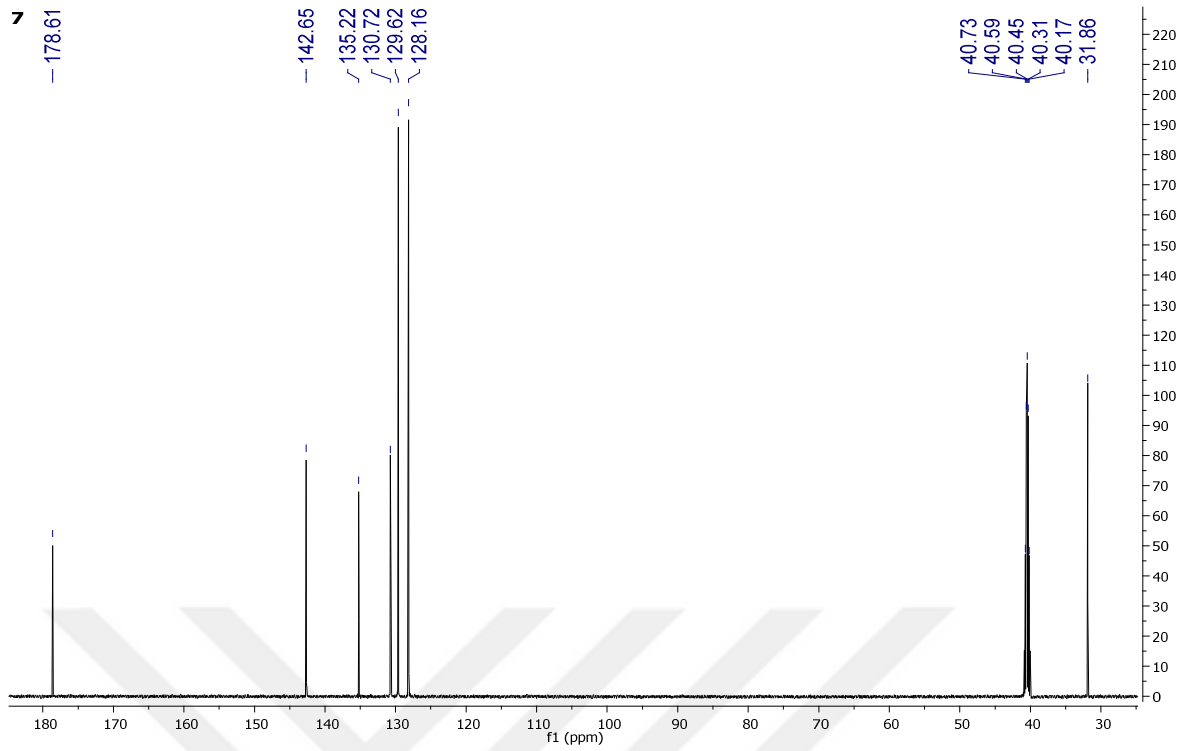
Şekil 4.51. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



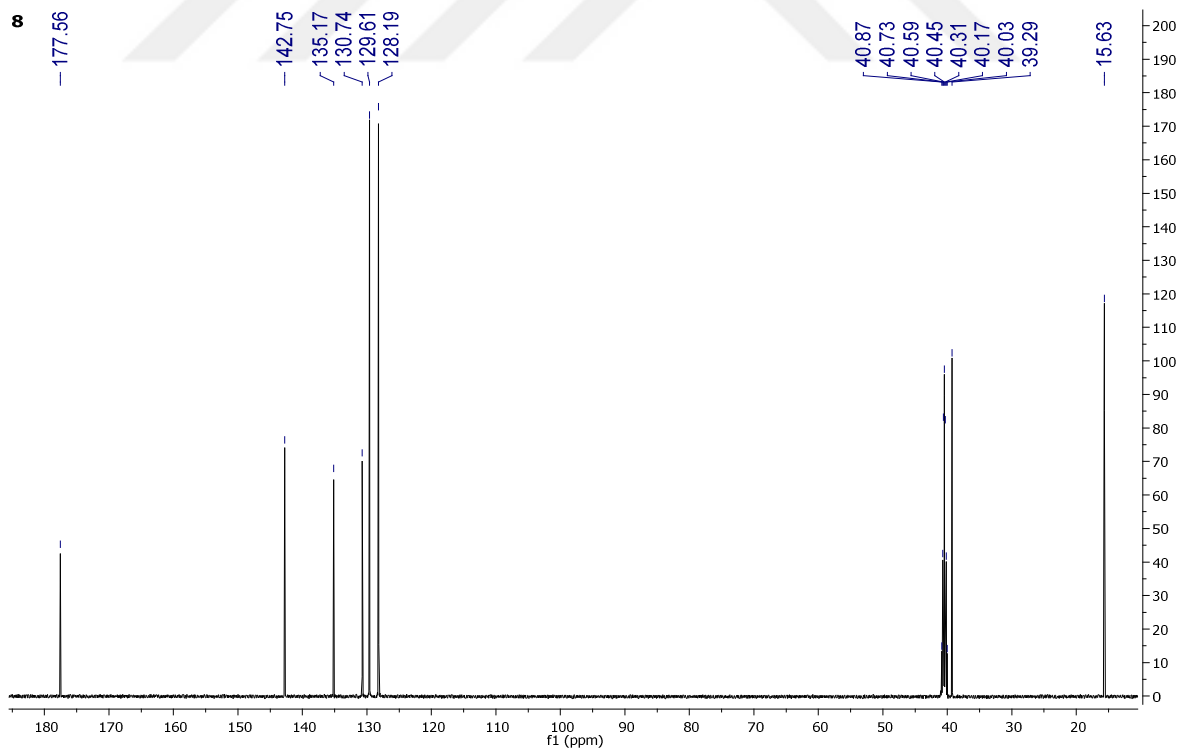
Şekil 4.52. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.53. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\cdot(\text{CH}_3\text{OH})\}$ (6) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.54. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbztsc})_3]\}$ (7) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.55. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

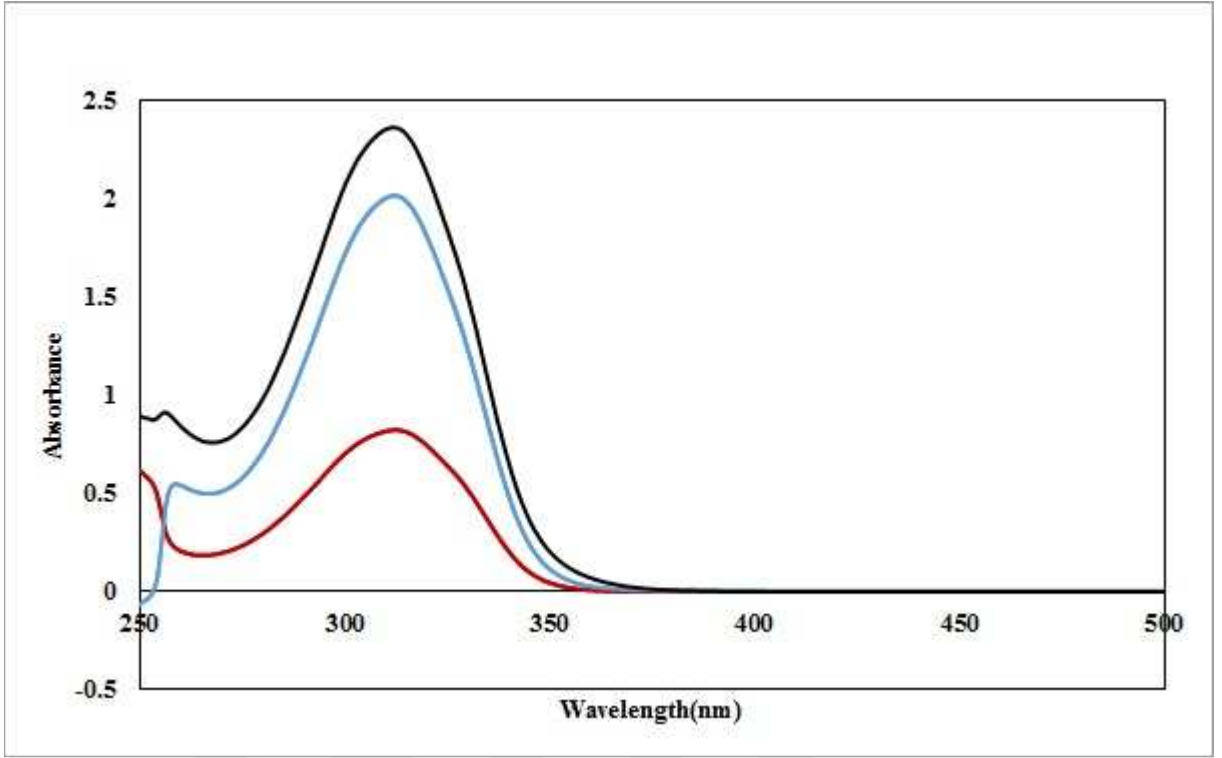
4.6. UV-Vis Spektroskopisi

Elektronik spektroskopi, organik molekülde, özellikle konjügasyonun derecesi ve aromatiklik hakkında bilgi vermektedir. UV-Vis (Mor ötesi-Görünür bölge) spektroskopisi, bir molekül tarafından mor ötesi ışınları soğurarak elektronik uyardırmaya yol açar ve bir elektronun düşük enerjili düzeyden daha yüksek enerjili düzeye geçmesine neden olur. Mor ötesi ışınması, dalga boyu 10-40 nm olan ışınmadır ve elektronik spektrumda X-ışınları ile görünür bölge arasında yer almaktadır. 10-200 nm bölgesine uzak mor ötesi ve 200-400 nm bölgesine mor ötesi (yakın mor ötesi) denir; 400- 800 nm bölgesi ise görünür bölgedir (Erdik, 2008)

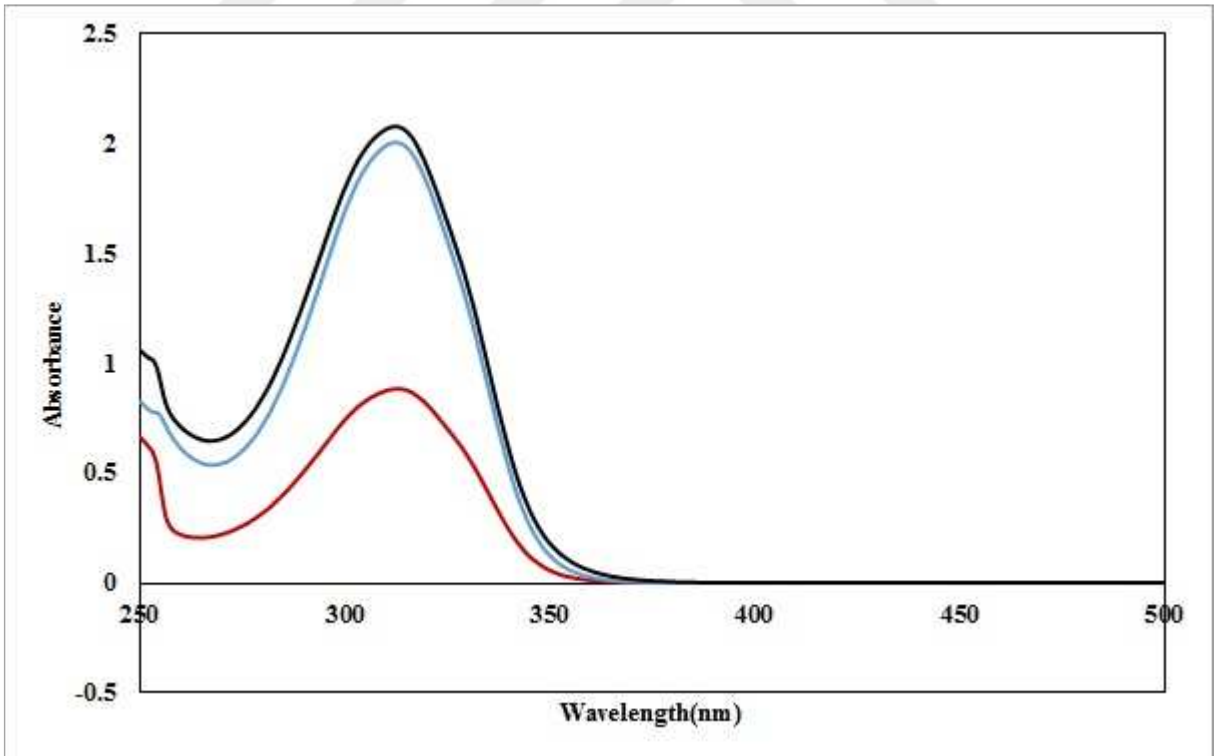
Sentezlenen asetofenon türevi ligandlar ve bu ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinin UV spektrumları DMSO çözücüsü içerisinde hazırlanan $3,33 \times 10^{-5}$ molaritede ki çözeltilerde, benzaldehit türevi ligandlar ve bu ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinin UV spektrumları $3,33 \times 10^{-6}$ molaritede ki çözeltilerde ölçülmüştür. UV spektrumları Shimadzu UV-2600 UV-Vis-spektrofotometre cihazı kullanılarak kaydedilmiştir. Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapısında meydana gelen elektronik geçişler belirlenerek ϵ değerleri hesaplanmıştır. Bileşiklerde ve ligandlarda $\pi-\pi^*$ ($>C=C<$) ve $n-\pi^*$ ($>C=S$) geçişlerini gösteren absorpsiyon bandları saptanmıştır. Ligand ve sentezlenen komplekslerin UV spektrumunun elektronik geçiş değerleri Çizelge 4.6'da, UV spektrumları ise Şekil 4.56, Şekil 4.57, Şekil 4.58 ve Şekil 4.59'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Sentezlenen asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandlar ve bu ligandların bizmut(III) komplekslerin UV spektrumu elektronik geçiş değerleri

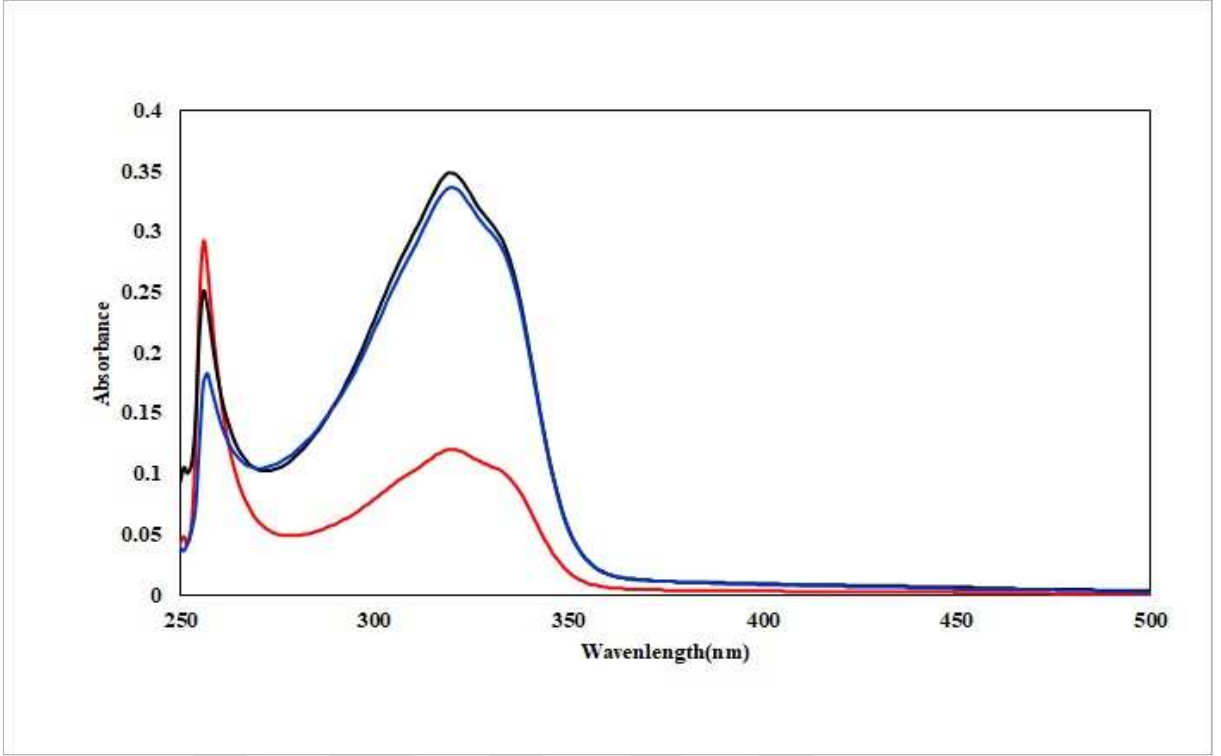
Kompleks	Geçiş Türü	Absorbans	Dalga Boyu (nm)	ϵ	$\log \epsilon$
Hacpmtsc	$n-\pi^*$	0.822	312,00	24660	4,39
	$\pi-\pi^*$	0.832	229,00	24960	4,39
Hacpetsc	$n-\pi^*$	0.886	313,00	26580	4,42
	$\pi-\pi^*$	0.846	231,00	25380	4,40
Hbzmtsc	$n-\pi^*$	0.124	320,00	36000	4,56
	$\pi-\pi^*$	0.281	256,00	87600	4,94
Hbzetsc	$n-\pi^*$	0.106	320,00	33000	4,52
	$\pi-\pi^*$	0.280	256,00	85200	4,93
$\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1)	$n-\pi^*$	2.020	312,00	60600	4,78
	$\pi-\pi^*$	0.546	259,00	16830	4,21
$\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2)	$n-\pi^*$	1.943	312,00	58290	4,76
	$\pi-\pi^*$	0.603	259,00	18090	4,25
$\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3)	$n-\pi^*$	2.228	312,00	66840	4,82
	$\pi-\pi^*$	0.722	259,00	21660	4,33
$\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4)	$n-\pi^*$	2.003	312,00	60090	4,77
	$\pi-\pi^*$	0.640	259,00	19200	4,28
$\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5)	$n-\pi^*$	0.349	320,00	104400	5,02
	$\pi-\pi^*$	0.251	256,00	75000	4,87
$\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3\cdot(\text{CH}_3\text{OH})]\}$ (6)	$n-\pi^*$	0.346	320,00	102300	5,01
	$\pi-\pi^*$	0.240	257,00	60900	4,78
$\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7)	$n-\pi^*$	0.327	320,00	101100	5,00
	$\pi-\pi^*$	0.181	257,00	54900	4,73
$\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8)	$n-\pi^*$	0.324	321,00	98100	4,99
	$\pi-\pi^*$	0.263	256,00	79800	4,90



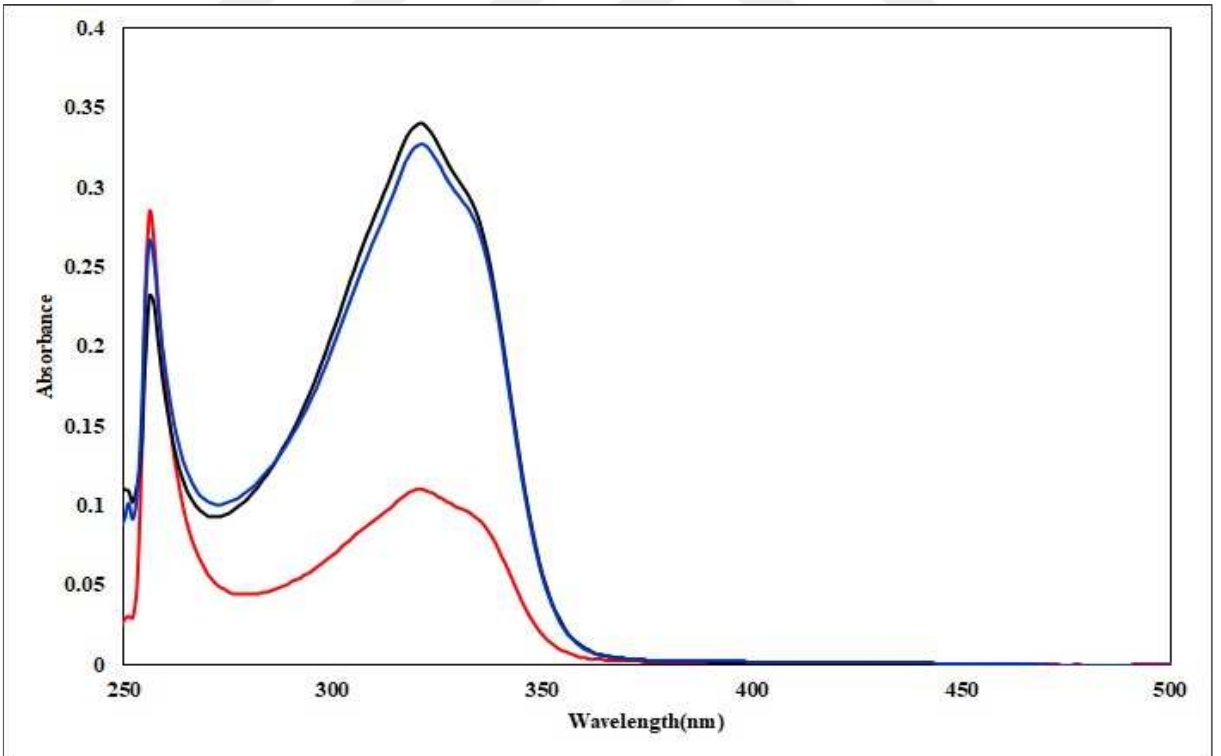
Şekil 4.56. Hacpmtsc ligandı (—), $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) (—) ve $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) (—) kompleksinin UV spektrumu



Şekil 4.57. Hacpetsc ligandı (—), $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2) (—) ve $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) (—) kompleksinin UV spektrumu



Şekil 4.58. Hbzmtsc ligandı (—), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5) (—) ve $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7) (—) kompleksinin UV spektrumu



Şekil 4.59. Hbzetsc ligandı (—), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\cdot(\text{CH}_3\text{OH})\}$ (6) (—) ve $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) (—) kompleksinin UV spektrumu

4.7. Kristal Yapı

Bizmut(III) tiyosemikarbazon komplekslerinin (1-8) katı hal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı analizi ile doğrulanmıştır. Sentezlenen bizmut merkezli kompleksler (1-8) oktahedral geometriye sahiptir. Ancak yapısında metil grubu bulunduran bizmut(III) kompleksleri (1-4) halojen köprülü dimerik, yapısında etil grubu bulunduran bizmut(III) kompleksleri (5-8) ise monomerik yapıdadır. Kompleksler (1-8) için kristal veriler ve yapı ayrıntıları ise Çizelge 4.7, Çizelge 4.8, Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10' da, komplekslere ait bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.11, Çizelge 4.12, Çizelge 4.13, Çizelge 4.14, Çizelge 4.15, Çizelge 4.16, Çizelge 4.17 ve Çizelge 4.18' de verilmiştir. Tüm kompleksleri (1-8) hidrojen bağı parametrelerinin özeti Çizelge 4.19, Çizelge 4.20, Çizelge 4.21, Çizelge 4.22, Çizelge 4.23 ve Çizelge 4.24' de listelenmiştir.

4.7.1. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) Kompleksinin Kristal Yapısı

$\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) kompleksinin kristal yapısının monolinik, uzay grubunun C2/c, $a = 23.375(2)$ Å, $b = 12.9498(6)$ Å ve $c = 15.8095(14)$ Å olduğu belirlenmiştir. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})\text{Hacpmtsc}]_2\}$ (1) kompleksi $\text{Bi}_2(\mu\text{-Cl})_2$ çekirdeği taşıyan çift köprülü bir dimer olarak bulunur (Şekil 4.60). Merkez bizmut atomları klor köprüleri ile birbirine bağlanarak dimerik yapıyı meydana getirmektedir. Her iki bizmut atomu da üç klor atomunun ve iki asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon ligandından gelen iki kükürt atomunun bağlanması ile kare piramit geometriye sahip iki monomerik birimden oluşur (hesaplanan tau (τ_5) değeri 0.026). $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) kompleksindeki her bir asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon ligandı, nötr tiyon formundaki kükürt donör atomu aracılığıyla tek dişli olarak koordine olmaktadır. E-konformasyonuna sahip asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon ligandlarındaki CNNC(S)N omurgası düzlemseldir (C13-N14-N15-C16: 167,82°, C33-N34-N35-C36: 179,55°). Serbest ligantta bulunan C=S bağ uzunluğu; C3-S: 1.680(2) Å (Venkatraman vd., 2009) iken yeni sentezlenen bizmut(III) kompleksinde yer alan ligantların C=S bağ uzunluklarının C13-S13: 1.7208 Å ve C33-S33: 1.7252 Å olduğu tespit edilmiştir. Kare piramidal birimlerdeki ekvator düzlemi, iki kükürt (Bi1-S13: 2.7959 Å ve Bi1-S33: 2.8209 Å) ve iki klor (Bi1-Cl2: 2.6270 Å ve Bi1-Cl4: 2.8146 Å) atomundan oluşurken bir klor (Bi1-Cl3: 2.5870 Å) atomu ise apikal konumda bulunmaktadır. Klor atomlarından ikisi köprü oluştururken diğer terminal iki klor atomu *cis* pozisyonlu ve iki kükürt atomu ise *trans* pozisyonlu olarak bizmut atomlarına bağlanır. Bizmut iyonu etrafındaki *cis* bağ açıları 78,03 ile 98,49°, *trans* bağ açıları 165,74 ile 171,04° arasındadır. Bu değerler, merkez atomun

geometrisinin ideal geometriden saparak bozunmuş oktehdral geometriyi meydana getirdiğini göstermektedir. Kompleks 1’de N-H···Cl, N-H···Cl ve N-H···S moleküller arası etkileşimlerin olduğu da görülmektedir.

4.7.2. {[BiCl₂(μ₂-Cl)(η¹-S-Hacpetsc)₂]₂} (2) Kompleksinin Kristal Yapısı

{[BiCl₂(μ₂-Cl)(η¹-S-Hacpetsc)₂]₂} (2) kompleksinin kristal yapısının ortorombik, uzay grubunun Cmc₂, a= 13.8330(4) Å, b= 13.6238(4) Å ve c= 20.5347(7) Å olduğu belirlenmiştir. {[BiCl₂(μ₂-Cl)(Hacpetsc)₂]₂} (2) kompleksi Bi₂(μ-Cl)₂ çekirdeği taşıyan çift köprülü bir dimer olarak bulunur (Şekil 4.61). Merkez bizmut atomları klor köprüleri ile birbirine bağlanarak dimerik yapıyı meydana getirmektedir. Her iki bizmut atomu da üç klor atomunun ve iki asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon ligandından gelen iki kükürt atomunun bağlanması ile kare piramit geometriye sahip iki monomerik birimden oluşur (hesaplanan tau (τ₅) değeri 0.028). {[BiCl₂(μ₂-Cl)(η¹-S-Hacpetsc)₂]₂} (2) kompleksindeki her bir asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon ligandı, nötr tiyon formundaki kükürt donör atomu aracılığıyla tek dişli olarak koordine olmaktadır. E-konformasyonuna sahip asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon ligandlarındaki CNNC(S)N omurgası düzlemseldir (C00Q-N00D-N008-C00B: 177,67°, C00E-N00A-N009-C00G: -178,78°). Serbest ligantta bulunan C=S bağ uzunluğu; C3-S: 1.684(1) Å (Venkatraman vd., 2009) iken yeni sentezlenen bizmut(III) kompleksinde yer alan ligantların C=S bağ uzunluklarının C00Q-S006: 1.6716 Å ve C00E-S007: 1.7065 Å olduğu tespit edilmiştir. Kare piramidal birimlerdeki ekvator düzlemi, iki kükürt (Bi02-S006: 2.7901 Å ve Bi01-S007: 2,7899 Å) ve ve iki klor (Bi02-CL03: 2.8671 Å ve Bi02-CL05: 2.5387 Å) atomundan oluşurken bir klor (Bi02-CL05: 2.5387 Å) atomu ise apikal konumda bulunmaktadır. Klor atomlarından ikisi köprü oluştururken diğer terminal iki klor atomu *cis* pozisyonlu ve iki kükürt atomu ise *trans* pozisyonlu olarak bizmut atomlarına bağlanır. Bizmut iyonu etrafındaki *cis* bağ açıları 73,41 ile 98,39°, *trans* bağ açıları 166,56 ile 168,59° arasındadır. Bu değerler, merkez atomun geometrisinin ideal geometriden saparak bozunmuş oktehdral geometriyi meydana getirdiğini göstermektedir. Kompleks 2’de N-H···Cl, N-H···Cl ve N-H···S moleküller arası etkileşimlerin olduğu da görülmektedir.

4.7.3. {[BiBr₂(μ₂-Br)(η¹-S-Hacpmtsc)₂]₂} (3) Kompleksinin Kristal Yapısı

{[BiBr₂(μ₂-Br)(η¹-S-Hacpmtsc)₂]₂} (3) kompleksinin kristal yapısının monolinik, uzay grubunun C2/c, a= 23.225(3) Å, b= 13.2014(6) Å ve c= 16.1799(5) Å olduğu belirlenmiştir. {[BiBr₂(μ₂-Br)(η¹-S-Hacpmtsc)₂]₂} (3) kompleksi Bi₂(μ-Br)₂ çekirdeği taşıyan çift köprülü bir

dimer olarak bulunur (Şekil 4.62). Merkez bizmut atomları klor köprüleri ile birbirine bağlanarak dimerik yapıyı meydana getirmektedir. Her iki bizmut atomu da üç brom atomunun ve iki asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon ligandından gelen iki kükürt atomunun bağlanması ile kare piramit geometriye sahip iki monomerik birimden oluşur (hesaplanan tau (τ_5) değeri 0.027). $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) kompleksindeki her bir asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon ligandı, nötr tiyon formundaki kükürt donör atomu aracılığıyla tek dişli olarak koordine olmaktadır. E-konformasyonuna sahip asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon ligandlarındaki CNNC(S)N omurgası düzlemseldir (C00D-N009-N00C-C00F: $-164,17^\circ$, C00E-N008-N00B-C00K: $-178,10^\circ$). Serbest ligantta bulunan C=S bağ uzunluğu; C3-S: $1.680(2)$ Å (Venkatraman vd., 2009) iken yeni sentezlenen bizmut(III) kompleksinde yer alan ligantların C=S bağ uzunluklarının C00E-S005: 1.7185 Å ve C00D-S006: 1.7167 Å olduğu tespit edilmiştir. Kare piramidal birimlerdeki ekvator düzlemi, iki kükürt (Bi01-S005: 2.8066 Å ve Bi01-S006: 2.8116 Å) ve iki brom (Bi01-Br02: 2.9484 Å ve Bi01-Br04: 2.7712 Å) atomundan oluşurken bir brom (Bi01-Br03: 2.7477 Å) atomu ise apikal konumda bulunmaktadır. Brom atomlarından ikisi köprü oluştururken diğer terminal iki brom atomu *cis* pozisyonlu ve iki kükürt atomu ise *trans* pozisyonlu olarak bizmut atomlarına bağlanır. Bizmut iyonu etrafındaki *cis* bağ açıları $80,45$ ile $97,82^\circ$, *trans* bağ açıları $169,22$ ile $171,93^\circ$ arasındadır. Bu değerler, merkez atomun geometrisinin ideal geometriden saparak bozunmuş oktehdral geometriyi meydana getirdiğini göstermektedir. Kompleks 3'de N-H \cdots Br, N-H \cdots Br ve N-H \cdots S moleküller arası etkileşimlerin olduğu da görülmektedir.

4.7.4. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) Kompleksinin Kristal Yapısı

$\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) kompleksinin kristal yapısının ortorombik, uzay grubunun Pbcn, $a= 19.0260(13)$ Å, $b= 14.2283(7)$ Å ve $c= 13.1920(6)$ Å olduğu belirlenmiştir. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) kompleksi $\text{Bi}_2(\mu\text{-Br})_2$ çekirdeği taşıyan çift köprülü bir dimer olarak bulunur (Şekil 4.63). Merkez bizmut atomları klor köprüleri ile birbirine bağlanarak dimerik yapıyı meydana getirmektedir. Her iki bizmut atomu da üç brom atomunun ve iki asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon ligandından gelen iki kükürt atomunun bağlanması ile kare piramit geometriye sahip iki monomerik birimden oluşur (hesaplanan tau (τ_5) değeri 0.029). $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) kompleksindeki her bir asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon ligandı, nötr tiyon formundaki kükürt donör atomu aracılığıyla tek dişli olarak koordine olmaktadır. E-konformasyonuna sahip asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon ligandlarındaki CNNC(S)N omurgası düzlemseldir (C00E-N00A-N009-C00G: $179,61^\circ$,

C00Q-N00D-N008-C00B: 178,62°). Serbest ligantta bulunan C=S bağ uzunluğu; C3-S: 1.684(1) Å (Venkatraman vd., 2009) iken yeni sentezlenen bizmut(III) kompleksinde yer alan ligantların C=S bağ uzunluklarının C00Q-S006: 1.6961 Å ve C00E-S007: 1.7107 Å olduğu tespit edilmiştir. Kare piramidal birimlerdeki ekvator düzlemi, iki kükürt (Bi01-S006: 2.8273 Å ve Bi01-S007: 2.8171 Å) ve iki brom (Bi01-Br03: 2.9745 Å ve Bi01-Br04: 2.7268 Å) atomundan oluşurken bir brom (Bi01-Br04: 2.7268 Å) atomu ise apikal konumda bulunmaktadır. Brom atomlarından ikisi köprü oluştururken diğer terminal iki brom atomu *cis* pozisyonlu ve iki kükürt atomu ise *trans* pozisyonlu olarak bizmut atomlarına bağlanır. Bizmut iyonu etrafındaki cis bağ açıları 72,67 ile 97,92°, trans bağ açıları 161,98 ile 167,24° arasındadır. Bu değerler, merkez atomun geometrisinin ideal geometriden saparak bozunmuş oktahedral geometriyi meydana getirdiğini göstermektedir. Kompleks 4’de N-H···Br, N-H···Br ve N-H···S moleküller arası etkileşimlerin olduğu da görülmektedir.

4.7.5. {[BiCl₃(η¹-S-Hbzmtsc)₃]} (5) Kompleksinin Kristal Yapısı

{[BiCl₃(η¹-S-Hbzmtsc)₃]} (5) kompleksinin kristal yapısının monoklinik, uzay grubunun P2₁/n, a= 12.3584(5) Å, b= 12.8428(6) Å ve c= 13.9291(6) Å olduğu belirlenmiştir. Bizmut atomuna üç klor atomunun ve benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon ligandından gelen üç kükürt atomunun bağlanması ile bozunmuş oktahedral geometri oluşmaktadır (Şekil 4.64). Üç klor atomunun ve üç kükürt atomunun oktahedral geometrinin tek bir düzleminde bulunması sonucu oktahedral geometrinin meridiyonel izomeri meydana gelmektedir. {[BiCl₃([η¹-S-Hbzmtsc)₃]} (5) kompleksindeki her bir benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon ligandı, nötr tiyon formundaki kükürt donör atomu aracılığıyla tek dişli olarak koordine olmaktadır. E-konformasyonuna sahip bir benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon ligandlarındaki CNNC(S)N omurgası düzlemseldir (C10-N9-N8-C7: -171,51°, C30-N29-N28-C27: -174,79°, C50-N49-N48-C47: -175,74°). Serbest ligantta bulunan C=S bağ uzunluğu; C30-S30: 1.6666 Å iken yeni sentezlenen bizmut(III) kompleksinde yer alan ligantların C=S bağ uzunluklarının C10-S10: 1,7089 Å, C30-S30: 1.7370 Å ve C50-S50: 1.7252 Å olduğu tespit edilmiştir. Bi-S bağ uzunlukları 2,7646 ile 2,7965 arasında, Bi-Cl bağ uzunlukları 2.6708 ile 2,7735 arasında değişmektedir. Bizmut iyonu etrafındaki cis bağ açıları 86,28 ile 90,74°, trans bağ açıları 166,31 ile 176,01° arasındadır. Bu değerler, merkez atomun geometrisinin ideal geometriden saparak bozunmuş oktahedral geometriyi meydana getirdiğini göstermektedir. Kompleks 5’de N-H···Cl, N-H···Cl ve N-H···S molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin olduğu da görülmektedir.

4.7.6. {[BiCl₃(η^1 -S-Hbzetsc)₃]·(CH₃OH)} (6) Kompleksinin Kristal Yapısı

{[BiCl₃(η^1 -S-Hbzetsc)₃]·(CH₃OH)} (6) kompleksinin kristal yapısının monoklinik, uzay grubunun P2₁/n, a= 12.3584(5) Å, b= 23.7250(4) Å ve c= 17.3900(3) Å olduğu belirlenmiştir. Bizmut atomuna üç klor atomunun ve benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandından gelen üç kükürt atomunun bağlanması ile bozunmuş oktahedral geometri oluşmaktadır (Şekil 4.65). Üç klor atomunun ve üç kükürt atomunun oktahedral geometrinin tek bir düzleminde bulunması sonucu oktahedral geometrinin meridiyonel izomeri meydana gelmektedir. {[BiCl₃(η^1 -S-Hbzetsc)₃]·(CH₃OH)} (6) kompleksindeki her bir benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandı, nötr tiyon formundaki kükürt donör atomu aracılığıyla tek dişli olarak koordine olmaktadır. E-konformasyonuna sahip bir benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandlarındaki CNNC(S)N omurgası düzlemseldir (C8-N9-N8-C7: 176,4(5)°, C30-N29-N28-C27: 178,4(5)°, C50-N49-N48-C47: 176,4(5)°). Serbest ligantta bulunan C=S bağ uzunluğu; C3-S1: 1.684(2) Å (Y. F. Li & Zhang, 2010) iken yeni sentezlenen bizmut(III) kompleksinde yer alan ligantların C=S bağ uzunluklarının C8-S10: 1.709(5) Å, C30-S30: 1.694(5) Å ve C50-S50: 1.708(5) Å olduğu tespit edilmiştir. Bi-S bağ uzunlukları 2.812(1) ile 2.889(2) Å arasında, Bi-Cl bağ uzunlukları 2.534(2) ile 2.936(1) Å arasında değişmektedir. Bizmut iyonu etrafındaki cis bağ açıları 84.08(5) ile 98.28(4)°, trans bağ açıları 164,81(4) ile 178,57(5)° arasındadır. Bu değerler, merkez atomun geometrisinin ideal geometriden saparak bozunmuş oktehdral geometriyi meydana getirdiğini göstermektedir. Kompleks 6'de N-H...Cl, N-H...Cl ve N-H...S molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin olduğu da görülmektedir. Aynı zamanda molekülün yapısında metanol çözücüsü olduğu da bilinmektedir.

4.7.7. {[BiBr₃(η^1 -S-Hbzmtsc)₃] (7) Kompleksinin Kristal Yapısı

{[BiBr₃(η^1 -S-Hbzmtsc)₃] (7) kompleksinin kristal yapısının monoklinik, uzay grubunun P2₁/n, a= 8.036(5) Å, b= 15.838(5) Å ve c= 19.254(5) Å olduğu belirlenmiştir. Bizmut atomuna üç brom atomunun ve benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon ligandından gelen üç kükürt atomunun bağlanması ile bozunmuş oktahedral geometri oluşmaktadır (Şekil 4.66). Üç brom atomunun ve üç kükürt atomunun oktahedral geometrinin tek bir düzleminde bulunması sonucu oktahedral geometrinin meridiyonel izomeri meydana gelmektedir. {[BiBr₃(η^1 -S-Hbzmtsc)₃] (7) kompleksindeki her bir benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon ligandı, nötr tiyon formundaki kükürt donör atomu aracılığıyla tek dişli olarak koordine olmaktadır. E-konformasyonuna sahip bir benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon ligandlarındaki CNNC(S)N omurgası düzlemseldir (C10-N9-N8-C7: 180,0(1), C30-N29-N28-

C27: 174,0(1)°, C50-N49-N48-C47: 178,0(1)°). Serbest ligantta bulunan C=S bağ uzunluğu; C30-S30: 1.6666 Å iken yeni sentezlenen bizmut(III) kompleksinde yer alan ligantların C=S bağ uzunluklarının C10-S10: 1.72(1)Å, C30-S30: 1.6963 Å ve C50-S50: 1.73(1) Å olduğu tespit edilmiştir. Bi-S bağ uzunlukları 2.809(4) ile 2.891(4)Å arasında, Bi-Br bağ uzunlukları 2.828(1) ile 2.871(2) Å arasında değişmektedir. Bizmut iyonu etrafındaki cis bağ açıları 78,81(8) ile 95,73(5)°, trans bağ açıları 163,16(5) ile 176,7(1)° arasındadır. Bu değerler, merkez atomun geometrisinin ideal geometriden saparak bozunmuş oktehdral geometriyi meydana getirdiğini göstermektedir. Kompleks 7'de N-H...Cl, N-H...Cl ve N-H...S molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin olduğu da görülmektedir.

4.7.8. {[BiBr₃(η^1 -S-Hbzetsc)₃]} (8) Kompleksinin Kristal Yapısı

{[BiBr₃(η^1 -S-Hbzetsc)₃]} (8) kompleksinin kristal yapısının triklinik, uzay grubunun P1, a= 7.8638(6) Å, b= 14.9083(11) Å ve c= 15.8863(9) Å olduğu belirlenmiştir. Bizmut atomuna üç brom atomunun ve benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandından gelen üç kükürt atomunun bağlanması ile bozunmuş oktahedral geometri oluşmaktadır (Şekil 4.67). Üç brom atomunun ve üç kükürt atomunun oktahedral geometrinin tek bir düzleminde bulunması sonucu oktahedral geometrinin meridiyonel izomeri meydana gelmektedir. {[BiBr₃(η^1 -S-Hbzetsc)₃]} (8) kompleksindeki her bir benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandı, nötr tiyon formundaki kükürt donör atomu aracılığıyla tek dişli olarak koordine olmaktadır. E-konformasyonuna sahip bir benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandlarındaki CNNC(S)N omurgası düzlemseldir (C10-N9-N8-C7: -177,5(4), C30-N29-N28-C27: -177,7(4)°, C49-N48-N47-C46: -176,5(4)°). Serbest ligantta bulunan C=S bağ uzunluğu; C3-S1: 1.684(2) Å (Y. F. Li & Zhang, 2010) iken yeni sentezlenen bizmut(III) kompleksinde yer alan ligantların C=S bağ uzunluklarının C10-S10: 1.711(4) Å, C30-S30: 1.713(4) Å ve C50-S50: 1.717(4) Å olduğu tespit edilmiştir. Bi-S bağ uzunlukları 2.842(1) ile 2.933(1) Å arasında, Bi-Br bağ uzunlukları 2.6859(6) ile 23.0988(7) Å arasında değişmektedir. Bizmut iyonu etrafındaki cis bağ açıları 87,55(3) ile 93,13(3), trans bağ açıları 165,10(3) ile 178,57(3)° arasındadır. Bu değerler, merkez atomun geometrisinin ideal geometriden saparak bozunmuş oktehdral geometriyi meydana getirdiğini göstermektedir. Kompleks 8'de N-H...Cl, N-H...Cl ve N-H...S moleküller arası etkileşimlerin olduğu da görülmektedir.

Çizelge 4.7. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) ve $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2) komplekslerinin kristal verileri

Kompleks	(1)	(2)
Kaba formül	$\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{Bi}_2\text{Cl}_6\text{N}_{12}\text{S}_4$	$\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{Bi}_2\text{Cl}_6\text{N}_{12}\text{S}_4$
Molekül ağırlığı (g.mol^{-1})	1459.86	1515.97
Dalgaboyu (λ)	0.7107	1.54184
Kristal sistem	Monoklinik	Ortorombik
Uzay grubu	C2/c	Cmc2 ₁
Sıcaklık (K)	100(2)	100(2)
a (Å), b (Å), c (Å)	23.375(2), 12.9498(6), 15.8095(14)	13.8330(4), 13.6238(4), 20.5347(7)
α (°), β (°), γ (°)	90, 127.987(14), 90	90, 90, 90
V (Å ³)	3771.7(9)	3869.9(2)
Z	4	4
ρ (hesaplanan) (gcm^{-3})	2.543	2.444
Kristal boyutu (mm)	0.25 × 0.3 × 0.4	0.3 × 0.7 × 0.7
F (000)	2672	2608
μ (mm^{-1})	15.927	27.184
T _{min} /T _{max}	0.511/1.000	0.288/1.000
2 θ veri toplama aralığı (°)	2.932 - 29.027	4.306 - 66.990
Toplanan yansımalar	8404	11720
Bağımsız yansımalar	4297	3246
Gözlemlenen yansımalar [$I > 2\sigma(I)$]	3529	3243
Parametre sayısı	191	199
Final R dizinleri [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0438 wR ₂ = 0.1067	R ₁ = 0.0263 wR ₂ = 0.0712
Final R dizinleri (tüm veriler)	R ₁ = 0.0596 wR ₂ = 0.1147	R ₁ = 0.0263 wR ₂ = 0.0713
F ² 'de uyum iyiliği	0.979	1.057
$\Delta\rho_{\text{max}}$ ve $\Delta\rho_{\text{min}}$	2.121 ve -1.976	1.238 ve -1.452

Çizelge 4.8. {[BiBr₂(μ₂-Br)(η¹-S-Hacpmtsc)₂]₂} (3) ve {[BiBr₂(μ₂-Br)(η¹-S-Hacpetsc)₂]₂} (4) komplekslerinin kristal verileri

Kompleks	(3)	(4)
Kaba formül	C ₄₀ H ₅₂ Bi ₂ Br ₆ N ₁₂ S ₄	C ₄₄ H ₆₀ Bi ₂ Br ₆ N ₁₂ S ₄
Molekül ağırlığı (g.mol ⁻¹)	1726.57	1782.67
Dalgaboyu (λ)	1.5418	0.71073
Kristal sistem	Monoklinik	Ortorombik
Uzay grubu	C2/c	Pbcn
Sıcaklık (K)	130(2)	100(10)
a (Å), b (Å), c (Å)	23.225(3), 13.2014(6), 16.1799(5)	19.0260(13), 14.2283(7), 13.1920(6)
α (°), β (°), γ (°)	90, 131.53(3), 90	90, 90, 90
V (Å ³)	3713.7(18)	3571.2(3)
Z	4	4
ρ (hesaplanan) (gcm ⁻³)	2.547	2.112
Kristal boyutu (mm)	0.08 × 0.1 × 0.15	0.18 × 0.20 × 0.24
F (000)	2608	2144
μ (mm ⁻¹)	28.274	10.553
T _{min} /T _{max}	0.223/1.000	0.226/1.000
2θ veri toplama aralığı (°)	6.590 - 67.471	3.00 - 24.99
Toplanan yansımalar	6797	15446
Bağımsız yansımalar	3339	3143
Gözlemlenen yansımalar [I > 2σ (I)]	2678	2437
Parametre sayısı	191	154
Final R dizinleri [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0439 wR ₂ = 0.0895	R ₁ = 0.0756 wR ₂ = 0.2156
Final R dizinleri (tüm veriler)	R ₁ = 0.0610 wR ₂ = 0.0948	R ₁ = 0.099 wR ₂ = 0.2524
F ² 'de uyum iyiliği	1.025	1.052
Δρ _{max} ve Δρ _{min}	2.778 ve -1.497	3.328 ve -6.193

Çizelge 4.9. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5) ve $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\cdot(\text{CH}_3\text{OH})\}$ (6) komplekslerinin kristal verileri

Kompleks	(5)	(6)
Kaba formül	$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{BiCl}_3\text{N}_9\text{S}_3$	$\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{BiCl}_3\text{N}_9\text{OS}_3$
Molekül ağırlığı ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	895.15	969.26
Dalgaboyu (λ)	0.71073	0.71073
Kristal sistem	Monoklinik	Monoklinik
Uzay grubu	$\text{P2}_1/\text{n}$	$\text{P2}_1/\text{n}$
Sıcaklık (K)	100(10)	100(10)
a (Å), b (Å), c (Å)	12.3584(5), 12.8428(6), 13.9291(6)	9.63643(18), 23.7250(4), 17.3900(3)
α (°), β (°), γ (°)	90, 96.591(4), 90	90, 17.3900(3), 90
V (Å ³)	2196.17(17)	3874.78(18)
Z	4	4
ρ (hesaplanan) (gcm^{-3})	2.008	1.661
Kristal boyutu (mm)	$0.03 \times 0.07 \times 0.08$	$0.02 \times 0.10 \times 0.14$
F (000)	1280	1928
μ (mm^{-1})	8.688	4.957
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.548/1.000	0.909/1.000
2 θ veri toplama aralığı (°)	2.828 - 27.499	3.331 - 27.070
Toplanan yansımalar	10629	37063
Bağımsız yansımalar	4885	7976
Gözlemlenen yansımalar [$I > 2\sigma(I)$]	4218	7206
Parametre sayısı	250	449
Final R dizinleri [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0308$ $wR_2 = 0.0521$	$R_1 = 0.0331$ $wR_2 = 0.0658$
Final R dizinleri (tüm veriler)	$R_1 = 0.0393$ $wR_2 = 0.0552$	$R = 0.0393$ $wR = 0.0678$
F ² 'de uyum iyiliği	1.005	1.243
$\Delta\rho_{\text{max}}$ ve $\Delta\rho_{\text{min}}$	1.159 ve -0.913	0.939 ve -1.041

Çizelge 4.10. {[BiBr₃(η¹-S-Hbzmtsc)₃]} (7) ve {[BiBr₃(η¹-S-Hbzetsc)₃]} (8) komplekslerinin kristal verileri

Kompleks	(7)	(8)
Kaba formül	C ₂₇ H ₃₃ BiBr ₃ N ₉ S ₃	C ₃₀ H ₃₉ BiBr ₃ N ₉ S ₃
Molekül ağırlığı (g.mol ⁻¹)	1028.50	1070.58
Dalgaboyu (λ)	0.71073	1.54184
Kristal sistem	Monoklinik	Triklinik
Uzay grubu	P2 ₁ /n	P1
Sıcaklık (K)	105(5)	105.9(6)
a (Å), b (Å), c (Å)	8.036(5), 15.838(5), 19.254(5)	7.8638(6), 14.9083(11), 15.8863(9)
α (°), β (°), γ (°)	90, 93.347(5), 90	110.321(6), 93.973(6), 104.810(7)
V (Å ³)	2446.4(18)	1662.6(2)
Z	4	2
ρ (hesaplanan) (gcm ⁻³)	2.547	1.710
Kristal boyutu (mm)	0.017 × 0.056 × 0.12	0.013 × 0.022 × 0.14
F (000)	1712	832
μ (mm ⁻¹)	11.259	14.682
T _{min} /T _{max}	0.332/1.000	0.557/1.000
2θ veri toplama aralığı (°)	2.985 - 27.495	3.535 - 67.107
Toplanan yansımalar	19705	10390
Bağımsız yansımalar	5525	5918
Gözlemlenen yansımalar [I > 2σ (I)]	5259	5376
Parametre sayısı	226	361
Final R dizinleri [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0313 wR ₂ = 0.0766	R ₁ = 0.0520 wR ₂ = 0.1507
Final R dizinleri (tüm veriler)	R ₁ = 0.0329 wR ₂ = 0.0784	R ₁ = 0.0559 wR ₂ = 0.1569
F ² 'de uyum iyiliği	1.077	1.092
Δρ _{max} ve Δρ _{min}	1.933 ve -3.058	2.420 ve -3.137

Çizelge 4.11. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) kompleksi için seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

(1)			
Bağ uzunlukları (Å)		Bağ açıları (°)	
Bi1-Cl2	2.6270	Cl2-Bi1-Cl3	88.67
Bi1-Cl3	2.5870	Cl2-Bi1-Cl4	171.04
Bi1-Cl4	2.8146	Cl2-Bi1-Cl4#	98.76
Bi1-Cl4#	2.8876	Cl2-Bi1-S13	91.57
Bi1-S13	2.7959	Cl2-Bi1-S33	97.52
Bi1-S33	2.8209	Cl3-Bi1-Cl4	96.31
S13-Cl3	1.7208	Cl3-Bi1-Cl4#	165.74
S33-C33	1.7252	Cl3-Bi1-S13	92.98
C13-N12	1.3245	Cl3-Bi1-S33	92.53
C13-N14	1.3476	Cl4-Bi1-Cl4#	78.03
C33-N32	1.3123	Cl4-Bi1-S13	95.59
C33-N34	1.3390	Cl4-Bi1-S33	74.88
		S13-Bi1-Cl4#	74.76
		S13-Bi1-S33	169.47
		S33-Bi1-Cl4#	98.49
# 1-x,-y,1-z			

Çizelge 4.12. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2) kompleksi için seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

(2)			
Bağ uzunlukları (Å)		Bağ açıları (°)	
Bi01-Cl03	2.8602	Cl03-Bi01-Cl03#	90.99
Bi01-Cl03#	2.8602	Cl03-Bi01-Cl04	90.62
Bi01-Cl04	2.5913	Cl03-Bi01-Cl04#	166.03
Bi01-Cl04#	2.5913	Cl03-Bi01-S006	99.83
Bi01-S006	2.7901	Cl03-Bi01-S006#	73.99
Bi01-S006#	2.7901	Cl04-Bi01-Cl04#	91.16
Bi02-Cl03	2.8671	Cl04-Bi01-S006	92.07
Bi02-Cl03#	2.8671	Cl04-Bi01-S006#	93.95
Bi02-Cl05	2.5387	S006-Bi01-S006#	171.39
Bi02-Cl05#	2.5387	Cl03-Bi02-Cl03#	90.71
Bi02-S007	2.7899	Cl03-Bi02-Cl05	89.42
Bi02-S007#	2.7899	Cl03-Bi02-Cl05#	166.56
S006-C00Q	1.6716	Cl03-Bi02-S007	98.39
S007-C00E	1.7065	Cl03-Bi02-S007#	73.41
C00Q-N00F	1.2725	Cl05-Bi02-Cl05#	93.55
C00Q-N00D	1.3490	Cl05-Bi02-S007	93.28
C00E-N00C	1.2631	Cl05-Bi02-S007#	94.53
C00E-N00A	1.3460	S007-Bi02-S007#	168.59
# -x,y,1/2-z			

Çizelge 4.13. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) kompleksi için seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

(3)			
Bağ uzunlukları (Å)		Bağ açıları (°)	
Bi01-Br02	2.9484	Br02-Bi01-Br02#	80.45
Bi01-Br02#	2.9868	Br02-Bi01-Br03	94.87
Bi01-Br03	2.7477	Br02-Bi01-Br04	171.93
Bi01-Br04	2.7712	Br02-Bi01-S005	75.45
Bi01-S005	2.8066	Br02-Bi01-S006	96.30
Bi01-S006	2.8116	Br03-Bi01-Br02#	169.22
S005-C00E	1.7185	Br03-Bi01-Br04	89.73
S006-C00D	1.7167	Br03-Bi01-S005	91.78
C00E-N007	1.3090	Br03-Bi01-S006	94.10
C00E-N008	1.3489	Br04-Bi01-Br02#	96.09
C00D-N00A	1.3108	Br04-Bi01-S005	97.82
C00D-N009	1.3486	Br04-Bi01-S006	89.96
		S005-Bi01-Br02#	96.38
		S005-Bi01-S006	170.27
		S006-Bi01-Br02#	76.89
# 1-x,2-y,1-z			

Çizelge 4.14. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) kompleksi için seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

(4)			
Bağ uzunlukları (Å)		Bağ açıları (°)	
Bi01-Br03	2.9745	Br03-Bi01-Br03#	93.32
Bi01-Br03#	2.9745	Br03-Bi01-Br04	89.04
Bi01-Br04	2.7268	Br03-Bi01-Br04#	167.24
Bi01-Br04#	2.7268	Br03-Bi01-S006	94.76
Bi01-S006	2.8273	Br03-Bi01-S006#	72.67
Bi01-S006#	2.8273	Br04-Bi01-Br04#	91.41
Bi02-Br03	3.0175	Br04-Bi01-S006	94.64
Bi02-Br03#	3.0175	Br04-Bi01-S006#	97.92
Bi02-Br05	2.7065	S006-Bi01-S006#	161.98
Bi02-Br05#	2.7065	Br03-Bi02-Br03#	91.61
Bi02-S007	2.8171	Br03-Bi02-Br05	89.16
Bi02-S007#	2.8171	Br03-Bi02-Br05#	167.61
S006-C00Q	1.6961	Br03-Bi02-S007	97.51
S007-C00E	1.7107	Br03-Bi02-S007#	73.33
C00Q-N00F	1.2994	Br05-Bi02-Br05#	92.74
C00Q-N00D	1.3233	Br05-Bi02-S007	94.30
C00E-N00C	1.2915	Br05-Bi02-S007#	94.56
C00E-N00A	1.3433	S007-Bi02-S007#	167.14
# -x,y,1/2-z			

Çizelge 4.15. {[BiCl₃(η¹-S-Hbzmtsc)₃]} (5) kompleksi için seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

(5)			
Bağ uzunlukları (Å)		Bağ açıları (°)	
Bi01-Cl04	2.6538	Cl04-Bi01-Cl06	97.18
Bi01-Cl06	2.7564	Cl04-Bi01-Cl07	167.77
Bi01-Cl07	2.6956	Cl04-Bi01-S02	86.69
Bi01-S02	2.7897	Cl04-Bi01-S03	81.48
Bi01-S03	2.8025	Cl04-Bi01-S05	96.10
Bi01-S05	2.8945	Cl06-Bi01-Cl07	92.60
S02-C00J	1.7168	Cl06-Bi01-S02	174.53
S03-C00L	1.7089	Cl06-Bi01-S03	92.69
S05-C00N	1.7004	Cl06-Bi01-S05	89.22
C00J-N00B	1.3087	Cl07-Bi01-S02	84.08
C00J-N00C	1.3326	Cl07-Bi01-S03	90.77
C00L-N00F	1.2982	Cl07-Bi01-S05	91.34
C00L-N008	1.3383	S02-Bi01-S03	91.71
C00N-N00G	1.3160	S02-Bi01-S05	86.52
C00N-N00D	1.3393	S03-Bi01-S05	177.09

Çizelge 4.16. {[BiCl₃(η¹-S-Hbzetsc)₃]}·(CH₃OH)} (6) kompleksi için seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

(6)			
Bağ uzunlukları (Å)		Bağ açıları (°)	
Bi1-Cl1	2.534(2)	Cl1-Bi1-Cl2	96.66(5)
Bi1-Cl2	2.631(2)	Cl1-Bi1-Cl3	178.57(5)
Bi1-Cl3	2.936(1)	Cl1-Bi1-S10	88.51(5)
Bi1-S10	2.889(2)	Cl1-Bi1-S30	81.79(5)
Bi1-S30	2.869(1)	Cl1-Bi1-S50	84.08(5)
Bi1-S50	2.812(1)	Cl2-Bi1-Cl3	84.77(4)
S10-C8	1.709(5)	Cl2-Bi1-S10	174.77(5)
S30-C30	1.694(5)	Cl2-Bi1-S30	93.02(5)
S50-C50	1.708(5)	Cl2-Bi1-S50	94.12(5)
C8-N9	1.348(7)	Cl3-Bi1-S10	90.06(4)
C8-N1	1.296(6)	Cl3-Bi1-S30	98.28(4)
C30-N29	1.339(6)	Cl3-Bi1-S50	95.71(4)
C30-N31	1.308(6)	S10-Bi1-S30	86.94(5)
C50-N49	1.333(6)	S10-Bi1-S50	87.16(5)
C50-N51	1.311(6)	S30-Bi1-S50	164.81(4)

Çizelge 4.17. {[BiBr₃(η¹-S-Hbzmtsc)₃] (7) kompleksi için seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

(7)			
Bağ uzunlukları (Å)		Bağ açıları (°)	
Bi01-Br02	2.842(1)	Br02-Bi01-Br03	95.73(5)
Bi01-Br03	2.871(2)	Br02-Bi01-Br04	163.16(5)
Bi01-Br04	2.828(1)	Br02-Bi01-S10	89.84(9)
Bi01-S10	2.891(4)	Br02-Bi01-S30	89.08(3)
Bi01-S30	2.809(4)	Br02-Bi01-S50	83.07(8)
Bi01-S50	2.845(4)	Br03-Bi01-Br04	96.28(5)
S10-C10	1.72(1)	Br03-Bi01-S10	85.33(9)
S30-C30	1.74(1)	Br03-Bi01-S30	91.72(8)
S50-C50	1.73(1)	Br03-Bi01-S50	166.56(8)
C10-N9	1.33(3)	Br04-Bi01-S10	102.85(9)
C10-N11	1.32(3)	Br04-Bi01-S30	78.81(8)
C30-N29	1.36(2)	Br04-Bi01-S50	87.92(8)
C30-N31	1.29(2)	S10-Bi01-S30	176.7(1)
C50-N49	1.32(2)	S10-Bi01-S50	81.3(1)
C50-N51	1.32(2)	S30-Bi01-S50	101.6(1)

Çizelge 4.18. {[BiBr₃(η¹-S-Hbzetsc)₃] (8) kompleksi için seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

(8)			
Bağ uzunlukları (Å)		Bağ açıları (°)	
Bi1-Br1	3.0988(7)	Br1-Bi1-Br2	87.50(1)
Bi1-Br2	2.7729(5)	Br1-Bi1-Br3	176.33(2)
Bi1-Br3	2.6859(6)	Br1-Bi1-S10	95.15(3)
Bi1-S10	2.870(1)	Br1-Bi1-S30	98.98(3)
Bi1-S30	2.842(1)	Br1-Bi1-S50	91.15(3)
Bi1-S50	2.933(1)	Br2-Bi1-Br3	93.78(2)
S10-C10	1.711(4)	Br2-Bi1-S10	93.13(3)
S30-C30	1.713(4)	Br2-Bi1-S30	92.20(3)
S50-C50	1.717(4)	Br2-Bi1-S50	178.57(3)
C10-N9	1.344(5)	Br3-Bi1-S10	88.22(3)
C10-N11	1.321(5)	Br3-Bi1-S30	77.55(3)
C30-N29	1.344(6)	Br3-Bi1-S50	87.55(3)
C30-N31	1.326(5)	S10-Bi1-S30	165.10(3)
C50-N49	1.351(6)	S10-Bi1-S50	87.45(3)
C50-N51	1.314(5)	S30-Bi1-S50	87.55(3)

Çizelge 4.19. {[BiCl₂(μ₂-Cl)(η¹-S-Hacpmtsc)₂]₂} (1) ve {[BiCl₂(μ₂-Cl)(η¹-S-Hacpetsc)₂]₂} (2) kompleksi için hidrojen bağları

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
(1)				
C18-H18...Cl2	0.9300	2.9129	3.7709	153.99
N32-H32...Cl3	0.8600	2.7118	3.3765	135.16
C31-H31B...N35	0.9600	2.6826	3.5805	155.90
C31-H31C...C11	0.9600	2.8623	3.5896	133.33
C23-H23C...C17	0.9600	2.8381	3.5814	134.95
C23-H23C...C18	0.9600	2.7513	3.6350	153.36
C11-H11B...C41	0.9600	2.8712	3.5915	132.62
(2)				
N00C-H00C...Cl04	0.8600	2.8651	3.6191	147.36
C1-H1...Cl04	0.9300	2.9033	3.5859	131.31
C3-H3A...Cl04	0.9600	2.9154	3.7289	143.23
N00F-H00F...Cl05	0.8600	2.9461	3.6699	143.04
C00R-H00R...S006	0.9300	2.8384	3.7471	165.83
C00V-H00V...S007	0.9300	2.8582	3.7421	159.19

Çizelge 4.20. {[BiBr₂(μ₂-Br)(η¹-S-Hacpmtsc)₂]₂} (3) ve {[BiBr₂(μ₂-Br)(η¹-S-Hacpetsc)₂]₂} (4) kompleksi için hidrojen bağları

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
(3)				
N007-H00E...Br03	0.8600	2.8670	3.5487	137.47
C00R-H00S...Br03	0.9300	2.9702	3.8172	152.12
N00A-H00A...Br04	0.8600	2.9237	3.5917	135.93
C00M-H00M...Br04	0.9300	2.9192	3.7498	149.43
C00P-H00N...C00L	0.9600	2.8062	3.5964	140.18
C00P-H00N...C00M	0.9600	2.6522	3.6007	169.67
C00J-H00E...C00N	0.9600	2.7993	3.5922	140.48
C00N-H00J...C00T	0.9600	2.8990	3.6022	130.98
C00I-H00I...H00O	0.9300	2.3867	2.9669	120.57
C000-H00O...H001	0.9300	2.3867	3.1704	141.84
(4)				
N00C-H00C...Br04	0.8600	2.9299	3.6602	143.93
C1-H1...Br04	0.9300	2.9698	3.6313	129.35
C00J-H00E...Br04	0.9700	2.9844	3.8309	146.51
N00F-H00F...Br05	0.8600	2.9618	3.7150	147.36
C00T-H00K...Br05	0.9700	3.0173	3.8287	142.02
C00R-H00R...S006	0.9300	2.9150	3.8093	161.75
C00T-H00K...S007	0.9700	2.9451	3.6635	131.78

Çizelge 4.21. {[BiCl₃(η¹-S-Hbzmtsc)₃]} (5) kompleksi için hidrojen bağları

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
(5)				
C017-H017...Cl02	0.9300	2.8768	3.6676	143.67
C00P-H00L...Cl02	0.9600	2.9032	3.7231	144.02
C011-H011...Cl04	0.9300	2.8656	3.7363	156.38
N00B-H00B...Cl04	0.8600	2.8143	3.4699	134.29
C00R-H00R...Cl04	0.9300	2.9103	3.2971	106.48
C00G-H00G...Cl06	0.9300	2.6766	3.4228	137.77
N00F-H00F...Cl07	0.8600	2.8905	3.5105	130.51
C00P-H00N...Cl07	0.9600	2.7909	3.5310	134.52
N00C-H00C...S03	0.8600	2.8772	3.5213	133.11
C010-H010...C015	0.9300	2.8772	3.7225	151.75
C00M-H00E...C015	0.9600	2.8830	3.7705	154.20
C00W-H00O...C00T	0.9600	2.7924	3.6340	146.81

Çizelge 4.22. {[BiCl₃(η¹-S-Hbzetsc)₃]}·(CH₃OH)} (6) kompleksi için hidrojen bağları

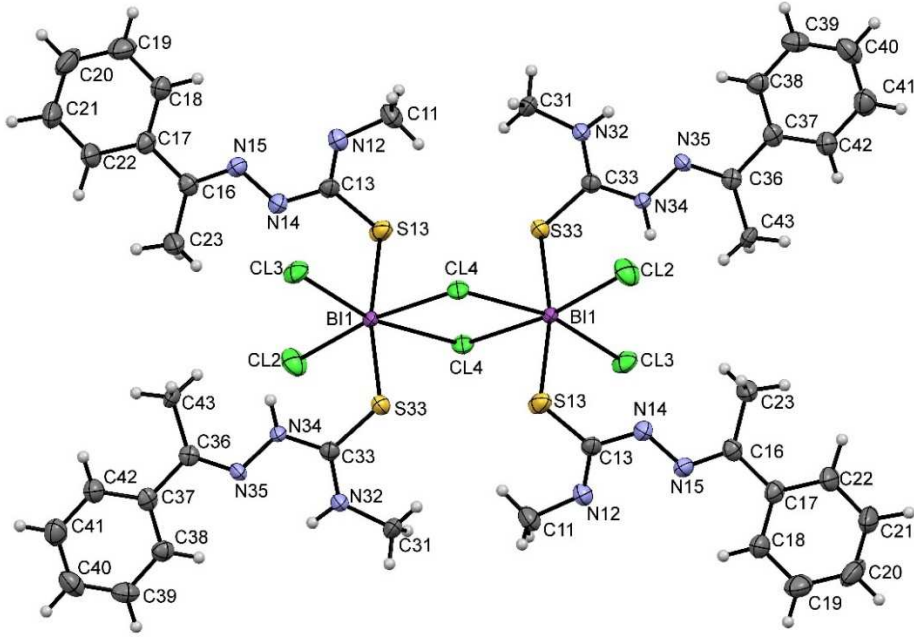
D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
(6)				
N1-H1A...Cl2	0.860	2.704	3.459(4)	147.3
C1-H1...Cl2	0.930	2.922	3.844(7)	171.2
C12-H12B...S50	0.969	2.981	3.824(8)	146.1
C11-H11A...C9	0.96	1.91	2.67(3)	135
C11-H11C...C9	0.96	2.65	2.67(3)	80
C11-H11A...H9A	0.96	1.1407	1.90	129
C11-H11C...H9A	0.96	2.0578	1.90	67
C11-H11A...H9B	0.96	2.3563	3.26	157
C52-H52D...H23	0.969	2.3511	3.261	156.1
C23-H23...H52D	0.929	2.3511	3.216	154.8
N51-H51...O2R	0.860	2.330	3.036(9)	139.6
C11-H11A...O2R	0.96	2.316	2.79(3)	110
C11-H11C...O2R	0.96	2.560	2.79(3)	94

Çizelge 4.23. {[BiBr₃(η¹-S-Hbzmtsc)₃]} (7) kompleksi için hidrojen bağları

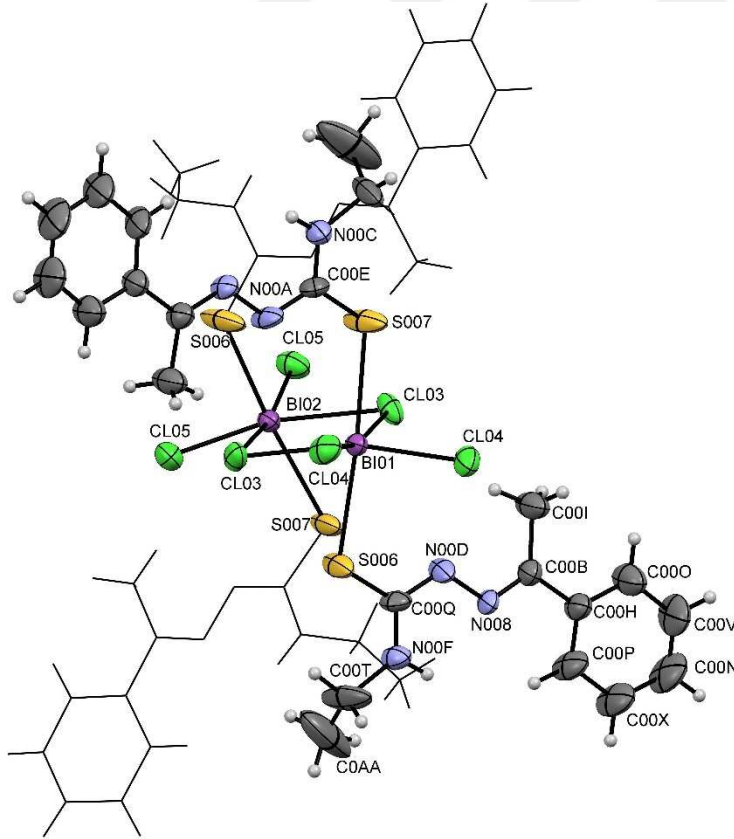
D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
(7)				
N31-H31...Br02	0.86	2.826	3.54(1)	141.4
N11-H11...Br03	0.86	2.802	3.50(2)	140
N51-H51...Br04	0.86	2.749	3.46(1)	140.9
C42-H42...S30	0.93	2.848	3.64(2)	144
C24-H24...S50	0.93	2.967	3.79(2)	149
C12-H12C...C1	0.96	2.64	3.52(2)	153
C12-H12C...C6	0.96	2.85	3.58(2)	134
C52-H52B...C41	0.96	2.72	3.60(2)	153
C43-H43...H4	0.93	2.3376	3.02	130
C45-H45...H22	0.93	2.2985	2.91	123
C42-H42...H23C	0.93	2.3981	3.16	139
C23-H23C...H42	0.96	2.3981	3.34	169
C4-H4...H43	0.93	2.3376	3.05	133
C22-H22...H45	0.93	2.2985	3.15	151

Çizelge 4.24. {[BiBr₃(η¹-S-Hbzetsc)₃]} (8) kompleksi için hidrojen bağları

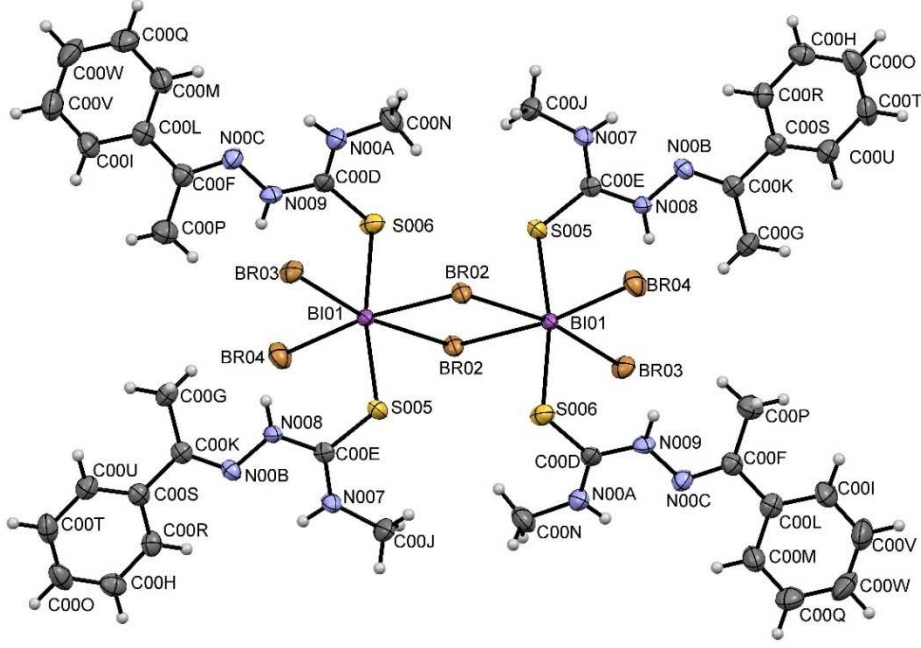
D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
(8)				
C45-H45...Br2	0.929	3.0193	3.919(5)	163.7
N51-H51...Br2	0.860	2.8388	3.577(3)	144.9
C22-H22...Br3	0.929	3.0031	3.692(5)	132.2
C44-H44...C25	0.930	2.881	3.427(6)	118.8
C25-H25...C44	0.931	2.807	3.427(6)	125.0
C23-H23...H12A	0.929	2.3397	3.115	140.7
C12-H12A...H23	0.971	2.3397	3.149	140.3
C43-H43...H31	0.930	2.3675	3.169	144.3
N31-H31...H43	0.859	2.3675	3.064	138.5



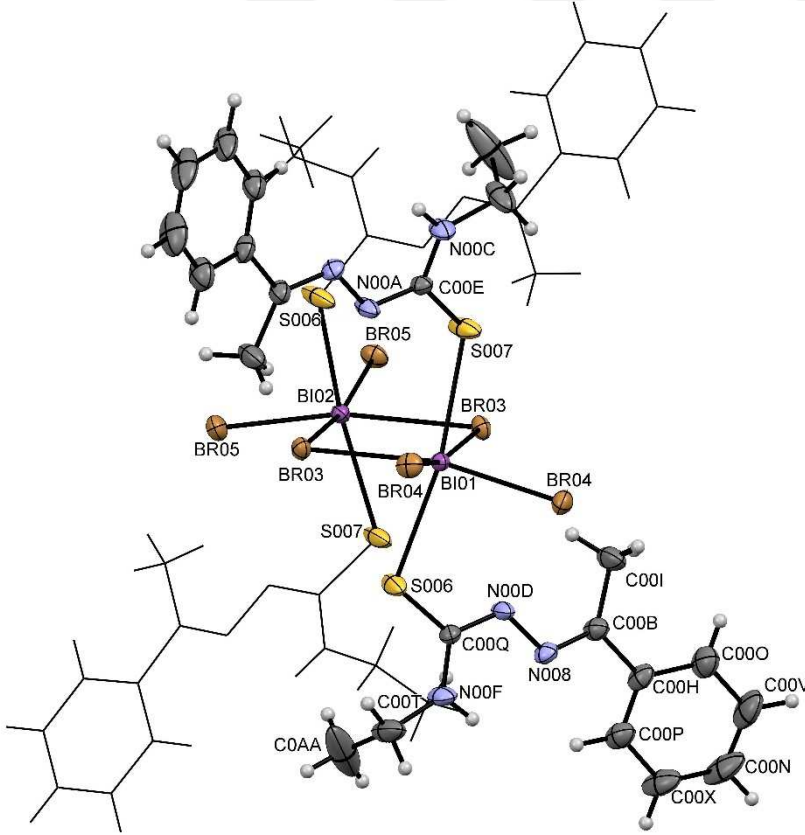
Şekil 4.60. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) bileşiğinin kristal yapısı



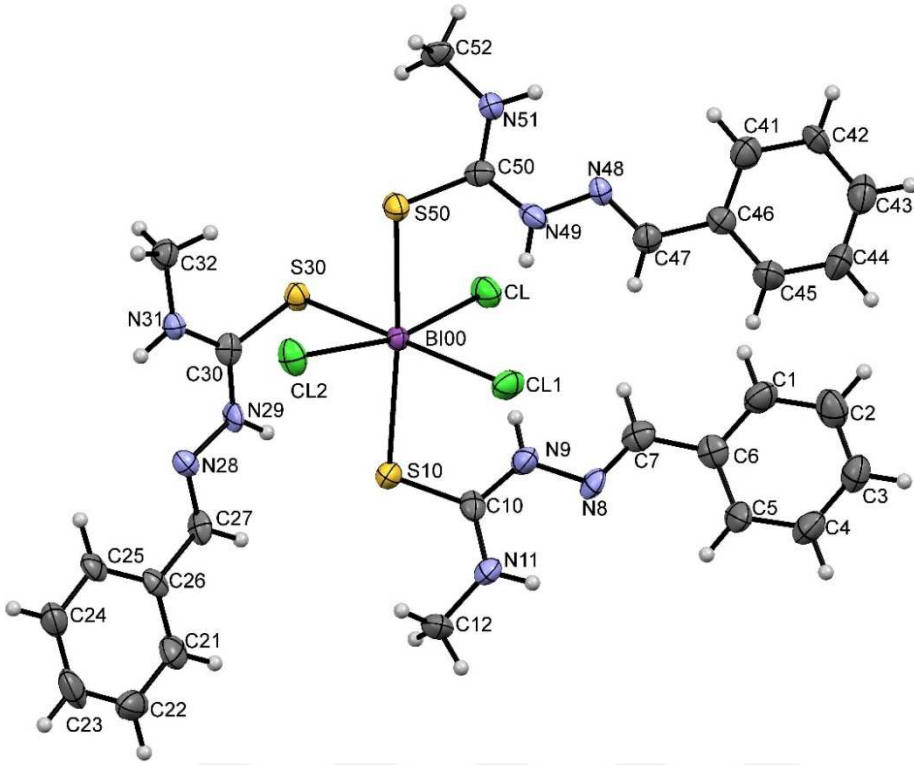
Şekil 4.61. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2) bileşiğinin kristal yapısı



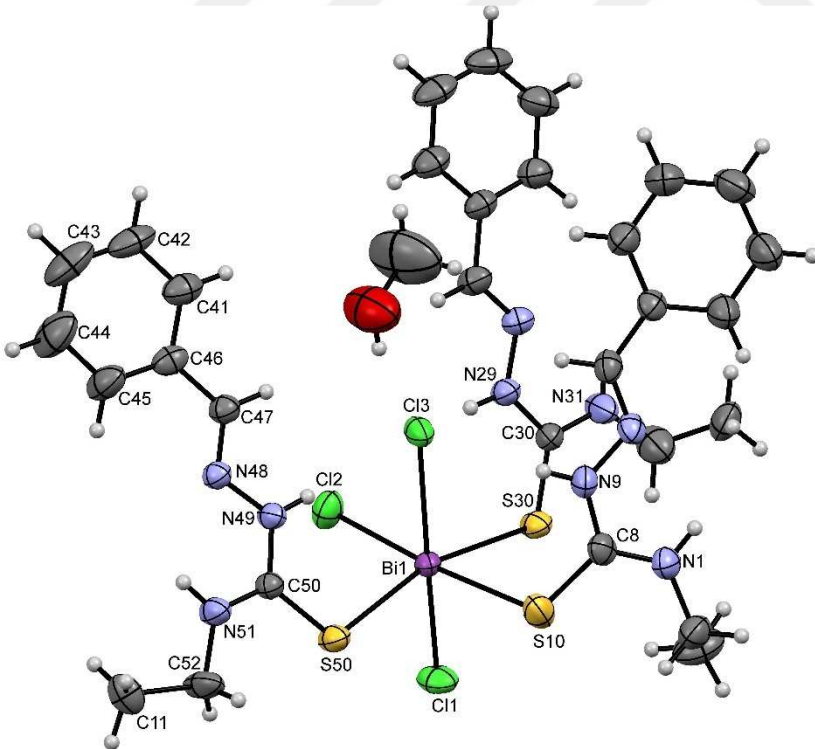
Şekil 4.62. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) bileşiğinin kristal yapısı



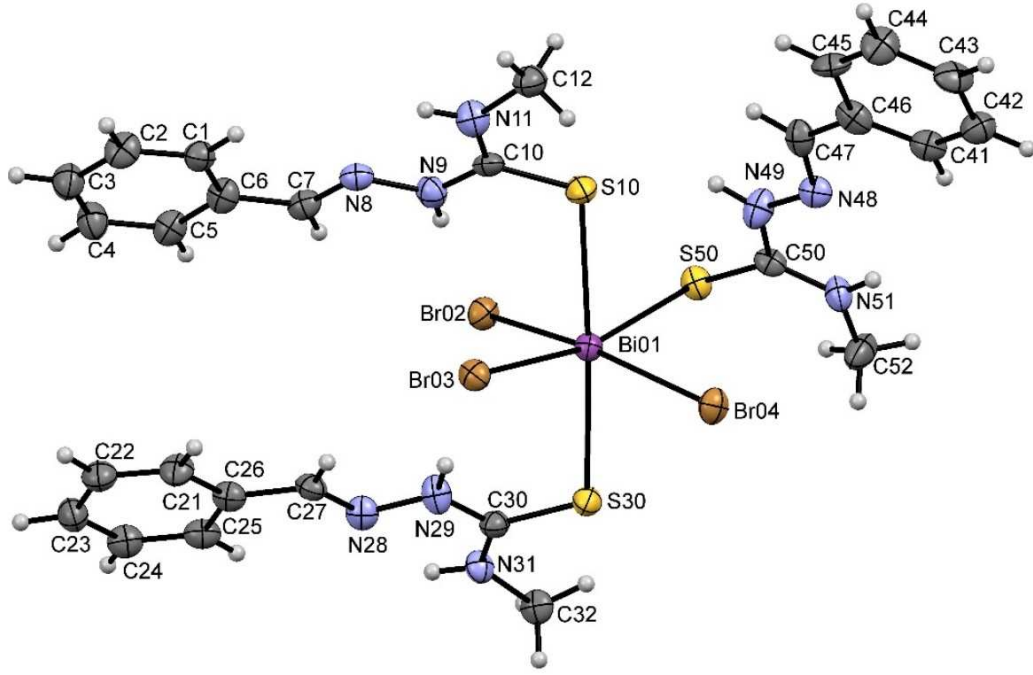
Şekil 4.63. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) bileşiğinin kristal yapısı



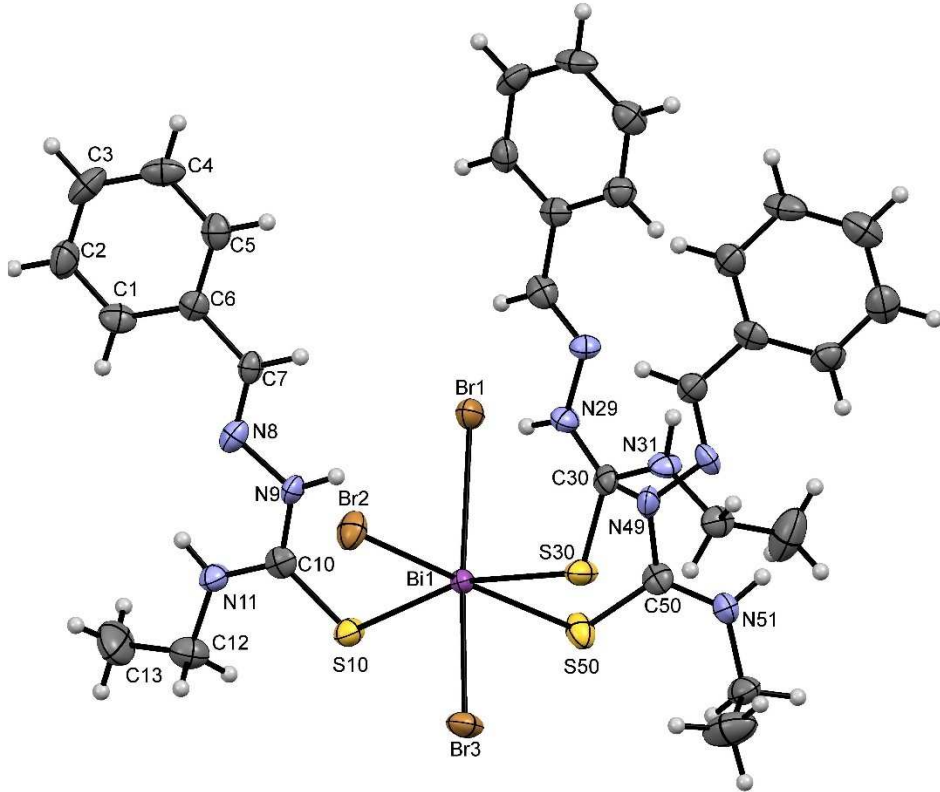
Şekil 4.64. {[BiCl₃(η¹-S-Hbzmtsc)₃] (5) kompleksinin kristal yapısı



Şekil 4.65. {[BiCl₃(η¹-S-Hbzetsc)₃]·(CH₃OH)} (6) kompleksinin kristal yapısı



Şekil 4.66. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7) kompleksinin kristal yapısı



Şekil 4.67. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) kompleksinin kristal yapısı

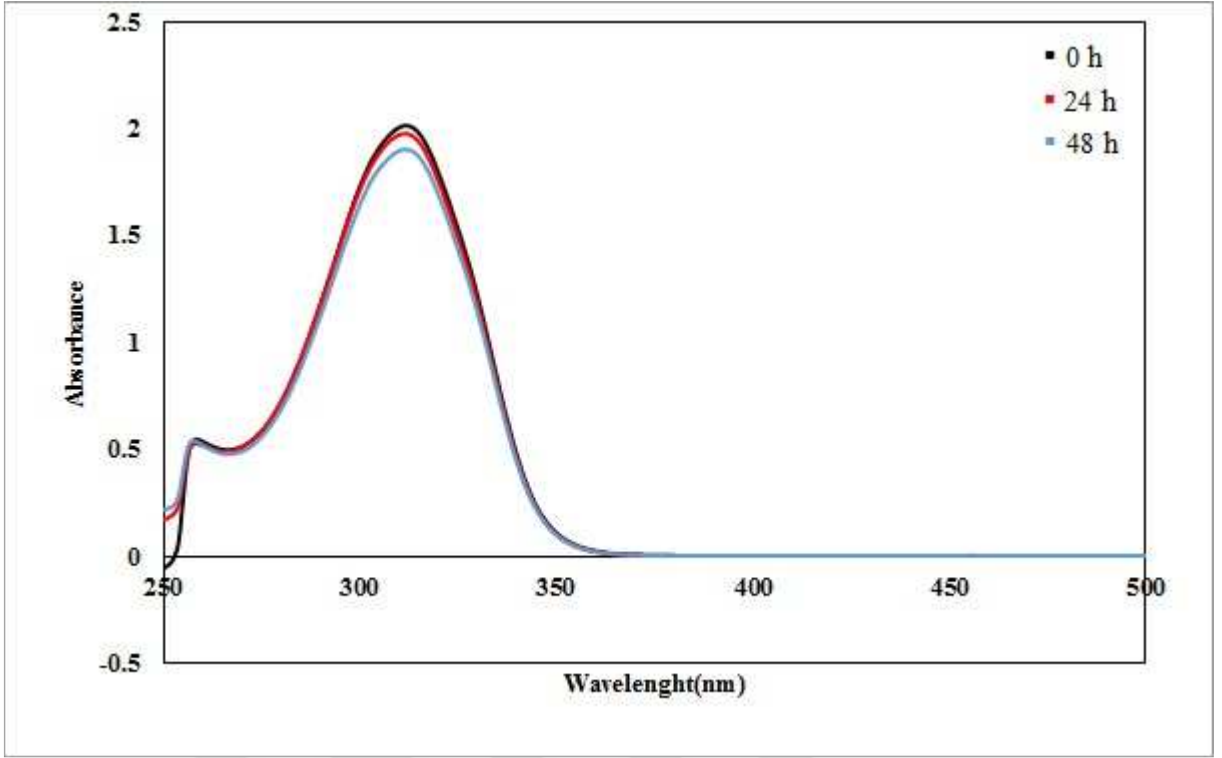
4.8. 1-8 Kompleksleri ve Serbest Tiyosemikarbazon Ligandlarının Varlığında Lipoksigenaz Enzimi Tarafından Lineliok Asidin Peroksidasyonunun İncelenmesi

Dimetilsülfoksit çözeltisindeki Bizmut(III) tiyosemikarbazon komplekslerinin (1-8) stabilitesi molar iletkenlik ölçümleri ile test edildi. Kompleksleri için 0, 24 ve 48 saat sonra ölçülen değerler arasında bir değişiklik gözlenmedi (Çizelge 4.25). Bu durum komplekslerin dimetilsülfoksit çözeltisi içinde kararlı olduğunu göstermektedir.

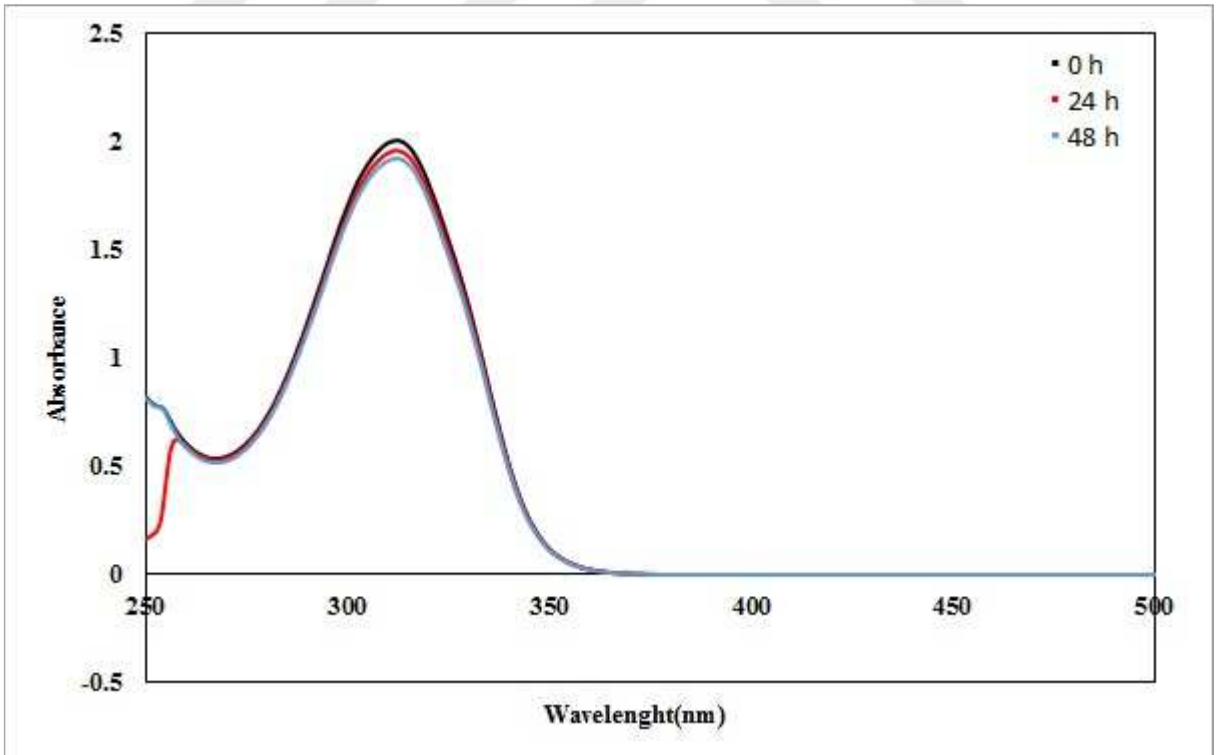
Bizmut(III) tiyosemikarbazon komplekslerinin (1-8) zaman içinde dimetilsülfoksitte bozunmaya karşı direncini doğrulamak için kompleksler UV-Vis spektroskopisi ile analiz edildi. Bizmut(III) tiyosemikarbazon kompleksleri DMSO içinde oda sıcaklığında çözüldü ve daha sonra ilgili UV-Vis spektrumlarının farklı zamanlarda (0,24 ve 48 saat) kararlılıkları test edildi (Şekil 4.68, Şekil 4.69, Şekil 4.70, Şekil 4.71, Şekil 4.72, Şekil 4.73, Şekil 4.74 ve Şekil 4.75).

Çizelge 4.25. Bizmut(III) tiyosemikarbazon komplekslerinin stabilitesinin molar iletkenlik değerleri

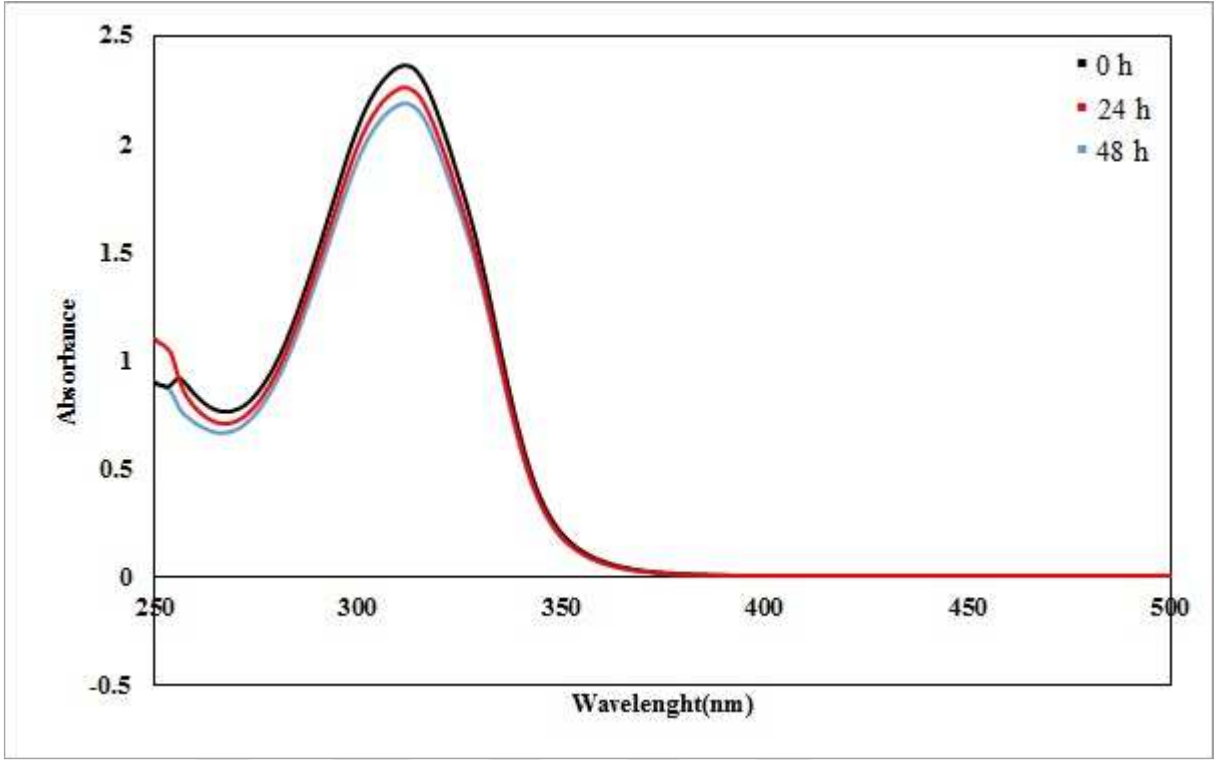
Kompleksler	0 saat	24 saat	48 saat
{[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (1)	5,40±0,40	6,50±0,20	7,26±0,15
{[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (2)	5,10±0,20	5,80±0,20	6,40±0,20
{[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (3)	14,40±0,30	15,16±0,15	15,50±0,10
{[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (4)	12,86±0,35	13,86±0,25	14,46±0,15
{[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃]} (5)	4,73±0,50	5,70±0,20	6,40±0,20
{[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃].CH ₃ OH} (6)	4,20±0,40	5,26±0,25	5,96±0,25
{[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃]} (7)	13,66±0,30	14,83±0,25	15,40±0,10
{[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃]} (8)	13,50±0,30	14,36±0,15	14,80±0,10



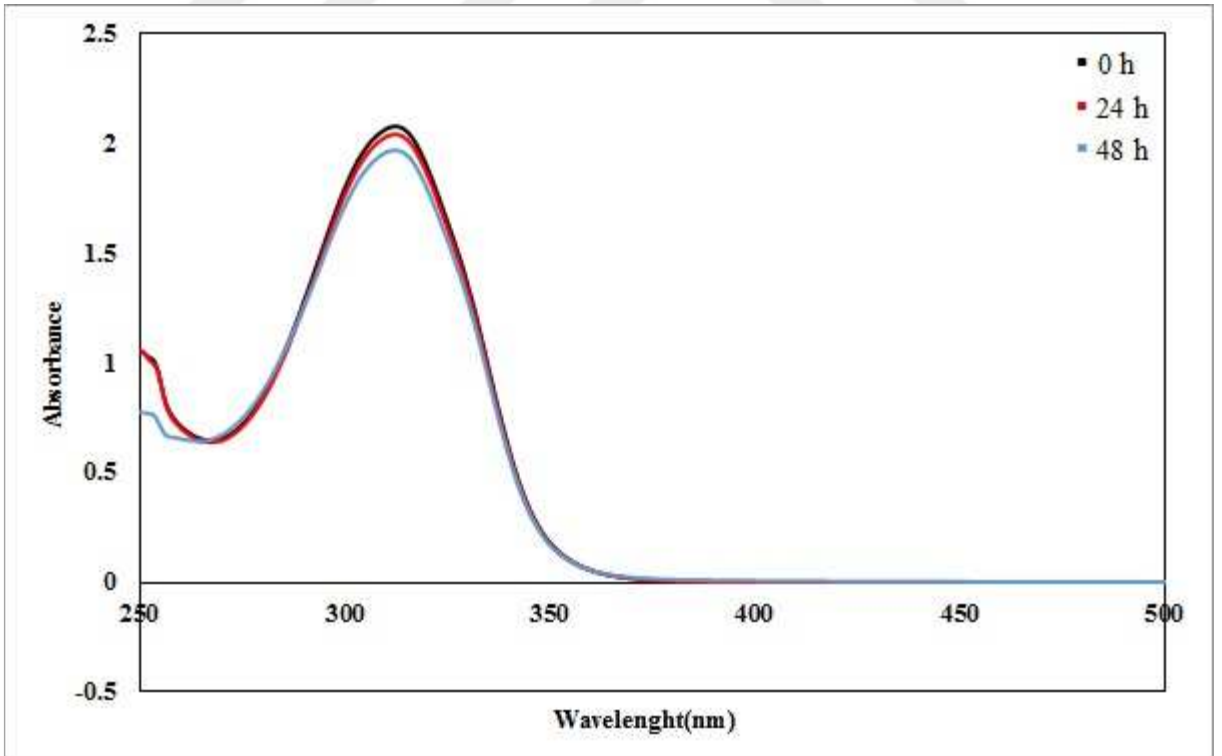
Şekil 4.68. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) kompleksinin UV kararlılık spektrumu



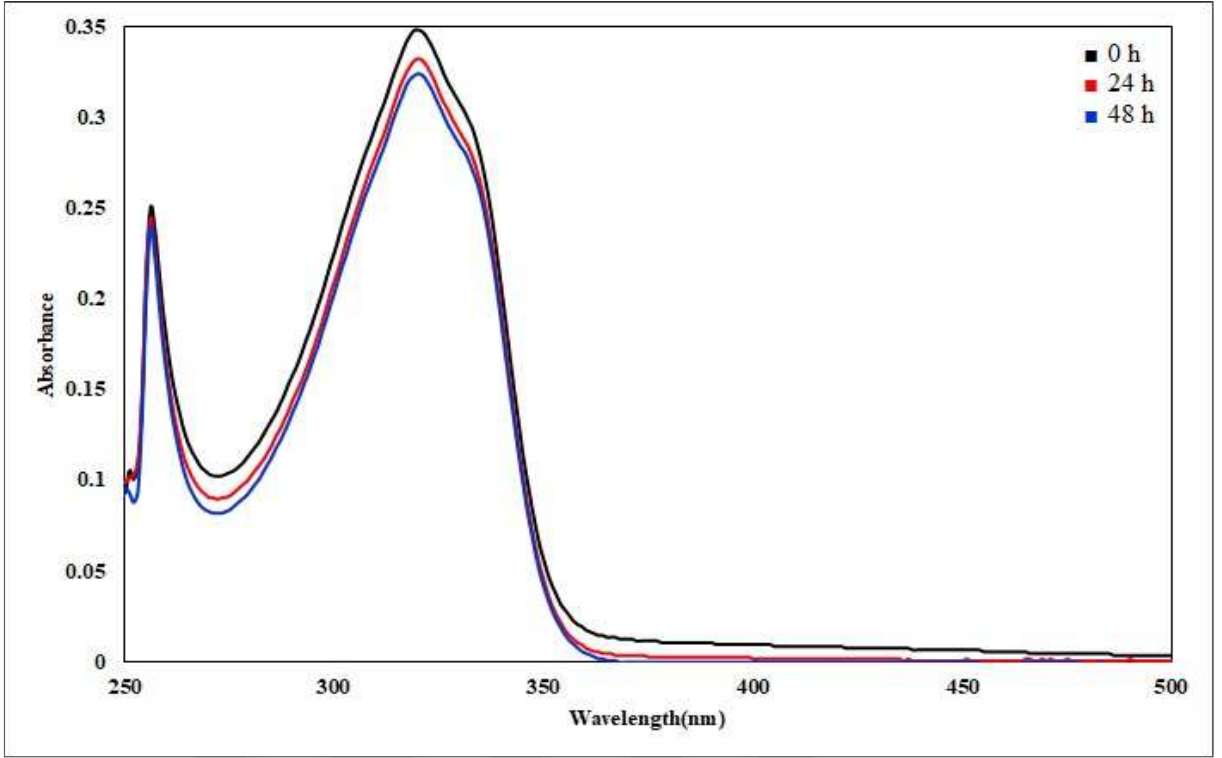
Şekil 4.69. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2) kompleksinin UV kararlılık spektrumu



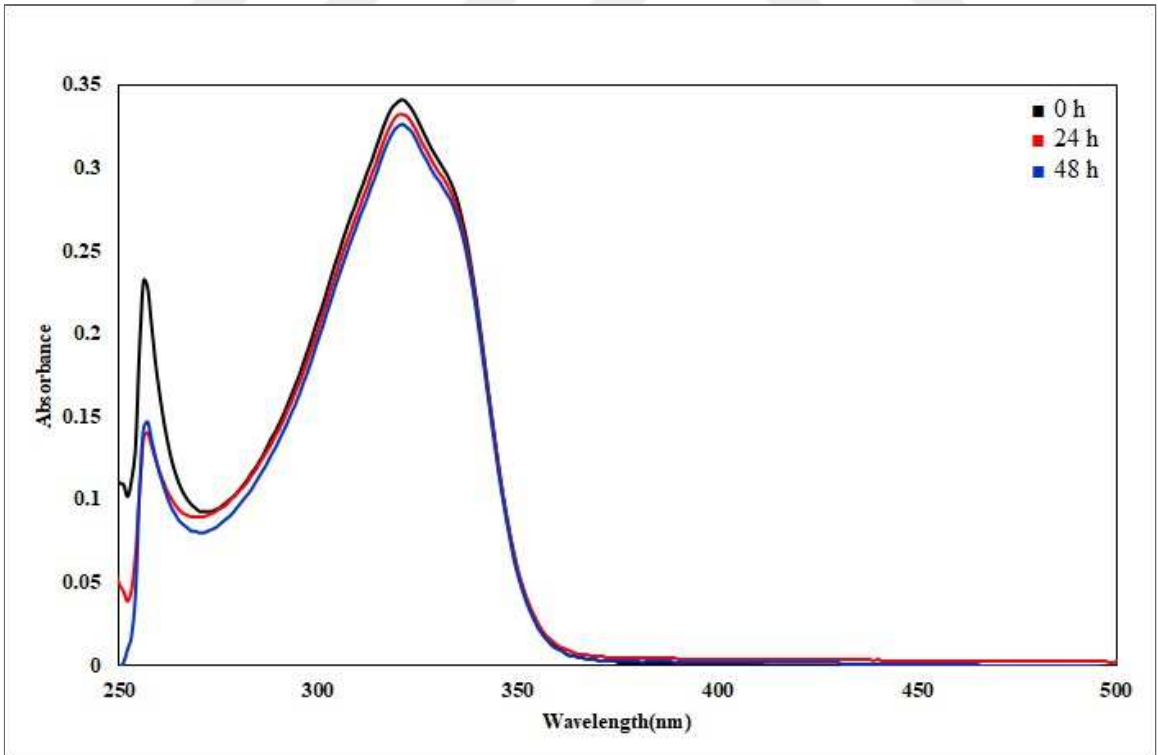
Şekil 4.70. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) kompleksinin UV kararlılık spektrumu



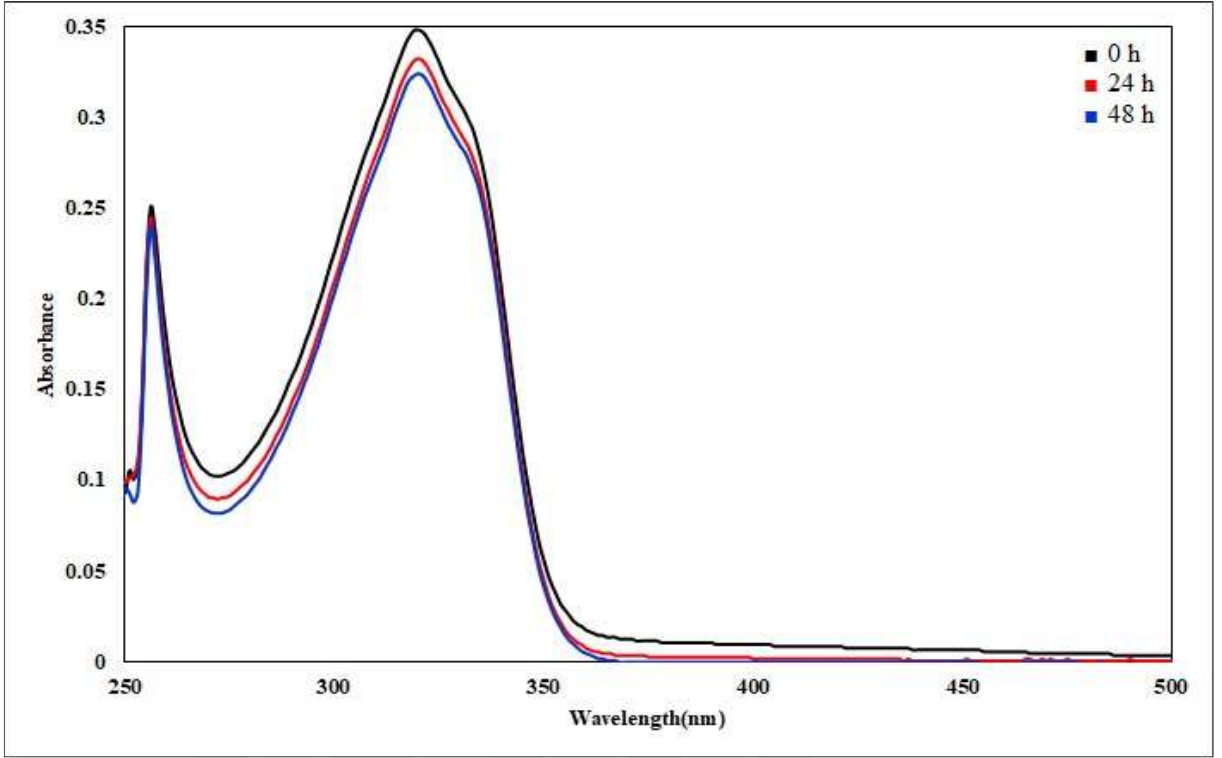
Şekil 4.71. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) kompleksinin UV kararlılık spektrumu



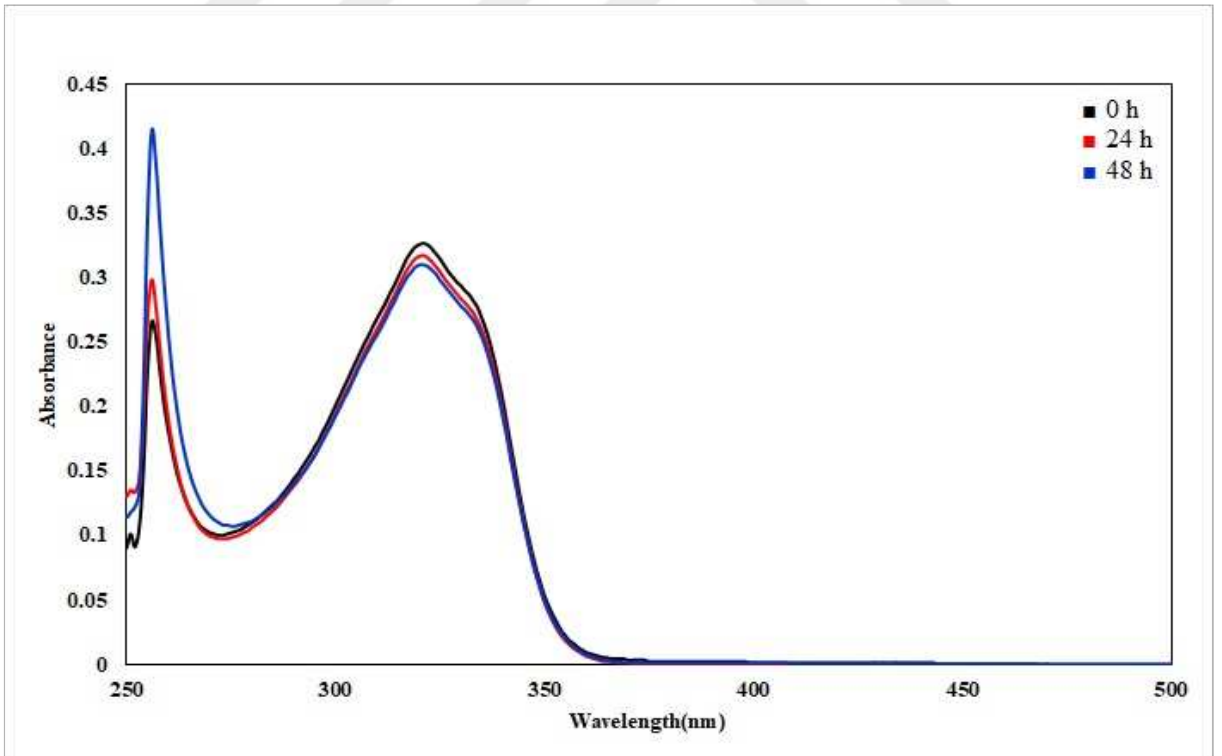
Şekil 4.72. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5) kompleksinin UV kararlılık spektrumu



Şekil 4.73. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3] \cdot (\text{CH}_3\text{OH})\}$ (6) kompleksinin UV kararlılık spektrumu



Şekil 4.74. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7) kompleksinin UV kararlılık spektrumu



Şekil 4.75. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) kompleksinin UV kararlılık spektrumu

4.8.1. Enzim İnhibisyonu

Tampon çözeltisinin hazırlanışı: 0.1 mol borik asidin (H_3BO_3 , 6,18 g) 300 ml damıtılmış suda çözünmesi sağlanmıştır. %50'lik (w/v) NaOH çözeltisi ile pH'ı 9,00 a ayarlanmış ve daha sonra çözeltinin toplam hacmi 500 cm^3 'ye tamamlanarak borat tamponu hazırlanmıştır (Tappel vd., 1953).

Linoleik asit çözeltisinin hazırlanışı: $0,05\text{ cm}^3$ linoleik asidin $0,05\text{ cm}^3$ %95'lik etanol içerisinde karıştırılarak karışıma 30 cm^3 damıtılmış suyun ilave edilmesiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan bu stok linoleik asit çözeltisinden 5 cm^3 alınarak 30 cm^3 tampon çözeltisi ilave edilmiştir (Tappel vd., 1953).

Enzim solüsyonunun (lipoksijenaz) hazırlanışı: Her 1 cm^3 tampon çözeltisi 10.000 U enzim içerecek şekilde buz banyosunda hazırlanmıştır.

Prosedür: Enzim aktivitesi UV cihazı ile kaydedilmiştir. $0,05\text{ cm}^3$ enzim solüsyonu, uygun miktarlarda tampon ve inhibitör solüsyonları 25°C 'de su banyosunda 2 cm^3 linoleik asit solüsyonu içeren UV hücrelerine eklenmiştir. Hazırlanan bu çözeltilerin zamana karşı absorbans spektrumu alınmıştır. Enzimin aktivitesi, 234 nm ve 25°C 'de linoleik asidin oksidasyonunun neden olduğu absorpsiyon artışının izlenmesi sonucu belirlenmiştir (Xanthopoulou vd., 2008).

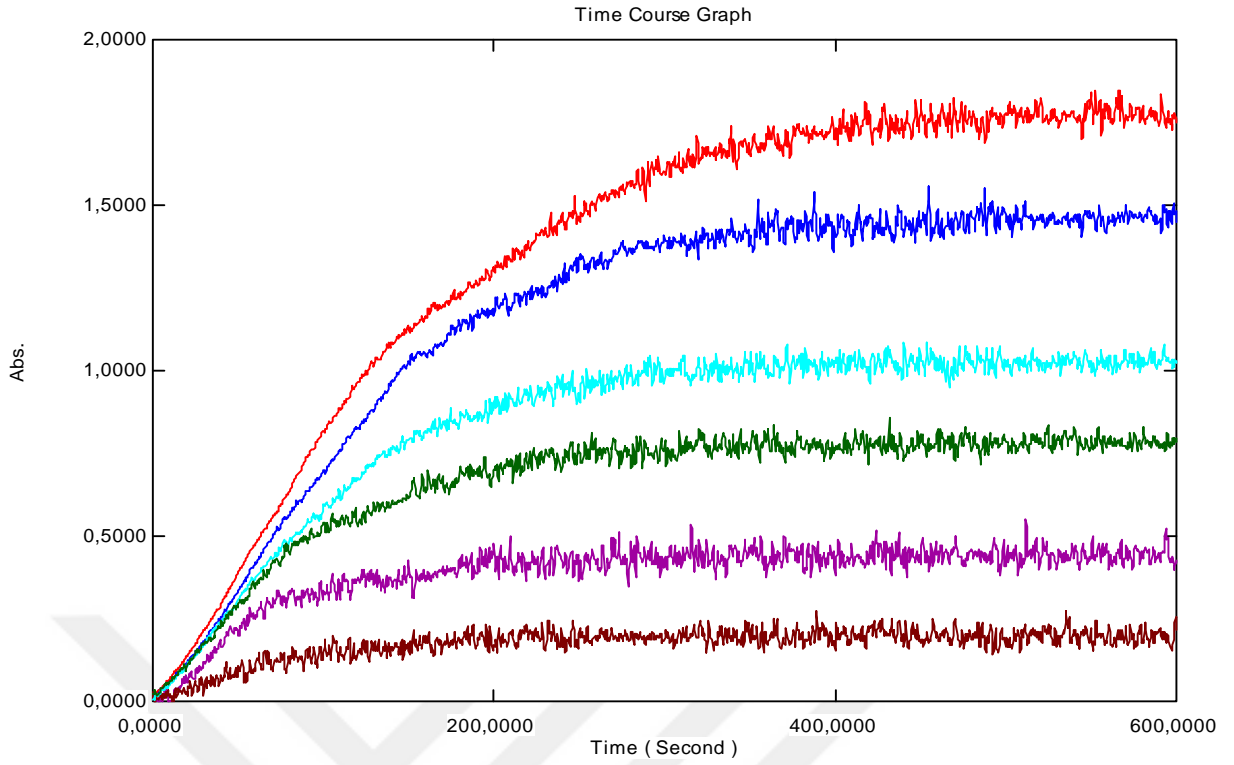
Aynı işlem sentezlenen asetofenon ve benzaldehit türevi ligandlar ve bu ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinin DMSO çözücüsü içerisinde hazırlanan 10^{-2} M ve 10^{-1} M 'lık standart çözeltileri için çeşitli konsantrasyonlarda kaydedilmiştir. Sentezlenen asetofenon ve benzaldehit türevi ligandlar ve bu ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinin farklı konsantrasyonlardaki LOX aktivite derecesi hesaplanmış, bu komplekslerin farklı konsantrasyonlara karşı LOX aktivite derecesini gösteren grafik çizilmiş ve buradan her bir bileşiğin IC_{50} değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar cisplatinin inhibitör aktivitesi ile karşılaştırılmıştır.

LOX inhibisyonunun apoptozu indüklediği bilinmektedir (Ding vd., 1999). Bu nedenle LOX enzimi tarafından linoleik asidin oksidasyonu üzerine asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bu ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinin (1-8) etkileri geniş konsantrasyon aralığında çalışılmıştır. Asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bu ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinin zamana karşı absorbans grafikleri ve çeşitli konsantrasyonlardaki inhibi edici etkilerini gösteren

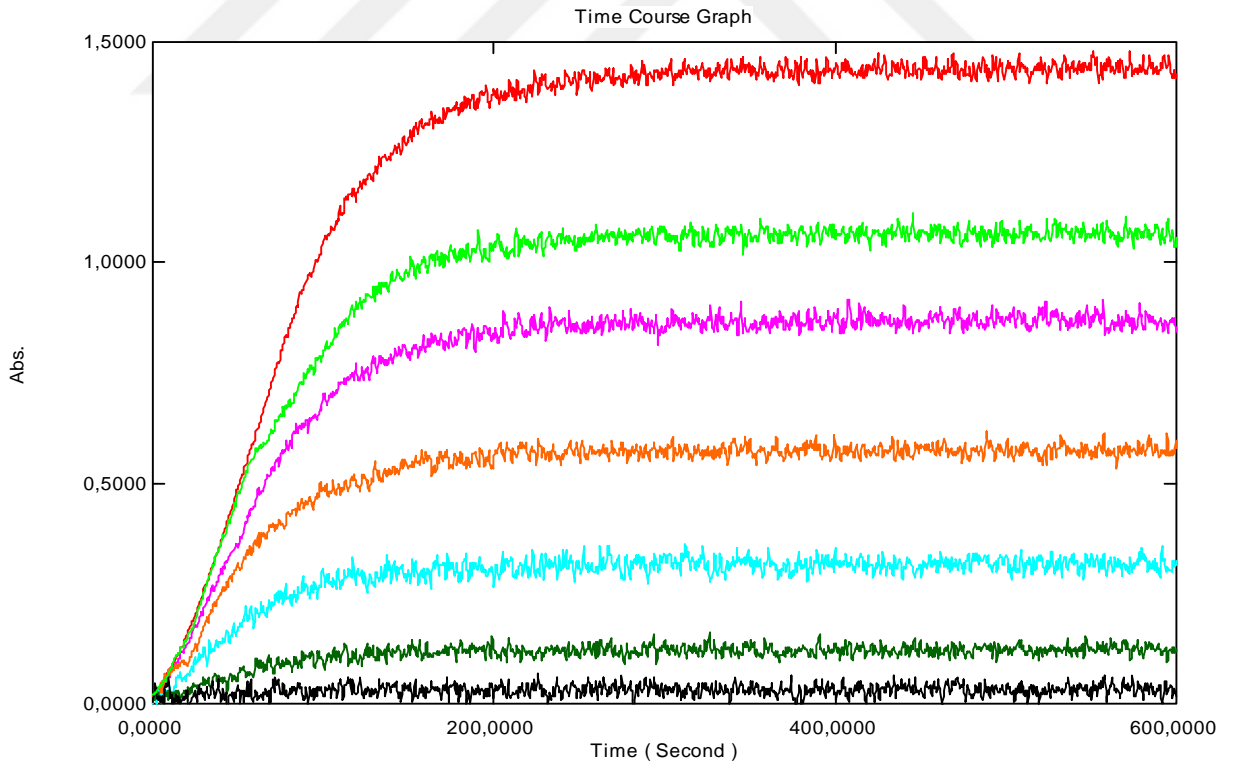
grafikler Şekil 4.76, Şekil 4.77, Şekil 4.78, Şekil 4.79, Şekil 4.80, Şekil 4.81, Şekil 4.82, Şekil 4.83, Şekil 4.84, Şekil 4.85, Şekil 4.86, Şekil 4.87, Şekil 4.88, Şekil 4.89, Şekil 4.90, Şekil 4.91, Şekil 4.92, Şekil 4.93, Şekil 4.94, Şekil 4.95, Şekil 4.96, Şekil 4.97, Şekil 4.98, Şekil 4.99'da verilmiştir. Çizelge 4.26'de ise bu çalışmada kullanılan asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bu ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinin IC₅₀ değerleri görülmektedir. Gerçekleştirilen bu çalışmada sentezlenen bizmut(III) halojenür komplekslerinin, asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandlarına göre inhibe edici özelliklerinin daha fazla olduğunu görülmektedir. Bu çalışmaya göre {[BiBr₂(μ₂-Br)(η¹-S-Hacpmtsc)₂]₂} (3) kompleksinin test edilen diğer bizmut(III) halojenür komplekslerine göre en yüksek inhibe edici özelliğe, {[BiCl₂(μ₂-Cl)(η¹-S-Hacpmtsc)₂]₂} (1) kompleksinin ise en düşük inhibe edici özelliğe sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.26. Asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bu ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinin LOX inhibisyon değerleri (IC₅₀)

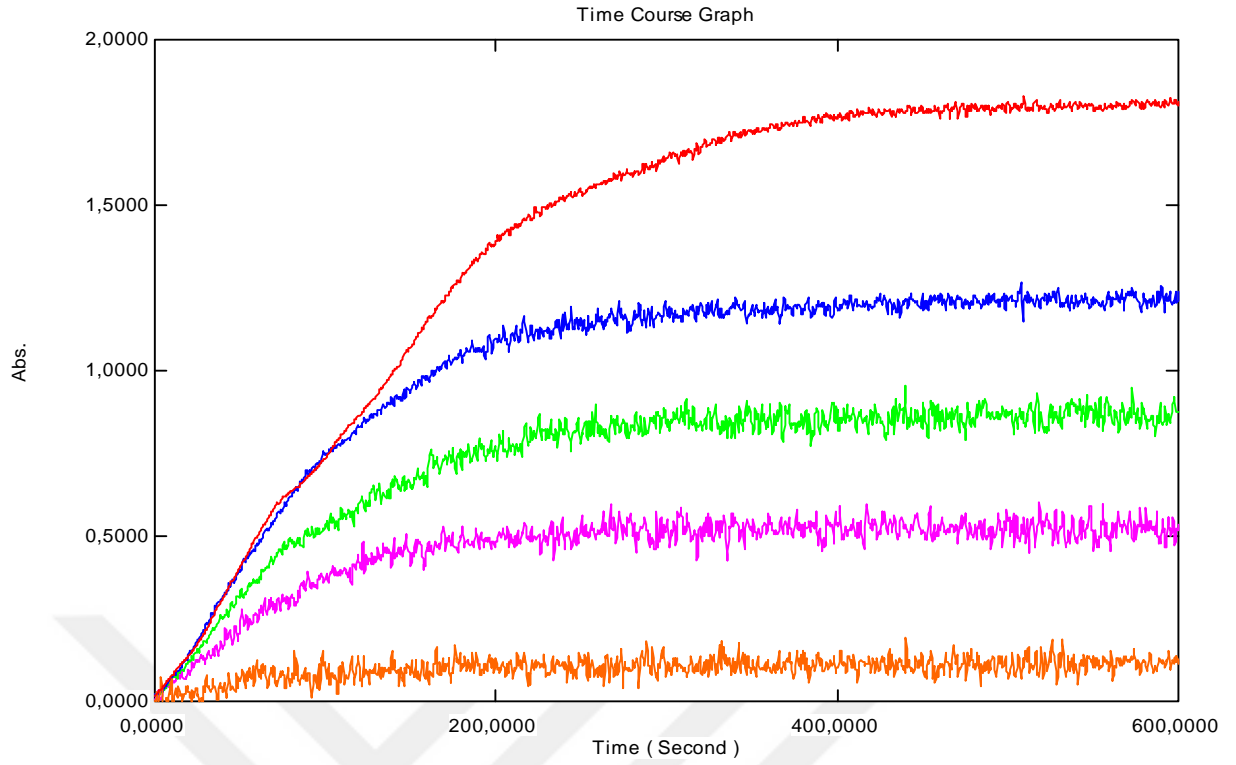
Sentezlenen Ligand ve Kompleksler	IC ₅₀ Değerleri
Hacpmtsc	231 μM
Hacpetsc	190,8 μM
Hbzmtsc	221,3 μM
Hbzetsc	211,5 mM
{[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (1)	101,5 μM
{[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (2)	65,4 μM
{[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpmtsc) ₂] ₂ } (3)	46,5 μM
{[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(η ¹ -S-Hacpetsc) ₂] ₂ } (4)	72,5 μM
{[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃] (5)	77,7 μM
{[BiCl ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃](CH ₃ OH)} (6)	67,3 μM
{[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzmtsc) ₃] (7)	71,0 μM
{[BiBr ₃ (η ¹ -S-Hbzetsc) ₃] (8)	57,9 μM



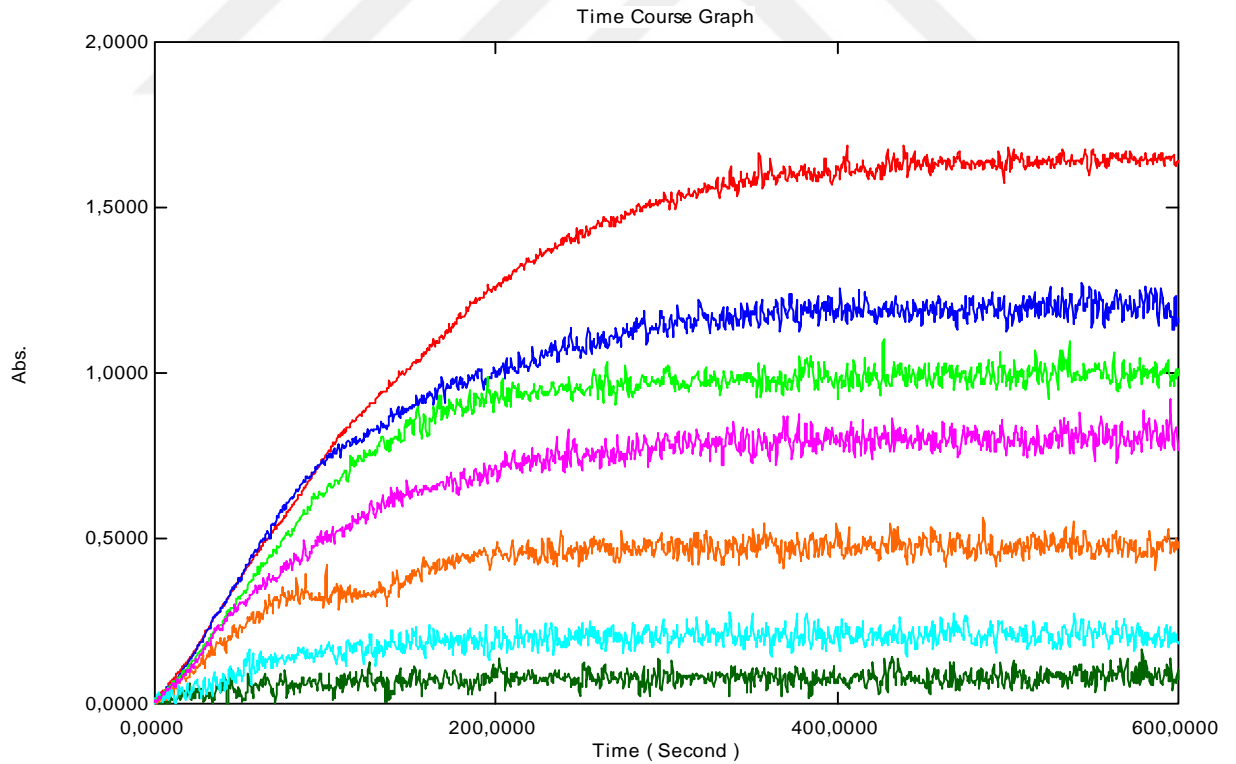
Şekil 4.76. Hacpmtsc ligandının LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği (—100 —150 —200 —250 —300 —350)



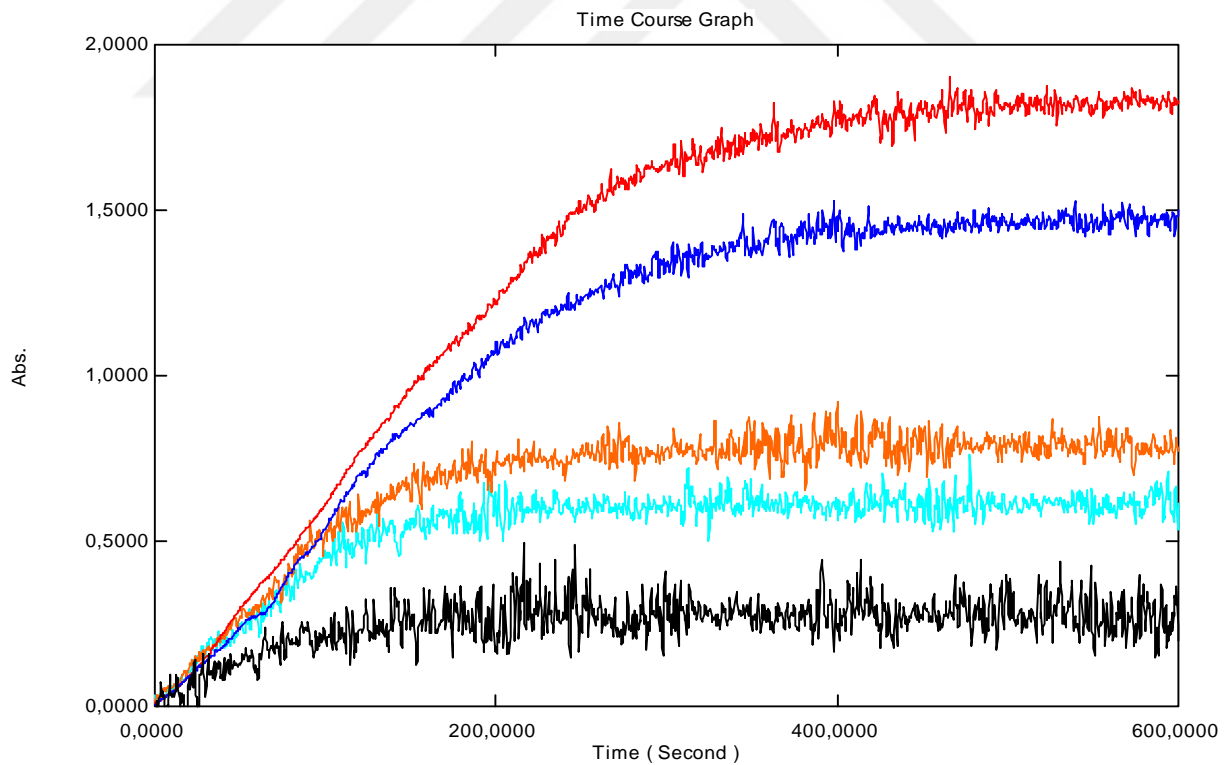
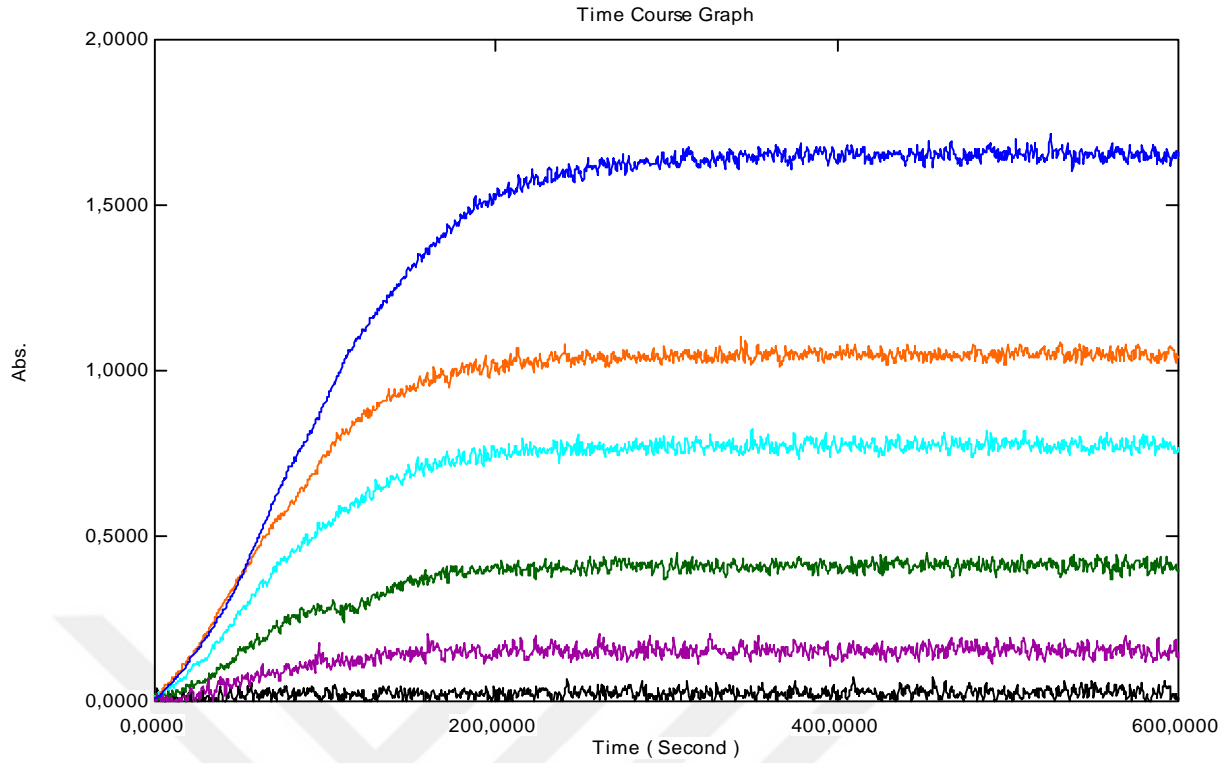
Şekil 4.77. Hacpetsc ligandının LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği (—100 —150 —175 —200 —250 —350)

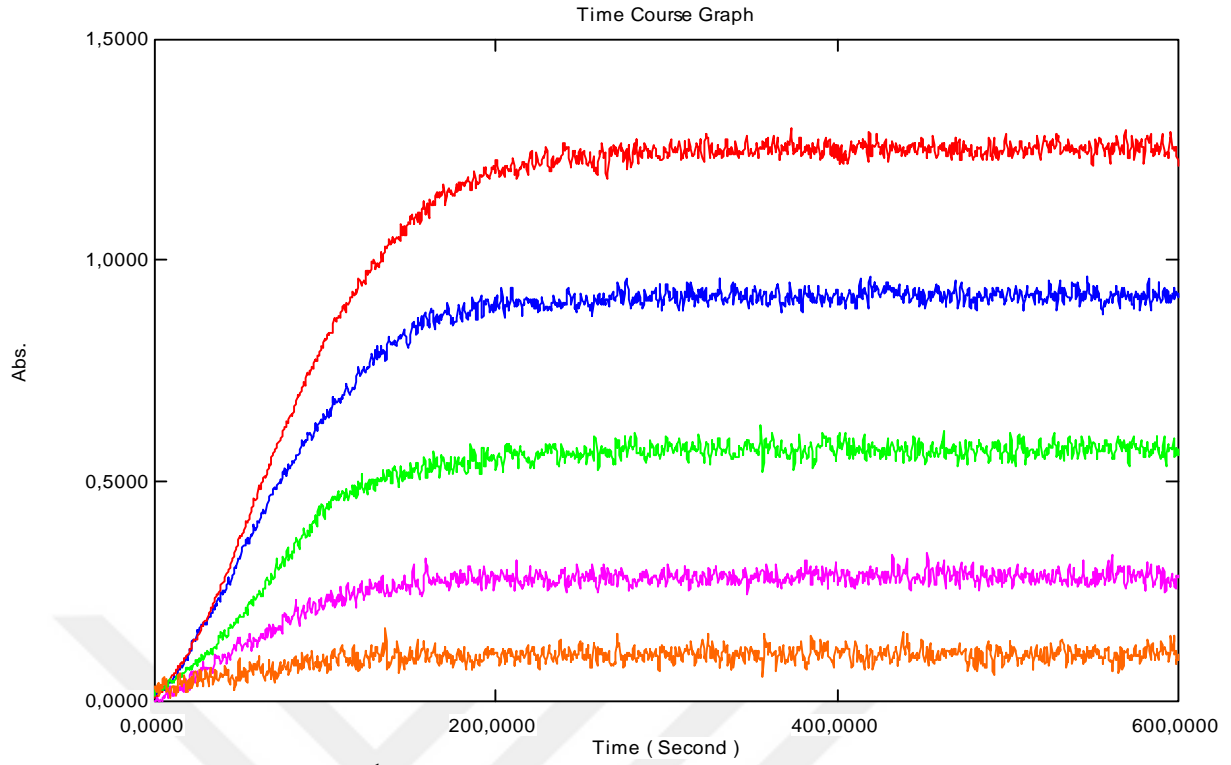


Şekil 4.78. Hbzmtsc ligandının LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği (—50 —150 —200 —250 —300)

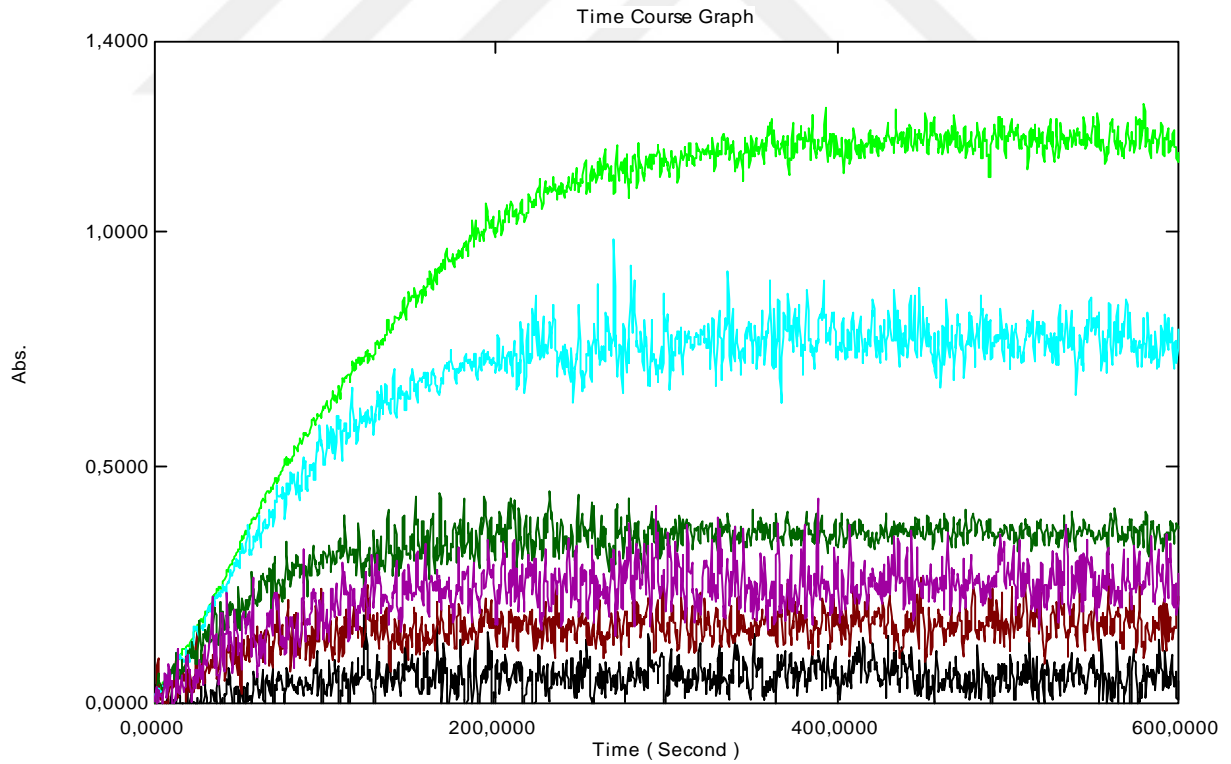


Şekil 4.79. Hbzetsc ligandının LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği (—100 —150 —175 —200 —250 —300 —350)

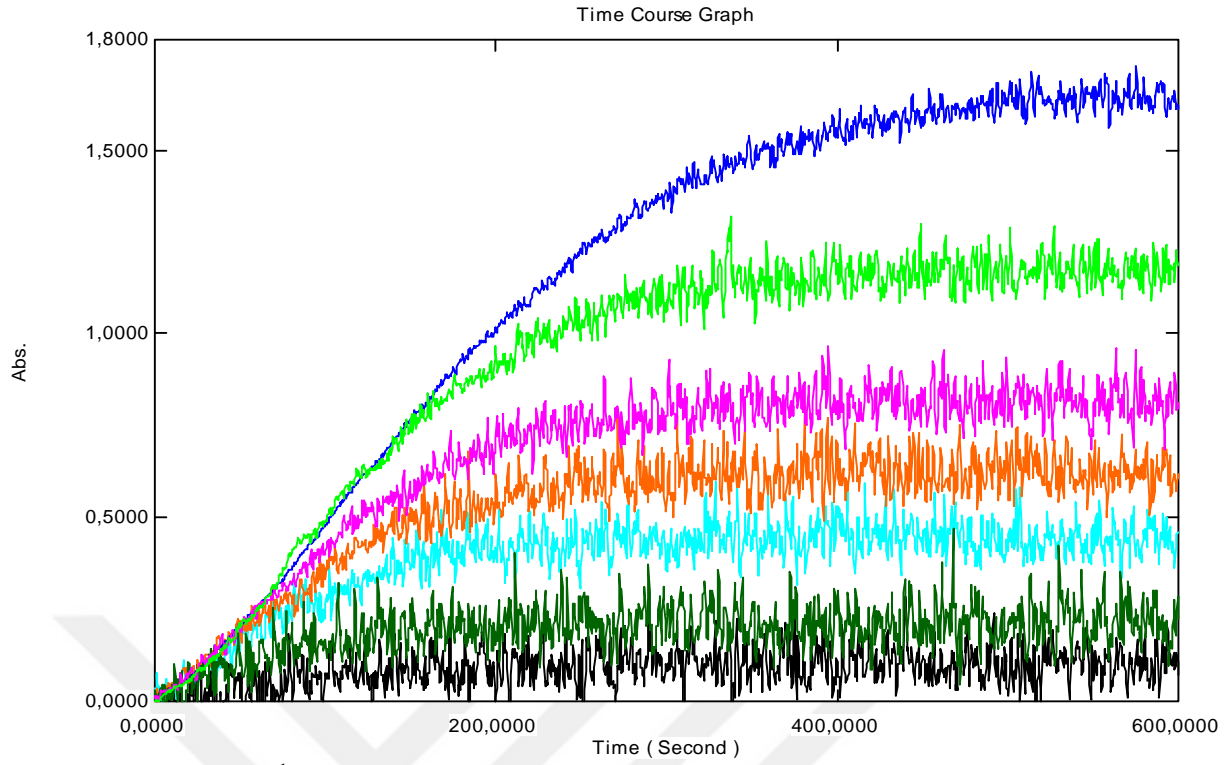




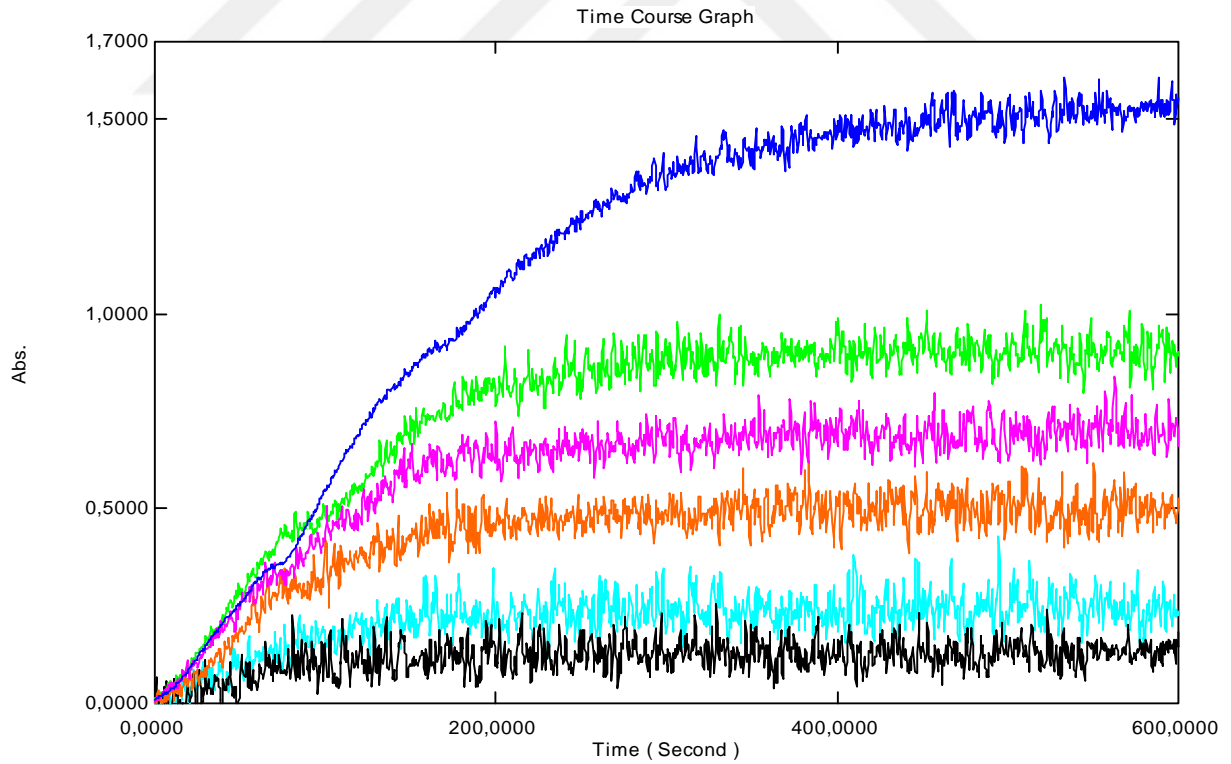
Şekil 4.82. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) kompleksinin LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği (—30 —40 —50 —60 —80)



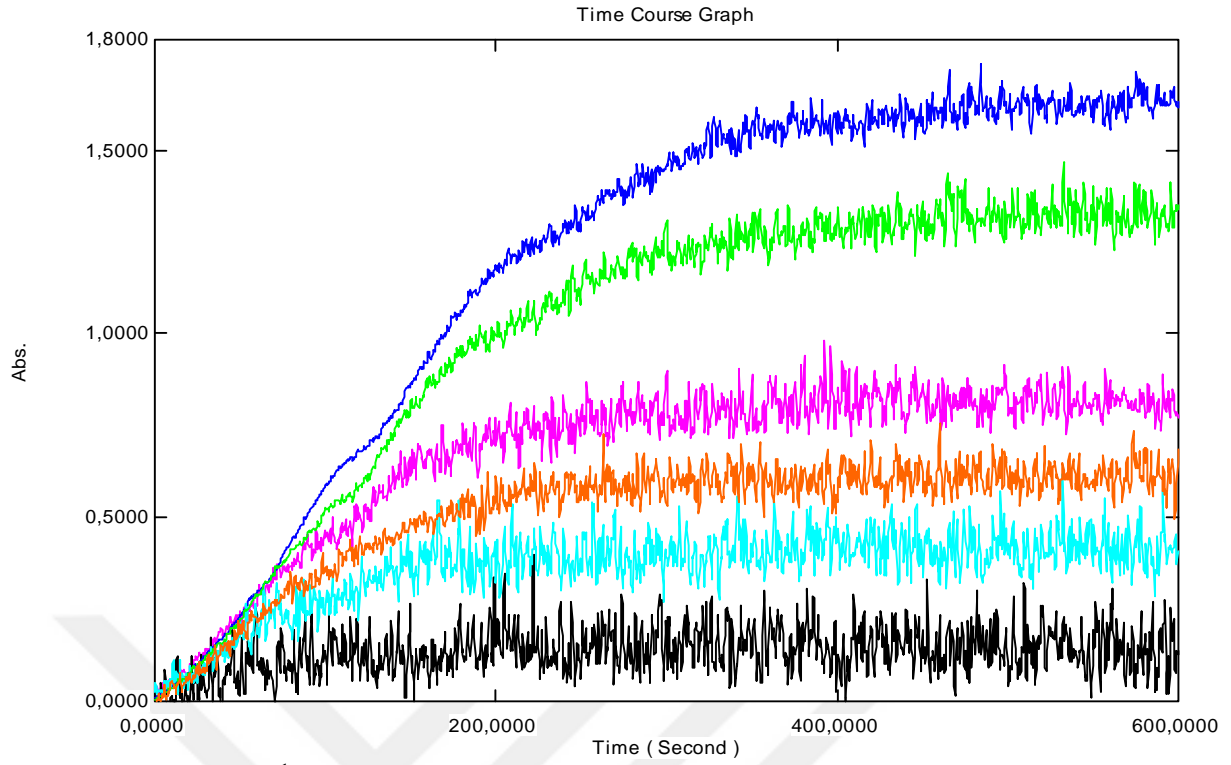
Şekil 4.83. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) kompleksinin LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği (—50 —70 —100 —115 —130 —150)



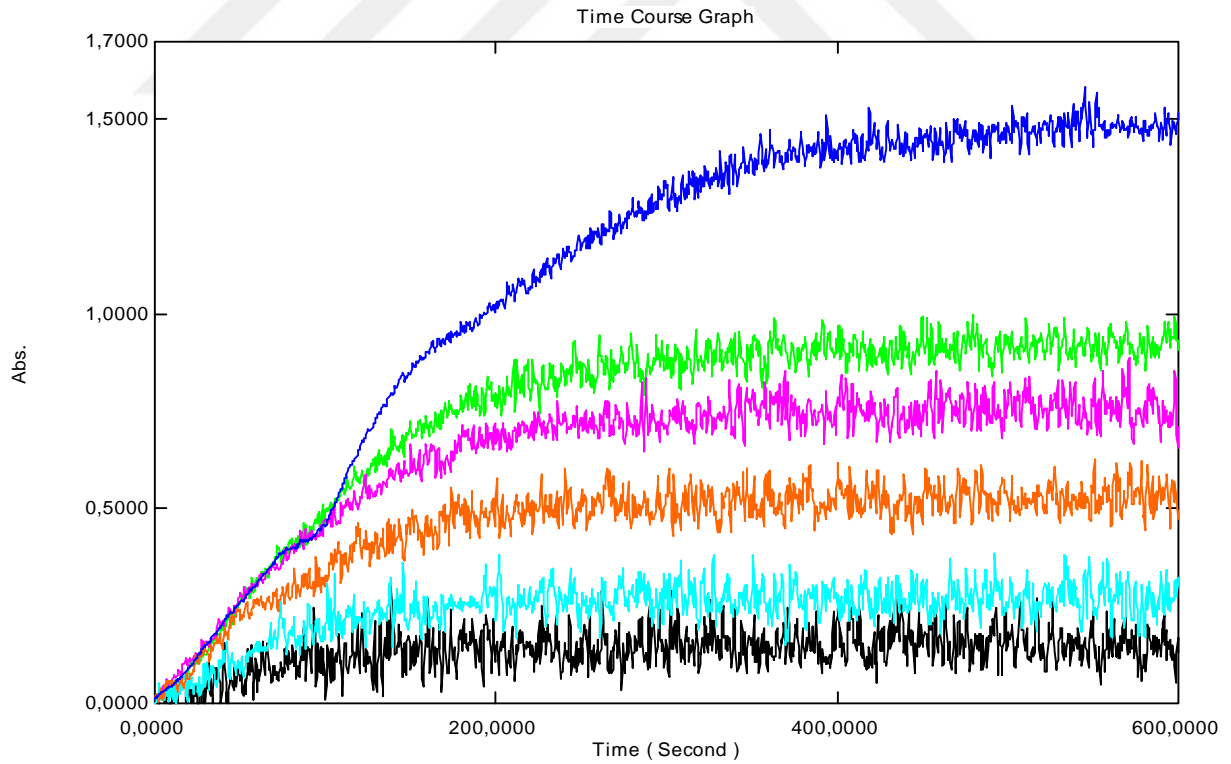
Şekil 4.84. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5) kompleksinin LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği (—20 —40 —60 —70 —80 —90 —100)



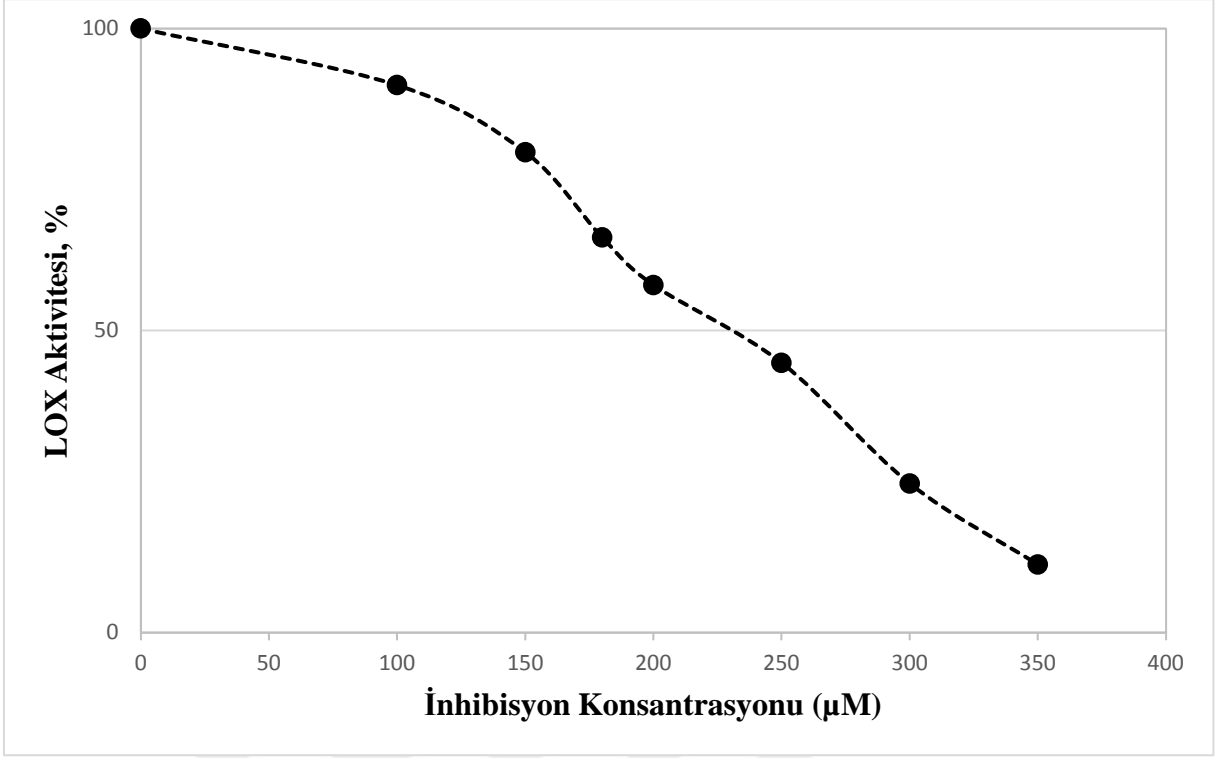
Şekil 4.85. $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\cdot(\text{CH}_3\text{OH})\}$ (6) kompleksinin LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği (—20 —40 —60 —70 —80 —100)



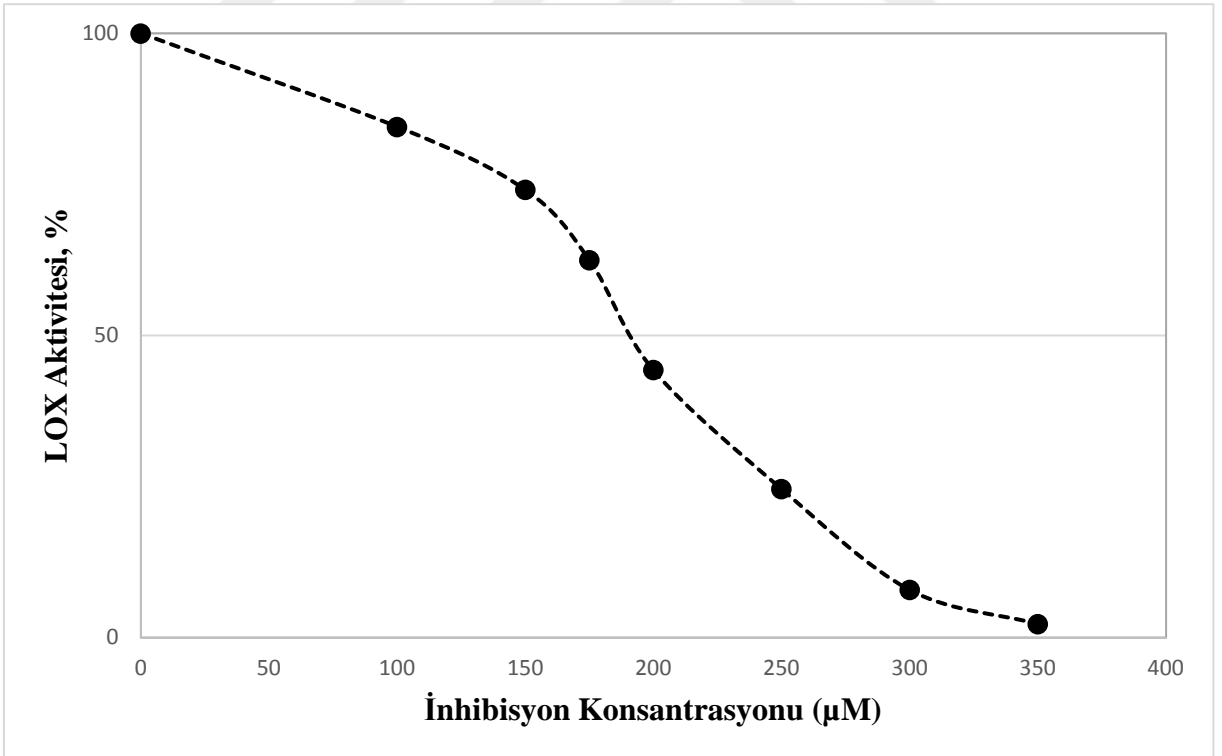
Şekil 4.86. $\{ [BiBr_3(\eta^1-S-Hbzmtsc)_3] \}$ (7) kompleksinin LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği (—20 —40 —60 —70 —80 —100)



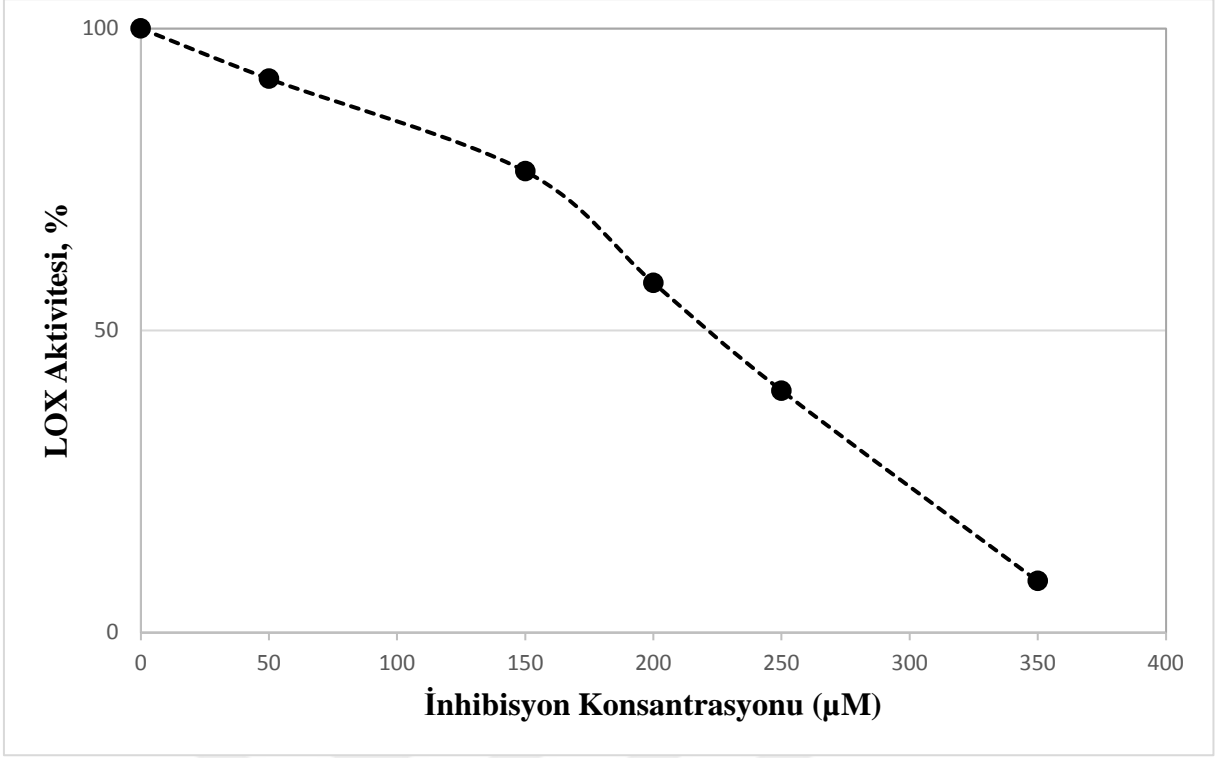
Şekil 4.87. $\{ [BiBr_3(\eta^1-S-Hbzetsc)_3] \}$ (8) kompleksinin LOX enzimine karşı inhibisyon grafiği (—20 —40 —50 —60 —70 —80)



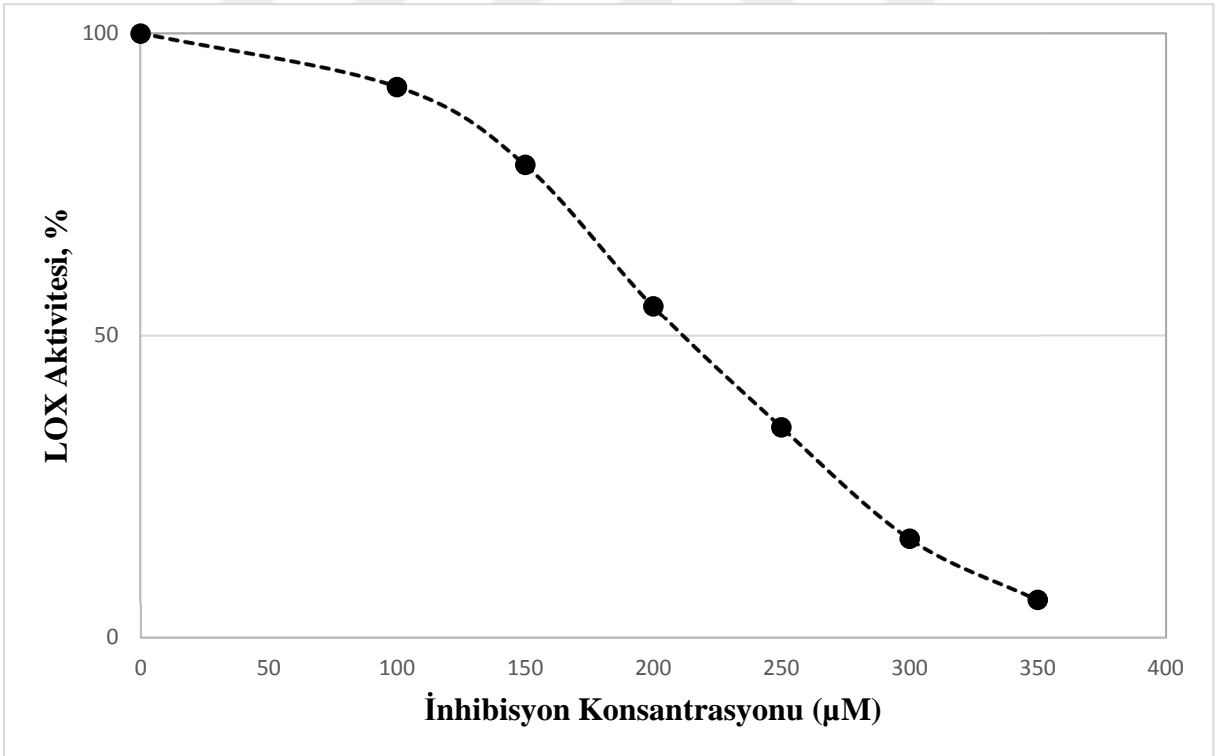
Şekil 4.88. Hacpmtsc ligandının çeşitli konsantrasyonlarda LOX enzimine karşı inhibe edici etkisi



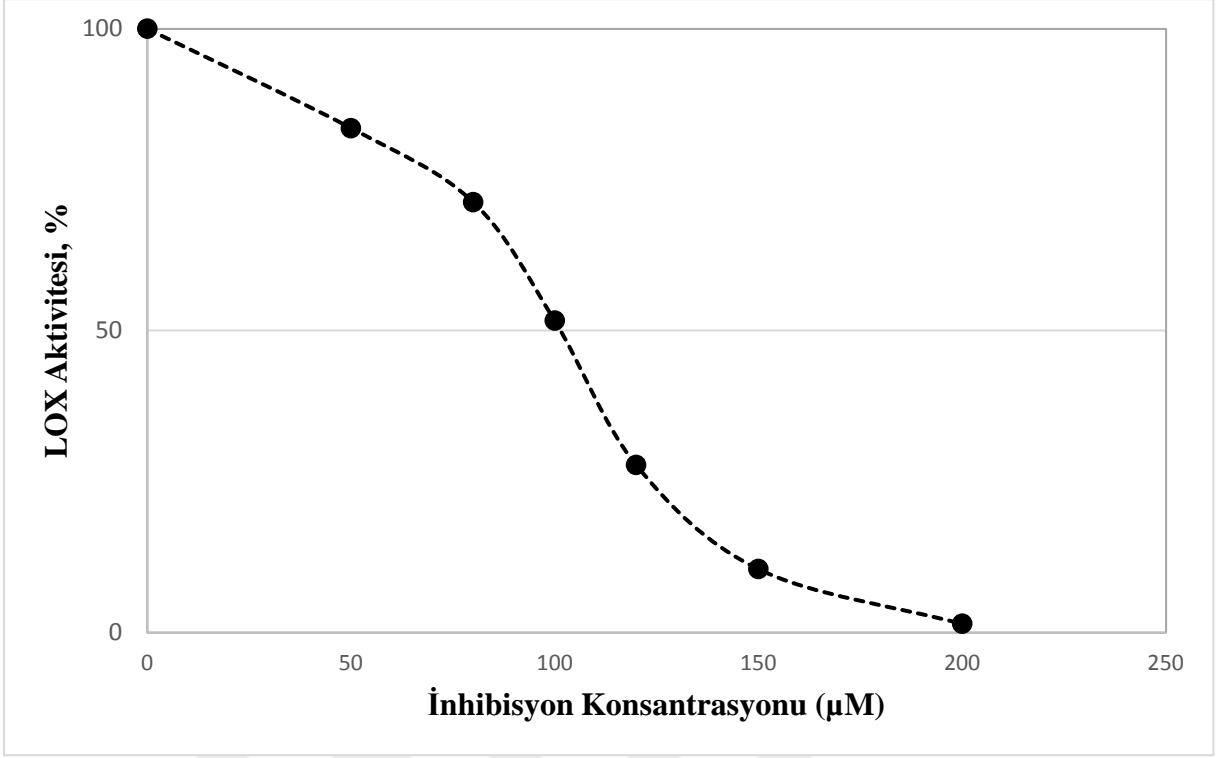
Şekil 4.89. Hacpetsc ligandının çeşitli konsantrasyonlarda LOX enzimine karşı inhibe edici etkisi



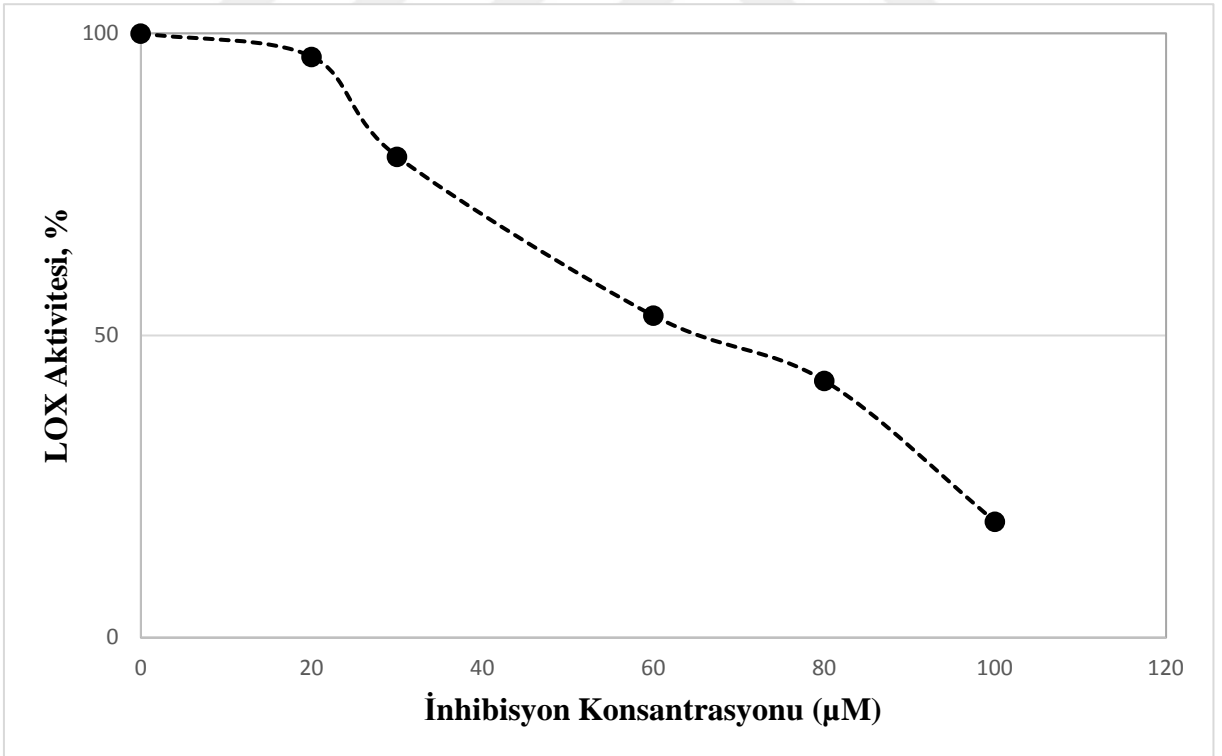
Şekil 4.90. Hbzmtsc ligandının çeşitli konsantrasyonlarda LOX enzimine karşı inhibe edici etkisi



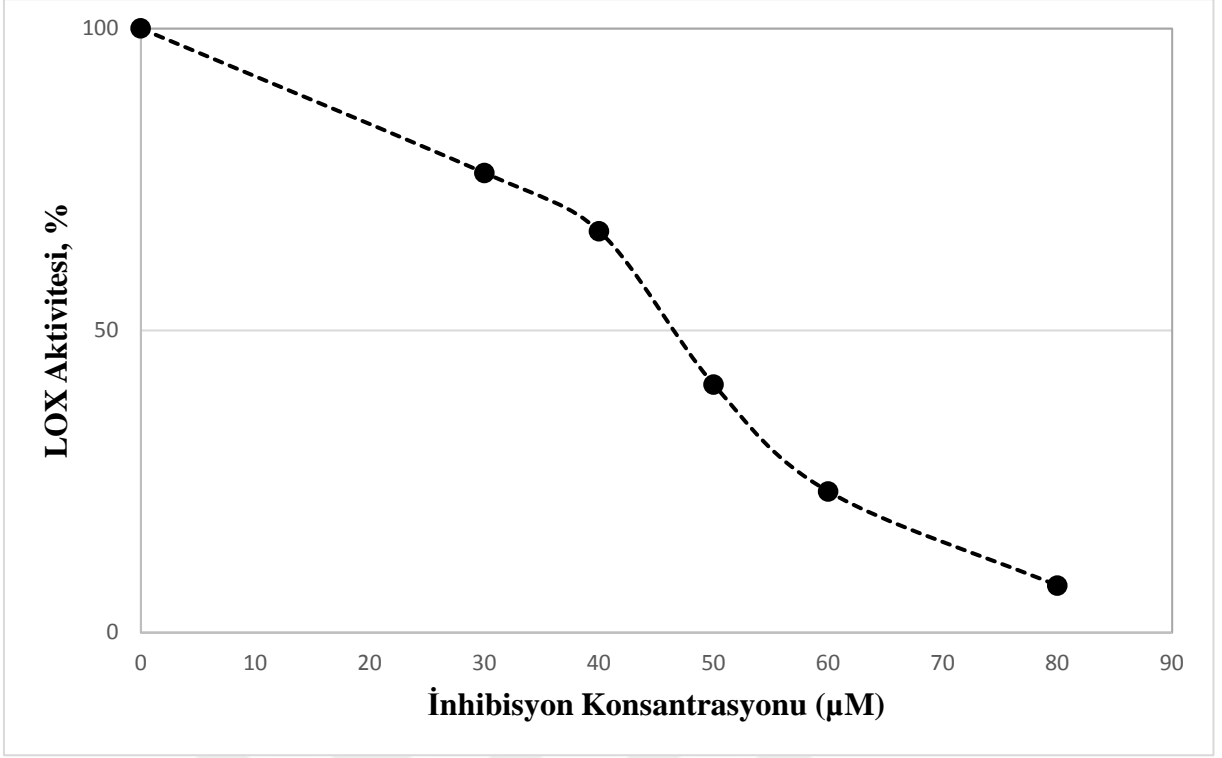
Şekil 4.91 Hbzetsc ligandının çeşitli konsantrasyonlarda LOX enzimine karşı inhibe edici etkisi



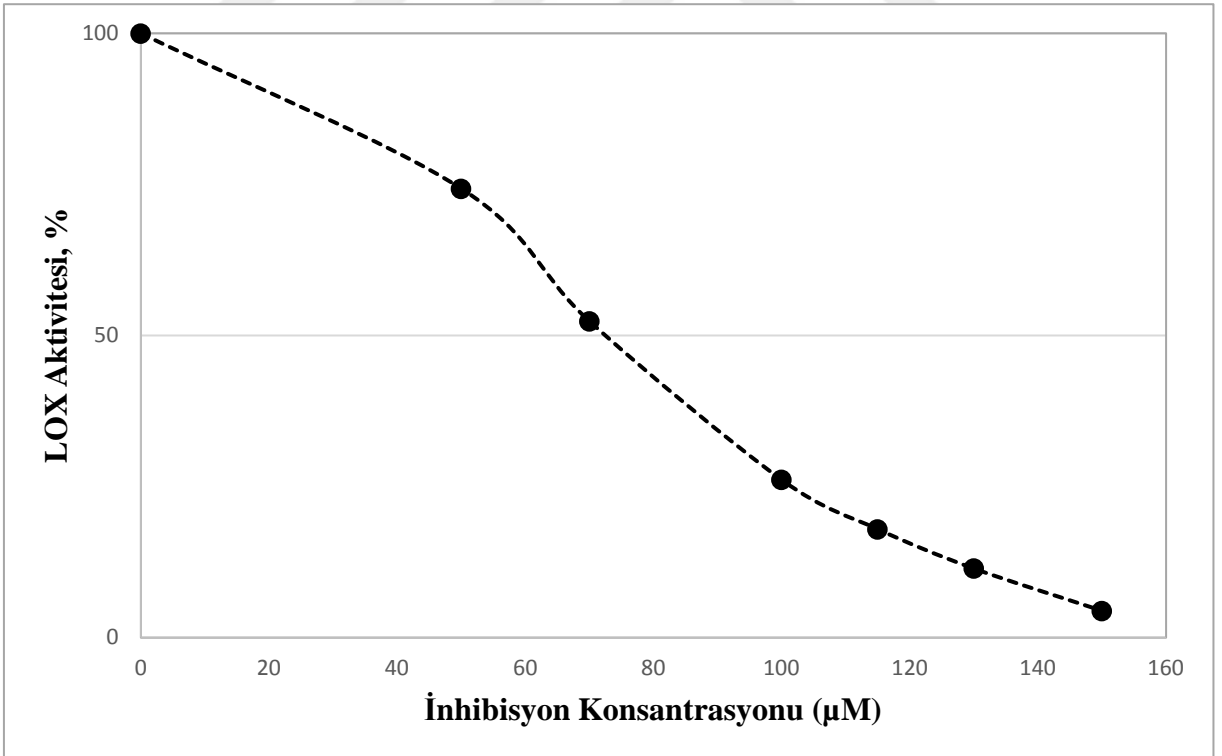
Şekil 4.92. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) kompleksinin çeşitli konsantrasyonlarda LOX enzimine karşı inhibe edici etkisi



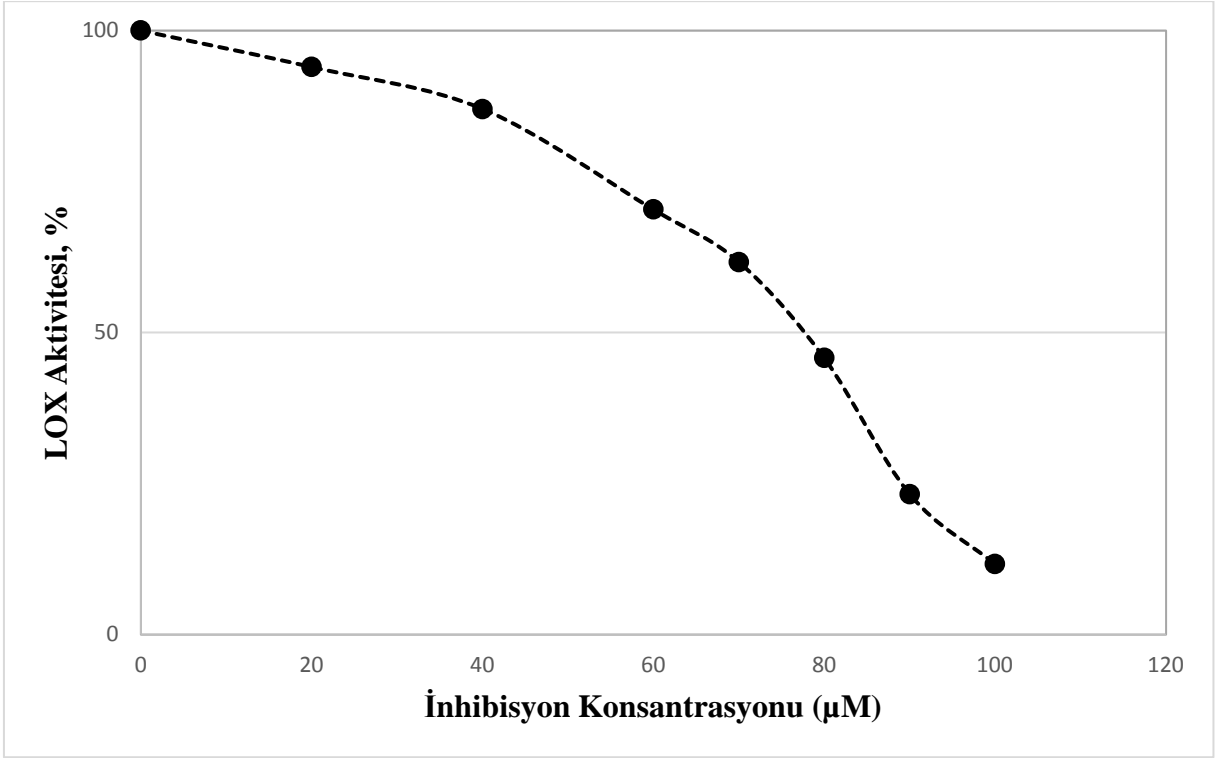
Şekil 4.93. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (2) kompleksinin çeşitli konsantrasyonlarda LOX enzimine karşı inhibe edici etkisi



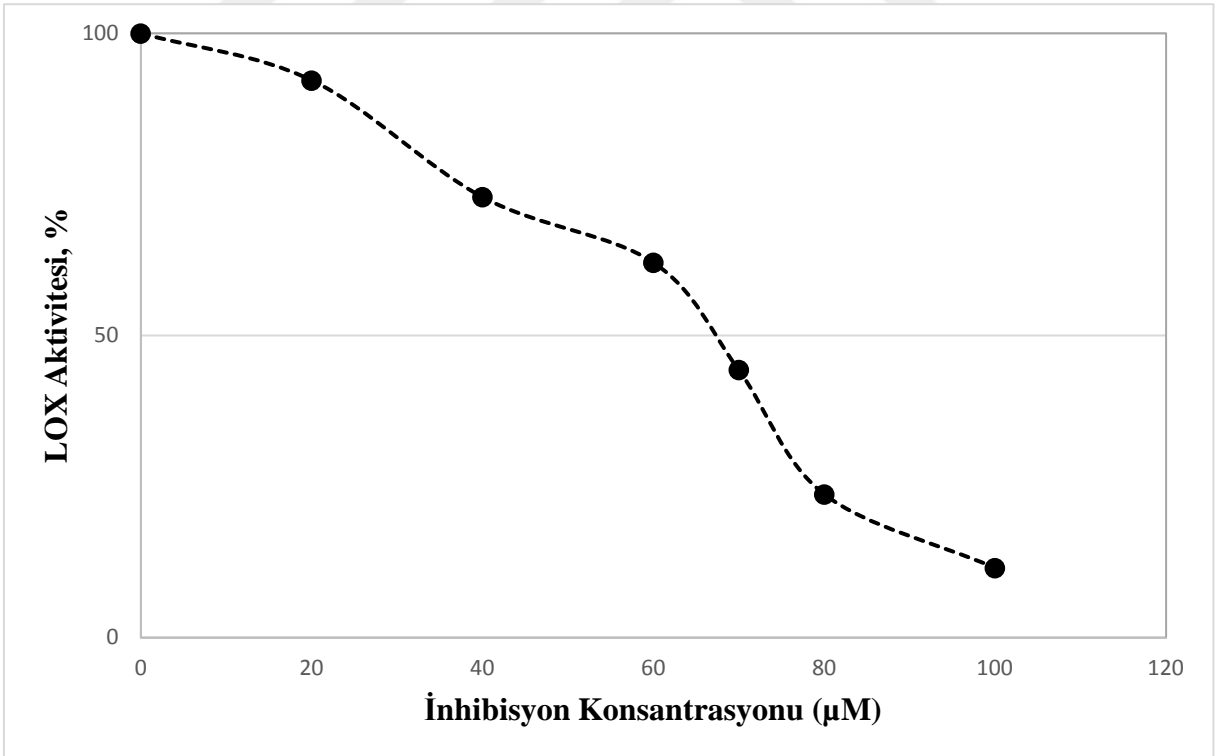
Şekil 4.94. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) kompleksinin çeşitli konsantrasyonlarda LOX enzimine karşı inhibe edici etkisi



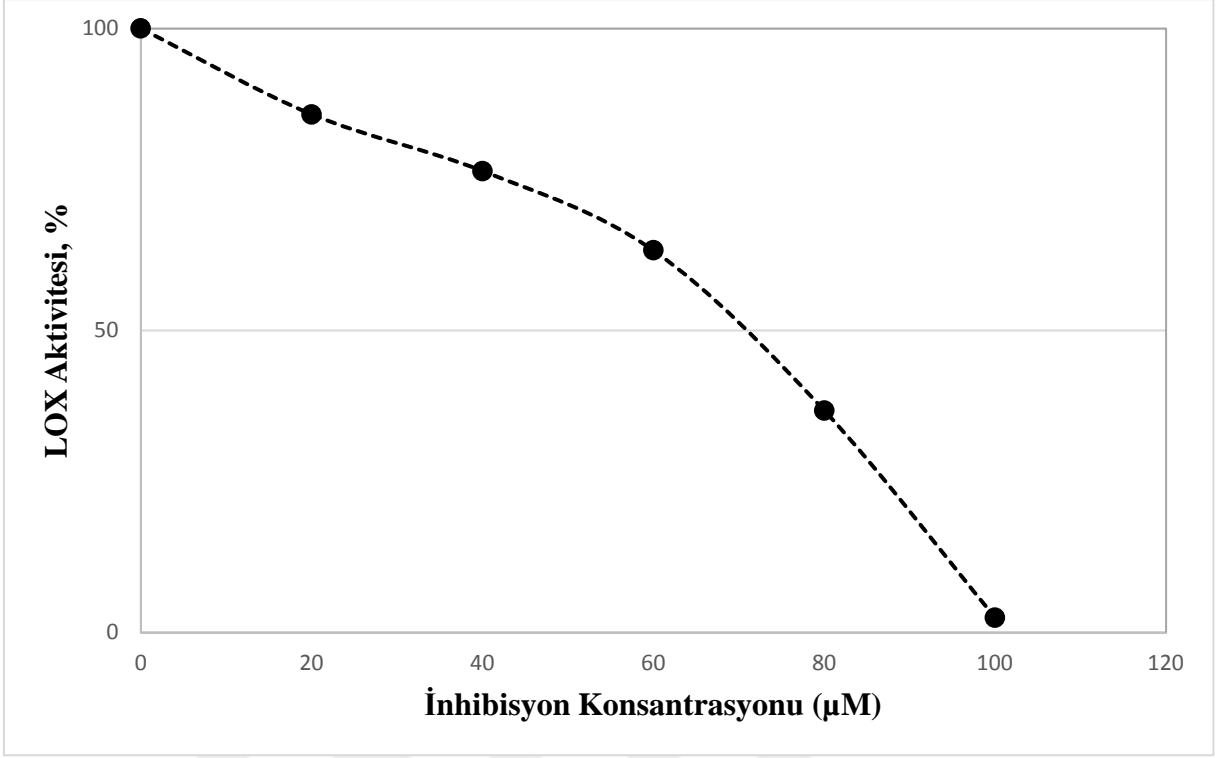
Şekil 4.95. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpetsc})_2]_2\}$ (4) kompleksinin çeşitli konsantrasyonlarda LOX enzimine karşı inhibe edici etkisi



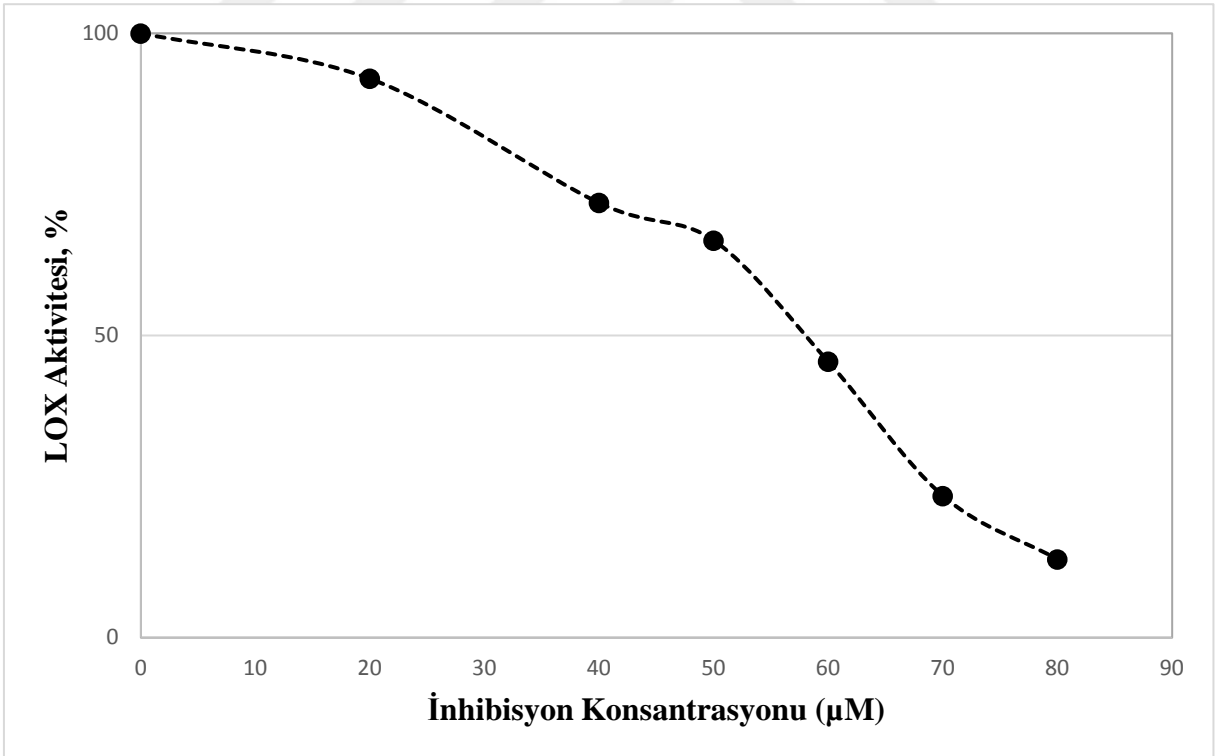
Şekil 4.96. {[BiCl₃(η¹-S-Hbzmtsc)₃]} (5) kompleksinin çeşitli konsantrasyonlarda LOX enzimine karşı inhibe edici etkisi



Şekil 4.97. {[BiCl₃(η¹-S-Hbzetsc)₃]}·(CH₃OH)} (6) kompleksinin çeşitli konsantrasyonlarda LOX enzimine karşı inhibe edici etkisi



Şekil 4.98. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7) kompleksinin çeşitli konsantrasyonlarda LOX enzimine karşı inhibe edici etkisi



Şekil 4.99. $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) kompleksinin çeşitli konsantrasyonlarda LOX enzimine karşı inhibe edici etkisi

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Gerçekleştirilen tez çalışması sonucunda dört yeni tiyosemikarbazon grubu ligandları olan asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon, asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon, benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon ve benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandları sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ligandların bizmut(III) klorür ve bizmut(III) bromür metallerinin belirli çözücüler ile reaksiyonu sonucu $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1), $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (2), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (4), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\cdot(\text{CH}_3\text{OH})\}$ (6), $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7) ve $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bu ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinin kimyasal yapıları erime noktası, molar iletkenlik, elemental analiz, FT-IR spektroskopisi, FT-Raman spektroskopisi, TG-DTA analizi, ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi ve X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmıştır. Ayrıca sentezlenen asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bu ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinin lipoksigenaz (LOX) enzimine karşı gösterdikleri inhibisyon etkileri incelenmiştir. Sentezlenen komplekslerin kimyasal yapılarının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopi yöntemler incelendiğinde asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon, asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon, benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon ve benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandlarının bizmut iyonuna ligandın yapısında bulunan kükürt donör atomu üzerinden tek dişli olarak bağlandığı anlaşılmıştır.

Asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandlar ilgili keton ve aldehitin 1:1 molar stokiyometrik oranlarda tiyosemikarbazit ile reaksiyonu sonucu gerçekleşmiştir. Asetofenon tiyosemikarbazon türevi ligandların 2:1 molar stokiyometrik oranlarda metanol ortamında bizmut(III) halojenürlerle gerçekleştirilen reaksiyonları $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1), $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (2), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) ve $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (4) kompleksleri sentezlenmiştir. Benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların 3:1 molar stokiyometrik oranlarda metanol ve etanol/der.HCl ortamında bizmut(III) halojenürlerle gerçekleştirilen reaksiyonları sonucunda ise $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5), $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\cdot(\text{CH}_3\text{OH})\}$ (6), $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (7) ve $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandlarının beyaz renkte, bu ligandların

bizmut(III) halojenür komplekslerinin sarı renkte olduğu görülmüştür. Asetofenon-N-metiltiyosemikarbazon ligandı %72,45, asetofenon-N-etiltiyosemikarbazon ligandı %70,03, benzaldehit-N-metiltiyosemikarbazon ligandı %93,28, benzaldehit-N-etiltiyosemikarbazon ligandı %94,69, {[BiCl₂(μ₂-Cl)(η¹-S-Hacpmtsc)₂]₂} (1) kompleksi %97,96, {[BiCl₂(μ₂-Cl)(η¹-S-Hacpmtsc)₂]₂} (2) kompleksi %79,81, {[BiBr₂(μ₂-Br)(η¹-S-Hacpmtsc)₂]₂} (3) kompleksi %97,49, {[BiBr₂(μ₂-Br)(η¹-S-Hacpmtsc)₂]₂} (4) kompleksi %93,05, {[BiCl₃(η¹-S-Hbzmtsc)₃]} (5) kompleksi %88,67, {[BiCl₃(η¹-S-Hbzetsc)₃·(CH₃OH)]} (6) kompleksi %81,14, {[BiBr₃(η¹-S-Hbzmtsc)₃]} (7) kompleksi %97,58 ve {[BiBr₃(η¹-S-Hbzetsc)₃]} (8) kompleksi %97,49 verimle sentezlenmiştir. Sentezlenen tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bu ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinin erime noktaları 133-136 °C (Hacpmtsc), 124-129 °C (Hacpmtsc), 162-164 °C (Hbzmtsc), 148-152 °C (Hbzetsc), 177-178 °C (1), 168-170 °C (2), 208-210 °C (3), 148-151 °C (4), 175-178 °C (5), 161-163 °C (6), 179-182 °C (7) ve 166-169 °C (8) olduğu belirlenmiştir. Böylece tiyosemikarbazon türevi liganların ve bu ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinin erime noktalarının farklı olması yeni komplekslerin elde edildiğini göstermektedir. Sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür komplekslerinin molar iletkenlik değerlerinin 5,1±0,8 ila 15,1±0,6 Ω⁻¹cm²mol⁻¹ aralığında olması sentezlenen komplekslerin (1-8) elektrolit özelliğe sahip olmadıklarını ve nötral yapıda olduklarını göstermektedir.

Sentezlenen asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bu ligandların bizmut(III) komplekslerinin IR spektrumları alınarak karakteristik ν(N¹-H), ν(N²-H), ν(C-N) ve ν(C=S) bandlarına ait titreşim frekansları araştırılmıştır. Sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür komplekslerindeki karakteristik bandların titreşim frekanslarının kullanılan serbest ligandlara oranla kayma gerçekleştirdiği görülmüştür. Sentezlenen bizmut(III) halojenür komplekslerinin infrared spektrumlarında görülen ν(N²-H) bağına ait frekans değeri ligandların tiyon formunda olduğunu göstermiştir. Sentezlenen bizmut(III) halojenür komplekslerinin infrared spektrumlarında görülen ν(C=S) bağına ait frekans değeri ile de ligandların sülfür atomu üzerinden bağlandı belirlenmiştir.

Sentezlenen komplekslerin FT-Raman spektrumları ile bizmut-kükürt ve bizmut-halojenür atomlarının yapmış olduğu titreşim frekansları incelenmiştir. Elde edilen komplekslerin 229-278 cm⁻¹ aralığında bizmut-kükürt bağlarına, 102-216 cm⁻¹ aralığında bizmut-halojenür bağlarına ait titreşim frekanslarının olduğu belirlenmiştir. Raman spektrumlarına göre {[BiCl₂(μ₂-Cl)(η¹-S-Hacpmtsc)₂]₂} (1) ve {[BiCl₂(μ₂-Cl)(η¹-S-

Hacpesc)₂]₂} (2) kompleksleri bizmut atomlarının birbirlerine μ_2 -Cl köprüleri ile bağlanmasıyla dimerik, {[BiBr₂(μ_2 -Br)(η^1 -S-Hacpmtsc)₂]₂} (3) ve {[BiBr₂(μ_2 -Br)(η^1 -S-Hacpesc)₂]₂} (4) kompleksleri bizmut atomlarının birbirlerine μ_2 -Br köprüleri ile bağlanmasıyla dimerik, {[BiCl₃(η^1 -S-Hbzmtsc)₃]} (5) ve {[BiCl₃(η^1 -S-Hbzesc)₃]}·(CH₃OH)} (6) kompleksi bizmut atomlarının birbirlerine η^1 -S ve η^1 -Cl ile bağlanmasıyla monomerik, {[BiBr₃(η^1 -S-Hbzmtsc)₃]} (7) ve {[BiBr₃(η^1 -S-Hbzesc)₃]} (8) kompleksi bizmut atomlarının birbirlerine η^1 -S ve η^1 -Br ile bağlanmasıyla monomerik yapıdadır.

Komplekslerin TG-DTA analizleri azot gazı (N₂) altında yapıldı ve komplekslerin sıcaklık ile kütlelerinde meydana gelen değişimler incelendi. Bu analiz yöntemi sonucunda sentezlenen {[BiCl₂(μ_2 -Cl)(η^1 -S-Hacpmtsc)₂]₂} (1), {[BiCl₂(μ_2 -Cl)(η^1 -S-Hacpesc)₂]₂} (2), {[BiBr₂(μ_2 -Br)(η^1 -S-Hacpmtsc)₂]₂} (3), {[BiBr₂(μ_2 -Br)(η^1 -S-Hacpesc)₂]₂} (4), {[BiCl₃(η^1 -S-Hbzmtsc)₃]} (5), {[BiCl₃(η^1 -S-Hbzesc)₃]}·(CH₃OH)} (6), {[BiBr₃(η^1 -S-Hbzmtsc)₃]} (7) ve {[BiBr₃(η^1 -S-Hbzesc)₃]} (8) komplekslerinin 200 °C'ye kadar kararlı oldukları belirlendi. Sentezlenen asetofenon türevi ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinin üç ayrışma adımın da gerçekleştiği görülmektedir. Sentezlenen benzaldehit türevi ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinde ise bizmut(III) klorür komplekslerinin üç, bizmut(III) bromür komplekslerinin iki ayrışma adımında gerçekleştiği belirlendi. Ayrıca sentezlenen komplekslerin toplam kütlelerinin sırasıyla %94,97, %92,46, %93,43, %92,44, %82,75, %83,60, %84,61 ve %88,18'ini kaybettiği hesaplandı.

Sentezlenen asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bu ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinin ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları incelenmiştir. Asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bu ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri karşılaştırarak bu değerlerin birbirlerine çok yakın olduğu görülmüştür. Bu da bizmut atomuna bağlanan tiyosemikarbazon türevi ligandların yapısının değişmediğini göstermektedir. Ayrıca en büyük kimyasal kaymanın C=S değerinde meydana gelmesi asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların bizmut atomuna kükürt donör atomu üzerinden bağlandığını göstermektedir.

Sentezlenen asetofenon türevi ligandlar ve bu ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinin UV spektrumları DMSO çözücüsü içerisinde hazırlanan 3,33x10⁻⁵ molaritede ki çözeltilerde, benzaldehit türevi ligandlar ve bu ligandların bizmut(III) halojenür komplekslerinin UV spektrumları 3,33x10⁻⁶ molaritede ki çözeltilerde ölçüldü. UV spektrumları

incelenerek komplekslerde (1-8) meydana gelen elektronik geçişler belirlendi ve ϵ değerleri hesaplandı. Komplekslerde ve sentezlenen asetofenon ve benzaldehit türevi ligandlarda $\pi-\pi^*$ ($>C=C<$) ve $n-\pi^*$ ($>C=S$) elektronik geçişlerinin gerçekleştiği görüldü. Sentezlenen bizmut(III) halojenür komplekslerinde ki ligandların bizmut atomuna sülfür atomu üzerinden bağlanması ile $n-\pi^*$ ($>C=S$) geçişlerinde sentezlendikleri ligandlara oranla farklılık gösterdiği saptandı.

Sentezlenen $\{[BiCl_2(\mu_2-Cl)(\eta^1-S-Hacpmtsc)_2]_2\}$ (1), $\{[BiCl_2(\mu_2-Cl)(\eta^1-S-Hacpetsc)_2]_2\}$ (2), $\{[BiBr_2(\mu_2-Br)(\eta^1-S-Hacpmtsc)_2]_2\}$ (3), $\{[BiBr_2(\mu_2-Br)(\eta^1-S-Hacpetsc)_2]_2\}$ (4), $\{[BiCl_3(\eta^1-S-Hbzmtsc)_3]\}$ (5), $\{[BiCl_3(\eta^1-S-Hbzetsc)_3] \cdot (CH_3OH)\}$ (6), $\{[BiBr_3(\eta^1-S-Hbzmtsc)_3]\}$ (7) ve $\{[BiBr_3(\eta^1-S-Hbzetsc)_3]\}$ (8) komplekslerinin yapıları X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılarak yapıları hakkında detaylı bilgi sahibi olunmuştur. Sentezlenen kompleksler (1-8) bozunmuş oktahedral geometriye sahiptir. $\{[BiCl_2(\mu_2-Cl)(\eta^1-S-Hacpmtsc)_2]_2\}$ (1), $\{[BiCl_2(\mu_2-Cl)(\eta^1-S-Hacpetsc)_2]_2\}$ (2), $\{[BiBr_2(\mu_2-Br)(\eta^1-S-Hacpmtsc)_2]_2\}$ (3) ve $\{[BiBr_2(\mu_2-Br)(\eta^1-S-Hacpetsc)_2]_2\}$ (4) kompleksleri dimerik yapıda bulunmaktadır. Dimerik yapıdaki kompleksler bizmut(III) halojenür atomlarından ikisinin köprü oluştururken, diğer iki bizmut(III) halojenür atomlarının terminal olarak bizmut atomuna bağlanması sonucu oluşmaktadır. Oktahedral geometriye sahip olan dimerik yapıdaki kompleksler (1-4) cis-Cl, trans-S izomerliğini meydana getirmektedir. Elde edilen $\{[BiCl_3(\eta^1-S-Hbzmtsc)_3]\}$ (5), $\{[BiCl_3(\eta^1-S-Hbzetsc)_3] \cdot (CH_3OH)\}$ (6), $\{[BiBr_3(\eta^1-S-Hbzmtsc)_3]\}$ (7) ve $\{[BiBr_3(\eta^1-S-Hbzetsc)_3]\}$ (8) kompleksleri ise üç kükürt ve üç bizmut(III) halojenür atomlarının merkez bizmut atomunun tek bir düzleminde bulunması sonucu oktahedral geometrinin meridyonel izomerliğini oluşturmaktadırlar. Ayrıca gerçekleştirilen X-ışını kırınımı analizi sonucunda $\{[BiCl_3(\eta^1-S-Hbzetsc)_3] \cdot (CH_3OH)\}$ (6) kompleksinin yapısında metanol molekülünün de bulunduğu görülmüştür. Bizmut(III) halojenürlerin tiyosemikarbazon türevi ligandlar ile oluşturduğu izomerlikler ilki temsil etmesede literatürde nispeten az bulunan geometrik yapılardır.

Lipoksigenaz (LOX) enziminin sentezlenen asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi bizmut(III) halojenür kompleksleri üzerindeki inhibisyon etkilerinin anlaşılması için enzim kinetiği çalışması yapılmıştır. Zamana karşı absorbans grafikleri elde edilen asetofenon ve benzaldehit tiyosemikarbazon türevi ligandların ve bu ligandları içeren bizmut(III) halojenür komplekslerinin gerekli grafikleri çizilerek IC_{50} değerleri hesaplanmıştır. Gerçekleştirilen bu çalışma sonucunda sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür bileşiklerinin IC_{50} değerlerinin kullanılan tiyosemikarbazon türevi ligandlara oranla oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Buna göre bizmut(III) halojenür komplekslerinin asetofenon ve benzaldehit

tiyosemikarbazon türevi ligandları ile oluşturduğu yeni bileşiklerin lipoksigenaz enzimi üzerindeki aktifliğinin yüksek olduğu görülmüştür. Asetofenon tiyosemikarbazon türevi kompleksler incelendiğinde $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (3) kompleksinin en yüksek aktifliğe, $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\eta^1\text{-S-Hacpmtsc})_2]_2\}$ (1) kompleksinin en düşük aktifliğe sahip olduğu, benzaldehit tiyosemikarbazon türevi kompleksler incelendiğinde ise $\{[\text{BiBr}_3(\eta^1\text{-S-Hbzetsc})_3]\}$ (8) kompleksinin en yüksek aktifliğe, $\{[\text{BiCl}_3(\eta^1\text{-S-Hbzmtsc})_3]\}$ (5) kompleksinin en düşük aktifliğe sahip olduğu gözlenmektedir.



KAYNAKLAR

- Al-Hazmi, G. A. A., El-Shahawi, M. S., Gabr, I. M., & El-Asmy, A. A. (2005). Spectral, magnetic, thermal and electrochemical studies on new copper(II) thiosemicarbazone complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, 58(8), 713–733. <https://doi.org/10.1080/00958970500092834>
- Ali, I., Wani, W. A., & Saleem, K. (2013). Empirical formulae to molecular structures of metal complexes by molar conductance. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 43(9), 1162–1170. <https://doi.org/10.1080/15533174.2012.756898>
- Andrews, P. C., Ferrero, R. L., Forsyth, C. M., Junk, P. C., MacLellan, J. G., & Peiris, R. M. (2011). Bismuth(III) saccharinate and thiosaccharinate complexes and the effect of ligand substitution on their activity against helicobacter pylori. *Organometallics*, 30(22), 6283–6291. <https://doi.org/10.1021/om2008869>
- Anjaneyulu, O., Prasad, T. K., & Swamy, K. C. K. (2010). Coordinatively polymeric and monomeric bismuth(iii) complexes with pyridine carboxylic acids. *Dalton Transactions*, 39(8), 1935–1940. <https://doi.org/10.1039/b920775a>
- Arda, M., Ozturk, I. I., Banti, C. N., Kourkoumelis, N., Manoli, M., Tasiopoulou, A. J., & Hadjikakou, S. K. (2016). Novel bismuth compounds: Synthesis, characterization and biological activity against human adenocarcinoma cells. *RSC Advances*, 6(35), 29026–29044. <https://doi.org/10.1039/c6ra01181k>
- Ashfield, L. J., Cowley, A. R., Dilworth, J. R., & Donnelly, P. S. (2004). Functionalized thiosemicarbazone clusters of copper(I) and silver(I). *Inorganic Chemistry*, 43(14), 4121–4123. <https://doi.org/10.1021/ic035451+>
- Banerjee, D., Yogeewari, P., Bhat, P., Thomas, A., Srividya, M., & Sriram, D. (2011). Novel isatinyl thiosemicarbazones derivatives as potential molecule to combat HIV-TB co-infection. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46(1), 106–121. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.10.020>
- Barreto Bastos, A. M., De Carvalho Alcântara, A. F., & Beraldo, H. (2005). Structural analyses of 4-benzoylpyridine thiosemicarbazone using NMR techniques and theoretical calculations. *Tetrahedron*, 61(29), 7045–7053. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.04.042>
- Bavin, E. M., Rees, R. J. W., Robson, J. M., Seiler, M., Seymour, D. E., & Suddaby, D. (1950). The Tuberculostatic Activity of Some Thiosemicarbazones. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 3(1), 764–772. <https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.1951.tb13043.x>
- Beytur, A., Tekin, S., Keleştimur, T., Ergin, Z., & Sandal, S. (2011). *Yeni Sentezlenen Bir Tiyosemikarbazon Türevinin Prostat Kanseri Hücre Kültürleri Üzerine Antikanserojenik Özelliklerinin Belirlenmesi: In Vitro Bir Çalışma*. 25(1), 25–32.
- Bharti, N., Husain, K., Garza, M. T. G., Cruz-vega, D. E., Mata-cardenas, B. D., & Azam, A. (2002). Synthesis and In Vitro Antiprotozoal Activity of Thiosemicarbazone Derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 12, 3475–3478.
- Bharti, S. K., & Singh, S. K. (2009). *Scholars Research Library Metal Based Drugs : Current Use and Future Potential*. January 2009.

- Bismuth, E. B. (1969). Introduction. *Acta Oto-Laryngologica*, 67(S250), 5. <https://doi.org/10.3109/00016486909120496>
- Britta, E. A., Barbosa Silva, A. P., Ueda-Nakamura, T., Dias-Filho, B. P., Silva, C. C., Sernaglia, R. L., & Nakamura, C. V. (2012). Benzaldehyde Thiosemicarbazone derived from limonene complexed with copper induced mitochondrial dysfunction in *Leishmania amazonensis*. *PLoS ONE*, 7(8), 1–12. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0041440>
- Britta, E. A., Scariot, D. B., Falzirolli, H., Da Silva, C. C., Ueda-Nakamura, T., Dias Filho, B. P., Borsali, R., & Nakamura, C. V. (2015). 4-Nitrobenzaldehyde thiosemicarbazone: a new compound derived from S(-)-limonene that induces mitochondrial alterations in epimastigotes and trypomastigotes of *Trypanosoma*. *Parasitology*, 142(7), 978–988. <https://doi.org/10.1017/S0031182015000141>
- Devagi, G., Dallemer, F., Kalaivani, P., & Prabhakaran, R. (2018a). Organometallic ruthenium(II) complexes containing NS donor Schiff bases: Synthesis, structure, electrochemistry, DNA/BSA binding, DNA cleavage, radical scavenging and antibacterial activities. *Journal of Organometallic Chemistry*, 854, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.10.036>
- Devagi, G., Dallemer, F., Kalaivani, P., & Prabhakaran, R. (2018b). Organometallic ruthenium(II) complexes containing NS donor Schiff bases: Synthesis, structure, electrochemistry, DNA/BSA binding, DNA cleavage, radical scavenging and antibacterial activities. *Journal of Organometallic Chemistry*, 854, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.10.036>
- Diemer, R., Dittes, U., Nuber, B., Seifried, V., Opferkuch, W., & Keppler, B. K. (1995). Synthesis, Characterization and Molecular Structures of some Bismuth(III) Complexes with Thiosemicarbazones and Dithiocarbazonic Acid Methylester Derivatives with Activity against *Helicobacter Pylori*. *Metal-Based Drugs*, 2(5), 271–292. <https://doi.org/10.1155/mbd.1995.271>
- Ding, X. Z., Kuszynski, C. A., El-Metwally, T. H., & Adrian, T. E. (1999). Lipoygenase inhibition induced apoptosis, morphological changes, and carbonic anhydrase expression in human pancreatic cancer cells. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 266(2), 392–399. <https://doi.org/10.1006/bbrc.1999.1824>
- El-Shazly, R. M., Al-Hazmi, G. A. A., Ghazy, S. E., El-Shahawi, M. S., & El-Asmy, A. A. (2005). Spectroscopic, thermal and electrochemical studies on some nickel(II) thiosemicarbazone complexes. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(1–2), 243–252. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.02.035>
- El-Shazly, Rafat M., Al-Hazmi, G. A. A., Ghazy, S. E., El-Shahawi, M. S., & El-Asmy, A. A. (2006). Synthesis and spectroscopic characterization of cobalt(II) thiosemicarbazone complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, 59(8), 845–859. <https://doi.org/10.1080/00958970500412099>
- Erdik E. (2008). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler* (5th ed.), Ankara: Gazi Kitapevi.
- Gingras, a. (1962). *the Preparation of Some Thiosemicarbazones*. 40(6795), 3–9.
- Gómez-Saiz, P., García-Tojal, J., Maestro, M. A., Mahía, J., Arnaiz, F. J., Lezama, L., & Rojo, T. (2003). New 1,3,4-oxadiazolecopper(II) derivatives obtained from thiosemicarbazone complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2(14), 2639–2650. <https://doi.org/10.1002/ejic.200200689>

- Gülcan M. (2012). *Anorganik Kimya Spektroskopik Yöntemler*, Van: Yüzüncü Yıl Üniversitesi.
- Hel, N., Dominguez, R., Bermejo, E., Carballo, R., Castineiras, A., Strahle, J., & West, D. X. (1999). Synthesis, characterization and antifungal activity of group 12 metal. *Polyhedron*, 18, 3695–3702.
- Hernández, W., Paz, J., Vaisberg, A., Spodine, E., Richter, R., & Beyer, L. (2008). Synthesis, characterization, and in vitro cytotoxic activities of benzaldehyde thiosemicarbazone derivatives and their palladium (II) and platinum (II) complexes against various human tumor cell lines. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2008(I). <https://doi.org/10.1155/2008/690952>
- Keogan, D. M., & Griffith, D. M. (2014). Current and potential applications of bismuth-based drugs. *Molecules*, 19(9), 15258–15297. <https://doi.org/10.3390/molecules190915258>
- Koch O, S. G. (1950). *Klinische und experimentelle Studien*. 423, 409–423.
- Kulandaivelu, U., Padmini, V. G., Suneetha, K., Shireesha, B., Vidyasagar, J. V., Rao, T. R., Jayaveera, K. N., Basu, A., & Jayaprakash, V. (2011). Synthesis, antimicrobial and anticancer activity of new thiosemicarbazone derivatives. *Archiv Der Pharmazie*, 344(2), 84–90. <https://doi.org/10.1002/ardp.201000201>
- Labisbal, E., Haslow, K. D., Sousa-Pedrares, A., Valdés-Martínez, J., Hernández-Ortega, S., & West, D. X. (2003). Copper(II) and nickel(II) complexes of 5-methyl-2-hydroxyacetophenone N(4)-substituted thiosemicarbazones. *Polyhedron*, 22(20), 2831–2837. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(03\)00405-4](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(03)00405-4)
- Larkin, P. (2011). Introduction. *Infrared and Raman Spectroscopy*, 1–5. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-386984-5.10001-1>
- Lee, S. P. (1991). The mode of action of colloidal bismuth subcitrate. *Scandinavian Journal of Gastroenterology*, 26(S185), 1–6. <https://doi.org/10.3109/00365529109093213>
- Lewis, K. M., Kelley, J., Peterson, L., Smith, M. D., Severance, R. C., Vaughn, S. A., & Loye, H. C. Zur. (2010). Synthesis and crystal structure of an iodobismuthate incorporating both a cationic and anionic Bi (III) complex ion. *Journal of Chemical Crystallography*, 40(10), 867–871. <https://doi.org/10.1007/s10870-010-9756-0>
- Li, F., Yin, H. D., Zhai, J., & Wang, D. Q. (2006). Tris(N,N-dibenzylcarbamato-κ²S,S')bismuth(III). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 62(10), 2552–2554. <https://doi.org/10.1107/S1600536806036488>
- Li, Hongyan, & Sun, H. (2012a). Recent advances in bioinorganic chemistry of bismuth. *Current Opinion in Chemical Biology*, 16(1–2), 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2012.01.006>
- Li, Hongyan, & Sun, H. (2012b). Recent advances in bioinorganic chemistry of bismuth. *Current Opinion in Chemical Biology*, 16(1–2), 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2012.01.006>
- Li, Hongyu, Lai, C. S., Wu, J., Ho, P. C., de Vos, D., & Tiekink, E. R. T. (2007). Cytotoxicity, qualitative structure-activity relationship (QSAR), and anti-tumor activity of bismuth dithiocarbamate complexes. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 101(5), 809–816. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2007.01.010>
- Li, M. X., Zhang, L. Z., Yang, M., Niu, J. Y., & Zhou, J. (2012). Synthesis, crystal structures,

- in vitro biological evaluation of zinc(II) and bismuth(III) complexes of 2-acetylpyrazine N(4)-phenylthiosemicarbazone. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 22(7), 2418–2423. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2012.02.024>
- Li, P., Su, W., Lei, X., Xiao, Q., & Huang, S. (2017). Synthesis, characterization and anticancer activity of a series of curcuminoids and their half-sandwich ruthenium(II) complexes. *Applied Organometallic Chemistry*, 31(9). <https://doi.org/10.1002/aoc.3685>
- Li, Y. F., & Zhang, Y. C. (2010). 1-Benzylidene-4-ethylthiosemicarbazide. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 66(10). <https://doi.org/10.1107/S1600536810038444>
- Lobana, T. S., Bawa, G., Butcher, R. J., Liaw, B. J., & Liu, C. W. (2006). Thiosemicarbazones of ruthenium(II): Crystal structures of [bis(diphenylphosphino)butane][bis(pyridine-2-carbaldehydethiosemicarbazonato)] ruthenium(II) and [bis(triphenylphosphine)][bis(benzaldehydethiosemicarbazonato)] ruthenium(II). *Polyhedron*, 25(15), 2897–2903. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.04.018>
- Lobana, T. S., Kumari, P., Butcher, R. J., Akitsu, T., Aritake, Y., Perles, J., Fernandez, F. J., & Vega, M. C. (2012). Thiosemicarbazones of palladium(II): The presence of methyl/phenyl substituents (R 2) at C 2 carbon atom induces C-H activation of R 1 rings of thiosemicarbazones {R 1R 2C 2N 3-N 2H-C 1(S)-N 1HR 3}. *Journal of Organometallic Chemistry*, 701, 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2011.11.028>
- Lobana, T. S., Kumari, P., Castineiras, A., & Butcher, R. J. (2009). Metal derivatives of thiosemicarbazones: Crystal and molecular structures of mono- and di-nuclear copper(I) complexes with N1-substituted thiosemicarbazones. *Journal of Coordination Chemistry*, 62(11), 1754–1765. <https://doi.org/10.1080/00958970802695797>
- Lobana, T. S., Kumari, P., Hundal, G., Butcher, R. J., Castineiras, A., & Akitsu, T. (2013). Metal derivatives of N 1-substituted thiosemicarbazones: Synthesis, structures and spectroscopy of nickel(II) and cobalt(III) complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 394, 605–615. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.09.021>
- Lobana, T. S., Kumari, P., Zeller, M., & Butcher, R. J. (2008). The influence of the substituents at N1 nitrogen on geometry of nickel(II) complexes with heterocyclic thiosemicarbazones. *Inorganic Chemistry Communications*, 11(9), 972–974. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2008.04.032>
- Lobana, T. S., Rekha, Butcher, R. J., Castineiras, A., Bermejo, E., & Bharatam, P. V. (2006). Bonding trends of thiosemicarbazones in mononuclear and dinuclear copper(I) complexes: Syntheses, structures, and theoretical aspects. *Inorganic Chemistry*, 45(4), 1535–1542. <https://doi.org/10.1021/ic051018j>
- Lobana, T. S., Rekha, Pannu, A. P. S., Hundal, G., Butcher, R. J., & Castineiras, A. (2007). Synthesis and structures of monomeric [chloro(isatin-3-thiosemicarbazone)bis(triphenylphosphine)]copper(I) and dimeric [dichlorobis(thiophene-2-carbaldehyde thiosemicarbazone)bis(triphenylphosphine)]dicopper(I) complexes. *Polyhedron*, 26(12), 2621–2628. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.12.044>
- Lobana, T. S., Sharma, R., Bawa, G., & Khanna, S. (2009). *Bonding and structure trends of thiosemicarbazone derivatives of metals — An overview*. 253, 977–1055. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.07.004>

- Lobana, T. S., Sharma, R., Indoria, S., & Butcher, R. J. (2015). The influence of benzaldehyde-N-alkyl-thiosemicarbazones on the synthesis of gold(I) ionic complexes: Spectroscopy, ESI-mass, structures and variable H-bonded polymeric networks. *Polyhedron*, *91*, 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.01.029>
- Luan, J., Zhang, L., & Hu, Z. (2011). Synthesis, properties characterization and applications of various organobismuth compounds. *Molecules*, *16*(5), 4191–4230. <https://doi.org/10.3390/molecules16054191>
- Morfin, J. F., Tripier, R., Baccon, M. Le, & Handel, H. (2009). Bismuth(III) complexes with tetra-pyridylmethyl-cyclen. *Inorganica Chimica Acta*, *362*(6), 1781–1786. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.08.013>
- Of, D., & Metabolism, M. (2012). *Metals in Medicine and Metals as Drugs. 1937*, 415–432. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53782-9.00022-X>
- Ota, A. T., Temperini, M. L. A., Arêas, E. P. G., & Loos, M. (1998). Modeling of the interconversion between Z and E isomeric forms of pyridine-2-formyl thiosemicarbazone. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, *451*(3), 269–275. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(97\)00272-8](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(97)00272-8)
- Ozturk, I. I., Banti, C. N., Hadjikakou, S. K., Panagiotou, N., & Tasiopoulos, A. J. (2019). Structural architectures and biological properties of main group bismuth(III) iodide complexes with heterocyclic thioamides. *Inorganica Chimica Acta*, *497*(August), 119094. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119094>
- Ozturk, I. I., Banti, C. N., Hadjikakou, S. K., Panagiotou, N., & Tasiopoulos, A. J. (2021). Bismuth(III) halide complexes of aromatic thiosemicarbazones: Synthesis, structural characterization and biological evaluation. *Polyhedron*, *208*(July), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115388>
- Ozturk, Ibrahim I., Sirinkaya, E. T., Cakmak, M., Gürgan, M., Ceyhan, D., Panagiotou, N., & Tasiopoulos, A. J. (2021). Structural and biological features of bismuth(III) halide complexes with heterocyclic thioamides. *Journal of Molecular Structure*, *1227*, 129730. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129730>
- Pal, I., Basuli, F., Mak, T. C. W., & Bhattacharya, S. (2001). Synthesis, structure, and properties of a novel heterooctametallic complex containing a cyclic Ru₄Ni₄ core. *Angewandte Chemie - International Edition*, *40*(15), 2923–2925. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010803\)40:15<2923::AID-ANIE2923>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010803)40:15<2923::AID-ANIE2923>3.0.CO;2-J)
- Paul, P., & Bhattacharya, S. (2014). Palladium complexes of pyrrole-2-aldehyde thiosemicarbazone: Synthesis, structure and spectral properties. *Journal of Chemical Sciences*, *126*(5), 1547–1555. <https://doi.org/10.1007/s12039-014-0699-4>
- Peter J. Sadler, H. S. (1995). Ranitidine bismuth citrate. *XPharm: The Comprehensive Pharmacology Reference*, *iii*, 1–4. <https://doi.org/10.1016/B978-008055232-3.62514-0>
- Piri, Z., Moradi-Shoeili, Z., & Assoud, A. (2017). New copper(II) complex with bioactive 2-acetylpyridine-4N-p-chlorophenylthiosemicarbazone ligand: Synthesis, X-ray structure, and evaluation of antioxidant and antibacterial activity. *Inorganic Chemistry Communications*, *84*, 122–126. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.08.005>
- Rodríguez-Argüelles, M. C., López-Silva, E. C., Sanmartín, J., Pelagatti, P., & Zani, F. (2005). Copper complexes of imidazole-2-, pyrrole-2- and indol-3-carbaldehyde

- thiosemicarbazones: Inhibitory activity against fungi and bacteria. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99(11), 2231–2239. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2005.07.018>
- Rong, S., Yi, L. Æ., Zhu, H., & Qing, Æ. Y. (2010). *Characterization and thermal analysis of thiourea and bismuth trichloride complex*. 523–530. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0006-7>
- Sadler, P. J., Li, H., & Sun, H. (1999). Coordination chemistry of metals in medicine: Target sites for bismuth. *Coordination Chemistry Reviews*, 185–186, 689–709. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(99\)00018-1](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(99)00018-1)
- Scott, R. S., Veinot, A. J., Stack, D. L., Gormley, P. T., Khuong, B. N., Vogels, C. M., Masuda, J. D., Baerlocher, F. J., Maccormack, T. J., & Westcott, S. A. (2018). Synthesis, reactivity, and antimicrobial properties of boron-containing 4-ethyl-3-thiosemicarbazide derivatives. *Canadian Journal of Chemistry*, 96(10), 906–911. <https://doi.org/10.1139/cjc-2018-0108>
- Section, E. (1980). *Low-Frequency Vibrational Spectra of Bromo- and Iodobismuthates and the Observation of a Trans Effect*. 4, 44–49.
- Sharma, R., Lobana, T. S., Castineiras, A., Butcher, R. J., & Akitsu, T. (2019). The influence of substituents at C2/N1 atoms of pyridine-2-formaldehyhde-/benzaldehyde-N1-substituted thiosemicarbazones on the type of copper(I) complexes. *Polyhedron*, 158, 449–457. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.11.034>
- Štarha, P., Vančo, J., & Trávníček, Z. (2017). Platinum complexes containing adenine-based ligands: An overview of selected structural features. *Coordination Chemistry Reviews*, 332, 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.09.017>
- Su, W., Zhou, Q., Huang, Y., Huang, Q., Huo, L., Xiao, Q., Huang, S., Huang, C., Chen, R., Qian, Q., Liu, L., & Li, P. (2013). Synthesis, crystal and electronic structure, anticancer activity of ruthenium(II) arene complexes with thiosemicarbazones. *Applied Organometallic Chemistry*, 27(5), 307–312. <https://doi.org/10.1002/aoc.2977>
- Sun Hongzhe, Li, H., & Sadler, P. J. (1997). The biological and medicinal chemistry of bismuth. *Chemische Berichte*, 130(6), 669–681. <https://doi.org/10.1002/cber.19971300602>
- Tanner, J. A., Watt, R. M., Chai, Y. B., Lu, L. Y., Lin, M. C., Peiris, J. S. M., Poon, L. L. M., Kung, H. F., & Huang, J. D. (2003). The severe acute respiratory syndrome (SARS) coronavirus NTPase/helicase belongs to a distinct class of 5' to 3' viral helicases. *Journal of Biological Chemistry*, 278(41), 39578–39582. <https://doi.org/10.1074/jbc.C300328200>
- Tappel, A. L., Lundberg, W. O., & Boyer, P. D. (1953). Effect of temperature and antioxidants upon the lipoxidase-catalyzed oxidation of sodium linoleate. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 42(2), 293–304. [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(53\)90359-2](https://doi.org/10.1016/0003-9861(53)90359-2)
- Tiekink, E. R. T. (2002). Antimony and bismuth compounds in oncology. *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 42(3), 217–224. [https://doi.org/10.1016/S1040-8428\(01\)00217-7](https://doi.org/10.1016/S1040-8428(01)00217-7)
- Venkatraman, R., Ameer, H., Sitole, L., Ellis, E., Fronczek, F. R., & Valente, E. J. (2009). Structures of eight thio(semi)carbazones derived from 2-acetylpyrazine, 2-acetylthiazole and acetophenone. *Journal of Chemical Crystallography*, 39(10), 711–718. <https://doi.org/10.1007/s10870-009-9541-0>
- Xanthopoulou, M. N., Hadjikakou, S. K., Hadjiliadis, N., Milaeva, E. R., Gracheva, J. A., Tyurin, V. Y., Kourkoumelis, N., Christoforidis, K. C., Metsios, A. K., Karkabounas, S., & Charalabopoulos, K. (2008). Biological studies of new organotin(IV) complexes of

- thioamide ligands. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43(2), 327–335. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2007.03.028>
- Yang, N., & Sun, H. (2007). Biocoordination chemistry of bismuth: Recent advances. *Coordination Chemistry Reviews*, 251(17–20), 2354–2366. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.03.003>
- Yang, Y., Ouyang, R., Xu, L., Guo, N., Li, W., Feng, K., Ouyang, L., Yang, Z., Zhou, S., & Miao, Y. (2015). Review: Bismuth complexes: Synthesis and applications in biomedicine. *Journal of Coordination Chemistry*, 68(3), 379–397. <https://doi.org/10.1080/00958972.2014.999672>
- Yarar, S., Ozturk, I. I., Banti, C. N., Panagiotou, N., Papatriantafyllopoulou, C., Manoli, M., Manos, M. J., Tasiopoulos, A. J., & Hadjikakou, S. K. (2018). Synthesis, characterization and cytotoxic properties of bismuth(III) chloride complexes with heterocyclic thioamides. *Inorganica Chimica Acta*, 471(3), 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.10.026>
- Yıldız A., Genç Ö., Bektaş S., (1997). *Enstrümantel Analiz Yöntemleri* (2th ed.) . Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları
- Yin, H., Li, F., & Wang, D. (2007). Synthesis and crystal structure of two new Bi(III) complexes $\{(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_3\text{Bi}\}_2$ and $\{[(\text{CH}_2)_5\text{NCS}_2]_2\text{Bi}\}_2$. *Journal of Coordination Chemistry*, 60(11), 1133–1141. <https://doi.org/10.1080/00958970601008846>