



**VA GRUBU HALOJENÜRLERİN (MX₃; M: Sb ve Bi, X: Cl, Br ve I)
2-İMİDAZOLİDİNTİYON ile OLUŞTURDUĞU BİLEŞİKLERİN
SENTEZİ ve KİMYASAL YAPILARININ AYDINLATILMASI**

OKAN UÇAR

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Doç. Dr. İBRAHİM İSMET ÖZTÜRK

2018

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**VA GRUBU HALOJENÜRLERİN (MX₃; M: Sb ve Bi, X: Cl, Br ve I)
2-İMİDAZOLİDİNTİYON ile OLUŞTURDUĞU BİLEŞİKLERİN SENTEZİ ve
KİMYASAL YAPILARININ AYDINLATILMASI**

Okan UÇAR

KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

TEKİRDAĞ-2018

Her hakkı saklıdır.



Bu tez Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından ***NKUBAP.01.YL.18.146*** numaralı proje ile desteklenmiştir.

Doç. Dr. İbrahim İsmet Öztürk danışmanlığında, Okan UÇAR tarafından hazırlanan “VA Grubu Halojenürlerin (MX_3 ; M: Sb ve Bi, X: Cl, Br ve I) 2-İmidazolidintiyon ile Oluşturduğu Bileşiklerin Sentezi ve Kimyasal Yapılarının Aydınlatılması” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı : Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

İmza :

Üye :Doç.Dr. Diğdem ERDENER ÇIRALI

İmza :

Üye : Doç.Dr. Hakan KANDEMİR

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

VA GRUBU HALOJENÜRLERİN (MX₃; M: Sb Ve Bi, X: Cl, Br Ve I) 2-İMİDAZOLİDİNTİYON İLE OLUŞTURDUĞU BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE KİMYASAL YAPILARININ AYDINLATILMASI

Okan UÇAR

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Fakültesi
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

Metal içeren ilaçlar birkaç yüzyıldan bu yana kanser, diyabet ve romatizma gibi çeşitli hastalıkların tedavisinde yer almaktadır. VA grubunda bulunan elementlere ait inorganik ve organometalik bileşikler, fiziksel özellikleri ve medikal işlevleri nedeniyle uzun zamandır tıp alanında kullanılmaktadır. Özellikle antimon ve bizmut bileşikleri uzun yıllardan bu yana çeşitli hastalıkların tedavisinde oldukça önemli bir yere sahiptir. Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında kullanılan 2-imidazolidintiyonun da yer aldığı tiyoamid türevi ligandlar, koordinasyon kimyasında oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ayrıca günümüzde tiyoamid türevi ligandların birçok ilacın etken maddesini oluşturduğu da bilinmektedir. Bu tez çalışması kapsamında 2-imidazolidintiyonun antimon (III) ve bizmut (III) halojenürler (SbX₃, BiX₃; X: Cl, Br ve I) ile oluşturduğu 6 adet yeni koordinasyon bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yeni bileşiklerin kimyasal yapıları erime noktası, elementel analiz, molar iletkenlik, FT-IR spektroskopisi, FT-Raman spektroskopisi, termogravimetrik analiz, ¹H ve ¹³C-NMR spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatılmıştır. 2-imidazolidintiyonun antimon (III) klorür, antimon (III) bromür, bizmut (III) klorür ve bizmut (III) bromür ile oluşturduğu reaksiyonlar 2:1 stokiyometrik oranlarda, antimon (III) iyodür ve bizmut (III) iyodür ile oluşturduğu reaksiyonlar ise 1:1 stokiyometrik oranlarda gerçekleştirilmiştir. [SbCl₃(IMT)₂], [SbBr₃(IMT)₂], [BiCl₃(IMT)₂] ve [BiBr₃(IMT)₂] bileşiklerinin kimyasal yapılarının kare piramit (SP) geometriye, [SbI₃(IMT)] ve [BiI₃(IMT)] bileşiğin kimyasal yapısının ise psödo trigonal bipiramit geometriye sahip olduğu belirlenmiştir. Tüm monomerik yapıların antimon-halojenür ({[SbCl₂(μ₂-Cl)(IMT)₂]₂}, {[SbBr₂(μ₂-Br)(IMT)₂]₂} ve {[SbI₂(μ₂-I)(IMT)₂]_n}) ve bizmut-halojenür ({[BiCl₂(μ₂-Cl)(IMT)₂]₂}, {[BiBr₂(μ₂-Br)(IMT)₂]₂} ve {[BiI₂(μ₂-I)(IMT)₂]_n}) köprüleri sayesinde birbirine bağlanarak dimerik veya polimerik yapıları oluşturduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Anorganik Kimya, Koordinasyon Kimyası, VA Grubu Halojenürler, 2-İmidazolidintiyon

2018, 126 Sayfa

ABSTRACT

MsC. Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF VA Group Halides (MX_3 ; M: Sb ve Bi, X: Cl, Br and I) COMPLEXES WITH 2-IMIDAZOLIDINETHIONE

Okan UÇAR

Namik Kemal University in Tekirdağ
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

Metal-based drugs have been used for various diseases such as cancer, diabetes and rheumatism since a few centuries. The VA main group metal compounds including inorganic and organometallic complexes have been studied in medicine for decades owing to the interesting physical properties and medical functions. Especially antimony and bismuth compounds have been very important in the treatment of various diseases since many years. The thioamide-derived ligands, including the 2-imidazolidinone used in this thesis study, have a wide range of applications in coordination chemistry. It is also known today that thioamide derivative ligands are the agents of many drugs. Within the scope of this thesis study six new coordination compounds have been synthesized with 2-imidazolidinone with antimony (III) and bismuth (III) halides (SbX_3 , BiX_3 , X: Cl, Br and I). The chemical structures of synthesized complexes have been characterized by melting point, molar conductivity, FT-IR spectroscopy, FT-Raman spectroscopy, 1H and ^{13}C -NMR spectroscopy, TG-DTA analysis. Reactions of 2-imidazolidinethion with antimony (III) chloride, antimony (III) bromide, bismuth (III) chloride and bismuth (III) bromide reactions at 2: 1 stoichiometric ratios with antimony (III) iodide and bismuth (III) iodide 1: 1 stoichiometric ratios. The chemical structures of compounds $[SbCl_3(IMT)_2]$, $[SbBr_3(IMT)_2]$, $[BiCl_3(IMT)_2]$ and $[BiBr_3(IMT)_2]$ were found to have square pyramid (SP) geometry and the chemical structure of compound $[SbI_3(IMT)]$ and $[BiI_3(IMT)]$ had pseudo trigonal bipyramide geometry. All monomeric structures have been found to form dimeric or polymeric structures by bonding to each other through antimony-halide and bismuth-halide bridges.

Keywords: Inorganic Chemistry, Coordination Chemistry, VA Group Halides, 2-Imidazolidinethione

2018, 126 Pages

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	ii
TABLO DİZİNİ.....	v
ŞEKİL DİZİNİ.....	vi
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. ANTİMON VE BİZMUT ELEMENTLERİNİN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	2
2.1. Antimon Elementi ve Kimyasal Özellikleri	2
2.2. Bizmut Elementi ve Kimyasal Özellikleri.....	3
3. ANTİMON VE BİZMUT BİLEŞİKLERİ	4
3.1. Antimon Bileşikleri	4
3.2. Bizmut Bileşikleri.....	5
4. ANTİMON (III) ve BİZMUT (III) HALOJENÜRLERİN KOORDİNASYON KİMYASI	8
4.1. Antimon (III) Halojenürlerin Koordinasyon Kimyası.....	8
4.1.1. Üçgen Piramit Geometriye Sahip Antimon (III) Bileşikleri	9
4.1.2. Ψ -Üçgen Çift Piramit Yapıya Sahip Antimon (III) Bileşikleri	10
4.1.3. Kare Piramit Geometriye Sahip Antimon (III) Bileşikleri	17
4.1.3 Oktahedral Geometriye Sahip Antimon (III) Bileşikleri	24
4.1.4. Beşgen Piramit Geometriye Sahip Antimon (III) Bileşikleri	29
4.2. Bizmut (III) Halojenürlerin Koordinasyon Kimyası	30
4.2.1. Psödo Üçgen Çift Piramit Geometriye Sahip Bizmut (III) Bileşikleri	30
4.2.2. Kare Piramit Geometriye Sahip Bizmut (III) Bileşikleri.....	31
4.2.3. Oktahedral Geometriye Sahip Bizmut (III) Bileşikleri	35
4.2.4. Beşgen Piramit ve Beşgen Çift Piramit Geometrilerine Sahip Bizmut (III) Bileşikleri.....	38

4.2.5. İki Şapkalı Üçgen Prizma Geometriye Sahip Bizmut (III) Bileşikleri.....	39
5. ANTİMON ve BİZMUT BİLEŞİKLERİNİN TIPTA KULLANIM ALANLARI.....	40
5.1. Antimon Bileşiklerinin Tıpta Kullanım Alanları.....	40
5.2. Bizmut Bileşiklerinin Tıpta Kullanım Alanları	41
6. TİYOAMİD TÜREVİ LİGANDLAR ve KİMYASAL ÖZELLİKLERİ.....	44
7. 2-İMİDAZOLİDİNTİYONUN KOORDİNASYON KİMYASI	45
8. TİYOAMİD TÜREVİ LİGANDLAR ve METAL BİLEŞİKLERİNİN TIPTA KULLANIM ALANLARI	47
9. DENEYSEL KISIM	49
9.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	49
9.2. Kullanılan Cihazlar.....	49
9.3. Antimon (III) ve Bizmut (III) Halojenür (MX_3 ; M: Sb ve Bi, X: Cl, Br ve I) Bileşiklerinin Sentezi	50
9.3.1. $[SbCl_3(IMT)_2]$ (1) Bileşiğinin Sentezi.....	50
9.3.2. $[SbBr_3(IMT)_2]$ (2) Bileşiğinin Sentezi.....	50
9.3.3. $[SbI_3(IMT)]$ (3) Bileşiğinin Sentezi.....	50
9.3.4. $\{[BiCl_2(\mu_2-Cl)(IMT)_2]_2\}$ (4) Bileşiğinin Sentezi.....	51
9.3.5. $\{[BiBr_2(\mu_2-Br)(IMT)_2]_2\}$ (5) Bileşiğinin Sentezi	51
9.3.6. $\{[BiI(\mu_2-I)_2(IMT)]_n\}$ (6) Bileşiğinin Sentezi	51
9.4. Sentezlenen Bileşiklerin Kalitatif Analizleri.....	52
9.5. Sentezlenen Bileşiklerin Fiziksel Özellikleri	53
9.6. Kırmızı Ötesi (Infrared) Spektroskopisi	57
9.7. Raman Spektroskopisi	67
9.8. Termogravimetrik Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)	79
9.9. 1H ve ^{13}C -NMR Spektroskopisi.....	87
10. TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	104
KAYNAKLAR.....	107
ÖZGEÇMİŞ	107

TABLO DİZİNİ

Tablo 3.1. Antimon trihalojenürlerin yapısal bilgileri.....	5
Tablo 3.2. Antimon (III) ve (V) halojenürlerin fiziksel özellikleri	5
Tablo 3.3. Bizmut (III) halojenürlerin bazı fiziksel özellikleri	6
Tablo 4.1. $S(C_6H_4S)_2SbHal$ (A,B,C) ve $O(C_6H_4S)_2SbHal$ (D) bileşiklerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	10
Tablo 4.2. Psödo üçgen çift piramit geometrideki antimon bileşiklerinin bağ uzunlukları ve açıları.....	16
Tablo 4.3. Kare piramit geometriye sahip tüm antimon (III) bileşiklerinin bağ açıları ve bağ uzunlukları	23
Tablo 4.4. Oktahedral geometrideki antimon (III) bileşiklerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları	28
Tablo 4.5. $[Sb(PMT)_3].0.5(CH_3OH)$ bileşiğinin bağ açıları ve bağ uzunlukları.....	29
Tablo 4.6. $[PPh_4][Bi_2(SC_6F_5)_6(\mu-SC_6F_5)]$ bileşiğinin bağ uzunlukları ve bağ açıları	31
Tablo 4.7. Kare piramit geometrideki bizmut (III) bileşiklerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları	35
Tablo 4.8. Oktahedral geometriye sahip bizmut (III) bileşiklerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	37
Tablo 5.1. Antimon bileşiklerinin çeşitli hücrelere karşı IC_{50} değerleri	41
Tablo 5.2. Bizmut bileşiklerinin HeLa, MCF-7 ve MRC-5 hücrelerine karşı sitotoksik aktiviteleri	43
Tablo 8.1. $Bi(SR^1)_3$ bileşiğinin biyolojik aktivitesi	48
Tablo 9.1. Sentezlenen bileşiklerin elemental analiz değerleri: Deneysel (Hesaplanan).....	56
Tablo 9.2. Serbest ligand ve antimon (III) ve bizmut (III) bileşiklerine ait karakteristik titreşim frekansları	59
Tablo 9.3. Sentezlenen bileşiklerin raman spektrum değerleri (cm^{-1}).....	69
Tablo 9.4. Sentezlenen bileşiklerin 1H ve ^{13}C -NMR spektrum değerleri (ppm).....	89

ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 2.1. Antimon elementi	2
Şekil 2.2. Antimon elementinin görünümü	2
Şekil 2.3. Bizmut elementi	3
Şekil 2.4. Bizmut elementinin görünümü	3
Şekil 3.1. Antimon trioksit (Sb_2O_3) ve antimon trisülfitin (Sb_2S_3) moleküler yapısı.....	4
Şekil 3.2. Antimon(III) halojenürlerin moleküler yapısı	4
Şekil 3.3. Antimon(V) halojenürlerin moleküler yapısı	4
Şekil 3.4. Bizmut (III) oksit ve bizmut (III) sülfidin molekül yapıları	6
Şekil 3.5. Bizmut (V) oksidin oluşum reaksiyonu ve molekül yapısı	6
Şekil 3.6. Bizmut(III) halojenürlerin molekül yapıları.....	7
Şekil 3.7. Bizmut (V) florürün molekül yapısı	7
Şekil 4.1. Antimon(III) halojenürlerin sülfür içeren ligandlarla oluşturdukları bileşiklerinin olası geometrileri	8
Şekil 4.2. Üçgen piramit geometrideki antimon bileşiklerinin kristal yapıları	9
Şekil 4.3. Ψ -üçgen çift piramit geometrideki antimon (III) bileşiklerinin izomerleri.....	11
Şekil 4.4. $[SbBr_3(TMTU)]_n$ bileşiğinin monomerik (A) ve polimerik (B) yapısı	12
Şekil 4.5. $[SbI_3(PYT)]_n$ bileşiğinin monomerik (A) ve polimerik (B) yapısı.....	14
Şekil 4.6. $[SbI_3(MTZD)]_n$ bileşiğinin monomerik (A) ve polimerik (B) yapıları	12
Şekil 4.7. $\{[SbBr_2(DETU)_2]^+Br^-\}_n$ bileşiğinin monomerik (üstte) ve polimerik (altta) yapıları	14
Şekil 4.8. $[SbCl_3(TMTU)]_n$ ve $[SbCl_2(tHMPT)_2]^+Cl^-$ bileşiklerinin molekül yapıları	15
Şekil 4.9. Kare piramit yapıdaki antimon (III) bileşiklerinin izomerleri	17
Şekil 4.10. $\{[SbBr_2(\mu_2-Br)(EtMBZIM)_2]_2 MeOH\}$ bileşiğinin kristal yapısı.....	18
Şekil 4.11. $[SbBr_3(MMBZT)_2]$ bileşiğinin kristal yapısı	19
Şekil 4.12. $\{[SbBr_2(\mu_2-Br)(MTZD)]_n\}$ bileşiğinin monomer ve polimer yapısı	19
Şekil 4.13. $[SbCl_3(\mu_2-S)(PYT)_2]$ (a) $\{[SbBr_3(\mu_2-S-tHPMT)(tHPMT)]_n\}$ (b) bileşiklerinin kristal yapıları	20
Şekil 4.14. $\{[SbBr_2(\mu_2-Br)(MMBZIM)_2]_2\}$ bileşiğinin monomer ve polimer yapıları	20
Şekil 4.15. $[SbI_2(\mu_2-I)(EtMBZIM)_2]_2.H_2O$ bileşiğinin dimerik yapısı	21
Şekil 4.16. $\{[(SbBr_2(\mu_2-Br)(Hthcl)_2)_2]\}$ (A) ve $\{[(SbI_2(\mu_2-I)(Hthcl)_2)_2]\}$ (B) bileşiklerinin monomerik ve polimerik yapıları.....	21
Şekil 4.17. Oktahedral geometrideki antimon (III) bileşiklerinin izomer çeşitleri	23

Şekil 4.18. $\{[\text{SbCl}_2(\text{MBZIM})_4]^+ \cdot \text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3\text{OH})\}$ bileşiğinin kristal yapısı.....	274
Şekil 4.19. $\{[\text{SbCl}_3(\text{DIPTU})_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_6\}$ bileşiğinin kristal yapısı.....	24
Şekil 4.20. $[\text{SbBr}_3(\text{DMTU})_3]$ bileşiğinin kristal yapısı.....	295
Şekil 4.21. $\{[\text{SbCl}_3(\text{HDTOA})_{1,5}]\}_n$ bileşiğinin kristal yapısı	306
Şekil4.22. $\{[\text{SbCl}_2(\text{MBZIM})_4]^+ \cdot \text{Cl}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})\}$ (A), $\{[\text{SbBr}_2(\text{MBZIM})_4]^+[\text{Br}^- (\text{H}_2\text{O})]\}$ (B), $\text{fac}-[\text{SbCl}_3(\text{DMTU})_3]$ (C), $\text{mer}-[\text{SbCl}_3(\text{DIPTU})_3]$ (D) ve $\{[\text{SbI}_3(\text{tHPMT})_3] \cdot \text{MeOH}\}$ (E) bileşiklerinin kristal yapıları	26
Şekil 4.23. $[\text{Sb}(\text{PMT})_3] \cdot 0.5(\text{CH}_3\text{OH})$ bileşiğinin kristal yapısıc	28
Şekil 4.24. Bizmut(III) bileşiklerinin olası geometrileri	29
Şekil 4.25. $[\text{PPh}_4][\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]$ bileşiğinin anyonunun kristal yapısı.....	30
Şekil 4.26. Kare piramit geometrideki bizmut (III) bileşiklerinin izomerleri	31
Şekil 4.27. $\{[\text{BiCl}_3(\text{MBZT})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ bileşiğinin kristal yapısı.....	31
Şekil 4.28. $\{[\text{BiCl}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$ bileşiğinin kristal yapısı	32
Şekil 4.29. Oktahedral geometrideki dimerik yapıdaki bizmut (III) bileşiklerin izomerleri....	32
Şekil 4.30. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{MMI})_2]_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}\}$ 'in moleküler yapısı.....	33
Şekil 4.31. $\{[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})]_2\}$ 'in moleküler yapısı	33
Şekil 4.32. $[\text{Bi}(\text{dmit})_2]^-$ anyonunun moleküler yapısı.....	35
Şekil 4.33. $\{[(\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4)^+ \cdot 2(\text{Cl})^- \cdot (\text{H}_3\text{O})^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\}$ bileşiğinin katyonik kısmının yapısı	35
Şekil 4.34. $[\text{BiCl}_3(\text{tHPMT})_3]$ bileşiğinin kristal yapısı.....	36
Şekil 4.35. Beşgen piramit geometrideki $\{\text{Bi}(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_3\}_2$ bileşiği	37
Şekil 4.36. $\{[\text{Bi}(\text{Et}_2\text{DTC})_3]_2\}$ bileşiğinin moleküler yapısı.....	37
Şekil 4.37. $[\text{BiTPCCl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bileşiğinin kristal yapısı	38
Şekil 5.1. Potasyum antimon (III) tartrat	39
Şekil 5.2. Sırasıyla sodyum stiboglukonat ve meglumin antimonit bileşiklerinin moleküler yapıları	39
Şekil 5.3. Bizmut subnitrat	41
Şekil 5.4. Bizmut subsalisilatın moleküler yapısı ve Pepto-Bismol ilacı.....	41
Şekil 5.5. Kolloidal bizmut subsitratın moleküler yapısı ve De-Nol ilacı.....	41
Şekil 5.6. Ranitidin bizmut sitrat ve Pylorid ilacı	42
Şekil 6.1. Amitler ve tiyoamitlerin genel formülleri	44
Şekil 6.2. Tiyoamitlerin metallere bağlanma türleri.....	43
Şekil 7.1. $[\text{Pt}(\text{IMT})_4]_2$ bileşiklerinin kristal yapısı.....	44
Şekil 7.2. $[\text{Cd}(\text{IMT})_2]_n$ bileşiklerinin kristal ve polimerik yapısı	45
Şekil 7.3. $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{Imt})_4]$ bileşiğinin kristal yapısı	45

Şekil 8.1. Etinoamid ve protiyonamidin moleküler yapıları	46
Şekil 8.2. Propiltiyourasil ve metimazolün moleküler yapıları	47
Şekil 9.1. Kullanılan VA grubu halojenürlerin ve 2-imidazolidintiyonun kimyasal yapıları ..	48
Şekil 9.2. Elde edilen bileşiklerin sentez yöntemleri.....	51
Şekil 9.3. Antimon ve bizmut testi sonucu oluşan çökeltiler	52
Şekil 9.4. Sentezlenen bileşiklerin geometriler	56
Şekil 9.5. 2-imidazolidintiyonun infrared spektrumu.....	59
Şekil 9.6. $[SbCl_3(IMT)_2]$ (1) bileşiğinin infrared spektrumu.....	60
Şekil 9.7. $[SbBr_3(IMT)_2]$ (2) bileşiğinin infrared spektrumu	61
Şekil 9.8. $[SbI_3(IMT)]$ (3) bileşiğinin infrared spektrumu	62
Şekil 9.9. $[BiCl_3(IMT)_2]$ (4) bileşiğinin infrared spektrumu	63
Şekil 9.10. $[BiBr_3(IMT)_2]$ (5) bileşiğinin infrared spektrumu.....	64
Şekil 9.11. $[BiBr_3(IMT)_2]$ (6) bileşiğinin infrared spektrumu.....	65
Şekil 9.12. Enerji düzeyleri ve raman saçılması.....	66
Şekil 9.13. Ligandın raman spektrumu.....	69
Şekil 9.14 $[SbCl_3(IMT)_2]$ (1) bileşiğinin raman spektrumu	70
Şekil 9.15. $[SbBr_3(IMT)_2]$ (2) bileşiğinin raman spektrumu	71
Şekil 9.16. $[SbI_3(IMT)]$ (3) bileşiğinin raman spektrumu	72
Şekil 9.17. $[BiCl_3(IMT)_2]$ (4) bileşiğinin raman spektrumu	73
Şekil 9.18. $[BiBr_3(IMT)_2]$ (5) bileşiğinin raman spektrumu	74
Şekil 9.19. $[BiI_3(IMT)]$ (6) bileşiğinin raman spektrumu	75
Şekil 9.20. Sentezlenen antimon bileşiklerinin moleküler yapıları	76
Şekil 9.21. Sentezlenen bizmut bileşiklerinin moleküler yapıları	77
Şekil 9.22. $[SbCl_2(\mu_2-Cl)(IMT)_2]_2$ (1) bileşiğinin TG-DTA eğrisi.....	80
Şekil 9.23 $[SbBr_2(\mu_2-Br)(IMT)_2]_2$ (2) bileşiğinin TG-DTA eğrisi	81
Şekil 9.24. $[SbI_2(\mu_2-I)(IMT)]_n$ (3) bileşiğinin TG-DTA eğrisi.....	82
Şekil 9.25. $\{[BiCl_2(\mu_2-Cl)(IMT)_2]_2\}$ (4) bileşiğinin TG-DTA eğrisi	83
Şekil 9.26 $[BiBr_2(\mu_2-Br)(IMT)_2]_2$ (5) bileşiğinin TG-DTA eğrisi.....	84
Şekil 9.27 $\{[BiI_2(\mu_2-I)_2(IMT)]_n\}$ (6) bileşiğinin TG-DTA eğrisi	85
Şekil 9.28. 2-İmidazolidintiyonun 1H -NMR spektrumu	89
Şekil 9.29. $[SbCl_2(\mu_2-Cl)(IMT)_2]$ (1) bileşiğinin 1H -NMR spektrumu	90
Şekil 9.30 $[SbBr_2(\mu_2-Br)(IMT)_2]_2$ (2) bileşiğinin 1H -NMR spektrumu	91
Şekil 9.31. $[SbI_2(\mu_2-I)(IMT)]_n$ (3) bileşiğinin 1H -NMR spektrumu	92
Şekil 9.32. $\{[BiCl_2(\mu_2-Cl)(IMT)_2]_2\}$ (4) bileşiğinin 1H -NMR spektrumu	93

Şekil 9.33. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(IMT) ₂] ₂ } (5) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	94
Şekil 9.34. {[BiI(μ ₂ -I) ₂ (IMT)] _n } (6) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	95
Şekil 9.35. 2-İmidazolidintiyonun ¹³ C-NMR spektrumu	96
Şekil 9.36. [SbCl ₂ (μ ₂ -Cl)(IMT) ₂] ₂ (1) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	97
Şekil 9.37. {[SbBr ₂ (μ ₂ -Br)(IMT) ₂] ₂ } (2) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	98
Şekil 9.38. {[SbI ₂ (μ ₂ -I)(IMT)] _n } (3) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	99
Şekil 9.39. {[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(IMT) ₂] ₂ } (4) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	100
Şekil 9.40. {[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(IMT) ₂] ₂ } (5) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	101
Şekil 9.41. {[BiI(μ ₂ -I) ₂ (IMT)] _n } (6) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	102



ÖNSÖZ

Gerçekleştirilen bu çalışmada antimon(III) ve bizmut(III) halojenür bileşiklerinin koordinasyon kimyası hakkında genel bilgi verilmiş, antimon(III) ve bizmut(III) halojenürlerin (SbX_3 ve BiX_3 , X: Cl, Br ve I) tiyoamid grubu bir ligand olan 2-imidazolidintiyon (IMT) ile oluşturdukları yeni bileşikler sentezlenmiş ve sentezlenen bu bileşiklerin kimyasal yapıları çeşitli spektroskopik yöntemler ile aydınlatılarak literatürde yer alan diğer antimon(III) ve bizmut(III) halojenür bileşiklerinin kimyasal yapıları ile karşılaştırılmıştır.

Yüksek lisans tezi kapsamında yapılan bu çalışma Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Laboratuvarında Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK danışmanlığında gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmam süresince tüm desteklerinden dolayı danışman hocam Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK'e, bu çalışmayı destekleyen Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine (*NKUBAP.01.YL.18.146*) teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Sağlıklı canlılarda protein ve enzimlerin yaklaşık üçte ikisinin normal fonksiyonlarını yerine getirebilmeleri için metallere ihtiyaç duydukları bilinmekte ve bundan dolayı ilaçların büyük bir kısmı metal içermektedir. Modern tıpta, hastalıkların teşhisi için metaller çok büyük bir öneme sahiptir. Manyetik rezonans görüntüleme (MR) yönteminde, bazı metallerin katyonik formlarına özgü özelliklerinden (yüksek paramanyetizma gibi) yararlanır. *Gadolinium* (III) ve mangan (II) ortaklanmamış elektron çiftleri içerdiğinden MR yönteminde kontrast maddeleri olarak kullanılır (Gielen ve Tiekink 2005). Benzer şekilde, non-invaziv radyofarmasötikler, örneğin kobalt, galyum, renyum, rodyum, rutenyum ve teknesyum-99'un çeşitli izotoplarını içeren bileşikler, hedeflenen bölgelere sterilize radyasyon sağlamak için kullanılabilirler. Bor ile nötron yakalamalı terapi (BNCT), beyin ve cilt tümörleri tedavilerinde halen kullanılan bir yöntemdir (Miyatake ve ark. 2016). Arsenik, altın ve demir gibi metallerin tıpta çeşitli rahatsızlıkları tedavi etmek için kullanıldığı eski çağlardan beri bilinmektedir. Daha modern zamanlarda ise Paul Ehrlich tarafından geliştirilen ilk metal bazlı ilaç olan *Salvarsan* (arsenik içeren) frengi hastalığının tedavisinde kullanılmıştır (Zaffiri ve ark. 2012). Tıpta kullanılan metallerin en önemli dezavantajlarından biri toksisitedir. Metal iyonları örneğin cıva ve kurşun gibi ağır metaller insanlar için toksisite oluşturabilir. Biyolojik olarak gerekli olan metal iyonları aşırı miktarlarda toksik olabilmektedir. Çoğu insan arsenik metalini zehir ile ilişkilendirmektedir ancak arsenik oksit, promiyelostik lösemi tedavisinde bir ilaç olarak geliştirilmiştir. Şelasyon terapisi ile örneğin Wilson hastalığının (bakır zehirlenmesi) tedavisi için çinko takviyeleri uygulanmaktadır (Gielen ve Tiekink 2005).

Anemi (demir), astım (altın ve magnezyum), bipolar bozukluk (lityum), diyabet (vanadyum), romatoid artrit (altın), felç (magnezyum), tropikal hastalıklar (antimon ve rodyum), kanser (platin) ve ülser (bizmut) gibi hastalıkların hepsinin tedavilerinde metal içeren ilaçlar kullanılmaktadır (Tiekink 2002). Aralarındaki en önemli ilaçlardan birisi, antikanser ilacı olarak kullanılan metal bir merkez içeren cisplatindir. Cisplatinin antikanser özellikte olmasına karşın toksik etkisi nedeniyle araştırmacılar diğer platin bileşikleri ve farklı metallerin bileşikleri (palladyum gibi) üzerine çalışmalarını yoğunlaştırmışlardır (Gielen ve Tiekink 2005).

2. ANTİMON VE BİZMUT ELEMENTLERİNİN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

2.1. Antimon Elementi ve Kimyasal Özellikleri

Antimon periyodik tablonun on beşinci grubunda yer alan, atom numarası 51, atomik kütlesi 122 gram olan ve oda sıcaklığında $6,697\text{kg/m}^3$ yoğunluğa sahip bir elementtir (Şekil 1) (Anderson 2012). Antimon doğada kayalarda, suda ve toprakta sırasıyla, $0,15\text{-}2\text{mg/kg}$, $<1\mu\text{g/ml}$ ve $0,3\text{-}8,6\text{ mg/kg}$ düzeylerinde bulunmaktadır (Pierart ve ark. 2015). Antimon elementi doğada nadiren bulunmakta ve bu elemente Sb_2S_3 (Stibnit) minerali şeklinde rastlanmaktadır (Lide 2007).

51	121.75
1587	1.8
6317	
Sb	
[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	
6.69	±3,5

Şekil 2.1. Antimon elementi

Antimon isminin kökeni yunanca “anti” ve “monos” kelimelerinden gelmekte ve yalnız bulunmayan metal anlamını taşımaktadır. Antimonun simgesi Sb ise Latince *Stibium* kelimesindeki S ve b harflerinden gelmektedir. Antimon ve bileşikleri, çok eski çağlardan (yaklaşık 6000 sene öncesinden beri) bu yana bilinmekte ve kullanılmaktadır. Eski Mısır’da sentetik antimonat bileşiklerinin başta göz farı olmak üzere cam ve diğer birçok malzeme için renklendirici olarak kullanılması antimonun tarihinin çok eskilere dayandığının bir kanıtıdır (Shortland 2002, Multani ve ark. 2016).

Antimon metali gümüş rengine sahiptir (Şekil 2) ve erime noktası $630,6^\circ\text{C}$ ’dir. Bu erime noktası bir metal için oldukça düşük bir sıcaklıktır. Antimon kolay kırılğan bir yapıda bulunmaktadır, elektrik ve ısı iletkenliği son derece zayıf bir metaldir (Multani ve ark. 2016).



Şekil 2.2. Antimon elementinin görünümü

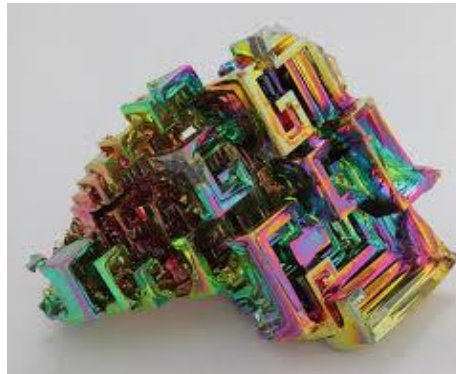
2.2. Bizmut Elementi ve Kimyasal Özellikleri

Paracelsus (1493-1541) yazılarında bizmut metalinden bahsetmiştir. 15. yüzyılın ortalarında bizmut Alman bir rahip olan *Basilus Valentinus* tarafından tarif edilmiş ve Almanca beyaz madde anlamında gelen *wismut masse* şeklinde isimlendirmiştir (Krebs 2006) . Bizmut elementi 1753 yılında Fransız bilim adamı *Claude François Geoffroy* tarafından keşfedilmiştir (Keogan ve Griffith 2014). Bizmut, atom numarası 83, atomik kütlesi 208,980 gram olan ve periyodik tabloda 15.grupta bulunan bir elementtir. En kararlı izotopu olan ^{209}Bi ($I=9/2$), ilginç bir şekilde $1,9 \times 10^{19}$ yıl yarılanma ömrüne sahiptir. Bizmut, $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$ elektron konfigürasyonuna sahiptir ve yapısında bulunan 4f elektronlarından dolayı bizmut(III) bileşikleri lewis asidi olarak davranabilmektedirler (Şekil 3). Ağır metaller grubunda bulunmasına karşın bizmut düşük toksisitesi ve kanserojen olmayan özellikleri nedeniyle nispeten daha güvenli sayılabilmektedir (Leonard ve ark. 2002, Marcillac ve ark. 2003).

208.98038	83
$4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$	
Bi	
Melting point: 271.3°C	
Boiling point: 1564°C	
BISMUTH	
Latin name: <i>Bismuthum</i>	

Şekil 2.3. Bizmut elementi

Elemental bizmut, gümüşü beyaz renkli ve kırılğan bir metaldir (Şekil 4). Havadaki yüzey oksidasyonu sebebiyle genellikle pembe bir renkte görülmektedir. Bizmut elementinin düşük erime noktası (E.N. 271,3°C) ve ısı iletkenliği gibi özellikleri diğer metallerden oldukça farklıdır. Ayrıca bizmutun toksik etkisinin oldukça düşük olmasından dolayı özellikle tıp alanında kullanımı yaygındır (Ni 2017).



Şekil 2.4. Bizmut elementinin görünümü

3. ANTİMON VE BİZMUT BİLEŞİKLERİ

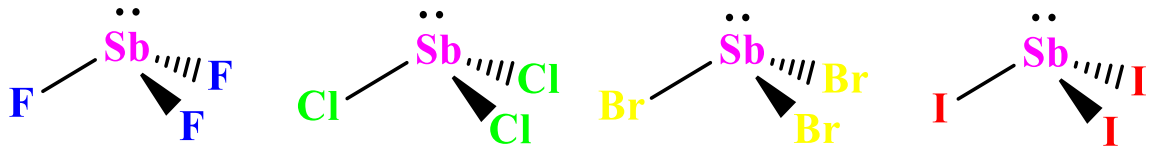
3.1. Antimon Bileşikleri

Antimon, -3, 0, +3 ve +5 yükseltgenme basamaklarına sahiptir. Antimonun en yaygın ve en kararlı yükseltgenme basamakları Sb(III) ve Sb(V)'dir (Li 2018). Antimonun doğada sülfürleri, oksitleri, halojenürleri, asetatları, nitratları vb. birçok bileşiği mevcuttur. Sb_2O_3 (valentinit) ve Sb_2S_3 (Stibnit, antimonit) doğada antimonun en yaygın görülen bileşikleridir (Şekil 5). Antimonun bu bileşikleri, daha çok bakır, gümüş ve kurşun cevherleriyle birlikte yaygın olarak kullanılmaktadır (Nelson ve ark. 2002).

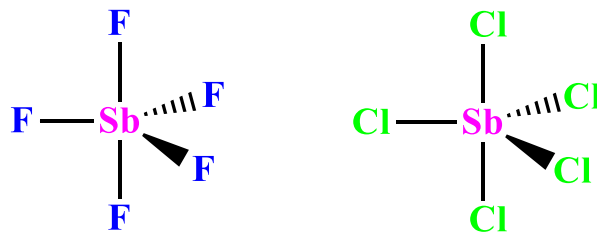


Şekil 3.1. Antimon trioksit (Sb_2O_3) ve antimon trisülfitin (Sb_2S_3) moleküler yapısı

Antimonun halojenürlerle oluşturduğu bileşikler ise iki tiptir: Bunlar antimon (III) halojenürler SbX_3 (X: F, Cl, Br ve I) ve antimon (V) halojenürler SbX_5 (X: F ve Cl)'dir. Antimon (III) halojenürler üçgen piramit geometriye sahip ise antimon (V) halojenürler üçgen çift piramit geometriye sahiptir. (Şekil 6,7) (Anonim (1970-1979)). SbF_3 bileşiğindeki Sb-F bağ uzunlukları 1,92-2,61 Å, $SbCl_3$ bileşiğindeki Sb-Cl bağ uzunlukları 2,36-3,50 Å, $SbBr_3$ bileşiğindeki Sb-Br bağ uzunlukları 2,50-3,75 Å ve SbI_3 bileşiğindeki Sb-I bağ uzunlukları ise 2,87-3,32 Å değerlerindedir (Greenwood ve Earnshaw 1984). Bu bileşiklere ait bağ açıları ise Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Antimon(III) halojenürlerin moleküler yapısı



Şekil 3.3. Antimon(V) halojenürlerin moleküler yapısı

Tablo 3.1. Antimon trihalojenürlerin yapısal bilgileri

<u>Bileşik</u>	<u>Bağ Uzunlukları (Å)</u>	<u>Bağ Açıları</u>
SbF ₃	1,92-2,61	87°
SbCl ₃	2,36-3,50	95°
SbBr ₃	2,50-3,75	95°
SbI ₃	2,87-3,32	96°

Antimon (III) halojenürlerin ve antimon (V) halojenürlerin bazı fiziksel özellikleri Tablo 2’de yer almaktadır. +5 değerlikteki antimonun klorür ve florür bileşikleri oda sıcaklığında sıvı, antimon (III) halojenürlerin tamamı ise oda sıcaklığında katı haldedir (Greenwood ve Earnshaw 1984).

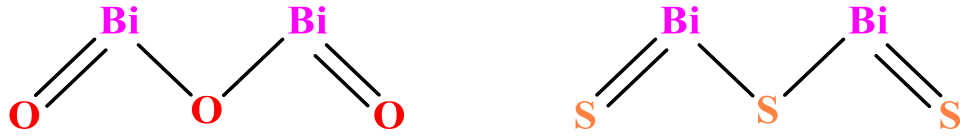
Tablo 3.2. Antimon (III) ve (V) halojenürlerin fiziksel özellikleri

<u>Bileşik</u>	<u>Renk</u>	<u>Erime Noktası (°C)</u>	<u>Kaynama Noktası (°C)</u>
SbF ₃	Renksiz	290	345
SbCl ₃	Beyaz	73,4	223
SbBr ₃	Sarı	96,0	288
SbI ₃	Kırmızı	170,5	401
SbF ₅	Renksiz	8,3	141
SbCl ₅	Beyaz	2,8	92

3.2. Bizmut Bileşikleri

Bizmut, Bi(III) ve Bi(V) olmak üzere iki yaygın yükseltgenme basamağına sahiptir (Keogan ve Griffith 2014). Bizmut, doğada yalnız çok nadiren görülmekte ve genelde bizmut oksit (Bi₂O₃) ve bizmut sülfid (Bi₂S₃) şeklinde (Şekil 8) bulunmaktadır (Kearns ve Turner 2016). Bizmut (III) oksit (Bi₂O₃), dielektrik geçirgenliği, kırılma indisi, geniş enerjili bant

aralığı, fotoelektrik ve fotolüminesans gibi elektriksel ve optik özellikleri ile bilinmektedir (Hassani ve ark. 2015).



Şekil 3.4. Bizmut (III) oksit ve bizmut (III) sülfitin molekül yapıları

Bizmut (V) oksidin (Bi_2O_5) hazırlanması için bizmut (III) oksit, peroksodisülfat iyonu gibi kuvvetli bir yükseltgen madde ile yükseltgenir ve bizmutat iyonu $[\text{Bi}^{\text{V}}(\text{OH})_6]^-$ oluşur. Çözeltiye asit ilave edildiği zaman bizmut (V) oksit (Şekil 9) elde edilir (Chambers ve Holliday 1975).



Şekil 3.5. Bizmut (V) oksidin oluşum reaksiyonu ve molekül yapısı

Bizmut (III) ve bizmut (V) halojenürlerin renkleri, erime noktaları, kaynama noktaları, yoğunluk ve ΔH gibi bazı fiziksel özellikleri Tablo 3'te verilmiştir. Bu bileşiklerin tamamı oda sıcaklığında katı halde bulunmaktadır (Greenwood ve Earnshaw 1984). Bizmut (III) halojenür bileşikleri üçgen piramit geometriye sahiptir. (Şekil 10). BiF_3 bileşiğindeki bizmut-flor bağ uzunlukları 2,233 Å, BiCl_3 bileşiğindeki bizmut-klor bağ uzunlukları 2,500 Å, BiBr_3 bileşiğindeki bizmut-brom bağ uzunlukları 2,663 Å ve BiI_3 bileşiğindeki bizmut-iyot bağ uzunlukları ise 3,100Å'dur (Sykes 1990).

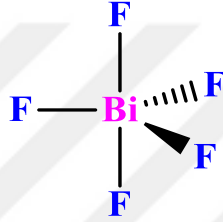
Tablo 1.3. Bizmut (III) halojenürlerin bazı fiziksel özellikleri

Bileşik	Renk ve yapısı	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	ΔH (kJ/mol)
BiF_3	Gri, Toz	649	900	5,3	-900
BiCl_3	Beyaz, Kristal	233.5	441	4.75	-379
BiBr_3	Sarı, Kristal	219	462	5.72	-276
BiI_3	Siyah, Toz	408	542	5.64	-150



Şekil 3.6. Bizmut(III) halojenürlerin molekül yapıları

Bizmut (V) florür (BiF_5), beş değerlikli bizmutun tek halojenür bileşiğidir (Keogan ve Griffith 2014). Bizmut (V) florür $154.4\text{ }^\circ\text{C}$ erime noktasına ve $230\text{ }^\circ\text{C}$ 'lik kaynama noktasına sahiptir. Üçgen çift piramit geometriye sahip bizmut (V) florürün geometrik yapısı Şekil 11'deki gibidir (Greenwood ve Earnshaw 1984).



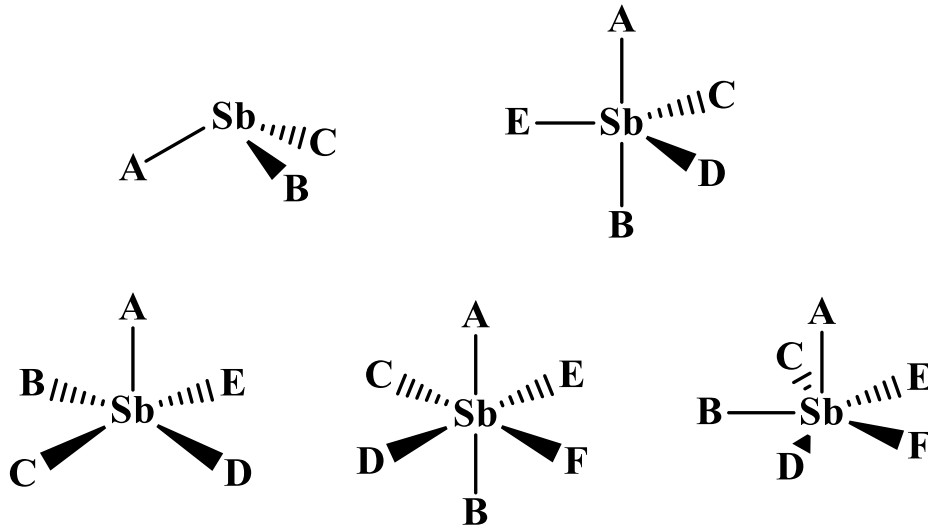
Şekil 3.7. Bizmut (V) florürün molekül yapısı

4. ANTİMON (III) ve BİZMUT (III) HALOJENÜRLERİN KOORDİNASYON KİMYASI

4.1. Antimon (III) Halojenürlerin Koordinasyon Kimyası

Periyodik tabloda p-bloğunda yer alan elementlerin koordinasyon kimyası çalışmaları geçiş metallere göre daha az olup, 15.grup elementlerinden antimon, bizmut ve arseniğe göre daha az incelenmiştir (Barnes ve ark. 2008). Antimon(III) bileşiklerindeki sulu çözeltilerde genellikle hidroliz olduklarından bu bileşiklerle çalışmak zordur. Ayrıca, $M-X \sigma^*$ antibağ orbitali, ikincil bağları oluşturarak yapısal çeşitliliğe katkıda bulunmaktadır (Öztürk ve ark. 2012). Antimon (III) tiyon/tiyolat bileşiklerindeki gibi sülfür donör atomu içeren antimon (III) bileşiklerindeki, antitümör özellikler göstermesi bakımından oldukça önemlidir (Barnes ve ark. 2008). Antimon (III) halojenürlerin, yapısında kükürt donör atomu bulunduran ligandlar ile oluşturdukları reaksiyonlarda antimon(III) iyonu Lewis asidi olarak davranmaktadır ve antimon (III) iyonunun bu özelliğinden dolayı antimon (III) halojenürlerin kükürt donör atomu içeren ligandlar ile oluşturdukları bileşikler çok farklı geometrik yapıya sahiptir.

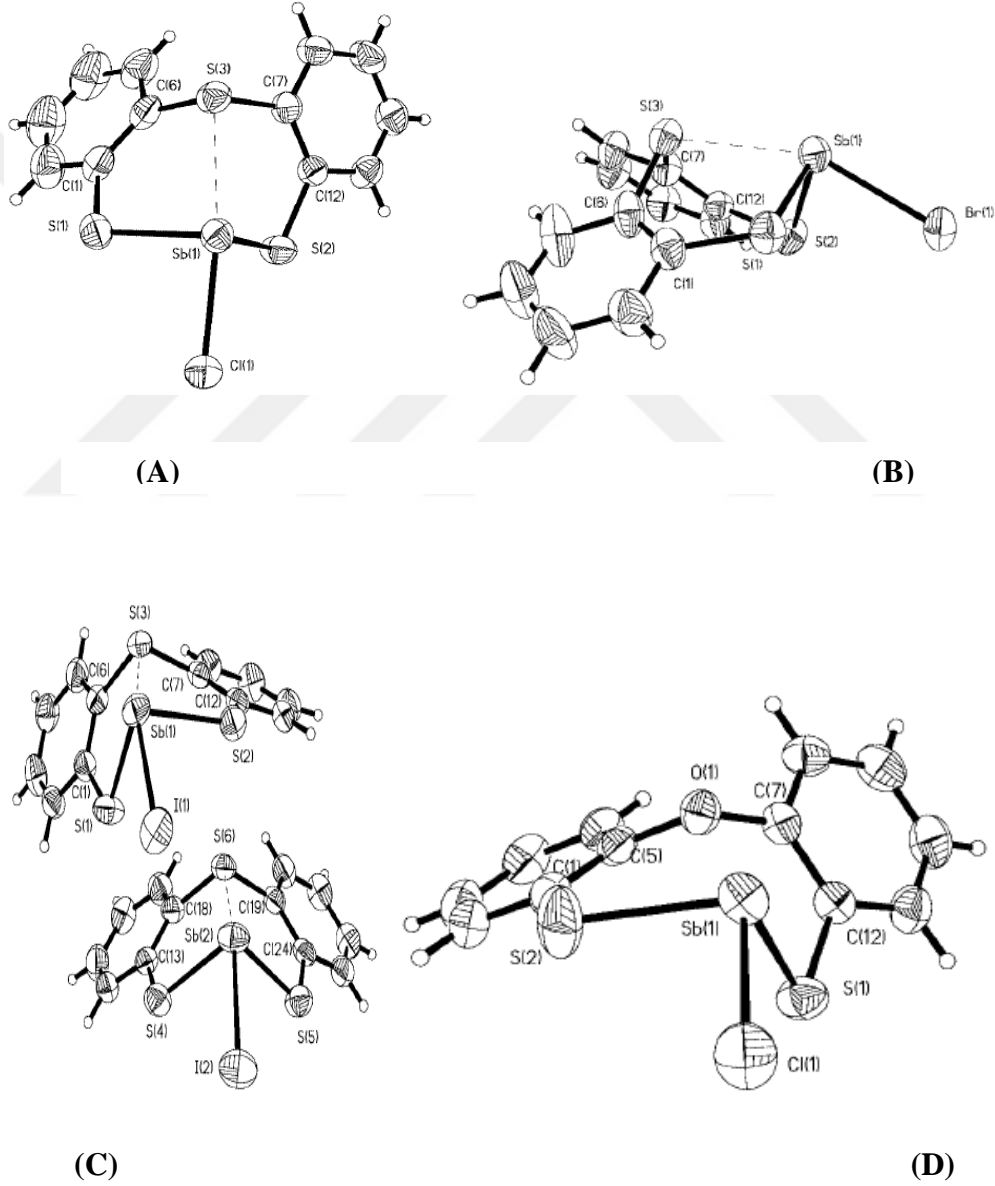
Yapılan literatür araştırması sonucunda antimon (III) halojenürlerin kükürt donör atomu içeren ligandlarla oluşturdukları bileşiklerin, üçgen piramit (TP), Ψ -üçgen çift piramit (Ψ -TBP) , kare piramit (SP), oktahedral (Oh) ve beşgen piramit (PP) geometrilerde oldukları gözlemlenmiştir (Şekil 12).



Şekil 4.1. Antimon(III) halojenürlerin sülfür içeren ligandlarla oluşturdukları bileşiklerin olası geometrileri

4.1.1. Üçgen Piramit Geometriye Sahip Antimon (III) Bileşikleri

Dibenzostibosin türü ligandların antimon(III) halojenürler ile oluşturdukları bileşikler (formülleri yaz) üçgen piramit geometriye sahip antimon (III) halojenür bileşiklerine örnek olarak verilebilir (Şekil 13). Antimon (III) halojenürlerin Dibenzostibosin türü ligandlar ile oluşturduğu bileşiklerde antimon (III) iyonuna ligandda bulunan iki sülfür atomu ile bir halojen atomu kovalent bağlarla bağlanarak antimon (III) iyonu çevresinde üçgen piramit geometriyi oluşturmaktadır. Monomerik yapıdaki bu bileşiklerin bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 4'te yer almaktadır (Rodriguez ve ark. 2003).



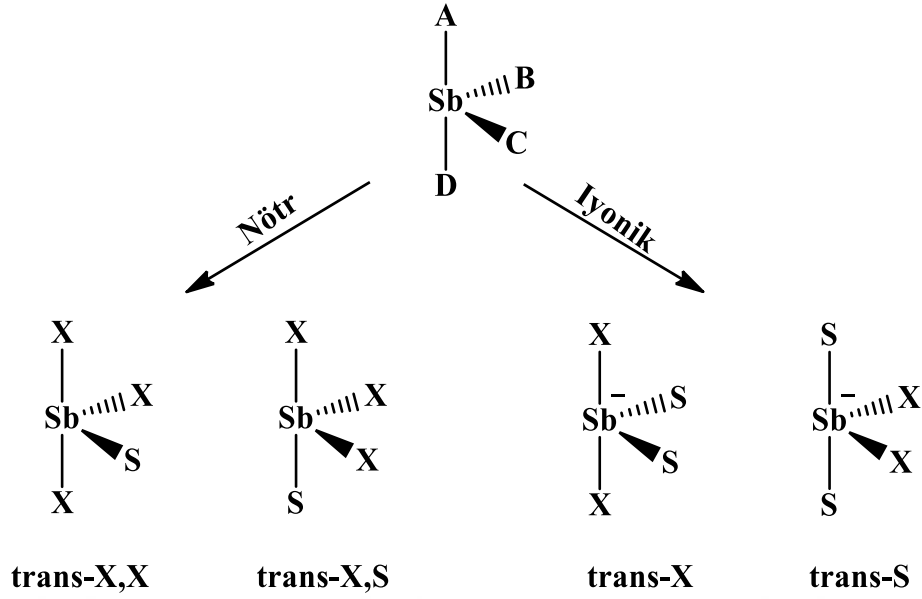
Şekil 4.2. Üçgen piramit geometrideki antimon bileşiklerin kristal yapıları

Tablo 2.1. S(C₆H₄S)₂SbHal (A,B,C) ve O(C₆H₄S)₂SbHal (D) bileşiklerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bileşikler	[SbCl(S(C ₆ H ₄ S) ₂)]	[SbBr(S(C ₆ H ₄ S) ₂)]	[SbI(S(C ₆ H ₄ S) ₂)]	[SbCl(O(C ₆ H ₄ S) ₂)]
Sb-S(1)	2.4569	2.4575	2.4602	2.4295
Sb-S(2)	2.4640	2.4637	2.4445	2.4280
Sb-X	2.4807	2.6373	2.8603	2.4066
S(1)-Sb-S(2)	98.39	98.66	95.71	100.15

4.1.2. Ψ-Üçgen Çift Piramit Yapıya Sahip Antimon (III) Bileşikleri

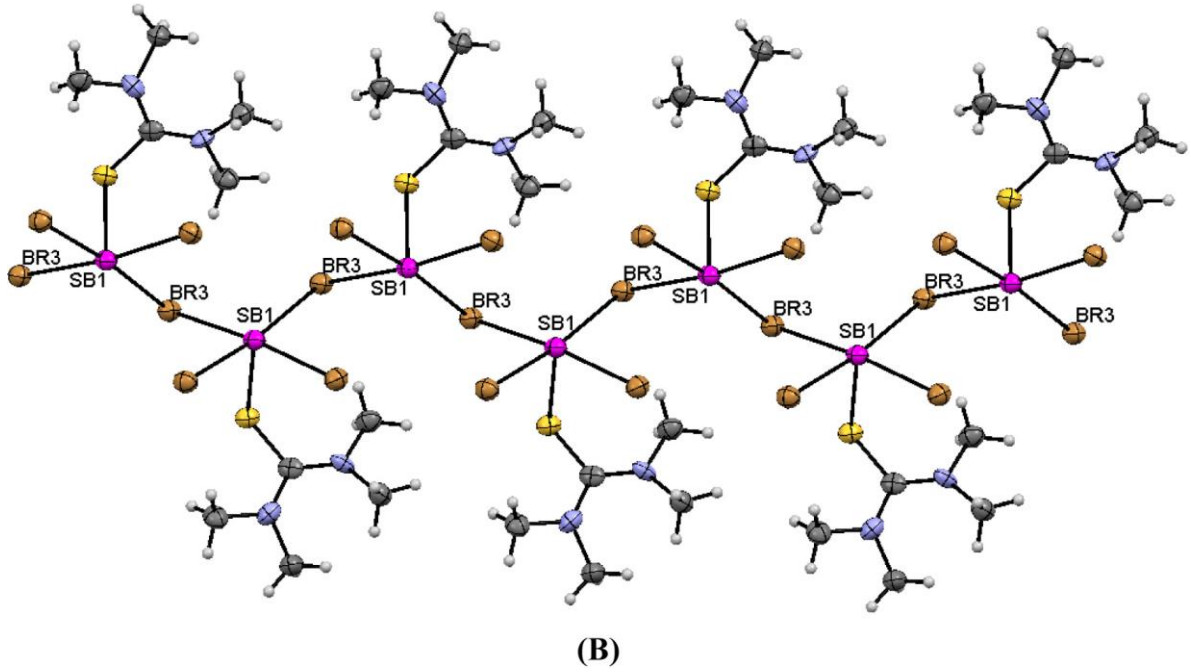
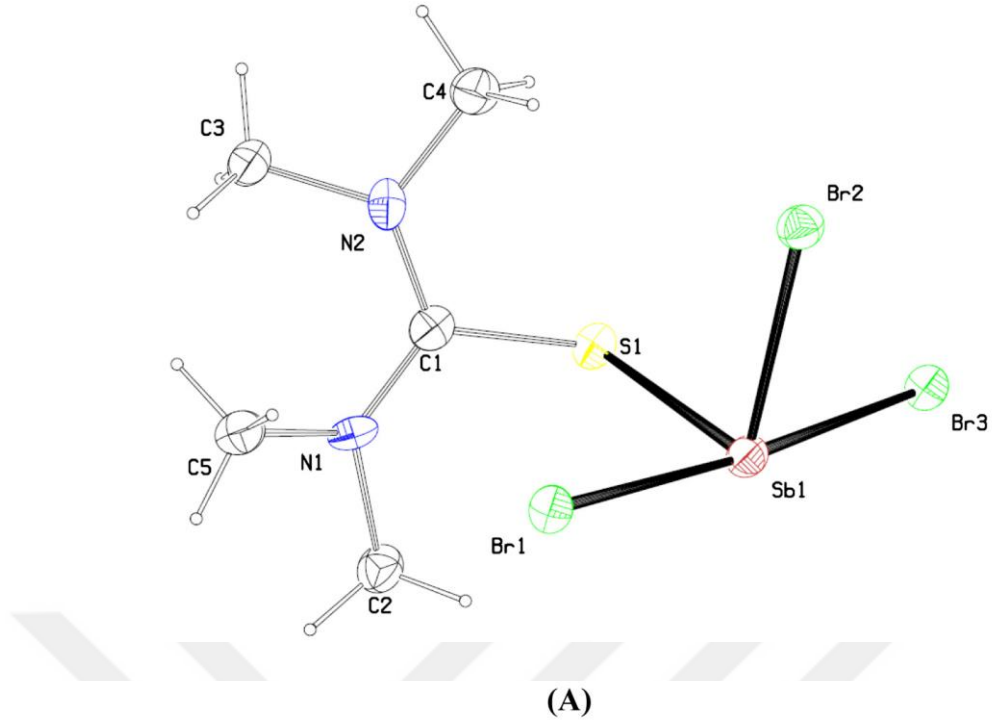
Yapılan literatür çalışmasında antimon (III) halojenürlerin kükürt donör atomu içeren ligandlar ile 1:1 ve 2:1 stokiyometrik oranlarda oluşturdukları bileşiklerin kimyasal yapılarının Ψ-üçgen çift piramit geometriye sahip oldukları görülmektedir. 1:1 stokiyometrik oranlarda elde edilen Ψ-üçgen çift piramit geometriye sahip antimon (III) halojenür bileşikleri nötral yapıdaki iken 2:1 stokiyometrik oranlarda elde edilen Ψ-üçgen çift piramit geometriye sahip antimon (III) halojenür bileşikleri iyonik yapıda bulunmaktadır. Nötral ve iyonik yapıdaki Ψ-üçgen çift piramit geometriye sahip antimon (III) bileşiklerinin ikişer farklı izomerik yapısı olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.3.). Nötral yapıdaki Ψ-üçgen çift piramit geometriye sahip bileşiklerin izomerik yapılarının birinde iki halojen atomu, diğerinde bir halojen ve bir sülfür donör atomu trans konumda yer almaktayken iyonik yapıdaki Ψ-üçgen çift piramit geometriye sahip bileşiklerin izomerik yapılarından birinde iki halojen atomu, diğerinde ise iki sülfür donör atomu trans konumda yer almaktadır (Han ve ark. 2014). Yapılan literatür çalışması sonucu nötral ve iyonik yapıdaki Ψ-üçgen çift piramit geometriye sahip tüm antimon (III) halojenür bileşiklerinin monomerik yapılarının birbirlerine μ₂-X ve/veya μ₂-S köprüleri ile bağlanarak polimerik yapıya sahip bileşikleri oluşturdukları görülmektedir.



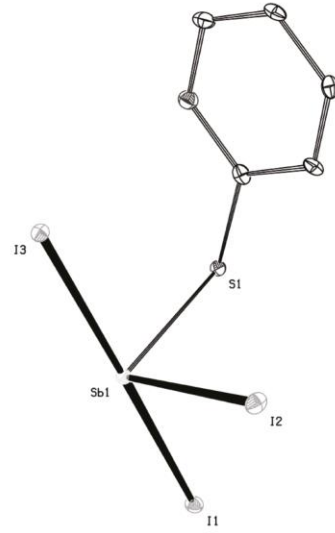
Şekil 4.3. Ψ -üçgen çift piramit geometrideki antimon (III) bileşiklerinin izomerleri

Nötral yapıdaki Ψ -üçgen çift piramit geometriye sahip antimon (III) halojenür bileşiklerine aşağıdaki yapılar örnek olarak verilebilir.

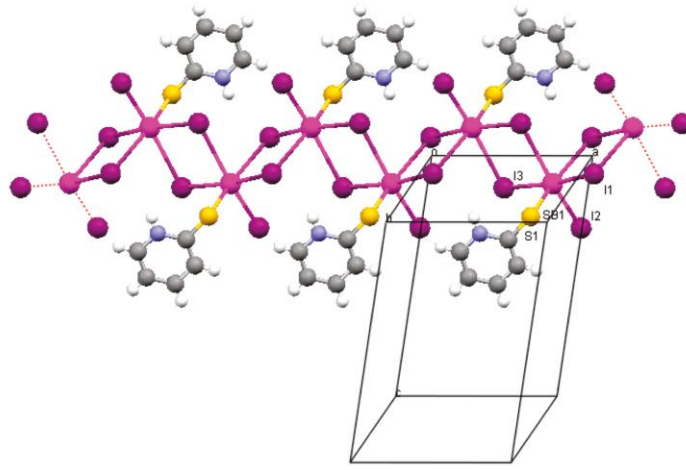
Tetrametiltiyöürenin (TMTU) antimon (III) bromür ile 1:1 stokiyometrik oranlarda oluşturduğu nötral yapıdaki antimon (III) halojenür bileşiğinin kristal yapısı Şekil 4.4.'de gösterilmektedir. Bir ligand molekülünden gelen bir kükürt atomu ve üç brom atomu antimon iyonu çevresinde nötral yapıdaki Ψ -üçgen çift piramit geometriyi oluşturmaktadır. Bu yapıda iki brom atomu birbirine göre trans konumda yer almaktadır. Ψ -üçgen çift piramit geometriye sahip monomerik yapılar birbirlerine μ_2 -Br köprüleri ile bağlanarak polimerik yapıyı meydana getirmektedir. Ve oluşan bu polimerik yapı sonucu antimon iyonu çevresinde bozulmuş kare piramit geometri meydana gelmektedir. Literatürde yer alan nötral yapıdaki Ψ -üçgen çift piramit geometriye sahip bir diğer antimon (III) halojenür bileşiği ise pirimidin-2-tiyonun (PYT) antimon (III) iyodür ile 1:1 stokiyometrik oranlarda oluşturduğu bileşiktir. Bu bileşiğin kristal yapısı Şekil 4.5.'te gösterilmektedir. $[\text{SbI}_3(\text{PYT})]_n$ bileşiğinin $[\text{SbBr}_3(\text{TMTU})]_n$ bileşiğinden farkı $[\text{SbI}_3(\text{PYT})]_n$ bileşiğindeki monomerik yapıların birbirlerine μ_2 -I ile bağlanarak oluşan polimerik yapıdaki antimon iyonu çevresinde bozulmuş oktahedral geometrinin meydana gelmesidir (Öztürk ve ark. 2010).



Şekil 4.4. $[\text{SbBr}_3(\text{TMTU})]_n$ bileşiğinin monomerik (A) ve polimerik (B) yapısı



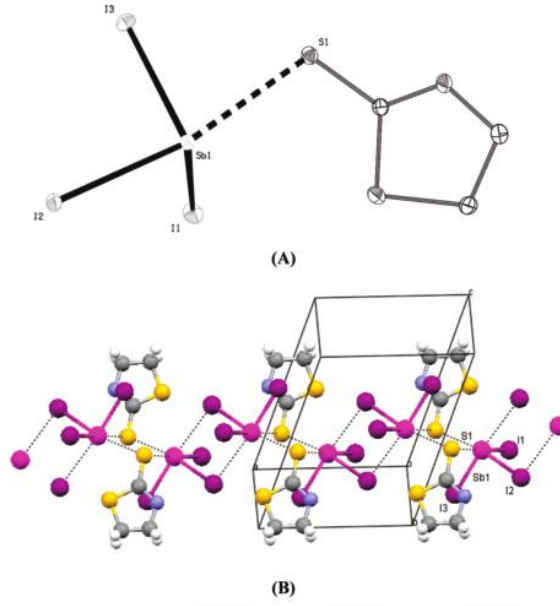
(A)



(B)

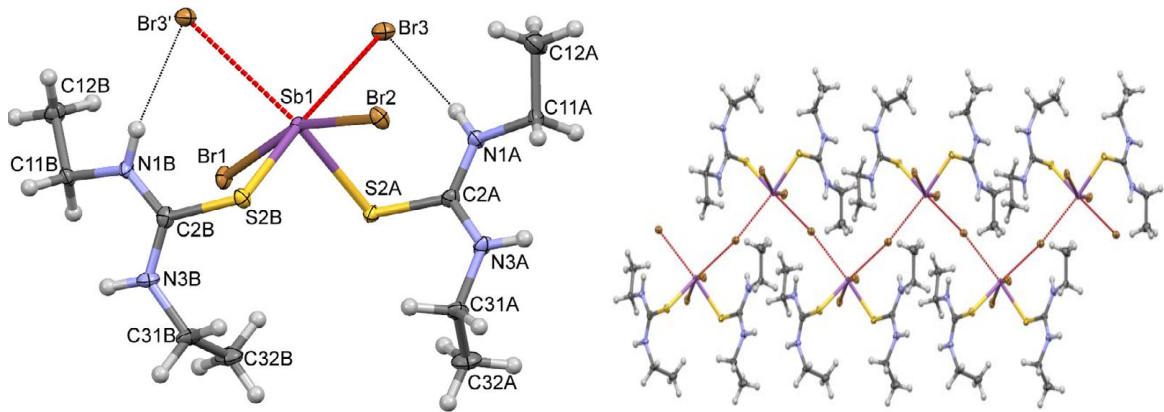
Şekil 4.5. $[SbI_3(PYT)]_n$ bileşiğinin monomerik (A) ve polimerik (B) yapısı

Nötral yapıdaki Ψ -üçgen çift piramit geometriye sahip antimon (III) halojenür bileşiklerinin bir diğer izomerik yapısına örnek ise 2-merkaptotiazolidinin (MTZD) antimon (III) halojenür ile oluşturduğu bileşiktir. Bu bileşiğin kristal yapısı Şekil 4.6.'da görülmektedir. 2-merkaptotiazolidin ligandından gelen bir kükürt atomu ve üç halojen atomu antimon iyonu çevresinde Ψ -üçgen çift piramit geometriyi oluşturmaktadır. Ligandan gelen bir kükürt atomu ile bir iyot atomu birbirine göre trans konumdadır. Bileşikteki monomerik yapılar birbirlerine μ -S ve μ_2 -I ile bağlanarak polimerik yapıyı meydana getirmekte ve bu polimerik yapıdaki antimon iyonu çevresinde bozulmuş oktahedral geometriyi meydana gelmektedir (Öztürk ve ark. 2010).



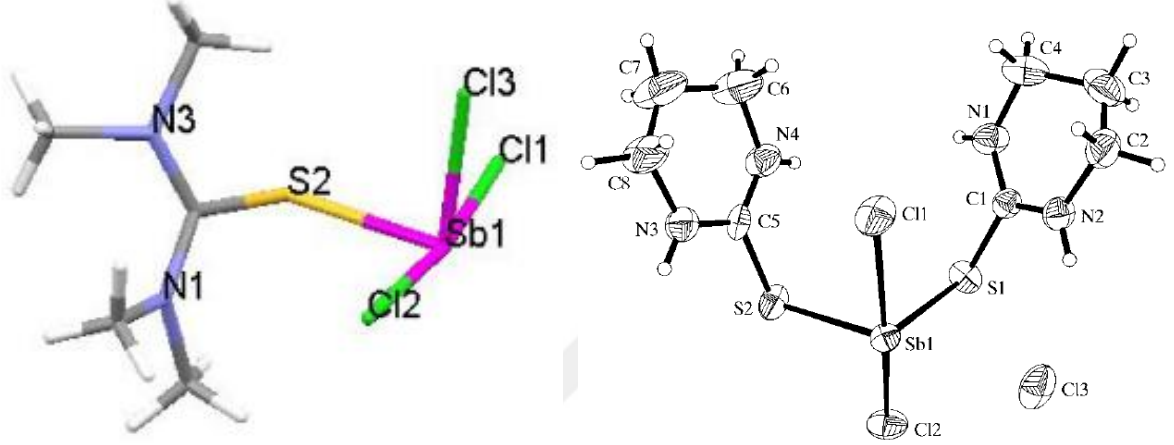
Şekil 4.6. $[\text{SbI}_3(\text{MTZD})]_n$ bileşiğinin monomerik (A) ve polimerik (B) yapıları

İyonik yapıdaki Ψ -üçgen çift piramit geometriye sahip antimon (III) halojenür bileşiklerine ise 2:1 stokiometrik oranlarda dietiltiyöre (DETU) ligandının antimon (III) bromür ile oluşturduğu $\{[\text{SbBr}_2(\text{DETU})_2]^+\text{Br}^-\}_n$ bileşiği örnek olarak verilebilir. İki ayrı ligandan gelen iki kükürt atomu ve iki halojen atomu antimon iyonu çevresinde Ψ -üçgen çift piramit geometriye sahip katyonik yapıyı oluştururken bir diğer halojen anyonu yapıyı nötralleştirmektedir (Şekil 4.7.). $[\text{SbBr}_2(\text{DETU})_2]^+$ iyonunda iki brom atomu birbirine göre trans konumda iken, iki ayrı ligandan gelen iki sülfür atomu birbirine göre cis konumda yer almaktadır. Katyonik yapıyı nötralleştiren brom iyonu sayesinde Ψ -üçgen çift piramit geometriye sahip monomerik yapılar birbirlerine μ_2 -I ile bağlanarak polimerik yapıyı meydana getirmekte ve polimerik yapıdaki antimon iyonu çevresinde bozulmuş oktahedral geometri oluşmaktadır (Han ve ark. 2014).



Şekil 4.7. $\{[\text{SbBr}_2(\text{DETU})_2]^+\text{Br}^-\}_n$ bileşiğinin monomerik (üstte) ve polimerik (altta) yapıları

Literatürde, antimon (III) halojenürlerin kükürt donör atomu içeren ligandlarla oluşturduğu Ψ -üçgen çift piramit geometriye sahip başka bileşikler de bulunmaktadır. Bu bileşikler, $[\text{SbCl}_3(\text{TMTU})]_n$ (trans-Cl, Cl) ve $[\text{SbCl}_2(\text{tHMPT})_2]^+\text{Cl}^-$ (trans-Cl, Cl)'dir. Bu bileşiklerin molekül yapıları Şekil 4.8.'de verilmiştir. Literatürde yer alan tüm Ψ -üçgen çift piramit geometriye antimon (III) bileşiklerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 5'



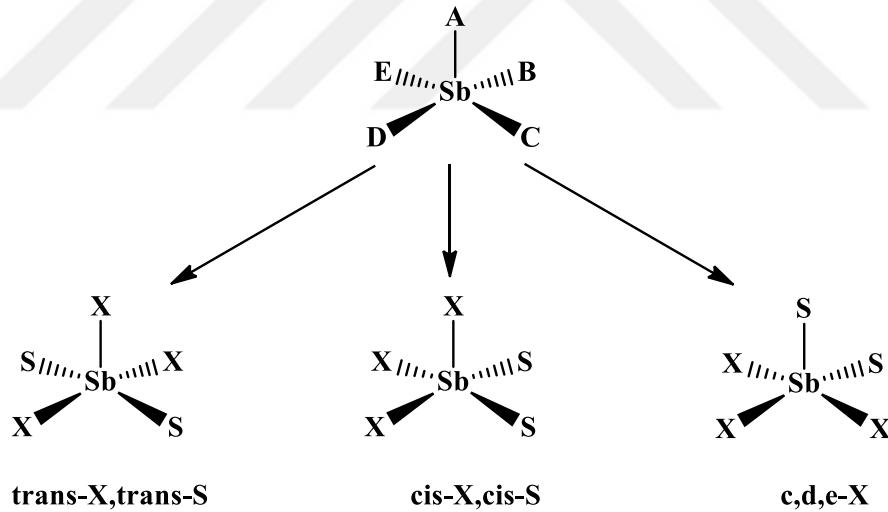
Şekil 4.8. $[\text{SbCl}_3(\text{TMTU})]_n$ ve $[\text{SbCl}_2(\text{tHMPT})_2]^+\text{Cl}^-$ bileşiklerinin molekül yapıları

Tablo 4.2. Psödo üçgen çift piramit geometrideki antimon bileşiklerinin bağ uzunlukları ve açıları

<u>[SbBr₃(TMTU)]_n</u>	<u>[SbI₃(PYT)]_n</u>	<u>[SbI₃(MTZD)]_n</u>
Bağ uzunlukları ve açılar Sb-S: 2,5114 Å Sb-Br1: 2,6840 Å Sb-Br2: 2,5860 Å Br1-Sb-Br2: 172,32°	Bağ uzunlukları ve açılar Sb-S: 2,556 Å Sb-I1: 3,1231 Å Sb-I2: 2,8046 Å I1-Sb-I2: 101,01° I1-Sb-I3: 166,37° I2-Sb-I3: 90,97°	Bağ uzunlukları ve açılar Sb-I1: 2,7905 Å Sb-I2: 2,8870 Å Sb-I2a: 3,1567 Å Sb-I3: 2,7767 Å Sb-S1: 2,9660 Å Sb-S1a: 3,1940 Å
<u>[SbCl₃(TMTU)]_n</u>	<u>[SbCl₂(tHMPT)₂]⁺Cl⁻</u>	<u>{[SbBr₂(DETU)₂]⁺Br⁻]_n</u>
Bağ uzunlukları ve açılar Sb-S: 2,4988 Å Sb-Cl2: 2,5130 Å Sb-Cl3: 2,4225 Å Cl2-Sb-Cl1: 171,37°	Bağ uzunlukları ve açılar Sb-S1: 2,4810 Å Sb-S2: 2,5550 Å Sb-Cl1: 2,5140 Å Sb-Cl2: 2,6700 Å Cl1-Sb-S1: 92,42° Cl1-Sb-Cl2: 163,60°	Bağ uzunlukları ve açılar Sb-S2a: 2,5420 Å Sb-S2b: 2,5480 Å Sb-Br1: 2,7298 Å Sb-Br2: 2,7859 Å Sb-Br3: 3,321 Å Sb-Br3': 3,3840 Å Br3-Sb-S2b: 176,20° S2b-Sb-S2a: 159,75°

4.1.3. Kare Piramit Geometriye Sahip Antimon (III) Bileşikleri

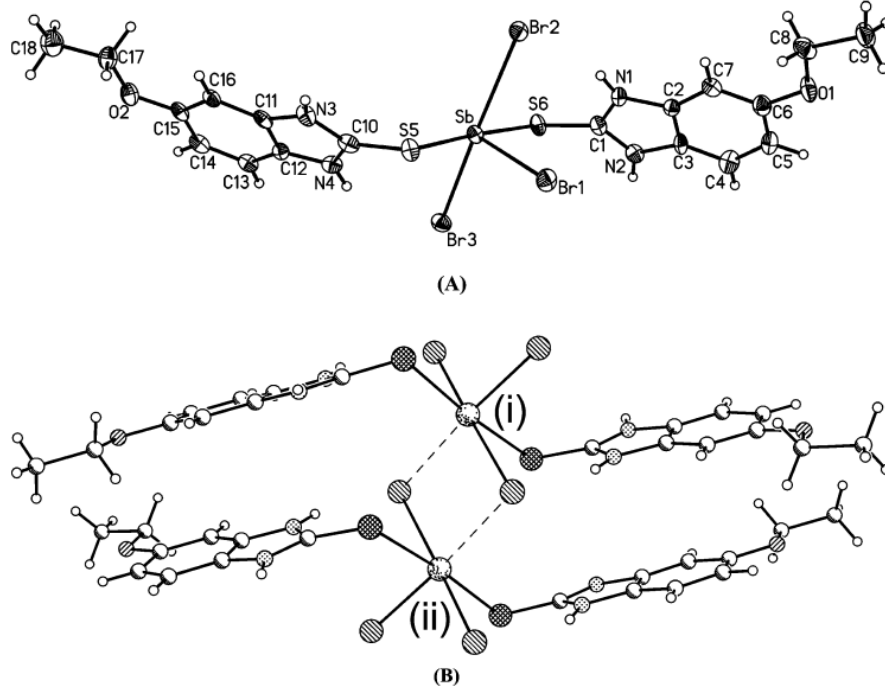
Yapılan literatür taraması sonucunda antimon (III) halojenürlerin kükürt donör atomu içeren ligandlarla oluşturdukları 2:1 stokiyometrik orandaki bileşiklerin kimyasal yapılarının kare piramit geometriye sahip olabildiği gözlenmiştir. Kare piramit geometriye sahip antimon (III) bileşiklerinin üç farklı izomeri olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.9). Bu izomerik yapıların ilkinde kare piramit geometrinin tepe noktasında bir halojen atomu ile ekvatoriyel konumda birbirlerine trans pozisyonda iki halojen atomu ve yine birbirlerine trans pozisyonda iki kükürt atomu bulunmaktadır. İzomerik yapıların ikinci türünde kare piramit geometrinin tepe noktasında bir halojen atomu ile ekvatoriyel konumda birbirlerine cis pozisyonda iki halojen atomu ve yine birbirlerine cis pozisyonda iki kükürt atomu yer almaktadır. Kare piramit geometriye sahip antimon (III) bileşiklerinin üçüncü izomerik yapısında ise tepe noktada bir kükürt atomu ile ekvatoriyel konumda üç halojen atomu ve bir kükürt atomu bulunmaktadır. Yapılan literatür çalışması sonucunda kare piramit geometriye sahip monomerik yapıdaki antimon (III) bileşiklerinin μ_2 -X ve/veya μ_2 -S köprüleri ile bağlanarak dimerik veya polimerik yapıya sahip bileşikleri oluşturabildiği tespit edilmiştir (Han ve ark. 2014).



Şekil 4.9. Kare piramit yapıdaki antimon (III) bileşiklerinin izomerleri

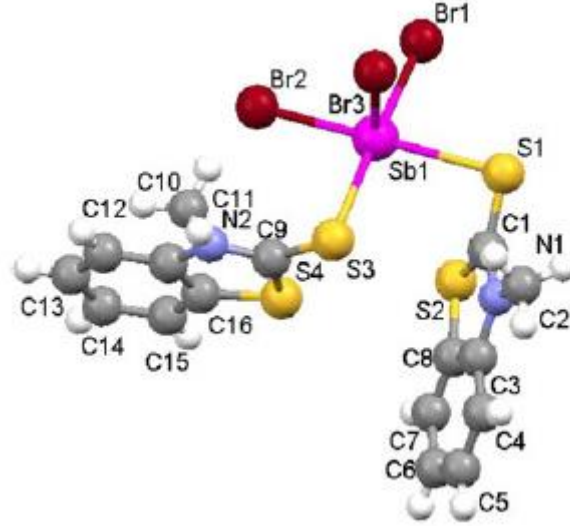
5-etoksi-2-merkpto-benzimidazolün (EtMBZIM) antimon (III) bromür ile 2:1 stokiyometrik oranlarda oluşturduğu antimon (III) bileşiğinin kristal yapısı Şekil 4.10.'da gösterilmektedir. İki ayrı ligand molekülünden gelen iki kükürt atomu ve üç klor atomu antimon iyonu çevresinde kare piramit geometriyi meydana getirmektedir. Bu kare piramit yapının tepe noktasında bir klor atomu ile ekvatoriyel konumda birbirlerine trans pozisyonda iki klor atomu ve yine birbirlerine trans pozisyonda iki kükürt atomu bulunmaktadır (Ozturk

ve ark. 2007). Kare piramit geometriye sahip antimon (III) bileşiklerinin monomerik yapıları birbirlerine μ_2 -Br köprüleri ile bağlanarak dimerik yapıyı oluşturmaktadır. Yapılan literatür taramasını sonucuna göre kare piramit geometriye sahip tüm antimon (III) halojenür bileşiklerinin monomerik yapıları μ_2 -X köprüleri ile birbirlerine bağlanarak dimerik yapıları meydana getirmektedir.

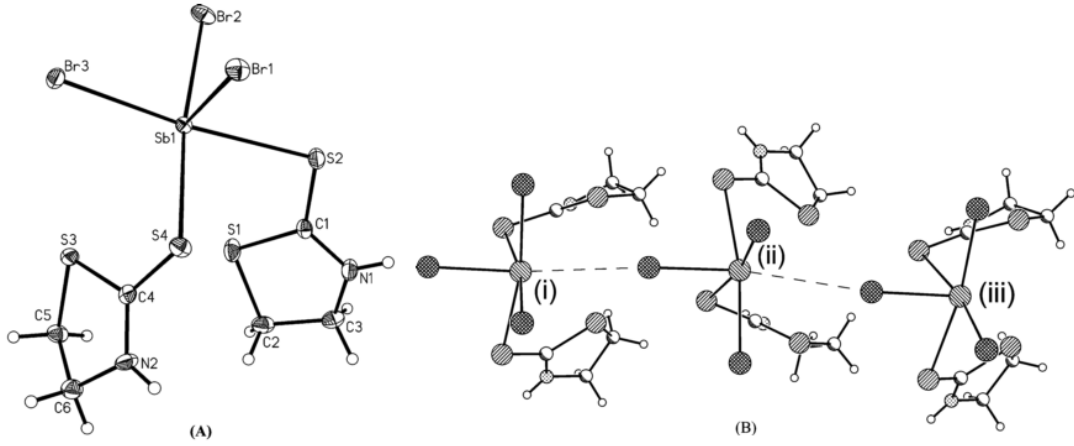


Şekil 4.10. $\{[SbBr_2(\mu_2-Br)(EtMBZIM)_2]_2 MeOH\}$ bileşiğinin kristal yapısı

Kare piramit geometriye sahip antimon (III) halojenür bileşiklerinin bir diğer izomerik yapısına örnek ise metil-2-merkaptobenzotiazolün (MMBZT) antimon (III) bromür ile 2:1 stokiyometrik oranlarda oluşturduğu bileşiktir. Bu bileşiğin kristal yapısı Şekil 4.11.'de gösterilmektedir. İki ayrı ligandan gelen iki kükürt atomu ve üç brom atomu antimon iyonu çevresinde kare piramit geometriyi oluşturmaktadır. Ekvatoriyel konumda bulunan ligandan gelen iki kükürt atomu birbirine göre cis pozisyonda iken, ekvatoriyel konumda bulunan iki brom atomu birbirine göre cis pozisyondadır. Ayrıca kare piramit geometrinin tepe noktasında bir brom atomu bulunmaktadır (Ozturk ve ark. 2012). Literatürde yer alan bir diğer kare piramit geometriye sahip bir diğer antimon (III) bileşiği ise 2-merkaptotiazolidinin (MTZD) antimon (III) bromür ile 2:1 stokiyometrik oranlarda oluşturduğu bileşiktir (Şekil 4.12). $[SbBr_3(MMBZT)_2]$ bileşiği monomerik yapıda bulunmaktadır. $[SbBr_2(\mu_2-Br)(MTZD)_2]_n$ bileşiğinde ise monomerik yapıların birbirlerine μ_2 -Br ile bağlanarak oluşan polimerik yapıdaki antimon iyonu çevresinde bozulmuş oktahedral geometri meydana gelmektedir (Ozturk ve ark. 2009).



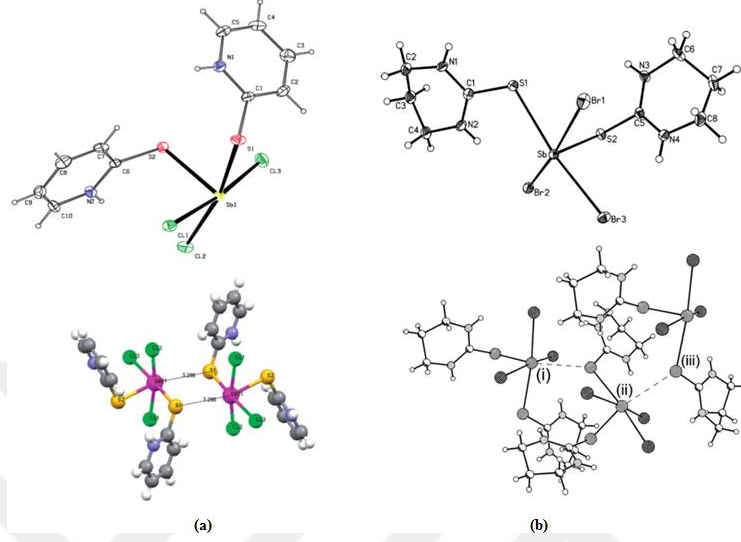
Şekil 4.11. $[SbBr_3(MMBZT)_2]$ bileşiğinin kristal yapısı



Şekil 4.12. $\{[SbBr_2(\mu_2-Br)(MTZD)]_n\}$ bileşiğinin monomer ve polimer yapısı

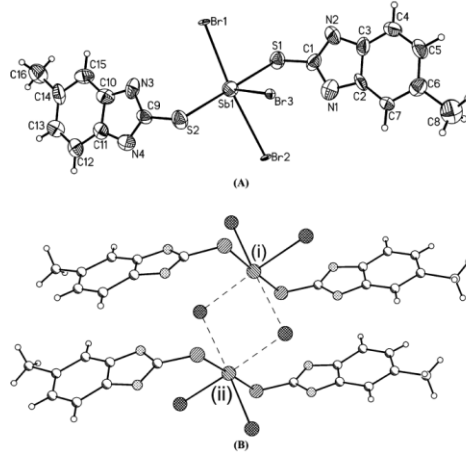
Kare piramit geometriye sahip antimon (III) halojenür bileşiklerinin diğer izomerik yapısına örnek olarak 2-merkaptopiridin (PYT) antimon (III) klorür ile 2:1 stokiyometrik oranlarda oluşturduğu $[SbCl_3(\mu_2-S)(PYT)_2]_2$ bileşiğidir. İki ayrı ligandan gelen iki kükürt atomu ve üç klor atomu antimon iyonu çevresinde kare piramit geometriyi oluşturmaktadır. Kare piramit geometrinin tepe noktasında bir kükürt atomu bulunurken ekvatoriyel konumda üç klor atomu ve bir kükürt atomu bulunmaktadır. $[SbCl_3(\mu_2-S)(PYT)_2]_2$ bileşiğinde monomerik yapılar birbirine μ_2-S köprüleri ile bağlanarak dimerik yapıları meydana getirmektedir. Bu dimerik yapılarda antimon iyonu çevresinde bozulmuş oktahedral geometri oluşmaktadır (Şekil 4.13a.). Ayrıca literatürde yer alan diğer bir bileşik ise 2-merkaptopyridin-3,4,5,6-tetrahidro-pirimidin (tHPMT) antimon (III) bromür ile 2:1 stokiyometrik oranlarda oluşturduğu kare piramit geometriye sahip $\{[SbBr_3(\mu_2-S-tHPMT)(tHPMT)]_n\}$ bileşiğidir.

(Şekil 4.13b.). $\{[\text{SbBr}_3(\mu_2\text{-S-tHPMT})(\text{tHPMT})]_n\}$ bileşiği ise monomerik yapılarının birbirlerine $\mu_2\text{-S}$ ile bağlanması sonucu polimerik yapıda bulunmaktadır. Bu polimerik yapıda antimon iyonu çevresindeki geometri bozulmuş oktahedral geometridir (Ozturk ve ark. 2009, 2011)..

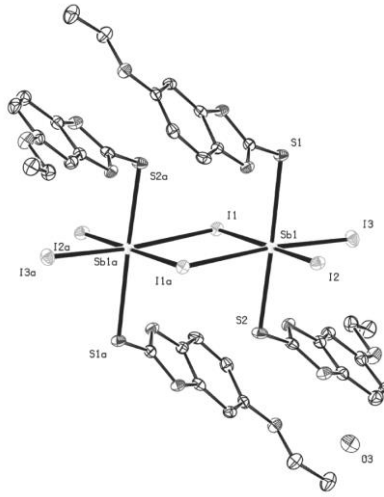


Şekil 4.13. $[\text{SbCl}_3(\mu_2\text{-S})(\text{PYT})_2]$ (a) $\{[\text{SbBr}_3(\mu_2\text{-S-tHPMT})(\text{tHPMT})]_n\}$ (b) bileşiklerinin kristal yapıları

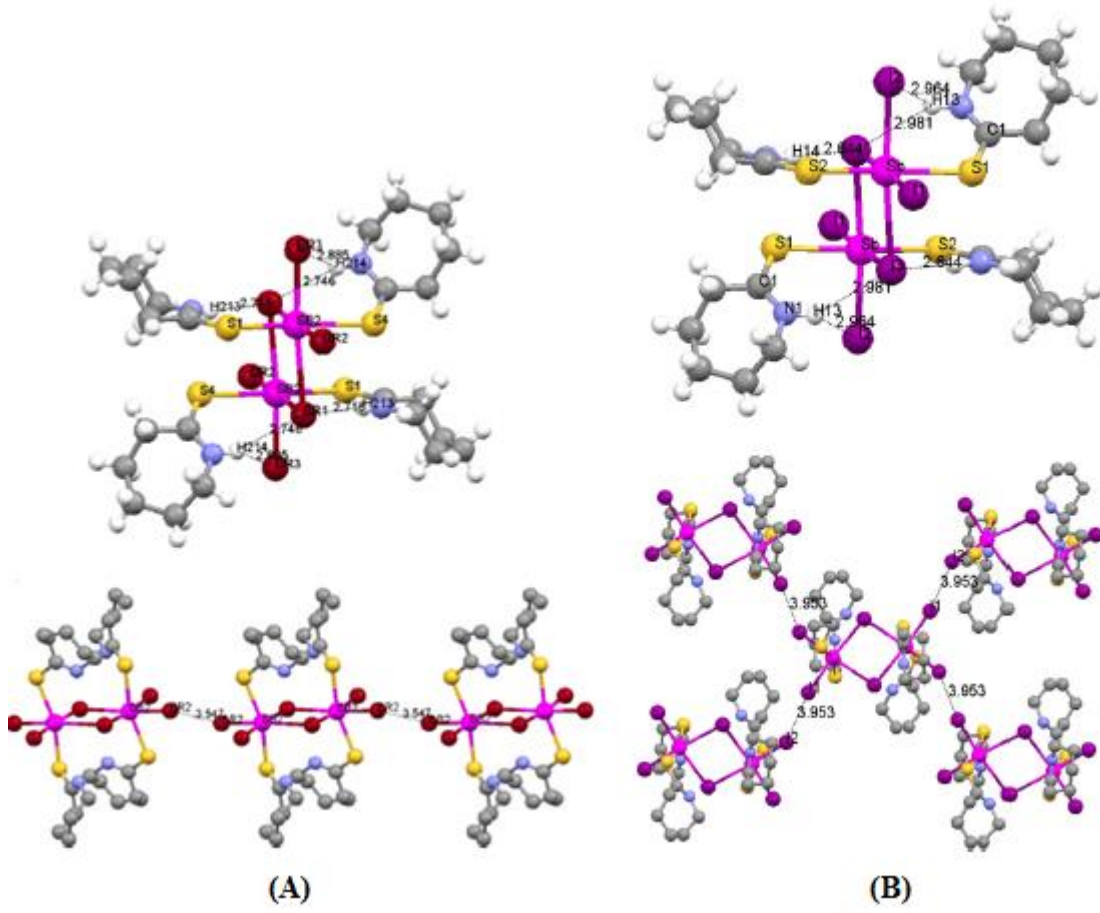
Literatürde yer alan kare piramit geometriye sahip başka antimon (III) bileşikleri de bulunmaktadır. Bu bileşikler, $\{[\text{SbBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MMBZIM})_2]_2\}$ (trans-Br, trans-S) (Ozturk ve ark. 2009), $[\text{SbI}_2(\mu_2\text{-I})(\text{EtMBZIM})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (trans-I, trans-S) (Ozturk ve ark. 2010), $\{[(\text{SbBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{Hthcl})_2)_2]\}$ (trans-Br, trans-S), $\{[(\text{SbI}_2(\mu_2\text{-I})(\text{Hthcl})_2)_2]\}$ (trans-I, trans-S) (Ozturk ve ark. 2012), $[\text{SbCl}_3(\text{MTZD})_2]$ (cis-Cl, cis-S) (Ozturk ve ark. 2007), $[\text{SbBr}_3(\text{MMBZT})_2]_2$ (cis-Br, cis-S)'dir (Ozturk ve ark. 2012). Literatürdeki kare piramit geometriye sahip tüm antimon (III) bileşiklerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları değerleri Tablo 6'da gösterilmektedir.



Şekil 4.14. $\{[SbBr_2(\mu_2-Br)(MMBZIM)_2]_2\}$ bileşiğinin monomer ve polimer yapıları



Şekil 4.15. $[SbI_2(\mu_2-I)(EtMBZIM)_2]_2 \cdot H_2O$ bileşiğinin dimerik yapısı



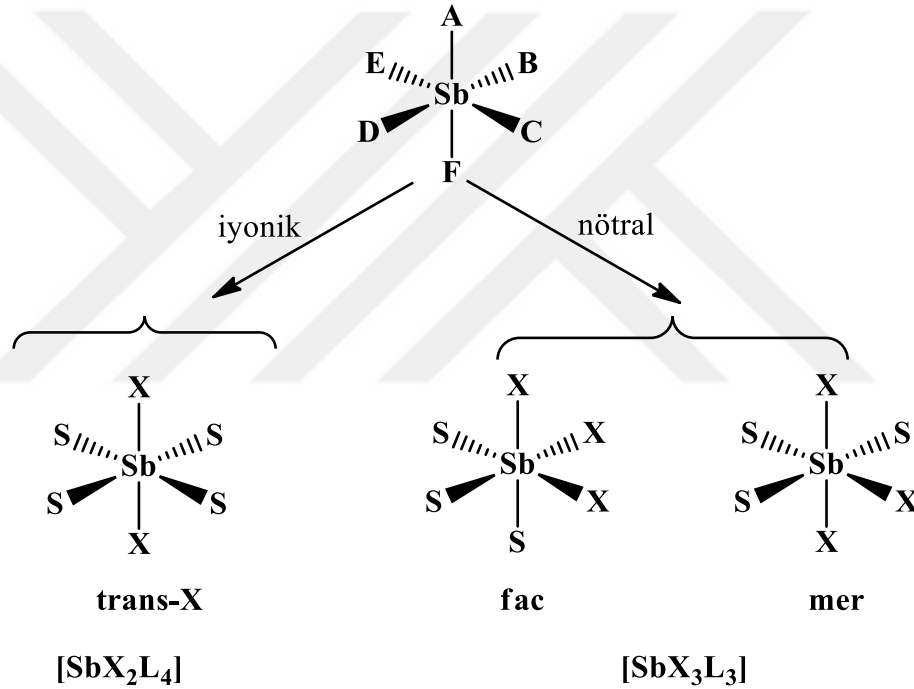
Şekil 4.16. $\{[(\text{SbBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{Hthcl})_2)_2]\}$ (A) ve $\{[(\text{SbI}_2(\mu_2\text{-I})(\text{Hthcl})_2)_2]\}$ (B) bileşiklerinin monomerik ve polimerik yapıları

Tablo 4.3. Kare piramit geometriye sahip tüm antimon (III) bileşiklerinin bağ açıları ve bağ uzunlukları

<u>[SbCl₃(EtMBZIM)₂]</u>	<u>{[SbBr₂(μ₂-Br)(MMBZIM)₂]₂}</u>	<u>{[SbBr₂(μ₂-Br)(EtMBZIM)₂]₂ MeOH}</u>	<u>[SbCl₃(MBZIM)₂]</u>
Bağ uzunlukları ve açıları Sb1-C11: 2,5169 Å Sb1-C12: 2,7840 Å Sb1-S2A: 2,7728 Å C11-Sb1-C12: 171,53° C11-Sb1-C13: 89,93°	Bağ uzunlukları ve açıları Sb1-Br1: 2,8490 Å Sb1-Br3: 2,8294 Å Sb1-S1: 2,7590 Å Sb1-S2: 2,7840 Å Br1-Sb1-Br3: 94,76°	Bağ uzunlukları ve açıları Sb-Br1: 2,5779 Å Sb-Br2: 2,9914 Å Sb-S5: 2,8085 Å Sb-S6: 2,7002 Å Br1-Sb-Br2: 87,63°	Bağ uzunlukları ve açıları Sb-S2A: 2,775 Å Sb-S2B: 2,775 Å Sb-C11: 2,464 Å C11-Sb1-C12: 91,80° C11-Sb1-S2A: 78,34°
<u>[SbI₂(μ₂-I)(EtMBZIM)₂]₂ H₂O}</u>	<u>{[SbBr₂(μ₂-Br)(Hthcl)₂]₂}</u>	<u>{[SbI₂(μ₂-I)(Hthcl)₂]₂}</u>	<u>[SbCl₃(MTZD)₂]</u>
Bağ uzunlukları ve açıları I1-Sb1: 3,1970 Å I1-Sb1a: 3,2295 Å I1-Sb1-I2: 85,99° I1-Sb1-S1: 90,72°	Bağ uzunlukları ve açıları Sb2-S1: 2,756 Å Sb2-S4: 2,734 Å Sb2-Br1: 3,149 Å Sb2-Br1#: 3,159 Å Br1-Sb2-Br2: 176,65° Br1-Sb2-Br3: 85,61°	Bağ uzunlukları ve açıları Sb-S1: 2,775 Å Sb-S2: 2,807 Å Sb-I1: 2,816 Å Sb-I3#: 3,310 Å I1-Sb-I3: 89,67° I1-Sb-I3#: 175,47°	Bağ uzunlukları ve açıları Sb-S2A: 2,849 Å Sb-S2B: 2,816 Å Sb-C11: 2,573 Å C11-Sb1-C12: 90,22° C11-Sb1-S2A: 93,22° C12-Sb1-S2A: 168,51°
<u>[SbBr₃(MMBZT)₂]</u>	<u>{[SbCl₃(tHPMT)₂]₂}</u>	<u>[SbCl₃(μ₂-S)(PYT)₂]</u>	<u>{[SbBr₃(μ₂-S-tHPMT)(tHPMT)_n]</u>
Bağ uzunlukları ve açıları Sb-S1: 2,882 Å Sb-S3: 2,901 Å Sb-Br1: 2,6276 Å Br1-Sb1-Br3: 91,38° S3-Sb1-Br3: 84,93°	Bağ uzunlukları ve açıları Sb-S1B: 2,4823 Å Sb-S1A: 2,5527 Å S1-Sb-C11: 92,41° S1-Sb1-S2: 92,59°	Bağ uzunlukları ve açıları Sb1-C12: 2,6102 Å Sb1-S1: 2,7724 Å C11-Sb1-S1: 85,61° S1-Sb1-S2: 86,43°	Bağ uzunlukları ve açıları Sb-Br1: 2,6723 Å Sb-S1: 2,8115 Å Sb-S2: 2,5177 Å Br1-Sb-Br2: 165,33° S1-Sb-S2: 87,76°

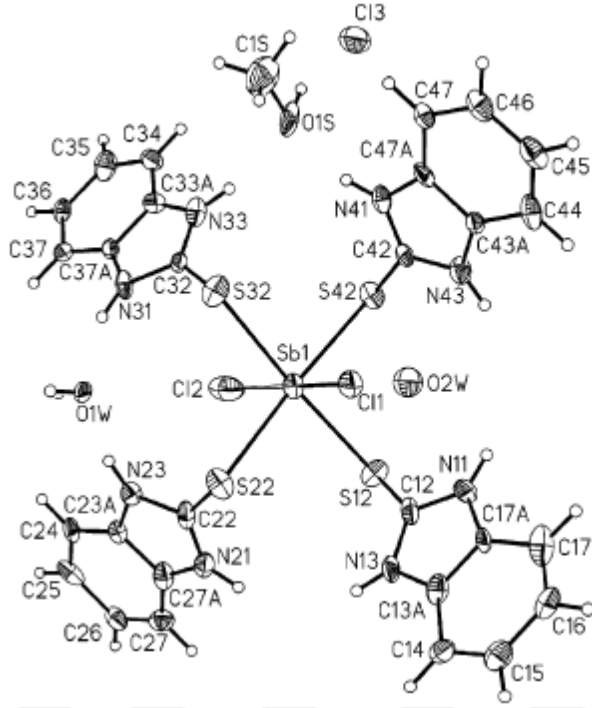
4.1.3 Oktahedral Geometriye Sahip Antimon (III) Bileşikleri

Yapılan literatür araştırması sonucunda antimon (III) halojenürlerin kükürt donör atomu içeren ligandlar ile 3:1, 4:1 ve 3:2 stokiyometrik oranlarda oluşturdukları bileşiklerin kimyasal yapılarının oktahedral geometriye sahip olabildiği gözlenmiştir. 4:1 stokiyometrik oranlarda oktahedral geometriye sahip antimon (III) bileşikleri iyonik, 3:1 ve 3:2 stokiyometrik oranlarda oktahedral geometriye sahip antimon (III) bileşikleri ise nötraldir (Şekil 4.17.). Nötral yapıdaki oktahedral geometriye sahip antimon (III) bileşiklerinin fasiyel ve meridyonel olmak üzere iki izomeri bulunmaktadır. Ayrıca 4:1 ve 3:1 stokiyometrik oranlardaki oktahedral geometriye sahip tüm antimon (III) bileşiklerinin monomerik yapıda buldukları tespit edilmiştir (Ozturk ve ark. 2012).



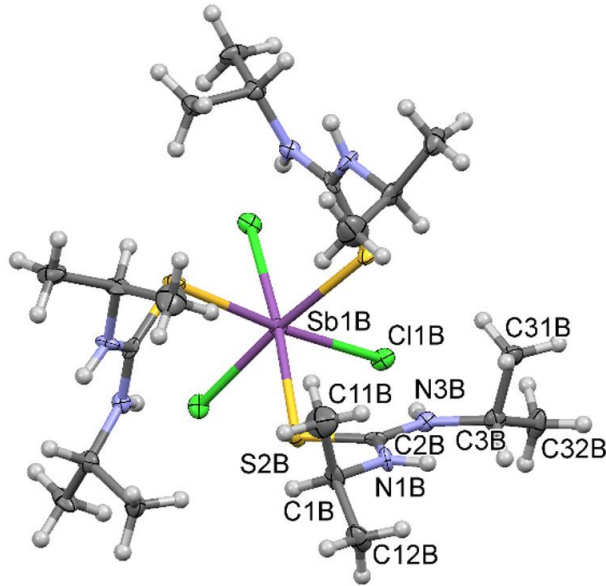
Şekil 4.17. Oktahedral geometrideki antimon (III) bileşiklerinin izomer çeşitleri

2-merkaptobenzimidazolün (MBZIM) antimon (III) klorür ile 4:1 stokiyometrik oranlarda oluşturduğu $\{[SbCl_2(MBZIM)_4]^+ \cdot Cl^- \cdot 2H_2O \cdot (CH_3OH)\}$ bileşiğinin kristal yapısı Şekil 4.18'de gösterilmektedir. Dört ayrı ligandan gelen dört kükürt atomu ve iki klor atomu antimon iyonu çevresinde oktahedral geometriye sahip katyonik yapıyı oluştururken bir diğer klor anyonu yapıyı nötralleştirmektedir. Oktahedral yapıdaki $[SbCl_2(MBZIM)_4]^+$ katyonunda iki klor atomu birbirlerine göre trans konumda bulunmaktadır (Ozturk ve ark. 2007).



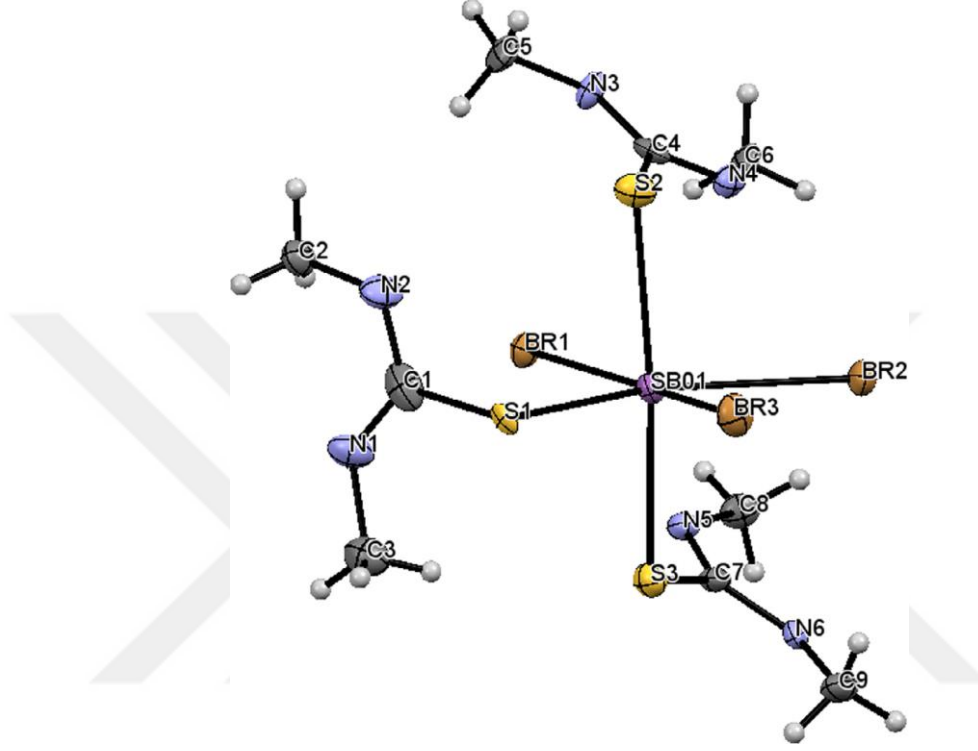
Şekil 4.18. $\{[SbCl_2(MBZIM)_4]^+.Cl^-.2H_2O.(CH_3OH)\}$ bileşiğinin kristal yapısı

1,3-diizopropil-2-tiyüenin (DIPTU) antimon klorür ile 3:1 stokiyometrik oranlarda oluşturduğu antimon (III) bileşiğinin kristal yapısı 4.19.'da verilmiştir. Üç ayrı ligandan gelen kükürt atomu ile üç klor atomu antimon iyonu çevresinde oktahedral geometriyi oluşturmaktadır. Oktahedral geometrideki antimon (III) bileşiğindeki üç kükürt ve üç klor atomu fasiyel konformasyonda dizilmişlerdir (Han ve ark. 2014).



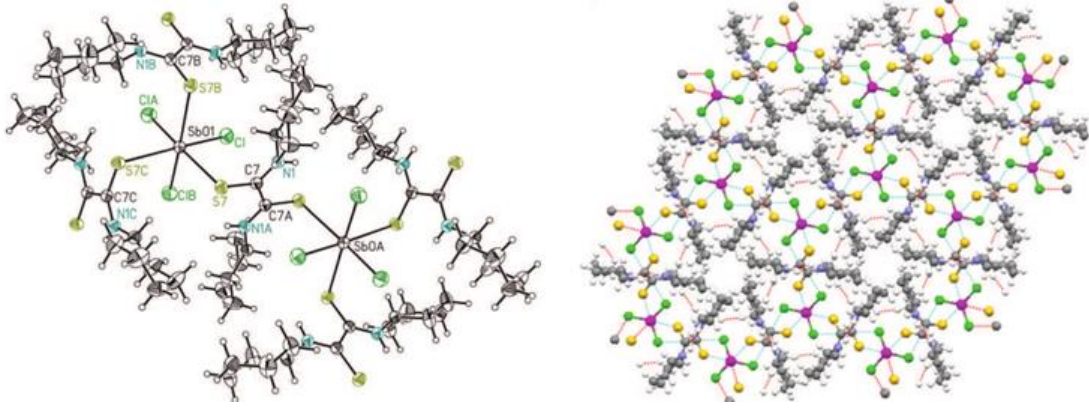
Şekil 4.19. $\{[SbCl_3(DIPTU)_3].C_6H_6\}$ bileşiğinin kristal yapısı

N,N-dimetiltiyoürenin (DMTU) antimon (III) bromür ile oluşturduğu 3:1 stokiyometrik oranlardaki $[SbBr_3(DMTU)_3]$ bileşiğinde antimon iyonu çevresinde oktahedral geometri bulunmaktadır (Şekil 4.20.). Oktahedral geometrideki antimon (III) bileşiğinde bulunan üç ayrı ligandan gelen üç kükürt atomu ve üç brom atomu meridyonel konformasyonda dizilmişlerdir (Ozturk ve ark. 2017).



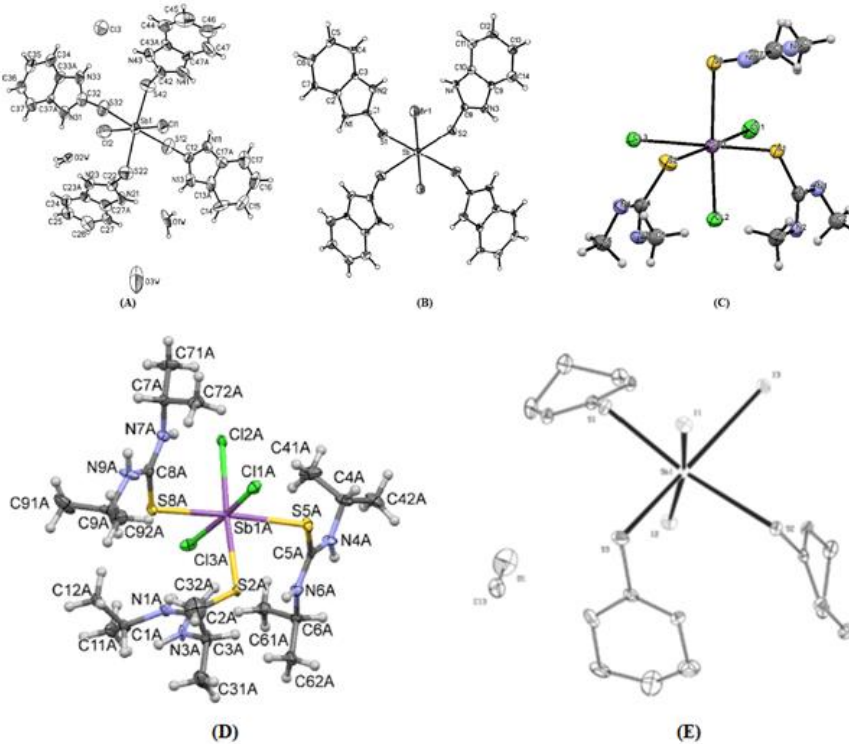
Şekil 4.20. $[SbBr_3(DMTU)_3]$ bileşiğinin kristal yapısı

Çift dişli bir ligand olan N,N-disikloheksilditiyoksamidin (HDTOA) antimon (III) klorür ile 3:2 stokiyometrik oranlarda oluşturduğu $\{[SbCl_3(HDTOA)_{1,5}]\}_n$ bileşiğinin kristal yapısı Şekil 4.21.'de gösterilmektedir. Bu bileşikte antimon iyonuna üç ayrı ligandan gelen üç kükürt atomu ve üç klor atomu bağlanarak oktahedral geometriye meydana getirmektedir. Oktahedral geometriye sahip antimon (III) bileşiğinde bulunan üç kükürt atomu ve üç klor atomu fasiyel konformasyonda dizilmiştir. Liganda bulunan iki sülfür atomu antimon iyonlarını birbirlerine bağlayarak polimerik yapıları oluşturmaktadır (Ozturk ve ark. 2013).



Şekil 4.21. $\{[SbCl_3(HDTOA)_{1.5}]_n\}$ bileşiğinin kristal yapısı

Literatürde yer alan başka oktahedral geometriye sahip antimon (III) bileşikleri de bulunmaktadır (Şekil 4.22.). Bu bileşikler, $\{[SbCl_2(MBZIM)_4]^+.Cl^-.3H_2O.(CH_3CN)\}$ (trans-Cl) (Ozturk ve ark. 2007), $\{[SbBr_2(MBZIM)_4]^+[Br]^-.(H_2O)\}$ (trans-Br) (Ozturk ve ark. 2009), $[SbCl_3(DMTU)_3]$ (fac) Ozturk ve ark. 2017), $[SbCl_3(DIPTU)_3]$ (mer) (Han ve ark. 2014), $\{[SbI_3(tHPMT)_3].MeOH\}$ (mer) (Ozturk ve ark. 2010)'dir. Oktahedral geometriye sahip tüm antimon (III) bileşiklerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 7'de gösterilmektedir.



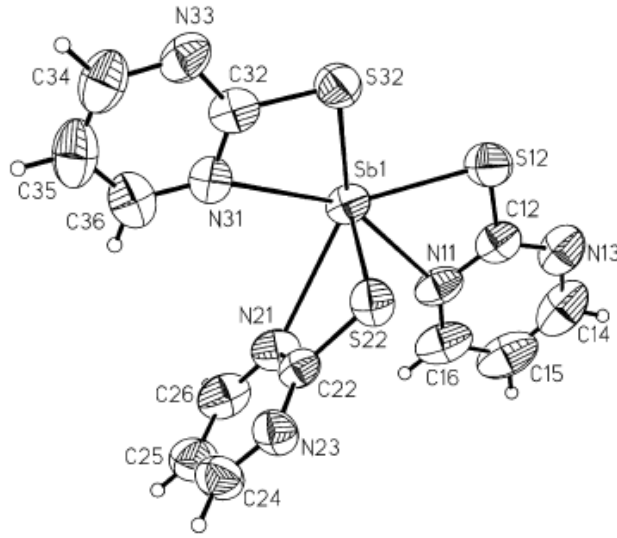
Şekil 4.22. $\{[SbCl_2(MBZIM)_4]^+.Cl^-.3H_2O.(CH_3CN)\}$ (A), $\{[SbBr_2(MBZIM)_4]^+[Br]^-.(H_2O)\}$ (B), fac-[$SbCl_3(DMTU)_3$] (C), mer-[$SbCl_3(DIPTU)_3$] (D) ve $\{[SbI_3(tHPMT)_3].MeOH\}$ (E) bileşiklerinin kristal yapıları

Tablo 4.4. Oktahedral geometrideki antimon (III) bileşiklerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları

<u>$\{\{\text{SbCl}_2(\text{MBZIM})_4\}^+.\text{Cl}^-$ $.2\text{H}_2\text{O}.\text{(CH}_3\text{OH)}\}$</u>	<u>$\text{fac-}\{\{\text{SbCl}_3(\text{DIPTU})_3\}.\text{C}_6\text{H}_6\}$</u>	<u>$\text{mer-}\{\{\text{SbCl}_3(\text{DIPTU})_3\}$</u>	<u>$\{\{\text{SbCl}_3(\text{HDTOA})_{1.5}\}_n$</u>
Bağ uzunlukları ve açıları Sb1-Cl1: 2.457 Å Sb1-Cl2: 3.010 Å Sb1-S12: 2.733 Å Cl1-Sb1-S12: 91.50° S12-Sb1-S32: 174.17°	Bağ uzunlukları ve açıları Sb-S: 2.761 Å Sb-Cl: 2.653 Å Cl-Sb-S: 175.02°	Bağ uzunlukları ve açıları Sb-S: 2.704 Å Sb-Cl: 2.537 Å Cl-Sb-S: 175.74° Cl-Sb-Cl: 173.24° S-Sb-S: 171.00°	Bağ uzunlukları ve açıları Sb1-I1: 2.807 Å Sb1-I2: 2.786 Å Sb1-S2A: 3.095 Å Sb1-S2B: 3.091 Å I2-Sb1-I3: 96.93° S2A-Sb1-I1: 166.34°
<u>$\{\{\text{SbCl}_2(\text{MBZIM})_4\}^+.\text{Cl}^-$ $.3\text{H}_2\text{O}.\text{(CH}_3\text{CN)}\}$</u>	<u>$\text{fac-}\{\{\text{SbCl}_3(\text{DMTU})_3\}$</u>	<u>$\text{mer-}\{\{\text{SbBr}_3(\text{DMTU})_3\}$</u>	<u>$\{\{\text{SbI}_3(\text{tHPMT})_3\}.\text{MeOH}\}$</u>
Bağ uzunlukları ve açıları Sb1-Cl1: 2.464 Å Sb1-Cl2: 2.949 Å Sb1-S12: 2.752 Å Sb1-S22: 2.775 Å Cl1-Sb1-S12: 91.70° S12-Sb1-S22: 90.30°	Bağ uzunlukları ve açıları Sb1-Cl1: 2.5555 Å Sb1-Cl2: 2.5031 Å Sb1-S1: 2.5796 Å Sb1-S2: 2.8403 Å Cl1-Sb1-Cl2: 90.38° S1-Sb1-S2: 88.26°	Bağ uzunlukları ve açıları Sb1-Br1: 3.006 Å Sb1-Br2: 3.180 Å Sb1-S1: 2.552 Å Sb1-S2: 2.820 Å Br1-Sb1-Br3: 170.48° S1-Sb1-S2: 88.84°	Bağ uzunlukları ve açıları Sb(1)-S(1): 2.610 Å Sb(1)-S(2): 2.988 Å Sb(1)-I(1): 2.9630 Å Sb(1)-I(2): 3.0107 Å S(3)-Sb(1)-S(1): 88.45° I(1)-Sb(1)-I(2): 172.63°

4.1.4. Beşgen Piramit Geometriye Sahip Antimon (III) Bileşikleri

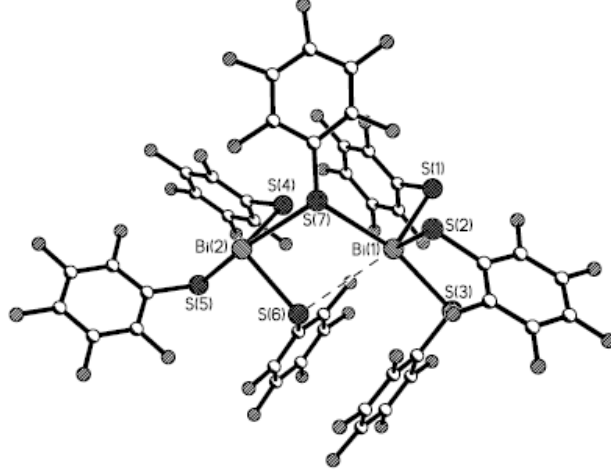
2-merkapto-pirimidin (PMT) ligandının antimon (III) klorür ile 3:1 stokiometrik oranlarda oluşturduğu $[\text{Sb}(\text{PMT})_3] \cdot 0.5(\text{CH}_3\text{OH})$ bileşiğinin kristal yapısı Şekil 4.23.'de gösterilmektedir. Reaksiyon ortamına eklenen potasyum hidroksit (KOH) sayesinde klor atomları uzaklaştırılmıştır. 2-merkapto-pirimidin ligandında bulunan hem azot hem de kükürt donör atomları antimon iyonuna bağlanarak beşgen piramit geometriyi meydana getirmektedir (Hadjikakou ve ark. 2005). $[\text{Sb}(\text{pmt})_3] \cdot 0.5(\text{CH}_3\text{OH})$ bileşiğinin bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 8'de gösterilmektedir.



Şekil 4.23. $[\text{Sb}(\text{PMT})_3] \cdot 0.5(\text{CH}_3\text{OH})$ bileşiğinin kristal yapısı

Tablo 4.5. $[\text{Sb}(\text{PMT})_3] \cdot 0.5(\text{CH}_3\text{OH})$ bileşiğinin bağ açıları ve bağ uzunlukları

$[\text{Sb}(\text{PMT})_3] \cdot 0.5(\text{CH}_3\text{OH})$
Bağ uzunlukları ve açıları
Sb(1)–S(12): 2.532 Å
Sb(1)–S(22): 2.4578 Å
Sb(1)–N(11): 2.563 Å
Sb(1)–N(21): 2.832 Å
S(12)–Sb(1)–S(22): 92.70°
S(12)–Sb(1)–N(11): 61.44°



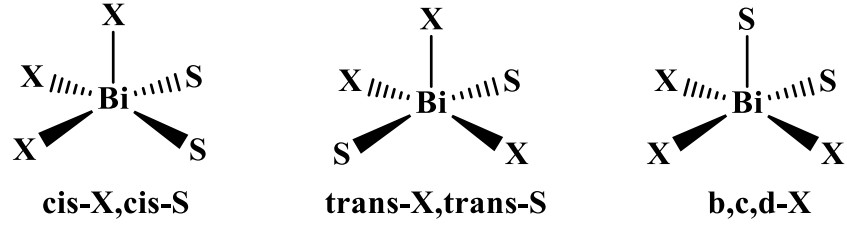
Şekil 4.25. [PPh₄][Bi₂(SC₆F₅)₆(μ-SC₆F₅)] bileşiğinin anyonunun kristal yapısı

Tablo 4.6. [PPh₄][Bi₂(SC₆F₅)₆(μ-SC₆F₅)] bileşiğinin bağ uzunlukları ve bağ açıları

[PPh₄][Bi₂(SC₆F₅)₆(μ-SC₆F₅)]	
Bağ uzunlukları ve açıları	
Bi(1)–S(1):	2.586 Å
Bi(1)–S(2):	2.549 Å
Bi(1)–S(6):	3.482 Å
S(3)–Bi(1)–S(7):	157.05°
S(5)–Bi(2)–S(7):	162.68°
Bi(1)–S(7)–Bi(2):	95.92°

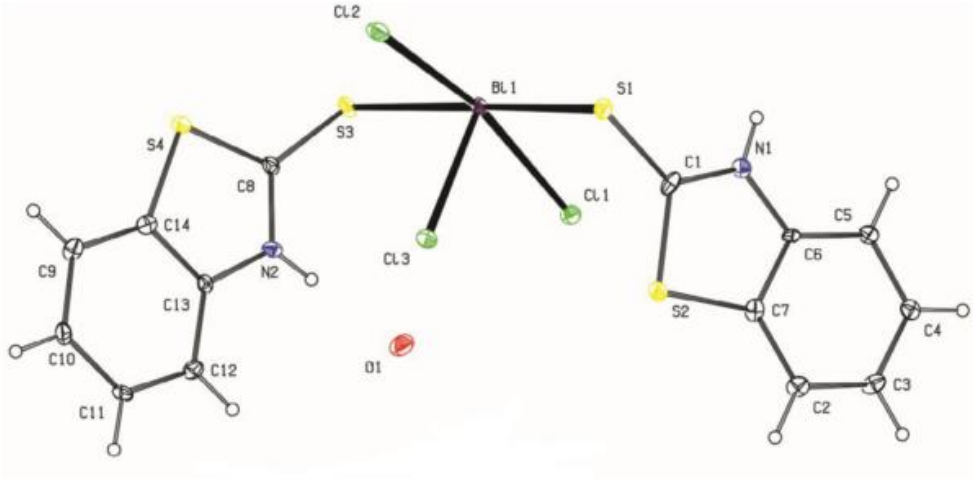
4.2.2. Kare Piramit Geometriye Sahip Bizmut (III) Bileşikleri

Bizmut (III) halojenürlerin kükürt donör atomu içeren ligandlar ile 2:1 stokiyometrik oranlarda oluşturdukları bileşiklerin kimyasal yapıları kare piramit geometridir. Bu kare piramit geometriye sahip bizmut (III) bileşiklerinin üç farklı izomerik yapısı bulunmaktadır (Şekil 4.26). İzomerik yapıların ilkinde kare piramit geometrinin tepe noktasında bir halojen atomu, ekvatoriyel konumda birbirlerine göre cis pozisyonda iki halojen atomu ve yine birbirlerine göre cis pozisyonda iki kükürt atomu yer almaktadır. Kare piramit geometrideki bizmut (III) bileşiklerinin diğer bir izomer türünde ise tepe noktada bir halojen atomu, ekvatoriyel konumda birbirlerine göre trans pozisyonda iki halojen atomu ve yine birbirlerine trans pozisyonda iki kükürt atomu bulunmaktadır. Son izomerik yapıda ise kare piramit geometrinin tepe noktası liganddan gelen bir kükürt atomu ile ekvatoriyel konumda üç halojen atomu ve bir kükürt atomu dizilmiştir (Yarar ve ark. 2018).



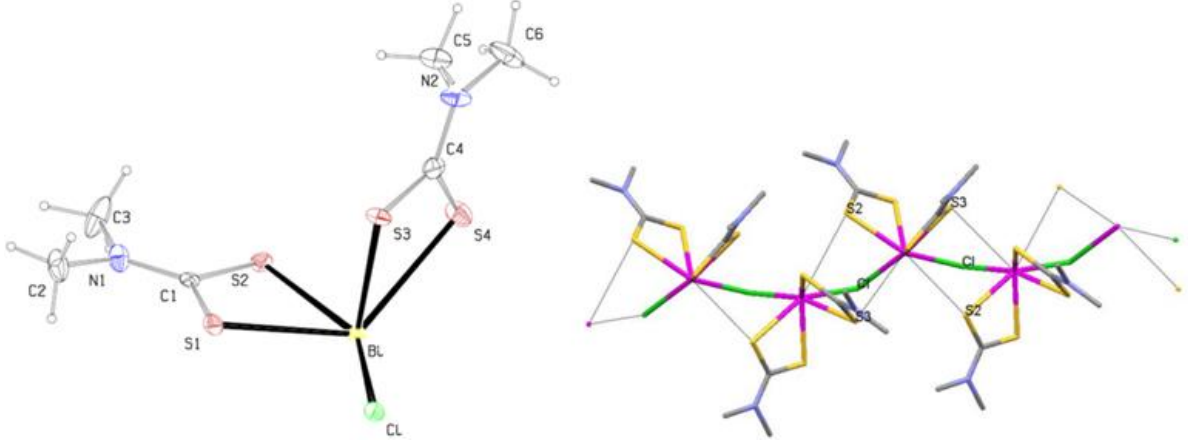
Şekil 4.26. Kare piramit geometrideki bizmut (III) bileşiklerinin izomerleri

2-merkaptobenzotiazol (MBZT) ligandının bizmut (III) klorür ile oluşturduğu 2:1 stokiyometrik oranlardaki bizmut (III) bileşiğinin kristal yapısı Şekil 4.27’de gösterildiği gibidir. İki ayrı ligandan gelen iki kükürt atomu ve üç klor atomu bizmut iyonu çevresinde kare piramit geometriyi oluşturmaktadır. Kare piramit geometriye sahip bu bizmut (III) bileşiğinde bir klor atomu tepe noktada, ekvatoriyel konumda ise birbirlerine göre trans pozisyonda iki klor atomu ile birbirlerine göre trans pozisyonda iki kükürt atomu yer almaktadır (Yarar ve ark. 2018).



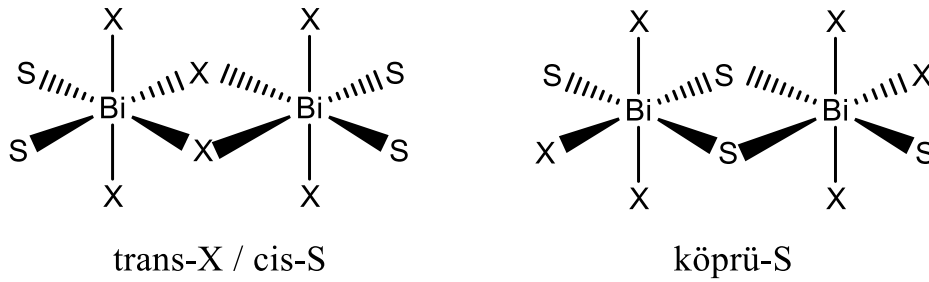
Şekil 4.27. {[BiCl₃(MBZT)₂].H₂O} bileşiğinin kristal yapısı

Dimetilditiyokarbamat (Me₂DTC) ligandının bizmut (III) klorür ile oluşturduğu {[BiCl(Me₂DTC)₂]_n} bileşiğinin kristal yapısı Şekil 4.28.’de gösterilmektedir. İki ligandan gelen dört kükürt atomu ve bir klor atomu bizmut iyonuna bağlanarak kare piramit geometriyi meydana getirmektedir. Kare piramit geometriye sahip bizmut (III) bileşiğinin monomerik birimleri μ -Cl köprüleri ile birbirlerine bağlanarak polimerik yapıları oluşturmaktadır. Polimerik yapılarda bizmut iyonu çevresinde beşgen çift piramit geometri bulunmaktadır (Ozturk ve ark. 2014).



Şekil 4.28. {[BiCl(Me₂DTC)₂]_n} bileşiğinin kristal yapısı

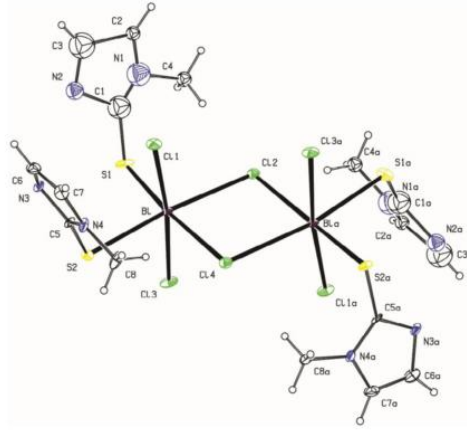
Ayrıca literatürde yer alan bizmut (III) halojenürlerin kükürt donör atomu ile 2:1 stokiyometrik oranlarda oluşturduğu kare piramit geometrideki bizmut (III) bileşikler μ_2 -X yada μ_2 -S köprüleri ile birbirlerine bağlanarak dimerik yapıları oluşturabilmektedir (Şekil 4.29). Bu dimerik yapılarda bizmut iyonu çevresinden bozulmuş oktahedral geometri bulunmaktadır. Dimerik yapıdaki bizmut (III) bileşiklerine ait izomer türünün ilkinde iki bizmut atomu birbirlerine μ_2 -X köprüleri ile bağlanmıştır. Oluşan bozulmuş oktahedral geometride iki halojen atomu birbirlerine göre trans pozisyonda ve iki ayrı liganddan gelen iki sülfür atomu birbirlerine göre cis pozisyonda bulunmaktadır. Diğer izomer türünde ise iki bizmut atomu birbirlerine μ_2 -S köprüleri ile bağlanarak bozulmuş oktahedral geometrideki dimerik yapıları meydana getirmektedir (Yarar ve ark. 2018).



Şekil 4.29. Oktahedral geometrideki dimerik yapıdaki bizmut (III) bileşiklerin izomerleri

2-merkapt-1-metilimidazolün (MMI) bizmut (III) klorür ile oluşturduğu 2:1 stokiyometrik oranlardaki bizmut (III) bileşiğinin kristal yapısı Şekil 4.30'da gösterilmektedir. İki ayrı liganddan gelen iki kükürt atomu ve üç halojen atomu bizmut iyonu çevresinde kare piramit geometriyi meydana getirmektedir. Kare piramit geometrinin tepe noktasında bir sülfür atomu ve ekvatoriyel konumda ise üç klor atomu ile bir klor atomu bulunmaktadır. Kare piramit geometriye sahip bizmut (III) bileşiğinin monomerik birimleri

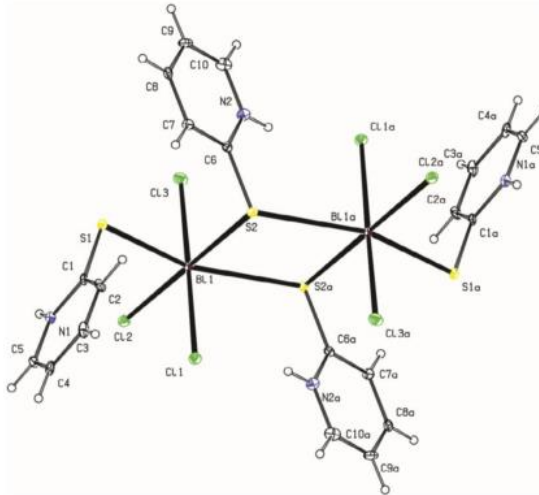
birbirlerine μ_2 -Cl köprüleri ile bağlanarak dimerik yapıları oluşturmaktadır (Yarar ve ark. 2018).



Şekil 4.30. $\{[BiCl_2(\mu_2-Cl)(MMI)_2]_2.(CH_3)_2CO\}$ 'in moleküler yapısı

2-merkaptopiridin (PYT) bizmut (III) klorür ile 2:1 stokiometrik oranlarda meydana getirdiği $\{[BiCl_3(\mu_2-S-PYT)(PYT)]_2\}$ bileşiğinin kristal yapısı Şekil 4.31'de gösterilmektedir. İki ayrı ligandan gelen iki kükürt atomu ile üç klor atomu bizmut iyonu çevresinde kare piramit geometriyi oluşturmaktadır. Kare piramit geometriye sahip bizmut (III) bileşiğinin monomerik birimleri birbirlerine μ_2 -S köprüleri ile bağlanarak dimerik yapıları meydana getirmektedir. Bu dimerik yapılarda bizmut iyonu çevresindeki geometri bozulmuş oktahedral geometridir (Yarar ve ark. 2018).

Literatürde yer alan kare piramit geometriye sahip tüm bizmut (III) bileşiklerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 10'da gösterilmektedir.



Şekil 4.31. $\{[BiCl_3(\mu_2-S-PYT)(PYT)]_2\}$ 'in moleküler yapısı

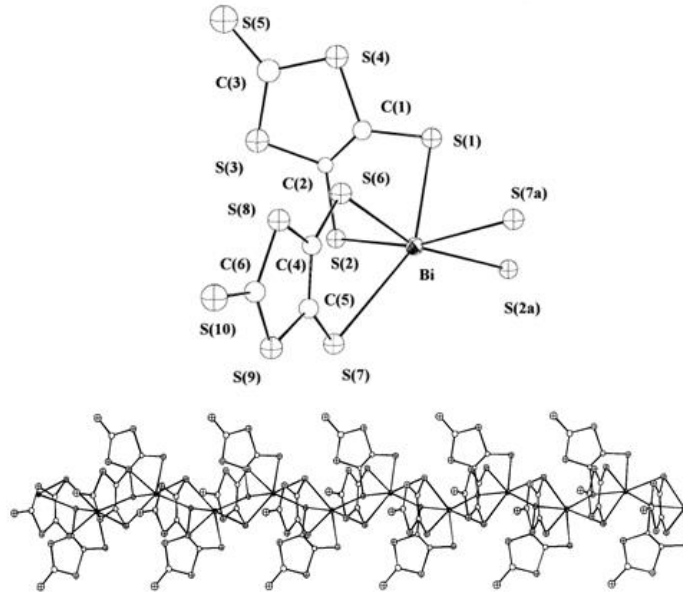
Tablo 4.7. Kare piramit geometrideki bizmut (III) bileşiklerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları

<u>$\{[\text{BiCl}_3(\text{MBZT})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$</u>	<u>$\{[\text{BiCl}(\text{Me}_2\text{DTC})_2]_n\}$</u>
Bağ uzunlukları ve açıları	Bağ uzunlukları ve açıları
Bi1-Cl1: 2.706 Å	Bi-Cl: 2.8159 Å
Bi1-Cl2: 2.695 Å	Bi-S1: 2.6834 Å
Bi1-S1: 2.888 Å	Bi-S2: 2.7014 Å
Cl1-Bi1-Cl2: 166.58°	Cl-Bi-S1: 80.33°
Cl1-Bi1-S1: 91.36°	S1-Bi-S2: 67.07°
<u>$\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{MMI})_2]_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}\}$</u>	<u>$\{[\text{BiCl}_3(\mu_2\text{-S-PYT})(\text{PYT})_2]_2\}$</u>
Bağ uzunlukları ve açıları	Bağ uzunlukları ve açıları
Bi-Cl1: 2.586 Å	Bi1-Cl1: 2.6958 Å
Bi-Cl2: 2.846 Å	Bi1-Cl2: 2.6423 Å
Bi-S1: 2.697 Å	Bi1-S1: 2.6621 Å
Bi-S2: 2.730 Å	Bi1-S2: 2.9160 Å
Cl1-Bi-Cl2: 93.10°	Cl1-Bi1-Cl2: 87.25°
S1-Bi-S2: 94.08°	S1-Bi1-S2: 85.71°

4.2.3. Oktahedral Geometriye Sahip Bizmut (III) Bileşikleri

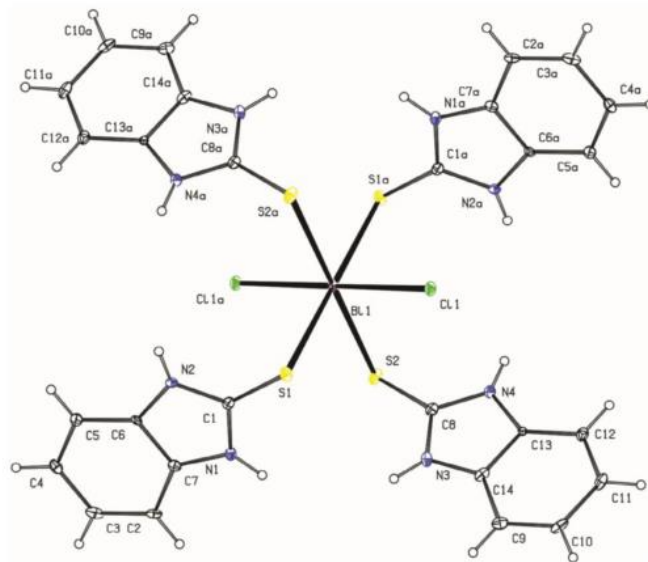
Bizmut (III) halojenürlerin kükürt donör atomu içeren ligandlarla oluşturduğu 2:1, 3:1 ve 4:1 stokiyometrik oranlardaki bileşikler oktahedral geometriye sahip olabilmektedir. Oktahedral geometriye sahip bizmut (III) bileşikleri monomerik ve polimerik yapılarda bulunmaktadır.

Çift dişli bir ligand olan 1,3-ditiyol-2-tiyon-4,5-ditiyolatın (DMIT) bizmut (III) iyodür ile oluşturduğu 2:1 stokiyometrik oranlardaki $\{[\text{Et}_4\text{N}][\text{Bi}(\text{dmit})_2]\}_n$ bileşiğinin kristal yapısı Şekil 4.32’de gösterilmektedir. Her bir ligandan gelen ikişer kükürt atomu bizmut iyonuna bağlanarak oktahedral geometriyi oluşturmaktadır. Oktahedral geometriye bizmut (III) bileşiğindeki monomerik yapılar birbirlerine $\mu_2\text{-S}$ köprüleri ile bağlanarak polimerik birimleri meydana getirmektedir (Sheng ve ark. 1999).



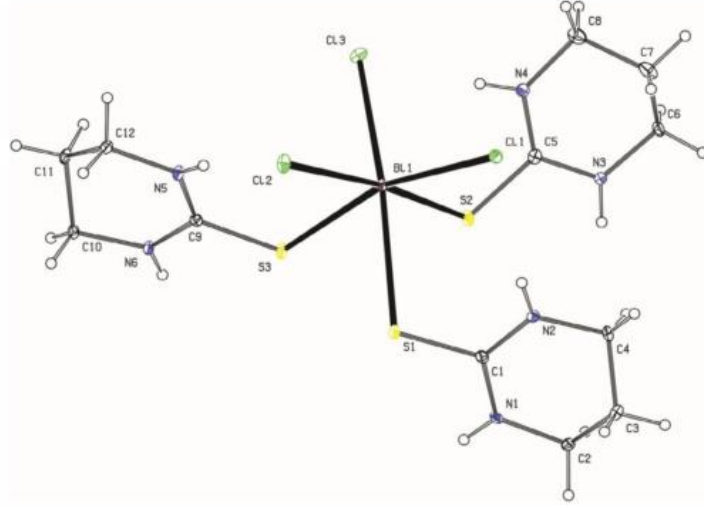
Şekil 4.32. $[\text{Bi}(\text{dmit})_2]^-$ anyonunun moleküler yapısı

2-merkaptobenizimidazolün (MBZIM) bizmut (III) klorür ile 4:1 stokiyometrik oranlardaki oluşturduğu bileşiğin kristal yapısı Şekil 4.33’de gösterilmektedir. Her bir ligandan gelen dört sülfür atomu ile iki klor atomu bizmut iyonuna bağlanarak oktahedral geometrideki katyonik yapıyı oluştururken iki klor atomu ve bir hidronyum (H_3O^+) yapıyı nötralleştirmektedir. Oktahedral geometriye sahip $[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]^+$ katyonik yapısını oluşturan iki klor atomu birbirlerine göre trans pozisyon yer almaktadır (Yarar ve ark. 2018).



Şekil 4.33. $\{[\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4]^+\}.2(\text{Cl})^-.(\text{H}_3\text{O})^+.2\text{H}_2\text{O}\}$ bileşiğinin katyonik kısmının yapısı

2-merkpto-3,4,5,6-tetrahidro-pirimidin (tHPMT) bizmut (III) klorür ile 3:1 stokiyometrik oranlarda oluşturduğu bileşiğin kristal yapısı Şekil 4.34’de gösterilmektedir. Üç ayrı liganddan gelen üç kükürt atomu ve üç klor atomu bizmut iyonuna bağlanarak oktahedral geometriyi oluşturmaktadır. Oktahedral geometrideki bizmut (III) bileşiğinde üç kükürt atomu ve üç klor atomu fasiyel konformasyonda bulunmaktadır (Yarar ve ark. 2018).



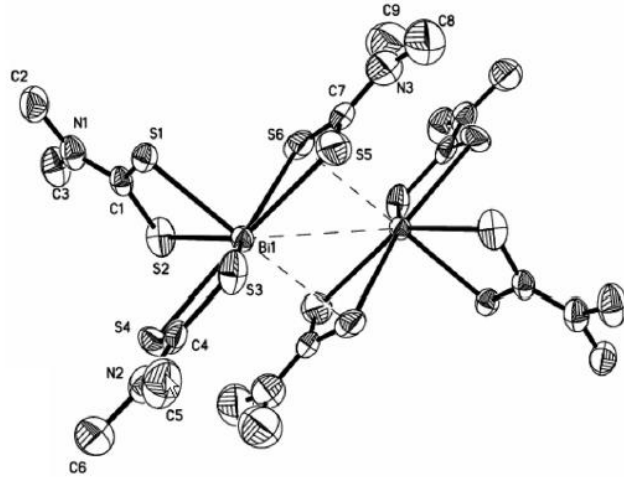
Şekil 4.34. $[\text{BiCl}_3(\text{tHPMT})_3]$ bileşiğinin kristal yapısı

Tablo 4.8. Oktahedral geometriye sahip bizmut (III) bileşiklerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları

$\{[\text{Et}_4\text{N}][\text{Bi}(\text{dmit})_2]\}_n$	$\{[(\text{BiCl}_2(\text{MBZIM})_4)^+].2(\text{Cl})^-.(\text{H}_3\text{O})^+.2\text{H}_2\text{O}]\}$
Bağ uzunlukları ve açıları	Bağ uzunlukları ve açıları
Bi-S(1): 2.660 Å	Bi1-Cl1: 2.6821 Å
Bi1-S(2): 3.110 Å	Bi1-S1: 2.8324 Å
Bi1-(2a): 2.800 Å	Bi1-S2: 2.8327 Å
Bi1-S(6): 2.660 Å	Bi1-Cl1_a: 2.6821 Å
S(1)-Bi-S(2): 79.30	Cl1-Bi1-S1: 85.55°
S(1)-Bi-S(2a): 81.80	Cl1-Bi1-S2: 94.03°
S(1)-Bi-S(7): 150.80°	Cl1-Bi1-Cl1_a: 180.00°
$[\text{BiCl}_3(\text{tHPMT})_3]$	
Bağ uzunlukları ve açıları	
Bi1-Cl1: 2.7665 Å	
Bi1-Cl2: 2.8008 Å	
Bi1-S1: 2.8648 Å	
Bi1-S2: 2.7344 Å	
Cl1-Bi1-Cl2: 93.41°	
Cl1-Bi1-S1: 90.24°	
S1-Bi1-S2: 83.81°	

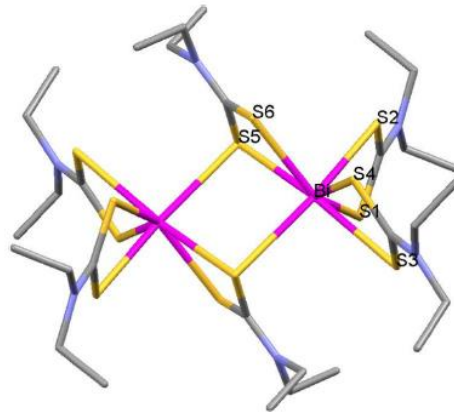
4.2.4. Beşgen Piramit ve Beşgen Çift Piramit Geometrilerine Sahip Bizmut (III) Bileşikleri

N,N-dimetiltiyokarbamatın (Me_2NCS) bizmut (III) iyodür ile 3:1 stokiyometrik oranlarda oluşturduğu bileşiğin kristal yapısı Şekil 4.35’de gösterilmektedir. Üç ayrı ligandan gelen kükürt atomları bizmut iyonuna bağlanarak beşgen piramit geometrideki $[\text{Bi}(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_3]$ bileşiğini oluşturmaktadır (Yin ve ark. 2007).



Şekil 4.35 Beşgen piramit geometrideki $[\text{Bi}(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_3]$ bileşiği

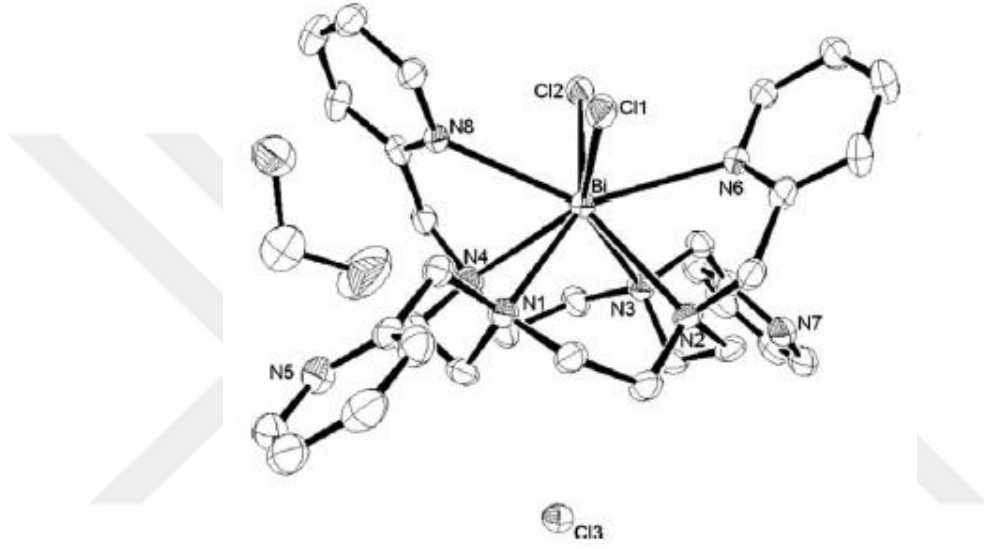
Dietilditiyokarbamatın (Me_2DTC) bizmut (III) klorür ile oluşturduğu 3:1 stokiyometrik oranlarındaki bileşiğin moleküler yapısı Şekil 4.36’da gösterilmektedir. Bu bileşikte üç ayrı ligandan gelen kükürt donör atomları bizmut iyonuna bağlanarak beşgen çift piramit geometriyi meydana getirmektedir. beşgen çift piramit geometrinin ekvatoriyel konumunda beş kükürt atomu ile aksiyel konumunda bir kükürt atomu bulunmaktadır. Beşgen çift piramit geometriye sahip monomerik yapıdaki bizmut (III) bileşiğinde bizmut atomları μ_2 -S köprüleri ile birbirlerine bağlanarak dimerik yapıları oluşturmaktadır (Ozturk ve ark. 2014).



Şekil 4.36. $\{[\text{Bi}(\text{Et}_2\text{DTC})_3]_2\}$ bileşiğinin moleküler yapısı

4.2.5. İki Şapkalı Üçgen Prizma Geometriye Sahip Bizmut (III) Bileşikleri

1,4,7,10-tetrakis(2-piridilmetil)-1,4,7,10-tetraazasiklododekanın (TPC) bizmut (III) klorür ile 1:1 stokiyometrik oranlarda oluşturduğu iyonik yapıdaki bileşiğin kristal yapısı Şekil 4.37’de gösterilmektedir. Ligandın altı azot atomu ile iki klor atomu bizmut iyonuna bağlanarak iki şapkalı üçgen prizma geometrisine sahip bizmut (III) bileşiğini $[\text{Bi}(\text{TPC})\text{Cl}_2]^+$ oluşturmaktadır. Koordinasyon küresinin dışında bulunan bir klor atomu yapıyı nötralleştirmektedir (Morfin ve ark. 2009).



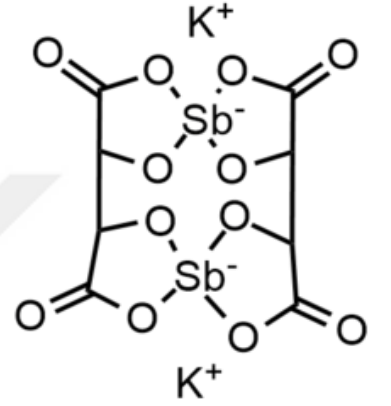
Şekil 4.37. $[\text{BiTPCCl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bileşiğinin kristal yapısı

5. ANTİMON ve BİZMUT BİLEŞİKLERİNİN TIPTA KULLANIM ALANLARI

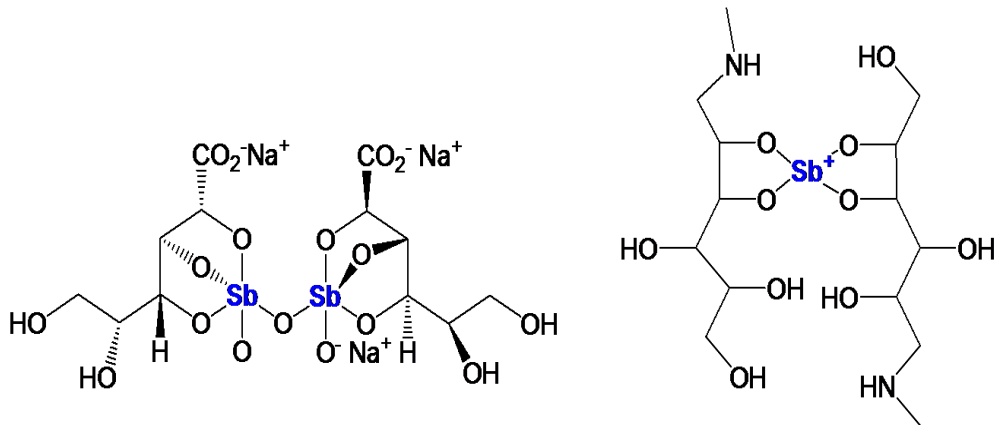
Antimon ve bizmut, periyodik cetvelin VA grubunda yer alan elementlerdir (Ferraz ve ark. 2012). Antimon ve bizmut bileşikleri nükleotidler, amino asitler, peptidler, proteinler ve enzimlerle etkileşime girerek bu biyomoleküllerin insan vücudunda depolanması, taşınması ve atılması gibi olayları tetiklerler (Sun 2011). Ayrıca antimon ve bizmut bileşiklerinin yapılan çalışmalar sonucunda antikanser, antimikrobiyal, antiviral ve antiparazit aktivitelere sahip olduğu tespit edilmiştir (Tiekink 2002).

5.1. Antimon Bileşiklerinin Tıpta Kullanım Alanları

Antimonun tıptaki ilk uygulamaları on altıncı yüzyılda istifağ ettirici ilaç olarak kullanımına dayanmaktadır. Günümüzde antimon bileşikleri kum sineklerinin memeli canlılara bulaştırdığı Leishmaniasis hastalığının tedavisinde kullanılmaktadır (Gielen ve Tiekink 2005). Bu hastalık için kullanılan ilk antimon içeren ilaç olan potasyum antimon (III) tartrat (Tartar emetik) 1910 yılında geliştirilmiştir (Şekil 5.1). Sodyum stigolukonat (Pentostam) ve meglumin antimonit (Glucantime) halen kullanılmakta olan antileishmanial ilaçlardır (Şekil 5.2). Bu iki ilacın da toksik etkisi oldukça düşük olduğu için kullanımı devam etmektedir. Antimonun beş değerlikli ve ilaç olarak kullanılan bu iki bileşiği vücutta etki edeceği bölgelerde antimon (III)'e indirgenmektedir. (Gielen ve Tiekink 2005, Tiekink 2002). Antimon içeren ilaçların bu farmakokinetikleri, Leishmaniasis hastalığı aşılana hamsterlara meglumin ilacını verilerek kanıtlanmıştır (Yarbuh ve ark. 1994).



Şekil 5.1. Potasyum antimon (III) tartrat



Şekil 5.2. Sırasıyla sodyum stiboglukonat ve meglumin antimonit bileşiklerinin moleküler yapıları

Antimon bileşikleri tıpta alanında farklı hastalıkların tedavilerinde de kullanılmaktadır. Örnek olarak potasyum antimon (III) tartrat ateş düşürücü ve balgam söktürücü olarak etki etmektedir. Başka bir örnek, antimon sodyum subgallatın 1970'lerden itibaren *Schistosomiasis* hastalığının tedavisinde etkilidir (Duffin ve Campling 2002). Sodyum stiboglukonat ise yapılan bir çalışmada karaciğerde bulunan Hepatit C virüsünün (HCV) etkisini bastırmıştır (Yeh ve ark. 2003). Antimoniotungstat ($[(NH_4)_{17}Na(NaSb_9W_{21}O_{86})_{14}H_2O]$) bileşiği de AIDS bulunan bir hastada HIV seviyesinin azalmasında aktif olduğu rapor edilmiştir (Rozenbaum ve ark. 1985).

Grubumuz tarafından sentezlenen antimon bileşiklerinin insan rahim kanseri hücresi (HeLa), insan göğüs kanseri hücresi (MCF-7), insan cenin akciğer fibroblast hücresine (MRC-5) karşı sitotoksik aktiviteleri incelenmiştir. Bu bileşiklerin IC50 değerleri hesaplanmış ve ticari olarak satılan kanser ilacı cisplatin ile karşılaştırılmıştır (Tablo 12).

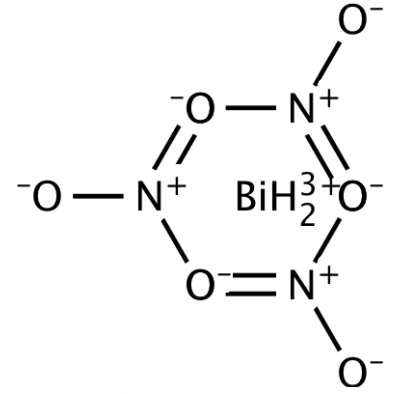
Tablo 5.1. Antimon bileşiklerinin çeşitli hücelere karşı IC50 değerleri

Kompleksler	IC ₅₀ (μM)		
	HeLa	MCF-7	MRC-5
[<i>fac</i> -SbCl ₃ (DMTU) ₃] (1),	9.3 ± 0.4	>30	>30
[<i>mer</i> -SbBr ₃ (DMTU) ₃] (2)	10.0 ± 0.4	20.5 ± 1.8	>30
b,c,d-Cl-[SbCl ₃ (DETU) ₂] (3)	9.1 ± 0.3	>30	>30
{[SbBr ₂ (DETU) ₂] ⁺ Br ⁻] _n }	12.4 ± 2.1	17.6 ± 1.7	
{[<i>mer</i> -SbCl ₃ (DIPTU) ₃] [<i>fac</i> -SbCl ₃ (DIPTU) ₃] C ₆ H ₆ }	7.7 ± 1.3	13.2 ± 1.2	
{[SbCl ₃ (TMTU)] _n }	13.6 ± 2.6	18.3 ± 0.8	
{[SbBr ₃ (TMTU)] _n }	12.7 ± 2.5	22.4 ± 1.6	
{[SbI(Et ₂ DTC) ₂](I ₂)] _n }	0.07 ± 0.007	0.04 ± 0.002	-
{[Sb(Et ₂ DTC) ₂] ₄ (SbI ₆) (I ₃)] _n }	0.75 ± 0.04	0.5 ± 0.04	-
{[SbI(Et ₂ DTC) ₂] ₂ }	1.8 ± 0.2	0.05 ± 0.005	-
{[SbCl(Me ₂ DTC) ₂] _n }	0.46 ± 0.07	0.02 ± 0.003	
{[SbCl(Me ₂ DTC) ₂] _n }	0.51 ± 0.10	0.024 ± 0.004	
{[SbBr(Me ₂ DTC) ₂] _n }	0.046 ± 0.004	0.09 ± 0.003	0.038 ± 0.002
{[SbI(Me ₂ DTC) ₂] _n }	0.037 ± 0.001	0.047 ± 0.003	0.058 ± 0.002
{[(Me ₂ DTC) ₂ Sb(μ ₂ -I)Sb(Me ₂ DTC) ₂] ⁺ .I ₃ ⁻ }	0.023 ± 0.001	0.019 ± 0.002	0.028 ± 0.003
{[SbCl ₃ (HDTOA) _{1.5}] _n }	-	12.4 ± 1.56	
{[SbBr ₃ (HDTOA) _{1.5}] _n }	8.49 ± 0.65	21.64 ± 1.89	
{[SbI ₃ (HDTOA) _{1.5}].C ₆ H ₆] _n }	11.82 ± 1.10	18.42 ± 1.41	
{[SbCl ₂ (μ ₂ -Cl)(Hthcl) ₂] _n }	-	12.23 ± 2.27	
{[SbBr ₂ (μ ₂ -Br)(Hthcl) ₂] ₂ }	-	1.44 ± 0.36	
{[SbI ₂ (μ ₂ -I)(Hthcl) ₂] ₂ }	-	0.76 ± 0.16	
Cisplatin	3.9 ± 0.1	5.5 ± 0.4	1.1 ± 0.2

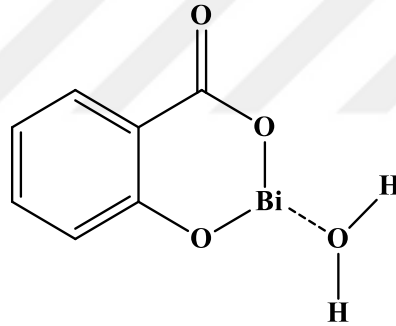
5.2. Bizmut Bileşiklerinin Tıpta Kullanım Alanları

Ağır metaller ve metalloidler, toksik etkileri ile bilinmektedir (Emsley 1990). Buna karşın en ağır kararlı element olan bizmutun toksik etkisi bulunmamaktadır. Bizmutun yaygın medikal uygulamaları bulunmaktadır. Bazı bizmut bileşiklerinin antimikrobiyal, insan hücresi

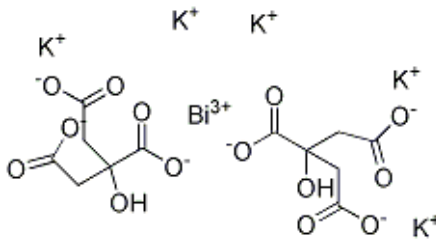
sitotoksosite ve mide hastalıklarında tedavi edici özellikleri bulunmaktadır (Baxter 1989, Sadler ve Guo 1998). Bizmut subnitrat bileşiği (Şekil 5.3), frengi ve bazı bakteriyel enfeksiyonların tedavileri için ilk kez on yedinci yüzyılda kullanılmıştır (Lazarini 1979). Bizmut bileşiklerinin mide-bağırsak hastalıklarında on dokuzuncu yüzyılda kullanıldığı bilinmektedir. Pepto-Bismol® (bizmut subsalisilat) ve De-Nol® (kolloidal bizmut subsitrat) mide-bağırsak rahatsızlıklarında ve steroidal olmayan anti-inflammatuvar ilaçların yarattıkları hasarlara karşı kullanılan ilaçlardır (Şekil 5.4, 5.5). Bu ilaçlar, gastrit ve on iki parmak ülseri (Abrams ve Murrer 1993), *Helicobacter Pylori*'nin neden olduğu enfeksiyonlar (Hp, ülser türlerinin patogenesisi bakteri) için de kullanılmaktadır (Marshall 1991). Ranitidin bizmut sitrat bileşiği ise (Şekil 5.6), mide ülseri hastalığı için klaritromisin gibi başka ilaçlarla birlikte kullanılan bizmut içeren bir ilaçtır (Sadler ve Sun 1995).



Şekil 5.3. Bizmut subnitrat



Şekil 5.4. Bizmut subsalisilatın moleküler yapısı ve Pepto-Bismol ilacı



Şekil 5.5. Kolloidal bizmut subsitratın moleküler yapısı ve De-Nol ilacı



Şekil 5.6. Ranitidin bizmut sitrat ve Pylorid ilacı

Bizmutun çeşitli bileşiklerinin antitümör özellik gösterdiği belirlenmiştir. Organobizmut tiyolat bileşiklerinden, $[MeBi(SMe)_2]$, $[MeBi(SR^3)_2]$ ((SR^3) : 4-aminobenzentiyol) ve $[MeBi(SR^4)_2]$ ((SR^4) : 4-metilamonyumbenzen tiyol) sıçanlarda bulunan Ehrlich tümörüne karşı incelenmiş ve aktivite gösterdiği tespit edilmiştir (Tiekink 2002).

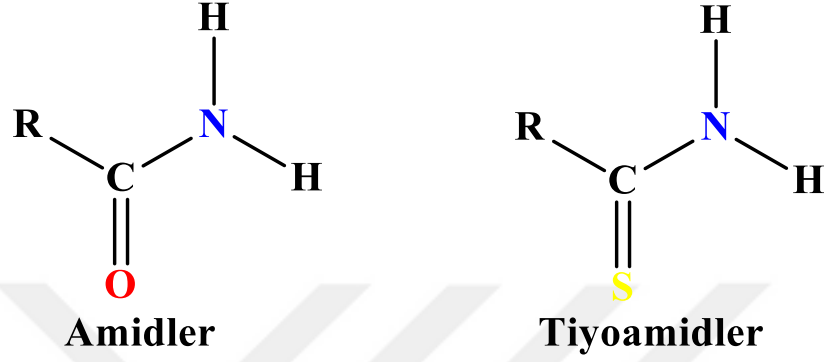
Grubumuz tarafından sentezlenen bizmut bileşiklerinin insan rahim kanseri hücresi (HeLa), insan göğüs kanseri hücresi (MCF-7), insan cenin akciğer fibroblast hücresine (MRC-5) karşı sitotoksik özellik gösterdikleri kanıtlanmıştır. Bu bileşiklerin HeLa, MCF-7 ve MRC-5 hücrelerine karşı IC_{50} değerleri hesaplanmış ve cisplatin kanser ilacı ile karşılaştırma yapılmıştır (Tablo 13).

Tablo 5.2. Bizmut bileşiklerinin HeLa, MCF-7 ve MRC-5 hücrelerine karşı sitotoksik aktiviteleri

Kompleksler	IC_{50} values (μM)		
	HeLa	MCF-7	MRC-5
MBZT	>30	>30	>30
MMI	>30	>30	>30
PYT	>30	>30	>30
tHPMT	>30	>30	>30
$[BiCl_3(MBZT)_2] \cdot H_2O$ (1)	>30	>30	>30
$\{[BiCl_2(\mu_2-Cl)(MMI)_2]_2 \cdot (CH_3)_2CO\}$ (2)	>30	>30	11.2 \pm 1.0
$\{[BiCl_3(\mu_2-S-PYT)(PYT)]_2\}$ (3)	6.1 \pm 0.2	6.1 \pm 0.2	4.7 \pm 0.1
$\{([BiCl_2(MBZIM)_4]^+ \cdot 2(Cl^-) \cdot (H_3O^+) \cdot 2H_2O)\}$ (4)	>30	13.6	>30
$[BiCl_3(tHPMT)_3]$ (5)	>30	>30	>30
$\{[BiBr(Me_2DTC)_2]\}_n$ (6)	0.2 \pm 0.01	0.08 \pm 0.01	0.25 \pm 0.01
$\{[BiBr_2(Et_2DTC)]\}_n$ (7)	0.2 \pm 0.01	0.08 \pm 0.006	0.32 \pm 0.02
$\{[BiI_2(Me_2DTC)]\}_n$ (8)	0.3 \pm 0.02	0.1 \pm 0.003	0.29 \pm 0.01
$\{[BiI(Et_2DTC)_2]\}_n$ (9)	0.1 \pm 0.01	0.05 \pm 0.002	0.18 \pm 0.01
$\{[BiI(\mu_2-I)(Et_2DTC)_2]_2\}_n$ (10)	0.05 \pm 0.006	0.07 \pm 0.008	0.15 \pm 0.02
$\{[BiCl(Me_2DTC)_2]\}_n$ (11)	0.33 \pm 0.03	0.023 \pm 0.003	-
$\{[Bi(Et_2DTC)_3]_2\}$ (12)	0.19 \pm 0.02	0.043 \pm 0.008	-
Cisplatin	3.9 \pm 0.1	5.5 \pm 0.4	1.1 \pm 0.2

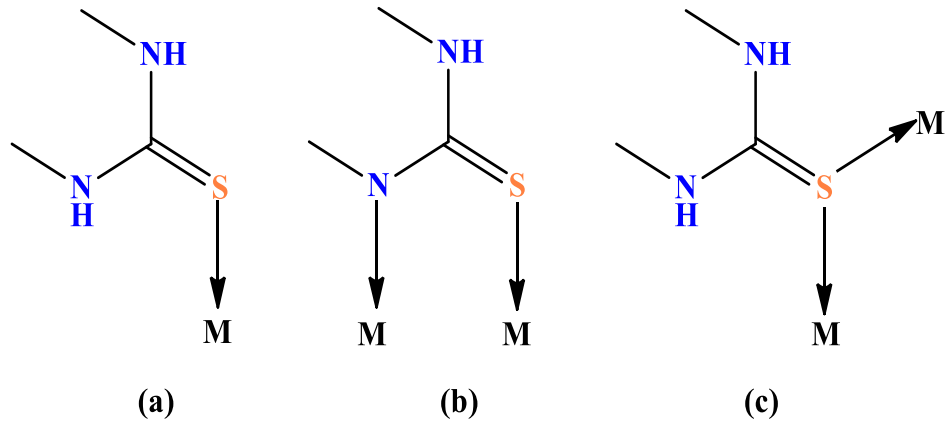
6. TIYOAMİD TÜREVİ LİGANDLAR ve KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Tiyoamidler, amidlerin kimyasal yapılarında bulunan oksijen atomu yerine sülfür atomunun bulunduğu amit türevi bileşiklerdir (Şekil 6.1). İlk tiyoamid grubu bileşik, 1815 yılında Gay-Lussak adlı bilim adamı tarafından sentezlenmiş, daha sonra Later Berzelius tarafından tiyoamidlerin hazırlanması çalışılmıştır (Zabicky 1970).



Şekil 6.1 Amidler ve tiyoamidlerin genel formülleri

Yapısal olarak benzer olmalarına karşın, amidler ve tiyoamidlerin kimyasal özelliklerinde büyük bir fark bulunmaktadır. Sülfür atomunun elektronegatifliği, oksijen atomuna göre daha düşük olmasına rağmen tiyoamidler, amidlere göre daha polardır. Tiyoamidler, tiyazollerin, amidlerin, amidrazonların ve benzer yapıdaki bileşiklerin hazırlanmasında ve ayrıca metal iyonları ile koordinasyon bileşikleri oluşturmada kullanılmaktadır (Patai 1989). Tiyoamid grubu ligandlar, metal iyonlarına çeşitli koordinasyon türlerinde bağlanabilmektedir (Ozturk ve ark. 2017). Bu bağlanma türleri; a) tek-dişli, b) çift-dişli ve c) köprülüdür (Şekil 6.2).

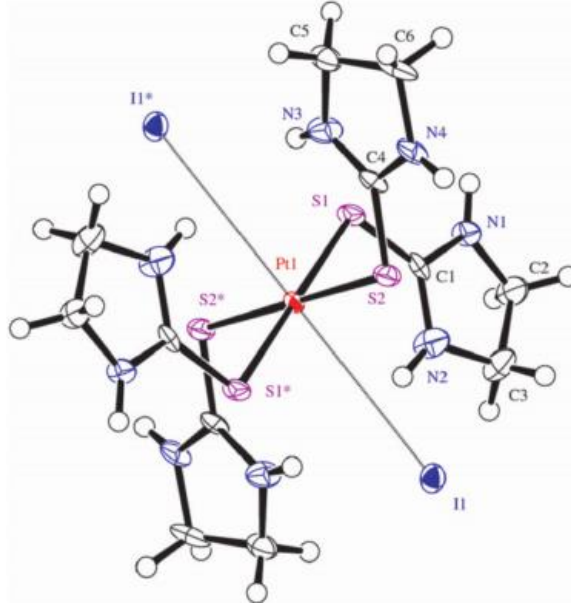


Şekil 6.2. Tiyoamidlerin metallere bağlanma türleri

7. 2-İMİDAZOLİDİNTİYONUN KOORDİNASYON KİMYASI

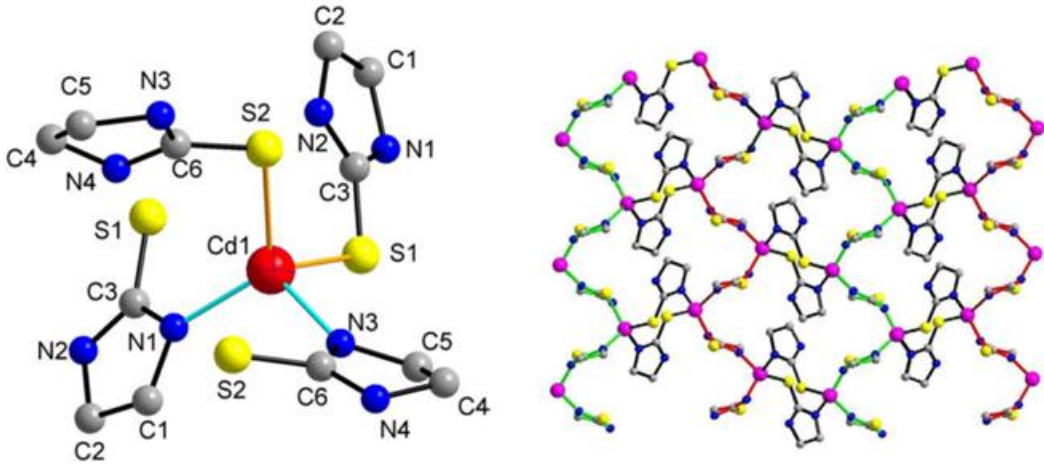
2-İmidazolidintiyon (IMT), -N(H)-C(=S)-N(H)- fonksiyonel grubuna sahip, en basit kimyasal yapıdaki heterosiklik tiyoamid grubu bileşiktir (Lobana ve ark. 2008). Şekil 6.2’de gösterilen tek dişli ve köprülü bağlanma şekli 2-imidazolidintiyonun metal iyonlarına bağlanma türleri arasındaki en yaygın olanlarıdır (Lobana ve ark. 2006). 2-imidazolidintiyonun çeşitli metal iyonları ile oluşturduğu bileşikler literatürde mevcuttur.

2-imidazolidintiyonun platin (II) iyodür ile 4:1 oranlarında oluşturduğu iyonik bileşiğin kristal yapısı Şekil 7.1’de gösterilmektedir. Her bir ligand molekülünden gelen toplam dört sülfür atomu platin iyonuna bağlanarak kare düzlem geometriyi oluşturmaktadır. Bileşikte bulunan iki iyodür anyonu $[Pt(IMT)_4]^{2+}$ kationunu nötralleştirmektedir (Lin ve ark. 2008).



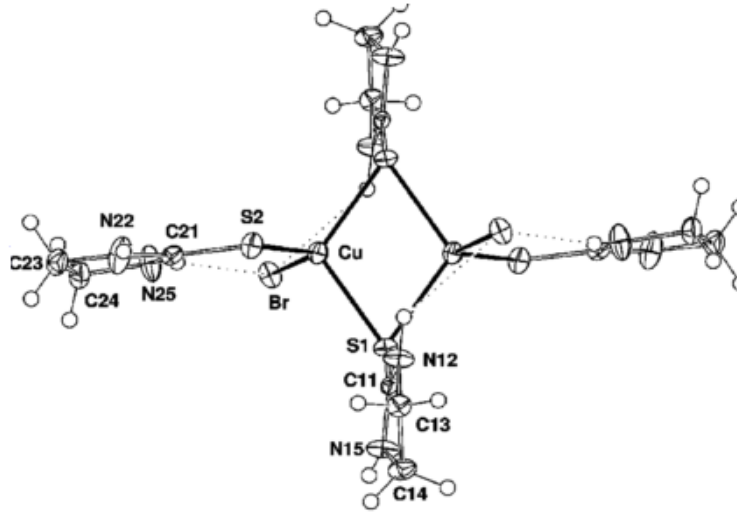
Şekil 7.1. $[Pt(IMT)_4]I_2$ bileşiğinin kristal yapısı

2-imidazolidintiyonun kadmiyum (II) nitrat ile oluşturduğu 2:1 stokiyometrik oranlarda oluşturduğu bileşiğin kristal yapısı Şekil 7.2’de gösterilmektedir. İki ayrı ligandan gelen iki azot atomu ve iki ayrı ligandan gelen kükürt atomları kadmiyum iyonu çevresinde bozulmuş tetrahedral geometriyi oluşturmaktadır. Bu bileşikte yer alan her bir ligandın azot donör atomunun bir kadmiyum iyonuna ve kükürt donör atomunun da başka bir kadmiyum iyonuna bağlanması ile polimerler meydana gelmektedir (Zhu ve ark. 2010).



Şekil 7.2. $[\text{Cd}(\text{IMT})_2]_n$ bileşiğinin kristal ve polimerik yapısı

2-imidazolidintiyonun bakır (I) bromür ile 2:1 stokiyometrik oranlarda oluşturduğu bileşiğin kristal yapısı Şekil 7.3’de gösterilmektedir. Bileşikteki bakır iyonları birbirlerine μ_2 -S köprüleri ile bağlanarak dimerik yapıları meydana getirmektedir (Bowmaker ve ark. 2009).

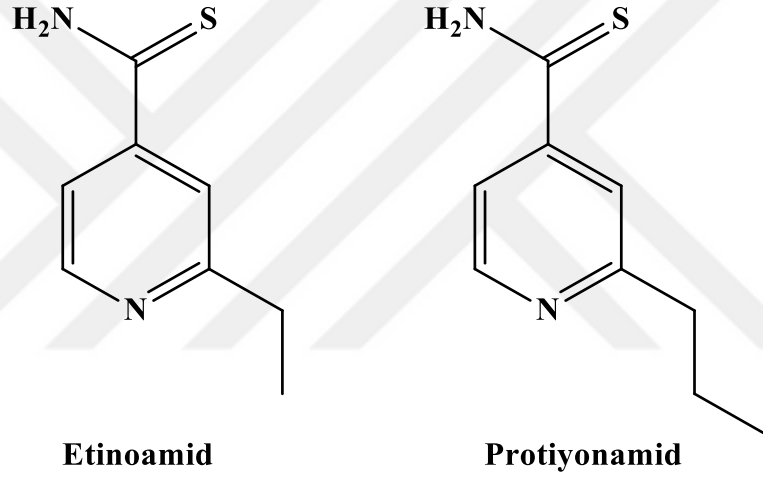


Şekil 7.3. $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{Imt})_4]$ bileşiğinin kristal yapısı

8. TİYOAMİD TÜREVİ LİGANDLAR ve METAL BİLEŞİKLERİNİN TIPTA KULLANIM ALANLARI

Azot ve kükürt donör atomları içeren heterosiklik tiyoamidlerin, metallerle oluşturdukları bileşikler biyolojik olarak büyük öneme sahiptir (Lobana ve ark. 2010). Örneğin, tiyourasiller hem memelilerde hem de *Escherichia Coli*'de tRNA için minor bileşenlerdir. Ayrıca 2-tiyourasil türevi bileşikler hipertiroid tedavisinde kullanılan ilaçlardır ve tiyourasil içeren bileşiklerin in vivo ortamda antitümör ve anti-artritik etkiler gösterdiği belirlenmiştir (Sultana ve ark. 2010).

Tiyoamid ilaçlardan etiyonamid (ETH) ve protiyonamid (PTH) (Şekil 8.1) uzun yıllar boyunca *Mycobacterium tuberculosis*, *M.leprae* ve *M.avium* 'un neden olduğu mikrobakteriyel enfeksiyonların tedavisi için kullanılmaktadır (Wang ve ark. 2007).



Şekil 8.1 Etiyonamid ve protiyonamidin moleküler yapıları

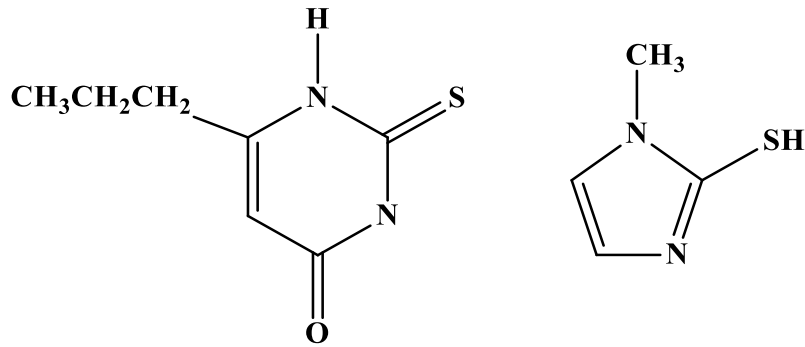
Heterosiklik tiyoamidlerin metallerle oluşturdukları bileşikler biyolojik olarak aktif olmasından dolayı araştırmacılar tarafından ilgi görmektedir. Örneğin piridintiyonun platin ile oluşturduğu bileşik kanser tedavisinin klinik uygulamaları için patent almıştır. Ayrıca bu bileşiğin mantar hastalığına karşı da tedavi edici etkilerinin olduğu literatürde yapılan çalışmalar sonucunda kanıtlanmıştır (Hadjikakou ve ark. 2008).

Tiyoamid türü bileşiklerden 6-merkaptopurinin (SR^1) bizmut bileşiklerinin antitümör denemeleri yapılmıştır. $Bi(SR^1)_3$ 'ün sıçan ve tavşanlarda L1210 lösemi ve dunning askitik lösemiye karşı etkisi Tablo 14'de verilmiştir (Tiekink 2002).

Tablo 8.1. Bi(SR¹)₃ bileşiğinin biyolojik aktivitesi

<u>Bileşik</u>	<u>Doz (mg/kg)</u>	<u>T/C^a(%)</u>
Farelere aşılınmış L1210 lösemi		
Bi(SR ¹) ₃	100	150
	200	142
	400	149
HSR ¹	100	149
	200	151
	400	83
Tavşanlara aşılınmış Dunning a.leuk.		
Bi(SR ¹) ₃	20	267
	50	108
	100	83
HSR ¹	20	208
	50	100
	100	67

Antitiroid ilaçlar, heterosiklik yapının içinde bir sülfidril grubu ve bir tiyöre grubu içeren tiyoamidler olarak bilinen moleküllerdir. Propiltiyourasil (6-propil-2-tiyourasil) ve metimazol (1-metil-2-mercaptoimizaol, Tapazol) Amerika Birleşik Devletlerinde kullanılan antitiroid ilaçlardır (Şekil 8.2). Metimazol, asya ile avrupanın çoğunda ve metimazol analogu olan karbimazol ise İngiltere’de kullanılmaktadır (Cooper 2005).

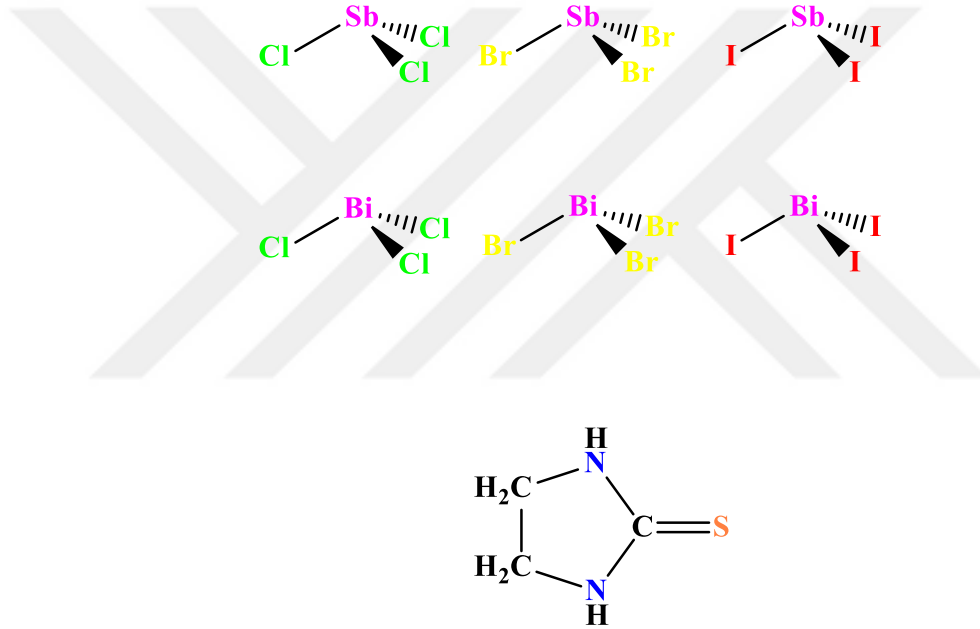


Şekil 8.2. Propiltiyourasil ve metimazolün moleküler yapıları

9. DENEYSEL KISIM

9.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasal maddeler: antimon (III) klorür (SbCl_3) (Aldrich), antimon (III) bromür (SbBr_3) (Aldrich), antimon (III) iyodür (SbI_3) (Aldrich), bizmut (III) klorür (BiCl_3) (Aldrich), bizmut (III) bromür (BiBr_3) (Aldrich), bizmut (III) iyodür (BiI_3) (Aldrich), 2-imidazolidintiyon (IMT) (Aldrich), metanol (CH_3OH) (Merck), asetonitril (CH_3CN), (Merck) ve diklorometan (CH_2Cl_2) (Merck)'dir (Şekil 9.1). Kimyasal maddeler kullanılmadan önce herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır.



Şekil 9.1 Kullanılan VA grubu halojenürlerin ve 2-imidazolidintiyonun kimyasal yapıları

9.2. Kullanılan Cihazlar

Bileşiklerin erime noktalarının tayini için Stuart SMP30 erime noktası cihazı kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerdeki C , H , N ve S atomlarının elementel analizlerinde Carlo Erba EA Model 1108 elementel analiz cihazı kullanılmıştır. VWR marka Phenomenal kondüktometre ile sentezlenen bileşiklerin molar iletkenlik değerleri ölçülmüştür. $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında Bruher Optics, Vertex 70 model FT-IR spektroskopisi cihazıyla sentezlenen bileşiklerin infrared spektrumları alınmıştır. Raman spektrumları, oda sıcaklığında düşük güçlü ($\sim 30\text{mW}$) yeşil (780) nm lazer kullanılarak Renishaw raman spektroskopisi cihazı ile elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin diferansiyel termal analizleri Serko SII TG/DTA 7200

cihazı ile azot gazı altında ve 10°C/dk ısıtma oranında yapılmıştır. ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları Dimetilsülfoksit (DMSO) çözeltisinde Varian Unity Inova 500 MHz model NMR spektroskopisi cihazı ile elde edilmiştir.

9.3. Antimon (III) ve Bizmut (III) Halojenür (MX₃; M: Sb ve Bi, X: Cl, Br ve I) Bileşiklerinin Sentezi

Antimon (III) ve bizmut (III) halojenür bileşikleri ile tiyoamid türevi bir ligand olan 2-imidazolidintiyon (IMT) 1:1 ve 2:1 ligand/metal stokiometrik oranlarında uygun çözücüler kullanılarak sentezlenmiştir (Şekil 9.2).

9.3.1. [SbCl₃(IMT)₂] (1) Bileşiğinin Sentezi

1,00 mmol 2-imidazolidintiyon (IMT) 10 cm³ diklorometan çözeltisi içerisinde kısmen çözüldü. 0,50 mmol antimon (III) klorür (SbCl₃) 10 cm³ diklorometan içerisinde tamamen çözünerek yukarıda hazırlanan ligand çözeltisine ilave edildi. Oluşan açık sarı renkli çözelti 3 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. 3 saat sonunda çözelti içerisindeki çözücü tamamen uçurularak elde edilen katı 24 saat boyunca vakum etüvünde kurutuldu. Bu işlem sonrası katı madde 10 cm³ asetonitril içerisinde çözünerek 2 saat boyunca 370 °C'de geri soğutucu altında karıştırıldı. 2 saat sonunda çözelti süzülerek oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Bir gün sonunda % 91'lik verim ile sarı renkli kristaller elde edildi.

9.3.2. [SbBr₃(IMT)₂] (2) Bileşiğinin Sentezi

1,00 mmol 2-imidazolidintiyon (IMT) 10 cm³ diklorometan çözeltisi içerisinde karıştırılarak kısmen çözüldü. 0,50 mmol antimon (III) bromür (SbBr₃) 10 cm³ diklorometan içerisinde tamamen çözünerek hazırlanan ligand çözeltisine ilave edildi. Oluşan turuncu renkli çözelti 3 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. 3 saat sonunda çözelti içerisindeki çözücü tamamen uçurularak elde edilen toz 24 saat boyunca vakum etüvünde kurutuldu. Bu işlemden sonra toz 10 cm³ asetonitril içerisinde çözünerek 3 saat boyunca 370 °C'de geri soğutucu altında karıştırıldı. 3 saat sonunda çözelti süzülerek oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Beş gün sonunda % 83'lük verimle turuncu renkteki kristaller elde edildi.

9.3.3. [SbI₃(IMT)] (3) Bileşiğinin Sentezi

0,50 mmol 2-imidazolidintiyon (IMT) 10 cm³ diklorometan çözeltisinde karıştırılarak kısmen çözüldü. 0,50 mmol antimon (III) iyodür (SbI₃) 10 cm³ diklorometan içerisinde kısmen çözünerek üzerine hazırlanan ligand çözeltisi ilave edildi. Oluşan turuncu renkteki

çözelti 3 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. 3 saat sonunda çözelti içerisindeki çözücü tamamen uçurularak elde edilen katı vakum etüvünde kurutuldu. Reaksiyon verimi % 96'dır.

9.3.4. {[BiCl₂(μ₂-Cl)(IMT)₂]₂} (4) Bileşiğinin Sentezi

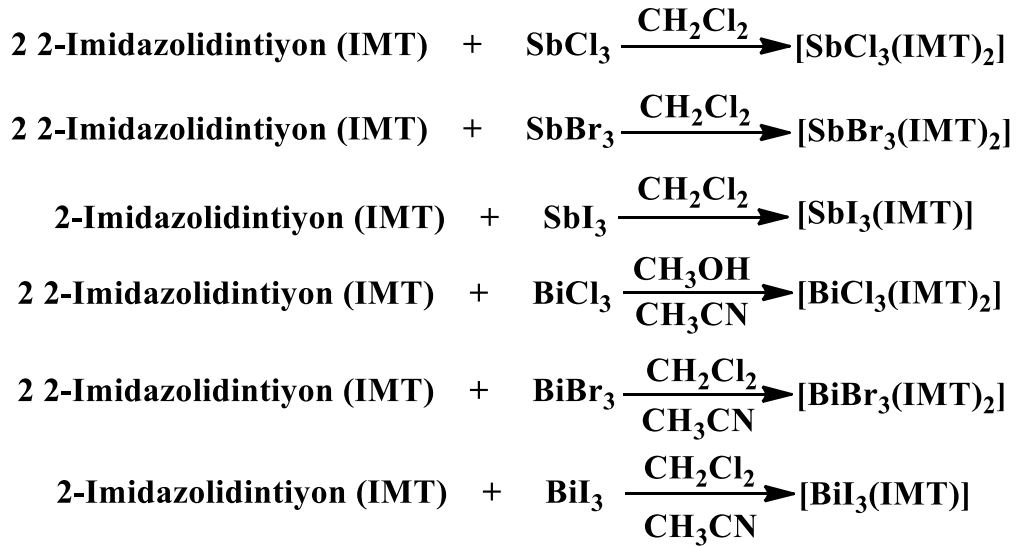
0,50 mmol 2-imidazolidintiyon (IMT) 10 cm³ metanol çözeltisi içerisinde karıştırılarak tamamen çözüldü. 0,250 mmol bizmut (III) klorür (BiCl₃) 10cm³ asetonitril içerisinde tamamen çözünerek üzerine yukarıda hazırlanan ligand çözeltisi ilave edildi. Oluşan sarı renkli çözelti, 3 saat, 50 °C'de karıştırıldı. 3 saat sonunda açık sarı renkli çözelti süzülerek oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. 3 gün sonunda % 83'lik verimle sarı renkli kristaller elde edildi.

9.3.5. {[BiBr₂(μ₂-Br)(IMT)₂]₂} (5) Bileşiğinin Sentezi

1,00 mmol 2-imidazolidintiyon (IMT) 10 cm³ diklorometan içerisinde kısmen çözüldü. 0,50 mmol bizmut (III) bromür (BiBr₃) 10 cm³ asetonitril içerisinde tamamen çözünerek hazırlanan ligand çözeltisine ilave edildi. Oluşan sarı renkli çözelti, 3 saat, oda sıcaklığında, karıştırıldıktan sonra çözeltisi içerisindeki çözücü tamamen uçurularak katı elde edildi. Elde edilen katı 24 saat boyunca vakum etüvünde kurutulduktan sonra üzerine 10cm³ asetonitril eklenerek 3 saat, 370 °C'de karıştırıldı. Çözelti süzülerek oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. 24 saat sonunda % 91 verimle sarı renkli kristaller elde edildi.

9.3.6. {[BiI(μ₂-I)₂(IMT)]_n} (6) Bileşiğinin Sentezi

0,50 mmol 2-imidazolidintiyon (IMT) 10 cm³ diklorometan içerisinde kısmen çözüldü. 0,50 mmol bizmut (III) iyodür (BiI₃) 10 cm³ asetonitril içerisinde kısmen çözünerek üzerine hazırlanan ligand çözeltisi ilave edildi. Oluşan kırmızı renkli çözelti, 3 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. 3 saat sonunda çözeltideki çözücü tamamen uçurularak elde edilen katı 24 saat boyunca vakum etüvünde kurutuldu. Bu işlemde sonra katı üzerine 10 cm³ asetonitril eklenerek 3 saat boyunca 370 °C'de karıştırıldı. 3 saat sonunda çözelti süzülerek oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Bir gün sonra %98 verimle kırmızı renkteki kristaller toplandı.

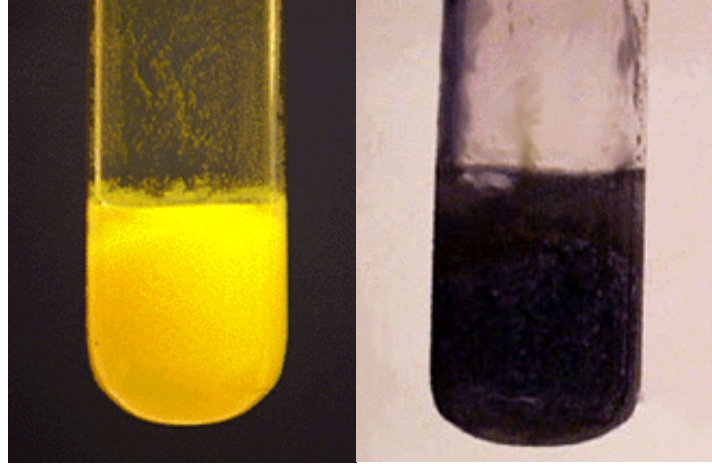


Şekil 9.2. Elde edilen bileşiklerin sentez yöntemleri

9.4. Sentezlenen Bileşiklerin Kalitatif Analizleri

Sentezlenen bileşiklerdeki antimon ve bizmut elementinin varlığını kanıtlamak için bir kalitatif analiz yöntemi geliştirildi. Bu yöntemde bir deney tüpüne sentezlenen antimon (III) halojenür bileşiğinden bir miktar konuldu. Bu bileşik derişik HCl içerisinde tamamen çözüldü. Bu çözeltinin içerisinde bir miktar saf su ilave edildi. Elde edilen karışıma 1M'lık tiyoasetamid çözeltisi eklendi. Bir süre sonra deney tüpünde sarı renkli çökelti meydana geldi. Oluşan bu sarı renkli çökelti sentezlenen bileşikte antimon elementinin var olduğunu göstermektedir.

Bir deney tüpüne sentezlenen bizmut (III) halojenür bileşiğinden bir miktar konuldu. Bu bileşik derişik HCl içerisinde tamamen çözüldü. Bu çözeltinin içerisinde bir miktar saf su ilave edilerek sıcak su banyosuna konuldu. Elde edilen karışıma 1M'lık tiyoasetamid eklendi. Bir süre sonra deney tüpünde siyah renkli çökelti meydana geldi. Oluşan bu siyah renkli çökelti sentezlenen bileşikte bizmut elementinin var olduğunu göstermektedir (Şekil 9.3.)



Şekil 9.3. Antimon ve bizmut testi sonucu oluşan çökeltiler

9.5. Sentezlenen Bileşiklerin Fiziksel Özellikleri

Sentezlenen bütün bileşiklerin erime noktaları belirlenerek ligandın, antimon (III) ve bizmut (III) halojenürlerin erime noktaları ile karşılaştırıldı. Antimon (III) klorürün (SbCl_3) erime noktası $73\text{ }^\circ\text{C}$ (Gmbh, 2018) , antimon (III) bromürün (SbBr_3) erime noktası $96\text{ }^\circ\text{C}$ (Gmbh, 2018), antimon (III) iyodürün (SbI_3) erime noktası $170\text{ }^\circ\text{C}$ (Gmbh, 2018), bizmut (III) klorürün (BiCl_3) erime noktası $232\text{ }^\circ\text{C}$ (Gmbh, 2018), bizmut (III) bromürün (BiBr_3) erime noktası $219\text{ }^\circ\text{C}$ (Gmbh, 2018), bizmut (III) iyodürün (BiI_3) erime noktası $408\text{ }^\circ\text{C}$ (Gmbh, 2018) ve 2-imidazolidintiyonun erime noktası $196\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$ (Gmbh, 2018)'dir. Elde edilen bileşiklerin erime noktaları $[\text{SbCl}_3(\text{IMT})_2]$ için $154\text{-}156\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{SbBr}_3(\text{IMT})_2]$ için $125\text{-}127\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{SbI}_3(\text{IMT})]$ için $155\text{-}158\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{BiCl}_3(\text{IMT})_2]$ için $209\text{-}201\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{BiBr}_3(\text{IMT})_2]$ için $164\text{-}166\text{ }^\circ\text{C}$ ve $[\text{BiI}_3(\text{IMT})]$ için $210\text{-}216\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Sentezlenen bileşiklerin erime noktası sıcaklıklarının kullanılan kimyasal maddelerin erime noktası sıcaklıklarından farklı olması yeni bileşiklerin sentezlendiğinin bir kanıtıdır. Ayrıca sentezlenen altı yeni bileşiğin erime noktası aralıklarının az olması bu bileşiklerin saf olduğunu göstermektedir.

Elde edilen antimon (III) halojenür bileşiklerinin $125\text{-}158\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında, bizmut (III) bileşiklerinin ise $164\text{-}216\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında olduğu belirlenmiştir. Erime noktası tanecikler arası kuvvetlere bağlıdır. Tanecikleri büyük ve etkileşimi daha güçlü olan maddelerin erime noktaları daha yüksektir. Elde edilen bileşiklerin erime noktaları incelendiğinde $[\text{SbBr}_3(\text{IMT})_2]$ ve $[\text{BiBr}_3(\text{IMT})_2]$ bileşiklerinin diğer sentezlenen bileşiklerden daha düşük erime noktasına sahip olduğu gözlenmiştir. Buna göre bu iki bileşiğin moleküller arası etkileşimi diğer dört bileşiğinkinden daha zayıftır.

[SbCl₃(IMT)₂] (1), [BiCl₃(IMT)₂] (4) ve [BiBr₃(IMT)₂] (5) bileşikleri sarı renkte; [SbBr₃(IMT)₂] (2) ve [SbI₃(IMT)] (3) bileşikleri turuncu renkte ve [BiI₃(IMT)] (6) bileşiği de kırmızı renktedir.

Sentezlenen bileşiklerin molar iletkenlik analizi dimetilsülfoksit çözücüsü içerisinde yapılmıştır. Yapılan literatür araştırması sonucunda dimetilsülfoksit içerisinde molar iletkenlik değeri 50-90 Ω⁻¹cm²mol⁻¹ aralığında olan bileşikler 1:1 elektrolit, 110-195 Ω⁻¹cm²mol⁻¹ aralığında olan bileşiklerin 1:2 elektrolit, 200-240 Ω⁻¹cm²mol⁻¹ aralığında olan bileşiklerin 1:3 elektrolit olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca molar iletkenlik değeri <50 Ω⁻¹cm²mol⁻¹ olan bileşikler ise nötral yapıda olduğu belirlenmiştir (Imran ve ark. 2013). Sentezlenen bileşiklerin molar iletkenlik değerleri dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüsü içerisinde ölçülerek sırasıyla 8,3 Ω⁻¹cm²mol⁻¹, 5,3 Ω⁻¹cm²mol⁻¹, 12,4 Ω⁻¹cm²mol⁻¹, 6,7 Ω⁻¹cm²mol⁻¹, 7,9 Ω⁻¹cm²mol⁻¹ ve 12,3 Ω⁻¹cm²mol⁻¹ (1-6 bileşikleri için) olarak bulunmuştur. Sentezlenen bileşiklerin tümünde dimetilsülfoksit çözücüsünde molar iletkenlik değerleri <50 Ω⁻¹cm²mol⁻¹ olduğundan bileşiklerin nötral olduğu tespit edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük testleri farklı polarlıktaki çözücülerde yapılmıştır. Buna göre [SbCl₃(IMT)₂] (1), [BiCl₃(IMT)₂] (4) bileşikleri metanol (CH₃OH), asetonitril (CH₃CN), aseton, tetrahidrofuran (THF) ve dimetilsülfoksit (DMSO) çözücülerinde, [SbBr₃(IMT)₂] (2), [SbI₃(IMT)] (3), [BiBr₃(IMT)₂] (5) ve [BiI₃(IMT)] (6) bileşikleri de asetonitril (CH₃CN), aseton, tetrahidrofuran (THF) ve dimetilsülfoksit (DMSO) çözücülerinde tamamen çözülmüştür. Sentezlenen altı yeni bileşiğe ait fiziksel özellikleri Tablo 15'de gösterilmektedir.

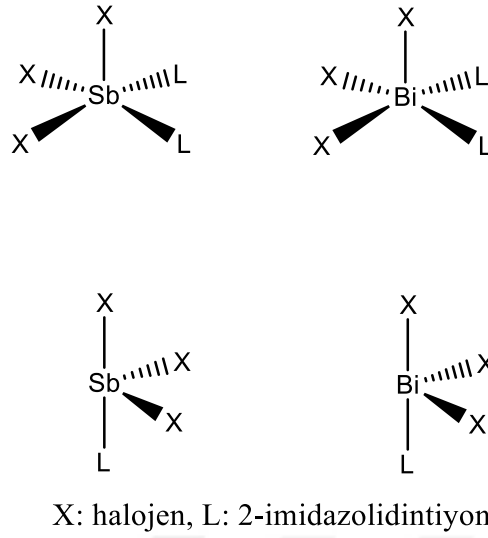
[SbCl₃(IMT)₂] (1), [SbBr₃(IMT)₂] (2), [SbI₃(IMT)] (3), [BiCl₃(IMT)₂] (4), [BiBr₃(IMT)₂] (5) ve [BiI₃(IMT)] (6) bileşiklerinin elementel analizleri yapılmıştır (Tablo 16). Bu elementel analiz değerlerine göre [SbCl₃(IMT)₂], [SbBr₃(IMT)₂], [BiCl₃(IMT)₂] ve [BiBr₃(IMT)₂] bileşiklerinde antimon ve bizmutun koordinasyon sayısı beş, [SbI₃(IMT)] ve [BiI₃(IMT)] bileşiklerinde ise antimon ve bizmutun koordinasyon sayısı dördür. Antimon ve bizmutun üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri nedeniyle [SbCl₃(IMT)₂], [SbBr₃(IMT)₂], [BiCl₃(IMT)₂] ve [BiBr₃(IMT)₂] bileşiklerindeki geometri kare piramit, [SbI₃(IMT)] ve [BiI₃(IMT)] bileşiklerinde ise geometri psödo üçgen çift piramittir (Şekil 9.4).

Tablo 9.1. Sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri

Bileşikler	Renk	Verim (%)	Erime Noktası (°C)	Molar İletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)	Çözünürlük
[SbCl ₃ (IMT) ₂] (1)	Sarı	91	154-156	8,3	CH ₃ OH, CH ₃ CN, aseton, THF, DMSO
[SbBr ₃ (IMT) ₂] (2)	Turuncu	83	125-127	5,3	CH ₃ CN, aseton, THF, DMSO
[SbI ₃ (IMT)] (3)	Turuncu	96	155-158	12,4	CH ₃ CN, aseton, THF, DMSO
[BiCl ₃ (IMT) ₂] (4)	Sarı	83	209-211	6,7	CH ₃ OH, CH ₃ CN, aseton, THF, DMSO
[BiBr ₃ (IMT) ₂] (5)	Sarı	91	164-166	7,9	CH ₃ CN, aseton, THF, DMSO
[BiI ₃ (IMT)] (6)	Kırmızı	98	210-216	12,3	CH ₃ CN, aseton, THF, DMSO

Tablo 9.2. Sentezlenen bileşiklerin elemental analiz değerleri: Deneysel (Hesaplanan)

Bileşikler	%C	%H	%N	%S
[SbCl ₃ (IMT) ₂] (1)	16,56 (16,66)	2,87 (2,80)	12,79 (12,96)	14,78 (14,83)
[SbBr ₃ (IMT) ₂] (2)	12,68 (12,74)	2,09 (2,14)	9,83 (9,90)	11,41 (11,33)
[SbI ₃ (IMT)] (3)	5,96 (5,96)	1,00 (1,00)	4,63 (4,63)	5,30 (5,30)
[BiCl ₃ (IMT) ₂] (4)	13,75 (13,87)	2,38 (2,33)	10,73 (10,78)	12,46 (12,34)
[BiBr ₃ (IMT) ₂] (5)	11,15 (11,04)	1,79 (1,85)	8,48 (8,58)	9,76 (9,82)
[BiI ₃ (IMT)] (6)	5,26 (5,21)	0,83 (0,87)	4,01 (4,05)	4,53 (4,63)



Şekil 9.4. Sentezlenen bileşiklerin geometriler

9.6. Kırmızı Ötesi (Infrared) Spektroskopisi

Elektromanyetik spektrumunda görünür bölge ve mikrodalgalar arasında bulunan ve dalga boyları 0,8-500 μm aralığındaki ışınlar kırmızı ötesi (infrared) ışınlarıdır. 0,8-2,5 μm ($12500-4000\text{ cm}^{-1}$) bölgesine yakın kırmızı ötesi, 2,5-25 μm ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) bölgesine kırmızı ötesi ve 25-500 μm ($400-20\text{ cm}^{-1}$) bölgesine uzak kırmızı ötesi denir (Stuart 2004). Infrared spektrumları, bilinmeyen bir veya birden fazla bileşiğin soğurma bandlarından yapıdaki fonksiyonlu grupların varlığına karar vermek için gereklidir. Ayrıca bilinmeyen bir bileşiğin, bilinen bir madde ile aynı olup olmadığına karar vermek için de infrared spektrumlarından faydalanılmaktadır (Erdil 2008).

Infrared bölgesinde soğurma, molekülün titreşme ve dönme düzeylerini uyarmaktadır. Infrared soğurma bandları olarak görülen titreşmeler, molekülde yer alan bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişim yapabilmektedir. İki şekilde titreşme hareketi bulunmaktadır: a) Gerilme titreşmesi ve b) Eğilme titreşmesi. Gerilme titreşmesi ile bağ eksenini boyunca ritmik hareket anlaşılır; eğilme titreşmesi ise aynı atoma doğru olan bağ açılarının değişmesi ve atomların moleküldeki hareketidir (Erdil 2008).

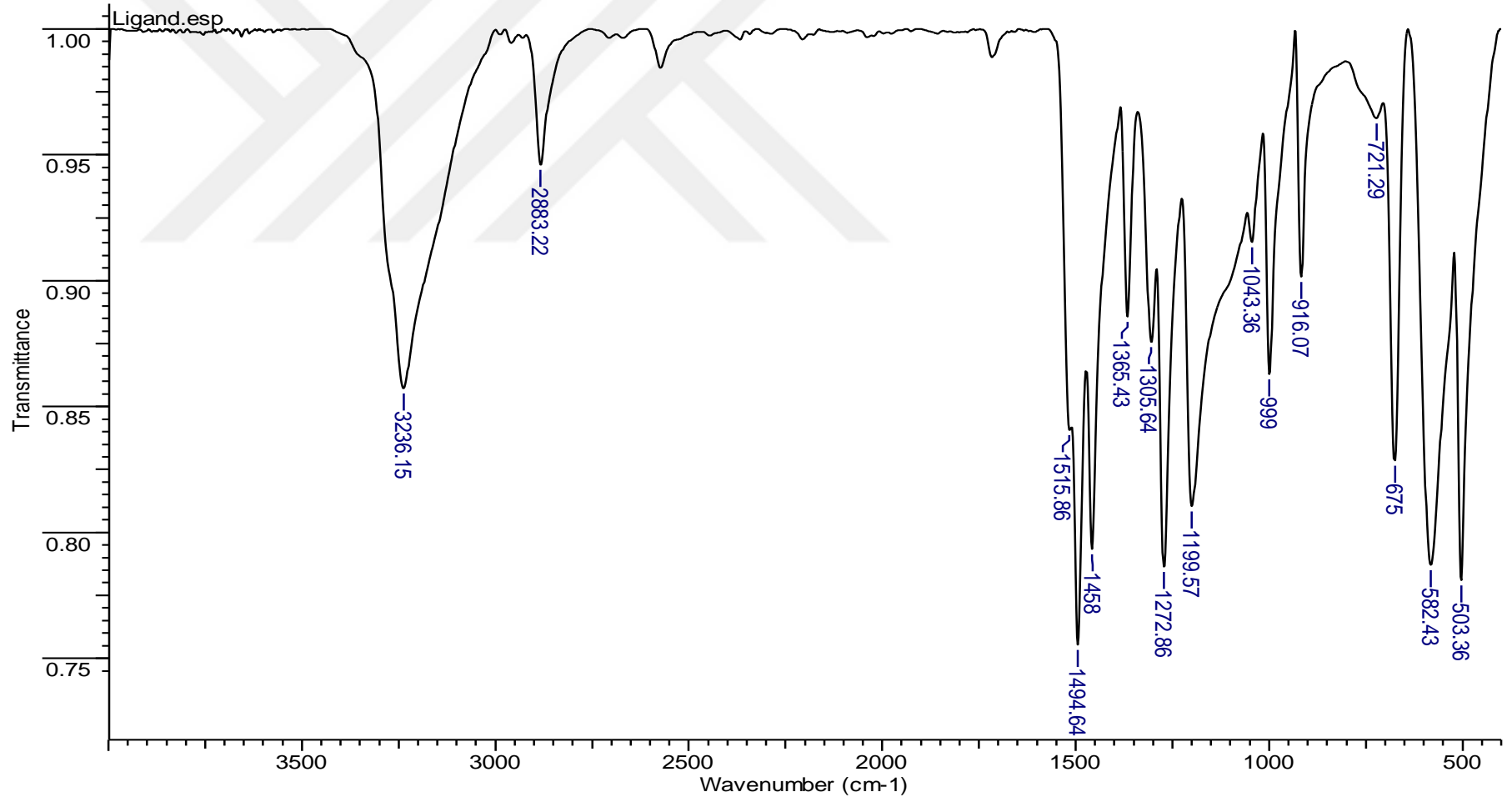
Infrared spektrometresinin temel parçaları, ışık kaynağı, monokromatör ve detektördür. Işık kaynağı olarak silisyum karbür veya Zr, Y, Er oksitlerinin karışımından yapılan seramik çubuklar kullanılmaktadır. Monokromatör olarak ise bir prizma yada kırınım ızgarası seçilmektedir. Kırınım ızgarası, prizmalara göre daha yüksek frekansta yarılmaya sağladığı için modern infrared spektrometrelerinde daha çok kullanılmaktadır. Infrared

spektrometrelerinde dedektör olarak en fazla termopiller kullanılmaktadır (Skoog ve ark. 2013).

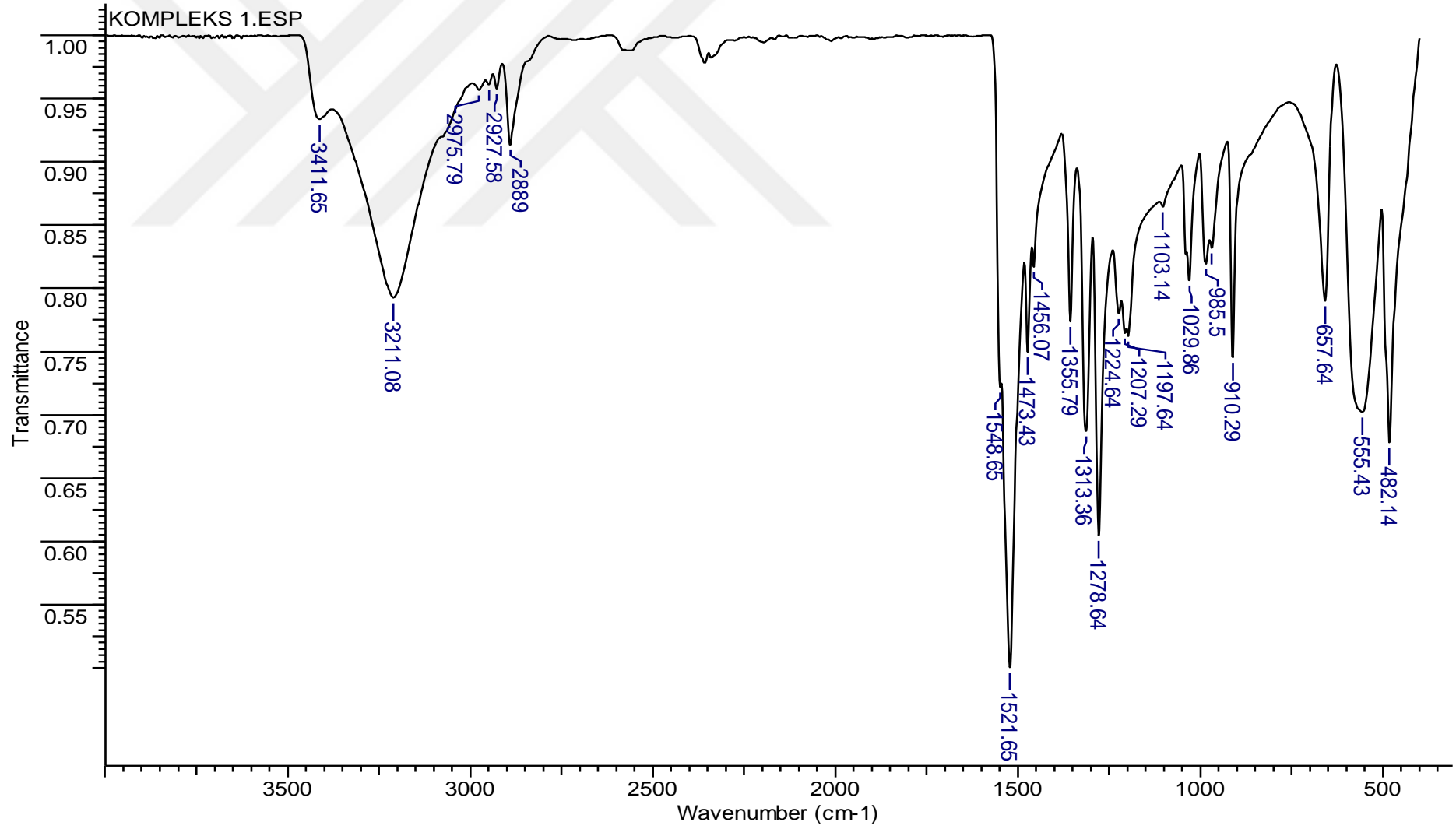
2-İmidazolidintiyon, $[\text{SbCl}_3(\text{IMT})_2]$ (1), $[\text{SbBr}_3(\text{IMT})_2]$ (2) , $[\text{SbI}_3(\text{IMT})]$ (3), $[\text{BiCl}_3(\text{IMT})_2]$ (4), $[\text{BiBr}_3(\text{IMT})_2]$ (5) ve $[\text{BiI}_3(\text{IMT})]$ (6) bileşiklerinin yapılarında bulunan fonksiyonel gruplara ait bazı titreşim bandları Tablo 18’de verilmiştir. Tiyoamid türevi ligandlara ait karakteristik dört bandı bulunmaktadır. Tiyoamid I ve II bandları $\nu(\text{CN})$, tiyoamid III ve IV bandları ise $\nu(\text{CS})$ titreşimleri hakkında bilgi vermektedir. Ayrıca tiyoamid türevi bileşiklerin yapısında bulunan N-H bağına ait titreşim frekansları da gözlenmektedir (Yarar ve ark. 2018). Serbest haldeki 2-imidazolidintiyonun tiyoamid I ve II bandları sırasıyla 1458 cm^{-1} (Humayun ve ark. 2010) ve 1306 cm^{-1} (Yarar ve ark. 2018), tiyoamid III ve IV bandları sırasıyla 999 cm^{-1} ve 503 cm^{-1} (Beheshti ve ark. 2005) ve $\nu(\text{NH})$ bağı titreşimi ise 3236 cm^{-1} (Beheshti ve ark. 2007) frekans değerlerinde saptanmıştır. Sentezlenen bileşiklerin infrared spektrumları ile serbest haldeki 2-imidazolidintiyonun infrared spektrumu karşılaştırıldığında en büyük kayma değerlerinin tiyoamid III ve tiyoamid IV bandlarında yani karbon-kükürt bağına gerçekleştiği gözlenmektedir. Bu verilere göre 2-imidazolidintiyon antimon ve bizmut iyonlarına yapısında bulunan kükürt donör atomu üzerinden bağlanmıştır .

Tablo 9.3. Serbest ligand ve antimon (III) ve bizmut (III) bileşiklerine ait karakteristik titreşim frekansları

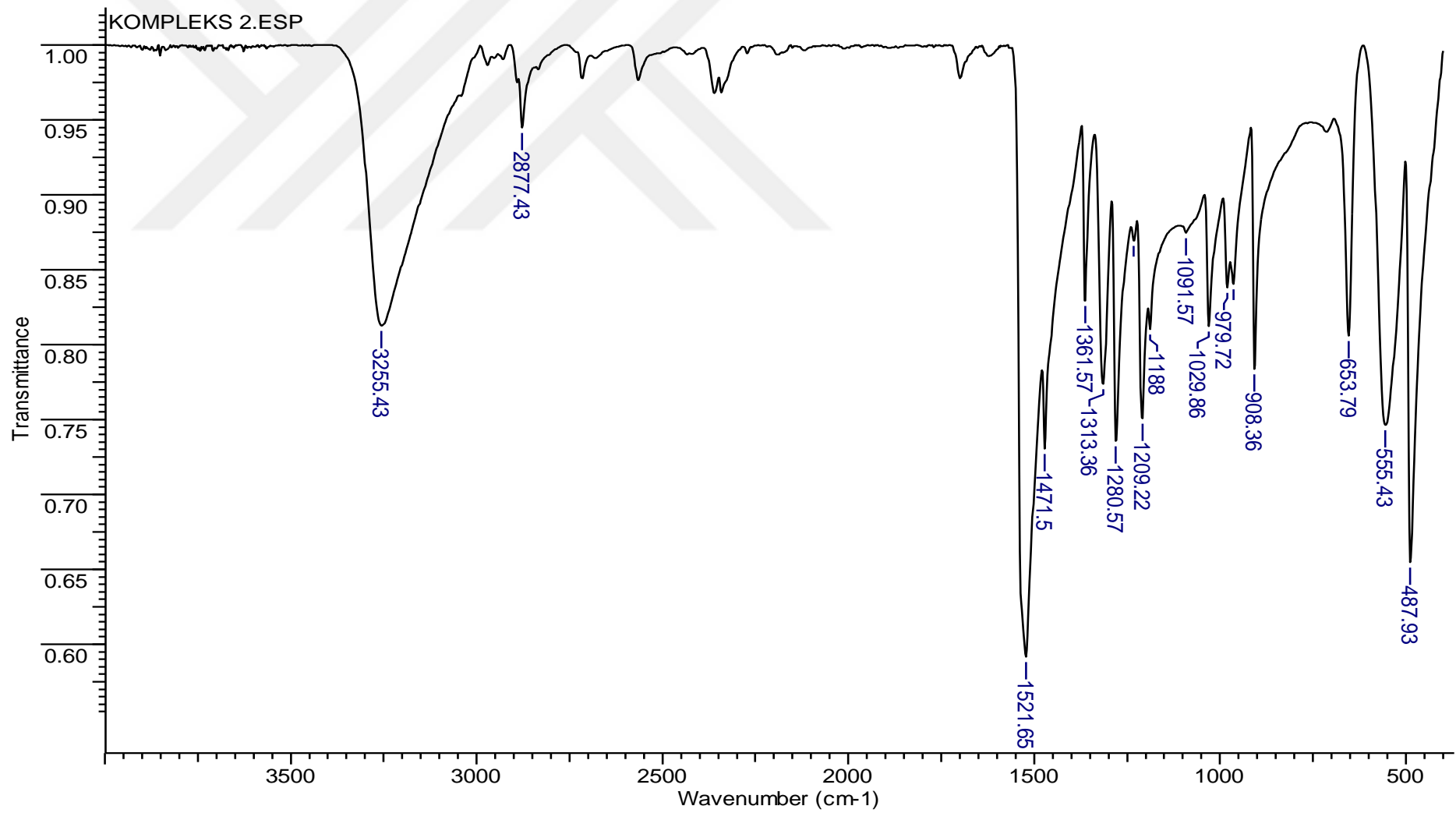
Bileşikler	$\nu(\text{N-H})$	Tiyoamid I	Tiyoamid II	Tiyoamid III	Tiyoamid IV
IMT	3236	1458	1306	999	503
1	3211	1473	1313	1029	482
2	3255	1471	1313	1029	487
3	3330	1471	1309	1031	487
4	3261	1473	1315	1029	489
5	3263	1471	1315	1029	487
6	3261	1469	1309	1031	489



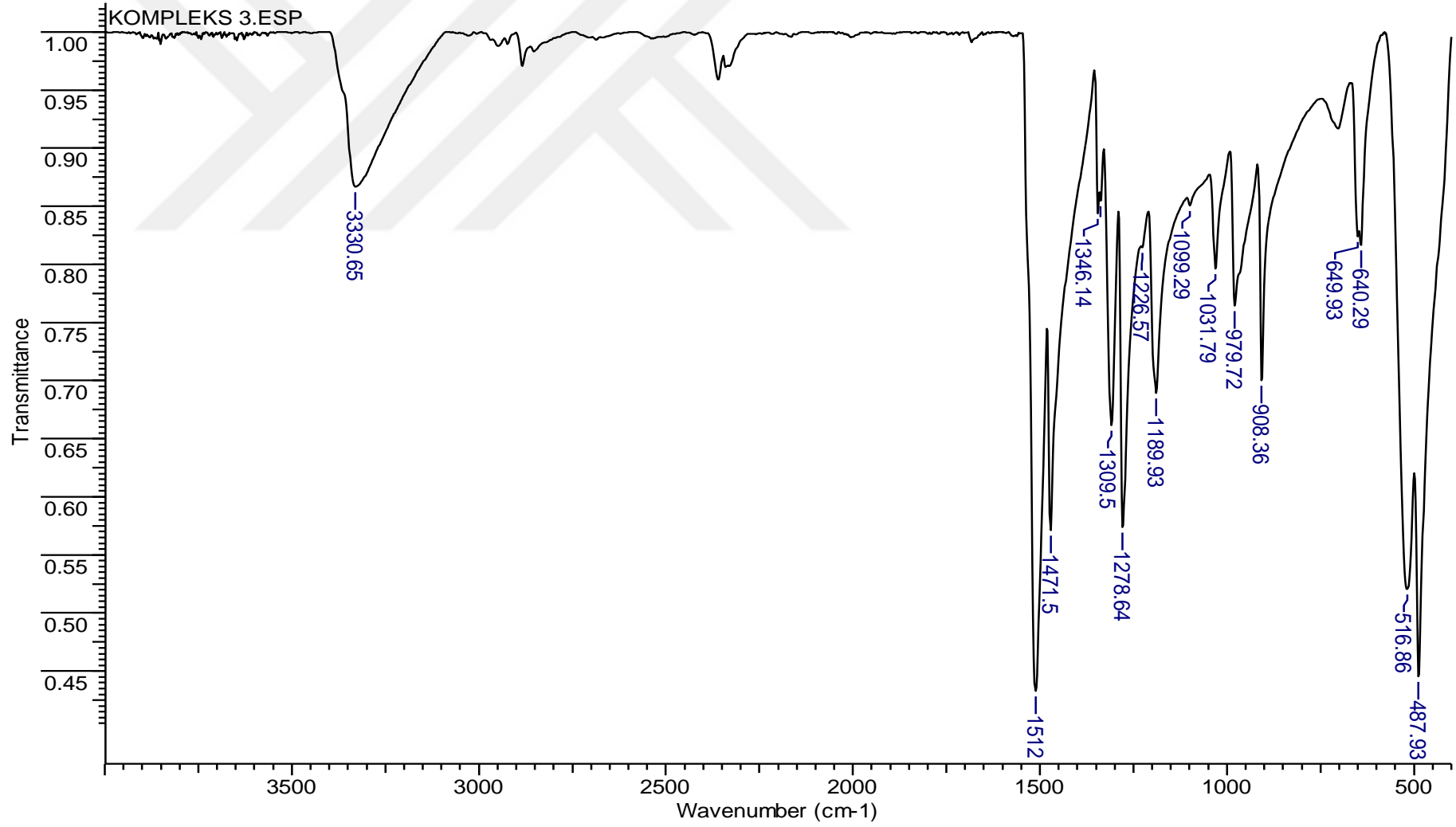
Şekil 9.5. 2-imidazolidintiyonun infrared spektrumu



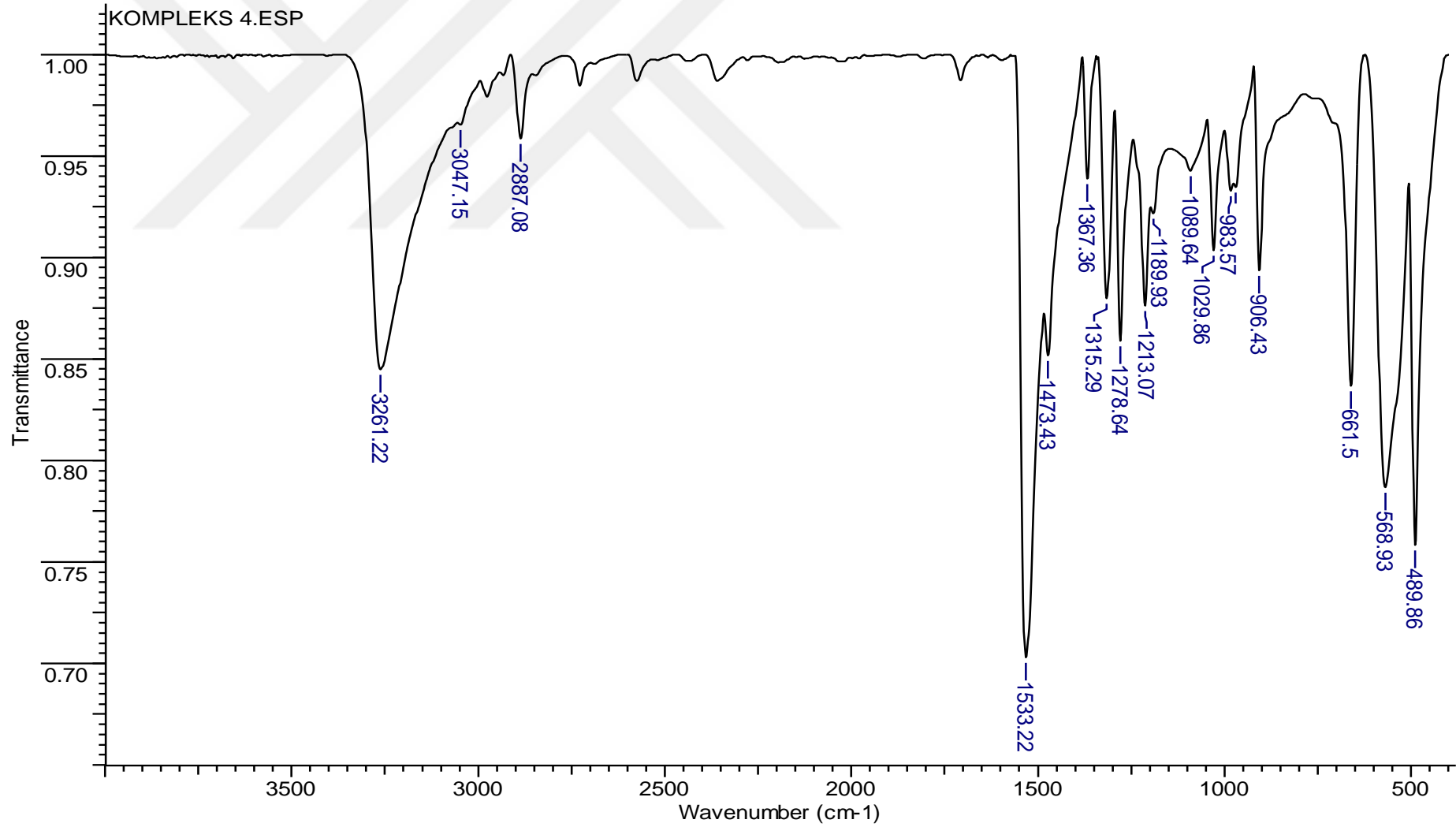
Şekil 9.6. $[\text{SbCl}_3(\text{IMT})_2]$ (1) bileşiğinin infrared spektrumu



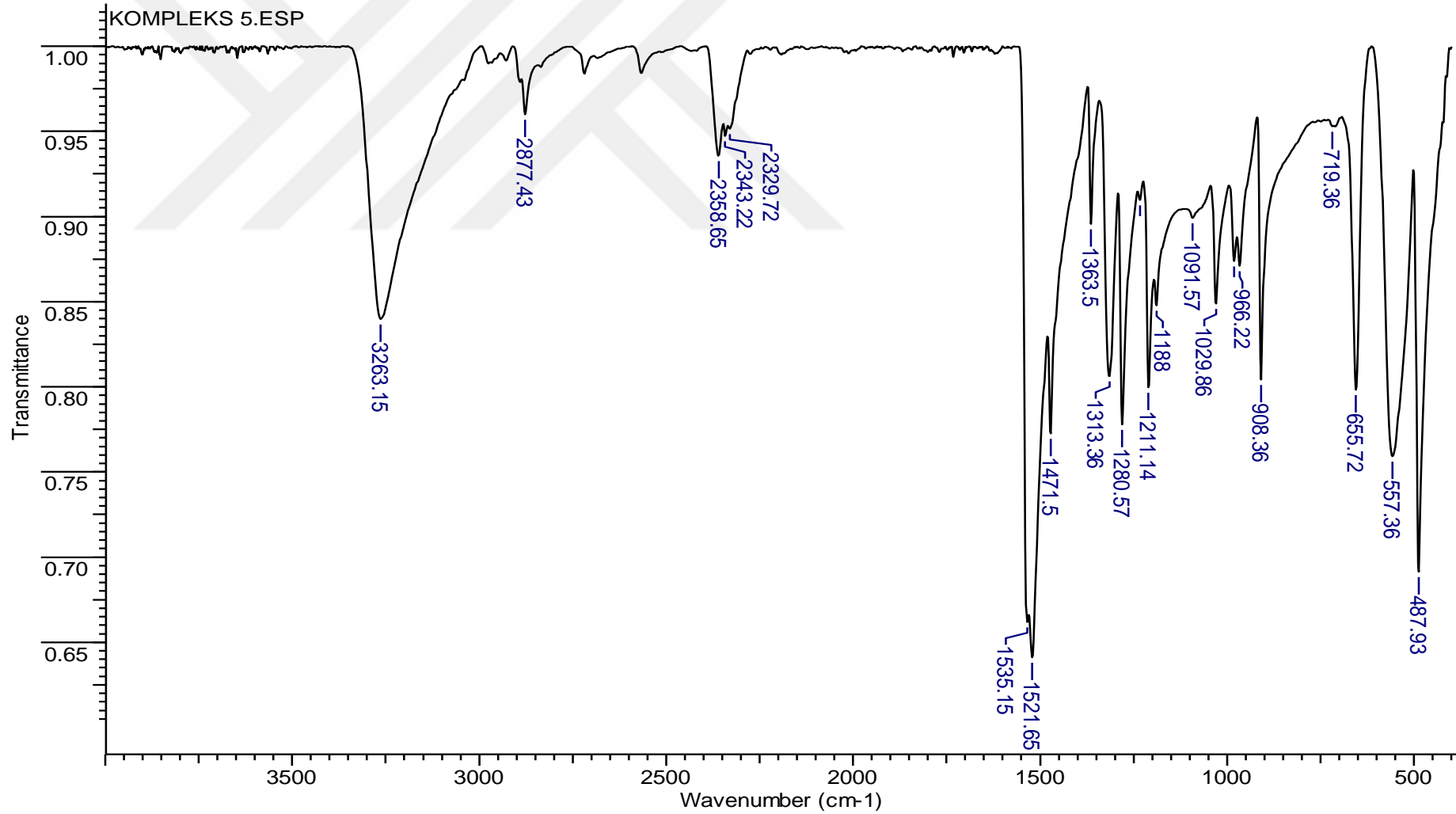
Şekil 9.7. $[\text{SbBr}_3(\text{IMT})_2]$ (2) bileşiğinin infrared spektrumu



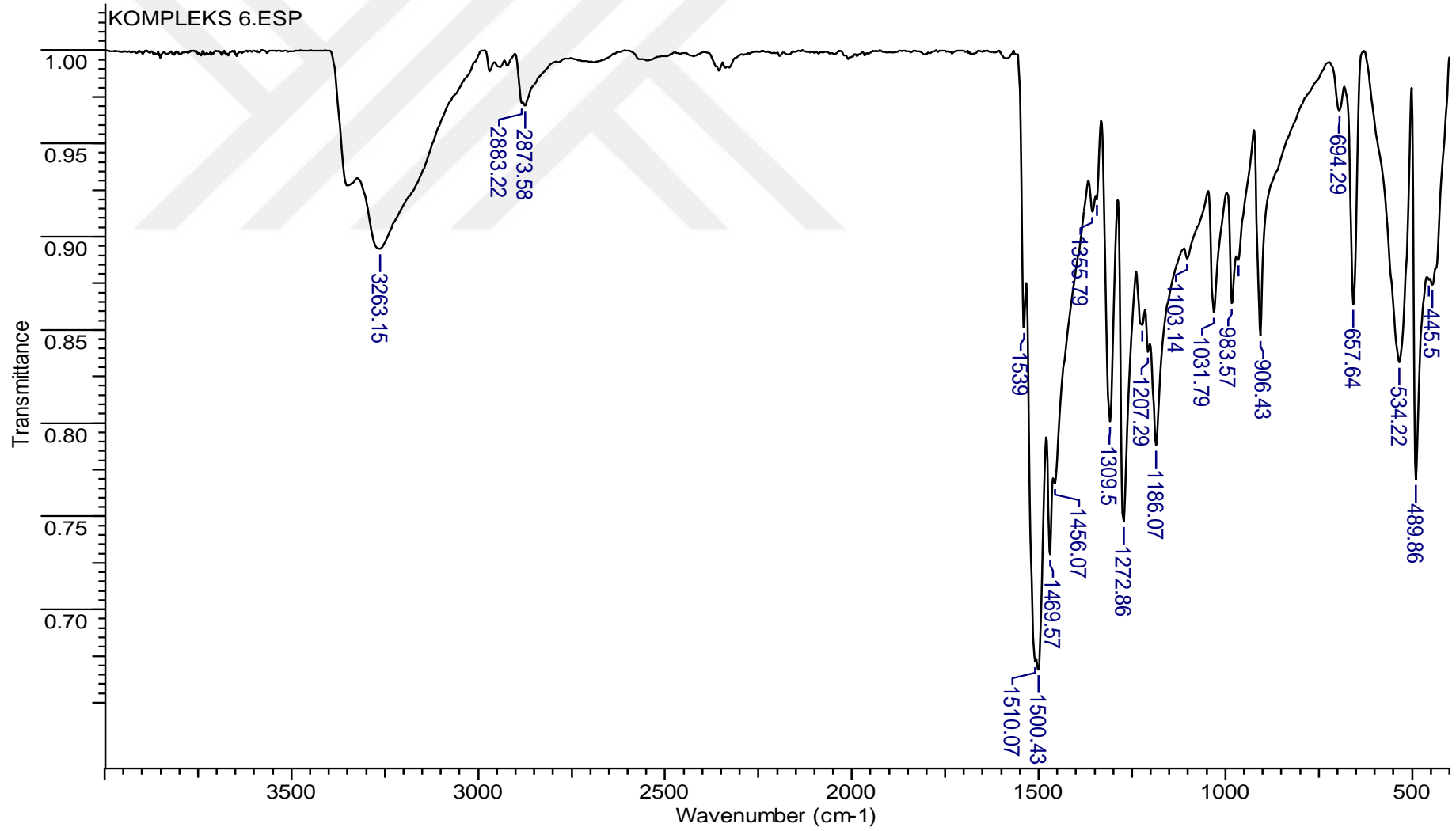
Şekil 9.8. [SbI₃(IMT)] (3) bileşiğinin infrared spektrumu



Şekil 9.9. [BiCl₃(IMT)₂] (4) bileşiğinin infrared spektrumu



Şekil 9.10. $[\text{BiBr}_3(\text{IMT})_2]$ (5) bileşiğinin infrared spektrumu



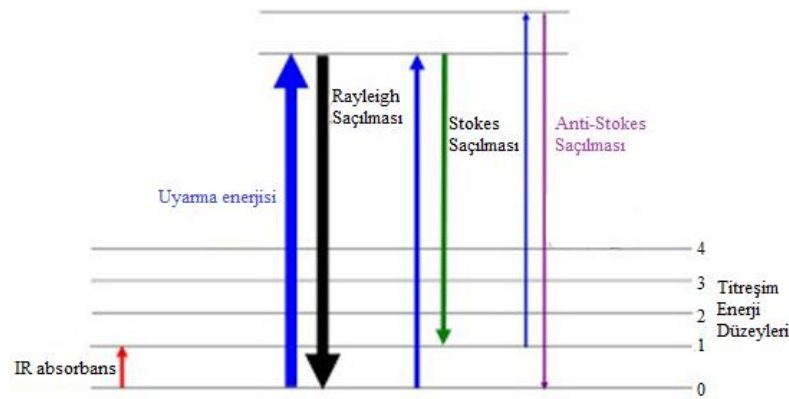
Şekil 9.11. $[BiI_3(IMT)]$ (6) bileşiğinin infrared spektrumu

9.7. Raman Spektroskopisi

Hintli bilim adamı C.V. Raman, 1928’de bazı moleküllerin gelen ışının bir kısmının saçılmasına neden olduğunu, görünür bölgedeki saçılan ışınların dalga boyunun gelen ışığına göre farklı olduğunu ve ayrıca dalga boyundaki bu değişimlerden saçılmaya yol açan moleküllerin yapısından kaynaklandığını keşfetti (Erdik 2008). Bu buluşuyla 1931 Nobel fizik ödülünü kazanmıştır. Raman ve infrared spektrumları birbirlerine benzer olmasına karşın, IR-aktif gruplar ve Raman-aktif gruplar birbirlerinden çok farklı olduğu için bu iki spektroskopik metodu birbirlerinin bütünleyicisidir (Erdik 2008).

Raman spektroskopisi moleküler titreşimleri dayanan bir önemli yöntemdir. Raman etkisi enerji düzey diyagramları (Şekil 72) kullanılarak açıklanabilir. Bir madde foton ile uyarıldığında molekülün enerjisi yükselerek temel halden uyarılmış düzeye çıkar. Uyarılmış düzeydeki molekül foton emisyonu ile temel elektronik düzeye geri döner (Smith ve ark. 2005).

Eğer saçılan fotonun frekansı ile uyarımadaki fotonun frekansı aynı ise buna Rayleigh saçılması adı verilir. Diğer yandan fotonun frekansı değişirse raman saçılması olarak adlandırılır ve iki şekilde gerçekleşir. Saçılan fotonun enerjisi daha düşükse stokes raman saçılması, saçılan fotonun enerjisi daha yüksekse anti-stokes raman saçılması olarak isimlendirilir (Movasaghi ve ark. 2007).



Şekil 9.12. Enerji düzeyleri ve raman saçılması

Serbest haldeki 2-imidazolidintiyon ve sentezlenen altı yeni bileşiğin raman spektrumları elde edilmiştir. Bu raman spektrumlarında antimon-halojenür, antimon-kükürt, bizmut-halojenür ve bizmut-kükürt titreşim frekansları belirlenmiştir (Tablo 17).

[SbCl₃(IMT)₂] (1) bileşiğinin raman spektrumunda 323 cm⁻¹'deki pik antimon-sülfür titreşimini göstermektedir (A.Han ve ark. 2014). 289 cm⁻¹'deki pik antimon ile klor (terminal) titreşimini (A.Han ve ark. 2014), 253 cm⁻¹'deki pik ise antimon iyonları arasında köprü oluşturan klor ile antimonun titreşimine aittir. Buna göre [SbCl₃(IMT)₂] (1) bileşiği dimerik yapıdadır.

[SbBr₃(IMT)₂] (2) bileşiğinin raman spektrumunda antimon-kükürt titreşimine ait pik 343 cm⁻¹'de gözlenmiştir (A.Han ve ark. 2014). Bu bileşiğin raman spektrumunda bulunan 224 cm⁻¹'deki pik antimon-brom (terminal) titreşimini (Ozturk 2009), 142 cm⁻¹'deki pik ise antimon iyonları arasında köprü oluşturan brom atomu ile antimonun titreşimine aittir (Ozturk 2009). Buna göre [SbBr₃(IMT)₂] (2) bileşiği dimerik yapıdadır.

[SbI₃(IMT)] (3) bileşiğinin raman spektrumunda antimon-kükürt titreşimine ait pik 338 cm⁻¹'de gözlenmiştir (A.Han ve ark. 2014). Bu bileşiğin raman spektrumunda bulunan 163 cm⁻¹'deki pik antimon-iyot (terminal) titreşimini (Ozturk 2010), 139 cm⁻¹'deki pik ise antimon iyonları arasında köprü oluşturan iyot atomu ile antimonun titreşimine aittir (Ozturk 2009). Buna göre [SbI₃(IMT)₂] (3) bileşiği polimerik yapıdadır.

[BiCl₃(IMT)₂] (4) bileşiğinin raman spektrumunda bizmut-kükürt titreşimine ait pik 330 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bu bileşiğin raman spektrumunda bulunan 222 cm⁻¹'deki pik bizmut-klor (terminal) titreşimini, 168 cm⁻¹'deki pik ise bizmut iyonları arasında köprü oluşturan klor atomu ile bizmutun titreşimine aittir (Yarar ve ark. 2018). Buna göre [BiCl₃(IMT)₂] bileşiği dimeriktir.

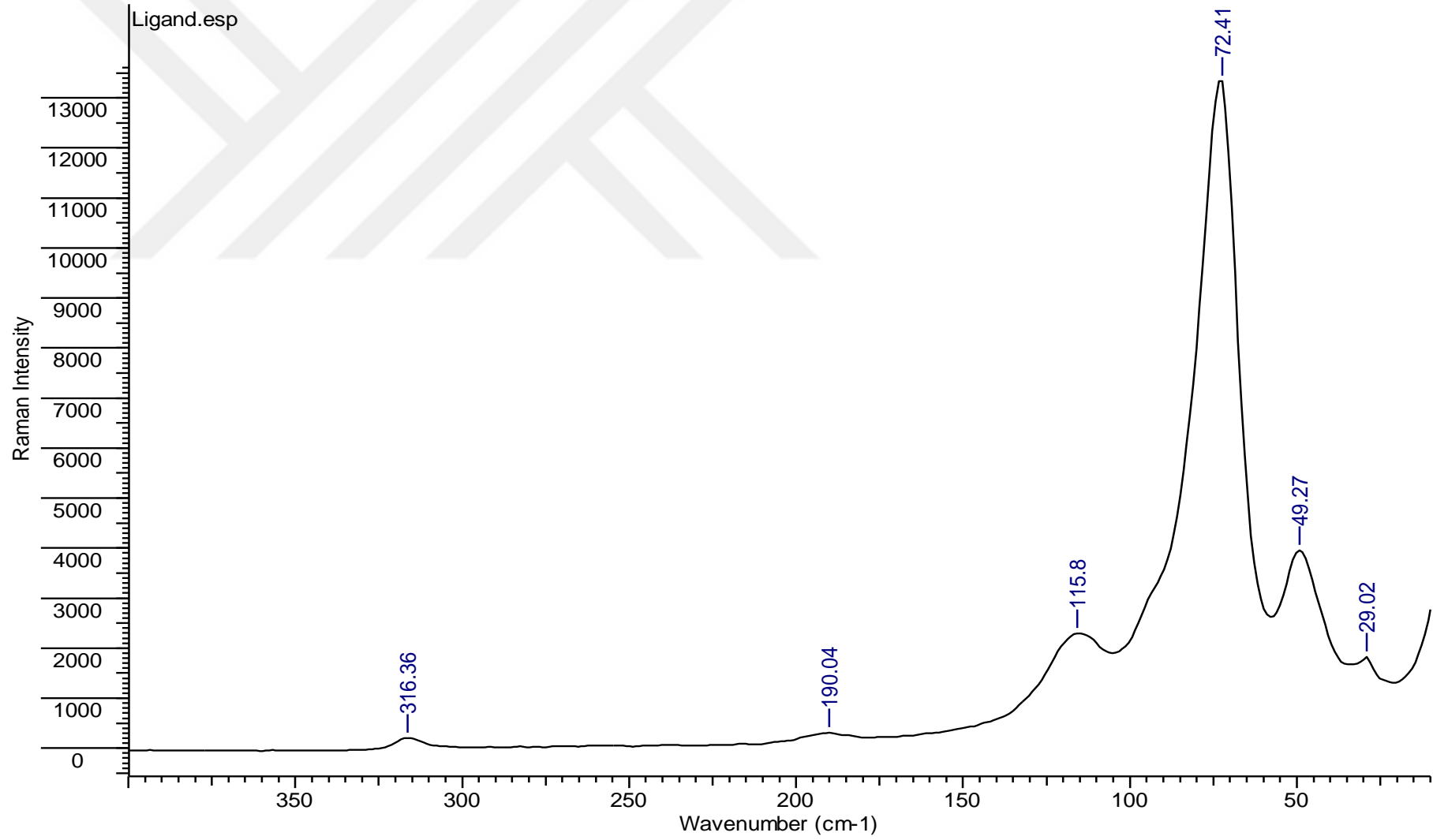
[BiBr₃(IMT)₂] (5) bileşiğinin raman spektrumunda bizmut-kükürt titreşimine ait pik 338 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bu bileşiğin raman spektrumunda bulunan 221 cm⁻¹'deki pik bizmut-brom (terminal) titreşimini, 142 cm⁻¹'deki pik ise bizmut iyonları arasında köprü oluşturan brom atomu ile bizmutun titreşimine aittir. Buna göre [BiBr₃(IMT)₂] bileşiği dimerik yapıdadır.

[BiI₃(IMT)] (6) bileşiğinin raman spektrumunda bizmut-kükürt titreşimine ait pik 324 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bu bileşiğin raman spektrumunda bulunan 164 cm⁻¹'deki pik bizmut-iyot (terminal) titreşimini, 119 cm⁻¹'deki pik ise bizmut iyonları arasında köprü oluşturan iyot atomu ile bizmutun titreşimine aittir. Buna göre [BiI₃(IMT)] bileşiği polimeriktir.

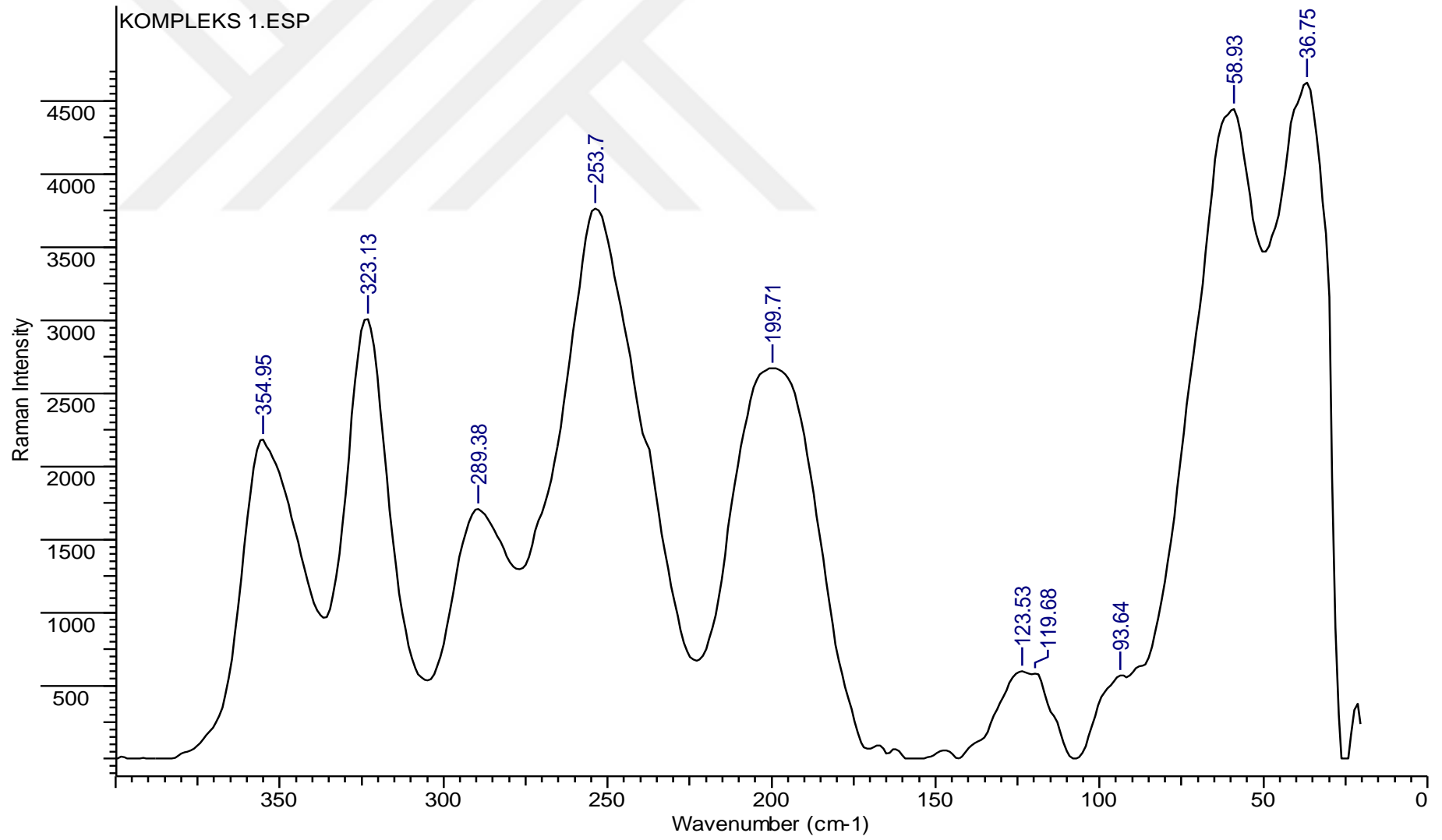
2-İmidazolidintiyonun ve sentezlenen altı yeni bileşiği raman spektrumları aşağıda verilmiştir.

Tablo 9.4. Sentezlenen bileşiklerin raman spektrum değerleri (cm⁻¹)

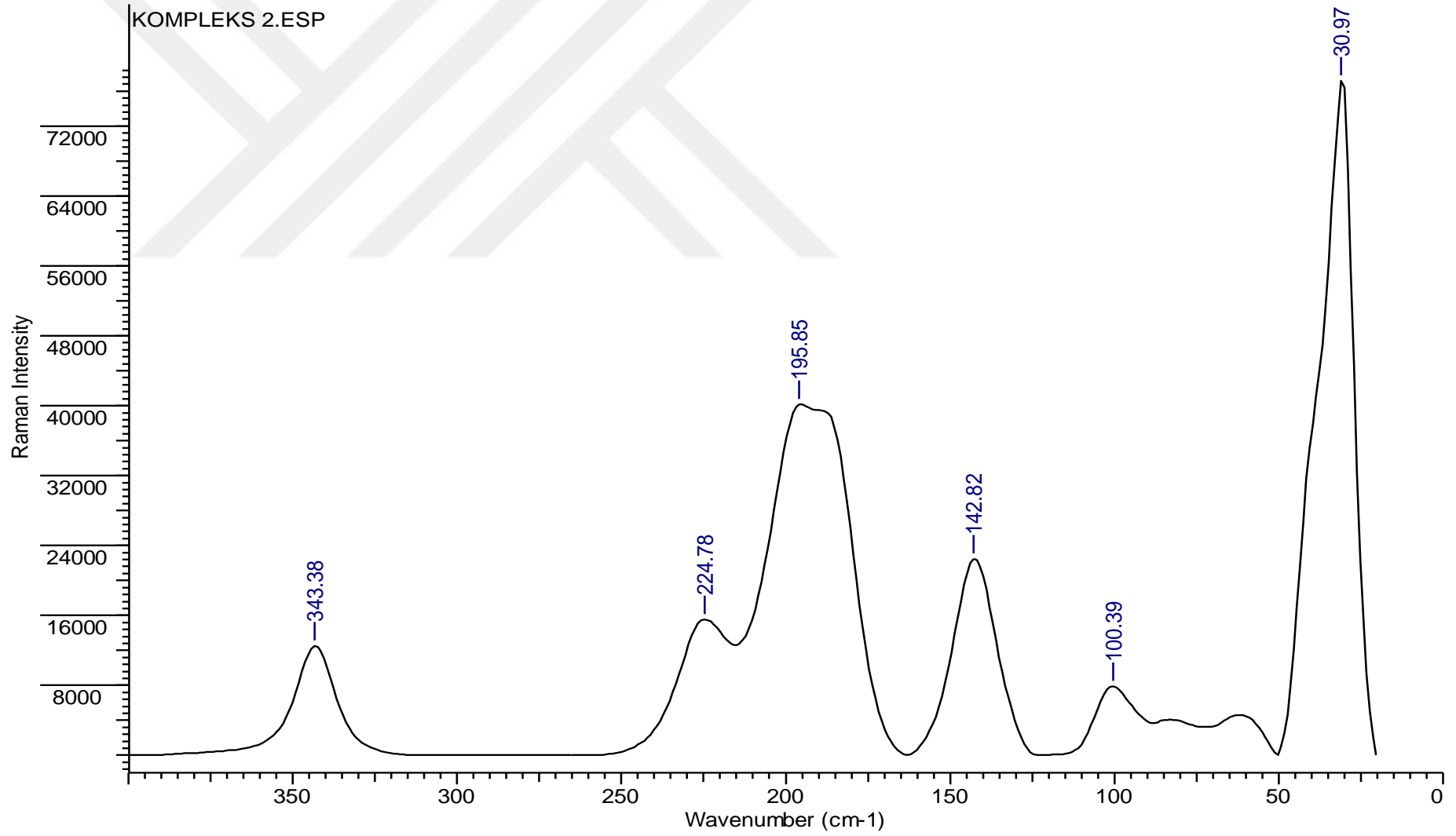
Bileşikler	Raman Spektrum Değerleri		
	v(M-S)	v(M-X)	
		terminal	köprü
[SbCl ₂ (μ ₂ -Cl)(IMT) ₂] ₂ (1)	323	289	253
[SbBr ₂ (μ ₂ -Br)(IMT) ₂] ₂ (2)	343	224	142
[SbI ₂ (μ ₂ -I)(IMT)] _n (3)	338	163	139
{[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(IMT) ₂] ₂ } (4)	330	222	168
{[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(IMT) ₂] ₂ } (5)	338	221	142
{[BiI(μ ₂ -I) ₂ (IMT)] _n } (6)	324	164	119



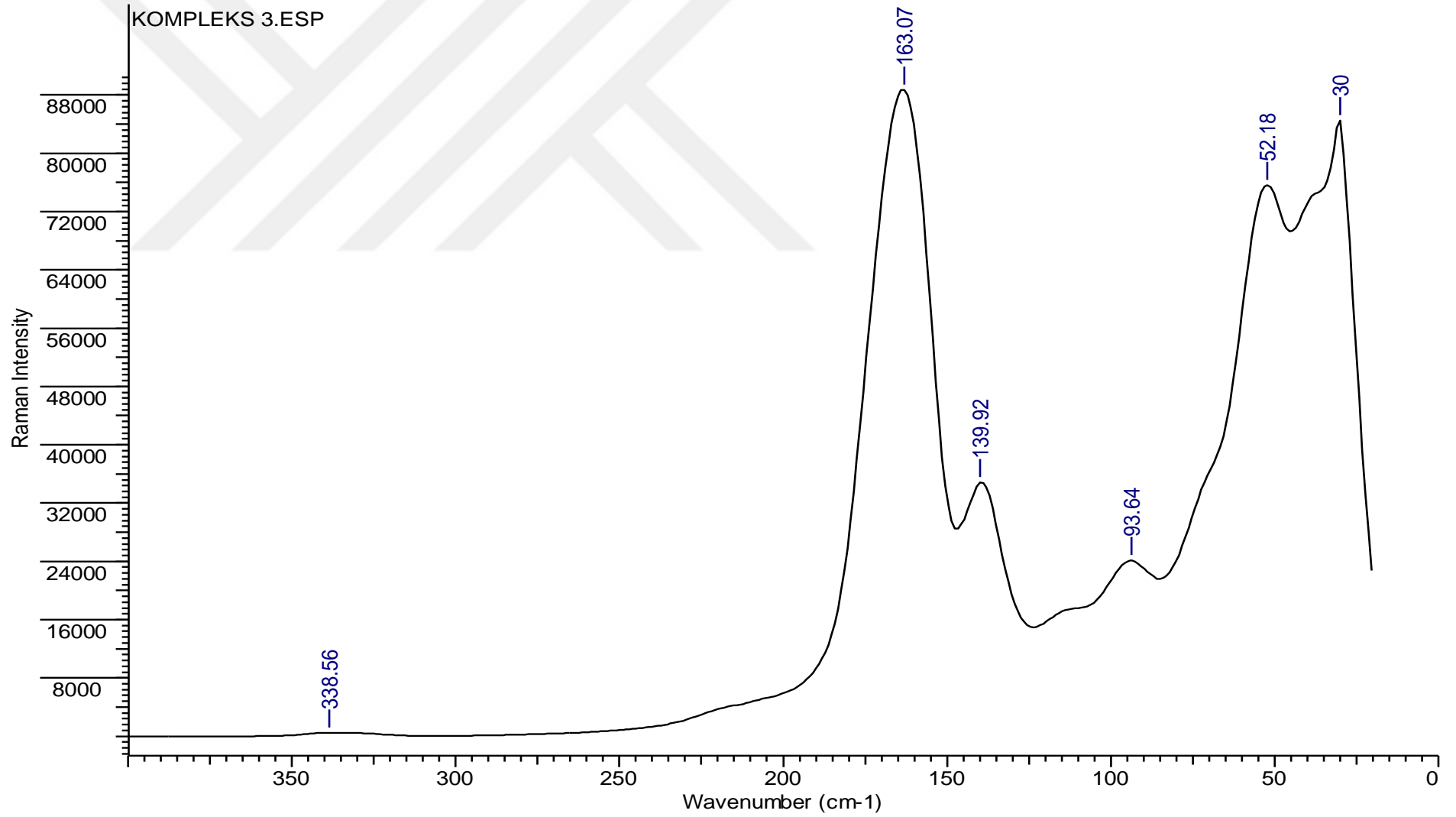
Şekil 9.13. Ligandın raman spektrumu



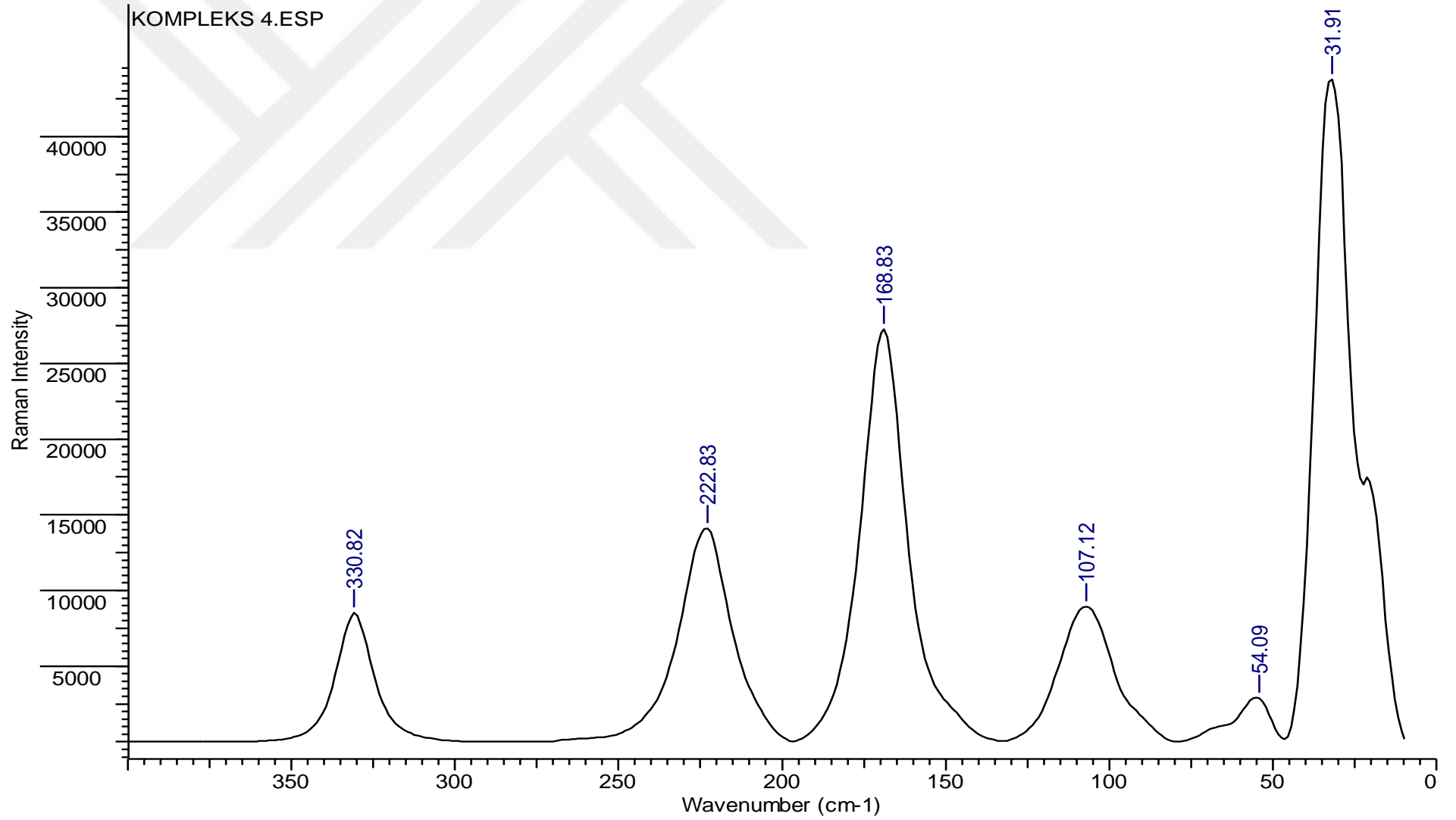
Şekil 9.14. $[\text{SbCl}_3(\text{IMT})_2]$ (1) bileşiğinin raman spektrumu



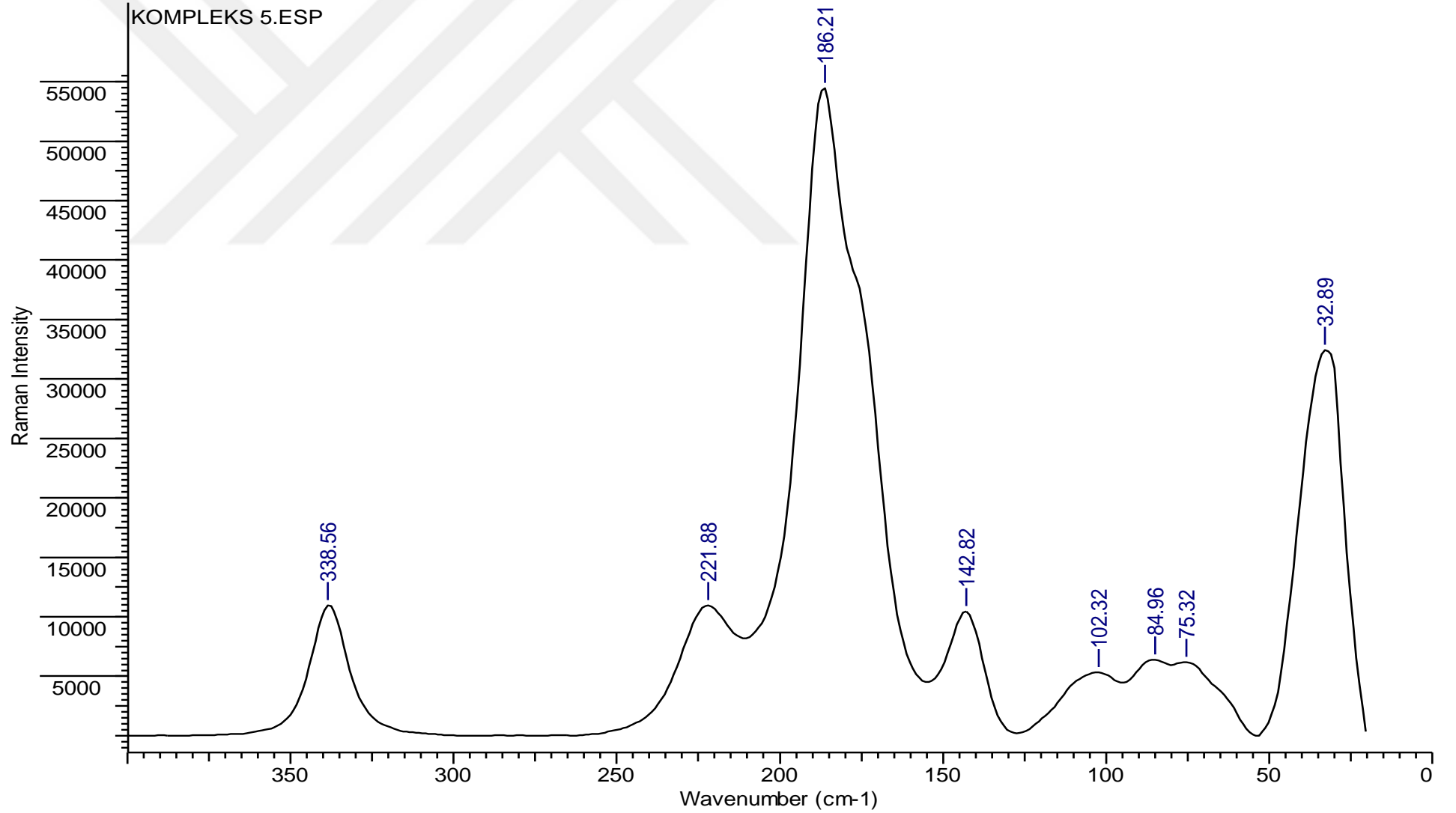
Şekil 9.15. $[\text{SbBr}_2(\text{IMT})_2]$ (2) bileşiğinin raman spektrumu



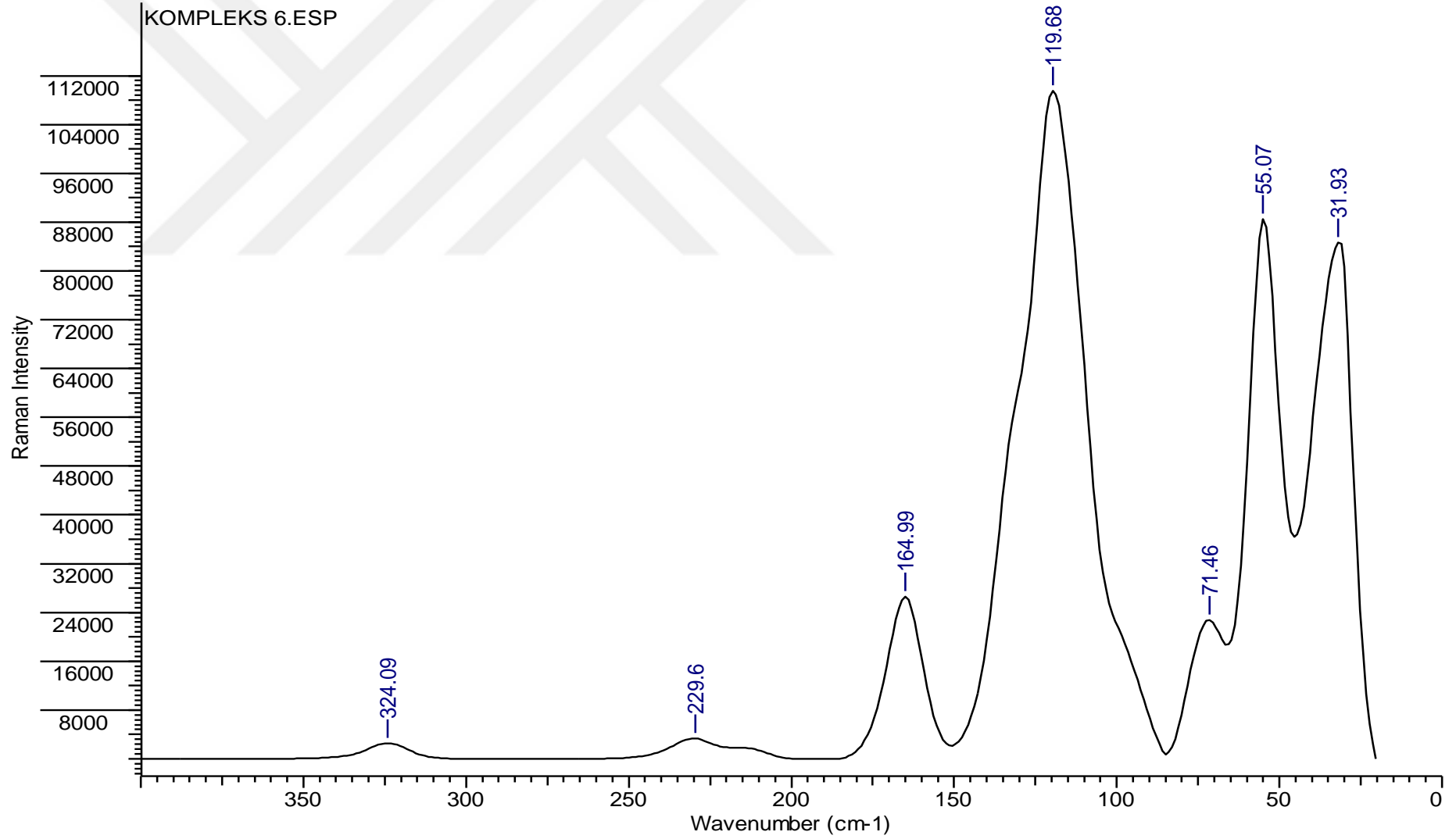
Şekil 9.16. $[\text{SbI}_3(\text{IMT})]$ (3) bileşiğinin raman spektrumu



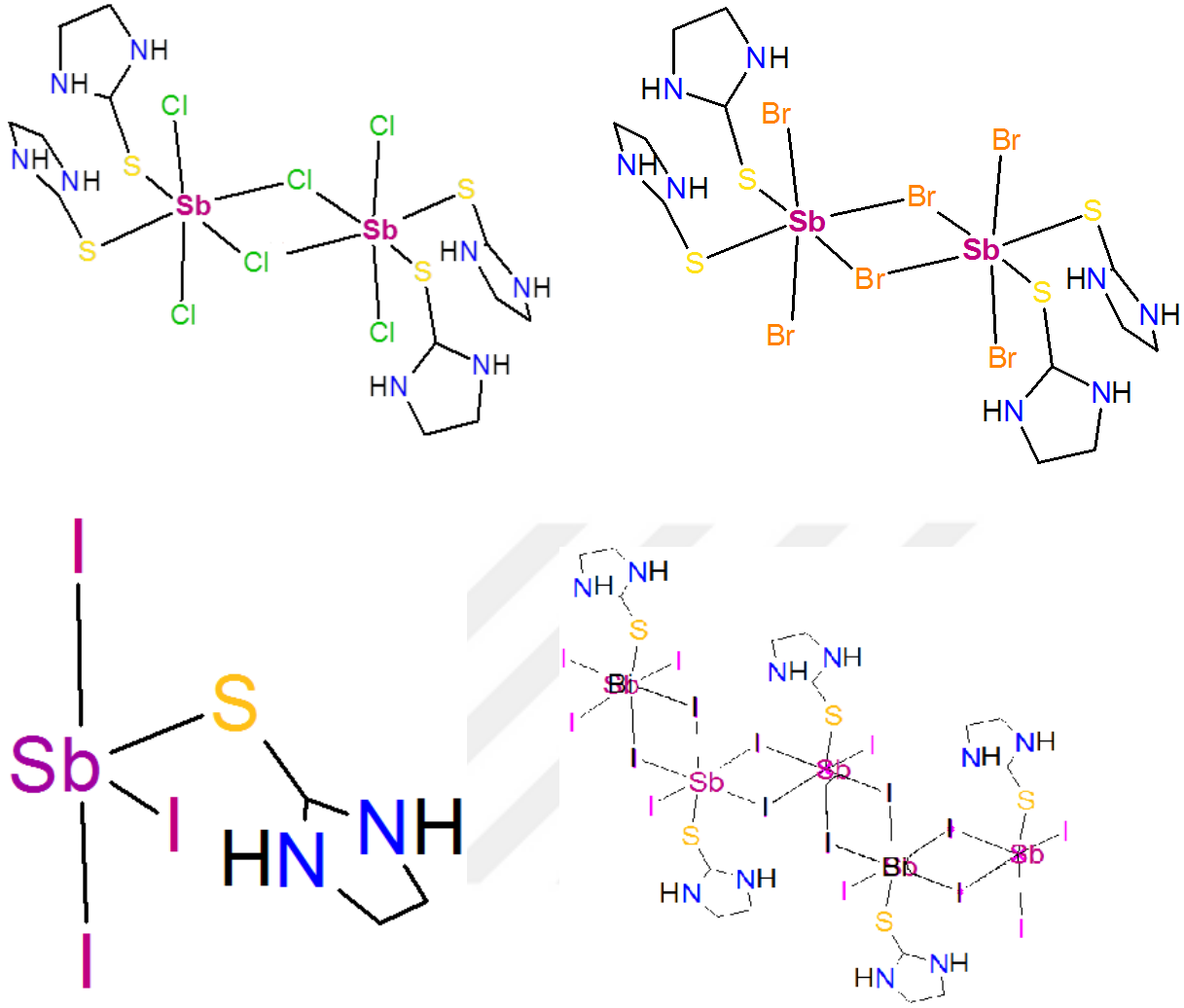
Şekil 9.17. $[\text{BiCl}_3(\text{NT})_2]$ (4) bileşiğinin raman spektrumu



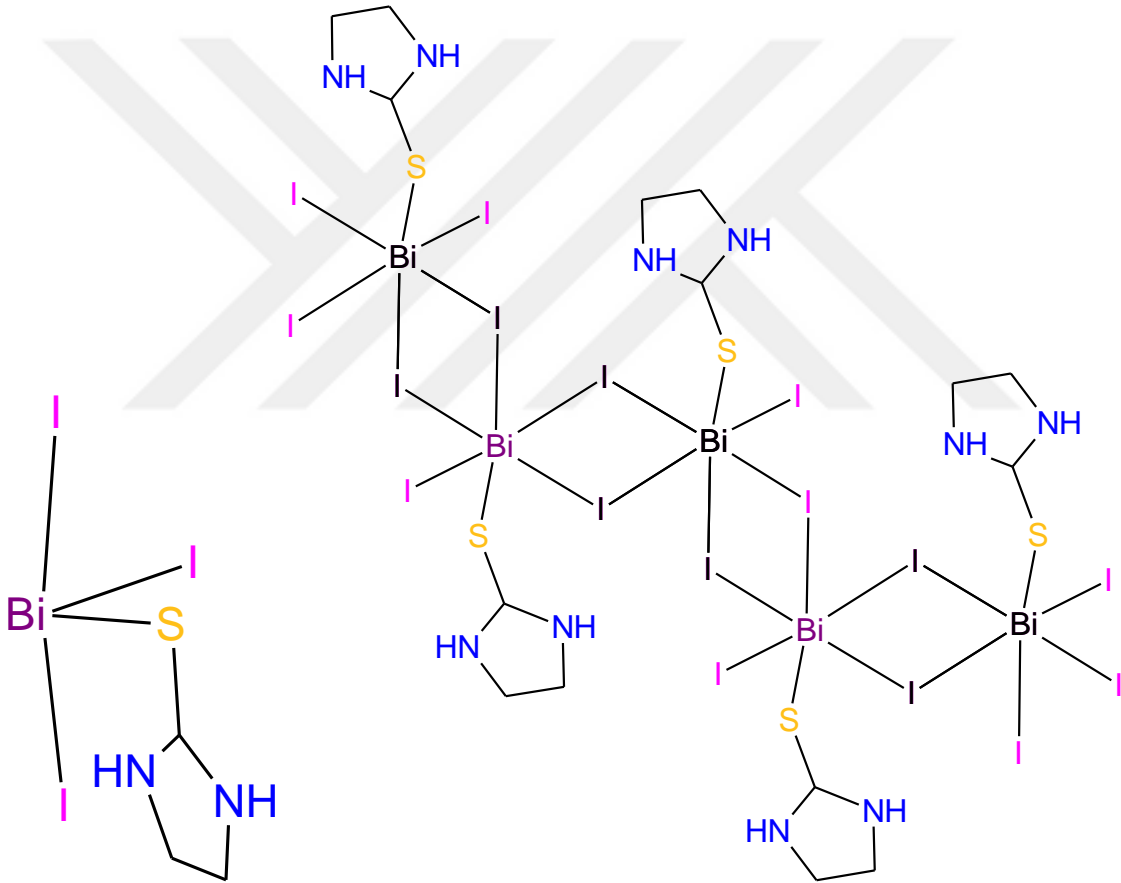
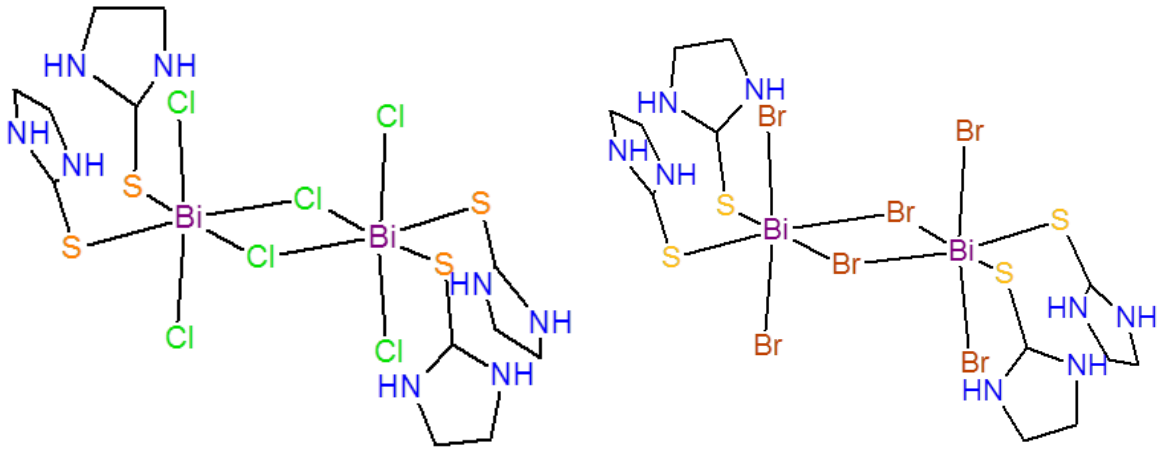
Şekil 9.18. $[\text{BiBr}_3(\text{IMT})_2]$ (5) bileşiğinin raman spektrumu



Şekil 9.19 [BiI₃(IMT)] (6) bileşiğinin raman spektrumu



Şekil 9.20. Sentezlenen antimon bileşiklerinin ($[\text{SbCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{IMT})_2]_2$ (**1**), $[\text{SbBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{IMT})_2]_2$ (**2**) ve $[\text{SbI}_2(\mu_2\text{-I})(\text{IMT})]_n$ (**3**)) moleküler yapıları



Şekil 9.21. Sentezlenen bizmut bileşiklerinin ($\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{IMT})_2]_2\}$ (**4**), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{IMT})_2]_2\}$ (**5**) ve $\{[\text{BiI}(\mu_2\text{-I})_2(\text{IMT})_2]_n\}$ (**6**)) moleküler yapıları

9.8. Termogravimetrik Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)

Termogravimetrik, kontrollü sıcaklık veya zaman değişimleriyle maddelerde meydana gelen kütle kayıplarının veya kütle artışlarının belirlenmesinde kullanılan bir analiz yöntemidir. Bu yöntem ile maddenin termal kararlılığı belirlenmektedir. Analizi yapılacak olan madde, aynı oranda ısıtma hızında ısıtılarak maddede oluşan kütle kayıpları kaydedilir. Termogravimetrik analiz cihazında, kütle değişimini tespit etmek için kullanılan bir hassas analitik terazi, sıcaklığı belirlenen bir hızla doğrusal olarak yükselten bir fırın, bir fırın sıcaklığı kontrol edici ve programlayıcı ile kütle değişimlerini kaydeden bir kaydedici bulunmaktadır (Skoog ve ark. 2013).

Sentezlenen yeni antimon (III) halojenür ve bizmut (III) halojenür bileşiklerinin termogravimetrik diferansiyel termal analizleri (TG-DTA) azot (N₂) gazı altında 10 °C/dk sabit ısıtma hızı ile 26-1000 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır (Şekil 82-87).

[SbCl₂(μ₂-Cl)(IMT)₂]₂ (**1**) bileşiğinin TG-DTA analizi eğrilerine göre 153°C'ye kadar kararlıdır. Bu bileşiğin termal analizi iki bozunma basamağının bulunduğu göstermektedir. İlk bozunma basamağında 153-361°C sıcaklıkları arasında yapıdan iki ligand molekülü ayrılmaktadır. Ligand moleküllerinin ayrılması ile toplam kütlede %47,22 kayıp olmuştur. İkinci bozunma basamağında 361-634°C sıcaklık aralığında bileşikte yer alan üç klor atomu yapıdan ayrılmaktadır. Toplam kütlede %24,56 kayıp olmuştur.

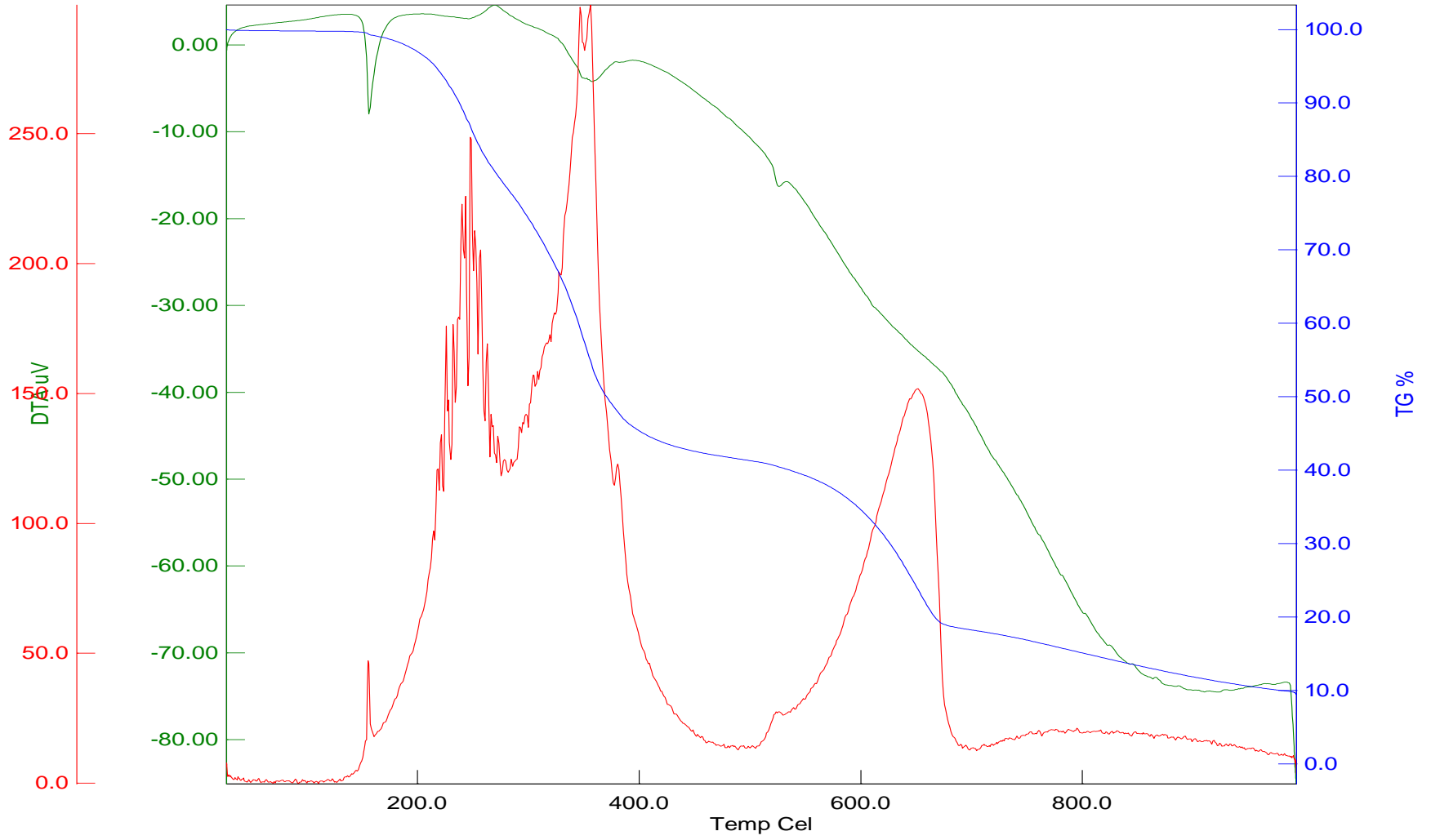
[SbBr₂(μ₂-Br)(IMT)₂]₂ (**2**) bileşiğinin TG-DTA analizi eğrilerine göre 131°C'ye kadar kararlıdır. Bu bileşiğin termal analizi iki bozunma basamağının bulunduğu göstermektedir. İlk bozunma basamağında 131-347°C sıcaklıkları arasında yapıdan iki ligand molekülü ayrılmaktadır. Ligand moleküllerinin ayrılması ile toplam kütlede %36,09 kayıp olmuştur. İkinci bozunma basamağında 347-446°C sıcaklık aralığında bileşikte yer alan üç brom atomu yapıdan ayrılmaktadır. Toplam kütlede %42,34 kayıp olmuştur.

[SbI₂(μ₂-I)(IMT)]_n (**3**) bileşiğinin TG-DTA analizi eğrilerine göre 159°C'ye kadar kararlıdır. Bu bileşiğin termal analizi iki bozunma basamağının bulunduğu göstermektedir. İlk bozunma basamağında 159-316°C sıcaklıkları arasında yapıdan bir ligand molekülü ayrılmaktadır. Ligand molekülünün ayrılması ile toplam kütlede %16,90 kayıp olmuştur. İkinci bozunma basamağında 316-403°C sıcaklık aralığında bileşikte yer alan üç iyot atomu yapıdan ayrılmaktadır. Toplam kütlede %62,93 kayıp olmuştur.

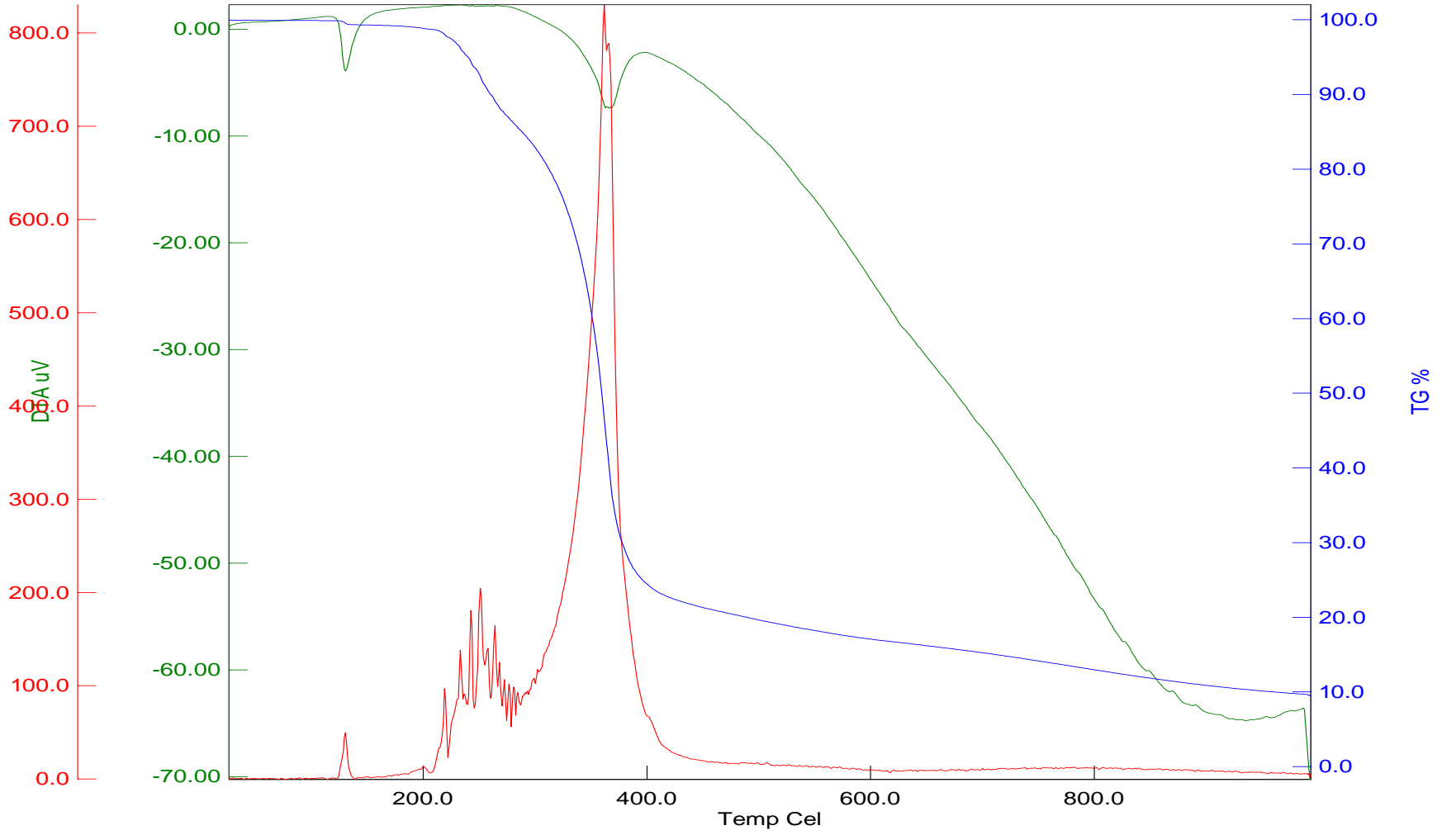
$\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{IMT})_2]_2\}$ (4) bileşiminin TG-DTA analizi eğrilerine göre 218°C'ye kadar kararlıdır. Bu bileşimin termal analizi iki bozunma basamağının bulunduğu göstermektedir. İlk bozunma basamağında 218-460°C sıcaklıkları arasında yapıdan dört ligand molekülü ayrılmaktadır. Dört ligand moleküllerinin ayrılması ile toplam kütlede %39,15 kayıp olmuştur. İkinci bozunma basamağında 460-900°C sıcaklık aralığında bileşikte yer alan altı klor atomu yapıdan ayrılmaktadır. Toplam kütlede %20,46 kayıp olmuş ve geriye iki bizmut katısı kalmıştır.

$\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{IMT})_2]_2\}$ (5) bileşiminin TG-DTA analizi eğrilerine göre 239°C'ye kadar kararlıdır. Bu bileşimin termal analizi iki bozunma basamağının bulunduğu göstermektedir. İlk bozunma basamağında 239-389°C sıcaklıkları arasında yapıdan dört ligand molekülü ayrılmaktadır. Dört ligand moleküllerinin ayrılması ile toplam kütlede %31,28 kayıp olmuştur. İkinci bozunma basamağında 389-452°C sıcaklık aralığında bileşikte yer alan altı brom atomu yapıdan ayrılmaktadır. Toplam kütlede %36,70 kayıp olmuş ve geriye kütlelerin %32,02'sini oluşturan iki bizmut katısı kalmıştır.

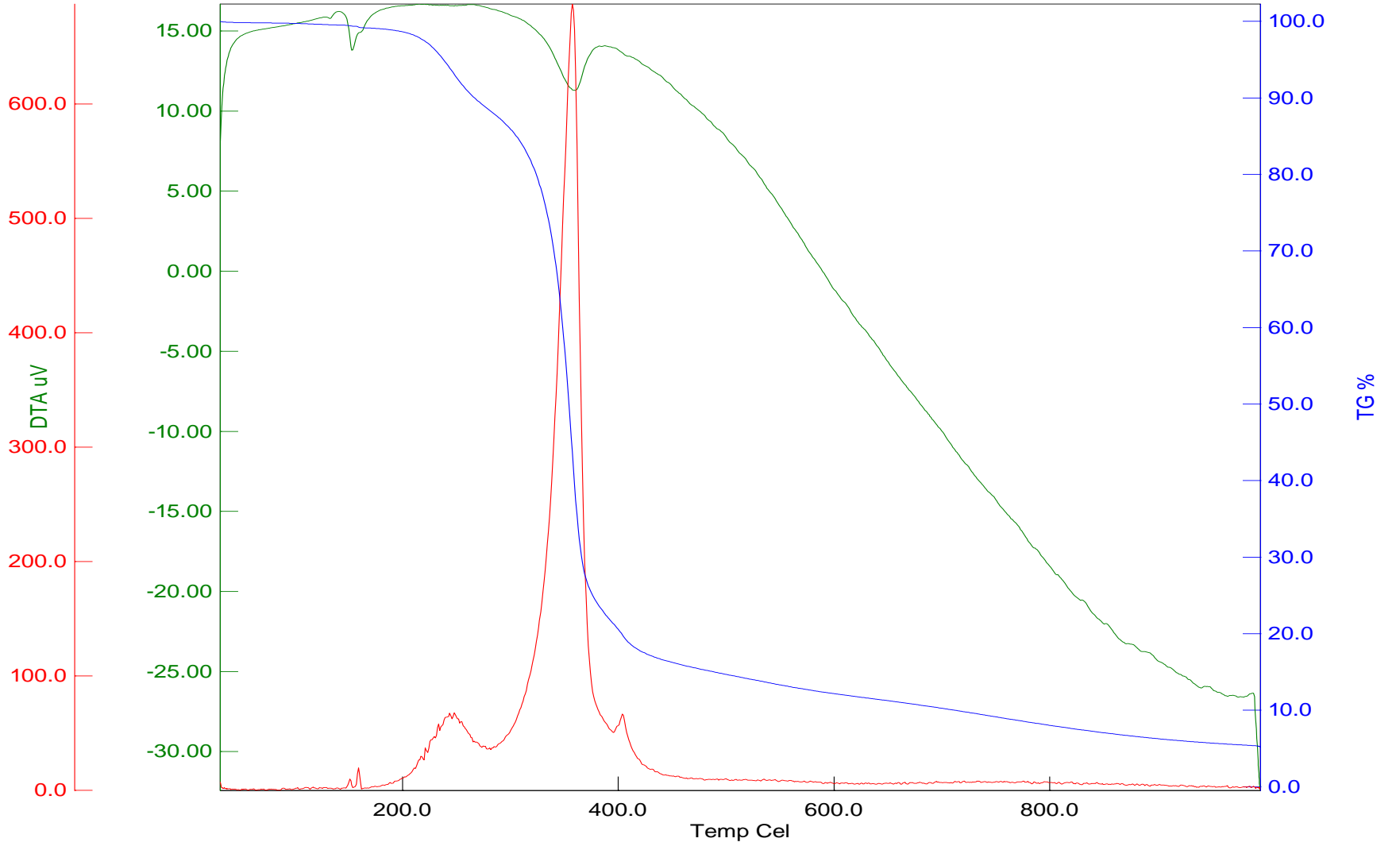
$\{[\text{BiI}(\mu_2\text{-I})_2(\text{IMT})]_n\}$ (6) bileşiminin TG-DTA analizi eğrilerine göre 185°C'ye kadar kararlıdır. Bu bileşimin termal analizi iki bozunma basamağının bulunduğu göstermektedir. İlk bozunma basamağında 185-316°C sıcaklıkları arasında yapıdan bir ligand molekülü ayrılmaktadır. ligand molekülünün ayrılması ile toplam kütlede %14,74 kayıp olmuştur. İkinci bozunma basamağında 316-423°C sıcaklık aralığında bileşikte yer alan üç iyot atomu yapıdan ayrılmaktadır. Toplam kütlede %55,02 kayıp olmuş ve geriye kütlelerin %30,04'nü oluşturan iki bizmut katısı kalmıştır.



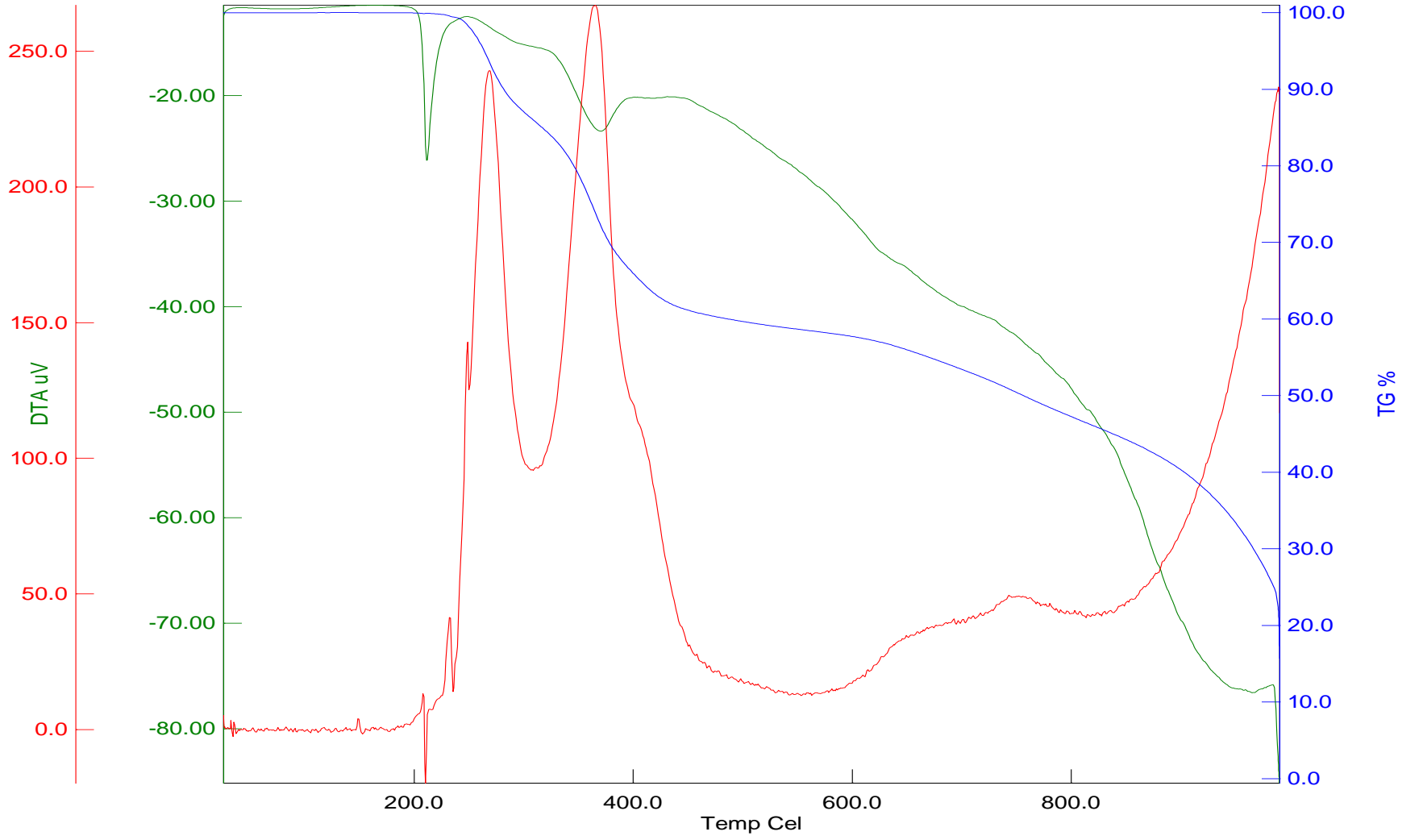
Şekil 9.22. $[SbCl_2(\mu_2-Cl)(IMT)_2]_2$ (1) bileşiğinin TG-DTA eğrisi



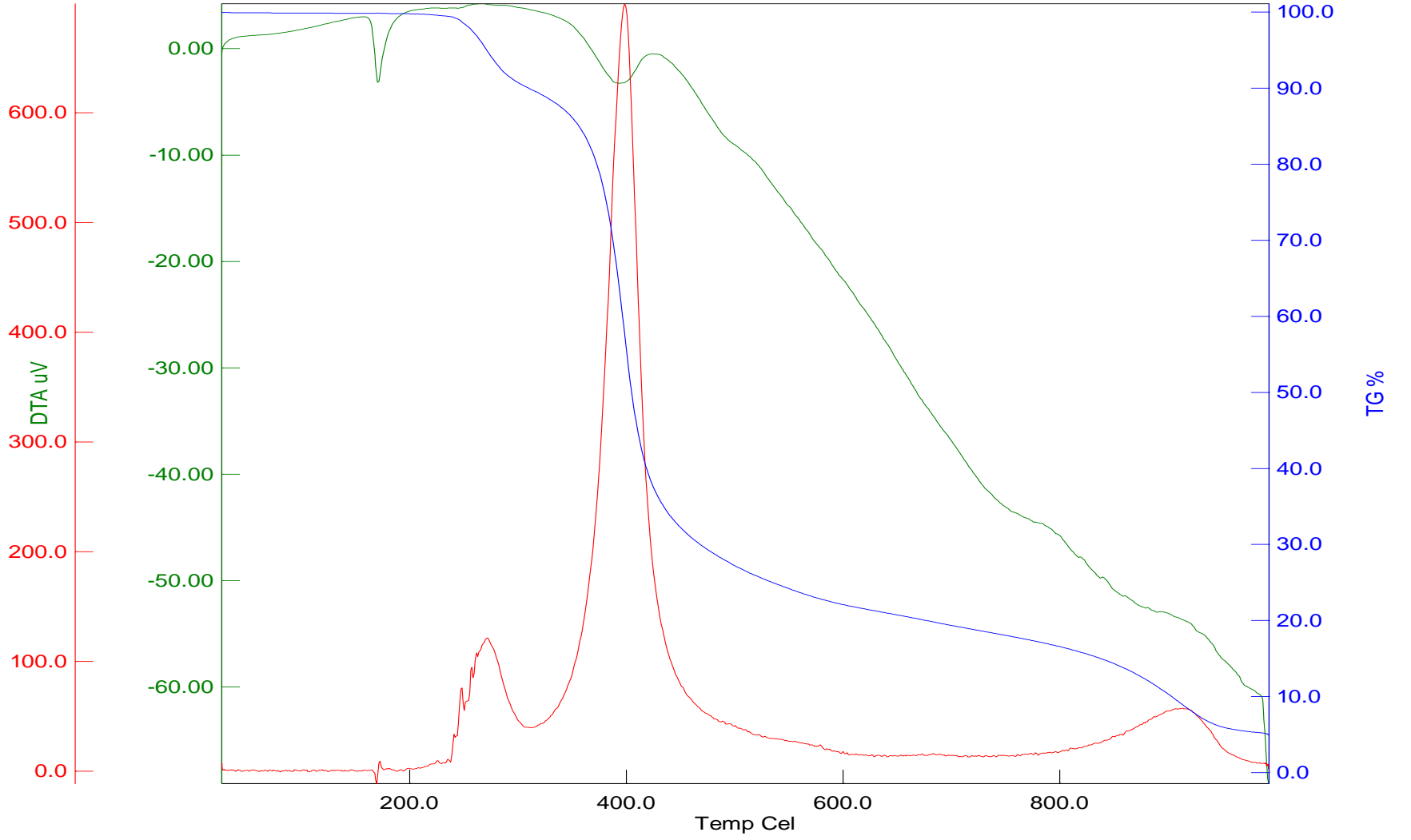
Şekil 6.23. $[\text{SbBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{IMT})_2]_2$ (2) bileşiğinin TG-DTA eğrisi



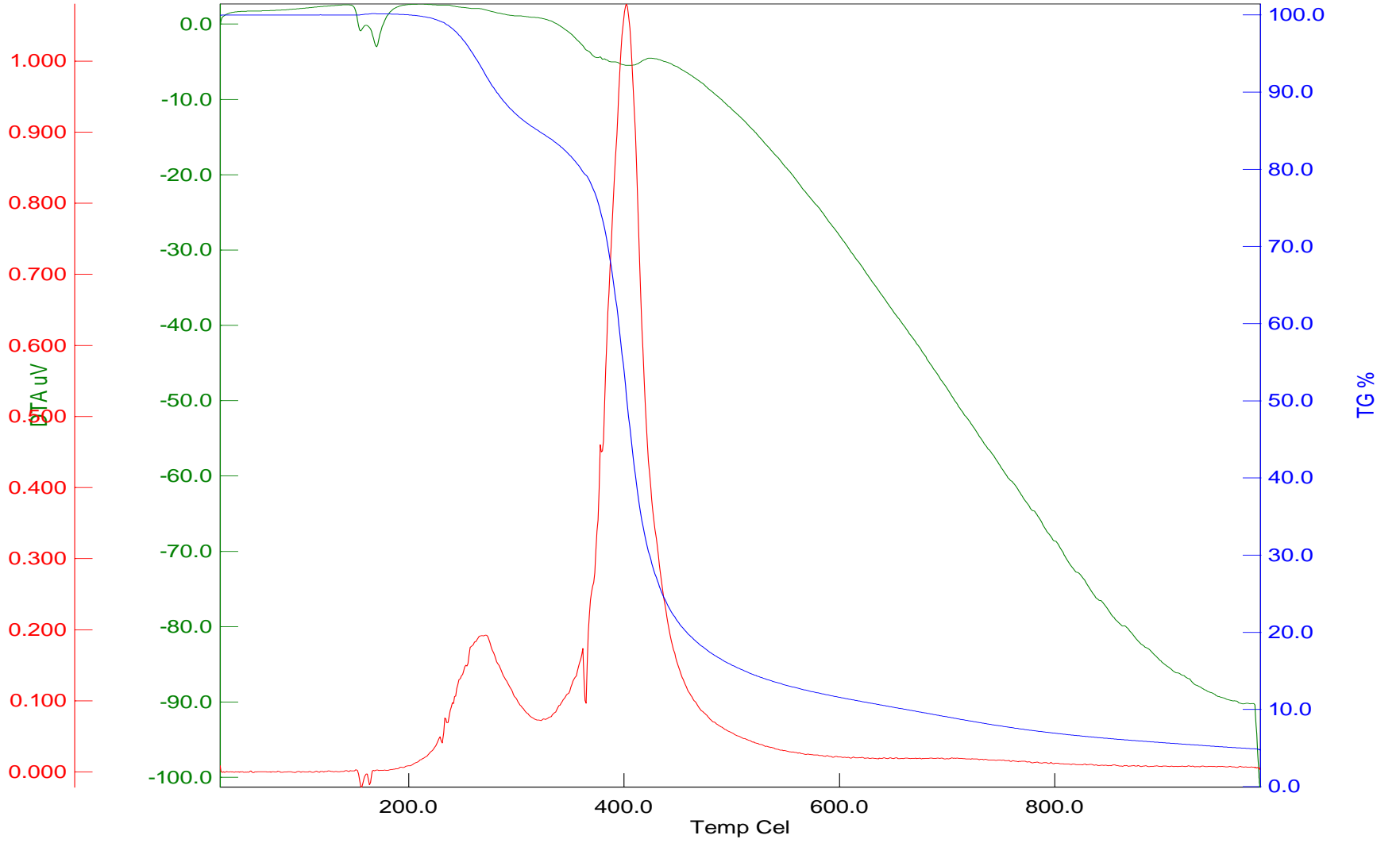
Şekil 9.24. $[SbI_2(\mu_2-I)(IMT)]_n$ (3) bileşiğinin TG-DTA eğrisi



Şekil 9.25. $[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{IMT})_2]_2$ (4) bileşiğinin TG-DTA eğrisi



Şekil 9.26. $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{IMT})_2]_2$ (5) bileşiğinin TG-DTA eğrisi



Şekil 9.27. $[\text{BiI}(\mu_2\text{-I})_2(\text{IMT})]_n$ (6) bileşiğinin TG-DTA eğrisi

9.9. ^1H ve ^{13}C -NMR Spektroskopisi

Nükleer magnetik rezonans (NMR) spektroskopisi, 1946 yılından itibaren moleküllerin yapısının aydınlatılmasında kullanılmaya başlanmıştır. Nükleer magnetik rezonans (NMR) spektroskopisi ve kırmızı ötesi spektroskopisi yapı analizlerinde en çok kullanılan yöntemlerdir (Erdik 2008).

NMR spektroskopisi, moleküllerde yer alan atomların elektromanyetik radyasyonun belli bir bölgesini soğurmalarına dayanmaktadır. NMR spektrumları atom çekirdeklerinin radyo dalgaları (rf) bölgesindeki ışınları absorplaması sonucu oluşmaktadır. Spin kuantum sayısı sıfırdan farklı olan atom çekirdekleri bir magnetik momente sahiptir. Güçlü bir magnetik alan içerisinde atom çekirdekleri alanla aynı veya zıt yönde yönelirler; bu yönelmeler düşük ve yüksek enerji düzeylerine karşılık gelmektedir (Rahman 1996).

Düşük enerji düzeyindeki rf ışınması soğurulduğunda atom çekirdeklerinden bazıları daha yüksek enerji bölgesine geçerler bu olaya uyarma, yüksek enerjili düzeyden düşük enerjiye dönmesine ise durulma (relaksasyon) adı verilir. Soğurulan rf ışınmasının frekansı ile uygulanan magnetik alan şiddeti orantılıdır. Bu dengeye çekirdeğin magnetik rezonansı denilir ve karşılık gelen soğurma bandı NMR piki olarak kaydedilir. Bir NMR spektrumundaki piklerin sayısı, moleküldeki kimyasal çevresi farklı türdeki çekirdekleri belirtir, piklerin çıktığı yerler çekirdeğin türünü ve kimyasal çevresini, piklerin bağlı alanları, her çeşit çekirdeğin bağlı sayısını ve piklerin yarılmalrı, hangi çekirdeklerin birbirinden etkilendiğini göstermektedir (Erdik 2008).

2-imidazolidintiyon ligandı ve antimon (III) halojenürler ve bizmut (III) halojenürler ile sentezlenen yeni bileşiklerin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları DMSO çözücüsü içerisinde alınmıştır. DMSO çözücüsüne ait pikler ^1H ve ^{13}C -NMR'de sırasıyla 2,51 ppm ve 40,45 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 88-101).

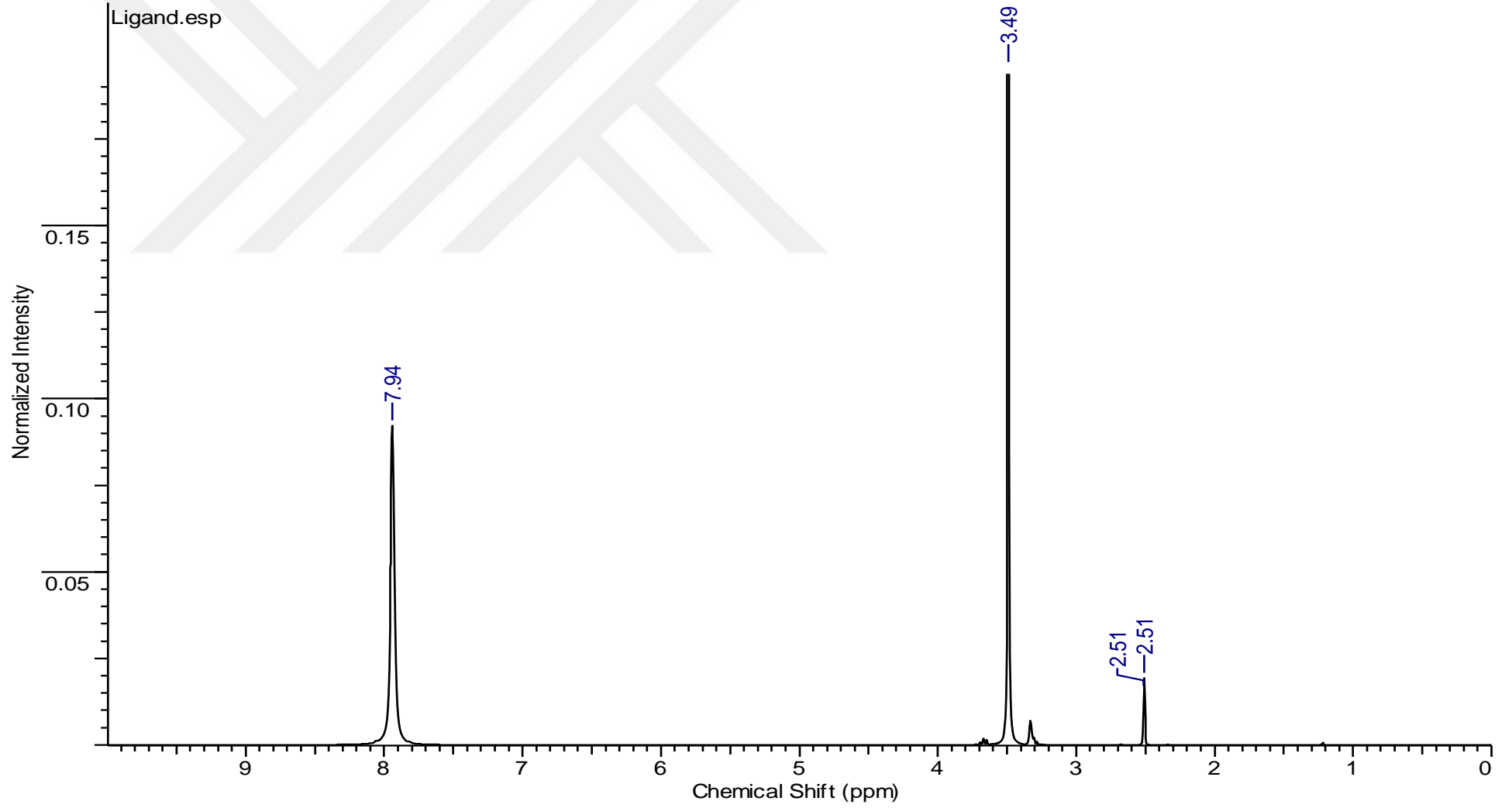
2-imidazolidintiyon ligandının ^1H -NMR spektrumunda (N-H) grubu 7,97 ppm'de ve ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$) grubu ise 3,52 ppm'de pik vermektedir. $\{[\text{SbCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{IMT})_2]_2\}$ (**1**) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (N-H) grubu 8,01 ppm ve ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$) grubu ise 3,53 ppm, $\{[\text{SbBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{IMT})_2]_2\}$ (**2**) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (N-H) grubu 7,98 ppm ve ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$) grubu 3,53 ppm, $\{[\text{SbI}_2(\mu_2\text{-I})(\text{IMT})_n]\}$ (**3**) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (N-H) grubu 7,95 ppm ve ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$) grubu 3,53 ppm, $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{IMT})_2]_2\}$ (**4**) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (N-H) grubu 8,02 ppm ve ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$) grubu 3,53 ppm, $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-$

Br)(IMT)₂]₂} (5) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda (N-H) grubu 8,03 ppm ve (CH₂-CH₂) grubu 3,53 ppm, {[BiI(μ₂-I)₂(IMT)]_n} (6) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda (N-H) grubu 8,06 ppm ve (CH₂-CH₂) grubu 3,54 ppm' de pik vermiştir.

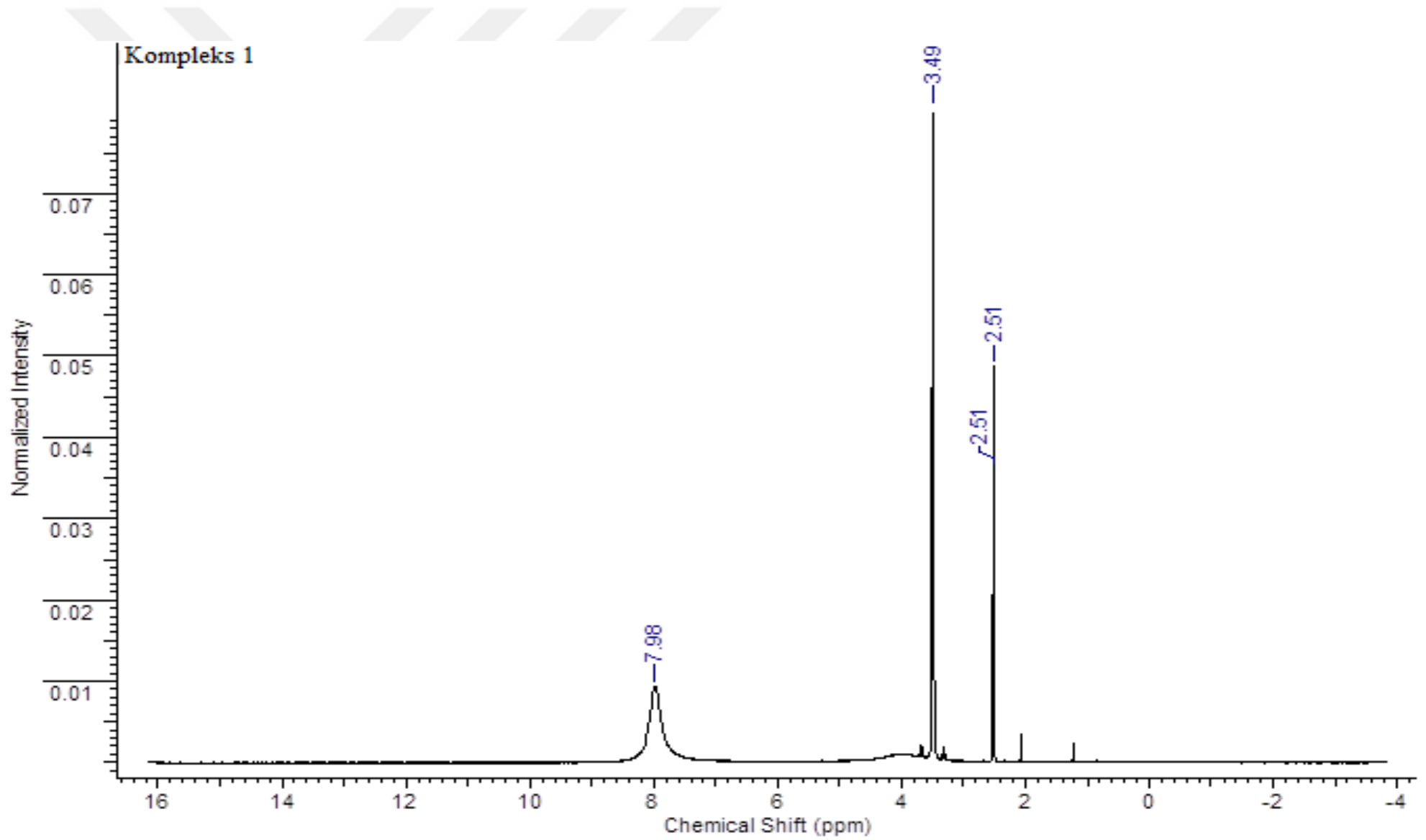
2-imidazolidintiyon ligandının ¹³C-NMR spektrumunda (C=S) grubu 184,37 ve (CH₂-CH₂) grubu 45,04 ppm'de pik vermiştir. {[SbCl₂(μ₂-Cl)(IMT)₂]₂} (1) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda (C=S) grubu 184,24 ppm ve (CH₂-CH₂) grubu 45,06 ppm, {[SbBr₂(μ₂-Br)(IMT)₂]₂} (2) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda (C=S) grubu 183,98 ppm ve (CH₂-CH₂) grubu 45,09 ppm, {[SbI₂(μ₂-I)(IMT)]_n} (3) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda (C=S) grubu 184,07 ppm ve (CH₂-CH₂) grubu 45,04 ppm, {[BiCl₂(μ₂-Cl)(IMT)₂]₂} (4) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda (C=S) grubu 184,13 ppm ve (CH₂-CH₂) grubu 45,06 ppm, {[BiBr₂(μ₂-Br)(IMT)₂]₂} (5) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda (C=S) grubu 184,07 ppm ve (CH₂-CH₂) grubu 45,03 ppm, {[BiI(μ₂-I)₂(IMT)]_n} (6) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda (C=S) grubu 183,70 ppm ve (CH₂-CH₂) grubu 45,09 ppm'de pik vermiştir. Sentezlenen bileşiklerin ¹³C-NMR spektrumları ile serbest haldeki ligandın spektrumu incelendiğinde en büyük kimyasal kayma değerlerinin (C=S) grubunda meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu da ligandın antimon ve bizmut iyonlarına sülfür atomu üzerinden bağlandığını göstermektedir. 2-imidazolidintiyon ligandının ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları, antimon ve bizmut halojenürlerle oluşturduğu bileşiklerin ¹H ve ¹³C-NMR spektrumlarına oldukça yakındır. Bunun nedeni ise 2-imidazolidintiyonun kimyasal yapısının değişmemesidir. Gözlenen küçük kimyasal kayma ise karbon-sülfür bağının çift bağdan tek bağa düşmesidir.

Tablo 9.5. Sentezlenen bileşiklerin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrum değerleri (ppm)

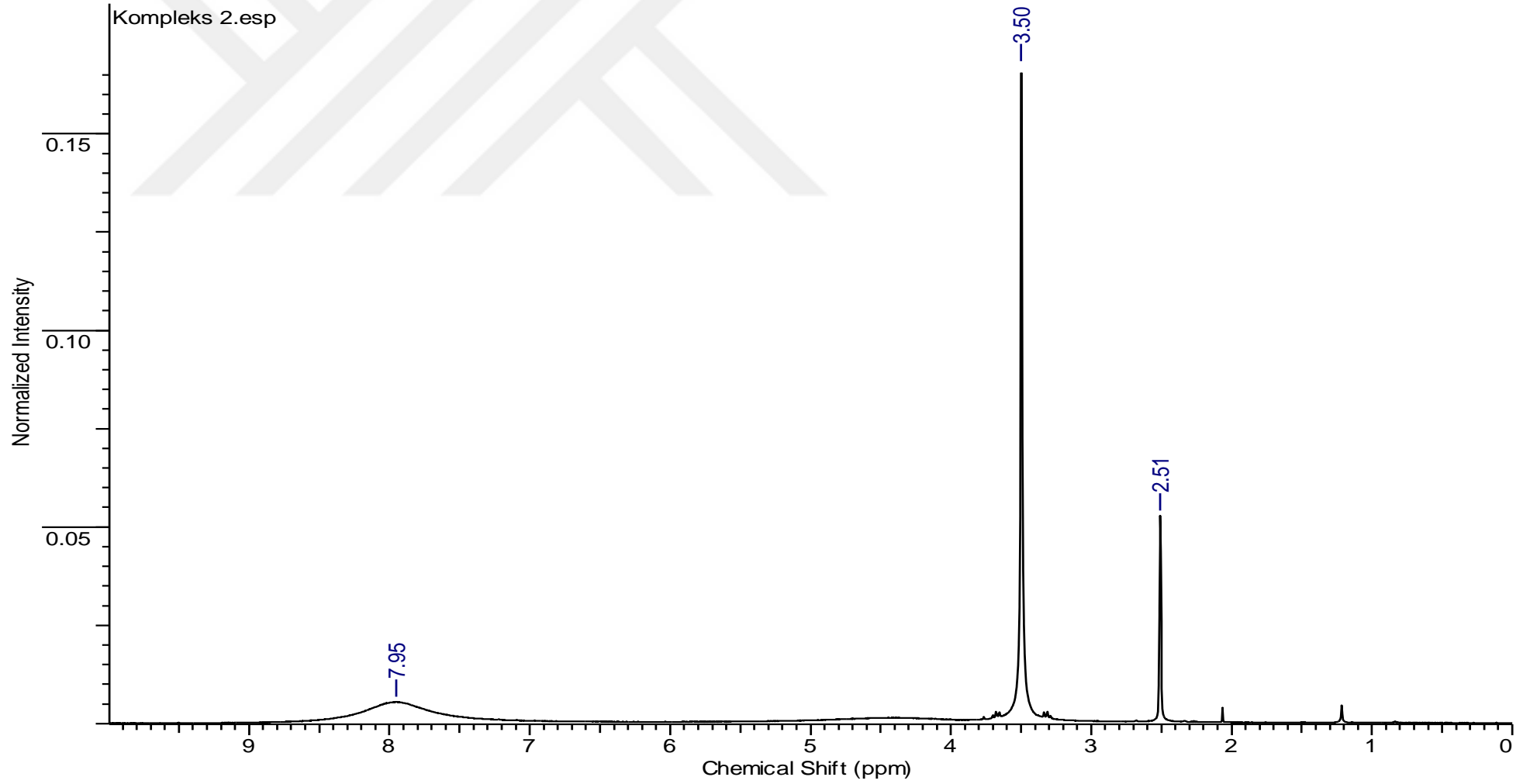
Bileşikleri	^1H -NMR	^{13}C -NMR
IMT	7,97 (N-H) 3,52 (CH ₂ -CH ₂)	184,37 (C=S) 45,04 (CH ₂ -CH ₂)
[SbCl ₂ (μ ₂ -Cl)(IMT) ₂] ₂ (1)	8,01 (N-H), 3,53 (CH ₂ -CH ₂)	184,24 (C=S) 45,06 (CH ₂ -CH ₂)
[SbBr ₂ (μ ₂ -Br)(IMT) ₂] ₂ (2)	7,98 (N-H) 3,53 (CH ₂ -CH ₂)	183,98 (C=S) 45,09 (CH ₂ -CH ₂)
[SbI ₂ (μ ₂ -I)(IMT)] _n (2)	7,95 (N-H) 3,53 (CH ₂ -CH ₂)	184,07 (C=S) 45,04 (CH ₂ -CH ₂)
[BiCl ₂ (μ ₂ -Cl)(IMT) ₂] ₂ (4)	8,02 (N-H) 3,53 (CH ₂ -CH ₂)	184,13 (C=S) 45,06 (CH ₂ -CH ₂)
[BiBr ₂ (μ ₂ -Br)(IMT) ₂] ₂ (5)	8,03 (N-H) 3,53 (CH ₂ -CH ₂)	184,07 (C=S) 45,03 (CH ₂ -CH ₂)
[BiI(μ ₂ -I) ₂ (IMT)] _n (6)	8,06 (N-H) 3,54 (CH ₂ -CH ₂)	183,70 (C=S) 45,09 (CH ₂ -CH ₂)



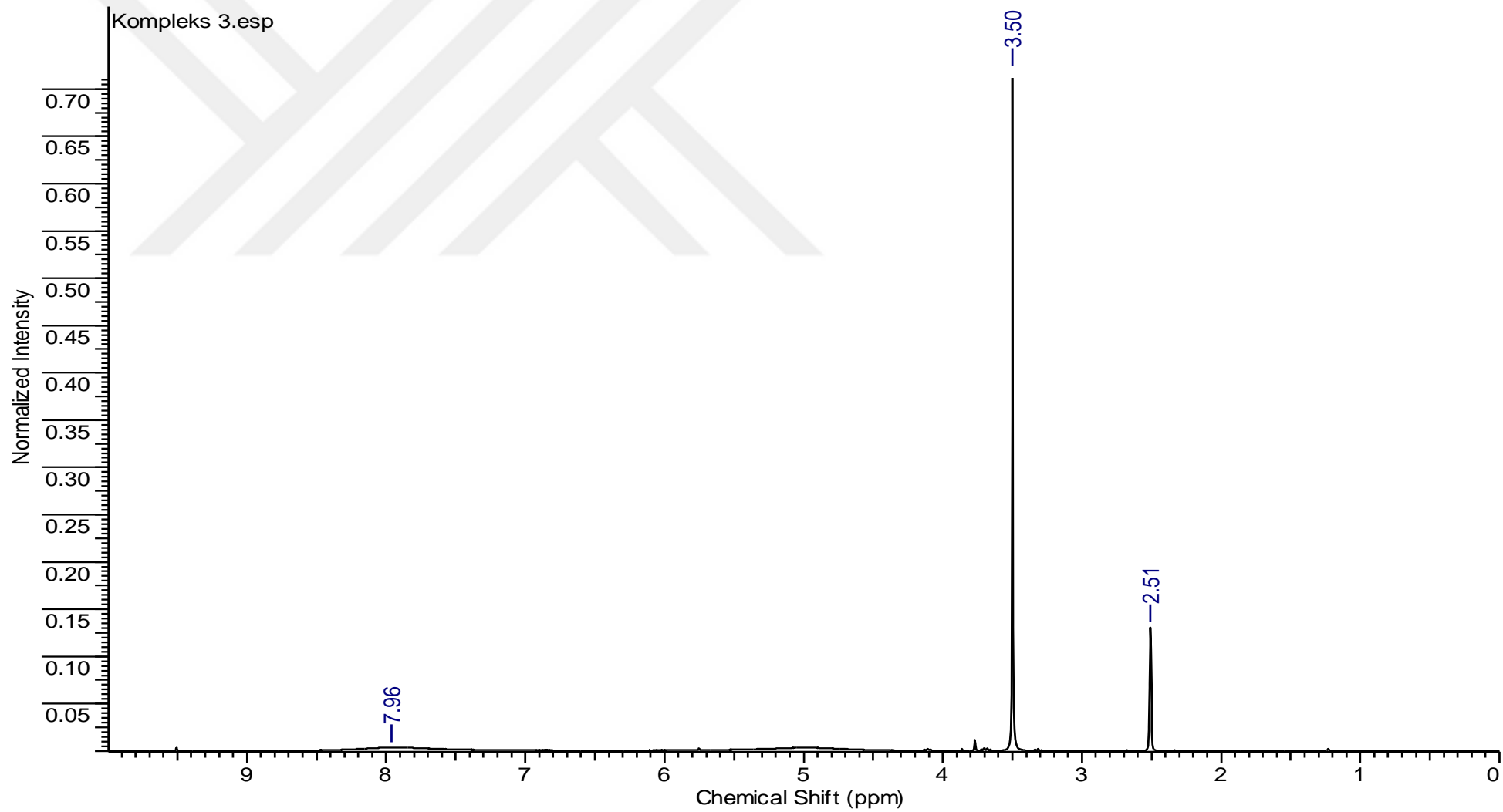
Şekil 9.28. 2-İmidazolidintiyonun ¹H-NMR spektrumu



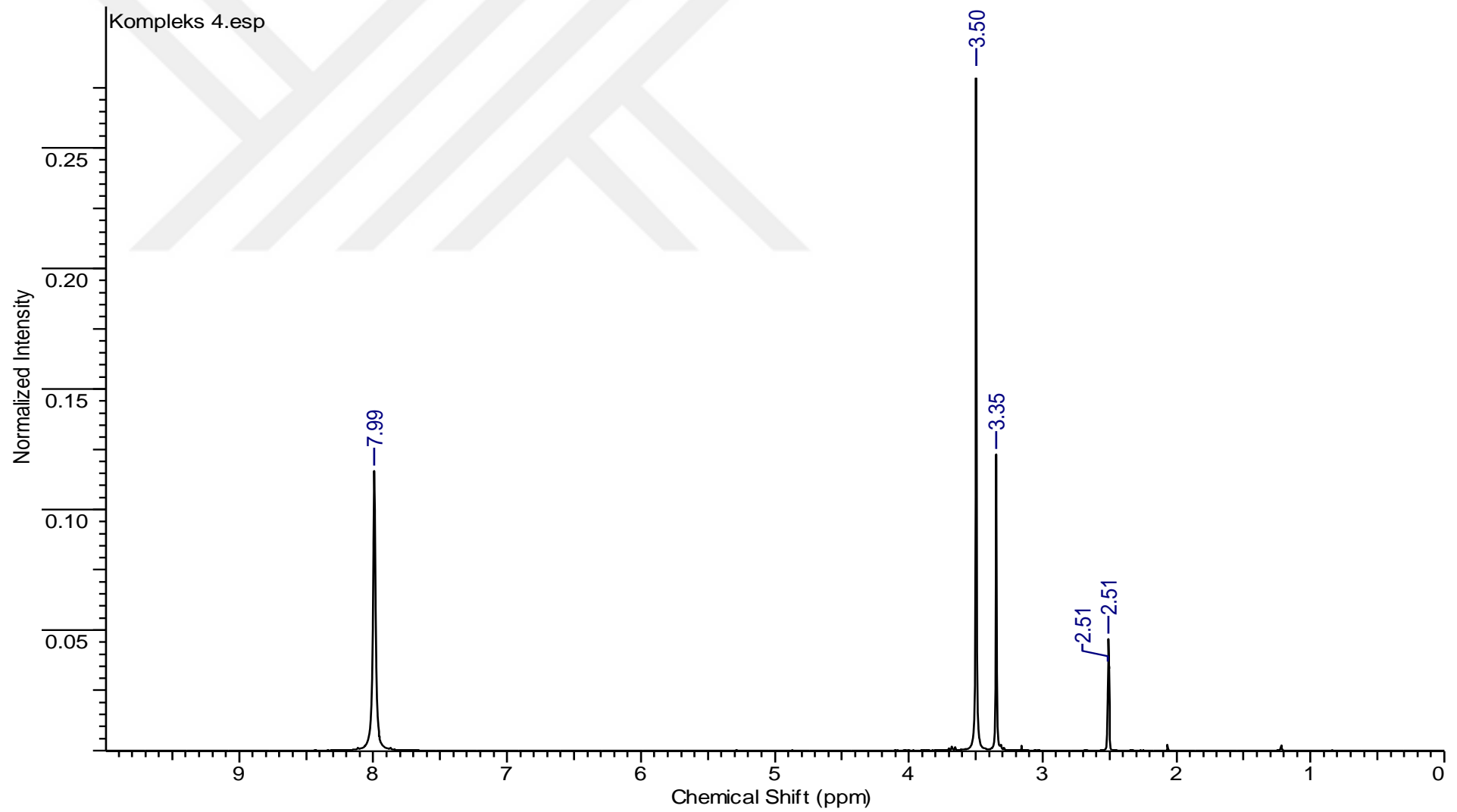
Şekil 9.29. $[\text{SbCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{IMT})_2]_2$ (**1**) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



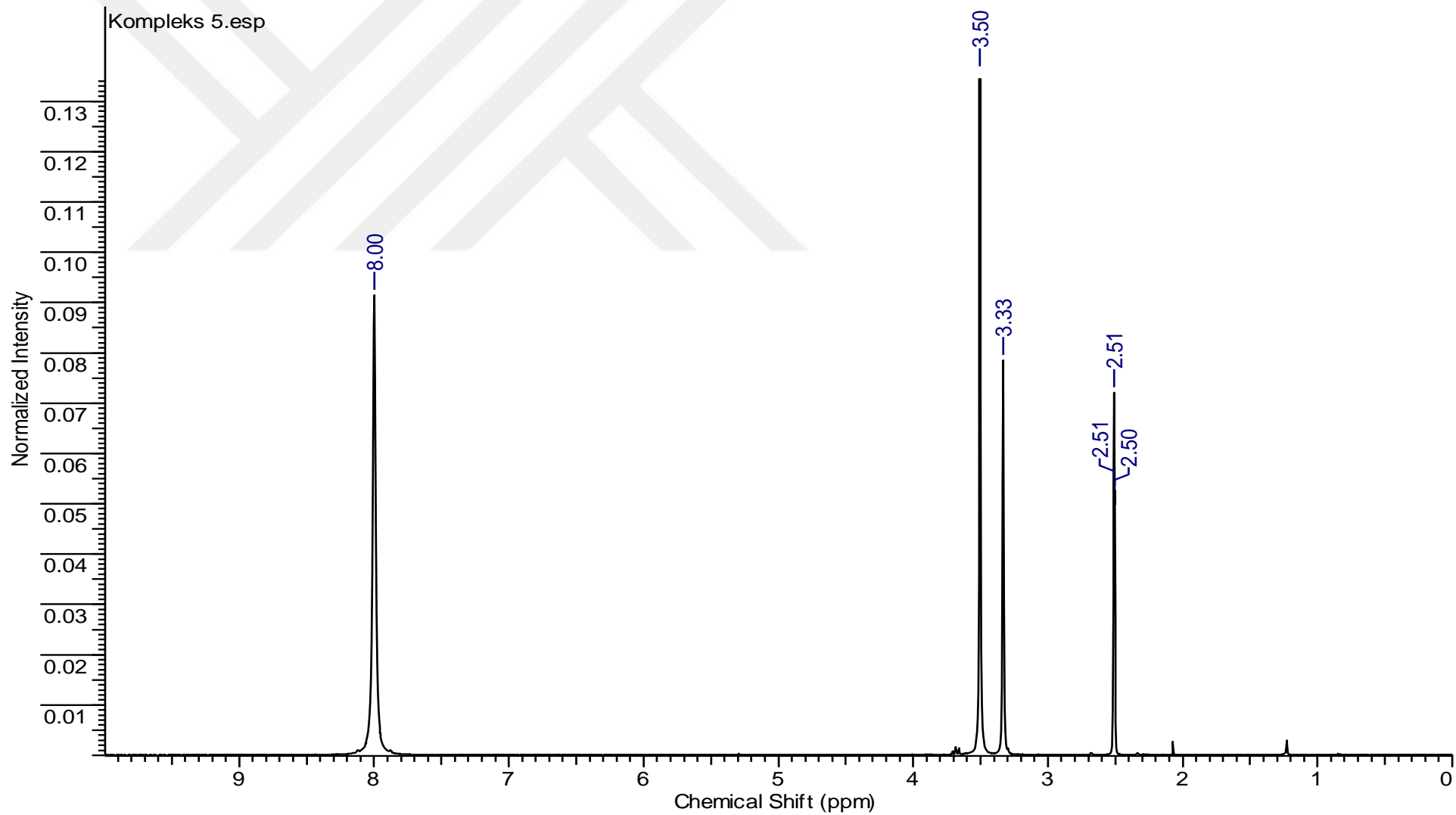
Şekil 9.30. $[\text{SbBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{IMT})_2]_2$ (2) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



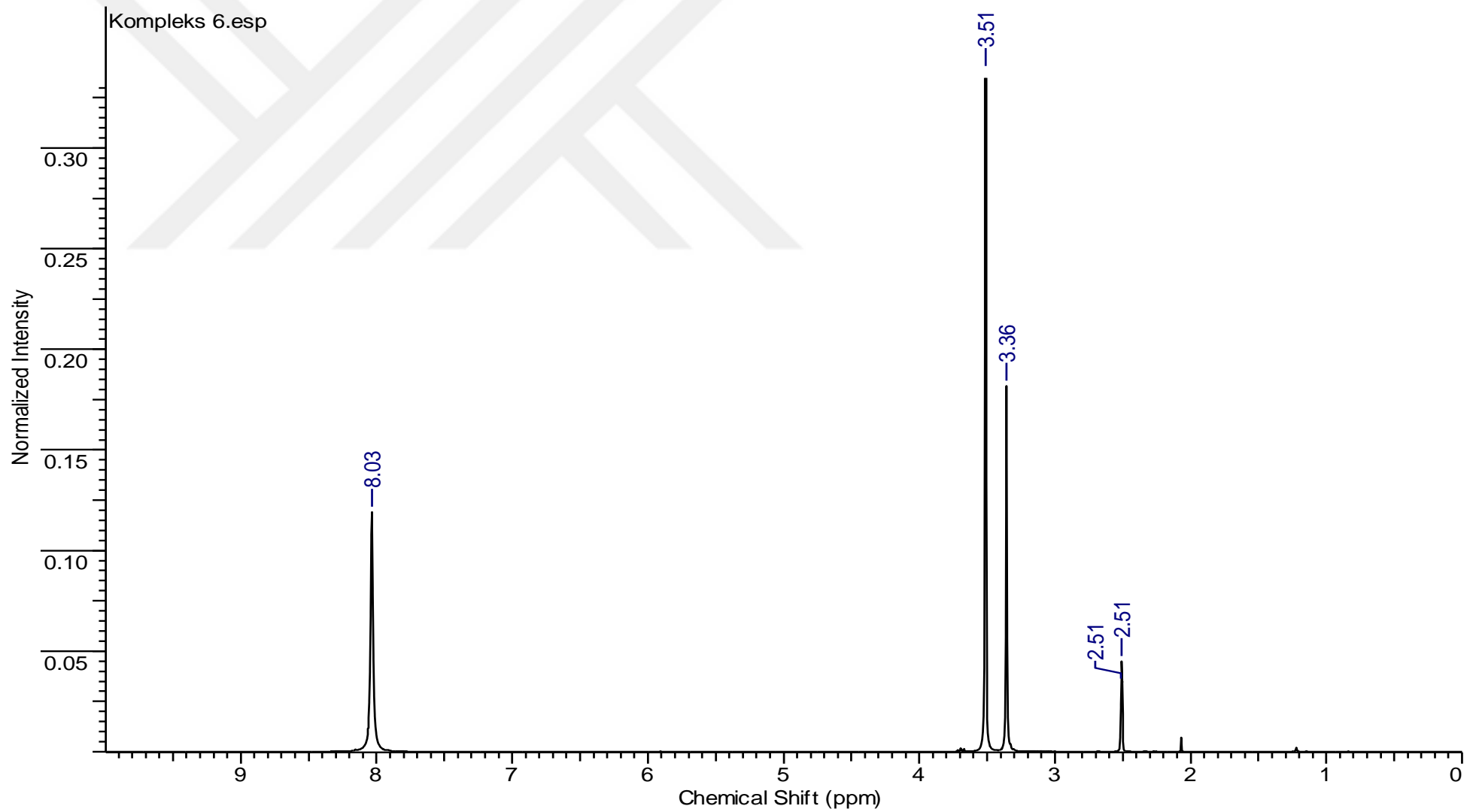
Şekil 9.31. $\{[\text{SbI}_2(\mu_2\text{-I})(\text{IMT})]_n\}$ (**3**) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



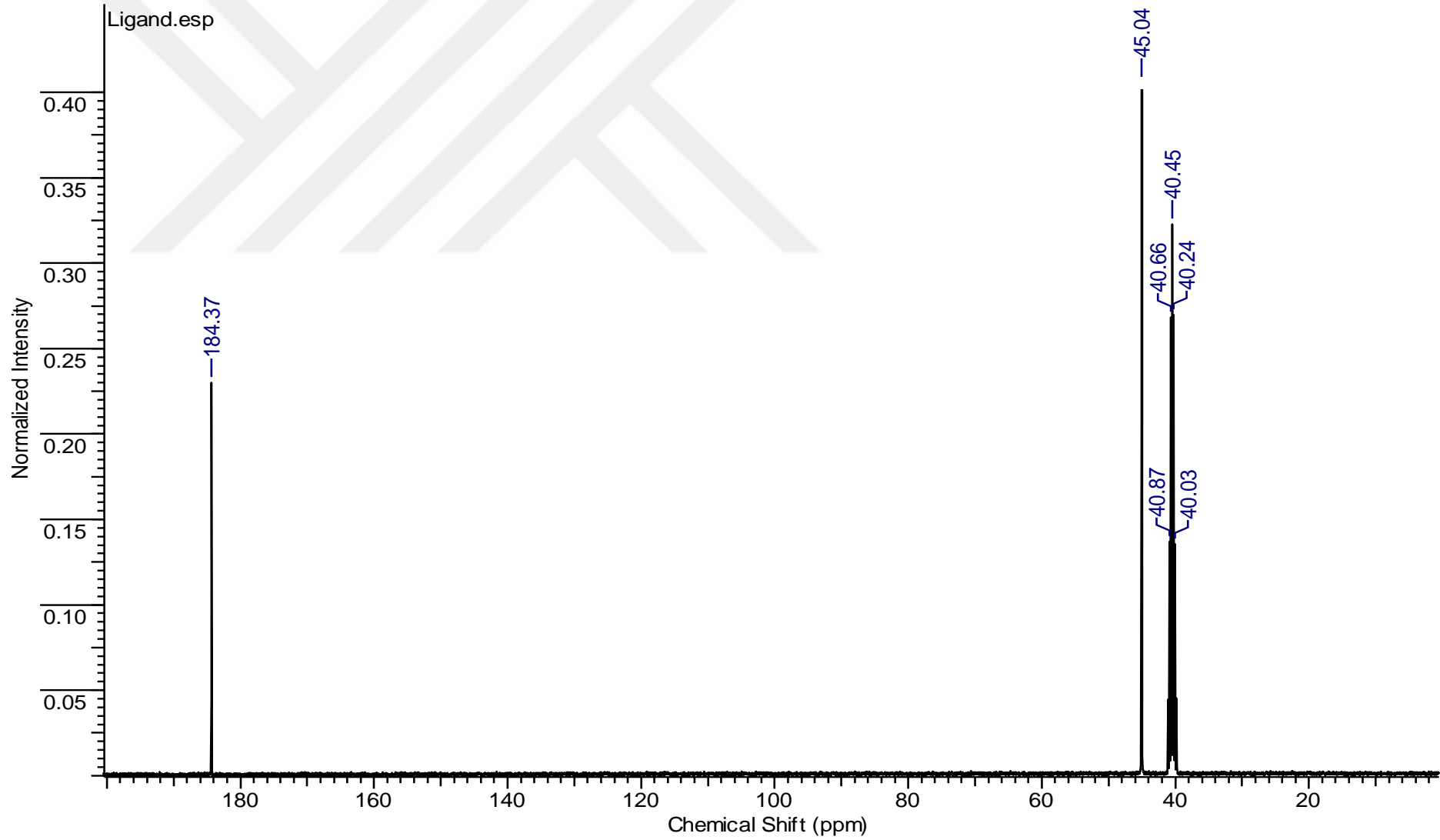
Şekil 9.32. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{IMT})_2]_2\}$ (**4**) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



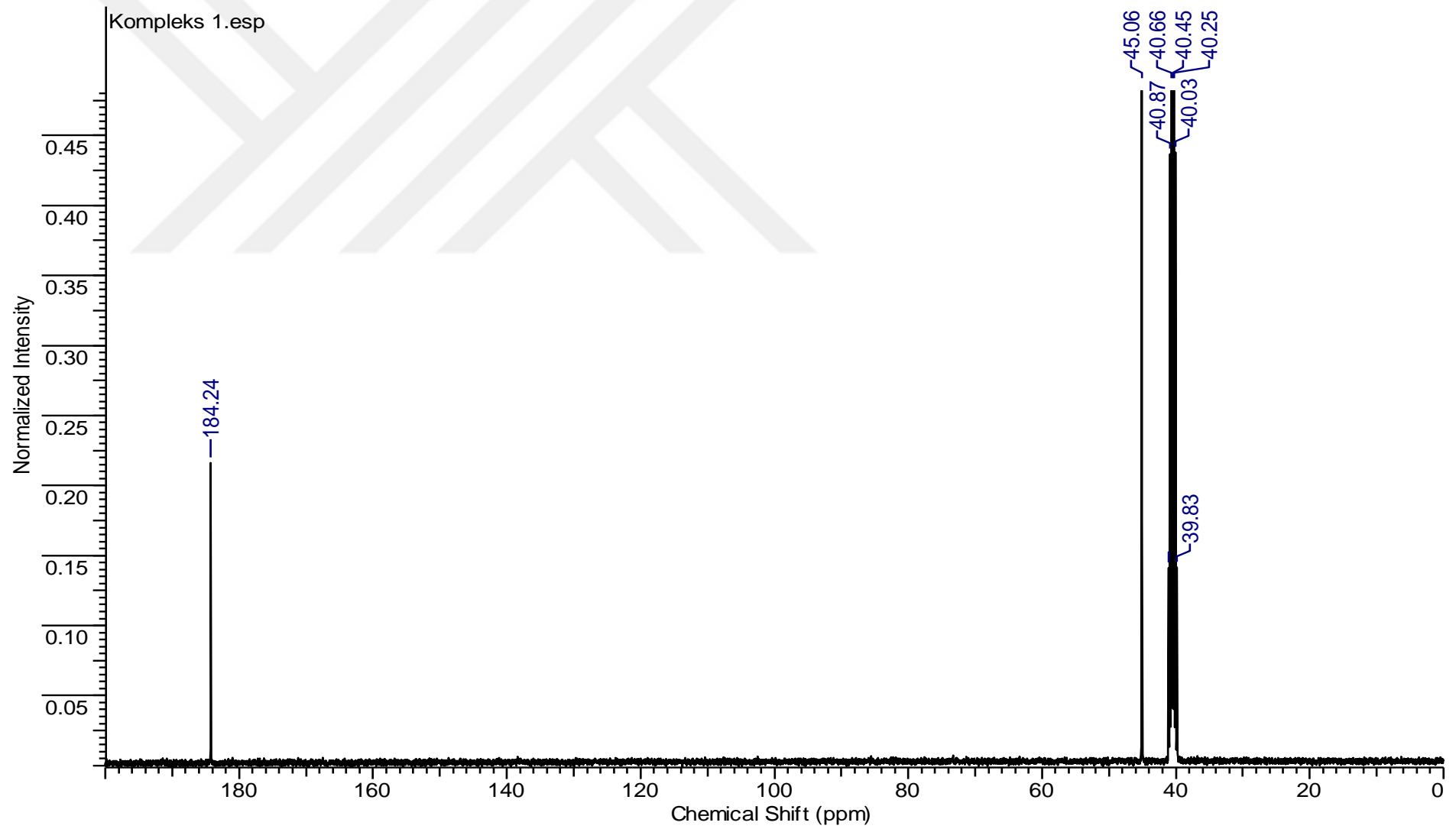
Şekil 9.33. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{IMT})_2]_2\}$ (5) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



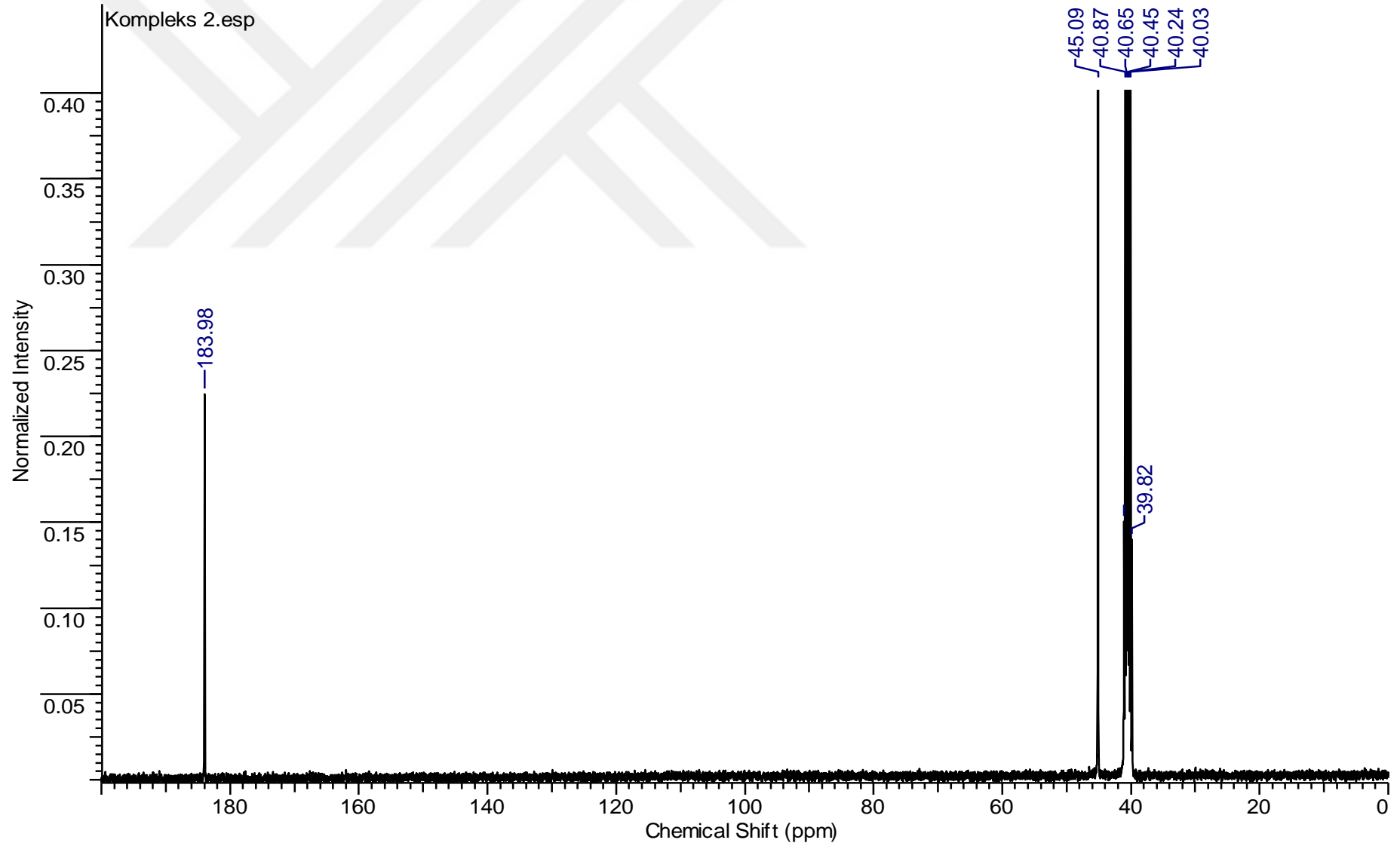
Şekil 9.34. $\{[\text{BiI}(\mu_2\text{-I})_2(\text{IMT})]_n\}$ (**6**) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



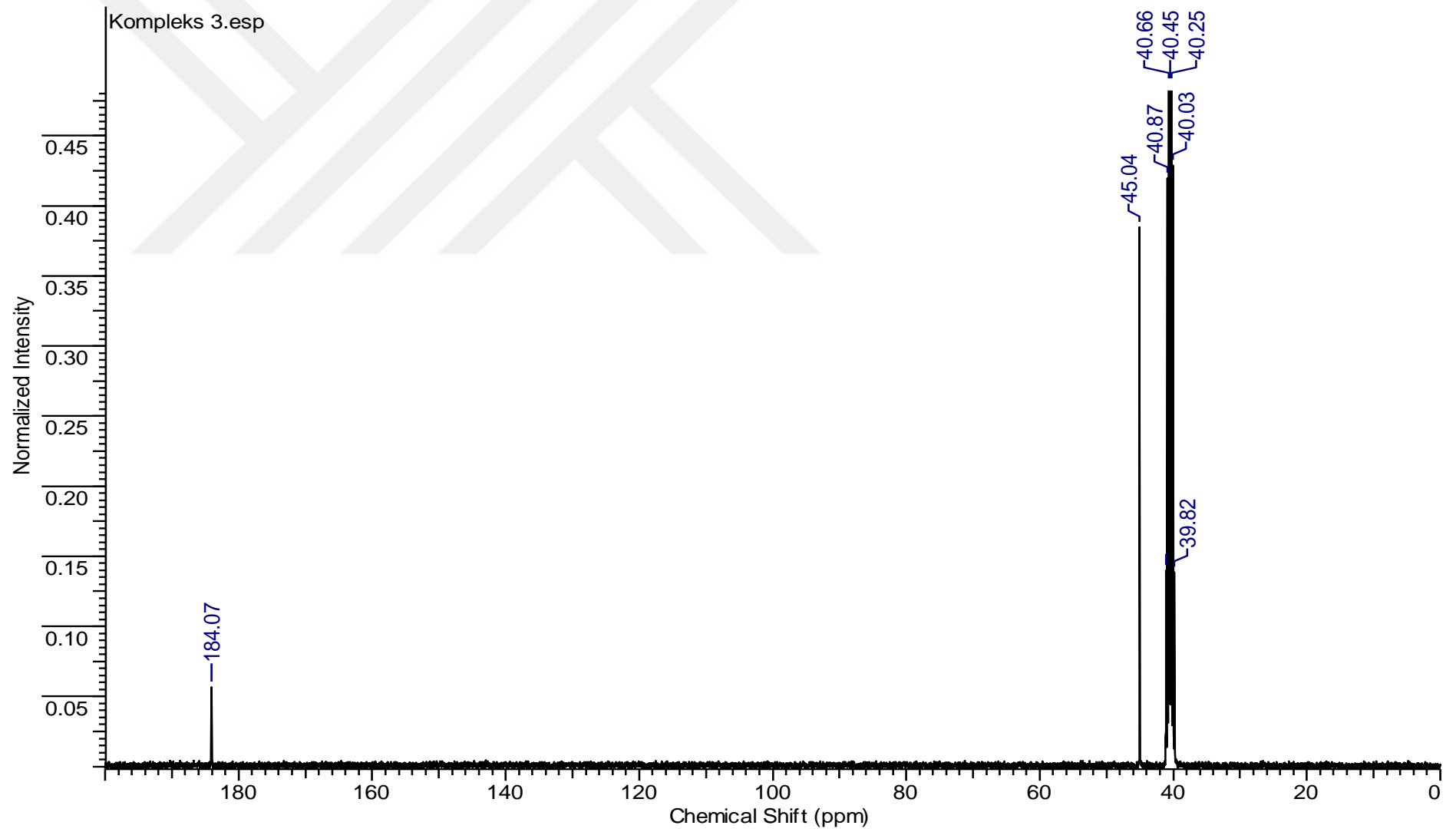
Şekil 9.35. 2-İmidazolidintiyonun ^{13}C -NMR spektrumu



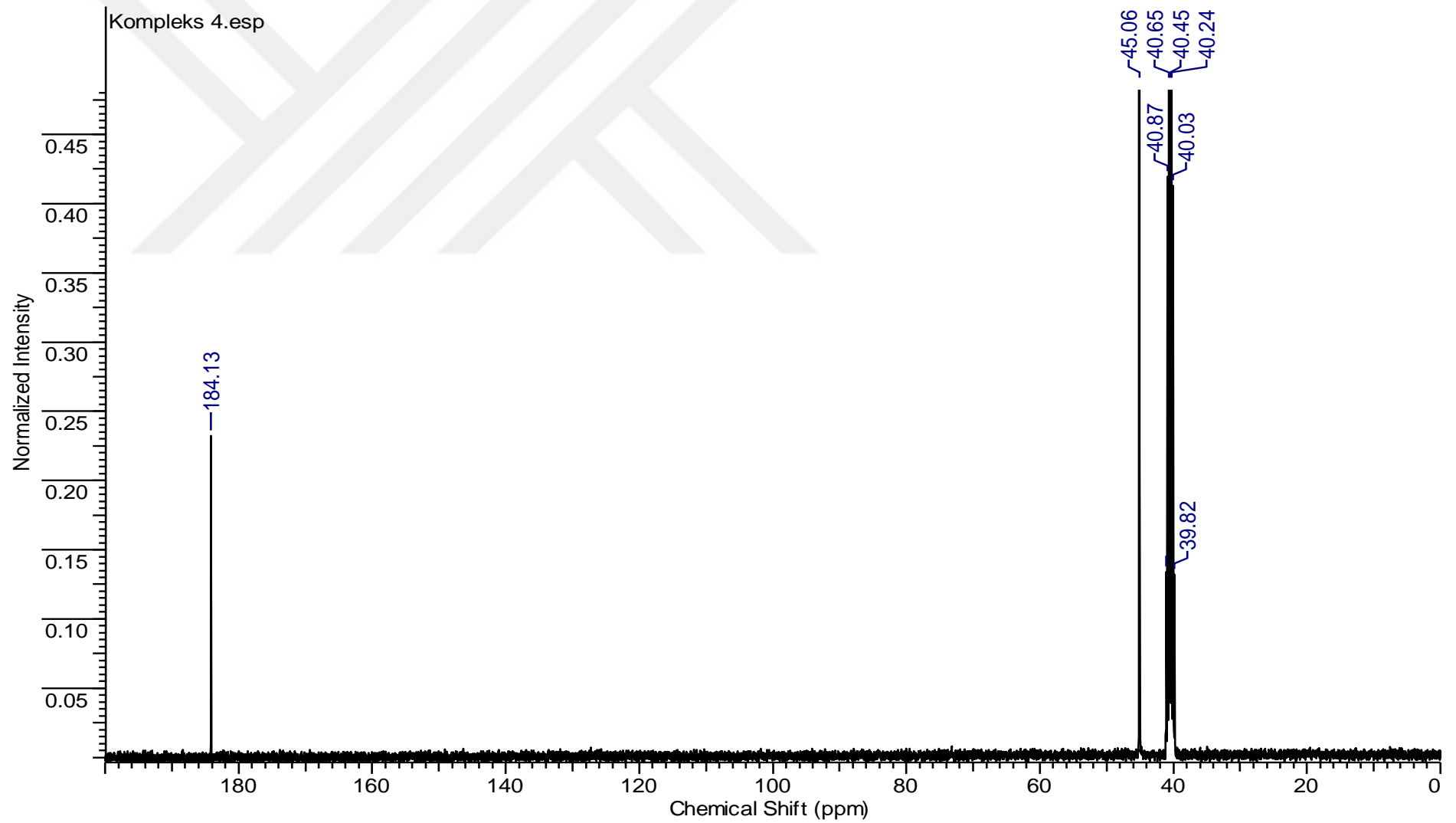
Şekil 9.36. $\{[\text{SbCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{IMT})_2]_2\}$ (1) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



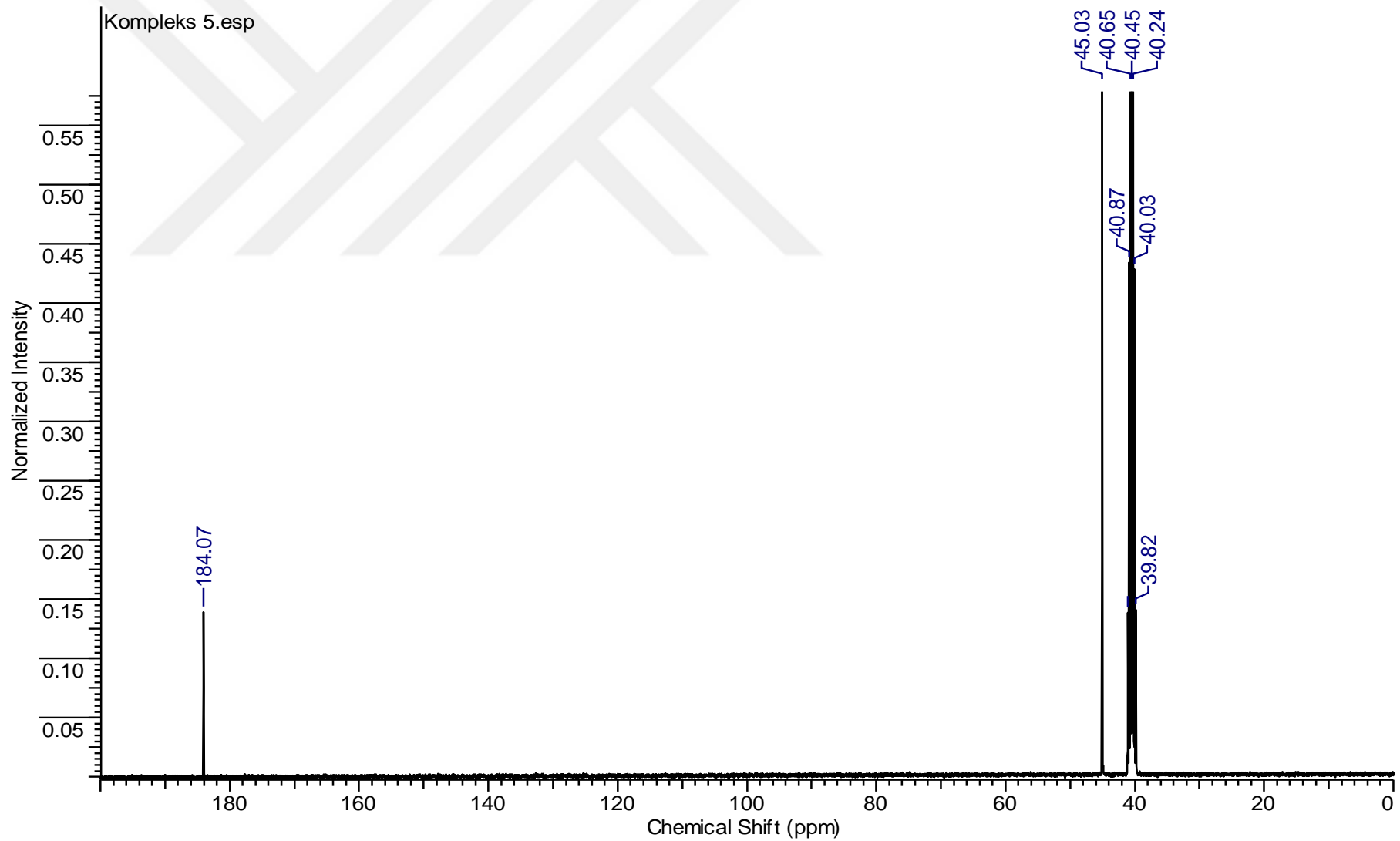
Şekil 9.37. $\{[\text{SbBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{IMT})_2]_2\}$ (2) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



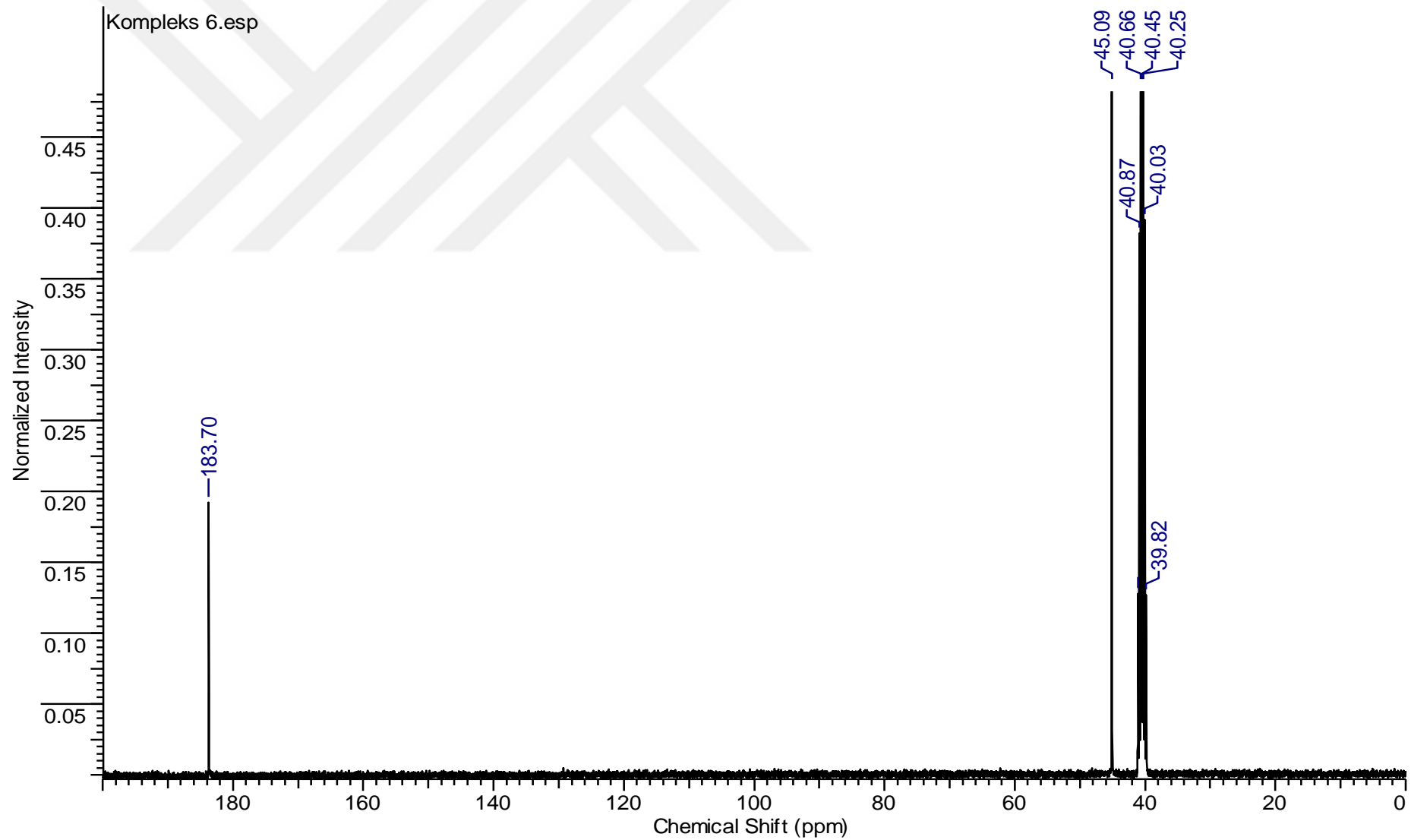
Şekil 9.38. $[\text{SbI}_2(\mu_2\text{-I})(\text{IMT})]_n$ (**3**) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 9.39. $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{IMT})_2]_2\}$ (**4**) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 9.40. $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{IMT})_2]_2\}$ (5) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 9.41. $\{[\text{BiI}(\mu_2\text{-I})_2(\text{IMT})]_n\}$ (6) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

10. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Gerçekleştirilen bu tez çalışması kapsamında altı yeni antimon (III) halojenür ve bizmut (III) halojenür bileşiği sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin kimyasal formülleri sırasıyla, $[\text{SbCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{IMT})_2]_2$ (**1**), $[\text{SbBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{IMT})_2]_2$ (**2**), $[\text{SbI}_2(\mu_2\text{-I})(\text{IMT})]_n$ (**3**), $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{IMT})_2]_2\}$ (**4**), $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{IMT})_2]_2\}$ (**5**), $\{[\text{BiI}(\mu_2\text{-I})_2(\text{IMT})]_n\}$ (**6**) şeklindedir. Bu bileşiklerin kimyasal yapıları, erime noktası, elementel analiz, molar iletkenlik, FT-IR spektroskopisi, FT-Raman spektroskopisi, TG-DTA analizi ve ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin kimyasal yapılarının aydınlatılması için kullanılan tüm spektroskopik yöntemler incelendiğinde 2-İmidazolidintiyon ligandının antimon (III) halojenür ve bizmut (III) halojenürlere, ligandın yapısında bulunan sülfür donör atomu üzerinden tek dişli olarak bağlandığını anlaşılmıştır.

$[\text{SbCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{IMT})_2]_2$ (**1**), $[\text{SbBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{IMT})_2]_2$ (**2**), $[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{IMT})_2]_2$ (**4**) ve $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{IMT})_2]_2$ (**5**) bileşikleri aynı stokiometrik oranlarda (2:1) ve aynı çözücüler içerisinde (diklorometan/asetonitril), $[\text{SbI}_2(\mu_2\text{-I})(\text{IMT})]_n$ (**3**) ve $[\text{BiI}(\mu_2\text{-I})_2(\text{IMT})]_n$ (**6**) bileşikleri ise 1:1 stokiometrik oranlarda ve sırasıyla diklorometan ve diklorometan/asetonitril çözücülerinde sentezlenmiştir. $[\text{SbCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{IMT})_2]_2$ (**1**) bileşiği sarı renkte, %91 verimde, $[\text{SbBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{IMT})_2]_2$ (**2**) bileşiği turuncu renkte, %83 verimde, $[\text{SbI}_2(\mu_2\text{-I})(\text{IMT})]_n$ (**3**) bileşiği turuncu renkte, %96 verimde, $[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{IMT})_2]_2$ (**4**) bileşiği sarı renkte, %83 verimde, $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{IMT})_2]_2$ (**5**) bileşiği sarı renkte, %95 verimde ve $[\text{BiI}(\mu_2\text{-I})_2(\text{IMT})]_n$ (**6**) bileşiği kırmızı renkte ve %98 verimde sentezlenmiştir. Ligandın ve sentezlenen bileşiklerin erime noktaları $196\text{-}200^\circ\text{C}$, $154\text{-}156^\circ\text{C}$ (**1**), $125\text{-}127^\circ\text{C}$ (**2**), $155\text{-}158^\circ\text{C}$ (**3**), $209\text{-}211^\circ\text{C}$ (**4**), $164\text{-}166^\circ\text{C}$ (**5**) ve $210\text{-}216^\circ\text{C}$ (**6**)'dir. Erime noktaları incelendiğinde antimon (III) bromür ve bizmut (III) bromür bileşiklerinin diğer bileşiklerden daha düşük erime noktasına sahip olduğu gözlenmiştir. Bu durum sentezlenen antimon(III) bromür ve bizmut (III) bromür bileşiklerinin dimerik yapıda olmasıyla açıklanabilmektedir. Ayrıca ligandın ve sentezlenen yeni bileşiklerin erime noktaları birbirinden farklı olması yeni bileşiklerin liganddan farklı olduğunu göstermektedir. Sentezlenen yeni bileşiklerin molar iletkenlik değerlerinin $6,7\text{-}12,4 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ aralığında olması bu bileşiklerin nötral yapıda olduğu ve iletken özellikte olmadığını göstermektedir.

Elementel analiz değerlerine göre $[\text{SbCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{IMT})_2]_2$ (**1**), $[\text{SbBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{IMT})_2]_2$ (**2**), $\{[\text{BiCl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{IMT})_2]_2\}$ (**4**) ve $\{[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{IMT})_2]_2\}$ (**5**) bileşikleri kare piramit geometride, $[\text{SbI}_3(\text{IMT})]$ (**3**) ve $\{[\text{BiI}(\mu_2\text{-I})_2(\text{IMT})]_n\}$ (**6**) bileşikleri ise psödo üçgen çift

piramit geometride bulunmaktadır. **1**, **2**, **4** ve **5** bileşiklerinde merkez metal iyonuna üç halojen atomu (klor veya brom) ile iki 2-imidazolidintiyon ligandının yapısında bulunan iki sülfür donör atomu bağlamıştır. **3** ve **6** bileşiklerinde ise merkez metal iyonuna üç iyot atomu ile 2-imidazolidintiyon ligandının yapısında bulunan bir sülfür donör atomu bağlanmıştır.

Serbest haldeki 2-imidazolidintiyon ligandının ve sentezlenen altı bileşiğin FT-IR spektrumları incelenmiştir. Tiyoamid türü ligandlara ait olan karakteristik tiyoamid bandları bulunmaktadır. Tiyoamid I ve II karbon-azot titreşimleri, tiyoamid III ve IV ise karbon-sülfür titreşimleri hakkında bilgi vermektedir. Sentezlenen bileşiklere ait tiyoamid bandları ile serbest haldeki ligandın tiyoamid bandları incelenmiş ve yeni bileşiklerdeki tiyoamid III ve IV bandlarında önemli bir kimyasal kayma gözlenmiştir. Bu da 2-imidazolidintiyonun antimon (III) ve bizmut (III) halojenürlere kükürt donör atomu üzerinden bağlandığını göstermektedir.

Sentezlenen bileşiklerin FT-Raman spektrumları alınarak antimon-halojenür, antimon-kükürt, bizmut-halojenür ve bizmut-kükürt titreşim frekansları incelenmiştir. Raman spektrumlarına göre $[SbCl_2(\mu_2-Cl)(IMT)_2]_2$ (**1**) bileşiği antimon atomlarının birbirlerine μ_2-Cl köprüleri ile bağlanmasıyla dimerik, $[SbBr_2(\mu_2-Br)(IMT)_2]_2$ (**2**) bileşiği antimon atomlarının birbirlerine μ_2-Br köprüleri ile bağlanmasıyla dimerik, $[SbI_2(\mu_2-I)(IMT)]_n$ (**3**) bileşiği antimon atomlarının birbirlerine μ_2-I köprüleri ile bağlanmasıyla polimerik yapıdadırlar. Ayrıca $\nu(Sb-Cl)$, $\nu(Sb-Br)$ ve $\nu(Sb-I)$ raman frekanslarının atom büyüklüğü ile ters orantılı şekilde azaldığı tespit edilmiştir ($\nu(Sb-I) < \nu(Sb-Br) < \nu(Sb-Cl)$). $\{[BiCl_2(\mu_2-Cl)(IMT)_2]_2\}$ (**4**) bileşiği bizmut atomlarının birbirlerine μ_2-Cl köprüleri ile bağlanmasıyla dimerik, $\{[BiBr_2(\mu_2-Br)(IMT)_2]_2\}$ (**5**) bileşiği bizmut atomlarının birbirlerine μ_2-Br köprüleri ile bağlanmasıyla dimerik, $\{[BiI(\mu_2-I)_2(IMT)]_n\}$ (**6**) bileşiği ise bizmut atomlarının birbirlerine μ_2-I köprüleri ile bağlanması ile polimerik yapıdadır. Ayrıca bizmut-halojenür titreşim frekansları incelendiğinde atom büyüklüğü ile frekans değerinin ters orantılı olduğu gözlenmiştir ($\nu(Bi-I) < \nu(Bi-Br) < \nu(Bi-Cl)$).

Sentezlenen yeni bileşiklerin termal kararlılıkları TG-DTA analizi ile incelenmiştir. Buna göre $[SbCl_2(\mu_2-Cl)(IMT)_2]_2$ (**1**) $153^\circ C$ 'ye, $[SbBr_2(\mu_2-Br)(IMT)_2]_2$ (**2**) $131^\circ C$ 'ye, $[SbI_2(\mu_2-I)(IMT)]_n$ (**3**) $159^\circ C$ 'ye, $\{[BiCl_2(\mu_2-Cl)(IMT)_2]_2\}$ (**4**) $218^\circ C$ 'ye, $\{[BiBr_2(\mu_2-Br)(IMT)_2]_2\}$ (**5**) göre $239^\circ C$ 'ye, $\{[BiI(\mu_2-I)_2(IMT)]_n\}$ (**6**) $185^\circ C$ 'ye kadar kararlıdır.

Sentezlenen yeni bileşiklerin ve 2-imidazolidintiyon ligandının 1H ve ^{13}C -NMR spektrumları incelenmiştir. Ligandın ve bileşiklerinin 1H -NMR spektrumundaki (N-H), (CH₂-

CH_2) ve ^{13}C -NMR spektrumundaki (C=S) ve (CH₂-CH₂) türlerine ait piklerin kimyasal kayma değerleri karşılaştırıldığında birbirlerine çok yakındır. Bu da ligandının yapısının antimon ve bizmut atomlarına bağlandığında yapısının değişmediğini, korunduğunu göstermektedir. Ayrıca en büyük kimyasal kaymanın (C=S) türünde gözlenmesi 2-imidazolidintiyonun kükürt atomu üzerinden antimon ve bizmuta bağlandığının başka bir göstergesidir.



KAYNAKLAR

- A.G.Sykes , *Advances in Inorganic Chemistry* 41.Edition , 1990.
- A. Han, I.I. Ozturk, C.N. Banti, N. Kourkoumelis, M. Manoli, A.J. Tasiopoulos, A.M. Owczarzak, M. Kubicki, S.K. Hadjikakou, *Polyhedron* 79 (2014) 151–160.
- A. J. SHORTLAND, *Archaeometry* 44, 4 (2002) 517– 530.
- A. Lugo De Yarbuh, N. Añez, Y. Petit De Peña, J. L. Burguera, M. Burguera, *Annals of Tropical Medicine & Parasitology*, 88 (1994), 37-41.
- Antoine Pierart , Muhammad Shahid, Nathalie Sejalon-Delmas, Camille Dumat, *Journal of Hazardous Materials* 289 (2015) 219–234.
- Barbara Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 2004.
- B.J. Marshall, *Am. J. Gastroenterol.*, 86, (1991) 16–25.
- Chau-Ting Yeh, Der-Ren Hwang, Hsin-Yu Lai, and John T.A. Hsu, *Biochemical and Biophysical Research Communications* 310 (2003) 537–541.
- Chambers C., Holliday A. K., *Modern inorganic chemistry*, 1975.
- Corby G.Anderson, *Chemie der Erde* 72 (2012) S4, 3–8.
- Daniel J. Williams, Anna M. Hutchings, Natalia E. McConnell, Roland A. Faucher, Benjamin E. Huck, Carol A.S. Brevett, Donald VanDerveer, *Inorganica Chimica Acta* 359 (2006) 2252–2255.
- David S. Cooper, *N Engl J Med* (2005); 352:905-917.
- Donal M. Keogan and Darren M. Griffith, *Molecules* (2014), 19, 15258-15297.
- Edward R.T. Tiekink, *Critical Reviews in Oncology/Hematology* 42 (2002) 217–224.
- Ender Erdik, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, 2008.
- F. Lazarini, *Cryst. Struct. Commun.*, 8, (1979) 69–74.
- Feng Wang, Robert Langley, Gulcin Gulten, Lynn G. Dover, Gurdyal S. Besra,William R. Jacobs Jr. , James C. Sacchetti, Vol. 204, No. 1, January 22, (2007) 73–78.
- G.F. Baxter, *Pharm. J.*, 243, (1989) 805–810.
- Graham A. Bowmaker, John V. Hanna, Chaveng Pakawatchai, Brian W. Skelton, Yupa Thanyasirikul, Allan H. White, *Inorg. Chem.* (2009), 48, 350-368.
- Handong Yin , Feng Li & Daqi Wang, *Journal of Coordination Chemistry* Vol. 60, No. 11, 20 July (2007), 1133–1141.
- Hongzhe Sun, *Biological Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*, 2011.
- Ibrahim Abdul Razak, Anwar Usman, Hoong-Kun Fun, Bohari M.Yamin, Goh Wooi Keat, *Acta Cryst.* (2002). C58, m122-m123.

- Ibrahim I. Ozturk, Christina N. Banti, Manos J. Manos , Anastasios J. Tasiopoulos, Nikolaos Kourkoumelis, Konstantinos Charalabopoulos, Sotiris K. Hadjikakou, *Journal of Inorganic Biochemistry* 109 (2012) , 57–65.
- I. Ozturk, S. Filimonova, O S. K. Hadjikakou, N. Kourkoumelis, V. Dokorou, M. J. Manos, A. J. Tasiopoulos, M. M. Barsan, I. S. Butler, E. R. Milaeva, O Jan Balzarini, and N. Hadjiliadis *Inorg. Chem.* (2010), 49, 488–501.
- Ibrahim I. Ozturk, Sotiris K. Hadjikakou, Nick Hadjiliadis, Nikolaos Kourkoumelis, Maciej Kubicki, Martin Baril, Ian S. Butler, and Jan Balzarini, *Inorg.Chem.* (2007), 46, 8652–8661.
- I. I. Ozturk, A. K. Metsios, S. Filimonova-Orlova, N. Kourkoumelis, S. K. Hadjikakou , M. Manos, A. J. Tasiopoulos, S. Karkabounas, E. R. Milaeva, N. Hadjiliadis, *Med Chem Res* (2012) 21:3523–3531.
- Ibrahim I. Ozturk, Sotiris K. Hadjikakou, Nick Hadjiliadis, Nikolaos Kourkoumelis, Maciej Kubicki, Anastasios J. Tasiopoulos, Hanadi Scleiman, Mirela M. Barsan, Ian S. Butler, and Jan Balzarini, *Inorg. Chem.* (2009), 48, 2233-2245.
- I.I. Ozturk, N. Kourkoumelis, S.K. Hadjikakou, M.J. Manos, A.J. Tasiopoulos, I.S. Butler, J. Balzarini & N. Hadjiliadis, *Journal of Coordination Chemistry* Vol. 64, No. 22, 20 November (2011), 3859–3871.
- I.I. Ozturk, S. Yarar, C.N. Banti, N. Kourkoumelis, M.P. Chrysouli, M. Manoli, A.J. Tasiopoulos, S.K. Hadjikakou, *Polyhedron* 123 (2017) 152–161
- I.I. Ozturk O.S. Urgut, C.N. Banti , N. Kourkoumelis, A.M. Owczarzak, M. Kubicki, K. Charalabopoulos, S.K. Hadjikakou, *Polyhedron* 52 (2013) 1403–1410.
- I.I. Ozturk, C.N. Banti, N. Kourkoumelis, M.J. Manosd, A.J. Tasiopoulos, A.M. Owczarzak, M. Kubicki, S.K. Hadjikakou, *Polyhedron* 67 (2014) 89–103.
- Jacalyn Duffin and Barbara G. Campling, *Journal of the History of Medicine and Allied Sciences*, Vol. 57, No. 1 (2002), pp. 61-78.
- J. Emsley, *The Elements*, Clarendon Press, Oxford (1990).
- James Kearns, Andrew Turner, *Environmental Pollution* 208 (2016) 435-441.
- Jean-François Morfin, Raphaël Tripièr, Michel Le Baccon, Henri Handel, *Inorganica Chimica Acta* 362 (2009) 1781–1786.
- J. Zabicky, *The Chemistry of Amides*, Interscience, New York, 1970.
- Jiangfeng Ni , Xuanxuan Bi, Yu Jiang, Liang Li, Jun Lu, *Nano Energy* 34 (2017) 356–366.
- Jianxin Lin , Guangyi Lu , Lee M. Daniels , Xin Wei , John B. Sapp, Yuanjian Deng, *Journal of Coordination Chemistry* Vol. 61, No. 15, (2008), 2457–2469.

- Jiayu Li , BoHong Zheng , Yangzhuo He , Yaoyu Zhou, , Xiao Chena, , Shan Ruan , Yuan Yang , Chunhao Dai and Lin Tang, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 156 (2018) 125–134.
- Jonathan P.H. Charmant, A.H.M. Monowar Jahan, Nicholas C. Norman, A. Guy Orpen, *Inorganica Chimica Acta* 358 (2005) 1358–1364.
- Jose´G. Alvarado-Rodríguez, Noemi´ Andrade-Lopez, Simplicio Gonzalez-Montiel, Gabriel Merino, and Alberto Vela, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003), 3554-3562.
- Karina S.O. Ferraz, Nayane F. Silva, Jeferson G. da Silva, Luana F. de Miranda, Carla F.D. Romeiro,,Elaine M. Souza-Fagundes, Isolda C. Mendes, Heloisa Beraldo, *European Journal of Medicinal Chemistry* 53 (2012) 98-106.
- Lide, D.R. (Ed.). *The Elements. CRC Handbook of Chemistry and Physics*, (2007) 87th ed. Taylor and Francis, Boca Raton, Florida.
- Lorenzo Zaffiri, Jared Gardner, Luis H. Toledo-Pereyra, *Journal of Investigative Surgery*, 25, (2012) 67–77.
- M.J. Abrams and B.A. Murrer, *Science*, 261, (1993) 725–730.
- Marcel Gielen and Edward R. T. Tiekink, *Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents : The Use of Metals in Medicine*, (2005).
- Montserrat, F., Nelson, B., Yu-Wei, C., *Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence*, *Earth-Science Reviews*, 57, (2002) 125–176.
- Movasaghi Z., Rehman S., Rehman I. U., *Spectroscopy Reviews*, (2007), 42, 493–541.
- N.N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, 1984.
- Nadia Maria Comerlato, Luiz Antonio Sodre Costa, R. Alan Howie, Robson Pacheco Pereira, Ana Maria Rocco, Alexandre Carneiro Silvino, James L. Wardell, Solange M.S.V. Wardell, *Polyhedron* 20 (2001) 415–421.
- Nicholas M. Leonard, Laura C. Wieland and Ram S. Mohan, *Tetrahedron* 58 (2002) 8373–8397.
- Nicholas A. Barnes, Stephen M. Godfrey, Robin G. Pritchard, and Shane Ratcliffe, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008), 3661–3667.
- Oudghiri-Hassani H, Rakass S, Al Wadaani FT, Alghamdi KJ,Omer A, et al. *J Taibah UnivSci* (2015) 9: 508-512.
- P.J. Sadler and H. Sun, *Dalton Trans.* (1995) 1395–1401.
- P.J. Sadler and Z. Guo, *Pure Appl. Chem.* , 70, (1998) 863–871 .
- Pierre de Marcillac, Noël Coron, Gérard Dambier, Jacques Leblanc and Jean-Pierre Moalic, *Nature* 422, (2003) 876–878 .
- Qinlei Zhu, Wei Chu, Rudan Huang , Lanjun Dong, Xinyu Cao, Changwen Hu, *Inorganic Chemistry Communications* 13 (2010) 1459–1462.

- Rahman A.; Muhammad, I.C. Solving Problems with NMR Spectroscopy, Academic Press, 1996.
- Ravinder S. Multani, Thomas Feldmann, George P. Demopoulos, Hydrometallurgy 164 (2016) 141–153.
- Razia Sultana, Tarlok S. Lobana , Renu Sharma, Alfonso Castineiras , Takashiro Akitsu ,Kenichi Yahagi, Yoshikazu Aritake, Inorganica Chimica Acta 363 (2010) 3432–3441.
- Robert E. Krebs, The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide, Second Edition, 2006.
- Ruth C. Palenik, Khalil A. Abboud, Gus J. Palenik, Inorganica Chimica Acta 358 (2005) 1034–1040.
- S.K. Hadjikakou , I.I. Ozturk , M.N. Xanthopoulou, P.C. Zachariadis, S. Zartilas, S. Karkabounas, N. Hadjiliadis, Journal of Inorganic Biochemistry 102 (2008) 1007–1015.
- S. Yarar, I.I. Ozturk, C.N. Banti, N. Panagiotou, C. Papatriantafyllopoulou, M. Manoli, M.J. Manos, A.J. Tasiopoulos, S.K. Hadjikakou, Inorganica Chimica Acta 471 (2018) 23–33.
- Shao Rong Luan, Yi Hua Zhu, Yu Qing Jia, Qing Cao, J Therm Anal Calorim (2010) 99:523–530.
- Shin-Ichi Miyatake, Shinji Kawabata, Ryo Hiramatsu, Toshihiko Kuroiwa, Minoru Suzuki, Natsuko Kondo, and Koji Ono, Neurol Med Chir (Tokyo) 56, (2016) 361–371.
- Smith E., Dent G., Modern Raman spectroscopy A Practical Approach, , John Wiley&Sons Ltd., West Sussex , 2005.
- Sotiris K. Hadjikakou, Constantinos D. Antoniadis, Nick Hadjiliadis, Maciej Kubicki, Jayne Binolis, Spyros Karkabounas, Konstantinos Charalabopoulos, Inorganica Chimica Acta 358 (2005) 2861–2866.
- Tarlok S. Lobana, Razia Sultana, Geeta Hundala, Ray J. Butcher, Dalton Trans. , 39, (2010) 7870–7872.
- Tarlok S. Lobana, Renu Sharma, Geeta Hundal, and R. J. Butcher, Inorg.Chem.45, (2006) 9402–9409.
- Tarlok S. Lobana, Renu Sharma, Rekha Sharma, Razia Sultana, and R. J. Butcher, Z. Anorg. Allg. Chem. , 634, (2008) 718-723.
- The Chemistry of Double-bonded Functional Groups, Edited by S. Patai, John Wiley& Sons Ltd., 1989.
- The great Soviet encyclopedia, 3rd edition.
- Tianlu Sheng, Xintao Wu, Ping Lin, Wenjian Zhang, Quanming Wang, Ling Chen, Polyhedron 18 (1999) 1049–1054.
- W.Rozenbaum, D.Dormont, B.Spire, E.Vilmer, M.Gentilini, C.Griscelli, L.Montagnier, F.Barre-Sinoussi, J.C.Chermann, Lancet, Volume 325, Issue 8426 (1985), 450-451.

V. Venkatachalam, K. Ramalingam, U. Casellato, R.Graziani, Polyhedron Vol. 16, No. 7, pp. (1997) 1211-1221.



ÖZGEÇMİŞ

Okan UÇAR, 1 Şubat 1992 yılında İstanbul'un ÜSKÜDAR semtinde dünyaya gelmiştir. İlköğretimini Hasan Tahsin İlköğretim okulunda, liseyi ise İstanbul Namık Kemal Lisesinde okumuştur. 2010-2015 yılları arasında yükseköğrenimini Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Kimya bölümünde yapmıştır. 2015-2016 yılında Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Anorganik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Bir lisansüstü öğrenci kongresine ve bir ulusal kongreye katılmıştır.

Katıldığı Bilimsel Etkinlikler

Okan Ucar, I.I. Ozturk, Novel Bismuth(III) Halide Complexes with 2-Imidazolidinethione Synthesis and Their Chemical Characteriation by Different Spectroscopic Methods, (Oral Presentation), International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2018) .

Okan Ucar, I.I. Ozturk, Synthesis and Characterization of New Antimony(III) Halide Complexes (SbX₃; X: Cl, Br and I) with 2-Imidazolidinethione (Poster Presentation), International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2018).

Okan Ucar, I.I. Ozturk, VA Grubu Halojenürlerin (MX₃; M:Sb ve Bi; X:Cl, Br ve I) 2-İmidazolidintiyon ile Oluşturduğu Bileşiklerin Sentezi ve Kimyasal Yapılarının Aydınlatılması, (Oral Presentation), Trakya Üniversiteler Birliği Lisansüstü Öğrenci Kongresi 2018