



**5-METOKSİ-2-MERKAPTOBENZİMİDAZOL'ÜN  
BİZMUT(III) HALOJENÜRLER (BiX<sub>3</sub>, X:Cl,Br ve I) İLE  
OLUŞTURABİLECEĞİ YENİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ,  
KİMYASAL YAPILARININ AYDINLATILMASI VE  
LİPOKSİGENAZ (LOX) ENZİMİ ÜZERİNDE  
İNİBİSYON ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**Emine Tuğçe ŞİRİNKAYA**

**Yüksek Lisan TEZİ**

**Kimya Ana Bilim Dalı**

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

**2017**

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**5-METOKSİ-2-MERKAPTOBENZİMİDAZOL'ÜN BİZMUT(III) HALOJENÜRLER  
(BiX<sub>3</sub>, X:Cl,Br ve I) İLE OLUŞTURABİLECEĞİ YENİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ,  
KİMYASAL YAPILARININ AYDINLATILMASI VE LİPOKSİGENAZ (LOX)  
ENZİMİ ÜZERİNDE İNHİBİSYON ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**Emine Tuğçe ŞİRİNKAYA**

**KİMYA ANA BİLİM DALI**

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

**TEKİRDAĞ-2017**

**Her hakkı saklıdır**

Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK danışmanlığında, Emine Tuğçe ŞİRİNKAYA tarafından hazırlanan “5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol'ün Bizmut(III) halojenürler (BiX<sub>3</sub>, X: Cl, Br, I) ile Oluşturabileceği Yeni Bileşiklerin Sentezi, Kimyasal Yapılarının Aydınlatılması ve Lipoksigenaz (LOX) Enzimi Üzerinde İnhibisyon Etkilerinin İncelenmesi” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

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

İmza :

Üye : Prof. Dr. Bahattin YALÇIN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Funda ÖZTÜRK

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

5-METOKSİ-2-MERKAPTOBENZİMİDAZOL'ÜN BİZMUT(III) HALOJENÜRLER ( $\text{BiX}_3$ , X:Cl,Br ve I) İLE OLUŞTURABİLECEĞİ YENİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ, KİMYASAL YAPILARININ AYDINLATILMASI VE LİPOKSİGENAZ (LOX) ENZİMİ ÜZERİNDE İNHİBİSYON ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

**Emine Tuğçe ŞİRİNKAYA**

Namık Kemal Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

Bizmut fiziksel özelliklerinin benzerliğinden dolayı 18.yy' a kadar kalay ve kurşun elementleriyle karıştırılmaktaydı. Potts ile Bergman isimli bilim adamları tarafından 1739 yılında farklı bir element olduğu öne sürülüp, kabul edilmiştir. Bizmutun düşük toksisite özelliği onu tıbbi uygulamalarda en çok kullanılan metal durumuna getirmiştir. Bizmut(III) tuzları kullanılarak literatürde birçok bileşik sentezlenmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucu bizmut ksantat kompleksleri ve bizmut ditiyokarbomat komplekslerinin kanser hücrelerine karşı güçlü sitotoksik aktivite sergilediği kanıtlanmıştır. Örnek olarak bizmut dietiltiyokarbomat kompleksinin rahim kanseri, melonoma, göğüs kanseri gibi yedi farklı kanser hücresine karşı biyolojik aktiflik göstermektedir. Yeni yapılan çalışmalarda bizmut içeren yeni ilaçların geliştirilmesi için bizmut tiyolatlar veya sülfür içeren ligantların daha kullanışlı olduğu görülmektedir. Bu tez çalışmasında 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ile bizmut(III) halojenürlerin ( $\text{BiX}_3$ , X: Cl, Br ve I) oluşturduğu yeni bileşiklerin sentezi gerçekleştirilerek kimyasal yapıları aydınlatılmıştır. Bileşiklerin yapıları aydınlatılırken erime noktası, elementel analiz, FT-IR Spektroskopisi, FT-Raman Spektroskopisi, Termogravimetrik Analiz, UV-Vis Spektroskopisi,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopisi gibi çeşitli yöntemler kullanılmıştır. X-ışını kırınımı analizi için uygun olan maddeler X-ışını kırınımı ile de aydınlatılmış ve Lipoksigenaz (LOX) enzimi üzerindeki inhibisyon etkileri incelenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Biyoanorganik Kimya, 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol, Bizmut(III) halojenür, Karakterizasyon, Lipoksigenaz (LOX)

2017, 101 sayfa



## ABSTRACT

MSc. Thesis

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW BISMUTH(III) HALIDE (Cl, Br, I) COMPLEXES WITH 5-METHOXY-2-MERCAPTOBENZIMIDAZOLE AND THE CORRELATION OF THE ENZYME LIPOXYGENASE (LOX) INHIBITORY ACTIVITY OF COMPLEXES

**Emine Tuğçe ŞIRINKAYA**

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

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Ibrahim Ismet OZTURK

Because of the similarity of bismuth physical properties, it was mixed with tin and lead elements until the 18th century. Potts and Bergman were admitted to be a different element in 1739 by well-known scientists. The low toxicity of bismuth has made it the most used metal in medical applications. Several compounds have been synthesized in the literature using bismuth (III) salts. Experimental studies have shown that the resulting bismuth xanthate complexes and bismuth dithiocarbamate complexes exhibit potent cytotoxic activity against cancer cells. As an example, the bismuth diethylthiocarbamate complex exhibits biological activity against seven different cancer cells such as cervical cancer, melanoma, breast cancer. New studies have shown that bismuth thiols or sulfur-containing ligands are more useful for the development of new drugs containing bismuth. In this thesis, new compounds of 5-methoxy-2-mercaptobenzimidazole and bismuth (III) halides ( $\text{BiX}_3$ , X: Cl, Br and I) were synthesized and their chemical structures were elucidated. Various methods such as melting point, elemental analysis, FT-IR spectroscopy, FT-Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis, UV-Vis spectroscopy,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy were used when the compounds were clarified. Materials suitable for X-ray diffraction analysis were also illuminated by X-ray diffraction and the inhibitory effects on the lipoygenase (LOX) enzyme were investigated.

**Keyword:** Bioinorganic chemistry, Bismuth(III) halides, Characterization, Lipoygenase (LOX), 5-methoxy-2-mercaptobenzimidazole,

2017, 101 page

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anabilim Dalı Öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK yönetiminde Fen Edebiyat Fakültesi Anorganik Kimya Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirdiğim bu tez çalışması sürecince tüm desteklerinden dolayı danışmanım Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK' e, sentezlediğimiz bileşiklerin X-ışını yapı analizlerinin incelenmesine yardımcı olan Prof. Dr. Sotiris K. HADJIKAKOU' ya (University of Ioannina) ve Prof. Dr. Anastasios J. TASIPOULOS' a (Cyprus University), deneysel çalışmalar sırasında fikir alışverişinde bulunduğum Biyoanorganik Kimya Araştırma Grubu arkadaşlarım Sinem YARAR'a ve Mehmet ÇAKMAK'a, bu güne kadar desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili ailem ve sevgili nişanlım Hami DAYI' ya çok teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
ÖNSÖZ .....	iii
ŞEKİL DİZİNİ.....	viii
<b>1.GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. BİZMUT ELEMENTİ .....	1
<b>2. BİZMUT BİLEŞİKLERİ.....</b>	<b>2</b>
2.1 Bizmut Sülfürler .....	4
2.2 Bizmut Nitrat .....	4
2.3 Bizmut Tellürür ve Bizmut Selenür.....	5
2.4 Bizmut Karbonat.....	5
2.5 Bizmut (III) Halojenürler.....	6
2.6 Sodyum Bizmutat .....	8
<b>3. BİZMUT(III) KOMPLEKSLERİNİN KOORDİNASYON KİMYASI.....</b>	<b>9</b>
3.1 Üçgen Piramit Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri .....	11
3.2 Pseudo Üçgen Çiftpiramit Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri.....	11
3.3 Kare Piramit Geometride ki Bizmut (III) Bileşikleri.....	12
3.4 Oktahedral Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri.....	12
3.4.1 Cis İzomer Oktahedral Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri .....	13
3.4.2 Trans İzomer Oktahedral Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri.....	13
3.4.3 Facial (fac)İzomer Oktahedral Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri .....	14
3.4.4 Meridyonel (mer) İzomer Oktahedral Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri .....	15
3.5 Beşgen Piramit Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri.....	15
3.6 Üç Şapkalı Trigonal Prizmatik Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri .....	16
3.7 Tek Şapkalı Kare Antiprizmatik Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri.....	17
3.8. Dodekahedral Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri .....	17

3.9 Beşgen Bipiramit Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri .....	18
3.10 İki Şapkalı Trigonal Prizmatik Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri.....	18
3.11 Trigonal Antiprizmatik Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri .....	19
3.12 Trigonal Dodekahedral Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri .....	20
3.13 Kare Antiprizmatik Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri .....	20
<b>4. BİZMUT BİLEŞİKLERİNİN TIPTA KULLANIM ALANLARI .....</b>	<b>21</b>
<b>5. TİYOAMİD GRUBU LİGANDLAR.....</b>	<b>23</b>
5.1. Tiyoamid Grubu İçeren Ligantların Tıpta Kullanım Alanları .....	25
5.2 Tiyoamid Grubu İçeren 5-Metoksi-2-Merkaptobenzimidazol (MtMBZIM) Ligandı ....	26
<b>6. ENZİM İNHİBİSYONU .....</b>	<b>27</b>
6.1 Enzimlerin Yapısı .....	27
6.2 Enzimlerin Çalışma Prensibi .....	28
6.3 Enzim Kinetiği .....	29
6.4 Lipoksigenaz Enzimi (LOX) .....	31
<b>7. DENEYSEL KISIM .....</b>	<b>33</b>
7.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler .....	33
7.2 Analiz Aşamasında Kullanılan Cihazlar.....	33
7.3 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol Ligantının Bizmut(III) Halojenürler ile Oluşturduğu Yeni Bileşiklerin Sentezi .....	34
7.3.1 { [BiCl <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>3</sub> ].aseton } (1) Bileşiğinin Sentezi.....	34
7.3.2 [BiCl <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>2</sub> .aseton] (2) Bileşiğinin Sentezi.....	35
7.3.3 [BiBr <sub>2</sub> (μ-Br)(MtMBZIM) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (3) Bileşiğinin Sentezi .....	36
7.3.4 [BiI <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>2</sub> . CH <sub>3</sub> OH] <sub>2</sub> (4) Bileşiğinin Sentezi.....	37
7.4 İnfrared Spektroskopisi (IR) .....	40
7.5 Raman Spektroskopisi .....	47
7.6 Termogravimetrik Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA).....	53
7.7 <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR Spektroskopisi .....	60

7.8 UV-Vis Spektroskopisi .....	75
7.9 Kristal Yapı .....	77
7.9.1 [BiCl <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>3</sub> .aseton] (1) Bileşiminin Kristal Yapısı .....	77
7.9.2 [BiCl <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>2</sub> .aseton] (2) Bileşiminin Yapısı.....	78
7.9.3 [BiBr <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -Br)(MtMBZIM) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (3)Bileşiminin Kristal Yapısı .....	78
7.9.4 [BiI <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> OH] <sub>2</sub> (4) Bileşiminin Yapısı.....	79
7.10 Sentezlenen Bileşiklerde Lipoksigenaz Enzimi ve Linoleik Asidin Peroksidasyonunun İncelenmesi .....	86
<b>8. SONUÇLAR.....</b>	<b>93</b>
<b>10. KAYNAKÇA.....</b>	<b>97</b>
<b>11. ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>101</b>

## ÇİZELGE DİZİNİ

<b>Çizelge 7. 1</b> Sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür bileşiklerinin fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları .....	38
<b>Çizelge 7. 2</b> Serbest ligand ve sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür bileşiklerinin karakteristik tiyoamid bandlarına ait titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ).....	41
<b>Çizelge 7. 3</b> Sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür bileşiklerinin Raman frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ) ..	48
<b>Çizelge 7. 4</b> Kullanılan ligand ve sentezlenen bileşiklerin $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR kimyasal kayma değerleri (ppm).....	63
<b>Çizelge 7. 5</b> Kullanılan ligand ve sentezlenen bileşiklerin UV spektrumu elektronik geçiş değerleri.....	75
<b>Çizelge 7. 6</b> $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3.\text{aseton}]$ (1) bileşiğinin kristal verileri.....	80
<b>Çizelge 7. 7</b> $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3.\text{aseton}]$ (1) bileşiğin yapısına ait bağ uzunlukları ( $\text{Å}$ ) ve bağ ve torsion açıları ( $^\circ$ ).....	81
<b>Çizelge 7. 8</b> $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$ (3) bileşiğinin kristal verileri.....	82
<b>Çizelge 7. 9</b> $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$ (3) bileşiğin yapısına ait bağ uzunlukları ( $\text{Å}$ ) ve bağ ve torsion açıları ( $^\circ$ ).....	83
<b>Çizelge 7. 10</b> Tiyoamid grubu içeren ligandlar ve bu ligandların bizmut(III) halojenür bileşiklerinin LOX inhibisyon değerleri ( $\text{IC}_{50}$ ).....	92

## ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 1. 1 Bizmut metalinin kristali .....	1
Şekil 1. 2 Bizmut elementinin elektronik konfigürasyonu ve fiziksel görünümü .....	2
Şekil 2. 1 Bizmut(III) ve bizmut(V) bileşiklerinin geometrileri .....	3
Şekil 2. 2 Bizmut(III) sülfid ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) bileşiğinin formülü ve fiziksel görünümü .....	4
Şekil 2. 3 Bizmut(III) nitrat ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ) bileşiğinin molekül yapısı ve fiziksel görünümü .....	4
Şekil 2. 4 Bizmut (III) selenür ve Bizmut(III) tellürür bileşiklerinin fiziksel görünümü.....	5
Şekil 2. 5 Bizmut (III) karbonat bileşiğinin fiziksel görünümü .....	5
Şekil 2. 6 Bizmut(III) florür bileşiğinin molekül yapısı ve fiziksel görünümü.....	6
Şekil 2. 7 Bi(III) klorür bileşiğinin molekül yapısı ve fiziksel görünümü .....	7
Şekil 2. 8 $\text{BiCl}_3$ kristal yapısı.....	7
Şekil 2. 9 $\text{BiBr}_3$ molekül yapısı ve fiziksel görünümü .....	7
Şekil 2. 10 $\text{BiI}_3$ bileşiğinin molekül yapısı ve fiziksel görünümü .....	8
Şekil 2. 11 Sodyum bizmutat bileşiğinin molekül yapısı ve fiziksel görünümü .....	8
Şekil 3. 1 Bizmut(III) bileşiklerinin sahip olduğu molekül geometrileri .....	10
Şekil 3. 2 $[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{O}_3\text{S}-\text{Cam})]_\infty$ bileşiğinin molekül yapısı.....	11
Şekil 3. 3 $\{[\text{BiI}_2(\text{Me}_2\text{DTC})]_n\}$ bileşiğinin molekül yapısı.....	11
Şekil 3. 4 $[\text{BiMeBr}_2(1,10\text{-phen})]$ bileşiğinin molekül yapısı .....	12
Şekil 3. 5 Oktahedral geometriye sahip bizmut bileşiklerinin izomerik yapıları .....	13
Şekil 3. 6 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})_2]_\infty$ bileşiğinin molekül yapısı .....	13
Şekil 3. 7 $[\text{Bi}(\text{L})_4(\text{Cl})_2]\text{Cl}$ bileşiğinin molekül yapısı .....	14
Şekil 3. 8 $[(\text{Tm})\text{BiCl}(\mu\text{-Cl})_2]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	14
Şekil 3. 9 $[\text{BiBr}_3(\text{etu})_3]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	15
Şekil 3. 10 $[\text{PhBi}(\text{o-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2(\text{bipy})]\cdot 0.5\text{EtOH}$ bileşiğinin molekül yapısı.....	15
Şekil 3. 11 $[\text{Bi}(2\text{-O}_2\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_3]_n$ bileşiğinin polimerik yapısı .....	16
Şekil 3. 12 $[\text{Bi}(2\text{-O}_2\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_3]_n$ bileşiğinin molekül yapısı .....	16
Şekil 3. 13 $\text{Bi}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})\cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin molekül yapısı.....	17
Şekil 3. 14 $[\text{Bi}(\text{HL})(\text{NO}_3)_3]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	17
Şekil 3. 15 $[\text{Bi}(\text{L})(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})]$ bileşiğinin molekül yapısı .....	18
Şekil 3. 16 $[\text{BiTPCCl}_2]\text{Cl}, 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bileşiğinin molekül yapısı.....	18
Şekil 3. 17 Anyonik yapıda bulunan $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{10}(\text{tsc})_6]_2^-$ bileşiğinin molekül yapısı.....	19
Şekil 3. 18 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{S}_2)]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	20
Şekil 3. 19 $[\text{BiI}_2(\text{terpy})_2]^+$ bileşiğinin molekül yapısı.....	20
Şekil 4. 1 Kolloidal bizmut subsitrat ve kolloidal bizmut subsitrat içeren De-Nol ilacı.....	21

Şekil 4. 2 Bizmut subsalisilat ve bizmut subsalisilat içeren Pepto-Bismol ilacı .....	21
Şekil 4. 3 Ranitidin bizmut sitrat ve ranitidin bizmut sitrat içeren Zantac ilacı .....	22
Şekil 4. 4 Helicobacter Pylori .....	22
Şekil 5. 1 Tiyoamidlerin tautomerik yapıları (I: tiyon, II: tiyol) .....	23
Şekil 5. 2 Amid ve Tiyoamidlerin genel formülleri .....	23
Şekil 5. 3 Tiyoamid türevi ligandların metallerle bağlanma şekilleri .....	24
Şekil 5. 4 Etionamid etken maddesi içeren ilaç Etyomid .....	25
Şekil 5. 5 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandının molekül yapısı .....	26
Şekil 5. 6 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandının birim hücrede görünümü .....	26
Şekil 6. 1 Enzimin yapısı .....	28
Şekil 6. 2 Enzim mekanizmasının teorik olarak açıklaması .....	29
Şekil 6. 3 Michaelis–Menten kinetik modeli .....	29
Şekil 6. 4 Lineweaver-Burk grafiği .....	30
Şekil 6. 5 Lipoksigenaz (LOX) enziminin üç boyutlu yapısı .....	31
Şekil 6. 6 Linoleik asit molekül yapısı .....	32
Şekil 7. 1 Kullanılan ligand ve metallerin molekül yapıları .....	33
Şekil 7. 2 Sentezlenen yeni bizmut(III) bileşikleri .....	39
Şekil 7. 3 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligantının (MtMBZIM) Mid-IR spektrumu .....	42
Şekil 7. 4 $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3.\text{aseton}]$ (1) bileşiğinin Mid-IR spektrumu .....	43
Şekil 7. 5 $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{aseton}]$ (2) bileşiğinin Mid-IR spektrumu .....	44
Şekil 7. 6 $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$ (3) bileşiğinin Mid-IR spektrumu .....	45
Şekil 7. 7 $[\text{BiI}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{CH}_3\text{OH}]_2$ (4) bileşiğinin Mid-IR spektrumu .....	46
Şekil 7. 8 $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3.\text{aseton}]$ (1) bileşiğinin raman spektrumu .....	49
Şekil 7. 9 $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{aseton}]$ (2) bileşiğinin raman spektrumu .....	50
Şekil 7. 10 $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$ (3) bileşiğinin raman spektrumu .....	51
Şekil 7. 11 $[\text{BiI}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{CH}_3\text{OH}]_2$ (4) bileşiğinin raman spektrumu .....	52
Şekil 7. 12 $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3.\text{aseton}]$ (1) bileşiğinin TG-DTA eğrisi .....	55
Şekil 7. 13 $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{aseton}]$ (2) bileşiğinin TG-DTA eğrisi .....	56
Şekil 7. 14 $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$ (3) bileşiğinin TG-DTA eğrisi .....	57
Şekil 7. 15 $[\text{BiI}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{CH}_3\text{OH}]_2$ (4) bileşiğinin TG-DTA eğrisi .....	58
Şekil 7. 16 Sentezlenen yeni bizmut(III) bileşiklerinin $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3.\text{aseton}]$ (1), $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{aseton}]$ (2), $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$ (3), $[\text{BiI}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{CH}_3\text{OH}]_2$ (4) TG-DTA eğrileri .....	59
Şekil 7. 17 Kullanılan ligandın numaralandırılmış molekül yapısı .....	60



Şekil 7. 18 MtMBZIM ligandının <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	65
Şekil 7. 19 [BiCl <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>3</sub> .aseton] (1) bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	66
Şekil 7. 20 [BiCl <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>2</sub> .aseton] (2) bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	67
Şekil 7. 21 [BiBr <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -Br)(MtMBZIM) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (3) bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	68
Şekil 7. 22 [BiI <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> OH] <sub>2</sub> (4) bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	69
Şekil 7. 23 MtMBZIM ligandının <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	70
Şekil 7. 24 [BiCl <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>3</sub> .aseton] (1) bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	71
Şekil 7. 25 [BiCl <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>2</sub> .aseton] (2) bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	72
Şekil 7. 26 [BiBr <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -Br)(MtMBZIM) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (3) bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	73
Şekil 7. 27 [BiI <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> OH] <sub>2</sub> (4) bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....	74
Şekil 7. 28 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandı, [BiCl <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>3</sub> .aseton] (1), [BiCl <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>2</sub> .aseton] (2), [BiBr <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -Br)(MtMBZIM) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (3), [BiI <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> OH] <sub>2</sub> (4) .....	76
Şekil 7. 29 [BiCl <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>3</sub> .aseton] (1) bileşiğinin kristal yapısı (A) ve moleküler arası etkileşimler (B) .....	84
Şekil 7. 30 [BiBr <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -Br)(MtMBZIM) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (3) bileşiğinin kristal yapısı (A) ve moleküler arası etkileşimler (B) .....	85
Şekil 7. 31 MtMBZIM ligandının LOX'a karşı 100μM, 200μM, 300μM, 350μM ve 400μM inhibisyon grafiği .....	87
Şekil 7. 32 [BiCl <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>3</sub> .aseton] (1)' in LOX'a karşı 40μM, 55μM, 60μM, 70μM, 80μM ve 100μM inhibisyon grafiği .....	88
Şekil 7. 33 [BiCl <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>2</sub> .aseton] (2)' in LOX'a karşı 15μM, 30μM, 40μM, 60μM, 80μM ve 100μM inhibisyon grafiği .....	88
Şekil 7. 34 [BiBr <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -Br)(MtMBZIM) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (3)' in LOX'a karşı 40μM, 50μM, 60μM, 70μM, 80μM ve 100μM inhibisyon grafiği .....	89
Şekil 7. 35 [BiI <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> OH] <sub>2</sub> (4) ' in LOX'a karşı 30μM, 50μM, 60μM, 70μM, 80μM ve 100μM inhibisyon grafiği .....	89
Şekil 7. 36 MtMBZIM'ın ve [BiCl <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>3</sub> .aseton] (1)'ün LOX'a karşı inhibisyon etkisi... ..	90
Şekil 7. 37 MtMBZIM'ın ve [BiCl <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>2</sub> .aseton] (2)'ün LOX'a karşı inhibisyon etkisi... ..	90
Şekil 7. 38 MtMBZIM'ın ve [BiBr <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -Br)(MtMBZIM) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (3)'ün LOX'a karşı inhibisyon etkisi .....	91

Şekil 7. 39 MtMBZIM'ın ve  $[\text{BiI}_3(\text{MtMBZIM})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}]_2$  (4)'ün LOX'a karşı inhibisyon etkisi

..... 91



## 1.GİRİŞ

Bizmut elementinin varlığı eski zamanlardan beri bilinmesine rağmen kalay ve kurşun elementleriyle karıştırılıyordu. 1400'lü yıllarda insanlar bizmutun ayrı bir element olmasından şüphelenmeye başlamış ve 1753 yılına kadar izole edilememiştir. Basileus Valentinus 1450 yılında bizmutu metal olarak nitelendirip 'wismut' ismiyle anmıştır. Birkaç yıl sonra kırılğan doğasına tümüyle inanan Paracelsus bizmut'a 'wissmat' diyerek yarı-metal olduğunu ileri sürmüştür (Weeks 1968). 1595 yılında Andreas Libavius isimli bilim adamı tarafından antimon ile 1675 yılında Nicolas Lemery isimli bilim adamı tarafından ise çinko ile karıştırılmıştır. Fransız bilim adamı Claude-François Geoffroy 1753 yılında bizmut ile ilgili Mémoires de l'académie française' de gözlemleri üzerine yaptığı araştırmalarını yayınladı ancak erken ölümü yaptığı çalışmalarının yarım kalmasına neden olmuştur. Johann Heinrich Pott'ın Exercitationes chemicae de Wismutho 1769 yılında ve Torbern Olof Bergman'ın da Opuscula' da bizmutun özelliklerini incelemiş ve reaksiyonlarını belirleyerek araştırmalarını yayınlamışlardır. Bizmut, Bergman' ın çalışmalarıyla özel bir metal olarak kabul edilmiştir (Lippmann 1930). Şekil 1.1'de



**Şekil 1. 1** Bizmut metalinin kristali  
bizmut metalinin kristal yapısı verilmiştir.

### 1.1. BİZMUT ELEMENTİ

Periyodik tablonun 5A grubundaki azot ailesinin en metalsi ve en az bulunan elementidir. Bizmut, bütün metaller içinde en diyamagnetik ve cıvadan sonra ısı iletkenliği en düşük olan elementtir. 83 atom numarası ve 208,98040 g/mol atom kütesine sahip olan bizmut, periyodik cetvelin en ağır ve kararlı elementidir (Hammond 2004). Doğada genellikle serbest (element halinde), bazen de bizmut sülfür ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) ve bizmut oksit ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) gibi bileşikler halinde bulunan bizmut, çoğu kez kalay, kurşun ve bakır cevherleriyle bir aradadır ve bu cevherlerin arıtımı sırasında bir yan ürün olarak ayrılır. Oksidini karbonla indirgeyerek ya da bileşimdeki kükürdü gidermek üzere sülfürünü odun kömürü ve demir eşliğinde kavurarak da katışıksız bizmut metali elde edilebilir. Doğal hali kırılğan parlak gümüşü pembe renklidir

(Encyclopedia of Minerals 1990). Bizmut temel halde  $[\text{Xe}]f^{14}5d^{10}6p^3$  elektron konfigürasyonuna sahiptir. (Şekil 1.2).



**Şekil 1. 2** Bizmut elementinin elektronik konfigürasyonu ve fiziksel görünümü

Bizmut dünyada çok nadir bulunan bir maden olup, genellikle diğer metallerin eritilmesini sağlayan yan ürün olarak üretilmektedir. ABD, bizmut'u bakır ve kurşun eritmesinin yan ürünü olarak üretiyor. Bolivya madencilik yoluyla Bizmut'un en büyük üreticisidir. Peru, Japonya, Meksika ve Kanada, Bolivya'dan çok daha küçük ölçekte madencilik yoluyla Bizmut üretmektedir. Ancak, bizmut'un dünya çapında üretilen ezici çoğunluğu diğer elementlerin yan ürünü gibidir.

## 2. BİZMUT BİLEŞİKLERİ

Doğada genellikle elementel durumda bulunan bizmut yer kabuğunda bulunuş oranı yaklaşık milyonda 0.2'dir. Başlıca minerali bizmutinit ya da bizmut glansı adı verilen bizmut trisülfürdür ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ). Bu sülfürlü mineralin oksitlenme ürünü olan bizmit adı verilen bizmut trioksit ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), ikinci önemli mineralini oluşturur. Bir karbonat bileşiği olan bizmut ( $\text{Bi}_2\text{CO}_5$ ), daha az rastlanan bir mineraldir. Bizmut filizlerinin bulunduğu ve bizmut üreticisi olan başlıca ülkeler: Peru, Japonya, Meksika, Bolivya ve Kanada'dır. Dünya üretimi ortalama yılda 2.500 ton dolayındadır.

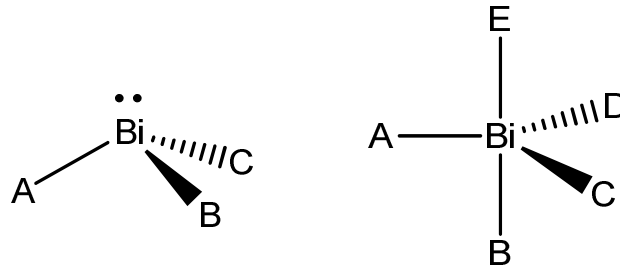
Bizmut genellikle kurşun ve bakır cevherlerinin işlenmesi sırasında bir yan ürün olarak ele geçer. Ayrıca Bolivya ve Çin'de doğrudan filizlerinden elde edilmesi yoluna gidilmişse de yan ürün olarak elde edilmesi daha ucuza gelir. Filizlerinden elde edilmesinde sülfürlü filizler önce kavru olarak oksit biçimine dönüştürülür. Bu yolla hazırlanan oksit ya da doğrudan oksitli filizler karbonla indirgenir (2.1):



Gerek kavurma ve gerekse indirgeme sırasında buharlaşma yoluyla bir miktar bizmut kaybı olduğundan işlem olanak ölçüsünde düşük sıcaklıkta yapılır. Kurşun ve bakırın elektroliz

yoluyla arıtılmasında bizmut öteki metallerle birlikte anot çamurunu oluşturur. Bu çamurun oksitlenmesiyle bizmut oksit biçimine dönüştürülür, daha sonra da çeşitli yöntemler uygulanarak % 80-95 arasında bizmut içeren bir metal elde edilir. Hangi yöntemle olursa olsun elde edilen bizmutun arıtılması gereklidir. Arıtma işlemi kimyasal yollarla ya da elektroliz yoluyla gerçekleştirilir. Ham bizmut metal, klorür asidi ve bizmut klorürden oluşan bir elektrolit kullanılarak oda sıcaklığında elektrolizlenir. İşlem sırasında bizmut metal katot üzerinde gevrek bir biçimde yapışan kristaller olarak birikir. Elektroliz yoluyla arıtma öteki arıtma yöntemlerine oranla çok daha ucuzdur.

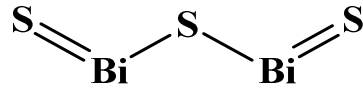
Bizmut ağır metallerin en az toksik olanlarından biridir ve endüstriyel kullanımda bizmut zehirlenmesi vakaları kaydedilmemiştir. Bu nedenle, bizmut işleminde toksisite bir problem oluşturmaz. Bununla birlikte, radyoizotopları kullanırken, sağlık önlemleri dikkate alınmalıdır (Bhatki 1977). Bizmut metalinin trivalent(3+) ve pentavalent(5+) olmak üzere iki temel oksidasyon basamağı bulunmaktadır. Bizmut metalinin arsenik ve antimon metallerinin aksine üçgen çiftpiramit geometriye sahip 3+ oksidasyon değerliği, üçgen piramit geometriye sahip 5+ oksidasyon değerliğine göre daha kararlı yapıdadır (Sadler ve ark. 1999) (Şekil 2.1).



**Şekil 2. 1** Bizmut(III) ve bizmut(V) bileşiklerinin geometrileri

## 2.1 Bizmut Sülfürler

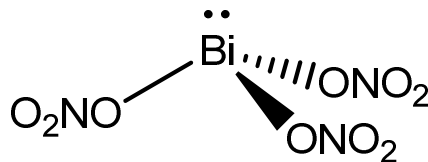
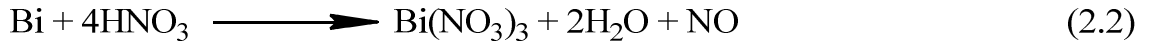
Bizmut doğada yaygın olarak sülfürleri ( $\text{Bi}_2\text{S}_2$ ) formunda bulunurlar (Sadler ve ark. 1999). Bizmut metali sülfürler ile kolaylıkla reaksiyona girebilmektedir. Bizmut metali ya da bizmut tuzlarının hidrojen sülfür ( $\text{H}_2\text{S}$ ) ile reaksiyona sokulması ile bizmut(III) sülfitler ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) oluşmaktadır (Suzuki ve ark. 2001). Bizmut(III) sülfitler ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) Şekil 2.2’te gösterildiği gibi koyu siyah renkli bir bileşiktir. Molekül ağırlığı 514,16 g/mol olan bileşiğin oda sıcaklığında yoğunluğu 7,7 g/cm<sup>3</sup>'dür (Sigma Aldrich MSDS).



Şekil 2. 2 Bizmut(III) sülfit ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) bileşiğinin formülü ve fiziksel görünümü

## 2.2 Bizmut Nitrat

Bizmut nitrat ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ), beyaz renkli kristaller halinde bulunurlar (Şekil 2.3). Kokusu nitrik asit gibi olan bizmut nitrat, bizmut metali ve konsantre nitrik asidin reaksiyonu sonucu elde edilir (2.2) (Bhatki 1977). Bizmut nitrat ile fazla miktarda su, bizmut subnitratı ( $\text{BiONO}_3$ ) oluşturmaktadır. Bizmut nitrat etanol ve etil asetat gibi çözücülerde çözünmezken aseton, asetik asit ve gliserol gibi organik çözücülerde çözünür (Suzuki ve ark. 2001). Bizmut nitrat 2,83 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa, 485,07 g/mol molekül ağırlığına, 30°C erime noktasına ve 70-80°C kaynama noktasına sahiptir (Sigma Aldrich MSDS).



Şekil 2. 3 Bizmut(III) nitrat ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ) bileşiğinin molekül yapısı ve fiziksel görünümü

### 2.3 Bizmut Tellürür ve Bizmut Selenür

Bizmut(III) selenür ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) ve bizmut(III) tellürür ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) bileşiklerinin ikisi de siyah renkli toz formdadır (Şekil 2.4). Suda çözünmezler, konsantre nitrik asit ve kral suyu denilen kuvvetli asitlerde çözünürler. Bu bileşikler yarı iletken malzemelerin yapımında kullanılırlar (Suzuki ve ark. 2001). Bizmut(III) selenürün molekül ağırlığı 654 g/mol, erime noktası 710°C ve oda koşullarında ki yoğunluğu 6,82 g/cm<sup>3</sup>'tür. Bizmut tellürürün ise, molekül ağırlığı 800,76 g/mol, erime noktası 573°C ve yoğunluğu ise 7,642 g/cm<sup>3</sup>'tür (Sigma Aldrich MSDS).



Şekil 2. 4 Bizmut (III) selenür ve Bizmut(III) tellürür bileşiklerinin fiziksel görünümü

### 2.4 Bizmut Karbonat

Beyaz toz görünümüne sahip bizmut(III) karbonat ( $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ ) bileşiği Şekil 2.5'te gösterilmektedir. Bileşiğin molekül ağırlığı 509,97 g/mol, yoğunluğu da 6,86 g/cm<sup>3</sup> tür (Sigma Aldrich MSDS). Karbonat ve ya bikarbonat çözeltisine bizmut nitratın ilave edildiği reaksiyon sonucunda elde edilir. (Suzuki ve ark. 2001).

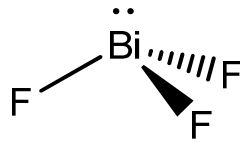
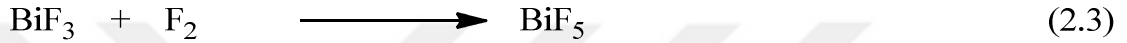
Bizmut hidroklorik asit yada sıcak derişik sülfürik asit ile tepkimeye girdiğinde kuvvetli reaksiyonlar vermemektedir. Ayrıca bizmut sulu çözeltilerinde Bi(III) iyonu şeklinde bulunur. Bu iyonlar çözeltide kuvvetli asit yerini tutar ve hidrolize karşı oldukça duyarlıdır. Hatta pH 1-2 değerleri arasında bazik tuz formuna dönüşebilmektedirler (Bhatki 1977).



Şekil 2. 5 Bizmut (III) karbonat bileşiğinin fiziksel görünümü

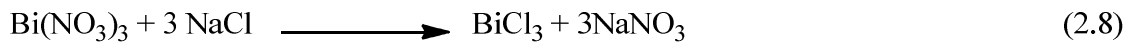
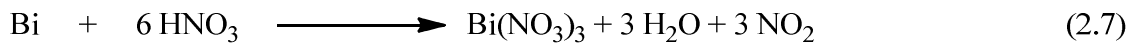
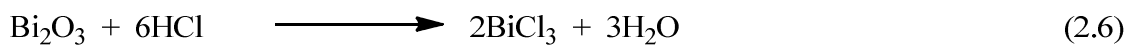
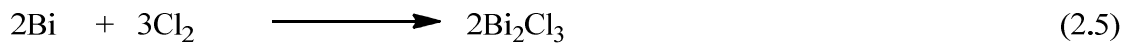
## 2.5 Bizmut (III) Halojenürler

Bizmut halojenürler ile (F, Cl, Br ve I) reaksiyona girerek bizmut halojenür bileşiklerini oluşturmaktadır. Bizmutun flor atomuyla tepkimeye girmesiyle bizmut(III) florür ve bizmut(V) florür bileşikleri oluşmaktadır. Şekil 2.6'de gösterilen bizmut(III) florür bileşiği beyaz toz formda bulunmakta, molekül ağırlığı 265,975 g/mol ve erime noktası 649 °C' dir. Bizmut(V) florür bileşiğinin ise molekül ağırlığı 303,97 g/mol ve erime noktası 151,4 °C' dir. Bizmut(III) florür bileşiği üçgen piramit geometriye sahipken bizmut(V) florür bileşiği üçgen çiftpiramit geometriye sahiptir. Ayrıca bizmut(V) florür bileşiği çok kuvvetli oksitleyici ve florlayıcı özelliğe sahiptir. Bu iki bileşiği sentezlemek için kullanılan reaksiyonlar aşağıda belirtilmiştir (2.3 ve 2.4) (Greenwood ve ark. 1997).



**Şekil 2. 6** Bizmut(III) florür bileşiğinin molekül yapısı ve fiziksel görünümü

Beyaz renkli kristallerden oluşan bizmut triklorür ( $\text{BiCl}_3$ ), bizmut ve fazla miktarda klorun reaksiyona sokulması sonucu elde edilir (2.5). Bizmut triklorürün elde edilmesinde kullanılan bir diğer yöntem ise bizmut oksit'e hidroklorik asidin ilave edilmesiyle (2.6)  $\text{BiCl}_3$ 'ün eldesidir (Brauer ve ark. 1963) (Şekil 2.7). Bizmut(III) klorür alkol, aseton, metil siyanür ve nitrobenzen gibi çözücülerde çözünmektedir. Erime noktası 233,5°C kaynama noktası 486,1°C ve oda sıcaklığında 4,76 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa sahiptir (Suzuki ve ark. 2001). Yine bizmut ve fazla miktarda nitrik asitin reaksiyonu ile bizmut nitrat (2.7), bizmut nitrat ve sodyum klorür'ün reaksiyona girmesiyle (2.8) de bizmut triklorür elde edilir. Bu özellik nitel analizde bizmut için bir test olarak kullanılmaktadır (Bhatki 1977).

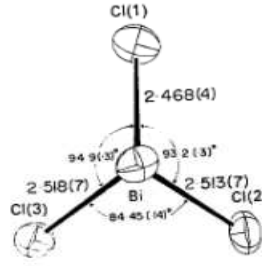






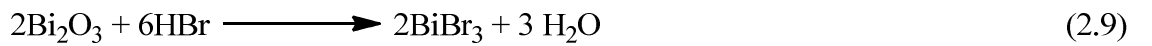
**Şekil 2. 7** Bi(III) klorür bileşiğinin molekül yapısı ve fiziksel görünümü

$\text{BiCl}_3$ 'ün bizmut atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri,  $\text{sp}^3$  hibritleşmesi yaparak üçgen piramit geometrinin oluşmasına sebep olur (Şekil 2.7). Üçgen piramit geometriye sahip olan  $\text{BiCl}_3$ 'ün kristal yapısı, bağ uzunlukları ve bağ açıları Şekil 2.8' de verilmiştir. Bi-Cl2 ve Bi-Cl3'ün bağ uzunlukları hemen hemen aynı uzunluktadır: 2,513 Å(7) ve 2,518 Å(7). Bi-Cl1 bağ uzunluğu ise bu bağlara göre çok daha kısadır: 2,468 Å(3). Bağ açlarına bakıldığında iki Bi-Cl açısının birbirinden farklı olduğu görülmektedir; 94,9(3) ve 93,2(3)°. Üçüncü Bi-Cl açısı ise diğer Bi-Cl açlarına göre daha küçük bir açıya sahiptir: 84,45(14)° (Nyburg ve ark. 1971).



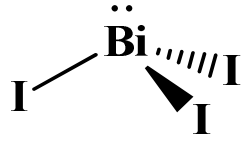
**Şekil 2. 8**  $\text{BiCl}_3$  kristal yapısı

Bizmut tribromür bileşiği ( $\text{BiBr}_3$ ) genel olarak bizmut triklorür bileşiğine ( $\text{BiCl}_3$ ) benzemektedir. Bizmut oksit ile hidrobromik asidin reaksiyona sokulmasıyla elde edilir (2.9). Bizmut tribromür sarı renkli kristal formdan oluşmaktadır (Şekil 2.9). Alkali halojenürler ve sulu hidroklorik asit içerisinde çözünür. Su ile reaksiyonu sonucunda ise  $\text{BiOBr}$  verir. Erime noktası  $218,5^\circ\text{C}$ , kaynama noktası  $460,9^\circ\text{C}$  ve oda sıcaklığında ki yoğunluğu  $5,72 \text{ g/cm}^3$  tür (Suzuki ve ark. 2001). Merkez atom  $\text{sp}^3$  hibritleşmesi yaparak üçgen piramit geometrisini oluşturur.



**Şekil 2. 9**  $\text{BiBr}_3$  molekül yapısı ve fiziksel görünümü

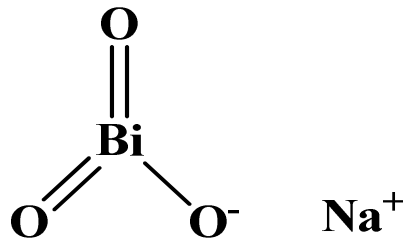
Bizmut triiyodür ( $\text{BiI}_3$ ), koyu siyah renkli kristal formda bir bileşiktir. Bizmut triiyodür bileşiği, bizmut ve iyodun ısıtılması ile elde edilir (2.10). Bizmut triklorür ( $\text{BiCl}_3$ ) ve bizmut tribromüre ( $\text{BiBr}_3$ ) göre su içerisinde daha az çözünürdür (Bhatki 1977). Saf etanol, sıvı amonyak, sulu potasyum iyodür, hidroklorik asit içerisinde çözünürlüğü iyidir. Bizmut(III) iyodür bileşiğinin erime noktası  $408,5^\circ\text{C}$ , kaynama noktası  $542^\circ\text{C}$  ve yoğunluğu  $5,80 \text{ g/cm}^3$ 'dür (Suzuki ve ark. 2001). Bizmut triiyodürün geometrisi de bahsedilen diğer bizmut(III) halojenürler ( $\text{BiF}_3$ ,  $\text{BiCl}_3$  ve  $\text{BiBr}_3$ ) gibi  $\text{sp}^3$  hibritleşmesi yaparak üçgen piramit geometriyi oluşturur (Şekil 2.10).



Şekil 2. 10  $\text{BiI}_3$  bileşiğinin molekül yapısı ve fiziksel görünümü

## 2.6 Sodyum Bizmutat

Sodyum bizmutat ( $\text{NaBiO}_3$ ), molekül ağırlığı  $279,97 \text{ g/mol}$  olan neme duyarlı, sarı-kahverengi toz formda bulunan bir bileşiktir. Şekil 2.11'de sodyum bizmutat bileşiğinin yapısı verilmiştir. Manganyumun kalitatif tayininde  $\text{Mn}^{+2}$  ve  $\text{Mn}^{+7}$  iyonlarının belirlenmesi için kullanılan analitik reaktif olarak bilinmektedir. Su ve organik çözücülerde çözünmez fakat kuvvetli asitler içinde çözülerek karakteristik  $\text{Bi}^{+5}$  i vermektedir (Suzuki ve ark. 2001). Yüksek sıcaklıklarda elementel bizmut halojenürler ile reaksiyonu sonucu bizmut (III) halojenür bileşikler ( $\text{BiX}_3$ ; X: F, Cl, Br, I) elde edilmektedir (Suzuki ve ark. 2001).

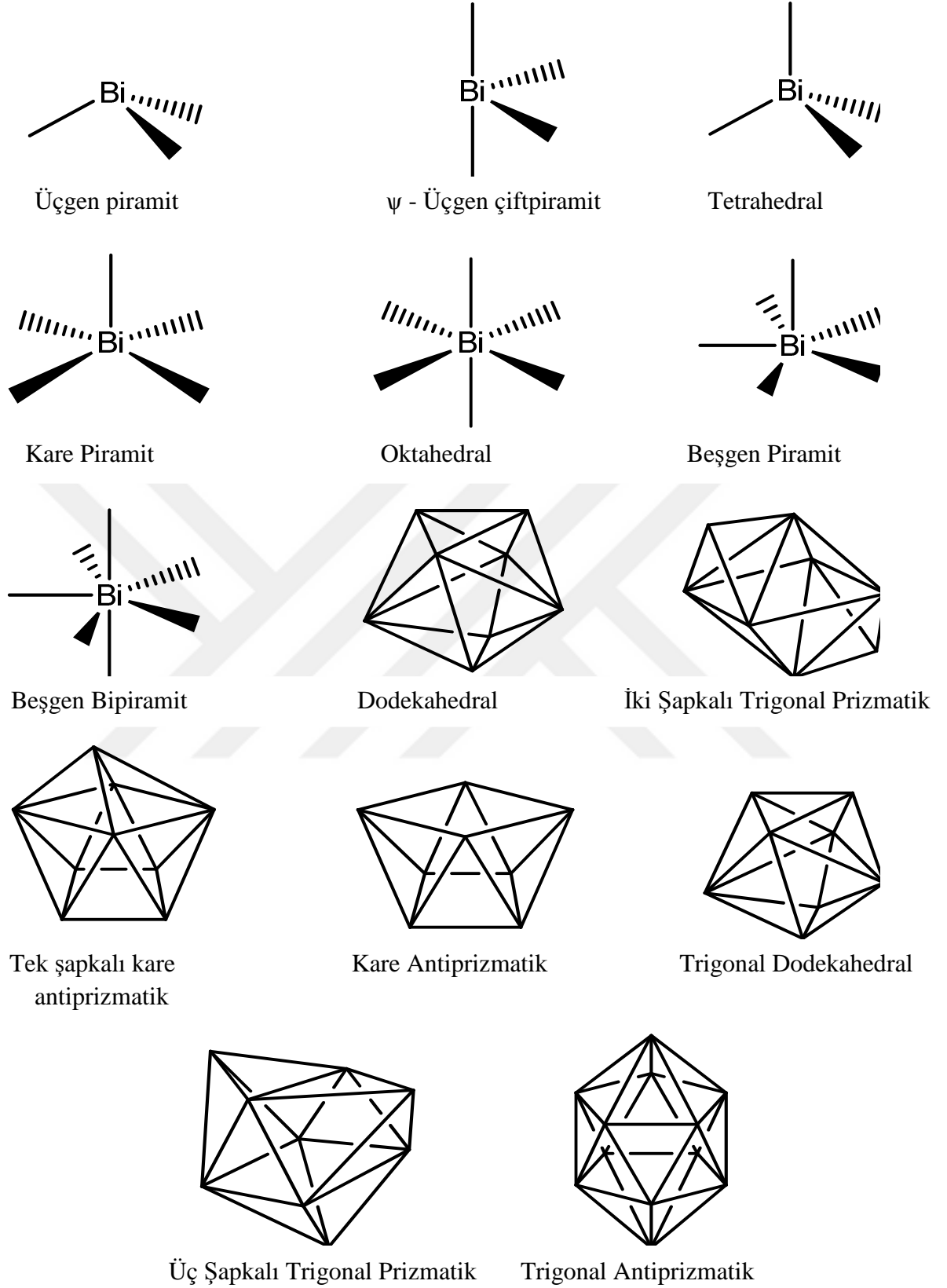


Şekil 2. 11 Sodyum bizmutat bileşiğinin molekül yapısı ve fiziksel görünümü

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

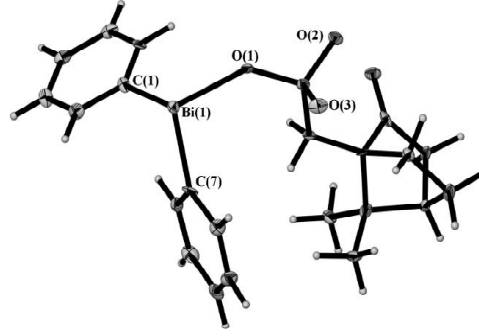
Bizmut(III) bileşiklerine literatürde antimon ve arsenik ile sentezlenen bileşiklere göre daha çok rastlanılmaktadır. Sentezlenen bizmut(III) bileşiklerinin kimyasal yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmış ve molekül yapılarının üçgen piramit,  $\psi$ -üçgen çift piramit, düzgün dörtyüzlü (tetrahedral), kare piramit, düzgün sekizyüzlü (oktahedral), beşgen piramit, beşgen çiftpiramit, dodekahedral, iki başlıklı trigonal prizmatik, tek başlıklı kare antiprizmatik, kare prizmatik, trigonal dodekahedral, üç başlıklı trigonal prizmatik ve trigonal antiprizmatik yapılar olduğu görülmüştür (Şekil 3.1 ) (Yang ve ark. 2015).

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



**Şekil 3. 1** Bizmut(III) bileşiklerinin sahip olduğu molekül geometrileri

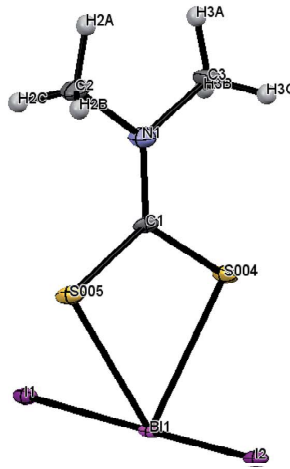
### 3.1 Üçgen Piramit Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri



Şekil 3. 2  $[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{O}_3\text{S-Cam})]_\infty$  bileşiğinin molekül yapısı

$[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{O}_3\text{S-Cam})]_\infty$  (Cam=S-(+)-10-camphoryl) bileşiğinin kristal yapısı Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Bizmut atomu çevresinde iki fenil halkası ve bir S-(+)-10-camphoryl ligantı üçgen piramit geometriyi oluşturmaktadır. Bu yapıda iki fenil halkasının karbon atomu ( $\text{Bi}(1)\text{-C}(1)= 2.233(3)$ ,  $\text{Bi}(1)\text{-C}(7)= 2.261(3)$  Å) ve S-(+)-10-camphoryl grubunun oksijen atomu ( $\text{Bi}(1)\text{-O}(1)= 2.461(7)$  Å) ile yapılan bağlar yer almaktadır. Bu yapı da ligantta bulunan tiyolat kısmının sülfür atomu ve sülfonil kısmının oksijen atomu ( $\text{Bi}(1)\text{-O}(1)= 2.433(2)$  Å), bizmut atomunu ortada bırakacak şekilde S-(+)-10-camphoryl ligantlarının bağlanması ile polimerleşir. Bu bağlar ile monomerleri ( $\kappa 2\text{-S,O}$ ) zigzag formda polimerleştiren bağ doğrusala çok yakındır ( $\text{O}(1)\text{-Bi}(1)\text{-O}(1)= 86.8(2)^\circ$ ) (Andrews ve ark 2010).

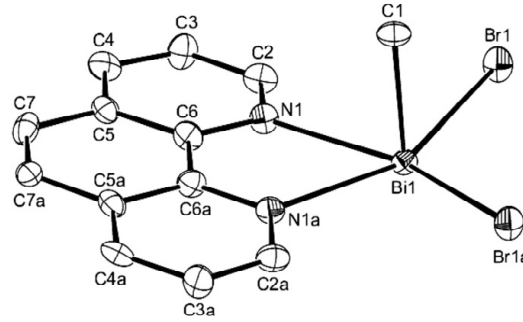
### 3.2 Pseudo Üçgen Çiftpiramit Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri



Şekil 3. 3  $\{[\text{Bi}_2(\text{Me}_2\text{DTC})]_n\}$  bileşiğinin molekül yapısı

{[BiI<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>DTC)]<sub>n</sub>} bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.3' de görüldüğü gibidir. Monomerik yapıdaki bileşiğin merkezinde bulunan Bizmut(III) atomuna ditiyokarbomat (DTC) ligantından gelen iki kükürt donör atomunun (Bi(1)-S(4):2,6294 Å, Bi(1)-S(5):2,658 Å) çiftli ve iki iyot atomunun da (Bi(1)-I(1):3,0778 Å, Bi(1)-I(2):3,0825 Å) bağlanmasıyla pseudo-üçgen çiftpiramit geometri oluşmuştur. İki iyodür atomu monomerik birim içinde birbirine trans konumdayken ditiyokarbamat ligantı anizobidentattır (Arda ve ark. 2016).

### 3.3 Kare Piramit Geometride ki Bizmut (III) Bileşikleri

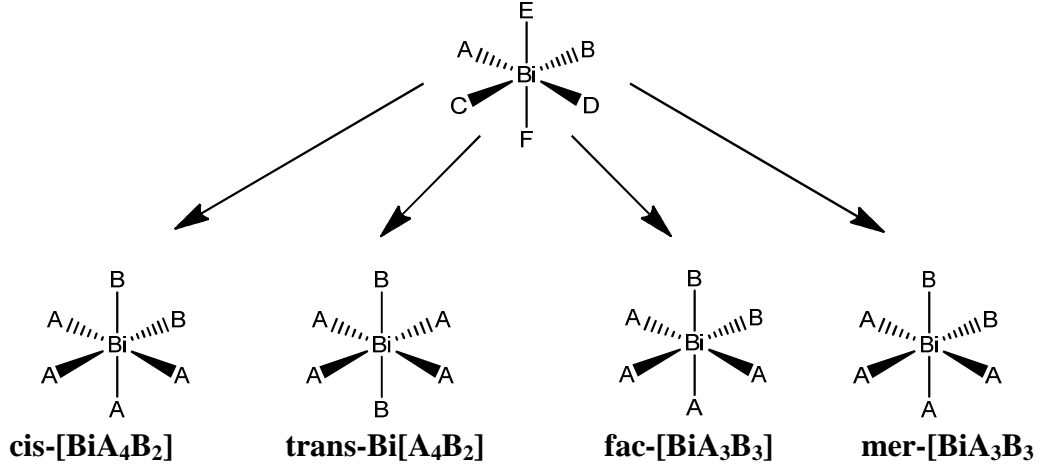


Şekil 3. 4 [BiMeBr<sub>2</sub>(1,10-phen)] bileşiğinin molekül yapısı

Şekil 3.4' de [BiMeBr<sub>2</sub>(1,10-phen)] bileşiğinin molekül yapısı gösterilmiştir. Monomerik yapıdaki bileşiğin merkezinde bulunan bizmut metaline iki brom atomu (Bi(1)-Br:2.843 Å), bir karbon atomu (Bi(1)-C(1):2,237 Å) ve 1,10-fenontrilin atomunun (Bi(1)-N: 2,508 Å) bağlanmasıyla kare piramit geometriye sahip şekilde bileşik oluşmuştur. Kare piramit geometrinin tepesinde C1 atomu yer alırken geometrinin düzleminde ise Br1, Br1a, N1 ve N1a atomları yer almaktadır (Benjamin ve ark. 2012).

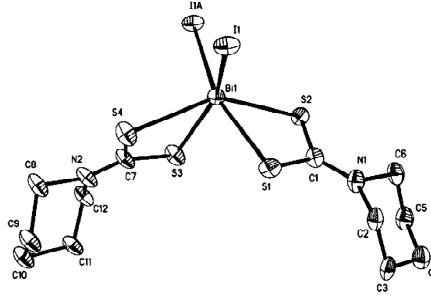
### 3.4 Oktahedral Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri

Oktahedral geometriye sahip bizmut(III) bileşikleri BiA<sub>4</sub>B<sub>2</sub> ve BiA<sub>3</sub>B<sub>3</sub> formlarında bulunarak Şekil 3.5'deki izomerleri göstermektedir. BiA<sub>4</sub>B<sub>2</sub> formunda B atomları komşu durumdaysalar cis-, ters konumdayken ise trans- izomerini oluşturmaktadır. BiA<sub>3</sub>B<sub>3</sub> formunda ise B oktahedral yapının bir yüzünde toplanarak fasiyel (fac) izomeri oluştururken, B atomları meridyen konumunda yer alarak meridyonel (mer) izomeri oluşturur.



Şekil 3. 5 Oktahedral geometriye sahip bizmut bileşiklerinin izomerik yapıları

### 3.4.1 Cis İzomer Oktahedral Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri



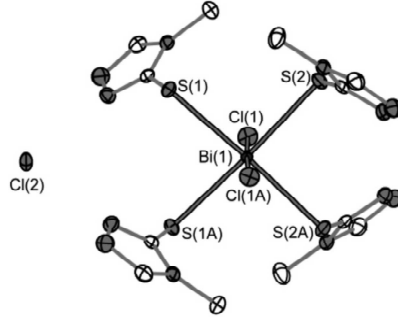
Şekil 3. 6  $[\text{BiI}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})_2]_\infty$  bileşiğinin molekül yapısı

$[\text{BiI}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})_2]_\infty$  bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.6'de gösterilmektedir. Bileşiğin merkezinde bulunan bizmut atomu (Bi1) çevresinde iki piperidinditiyokarbamat ( $\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}$ ) ligandlarından gelen dört donör kükürt atomu (Bi(1)-S(1): 2,597(8) Å, Bi(1)-S(2): 2,728(9) Å, (Bi(1)-S(3): 2,621(9) Å, (Bi(1)-S(4): 2,722(9) Å) ve iki iyot atomu (Bi(1)-I(1): 3,380(5) Å, Bi(1)-I(1A): 3,370(6) Å) ile oktahedral geometriyi meydana getirmektedir. Bileşikte yer alan iyot atomları (I1 ve I1A) birbirlerine cis konumda yer almaktadır (Yin ve ark 2006).

### 3.4.2 Trans İzomer Oktahedral Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri

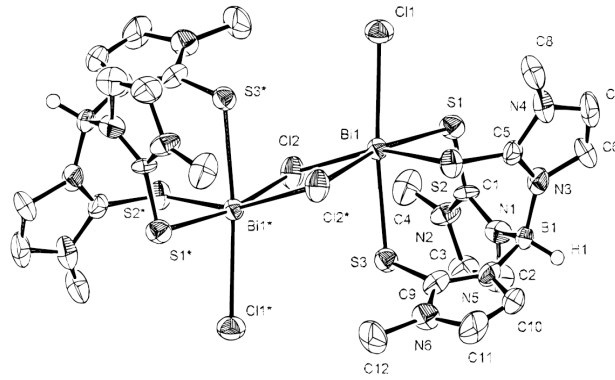
$[\text{Bi}(\text{L})_4(\text{Cl})_2]^+$  katyonu ve  $\text{Cl}^-$  anyonundan oluşan iyonik  $[\text{Bi}(\text{L})_4(\text{Cl})_2]\text{Cl}$  bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.7'de gösterilmektedir. Katyonik bileşiğin merkezinde bulunan bizmut atomunun çevresinde dört 3-merkapt-4-metil-1,2,4-triazol ligantından gelen dört donör kükürt atomu (Bi-S(1): 2,858 Å, Bi-S(2): 2.800 Å) ile iki klor atomu (Bi-Cl(1): 2,658 Å, Bi-Cl(1A): 2,658 Å) oktahedral geometri meydana gelmektedir.

Bu oktahedral geometride ki klor atomları Cl(1) ve Cl(1A) birbirlerine trans konumda yer almaktadır (Imran ve ark. 2013).



Şekil 3. 7 [Bi(L)<sub>4</sub>(Cl)<sub>2</sub>]Cl bileşiğinin molekül yapısı

### 3.4.3 Facial (fac) İzomer Oktahedral Geometride ki Bizmut(III) Bileşikler



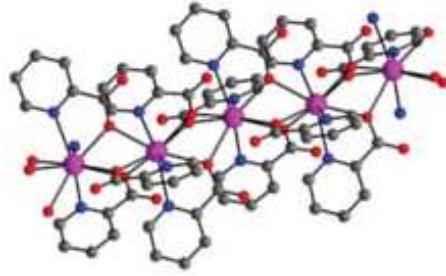
Şekil 3. 8 [(Tm)BiCl(μ-Cl)]<sub>2</sub> bileşiğinin molekül yapısı

Oktahedral geometriye sahip dimerik yapıda bulunan [(Tm)BiCl(μ-Cl)]<sub>2</sub> bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.8'te gösterilmektedir. Dimerik yapıyı oluşturan monomerlerin merkezinde bulunan bizmut atomuna (Bi1 ve Bi1\*) hidrotris (metimazoil) borat (Tm) ligandından gelen üç donör kükürt atomu (Bi(1)-S(1): 2,635(4) Å, Bi(1)-S(2): 2,687(5) Å, Bi(1)-S(3): 2,714(5) Å, Bi(1')-S(1'): 2,635(4) Å, Bi(1')-S(2'): 2,687(5) Å, Bi(1')-S(3'): 2,714(5) Å) ve iki klor atomu (Bi(1)-Cl(1): 2,807(5) Å, Bi(1)-Cl(2): 2,887(5) Å, Bi(1')-Cl(1): 2,807(5) Å, Bi(1')-Cl(2'): 2,887(5) Å) bağlanarak kare piramit geometriyi oluşturmaktadır. S(2) ve S(3) atomları cis-S, Cl1 ve Cl(2) atomları cis-Cl pozisyonda kare piramit geometrinin ekvatoriyel düzlemini oluştururken, S(1) atomu aksiyel konumda yer almaktadır. Bizmut ve klor atomları arasındaki iki kuvvetli molekül içi etkileşim (Bi(1)···Cl(2'): 3,009(5) Å, Bi(1')···Cl(2): 3,009 Å) ile iki monomerik yapı birbirine bağlanarak oktahedral geometriye sahip dimerik yapıdaki bileşiği meydana getirmektedir.





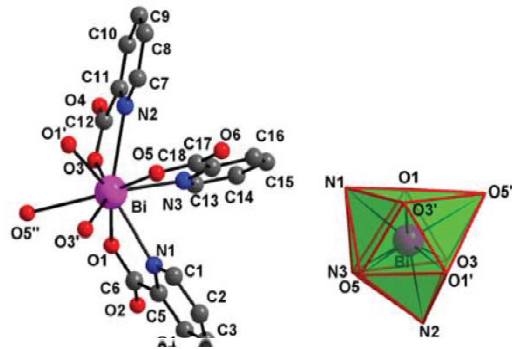
Şekil 3.10' da  $[\text{PhBi}(\text{o-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2(\text{bipy})]\cdot 0.5\text{EtOH}$  bileşiğinin molekül yapısı gösterilmektedir. Bileşiğin merkezinde bulunan bizmut atomuna fenil grubundan gelen karbon atomu (Bi(1)-C(1): 2,240 Å), iki o-metoksibenzoat ligantından gelen üç oksijen atomu (Bi(1)-O(1): 2,455 Å, Bi(2)-O(2): 2,482 Å ve Bi(1)-O(4): 2,333 Å) ve bipiridil ligantından gelen iki azot atomunun (Bi(1)-N(1): 2,611 Å ve Bi(1)-N(2): 2,577 Å) bağlanmasıyla beşgen piramit geometriye sahip bileşik meydana gelmiştir. Beşgen piramit geometriye sahip bileşiğin tepe noktasında fenil grubundan gelen karbon atomu yer alırken, geometrinin düzlemini o-metoksibenzoat ligantının üç oksijen atomu ve bipiridil ligantının iki azot atomunun bizmutla oluşturduğu bağlar yer almaktadır (Andrew ve ark. 2011).



Şekil 3. 11  $[\text{Bi}(\text{2-O}_2\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_3]_n$  bileşiğinin polimerik yapısı

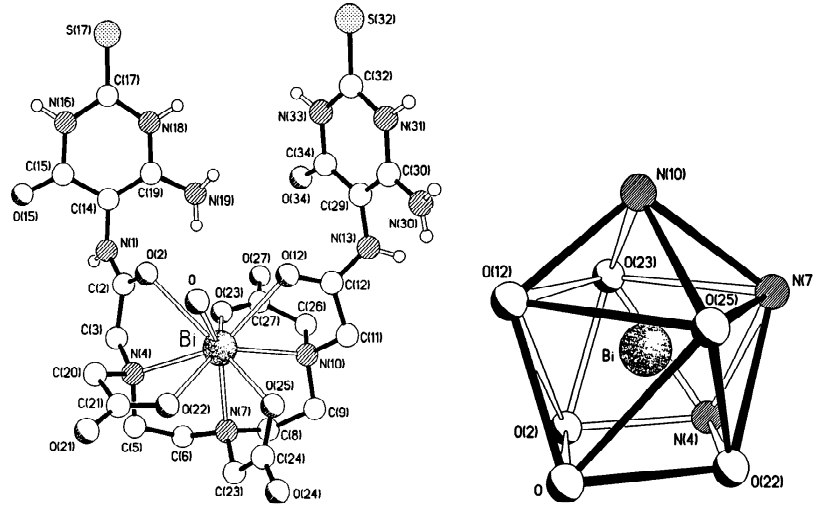
### 3.6 Üç Şapkalı Trigonal Prizmatik Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri

$[\text{Bi}(\text{2-O}_2\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_3]_n$  bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.11'de gösterilmektedir. Genel olarak, bileşik bitişik bizmut merkezleri arasında üç köprülü oksijen atomuna sahip bir koordinasyon polimerik zincirdir. Her piridin karboksilat azotu ve karboksilat oksijen atomlarından birini kullanarak beşli halka oluştururken diğer oksijen serbesttir. Bizmut etrafında bulunan  $\text{O}_3'$ ,  $\text{O}_5$ ,  $\text{O}_1'$ ,  $\text{O}_1, \text{N}_3$  ve  $\text{O}_3$  atomları (Bi- $\text{O}_3'$ :2,636 Å, Bi- $\text{O}_5$ :2,315 Å, Bi- $\text{O}_1'$ :2,662 Å, Bi- $\text{O}_1$ : 2,446 Å, Bi- $\text{N}_3$ :2,425 Å, Bi- $\text{O}_3$ :2,848 Å) trigonal prizmayı oluştururken,  $\text{N}_1$ ,  $\text{O}_5''$  ve  $\text{N}_2$  atomları (Bi- $\text{N}_1$ : 2,588 Å, Bi- $\text{O}_5''$ :2,935 Å ve Bi- $\text{N}_2$ :2,627 Å) üç şapka kısmını oluşturmaktadır (Şekil 3.12) (Anjaneyulu ve ark. 2010).



Şekil 3. 12  $[\text{Bi}(\text{2-O}_2\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_3]_n$  bileşiğinin molekül yapısı

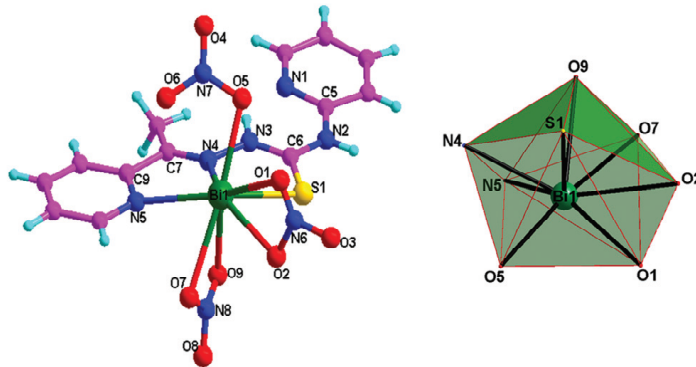
### 3.7 Tek Şapkalı Kare Antiprizmatik Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri



Şekil 3.13 Bi(L<sup>1</sup>)(H<sub>2</sub>O)·8.5H<sub>2</sub>O bileşiğinin molekül yapısı

Bi(L<sup>1</sup>)(H<sub>2</sub>O)·8.5H<sub>2</sub>O bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.13' de gösterilmektedir (L: bis(4,5-diamino-6-hidroksi-2-merkaptopirimidin)). Bizmut iyonu nispeten nadir bulunan bir dokuz koordinat geometrisi sergiler. Bileşiğin merkezinde bulunan bizmut atomuna O, O<sub>2</sub>, O<sub>12</sub>, O<sub>22</sub>, O<sub>23</sub>, O<sub>25</sub>, N<sub>7</sub>, N<sub>10</sub>, N<sub>4</sub> atomlarının (Bi-O: 2,784 Å, Bi-O(2):2,781 Å, Bi-N(4): 2,577 Å, Bi-N(7):2,440 Å, Bi-N(10): 2,617 Å, Bi-O(12):2,636 Å, Bi-O(22):2,475 Å, Bi-O(23):2,387 Å, BiO(25):2,337 Å) bağlanmasıyla tek başlıklı kare antiprizmatik geometri meydana gelmektedir. Tek şapkalı kare antiprizmatik geometrinin şapka kısmında N(10) atomu yer almaktadır (Georgonoulou ve ark. 1999).

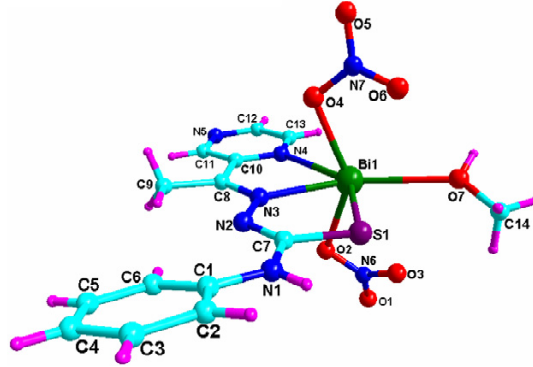
### 3.8. Dodekahedral Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri



Şekil 3.14 [Bi(HL)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] bileşiğinin molekül yapısı

[Bi(HL)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (HL = 2-asetilpiridin) N(4)-piridiltiyosemikarbazon bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.14' de gösterilmektedir. Bileşiğin merkezinde bulunan bizmut atomu çevresinde liganttan gelen iki tane azot atomu (Bi(1)–N(4)= 2.435(9), Bi(1)–N(5)= 2.610(9) Å) ve bir sülfür atomu (Bi(1)–S(1)= 2.632(3) Å) ile nitrat grubundan gelen oksijen atomlarının (Bi(1)–O(1)= 2.744(9), Bi(1)–O(2)= 2.566(9), Bi(1)–O(5)= 2.508(6), Bi(1)–O(7)= 2.746(7), Bi(1)–O(9)= 2.671(8) Å) bağlanması ile dodekahedral geometri meydana gelmektedir (Li ve ark 2012).

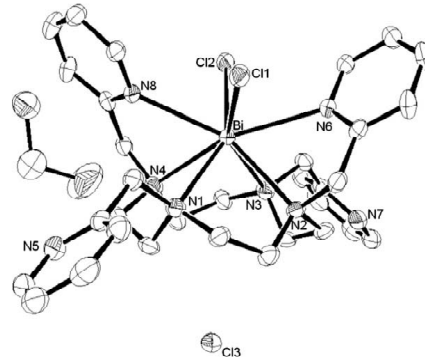
### 3.9 Beşgen Bipiramit Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri



Şekil 3. 15 [Bi(L)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)] bileşiğinin molekül yapısı

[Bi(L)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)] bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.15'de gösterilmektedir. Monomerik bileşiğin merkezinde bulunan bizmut atomuna S(1), N(3),N(4),O(7), O(4) ve O(2) atomlarının bağlanmasıyla beşgen bipiramit geometri meydana gelmektedir. Bizmut atomuna S(1), N(3),N(4),O(7) atomlarının (Bi-S(1):2,564 Å, Bi-N(4):2,624 Å, Bi-N(3):2,428 Å, Bi-O(7):2,752 Å) bağlanarak beşgen bipiramit geometrinin ekvatoryal düzlemini; O(4) ve O(2) atomlarının (Bi-O(2):2,504 Å, Bi-O(4):2,389 Å) bağlanmasıyla da aksiyel konumunu oluşturmaktadırlar (Li ve ark. 2012).

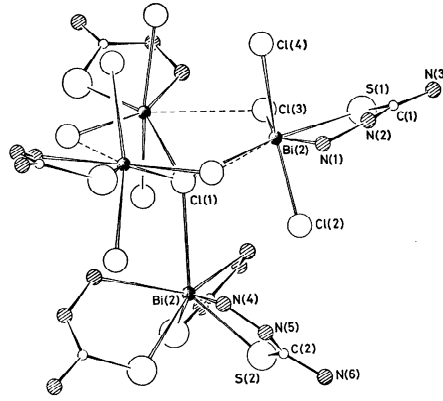
### 3.10 İki Şapkalı Trigonal Prizmatik Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri



Şekil 3. 16 [BiTPCCl<sub>2</sub>]Cl, 2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bileşiğinin molekül yapısı

[BiTPCCl<sub>2</sub>]Cl, 2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bileşimini molekül yapısı Şekil 3.16' da gösterilmektedir. Monomerik bileşiğinin merkezinde bulunan bizmut atomunun çevresinde 1,4,7,10-Tetrakis(2-pyridylmethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane (TPC) ligantından gelen altı azot atomu (Bi-N8/N6= 2.62(5), Bi-N4/N3= 2.61(2), Bi-N1/N2= 2.67(7) Å) ve iki klor atomu (Bi-Cl= 2.74(6) Å) iki şapkalı trigonal prizmatik geometriyi oluşturmaktadır. N8 ve N6 atomları iki şapkalı trigonal prizmatik geometrinin şapkalarını meydana getirmektedir (Morfin ve ark 2009).

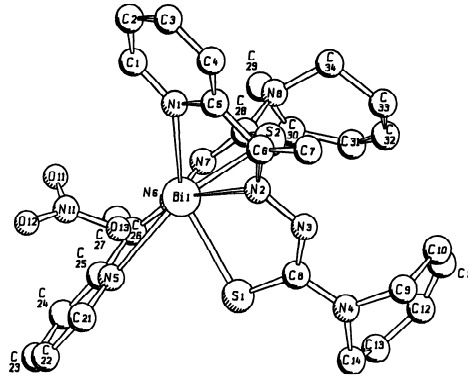
### 3.11 Trigonal Antiprizmatik Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri



Şekil 3. 17 Anyonik yapıda bulunan [Bi<sub>4</sub>Cl<sub>10</sub>(tsc)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> bileşiğinin molekül yapısı

Anyonik yapıdaki [Bi<sub>4</sub>Cl<sub>10</sub>(tsc)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.17' de gösterilmektedir. Bileşik üç tane bizmut merkezli oktahedral geometriye sahip ve bir tane bizmut merkezli trigonal antiprizmatik geometriye sahip birimlerin klor köprüleriyle bir arada tutulmasıyla meydana gelmiştir. Trigonal antiprizmatik geometriye sahip yapının merkezinde ki bizmut atomu etrafında bir klor atomu, (Bi(2)-Cl(1): 3,12 Å), tiyosemikarbazit (tsc) ligandlarından gelen üç kükürt (Bi(2)-S(2): 2,64 Å) ve üç azot atomu (Bi(2)-N(4): 2,74 Å) yer almaktadır. Oktahedral geometriye sahip yapının merkezinde bulunan bizmut atomu çevresinde ise ikisi köprü görevi gören dört klor atomu tiyosemikarbazit ligandından gelen bir azot ve bir kükürt atomu bulunmaktadır (Battaglia ve ark. 1978 ).

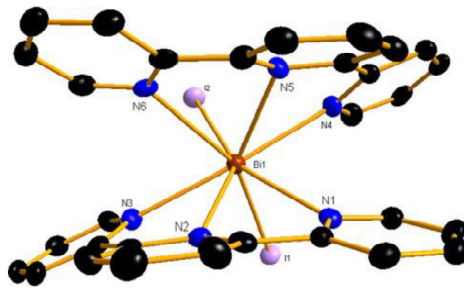
### 3.12 Trigonal Dodekahedral Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri



Şekil 3. 18 [Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>S<sub>2</sub>)] bileşiğinin molekül yapısı

[Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>S<sub>2</sub>)] ((C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>S<sub>2</sub>)= (Bis[1-azepanil-4-(2-piridil)-2,3-diazapenta-1,3-diene-1- tiyolato-N',N3,S]) bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.18' de gösterilmektedir. Monomerik bileşiğin merkezinde bulunan bizmut atomuna (Bis[1-azepanil-4-(2-piridil)-2,3-diazapenta-1,3-diene-1- tiyolato-N',N3,S] ligant moleküllerinden gelen iki sülfür atomu (Bi(1)-S(1)= 2.584(4), Bi(1)-S(2)= 2.654(4) Å), dört azot atomu (Bi(1)-N(1)= 2.711(10), Bi(1)-N(2)= 2.471(8), Bi(1)-N(5)= 2.649(9), Bi(1)-N(6)= 2.581(8) Å) ve bir oksijen atomunun (Bi(1)-O(13)= 2.731(11) Å) bağlanmasıyla dokuz koordinasyona sahip trigonal dodekahedral geometri meydana gelmektedir (Diemer ve ark 1995).

### 3.13 Kare Antiprizmatik Geometride ki Bizmut(III) Bileşikleri

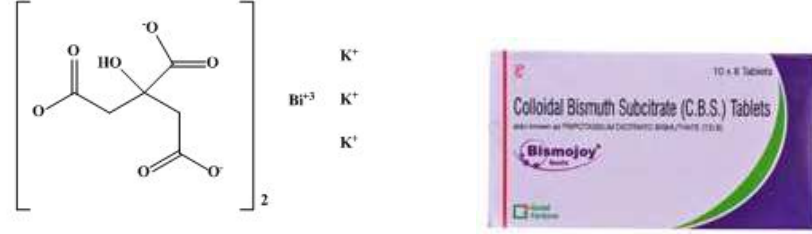


Şekil 3. 19 [BiI<sub>2</sub>(terpy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> bileşiğinin molekül yapısı

[BiI<sub>2</sub>(terpy)<sub>2</sub>][BiI<sub>4</sub>(terpy)] bileşiği [BiI<sub>4</sub>(terpy)]<sup>-</sup> anyonu ve [BiI<sub>2</sub>(terpy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> kationundan meydana gelmektedir. [BiI<sub>2</sub>(terpy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> kationu şekil 3.19' da gösterildiği gibidir. Monomerik yapıda bulunan bileşiğin merkezindeki bizmut atomu çevresinde ligantlardan gelen altı azot (Bi1-N1= 2.650(4), Bi1-N2= 2.584(4), Bi1-N3= 2.601(4), Bi1-N5= 2.696(4), Bi1-N6= 2.806(4) Å) ve iki iyot atomu (Bi1-I1= 2.9230(4), Bi1-I2= 3.0368(4) Å) bozulmuş kare antiprizmatik geometri oluşturmaktadır (Lewis ve ark 2010).

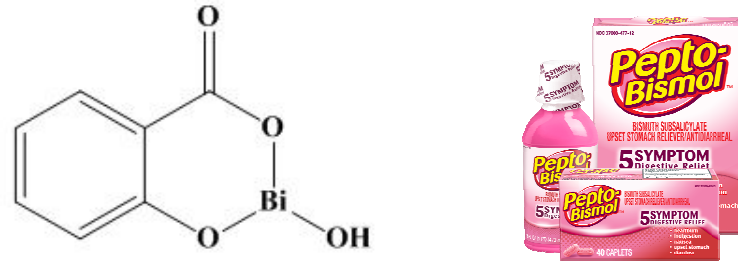
#### 4. BİZMUT BİLEŞİKLERİNİN TIPTA KULLANIM ALANLARI

Arsenik ve antimon gibi bizmutta tıpta uzun bir tarihe sahiptir. 19. yy' da bizmut formülasyonları gastrit şikayetlerinin tedavisi için kullanılmaya başlanmış ve kullanımı hala devam etmektedir.



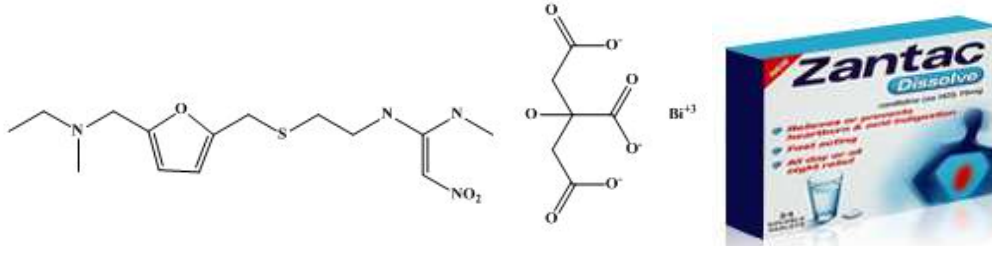
**Şekil 4. 1** Kolloidal bizmut subsitrat ve kolloidal bizmut subsitrat içeren De-Nol ilacı

En yaygın kullanılan bizmut içeren ilaçlar De-Nol (kolloidal bizmut subsitrat, CBS) ve Pepto-Bismol (bizmut subsalisilat, BSS)'dür. De-Nol (Şekil 4.1) ve Pepto-Bismol (Şekil 4.2) ülserik olmayan hazımsızlık ve steroidal olmayan anti-inflamatuvar gibi mide rahatsızlıklarının tedavisinde kullanılmaktadır (Tiekink 2011).



**Şekil 4. 2** Bizmut subsalisilat ve bizmut subsalisilat içeren Pepto-Bismol ilacı

Anti-Hp klinik deneylerinde CBS veya BSS ile bir antibiyotik ve bir antiasit birlikte kullanılmıştır. 'Üçlü terapi' adıyla uygulanan bu kür %95 başarı göstermiştir. Terapi mide epitel hücrelerine H.pilori bakterilerin yapışmasını inhibe ederek etki göstermektedir (Lee 1991). Ayrıca Ranitidin bizmut sitratta (RBC) (Şekil 4.3), peptik ülser hastalığının tedavisinde klaritromisin gibi ilaçlar ile kombinasyon olarak kullanılabilir (Sadler ve ark 1995).



**Şekil 4. 3** Ranitidin bizmut sitrat ve ranitidin bizmut sitrat içeren Zantac ilacı

Araştırma aşaması devam eden klinik deneyler, kullanılmakta olan bizmut bileşiklerine göre daha etkin bileşikler sentezlemenin mümkün olabileceğini göstermektedir. Özellikle bizmut bileşikleri, belirli lipofilik tiyol bileşikler ile bağlandığında çok belirgin bir şekilde etkinliğinin arttığı görülmektedir. Buna sebep olarak bizmut ile tiyol bileşiklerinin şelat oluşturarak bizmut çözünürlüğünün arttığı düşünülmektedir (Domenico ve ark 1997).

Bizmut hastalık yapıcı *Helicobacter pylori*'nin neden olduğu bakteri enfeksiyonlarının tedavi etme ihtiyacı ile kullanılmıştır. Önceleri *Campylobacter pylori* olarak adlandırılan bu bakteri, yapılan birçok araştırmanın sonucunda 1989 yılında *Campylobacter* ailesine ait olmadığına karar verilmiş ve kendi adıyla anılan *Helicobacter* ailesine taşınmıştır. Şekil 4.4'de *Helicobacter Pylori*'nin görünümü verilmiştir(Sun ve ark. 2006).



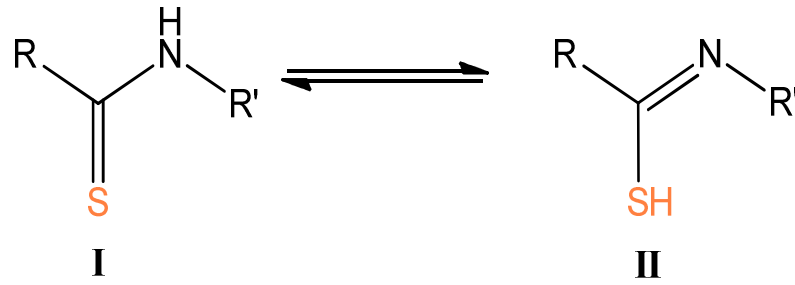
**Şekil 4. 4** *Helicobacter Pylori*

Ayrıca gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucu bizmut ksantat kompleksleri ( $\text{Bi}(\text{S}_2\text{COR})_3$ ) ve bizmut ditiyokarbomat kompleksleri ( $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3$ ) kanser hücrelerine karşı güçlü sitotoksik aktivite sergilendiği kanıtlanmıştır. Örnek olarak bizmut dietiltiyokarbomat kompleksinin ( $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3$ ) rahim kanseri, melonoma, kalın bağırsak, böbrek kanseri, küçük hücreli olmayan akciğer kanseri, göğüs kanseri (MCF-7), göğüs kanseri olmak üzere yedi farklı kanser hücrelerine karşı biyolojik aktiflik göstermektedir(Arda ve ark. 2016).



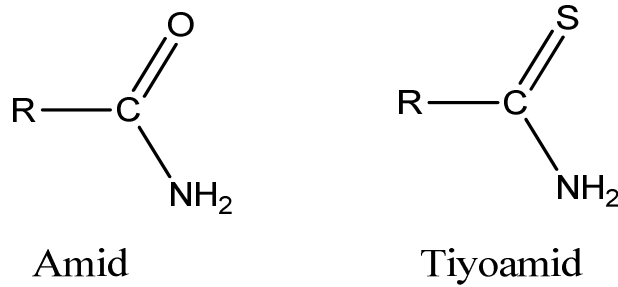
## 5. TİYOAMİD GRUBU LİGANDLAR

Tiyoamidler ve türevlerinin kimyası ilginç yapısal özellikleri ve biyolojik önemlerinden dolayı ilgi çekmeye devam etmektedir (Reiss 2012). RCS-NR, R', R'' kapalı formülüne sahip fonksiyonel gruplar olarak bilinen tiyoamidlerin tautomerik yapısı Şekil 5.1' de gösterilmektedir. Tiyoamid yapıları bileşikler amidlerin neredeyse bütün özelliklerini taşımaktadırlar. En iyi bilinen tiyoamid tiyoasetamittir ve sülfid iyonu kaynağı olarak kullanılmaktadır (Kenneth ve Ark 1995).



Şekil 5. 1 Tiyoamidlerin tautomerik yapıları (I: tiyon, II: tiyol)

Tiyoamidler ilk olarak 1815 yılında Gay-Lussac tarafından sentezlenmiştir. 1843 yılında da Berzelius isimli bilim adamı tiyoamidlerin hazırlanması üzerine çalışmalar yapmıştır. Tiyoamidler amidlerin oksijen ile kükürdün yer değiştirmiş analoglarıdır (Velkov 2001) (Şekil 5.2).

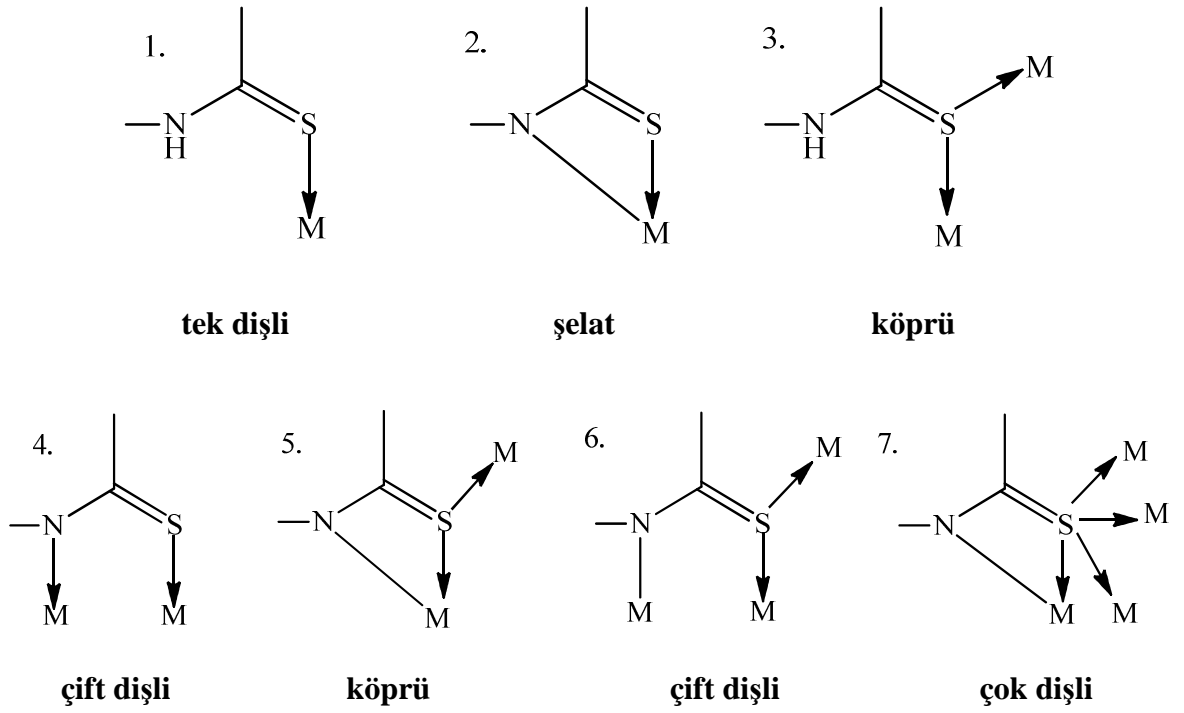


Şekil 5. 2 Amid ve Tiyoamidlerin genel formülleri

Birçok araştırmacı triazol, tiyadiazol, kinazolinler, benzotiyazinler, benzodiazepinler vb. gibi farklı heterosiklik bileşiklerin sentezinde bu grubu kullanmışlardır. (Reiss 2012). Tiyoamidlerin kimyası geçmişte kapsamlı olarak yorumlanmış olsa da özellikle son 20 yılda tiyoamidler ile ilgili bilgi birikmiştir (Jagodzinski 2003).

Tiyoamid türevi ligandlar birden fazla donör atoma sahip oldukları için metallerle oluşturdukları bileşiklerde metal iyonlarına birçok farklı şekilde bağlanabilmektedirler. Tiyoamid türevi ligandlar metallere tek dişli, şelat, köprü, çift dişli ve çok dişli olmak üzere çeşitli şekillerde bağlanabilmektedir (Hadjikakou ve ark. 2008).

Şekil 5.3' de tiyoamid grubu içeren ligandların metallere bağlanma şekilleri gösterilmektedir.

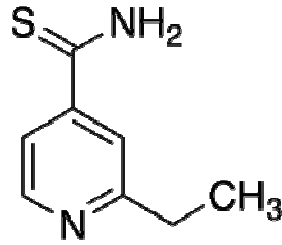


**Şekil 5. 3** Tiyoamid türevi ligandların metallerle bağlanma şekilleri

## 5.1. Tiyoamid Grubu İçeren Ligantların Tıpta Kullanım Alanları

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

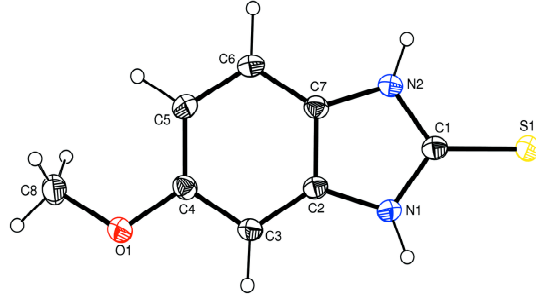
Tiyoamidlerin bir diğer önemli kullanım alanı tıbbi uygulamalardır. Tiyoamid türevi bir bileşik olan etionamid ilacı tüberküloz tedavisinde kullanılmaktadır. Etionamid, diğer primer antitüberkülotik ajanlarla birlikte, aktif tüberküloz türlerinin tedavisinde kullanılır (Velkov 2001) (Şekil 4.4). Ayrıca merkezi sinir sistemini yatıştırma, antihelmintik gibi bağırsak sisteminde oluşan solucanların tedavisi ve bazı kanser hastalıklarının tedavisi gibi birçok klinik uygulamalarda tiyoamid türevi bileşikler ilaç olarak kullanılmaktadır (Reiss ve ark. 2012).



Şekil 5. 4 Etionamid etken maddesi içeren ilaç Etyomid

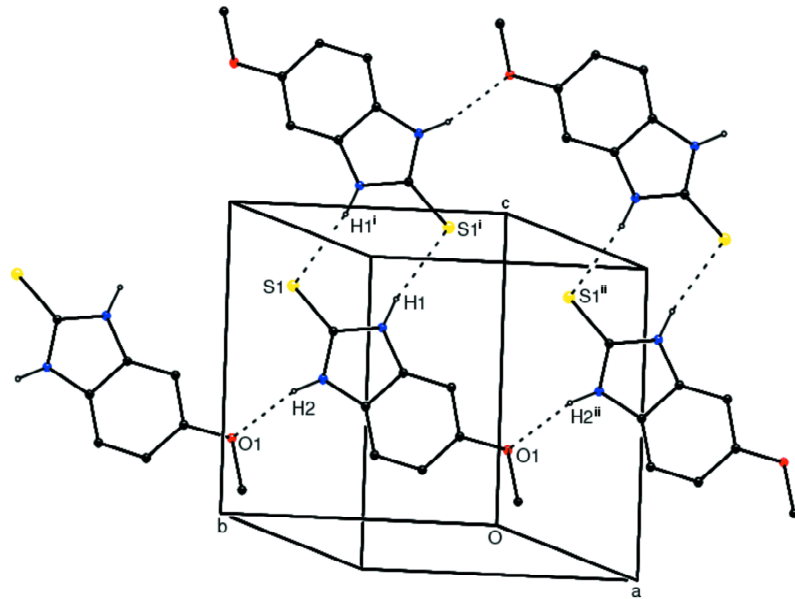
K.G Van Scoik ve arkadaşlarının 1985 yılında yapmış olduğu çalışmada tiyoamid türevi olan 6-merkaptopürinin tek başına anti-tümör özellik gösterdiği belirtilmiştir (Hadjikakou ve ark. 2008). Tiyoamid türevi ligandların tek başlarına anti-tümör aktivitelerinin dışında bazı metallerle oluşturdukları bileşiklerinin rahim kanseri (HeLa) ve göğüs kanseri (MCF-7) gibi bazı önemli kanser hücreleri üzerinde oldukça antiproliferatif özelliğe sahip olduğu bilim adamlarının yapmış olduğu çalışmalar sonucunda kanıtlanmıştır (Ozturk ve ark. 2010).

## 5.2 Tiyoamid Grubu İçeren 5-Metoksi-2-Merkaptobenzimidazol (MtMBZIM) Ligandı



**Şekil 5. 5** 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandının molekül yapısı

$C_8H_8N_2OS$  kapalı formülüne sahip 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandı Şekil 5.5' de gösterilmektedir. 5-metoksi-2-benzimidazoltiyol ve 2-merkaptobenzimidazol olarak da bilinen ligandın molekül ağırlığı 180,23 g/mol' dür. Beyaz toz formda olan 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandı 261-263°C erime noktasına sahiptir (Sigma Aldrich Safety Data). C(1), N(1), N(2) ve S(1) atomları aynı düzlemde yer almaktadır. 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandının C(1), N(1), N(2) ve S(1) atomlarının bağ uzunlukları C(1)-S(1): 1.6775 Å, C(1)-N(1):1,356 Å, C(1)-N(2):1,350 Å ve bağ açıları ise N(1)-C(1)-S(1):127,11°, N(2)-C(1)-S(1):126,47°, N(1)-C(1)-N(2):106,42° olarak ölçülmüştür. 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandının birim hücredeki görünümü Şekil 4.6' da gösterildiği gibidir (Odabaşoğlu ve ark. 2007).



**Şekil 5. 6** 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandının birim hücrede görünümü

## 6. ENZİM İNHİBİSYONU

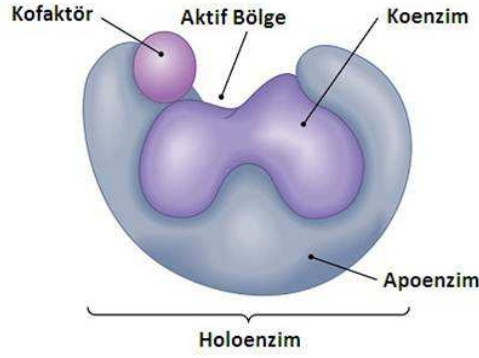
Biyokimya tarihinin büyük kısmı, enzim araştırmalarının tarihidir. Biyolojik kataliz ilk kez 1700'lü yılların sonlarında mide salgılarıyla etin sindirimi üzerine yapılan araştırmalarda tanımlandı ve araştırmalar, tükürük ve çeşitli bitki özleri ile nişastanın şekere dönüşmesiyle ilgili incelemelerle 1800'lü yıllarda devam etti. 1850'li yıllarda Louis Pasteur, şekeri maya ile alkole fermantasyonun "fermentasyonlar" ile katalize edildiği sonucuna vardı. Louis Pasteur bu fermentlerin canlı maya hücrelerinin yapısından ayrılmayacağını kabul ediyordu. Bu görüş dirimselcilik olarak bilinir ve yıllarca kabul edilmiştir. Daha sonra 1867'de Eduard Buchner maya özütlerinin şekeri alkole dönüştürdüğünü buldu. Bu gözlem, fermantasyonun hücrelerden uzaklaştırıldıkları zaman bile işlevlerine devam eden moleküller tarafından gerçekleştiğini ispatladı. Buchner' in deneyi dirimselci düşünceyi de sona erdirdi. Daha sonra Frederick W. Kühne Buchner tarafından keşfedilen bu moleküllere **enzim** adını verdi.

Enzimler her biyokimyasal sürecin merkezinde yer alırlar. Organize diziler halinde hareket ederek, besin moleküllerini indiren, kimyasal enerjiyi koruyan ve dönüştüren ve basit öncüllerden biyolojik makromoleküller üreten yüzlerce aşamalı reaksiyonu katalize ediyorlar. Düzenleyici enzimlerin etkisiyle, metabolik yollar, yaşamı sürdürmek için gerekli olan birçok etkinlik arasında uyumlu bir karşılıklı etkileşim sağlamak için oldukça koordine edilir. Enzimlerin çalışması pratik önemi büyüktür. Bazı hastalıklarda, özellikle kalıtsal genetik bozukluklarda, bir veya daha fazla enzim eksikliği veya hatta bir mevcut eksiklik olabilir. Enzimin aşırı aktivitesi diğer hastalıklara neden olabilir. Kan plazması, eritrositler veya doku numunelerindeki enzimlerin aktivitelerinin ölçülmesi belirli hastalıkların teşhisinde önemlidir (Nelson ve ark. 2013).

### 6.1 Enzimlerin Yapısı

Bir grup katalitik RNA molekülünü saymazsak enzimlerin tamamı protein yapısındadır. Enzimlerin katalitik aktiviteleri protein konformasyonunun bütününe bağlıdır. Eğer bir enzim denatüre olursa veya alt birimleri ayrıştırılırsa katalitik aktivitesi genellikle kaybolur. Eğer bir enzim onu oluşturan amino asitlere parçalanırsa katalitik aktivitesi her zaman kaybolur. Bu nedenle enzim proteinlerinin birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül yapıları onları katalitik aktivitelerinin temelidir. Enzimler de diğer proteinler gibi 12,000'den başlayıp 1 milyonun üzerine molekül bileşiklerine sahiptir. Bazı enzimlerin aktiflik için kendi aminoasit kalıntılarında başka kimyasal gruplara ihtiyacı yoktur. Bazıları ise etki edebilmek için **kofaktör** olarak isimlendirilen ilave kimyasal gruplara ihtiyaç duyarlar. Kofaktör, bir ve ya

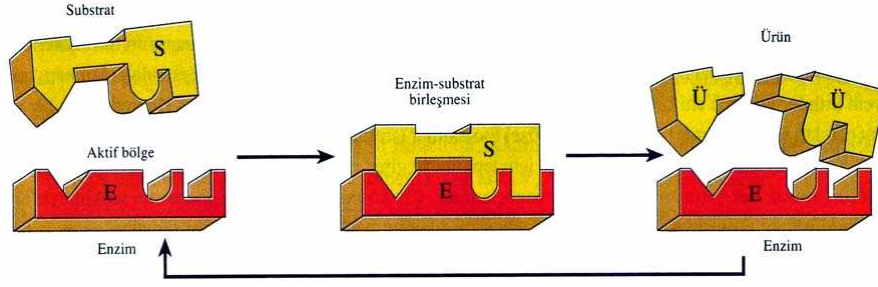
daha fazla inorganik iyon veya inorganik kompleks veya da **koenzim** olarak bilinen metalorganik bileşik olabilirler. Bir koenzim veya metal iyonu enzim proteinine çok sıkı hatta kovalent olarak bağlandığında **prostetik grup** olarak isimlendirilir. Katalitik olarak aktif enzimle ona bağlı olan koenzim veya metal iyonları **holoenzim** olarak adlandırılır. Böyle bir enzimin protein kısmı **apoenzim** veya **apoprotein** olarak isimlendirilir (Şekil 6.1).



Şekil 6. 1 Enzimin yapısı

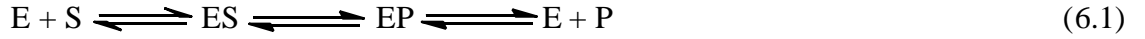
## 6.2 Enzimlerin Çalışma Prensipleri

Tepkimelerin enzimatik olarak katalizi canlı sistemler için oldukça gereklidir. Biyolojik şartlar altında katalizlenemeyen tepkimeler, biyolojik moleküllerin çoğu nötral pH' da, ılıman sıcaklıklarda ve hücrelerin içindeki sulu ortamlarda çok kararlı olduklarından dolayı yavaşça gerçekleşme eğilimindedirler. Ayrıca yaygın kimyasal işlemlerin çoğu ya hücrel çevrelere uygun değildir yada o çevrelerde gerçekleşme ihtimali yoktur. Bir enzim verilen bir tepkimenin çok hızlı gerçekleşebildiği özel bir çevre sağlayarak bu problemi çözer. Enzimle katalizlenmiş bir tepkimenin ayırt edici özelliği; tepkimenin enzim üzerinde bulunan ve **aktif bölge** olarak isimlendirilen bir cebin içerisinde gerçekleşiyor olmasıdır. Aktif bölgeye bağlanan ve enzimin üzerinde çalıştığı moleküle **substrat** adı verilir. Aktif bölgenin yüzeyi amino asit kalıntılarıyla, substrata bağlanan ve kimyasal dönüşleri katalizleyen değişebilir gruplarla çevrilidir. Varlığı ilk kez 1880 yılında Charles-Adolphe Wurtz tarafından önerilmiş olan enzim-substrat kompleksi, enzimleri etki mekanizması açısından merkezi öneme sahiptir. Aktif bölge aynı zamanda, enzimle katalizlenmiş tepkimelerin kinetik davranışlarını açıklamak ve enzim mekanizmalarının teorik açıklamalarını yapmak için matematiksel çözümler içinde bir başlangıç noktasıdır (Nelson ve ark. 2013).



**Şekil 6. 2** Enzim mekanizmasının teorik olarak açıklaması

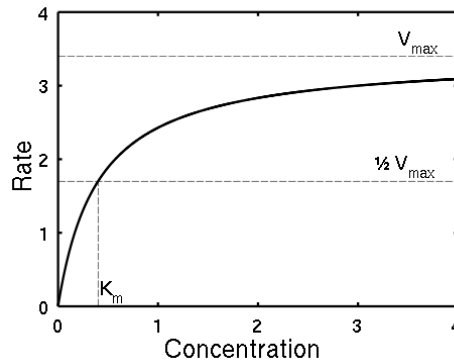
Basit bir enzimatik tepkime şöyle gösterilebilir;



E: enzim, S: substrat ve P: ürün olduğunu gösterir (6.1). ES ve EP enzimin substrat ve ürünle yapmış olduğu geçiş kompleksleri gösterilmektedir (Şekil 6.2).

### 6.3 Enzim Kinetiği

Enzim kinetiği, enzimler tarafından katalizlenen kimyasal reaksiyonlardaki değişimleri kapsamaktadır. Enzim ölçümleri, enzim reaksiyonunun hızını ölçmektedir. Spektrofotometrik ölçümlerde substrat ve ürünlerde oluşan ışık absorbansındaki değişim gözlemlenir. Enzimle katalizlenmiş reaksiyonlar doymuş olduğundan, kataliz hızları artan substrata doğrusal bir tepki göstermez. Eğer ilk reaksiyon hızı çeşitli substrat konsantrasyonları için ölçülürse, reaksiyon hızı (v) substrat konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. Ancak, substrat konsantrasyonu yükseldikçe, enzim doymunlaşır ve hız, enzimin en büyük hızı olan  $V_{max}$ 'a ulaşır (Şekil 6.3). Michaelis–Menten denklemi reaksiyon hızı  $V_0$ 'ın substrata bağlanma denge konumuna ve hız sabiti  $k_2$ 'ye nasıl bağlı olduğunu betimler. [S] ve  $V_0$  arasında ki bağıntıyı gösteren eğri verilmektedir (Nelson ve ark. 2013).



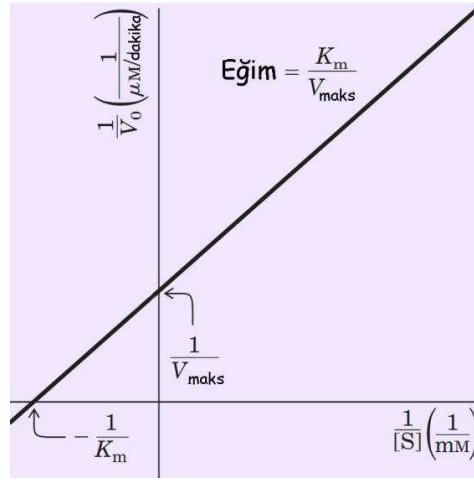
**Şekil 6. 3** Michaelis–Menten kinetik modeli

Michaelis–Menten eşitliği aşağıdaki şekildedir ve denklem deneysel verilerin çizimi için grafiklere dönüştürülebilir;

$$V_0 = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]}$$

Michaelis–Menten bağıntısı enzimler için uyarlandığında yani  $1/V_0$  'a karşılık olarak  $1/[S]$  grafiği çizilir ve bu grafikte düz bir çizgi elde edilir. Bu eşitlik Lineweaver-Burk eşitliği olarak ve grafik Lineweaver-Burk grafiği (Şekil 6.4) olarak bilinir. Lineweaver-Burk grafiği olarak bilinen bu çift taraflı ters gösterim  $V_{\max}$  'ın hassas şekilde belirlenmesini sağlamaktadır. Bu grafik yöntemi enzim inhibisyonunun analizi için çok önemlidir (Nelson ve ark. 2013).

$$\frac{1}{V_0} = \frac{K_m}{V_{\max} [S]} + \frac{1}{V_{\max}}$$



Şekil 6. 4 Lineweaver-Burk grafiği

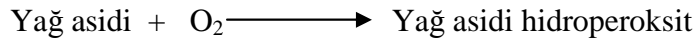
Enzim inhibitörleri, katalizle girişim yaparak enzimin çalışmasını yavaşlatan veya aksatan moleküllerdir. Prostaglandinler bu inhibitörlere örnek olarak verilebilmektedir. Enzim inhibitörleri dönüşümlü ve dönüşümsüz olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadırlar. Dönüşümlü inhibisyon; yarışmalı, yarışmasız ve karışık inhibisyondan oluşmaktadır. Yarışmalı bir inhibitör enzimin aktif bölgesi için substrat ile yarışmaktadır. Bu inhibisyonda inhibitör aktif bölgeye yerleşerek substratın enzime bağlanmasını engeller ve enzime birleşerek katalizi engelleyen bir EI kompleksini oluşturur. Yarışmasız inhibitör ise, ES kompleksi oluşuktan sonra yarışmalı inhibitörün tersine ES kompleksinin başka bir bölgesine bağlanmaktadır. Karışık inhibitör de ya E yada ES yapılarında substratın bağlandığı aktif bölgenin dışında başka bir bölgeye bağlanarak bir çalışma mekanizması izlemektedir. Dönüşümsüz inhibitörler ise; enzime



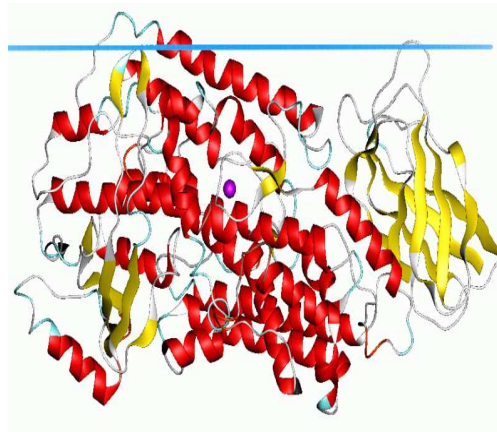
kovalent bağlanırlar veya enzimin aktifliği için gerekli olan bir işlevsel grubu bozarlar yada kararlı ve kovalent olmayan bir yapı oluştururlar. (Nelson ve ark. 2013).

#### 6.4 Lipoksigenaz Enzimi (LOX)

Lipoksigenazlar (E.C.1.13.11) yapılarında demir atomu bulunduran bir metalloenzimdir. Lipoksigenaz enzimi cis, -cis-1, 4- pentadien yapılarını içeren doymamış yağ asitlerinin oksidasyonunu katalizlemektedirler (Choi ve ark. 2008)



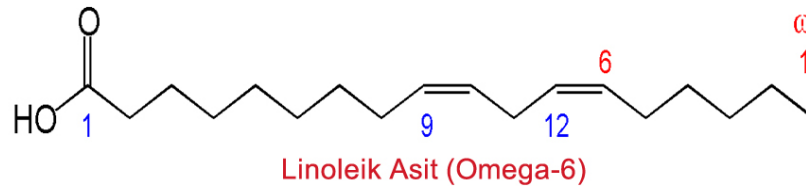
Şekil 6.5' da üç boyutlu yapısı gösterilen lipoksigenaz (LOX) enzimi hücre ömrü için gerekli ve oldukça önemli role sahip olan araşidonik aside ve lökotrienlere oksidasyonunun gerçekleştiği mekanizmayı katalizlemektedir. Bu mekanizma sonucunda, son ürün olarak prostaglandinler ortaya çıkmaktadır. Prostaglandinler, kendi reseptörlerine bağlanarak hücre çoğalması kontrolü, taşıma, apoptozis ve anjiyogenezin kontrol yollarını aktif ederek tümör büyümesini desteklemektedirler (Wang ve ark. 2006). Proglandin tümör hücrelerinin oluşumuna sebep olan faktörlere karşı anjiyogenez etki göstermesi metabolizma için hayati öneme sahiptir. Lipoksigenaz ile katalize edilen araşidonik asit ve linoik asit metabolizmasının kanser gelişiminde fonksiyonel bir rolü desteklemektedir. Araşidonik asit ve linoik asit metabolizmasını takiben hücre büyümesi hücre sağkalımı, hücre invazyonu, metastas ve immüno modülasyon gibi çeşitli biyolojik düzenleyici etki etmektedir (Pidgeon ve ark. 2007).



Şekil 6. 5 Lipoksigenaz (LOX) enziminin üç boyutlu yapısı

Lipoksigenazların farmakolojik ve doğal inhibitörlerinin birkaç deneysel modelde karsinogenezi ve tümör büyümesini baskıladığı görülmüştür. LOX izoformlarının etkileri açıklanan bireysel mekanizmalar ve incelenen tümör üzerinde ki etkilerine göre önemli ölçüde farklılık gösterir. 5-LOX ve trombosit tip 12-LOX genellikle pro-karsinojen olarak kabul edilir, 15-LOX-1 tartışmalı rolü ve 15-LOX-2 ise karsinogenezi baskıladığı görülmüştür. Bununla birlikte son 20 yılda çeşitli LOX izoformları ile kanser gelişimini ve ilerlemesini kontrol eden mekanizmalar arasındaki işlevsel bağları inceleyen rapor sayısında belirgin bir artış olmuştur (Pidgeon ve ark. 2007).

Linoleik asit, F vitamini olarak da bilinen Alfa-linoleik asit (ALA)'tir ve üç çift bağ içeren, 18 karbonlu doymamış yağ asidi olarak bilinmektedir (Şekil 6.6). İnsan vücudunda sentezlenemeyip dışarıdan besin yoluyla alındığı için esansiyel yağ asidi sınıfına girmektedir. Bu yağ asidi, hücre membranlarında lokalize olup hücre fonksiyonlarının düzenlenmesinde görev almaktadır (David ve ark. 2006). Ayrıca linoleik asidin metabolizmada meydana gelebilecek olan olası mutasyonlara da engel olduğu yapılan çalışmalar ile belirlenmiştir (Kreich ve ark. 2005).

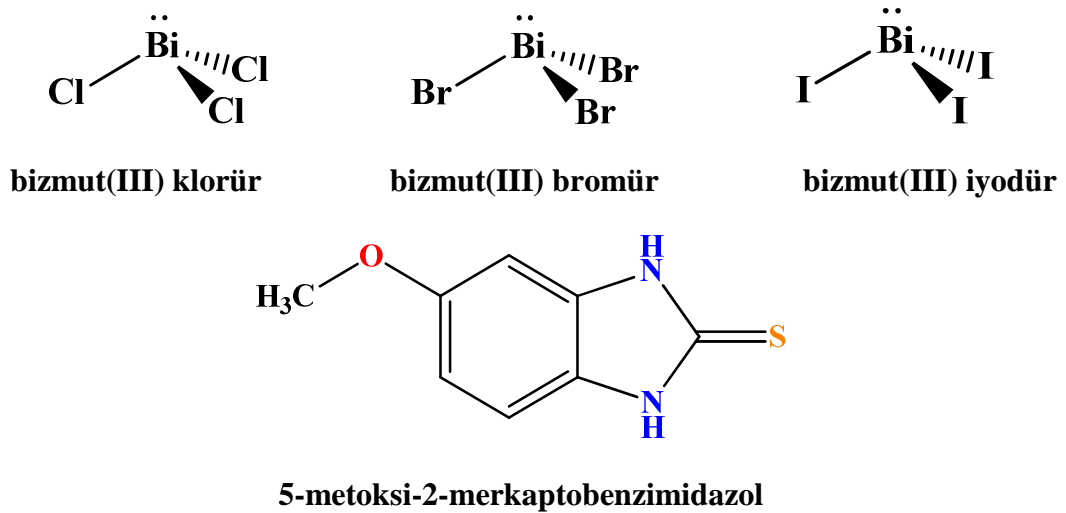


**Şekil 6. 6** Linoleik asit molekül yapısı

## 7. DENEYSEL KISIM

### 7.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Bizmut(III) halojenürler ile 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandının oluşturduğu bileşiklerini sentezlemek için gerçekleştirilen reaksiyonlarda; asetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), aseton ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) (Merck), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (Merck) kimyasal çözücülerini kullanılmıştır. Bizmut(III) klorür ( $\text{BiCl}_3$ ), bizmut(III) bromür ( $\text{BiBr}_3$ ), bizmut(III) iyodür ( $\text{BiI}_3$ ) (Aldrich) bileşiği ile 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol (MtMBZIM) (Sigma-Aldrich) ligandı kullanılmıştır (Şekil 7.1). Sentezlenen bileşiklerin enzim çalışması sırasında ise sodyum hidroksit ( $\text{NaOH}$ ) (Sigma-Aldrich), lineloik asit (Sigma-Aldrich), borik asit (Sigma-Aldrich) ve lipoksigenaz enzimi (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Çözücüler, bizmut(III) halojenürler ile 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandı için ek saflaştırma işlemi yapılmamıştır.



Şekil 7. 1 Kullanılan ligand ve metallerin molekül yapıları

### 7.2 Analiz Aşamasında Kullanılan Cihazlar

Yapılan deneysel çalışmalarda Kern PLS 420-3F terazi, Velp AM4 ısıtıcılı magnetik karıştırıcı, Nüve EV 018 Vakum etüvü, Motic BA 310POL polarize mikroskop kullanılmıştır. Sentezlenen yeni bileşiklerin erime aralığı değerleri Stuart SMP30 erime noktası tayin cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Yeni bileşiklerin iletkenlik değerlerinin belirlenmesinde VWR CO 3000L iletkenlik cihazı kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin C, N, H ve S yüzdeleri ise LECO CHNS-932 elementel analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Mid-IR spektrumu BRUKER VERTEX 70 ATR cihazı ile  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$  aralığında çalışılmıştır. FT-Raman spektrumları ise  $780 \text{ nm}$ 'de Thermo DXR RAMAN cihazı ile alınmıştır. Termal analiz SII TG-

DTA 7200 EXSTAR Thermo Gravimetry/Differential Thermal Analyzer cihazı ile N<sub>2</sub> (50cm<sup>3</sup> / dk<sup>-1</sup>) ortamında 10°C.dk<sup>-1</sup> ısınma hızı ile azot gazı altında çalışılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları DMSO çözeltisi içerisinde BRUKER AVANCE III 400 MHz NMR cihazı ile kaydedilmiştir. SHIMADZU UV-2600 UV-Vis spektrofotometre ile UV spektrumları alınıp enzim aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Oluşan yeni bileşiklerin X-ışını yöntemi ile kristal yapı tayini Oxford Diffraction CCD cihazı ile grafit monokromatör Mo radyasyonu ( $\lambda=0,71073\text{\AA}$ ) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Birim hücre parametreleri de en küçük karelere uydurma yöntemi ile belirlenmiştir. Tüm veriler Lorentz-polarizasyon efekt ve absorpsiyonu ile düzeltilmiş ve yapılar SHELXS97 metodu kullanılarak çözülmüştür. Yapının düzeltilmesi için ise ful-matrix en küçük kareler prosedürü F2 ile SHELXL97 kullanılmıştır.

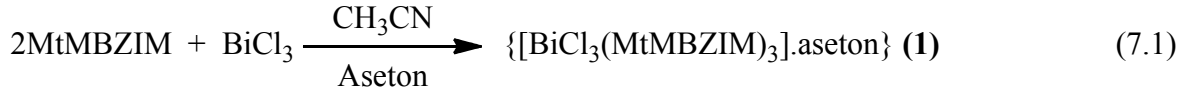
### **7.3 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol Ligantının Bizmut(III) Halojenürler ile Oluşturduğu Yeni Bileşiklerin Sentezi**

Yeni bizmut(III) halojenür bileşikleri, 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol (MtMBZIM) ligandının bizmut(III) klorür, bizmut(III) bromür ve bizmut(III) iyodür ile 2:1 ve 1:1 oranlarında gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yeni bileşikler reaksiyon çözücülerinin ortamdan yavaşça uzaklaştırılması ile meydana gelmiştir. Sentezi gerçekleştirilen yeni bizmut(III) halojenür bileşikleri oda sıcaklığında kararlı haldedir. Gerçekleştirilen reaksiyonlarda, 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandının sahip olduğu kükürt atomu üzerinden bizmut atomuna bağlanması sonucunda yeni bileşikler oluşmuştur(Şekil 7.2).

#### **7.3.1{ [BiCl<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>3</sub>].aseton} (1) Bileşiğinin Sentezi**

0,50 mmol (0,090 g) 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol (MtMBZIM) ligandı 50 mL' lik balon içerisine tartıldı, üzerine 10 mL asetonitril çözücüsü ilave edilerek tamamen çözünmesi sağlandı. 0,25 mmol (0,078 g) bizmut(III) klorür (BiCl<sub>3</sub>) 25 mL' lik beher içerisine tartıldı, üzerine 10 mL aseton çözücüsü ilave edilerek magnetik karıştırıcı yardımı ile karıştırıldı ve tamamen çözünmesi sağlandı. Berrak ve renksiz çözelti oluştu, çözelti geri soğutucu altında karıştırılmaya devam edildi. Metalin çözünmesi sonucunda oluşan berrak renksiz çözelti bizmut(III) klorür çözeltisi balonda bulunan ligantın üzerine ilave edildi ve berrak açık turuncu renkli karışım oluştu. Elde edilen karışım geri soğutucu düzeneği altında magnetik karıştırıcı ile 2 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. 2 saatin sonunda sarı renkli karışım kaba süzgeç kağıdı ile süzülerek erlene alındı ve oda sıcaklığında (27°C) karanlık

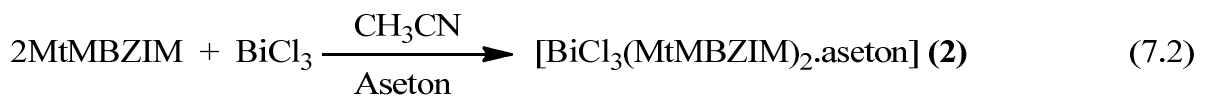
ortama alınarak kristallenmeye bırakıldı. 5-8 gün içerisinde %84 verim ile turuncu renkli kristaller elde edildi ve çözülden ayrılarak toplandı.



Sentezlenen yeni  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3].\text{aseton}$  bileşiğinin erime noktası 205-208 °C ve molekül ağırlığı 914,10 g/mol' dür. Bileşik etanol, asetonitril, aseton, tetrahidrofuran ve dimetilsülfoksit gibi polar çözücüler içerisinde iyi çözünebilmektedir. Bileşiğin elementel analizi yapılarak bileşikte bulunan karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve kükürt (S) miktarlarının yüzdeleri incelendi. Elde edilen deneysel elementel analiz sonuçları (%teorik); C: %35,45 (%35,48), H: %3,29 (%3,31), N: %9,13 (%9,19), S: %10,49 (%10,52). Ayrıca bileşiğin molar iletkenlik değeri ölçülmüş ve dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüsü içerisinde ki molar iletkenlik değerinin 5,4  $\mu\text{S}/\text{cm}$  olduğu görülmüştür. Elde ettiğimiz molar iletkenlik değeri bileşiğin iletken özellikte bulunmadığını göstermektedir.

### 7.3.2 $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_2].\text{aseton}$ (2) Bileşiğinin Sentezi

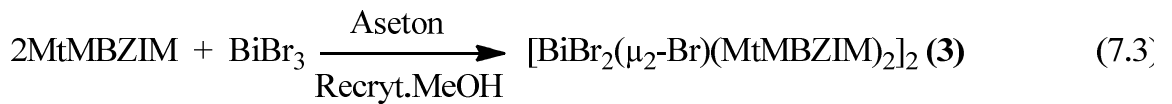
0,50 mmol (0,090 g) 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol (MtMBZIM) ligandı 50 mL' lik balon içerisine tartıldı, üzerine 10 mL asetonitril çözücüsü ilave edilerek tamamen çözünmesi sağlandı. 0,25 mmol (0,078 g) bizmut(III) klorür ( $\text{BiCl}_3$ ) 25 mL' lik beher içerisine tartıldı, üzerine 10 mL aseton çözücüsü ilave edilerek magnetik karıştırıcı yardımı ile karıştırıldı ve tamamen çözünmesi sağlandı. Berrak ve renksiz çözelti oluştu, çözelti geri soğutucu altında karıştırılmaya devam edildi. Metalin çözünmesi sonucunda oluşan berrak renksiz çözelti bizmut(III) klorür çözeltisi balonda bulunan ligantın üzerine ilave edildi ve berrak açık turuncu renkli karışım oluştu. Elde edilen karışım geri soğutucu düzeneği altında magnetik karıştırıcı ile 2 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. 2 saatin sonunda sarı renkli karışım kaba süzgeç kağıdı yardımıyla süzülerek erlene alındı. Erlen oda sıcaklığında (10°C) karanlık ortama alınarak kristallenmeye bırakıldı. 5-8 gün içerisinde %88 verim ile turuncu renkli kristaller elde edildi ve çözülden ayrılarak toplandı.



Sentezlenen yeni  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{aseton}]$  bileşiğinin erime noktası 116-118 °C ve molekül ağırlığı 733,87 g/mol' dür. Bileşik etanol, asetonitril, aseton, tetrahidrofuran ve dimetilsülfoksit gibi polar çözücüler içerisinde iyi çözünebilmektedir. Bileşiğin elementel analizi yapılarak bileşikte bulunan karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve kükürt (S) miktarlarının yüzdeleri incelendi. Elde edilen deneysel elementel analiz sonuçları (%teorik); C: %31,06 (%31,10), H: %3,01 (%3,02), N: %7,61 (%7,63), S: %8,73 (%8,74). Ayrıca bileşiğin molar iletkenlik değeri ölçülmüş ve dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüsü içerisinde ki molar iletkenlik değerinin 6,5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  olduğu görülmüştür. Elde ettiğimiz molar iletkenlik değeri bileşiğin iletken özellikte bulunmadığını göstermektedir.

### 7.3.3 $[\text{BiBr}_2(\mu\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$ (3) Bileşiğinin Sentezi

0,50 mmol (0,090 g) 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol (MtMBZIM) ligandı 50 mL' lik balon içerisine tartıldı, üzerine 10 mL aseton çözücüsü ilave edilerek tamamen çözünmesi sağlandı. 0,25 mmol (0,112 g) bizmut(III) bromür ( $\text{BiBr}_3$ ) 25 mL' lik beher içerisine tartıldı, üzerine 10 mL aseton çözücüsü ilave edilerek magnetik karıştırıcı yardımı ile karıştırıldı ve tamamen çözünmesi sağlandı. Berrak ve renksiz çözelti oluştu, geri soğutucu altında karıştırılmaya devam edildi. Metalin çözünmesi sonucunda oluşan berrak renksiz çözelti bizmut(III) bromür çözeltisi balonda bulunan ligantın üzerine ilave edildi ve berrak turuncu renkli karışım oluştu. Elde edilen karışım geri soğutucu düzeneği altında magnetik karıştırıcı ile 2 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. 2 saatin sonunda sarı renkli karışım kaba süzgeç kağıdı ile süzülerek erlene alındı ve oda sıcaklığında karanlık ortama alınarak kristallenmeye bırakıldı. 5-6 gün içerisinde reaksiyon yağ tabakası oldu ve 10 ml MeOH ile tekrar kristallendirme yapıldı. 6 gün sonrasında %74 verim ile turuncu renkli kristaller elde edildi ve çözeltiden ayrılarak toplandı.

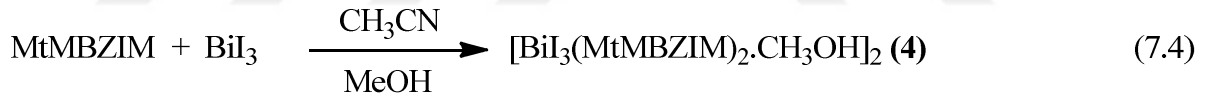


Sentezlenen yeni  $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$  bileşiğinin erime noktası 93-96 °C ve molekül ağırlığı 1618,29 g/mol' dür. Bileşik etanol, asetonitril, aseton, tetrahidrofuran ve dimetilsülfoksit gibi polar çözücüler içerisinde iyi çözünebilmektedir. Bileşiğin elementel analizi yapılarak bileşikte bulunan karbon(C), hidrojen(H), azot(N) ve kükürt(S) miktarlarının yüzdeleri incelendi. Elde edilen deneysel elementel analiz sonuçları (%teorik); C: %23,71 (%23,75), H: %1,97 (%1,99), N: %6,87 (%6,92), S: %7,89 (%7,93). Ayrıca bileşiğin molar

iletkenlik değeri ölçülmüş ve dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüsü içerisinde ki molar iletkenlik değerinin 24,3  $\mu\text{S}/\text{cm}$  olduğu görülmüştür. Elde ettiğimiz molar iletkenlik değeri bileşiğin iletken özellikte bulunmadığını göstermektedir.

#### 7.3.4 $[\text{BiI}_3(\text{MtMBZIM})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}]_2$ (4) Bileşiğinin Sentezi

0,025 mmol (0,044 g) 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol (MtMBZIM) ligandı 50 mL' lik balon içerisine tartıldı, üzerine 10 mL asetonitril çözücüsü ilave edilerek tamamen çözünmesi sağlandı. 0,125 mmol (0,078 g) bizmut(III) iyodür ( $\text{BiI}_3$ ) 25 mL' lik beher içerisine tartıldı, üzerine 10 mL metanol çözücüsü ilave edilerek magnetik karıştırıcı yardımı ile karıştırıldı ve tamamen çözünmesi sağlandı. Berrak ve kırmızı renkli çözelti oluştu, geri soğutucu altında, sıcaklık  $50^\circ\text{C}$ ' ye ayarlanarak karıştırılmaya devam edildi. Metalin çözünmesi sonucunda oluşan berrak kırmızı renkli bizmut(III) iyodür çözeltisi balonda bulunan liganın üzerine ilave edildi ve berrak koyu kırmızı renkli karışım oluştu. Elde edilen karışım geri soğutucu düzeneği altında magnetik karıştırıcı ile 2 saat boyunca  $50^\circ\text{C}$  karıştırıldı. 2 saatin sonunda kırmızı renkli karışım ince süzgeç kağıdı ile süzülerek erlene alındı ve oda sıcaklığında karanlık ortama alınarak kristallenmeye bırakıldı. 11-13 gün sonrasında %84 verim ile kırmızı renkli kristaller elde edildi ve çözeltilen ayrılarak toplandı.

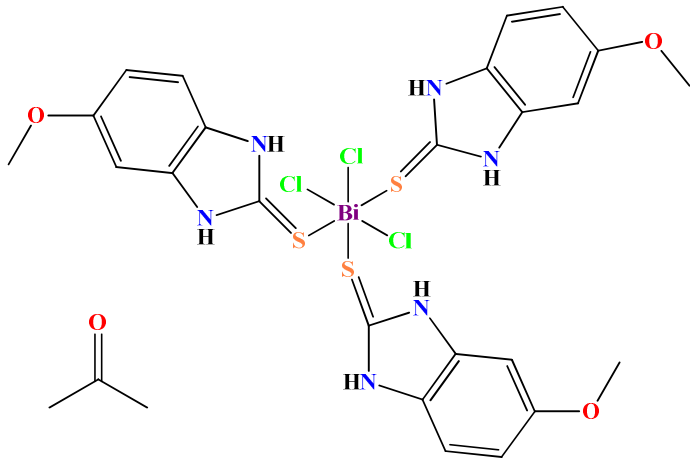


Sentezlenen yeni  $[\text{BiI}_3(\text{MtMBZIM})_2]_2$  bileşiğinin erime noktası  $250-253^\circ\text{C}$  ve molekül ağırlığı  $1900,33 \text{ g/mol}$ ' dür. Bileşik etanol, asetonitril, aseton, tetrahidrofuran ve dimetilsülfoksit gibi polar çözücüler içerisinde iyi çözünebilmektedir. Bileşiğin elementel analizi yapılarak bileşikte bulunan karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve kükürt (S) miktarlarının yüzdeleri incelendi. Elde edilen deneysel elementel analiz sonuçları (%teorik); C: %20,19 (%20,23), H: %1,72 (%1,70), N: %5,89 (%5,90), S: %6,73 (%6,75). Ayrıca bileşiğin molar iletkenlik değeri ölçülmüş ve dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüsü içerisinde ki molar iletkenlik değerinin  $5,3 \mu\text{S}/\text{cm}$  olduğu görülmüştür. Sentezlenen yeni Bizmut(III) bileşiklerinin yapıları Şekil 6.2' de gösterilmektedir.

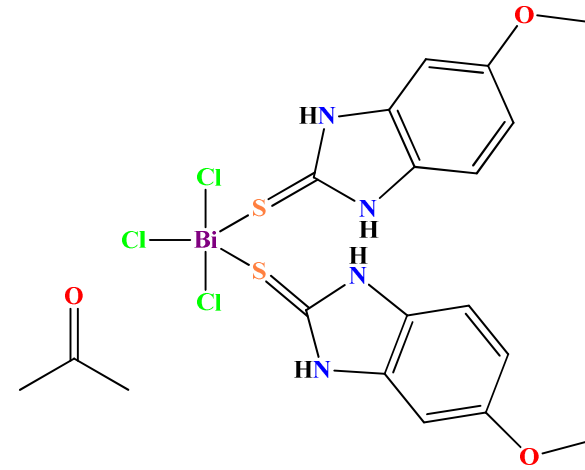
**Çizelge 7. 1** Sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür bileşiklerinin fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları

Bileşik	Renk	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Verim (%)	Erime Noktası (°C)	Molar İletkenlik ( $\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ )	Elementel Analiz: Deneysel (Hesaplanan)			
						%C	%H	%N	%S
[BiCl <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>3</sub> .aseton] (1)	Açık Turuncu	914,10	84	205-208	5,4	35,45 (35,48)	3,29 (3,31)	9,13 (9,19)	10,49 (10,52)
[BiCl <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>2</sub> .aseton] (2)	Turuncu	733,87	88	116-118	6,5	31,06 (31,10)	3,01 (3,02)	7,61 (7,63)	8,73 (8,74)
[BiBr <sub>2</sub> ( $\mu_2$ -Br)(MtMBZIM) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (3)	Turuncu	1618,29	74	93-96	24,3	23,71 (23,75)	1,97 (1,99)	6,87 (6,92)	7,89 (7,93)
[BiI <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> OH] <sub>2</sub> (4)	Kırmızı	1900,30	84	250-253	5,3	20,19 (20,23)	1,72 (1,70)	5,89 (5,90)	6,73 (6,75)

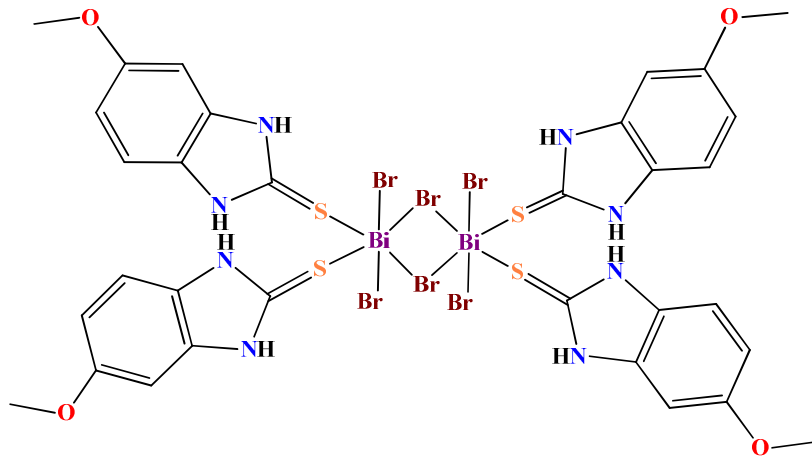




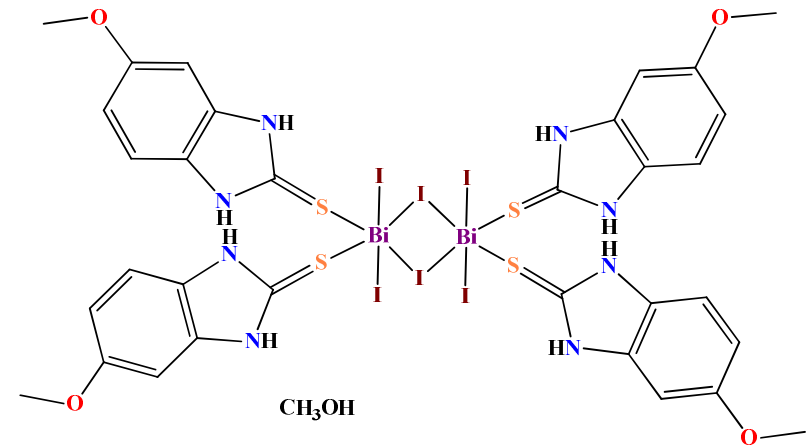
[BiCl<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>3</sub>.aseton] (1)



[BiCl<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>2</sub>.aseton] (2)



[BiBr<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-Br)(MtMBZIM)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (3)



[BiI<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>OH]<sub>2</sub> (4)

Şekil 7. 2 Sentezlenen yeni bizmut(III) bileşikleri

## 7.4 İnfrared Spektroskopisi (IR)

Molekülleri oluşturan atomlar sürekli bir hareket içinde olduklarından, molekülün öteleme hareketleri, bir eksen etrafında dönme hareketleri ve bir kimyasal bağ uzunluğunun periyodik olarak azalıp çoğalmasına veya moleküldeki açılarının periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketlerinin oluşmasını sağlar. İnfrared spektroskopisi, molekül içi bağların titreşim frekanslarının kızılötesi (infrared) ışınlarla ölçülmesi temeline dayanan spektroskopik bir yöntemdir. Kızılötesi ışınlar, molekül içindeki elektronik geçişleri gerçekleştirebilecek kadar yüksek enerjiye sahip değildir ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayabilir. Dipol momente sahip bir molekül üzerine gönderilen kızılötesi ışınmasının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman kızılötesi ışının absorpsiyonu gerçekleşmiş olur. Bu absorpsiyon ve bu absorpsiyona sebep olan ışının frekansı ölçülerek moleküllerin yapısı aydınlatılabilir. İnfrared spektroskopisi, yakın (NIR) 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ , orta (Mid-IR) 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  ve uzak (Far-IR) 400-20  $\text{cm}^{-1}$  olmak üzere üç farklı bölgede gerçekleşir (Erdik 1993).

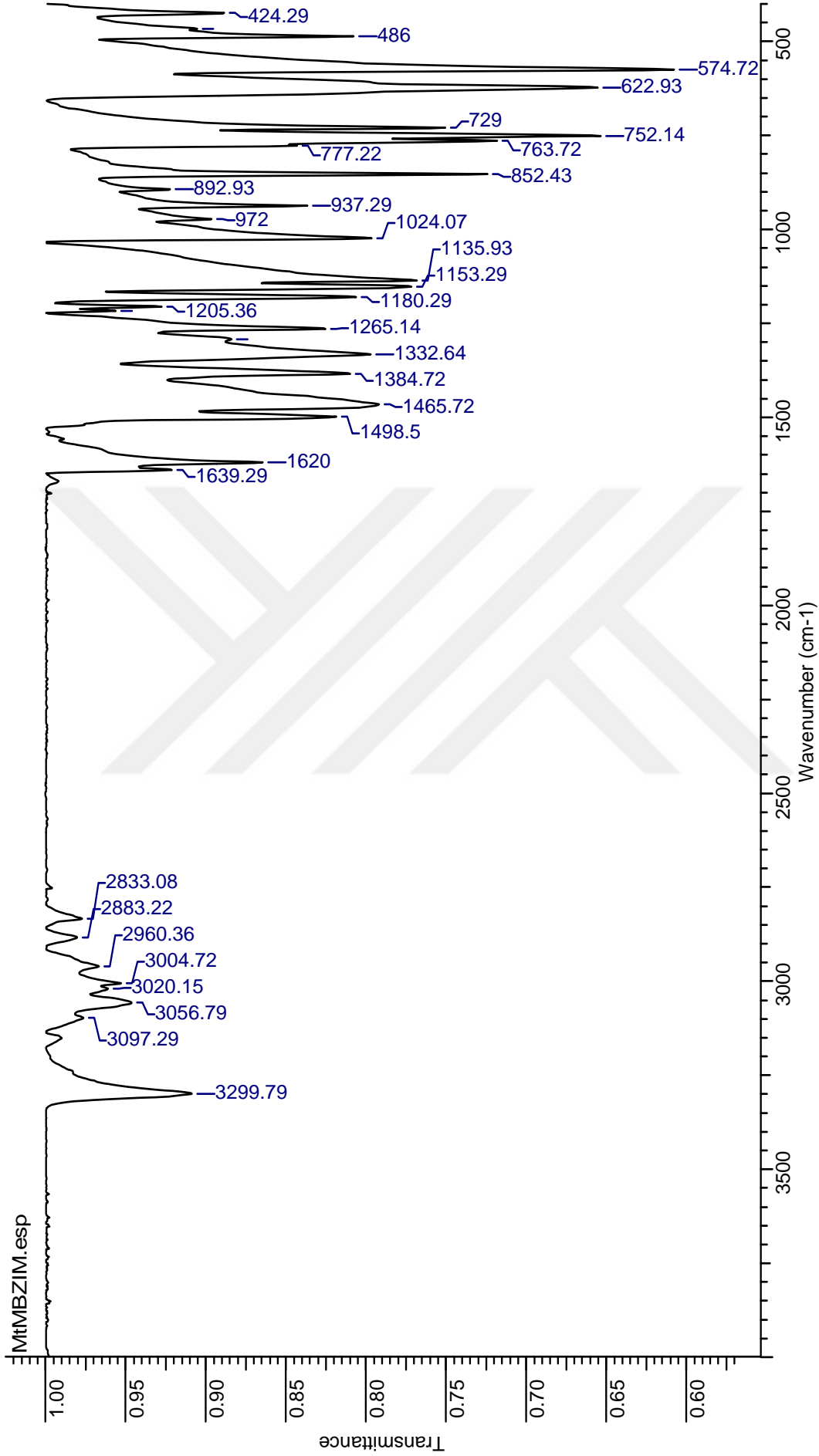
Tiyoamid türevi ligantların infrared spektrumlarında Tiyoamid I, Tiyoamid II, Tiyoamid III ve Tiyoamid IV olmak üzere dört adet karakteristik tiyoamid piki vardır. Tiyoamid piklerinin aktifliği ligantlarda bulunan (C-H), (N-H), (C-N) ve (C-S) bağlanmalarına göre değişiklikler göstermektedir. Tiyoamid I bandı  $\delta(\text{N-H}) + \delta(\text{C-H}) + \nu(\text{C=N})$  titreşimini ifade eder ve 1510  $\text{cm}^{-1}$  civarında kuvvetli bir pik göstermektedir. Tiyoamid II bandı  $\nu(\text{C=N}) + \delta(\text{N-H}) + \delta(\text{C-H}) + \nu(\text{C=S})$  titreşimini gösterir ve 1320  $\text{cm}^{-1}$  civarında pik vermektedir. Tiyoamid III bandı  $\nu(\text{C=N}) + \nu(\text{C=S})$  titreşimi ifade eder 1000  $\text{cm}^{-1}$  civarında pik vermektedir. Tiyoamid IV bandı ise,  $\nu(\text{C=S})$  titreşimini göstermektedir 750  $\text{cm}^{-1}$  civarında güçlü bir spektrum piki vermektedir. İnfrared spektrumunda 3050-3160  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde karakteristik  $\nu(\text{N-H})$  gerilme titreşimleri gözlenmektedir. (Praeckel ve ark. 1982, Cox ve ark. 2000).

Sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür bileşikleri ve 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligantına ait Mid-IR spektrumları alınarak (Şekil 7.3-7.8) karakteristik tiyoamid piklerine ait titreşim frekansları incelenmiş ve Çizelge 7.2’de bu değerler verilmiştir. Bileşiklerin yapısında yer alan 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandında ki tiyoamid bandlarına ait titreşim frekanslarında, serbest ligantta ki tiyoamid bandlarına ait titreşim frekanslarına göre kaymalar olduğu gözlenmiştir. Serbest 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandına ait Tiyoamid I, Tiyoamid II, Tiyoamid III ve Tiyoamid IV bandlarına pikleri sırasıyla 1499  $\text{cm}^{-1}$ , 1333  $\text{cm}^{-1}$ , 1136  $\text{cm}^{-1}$  ve 622-574  $\text{cm}^{-1}$  ve N-H piki 3300  $\text{cm}^{-1}$  (Mahajan

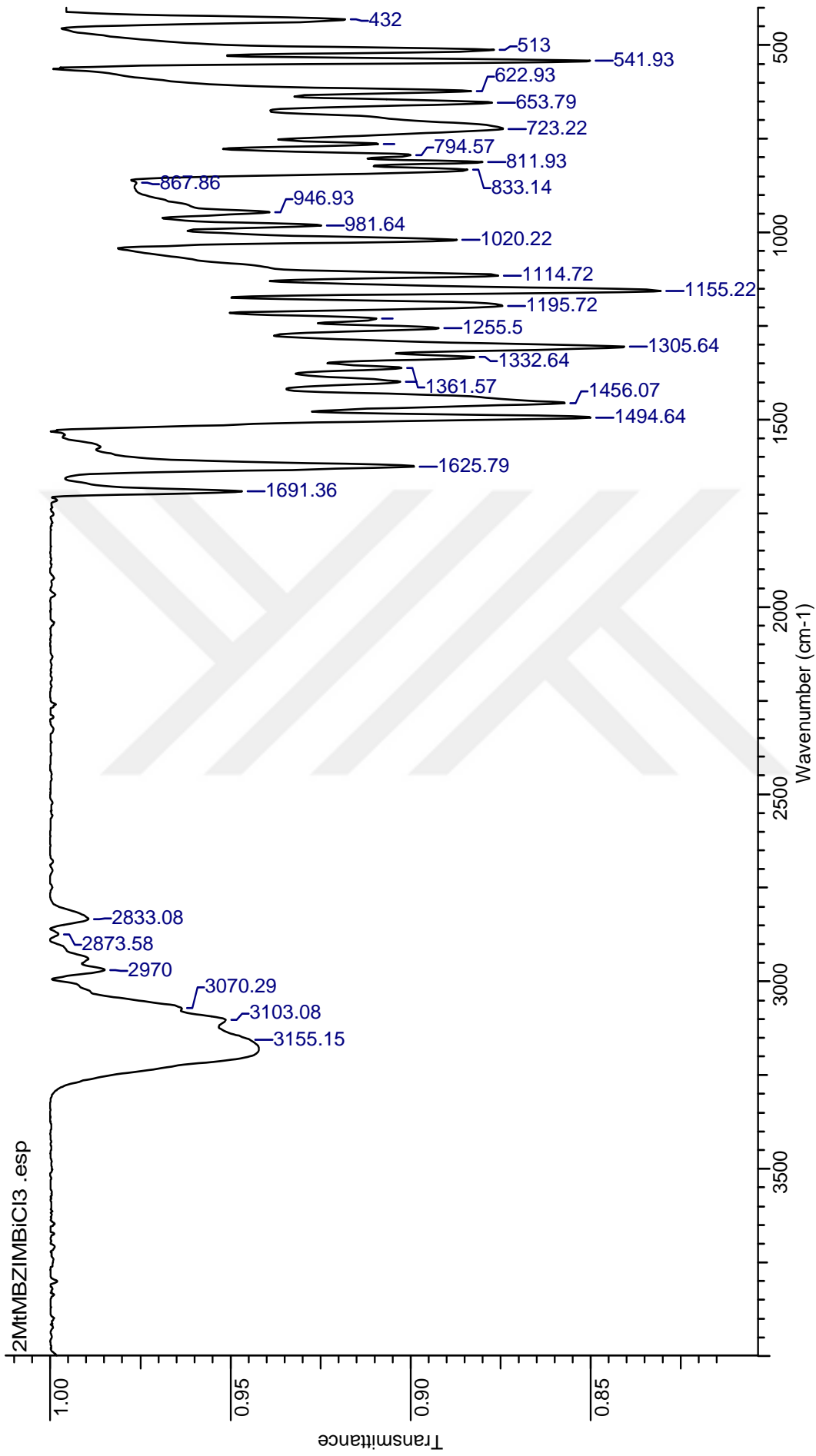
ve ark. 2006, Ozturk ve ark. 2007, Vora ve ark. 2012) olarak belirlenmiştir. Sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür bileşiklerinde ki Tiyoamid I bandlarına ait titreşim frekansları 1486-1498  $\text{cm}^{-1}$  aralığında azalarak sağa doğru kaydığı saptanmıştır. Tiyoamid II bandlarına ait titreşim frekansları; 1302-1306  $\text{cm}^{-1}$  aralığında azalarak sağa doğru kaydığı saptanmıştır. Tiyoamid III bandlarına ait titreşim frekansları; 1145-1151  $\text{cm}^{-1}$  aralığında artarak sola doğru kaydığı saptanmış ve Tiyoamid IV bandlarına ait titreşim frekanslarının ise 804-812  $\text{cm}^{-1}$  aralığında azalarak sağa kaydığı saptanmıştır. N-H pikleri de 3155-3344  $\text{cm}^{-1}$  aralığında artarak sağa kaydığı belirlenmiştir.

**Çizelge 7. 2** Serbest ligand ve sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür bileşiklerinin karakteristik tiyoamid bandlarına ait titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ )

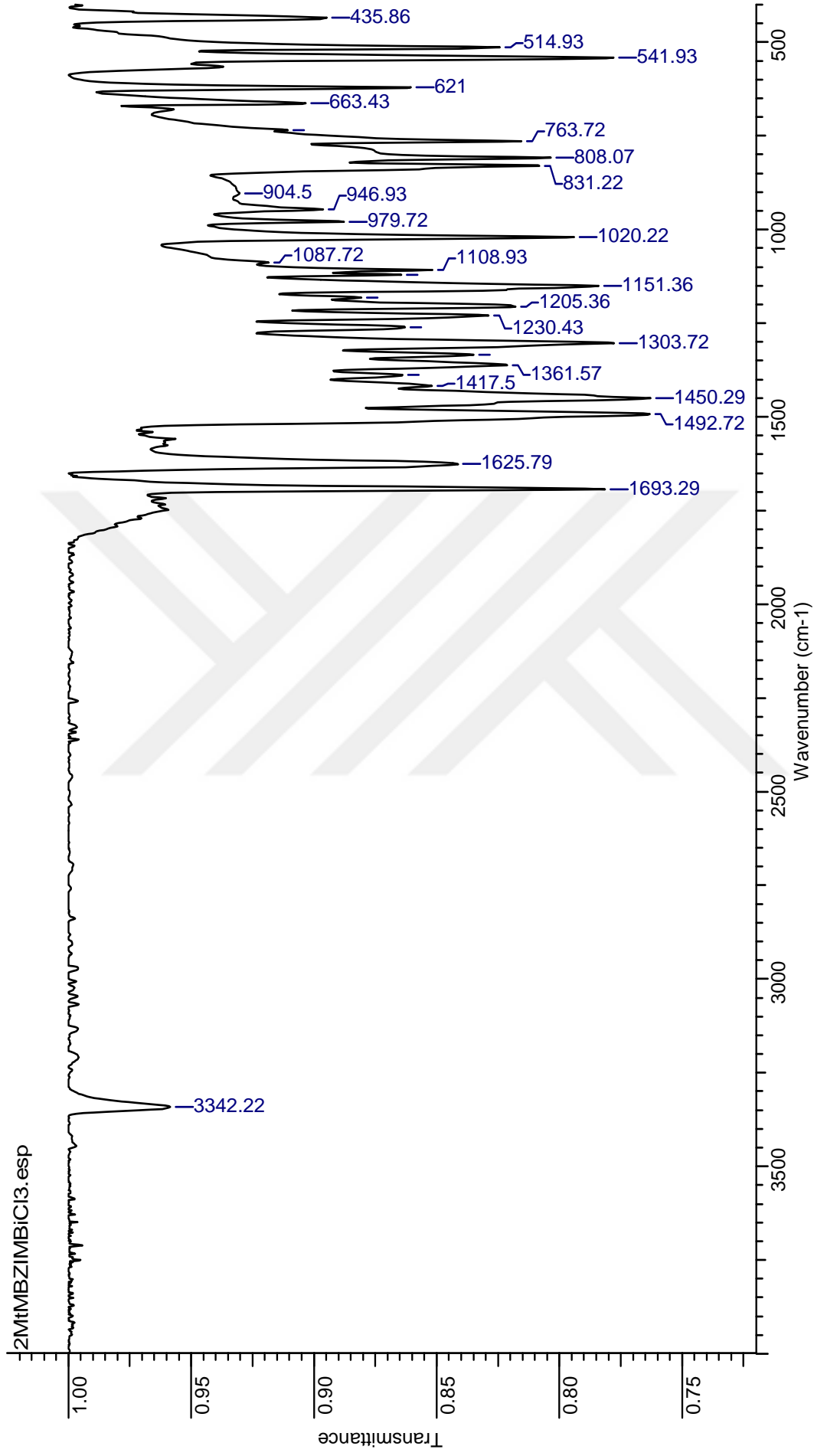
Bileşik	N-H piki	Tiyoamid I $\nu(\text{C-N})$	Tiyoamid II $\nu(\text{C-N})$	Tiyoamid III $\nu(\text{C-S})$	Tiyoamid IV $\nu(\text{C-S})$
(MtMBZIM)	3300	1499	1333	1135	852
[BiCl <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>3</sub> .aseton] (1)	3155	1495	1306	1155	812
[BiCl <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>2</sub> .aseton] (2)	3342	1493	1304	1151	808
[BiBr <sub>2</sub> ( $\mu_2$ -Br)(MtMBZIM) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (3)	3344	1498	1302	1145	806
[BiI <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> OH] <sub>2</sub> (4)	3167	1486	1306	1151	804



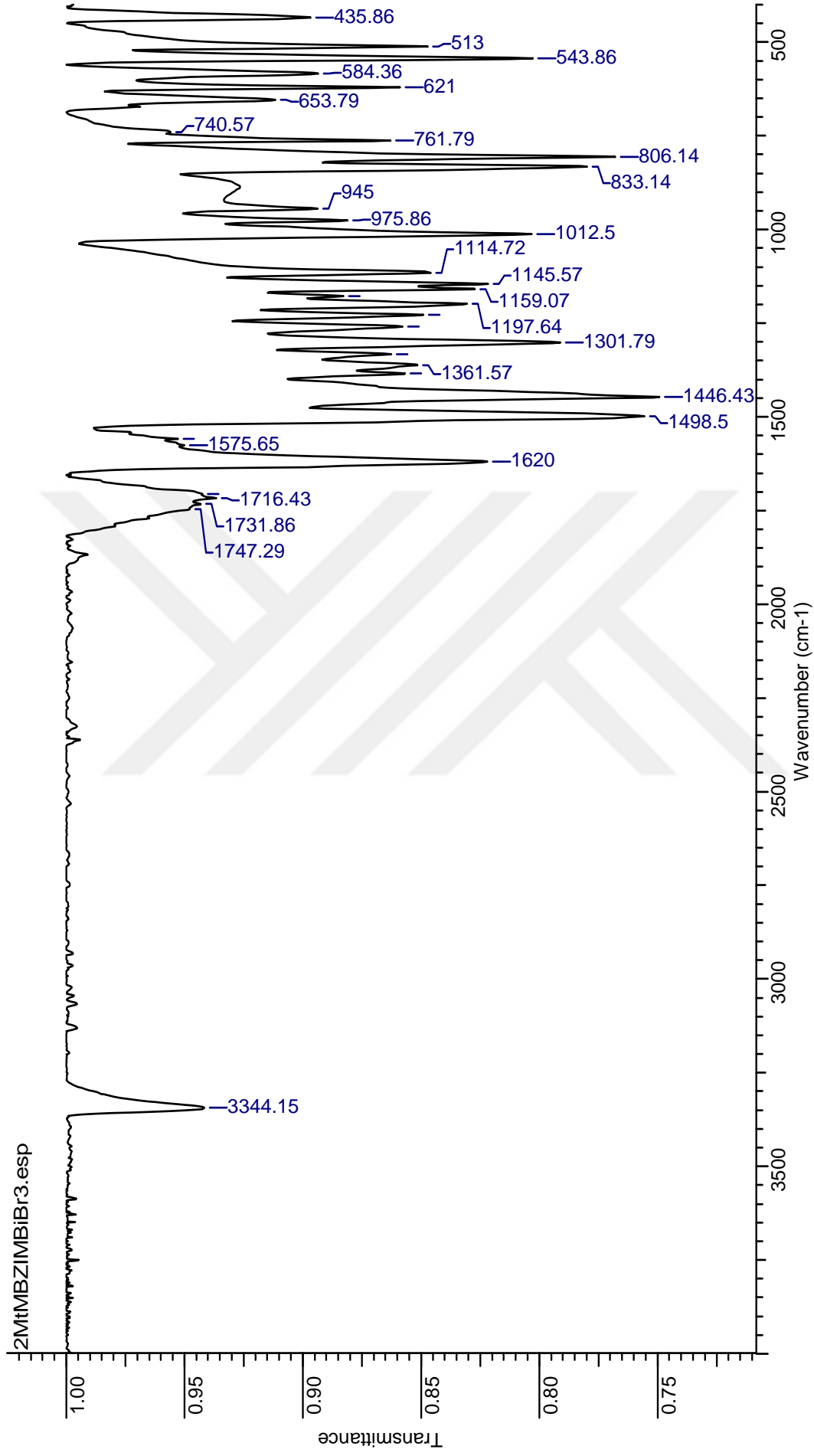
**Şekil 7. 3** 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligantının (MtMBZIM) Mid-IR spektrumu



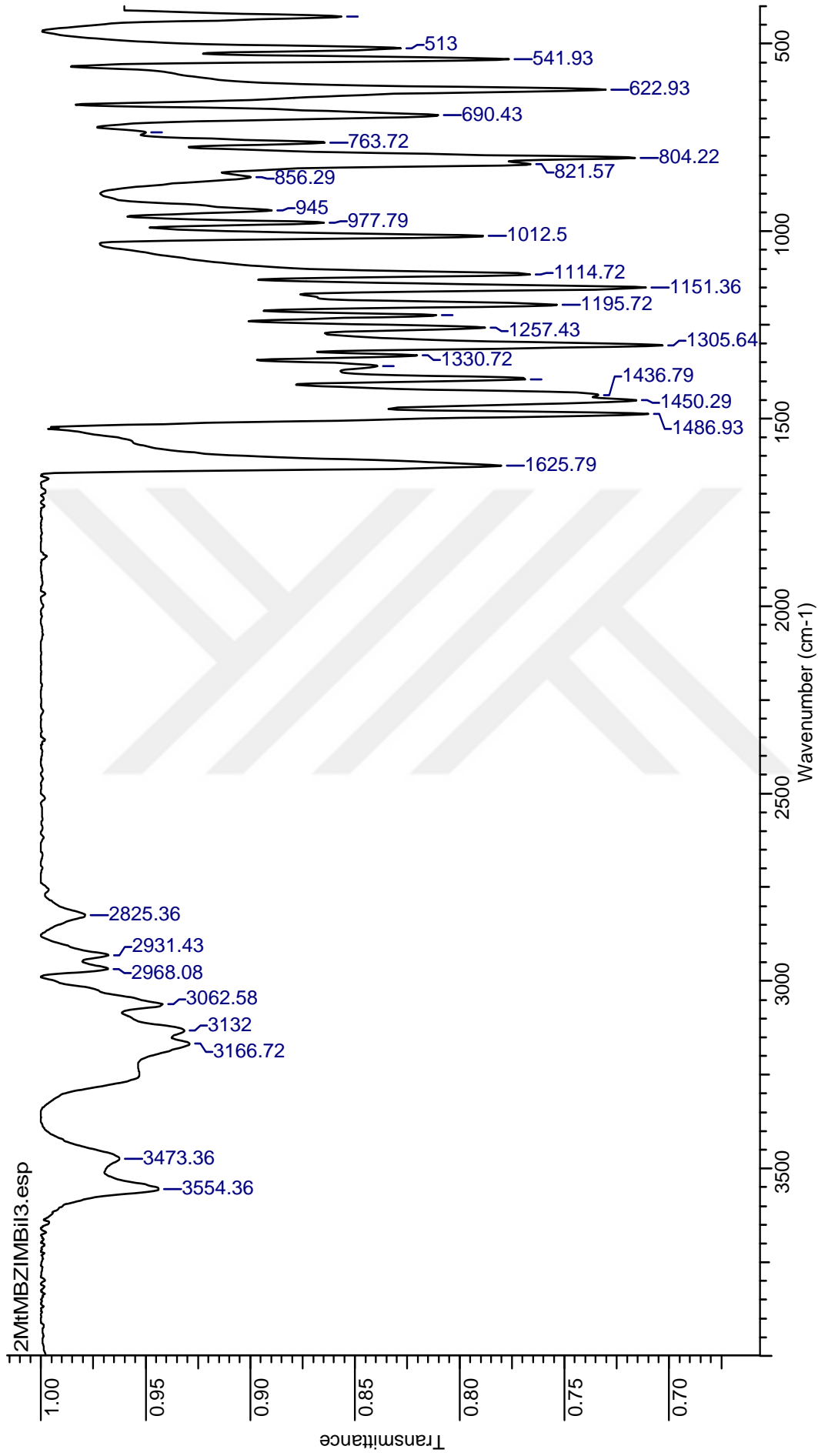
Şekil 7. 4  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3 \cdot \text{aseton}]$  (1) bileşiğinin Mid-IR spektrumu



Şekil 7. 5 [BiCl<sub>3</sub>(MTMBZIM)<sub>2</sub>.aseton] (2) bileşiğinin Mid-IR spektrumu



Şekil 7. 6  $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$  (3) bileşiğinin Mid-IR spektrumu



Şekil 7. 7  $[BiI_3(MtMBZIM)_2 \cdot CH_3OH]_2$  (4) bileşiğinin Mid-IR spektrumu



## 7.5 Raman Spektroskopisi

Hintli fizikçi C.V.Raman 1928 yılında bazı moleküller tarafından saçılan az miktardaki ışının dalga boyunun gelen demetin dalga boyundan farklı olduğunu ve dalga boyundaki kaymaların saçılmaya neden olan moleküllerin kimyasal yapısına göre değiştiğini keşfetti. Raman saçılmasının teorisine göre olay, IR absorpsiyonla aynı tip kuvantize titreşim değişikliklerinin sonucudur. Gelen ve saçılan ışın arasındaki dalga boyu "farkı" orta-IR bölgeye düşer. Akademik alanda ve endüstri laboratuvarlarında çok geniş uygulama alanına sahip olan titreşimli spektroskopisi, Raman Spektroskopisi ve Kızılötesi Spektroskopisi olarak ikiye ayrılır. Her iki yöntemde bir molekül veya bileşik yapısında bulunan bağlar hakkında tanımlayıcı bilgiler verir (Venkataraman ve ark. 1988).

Kızılötesi (IR) Spektroskopisi temel olarak kızılötesi ışığın incelenen madde tarafından soğurulmasına dayanır. Soğurulma, moleküldeki bağların titreşimi ve dönüşleri için gerekli miktarda dalga enerjisinin, cihaz tarafından elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinden gönderilmesiyle gerçekleşirken diğer bir teknik olan Raman Spektroskopisi ise moleküldeki bağların ışığı esnek olmayan şekilde saçmasıyla çalışır. Raman saçılımı ancak titreşim sırasında değişen bağ kutuplaşmasıyla gerçekleşir. Bu yüzden kızılötesi-aktifliği olmayan moleküller eğer kutuplaşma değişimi gerçekleştirebiliyorlarsa Raman-aktif özellik gösterirler. Bundan dolayı bu iki spektroskopik yöntem birbirlerini tamamlayıcıdır (Skoog ve ark. 1981).

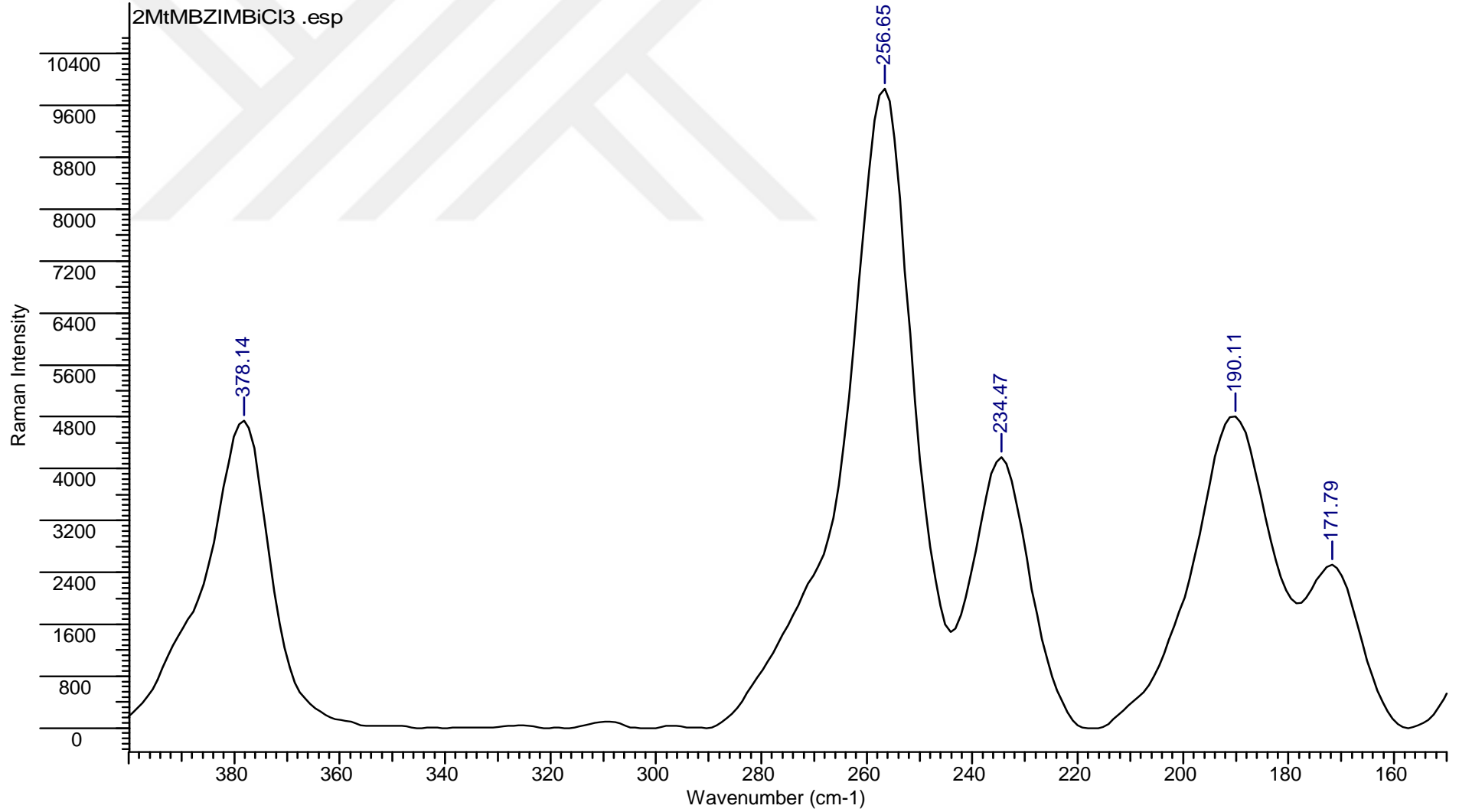
Sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür bileşiklerinin FT-Raman spektrum analizleri gerçekleştirilerek bileşiklerdeki bizmut atomu etrafında oluşan bağların titreşim frekansları incelenmiştir. Sentezlenen yeni bizmut bileşiklerinin Raman spektrumları 780 nm'de Thermo DXR RAMAN cihazı ile alınmıştır ve Raman spektrumları Şekil 7.8-7.11'de verilmiştir. Sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür bileşiklerindeki merkez bizmut atomunun yaptığı bağların titreşim frekansları da ( $\text{cm}^{-1}$ ) Çizelge 7.3'de verilmiştir.

Sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür bileşiklerinde bizmut ile kükürt arasındaki titreşim frekansları;  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3.\text{aseton}]$  (1) bileşiğinde  $234 \text{ cm}^{-1}$ ,  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{aseton}]$  (2) bileşiğinde  $244 \text{ cm}^{-1}$ ,  $[\text{BiBr}_2(\mu\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$  (3) bileşiğinde  $243 \text{ cm}^{-1}$  ve  $[\text{BiI}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{CH}_3\text{OH}]_2$  (4) bileşiğinde  $226 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmiştir (Ozturk ve ark. 2014, Jayarama ve ark. 2002).  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3.\text{aseton}]$  (1) bileşiğindeki Bi-Cl bağının titreşim frekansı  $190 \text{ cm}^{-1}$  (Luan ve ark. 2010, Bowmaker ve ark. 1997),  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{aseton}]$  (2) bileşiğindeki Bi-Cl bağının titreşim frekansı  $167 \text{ cm}^{-1}$  (Luan ve ark. 2010, Bowmaker ve ark. 1997),  $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$  (3)

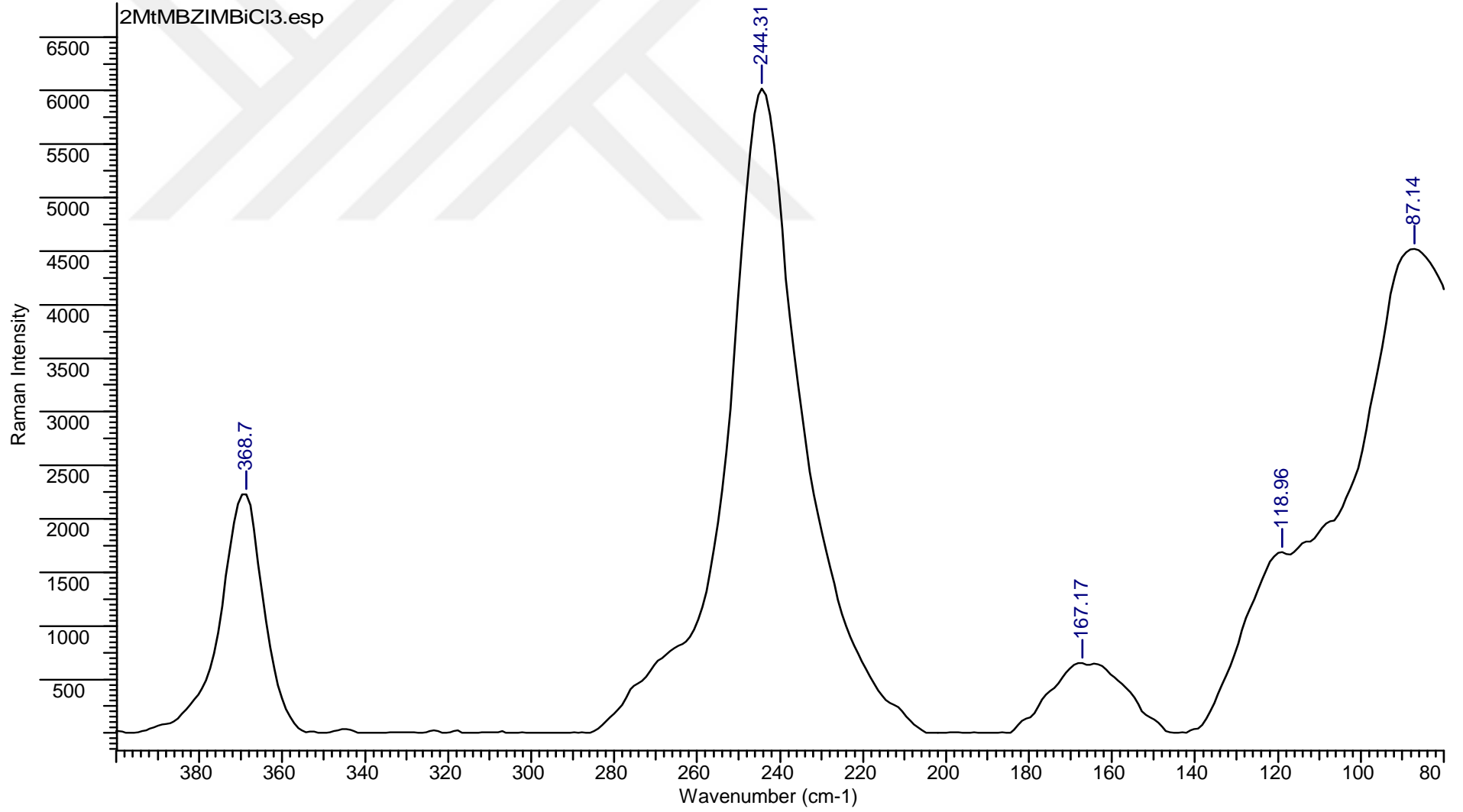
bileşindeki terminal (Bi-Br) bağlarının titreşim frekansı  $198 \text{ cm}^{-1}$  (Bator ve ark 1997, Arda ve ark. 2016), köprü Bi-Br bağlarının titreşim frekansı  $150 \text{ cm}^{-1}$  de ve  $[\text{BiI}_3(\text{MtMBZIM})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}]_2$  (4) bileşindeki Bi-I bağlarının titreşim frekansı ise  $153 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmiştir (Arda ve ark. 2016).

**Çizelge 7. 3** Sentezlenen yeni bizmut(III) halojenür bileşiklerinin Raman frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ )

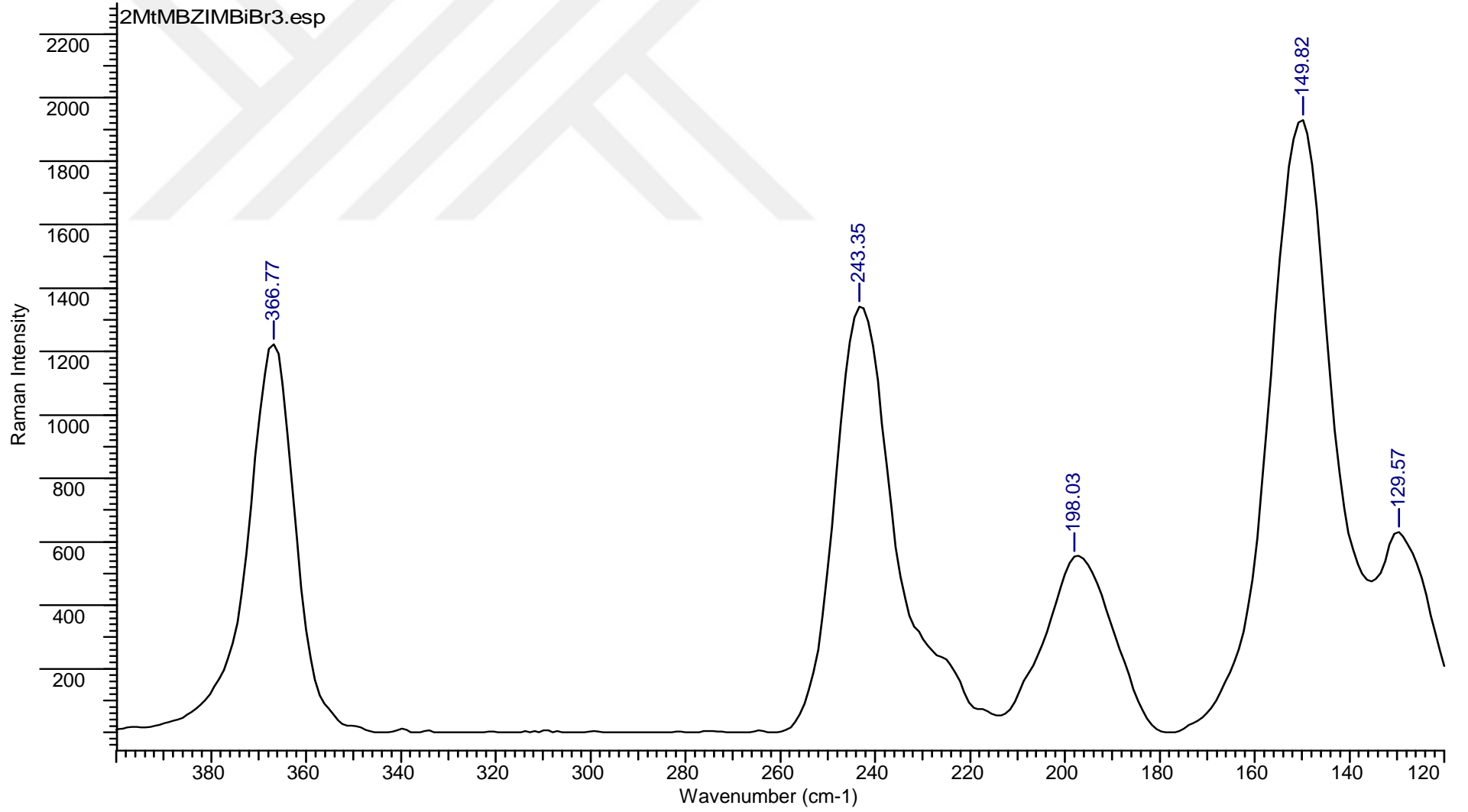
Bileşik	$\nu(\text{Bi-S})$	$\nu(\text{Bi-X})$ (X=Cl, Br, I)
$[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3 \cdot \text{aseton}]$ (1)	234	190
$[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_2 \cdot \text{aseton}]$ (2)	244	167
$[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$ (3)	242	198
$[\text{BiI}_3(\text{MtMBZIM})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}]_2$ (4)	226	153



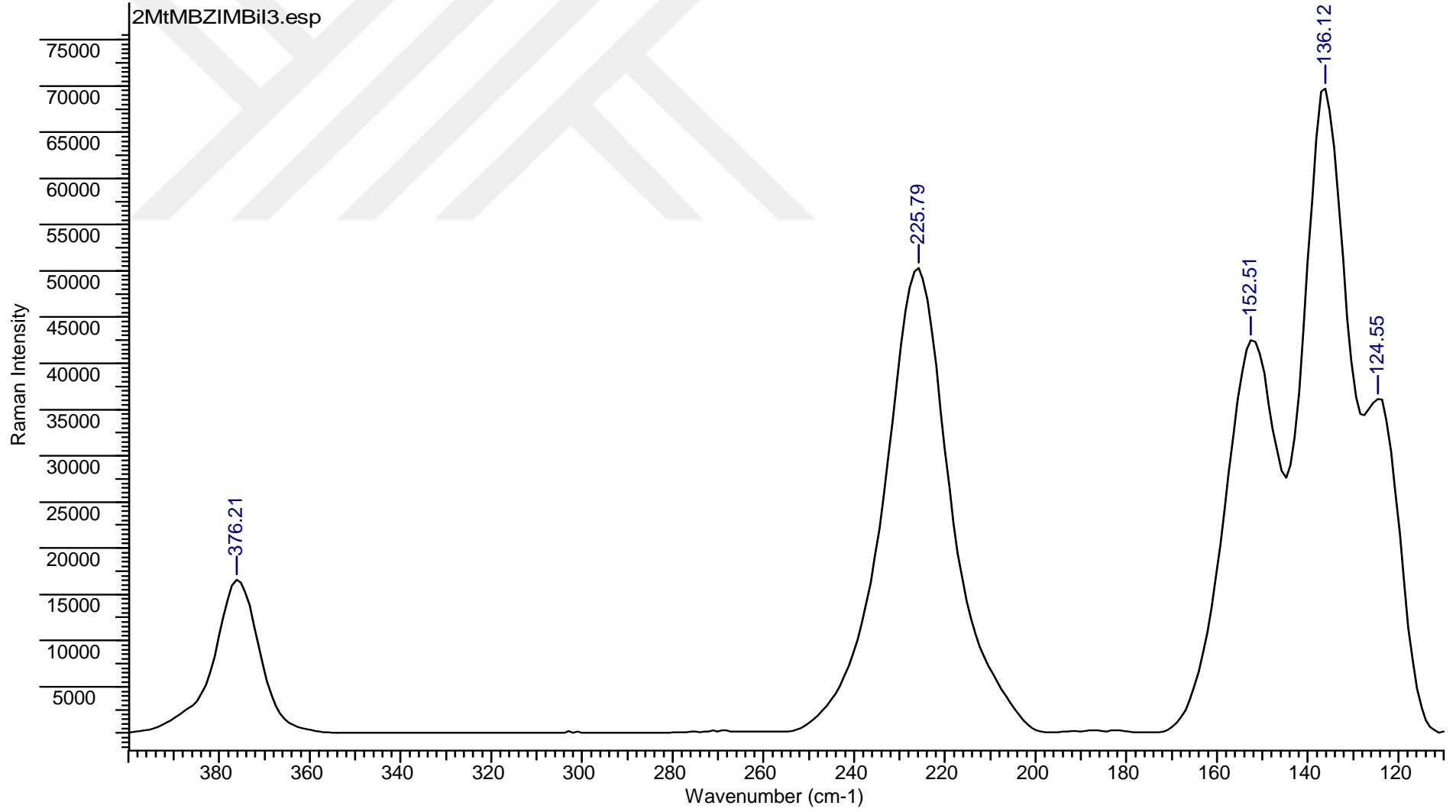
Şekil 7. 8  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3 \cdot \text{aseton}]$  (1) bileşiğinin raman spektrumu



Şekil 7. 9  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_2 \cdot \text{aseton}]$  (2) bileşiğinin raman spektrumu



Şekil 7. 10  $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$  (3) bileşiğinin raman spektrumu



Şekil 7. 11  $[\text{Bi}_3(\text{MtMBZIM})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}]_2$  (4) bileşiğinin raman spektrumu

## 7.6 Termogravimetrik Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)

Termogravimetri, genel olarak bileşiklerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı ve/veya kazanımlarının belirlenmesinde kullanılır. Deney numunesi, sabit ısıtma hızında ısıtılır ve kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülüp kaydedilir. Alternatif olarak numunenin, uygun bir sabit sıcaklıkta ve belli bir zaman aralığında kütle değişimi zamanın bir fonksiyonu şeklinde ölçülüp kaydedilir. Genel olarak, deney numunesinin kütesinin değişmesine neden olan reaksiyonlar; bozunma veya yükseltgenme reaksiyonları veya bir bileşenin buharlaşmasıdır. Kütlenin zamana veya sıcaklığa karşı çizilen grafiği TG eğrisidir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak malzemenin kütesindeki değişim ve bu değişimin yayıldığı aralık malzemenin termal kararlılığının göstergesidir (Yıldız ve ark. 1997).

Sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin termogravimetrik-diferansiyel termal analizleri N<sub>2</sub> (50cm<sup>3</sup> / dk<sup>-1</sup>) ortamında 10°C.dk<sup>-1</sup> ısınma hızı ile azot gazı altında, SII TG-DTA 7200 EXSTAR Thermo Gravimetry / Differential Thermal Analyzer cihazı ile yapılmış ve grafikleri Şekil 7.12-7.16' da gösterilmiştir.

[BiCl<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>3</sub>.aseton] (1) bileşiğinin TG-DTA eğrisi incelendiğinde bileşiğin kütesinin den.%77,13 (teo.%76,70)'ünü kaybettiği görülmüştür. Bileşik 100°C' ye kadar kararlıdır. Bileşiğe ait üç bozunma basamağı mevcuttur. İlk bozunma basamağı 100-200°C sıcaklıkları arasında gerçekleşmektedir ve bileşikte bulunan aseton molekülü yapıdan ayrılmaktadır den.%5,35 (teo.%6,35)'lik kütle kaybı oluşmuştur. İkinci bozunma basamağı 200-345°C sıcaklıkları arasında gerçekleştiği görülmüştür, bileşikteki iki ligand molekülü yapıdan ayrılmaktadır den.%39,80 (teo.%39,43). Son basamak ise 345-890°C arasında gerçekleştiği görülmüştür bu basamakta bileşikteki bir ligand molekülü ve üç klor atomu yapıdan ayrılmaktadır den.%31,55 (teo.%31,35). Bileşiğin bozunma ürünü elementel bizmut katısı olarak öngörülmektedir.

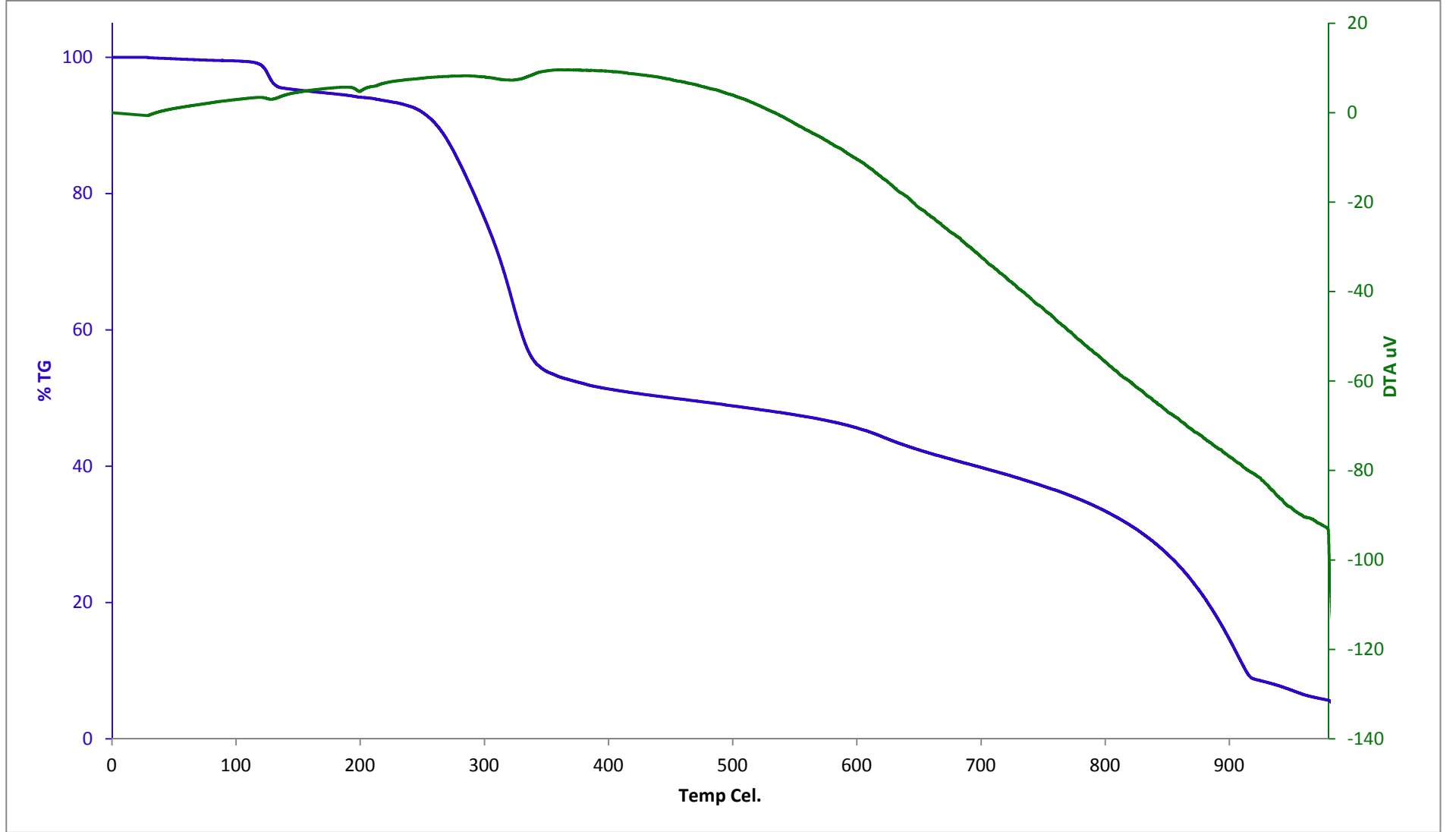
[BiCl<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>2</sub>.aseton] (2) bileşiğinin TG-DTA eğrisi incelendiğinde bileşiğin kütesinin den.%71,99 (teo.%71,52)'ünü kaybettiği görülmüştür. Bileşik 107°C' ye kadar kararlıdır. Bileşiğe ait üç bozunma basamağı mevcuttur. İlk bozunma basamağı 107-185°C sıcaklıkları arasında gerçekleşmektedir ve bileşikte bulunan aseton molekülü yapıdan ayrılmaktadır den.%8,02 (teo.%7,91)'lik kütle kaybı oluşmuştur. İkinci bozunma basamağı 185-345°C sıcaklıkları arasında gerçekleştiği görülmüştür, bileşikteki bir ligand molekülü ve bir klor atomu yapıdan ayrılmaktadır den.%29,67 (teo.%29,36). Son basamak ise 345-885°C

arasında gerçekleştiği görülmüştür bu basamakta bileşikteki bir ligand molekülü ve iki klor atomu yapıdan ayrılmaktadır den.%34,30 (teo.%34,22). Bileşiğin bozunma ürünü elementel bizmut katısı olarak öngörülmektedir.

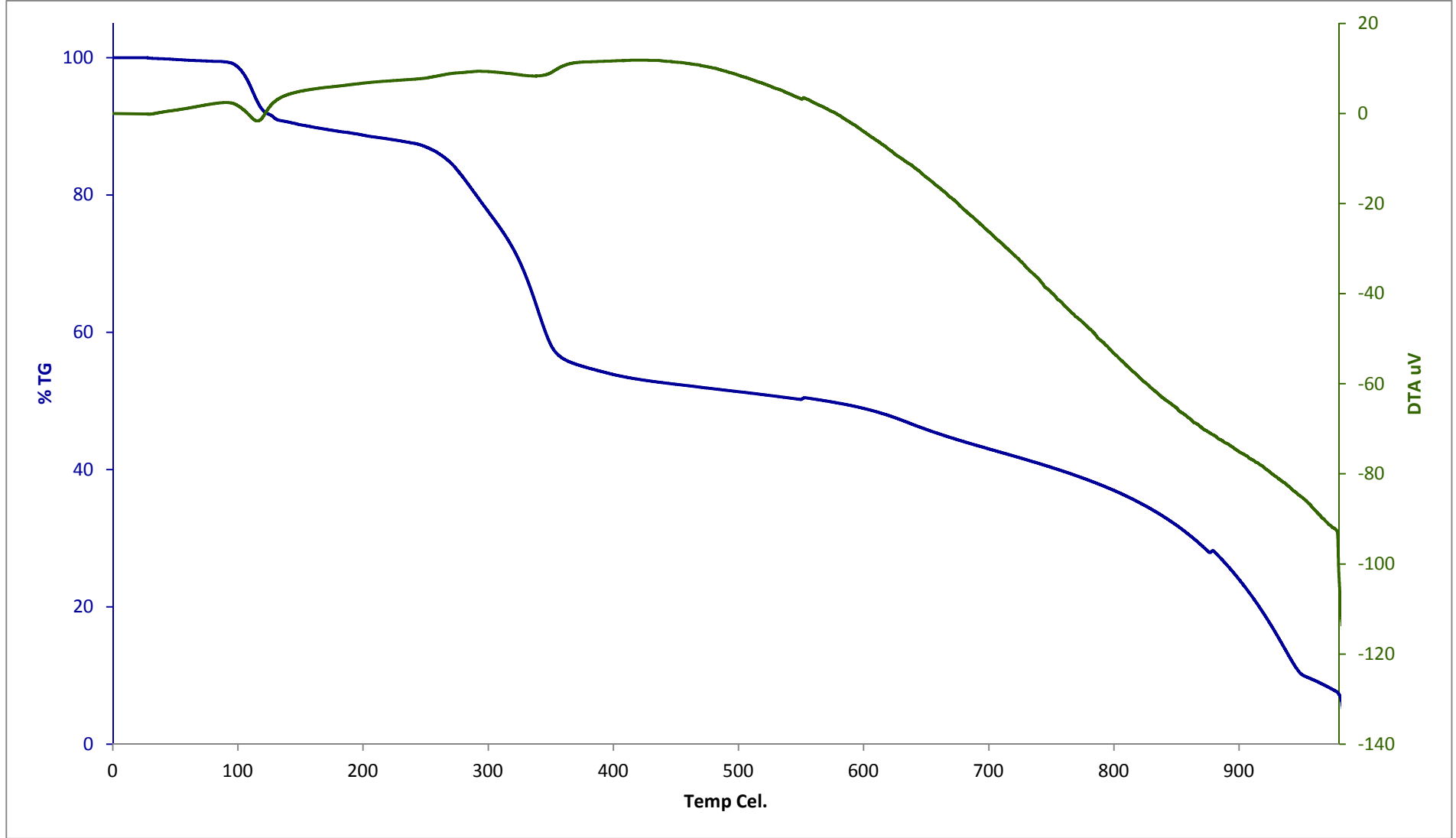
$[BiBr_2(\mu_2-Br)(MtMBZIM)_2]_2$  (**3**) bileşiğinin TG-DTA eğrisi incelendiğinde bileşiğin kütlesinin den.%99,99 (teo.%100)'n kaybettiği görülmüştür. Bileşik 95°C' ye kadar kararlıdır. Bileşiğe ait tek bozunma basamağı mevcuttur. Bu bozunma basamağı 95-868°C sıcaklıkları arasında gerçekleşmektedir ve bileşikte bulunan dört ligand molekülü, altı iyot atomu ve iki bizmut atomu yapıdan ayrılmaktadır den.%99,99 (teo.%100)'lik kütle kaybı oluşmuştur.

$[BiI_3(MtMBZIM)_2.CH_3OH]_2$  (**4**) bileşiğinin TG-DTA eğrisi incelendiğinde bileşiğin kütlesinin den.%92,01 (teo.%89,17)'n kaybettiği görülmüştür. Bileşik 84°C' ye kadar kararlıdır. Bileşiğe ait iki bozunma basamağı mevcuttur. İlk bozunma basamağı 84-215°C sıcaklıkları arasında gerçekleşmektedir ve bileşikte bulunan metanol molekülü yapıdan ayrılmaktadır den.%1,64 (teo.%1,65)'lik kütle kaybı oluşmuştur. İkinci bozunma basamağı 215-802°C sıcaklıkları arasında gerçekleştiği görülmüştür, bileşikteki dört ligand molekülü, altı iyot atomu ve bir bizmut atomu yapıdan ayrılmaktadır den.%90,37 (teo.%87,52). Bileşiğin bozunma ürünü elementel bizmut katısı olarak öngörülmektedir.

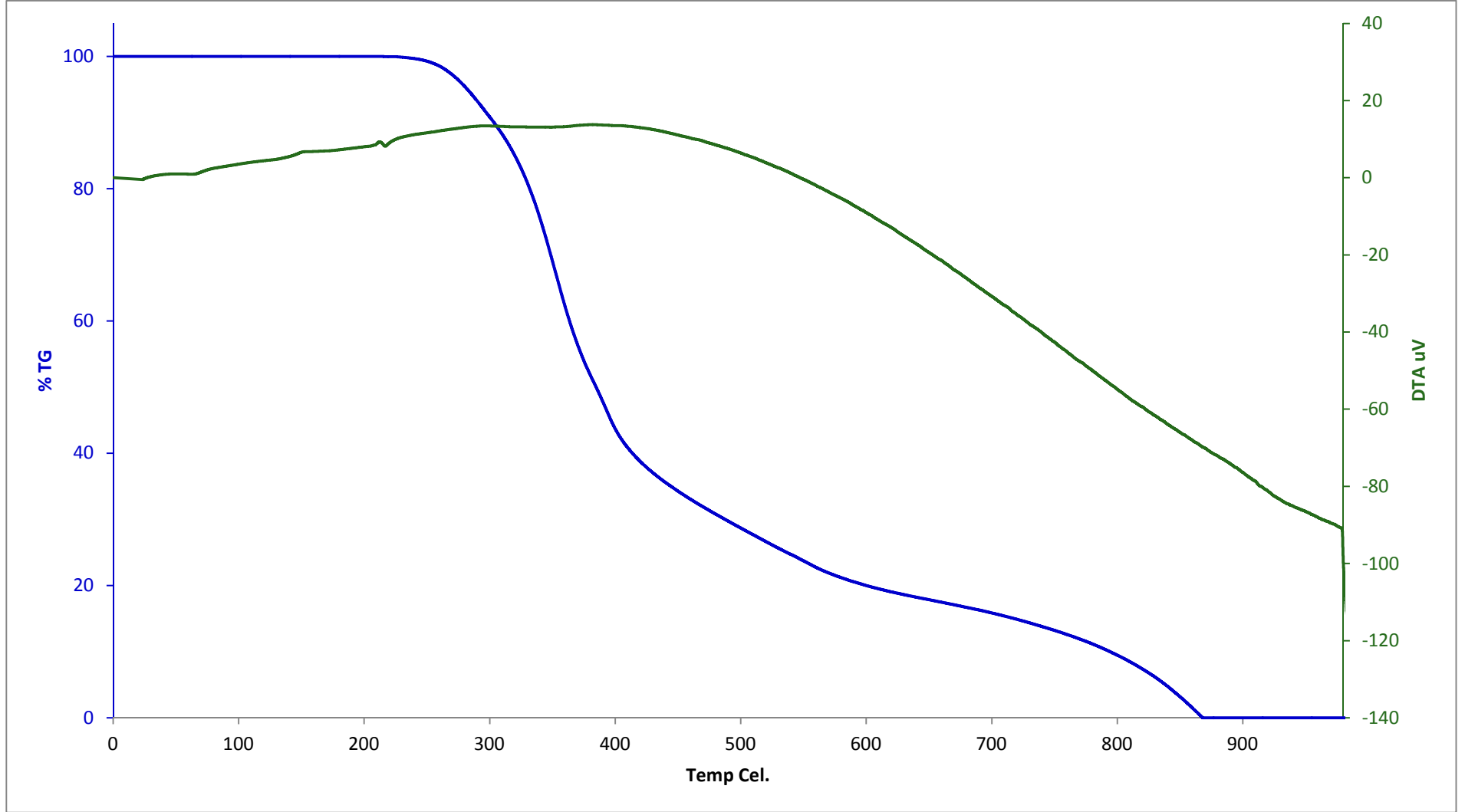




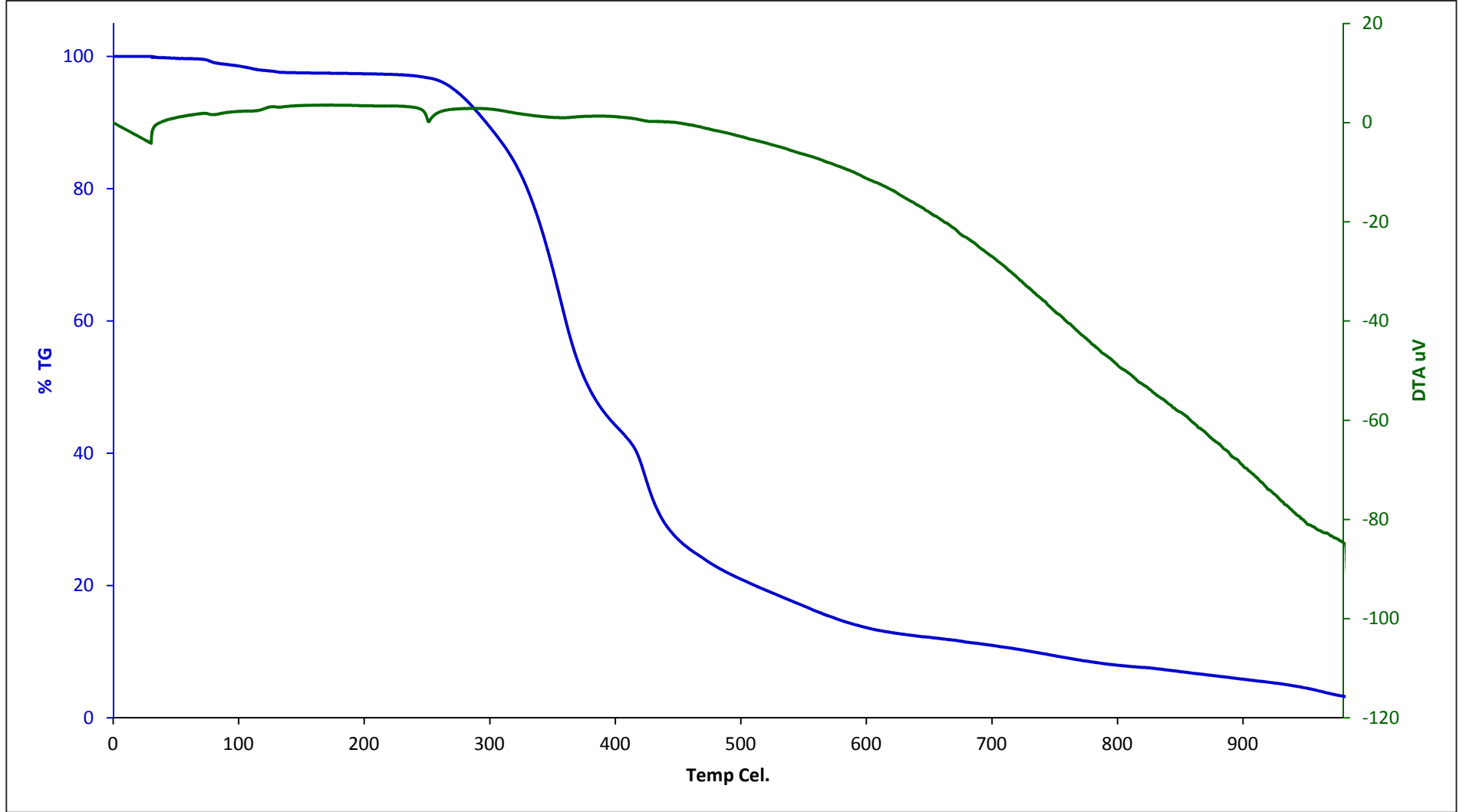
Şekil 7. 12 [BiCl<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>3</sub>.aseton] (1) bileşiğinin TG-DTA eğrisi



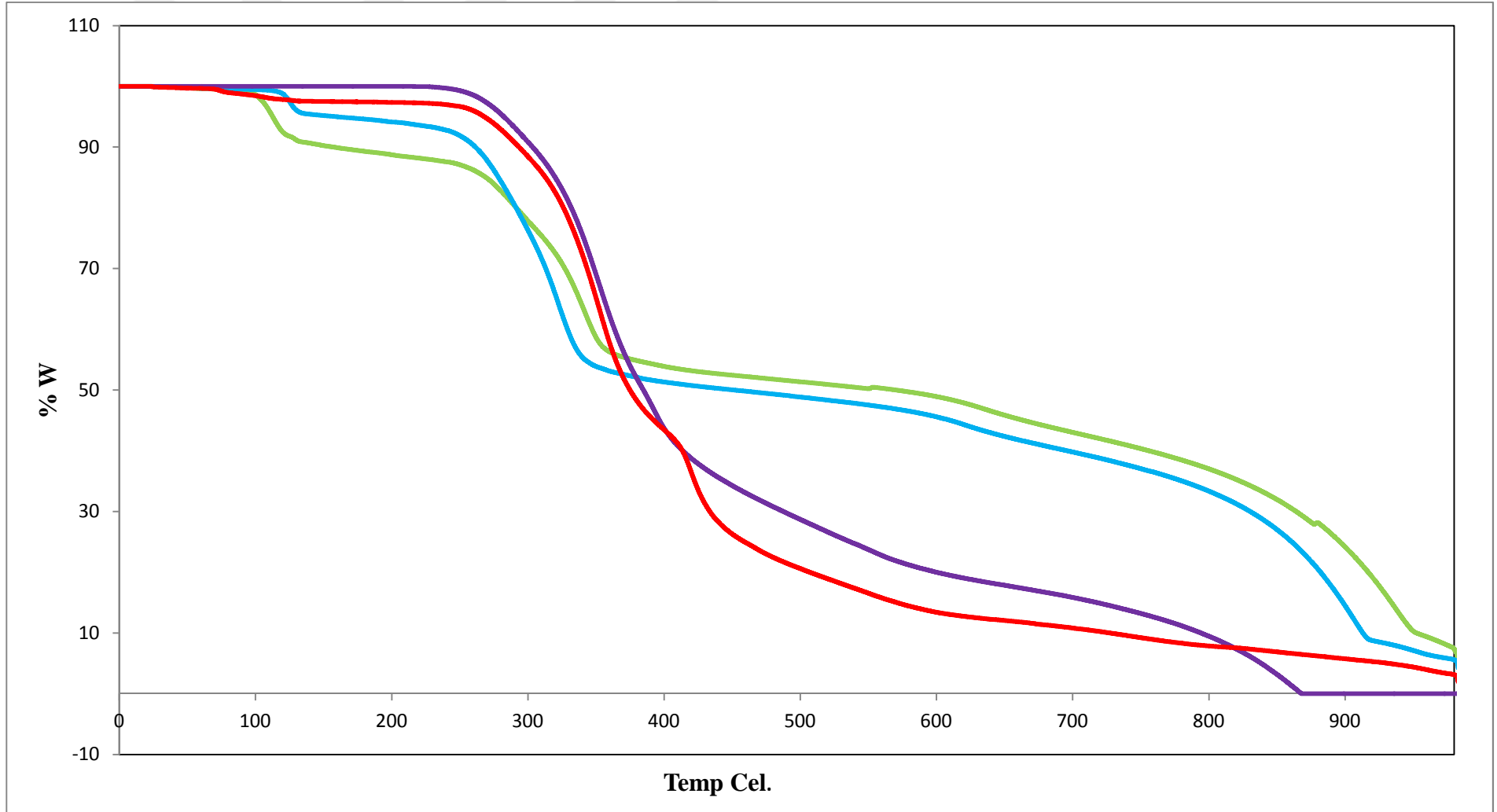
Şekil 7. 13  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_2 \cdot \text{aseton}] (2)$  bileşiğinin TG-DTA eğrisi



Şekil 7. 14  $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$  (3) bileşiğinin TG-DTA eğrisi



Şekil 7. 15  $[\text{BiI}_3(\text{MtMBZIM})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}]_2$  (4) bileşiğinin TG-DTA eğrisi

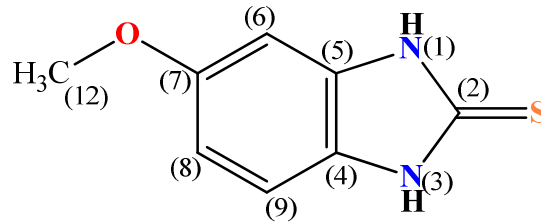


Şekil 7. 16 Sentezlenen yeni bizmut(III) bileşiklerinin  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3 \cdot \text{aseton}]$  (1) (●),  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_2 \cdot \text{aseton}]$  (2) (●),  $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$  (3) (●),  $[\text{BiI}_3(\text{MtMBZIM})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}]_2$  (4) (●) TG-DTA eğrileri

## 7.7 $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR Spektroskopisi

Nükleer magnetik rezonans (NMR) spektroskopisi, moleküllerde ki atomların elektromagnetik ışımının belli bir bölgesini soğurmaları olayının gözlenmesine dayanır. Mor ötesi ve kırmızı ötesi ışımalarını soğurarak elektronik ve titreşme düzeylerinin uyarılmasıyla ortaya çıktığı gibi , NMR spektrumları da bazı atom çekirdekleri tarafından elektromagnetik ışımının radyo dalgaları(radyofrekansı, kısaca rf) bölgesinin soğurulması sonucu ortaya çıkar. Düşük enerji düzeyine karşılık gelen durumda rf ışması soğurulursa çekirdeklerden bir kısmı daha yüksek enerji düzeyine geçerler ve yüksek enerjili durumdan tekrar düşük enerjili duruma dönerler, bu olaylar, sırasıyla soğurma (uyarma) ve durulma (relaksasyon) olarak bilinir. Soğurulan rf ışmasının frekansı, uygulanan magnetik alan şiddetiyle orantılıdır. Sonuçta, dinamik bir denge kurulur ve buna çekirdeğin magnetik rezonansı (nükleer magnetik rezonans, kısaca NMR) denir; karşılık gelen soğurma bandı bir sinyal (pik) olarak- kısaca NMR piki- kaydedilir. Bu pikleri değerlendirilerek bileşiklerin yapılarının analizi gerçekleştirilir Bir NMR spektrumu dört tür bilgi verir; Piklerin sayısı, molekülde değişik türde ki çekirdekleri belirtir. Piklerin yerleri çekirdeğin türünü ve kimyasal çevresini (onun magnetik alandan etkilenmesini belirleyen bağlar ve atomlar) gösterir. Piklerin bağıl alanları, her tür çekirdeğin bağıl sayısını belirtir. Piklerin yarıma durumu, hangi çekirdeklerin birbirinden etkilendiğini gösterir (Erdik 1993).

5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandı ve bizmut(III) halojenürler ile sentezlenen bileşiklerin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları DMSO- $d_6$  çözücüsü içerisinde ve BRUKER AVANCE III 400 MHz NMR cihazı ile alınmıştır. DMSO- $d_6$  çözücüsüne ait çözücü pikleri  $^1\text{H}$  NMR için 2,54 ppm' de  $^{13}\text{C}$  NMR için ise, 40,45 ppm' de gözlemlenmektedir. Kullanılan ligandın numaralandırılmış molekül yapısı Şekil 7.17' de, ligand ve bileşiklerin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları Şekil 7.18-7.27' da verilmiştir.



Şekil 7. 17 Kullanılan ligandın numaralandırılmış molekül yapısı

5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandının  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda liganda ait amin ( $\text{N}^1\text{H}$  ve  $\text{N}^3\text{H}$ ) gruplarındaki hidrojenlerin 12,40-12,44 ppm aralığında pik verdiği belirlenmiştir. Ligandın benzen halkasında bulunan  $\text{C}^6\text{H}$  ve  $\text{C}^9\text{H}$  karbonlarında ki hidrojenler 7,06-7,08 ppm aralığında dublet pik,  $\text{C}^8\text{H}$  karbonunda ki hidrojen 6,71-6,77 ppm aralığında multipler pik ve metoksi grubunda ki  $\text{C}^{12}\text{H}$  karbonunda ki hidrojen ise 3,77 ppm' de singlet pik vermektedir. 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3.\text{aseton}]$  (**1**) bileşiği için  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda ki kimyasal kayma değerleri amin grubunda ki hidrojenler için 12,43-12,47 ppm aralığında dublet, benzen halkasında bulunun karbonlardaki ( $\text{C}^6\text{H}$  ve  $\text{C}^9\text{H}$ ) hidrojenler için 7,05-7,07 ppm' de multipler pik,  $\text{C}^8\text{H}$  karbondaki hidrojenin 6,70-6,78 ppm aralığında multipler pik ve metoksi grubunda bulunan  $\text{C}^{12}\text{H}$  karbonunda bulunan hidrojenin 3,76 ppm' de singlet pik verdiği tespit edilmiştir.  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{aseton}]$  (**2**) bileşiği için  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda ki kimyasal kayma değerleri amin grubunda ki hidrojenler için 12,42-12,46 ppm aralığında dublet, benzen halkasında bulunun karbonlardaki ( $\text{C}^6\text{H}$  ve  $\text{C}^9\text{H}$ ) hidrojenler için 7,05-7,07 ppm' de multipler pik,  $\text{C}^8\text{H}$  karbondaki hidrojenin 6,71-6,76 ppm aralığında multipler pik ve metoksi grubunda bulunan  $\text{C}^{12}\text{H}$  karbonunda bulunan hidrojenin 3,76 ppm' de singlet pik verdiği tespit edilmiştir.  $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$  (**3**) bileşiği için  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda ki kimyasal kayma değerleri amin grubunda ki hidrojenler için 12,43-12,46 ppm aralığında dublet, benzen halkasında bulunun karbonlardaki ( $\text{C}^6\text{H}$  ve  $\text{C}^9\text{H}$ ) hidrojenler için 7,06-7,08 ppm' de multipler pik,  $\text{C}^8\text{H}$  karbondaki hidrojenin 6,71-6,76 ppm aralığında multipler pik ve metoksi grubunda bulunan  $\text{C}^{12}\text{H}$  karbonunda bulunan hidrojenin 3,77 ppm' de singlet pik verdiği tespit edilmiştir.  $[\text{BiI}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{CH}_3\text{OH}]_2$  (**4**) bileşiği için  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda ki kimyasal kayma değerleri amin grubunda ki hidrojenler için 12,43-12,47 ppm aralığında dublet, benzen halkasında bulunun karbonlardaki ( $\text{C}^6\text{H}$  ve  $\text{C}^9\text{H}$ ) hidrojenler için 7,06-7,08 ppm' de multipler pik,  $\text{C}^8\text{H}$  karbondaki hidrojenin 6,71-6,76 ppm aralığında multipler pik ve metoksi grubunda bulunan  $\text{C}^{12}\text{H}$  karbonunda bulunan hidrojenin 3,77 ppm' de singlet pik verdiği tespit edilmiştir.

5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandının  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda liganda ait  $\text{C}=\text{S}$ ' de ki karbon atomu 168,70 ppm' de pik verdiği belirlenmiştir. Ligandın  $\text{C}^4$  karbonu 127,32 ppm' de,  $\text{C}^5$  karbonu 134,00 ppm' de,  $\text{C}^6$  karbonu 95,38 ppm' de,  $\text{C}^7$  karbonu 156,69 ppm' de,  $\text{C}^8$  karbonu 110,67 ppm' de ve  $\text{C}^9$  karbonu 110,92 ppm' de ve metoksi grubunda ki  $\text{C}^{12}$  karbonun 56,46' da pik verdiği belirlenmiştir. 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandının bizmut(III) klorür ile oluşturduğu  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3.\text{aseton}]$  (**1**) bileşiği için  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda ki kimyasal kayma değerleri  $\text{C}=\text{S}$ ' de ki karbon atomu için, 168,70 ppm'

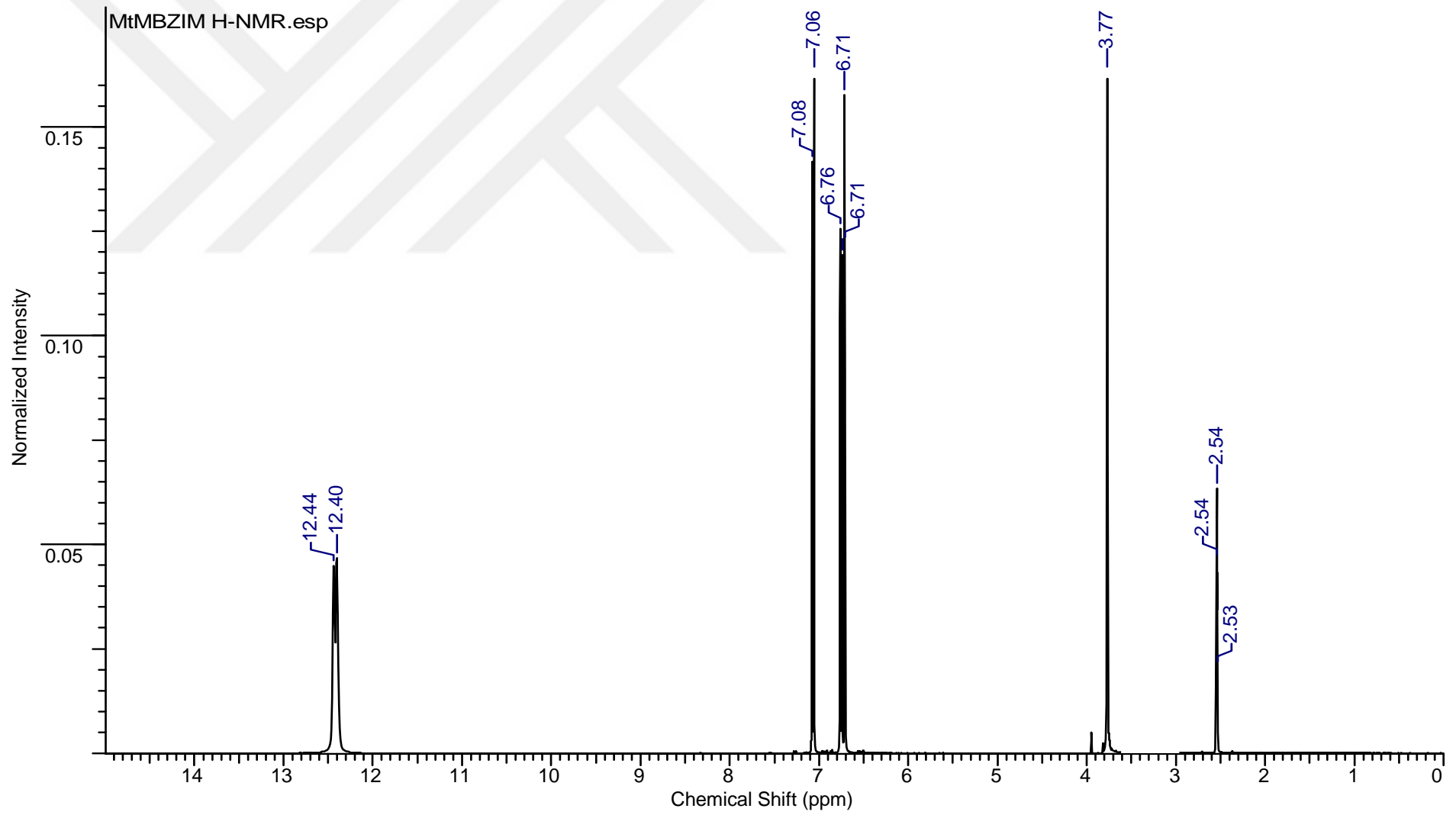
de pik verdiği belirlenmiştir. Ligandın C<sup>4</sup> karbonu 127,30 ppm' de, C<sup>5</sup> karbonu 134,02 ppm' de, C<sup>6</sup> karbonu 95,39 ppm' de, C<sup>7</sup> karbonu 156,69 ppm' de, C<sup>8</sup> karbonu 110,67 ppm' de ve C<sup>9</sup> karbonu 110,93 ppm' de ve metoksi grubunda ki C<sup>12</sup> karbonu 56,49' da pik verdiği belirlenmiştir. [BiCl<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>2</sub>.aseton] (2) bileşiği için <sup>13</sup>C NMR spektrumunda ki kimyasal kayma değerleri C=S' de ki karbon atomu için, 168,38 ppm' de pik verdiği belirlenmiştir. Ligandın C<sup>4</sup> karbonu 127,35 ppm' de, C<sup>5</sup> karbonu 134,02 ppm' de, C<sup>6</sup> karbonu 95,41 ppm' de, C<sup>7</sup> karbonu 156,71 ppm' de, C<sup>8</sup> karbonu 110,75 ppm' de ve C<sup>9</sup> karbonu 110,99 ppm' de ve metoksi grubunda ki C<sup>12</sup> karbonu 56,51' da pik verdiği belirlenmiştir. [BiBr<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-Br)(MtMBZIM)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (3) bileşiği için <sup>13</sup>C NMR spektrumunda ki kimyasal kayma değerleri C=S' de ki karbon atomu için, 168,18 ppm' de pik verdiği belirlenmiştir. Ligandın C<sup>4</sup> karbonu 127,14 ppm' de, C<sup>5</sup> karbonu 133,82 ppm' de, C<sup>6</sup> karbonu 95,20 ppm' de, C<sup>7</sup> karbonu 156,50 ppm' de, C<sup>8</sup> karbonu 110,55 ppm' de ve C<sup>9</sup> karbonu 110,79 ppm' de ve metoksi grubunda ki C<sup>12</sup> karbonu 56,31' da pik verdiği belirlenmiştir. [BiI<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>2</sub>. CH<sub>3</sub>OH]<sub>2</sub> (4) bileşiği için <sup>13</sup>C NMR spektrumunda ki kimyasal kayma değerleri C=S' de ki karbon atomu için, 168,43 ppm' de pik verdiği belirlenmiştir. Ligandın C<sup>4</sup> karbonu 127,30 ppm' de, C<sup>5</sup> karbonu 134,00 ppm' de, C<sup>6</sup> karbonu 95,40 ppm' de, C<sup>7</sup> karbonu 156,71 ppm' de, C<sup>8</sup> karbonu 110,76 ppm' de ve C<sup>9</sup> karbonu 110,98 ppm' de ve metoksi grubunda ki C<sup>12</sup> karbonu 56,53' da pik verdiği belirlenmiştir.



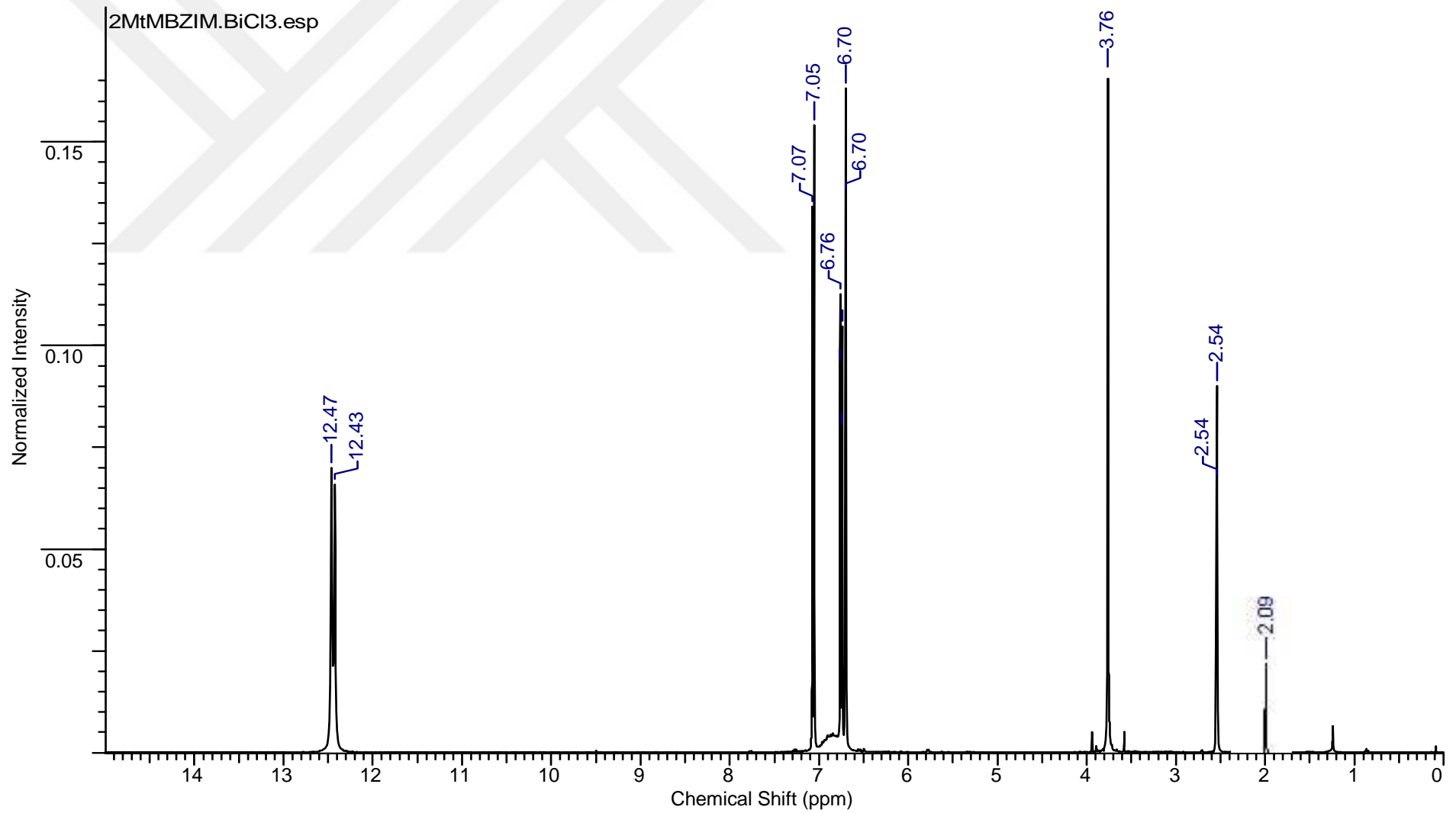
**Çizelge 7. 4** Kullanılan ligand ve sentezlenen bileşiklerin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)

Bileşik	$^1\text{H}$ NMR (ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR (ppm)
<b>MtMBZIM</b>	12,40-12,44 (d, 2H, $\text{N}^1\text{H}$ ve $\text{N}^3\text{H}$ ; amin protonu) 7,06-7,08 (d, 2H, $\text{C}^6\text{H}$ ve $\text{C}^9\text{H}$ MtMBZIM) 6,71-6,77 (m, 1H, $\text{C}^8\text{H}$ MtMBZIM) 3,77 (s, 1H, $\text{C}^{12}\text{H}$ ; metoksi protonu)	168,70 ( $\text{C}^2$ ) 127,32 ( $\text{C}^4$ ) 134,00 ( $\text{C}^5$ ) 95,38 ( $\text{C}^6$ ) 156,69 ( $\text{C}^7$ ) 110,67 ( $\text{C}^8$ ) 110,92 ( $\text{C}^9$ ) 56,49 ( $\text{C}^{12}$ metoksi grubu)
<b>[BiCl<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>3</sub>.aseton] (1)</b>	12,43-12,47 (d, 2H, $\text{N}^1\text{H}$ ve $\text{N}^3\text{H}$ ; amin protonu) 7,05-7,07 (d, 2H, $\text{C}^6\text{H}$ ve $\text{C}^9\text{H}$ MtMBZIM) 6,70-6,78 (m, 1H, $\text{C}^8\text{H}$ MtMBZIM) 3,76 (s, 1H, $\text{C}^{12}\text{H}$ ; metoksi protonu)	168,70 ( $\text{C}^2$ ) 127,32 ( $\text{C}^4$ ) 134,02 ( $\text{C}^5$ ) 95,39 ( $\text{C}^6$ ) 156,69 ( $\text{C}^7$ ) 110,67 ( $\text{C}^8$ ) 110,93 ( $\text{C}^9$ ) 56,49 ( $\text{C}^{12}$ metoksi grubu)
<b>[BiCl<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>2</sub>.aseton] (2)</b>	12,42-12,46 (d, 2H, $\text{N}^1\text{H}$ ve $\text{N}^3\text{H}$ ; amin protonu) 7,05-7,07 (d, 2H, $\text{C}^6\text{H}$ ve $\text{C}^9\text{H}$ MtMBZIM) 6,71-6,76 (m, 1H, $\text{C}^8\text{H}$ MtMBZIM) 3,76 (s, 1H, $\text{C}^{12}\text{H}$ ; metoksi protonu)	168,38 ( $\text{C}^2$ ) 127,35 ( $\text{C}^4$ ) 134,02 ( $\text{C}^5$ ) 95,41 ( $\text{C}^6$ ) 156,71 ( $\text{C}^7$ ) 110,75 ( $\text{C}^8$ ) 110,99( $\text{C}^9$ ) 56,51 ( $\text{C}^{12}$ metoksi grubu)

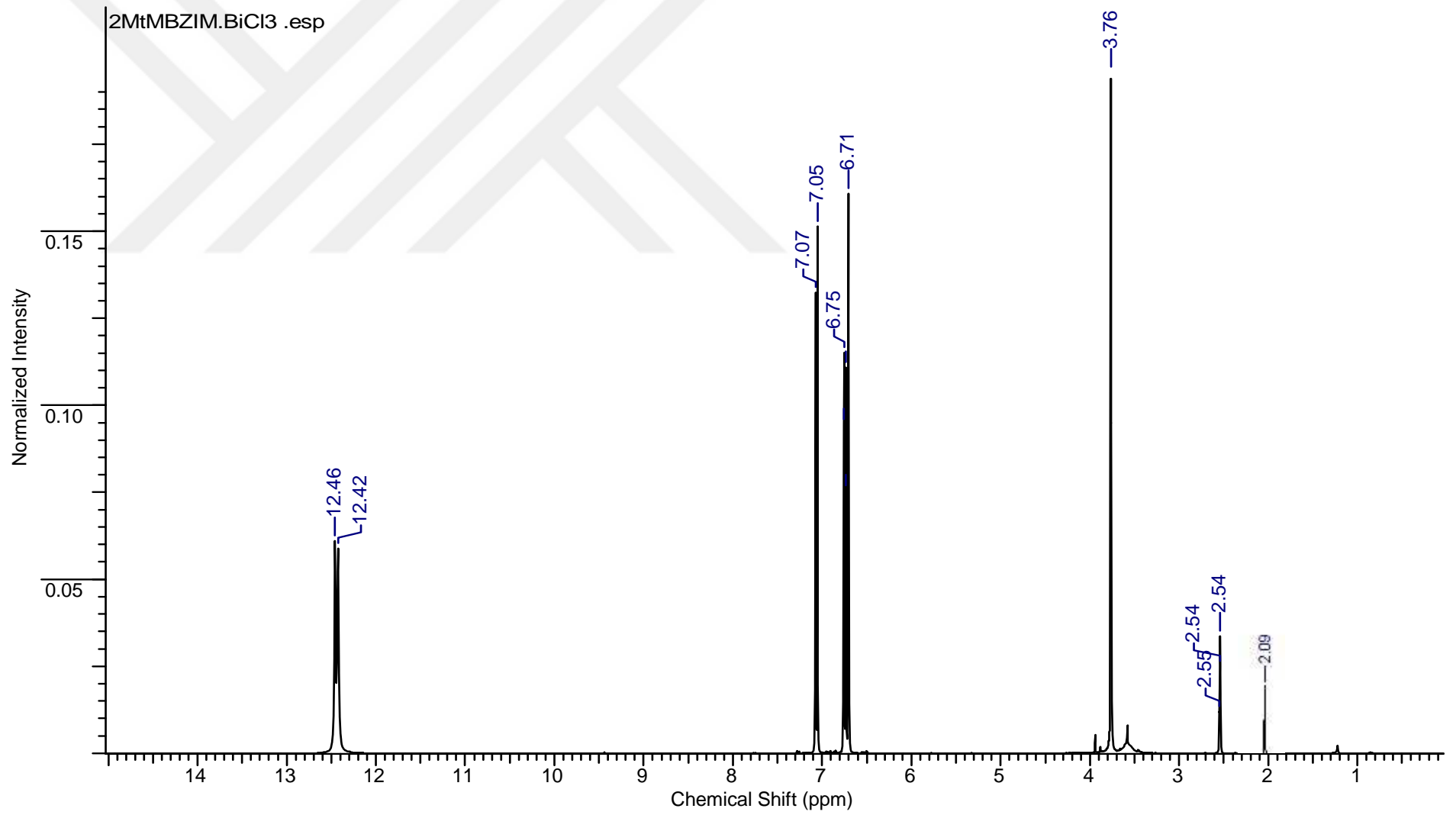
<p><b>[BiBr<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-Br)(MtMBZIM)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (3)</b></p>	<p>12,43-12,47 (d, 2H, N<sup>1</sup>H ve N<sup>3</sup>H; amin protonu)  7,05-7,08 (d, 2H, C<sup>6</sup>H ve C<sup>9</sup>H MtMBZIM)  6,71-6,76 (m, 1H, C<sup>8</sup>H MtMBZIM)  3,77 (s, 1H, C<sup>12</sup>H; metoksi protonu)</p>	<p>168,18 (C<sup>2</sup>)  127,14 (C<sup>4</sup>)  133,82(C<sup>5</sup>)  95,20 (C<sup>6</sup>)  156,50 (C<sup>7</sup>)  110,55 (C<sup>8</sup>)  110,79 (C<sup>9</sup>)  56,31(C<sup>12</sup> metoksi grubu)</p>
<p><b>[BiI<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>2</sub>. CH<sub>3</sub>OH]<sub>2</sub> (4)</b></p>	<p>12,43-12,46 (d, 2H, N<sup>1</sup>H ve N<sup>3</sup>H; amin protonu)  7,06-7,08 (d, 2H, C<sup>6</sup>H ve C<sup>9</sup>H MtMBZIM)  6,71-6,76 (m, 1H, C<sup>8</sup>H MtMBZIM)  3,77 (s, 1H, C<sup>12</sup>H; metoksi protonu)</p>	<p>168,43(C<sup>2</sup>)  127,30 (C<sup>4</sup>)  134,00 (C<sup>5</sup>)  95,40 (C<sup>6</sup>)  156,71 (C<sup>7</sup>)  110,76(C<sup>8</sup>)  110,98 (C<sup>9</sup>)  56,53(C<sup>12</sup> metoksi grubu)</p>



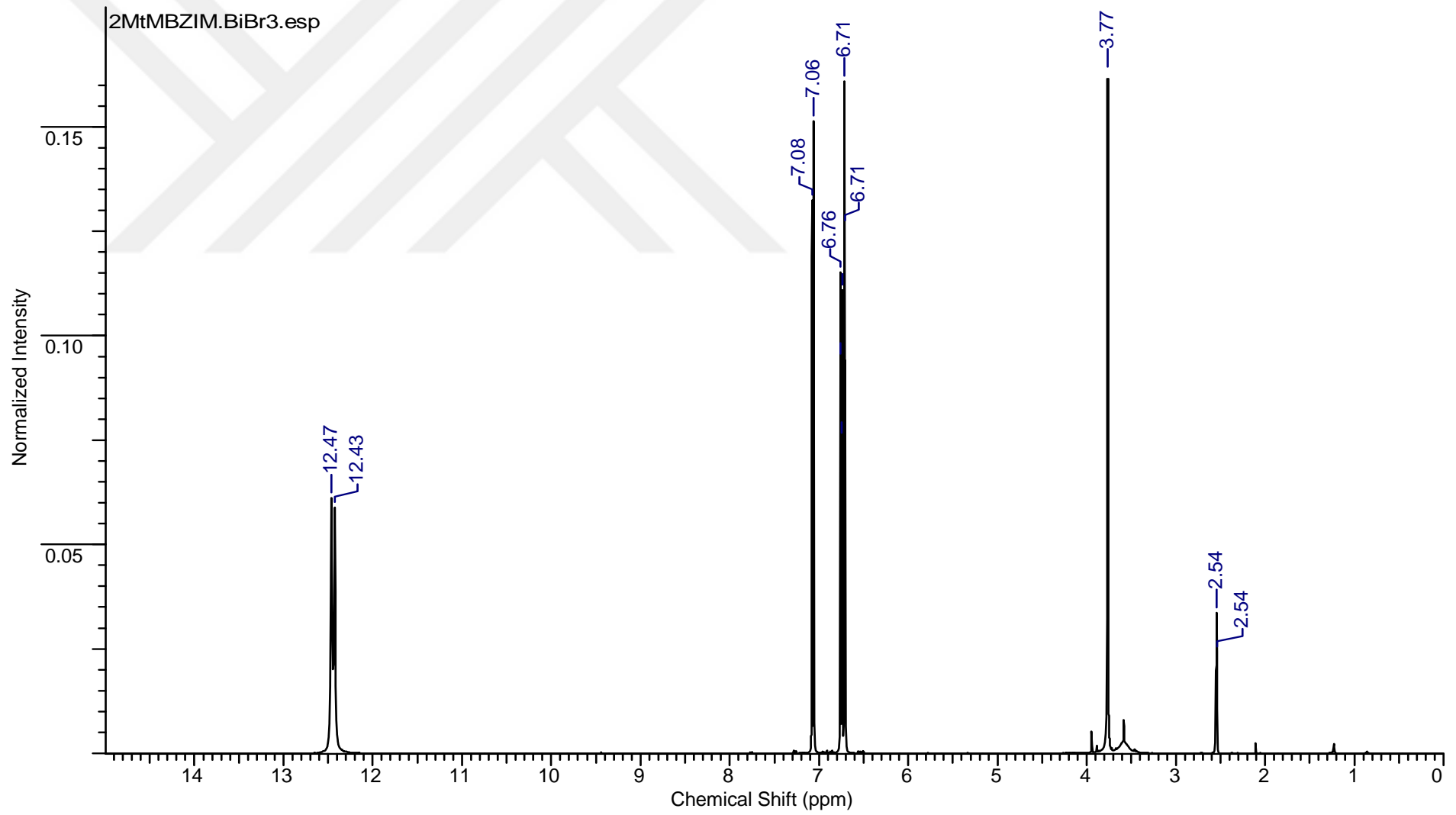
Şekil 7. 18 MtMBZIM ligandının  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



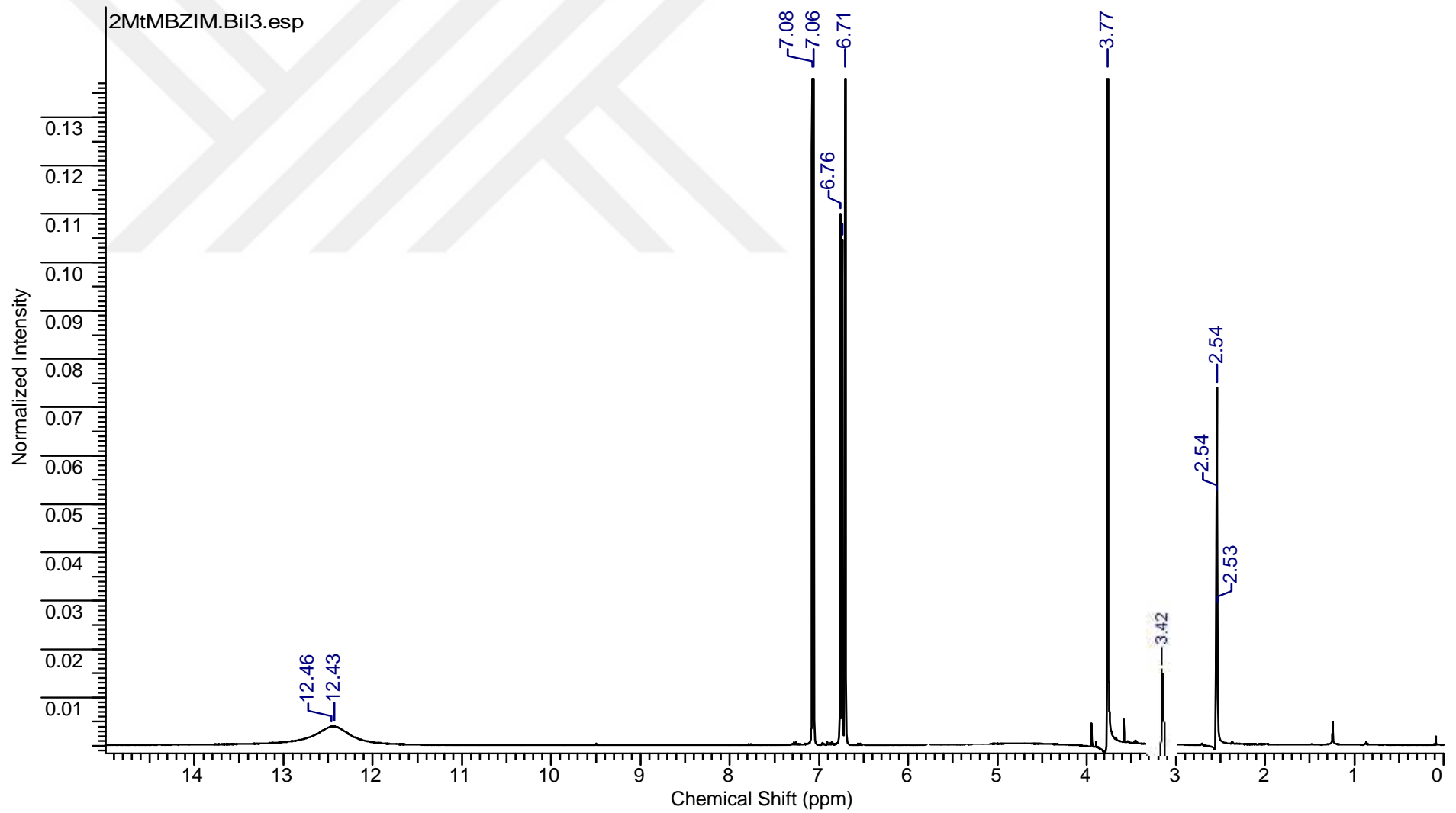
Şekil 7. 19 [BiCl<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>3</sub>.aseton] (1) bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



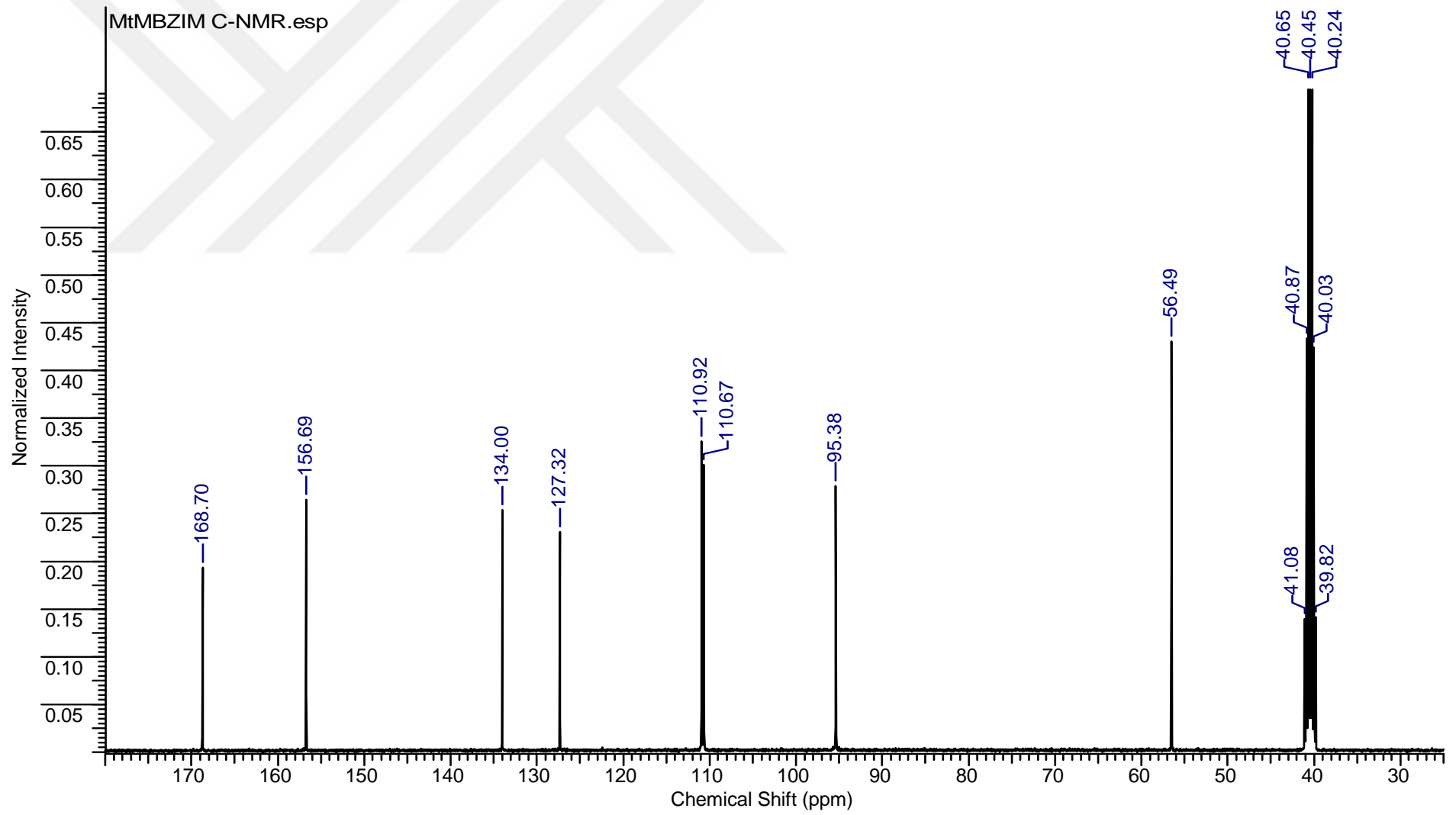
Şekil 7. 20 [BiCl<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>2</sub>.aseton] (2) bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Şekil 7. 21  $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$  (3) bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

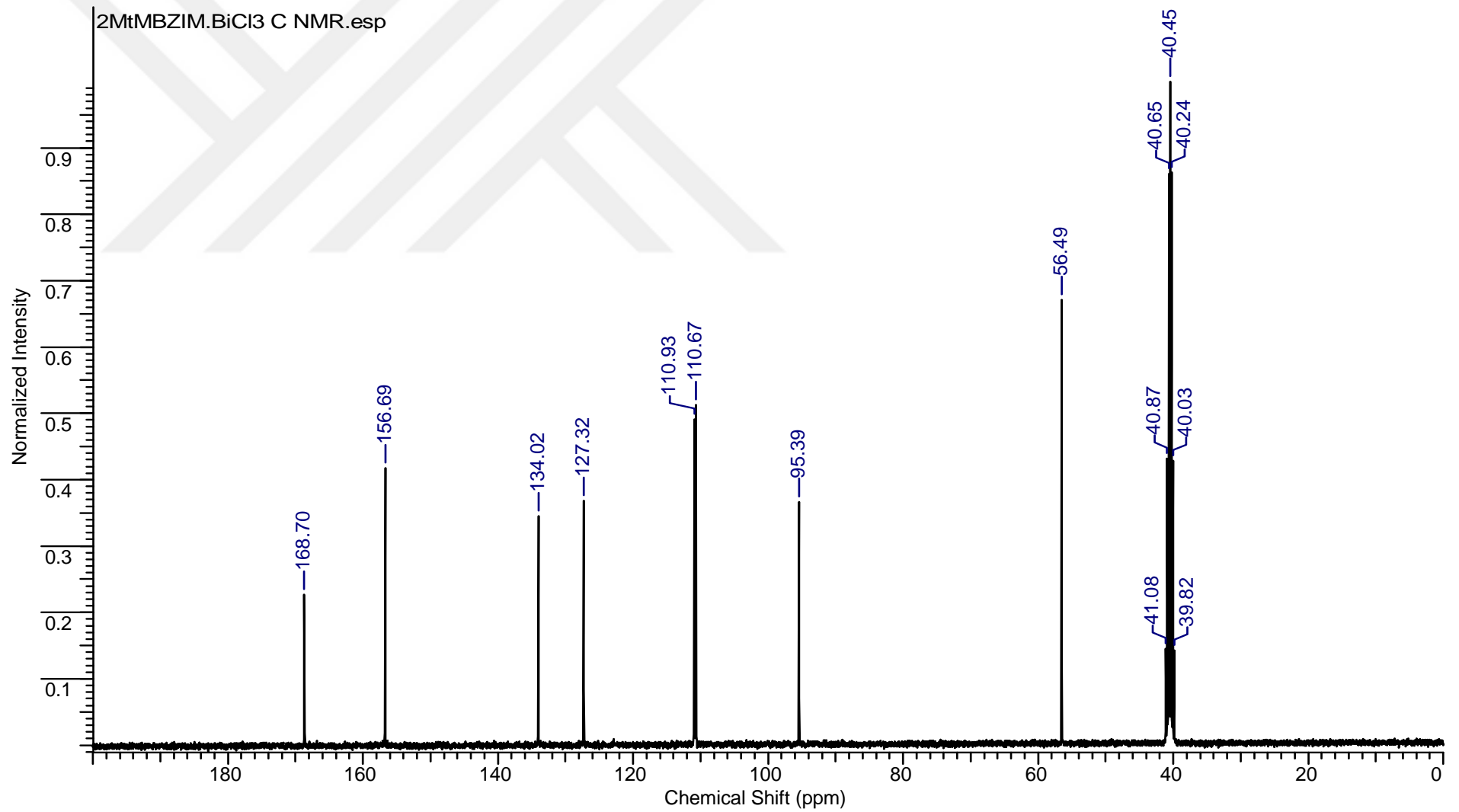


Şekil 7. 22 [BiI<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>OH]<sub>2</sub> (4) bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

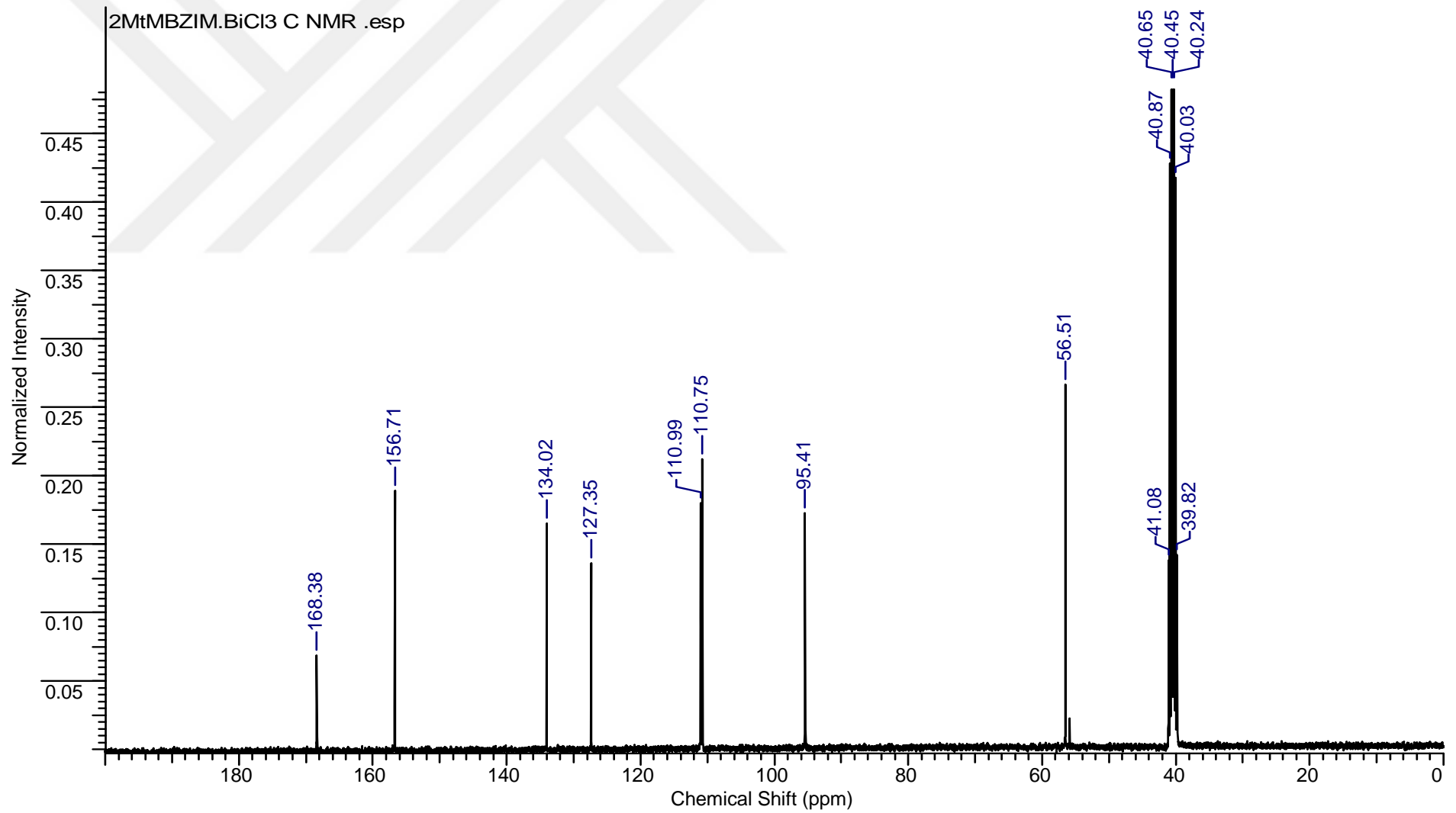


Şekil 7. 23 MtMBZIM ligandının  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

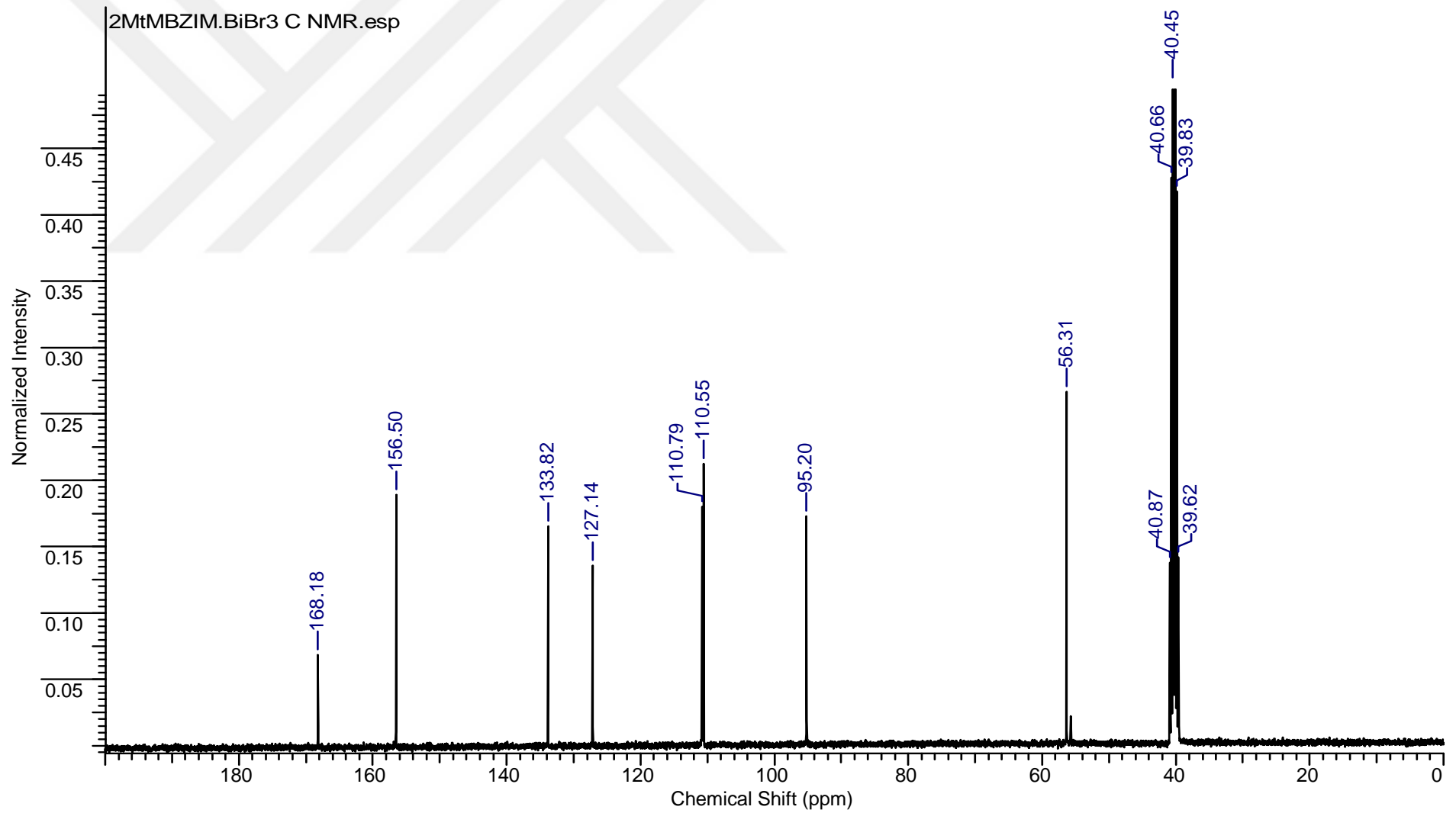




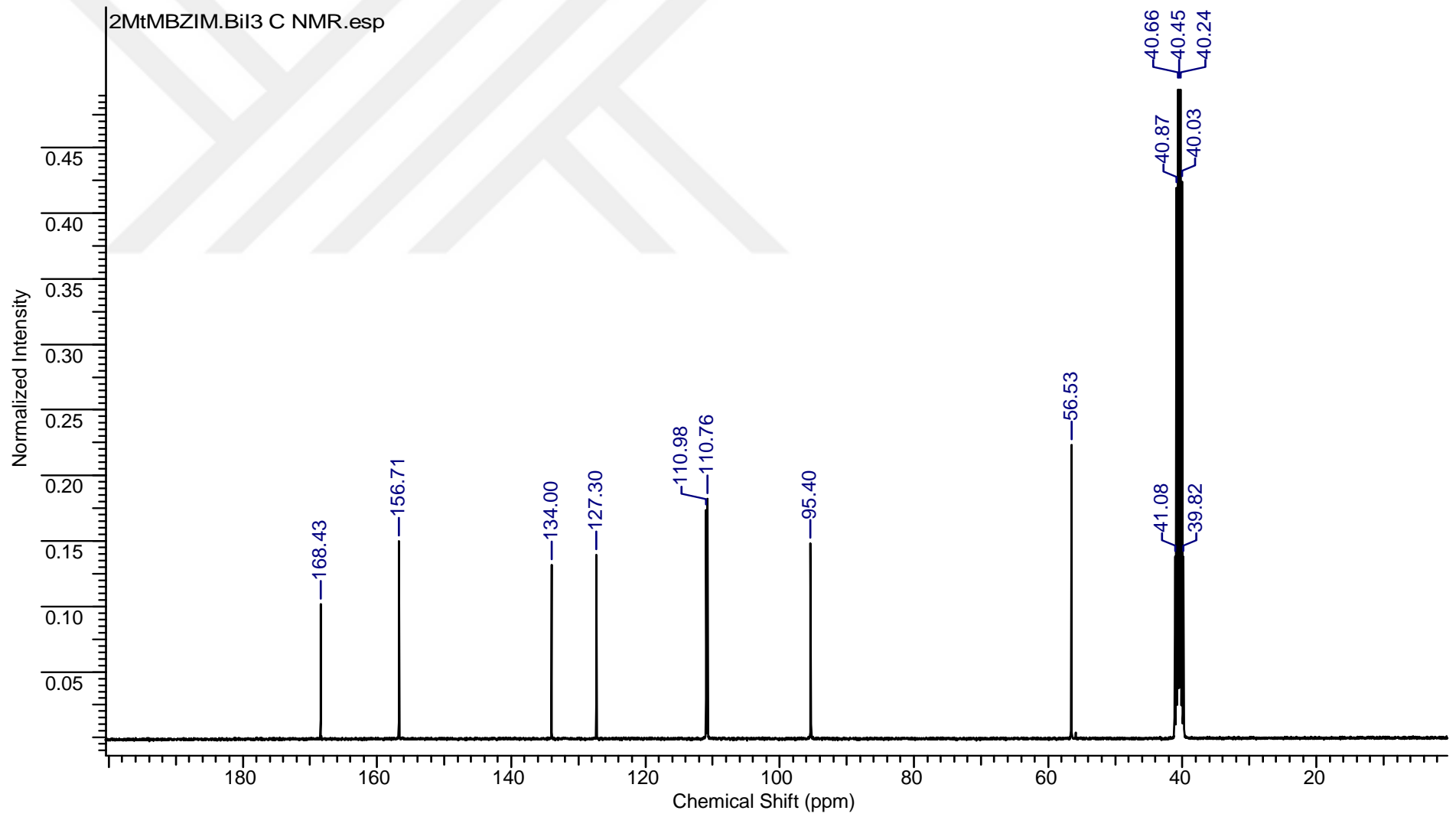
Şekil 7. 24  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3.\text{aseton}]$  (1) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



Şekil 7. 25  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{aseton}]$  (2) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



Şekil 7. 26  $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$  (3) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



Şekil 7. 27  $[\text{BiI}_3(\text{MtMBZIM})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}]_2$  (**4**) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

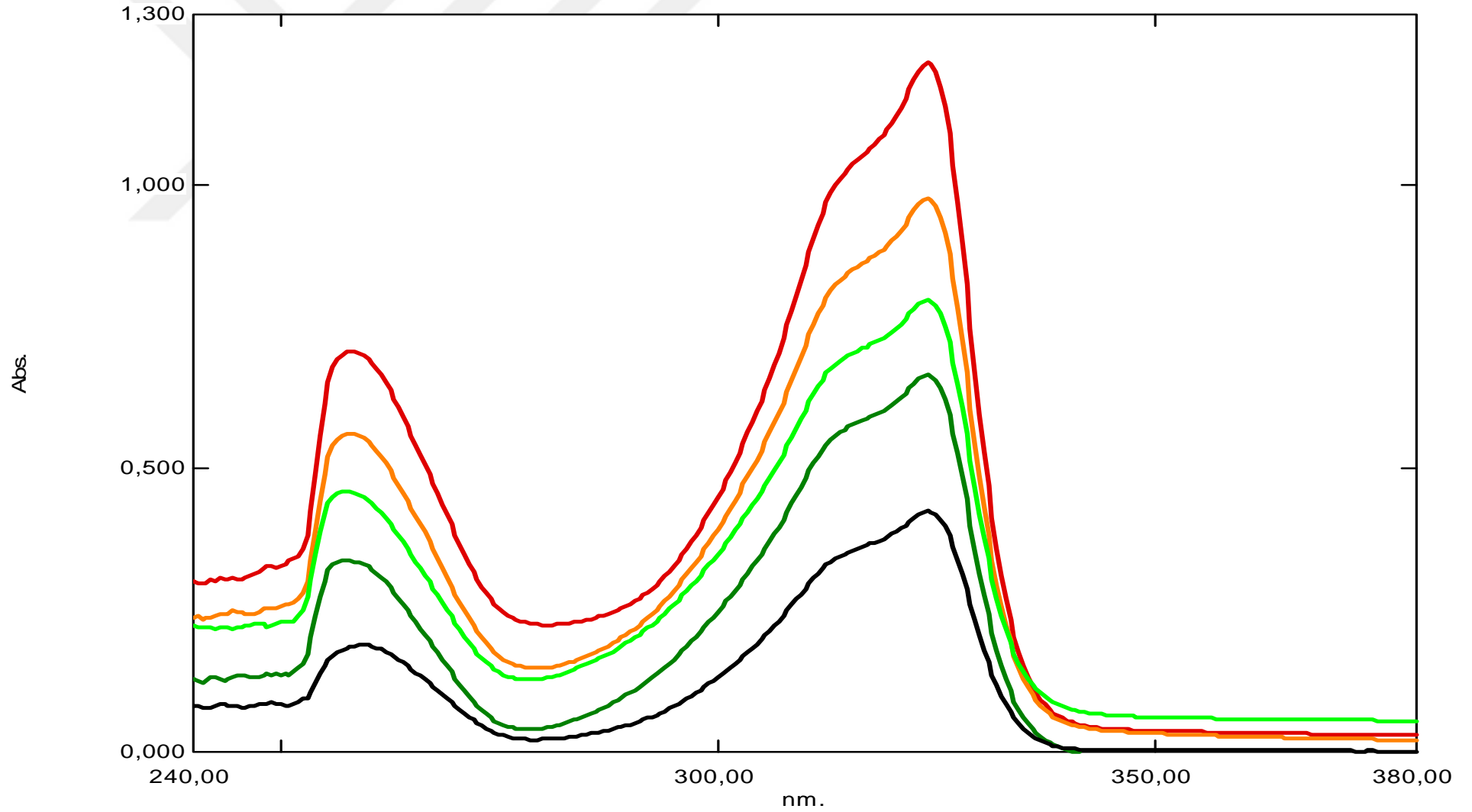
## 7.8 UV-Vis Spektroskopisi

UV-Vis (Mor ötesi-Görünür bölge) spektroskopisi, moleküllerin elektronik kuantum düzeyleri arasında ki geçişleri inceleyen spektroskopik yöntemdir. Mor ötesi-görünür bölge spektrumu, molekülde ki konjügasyonunun türü ve derecesini belirtir. Mor ötesi ışınması, dalga boyu 10-400 nm olan ışımadır ve elektromagnetik spektrumda X-ışınları ve görünür bölge arasında bulunur. 10-200 nm bölgesinde uzak mor ötesi ve 200-400 nm bölgesine mor ötesi (veya yakın mor ötesi) denir; 400-800 nm görünür bölgedir (Erdik 1993).

Kullanılan ligand ve sentezlenen bileşiklerin DMSO çözücüsü içerisinde  $8,3333 \times 10^{-6}$  molaritede ki çözeltileri hazırlanmıştır. UV spektrumları SHIMADZU UV-2600 UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak 190-600 nm dalga boyları aralığında ölçülmüş ve alınan spektrumlar Şekil 7.28' de gösterilmiştir. Ligand ve sentezlenen bileşiklerin UV spektrumu elektronik geçiş değerleri de Çizelge 7.5'te verilmiştir Bileşiklerin yapısında meydana gelen elektronik geçişler belirlenerek bu geçişler ait  $\epsilon$  değerleri hesaplanmıştır. Ligandlarda ve bileşiklerde  $\pi-\pi^*$  ( $>C=C<$ ) ve  $n-\pi^*$  ( $>C=S$ ) elektronik geçişlerinin gerçekleştiği saptanmıştır. Sentezlenen bileşiklerde ki ligandların bizmut atomuna sülfür atomu üzerinden bağlanması ile  $n-\pi^*$  ( $>C=S$ ) geçişlerinde sentezlendikleri ligandlara oranla farklılık gösterdiği belirlenmiştir.

**Çizelge 7. 5** Kullanılan ligand ve sentezlenen bileşiklerin UV spektrumu elektronik geçiş değerleri

Bileşik	Geçiş Türü	Absorbans	Dalga Boyu (nm)	$\epsilon$	$\log \epsilon$
<b>MtMBZIM</b>	$\pi-\pi^*$	0,424	324	50880,20	4,71
	$n-\pi^*$	0,189	259,50	22680,09	4,36
<b>[BiCl<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>3</sub>.aseton] (1)</b>	$\pi-\pi^*$	0,664	324	79680,32	4,90
	$n-\pi^*$	0,337	257,50	40440,16	4,61
<b>[BiCl<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>2</sub>.aseton] (2)</b>	$\pi-\pi^*$	0,797	324	95640,38	4,98
	$n-\pi^*$	0,458	257,50	54960,22	4,74
<b>[BiBr<sub>2</sub>(<math>\mu_2</math>-Br)(MtMBZIM)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (3)</b>	$\pi-\pi^*$	0,976	324	117120,47	5,07
	$n-\pi^*$	0,561	258	67320,27	4,83
<b>[BiI<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>OH]<sub>2</sub> (4)</b>	$\pi-\pi^*$	1,214	324	145680,58	5,16
	$n-\pi^*$	0,706	258	84720,34	4,93



Şekil 7. 28 — 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandı, [BiCl<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>3</sub>.aseton] (1), [BiCl<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>2</sub>.aseton] (2), [BiBr<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-Br)(MtMBZIM)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (3), [BiI<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>OH]<sub>2</sub> (4)

## 7.9 Kristal Yapı

### 7.9.1 [BiCl<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>3</sub>.aseton] (1) Bileşiğinin Kristal Yapısı

Kristal yapısı Şekil 7.29' de verilen bileşiğin bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları Çizelge 7.6 'de, kristal yapı verileri ise Çizelge 7.7'de verilmiştir. Kristalin sahip olduğu eksen uzunlukları ve açılarından kristal yapısının triklinik P-1 uzay grubunda olduğu belirlenmiştir. Merkezinde bizmut bulunan 6 koordinasyonlu düzgün sekizyüzlü geometriye sahip bu bileşik monomerik yapıdadır. [BiCl<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>3</sub>.aseton] (1) bileşiğinin merkezinde bulunan bizmut atomuna üç 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandından gelen sülfür donör atomları (S1,S2 ve S3) ve üç klor atomunun (Cl1, Cl2 ve Cl3) bağlanmasıyla düzgün sekizyüzlü geometriye sahip tek çekirdekli bileşik meydana gelmektedir. Tek çekirdekli bileşiğin merkezinde bulunan bizmut atomu çevresinde ki atomlarla oluşturduğu bağların uzunlukları; Bi1- S1: 2.9207 Å, Bi1-S2: 2.9794 Å, Bi1- S3: 2.7691 Å, Bi1-Cl1: 2.7148 Å, Bi1-Cl2: 2.5779 Å, Bi1-Cl3: 2.6717 Å olarak belirlenmiştir. Merkezdeki bizmut atomu çevresinde oluşan bağların açıları ise; S1 -Bi1-Cl1: 94.32<sup>0</sup>, S1-Bi1- Cl2: 171.17<sup>0</sup>, S1-Bi1- Cl3: 79.34<sup>0</sup>, S1-Bi1-S2: 95.66<sup>0</sup>, S1-Bi1-S3: 80.43<sup>0</sup>, S2-Bi1- Cl1: 83.51<sup>0</sup>, S2-Bi1- Cl2: 91.41<sup>0</sup>, S2-Bi1- Cl3: 92.76<sup>0</sup>, S2-Bi1-S3: 169.93<sup>0</sup>, S3-Bi1- Cl1: 87.53<sup>0</sup>, S3-Bi1- Cl2: 93.43<sup>0</sup>, S3-Bi1- Cl3: 95.59<sup>0</sup>, Cl1-Bi1-Cl2: 91.73<sup>0</sup>, Cl1-Bi1-Cl3: 172.33<sup>0</sup>, Cl2-Bi1-Cl3: 95.07<sup>0</sup> olarak belirlenmiştir. [BiCl<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>3</sub>.aseton] (1) bileşiği, merkezinde bulunan bizmut atomu çevresinde üç sülfür donör atomu (S1, S2 ve S3) ve üç klor atomunun (Cl1, Cl2 ve Cl3) merkez atomunun üzerinden geçen bir düzlem üzerinde yer almasıyla düzgün sekizyüzlü geometrinin meridyonel (mer) izomerini oluşturmaktadır. Düzgün sekizyüzlü yapıdaki monomerik bileşikler birbirlerine, hidrojen bağları ve zayıf elektrostatik etkileşim olan Cl<sup>••</sup>Cl, Cl<sup>••</sup>S, C<sup>••</sup>C bağları ile bağlanmaktadır. Serbest ligantta bulunan C=S bağ uzunluğu; C1-S: 1.6775 Å (Odabaşoğlu ve ark.2012) iken yeni sentezlenen bizmut(III) bileşiğinde yer alan ligandların C=S bağ uzunluklarının C1-S1: 1,697 Å, C9-S2: 1,721 Å ve C17-S3: 1,715 Å olduğu görülmüştür. Sentezlenen bu bileşikte 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandları (MtMBZIM) merkezdeki bizmut atomuna kükürt donör atomları üzerinden tek dişli olarak bağlandığı görülmüştür.

### 7.9.2 [BiCl<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>2</sub>.aseton] (2) Bileşiğinin Yapısı

[BiCl<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>2</sub>.aseton] (2) bileşiğinin Mid-IR ve Raman spektrumları incelendiğinde 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandının bizmut atomuna kükürt atomu üzerinden bağlandığı belirlenmiştir. Bileşiğin elementel analiz sonuçları incelendiğinde ise 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandının bizmut atomuna 2:1 oranında bağlandığı anlaşılmıştır. Yapılan TG-DTA analizi sonucu yapıda çözücü molekülünün olduğu belirlenmiştir. Bu bağlanmaya sahip bileşiğin merkezindeki bizmut atomunun koordinasyon sayısı 5 ve molekül geometrisi kare piramittir.

### 7.9.3 [BiBr<sub>2</sub>( $\mu_2$ -Br)(MtMBZIM)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (3) Bileşiğinin Kristal Yapısı

Kristal yapısı Şekil 7.30' de verilen bileşiğin bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion açıları Çizelge 7.8 'de, kristal yapı verileri ise Çizelge 7.9'de verilmiştir. [BiBr<sub>2</sub>( $\mu_2$ -Br)(MtMBZIM)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (3) bileşiği dimerik yapıda bozunmuş oktahedral geometriye sahiptir. Bileşiğin bizmut atomunun sahip olduğu koordinasyon sayısı 6' dır ve kristalin sahip olduğu eksen uzunlukları ve açılarından kristal yapısının triklinik ve P-1 uzay grubunda olduğu belirlenmiştir. İki liganttan (MtMBZIM) gelen iki donör sülfür atomu (S1 ve S2) ve üç brom atomunun (Br1, Br2 ve Br3) merkezdeki bizmut atomuna bağlanması sonucunda kare piramit geometriye sahip monomerik birimler oluşmaktadır. Br1, Br3, S1 ve S2 atomları kare piramit geometrinin düzleminde yer alırken Br2 atomu kare piramit geometrinin tepe noktasında yer almaktadır. Merkez bizmut atomları brom köprüleri ile birbirine bağlanarak dimerik yapıyı oluşturmaktadır. Bileşiğin merkezinde bulunan bizmut atomu çevresinde ki atomlarla yaptığı bağların uzunlukları; Bi1- Br1: 2.7478 Å, Bi1-Br2: 2.7111 Å, Bi1-Br3: 3.0508 Å, Bi1-S1: 2.8581 Å, Bi1-S2: 2.7834 Å, Bi1-Br3: 3.0289 Å olarak ölçülmüştür. Merkezde ki bizmut atomu çevresinde oluşan bağların açıları ise; Br1-Bi1-Br2: 97.71<sup>0</sup>, Br1-Bi1-Br3: 83.27<sup>0</sup>, Br1-Bi1-S1: 87.11<sup>0</sup>, Br1-Bi1-S2: 94.48<sup>0</sup>, Br1-Bi1-Br3: 173.29<sup>0</sup>, Br2-Bi1-Br3: 170.76<sup>0</sup>, Br2-Bi1-S1: 83.93<sup>0</sup>, Br2-Bi1-S2: 93.33<sup>0</sup>, Br2-Bi1-Br3: 88.34<sup>0</sup>, Br3-Bi1-S1: 105.30<sup>0</sup>, Br3-Bi1-S2: 77.43<sup>0</sup>, Br3-Bi1-Br3: 91.23<sup>0</sup>, S1-Bi1-S2: 177.00<sup>0</sup>, S1-Bi1-Br3: 90.65<sup>0</sup>, S2-Bi1-Br3: 88.04<sup>0</sup> olarak ölçülmüştür. Bileşiğinin dimerik molekülleri kuvvetli molekül içi hidrojen bağları ve zayıf elektrostatik etkileşim C<sup>...</sup>C, Br<sup>...</sup>S ve S<sup>...</sup>H ile bir arada tutulmaktadır. Serbest ligantta bulunan C=S bağ uzunluğu; C1-S: 1.6775 Å (Odabaşoğlu ve ark.2012) iken yeni sentezlenen bizmut(III) bileşiğinde yer alan ligandların C=S bağ uzunluklarının C1-S1: 1,697 Å, C9-S2: 1,721 Å ve C17-S3: 1,715 Å olduğu görülmüştür. Sentezlenen bu bileşikte 5-metoksi-2-



merkaptobenzimidazol ligandları (MtMBZIM) merkezdeki bizmut atomuna kükürt donör atomları üzerinden tek dişli olarak bağlandığı görülmüştür.

#### 7.9.4 [BiI<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>OH]<sub>2</sub> (4) Bileşiğinin Yapısı

[BiI<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>OH]<sub>2</sub> (4) bileşiğinin Mid-IR ve Raman spektrumları incelendiğinde 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandının bizmut atomuna kükürt atomu üzerinden bağlandığı ve Mid-IR spektrumunda çıkan O-H gerilmesi ile de yapıda çözücü atomunun olduğu belirlenmiştir. Bileşiğin elementel analiz sonuçları incelendiğinde ise 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandının bizmut atomuna 2:1 oranında bağlandığı anlaşılmıştır. Bu bağlanmaya sahip bileşiğin merkezindeki bizmut atomunun koordinasyon sayısı 6 ve dimerik yapıda olduğu belirlenen bileşiğin molekül geometrisi düzgün sekizyüzlüdür.

**Çizelge 7. 6** [BiCl<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>3</sub>.aseton] (1) bileşiğinin kristal verileri

---

<b>Kapalı formül</b>	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> BiCl <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub>
<b>Molekül Ağırlığı</b>	914,10 g/mol
<b>T(K)</b>	100 (2)
<b>Kristal sistem</b>	Triklinik
<b>Space grup</b>	P -1
<b>a (Å)</b>	7.8638(6)
<b>b (Å)</b>	14.9083(11)
<b>c (Å)</b>	15.8863(9)
<b>α (deg)</b>	110.321(6)
<b>β (deg)</b>	93.973(6)
<b>γ (deg)</b>	104.810(7)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	1662.65

---

**Çizelge 7. 7** [BiCl<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>3</sub>.aseton] (**1**) bileşiğın yapısına ait bağ uzunlukları (Å) ve bağ ve torsion açıları (°)

<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>		
S1-Bi1: 2.9207	Bi1-Cl3: 2.6717	C1-N2: 1.3569
S2-Bi1: 2.9794	S1-C1: 1.6966	C9-N3: 1.3340
S3-Bi1: 2.7691	S3-C17: 1.7152	C9-N4: 1.3228
Bi1-Cl1: 2.7148	S2-C9: 1.7209	C17-N5: 1.3550
Bi1-Cl2: 2.5779	C1-N1: 1.3505	C17-N6: 1.3548
<b>Bağ Açıları (°)</b>		
S1 -Bi1-Cl1: 94.32	S2-Bi1- Cl2: 91.41	Cl1-Bi1-Cl2: 91.73
S1-Bi1- Cl2: 171.17	S2-Bi1- Cl3: 92.76	Cl1-Bi1-Cl3: 172.33
S1-Bi1- Cl3: 79.34	S2-Bi1-S3: 169.93	Cl2-Bi1-Cl3: 95.07
S1-Bi1-S2: 95.66	S3-Bi1- Cl1: 87.53	Bi1-S1-C1: 113.06
S1-Bi1-S3: 80.43	S3-Bi1- Cl2: 93.43	Bi1-S2-C9: 93.89
S2-Bi1- Cl1: 83.51	S3-Bi1- Cl3: 95.59	Bi1-S3-C17: 97.65
<b>Torsion Açıları (°)</b>		
Cl1-Bi1-S1-C1: 2.18	Cl3-Bi1-S3-C17: 122.36	C8-O1-C4-C3: -170.14
Cl2-Bi1-S1-C1: -135.29	S1-Bi1-S3-C17: -159.47	C8-O1-C4-C5: 12.75
Cl3-Bi1-S1-C1: -173.47	S2-Bi1-S3-C17: -91.71	C4-O1-C8-H8A: -180.00
S2-Bi1-S1-C1: -81.71	Bi1-S1-C1-N1: -5.98	C4-O1-C8-H8B: -60.00
S3-Bi1-S1-C1: 88.93	Bi1-S1-C1-N2: 172.16	C4-O1-C8-H8C: 60.00
Cl1-Bi1-S2-C9: 111.85	Bi1-S2-C9-N3: -101.07	C16-O2-C12-C11: -173.44
Cl2-Bi1-S2-C9: 20.27	Bi1-S2-C9-N4: 77.83	C16-O2-C12-C13: 6.88
Cl3-Bi1-S2-C9: -74.87	Bi1-S3-C17-N5: -90.21	C12-O2-C16-H16A: -180.00
S3-Bi1-S2-C9: 139.05	Bi1-S3-C17-N6: 88.74	C12-O2-C16-H16B: -60.00
Cl1-Bi1-S3-C17: -64.67	C12-O2-C16-H16C: 60.00	C24-O3-C20-C19: -173.83

**Çizelge 7. 8** [BiBr<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-Br)(MtMBZIM)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**3**) bileşiğinin kristal verileri

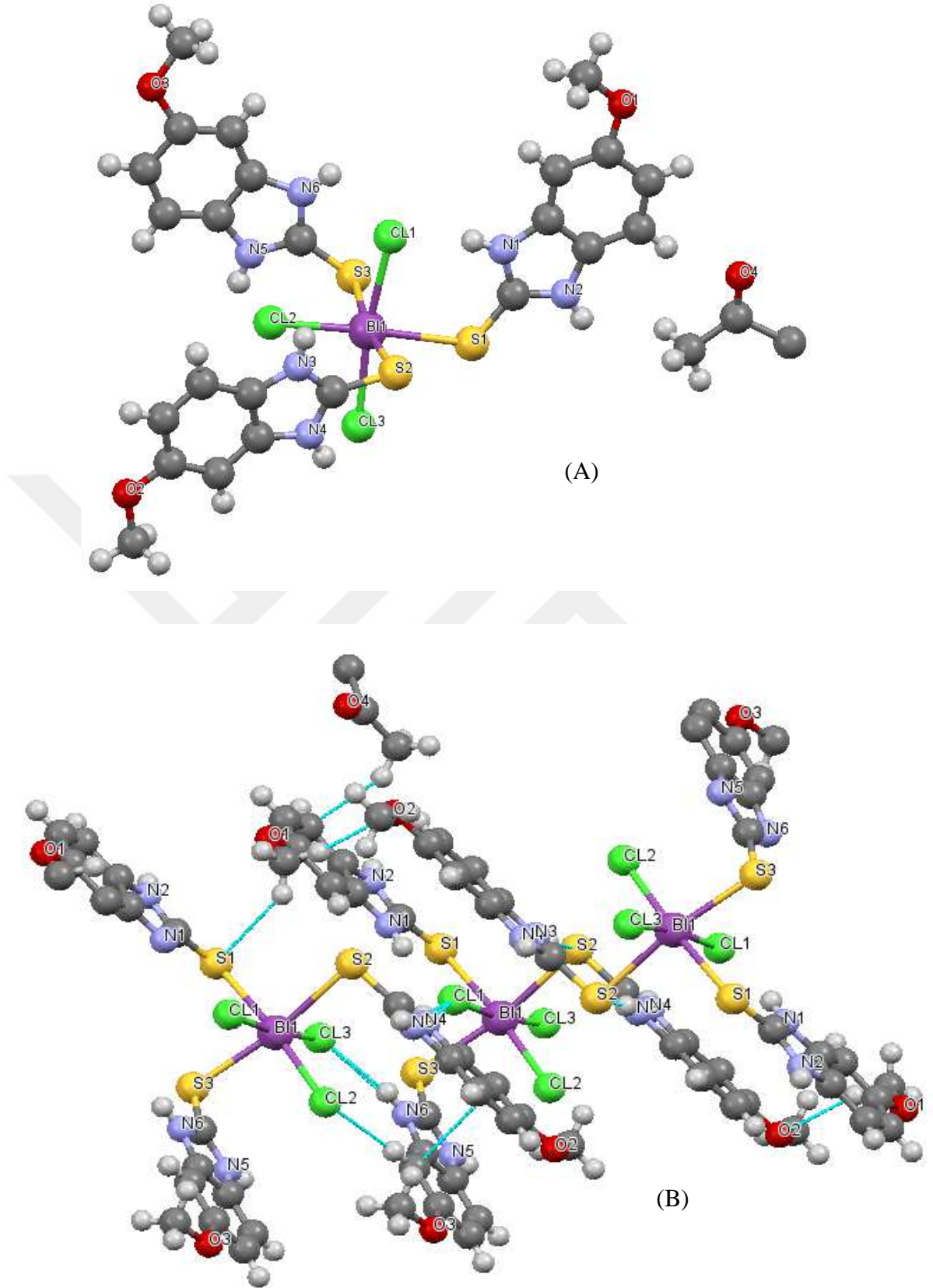
---

<b>Kapalı formül</b>	C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> Bi <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
<b>Molekül Ağırlığı</b>	1618,29 g/mol
<b>T(K)</b>	100 (2)
<b>Kristal sistem</b>	Triklinik
<b>Space grup</b>	P -1
<b>a (Å)</b>	9.1874(8)
<b>b (Å)</b>	9.4082(9)
<b>c (Å)</b>	15.0688(13)
<b>α (deg)</b>	105.757(8)
<b>β (deg)</b>	106.339(8)
<b>γ (deg)</b>	93.988(7)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	1187.81

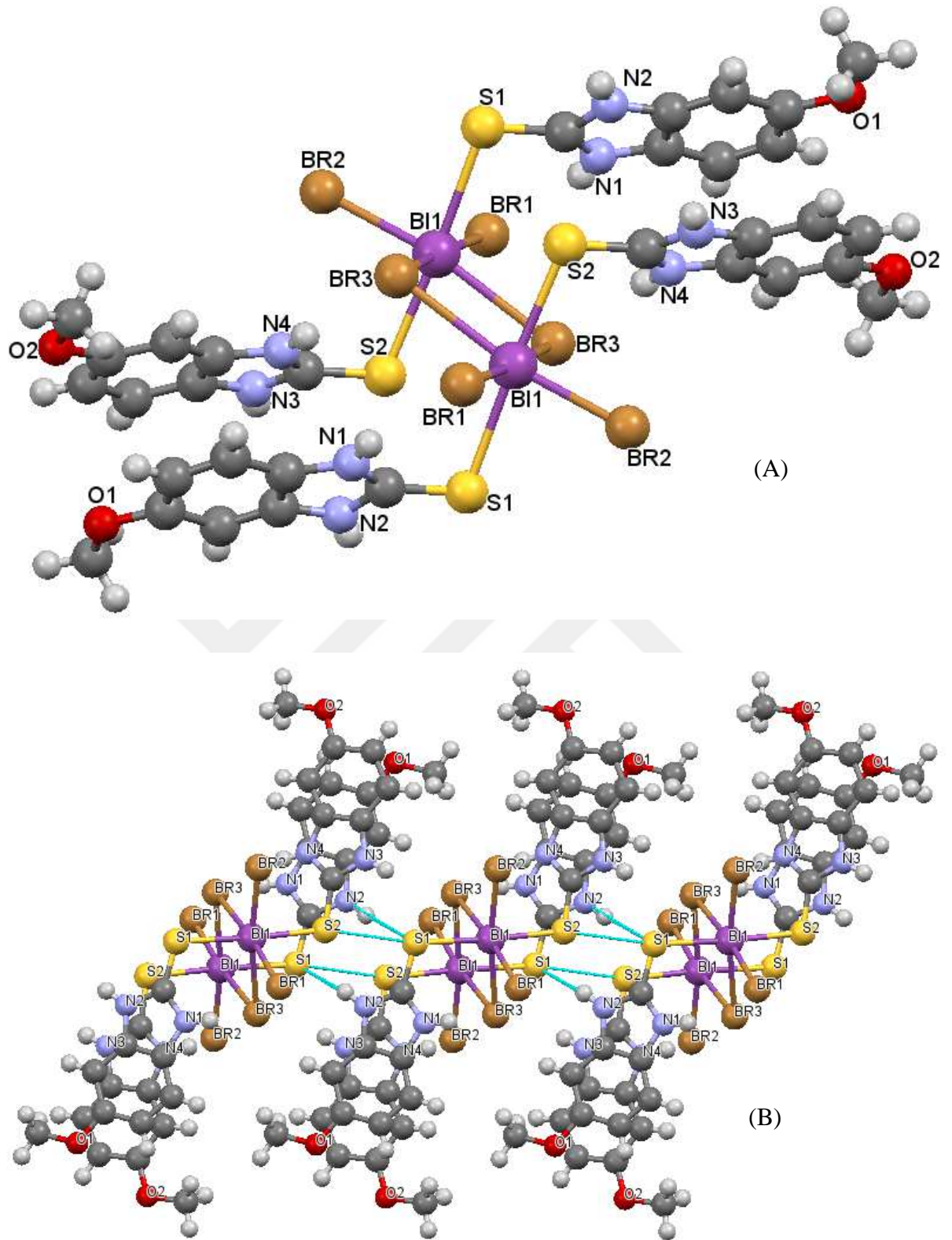
---

**Çizelge 7. 9**  $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$  (**3**) bileşiğın yapısına ait bağ uzunlukları (Å) ve bağ ve torsion açıları (°)

<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>		
Br1-Bi1: 2.7478	Bi1-Br3: 3.0508	C9-N4: 1.3210
Bi1-Br2: 2.7111	Bi1-S1: 2.8581	C9-N3: 1.3410
Bi1-S2: 2.7834	S2-C9: 1.7374	C1-N1: 1.3293
Bi1-Br3: 3.0289	S1-C1: 1.7013	C1-N2: 1.3751
<b>Bağ Açıları (°)</b>		
Br1-Bi1-Br2: 97.71	Br2-Bi1-S1: 83.93	S1-Bi1-S2: 177.00
Br1-Bi1-Br3: 83.27	Br2-Bi1-S2: 93.33	S1-Bi1-Br3: 90.65
Br1-Bi1-S1: 87.11	Br2-Bi1-Br3: 88.34	S2-B1-Br3: 88.04
Br1-Bi1-S2: 94.48	Br3-Bi1-S1: 105.30	Bi1-Br3-Bi1: 88.77
Br1-Bi1-Br3: 173.29	Br3-Bi1-S2: 77.43	Bi1-S1-C1: 104.79
Br2-Bi1-Br3: 170.76	Br3-Bi1-Br3: 91.23	Bi1-S2-C9: 105.21
<b>Torsion Açıları (°)</b>		
Br1-Bi1-Br3-Bi1: -176.15	Br1-Bi1-Br3-Bi1: 34.84	C8-O1-C4-C3: 179.33
Br2-Bi1-Br3-Bi1: 87.21	Br2-Bi1-Br3-Bi1: -170.76	C8-O1-C4-C5: -0.60
S1-Bi1-Br3-Bi1: -91.02	Br3-Bi1-Br3-Bi1: -0.00	C4-O1-C8-H8A: -180.00
S2-Bi1-Br3-Bi1: 87.72	S1-Bi1-Br3-Bi1: 105.32	C4-O1-C8-H8B: -60.00
Br3-Bi1-Br3-Bi1: 0.00	S2-Bi1-Br3-Bi1: -77.38	C4-O1-C8-H8C: 60.00
Br1-Bi1-S1-C1: 61.47	Bi1-Br3-Bi1-Br1: -34.84	C16-O2-C12-C11: 177.78
Br2-Bi1-S1-C1: 159.54	Bi1-Br3-Bi1-Br2: 170.76	C16-O2-C12-C13: -2.88
Br3-Bi1-S1-C1: -20.75	Bi1-Br3-Bi1-Br3: -0.00	C12-O2-C16-H16A: -180.00
S2-Bi1-S1-C1: -176.41	Bi1-Br3-Bi1-S1: -105.32	C12-O2-C16-H16B: -60.00
Br3-Bi1-S1-C1: -112.20	Bi1-Br3-Bi1-S2: 77.38	C12-O2-C16-H16C: 60.00
Br1-Bi1-S2-C9: 127.72	Bi1-S1-C1-N1: -48.11	H1-N1-C1-S1: 4.69
Br2-Bi1-S2-C9: 29.71	Bi1-S1-C1-N2: 138.76	H1-N1-C1-N2: 178.85
Br3-Bi1-S2-C9: -150.20	Bi1-S2-C9-N3: -131.43	C7-N1-C1-S1: -175.31
S1-Bi1-S2-C9: 5.76	Bi1-S2-C9-N4: 50.84	C7N1-C1-N2 :-1.15



Şekil 7. 29  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3 \cdot \text{aseton}]$  (1) bileşiğinin kristal yapısı (A) ve moleküler arası etkileşimler (B)



Şekil 7. 30  $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$  (3) bileşiğinin kristal yapısı (A) ve moleküler arası etkileşimler (B)

## 7.10 Sentezlenen Bileşiklerde Lipoksigenaz Enzimi ve Linoleik Asidin Peroksidasyonunun İncelenmesi

Tampon çözeltisi hazırlanışı: Tüm deneylerde kullanılan tampon çözeltisi pH 9'a ayarlı borik asit çözeltisidir. 6,18 gram borik asit'in ( $H_3BO_3$ ) 300 ml saf suda çözünmesi ve pH' ın %50(w/v)'lik NaOH ile 9'a ayarlanıp çözeltinin son hacminin 500 ml' ye tamamlanması ile hazırlanmıştır.

Linoleik asit substrat çözeltisi hazırlanışı: 0,05 ml linoleik asit, 0,05 ml %95'lik etanol' de çözerek üzerine 50 ml saf su ilave edilir. Elde edilen çözelti karışımından 5 ml alınıp üzerine 30 ml borat tamponu ilave edilmesiyle hazırlanmıştır.

Enzim (Lipoksigenaz) çözeltisi: Her 1 ml' lik borat tamponu içerisinde enzimin 10000 U' lik çözeltisi buz banyosu içerisinde hazırlanır.

Prosedür: Enzim aktivitesi UV spektrofotometresi kullanılarak 234 nm dalga boyunda  $25^{\circ}C$  ortam şartları sağlanarak çalışılmıştır. Dimetilsülfoksit (DMSO) çözeltisi içerisinde bizmut(III) halojenür bileşiklerinin 0,01 M stok çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözeltilerinin enzim solüsyonu tarafından linoleik asit'in oksidasyonu üzerine etkisi geniş konsantrasyon aralıklarında (15-400  $\mu M$ ) çalışılmıştır. Ölçüm alınan UV küvetindeki toplam hacim 3 ml olacak şekilde ayarlanmıştır. Enzim aktivite ölçümünün alındığı UV küvetine 2 ml linoleik asit çözeltisi, inhibitör çözeltisi, eklenen inhibitör çözeltisine göre hesaplanan miktarlarda tampon çözeltisi ve 0,05 ml enzim çözeltisi eklenerek ölçümler alınmıştır. Aktivite çalışmaları termostatik su sirkülasyonu cihazı  $25^{\circ}C$ ' ye ayarlı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Her konsantrasyon için inhibisyon aktivite deneyleri üç set halinde tekrarlanarak çalışılmıştır. Hem inhibitör varlığında hem de inhibitör yokluğunda absorbansa karşı zaman grafiklerinden her bir konsantrasyon için inhibitör varlığındaki  $v_0$  ve inhibitör yokluğundaki  $v_0$  değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler yardımı ile de sentezlenen yeni bizmut(III) bileşiklerinin %LOX Aktiviteleri aşağıda belirtilen eşitlikten hesaplanmıştır:

$$\text{LOX Aktivite(\%)} = \frac{\text{Inhibitör Varlığındaki } v_0}{\text{Inhibitör Yokluğundaki } v_0} \times 100$$

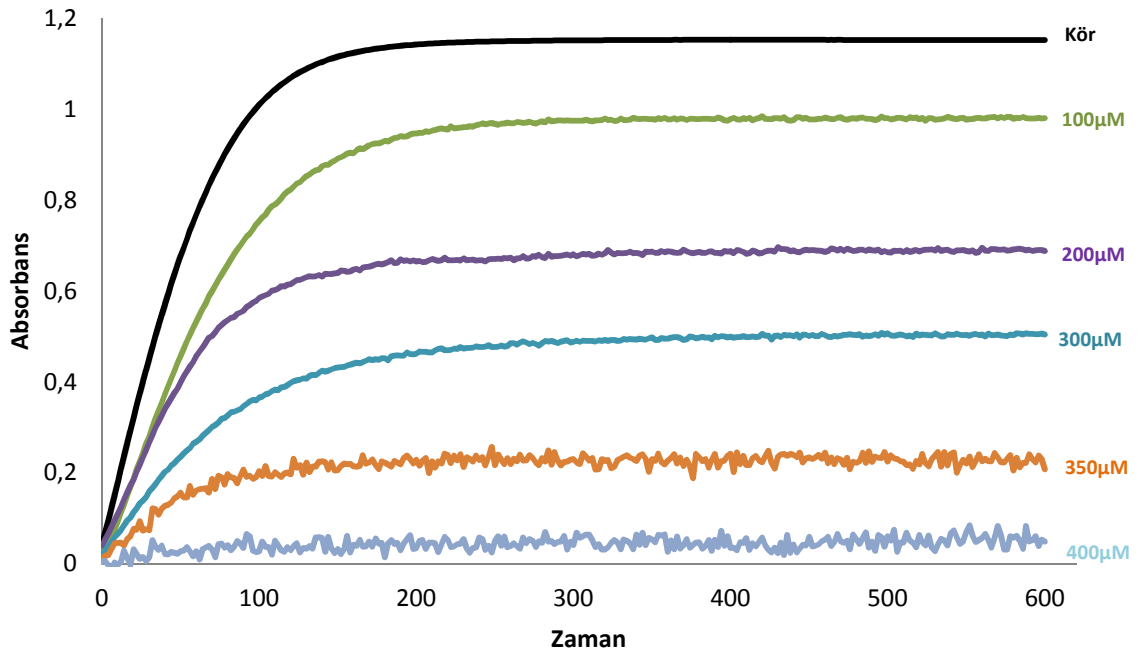
Formüldeki  $v_0$  başlangıç hızıdır, başlangıç hız değeri ise ( $v_0$  ,  $\mu M \text{ min}^{-1}$ ) aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$v_0 = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{\Delta A}{\Delta t \epsilon} = \frac{\text{tg} \alpha}{\epsilon}$$

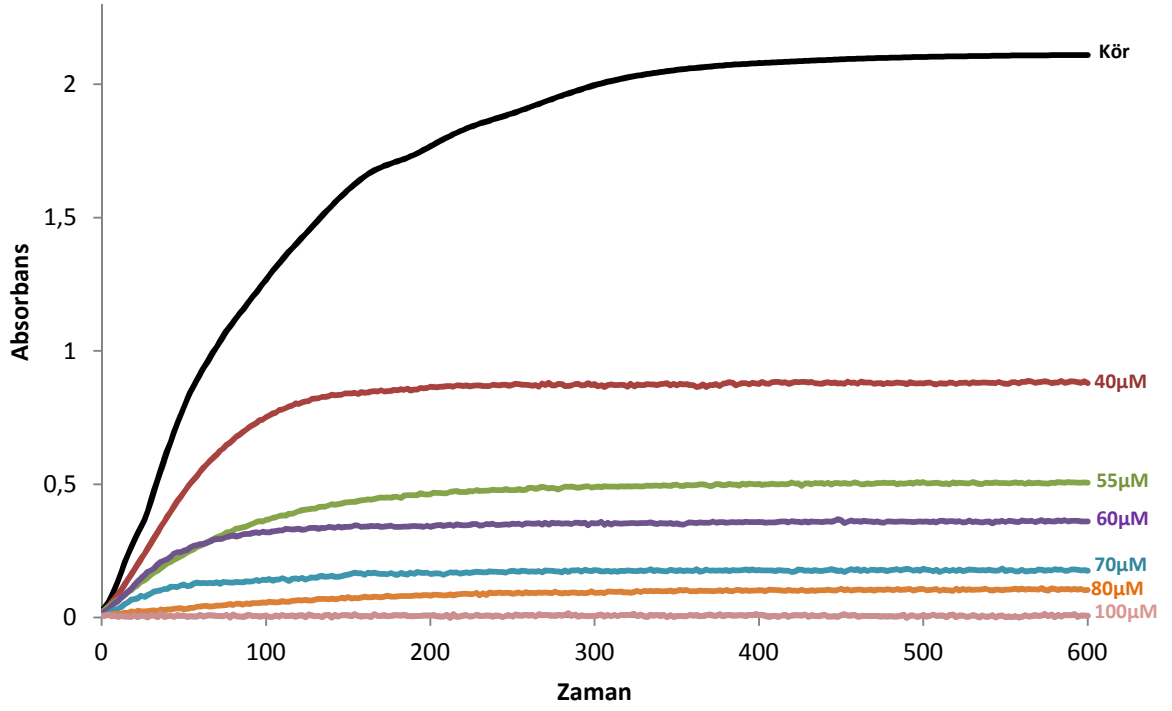


Hücre yaşamı için oldukça önemli bir role sahip olan Lipoksigenaz enzimi son ürün olarak prostaglandinlerin oluştuğu mekanizmayı katalizler. Prostaglandinler de immün yanıtı etkileyip anjiyogenez ve metastası destekleyerek tümörlü hücrelerde daha fazla üretilir ve kanserin ilerlemesine neden olur. Sentezlenen bileşiklerin Lipoksigenaz enzimi üzerindeki inhibisyon etkisinin prostaglandinlerin üretimini azaltarak kanserin ilerlemesini engelleyeceği düşünülmektedir.

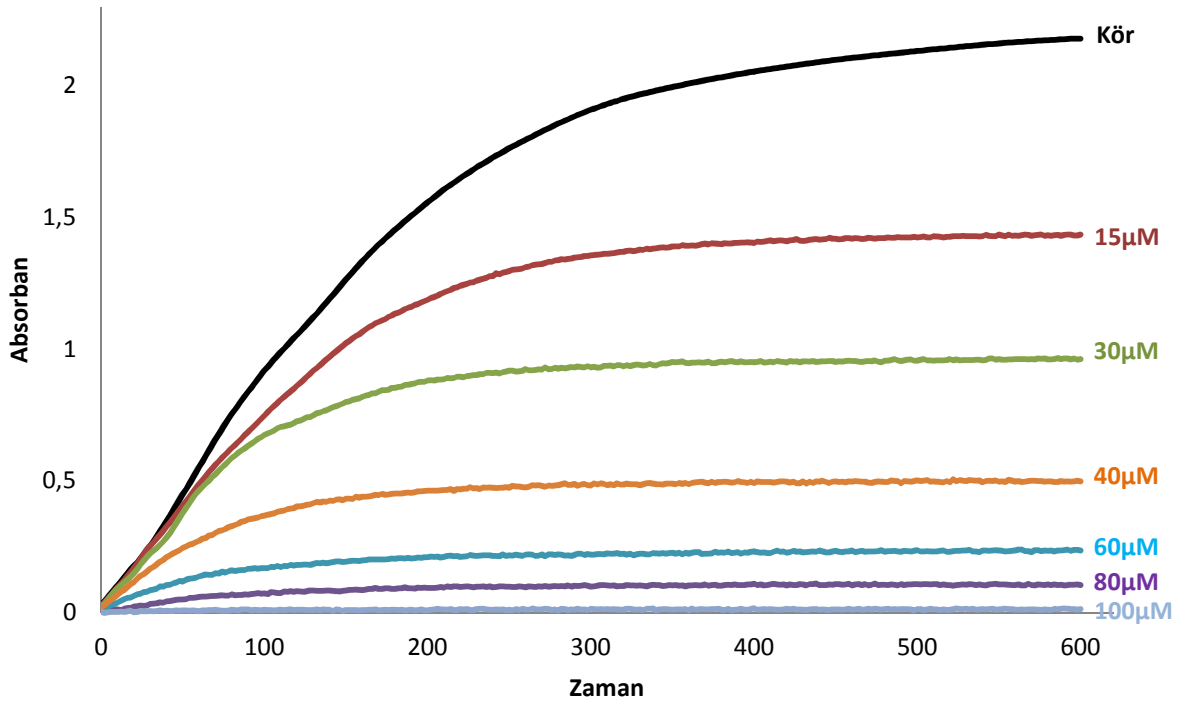
Lipoksigenaz enzimi tarafından lineloik asidin oksidasyonu üzerine tiyoamid grubu içeren ligandların ve bu ligandların bizmut(III) halojenür bileşiklerinin etkileri geniş konsantrasyon aralığında çalışılmıştır. Zamana karşı absorbans grafikleri elde edilen tiyoamid grubu içeren ligandların ve ligandları içeren bizmut (III) halojenür bileşiklerinin Şekil 7.31-7.34'te alınan sonuçlar ile çizilen grafikleri verilmiştir. Daha sonra inhibitör varlığında ve inhibitör yokluğunda ki absorbans değerleri ile yüzde aktivite değerleri hesaplanarak elde edilen grafikler Şekil 7.35-7.39 'de verilmiştir. Çizelge 7.10'de ise bu çalışmada kullanılan tiyoamid grubu bulunduran ligandların ve bu ligandları içeren bizmut(III) halojenür bileşiklerinin IC<sub>50</sub> değerleri görülmektedir. Yapılan bu çalışmada tiyoamid grubu içeren ligandlara göre sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin inhibe edici özelliklerinin daha fazla olduğunu görüyoruz.



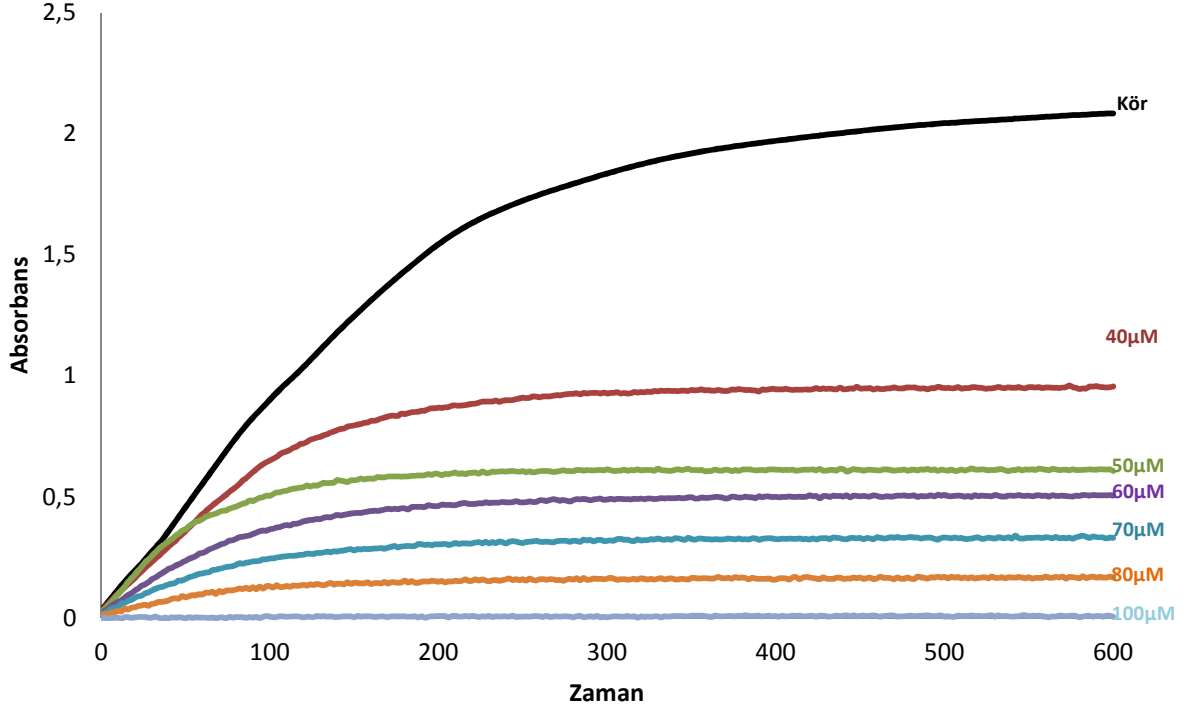
Şekil 7. 31 MtbMBZIM ligandının LOX'a karşı 100µM, 200µM, 300µM, 350µM ve 400µM inhibisyon grafiği



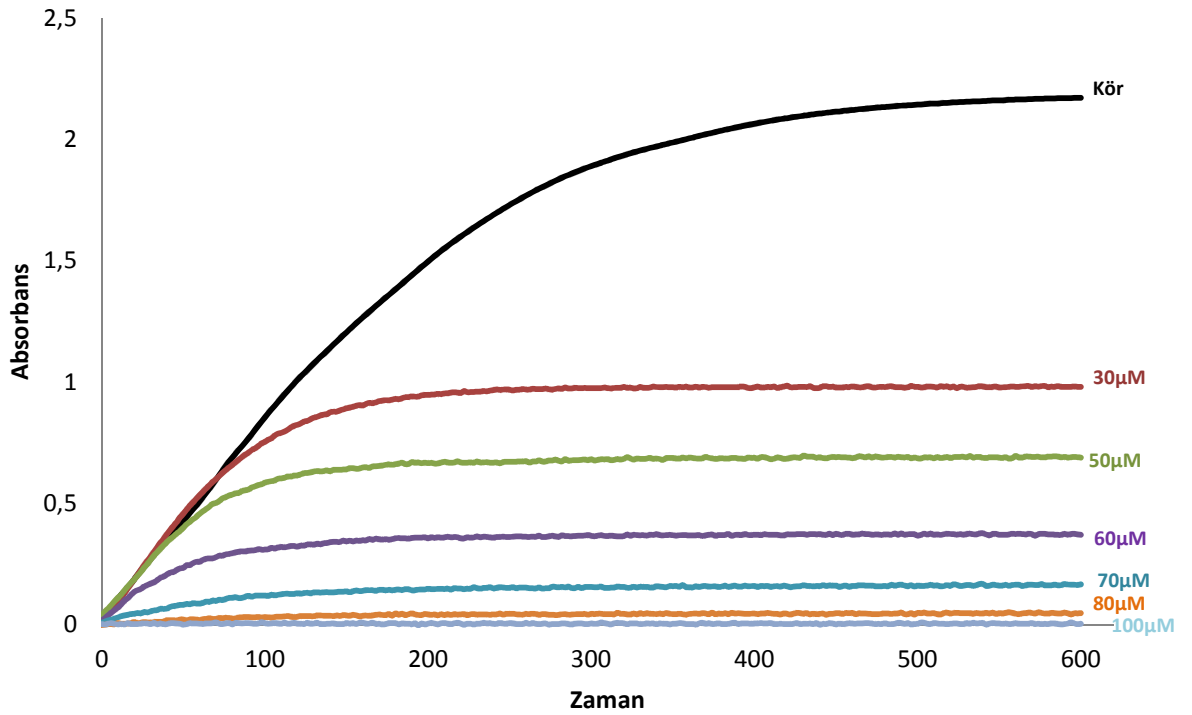
Şekil 7. 32  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3.\text{aseton}]$  (1)' in LOX'a karşı 40µM, 55µM, 60µM, 70µM, 80µM ve 100µM inhibisyon grafiği



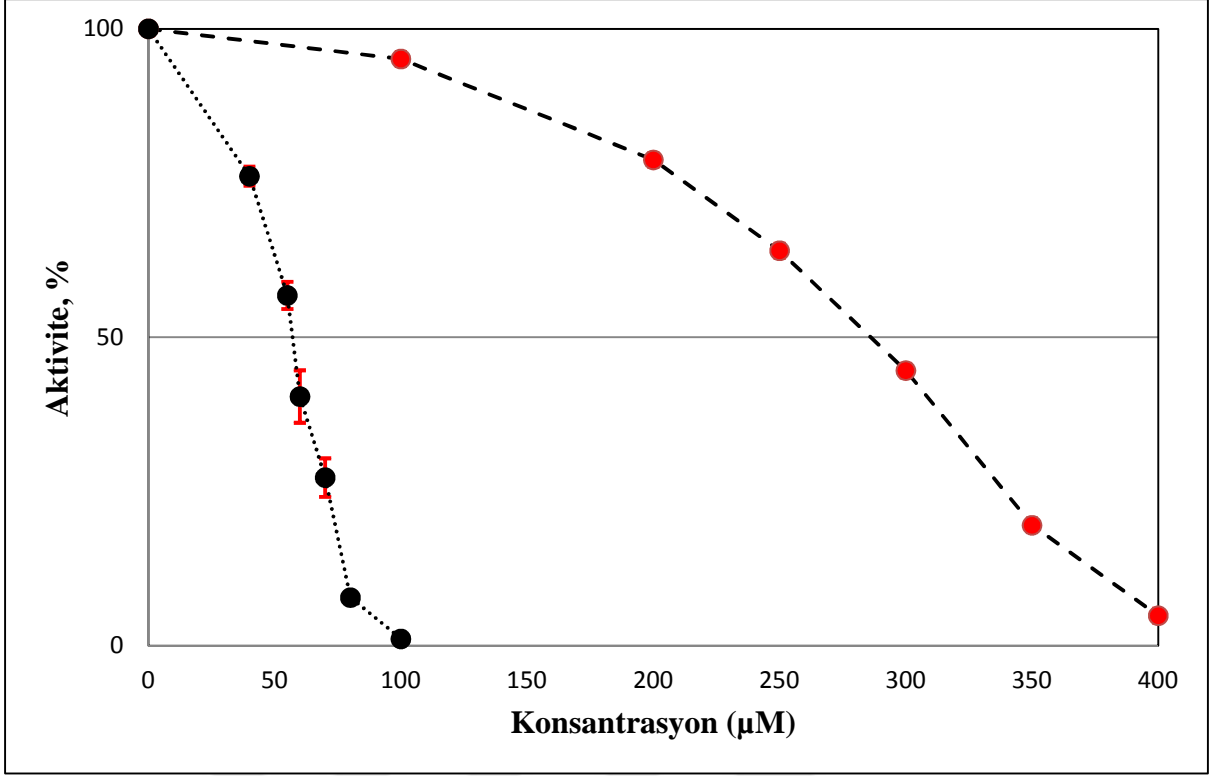
Şekil 7. 33  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{aseton}]$  (2)' in LOX'a karşı 15µM, 30µM, 40µM, 60µM, 80µM ve 100µM inhibisyon grafiği



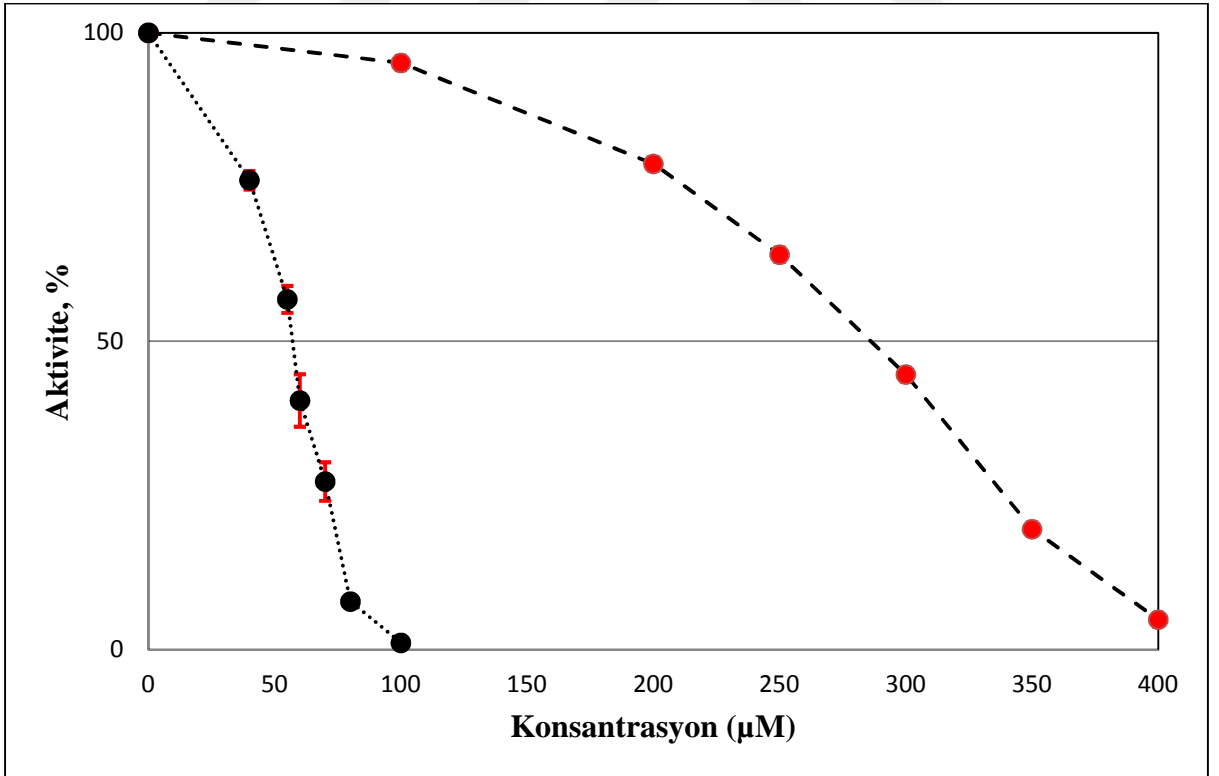
Şekil 7. 34  $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$  (**3**)' in LOX'a karşı 40µM, 50µM, 60µM, 70µM, 80µM ve 100µM inhibisyon grafiği



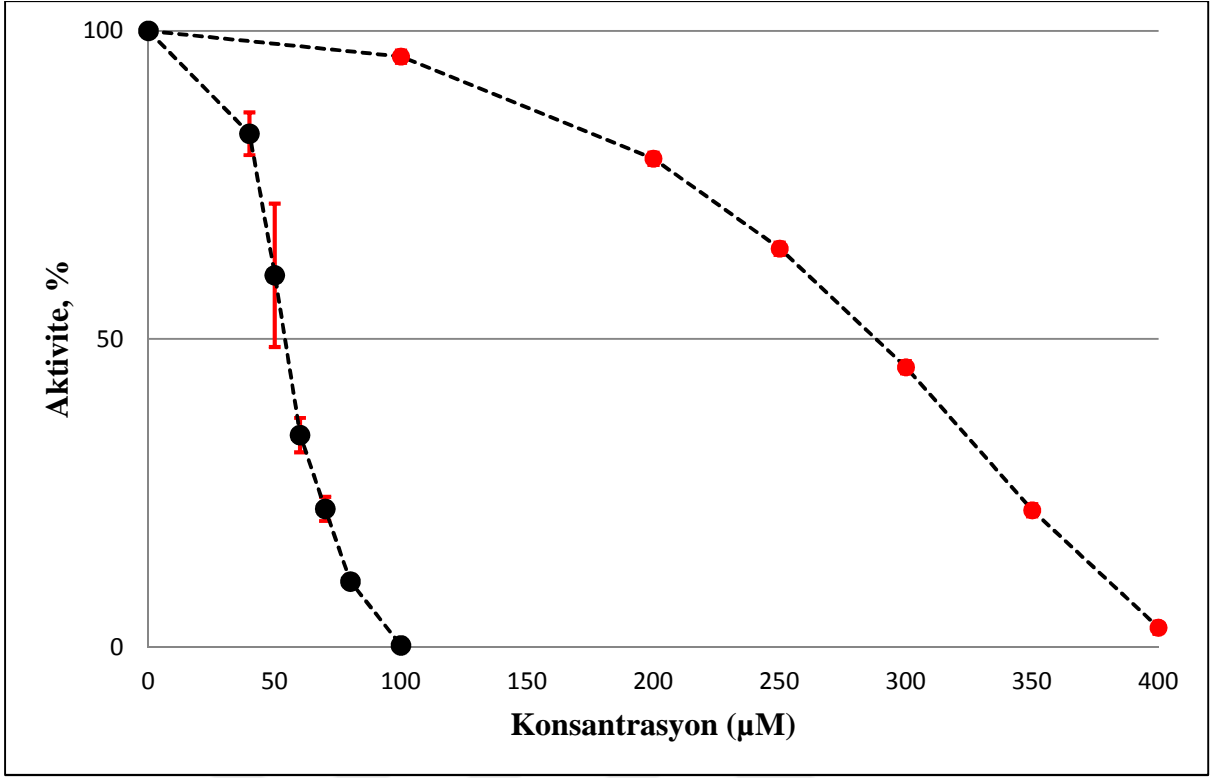
Şekil 7. 35  $[\text{BiI}_3(\text{MtMBZIM})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}]_2$  (**4**) ' in LOX'a karşı 30µM, 50µM, 60µM, 70µM, 80µM ve 100µM inhibisyon grafiği



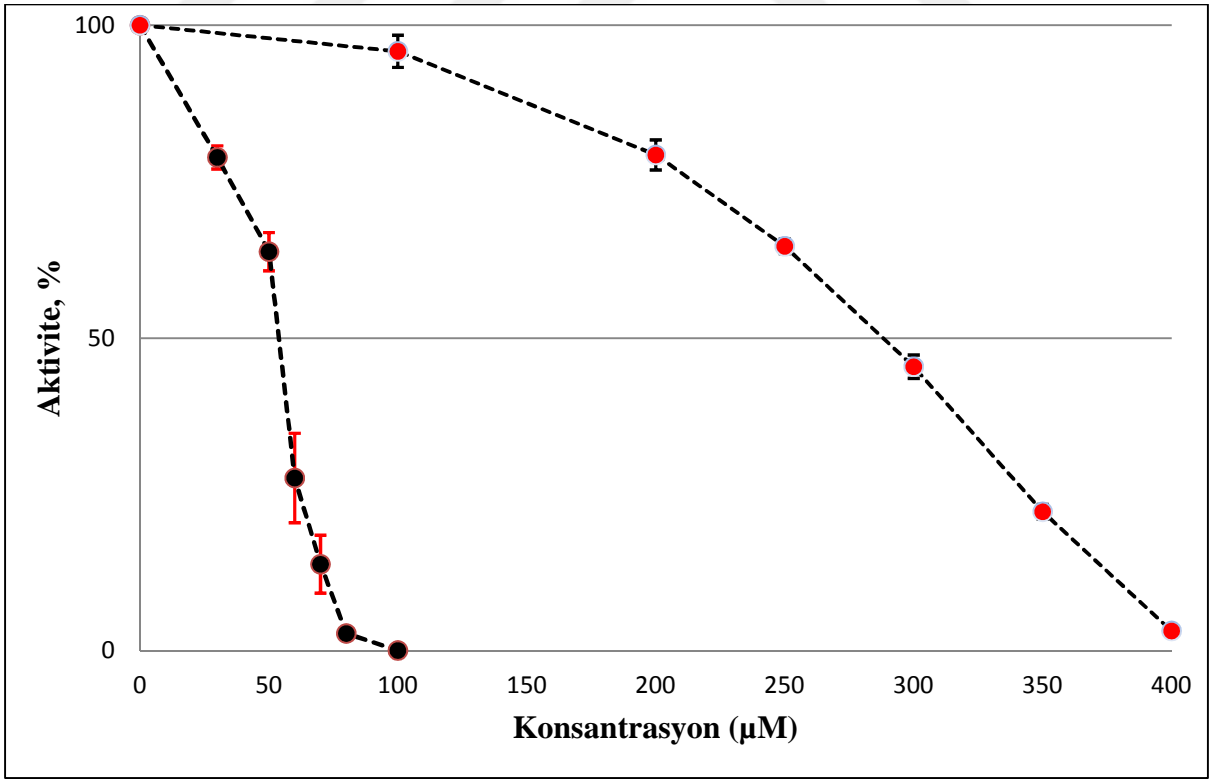
Şekil 7.36 MtMBZIM'ın (●) ve [BiCl<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>3</sub>.aseton] (1)'ün (●) LOX'a karşı inhibisyon etkisi



Şekil 7.37 MtMBZIM'ın (●) ve [BiCl<sub>3</sub>(MtMBZIM)<sub>2</sub>.aseton] (2)'ün (●) LOX'a karşı inhibisyon etkisi



Şekil 7. 38 MtMBZIM'ın (●) ve  $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$  (3)'ün (●) LOX'a karşı inhibisyon etkisi



Şekil 7. 39 MtMBZIM'ın (●) ve  $[\text{BiI}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{CH}_3\text{OH}]_2$  (4)'ün (●) LOX'a karşı inhibisyon etkisi

**Çizelge 7. 10** Tiyoamid grubu içeren ligandlar ve bu ligandların bizmut(III) halojenür bileşiklerinin LOX inhibisyon değerleri (IC<sub>50</sub>).

<b>MtMBZIM</b>	286 µM	[BiCl <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>3</sub> .aseton] ( <b>1</b> )	57 µM
		[BiCl <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>2</sub> .aseton] ( <b>2</b> )	38,5µM
		[BiBr <sub>2</sub> (µ <sub>2</sub> -Br)(MtMBZIM) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>3</b> )	54,1 µM
		[BiI <sub>3</sub> (MtMBZIM) <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> OH] <sub>2</sub> ( <b>4</b> )	53,8 µM

## 8. SONUÇLAR

Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında dört yeni bizmut (III) halojenür bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin formülleri  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3.\text{aseton}]$  (1),  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{aseton}]$  (2),  $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$  (3),  $[\text{BiI}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{CH}_3\text{OH}]_2$  (4)' dir. Bu bileşiklerin kimyasal yapıları erime noktası, iletkenlik, FT-IR spektroskopisi, FT-Raman Spektroskopisi, TG-DTA Analizi,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopisi, UV Spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Ayrıca X-ışını tek kristal kırınımı analizine uygun olan  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3.\text{aseton}]$  (1) ve  $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$  (3) bileşiklerin yapıları X-ışını kırınımı yöntemi ile de aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin kimyasal yapılarının aydınlatılmasında kullanılan tüm spektroskopik yöntemler sayesinde tiyoamid grubu olan 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol'ün bizmut iyonuna tek dişli olarak kükürt donör atomu üzerinden bağlandığı sonucuna varılmıştır.

$[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3.\text{aseton}]$  (1) ve  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{aseton}]$  (2) bileşikleri aynı stokiometrik oranlarda ve aynı çözücülerde sentezlenmesine rağmen farklı sıcaklıklarda farklı bağlandığı görülmüştür. Sentezlenen  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3.\text{aseton}]$  (1) bileşiği %92,  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{aseton}]$  (2) bileşiği %96,  $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$  (3) bileşiği %92,  $[\text{BiI}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{CH}_3\text{OH}]_2$  (4) bileşiği ise %72, verimle sentezlenmiştir. 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandının erime noktası 260-263°C aralığındadır. Sentezlenen yeni bileşiklerin erime noktalarının ise 93-253°C' aralığında ve ligandın erime noktasından farklı olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda sentezlenen yeni bileşiklerin liganttan farklı birer bileşik oldukları anlaşılmıştır. Sentezlenen yeni bileşiklerin molar iletkenlik değerleri 5,4-65,3  $\mu\text{S.cm}^{-1}$  aralığındadır. Bileşiklere ait bu iletkenlik değerleri  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3.\text{aseton}]$  (1) bileşiği,  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{aseton}]$  (2) bileşiği ve  $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$  (3) bileşiklerinin elektrolit özellikte olmadıklarını ifade etmektedir. Serbest 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandının ve sentezlenen yeni bileşiklere bağlanmış 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandının yapısına ait karakteristik tiyoamid bağlarına ait titreşim frekansları FT-IR spektroskopisi ile incelenmiştir. Sentezlenen yeni bileşiklerde C-S ve C-N titreşimlerinden kaynaklanan tiyoamid I ve tiyoamid III bandlarına ait piklerin titreşim frekanslarının arttığı belirlenmiştir. Bileşikteki bizmut atomuna bağlanmış haldeki ligantlarda yer alan C-S atomları arasındaki bağlardaki kısalma sebebiyle titreşim, bileşiğe bağlanmamış liganda göre daha yüksek frekansta gerçekleşmiştir.

Sentezlenen yeni bileşiklerinin merkezlerinde bulunan bizmut atomlarının yapmış olduğu bağlara ait titreşim frekansları FT-Raman spektroskopisi ile incelenmiştir. Bu

bileşiklerin raman spektrumlarında 243-244  $\text{cm}^{-1}$  aralıklarında Bi-S bağlarının titreşimine ait piklerin olduğu belirlenmiştir. Bu Bi-S bağlarına ait titreşim piklerinin varlığı bileşiklerdeki 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandının bizmut atomuna kükürt donör atomu üzerinden bağlandığını göstermektedir. TG-DTA analizi ile sentezlediğimiz yeni bileşiklerinin sıcaklık ile kütlelerinde meydana gelen değişimler incelendiğinde;  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3.\text{aseton}]$  (1) bileşiğinin 100°C,  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{aseton}]$  (2) bileşiğinin 107°C,  $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$  (3) bileşiğinin 53°C ve  $[\text{BiI}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{CH}_3\text{OH}]_2$  (4) bileşiğinin 84°C'ye kadar kararlı olduğu görülmüştür ve yeni bizmut(III) bileşiklerinde sırasıyla gözlenen kütle kayıpları den.%77,13 (teo.%76,70), den.%71,99 (teo.%71,52), den.%97,93 (teo.%99,99) ve den.%92,01 (teo.%89,17) olarak belirlenmiştir.

Sentezlenen yeni bileşikler ve 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandın da meydana gelen elektronik geçişler UV-Vis spektroskopisinde incelenmiştir.  $\pi\text{-}\pi^*$  ( $>\text{C}=\text{C}<$ ) ve  $n\text{-}\pi^*$  ( $>\text{C}=\text{S}$ ) elektronik geçişlerinin ligantta sırasıyla 324 nm ve 259,50 nm'de,  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3.\text{aseton}]$  (1) bileşiğinde sırasıyla 324 nm ve 257,50 nm'de,  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{aseton}]$  (2) bileşiğinde sırasıyla 324 nm ve 257,50 nm'de,  $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$  (3) bileşiğinde sırasıyla 324 nm ve 258 nm'de  $[\text{BiI}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{CH}_3\text{OH}]_2$  (4) bileşiğinde ise sırasıyla 324 nm ve 258 nm'de gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bileşiklerde ligandların bizmut atomuna kükürt donör atomu üzerinden bağlanmış olmasından dolayı  $n\text{-}\pi^*$  ( $>\text{C}=\text{S}$ ) geçişlerinin dalga boylarında azalma yani mavi alana kayma gerçekleşmiştir (Chirstofidis ve ark. 2012).

Sentezlenen yeni bizmut bileşiklerinin ve 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazolün  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları incelenmiştir. Yeni bizmut bileşiklerinin NMR spektrumlarında yer alan kimyasal kayma değerleri ile ligandın NMR spektrumunda yer alan kimyasal kayma değerleri birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Böylece ligandın yapısında hiçbir değişiklik olmadan bizmut atomuna bağlandığı söylenebilir. Daha önce literatürde de sentezlenmiş olan tiyon grubu içeren bizmut bileşikleri ile ligandları arasındaki kimyasal kayma değerlerinin birbirlerine çok yakın olduğu görülmüştür (Diemer ve ark).

$[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3.\text{aseton}]$  (1) ve  $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$  (3) bileşiklerinin yapıları X-ışını kırınımı yöntemi ile ayrıca aydınlatılarak yapıları hakkında daha ayrıntılı bilgi sahibi olunmuştur. Gerçekleştirilen çeşitli spektroskopik analizler sayesinde  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{aseton}]$  (2) bileşiğinde bizmut atomu çevresinde üç klor iki 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandlarından gelen donör sülfür atomlarının yer almasıyla kare



piramit meydana geldiği öngörülürken,  $[\text{BiI}_3(\text{MtMBZIM})_2.\text{CH}_3\text{OH}]_2$  (**4**) bileşiği için de düzgün sekizyüzlü geometriye sahip bizmut(III) bileşiği olduğu yönünde öngörüler mevcuttur. Yapılan literatür araştırması sonucu  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3.\text{aseton}]$  (**1**) bileşiğinin sahip olduğu geometri yapısı literatürde nadir bulunmaktadır (Battaglia 1992 ve Williams 2006).  $[\text{BiCl}_3(\text{MtMBZIM})_3.\text{aseton}]$  (**1**) bileşiğinin merkezinde bulunan bizmut atomu çevresinde ki üç sülfür donör atomu (S1, S2 ve S3) ve üç klor iyonu (Cl1, Cl2 ve Cl3) merkez atomunun üzerinden geçen bir düzlem üzerinde yer alarak oktahedral geometrinin meridyonel (mer) izomerini oluşturmaktadır. Ayrıca yapılan X-ray kırınımı analizi sonucunda yapıda aseton molekülünün de bulunduğu gözlemlenmiştir. 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandı yapısında bulundurduğu sülfür atomları ile bizmut atomuna bağlanmasından dolayı serbest ligantta bulunan C=S bağ uzunluğu; C1-S: 1.6775 Å (Odabaşoğlu ve ark. 2012) iken yeni sentezlenen bizmut(III) bileşiğinde yer alan C=S bağ uzunluklarının ise; C1-S1: 1,697 Å, C9-S2: 1,721 Å ve C17-S3: 1,715 Å olduğu görülmüştür. Sentezlenen bu bileşikte 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol ligandları (MtMBZIM) merkezdeki bizmut atomuna kükürt donör atomları üzerinden tek dişli olarak bağlanmaktadır.  $[\text{BiBr}_2(\mu_2\text{-Br})(\text{MtMBZIM})_2]_2$  (**3**) bileşiği ise çift çekirdekli yapıda oktahedral geometriye sahip bir bizmut(III) bileşiğidir (Şekil 6.17). Bu bileşiğin çift çekirdekli yapısı iki farklı kare piramit geometriye sahip bizmut(III) merkezli monomerinin iki bizmut ile brom atomları arasındaki etkileşimler ( $\text{Bi1}\cdots\text{Br3}$  ve  $\text{Bi1}\cdots\text{Br3}$ ) ile birbirlerine bağlanması sonucunda oluşmaktadır. Birbirinin aynısı olan, kare piramit geometriye sahip bizmut(III) merkezli bileşikler iki 5-metoksi-2-merkaptobenzimidazol (MtMBZIM) ligandından gelen iki donör sülfür atomu (S1 ve S2) ve üç brom atomunun (Br1, Br2 ve Br3) merkezdeki bizmut atomuna bağlanması sonucunda oluşmaktadır. Br1, Br3, S1 ve S2 atomları kare piramit geometrinin düzleminde yer alırken Br2 atomu kare piramit geometrinin tepe noktasında yer almaktadır.

Lipoksigenaz enzimi tarafından lineloik asidin oksidasyonu üzerine tiyoamid grubu içeren ligandların ve bu ligandların bizmut(III) halojenür bileşiklerinin etkileri geniş konsantrasyon aralıklarında çalışılmıştır. Zamana karşı absorban grafikleri elde edilen tiyoamid grubu içeren ligandların ve ligandları içeren bizmut (III) halojenür bileşiklerinin alınan sonuçlar ile grafikleri çizilmiştir. Daha sonra inhibitör varlığında ve inhibitör yokluğunda ki absorban değerleri ile yüzde aktivite değerleri hesaplanarak ligandların ve sentezlenen bizmut(III) halojenürlerin LOX aktivitesi hesaplanmış ve bu çalışmada kullanılan tiyoamid grubu bulduran ligandların ve bu ligandları içeren bizmut(III) halojenür bileşiklerinin  $\text{IC}_{50}$  değerleri belirlenmiştir. Yapılan bu çalışma sonucunda tiyoamid grubu

içeren ligandlara göre sentezlenen bizmut(III) halojenür bileşiklerinin inhibe edici özelliklerinin daha fazla olduğunu görmekteyiz.



## 10. KAYNAKÇA

- Andrews P.C, Busse M, Deacon G.B, Ferrero R.L, Junk P.C, Huynh K.K, Kumar I, MacLellan J.G (2010). Structural and solution studies of phenylbismuth(III) sulfonate complexes and their activity against *Helicobacter pylori* Dalton Trans., 39: 9633–9641.
- Andrews P C, Ferrero R L, Forsyth C M, Junk P C, Maclellan J G and M Peiris R M (2011). Bismuth(III) Saccharinate and Thiosaccharinate Complexes and the Effect of Ligand Substitution on Their Activity against *Helicobacter pylori*, Journal of Organometallics.30: 6283-6291.
- Anjaneyulu O, Prasad T.K, Swamy K.C.K (2010). Coordinatively polymeric and monomeric bismuth(III) complexes with pyridine carboxylic acids Dalton Trans., 39: 1935–1940.
- Arda M, Ozturk I.I, Banti CN, Kourkoumelis N, Manolid M, Tasiopoulou AJ, Hadjikakou SK (2016). Novel bismuth compounds; Synthesis, characterization and biological activity against human adenocarcinoma cells, RSC Adv, 6: 2026.
- Bator G, Th Zeegers-Huykens, Jakubas R, Zaleski J (2001). Structure and Phase Transitions Guanidinium Halogenobismuthates(III). Journal of Molecular Structure 500: 61-74.
- Battaglia L P, Corradi A B, Nardelli M and Tani M A V (1978). X-Ray Crystal Structures of  $\mu_4$ -Chloro- (tris [trichloro (thiosemicarbazide) bismuth(III)]) [tris(thiosemicarbazide) bismuth(III)] Hexachloro bismuthate(III) Chloride and catena- $\mu$ -Chloro dichlorobis (ethylenethiourea) bismuth(III), Dalton Transactions. 537-587.
- Battaglia L P, Corradi A B and Pelosi G (1992). Synthesis and structural characterization of bismuth complexes with sulphur-containing ligands: The crystal and molecular structures of two derivatives of  $\text{BiBr}_3$  and  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  with imidazolidine-2-thione, Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research. 22: 277-279.
- Benjamin S.L, Levason W, Reail G., Rogers M.C, Warr R.P (2012). Lewis base complexes of methyldihalobismuthines  $\text{BiMeX}_2$  (X  $\frac{1}{4}$  Cl or Br). Journal of Organometallic Chemistry 708-709; 106-107.
- Bhatki KS, (1977). Radiochemistry of Bismuth. Virginia, Basim evi Technical Information Center Energy Research And Development Administration.142.
- Brauer G (1963). Handbook of Preparative Inorganic Chemistry. Academic Press, 1906s, London.
- Choi J, Chon JK, Kim S, Shin W (February 2008). "Conformational flexibility in mammalian 15S- lipoxygenase: Reinterpretation of the crystallographic data". Proteins **70**.
- Christofidis G, Cox J P, Aslanidis P (2012). Luminescent silver nitrate complexes of bis[2-(diphenylphosphano)phenyl]ether (DPEphos): Crystal structure of  $[\text{Ag}(\text{DPEphos})(\text{py}_2\text{SH})_2]\text{NO}_3$ . 31: 502-525.
- Cox PJ, Aslanidis P, Karagiannidis P, Hadjikakou S (2000). Silver(I) complexes with heterocyclic thiones and tertiary phosphines as ligands. Part 4. Dinuclear complexes of

- silver(I) bromide: the crystal structure of bis[bromo-(pyrimidine-2-thione)(triphenylphosphine)silver(I)]. *Inorganica Chimica Acta*, 310: 268-272.
- David J. Anneken, Sabine Both, Ralf Christoph, Georg Fieg, Udo Steinberner, Alfred Westfechtel "Fatty Acids" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2006**, Wiley-VCH, Weinheim.
- Diemer R, Dittes U, Nuber B, Seifried V, Opferkuch W and Keppler B K (1995). Synthesis, Characterization and Molecular Structures of Some Bismuth(III) Complexes With Thiosemicarbazones and Dithiocarbazoni acid Methyl Ester Derivatives With Activity Against *Helicobacter Pylori*, *Metal Based Drugs*. 2: 271-292.
- Domenico P, Salo RJ, Novick SG, Schoch PE, Horn KV, Cunha BA (1997). Enhancement of Bismuth Antibacterial Activity with Lipophilic Thiol Chelators. *Antimicrobial Agents Chemotherapy*, 41: 1697-1703.
- Encyclopedia of Minerals*, 2nd edition, 1990.
- Erdik E, (1993). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. Gazi Kitabevi, Ankara 82-133.
- Georgopoulou A.S, Ulvenlund S, Mingos D.M.P, Baxter I, Williams D.J (1999). Synthesis of water soluble DTPA complexes with pendant uracil moieties capable of forming complementary hydrogen bonds *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 547-551.
- G. Venkataraman. *Journey Into Light: Life and Science of Raman*. Indian Academy of Science: Bangalore, 1998.
- Greenwood, Norman N. Earnshaw, Alan (1997). *Chemistry of the Elements* pp. 561-563.
- Hadjikakou SK, Ozturk II, Xanthopoulou MN, Zachariadis PC, Zartilas S, Karkabounas S, Hadjiliadis N, (2008). Synthesis, Structural Characterization and Biological Study of New Organotin(IV), Silver(I) and Antimony(III) Complexes with Thioamides. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 102: 1007-1015.
- Hammond CR (2004). The Elements, in *Handbook of Chemistry and Physics* 81st edition. CRC Press, 34, Taylor & Francis.
- Imran M, Neumann B, Stammeler H, Monkowius U, Ertl M and Mitzel W N (2013). The versatile behaviour of a novel Janus scorpionate ligand towards sodium, potassium and bismuth (III) ions, *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*. 42: 15785-15795.
- Jagodzinski TS, (2003). Thioamides as Useful Synthons in the Synthesis of Heterocyclic. *Chemical Reviews*, 103: 197-227.
- Kenneth B, Wiberg and Paul RR (1995). Why Does Thioformamide Have a Larger Rotational Barrier Than Formamide, *Journal of American Chemical Society*. 117: 2201-2209.
- Lee SP (1991). The mode of action of colloidal bismuth subcitrate. *Scand. J. Gastroenterol.*, 26: 1-6.

- Lewis K.M, Kelley J, Peterson L.R Jr., Smith M.D, Severance R.C, Vaughn S.A, Loye H.C (2010). Synthesis and Crystal Structure of an Iodobismuthate Incorporating Both a Cationic and Anionic Bi (III) Complex Ion. *J Chem Crystallogr*, 40: 867–871.
- Li M, Lu Y, Yang M, Li Y, Zhang L, Xie S (2012). One dodecahedral bismuth(III) complex derived from 2-acetylpyridine N(4)-pyridylthiosemicarbazone: synthesis, crystal structure and biological evaluation. *Dalton Trans.*, 41: 12882–12887.
- Lippmann E.O (1930). Die Geschichte des Wismuts zwischen 1400 und 1800: ein Beitrag zur Geschichte der Technologie und der Kultur. Berlin. Chapter 7, 34-38.
- Luan S.R, Zhu Y.H, Jia Y.Q, Cao Q (2010). Characterization and thermal analysis of thiourea and bismuth trichloride complex. *J Therm Anal Calorim.*, 99: 523–530.
- Mahajan S.S, Nandre R.G. (2006). Studies in the synthesis of 2-mercapto-5-methoxybenzimidazole. *Indian Journal of Chemistry*, 45B; 1756-1758.
- M. Arda, I. I. Ozturk, C. N. Banti, N. Kourkouvelis, M. Manoli, A. J. Tasiopoulos and S. K. Hadjikakou (2016). Novel bismuth compounds: synthesis, characterization and biological activity against human adenocarcinoma cells. *RSC Advance*, 6; 29026-29044.
- M. Kreich and P. Claus, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 7800.
- Morfin J.F. ve ark 2009. Bismuth(III) complexes with tetra-pyridylmethyl-cyclen *Inorganica Chimica Acta* 362 (2009) 1781–1786.
- Nyburk S C, Ozin G A, Szyamanski J T (1971). The Crystal and Molecular Structure of Bismuth Trichloride, *Acta Crystallographica Section B*. 27: 2298.
- Odabaşoğlu M., Büyükgündör O., Narayana B., Vijesh A.M. and Yathirajan H. S. (2007). 5-methoxy-1H-benzo[d]imidazole-2(3H)-thione, *Acta Crystallographica Section E*. 63;3199-3200.
- Ozturk II, Hadjikakou SK, Hadjiliadis N, Kourkouvelis N, Kubicki M, Baril M, Butler IS, Balzarini J (2007). Synthesis, Structural Characterization and Biological Studies of New Antimony(III) Complexes with Thiones. The Influence of the Solvent on the Geometry of the Complexes. *Inorganic Chemistry*, 46: 8652-8661.
- Ozturk II, Filiminova S, Hadjikakou SK, Hadjiliadis N, Kourkouvelis N, Dokorou V, Manos MJ, Tasiopoulos AJ, Barsan MM, Butler IS, Milaeva ER, Balzarini J, Hadjiliadis N (2010). Structure Motifs and Biological Studies of New Antimony(III) Iodide Complexes with Thiones. *Inorganic Chemistry*, 48: 2245.
- Ozturk II, Banti CN, Kourkouvelis N, Manos MJ, Tasiopoulos AJ, Owczarzak AM, Kubicki M, Hadjikakou SK (2014). Synthesis, Characterization and Biological Activity of Antimony(III) or Bismuth(III) Chloride Complexes With Dithiocarbamate Ligands Derived From Thiuram Degradation. *Polyhedron*, 67: 89–103.
- Praeckel HVU, Uber F and Preut H (1982). Bismuth(III) Complexes of 3,4,5,6-Tetrahydropyrimidine-2(1H)-thione and Benzimidazole-2(3H)-thione. *Crystal and*

Molecular Structure of Trichloro-tris (3,4,5,6-tetrahydropyrimidine-2(1H)-thione) bismuth(III). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 474: 67-77.

Reglinski J, Spicer M D, Garner M, and Kennedy A R (1999). Structural Consequences of the Use of Hard and Soft Tripodal Ligands during Metathesis Reactions: Synthesis of the [Bis(hydrotris(methimazolyl)borato) bismuth(III) [Bis(hydrotris (pyrazolyl) borato) sodiate, *Journal of American Chemical Society*. 121: 2317-2318.

Reiss A and Mureşeanu M (2012). Transition Metal Complexes With Ligand Containing Thioamide Moiety: Synthesis, Characterization and Antibacterial Activities, *Journal of Chilean Chemical Society*. 4: 1409-1414.

Sadler PJ, Sun H (1995). Ranitidine bismuth(III) citrate. *Dalton Transactions*, 9: 1395 – 1401.

Sadler P J, Li H, Sun H (1999). Coordination chemistry of metals in medicine: Target sites for bismuth, *Coordination Chemistry Reviews*, 185:689-709.

Sigma Aldrich Safety Data Sheets.

Suzuki H, Ogawa T, Komatsu N, Matano Y, Murafji T ve Ikegami T (2001). *Organobismuth Chemistry*. 1st edition.

Tiekink E.R.T (2011). Anticancer Activity of Molecular Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth. *Biological Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*. Chapter 12, 293-310.

Velkov J (2001). Preparation, Structure and model Reactions of Thioamides. *Scientific Research*, 1: 5-9.

Vora J, Trivedi K and Kshatriya R. (2012). Synthesis and Spectral Studies of 2-mercapto-5-methoxy-1H-benzimidazole: An Imperative Medicinal Intermediate. *Der Chemica Sinica*, 3; 76-79.

Wang D, DuBois R.N (2006). "Prostaglandins and Cancer". *Gut*, **55**, 115-122.

Weeks M.E (1968). Discovery of the Elements. *Journal of Chemical Education*, 103-110.  
Yang Y, Ouyang R, Xu L, Guo N, Li W, Feng K, Ouyang L, Yang Z, Zhou S, Miao Y (2015). Review: Bismuth complexes: synthesis and applications in biomedicine. *Journal of Coordination Chemistry*, 68: 379-397.

Yang Y, Ouyang R, Xu L, Guo N, Li W, Feng K, Ouyang L, Yang Z, Zhou S, Miao Y (2015). Review: Bismuth complexes: synthesis and applications in biomedicine. *Journal of Coordination Chemistry*, 68: 379-397.

Yin H, Li F, Wang D (2006). Synthesis and Characterization of Bismuth Complexes [BiI<sub>2</sub>(4,4'-bpy)(S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>)]<sub>∞</sub> and [BiI(S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> and Crystal Structure of [BiI<sub>2</sub>(4,4'-bpy)(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)]<sub>∞</sub> and [BiI(S<sub>2</sub>CNC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>. *Journal of Inorganic and Organometallic Polimers and Materials*, 16: 161-168.

## 11. ÖZGEÇMİŞ

Emine Tuğçe ŞİRİNKAYA 13.03.1992 tarihinde ŞANLIURFA iline ait Eyyübiye ilçesinde doğdu. İlk ve Ortaöğretimi İstanbul Ahmet Çuhadaroğlu İlköğretim Okulu'nda, Lise öğrenimini Şişli Yunus Emre Lisesi'nde ve Lisans eğitimini 2010-2015 yılları arasında Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya bölümünde tamamladı. 2015-2016 Güz Yarıyıl Döneminde Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya anabilim Dalı Anorganik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Bursiyer olarak bir TÜBİTAK projesinde yer aldı, bir lisansüstü öğrenci kongresine ve iki ulusal kongreye katıldı.

### **Bursiyer Olarak Yer Aldığı Proje:**

- 01 Ocak 2016-15 Ekim 2016 tarihinde 114Z457 proje numaralı "Tiyoamid Grubu Ligandların Bizmut(III) Halojenürler ile Oluşturacakları Yeni Bileşiklerin Sentezi, Kimyasal Yapılarının Aydınlatılması, Lipoksigenaz (LOX) Enzimi İnhibisyon Etkilerinin İncelenmesi ve Anti-kanser Etkilerinin Araştırılması" isimli TÜBİTAK Projesinde.

### **Katıldığı Kongreler:**

- 28. Ulusal Kimya Kongresi, Mersin, 15-21 Ağustos 2016; P-213 "New Bismuth(III) Halide Complexes With 5-Methoxy-2-Mercaptobenzimidazole: Synthesis and Structural Characterization " asılı bildiri.
- VI. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Burdur, 18-21 Mayıs 2017 " 5-Metoksi-2-Merkaptobenzimidazol'ün Tek ve Çift Çekirdekli Bizmut(III) Halojenür Bileşiklerinin Tasarımı, Sentezi ve Karakterizasyonu" asılı bildiri.
- Trakya Üniversiteler Birliği II. Lisansüstü Öğrenci Kongresi, Edirne,15-16 Mayıs 2017 " 5-Metoksi-2-merkaptobenzimidazol'ün Bizmut(III) Halojenürler (BiX<sub>3</sub>, X:Cl,Br ve I) ile Oluşturabileceği Yeni Bileşiklerin Sentezi ve Kimyasal Yapılarının Aydınlatılması" sözlü bildiri