

**T.C.  
BOZOK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Yüksek Lisans Tezi**

**TİYO-FOSFOR GRUBU KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI**

**Ahmet EBİNÇ**

**Tez Danışmanı  
Yrd. Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM**

**YOZGAT 2014**



**T.C.  
BOZOK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Yüksek Lisans Tezi**

**TİYO-FOSFOR GRUBU KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI**

**Ahmet EBİNÇ**

**Tez Danışmanı  
Yrd. Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM**

**Bu çalışma, Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi  
tarafından 2013 FB / T51 kodu ile desteklenmiştir**

**YOZGAT 2014**

T.C.  
BOZOK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TEZ ONAYI**

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 70110111006 numaralı öğrencisi Ahmet EBİNÇ'in hazırladığı "Tiyo-Fosfor Grubu Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması" başlıklı YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 31/10/2014 Cuma günü saat 10:00'da yapılmış, tezin onayına OY BİRLİĞİYLE karar verilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Hamza YILMAZ

*Hamza Yılmaz*

Üye : Yrd.Doç.Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM (Danışman)

*Ertuğrul*

Üye : Prof.Dr. Musatafa SAÇMACI

*Musatafa*

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 13 / 11 / 2014 tarih ve 35 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

*Hidayer Çetin*  
13/11/2014  
Doç. Dr. Hidayer ÇETİN  
Müdür

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

<b>ÖZET .....</b>	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>iv</b>
<b>TEŞEKKÜR .....</b>	<b>v</b>
<b>TABLolar LİSTESİ.....</b>	<b>vi</b>
<b>ŞEKİLLER LİSTESİ.....</b>	<b>vii</b>
<b>KISALTMALAR LİSTESİ.....</b>	<b>xi</b>
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>7</b>
2.1. Fosfor Kimyasının Tarihsel Gelişimi ve Ditiyofosfonik Asit.....	7
2.2. Ditiyofosfonik Asitlerin Kullanım Alanları .....	9
2.3. DTFOA'lerin Teşhis Teknikleri.....	11
2.3.1. İnce Tabaka Kromatografisi ile Teşhis .....	11
2.3.2. İnfrared Spektroskopisi ile Teşhis.....	11
2.3.3. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi ile Teşhis.....	13
2.3.3.1. <sup>31</sup> P-NMR Kimyasal Kayma Değeri.....	13
2.3.3.2. <sup>1</sup> H-NMR Kimyasal Kayma Değeri .....	14
2.3.3.3. <sup>13</sup> C-NMR Kimyasal Kayma Değeri .....	16
2.3.4. X-Işınları Kristalografisi İle Teşhis .....	17
2.4 Ditiyofosfonik Asitlerin Elde Ediliş Metotları.....	20
2.4.1. Friedel-Crafts Reaksiyonu'yla DTFOA Sentezi .....	20
2.4.2. Tiyonofosfin Sülfürlerin ve Alkollerle Reaksiyonundan DTFOA Sentezi .....	20
2.5. Ditiyofosfonik Asit Komplekslerinin Sentezi.....	26
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>32</b>
3.1. Materyal .....	32
3.1.1. Kimyasal Maddeler .....	32
3.1.2. Çözücüler .....	32
3.1.3. Kullanılan Cihazlar .....	33
3.2. Yöntem.....	34

3.2.1. Ditiyofosfonik Asit Türevlerinin Sentezi.....	34
3.2.2. Ditiyofosfonik Asitlerin Komplekslerinin Hazırlanması.....	34
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>36</b>
4.1. Ditiyofosfonik Asit Türevlerinin Sentezi.....	36
4.1.1. Amonyum O – 3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonat (AE1) .....	36
4.1.2. Amonyum O – 3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonat (AE2) .....	36
4.2. Ditiyofosfonik Asit Komplekslerinin Hazırlanması .....	36
4.2.1. Trans – bis-[O–3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II) (AE1-Ni) .....	36
4.2.2. {Bispiridin–bis-[O–3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]} nikel(II) (AE1-NiPy) .....	37
4.2.4. Bis-{bis[O–3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]kadmium(II)} (AE1-Cd) .....	37
4.2.3. Bis-{bis[O–3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]civa(II)} (AE1-Hg) .....	37
4.2.5. Trans -bis-[O -3-metilbütül (4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II) (AE2-Ni) .....	38
4.2.6. {Bispiridin-bis-[O-3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]} nikel(II) (AE2-NiPy).....	38
4.2.8. Bis-{bis[O–3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]kadmium(II)} (AE2-Cd) .....	38
4.2.7. Bis-{bis[O-3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]civa(II)} (AE2-Hg) .....	38
<b>5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA .....</b>	<b>40</b>
<b>5.1. YAPILARIN AYDINLATILMASI.....</b>	<b>40</b>
5.1.1. Amonyum O–3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonat (AE1) .....	39
5.1.2. Trans-Bis-[O-3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II) (AE1-Ni) .....	48
5.1.3. {Bispiridin-bis-[O–3-fenilpropil (4-metoksifenil)ditiyofosfonato]} nikel(II) (AE1-NiPy) .....	57
5.1.4. Bis-{bis-[O–3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]kadmium(II)} (AE1-Cd) .....	62
5.1.5. Bis-{bis-[O –3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]civa(II)} (AE1-Hg) .....	71
5.1.6. Amonyum O – 3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonat (AE2) .....	80
5.1.7. Trans–Bis-[O–3-metilbütül (4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II) (AE2-Ni).....	89

5.1.8. {Bispiridin – bis-[O–3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]}	
nikel(II) (AE2-NiPy) .....	99
5.1.9. Bis-{bis-[O – 3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]}	
kadmiyum(II) } (AE2-Cd) .....	107
5.1.10. Bis-{bis-[O–3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]civa(II) }	
Hg) .....	118
<b>6. SONUÇ</b> .....	127
<b>KAYNAKLAR</b> .....	135
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	140

# TİYO-FOSFOR GRUBU KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Ahmet EBİNÇ

Bozok Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi

2014; Sayfa 140

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM

## ÖZET

Bu çalışmada ditiyofosfonik asitlerin  $(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{RO})\text{P}(\text{S})\text{S}-\text{NH}_4^+; \text{R} = -\text{C}_5\text{H}_{11}$  ve  $-(\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_5)$  amonyum tuzları sentezlendi ve bu tuzlardan yeni kompleksler sentezlendi  $([\text{M}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{RO})\text{P}(\text{S})\text{S})_2]_n, n= 1, \text{M} = \text{Ni}^{2+}; n= 2, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{R} = -\text{C}_5\text{H}_{11}, -(\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_5)$ . Ditiyofosfonik asitler, Lawesson reaktifinin (2,4-bis-(p-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiodifosfetan-2,4-disülfür) ile alkollerle reaksiyonundan elde edildi. Oluşan asitler amonyum tuzuna dönüştürüldü. Ayrıca sentezlenen yeni kare düzlem nikel komplekslerinin piridin (Py) ligandıyla yeni oktahedral kompleksleri elde edildi  $(\{\text{Ni}(\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{RO})\text{P}(\text{S})\text{S})_2\text{Py}_2\} \text{R} = -\text{C}_5\text{H}_{11}, -(\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_5)$ .

Ditiyofosfonik asit esterlerinin ve komplekslerinin yapıları element analizi, erime noktası,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR, MS, FTIR, X-ışınları yapı tayini (AE2-NiPy, AE2-Ni ve AE2-Cd kompleksleri) ve manyetik susseptibilite ölçümleri ile (AE1-NiPy ve AE2-NiPy kompleksleri) aydınlatıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Ditiyofosfonik Asit, Ditiyofosfonat, Nikel(II) kompleksleri, Civa(II) kompleksleri ve Kadmiyum(II) kompleksleri, Lawesson Reaktifi



# SYNTHESES AND STRUCTURAL ELUCIDATION OF THE SOME NOVEL THIO-PHOSPHORUS GROUP COMPLEXES

Ahmet EBİNÇ

Bozok University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry  
Master of Science Thesis,

2014; Page 140

Thesis Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM

## ABSTRACT

In this study, some dithiophosphinic acids were synthesised  $(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{RO})\text{P}(\text{S})\text{S}-\text{NH}_4^+;$   $\text{R} = -\text{C}_5\text{H}_{11}$  ve  $-(\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_5)$  as a ammonium salts, and some novel complexes were synthesised by the reaction of metal cations with ammonium salts  $([\text{M}(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{RO})\text{P}(\text{S})\text{S})_2]_n, n= 1, \text{M}=\text{Ni}^{2+}; n= 2, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{R} = -\text{C}_5\text{H}_{11}, -(\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_5)$ . In the first step the dithiophosphinic acids were obtained by means of reaction of between Lawesson reagent (2,4-bis(4-methoxyphenyl)-1,2,3,4-dithiaphosphetane-2,4-disulfide) and some alcohols. Then these acids were converted their ammonium salts. Some novel octahedral nickel complexes were also synthesized by the reaction of some novel square planar which is obtained in this work with pyridine  $(\{\text{Ni}(\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{RO})\text{P}(\text{S})\text{S})_2\text{Py}_2\}$   $\text{R} = -\text{C}_5\text{H}_{11}, -(\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_5)$ .

The complexes and ligands were characterized by elemental analysis, melting point and  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR, MS, FTIR. The magnetic susceptibilities of the complexes which are  $\{\text{Ni}(\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{RO})\text{P}(\text{S})\text{S})_2\text{Py}_2\}$  ( $\text{R} = -\text{C}_5\text{H}_{11}, -(\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_5)$  were measured to confirm the hybridization patterns and the geometries. The novel some complexes which are AE2-NiPy, AE2-Ni and AE2-Cd were elucidated by X-ray crystallography.

**Key words:** Dithiophosphinic Acid, dithiophosphonate, Nickel(II) complexes, Mercury(II) complexes, Cadmium(II) complexes and Lawesson reagent.

## TEŞEKKÜR

Bilimsel alıŐmalarım süresince desteklerini esirgemeyen, danışman hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM'a;

ÇalıŐmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen sayın hocalarım Esra KORKMAZ, Mehmet GÜMÜŐ ve Mehmet YAKAN'a ;

Her zaman gösterdikleri sabır ve destek için sevgili aileme, en içten dileklerle teşekkür ederim.

## TABLolar LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 2.1:</b>	Fosfor-kükürt içeren tiyo bileşikleri için karakteristik P=S(I) ve P=S(II) bandlarının gerilme titreşimleri ( $\text{cm}^{-1}$ cinsinden).....	12
<b>Tablo 2.2:</b>	Bazı DTFOA komplekslerin $^{31}\text{P}$ kimyasal kaymaları.....	13
<b>Tablo 2.3:</b>	Bazı DTFOA'lerinin $^{31}\text{P}$ kimyasal kaymaları.....	14
<b>Tablo 2.4:</b>	Bazı DTFOA'lerin ve komplekslerinin $^1\text{H}$ -NMR kimyasal kaymaları ....	15
<b>Tablo 2.5:</b>	Bazı DTFOA'leri ve komplekslerinin $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kaymalar ....	16
<b>Tablo 2.6:</b>	Trans – bis-[O-2,4-di-tert-bütilfenil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato] nikel(II) bileşiğine ait bağ uzunlukları ( $\text{Å}$ ) ve bağ açıları ( $^\circ$ ) .....	18
<b>Tablo 5.1:</b>	AE2-Ni kompleksine ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve atomların burulma açıları .....	93
<b>Tablo 5.2:</b>	AE2-NiPy kompleksine ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve atomların burulma açıları.....	102
<b>Tablo 5.3:</b>	AE2-Cd kompleksine ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve atomların burulma açıları.....	111
<b>Tablo 6.1:</b>	Sentez edilen AE1 bileşiği ve komplekslerin $^1\text{H}$ -NMR spektrum verileri .....	129
<b>Tablo 6.2:</b>	Sentez edilen AE2 bileşiği ve komplekslerin $^1\text{H}$ -NMR NMR spektrum verileri .....	130
<b>Tablo 6.3:</b>	Sentez edilen AE1 bileşiği ve komplekslerin $^{13}\text{C}$ -NMR NMR spektrum verileri .....	131
<b>Tablo 6.4:</b>	Sentez edilen AE2 bileşiği ve komplekslerin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum verileri .....	132
<b>Tablo 6.5:</b>	Sentez edilen bileşik ve komplekslerin FT-IR değerleri .....	133
<b>Tablo 6.6:</b>	Sentezlenen bileşiklerin $^{31}\text{P}$ -NMR kayma değerleri.....	133
<b>Tablo 6.7:</b>	X-Işınları kristalografisiyle yapısı aydınlatılmış kompleksler için kristal ve deneysel veriler.....	134

## ŞEKİLLER LİSTESİ

### Sayfa

<b>Şekil 1.1:</b>	Tiyo-fosfor grubu bileşiklerin açık formülleri ve adlandırılması.....	2
<b>Şekil 1.2:</b>	Tiyo-fosfor grubu asit esterlerin adlandırılması.....	2
<b>Şekil 1.3:</b>	Fosfonik asit ve fosfinik asit tautomerleri.....	3
<b>Şekil 1.4:</b>	Tiyo-fosfor grubu asit tautomerleri .....	4
<b>Şekil 1.5:</b>	Lawesson reaktifi .....	5
<b>Şekil 1.6:</b>	Sentezlenen bileşiklerin yapıları ve kodları .....	6
<b>Şekil 2.2:</b>	Fenilmonotiyofosfonik asit.....	8
<b>Şekil 2.3:</b>	Trans-bis-[O-2,4-di-tert-bütilfenil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato] nikel(II) kompleksin yapısı .....	17
<b>Şekil 2.4:</b>	[Co(MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> P(CH <sub>3</sub> O)S <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] kompleksinin yapısı.....	18
<b>Şekil 2.5:</b>	Fc-LR'in alkollerle katılma reaksiyon mekanizması .....	21
<b>Şekil 2.6:</b>	Pertiyofosfonik asit anhidridlerin genel sentezi .....	21
<b>Şekil 2.7:</b>	Monotiyofosfin diklorürlerden, pertiyofosfonik asit anhidritlerin sentezi ..	22
<b>Şekil 2.8:</b>	1,3-didithiafosfetan disülfürlerden DTFOA ve türevlerin sentezi .....	22
<b>Şekil 2.9:</b>	Alkali metal ditiyofosfonat türevlerinin sentezi.....	23
<b>Şekil 2.10:</b>	Bis-(ditiyofosfonatların)'ların sentez reaksiyonu.....	23
<b>Şekil 2.11:</b>	Ferrosenil-Lawesson reaktifinin diollerle reaksiyonu .....	24
<b>Şekil 2.12:</b>	Çeşitli DTFOA sentezi .....	24
<b>Şekil 2.13:</b>	Zwitter iyonik DTFOA sentezi.....	25
<b>Şekil 2.14:</b>	Ferrosenil ditiyofosfonik asitlerin amonyum tuzu sentezi .....	25
<b>Şekil 2.15:</b>	DTFOA kompleks sentez reaksiyonu .....	26
<b>Şekil 2.16:</b>	Doğrudan DTFOA komplekslerin sentezi.....	26
<b>Şekil 2.17:</b>	Bis-(ditiyofosfonik asit) komplekslerin sentezi .....	27
<b>Şekil 2.18:</b>	Tripodal komplekslerin sentezi .....	28
<b>Şekil 2.19:</b>	DTFOA'in amin içeren komplekslerin sentezi .....	29
<b>Şekil 2.20:</b>	Ditiyofosfonat nikel (II) kompleksi sentezi.....	29
<b>Şekil 2.21:</b>	Ditiyofosfonatlarla, dinükleer yapıdaki altın kompleksi sentezi.....	30
<b>Şekil 2.22:</b>	Nikelin çeşitli DTFOA kompleksinin sentezi .....	31
<b>Şekil 2.23:</b>	Nikel monotiyofosfonat kompleksinin sentezi.....	31

<b>Şekil 3.1:</b>	DTFOA ve amonyum tuzu sentezi .....	34
<b>Şekil 3.2:</b>	AE1-Ni ve AE2-Ni, DTFOA komplekslerin sentezi .....	35
<b>Şekil 3.3:</b>	AE1 ve AE2 DTFOA komplekslerin sentezi .....	35
<b>Şekil 3.4:</b>	DTFOA-Ni-Py kompleksinin sentezi.....	35
<b>Şekil 5.1:</b>	Amonyum O –3-fenilpropanil(4-metoksifenil)ditiyofosfonat bileşiği (AE1).....	40
<b>Şekil 5.2:</b>	AE1 bileşiğinin IR spektrumu .....	43
<b>Şekil 5.3:</b>	AE1 bileşiğinin kütle spektrumu.....	44
<b>Şekil 5.4:</b>	AE1 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	45
<b>Şekil 5.5:</b>	AE1 bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	46
<b>Şekil 5.6:</b>	AE1 bileşiğinin <sup>31</sup> P-NMR .....	47
<b>Şekil 5.7:</b>	Trans –Bis-[O -3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II) (AE1-Ni).....	48
<b>Şekil 5.8:</b>	AE1-Ni kompleksinin IR spektrumu.....	52
<b>Şekil 5.9:</b>	AE1-Ni kompleksinin kütle spektrumu.....	53
<b>Şekil 5.10:</b>	AE1-Ni kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	54
<b>Şekil 5.11:</b>	AE1-Ni kompleksinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	55
<b>Şekil 5.12:</b>	AE1-Ni kompleksinin <sup>31</sup> P-NMR .....	56
<b>Şekil 5.13:</b>	{Bispiridin –bis-[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]} nikel(II) (AE1-NiPy) .....	57
<b>Şekil 5.14:</b>	AE1-Nipy kompleksinin IR spektrumu.....	60
<b>Şekil 5.15:</b>	AE1-NiPy kompleksinin kütle spektrumu .....	61
<b>Şekil 5.16:</b>	Bis-{bis[O-3-fenilpropil(4metoksifenil)ditiyofosfonato]kadmium(II)} (AE1-Cd).....	62
<b>Şekil 5.17:</b>	AE1-Cd kompleksinin IR spektrumu .....	66
<b>Şekil 5.18:</b>	AE1-Cd kompleksinin kütle spektrumu .....	67
<b>Şekil 5.19:</b>	AE1-Cd kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	68
<b>Şekil 5.20:</b>	AE1-Cd kompleksinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	69
<b>Şekil 5.21:</b>	AE1-Cd kompleksinin <sup>31</sup> P-NMR .....	70
<b>Şekil 5.22:</b>	Bis-{bis[O – 3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato] civa(II)} (AE1-Hg).....	71
<b>Şekil 5.23:</b>	AE1-Hg kompleksinin IR spektrumu.....	75
<b>Şekil 5.24:</b>	AE1-Hg kompleksinin kütle spektrumu.....	76
<b>Şekil 5.25:</b>	AE1-Hg kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	77

<b>Şekil 5.26:</b> AE1-Hg kompleksinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	78
<b>Şekil 5.27:</b> AE1-Hg kompleksinin <sup>31</sup> P-NMR .....	79
<b>Şekil 5.28:</b> Amonyum O – 3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonat (AE2).....	80
<b>Şekil 5.29:</b> AE2 bileşiğinin IR spektrumu .....	84
<b>Şekil 5.30:</b> AE2 bileşiğinin kütle spektrumu .....	85
<b>Şekil 5.31:</b> AE2 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	86
<b>Şekil 5.32:</b> AE2 bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	87
<b>Şekil 5.33:</b> AE2 bileşiğinin <sup>31</sup> P-NMR spektrumu.....	88
<b>Şekil 5.34:</b> Trans –Bis-[O – 3-metilbütül (4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II) (AE2-Ni) .....	89
<b>Şekil 5.35:</b> AE2-Ni kompleksinin IR spektrumu.....	94
<b>Şekil 5.36:</b> AE2-Ni kompleksinin kütle spektrumu.....	95
<b>Şekil 5.37:</b> AE2-Ni kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	96
<b>Şekil 5.38:</b> AE2-Ni kompleksinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	97
<b>Şekil 5.39:</b> AE2-Ni kompleksinin <sup>31</sup> P-NMR .....	98
<b>Şekil 5.40:</b> Trans –Bis-[O – 3–metilbütül (4–metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II) kompleksinin ortep çizimi (AE2-Ni).....	92
<b>Şekil 5.41:</b> {Bispiridin-bis-[O–3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]} nikel(II) (AE2-NiPy) .....	99
<b>Şekil 5.42:</b> AE2-NiPy kompleksinin IR spektrumu .....	105
<b>Şekil 5.43:</b> AE2-NiPy kompleksinin kütle spektrumu .....	106
<b>Şekil 5.44:</b> AE2-NiPy kompleksinin ortep çizimi .....	101
<b>Şekil 5.45:</b> Bis-{bis-[O–3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]kadmiyum(II)} (AE2-Cd).....	107
<b>Şekil 5.46:</b> AE2-Cd kompleksinin IR spektrumu .....	113
<b>Şekil 5.47:</b> AE2-Cd kompleksinin kütle spektrumu .....	114
<b>Şekil 5.48:</b> AE2-Cd kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	115
<b>Şekil 5.49:</b> AE2-Cd kompleksinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	116
<b>Şekil 5.50:</b> AE2-Cd kompleksinin <sup>31</sup> P-NMR .....	117
<b>Şekil 5.51:</b> Bis-{bis[O – 3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]kadmiyum(II)} kompleksinin ortep çizimi (AE2-Cd).....	110
<b>Şekil 5.52:</b> Bis-{bis[O – 3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonato] civa(II)} (AE2-Hg).....	118
<b>Şekil 5.53:</b> AE2-Hg kompleksinin IR spektrumu.....	122

<b>Şekil 5.54:</b> AE2-Hg kompleksinin kütle spektrumu.....	123
<b>Şekil 5.55:</b> AE2-Hg kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	124
<b>Şekil 5.56:</b> AE2-Hg kompleksinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	125
<b>Şekil 5.57:</b> AE2-Hg kompleksinin <sup>31</sup> P-NMR .....	126
<b>Şekil 6.1:</b> DTFOA ve amonyum tuzu sentezi.....	114
<b>Şekil 6.2:</b> AE1-Ni ve AE2-Ni, DTFOA komplekslerin sentezi .....	127
<b>Şekil 6.3:</b> AE1 ve AE2 DTFOA komplekslerin sentezi .....	127
<b>Şekil 6.4:</b> DTFOA-Ni-Py kompleksinin sentezi.....	128

## KISALTMALAR LİSTESİ

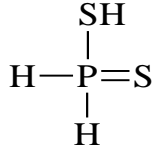
<b>LR</b>	: Lawesson Reaktifi
<b>DTFOA</b>	: Ditiyofosfonik asit
<b>Py</b>	: Piridin
<b>Fc-LR</b>	: Ferrosen Lawesson Reaktifi
<b>E.N.</b>	: Erime Noktası
<b>s</b>	: Tekli
<b>m</b>	:Çoklu
<b>d</b>	: İkili
<b>dd</b>	: İkilinin ikilisi
<b>Ph</b>	: Fenil
<b>L1</b>	: Amonyum O-3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonat
<b>L2</b>	: Amonyum O-3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonat



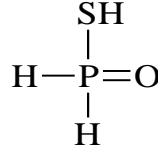
## 1. GİRİŞ

Tiyo-fosfor grubu asitleri ve türevleri ile ilgili çalışmalar ilk defa 19. yüzyılın sonlarına doğru Köhler'in fenilmonotiyofosfonik asiti sentezlemesiyle başlar [1]. Bu grup bileşikler yapısındaki kükürt atomlarının pis kokulu olmaları ve tahriş edici etkileri sebebiyle 1940'lı yıllara kadar ayrıntılı olarak çalışılmamıştır. Daha sonraki yıllarda yaygın kullanımları için alanlar keşfedilmiş, teknik önemleri anlaşılmış ve kullanımlarına yönelik pek çok patent almıştır. Tiyo-fosfor grubu türevleri doğrudan sentez edilebileceği gibi bu grubun asitlerinden de yola çıkarak ta elde edilebilirler.

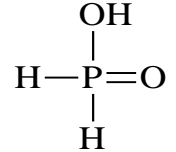
Tiyo-fosfor grubu asitleri yapılarındaki fosfora bağlı kükürt ve oksijen atomunun sayılarına göre isimlendirilebilirler.



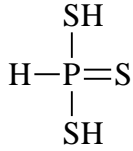
Ditiyofosfinik Asit



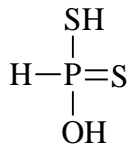
Monotiyofosfinik Asit



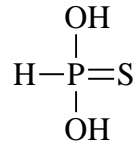
Fosfinik Asit



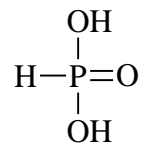
Tritiyofosfonik Asit



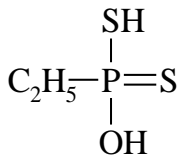
Ditiyofosfonik Asit



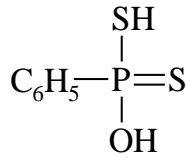
Monotiyofosfonik Asit



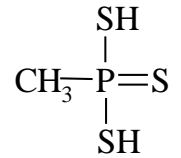
Fosfonik Asit



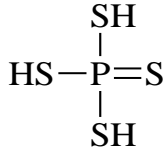
Etil ditiyofosfonik Asit



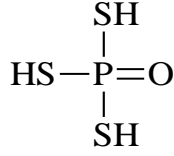
Fenil ditiyofosfonik Asit



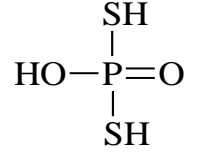
Metiltritiyofosfonik Asit



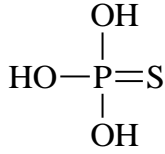
Tetratiyofosforik Asit



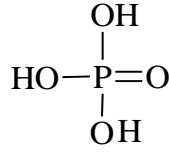
Tritiyofosforik Asit



Ditiyofosforik Asit



Monotiyofosforik Asit

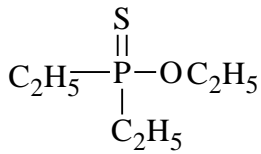


Fosforik Asit

**Şekil 1.1.** Tiyo-fosfor grubu bileşiklerin açık formülleri ve adlandırılması

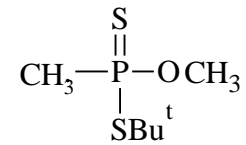
Bu grup asitlerin esterleri genellikle iki şekilde adlandırılır: Birinci adlandırmada tiyo öneki başa alınır ve asitlerin adlandırılmasında son ek olan -ik eki yerine -at eki konularak tiyofosfonat şeklinde adlandırılır. İkinci adlandırmada da tiyo ön eki tiyoat eki olarak sona alınır ve fosfonotiyoat şeklinde adlandırılır.

Tiyo-fosfor grubu asitlerin esterlerine ait bazı örnekler aşağıda verilmiştir.



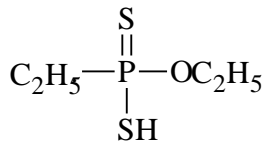
O,O-Dietil etiltiyofosfonat

O,O-Dietil etilfosfonotiyoat



S-Butil<sup>t</sup>-O-metil metilditiyofosfonat

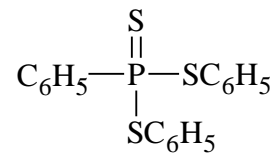
S-Butil<sup>t</sup>-O-metil metilfosfonoditiyoat



O-Etiletil ditiyofosfonat

O-Etiletil fosfonoditiyoat

Etil ditiyofosfonik asit mono etil esteri

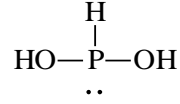


Difenil feniltritiyofosfonat

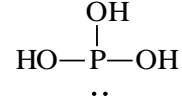
Difenil fenilfosfonotritiyoat

**Şekil 1.2.** Tiyo-fosfor grubu asit esterlerin adlandırılması

Fosfonik ve fosfinik asitler, aşağıda gösterildiği gibi tautomerik özellik gösterebilirler. Bu tür izomerler kararlı yapıya sahip değildir.

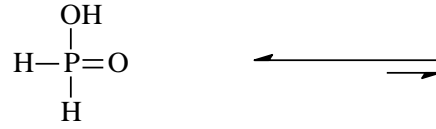


Fosfonöz Asit

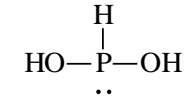


Fosforöz Asit

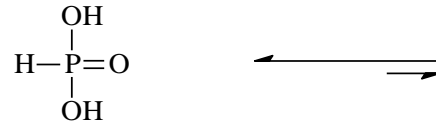
Bu bileşikler kendi aralarında aşağıdaki gibi tautomerizasyon gösterebilir.



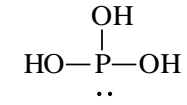
Fosfinik Asit



Fosfonöz Asit



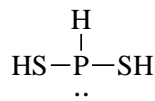
Fosfonik Asit



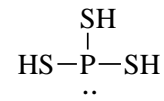
Fosforöz Asit

**Şekil 1.3.** Fosfonik asit ve fosfinik asit tautomerleri

Benzer tautomerik özellikleri tiyo-fosfonik asitler içinde gösterebiliriz.

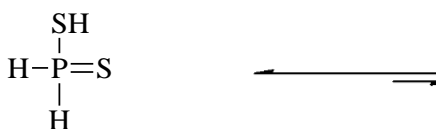


Ditiyofosfonöz Asit

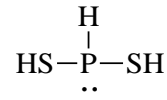


Ditiyofosforöz Asit

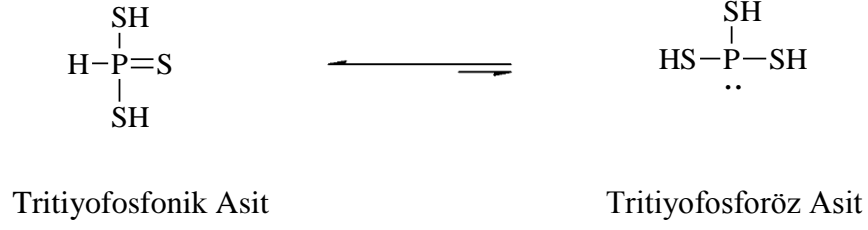
Bu gibi asitlerden DTFOA tautomerizasyonu aşağıda verildiği şekildedir.



Ditiyofosfinik Asit



Ditiyofosfonöz Asit

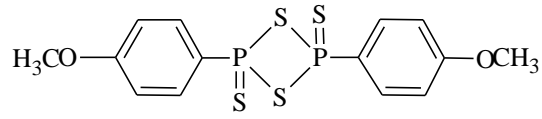


**Şekil 1.4.** Tiyo-fosfor grubu asit tautomerleri

Tiyo-fosfor grubu asitler ve türevleri atmosferik oksijenden ve nemden çabuk etkilenmeyen yağ kıvamında sıvılardır. Soğukta aylarca muhafaza edilmeleri mümkündür. Komplekslerinin büyük çoğunluğu ise oksijene ve neme karşı dayanıklı maddelerdir. Bu maddeler endüstri, tarım ve tıbbi alanlarda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel uygulamalarında; yağlama yağlarında katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [2]. Ziraatte; böcek öldürücü olarak örnek verilebilir [3]. Ayrıca tıbbi uygulamalarda ise difenilditiyofosfonato komplekslerin belli kanserli hücrelerin çoğalmalarını önlediği görülmüştür [4].

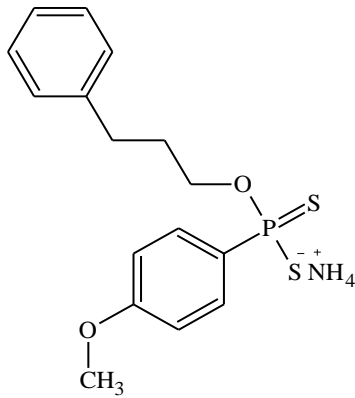
Bu çalışmamızda tiyo-fosfor grubu asitlerinden ditiyofosfonik asitlerin (bundan sonra DTFOA şeklinde kısaltılacaktır) tuz ve komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir

Bu tezde amaç, yeni DTFOA'ler sentezleyerek bunların tuzlarından yeni kompleksler hazırlamaktır. Asitler, Lawesson reaktifi'nin (bundan sonra LR şeklinde kısaltılacaktır) (Şekil 1.5) aromatik alkol 3-fenil-1-propanol ve alifatik alkol 3-metil-bütanol katılma reaksiyonundan elde edildi. Reaksiyon sonunda oluşan ham DTFOA'ler, kuru amonyak gazıyla muamele edilerek amonyum tuzu şeklinde izole edildi. Ele geçen bu tuzların alkollü ortamda  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Hg}^{2+}$  metalleriyle kompleksleri hazırlandı. Ayrıca ele geçen yeni nikel komplekslerinin Lewis bazlarıyla (piridinle) yeni kompleksleri hazırlandı. Hazırlanan bu bileşiklerin yapıları element analizi, FT-IR, kütle spektroskopisi,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR spektroskopisi ve bazı komplekslerin X-ışınları kristalografisi tekniği ile yapıları aydınlatıldı. Paramanyetik kompleksler için manyetik ölçümler yapıldı.

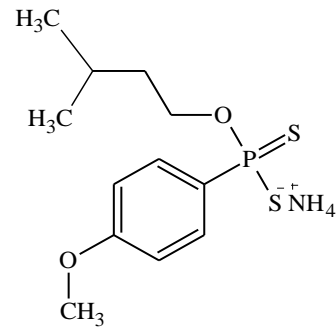


**Şekil 1.5.** Lawesson reaktifi

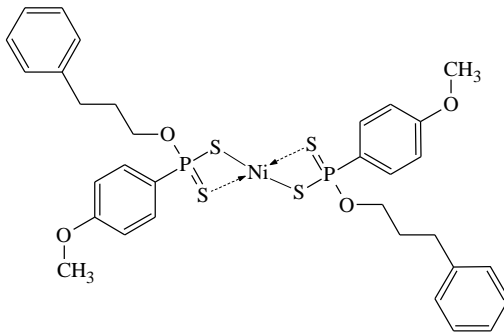
Sentezlenen bileşiklerin yapıları ve tez metninde kullanılan kodları aşağıda verilmiştir;



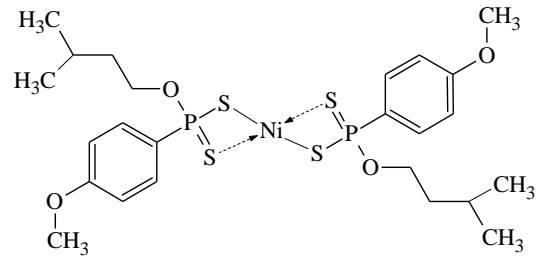
AE1



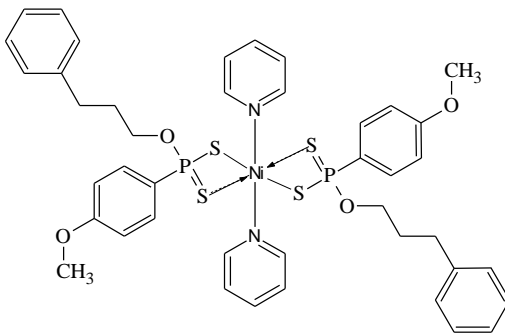
AE2



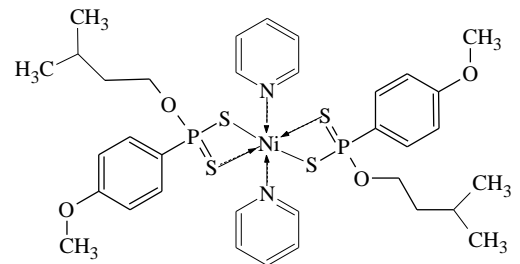
AE1-Ni



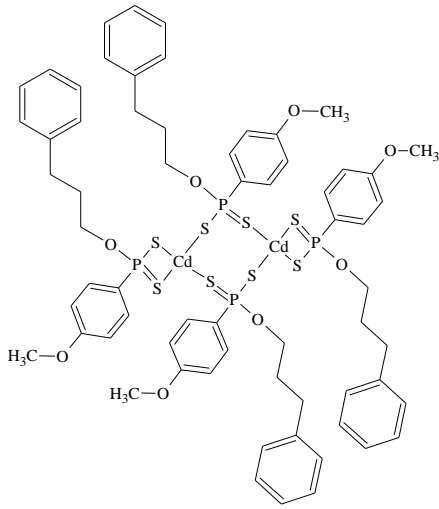
AE2-Ni



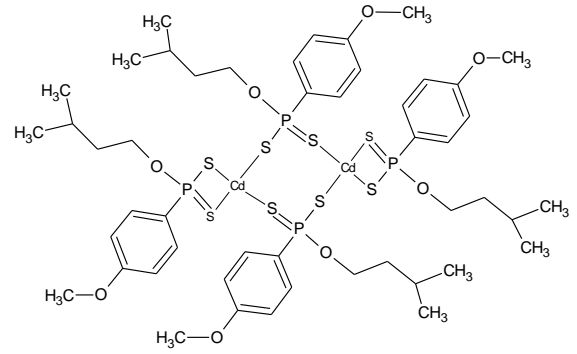
AE1-NiPy



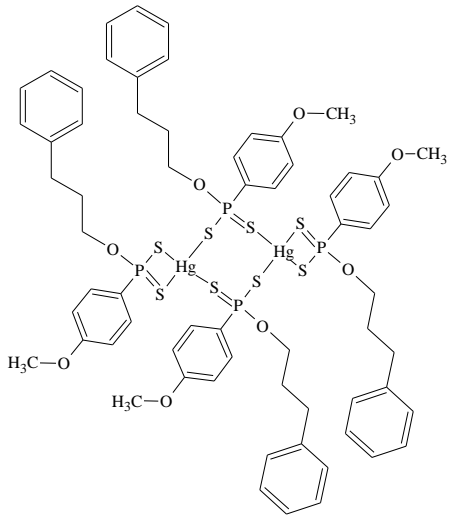
AE2-NiPy



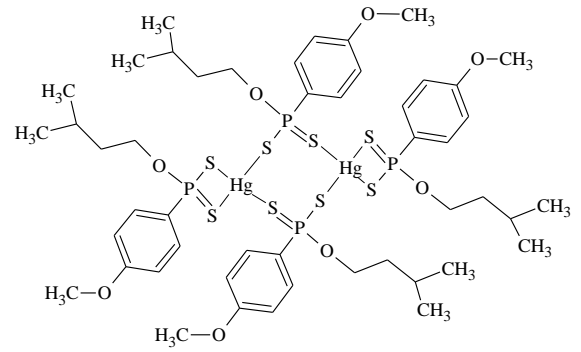
AE1-Cd



AE2-Cd



AE1-Hg



AE2-Hg

Şekil 1.6. Sentezlenen bileşiklerin yapıları ve kodları

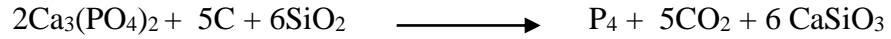
## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Fosfor Kimyasının Tarihsel Gelişimi ve Ditiyofosfonik Asit

Fosfor elementi ilk defa 1669'da Henry Brand tarafından keşfedilmiştir. H. Brand fosforu idrardan elde etmişti. Çok büyük miktarlarda idrar temini mümkün olmadığı için pazarlanabilir ölçekte fosfor üretmedi. Bunu çok istiyordu çünkü damıtmayla elde ettiği fosfor beyaz fosfor idi. Açık havada bir ışımaya veriyordu ve Brand eski yunan filozoflarının sözünü ettiği "Ateş" elementini keşfettiğini zannetti [5].

1680 'de Robert-Boyle ve asistanı Ambrose Hancwitz askeri garnizonlardan topladıkları 1000 ton idrarı damıtarak ticari ölçekte fosfor elde ettiler. Ele geçen fosforu maytap ve benzeri eğlence araçlarında kullanılmak üzere pazarladılar.

19. yy 'da kibrit keşfedildi. Kibrit başının ana katkısı fosfor idi. Böylece fosforun endüstrî açısından önemi arttı. 1851'de Arthur Albright ilk defa fosfat kayasını kömürle indirgeyerek fosfor elde etti.



Bu şekilde üretilen fosfor o zaman pahalı olan kibritin ana girdisi olduğu için Albright çok para kazandı. Kurduğu üretim firması Albright & Wilson halen bu ad altında faaliyetini sürdürmektedir.

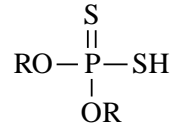
Fosfor üretiminde çalışan insanlarda, özellikle çene etrafında iyileşmez akıntılı çıbanlar oluştuğu fark edildi. Bu yüzden beyaz fosforun yerini alacak bir alternatif aranmaya başlandı.

1847'de İsviçreli kimyacı Anton Schrötter kırmızı fosfor allotropunu keşfetti. Bu allotrop çok daha az uçucu ve bu yüzden daha az zehirli idi. Kibritlerde beyaz fosfor yerine kırmızı fosfor kullanılınca o zaman "Emniyet Kibritleri" denilen ve daha zor tutuşan yeni tür kibritler elde edildi. ABD'de beyaz fosforlu kibritlerin kullanımdan kalkması 1920'lerde olmuştur.

Organofosfor bileşiklerinin senteziyle ilgili çalışmalar 1870'lerde başlamıştır. Alman kimyacı Michaelis 1880'den başlayan 20 yıllık dönemde bugün bilinen pek çok

bileşiği sentezlemiştir. 1920'lere kadar fosfor bileşiklerinin kullanım alanı çok yaygın değildi, daha sonra gelişen plastik endüstrisi tarafından aranan bileşikler haline gelmiştir. Fosfor bileşikleri çok çeşitli bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmede, örneğin yanmayı geciktirmek amacıyla hala plastiklere katılmaktadır.

Fosfor bileşiklerinin antioksidan, plastikleştirici (esnekliği ve işlenme kolaylığını artırıcı), durağanlık sağlama, ayrıca tutuşma önleyici etkileri, onları değerli kılmaktadır. Örneğin fosfat ve fosfonat esterleri içten yanmalı motor yakıtlarında (benzin ve diğer yakıtlar) silindir içinde zamansız tutuşmayı önlemek için kullanılmaktadır. O, O'-dialkilfosforo ditiyoatlar yağlama yağlarına katılır.

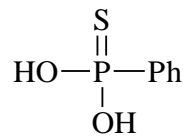


**şekil 2.1.** O, O'-dialkilfosforo ditiyoat

Bu tür bileşikler sürtünmeyi azaltmada etkindir ve yüksek basınçlarda yağlayıcılık özelliğinin devamını sağlar [6].

Fosforlu pestisitler atıldıkları çevrede çabuk bozdukları ve yaban hayata daha az zarar verdikleri için klorlu alternatiflere göre daha güvenli bir gelecek vadetmektedirler [5].

Tiyofosfor grubu asitler ve türevleri ile ilgili çalışmalar ilk defa 19. yüzyılın sonlarına doğru Köhler'in fenilmonotiyofosfonik asiti sentezlemesiyle başlar [1].

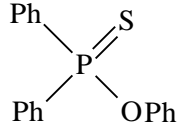


**şekil 2.2.** Fenilmonotiyofosfonik asit

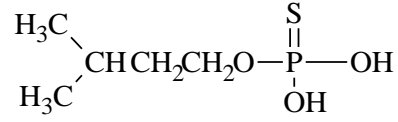
S-P-O tipi gruplar taşıyan tiyo-fosfor bileşiklerleri (monotiyofosfonik) ilk çalışmalar ise 19. yy sonlarında başlar. Bu yıllarda Michaelis etanol ortamında ilk olarak



difeniltiyofosfonik asitin fenil esterini elde etmiştir [7]. Bunu takip eden yıllarda, Guichard izo-amil-monotiyofosfinik asit sentezlemiştir [8].

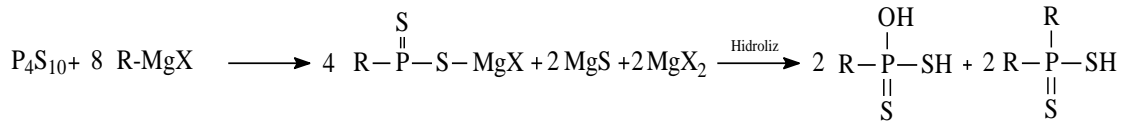


Difeniltiyofosfinik asit fenil esteri



izo-amil-monotiyofosfinik asit

DTFOA'ler ve türevleri ile ilgili çalışmalar, uzun bir aradan sonra 1940'larda P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> bileşiğinden çıkarak, Grignard tipi bir tepkime ile DTFOA'leri sentezleyen Maletesta ve Pizzotti adındaki iki İtalyan tarafından yeniden başlatılmıştır. Sırasıyla etilditiyofosfonik asit [EtP(OH)SSH], izo-propilditiyofosfonik asit [iPrP(OH)SSH] ve fenilditiyofosfonik asit [PhP(OH)SSH] bileşiklerini sentezlemiştir.



Bu araştırmacılar ayrıca, ele geçen tiyofosfinik asitlerin amonyum ve çeşitli metal tuzlarını hazırladı [9].

Bu çalışmalar günümüzde yaygın olarak kullanılan sentez yöntemlerinin temellerini oluşturmuşlardır.

## 2.2. Ditiyofosfonik Asitlerin Kullanım Alanları

Tiyofosfonik asitler tıp, zirai ve endüstri alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Tiyofosfonik asitlerin en yaygın uygulama alanları aşağıda sıralanmıştır:

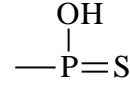
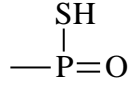
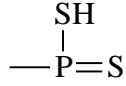
1. Tiyo-fosfor grubu asitleri, AIDS hastalığına karşı HIV – İnhibitörü olarak kullanılmış ve ümit verici sonuçlar alınmıştır [10].
2. Difenilditiyofosfonato komplekslerin belli kanserli hücrelerin çoğalmalarını önlediği görülmüştür [4]

3. Tiyo-fosfor asit türevlerinin fareler üzerinde yapılan çalışmada (S)- [O,S –Dialkil (alkil: etil ve metil) etiltiyofosfonik asit] izomerinin ( R ) – izomerine göre daha zehirli olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, (S)- izomerinin (R) – izomerine göre antikolinesteraz enzimine karşı daha güçlü inhibe edici özelliğe sahip olduğu bulunmuştur [11].
4. Tiyo-fosfor grubu asitleri böcek öldürücü ilaç olarak kullanılmışlardır. O-2-butil-S-2-(etiltiy)etil-etiltiyofosfonatın optik izomerlerinin sivrisinek, sinek ve fareler üzerindeki zehir etkileri incelenmiştir. İncelemeler sonucu L-izomerini D-izomerinden daha aktif olduğu bulunmuştur [12].
5. Hardal gazına karşı panzehir etkisi fareler üzerinde incelenmiş ve olumlu neticeler alınmıştır [13].
6. Yaygın olarak kullanılan dialkilditiyo fosforik asit tuzlarından özellikle çinko tuzları  $[(RO)_2P(S)S-]_2Zn$ ; aşınmayı ve korrozyonu önlemek için yağlama yağlarına katkı maddesi olarak kullanılırlar [14].
9. Yağlama yağlarının oksitlenmesini engellemek için, tiyofosfonik asit türevleri katkı maddesi olarak ilave edilmektedir. Ayrıca bu bileşiklerin, çeşitli metal ekstraksiyonlarında kullanıldığı rapor edilmiştir [2].
10. Tiyofosfonik asit türevlerinin yangına karşı dayanıklı malzeme yapımında kullanıldığı belirtilmiştir [15].

## 2.3. DTFOA'lerin Teşhis Teknikleri

### 2.3.1. İnce Tabaka Kromatografisi ile Teşhis

İnce tabaka kromatografisi ile reaksiyonda tiyo-fosfor grubu bileşiklerinin olduğu kontrol edilebilir. Bu tekniğe göre, ürünlerin yapısında



fonksiyonel gruplarının bulunup bulunmadığı kontrol edilebilir. Bu fonksiyonel grupların belirlenmesi için özel reaktifler hazırlanır. Bu reaktifler ince tabakaya püskürtüldüğünde yukarıda gösterilen tiyo gruplarından biri varsa ince tabakada karakteristik renkte lekeler oluşur. Bu amaçla kullanılan reaktiflerin bazılarının hazırlanışı aşağıda verilmiştir [16].

**Hidrojen İyodür reaktifi:** 500 mL asetik asit içerisine 11,2 mL %57'lik HI çözeltisi karıştırılarak karışım 100 mL su ile seyreltilir. Bu reaktif, tiyofosfinik bileşiklerle mavi bir renk oluşturur.

**Benzidin reaktifi:** 10 mL asetik asit içerisinde 0,05 g benzidin çözününceye kadar su ilave edilir. Aynı çözeltide 22,5 g sodyum asetat trihidrat çözülerek çözelti 100 mL'ye seyreltilir. Bu reaktif, tiyofosfinik bileşiklerle mavi bir renk oluşturur.

**Amonyum Molibdat çözeltisi:** 1 M'lık HCl çözeltisinde çözülmüş 2 g Amonyum Molibdat, seyreltik HCl ile 100 mL'ye seyreltilir. Bu reaktif, tiyofosfinik bileşiklerle mavi bir renk oluşturur.

### 2.3.2. İnfrared Spektroskopisi ile Teşhis

Fosfor-kükürt bağı içeren tiyofosforlu asitlerde en karakteristik pik P=S fonksiyonel grubuna ait olan asimetrik P=S(I) ve simetrik P=S(II) gerilme titreşim bantlarıdır. Bu bantlar genellikle 650-850 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenir. P-S bağı 400-620 cm<sup>-1</sup> frekans aralığında absorpsiyon yapar. Tablo 2.1'de P=S(I) ve P=S(II) titreşim frekanslarının fosfor atomuna bağlı değişik sübstitüentlere göre konumu verilmiştir [17].

**Tablo 2.1.** Fosfor-kükürt içeren tiyo bileşikleri için karakteristik P=S(I) ve P=S(II) bandlarının gerilme titreşimleri (  $\text{cm}^{-1}$  cinsinden )

Bileşik	Band	P=S(I) ve P=S(II) bandları ( $\text{cm}^{-1}$ )
$(\text{R}^1\text{O})_2\text{R}^2\text{P}=\text{S}$	I	770 – 803
	II	589 – 650
$(\text{R}^1\text{O})\text{R}(\text{SH})\text{P}=\text{S}$	I	630 – 700
	II	530 – 600
$(\text{RO})_3\text{P}=\text{S}$	I	800 – 844
	II	602 – 713
$(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$	I	765 – 850
	II	648 – 672
$(\text{RO})\text{R}'\text{P}(\text{S})\text{Cl}$	I	779 – 797
	II	619 – 641
$(\text{RO})\text{R}'\text{P}(\text{S})\text{F}$	I	799 – 803
	II	616 – 629
$(\text{RO})\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$	I	758 – 826
	II	677 – 739
$\text{RP}(\text{S})\text{Cl}_2$	I	775 – 790
	II	624 – 708
$(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})(\text{SR})$	I	790 – 833
	II	645 – 663
$(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})(\text{SH})$	I	730 – 857
	II	649 – 671
$(\text{RS})_3\text{P}=\text{S}$	I	band yok
	II	685 – 700

Buna göre, fosfora bağlı olan grup veya grupların elektronegatifliği yüksek olduğunda tiyofosforlu asitlerdeki karakteristik olan P=S fonksiyonel grubunun titreşim frekansı artar. Örneğin fosfora bağlı F, Cl, SR veya OR gibi süstitüentlerden iki tanesi bağlı ise P=S(II)'nin titreşim frekansı, bu süstitüentlerden bir tanesine bağlı olana göre daha yüksektir. Benzer şekilde bu süstitüentlerden üç tanesi bağlı ise P=S(II)'nin titreşim frekansı daha da yüksektir.

Greco vd. O–metilditiyofosfonik asidin IR spektrumunu farklı çözücüler ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  ve  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ve farklı derişimlerde incelemişler, asidin S–H gerilme bandının  $2700\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$  aralığında, yayvan bir bant şeklinde gözlemişlerdir. Bu aralığın böylesine geniş olmasını; çözücüye, derişime ve sıcaklığa bağlı olarak farklı oranlarda hidrojen bağı oluşmasını sağladığını ileri sürmüşlerdir [18].

### 2.3.3. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi ile Teşhis

Tiyofosforlu asitlerde genel olarak  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$  eşleşme sabiti 628-655 Hz aralığındadır.  $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$  eşleşme sabiti 110-160 Hz arasındadır. NMR spektrumları spin-spin etkileşmesinin yanında ayrıca kimyasal kayma değerleri de molekülün yapısını aydınlatmada önemli rol oynar. Örneğin fosfora bağlı  $-\text{SH}$  grubundaki protonun  $\delta=6,6-6,8$  ppm aralığında sinyal verirken diğer substitüe  $-\text{SH}$  bileşiklerindeki proton  $\delta=1-4$  ppm aralığında sinyal vermektedir [16].

DTFOA'lerin yapısının aydınlatılmasında  $^1\text{H}$ -NMR'larıyla birlikte  $^{13}\text{C}$ -NMR ve  $^{31}\text{P}$ -NMR spektroskopilerinden faydalanılır.

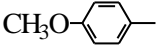
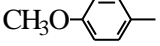
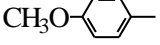
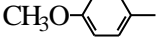
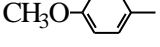
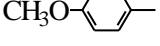
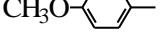
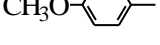
#### 2.3.3.1. $^{31}\text{P}$ -NMR Kimyasal Kayma Değerleri

$^{31}\text{P}$ -NMR kimyasal kayma değerleri tiyo-fosfor asit türevi olup olmadığı hangi sınıfa ait olduğu ve saflık derecesi hakkında bilgi vermektedir. Asitlerin kendisinde ve tuzlarında fosfor atomuna bağlı gruplara göre  $^{31}\text{P}$  çekirdeği, değişik kimyasal kayma değerleri gösterir. Bu bileşiklere ait bazı  $^{31}\text{P}$ -NMR kayma değerleri Tablo 2.2 ve Tablo 2.3' de  $\delta$  ppm cinsinden verilmiştir.

**Tablo 2.2.** Bazı DTFOA komplekslerin  $^{31}\text{P}$  kimyasal kaymaları

Bileşik	Çözücü	$\delta$ $^{31}\text{P}$ (ppm)	Kaynak
$[(\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_4)_2\text{Zn}_2]$	DMSO- $\text{D}_6$	104.32	[20]
$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_4\text{Cd}$		106.88	
$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_4\text{Zn}$		100.51	
$[(\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_4)_2\text{Cd}_2]$		104.43	
$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_4\text{Zn}$		101.96	
$[(\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_4)_2\text{Cd}_2]$		104.37	
$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_4\text{Ni}$	$\text{CDCl}_3$	99	[21]
$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_4\text{Ni}$		101.99	

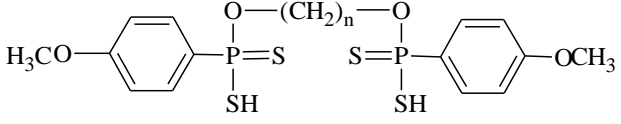
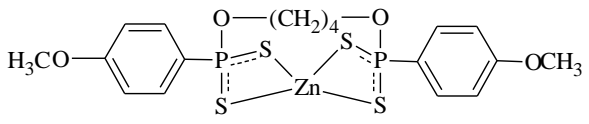
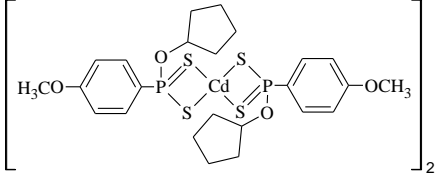
**Tablo 2.3.** Bazı DTFOA'lerinin <sup>31</sup>P kimyasal kaymaları

$\left[ \begin{array}{c} \text{OR}' \\   \\ \text{R}-\text{P}-\text{S}^- \\    \\ \text{S} \end{array} \right] \left[ \text{NH}_4^+ \right]$				
R	R'	$\delta^{31\text{P}}$ (ppm)	Çözücü	Kaynak
	SiPh <sub>3</sub>	93.01	CDCl <sub>3</sub>	[19]
	CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	110.14		
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	102.90		
	t-Bu	105.21		
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CH <sub>2</sub>	104.65		
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	107.42		
	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	108.68		
	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	103.23		
Fc	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	101.54		
Fc	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	106.64		
Fc	1-octyl	96.07		
Fc	SiPh <sub>3</sub>	90.84		

### 2.3.3.2. <sup>1</sup>H-NMR Kayma Değerleri

DTFOA ligandı ile hazırlanan komplekslerin teşhislerinde <sup>1</sup>H-NMR sinyallerinden yararlanılır. Tablo 2.4 'de bazı örnek yapılar ve bunlara ait yarılmalar (J) Hz cinsinden, kimyasal kayma değerleri (δ) ppm cinsinden verilmiştir.

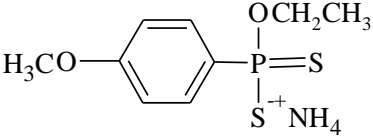
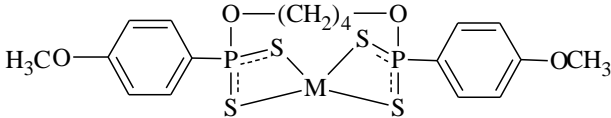
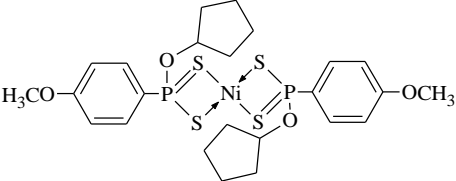
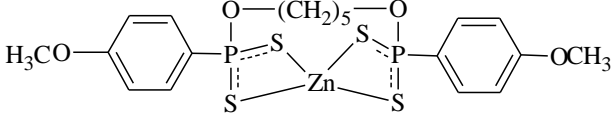
**Tablo 2.4.** Bazı DTFOA'lerin ve komplekslerinin <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kaymaları

							
n	H( <i>orto</i> )	H( <i>meta</i> )	OCH <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	Çözücü	Kaynak
2	7.85-7.79 (d.d., 4H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =13.68 J <sub>HH</sub> =8.80	6.82-6.80 (d.d., 4H) <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> =1.96 J <sub>HH</sub> =8.80	3.89 (d., 4H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =16.00	-	3.68 (s., 6H)	D <sub>2</sub> O	[20]
4	8.03-7.98 (d.d., 4H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =13.51 J <sub>HH</sub> =8.56	7.06-7.03 (d.d., 4H) <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> =2.20 J <sub>HH</sub> =8.70	4.11-4.02 (M., 4H)	2.91 (m., 2H)	3.86 (s., 6H)		
							
H( <i>orto</i> )	H( <i>meta</i> )	-OCH <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	Çözücü	Kaynak	
7.75 (d.d., 4H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 13.6 J <sub>HH</sub> = 8.7	6.83 (d.d., 4H) <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 2.0 J <sub>HH</sub> = 9.0	3.76 (m., 4H)	1.49 (m., 4H)	3.66 (s., 6H)	DMSO-D <sub>6</sub>	[21]	
							
H ( <i>orto</i> )	H ( <i>meta</i> )	-OCH-	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	OCH <sub>3</sub>	Çözücü	Kaynak	
8.88 dd 8H <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =13.84 J <sub>HH</sub> =8.76	7.00 (d.d., 8H) <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> =2.84 J <sub>HH</sub> = 8.85	5.35 (m., 4H)	3.80 (m., 4H)	3.90 (s., 12H)	DMSO-D <sub>6</sub>	[22]	

### 2.3.3.3. $^{13}\text{C}$ -NMR Kayma Değerleri

DTFOA ligandı ve komplekslerin teşhisinde,  $^{13}\text{C}$ -NMR'nın sinyalleri Tablo 2,5'de yarılımlar (J) Hz cinsinden, kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ) ppm cinsinden verilmiştir.

**Tablo 2.5.** Bazı DTFOA'leri ve komplekslerinin  $^{13}\text{C}$  -NMR kimyasal kaymalar

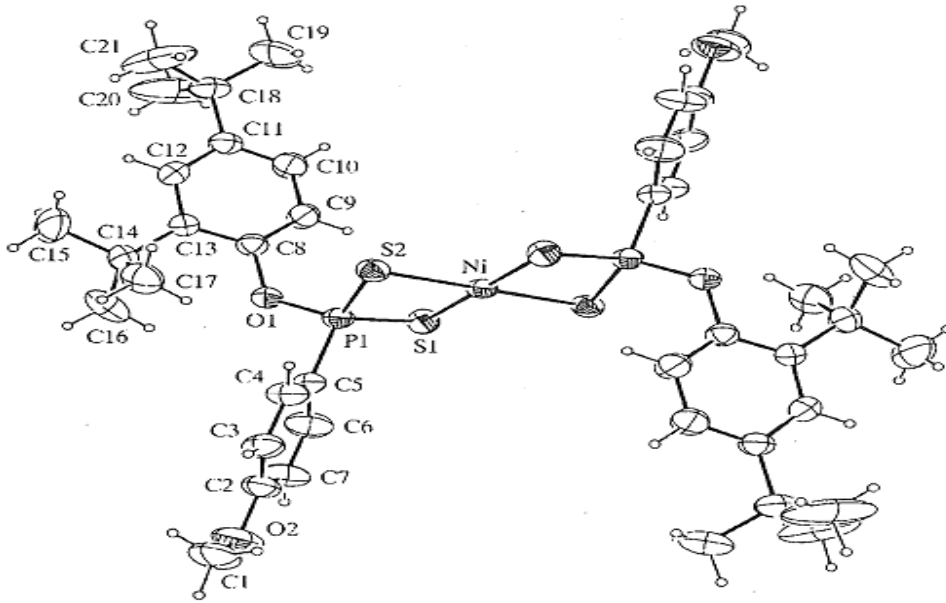
									
C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	Çözücü	Kaynak	
134.21	131.93	114.05	161.40	56	61.99	16.02	$\text{CDCl}_3$	[21]	
									
M	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	Çözücü	Kaynak
Cd	131.82 $^1J_{\text{PC}}=121$	131.55 $^2J_{\text{PC}}=13.71$	113.36 $^3J_{\text{PC}}=15.14$	161.40	55.41	64.10	26.46	$\text{DMSO-D}_6$	[21]
Zn	134.49 $^1J_{\text{PC}}=115.4$	132.26 $^2J_{\text{PC}}=13.33$	113.73 $^3J_{\text{PC}}=15$	161.56 $^4J_{\text{PC}}=3$	56.14	64.20	27.88		
									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	Çözücü	Kaynak
129.44	132.01	114.35	163.21	55.95	81.07	34.94	23.76	$\text{CDCl}_3$	[21]
									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	Çözücü	Kaynak	
132.17 $^1J_{\text{PC}}=121.16$	131.93 $^2J_{\text{PC}}=13.65$	113.68 $^3J_{\text{PC}}=15.19$	161.58	55.69	64.49 $^3J_{\text{PC}}=6.33$	29.63 $^3J_{\text{PC}}=7.44$	$\text{DMSO-D}_6$	[20]	



#### 2.2.4. X-Işınları Kristalografisi İle Teşhis

DTFOA'lerin tuzları veya komplekslerinin katı halde izole edilebilen kristalleri X-ışınları kristalografisi tekniği ile incelenebilir. Bu teknikle kristal yapıların üç boyutlu uzaydaki konumları, iki komşu atomun arasındaki bağ uzunluğu, komşu bağlar ve düzlemler arasındaki açılar hakkında bilgi verir. En önemlisi de yapı hakkında net ve nihai bilgi vermesidir.

Aşağıda bazı bileşikler için bağ uzunlukları ve bağ açıları verilmiştir. Ditiyofosfonik asitlerin trans-bis-[O-2,4-di-tert-bütilfenil (4-metoksifenil) ditiyofosfonato] nikel(II) kompleksinin bir X-ışını çalışmasıdır. Merkezdeki Ni atomu üzerinde bulunan dört S atomları düzlemsel olarak koordine edilmektedir (Şekil 2.3). İki O-2,4-di-tert-bütilfenil ve iki 4-metoksifenil kısımları Ni atomu merkezin trans konfigürasyonları olduklarını bulmuşlardır [23]. Kompleksin yapısı, diğer tiyo-fosfor grubu komplekslerin yapısında olduğu gibi kare düzlemdir [24]. Bu bileşiğe ait bağ uzunlukları ve bağ açıları tablo 2.6'da verilmiştir.

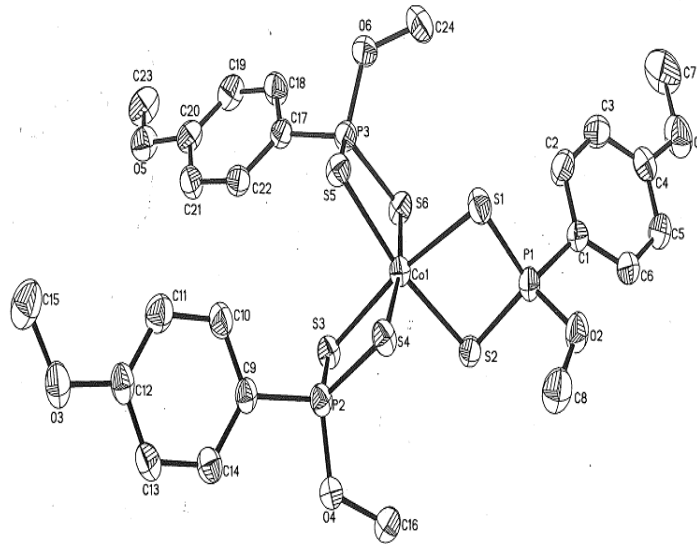


**Şekil 2.3.** Trans-bis-[O-2,4-di-tert-bütilfenil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II) kompleksinin yapısı

**Tablo 2.6.** Trans – bis-[O-2,4-di-tert-bütilfenil (4-metoksifenil) ditiyofosfonato] nikel(II) bileşiğine ait bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ uzunlukları			
Ni-S2	2.2336 (12)	P1-S2	1.9910 (16)
Ni-S1	2.2351 (13)	P1-S1	2.0010 (17)
Ni-P1	2.7942 (14)	O1-C8	1.423 (5)
P1-O1	1.598 (3)		
Bağ açıları			
S2-Ni-S1	88.70 (5)	O1-P1-C5	100.53 (18)
S2-P1-S1	102.98 (7)	O1-P1-S2	113.63 (13)
P1-S1-Ni	82.34 (6)	C5-P1-S1	112.16 (16)
P1-S2-Ni	82.60 (6)		

Tiyo-fosfor grubu komplekslerinden ditiyofosfonat komplekslerin genelde tetrahedral yapıdayken [25] üç  $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{CH}_3\text{O})\text{S}_2$  ligandıyla oluşan  $\text{Co}(\text{II})$  kompleksinin X-ışınlarıyla yapısının oktahedral olarak görülmüştür (Şekil 2.4). Bu komplekse ait bağ uzunlukları ve bağ açıları aşağıda tablo 2.7’de verilmiştir [26].



**Şekil 2.4.**  $[\text{Co}(\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{CH}_3\text{O})\text{S}_2)_3]$  kompleksinin yapısı

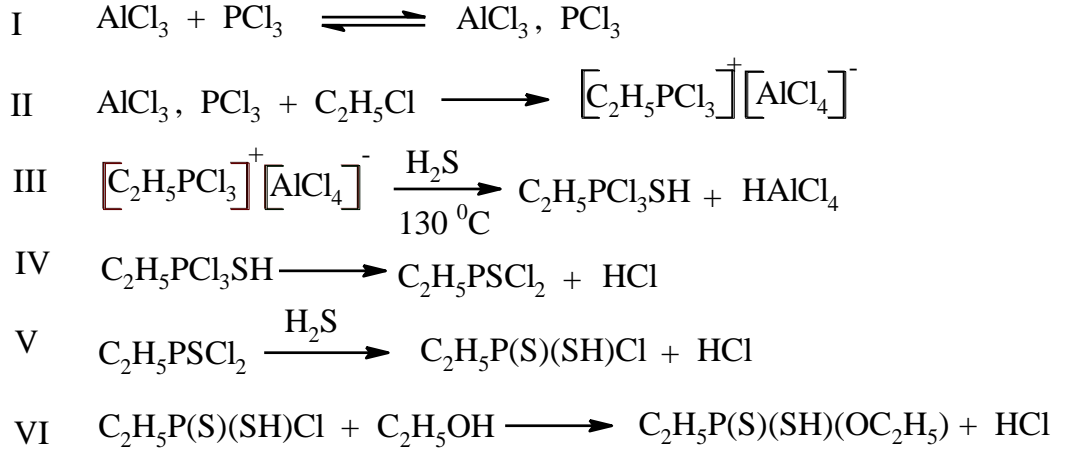
**Tablo 2.7.** [Co(MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(CH<sub>3</sub>O)S<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] bileşğine ait bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ uzunlukları					
Co1-S1	2.3029 (17)	S1- Co1-S4	88.21 (6)	S1- Co1-S5	89.42 (6)
Co1-S4	2.3042 (16)	S1- Co1-S6	97.46 (6)	S4- Co1-S5	89.76 (6)
Co1-S6	2.3190 (16)	S4- Co1-S6	171.50 (6)	S6- Co1-S5	83.97 (6)
Co1-S3	2.3211 (17)	S1- Co1-S3	169.98 (6)	S3- Co1-S5	96.62 (6)
Co1-S5	2.3292 (15)	S1- Co1-S3	83.85 (6)	S1- Co1-S2	84.05 (6)
Co1-S2	2.3362 (15)	S1- Co1-S3	91.16 (6)	S6- Co1-S2	98.31 (6)
Bağ açıları					
S3-Co-S2	91.06 (6)	S5-Co1-S2	169.42 (6)	S6-Co1-S2	88.63 (6)

## 2.4 Ditiyofosfonik Asitlerin Elde Ediliş Metotları

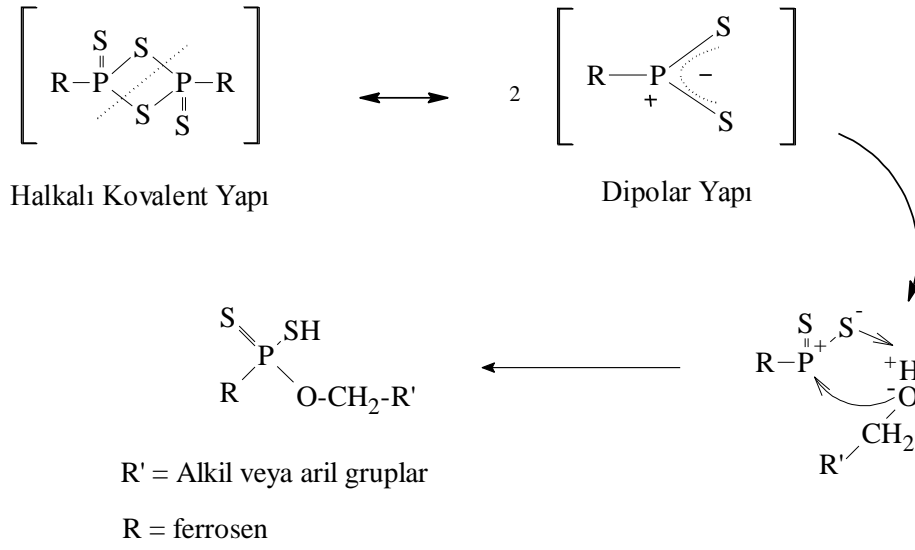
### 2.4.1. Friedel-Crafts Reaksiyonu'yla DTFOA Sentezi

DTFOA'ler Friedel – Crafts reaksiyonuyla elde edilebilirler. Kinnear ve Perren, Friedel – Crafts reaksiyonundan yararlanarak etilditiyofosfonik asidin mono etil esterini elde ettiler. Aşağıda gösterildiği gibi I. Basamakta  $AlCl_3$  yavaş yavaş  $PCl_3$ 'ün üzerine ilave edilir. II. Basamakta  $AlCl_3 - PCl_3$  karışımına  $C_2H_5Cl$  ilave edilir. III. Basamakta Karışım  $H_2S$  ile etkileştirilir. IV. Basamakta  $[EtPCl_3]^+[AlCl_4]^-$  ile  $H_2S$  arasındaki reaksiyon bitmeden önce durdurularak  $EtP(S)Cl_2$  elde edilir. V. Basamakta  $EtP(S)Cl_2$  ile  $H_2S$  tekrar etkileştirilerek  $EtP(S)SHCl$  elde edilir. VI. Basamakta  $EtP(S)SHCl$  etil alkol ile etkileştirilerek etilditiyofosfonik asidin mono etil esterini izole ettiler [27].



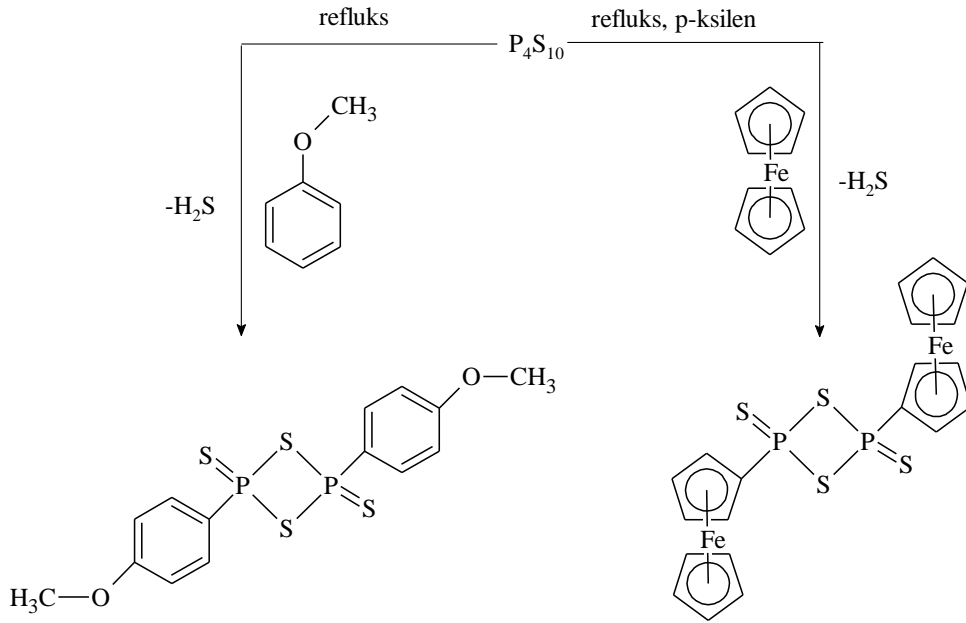
### 2.4.2. Tiyonofosfin Sülfürlerin ve Alkollerle Reaksiyonundan DTFOA Sentezi

Ditiyofosfonik asitleri elde etmek için yöntem olarak pertiyofosfonik asit anhidritlerinin alkollerle katılma reaksiyonu kullanılır. Pertiyofosfonik asit anhidritler için iki mümkün yapı önerilmiştir: Halkalı kovalent yapı ve dimer dipolar yapı (Şekil 2.5) [28]. Dipolar yapıda fosfor atomu kısmi pozitif yüklü, kükürt atomu ise kısmi negatif yüklüdür. Dipol yapının Fc-LR olduğu kabul edersek, alkol gibi nükleofillerle katılma reaksiyonları için aşağıdaki reaksiyon mekanizmasını öngörebiliriz.



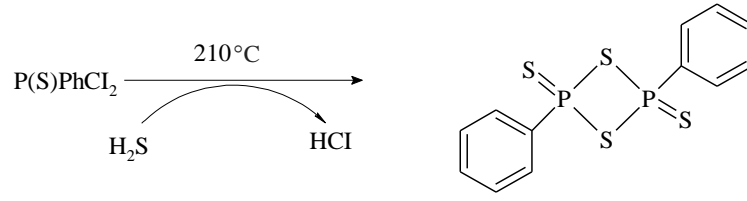
**Şekil 2.5.** Fc-LR'in alkollerle katılma reaksiyon mekanizması

Pertiyofosfonik asit anhidrit genel olarak aromatik (fenil, p-metoksi, ferrosen) veya alkil gruplarını içeren bileşiklerin  $P_4S_{10}$  ile reaksiyonundan ele geçer ( Şekil 2.6).



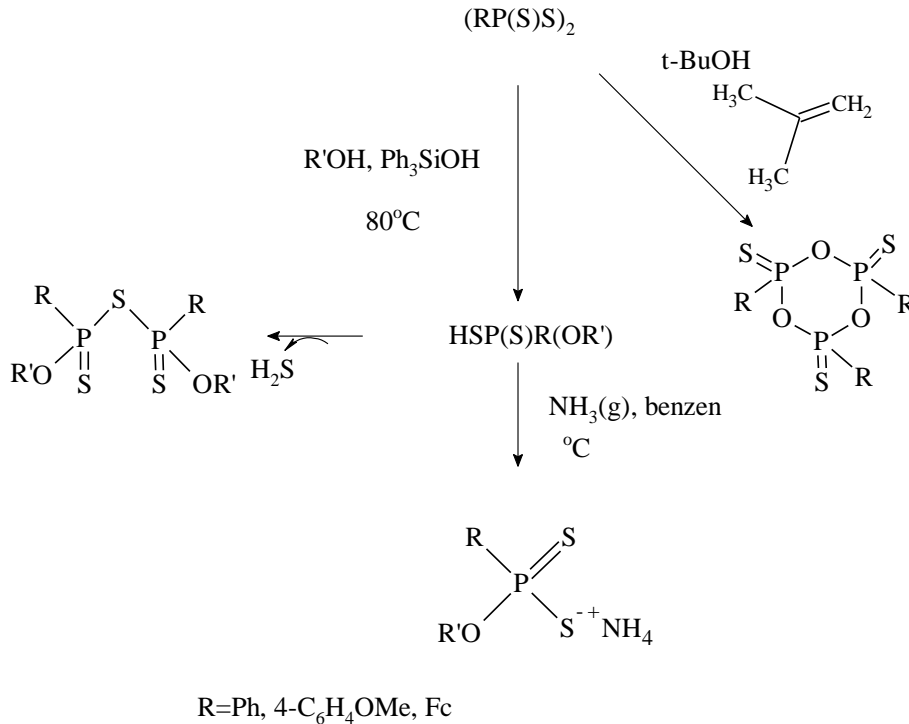
**Şekil 2.6.** Pertiyofosfonik asit anhidridlerin genel sentezi

Ayrıca pertiyofosfonik asit anhidritleri sıvı monotiyofosfin diklorürlerinin susuz hidrojen sülfür ile reaksiyonundan elde edilir (Şekil 2.7).



**Şekil 2.7.** Monotiyofosfin diklorürlerden, pertiyofosfonik asit anhidritlerin sentezi

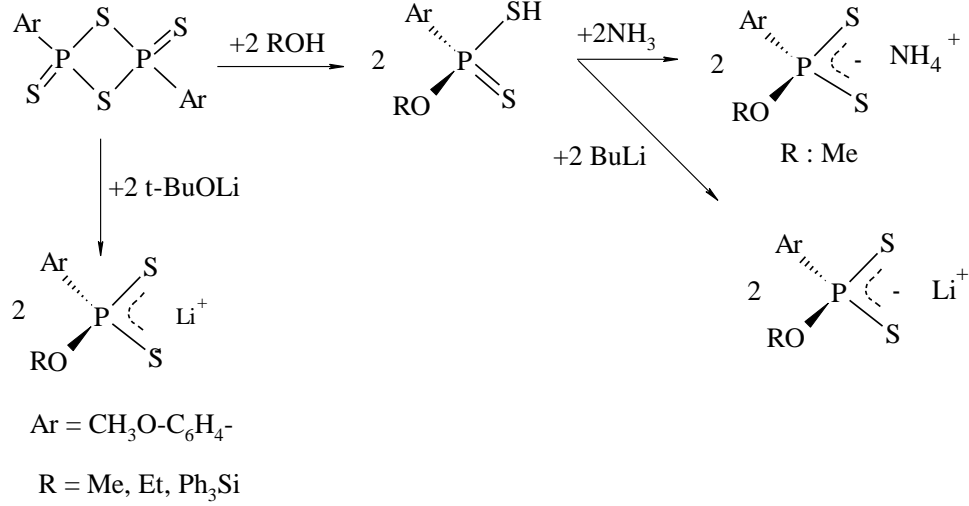
Sentezlenen 1,3-didithiafosfetan disülfürlerden, çeşitli alkoller, silanoller ya da trialkilsilil alkollerle reaksiyonundan ditiyofosfonik asitleri ve türevleri sentezlenirler. Tersiyer bütül alkolün olması durumunda pertiyofosfonik asit anhidritleriyle reaksiyonundan eliminasyonla yan ürünler oluşmaktadır. Sentezlenen ditiyofosfonik asit türevleri amonyak gazından geçirilerek amonyum tuzları halinde sentezlenebilirler. Asitler, reaksiyon  $100^{\circ}\text{C}$  üzerinden gerçekleşirse  $\text{H}_2\text{S}$  eliminasyonu ile diğer yan ürünler oluşmaktadır (Şekil 2.8) [19].



**Şekil 2.8.** 1,3-didithiafosfetan disülfürlerden DTFOA ve türevlerin sentezi

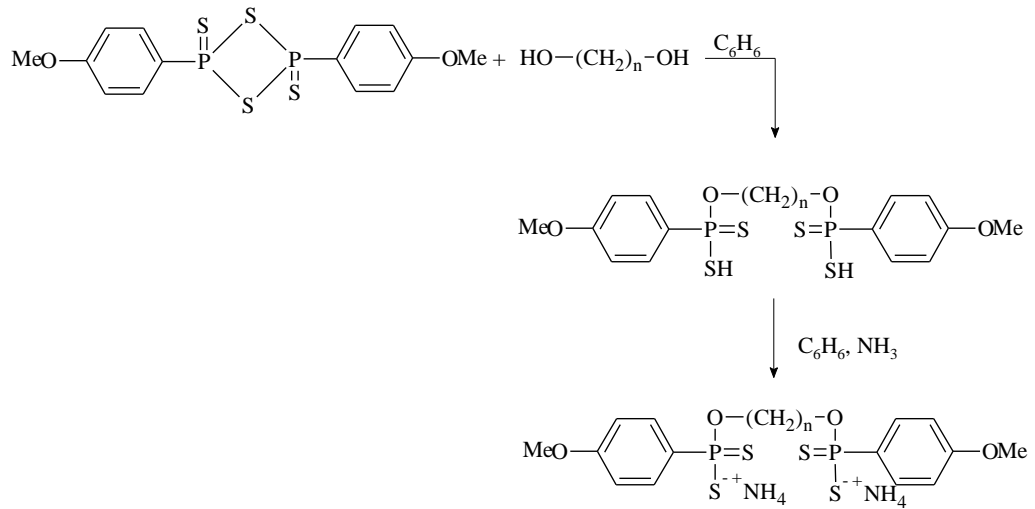
Daha önceden de bahsedildiği gibi pertiyofosfonik asit anhidritleri alkollerle doğrudan reaksiyonundan DTFOA'ler elde edilirler. Oluşan bu asitler amonyum tuzu

şeklinde dönüştürüldüğü gibi metaller tuzları halinde de izole edilebilirler (Şekil 2.9) [29].



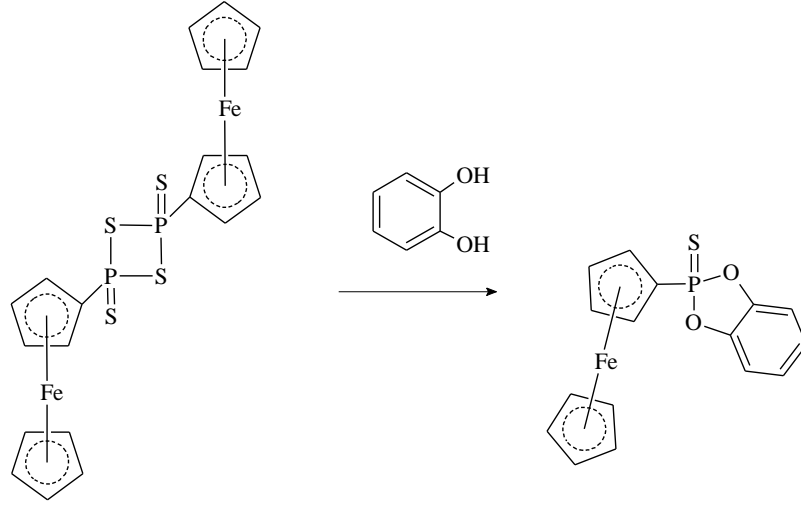
**Şekil 2.9.** Alkali metal ditiyofosfonat türevlerinin sentezi

LR ile bilinen alkollerle ditiyofosfonik asit oluşturduğu gibi alkan diollerle HO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH (n=2,3 ve 5) bis-ditiyofosfonik asit oluşturur (Şekil 2.10). Bu asitler daha sonra ditiyofosfonatlarına dönüştürülür [20].



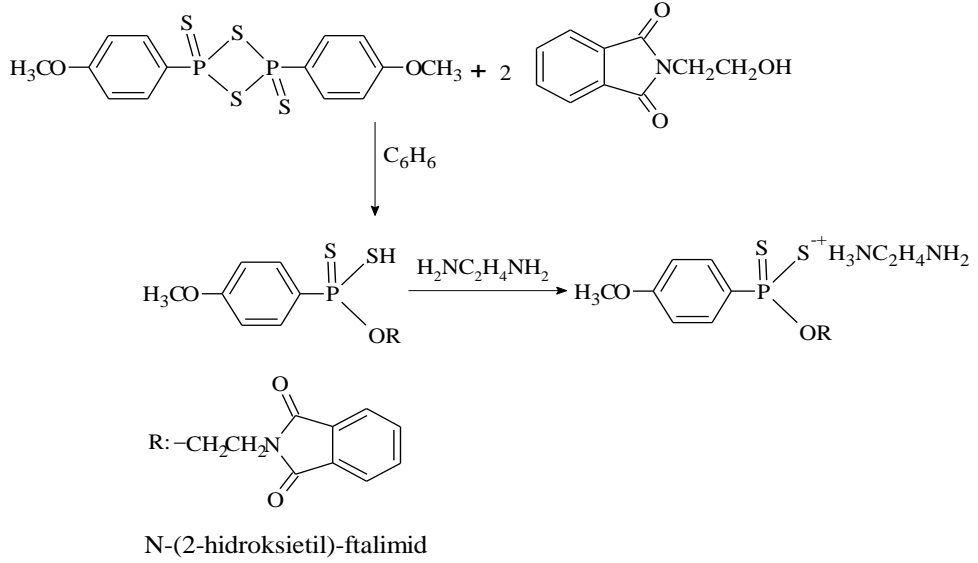
**Şekil 2.10.** Bis-(ditiyofosfonatların)'ların sentez reaksiyonu

Diollerle ilgili Woollins ve arkadaşlarının yaptığı Ferrosenil-Lawesson reaktifine çalışma aşağıda gösterilmiştir [30].



**Şekil 2.11.** Ferrosenil-Lawesson reaktifinin diollerle reaksiyonu

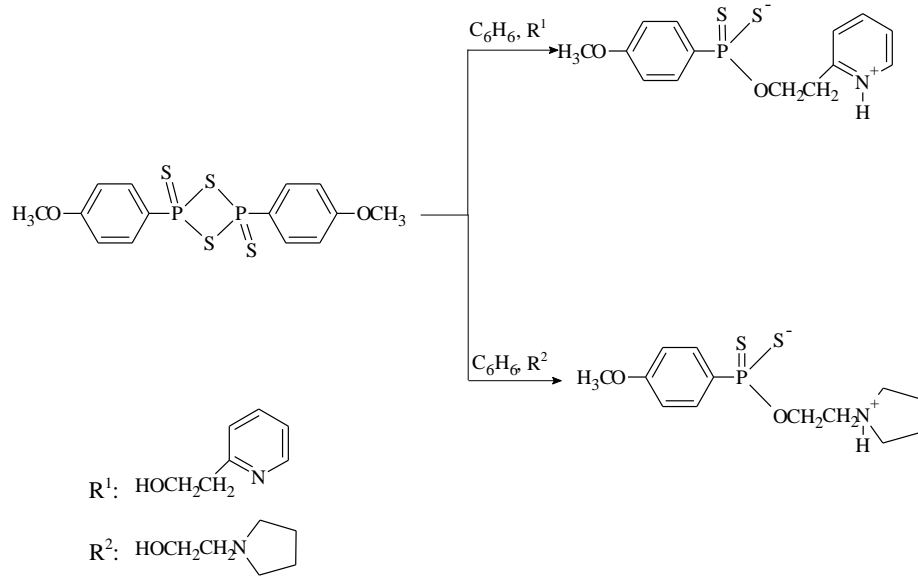
Yapısında hidroksi grubunun süstitüye olduğu (R-OH) bileşiklerle LR tepkimeleriyle değişik türde asit bileşikleri oluşur (Şekil 2.12).



**Şekil 2.12.** Çeşitli DTFOA sentezi

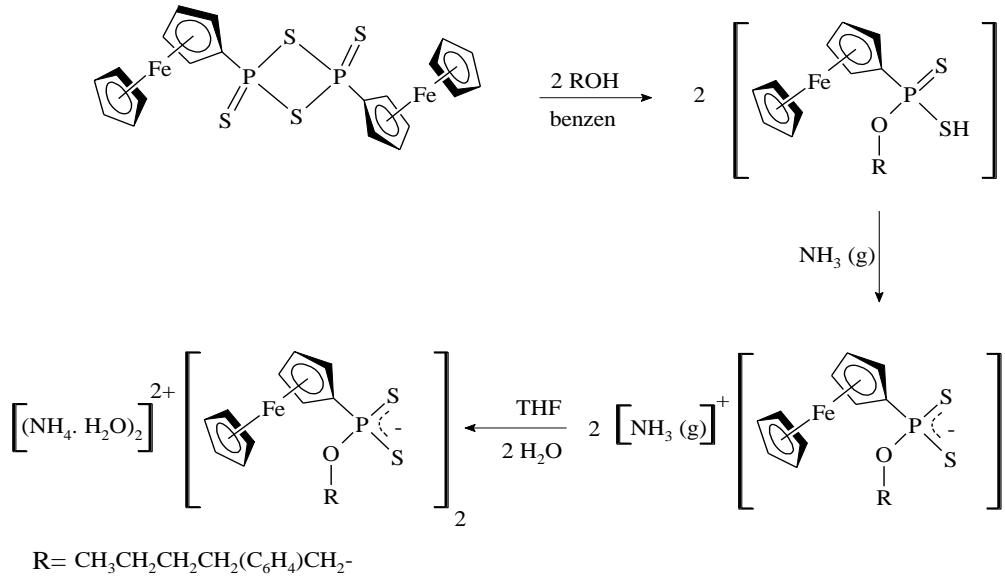
Elde edilen bazıları ditiyofosfonik bileşiklerde Zwitter iyonik türlerde de gösterilebilir (Şekil 2.13) [31].





**Şekil 2.13.** Zwitter iyonik DTFOA sentezi

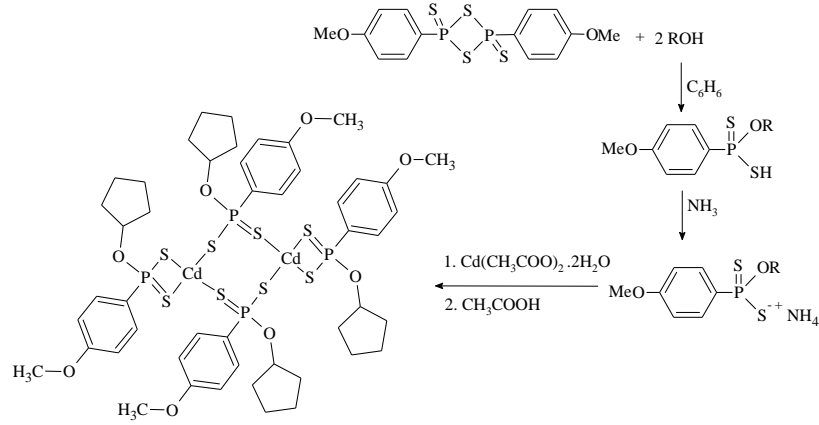
Ham ferrosenil ditiyofosfonik asitler de kuru amonyak gazıyla amonyum tuzuna dönüştürülebilir (Şekil 2.14). Bu tuzlar bazen hidratları şeklinde ele geçer. Bu tür reaksiyonlar özel şartlarda yapılmalıdır [32].



**Şekil 2.14.** Ferrosenil ditiyofosfonik asitlerin amonyum tuzu sentezi

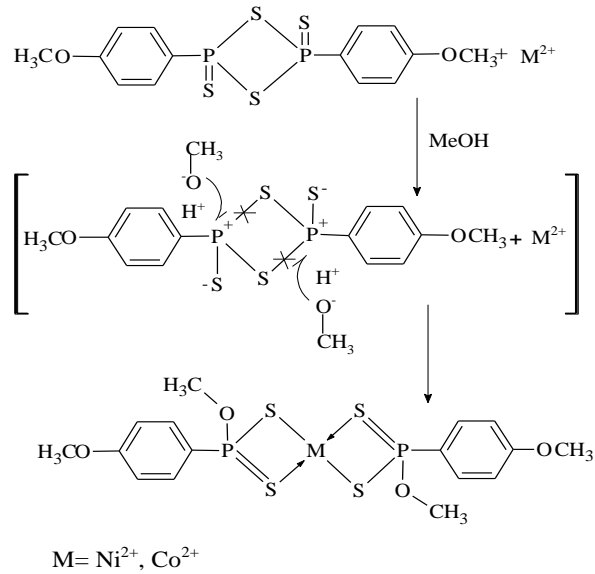
## 2.5. Ditiyofosfonik Asit Komplekslerinin Sentezi

Ham ditiyofosfonik asitler metal veya amonyum tuzuna dönüştürebilirler [29]. Bu şekilde ele geçen tuzlardan ditiyofosfonik asitlerin kompleksleri sentezlenir. Reaksiyon aşağıda gösterilmiştir [22].



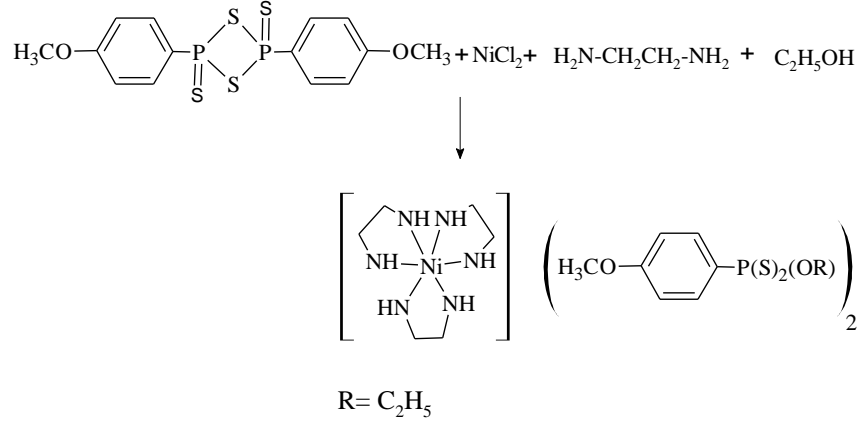
Şekil 2.15. DTFOA kompleks sentez reaksiyonu

Ditiyofosfonik asit kompleksleri ayrıca pertiyofosfonik asit anhidritler alkollü ortamında metallerin klorür veya asetatlarıyla doğrudan elde edilebilirler, konuyla ilgili bir çalışmada H. L. Liu ve arkadaşları metanol yada etanol içinde metal ile Lawesson reaktifiyle reaksiyonundan komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.16).

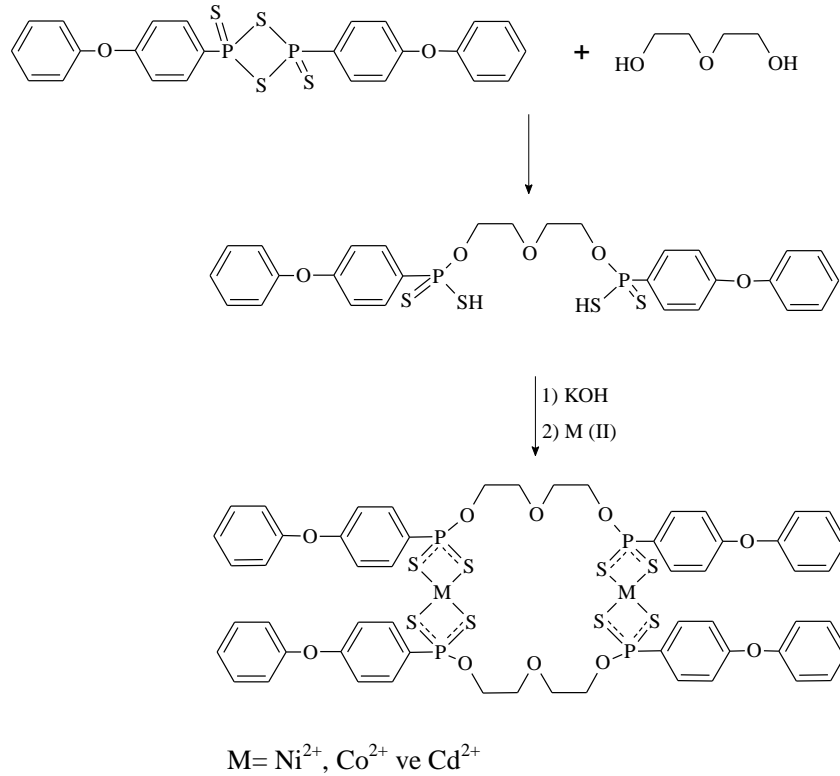


Şekil 2.16. Doğrudan DTFOA komplekslerin sentezi

Aynı reaksiyon şartlarında, etilendiamin gibi şelat ligandı ilave edildiğinde 6 koordinasyonlu kompleks ele geçer, reaksiyon aşağıda gösterilmiştir [26].

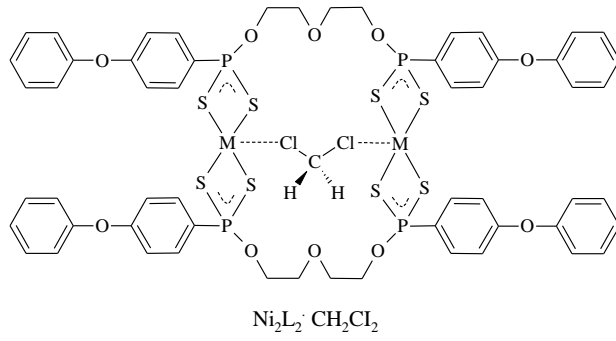


Podand içeren bileşiklerle pertiyofosfonik asit anhidriti bis-(ditiyofosfonik asitlerin) potasyum tuzlarıyla büyük yapılı kompleksler elde edilir (Şekil 2.17).

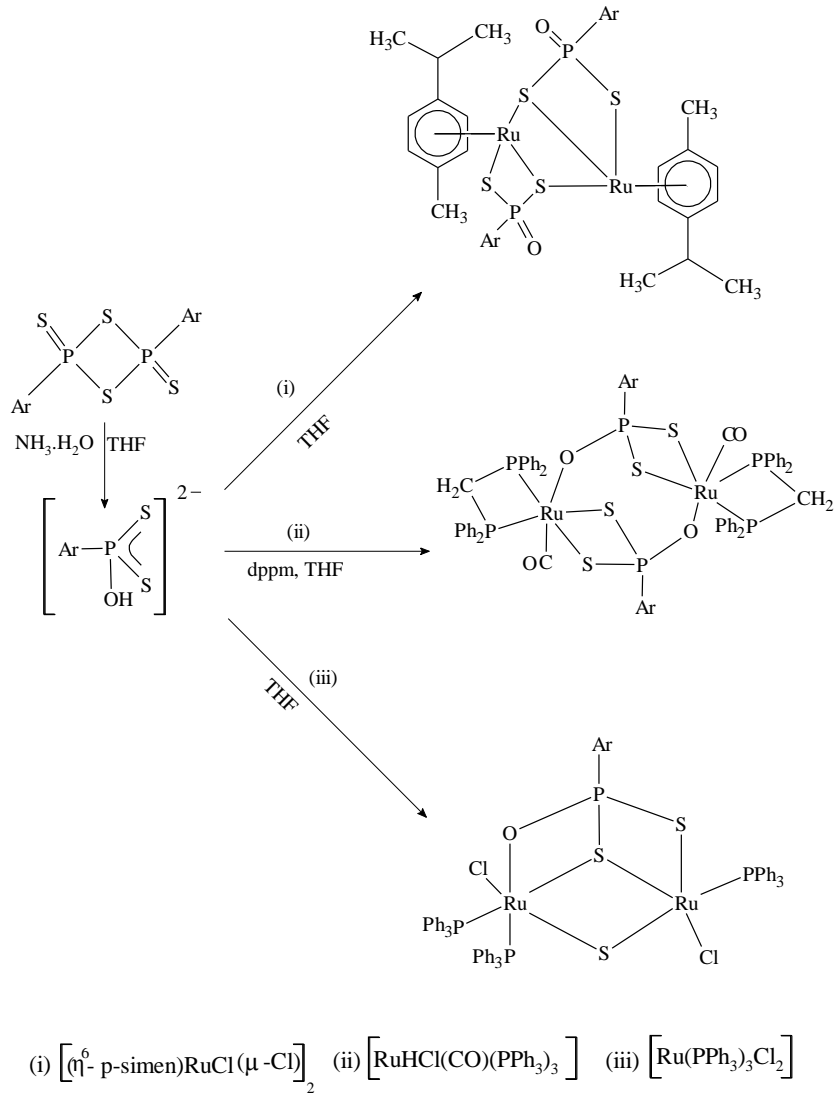


**Şekil 2.17.** Bis-(ditiyofosfonik asit) komplekslerin sentezi

Bu tür ligandların bazı nikel kompleksleri  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ile koordinasyona girip ve yapıda bulunması yapıya ilginçlik katmaktadır. Kompleks aşağıda gösterilmiştir [33].

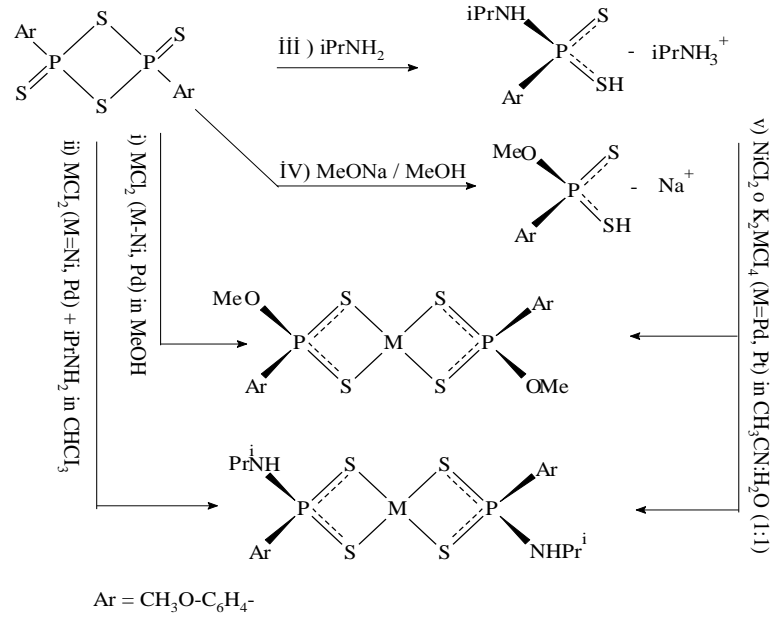


DTFOA' ler podand ligandlarla kompleks reaksiyonu gerçekleştirdiği gibi tripodal liganlarında kompleksleri elde edilebilir. Reaksiyonlarda çift merkezli tripodal ditiyofosfonat kompleksleri ele geçer (Şekil 2.18). Rutenyum gibi metallerin bu tür kompleksler oluşturduğu bilinmektedir [34].



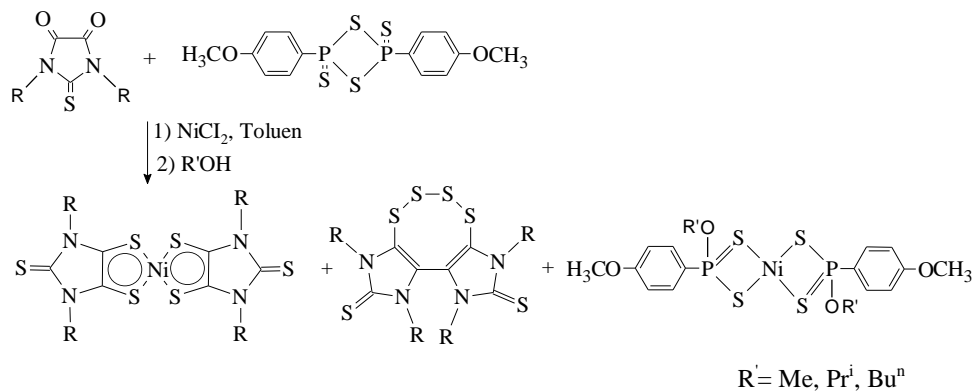
**Şekil 2.18.** Tripodal komplekslerin sentezi

Diğer bir çalışma Arogani ve arkadaşları LR kullanarak ditiyofosfonik asitlerin amin içeren komplekslerin (amidoditiyofosfonato kompleksleri) sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu reaksiyonlarda izo-propil amin gibi alkil grubu içeren aminler kullanılmıştır. Tek basamakta gerçekleşen bu reaksiyon sonucunda ditiyofosfonik asit ve amido ditiyofosfonik asit kompleksleri aşağıdaki gibi sentezlenmiştir [35].



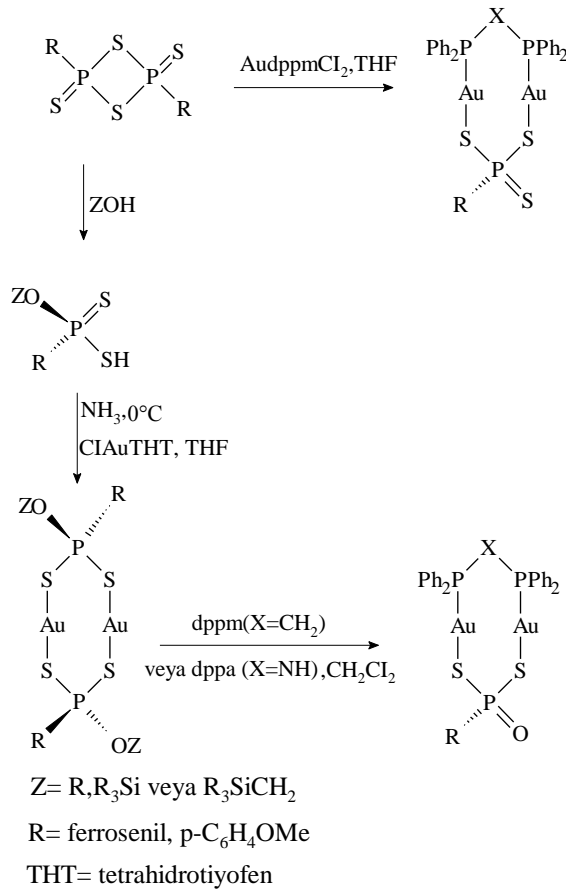
**Şekil 2.19.** DTFOA 'in amin içeren komplekslerin sentezi

Azot ihtiva eden 1,3-dialkylimidazolidine-2-tio-4,5-dion ve LR ile, ditiyolenin Ni(II) komplekslerini çalışırken yan ürün olarak, ditiyofosfonat nikel(II) kompleksi elde edilmiştir (Şekil 2.20) [36].



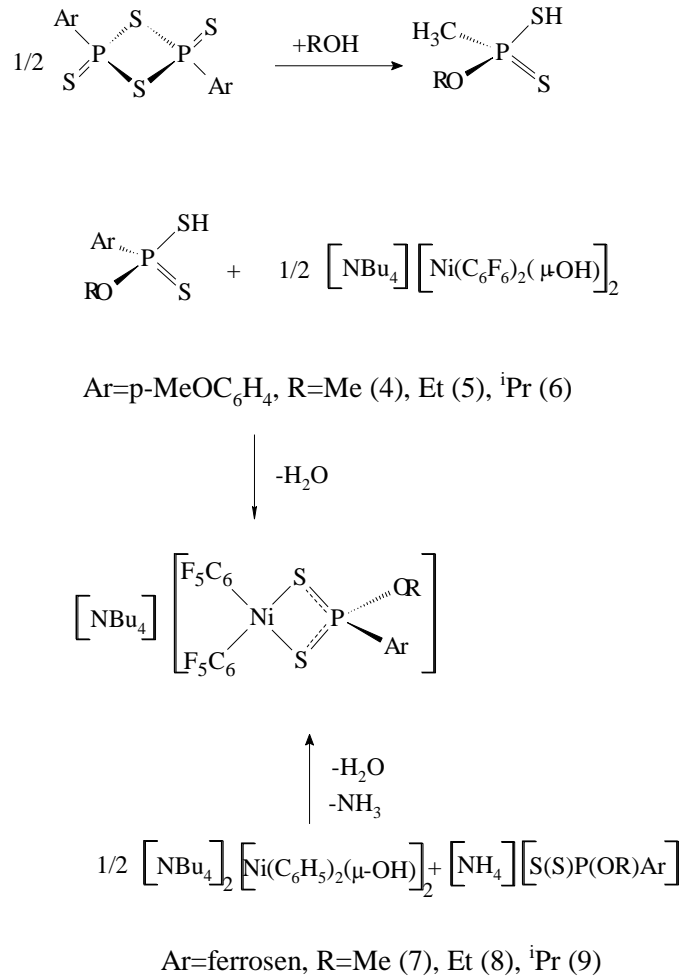
**Şekil 2.20.** Ditiyofosfonat nikel (II) kompleksi sentezi

Aril ve ferrosenil ditiyofosfonatlar bilinen çeşitli alkollerin yani sıra, silanoller ve trialkilsilil alkollerle etkileştirerek farklı ditiyofosfonik asitler elde edilebilir. Bu asitlerden ele geçen ditiyofosfonatlarla dinükleer yapıda altın kompleksleri sentezlenebilir (Şekil 2.21) [2].



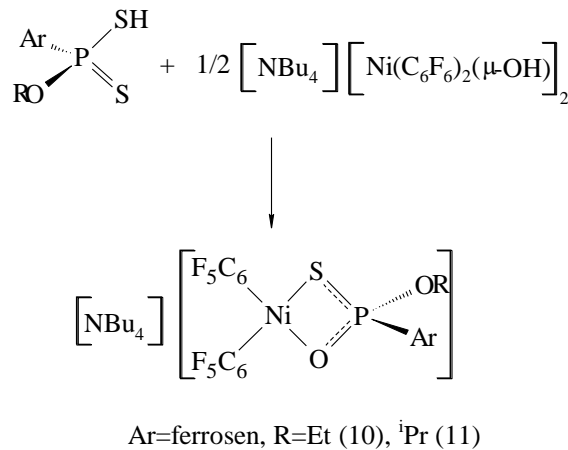
**Şekil 2.21.** Ditiyofosfonatlarla, dinükleer yapıdaki altın kompleksi sentezi

Hidroksü  $[\text{NBu}_4]_2[\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4(\mu\text{-OH})_2]$  kompleksi gibi komplekslerin DTFOA asit ve tuzları ile reaksiyonundan yeni DTFOA komplekslerini elde etmek mümkündür (Şekil 2.23).



**Şekil 2.23.** Nikelin çeşitli DTFOA kompleksinin sentezi

Reaksiyonda aynı zamanda monotiyofosfonat kompleksi elde etmekte mümkündür (Şekil 2.24) [37].



**Şekil 2.24.** Nikel monotiyofosfonat kompleksinin sentezi

## 3. MATERYAL VE YÖNTEM

### 3.1. Materyal

#### 3.1.1. Kimyasal Maddeler

**3-fenil-1-propanol:** Aldrich Firması'na ait olup ( $d=1,001 \text{ gr/cm}^3$ ) % 98 saflıktadır.

**3-metil-bütanol:** Sigma-Aldrich Firması'na ait olup ( $d=0.809 \text{ gr/cm}^3$ ) % 98 saflıktadır.

**Lawesson reaktifi:** Aldrich Firması'na ait olup % 99 saflıktadır. Ticari ambalajında saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

**Amonyak gazı:** Linde Firmasına ait olup % 99,9 saflıktadır.

**NiCl<sub>2</sub> .6H<sub>2</sub>O:** Merck Firmasına ait olup saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

**HgCl<sub>2</sub>:** Merck Firmasına ait olup saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

**CdCl<sub>2</sub> .H<sub>2</sub>O:** Merck Firmasına ait olup saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

#### 3.1.2 Çözücüler

**Benzen (Merck):** Benzen önce damıtıldı; şişeye alınıp sodyumla kurutulduktan sonra kullanıldı.

**Kloroform (Merck):** Ticari ambalajında kullanıldı.

**Etil Alkol:** 150 °C'de kurutulmuş kalsiyum oksit üzerinde 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bir gece bekletildi. Fraksiyonlu damıtma ile saflaştırılarak kullanıldı.

**Piridin (Merk):** Ticari ambalajında kullanıldı.



### **3.1.3. Kullanılan Cihazlar**

#### **Erime noktası cihazı**

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Electrothermal 9200 erime noktası cihazı kullanılarak tayin edildi.

#### **Manyetik susseptibilite**

Paramanyetik komplekslerin manyetik susseptibilite verileri oda sıcaklığında (25°C) Sherwood Scientific magnetic susceptibility balance (Model MK1) ölçüldü.

#### **İnfrared spektrofotometresi**

İnfrared spektrumları, Perkin Elmer marka Spectrum Two model ATR'li spektrofotometre ile Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Enstrumantal Analiz Laboratuvarında alındı.

#### **Element analizi cihazı**

Element analizleri, Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Enstrumantal Analiz Laboratuvarında LECO 932 CHNS-O Elementel Analiz cihazı ile yapıldı.

#### **NMR spektrometresi**

<sup>31</sup>P-NMR spektrumları Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde Bruker 400 ULTRASHIELD cihazı kullanılarak (standart olarak %85 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kullanıldı) kaydedildi. NMR (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) spektrumları Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Merkez laboratuvarındaki DPX-400 MHz cihazı kullanılarak (standart olarak SiMe<sub>4</sub> kullanıldı) kaydedildi.

#### **Kütle Spektrometresi**

LC/MS spektrumları, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarında C-18 kolonu ile ESI (+) yöntemi kullanılarak, Waters 2695 Alliance Micromass ZQ ile Waters Alliance HPLC cihazı kullanarak kaydedildi.

## X – Işınları difraktometresi

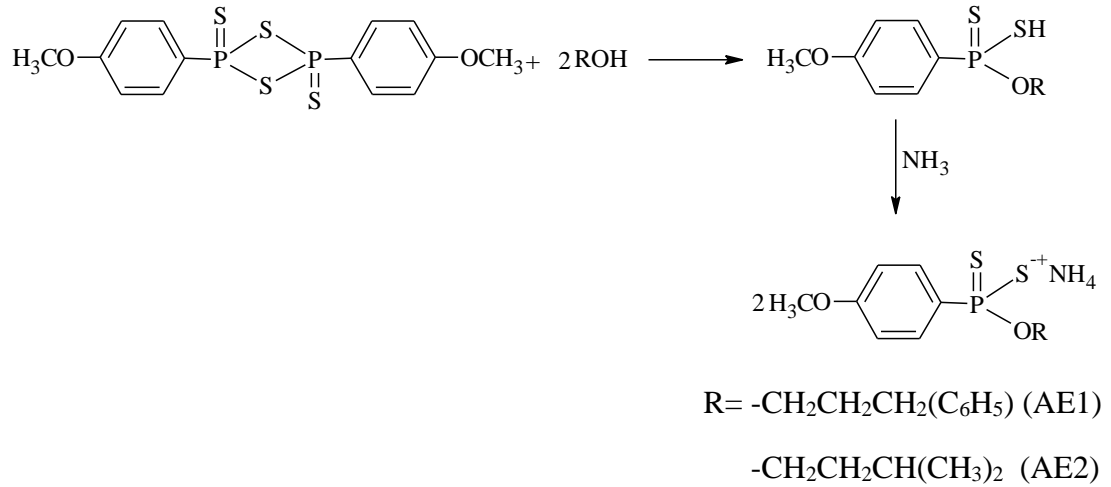
X – Işınları verileri, Eskişehir üniversitesinde Bruker KAPPA APEXII CCD difraktometresi kullanılarak kaydedildi.

### 3.2. Yöntem

#### 3.2.1. Ditiyofosfonik Asit Türevlerinin Sentezi

Alkil veya aril ditiyodifosfetandisülfürlerin alkollerle verdiği katılma reaksiyonu sonucu ditiyofosfonik asit türevleri oluşur. Reaksiyon sonucunda oluşan ditiyofosfonik asitler, kuru amonyakla etkileştirilerek bu asitlerin amonyum tuzları izole edilebilir [19].

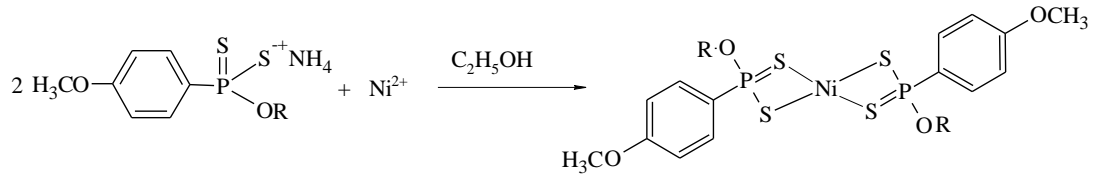
Çalışmalarımızda, LR ile alkollerin reaksiyonundan DTFOA eldesi yöntemi uygulandı. Alkollerden 3-fenilpropanol ve alkol 3-metilbütanol kullanıldı. Daha sonra bu asitleri amonyum tuzuna dönüştürüldü (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. DTFOA ve amonyum tuzu sentezi

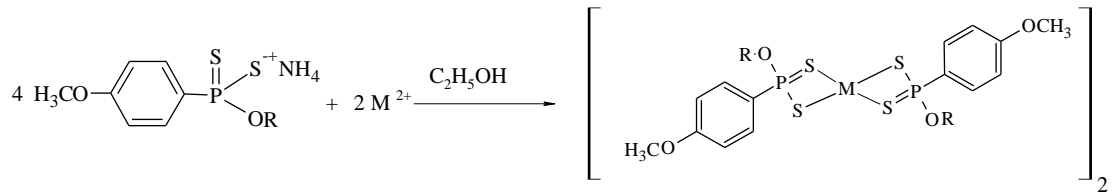
#### 3.2.2. Ditiyofosfonik Asitlerin Komplekslerinin Hazırlanması

Çalışmalarımızda, DTFOA'in amonyum tuzlarının etil alkolde metallere ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) reaksiyonundan DTFOA kompleksleri hazırlandı. Reaksiyonlar, Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



R =  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

**Şekil 3.2.** AE1-Ni ve AE2-Ni, DTFOA komplekslerin sentezi (Bu çalışmada)

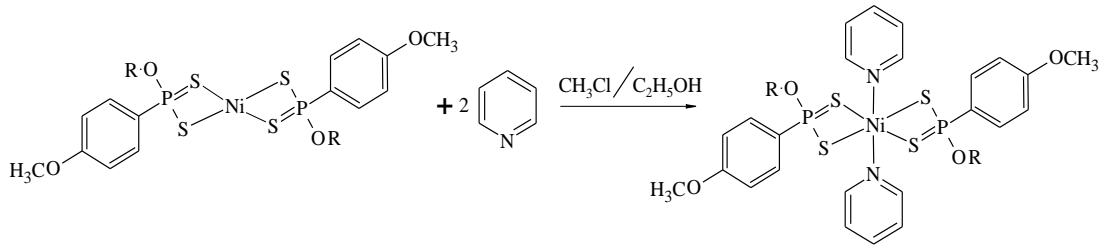


R =  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

M =  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$

**Şekil 3.3.** EA1 ve EA2 DTFOA komplekslerin sentezi (Bu çalışmada)

AE1-Ni ve AE2-Ni komplekslerinin de piridin ile oktahedral yapıdaki kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 3.4).



R =  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$  (AE1-NiPy)

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (AE2-NiPy)

**Şekil 3.4.** DTFOA-Ni-Py kompleksinin sentezi (Bu çalışmada)

## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1. Ditiyofosfonik Asit Türevlerinin Sentezi

#### 4.1.1. Amonyum O – 3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonat (AE1)

Geri soğutucu takılmış 100 mL'lik bir balona LR (4 g; 9,89 mmol) konuldu. Üzerine damla damla 2,69 ml 3-fenilpropanol (2,45 g; 17,99 mmol) ilave edildi. Karışım ısıtıldı. Sıcaklık 70-80 °C'de tutuldu. Karışım tamamen çözüldüğünde reaksiyon durdurulup ve soğutuldu. Oluşan ham O–3-fenilpropil(4-metoksifenil) ditiyofosfonik asit 100 mL benzen içine alındı. 0 °C'ye soğutulup ve kuru NH<sub>3</sub> gazı çözültiden geçirildi. Beyaz renkli amorf halindeki amonyum O–3-fenilpropil(4-metoksifenil) ditiyofosfonat oluştu. Oluşan ürün süzülerek benzenle yıkandı. Verim 5,56 g (%88), E.N: 118 °C

#### 4.1.2. Amonyum O – 3-metilbütil(4-metoksifenil)ditiyofosfonat (AE2)

Literatüre [19] göre sentezlendi. Geri soğutucu takılmış 100 mL'lik bir balona LR (4,45 g; 11 mmol) konuldu. Üzerine damla damla 2,18 ml 3-metilbütanol (1,76 g; 20,02 mmol) ilave edildi. Karışım ısıtıldı. Sıcaklık 70-80 °C'de tutuldu. Karışım tamamen çözüldüğünde reaksiyon durdurulup ve soğutuldu. Oluşan ham O – 3-metilbütil(4-metoksifenil) ditiyofosfonik asit 100 mL benzen içine alındı. 0 °C'ye soğutulup ve kuru NH<sub>3</sub> gazı çözültiden geçirildi. Beyaz renkli amorf halindeki amonyum O–3-metilbütil(4-metoksifenil)ditiyofosfonat oluşur. Oluşan ürün süzülerek benzenle yıkandı. Verim 5,75 g (%85), E.N: 152-153 °C

### 4.2. Ditiyofosfonik Asit Komplekslerinin Hazırlanması

#### 4.2.1. Trans–bis-[O–3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II) (AE1-Ni)

250 mL'lik bir behere amonyum O–3-fenilpropil (4-metoksifenil) ditiyofosfonatın (AE1) (1.09 g; 3,06 mmol) 50 mL etil alkoldeki çözeltisi konur. Üzerine damla damla 25 ml etanolde çözülmüş NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,364 g; 1,53 mmol) ilave edilerek süzüldü. Süzüntü açık havada kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kompleks süzüldü. Ürün kahve renkli kristaller halindedir. Verim 0,76 g (%68), E.N: 85-86 °C'dir.

#### **4.2.2. {Bispiridin – bis-[O–3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]}nikel(II) (AE1-NiPy)**

100 mL'lik bir behere (AE1-Ni) bileşiğinin (0.56 g; 0,76 mmol) 50 mL CHCl<sub>3</sub> / C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH'deki (3/1; v/v) çözeltisi eklendi. Kaynamakta olan çözeltinin üzerine damla damla piridin aşırısı ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan yeşil renkli ürün süzüldü. Isıtıldığında bozulmaktadır. Yapıya zayıf koordine kovalent bağla bağlı olan piridinler sıcak ve açık havada yapılarından kolayca ayrıldığından vakum desikatöründe muhafaza edilmelidir. Kompleks açık yeşil kristaller halinde ayrılır. Verim 0,6 g (%88). Kompleks artan sıcaklıkla parçalanmaktadır. Belli bir erime noktası bulunmamaktadır.

#### **4.2.3. Bis-{bis-[O–3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]kadmium(II)} (AE1-Cd)**

Geri soğutucu takılmış 100 mL'lik bir balona amonyum O–3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonatın (AE1) (1 g; 2,81 mmol) 30 mL etanoldeki çözeltisi konuldu. Karıştırılan çözeltinin üzerine damla damla 20 mL etanolde çözünmüş CdCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (0,28g; 1,40 mmol) ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı. Oluşan beyaz renkli ürün süzüldü. Açık havada kurutuldu. Etanolde yeniden kristallendirildi. Kompleks ürün beyaz kristaller halindedir. Verim 0,63 g (%57 ), E.N: 120 °C

#### **4.2.4. Bis-{bis-[O–3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]civa(II)} (AE1-Hg)**

250 mL'lik bir behere amonyum O–3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonatın (AE1) (1,15 g; 3,23 mmol) 50 mL etil alkol çözeltisi konuldu. Üzerine damla damla 25 mL etil alkolde hazırlanan HgCl<sub>2</sub> (0,44 g; 1,62 mmol) ilave edildi. Oluşan ürün Kloroform-etanol (2/1; v/v) karışımında kristallendirildi. Karışım açık havada kristallenmeye bırakıldı. Çözücü tamamen buharlaşmadan, oluşan kristaller süzüldü. Ürün beyaz renkli kristaller halindedir. Verim 0,765 g (%54 ), E.N: 94-95 °C

#### **4.2.5. Trans -bis-[O -3-metilbütül (4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II) (AE2-Ni)**

250 mL'lik bir behere amonyum O–3-metilbütül(4-metoksifenil) ditiyofosfonatın (AE2) (1,23g; 4 mmol) 50 mL etil alkolde çözeltisi konuldu. Üzerine damla damla 25 mL etil alkolde hazırlanan NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,48 g; 2,01mmol) ilave edildi. Karışım

açık havada kristallenmeye bırakıldı. Çözücü tamamen buharlaşmadan, oluşan kristaller süzüldü. Ürün menekşe renkli kristaller halindedir. Verim 0.82 g (% 65), E.N: 79-80°C

#### **4.2.6. {Bispiridin-bis-[O-3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]}nikel(II) (AE2-NiPy)**

100 mL'lik bir behere (AE2-Ni) bileşiğinin (0,6 g; 0,94 mmol) 25 mL CHCl<sub>3</sub> / C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH'deki (3/1;v/v) çözeltisi konuldu. Kaynamakta olan çözeltinin üzerine damla damla piridinin aşırısı ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan yeşil renkli ürün süzüldü. Isıtıldığında bozulmaktadır. Yapıya zayıf koordine kovalent bağla bağlı olan piridinler sıcak ve açık havada yapılarından kolayca ayrıldığından vakum desikatöründe muhafaza edilmelidir. Kompleks açık yeşil kristaller halinde ayrılır. Verim 0,68 g (%90). Kompleks artan sıcaklıkla parçalanmaktadır. Belli bir erime noktası bulunmamaktadır.

#### **4.2.7. Bis-{bis-[O-3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]}kadmium(II) (AE2-Cd)**

Geri soğutucu takılmış 100 mL'lik bir balona amonyum O-3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonatın (AE2) (1.34 g; 4,36 mmol) 40 mL etanoldeki çözeltisi konuldu. Karıştırılan çözeltinin üzerine damla damla 20 mL etanolde çözülmüş CdCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (0,44 g; 2,20 mmol) ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı. Oluşan beyaz renkli ürün süzüldü. Açık havada kurutuldu. Etanolde yeniden kristallendirildi. Kompleks ürün beyaz kristaller halindedir. Verim 1,03 g (% 60), E.N: 109-110 °C

#### **4.2.8. Bis-{bis-[O-3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]}civa(II) (AE2-Hg)**

250 mL'lik bir behere amonyum O-3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonatın (AE2) (1,12 g; 3.64 mmol) 50 mL etanoldeki çözeltisi konuldu. Üzerine damla damla 25 mL etil alkolde hazırlanan HgCl<sub>2</sub> (0,50 g; 1,83 mmol) ilave edildi. Karışım açık havada kristallenmeye bırakıldı. Çözücü tamamen buharlaşmadan, oluşan kristaller süzüldü. Ürün beyaz renkli kristaller halindedir. Verim 0,88 g (%62 ), E.N: 102-103°C

## 5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

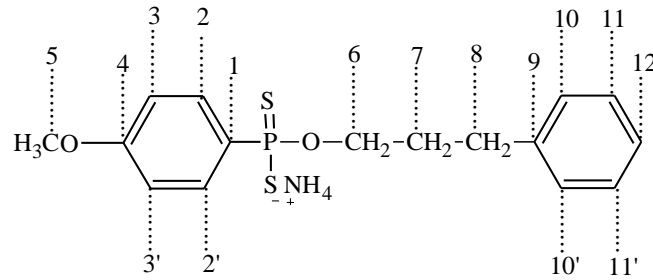
Elde edilen ürünlerin yapılarının teşhisi element analizi, FT-IR, kütle spektroskopisi ve NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$ ) teknikleri ile yapıldı. Ayrıca X-ışını kristalografisi tekniği ve manyetik susseptibilite ölçümleri kullanılarak bileşiklerin yapıları aydınlatılmıştır. Kullanılan sentez işlemi ve deneysel bulgular aşağıda özetlenmiştir.

Kütle spektrumunda bazı m/z piklerinin değerleri beklenenden çok az farklı olmasının sebebi sülfür veya metal atomlarının izotoplarından kaynaklandığını söyleyebiliriz. Benzer durumlarla literatürlerde karşılaşılmaktadır [38]. Bazı m/z pikleri molekülün yarısı veya iki katı şeklinde çıkmıştır. Bunun sebebinin yöntemle alakalı olduğunu söyleyebiliriz. Benzer durumlar literatürde vardır [39].

### 5.1. YAPILARIN AYDINLATILMASI

#### 5.1.1. Amonyum O – 3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonat (AE1)

Bileşiğin açık formülü ve karbonlar için numaralandırma sistemi Şekil 5.1’de verilmiştir.



**Şekil 5.1.** Amonyum O –3-fenilpropanil(4-metoksifenil)ditiyofosfonat bileşiği (AE1)

3-fenilpropanolün, LR vermiş olduğu katılma reaksiyonu sonucu amonyum O–3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonik asit sentezlendi. Bu asit, kuru  $\text{NH}_3$  gazı ile amonyum tuzu şeklinde izole edildi. Amonyum O–3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonat bileşiği kompleks hazırlamada çıkış maddesi olarak kullanıldığı için bu bileşiğin spektral verilerinin komplekslerle karşılaştırılması düşünülmüştür. Bu bileşikle ilgili veriler aşağıda verilmiştir.

Bileşiminin yapısı IR, elementel analiz, NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$ ) ve kütle spektroskopisi teknikleri ile aydınlatıldı.

**AE1 bileşiğinin için element analizi** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{PS}_2$ ; 355,45 g.mol $^{-1}$ )

	<b>Hesaplanan</b>	<b>Bulunan</b>
% C	49.46	(49.50)
% H	6.24	( 6.20)
% N	3.94	(3.89 )
% S	18.04	(18.10)

**AE1 bileşiğinin için FT-IR spektrumu** ( $\nu$ , cm $^{-1}$ ) : ( Şekil 5.2 )

3187 cm $^{-1}$  -N-H ( $\text{NH}_4^+$  'den) gerilme titreşimleri; 3061, 3006 cm $^{-1}$  aromatik C - H gerilme titreşimleri; 2945, 2886 cm $^{-1}$  alifatik C - H gerilme titreşimleri; 1595, 1498 ve 1424 aromatik C = C gerilme titreşimleri; 1019 P – O – C gerilme titreşimleri; 676 P = S(I) gerilme titreşimleri; 560 P = S (II) gerilme titreşimleri.

**AE1 bileşiğinin kütle spektrumu:** (Şekil 5.3)

Ligandın molekül iyon piki temel pik olarak gözlenmiştir. Molekülden ayrılan gruplar (fragmentasyonları) sırasıyla; LC/MS  $m/z$  340 ( $[\text{L1}]^+$ , 100%), 324 ( $[(\text{L1})-\text{CH}_3]^+$ , 21%),  $m/z=221$  ( $[\text{L1}-(\text{Ph}-(\text{CH}_2)_3)+\text{H}]^+$ , 21%).

**AE1 bileşiğinin için  $^1\text{H}$  – NMR spektrumu:** ( Şekil 5.4)

$\text{CDCl}_3$  içinde alınan fosfor etkileşimli  $^1\text{H}$  – NMR spektrumunda 8,01 ppm civarındaki pikler aromatik halkada bulunan ve fosfora göre orto konumdaki protona ait ( $\text{Ar}_{\text{orto}}$ , C-2 ve C-2' karbonlarına bağlı protonlar) olup komşu proton tarafından ( $^3J_{\text{HH}} = 8,75$  Hz) ve fosfor tarafından ( $^3J_{\text{PH}} = 13,58$  Hz) dörde yarılmıştır (ikilinin ikilisi, dd). 6,88 ppm'deki pik aromatik halkada bulunan ve fosfora göre *meta* konumdaki protona ait olup ( $\text{Ar}_{\text{meta}}$ , C-3 ve C-3' karbonlarına bağlı protonlar) komşu proton ( $^3J_{\text{HH}} = 8,66$  Hz) ve fosfor ( $^4J_{\text{PH}} = 2,66$  Hz) tarafından dörde yarılmıştır (dd).



*Orto* ya da *meta* konumdaki protonlardan hangisinin yüksek alanda rezonansa geleceğini tespit etmek için  $J_{PH}$  değerlerine bakılır.  $J_{PH}$  değeri büyük olan proton fosfora göre *orto* konumundaki protondur. Bu protona ait sinyal spektrumda daha aşağı alanda rezonans olmuştur.

Diğer aromatik halkadaki pikler;

7,29 ppm'deki pik  $CDCl_3$ 'e aittir.

7,20 ppm civarındaki pikler C-11, C-11' bağlı protonlarına aittir. Bu protonlar komşu protonlar tarafından ikilinin ikilisi olarak yarılmışlardır ( $^3J_{HH} = 7,33$  Hz).

C12 karbon atomuna bağlı protonlar, komşu protonlar tarafından ikinin ikilisi olarak 7,13 ppm'de gözlenmektedir ( $^3J_{HH} = 7,30$  Hz).

7,04 ppm'deki ikili pik C-10, C-10' bağlı protonlarına ait olup komşu proton tarafından yarılmışlardır ( $^3J_{HH} = 6,99$  Hz).

3,76 ppm civarındaki pik  $-OCH_3$  karbonuna bağlı protonlara aittir ve tekli pik olarak gözlenmiştir.

3,74 ppm'deki çoklu pik  $-OCH_2-$  (C-6) grubundaki protonlarına aittir. Bu pikler  $-CH_2-$  (C-7) protonları tarafından üçe ve fosfor tarafından üç bağ öteden ikiye yarılarak bu bölgede çoklu pik çıkmıştır.  $-OCH_2-$ , ve  $C_6H_4-OCH_3$  (C-5'teki proton) proton sinyallerinin üst üste geldiğini spektrumdaki hidrojen alan integralinin 5 protona karşılık olması ile doğrulanmaktadır ( $^3J_{HH} = 6,95$  Hz).

2,53 ppm'deki pikler C-8'deki protonlar olup komşu karbon atomuna bağlı protonlar tarafından üçe yarılmıştır ( $^3J_{HH} = 7,70$  Hz).

1,84 ppm'deki pikler C-7 karbon atomuna ait protonlar olup komşu karbon atomlarına bağlı protonlar tarafından yarılarak çoklu pik olarak rezonans olmuştur ( $^3J_{HH} = 7,19$  Hz).

**AE1 bileşiği için  $^{13}\text{C}$  – NMR spektrumu:** ( Şekil 5.5)

$\text{CDCl}_3$  içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda on iki farklı C atomuna ait pik görülmektedir.

161,55 ppm'de gözlenen ikili pik anisoldeki aromatik C-4'e ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır ( $^4J_{\text{PC}} = 2,87$  Hz).

141,52 ppm'deki pik aromatik halkada C-9 numaralı karbon atomuna aittir.

133,09 ve 132,22 ppm'deki pikler fosfora komşu olan C-1 numaralı karbon atomlarına ait olup fosfor tarafından ( $^1J_{\text{PC}} = 109,48$  Hz) ikiye yarılmıştır.

132,09 ppm'deki pik fosfora komşu C-2 ve C-2' numaralı karbon atomuna ait olup fosfor tarafından ( $^2J_{\text{PC}} = 13,58$  Hz) ikiye yarılmıştır.

128,51 ve 128,81 ppm 'deki pikler diğer aromatik halkadaki sırasıyla C-10 ve C-10' ve C-11 ve C-11' numaralı karbon atomlarına aittir.

125,81 ppm 'deki tek pik C-12'e aittir.

113,51 ppm 'deki C-3'e ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır ( $^3J_{\text{PC}} = 14,92$  Hz).

65,27 ppm 'deki pikler C-6'e ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır ( $^2J_{\text{PC}} = 7,81$  Hz).

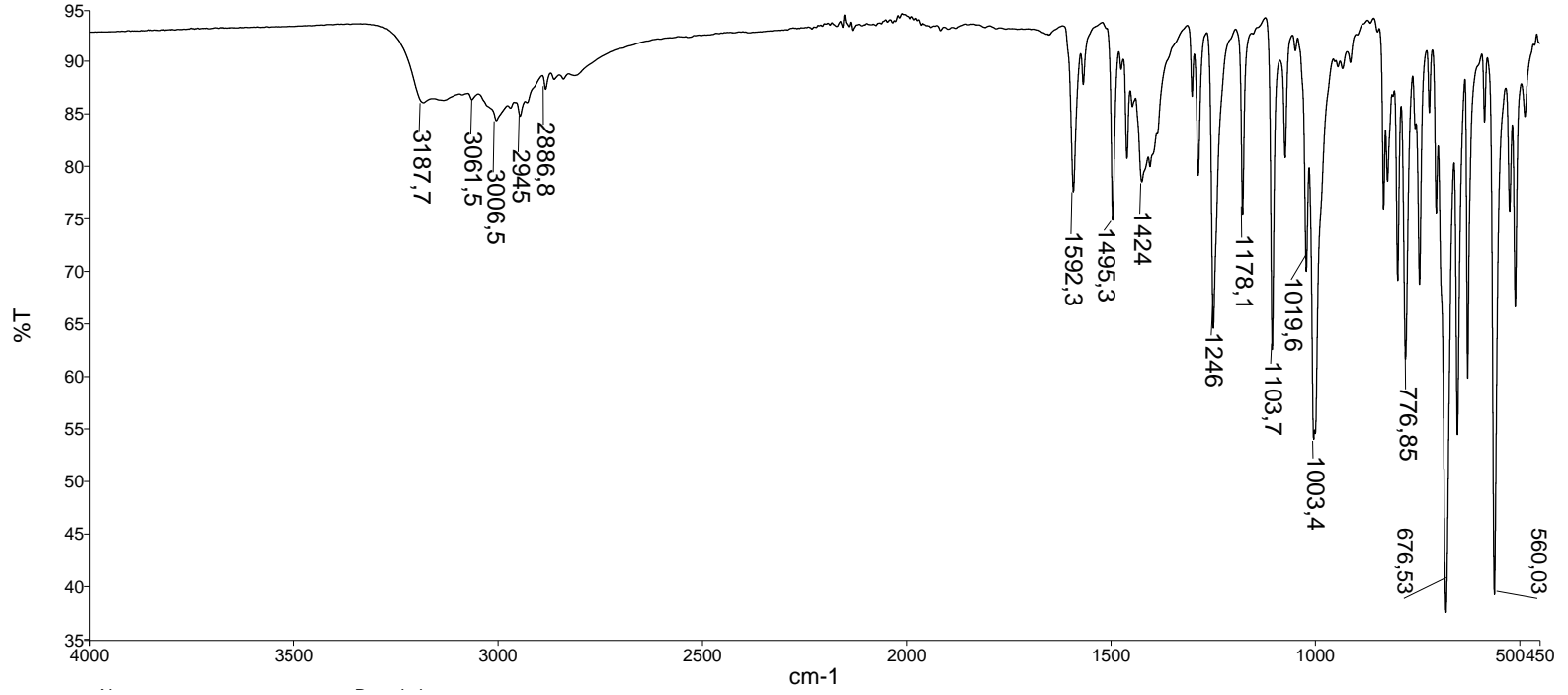
55,41 ppm 'de gözlenen tek pik  $-\text{OCH}_3$  (C-5 numaralı karbon atomu) karbonuna aittir.

31,95 ppm'deki tek pik C-8'e aittir.

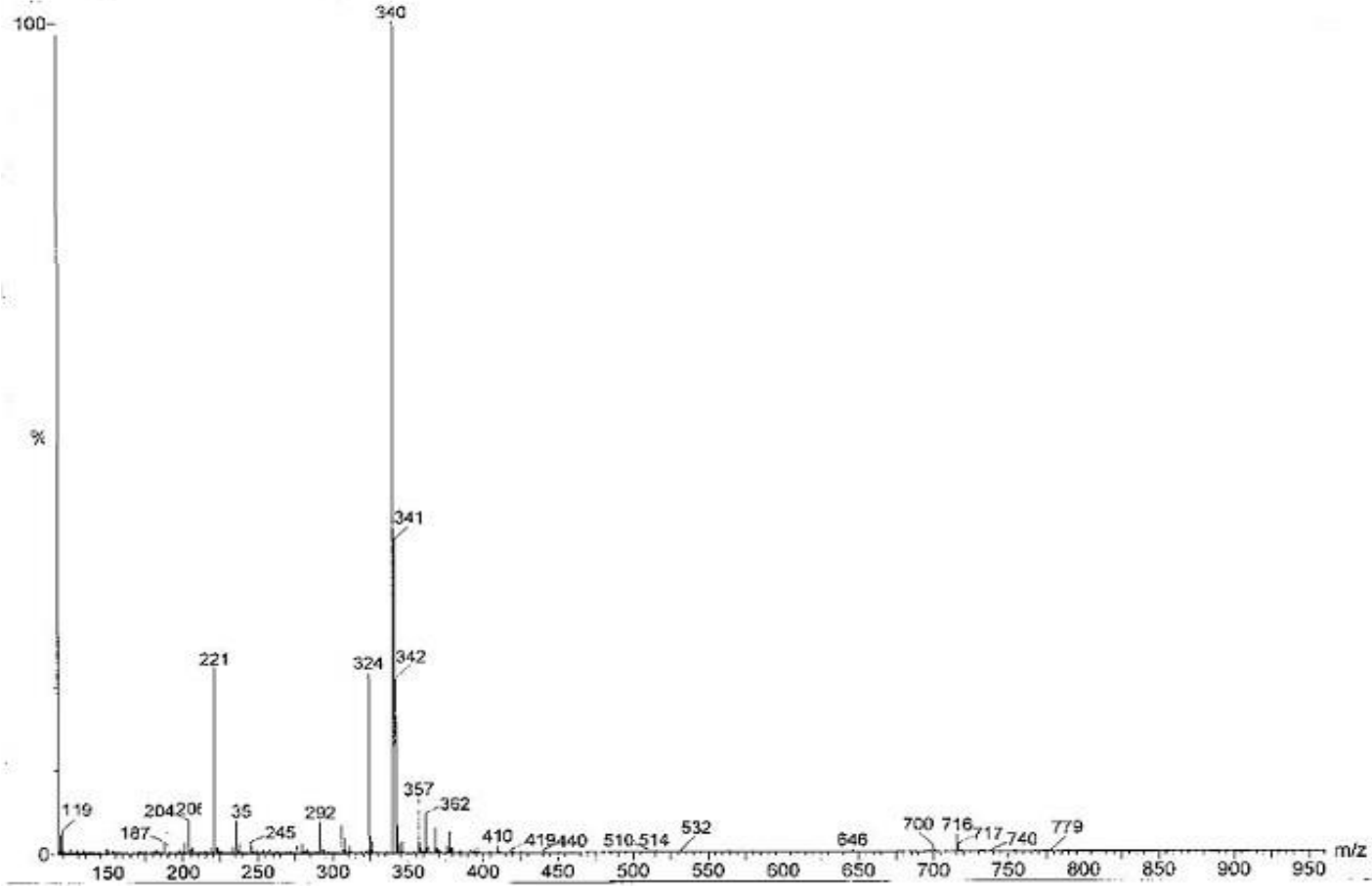
31,81 ppm 'deki pikler C-7 'ya ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır ( $^3J_{\text{PC}} = 8,22$  Hz ).

**AE1 bileşiği için  $^{31}\text{P}$  – NMR spektrumu:** ( Şekil 5.6)

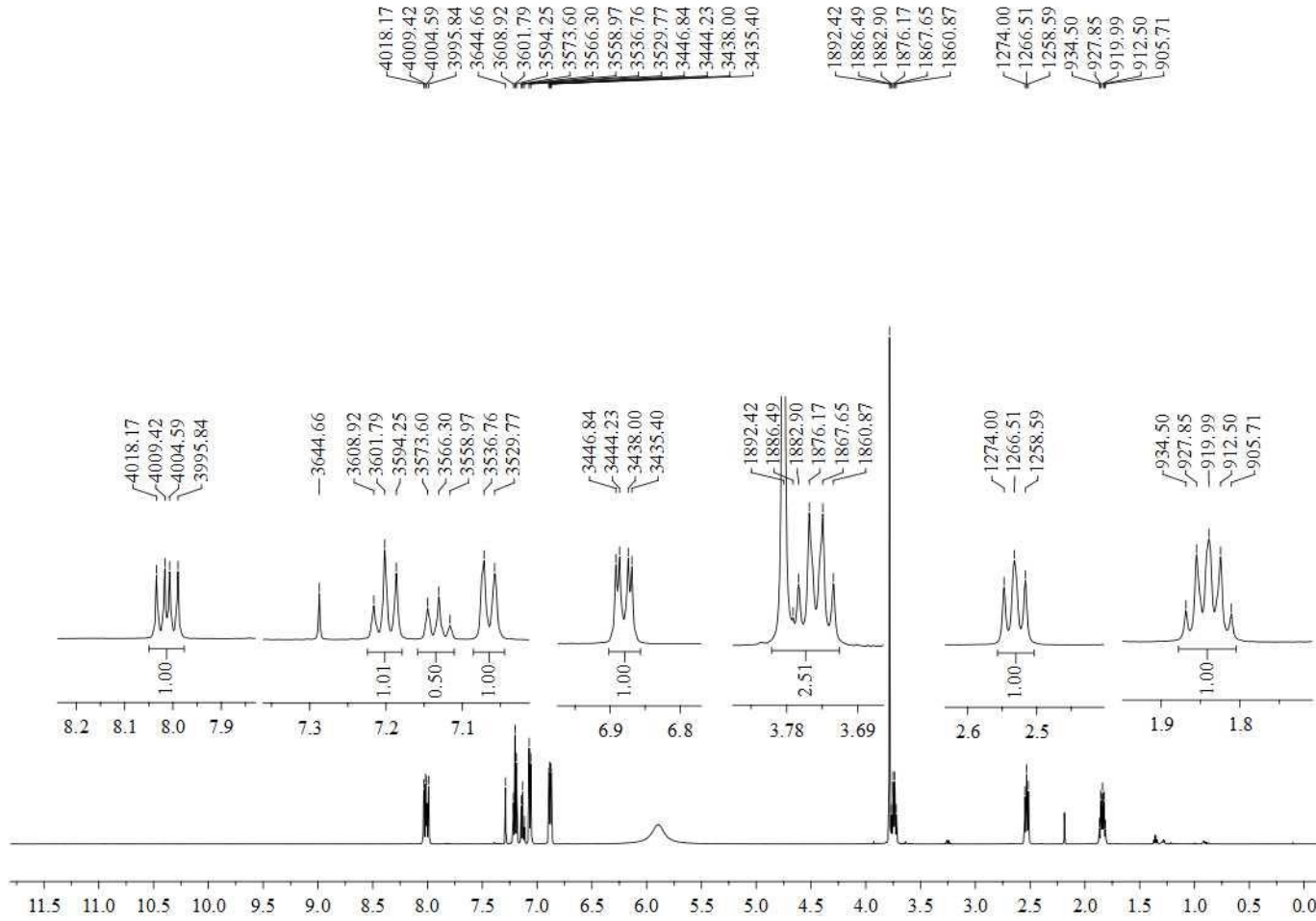
$\text{CDCl}_3$  içinde alınan proton etkileşimsiz  $^{31}\text{P}$  – NMR spektrumunda 105,07 ppm 'deki tekli pik bileşikte tek tip fosfor atomunun olduğunu gösterir.



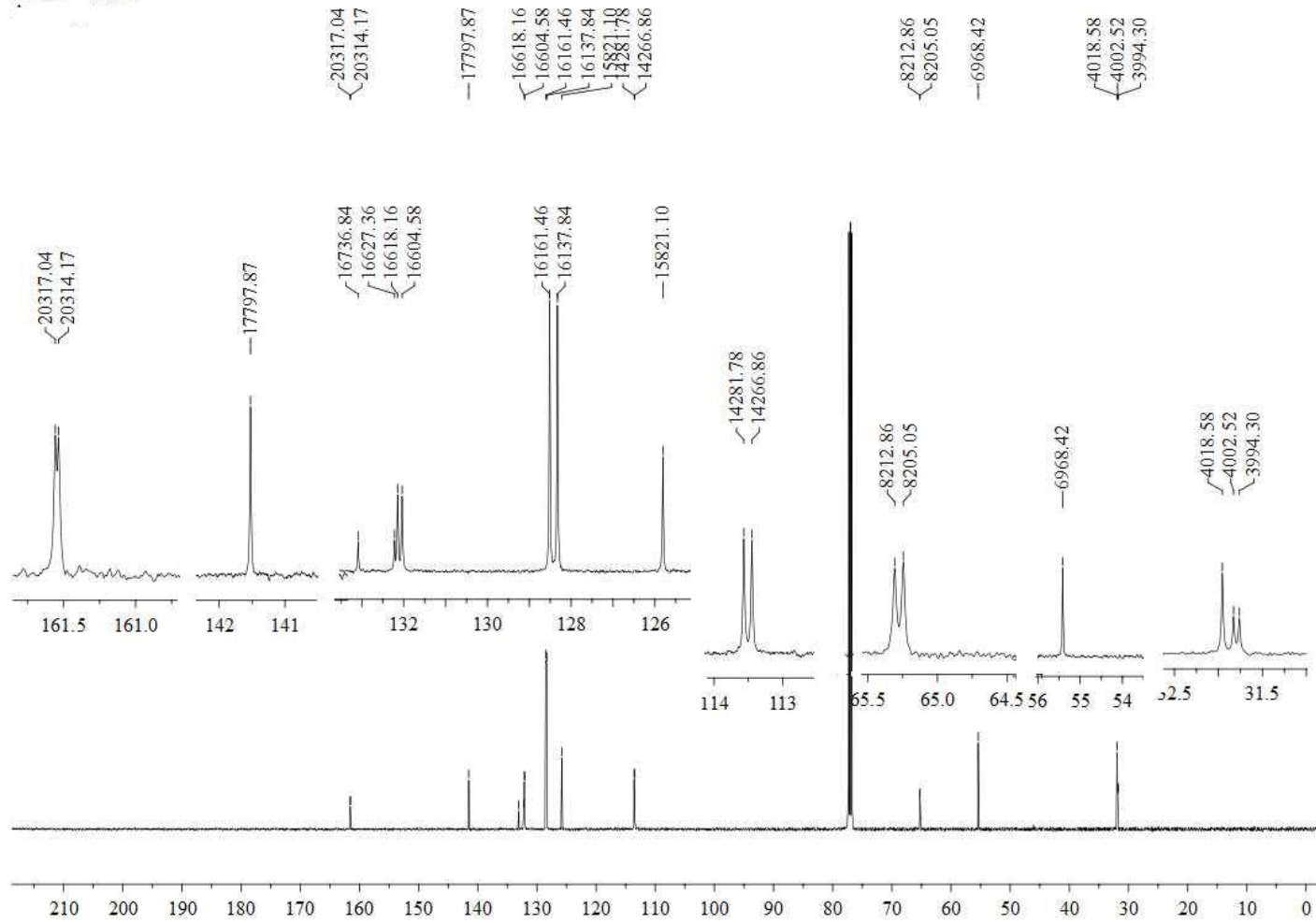
Şekil 5.2. AE1 bileşiğinin IR spektrumu



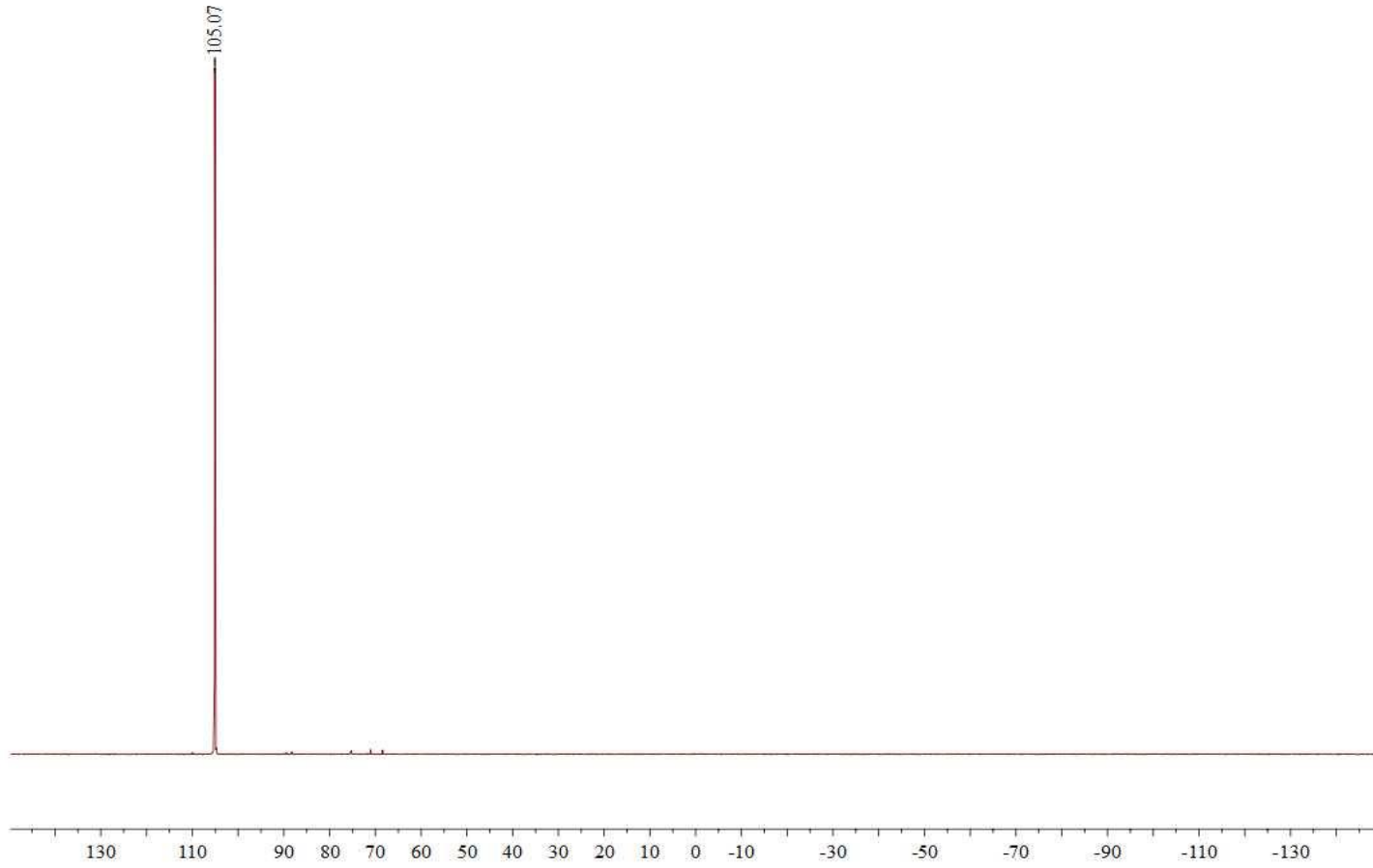
Şekil 5.3. AE1 bileşğinin kütle spektrumu



Şekil 5.4. AE1 bileşiminin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



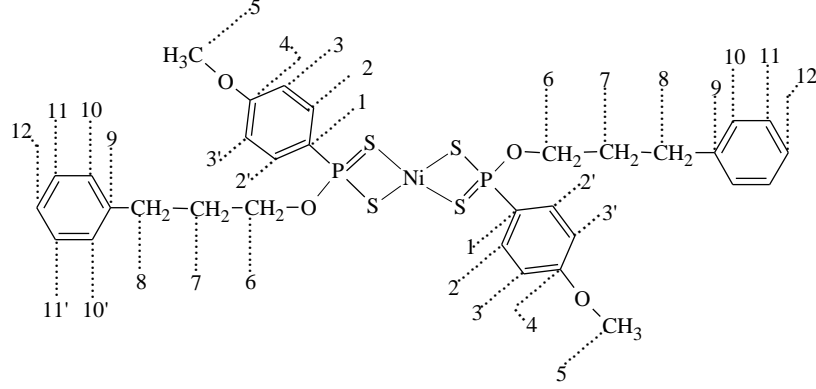
Şekil 5.5 AE1 bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 5.6 AE1 bileşiğinin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu

### 5.1.2. Trans-Bis-[O - 3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II) (AE1-Ni)

Kompleksin açık formülü ve karbonlar için numaralandırma sistemi Şekil 5.7'de verilmiştir.



**Şekil 5.7.** Trans –Bis-[O -3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II)  
(AE1-Ni)

Amonyum O –3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonat bileşiği (AE1) bileşiğinin etil alkollü ortamda  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ile trans–bis-[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]nikel(II) (AE1-Ni) kompleksi elde edildi. Bu bileşik, daha sonraki AE1-NiPy kodlu bileşik için çıkış maddesi olarak kullanılmıştır. kompleksin yapısı IR, elementel analiz, NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$ ) ve kütle spektroskopisi teknikleri ile aydınlatıldı.

**AE1-Ni kompleksinin element analizi** ( $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{NiO}_4\text{P}_2\text{S}_4$ ;  $733,53 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Hesaplanan	Bulunan
% C 52,40	(52.37)
% H 4,95	(4.89)
% S 17,49	(17.53 )



### AE1-Ni kompleksi için FT-IR spektrumu ( $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ ): ( Şekil 5.8 )

IR spektrumunda ligandaki –NH piklerinin komplekste kaybolduğu görülmektedir. 3058, 3022  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C - H gerilme titreşimleri; 2945, 2883, 2836  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C - H gerilme titreşimleri; 1589, 1495  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C = C gerilme titreşimleri; 1009  $\text{cm}^{-1}$  P – O – C gerilme titreşimleri; 618  $\text{cm}^{-1}$  P = S(I) gerilme titreşimleri; 547  $\text{cm}^{-1}$  P = S (II) gerilme titreşimleri.

### AE1-Ni kompleksi için kütle Spektrumu: (Şekil 5.9)

Kompleksin molekül iyon piki gözlenmiştir. Temel pik ( $[\text{Ni}(\text{L1})]^+$ ) olarak gözlenmiştir. Molekülden ayrılan gruplar (fragmentasyonları) sırasıyla; LC/MS MS:  $m/z$  1300.03 ( $[\text{Ni}_2(\text{L1})_4\text{-L1}]^+$ , 1%), 733.15 ( $[\text{Ni}(\text{L1})_2]^+$ , 5%), 395.08 ( $[\text{Ni}(\text{L1})]^+$ , 100%), 339.20 ( $[(\text{L1})+\text{H}]^+$ , 6%)

### AE1-Ni kompleksi için $^1\text{H}$ – NMR spektrumu: ( Şekil 5.10)

$\text{CDCl}_3$  içinde alınan fosfor etkileşimli  $^1\text{H}$  – NMR spektrumunda 8.02 ppm civarındaki pikler aromatik halkada bulunan ve fosfora göre *orto* konumdaki protona ait ( $A_{\text{orto}}$ , C-2 ve C-2' karbonlarına bağlı protonlar) olup komşu proton tarafından üç bağ öteden ( $^3J_{\text{HH}} = 8.83$  Hz) ve fosfor tarafından ( $^3J_{\text{PH}} = 14.03$  Hz) dörde yarılmıştır (ikilinin ikilisi, dd). 7.04 ppm'deki pik aromatik halkada bulunan ve fosfora göre *meta* konumdaki protona ait olup ( $A_{\text{meta}}$ , C-3 ve C-3' karbonlarına bağlı protonlar) komşu proton ( $^3J_{\text{HH}} = 8.85$  Hz) ve fosfor ( $^4J_{\text{PH}} = 3.13$  Hz) tarafından dörde yarılmıştır (dd). *Orto* ya da *meta* konumdaki protonlardan hangisinin yüksek alanda rezonansa geleceğini tespit etmek için  $J_{\text{PH}}$  değerlerine bakılır.  $J_{\text{PH}}$  değeri büyük olan proton fosfora göre *orto* konumundaki protonudur. Bu protona ait sinyal spektrumda daha aşağı alanda rezonans olmuştur.

Diğer aromatik halkadaki pikler;

C-11, C-11'e bağlı protonlarına ait pikler 7.32 ppm civarında gözlenmiştir. Bu protonlar ikinin ikilisi komşu protonlar tarafından yarılmışlardır ( $^3J_{\text{HH}} = 7.46$  Hz). Spektrumun bu bölgesinde C-11, C-11'e bağlı protonlarına ait pikler ile  $\text{CDCl}_3$  piki (7.29 ppm civarında) çakışık çıkmıştır.

7.20-7.26 ppm civarındaki pikler C-12, C-12' ve C10, C10' karbon atomuna bağlı protonlara ait pikler olup spektrumun bu bölgesinde çakışık çıkmışlardır. C12, C12', ve C10, C10' proton sinyallerinin üst üste geldiği, bu pik çokluğu integralinin 3 protona karşılık olması ile kanıtlanmaktadır.

4.42 ppm'deki çoklu pik O-CH<sub>2</sub>- (C-6) grubundaki protonlarına aittir. Bu pikler komşu -CH<sub>2</sub>- (C-7) protonları tarafından üçe ve fosfor tarafından ikiye yarılarak ikilinin üçlüsü görünümünde çıkmıştır (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8.98 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub>= 12.62 Hz).

3.91 ppm civarındaki pik -OCH<sub>3</sub> karbonuna bağlı protonlara aittir ve tekli pik olarak gözlenmiştir.

2.79 ppm'deki pikler C-8'e bağlı protonlar ait olup komşu karbon atomuna bağlı protonlar tarafından üçe yarılmıştır (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.68 Hz).

2.14 ppm'deki pikler C-7'e bağlı protonlara ait olup komşu karbon atomlarına bağlı protonlar tarafından yarılarak çoklu pik olarak rezonans olmuştur (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.00 Hz).

#### **AE1-Ni kompleksi için <sup>13</sup>C – NMR spektrumu : ( Şekil 5.11 )**

CDCl<sub>3</sub> içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli <sup>13</sup>C – NMR spektrumunda on iki farklı C atomuna ait pik görülmektedir.

162.98 ppm'de gözlenen tek pik anisoldeki aromatik C-4'e aittir.

141.10 ppm'deki pik aromatik halkada C-9 numaralı karbon atomuna aittir.

131.64 ppm'deki ikili pik fosfora komşu C-2 ve C-2' numaralı karbon atomuna ait olup fosfor tarafından yarılmıştır (<sup>3</sup>J<sub>PC</sub> =14.72 Hz).

129.03 ve 128.11 ppm'deki pikler aromatik halkada C-1 numaralı karbon atomlarına ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır(<sup>1</sup>J<sub>PC</sub> =116.49 Hz).

128.52 ve 128.49 ppm 'deki pikler diğer aromatik halkadaki C-10 ve C-10' ve C-11 ve C-11' numaralı karbon atomlarına aittir.

126.05 ppm 'deki tek pik C-12'ye aittir.

114 ppm 'deki üçlü pik C-3 ve C-3'e ait olup fosfor tarafından yarılmıştır ( $^3J_{PC} = 16.22$  Hz).

65.74 ppm 'deki üçlü pik C-6'ya aittir ( $^2J_{PC} = 5.68$  Hz).

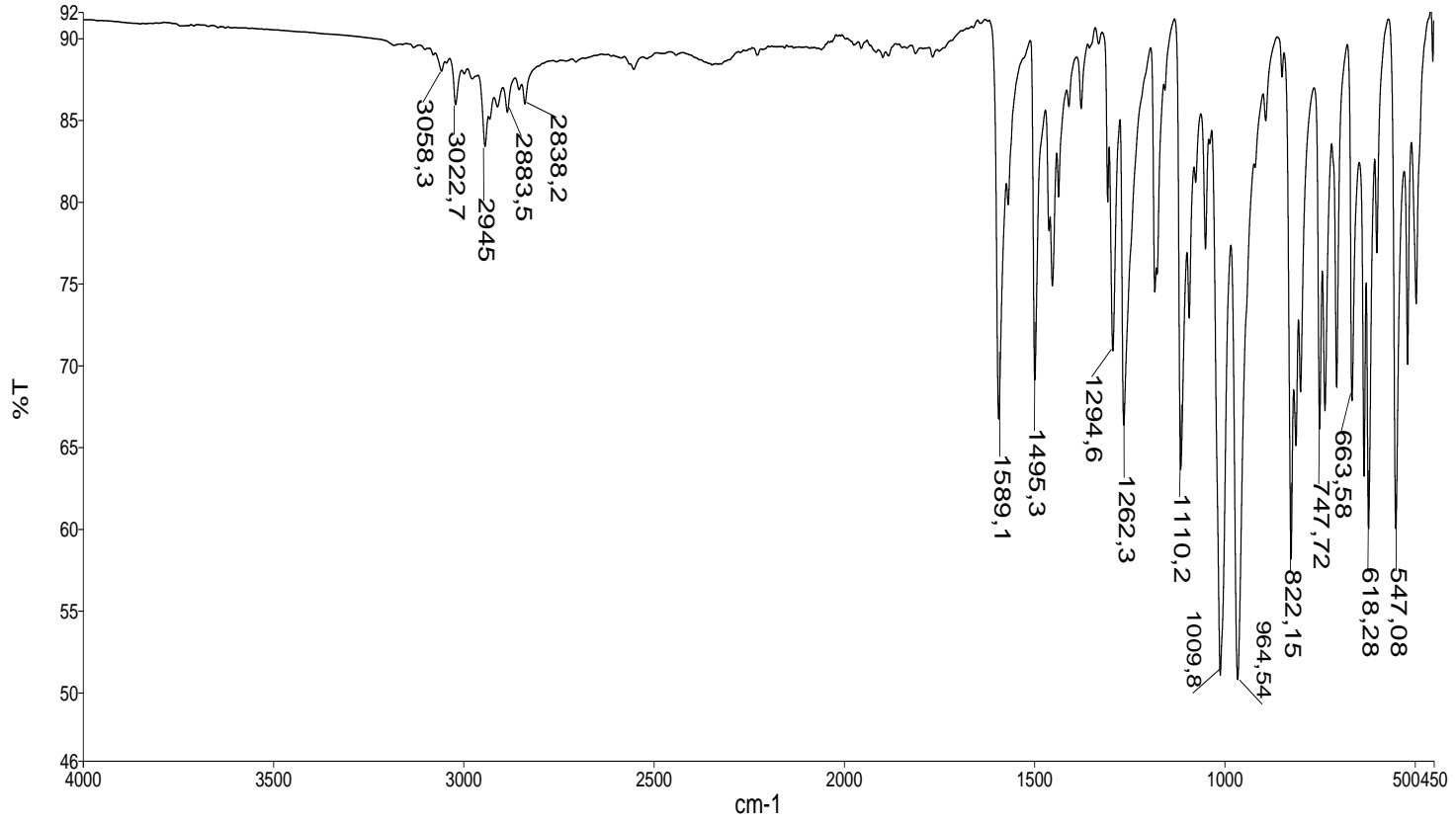
55.52 ppm 'de gözlenen pik  $-OCH_3$  (C-5 numaralı karbon atomu) karbonuna aittir.

32.02 ppm'deki tek pik C-8'e aittir.

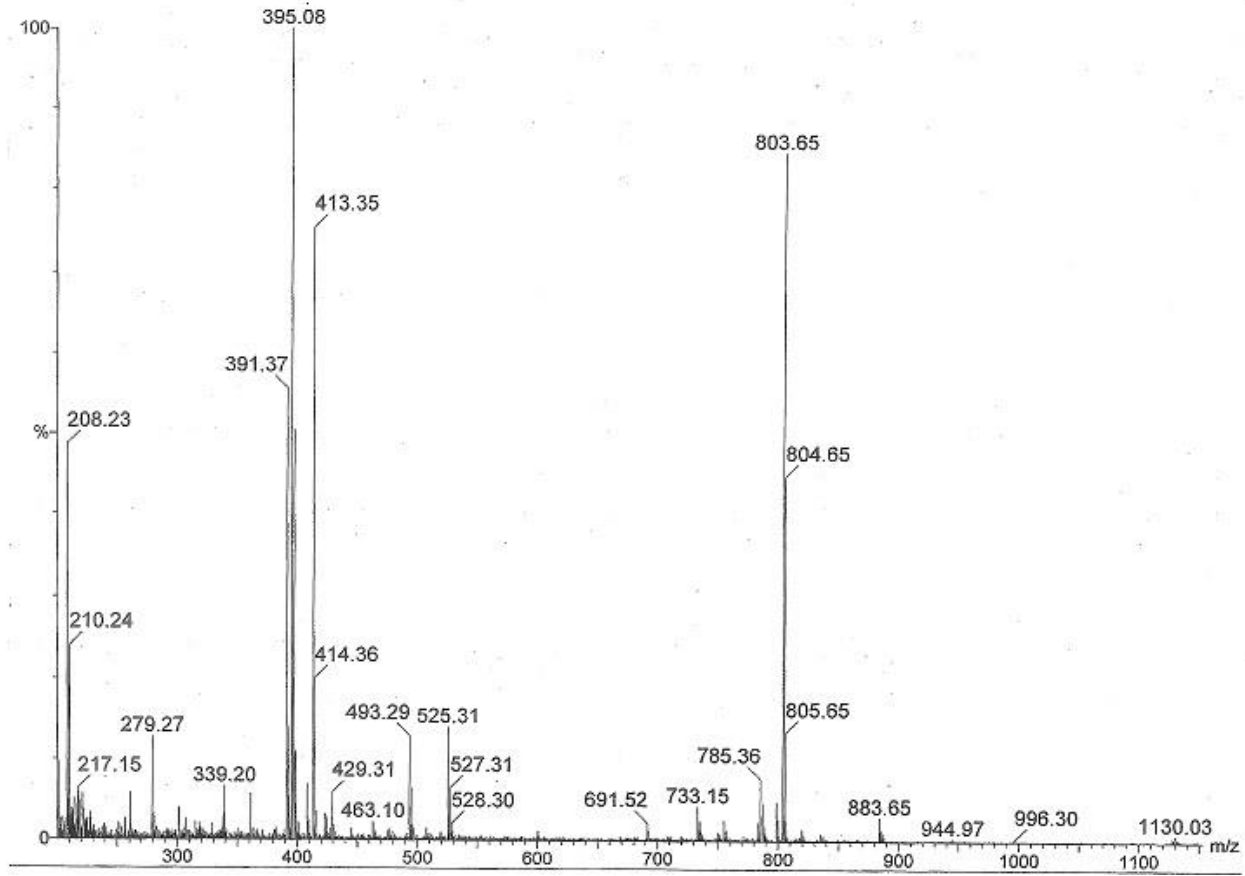
31.83 ppm 'deki üçlü pik C-7 'ye ait olup fosfor tarafından yarılmıştır ( $^3J_{PC} = 7.34$  Hz ).

**AE1-Ni kompleksi için  $^{31}P$  – NMR spektrumu:** ( Şekil 5.12)

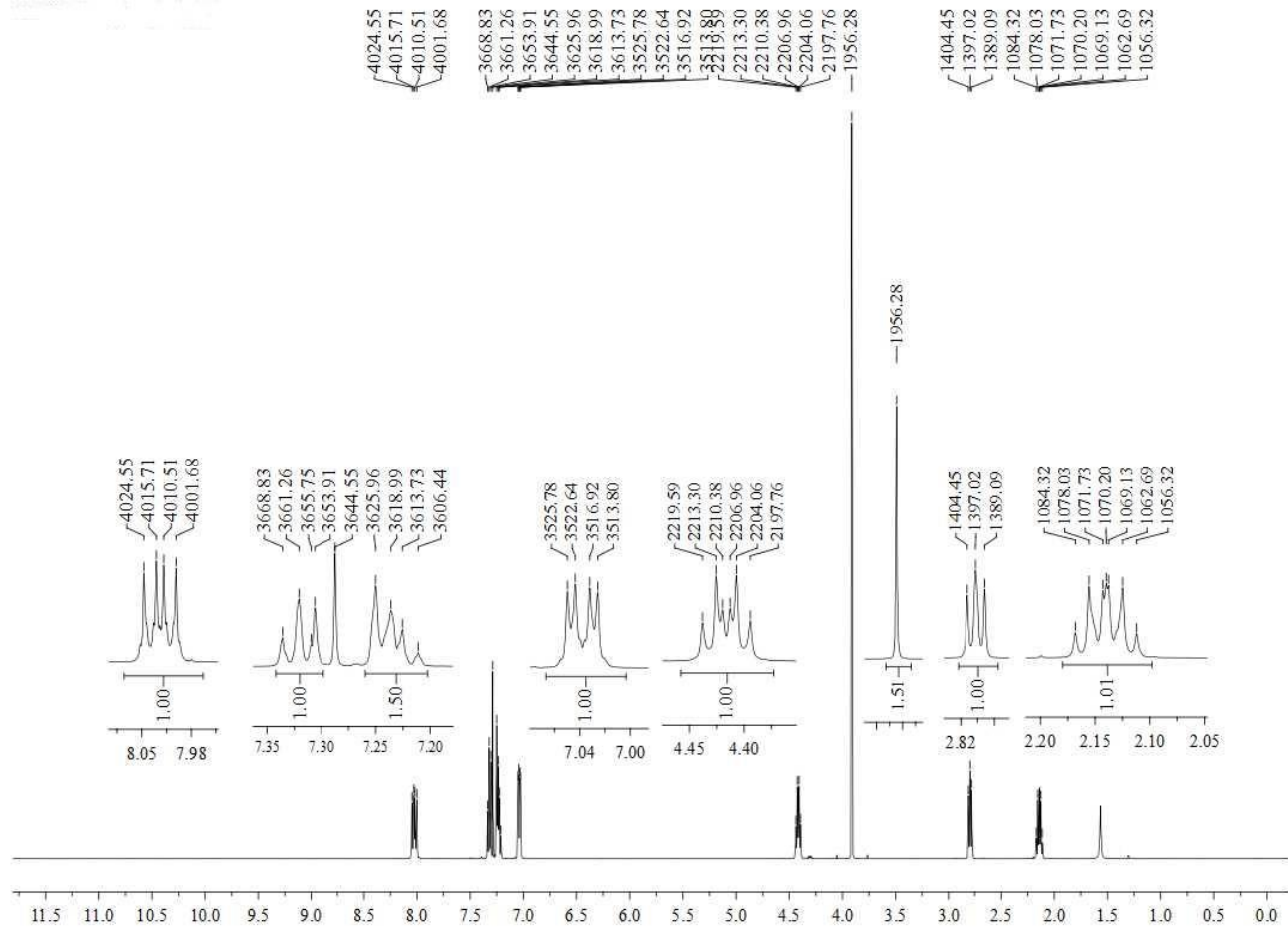
$CDCl_3$  içinde alınan proton etkileşimsiz  $^{31}P$  – NMR spektrumunda 101.29 ppm 'deki tekli pik komplekste tek tip fosfor atomunun olduğunu gösterir. Pikin tekli olması, bileşikteki iki fosfor atomunun eşdeğer olduğunu göstermektedir.



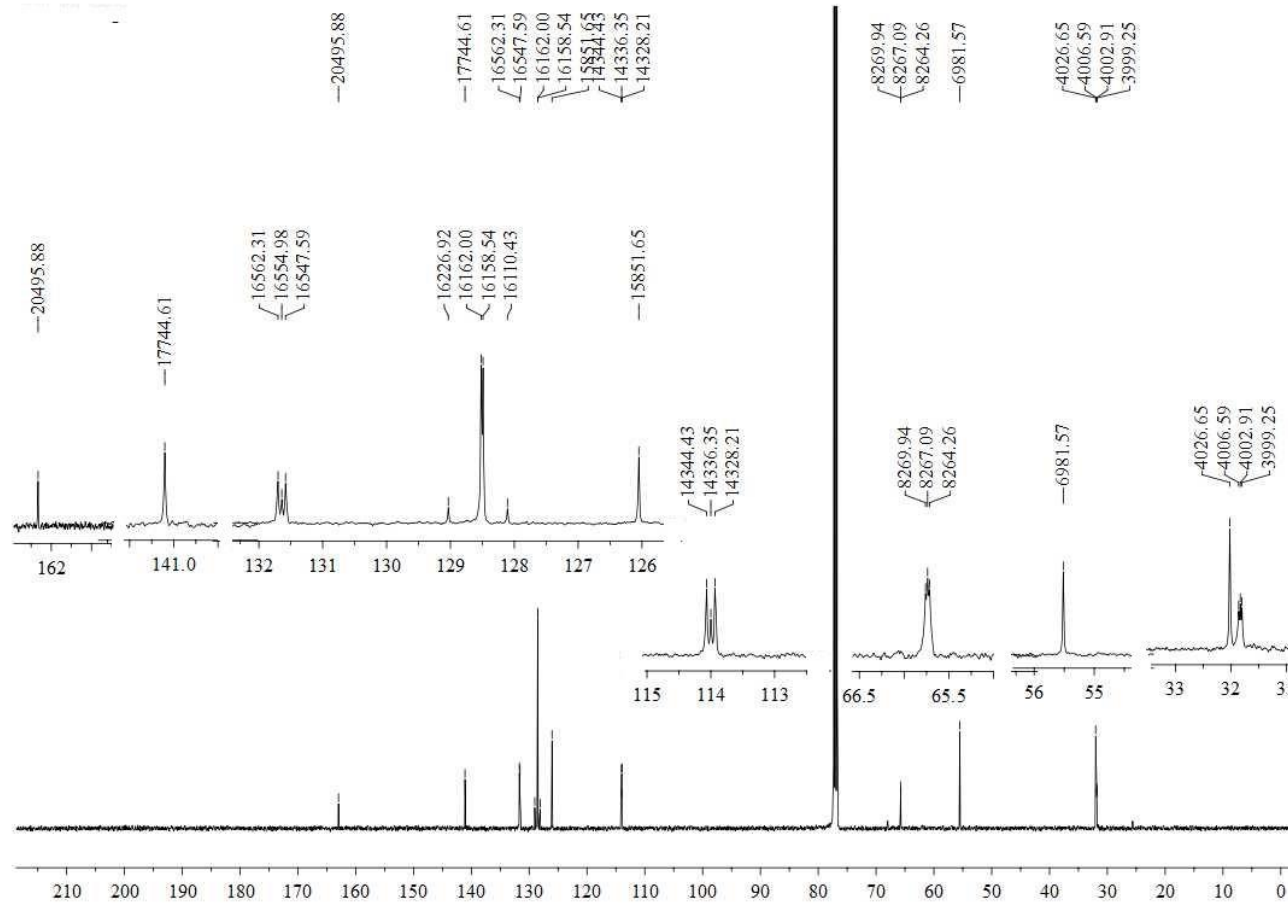
Şekil 5.8. AE1-Ni kompleksinin IR spektrumu



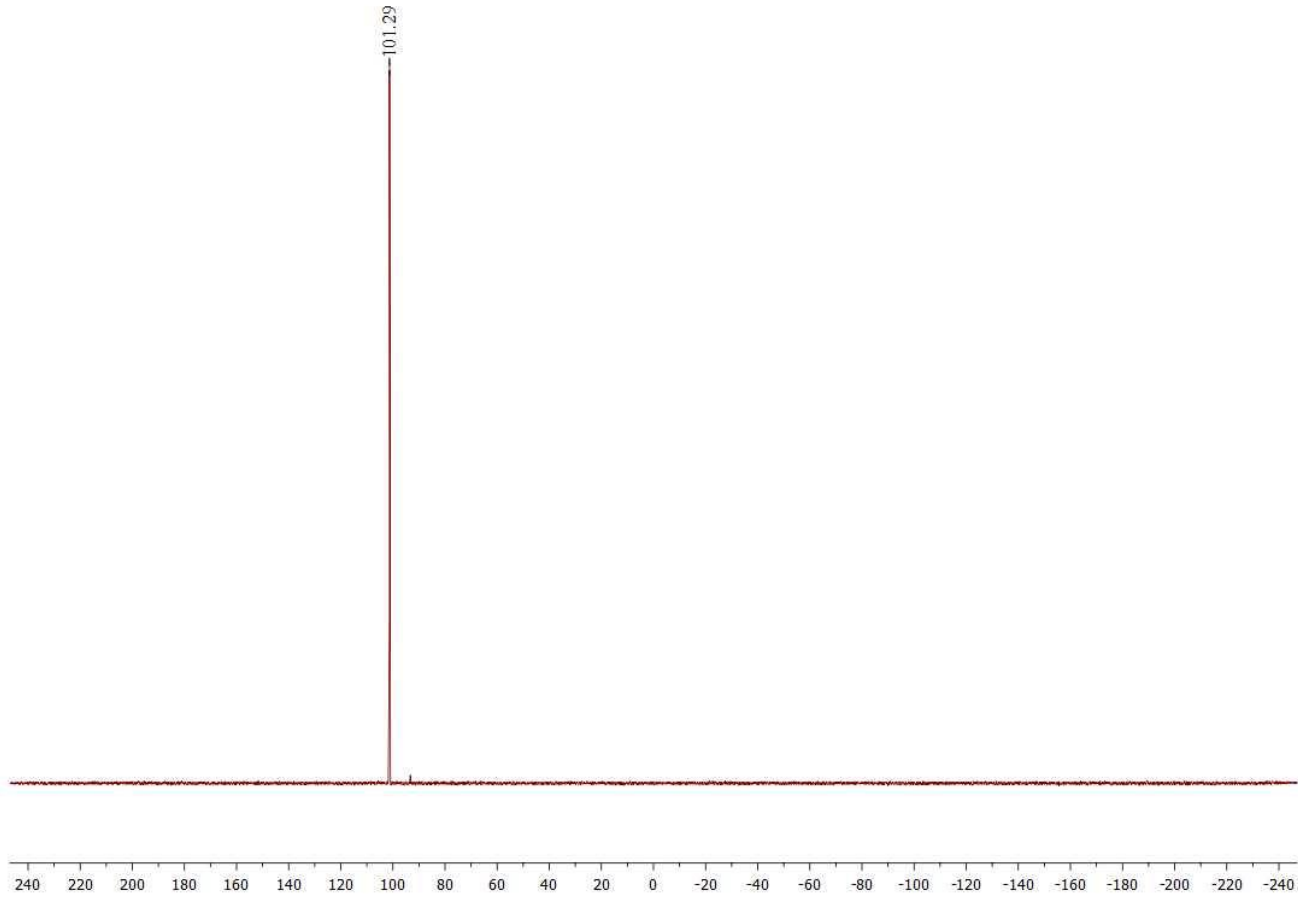
Şekil 5.9. AE1-Ni kompleksinin kütle spektrumu



Şekil 5.10. AE1-Ni kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 5.11. AE1-Ni kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

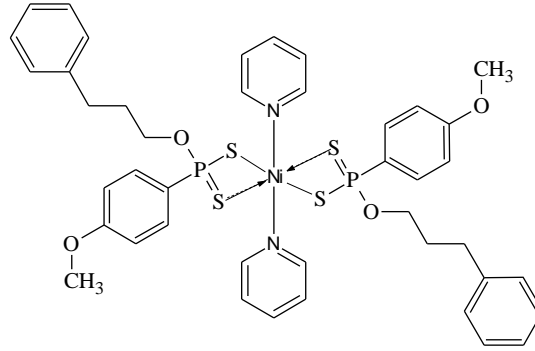


Şekil 5.12. AE1-Ni kompleksinin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu



### 5.1.3. {Bispiridin-bis-[O-3-fenilpropil (4-metoksifenil)ditiyofosfonato]}nikel(II) (AE1-NiPy)

Kompleksin muhtemel açık yapısı aşağıda Şekil 5.13 verilmiştir. Daha ileride irdelenen denel veriler, bu yapıyı doğrulamaktadır.



**Şekil 5.13.** {Bispiridin –bis-[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]}nikel(II)  
(AE1-NiPy)

Trans-bis-[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]nikel(II) (AE1-Ni) bileşiğine piridin katılmasıyla {bispiridin-bis[4 -metoksifenil(-3- metilbütül )ditiyofosfinato]} nikel(II) kompleksi elde edilmiştir. kompleksin yapısı IR, elementel analiz, kütle spektroskopisi ve manyetik susseptibilite ölçümleri tekniği kullanılarak yapısı aydınlatıldı.

**AE1-NiPy kompleksinin element analizi** (  $C_{42}H_{46}N_2NiO_4P_2S_4$ ;  $891,73 \text{ g.mol}^{-1}$ )

	<b>Hesaplanan</b>	<b>Bulunan</b>
% C	56,57	(56,53)
% H	5,20	(5,24)
% N	3,14	(3,08)
% S	14,38	(14,45)

### AE1-NiPy kompleksinin manyetik özellikleri

$$C = 0,994$$

$$l = 1,80 \text{ cm}$$

$$R_0 = -32$$

$$R = 99$$

$$m_b = 0,7957 \text{ g}$$

$$m_d = 0,8499 \text{ g}$$

$$M_A = 891.73 \text{ g/mol}$$

$$T = 293 \text{ K}$$

$$X_g = \frac{C.l.(R-R_0)}{10^9(m_d - m_b)}$$

$$X_g = \frac{0,994.1,8.[99-(-32)]}{10^9(0.8499 - 0.7957)} = 4,36.10^{-6}$$

$$X_M = X_g \cdot M_A = 3,55.10^{-6}.891.73 = 3,86.10^{-3}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83\sqrt{X_M \cdot T} = 2,83\sqrt{3,16.10^{-3}.293} = 2,99 \text{ (Deneysel sonuç)}$$

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{2.(2+2)} = 2,82 \text{ (İki tek elektronlu paramanyetik yapılar için teorik sonuç)}$$

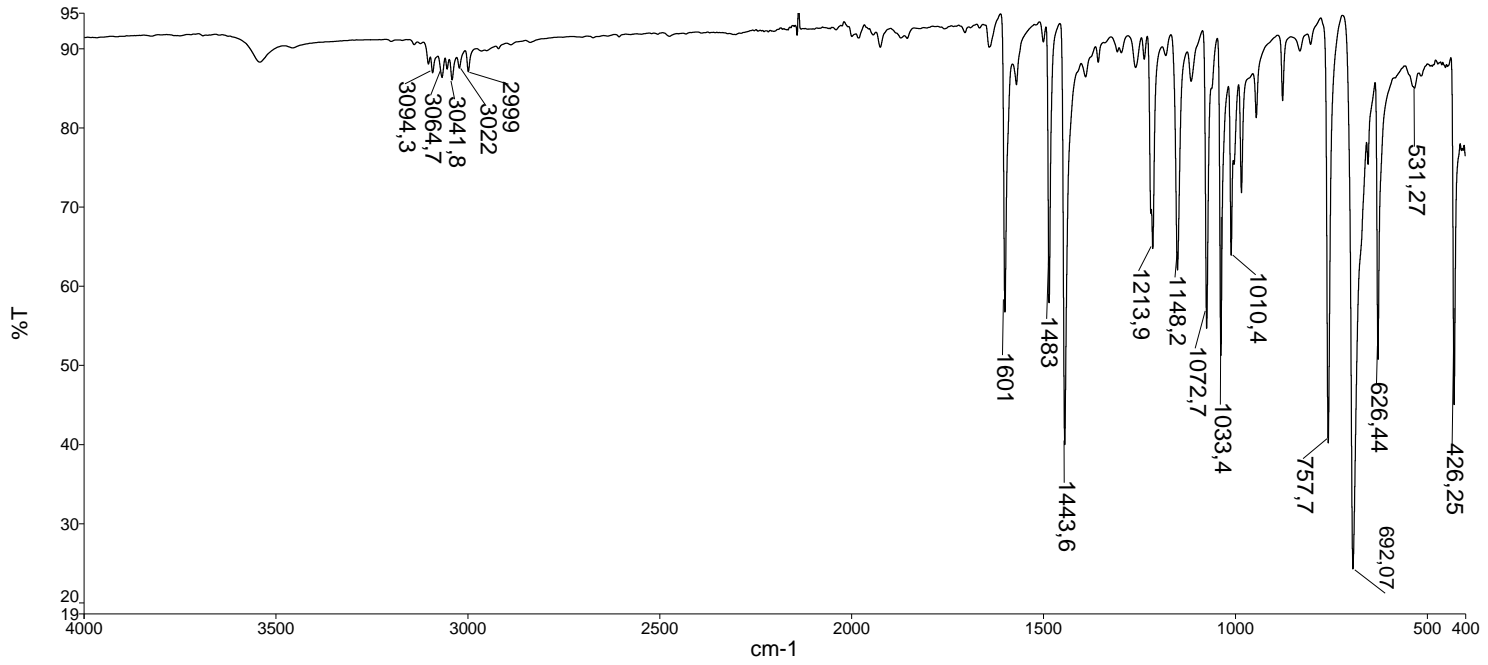
### AE1-NiPy kompleksi için FT-IR spektrumu ( $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ ): ( Şekil 5.14 )

IR spektrumunda ligandaki -NH piklerinin komplekste kaybolduğu görülmektedir. 3094, 3064, 3041 aromatik C - H gerilmesi, 2999 alifatik C - H gerilmesi; 1601, 1483 aromatik C = C gerilmesi; 1033 P - O - C gerilmesi; 626 P = S(I) asimetrik gerilmesi; 531 P = S ( II ) simetrik gerilmesi.

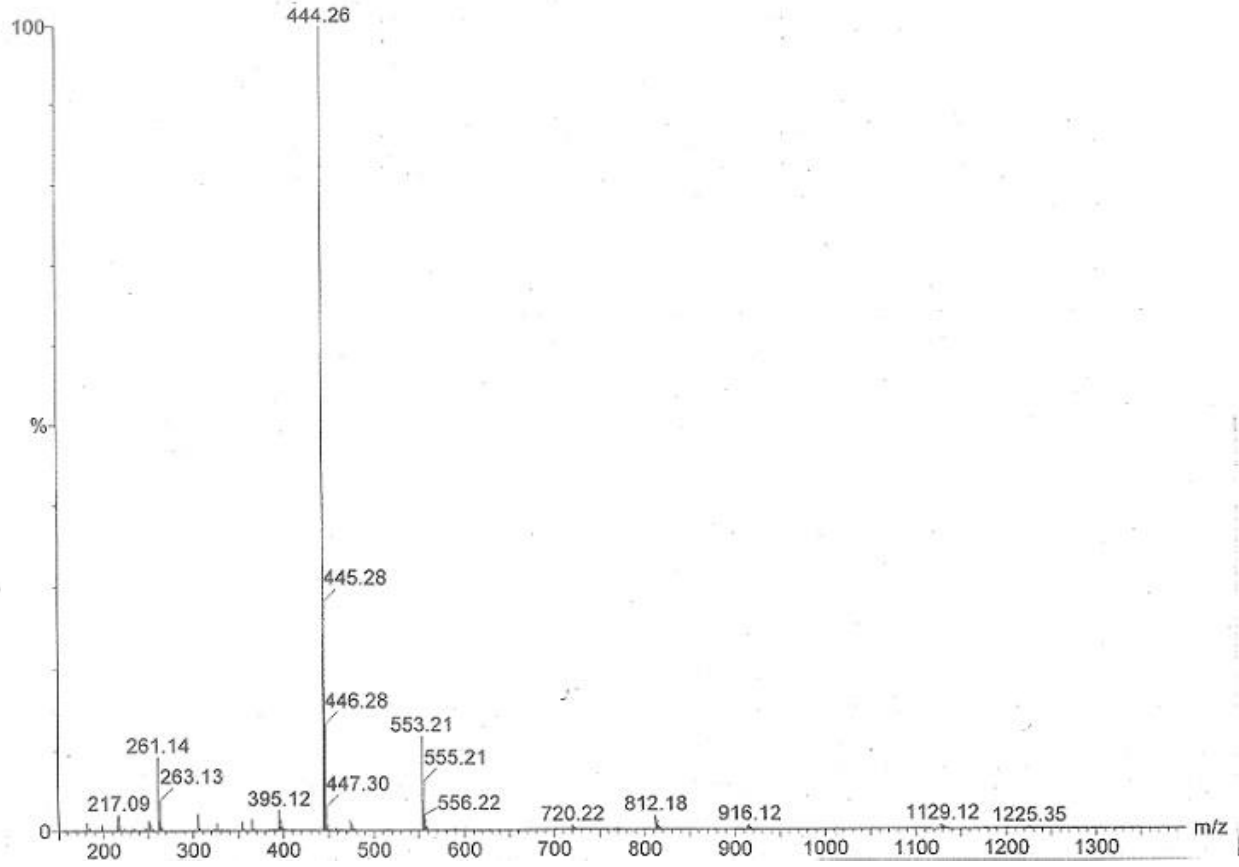
**AE1-NiPy kompleksi için kütle Spektrumu: (Şekil 5.15 )**

Kompleksin molekül iyon piki  $[\text{Ni}(\text{L1})_2\text{Py}_2+\text{Na}]^+$  şeklinde gözlenmiştir. Temel pik  $[\text{Ni}(\text{L1})_2-(\text{CH}_3)]^+$  olarak gözlenmiştir. Molekülden ayrılan gruplar (framantasyonları) sırasıyla; LC/MS: MS m/z 916,12 ( $[\text{Ni}(\text{L1})_2\text{Py}_2+\text{Na}]^+$ , %1), 812,18 ( $[\text{Ni}(\text{L1})_2\text{Py}_2-\text{Py}]^+$ , 2%), 553,21 ( $[\text{Ni}(\text{L1})_2\text{Py}_2-\text{L1}]^+$ , %12), 395,12 ( $[\text{Ni}(\text{L1})]^+$ , 3%), 444.26 de  $[\text{Ni}(\text{L1})\text{Py}-(\text{CH}_3)]^+$ , 100 %).

AE1-NiPy kompleksinin paramanyetik kompleks olmasından dolayı komplekse ait  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumları alınmamıştır.



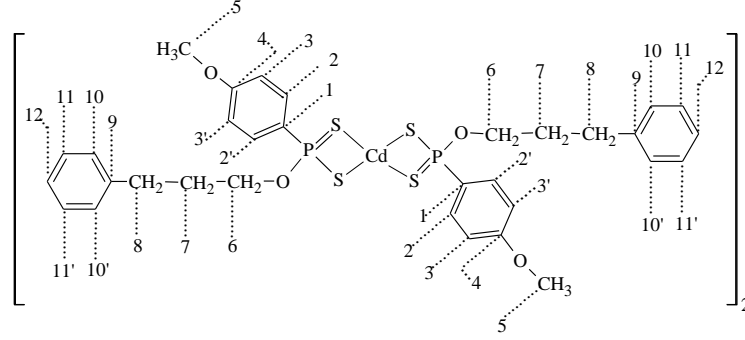
Şekil 5.14. AE1-NiPy kompleksin IR spektrumu



Şekil 5.15. AE1-NiPy kompleksinin kütle spektrumu

#### 5.1.4. Bis-{bis-[O-3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]kadmium(II)} (AE1-Cd)

Kompleksin açık formülü ve karbonlar için numaralandırma sistemi Şekil 5.16'de verilmiştir.



Şekil 5.16. Bis-{bis-[O-3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]kadmium(II)} (AE1-Cd)

Amonyum O-3-fenilpropanil(4-metoksifenil)ditiyofosfonat (AE1) bileşiğinin etil alkollü ortamda  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ile bis-{bis-[O-3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]kadmium(II)} (AE1-Cd) kompleksi elde edildi. Kompleksin yapısı IR, elementel analiz, NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$ ) ve kütle spektroskopisi teknikleri ile aydınlatıldı.

**AE1-Cd kompleksinin element analizi** ( $\text{C}_{64}\text{H}_{72}\text{Cd}_2\text{O}_8\text{P}_4\text{S}_8$ ;  $1574,49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

	Hesaplanan	Bulunan
% C	48,82	(48.76)
% H	4,61	( 4.58)
% S	16,29	( 16.23 )

**AE1-Cd kompleksi için FT-IR spektrumu ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):** (Şekil 5.17)

IR spektrumunda ligandaki -NH piklerinin komplekste kaybolduğu görülmektedir. 3058, 3026 aromatik C - H gerilmesi, 2958, 2886, 2831 alifatik C - H gerilmesi; 1592, 1498, 1453 aromatik C = C gerilmesi; 1013 P - O - C gerilmesi; 650 P = S ( I ) gerilmesi; 537 P = S ( II ) gerilmesi.

### AE1-Cd kompleksi için kütle Spektrumu: (Şekil 2. 18)

Kompleksin molekül iyon piki gözlenememiştir. Temel pik  $[(O-C_6H_4-PS_2)_2O+Na]^+$  şeklinde gözlenmiştir. Molekülden ayrılan gruplar (fragmentasyonları) sırasıyla; LC/MS: MS m/z 803,64  $[(Cd(L1)_2-(CH_3)]^+$ , 481,11  $[(Cd(L1)(S)]^+$ , 5%), 451,00  $[(Cd(L1)]^+$ , 15%), 71%), 413,34  $[(O-C_6H_4-PS_2)_2O+Na]^+$ , 100%) 391,37  $[(O-C_6H_4-PS_2)_2O+H]^+$ , 77%)

### AE1-Cd kompleksi için $^1H$ – NMR spektrumu: (Şekil 5.19)

$CDCl_3$  içinde alınan fosfor etkileşimli  $^1H$  – NMR spektrumunda 8.02 ppm civarındaki pikler aromatik halkada bulunan fosfora göre *orto* konumdaki protona ait ( $Ar_{orto}$ , C-2 ve C-2' karbonlarına bağlı protonlar) olup komşu proton üç bağ öteden ( $^3J_{HH} = 8.85$  Hz) ve fosfor tarafından ( $^3J_{PH} = 14.52$  Hz) dörde yarılmıştır (ikilinin ikilisi, dd). 6.95 ppm'deki pik aromatik halkada bulunan ve fosfora göre *meta* konumdaki protona ait olup ( $Ar_{meta}$ , C-3 ve C-3' karbonlarına bağlı protonlar) komşu proton ( $^3J_{HH} = 8.87$  Hz) ve fosfor ( $^4J_{PH} = 3.25$  Hz) tarafından dörde yarılmıştır (dd). *Orto* ya da *meta* konumdaki protonlardan hangisinin yüksek alanda rezonansa geleceğini tespit etmek için  $J_{PH}$  değerlerine bakılır.  $J_{PH}$  değeri büyük olan proton fosfora göre *orto* konumundaki protonudur. Bu protona ait sinyal spektrumda daha aşağı alanda rezonans olmuştur.

Diğer aromatik halkadaki pikler;

C-11, C-11' bağlı protonlarına ait pikler 7.27 ppm civarında gözlenmiştir. Bu protonlar ikinin ikilisi komşu protonlar tarafından yarılmışlardır ( $^3J_{HH} \sim 7.47$  Hz). Spektrumun bu bölgesinde C-11, C-11'e bağlı protonlarına ait pikler ile  $CDCl_3$  piki (7,29 ppm civarında) çakışık çıkmıştır.

7.18-7.20 ppm civarındaki pikler C-12, C-12' ve C-10, C-10' karbon atomuna bağlı protonlara ait pikler olup spektrumun bu bölgesinde çakışık çıkmışlardır. Bu pikler integralinin 3 protona karşılık olmasıyla kanıtlanmaktadır.

4.25 ppm' deki çoklu pik -OCH<sub>2</sub>- grubundaki protonlarına aittir. Bu pikler -CH<sub>2</sub>- (C-7) protonları tarafından üçe fosfor tarafından ikiye yarılarak çoklu pik olarak çıkmıştır (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=9.05 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub>= 12.56 Hz).

3,85 ppm civarındaki pik -OCH<sub>3</sub> karbonuna bağlı protonlara aittir ve tekli pik olarak gözlenmiştir.

2,73 ppm' deki pikler C-8 numaralı karbon atomuna bağlı protonlara ait olup komşu karbon atomuna bağlı protonlar tarafından üçe yarılmıştır (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 7.76 Hz).

2,05 ppm' deki pikler C-7 numaralı karbon atomuna bağlı protonlara ait olup, komşu karbon atomlarına bağlı protonlar tarafından yarılarak çoklu pik olarak rezonans olmuştur (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 7.01 Hz).

#### **AE1-Cd kompleksi için <sup>13</sup>C – NMR spektrumu : (Şekil 5.20)**

CDCl<sub>3</sub> içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli <sup>13</sup>C – NMR spektrumunda on iki farklı C atomuna ait pik görülmektedir.

162.62 ppm'de gözlenen ikili pik anisoldeki aromatik C-4'e ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır (<sup>4</sup>J<sub>PC</sub>=3.13 Hz).

141.36 ppm' deki pik aromatik halkada C-9 numaralı karbon atomuna aittir.

132.39 ppm'deki ikili pik fosfora komşu C-2 ve C-2' numaralı karbon atomuna ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır (<sup>3</sup>J<sub>PC</sub>=14.35 Hz).

129.10 ve 128.14 ppm' deki pikler aromatik halkada C-1 numaralı karbon atomlarına ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır(<sup>3</sup>J<sub>PC</sub>=121.19 Hz).

128.53 ve 128.38 ppm 'deki pikler diğer aromatik halkadaki C-10 ve C-10' ve C-11 ve C-11' numaralı karbon atomlarına aittir.

125.89 ppm 'deki tek pik C-12'e aittir.

113.72 ppm 'deki ikili pik C-3'e ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır (<sup>3</sup>J<sub>PC</sub>=16.15 Hz).



65,9 ppm 'deki ikili pik C-6'e ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır ( $^2J_{PC} = 7.36$  Hz).

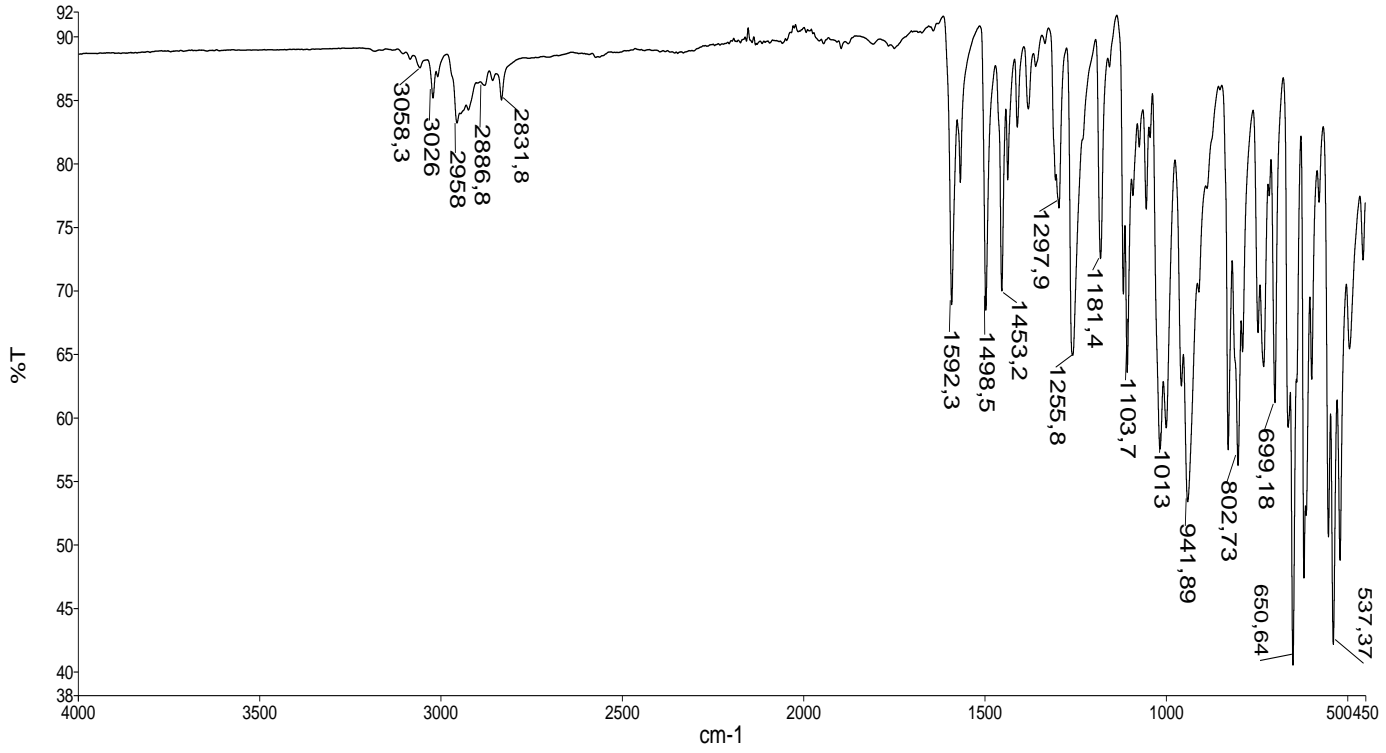
55.44 ppm 'de gözlenen tek pik  $-OCH_3$  (C-5 numaralı karbon atomu) karbonuna aittir.

32.06 ppm'deki tek pik C-8'e aittir.

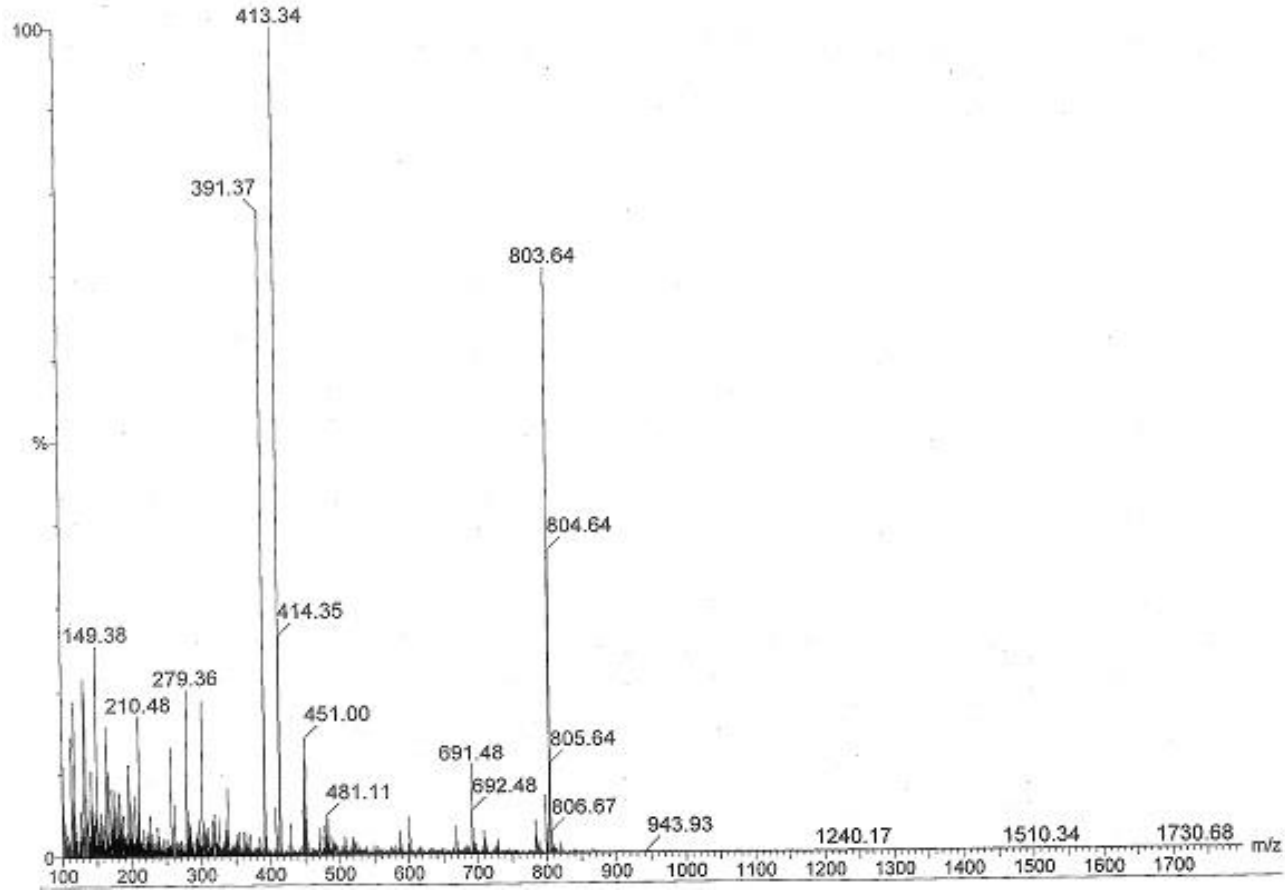
31,81 ppm 'deki pik C-7 'ya ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır ( $^3J_{PC} = 8.6$  Hz ).

**AE1-Cd kompleksi için  $^{31}P$  – NMR spektrumu:** ( Şekil 5.21 )

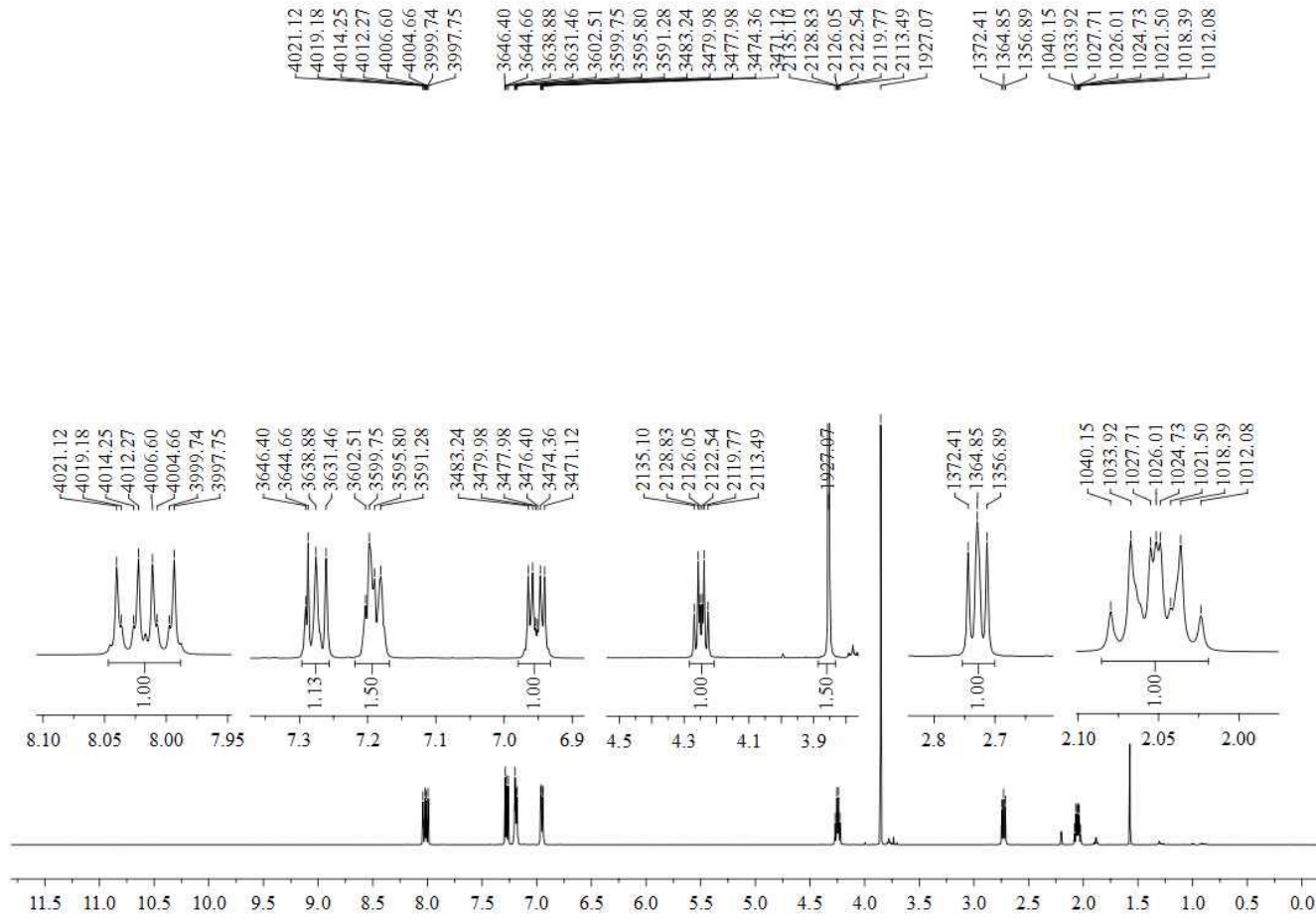
$CDCl_3$  içinde alınan proton etkileşimsiz  $^{31}P$  – NMR spektrumunda 105,70 ppm 'deki tekli pik bileşikte tek tip fosfor atomunun olduğunu gösterir.



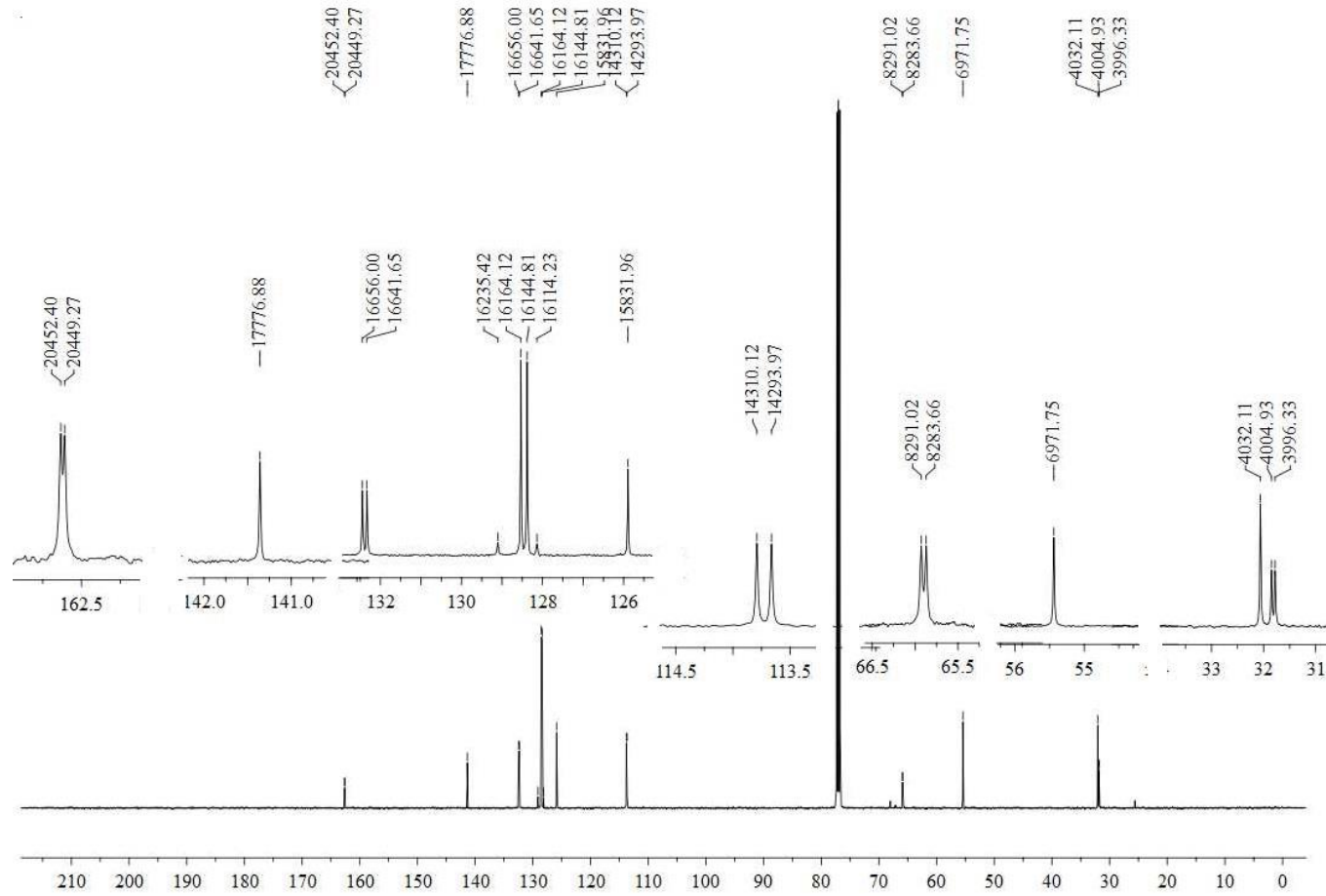
Şekil 5.17. AE1-Cd kompleksinin IR spektrumu



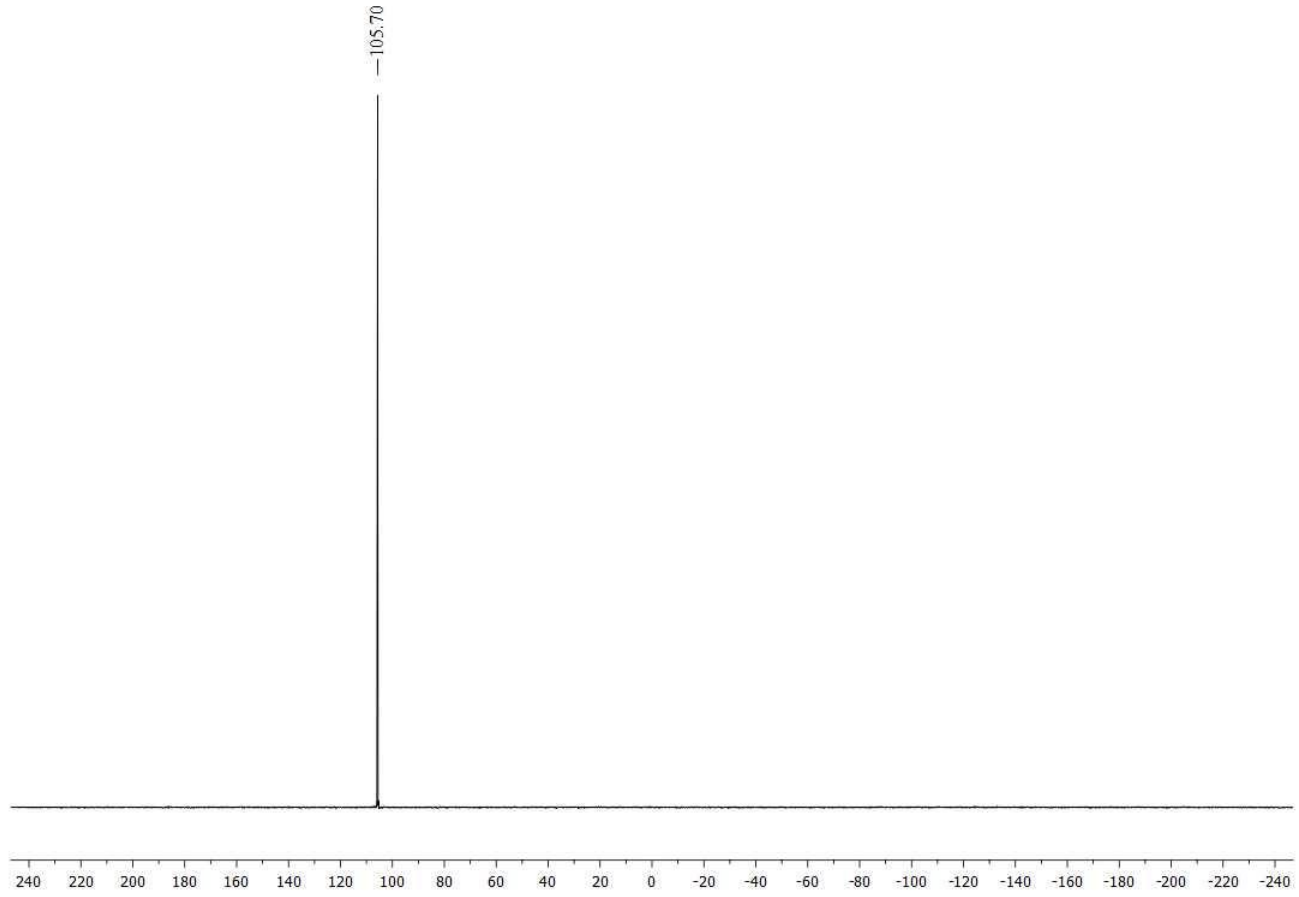
Şekil 5.18. AE1-Cd kompleksinin kütle spektrumu



Şekil 5.19. AE1-Cd kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



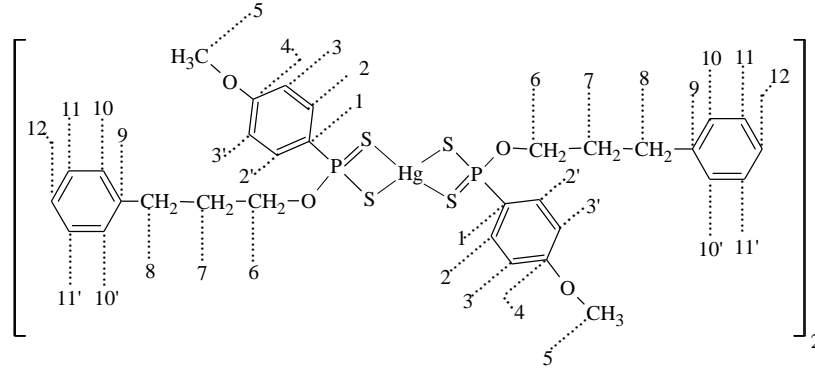
Şekil 5.20. AE1-Cd kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 5.21. AE1-Cd kompleksinin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu

### 5.1.5. Bis-{bis-[O – 3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]civa(II)} (AE1-Hg)

Kompleksin açık formülü ve karbonlar için numaralandırma sistemi Şekil 5.22'de verilmiştir.



**Şekil 5.22.** Bis -{bis-[O – 3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]civa(II)}  
(AE1-Hg)

Amonyum–O-3-fenilpropanil(4-metoksifenil)ditiyofosfonat (AE1) bileşiğinin etil alkollü ortamda HgCl<sub>2</sub> ile bis-{bis-[O–3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato] civa(II)} (AE1-Hg) kompleksi elde edildi. Kompleksin yapısı IR, elementel analiz, NMR ( <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ve <sup>31</sup>P ) ve kütle spektroskopisi teknikleri ile aydınlatıldı.

**AE1-Hg kompleksinin element analizi** (C<sub>64</sub>H<sub>72</sub>Hg<sub>2</sub>O<sub>8</sub>P<sub>4</sub>S<sub>8</sub>; 1750,85 g.mol<sup>-1</sup>)

	Hesaplanan	Bulunan
% C	43,90	(43.86)
% H	4,14	(4.11 )
% S	14,65	( 14.59 )

**AE1-Hg kompleksi için FT-IR spektrumu (  $\nu$ , cm<sup>-1</sup>):** (Şekil 5.23)

IR spektrumunda ligandaki –NH piklerinin komplekste kaybolduğu görülmektedir. 3064, 3022 cm<sup>-1</sup> aromatik C - H gerilmesi, 2956, 2884, 2835 cm<sup>-1</sup> alifatik C - H

gerilmesi; 1591, 1499  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C = C gerilmesi; 1003  $\text{cm}^{-1}$  P – O – C gerilmesi; 646  $\text{cm}^{-1}$  P = S(I) gerilmesi; 531  $\text{cm}^{-1}$  P = S (II) gerilmesi.

#### **AE1-Hg kompleksi için kütle Spektrumu:** (Şekil 5.24)

Kompleksin molekül iyon piki gözlenmemiştir. Temel pik  $[(\text{S}_2\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-O})+\text{H}]^+$  gözlenmiştir. Molekülden ayrılan gruplar (fragmantasyonları) sırasıyla; LC/MS MS:  $m/z$  1412,43  $([\text{Hg}_2(\text{L}1)_3]^+$ , 3%), 877,20  $([\text{Hg}_2(\text{L}1)_2+\text{H}]^+$ , 4%), 391,38  $([(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-PS}_2)_2\text{O}]^+$ , 64%), 189,31  $([(\text{S}_2\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-O})+\text{H}]^+$ , 100%).

#### **AE1-Hg kompleksi için $^1\text{H}$ – NMR spektrumu:** (Şekil 5.25)

$\text{CDCl}_3$  içinde alınan fosfor etkileşimli  $^1\text{H}$  – NMR spektrumunda 8.01 ppm civarındaki pikler aromatik halkada bulunan ve fosfora göre *orto* konumdaki protona ait ( $A_{\text{orto}}$ , C-2 ve C-2' karbonlarına bağlı protonlar) olup komşu proton üç bağ öteden ( $^3J_{\text{HH}} = 8.86$  Hz) ve fosfor tarafından ( $^3J_{\text{PH}} = 14.44$  Hz) dörde yarılmıştır (ikilinin ikilisi, dd). 7.00 ppm'deki pik aromatik halkada bulunan ve fosfora göre *meta* konumdaki protona ait olup ( $A_{\text{meta}}$ , C-3 ve C-3' karbonlarına bağlı protonlar) komşu proton ( $^3J_{\text{HH}} = 8.86$  Hz) ve fosfor ( $^4J_{\text{PH}} = 3.38$  Hz) tarafından dörde yarılmıştır (dd). *Orto* ya da *meta* konumdaki protonlardan hangisinin yüksek alanda rezonansa geleceğini tespit etmek için  $J_{\text{PH}}$  değerlerine bakılır.  $J_{\text{PH}}$  değeri büyük olan proton fosfora göre *orto* konumundaki protonudur. Bu protona ait sinyal spektrumda daha aşağı alanda rezonans olmuştur.

Diğer aromatik halkadaki pikler;

C-11, C-11'e bağlı protonlarına ait pikler 7.31 ppm civarında gözlenmiştir. Bu protonlar ikinin ikilisi olarak komşu protonlar tarafından yarılmışlardır ( $^3J_{\text{HH}} = 7.44$  Hz). Spektrumun bu bölgesinde C-11, C-11'e bağlı protonlarına ait pikler ile  $\text{CDCl}_3$  piki (7.29 ppm civarında) çakışık çıkmıştır.

7.23 ppm civarındaki pikler C-12, C-12' ve C-10, C-10' numaralı atomuna bağlı protonlara ait pikler olup spektrumun bu bölgesinde çakışık çıkmışlardır. Bu bölge, ligandla karşılaştırıldığında C-12, C-12' ve C-10, C-10' karbon atomlarına ait proton pikleri spektrumda ayrı ayrı yerlerde yukarı alanda rezonans olurken (C-12, C-



12' için 7.13 ppm'de ve C-10, C-10' için 7.04 ppm'de) civa kompleksinde 7.23 ppm civarında çakışık olarak rezonans olmuştur. Protonlara ait alan integrali bunu doğrulamaktadır.

4.42 ppm'deki çoklu pik 6 numaralı karbon atomuna bağlı protonlara (-O-CH<sub>2</sub>-) aittir. Bu pikler komşu -CH<sub>2</sub>- (C-7) protonları tarafından üçe ve fosfor tarafından ikiye yarılarak ikilinin üçlüsü görünümünde çıktığı söylenebilir (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.01 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 12.60 Hz). Ligandın bu bölgesinde -OCH<sub>3</sub> protonları ile -O-CH<sub>2</sub>- bitişik çıkarken, komplekste bu bölge birbiriyle tamamıyla ayrılarak -OCH<sub>3</sub> protonlarının 3.89 ppm'de aşağı alanda rezonans olmasıyla farklılık göstermiştir.

2.80 ppm'deki ikinin ikilisi görünümündeki pikler C-8 numaralı karbon atomuna bağlı protonlara ait olup komşu karbon atomuna bağlı protonlar tarafından üçe yarılmıştır (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.70 Hz).

2.15 ppm'deki pikler C-7 numaralı karbon atomuna bağlı protonlara ait olup komşu karbon atomlarına bağlı protonlar (C-6 ve C-8) tarafından yarılarak çoklu pik olarak rezonans olmuştur (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.00 Hz).

#### **AE1-Hg kompleksi için <sup>13</sup>C – NMR spektrumu : (Şekil 5.26)**

CDCl<sub>3</sub> içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli <sup>13</sup>C–NMR spektrumunda on iki farklı C atomuna ait pik görülmektedir.

162.75 ppm'de gözlenen ikili pik anisoldeki aromatik C-4'e ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır (<sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 3.25 Hz).

141.23 ppm'deki pik aromatik halkada C-9 numaralı karbon atomuna aittir.

132.16 ppm'deki ikili pik fosfora komşu C-2 ve C-2' numaralı karbon atomuna ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır (<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 14.18 Hz).

129.27 ppm ve 128,28'deki pikler aromatik halkada C-1 numaralı karbon atomlarına ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır (<sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 124.28 Hz).

128.56 ve 128.45 ppm 'deki pikler diğerk aromatik halkadaki C-10 ve C-10' ve C-11 ve C-11' numaralı karbon atomlarına aittir.

126 ppm 'deki tek pik C-12'ye aittir.

113.87 ppm'deki ikili pik C-3'e ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır ( $^3J_{PC} = 16,25$  Hz).

65.77 ppm 'deki ikili pik C-6'ya ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır ( $^2J_{PC} = 7.15$  Hz).

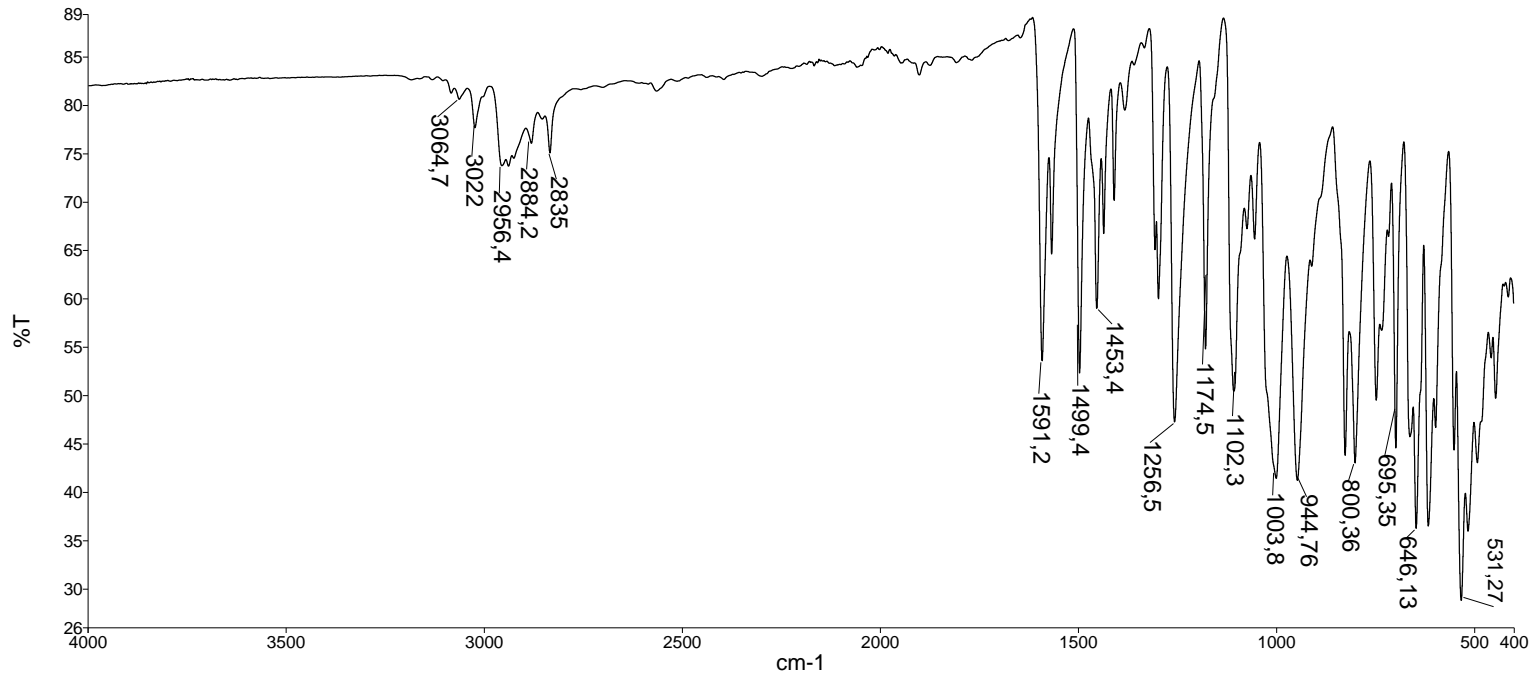
55.48 ppm'de gözlenen tek pik -OCH<sub>3</sub> karbonuna aittir.

32.07 ppm'deki tek pik C-8'e aittir.

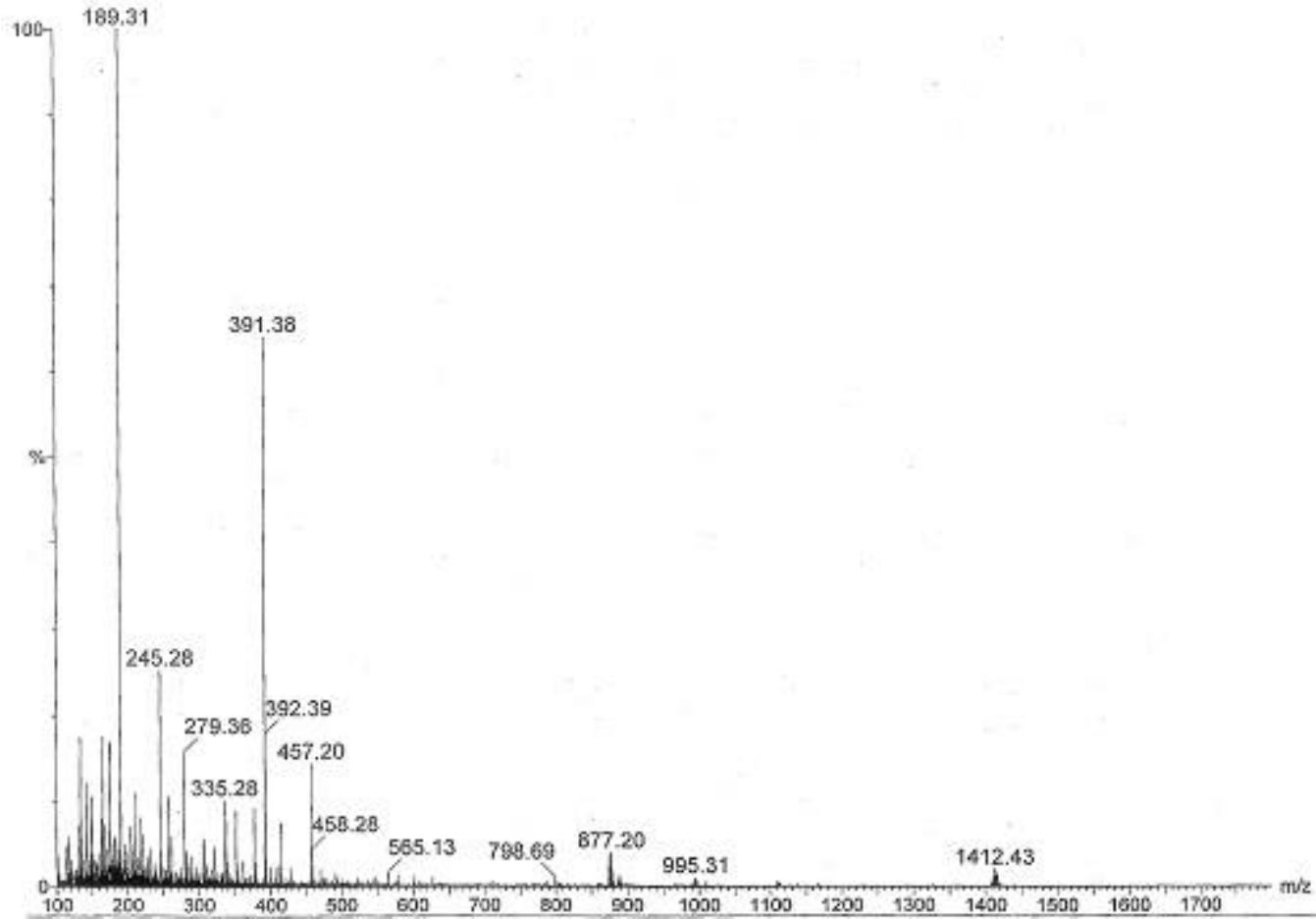
31.79 ppm 'deki pik C-7 'ye ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır ( $^3J_{PC} = 8.59$  Hz ).

**AE1-Hg kompleksi için <sup>31</sup>P – NMR spektrumu:** (Şekil 5.27)

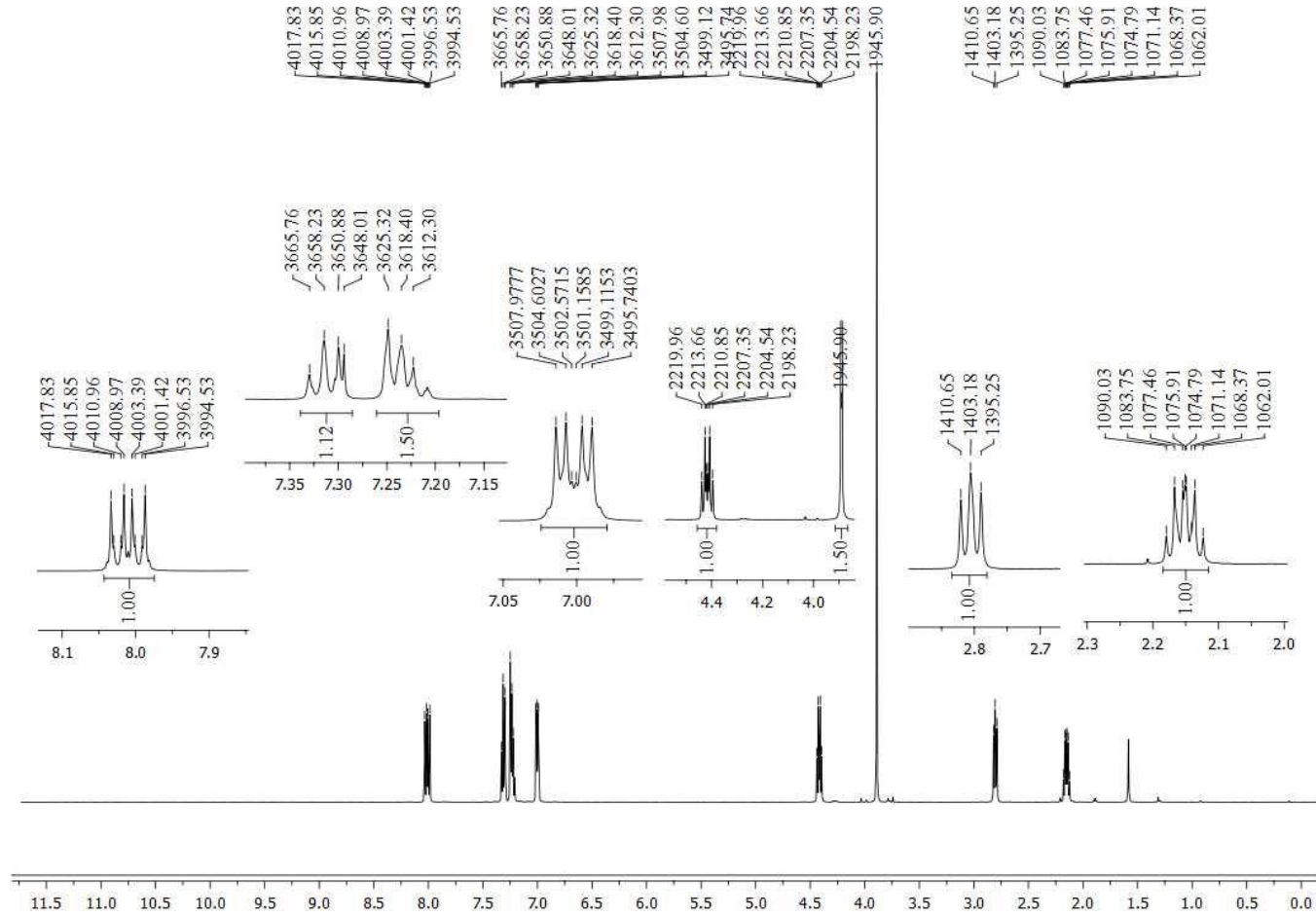
CDCl<sub>3</sub> içinde alınan proton etkileşimsiz <sup>31</sup>P – NMR spektrumunda 103,53 ppm'deki tekli pik bileşikte tek tip fosfor atomunun olduğunu gösterir



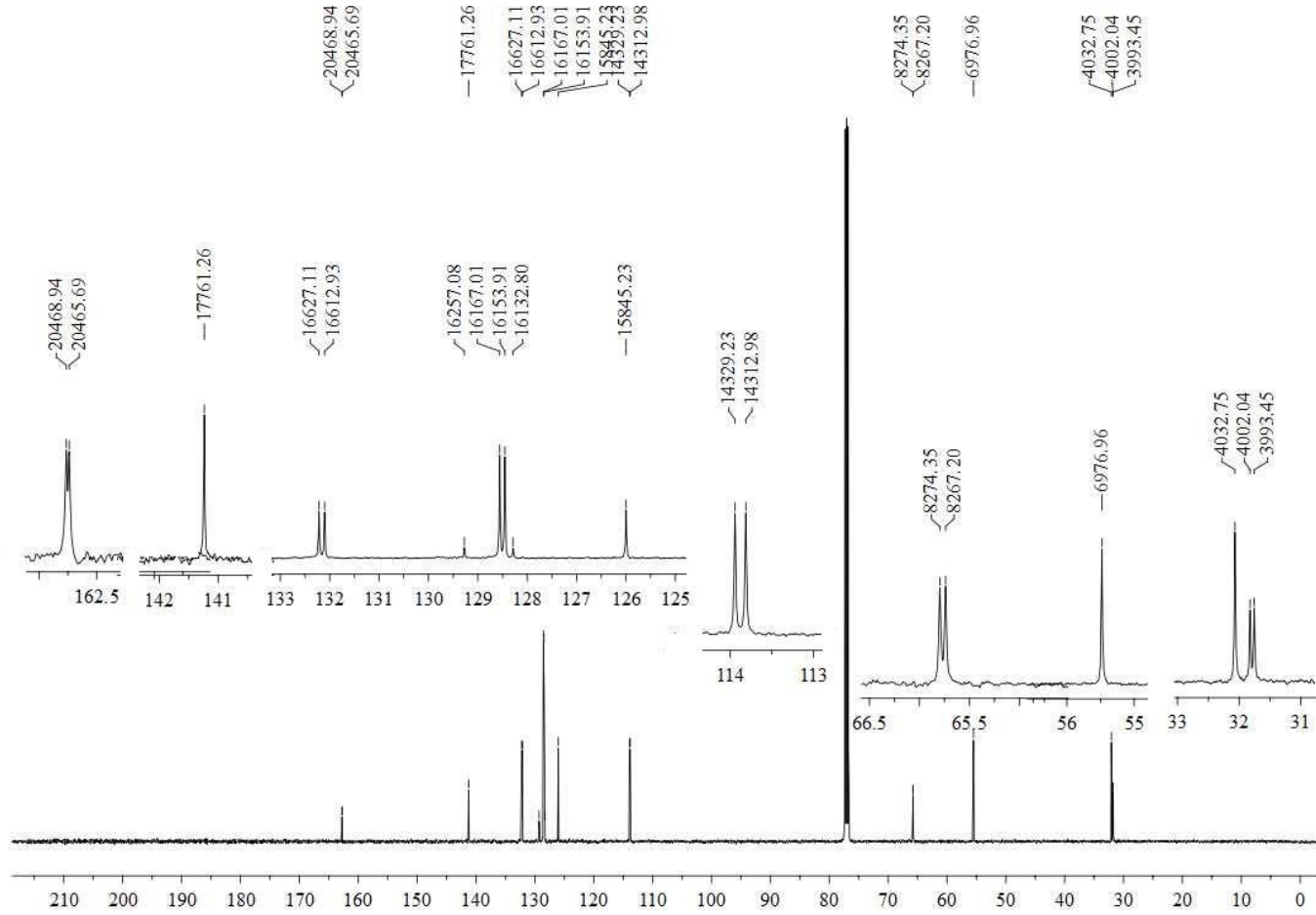
Şekil 5.23. AE1-Hg kompleksinin IR spektrumu



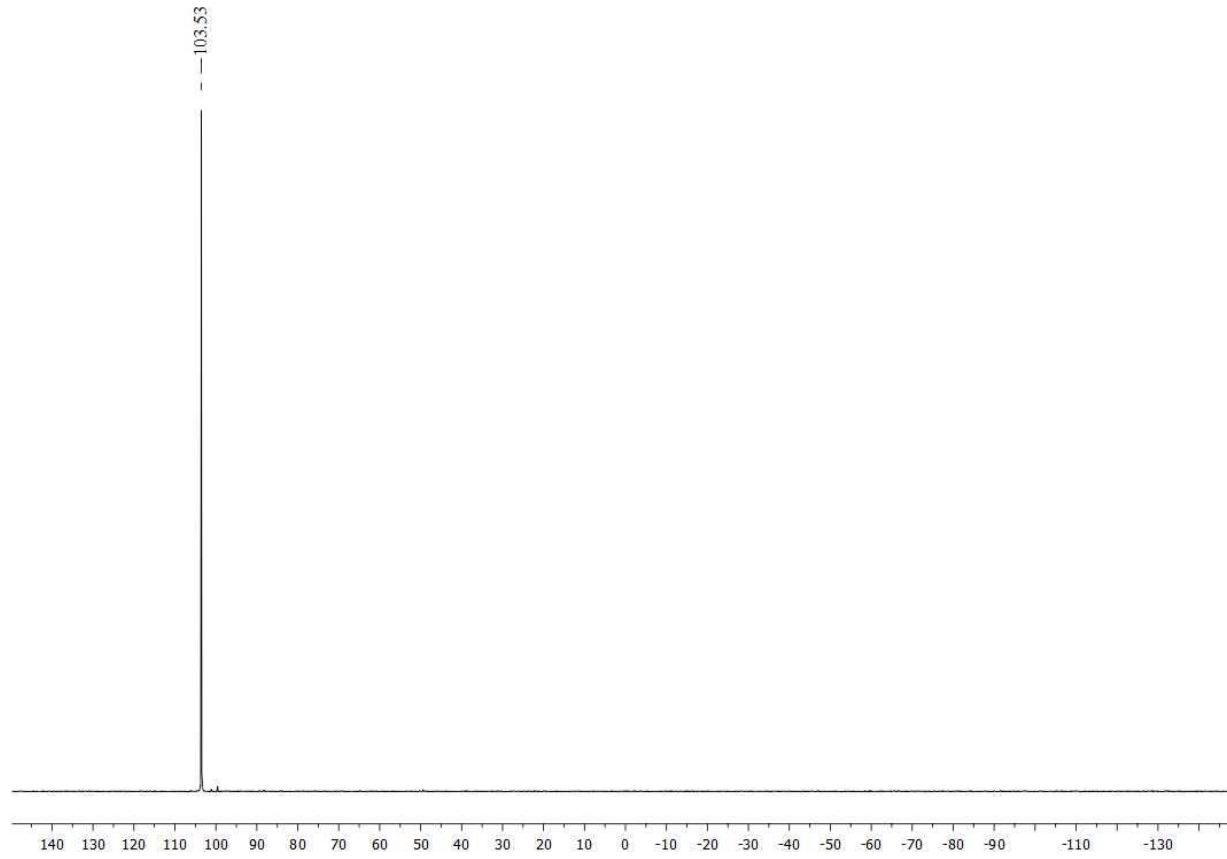
Şekil 5.24. AE1-Hg kompleksinin kütle spektrumu



Şekil 5.25. AE1-Hg kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



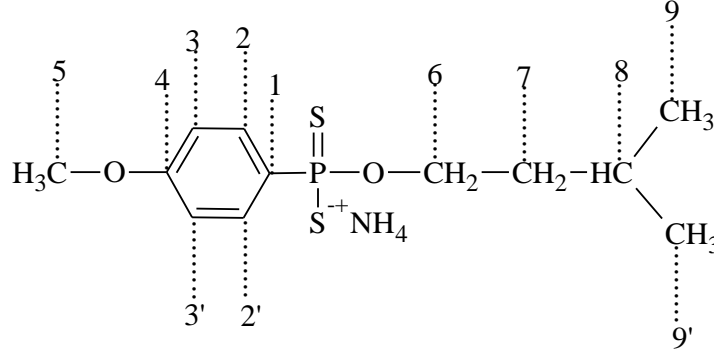
Şekil 5.26. AE1-Hg kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 5.27. AE1-Hg kompleksinin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu

### 5.1.6. Amonyum O – 3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonat (AE2)

Bileşiğin açık formülü ve karbonlar için numaralandırma sistemi Şekil 5.28'de verilmiştir.



**Şekil 5.28.** Amonyum O – 3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonat (AE2)

Literatürde, Amonyum O-3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonat ligandı Van Zyl ve arkadaşları tarafından daha önce sentezlenmişti [19]. Ancak bu ligandın kompleksleri daha önceden sentezlenmemiş olup bu çalışmada sentezlenmiştir. AE2 bileşiği kompleks hazırlamada çıkış maddesi olarak kullanıldığından, bileşiği ait spektral verilerin bu bileşikten hazırlanan komplekslerin spektral verileri ile karşılaştırılması düşünülmüştür. Bileşiğe ait veriler aşağıda verilmiştir. Bileşiğin yapısı IR, elementel analiz, NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$ ) ve kütle spektroskopisi teknikleri ile aydınlatıldı.

**AE2 bileşiği için element analizi** ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{PS}_2$ ;  $307,40 \text{ g.mol}^{-1}$ )

	<b>Hesaplanan</b>	<b>Bulunan</b>
% C	48,58	(48.55)
% H	7,53	(7.49 )
% N	4,36	( 4.34)
% S	19,95	(19.99 )



**AE2 bileşiği için FT-IR spektrumu (  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): ( Şekil 5.29 )**

3168  $\text{cm}^{-1}$  N-H ( $\text{NH}_4^+$  'den) gerilme titreşimleri, 3058, 3026  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C - H gerilme titreşimleri; 2954, 2867, 2838  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C - H gerilme titreşimleri; 1592, 1495, 1404  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C = C gerilme titreşimleri; 1019  $\text{cm}^{-1}$  P – O – C gerilme titreşimleri; 679  $\text{cm}^{-1}$  P = S ( I ) asimetric gerilme titreşimleri; 556  $\text{cm}^{-1}$  P = S ( II ) simetric gerilme titreşimleri.

**AE2 bileşiği için kütle Spektrumu: (Şekil 5.30)**

Ligandın moleköl iyon piki gözlenmiştir. Molekülden ayrılan gruplar (fragmentasyonları) sırasıyla; LC/MS MS: m/z 292 ( $[\text{L}_2+\text{H}]^+$ , 100%), 276 ( $[\text{L}_2-\text{CH}_3]^+$ , 23%), 221 ( $[(\text{L}_2-(\text{izo-amly})+\text{H}]^+$ , 98%).

**AE2 bileşiği için  $^1\text{H}$  – NMR spektrumu: ( Şekil 5.31 )**

$\text{D}_2\text{O}$  içinde alınan fosfor etkileşimli  $^1\text{H}$  – NMR spektrumunda 7,88 ppm civarındaki pikler aromatik halkada bulunan ve fosfora göre orto konumdaki protona ait ( $A_{\text{orto}}$ , C-2 ve C-2' karbonlarına bağlı protonlar) olup komşu proton ( $^3J_{\text{HH}} = 8,89$  Hz) ve fosfor tarafından ( $^3J_{\text{PH}} = 13,53$  Hz) dörde yarılmıştır (ikilinin ikilisi, dd). 6,90 ppm'deki pik aromatik halkada bulunan ve fosfora göre meta konumdaki protona ait olup ( $A_{\text{meta}}$ , C-3 ve C-3' karbonlarına bağlı protonlar) komşu proton ( $^3J_{\text{HH}} = 8,91$  Hz) ve fosfor ( $^4J_{\text{PH}} = 2,73$  Hz) tarafından dörde yarılmıştır (d.d). *Orto* ya da *meta* konumdaki protonlardan hangisinin yüksek alanda rezonansa geleceğini tespit etmek için  $J_{\text{PH}}$  değerlerine bakılır.  $J_{\text{PH}}$  değeri büyük olan proton fosfora göre *orto* konumundaki protondur. Bu protona ait sinyal spektrumda daha aşağı alanda rezonans olmuştur.

Diğer aromatik halkadaki pikler;

4,64 ppm'deki pik  $\text{D}_2\text{O}$ 'e aittir.

3,76 ppm'deki çoklu pikler,  $-\text{OCH}_2-$  (C-6) grubundaki protonlarına ait olup bu pikler komşu  $-\text{CH}_2-$  (C-7) protonları tarafından üçe ve fosfor tarafından ikiye yarılarak çoklu pik olarak çıkmıştır ( $^3J_{\text{HH}} = 6,97$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 8,17$  Hz).

3,71 ppm civarındaki pik -OCH<sub>3</sub> karbonuna bağlı protonlara aittir ve tekli pik olarak gözlenmiştir.

1,51 ppm' deki pikler C-8 numaralı karbon atomuna bağlı protonlarına ait olup komşu karbon atomuna bağlı protonlar tarafından çoklu yarılmıştır (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,70 Hz).

1,35 ppm'deki pikler C-7 numaralı karbon atomuna bağlı protonlarına ait olup komşu karbon (C-6 ve C-8) atomlarına bağlı protonlar tarafından yarılarak çoklu pik olarak rezonans olmuştur (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,78 Hz).

0,68 ppm'deki pikler C-9 numaralı karbona bağlı protonlara ait olup komşu karbon atomlarındaki proton tarafından ikiye yarılmıştır (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,64 Hz).

#### **AE2 bileşiği için <sup>13</sup>C – NMR spektrumu : ( Şekil 5.32 )**

D<sub>2</sub>O içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli <sup>13</sup>C – NMR spektrumunda dokuz farklı C atomuna ait pik görülmektedir.

160,88 ppm'de gözlenen ikili pik anisoldeki aromatik C-4'e ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır (<sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 3,14 Hz).

134,23 ve 133,11 ppm'deki pikler aromatik halkada C-1 numaralı karbon atomlarına ait olup fosfor tarafından (<sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 113,23 Hz) ikiye yarılmıştır.

131,60 ppm'deki ikili pik fosfora komşu C-2 ve C-2' numaralı karbon atomuna ait olup fosfor tarafından (<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 13,43 Hz) ikiye yarılmıştır.

113,43 ppm'deki ikili pik fosfora komşu C-3 ve C-3' numaralı karbon atomuna ait olup fosfor tarafından (<sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 14,91 Hz) ikiye yarılmıştır.

63,98 ppm 'deki ikili pik C-6'e ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır (<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 7,60 Hz).

55,53 ppm 'de gözlenen tek pik -OCH<sub>3</sub> (C-5 numaralı karbon atomu) karbonuna aittir.

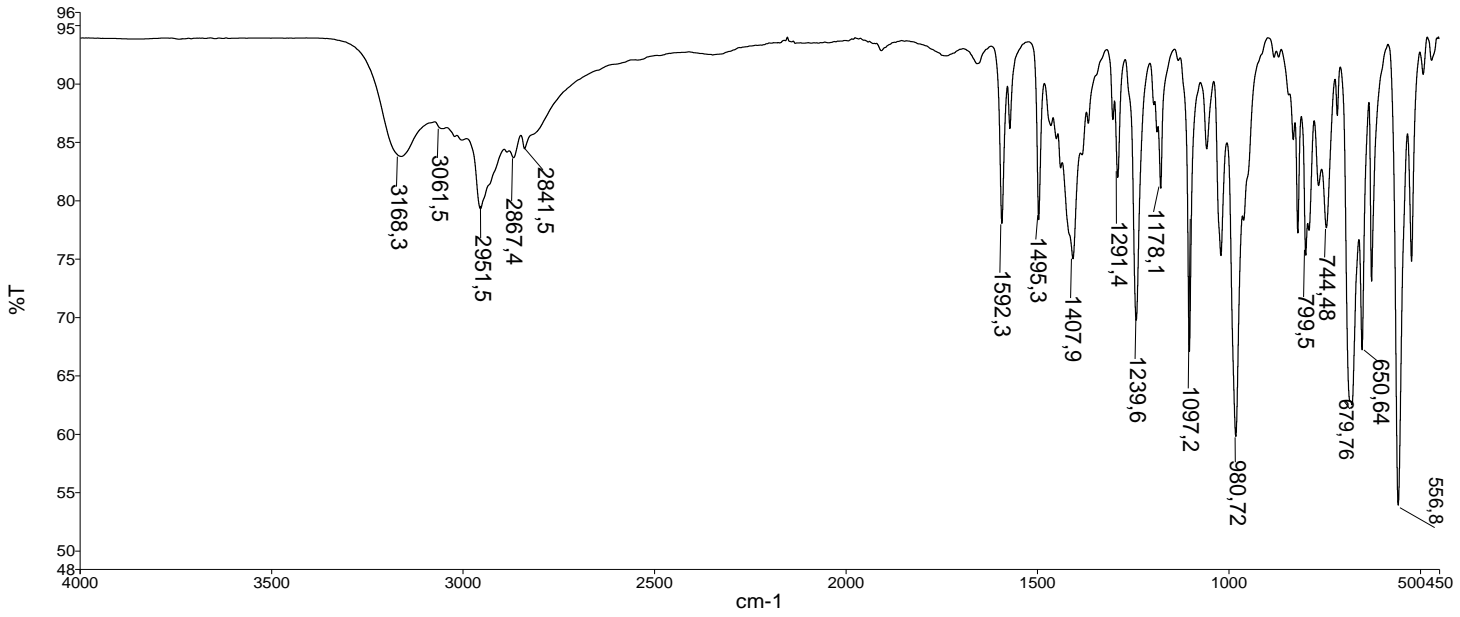
38,61 ppm 'deki pik C-7 'ya ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır (<sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 8,14)

24,28 ppm'deki tek pik C-8'e aittir.

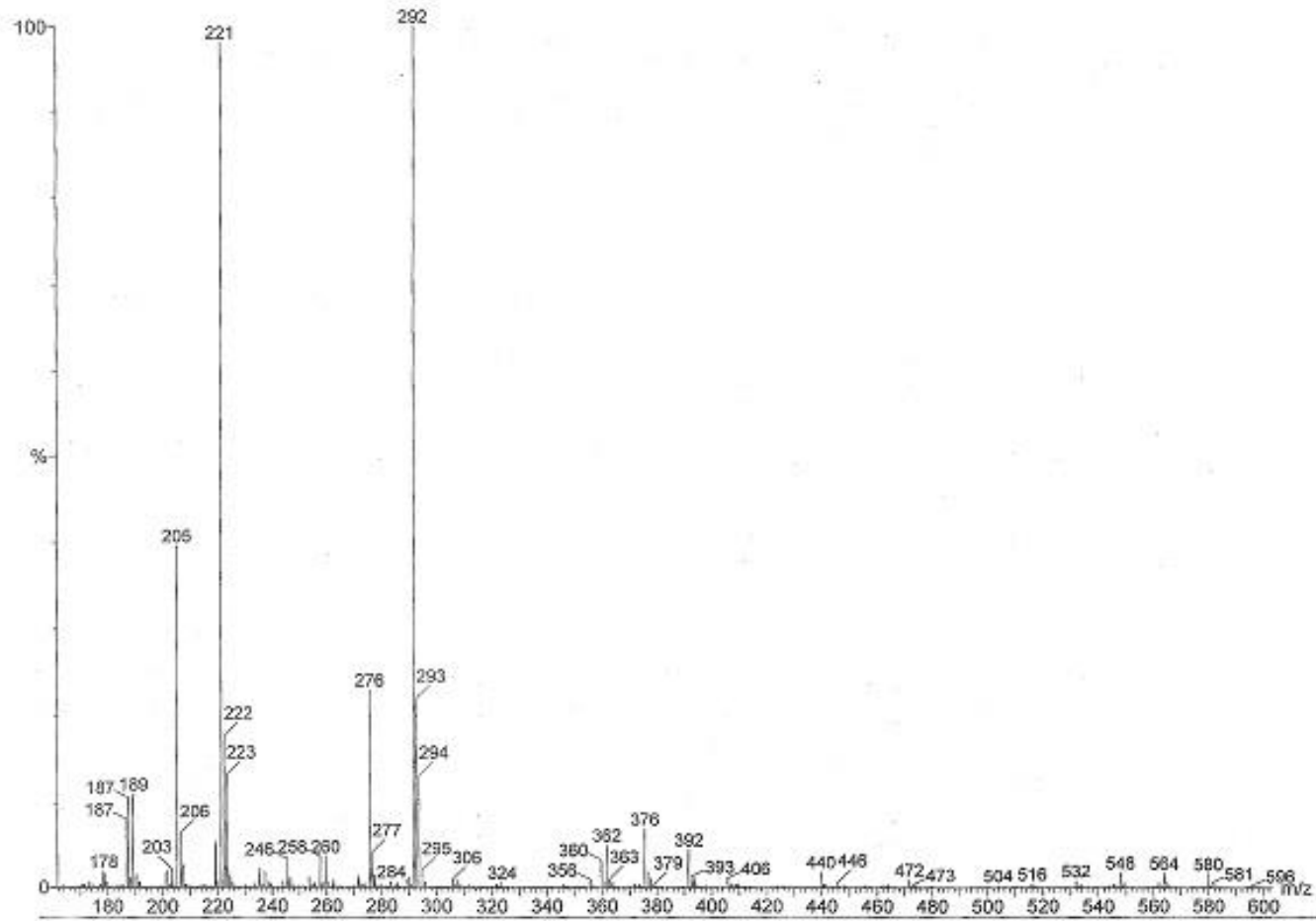
21,90 ppm'deki tek pik C-9' aittir.

**AE2 bileşigi için  $^{31}\text{P}$  – NMR spektrumu:** ( Şekil 5.33 )

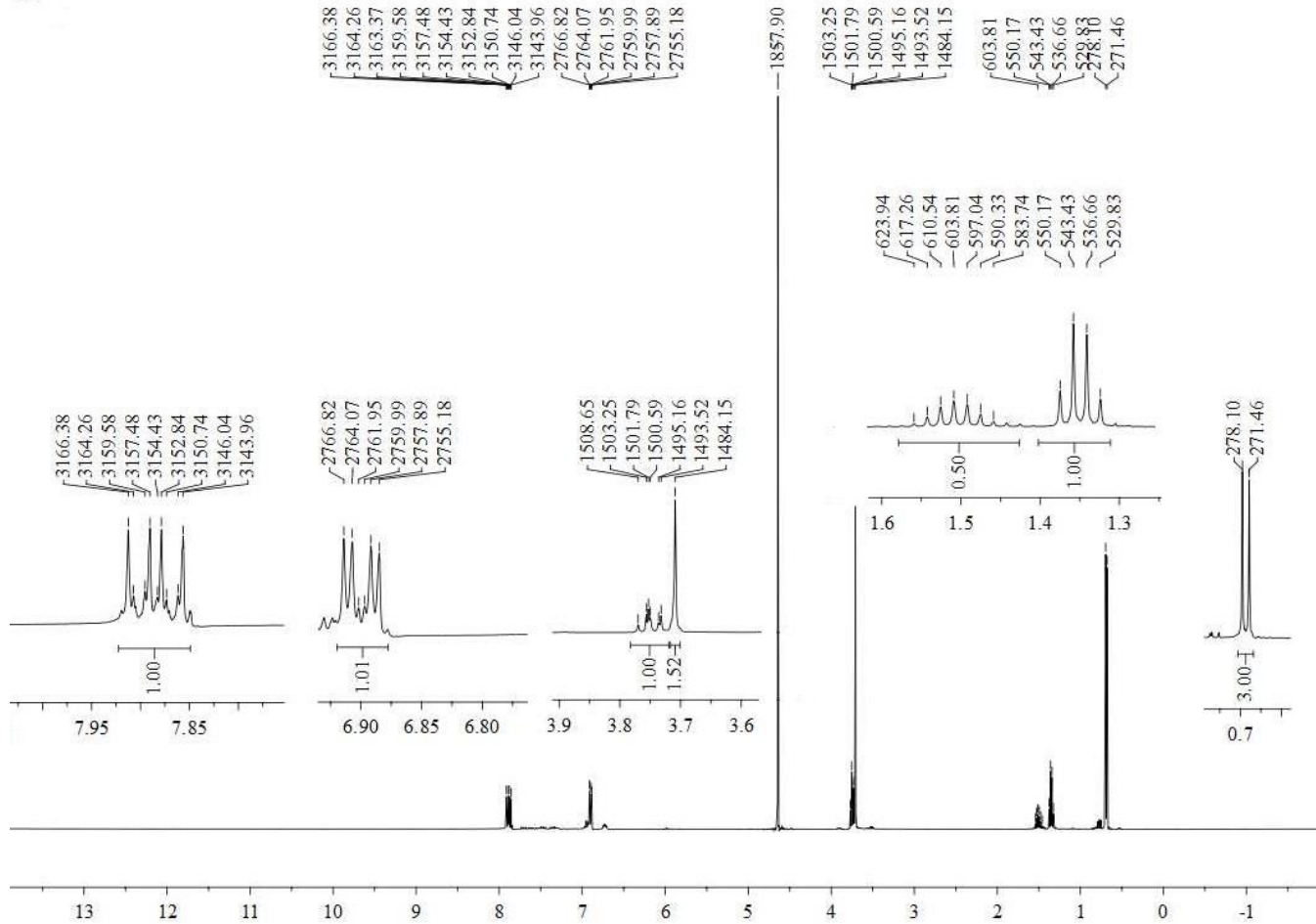
$\text{D}_2\text{O}$  içinde alınan proton etkileşimsiz  $^{31}\text{P}$  – NMR spektrumunda 104,149 ppm'deki tekli pik bileşikte tek tip fosfor atomunun olduğunu gösterir.



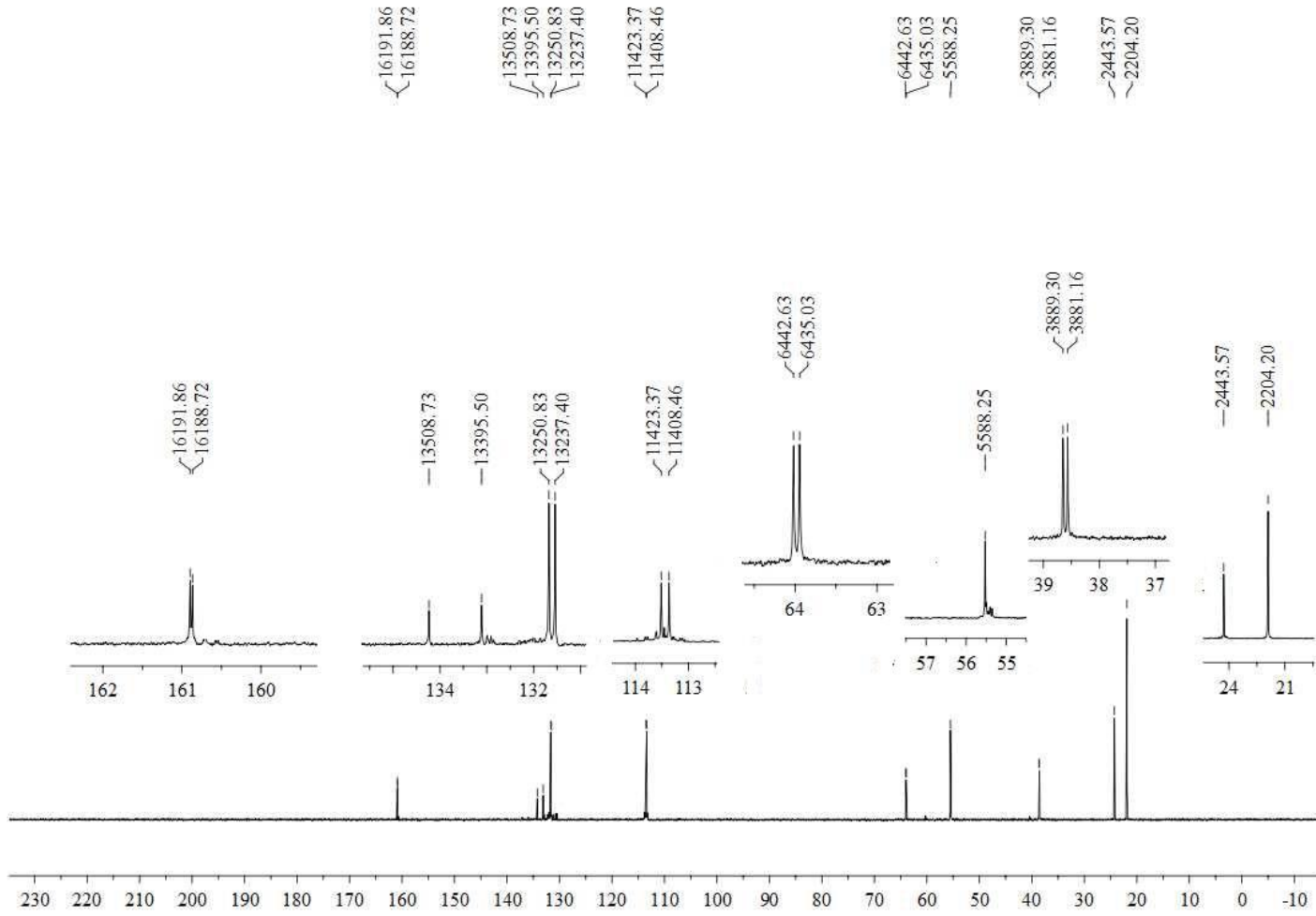
Şekil 5.29. AE2 bileşiğinin IR spektrumu



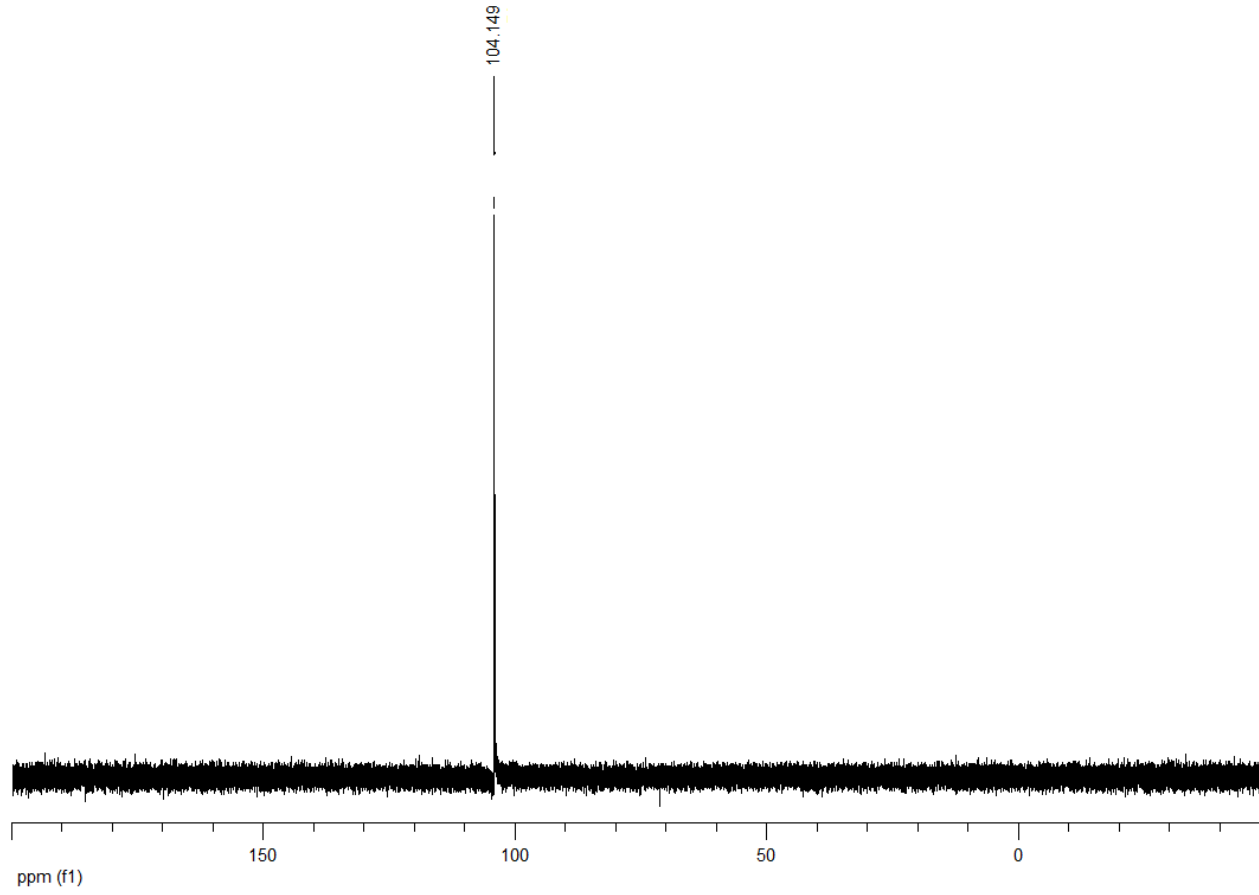
Şekil 5.30. AE2 bileşiminin kütle spektrumu



Şekil 5.31. AE2 bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 5.32. AE2 bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

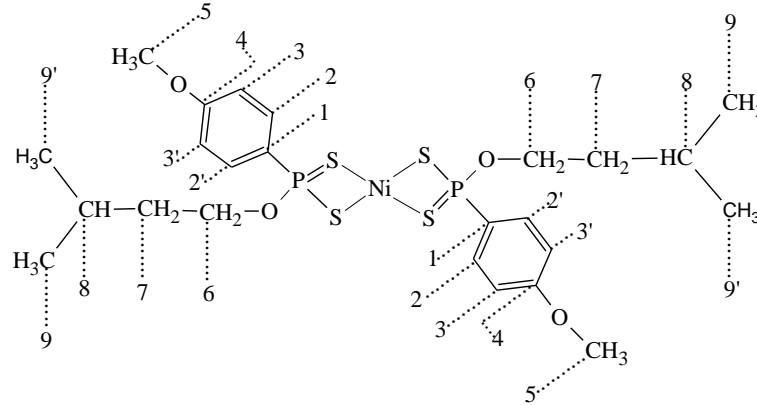


Şekil 5.33. AE2 bileşiğinin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu



### 5.1.7. Trans-Bis-[O – 3-metilbütül (4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II) (AE2-Ni)

Kompleksin açık formülü ve karbonlar için numaralandırma sistemi Şekil 5.34'de verilmiştir.



**Şekil 5.34.** Trans –Bis-[O – 3-metilbütül (4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II)  
(AE2-Ni)

Amonyum O–3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonat (AE2) bileşiğinin etil alkollü ortamda  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ile trans-bis-[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]nikel(II) (AE2-Ni) kompleksi elde edildi. Bu bileşik, daha sonraki AE2-NiPy kodlu bileşik için çıkış maddesi olarak kullanılmıştır. Kompleksin yapısı IR, elementel analiz, NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$ ) ve kütle spektroskopisi teknikleri ile aydınlatıldı.

Ayrıca X-ışını kristalografisi tekniği kullanılarak bileşiğin yapısı aydınlatıldı.

**AE2-Ni kompleksinin element analizi** ( $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{NiO}_4\text{P}_2\text{S}_4$ ; 637,44 g.mol $^{-1}$ )

Hesaplanan	Bulunan
% C 45,22	(45.18)
% H 5,59	(5.57)
% S 20,12	(20.17)

**AE2-Ni kompleksi için FT-IR spektrumu (  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):** (Şekil 5.35 )

IR spektrumunda ligandaki –NH piklerinin komplekste kaybolduğu görülmektedir. 2963, 2926, 2897, 2867  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H gerilme titreşimleri; 1591, 1499, 1460  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C=C gerilme titreşimleri; 1026  $\text{cm}^{-1}$  P– O – C gerilme titreşimleri; 646  $\text{cm}^{-1}$  P = S(I) gerilme titreşimleri; 521  $\text{cm}^{-1}$  P = S (II) gerilme titreşimleri.

**AE2-Ni kompleksinin için kütle Spektrumu:** (Şekil 5.36)

Kompleksin molekül iyon pik gözlenmiştir. Temel pik  $[\text{Ni}(\text{L}2)\text{PS}_2\text{-CH}_3]^+$  olarak gözlenmiştir. Molekülden ayrılan (fragmantasyonları) sırasıyla; LC/MS MS: m/z 985,39 ( $[\text{Ni}_2(\text{L}2)_4\text{-L}2]^+$ , 9%), 637,14 ( $[\text{Ni}(\text{L}2)_2]^+$ , 19%), 429,12 ( $[\text{Ni}(\text{L}2)\text{PS}_2\text{-CH}_3]^+$ , 100%), 291,17 ( $[\text{L}2+\text{H}]^+$ , 32%).

**AE2-Ni kompleksinin için  $^1\text{H}$  – NMR spektrumu:** ( Şekil 5.37)

$\text{CDCl}_3$  içinde alınan fosfor etkileşimli  $^1\text{H}$  – NMR spektrumunda 8,00 ppm civarındaki pikler aromatik halkada bulunan ve fosfora göre *orto* konumdaki protona ait ( $\text{Ar}_{\text{orto}}$ , C-2 ve C-2' karbonlarına bağlı protonlar) olup komşu proton üç bağ öteden ( $^3J_{\text{HH}} = 8,55$  Hz) ve fosfor tarafından ( $^3J_{\text{PH}} = 13,56$  Hz) dörde yarılmıştır (ikilinin ikilisi, dd). 6,99 ppm'deki pik aromatik halkada bulunan ve fosfora göre *meta* konumdaki protona ait olup ( $\text{Ar}_{\text{meta}}$ , C-3 ve C-3' karbonlarına bağlı protonlar) komşu proton ve fosfor tarafından yarılmıştır.

Diğer aromatik halkadaki pikler;

7,25 ppm'deki pik  $\text{CDCl}_3$ 'e aittir.

4.37 ppm'deki çoklu pik  $-\text{OCH}_2-$  (C-6) grubundaki protonlarına aittir. Bu pikler komşu  $\text{CH}_2-$  protonları tarafından üçe ve fosfor tarafından ikiye yarılarak çoklu pik görünümünde çıkmıştır ( $^3J_{\text{HH}} = 6.58$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 14,25$  Hz).

3,85 ppm'deki pik  $-\text{OCH}_3$  karbonuna bağlı protonlara aittir ve tekli pik olarak gözlenmiştir.

1,77 ppm'deki pikler C-8 numaralı karbon atomuna bağlı protonlar ait olup komşu karbon atomlarına bağlı protonlar tarafından yarılarak çoklu pik olarak rezonans olmuştur ( $^3J_{HH} \sim 6,57$  Hz).

1,65 ppm'deki pikler C-7 numaralı karbon atomuna bağlı protonlar ait olup komşu karbon atomuna bağlı protonlar tarafından dört de yarılmıştır ( $^3J_{HH} = 6,42$  Hz).

0,96 ppm'deki pikler C-9'e bağlı karbon atomuna ait olup komşu karbon atomuna bağlı protonlar tarafından ikiye yarılmıştır ( $^3J_{HH} = 6.76$  Hz).

**AE2-Ni kompleksi için  $^{13}C$  – NMR spektrumu :** ( Şekil 5.38 )

$CDCl_3$  içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli  $^{13}C$  – NMR spektrumunda dokuz farklı C atomuna ait pik görülmektedir.

162,89 ppm'de gözlenen tekli pik anisoldeki aromatik C-4'e aittir ( $^4J_{PC} = 1.55$  Hz).  
131,58 ppm'deki ikili pik fosfora komşu C-2 ve C-2' numaralı karbon atomuna ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır ( $^2J_{PC} = 14.57$  Hz).

129,17 ve 128,02 ppm'deki pikler aromatik halkada C-1 numaralı karbon atomlarına ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır ( $^1J_{PC} = 116,61$  Hz).

113,94 ppm 'deki ikili pik C-3 ve C-3'e ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır ( $^3J_{PC} = 16,02$  Hz).

64,95 ppm'deki üçlü pik C-6'e ait olup fosfor tarafından yarılmıştır ( $^3J_{PC} = 5.98$  Hz).

55,51 ppm'de gözlenen tek pik  $-OCH_3$  (C-5 numaralı karbon atomu) karbonuna aittir.

113,85 ppm'deki üçlü pik C-7'e ait olup fosfor tarafından yarılmıştır ( $^3J_{PC} = 7.58$  Hz).

24,77 ppm'deki tek pik C-8'e aittir.

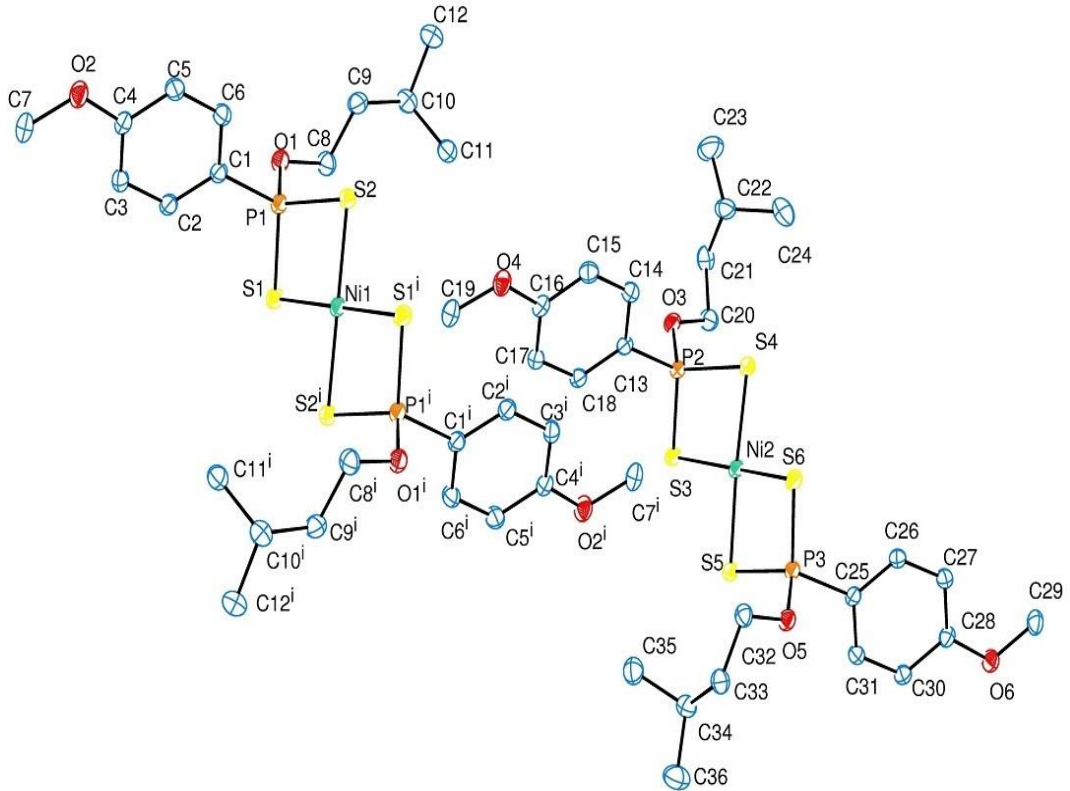
22,51 ppm'deki tek pik C-9' aittir.

### AE2-Ni kompleksi için $^{31}\text{P}$ – NMR spektrumu: ( Şekil 5.39 )

$\text{CDCl}_3$  içinde alınan proton etkileşimsiz  $^{31}\text{P}$  – NMR spektrumunda 100,70 ppm'deki tekli pik bileşikte tek tip fosfor atomunun olduğunu gösterir.

### AE2-Ni kompleksi için X-Işını Kristalografisi

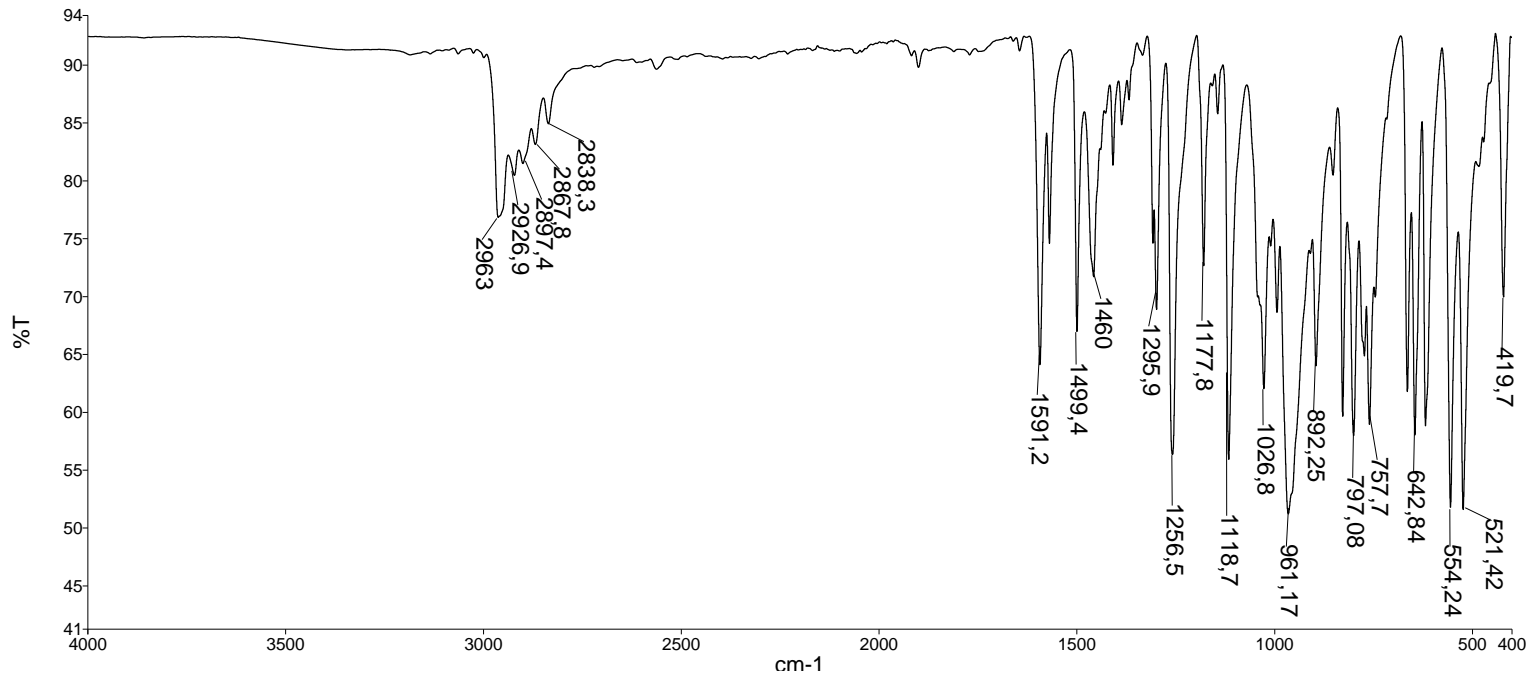
AE2-Ni kompleksinin X-ışını ortep diyagramı Şekil 5.40 'da görülmektedir. Bileşiğin bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 5.1'de verilmiştir. S3-Ni2-S4 bağ açısı  $88,57(3)^\circ$  ve S5-Ni2-S6 bağ açıları  $88,47(3)^\circ$  dır. Kare-düzlem metal kompleksleri için beklenen  $90^\circ$  açı değerinden çok az sapma göstermektedir. Ortep diyagramından da görüldüğü gibi kompleksimiz kare düzlem olup birim hücrede iki molekül paketlenmiştir. Kristal ve deneysel veriler Tablo 6.7 verilmiştir (Sayfa 135).



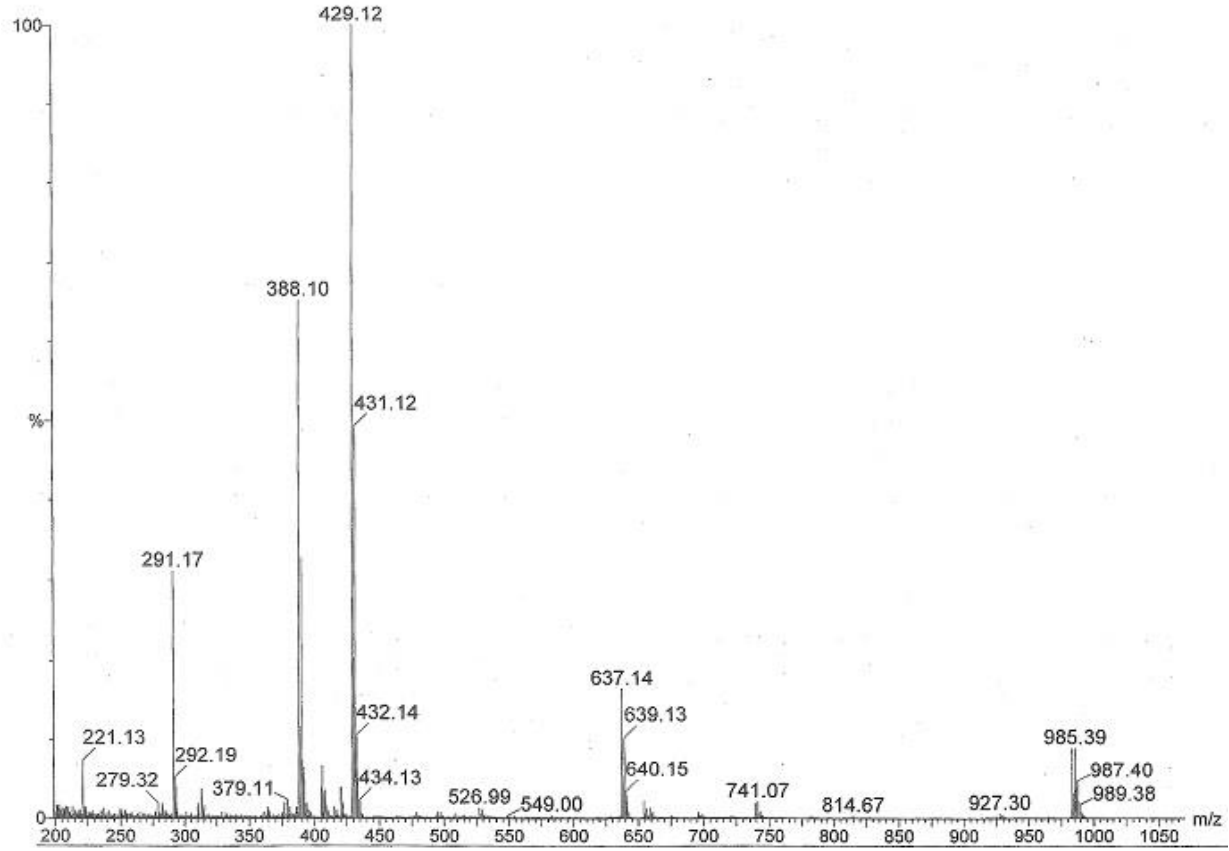
**Şekil 5.40.** Trans –Bis-[O – 3–metilbütil (4–metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II) kompleksinin ortep çizimi (AE2-Ni)

**Tablo 5.1.** AE2-Ni kompleksine ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve atomların burulma açıları ( parantez içinde standart sapmalar verilmiştir.)

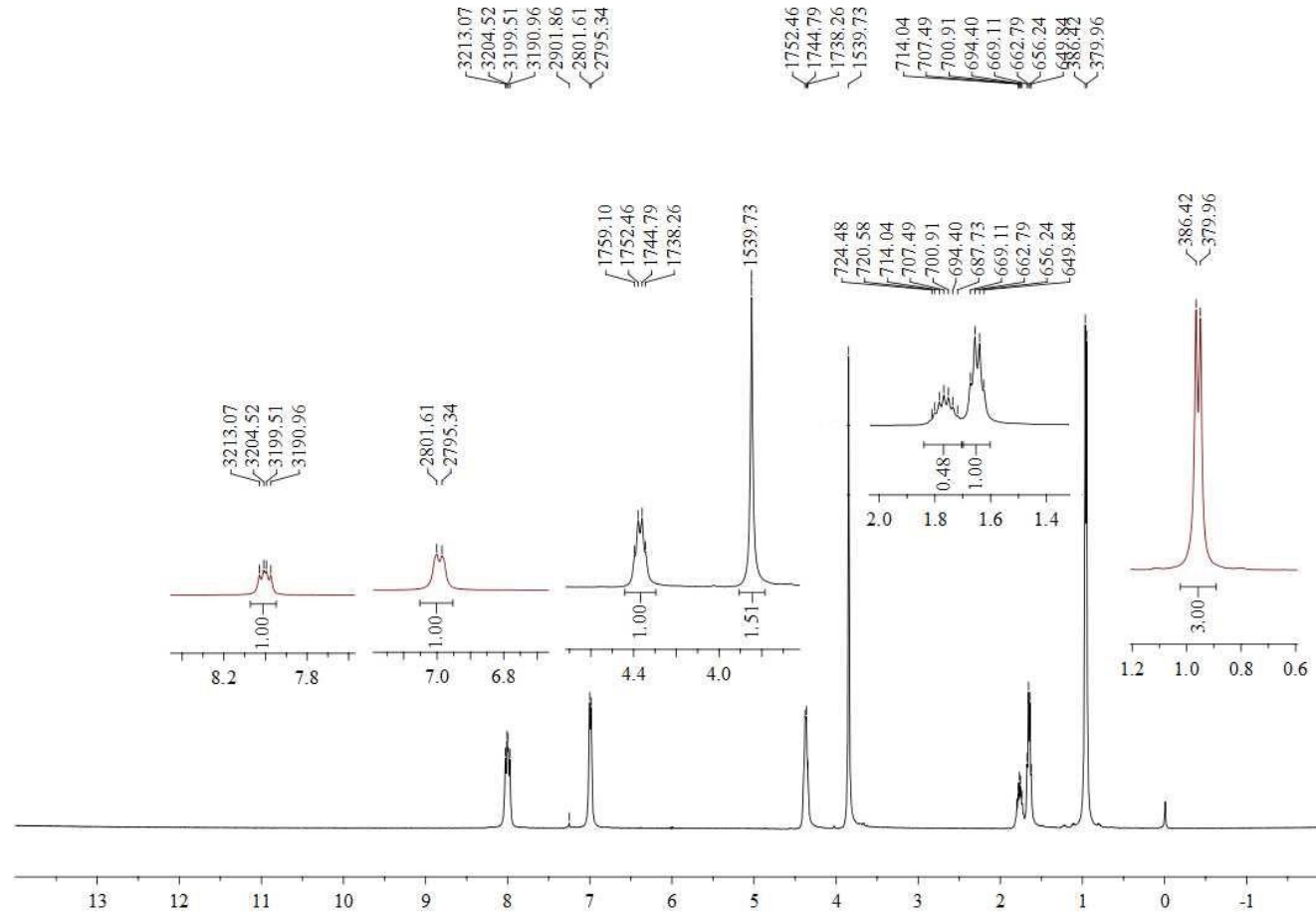
Atomlar arası bağ uzunlukları (Å)		Atomlar arası bağ açıları ( °)		Atomlar arası bağ açıları ( °)	
Ni-S1	2.2310(6)	S1-Ni1-S1 <sup>1</sup>	180.0	S5-P3-Ni2	51.41(2)
Ni1-S2	2.2320(6)	S1-Ni1-S2 <sup>1</sup>	91.57 (2)	S6-P3-Ni2	51.10(2)
Ni1-P1	2.8303(7)	S1 <sup>1</sup> -Ni1-S2	88.43 (2)	S6-P3-S5	101.40(4)
Ni2-S3	2.2373(7)	S1 <sup>1</sup> -Ni1-P1	135.22(2)	O5-P3-S5	113.00(7)
Ni-S4	2.2383(8)	S1-Ni1-P1	44.78(2)	O5-P3-S6	115.28(8)
Ni2-S5	2.2340(7)	S2-Ni1-S2 <sup>1</sup>	180.00(3)	O5-P3-C25	100.06(10)
Ni2-S6	2.2229(8)	S2 <sup>1</sup> -Ni1-P1 <sup>1</sup>	44.82(2)	C25-P3-Ni2	120.88(8)
Ni2-P2	2.7911(7)	S3-Ni2-S4	88.57(3)	C25-P3-S5	114.77(9)
Ni2-P3	2.8420(7)	S3-Ni2-P2	45.19(2)	C25-P3-S6	112.99(9)
S1-P1	2.0062(9)	S4-Ni2-P3	136.86(3)	C4-O2-C7	117.8(2)
S2-P1	2.0075(9)	S4-Ni2-P2	45.37(2)	C8-O1-P1	120.58(18)
S3-P2	1.9984(9)	S4-Ni2-P3	134.08(3)	C16-O4-C19	117.5(2)
S4-P2	2.0057(9)	S5-Ni2-S3	92.24(3)	C20-O3-P2	122.79(17)
S5-P3	2.0107(9)	S5-Ni2-S4	175.62(3)	C28-O6-C29	117.3(2)
S6-P3	2.0070(9)	S5-Ni2-P2	136.39(3)	C32-O5-P3	121.96(16)
P1-O1	1.580(2)	S6-Ni2-S3	173.23(3)	C2-C1-P1	121.0(2)
P1-C1	1.791(3)	S6-Ni2-S4	91.23(3)	C6-C1-P1	119.5(2)
P1-O1	1.791(3)	S6-Ni2-S5	88.47(3)	O2-C4-C3	124.9(2)
P1-O3	1.5838(19)	S6-Ni2-P2	132.53(3)	O2-C4-C5	115.2(2)
P3-C13	1.786(3)	S6-Ni2-P3	44.64(2)	O1-C8-C9	108.5(2)
P3-O5	1.5783(19)	P2-Ni2-P3	174.49(3)	C8-C9-C10	114.1(2)
P3-C25	1.787(2)	P1-S1-Ni1	83.64(3)	C9-C10-C12	109.2(3)
O2-C4	1.354(3)	P1-S2-Ni1	83.59(3)	C11-C10-C9	111.7(3)
O2-C7	1.431(3)	P2-S3-Ni2	82.23(3)	C11-C10-C12	110.7(3)
O1-C8	1.465(3)	P2-S4-Ni2	82.04(3)	C14-C13-C12	119.64(19)
O4-C16	1.359(3)	O5-P3-Ni2	139.05(7)	C18-C13-P2	121.42(19)
O4-C19	1.424(4)	P3-S5-Ni2	83.88(3)	O4-C16-C15	118.9(2)
O3-C20	1.465(3)	P3-S6-Ni2	84.26(3)	O4-C16-C17	124.6(3)
O6-C28	1.363(3)	S1-P1-Ni1	51.57(2)	O3-C20-C21	107.5(2)
O6-C29	1.419(3)	S1-P1-S2	101.69(4)	C20-C21-C22	115.4(3)
O5-C32	1.463(3)	S2-P1-Ni1	51.60(2)	C21-C22-C23	111.4(4)
C8-C9	1.515(4)	O1-P1-Ni1	141.30(7)	C21-C22-C24	111.4(3)
C9-C10	1.519(4)	O1-P1-S1	114.06(8)	C23-C22-C24	109.6(3)
C10-C11	1.518(4)	O1-P1-S2	114.94(8)	C26-C25-P3	120.55(19)
C10-C12	1.522(4)	O1-P1-C1	101.09(11)	C31-C25-P3	120.20(19)
C10-C12	1.404(4)	C1-P1-Ni1	117.61(9)	O6-C28-C27	124.5(2)
C13-C14	1.404(4)	C1-P1-S1	113.16(9)	O6-C28-C30	115.5(2)
C13-C18	1.381(4)	C1-P1-S2	112.44(9)	O5-C32-C33	108.9(2)
C14-C15	1.376(4)	S3-P2-Ni2	52.58(2)	S5-P3-Ni2	51.41(2)
C15-C16	1.394(4)	S3-P2-S4	102.60(4)	S6-P3-Ni2	51.10(2)
C16-C17	1.389(4)	S4-P2-Ni2	52.58(2)	S6-P3-S5	101.40(4)
C17-C18	1.385(4)	O3-P2-Ni2	144.76(7)	O5-P3-S5	113.00(7)
C20-C21	1.501(4)	O3-P2-S3	114.68(8)	O5-P3-S6	115.28(8)
C21-C22	1.506(4)	O3-P2-S4	113.88(8)	O5-P3-C25	100.06(10)
C22-C23	1.522(5)	O3-P2-C13	100.38(10)	C25-P3-Ni2	120.88(8)
C22-C24	1.529(5)	C13-P2-Ni2	114.86(8)	C25-P3-S5	114.77(9)
C32-C33	1.504(4)	C13-P2-S3	113.44(9)		
C33-C34	1.528(4)	C13-P2-S4	112.36(9)		



Şekil 5.35. AE2-Ni kompleksinin IR spektrumu

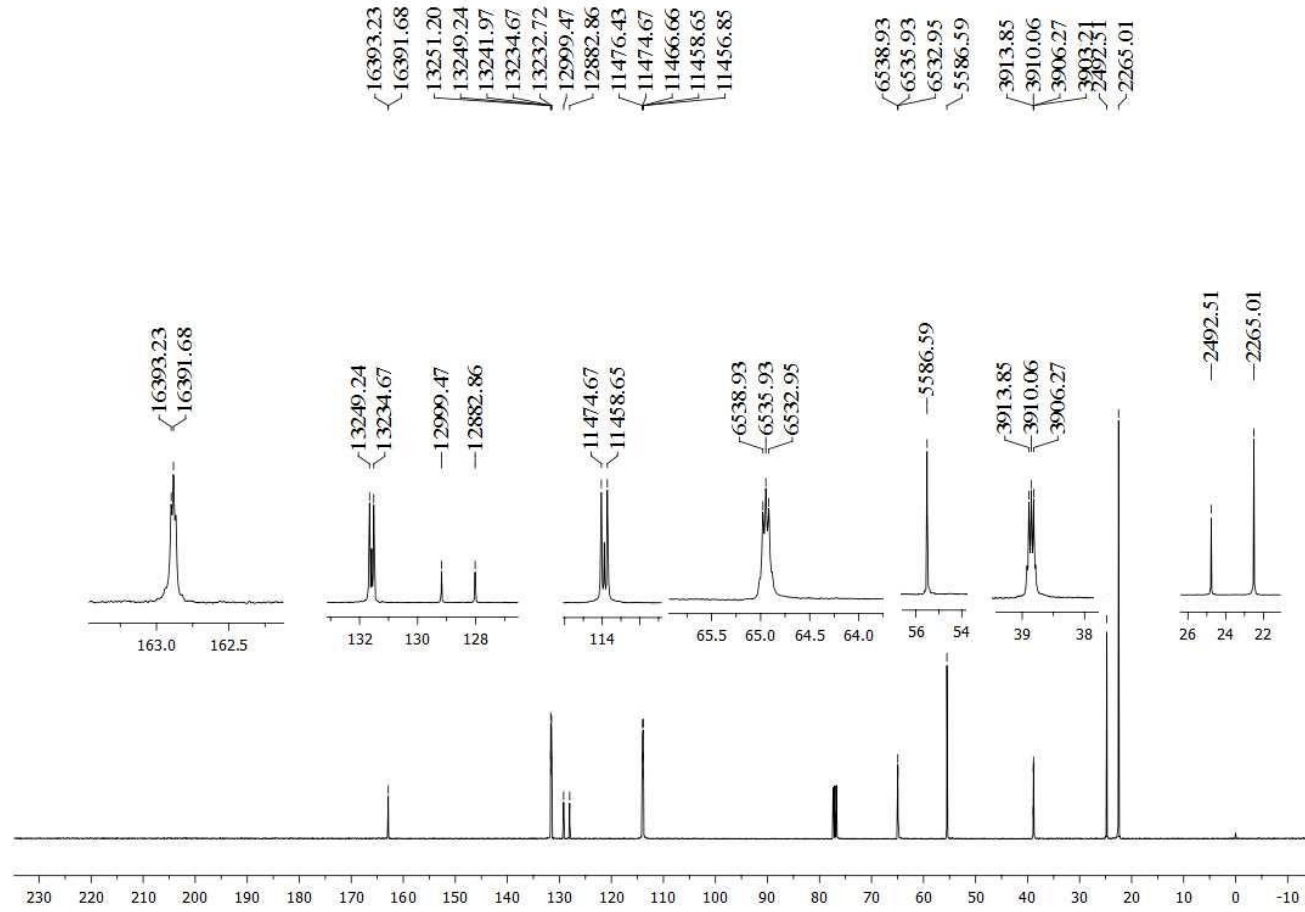


Şekil 5.36. AE2-Ni kompleksinin kütle spektrumu

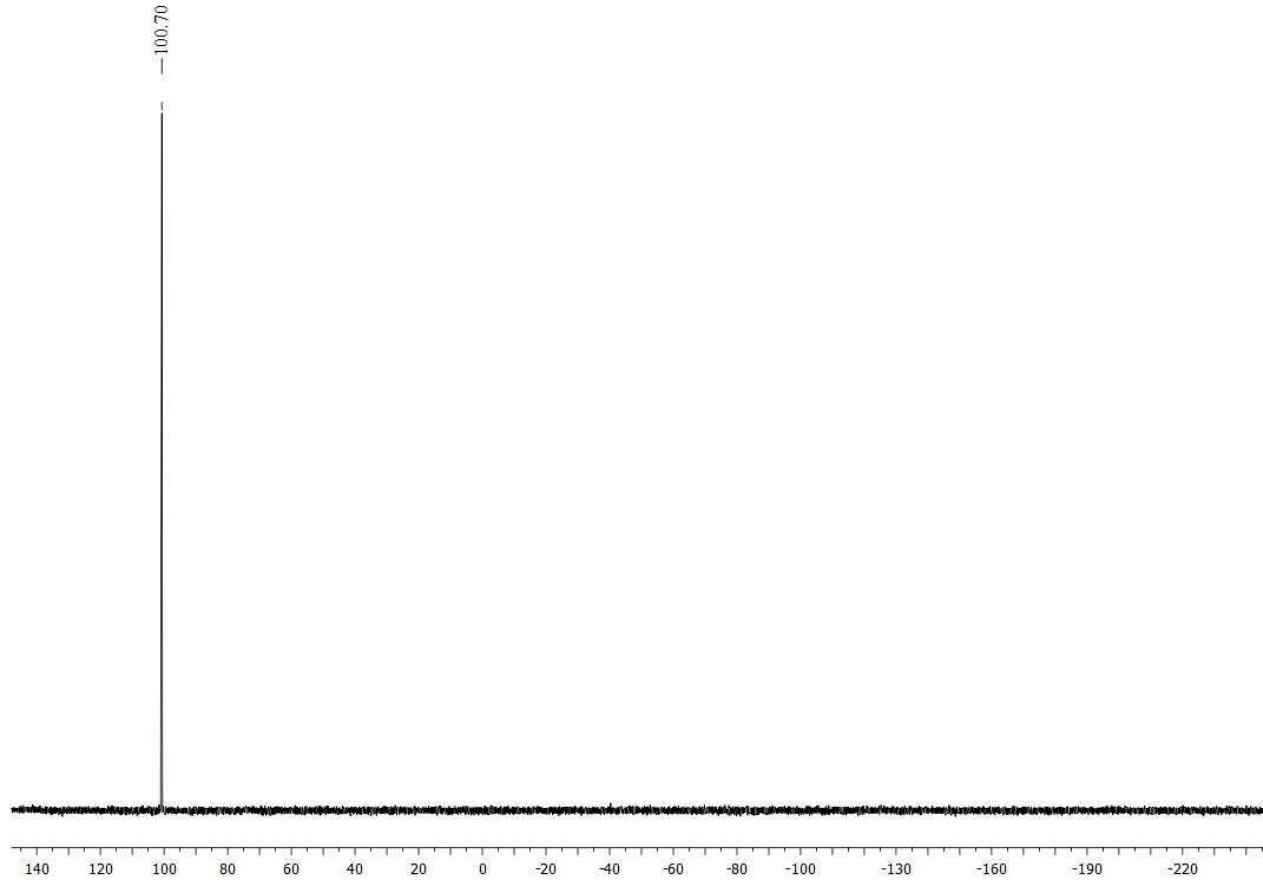


Şekil 5.37. AE2-Ni kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu





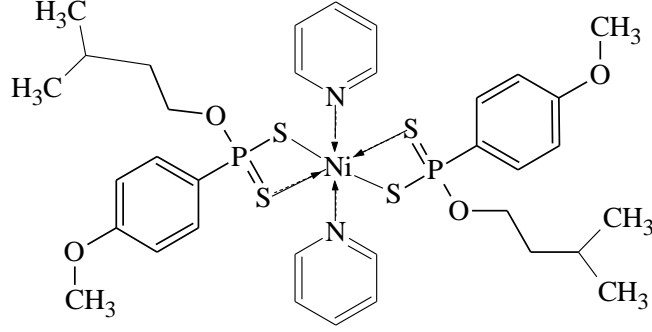
Şekil 5.38. AE2-Ni kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 5.39. AE2-Ni kompleksinin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu

**5.1.8. {Bispiridin – bis-[O–3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]}nikel(II)  
(AE2-NiPy)**

Kompleksin açık yapısı aşağıda Şekil 5.41' te verilmiştir. Daha ileride irdelenen denel veriler, bu yapıyı doğrulamaktadır.



**Şekil 5.41.** {Bispiridin-bis-[O–3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]}nikel(II)  
(AE2-NiPy)

Trans – bis-[ O– 3 – metilbütül(4 -metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II)(AE2-Ni) bileşiğine piridin katılmasıyla {bispiridin–bis-[4–metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]}nikel(II) kompleksi elde edilmiştir. Kompleksin yapısı IR, elemental analiz, kütle spektroskopisi, manyetik susseptibilite ölçümleri ve X-ışını kristalografisi tekniği kullanılarak bileşiğin yapısı aydınlatıldı.

**AE2-NiPy kompleksinin element analizi** (  $C_{34}H_{46}N_2NiO_4P_2S_4$ ;  $795,64 \text{ g.mol}^{-1}$ )

	<b>Hesaplanan</b>	<b>Bulunan</b>
% C	51,92	(51.96)
% H	5,98	( 5.97)
% N	3,46	(3.43 )
% S	15,84	(15.80 )

## AE2-NiPy kompleksinin manyetik özellikleri

$$C = 0,994$$

$$l = 1,80 \text{ cm}$$

$$R_0 = -32$$

$$R = 110$$

$$m_b = 0,7957 \text{ g}$$

$$m_d = 0,8580 \text{ g}$$

$$M_A = 795,64 \text{ g/mol}$$

$$T = 293\text{K}$$

$$X_g = \frac{C.l.(R-R_0)}{10^9(m_d - m_b)}$$

$$X_g = \frac{0,994.1,8.[110-(-32)]}{10^9(0,8510 - 0,7957)} = 4,59.10^{-6}$$

$$X_M = X_g \cdot M_A = (4,08.10^{-6}).(795,64) = 3,65.10^{-3}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83\sqrt{X_M \cdot T} = 2,83\sqrt{3,65.10^{-3}.293} = 2,93 \text{ (Deneysel sonuç)}$$

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{2.(2+2)} = 2,82 \quad (\text{İki tek elektronlu paramanyetik yapılar için teorik sonuç})$$

## AE2-NiPy kompleksi için FT-IR spektrumu ( $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ ): ( Şekil 5.42 )

3068, 3018  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C - H gerilme titreşimleri, 2956, 2930, 2874, 2835  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C - H gerilme titreşimleri; 1594, 1499, 1440  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C = C gerilme titreşimleri; 1026  $\text{cm}^{-1}$  P - O - C gerilme titreşimleri; 636  $\text{cm}^{-1}$  P = S(I) asimetric gerilmesi titreşimleri; 554  $\text{cm}^{-1}$  P = S (II) simetrik gerilmesi.

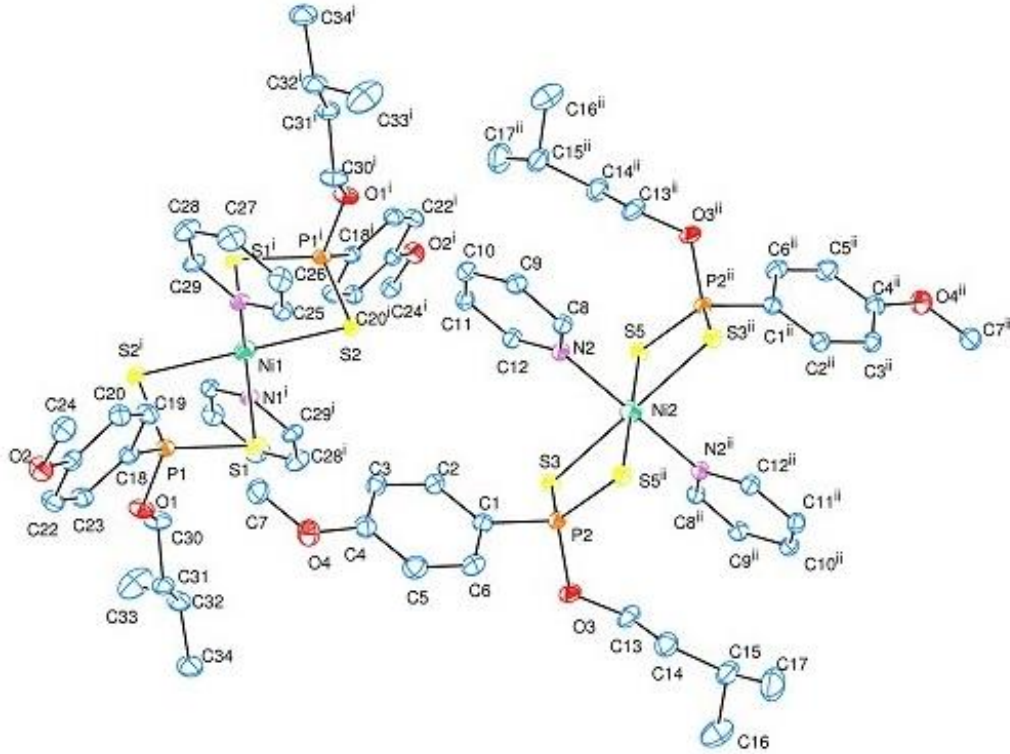
### AE2-NiPy kompleksi için kütle Spektrumu: (Şekil 5.43)

Kompleksin molekül iyon piki  $[\text{Ni}(\text{L}2)_2\text{Py}_2+\text{Na}]^+$  olarak gözlenmiştir. Temel pik  $[\text{Ni}(\text{L}2)\text{Py}_2]$  olarak gözlenmiştir. Molekülden ayrılan (fragmentasyonları) sırasıyla; LC/MS MS:  $m/z$  820,11 ( $[\text{Ni}(\text{L}2)_2\text{Py}_2+\text{Na}]^+$ , 3%), 716,17 ( $[\text{Ni}(\text{L}2)_2\text{Py}_2-\text{Py}]^+$ , 85%), 505,14 ( $[\text{Ni}(\text{L}2)\text{Py}_2]^+$ , 100%), 426,10 ( $[\text{Ni}(\text{L}2)\text{Py}]^+$ , 28%)

AE1-NiPy Kompleksinin paramanyetik kompleks olmasından dolayı komplekse ait  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumları alınmamıştır.

### AE2-NiPy kompleksi için X- Işını Kristalografisi

AE2-NiPy kompleksinin X – ışını ortep diyagramı Şekil 5.44 'te görülmektedir. Birim hücrede iki molekül paketlenmiştir. Bileşiğin bağ uzunlukları, bağ açıları ve düzlemler arası açılar Tablo 5.2'de verilmiştir. Kristal ve deneysel veriler Tablo 6.7'de verilmiştir (Sayfa 135).



Şekil 5.44. AE2-NiPy kompleksinin ortep çizimi

**Tablo 5.2.** AE2-NiPy kompleksine ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve atomların burulma açıları (parantez içinde standart sapmalar verilmiştir.)

Atomlar arası bağ uzunlukları (Å)		Atomlar arası bağ açıları (°)		Atomların burulma açıları (°)	
Ni1 - S1	2.4674(7)	S1-Ni1-S1 <sup>1</sup>	180.0	Ni1-S1-P1-S2 <sup>1</sup>	-0.06 (4)
Ni1 - S2	2.4915(7)	S1-Ni1-S2	98.19(2)	Ni1-S1-P1-O1	125.38(10)
Ni1 - N1	2.122(2)	S1 <sup>1</sup> -Ni1-S2	81.81(2)	Ni1-S1-P1-C18	-123.69(10)
Ni2 - S3	2.4957(7)	S1 <sup>1</sup> -Ni1-S2 <sup>1</sup>	98.19(2)	Ni1-N1-C25-C26	-177.5(2)
Ni2 - S5 <sup>2</sup>	2.4957(7)	N1-Ni1-S2	90.39(7)	Ni1-N1-C29-C28	177.3(3)
Ni2 - N2	2.130(2)	N1-Ni1-S1 <sup>1</sup>	90.91(6)	Ni2-S3-P2-S5 <sup>2</sup>	-1.07(4)
S1 - P1	1.9935(10)	N1-Ni1-S2	90.39(7)	Ni2-S3-P2-O3	-126.36(10)
S3 - P2	1.9948(10)	N1-Ni1-S2 <sup>1</sup>	89.61(7)	Ni2-S3-P2-C1	123.90(10)
S5 - P2 <sup>2</sup>	1.9997(10)	N1 <sup>1</sup> -Ni1-N1	180.0	Ni2-N2-C12-C11	179.7(2)
S2 - P1 <sup>1</sup>	1.9953(10)	S3-Ni2-S3 <sup>2</sup>	180.00(3)	Ni2-N2-C8-C9	-179.8(2)
P2 - S5 <sup>2</sup>	1.9998(10)	S5-Ni2-S3	97.79(2)	S1 <sup>1</sup> -Ni1-S1-P1	45(100)
P2 - O3	1.591(2)	S5-Ni2-S3 <sup>2</sup>	82.21(2)	S1-Ni1-S2-P1 <sup>1</sup>	-179.95(3)
P2 - C1	1.798(3)	S5-Ni2-S5 <sup>2</sup>	180.0	S1-Ni1-N1-C25	50.3(2)
P1 - S2 <sup>1</sup>	1.9953(10)	N2 <sup>2</sup> -Ni2-S3 <sup>2</sup>	89.34(6)	S1-Ni1-N1-C29	-127.2(2)
P1 - O1	1.593(2)	N2-Ni2-S3 <sup>2</sup>	90.66(6)	S1-P1-O1-C30	-63.8(3)
P1 - C18	1.800(3)	N2-Ni2-S5	90.19(7)	S1-P1-C18-C19	49.3(3)
O3 - C13	1.454(4)	N2 <sup>2</sup> -Ni2-S5	89.81(7)	S1-P1-C18-C23	-132.6(2)
O4 - C7	1.424(4)	N2 <sup>2</sup> -Ni2-N2	180.0	S3 <sup>2</sup> -Ni2-S3-P2	-69(100)
O4 - C4	1.360(4)	P1-S1-Ni1	84.94(3)	S3-Ni2-S5-P2 <sup>2</sup>	-179.18(3)
O2 - C24	1.426(4)	P2-S3-Ni2	83.79(3)	S3 <sup>2</sup> -Ni2-S5-P2 <sup>2</sup>	0.82(3)
O2 - C21	1.355(4)	P2 <sup>2</sup> -S5-Ni2	84.39(3)	S3 <sup>2</sup> -Ni2-N2-C12	134.2(2)
O1 - C30	1.451(4)	P1 <sup>1</sup> -S2-Ni1	84.26(3)	S3-Ni2-N2-C12	-45.8(2)
N1 - C25	1.340(4)	S3-P2-S5 <sup>2</sup>	109.59(5)	S3 <sup>2</sup> -Ni2-N2-C8	-46.2(2)
N1 - C29	1.336(4)	O3-P2-S3	112.50(9)	S3-Ni2-N2-C8	133.8(2)
C33 - C32	1.490(6)	O3-P2-S5 <sup>2</sup>	111.99(9)	S3-P2-O3-C13	67.4(2)
N2 - C12	1.341(4)	O3-P2-C1	98.11(13)	S3-P2-C1-C2	-21.3(3)
N2 - C8	1.339(4)	C1-P2-S3	112.61(10)	S3-P2-C1-C6	161.1(2)
C17 - C15	1.512(7)	C1-P2-S5 <sup>2</sup>	111.69(10)	S5-Ni2-S3-P2	-179.17(3)
C26 - C25	1.384(4)	S1-P1-S2 <sup>1</sup>	108.99(5)	S5 <sup>2</sup> -Ni2-S3-P2	0.83(3)
C26 - C27	1.377(5)	O1-P1-S1	112.10(10)	S5 <sup>2</sup> -Ni2-S5-P2 <sup>2</sup>	58(100)
C12 - C11	1.386(4)	O1-P1-S2 <sup>1</sup>	112.68(10)	S5 <sup>2</sup> -Ni2-N2-C12	-128.0(2)
C30 - C31	1.399(5)	O1-P1-C18	99.49(13)	S5-Ni2-N2-C12	52.0(2)
C11 - C10	1.497(4)	C18-P1-S1	112.14(10)	S5 <sup>2</sup> -Ni2-N2-C8	51.6(2)
C8 - C9	1.384(4)	C18-P1-S2 <sup>1</sup>	111.25(10)	S5-Ni2-N2-C8	-128.4(2)
C27 - C28	1.379(5)	C13-O3-P2	120.9(2)	S5 <sup>2</sup> -P2-O3-C13	-56.6(2)
C9 - C10	1.379(4)	C25-N1-Ni1	120.72(19)	S5 <sup>2</sup> -P2-C1-C2	102.5(2)
C31 - C32	1.530(4)	C29-N1-Ni1	121.52(19)	S5 <sup>2</sup> -P2-C1-C6	-75.1(3)
C32 - C34	1.522(5)	C29-N1-C25	117.7(2)	S2 <sup>1</sup> -Ni1-S1-P1	0.05(3)
C29 - C28	1.386(4)	C12-N2-Ni2	121.24(18)	S2-Ni1-S1-P1	-179.95(3)
C13 - C14	1.503(5)	C8-N2-Ni2	121.27(18)	S2 <sup>1</sup> -Ni1-S2-P1 <sup>1</sup>	-7(100)
C15 - C16	1.506(6)	C8-N2-C12	117.5(2)	S2 <sup>1</sup> -Ni1-N1-C25	132.1(2)
C15 - C14	1.533(5)	N2-C12-C11	123.0(3)	S2-Ni1-N1-C25	-47.9(2)
		O4-C4-C3	125.0(3)	S2-Ni1-N1-C29	134.6(2)
		O4-C4-C5	115.6(3)	S2 <sup>1</sup> -Ni1-N1-C29	-45.4(2)
		O1-C30-C31	109.0(3)	S2 <sup>1</sup> -P1-O1-C30	59.6(3)
		C10-C11-C12	118.9(3)	S2 <sup>1</sup> -P1-C18-C19	-73.0(3)
		N1-C25-C26	122.6(3)	S2 <sup>1</sup> -P1-C18-C23	105.1(3)
		N2-C8-C9	123.1(3)	P2-O3-C13-C14	108.8(3)
		C19-C18-P1	118.4(2)	P2-C1-C6-C5	178.4(3)

**Tablo 5.2.** (devamı)

Atomlar arası bağ açıları ( ° )		Atomların burulma açıları ( ° )	
<b>O2-C21-C22</b>	115.7(3)	<b>O3-P2-C1-C2</b>	-139.9(2)
<b>C33-C32-C31</b>	113.0(3)	<b>O3-P2-C1-C6</b>	42.5(3)
<b>C33-C32-C34</b>	110.6(4)	<b>O3-C13-C14-C15</b>	177.4(3)
<b>C34-C32-C31</b>	109.4(3)	<b>O4-C4-C5-C6</b>	179.6(3)
<b>N1-C29-C28</b>	123.1(3)	<b>O2-C21-C22-C23</b>	-178.0(3)
<b>O3-C13-C14</b>	108.7(3)	<b>O1-P1-C18-C19</b>	168.0(2)
<b>C2-C1-P2</b>	121.8(2)	<b>O1-P1-C18-C23</b>	-13.9(3)
<b>C2-C1-C6</b>	118.6(3)	<b>O1-C30-C31-C32</b>	180.0(3)
<b>C6-C1-P2</b>	119.5(2)	<b>N1-Ni1-S1-P1</b>	89.79(7)
<b>C6-C5-C4</b>	120.5(3)	<b>N1<sup>1</sup>-Ni1-S1-P1</b>	-90.21(7)
<b>C17-C15-C14</b>	108.3(4)	<b>N1-Ni1-S2-P1<sup>1</sup></b>	-90.82(7)
<b>C16-C15-C17</b>	109.6(4)	<b>N1<sup>1</sup>-Ni1-N1-C25</b>	177(100)
<b>C16-C15-C14</b>	112.2(4)	<b>N1<sup>1</sup>-Ni1-N1-C29</b>	-1(100)
<b>C13-C14-C15</b>	111.8(3)	<b>N1-C29-C28-C27</b>	0.5(6)

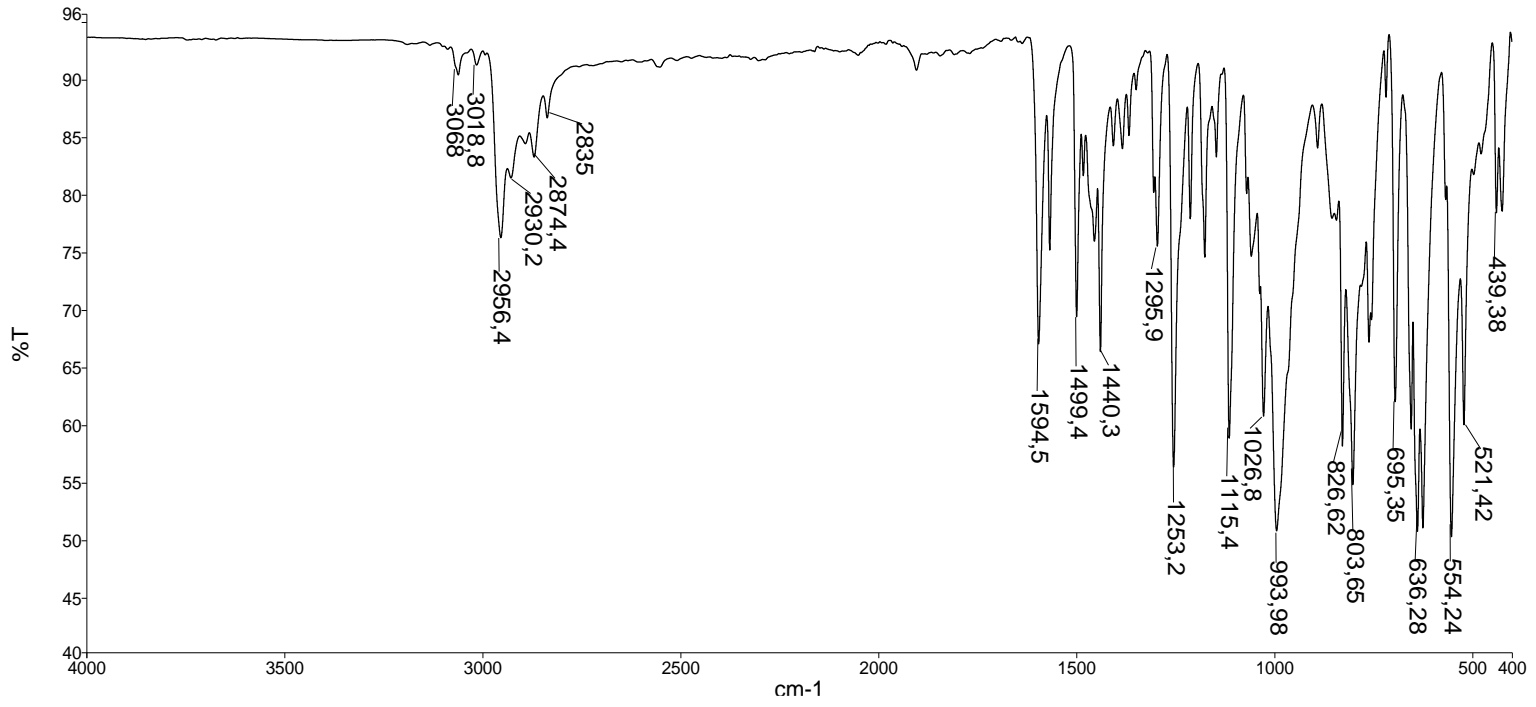
**Tablo 5.2.** Atomların burulma açıların devamı

Atomların burulma açıları ( ° )		Atomların burulma açıları ( ° )	
<b>N2-Ni2-S3-P2</b>	-89.07(7)	<b>Ni1-N1-C29-C28</b>	-177.5(2)
<b>N2<sup>2</sup>-Ni2-S3-P2</b>	90.93(7)	<b>Ni2-S3-P2-S5<sup>2</sup></b>	177.3(3)
<b>N2<sup>2</sup>-Ni2-S5-P2<sup>2</sup></b>	-88.54(7)	<b>Ni2-S3-P2-O3</b>	-1.07(4)
<b>N2-Ni2-S5-P2<sup>2</sup></b>	91.46(7)	<b>Ni2-S3-P2-C1</b>	-126.36(10)
<b>N2<sup>2</sup>-Ni2-N2-C12</b>	-132(100)	<b>Ni2-N2-C12-C11</b>	123.90(10)
<b>N2<sup>2</sup>-Ni2-N2-C8</b>	47(100)	<b>Ni2-N2-C8-C9</b>	179.7(2)
<b>N2-C12-C11-C10</b>	0.0(5)	<b>S1<sup>1</sup>-Ni1-S1-P1</b>	-179.8(2)
<b>N2-C8-C9-C10</b>	0.2(5)	<b>S1-Ni1-S2-P1<sup>1</sup></b>	45(100)
<b>C7-O4-C4-C3</b>	-0.9(5)	<b>S1-Ni1-N1-C25</b>	-179.95(3)
<b>C7-O4-C4-C5</b>	178.7(3)	<b>S1-Ni1-N1-C29</b>	50.3(2)
<b>C17-C15-C14-C13</b>	164.6(4)	<b>S1-P1-O1-C30</b>	-127.2(2)
<b>C3-C2-C1-P2</b>	-178.2(2)	<b>S1-P1-C18-C19</b>	-63.8(3)
<b>C26-C27-C28-C29</b>	-0.6(6)	<b>S2<sup>1</sup>-P1-C18-C23</b>	49.3(3)
<b>C12-N2-C8-C9</b>	-0.2(4)	<b>P2-O3-C13-C14</b>	-132.6(2)
<b>C12-C11-C10-C9</b>	0.0(5)	<b>P2-C1-C6-C5</b>	-69(100)
<b>C30-C31-C32-C33</b>	-61.9(5)	<b>P1-O1-C30-C31</b>	-179.18(3)
<b>C30-C31-C32-C34</b>	174.4(3)	<b>P1-C18-C19-C20</b>	0.82(3)
<b>C25-N1-C29-C28</b>	-0.3(5)	<b>P1-C18-C23-C22</b>	134.2(2)
<b>C25-C26-C27-C28</b>	0.5(6)	<b>O3-P2-C1-C2</b>	-45.8(2)
<b>C8-N2-C12-C11</b>	0.1(4)	<b>O3-P2-C1-C6</b>	-46.2(2)
<b>C8-C9-C10-C11</b>	-0.1(5)	<b>O3-C13-C14-C15</b>	133.8(2)
<b>C20-C21-C22-C23</b>	1.5(5)	<b>O4-C4-C5-C6</b>	67.4(2)
<b>C27-C26-C25-N1</b>	-0.3(5)	<b>O2-C21-C22-C23</b>	-21.3(3)
<b>C18-P1-O1-C30</b>	177.5(3)	<b>O1-P1-C18-C19</b>	161.1(2)
<b>C18-C23-C22-C21</b>	0.0(5)	<b>O1-P1-C18-C23</b>	-179.17(3)

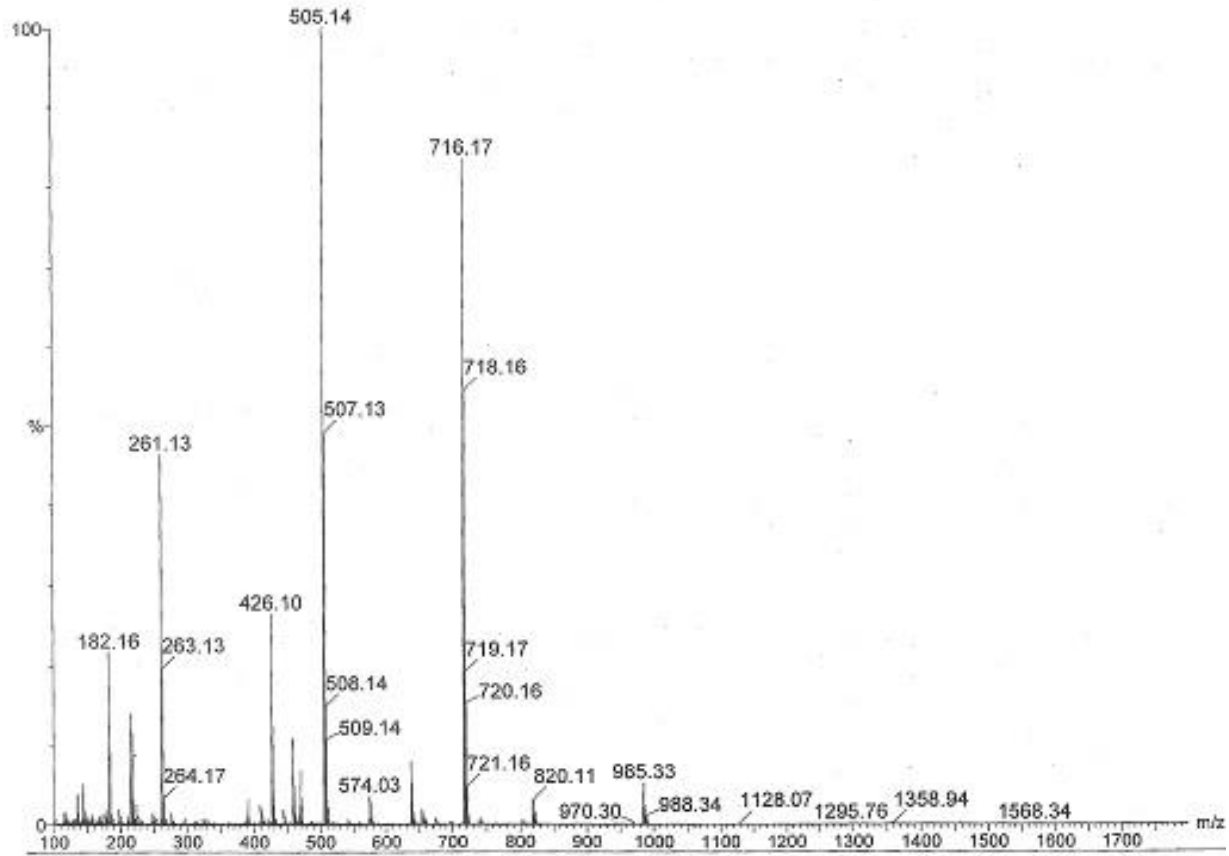
**Tablo 5.2.** Atomların burulma açılarının devamı

Atomların burulma açıları (°)		Atomların burulma açıları (°)	
<b>C24-O2-C21-C22</b>	175.3(3)	<b>N1<sup>1</sup>-Ni1-S1-P1</b>	-128.0(2)
<b>C29-N1-C25-C26</b>	0.2(5)	<b>N1-Ni1-S2-P1<sup>1</sup></b>	52.0(2)
<b>C19-C20-C21-O2</b>	177.7(3)	<b>N1<sup>1</sup>-Ni1-N1-C25</b>	51.6(2)
<b>C1-P2-O3-C13</b>	-174.0(2)	<b>N1<sup>1</sup>-Ni1-N1-C29</b>	-128.4(2)
<b>C16-C15-C14-C13</b>	-74.4(4)	<b>N1-C29-C28-C27</b>	-56.6(2)
<b>Ni1-S1-P1-O1</b>	-0.06 (4)	<b>N2-Ni2-S3-P2</b>	102.5(2)
<b>Ni1-S1-P1-C18</b>	125.38(10)	<b>N2<sup>2</sup>-Ni2-S3-P2</b>	-75.1(3)
<b>N2-Ni2-S3-P2</b>	-89.07(7)	<b>N2<sup>2</sup>-Ni2-S5-P2<sup>2</sup></b>	0.05(3)
<b>N2<sup>2</sup>-Ni2-S3-P2</b>	90.93(7)	<b>N2-Ni2-S5-P2<sup>2</sup></b>	-179.95(3)
<b>N2<sup>2</sup>-Ni2-S5-P2<sup>2</sup></b>	-88.54(7)	<b>Ni1-N1-C29-C28</b>	-177.5(2)
<b>N2-Ni2-S5-P2<sup>2</sup></b>	91.46(7)	<b>Ni2-S3-P2-S5<sup>2</sup></b>	177.3(3)
<b>N2<sup>2</sup>-Ni2-N2-C12</b>	-132(100)	<b>Ni2-S3-P2-O3</b>	-1.07(4)
<b>C23-C18-P1</b>	122.9(2)	<b>Ni2-S3-P2-C1</b>	-126.36(10)
<b>C30-C31-C32</b>	113.7(3)	<b>Ni2-N2-C12-C11</b>	123.90(10)
<b>O2-C21-C20</b>	124.7(3)		





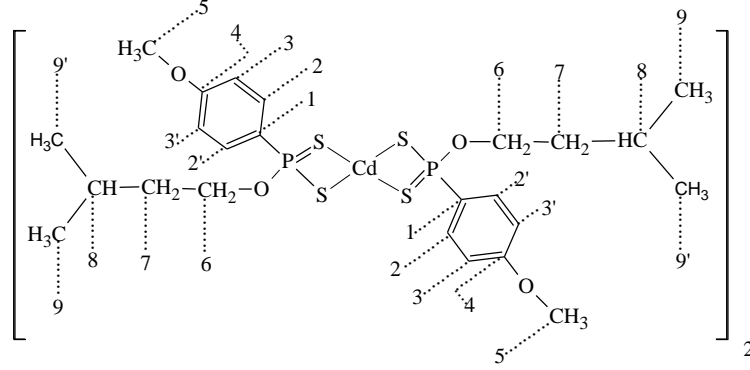
Şekil 5.42. AE2-NiPy kompleksinin IR spektrumu



Şekil 5.43. AE2-NiPy kompleksinin kütle spektrumu

### 5.1.9. Bis-{bis-[O – 3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]kadmiyum(II)} (AE2-Cd)

Kompleksin açık formülü ve karbonlar için numaralandırma sistemi Şekil 5.45’de verilmiştir



Şekil 5.45. Bis-{bis[O-3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]kadmiyum(II)} (AE2-Cd)

Amonyum O – 3- metilbütül (4-metoksifenil)ditiyofosfonat bileşiği (AE2) bileşiğinin etil alkollü ortamda  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ile bis-{bis-[O-3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]kadmiyum(II)} (AE2-Cd) kompleksi elde edildi. Kompleksin yapısı IR, elementel analiz, NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$ ), kütle spektroskopisi ve X-ışını kristalografisi teknikleri ile aydınlatıldı.

**AE2-Cd kompleksinin element analizi** ( $\text{C}_{48}\text{H}_{72}\text{Cd}_2\text{O}_8\text{P}_4\text{S}_8$ ; 1382,32  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

	Hesaplanan	Bulunan
% C	41,71	(41.77)
% H	5,25	( 5.23)
% S	18,56	( 18.62)

**AE2-Cd kompleksi için FT-IR spektrumu ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):** ( Şekil 5.46 )

IR spektrumunda ligandaki –NH piklerinin komplekste kaybolduğu görülmektedir. 3009  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C - H gerilmesi, 2953, 2923, 2867, 2835  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C - H

gerilmesi; 1591, 1496, 1456  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C = C gerilmesi; 1026  $\text{cm}^{-1}$  P – O – C gerilmesi; 646  $\text{cm}^{-1}$  P = S(I) gerilmesi; 537  $\text{cm}^{-1}$  P = S (II) gerilmesi.

#### **AE2-Cd kompleksi için kütle Spektrumu: (Şekil 5.47)**

Kompleksin molekül iyon piki gözlenmemiştir. Temel pik  $[\text{L2}+\text{Na}]^+$  şeklinde gözlenmiştir. Molekülden ayrılan gruplar (fragmantasyonları) sırasıyla; LC/MS MS:  $m/z$  717,06 ( $[\text{Cd}(\text{L2})_2+\text{Na}]^+$ , 2%), 313,14 ( $[\text{L2}+\text{Na}]^+$ , 100%), 291,16 ( $[\text{L2}+\text{H}]^+$ , 59%), 221,13 ( $[(\text{L2}-(\text{izo-amy})+\text{H})]^+$ , 28%).

#### **AE2-Cd kompleksi için $^1\text{H}$ – NMR spektrumu: ( Şekil 5.48 )**

$\text{CDCl}_3$  içinde alınan fosfor etkileşimli  $^1\text{H}$  – NMR spektrumunda 8,02 ppm civarındaki pikler aromatik halkada bulunan ve fosfora göre *orto* konumdaki protona ait ( $\text{Ar}_{\text{orto}}$ , C-2 ve C-2' karbonlarına bağlı protonlar) olup komşu proton numaralı karbon atomuna bağlı protonlar ait olup ( $^3J_{\text{HH}} = 8,81$  Hz) ve fosfor tarafından ( $^3J_{\text{PH}} = 14,50$  Hz) dörde yarılmıştır (ikilinin ikilisi, dd). 6,96 ppm'deki pik aromatik halkada bulunan ve fosfora göre *meta* konumdaki protona ait olup ( $\text{Ar}_{\text{meta}}$ , C-3 ve C-3' karbonlarına bağlı protonlar) komşu proton ( $^3J_{\text{HH}} = 8,43$  Hz) ve fosfor ( $^4J_{\text{PH}} = 3,23$  Hz) tarafından dörde yarılmıştır (dd). *Orto* ya da *meta* konumdaki protonlardan hangisinin yüksek alanda rezonansa geleceğini tespit etmek için  $J_{\text{PH}}$  değerlerine bakılır.  $J_{\text{PH}}$  değeri büyük olan proton fosfora göre *orto* konumundaki protonudur. Bu protona ait sinyal spektrumda daha aşağı alanda rezonans olmuştur.

Diğer aromatik halkadaki pikler;

7,29 ppm'deki pik  $\text{CDCl}_3$ 'e aittir.

4,26 ppm'deki çoklu pik  $-\text{OCH}_2-$  grubundaki protonlarına aittir. Bu pikler komşu  $\text{CH}_2-$  (C-7) protonları tarafından üçe ve fosfor tarafından ikiye yarılarak ikilinin üçlüsü görünümünde çıkmıştır ( $^3J_{\text{HH}} = 8,52$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 13,38$  Hz).

3,86 ppm civarındaki pik  $-\text{OCH}_3$  karbonuna bağlı protonlara aittir ve tekli pik olarak gözlenmiştir.

1,77 ppm'deki pikler C-8'e bağlı karbon atomuna ait olup komşu karbon atomlarına bağlı protonlar tarafından yarılarak çoklu pik olarak rezonans olmuştur ( $^3J_{HH} = 6,71$  Hz).

1,63 ppm'deki pikler C-7 numaralı karbon atomuna bağlı protonlar ait olup komşu karbon atomuna bağlı protonlar tarafından çoklu pik olarak yarılmıştır ( $^3J_{HH} = 6,73$  Hz).

0,94 ppm'deki pikler C-9 numaralı karbon atomuna bağlı protonlar ait olup komşu karbon atomuna bağlı protonlar tarafından ikiye yarılmıştır ( $^3J_{HH} = 6.64$  Hz).

#### **AE2-Cd kompleksi için $^{13}C$ – NMR spektrumu :** ( Şekil 5.49 )

$CDCl_3$  içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli  $^{13}C$  – NMR spektrumunda dokuz farklı C atomuna ait pik görülmektedir.

162,55 ppm'de gözlenen ikili pik anisoldeki aromatik C-4'e ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır ( $^4J_{PC} = 3,15$  Hz).

132,36 ppm'deki ikili pik fosfora komşu C-2 ve C-2' numaralı karbon atomuna ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır ( $^2J_{PC} = 14.3$  Hz).

129,26 ve 128,29 ppm'deki pikler aromatik halkada C-1 numaralı karbon atomlarına ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır ( $^1J_{PC} = 121,66$  Hz).

113,67 ppm 'deki ikili pik C-3 ve C-3'e ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır ( $^3J_{PC} = 16,13$  Hz).

64,97 ppm 'deki ikili pik C-6'e ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır ( $^2J_{PC} = 7,36$  Hz).

55,44 ppm 'de gözlenen tek pik  $-OCH_3$  (C-5 numaralı karbon atomu) karbonuna aittir.

38,81 ppm 'deki pik C-7 'ya ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır ( $^3J_{PC} = 8,68$  Hz ).

22,74 ppm'deki tek pik C-8'e aittir.

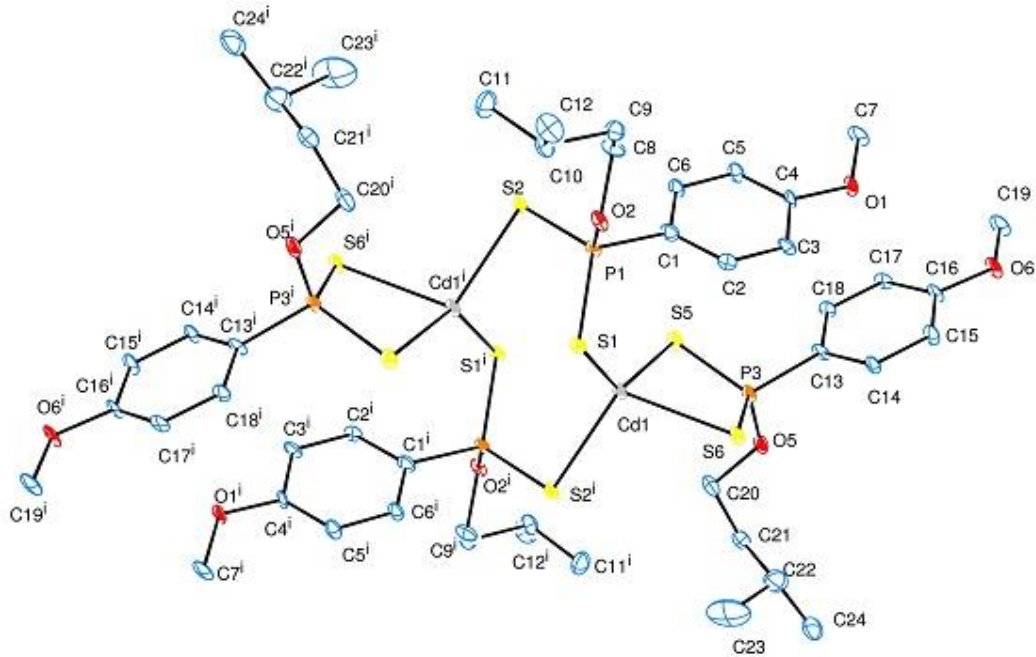
22,51 ppm'deki tek pik C-9'a aittir.

### AE2-Cd kompleksi için $^{31}\text{P}$ – NMR spektrumu: ( Şekil 5.50)

$\text{CDCl}_3$  içinde alınan proton etkileşimsiz  $^{31}\text{P}$  – NMR spektrumunda 104,96 ppm'deki tekli pik bileşikte tek tip fosfor atomunun olduğunu gösterir.

### AE2-Cd kompleksi için X- Işını Kristalografisi

Ortep diyagramından da görüldüğü gibi kompleks dimerik yapıdadır. S-Cd-S açıları tetrahedral açıdan sapma göstermektedir (79,83(9)-132,19(10) arasında değişmektedir). AE2-Cd kompleksinin X-ışını ortep diyagramı Şekil 5.51'te görülmektedir. Kompleksin bağ uzunlukları, bağ açıları, atomların burulma açıları Tablo 5.3.'de verilmiştir. Kristal ve deneysel veriler Tablo 6.7'de verilmiştir (Sayfa 135).



**Şekil 5.51.** Bis-{bis-[O – 3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]kadmium(II)} kompleksinin ortep çizimi (AE2-Cd).

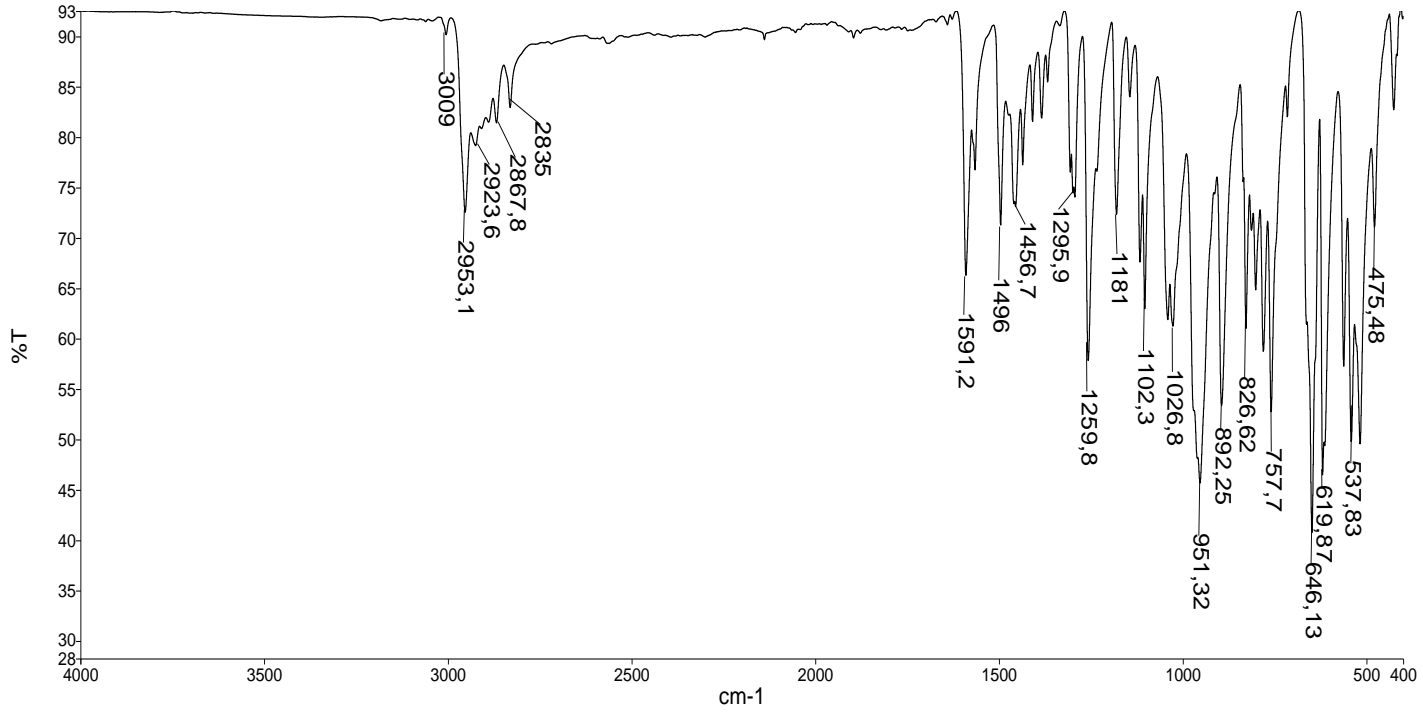
**Tablo 5.3.** AE2-Cd kompleksine ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve atomların burulma açıları (parantez içinde standart sapmalar verilmiştir.)

Atomlar arası bağ uzunlukları (Å)		Atomlar arası bağ açıları (°)		Atomların burulma açıları (°)	
Cd1-S1	2.537(3)	S1-Cd1-S2	100.78(10)	Cd1-S1-P1-S2	84.9(2)
Cd1-S2 <sup>1</sup>	2.574(3)	S1-Cd1-S6	108.04(10)	Cd1-S1-P1-O2	-154.9(3)
Cd1-S5	2.527(3)	S2 <sup>1</sup> -Cd1-S6	103.27(10)	Cd1-S1-P1-C1	-42.5(5)
Cd1-S6	2.650(3)	S5-Cd1-S1	132.19(10)	Cd1 <sup>1</sup> -S2-P1-S1	2.5(2)
S1-P1	2.022(4)	S5-Cd1-S2 <sup>1</sup>	123.80(11)	Cd1 <sup>1</sup> -S2-P1-O2	-112.4(4)
S2-Cd1	2.574(3)	S5-Cd1-S6	79.83(9)	Cd1 <sup>1</sup> -S2-P1-C1	130.9(5)
S2-P1	2.000(4)	P1-S1-Cd1	102.38(14)	Cd1-S5-P3-S6	-10.02(19)
S5-P3	2.024(4)	P1-S2-Cd1 <sup>1</sup>	93.52(14)	Cd-S5-P3-O5	113.2(4)
S6-P3	2.003(4)	P3-S5-Cd1	85.29(13)	Cd1-S5-P3-C13	-137.4(5)
P1-O2	1.596(9)	P3-S6-Cd1	82.47(13)	Cd1-S6-P3-S5	9.60(18)
P1-C1	1.790(14)	S2-P1-S1	113.84(18)	Cd1-S6-P3-O5	-113.4(4)
P3-O5	1.584(10)	O2-P1-S1	102.3(3)	Cd1-S6-P3-C13	136.6(5)
P3-C13	1.779(12)	O2-P1-S2	111.2(4)	S1-Cd1-S5-P3	112.34(16)
O1-C7	1.448(15)	O2-P1-C1	105.2(6)	S1-Cd1-S6-P3	138.51(13)
O2-C8	1.468(16)	C1-P1-S1	112.7(4)	S1-P1-O2-C8	176.9(8)
O5-C20	1.462(16)	C1-P1-S2	110.9(5)	S1-P1-C1-C2	-47.9(11)
O6-C16	1.380(15)	S6-P3-S5	111.18(19)	S1-P1-C1-C6	136.6(10)
O6-C19	1.419(17)	O5-P3-S5	110.4(4)	S2 <sup>1</sup> -Cd1-S1-P1	151.99(14)
C8-C9	1.52(2)	O5-P3-S6	110.7(4)	S2 <sup>1</sup> -Cd1-S5-P3	-92.08(16)
C9-C10	1.54(2)	O5-P3-C13	99.1(5)	S2 <sup>1</sup> -Cd1-S6-P3	115.30(14)
C10-C11	1.51(2)	C13-P3-S5	112.1(4)	S2-P1-O2-C8	-61.2(9)
C10-C12	1.52(2)	C13-P3-S6	112.9(4)	S2-P1-C1-C2	-176.8(9)
C20-C21	1.49(2)	C4-O1-C7	116.5(10)	S2-P1-C1-C6	7.7(13)
C21-C22	1.56(2)	C8-O2-P1	118.3(8)	S5-Cd1-S1-P1	7.5(2)
C22-C24	1.50(3)	C20-O5-P3	119.3(11)	S5-Cd1-S6-P3	-7.27(14)
C22-C23	1.55(3)	C16-O6-C19	118.3(11)	S5-P3-O5-C20	-56.8(11)
		C2-C1-P1	117.3(10)	S5-P3-C13-C18	-37.2(12)
		C6-C1-P1	123.7(11)	S5-P3-C13-C14	147.9(10)
		O1-C4-C3	114.6(11)	S6-Cd1-S1-P1	100.08(15)
		O1-C4-C5	124.7(11)	S6-Cd1-S5-P3	7.16(14)
		O2-C8-C9	108.1(11)	S6-P3-O5-C20	66.7(11)
		C8-C9-C10	113.4(12)	S6-P3-C13-C18	-163.7(9)
		C11-C10-C9	112.5(13)	S6-P3-C13-C14	21.5(13)
		C11-C10-C12	111.3(13)	P1-O2-C8-C9	177.0(9)
		C12-C10-C9	108.7(13)	P1-C1-C2-C3	-173.4(10)
		C18-C13-P3	119.5(10)	P1-C1-C6-C5	173.1(10)
		C14-C13-P3	121.5(9)	P3-O5-C20-C21	-158.6(9)
		O6-C16-C17	124.2(11)	P3-C13-C18-C17	-173.6(11)
		O6-C16-C15	115.2(11)	P3-C13-C14-C15	174.3(11)
		O5-C20-C21	108.3(11)	O1-C4-C5-C6	-178.0(12)
		C20-C21-C22	113.0(13)	O2-P1-C1-C2	62.8(11)
		C24-C22-C21	112.2(16)	O2-P1-C1-C6	-112.7(12)
		C24-C22-C23	110.1(18)	O2-C8-C9-C10	-61.2(16)
		C23-C22-C21	109(2)	O5-P3-C13-C18	79.2(11)
				O5-P3-C13-C14	-95.6(12)
				O5-C20-C21-C22	71.8(16)
				O6-C16-C15-C14	-179.7(12)
				C1-P1-O2-C8	58.9(10)
				C2-C3-C4-O1	178.0(12)
				C7-O1-C4-C3	-173.3(12)
				C7-O1-C4-C5	7.0(19)
				C8-C9-C10-C11	-58.5(17)

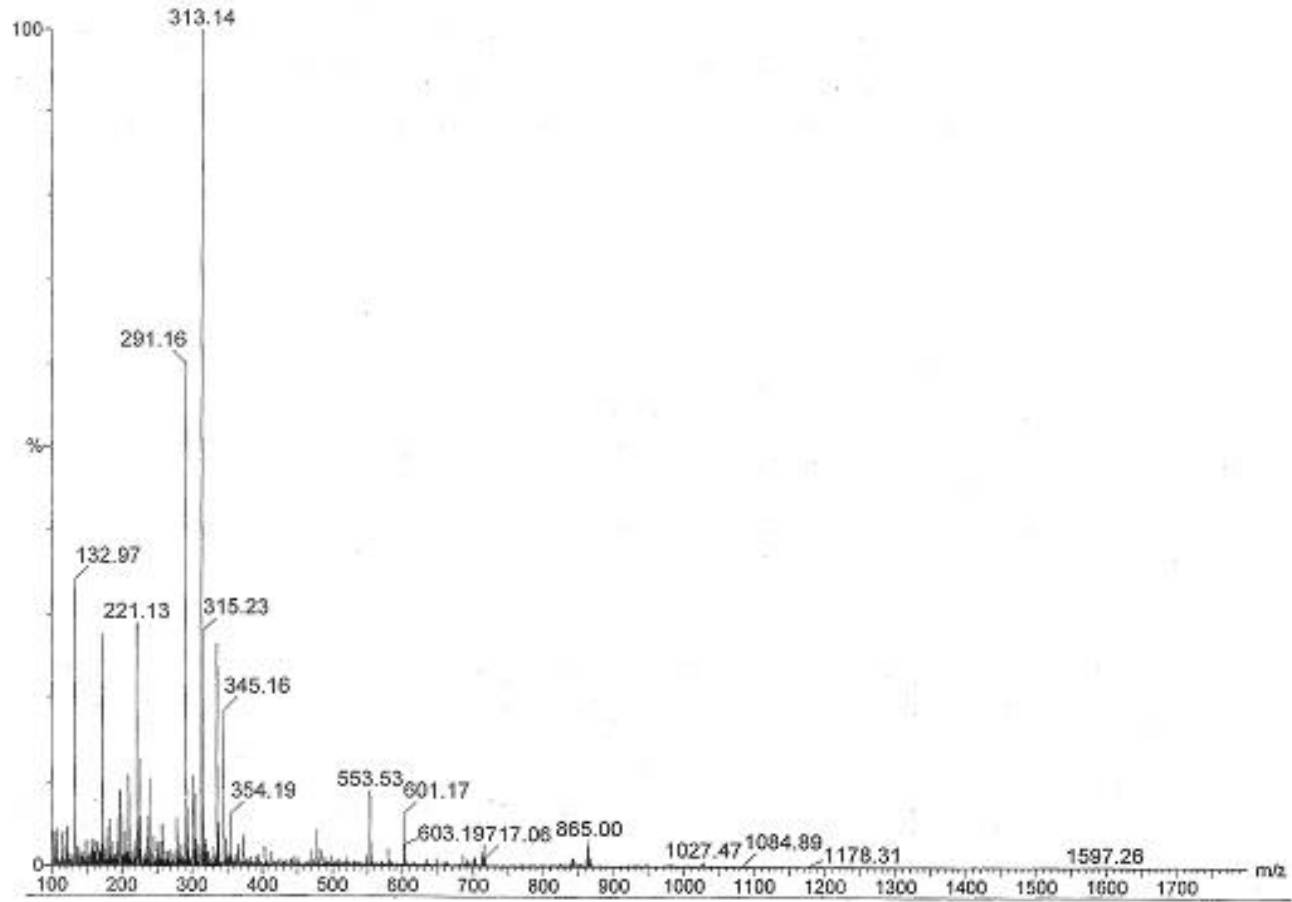
**Tablo 5.3.** (devamı)

Atomlar arası bağ uzunlukları (Å)		Atomlar arası bağ açıları (°)		Atomların burulma açıları (°)	
				<b>C8-C9-C10-C12</b>	177.8(13)
				<b>C13-P3-O5-C20</b>	-174.6(11)
				<b>C18-C17-C16-O6</b>	-179.3(13)
				<b>C19-O6-C16-C17</b>	0(2)
				<b>C19-O6-C16-C15</b>	-178.9(13)
				<b>C20-C21-C22-C24</b>	-170.5(14)
				<b>C20-C21-C22-C23</b>	67(2)

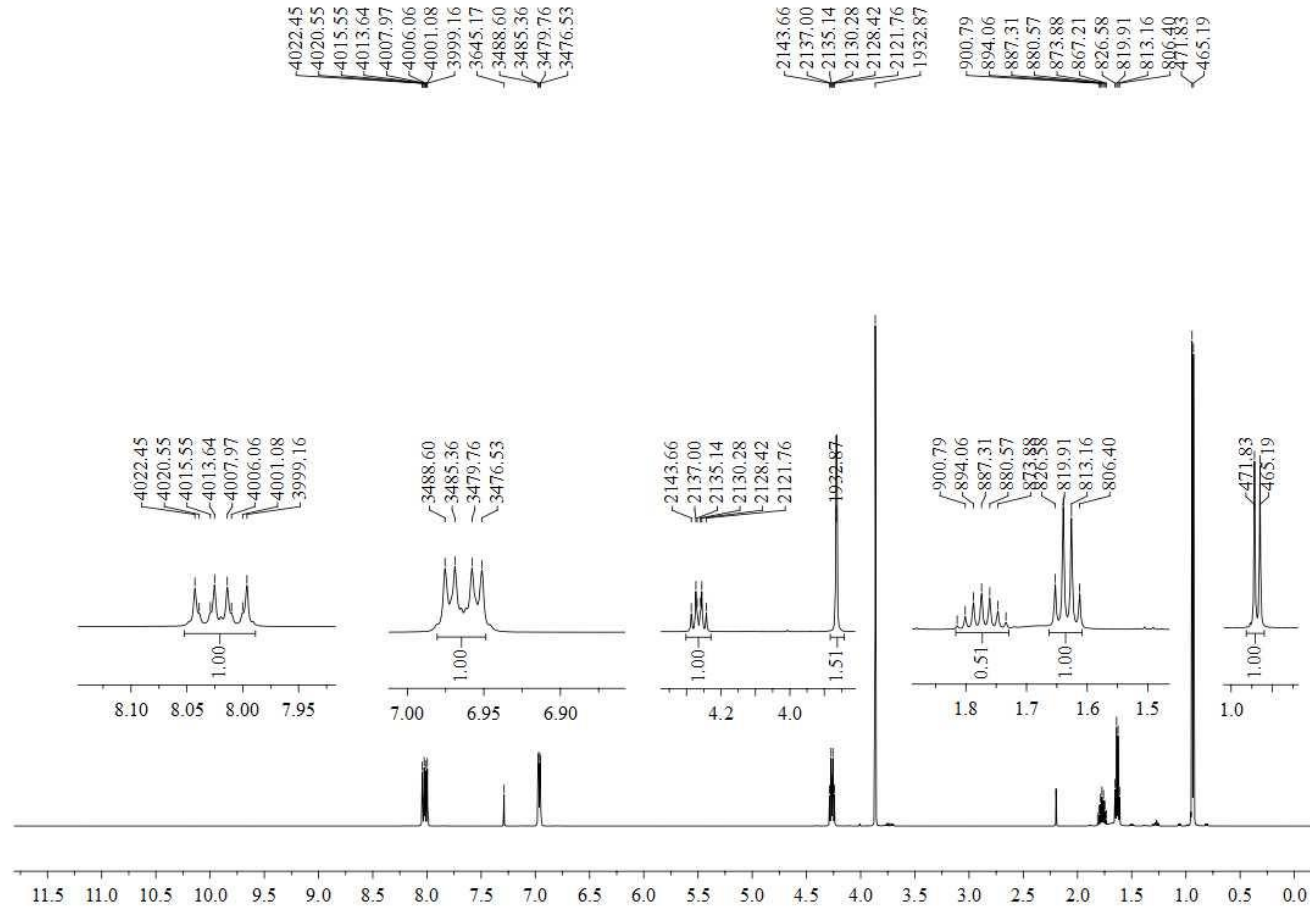




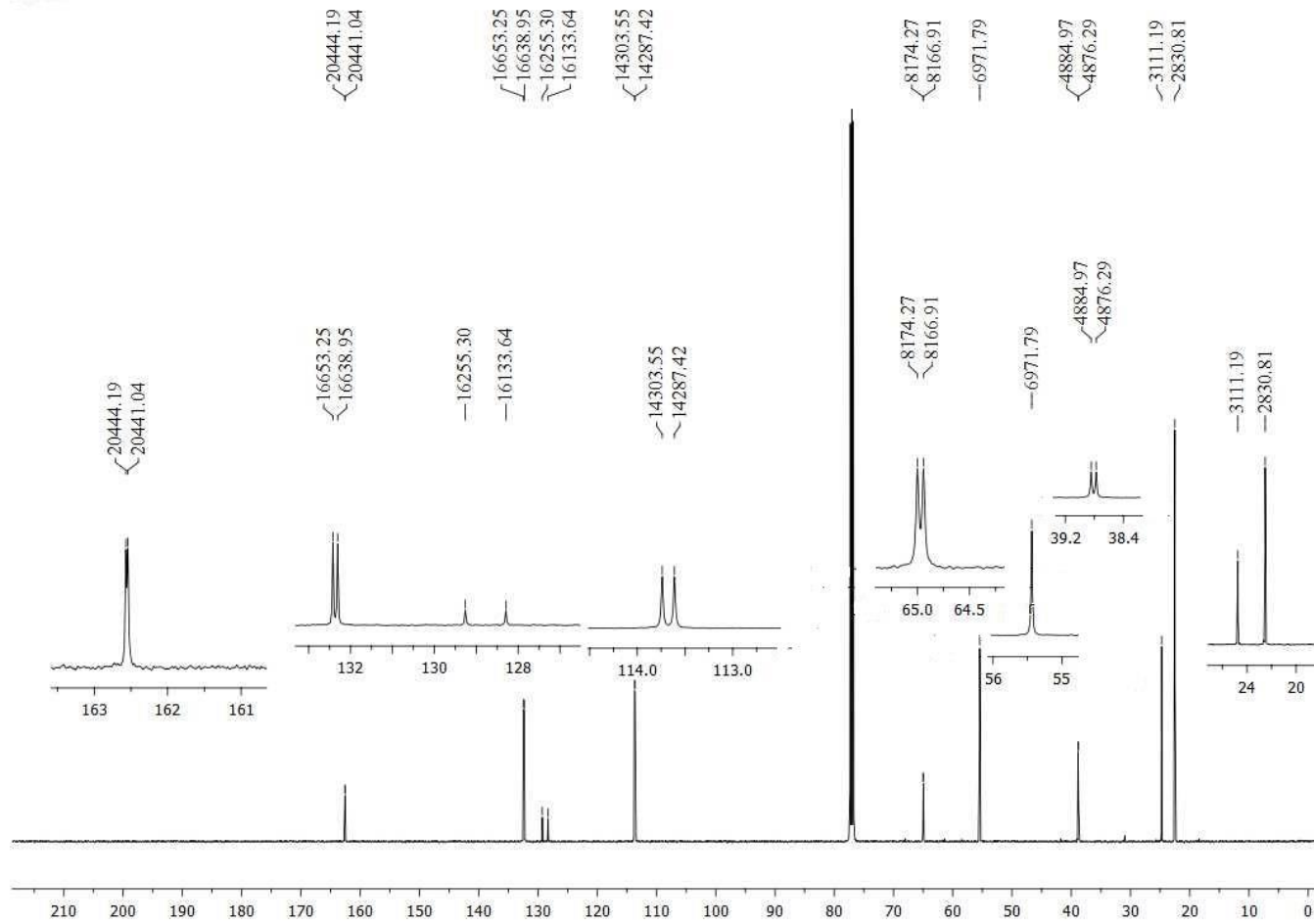
Şekil 5.46. AE2-Cd kompleksinin IR spektrumu



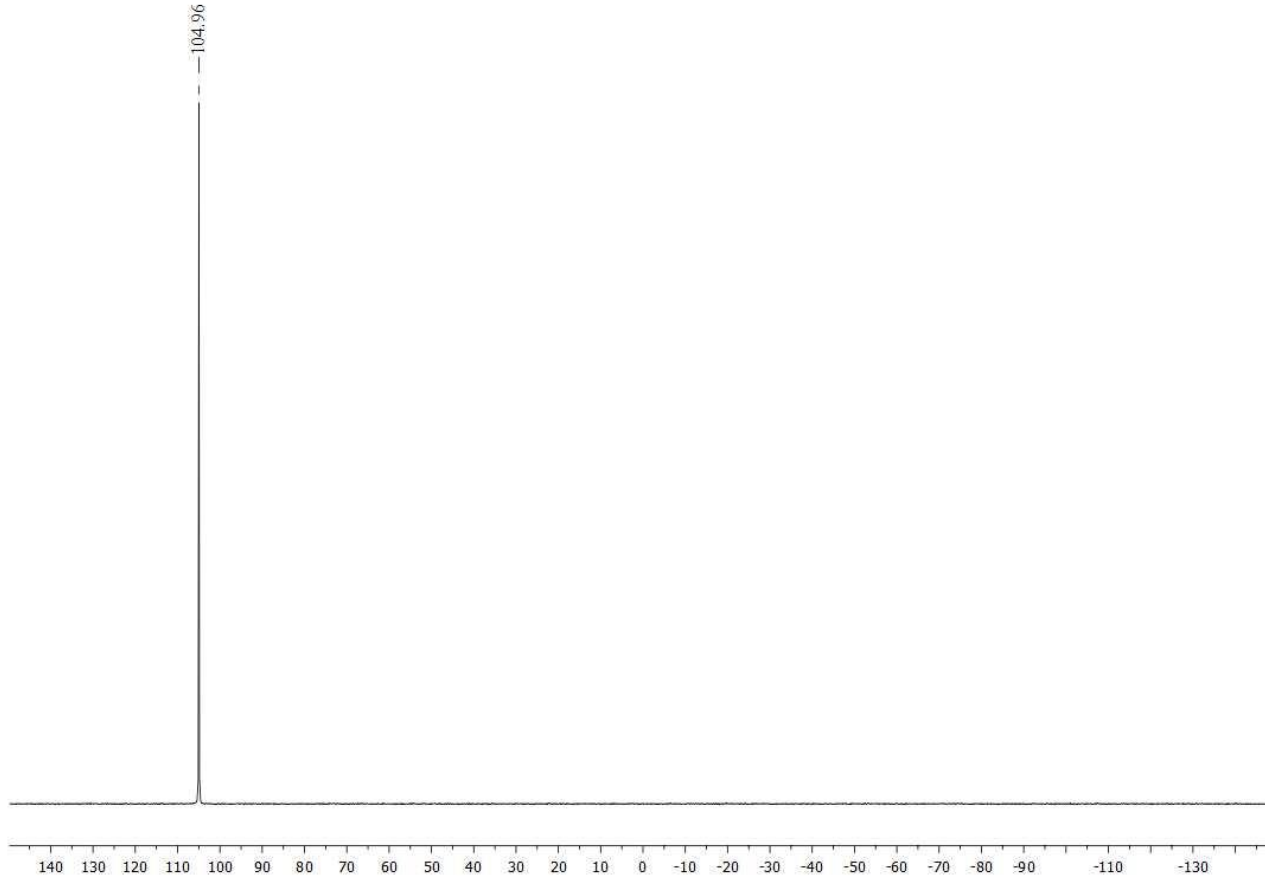
Şekil 5.47. AE2-Cd kompleksinin kütle spektrumu



Şekil 5.48. AE2-Cd kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



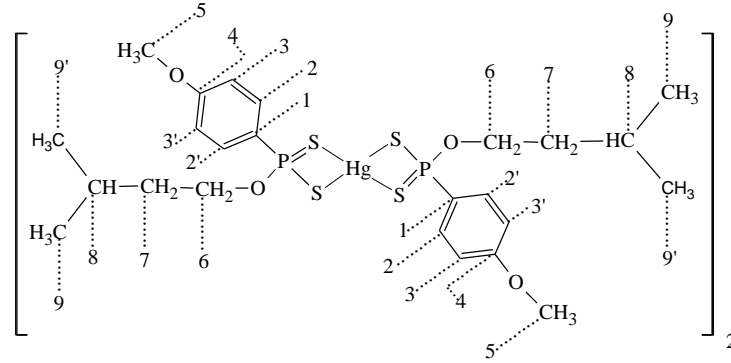
Şekil 5.49. AE2-Cd kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 5.50. AE2-Cd kompleksinin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu

### 5.1.10. Bis-{bis[O–3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]civa(II)} (AE2-Hg)

Kompleksin açık formülü ve karbonlar için numaralandırma sistemi Şekil 5.52’de verilmiştir.



**Şekil 5.52.** Bis-{bis-[O – 3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]civa(II)}  
(AE2-Hg)

Amonyum O–3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonat bileşiği (AE2) bileşiğinin etil alkollü ortamda  $\text{HgCl}_2$  ile bis-{bis-[O–3-metilbütül(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]civa(II)} (AE2-Hg) kompleksi elde edildi. Kompleksin yapısı IR, elementel analiz, NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$ ) ve kütle spektroskopisi teknikleri ile aydınlatıldı.

**AE2-Hg kompleksinin element analizi** ( $\text{C}_{48}\text{H}_{72}\text{Hg}_2\text{O}_8\text{P}_4\text{S}_8$ ;  $1537,67 \text{ g.mol}^{-1}$ )

	Hesaplanan	Bulunan
% C	36,99	(36.96)
% H	4,66	(4.68 )
% S	16,46	(16.41 )

**AE2-Hg kompleksi için FT-IR spektrumu ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):** (Şekil 5.53)

IR spektrumunda ligandaki –NH piklerinin komplekste kaybolduğu görülmektedir.  $3009 \text{ cm}^{-1}$  aromatik C - H gerilmesi,  $2956$ ,  $2923$ ,  $2867$ ,  $2835 \text{ cm}^{-1}$  alifatik C - H

gerilmesi; 1591, 1492  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C = C gerilmesi; 1023  $\text{cm}^{-1}$  P – O – C gerilmesi; 646  $\text{cm}^{-1}$  P = S(I) gerilmesi; 537  $\text{cm}^{-1}$  P = S (II) gerilmesi.

#### **AE2-Hg kompleksi için kütle Spektrumu: (Şekil 5.54)**

Kompleksin molekül iyon piki gözlenmemiştir. Temel pik  $[(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{PS}_2)_2\text{O}]$  olarak gözlenmiştir. Molekülden ayrılan (fragmentasyonları) sırasıyla; LC/MS MS:  $m/z$  1269,33 ( $[\text{Hg}_2(\text{L}2)_3+\text{H}]^+$ , 1%), 803,59 ( $[\text{Hg}(\text{L}2)_2+\text{Na}]^+$ , 4%),  $m/z=$  781,12 ( $[\text{Hg}(\text{L}2)_2+\text{H}]^+$ , 4%), 391,34 ( $[(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{PS}_2)_2\text{O}]^+$ , 100%), 413,31 ( $[(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{PS}_2)_2\text{O}+\text{Na}]^+$  62%).

#### **AE2-Hg kompleksi için $^1\text{H}$ – NMR spektrumu: ( Şekil 5.55 )**

$\text{CDCl}_3$  içinde alınan fosfor etkileşimli  $^1\text{H}$  – NMR spektrumunda 7,97 ppm civarındaki pikler aromatik halkada bulunan ve fosfora göre orto konumdaki protona ait ( $\text{Ar}_{\text{orto}}$ , C-2 ve C-2' karbonlarına bağlı protonlar) olup komşu proton ( $^3J_{\text{HH}} = 8,83$  Hz) ve fosfor tarafından ( $^3J_{\text{PH}} = 14,38$  Hz) dörde yarılmıştır (ikilinin ikilisi, d.d). 6,95 ppm'deki pik aromatik halkada bulunan ve fosfora göre meta konumdaki protona ait olup ( $\text{Ar}_{\text{meta}}$ , C-3 ve C-3' karbonlarına bağlı protonlar) komşu proton ( $^3J_{\text{HH}} = 8,64$  Hz) ve fosfor ( $^4J_{\text{PH}} = 3,37$  Hz) tarafından dörde yarılmıştır (d.d). *Orto* ya da *meta* konumdaki protonlardan hangisinin yüksek alanda rezonansa geleceğini tespit etmek için  $J_{\text{PH}}$  değerlerine bakılır.  $J_{\text{PH}}$  değeri büyük olan proton fosfora göre *orto* konumundaki protonudur. Bu protona ait sinyal spektrumda daha aşağı alanda rezonans olmuştur.

Diğer aromatik halkadaki pikler;

7,26 ppm'deki pik  $\text{CDCl}_3$ 'e aittir.

4,37 ppm'deki çoklu pik O-CH<sub>2</sub>- (C-6) grubundaki protonlarına aittir. Bu pikler -CH<sub>2</sub>- (C-7) protonları tarafından üçe ve fosfor tarafından ikiye yarılarak ikilinin üçlüsü görünümünde çıkmıştır ( $^3J_{\text{HH}} = 8,69$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 13,23$  Hz).

3,84 ppm civarındaki pik -OCH<sub>3</sub> karbonuna bağlı protonlara aittir ve tekli pik olarak gözlenmiştir.

1,79 ppm'deki pikler C-8'e bağlı karbon atomuna ait olup komşu karbon atomlarına bağlı protonlar tarafından yarılarak çoklu pik olarak rezonans olmuştur ( $^3J_{HH}=6,69$  Hz).

1,66 ppm'deki pikler C-7'e bağlı protonlara ait olup komşu karbon atomuna bağlı protonlar tarafından dörtte yarılmıştır ( $^3J_{HH}=6,70$  Hz).

0,94 ppm'deki pikler C-9'e bağlı karbon atomuna ait olup komşu karbon atomuna bağlı protonlar tarafından ikiye yarılmıştır ( $^3J_{HH}=6,66$  Hz).

#### **AE2-Hg kompleksi için $^{13}C$ – NMR spektrumu : ( Şekil 5.56 )**

$CDCl_3$  içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli  $^{13}C$  – NMR spektrumunda dokuz farklı C atomuna ait pik gürölmektedir.

162,62 ppm'de gözlenen ikili pik anisoldeki aromatik C-4'e ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır ( $^4J_{PC}=3,40$  Hz).

132,12 ppm'deki ikili pik fosfora komşu C-2 ve C-2' numaralı karbon atomuna ait olup fosfor tarafından ( $^2J_{PC}=14,14$  Hz) ikiye yarılmıştır.

129,56 ve 128,33 ppm'deki pikler aromatik halkada C-1 numaralı karbon atomlarına ait olup fosfor tarafından ( $^1J_{PC}=124,11$  Hz) ikiye yarılmıştır.

113,76 ppm'deki ikili pik fosfora komşu C-3 ve C-3' numaralı karbon atomuna ait olup fosfor tarafından ( $^2J_{PC}=16,18$  Hz) ikiye yarılmıştır.

64,95 ppm 'deki ikili pik C-6'ya ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır ( $^2J_{PC}=7,29$  Hz).

55,42 ppm'de gözlenen tek pik  $-OCH_3$  (C-5 numaralı karbon atomu) karbonuna aittir.

38,81 ppm'deki pik C-7 'ye ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır ( $^3J_{PC}=8,65$ )

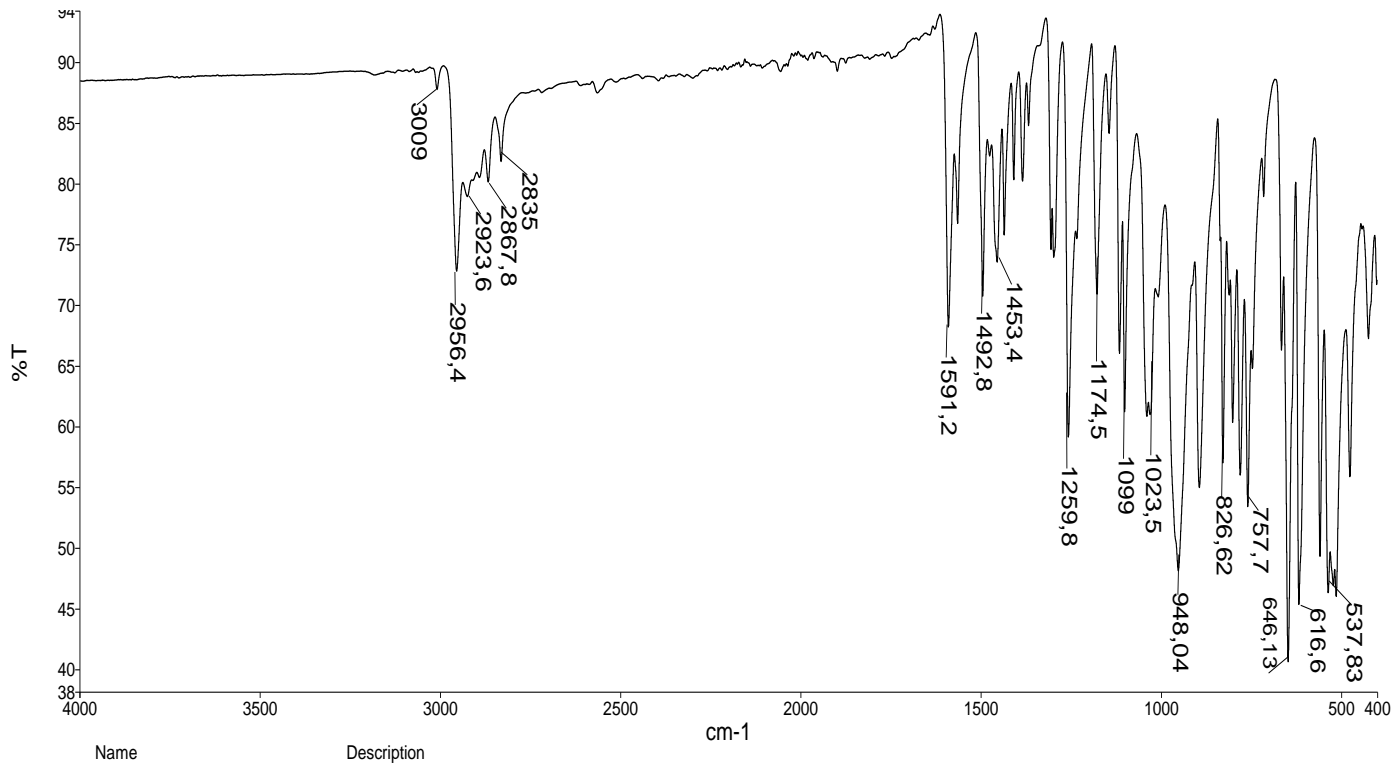
24,79 ppm'deki tek pik C-8'e aittir.

22,52 ppm'deki tek pik C-9'a aittir.

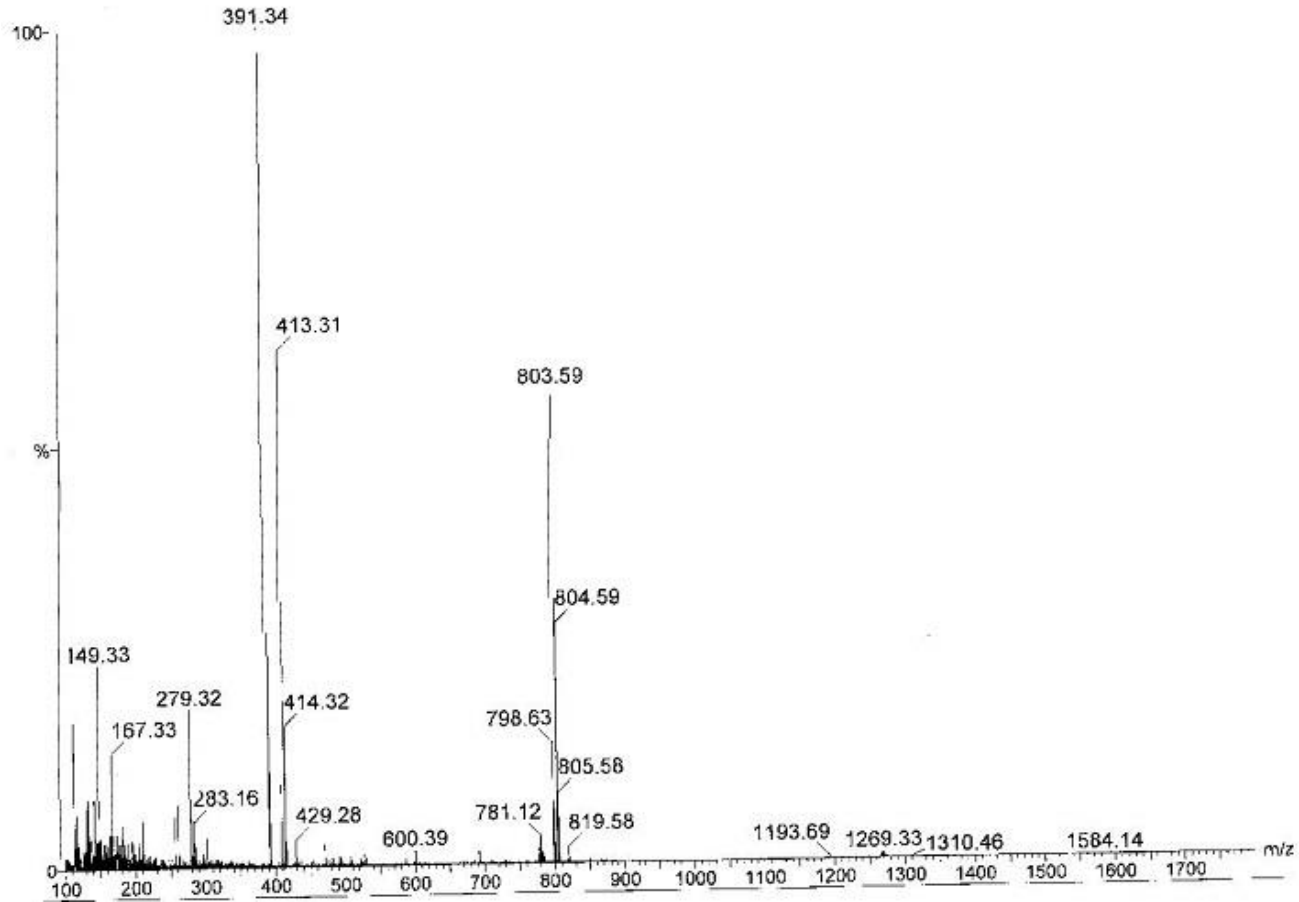


**AE2-Hg kompleksi için  $^{31}\text{P}$  – NMR spektrumu:** ( Şekil 5.57 )

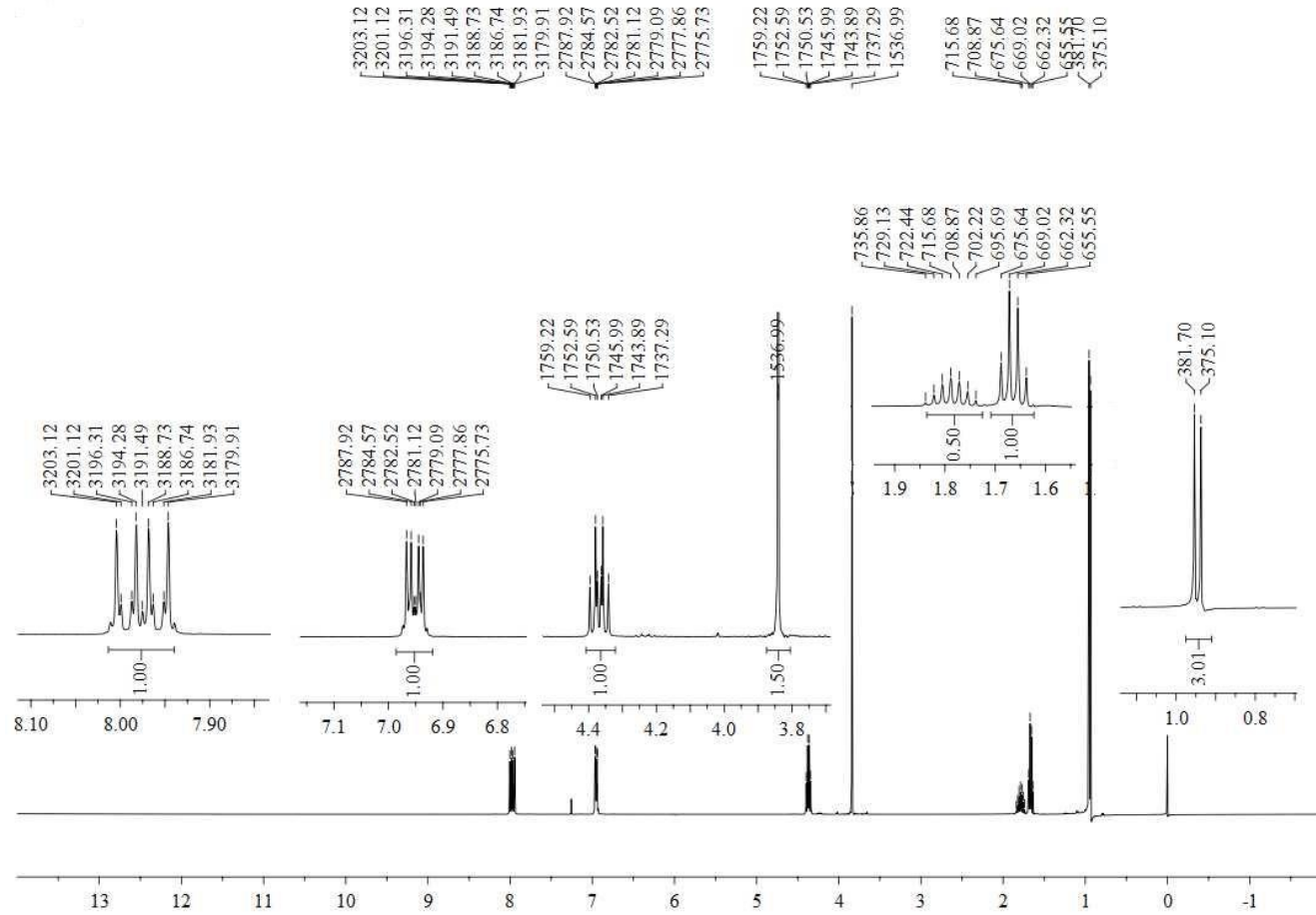
$\text{CDCl}_3$  içinde alınan proton etkileşimsiz  $^{31}\text{P}$  – NMR spektrumunda 103,30 ppm'deki tekli pik bileşikte tek tip fosfor atomunun olduğunu gösterir.



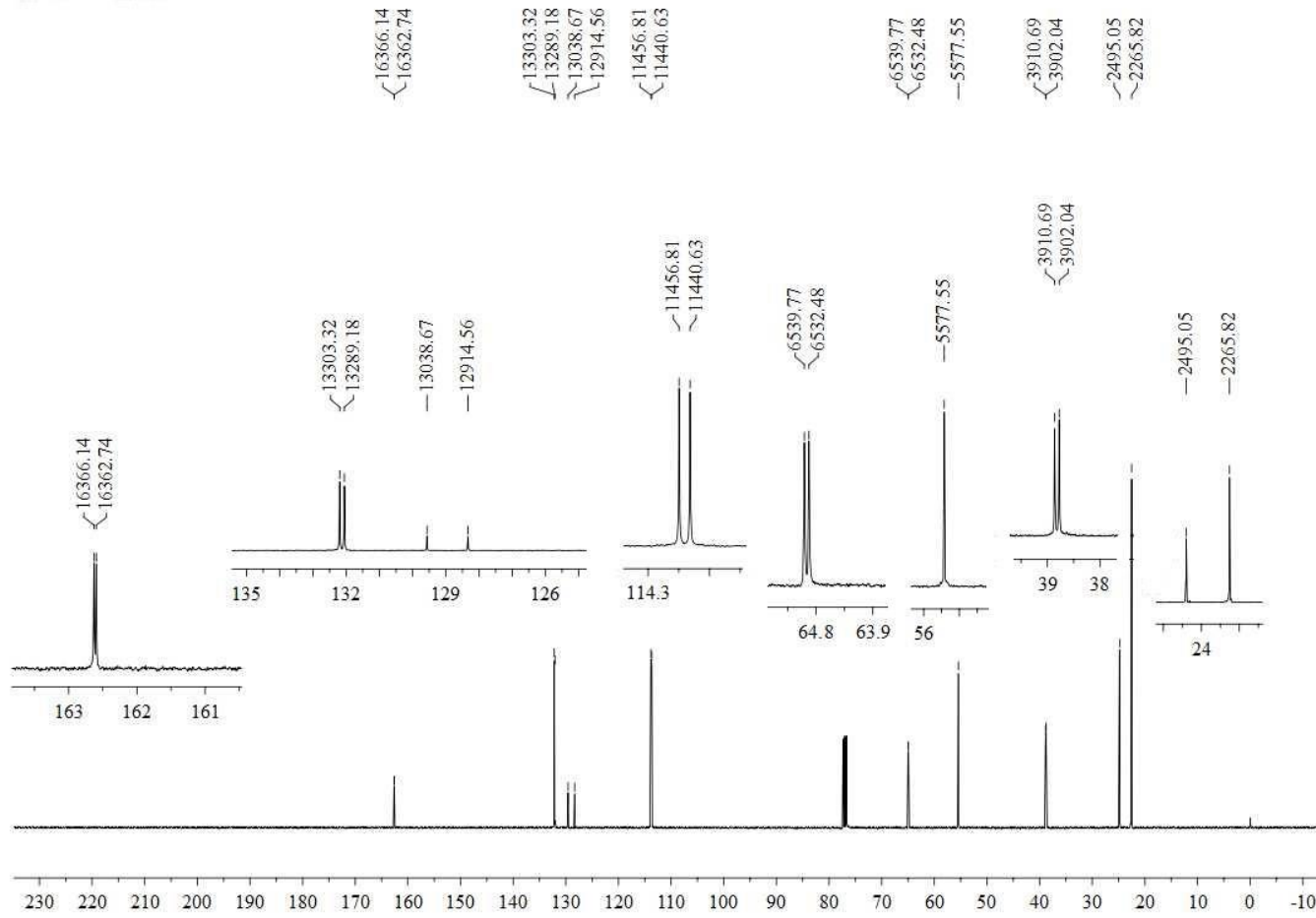
Şekil 5.53. AE2-Hg kompleksinin IR spektrumu



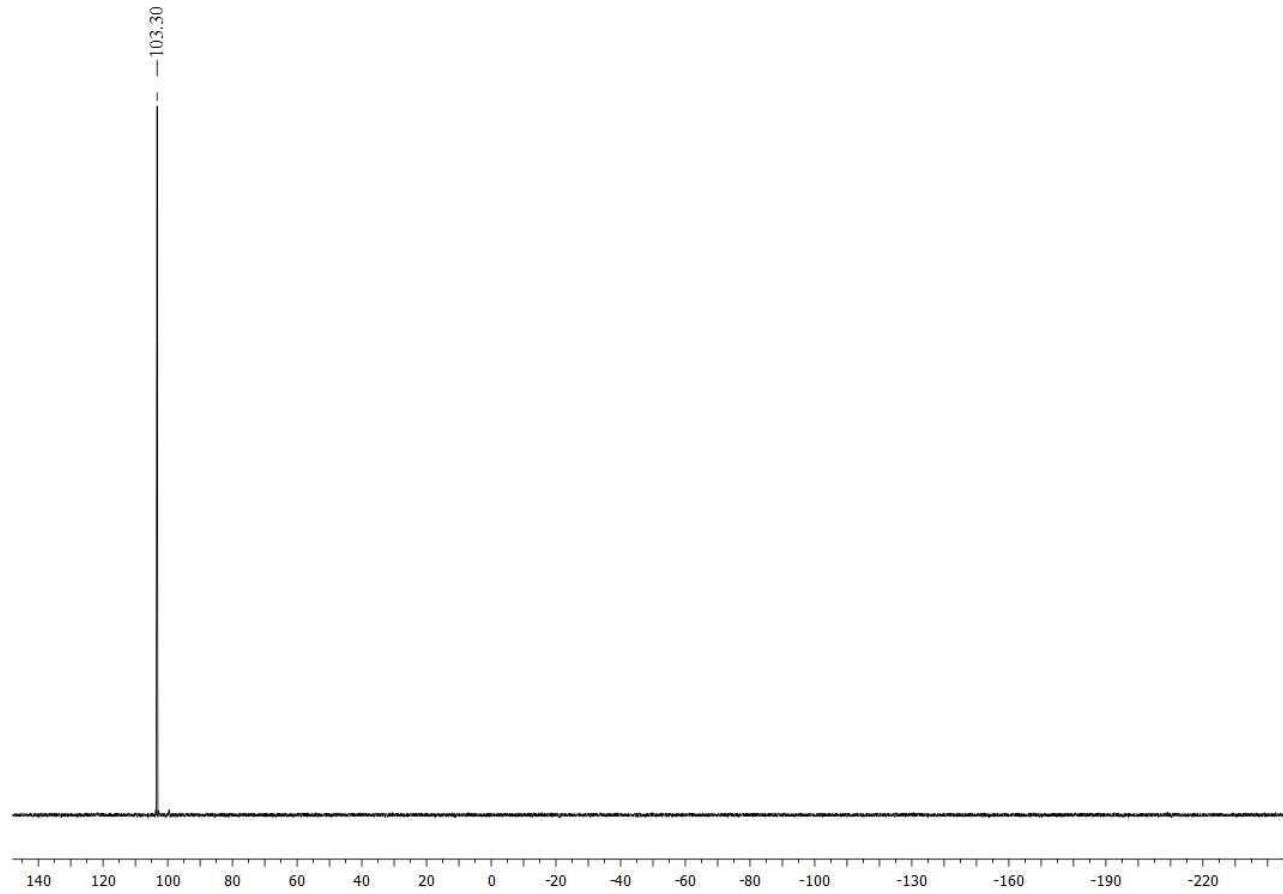
Şekil 5.54. AE2-Hg kompleksinin kütle spektrumu



Şekil 5.55. AE2-Hg kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



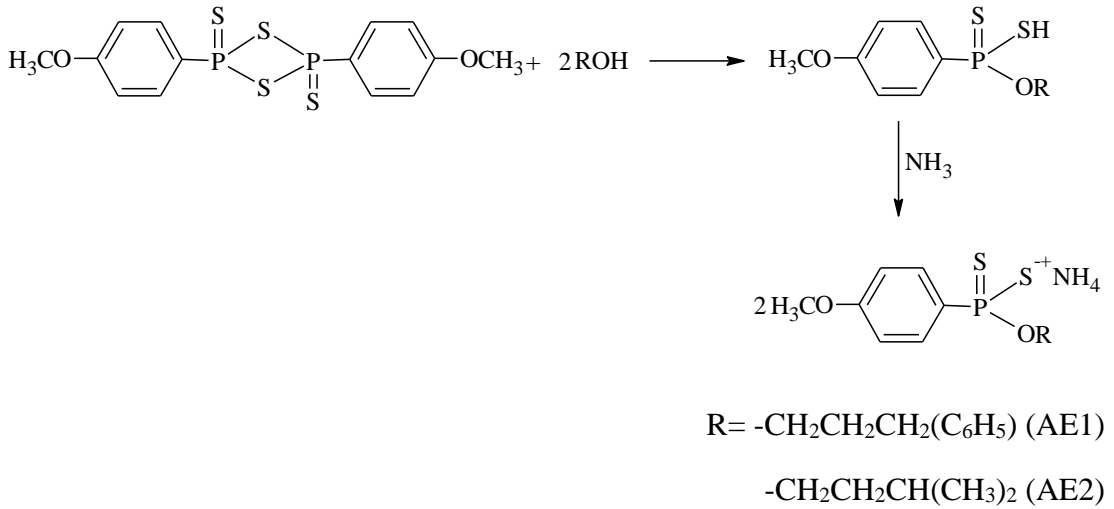
Şekil 5.56. AE2-Hg kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



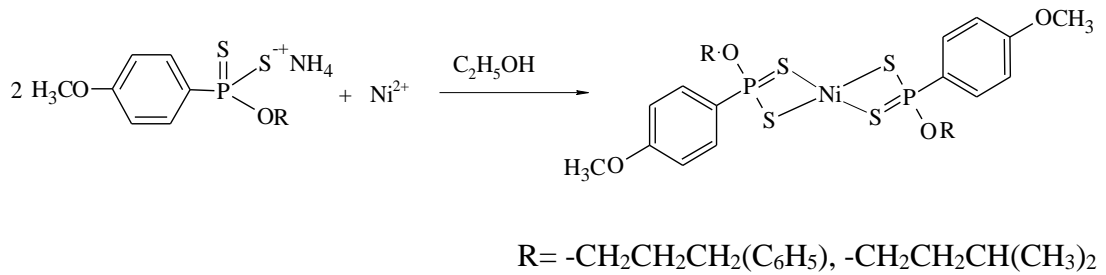
Şekil 5.57. AE2-Hg kompleksinin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu

## 6. SONUÇ

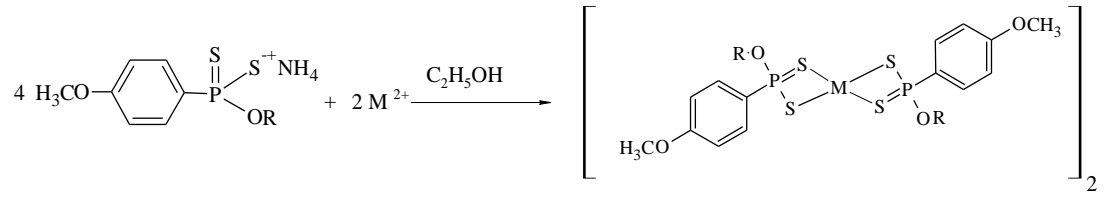
Bu çalışmada, yeni DTFOA'ler sentezleyerek bunların tuzlarından yeni kompleksler hazırlandı. DTFOA'ler, LR'nin aromatik alkol 3-fenil-1-propanol ve alifatik alkol 3-metil-bütanolle katılma reaksiyonundan elde edildi. Reaksiyon sonunda oluşan ham DTFOA'ler, kuru amonyak gazıyla muamele edilerek amonyum tuzu şeklinde izole edildi (Şekil 6.1). Ele geçen bu tuzların alkollü ortamda  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Hg}^{2+}$  metalleriyle kompleksleri hazırlandı (Şekil 6.2 ve Şekil 6.3). Ayrıca ele geçen yeni nikel komplekslerinin Lewis bazlarıyla (piridinle) yeni kompleksleri hazırlandı (Şekil 6.4). Hazırlanan bu bileşiklerin yapıları element analizi, FTIR, kütle spektroskopisi,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $^{31}\text{P-NMR}$  spektroskopisi ve bazı komplekslerin X-ışınları kristalografisi tekniği ile yapıları aydınlatıldı. Paramanyetik kompleksler için manyetik ölçümler yapıldı.



Şekil 6.1. DTFOA ve amonyum tuzu sentezi



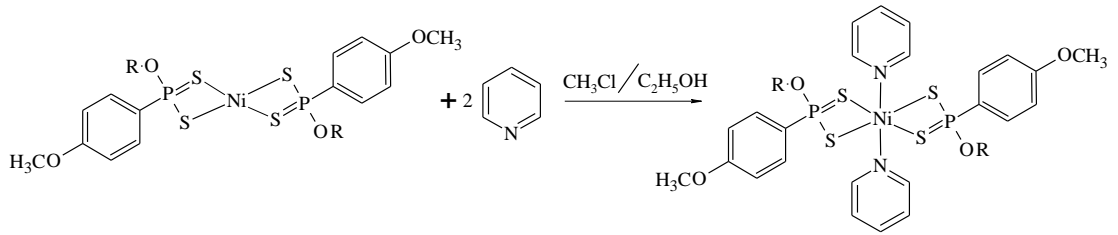
Şekil 6.2. AE1-Ni ve AE2-Ni, DTFOA komplekslerin sentezi



R = -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

M = Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>

**Şekil 6.3.** AE1 ve AE2 DTFOA komplekslerin sentezi



R = -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (AE1-NiPy)

-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (AE2-NiPy)

**Şekil 6.4.** DTFOA-Ni-Py kompleksinin sentezi

Sentezlenen DTFOA tuzları; su, alkol, aseton gibi çözücülerde çözünürken, benzen, asetik asit gibi çözücülerde az çözünmektedirler. Sentezlenen kompleksler ise kloroform, aseton gibi çözücülerde çözünürken, polar özellik taşıyan alkol, su gibi çözücülerde çözünmezler. Sentezlenen ligand ve komplekslerin; <sup>31</sup>P-NMR spektrumlarında kimyasal kaymalarına aralığında tek tip fosfor oldukları gözlenmiştir (Tablo 6.6). Bu ligand ve kompleksler <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarından, hem anisol hemde alkoksi gruplarının beklenen kimyasal kayma aralığında oldukları gözlenmiştir (Tablo 6.1, Tablo 6.2, Tablo 6.3, Tablo 6.4). Ligand ve komplekslerin IR spektrumların P-O-C gerilme titreşimleri, karakteristik ν<sub>as</sub> (PS) ve ν<sub>s</sub> (PS) gerilme titreşimleri ve ligandın N-H gerilme titreşimlerinin beklenen aralıklarda olduğu gözlenmiştir (Tablo 6.5). Paramanyetik özellik taşıyan komplekslerin (AE1-NiPy, AE2-NiPy) manyetik susseptibiliteleri ölçülerek komplekslerin beklenen yapıda (oktahedral) olduğu görülmüştür. Ayrıca bazı komplekslerin (AE2-Ni, AE2-NiPy ve AE2-Cd) X-ışınları kristalografisi tekniği ile yapıları aydınlatıldı (Tablo 6.7).



**Tablo 6.1.** Sentez edilen AE1 bileşiği ve komplekslerin <sup>1</sup>H-NMR spektrum verileri (kimyasal kayma değerleri (δ) ppm cinsinden; yarma sabitleri (J) Hz cinsinden verilmiştir.)

Bileşik	AE1	AE1-Ni	AE1-Hg	AE1-Cd
<b>Ar-H<sub>ortho</sub></b>	δ= 8,01 (dd, 2H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =13,58 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8,75	δ= 8,02 (dd, 4H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =14,03 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8.83	δ= 8,01 (dd, 8H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =14.44 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8.86	δ= 8,02 (dd, 8H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =14.52 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8.85
<b>Ar-H<sub>meta</sub></b>	δ= 6,88 (dd, 2H) <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 2,66 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8,66	δ= 7,04 (dd, 4H) <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 3.13 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8.85	δ= 7.00 (dd, 8H) <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 3.38 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8.86	δ= 6.95 (dd, 8H) <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 3.25 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8.87
<b>C11-H</b>	δ= 7,20 (t, 2H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7,33	δ= 7,32 (t, 4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7,46	δ= 7,31 (t, 8H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.44	δ= 7,27 (t, 8H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.47
<b>C12-H</b>	δ= 7,13 (t, H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,99	δ= 7,20-7,26 C-10 ve C-12 Çakışık	δ= 7,25-7,21 C-10 ve C-12 Çakışık	δ= 7,18-7,20 C-10 ve C-12 Çakışık
<b>C10-H</b>	δ= 7,04 (d, 2H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,99			
<b>OCH<sub>3</sub></b>	δ= 3,76 (s, 3H)	δ= 3,91 (s, 6H)	δ= 3,89 (s, 12H)	δ= 3,85 (s, 12H)
<b>C6-H</b>	δ= 3,74 (m, 2H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,95	δ= 4.42(m, 4H) <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 12.62 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8,98	δ= 4.42(m, 8H) <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 12.60 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 9.01	δ= 4.25 (m, 8H) <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 12.56 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 9.05
<b>C8-H</b>	δ= 2,53 (t, 2H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7,7	δ= 2,79 (t, 4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.68	δ= 2,80 (t, 8H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7,7	δ= 2,73 (t, 8H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.76
<b>C7-H</b>	δ= 1,84 (m, 2H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7,19	δ= 2,140 (m, 4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7,00	δ= 2,15 (m, 8H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7	δ= 2,05 (m, 8H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.01

**Tablo 6.2.** Sentez edilen AE2 bileşiği ve komplekslerin <sup>1</sup>H-NMR NMR spektrum verileri (Kimyasal kayma değerleri (δ) ppm cinsinden; yarma sabitleri (J) Hz cinsinden verilmiştir.)

Bileşik	AE2	AE2-Ni	AE2-Hg	AE2-Cd
<b>Ar-H<sub>ortho</sub></b>	δ= 7,88 (dd, 2H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =13,53 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8,89	δ= 8,00 (dd, 4H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =13,56 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8,55	δ= 7,97 (dd, 8H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =14,38 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8,83	δ= 8,02 (dd, 8H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =14,50 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8,81
<b>Ar-H<sub>meta</sub></b>	δ= 6,90 (dd, 2H) <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 2,73 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8,91	δ= 6,99 (d, 4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,37	δ= 6,95 (dd, 8H) <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 3,37 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8,64	δ= 6,96 (dd, 8H) <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 3,23 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8,43
<b>C6-H</b>	δ= 3,76 (m, 2H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,96 <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 8,17	δ= 4,37 (m, 4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,58 <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 14,25	δ= 4,37 (m, 8H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8,69 <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 13,23	δ= 4,26 (m, 8H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8,52 <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 13,38
<b>OCH<sub>3</sub></b>	δ= 3,71 (s, 3H)	δ= 3,85 (s, 6H)	δ= 3,84 (s, 12H)	δ= 3,86 (s, 12H)
<b>C8-H</b>	δ= 1,51 (m, H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,70	δ= 1,77 (m, 2H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,57	δ= 1,79 (m, 4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,69	δ= 1,77 (m, 4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,71
<b>C7-H</b>	δ= 1,35 (m, 2H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,78	δ= 1,65 (m, 4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,42	δ= 1,66 (m, 8H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,70	δ= 1,63 (m, 8H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,73
<b>C9-H</b>	δ= 0,68 (d, 6H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,64	δ= 0,96 (d, 12H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,76	δ= 0,94 (d, 24H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,66	δ= 0,93(d, 24H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,64

**Tablo 6.3.** Sentez edilen AE1 bileşiği ve komplekslerin  $^{13}\text{C}$ -NMR NMR spektrum verileri (Kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ) ppm cinsinden; yarma sabitleri (J) Hz cinsinden verilmiştir.)

Bileşik	AE1	AE1-Ni	AE1-Hg	AE1- Cd
<b>C4</b>	$\delta = 161,55$ (d) $J_{\text{P-C}} = 2,87$	$\delta = 162,98$	$\delta = 162,75$ (d) $^4J_{\text{P-C}} = 3,25$	$\delta = 162,62$ (d) $^4J_{\text{P-C}} = 3,13$
<b>C9</b>	$\delta = 141,52$	$\delta = 141,10$	$\delta = 141,23$	$\delta = 141,36$ (d)
<b>C1</b>	$\delta = 133,09$ ve $132,22$ (d) $^3J_{\text{P-C}} = 109,48$	$\delta = 129,03$ ve $128,11$ (d) $^3J_{\text{P-C}} = 116,49$	$\delta = 129,27$ ve $128,28$ (d) $^3J_{\text{P-C}} = 124,28$	$\delta = 129,10$ ve $128,14$ (d) $^3J_{\text{P-C}} = 121,19$
<b>Ar- C<sub>orto</sub></b>	$132,09$ (d) $^3J_{\text{P-C}} = 13,58$	$\delta = 131,64$ (d) $^3J_{\text{P-C}} = 14,72$	$\delta = 132,16$ (d) $^3J_{\text{P-C}} = 14,18$	$\delta = 132,39$ $^3J_{\text{P-C}} = 14,35$
<b>C10</b>	$\delta = 128,51$	$\delta = 128,52$	$\delta = 128,56$	$\delta = 128,53$
<b>C11</b>	$\delta = 128,81$	$\delta = 128,49$	$\delta = 128,45$	$\delta = 128,38$
<b>C12</b>	$\delta = 125,81$	$\delta = 126,05$	$\delta = 126$	$\delta = 125,89$
<b>Ar- C<sub>meta</sub></b>	$113,51$ (d) $^3J_{\text{P-C}} = 14,92$	$\delta = 114$ (d) $^3J_{\text{P-C}} = 16,22$	$\delta = 113,87$ (d) $^3J_{\text{P-C}} = 16,25$	$\delta = 113,72$ (d) $^3J_{\text{P-C}} = 16,15$
<b>C6</b>	$65,28$ (d) $^2J_{\text{P-C}} = 7,81$	$\delta = 65,74$ (d) $^2J_{\text{P-C}} = 5,68$	$\delta = 65,77$ (d) $^2J_{\text{P-C}} = 7,15$	$\delta = 65,9$ (d) $^2J_{\text{P-C}} = 7,36$
<b>C5</b>	$\delta = 55,41$	$\delta = 55,52$	$\delta = 55,48$	$\delta = 55,44$
<b>C8</b>	$\delta = 31,95$	$\delta = 32,02$	$\delta = 32,07$	$\delta = 32,06$
<b>C7</b>	$31,81$ (d) $^3J_{\text{P-C}} = 8,22$	$\delta = 31,83$ (d) $^3J_{\text{P-C}} = 7,34$	$\delta = 31,79$ $^3J_{\text{P-C}} = 8,59$	$\delta = 31,81$ (d) $^2J_{\text{P-C}} = 8,6$

**Tablo 6.4.** Sentez edilen AE2 bileşiği ve komplekslerin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum verileri (kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ) ppm cinsinden; yarma sabitleri (J) Hz cinsinden) verilmiştir.)

Bileşik	AE2	AE2-Ni	AE2-Hg	AE2-Cd
C4	$\delta = 160,88$ (d) $^4J_{\text{PC}} = 3,14$	$\delta = 162,89$ (d) $^4J_{\text{PC}} = 1,55$	$\delta = 162,62$ (d) $^4J_{\text{PC}} = 3,40$	$\delta = 162,55$ (d) $^4J_{\text{PC}} = 3,15$
C2	$\delta = 131,60$ (d) $^2J_{\text{PC}} = 13,43$	$\delta = 131,58$ (d) $^2J_{\text{PC}} = 14,57$	$\delta = 132,12$ (d) $^2J_{\text{PC}} = 14,14$	$\delta = 132,36$ (d) $^2J_{\text{PC}} = 14,3$
C1	$\delta = 134,23$ ve $133,11$ (d) $^1J_{\text{PC}} = 113,23$	$\delta = 129,17$ ve $128,02$ (d) $^1J_{\text{PC}} = 116,61$	$\delta = 129,56$ ve $128,33$ (d) $^1J_{\text{PC}} = 124,11$	$\delta = 129,26$ ve $128,29$ (d) $^1J_{\text{PC}} = 121,66$
C3	$\delta = 113,43$ (d) $^2J_{\text{PC}} = 14,91$	$\delta = 113,94$ (d) $^3J_{\text{PC}} = 16,02$	$\delta = 113,76$ (d) $^2J_{\text{PC}} = 16,18$	$\delta = 113,67$ (d) $^3J_{\text{PC}} = 16,13$
C6	$\delta = 63,98$ (d) $^2J_{\text{PC}} = 7,60$	$\delta = 64,95$ (d) $^3J_{\text{PC}} = 5,98$	$\delta = 64,95$ (d) $^2J_{\text{PC}} = 7,29$ Hz).	$\delta = 64,97$ (d) $^2J_{\text{PC}} = 7,36$
C5	$\delta = 55,53$	$\delta = 55,51$	$\delta = 55,42$	$\delta = 55,44$
C7	$\delta = 38,61$ (d) $^3J_{\text{PC}} = 8,14$	$\delta = 113,85$ (d) $^3J_{\text{PC}} = 7,58$	$\delta = 38,81$ (d) $^3J_{\text{PC}} = 8,65$	$\delta = 38,81$ (d) $^3J_{\text{PC}} = 8,68$
C8	$\delta = 24,28$	$\delta = 24,77$	$\delta = 24,79$	$\delta = 22,74$
C9	$\delta = 21,90$	$\delta = 22,51$	$\delta = 22,52$	$\delta = 22,51$

**Tablo 6.5.** Sentez edilen bileşik ve komplekslerin FTIR değerleri ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )

Bileşik	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})_{\text{aro}}$	$\nu(\text{C-H})_{\text{aliph}}$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{P-O-C})$	$\nu_{(\text{as,s})}(\text{P}=\text{S})$
<b>AE1</b>	3187	3061, 3006	2945, 2886	1595, 1498	1019	676, 560
<b>AE1-Ni</b>	-	3058, 3022	2945, 2883	1589,1495	1009	618, 547
<b>AE1-NiPy</b>	-	3094, 3064	2999	1601, 1483	1033	626, 531
<b>AE1-Cd</b>	-	3058, 3026	2958, 2886	1592, 1498	1013	650, 537
<b>AE1-Hg</b>	-	3064, 3022	2956, 2884	1591, 1499	1003	646, 531
<b>AE2</b>	3168	3058, 3026	2954, 2867	1592, 1495	1019	679, 556
<b>AE2-Ni</b>	-	-	2963, 2926	1591, 1499	1026	646, 521
<b>AE2-NiPy</b>	-	3068, 3018	2956, 2930	1594, 1499	1026	636, 554
<b>AE2-Cd</b>	-	3009	2953, 2923	1591,1496	1026	646-537
<b>AE2-Hg</b>	-	3009	2956, 2923	1591, 1492	1023	646, 537

**Tablo 6.6.** Sentezlenen bileşiklerin  $^{31}\text{P}$ -NMR kayma değerleri ( $\delta$ , ppm)

Bileşik	$^{31}\text{P}$ -NMR
<b>AE1</b>	105,07
<b>AE1-Ni</b>	101,29
<b>AE1-NiPy</b>	-
<b>AE1-Cd</b>	105,70
<b>AE1-Hg</b>	103,53
<b>AE2</b>	104,149
<b>AE2-Ni</b>	100,70
<b>AE2-NiPy</b>	-
<b>AE2-Cd</b>	104,96
<b>AE2-Hg</b>	103,30

**Tablo 6.7.** X-Işınları kristalografisiyle yapısı aydınlatılmış kompleksler için kristal ve deneysel veriler

	AE2-Ni	AE2-NiPy	AE2-Cd
Formül	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> Ni O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> Ni O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>72</sub> Cd <sub>2</sub> O <sub>8</sub> P <sub>4</sub> S <sub>8</sub>
Formül Ağırlığı	637,44	795,64	1382,32 (1285.62)
Kristal Sistemi	Monoklinik	Triklinik	Monoklinik
Uzay Grubu (no.)	P2 <sub>1</sub> /n	P-1	P2 <sub>1</sub> /c
a	7.7379(6)Å	9.5155(3)Å	10.3595(6) Å
b	29.308(2)Å	13.3323(5)Å	26.7074(18) Å
c	19.7671(15)Å	15.5765(5)Å	12.2239(6) Å
$\alpha$ /°	90.00	86.157(2)	90.00
$\beta$ /°	95.161(3)	87.328(2)2	119.352(4)
$\gamma$ /°	90.00	80.305(2)	90.00
Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> )	4464.6(6)	1942.23(11)	2947.9(3)
Z	6	2	2
$\rho_{\text{calc}}$ mg/mm <sup>3</sup>	1.422	1.360	1.448
m/mm <sup>-1</sup>	4.811	0.835	9.827
T (K)	296(2)	293(2)	0.965
Renk	menekşe	Yeşil	296(2)
Işın Kaynağı	-	-	beyaz
$\theta_{\text{min}} - \theta_{\text{max}}$ (derece)	-	-	-
Soğurulma Düzeltmesi	-	-	-
F(000)	2004.0	836.0	-
İndeks Aralıkları	-9 ≤ h ≤ 9	-11 ≤ h ≤ 11,	1248.0
Kristal boyutu (mm <sup>3</sup> )	-35 ≤ k ≤ 30	-12 ≤ k ≤ 16,	2.6 – 26.3
Veri toplama aralığı	-23 ≤ l ≤ 23	-18 ≤ l ≤ 18,	0.04 × 0.04 × 0.04
R [F <sup>2</sup> >2σ(F <sup>2</sup> )]	0.21 × 0.18 × 0.1	-	-12 ≤ h ≤ 12
R <sub>w</sub> (F <sup>2</sup> )	5.4 to 138.78°	2.62 to 51.1°	-30 ≤ k ≤ 32
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	R <sub>1</sub> =0.0407, wR <sub>2</sub> =0.10471.109	R <sub>1</sub> = 0.0498, wR <sub>2</sub> = 0.1508	-14 ≤ l ≤ 14
Toplanan yansımalar	R <sub>1</sub> = 0.0458, wR <sub>2</sub> = 0.1099	R <sub>1</sub> = 0.0507, wR <sub>2</sub> = 0.1520	6.62 to 142.56°
Aritılmış Parametre sayısı	1.109+	1.040	R <sub>1</sub> = 0.1319, wR <sub>2</sub> = 0.3704
Yansıma Sayısı	222227	74254	R <sub>1</sub> = 0.1456, wR <sub>2</sub> = 0.3812
Aritımdakullanılan Yansıma Sayısı	484	427	1.617
( $\Delta\rho$ ) <sub>max</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	8362	7197	38779
( $\Delta\rho$ ) <sub>min</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	0.56	0.65	316
	-0.34	-1.31	7.36
			-3.41

## KAYNAKLAR

1. Kosolapoff, G.M., Organophosphorus Compounds, 172, London ,1950.
2. Van ZYL, W.E., Staples, R., Facler, J.P., Dinuclear gold(I) dithiophosphonate complexes: formation, structure and reactivity, Inorganic Chem. Com., 1, 51-54, 1998.
3. Kotynski, A., Kudzin, Z.H., Ciesielski, W., Analysis of organophosphorus compounds. 1. Application of Iodine –azide reaction for detection of thiophosphoroorganic compounds in thin-layer chromatography, Acta Universitatis Lodziensis Follia Chimica,13, 135-141, 2004.
4. Gray, I.P., et al., Synthesis and structure of  $[An(OR)PS_2]^-$  complexes, Dalton Trans 2477-2486, 2004.
5. Walker, B. J., Organophosphorus Chemistry, 10-13, London, 1972.
6. Bacon, W.E., Halogenation of pentavalent-phosphorus compounds-polyvalent metal halide complexes with polyhalomethanes, US patent 3 305 570, february 21, 1967.
7. Michaelis, A., La Coste, W., Ueber Phenoxyldiphenylphosphin und einige seiner derivate, Berichte , 18, 2109-2118, 1885.
8. Guichard, Fr., Ueber die Chlorphosphine der alihatischen Reihe. Ber.dtsch.Chem.Ges., 32, 1572 – 1581, 1899.
9. Malatesta, L., Pizzotti, R., The reaction between phosphorus pentasulfide and Grignard compounds, Gazz. Chim. Italy. 76, 167-181, 1947.
10. Mckenna, C.E. Li, Z.-M. Ju, J. –Y. Pham, P.- T.T. Kilkuskie, R. Loo, T. L. Straw, J. Simple and Conjugate Bifunctional Thiophosphonates: Synthesis and Potential as Anti-Viral Agents. Phosphorous, Sulfur and Silicon, 74, 469-470, 1993.
11. Armstrong, D.J., Fukuto,T.R., Synthesis, Resolution and Toxicological Properties of Chiral Isomers of O,S-Dimethyl and –Diethyl Ethylphosphonothioate, J. Agr. Food.Chem.,35, 500 – 503, 1987.
12. Wustner, D.A., Fukuto, T.R., Stereoselektivty in Cholinesterase İnhibition, Toxicity and Plant Systematic Activity by the Optical Isomers of O-2-butyl S-2-(Ethylthio)ethyl Ethylphosphonothioate. J. Agr. Ffood.Chem., 21, (5), 756 – 761, 1973.
13. Holiday, E. R., Philpot, S. L., Stocken, L. A., Sodium Ethanemonothiophosphonate. A Weak Antidote to Mustard Gas,47, 637-639,1950.

14. Kotynski, A., Kudzin, Z.H., Ciesielski, W., Analysis of organophosphorus compounds. 1. Application of Iodine–azide reaction for detection of thiophosphoroorganic compounds in thin-layer chromatography”. *Acta Universitatis Lodzensis Folia Chimica.*,13, 135-141, 2004.
15. Byrom, C., et al., Synthesis and X-ray single crystal structures of bis(diisobutyldithiophosphinato) cadmium(II) or zinc (II): potential single-source precursors for II/IV materials, *Polyhedron*, 19, 211-215, 2000.
16. Thomas, L.C., *The Identification of Functional Groups in Organophosphorus Compounds*. Academic Pres., 119s. London – New York – San Francisco, 1974.
17. Wasson, J. R., Woltermann, G. M., Stoklosa, H.J., Transition Metal Dithioand Diselenophosphate Complexes, *Fortschritte der Chemischen Forschung.*, 35, 65-129, 1973.
18. Gercu, R., et al., The Infrared Spectra of Methyl (O-Methyl)Dithiophosphonic Acid, Multiplicity of Some Bands Due to Different Conformers, 218, 111-116, 1990.
19. Van ZYL, W.E., Facler, J.P., A General and Convenient Route to Dithiophosphonate salt Derivatives, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and Related Elements*, 167, 117-132, 2000.
20. Karakuş, M., Yılmaz, H., E. Bulak., Synthesis and Characterization of Zn(II) and Cd(II) Complexes With Bisdithiophosphonates, *Russia Journal of Coordination Chemistry*, Vol. 31(5 ), 316-321, 2005.
21. Karakuş, M., Yılmaz, H., Synthesis and Characterization of Ni(II), Zn(II) and Cd(II) Complexes With Bisdithiophosphonates Derivatives, *Russia Journal of Coordination Chemistry* , 32(6 ), 437-443, 2006.
22. Karakus, Mehmet., et al., Bis{ $\mu$ -[O-cyclopentyl(4-methoxyphenyl) dithiophosphonato]1 $\kappa$ :S,2 $\kappa$ :S[O-cyclopentyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphonato]-1 $\kappa$ 2S,S}dicadmium(II), *Appl. Organometal. Chem.*, 18, 141–142, 2004.
23. Özcan, Y., et al., trans-bis[O-2,4-di-tert-butylphenyl(4-methoxyphenyl) dithiophosphonato- $\kappa^2$ SS'] nickel(II) ,*Acta Cryst.*, 58, 388-389, 2002.
24. Sağlam, E.G., et al., synthesis and spectroscopic characterization of novel aryl-dithiofluorophosphonate derivatives and X-ray studies of [(4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(F)P(S)S<sup>-</sup>] [PH<sub>4</sub>P<sup>+</sup>], *Phosphorus, Sulfur, and Silicon.*, 187,1339–1346, 2012.
25. Sağlam, E.G., et al., synthesis and spectroscopic characterization and X-ray single crystal structures of trans-bis[4- methoxyphenyl (3-methylbutyl) dithiophosphinato] nickel(II) and bis[4- methoxyphenyl (3-methylbutyl) dithiophosphinato] cobalt(II) complexes, *Transition Met Chem*, 35, 399-405, 2010.



26. Hong-Lei Liu., et al., Four novel sulfur-rich complexes: syntheses, crystal structures of three nickel (II) and one cobalt (II) complex with derivatives of Lawesson's Reagent, *polyhedron* 23, 1799-1804, 2004.
27. Kinnear, A.M., Perren, E.A., Formation of Organo – phosphorus Compounds by the Reaction of Alkyl Chlorides with Phosphorus Trichloride in the Presence of Aluminium Chloride. *J. Chem. Soc.*, 3437 – 3445, 1952.
28. Newallis, P.E., Chupp, J.P., Groenweghe, C.D., Thionophosphine Sulfides. I. Preparation and Use in the Friedel-Crafts Reaction, *Journal of the Organic Chem.*, 27, 3829-3831, 1962.
29. Fild, M., et al., Synthesis and Properties of Organogermanium and Organotin Dithiophosphonate Complexes; Crystal Structures of  $(C_6H_5)_2Sn(Cl)[(p-MeOC_6H_4)(EtO)PS_2-S, S']$ ,  $Me_2Sn[(p-MeOC_6H_4)(MeO)PS_2-S]_2$ ,  $Me_2Sn[(p-MeOC_6H_4)(iPrO)PS_2-S]_2$ , and  $Me_2Ge\{[(C_6H_5)_3SiO](p-MeOC_6H_4)PS_2-S\}_2$ , *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 182:2283–2310, 2007.
30. Foreman, M.R.SJ., Slawin, A. M. Z., Woollins, J. D., 2,4-Diferrocenyl-1,3-dithiadiphosphonate 2,4-disulfide; structure and reactions With catechols and  $[PtCl_2(PR_3)_2]$  (R: Et or Bu<sup>n</sup>). *J.Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3653-3657, 1996.
31. Karakus, M., Synthesis and Characterization of Novel Organothiophosphorus Compounds: X-ray Crystal Structure of  $H_3COC_6H_4P(OC_2H_4S)(S)$  Synthesized by a New Method, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 632, 1549-1553, 2006.
32. Hernandez-Galindo, M. C., et al., 2D hydrogen bond networks in the crystals of  $[(NH_4 -H_2O)_2][(RO)(Fc)P(S)_2]_2$  (R = 3-(BzO)-Bz, 4-(n-Bu)-Bz, Bz = benzyl), *Journal of Organometallic Chemistry* , 692, 5295–5302, 2007.
33. Gataulina, A. R., et al., Complexes of podand-containing bis(dithiophosphonate) ligands with cobalt(II), nickel(II) and cadmium(II): recognition of  $CH_2Cl_2$  Transition Met. *Chem.*, 33, 921–924, 2008.
34. Ma, Qing., et al., Dinuclear ruthenium complexes containing tripodal dithiophosphonate ligands, *Inorganica Chimica Acta*, 378, 148–153, 2011.
35. Aragoni, M. C., et al., Ring-Opening of Lawesson's Reagent: New Syntheses of Phosphono- and Amidophosphono-Dithioato Complexes-Structural and CP-MAS <sup>31</sup>P-NMR Characterization of  $[p-CH_3OPh(X)PS_2]_2M$  (X=MeO, iPrNH; M= Ni<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup>, and Pt<sup>II</sup>, *Eur.J.Inorg.Chem.*, 2239-2244, 2000.
36. Arca, M., et al., New perspectives in phosphonodithioate coordination chemistry. Synthesis and X-ray crystal structure of trans-bis-[O-ethyl-(4-methoxyphenyl)phosphonodithioato] nickel(II), *Inorganica Chimica Acta.*, 262, 81–84, 1997.
37. Sanchez, G., et al., Organometallic nickel(II) complexes with dithiophosphate, dithiophosphonate and monothiophosphonate ligands, *Inorganica Chimica Acta*, 357, 677–683, 2004.

38. Chakravarty, M., et al., Synthesis and metal coordination chemistry of (phenyl)(pyridin-2-ylmethyl)phosphinodithioic acid, [2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N]CH<sub>2</sub>P(S)(SH) (Ph) ], Polyhedron, 33, 327–335, 2012.
39. Sağlam, E.G., Yılmaz, H., Dal, H., Hökelek T., Synthesis and spektroskopik Characterizations of Novel Ni(II) and Co(II) Dithiophosphinate Complexes, and X-ray studies on the Ni(II) Kompleks, Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem., 187, 213-224, 2012.

## ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Doğubayazıt'ta doğan ahmet EBİNÇ, orta öğrenimini Doğubayazıt'ta Kurtuluş İlköğretim Okulunda ve lise öğrenimini Bahçelievler Kocasinan Lisesinde tamamlamıştır. 2007 yılında kazandığı Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2011 yılında başarıyla mezun olmuştur.

2011 yılında yüksek lisans eğitimine Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başlamıştır. Yrd.Doç.Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM danışmanlığında hazırladığı “Tiyo-fosfor Grubu Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması” başlıklı teziyle 2014 yılında mezun olmuştur.

### İletişim Bilgileri

Adres: Merkez/Yozgat

Telefon: (0546) 612 72 50

E-posta: ahmetbazid@hotmail.com