

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

**Yüksek Lisans Tezi**

**1,3,2,4 DİTİYAFOSFETAN-2,4 DİSÜLFÜR'LERİN  
KATILMA REAKSİYONLARI ÜRÜNLERİNİN SENTEZİ  
VE YAPILARININ AYDINLATILMASI**

**Özgür TUTSAK**

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

**YOZGAT 2017**



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

**Yüksek Lisans Tezi**

**1,3,2,4 DİTİYAFOSFETAN-2,4 DİSÜLFÜR'LERİN  
KATILMA REAKSİYONLARI ÜRÜNLERİNİN SENTEZİ  
VE YAPILARININ AYDINLATILMASI**

**Özgür TUTSAK**

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

**Bu tez, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)  
tarafından 114Z091 nolu projesiyle desteklenmiştir.**

**YOZGAT 2017**

T.C.  
BOZOK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TEZ ONAYI**

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 70110114003 numaralı öğrencisi Özgür TUTSAK'ın hazırladığı “1,3,2,4 Ditiyafosfetan-2,4 Disülfür’lerin Katılma Reaksiyonları Ürünlerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması” başlıklı Yüksek Lisans tezi ile ilgili Tez Savunma Sınavı, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 23/05/2017 Salı günü saat 14:00’da yapılmış, tezin onayına oy birliği / oy çokluğu ile karar verilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Zeynel KILIÇ

Üye : Prof. Dr. Mustafa HAYVALI

Üye : Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM

**ONAY:**

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 30.05./2017 tarih ve 15.. sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Fuat KÖKSAL  
Müdür

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<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>viii</b>
<b>KISALTMALAR LİSTESİ</b> .....	<b>xvi</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER</b> .....	<b>7</b>
2.1. 1,3,2,4 Ditiyafosfetan 2,4 Disülfür Türevleri ve Ditiyofosfonik Asitler'in Tarihsel Gelişimi.....	7
2.2. 1,3,2,4 Ditiyafosfetan 2,4 Disülfür'lere Genel Bir Bakış.....	8
2.3. Ditiyofosfonik Asitlerin Kullanım Alanları .....	12
2.4. Ditiyo-Organofosfor Bileşiklerinin Teşhis Teknikleri .....	13
2.4.1. İnce Tabaka Kromatografisi ile Teşhis Teknikleri .....	13
2.4.2. İnfrared Spektroskopisi ile Teşhis Teknikleri.....	13
2.4.3. Nükleer Manyetik Spektroskopisi (NMR) ile Teşhis Teknikleri.....	15
2.4.3.1. <sup>31</sup> P-NMR Kimyasal Kayma Değerleri .....	16
2.4.3.2. <sup>1</sup> H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri .....	17
2.4.3.3. <sup>13</sup> C-NMR Kimyasal Kayma Değerleri.....	20
2.4.4. X-Işınları Kırınım Metresi ile Teşhis Teknikleri.....	21
2.5. 1,3,2,4 Ditiyafosfetan 2,4 Disülfür'lerin Elde Ediliş Yöntemleri .....	28
2.6. 1,3,2,4 Ditiyafosfetan 2,4 Disülfür Türevlerinin Nükleofillerle Reaksiyonu ....	29
2.6.1. Grignard Reaktifi ile Reaksiyonu .....	29
2.6.2. Ketonlarla Reaksiyonu .....	30
2.6.3. Ester ve Laktonlar ile Reaksiyonu .....	30
2.6.4. Tiyollerle Reaksiyonu .....	31
2.6.5. Amidlerle Reaksiyonu .....	31
2.6.6. Halkalaşma Reaksiyonu .....	31
2.6.7. KF ile Reaksiyonu.....	32
2.6.8. Alkollerle Reaksiyonu .....	33

2.6.9. 1,3,2,4-Ditiyafosfetan 2,4 Disülfürlerinin Nükleofillerle Reaksiyonundan Elde Edilen Ürünlerin Metal Kompleksleri .....	38
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	45
3.1. Materyal.....	45
3.1.1. Kimyasal Maddeler .....	45
3.1.2. Çözücüler .....	45
3.1.3. Kullanılan Cihazlar .....	46
3.2. Yöntem .....	47
3.2.1. Ferrosenil Ditiyofosfonik Asitler (Fc-DTFOA) ve Tuzlarının Sentezi .....	47
3.2.2. Ferrosenil Ditiyofosfonik Asitlerinden Yeni Nikel Komplekslerinin (Fc-DTFOA) Sentezi: $[\text{Ni}(\text{FcLn})_2]$ .....	48
3.2.3. Ferrosenil Ditiyofosfonik Asitlerin Yeni Dimerik Komplekslerinin Sentezi; $[\text{M}_2(\mu\text{-FcLn})_2(\text{FcLn})_2]$ , M= Cd, Hg .....	49
3.2.4. Piridino Fc-DTFOA-Nikel(II) Komplekslerinin Sentezi $[\text{Ni}(\text{FcLn})_2(\text{py})_2]$ ..	50
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b> .....	51
4.1. Ferrosenil Ditiyofosfonik Asit Türevlerinin Sentezi.....	51
4.1.1. Amonyum O-3-fenil-1-propil(ferrosenil)ditiyofosfonat (FcL1).....	51
4.1.2. Amonyum O-1-fenil-1-propil(ferrosenil)ditiyofosfonat (FcL2).....	51
4.1.3. Amonyum O-3-metil-1-bütül(ferrosenil)ditiyofosfonat (FcL3) .....	51
4.1.4. Amonyum O-3-pentil(ferrosenil)ditiyofosfonat (FcL4) .....	52
4.2. Ferrosenil Ditiyofosfonik Asit Komplekslerinin Hazırlanması .....	52
4.2.1. Trans-[O-3-Fenil-1-propil(ferrosenil) ditiyofosfonato] nikel(II) $([\text{Ni}(\text{FcL1})_2])$ .....	52
4.2.2. {Bispiridin-bis-[O-3-Fenil-1-propil(ferrosenil) ditiyofosfonato]} nikel(II) $([\text{Ni}(\text{FcL1})_2(\text{Py})_2])$ .....	52
4.2.3. Tetrakis-[O-3-Fenil-1-propil (ferrosenil) ditiyofosfonato] kadmiyum(II) $([\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL1})_2(\text{FcL1})_2])$ .....	53
4.2.4. Tetrakis-[O-3-Fenil-1-propil (ferrosenil) ditiyofosfonato] civa(II) $([\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL1})_2(\text{FcL1})_2])$ .....	53
4.2.5. Trans-[O-1-fenil-1-propil (ferrosenil) ditiyofosfonato] nikel(II) $([\text{Ni}(\text{FcL2})_2])$ .....	53

4.2.6. {Bispiridin–bis-[O-1-fenil-1-propil (ferrosenil) ditiyofosfonato]} nikel(II) ([Ni(FcL2) <sub>2</sub> (Py) <sub>2</sub> ]) .....	53
4.2.7. Tetrakis-[O-1-fenil-1-propil (ferrosenil) ditiyofosfonato] kadmiyum(II) ([Cd <sub>2</sub> (μ-FcL2) <sub>2</sub> (FcL2) <sub>2</sub> ]) .....	54
4.2.8. Tetrakis-[O-1-fenil-1-propil (ferrosenil) ditiyofosfonato] Civa (II) ([Hg <sub>2</sub> (μ-FcL2) <sub>2</sub> (FcL2) <sub>2</sub> ]) .....	54
4.2.9. Trans-[O-3-metil-1-bütül (ferrosenil) ditiyofosfonato] nikel(II) ([Ni(FcL3) <sub>2</sub> ]) .....	54
4.2.10. {Bispiridin–bis-[-[O-3-metil-1-bütül(ferrosenil)ditiyofosfonato]} nikel(II) ([Ni(FcL3) <sub>2</sub> (Py) <sub>2</sub> ]) .....	54
4.2.11. Tetrakis-[O-3-metil-1-bütül (ferrosenil) ditiyofosfonato] kadmiyum (II) ([Cd <sub>2</sub> (μ-FcL3) <sub>2</sub> (FcL3) <sub>2</sub> ]) .....	55
4.2.12. Tetrakis-[O-3-metil-1-bütül (ferrosenil) ditiyofosfonato] Civa(II) ([Hg <sub>2</sub> (μ-FcL3) <sub>2</sub> (FcL3) <sub>2</sub> ]) .....	55
4.2.13. Trans-[O-3-pentil(ferrosenil) ditiyofosfonato] nikel(II) ([Ni(FcL4) <sub>2</sub> ]) .....	55
4.2.14. {Bispiridin–bis-[O-3-pentil (ferrosenil) ditiyofosfonato]} nikel(II) ([Ni(FcL4) <sub>2</sub> (Py) <sub>2</sub> ]) .....	55
4.2.15. Tetrakis-[O-3-pentil(ferrosenil) ditiyofosfonato] kadmiyum (II) ([Cd <sub>2</sub> (μ-FcL4) <sub>2</sub> (FcL4) <sub>2</sub> ]) .....	56
4.2.16. Tetrakis-[O-3-pentil(ferrosenil) ditiyofosfonato] Civa (II) ([Hg <sub>2</sub> (μ-FcL4) <sub>2</sub> (FcL4) <sub>2</sub> ]) .....	56
<b>5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA</b> .....	<b>57</b>
5.1. YAPILARIN AYDINLATILMASI .....	58
5.1.1. FcLn serisine ait IR ve Raman Spektrum Verileri .....	58
5.1.2. FcLn Serisi Kütle Spektrum Değerlendirilmesi .....	118
5.1.3. FcLn Serisi NMR Spektrum Verileri .....	140
5.1.4. FcL1 Serisi <sup>1</sup> H-NMR Spektrum Verileri .....	141
5.1.5. FcL2 Serisi <sup>1</sup> H-NMR Spektrum Verileri .....	148
5.1.6. FcL3 Serisi <sup>1</sup> H-NMR Spektrum Verileri .....	155
5.1.7. FcL4 Serisi <sup>1</sup> H-NMR Spektrum Verileri .....	162
5.1.8. FcLn Serisi <sup>13</sup> C-NMR Spektrum Verileri .....	169
5.1.9. FcL1 Serisi <sup>13</sup> C-NMR Spektrum Verileri .....	169

5.1.10. FcL2 Serisi <sup>13</sup> C-NMR Spektrum Verileri.....	175
5.1.11. FcL3 Serisi <sup>13</sup> C-NMR Spektrum Verileri.....	182
5.1.12. FcL4 Serisi <sup>13</sup> C-NMR Spektrum Verileri.....	188
5.1.13. FcLn Serisinin <sup>31</sup> P-NMR Spektrum Verileri.....	194
5.1.14. [Ni(FcL3) <sub>2</sub> ] Kompleksinin X-Işını Kırınım Metresi Yapı Analizi .....	212
5.1.15. [Ni(FcL3) <sub>2</sub> ] Kompleksinin Ortep Diyagramı.....	214
<b>6. BULGULAR</b> .....	<b>215</b>
<b>7. SONUÇLAR</b> .....	<b>222</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>224</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>229</b>



# 1,3,2,4 DİTİYAFOSFETAN-2,4 DİSÜLFÜR'LERİN KATILMA REAKSİYONLARI ÜRÜNLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Özgür TUTSAK

Bozok Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi

2017; Sayfa 229

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM

## ÖZET

Bu çalışmada ferrosenil ditiyofosfonik asitlerin (Fc(RO)P(S)S<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; R= -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), FcL1; R= -CH-(Ph)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), FcL2; R= -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, FcL3; R= -CH-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, FcL4) amonyum tuzları ve bu tuzların metal katyonları ile kompleksleri elde edildi ([M(Fc(RO)P(S)S)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, n= 1, M= Ni<sup>2+</sup>; n= 2, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>; R= -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), [Ni(FcL1)<sub>2</sub>]; R= -CH-(Ph)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), [Ni(FcL2)<sub>2</sub>]; R= -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, [Ni(FcL3)<sub>2</sub>]; R= -CH-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, [Ni(FcL4)<sub>2</sub>]). Yeni ferrosenil Ditiyofosfonik asitler, Ferrosenil Lawesson reaktifinin alkollerle reaksiyonundan sentezlendi. Bu asitlerden amonyum tuzları izole elde edildi. Amonyum tuzlarından dört koordinasyonlu yeni kare düzlem nikel kompleksleri sentezlendi. Nikel komplekslerinden ayrıca piridin (Py) ile yeni oktahedral (altı koordinasyonlu) kompleksleri sentezlendi ([Ni(Fc(RO)P(S)S)<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>]; [Ni(FcL1)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>], [Ni(FcL2)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>], [Ni(FcL3)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>] ve [Ni(FcL4)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>]).

Ferrosenil ditiyofosfonik asit tuzlarının ve komplekslerinin yapıları element analizi, MS, FT-IR, Raman spektroskopisiyle beraber ayrıca <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P-NMR analiz tekniği ile aydınlatıldı. [Ni(FcL3)<sub>2</sub>] kompleksinin yapısı X-ışınları kırınım metresiyle aydınlatıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Ferrosenilditiyofosfonat, Ferrosenilditiyofosfonat kompleksleri, heterobimetalic kompleks, Ferrosenil Lawesson Reaktifi, Lawesson Reaktifi.

**Bu tez, TÜBİTAK tarafından 114Z091 kodu ile desteklenmiştir.**

**SYNTHESIS AND STRUCTURAL INVESTIGATION OF ADDITION  
REACTION'S YIELDS OF 1,3,2,4-DITHIADIPHOSPHETANE-2,4-  
DISULFIDE**

**Özgür TUTSAK**

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

**2017; Page 229**

**Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Ertuğrul Gazi SAĞLAM**

**ABSTRACT**

In this work, some ferrocenyl dithiophosphonic acids were synthesised (Fc(RO)P(S)S-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; R= -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), FcL1; R= -CH(Ph)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), FcL2; R= -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, FcL3; R= -CH-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, FcL4) as an ammonium derivatives. The new complexes of ferrocenyl dithiophosphonates were synthesised via the reaction of metal cations with ammonium dithiophosphonates ([M(Fc(RO)P(S)S)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, n= 1, M= Ni<sup>2+</sup>; n= 2, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>; R= -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), [Ni(FcL1)<sub>2</sub>]; R= -CH(Ph)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), [Ni(FcL2)<sub>2</sub>]; R= -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, [Ni(FcL3)<sub>2</sub>]; R= -CH-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, [Ni(FcL4)<sub>2</sub>]).

In the first step, the ferrocenyl dithiophosphonic acids were obtained by means of reaction of between Ferrocenyl Lawesson reagent some alcohols. Then these acids were obtained their ammonium salts. Two octahedral nickel complexes were also synthesized by the reaction of some new square planar with pyridine ([Ni(Fc(RO)P(S)S)<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>]; [Ni(FcL1)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>], [Ni(FcL2)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>], [Ni(FcL3)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>] ve [Ni(FcL4)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>]).

The complexes ve ligands were characterized by elemental analysis, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P-NMR, MS, FTIR. [Ni(FcL3)<sub>2</sub>] complex was elucidated by X-ray crystallography.

**Key words:** Ferrocenyl dithiophosphonate, ferrocenyl dithiophosphonate complexes, heterobimetallic complex, Ferrocenyl Lawesson's Reagent.

This thesis is supported by a grant (Project Number: TBAG 114Z091, TUBITAK) from The Science and Technological Research Council of Turkey.

## TEŞEKKÜR

Bu tezime; yürütücülüğü Doç.Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM tarafından gerçekleştirilen ve **Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu tarafından 114Z016** nolu Projesiyle destek sağlayan **TÜBİTAK**'a teşekkürlerimi arz ederim.

Tezimdeki çalışmalarına katkı sağlayan; **TÜBİTAK 114Z016** projesinde görev alan Temel Bilimler Araştırma Grubu yetkililerine ve çalışanlarına; raporları değerlendiren bilim insanlarına ve yazışmalarda Bozok Üniversitesi Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne, yetkililerine ve çalışanlarına; Ankara Üniversitesi Hocalarından Prof.Dr. Hamza YILMAZ hocam'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince engin bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, desteğini ve ilgisini esirgemeyen, danışman hocam, Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında katkılarından dolayı Yrd.Doç.Dr. Mehmet GÜMÜŞ, Arş. Gör. Mehmet YAKAN ve Arş. Gör. Dr. Esra KORKMAZ hocalarıma;

Laboratuarda yardımlarını esirgemeyen Elif BULAT'a; her daim yanımda olan kardeşlerim Erdem DEMİR ve Merve ÇAĞATAY'a;

Uzaktan da olsa manevi desteğiyle yanımda olan değerli Emirhan TOKTAŞ'a; hem lisans hem de yüksek lisans öğrenim hayatımda her zaman gösterdikleri maddi ve manevi destekleri esirgemeyen babaannem Dudu TUTSAK, babam Mehmet TUTSAK ve kardeşim Kadir TUTSAK'a en içten sevgi ve saygıyla teşekkürlerimi sunarım.

## TABLULAR LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 2.1.</b> 1,3,2,4 ditiyadifosfetan 2,4 disülfür türevlerine ait verim ve erime noktası..8	
<b>Tablo 2.2.</b> P=S(I) ve P=S(II) bandlarının gerilme titreşimleri ( $\text{cm}^{-1}$ cinsinden).....	14
<b>Tablo 2.3.</b> Metal-sülfür gerilme titreşimleri ( $\text{cm}^{-1}$ cinsinden ).....	15
<b>Tablo 2.4.</b> Bazı DTFOA komplekslerin $^{31}\text{P}$ NMR kimyasal kaymaları.....	16
<b>Tablo 2.5.</b> Bazı DTFOA'lerinin $^{31}\text{P}$ NMR kimyasal kaymaları.....	16
<b>Tablo 2.6.</b> Bazı DTFOA'lerinin $^{31}\text{P}$ NMR kimyasal kaymaları.....	17
<b>Tablo 2.7.</b> Bazı DTFOA'lerinin $^{31}\text{P}$ NMR kimyasal kaymaları .....	17
<b>Tablo 2.8.</b> Bazı ditiyo-organafosfor türevlerinin $^1\text{H}$ -NMR kimyasal kaymaları.....	18
<b>Tablo 2.9.</b> Bazı ditiyo-organafosfor türevlerinin $^1\text{H}$ -NMR kimyasal kaymaları.....	18
<b>Tablo 2.10.</b> Bazı ditiyo-organafosfor komplekslerinin $^1\text{H}$ -NMR kimyasal kaymaları .	19
<b>Tablo 2.11.</b> Bazı ditiyo-organafosfor komplekslerinin $^1\text{H}$ -NMR kimyasal kaymaları .	19
<b>Tablo 2.12:</b> Bazı DTFOA'lerin $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kaymaları.....	20
<b>Tablo 2.13.</b> Bazı DTFOA'lerinin $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kaymaları .....	21
<b>Tablo 2.14.</b> Trans –[metoksi (ferrosenil) ditiyofosfonato] nikel(II) bileşiğine ait bağ uzunlukları ( $\text{Å}$ ) ve bağ açıları ( $^{\circ}$ ) .....	22
<b>Tablo 2.15.</b> $[(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Fe})_2\text{P}_2\text{S}_4]$ bileşiğine ait bağ uzunlukları ( $\text{Å}$ ) ve bağ açıları.....	22
<b>Tablo 2.16.</b> $\text{Ni}[\text{S}_2\text{P}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OEt})(\text{OCH}_3)]_2$ ait bağ uzunlukları ve bağ açıları .....	23
<b>Tablo 2.17.</b> $\text{Ni}[\text{S}_2\text{P}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OEt})(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)]_2$ ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	24
<b>Tablo 2.18.</b> $\text{Hg}_2[\text{S}_2\text{P}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OEt})(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)]_4$ ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	25
<b>Tablo 2.19.</b> $\text{Cd}_2[\text{S}_2\text{P}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OEt})(\text{OCH}_3)]_4$ ait bağ uzunlukları ve bağ açıları .....	26
<b>Tablo 2.20.</b> Palladyum kompleksine ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	27
<b>Tablo 5.1.</b> Sentezlenen FcL1 bileşiği ve komplekslerin FT-IR ve Raman verileri .....	60
<b>Tablo 5.2.</b> Sentezlenen FcL2 bileşiği ve komplekslerin FT-IR ve Raman verileri.....	60

<b>Tablo 5.3.</b> Sentezlenen FcL3 bileşigi ve komplekslerin FT-IR ve Raman verileri.....	61
<b>Tablo 5.4.</b> Sentezlenen FcL4 bileşigi ve komplekslerin FT-IR ve Raman verileri.....	61
<b>Tablo 5.5.</b> Sentezlenen FcL1 bileşigi ve komplekslerin <sup>1</sup> H-NMR spektrum verileri ...	143
<b>Tablo 5.6.</b> Sentezlenen FcL2 bileşigi ve komplekslerin <sup>1</sup> H-NMR spektrum verileri ...	150
<b>Tablo 5.7.</b> Sentezlenen FcL3 bileşigi ve komplekslerin <sup>1</sup> H-NMR spektrum verileri ...	157
<b>Tablo 5.8.</b> Sentezlenen FcL4 bileşigi ve komplekslerin <sup>1</sup> H-NMR spektrum verileri ...	164
<b>Tablo 5.9.</b> Sentezlenen FcL1 bileşigi ve komplekslerin <sup>13</sup> C-NMR spektrum verileri ..	170
<b>Tablo 5.10.</b> Sentezlenen FcL2 bileşigi ve komplekslerin <sup>13</sup> C-NMR spektrum verileri	177
<b>Tablo 5.11.</b> Sentezlenen FcL3 bileşigi ve komplekslerin <sup>13</sup> C-NMR spektrum verileri	183
<b>Tablo 5.12.</b> Sentezlenen FcL4 bileşigi ve komplekslerin <sup>13</sup> C-NMR spektrum verileri	189
<b>Tablo 5.13.</b> Sentezlenen bileşiklerin <sup>31</sup> P-NMR kayma değerleri .....	195
<b>Tablo 5.14.</b> [Ni(FcL3) <sub>2</sub> ] kompleksine ait deneysel X ışını kristal verileri.....	213
<b>Tablo 5.15.</b> [Ni(FcL3) <sub>2</sub> ] kompleksine ait bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	214

## ŞEKİLLER LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1. Ditiyo-Organo Fosfor Bileşiklerinin Bazı Türleri .....	2
Şekil 1.2. Ferrosenil Lawesson reaktifi (Fc-LR) .....	3
Şekil 1.3. Sentezlenen bileşiklerin yapıları ve kodları.....	6
Şekil 2.1. Fenilmonotiyofosfonik Asit.....	7
Şekil 2.2. 1,3,2,4 ditiyafosfetan 2,4 disülfür analogu .....	8
Şekil 2.3. Fenil analogu .....	9
Şekil 2.4. Lawesson Reaktifinin Sentez Reaksiyonu.....	9
Şekil 2.5. Lawesson Reaktifinin Rezonans Yapıları.....	9
Şekil 2.6. Ferrosenil Lawesson Reaktifi .....	10
Şekil 2.7. Ferrosenin Yapısı.....	10
Şekil 2.8. 1,3,2,4-ditiyafosfetan-2,4-disülfür türevi Fc-LR için rezonans yapıları.....	11
Şekil 2.9. Ferrosenil-Lawesson Reaktifi'nin sentez reaksiyonu .....	11
Şekil 2.10. Trans-[metoksi (ferrosenil) ditiyofosfonato]nikel(II) kompleksinin yapısı	21
Şekil 2.11. [(C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> Fe) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ] Ferrosenil Lawesson Reaktifinin Kristal Yapısı .....	22
Şekil 2.12 Ni[S <sub>2</sub> P(4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OEt)(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] Kompleksine Ait Kristal Yapısı .....	23
Şekil 2.13. Ni[S <sub>2</sub> P(4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OEt)(OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] Kompleksine Ait Kristal Yapısı.....	24
Şekil 2.14. Hg <sub>2</sub> [S <sub>2</sub> P(4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OEt)(OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] Kompleksine Ait Kristal Yapısı.....	25
Şekil 2.15. Cd <sub>2</sub> [S <sub>2</sub> P(4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OEt)(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] Kompleksine Ait Kristal Yapısı.....	26
Şekil 2.16. Palladyum kompleksine Ait Kristal Yapısı .....	27
Şekil 2.17. Ditiyofosfinik asitlerin iyot çözeltileriyle reaksiyonundan 1,3,2,4 ditiyafosfetan 2,4 disülfür türevi eldesi.....	28
Şekil 2.18. Bazı metallerin ditiyofosfinat anyonları ile reaksiyonundan 1,3,2,4 ditiyadifosfetan 2,4 disülfür türevi sentezi.....	28

<b>Şekil 2.19.</b> 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür türü olan selenyum analogu (Woolins Reaktifi) .....	29
<b>Şekil 2.20.</b> LR'nin Flor türevi.....	29
<b>Şekil 2.21.</b> Grignard Reaktifi ile DTFA sentezi .....	29
<b>Şekil 2.22.</b> 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür türevlerinin ketonlarla reaksiyonu .....	30
<b>Şekil 2.23.</b> 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür türevlerinin lakton ve esterlerle reaksiyonu .....	30
<b>Şekil 2.24.</b> 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür türevlerinin tiyollerle reaksiyonu.....	31
<b>Şekil 2.25.</b> 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür türevlerinin amidlerle reaksiyonu .....	31
<b>Şekil 2.26.</b> 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür türevlerinin halkalaşma reaksiyon mekanizması.....	32
<b>Şekil 2.27.</b> 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür ile amid türevinin halkalaşma reaksiyonu .....	32
<b>Şekil 2.28.</b> LR'nin KF ile reaksiyonundan p-metoksifenilditiyoflorofosfonik asidinin potasyum tuzu eldesi ve tetrafenilfosfonyum tuzunun eldesi .....	33
<b>Şekil 2.29.</b> LR'den DTFOA'lerin elde edilme reaksiyonu .....	33
<b>Şekil 2.30.</b> DTFOA'ler ve Fc-DTFOA'lerin elde edilme reaksiyonu .....	34
<b>Şekil 2.31.</b> DTFOA ve amonyum tuzu sentezi .....	34
<b>Şekil 2.32.</b> Ferrosenil Lawesson Reaktifinin Diollerle Reaksiyonu .....	35
<b>Şekil 2.33.</b> Alkali Metal tuzlarının Ditiyofosfonat Türevlerinin Sentezi.....	35
<b>Şekil 2.34.</b> Bis-(Ditiyofosfonat)'lara Ait Sentez Reaksiyonu.....	36
<b>Şekil 2.35.</b> Çeşitli DTFOA Sentezi.....	36
<b>Şekil 2.36.</b> Zwitter İyonik Fc-DTFOA Sentezi.....	37
<b>Şekil 2.37.</b> Ferrosenil Ditiyofosfonik Asitlerin Amonyum Tuzu Sentezi .....	37
<b>Şekil 2.38.</b> Ferrosenil ditiyofosfonik tuzlarının nikel kompleksi .....	38

<b>Şekil 2.39.</b> Trans nikel kompleksine bir ara ilave maddesi ile cis-nikel kompleksi sentezi.....	38
<b>Şekil 2.40.</b> Kadmiyum(II) ve Civa(II) kompleksinin sentezi .....	39
<b>Şekil 2.41.</b> DTFOA komplekslerin bir kademede sentez reaksiyonu .....	39
<b>Şekil 2.42.</b> 6 koordinasyonlu Ni(II) kompleks eldesi .....	40
<b>Şekil 2.43.</b> Bis-ditiyofosfonik asitlerinin Ni(II) Co(II) komplekslerin sentez reaksiyonu .....	40
<b>Şekil 2.44.</b> Makro yapıdaki bis-ditiyofosfonik asit komplekslerinin sentez reaksiyonu	41
<b>Şekil 2.45.</b> Tripodal komplekslerin sentezi.....	42
<b>Şekil 2.46.</b> DTFOA'in amin içeren komplekslerin sentezi.....	43
<b>Şekil 2.47.</b> Ditiyofosfonat nikel (II) kompleksi sentezi.....	43
<b>Şekil 2.48.</b> Ditiyofosfonatlarla, dinükleer yapıdaki altın kompleksi sentezi .....	44
<b>Şekil 3.1.</b> Fc-DTFOA amonyum tuzunun sentezi.....	48
<b>Şekil 3.2.</b> Sentezlenen ligantlara ait kodlar.....	48
<b>Şekil 3.3.</b> [Ni(FcLn) <sub>2</sub> ] komplekslerinin sentezi reaksiyonu .....	49
<b>Şekil 3.4.</b> [M <sub>2</sub> (μ-FcLn) <sub>2</sub> (FcLn) <sub>2</sub> ] komplekslerinin sentez reaksiyonu.....	49
<b>Şekil 3.5.</b> [Ni(FcLn) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ] komplekslerinin sentez reaksiyonu.....	50
<b>Şekil 5.1.</b> FcL1 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	62
<b>Şekil 5.2.</b> FcL1 Bileşiğinin Raman Spektrumu .....	63
<b>Şekil 5.3a.</b> [Ni(FcL1) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu (4000cm <sup>-1</sup> -400cm <sup>-1</sup> ) .....	64
<b>Şekil 5.3b.</b> [Ni(FcL1) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu (400cm <sup>-1</sup> -200cm <sup>-1</sup> ) .....	65
<b>Şekil 5.4.</b> [Ni(FcL1) <sub>2</sub> ] bileşiğinin Raman spektrumu .....	66
<b>Şekil 5.5a.</b> [Ni(FcL1) <sub>2</sub> (Py) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu (4000 cm <sup>-1</sup> -400 cm <sup>-1</sup> ) .....	67
<b>Şekil 5.5b.</b> [Ni(FcL1) <sub>2</sub> (Py) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu (400 cm <sup>-1</sup> -200 cm <sup>-1</sup> ) .....	68
<b>Şekil 5.6.</b> [Ni(FcL1) <sub>2</sub> (Py) <sub>2</sub> ] bileşiğinin Raman spektrumu.....	69
<b>Şekil 5.7a.</b> [Cd <sub>2</sub> (μ-FcL1) <sub>2</sub> (FcL1) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu (4000cm <sup>-1</sup> -400cm <sup>-1</sup> )	70



<b>Şekil 5.7b.</b> $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL1})_2(\text{FcL1})_2]$ kompleksinin IR spektrumu ( $400\text{cm}^{-1}\text{-}200\text{cm}^{-1}$ ) ..	71
<b>Şekil 5.8.</b> $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL1})_2(\text{FcL1})_2]$ kompleksinin Raman spektrumu .....	72
<b>Şekil 5.9a.</b> $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL1})_2(\text{FcL1})_2]$ kompleksinin IR spektrumu ( $4000\text{cm}^{-1}\text{-}400\text{cm}^{-1}$ )	73
<b>Şekil 5.9b.</b> $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL1})_2(\text{FcL1})_2]$ kompleksinin IR spektrum ( $400\text{cm}^{-1}\text{-}200\text{cm}^{-1}$ )....	74
<b>Şekil 5.10.</b> $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL1})_2(\text{FcL1})_2]$ bileşiğinin Raman spektrumu.....	75
<b>Şekil 5.11.</b> FcL2 bileşiğinin IR spektrumu .....	76
<b>Şekil 5.12.</b> FcL2 bileşiğinin Raman spektrumu.....	77
<b>Şekil 5.13a.</b> $[\text{Ni}(\text{FcL2})_2]$ kompleksinin IR spektrumu ( $4000\text{cm}^{-1}\text{-}400\text{cm}^{-1}$ ) .....	78
<b>Şekil 5.13b.</b> $[\text{Ni}(\text{FcL2})_2]$ kompleksinin IR spektrumu ( $400\text{cm}^{-1}\text{-}200\text{cm}^{-1}$ ) .....	79
<b>Şekil 5.14.</b> $[\text{Ni}(\text{FcL2})_2]$ kompleksinin Raman spektrumu .....	80
<b>Şekil 5.15a.</b> $[\text{Ni}(\text{FcL2})_2(\text{py})_2]$ kompleksinin IR spektrumu ( $4000\text{cm}^{-1}\text{-}400\text{cm}^{-1}$ ) .....	81
<b>Şekil 5.15b.</b> $[\text{Ni}(\text{FcL2})_2(\text{py})_2]$ kompleksinin IR spektrumu ( $400\text{cm}^{-1}\text{-}200\text{cm}^{-1}$ ) .....	82
<b>Şekil 5.16.</b> $[\text{Ni}(\text{FcL2})_2(\text{Py})_2]$ bileşiğinin Raman spektrumu.....	83
<b>Şekil 5.17a.</b> $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL2})_2(\text{FcL2})_2]$ kompleksinin IR spektrumu ( $4000\text{cm}^{-1}\text{-}400\text{cm}^{-1}$ )	84
<b>Şekil 5.17b.</b> $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL2})_2(\text{FcL2})_2]$ kompleksinin IR spektrumu ( $400\text{cm}^{-1}\text{-}200\text{cm}^{-1}$ ) .	85
<b>Şekil 5.18.</b> $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL2})_2(\text{FcL2})_2]$ kompleksinin Raman spektrumu .....	86
<b>Şekil 5.19a.</b> $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL2})_2(\text{FcL2})_2]$ kompleksinin IR spektrumu ( $4000\text{cm}^{-1}\text{-}400\text{cm}^{-1}$ )	87
<b>Şekil 5.19b.</b> $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL2})_2(\text{FcL2})_2]$ kompleksinin IR spektrumu ( $400\text{cm}^{-1}\text{-}200\text{cm}^{-1}$ ) .	88
<b>Şekil 5.20.</b> $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL2})_2(\text{FcL2})_2]$ kompleksinin Raman spektrumu.....	89
<b>Şekil 5.21.</b> FcL3 bileşiğinin IR spektrumu .....	90
<b>Şekil 5.22.</b> FcL3 bileşiğinin Raman spektrumu.....	91
<b>Şekil 5.23a.</b> $[\text{Ni}(\text{FcL3})_2]$ kompleksinin IR spektrumu ( $4000\text{cm}^{-1}\text{-}400\text{cm}^{-1}$ ) .....	92
<b>Şekil 5.23b.</b> $[\text{Ni}(\text{FcL3})_2]$ kompleksinin IR spektrumu ( $400\text{cm}^{-1}\text{-}200\text{cm}^{-1}$ ) .....	93
<b>Şekil 5.24.</b> $[\text{Ni}(\text{FcL3})_2]$ kompleksinin Raman spektrumu .....	94
<b>Şekil 5.25a.</b> $[\text{Ni}(\text{FcL3})_2(\text{py})_2]$ kompleksinin IR spektrumu ( $4000\text{cm}^{-1}\text{-}400\text{cm}^{-1}$ ) .....	95

<b>Şekil 5.25b.</b> [Ni(FcL3) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu (400cm <sup>-1</sup> -200cm <sup>-1</sup> ) .....	96
<b>Şekil 5.26.</b> [Ni(FcL3) <sub>2</sub> (Py) <sub>2</sub> ] bileşiğinin Raman spektrumu .....	97
<b>Şekil 5.27a.</b> [Cd <sub>2</sub> (µ-FcL3) <sub>2</sub> (FcL3) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu (4000cm <sup>-1</sup> -400cm <sup>-1</sup> )	98
<b>Şekil 5.27b.</b> [Cd <sub>2</sub> (µ-FcL3) <sub>2</sub> (FcL3) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu (400cm <sup>-1</sup> -200cm <sup>-1</sup> ).	99
<b>Şekil 5.28.</b> [Cd <sub>2</sub> (µ-FcL3) <sub>2</sub> (FcL3) <sub>2</sub> ] kompleksinin Raman spektrumu .....	100
<b>Şekil 5.29a.</b> [Hg <sub>2</sub> (µ-FcL3) <sub>2</sub> (FcL3) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu (4000cm <sup>-1</sup> -400cm <sup>-1</sup> )	101
<b>Şekil 5.29b.</b> [Hg <sub>2</sub> (µ-FcL3) <sub>2</sub> (FcL3) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu (400cm <sup>-1</sup> -200cm <sup>-1</sup> ).	102
<b>Şekil 5.30.</b> [Hg <sub>2</sub> (µ-FcL3) <sub>2</sub> (FcL3) <sub>2</sub> ] kompleksinin Raman spektrumu .....	103
<b>Şekil 5.31.</b> FcL4 bileşiğinin IR spektrumu .....	104
<b>Şekil 5.32.</b> FcL4 bileşiğinin Raman spektrumu .....	105
<b>Şekil 5.33a.</b> [Ni(FcL4) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu (4000cm <sup>-1</sup> -400cm <sup>-1</sup> ) .....	106
<b>Şekil 5.33b.</b> [Ni(FcL4) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu (400cm <sup>-1</sup> -200cm <sup>-1</sup> ) .....	107
<b>Şekil 5.34.</b> [Ni(FcL4) <sub>2</sub> ] kompleksinin Raman spektrumu .....	108
<b>Şekil 5.35a.</b> [Ni(FcL4) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu (4000cm <sup>-1</sup> -400cm <sup>-1</sup> ) .....	109
<b>Şekil 5.35b.</b> [Ni(FcL4) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu (400cm <sup>-1</sup> -200cm <sup>-1</sup> ) .....	110
<b>Şekil 5.36.</b> [Ni(FcL4) <sub>2</sub> (Py) <sub>2</sub> ] bileşiğinin Raman spektrumu .....	111
<b>Şekil 5.37a.</b> [Cd <sub>2</sub> (µ-FcL4) <sub>2</sub> (FcL4) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu (4000cm <sup>-1</sup> -400cm <sup>-1</sup> )	112
<b>Şekil 5.37b.</b> [Cd <sub>2</sub> (µ-FcL4) <sub>2</sub> (FcL4) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu (400cm <sup>-1</sup> -200cm <sup>-1</sup> ).	113
<b>Şekil 5.38.</b> [Cd <sub>2</sub> (µ-FcL4) <sub>2</sub> (FcL4) <sub>2</sub> ] kompleksinin Raman spektrumu .....	114
<b>Şekil 5.39a.</b> [Hg <sub>2</sub> (µ-FcL4) <sub>2</sub> (FcL4) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu (4000cm <sup>-1</sup> -400cm <sup>-1</sup> )	115
<b>Şekil 5.39b.</b> [Hg <sub>2</sub> (µ-FcL4) <sub>2</sub> (FcL4) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu (400cm <sup>-1</sup> -200cm <sup>-1</sup> ).	116
<b>Şekil 5.40.</b> [Hg <sub>2</sub> (µ-FcL4) <sub>2</sub> (FcL4) <sub>2</sub> ] kompleksinin Raman spektrumu .....	117
<b>Şekil 5.41.</b> FcL1 kompleksine ait kütle spektrumu .....	120
<b>Şekil 5.42.</b> [Ni(FcL1) <sub>2</sub> ] kompleksine ait kütle spektrumu .....	121
<b>Şekil 5.43.</b> [Ni(FcL1) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ] kompleksine ait kütle spektrumu .....	122

<b>Şekil 5.44.</b> $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL1})_2(\text{FcL1})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.....	123
<b>Şekil 5.45.</b> $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL1})_2(\text{FcL1})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.....	124
<b>Şekil 5.46.</b> FcL2 kompleksine ait kütle spektrumu.....	125
<b>Şekil 5.47.</b> $[\text{Ni}(\text{FcL2})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.....	126
<b>Şekil 5.48.</b> $[\text{Ni}(\text{FcL2})_2(\text{py})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.....	127
<b>Şekil 5.49.</b> $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL2})_2(\text{FcL2})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.....	128
<b>Şekil 5.50.</b> $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL2})_2(\text{FcL2})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.....	129
<b>Şekil 5.51.</b> FcL3 kompleksine ait kütle spektrumu.....	130
<b>Şekil 5.52.</b> $[\text{Ni}(\text{FcL3})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.....	131
<b>Şekil 5.53.</b> $[\text{Ni}(\text{FcL3})_2(\text{py})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.....	132
<b>Şekil 5.54.</b> $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL3})_2(\text{FcL3})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.....	133
<b>Şekil 5.55.</b> $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL3})_2(\text{FcL3})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.....	134
<b>Şekil 5.56.</b> FcL4 kompleksine ait kütle spektrumu.....	135
<b>Şekil 5.57.</b> $[\text{Ni}(\text{FcL4})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.....	136
<b>Şekil 5.58.</b> $[\text{Ni}(\text{FcL4})_2(\text{py})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.....	137
<b>Şekil 5.59.</b> $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL4})_2(\text{FcL4})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.....	138
<b>Şekil 5.60.</b> $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL4})_2(\text{FcL4})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.....	139
<b>Şekil 5.61.</b> Bileşiklerin NMR spektrum analizi için numaralandırma.....	140
<b>Şekil 5.62.</b> FcL1 serisinin sistematik $^1\text{H}$ -NMR numaralandırması.....	141
<b>Şekil 5.63.</b> FcL1 $^1\text{H}$ -NMR spektrumu .....	144
<b>Şekil 5.64.</b> $[\text{Ni}(\text{FcL1})_2]$ $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....	145
<b>Şekil 5.65.</b> $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL1})_2(\text{FcL1})_2]$ $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.....	146
<b>Şekil 5.66.</b> $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL1})_2(\text{FcL1})_2]$ $^1\text{H}$ -NMR spektrumu .....	147
<b>Şekil 5.67.</b> FcL2 serisinin sistematik $^1\text{H}$ -NMR numaralandırması.....	148
<b>Şekil 5.68.</b> FcL2 $^1\text{H}$ -NMR spektrumu .....	151

<b>Şekil 5.69.</b> [Ni(FcL2) <sub>2</sub> ] <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	152
<b>Şekil 5.70.</b> [Cd <sub>2</sub> (μ-FcL2) <sub>2</sub> (FcL2) <sub>2</sub> ] <sup>1</sup> H -NMR spektrumu.....	153
<b>Şekil 5.71.</b> [Hg <sub>2</sub> (μ-FcL2) <sub>2</sub> (FcL2) <sub>2</sub> ] <sup>1</sup> H -NMR spektrumu .....	154
<b>Şekil 5.72.</b> FcL3 serisinin sistematik <sup>1</sup> H-NMR numaralandırması.....	155
<b>Şekil 5.73.</b> FcL3 <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	158
<b>Şekil 5.74.</b> [Ni(FcL3) <sub>2</sub> ] <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	169
<b>Şekil 5.75.</b> [Cd <sub>2</sub> (μ-FcL3) <sub>2</sub> (FcL3) <sub>2</sub> ] <sup>1</sup> H -NMR spektrumu.....	160
<b>Şekil 5.76.</b> [Hg <sub>2</sub> (μ-FcL3) <sub>2</sub> (FcL3) <sub>2</sub> ] <sup>1</sup> H -NMR spektrumu .....	161
<b>Şekil 5.77.</b> FcL4 serisinin sistematik <sup>1</sup> H-NMR numaralandırması.....	162
<b>Şekil 5.78.</b> FcL4 <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	165
<b>Şekil 5.79.</b> [Ni(FcL4) <sub>2</sub> ] <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	166
<b>Şekil 5.80.</b> [Cd <sub>2</sub> (μ-FcL4) <sub>2</sub> (FcL4) <sub>2</sub> ] <sup>1</sup> H -NMR spektrumu.....	167
<b>Şekil 5.81.</b> [Hg <sub>2</sub> (μ-FcL4) <sub>2</sub> (FcL4) <sub>2</sub> ] <sup>1</sup> H -NMR spektrumu .....	168
<b>Şekil 5.82.</b> FcL1 <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	171
<b>Şekil 5.83.</b> [Ni(FcL1) <sub>2</sub> ] <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	172
<b>Şekil 5.84.</b> [Cd <sub>2</sub> (μ-FcL1) <sub>2</sub> (FcL1) <sub>2</sub> ] <sup>13</sup> C -NMR spektrumu .....	173
<b>Şekil 5.85.</b> [Hg <sub>2</sub> (μ-FcL1) <sub>2</sub> (FcL1) <sub>2</sub> ] <sup>13</sup> C -NMR spektrumu .....	174
<b>Şekil 5.86.</b> FcL2 <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	178
<b>Şekil 5.87.</b> [Ni(FcL2) <sub>2</sub> ] <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	179
<b>Şekil 5.88.</b> [Cd <sub>2</sub> (μ-FcL2) <sub>2</sub> (FcL2) <sub>2</sub> ] <sup>13</sup> C -NMR spektrumu .....	180
<b>Şekil 5.89.</b> [Hg <sub>2</sub> (μ-FcL2) <sub>2</sub> (FcL2) <sub>2</sub> ] <sup>13</sup> C -NMR spektrumu .....	181
<b>Şekil 5.90.</b> FcL3 <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	184
<b>Şekil 5.91.</b> [Ni(FcL3) <sub>2</sub> ] <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	185
<b>Şekil 5.92.</b> [Cd <sub>2</sub> (μ-FcL3) <sub>2</sub> (FcL3) <sub>2</sub> ] <sup>13</sup> C -NMR spektrumu .....	186
<b>Şekil 5.93.</b> [Hg <sub>2</sub> (μ-FcL3) <sub>2</sub> (FcL3) <sub>2</sub> ] <sup>13</sup> C -NMR spektrumu .....	187

<b>Şekil 5.94.</b> FcL4 <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	190
<b>Şekil 5.95.</b> [Ni(FcL4) <sub>2</sub> ] <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	191
<b>Şekil 5.96.</b> [Cd <sub>2</sub> (μ-FcL4) <sub>2</sub> (FcL4) <sub>2</sub> ] <sup>13</sup> C -NMR spektrumu .....	192
<b>Şekil 5.97.</b> [Hg <sub>2</sub> (μ-FcL4) <sub>2</sub> (FcL4) <sub>2</sub> ] <sup>13</sup> C -NMR spektrumu .....	193
<b>Şekil 5.98.</b> FcL1 bileşiğinin <sup>31</sup> P-NMR spektrumu .....	196
<b>Şekil 5.99.</b> [Ni(FcL1) <sub>2</sub> ] kompleksinin <sup>31</sup> P-NMR spektrumu.....	197
<b>Şekil 5.100.</b> [Cd <sub>2</sub> (μ-FcL1) <sub>2</sub> (FcL1) <sub>2</sub> ] kompleksinin <sup>31</sup> P-NMR spektrumu .....	198
<b>Şekil 5.101.</b> [Hg <sub>2</sub> (μ-FcL1) <sub>2</sub> (FcL1) <sub>2</sub> ] kompleksinin <sup>31</sup> P-NMR spektrumu.....	199
<b>Şekil 5.102.</b> FcL2 bileşiğinin <sup>31</sup> P-NMR spektrumu .....	200
<b>Şekil 5.103.</b> [Ni(FcL2) <sub>2</sub> ] kompleksinin <sup>31</sup> P-NMR spektrumu.....	201
<b>Şekil 5.104.</b> [Cd <sub>2</sub> (μ-FcL2) <sub>2</sub> (FcL2) <sub>2</sub> ] kompleksinin <sup>31</sup> P-NMR spektrumu .....	202
<b>Şekil 5.105.</b> [Hg <sub>2</sub> (μ-FcL2) <sub>2</sub> (FcL2) <sub>2</sub> ] kompleksinin <sup>31</sup> P-NMR spektrumu.....	203
<b>Şekil 5.106.</b> FcL3 bileşiğinin <sup>31</sup> P-NMR spektrumu .....	204
<b>Şekil 5.107.</b> [Ni(FcL3) <sub>2</sub> ] kompleksinin <sup>31</sup> P-NMR spektrumu.....	205
<b>Şekil 5.108.</b> [Cd <sub>2</sub> (μ-FcL3) <sub>2</sub> (FcL3) <sub>2</sub> ] kompleksinin <sup>31</sup> P-NMR spektrumu .....	206
<b>Şekil 5.109.</b> [Hg <sub>2</sub> (μ-FcL3) <sub>2</sub> (FcL3) <sub>2</sub> ] kompleksinin <sup>31</sup> P-NMR spektrumu.....	207
<b>Şekil 5.110.</b> FcL4 bileşiğinin <sup>31</sup> P-NMR spektrumu .....	208
<b>Şekil 5.111.</b> [Ni(FcL4) <sub>2</sub> ] kompleksinin <sup>31</sup> P-NMR spektrumu.....	209
<b>Şekil 5.112.</b> [Cd <sub>2</sub> (μ-FcL4) <sub>2</sub> (FcL4) <sub>2</sub> ] kompleksinin <sup>31</sup> P-NMR spektrumu .....	210
<b>Şekil 5.113.</b> [Hg <sub>2</sub> (μ-FcL4) <sub>2</sub> (FcL4) <sub>2</sub> ] kompleksinin <sup>31</sup> P-NMR spektrumu.....	211
<b>Şekil 5.114.</b> [Ni(FcL3) <sub>2</sub> ] Kompleksinin Ortep Diyagramı .....	214

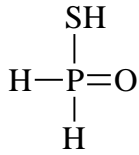
## KISALTMALAR LİSTESİ

<b>LR</b>	: Lawesson Reaktifi
<b>DTFOA</b>	: Ditiyofosfonik Asit
<b>Fc-DTFOA</b>	: Ferrosenil Ditiyofosfonik Asit
<b>DTFA</b>	: Ditiyofosfinik Asit
<b>Py</b>	: Piridin
<b>Fc</b>	: Ferrosen
<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>FcL1</b>	: Amonyum O-3-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonat
<b>FcL2</b>	: Amonyum O-1-fenilpropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonat
<b>FcL3</b>	: Amonyum O-3-metilbütil(4-metoksifenil)ditiyofosfonat
<b>FcL4</b>	: Amonyum O-3-pentil(4-metoksifenil)ditiyofosfonat

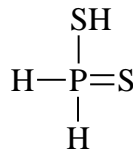
## 1. GİRİŞ

Ditiyo-organofosfor bileşikleriyle ilgili alakalı çalışmalar ilk olarak 19. yüzyılın sonlarında Köhler'in fenilmonotiyofosfonik asiti sentezlemesiyle başlar [1]. Bu sınıfa ait bileşikler, pis kokulu olmaları ve tahriş edici etkileri nedeniyle 1940'lı yıllara kadar detaylı olarak çalışmalar yapılmamıştır. İlerleyen yıllarda yaygın kullanım alanları bulunmuş, endüstride önemleri fark edilmiş ve çeşitli kullanım alanlarına yönelik birçok patent almıştır. Bu sınıf bileşikler, sanayide ve teknolojiye önemli katkı maddesi olmasıyla beraber, son yıllarda nükleer sanayide için önemli bir gelecek vaad etmektedir. Nükleer reaktörlerde zamanla oluşan katı atıklardaki lantanit ve aktinit grubu elementlerinin bertaraf edilmesi ve geri kazanılmasında tiyo-fosfor grubu bileşikleri önemli rol oynamaktadır [2]. Endüstriyel uygulama alanlarında; yağlama yağlarında katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [3]. Mineralleri zenginleştirmek için yüzdürme (flotasyon) vasıtası olarak, ziraatte böcek öldürücü olarak ve kimyasal savaş malzemesi olarak örnek verilebilir [4]. Ayrıca tıbbi uygulamalarda ise difenilditiyofosfonato/fosfinato kompleksleri belli kanserli hücrelerin çoğalmalarını önleyici özelliklere sahip olduğu son yıllarda yapılan çalışmalarla görülmüştür [5].

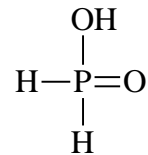
Ditiyo-organofosfor grubu asitleri yapısındaki fosfora bağlı kükürt ve oksijen atomunun sayılarına göre adlandırılabilir.



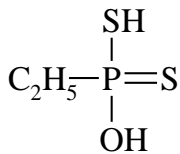
Tiyofosfinik Asit



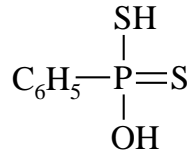
Ditiyofosfinik Asit



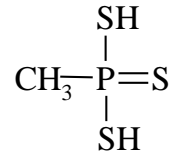
Fosfinik Asit



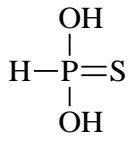
Etil ditiyofosfonik Asit



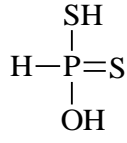
Fenil ditiyofosfonik Asit



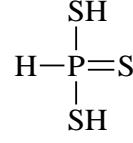
Metil tritiyofosfonik Asit



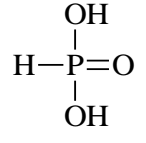
Tiyofosfonik Asit



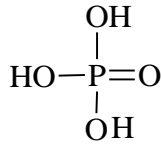
Ditiyofosfonik Asit



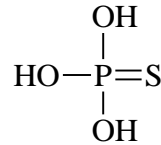
Tritiyofosfonik Asit



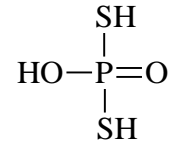
Fosfonik Asit



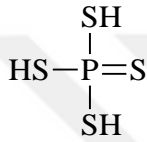
Fosforik Asit



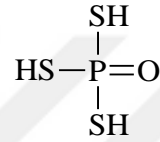
Tiyofosforik Asit



Ditiyofosforik Asit



Tetratiyofosforik Asit



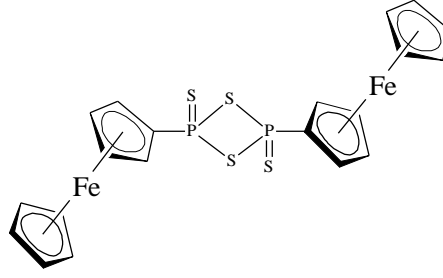
Tritiyofosforik Asit

**Şekil 1.1.** Ditiyo-organo fosfor bileşiklerinin bazı türleri.

Bu çalışmamızda 2,4-bis(ferrosenil)-1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür (Ferrosenil Lawesoon Reaktifi, bundan sonra FcLR olarak kısaltılacaktır) ferrosenil ditiyofosfonik asiti (bundan sonra Fc-DTFOA olarak kısaltılacaktır) vermek üzere alkollerle reaksiyonu yapıldı. Bu asitlerin amonyum tuzu sentezlendi. Daha sonra bu tuzlarından kompleksleri sentezlendi.

Bu tezde amaç, literatürde sentezlenmeyen yeni Fc-DTFOA'ler sentezleyerek bunların tuzlarından yeni kompleksler hazırlamaktır. Asitler, 1,3,2,4 ditiyadifosfetan 2,4-disülfür analoglarından bir türü olan FcLR'nin (Şekil 1.2) aromatik alkollerden 3-fenil-1-propanol, 1-fenil-1-propanol ve alifatik alkollerden 3-metil-bütanol ile 3-pentanol katılma reaksiyonundan elde edildi.

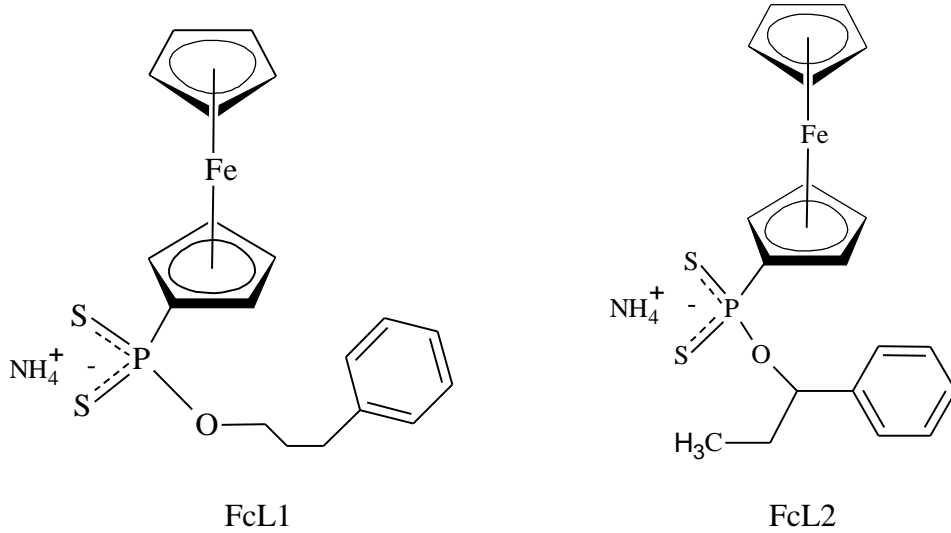


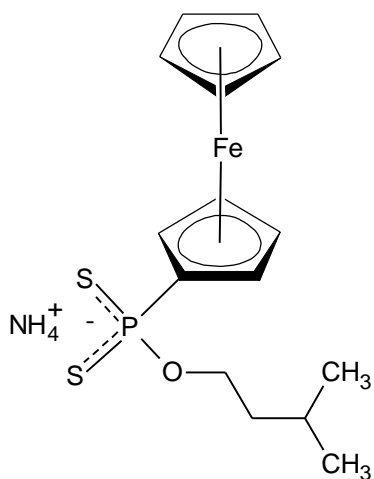


**FcLR**

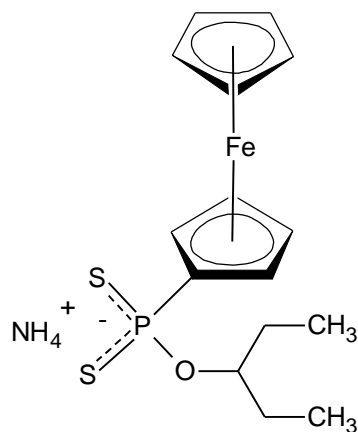
**Şekil 1.2.** Ferrosenil Lawesson reaktifi (Fc-LR).

Reaksiyon sonunda oluşan ham asitlerden benzen ortamına alındı; kuru amonyak gazı geçirildi ve amonyum tuzları şeklinde izole edildi. Elde edilen bu tuzların etil alkol ortamında Ni(II), Cd(II) ve Hg(II) metalleriyle kompleksleri sentezlendi. Ayrıca ele geçen dörtlü koordinasyondaki yeni nikel komplekslerinin Lewis bazlarıyla (piridinle) yeni altı koordinasyonlu kompleksleri hazırlandı. Hazırlanan bu bileşiklerin yapıları element analizi, FT-IR, RAMAN, kütle spektroskopisi,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR spektroskopisi ve bir kompleksin X-ışınları kristalografisi tekniği ile yapıları aydınlatıldı. Aşağıda, ele geçen bileşiklerin yapıları ve tez metninde kullanılan kodları verilmiştir (Şekil 1.3).

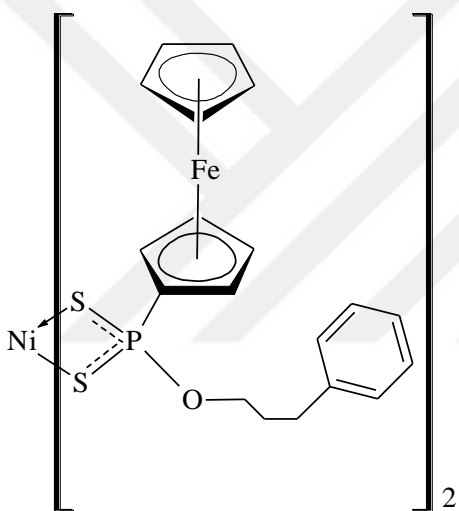




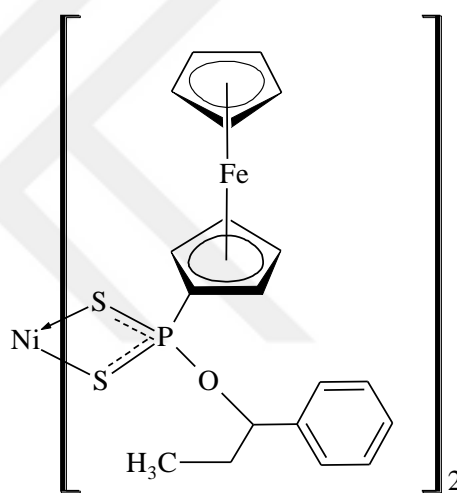
FcL3



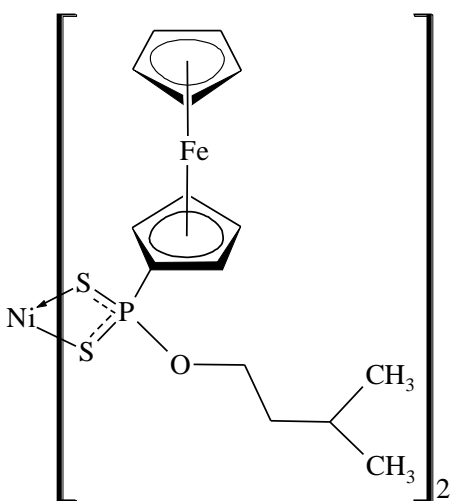
FcL4



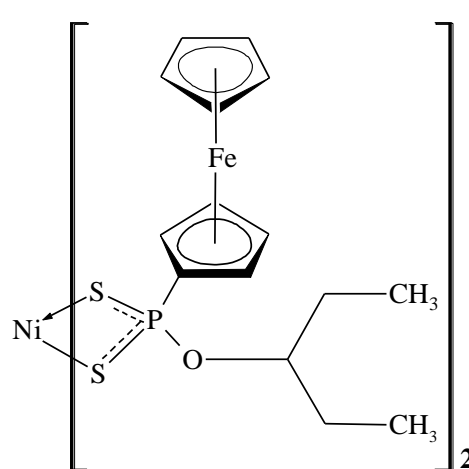
[Ni(FcL1)<sub>2</sub>]



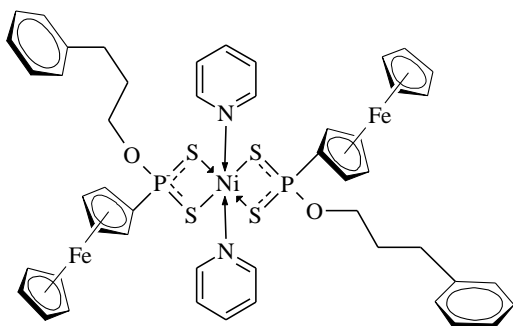
[Ni(FcL2)<sub>2</sub>]



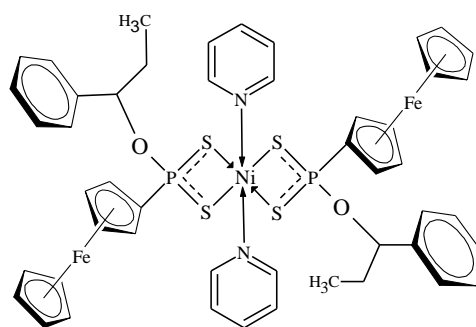
[Ni(FcL3)<sub>2</sub>]



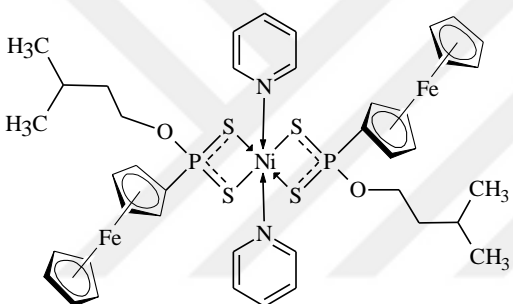
[Ni(FcL4)<sub>2</sub>]



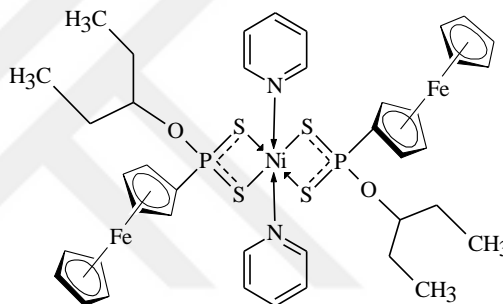
[Ni(FcL1)(py)<sub>2</sub>]



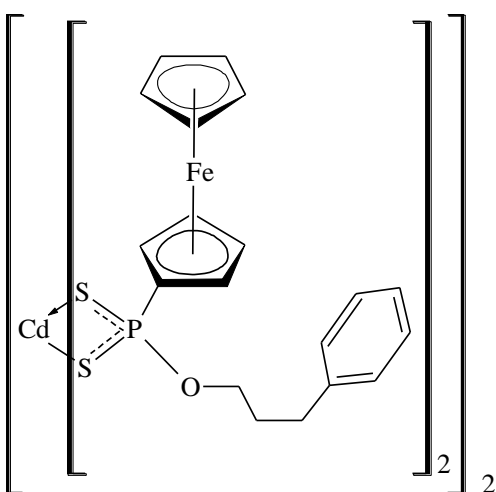
[Ni(FcL2)(py)<sub>2</sub>]



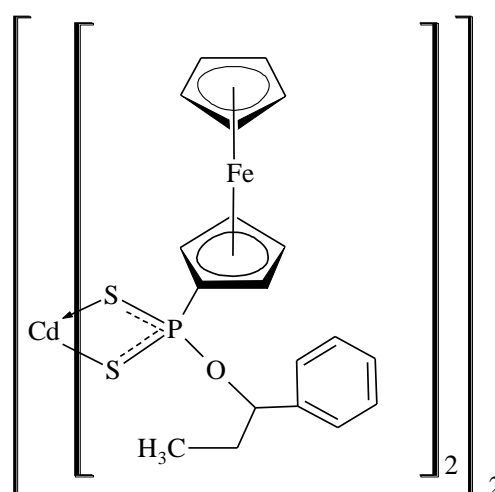
[Ni(FcL3)(py)<sub>2</sub>]



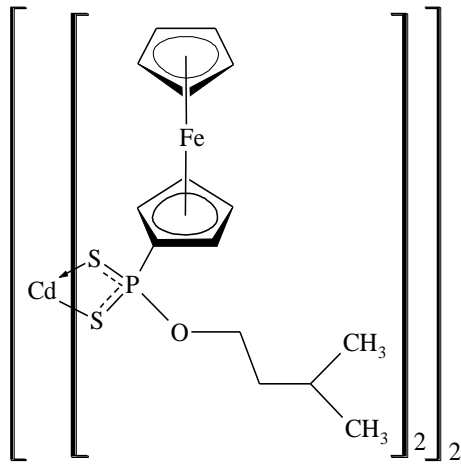
[Ni(FcL4)(py)<sub>2</sub>]



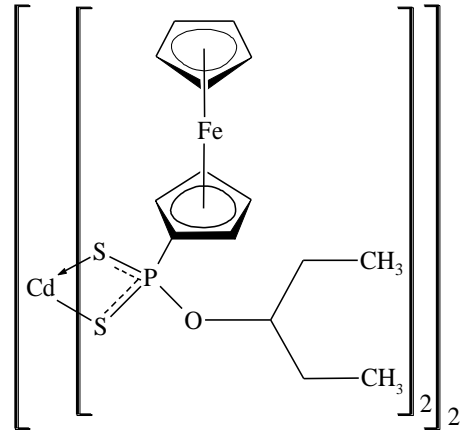
[Cd<sub>2</sub>(μ-FcL1)<sub>2</sub>(FcL1)<sub>2</sub>]



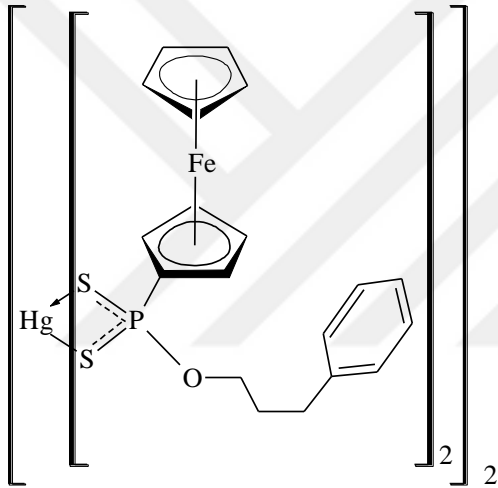
[Cd<sub>2</sub>(μ-FcL2)<sub>2</sub>(FcL2)<sub>2</sub>]



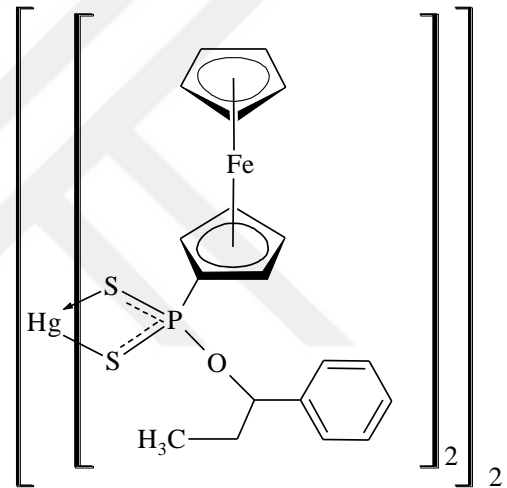
[Cd<sub>2</sub>(μ-FcL3)<sub>2</sub>(FcL3)<sub>2</sub>]



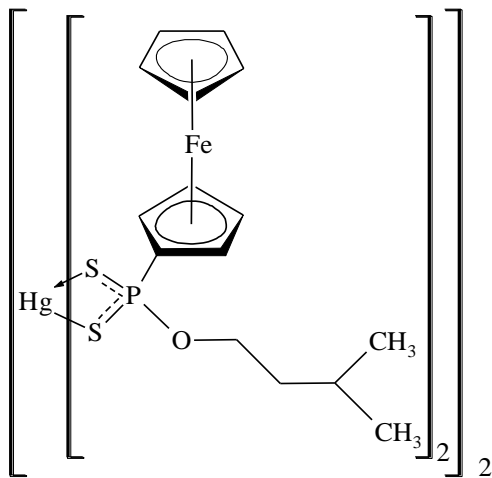
[Cd<sub>2</sub>(μ-FcL4)<sub>2</sub>(FcL4)<sub>2</sub>]



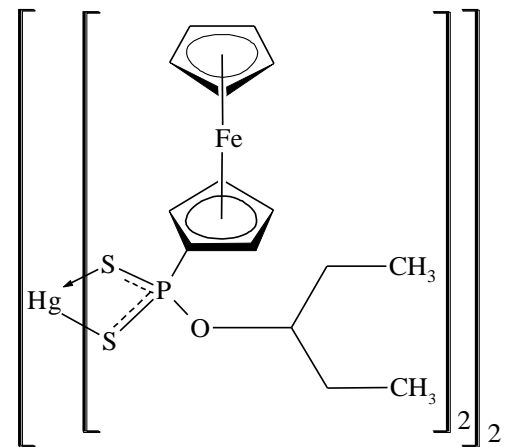
[Hg<sub>2</sub>(μ-FcL1)<sub>2</sub>(FcL1)<sub>2</sub>]



[Hg<sub>2</sub>(μ-FcL2)<sub>2</sub>(FcL2)<sub>2</sub>]



[Hg<sub>2</sub>(μ-FcL3)<sub>2</sub>(FcL3)<sub>2</sub>]



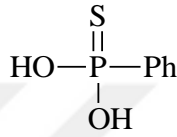
[Hg<sub>2</sub>(μ-FcL4)<sub>2</sub>(FcL4)<sub>2</sub>]

Şekil 1.3. Sentezlenen bileşiklerin yapıları ve kodları.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

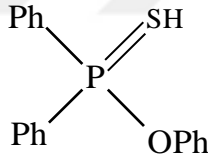
### 2.1. 1,3,2,4 Ditiyafosfetan 2,4 Disülfür Türevleri ve Ditiyofosfonik Asitler'in Tarihsel Gelişimi

Yapısında fosfor, kükürt ve oksijen içeren fosfor bileşikleri ile ilgili ilk çalışmalar 19.yy sonlarında Köhler'in (1877) fenilmonotiyofosfonik asidi  $[\text{PhP}(\text{S})(\text{OH})_2]$  sentezi ile başlar [1].

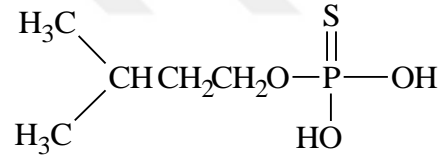


Şekil 2.1. Fenilmonotiyofosfonik asit.

Arkasından 1885 yılında Michaelis etanol ortamında ilk olarak difeniltiyofosfonik asitin fenil esterini  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{OPh}]$  elde etmiştir [6]. Yine 1889'lu yıllarda, Guichard izo-amilmonotiyofosfinik asiti elde etmiştir [7].

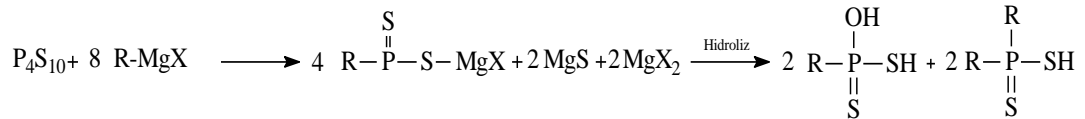


Difeniltiyofosfinik asit fenil esterini



izo-amilmonotiyofosfinik asit

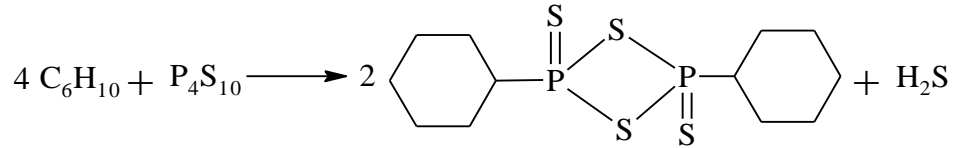
Bu grup bileşikler, pis kokulu olmaları ve tahriş edici etkileri sebebiyle 1940'lı yıllara kadar ayrıntılı olarak ele alınmamış ve çalışılmamıştır. 1940'larda iki İtalyan Malesta ve Pizzotti  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  bileşiğinden, çeşitli Grignard reaktifleri ile etkileştirerek sırasıyla etilditiyofosfonik asit  $[\text{EtP}(\text{OH})\text{SSH}]$ , izo-propilditiyofosfonik asit  $[\text{iPrP}(\text{OH})\text{SSH}]$  ve fenilditiyofosfonik asit  $[\text{PhP}(\text{OH})\text{SSH}]$  bileşiklerini sentezlemiş ve bunların  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{NH}_4^+$  tuzlarını sentezleyerek bu konuda büyük destek sağlamıştır. Malesta ve Pizzotti'nin sentez reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.



Pizotti ve Malesta'nın bu yöntemi halen geçerliliğini korumaktadır [8].

## 2.2. 1,3,2,4 Ditiyafosfetan 2,4 Disülfür'lere Genel Bir Bakış

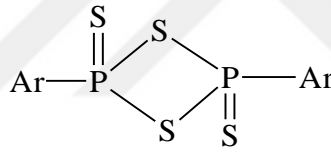
İlk defa 1952 yılında sentezlenen 1,3,2,4 ditiyafosfetan 2,4 disülfür analogu fosforpentasülfürün siklohegzanla reaksiyonuyla elde edildi [9].



Şekil 2.2. 1,3,2,4 ditiyafosfetan 2,4 disülfür analogu.

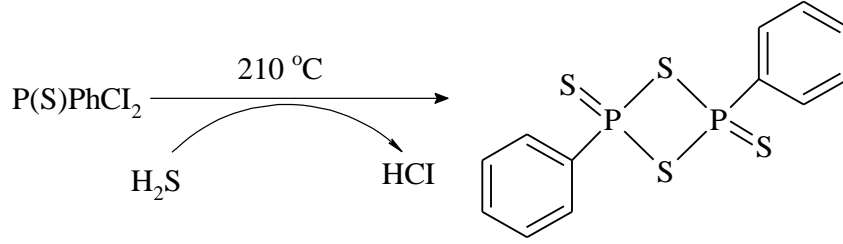
1956'da Lecher ve arkadaşları 1,3,2,4 ditiyadifosfetan 2,4 disülfür'ün aromatik türevlerinin sentezini başardı. Elde edilen bazı aromatik türevlerinin erime noktası ve verimleri Tablo 2.1'de verilmiştir [10].

Tablo 2.1. 1,3,2,4 ditiyadifosfetan 2,4 disülfür türevlerine ait verim ve erime noktası.



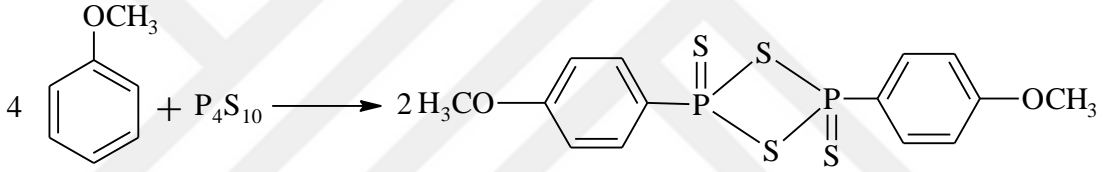
Ar-	Verim (%)	Erime Noktası (C <sup>0</sup> )
	65	203-215
	42	
	68	219-224

Daha sonra  $\text{PhP(S)Cl}_2$  içerisinde  $\text{AlCl}_3$  katalizörlüğünde yüksek sıcaklıkta  $\text{H}_2\text{S}$  gazı geçirilerek 1,3,2,4 ditiyadifosfetan 2,4- disülfür'ün değişik türevleri sentezlendi [11]. Aşağıda fenil analogunun sentezi gösterilmektedir.



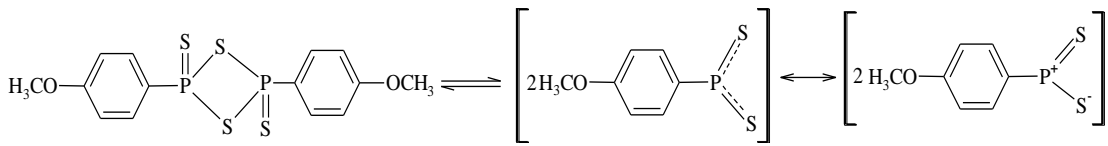
**Şekil 2.3.** Fenil analogu.

Bilinen en yaygın 1,3,2,4 ditiyadifosfetan 2,4-disülfür türevi olan, Lawesson reaktifi, 1978’de Lawesson ve arkadaşları tarafından anisol ve fosfor pentasülfürün reaksiyonundan 2,4-bis(p-metoksi fenil )-1,3,2,4 ditiyafosfetan 2,4-disülfür (LR) elde ettiler.



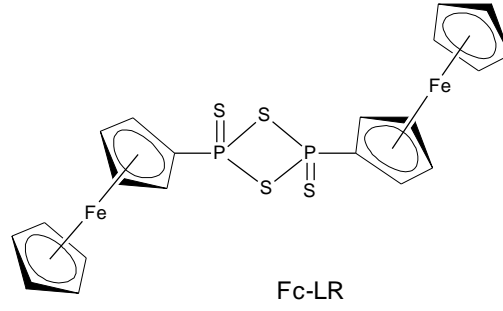
**Şekil 2.4.** Lawesson Reaktifinin Sentez Reaksiyonu.

Lawesson reaktifi çözültide aşağıdaki gibi iki rezonans oluşturulabilir. LR ticari olarak temin edilebilmektedir (Şekil 2.5) [12].



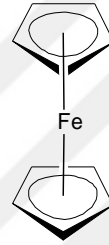
**Şekil 2.5.** Lawesson Reaktifinin rezonans yapıları.

Laboratuvar ortamında sentezlenebilen diğer bir LR türü, ferrosenil Lawesson reaktifidir (Şekil 2.6) [13]. 1,3,2,4-ditiyafosfetan-2,4-disülfür’ün son yıllardaki sentez çalışmalarında kullanılan diğer analogu FcLR’dır [13]. Ferrosen adı bis(siklopentadienil)demirin aromatikliğini vurgulamak için Woodward tarafından verilmiştir [14] ve bu alanda ki çalışmalar hız kesmeden devam etmektedir [15]. Bu reaktifle heterobinükleer kompleksler sentezlenmektedir.



**Şekil 2.6.** Ferrosenil Lawesson Reaktifi.

Bilindiği üzere ferrosen ilk defa 1950’li yılların başında Pauson ve Miller tarafından keşfedilmiştir (Şekil 2.7).



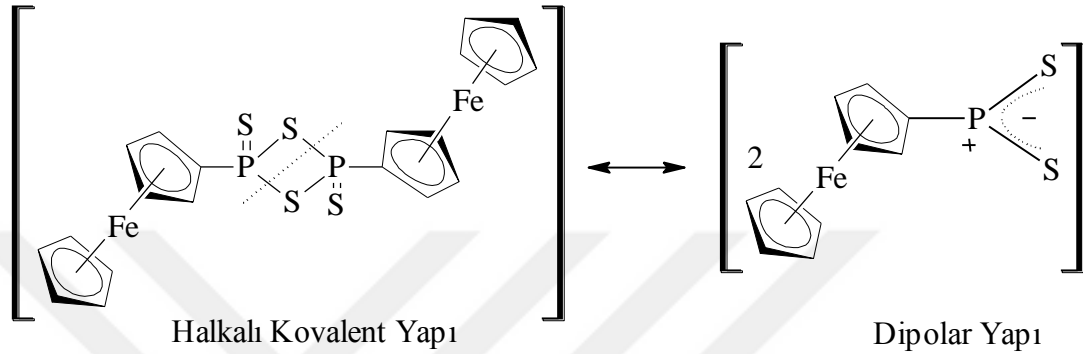
**Şekil 2.7.** Ferrosenin yapısı.

Ferrosenin keşfi organometalik kimya’ya yeni bir çalışma alanı açtı. Ferrosen aslında amonyak sentezinde kullanılan demir katalizörlüğünde 300 °C siklopentadien ve azot karışımının geçirilmesiyle tesadüfî izole edildi. Daha sonra Miller, Tebboth ve Tremanie siklopentadienil magnezyum bromürün demir(III)klorür ile reaksiyonundan sentezlemişlerdir.

Organometalik bileşikler sınıfına giren ferrosen sandwich kompleksleri denilen organometalik bileşiklerin de ilk örneğidir. Koordinasyon kimyasında ferrosenin kendisine bağlı ligandlara omurga veya süstitüe olarak bağlanması çok önemli rol oynamıştır. Aromatik halkanın bir geçiş metaline bağlanmasıyla oluşan sandwich kompleksleri metal ile halkaya bağlanmasıyla bütün karbon atomlarına uzaklığının yaklaşık birbirine eşit olduğu görülmüştür. Kararlı bir yapısı olan ferrosen, organik ve inorganik özellikte olması, yüksek termal kararlılıkları, organik çözücülerde iyi çözünmeleri, kolay sentezlenmeleri sebebiyle araştırmalarda kullanılmaktadır [14].

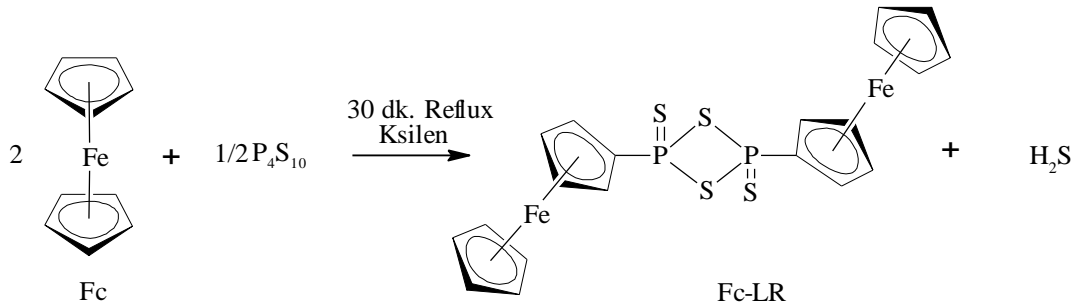


FcLR diğer analoglarında olduğu gibi, nükleofillerle reaksiyon vermektedir. Bu durum LR'ye benzer şekilde moleküle ait katı haldeki halkalı kovalent yapısının ayrıca dipolar yapıda da olmasıyla açıklanmaktadır. Dipolar yapıdaki merkez atomu fosforun kısmi pozitif yüklü olması nükleofillerin yapıya pozitif merkez fosforla reaksiyon girmesine sebep olmaktadır.



**Şekil 2.8.** 1,3,2,4-ditiyafosfetan-2,4-disülfür türevi Fc-LR için rezonans yapıları.

FcLR, ferrosenin,  $P_2S_5$  ile argon atmosferinde ksilenin kaynama sıcaklığında yarım saat geri soğutucu altındaki reaksiyonu ile elde edilir (Şekil 2.9) [13].



**Şekil 2.9.** Ferrosenil-Lawesson Reaktifi'nin sentez reaksiyonu.

Son on yılda sentezlenen benzer analogu Woolins reaktifi selenleme aracı olarak kullanılmakla beraber çeşitli seleno-fosfor içeren bileşiklerinin sentezlenmesinde kullanılmaktadır [15], [16]. Bilinen diğer 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür türevleri de vardır [17], ancak yeni türevleriyle ilgili çalışmalar devam ederken, LR ile uzun müddet daha araştırmaların yapılacağı görülmektedir.

### 2.3. Ditiyofosfonik Asitlerin Kullanım Alanları

1,3,2,4-ditiyafosfetan-2,4-disülfür'lerinden elde edilen DTFOA ve Fc-DTFOA asitleri, tuzları ve komplekslerinin birçok uygulama alanı vardır. Bu uygulama alanları aşağıda belirtilmiştir.

Geniş olarak kullanılan dialkilditiyo fosforik asit çinko tuzları  $[(RO)_2P(S)S-]_2Zn$ , aşınmayı ve korozyonu önlemek amacıyla yağlama yağlarına ilave madde olarak eklenirler [4].

Yağlama yağlarının oksitlenmesini önlemek amacıyla, tiyofosfonik asit türevleri katkı maddesi olarak eklenir. Ayrıca bu bileşiklerin, çeşitli metal ekstraksiyonlarında kullanıldığı bildirilmiştir [18].

Tiyofosfonik asit analoglarının yangına karşı sağlam malzeme eldesinde yararlanıldığı açıklanmıştır [19].

Difenilditiyofosfonato komplekslerin belli kanserli hücrelerin çoğalmalarını önlediği rapor edilmiştir [5].

Tiyo-fosfor grubu asitleri, AIDS hastalığına karşı HIV-inhibitörü olarak kullanılmış, pozitif ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir [20].

Hardal gazına karşı panzehir etkisi fareler üstünde denenmiş ve pozitif sonuçlar elde edilmiştir [21].

Tiyo-fosfor asit türevlerinin zehir etkisi araştırılmış, fareler üzerinde yapılan araştırmada (S)- [O,S -Dialkil (alkil: etil ve metil) etiltiyofosfonik asit] izomerinin (R) – izomerine göre daha çok zehirli olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, (S)- izomerinin (R) – izomerine göre antikolinesteraz enzimine karşı daha güçlü inhibe edici özelliği keşfedilmiştir [22].

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 gözlenmiştir. Gözlemler neticesinde L-izomerini D-izomerinden daha etken olduğu bulunmuştur [23].

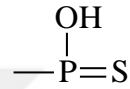
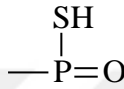
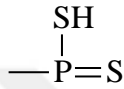
Sanayide ve teknolojiye önemli katkı maddesi olmasıyla beraber, son yıllarda nükleer endüstri için önemli bir gelecek vaad etmektedir. Daha önceden de bahsedildiği gibi nükleer reaktörlerde zamanla oluşan katı atıklardaki lantanit ve

aktinit grubu elementlerinin bertaraf edilmesi ve geri kazanılmasında tiyo-fosfor grubu bileşikleri önemli rol oynamaktadır [2].

## 2.4. Ditiyo-Organofosfor Bileşiklerinin Teşhis Teknikleri

### 2.4.1. İnce Tabaka Kromatografisi ile Teşhis Teknikleri

İnce tabaka kromatografisi ile tiyo-fosfor grubu bileşiklerinin olduğu teşhis edilebilir. Bu yönteme göre maddelerin yapısında;



fonksiyonel gruplarının varlığının test edilmesi için özel reaktifler kullanılır. Bu reaktifler ince tabakaya bir basınçlı pompa yardımıyla püskürtüldüğünde P-S bağı içeriyorsa ince tabakada bu gruplara özgü renkte lekeler oluşur. Bu maksatla kullanılan reaktiflerin hangi karakteristik renkleri oluşturacağı ve reaktifler aşağıda verilmiştir [24].

**Hidrojen İyodür reaktifi:** Bu reaktif, tiyofosfinik bileşiklerle mavi bir renk gözlenir.

**Benzidin reaktifi:** Bu reaktif, tiyofosfinik bileşiklerle mavi bir renk gözlenir.

**Amonyum Molibdat çözeltisi:** Bu reaktif, tiyofosfinik bileşiklerle mavi bir renk gözlenir.

### 2.4.2. İnfrared Spektroskopisi ile Teşhis Teknikleri

P-S bağı ihtiva eden organofosfor ditiyofosfor grubu bileşiklerinde P=S fonksiyonel grubuna ait asimetric P=S(I) ve simetric P=S(II) gerilme titreşim bantları olmak üzere gerilme titreşimleri 650-850 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenir.

P-S bağı ise genelde 400-620 cm<sup>-1</sup> frekans aralığında absorpsiyon yapar. Metal tiyofosfonat komplekslerindeki M-S gerilme titreşimleri 200-400 cm<sup>-1</sup> aralığında bulunması beklenir. Tablo 2.2’de P=S(I) ve P=S(II) titreşim frekanslarının fosfor

atomuna bağılı değişik bağılı gruplara göre konumu, metal sülfür titreşim frekansları ise Tablo 2.3'de verilmiştir [25].

**Tablo 2.2.** P=S(I) ve P=S(II) bandlarının gerilme titreşimleri (  $\text{cm}^{-1}$  cinsinden ).

Bileşik	Band	$\nu(\text{P}=\text{S})(\text{I})$ ve $\nu(\text{P}=\text{S})(\text{II})$ bandları ( $\text{cm}^{-1}$ )
(RO) <sub>2</sub> P(S)(SH)	I II	730 – 857 $\nu(\text{PS})_{\text{asim}}$ 649 – 671 $\nu(\text{PS})_{\text{sim}}$
(RO)R'P(S)F	I II	799 – 803 $\nu(\text{PS})_{\text{asim}}$ 616 – 629 $\nu(\text{PS})_{\text{sim}}$
(RS) <sub>3</sub> P=S	I II	band yok 685 – 700 $\nu(\text{PS})_{\text{sim}}$
(R <sup>1</sup> O)R(SH)P=S	I II	630 – 700 $\nu(\text{PS})_{\text{asim}}$ 530 – 600 $\nu(\text{PS})_{\text{sim}}$
(RO)P(S)Cl <sub>2</sub>	I II	758 – 826 $\nu(\text{PS})_{\text{asim}}$ 677 – 739 $\nu(\text{PS})_{\text{sim}}$
(RO) <sub>3</sub> P=S	I II	800 – 844 $\nu(\text{PS})_{\text{asim}}$ 602 – 713 $\nu(\text{PS})_{\text{sim}}$
(RO)R'P(S)Cl	I II	779 – 797 $\nu(\text{PS})_{\text{asim}}$ 619 – 641 $\nu(\text{PS})_{\text{sim}}$
(R <sup>1</sup> O) <sub>2</sub> R <sup>2</sup> P=S	I II	770 – 803 $\nu(\text{PS})_{\text{asim}}$ 589 – 650 $\nu(\text{PS})_{\text{sim}}$
(RO) <sub>2</sub> P(S)(SR)	I II	790 – 833 $\nu(\text{PS})_{\text{asim}}$ 645 – 663 $\nu(\text{PS})_{\text{sim}}$
RP(S)Cl <sub>2</sub>	I II	775 – 790 $\nu(\text{PS})_{\text{asim}}$ 624 – 708 $\nu(\text{PS})_{\text{sim}}$
ROR <sub>2</sub> 'P=S	I II	769 – 792 $\nu(\text{PS})_{\text{asim}}$ 612 – 708 $\nu(\text{PS})_{\text{sim}}$

**Tablo 2.3.** Metal-sülfür gerilme titreşimleri (  $\text{cm}^{-1}$  cinsinden ).

Bileşik	$\nu(\text{M-S})(\text{cm}^{-1})$
$\text{In}(\text{ethyl-dtp})_3$	286
$\text{Pb}(\text{ethyl-dtp})_2$	291-237
$\text{Rh}(\text{ethyl-dtp})_3$	293
$\text{Ni}(\text{ethyl-dtp})_2$	226-327
$\text{Pd}(\text{ethyl-dtp})_2$	221-312
$\text{Cr}(\text{ethyl-dtp})_3$	313
$\text{Ni}(\text{methyl-dtp})_2$	325-355
$\text{Pr}(\text{dmdtp})_3$	345

Bu verilere göre, fosfora bağlı olan süstitüe 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 gruplardan iki tanesi bağlı ise P=S(II)'nin titreşim frekansı, bu gruplardan bir tanesine bağlı olana göre daha yüksektir. Benzer şekilde bu gruplardan üç tanesi bağlı ise P=S(II)'nin titreşim frekansı daha da yüksektir.

#### 2.4.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi ile Teşhis Teknikleri

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi organofosfor bileşiklerindeki fonksiyonel grupların aydınlatılmasında en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. 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 dışında kimyasal kayma verileri de molekülün yapısını teşhisinde mühim yarar sağlar. Örneğin fosfora bağlı -SH grubundaki protonun  $\delta = 6,6-6,8$  ppm aralığında sinyal verirken diğer süstitüe -SH bileşiklerindeki proton  $\delta = 1-4$  ppm aralığında sinyal vermektedir [24].

Bilindiği üzere paramanyetik bileşiklerin NMR spektrumları genel olarak çözülememektedir. Bu çalışmada sentezlenen piridino nikel kompleksleri paramanyetik özellikte olmasından dolayı NMR spektrumları çözülememiştir.

### 2.4.3.1. <sup>31</sup>P-NMR Kimyasal Kayma Değerleri

<sup>31</sup>P-NMR kimyasal kayma değerleri tiyo-organofosfor asit türevi olup olmadığı hangi sınıfa ait olduğu ve saflık derecesi hakkında bilgi vermektedir. Asitlerin kendisinde ve tuzlarında fosfor atomuna bağlı gruplara göre <sup>31</sup>P çekirdeği, çeşitli kimyasal kayma değerleri gösterir. Bu bileşiklere ait bazı <sup>31</sup>P-NMR kayma değerleri Tablo 2.4-2.7' de  $\delta$  ppm cinsinden verilmiştir.

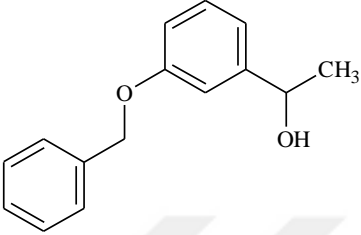
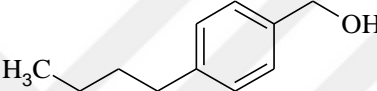
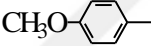
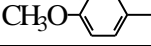
**Tablo 2.4.** Bazı DTFOA komplekslerin <sup>31</sup>P kimyasal kaymaları.

Bileşik	Çözücü	$\delta$ <sup>31</sup> P (ppm)	Kaynak
C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> NaOFePS <sub>2</sub>	CD <sub>3</sub> OD	112.10	[26]
C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> NaOFePS <sub>2</sub>		106.70	
C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Ni	CDCl <sub>3</sub>	110.10	
C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Ni		102.80	
C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Cd		112.99	
C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Cd		105.76	
C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Zn		107.09	
C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Zn		101.89	
C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Hg		105.31	

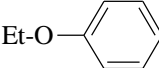
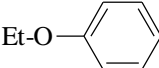
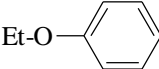
**Tablo 2.5.** Bazı DTFOA komplekslerin <sup>31</sup>P kimyasal kaymaları.

Bileşik	Çözücü	$\delta$ <sup>31</sup> P (ppm)	Kaynak
C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Ni	CDCl <sub>3</sub>	96.6	[27]
Ni[S <sub>2</sub> P(4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OEt) (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	CDCl <sub>3</sub>	104.56	[28]
Ni[S <sub>2</sub> P(4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OEt) (OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	CDCl <sub>3</sub>	97.96	
Ni[S <sub>2</sub> P(4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OEt) (O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	CDCl <sub>3</sub>	101.27	
Hg <sub>2</sub> [S <sub>2</sub> P(4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OEt) (OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	CDCl <sub>3</sub>	105.97	
Hg <sub>2</sub> [S <sub>2</sub> P(4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OEt) (OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	CDCl <sub>3</sub>	100.73	
C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Pr [NO <sub>3</sub> ] 2.[H <sub>2</sub> O]	DMSO-d <sub>6</sub>	140	[29]
C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Pr [NO <sub>3</sub> ]	DMSO-d <sub>6</sub>	75-100	
C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> La [NO <sub>3</sub> ] 2.[H <sub>2</sub> O]	D <sub>2</sub> O	104.5	
C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> La [NO <sub>3</sub> ] 2.[H <sub>2</sub> O]	D <sub>2</sub> O	108	

**Tablo 2.6.** Bazı DTFOA'lerinin <sup>31</sup>P kimyasal kaymaları.

$\left[ \text{NH}_4 \right]^+ \left[ \begin{array}{c} \text{OR}' \\   \\ \text{R}-\text{P}-\text{S} \\    \\ \text{S} \end{array} \right]^-$				
R	R'	$\delta^{31\text{P}}$	Çözücü	Kaynak
Fc		107.4	CDCl <sub>3</sub> DMSO-d <sub>6</sub>	[30]
Fc		106.5	CDCl <sub>3</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	[30]
Fc	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	101.54	CDCl <sub>3</sub>	[13]
Fc	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	106.64		
Fc	1-octyl	96.07		
Fc	SiPh <sub>3</sub>	90.84		
	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH-CH <sub>3</sub>	104.15	CDCl <sub>3</sub>	[31]
	SiPh <sub>3</sub>	93.01	CDCl <sub>3</sub>	[13]

**Tablo 2.7.** Bazı DTFOA'lerinin <sup>31</sup>P kimyasal kaymaları.

	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	104.32	Methanol-D <sub>4</sub>	[28]
	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	106.60	Methanol-D <sub>4</sub>	
	CH-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	104.96	Methanol-D <sub>4</sub>	

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

Ditiyo-organofosfor ligandı ile hazırlanan komplekslerin teşhislerinde <sup>1</sup>H-NMR sinyallerinden yararlanılır. Tablo 2.8 'de bazı örnek yapılar ve bunlara ait yarılmalar (J) Hz cinsinden, kimyasal kayma değerleri (δ) ppm cinsinden verilmiştir.

**Tablo 2.8.** Bazı ditiyo-organafosfor türevlerinin <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kaymaları.

-O-CH <sub>2</sub>	Subs-Fc ring	Subs-Fc ring	Unsubs-Fc ring	-O-CH <sub>2</sub>	Çözücü	Kaynak
4.93-4.86 (t, 2H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 10.80	4.62-4.44 (d, 4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =55.8	4.32-4.29 (d, 4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.8	4.41 (s, 10H)	3.99-3.91 (t, 2H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =13.40	CDCl <sub>3</sub>	[26]

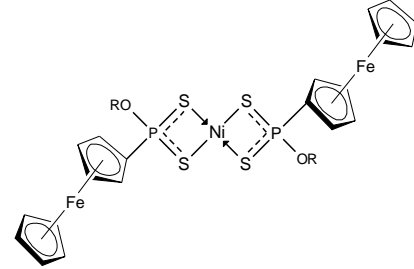
**Tablo 2.9.** Bazı ditiyo-organafosfor türevlerinin <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kaymaları.

Subs-Fc ring-C-2	Subs-Fc ring C-3	Unsubs-Fc ring	O-CH	H(orto)	H(meta)	-O-CH	Çözücü	Kaynak
4.47-4.34 (d, 2H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =12.6	4.26-4.13 (m, 2H)	4.20 (s, 5H)	4.47- 4.34 (t, 1H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =6.6	1.56- 1.51 (t, 1H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.5	2.0-1.95 (t, 1H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =3.72	3.42- 3.38 (t, 1H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =6.6	CDCl <sub>3</sub>	[26]

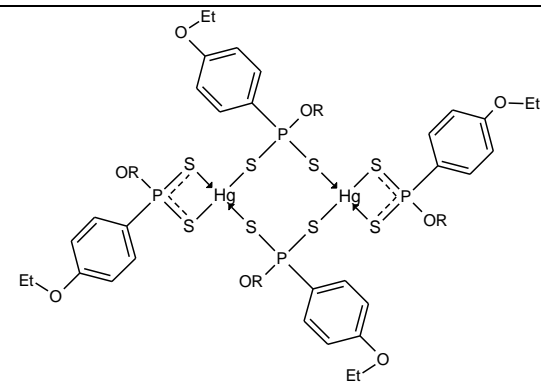
Bazı ditiyo-organafosfor komplekslerine ait <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kaymaları aşağıdaki tablolarda verilmiştir.



**Tablo 2.10.** Bazı ditiyo-organafosfor komplekslerinin <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kaymaları.

							
R	Subs-Fc ring-C-2	Subs-Fc ring C-3	Unsubs-Fc ring	CH3	Çözücü		KAYNAK
metil	4.69 (m, 2H)	4.50 (m, 2H)	4.44 (s, 5H)	3.96 (d, 3H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =1 5.1	CDCl <sub>3</sub>		[26]
	Subs-Fc ring-C-2	Subs-Fc ring C-3	Unsubs-Fc ring	O-CH2	CH3	Çözücü	KAYNAK
etil	4.72 (s, 4H)	4.46 (s, 4H)	4.44 (s, 10H)	4.38-4.41 (m, 4H)	1.42 (t, 6H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.2	CDCl <sub>3</sub>	[32]
	Subs-Fc ring-C-2	Subs-Fc ring C-3	Unsubs-Fc ring	O-CH2	CH-(CH3) <sub>2</sub>		
izobütil	4.74 (s, 4H)	4.47 (s, 4H)	4.40 (s, 10H)	4.13 (t, 4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =6.4 4	1.04 (d, 12H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =6.4 2.02-2.09 (m, 2H)		

**Tablo 2.11.** Bazı ditiyo-organafosfor komplekslerinin <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kaymaları.

								
R	Orta-Ar	Meta-Ar	ArOCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Ar-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>		Çözücü	Kaynak
CH <sub>3</sub>	7.94 (dd, 2H) J <sub>HH</sub> =8.84 J <sub>PH</sub> =14.52	6.93 (dd, 2H) J <sub>HH</sub> =3.40 J <sub>PH</sub> =8.80	4.06 (q, 2H) J <sub>HH</sub> =7.00	3.96 (d, 3H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =15.1	1.41 (t, 3H) J <sub>HH</sub> =6.96		CDCl <sub>3</sub>	[28]
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Orta-Ar	Meta-Ar	CH	ArOCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Ar-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>		
	7.93 (dd, 2H) J <sub>HH</sub> =8.82 J <sub>PH</sub> =14.46	6.91 (dd, 2H) J <sub>HH</sub> =3.40 J <sub>PH</sub> =8.84	5.23 (q, 1H) J <sub>HH</sub> =6.19 J <sub>PH</sub> =20.8	4.05 (q, 2H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =6.96	1.42 (t, 3H) J <sub>HH</sub> =6.2	1.39 (t, 3H) J <sub>HH</sub> =6.96	CDCl <sub>3</sub>	[28]

### 2.4.3.3. $^{13}\text{C}$ -NMR Kayma Değerleri

Ditiyo-organofosfor ligandı ve komplekslerin teşhisinde,  $^{13}\text{C}$ -NMR'ının sinyalleri Tablo 2.12 ve 2.13'de yarılımlar (J) Hz cinsinden, kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ) ppm cinsinden verilmiştir.

**Tablo 2.12.** Bazı DTFOA'lerin  $^{13}\text{C}$  -NMR kimyasal kaymalar.

Fc-subs ring C-1	Fc-subs ring C-2	Fc-subs ring C-3	Unsubs-Fc ring	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Çözücü	Kaynak
75.7 $^1J_{\text{pc}} = 140.4$	73.1	72.5	70.9	61.9 $^2J_{\text{pc}} = 6.6$	16.6	$\text{CDCl}_3$	[33]
Fc-subs ring C-1	Fc-subs ring C-2	Fc-subs ring C-3	Unsubs-Fc ring	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Çözücü	Kaynak
79.9 $^1J_{\text{pc}} = 134.9$	71.8 $^2J_{\text{pc}} = 13.8$	71.6 $^3J_{\text{pc}} = 12.2$	70.5	63.1 $^2J_{\text{pc}} = 7.2$	16.3 $^3J_{\text{pc}} = 8.3$	$\text{CDCl}_3$	[33]
Ph-C-1	Ph-C-2	Ph-C-3	Ph-C-4	Ph-C-5	Ph-C-6	Çözücü	Kaynak
144.9	144.3	129.9	145.2	126.6	120.8	$\text{CDCl}_3$	[33]

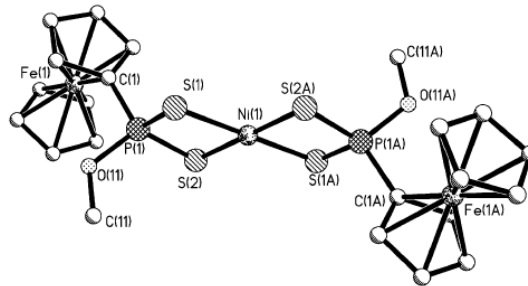
**Tablo 2.13.** DTFO'lerinin <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kaymaları.

Fc-subs ring C-1	Fc-subs ring C-2	Fc-subs ring C-3	Unsubs-Fc ring	Kaynak
77.9 <sup>1</sup> J <sub>pc</sub> = 141.2	71.8	71.3 <sup>3</sup> J <sub>pc</sub> = 12.2	70.5	[33]
Ph-C-1	Ph-C-2	Ph-C-2'	Ph-C-3	
137.6 <sup>1</sup> J <sub>pc</sub> = 3.8	127.3	127.3	129.0	

#### 2.4.4. X-Işınları Kırınım Metresi ile Teşhis Teknikleri

DTFOA'lerin tuzları veya komplekslerinin katı halde sentezlenebilen kristalleri X-ışınları kristalografisi yöntemi ile tetkit edilebilir. Bu yöntemle kristal yapıların üç boyutlu uzaydaki konumları, iki komşu atomun arasındaki bağ uzunluğu, komşu bağlar ve düzlemler arasındaki açılar hakkında bilgi verir. En önemlisi de yapıya dair net ve nihai bilgi vermesidir.

Aşağıda bazı bileşikler için bağ uzunlukları ve bağ açıları verilmiştir. Ditiyofosfonik asitlerin Trans-[metoksi (ferrosenil)ditiyofosfonato] nikel(II) kompleksinin bir X-ışını çalışmasıdır. Merkezdeki Ni atomu üzerinde bulunan dört S atomları düzlemsel olarak koordine edilmektedir (Şekil 2.10).



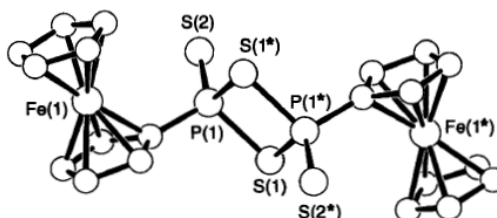
**Şekil 2.10.** Trans-[metoksi (ferrosenil)ditiyofosfonato]nikel(II)kompleksinin yapısı.

Yapılan ölçümler yapının simetrik yapıda olduğunu ve simetrik MS<sub>2</sub>P etrafında ferrosen halkalarının metal merkezi etrafında kare düzlemsel bir geometri ortaya koyduğunu belirlemişlerdir [26]. Kompleksin yapısı, diğer tiyo-fosfor grubu komplekslerin yapısında olduğu gibi kare düzlemdir [34]. Bu bileşiğe ait bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 2.14’de verilmiştir.

**Tablo 2.14.** Trans –[metoksi (ferrosenil) ditiyofosfonato] nikel(II) bileşiğine ait bazı bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Bağ uzunlukları			
Ni-S(2)	2.230 (1)	P(1)-S(2)	2.004 (2)
Ni-S(1)	2.234 (1)	P(1)-S(1)	2.011 (2)
P(1)-C(1)	1.769 (4)	P(1)-O(11)	1.581(3)
Bağ açıları			
S(1)-Ni-S2	88.20 (4)	S(1)-P(1)-S(2)	101.40(7)

Tiyo-organo fosfor grubu komplekslerinde Ferrosenil lawesson reaktifinin kristal yapısı aşağıda gösterilmiştir (Şekil 2.11). FcLR kristal yapısında kristal merkezine ferrosenil grupları birbirine trans konumunda yerleşmiştir. Bu komplekse ait bağ uzunlukları ve bağ açıları aşağıda Tablo 2.15’de verilmiştir [35].

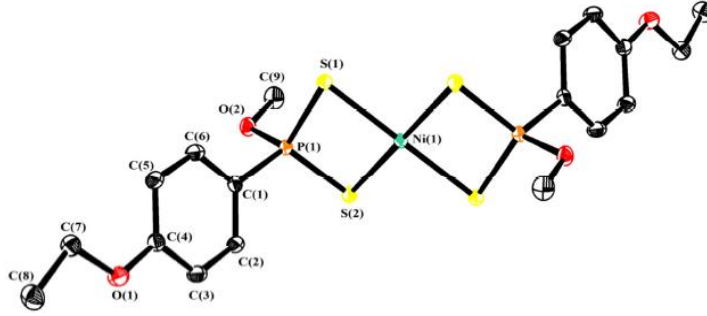


**Şekil 2.11.** [(C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>Fe)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>] Ferrosenil Lawesson Reaktifinin Kristal Yapısı.

**Tablo 2.15.** [(C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>Fe)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>] bileşiğine ait bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Bağ uzunluklar			
P(1)-S(1)	2.134 (3)	P(1)-S(1*)	2.101 (3)
P(1)-S(2)	1.930 (3)	P1-C(11)	1.747 (8)
Bağ açıları			
P(1)-S(1)-P(1*)	86.9 (1)	S(1)-P(1)-S(1*)	93.1(1)
S(1)-P(1)-P(2)	115.2 (1)	S(1)-P(1)-C(1)	107.8 (3)
S(1*)-P(1)-C(1)	106.4 (3)	S(1*)-P(1)-S(2)	115.2 (1)

Nikel komplekslerinin dört koordinasyonlu bir yapı olması daha önceki çalışmalarda belirtilmişti [28]. Aşağıda belirtilen nikel komplekslerine bağlı ligandlar trans konumunda görüldü ve nikel atomunun merkezde olduğu gözlemlendi (Şekil 2.12).

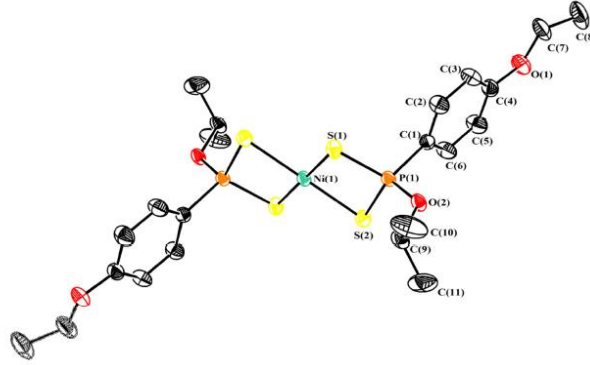


**Şekil 2.12.** Ni[S<sub>2</sub>P(4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OEt)(OCH<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> Kompleksine Ait Kristal Yapısı.

P-S bağları kristal yapılarında mevcut olup bağ dereceleri 2.00 Å° olarak hesaplanmıştır. Yine M-S yani Ni-S bağ derecesi 2.2 Å° da hesaplanmıştır. S-Ni-S bağ açıları ise 88° ve S-P-S bağ açıları ise 101-102° arasında değişir. Bu bilgilere dayanan bazı nikel komplekslerine ait bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 2.16'da verilmiştir.

**Tablo 2.16.** Ni[S<sub>2</sub>P(4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OEt)(OCH<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.

	Bağ derecesi Å°		Bağ Açısı °
O(2) P(1)	1.5902(10)	C(9)-O(2)-P(1)	118.47(9)
P(1) S(2)	1.9996(5)	O(2)-P(1)-C(1)	101.76(6)
P(1) S(1)	2.0061(5)	O(2)-P(1)-S(2)	113.60(4)
P(1) Ni(1)	2.8306(4)	C(1)-P(1)-S(2)	113.88(5)
S(1) Ni(1)	2.2455(3)	O(2)-P(1)-S(1)	113.49(4)
S(2) Ni(1)	2.2328(4)	C(1)-P(1)-S(1)	112.10(5)
		S(2)-P(1)-S(1)	102.47(2)
		O(2)-P(1)-Ni(1)	138.74(4)
		C(1)-P(1)-Ni(1)	119.49(5)
		S(2)-P(1)-Ni(1)	51.639(13)
		S(1)-P(1)-Ni(1)	51.985(12)
		P(1)-S(1)-Ni(1)	83.279(16)
		P(1)-S(2)-Ni(1)	83.755(17)
		S(2)-Ni(1)-S(1)	88.443(13)
		S(2)-Ni(1)-P(1)	44.606(11)

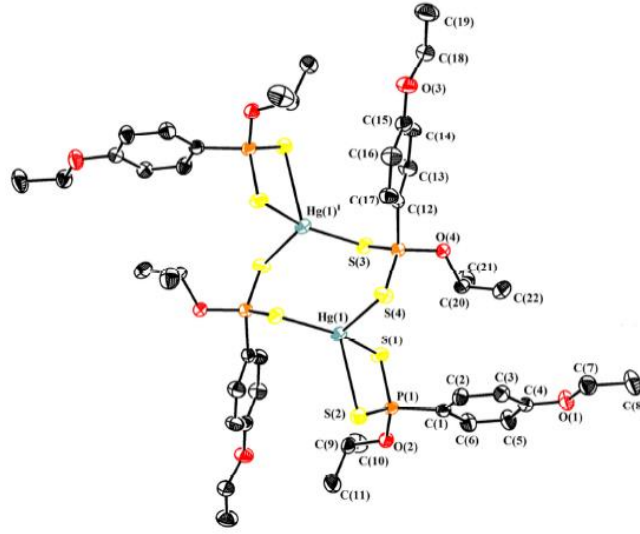


**Şekil 2.13.** Ni[S<sub>2</sub>P(4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OEt)(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] Kompleksine Ait Kristal Yapısı.

**Tablo 2.17.** Ni[S<sub>2</sub>P(4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OEt)(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.

	Bağ derecesi A°		Bağ Açısı °
O(2) P(1)	1.5828(14)	C(9)-O(2)-P(1)	121.36(12)
P(1) S(2)	2.0053(8)	O(2)-P(1)-C(1)	100.71(8)
P(1) S(1)	2.0036(8)	O(2)-P(1)-S(2)	114.16(6)
P(1) Ni(1)	2.8224(6)	C(1)-P(1)-S(2)	113.46(6)
S(1) Ni(1)	2.2369(6)	O(2)-P(1)-S(1)	113.76(6)
S(2) Ni(1)	2.2328(6)	C(1)-P(1)-S(1)	113.39(6)
Ni(1) S(2) <sup>1</sup>	2.2328(6)	S(2)-P(1)-S(1)	101.93(3)
Ni(1) S(1) <sup>1</sup>	2.2369(6)	O(2)-P(1)-Ni(1)	141.40(6)
Ni(1) P(1)	2.8224(6)	C(1)-P(1)-Ni(1)	117.89(6)
		S(2)-P(1)-Ni(1)	51.79(2)
		S(1)-P(1)-Ni(1)	51.91(2)
		P(1)-S(1)-Ni(1)	83.26(3)
		P(1)-S(2)-Ni(1)	83.33(2)
		S(2)-Ni(1)-S(1)	88.32(2)
		S(2)-Ni(1)-P(1)	44.89(2)

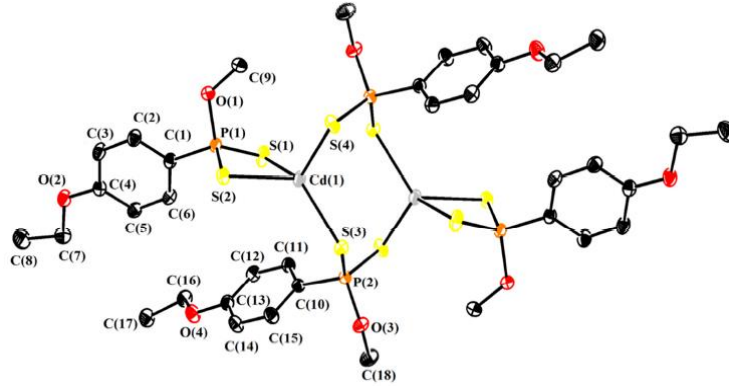
Yine aşağıda bazı kadmiyum ve civa komplekslerine ait kristal yapıları ve bunlara ait bağ açıları ile bağ uzunlukları verilmiştir. Elde edilen bu yapıların daha önceden rapor edilen komplekslerle benzer olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 2.14.  $\text{Hg}_2[\text{S}_2\text{P}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OEt})(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)]_4$  kompleksine Ait Kristal Yapısı.

Tablo 2.18.  $\text{Hg}_2[\text{S}_2\text{P}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OEt})(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)]_4$  ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.

	Bağ derecesi Å <sup>o</sup>		Bağ Açısı °
Hg(1) S(1)	2.4042(10)	S(1)-Hg(1)-S(2)	76.26(2)
Hg(1) S(2)	2.9361(11)	S(1)-Hg(1)-S(4)	112.32(2)
Hg(1) S(4)	2.8105(11)	S(1)-Hg(1)-S(3) <sup>i</sup>	154.65(3)
Hg(1) <sup>i</sup> S(3)	2.3997(10)	S(2)-Hg(1)-S(4)	97.22(2)
S(1) P(1)	2.0519(13)	S(2)-Hg(1)-S(3) <sup>i</sup>	109.11(2)
S(2) P(1)	1.9680(11)	S(3) <sup>i</sup> -Hg(1)-S(4)	91.92(2)
S(3) P(2)	2.0567(13)	Hg(1)-S(1)-P(1)	92.17(3)
S(4) P(2)	1.9700(12)	Hg(1)-S(2)-P(1)	79.38(3)
P(1) O(2)	1.5808(18)	Hg(1) <sup>i</sup> -S(3)-P(2)	97.48(3)
P(1) C(1)	1.789(3)	Hg(1)-S(4)-P(2)	94.61(4)
P(2) O(4)	1.585(2)	S(1)-P(1)-S(2)	111.54(5)
P(2) C(12)	1.791(2)	S(1)-P(1)-O(2)	107.71(9)
		S(1)-P(1)-C(1)	106.96(8)
		S(2)-P(1)-O(2)	114.83(8)
		S(2)-P(1)-C(1)	114.38(9)
		O(2)-P(1)-C(1)	100.57(11)
		S(3)-P(2)-S(4)	114.55(4)
		S(3)-P(2)-O(4)	104.78(8)
		S(3)-P(2)-C(12)	108.57(13)
		S(4)-P(2)-O(4)	113.62(9)



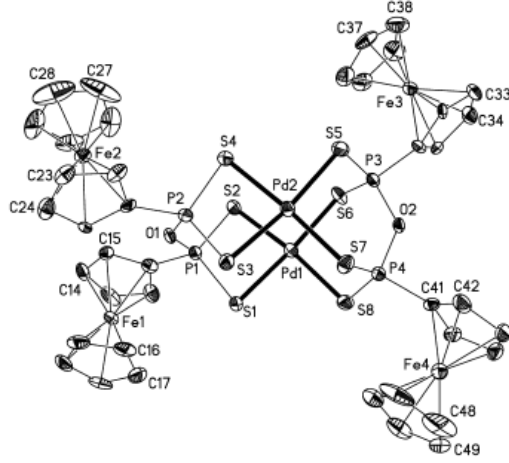
Şekil 2.15.  $\text{Cd}_2[\text{S}_2\text{P}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OEt})(\text{OCH}_3)]_4$  Kompleksine Ait Kristal Yapısı.

Tablo 2.19.  $\text{Cd}_2[\text{S}_2\text{P}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OEt})(\text{OCH}_3)]_4$  ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.

	Bağ derecesi A°		Bağ Açısı °
O(1)P(1)	1.5962(10)	O(1)-P(1)-C(1)	99.42(5)
O(3)P(2)	1.5948(9)	C(1)-P(1)-S(2)	112.71(4)
P(1)S(2)	1.9946(4)	C(1)-P(1)-S(1)	111.55(4)
P(1)S(1)	2.0121(4)	S(2)-P(1)-S(1)	110.925(19)
P(1)Cd(1)	3.0717(3)	O(1)-P(1)-Cd(1)	115.11(4)
P(2)S(4) <sup>i</sup>	1.9938(4)	C(1)-P(1)-Cd(1)	145.36(4)
P(2)S(3)	2.0184(4)	O(3)-P(2)-C(10)	106.39(5)
S(1)Cd(1)	2.5262(3)	C(10)-P(2)-S(4) <sup>i</sup>	109.29(4)
S(2)Cd(1)	2.6394(3)	C(10)-P(2)-S(3)	113.97(4)
S(3)Cd(1)	2.4966(3)	S(4) <sup>i</sup> -P(2)-S(3)	115.049(19)
S(4)Cd(1)	2.5811(3)	P(1)-S(1)-Cd(1)	84.384(14)
C(10)P(2)	1.7870(12)	P(1)-S(2)-Cd(1)	81.757(13)
		P(2)-S(3)-Cd(1)	105.292(15)
		P(2) <sup>i</sup> -S(4)-Cd(1)	94.855(15)
		S(3)-Cd(1)-S(1)	129.587(12)
		S(3)-Cd(1)-S(4)	98.580(11)
		S(1)-Cd(1)-S(4)	126.796(12)
		S(3)-Cd(1)-S(2)	118.768(10)
		S(3)-Cd(1)-S(2)	79.397(10)
		S(4)-Cd(1)-S(2)	97.862(10)

Bir başka çarpıcı örnek ise Şekil 2.16'da gösterilen palladyum kompleksidir. Bu kompleksin yapısı X ışını kırınım metresi'yle doğrulanmıştır. Her bir ligant palladyum atomlarına farklı bir şekilde bağlanmıştır. Diğer bir husus ise  $\text{PS}_2$  birimlerinin kükürt atomları ile merkez palladyum atomuna bağlanarak değişik bir kompleks oluşturmuştur. Komplekse ait veriler Tablo 2.20'de verilmiştir [36].





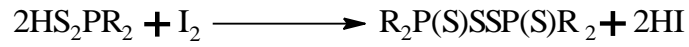
**Şekil 2.16.** Palladyum kompleksine Ait Kristal Yapısı.

**Tablo 2.20.** Palladyum kompleksine ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.

Bağ uzunlukları Å		
Pd(1)-S(6) 2.3392 (18)	Pd(1)-S(8) 2.3465 (18)	Pd(1)-S(1) 2.3472 (18)
Pd(1)-S(2) 2.3547 (18)	Pd(1)-P(1) 2.9327 (18)	Pd(1)-S(3) 2.347 (18)
Pd(1)-S(5) 2.3522 (18)	Pd(1)-S(7) 2.3564 (18)	Pd(1)-S(4) 2.3577 (18)
Pd(2)-P(2) 2.9419 (18)	S(1)-P(1) 2.0005 (2)	S(2)-P(1) 1.998 (2)
O(1)-P(1) 1.623 (4)	O(1)-P(2) 1.629 (4)	S(3)-P(2) 2.000 (2)
S(4)-P(2) 1.998 (2)	S(5)-P(3) 2.003 (2)	S(6)-P(3) 2.001(2)
O(2)-P(4) 1.623 (4)	O(2)-P(3) 1.631 (4)	S(7)-P(4) 1.995 (2)
S(8)-P(4) 2.004(2)		
Bağ açıları °		
S(6)-Pd(1)-S(8) 95.67(7)	S(6)-Pd(1)-S(8) 95.67(7)	S(6)-Pd(1)-S(8) 95.67(7)
S(6)-Pd(1)-S(2) 89.77(6)	S(6)-Pd(1)-S(2) 89.77(6)	S(6)-Pd(1)-S(2) 89.77(6)
S(6)-Pd(1)-P(1) 131.85(6)	S(6)-Pd(1)-P(1) 131.85(6)	S(6)-Pd(1)-P(1) 131.85(6)
S(2)-Pd(1)-P(1) 42.69(5)	S(2)-Pd(1)-P(1) 42.69(5)	S(2)-Pd(1)-P(1) 42.69(5)
S(5)-Pd(2)-S(7) 96.18(7)	S(5)-Pd(2)-S(7) 96.18(7)	S(5)-Pd(2)-S(7) 96.18(7)
S(7)-Pd(2)-S(4) 171.97(6)	S(7)-Pd(2)-S(4) 171.97(6)	S(7)-Pd(2)-S(4) 171.97(6)
S(7)-Pd(2)-P(2) 132.18(6)	S(7)-Pd(2)-P(2) 132.18(6)	S(7)-Pd(2)-P(2) 132.18(6)
P(4)-O(2)-P(3) 130.8(2)	P(4)-O(2)-P(3) 130.8(2)	P(4)-O(2)-P(3) 130.8(2)
S(6)-P(3)-S(5) 119.34(11)	S(6)-P(3)-S(5) 119.34(11)	S(6)-P(3)-S(5) 119.34(11)

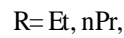
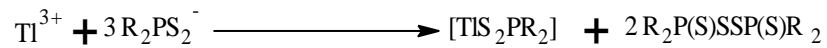
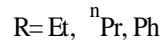
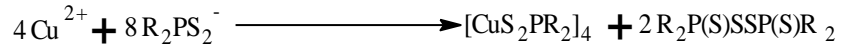
## 2.5. 1,3,2,4-Ditiyafosfetan 2,4 Disülfür'lerin Elde Ediliş Yöntemleri

1,3,2,4-Ditiyafosfetan 2,4 disülfürler ayrıca ditiyofosfinik asitlerin ve bunların iyotlu tuzları ya da poli iyot çözeltilerinin ( $KI_3 \cdot I_2$  % 10) reaksiyonu sonucunda yüksek verimle elde edilmiştir (R= Et % 95 R= n-Pr %90) (Şekil 2.17.). Yine dialkilditiyofosfinik asitlerin sodyum tuzunun KI'ün %10'luk iyot çözeltisiyle reaksiyonunda dietil eter içinde ekstaraksiyonundan %88-100 gibi verimle elde edilmiştir (R=R'=n-Bu; R=Et, R=s-Bu; R=n-Bu, R=Cy) [40].



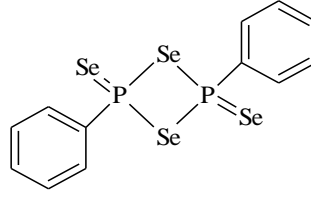
**Şekil 2.17.** Ditiyofosfinik asitlerin iyot çözeltileriyle reaksiyonundan 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür türevi eldesi.

Bazı metaller (Cu(II), Au(III), Tl(III)) kuvvetli yükseltgeyici özelliğine sahiptir. Bu metaller ditiyofosfinat anyonları ile indirgenirse 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür türevleri elde edilebilir (Şekil 2.18).



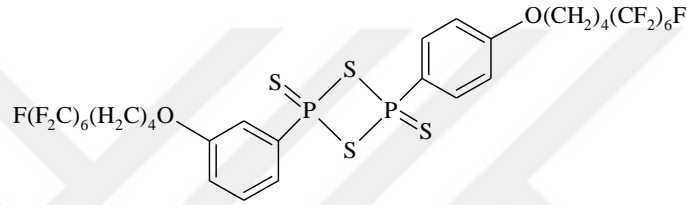
**Şekil 2.18.** Bazı metallerin ditiyofosfinat anyonları ile reaksiyonundan 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür türevi sentezi.

Daha önceden de bahsedildiği gibi, Woolins ve arkadaşları 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür diğer bir türü olan selenyum analogu sentezlediler. Bu reaktif Woolins Reaktifi olarak bilinir (Şekil 2.19).



**Şekil 2.19.** 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür türü olan selenyum analogu (Woolins Reaktifi)

1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür türevlerinden LR'nin flor türevi 2006 yılında Dembinski ve arkadaşları tarafından elde edilmiştir (Şekil 2.20).

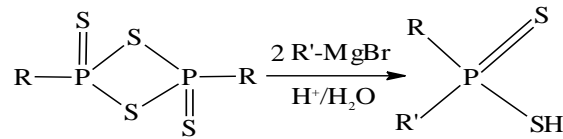


**Şekil 2.20.** LR'nin Flor türevi.

## 2.6. 1,3,2,4-Ditiyafosfetan 2,4 Disülfür Türevlerinin Nükleofillerle Reaksiyonu

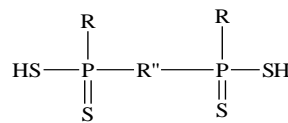
### 2.6.1. Grignard Reaktifi ile Reaksiyonu

1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür türevlerinin grignard reaktifi ile kolayca ayrılarak ditiyofosfinik asitler elde edilir [38]



**Şekil 2.21.** Grignard Reaktifi ile DTFA sentezi.

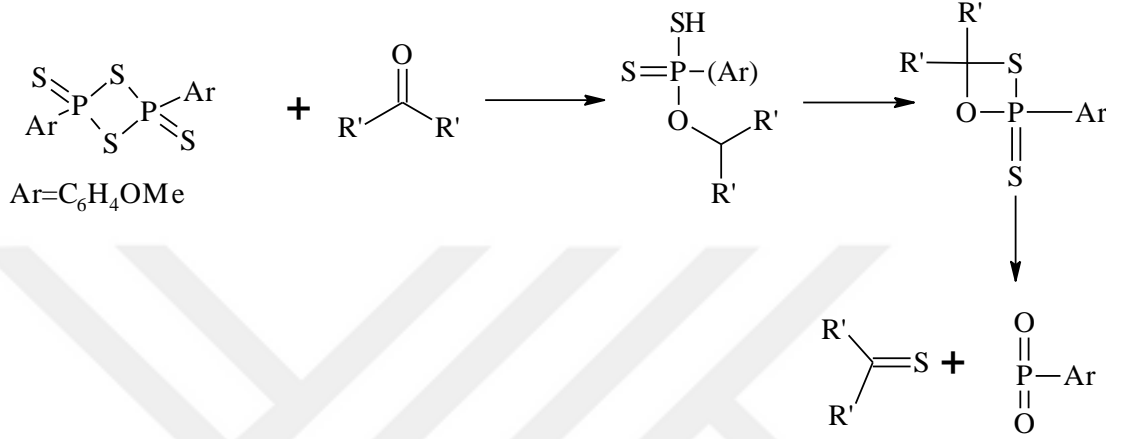
Bu işlem özellikle farklı R grubu ihtiva eden asitlerin sentezinde ve bifonksiyonel Grignard reaktiflerinin kullanılmasıyla bis-ditiyofosfinik asitlerinin hazırlanmasında oldukça kullanışlıdır.



Bisditiyofosfonik asit

### 2.6.2. Ketonlarla Reaksiyonu

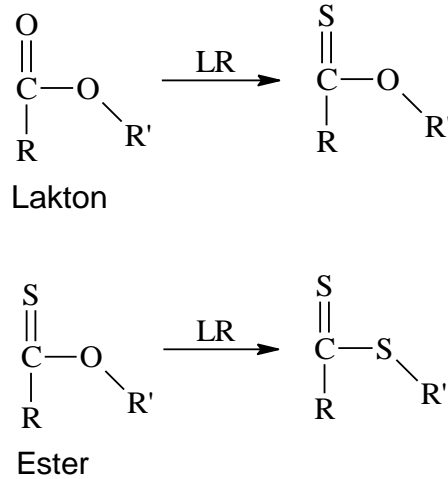
Alifatik ve aromatik ketonlar, 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür türevi ile kuru toluen ortamında ve geri soğutucu altında tiyoketonlar oluşur. Tiyoketonların genel oluşum reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir [10].



Şekil 2.22. 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür türevlerinin ketonlarla reaksiyonu.

### 2.6.3. Ester ve Laktonlar ile Reaksiyonu

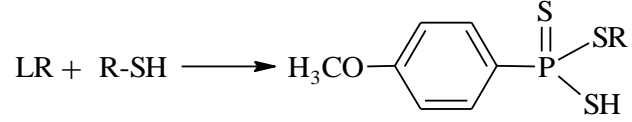
Ester ve laktonlar 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür türevleri ile reaksiyonunda esterler, tiyo türevlerine dönüşür [10].



Şekil 2.23. 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür türevlerinin lakton ve esterlerle reaksiyonu.

#### 2.6.4. Tiyollerle Reaksiyonu

1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür türevlerinden LR'nin tiyollerle reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir [35].



Şekil 2.24. 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür türevlerinin tiyollerle reaksiyonu.

#### 2.6.5. Amidlerle Reaksiyonu

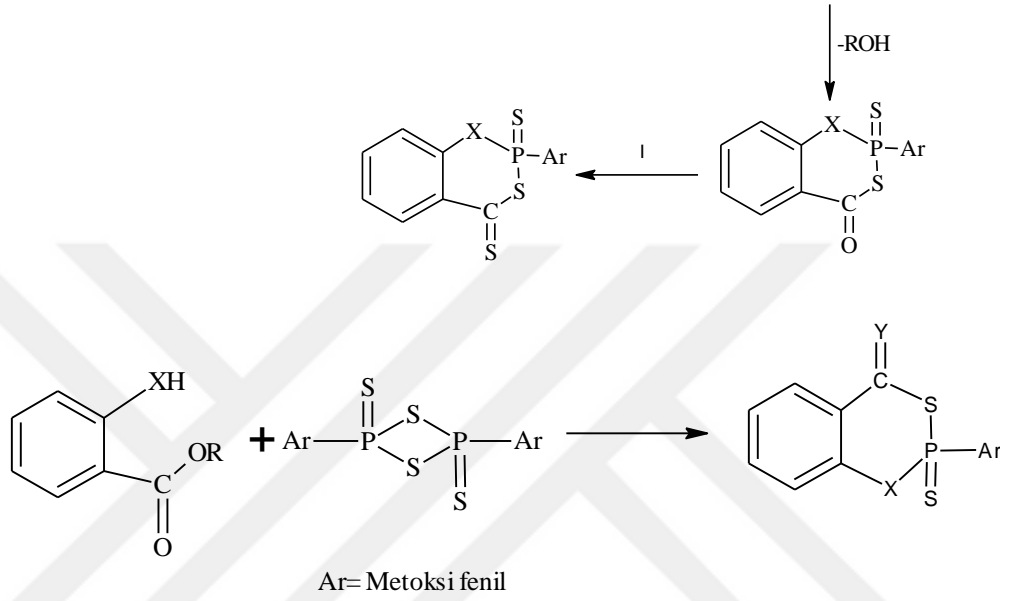
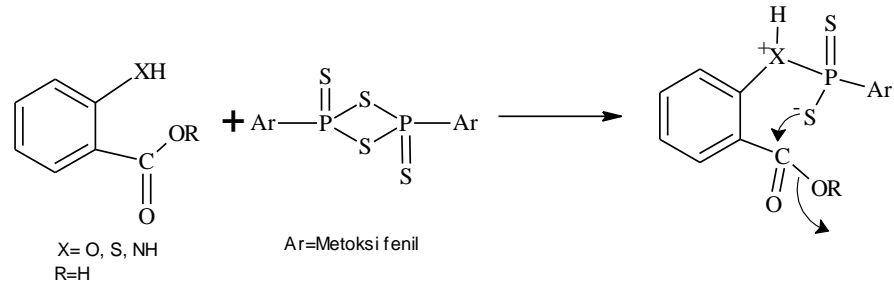
Amidlerin 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür türevleri ile reaksiyonunda tiyo türevlerine dönüştürülür. Genel reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.25. 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür türevlerinin amidlerle reaksiyonu.

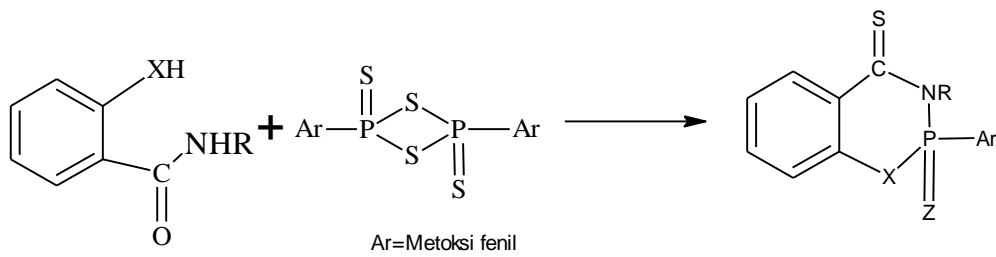
#### 2.6.6. Halkalaşma Reaksiyonları

1,3,2,4-ditiya 2,4 disülfür türevlerinin halkalaşma reaksiyon mekanizması aşağıda gösterilmiştir. Reaksiyonda benzoik asit türevi bir süstitüe grupla 1,3,2,4-ditiya 2,4 disülfür türevinin reaksiyonunda kükürt atomunun nükleofilik atağıyla i bileşiği elde edilmiştir. Ardından gruptan ROH ayrılmasıyla halka kapanması gerçekleşir. Bu ürünü tekrar 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür ile tiyolanarak iii elde edilir (Şekil 2.26).



**Şekil 2.26.** 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür türevlerinin halkalaşma reaksiyon mekanizması.

Amidlerle ilgili halkalaşma reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.

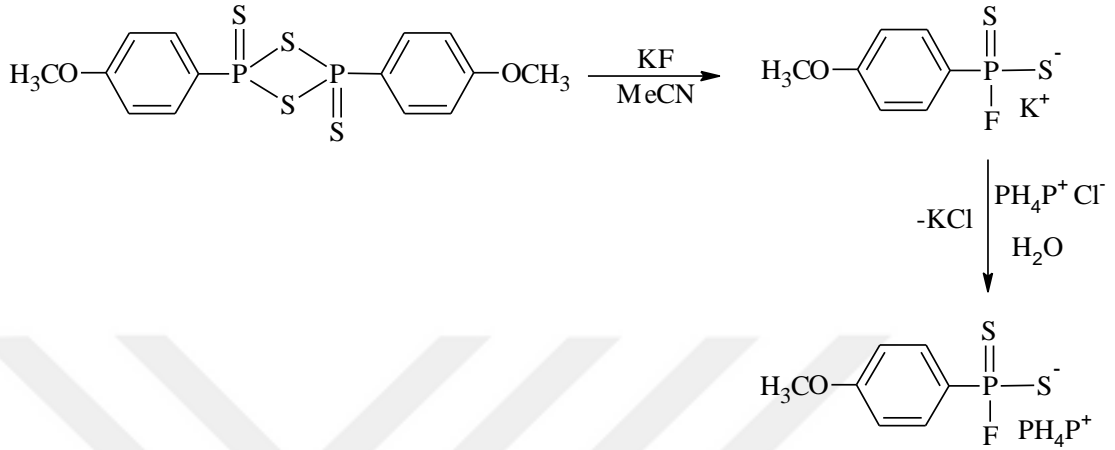


**Şekil 2.27.** 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür ile amid türevinin halkalaşma reaksiyonu.

### 2.6.7. KF ile Reaksiyonu

1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür türevlerinden biri olan LR'nin asetonitril ortamında KF ile reaksiyonundan p-metoksifenilditiyoflorofosfonik asidin potasyum tuzu elde edilmiştir. Elde edilen ürün daha sonra tetrafenilfosfonyum klorür ile

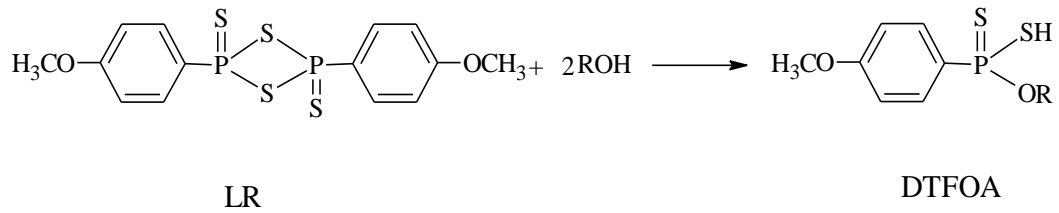
reaksiyona sokulunca p-metoksifenilditiyofosfonik asidin bu sefer tetrafenilfosfonyum tuzu elde edilmiştir ( Şekil 2.28.) [39].



**Şekil 2.28.** LR'nin KF ile reaksiyonundan p-metoksifenilditiyoflorofosfonik asidinin potasyum tuzu eldesi ve tetrafenilfosfonyum tuzunun eldesi.

### 2.6.8. Alkollerle Reaksiyonu

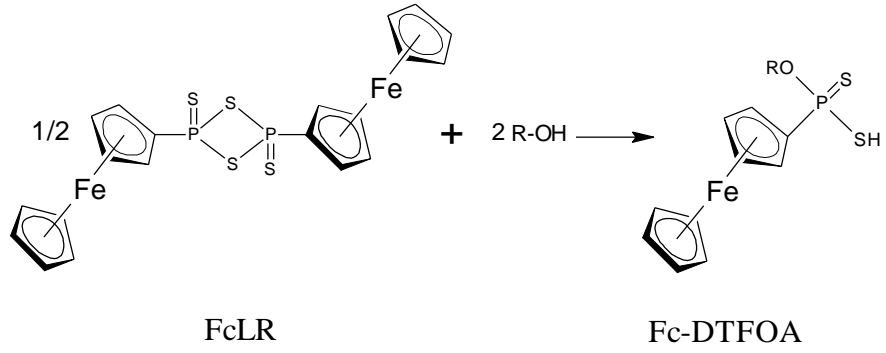
1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür türevleri alkoller ile muamele edilince yukarıdaki gibi alkol üzerinde bir tiyolama olmaz; onun yerine alkoldeki OR grubu fosfora bağlanırken, alkolün hidrojen atomu, kükürt atomu üzerine geçer.



R= Alkil veya aril gruplar

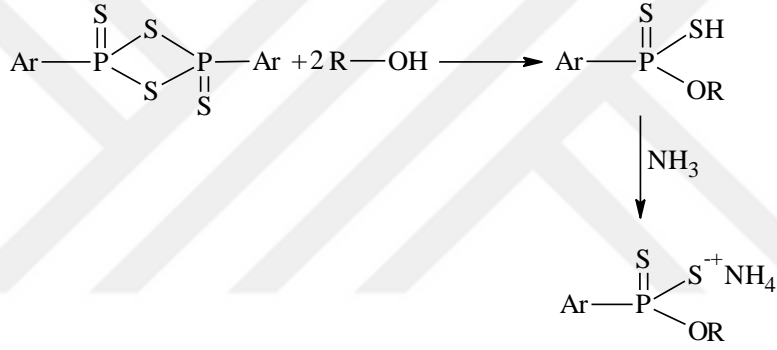
**Şekil 2.29.** LR'den DTFOA'lerin elde edilme reaksiyonu.

Şayet 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür olarak FcLR alınırsa ferrosenil ditiyofosfonik asitler (Fc-DTFOA, Şekil 2.30) ele geçer [13],[32].



**Şekil 2.30.** DTFOA'ler ve Fc-DTFOA'lerin elde edilme reaksiyonu.

Her iki tür 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür bileşiklerinden oluşan tiyo-fosfor asidinden yola çıkılarak ham ditiyofosfonik asitler amonyum tuzu elde edilir [40].



Ar= Ph, 4-metoksi fenil, Ferrosen

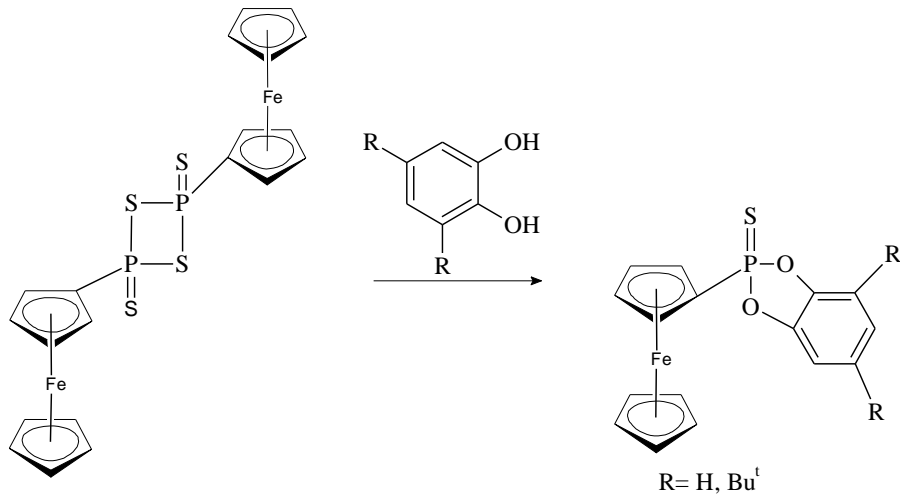
R= Alkil veya aril gruplar

**Şekil 2.31.** DTFOA ve amonyum tuzu sentezi.

Bu şekilde ele geçen tuzlardan ditiyofosfonik asitlerin komplekslerini izole etmek mümkündür [41].

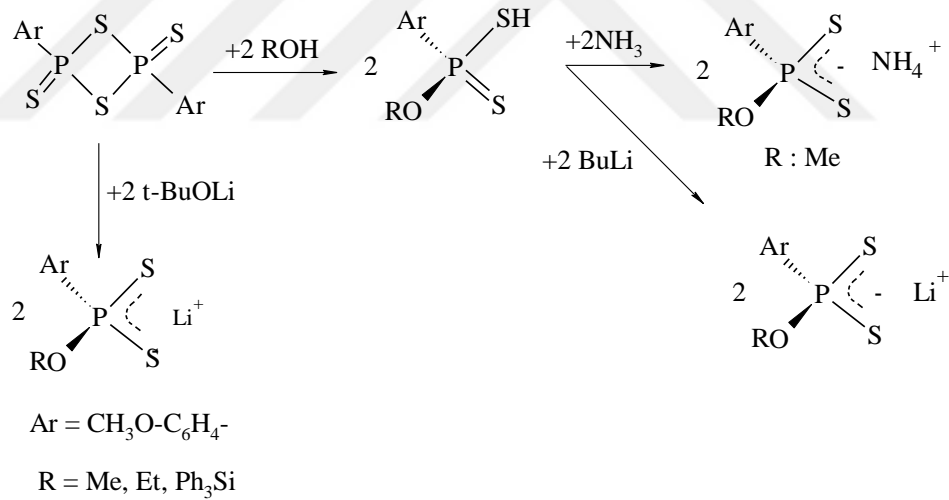
1,3,2,4-ditiyafosfetan-2,4 disülfürlerden, ferrosen türevinin aromatik diollerle ilgili diğer bir çalışma, Woollins ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [15].





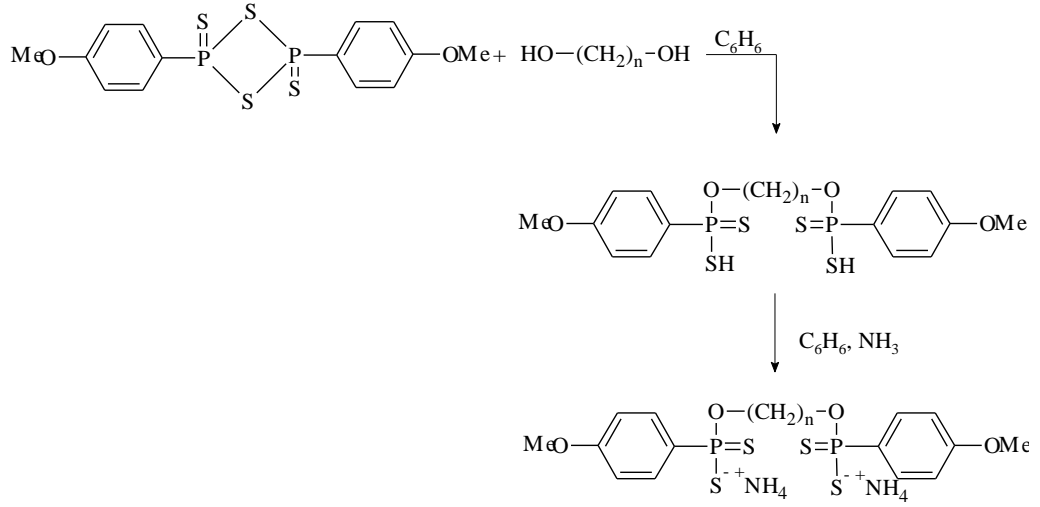
**Şekil 2.32.** Ferrosenil-Lawesson reaktifinin diollerle reaksiyonu.

1,3,2,4-ditiyafosfetan-2,4 disülfür türevlerinin alkollerle direk tepkimesinden DTFOA'ler sentezlenebilir. Sentezlenen asitler amonyum tuzu şeklinde izole edildiği gibi alkali tuzları biçiminde de sentezlenebilirler (Şekil 2.33) [40].



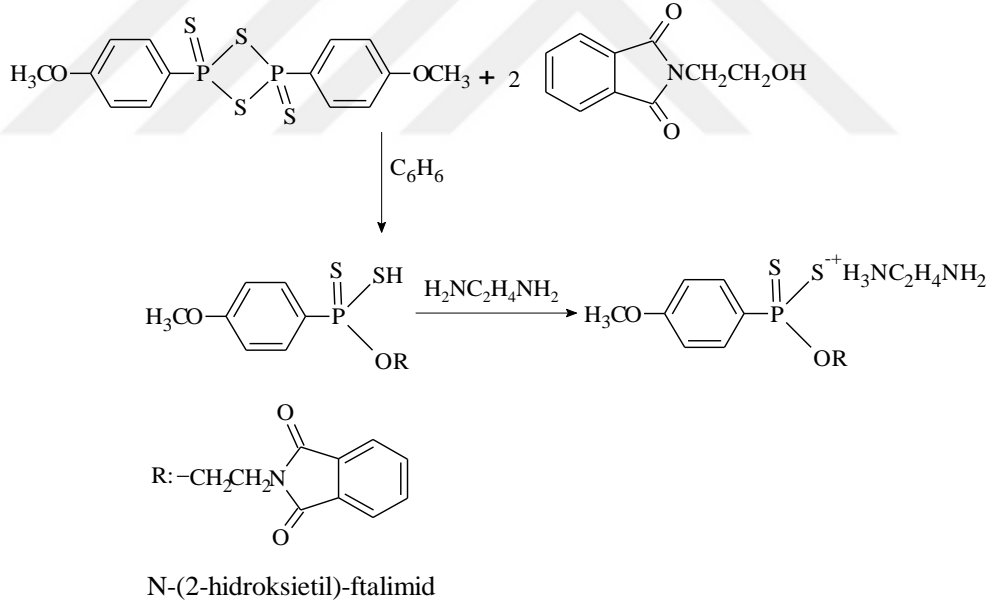
**Şekil 2.33.** Alkali metal ditiyofosfonat türevlerinin sentezi.

1,3,2,4-ditiyafosfetan-2,4 disülfür anisol türevinin alkil grubu içeren diollerle tepkimesinden HO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH (n=2,3 ve 5) bis-ditiyofosfonik asit bileşikleri meydana gelir (Şekil 2.34). Bu asitler daha sonra tuzlarına dönüştürülür [42].



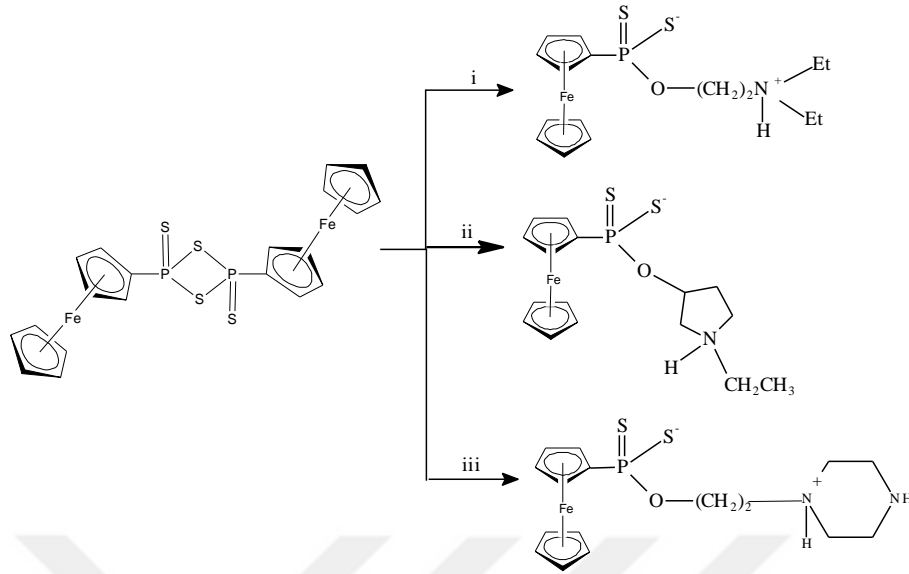
**Şekil 2.34.** Bis-(ditiyofosfonat)'lara ait sentez reaksiyonu.

Yapısında hidroksi grubu içeren alkol türü bileşiklerin LR ile reaksiyonuyla değişik çeşitde ditiyofosfonik asit bileşikleri meydana getirir (Şekil 2.35).



**Şekil 2.35.** Çeşitli DTFOA sentezi.

Elde edilen tuzlardan bazıları Zwitter iyonik tuz özelliği gösterebilir (Şekil 2.36) [43].

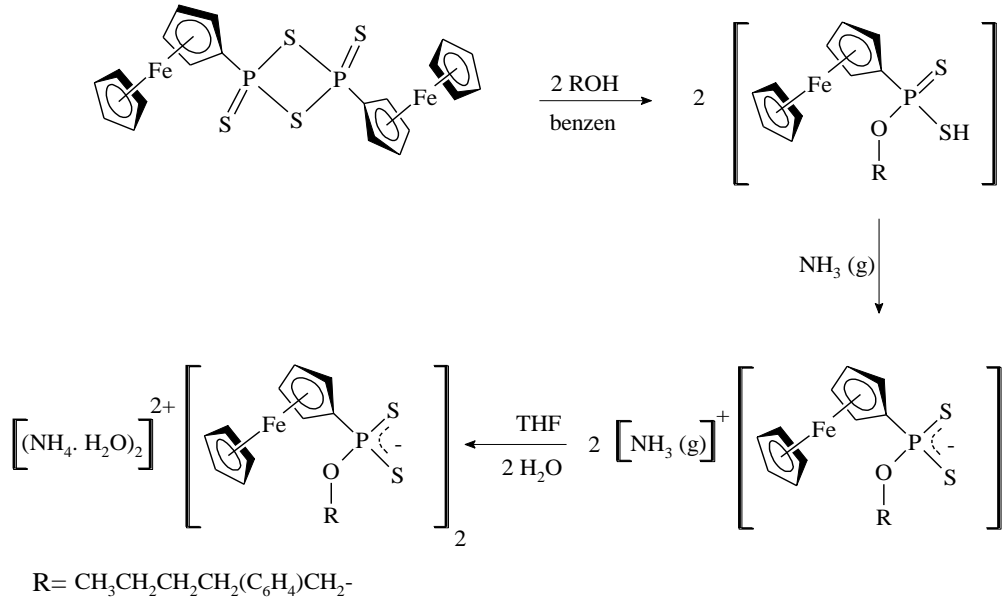


i=Toluen, dietilaminoetanol; ii=Toluen, 1-etil-3-pirolidinol;

iii=Toluen, 2-piperazin-1-il etanol

**Şekil 2.36.** Zwitter iyonik Fc-DTFOA sentezi.

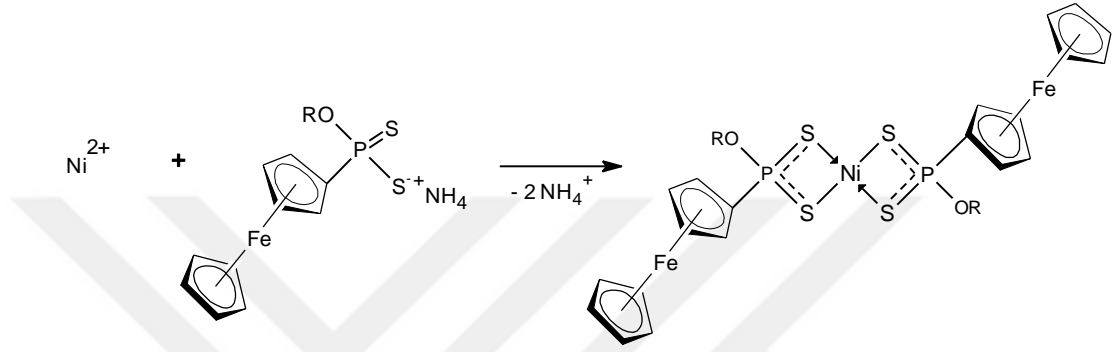
Yukarıda bahsedilen reaksiyonlarda oluşan ham DTFOA'ler de kuru amonyak gazıyla amonyum tuzu şeklinde izole edilebilir (Şekil 2.37). Bu tuzlar çok nadirde olsa hidratları şeklinde ele geçer. Bu çeşit tepkimeler özel koşullarda uygulanmalıdır [30]. Ancak genel olarak amonyum tuzları susuz olarak izole edilirler [44].



**Şekil 2.37.** Ferrosenil ditiyofosfonik asitlerin amonyum tuzu sentezi.

### 2.6.9. 1,3,2,4-Ditiyafosfetan 2,4 Disülfürlerinin Nükleofillerle Reaksiyonundan Elde Edilen Ürünlerin Metal Kompleksleri

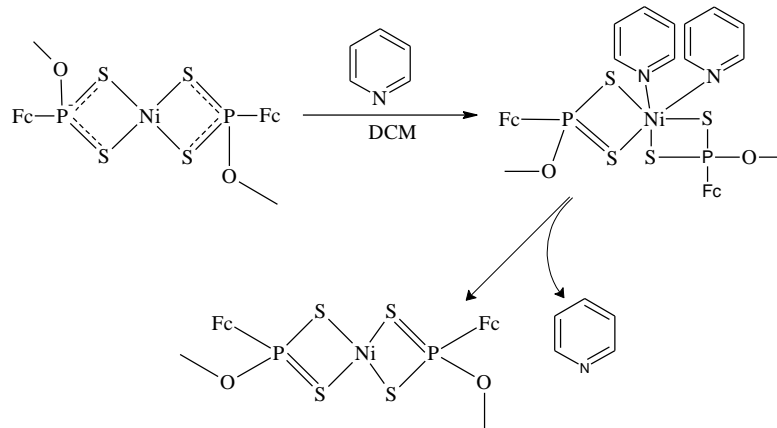
Organo-ditiyo fosfor grubu ligandları şelat özelliği taşır ve nikel tuzlarıyla kare düzlem yapıda kompleksler verir [28]. Aşağıda Fc-DTFOA nikel kompleksi sentez reaksiyonu gösterilmiştir (Şekil 2.38).



R= Alkil veya aril gruplar

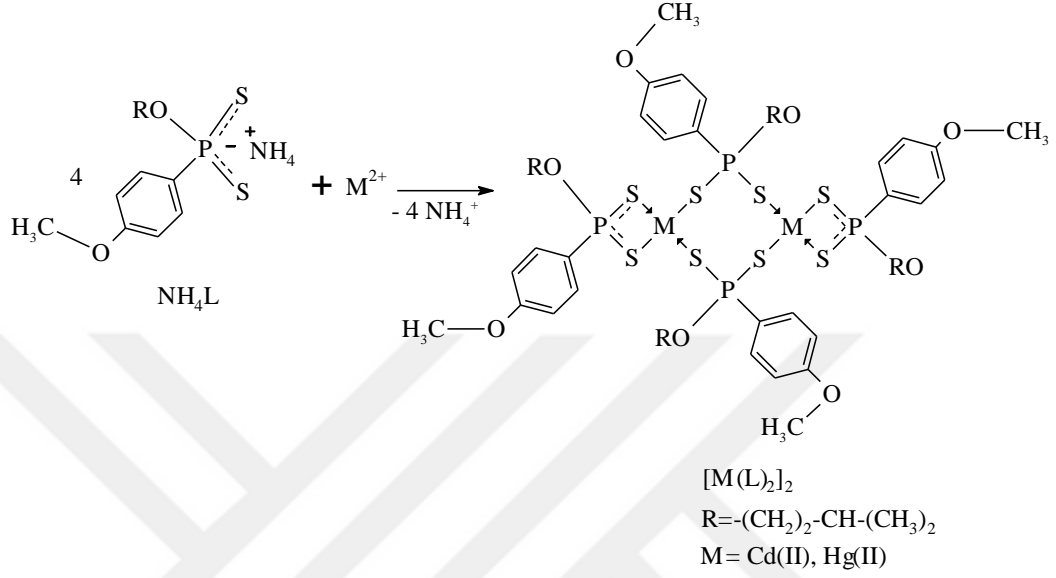
Şekil 2.38. Ferrosenil ditiyofosfonik tuzlarının nikel kompleksi.

DTFOA'nın nikel komplekslerinde, cis- konfigürasyonu nadir görülür. Bunun ilk örneğini 2002 yılında Verani ve ekibi gerçekleştirmiştir [45]. Woolins ve arkadaşları ise 2003 yılında bir trans nikel Fc-DTFOA kompleksinden yola çıkarak piridinle cis-izomerini elde etmişlerdir (Şekil 2.39).



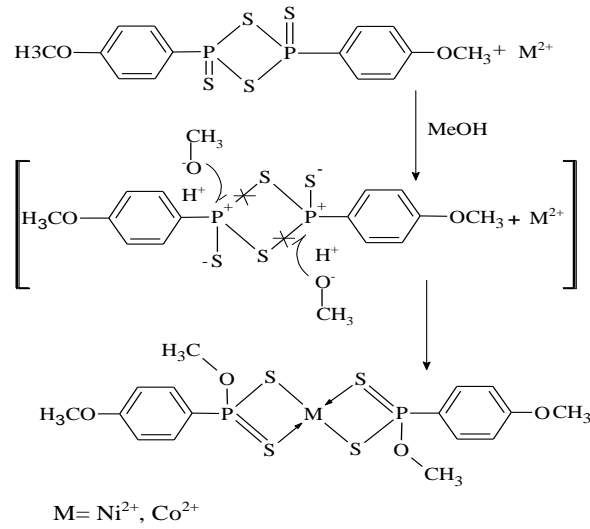
Şekil 2.39. Trans nikel kompleksine bir ara ilave maddesi ile cis nikel kompleksi sentezi.

Sağlam ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptığı çalışmada Cd(II) ve Hg(II) kompleksleri nikel kompleksleri gibi kare düzlem yapıda olmayıp bozunmuş düzgün dört yüzlü ve dimerik yapıdadır [31].



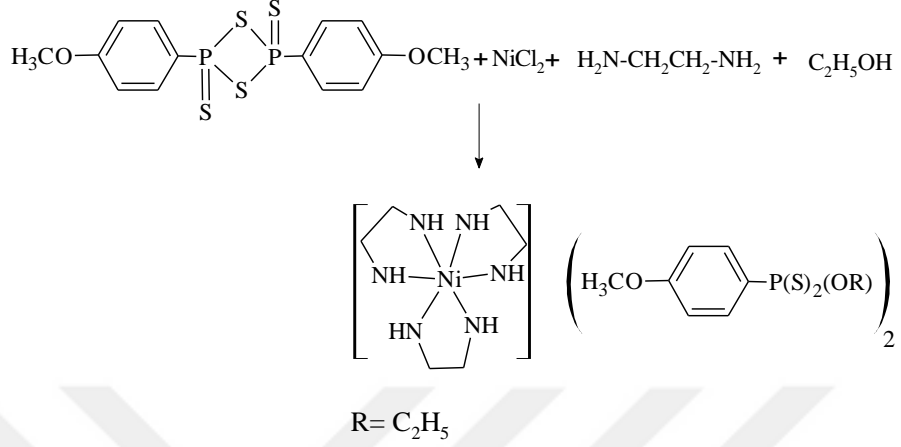
**Şekil 2.40.** Kadmiyum(II) ve Civa(II) kompleksinin sentezi.

Ditiyofosfonik asit kompleksleri, ayrıca 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür alkollü ortamda metallerin tuzlarıyla reaksiyonundan, bir kademedede elde edilmiştir; böyle bir kompleksi ilk olarak H. L. Liu ve arkadaşları metanol veya etanol içinde gerçekleştirmişler [46] (Şekil 2.41).



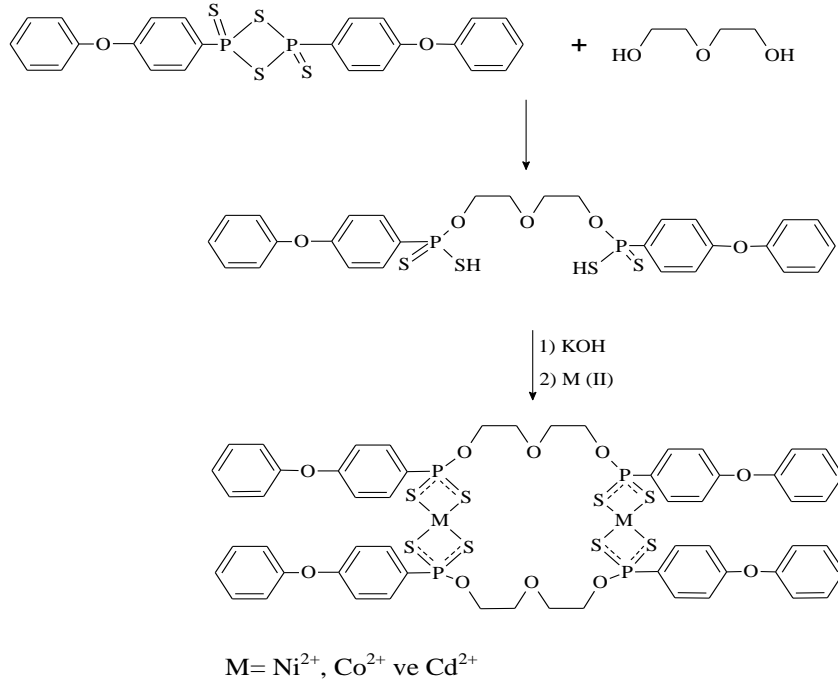
**Şekil 2.41.** DTFOA komplekslerinin bir kademedede sentez reaksiyonu.

Eğer ortama etilendiamin gibi şelat ligandı ilave edilirse altı koordinasyonlu nikel kompleksi ele geçer (Şekil.2.42) [46].



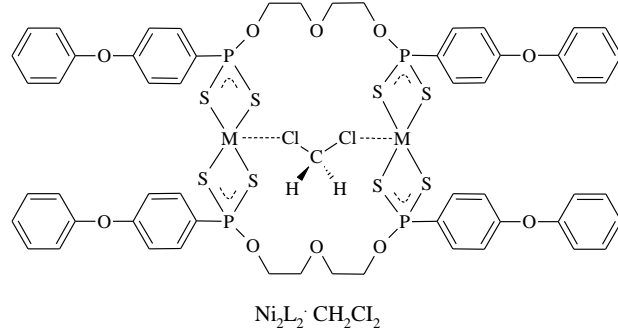
**Şekil 2.42.** 6 koordinasyonlu Ni(II) kompleksinin eldesi.

Şelat ligandlarının bir türü olan Podand bileşikleriyle 1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfür türevleri reaksiyona girerek bis-ditiyofosfonik asit türünde bileşik oluşturur. Bu tür büyük yapılu asitlerin tuzlarından makro yapıdaki kompleksler elde edilir (Şekil 2.43).



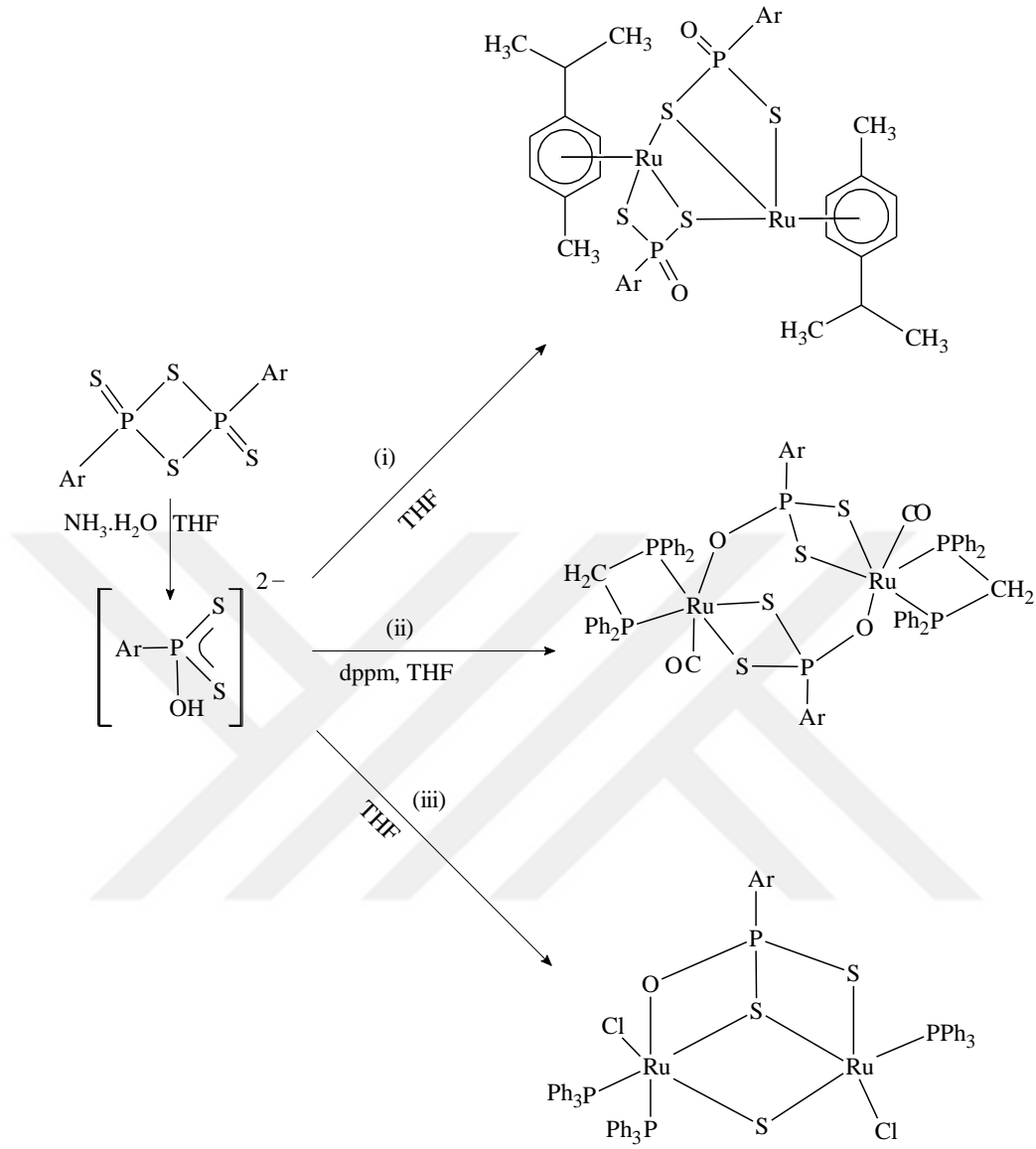
**Şekil 2.43.** Bis-ditiyofosfonik asitlerinin Ni(II), Co(II) komplekslerin sentez reaksiyonu.

Bu ligandlar bir kısım nikel kompleksleriyle  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 'li ortamda ilginç kompleksler oluşturur (Şekil 2.44) [47].



**Şekil 2.44.** Makro yapıdaki bis-ditiyofosfonik asit komplekslerinin sentezi.

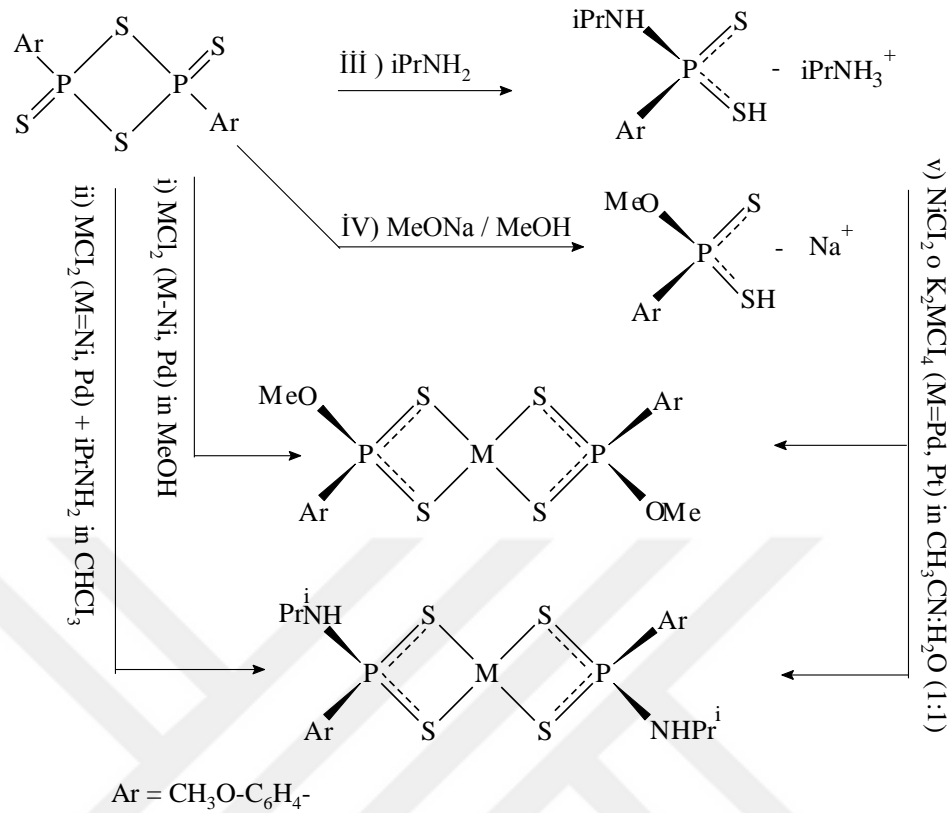
DTFOA'ler ayrıca tripodal liganlarıyla çeşitli kompleksleri sentezlenebilir. Bu durumda bi- merkezli tripodal ditiyofosfonat kompleksler ürünleri ele geçer (Şekil 2.45). Büyük yapıdaki rutenyum gibi metallerin bu tür kompleksleri oluşturmaktadır [48].



**Şekil 2.45.** Tripodal komplekslerin sentezi.

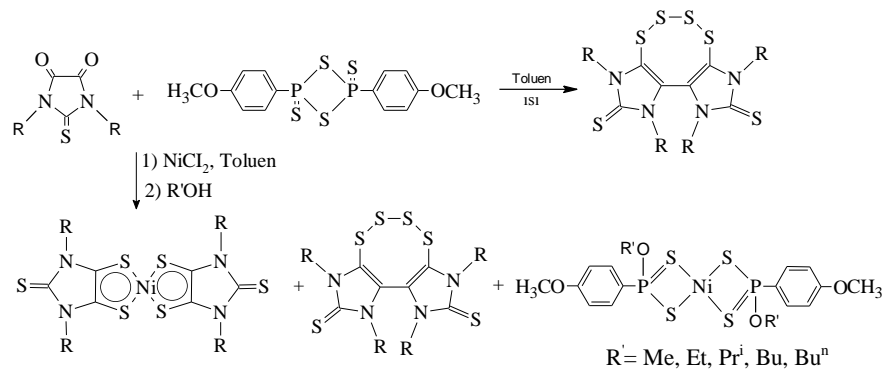
Başka bir çalışma ise Arogani ve ekibi LR ile amido-ditiyofosfonato komplekslerinin senteziyle ilgilidir. Tek kademede oluşan reaksiyonda amido ditiyofosfonat komplekslerinin sentezi aşağıdaki gösterilmiştir [49].





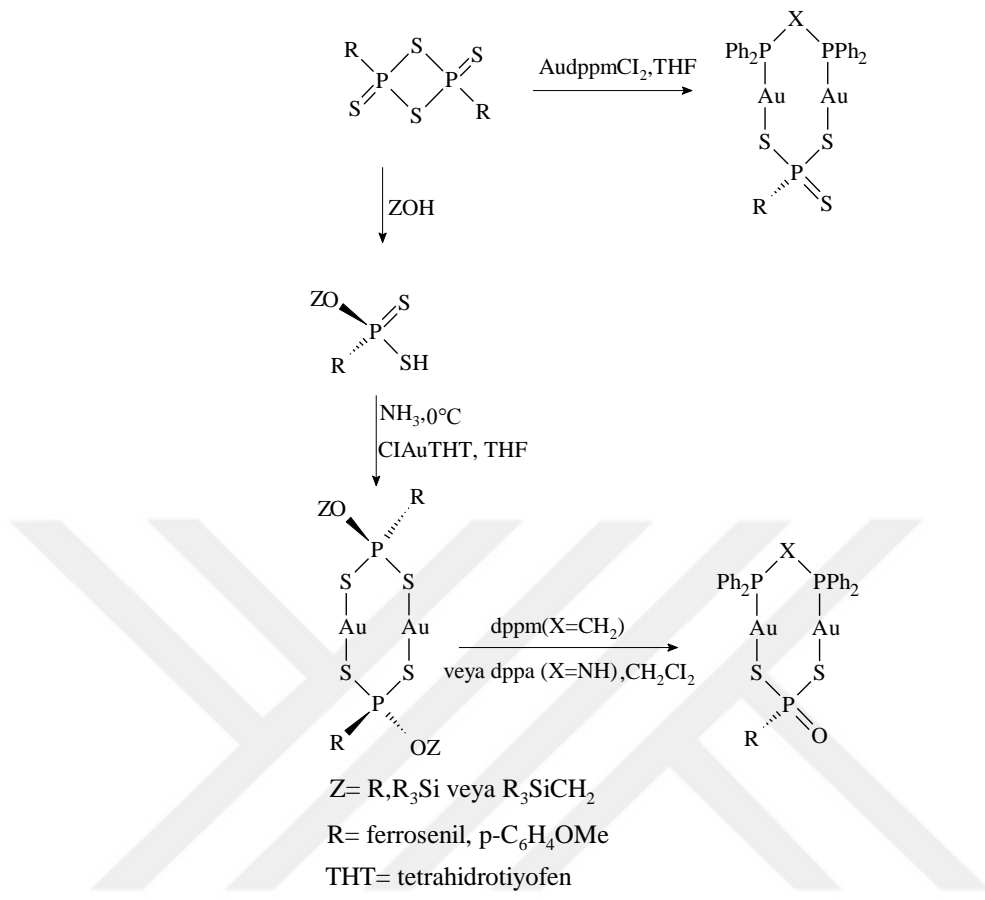
**Şekil 2.46.** DTFOA'in amin içeren komplekslerin sentezi.

M.Arca ve arkadaşları azot içeren 1,3-dialkylimidazolidine-2-tio-4,5-dionu ve LR ile reaksiyonundan tevafuki olarak, ditiyolenin Ni(II) komplekslerini çalışırken yan ürün olarak, DTFOA nikel(II) kompleksini de elde etmiştir (Şekil 2.47) [54].



**Şekil 2.47.** Ditiyofosfonat nikel (II) kompleksi sentezi.

1,3,2,4-ditiyafosfetan 2,4 disülfürler silanoller veya trialkilsilil alkollerle reaksiyon vererek silisyum içerikli ditiyofosfonik asitler sentezlenebilir. Bu asitlerden ele geçen tuzlarından dimerik yapıdaki altın kompleksleri elde edilebilir (Şekil 2.48) [18].



**Şekil 2.48.** Ditiyofosfonatlarla, dinükleer yapıdaki altın kompleksi sentezi.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kimyasal Maddeler

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

**1-fenil-1-propanol:** Sigma-Aldrich Firması'na ait olup ( $d=0.994 \text{ gr/cm}^3$ ) % 97 saflıktadır.

**3-metil-1-bütanol:** Sigma-Aldrich Firması'na ait olup ( $d=0.809 \text{ gr/cm}^3$ ) % 98 saflıktadır.

**3-pentanol:** Sigma-Aldrich Firması'na ait olup ( $d=0.815 \text{ gr/cm}^3$ ) % 98 saflıktadır.

**Ferrosen:** Merck firmasına ait olup %98 saflıktadır. Ticari ambalajında kullanıldı.

**Fosfor penta sülfür:** Merck firmasına ait olup %98 saflıktadır. Ticari ambalajında kullanıldı.

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

**Ni(Ac)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O:** Merck Firmasına ait olup saflaştırma işlemi yapılmadan kompleks sentezinde kullanıldı.

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

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

##### 3.1.2 Çözücüler

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

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

**Etil Alkol:** 150<sup>0</sup>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.

**Toluen (Sigma-Aldrich):** Ticari ambalajında kullanıldı.

**Ksilen(Sigma-Aldrich):** Ticari ambalajında kullanıldı.

**n-hekzan (Sigma-Aldrich):** Ticari ambalajında kullanıldı.

**Dietil eter (Merck):** Dietil eter önce damıtıldı. Şişeye alınıp sodyumla kurutulduktan sonra kullanıldı.

### **3.1.3. Kullanılan Cihazlar**

#### **Erime noktası cihazı**

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

#### **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.

### **Raman spektrometresi**

Raman spektrumları, Renishaw İnvia Raman Mikroskobu ile Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü İleri Manyetizma Laboratuvarında alındı.

### **NMR spektrometresi**

<sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Merkez laboratuvarındaki DPX-400 MHz cihazı kullanılarak kaydedildi.

<sup>31</sup>P-NMR spektrumları İnönü Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde Avance III HD yüksek çözünürlüklü 600 MHz sıvı NMR cihazı kullanılarak 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 kullanılarak kaydedildi.

### **X – Işınları Kırınımmetresi**

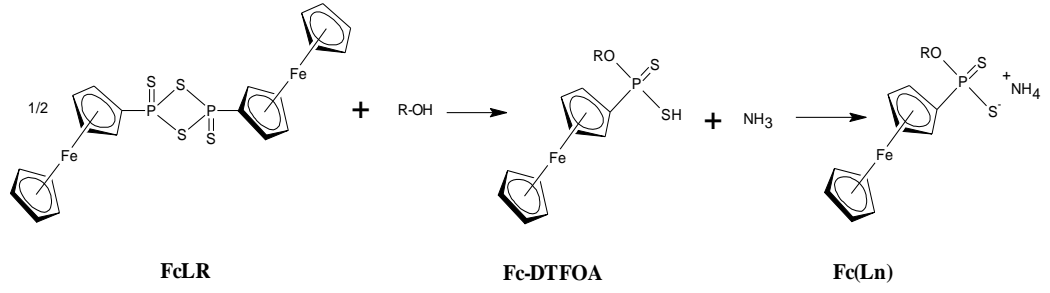
X – Işınları verileri, Gebze Teknik Üniversitesinde (Bruker Smart Apex II Quazar) kırınım metre kullanılarak kaydedildi.

## **3.2. Yöntem**

### **3.2.1. Ferrosenil Ditiyofosfonik Asitler (Fc-DTFOA) ve Tuzlarının Sentezi**

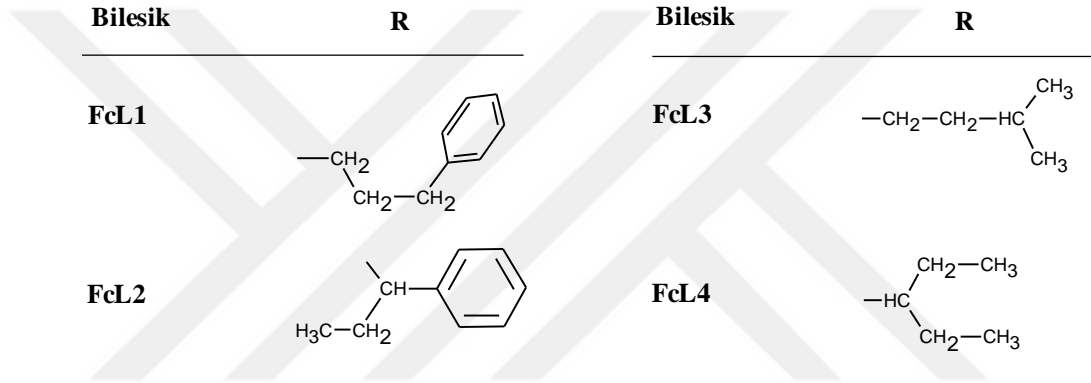
Çalışmalarımızda 1,3,2,4 ditiyafosfetan-2,4 disülfür yapısındaki Ferrosenil Lawesson Reaktifi (FcLR) ile alkollerin reaksiyonundan Ferrosenil Ditiyofosfonik Asit (Fc-DTFOA) sentezlendi.

Alkollerden; 3-fenil-1-propanol, 1-fenil-1-propanol, 3-metil-1-bütanol ve 3-pentanol kullanıldı. Ele geçen asitler, amonyak gazı ile amonyum tuzuna dönüştürüldü (Şekil 3.1).



**Şekil 3.1.** Fc-DTFOA amonyum tuzunun sentezi.

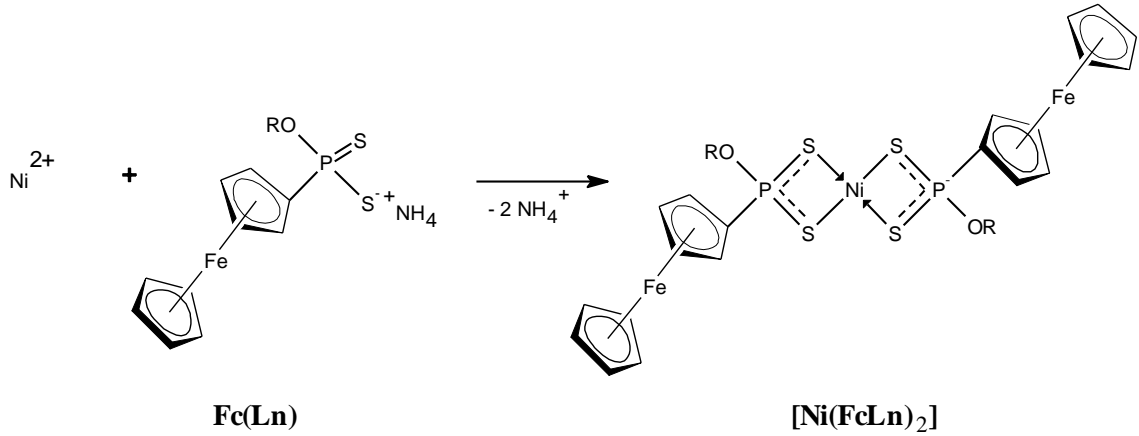
Bu tez kapsamında 4 yeni ligand (FcLn) sentezlendi (FcLn; n=1, 3-fenil 1 propanol; n=2, 1-fenil-1-propanol; n=3, 3-metil-1-bütanol ve n=4, 3-pentanol) (Şekil 3.2).



**Şekil 3.2.** Sentezlenen ligandlara ait kodlar.

### 3.2.2. Ferrosenil Ditiyofosfonik Asitlerinden Yeni Nikel Komplekslerinin (Fc-DTFOA) Sentezi: [Ni(FcLn)<sub>2</sub>]

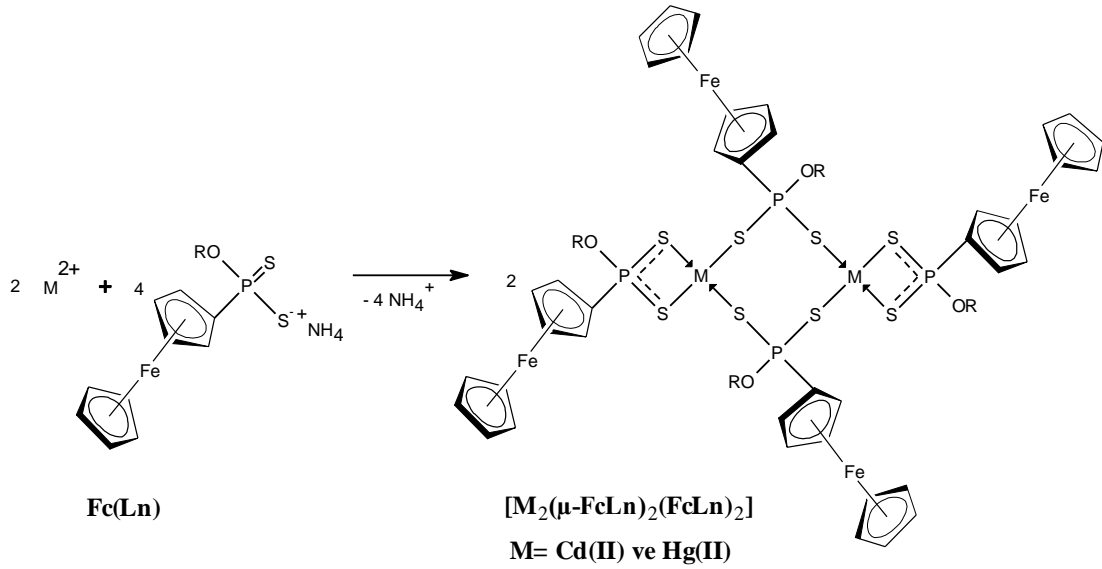
Ligandın etil alkoldeki çözeltisine, metal tuzunun aynı çözücüdeki çözeltisi ilave edilir. Başlangıçtaki sarı renkli çözelti birden kahverengine döner (Şekil 3.3). 5 dakika daha karıştırmaya devam edilir. Sonra çöken katı kompleks ([Ni(FcLn)<sub>2</sub>]) açık havada kurutulur [13].



Şekil 3.3. [Ni(FcLn)<sub>2</sub>] komplekslerinin sentezi reaksiyonu.

### 3.2.3. Ferrosenil Ditiyofosfonik Asitlerin Yeni Dimerik Komplekslerinin Sentezi; [M<sub>2</sub>(μ-FcLn)<sub>2</sub>(FcLn)<sub>2</sub>], M= Cd, Hg

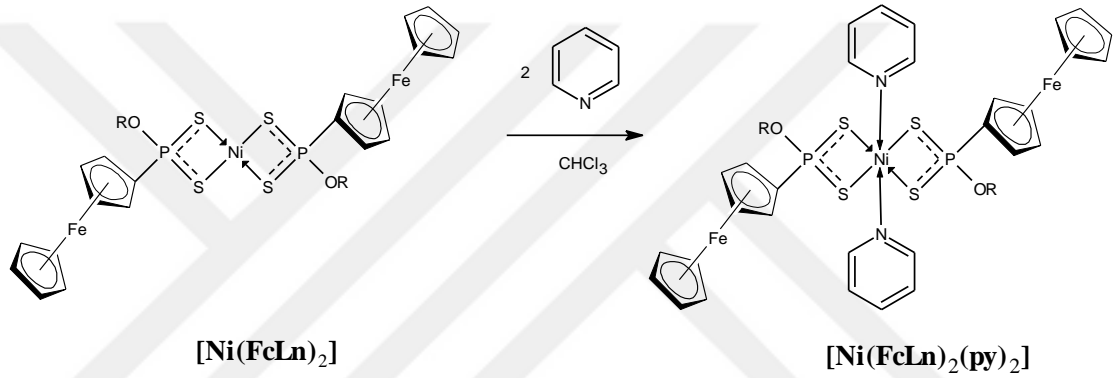
Dimerik yapıdaki [M<sub>2</sub>(μ-FcLn)<sub>2</sub>(FcLn)<sub>2</sub>] kompleksleri diğer tiyo-fosfor grubu komplekslerinde olduğu gibi yapısı dimeriktir. Kompleksler ligandın metal tuzuyla etil alkoldeki reaksiyonundan sentezlenir. Bu çalışmada Hg(II) ve Cd(II) kompleksleri buz banyosunda soğutulularak sentezlenmiştir ([M<sub>2</sub>(μ-FcLn)<sub>2</sub>(FcLn)<sub>2</sub>], M= Cd, Hg). Komplekslerin rengi sarının tonlarındadır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. [M<sub>2</sub>(μ-FcLn)<sub>2</sub>(FcLn)<sub>2</sub>] komplekslerinin sentez reaksiyonu.

### 3.2.4. Piridino Fc-DTFOA-Nikel(II) Komplekslerinin Sentezi $[\text{Ni}(\text{FcLn})_2(\text{py})_2]$

$[\text{Ni}(\text{FcLn})_2]$  kompleksinin kloroformdaki çözeltisine damla damla piridin aşırısı ilave edilir. Çözelti koyu kahverenkli renkten açık kahverengine döner. Soğumaya bırakıldıktan sonra oluşan mat yeşil renkli kompleks elde edilir (Şekil 3.5). Piridin zaman içerisinde kompleks yapısından ayrılır. Bu durumda kompleksin rengi yeşilden koyu kahverengine (kompleksin başlangıçtaki rengine) döner. Yapıdan piridin ayrılmasını önlemek için, piridino kompleks sıcaktan ve açık havadan uzak tutmak için, Ar atmosferinde desikatörde muhafaza edilir.



Şekil 3.5.  $[\text{Ni}(\text{FcLn})_2(\text{py})_2]$  komplekslerinin sentez reaksiyonu.



## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1. Ferrosenil Ditiyofosfonik Asit Türevlerinin Sentezi

#### 4.1.1. Amonyum O-3-Fenil-1-propil (ferrosenil) ditiyofosfonat (FcL1)

Geri soğutucu takılmış 100 mL'lik bir balona 15-20 mL benzen konuldu. Kaynama sıcaklığına kadar sıcaklık arttırıldı. FcLR (0,5g, 0.89 mmol) eklendi. Oluşan karışıma damla damla 3-fenil-1-propanol (0,24 mL, 0,24g, 1,76 mmol) ilave edildi. Karışım kiremit renginden koyu kahverengine döndü, tüm katı maddeler çözülünceye kadar reaksiyona devam edildi. Oda sıcaklığında bekletildikten sonra süzülde ve kuru NH<sub>3</sub> gazı çözülden geçirildi. Sarı turuncu renkli toz halindeki ham amonyum tuzu sıcak benzenle yıkandı. Verim 0.27 g (%69) E.N: 122-123 °C.

#### 4.1.2. Amonyum O-1-fenil-1-propil (ferrosenil) ditiyofosfonat (FcL2)

Geri soğutucu takılmış 100 mL'lik bir balona 15-20 mL benzen konuldu. Kaynama sıcaklığına kadar sıcaklık arttırıldı. FcLR (0,5g, 0.89 mmol) eklendi. Oluşan karışıma damla damla 1-fenil-1-propanol (0,24 mL, 0,24g, 1,76 mmol) ilave edildi. Karışım kiremit renginden koyu kahverengine döndü, tüm katı maddeler çözülünceye kadar reaksiyona devam edildi. Oda sıcaklığında bekletildikten sonra süzülde ve kuru NH<sub>3</sub> gazı çözülden geçirildi. Sarı turuncu renkli toz halindeki ham amonyum tuzu sıcak benzenle yıkandı. Verim 0.26 g (%67) E.N: 122-123°C.

#### 4.1.3. Amonyum O-3-metil-1-bütül (ferrosenil) ditiyofosfonat (FcL3)

Geri soğutucu takılmış 100 mL'lik bir balona 15-20 mL benzen konuldu. Kaynama sıcaklığına kadar sıcaklık arttırıldı. FcLR (0,5g, 0.89 mmol) eklendi. Oluşan karışıma damla damla 3-metil-1-bütanol (0,19 mL, 0,16g, 1,82 mmol) ilave edildi. Karışım kiremit renginden koyu kahverengine döndü, tüm katı maddeler çözülünceye kadar reaksiyona devam edildi. Oda sıcaklığında bekletildikten sonra süzülde ve kuru NH<sub>3</sub> gazı çözülden geçirildi. Sarı turuncu renkli toz halindeki ham amonyum tuzu sıcak benzenle yıkandı. Verim 0.25 g (%74) E.N: 149-151 °C.

#### 4.1.4. Amonyum O-3-pentil (ferrosenil) ditiyofosfonat (FcL4)

Geri soğutucu takılmış 100 mL'lik bir balona 15-20 mL benzen konuldu. Kaynama sıcaklığına kadar sıcaklık arttırıldı. FcLR (0,5g, 0.89 mmol) eklendi. Oluşan karışıma damla damla 3-pentanol (0,19 mL, 0,16g, 1,82 mmol) ilave edildi. Karışım kiremit renginden koyu kahverengine döndü, tüm katı maddeler çözülünceye kadar reaksiyona devam edildi. Oda sıcaklığında bekletildikten sonra süzülde ve kuru NH<sub>3</sub> gazı çözültiden geçirildi. Sarı turuncu renkli toz halindeki ham amonyum tuzu sıcak benzenle yıkandı. Verim 0.27 g (%79) E.N: 149-151 °C.

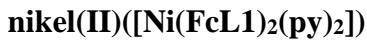
#### 4.2. Ferrosenil Ditiyofosfonik Asit Komplekslerinin Hazırlanması

##### 4.2.1. Trans-[O-3-Fenil-1-propil (ferrosenil) ditiyofosfonato] nikel(II)



100 mL'lik bir behere (0,5g; 1,16 mmol) FcL1 50 mL etil alkoldeki çözültisi konur. Üzerine damla damla 25 mL etanolde çözülmüş (0,29 g; 1,16 mmol) Ni(Ac)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O ilave edilir. Oluşan kahverengi kompleks süzülür. Verim 0.38 g (%74) E.N: 158-160 °C.

##### 4.2.2. {Bispiridin–bis[O-3-Fenil-1-propil(ferrosenil) ditiyofosfonato]}



100 mL'lik bir behere (0,5g; 0,56mmol) ([Ni(FcL1)<sub>2</sub>]) bileşiğinin 50 mL CHCl<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH'deki (3/1;v/v) çözültisi konur. Çözültinin üzerine damla damla piridin aşırısı ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında bekletilir. Oluşan yeşil renkli ürün süzülür. Isıtıldığında bozulmaktadır. Yapıya zayıf koordine kovalent bağla bağlı olan piridinler sıcak ve açık havada yapılarından kolayca ayrıldığından desikatörde muhafaza edilmelidir. Kompleks açık yeşil kristaller halinde ayrılır. Verim 0.51 g (%88).

**4.2.3. Tetrakis-[O-3-Fenil-1-propil (ferrosenil) ditiyofosfonato] kadmiyum(II)**  
**([Cd<sub>2</sub>(μ-FcL1)<sub>2</sub>(FcL1)<sub>2</sub>])**

100 mL'lik bir behere (0,5g; 1,16 mmol) FcL1 50 mL etil alkol çözeltisi konur. Üzerine damla damla 25 mL etil alkolde hazırlanan (0,23 g; 1,14 mmol) CdCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O ilave edilir. Oluşan sarı renkli kompleks süzülür. Açık havada kurutulur. Verim 0.79 g (% 73 ) E.N: 82-84<sup>0</sup>C.

**4.2.4. Tetrakis-[O-3-Fenil-1-propil (ferrosenil) ditiyofosfonato] Civa (II)**  
**([Hg<sub>2</sub>(μ-FcL1)<sub>2</sub>(FcL1)<sub>2</sub>])**

100 mL'lik bir behere 50 mL (0,5g; 1,16 mmol) FcL1'nin etil alkol çözeltisi konur. Üzerine damla damla 25 mL etil alkolde hazırlanan (0,31 g; 1,14 mmol) HgCl<sub>2</sub> ilave edilir. Oluşan sarı renkli kompleks süzülür. Açık havada kurutulur. Verim 0.81 g (% 68 ) E.N: 98-100<sup>0</sup>C.

**4.2.5. Trans-[O-1-fenil-1-propil (ferrosenil) ditiyofosfonato] nikel(II)**  
**[Ni(FcL2)<sub>2</sub>]**

100 mL'lik bir behere 50 mL (0,5g; 1,16 mmol) FcL2'nin etil alkoldeki çözeltisi konur. Üzerine damla damla 25 mL etanolde çözünmüş (0,29 g; 1,16 mmol) Ni(Ac)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O ilave edilir. Oluşan kahverengi renkli kompleks süzülür. Verim 0.43 g (%84) E.N: 109-110<sup>0</sup>C.

**4.2.6. {Bispiridin –bis[O-1-fenil-1-propil (ferrosenil) ditiyofosfonato]} nikel(II)**  
**([Ni(FcL2)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>])**

100 mL'lik bir behere (0.5 g; 0,56 mmol) [Ni(FcL2)<sub>2</sub>] kompleksinin 50 mL CHCl<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH'deki (3/1;v/v) çözeltisi konur. Çözeltinin üzerine damla damla piridin aşırısı ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında bekletilir. Oluşan yeşil renkli ürün süzülür. Isıtıldığında bozulmaktadır. Yapıya zayıf koordine kovalent bağla bağlı olan piridinler sıcak ve açık havada yapılarından kolayca ayrıldığından desikatörde muhafaza edilmelidir. Kompleks açık yeşil kristaller halinde ayrılır. Verim 0.47 g (%81).

**4.2.7. Tetrakis-[O-1-fenil-1-propil (ferrosenil) ditiyofosfonato] kadmiyum(II)**  
**([Cd<sub>2</sub>(μ-FcL2)<sub>2</sub>(FcL2)<sub>2</sub>])**

100 mL'lik bir behere 50 mL (0,5g; 1,16 mmol) FcL2'nin etil alkol çözeltisi konur. Üzerine damla damla 25 mL etil alkolde hazırlanan (0,23 g; 1,14 mmol) CdCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O ilave edilir. Oluşan sarı renkli kompleks süzülür. Açık havada kurutulur. Verim 0.90 g (% 83 ) E.N: 108-110 °C.

**4.2.8. Tetrakis-[O-1-fenil-1-propil (ferrosenil) ditiyofosfonato] Civa (II)**  
**([Hg<sub>2</sub>(μ-FcL2)<sub>2</sub>(FcL2)<sub>2</sub>])**

100 mL'lik bir behere 50 mL (0,5g; 1,16 mmol) FcL2'nin etil alkol çözeltisi konur. Üzerine damla damla 25 mL etil alkolde hazırlanan (0,31 g; 1,14 mmol) HgCl<sub>2</sub> ilave edilir. Oluşan sarı renkli kompleks süzülür. Açık havada kurutulur. Verim 0.91 g (% 76 ) E.N: 79-81°C.

**4.2.9. Trans-[O-3-metil-1-bütül (ferrosenil) ditiyofosfonato] nikel(II)[Ni(FcL3)<sub>2</sub>]**

100 mL'lik bir behere 50 mL (0,5 g; 1,30 mmol) FcL3'nin etil alkoldeki çözeltisi konur. Üzerine damla damla 30 mL etanolde çözünmüş (0,32g; 1,28 mmol) Ni(Ac)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O ilave edilir. Karışım açık havada kristallenmeye bırakıldı. Çözücü tamamen buharlaşmadan, oluşan kristaller süzüldü. Verim 0.43 g (%83) E.N: 155-157°C.

**4.2.10. {Bispiridin –bis[O-3-metil-1-bütül (ferrosenil) ditiyofosfonato]}**  
**nikel(II) ([Ni(FcL3)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>])**

100 mL'lik bir behere [Ni(FcL3)<sub>2</sub>] kompleksinin (0,5 g; 0,63 mmol) 25 mL CHCl<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH'deki (3/1;v/v) çözeltisi konuldu. Çözeltinin üzerine damla damla piridin aşırısı ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan yeşil renkli kompleks süzüldü. Isıtıldığında bozulmaktadır. Piridinler yapıya çok zayıf koordine kovalent bağla bağlı oldukları için sıcak ve açık havada yapılarından kolayca ayrıldığından desikatörde muhafaza edilmelidir. Kompleks yeşil kristaller halinde ayrılır. Verim 0.49 g (%82). Kompleks sıcaklıkla parçalanmaktadır. Bu nedenle belli bir erime gözlemlenemedi.

**4.2.11. Tetrakis-[O-3-metil-1-bütül (ferrosenil) ditiyofosfonato] kadmiyum (II)**  
**([Cd<sub>2</sub>(μ-FcL3)<sub>2</sub>(FcL3)<sub>2</sub>])**

250 mL'lik bir behere 60 mL FcL3'nin (0,5 g; 1,30 mmol) etanoldeki çözeltisi konuldu. Üzerine damla damla 30 mL etil alkolde hazırlanan CdCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (0,26 g; 1,29 mmol) ilave edildi. Karışım 10 dk karıştırıldı. Oluşan sarı renkli ürün süzüldü. Açık havada kurutuldu. Verim 0.84 g (% 76), E.N: 93-95<sup>0</sup>C.

**4.2.12. Tetrakis-[O-3-metil-1-bütül (ferrosenil) ditiyofosfonato] civa (II)**  
**([Hg<sub>2</sub>(μ-FcL3)<sub>2</sub>(FcL3)<sub>2</sub>])**

250 mL'lik bir behere 40 mL FcL3 (0,5 g; 1,30 mmol) etanoldeki çözeltisi konuldu. Üzerine damla damla 30 mL etil alkolde hazırlanan HgCl<sub>2</sub> (0,35 g; 1,30 mmol) ilave edildi. Karışım 10 dk karıştırıldı. Oluşan sarı renkli ürün süzüldü. Açık havada kurutuldu. Verim 0.88 g (%73 ), E.N: 94-96<sup>0</sup>C.

**4.2.13. Trans-[O-3-pentil (ferrosenil) ditiyofosfonato] nikel(II) [Ni(FcL4)<sub>2</sub>]**

100 mL'lik bir behere 50 mL FcL4'nin (0,5 g; 1,30 mmol) etil alkoldeki çözeltisi konur. Üzerine damla damla 25 mL etanolde çözünmüş (0,32 g; 1,28 mmol) Ni(Ac)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O ilave edilir. Oluşan kahverengi renkli ürün süzüldü. Açık havada kurutuldu. Verim 0.41 g (%79) E.N: 169-170<sup>0</sup>C.

**4.2.14. {Bispiridin –bis-[O-3-pentil (ferrosenil) ditiyofosfonato]}nikel(II)**  
**([Ni(FcL4)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>])**

100 mL'lik bir behere [Ni(FcL4)<sub>2</sub>] kompleksinin (0,5 g; 0,63 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 kompleks süzüldü. Isıtıldığında bozulmaktadır. Piridinler yapıya çok zayıf koordine kovalent bağla bağlı oldukları için, sıcak ve açık havada etkisiyle yapıdan kolayca ayrılır. Bu yüzden kompleks vakum desikatöründe; Ar gazı atmosferinde muhafaza edilmelidir. Kompleks sıcaklıkla parçalanmaktadır. Bu nedenle belli bir erime noktası gözlemlenememektedir. Kompleks yeşil kristaller halinde ayrılır. Verim 0.54 g (% 90).

#### 4.2.15. Tetrakis-[O-3-pentil (ferrosenil)ditiyofosfonato]kadmium (II)



Geri soğutucu takılmış 100 mL'lik bir balona 60 mL (FcL4) (0,5 g; 1,30 mmol) etanoldeki çözeltisi konuldu. Karıştırılan çözeltinin üzerine damla damla 30 mL etanolde çözünmüş  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0,26 g; 1,29 mmol) ilave edildi. Karışım 10 dk karıştırıldı. Oluşan sarı renkli ürün süzüldü. Açık havada kurutuldu. Verim 0.85 g (% 77), E.N: 107-109 °C.

#### 4.2.16. Tetrakis-[O-3-pentil (ferrosenil) ditiyofosfonato] civa (II)



250 mL'lik bir behere 40 mL FcL3 (0,5 g; 1,30 mmol) etanoldeki çözeltisi konuldu. Üzerine damla damla 30 mL etil alkolde hazırlanan  $\text{HgCl}_2$  (0,35 g; 1,30 mmol) ilave edildi. Karışım 10 dk karıştırıldı. Oluşan sarı renkli ürün süzüldü. Açık havada kurutuldu. Verim 0.82 g (% 68), E.N: 75-77 °C.

## 5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Sentezlenen ürünlerin yapılarının aydınlatılması için element analizi, Raman, FT-IR, kütle spektroskopisi ve NMR ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - ve  $^{31}\text{P}$ - ) verilerinden yararlanıldı. Ayrıca X-ışını kırınım metresi kullanılarak  $[\text{Ni}(\text{FcL3})_2]$  kompleksinin molekül ve kristal yapısı aydınlatıldı.

Kütle spektrumunda bazı m/z piklerinin değerleri beklenenden çok az farklı olmasının sebebi kükürt veya metal atomlarının izotoplarından kaynaklandığını söylenebilir. Benzer durumlarla literatürlerde karşılaşılmaktadır [28]. Bazı m/z pikleri, molekülün beklenen kütle sinin yarısı veya iki katı şeklinde çıktığı görülmüştür. Bunun sebebinin yöntemle ilgili olduğunu söyleyebiliriz. Benzer durumlara literatürde rastlanmaktadır [51].

Araştırmanın spektral verilerle ilgili kısmının anlaşılabilir ve mukayase edilebilir olması bakımından IR, Raman ve kütle sonuçlarının değerlendirilmesi FcLn başlığı altında incelenecektir. NMR ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -  $^{31}\text{P}$ -) sonuçlarının değerlendirilmesi ise ligandla komplekslerin spektrumları karşılaştırılacağından dolayı FcL1 serisi, FcL2 serisi, FcL3 serisi ve FcL4 serisi başlıklarında incelenecektir.

NMR ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -  $^{31}\text{P}$ -) ,kütle sonuçları ve element analiz verilerinin tamamı “6. BULGULAR” kısmında sunulmuştur.

## 5.1. YAPILARIN AYDINLATILMASI

### 5.1.1. FcLn serisine ait IR ve Raman Spektrum Verileri

FcLn serisindeki karakteristik IR ve Raman verileri Tablo 5.1, Tablo 5.2, Tablo 5.3 ve Tablo 5,4'de; bileşiklere ait IR ve Raman spektrumlarına ait şekiller Şekil 5.1 - 5.40 arasında verilmiştir.

Tiyo-fosfor türündeki bileşiklerde, fosfor-kükürt bağlarına ait titreşim bandları IR ve Raman spektrumunda karakteristik asimetrik ve simetrik PS gerilme titreşim bandları değerleri yaklaşık 400-750  $\text{cm}^{-1}$  aralığında çıkar. Ayrıca komplekslerdeki metal-kükürt (M-S) bağlarına ait gerilme titreşim bandları spektrumun parmak izi bölgesinde görülebilir (Bu sebeple IR ve Raman cihazının spektrum aralığı 400-200  $\text{cm}^{-1}$  aralığında incelenmelidir). Yine nikel gibi bir metale azotlu bir nükleofil bağlanırsa (M-N) gerilme titreşim bandlarından metal-azot bağından tespit edilebilir (Parmak izi bölgesinde).

Ligandların IR spektrumunda 3078  $\text{cm}^{-1}$ -3108  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülen N-H bandına ait sinyaller, kompleks spektrumlarında kaybolmuştur. Aynı sinyaller, FcLn serisinde Raman spektrumunda 3098  $\text{cm}^{-1}$ -3117  $\text{cm}^{-1}$  aralığında çıkmaktadır. Komplekslerin Raman spektrumlarında da bu pikler kaybolmuştur.

Ligandların IR spektrumunda asimetrik  $\nu_{(\text{sim})}$  ve simetrik  $\nu_{(\text{asim})}$  PS (Fosfor-Kükürt) grubuna ait gerilme titreşim değerleri sırasıyla; 574  $\text{cm}^{-1}$ -580  $\text{cm}^{-1}$  ve 625  $\text{cm}^{-1}$ -638  $\text{cm}^{-1}$  arasında çıkmıştır. Raman spektrumunda bu değerler sırasıyla 583  $\text{cm}^{-1}$  -585  $\text{cm}^{-1}$  ve 621  $\text{cm}^{-1}$  - 640  $\text{cm}^{-1}$  arasında çıkmış ve IR spektrumuyla çok farklı olmadığı görülmüştür.

Komplekslerin IR spektrumunda simetrik  $\nu_{(\text{sim})}$  ve asimetrik  $\nu_{(\text{asim})}$  PS (Fosfor-Kükürt) grubuna ait gerilme titreşim değerleri sırasıyla 552  $\text{cm}^{-1}$ -607  $\text{cm}^{-1}$  ve 629  $\text{cm}^{-1}$ -655  $\text{cm}^{-1}$  arasında çıkmıştır. Raman spektrumunda ise bu değerler sırasıyla 487  $\text{cm}^{-1}$ -604  $\text{cm}^{-1}$  ve 606  $\text{cm}^{-1}$ -653  $\text{cm}^{-1}$  arasında çıkmaktadır. Ligandların simetrik  $\nu_{(\text{sim})}$  ve asimetrik  $\nu_{(\text{asim})}$  PS gerilme titreşim değerleri, komplekslerle karşılaştırıldıklarında; komplekslerdeki bu bandlara ait değerler, düşük frekanslarda çıkmaktadır.



Tüm bileşiklerde  $\nu_{P-O}$  (fosfor-oksijen) gerilme titreşimleri IR spektrumunda  $995\text{ cm}^{-1}$ - $1029\text{ cm}^{-1}$  arasında çıkmaktadır. Raman spektrumunda bu değerler genel olarak  $1003\text{ cm}^{-1}$ - $1004\text{ cm}^{-1}$  arasında değişmektedir. FcL2 serisi, diğer serilerden farklı olarak P-O gerilme titreşim sinyalleri biraz daha yüksek çıkmıştır.

M-S gerilme titreşim sinyalleri  $\nu(M-S)_{sim}$  ve  $\nu(M-S)_{asim}$  olmak üzere IR spektrumunda sırasıyla  $270\text{ cm}^{-1}$ - $325\text{ cm}^{-1}$  ve  $330\text{ cm}^{-1}$ - $349\text{ cm}^{-1}$  arasında çıkmaktadır. Raman spektrumunda bu değerler sırasıyla  $270\text{ cm}^{-1}$ - $327\text{ cm}^{-1}$  ve  $329\text{ cm}^{-1}$ - $365\text{ cm}^{-1}$  arasında çıkmaktadır.

$[Ni(FcLn)_2(py)_2]$  komplekslerinde M-N gerilme titreşim bandları  $\nu_{(M-N)}$  IR spektrumunda  $256\text{ cm}^{-1}$ - $268\text{ cm}^{-1}$  arasında çıkarken, Raman spektrumunda bu bandlar  $256\text{ cm}^{-1}$ - $266\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde çıkmaktadır.  $[Ni(FcL4)_2(py)_2]$  kompleksinin IR ve Raman spektrumunda bu değerlerin yüksek çıktığı (IR:  $265\text{ cm}^{-1}$ - $268\text{ cm}^{-1}$ ; Raman:  $266\text{ cm}^{-1}$ ) gözlemlenmiştir.

Bileşiklere ait IR ve Raman spektrumunda çıkan değerler benzer yapıdaki bileşiklerle uyum içerisindedir [27, 56, 35].

**Tablo 5.1.** Sentezlenen FcL1 bileşiği ve komplekslerin FT-IR ve Raman spektrum verileri (cm<sup>-1</sup>).

Bileşik	ν(M-S) <sub>sim</sub>		ν(M-S) <sub>asim</sub>		ν(P-O)		ν(PS) <sub>sim</sub>		ν(PS) <sub>asim</sub>		ν(N-H)	
	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R
FcL1	-	-	-	-	995	1004	579	584	637	622-639	3085	3098-3117
[Ni(FcL1) <sub>2</sub> ]	271	270	333	333	1016	1003	594	599	638	632	-	-
[Cd <sub>2</sub> (μ-FcL1) <sub>2</sub> (FcL1) <sub>2</sub> ]	307	306	330-335	332	1000	1004	575	585	634	635	-	-
[Hg <sub>2</sub> (μ-FcL1) <sub>2</sub> (FcL1) <sub>2</sub> ]	300-302	301	335	336	1001-1019	1003	552	487-509	643	623-641	-	-
[Ni(FcL1) <sub>2</sub> (Py) <sub>2</sub> ]	318	316	338	365	1007	1011	577	579	643	653	ν(M-N)	
											256	256

**Tablo 5.2.** Sentezlenen FcL2 bileşiği ve komplekslerin FT-IR ve Raman spektrum verileri (cm<sup>-1</sup>).

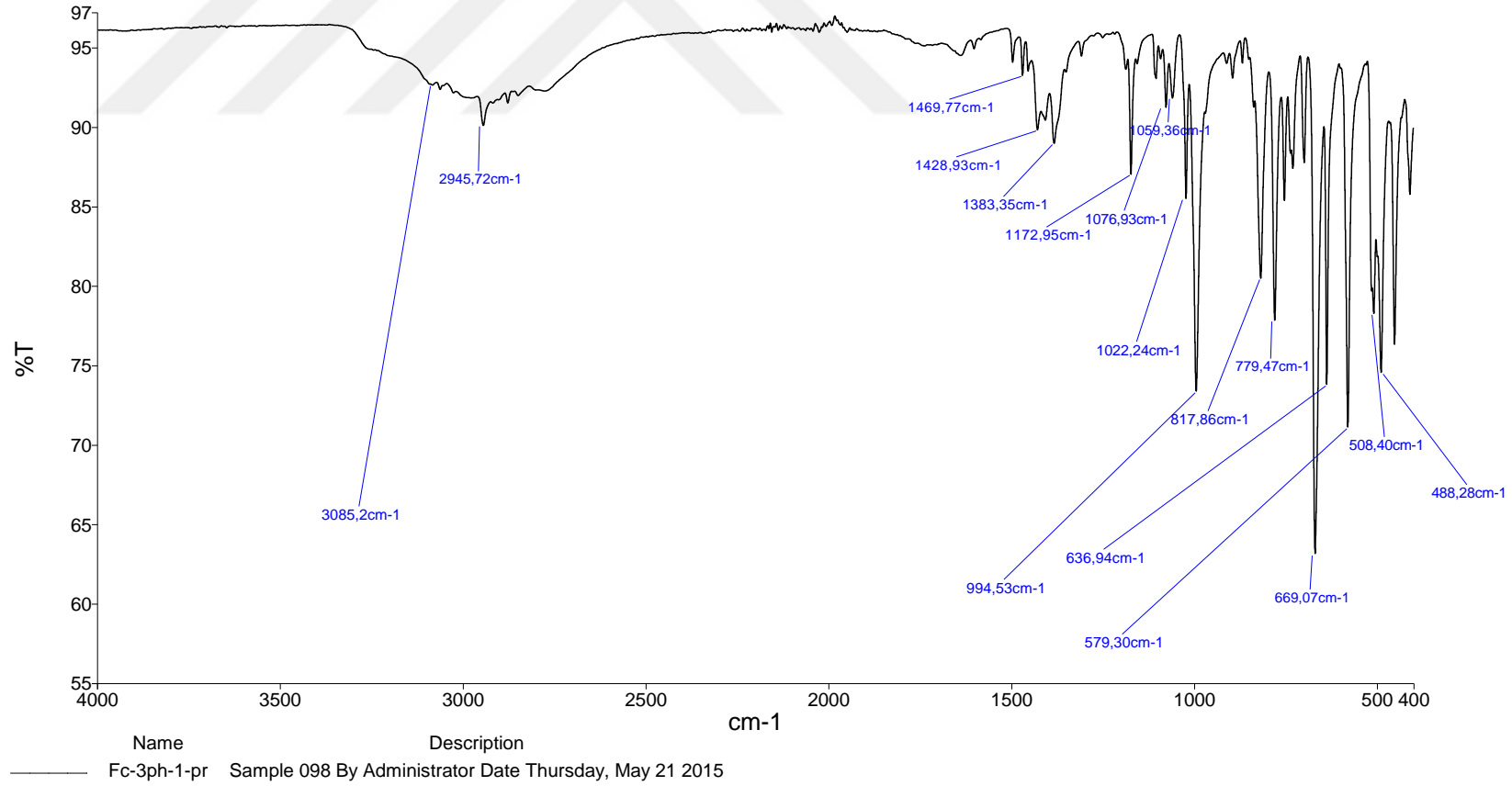
Bileşik	ν(M-S) <sub>sim</sub>		ν(M-S) <sub>asim</sub>		ν(P-O)		ν(PS) <sub>sim</sub>		ν(PS) <sub>asim</sub>		ν(N-H)	
	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R
FcL2	-	-	-	-	1024	1003	579	585	632	621-634	3108	3113
[Ni(FcL2) <sub>2</sub> ]	296	291	335-337	332	1026	1004	599	585	637	606-630	-	-
[Cd <sub>2</sub> (μ-FcL2) <sub>2</sub> (FcL2) <sub>2</sub> ]	288	288	332	332	1026	1004	581	591	636	632	-	-
[Hg <sub>2</sub> (μ-FcL2) <sub>2</sub> (FcL2) <sub>2</sub> ]	300-298	300	331	329	1025	1003	563	596	629	622-632	-	-
[Ni(FcL2) <sub>2</sub> (Py) <sub>2</sub> ]	325	327	332	365	1024	1011	597	601	653	652	ν(M-N)	
											256	257

**Tablo 5.3.** Sentezlenen FcL3 bileşiği ve komplekslerin FT-IR ve Raman spektrum verileri (cm<sup>-1</sup>).

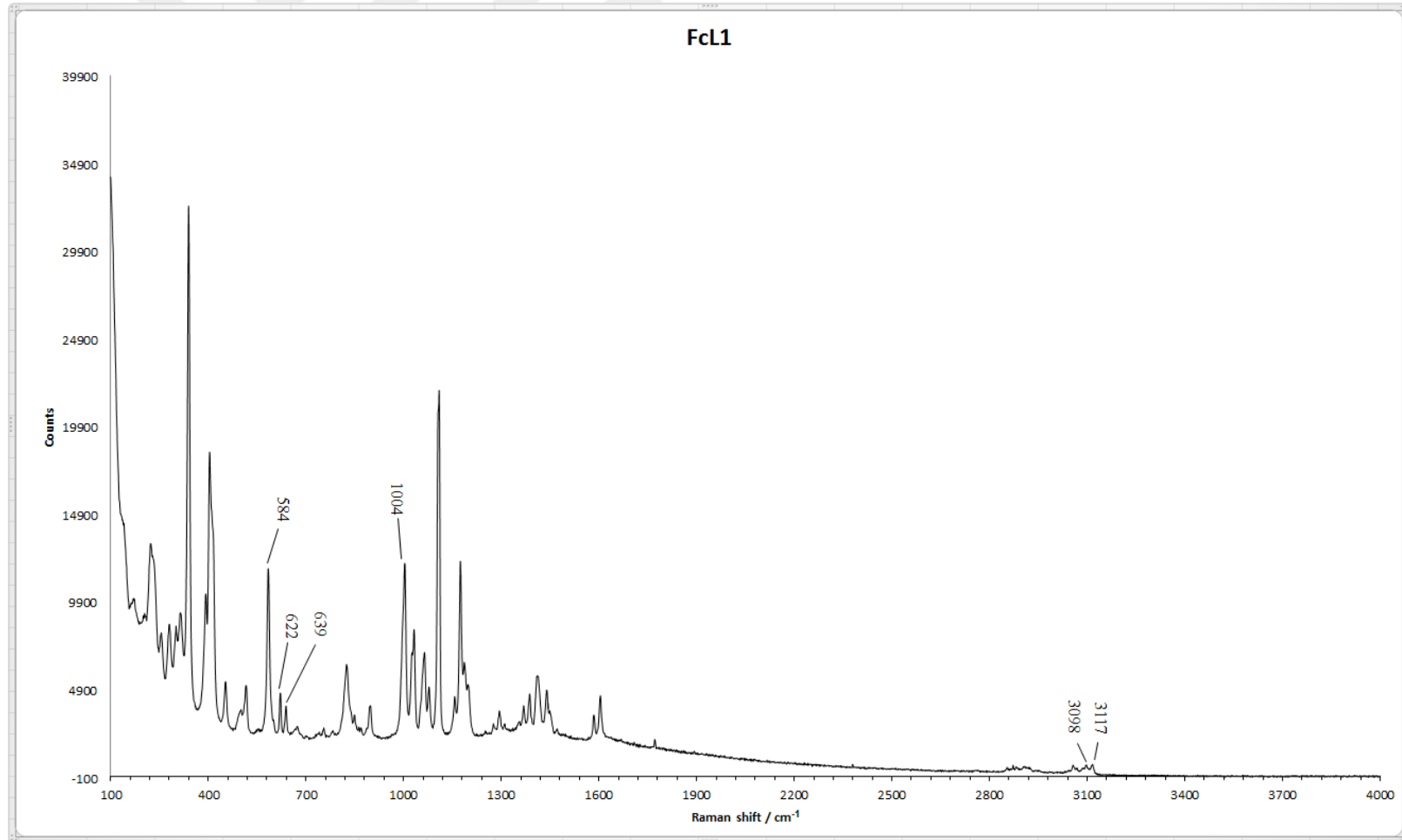
Bileşik	v(M-S) <sub>sim</sub>		v(M-S) <sub>asim</sub>		v(P-O)		v(PS) <sub>sim</sub>		v(PS) <sub>asim</sub>		v(N-H)	
	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R
FcL3	-	-	-	-	1004	1005	574	583	625	625	3078	3105
[Ni(FcL3) <sub>2</sub> ]	304	304	337	339	1025	1003	595	600	636	633	-	-
[Cd <sub>2</sub> (μ-FcL3) <sub>2</sub> (FcL3) <sub>2</sub> ]	313	277-315	341	341	1000	1003	579	587	635	634	-	-
[Hg <sub>2</sub> (μ-FcL3) <sub>2</sub> (FcL3) <sub>2</sub> ]	313-317	299-316	345	345	1003	1004	573	584	629	634	-	-
[Ni(FcL3) <sub>2</sub> (Py) <sub>2</sub> ]	316	315	342	342	1027	1012	585	591-600	655	653	v(M-N)	
											256	256

**Tablo 5.4.** Sentezlenen FcL4 bileşiği ve komplekslerin FT-IR ve Raman spektrum verileri (cm<sup>-1</sup>).

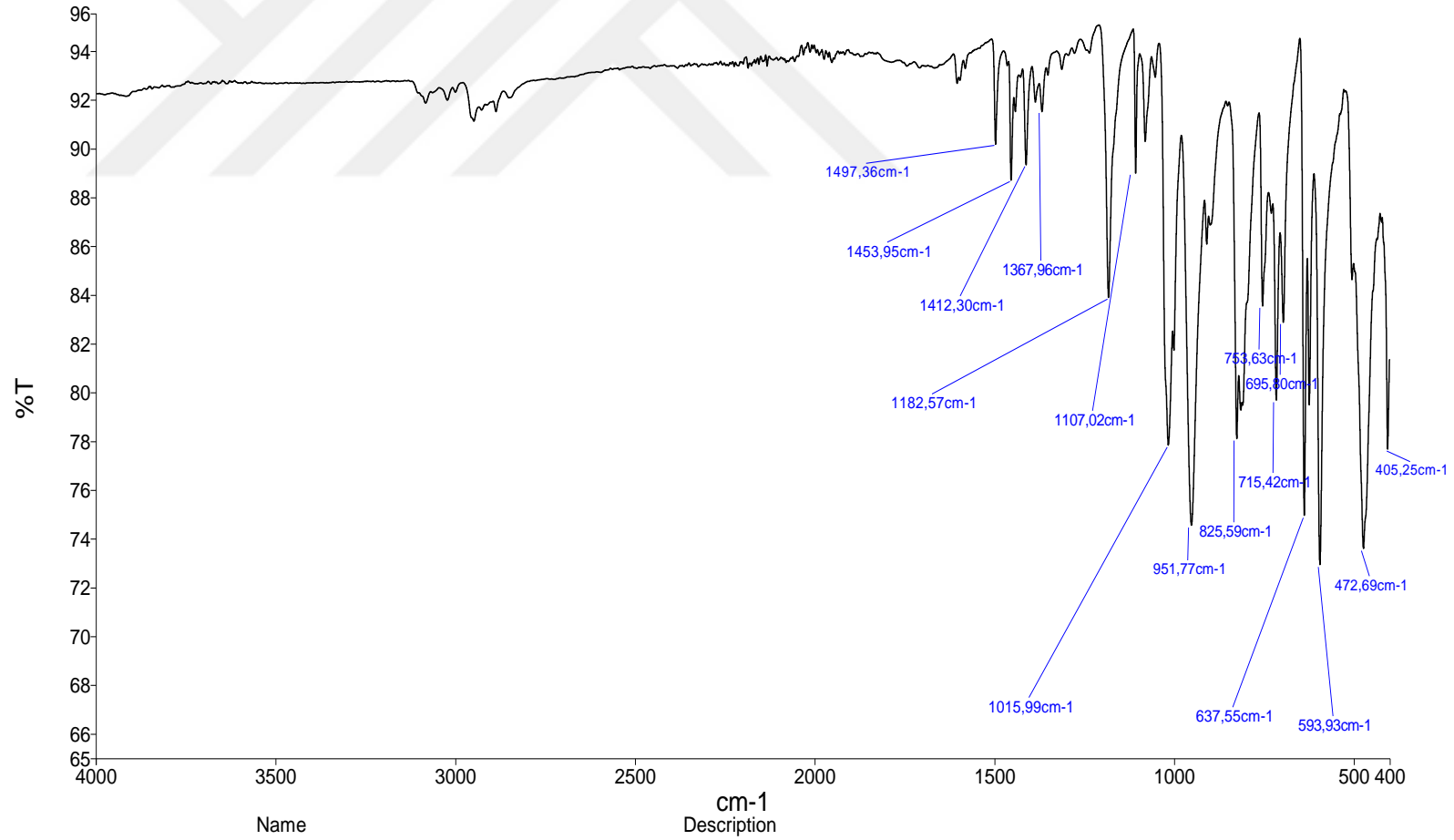
Bileşik	v(M-S) <sub>sim</sub>		v(M-S) <sub>asim</sub>		v(P-O)		v(PS) <sub>sim</sub>		v(PS) <sub>asim</sub>		v(N-H)	
	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R
FcL4	-	-	-	-	1019	1003	580	585	638	640	3083	3101
[Ni(FcL4) <sub>2</sub> ]	299	292	334	333	1029	1030	604	604	635	630	-	-
[Cd <sub>2</sub> (μ-FcL4) <sub>2</sub> (FcL4) <sub>2</sub> ]	297	291	346	344	1025	1007	582	589	637	633	-	-
[Hg <sub>2</sub> (μ-FcL4) <sub>2</sub> (FcL4) <sub>2</sub> ]	299	300	331	332	1026	1005	607	598	630	626	-	-
[Ni(FcL4) <sub>2</sub> (Py) <sub>2</sub> ]	317	315	349	348	1010	1012	593	595	655	652	v(M-N)	
											265-268	266



**Şekil 5.1.** FcL1 bileşiğinin IR spektrumu.

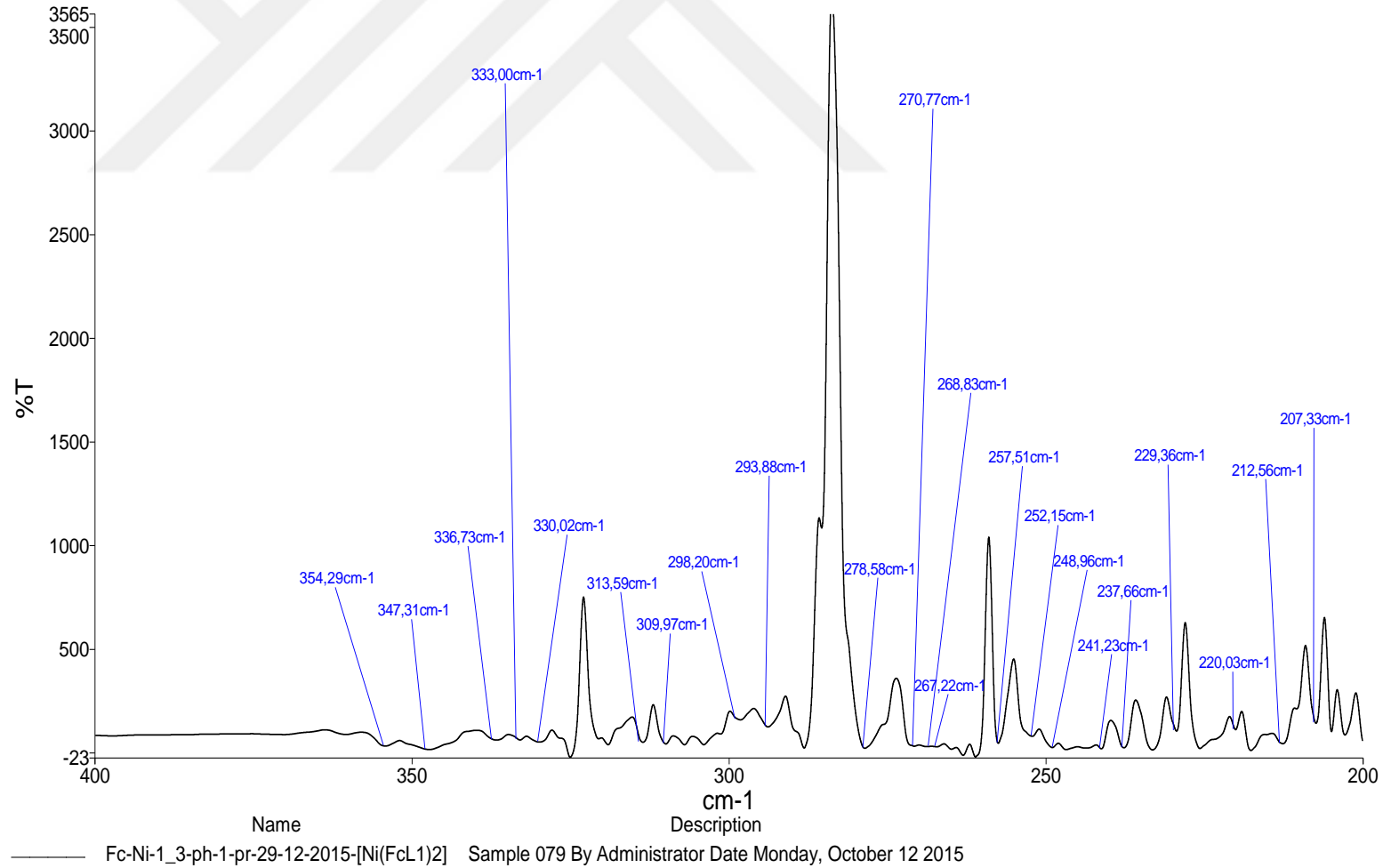


**Şekil 5.2.** FcL1 bileşiğinin Raman spektrumu.

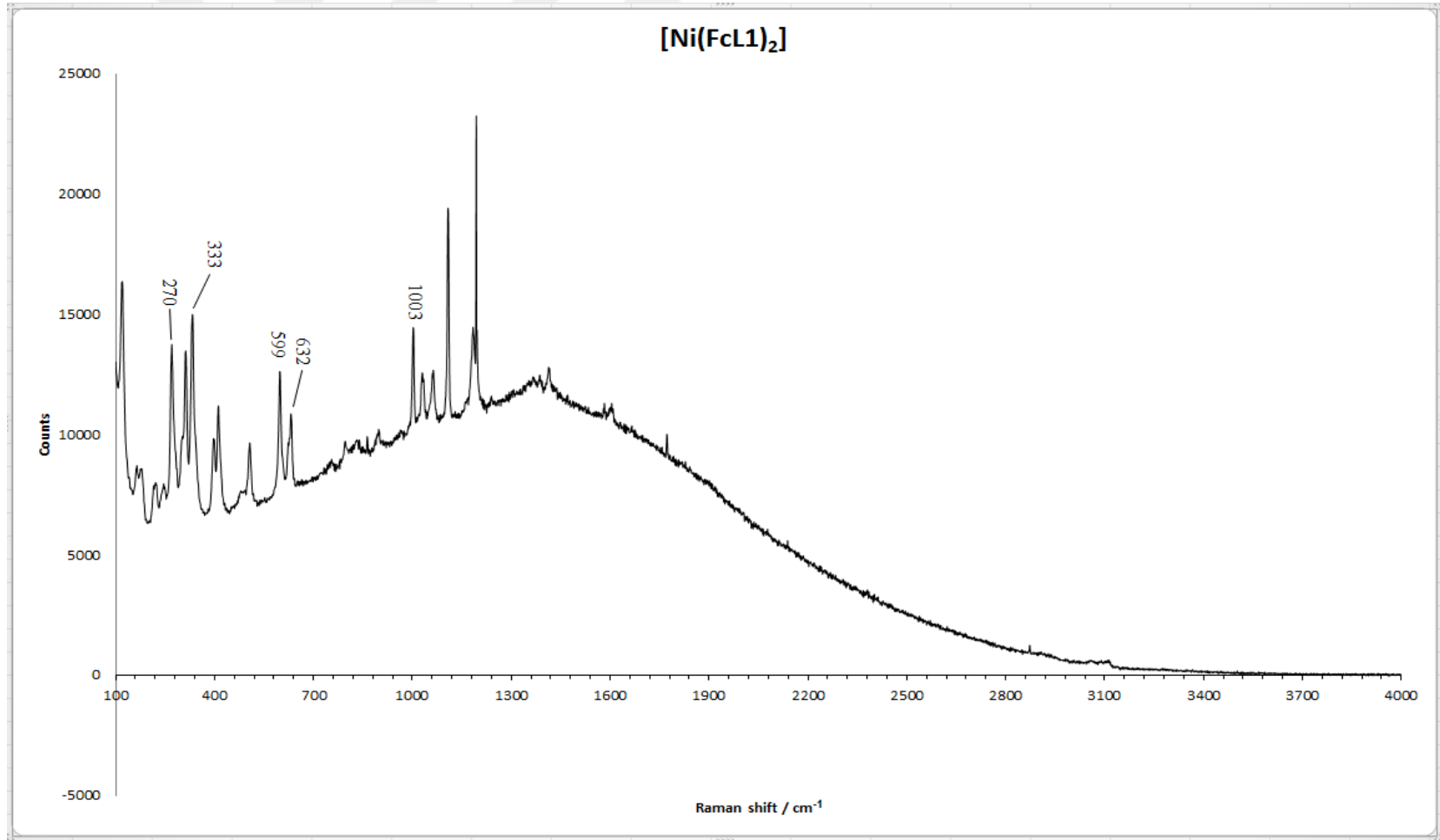


———— Fc-Ni-1\_3-ph-1-pr-29-12-2015-[Ni(FcL1)2] Sample 079 By Administrator Date Monday, October 12 2015

**Şekil 5.3a.** [Ni(FcL1)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (4000cm<sup>-1</sup>-400cm<sup>-1</sup>).

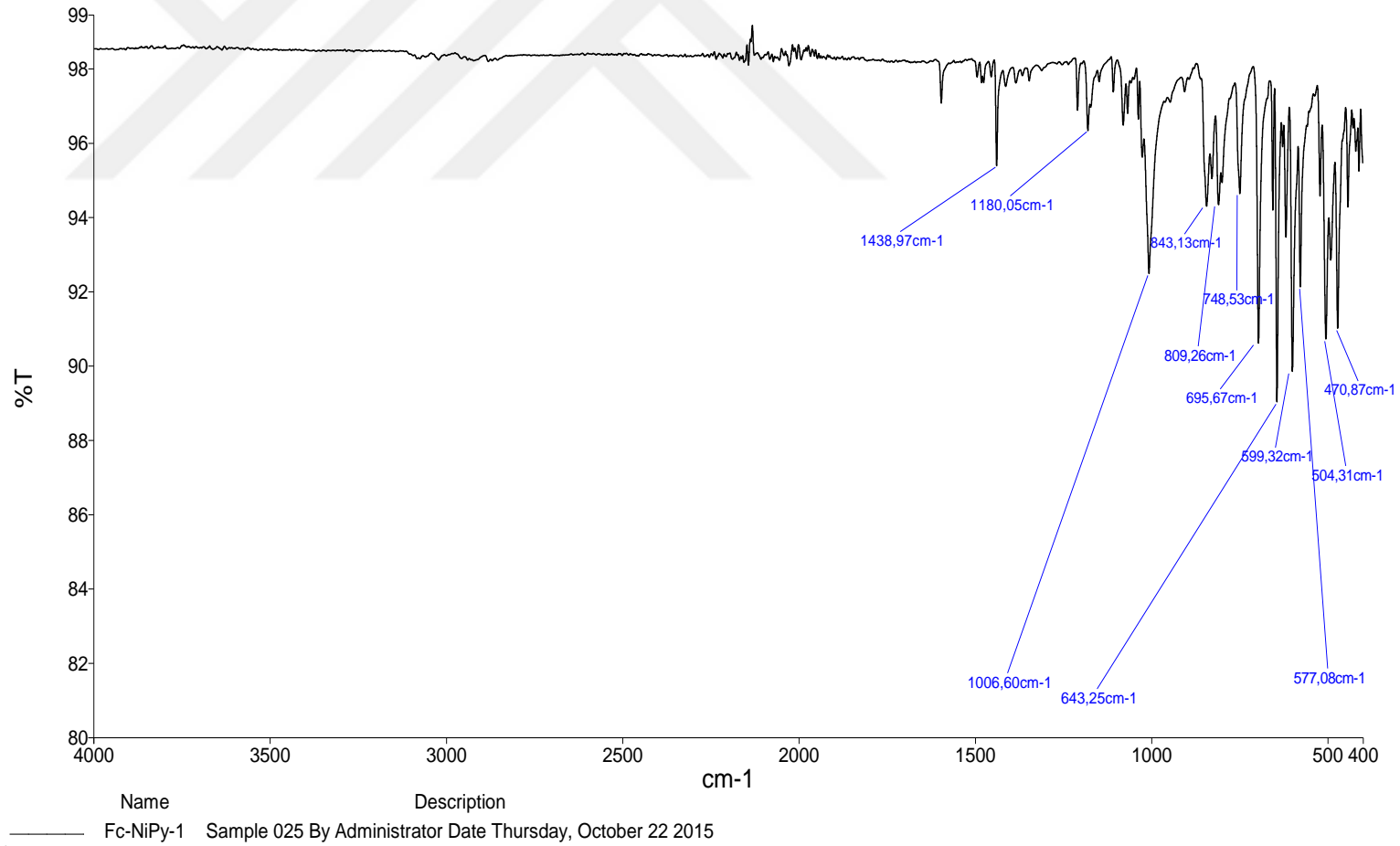


**Şekil 5.3b.** [Ni(FcL1)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (400cm<sup>-1</sup>-200cm<sup>-1</sup>).

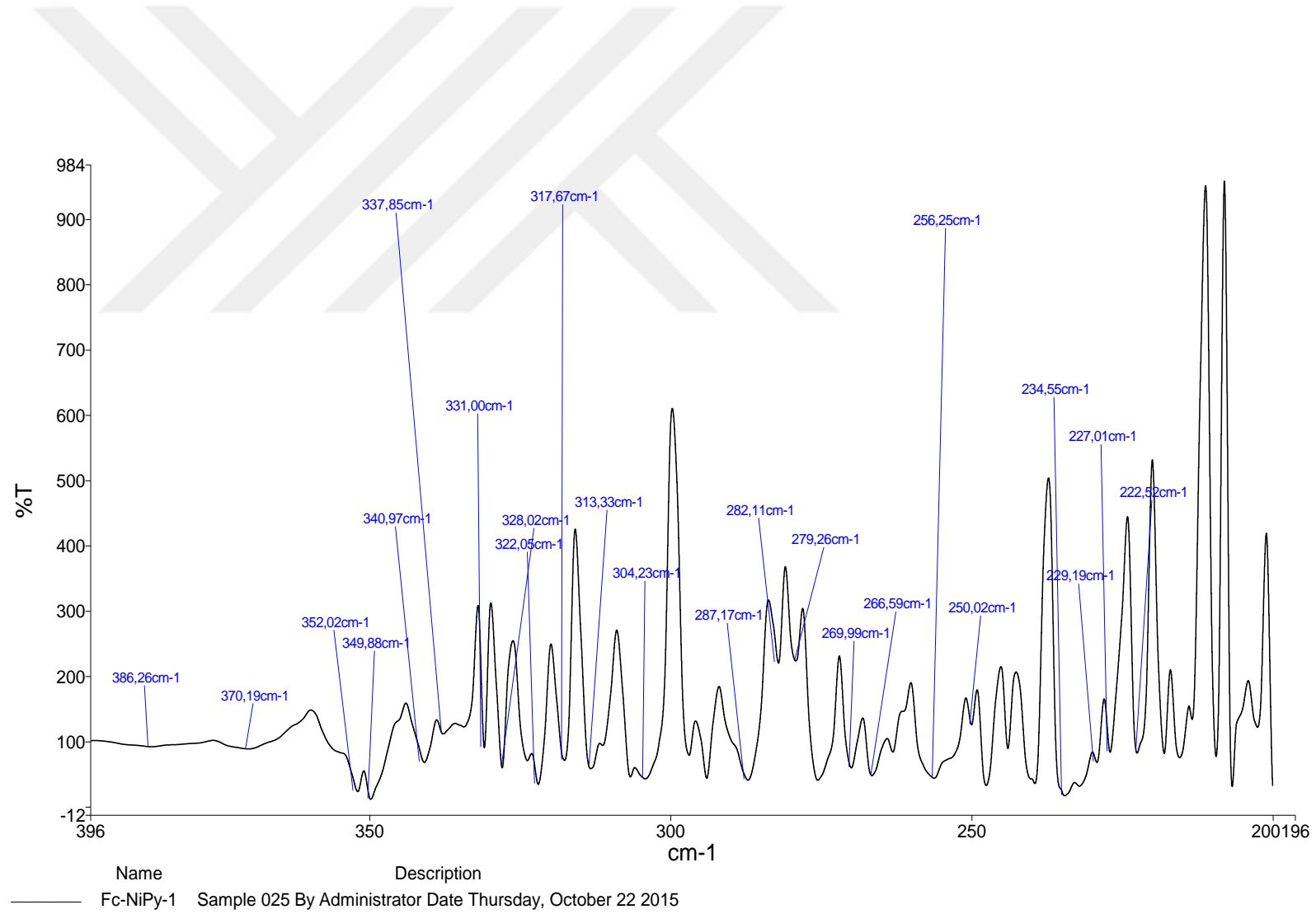


Şekil 5.4.  $[\text{Ni}(\text{FcL1})_2]$  bileşiğinin Raman spektrumu.

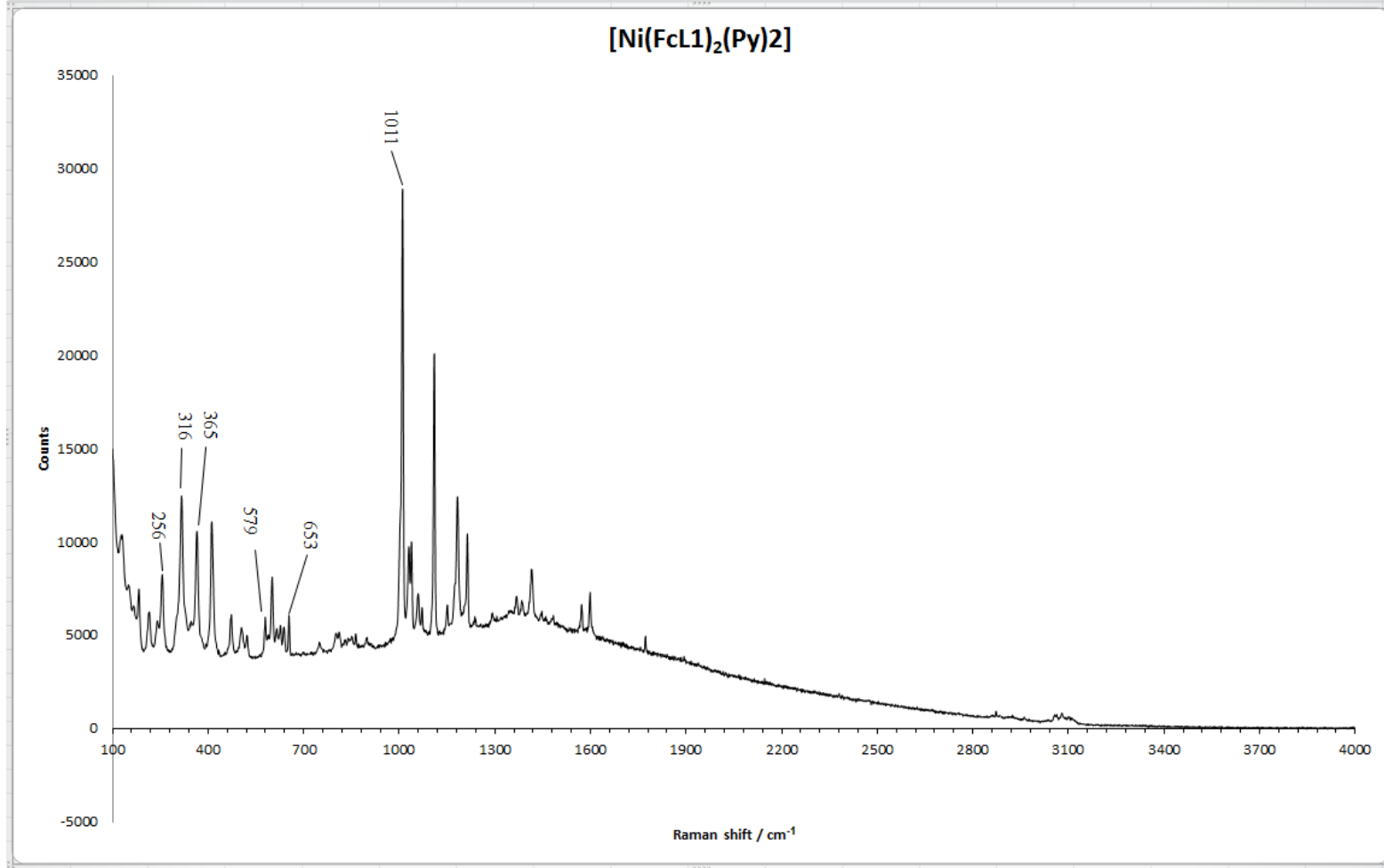




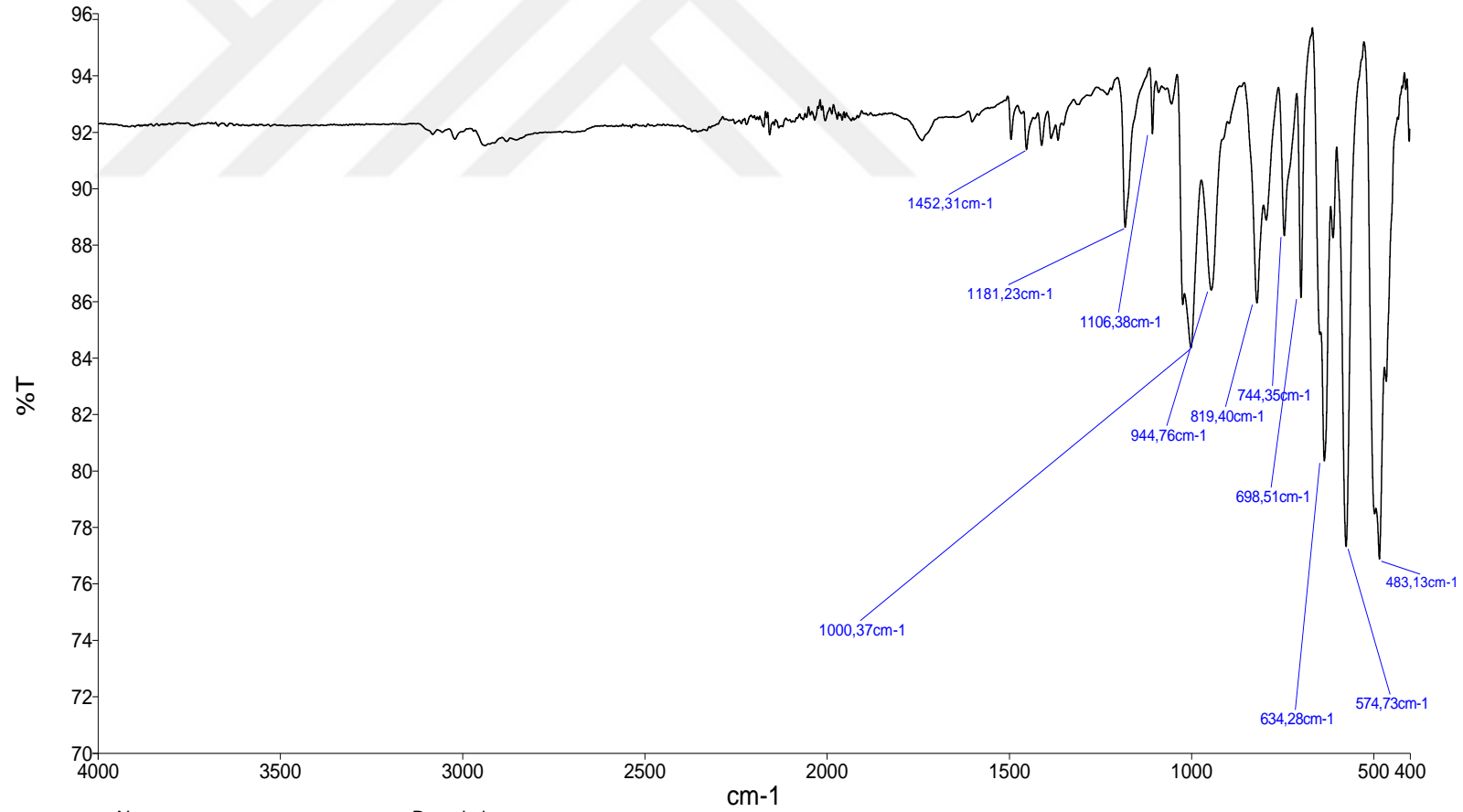
**Şekil 5.5a.** [Ni(FcL1)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (4000 cm<sup>-1</sup>-400 cm<sup>-1</sup>).



Şekil 5.5b. [Ni(FcL1)<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (400 cm<sup>-1</sup>-200 cm<sup>-1</sup>).

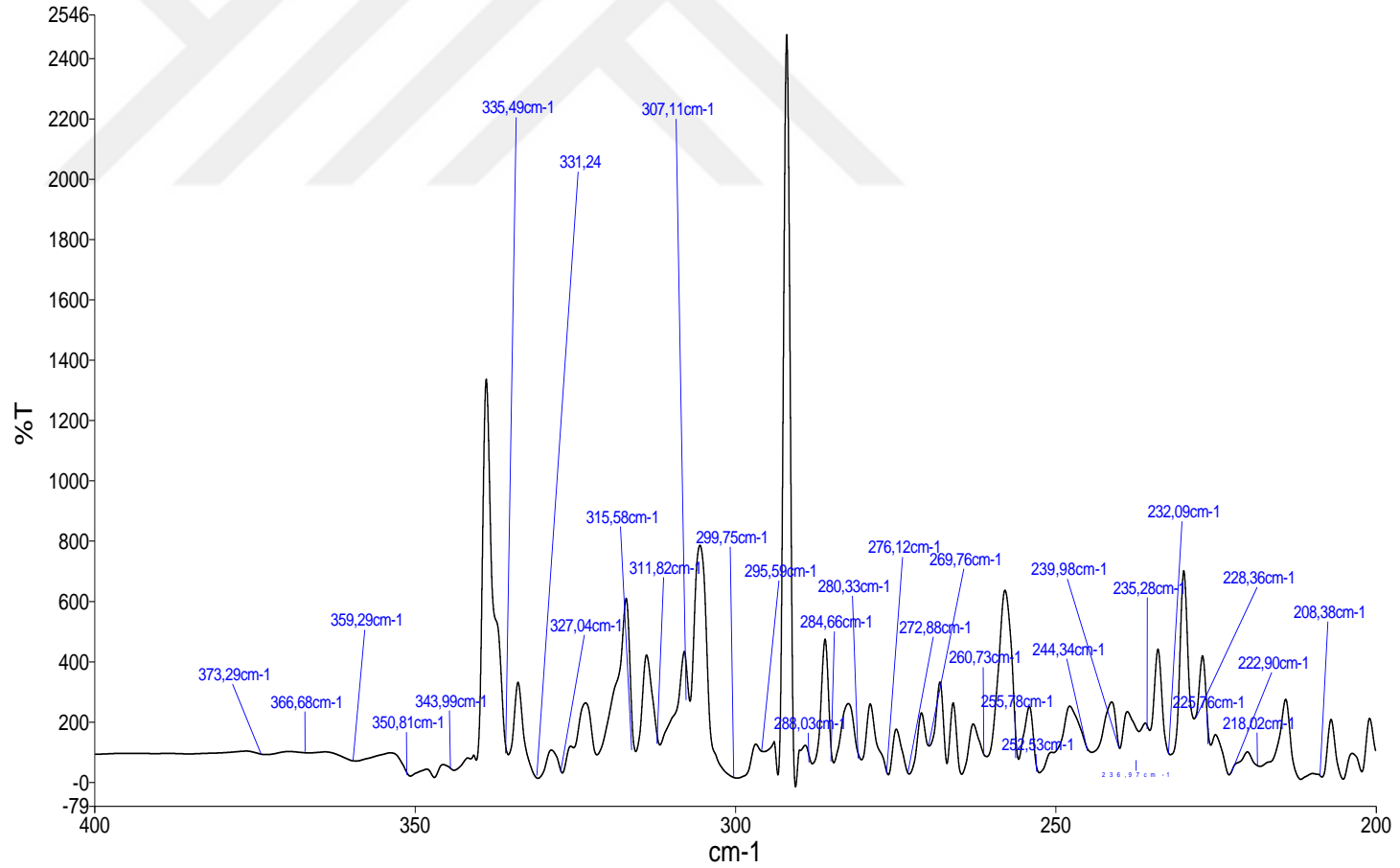


Şekil 5.6.  $[\text{Ni}(\text{FcL1})_2(\text{Py})_2]$  bileşiğinin Raman spektrumu.



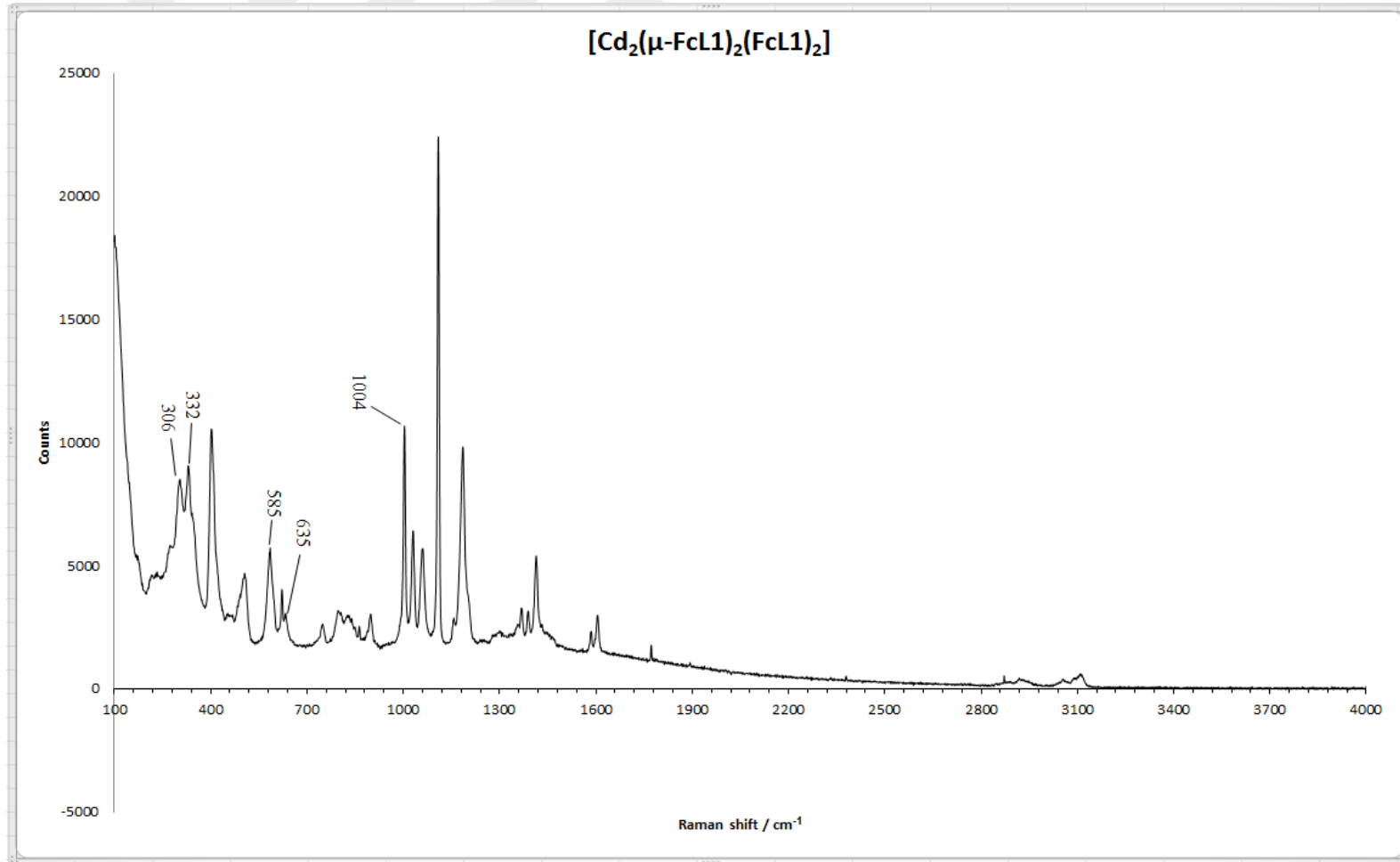
Name Description  
 Fc Cd 1 Sample 018 By Administrator Date Thursday, October 22 2015

**Şekil 5.7a.** [Cd<sub>2</sub>(μ-FcL1)<sub>2</sub>(FcL1)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (4000cm<sup>-1</sup>-400cm<sup>-1</sup>).

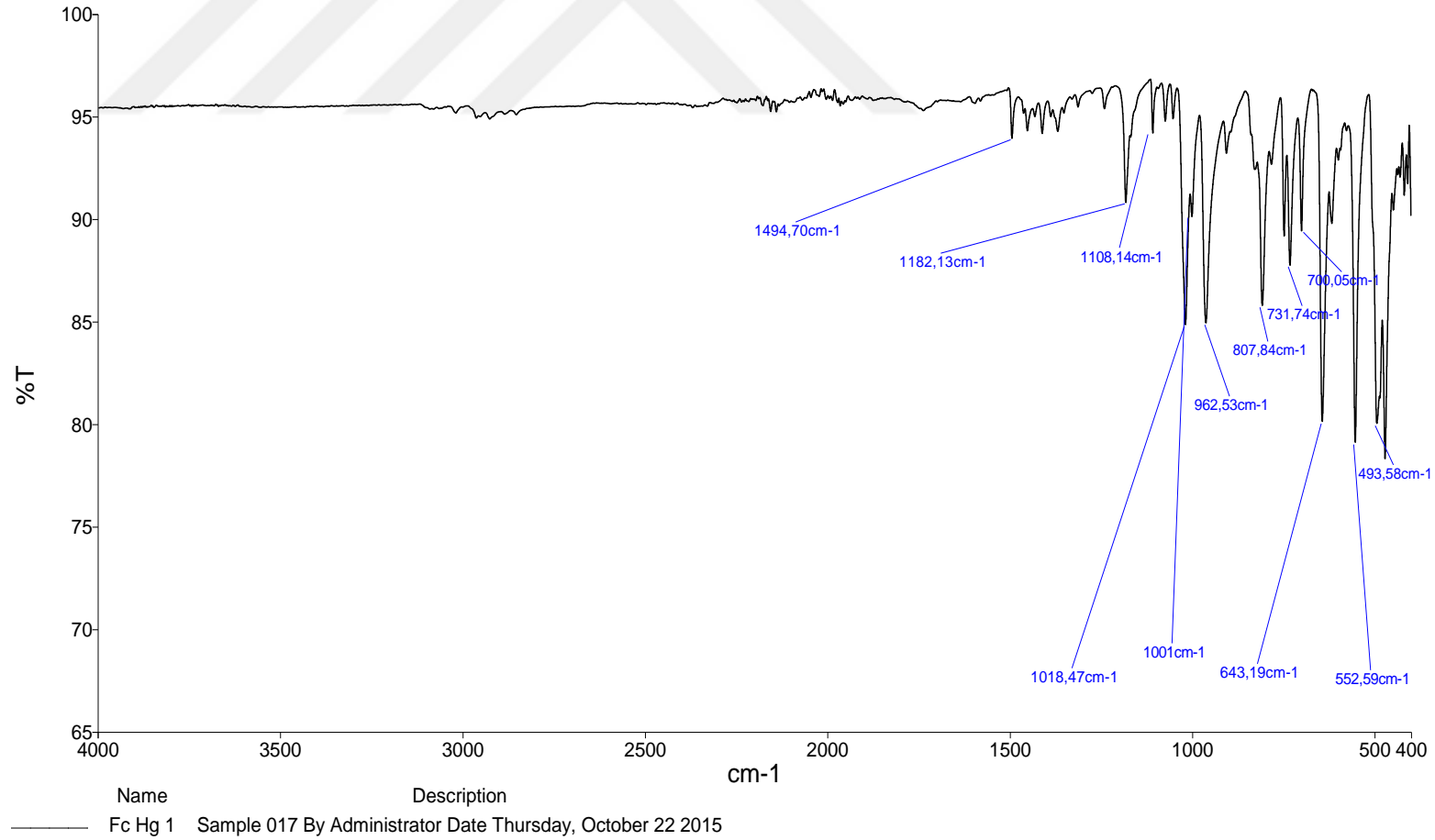


Name: Fc Cd 1  
 Description: Sample 018 By Administrator Date Thursday, October 22 2015

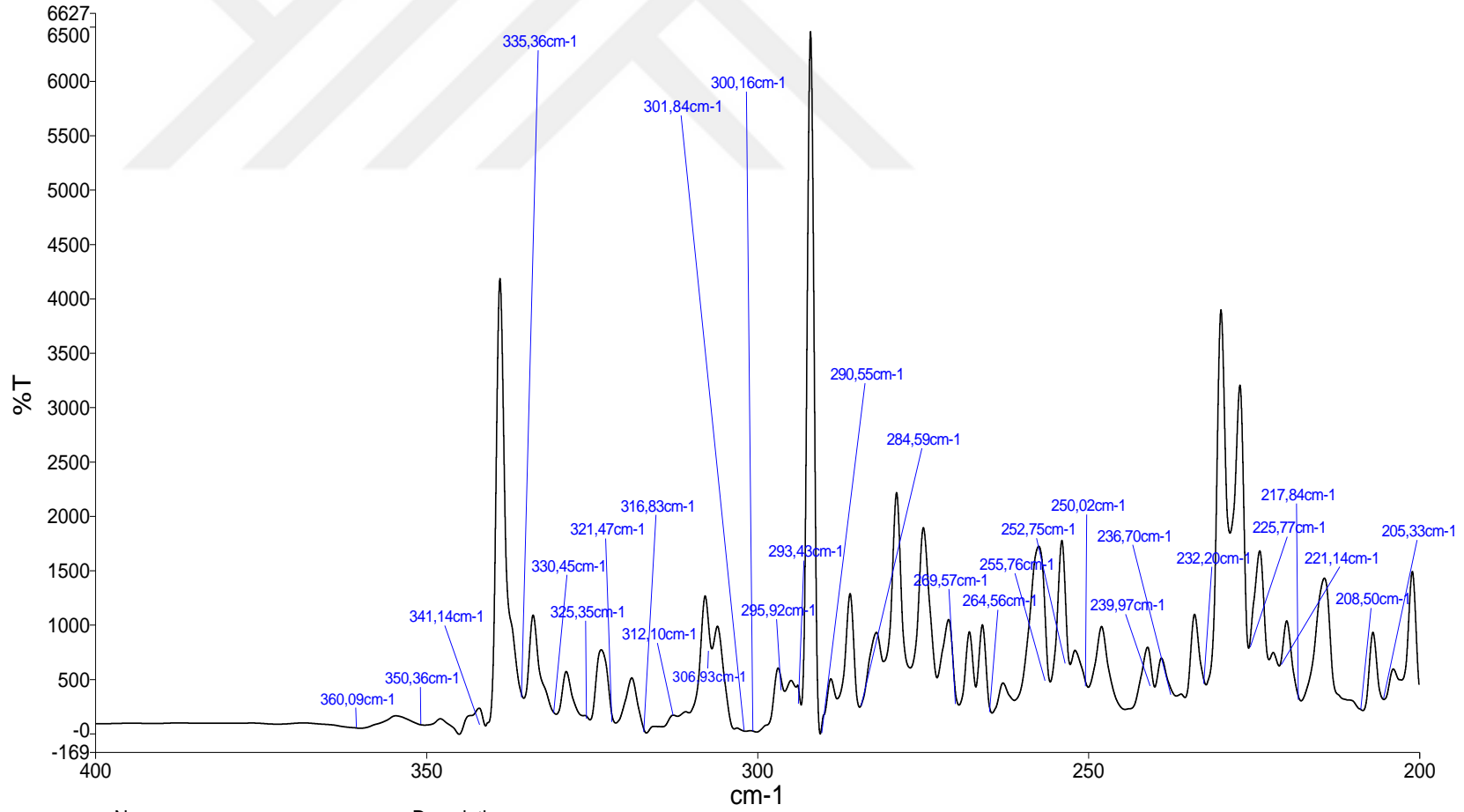
Şekil 5.7b. [Cd<sub>2</sub>(μ-FcL1)<sub>2</sub>(FcL1)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (400cm<sup>-1</sup>-200cm<sup>-1</sup>).



Şekil 5.8.  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL1})_2(\text{FcL1})_2]$  kompleksinin Raman spektrumu.



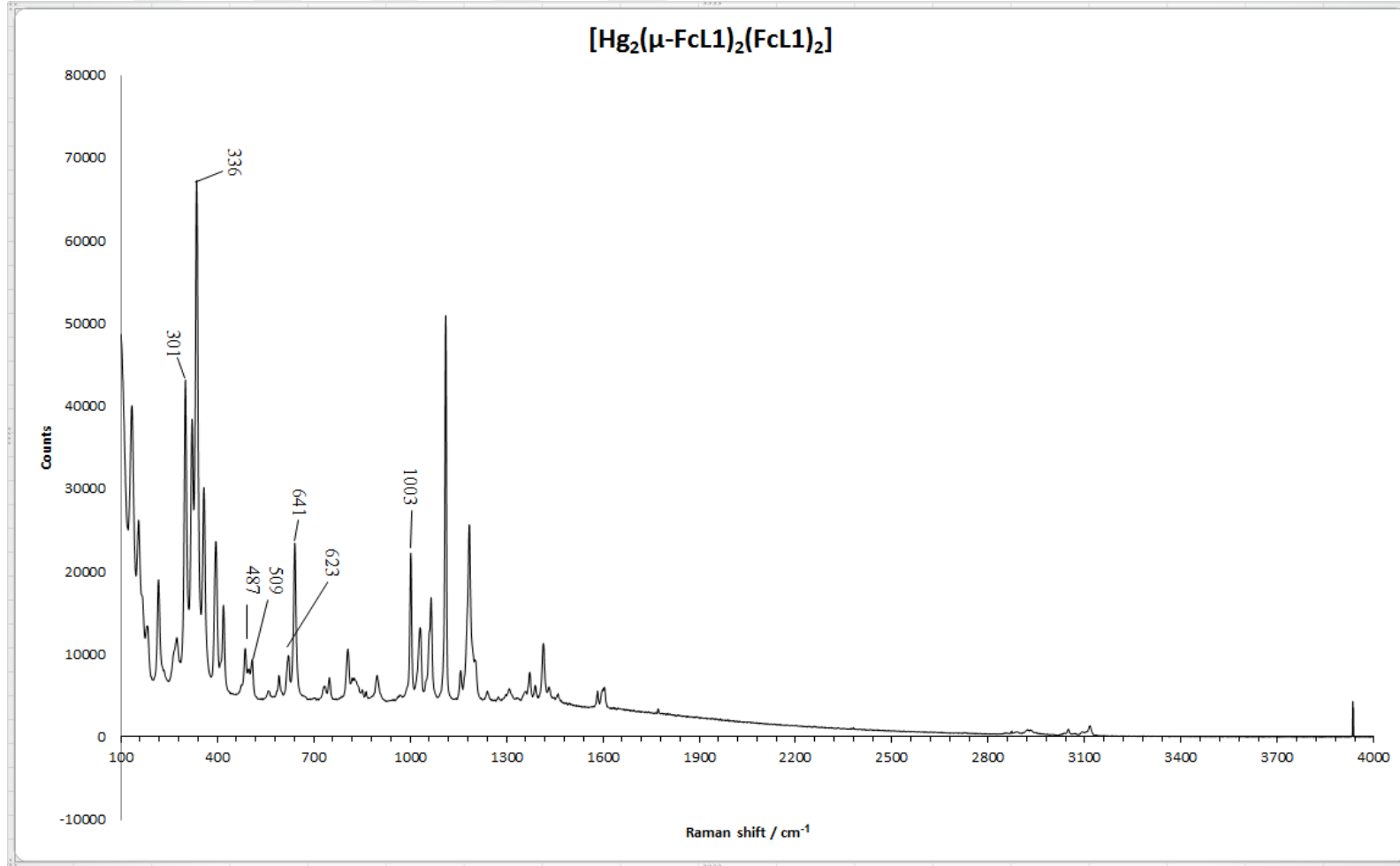
**Şekil 5.9a.** [Hg<sub>2</sub>(μ-FcL1)<sub>2</sub>(FcL1)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (4000cm<sup>-1</sup>-400cm<sup>-1</sup>).



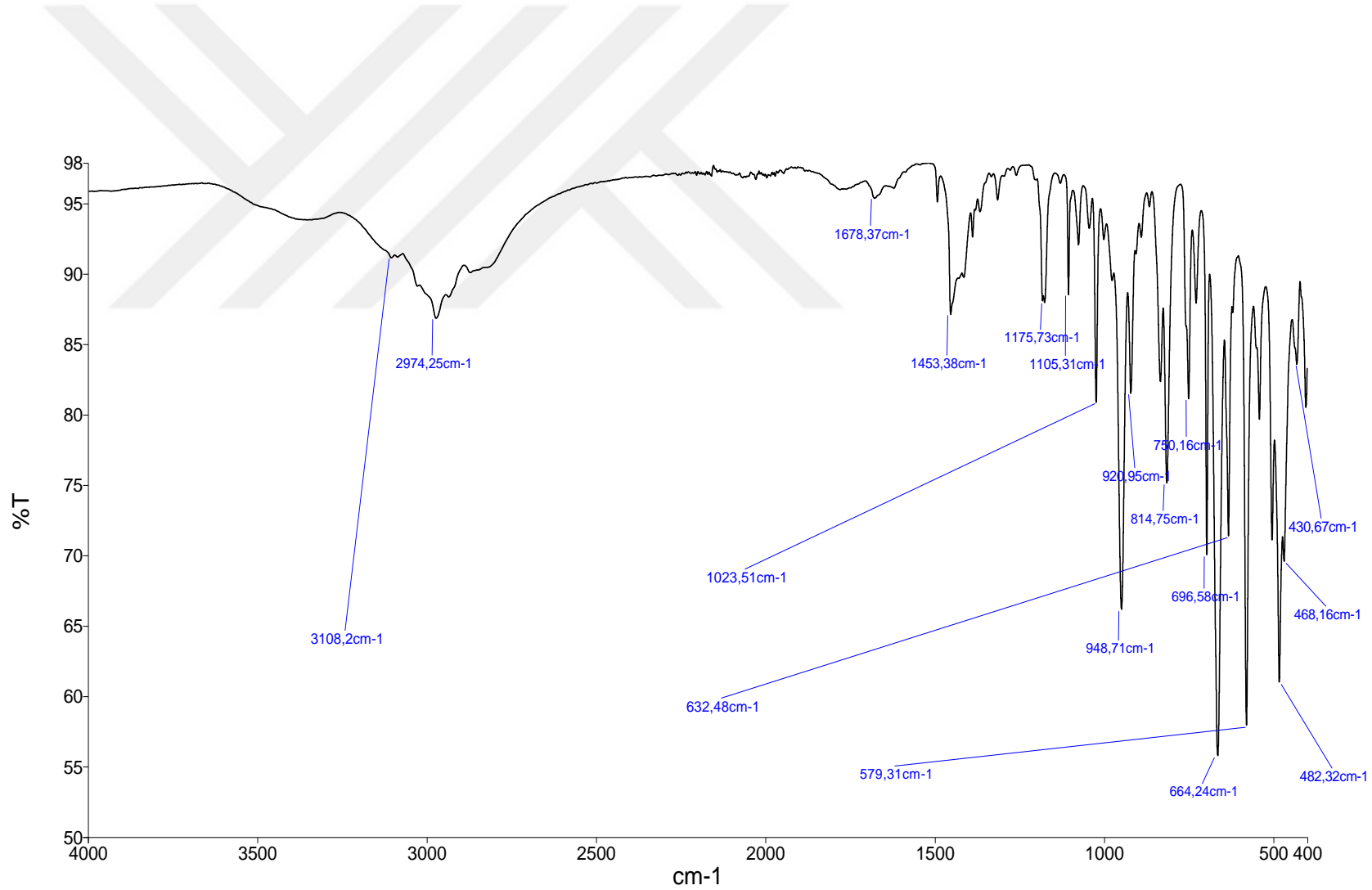
Name Description  
 Fc Hg 1 Sample 017 By Administrator Date Thursday, October 22 2015

Şekil 5.9b. [Hg<sub>2</sub>(μ-FcL1)<sub>2</sub>(FcL1)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrum (400cm<sup>-1</sup>-200cm<sup>-1</sup>).



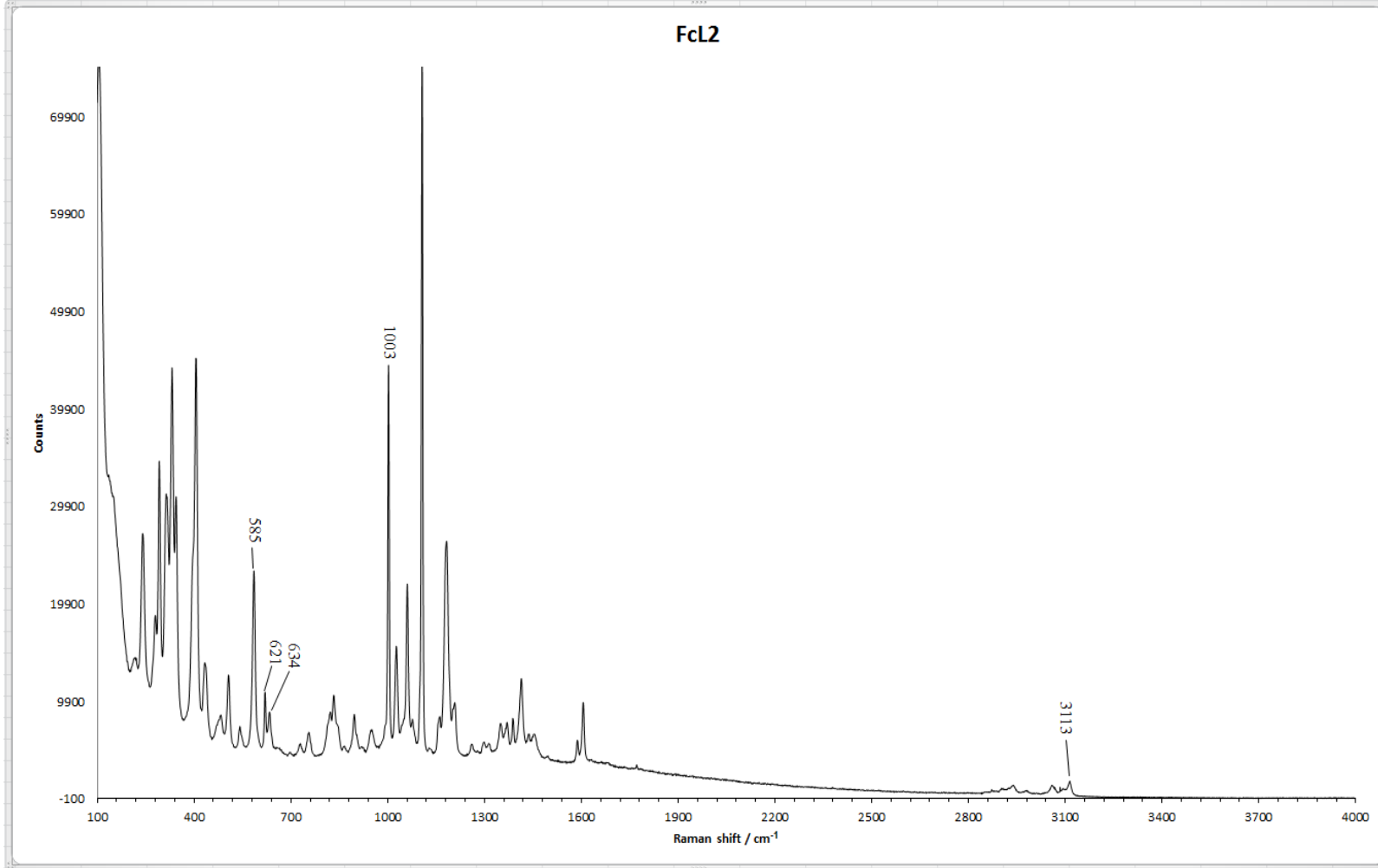


**Şekil 5.10.** [Hg<sub>2</sub>(μ-FcL1)<sub>2</sub>(FcL1)<sub>2</sub>] bileşiğinin Raman spektrumu.

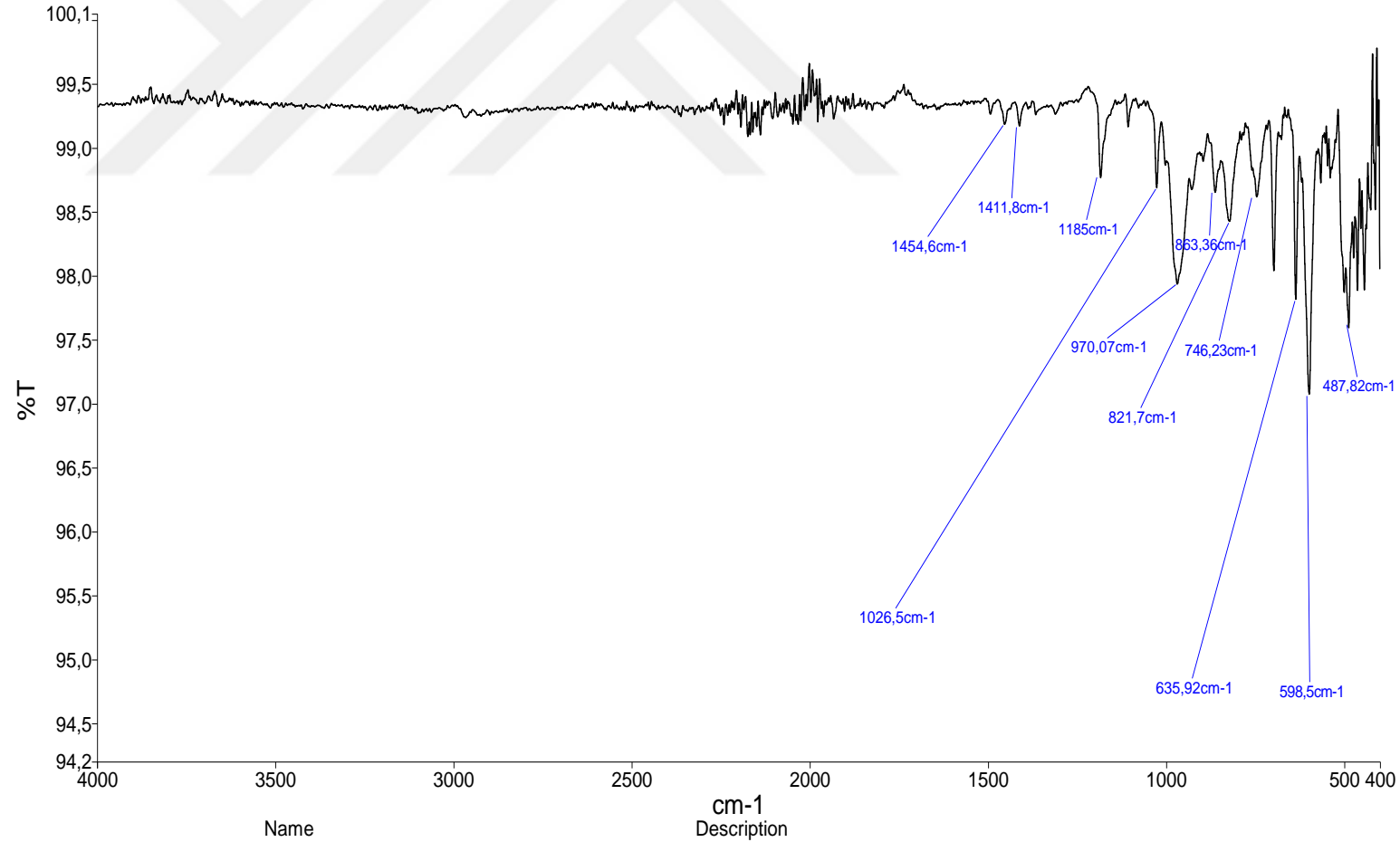


Name Description  
 Fc-1-ph-1pr Sample 097 By Administrator Date Thursday, May 21 2015

Şekil 5.11. FcL2 bileşiğinin IR spektrumu.

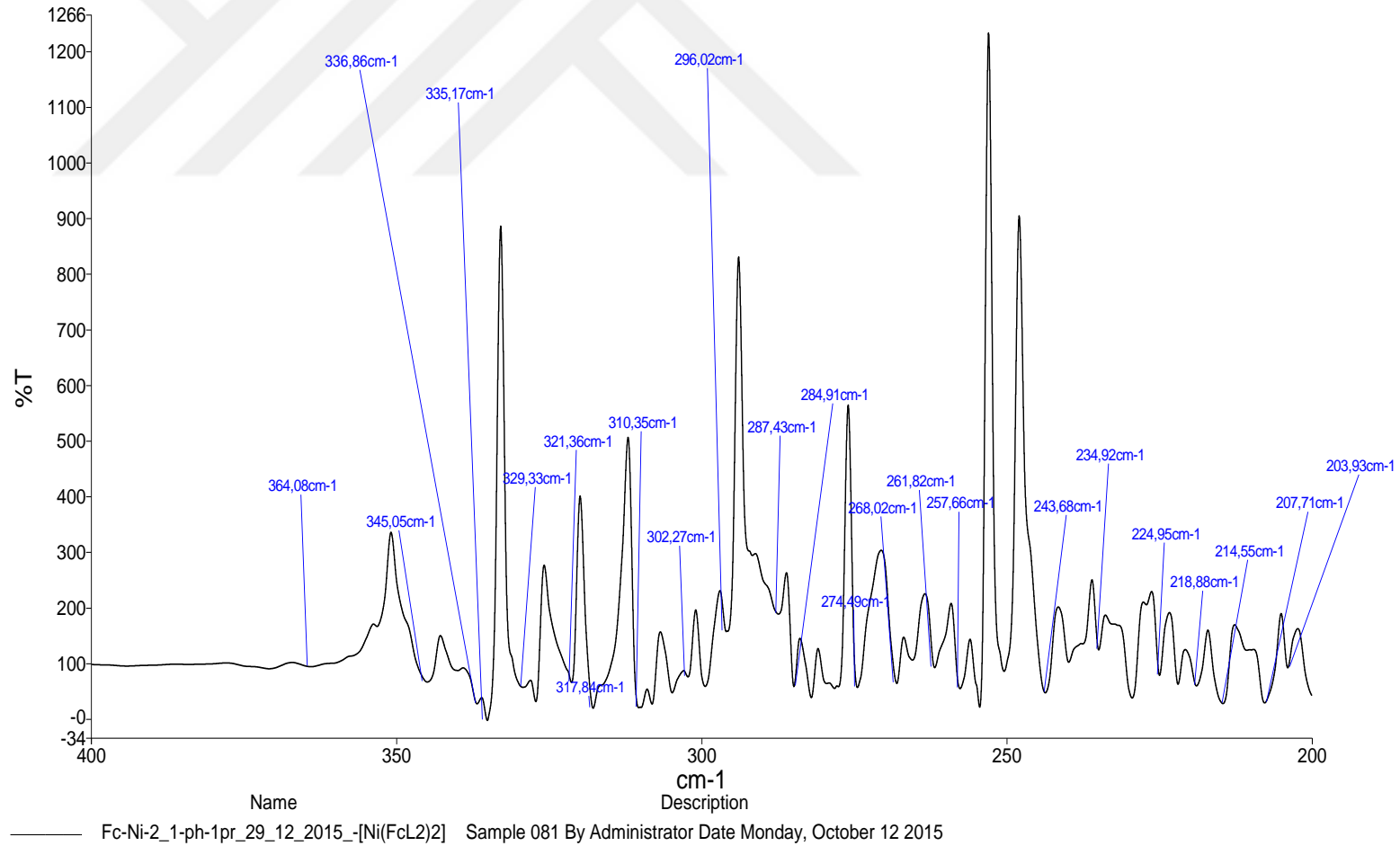


**Şekil 5.12.** FcL2 bileşiğinin Raman spektrumu.

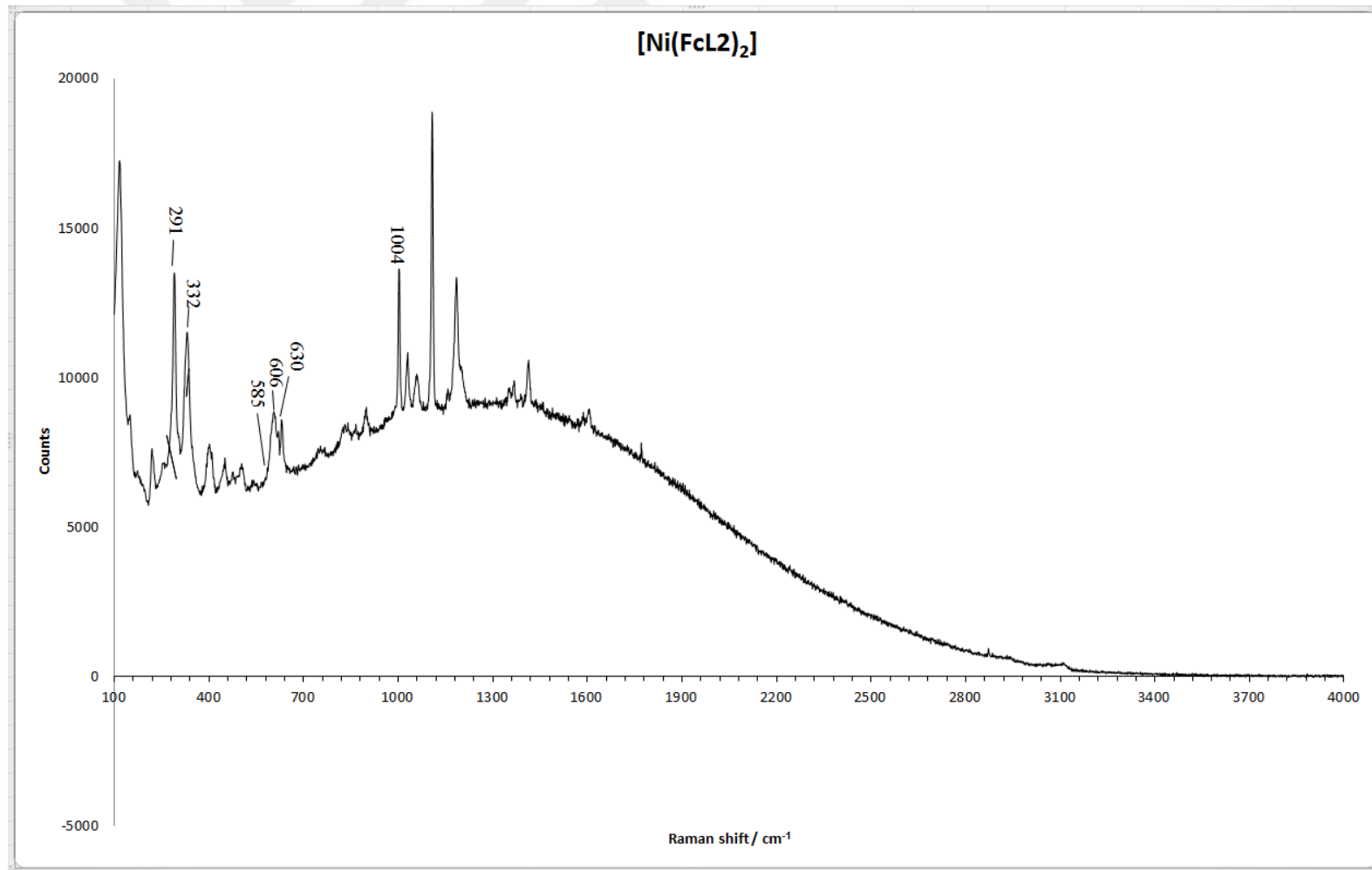


———— Fc-Ni-2\_1-ph-1pr\_29\_12\_2015\_-[Ni(FcL2)2] Sample 081 By Administrator Date Monday, October 12 2015

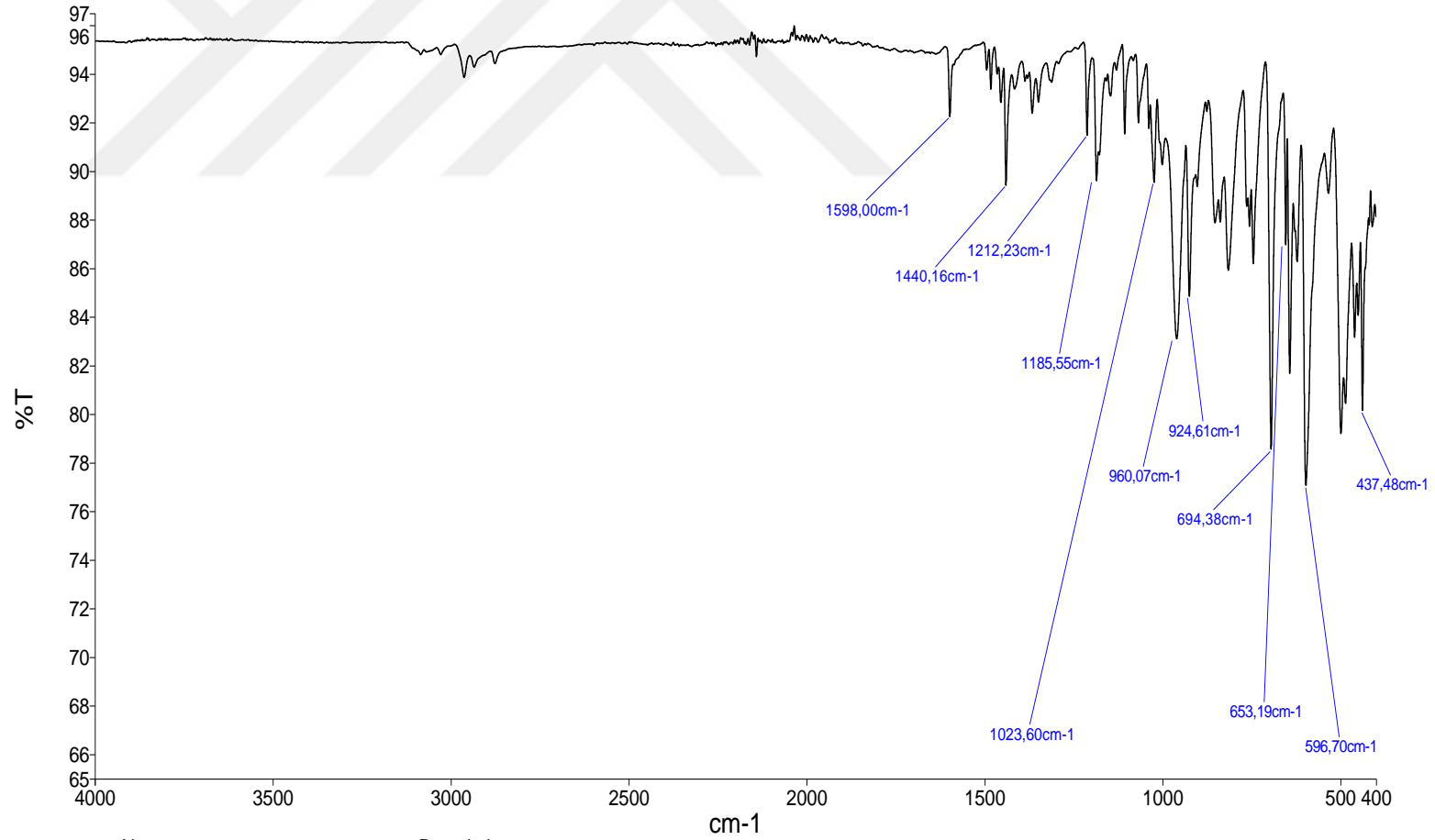
**Şekil 5.13a.** [Ni(FcL2)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (4000cm<sup>-1</sup>-400cm<sup>-1</sup>).



Şekil 5.13b. [Ni(FcL2)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (400cm<sup>-1</sup>-200cm<sup>-1</sup>).

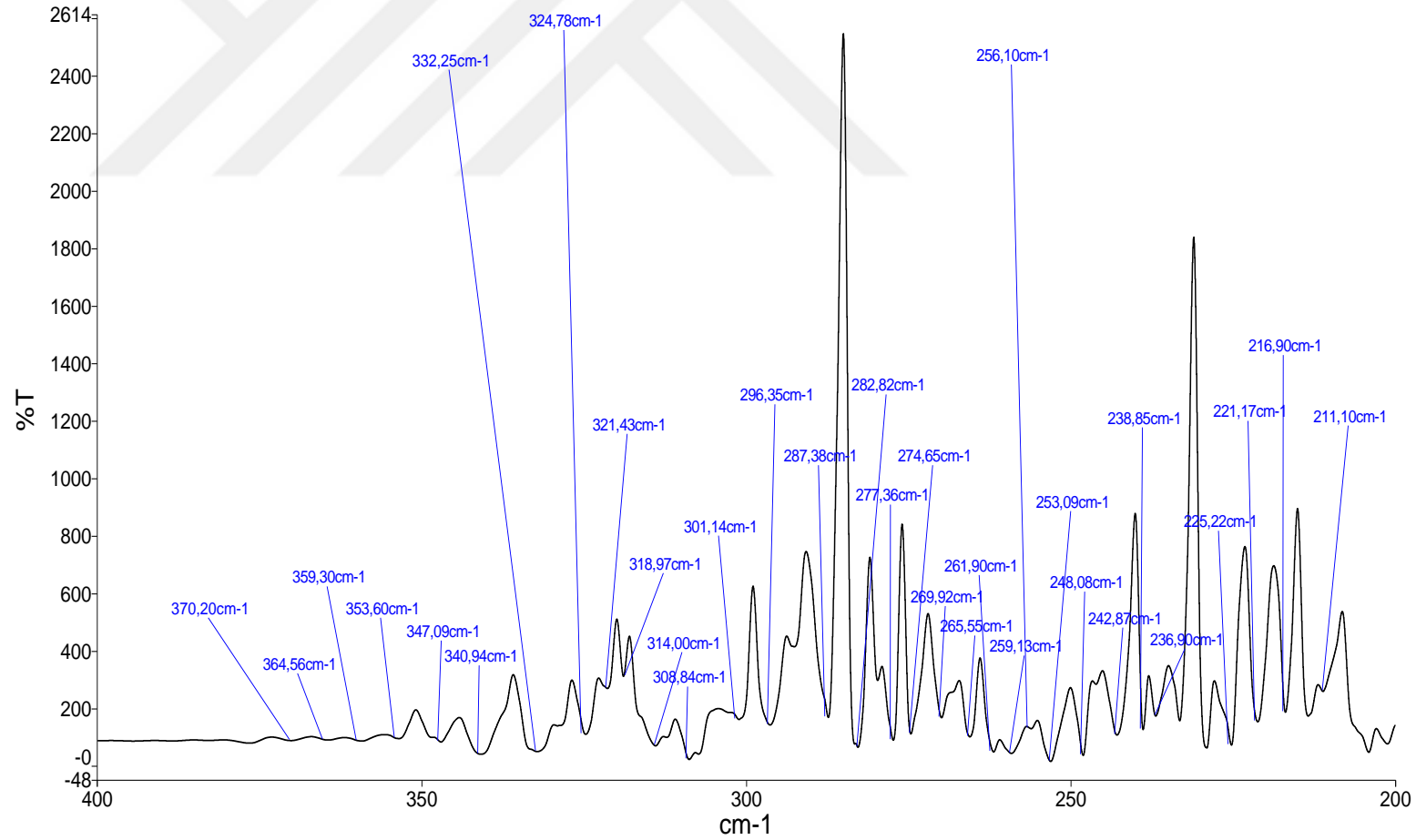


Şekil 5.14. [Ni(FcL2)2] kompleksinin Raman spektrumu.



Name Description  
Fc-NiPy-2 Sample 022 By Administrator Date Thursday, October 22 2015

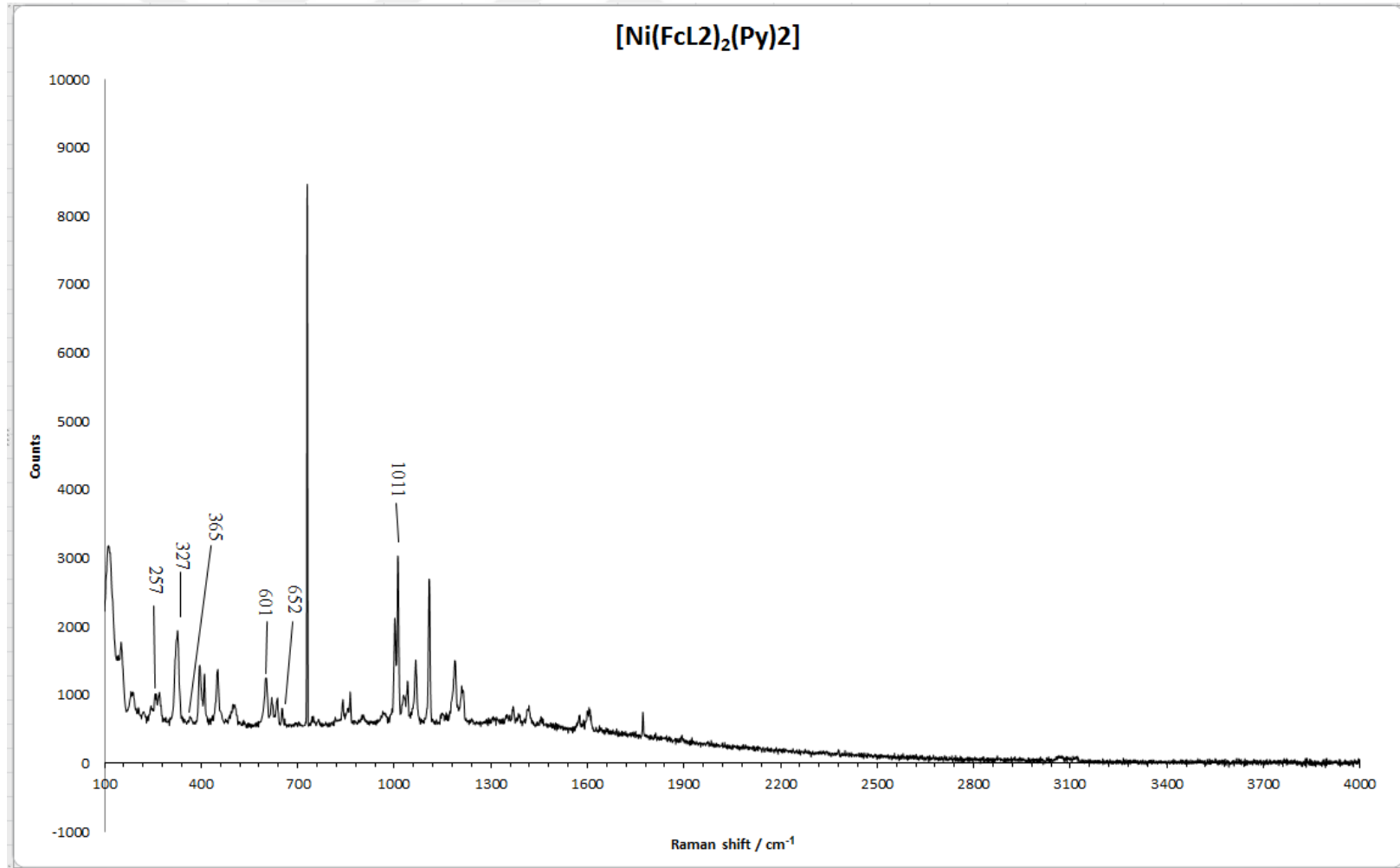
**Şekil 5.15a.** [Ni(FcL2)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (4000cm<sup>-1</sup>-400cm<sup>-1</sup>).



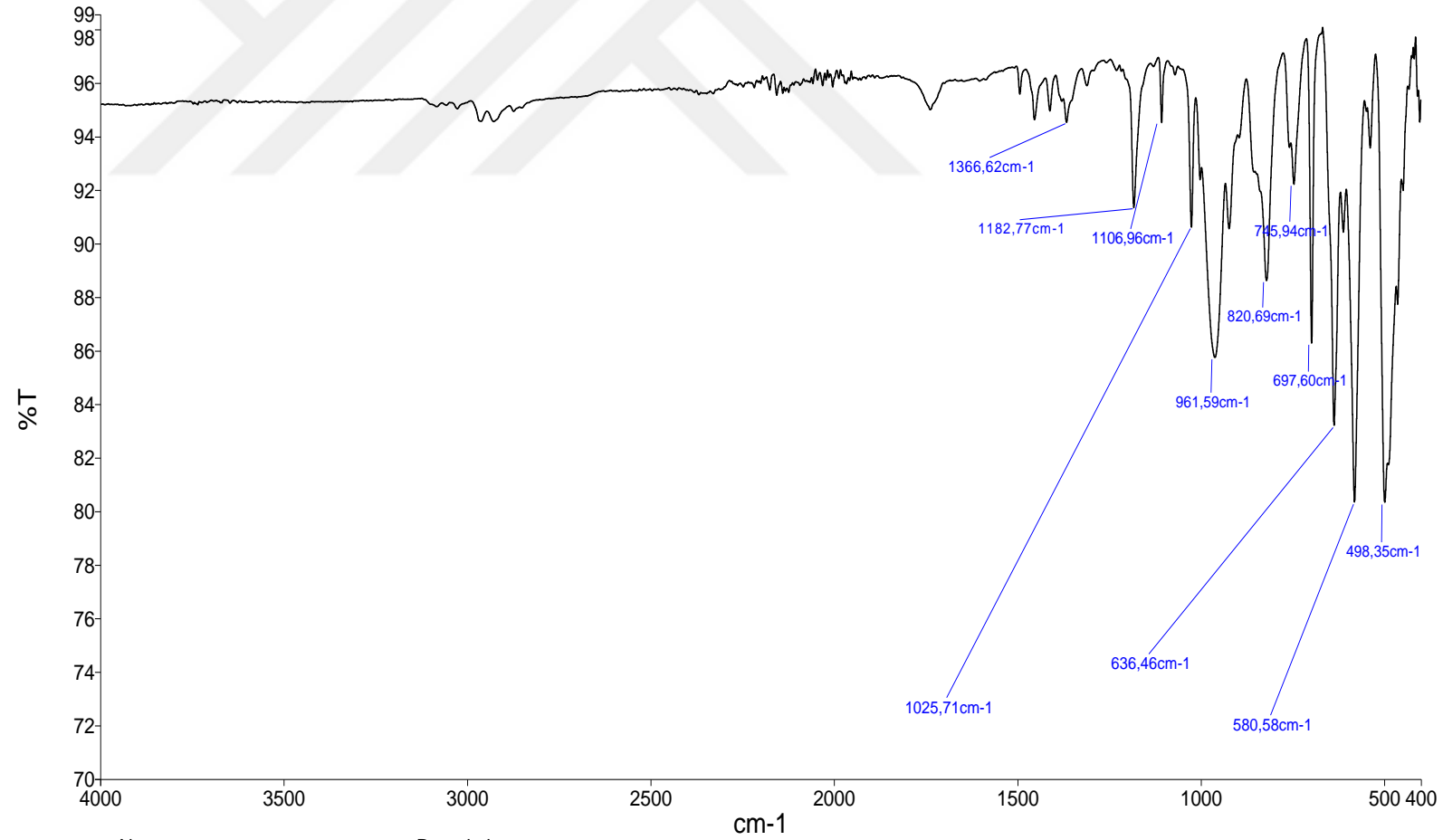
Name Description  
 — Fc-NiPy-2 Sample 022 By Administrator Date Thursday, October 22 2015

Şekil 5.15b. [Ni(FcL2)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (400cm<sup>-1</sup>-200cm<sup>-1</sup>).



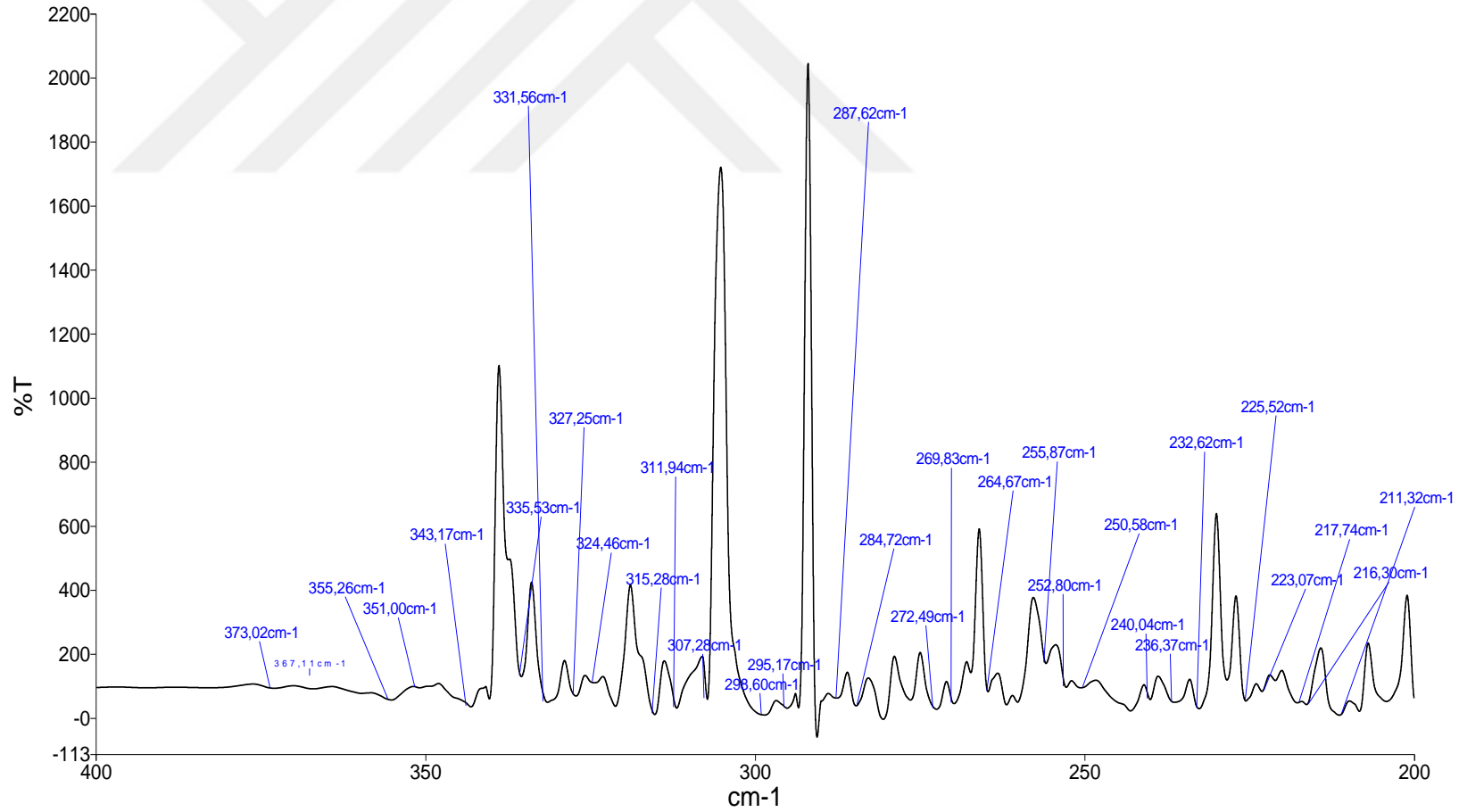


**Şekil 5.16.** [Ni(FcL2)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] kompleksinin Raman spektrumu.



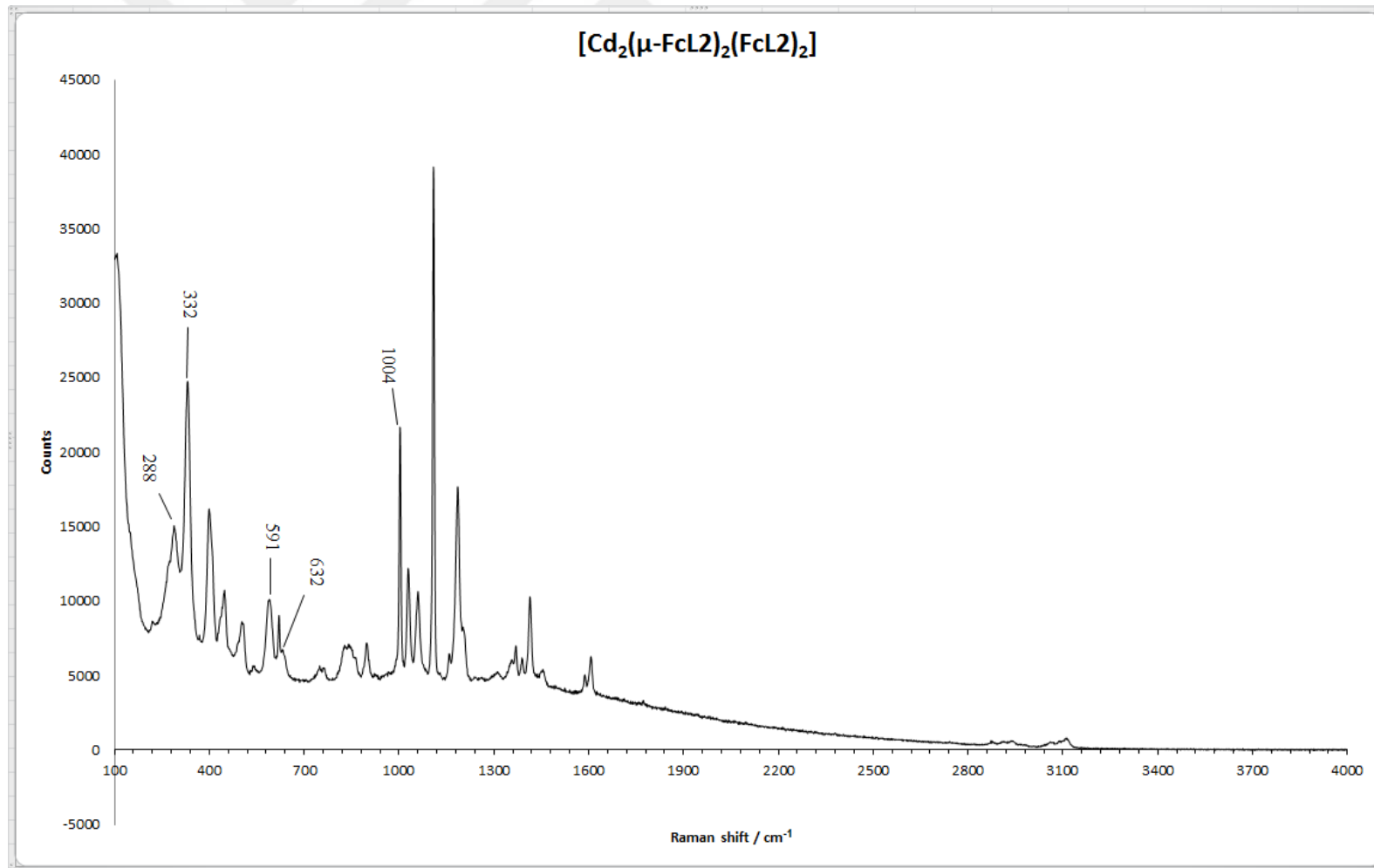
Name: Fc Cd 2  
 Description: Sample 019 By Administrator Date Thursday, October 22 2015

Şekil 5.17a. [Cd<sub>2</sub>(μ-FcL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(FcL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (4000cm<sup>-1</sup>-400cm<sup>-1</sup>).

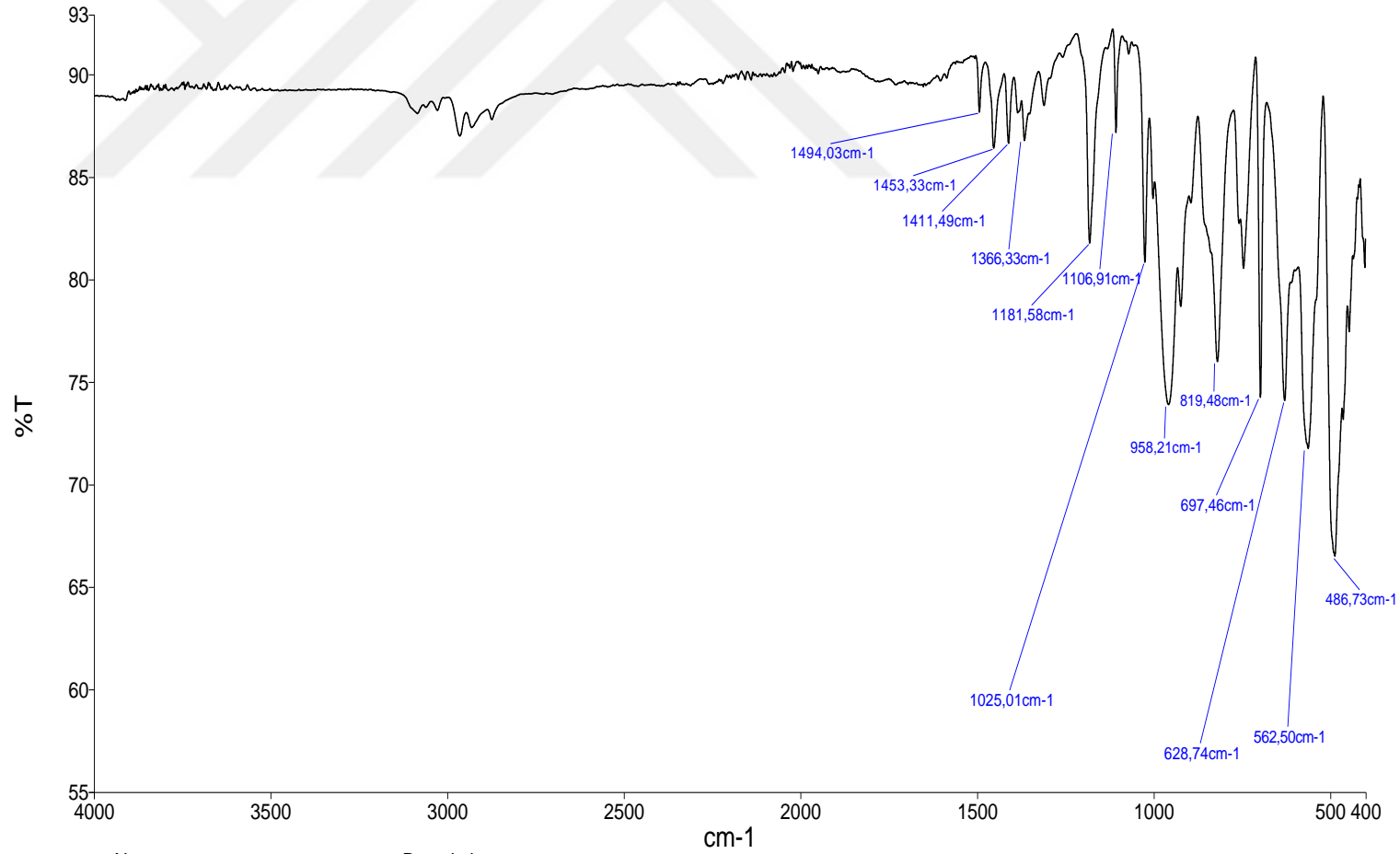


Name  
Description  
Fc Cd 2 Sample 019 By Administrator Date Thursday, October 22 2015

Şekil 5.17b. [Cd<sub>2</sub>(μ-FcL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(FcL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (400cm<sup>-1</sup>-200cm<sup>-1</sup>).

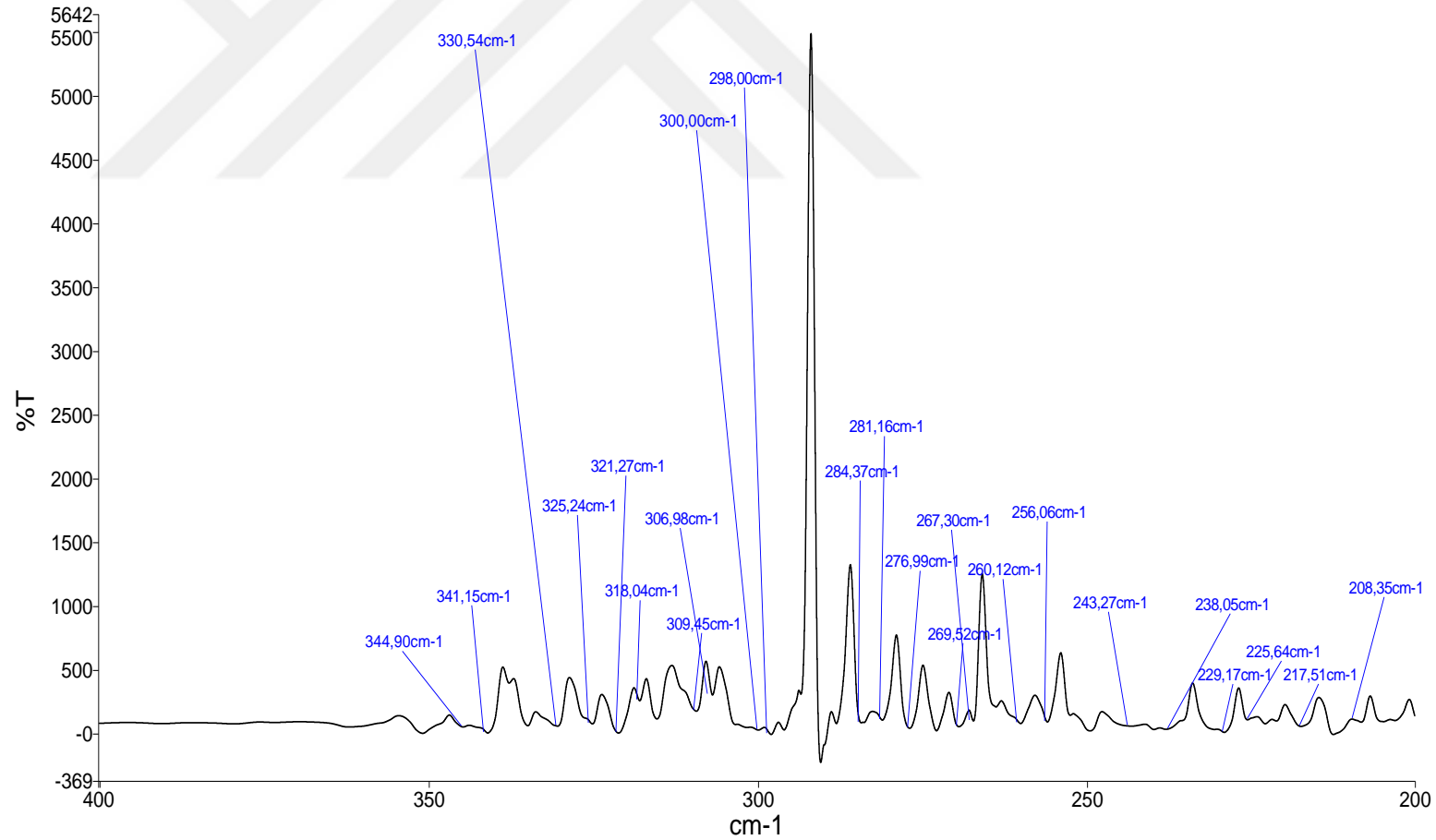


Şekil 5.18.  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL2})_2(\text{FcL2})_2]$  kompleksinin Raman spektrumu.



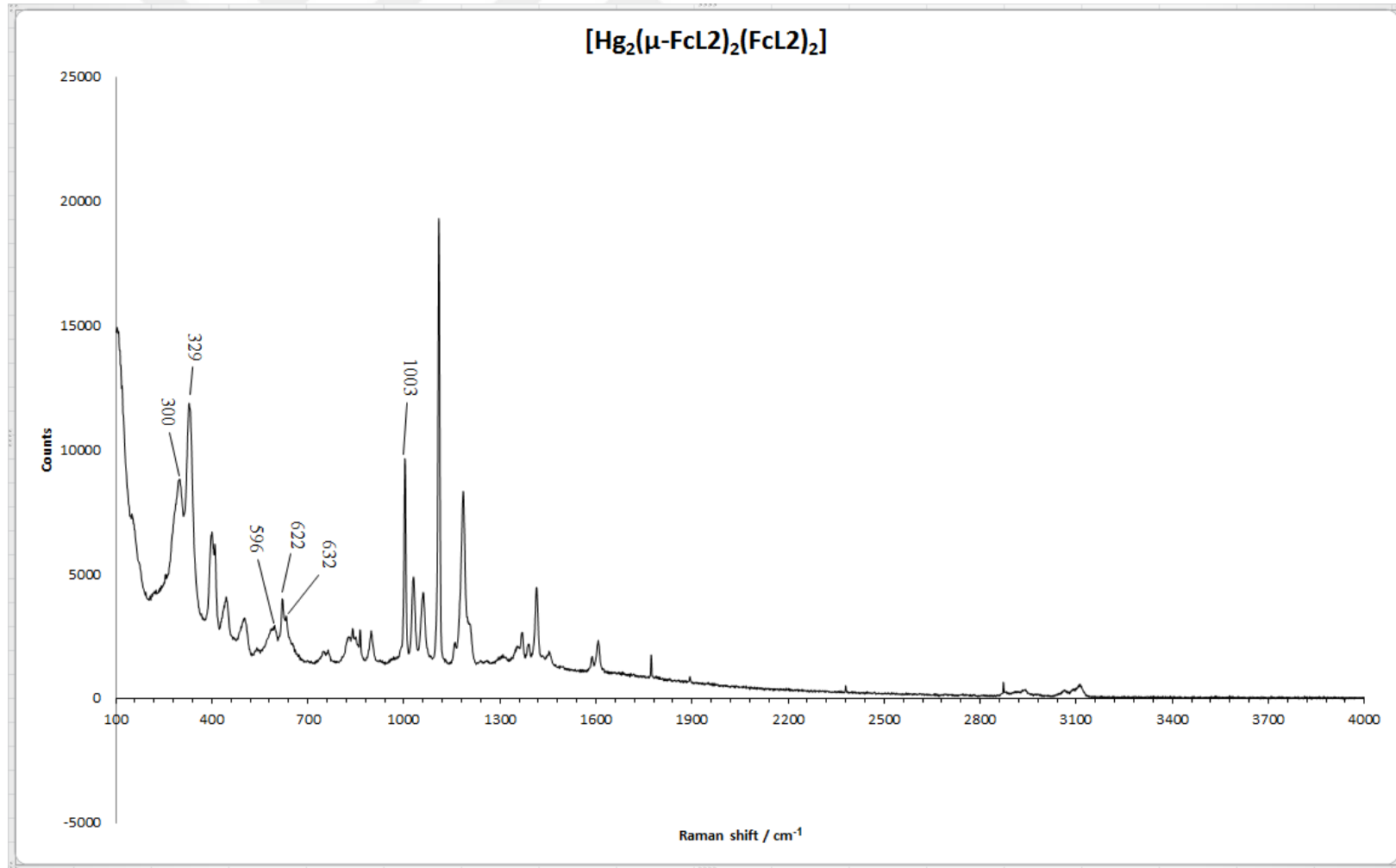
Name Description  
 FC Hg 2 Sample 015 By Administrator Date Thursday, October 22 2015

Şekil 5.19a. [Hg<sub>2</sub>(μ-FcL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(FcL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu.

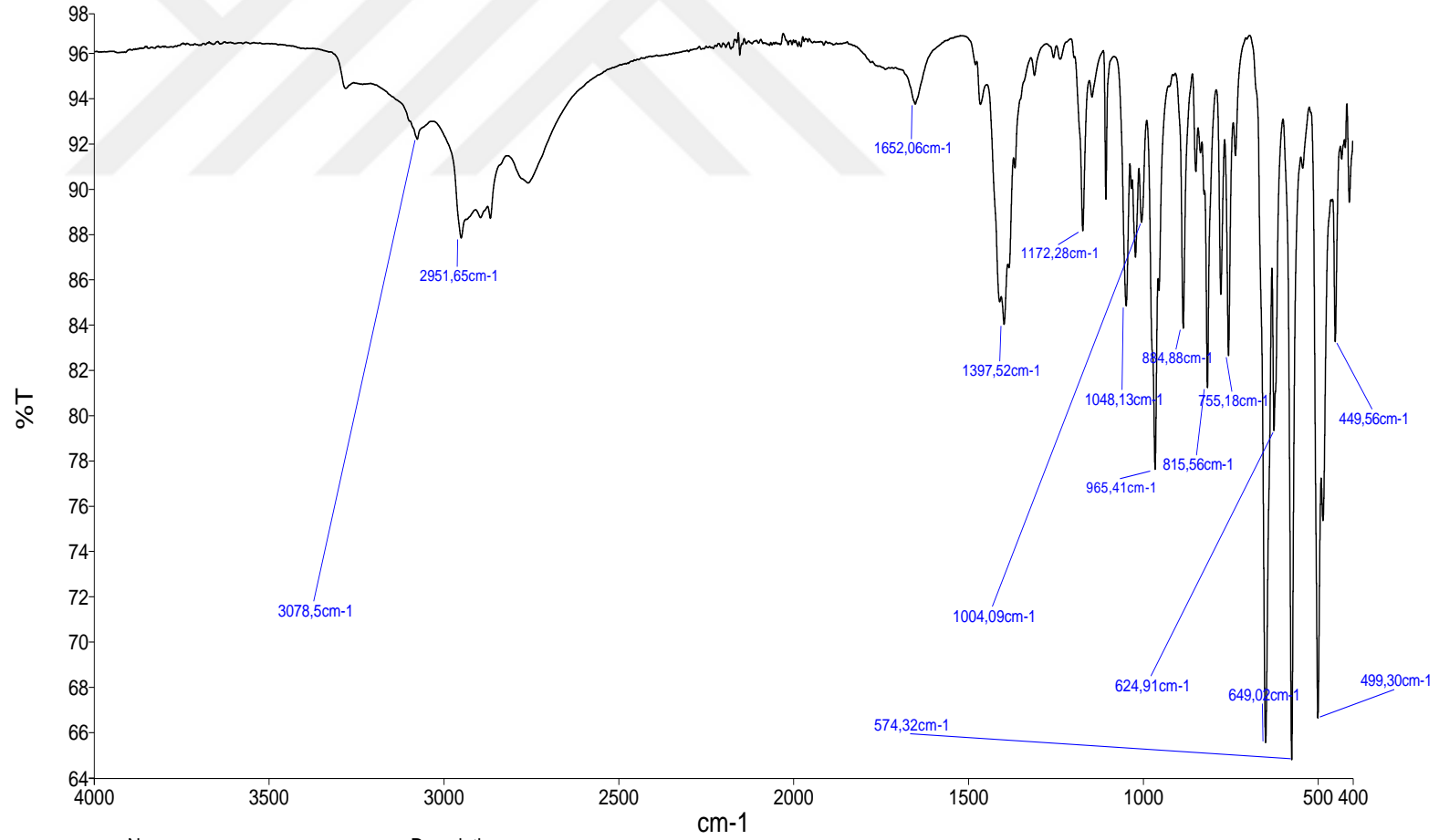


Name Description  
 FC Hg 2 Sample 015 By Administrator Date Thursday, October 22 2015

**Şekil 5.19b.** [Hg<sub>2</sub>(μ-FcL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(FcL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (400cm<sup>-1</sup>-200cm<sup>-1</sup>).



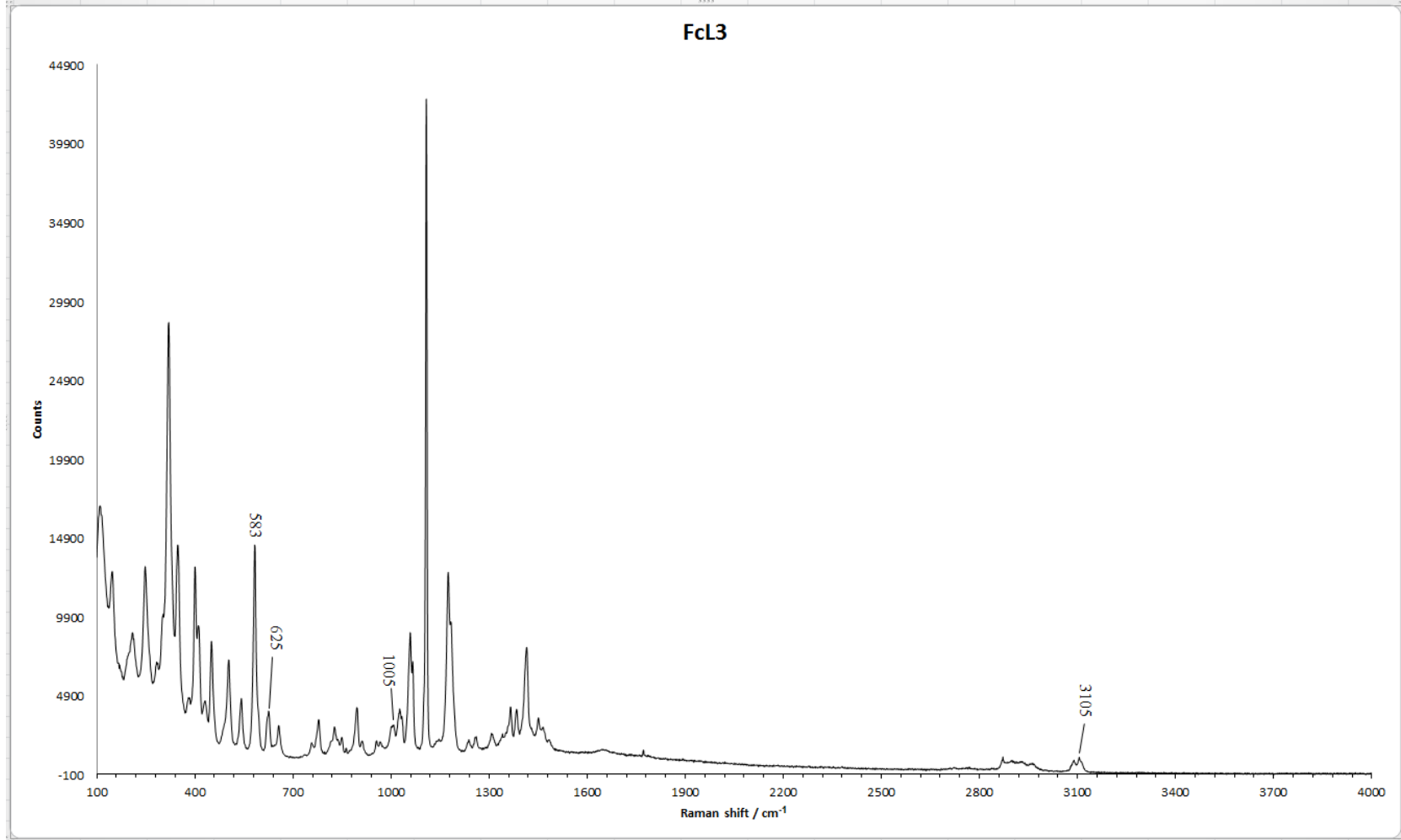
Şekil 5.20.  $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL2})_2(\text{FcL2})_2]$  kompleksinin Raman spektrumu.



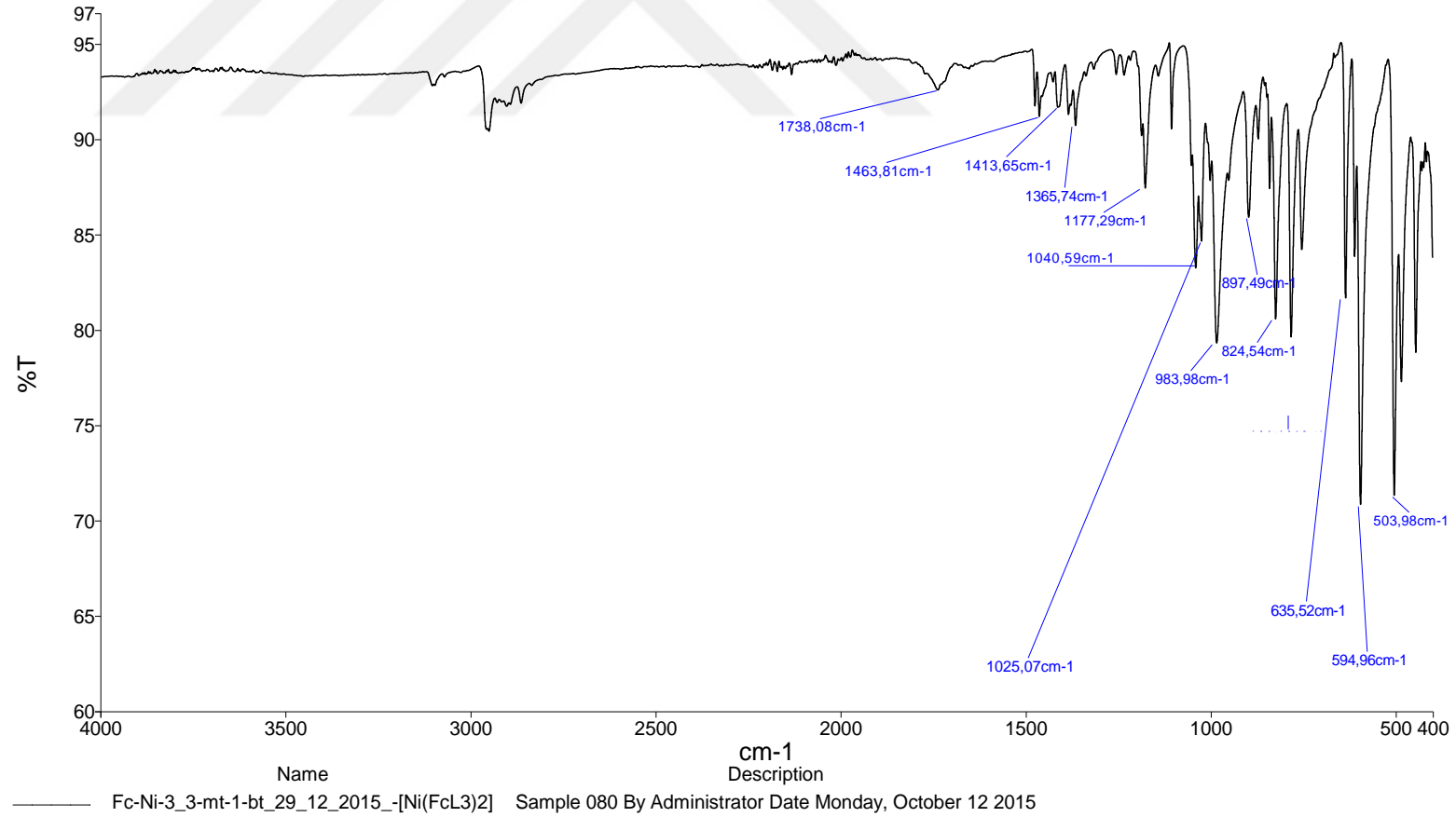
Name Description  
 Fc-3mt-1-bt Sample 096 By Administrator Date Thursday, May 21 2015

Şekil 5.21. FcL3 bileşiğinin IR spektrumu.

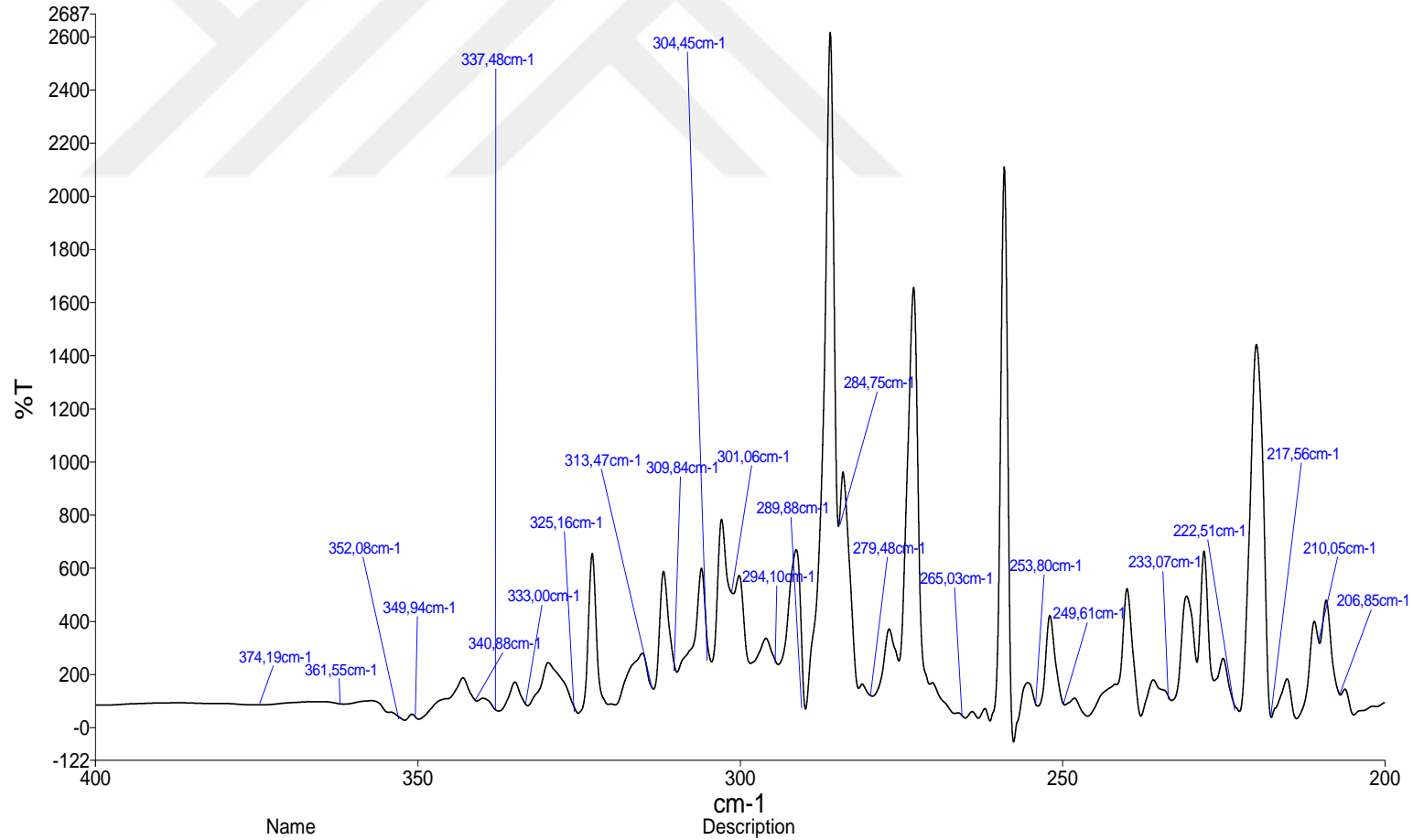




Şekil 5.22. FcL3 bileşiğinin Raman spektrumu.

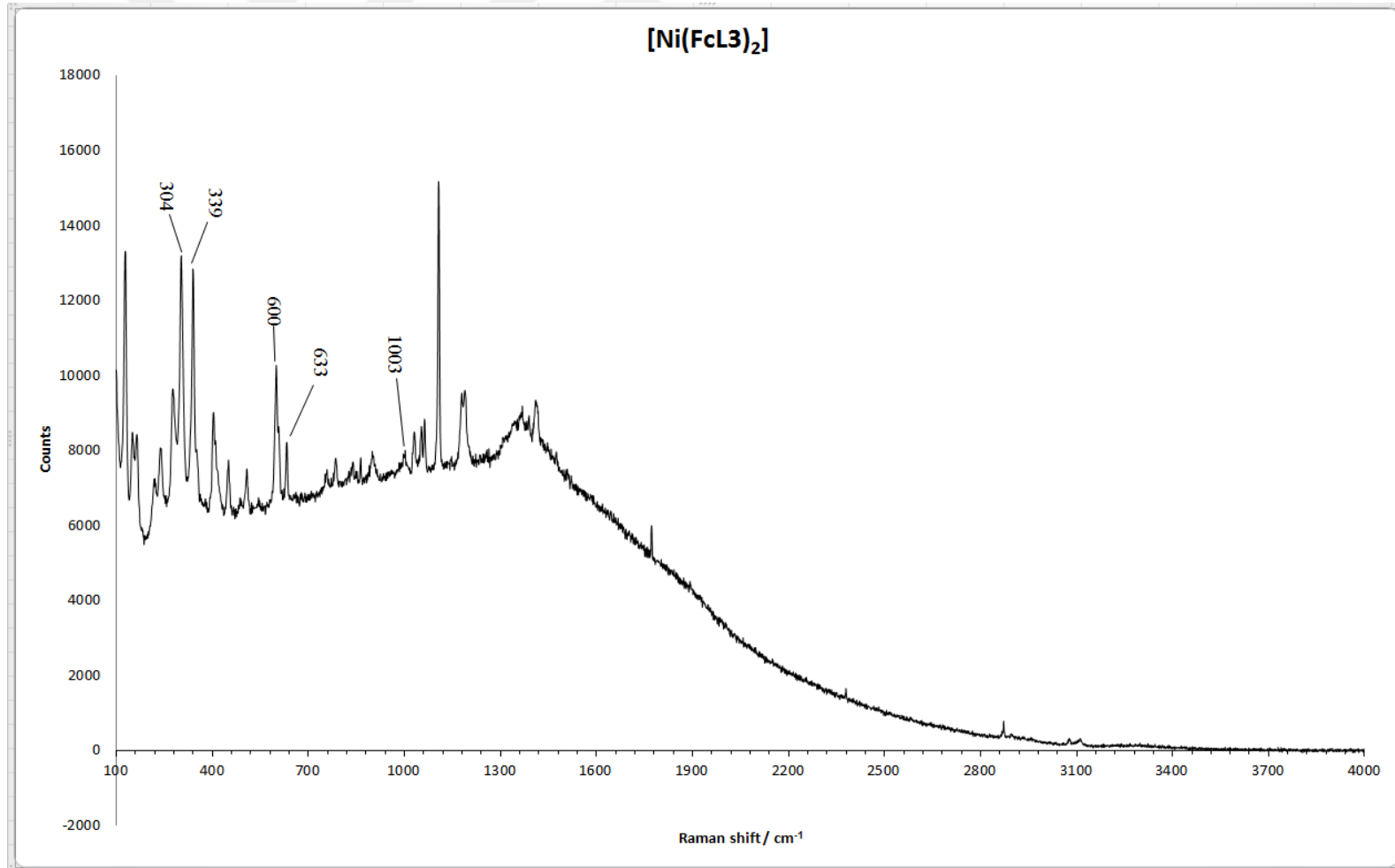


**Şekil 5.23a.** [Ni(FcL3)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (4000cm<sup>-1</sup>-400cm<sup>-1</sup>).

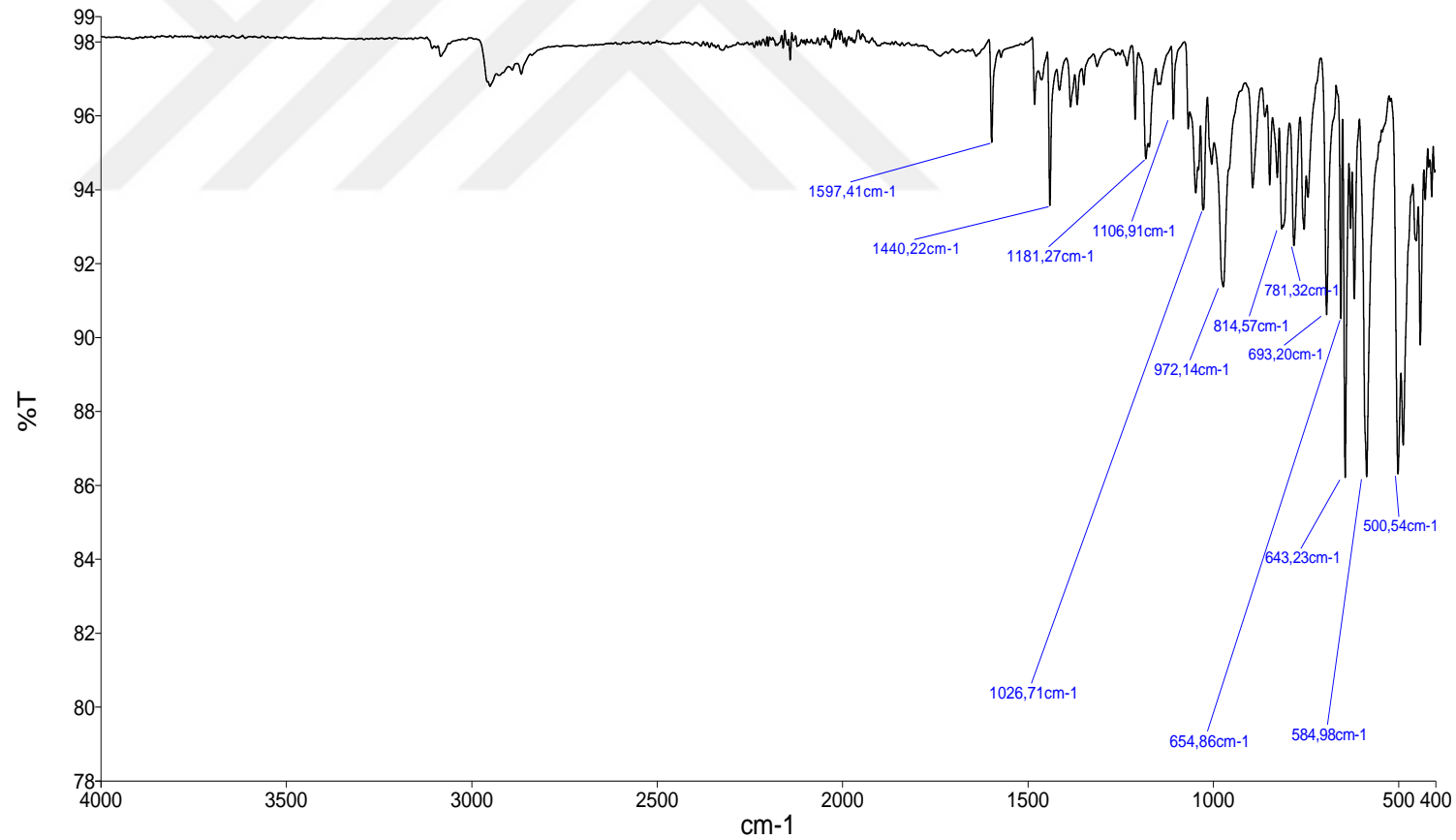


———— Fc-Ni-3\_3-mt-1-bt\_29\_12\_2015\_-[Ni(FcL3)2] Sample 080 By Administrator Date Monday, October 12 2015

**Şekil 5.23b.** [Ni(FcL3)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (400cm<sup>-1</sup>-200cm<sup>-1</sup>).

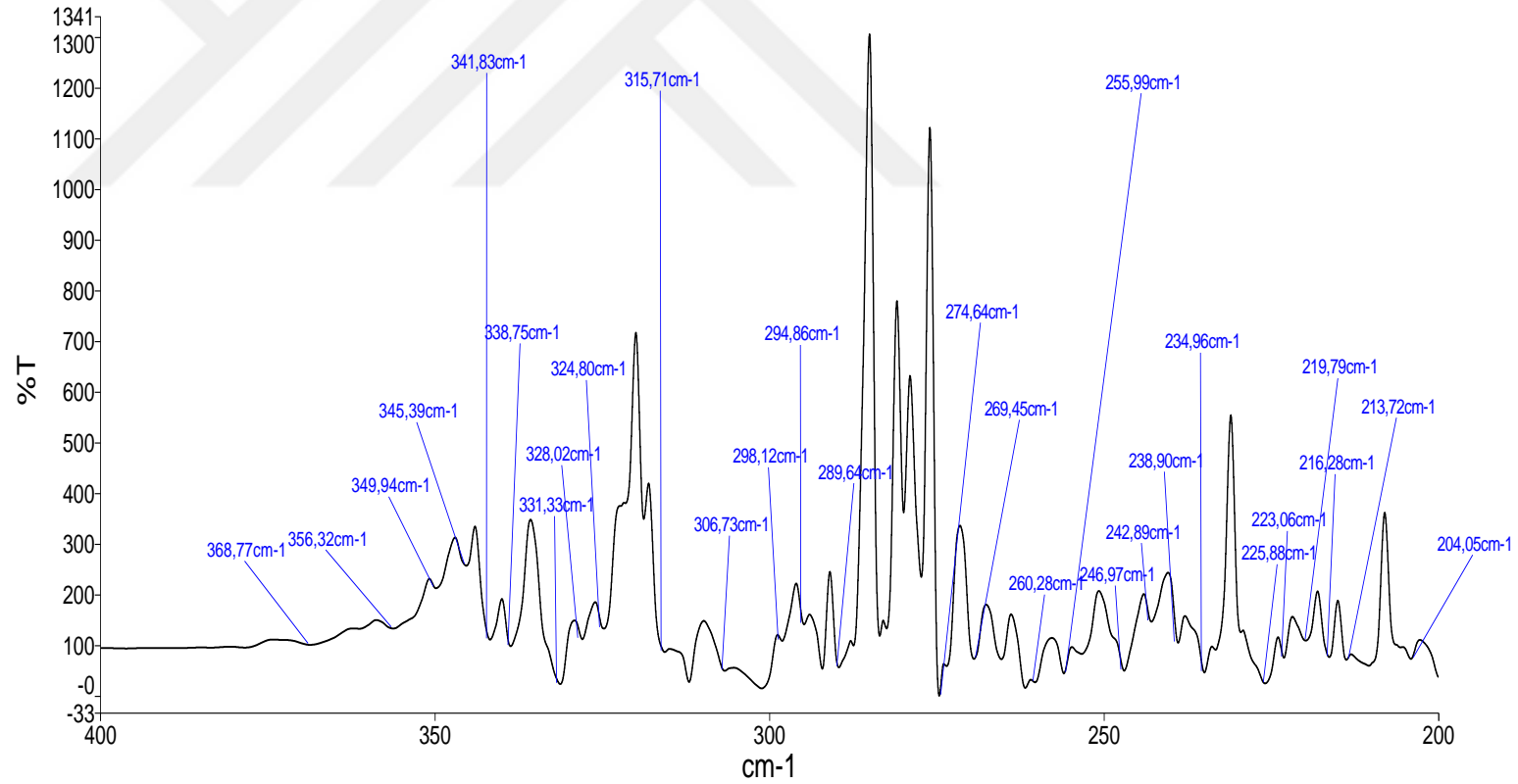


Şekil 5.24.  $[\text{Ni}(\text{FcL3})_2]$  kompleksinin Raman spektrumu.



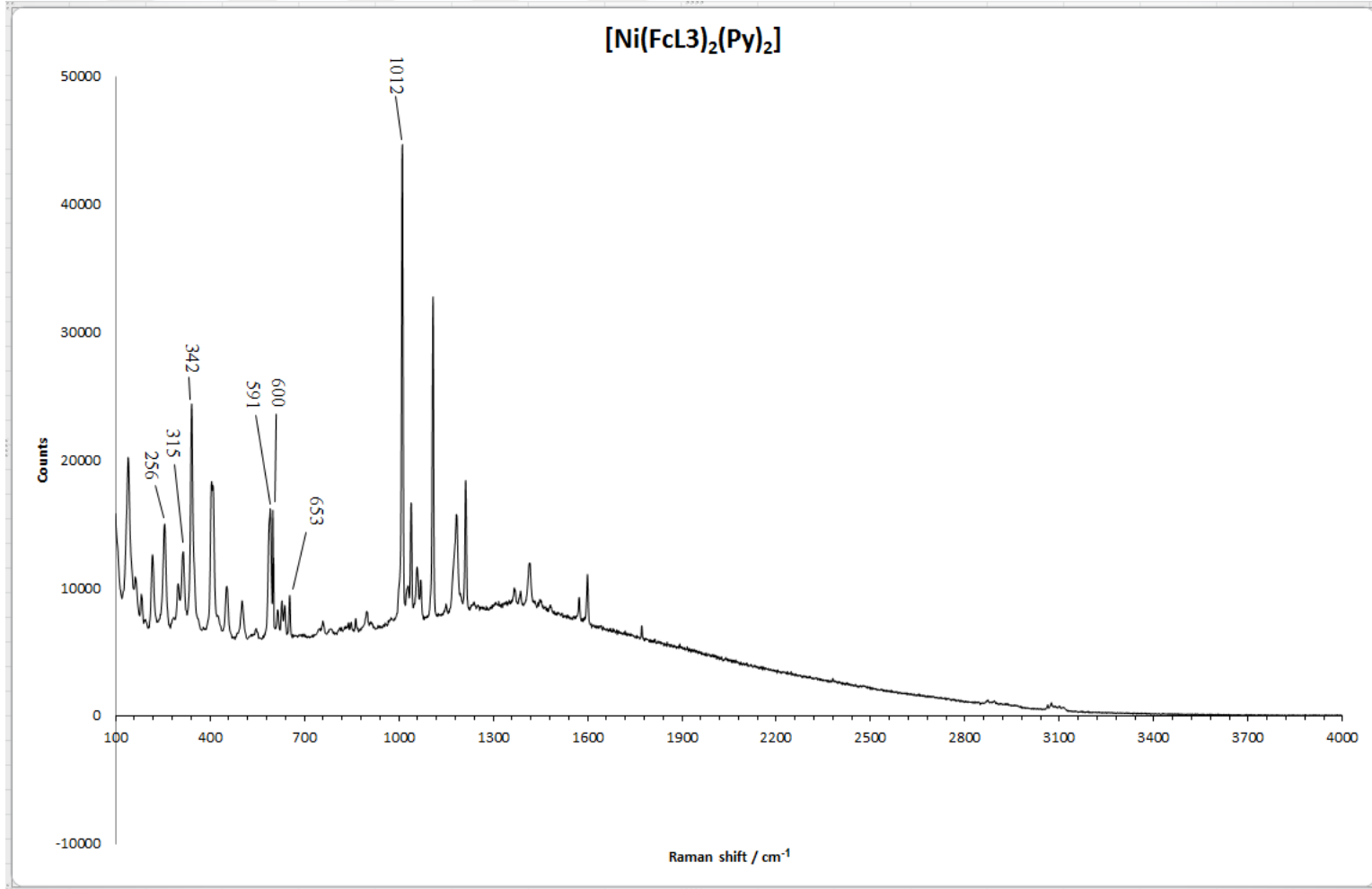
Name: Fc-NiPy-3  
 Description: Sample 023 By Administrator Date Thursday, October 22 2015

Şekil 5.25a. [Ni(FcL3)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (4000cm<sup>-1</sup>-400cm<sup>-1</sup>).

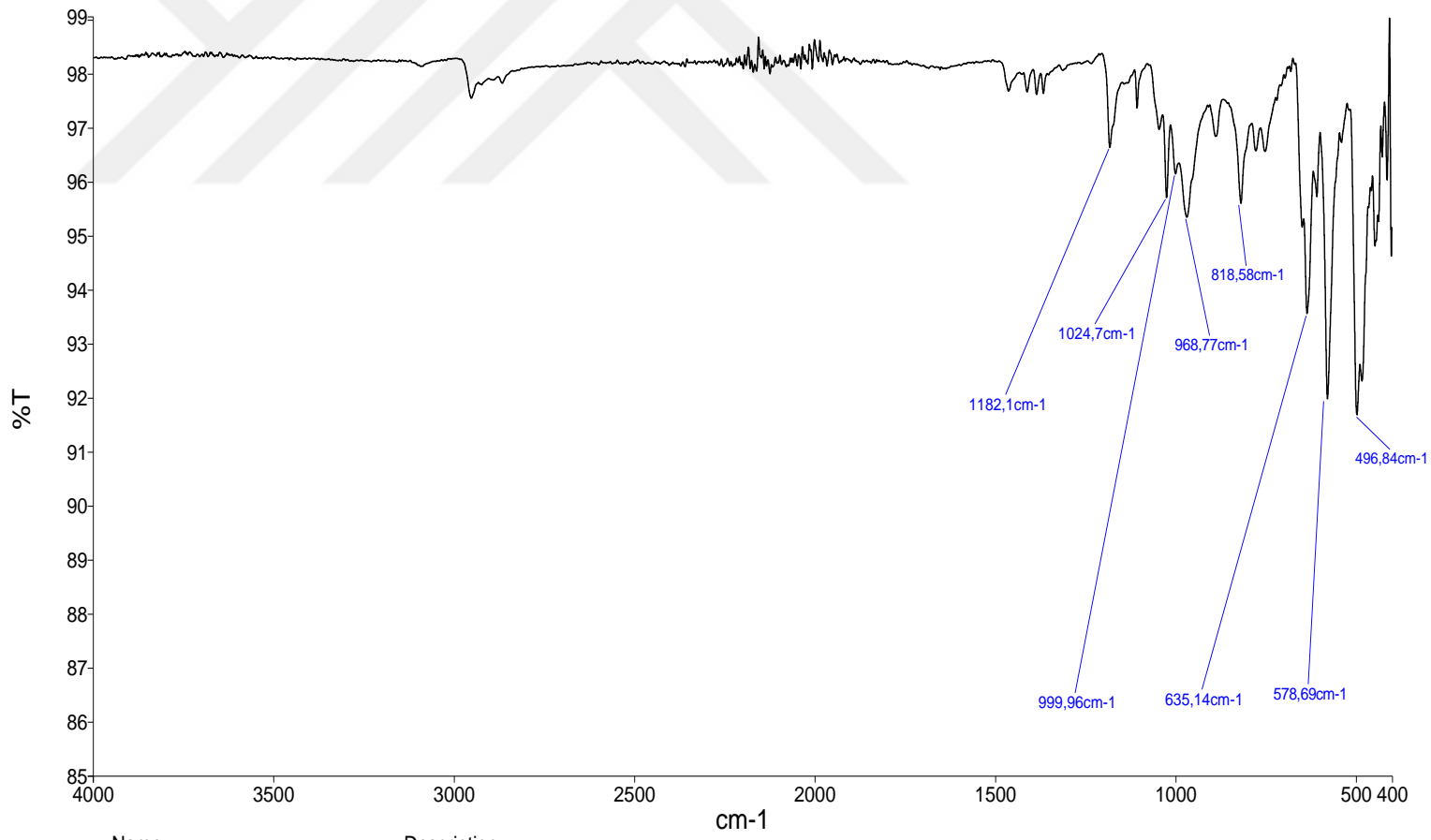


Name  
 Description  
 Fc-NiPy-3 Sample 023 By Administrator Date Thursday, October 22 2015

Şekil 5.25b. [Ni(FcL3)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (400cm<sup>-1</sup>-200cm<sup>-1</sup>).



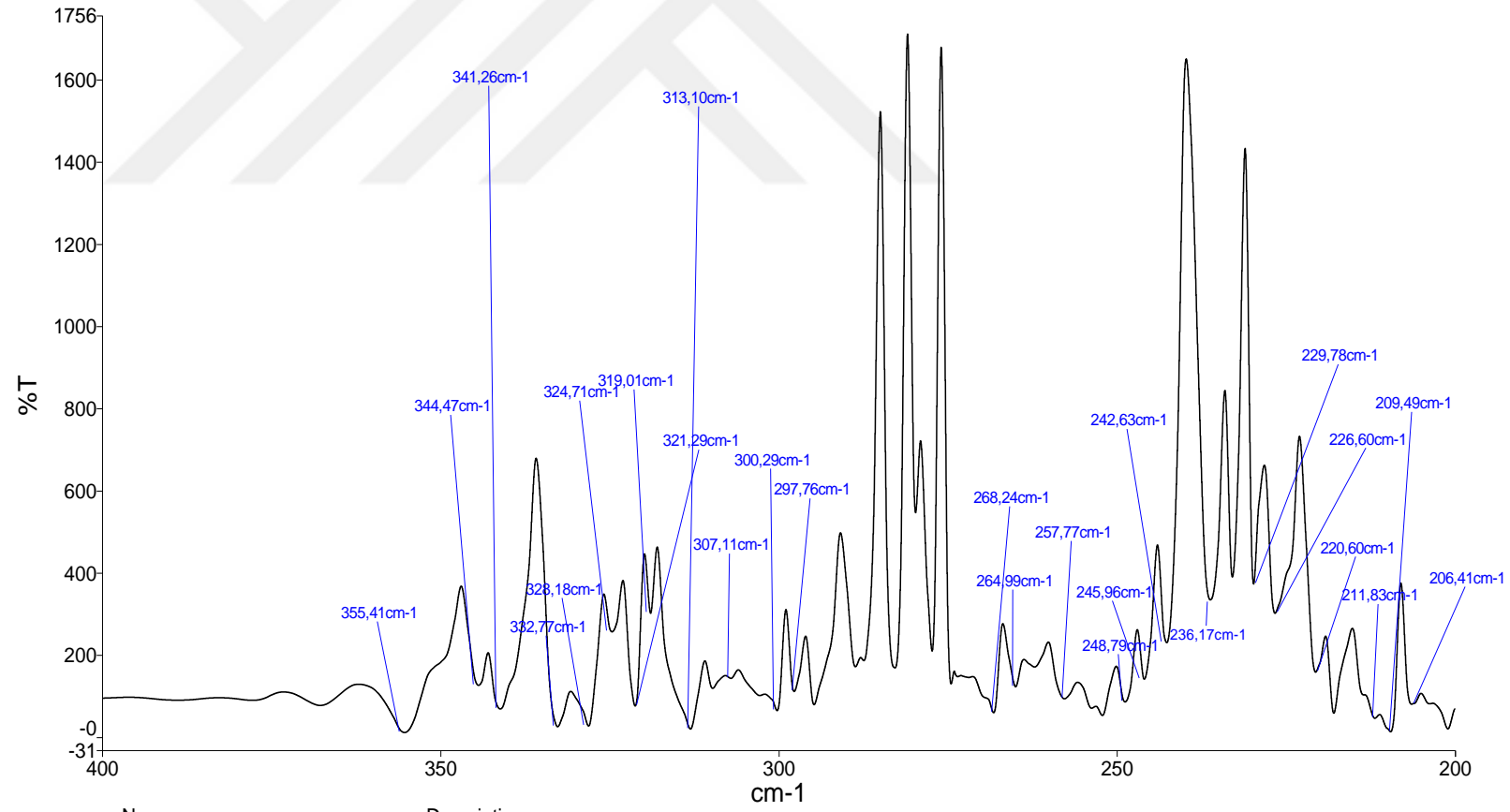
Şekil 5.26. [Ni(FcL3)2(py)2] kompleksinin Raman spektrumu.



Name	Description
Fc Cd 3	Sample 020 By Administrator Date Thursday, October 22 2015

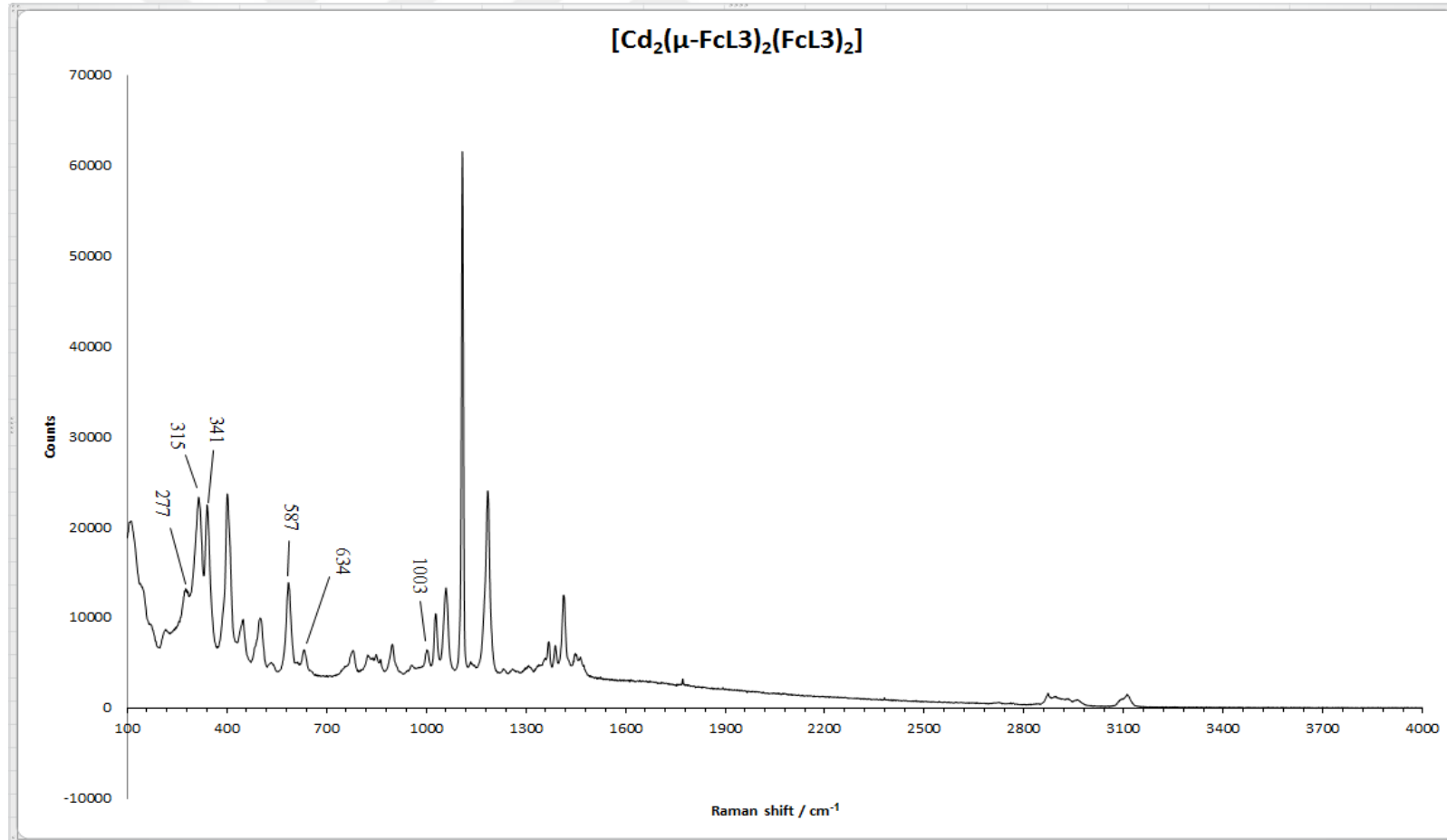
**Şekil 5.27a.**  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL3})_2(\text{FcL3})_2]$  kompleksinin IR spektrumu ( $4000\text{cm}^{-1}$ - $400\text{cm}^{-1}$ ).



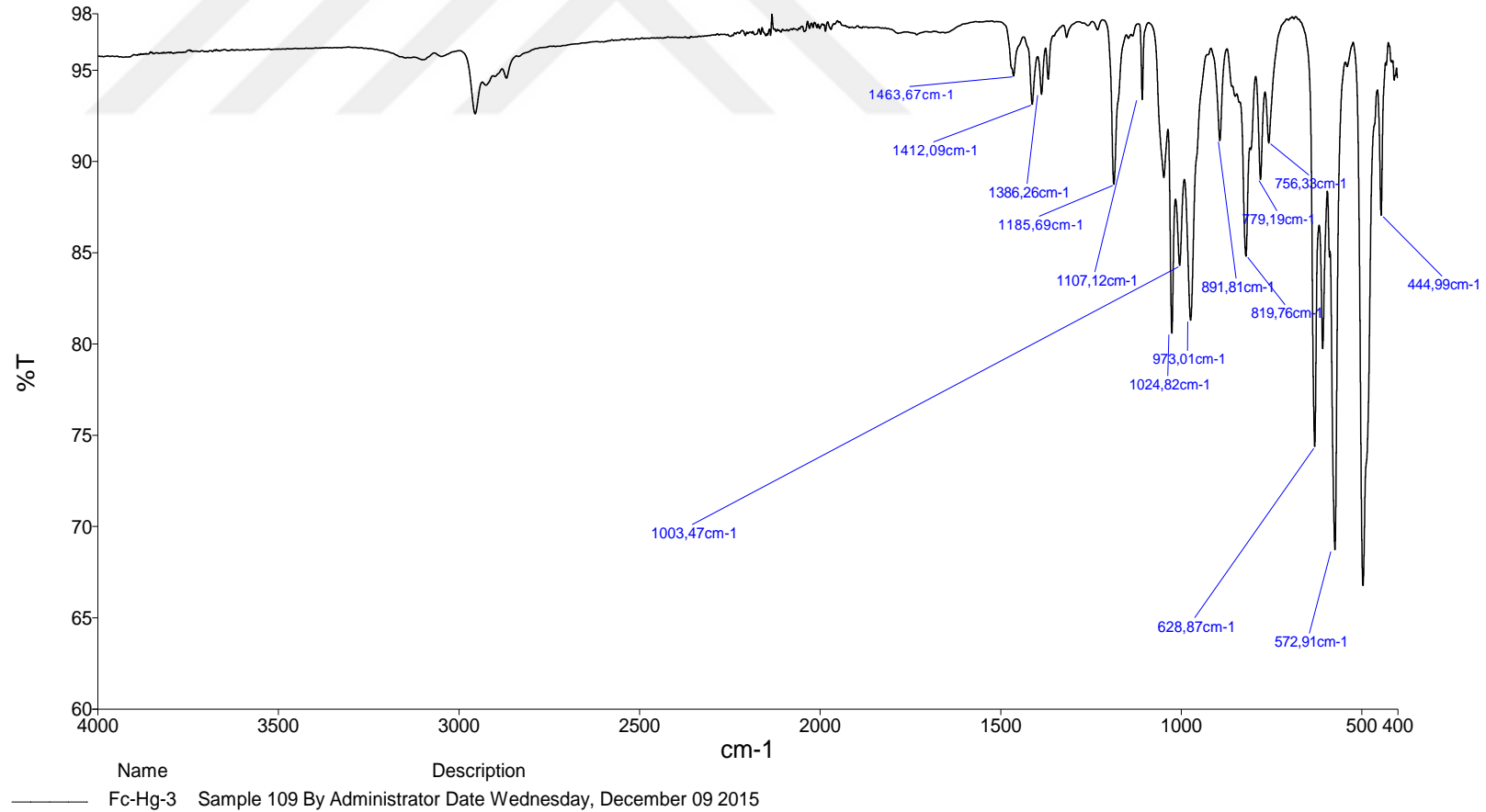


Name Description  
 Fc Cd 3 Sample 020 By Administrator Date Thursday, October 22 2015

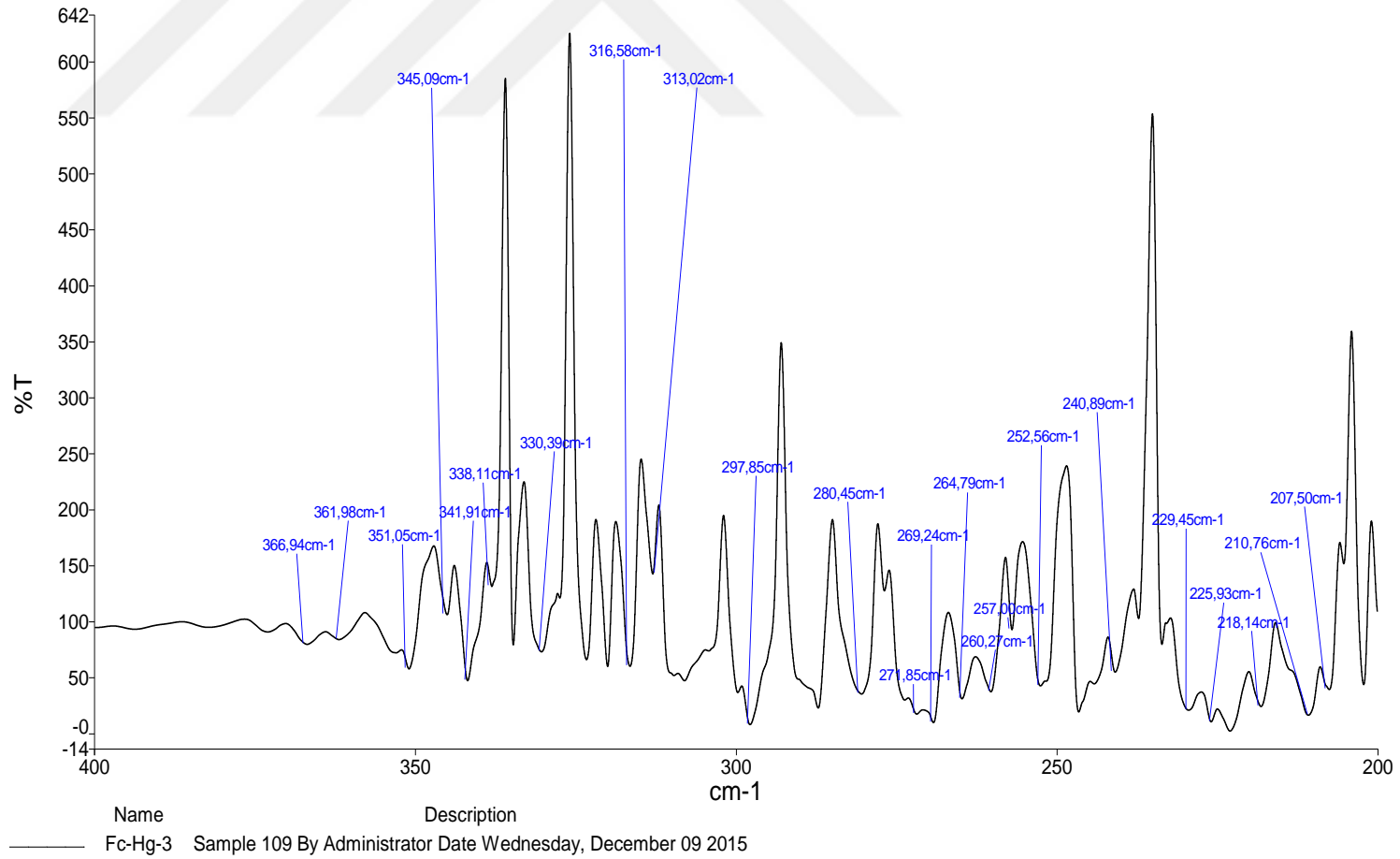
Şekil 5.27b. [Cd<sub>2</sub>(μ-FcL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(FcL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (400cm<sup>-1</sup>-200cm<sup>-1</sup>).



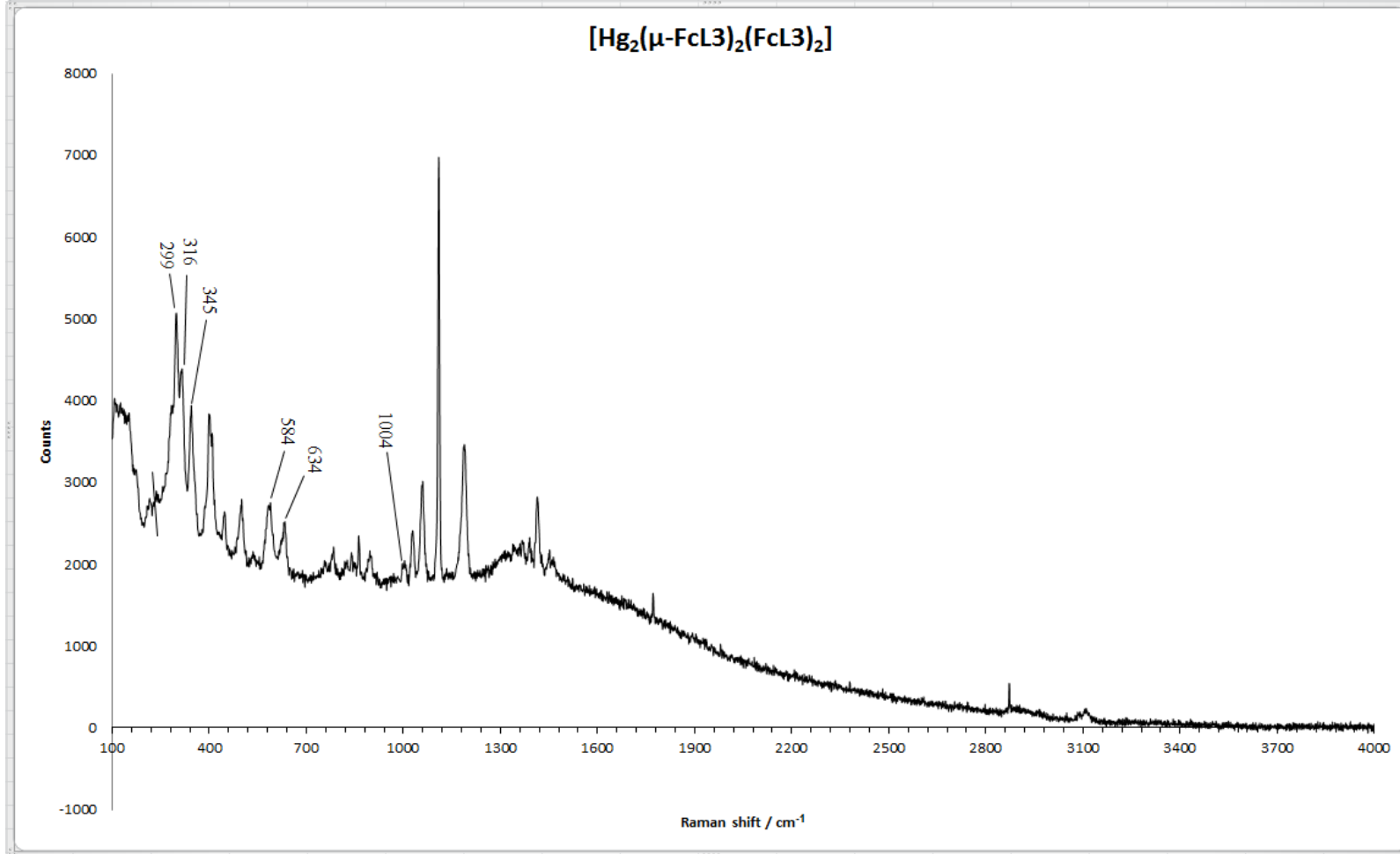
Şekil 5.28.  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL3})_2(\text{FcL3})_2]$  kompleksinin Raman spektrumu.



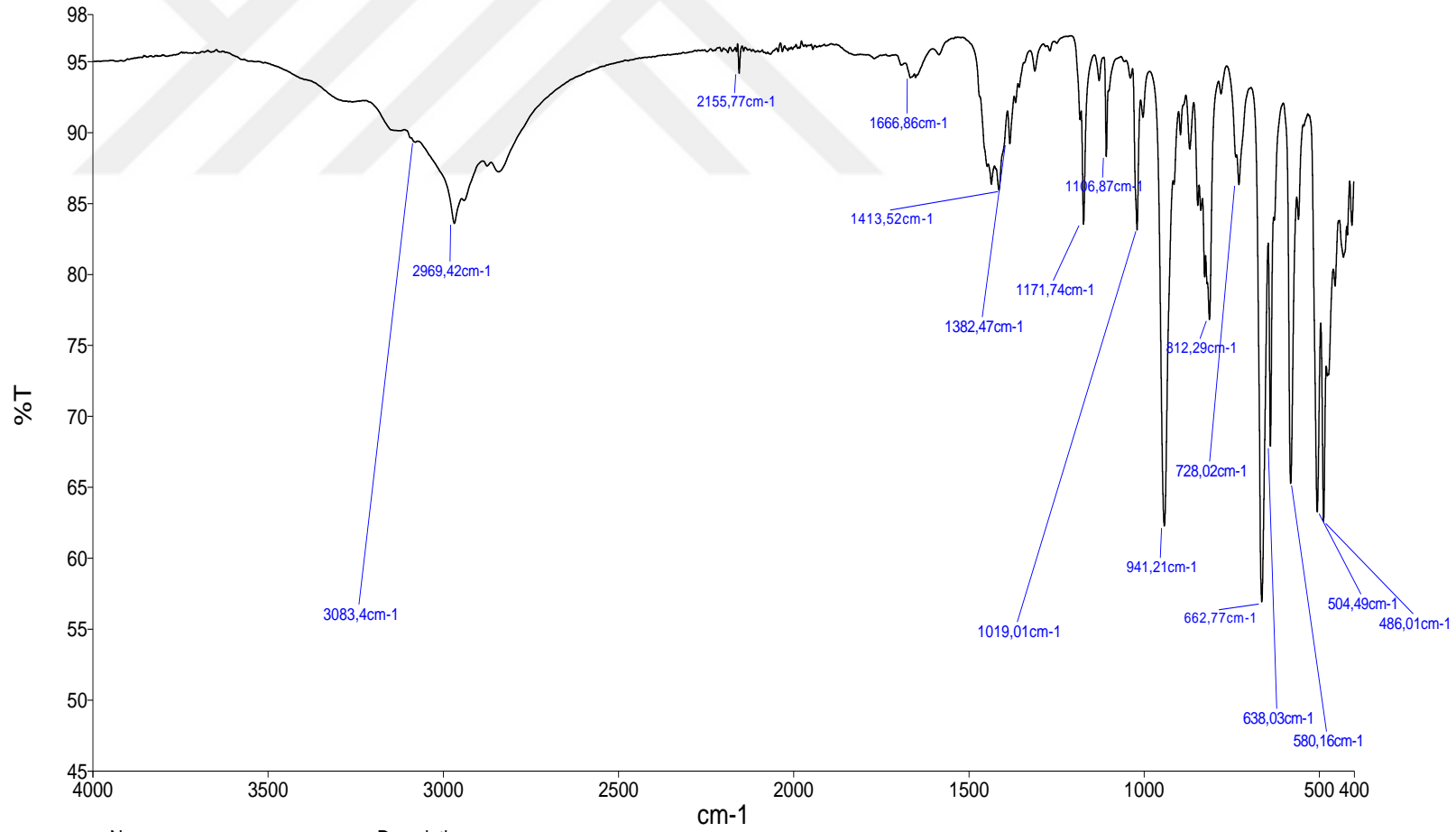
Şekil 5.29a. [Hg<sub>2</sub>(μ-FcL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(FcL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (4000cm<sup>-1</sup>-400cm<sup>-1</sup>).



Şekil 5.29b. [Hg<sub>2</sub>(μ-FcL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(FcL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (400cm<sup>-1</sup>-200cm<sup>-1</sup>).

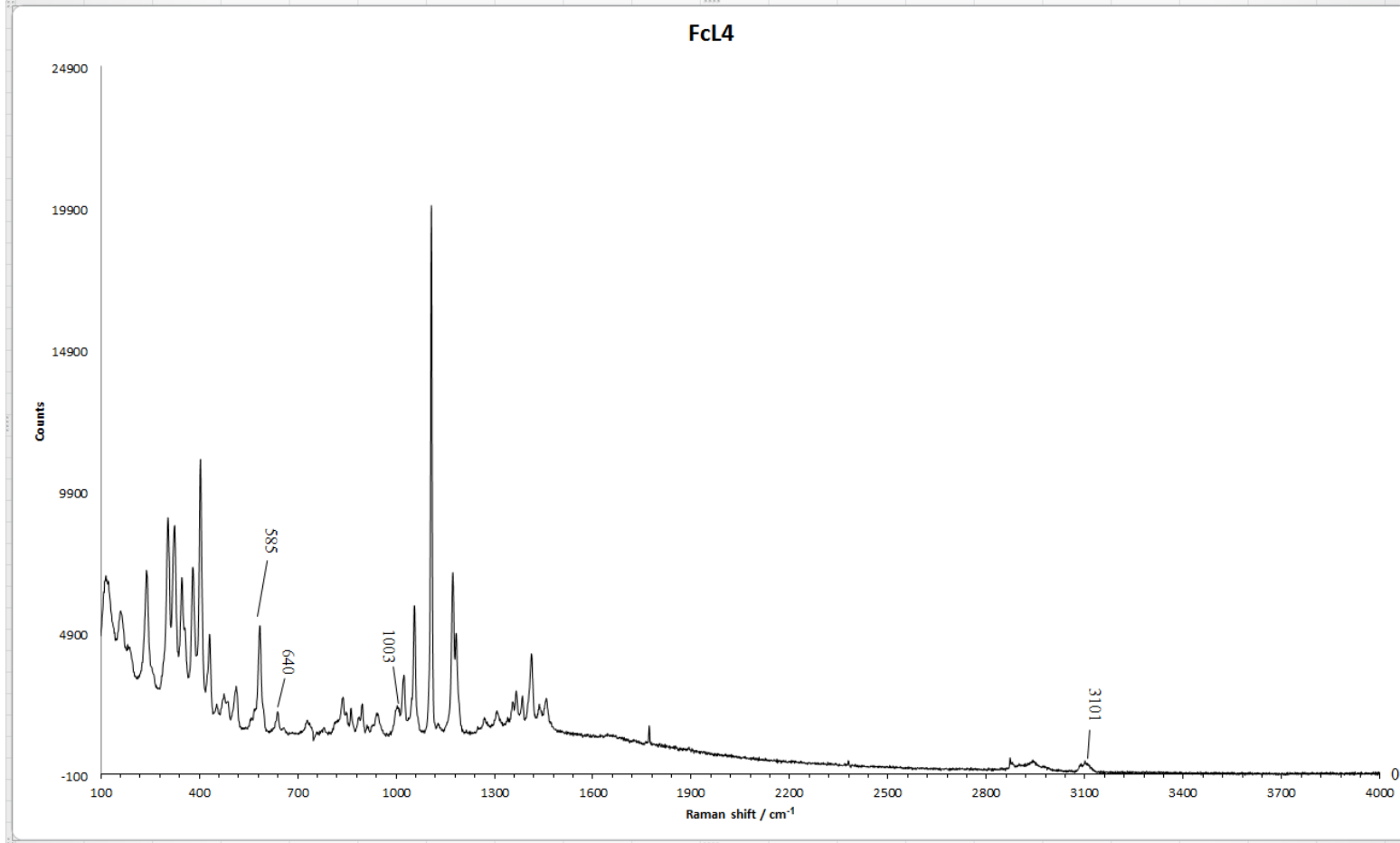


Şekil 5.30.  $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL3})_2(\text{FcL3})_2]$  kompleksinin Raman spektrumu.

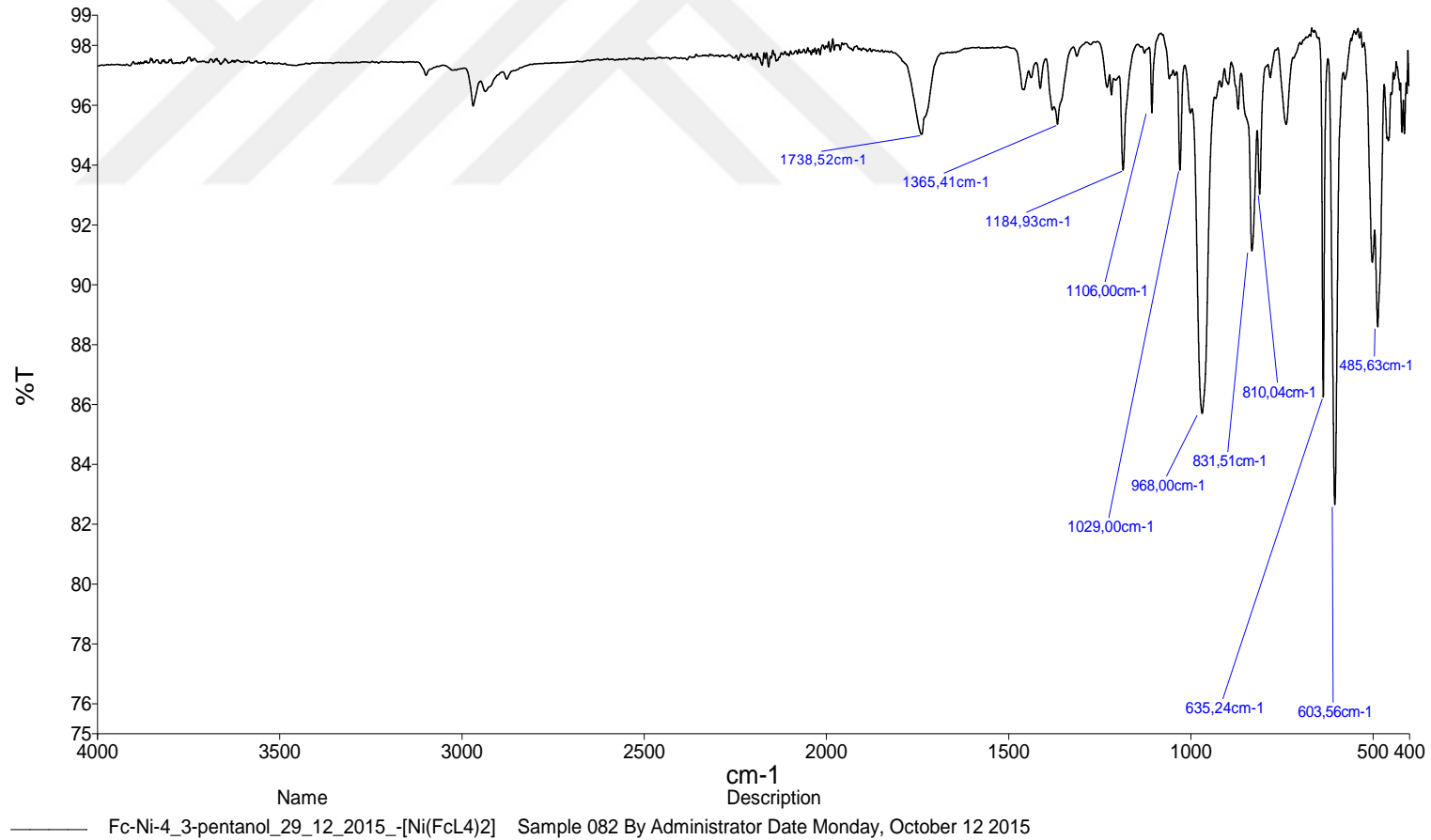


Name Description  
 Fc-3pnt Sample 095 By Administrator Date Thursday, May 21 2015

Şekil 5.31. FcL4 bileşiğinin IR spektrumu.

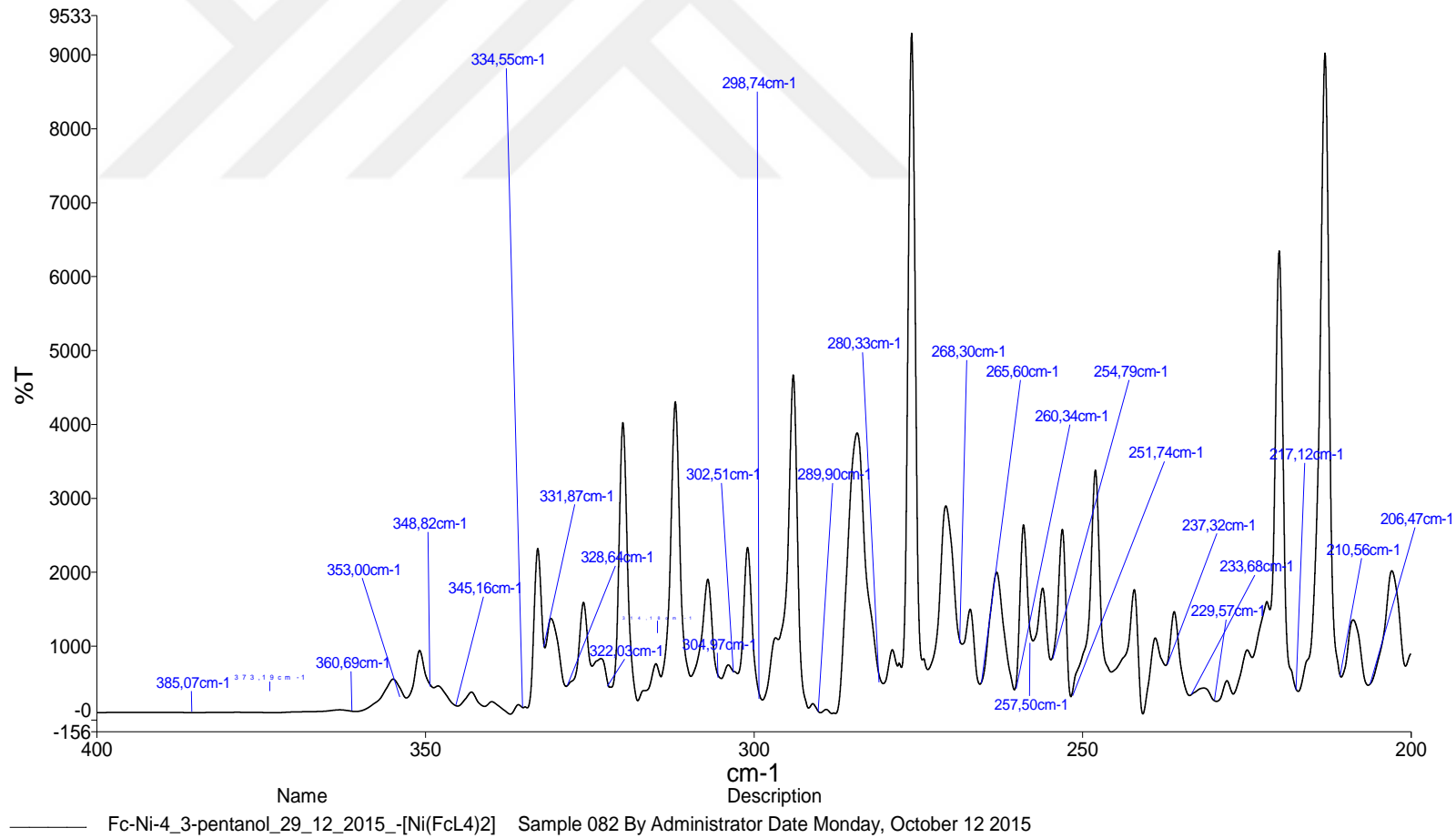


Şekil 5.32. FcL4 bileşiğinin Raman spektrumu.

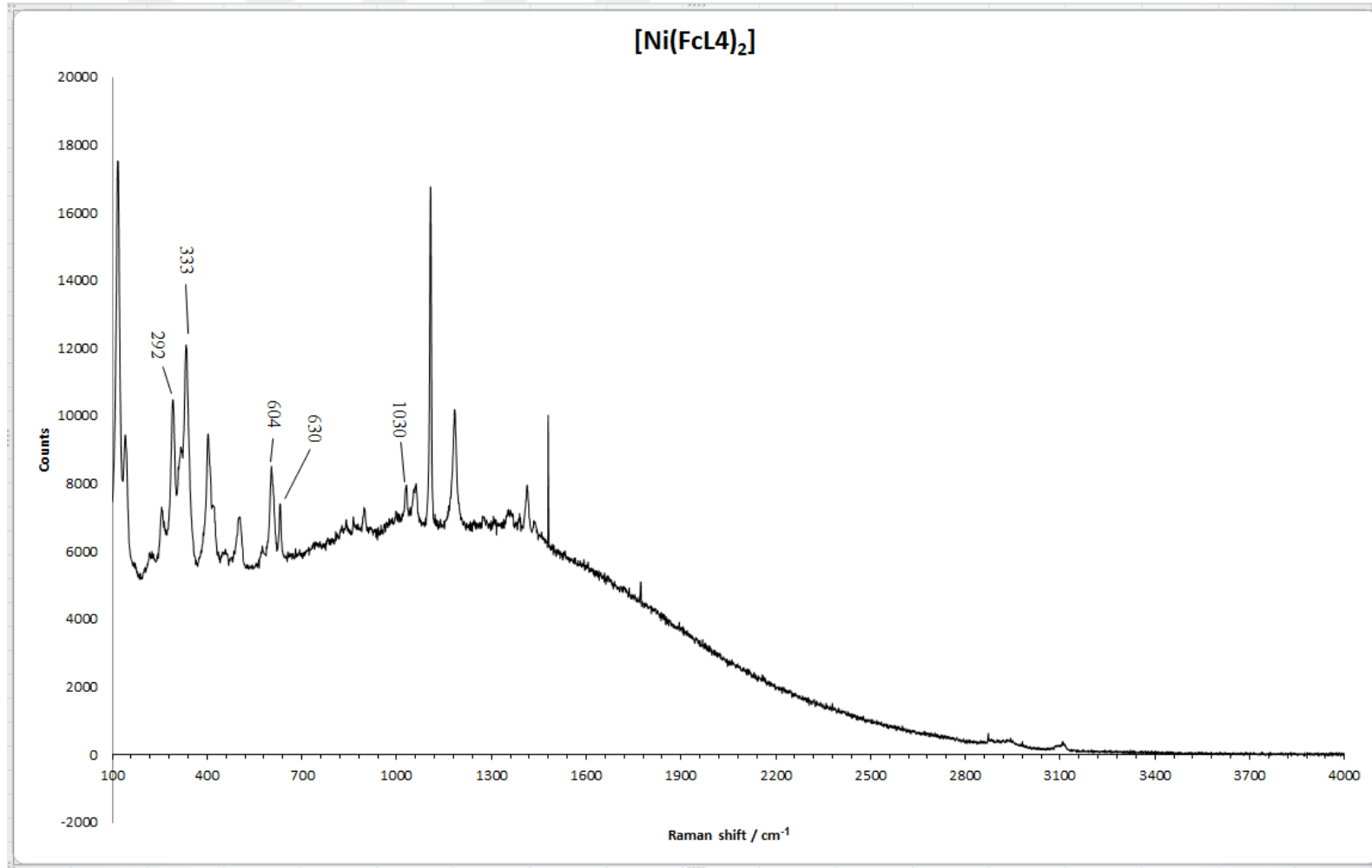


Şekil 5.33a. [Ni(FcL4)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (4000cm<sup>-1</sup>-400cm<sup>-1</sup>).

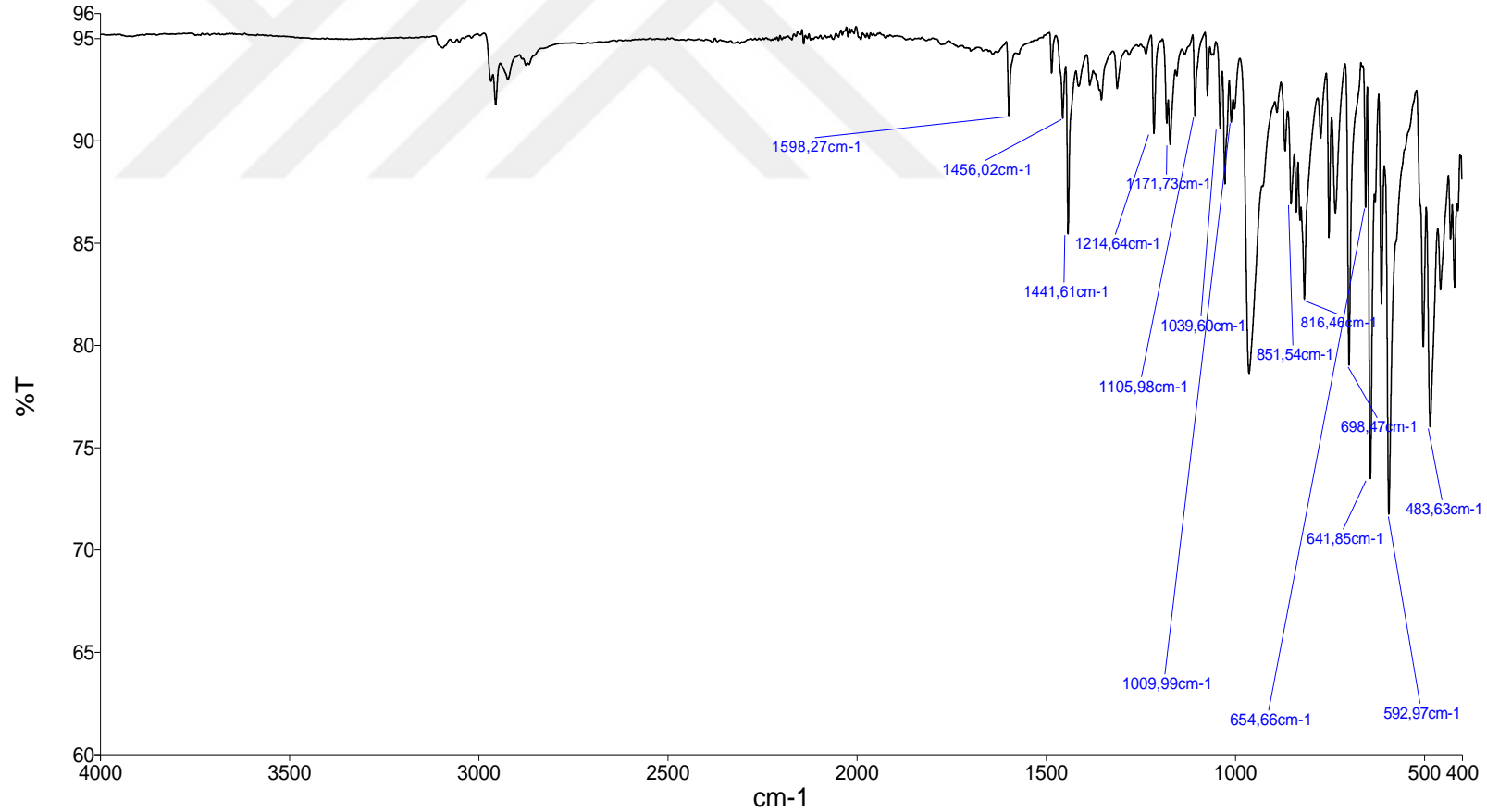




Şekil 5.33b. [Ni(FcL4)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (400cm<sup>-1</sup>-200cm<sup>-1</sup>).

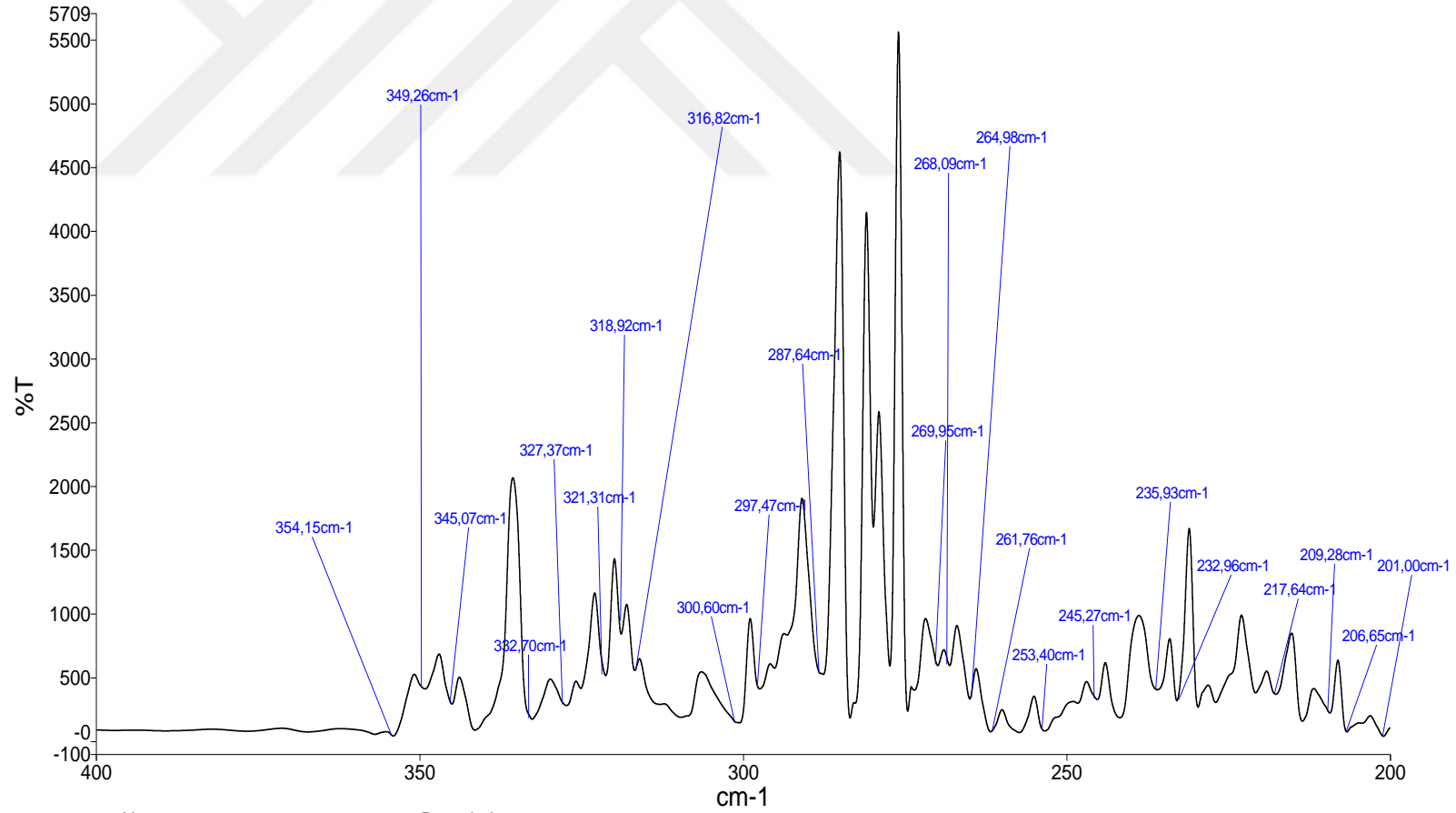


Şekil 5.34.  $[\text{Ni}(\text{FcL4})_2]$  kompleksinin Raman spektrumu.



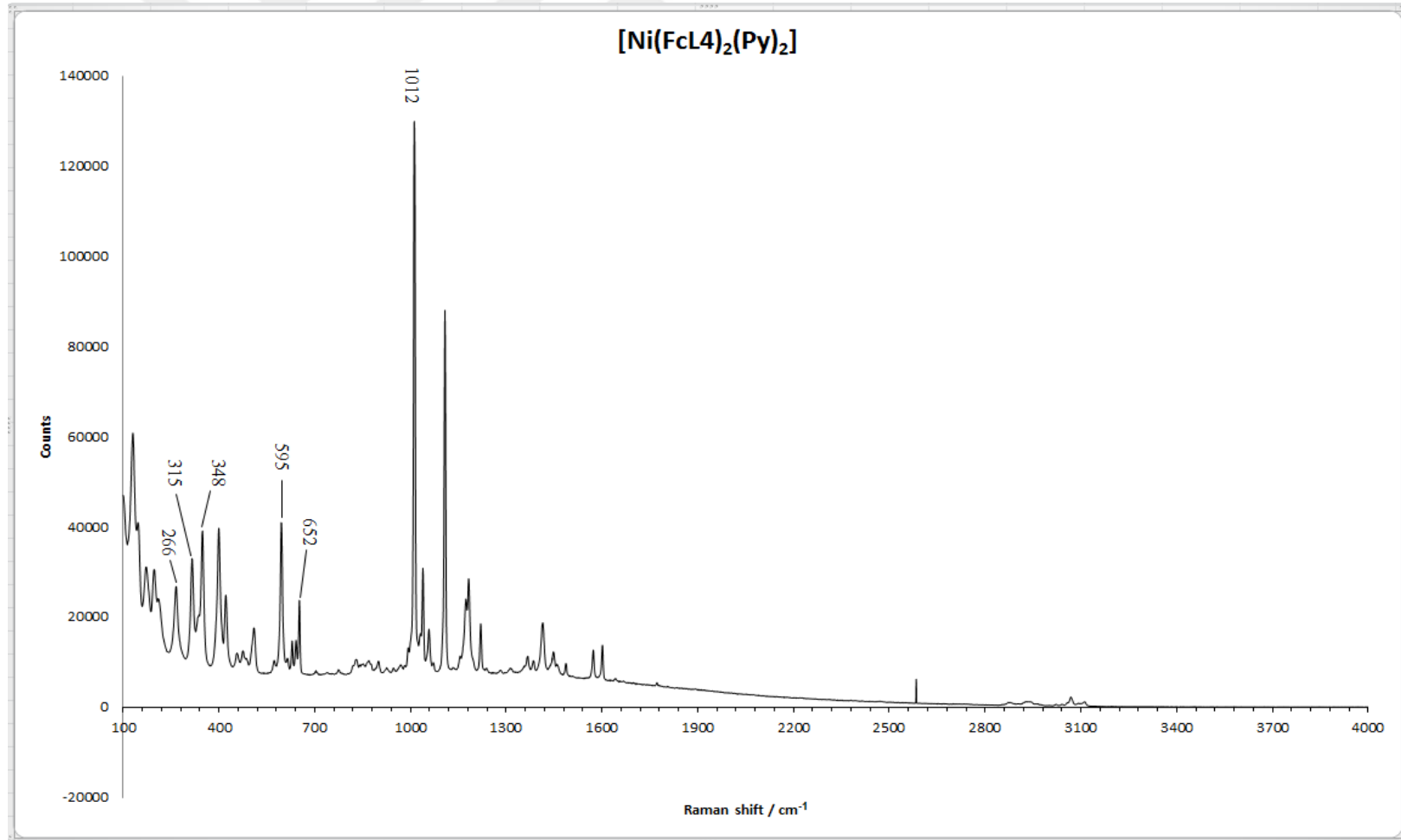
Name: Fc-Nipy-4  
 Description: Sample 024 By Administrator Date Thursday, October 22 2015

Şekil 5.35a. [Ni(FcL4)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (4000cm<sup>-1</sup>-400cm<sup>-1</sup>).

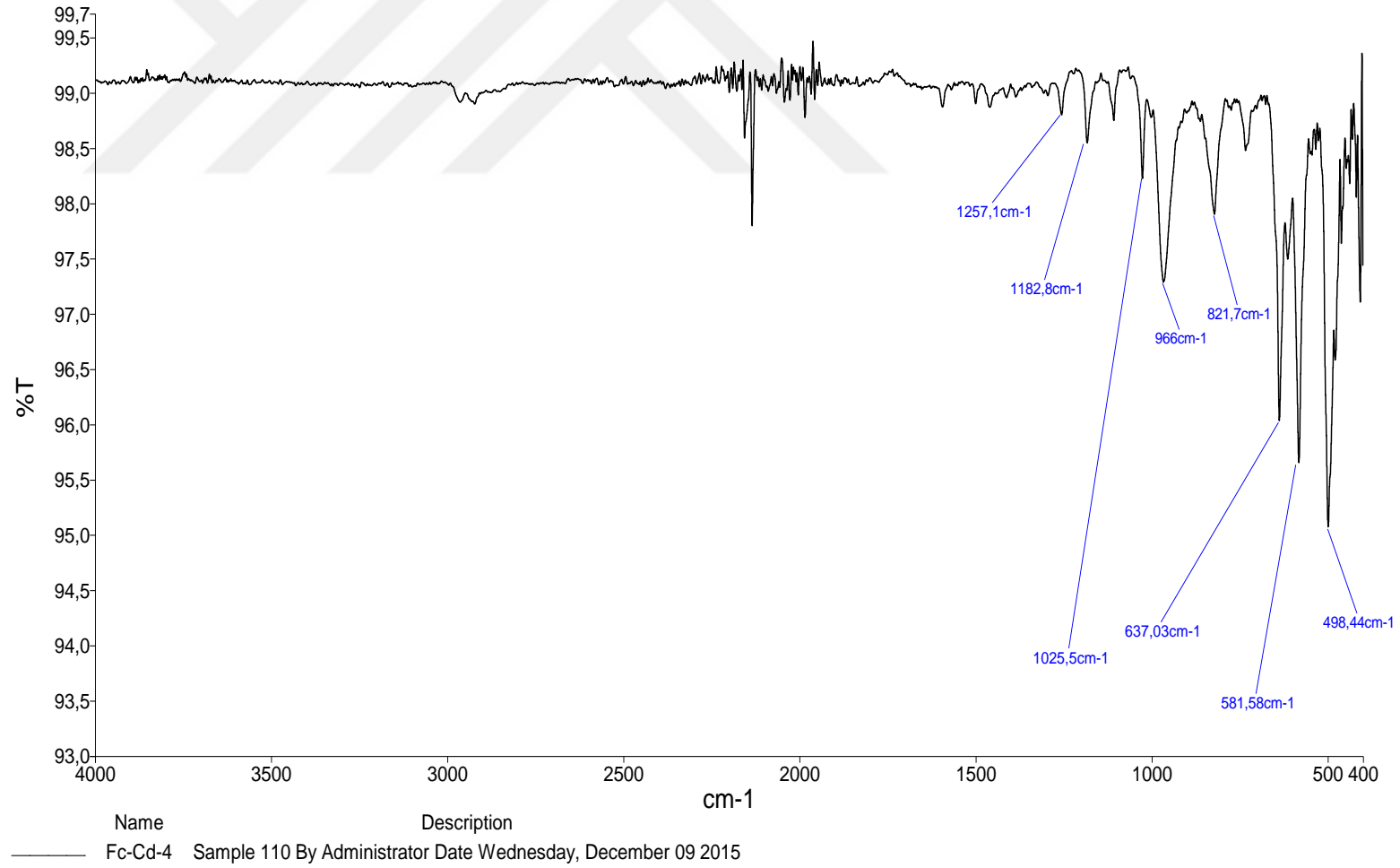


Name Description  
 Fc-Nipy-4 Sample 024 By Administrator Date Thursday, October 22 2015

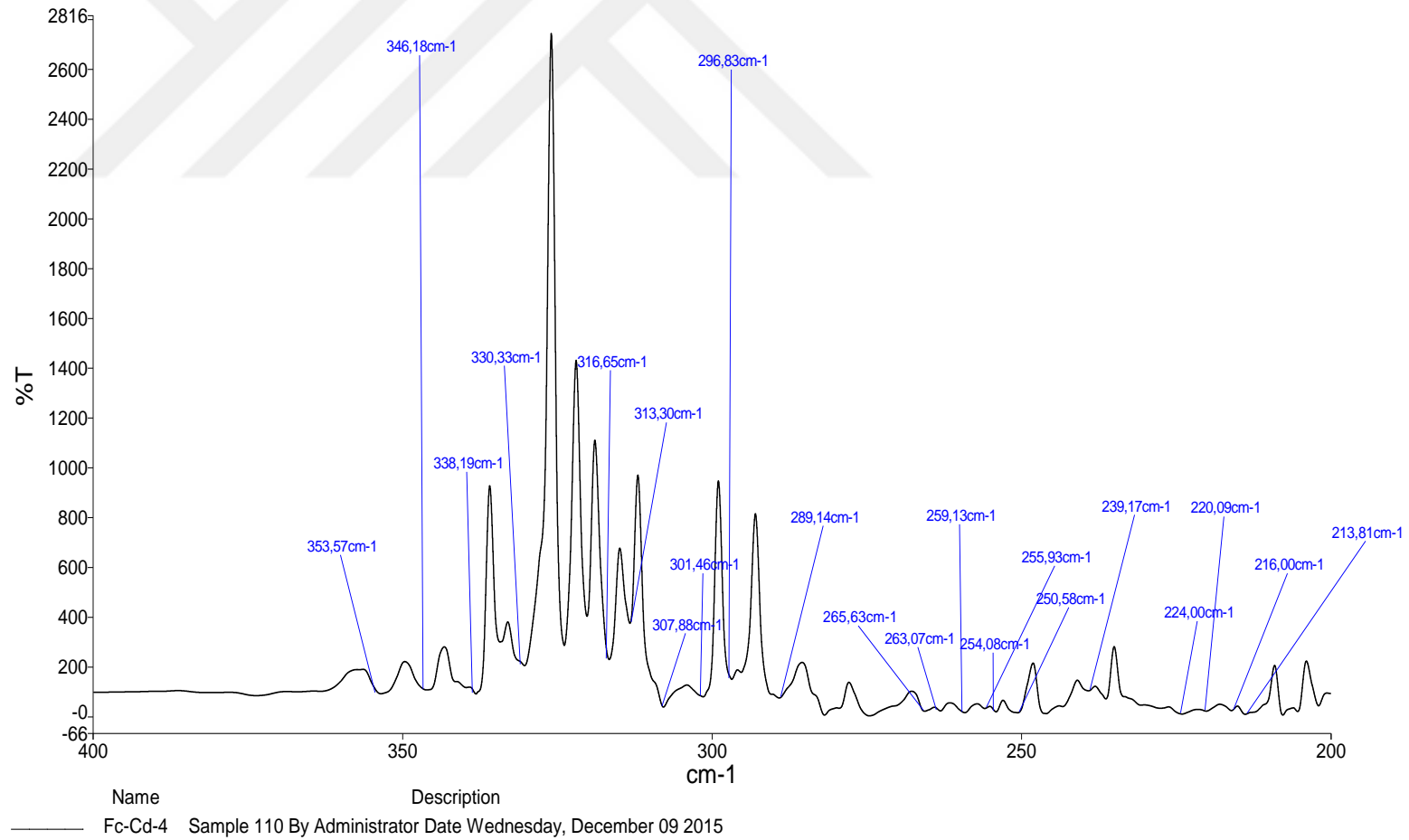
Şekil 5.35b. [Ni(FcL4)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (400cm<sup>-1</sup>-200cm<sup>-1</sup>).



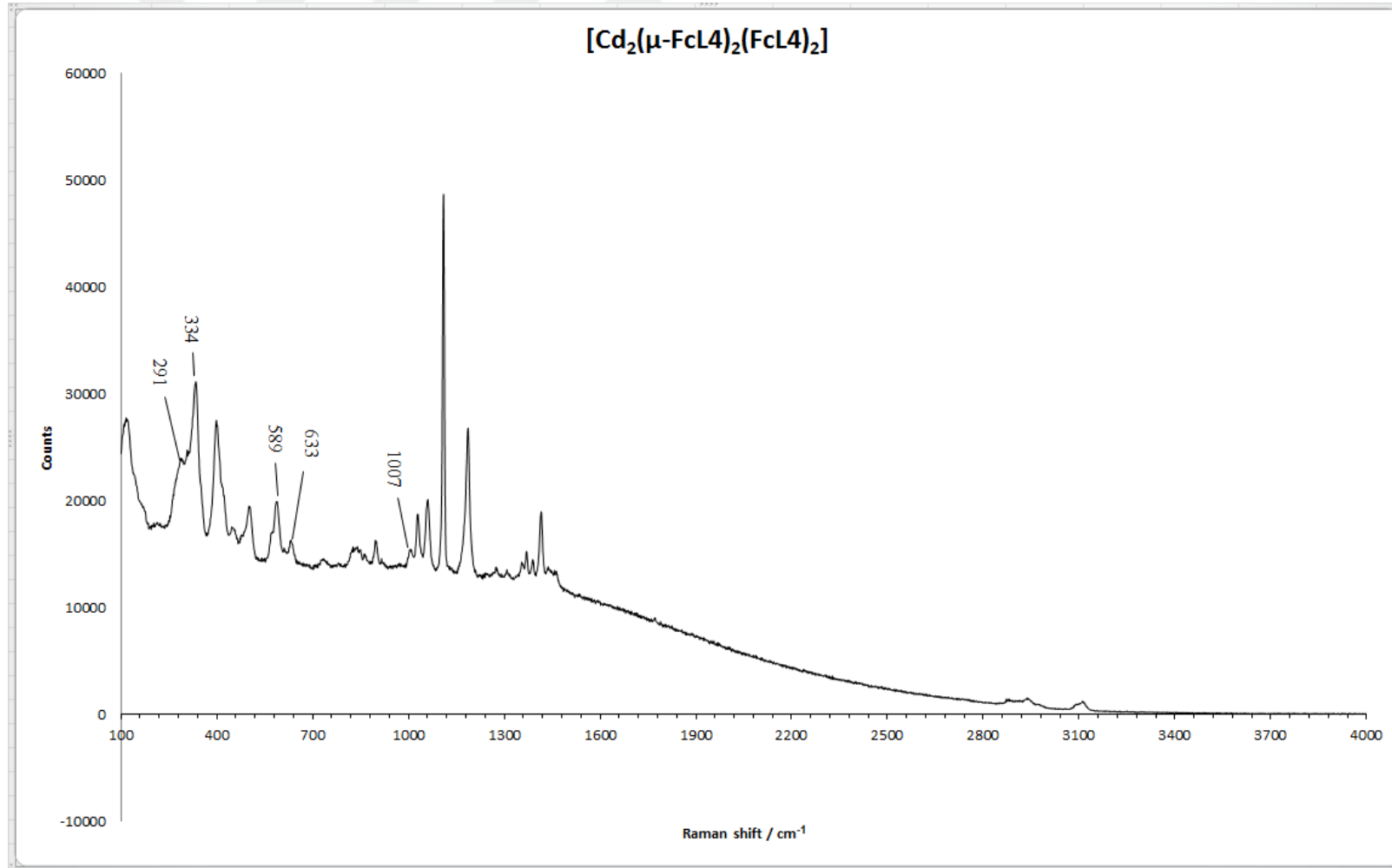
Şekil 5.36. [Ni(FcL4)2(py)2] kompleksinin Raman spektrumu.



Şekil 5.37a. [Cd<sub>2</sub>(μ-FcL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(FcL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (4000cm<sup>-1</sup>-400cm<sup>-1</sup>).

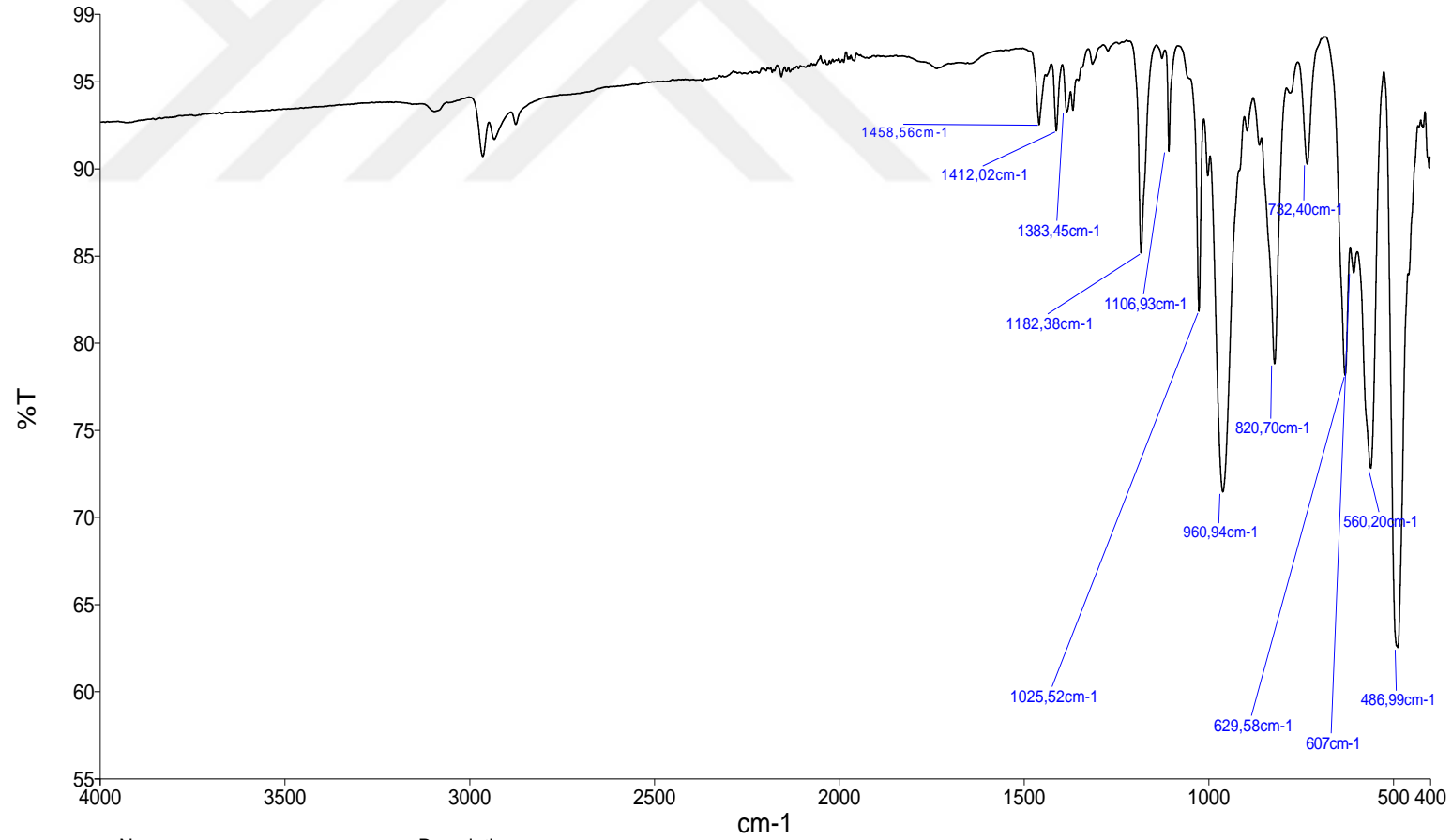


**Şekil 5.37b.** [Cd<sub>2</sub>(μ-FcL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(FcL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (400cm<sup>-1</sup>-200cm<sup>-1</sup>).



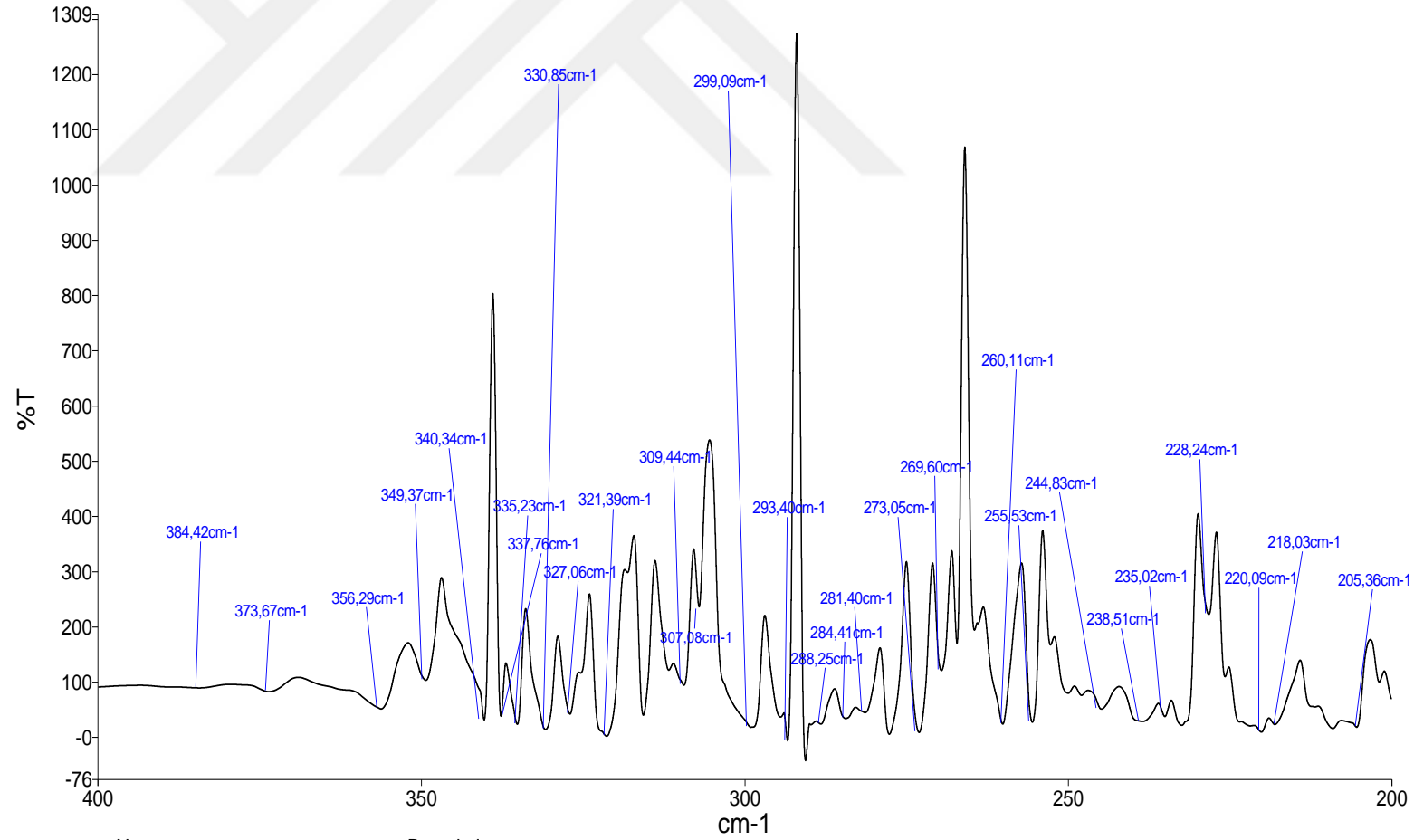
Şekil 5.38.  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL4})_2(\text{FcL4})_2]$  kompleksinin Raman spektrumu.





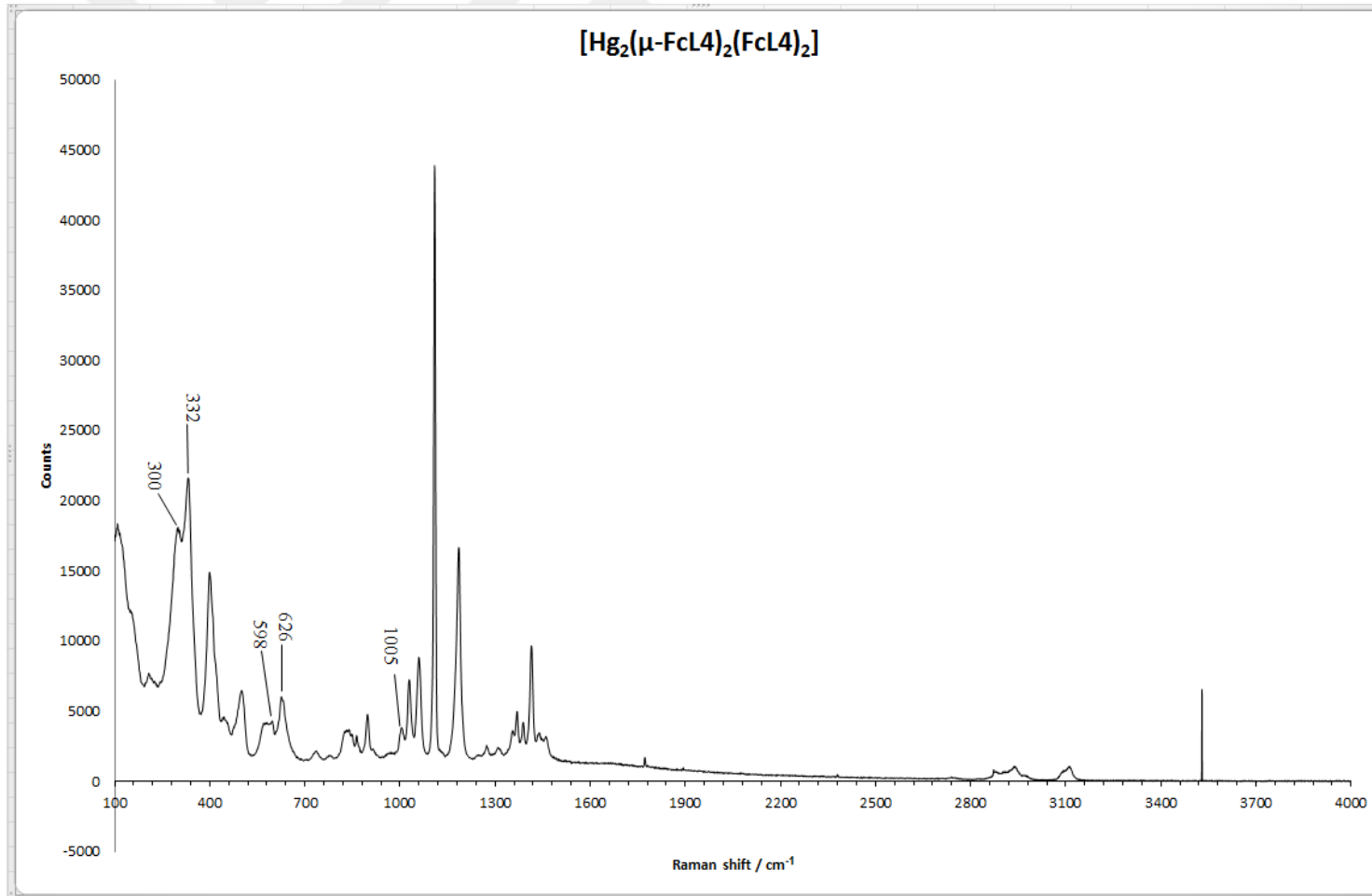
Name Description  
Fc Hg 4 Sample 016 By Administrator Date Thursday, October 22 2015

Şekil 5.39a. [Hg<sub>2</sub>(μ-FcL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(FcL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (4000cm<sup>-1</sup>-400cm<sup>-1</sup>).



Name Description  
 Fc Hg 4 Sample 016 By Administrator Date Thursday, October 22 2015

Şekil 5.39b. [Hg<sub>2</sub>(μ-FcL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(FcL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu (400cm<sup>-1</sup>-200cm<sup>-1</sup>).



Şekil 5.40.  $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL4})_2(\text{FcL4})_2]$  kompleksinin Raman spektrumu.

### 5.1.2. FcLn Serisi Kütle Spektrum Değerlendirilmesi

Sentezlenen bazı bileşiklerin kütle spektrumunda gözlenen moleküle ait iyon pikinin veya moleküle ait diğer değişik türdeki piklerin beklenen kütleden az bir farkla spektrumda görülmesinin sebebi aynı elementin izotoplarından kaynaklandığını söyleyebiliriz (özellikle fosfor, kükürt, nikel, kadmiyum ve/veya civaya ait izotoplar). Ayrıca bazı komplekslerin iyonlaşma odasındaki iyonizasyon sürecinde, çözültiden gelen diğer iyonlarla (sodyum gibi) tutunduğu görülmüştür. Bileşiklerin yapısından değişik grupların ayrılmasıyla spektrumda gözlenen bazı piklerin, iyonlaşma odasında meydana gelen değişik türlerin kendi aralarındaki etkileşmelerinden kaynaklı olduğunu söyleyebiliriz. Bileşiklere ait kütle spektrumu verileri “6. BULGULAR” kısmında verilmiştir.

FcL2 hariç diğer FcLn serisindeki ligandların temel pikleri, amonyum iyonunun molekülün yapısından ayrılmasıyla gözlemlenmiştir ( $[M-NH_4]^+$ ). FcL2 ligandında temel pik  $[FcPS_2O+H]^+$  şeklinde gözlemlenmiştir.

$[Ni(FcLn)_2]$  kompleks serisinin tümünde, molekül iyon piki gözlenmiştir.  $[Ni(FcL3)_2]$  ve  $[Ni(FcL4)_2]$  komplekslerine ait temel pik, molekül iyon piki olarak spektrumda çıkmıştır.  $[Ni(FcL1)_2]$  ve  $[Ni(FcL2)_2]$  için temel pik, molekülün yapısından değişik grupların ayrılmasıyla oluşmuştur.  $[Ni(FcL1)_2]$  için temel pik  $[M-FcL1]^+$ ;  $[Ni(FcL2)_2]$  için temel pik  $[(PS_3-O-(Ph)-CH(C_2H_5))]^+$  şeklinde gözlemlenmiştir.  $[Ni(FcL3)_2]$  ve  $[Ni(FcL4)_2]$  komplekslerinde diğer bir pik sırasıyla  $[L3]^+$  ve  $[L4]^+$  ligandının komplekslerin yapısında ayrılmış biçiminde gözlenmiştir.

$[Ni(FcLn)_2(py)_2]$  serisinde,  $[Ni(FcL4)_2(py)_2]$  kompleksi hariç diğer komplekslerde molekül iyon piki; azda olsa gözlemlenmiştir. Bu durumda yapıya sodyum iyonu tutunmuş olarak ( $[M+Na]^+$ ) gözlemlenmiştir.  $[Ni(FcL4)_2(py)_2]$  kompleksi hariç temel pik, komplekslerde molekülün yapısından 1 mol ligandın (FcLn) ayrılmasıyla oluşmuştur ( $[Ni(FcLn)_1(py)_2]^+$ , n=1, 2 ve 3).  $[Ni(FcL4)_2(py)_2]$ 'de temel pik molekülün yapısından 1 mol piridin grubunun ayrılmasıyla oluşmuştur ( $[M-py]^+$ ).  $[Ni(FcLn)_2(py)_2]$  kompleks serisinin tümünde  $[M-py]^+$  ait pik gözlemlenmiştir.

Dimerik  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcLn})_2(\text{FcLn})_2]$  kompleks serisinde  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL1})_2(\text{FcL1})_2]$ ,  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL2})_2(\text{FcL2})_2]$  ve  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL4})_2(\text{FcL4})_2]$  komplekslerinde molekül iyon piki görülmüştür.  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL3})_2(\text{FcL3})_2]$  kompleksine ait molekül iyon piki, kompleksin yapısına 1 mol sodyum atomu tutunmasıyla çıkmıştır.

Temel pik  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL1})_2(\text{FcL1})_2]$ ,  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL2})_2(\text{FcL2})_2]$  ve  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL3})_2(\text{FcL3})_2]$  komplekslerinde  $[\text{CdP}_2\text{S}_4+\text{Na}]^+$  şeklinde spektrumda görülmüştür.

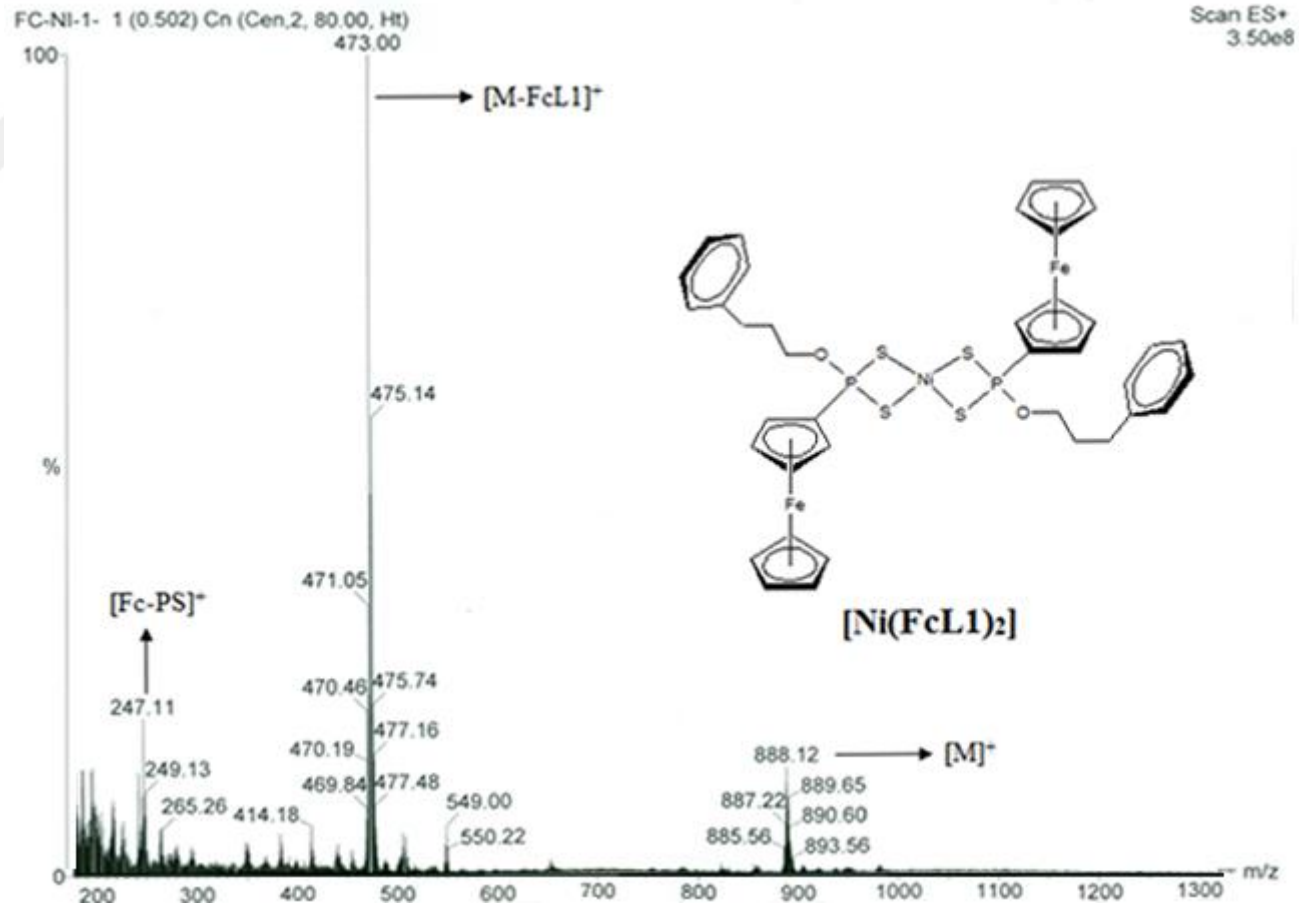
$[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL4})_2(\text{FcL4})_2]$  ait temel pik ise kadmiyum metaline ait  $^{114}\text{Cd}$  izotopu şeklinde çıkmıştır.

Dimerik kadmiyum serisi komplekslerinde, molekülün yapısından 1 mol ligand ayrılmasıyla oluşan pikler gözlenmiştir ( $[\text{M}_2(\text{FcLn})_3]^+$  n=1,2,3,4). Bu seride ayrıca monomerik bir komplekslerde olduğu gibi ( $[\text{M}(\text{FcLn})_2]^+$ ) yapılarındaki piklerde gözlemlenmiştir.

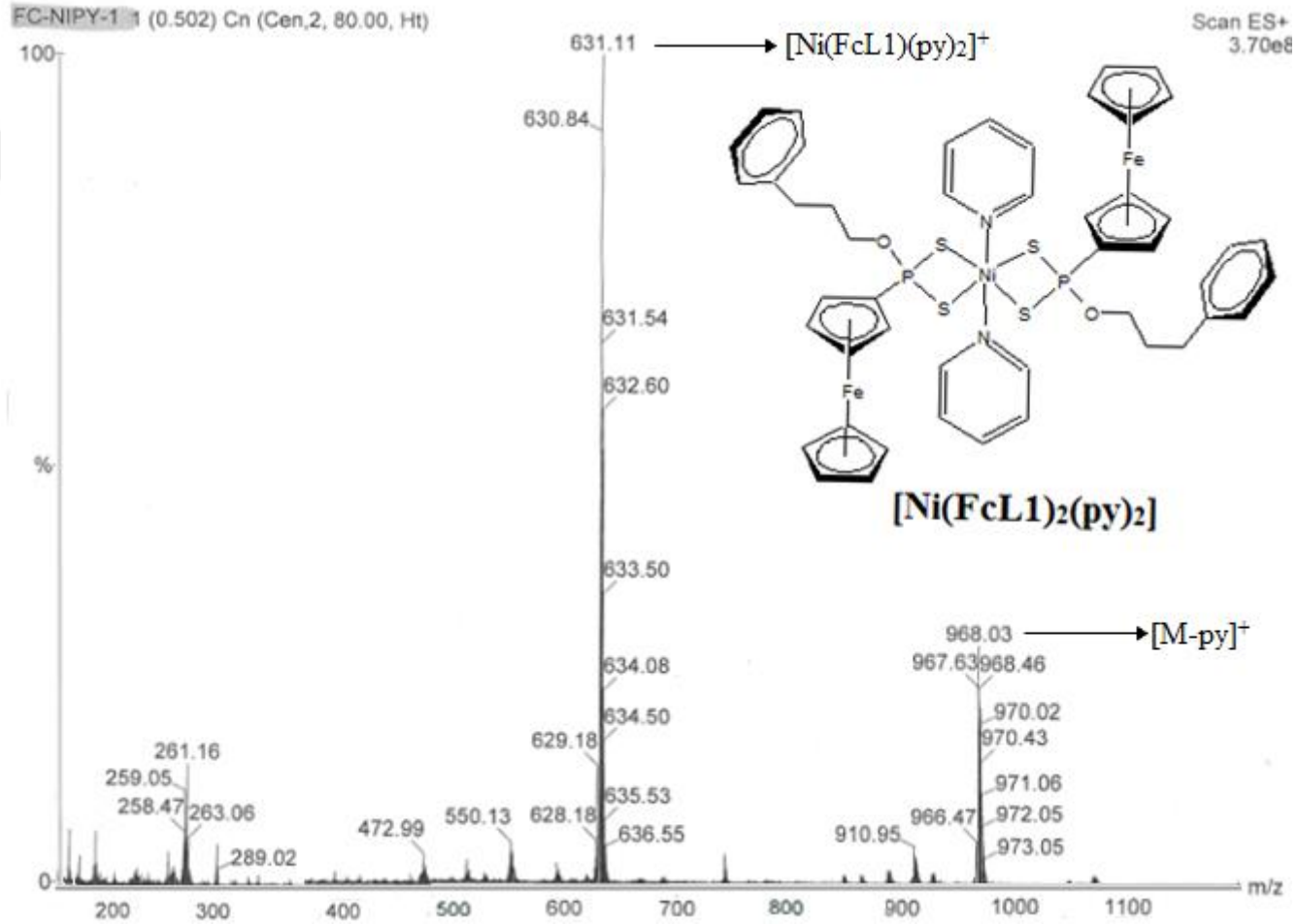
Dimerik  $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcLn})_2(\text{FcLn})_2]$  komplekslerine gelince;  $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL3})_2(\text{FcL3})_2]$  hariç diğer komplekslerde molekül iyon piki gözlenememiştir.  $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL2})_2(\text{FcL2})_2]$  ve  $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL4})_2(\text{FcL4})_2]$  komplekslerinde temel pik, kompleksin yapısından 1 mol ligandın (FcLn) ayrılmasıyla oluşmuştur ( $[\text{Hg}_2(\text{FcLn})_3]$ , n= 2 ve 4).  $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL3})_2(\text{FcL3})_2]$  'de temel pik molekülün yarısı şeklinde ( $[\text{Hg}(\text{FcL3})_2]$ ) piki olarak çıkmıştır. Bu durum diğer  $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcLn})_2(\text{FcLn})_2]$  komplekslerinin serisinde bolluk yüzdesi yüksek olarak gözlemlenmiştir.

FcLn serisine ait kütle spektrumları Şekil 5.41-5.60' da verilmiştir.



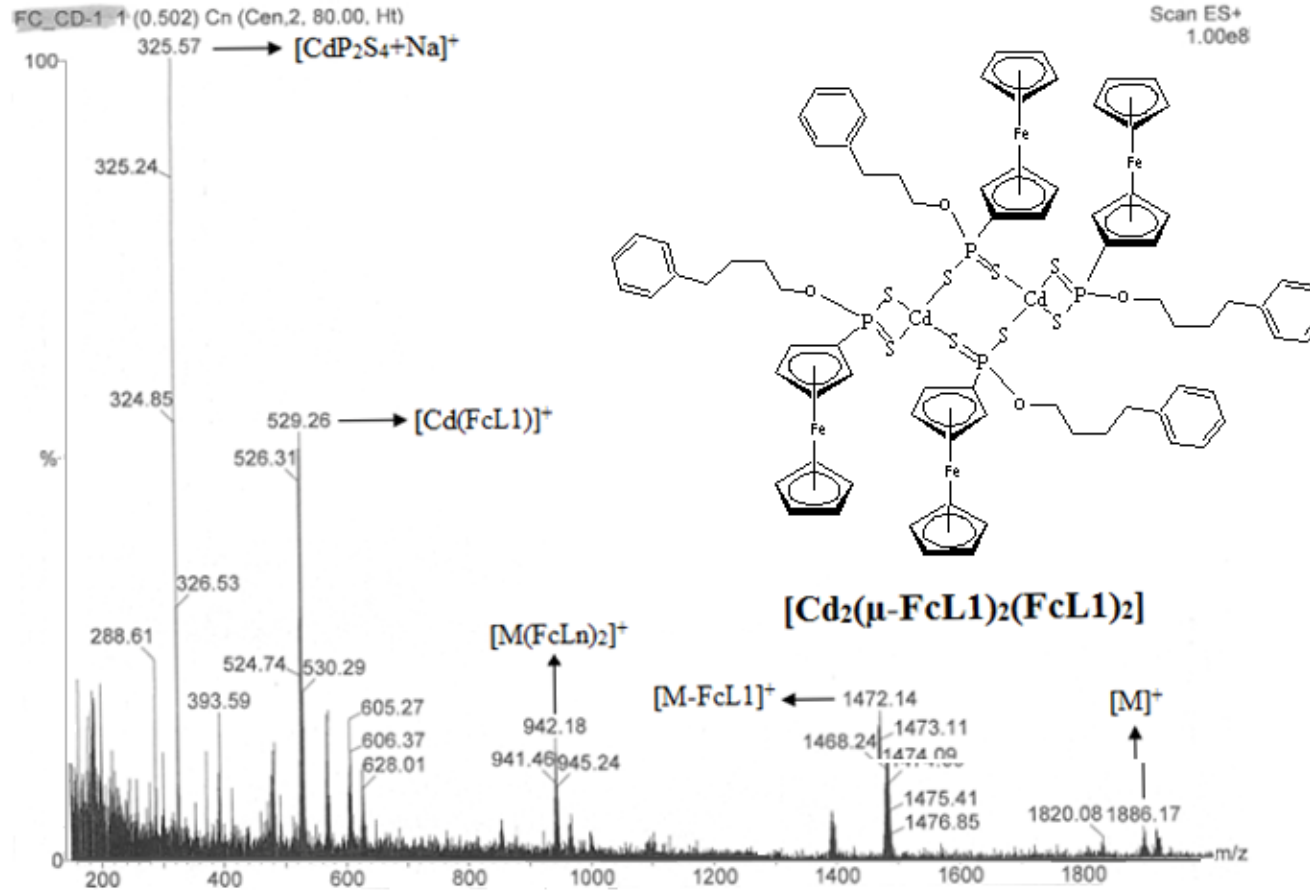


Şekil 5.42. [Ni(FcL1)<sub>2</sub>] kompleksine ait kütle spektrumu.

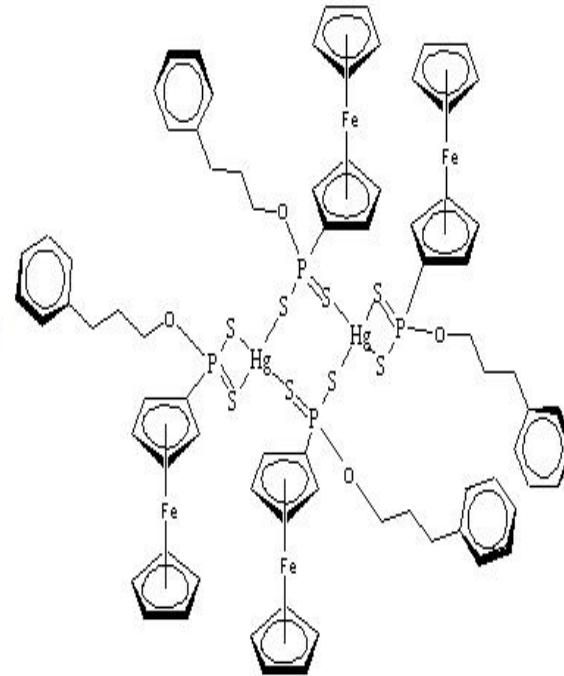
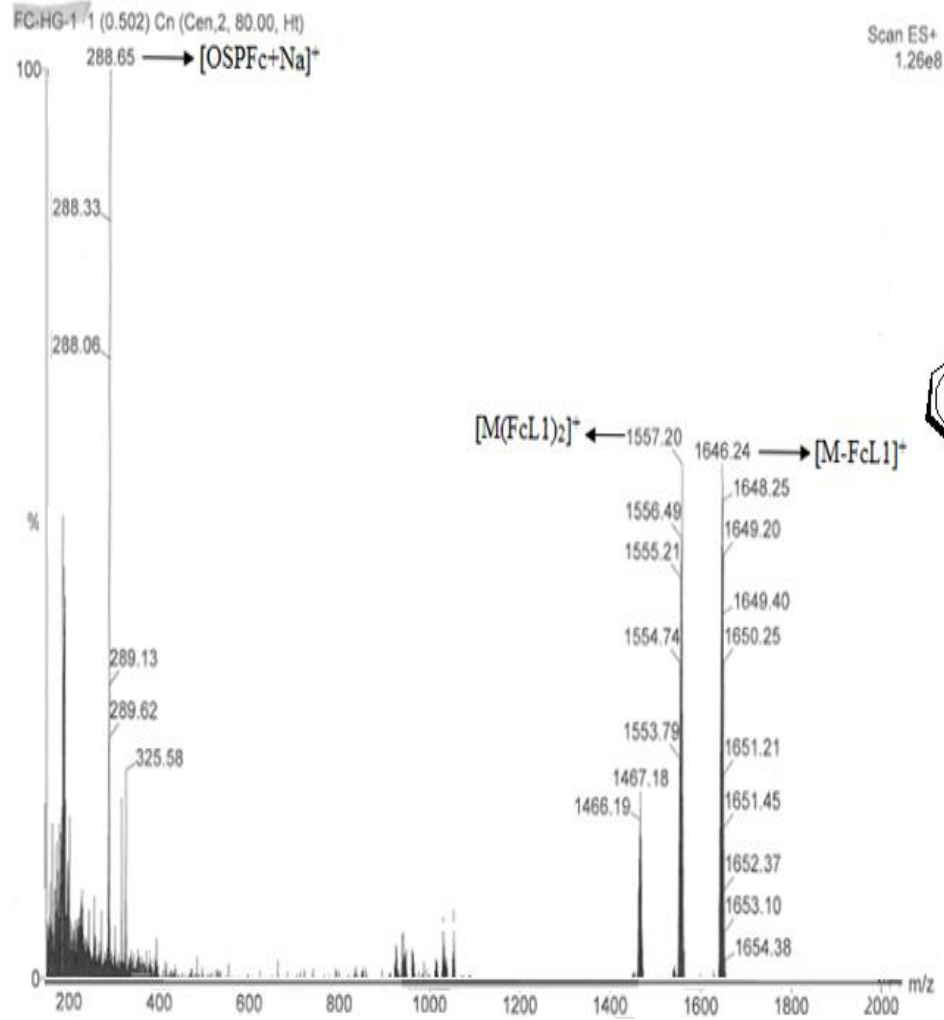


Şekil 5.43.  $[\text{Ni}(\text{FcL1})_2(\text{py})_2]$  kompleksine ait kütle spektrumu.

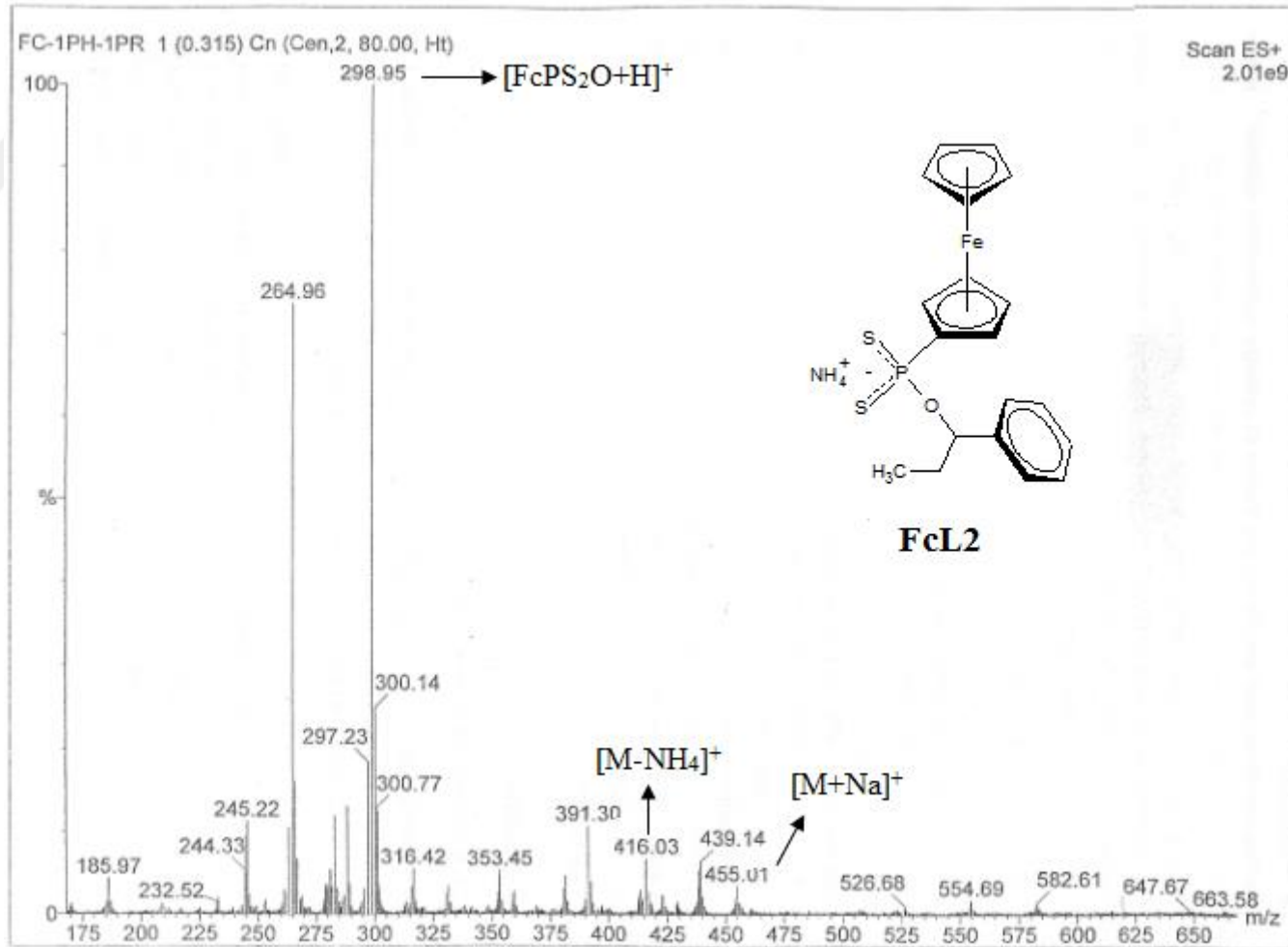




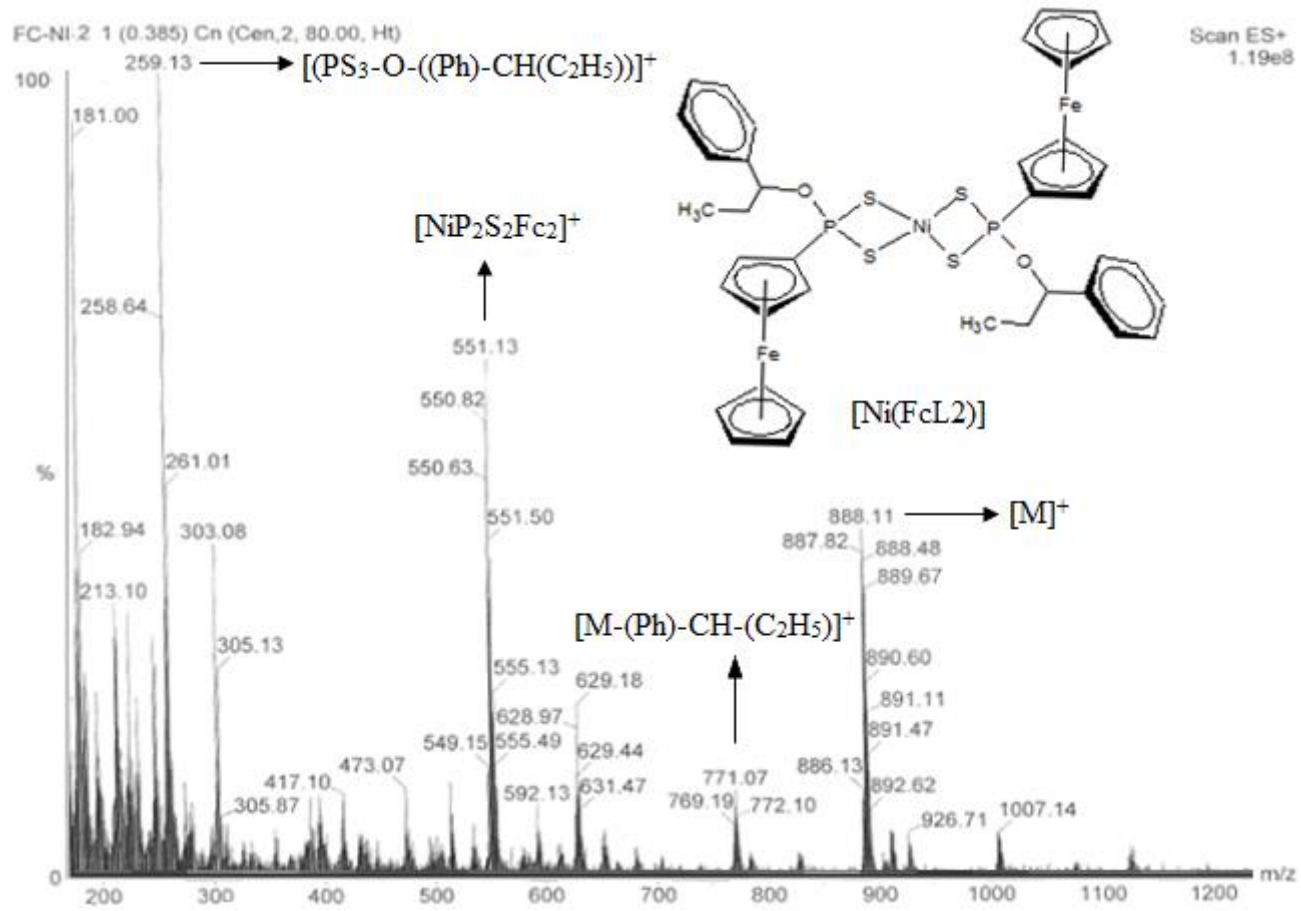
Şekil 5.44.  $[Cd_2(\mu-FcL1)_2(FcL1)_2]$  kompleksine ait kütle spektrumu.



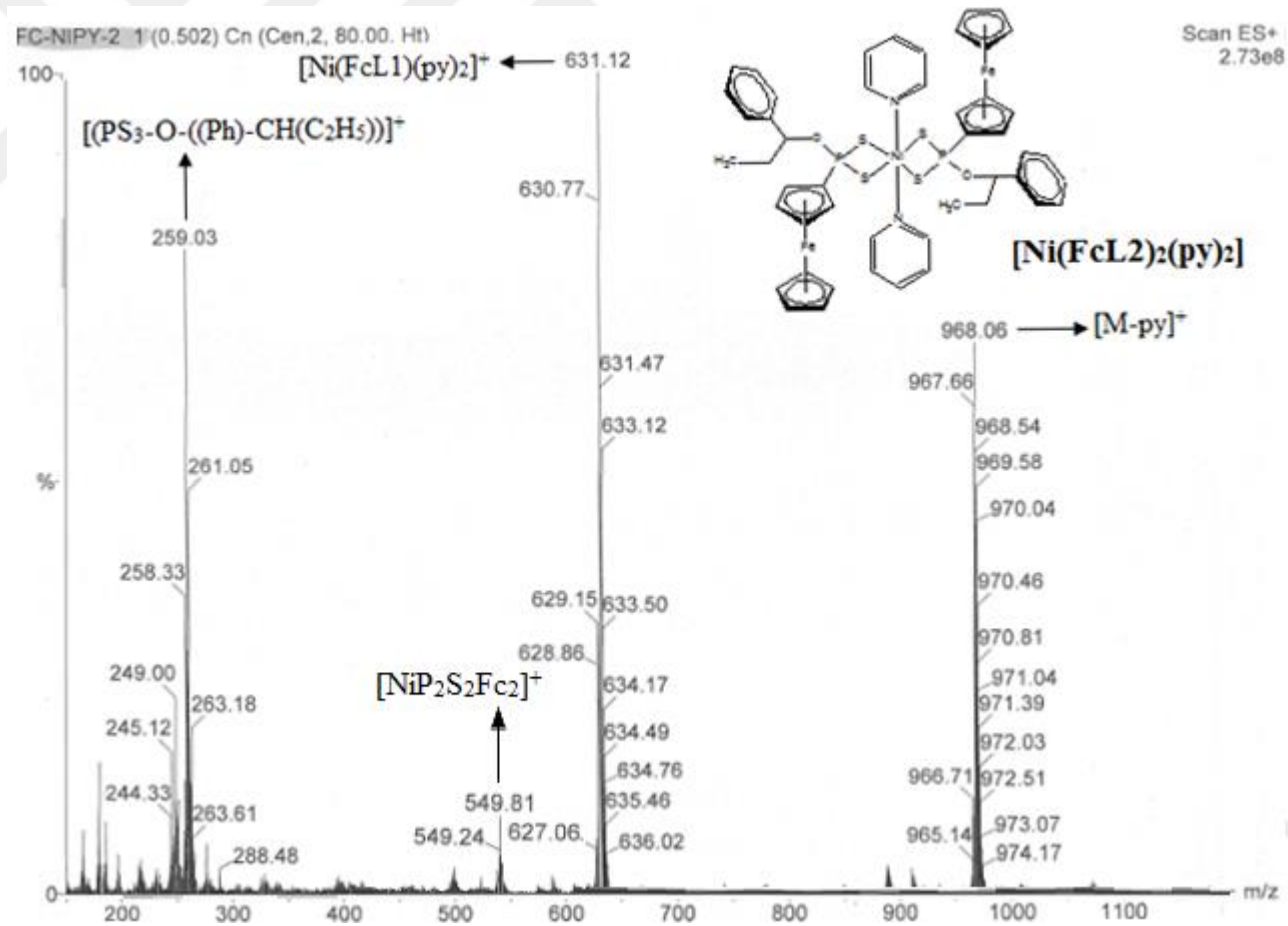
Şekil 5.45.  $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL1})_2(\text{FcL1})_2]$  kompleksine ait kütle spektrumu.



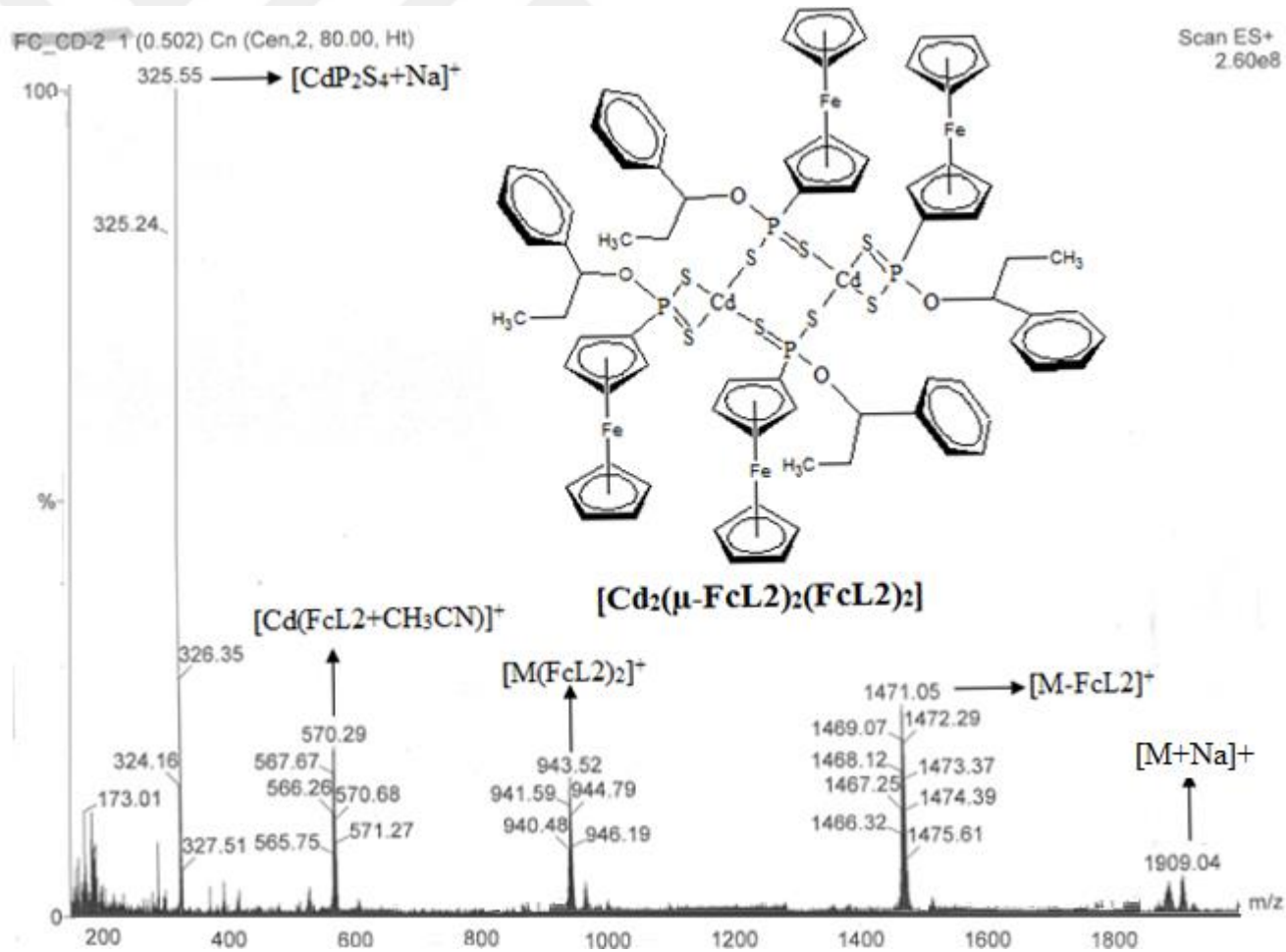
Şekil 5.46. FcL2 kompleksine ait kütle spektrumu.



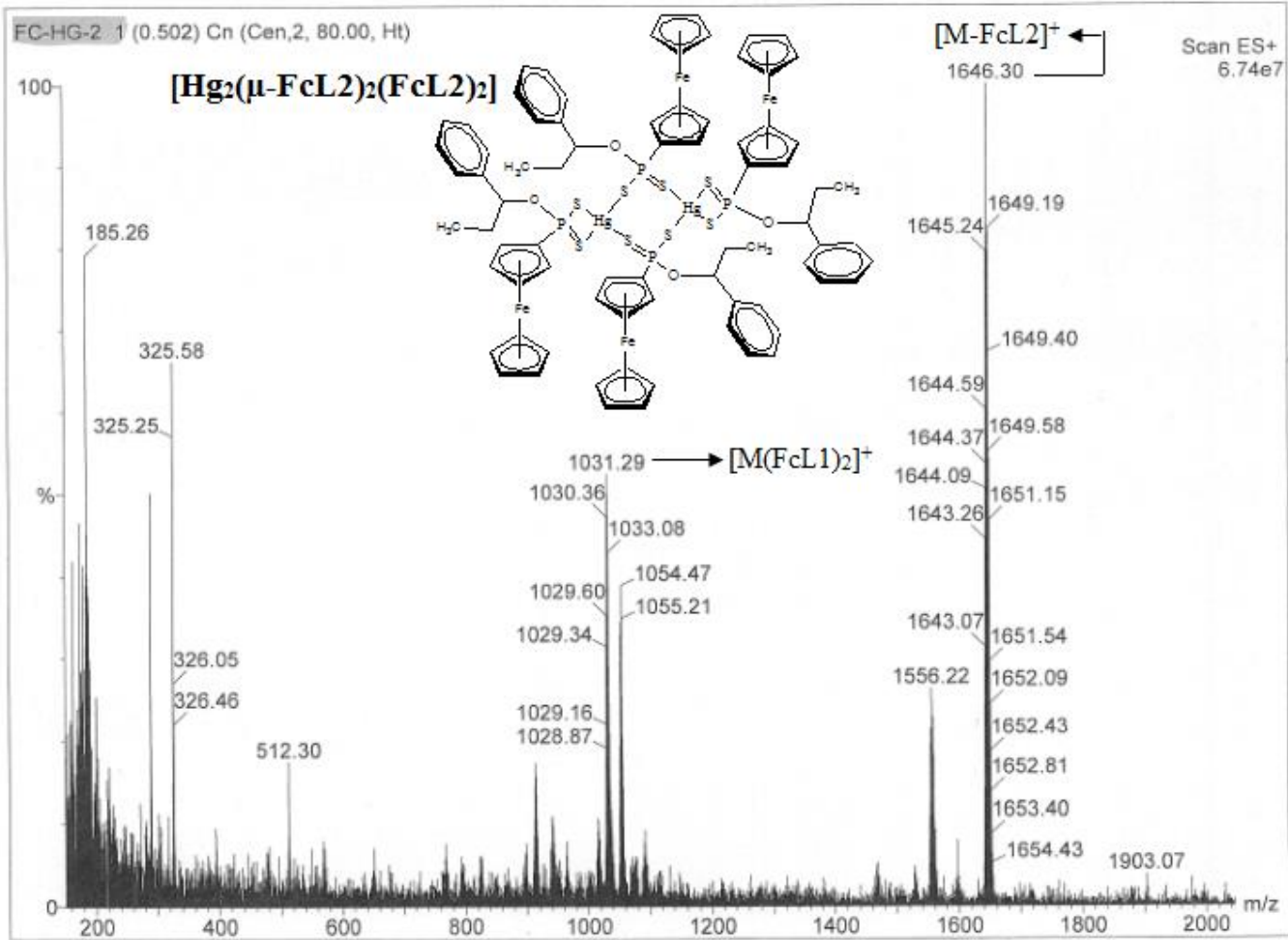
Şekil 5.47.  $[Ni(FcL_2)_2]$  kompleksine ait kütle spektrumu.



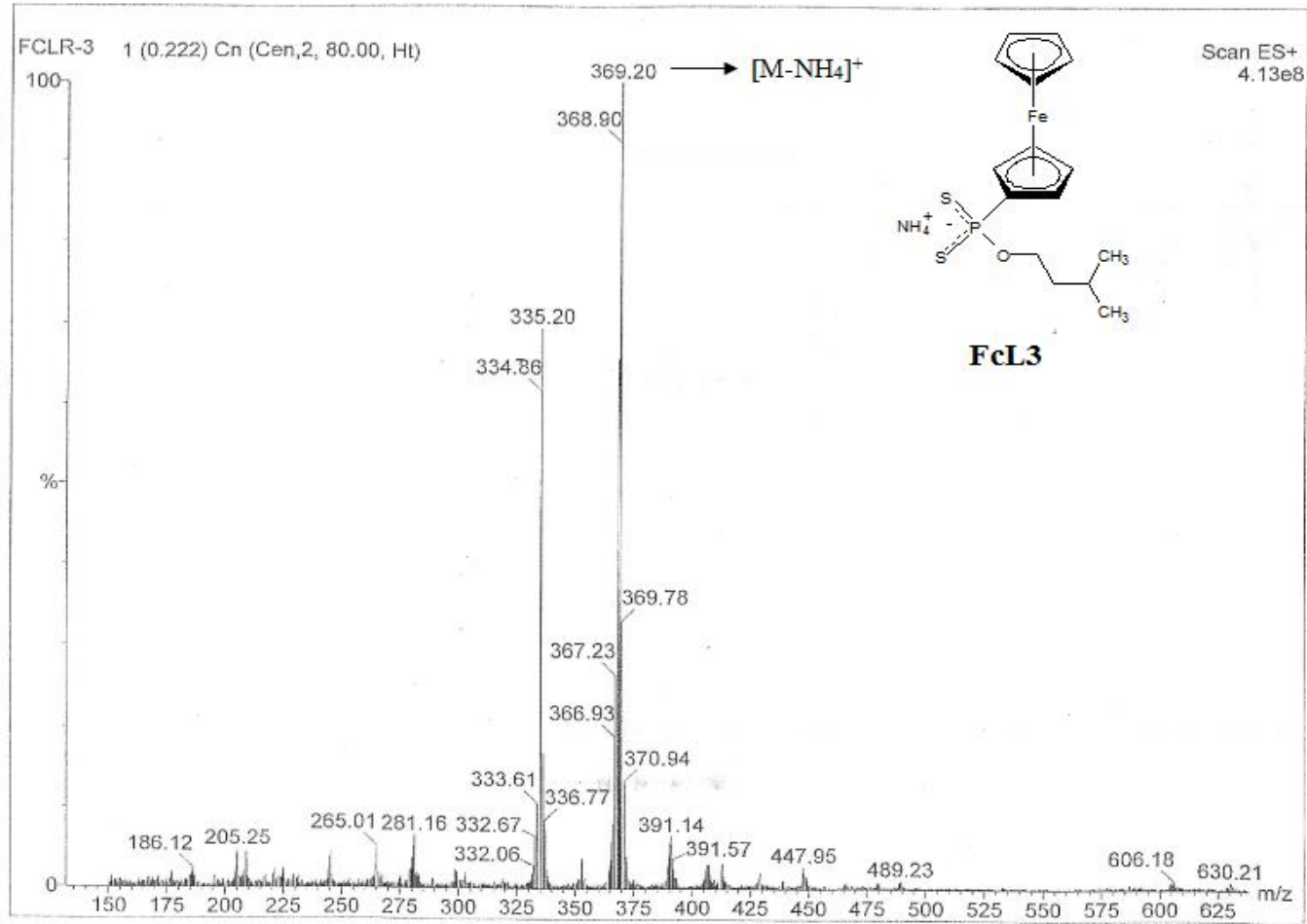
Şekil 5.48.  $[\text{Ni}(\text{FcL}2)_2(\text{py})_2]$  kompleksine ait kütle spektrumu.



Şekil 5.49.  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL}_2)_2(\text{FcL}_2)_2]$  kompleksine ait kütle spektrumu.

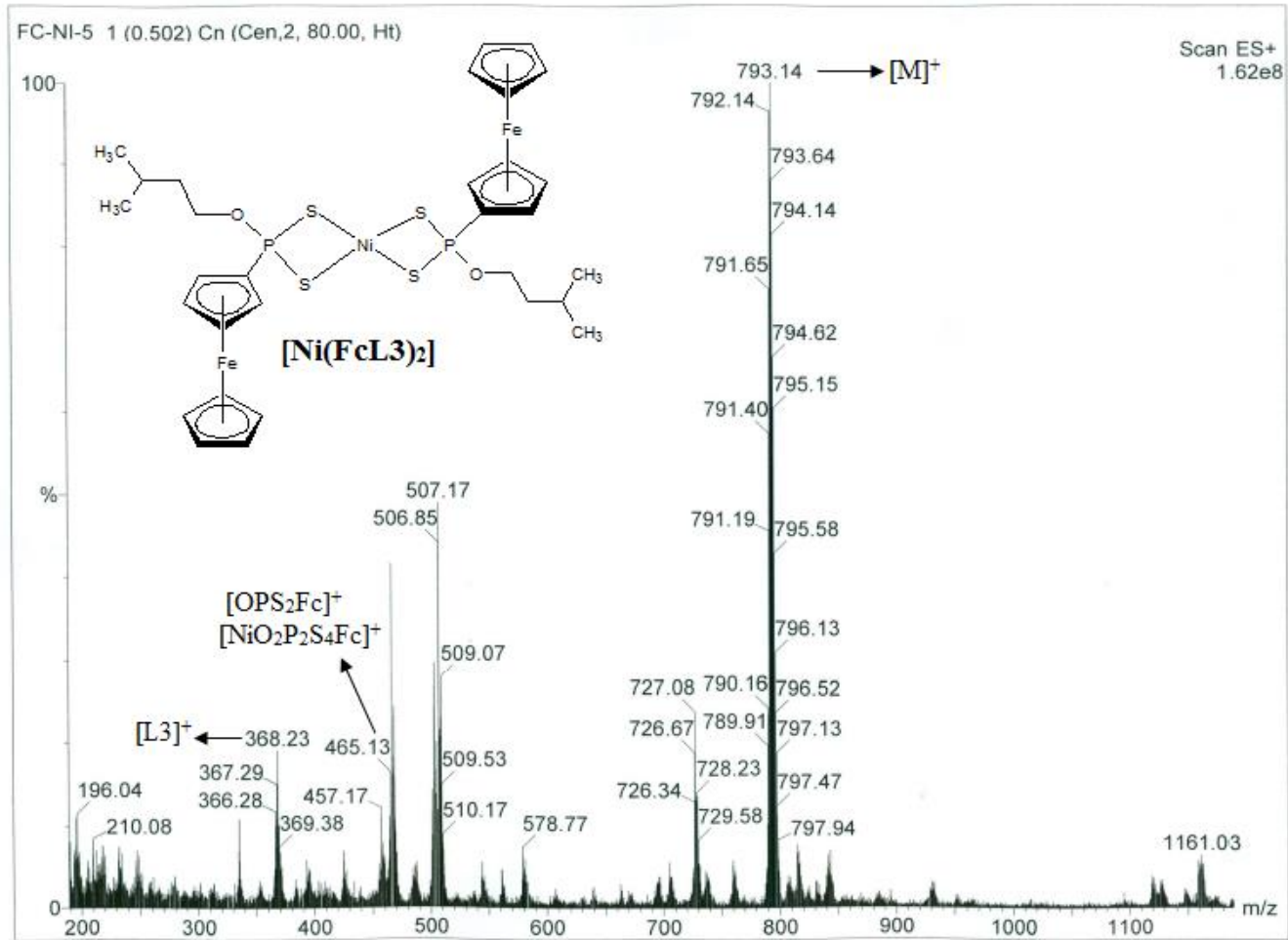


Şekil 5.50. [Hg<sub>2</sub>(μ-FcL2)<sub>2</sub>(FcL2)<sub>2</sub>] kompleksine ait kütle spektrumu.

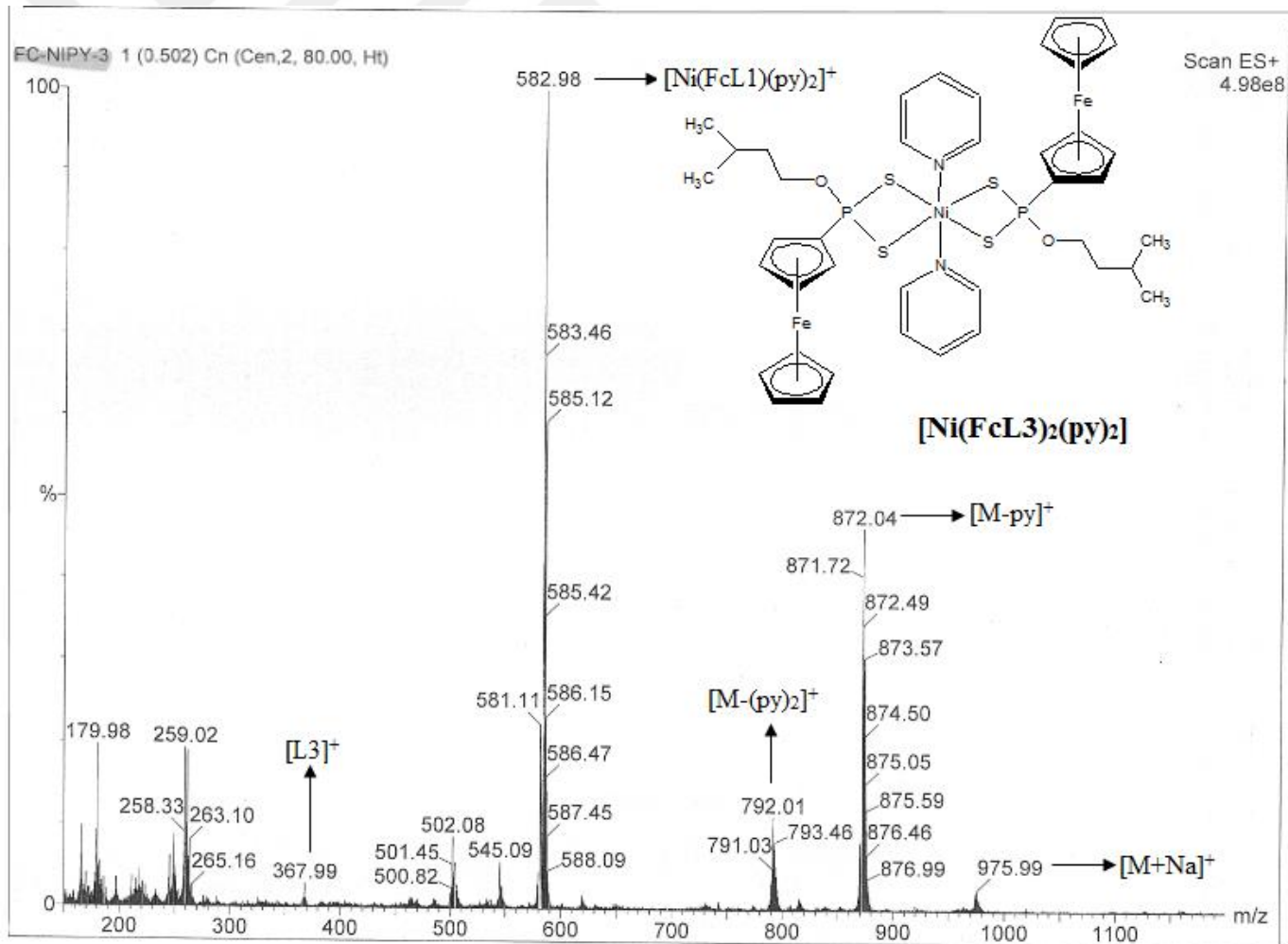


Şekil 5.51. [FcL3] kompleksine ait kütle spektrumu.

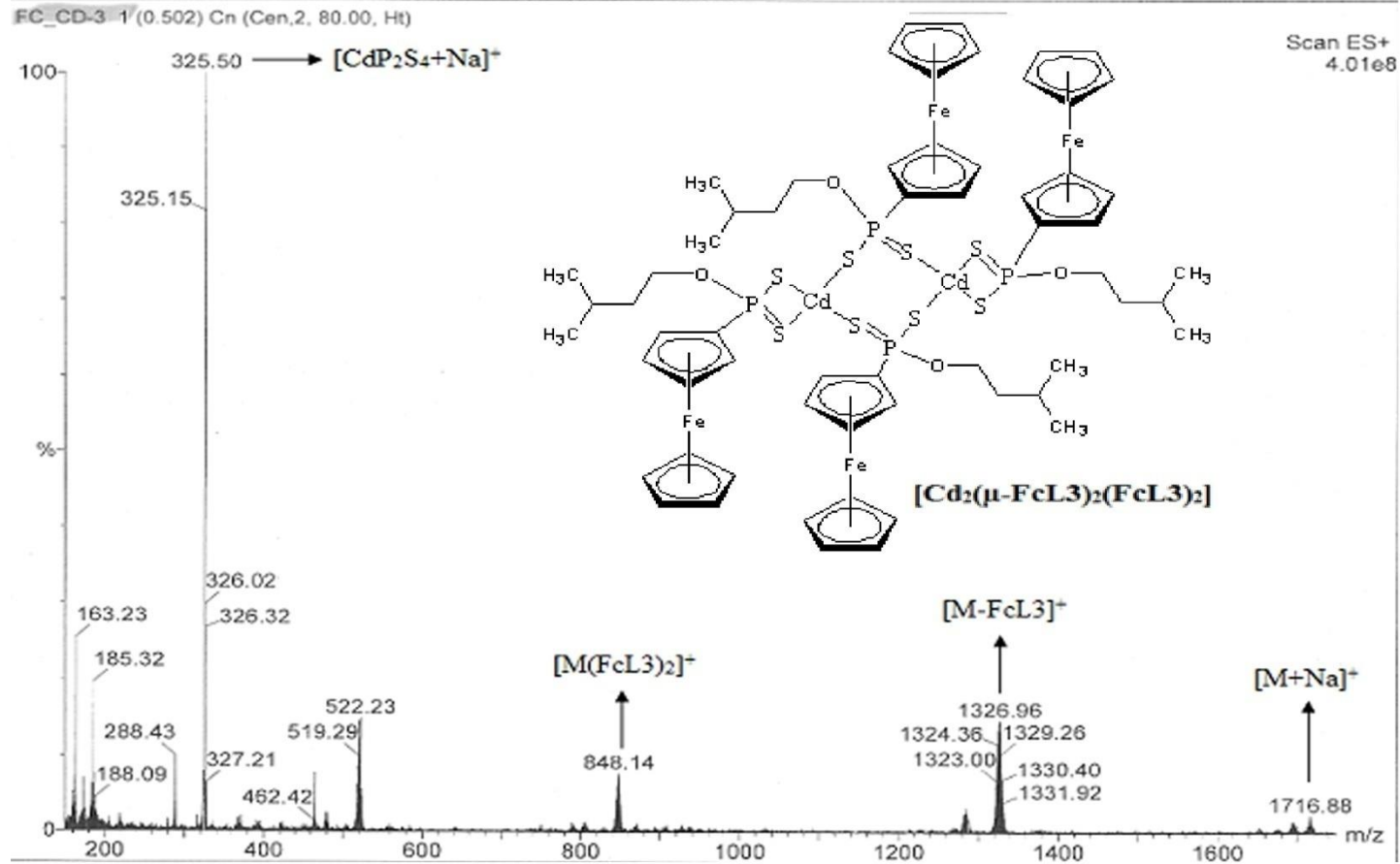




Şekil 5.52. [Ni(FcL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] kompleksine ait kütle spektrumu.

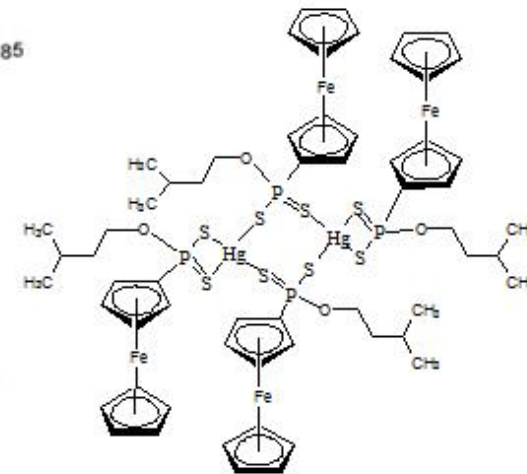
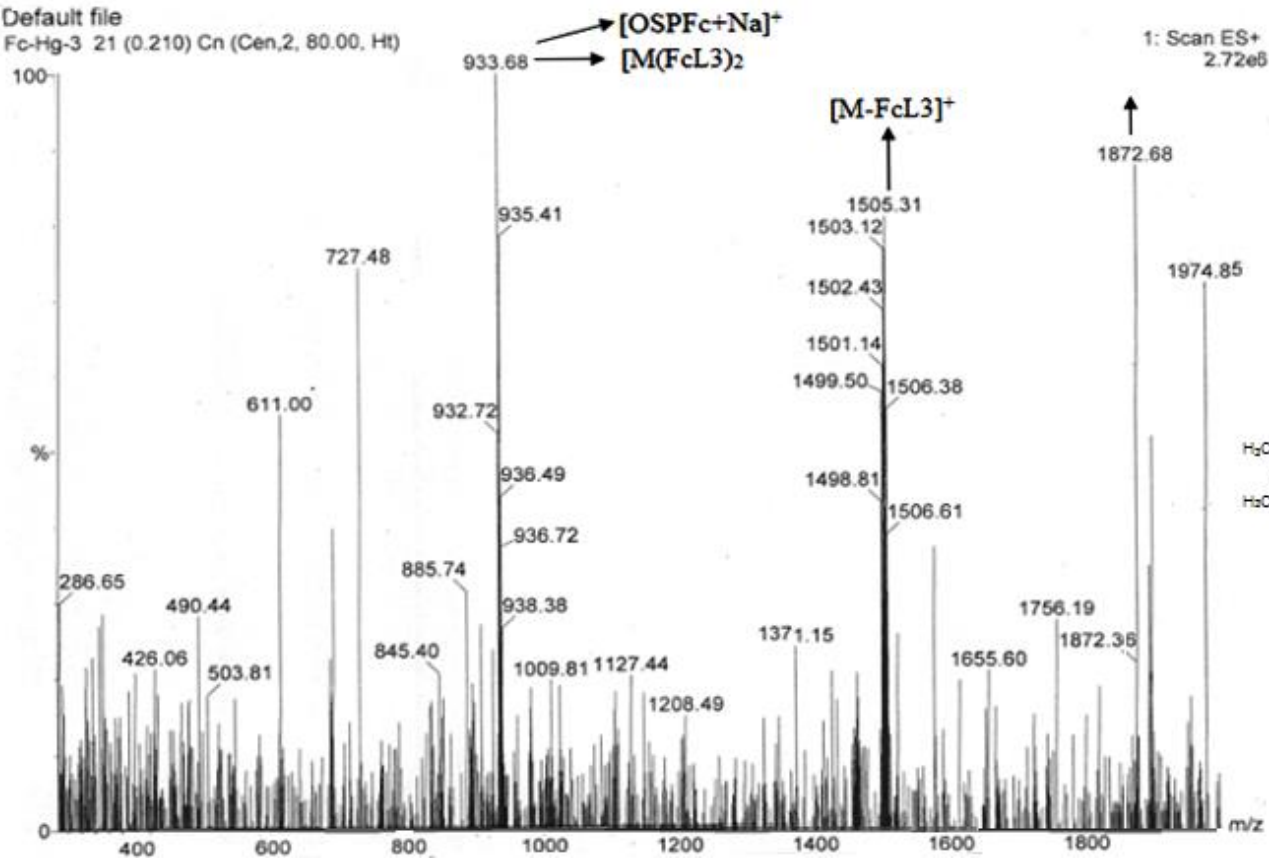


Şekil 5.53.  $[\text{Ni}(\text{FcL3})_2(\text{py})_2]$  kompleksine ait kütle spektrumu.

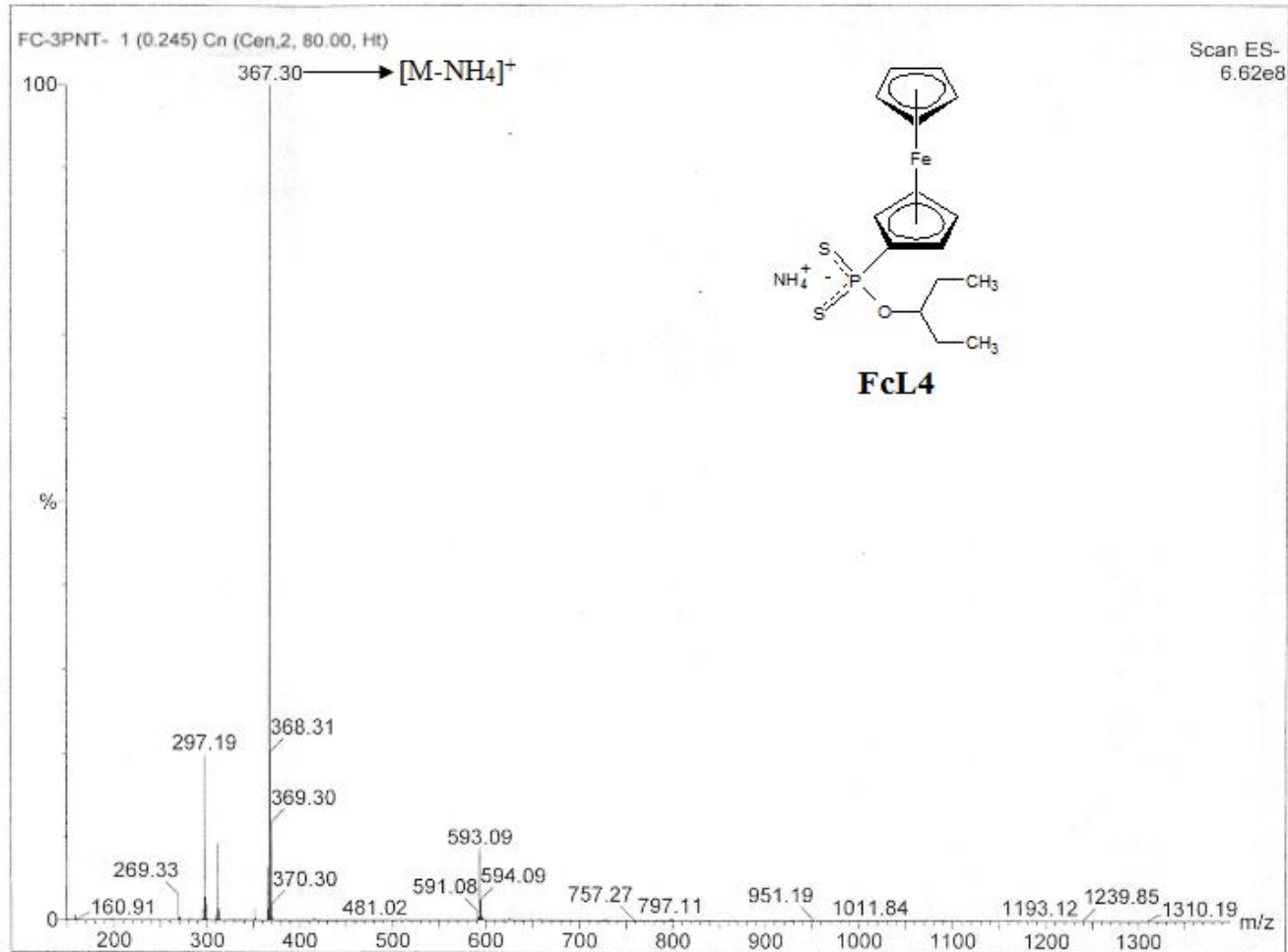


Şekil 5.54.  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL}_3)_2(\text{FcL}_3)_2]$  kompleksine ait kütle spektrumu.

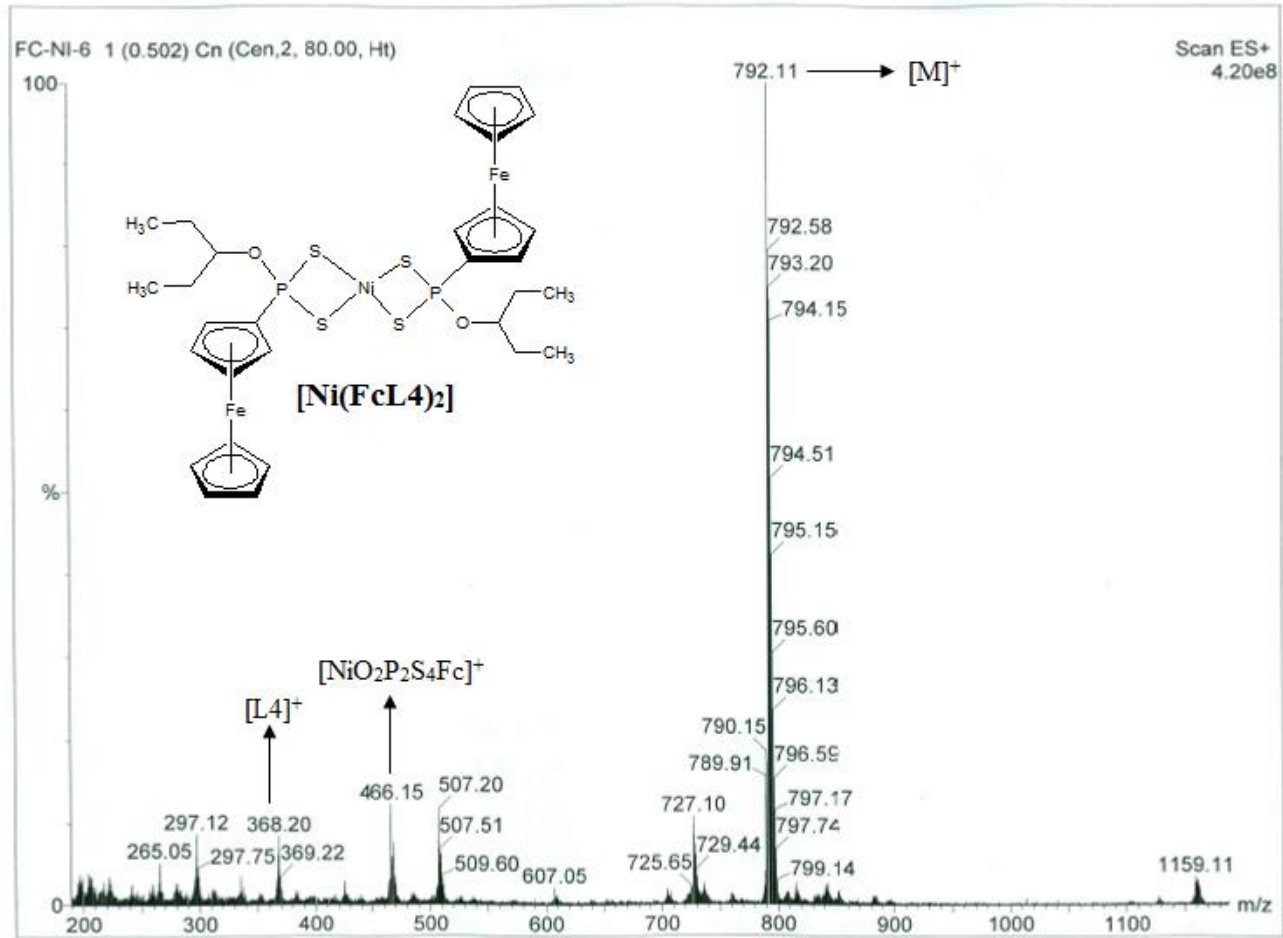
Default file  
Fc-Hg-3 21 (0.210) Cn (Cen,2, 80.00, Ht)



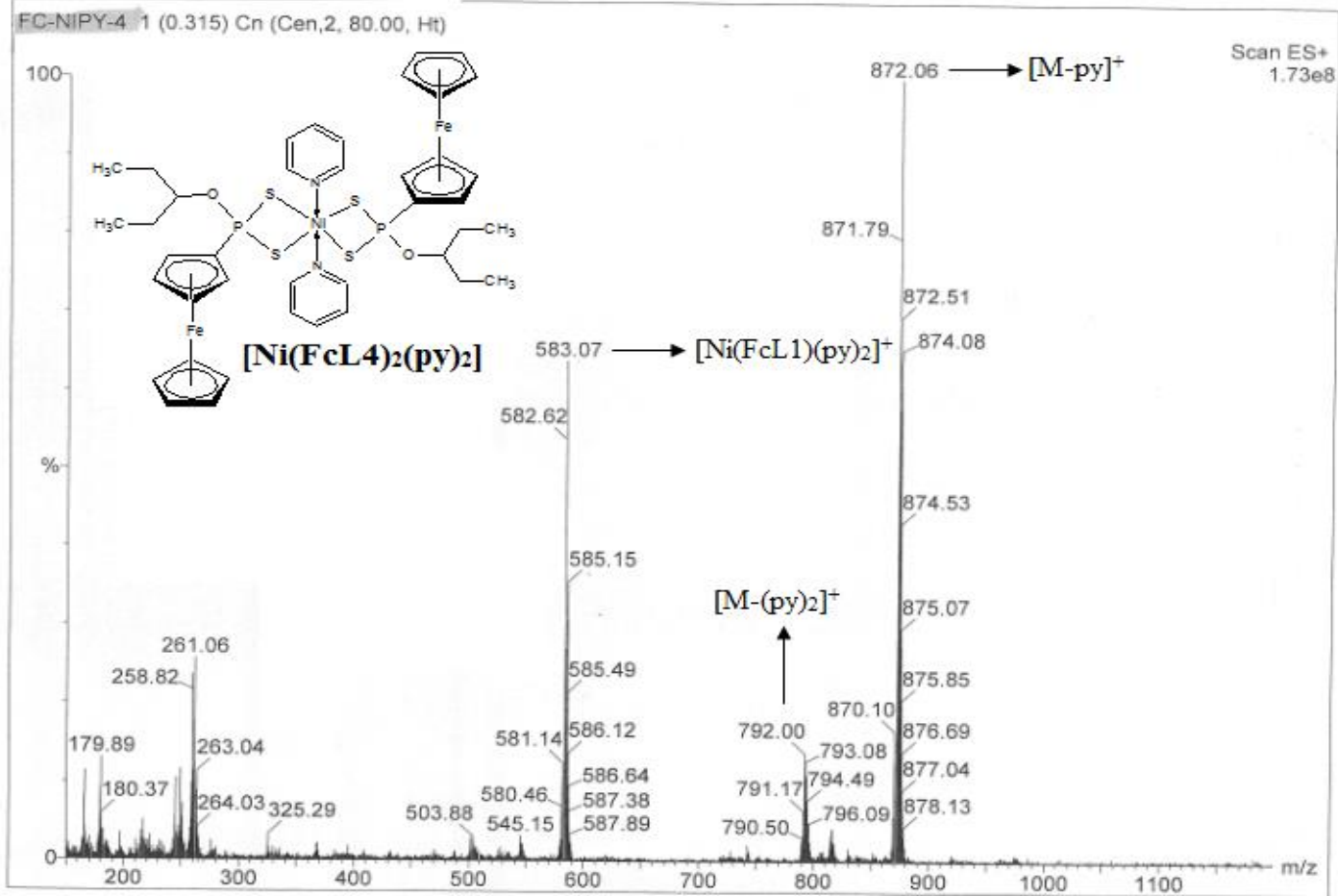
Şekil 5.55.  $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL3})_2(\text{FcL3})_2]$  kompleksine ait kütle spektrumu.



Şekil 5.56. FcL4 kompleksine ait kütle spektrumu.

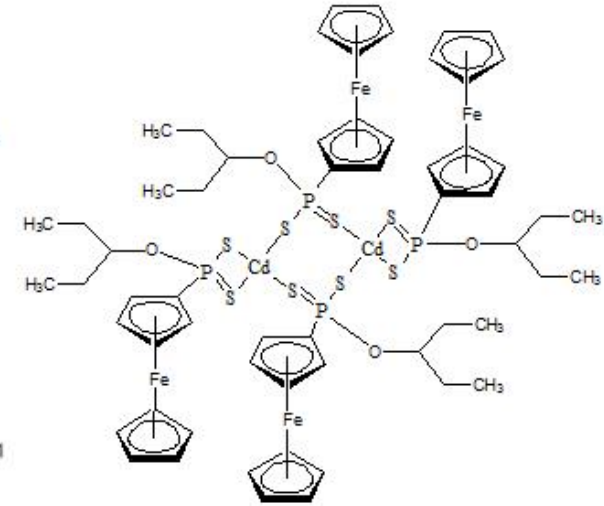
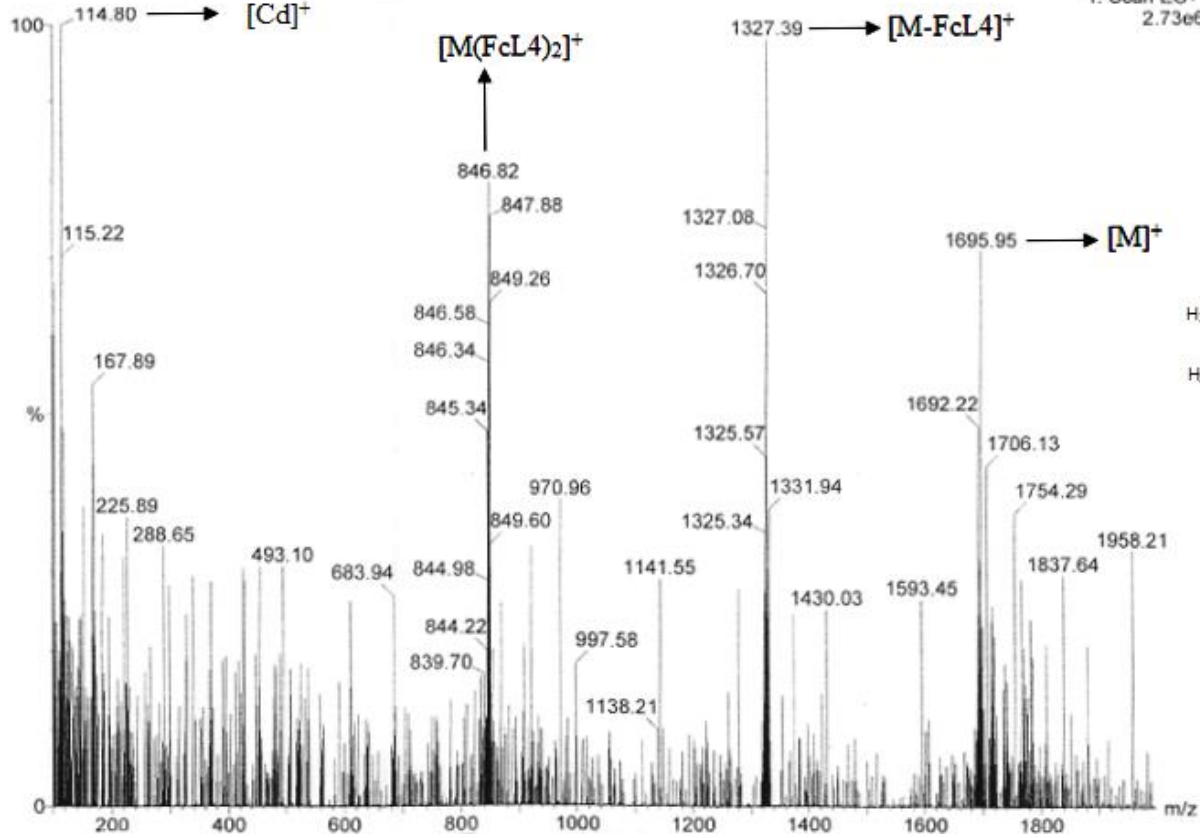


Şekil 5.57.  $[Ni(FcL4)_2]$  kompleksine ait kütle spektrumu.



Şekil 5.58. [Ni(FcL4)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] kompleksine ait kütle spektrumu.

Default file  
Fc-Cd-4 20 (0.200) Cn (Cen.2, 80.00, Ht)



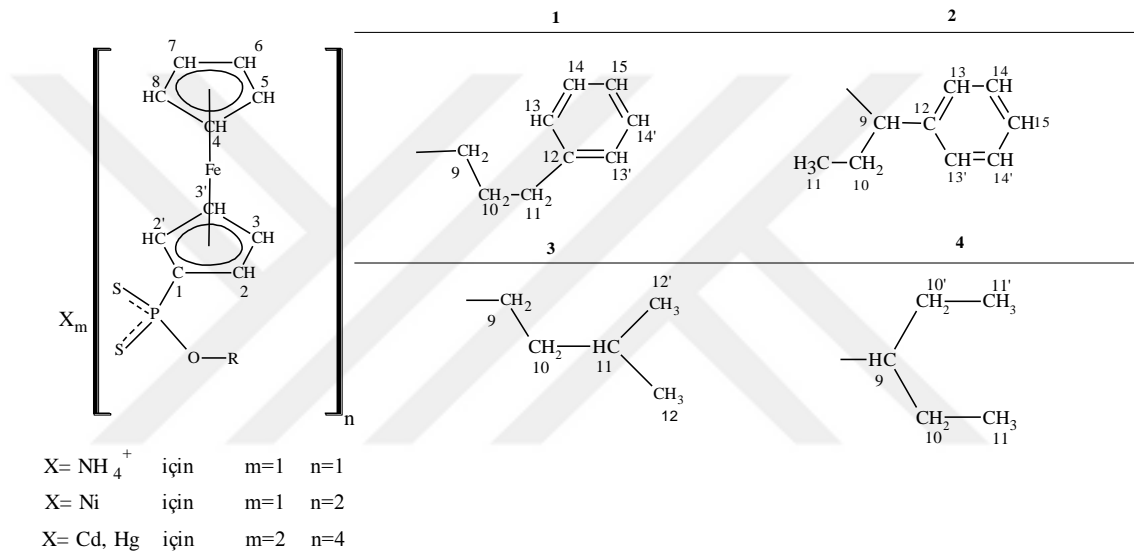
Şekil 5.59.  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL4})_2(\text{FcL4})_2]$  kompleksine ait kütle spektrumu.





### 5.1.3. FcLn Serisi NMR Spektrum Verileri

NMR spektrumları ölçümlerinde, FcLn ligandları için NMR çözücüsü olarak CD<sub>3</sub>OD kullanılmıştır. Komplekslerde ise CDCl<sub>3</sub> çözücüsü kullanılmıştır. <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>31</sup>P-NMR ölçümleri proton etkileşimsiz olarak yapılmıştır. Ligand ve komplekslerdeki ölçülen <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, ve <sup>31</sup>P-NMR değerleri, benzer yapılarla uyum içerisindedir [32] [33] [52]. NMR spektrum analizinde kullanılan bileşiklere ait sistematik numaralandırmalar Şekil 5.61’de gösterilmiştir.



Şekil 5.61. Bileşiklerin NMR spektrum analizi için numaralandırma.

FcLn serisine ait NMR verileri ise “**6.BULGULAR**” kısmında verilmiştir. Nikel piridino ditiyofosfonik asit kompleksleri paramanyetik komplekslerdir. Bu tür komplekslerin NMR yapıları çözülememektedir [53]. Benzer şekilde [Ni(FcLn)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] kompleksleri de paramanyetik oldukları için NMR spektrumları (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, ve <sup>31</sup>P-NMR) çözümlenememiştir.



FcL1'in unsbs-Fc<sub>ring</sub> ile subs-Fc<sub>ring</sub>-C3H ve -C3'H'ne ait hidrojen sinyalleri birbirleriyle örtüşmüşlerdir. Ancak bu protonlar C9H protonları ile örtüşmemişlerdir.

[Ni(FcL1)<sub>2</sub>] ve [Hg<sub>2</sub>(μ-FcL1)<sub>2</sub>(FcL1)<sub>2</sub>] komplekslerinde C11H hidrojenlerinin sinyalleri komşu protonlar tarafından üç bağ öteden yaklaşık <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 7.6 Hz değeriyle triplet olarak yarılmışlardır. FcL1 ve [Cd<sub>2</sub>(μ-FcL1)<sub>2</sub>(FcL1)<sub>2</sub>] bileşiklerinde C11 karbonuna bağlı protonlar çoklu pik olarak gözlenmiş ve δ=2.65-2.74 ppm aralığında çıkmıştır.

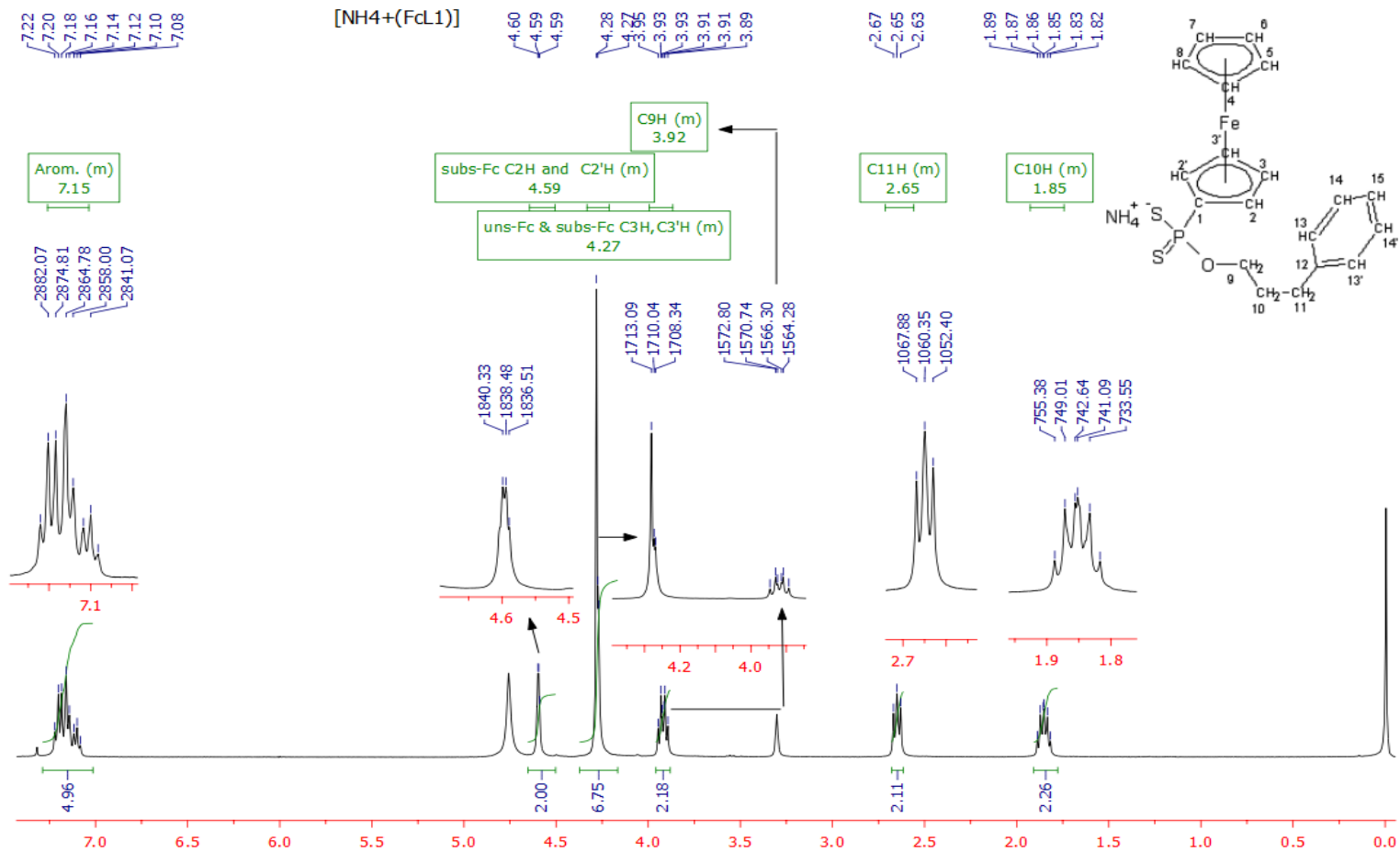
Aromatik gruba ait protonlar spektrumda kimyasal kayma değeri δ=7.15-7.27 ppm aralığında gözlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklere ait C-10H ait protonlar spektrumda çoklu pik olarak gözlenmiş ve kimyasal kayma değeri δ=1.85-2.14 ppm arasında çıkmıştır.

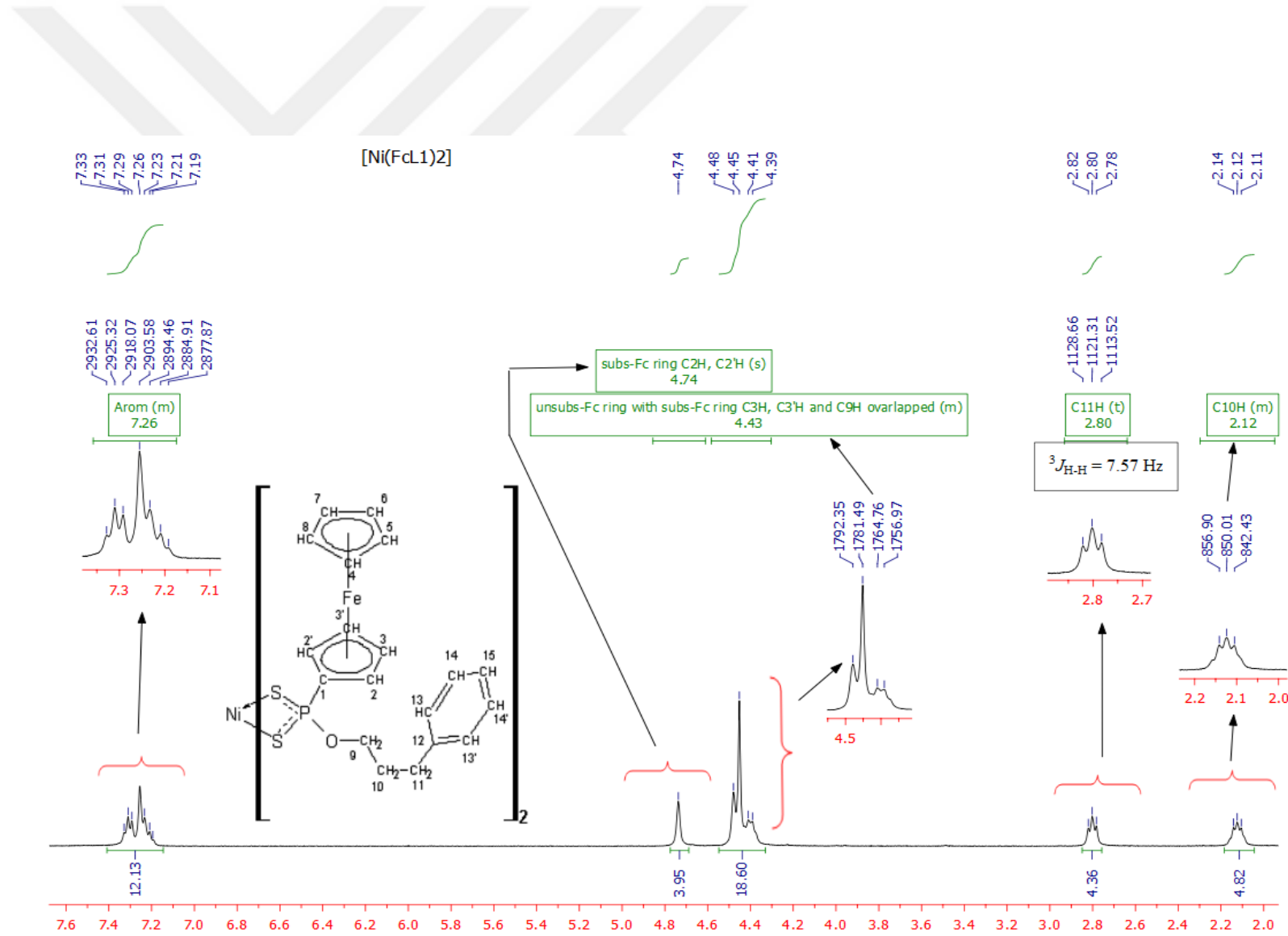
Komplekslere ait kimyasal kayma değerleri genel olarak liganda göre yüksek çıkmıştır.

**Tablo 5.5.** Sentezlenen FcL1 ve komplekslerin <sup>1</sup>H-NMR spektrum verileri (Kimyasal kayma değerleri (δ) ppm cinsinden; yarma sabitleri (J) Hz cinsinden verilmiştir).

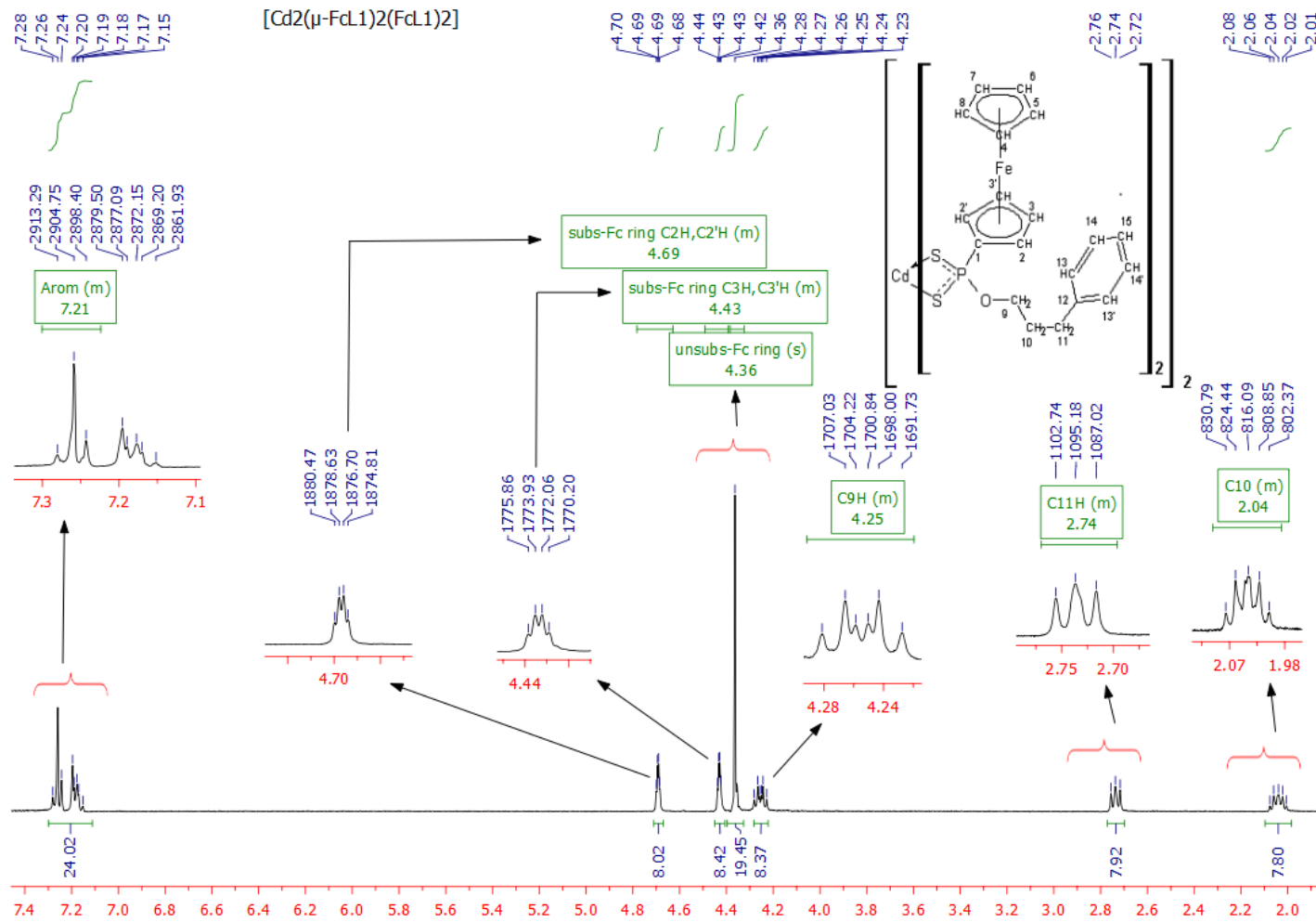
	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (FcL1)]	[Ni(FcL1) <sub>2</sub> ]	[Cd <sub>2</sub> (μ-FcL1) <sub>2</sub> (FcL1) <sub>2</sub> ]	[Hg <sub>2</sub> (μ-FcL1) <sub>2</sub> (FcL1) <sub>2</sub> ]
subs-F <sub>Cring</sub> -C2H ve -C2'H	δ= 4.59 (m, 2H)	δ= 4.74 (s, 2H)	δ= 4.69 (m, 2H)	δ= 4.69 (s, 2H)
unsbs-F <sub>Cring</sub> ile subs-F <sub>Cring</sub> - C3H ve -C3'H	δ= 4.27 (m, 7H)	δ= 4.43 (m, 9H) çakışık	δ= 4.36 (s, 5H)	δ= 4.41 (m, 9H) çakışık
			δ= 4.43 (m, 2H)	
C9-H	δ= 3.92 (m, 2H)		δ= 4.25 (m, 2H)	
-C10-H	δ= 1.85 (m, 2H)	δ= 2.12 (m, 2H)	δ= 2.04 (m, 2H)	δ= 2.14 (m, 2H)
C-11-H	δ= 2.65 (m, 2H)	δ= 2.80 (t, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.57)	δ= 2.74 (m, 2H)	δ= 2.82 (t, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.66)
-C12H	-	-	-	-
Ar-CH	δ= 7.15 (m,5H)	δ= 7.26 (m, 5H)	δ= 7.21 (m,5H)	δ= 7.27 (m, 5H)



Şekil 5.63. FcL1 <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

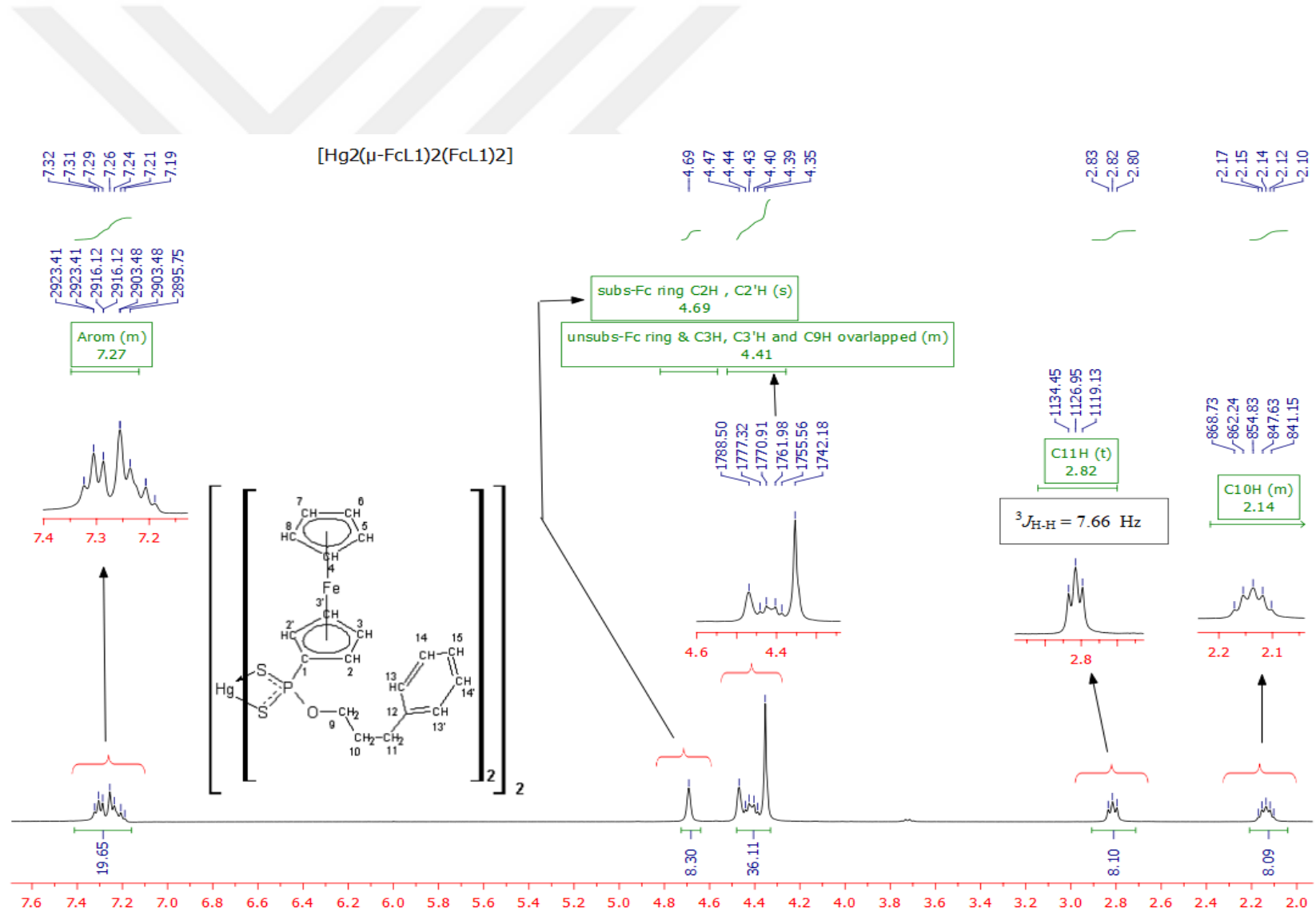


Şekil 5.64.  $[\text{Ni}(\text{FcL1})_2]$   $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



Şekil 5.65.  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL1})_2(\text{FcL1})_2]$   $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

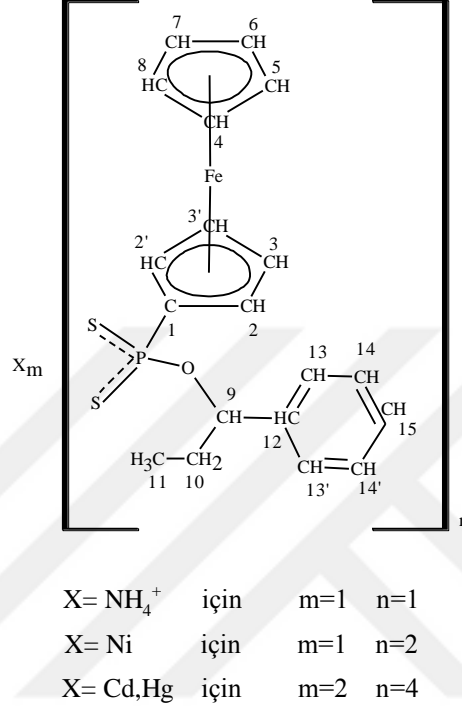




Şekil 5.66.  $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL1})_2(\text{FcL1})_2]$   $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

### 5.1.5. FcL2 Serisi <sup>1</sup>H-NMR Spektrum Verileri

FcL2 serisine ait sistematik <sup>1</sup>H-NMR numaralandırması şekil 5.67’de verilmiştir.



Şekil 5.67. FcL2 serisinin sistematik <sup>1</sup>H-NMR numaralandırması.

Sentezlenen bileşiklere ait <sup>1</sup>H-NMR spektrum verileri Tablo 5.6’da, tüm bileşiklere ait spektrum şekilleri Şekil 5.68, 5.69, 5.70 ve Şekil 5.71’de verilmiştir.

[Ni(FcL2)<sub>2</sub>] kompleksi hariç subs-Fc<sub>ring</sub>-C2H ve -C2’H ait protonları bileşiklerde ayrı yerlerde rezonans olmuştur (Kimyasal kayma değerleri δ= 4.42-4.76 ppm aralığında değişmektedir). Ayrıca FcL2 hariç, komplekslerde subs-Fc<sub>ring</sub>-C3H ve -C3’H’ne ait proton sinyalleri unsbs-Fc<sub>ring</sub> ile örtüşmeden tek yerde rezonans olmuştur. Hidrojen alan integralleri bu öngörüğü doğrulamaktadır. FcL2 hariç komplekslerin tümünde, subs-Fc<sub>ring</sub>-C3H ve -C3’H’ne ait proton sinyalleri spektrumda unsbs-Fc<sub>ring</sub> ait proton sinyallerinin solunda yer almıştır.

Bileşiklerin tümünde C10H’e ait protonlar spektrumda enantiyotopik proton olarak çıkmıştır ve kimyasal kayma değerleri 1.86-2.13 ppm aralığında değişmektedir. Bu protonlar FcL2 ve [Ni(FcL2)<sub>2</sub>] spektrumlarında birbirine yakın pikler çoklu olarak

çıkarken  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL2})_2(\text{FcL2})_2]$  ve  $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL2})_2(\text{FcL2})_2]$  komplekslerinde bu protonlar birbirinden fark edilir şekilde ayrılarak rezonans olmuşlardır.

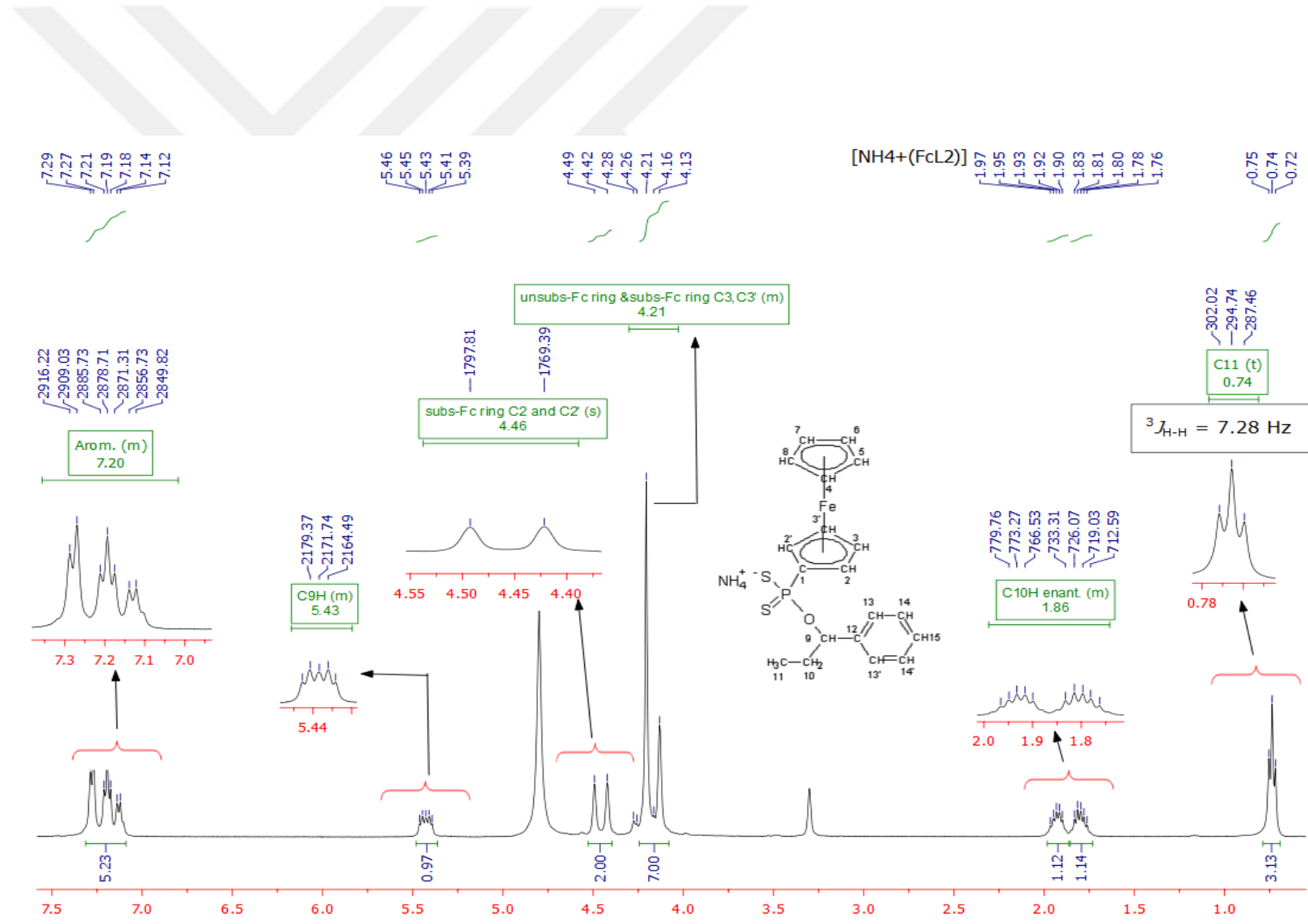
C11 numaralı protonların sinyalleri tüm komplekslerde komşu protonlar tarafından üç bağ öteden üçe yarılarak eşleşme enerjisi yaklaşık  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2\text{Hz} - 7.4\text{ Hz}$  arasında değişmektedir.

Bileşiklerin tümünde C9H'e ait protonlar tüm bileşiklerde çoklu pik olarak çıkmıştır. C9H'e ait protonların kimyasal kayma değerleri 5.43-5.88 ppm arasında gözlenmektedir. Aromatik protonlar için kimyasal kayma değerleri 7.20-7.39 ppm arasına değişmektedir.

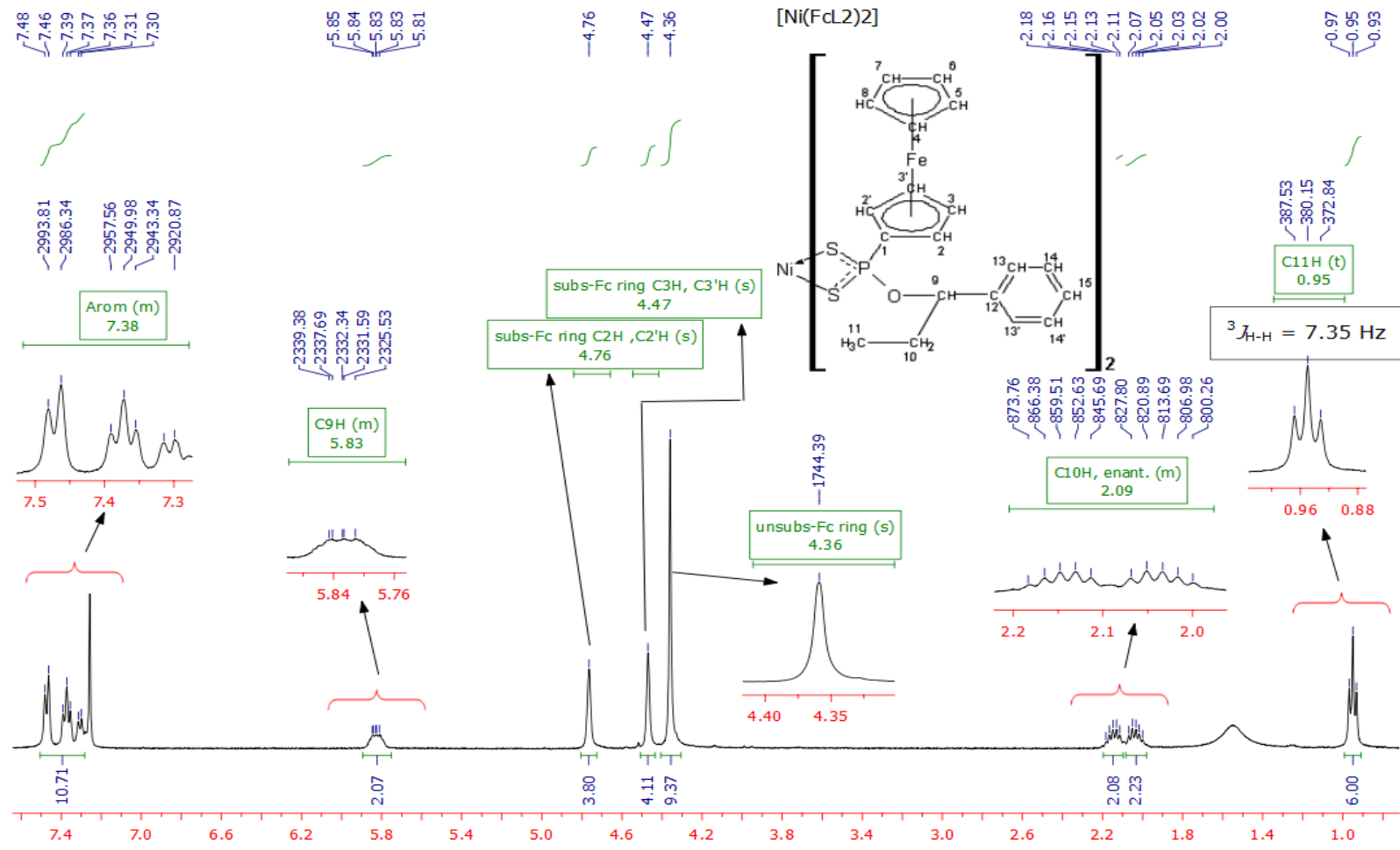
FcL1 serisinde olduğu gibi sentezlenen tüm bileşiklerde liganda ait kimyasal kayma değerleri komplekslerden biraz daha yüksek alanda çıkmıştır.

**Tablo 5.6.** Sentezlenen FcL2 ve komplekslerin <sup>1</sup>H-NMR spektrum verileri (Kimyasal kayma değerleri (δ) ppm cinsinden; yarma sabitleri (J) Hz cinsinden verilmiştir).

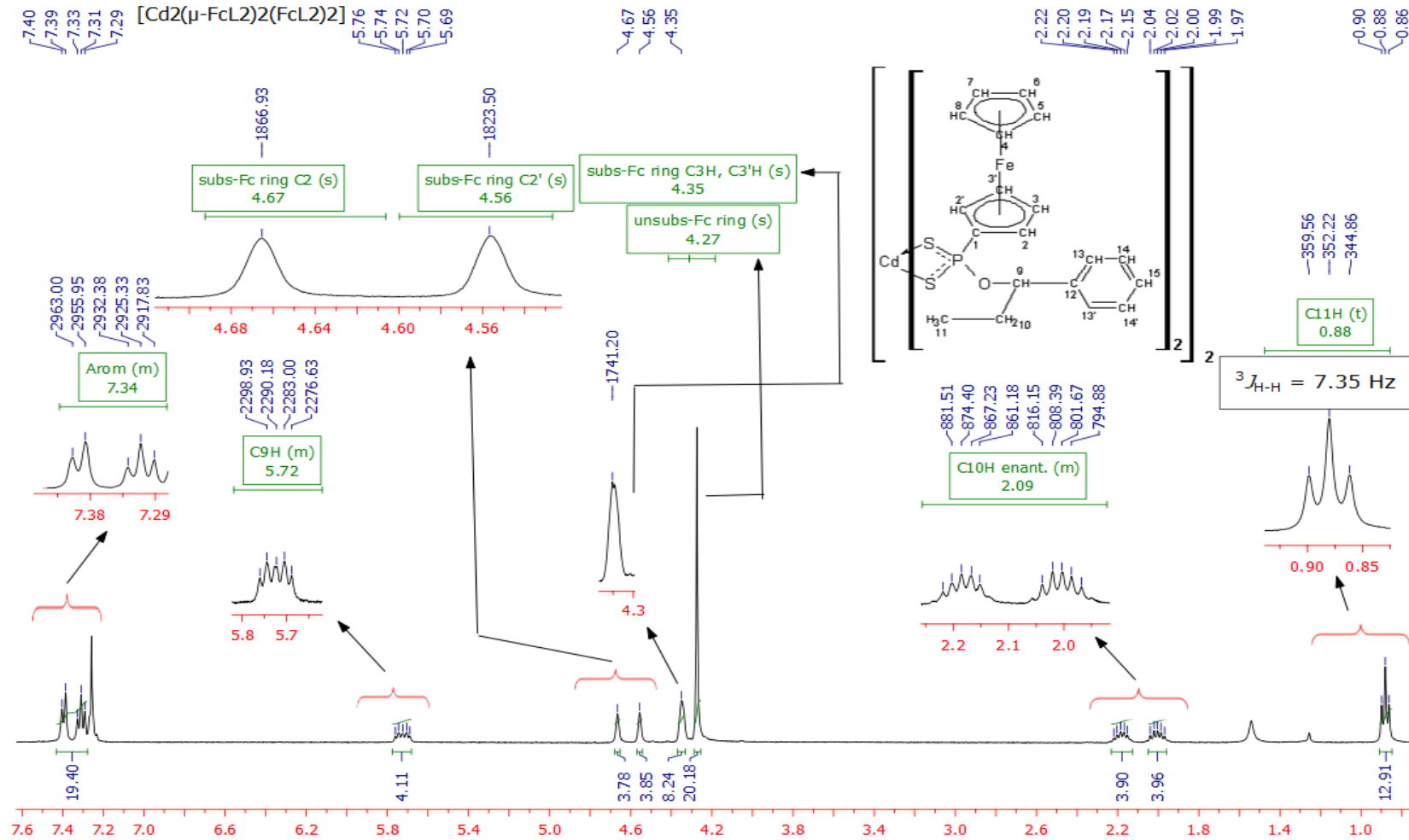
	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (FcL2)]		[Ni(FcL2) <sub>2</sub> ]		[Cd <sub>2</sub> (μ-FcL2) <sub>2</sub> (FcL2) <sub>2</sub> ]		[Hg <sub>2</sub> (μ-FcL2) <sub>2</sub> (FcL2) <sub>2</sub> ]	
<b>subs-Fc<sub>ring</sub>-C2H ve -C2'H</b>	δ= 4.49 (s, 1H)	δ= 4.42 (s, 1H)	δ= 4.76 (s, 2H)		δ= 4.67 (s, 1H)	δ= 4.56 (s, 1H)	δ= 4.65 (s, 1H)	δ= 4.61 (s, 1H)
<b>unsbs-Fc<sub>ring</sub> ile subs-Fc<sub>ring</sub>-C3H ve -C3'H</b>	δ= 4.21 (m, 7H)		δ= 4.36 (s, 5H)	δ= 4.47 (s, 2H)	δ= 4.27 (s, 5H)	δ= 4.35 (s, 2H)	δ= 4.28 (s, 5H)	δ= 4.43 (s, 2H)
<b>C9-H</b>	δ= 5.43 (m, 1H)		δ= 5.83 (m, 1H)		δ= 5.72 (m, 1H)		δ= 5.88 (m, 1H)	
<b>-C10-H</b>	δ= 1.86 (m, 2H) enantiyotopik proton		δ= 2.09 (m, 2H) enantiyotopik proton		δ= 2.09 (m, 2H) enantiyotopik proton		δ= 2.13 (m, 2H) enantiyotopik proton	
<b>C-11-H</b>	δ= 0.74 (t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.28 )		δ= 0.95 (t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.35 )		δ= 0.88 (t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.35 )		δ= 0.97 (t, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.38 )	
<b>-C12H</b>	-		-		-		-	
<b>Ar-CH</b>	δ= 7.20 (m, 5H)		δ= 7.38 (m, 5H)		δ= 7.34 (m, 5H)		δ= 7.39 (m, 5H)	



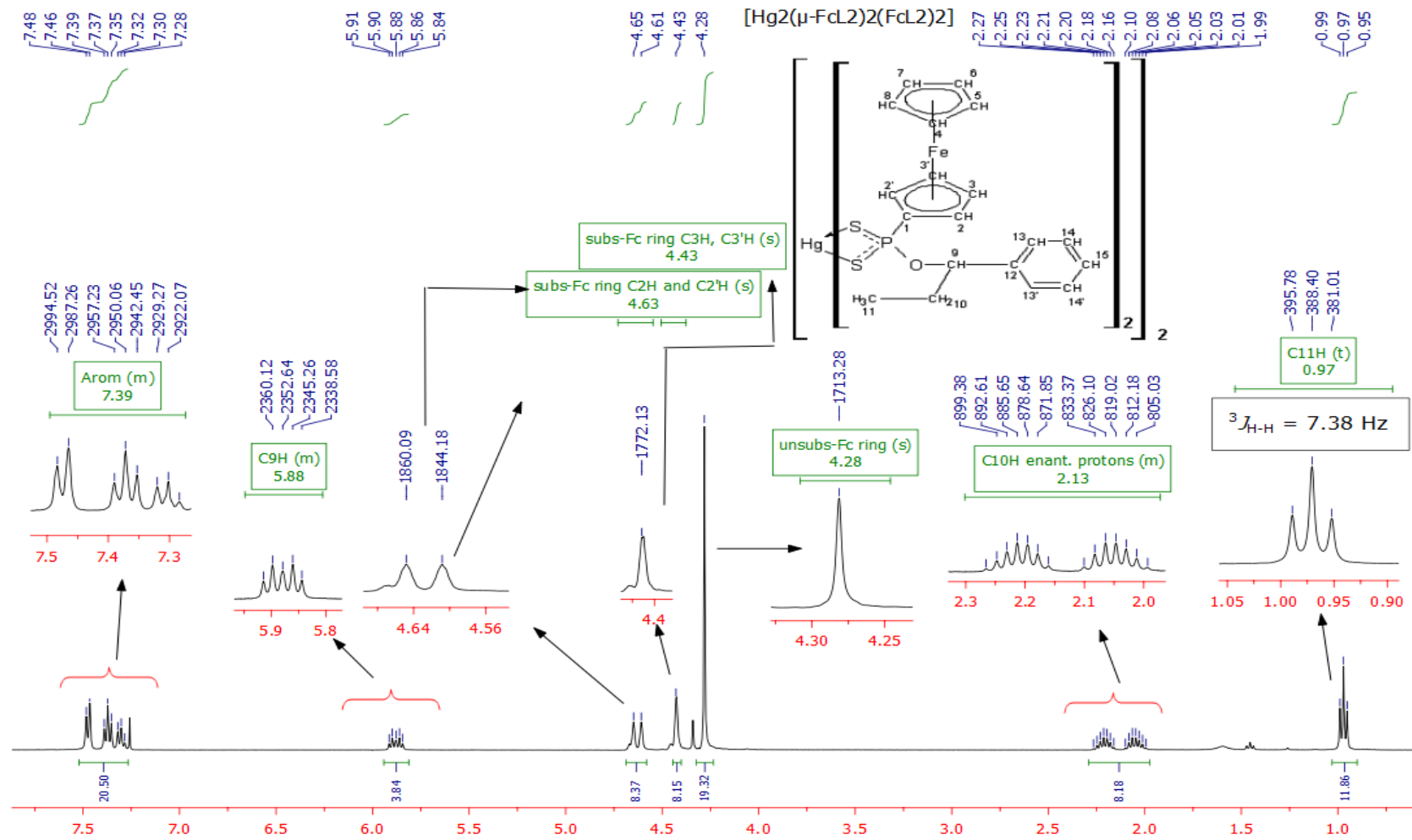
Şekil 5.68. FcL2 <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



Şekil 5.69. [Ni(FcL2)<sub>2</sub>] <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



Şekil 5.70.  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL2})_2(\text{FcL2})_2]$   $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

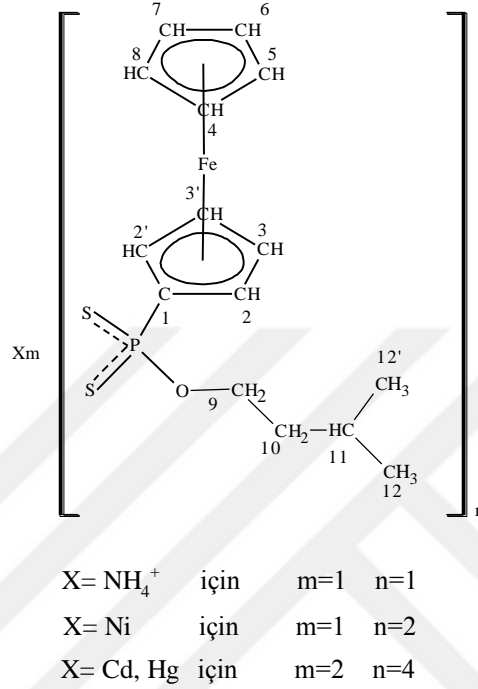


Şekil 5.71. [Hg<sub>2</sub>(μ-FcL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(FcL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] <sup>1</sup>H -NMR spektrumu.



### 5.1.6. FcL3 Serisi <sup>1</sup>H-NMR Spektrum Verileri

FcL3 serisine ait sistematik <sup>1</sup>H-NMR numaralandırması Şekil 5.72’de verilmiştir.



Şekil 5.72. FcL3 serisinin sistematik <sup>1</sup>H-NMR numaralandırması.

Sentezlenen bileşiklere ait <sup>1</sup>H-NMR spektrum verileri Tablo 5.7’de verilmiştir. Bileşiklere ait şekiller Şekil 5.73-5.76’da verilmiştir.

Subs-Fc<sub>ring</sub>-C<sub>2</sub>H ve -C<sub>2</sub>H ait protonlar FcL3 serisinde, δ= 4.57-4.72 ppm aralığında kimyasal kayma değerine sahiptir. [Cd<sub>2</sub>(μ-FcL3)<sub>2</sub>(FcL2)<sub>2</sub>] kompleksi hariç tüm bileşiklerde bu protonlar çoklu olarak gözlenmiş, [Cd<sub>2</sub>(μ-FcL3)<sub>2</sub>(FcL2)<sub>2</sub>] kompleksinde ise tekli pik olarak gözlemlenmiştir.

FcL3 ve [Ni(FcL3)<sub>2</sub>] bileşiklerinde unsbs-Fc<sub>ring</sub> ve subs-Fc<sub>ring</sub>-C<sub>3</sub>H ve -C<sub>3</sub>H’ine ait protonlar bitişik çıkmıştır. Hidrojen alan integralleri bunu doğrulamaktadır. Bu protonlar [Cd<sub>2</sub>(μ-FcL3)<sub>2</sub>(FcL3)<sub>2</sub>] kompleksinde unsbs-Fc<sub>ring</sub> δ= 4.35 ve subs-Fc<sub>ring</sub>-C<sub>3</sub>H ve -C<sub>3</sub>H δ= 4.42 ppm’de rezonans olurken, [Hg<sub>2</sub>(μ-FcL3)<sub>2</sub>(FcL3)<sub>2</sub>] kompleksinde unsbs-Fc<sub>ring</sub> bağlı protonlar δ=4.32 ppm’de, subs-Fc<sub>ring</sub>-C<sub>3</sub>H ve-

C3'H'ine ait protonlar C10H protonuyla  $\delta = 4.43$  ppm'de bitişik çıkmıştır. Hidrojen alan integrali bu öngörüğü doğrulamaktadır.

C10 numaralı karbona bağlı hidrojenler yukarıda belirtildiği üzere  $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL3})_2(\text{FcL3})_2]$  hariç diğer bileşiklerde çoklu pik gözlenmiştir.

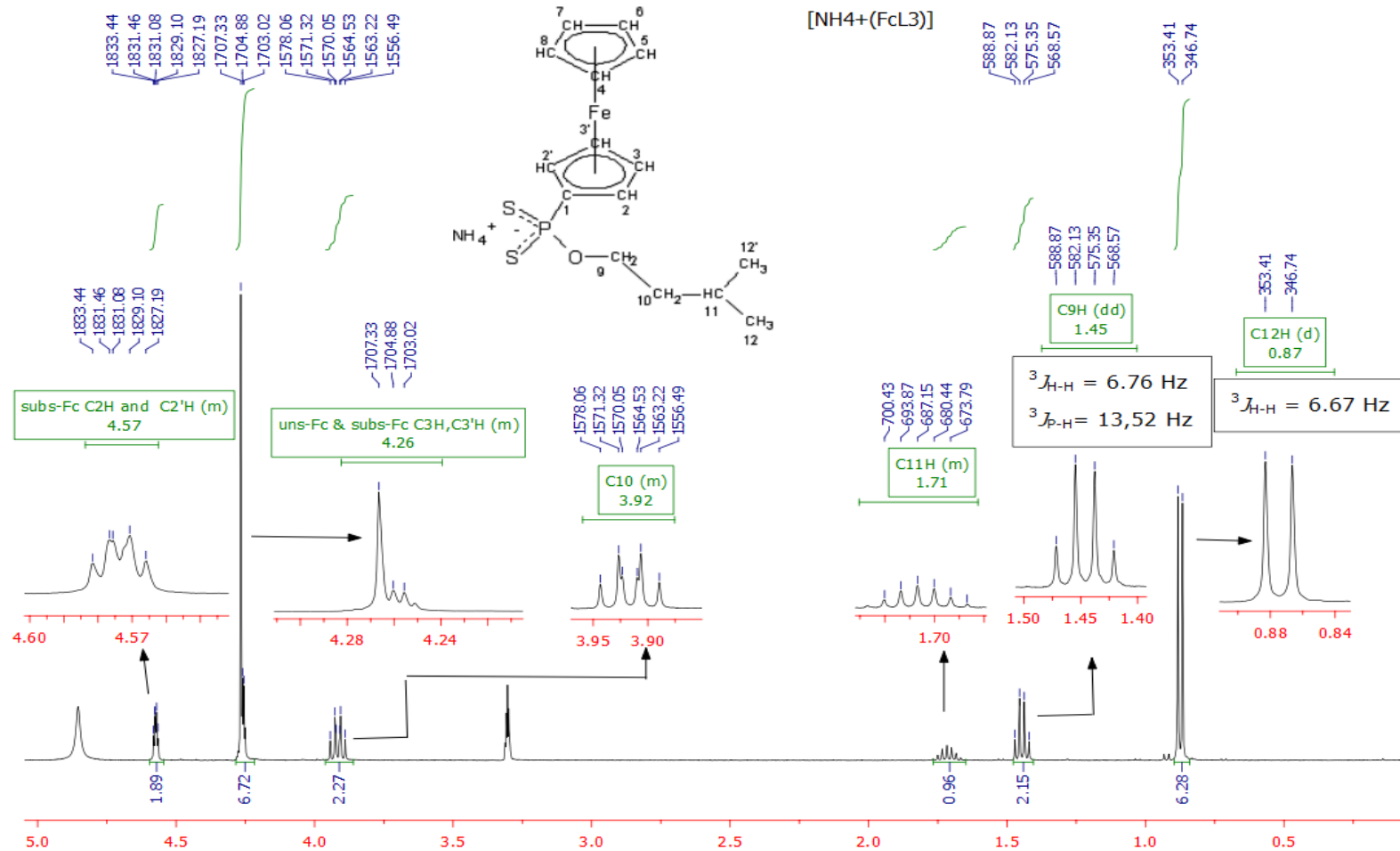
C9H'ine ait protonlar tüm bileşiklerde hem komşu protonlar tarafından üç bağ öteden ikiye hemde fosfor atomu tarafından yine üç bağ öteden ikiye yarılarak ikilinin ikilisi şeklinde yarılmıştır. Bu protona ait sinyaller komşu protonlar tarafından üç bağ öteden  ${}^3J_{\text{H-H}} = 6.40\text{-}6.76\text{ Hz}$  arasında fosfor atomu tarafından üç bağ öteden  ${}^3J_{\text{P-H}} = 12.97\text{-}13.52$  Hz arasında değişmektedir.

C12 numaralı karbon atomuna ait protonlar tüm bileşiklerde komşu protonlar tarafından üç bağ öteden ikiye yarılarak ortalama  ${}^3J_{\text{H-H}} = 6.60$  Hz yarılarak  $\sim\delta = 1.0$  ppm civarında çıkmıştır.

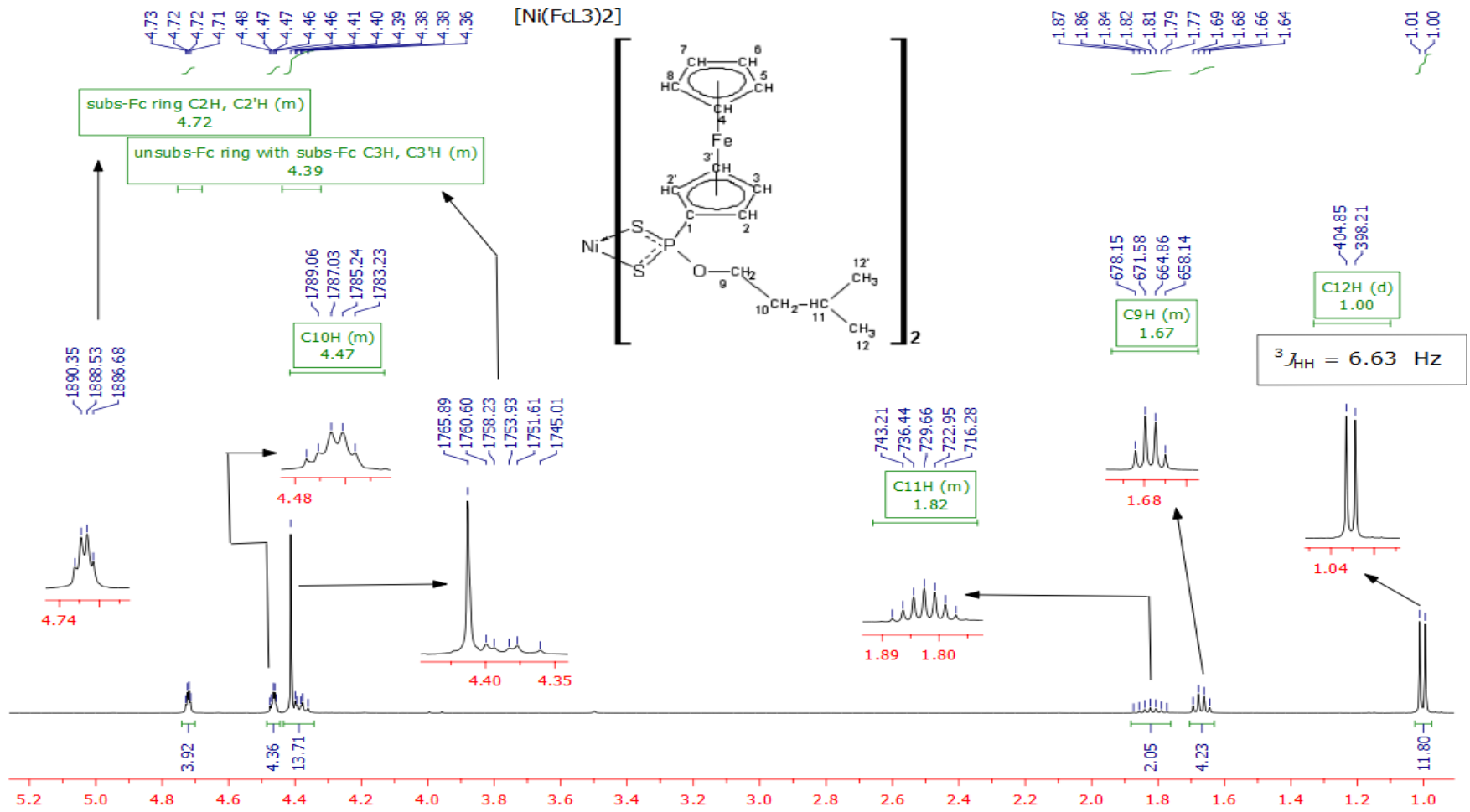
C11H'ine ait protonu bileşiklerde 1.71-1.85 ppm aralığında çoklu pik olarak gözlenmiştir.

**Tablo 5.7.** Sentezlenen FcL3 ve komplekslerin <sup>1</sup>H-NMR spektrum verileri (Kimyasal kayma değerleri (δ) ppm cinsinden; yarma sabitleri (J) Hz cinsinden verilmiştir).

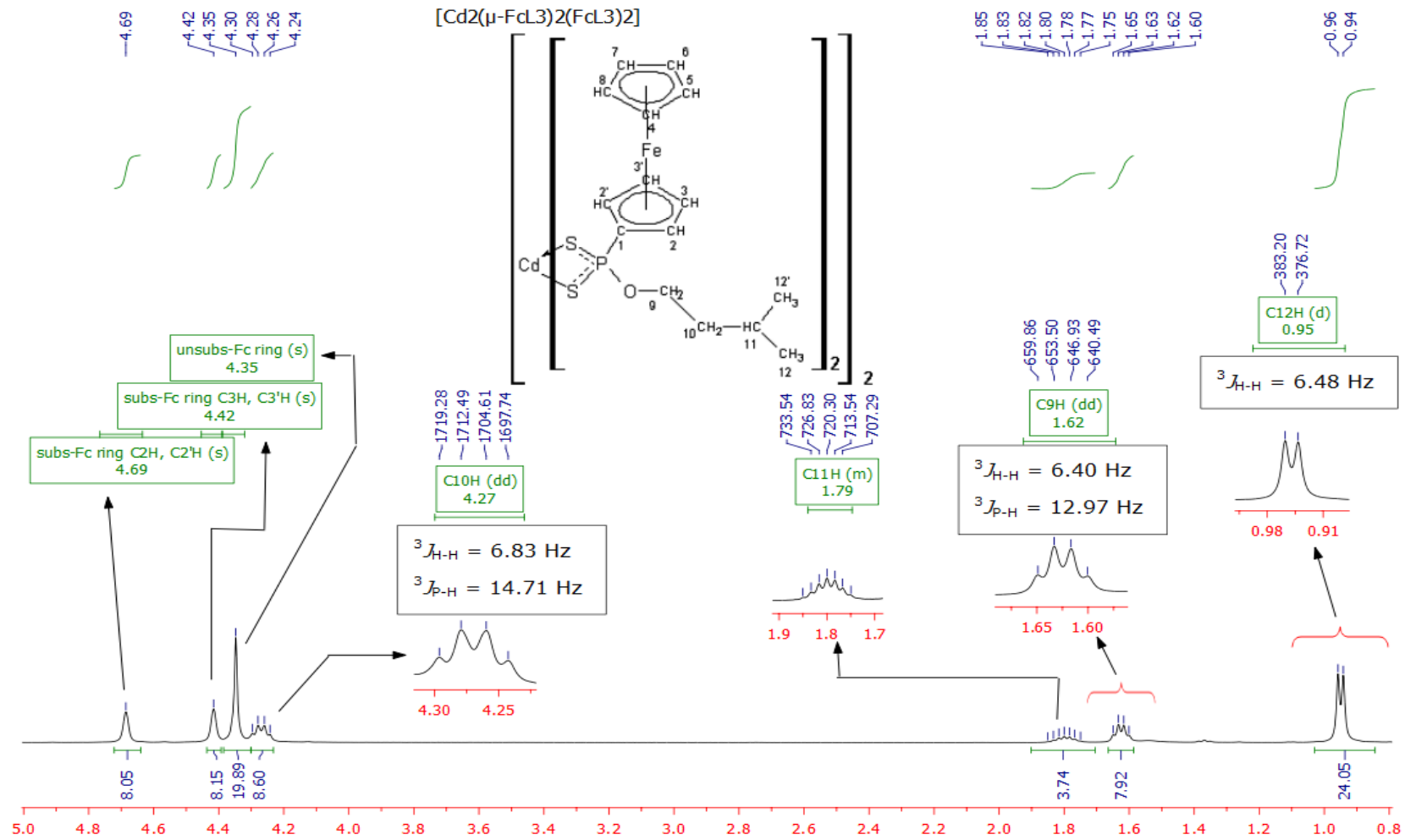
	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (FcL3)]	[Ni(FcL3) <sub>2</sub> ]	[Cd <sub>2</sub> (μ-FcL3) <sub>2</sub> (FcL2) <sub>2</sub> ]		[Hg <sub>2</sub> (μ-FcL3) <sub>2</sub> (FcL3) <sub>2</sub> ]	
<b>subs-Fc<sub>ring</sub> -C2H ve -C2'H</b>	δ= 4.57 (m,2H)	δ= 4.72 (m, 2H)	δ= 4.69 (s, 2H)		δ= 4.66 (m, 2H)	
<b>unsbs-Fc<sub>ring</sub> ile subs-Fc<sub>ring</sub>- C3H ve -C3'H</b>	δ= 4.26 (m, 7H)	δ= 4.39 (m, 7H)	δ= 4.35 (s, 5H)	δ= 4.42 (s, 2H)	δ= 4.32 (s, 5H)	δ= 4.43 (m, 2H, C10H ile bitişik)
<b>C9-H</b>	δ= 1.45 (dd, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.76 <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 13.52)	δ= 1.67 (dd, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.65 <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 13.37)	δ= 1.62 (dd, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.40 <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 12.97)		δ= 1.70 (dd, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.66 <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 13.00)	
<b>-C10-H</b>	δ= 3.92 (m,2H)	δ= 4.47 (m,2H)	δ= 1.62 (dd, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.83 <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 14.71)		δ= 4.43 (m, 2H C3,C3' ile bitişik)	
<b>C-11-H</b>	δ= 1.71 (m, 1H)	δ= 1.82 (m, 1H)	δ= 1.79 (m, 1H)		δ= 1.85 (m, 1H)	
<b>-C12H</b>	δ= 0.87 (d, 6H <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.67)	δ= 1.00 (d, 6H <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.63)	δ= 0.95 (d, 6H <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.48)		δ= 1.00 (d, 6H <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.63)	



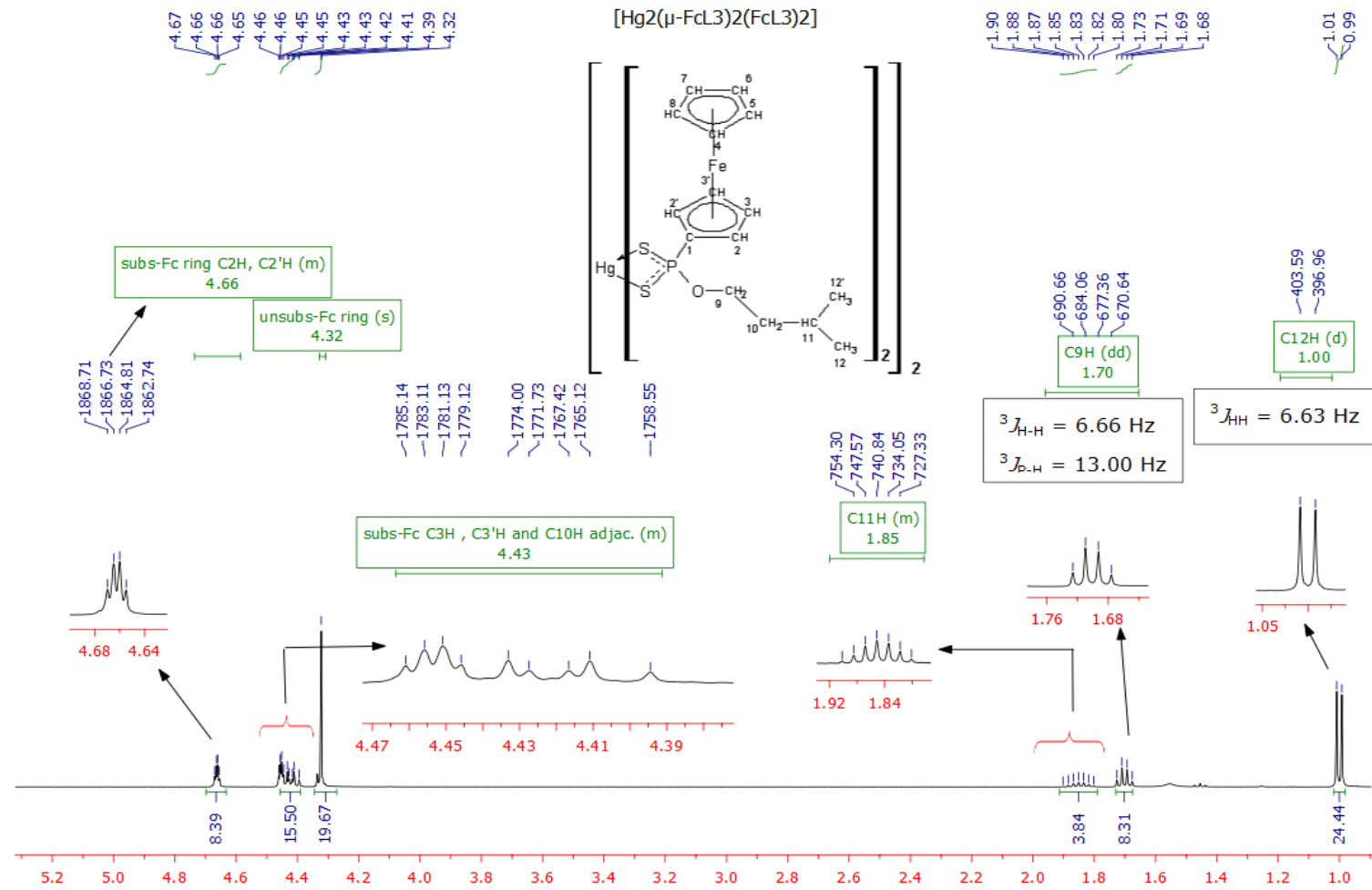
Şekil 5.73. FcL3 <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



Şekil 5.74. [Ni(FcL3)<sub>2</sub>] <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



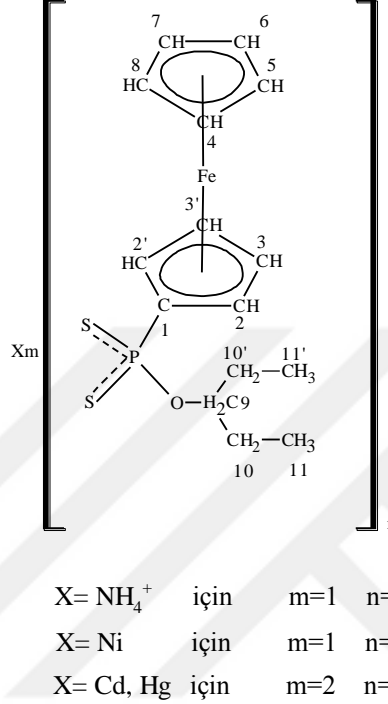
Şekil 5.75. [Cd<sub>2</sub>(μ-FcL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(FcL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] <sup>1</sup>H -NMR spektrumu.



Şekil 5.76.  $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL3})_2(\text{FcL3})_2]$   $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

### 5.1.7. FcL4 Serisi <sup>1</sup>H-NMR Spektrum Verileri

FcL4 serisine ait sistematik <sup>1</sup>H-NMR numaralandırması şekil 5.77’de verilmiştir.



**Şekil 5.77.** FcL4 serisinin sistematik <sup>1</sup>H-NMR numaralandırması.

Sentezlenen bileşiklere ait <sup>1</sup>H-NMR spektrum verileri Tablo 5.8’de, bileşiklere ait spektrum sonuçları Şekil 5.78-5.81’de verilmiştir.

Subs-Fc<sub>ring</sub>-C<sub>2</sub>H ve -C<sub>2</sub>'H ait protonları bileşiklerinde δ= 4.43-4.75 ppm aralığında çıkmıştır. [Ni(FcL4)<sub>2</sub>] ve [Cd<sub>2</sub>(μ-FcL4)<sub>2</sub>(FcL4)<sub>2</sub>] bileşiklerinde bu protona ait bileşikler tekli olarak gözlenirken, [FcL4] ve [Hg<sub>2</sub>(μ-FcL4)<sub>2</sub>(FcL4)<sub>2</sub>] bileşiklerinde çoklu pik olarak gözlenmiştir.

[Hg<sub>2</sub>(μ-FcL4)<sub>2</sub>(FcL4)<sub>2</sub>] hariç diğer bileşiklerde unsub-Fc<sub>ring</sub> ile subs-Fc<sub>ring</sub>-C<sub>3</sub>H ve -C<sub>3</sub>'H'ne ait protonlar bitişik çıkmıştır. Hidrojen alan integralleri bunu doğrulamaktadır. [Hg<sub>2</sub>(μ-FcL4)<sub>2</sub>(FcL4)<sub>2</sub>] kompleksinde ise unsub-Fc<sub>ring</sub> ve subs-Fc<sub>ring</sub>-C<sub>3</sub>H ve -C<sub>3</sub>'H 'ine bağlı protonların sinyalleri ayrı ayrı çıkmıştır.



C11 numaralı karbon atomuna ait protonlar komşu protonlar tarafından üç bağ öteden yarılarak  ${}^3J_{\text{H-H}} = 7.00-7.48$  Hz aralığında yarılarak triplet olarak çıkmıştır.

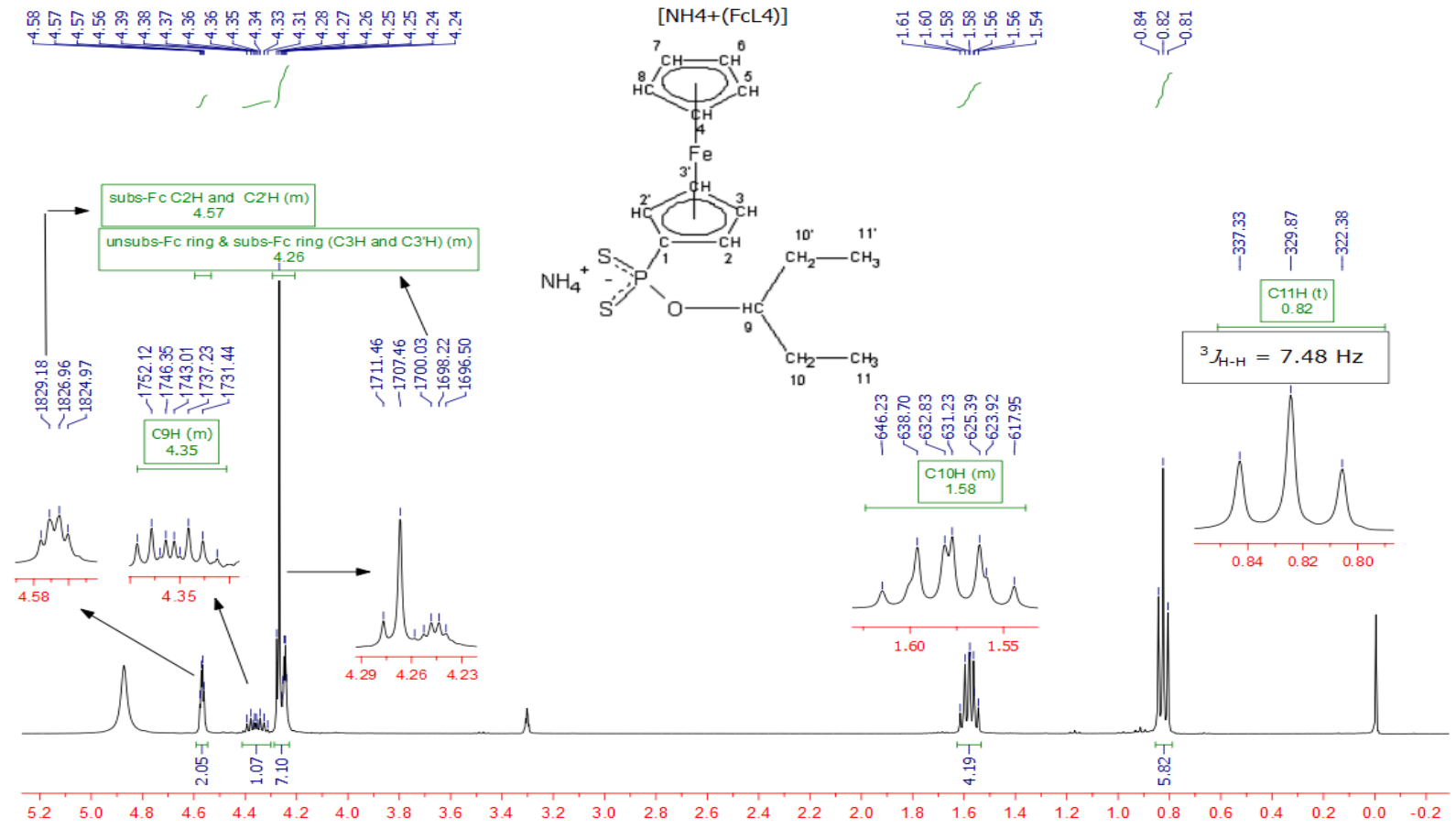
C9 ve C10 karbonlarına bağlı protonlar bileşiklerin tamamında çoklu pik gözlemlenmiştir. C9 karbonuna bağlı protonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 4.35-4.96$  ppm aralığında, C10 karbonuna bağlı protonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 1.58-1.88$  ppm aralığında çıkmıştır.

Sentezlenen tüm bileşiklerde liganda ait kimyasal kayma değerleri komplekslerden biraz daha yüksek alanda çıkmıştır.



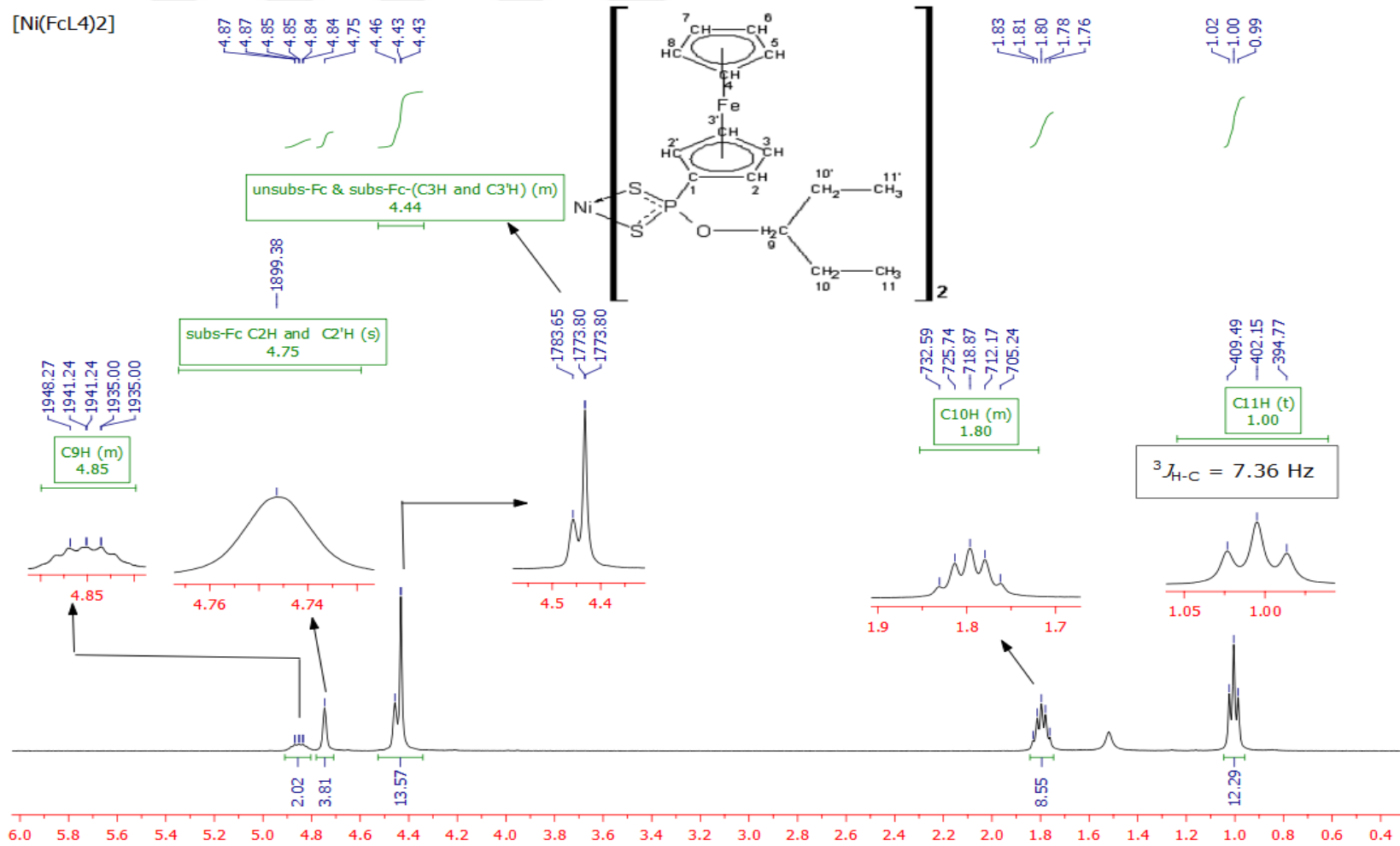
**Tablo 5.8.** Sentezlenen  $[\text{NH}_4^+(\text{FcL4})]$  bileşiği ve komplekslerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrum verileri (Kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ) ppm cinsinden; yarma sabitleri (J) Hz cinsinden verilmiştir).

	$[\text{NH}_4^+(\text{FcL4})]$	$[\text{Ni}(\text{FcL4})_2]$	$[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL4})_2(\text{FcL4})_2]$	$[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL4})_2(\text{FcL4})_2]$	
<b>subs-Fc<sub>ring</sub> -C2H ve -C2'H</b>	$\delta = 4.57$ (m, 2H)	$\delta = 4.75$ (s, 2H)	$\delta = 4.66$ (m, 2H)	$\delta = 4.43$ (m, 2H)	
<b>unsbs-Fc<sub>ring</sub> ile subs-Fc<sub>ring</sub>- C3H ve -C3'H</b>	$\delta = 4.26$ (m, 7H)	$\delta = 4.44$ (m, 7H)	$\delta = 4.36$ (m, 7H)	$\delta = 4.33$ (s, 5H)	$\delta = 4.65$ (m, 2H)
<b>C9-<u>H</u></b>	$\delta = 4.35$ (m, 1H)	$\delta = 4.85$ (m, 1H)	$\delta = 4.78$ (m, 1H)	$\delta = 4.96$ (m, 1H)	
<b>-C10-<u>H</u></b>	$\delta = 1.58$ (m, 4H)	$\delta = 1.80$ (m, 4H)	$\delta = 1.83$ (m, 4H)	$\delta = 1.88$ (m, 4H)	
<b>C-11-<u>H</u></b>	$\delta = 0.82$ (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.48$ )	$\delta = 1.00$ (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.36$ )	$\delta = 0.99$ (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.00$ )	$\delta = 1.03$ (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.45$ )	



Şekil 5.78. FcL4 <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

[Ni(FcL4)2]



Şekil 5.79. [Ni(FcL4)<sub>2</sub>] <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.





### 5.1.8. FcLn Serisi <sup>13</sup>C-NMR Spektrum Verileri

### 5.1.9. FcL1 Serisi <sup>13</sup>C-NMR Spektrum Verileri

Sentezlenen tüm bileşiklere ait <sup>13</sup>C-NMR spektrum verileri Tablo 5.9’da verilmiştir. Bileşiklere ait şekiller, Şekil 5.82, 5.83, 5.84 ve Şekil 5.85’de verilmiştir.

FcL1 hariç ( $\delta=86.73$  ppm) bileşiklerde  $\sim \delta=80.00$  ppm’lerde ferrosen halkasına bağlı C1 karbon atomuna ait olup fosfor tarafından bir bağ öteden ikiye yarılmıştır ( $\sim J_{P-C}=124-134$ Hz).

subs-Fc<sub>ring</sub>-C2,C2’ ve subs-Fc<sub>ring</sub>-C3,C3’ karbon atomları fosfor tarafından 2 ve 3 bağ öteden ikiye yarılarak yarma değerleri sırasıyla  $\sim^2J_{P-C}=14-18$  Hz ve  $\sim^3J_{P-C}=11-13$  Hz değerleri arasında değişmektedir.

[Ni(FcL1)<sub>2</sub>] hariç bileşiklerdeki C10 karbon atomu fosfor tarafından üç bağ öteden yaklaşık  $^3J_{P-C}=7$  Hz’le yarmaktadır. Yine aynı durum C9 karbon atomunda da görülmüş ve [Ni(FcL1)<sub>2</sub>] hariç tüm bileşiklerde karbon atomu fosfor tarafından üç bağ öteden ikili olarak yaklaşık  $^3J_{P-C}=8$  Hz’le yarılmıştır.

Kimyasal kayma değeri  $\delta=69.74-70.61$  değerleri arasında unsub-Fc<sub>ring</sub> halkasındaki tüm karbon atom pikleri spektrumda tekli pik olarak çıkmıştır.

Aromatik halkadaki C13 ve C14 numaralı karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri birbirlerine çok yakın çıkmıştır.

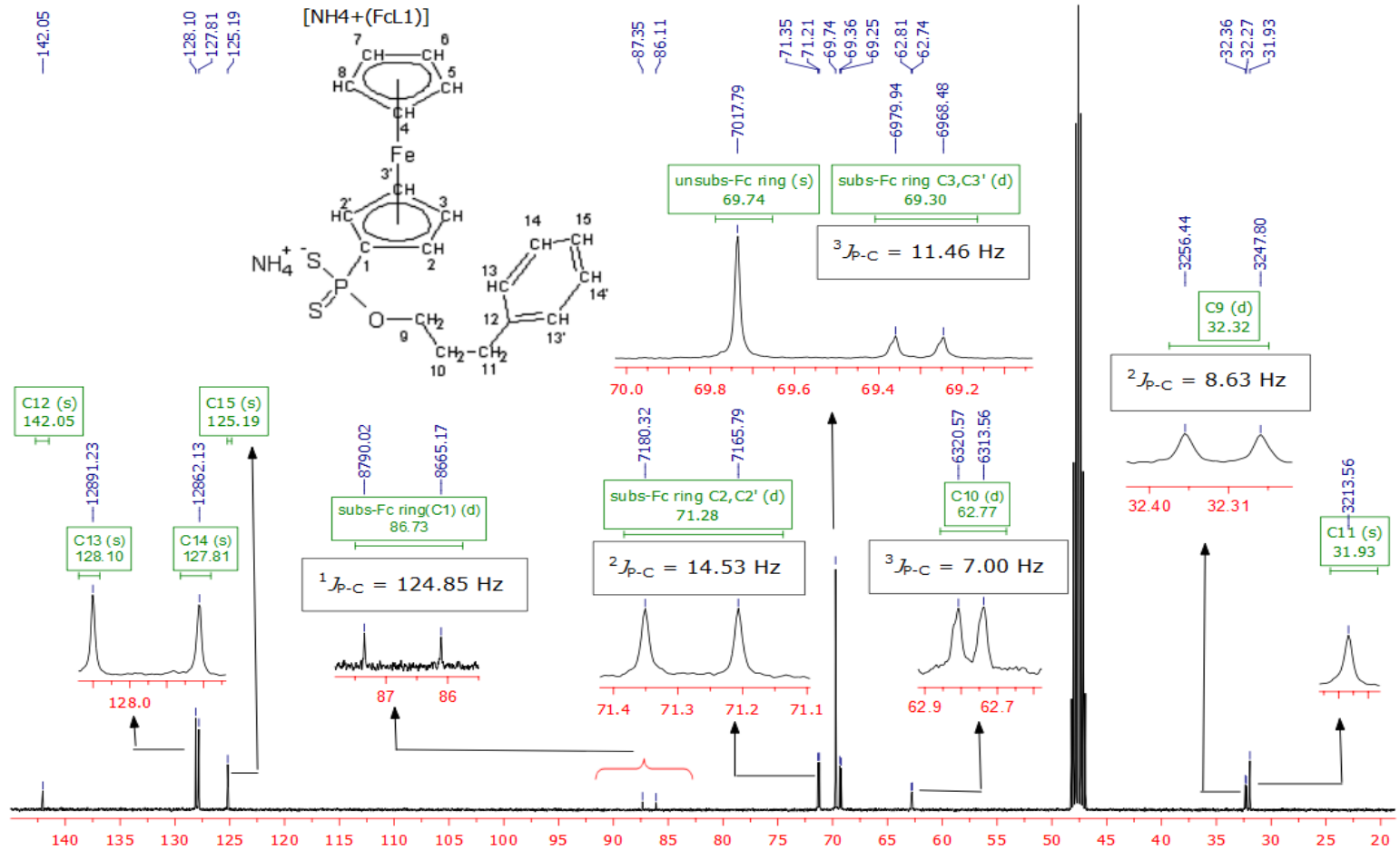
C12’de spektrumun tamamında aşağı alanda çıkmış ve kimyasal kayma değeri  $\sim\delta=141-142$  ppm civarında tekli pik olarak çıkmıştır.

Liganda subs-Fc<sub>ring</sub> ferrosen karbonlarına ait pik; subs-Fc<sub>ring</sub>-C2,C2’ ve subs-Fc<sub>ring</sub>-C3,C3’ karbonları piklerinin arasında çıkarken, komplekslerde bu karbonlara ait pikler (yani unsub-Fc<sub>ring</sub> halkasına ait karbonları) fark edilir bir kimyasal kayma değeriyle subs-Fc<sub>ring</sub>-C2,C2’ ve subs-Fc<sub>ring</sub>-C3,C3’ karbonlarının piklerinin ortasında değil, sağında çıkmıştır.

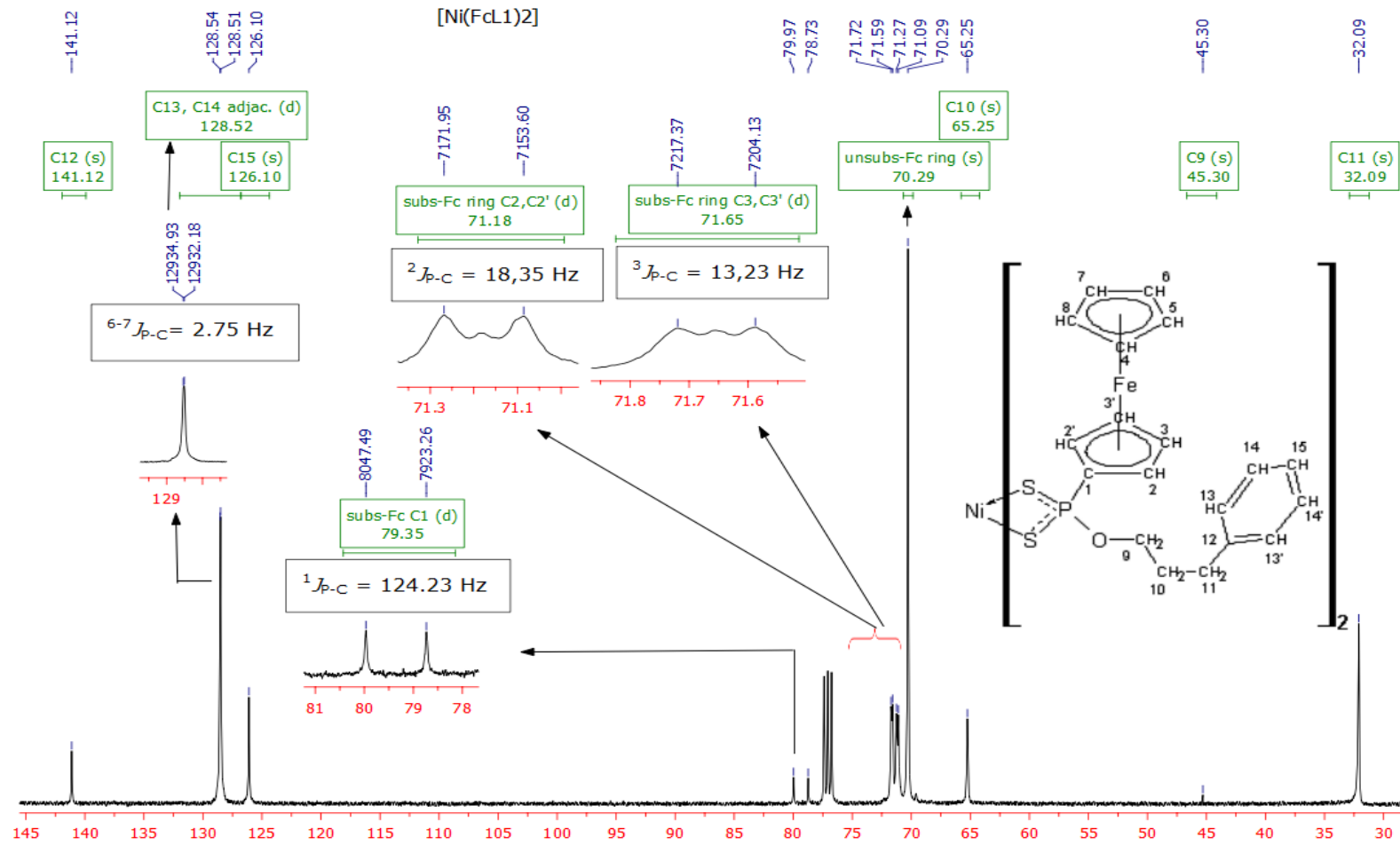
**Tablo 5.9.** Sentezlenen FcL1 bileşiği ve komplekslerin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum verileri (Kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ) ppm cinsinden; yarma sabitleri ( $J$ ) Hz cinsinden verilmiştir).

	$[\text{NH}_4^+(\text{FcL1})]$	$[\text{Ni}(\text{FcL1})_2]$	$[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL1})_2(\text{FcL1})_2]$	$[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL1})_2(\text{FcL1})_2]$
<b>subs-Fc<sub>ring</sub>-C1</b>	$\delta = 86.73$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 124.85$ )	$\delta = 79.35$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 124.23$ )	$\delta = 80.05$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 129.81$ )	$\delta = 80.38$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 134.27$ )
<b>subs-Fc<sub>ring</sub>-C2 ve C2'</b>	$\delta = 71.28$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 14,53$ )	$\delta = 71.18$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 18,35$ )	$\delta = 71.87$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 16.22$ )	$\delta = 71.52$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 16.31$ )
<b>subs-Fc<sub>ring</sub>-C3 ve C3'</b>	$\delta = 69.30$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 11.46$ )	$\delta = 71.65$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 13,23$ )	$\delta = 71.50$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 12.81$ )	$\delta = 71.53$ d, $^3J_{\text{P-C}} = 13.22$ )
<b>unsubs-Fc<sub>ring</sub></b>	$\delta = 69.74$ (s)	$\delta = 70.29$ (s)	$\delta = 70.61$ (s)	$\delta = 70.57$ (s)
<b>-C9</b>	$\delta = 32.32$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 8.63$ )	$\delta = 45.30$ (s)	$\delta = 31.98$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 8.57$ )	$\delta = 32.02$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 8.70$ )
<b>-C10</b>	$\delta = 62.77$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 7.00$ )	$\delta = 65.25$ (s)	$\delta = 65.70$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 7.48$ )	$\delta = 65.29$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 6.94$ )
<b>-C11</b>	$\delta = 31.93$ (s)	$\delta = 32.09$ (s)	$\delta = 32.17$ (s)	$\delta = 32.15$ (s)
<b>-C12</b>	$\delta = 142.05$ (s)	$\delta = 141.12$ (s)	$\delta = 141.41$ (s)	$\delta = 141.26$ (s)
<b>-C13</b>	128.10 (s)	128.52(s, çakışık C-14)	128.55 (s)	128.52 (s)
<b>-C14</b>	127.81 (s)	128.52(s, çakışık C-13)	128.39 (s)	128.46 (s)
<b>-C15</b>	125.19 (s)	126.10 (s)	125.88 (s)	126.00 (s)

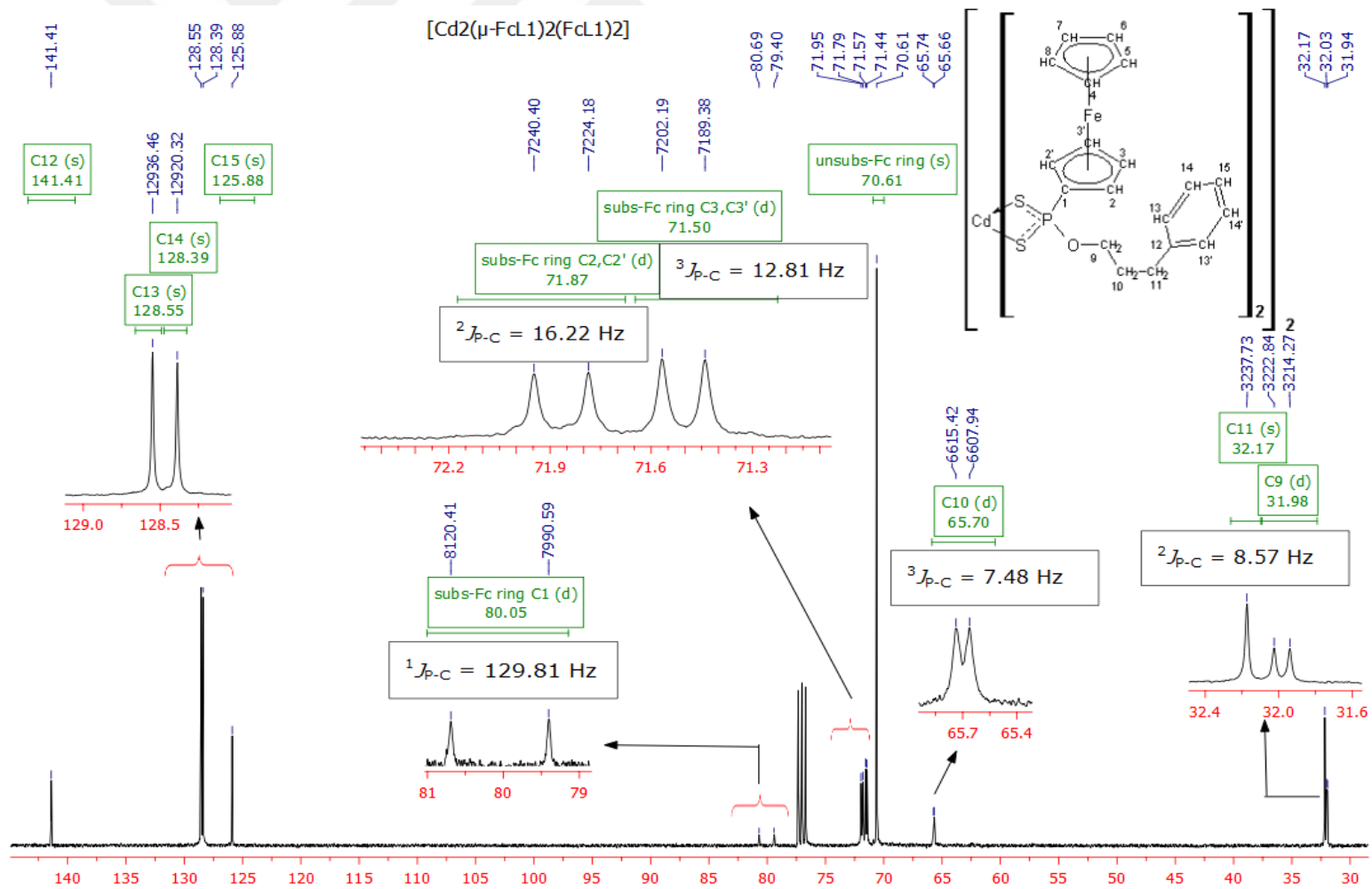




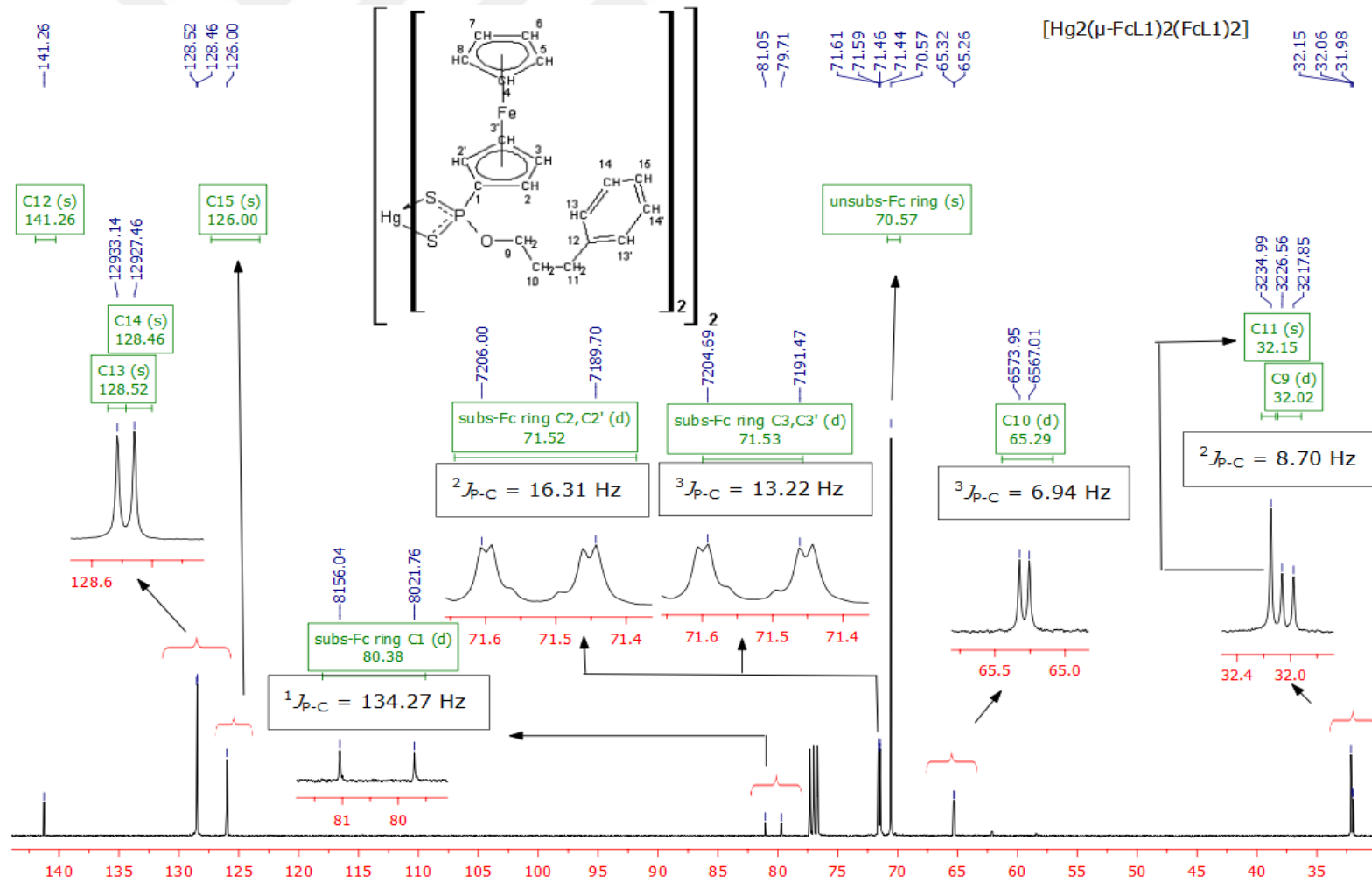
Şekil 5.82. FcL1  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.



Şekil 5.83.  $[\text{Ni}(\text{FcL1})_2]$   $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.



Şekil 5.84.  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL1})_2(\text{FcL1})_2]$   $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.



Şekil 5.85.  $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL1})_2(\text{FcL1})_2]$   $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

### 5.1.10. FcL2 Serisi <sup>13</sup>C-NMR Spektrum Verileri

Bileşiklerin <sup>13</sup>C-NMR spektrum verileri Tablo 5.10'da, spektrum şekilleri ise Şekil 5.86-5.89'da verilmiştir.

Ferrosen halkasına bağlı C1 karbon atomu, fosfor tarafından bir bağ öteden yarma sabiti  $J_{P-C} = 117-135$  Hz değerleri arasındadır.  $[\text{Ni}(\text{FcL2})_2]$  ve  $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL2})_2(\text{FcL2})_2]$  kompleksinde C9'a ait pik, fosfor tarafından bir bağ öteden yarılmış olan C1 atomunun iki piki arasına girmiştir. Bu karbon atomu  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL2})_2(\text{FcL2})_2]$  kompleksinde, C1 atomunun iki pikinden bir ayağıyla ( $\delta = 80.50$  ppm'deki pikle) üstü üste çakışmıştır.

Ligand hariç komplekslerde subs-Fc<sub>ring</sub>-C2,C2' ve subs-Fc<sub>ring</sub>-C3,C3' nolu karbon atomları çakışık çıkmıştır. FcL2 bileşiğinde bu karbon atomlarının tamamı fosfor tarafından iki ve üç bağ öteden ayrı ayrı ikiye yarılmıştır. FcL2 bileşiğinde subs-Fc<sub>ring</sub>-C2 karbon atomu  $\delta = 71.92$  ppm'de  $^2J_{P-C} = 14.70$  Hz, subs-Fc<sub>ring</sub>-C2'  $\delta = 71.40$  ppm'de ve  $^2J_{P-C} = 14.70$  Hz de yarılmıştır. subs-Fc<sub>ring</sub>-C3,C3' nolu karbon atomları ise sırasıyla  $\delta = 68.96$  ve  $69.12$  ppm'de, yarma sabitleri ise  $^3J_{P-C} = 11.45-11.50$  Hz'dir.

$[\text{Ni}(\text{FcL2})_2]$  hariç bileşiklerdeki C10 karbon atomu fosfor tarafından üç bağ öteden yaklaşık 5 Hz'le yarmaktadır. Yine aynı durum C9 karbon atomunda da geçerli olup  $[\text{Ni}(\text{FcL2})_2]$  ve  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL2})_2(\text{FcL2})_2]$  kompleksleri hariç diğer iki bileşikte bu karbon atomunu fosfor tarafından üç bağ öteden ~7 Hz'le yarmaktadır. C9 ve C10 karbon atomlarına ait pikler  $[\text{Ni}(\text{FcL2})_2]$  kompleksinde tekli pik olarak gözlenmiştir.

Aromatik halkadaki C13 ve C14 numaralı karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri birbirlerine çok yakın çıkmıştır. C12 numaralı karbon atomu ligand ve civa(II) kompleksinde fosfor tarafından üç bağ öteden ( $\sim ^3J_{P-C} = 4$  Hz) ikiye yarılmıştır. Nikel(II) ve Cd(II) komplekslerinde bu karbon atomu tekli olarak gözlenmiştir.

FcL1'de olduğu gibi ligandda subs-Fc<sub>ring</sub> ferrosen karbonlarına ait pik subs-Fc<sub>ring</sub>-C2,C2' ve subs-Fc<sub>ring</sub>-C3,C3' karbonları piklerinin arasında çıkarken, komplekslerde bu karbonlara ait pikler (yani uns-Fc<sub>ring</sub> halkasına ait karbonları) fark edilir bir

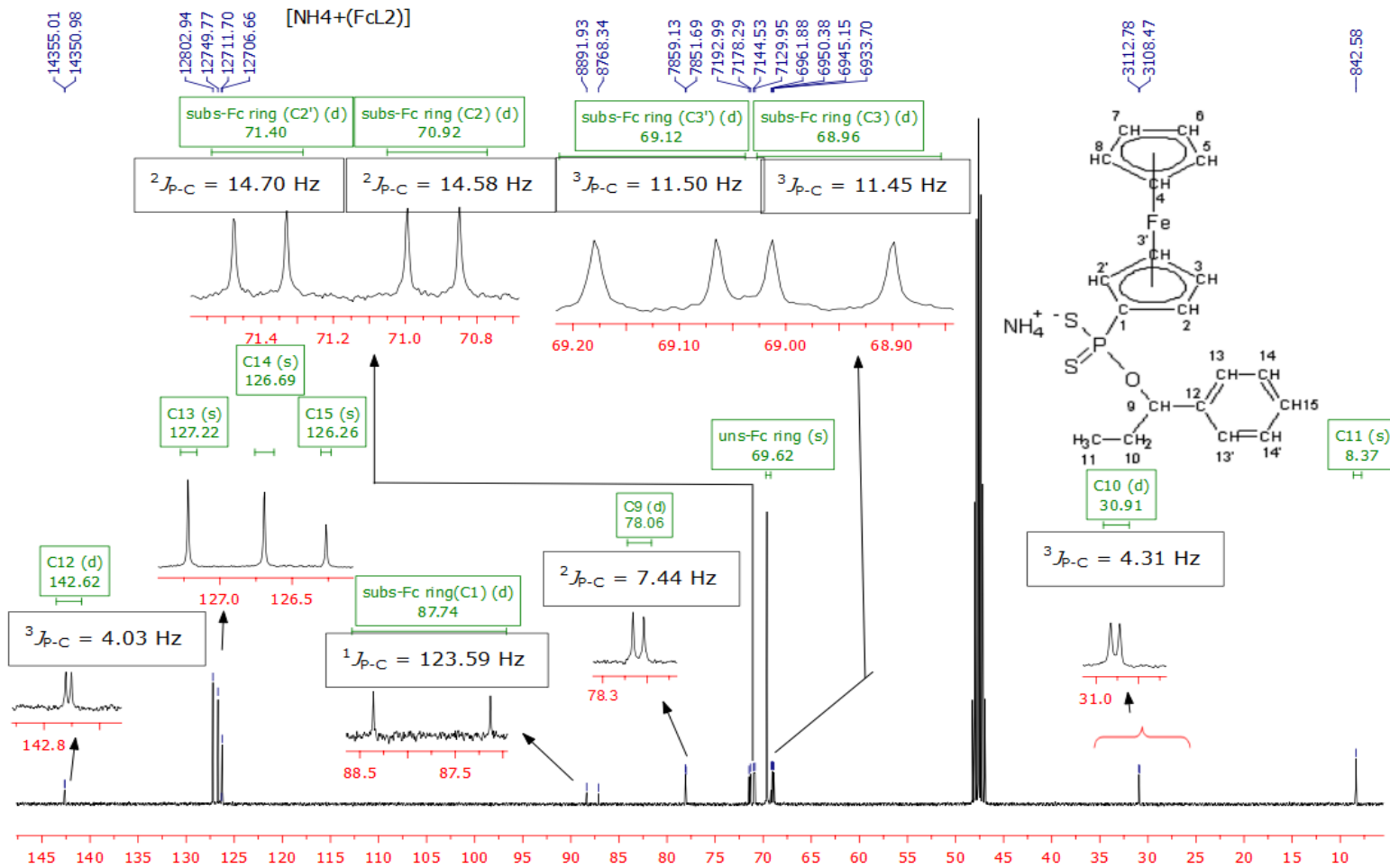
kimyasal kayma değeriyle subs-Fc<sub>ring</sub>-C2,C2' ve subs-Fc<sub>ring</sub>-C3,C3' karbonlarının piklerinin yüksek alanda çıkmıştır.

Ligandların komplekslere göre kimyasal kayma değerleri biraz daha yüksek alanda çıkmıştır.



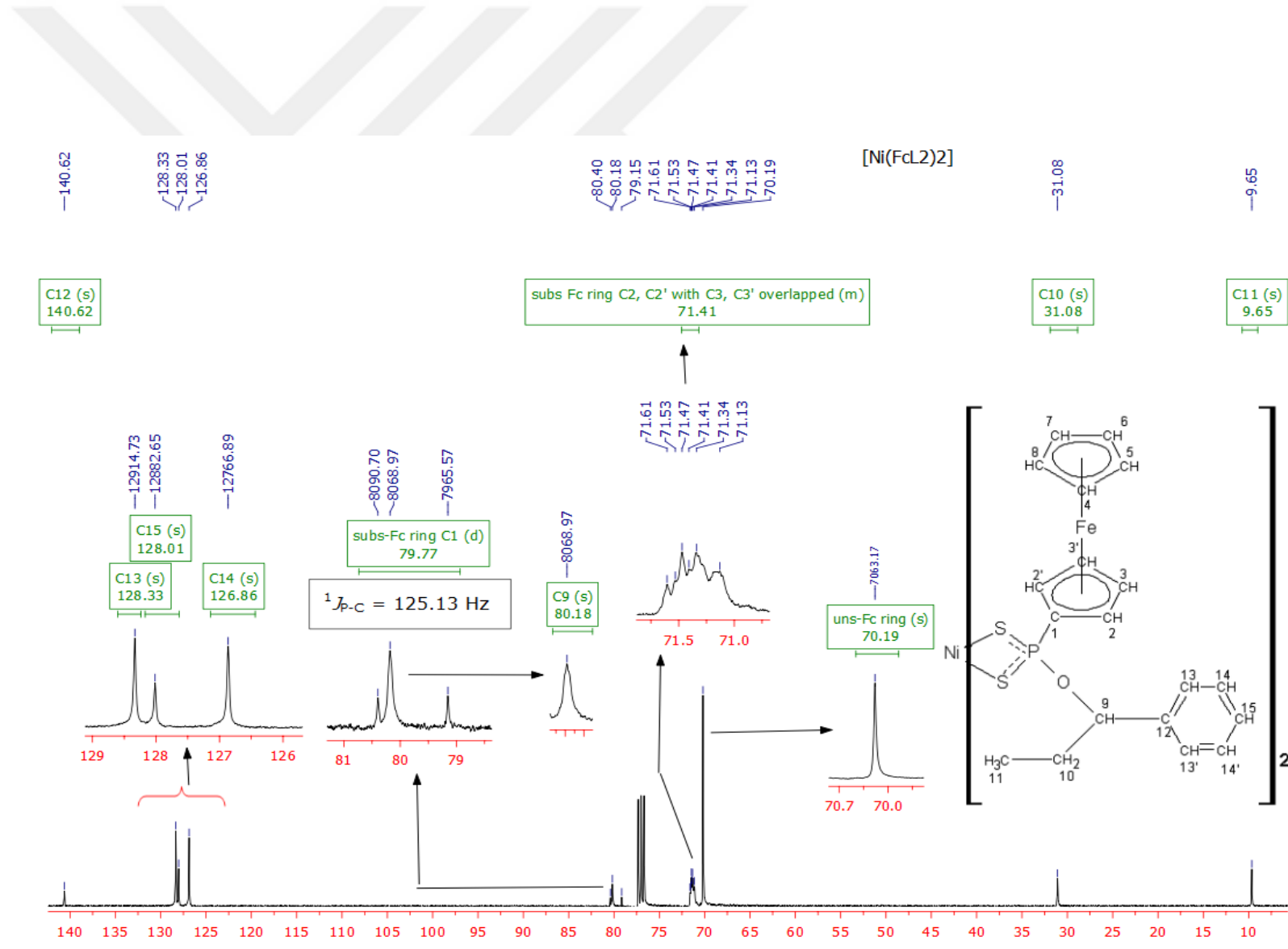
**Tablo 5.10.** Sentezlenen FcL2 bileşiği ve komplekslerin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum verileri (Kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ) ppm cinsinden; yarma sabitleri ( $J$ ) Hz cinsinden verilmiştir).

	$[\text{NH}_4^+(\text{FcL2})]$	$[\text{Ni}(\text{FcL2})_2]$	$[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL2})_2(\text{FcL2})_2]$	$[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL2})_2(\text{FcL2})_2]$
<b>subs-Fc<sub>ring</sub>-C1</b>	$\delta = 87.74$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 123.59$ )	$\delta = 79.77$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 125.13$ )	$\delta = 81.11$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 117.95$ )	$\delta = 81.30$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 135.54$ )
<b>subs-Fc<sub>ring</sub>-C2 ve C2'</b>	$\delta = 71.40$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 14.70$ ) $\delta = 70.92$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 14.58$ )	$\delta = 71.41$ (m) C3,C3' ile çakışık	$\delta = 71.42$ (m) C3,C3' ile çakışık	$\delta = 71.30$ (m) C3,C3' ile çakışık
<b>subs-Fc<sub>ring</sub>-C3 ve C3'</b>	$\delta = 69.12$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 11.50$ ) $\delta = 68.96$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 11.45$ )	$\delta = 71.41$ (m) C2,C2' ile çakışık	$\delta = 71.42$ (m) C2,C2' ile çakışık	$\delta = 71.30$ (m) C2,C2' ile çakışık
<b>unsubs-Fc<sub>ring</sub></b>	$\delta = 69.62$ (s)	$\delta = 70.19$ (s)	$\delta = 70.34$ (s)	$\delta = 70.42$ (s)
<b>-C9</b>	$\delta = 78.06$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 7.44$ )	$\delta = 80.18$ (s)	$\delta = 80.50$ (m)	$\delta = 80.76$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 7.02$ )
<b>-C10</b>	$\delta = 30.91$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 4.31$ )	$\delta = 31.08$ (s)	$\delta = 31.17$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 4.70$ )	$\delta = 31.21$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 5.65$ )
<b>-C11</b>	$\delta = 8.37$ (s)	$\delta = 9.65$ (s)	$\delta = 9.69$ (s)	$\delta = 9.78$ (s)
<b>-C12</b>	$\delta = 142.62$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 4.03$ )	$\delta = 140.62$ (s)	$\delta = 140.76$ (s)	$\delta = 140.67$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 3.39$ )
<b>-C13</b>	127.22 (s)	128.33 (s)	128.11 (s)	128.37 (s)
<b>-C14</b>	126.69 (s)	126.86 (s)	127.14 (s)	127.18 (s)
<b>-C15</b>	126.26 (s)	128.01 (s)	127.64 (s)	128.01 (s)

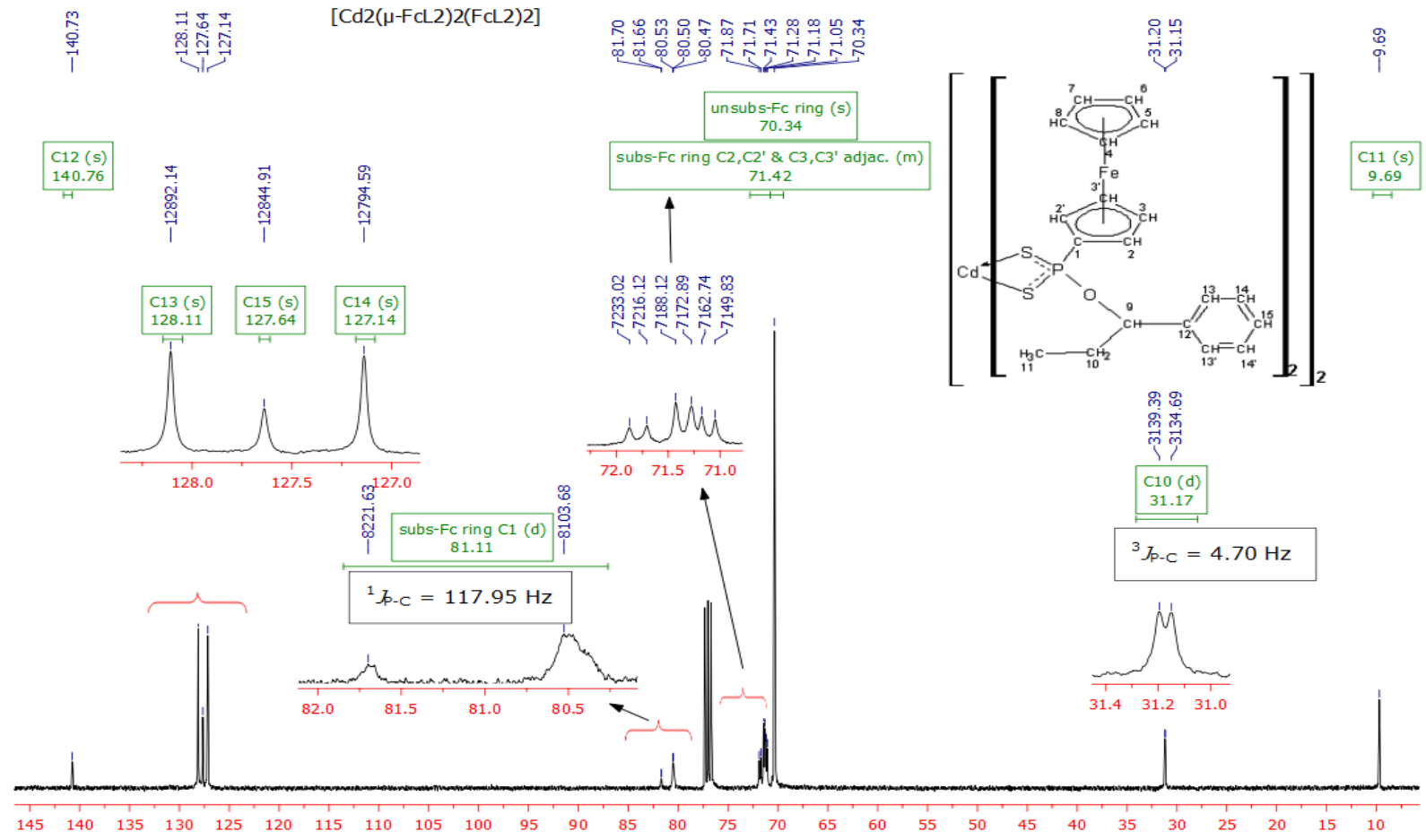


Şekil 5.86. FcL2 <sup>13</sup>C-NMR spektrumu.

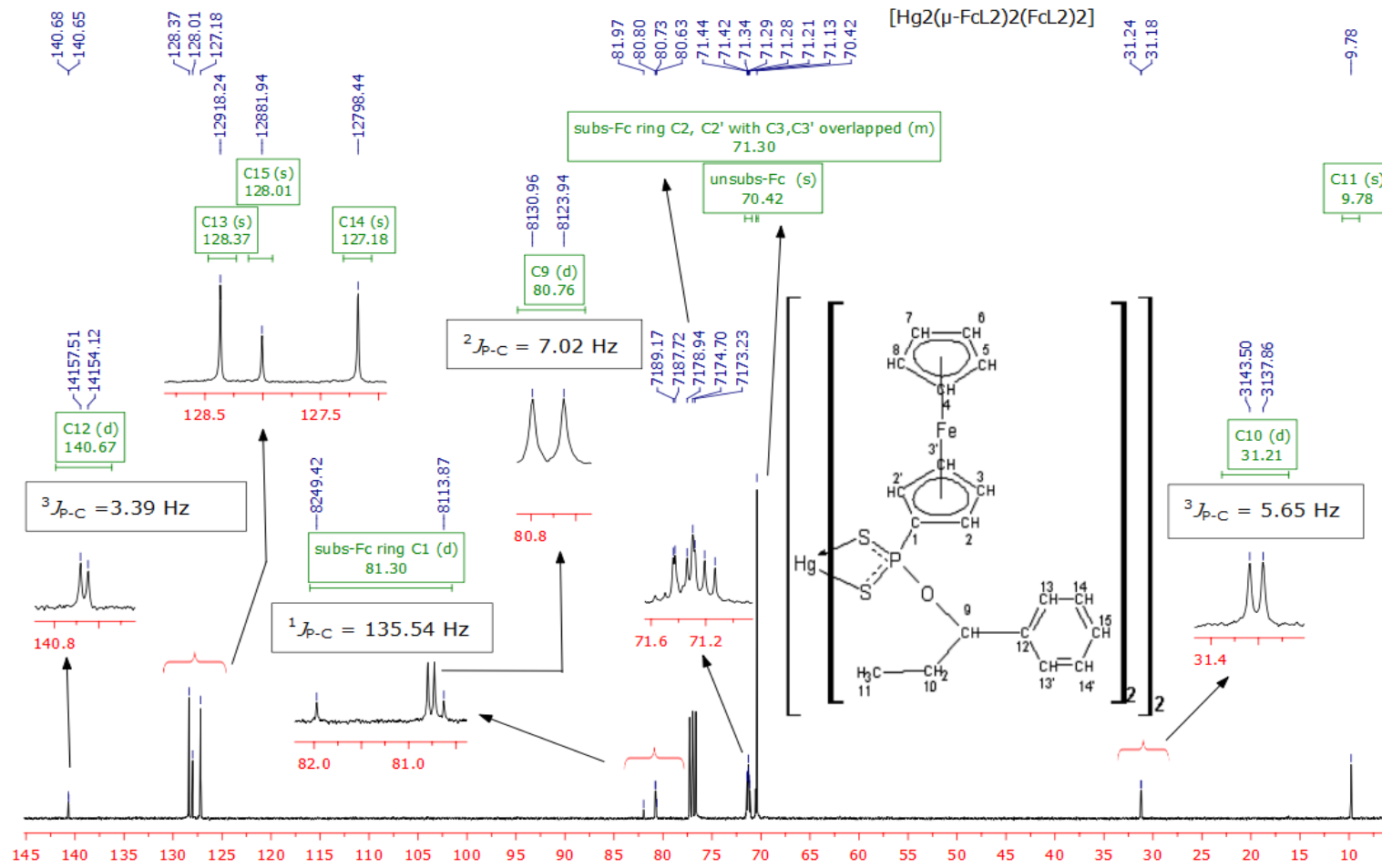




Şekil 5.87.  $[\text{Ni}(\text{FcL}2)_2]$   $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.



Şekil 5.88.  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL2})_2(\text{FcL2})_2]$   $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.



Şekil 5.89.  $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL2})_2(\text{FcL2})_2]$   $^{13}\text{C}$  -NMR spektrumu.

### 5.1.11. FcL3 Serisi <sup>13</sup>C-NMR Spektrum Verileri

Bileşiklere ait <sup>13</sup>C-NMR spektrum verileri Tablo 5.11’de, spektrum şekilleri, Şekil 5.90, 5.91, 5.92 ve 5.93’de verilmiştir.

FcL3, [Ni(FcL3)<sub>2</sub>], [Cd<sub>2</sub>(μ-FcL3)<sub>2</sub>(FcL3)<sub>2</sub>] ve [Hg<sub>2</sub>(μ-FcL3)<sub>2</sub>(FcL3)<sub>2</sub>] komplekslerinde, fosfor atomu tarafından bir bağ öteden yarılmış ferrosen halkasına ait C1 karbon atomu için fosfor-karbon eşleşme sabiti sırasıyla 125,3 Hz, 124.5 Hz, 130.8 Hz ve 133.3 Hz’dir.

[Hg<sub>2</sub>(μ-FcL3)<sub>2</sub>(FcL3)<sub>2</sub>] bileşiği hariç, diğer bileşiklerinde subs-Fc<sub>ring</sub>-C2,C2’ iki bağ öteden fosfor tarafından yarılma sabiti <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 14-18 Hz arasındadır. subs-Fc<sub>ring</sub>-C3,C3’ karbonlarının fosforun üç bağ öteden fosfor tarafından yarılma sabiti ise <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 11-15 Hz arasında değişmektedir. [Hg<sub>2</sub>(μ-FcL3)<sub>2</sub>(FcL3)<sub>2</sub>] kompleksinde bu değerler, yani; subs-Fc<sub>ring</sub>-C2,C2’, iki bağ öteden fosfor tarafından yarılma sabitiyle, subs-Fc<sub>ring</sub>-C3,C3’ karbonlarının üç bağ öteden fosfor tarafından yarılma sabiti oldukça düşüktür (sırasıyla <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 5.40 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 1.50 Hz).

[Ni(FcL3)<sub>2</sub>] kompleksi dışında diğer bileşiklerde C9 karbonu (~<sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 8 Hz) fosfor tarafından ikiye yarılmıştır. Yine aynı durum C10 numaralı karbonunda olup, C10 karbonu (~<sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 7 Hz) fosfor tarafından ikiye yarılmıştır. [Ni(FcL3)<sub>2</sub>] kompleksinde bu karbonlara ait sinyaller çoklu pik olarak çıkmıştır.

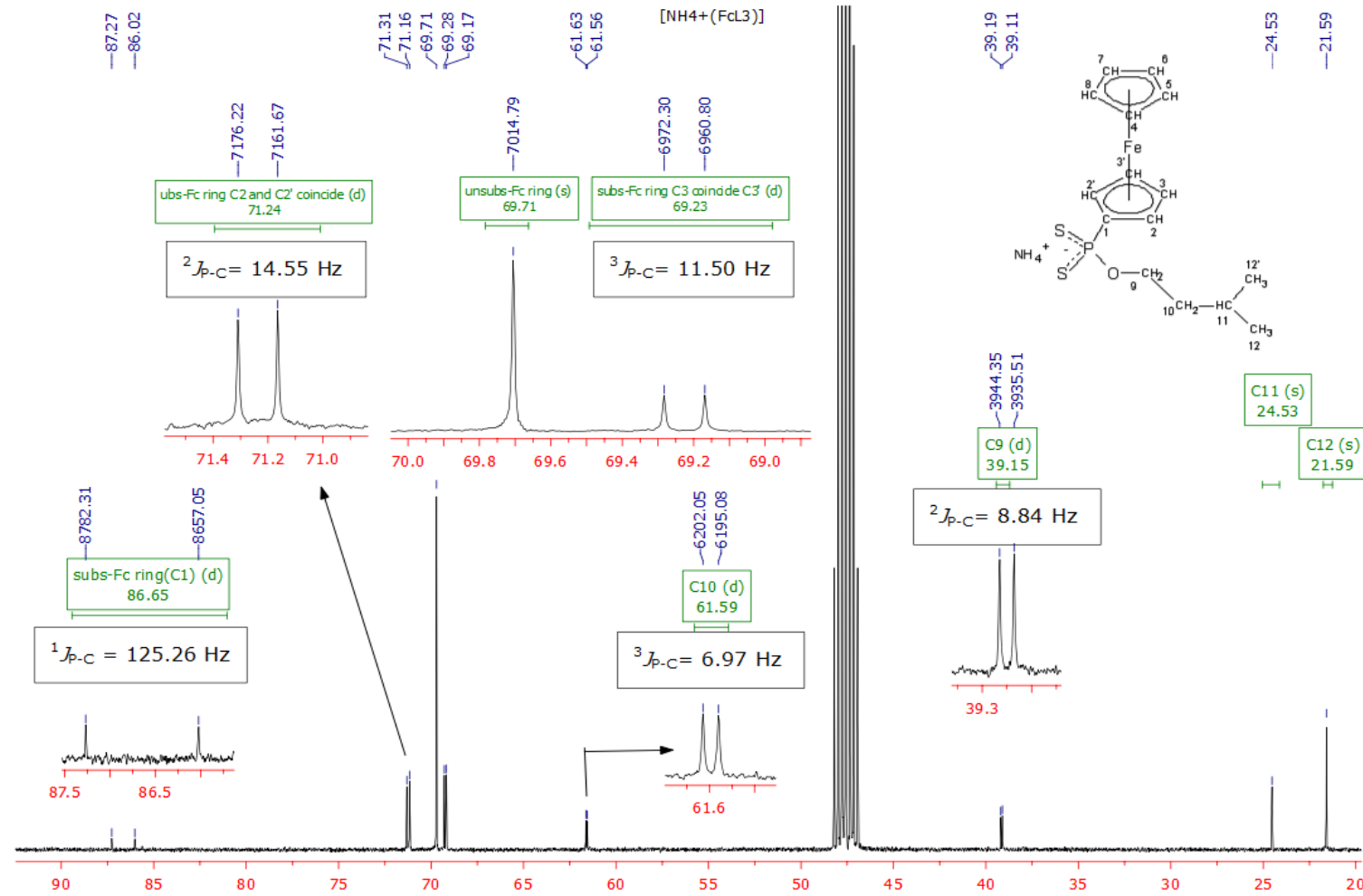
Unsubs-Fc<sub>ring</sub> halkasına ait piklerin sentezlenen tüm bileşiklerde tekli pik olarak gözlenmiş ve kimyasal kayma değeri ligant, Ni(II),Cd(II) ve Hg(II) kompleksinde sırasıyla δ= 69.71, 70.20, 70.50 ve 70.49 ppm’de çıkmıştır.

C11 ve C12 nolu karbon atomlarına ait pikler birbirine yakın çıkmış spektrumlarda tekli pik olarak gözlenmiştir.

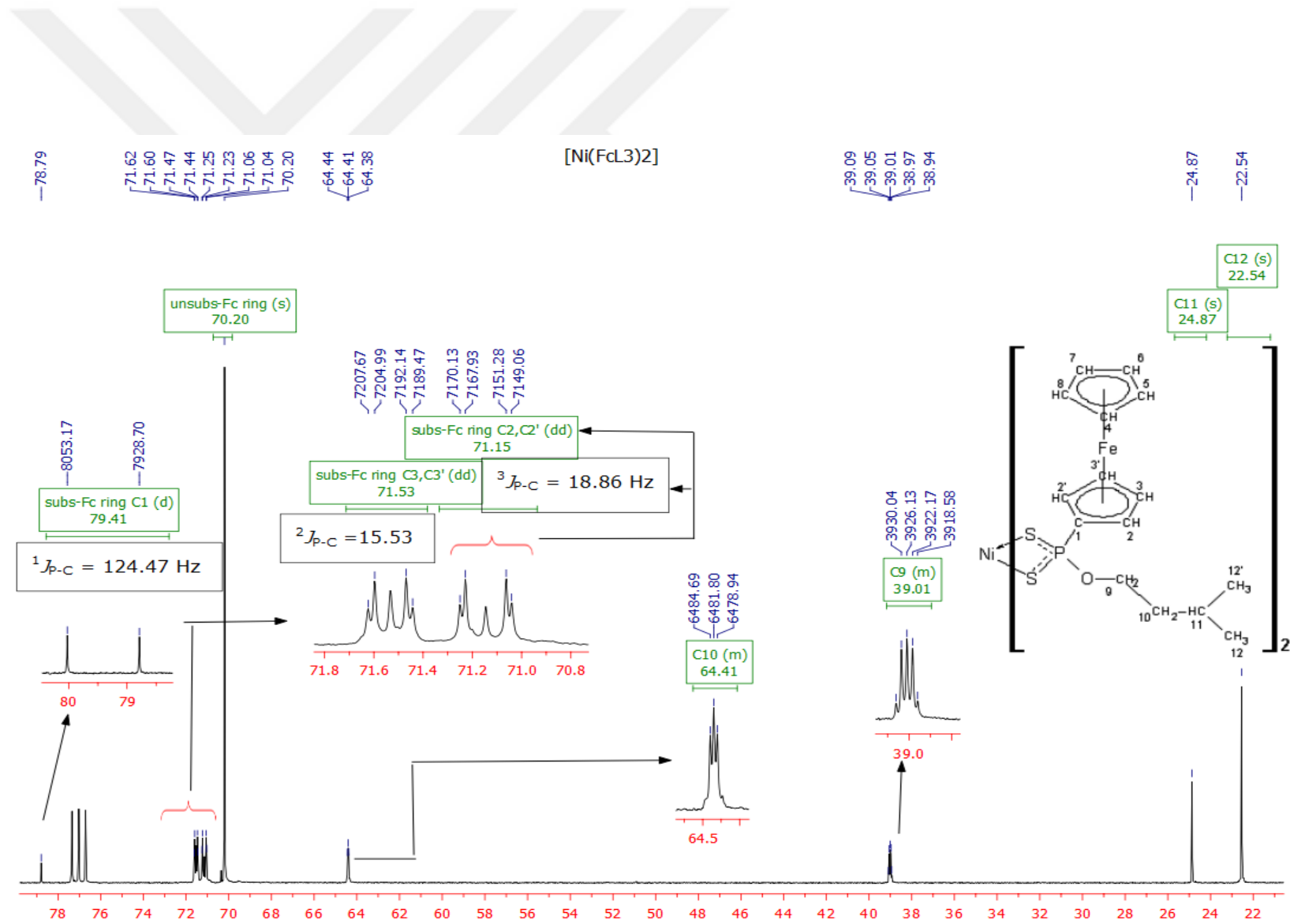
Liganda uns-Fc<sub>ring</sub> halkasına ait karbon piki subs-Fc<sub>ring</sub>-C2,C2’ ve subs-Fc<sub>ring</sub>-C3,C3’ karbon piklerinin ortasında çıkarken, seriye ait bu karbonlar (yani uns-Fc<sub>ring</sub> halkasına ait karbonları) önemli bir kimyasal kayma değeriyle subs-Fc<sub>ring</sub>-C2,C2’ ve subs-Fc<sub>ring</sub>-C3,C3’ karbon pikleri daha yüksek alanda çıkmıştır.

**Tablo 5.11.** Sentezlenen FcL3 bileşiği ve komplekslerin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum verileri (Kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ) ppm cinsinden; yarma sabitleri (J) Hz cinsinden verilmiştir).

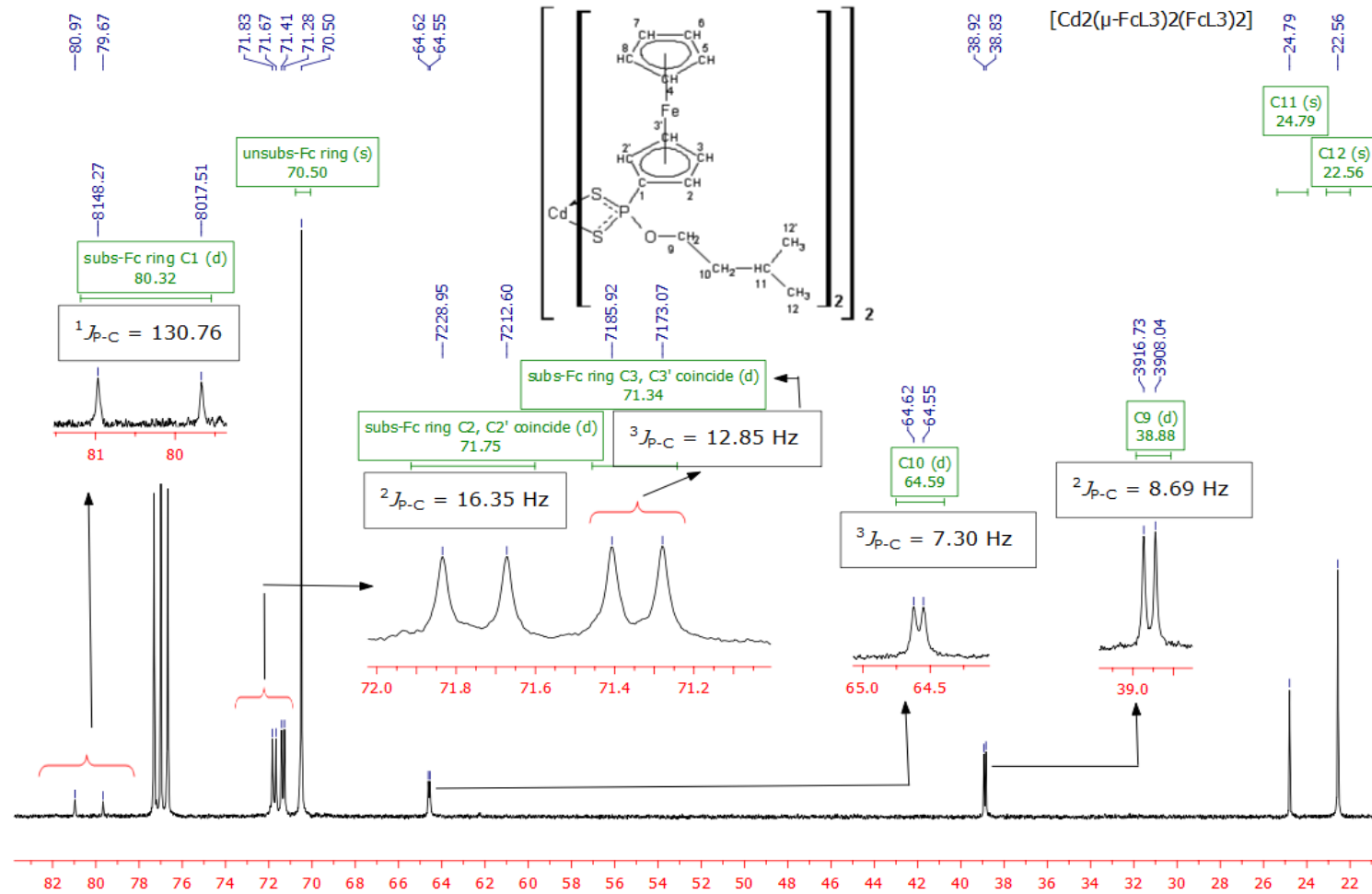
	$[\text{NH}_4^+(\text{FcL3})]$	$[\text{Ni}(\text{FcL3})_2]$	$[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL3})_2(\text{FcL3})_2]$	$[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL3})_2(\text{FcL3})_2]$
<b>subs-Fc<sub>ring</sub>-C1</b>	$\delta = 86.65$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 125.26$ )	$\delta = 79.41$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 124.47$ )	$\delta = 80.32$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 130.76$ )	$\delta = 80.44$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 133.33$ )
<b>subs-Fc<sub>ring</sub>-C2 ve C2'</b>	$\delta = 71.24$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 14.55$ )	$\delta = 71.15$ (dd, $^2J_{\text{P-C}} = 18.66$ )	$\delta = 71.75$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 16.35$ )	$\delta = 71.35$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 18.09$ )
<b>subs-Fc<sub>ring</sub>-C3 ve C3'</b>	$\delta = 69.23$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 11.50$ )	$\delta = 71.53$ (dd, $^3J_{\text{P-C}} = 15.53$ )	$\delta = 71.34$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 12.85$ )	$\delta = 71.50$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 11.55$ )
<b>unsubs-Fc<sub>ring</sub></b>	$\delta = 69.71$ (s)	$\delta = 70.20$ (s)	$\delta = 70.50$ (s)	$\delta = 70.49$ (s)
<b>-C9</b>	$\delta = 39.15$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 8.84$ )	$\delta = 39.01$ (m)	$\delta = 38.88$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 8.69$ )	$\delta = 38.92$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 8.84$ )
<b>-C10</b>	$\delta = 61.59$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 6.97$ )	$\delta = 64.41$ (m)	$\delta = 64.59$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 7.30$ )	$\delta = 64.28$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 6.98$ )
<b>-C11</b>	$\delta = 24.53$ (s)	$\delta = 24.87$ (s)	$\delta = 24.79$ (s)	$\delta = 24.88$ (s)
<b>-C12</b>	$\delta = 21.59$ (s)	$\delta = 22.54$ (s)	$\delta = 22.56$ (s)	$\delta = 22.55$ (s)



Şekil 5.90. FcL3  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

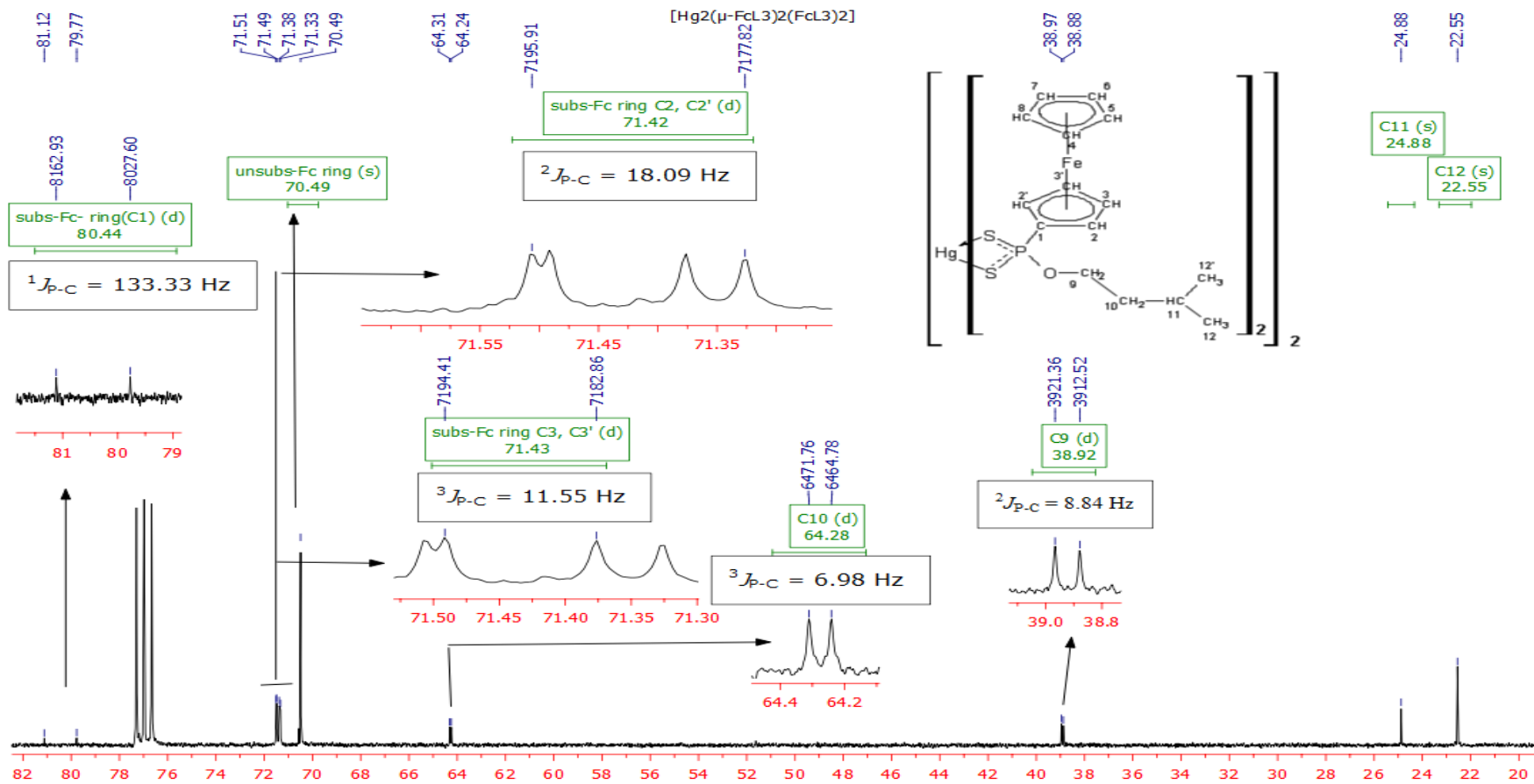


Şekil 5.91.  $[\text{Ni}(\text{FcL}3)_2]$   $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.



Şekil 5.92.  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL3})_2(\text{FcL3})_2]$   $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.





Şekil 5.93.  $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL3})_2(\text{FcL3})_2]$   $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

### 5.1.12. FcL4 Serisi <sup>13</sup>C-NMR Spektrum Verileri

Bileşiklerin <sup>13</sup>C-NMR spektrum verileri Tablo 5.12’de, tüm bileşiklere ait sonuçlar Şekil 5.94-5.97’de verilmiştir.

Bileşiklerde ferrosen halkasına bağlı C1 numaralı karbonunun fosfor atomuyla eşleşme sabiti  $J_{P-C} = 124-136$  Hz arasında değişmektedir.

Liganda subs-Fc<sub>ring</sub>-C2,C2’ karbon atomlarının her biri fosfor tarafından iki bağ öteden ayrı ayrı yarılmıştır ( $^2J_{P-C} = 14.49$  Hz ve  $^2J_{P-C} = 15.10$  Hz). Aynı durum subs-Fc<sub>ring</sub>-C3,C3’ karbon atomları içinde geçerlidir (fosfor tarafından her C3 ve C3’ karbonu için üç bağ öteden yarma sabiti  $^3J_{P-C} = 11.44$  Hz ve  $11.51$  Hz’dir).

[Ni(FcL4)<sub>2</sub>] kompleksine ait subs-Fc<sub>ring</sub>-C2,C2’ ve subs-Fc<sub>ring</sub>-C3,C3’ karbon pikleri spektrumda birbirleriyle çakışarak çoklu çıkmıştır.

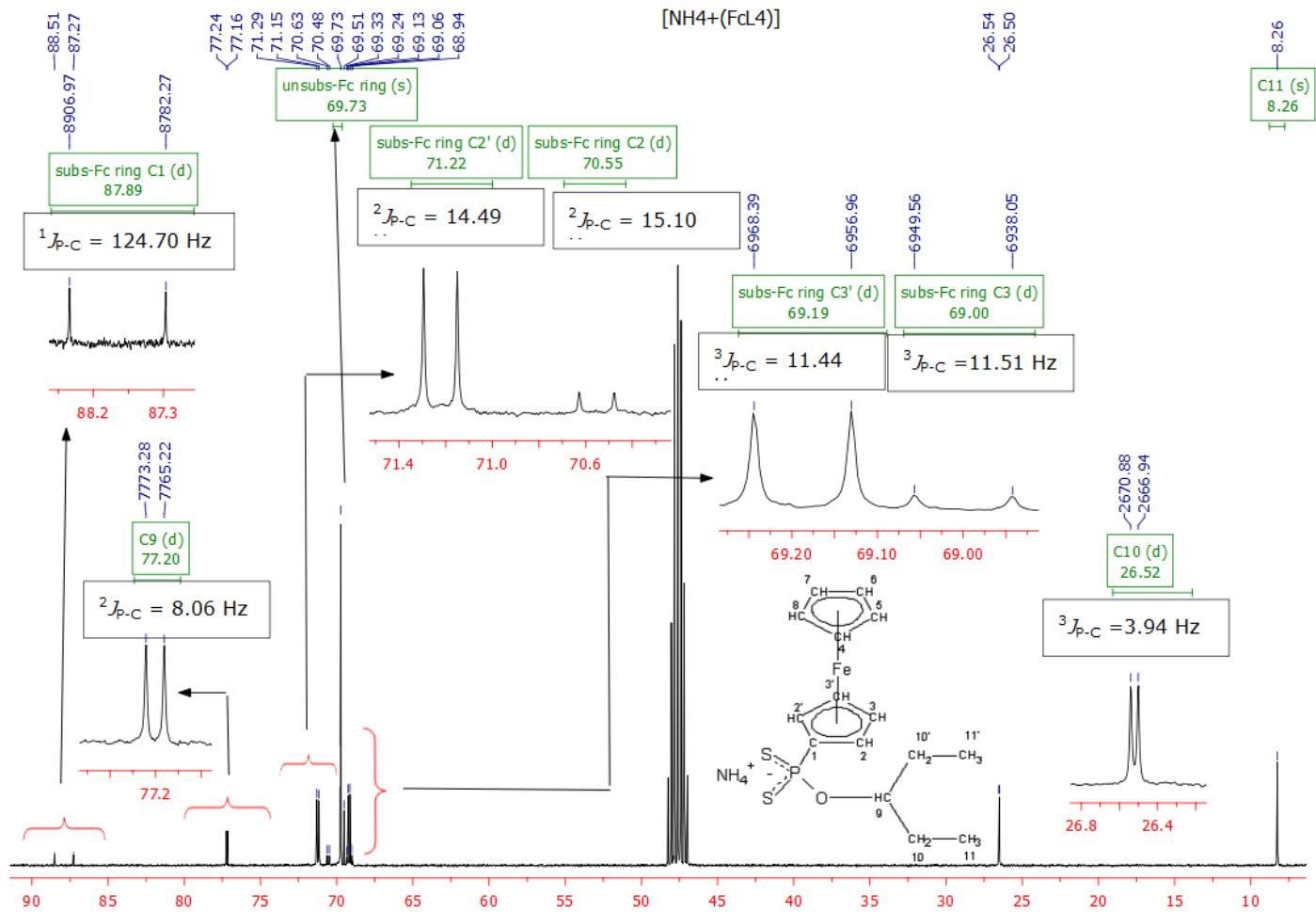
[Ni(FcL4)<sub>2</sub>] kompleksi hariç diğer tüm bileşiklerde C9 ve C10 karbon atomları fosfor tarafından iki ve üç bağ öteden ikiye yarılmıştır. C9 ve C10 numaralı karbon atomlarına ait eşleşme sabitleri sırasıyla  $\sim ^2J_{P-C} = 7.77- 8.08$  Hz ve  $\sim ^3J_{P-C} = 3.94-4.11$  Hz değerleri arasında değişmektedir. [Ni(FcL4)<sub>2</sub>] kompleksinde C9 ve C10 numaralı karbon atomları tekli pik olarak çıkmıştır.

uns-Fc<sub>ring</sub> halkasına ait karbon atomları ve C11 karbon atomu tüm bileşiklerin spektrumunda tekli pik olarak gözlenmiş, kimyasal kayma değeri sırayla uns-Fc<sub>ring</sub> için  $\delta = 69.73-70.43$  ppm arasında, C11 için  $\delta = 8.26-9.28$  ppm değerleri arasında değişmektedir.

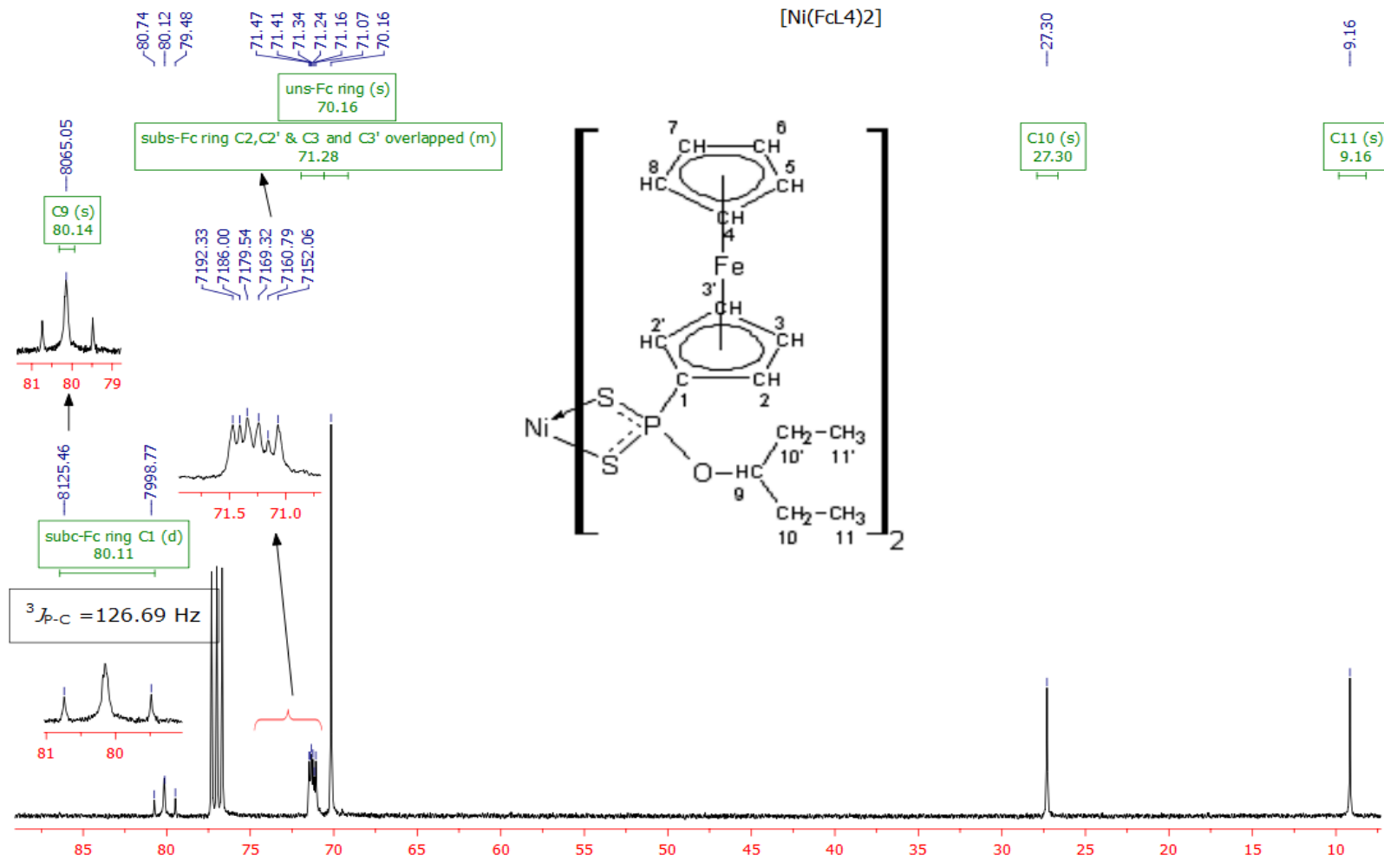
Liganda uns-Fc<sub>ring</sub> halkasına ait karbon piki, subs-Fc<sub>ring</sub>-C2,C2’ ve subs-Fc<sub>ring</sub>-C3,C3’ karbonlarına ait piklerin arasında çıkarken, komplekslerde bu karbonlara ait pikler (yani uns-Fc<sub>ring</sub> halkasına ait karbonları) fark edilir bir kimyasal kayma değeriyle subs-Fc<sub>ring</sub>-C2,C2’ ve subs-Fc<sub>ring</sub>-C3,C3’ karbon pikleri daha yüksek alanda çıkmıştır.

**Tablo 5.12.** Sentezlenen FcL4 bileşiği ve komplekslerin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum verileri (Kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ) ppm cinsinden; yarma sabitleri (J) Hz cinsinden verilmiştir).

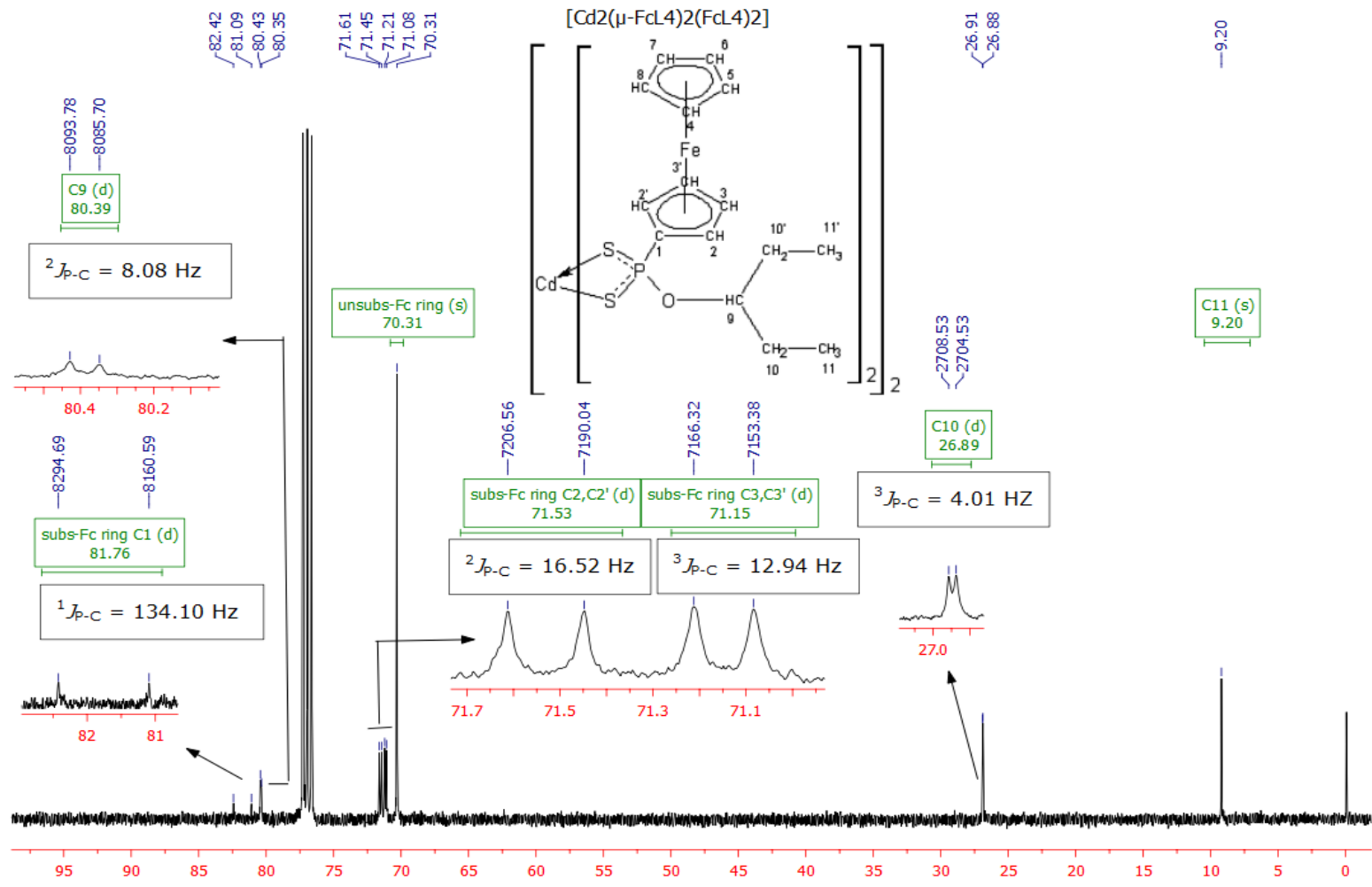
	$[\text{NH}_4^+(\text{FcL4})]$	$[\text{Ni}(\text{FcL4})_2]$	$[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL4})_2(\text{FcL4})_2]$	$[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL4})_2(\text{FcL4})_2]$
<b>subs-Fc<sub>ring</sub>-C1</b>	$\delta = 87.89$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 124.70$ )	$\delta = 80.11$ (d, $J_{\text{P-C}} = 126.69$ )	$\delta = 81.76$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 134.10$ )	$\delta = 81.56$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 136.36$ )
<b>subs-Fc<sub>ring</sub>-C2 ve C2'</b>	$\delta = 70.55$ $\delta = 71.22$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 15.10$ )    (d, $^2J_{\text{P-C}} = 14.49$ )	$\delta = 71.28$ (m) C3, C3' ile çakışık	$\delta = 71.53$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 16.52$ )	$\delta = 71.40$ (s)
<b>subs-Fc<sub>ring</sub>-C3 ve C3'</b>	$\delta = 69.00$ $\delta = 69.19$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 11,51$ )    (d, $^3J_{\text{P-C}} = 11.44$ )	$\delta = 71.28$ (m) C2, C2' ile çakışık	$\delta = 71.15$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 12.94$ )	$\delta = 71.27$ (s) $\delta = 71.24$ (s)
<b>unsubs-Fc<sub>ring</sub></b>	$\delta = 69.73$ (s)	$\delta = 70.16$ (s)	$\delta = 70.31$ (s)	$\delta = 70.43$ (s)
<b>-C9</b>	$\delta = 77.20$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 8.06$ )	$\delta = 80.14$ (s)	$\delta = 80.39$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 8.08$ )	$\delta = 80.60$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 7.77$ )
<b>-C10</b>	$\delta = 26.52$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 3.94$ )	$\delta = 27.30$ (s)	$\delta = 26.89$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 4.01$ )	$\delta = 26.95$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 4.11$ )
<b>-C11</b>	$\delta = 8.26$ (s)	$\delta = 9.16$ (s)	$\delta = 9.20$ (s)	$\delta = 9.28$ (s)



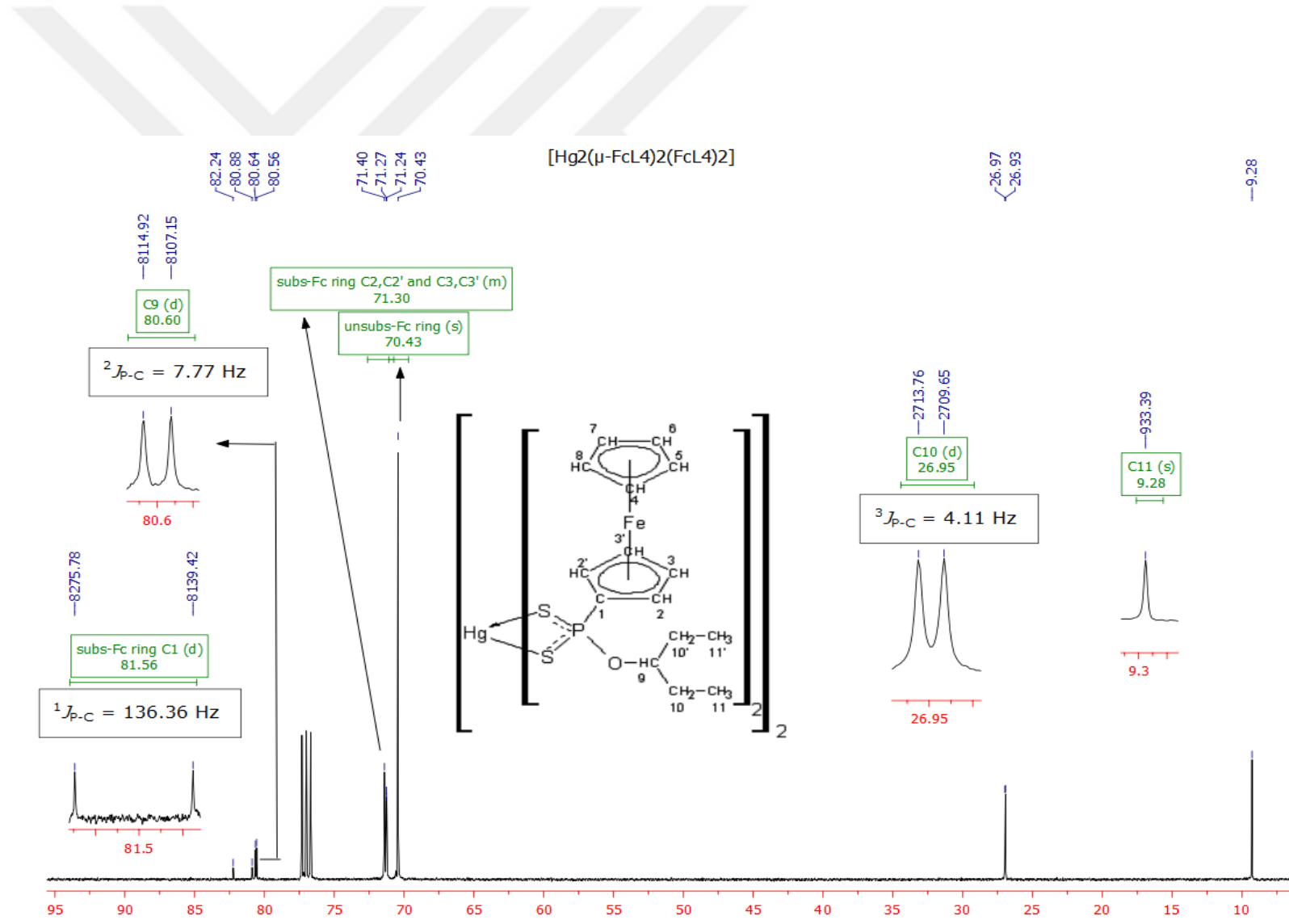
Şekil 5.94. FcL4  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.



Şekil 5.95.  $[\text{Ni}(\text{FcL4})_2]$   $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.



Şekil 5.96.  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL4})_2(\text{FcL4})_2]$   $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.



Şekil 5.97.  $[\text{Hg}_2(\mu\text{-FcL4})_2(\text{FcL4})_2]$   $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

### 5.1.13. FcLn Serisinin <sup>31</sup>P-NMR Spektrum Verileri

Sentezlenen bileşiklere ait <sup>31</sup>P-NMR spektrum verileri Tablo 5.13'de verilmiştir.

FcL1, [Ni(FcL1)<sub>2</sub>], [Cd<sub>2</sub>(μ-FcL1)<sub>2</sub>(FcL1)<sub>2</sub>] ve [Hg<sub>2</sub>(μ-FcL1)<sub>2</sub>(FcL1)<sub>2</sub>] bileşiklerine ait proton etkileşimsiz kimyasal kayma değerleri sırasıyla 108.2, 106.2, 108.9 ve 106.8 ppm'de tek pik olarak çıkmıştır.

FcL2, [Ni(FcL2)<sub>2</sub>], [Cd<sub>2</sub>(μ-FcL2)<sub>2</sub>(FcL2)<sub>2</sub>] ve [Hg<sub>2</sub>(μ-FcL2)<sub>2</sub>(FcL2)<sub>2</sub>] bileşiklerine ait proton etkileşimsiz kimyasal kayma değerleri sırasıyla 107.6, 102.7, 106.7 ve 104.7 ppm'de tek pik olarak çıkmıştır. Ligandın kimyasal kayma değeri komplekslere göre daha düşük alanda çıkmıştır.

FcL3, [Ni(FcL3)<sub>2</sub>], [Cd<sub>2</sub>(μ-FcL3)<sub>2</sub>(FcL3)<sub>2</sub>] ve [Hg<sub>2</sub>(μ-FcL3)<sub>2</sub>(FcL3)<sub>2</sub>] bileşiklerine ait proton etkileşimsiz kimyasal kayma değerleri sırasıyla 103.3, 105.4, 108.1 ve 106.2 ppm'de tek pik olarak çıkmıştır. Ligandın kimyasal kayma değeri komplekslere göre daha yüksek alanda çıkmıştır.

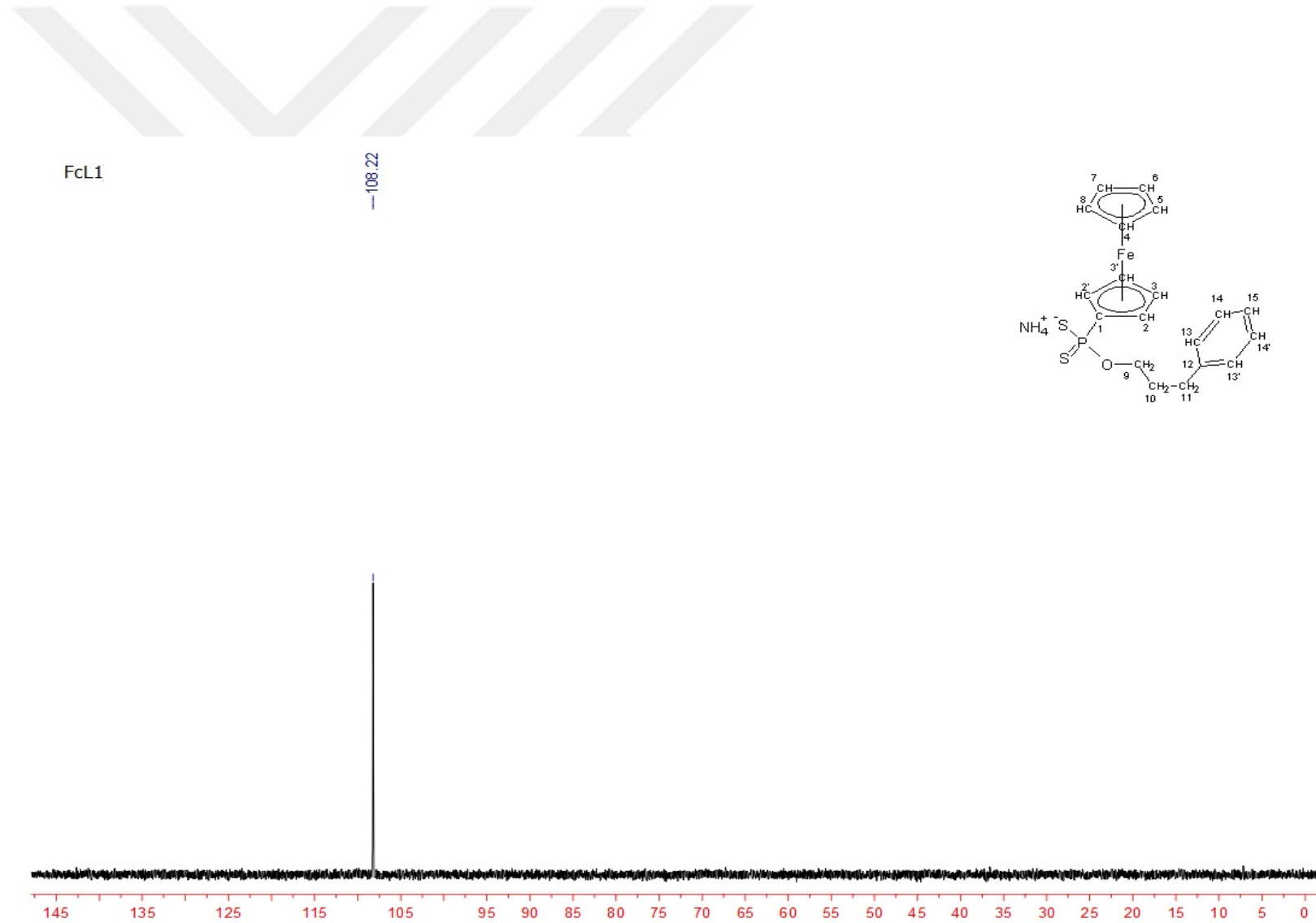
FcL4, [Ni(FcL4)<sub>2</sub>], [Cd<sub>2</sub>(μ-FcL4)<sub>2</sub>(FcL4)<sub>2</sub>] ve [Hg<sub>2</sub>(μ-FcL4)<sub>2</sub>(FcL4)<sub>2</sub>] bileşiklerine ait proton etkileşimsiz kimyasal kayma değerleri sırasıyla 105.9, 101.6, 105.0 ve 104.4 ppm'de tek pik olarak çıkmıştır. [Ni(FcL4)<sub>2</sub>] kompleksinin kimyasal kayma değeri biraz daha yüksek alanda çıkmıştır.

FcLn serisindeki ligand ve komplekslerin spektrumlarında çıkan tek pik, fosfor atomunun kimyasal çevre bakımından eşdeğer olduğunu göstermektedir (Şekil 5.98-5.113).



**Tablo 5.13.** Sentezlenen bileşiklerin  $^{31}\text{P}$ -NMR kayma değerleri ( $\delta$ , ppm).

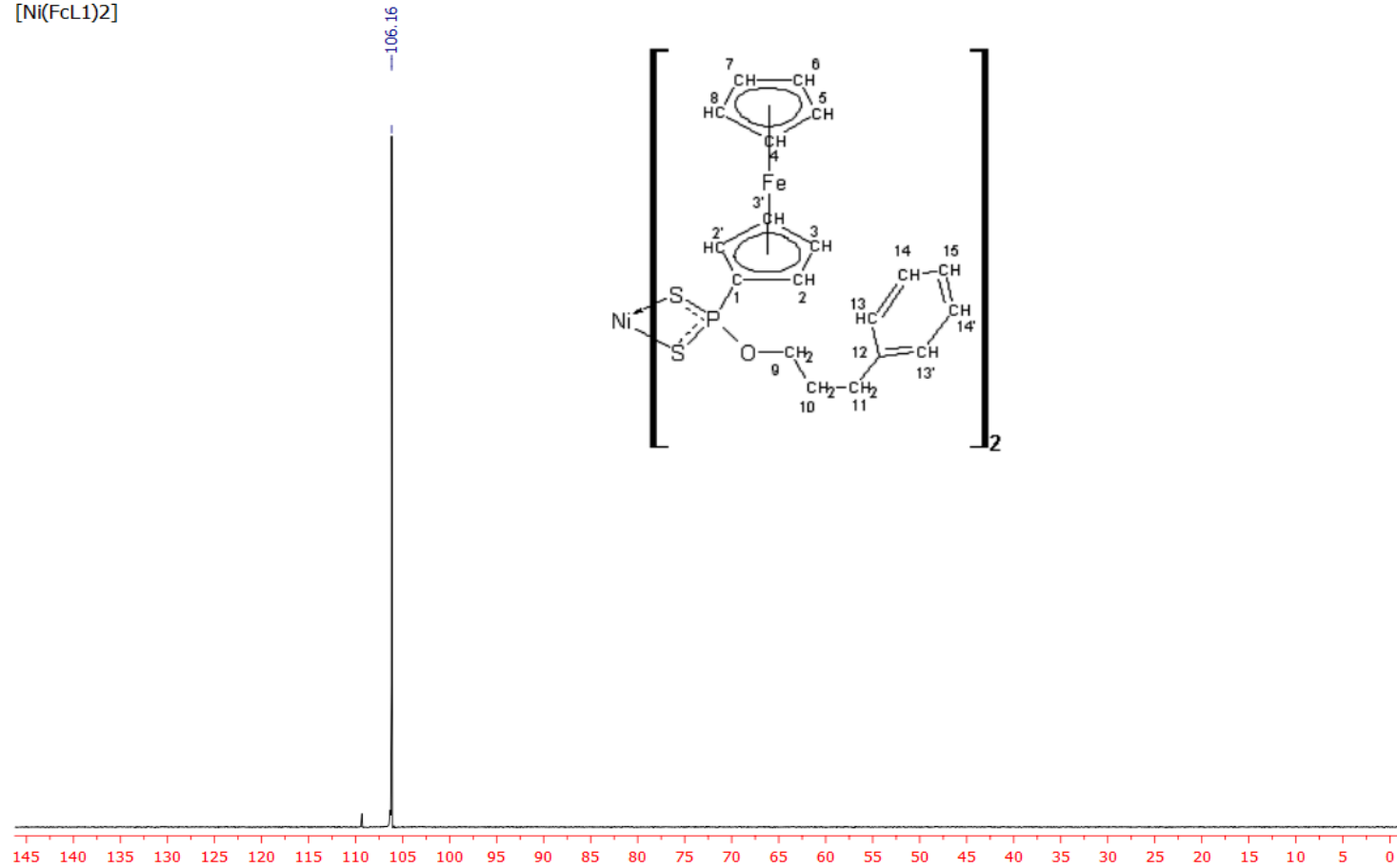
Bileşik	$^{31}\text{P}$ -NMR	Bileşik	$^{31}\text{P}$ -NMR
FcL1	108.22	FcL3	103.30
[Ni(FcL1) <sub>2</sub> ]	106.16	[Ni(FcL3) <sub>2</sub> ]	105.43
[Ni(FcL1) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ]	-	[Ni(FcL3) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ]	-
[Cd <sub>2</sub> ( $\mu$ -FcL1) <sub>2</sub> (FcL1) <sub>2</sub> ]	108.93	[Cd <sub>2</sub> ( $\mu$ -FcL3) <sub>2</sub> (FcL3) <sub>2</sub> ]	108.05
[Hg <sub>2</sub> ( $\mu$ -FcL1) <sub>2</sub> (FcL1) <sub>2</sub> ]	108.92	[Hg <sub>2</sub> ( $\mu$ -FcL3) <sub>2</sub> (FcL3) <sub>2</sub> ]	106.21
FcL2	107.60	FcL4	105.93
[Ni(FcL2) <sub>2</sub> ]	102.73	[Ni(FcL4) <sub>2</sub> ]	101.62
[Ni(FcL2) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ]	-	[Ni(FcL4) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ]	-
[Cd <sub>2</sub> ( $\mu$ -FcL2) <sub>2</sub> (FcL2) <sub>2</sub> ]	106.67	[Cd <sub>2</sub> ( $\mu$ -FcL4) <sub>2</sub> (FcL4) <sub>2</sub> ]	104.96
[Hg <sub>2</sub> ( $\mu$ -FcL2) <sub>2</sub> (FcL2) <sub>2</sub> ]	106.41	[Hg <sub>2</sub> ( $\mu$ -FcL4) <sub>2</sub> (FcL4) <sub>2</sub> ]	104.04



Şekil 5.98. FcL1 bileşiğinin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu.



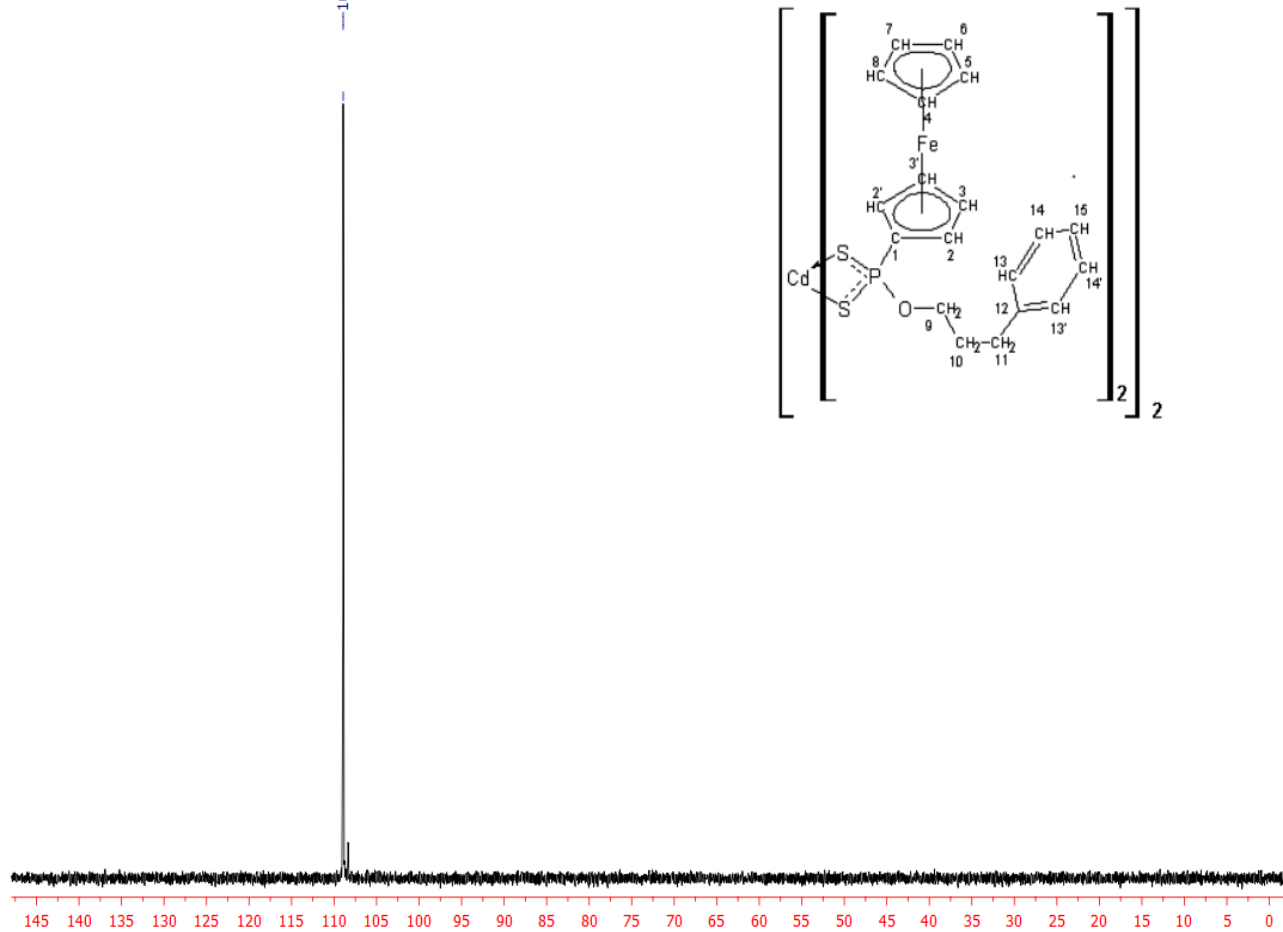
[Ni(FcL1)<sub>2</sub>]



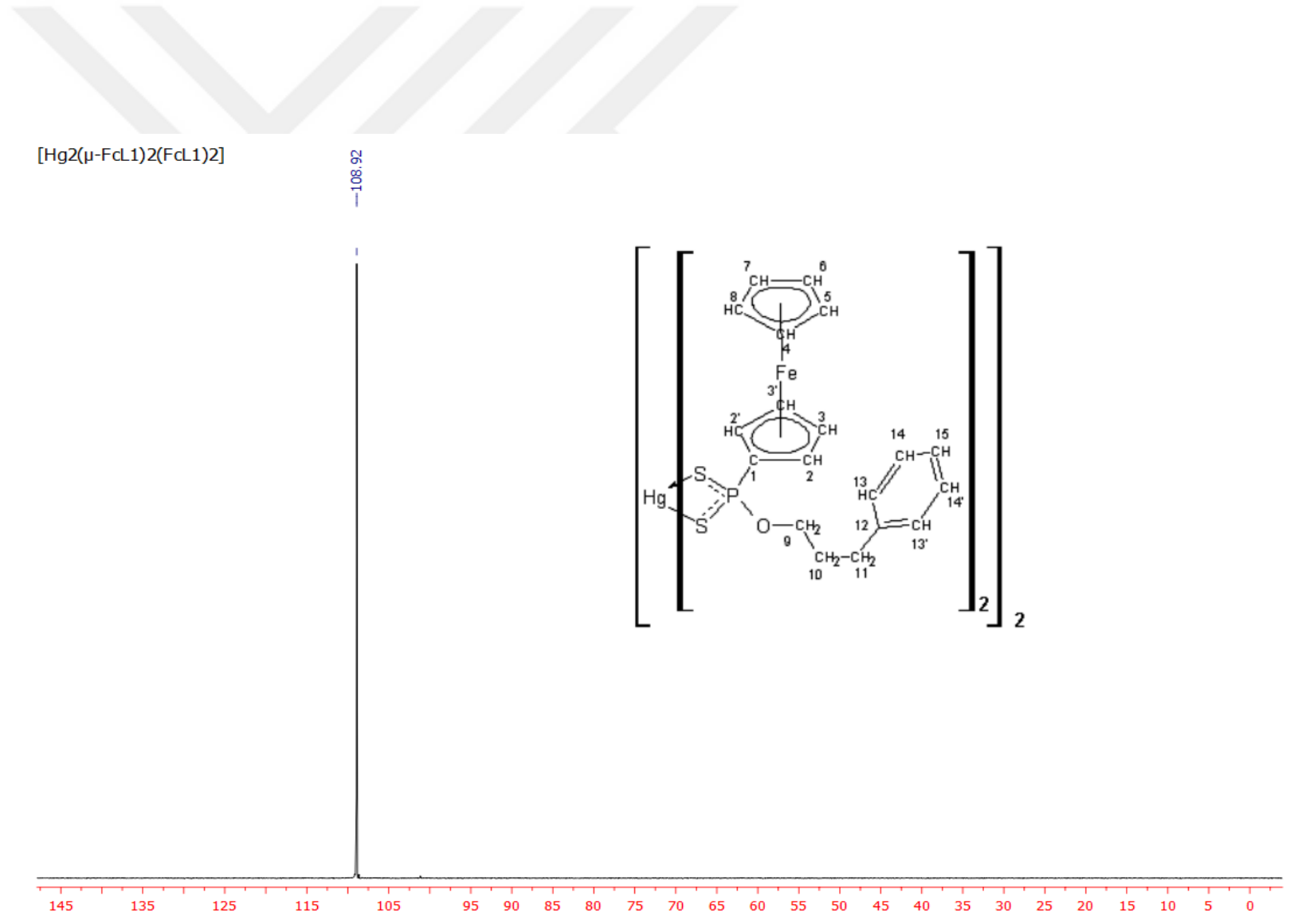
Şekil 5.99. [Ni(FcL1)<sub>2</sub>] kompleksinin <sup>31</sup>P-NMR spektrumu.

$[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL1})_2(\text{FcL1})_2]$

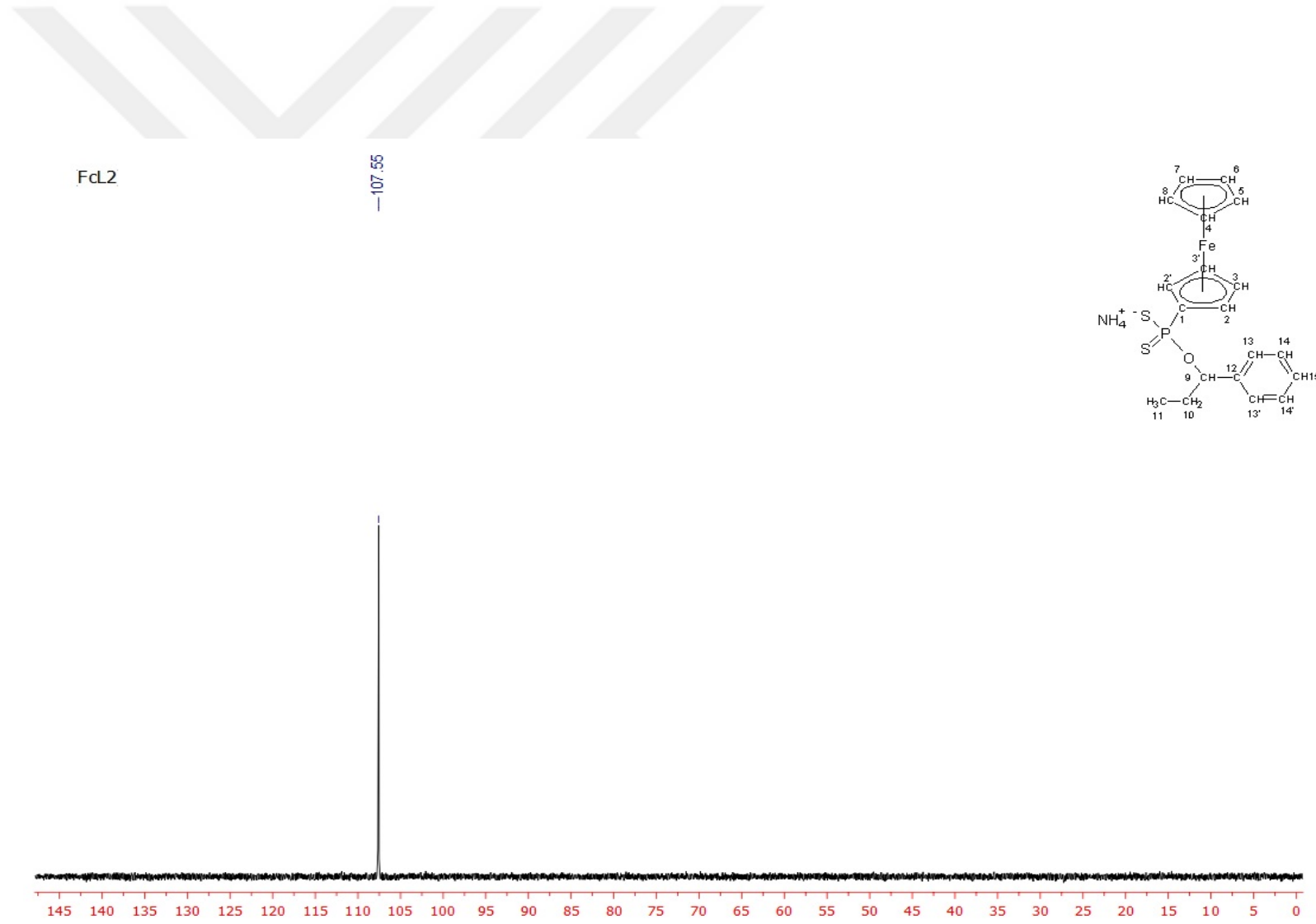
108.93



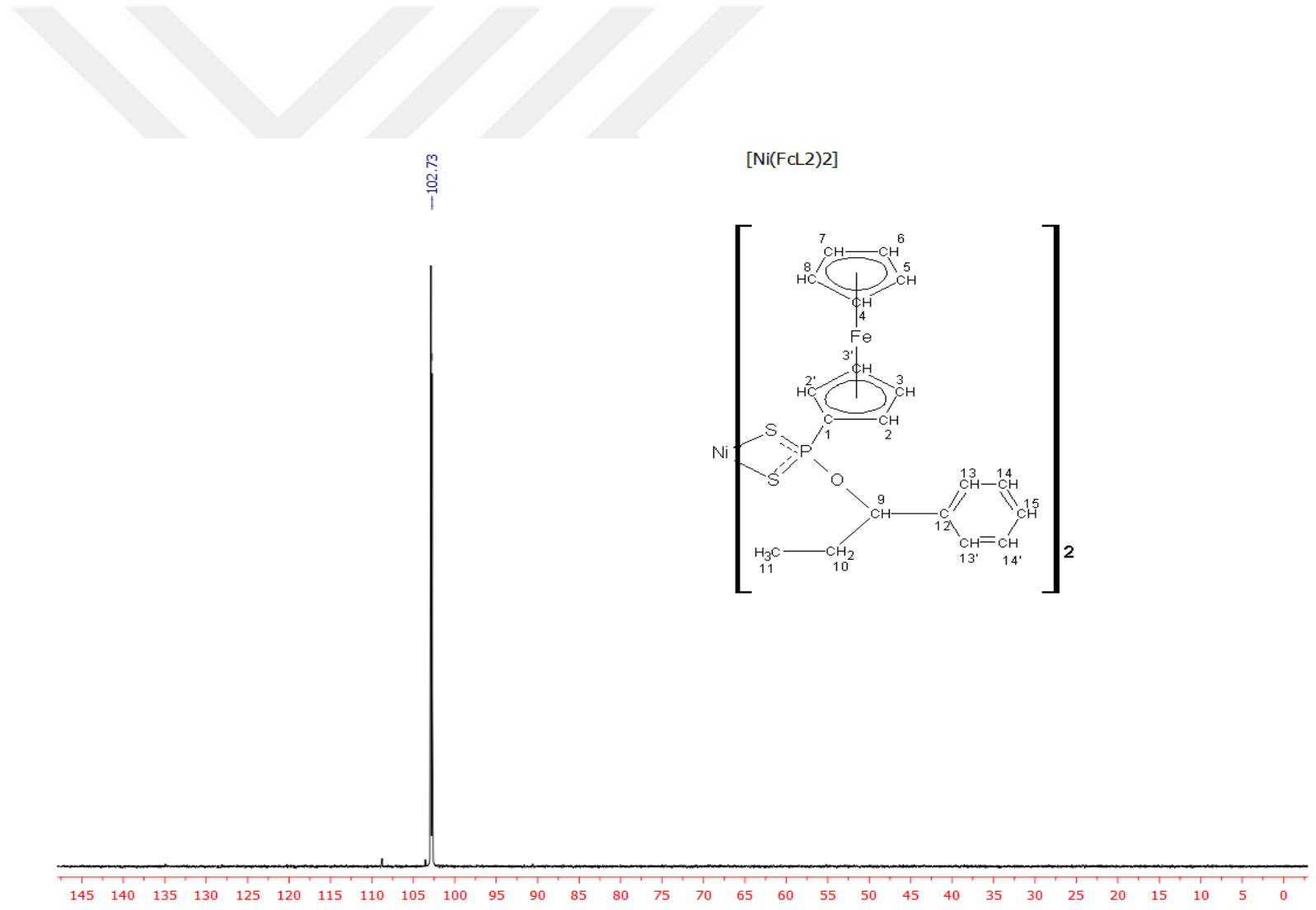
Şekil 5.100.  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL1})_2(\text{FcL1})_2]$  kompleksinin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu.



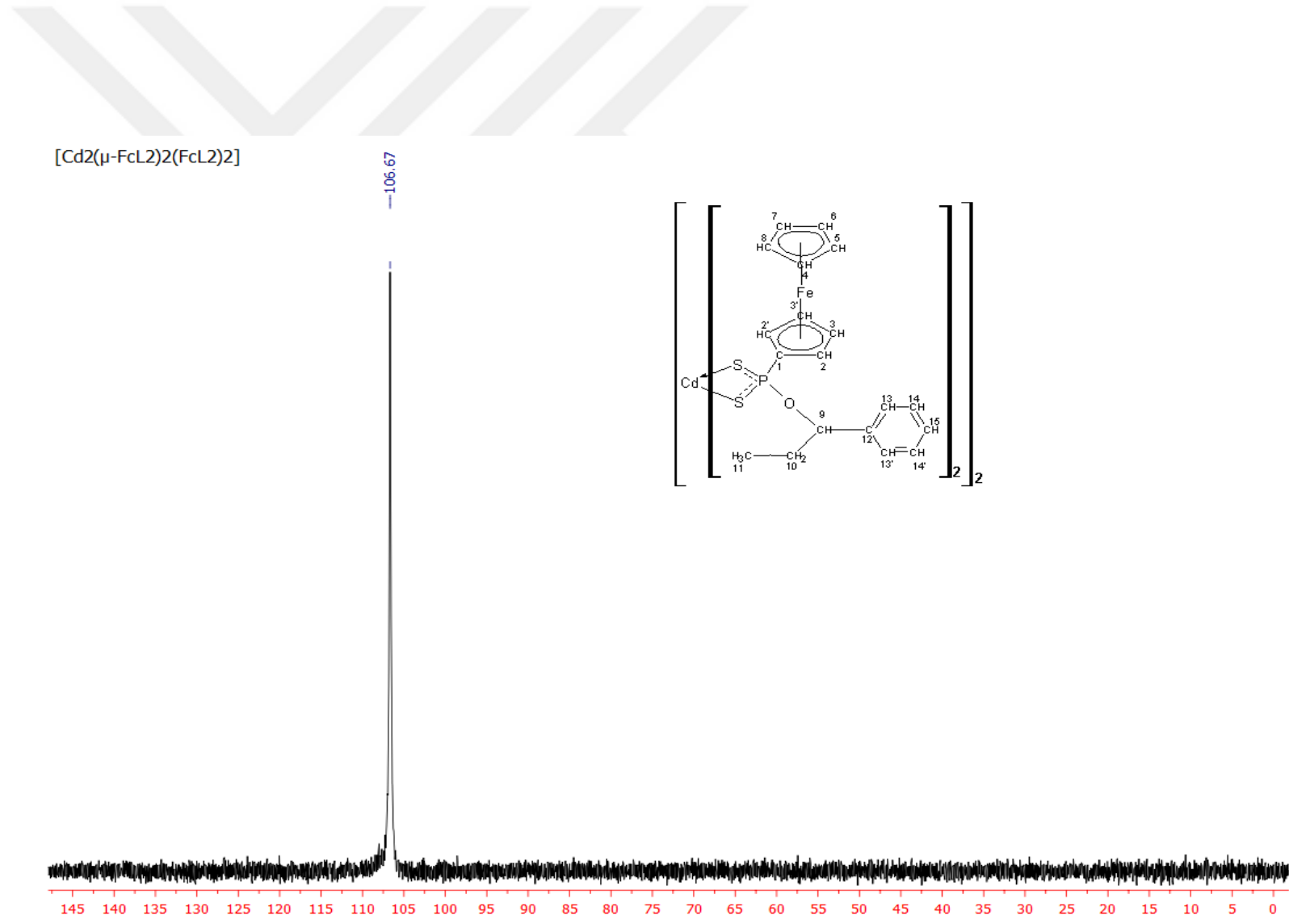
Şekil 5.101. [Hg<sub>2</sub>(μ-FcL1)<sub>2</sub>(FcL1)<sub>2</sub>] kompleksinin <sup>31</sup>P-NMR spektrumu.



Şekil 5.102. FcL2 bileşiğinin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu.



Şekil 5.103.  $[\text{Ni}(\text{FcL}2)_2]$  bileşiğinin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu.

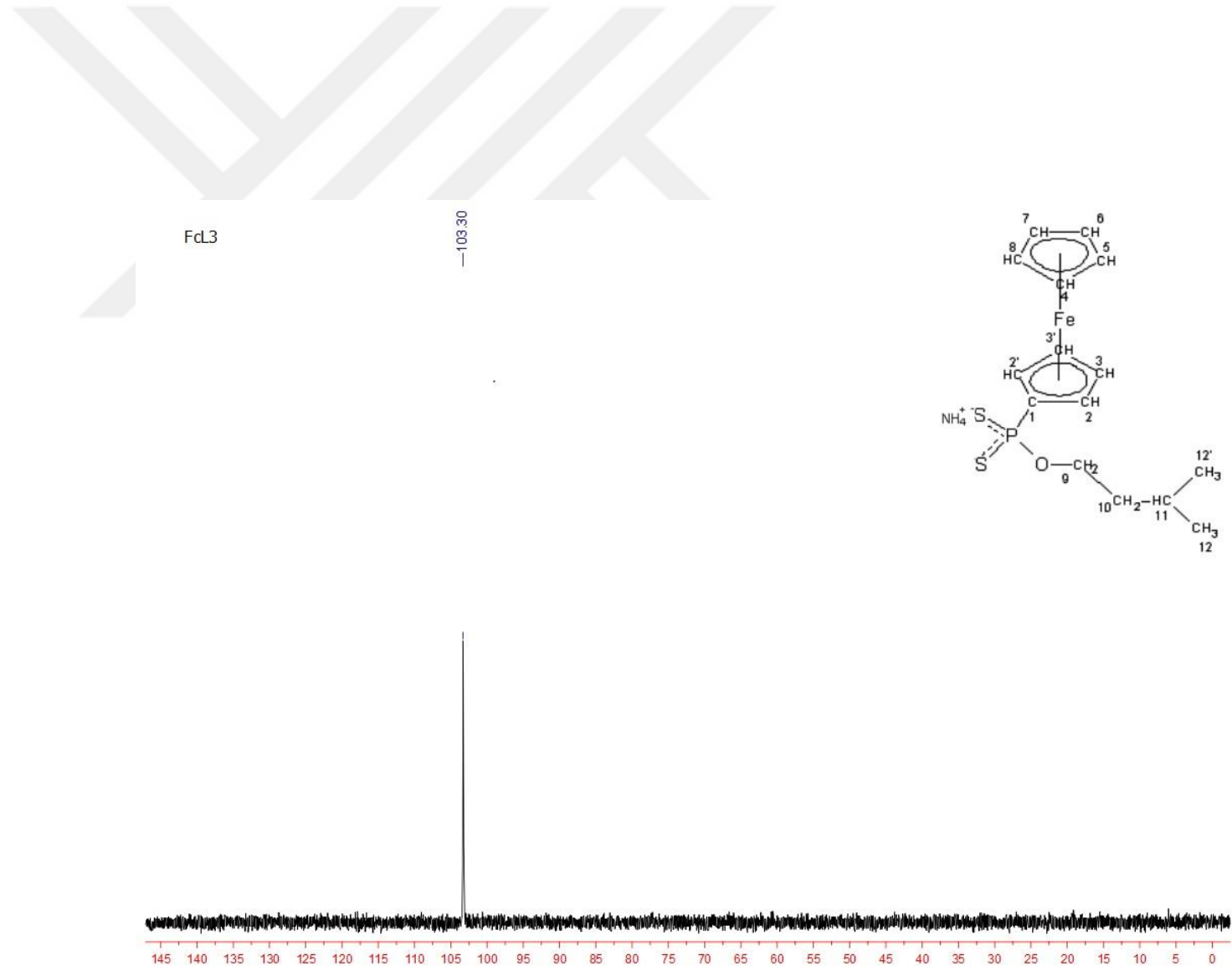


Şekil 5.104. [Cd<sub>2</sub>(μ-FcL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(FcL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] kompleksinin <sup>31</sup>P-NMR spektrumu.





Şekil 5.105. [Hg<sub>2</sub>(μ-FcL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(FcL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] kompleksinin <sup>31</sup>P-NMR spektrumu.

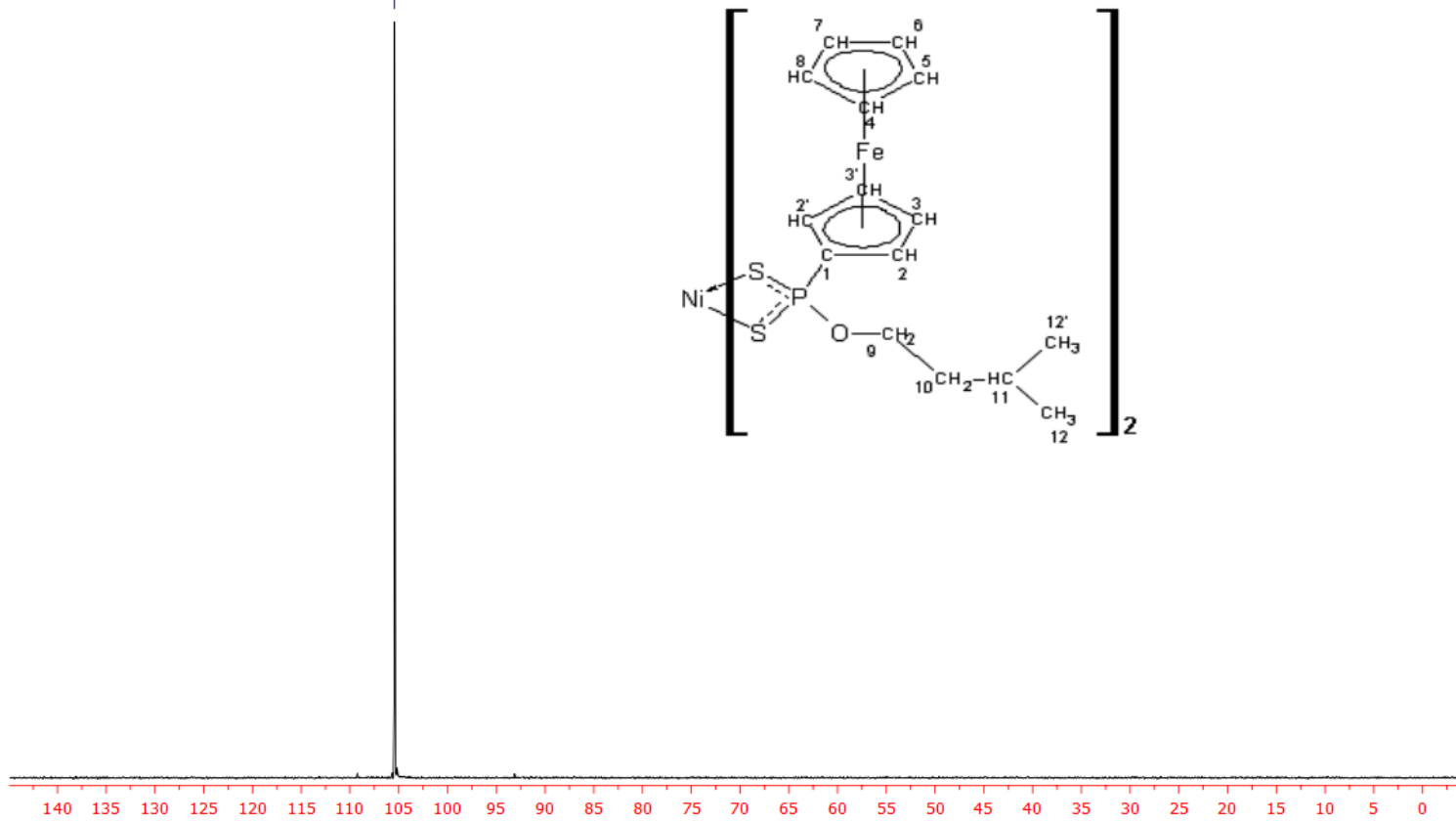


Şekil 5.106. FcL3 bileşiğinin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu.

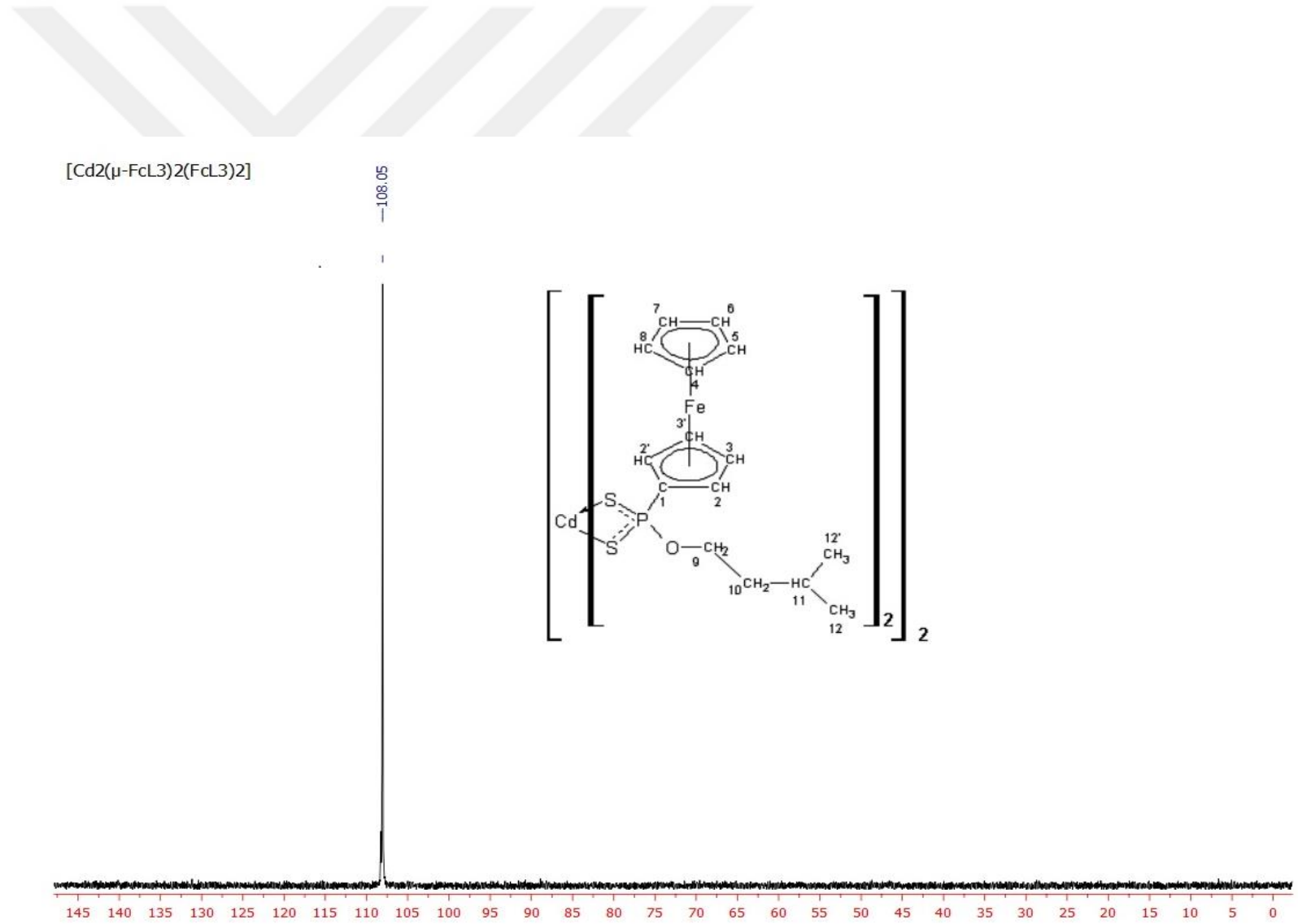


—105.43

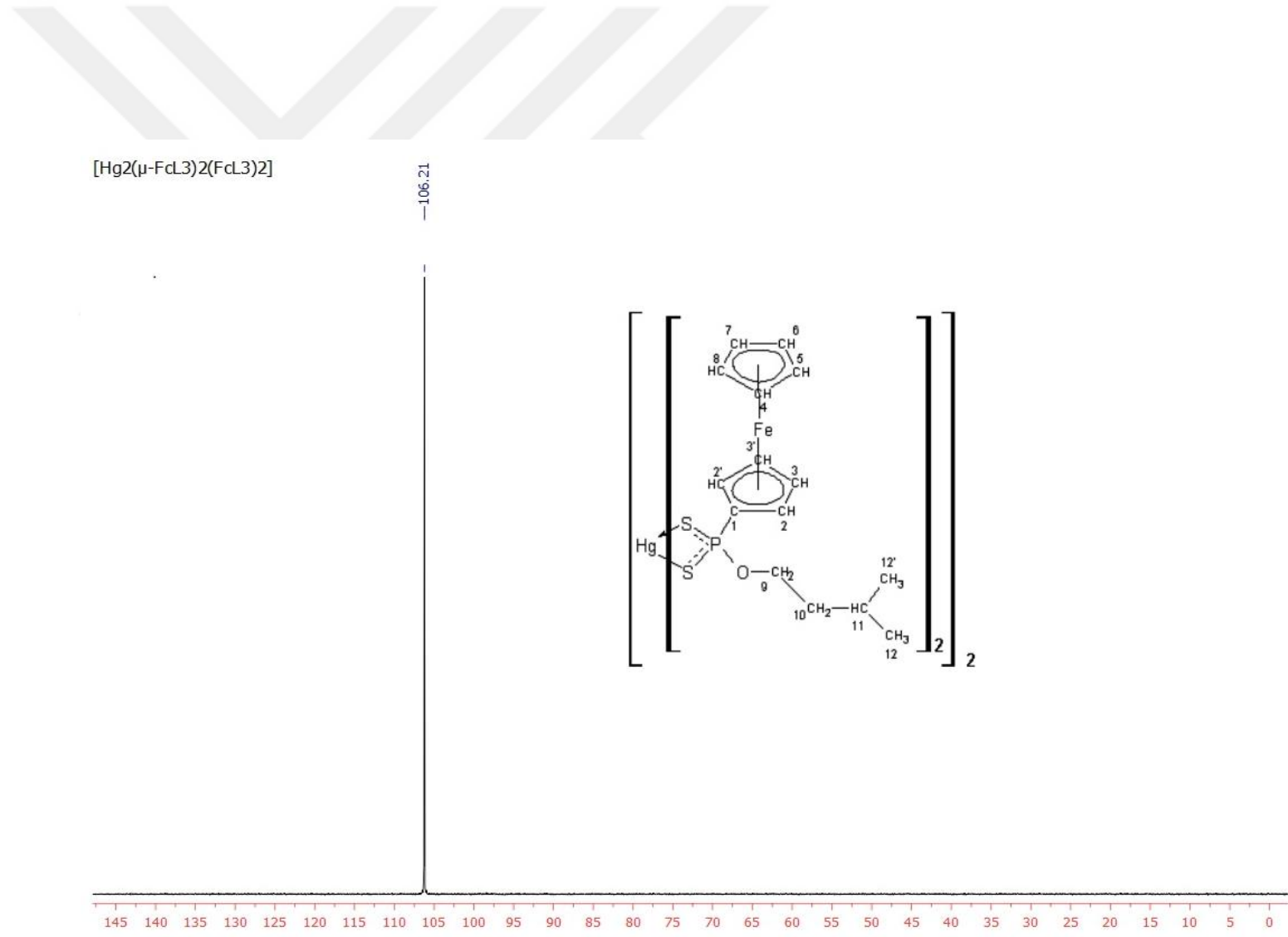
[Ni(FcL3)2]



Şekil 5.107. [Ni(FcL3)2] kompleksinin <sup>31</sup>P-NMR spektrumu.



Şekil 5.108.  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL3})_2(\text{FcL3})_2]$  kompleksinin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu.

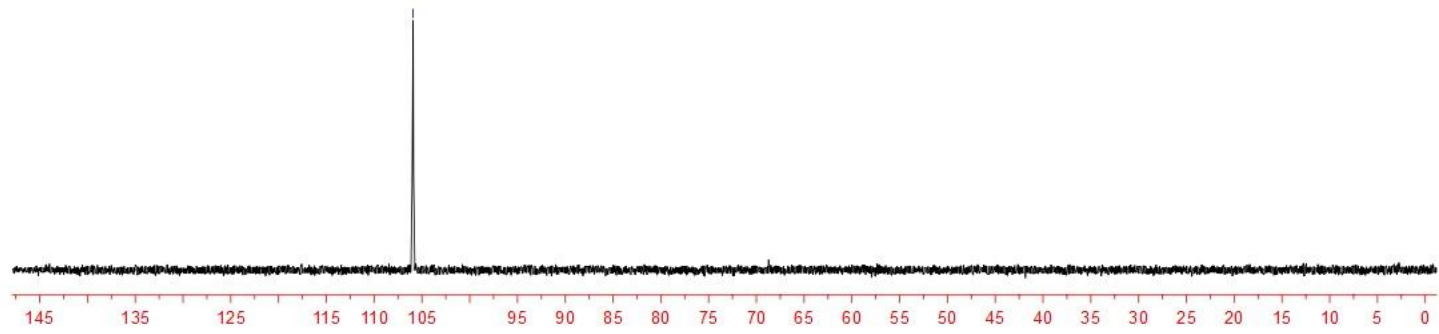
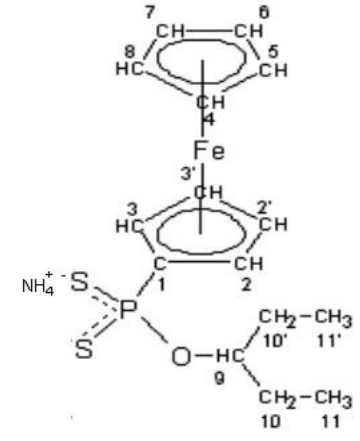


Şekil 5.109. [Hg<sub>2</sub>(μ-FcL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(FcL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] kompleksinin <sup>31</sup>P-NMR spektrumu.

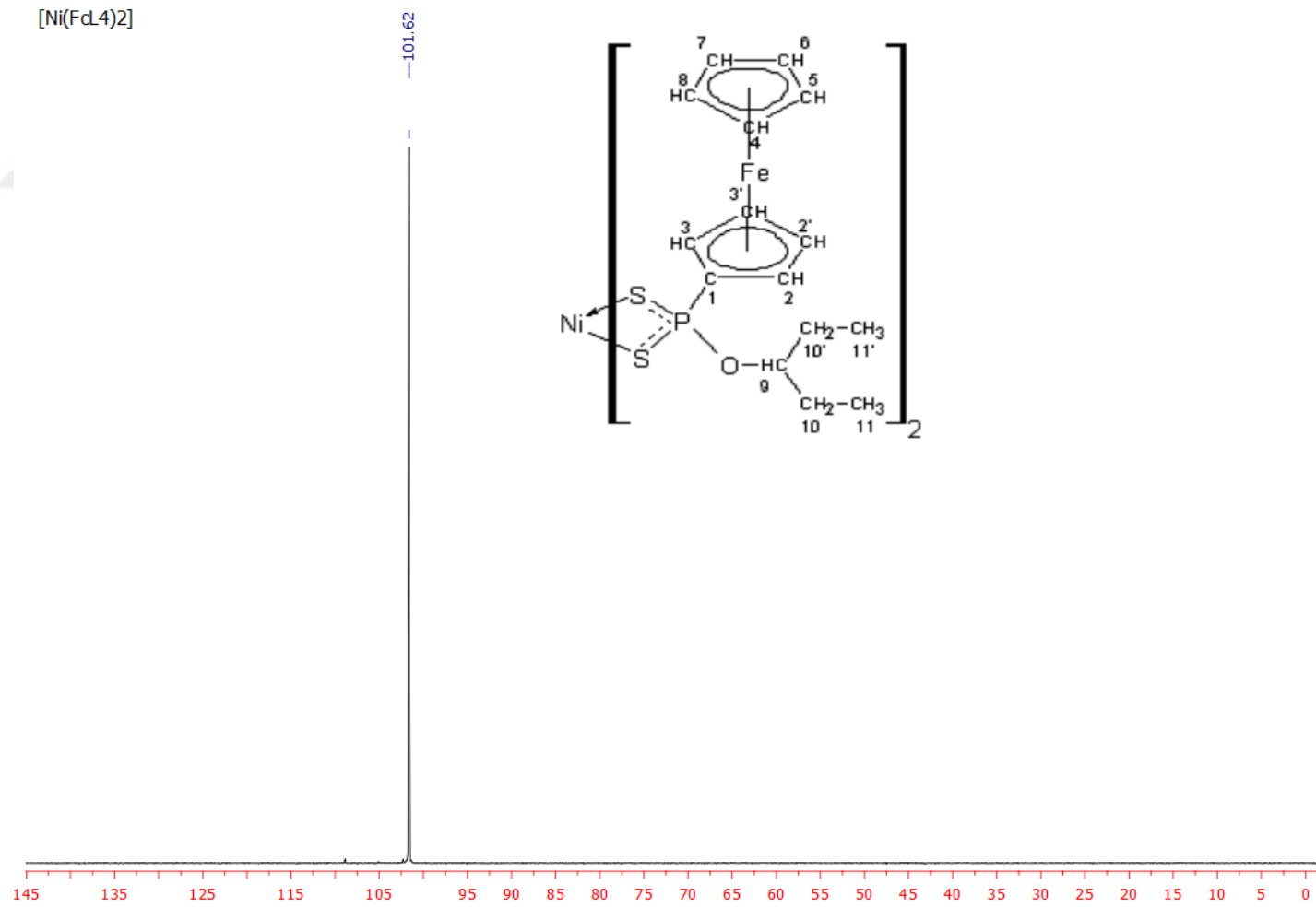


FcL4

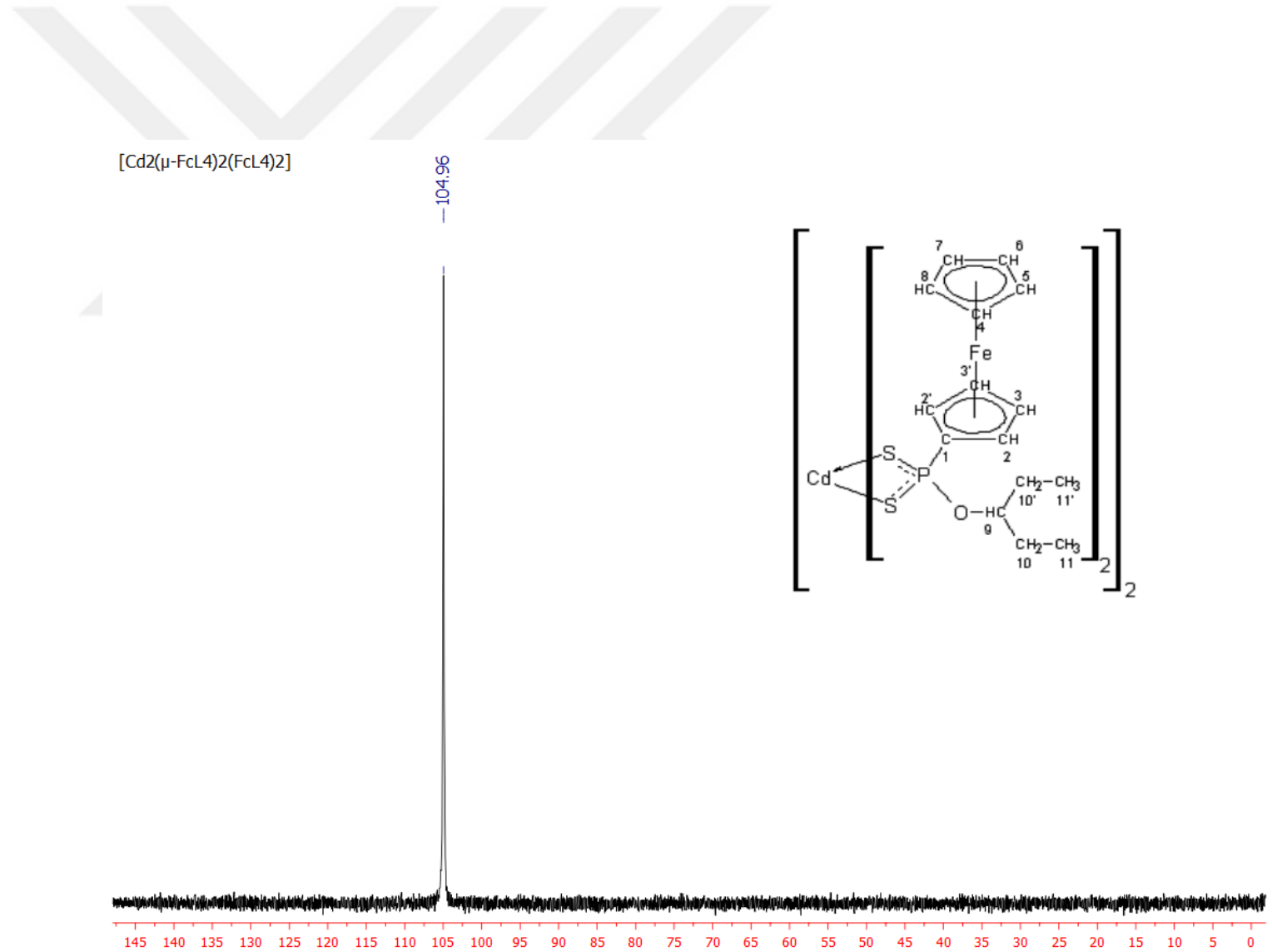
—105.92



Şekil 5.110. FcL4 bileşiğinin <sup>31</sup>P-NMR spektrumu.

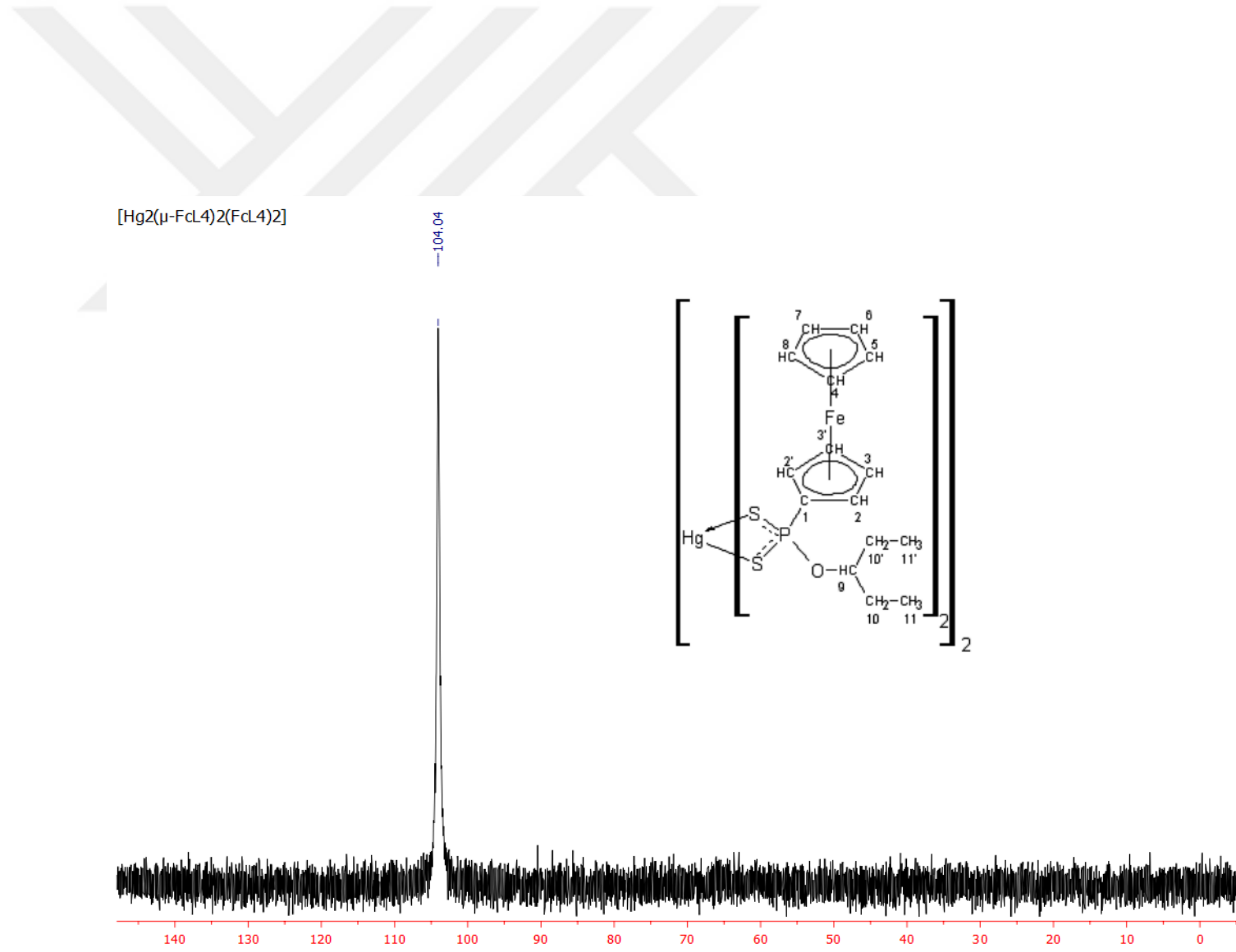


Şekil 5.111. [Ni(FcL4)<sub>2</sub>] kompleksinin <sup>31</sup>P-NMR spektrumu.



Şekil 5.112.  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-FcL4})_2(\text{FcL4})_2]$  kompleksinin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu.





Şekil 5.113. [Hg<sub>2</sub>(μ-FcL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(FcL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] kompleksinin <sup>31</sup>P-NMR spektrumu.

#### 5.1.14. [Ni(FcL3)<sub>2</sub>] Kompleksinin X-Işını Kırınım Metresi Yapı Analizi

[Ni(FcL3)<sub>2</sub>] kompleksine ait deneysel X ışını kristal verileri Tablo 5.14'de; bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 5.15'de verilmiştir. Komplekslere ait ortep diyagramları "[Ni(FcL3)<sub>2</sub>] Kompleksinin Ortep Diyagramı" bölümünde sunulmuştur (Şekil 5.114).

[Ni(FcL3)<sub>2</sub>] diğer tiyo-fosfor grubu nikel komplekslerinde olduğu gibi dört kükürt atomu merkez atomu nikel ile kare düzlem yapıda bağlanmıştır.

S1-Ni-S1' açısının 180.0<sup>0</sup> olmasına rağmen, S1-Ni-S2' açısının 90<sup>0</sup>'den az sapmasından dolayı (S1-Ni-S2' =91.97(3), S1-Ni-S2=88.03(3)) kare düzlem yapıdan az bir sapma göstermektedir. Ni-S bağları ortalama 2.2236(9) Å'dur. P1-C1-Fe bağ açısı 124.84(16). Söz konusu bu veriler literatürle uyum içerisindedir [54].

**Tablo 5.14.** [Ni(FcL3)<sub>2</sub>] kompleksine ait deneysel X ışını kristal verileri.

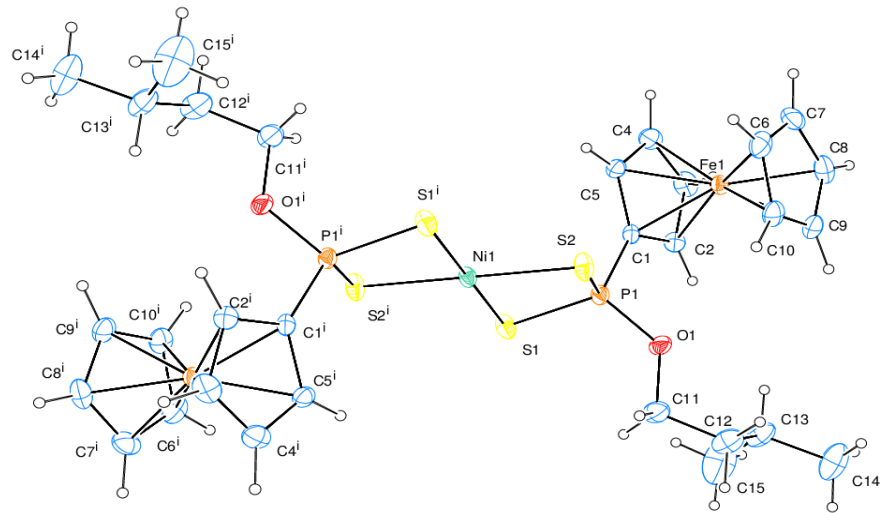
Kompleks	[Ni(FcL3) <sub>2</sub> ]
Kaba formül	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> Fe <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
Renk	Kahverengi
Molekül ağırlığı	793.21
Erime noktası	293.(2)
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P2 <sub>1</sub> /n
a/Å	9.6557(3)
b/Å	11.7030(3)
c/Å	15.6050(6)
α/°	90
β/°	100.809(3)
γ/°	90
Hücre hacmi /Å <sup>3</sup>	1732.09(10)
Z	2
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.521
μ/mm <sup>-1</sup>	1.724
F(000)	820.0
Kristal Boyutu /mm <sup>3</sup>	0.268 × 0.173 × 0.074
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Veri toplama aralığı/°	4.38 to 51.36
İndeks aralıkları	-10 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 19
Kırınım/tarama	Bruker Smart Apex II Quazar
Toplanan yansımalar	11272
Bağımsız yansımalar	3288 [R <sub>int</sub> = 0.0506, R <sub>sigma</sub> = 0.0520]
Data/restraints/parameters	3288/0/189
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.008
Nihai R endeksleri [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0368, wR <sub>2</sub> = 0.0695
Nihai R endeksleri[tüm veriler]	R <sub>1</sub> = 0.0635, wR <sub>2</sub> = 0.0791
(Δρ) <sub>max</sub> (eÅ <sup>-3</sup> ) / (Δρ) <sub>min</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	0.29/-0.25

**Tablo 5.15.** [Ni(FcL3)<sub>2</sub>] kompleksine ait bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Kompleks	[Ni(FcL3) <sub>2</sub> ]		
Ni1-S1 <sup>1</sup>	2.2236(9)	S1-Ni1-S2 <sup>1</sup>	91.97(3)
Ni1-S1	2.2236(9)	S2-Ni1-S2 <sup>1</sup>	180.0
Ni1-S2	2.2247(9)	S1 <sup>1</sup> -Ni1-P1	135.27(3)
Ni1-S2 <sup>1</sup>	2.2247(9)	S1-Ni1-P1	44.72(3)
Ni1-P1	2.8313(9)	S2-Ni1-P1	44.57(3)
Ni1-P1 <sup>1</sup>	2.8313(9)	S2 <sup>1</sup> -Ni1-P1	135.43(3)
O1-P1	1.577(2)	S1 <sup>1</sup> -Ni1-P1 <sup>1</sup>	44.73(3)
P1-S2	1.9979(12)	S1-Ni1-P1 <sup>1</sup>	135.28(3)
P1-S1	2.0036(12)	S2-Ni1-P1 <sup>1</sup>	135.43(3)
C1-Fe1	2.016(3)	S2 <sup>1</sup> -Ni1-P1 <sup>1</sup>	44.57(3)
C2-Fe1	2.030(3)	P1-Ni1-P1 <sup>1</sup>	180.0
C4-Fe1	2.059(3)	O1-P1-S2	115.74(10)
C5-Fe1	2.037(3)	C1-P1-S2	113.61(11)
S1 <sup>1</sup> -Ni1-S1	180.0	O1-P1-S1	113.92(10)
S1 <sup>1</sup> -Ni1-S2	91.97(3)	C1-P1-S1	114.33(11)
S1-Ni1-S2	88.03(3)	S2-P1-S1	101.15(5)
S1 <sup>1</sup> -Ni1-S2 <sup>1</sup>	88.03(3)	P1-S1-Ni1	83.93(4)
P1-C1-Fe1	124.84(16)	P1-S2-Ni1	84.03(4)

Simetri Kodu: <sup>1</sup>-X,1-Y,-Z

### 5.1.15. [Ni(FcL3)<sub>2</sub>] Kompleksinin Ortep Diyagramı



**Şekil 5.114.** [Ni(FcL3)<sub>2</sub>] Kompleksinin Ortep Diyagramı.

## 6. BULGULAR

**FcL1: Portakal** sarısı renkli. 0.27 g, (69%). E.N.122-123°C. <sup>1</sup>H NMR (ppm, CD<sub>3</sub>OD): δ= 1.85 (m, 2H, C12H), 2.65 (m, 2H, C13H), 4.21 (m, 7H, unsub-Fc<sub>ring</sub> çakışık subs-Fc<sub>ring</sub> C3H ve C3'H), 4.59 (m, 2H, subs-Fc<sub>ring</sub> C2H ve C43'H), 7.15 (m, 5H, Ar-CH). <sup>13</sup>C-NMR: δ= 31.93 (s, C13), 32.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub>= 8.63, C11), 62.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub>= 7.00 Hz, C12), 69.25 ve 69.36 (s, subs-Fc<sub>ring</sub>-C3' ve C3), 69.74 (s, unsub-Fc<sub>ring</sub>), 71.21 ve 71.35 (s, subs-Fc<sub>ring</sub>-C2' ve C2), 86.73 (d, J<sub>P-C</sub>= 124.85 Hz, subs-Fc<sub>ring</sub>-C1), 125.19 (s, C17), 127.81 (s, C16), 128.10 (s, C15), 142.05 (s, C14). <sup>31</sup>P-NMR: δ= 108.22. LC/MS: m/z 417.18 ([M-NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 100%). IR bands (cm<sup>-1</sup>): 3265 sh (v(N-H)), 995 m (v(PO)), 669;637 vs (v<sub>asym</sub>(PS)), 579 (v<sub>sym</sub>(PS)). Raman bands (cm<sup>-1</sup>): 678 w (v<sub>asym</sub>(PS)), 585 m (v<sub>sym</sub>(PS)). LC/MS: 417.18 ([M-NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 100%). Hesaplanan, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>FeNOPS<sub>2</sub> (433.35 g.mol<sup>-1</sup>): C, 52.66; H, 5.58; N, 3.23; S, 14.80. Deneysel: C, 52.55; H, 5.57; N, 3.18; S, 14.71%.

**[Ni(FcL1)<sub>2</sub>]:** Kahve renkli. 0.38 g, (74%). E.N.158-160°C. NMR: <sup>1</sup>H NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ= 4.74 (s, 4H, subs-Fc ring -C2H ve -C2'H), 4.43 (m, 18H, unsub-Fc<sub>ring</sub> subs-Fc<sub>ring</sub> ile -C3H, -C3'H ve -C9-H çakışık), 2.12 (m, 8H, -C10-H), 2.80 (t, 4H <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=7.57, C-11-H), 7.26 (m, 5H Ar-CH), <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ= 79.35 (d, J<sub>P-C</sub>, subs-Fc<sub>ring</sub>-C1), 71.18 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 18,35, subs-Fc<sub>ring</sub>-C2 ve -C2' ), 71.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 13,23 subs-Fc<sub>ring</sub> -C3 ve -C3' ), 70.29 (s, unsub-Fc<sub>ring</sub>), 45.30 (s, C9), 65.25 (s, C10), 32.09 (s, C11), 141.12 (s, C12), 128.54 (s, C13), 128.51(s, C14), 126.10 (s, C15). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ= 106.16 LC/MS MS: m/z 888.1 ([M]<sup>+</sup>, 13%), 473.0 ([M-FcL1]<sup>+</sup>, 100%), 247.1 ([Fc-PS]<sup>+</sup>, 19%). Hesaplanan: C<sub>38</sub>H<sub>40</sub>Fe<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (889.3 g.mol<sup>-1</sup>): C, 51.3; H, 4.5; S, 14.4. Deneysel: C, 51.5; H, 4.5; S, 14.7%.

**[Ni(FcL1)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>]:** Yeşil renkli. 0.51 g, (88%). E.N. sıcaklıkla bozunmaktadır. LC/MS MS: m/z 1070.0 ([M+Na]<sup>+</sup>, 2%), 968.0 ([M-py]<sup>+</sup>, 28%), 631.1 ([Ni(FcL1)(py)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100%). Hesaplanan: C<sub>48</sub>H<sub>50</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (1047.5 g.mol<sup>-1</sup>): C, 55.0; H, 4.8; N, 2.7; S, 12.2. Deneysel: C, 55.2; H, 4.9; N, 2.7; S, 12.5%.

**[Cd<sub>2</sub>(μ-FcL1)<sub>2</sub>(FcL1)<sub>2</sub>]:** Sarı renkli. 0.79 g (73%). E.N. 82-84°C. NMR: <sup>1</sup>H NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ= 4.69 (m, 8H, subs-Fc<sub>ring</sub> -C2H ve -C2'H), 4.36 (s, 20H, unsub-Fc<sub>ring</sub>), 4.43 (m, 8H, subs-Fc<sub>ring</sub> -C3H ve -C3'H), 4.25 (m, 8H, -C9-H), 2.04(m, 2H, -

C10-H), 2.74 (m, 8H C-11-H), 7.21 (m, 20H Ar-CH), <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ= 80.05 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 129.81 subs-Fc<sub>ring</sub>-C1), 71.87 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 16.22, subs-Fc<sub>ring</sub>-C2 ve -C2' ), 71.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 12.81 subs-Fc<sub>ring</sub>-C3 ve -C3' ), 70.61 (s, unsub-Fc<sub>ring</sub>), 31.98 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 8.57 C9), 65.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 7.48 C10), 32.17 (s, C11), 141.41 (s, C12), 128.55 (s, C13), 128.39 (s, C14), 125.88 (s, C15). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ= 108.93 LC/MS MS: m/z 1886.2 ([M]<sup>+</sup>, 5%), 1472.1 ([M-FcL1]<sup>+</sup>, 19%), 942.2 ([M/2]<sup>+</sup>, 15%), 529.3 ([Cd(FcL1)]<sup>+</sup>, 52%), 325.6 ([CdP<sub>2</sub>S<sub>4</sub>+Na]<sup>+</sup>, 100%). Hesaplanan: C<sub>76</sub>H<sub>80</sub>Fe<sub>4</sub>Cd<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>4</sub>S<sub>8</sub> (1886.1 g.mol<sup>-1</sup>): C, 48.4; H, 4.3; S, 13.6. Deneysel: C, 48.6; H, 4.5; S, 13.7%.

**[Hg<sub>2</sub>(μ-FcL1)<sub>2</sub>(FcL1)<sub>2</sub>]:** Sarı renkli. 0.81 g, (68%). E.N. 98-100°C. NMR: <sup>1</sup>H NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ= 4.69 (s, 8H, subs-Fc<sub>ring</sub> -C2H ve -C2'H), 4.41 (m, 36H, unsub-Fc<sub>ring</sub> ile subs-Fc-C3H, -C3'H ve -C9-H overlapped), 2.82 (t, 8H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=7.66 -C10-H), 2.14 (m, 2H C-11-H), 7.27 (m, 20H Ar-CH). <sup>13</sup>C-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ= 80.38 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 134.27, subs-Fc<sub>ring</sub>-C1), 71.52 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 16.31, subs-Fc<sub>ring</sub> -C2 ve -C2' ), 71.53 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 13.22, subs-Fc<sub>ring</sub> -C3 ve -C3' ), 70.57 (s, unsub-Fc<sub>ring</sub>), 32.02 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 8.70, C9), 65.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 6.94, C10), 32.15 (s, C11), 141.26 (s, C12), 128.52 (s, C13) 128.46 (s, C14) 126.00 (s, C15) <sup>31</sup>P-NMR (ppm CDCl<sub>3</sub>): δ= 106.80, 106.32 LC/MS MS: m/z 1646.2 ([M-FcL1]<sup>+</sup>, 58%), 846.8 ([M/2]<sup>+</sup>, 80%), 288.7 ([OSPFc+Na]<sup>+</sup>, 100%). Hesaplanan: C<sub>76</sub>H<sub>80</sub>Fe<sub>4</sub>Hg<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>4</sub>S<sub>8</sub> (2062.4 g.mol<sup>-1</sup>): C, 44.3; H, 3.9; S, 12.4. Deneysel: C, 44.5; H, 4.1; S, 12.7%.

**FcL2: Portakal sarısı renkli.** 0.26 g, (67%). E.N.122-123°C. <sup>1</sup>H NMR (ppm, CD<sub>3</sub>OD): δ= 0.7 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 7.28 Hz, 3H, -C13H), 1.9 (m, diastereotopic protons, 2H, H-C12-H), 4.2 (m, 7H, unsub-Fc<sub>ring</sub>H çakışık subs-Fc<sub>ring</sub>-C3H ve C4H), δ= 4.61 (s, 1H, subs-Fc<sub>ring</sub> -C2H), δ= 4.42 (s, 1H, subs-Fc<sub>ring</sub> -C2H), δ= 4.49 (s, 1H, subs-Fc<sub>ring</sub> -C2'H), δ= 4.56 (s, 1H, subs-Fc<sub>ring</sub> -C2'H), 5.4 (m, 1H, C11H-), 7.2 (m, 5H, Ar-CH). <sup>13</sup>C-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ= 8.4 (s, C13), 30.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub>= 4.3, C12), 69.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub>= 11.5 Hz, subs-Fc<sub>ring</sub>-C3), 69.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub>= 11.5 Hz, subs-Fc<sub>ring</sub>-C4), 69.6 (s, unsub-Fc<sub>ring</sub>), 70.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub>= 14.6 Hz, subs-Fc<sub>ring</sub>-C2), 71.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub>= 14.7 Hz, subs-Fc<sub>ring</sub>-C5), 78.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub>= 7.4 Hz, C11), 87.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub>= 123.6 Hz, subs-Fc<sub>ring</sub>-C1) , 126.3 (s, C17), 126.7 (s, C16), 127.2 (s, C15), 142.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub>= 4.0 Hz, C14). <sup>31</sup>P-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ= 107.6. IR bands (cm<sup>-1</sup>): 3121 sh (ν(N-H)), 949;920 m (ν(PO)), 664;632 vs (ν<sub>asym</sub>(PS)), 579 ν<sub>sym</sub>(PS). Raman bands (cm<sup>-1</sup>): 957 vw (ν(PO)), 636;621

w ( $v_{\text{asym}}(\text{PS})$ ), 586 m ( $v_{\text{sym}}(\text{PS})$ ). LC/MS: 455.01 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 6%), 416.03 ( $[\text{M}-\text{NH}_4]^+$ , 7%), 298.95 ( $[\text{FcPS}_2\text{O}+\text{H}]^+$ , 100%). Hesaplanan,  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{FeNOPS}_2$  (433.35 g.mol<sup>-1</sup>): C, 52.66; H, 5.58; N, 3.23; S, 14.80. Deneysel: C, 52.49; H, 5.57; N, 3.21; S, 14.75%.

**[Ni(FcL2)<sub>2</sub>]:** Kahverengi renkli. 0.43 g, (84%). E.N. 109-110°C. NMR: <sup>1</sup>H NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ = 4.76 (m, 4H, subs-Fc<sub>ring</sub> -C2 $\underline{\text{H}}$  ve -C2' $\underline{\text{H}}$ ), 4.36 (s, 10H, unsubs-Fc<sub>ring</sub>) 4.47 (s, 4H, subs-Fc<sub>ring</sub> -C3 $\underline{\text{H}}$  ve -C3' $\underline{\text{H}}$ ), 5.83 (m, 2H, -C9- $\underline{\text{H}}$ ), 2.09 (m, 4H, -C10- $\underline{\text{H}}$ , diastereotopik proton), 0.95 (t, 6H <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=7.35, C-11- $\underline{\text{H}}$ ), 7.38 (m, 10H Ar-CH), <sup>13</sup>C-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ = 79.77 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 125.13, subs-Fc<sub>ring</sub>-C1), 71.41 (m, subs-Fc<sub>ring</sub> -C2, -C2' çakışık subs-Fc<sub>ring</sub> -C3, -C3' ), 70.19 (s, unsubs-Fc<sub>ring</sub>), 80.18 (s, C9), 31.08 (s, C10), 9.65 (s, C11), 140.62 (s, C12), 128.33 (s, C13), 126.86 (s, C14), 128.01 (s, C15). <sup>31</sup>P-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ = 102.87, 102.73 LC/MS MS: m/z 888.1 ( $[\text{M}]^+$ , 43%), 771.1 ( $[\text{M}-(\text{Ph})-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)]^+$ , 10%), 551.1  $[\text{NiP}_2\text{S}_2\text{Fc}_2]^+$ , 64%), 259.1 ( $[(\text{PS}_3-\text{O}-((\text{Ph})-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)))]^+$ , 100%). Hesaplanan:  $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{Fe}_2\text{NiO}_2\text{P}_2\text{S}_4$  (889.3 g.mol<sup>-1</sup>): C, 51.3; H, 4.5; S, 14.4. Deneysel: C, 51.6; H, 4.7; S, 14.5%.

**[Ni(FcL2)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>]:** Yeşil renkli. 0.47 g, (81%). E.N. sıcaklıkla bozunmaktadır. LC/MS MS: m/z 1070.0 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 1%), 968.1 ( $[\text{M}-\text{py}]^+$ , 67%), 631.1 ( $[\text{Ni}(\text{FcL1})(\text{py})_2]^+$ , 100%), 549.8  $[\text{NiP}_2\text{S}_2\text{Fc}_2]^+$ , 8%), 259.0 ( $[(\text{PS}_3-\text{O}-((\text{Ph})-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)))]^+$ , 78%). Hesaplanan:  $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{NiO}_2\text{P}_2\text{S}_4$  (1047.5 g.mol<sup>-1</sup>): C, 55.0; H, 4.8; N, 2.7; S, 12.2. Deneysel: C, 55.3; H, 5.0; N, 2.8; S, 12.3%.

**[Cd<sub>2</sub>( $\mu$ -FcL2)<sub>2</sub>(FcL2)<sub>2</sub>]:** Sarı renkli. 0.90 g, (83%). E.N. 108-110°C. <sup>1</sup>H-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): <sup>1</sup>H NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ = 4.61 (s, 1H, subs-Fc<sub>ring</sub> -C2 $\underline{\text{H}}$ ),  $\delta$ = 4.56 (s, 1H, subs-Fc<sub>ring</sub> -C2' $\underline{\text{H}}$ ), 4.27 (s, 20H, unsubs-Fc<sub>ring</sub>), 4.35 (s, 8H subs-Fc<sub>ring</sub> -C3 $\underline{\text{H}}$  ve -C3' $\underline{\text{H}}$ ), 4.27 (s, 20H unsubs-Fc<sub>ring</sub>), 5.72 (m, 4H, -C9- $\underline{\text{H}}$ ), 2.09 (m, 8H, -C10- $\underline{\text{H}}$ , diastereotopik proton), 0.88 (t, 12H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.35 C-11- $\underline{\text{H}}$ ), 7.34 (m, 20H Ar-CH), <sup>13</sup>C-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ = 81.11 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 117.95, subs-Fc<sub>ring</sub>-C1), 71.42 (m, subs-Fc<sub>ring</sub>-C2, -C2' çakışık subs-Fc<sub>ring</sub>-C3, -C3'), 70.34 (s, unsubs-Fc<sub>ring</sub>), 81.50 (s, geniş band, çakışık subs-Fc<sub>ring</sub> C1), 31.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 4.70, C10), 9.69 (s, C11), 140.76 (s, C12), 128.11 (s, C13), 127.14 (s, C14), 127.64 (s, C15). <sup>31</sup>P-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ = 106.67 LC/MS MS: m/z 1887.2 ( $[\text{M}]^+$ , 4%), 1471.1 ( $[\text{M}-\text{FcL2}]^+$ , 24%), 943.5

([M/2]<sup>+</sup>, 15%), 570.3 ([Cd(FcL2+CH<sub>3</sub>CN)]<sup>+</sup>, 20%), 325.6 ([CdP<sub>2</sub>S<sub>4</sub>+Na]<sup>+</sup>, 100%). Hesaplanan: C<sub>76</sub>H<sub>80</sub>Fe<sub>4</sub>Cd<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>4</sub>S<sub>8</sub> (1886.1 g.mol<sup>-1</sup>): C, 48.4; H, 4.3; S, 13.6. Deneysel: C, 48.7; H, 4.4; S, 13.9%.

**[Hg<sub>2</sub>(μ-FcL2)<sub>2</sub>(FcL2)<sub>2</sub>]:** Sarı renkli. 0.91 g, (76%). E.N. 79-81°C. NMR: <sup>1</sup>H NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ= 4.65 (4H, subs-Fc<sub>ring</sub>-C2H), δ= 4.61 (4H, subs-Fc<sub>ring</sub>-C2'H), 4.28 (s, 20H, unsubs-Fc<sub>ring</sub>), 4.43 (s, 8H, subs-Fc-C3H ve -C3'H), 5.88 (m, 4H, -C9-H), 2.13 (m, 8H, -C10-H, diastereotopik proton), 0.97 (t, 12H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.38 C-11-H), 7.39 (m, 20H Ar-CH), <sup>13</sup>C-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ= 81.30 (d, J<sub>P-C</sub> = 135.54, subs-Fc<sub>ring</sub>-C1), 71.39 (m, subs-Fc<sub>ring</sub>-C2, -C2' çakışık subs-Fc<sub>ring</sub> -C3 ve -C3'), 70.42 (s, unsubs-Fc<sub>ring</sub>), 80.76 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 7.02, C9), 31.21 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 5.65, C10), 9.78 (s, C11), 140.67 (d, <sup>3</sup>J=3.39, C12), 128.37 (s, C13) 127.18 (s, C14) 128.01 (s, C15) <sup>31</sup>P-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ= 105.80, 104.74 LC/MS MS: m/z 1646.3 ([M-FcL2]<sup>+</sup>, 100%), 1031.3 ([M/2]<sup>+</sup>, 52%). Hesaplanan: C<sub>76</sub>H<sub>80</sub>Fe<sub>4</sub>Hg<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>4</sub>S<sub>8</sub> (2062.4 g.mol<sup>-1</sup>): C, 44.3; H, 3.9; S, 12.4. Deneysel: C, 44.7; H, 3.9; S, 12.6%.

**FcL3: Portakal** sarısı renkli. 0.25 g, (74%). E.N. 149-151°C. <sup>1</sup>H NMR (ppm, CD<sub>3</sub>OD): δ= 0.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 6.67 Hz, 6H, C14H), 1.5 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 6.76 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub>= 13.65 Hz, 2H, C11H), 1.71 (m, 1H, C13H), 3.9 (m, 2H, C12H), 4.3 (m, 7H, unsubs-Fc<sub>ring</sub> çakışık subs-Fc<sub>ring</sub> C3H ve C4H), 4.6 (m, 2H, subs-Fc<sub>ring</sub> C2H ve C5H). <sup>13</sup>C-NMR: δ= 21.6 (s, C14), 24.3 (s, C13), 39.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub>= 8.8 Hz, C11), 61.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub>= 7.0 Hz, C12), 69.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub>= 11.5 Hz, subs-Fc<sub>ring</sub>-C3 ve C4 örtüşmüş), 69.7 (s, unsubs-Fc<sub>ring</sub>), 71.2 (s, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub>= 14.6 Hz, subs-Fc<sub>ring</sub>-C2 ve C5 coincide ), 86.7 (d, J<sub>P-C</sub>= 125.3 Hz, subs-Fc<sub>ring</sub>-C1). <sup>31</sup>P-NMR: δ= 103.3. IR bands (cm<sup>-1</sup>): 3277 sh (ν(N-H)), 965 m (ν(PO)), 647;620 (ν<sub>asym</sub>(PS)), 574 (ν<sub>sym</sub>(PS)). Raman bands (cm<sup>-1</sup>): 970 vw (ν(PO)), 658;628 w (ν<sub>asym</sub>(PS)), 584 m (ν<sub>sym</sub>(PS)). LC/MS: m/z 369.20 ([M-NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 100%). Hesaplanan, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>FeNOPS<sub>2</sub> (385.31 g.mol<sup>-1</sup>): C, 46.76; H, 6.28; N, 3.64; S, 16.64. Deneysel: C, 46.69; H, 6.19; N, 3.60; S, 16.59%.

**[Ni(FcL3)<sub>2</sub>]:** Kahverengi renkli. 0.43 g, (83%). E.N. 155-157°C. NMR: <sup>1</sup>H NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ= 4.72 (m, 4H, subs-Fc<sub>ring</sub> -C2H ve -C2'H), 4.39 (m, 14H, unsubs-Fc<sub>ring</sub> adjacent subs-Fc<sub>ring</sub> -C3H ve -C3'H), 1.67 (m, 2H, -C9-H), 4.47 (m, 4H, -C10-H), 1.82 (m, 2H, C-11-H), 1.00 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.63, C12H), <sup>13</sup>C-NMR (ppm,



CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ = 79.41 (d,  $J_{P-C}$  = 124.47, subs-Fc<sub>ring</sub>-C1), 71.15 (dd,  $^2J_{P-C}$  = 18.66 subs-Fc<sub>ring</sub> -C2 ve -C2' ), 71.53 (dd,  $^3J_{P-C}$  = 15.53 subs-Fc<sub>ring</sub> -C3 ve -C3' ), 70.20 (s, unsubs-Fc<sub>ring</sub>), 39.01 (m, C9), 64.41 (m, C10), 24.87 (s, C11), 22.54 (s, C12). <sup>31</sup>P-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ = 105.43 LC/MS MS: m/z 793.14 ([M]<sup>+</sup>, 100%), 465.1 [NiO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Fc]<sup>+</sup>, 12%), 368.2 ([L3]<sup>+</sup>, 8%), 465.1 [OPS<sub>2</sub>Fc]<sup>+</sup>, 9%). Hesaplanan: C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>Fe<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (793.2 g.mol<sup>-1</sup>): C, 45.4; H, 5.1; S, 16.2. Deneysel: C, 45.4; H, 5.3; S, 16.5%.

**[Ni(FcL3)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>]**: Yeşil renkli. 0.49 g, (82%). E.N. sıcaklıkla bozunmaktadır. LC/MS MS: m/z 976.0 ([M+Na]<sup>+</sup>, 3%), 872.1 ([M-py]<sup>+</sup>, 46%), 792.0 ([M-(py)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 12%), 583.0 ([Ni(FcL1)(py)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100%), 368.2 ([L3]<sup>+</sup>, 4%). Hesaplanan: C<sub>40</sub>H<sub>50</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (951.4 g.mol<sup>-1</sup>): C, 50.5; H, 5.3; N, 2.9; S, 13.5. Deneysel: C, 50.6; H, 5.4; N, 3.0; S, 13.7%.

**[Cd<sub>2</sub>( $\mu$ -FcL3)<sub>2</sub>(FcL3)<sub>2</sub>]**: Sarı renkli. 0.84 g, (76%). E.N. 93-95°C. NMR: <sup>1</sup>H NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ = 4.69 (s, 8H, subs-Fc<sub>ring</sub> -C2H ve -C2'H), 4.36 (s, 20H, unsubs-Fc<sub>ring</sub>), 4.42 (s, 2H, subs-Fc<sub>ring</sub>-C3H ve -C3'H), 1.62 (dd, 8H,  $^2J_{H-H}$  = 6.40,  $^2J_{P-H}$  = 12.97 -C9-H), 4.27 (dd, 8H,  $^3J_{HH}$  = 6.83,  $^3J_{P-H}$  = 14.71 -C10-H), 1.79 (m, 4H, C-11-H), 0.95 (d, 24H,  $^3J_{H-H}$  = 6.48 C12H). <sup>13</sup>C-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ = 80.32 (d,  $J_{P-C}$  = 130.76, subs-Fc<sub>ring</sub>-C1), 71.75 (d,  $^2J_{P-C}$  = 16.35 subs-Fc<sub>ring</sub>-C2 ve -C2' ), 71.34 (d,  $^3J_{P-C}$  = 12.85, subs-Fc<sub>ring</sub>-C3 ve -C3' ), 70.50 (s, unsubs-Fc<sub>ring</sub>), 38.88 (d,  $^2J_{P-C}$  = 8.69, C9), 64.59 (d,  $^2J_{P-C}$  = 7.30, C10), 24.79 (s, C11), 22.56 (s, C12). <sup>31</sup>P-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ = 108.05 LC/MS MS: m/z 1716.9 ([M+Na]<sup>+</sup>, 2%), 1327.0 ([M-FcL3]<sup>+</sup>, 16%), 848.1 ([M/2]<sup>+</sup>, 8%), 325.5 ([CdP<sub>2</sub>S<sub>4</sub>+Na]<sup>+</sup>, 100%). Hesaplanan: C<sub>60</sub>H<sub>80</sub>Fe<sub>4</sub>Cd<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>4</sub>S<sub>8</sub> (1693.9 g.mol<sup>-1</sup>): C, 42.5; H, 4.8; S, 15.1. Deneysel: C, 42.8; H, 5.0; S, 15.1%.

**[Hg<sub>2</sub>( $\mu$ -FcL3)<sub>2</sub>(FcL3)<sub>2</sub>]**: Açık sarı renkli. 0.88 g, (73%). E.N. 94-96°C. NMR: <sup>1</sup>H NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ = 4.66 (m, 8H, subs-Fc<sub>ring</sub>-C2H ve -C2'H), 4.32 (s, 20H, unsubs-Fc<sub>ring</sub>), 4.43 (m, 16H subs-Fc-C3H, -C3'H çakışık C10H), 1.70 (dd, 8H,  $^3J_{H-H}$  = 6.66  $^3J_{P-H}$  = 13.00, -C9-H), 1.85 (m, 4H, C-11-H), 1.00 (d,  $^3J_{H-H}$  = 6.63, 24H, C12H). <sup>13</sup>C-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ = 80.44 (d,  $J_{P-C}$  = 133.33, subs-Fc<sub>ring</sub>-C1), 71.35 (d,  $^2J_{P-C}$  = 5.40, subs-Fc<sub>ring</sub> -C2 ve -C2'), 71.50 (d,  $^3J_{P-C}$  = 1.50, subs-Fc<sub>ring</sub> -C3 ve -C3' ), 70.49 (s, unsubs-Fc<sub>ring</sub>), 38.92 (d,  $^2J_{P-C}$  = 8.84 C9), 64.28 (d,  $^2J_{P-C}$  = 6.98, C10),

24.88 (s, C11), 22.55 (s, C12).  $^{31}\text{P}$ -NMR (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 106.21$  LC/MS MS:  $m/z$  1872.7 ( $[\text{M}]^+$ , 89%), 1505.3 ( $[\text{M-FcL3}]^+$ , 81%), 933.7 ( $[\text{M}/2]^+$ , 100%), 286.7 ( $[\text{OSPFc+Na}]^+$ , 100%). Hesaplanan:  $\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{Fe}_4\text{Hg}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{S}_8$  ( $1870.3 \text{ g.mol}^{-1}$ ): C, 38.5; H, 4.3; S, 13.7. Deneysel: C, 38.6; H, 4.7; S, 13.8%.

**FcL4: Portakal** sarısı renkli. 0.27 g, 79%. M.P. 149-151°C.  $^1\text{H}$  NMR (ppm,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 0.82$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.48$  Hz, 6H, C13H), 1.58 (m, 4H, C12H), 4.21 (m, 7H, unsub-Fc<sub>ring</sub> çakışık subs-Fc<sub>ring</sub>C3H ve -C3'H), 4.35 (m, 1H, C11H), 4.57 (m, 2H, subs-Fc<sub>ring</sub>C2H ve -C2'H).  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 8.26$  (s, -C13), 26.52 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 3.94$  Hz C12), 69.00 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 11.51$  Hz, subs-Fc<sub>ring</sub>-C3'), 69.19 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 11.41$  Hz, subs-Fc<sub>ring</sub>-C3), 69.74 (s, unsub-Fc<sub>ring</sub>), 70.55 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 15.10$  Hz, subs-Fc<sub>ring</sub>-C2'), 71.22 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 14.49$  Hz, subs-Fc<sub>ring</sub>-C2), 77.20 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 8.06$  Hz, C11), 87.89 (d,  $J_{\text{P-C}} = 124.70$  Hz, subs-Fc<sub>ring</sub>-C1).  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 105.93$ . LC/MS:  $m/z$  367.30 ( $[\text{M-NH}_4]^+$ , 100%). IR bands ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3158 sh ( $\nu(\text{N-H})$ ), 942 m ( $\nu(\text{PO})$ ), 664;638 ( $\nu_{\text{asym}}(\text{PS})$ ), 581 ( $\nu_{\text{sym}}(\text{PS})$ ). Raman bands ( $\text{cm}^{-1}$ ): 948 vw ( $\nu(\text{PO})$ ), 641 w ( $\nu_{\text{asym}}(\text{PS})$ ), 585 m ( $\nu_{\text{sym}}(\text{PS})$ ). LC/MS:  $m/z$  367.30 ( $[\text{M-NH}_4]^+$ , 100%). Hesaplanan,  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{FeNOPS}_2$  ( $385.31 \text{ g.mol}^{-1}$ ): C, 46.76; H, 6.28; N, 3.64; S, 16.64. Deneysel: C, 46.72; H, 6.20; N, 3.63; S, 16.55%.

**[Ni(FcL4)<sub>2</sub>]:** Kahverengi renkli. 0.41 g, (79%). E.N. 169-170°C. NMR:  $^1\text{H}$  NMR (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.75$  (s, 4H, subs-Fc<sub>ring</sub> -C2H ve -C2'H), 4.44 (m, 14H, unsub-Fc<sub>ring</sub> çakışık subs-Fc<sub>ring</sub>-C3H ve -C3'H), 4.85 (m, 2H, -C9-H), 1.80 (m, 8H, -C10-H), 1.00 (t, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.36$  C-11-H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 80.11$  (d,  $J_{\text{P-C}} = 126.69$ , subs-Fc<sub>ring</sub>-C1), 71.28, (m, subs-Fc<sub>ring</sub>-C2, -C2' çakışık subs-Fc<sub>ring</sub>-C3, -C3'), 70.16 (s, unsub-Fc<sub>ring</sub>), 80.14(s,C9), 27.30 (s,C10), 9.16 (s,C11).  $^{31}\text{P}$ -NMR (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 101.62$  LC/MS MS:  $m/z$  792.1 ( $[\text{M}]^+$ , 100%), 466.2 ( $[\text{NiO}_2\text{P}_2\text{S}_4\text{Fc}]^+$ , 24%), 368.2 ( $[\text{L4}]^+$ , 19%). Hesaplanan:  $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{Fe}_2\text{NiO}_2\text{P}_2\text{S}_4$  ( $793.2 \text{ g.mol}^{-1}$ ): C, 45.4; H, 5.1; S, 16.2. Deneysel: C, 45.6; H, 5.3; S, 16.2%.

**[Ni(FcL4)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>]:** Yeşil renkli. 0.54 g, (90%). E.N. sıcaklıkla bozunmaktadır. LC/MS MS:  $m/z$  872.1 ( $[\text{M-py}]^+$ , 100%), 792.0 ( $[\text{M-(py)}_2]^+$ , 14%), 583.1 ( $[\text{Ni(FcL1)(py)}_2]^+$ , 64%). Hesaplanan:  $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{NiO}_2\text{P}_2\text{S}_4$  ( $951.4 \text{ g.mol}^{-1}$ ): C, 50.5; H, 5.3; N, 2.9; S, 13.5. Deneysel: C, 50.5; H, 5.4; N, 2.8; S, 13.6%.

**[Cd<sub>2</sub>(μ-FcL4)<sub>2</sub>(FcL4)<sub>2</sub>]:** Sarı renkli. 0.85 g, (77%). E.N. 107-109°C. NMR: <sup>1</sup>H NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ= 4.66 (s, 8H, subs-Fc<sub>ring</sub>-C2H ve -C2'H), 4.36 (m, 28H, unsubs-Fc<sub>ring</sub> ile subs-Fc<sub>ring</sub>-C3H ve -C3'H), 4.78 (m, 4H, -C9-H), 1.83 (m, 16H, C10-H), 0.99 (t, 24H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.00 C-11-H). <sup>13</sup>C-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ= 81.76 (d, J<sub>P-C</sub> = 134.10, subs-Fc<sub>ring</sub>-C1), 71.53 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 16.52 subs-Fc<sub>ring</sub>-C2 ve -C2'), 71.15 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 12.94 subs-Fc<sub>ring</sub>-C3 ve -C3'), 70.31 (s, unsubs-Fc<sub>ring</sub>), 80.39 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 8.08 C9), 26.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 4.01, C10), 9.20 (s, C11). <sup>31</sup>P-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ= 104.96 LC/MS MS: m/z 1695.9 ([Ma]<sup>+</sup>, 69%), 1327.4 ([M-FcL4]<sup>+</sup>, 98%), 846.8 ([M/2]<sup>+</sup>, 80%), 114.8 ([Cd]<sup>+</sup>, 100%). Hesaplanan: C<sub>60</sub>H<sub>80</sub>Fe<sub>4</sub>Cd<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>4</sub>S<sub>8</sub> (1693.9 g.mol<sup>-1</sup>): C, 42.5; H, 4.8; S, 15.1. Deneysel: C, 42.6; H, 4.8; S, 15.4%.

**[Hg<sub>2</sub>(μ-FcL4)<sub>2</sub>(FcL4)<sub>2</sub>]:** Sarı renkli. 0.82 g, (68%). E.N. 75-77°C. NMR: <sup>1</sup>H NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ= 4.43 (m, 8H, subs-Fc<sub>ring</sub>-C2H ve -C2'H), 4.33 (s, 20H, unsubs-Fc<sub>ring</sub>), 4.65 (m, 8H, subs-Fc-C3H ve -C3'H), 4.96 (m, 4H, -C9-H), 1.88 (m, 16H, -C10-H), 1.03 (t, 24H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.45 C-11-H). <sup>13</sup>C-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ= 81.56 (d, J<sub>P-C</sub> = 136.36 subs-Fc<sub>ring</sub>-C1), 71.40 (s, subs-Fc<sub>ring</sub>-C2 ve -C2'), 71.27 (s, subs-Fc<sub>ring</sub>-C3 ve -C3'), 70.43 (s, unsubs-Fc<sub>ring</sub>), 80.60 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 7.77 C9), 26.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 4.11, C10), 9.28 (s, C11). <sup>31</sup>P-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ= 104.04 LC/MS MS: m/z 1503.2 ([M-FcL4]<sup>+</sup>, 100%), 937.3 ([M/2]<sup>+</sup>, 82%), 297.3 ([OS<sub>2</sub>PFc]<sup>+</sup>, 90%). Hesaplanan: C<sub>60</sub>H<sub>80</sub>Fe<sub>4</sub>Hg<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>4</sub>S<sub>8</sub> (1870.3 g.mol<sup>-1</sup>): C, 38.5; H, 4.3; S, 13.7. Deneysel: C, 38.8; H, 4.6; S, 13.9%.

## 7. SONUÇLAR

FcLR reaktifinin yakın zamanda keşfedilmesinden sebebiyle [55], Fc-DTFOA'ler diğer DTFOA'lere göre daha az sentezlenmiştir; bu çalışma Fc-DTFOA'lerle ilgili yeni bileşikler açısından literatüre katkı sağlamıştır.

Ferrosenil ditiyofosfonik asitler, FcLR ile alkollerle reaksiyonundan elde edilmiştir. Fc-DTFOA sentezinde, yeni bileşiklerin karşılaştırılabilir olması bakımından alkoller; 2 alifatik ve 2 aromatik şeklinde seçilmiştir.

Sentezlenen yeni DTFOA'ler amonyak gazıyla amonyum tuzuna dönüştürülmüştür. Araştırmalarımızın bu aşamasında, 4 adet yeni FcLn sentezlenmiştir. Sentezlenen ligandlar portakal sarısı rengindedir. Bu ligandlardan 16 adet yeni Fc-DTFOA metal kompleksi sentezlenmiştir. Toplamda 20 adet yeni bileşik sentezlenmiş olup bu bileşiklerden  $[\text{Ni}(\text{FcL3})_2]$  kompleksinin yapısı X-ışını kırınım metresiyle yapısı aydınlatılmıştır.

Literatürlerde Fc-DTFOA türündeki bileşiklerin DTFOA'e göre oldukça az sentezlendiği görülmektedir. Bu çalışma bu yönüyle daha birçok yeni Fc-DTFOA sentezinin yapılabileceğini göstermektedir.

Yeni Ni(II) kompleksleri ( $[\text{Ni}(\text{FcLn})_2]$ ) koyu kahverengindedir. Bu komplekslerden  $[\text{Ni}(\text{FcL3})_2]$  kompleksinin yapısının kare düzlem olduğu görülmüştür.

Kare düzlem  $[\text{Ni}(\text{FcLn})_2]$  komplekslerinde, merkez atomu nikel, diğer tiyo-fosfor grubu komplekslerinde olduğu gibi ( $[\text{Ni}(\text{Ln})_2]$ ), elektron verici ligandlarla koordinasyon sayısını 6'ya çıkarabilmektedir. Piridin ilavesiyle kompleksin başlangıçtaki rengi koyu kahverenginden, yeşil renge dönüşmektedir.

$[\text{M}_2(\mu\text{-FcLn})_2(\text{FcLn})_2]$ 'nin Cd(II) ve Hg(II) kompleksleri, literatüre göre 4 koordinasyonlu dimerik yapıdadır. Kütle spektrumu komplekslerin dimerik yapıda olduğunu desteklemektedir.

FcLn serisindeki komplekslerin, subs-Fc<sub>ring</sub>-C2,C2' ve subs-Fc<sub>ring</sub>-C3,C3' karbonları piklerinin arasında çıkarken, komplekslerde bu karbonlara ait pikler (yani uns-Fc<sub>ring</sub> halkasına ait karbonları) fark edilir bir kimyasal kayma değeriyle liganddaki gibi

subs-Fc<sub>ring</sub>-C2,C2' ve subs-Fc<sub>ring</sub>-C3,C3' karbonlarının piklerinin ortasında değil, daha yüksek alanda çıkmıştır.

Ligandların <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda, uns-Fc<sub>ring</sub> halkasına ait karbon pik; subs-Fc<sub>ring</sub>-C2,C2' ve subs-Fc<sub>ring</sub>-C3,C3' karbon piklerinin ortasında çıktığı görülmüştür. Komplekslerde ise uns-Fc<sub>ring</sub> halkasına ait karbon pik; subs-Fc<sub>ring</sub>-C2,C2' ve subs-Fc<sub>ring</sub>-C3,C3' karbon piklerinin daha yüksek alanda çıktığı görülmüştür.

X ışınları yapı analizine göre, [Ni(FcL3)<sub>2</sub>] kompleksinde fosfor-kükürt (PS) bağ uzunlukları yaklaşık birbirine eşit çıkmıştır. Buna göre PS bağlarında elektron delokalizasyonu olduğunu söyleyebiliriz.

TÜBİTAK 114Z091 projesiyle desteklenen bu çalışmada toplamda toplamda 20 bileşik sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin hepsi orijinal bileşiklerdir.

TÜBİTAK 114Z091 projesiyle desteklenen bu projede hedeflerden biri olan lisansüstü çalışması bu tez ile gerçekleştirilmiştir. Bu tezde sentezlenen bileşiklerden toplamda 1 Ulusal Bildiri, 1 Ulusal Sözlü Bildiri ve 1 uluslararası yayın çıkartılarak (SCI kapsamında) yapılan çalışmalar, bir tezin sayfaları arasında kaybolmayıp; bilimsel bir ürüne dönüştürülmüştür. Böylece literatüre bu tezle bir bilimsel katkı ve dahası Ülkemizin bilimsel alanda tanınmışlığına diğer bilim insanlarının yaptığı çalışmalarla beraber az da olsa katkı sağlanılmıştır. Ayrıca bu tez kapsamında iki yayının daha hazırlığı yapılmaktadır.

## KAYNAKLAR

1. Kosolapoff, G.M., *Organophosphorus Compounds*, 172, London ,1950.
2. Wei, Y., Kumagai M., Takashima Y., Modolo G., “Studies On The Separation Of Minor Actinides From High-Level Wastes By Extraction Chromatography Using Novel Silica-Based Extraction Resins; 12 Management Of Radioactive Wastes, ve Non-Radioactive Wastes From Nuclear Facilities; Actinides; Cmpo; Extraction; Extraction Chromatography; Fission Products; Hdehp; High-Level Radioactive Wastes; Organic Solvents; Polystyrene-Dvb; Rare Earths; Resins; Silica; Silicon Oxides; Solutions.” *Nuclear Technology, Journal*, 132(3) American Nuclear Society (Ans), International Atomic Energy Agency (Iaea), 2006.
3. Van Zyl, W.E., Woollins J.D. “The Coordination Chemistry Of Dithiophosphonates: An Emerging ve Versatile Ligand Class” *Coord. Chem. Rev.*, 257, 718– 773, 2013.
4. 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 Chromotography, *Acta Universitatis Lodziensis Follia Chimica*,13, 135-141, 2004
5. Grat, I. P., Slawin, A. M. Z., Woollins, J. D. “Synthesis ve Structure Of [An(RO)PS<sub>2</sub>]- Complexes” *Dalton Trans.*, 16(24),2477-2486, 2004.
6. Michaelis, A., La Coste, W., Ueber Phenoxyldiphenylphosphin Und Einige Seiner Derivate, *Berichte* , 18, 2109-2118, 1885.
7. Guichard, Fr., Ueber Die Chlorphosphine Der Alihatischen Reihe. *Ber.Dtsch.Chem.Ges.*, 32, 1572 – 1581, 1899.
8. Malatesta, L., Pizzotti, R., The Reaction Between Phosphorus Pentasulfide ve Grignard Compounds, *Gazz. Chim. Italy.* 76, 167-181, 1947.
9. Fay, P., Lankelma, H. P. “Lankelma,The Reaction Of Cyclohexene With Phosphorus Pentasulfide” *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 19, 4933–4935, 1952.
10. Cava P. M. ve Levinson M. “Thionation Reactions Of Lawesson’s Reagents” *J. Am. Chem. Soc.* 41(22),5061-5087,1985.
11. Newallis, P.E., Chupp, J.P., Groenweghe, C.D., Thionophosphine Sulfides. I. Preparation ve Use In The Friedel-Crafts Reaction, *Journal Of The Organic Chem.*, 27, 3829-3831,1962.
12. Lawesson Reagent, Cas Number 19172-47-5. 227439 Aldrich.

13. Van Zyl, W.E., Facler, J.P., A General ve Convenient Route To Dithiophosphonate Salt Derivatives, Phosphorus, Sulfur ve Silicon ve Related Elements, 167, 117-132, 2000.
14. Kavaklı, C. "Synthesis ve Characterization Of Carbonyl-Tungsten (0) Complexes Of [N,N'-Bis(Ferrocenylmethylene)Ethylenediamine]." Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü, Ankara ,2005.
15. Foreman, M.R.SJ., Slawin, A. M. Z., Woollins, J. D., 2,4-Diferrocenyl-1,3-dithiadiphosphonate 2,4-disulfide; structure ve reactions With catechols ve [PtCl<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R: Et or Bu<sup>n</sup>). J.Chem. Soc., Dalton Trans., 3653-3657, 1996.
16. Beckmann, H., Grofmann, G., Ohms, Gisela. "New Perthiophosphonic Acid Anhydrides ve The Direct İndication Of The Dimer-Monomer Equilibrium. Nmr ve X-Ray Studies" Heteroatom Chem., 5, 1, 73-83, 1994.
17. Ian P. G., Bhattacharyya, P., Alexandra M. Z. S., J. Derek W. 2005. "A New Synthesis Of (Phpse<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Woollins Reagent) ve Its Use İn The Synthesis Of Novel P-Se Heterocycles" Chem. Eur. J., 11, 6221-6222, 2005.
18. Van Zyl, W.E., Staples, R., Facler, J.P., Dinuclear Gold(I) Dithiophosphonate Complexes: Formation, Structure ve Reactivity, Inorganic Chem. Com., 1, 51-54, 1998.
19. Byrom, C., Et Al., Synthesis ve X-Ray Single Crystal Structures Of Bis(Diisobutyldithiophosphinato) Cadmium(II) Or Zinc (I): Potential Single-Source Precursors For II/IV Materials, Polyhedron, 19, 211-215, 2000.
20. Mckenna, C.E. Li, Z.-M. Ju, J. -Y. Pham, P.- T.T. Kilkuskie, R. Loo, T. L. Straw, J. Simple ve Conjugate Bifunctional Thiophosphonates: Synthesis ve Potential as Anti-Viral Agents. Phosphorus, Sulfur ve Silicon, 74, 469-470, 1993.
21. Holiday, E. R., Philpot, S. L., Stocken, L. A., Sodium Ethanemonothiophosphonate. A Weak Antidote To Mustard Gas, 47, 637-639,1950.
22. Armstrong, D.J., Fukuto,T.R., Synthesis, Resolution ve Toxicological Properties of Chiral Isomers of O,S-Dimethyl ve -Diethyl Ethylphosphonothioate, J. Agr. Food.Chem.,35, 500 – 503, 1987.
23. Wustner, D.A., Fukuto, T.R., Stereoselectivity in Cholinesterase İnhibition, Toxicity ve 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.
24. Thomas, L.C., The İdentification Of Functional Groups İn Organophosphorus Compounds. Academic Pres., 119s. London – New York – San Fransisco, 1974.

25. Wasson, J. R., Woltermann, G. M., Stoklosa, H.J., Transition Metal Dithioand Diselenophosphate Complexes, Fortschritte der Chemischen Forschung., 35, 65-129, 1973.
26. Ian P. Gray, Heather L. Milton, Alexandra M. Z. Slawin ve J. Derek Woollins “Synthesis ve Structure Of [Fc(RO)PS<sub>2</sub>] Complexes” Dalton Trans., 3450-3457, 2003.
27. Sağlam, E.G., et al., “Syntheses ve Structural Studies On Some New Dithiophosphinato Complexes Of Nickel(II), Cobalt(II) ve Mixed Pyridino Complexes Thereof” Inorganica Chimica Acta,434,188-197, 2015.
28. Shirveen Sewpersad “New Dithiophosphonate Complexes Of Nickel, Cadmium, Mercury ve Lead” S.12,26,27,28,29,30,31,34,47,49,50,53,54,73,74 Kwazulu Üniversitesi(Natal),Durban, Güney Afrika, 2013.
29. Ahmet Aydın, Nurcan Acar, Hamza Yılmaz “Bazı Ditiyofosfonat -O-Alkil Esterlerinin Paramagnetik Praseodimyum(III) Komplekslerinin Spektroskopik İncelenmesi” Süleyman Demirel Üniversitesi, 3(2), 205-210, 2008.
30. Hernandez-Galindo, M. C., et al., 2D hydrogen bond networks in the crystals of [(NH<sub>4</sub> -H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][(RO)(Fc)P(S)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (R=3-(BzO)-Bz, 4-(n-Bu)-Bz, Bz = benzyl), Journal of Organometallic Chemistry , 692, 5295–5302, 2007.
31. Sağlam E.G Et.Al. “Structural Studies On Some Dithiophosphonato Complexes Of Ni(II), Cd(II), Hg(II) ve Theoretical Studies on a Dithiophosphonato Ni(II) Complex Using Density Functional Theory” Journal of Molecular Structure 1099, 490-501, 2015.
32. Karakus, Mehmet., Et Al., “Heterobimetallic Nickel(II) Complexes Of Ferrocenyldithiophosphonates. Molecular Structures Of [{Fcp(OR)S<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Ni] [Fc-Fe(H<sub>5</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(H<sub>5</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>),R-Et, Pri, Bus, Bui]” Z. Anorg. Allg. Chem.,630, 1444-1450,2004.
33. Ian P. Gray, Alexandra M. Z. Slawin ve J. Derek Woollins “Synthesis ve characterisation of disulfides ve esters derived from their sodium organodithiophosphonate salts” New J. Chem., 28 , 1383 – 1389, 2004.
34. Sağlam, E.G., et al., synthesis ve spectroscopic characterization of novel aryl-dithiofluorophosphonate derivatives ve 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, ve Silicon., 187,1339–1346, 2012.
35. Mark St. J. Foreman Et. Al., “The Preparation Of A Solubilized Form Of Lawessons Reagent ve Its Thionation Reactions” Heteroatom Chemistry, 10(7), 651-657, 1999.
36. Eva M. Barranco Et. Al., “Unprecedented Formation Of Novel Phosphonodithioate Ligands From Diferrocenyldithiadiphosphetane Disulfide” Inorg. Chem., 47, 6913-6918, 2008.



37. Ionel Haiduc, Lai Yoong Goh “Reactions Of Bis(Thiophosphoryl)Disulfanes ve Bis(Thiophosphinyl)Disulfanes With Metal Species: An Alternative, Convenient Route To Metal Complex ve Organometallic Dithiophosphates ve Dithiophosphinates” *Coordination Chemistry Reviews* 224, 151–170, 2002.
38. Diemert K., Kuchen W. “Synthesis of Dithiophosphinic Acids by Nucleophilic Fission of Perthiophosphonic Anhydrides” *Angew. Chem. Internat. Edit.* 10, 7, 508-509, 1971.
39. Sağlam, E.G., Et Al., Synthesis ve Spectroscopic Characterization Of Novel Aryl-Dithiofluorophosphonate Derivatives ve 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, ve Silicon.*, 187, 1339–1346, 2012.
40. Fild, M., et al., Synthesis ve Properties of Organogermanium ve Organotin Dithiophosphonate Complexes; Crystal Structures of (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sn(Cl)[(p-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(EtO)PS<sub>2</sub>-S, S’], Me<sub>2</sub>Sn[(p-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(MeO)PS<sub>2</sub>-S]<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>Sn[(p-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(i PrO)PS<sub>2</sub>-S]<sub>2</sub>, ve Me<sub>2</sub>Ge{[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiO](p-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)PS<sub>2</sub>-S]<sub>2</sub>, *Phosphorus, Sulfur, ve Silicon*, 182:2283–2310, 2007.
41. Özcan, Y., et al., trans-bis[O-2,4-di-tert-butylphenyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphonato-k<sup>2</sup>SS’] nickel(II), *Acta Cryst.*, 58, 388-389, 2002.
42. Karakuş, M., Yılmaz, H., E. Bulak., Synthesis ve Characterization of Zn(II) ve Cd(II) Complexes With Bis-dithiophosphonates, *Russia Journal of Coordination Chemistry*, Vol. 31(5), 316-321, 2005.
43. Karakus, M., Synthesis ve Characterization of Novel Organothiophosphorus Compounds: X-ray Crystal Structure of H<sub>3</sub>COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S)(S) Synthesized by a New Method, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 632, 1549-1553, 2006.
44. Sağlam E.G Et.Al. “Syntheses, characterization of ve studies on the electrochemical behaviour of ferrocenyl dithiophosphonates ve 4-methoxyphenyl dithiophosphonates” *Phosphorus, Sulfur, ve Silicon ve the Related Elements*, 192, 322-329, 2017.
45. V. G. Albano, et.al., “An unprecedented example of a cis-phosphonodithioato nickel(II) complex built by an extensive hydrogen bonding supramolecular network” *Chem. Commun.*, 11, 1170-1171, 2002.
46. Hong-Lei Liu., et al., Four novel sulfur-rich complexes: syntheses, crystal structures of three nickel (II) an one cobalt (II) complex with derivatives of Lawesson’s Reagent, *Polyhedron* 23, 1799-1804, 2004.
47. Gataulina, A.R., et al., Complexes of podand-containing bis(dithiophosphonate) ligands with cobalt(II), nickel(II) ve cadmium(II): recognition of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> *Transition Met. Chem.*, 33, 921–924, 2008.
48. Ma, Qing., et al., Dinuclear ruthenium complexes containing tripodal dithiophosphonate ligands, *Inorganica Chimica Acta*, 378, 148–153, 2011.

49. Aragoni, M. C., et al., Ring-Opening of Lawesson's Reagent: New Syntheses of Phosphono-ve Amidophosphono-Dithioato Complexes-Structural ve CP-MAS <sup>31</sup>P-NMR Characterization of [p-CH<sub>3</sub>OPh(X)PS<sub>2</sub>]<sub>2</sub>M (X=MeO, iPrNH; M= Ni<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup>, ve Pt<sup>II</sup>, Eur.J.Inorg.Chem., 2239-2244, 2000.
50. Arca, M., et al., New perspectives in phosphonodithioate coordination chemistry. Synthesis ve X-ray crystal structure of trans-bis-[O-ethyl-(4 methoxyphenyl)phosphonodithioato] nickel(II), Inorganica Chimica Acta., 262, 81-84, 1997.
51. Sağlam, E.G., Yılmaz, H., Dal, H., Hökelek T. "Synthesis ve spectroscopic Characterizations of Novel Ni(II) ve Co(II) Dithiophosphinate Complexes, ve X-ray studies on the Ni(II) Complexes" Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem., 187, 213-224, 2012.
52. Wang X.-Y., Shi, H.-T., Ma, Q., Zhang, Q.-F. "Syntheses ve Structures of Silver(I) ve Palladium(II) Complexes with Ferrocenyl-phosphonodithiolate Ligands" Z. Naturforsch., 65b, 32-36, 2010.
53. Sağlam E.G. vd. "Synthesis ve Determination of Crystal ve Molecular Structure of {Bispyridine-bis [4-methoxyphenyl (3-methylbutyl) dithiophosphinato]} nickel (II)" X-ray Structure Analysis Online, 27, 23-24, 2011.
54. Heinz, S., Keck, H., Kuchen, W. "Mass spectrometric studies of dithiophosphinato metal complexes" Organic Mass Spectrometry, 19, 82-86, 1984.
55. Mark, R. St. J. F., Alexandra M. Z. S., J. Derek W. "2,4-Diferrocenyl-1,3,dithiadiphosphetane 2,4 disulfide; structure ve reactions with catechols ve [PtCl<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Et or Bu<sup>n</sup>)" J. Chem. Soc., Dalton Trans., 3653-3657 1996.

## ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Aksaray'da doğan Özgür TUTSAK, ilköğretimini Aksaray'da Kılıçaslan İlköğretim okulu ve lise öğrenimini 75.Yıl Teknik Lisesi'nde tamamlamıştır. 2010 yılında kazandığı Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2014 yılında bölüm birincisi olarak başarıyla mezun olmuştur.

2014 yılında yüksek lisans eğitimine Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başlamıştır. Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM danışmanlığında hazırladığı **“1,3,2,4 Ditiyafosfetan 2,4 Disülfür’lerin Katılma Reaksiyonları Ürünlerinin Sentezi Ve Yapılarının Aydınlatılması”** başlıklı teziyle 2017 yılında mezun olmuştur.

### İletişim Bilgileri

Adres: Selçuklu Mah. 5510 Sok. Selçuklu Sitesi A Blok Kat:3 No:9

AKSARAY/MERKEZ

Telefon: (0) 543 236 19 68

E-posta: tutsakozgur@hotmail.com

tutsakozgur.68@gmail.com