

749802

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

TİYO- VE SELENOFOSFİNİK ASİTLERİN VE KOMPLEKSLERİNİN
ARAŞTIRILMASI

Ertuğrul Gazi SAĞLAM

KİMYA ANABİLİMDALI

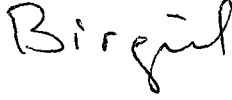
ANKARA
2004

Her hakkı saklıdır


149802

Prof. Dr. Hamza YILMAZ danışmanlığında, Ertuğrul Gazi SAĞLAM tarafından hazırlanan bu çalışmada 14/7/2004 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr.Birgül ERK



Üye : Prof. Dr.Nurcan KARACAN



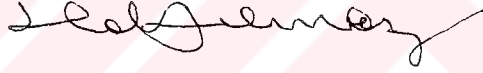
Üye : Prof. Dr.Mürşide TÜZÜN




Üye : Prof. Dr.Zeynel KILIÇ



Üye : Prof. Dr.Hamza YILMAZ



Yukarıdaki sonucu onaylarım



Prof. Dr. Metin OLGUN

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

TİYO- VE SELENOFOSFİNİK ASİTLERİN VE KOMPLEKSLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Ertuğrul Gazi SAĞLAM

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hamza YILMAZ

Bu çalışmada alkil p- metoksifenilditiyofosfinik asitlerinin [(H₃CO-C₆H₄)(R)P(S)S⁻NH₄⁺; R = izo-C₃H₉, izo-C₄H₉, sek-C₄H₉,] amonyum tuzları sentezlendi. Ditiyofosfinik asit, Lawesson reaktifiyle [2,4 - bis(p-metoksifenil) - 1,3,2,4 - ditiyodifosfetan - 2,4 - distülfür] Grignard Bileşiklerinin reaksiyonundan sentezlendi. Bu asitler, amonyum tuzu şeklinde izole edildi. Amonyum tuzlarından nötral ortamda, Ni²⁺ ve Co²⁺ ile L₂M tipinde dört koordinasyonlu kompleksler sentezlendi. Nikel komplekslerinin ayrıca piridinle altı koordinasyonlu kompleksleri sentezlendi.

Nikel komplekslerinin kare düzlem ve oktahedral koordinasyonda, Co²⁺ komplekslerinin tetrahedral koordinasyonda olduğu bulundu.

Ditiyofosfinik asit tuzlarının ve komplekslerinin yapıları element analizi, NMR, FT-IR, X-ışınları kristalografisi ve manyetik sussepsibilite ölçümleri ile aydınlatıldı.

2004, 183 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Ditiyofosfinik Asit, Ditiyofosfinat, Fosfinoditiyoik asit, Ditiyofosfinat kompleksleri, Nikel(II) kompleksleri, Kobalt(II) kompleksleri

ABSTRACT

Ph.D Thesis

SYNTHESIS AND INVESTIGATION ON THE COMPLEXES OF THIO- AND SELENOPHOSPHINIC ACIDS

Ertuğrul Gazi SAĞLAM

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Hamza YILMAZ

In this study, the ammonia salts of alkyl p-methoxyphenyldithiophosphinic acids $[(H_3CO-C_6H_4)(R)P(S)S^-\text{NH}_4^+]$; R = iso-C₃H₉, iso-C₄H₉, sec-C₄H₉,] were prepared. Dithiophosphinic acid was synthesized by the reactions of Grignard Compounds with Lawesson's Reagents (LR). The acids were isolated as their ammonia salts. These salts led to formation of the L₂M type and four-coordinated neutral Ni²⁺ and Co²⁺ complexes. In addition, six-coordinated Ni²⁺ complexes with pyridine were prepared.

Ni²⁺ complexes were found to be in square-planar and octahedral geometry while Co²⁺ complexes were tetrahedral.

The structure of dithiophosphinic acid salts and their complexes were elucidated by elemental analyses, NMR, FTIR, X-ray crystallography techniques and magnetic susceptibility measurements.

2004, 183 pages

Key Words: Dithiophosphinic Acid, Dithiophosphinate, Dithiophosphinate complexes, Phosphinodithioic Acid, Nickel(II) complexes, Cobalt(II) complexes

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında yardımcı olan, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Hamza YILMAZ 'a şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında ilgi ve alakalarını gördüğüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nın Sayın Öğretim Üyelerine ve değerli Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

X – Işınları çalışmalarını gerçekleştiren Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü X-Işınları araştırma grubundan Arş. Gör. Ömer ÇELİK 'e teşekkür ederim.

Doktora aşamasında bana her türlü desteği veren muhterem hocam H.Hikmet TUZKAYA 'ya şükranlarımı sunarım.

Doktora süresince desteğini gördüğüm Sayın Erol KAYA ve Hüsamettin KOÇAK 'a teşekkür ederim.

Çalışmamı “İleri Teknoloji Ürünü Malzemelerin Manyetik Karakterizasyonu” adlı DPT-2002-K-120130-5 nolu projeye destekleyen öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Doktora öğrenimimde kolaylık gösteren koordinatörüm Mustafa ÖRGÜCÜ ağabeyimi de rahmetle anıyorum.

Altı yıl boyunca yolumu gözleyen eşim ve oğluma; yolumu bekleyen herkese, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ertuğrul Gazi SAĞLAM

Temmuz, 2004

İÇİNDEKİLER

ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	7
2.1. Fosfor Kimyasının Tarihsel Gelişimi	7
2.2. DTFA'lerin Teşhis Teknikleri	10
2.2.1. İnce tabaka kromatografisi ile teşhis	10
2.2.2. İnfrared spektrofotometresi ile teşhis	11
2.2.3. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ile teşhis	18
2.2.3.1. ³¹ P-NMR kayma değerleri	18
2.2.3.2. ¹³ C-NMR kayma değerleri	24
2.2.3.3. ¹ H-NMR kayma değerleri	24
2.2.4. X-Işınları kristalografisi ile teşhis	26
2.6. Ditiyofosfinik Asitlerin Kullanım Alanları	33
2.6.1. Analitik uygulamalarda	33
2.6.2. Endüstride kullanım alanları	34
2.6.2.1. Makine veya motor yağı yapımında katkı maddesi olarak kullanılması	34
2.6.2.2. Hidrolik sıvılarında katkı maddesi olarak kullanılması	37
2.6.3. Kauçuk sanayisinde kullanım alanları	38
2.6.4. Tarımda ditiyofosfinatların kullanımı	40
2.6.5. Tıpta kullanımı	42
2.6.6. Fotoğrafçılıkta kullanımı	42
2.6.7. Metallerin özütlenerek ayrılmasında	43
2.7. Ditiyofosfinik Asitlerin Reaksiyonları	43

2.7.1. Tuz oluşum reaksiyonları	43
2.7.2. Kompleks oluşum reaksiyonları	44
2.7.2.1. Geçiş metalleriyle kompleks oluşum reaksiyonları.....	44
2.7.2.2. Aktinitlerle ve lantanitlerle kompleks oluşum reaksiyonları.....	45
2.7.3. DTFA 'lerin destülfürasyonu tepkimesi.....	46
2.7.4. Klor gazıyla reaksiyonu.....	46
2.7.5. HCl gazıyla reaksiyonu.....	47
2.7.6. SO ₂ Cl ₂ ile reaksiyonu.....	47
2.7.7. Alkollerle reaksiyonu.....	47
2.7.8. Tiyositanhidrit oluşum reaksiyonu.....	49
2.8. Ditiyofosfinik Asitlerin Sentez Reaksiyonları.....	49
2.8.1. P ₄ S ₁₀ ve Grignard Reaktifleri'nden DTFA sentezi.....	49
2.8.2. Friedel-Crafts Reaksiyonu'yla DTFA sentezi.....	50
2.8.3. Sekonderfosfin ve elementel kükürttten DTFA sentezi.....	51
2.8.4. Sekonderfosfin sülfürlerden DTFA sentezi.....	51
2.8.5. Tiyonofosfin sülfürlerin Friedel-Crafts Reaksiyonu'ndan DTFA sentezi.....	53
2.8.6. Tiyonofosfin sülfürlerin ve Grignard Reaktifleri'yle reaksiyonundan DTFA sentezi.....	54
2.9. Selenofosfinik Asitlerin Sentez Reaksiyonları.....	57
2.9.1. Fosfinklorür ve selenyumdan çıkılarak selenofosfinik asit sentezi.....	57
2.9.2. Tetraalkilfosfindisülfür, Na ₂ Se ve selenyumdan çıkılarak sentezi.....	58
3. MATERYAL ve YÖNTEM	59
3.1. Materyal.....	59
3.1.1. Kimyasal maddeler.....	59
3.1.2. Çözücüler.....	60
3.1.3. Kullanılan cihazlar.....	61

3.1.3.1. Erime noktası cihazı.....	61
3.1.3.2. İnfrared spektrometresi.....	61
3.1.3.3. Element analizi cihazı.....	61
3.1.3.4. Nükleer mağnetik rezonans spektrometresi.....	61
3.1.3.6. X – Isınları difraktometresi.....	62
3.1.3.7. Gouy terazisi.....	62
3.2. Yöntem.....	62
3.2.1.1. Grignard Reaktifi'nin hazırlanması.....	62
3.2.1.2. DTFA ve türevlerinin sentezi.....	63
3.2.1.3. DTFA komplekslerinin hazırlanması.....	64
3.2.2. Selenofosfinik asitlerin sentezi.....	65
3.3. Denel Bölüm	66
3.3.1. DTFA tuzlarının sentezi.....	66
3.3.1.1. Amonyum 4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinat (H1).....	66
3.3.1.2. Amonyum izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinat (H2).....	66
3.3.1.2. Amonyum sek-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinat (H3).....	67
3.3.2. DTFA Komplekslerinin hazırlanması.....	67
3.3.2.1. Trans - bis[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]nikel(II) (H1a).....	67
3.3.2.2. {Bispiridin -bis[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]}nikel(II)(H1b)..	68
3.3.2.3. Bis[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]kobalt(II) (H1c).....	68
3.3.2.4. Trans - bis[izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]nikel(II) (H2a).....	68
3.3.2.5. { Bispiridin - bis[izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]}nikel(II).(H2b)...	68
3.3.2.6. Bis[izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]kobalt(II) (H2c).....	69
3.3.2.7. Trans - bis[sek-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]nikel(II) (H3a).....	69
3.3.2.8. { Bispiridin - bis[sek-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]}nikel(II) (H3b)..	69
3.3.2.9. Bis[sek-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]kobalt(II) (H3c).....	70
3.3.3. Sodyum difenilselenofosfinat.....	70

3.1.3.1. Erime noktası cihazı.....	61
3.1.3.2. İnfrared spektrometresi.....	61
3.1.3.3. Element analizi cihazı.....	61
3.1.3.4. Nükleer mağnetik rezonans spektrometresi.....	61
3.1.3.6. X – Işınları difraktometresi.....	62
3.1.3.7. Gouy terazisi.....	62
3.2. Yöntem.....	62
3.2.1.1. Grignard Reaktifinin hazırlanması.....	62
3.2.1.2. DTFA ve türevlerinin sentezi.....	63
3.2.1.3. DTFA komplekslerinin hazırlanması.....	64
3.2.2. Selenofosfinik asitlerin sentezi.....	65
3.3. Denel Bölüm	66
3.3.1. DTFA tuzlarının sentezi.....	66
3.3.1.1. Amonyum 4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinat (H1).....	66
3.3.1.2. Amonyum izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinat (H2).....	66
3.3.1.2. Amonyum sek-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinat (H3).....	67
3.3.2. DTFA Komplekslerinin hazırlanması.....	67
3.3.2.1. Trans - bis[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]nikel(II) (H1a).....	67
3.3.2.2. {Bispiridin -bis[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]}nikel(II)(H1b)..68	
3.3.2.3. Bis[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]kobalt(II) (H1c).....	68
3.3.2.4. Trans - bis[izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]nikel(II) (H2a).....	68
3.3.2.5. { Bispiridin - bis[izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]}nikel(II).(H2b)...68	
3.3.2.6. Bis[izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]kobalt(II) (H2c).....	69
3.3.2.7. Trans - bis[sek-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]nikel(II) (H3a).....	69
3.3.2.8. { Bispiridin - bis[sek-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]}nikel(II) (H3b)..69	
3.3.2.9. Bis[sek-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]kobalt(II) (H3c).....	70
3.3.3. Sodyum difenilselenofosfinat.....	70

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	71
4.1. Yapıların Aydınlatılması.....	71
4.1.1. Amonyum 4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinat (H1).....	71
4.1.2. Trans - bis[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]nikel(II) (H1a).....	79
4.1.3. {Bispiridin-bis[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]}nikel(II) (H1b)..	90
4.1.4. Bis[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]kobalt(II) (H1c).....	99
4.1.5. Amonyum izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinat (H2).....	110
4.1.6. Trans - bis[izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]nikel(II) (H2a).....	117
4.1.7. { Bispiridin - bis[izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]}nikel(II) (H2b)..	127
4.1.8 Bis[izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]kobalt(II) (H2c).....	132
4.1.9. Amonyum sek-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinat (H3).....	141
4.1.10. Trans - bis[sek-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]nikel(II) (H3a).....	148
4.1.11. { Bispiridin - bis[sek-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]}nikel(II) (H3b).	156
4.1.12. Bis[sek-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]kobalt(II) (H3c).....	166
KAYNAKLAR.....	176
ÖZGEÇMİŞ.....	182

SİMGELER DİZİNİ

DTFA	Ditiyofosfinik Asit
LR	Lawesson Reaktifi
DMSO-d ₆	Dimetil Sülfoksit
CDCl ₃	Dörtörokloroform
°	Derece
Å	Angström
Me	Metil
Et	Etil
n-Pr	n-Propil
n-Bu	n-Bütül
Ph	Fenil
sec	Sekonder
d	Dublet (ikili)
s	Sinlet (tek)
t	Triplet (üçlü)
en.	Erime noktası
bn.	Bozunma noktası
v_{as}	v_{as}metrik
v_s	v_smetrik

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Ni(S ₂ P ₂ Ph ₂) ₂ kompleksinin bağ uzunlukları ve bağ açıları. (Bağ uzunlukları:A° ; açılar, derece).....	26
Şekil 2.2. Ni(S ₂ P ₂ Ph ₂) ₂ Py ₂ kompleksinin bağ uzunlukları ve bağ açıları. (Bağ uzunlukları:A° ; açılar, derece).....	27
Şekil 2.3. Ni(S ₂ P ₂ Et ₂) ₂ kompleksinin bağ uzunlukları ve bağ açıları. (Bağ uzunlukları:A° ; açılar, derece).....	28
Şekil 2.4. trans - Bis [(2-tiyenil) metil ditiyofosfinato] Ni(II) kompleksinin iki ayrı kristal formundaki bağ uzunlukları ve bağ açıları. (Bağ uzunlukları: A° ; açılar, derece).....	28
Şekil 2.5. trans-Bis(etilmetil ditiyofosfinato)Ni(II) kompleksinin bağ uzunlukları ve bağ açıları. (Bağ uzunlukları:A° ; açılar,derece).....	29
Şekil 2.6. [Zn(S ₂ P(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂) ₂] kompleksinin yapısı. (Bağ uzunlukları:A° ; açılar, derece).....	29
Şekil 2.7. [Cd(S ₂ P(C ₆ H ₅) ₂) ₂] kompleksinin ortep çizimi. (Bağ uzunlukları:A°; açılar, derece).....	30
Şekil 2.8. [Cd(S ₂ P(C ₄ H ₉) ₂) ₂] ve [Zn(S ₂ P(izo-C ₄ H ₉) ₂) ₂] komplekslerinin ortep çizimi. (Bağ uzunlukları:A° ; açılar, derece).....	31
Şekil2.9. Cu (S ₂ P(izo-C ₄ H ₉) ₂) . (P(CH ₃) ₃) ve Cu (S ₂ P(izo-C ₄ H ₉) ₂). (P(C ₆ H ₅) ₃) komplekslerinin ortep çizimi. (Bağ uzunlukları:A° ; açılar, derece).....	32
Şekil 4.1. Amonyum 4-metoksifenil(3-metilbütil)ditiyofosfinat bileşiği (H1).....	71
Şekil 4.2. H1 bileşiğinin IR spektrumu.....	75
Şekil 4.3. H1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	76
Şekil 4.4. H1 bileşiğinin ¹³ C-NMR.....	76
Şekil 4.5. H1 bileşiğinin ³¹ P-NMR.....	77
Şekil 4.6. Trans - bis[4-metoksifenil(3-metilbütil)ditiyofosfinato]nikel(II) (H1a).....	79

Şekil 4.7. H1a kompleksinin IR spektrumu.....	85
Şekil 4.8. H1a kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	86
Şekil 4.9. H1a kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	87
Şekil 4.10. H1a kompleksinin ³¹ P-NMR (Proton etkileşimsiz) spektrumu.....	88
Şekil 4.11. H1a kompleksinin ³¹ P-NMR (Proton etkileşimli) spektrumu.....	89
Şekil 4.12. Trans - bis[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]nikel(II) kompleksinin ortep çizim (H1a).....	82
Şekil 4.13. { Bispiridin – bis [4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato] } nikel(II) (H1b).....	90
Şekil 4.14. H1b bileşiğinin IR spektrumu.....	95
Şekil 4.15. H1b bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	96
Şekil 4.16. H1b bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	97
Şekil 4.17. H1b bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	98
Şekil 4.18. H1b kompleksi ortep çizimi.....	93
Şekil 4.19. bis[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]kobalt(II) kompleksi (H1c).....	99
Şekil 4.20. H1c kompleksinin IR spektrumu.....	105
Şekil 4.21. H1c kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	106
Şekil 4.22. H1c kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	107
Şekil 4.23. H1c kompleksinin ³¹ P-NMR CDCl ₃ içerisinde alınmış spektrumu.....	108
Şekil 4.24. H1c kompleksinin ³¹ P-NMR DMSO içerisinde alınmış spektrumu.....	109
Şekil 4.25. bis[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]kobalt(II) kompleksi ortep çizimi (H1c).....	102
Şekil 4.26. Amonyum izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinat bileşiği (H2).....	110
Şekil 4.27. H2 bileşiğinin IR spektrumu.....	106
Şekil 4.28. H2 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	114
Şekil 4.29. H2 bileşiğinin ¹³ C-NMR.....	115
Şekil 4.30. H2 bileşiğinin ³¹ P-NMR.....	116
Şekil 4.31. Trans – bis [izo – bütül (4-metoksifenil) ditiyofosfinato]nikel(II) kompleksi (H2a).....	117
Şekil 4.23. H2a kompleksinin IR spektrumu.....	123

Şekil 4.32. H2a kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	124
Şekil 4.33. H2a kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	125
Şekil 4.34. H2a kompleksinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	126
Şekil 4.35. Trans - bis[izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]nikel(II) kompleksinin ortep çizimi (H2a)	120
Şekil 4.36. { Bispiridin - bis[izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato] } nikel(II) komp- leksi (H2b)	127
Şekil 4.37. H2b kompleksinin IR spektrumu.....	130
Şekil 4.38. H2b kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	131
Şekil 4.39. H2b kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	132
Şekil 4.40. H2b kompleksinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	133
Şekil 4.41. Bis[izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]kobalt(II) kompleksi (H2c)...	134
Şekil 4.42. H2c kompleksinin IR spektrumu.....	137
Şekil 4.43. H2c kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	138
Şekil 4.44. H2c kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	139
Şekil 4.45. H2c kompleksinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	140
Şekil 4.46. Amonyum sek-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinat bileşiği (H3).....	141
Şekil 4.47. H3 bileşiğinin IR spektrumu.....	144
Şekil 4.48. H3 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	145
Şekil 4.49. H3 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	146
Şekil 4.50. H3 bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	147
Şekil 4.51. Trans- bis [sek-bütül (4-metoksifenil)ditiyofosfinato]nikel(II) kompleksi (H3a)	148
Şekil 4.52. H3a kompleksinin IR spektrumu.....	152
Şekil 4.53. H3a kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	153
Şekil 4.54. H3a kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	154
Şekil 4.55. H3a kompleksinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	155
Şekil 4.56. { Bispiridin – bis [sek-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato] } nikel (II) kompleksi (H3b)	156
Şekil 4.57. H3b kompleksinin IR spektrumu.....	162
Şekil 4.58. H3b kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	163

Şekil 4.59. H3b kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	164
Şekil 4.60. H3b kompleksinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	165
Şekil 4.61. H3b kompleksi için ortep çizimi (H3b).....	159
Şekil 4.62. Bis[sek-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]kobalt(II) kompleksi (H3c)..	166
Şekil 4.63. H3c kompleksinin IR spektrumu.....	172
Şekil 4.64. H3c kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	173
Şekil 4.65. H3c kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	174
Şekil 4.66. H3c kompleksinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	175
Şekil 4.67. H3c kompleksi için ortep çizimi	169



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Fosfor-kükürt içeren tiyo bileşikleri için karakteristik P=S(I) ve P=S(II) bandlarının gerilme titreşimleri.....	11
Çizelge 2.2.	RR'P(S)SH 'leri için karakteristik S-H, P=S(I) ve P=S(II) bandlarının gerilme titreşimleri (cm^{-1} cinsinden).....	13
Çizelge 2.3.	DTFA'lerin türevlerinin ve komplekslerinin asimetric ve simetric P-S gerilme titreşim frekansları (cm^{-1} cinsinden).....	13
Çizelge 2.4.	Difenilditiyofosfinik asitle ilgili asimetric ve simetric P-S gerilme titreşim frekansları(cm^{-1} cinsinden).....	14
Çizelge 2.5.	Uranil ve İndiyum komplekslerinin asimetric ve simetric P-S gerilme titreşim frekansları (cm^{-1} cinsinden).....	15
Çizelge 2.6.	Çeşitli komplekslerinin asimetric ve simetric P-S gerilme titreşim frekansları (cm^{-1} cinsinden).....	16
Çizelge 2.7.	Çeşitli komplekslerinin asimetric ve simetric P-S gerilme titreşim frekansları (cm^{-1} cinsinden).....	17
Çizelge 2.8.	DTFA'lerinin ve türevlerinin ^{31}P kimyasal kaymaları, δ ppm.....	18
Çizelge 2.9.	Bazı bis-DTFA'lerinin ve türevlerinin ^{31}P kimyasal kaymaları, δ ppm.....	20
Çizelge 2.10.	Bazı DTFA'lerinin komplekslerin ^{31}P kimyasal kaymaları, δ ppm.....	21
Çizelge 2.11.	Bazı DTFA 'lerinin komplekslerin ^{13}C -NMR kimyasal kaymaları, δ ppm.....	24
Çizelge 2.12.	Bazı DTFA'lerinin komplekslerin ^1H kimyasal kaymaları, δ ppm.....	24
Çizelge 2.13.	$[\text{Cd}(\text{S}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$ kompleksinin atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	30
Çizelge 2.14.	$[\text{Zn}(\text{S}_2\text{P}(\text{izo-C}_4\text{H}_9)_2)_2]$ (sandalye tipi) ve $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_2)_2]$ (kayık tipi) kompleksinin atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	32
Çizelge 2.15.	$\text{Cu}(\text{S}_2\text{P}(\text{izo-C}_4\text{H}_9)_2).(\text{P}(\text{CH}_3)_3)$ ve $\text{Cu}(\text{S}_2\text{P}(\text{izo-C}_4\text{H}_9)_2).(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$ ile ilgili bağ açısı ve bağ uzunlukları.....	33

Çizelge 4.1.	H1a bileşiğine ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve atomların bükülme açıları (parantez içinde standart sapmalar verilmiştir).....	83
Çizelge 4.2.	H1a kompleksine ait düzlemler arasındaki açıları (°) (parantez içinde standart sapmalar verilmiştir)	84
Çizelge 4.3.	H1b kompleksine ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve atomların bükülme açıları (parantez içinde standart sapmalar verilmiştir).....	93
Çizelge 4.4.	H1b kompleksine ait düzlemler arasındaki açıları (°) (parantez içinde standart sapmalar verilmiştir).....	94
Çizelge 4.5.	H1c kompleksine ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve atomların bükülme açıları (parantez içinde standart sapmalar verilmiştir).....	102
Çizelge 4.6.	H1c kompleksine ait düzlemler arasındaki açıları (°) (parantez içinde standart sapmalar verilmiştir).....	104
Çizelge 4.7.	H2a kompleksine ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve atomların bükülme açıları (parantez içinde standart sapmalar verilmiştir).....	121
Çizelge 4.8.	H2a kompleksine ait düzlemler arasındaki açıları (°) (parantez içinde standart sapmalar verilmiştir).....	122
Çizelge 4.9.	H3b kompleksine ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve atomların bükülme açıları (parantez içinde standart sapmalar verilmiştir).....	159
Çizelge 4.10.	H3b kompleksine ait düzlemler arasındaki açıları (°) (parantez içinde standart sapmalar verilmiştir).....	161
Çizelge 4.11.	H3c kompleksine ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve atomların bükülme açıları (parantez içinde standart sapmalar verilmiştir).....	169
Çizelge 4.12.	H3c kompleksine ait düzlemler arasındaki açıları (°) (parantez içinde standart sapmalar verilmiştir).....	171
Çizelge 4.13.	X-Işınları kristalografisiyle yapısı aydınlatılmış bileşikler için kristal ve deneysel veriler.....	176

1. GİRİŞ

Ditiyofosfinik asitler (bundan sonra DTFA şeklinde kısaltılacaktır) yapısındaki kükürt atomlarından dolayı pis kokulu olmaları ve tahriş edici etkileri sebebiyle 1945’li yıllara kadar ayrıntılı çalışılmamıştır. Daha sonraki yıllarda DTFA ’lerin yaygın kullanımları için alanlar keşfedilmiş, teknik önemleri anlaşılmış ve bu konuda pek çok patent alınmıştır. Patentlerin içeriklerinde çoğunlukla sentez reaksiyonları anlatılmış, bazısında reaksiyonlar için mümkün mekanizmalar verilmiştir.

Fosforlu asitler yapılarındaki oksijen, kükürt veya selenyum atomunun sayısına göre isimlendirilebilirler.



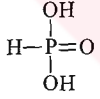
Fosfinik Asit



Tiyofosfinik Asit



Ditiyofosfinik Asit



Fosfonik Asit



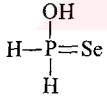
Tiyofosfonik Asit



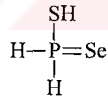
Ditiyofosfonik Asit



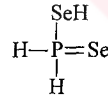
Tritiyofosfonik Asit



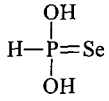
Selenofosfinik Asit



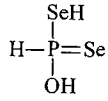
Selenotiyofosfinik Asit



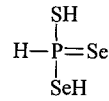
Diselenofosfinik Asit



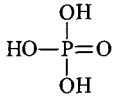
Selenofosfonik Asit



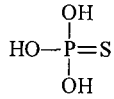
Diselenofosfonik Asit



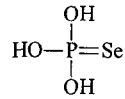
Tritiyoselenofosfonik Asit



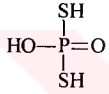
Fosforik Asit



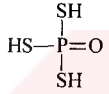
Tiyofosforik Asit



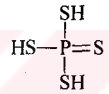
Selenofosforik Asit



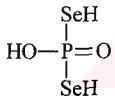
Ditiyofosforik Asit



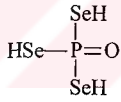
Tritiyofosforik Asit



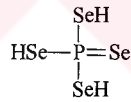
Tetrtiyofosforik Asit



Diselenofosforik Asit

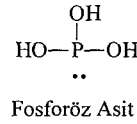
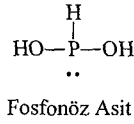


Triselenofosforik Asit



Tetraselenofosforik Asit

Pek kararlı olmamakla beraber, fosfonik ve fosfinik asitlerin izomerleri (tautomerleri) olan iki bileşğin daha yapılarını burada vermek faydalıdır ;



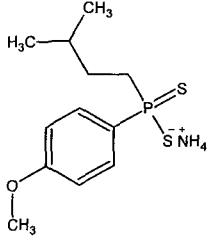
Bu bileşikler kendi aralarında tautomerizasyon gösterebilirler.



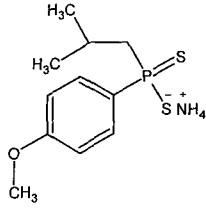
Genel olarak DTFA 'ler, atmosferik oksijenden ve nemden çabuk etkilenmeyen, yağ kıvamında, alkil grubunun büyüklüğüne göre katı veya sıvı maddelerdir. Çoğu DTFA 'ler, amonyum tuzu veya metal tuzları şeklinde daha kolay izole edilebilirler. Bu şekilde izole edilen tuzlardan çıkılarak DTFA 'lerin türevleri elde edilmektedir. Bu tuzların kararlı olması endüstride (Norman 1968), ziraatte (Schafer 1981) ve tıpta (Fancher 1978) kullanım kolaylığı sağlamaktadır.

Bu tezde amaç, literatürde sentezlenmeyen yeni DTFA'ler sentezleyerek bunların tuzlarından yeni kompleksler hazırlamaktır. Çalışmalarda DTFA 'ler için en uygun yöntemin Lawesson Reaktifi 'nin [(LR = 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiodifosfetan-2,4-disülfür)] Grignard türü bileşikleriyle verdiği katılma reaksiyonları olacağı anlaşılmıştır. Buna göre LR değişik Grignard Bileşikleri'yle (İzopentil

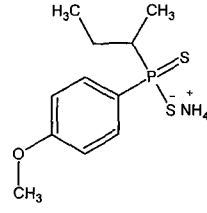
mağnezyumbromür, izobütüлмаğnezyumbromür, sekonderbüлмаğnezyumbromür) etkileştirildi. Reaksiyon sonunda oluşan DTFA, kuru amonyak gazıyla muamele edilerek amonyum tuzu şeklinde izole edildi. Ele geçen bu tuzların alkollü ortamda Ni^{2+} ve Co^{2+} metalleriyle kompleksleri hazırlandı. Ayrıca nikel komplekslerinin donör ligandlarla da yeni kompleksleri hazırlandı. Hazırlanan bu bileşiklerin yapıları element analizi, FT-IR, 1H , ^{13}C , ^{31}P spektroskopisi ve X-ışınları kristalografisi tekniği ile yapıları aydınlatıldı. Bu bileşiklerin yapıları ve tez metninde kullanılan kodları aşağıda verilmiştir ;



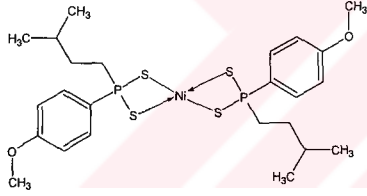
H1



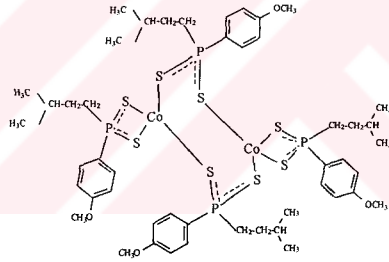
H2



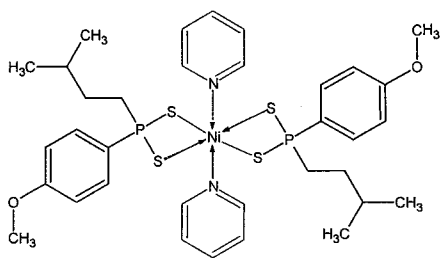
H3



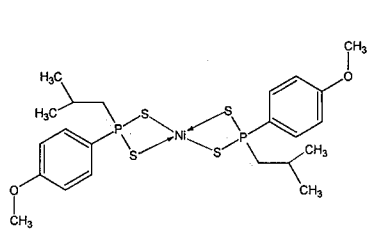
H1a



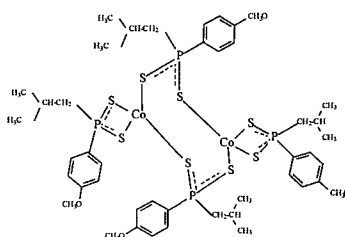
H1c



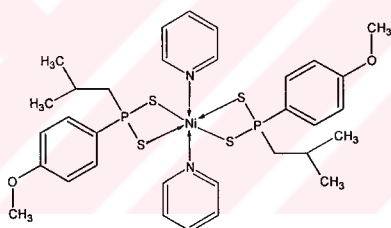
H1b



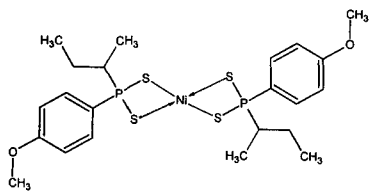
H2a



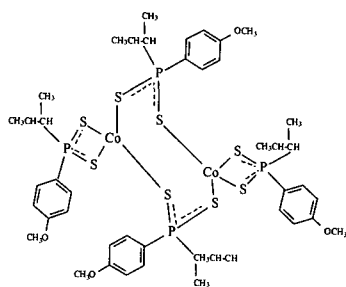
H2c



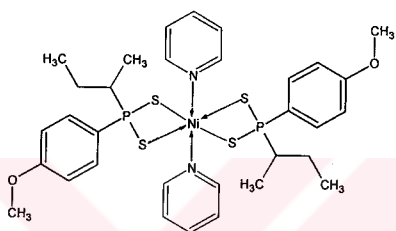
H2b



H3a



H3c



H3b

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fosfor Kimyasının Tarihsel Gelişimi

Fosfor elementi ilk defa 1669 'da Henry Brand tarafından keşfedilmiştir.

H. Brand fosforu idrardan elde etmişti. Çok büyük miktarlarda idrar temini mümkün olmadığı için pazarlanabilir ölçekte fosfor üretemedi. Bunu çok istiyordu çünkü damıtmayla elde ettiği fosfor beyaz fosfor idi. Açık havada bir ışına veriyordu ve Brand eski yunan filozoflarının sözünü ettiği "Ateş" elementini keşfettiğini zannetti (Walker 1972).

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

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



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

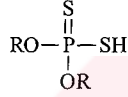
Fosfor endüstrisi sürüp giderken fosfor elementiyle çalışan insanlarda, özellikle çene etrafında, iyileşmez, akıntılı çıbanlar peyda olduğu fark edildi. Bu yüzden beyaz fosforun yerini alacak bir alternatif aranmaya başlandı.

1847 'de İsviçreli kimyacı Anton Schrötter kırmızı fosfor allotropunu keşfetti. Bu allotrop çok daha az uçucu ve bu yüzden daha az zehirli idi. Kibritlerde beyaz fosfor yerine kırmızı fosfor kullanılınca o zaman "Emniyet Kibritleri" denilen ve daha zor

tutuşan yeni tür kibritler elde edildi. ABD 'de beyaz fosforlu kibritlerin kullanımdan kalkması 1920 'lerde olmuştur.

Organofosfor bileşiklerinin senteziyle ilgili çalışmalar 1870 'lerde başlamıştır. Alman kimyacı Michaelis 1880 'den başlayan 20 yıllık dönemde bugün bilinen pek çok bileşiği sentezlemiştir. 1920 'lere kadar fosfor bileşikleri hiçbir kullanım alanı bulamamış; daha sonra gelişen plastik endüstrisi tarafından aranan bileşikler haline gelmiştir. Fosfor bileşikleri çok çeşitli bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmek, örneğin yanmayı geciktirmek amacıyla hala plastıklere katılmaktadır.

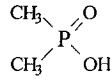
Fosfor bileşiklerinin antioksidan, plastikleştirici (esnekliği ve işlenme kolaylığını artırıcı), durağanlık sağlama, ayrıca tutuşma önleyici etkileri, onları değerli kılmaktadır. Örneğin fosfat ve fosfonat esterleri içten yanmalı motor yakıtlarında (benzin ve diğer yakıtlar) silindir içinde zamansız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



Bu bileşik sürtünmeyi azaltmada etkindir ve yüksek basınçlarda yağlayıcılık özelliğinin devamını sağlar.

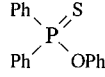
Fosforlu pestisitler atıldıkları çevrede çabuk bozdukları ve yaban hayata daha az zarar verdikleri için klorlu alternatiflere göre daha güvenli bir gelecek vâdetmektedirler (Walker 1972).

İlk fosfinik asit 1872 'de Hoffman (Hoffman 1872) tarafından sentezlenmiştir. Sentezlenen dimetil fosfinik asit çok higroskopiktir ve süblimleşebilen bir bileşiktir; fakat bu asitin Ag tuzu suda kararlı olup, alkolde ve eterde çözünmektedir .



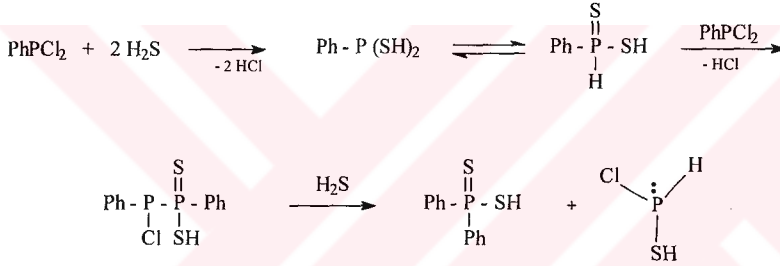
Dimetil fosfinik asit

S-P-O tipi gruplar taşıyan bileşiklerle ilk çalışmalar ise 19. yy sonlarında başlar. Bu yıllarda Michaelis etanol ortamında ilk olarak difeniltiyofosfinik asitin fenil esterini elde etmiştir (Michaelis 1885).

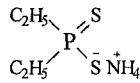


Difeniltiyofosfinik asit fenil esteri

Ditiyofosfinik asitlerin ilk sentezi ise 1880 yılında Köhler 'le başlar. Köhler dikloro fenil fosfini H_2S ile tepkimeye sokarak, yapısı muhtemelen Difenil ditiyofosfinik asite uygun $\text{Ph}_2\text{PS}_2\text{H}$ bileşimini elde etti (Kosalapoff 1950).



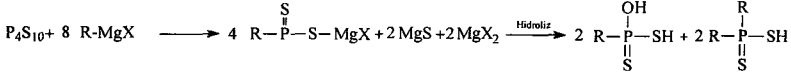
Daha sonra Hoffmann aynı yöntemi dikloro etil fosfin ile tekrarladı ve dietilditiyofosfinik asit amonyum tuzunu elde etti (Hofmann 1892).



Dietilditiyofosfinik asit amonyum tuzu

DTFA 'ler ve türevleri ile ilgili çalışmalar, uzun bir aradan sonra 1930 'larda özellikle Rusya'da yeniden başlamış ve bu tarihten sonra Rusya, fosfor kimyasının merkezi konumuna gelmiştir.

Ancak P₄S₁₀ (fosfor-V-bileşiği) bileşiğinden çıkarak, Grignard tipi bir tepkime ile, değişik DTFA 'leri ilk sentezleyen iki İtalyandır.



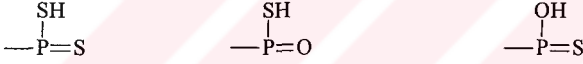
Bu çalışmacılar, ayrıca, ele geçen tiyofosfinik asitlerin amonyum ve çeşitli metal tuzlarını hazırladı (Maletesta ve Pizzotti 1947).

Bu çalışmalar halen günümüzde yaygın olarak kullanılan sentez yöntemlerinin temellerini oluşturmuşlardır

2.2. DTFA'lerin Teşhis Teknikleri

2.2.1. İnce tabaka kromatografisi ile teşhis

İnce tabaka kromatografisi ile reaksiyonda DTFA'lerin oluştuğu kontrol edilebilir. Bu tekniğe göre, ürünlerin yapısında



fonksiyonel gruplarının bulunup bulunmadığı kontrol edilebilir. Bu fonksiyonel grupların belirlenmesi için özel reaktifler hazırlanır. Bu reaktifler ince tabakaya püskürtüldüğünde yukarıda gösterilen tiyo gruplarından biri varsa ince tabakada karakteristik renkte lekeler oluşur. Bu amaçla kullanılan reaktiflerin bazılarının hazırlanışı aşağıda verilmiştir (Thomas 1974).

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

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

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

2.2.2. İnfrared spektroskopisi ile teşhis

Fosfor-kükürt bağına içeren tiyofosforlu bileşiklerde en karakteristik pik P=S fonksiyonel grubuna ait olan asimetrik P=S(I) ve simetrik P=S(II) gerilme titreşim bantlarıdır. Bu bantlar genel olarak P=S(I) için 674-862 cm^{-1} ve P=S(II) için 515-752 cm^{-1} aralığındadır. Çizelgede 2.1'de P=S(I) ve P=S(II) titreşim frekanslarının fosfor atomuna bağlı değişik süstitüentlere göre konumu verilmiştir.

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

Bileşik	Band	$\nu_{\text{asimetrik}}(\text{P}=\text{S})$ ve $\nu_{\text{simetrik}}(\text{P}=\text{S})$ (cm^{-1})
$(\text{R}^1\text{O})_2\text{R}^2\text{P}=\text{S}$	P=S(I)	770 – 803
	P=S(II)	589 – 650
$(\text{R}^1\text{O})\text{R}(\text{SH})\text{P}=\text{S}$	P=S(I)	630 – 700
	P=S(II)	530 – 600
$(\text{RO})_3\text{P}=\text{S}$	P=S(I)	800 – 844
	P=S(II)	602 – 713
$(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$	P=S(I)	765 – 850
	P=S(II)	648 – 672
$(\text{RO})\text{R}'\text{P}(\text{S})\text{Cl}$	P=S(I)	779 – 797
	P=S(II)	619 – 641
$(\text{RO})\text{R}'\text{P}(\text{S})\text{F}$	P=S(I)	799 – 803
	P=S(II)	616 – 629

Çizelge 2.1.(devam)



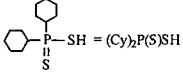
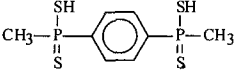
Bileşik	Band	$\nu_{asimetrik}(P=S)$ ve $\nu_{simetrik}(P=S)$ (cm^{-1})
(RO)P(S)Cl ₂	P=S(I)	758 – 826
	P=S(II)	677 – 739
RP(S)Cl ₂	P=S(I)	775 – 790
	P=S(II)	624 – 708
(RO) ₂ P(S)(SR)	P=S(I)	790 – 833
	P=S(II)	645 – 663
(RO) ₂ P(S)(SH)	P=S(I)	730 – 857
	P=S(II)	649 – 671

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

Tiyofosforlu asitlerin IR spektrumlarında P-SH grubuna ait P-S bantları da mevcuttur. Bunlardan S-H grubunun titreşim bandı yaklaşık 2600 cm^{-1} 'de çıkar. P-S titreşim bandı da asimetrik ve simetrik olmak üzere sırayla $524\text{-}548\text{ cm}^{-1}$, $490\text{-}526\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır (Thomas 1974)

DTFA'ler için S-H grubunun titreşim frekansı CCl₄ içerisinde $2550\text{-}2574\text{ cm}^{-1}$ arasında keskin absorpsiyon bandı şeklinde çıkar. KBr tekniği ile alınan IR spektrumlarında ise S-H grubunun titreşim frekansı, hidrojen bağları sebebiyle $2200\text{-}2550\text{ cm}^{-1}$ arasında arasında zayıf bir bant olarak görülür (Diemert and Kuchen 1977). Çizelge 2.2. 'de bazı DTFA'ler için karakteristik S-H, P=S(I) ve P=S(II) bandlarının gerilme titreşim frekansları verilmiştir.

Çizelge 2.2. RR'P(S)SH 'leri için karakteristik S-H, P=S(I) ve P=S(II) bandlarının gerilme titreşimleri (cm⁻¹ cinsinden)

R	R'	v _{as} (PS)	v _s (PS)	S-H (cm ⁻¹)		Kaynak
				KBr	Sıvı	
 (C ₆ H ₅ -)	 (C ₆ H ₅ -)	-	-	2300	-	(Newallis 1962)
C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	-	-	2400 zayıf	2550	(Kuchen vd. 1963)
CH ₃ -	CH ₃ -	580	450	2360	-	(Mohan Das ve Kuchen 1977)
		632	522	-	-	(Casas vd. 1993)
		-	-	-	2560	(Klaus, D. vd. 1978)

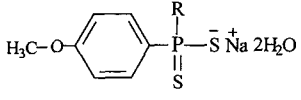
DTFA'lerin tuzlarında, asimetrik ve simetrik P-S gerilme titreşim frekansı sırasıyla 556-656 cm⁻¹ , 476-514 cm⁻¹ aralığında değişebilir (Diemert. and Kuchen 1977).

Çizelge 2.3. 'de bazı DTFA 'lerin türevlerinin ve komplekslerinin asimetrik ve simetrik P-S gerilme titreşim frekansları verilmiştir.

Çizelge 2.3. DTFA'lerin türevlerinin ve komplekslerinin asimetrik ve simetrik P-S gerilme titreşim frekansları (cm⁻¹ cinsinden)

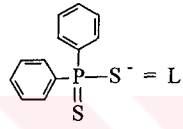
Bileşik	v _{as} (PS)	v _s (PS)	Kaynak
[(C ₂ H ₅) ₂ PS ₂]. Na 2H ₂ O	619	511	(Casas vd. 1993)
CH ₃ -S(S)P(C ₂ H ₅) ₂	585	477	
[S ₂ P(C ₂ H ₅) ₂] ₂	576	471	
[(C ₂ H ₅) ₄ N][(Cy) ₂ PS ₂]	623	550	
[Sn(CH ₃) ₂ (S ₂ P(C ₂ H ₅) ₂)]	590	473	

Çizelge 2.3.(devam)

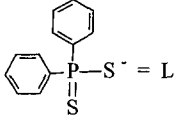
Bileşik	ν_{as} (PS)	ν_s (PS)	Kaynak
$(C_2H_5)_2 P(S)SH$	610	510	(Losada vd. 1989)
	590	520	(Hagele vd. 1972)

Difenilditiyofosfink asit, kompleksleri ve tuzları ile ilgili bir tarama makalesinde, asimetrik ve simetrik P-S için Çizelge 2.4.'deki değerler bulunmuştur (Müller 1971)

Çizelge 2.4. Difenilditiyofosfink asit, kompleksleri ve tuzları için asimetrik ve simetrik P-S gerilme titreşim frekansları (cm^{-1} cinsinden)

	ν_{as} (PS)	ν_s (PS)
H-L	650	530
Na-L	648	565
Tl-L	642/631	555
In-L ₃	638/626	558
Sn-L ₂	643/624	554/528
As-L ₃	645/640	562
Sb-L ₃	636/629	542/523
Bi-L ₃	626	551
Ni-L ₂	622	574
Pd-L ₂	619	568
Pt-L ₂	619	567

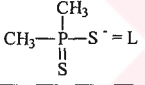
Çizelge 2.4.(devam)

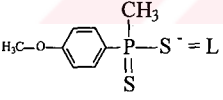
	$\nu_{as}(PS)$	$\nu_s(PS)$
Co-L ₂	622	572
Rh-L ₃	621	578
Ir-L ₃	621	566
Au-L ₃	630	536
[(CH ₃) ₂ PS ₂] ₂ M	585-606	493-505
[(C ₂ H ₅) ₂ PS ₂] ₂ M	556-591	476-497

M= Zn, Pb, Ni

Uranil (UO₂²⁺) ve indiyum (In³⁺) kompleksleriyle ilgili bir çalışmada (Çizelge 2.5.), kompleks oluşumu sonucu dimetil ditiyofosfinik asitte 2360 cm⁻¹'de görülen zayıf S-H bandının kaybolduğu görülmüştür (Mohas Dan 1977).

Çizelge 2.5. Uranil ve İndiyum komplekslerinin asimetric ve simetric P-S gerilme titreşim frekansları (cm⁻¹ cinsinden)

	$\nu_{as}(PS)$	$\nu_s(PS)$
H-L	580	450
UO ₂ -L ₂	590	495
In-L ₃	585	488

	$\nu_{as}(PS)$	$\nu_s(PS)$
H-L	600	500
In-L ₃	598	520

G.Cavell ve arkadaşları çeşitli metallerin değişik DTFA'lerle (-CH₃, C₆H₅-, ve -CF₃) yaptıkları komplekslerde asimetrik ve simetrik P-S için Çizelge 2.6. 'deki değerleri bulmuşlardır.

Çizelge 2.6. Çeşitli kompleksleri asimetrik ve simetrik P-S gerilme titreşim frekansları (cm⁻¹ cinsinden)

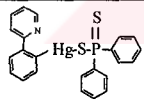
$R_2PS_2^-$	R	-CH ₃		C ₆ H ₅ -		-CF ₃	
		$\nu_{as.}(PS)$	$\nu_{si}(PS)$	$\nu_{as}(PS)$	$\nu_s(PS)$	$\nu_{as}(PS)$	$\nu_s(PS)$
^a Ni ²⁺		586	513	576	488	537	474
^a Pd ²⁺		576	506	573	487	538	473
^a Pt ²⁺		568	502	565	483	538	473
^b Mn ²⁺		590	495	564	491	539	541
^b Fe ²⁺		578	488	565	492	541	541
^b Co ²⁺		578	490	564	493	550	538
^b Zn ²⁺		583	495	563	494	559	541
^b Cd ²⁺		585	496	568	491	559	533
^b Hg ²⁺		583	493	566	489	558	536
^c VO ²⁺		596	484	568	503	612	538

^{a, b, c} = (Cavell vd.) 1972

DTFA'in nikel ve kobalt kompleksleri, piridin (py) veya asetil piridin (acpy) gibi yapısında azot atomu bulunduran donör ligandlarla değişik koordinasyon türünde kompleks yaparlar. Genel olarak piridin (Py) komplekslerinde M[DTFA]₂Py₂ $\nu_{asimetrik}(PS)$ ve $\nu_{simetrik}(PS)$ titreşim bantları sırayla 650cm⁻¹, 585 cm⁻¹ civarlarındadır (Mukherjee vd 1986). Asetil piridin (AcPy) komplekslerinde M[DTFA]₂ AcPy₂ için bu değerler piridin kompleksleriyle yaklaşık değerdedir (Mukherjee ve Shastri 1988). Ayrıca asetil piridin komplekslerinde $\nu C=C$, $\nu C=N$, $\nu C=O$ için titreşim frekansları sırasıyla 1470 cm⁻¹, 1600 cm⁻¹ ve 1700 cm⁻¹ civarlarındadır.

Çizelge 2.7. 'de DTFA 'in çeşitli komplekslerinin $\nu_{asimetrik}(PS)$ ve $\nu_{simetrik}(PS)$ gerilme titreşim bantlarından bazıları verilmiştir :

Çizelge 2.7. Çeşitli komplekslerinin asimetrik ve simetrik P-S gerilme titreşim frekansları (cm^{-1} cinsinden)

Bileşik	$\nu_{as}(PS)$	$\nu_s(PS)$	Kaynak
$Ni[(C_2H_5)_2PS_2]_2$	581	498	(Losada vd 1989)
$Cd[(C_2H_5)_2PS_2]_2$	600	486	(Casas vd. 1993)
$Cd[(Cy)_2PS_2]_2$	606	550	
$Pb[(C_2H_5)_2PS_2]_2$	595	495	
$Pb[(C_2H_5)_2PS_2]_2$	583	480	(Silvestru vd. 1994)
$Pb[(CH_3)_2PS_2]_2$	574	487	
$Pb[(C_6H_5)_2PS_2]_2$	636	557	
$Cd[(C_6H_5)_2PS_2]_2$	635	555	(Casas vd. 1993)
$[(CH_3)-Hg(C_2H_5)_2PS_2]$	590	465	(Casas vd. 1994)
$[(C_6H_5)-Hg(C_2H_5)_2PS_2]$	575	470	
$[(CH_3)-Hg(Cy)_2PS_2]$	620	535/532	
$[(C_6H_5)-Hg(Cy)_2PS_2]$	618	532/536	
$(C_6H_5)_2-Te-[(C_6H_5)_2PS_2]_2$	639/591	492/477	(Silvestru 1995)
$[(C_6H_5)_2-Tl-(C_2H_5)_2PS_2]_2$	585	490	(Carballo 1997)
$[(CH_3)_2-Tl-(C_2H_5)_2PS_2]_2$	580	485	
$[Hg_2\{(C_6H_5)_2PS_2\}_4]$	633	543/549	(Casas vd. 1997)
$[Cd_2\{(C_6H_5)_2PS_2\}_4]$	635	655	
$[(CH_3)-Hg(C_6H_5)_2PS_2]$	645	545	
	648	543	

2.2.3. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ile teşhis

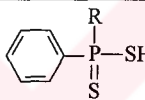
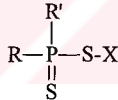

Tiyofosforlu asitlerde genel olarak P-H eşleşme sabiti 628-655 Hz aralığındadır. P-¹³C eşleşme sabiti 110-160 Hz arasındadır. NMR spektrumları spin-spin etkileşmesinin yanında ayrıca kimyasal kayma değerleri de molekülün yapısını aydınlatmada önemli rol oynar. Örneğin fosfora bağlı -SH grubundaki protonun 6,6-6,8 ppm 'de sinyal verirken diğer substitüe -SH bileşiklerindeki proton 1-4 ppm 'de sinyal vermektedir (Thomas 1974).

DTFA'ler için ¹H-NMR 'ından başka bileşiğin yapısının aydınlatılmasında ¹³C-NMR ve ³¹P-NMR spektroskopilerinden faydalanılır.

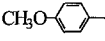

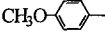

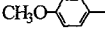
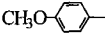
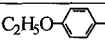


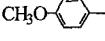













2.2.3.1. ³¹P-NMR kimyasal kayma değerleri

DTFA'lerin kendisinde ve tuzlarında ³¹P çekirdeği, değişik kimyasal kaymalar gösterir. (Çizelge 2.8.)

Çizelge 2.8. DTFA ve türevlerinin ³¹P kimyasal kaymaları, δ ppm

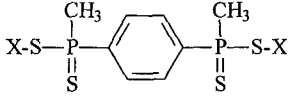
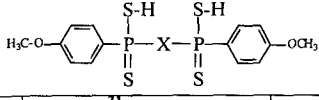

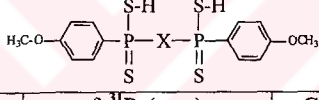

					
R	δ ³¹ P (ppm)	Çözücü	Kaynak		
CH ₃ -	52,4	CDCl ₃	(Newallis 1962)		
C ₂ H ₅ -	63,8				
İzo-C ₃ H ₇ -	74,6				
n-C ₄ H ₉ -	60,5				
C ₆ H ₅ -	52,3				
					
R	R'	X	δ ³¹ P (ppm)	Çözücü	Kaynak
CH ₃ O- 	CH ₃ -	H	51,3	CDCl ₃	(Diemert 1971)

Çizelge 2.8.(devam)

R	R'	X	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	Çözücü	Kaynak
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	$\text{HN}(\text{CH}_3)_3^+$	60,8	CDCl_3	(Diemert ve Kuchen 1971)
	C_2H_5-	NH_4^+	54,9		
C_2H_5-	CH_3-	H	61,3	CDCl_3	(Diemert ve Kuchen 1977)
		$\text{HN}(\text{CH}_3)_3^+$	59,8		
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2-$	NH_4^+	56,74	CD_3OD	(Kuchen ve Keck 1976)
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2-$	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	51,40		
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2-$	NH_4^+	54,30		
		H	73,4	CDCl_3	(Casas vd 1993)
C_2H_5-	C_2H_5-	H	85,9		
	CH_3-	$\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	56,7	CD_3COD_3	(Hagele vd 1972)
CH_3-	$t-\text{C}_4\text{H}_9-$	H	83,0	CDCl_3	(Hagele ve Kuchen 1970)
CH_3-	$t-\text{C}_4\text{H}_9-$	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$	80,3	$\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$	
C_2H_5-	C_2H_5-	$\text{HN}(\text{CH}_3)_4^+$	73,3	CDCl_3	(McCleverty vd 1983)
			61,3		
		NH_4^+	63,0	DMSO	(Casas vd 1994)
C_2H_5-	C_2H_5-	D (döteryum)	73,43	CDCl_3	(Casas vd 1994)
		H	85,84		
		H	54,02		
		$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$	85,2	C_6D_6	(Ebels vd 1997)
		Li	54,02	CDCl_3	

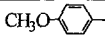
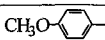
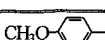

























Bis-DTFA 'lerin ve bunların bazı türevlerinin ^{31}P kimyasal kayma değerlerine ilişkin bazı örnekler de Çizelge 2.9. 'da görülmektedir.

Çizelge 2.9. Bazı bis-DTFA ve türevlerinin ^{31}P kimyasal kaymaları, δ ppm

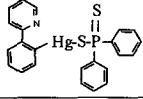
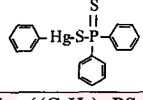
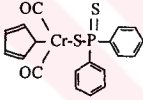
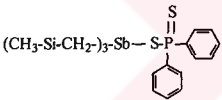
			
X	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	Çözücü	Kaynak
Na	107,1	CDCl_3	(Diemert ve Kuchen 1971)
H	50,0	CDCl_3	(Klaus vd. 1978)
$-\text{CH}_3$	58,1	CDCl_3	
			
X	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	Çözücü	Kaynak
$-(\text{CH}_2)_4-$	61,2	$\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$	(Klaus vd. 1978)
	53,7	CDCl_3	
			
X	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	Çözücü	Kaynak
$-(\text{CH}_2)_4-$	61,2	$\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$	(Klaus vd. 1978)
	53,7	CDCl_3	

Bazı $[\text{R R}'\text{-P}(\text{S})\text{-S}]_2 \text{M}$ tipindeki komplekslerin ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 2.10.'da verilmiştir.

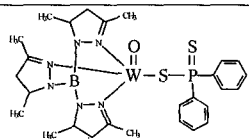
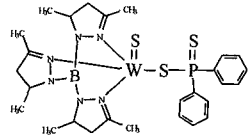
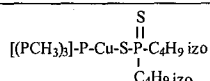
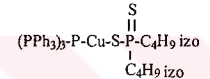
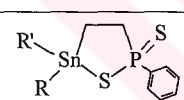
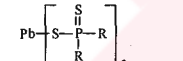
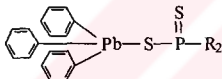
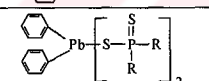
Çizelge 2.10. Bazı DTFA komplekslerinin ³¹P kimyasal kaymaları, δ ppm

[R R'P(S)S] ₂ M					
R	R'	M ²⁺	δ ³¹ P (ppm)	Çözücü	Kaynak
H ₂ C=CH- CH ₂ -	CH ₃ -	Ni	85,3	CDCl ₃	(Diemert ve Kuchen 1971)
CH ₃ O- 	C ₂ H ₅ -	Ni	88,3		
CH ₃ O- 	H ₂ C=CH-CH ₂ -	Ni	81,2		
CH ₃ O- 	H ₂ C=CH-	Ni	75,48	CDCl ₃	(Kuchen ve Keck 1976)
CH ₃ -	C ₂ H ₅ -	Ni	54,0	CDCl ₃	(Diemert ve Kuchen 1977)
CH ₃ -	ter-C ₄ H ₉ -	Ni	108,7	CDCl ₃	(Hagele ve Kuchen 1970)
		Ni	75,4	C ₆ H ₆	(Annan vd 1991)
		Co	paramağnetik	-	
		Zn	61,2	DMSO	
		Cd	65,0		
		CH ₃ -Hg-	75,4	DMSO	(Casas vd 1994)
C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	CH ₃ -Hg-	82,46	CDCl ₃	(Casas vd 1994)
		CH ₃ -Hg-	94,21		
		CH ₃ -Hg-	62,46		
C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	 -Hg-	84,88		
		 -Hg-	95,40		
		 -Hg-	62,29		
		Cd	81,6	CDCl ₃	(Casas vd 1993)
		Cd	89,3	DMSO	
C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	Cd	93,0	CDCl ₃	
C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	Cd	83,3	DMSO	

Çizelge 2.10.(devam)

[R R'P(S)S] ₂ M					
R	R'	M ²⁺	δ ³¹ P (ppm)	Çözücü	Kaynak
izo-C ₄ H ₉ -	izo-C ₄ H ₉ -	Zn	76,79	CDCl ₃	(Byrom vd. 2000)
izo-C ₄ H ₉ -	izo-C ₄ H ₉ -	Cd	74.56		
-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Cd	80,7	CDCl ₃	(McCleverty vd. 1983)
-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	Zn	62,8		
Kompleks			δ ³¹ P (ppm)	Çözücü	Kaynak
[N(C ₂ H ₅) ₄][Zn{PS ₂ (C ₆ H ₅) ₂ } ₃]			61,6	CDCl ₃	(McCleverty vd. 1983)
			62,5	CDCl ₃	(Casas vd. 1997)
			64,3		
[Hg ₂ {(C ₆ H ₅) ₂ PS ₂ } ₄]			62,7	DMSO	
			74.44	CDCN	(Goh vd. 2000)
			83.3	CDCl ₃	(Silvestru vd. 1999)
[(CH ₃) ₂ -(S)-P-S-Au] ₂			64,7	CDCl ₃	(Preisenberger vd. 1997)
(C ₆ H ₅) ₂ -Te-[(CH ₃) ₂ PS ₂] ₂			54,5	CDCl ₃	(Silvestru ve Haiduc 1995)
(C ₆ H ₅) ₂ -Te-[(C ₂ H ₅) ₂ PS ₂] ₂			75,8		
(C ₆ H ₅) ₂ -Te-[(C ₆ H ₅) ₂ PS ₂] ₂			56,7		
[(C ₆ H ₅) ₂ -Tl-(C ₂ H ₅) ₂ PS ₂] ₂			82,38	CDCl ₃	(Casas vd. 1997)
[(CH ₃) ₂ -Tl-(C ₂ H ₅) ₂ PS ₂] ₂			83,22		

Çizelge 2.10.(devam)

Kompleks		$\delta^{31}\text{P}$	Çözücü	Kaynak	
		85,30	CDCl ₃	(Eagle vd. 2004)	
		67,71			
Kompleks	$\delta^{31}\text{P}$ (P(CH ₃) ₃)	$\delta^{31}\text{P}$ (S ₂ P)	Çözücü	Kaynak	
	-45,95	69,31	C ₆ D ₆	(Malik vd. 2002)	
	-3,60	75,18	CDCl ₃		
Kompleks	R	R'	$\delta^{31}\text{P}$	Çözücü	Kaynak
	-CH ₃	-CH ₃	82,9	CDCl ₃	(Mügge 1980)
	-CH ₃	-C ₄ H ₉	78,7	Me ₂ CO	
	ter-C ₄ H ₉	ter-C ₄ H ₉	84,2	CDCl ₃	
	-CH ₃	-CH ₃	59,4	C ₆ D ₆	(Silvestru vd. 1994)
	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	79,2		
	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	60,1		
	-CH ₃	-CH ₃	59,4		
	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	75,8		
	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	60,1		
	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	61,0		
	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	79,1		

2.2.3.2. ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri

DTFA ligandı ile hazırlanan komplekslerin teşhisi için ^{13}C -NMR sinyalleri de yer yer kullanılmıştır. Çizelge 2.11. 'de bazı örnek yapılar ve bunlara ait δ (^{13}C) değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.11. Bazı DTFA'lerinin komplekslerin ^{13}C -NMR kimyasal kaymaları, δ ppm

Bileşik	δ (^{13}C)	1J (C-P)	Çözücü	Kaynak				
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P(S)SH}$	31,65 (d)	52,2	CDCl_3	(Casas 1993)				
$[\text{Cd}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2)_2]$	31,77 (d)	48,2	CDCl_3					
(siklo-hegzil) $_2\text{P(S)SH}$	41,82 (d)	46,7	CDCl_3					
$[\text{Cd}((\text{siklo-hegzil})_2\text{PS}_2)_2]$	42,08 (d)	42,9	CDCl_3					
Bileşik $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	(-CH ₃)		(-CH)		(-CH ₂)		Çözücü	Kaynak
	δ (^{13}C)	d $J_{\text{C-P}}$	δ (^{13}C)	d $J_{\text{C-P}}$	δ (^{13}C)	d $J_{\text{C-P}}$		
$[\text{Cd}((\text{izo-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}_2)_2]$	24,72	9,0	25,3	4,31	48,5	44,6	CDCl_3	(Byrom vd 2000)
$[\text{Zn}((\text{izo-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}_2)_2]$	25,04	9,0	24,4	4,5	48,2	43,0	CDCl_3	












2.2.3.3. ^1H -NMR kayma değerleri

DTFA ligandı ile hazırlanan komplekslerin teşhisi için ^1H -NMR sinyalleri de yer yer kullanılmıştır. Çizelge 2.12. 'de bazı örnek yapılar ve bunlara ait δ (^1H) değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.12. Bazı DTFA komplekslerinin ^1H kimyasal kaymaları, δ ppm

Bileşik ^1H -NMR	(-CH ₃)		(-CH)		(-CH ₂)		Çözücü	Kaynak
	δ (ppm)	d $^3J_{\text{H-H}}$	δ (ppm)	m $^3J_{\text{H-H}}$	δ (ppm)	dd $^3J_{\text{H-H}}$		
$[\text{Cd}((\text{izo-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}_2)_2]$	1,13	6,6	2,36	6,5	2,17	6,1	CDCl_3	(Byrom vd 2000)
$[\text{Zn}((\text{izo-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}_2)_2]$	1,13	6,6	2,35	6,5	2,08	6,2	CDCl_3	

Çizelge 2.12.(devam)

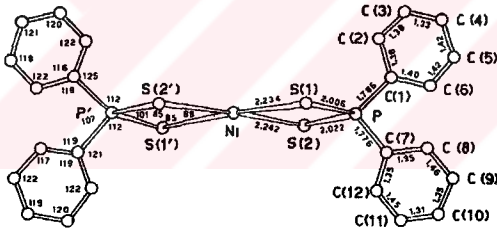
[(CH ₃ O-Ph) (H ₂ C=CH) R'P(S)S] ₂ X								
R	R'	X	δ _H (ppm)				Kaynak	
			H _{orto}	H _{meta}	H ₂ C=CH	CH ₃ O (s)		
CH ₃ O- 	H ₂ C=CH-	H	7,79	7,03	7,03-5,52	3,80	-SH s 3,20	
CD ₃ OD								
CH ₃ O- 	H ₂ C=CH-	NH ₄ ⁺	7,99	7,04	6,25	3,80	-	
CDCl ₃								
CH ₃ O- 	H ₂ C=CH-	Si(CH ₃) ₃	7,85	6,88	6,18	3,74	Si(CH ₃) ₃ s 0,40	
CD ₃ OD								
CH ₃ O- 	H ₂ C=CH-	CH ₃	7,90	6,96	6,26	3,88	CH ₃ s d 2,27	
CDCl ₃								
C ₂ H ₅ O- 	H ₂ C=CH-	NH ₄ ⁺	7,96	6,88	6,75-5,08	CH ₂ O q 4,03	CH ₃ t 1,38	
CD ₃ OD								
C ₂ H ₅ O- 	H ₃ C-S- (CH ₂) ₂ -	NH ₄ ⁺	7,85	6,94	-(CH ₂) ₂ - 2,26-2,08	3,79	CH ₃ s s 2,00	
CD ₃ OD								
[(CH ₃ O-Ph) (H ₂ C=CH) R'P(S)S] ₂ X								
R	R'	X	δ _H (ppm)				Çözücü	Kaynak
			H _{orto}	H _{meta}	H ₂ C=CH	CH ₃ O (s)		
CH ₃ O- 	H ₂ C=CH-	Ni	7,73	6,81	6,03	3,86	CDCl ₃	(Kuchen ve Keck 1971)
CH ₃ O- 	H ₂ C=CH-	Zn ²⁺	7,63	6,80	6,03	3,72		
CH ₃ O- 	H ₂ C=CH-	Zn	7,62	6,80	6,05	3,72		
C ₂ H ₅ O- 	H ₂ C=CH-	Ni	7,69	6,97	6,18	4,05		
CH ₃ O- 	-CH ₃	UO ₂	8,09	7,03	-CH ₃ 2,4	3,81	CD ₃ OD	(Mohan ve Kuchen 1977)

2.2.4. X-Işınlari kristalografisi ile teşhis

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

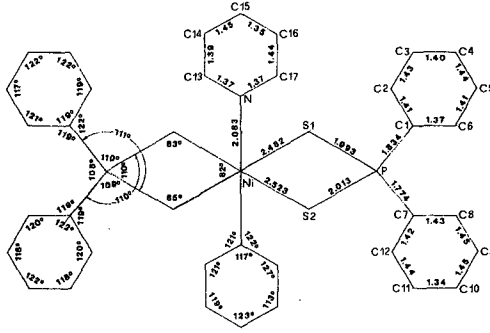
Nikelin $Ni(S_2P_2R_2)_2$ ($R = -CH_3, -C_2H_5, n-C_3H_7, -C_6H_5$) türündeki kompleksleri aşağıdaki örneklerde görüldüğü gibi kare düzlem yapıdadır (Haiduc ve Soverby 1995). Bu kare düzlem nikel komplekslerin piridin gibi nötral ligandlarla oktahedral yapılar vermek üzere koordinasyona girme özellikleri vardır. DTFA ligandının $Co(II)$ ile, $(CoL_2)_2$ yapısında tetrahedral bir kompleks oluşturduğu, bu kompleksin de piridin gibi ligandlarla, beşli koordinasyon vermek üzere etkileştiği, oluşan beşli koordine kompleksin bozulmuş trigonalbipiramidal geometriye sahip olduğu rapor edilmiştir (Sinha vd. 1989).

DTFA'lerle X-ışınları kristalografisi tekniği kullanarak yapılan ilk çalışma 1968 yılında nikel kompleksi üzerinde gerçekleştirilmiştir. P.Porta ve arkadaşları, Bis(difenilditiyofosfinato)Ni(II) kompleksinde, atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açılarını Şekil 2.1. 'de verildiği gibi belirlemişlerdir. (Porta vd. 1968)



Şekil 2.1. $Ni(S_2P_2Ph_2)_2$ kompleksinin bağ uzunlukları ve bağ açıları. (Bağ uzunlukları: Å ; açılar, derece)

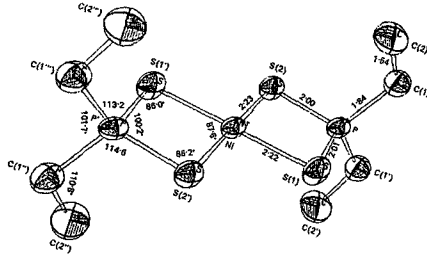
Bu çalışmanın bir devamında yukarıdaki bileşiğin piridin kompleksinin yapısını aydınlatmışlardır (Porta vd. 1971). Veriler Şekil 2.2. 'de görülmektedir.



Şekil 2.2. Ni(S₂P₂Ph₂)₂Py₂ kompleksinin bağ uzunlukları ve bağ açıları. (Bağ uzunlukları:Å ; açılar, derece)

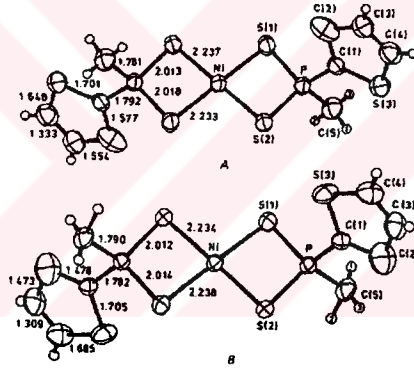
DTFA'lerin nikel ile verdiği kare düzlem kompleks fenantrolinle de kompleks oluşturur. Fenantrolin nikel atomuna beşinci ve altıncı koordinasyonu tamamlamak üzere süstitüsyon olmaksızın bağlanabileceği gibi, ortamda aşırı fenantrolin varsa, DTFA anyonları yapıdan atılıp atılı bir katyonik fenantrolin kompleksinin ditiyofosfinat tuzu da oluşabilir. Bu tür komplekslerin ve tuzların X-ışınları kristalografisi tekniği ile yapıları aydınlatılmıştır (Klevtsova vd. 2003).

Shety ve Fernando daha sonra Bis(dietilditiyofosfinato)Ni(II) kompleksinin yapısını aydınlatmışlardır (Shety ve Fernando 1969). Bu çalışmayı takiben Jones ve çalışma grubu Bis(dimetilditiyofosfinato)Ni(II) kompleksinin yapısını aydınlatmışlardır. Bis(dietilditiyofosfinato)Ni(II) ilgili kristalografik bilgiler Şekil 2.3. 'de verilmiştir (Jones vd. 1969)



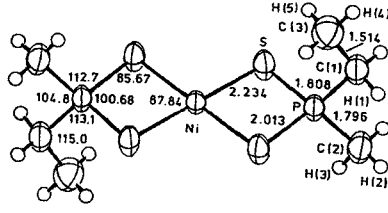
Şekil 2.3. $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}_2\text{Et}_2)_2$ kompleksinin bağ uzunlukları ve bağ açıları. (Bağ uzunlukları:Å ; açılar, derece)

DTFA komplekslerinde fosfora bağlı alkil grupların farklı olması durumunda bu gruplar uzayda farklı yönlenecektir. Böylece komplekste cis- veya trans izomerisi oluşacaktır. Yine H.Wunderlich ve H.G. Wussow trans-Bis[(2-tiyenil)metil ditiyofosfınato]Ni(II) kompleksinin iki ayrı kristal formundaki yapılarını (A ve B formu) aydınlatmışlardır. Buldukları veriler Şekil 2.4.'te özetlenmiştir (Wunderlich ve Wussow 1979).



Şekil2.4. trans - Bis [(2-tiyenil) metil ditiyofosfınato] Ni(II) kompleksinin iki ayrı kristal formundaki bağ uzunlukları ve bağ açıları. (Bağ uzunlukları:Å ; açılar, derece)

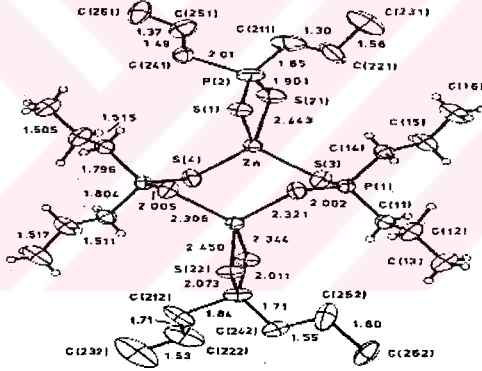
H.Wunderlich daha sonra trans-bis(etilmetil ditiyofosfinato)Ni(II) kompleksinin bağ açıları ve bağ uzunluklarını Şekil 2.5.'teki gibi bulmuştur (Wunderlich 1980).



Şekil 2.5. trans-Bis(etilmetil ditiyofosfinato)Ni(II) kompleksinin bağ uzunlukları ve bağ açıları. (Bağ uzunlukları:Å ; açılar, derece)

Ni(S₂P₂R₂)₂ (R=n-C₃H₇) tipi nikel kompleksiyle ilgili kristalografik çalışmalar daha sonraki yıllarda devam edilmiştir. (Yordanov vd. 1990).

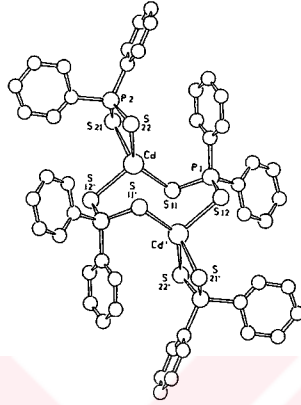
DTFA'ler II B grubu metallere çinko ile, iki metal merkezli sekizli halka (Zn₂S₄P₂) şeklinde kompleks oluşturur. Bu tür kompleksler dimerik yapılar olarak bilinir. [Zn(S₂P(n-C₃H₇)₂)₂]₂ kompleksi için kristalografik bilgiler Şekil 2.6. 'de gösterilmiştir (Wunderlich 1982).



Şekil 2.6. [Zn((S₂P(n-C₃H₇)₂)₂)₂]₂ kompleksinin yapısı. (Bağ uzunlukları:Å ; açılar, derece)

Bu komplekslerde oda sıcaklığında karşılaşılan titreşim problemleri, sıcaklığın 173 K'e düşürülmesiyle giderilerek yapıları aydınlatılmıştır (Haiduc.ve Soverby 1995).

Kadmiyum iyonlarında de Zn gibi dimerik kompleks oluştururlar. $[Cd(S_2P(C_6H_5)_2)_2]$ kompleksinin X-ışınları kristalografisiyle aydınlatılmış yapısı Şekil 2.7.'de ve Çizelge 2.13 'de gösterilmiştir (Casas, 1994).



Şekil 2.7. $[Cd((S_2P(C_6H_5)_2)_2)_2]$ kompleksinin ortep çizimi. (Bağ uzunlukları:Å ; açılar, derece)

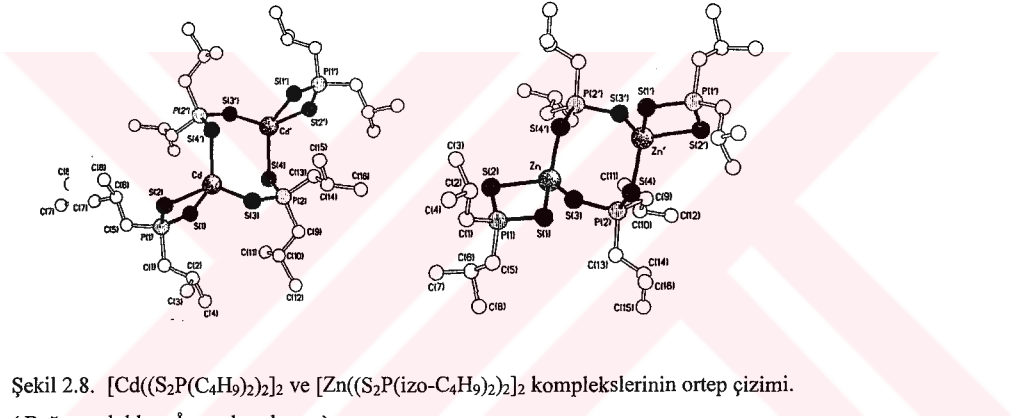
Çizelge 2.13. $[Cd((S_2P(C_6H_5)_2)_2)_2]$ kompleksinin atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ uzunlukları (Å)		Bağ açıları ($^{\circ}$)	
Cd-S(11)	2.520(1)	P(1)-C(111)	1.815(4)
Cd-S(21)	2.641(1)	P(1)-C(121)	1.800(4)
Cd-S(22)	2.528(1)	P(2)-S(21)	2.006(2)
Cd-S(12)	2.572(1)	P(2)-S(22)	2.027(2)
Cd-S(11)	3.078(1)	P(2)-C(211)	1.8] 6(5)
P(1)-S(11)	2.034(2)	P(2)-C(221)	1.808(5)
P(1)-S(12)	2.004(2)	S(11)-P(1)-C(111)	109.9(1)

Çizelge 2.13.(devam)

Bağ uzunlukları (Å)		Bağ açıları (°)	
S(11)-Cd-S(21)	108.87(4)	S(11)-P(1)-C(121)	105.4(1)
S(11)-Cd-S(22)	137.35(4)	S(12)-P(1)-C(111)	110.6(1)
S(11)-Cd-S(12)	101.08(4)	S(12)-P(1)-C(121)	109.5(2)
S(21)-Cd-S(22)	79.85(4)	C(111)-P(1)-C(121)	107.9(2)
S(21)-Cd-S(12)	99.75(4)	S(21)-P(2)-S(22)	110.75(7)
S(22)-Cd-S(12)	118.93(4)	S(21)-P(2)-C(211)	111.6(1)
Cd-S(11)-P(1)	105.00(5)	S(21)-P(2)-C(221)	109.7(2)
P(1)-S(12)-Cd	94.03(6)	S(22)-P(2)-C(211)	109.9(1)
Cd-S(21)-P(2)	82.97(5)	S(22)-P(2)-C(221)	109.2(2)
Cd-S(22)-P(2)	85.54(5)	C(211)-P(2)-C(221)	105.5(2)
S(11)-P(1)-S(12)	113.25(7)		

Ayrıca $[Zn((S_2P(izo-C_4H_9)_2)_2)_2]$ (sandalye konformasyonu) ve $[Cd((S_2P(C_4H_9)_2)_2)_2]$ (kayık konformasyonu) komplekslerinin yapıları da aydınlatılmıştır. Yapıyla ilgili bağ açıları ve uzunlukları Şekil 2.8.'de ve Çizelge 2.14. 'te verilmiştir (Byrom 2000).

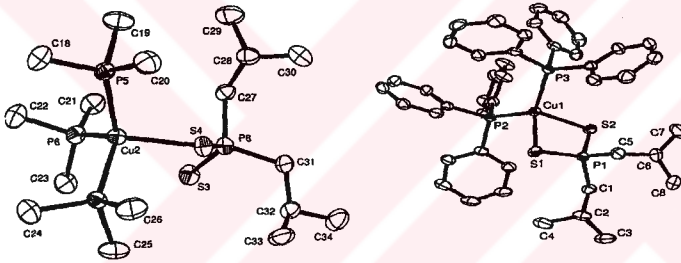


Şekil 2.8. $[Cd((S_2P(C_4H_9)_2)_2)_2]$ ve $[Zn((S_2P(izo-C_4H_9)_2)_2)_2]$ komplekslerinin ortep çizimi.
(Bağ uzunlukları:Å ; açılar, derece)

Çizelge 2.14. $[Zn(S_2P(izo-C_4H_9)_2)_2]$ (sandalye konformasyonu) ve $[Cd(S_2P(C_4H_9)_2)_2]$ (kayık konformasyonu) kompleksinin atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ açıları (°)	M=Cd	M=Zn		M=Cd	Bağ uzunlukları (Å)	M=Zn	Bağ uzunlukları (Å)
S(1)-M-S(2)	78.82(6)	85.76(12)					
S(1)-M-S(3)	127.00(8)	118.1(2)	M-S(1)	2.544(2)	2.552(7)	2.358(3)	2.351(5)
S(1)-M-S(4')	128.63(7)	112.37(14)	M-S(2)	2.654(2)	2.590(8)	2.451(4)	2.409(5)
S(2)-M-S(3)	99.90(8)	106.15(14)	M-S(3)	2.534(2)	2.486(7)	2.309(3)	2.306(5)
S(2)-M-S(4')	108.31(7)	110.13(14)	M-S(4)	2.545(2)	2.499(7)	2.325(3)	2.302(6)
S(3)-M-S(4')	102.44(8)	118.71(12)	M-S(4)	3.112(2)	3.194(8)	3.399(4)	3.347(6)
S(1)-P(1)-S(2)	110.11(12)	109.6(2)	P(1)-S(1)	2.025(3)	1.974(12)	2.002(5)	1.984(7)
S(1)-P(1)-C(1)	109.3(4)	111.2(6)	P(1)-S(2)	2.002(3)	1.972(12)	2.005(4)	1.968(7)
S(2)-P(1)-C(1)	112.1(4)	114.5(6)	P(2)-S(3)	2.002(2)	1.957(11)	1.991(5)	1.957(7)
S(1)-P(1)-C(5)	111.4(3)	107.1(7)	P(2)-S(4)	2.026(3)	1.962(9)	2.020(4)	1.971(7)
S(2)-P(1)-C(5)	113.2(3)	113.4(7)					
C(1)-P(1)-C(5)	100.2(4)	100.5(9)					
S(3)-P(2)-S(4)	113.0(12)	116.7(2)					
S(3)-P(2)-C(9)	109.9(3)	108.1(6)					
S(3)-P(2)-C(13)	111.3(3)	103.0(6)					
S(4)-P(2)-C(9)	109.1(4)	109.4(5)					
S(4)-P(2)-C(13)	109.3(3)	106.1(7)					
C(9)-P(2)-C(13)	103.8(4)	113.5(9)					

Bazı bakır bileşikleri DTFA'lerle tetrahedral yapıda kompleks yaparlar.



Şekil 2.9. $Cu(S_2P(izo-C_4H_9)_2).(P(CH_3)_3)$ ve $Cu(S_2P(izo-C_4H_9)_2).(P(C_6H_5)_3)$ komplekslerinin ortep çizimi. (Bağ uzunlukları:Å ; açılar, derece)

$Cu(S_2P(izo-C_4H_9)_2).(P(CH_3)_3)$ ve $Cu(S_2P(izo-C_4H_9)_2).(P(C_6H_5)_3)$ ile ilgili bağ açısı ve bağ uzunlukları Çizelge 2.15.'de verilmiştir (Malik vd. 2002).

Çizelge 2.15. $\text{Cu}(\text{S}_2\text{P}(\text{izo-C}_4\text{H}_9)_2)_2 \cdot (\text{P}(\text{CH}_3)_3)_3$ ve $\text{Cu}(\text{S}_2\text{P}(\text{izo-C}_4\text{H}_9)_2)_2 \cdot (\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$ ile ilgili bağ açısı ve bağ uzunlukları

$\text{Cu}(\text{S}_2\text{P}(\text{izo-C}_4\text{H}_9)_2)_2 \cdot (\text{P}(\text{CH}_3)_3)_3$		$\text{Cu}(\text{S}_2\text{P}(\text{izo-C}_4\text{H}_9)_2)_2 \cdot (\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$	
Bağ uzunlukları (Å)		Bağ uzunlukları (Å)	
Cu(1)-P(1)	2.2476(13)	Cu(1)-P(2)	2.2842(13)
Cu(1)-P(3)	2.2622(13)	Cu(1)-P(3)	2.2852(12)
Cu(1) - P(2)	2.2721(14)	Cu(1)-S(1)	2.4527(14)
Cu(1)-S(2)	2.3777(14)	Cu(1)-S(2)	2.4584(14)
P(1)-Cu(1)-P(3)	110.92(5)	P(1)-S(1)	2.0062(15)
P(1)-Cu(1)-P(2)	109.51(5)	P(1)-S(2)	2.0119(15)
P(3)-Cu(1)-P(2)	114.51(5)	P(2)-Cu(1)-P(3)	122.62(5)
P(1)-Cu(1)-S(2)	125.01(5)	P(2)-Cu(1)-S(1)	106.57(4)
P(3)-Cu(1)-S(2)	100.81(5)	P(3)-Cu(1)-S(1)	117.44(5)
P(2)-Cu(1)-S(2)	95.45(5)	P(2)-Cu(1)-S(2)	113.54(5)
		S(1)-Cu(1)-S(2)	85.02(4)

2.6. Ditiyofosfinik Asitlerin Kullanım Alanları

2.6.1. Analitik uygulamalarda

DTFA 'in tuzu veya kendisi değişik katyonlarla, farklı çözünme özelliklerine veya farklı fotometrik özelliklere sahip kompleksler oluşturabilir. Değişik katyonları içeren bir çözeltide, önce DTFA ile kompleks oluşturulup çözütücü özütlemesiyle katyonlar ayrılabilir veya fotometrik bir yolla, bir katyon diğer katyonlar yanında tayin edilebilir.

Örnek olarak Cd^{2+} ve Hg^{2+} zayıf asidik ($\text{pH}=6-7$) veya nötral bir ortamda dietilditiyofosfinatla kompleks oluşturulduktan sonra $\text{Cd}[(\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{S})_2]$ ve $\text{Hg}[(\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{S})_2]$ kompleksi CCl_4 çözücüsü ile ekstraksiyona tabi tutularak birbirinden ayrılabilir. Benzer bir şekilde kuvvetli asidik çözeltilerinde Pb^{2+} ve Bi^{3+} , DTFA kompleksine dönüştürüldükten sonra fotometrik olarak birbiri yanında tayin edilebilir. Öte yandan Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} ve diğer katyonlar sulu fazdan çok az özütlenir. Metallerin bu tür farklı davranışları $\text{Bi}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$, $\text{Bi}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, $\text{Pb}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$,

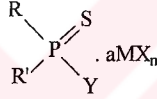
Bi³⁺/ Zn²⁺ gibi sistemlerin ayrılma ve kantitatif analizinde yarar sağlar. Pratik analitik çalışmalarda alkali metalditiyofosfinatlar, ditiyofosfat ve karbamatlardan daha avantajlıdır (Kuchen ve Hertel 1969).

2.6.2. Endüstride kullanım alanları

2.6.2.1. Makine veya motor yağı yapımında katkı maddesi olarak kullanılması

Ditiyofosfinik asitin kendisi (Miller 1957) veya türevleri (Le Suer 1963) makine yağlarının yapımında katkı maddesi olarak son 60 yıldan beri kullanılmaktadır. Motor yağlarında oldukça düşük oranlarda DTFA ilâve edildiğinde yağ, aşırı basınç altında sürtünmeyi azaltmakta ve korozyonu önlemektedir.

DTFA'ler kendileri oksitlenebildikleri için yağı anti oksidan olarak korur. Sürtünmeyi azaltır ve yağ ortamında metal korozyonun tuz çökelmelerini, kompleks oluşturarak önler. Kompleks için aşağıdaki yapı önerilmiştir (Bacon 1967). Bu kompleks yağda çözüdür.



a = 1,2 X = Halojen M = Al, Fe, Sn, Ti R = Hidrokarbon Radikaller
Y = -OH, -OR, -SH, -SR, -O-P(S)-RR'

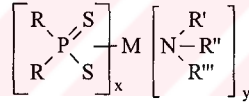
Özellikle yağlama maddelerinde yükseltgenmeyi durdurucu ve metal yüzeylerinde aşınmayı önleyici olarak DTFA kullanılır. Yaygın olarak kullanılan makine yağları, uzun süre kullanılır ve yüksek sıcaklığa mâruz kalırsa, yükseltgenerek bozunur; içinde peroksitler ve organik asitlerin bulunduğu ürünlere dönmüşür. Bu maddeler aşındırma özelliğine veya başka istenmeyen özelliklere sahiptir. Bunlar nötralize edilemez veya önlem alınmazsa olumsuz etkisini gösterir motorun metalik parçalarını korozyona uğratar. Bunun ötesinde bu asitler moleküllerin birleşmesi veya polimerleşme yoluyla motorun hareket eden parçaları üzerinde başka deyişle aralarında reçine veya vernik

türü yapışkan özellikte birikintiler meydana getirirler. Bu oluşum çalışan parçaların aşınmasına hatta sıkışıp hareket edemez hale gelmesine neden olur. Büyük miktarlardaki polimerleşme türünleri, kısmen yükseltgenmiş yağ içerisinde dağılmış halde kalır ve kolaylıkla motor soğuduğu zaman veya yeni yağ ilâve edildiği zaman çamur halindeki parçalar şeklinde çöklerler. Bu çökelti ısıtılmış metal yüzeyleri üzerinde kalıp haline gelir ve motorun silindirlere pislikle dolarak hareketin engellenmesine sebep olur. Ayrıca küçük parçaların hareketini durdurabilir ve motorun ömrünü kısaltır.

Bu saydığımız etkileri en aza indirmek ve motorların yağlama problemlerini aşmak için antioksidanlar veya sentetik ester yağlardan bahsedilir. Pek çok açıdan önceden bu problemi çözmek için otomotiv endüstrisinde küçültülmüş yağ tankı, soğutulan yağın uzaklaştırılması, metal dişlilerin, plastik dişlilerle değiştirilmesi gibi çözümlere başvurulmuştur.

Benzer şekilde jet-türbin yataklarının yağlanmasında daha güçlü türbinlerin dizaynı yağlama tankının sıcaklığının artmasına, ağır şartlar altında yağlayıcının kararlılığını zora sokmasına sebep olmaktadır. Yağlayıcı madde, yeterli çalışma sıcaklığında (100°C) tank sıcaklığında kaldığında çamurlaşma olabilir, akışkanlığı azalır, yüksek asitlik oluşur ve tank sıcaklığının yükselmesi (250 °C) metali aşındırır, çürütür.

Bahsedilen zorluklar bu yağların içerisine katkı maddesi olarak DTFA 'in amin türevleri katılarak, yeni antioksidan bileşimleri ve yağlama bileşenleri hazırlanır. Bu amaçlar için genel formülü aşağıda verilen fosfor ve azot içeren bileşikler sentezlenmiştir (Butler ve Wiese 1968).



R = Hidrokarbon Radikaller

M = Tercihen Zn, Ca, Cu, Ni, Co, Cr, Pb, Cd

R', R'', R''' = Hidrojen veya hidrokarbon arasından seçilen radikal

x = Metalin valensi y = 0,5-6

DTFA 'lerin kinolin türevleri krank yatağı yağlarında mineral yağı ve aşınmayı önleyici katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Mastin vd. 1963).

Yağ bileşenleri hava ile sıcaklık yükselmesinde, uzun süre oksidasyondan kolaylıkla etkilenebilir. Bu tür oksitlenmeler yine organik asitler, alkoller, ketonlar, aldehitler gibi oluşumlarla sonuçlanır. Bu ürünler metali yukarda bahsettiğimiz sebeplerden dolayı aşındırır. Yağ ile metal parçaları arasındaki bu aşındırıcı etki temel olarak aşırı ısınmanın sebebidir. Bundan dolayı yaygın olarak motor yağlarında oksitlenmeyi önleyici kimyasal katkı maddeleri kullanılır. Güç aktarım parçalarında ve içten yanmalı motorlarda artan karmaşıklıkla daha gelişmiş yağlara ihtiyaç duyulur. Otomatik vitesler, içten yanmalı motorlarda ve otomotiv sistemlerinde günümüzde kullanılmaktadır. "Transaxle" olarak (transmission and axle) adlandırılan bu yağların bileşenleri sadece yüksek viskoziteye sahip, aşınmayı önleyici; aşırı basınç şartlarında köpüklenmeyi önleyen, ısı ve oksidasyona karşı direnç gösteren, sürtünme etkilerini en aza indiren özelliklere sahip katkı maddeleri kullanılmalıdır. Transaxle yağlarında bu özellikte katkı maddesi olarak DTFA 'nin süksinik asid türevleri kullanılır (Le Suer 1969).

DTFA tuzları yağlarda kolaylıkla çözünebildiğinden oldukça kullanışlı ve kullanım alanı geniştir. Özellikle motor yağlarında, metal çalışma yağlarında, transformatör yağlarında, güç aktarımında kullanılan hidrolik sıvılarında DTFA metal tuzları, aşırı basınca korozif maddelerin etkilerini azaltmaya karşı katkı maddesi olarak kullanılırlar (Butler 1968).

DTFA 'ler ayrıca epoksitlerle β -hidroksialkil ditiyofosfotiyolik esterleri oluştururlar. Bu tür maddeler özellikle aşırı basınçlara karşı koruyucu olarak dişli yağlarında katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Asseff 1959, Hopkins vd. 1965).

Bazı DTFA veya tuzları hem yağlar için hem de plastikler için antioksidan olarak kullanılmaktadır (Brois 1987).

Ayrıca DTFA 'in Cr^{3+} tuzu, gres yağlarında kalınlaştırıcı olarak kullanılmaktadır (Peschko 1970).

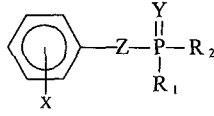
2.6.2.2. Hidrolik sıvılarında katkı maddesi olarak kullanılması

Fenil-dialkil ditiyofosfinik asit esterleri, uçakların çeşitli mekanik işlemlerini gerçekleştirmede kullanılan hidrolik güç sistemlerindeki hidrolik sıvıların katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (McHugh ve Nowonty 1968).

Endüstriyel alanda hızlı makineleşme tutuşma dirençliliği olan hidrolik akışkanların önemini artırmıştır. Buna paralel olarak taşıma sektöründe hava taşıma endüstrisi de hızlı bir şekilde gelişmektedir . Hava taşıtlarının hızı ve büyüklüğünün artması, uçak hareket motorlarının gücünün artmasıyla beraber hidrolik kontrol sistemlerinin gelişmesini gerekli kılar. Böylece çalışma sıcaklık aralığı ve işlem basıncı artar. Süpersonik uçaklarda sürtünmeyle yüksek sıcaklıklara maruz kalması tasarımcıların uçaklarda ısı dağıtma tekniklerinden yararlanmasını gerektirir.

Uçakların çeşitli mekanizmalarını işletmek için, hidrolik akışkan kullanımını gerektiren, hidrolik güç sistemleri vardır. Akışkan sadece bu güç sistemlerinin etkisini karşılamakla kalmamalı aynı zamanda mümkün olduğu kadar tutuşmayan özellikte, hava taşıtının çalışma şartlarına yetecek nitelikte olmalıdır. Kullanılan ortamda geniş sıcaklık aralığında viskozitenin kararlı olması gerekir. Akışkanın sıcaklıkla değişme hızının yavaş olması gerekir. Böyle sıcaklık aralığı genellikle -40°C 'dan 250°C arası değişir. Akışkanın buharlaşabilirliği kullanım sırasında yükselen sıcaklıkta düşük ve dengeli olmalıdır. Yağ bileşenlerinin seçici buharlaşması veya kimyasal değişim sonucu uçucu hale geçmesi problemi olmamalı ve yüksek sıcaklıkta herhangi bir bileşen uçup gitmemelidir. Ayrıca kullanılan akışkan üzerinde etkin şartların bulunduğu hava taşıtı hidrolik sistemlerinde, vanalar ve kendinden yağlı pompalar yeterli kayganlığa ve mekanik kararlılığa sahip olmalıdır. Bu tür sıvılar kullanılan şartlarda değişmeden kalmalı ve basınç ile sıcaklıkta ani ve yüksek değişime bağlı olan karakteristik özellikler kalıcı olmalıdır. Çeşitli metallerle (alüminyum, bronz, bakır ve çelik gibi olabilir) karşılaştığında özelliğini kaybetmemelidir. Hidrolik sistemdeki conta gibi parçaları bozmamalı ve zehirli olmamalıdır.

Aril-dialkil fosfinat esterleri uçak hidrolik yağlarında kullanılarak yukarıda bahsedilen olumsuz etkileri ortadan kaldırır (McHugh ve Nowonty 1970).



X = Halojen; H; C₁₋₈ alkil veya alkoksi grupları

Y, Z = S, O

R₁, R₂ = C₃₋₆ alkil grupları

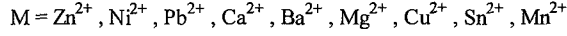
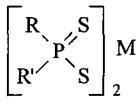
Özellikle çinkoditiyofosfinat tipi antioksidan katkı maddesi kullanıldığında akışkan arayüzeyler viskositeyi kararlı yapmak ve ısı direnç özelliklerinin artırmak mümkündür (Tomizawa 1994).

2.6.3. Kauçuk sanayiinde kullanım alanları

Alkoksifenil ditiyofosfinik asitlerin amonyum veya anilinyum tuzları kauçuk sanayiinde nötral veya sentetik kauçukların yapımında; vulkanizasyon prosesinde ve kauçuğun oluşumunu hızlandırmada belirli oranlarda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Hook 1960).

DTFA'in metal tuzları poliolefinlere katkı maddesi olarak ilave edilip polimer madde kararlı hale getirilebilirler. Poliolefinik reçineler ısı ve ışığa maruz bırakıldıklarında dayanırlılıklarını ve elastikiyetlerini kaybeder; başlangıçta açık renkli iken bozularak istenmeyen bir görünüm alırlar. Bu bozulma hali poliolefinin içerisine tercihen UV ışınlarını absorblayan UV absorblayıcıları ilave edilerek giderilir. Böylece reçine UV radyasyonuna karşı korunmuş olur. Isı etkilerine korumaya karşı da poliolefinin içerisine ısı stabilizörleri katılır. Bu uygulamalarda kullanılan stabilizörler yeterli değildir ve iki stabilizörün birlikte kullanılması gerekir. Bahsedilen bu zorlukları ortadan kaldıracak ve iki stabilizörün yerine bir katkı maddesi olarak poliolefinik (polietilen, polipropilen) reçineye metal-ditiyofosfinatlar katılarak giderilmiştir

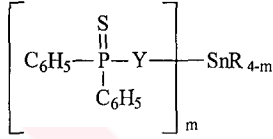
(Milionis 1964, Milionis ve Arthen 1966). Bu amaçla çok çeşitli katyon-fosfinat kompleksleri kullanılmaktadır.



R, R' = 2 - 18 karbon atomlu alkil grupları, aralkil grupları
5-6 karbon atomlu halkalı alkiler, siyanoetil grubu

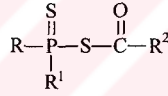
Metil metakrilat türü monomer ve polimerlerini ısı ve ışığın zararlı etkilerine karşı korumak için yine DTFA 'in metal tuzları veya disiklohegzil ditiyofosfinik asit kullanılır (Richard 1967).

Poliolefinler (polietilen, polipropilen, polibütilen) için ısı ve ışığa koruyucu katkı maddesi olarak ayrıca DTFA'in organokalay bileşikleri de kullanılabilir (Walsh 1967).



X, Y = S veya O
R = C₁₋₁₂ alkil grupları
m = 1, 2, 3, 4

Açılınmış difenilditiyofosfinatlar poli- α -olefinler için UV stabilizörü olarak kullanılırlar (Silvio 1969). Bu bileşiklerin yapısı aşağıda verilmiştir :



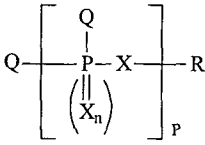
R, R¹ = Aromatik hidrokarbon grupları, fenil, naftil, süstitüe klor fenil, düşük alkilli fenil, düşük alkoksü fenil

R² = 1 - 20 karbon atomlu aromatik hidrokarbon radikali, fenil, naftil

Arilditiyofosfinatların II B Grup elementleriyle verdiği metal tuzları ayrıca polibütadien reçineleri için ısı stabilizörleri olarak kullanılırlar (Lohr 1975).

Plastikleştirme hızlandırıcıları olarak metalditiyofosfinatlar kullanılır(Apotheker 1972).

Yüksek voltaj yalıtımında kullanılan anti-tracking türü ilave maddeler içeren polimerik bileşenlere ditiyofosfinatlar ve bis-ditiyofosfinatlar ilave edildiğinde, bileşenlerin aşınmaya karşı direncini artırır, anti-tracking ilave maddelerin kullanım miktarını azaltır (Lyons 1980). Bu bileşiklerin genel yapısı aşağıdaki gibidir.

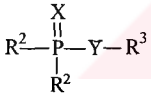


$n = 0, 1$
 $p = 1$ 'den büyük tam sayı
 $X = S, O$
 $Q =$ monovalent grup
 $R = H$ veya aynı veya farklı
alkil veya aromatik grupları

2.6.4. Tarımda ditiyofosfinatların kullanımı

Böcek çoğalmasının kontrolü için yeni tür toksik bileşiklerin yapımında siklodialkil ditiyofosfinatlar böcek öldürücü olarak kullanılırlar. Bu tür böcek öldürücüler böceklere uygulandığında memeli hayvanlara karşı hiç veya çok az zehirli, bitkilerin yaprak veya köklerine uygulandığında, bitki toprağına uygulandığında zararsız olması gerekir (Newallis 1973).

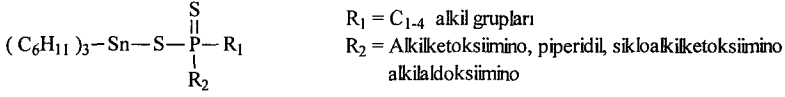
DTFA esterleri tarımda bitki koruyucu böcek ilacı olarak kullanılırlar(Schader 1966).



$X, Y = O, S$
 $R^1, R^2 =$ Alkil veya aril radikali
 $R^3 =$ Çeşitli grup sübtütentleri içeren alkil veya aril radikali

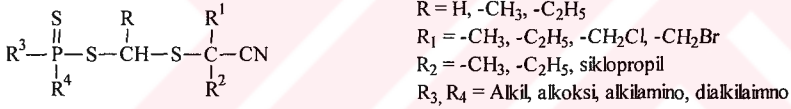
Bazı DTFA 'in amin türevleri de istenmeyen yabancı otları kontrol altına almak için kullanılır. Bu durumda DTFA esterleri çözelti olarak, toz granül veya aerosol şeklinde kullanılabilir (Braxton 1970).

Böcek öldürücü ve kemirgen öldürücü olarak disiklohegzilikalay türevlerinin ditiyofosfinat türevleri kullanıldığı bilinmektedir (Baker 1970).



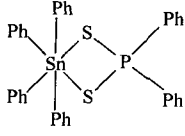
Bu tür organokalay bileşenler genel olarak süspansiyon, solüsyon, toz veya aerosil sprey şeklinde kullanılabilir. Bu bileşikler aktif bileşiğe ilave olarak normalde böcek öldürücü olarak kullanılabilir. Eğer istenirse bu bileşikler zararlı hayvanların yemi olan tohum veya gübrelere değişik yöntemlerle ilave edilerek bu tür hayvanların zararlı etkileri yok edilebilir (Baker 1975, 1976) .

Ayrıca DTFA değişik yapıdaki nitrillerle oluşturdukları bileşikler de böcek öldürücü olarak kullanıldığı bilinmektedir (Sanborn 1985).

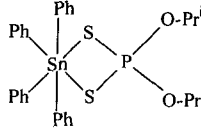


2.6.5. Tıpta kullanımı

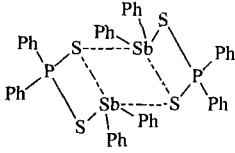
DTFA 'nin organokalay(IV) ve organoantimon(III) türevleri tıpta antitümör tedavisinde kullanılmaktadır.



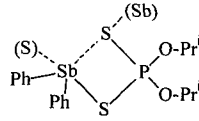
(1)



(2)



(3)



(4)

Bu dört bileşiğin her biri hücre içinde ve dışında birbirine eşdeğer olarak etkilidir. Fareler üzerinde yapılan denemelerde (Ehrlich astices tümör hücrelerinde) bu dört bileşik tümör büyümesini engellemiştir. Organofosforoditiyoatların fosfinoditiyoatlardan; organoantimon türevlerinin organokalay türevlerinden daha etkili olduğu görülmüştür. Bu bileşikler, bu tümörü taşıyan farelerin yaşam sürelerini % 83 artırmış (5 mg/gün ; 1., 3. ve 5. günlerde) ve % 30 oranında tedavi sağlamıştır.

Organokalay(IV) türevlerinden $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2$ bis(difenilfosfinoditiyoat)difenilkalay IV P-388 lösemi taşıyan fareler üzerinde çok etkin olduğu görülmüştür (Bara 1991).

2.6.6. Fotoğrafılıkta kullanımı

Radikal içermeyen ve gümüşsüz, ışığa karşı duyarlı filmlerde katkı maddesi olarak ditiyofosfinik asitin metal tuzları kullanılmaktadır. Metal disubstitüe DTFA 'ler bilinen

ışığa duyarlı türlerin nem oluşumunu önler ve dayanıklılık sağlar. Tercihen bu konularda bir ilerleme de metal disubstitüe DTFA ile dışı kaplanmış kalın filmlerde ışığa duyarlılık gösterdiği belirlenmiştir. Bu kalın film raf ömrünü ve ışığa hassas bileşenlerin ışığa duyarlılık özelliklerini artırır (Bachman 1977).

2.6.7. Metallerin özütlenerek ayrılması

Teknikte Cyanex-301 olarak bilinen bis-2,4,4-trimetil ditiyofosfinik asit metallerin özütlenerek birbirinden ayrılmasında kullanılır (Tait 1993).



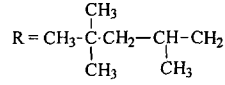
Cyanex-272



Cyanex-301



Cyanex-302



2,4,4-trimetilpentil

2.7. Ditiyofosfinik Asitlerin Reaksiyonları

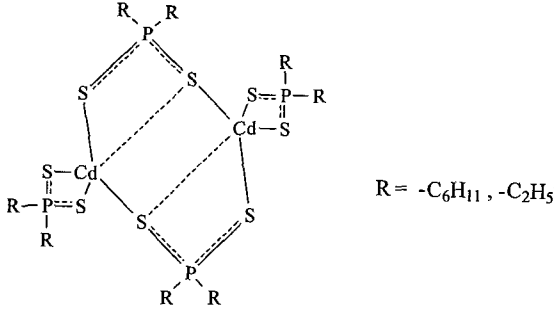
2.7.1. Tuz oluşum reaksiyonları

DTFA 'ler, pis kokmaları ve asit formunda saflaştırmalarının zor olması sebebiyle, genellikle amonyum tuzları şeklinde saflaştırılırlar. Çoğu kompleksleşme reaksiyonları bu tuzlar üzerinden gerçekleşir. Genellikle NH_4^+ 'la (Newallis 1962), bazen $\text{HN}(\text{CH}_3)_3^+$ (Diemert ve Kuchen 1977) veya alkali (Kuchen ve Delventhal 1974) tuzlarına dönüştürülebilirler.

Tuzu elde etmek için, ham asit, susuz benzende soğukta çözülüp çökme tamamlanuncaya kadar kuru amonyak gazı geçirilir. Oluşan tuz süzülür; eter-etil alkol veya benzen- etil alkol çözücü karışımından kristallendirilir.

2.7.2. Kompleks oluşum reaksiyonları

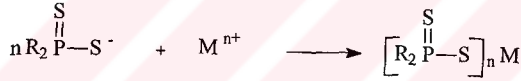
DTFA 'in tuzları geçiş metal katyonlarıyla (Haiduc ve Soverby 1995), lantanitlerle (Spiliadis 1983) değişik koordinasyon yapısında kararlı kompleksler verirler. Bu komplekslerin bazıları dimerik yapıda olabilir (Casas 1993).



Dimerik Cd kompleksi

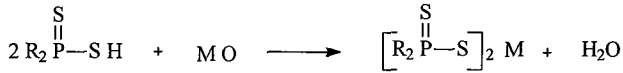
2.7.2.1. Geçiş metalleriyle kompleks oluşum reaksiyonları

Komplekslerin hazırlanmasında en iyi metot, alkali (Kuchen ve Judat 1967) veya amonyum tuzlarının (Kuchen ve Keck 1976) etil alkol ortamında, metal tuzu (Kuchen vd. 1964) ile muâmelesidir.



Bazı durumlarda metal halojenürü ve ligand tuzu organik bir çözücüde süspansiyon halinde, geri soğutucu altında ısıtılarak kompleksleşme gerçekleştirilebilir. Reaksiyonda oluşan amonyum veya sodyum halojenür, ortamda az çözüldüğü için süzülüp ayrılarak kompleks kısmen saflaştırılır. Bu işlem sulu çözeltisinde aşırı hidroliz olan (SbCl₃, AsCl₃, gibi) ametal halojenürleri için kullanışlıdır (Kuchen vd. 1964).

Kompleks bazen metalin oksitlerinin veya karbonatlarının DTFA ile etkileştirilmesinden elde edilebilir (Kuchen vd 1964, Coates ve Mükherjee 1964).



2.7.2.2. Aktinitlerle ve lantanitlerle kompleks oluşum reaksiyonları

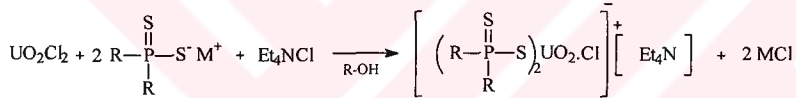
DTFA tuzları, sıcak alkollü ortamda UO_2Cl_2 veya UCl_4 ile kompleks oluştururlar.



$\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, i-\text{C}_3\text{H}_7, -\text{C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5-$ $\text{R}' = -\text{C}_2\text{H}_5$

$\text{M} = \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$

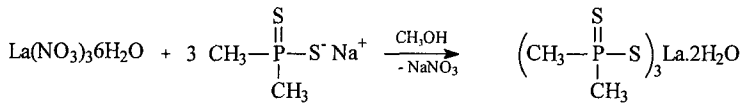
Eğer ortamda kuarterner amonyum tuzu varsa, klorlardan biri UO_2^{2+} kationuna koordine olmuş durumda kalır ve anyonik aktinit kompleksi oluşur (Storey vd. 1983).



$\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, i-\text{C}_3\text{H}_7, -\text{C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5-$ $\text{R}' = -\text{C}_2\text{H}_5$

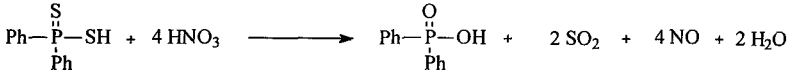
$\text{M} = \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$

Lantan, aktinitler gibi alkollü ortamda kompleks oluşturur. Oluşan katı, kloroform hariç bir çok organik çözücüde çözünür (Mohan Das ve Kuchen 1977).

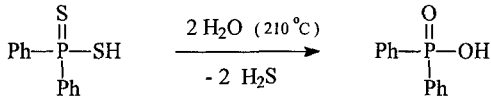


2.7.3. DTFA 'lerin desülfürizasyonu tepkimesi

DTFA 'ler seyreltik HNO₃ ile fosfinik asitlere dönüşür.

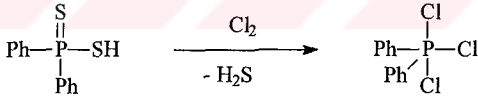


Bu işlem su buharıyla da gerçekleştirilebilir. Eğer DTFA düşük sıcaklıktaki (170 °C) su buharına mâruz bırakılırsa DTFA 'lerin hepsi fosfinik aside dönüşmez. Ancak DTFA daha yüksek sıcaklıkta su buharına (210 °C) mâruz bırakıldığında DTFA 'lerin hepsi fosfinik aside dönüşür (Higgins vd. 1955). Bu durumda ele geçen fosfinik asitteki DTFA veya tiyofosfinik asit oranı çok düşüktür (% 0,54 S)



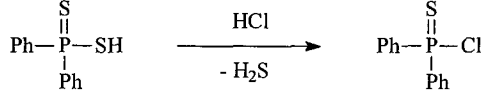
2.7.4. Klor gazıyla reaksiyonu

Aril DTFA 'ler klor gazıyla diarsiltri-klorofosforanlara dönüştürülürler. Reaksiyon DTFA'nin CCl₄ 'deki çözeltisinden 20-30 °C 'de 2 saat karıştırılarak klor gazı geçirilmesiyle gerçekleşir. Oluşan ürün azot atmosferinde CCl₄ ile yıkanır. Ürün çok higroskopik olduğundan saflaştırılması zordur (Higgins vd. 1955). (Verim: % 98)



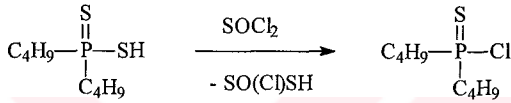
2.7.5. HCl gazıyla reaksiyonu

DTFA 'ler HCl gazıyla 150-200 °C 'de hidrojen sülfürün eliminasyonu ile tiyofosfinik asit klorürlerine dönüşür. DTFA çözeltisinden 3 saat 100 °C 'de HCl gazı geçirilir ve karışımın destilasyonu ile ürün elde edilir (Higgins vd. 1955).



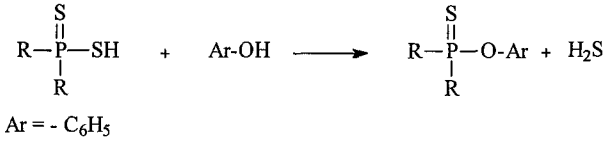
2.7.6. SO₂Cl₂ ile reaksiyonu

DTFA 'in benzendeki çözeltisi 40-45 °C 'de damla damla tiyoniklorürün yine benzendeki çözeltisinin ilavesiyle oluşan karışımın 3 saatlik reaksiyonundan tiyofosfiniklorürler elde edilir (Peters 1962).

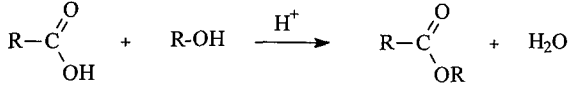


2.7.7. Alkollerle reaksiyonu

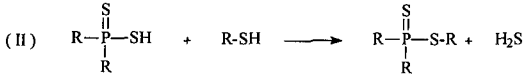
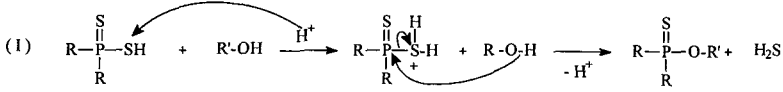
DTFA 'ler katalizörsüz ortamda, mutlak alkollerle alkolün kaynama sıcaklığında doğrudan esterleşerek iyi bir verimle ditiyofosfinatları oluştururlar. Bu reaksiyonlar Primer alkollerle kolay gerçekleştiği gibi sekonder ve tersiyer alkollerle de gerçekleşir. Alkol yerine fenol kullanılırsa bu durumda ürün olarak ariltiyofosfinatlar ele geçer (Hopkins ve Vogel 1956).



Karboksilli asitlerden ester oluşurken asidik bir kataliz mekanizması olduğu için,

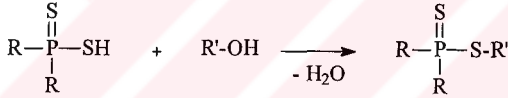


buna benzemesi beklenen DTFA esterleri oluşumunun aynı yolla gerçekleştiği düşünülebilir. Yani DTFA 'in alkolle veya merkaptanla reaksiyonundan H₂S ayrılmasıyla tiyofosfinatlar veya ditiyofosfinatlar oluşması beklenir.



R = Primer, sekonder veya tersiyer alkil grubu

Ancak, W. G. Craig, yaptığı bir çalışmada I. reaksiyondaki gibi tiyofosfinatları elde etmeyi beklerken ditiyofosfinatları elde etmişlerdir. Bu metotta asidik bir kataliz mekanizması geçerli değildir. Yani esterleşme sırasında alkolden - OH, asitten H⁺ ayrılmaktadır (Craig ve Miller 1959).



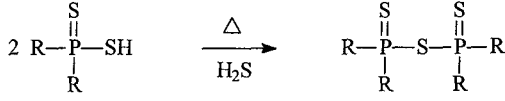
Reaksiyonlarda mutlak alkol yerine sulu alkol kullanılınca ;



denklemleri gereğince yan ürün olarak, alkol saflığına bağlı olarak, değişik oranlarda fosfinik asit de oluşur (Higgins vd. 1955). Reaksiyonlar için uygun sıcaklıklar, kullanılan alkolün kaynama noktasına bağlı olarak 50-200 °C arası değişir. Reaksiyonlarda yan ürünlerin oluşumunu azaltmak için belirlenen sıcaklıkların üstünde çalışmaktan kaçınılmalıdır.

2.7.8. Tiyoasitanhidrit oluşum reaksiyonu

DTFA 'ler kademeli ısıtıldıkları zaman ilgili DTFA 'nin anhidritini oluştururlar (Craig ve Miller 1959, Craig ve Miller 1955).



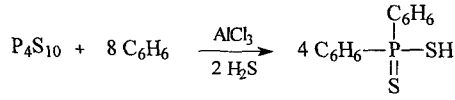
R = Alkil veya aromatik gruplar

2.8. Ditiyofosfinik Asitlerin Sentez Reaksiyonları

2.8.1. P₄S₁₀ ve Grignard Reaktifleri'nden DTFA sentezi

Maletesta ve Pizzotti'nin (Maletesta ve Pizzotti 1947) yararlandığı reaksiyon P₄S₁₀'ün susuz eterdeki süspansiyonunun stokiometrik miktarda R-MgX ile etkileştirilmesi ve sonra ara ürün asitle hidroliz edilerek DTFA 'in yan ürünlerden ayrılması işlemlerini kapsar. Aslında bu tepkime ile tiyofosfonik asitler ve fosfin sülfürler de oluşabilir. Oluşacak fosforlu asitlerin türü başlangıçta kullanılan Grignard reaktifinin mol oranına bağlıdır.

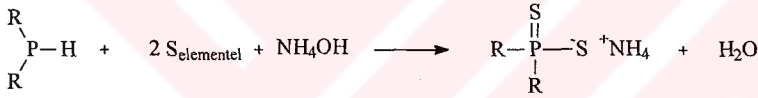
Ürünün verimi yukarıda bahsedilen Maletesta ve Pizzotti'nin veriminden yüksektir (%80).



Bu tür reaksiyonlarda AlCl_3 'ün saflık oranına ve tam stokiyometrik miktarda ilavesine dikkat edilmelidir. Reaksiyonda her bir P_4S_{10} 'a 8 mol AlCl_3 karşılık gelir. AlCl_3 4 mol azaldığında verim yarıya iner (Higgins vd. 1955).

2.8.3. Sekonderfosfin ve elementel kükürtden DTFA sentezi

1961 'de M.M.Rouhut ve grubu azot atmosferinde sekonder fosfinlerin elementel kükürtle seyreltik amonyum hidroksit veya sodyum hidroksitli ortamdaki reaksiyonundan ditiyofosfinatları sentezledi. Reaksiyonda oluşan amonyum tuzu, reaksiyon karışımının buharlaşmasıyla veya eterle ekstrakte edilmesiyle ayrılmıştır (Rauhut vd. 1961). Bu tuzlar seyreltik asitle asitlendirildiğinde ham DTFA ele geçer (Verim % 90). Ürün petrol eterinde kristallendirilerek saflaştırılır.

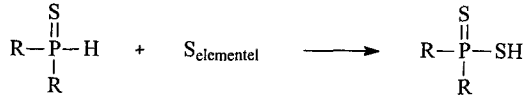


$\text{R} = \text{n-C}_4\text{H}_9, \text{-C}_8\text{H}_{17}, \text{-C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$

2.8.4. Sekonderfosfin sülfürlerden DTFA sentezi

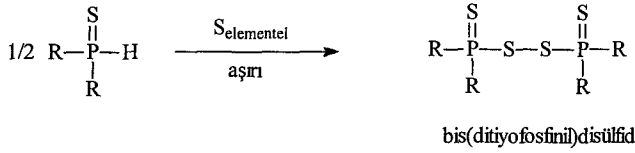
Sekonderfosfin sülfürler, benzen ortamında, elementel kükürtle etkileşerek, yüksek bir verimle, DTFA 'e yükseltgenabilir (Verim: % 79). Bu reaksiyonlar hem alifatik hem

aromatik fosfin sülfürlere uygulanabilir. Bu yöntemin avantajı, DTFA 'in doğrudan asit formunda elde edilebilmesidir.



R = -C₆H₅ , -C₄H₉

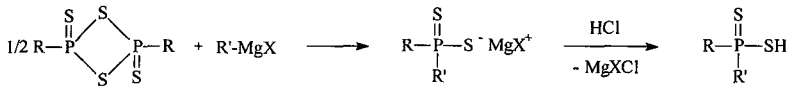
Fazla elementel kükürt kullanılması reaksiyon ürünlerinin farklılaşmasına yol açar. Bu yüzden aşırı elementel kükürt kullanımından kaçınılmalıdır (Peters 1962).



DTFA 'lerin ve türevlerinin sentezinde izlenen bir başka yöntem, Tiyonofosfin sülfürlerin, AlCl₃ yanında aromatik hidrokarbonlar ile Friedel-Crafts tepkimesine (Newallis vd. 1962),



veya R-MgX ile Grignard tipi tepkimeye sokulması esâsına dayanır (Diemert 1977).

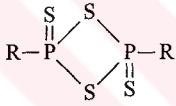


Bu yöntemi uygulamak için, önce Tiyonofosfin sülfür bileşiğinin elde edilmesi gerekir.

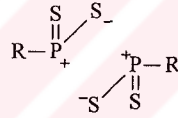
1952'de ilk Tiyonofosfin sülfür sentezi siklohegzan ve P₄S₁₀ kullanılarak P. Fay ve H.P. Lonkelma tarafından gerçekleştirilmiştir (Newallis vd 1962). Daha sonra A. M. Kinnear ve E. A. Perren; etilklorür, fosfortriklorürü, ve H₂S 'i AlCl₃ katalizörülüğünde etkileştirerek etiltiyonofosfin sülfürü elde etti. Fakat aynı yolla metiltiyonofosfin sülfürü elde edemediler (Kinnear ve Perren 1952). P. E. Newalls alkil veya tiyonofosforil klorürleri H₂S ile muamele ederek tiyonofosfin sülfürleri yüksek verimle elde etti. Bu reaksiyonlarda H₂S'ün fazla kullanılması veya ısıtma süresinin uzatılması verim veya saflık üzerine etki etmez.



Bu bileşikler genellikle yüksek erime noktasına sahip olup aprotik çözücülerde çözünmezler; protik çözücülerde reaksiyona girerler. Bunlar için önerilen yapı, halkalı kovalent yapı veya bimoleküler dipolar yapıdır.



Kovalent yapı



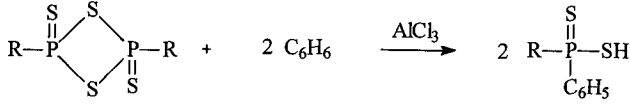
Bimoleküler dipolar

2.8.5. Tiyonofosfin sülfürlerin Friedel-Crafts Reaksiyonu'ndan DTFA sentezi

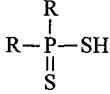
Peter E. Newalls ve çalışma grubu ilk defa Tiyonofosfin sülfürlerine Friedel-Crafts reaksiyonunu uygulayarak DTFA sentezini gerçekleştirdi (Newallis vd. 1962).

Tiyonofosfin sülfür, benzende süspansiyon haline getirilip üzerine 50°C 'de AlCl₃ ilave edilir ve reaksiyon karışımı 8 saat ısıtılır. Karışım soğutulduktan sonra buz-HCl

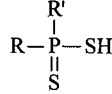
karışımına dökülür, benzende ekstrakte edilince ham asit ele geçer. Asit benzenle yeniden çözülür ve saflaştırılır (Verim: % 80).



DTFA'ler; aynı alkil veya aril gruplarını taşıyorsa simetrik DTFA'ler; farklı alkil veya aril gruplarını taşıyorsa asimetrik DTFA'ler olarak sınıflandırılabilir.



Simetrik Ditiyofosfinik Asit



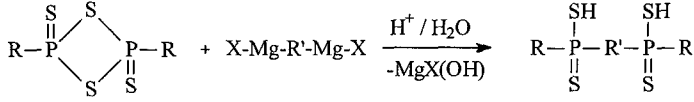
Asimetrik Ditiyofosfinik Asit

A. Higgins ve arkadaşlarının P_4S_{10} ile yaptığı Friedel-Crafts reaksiyonlarında sadece simetrik DTFA 'ler elde edilirken; bu yönteme göre simetrik veya asimetrik DTFA 'ler elde edilir. Diğer metotlarda gerekli olan başlangıç maddelerinin sağlanmasındaki zorluklardan veya ürünün düşük verimle elde edilmesi bakımından bu yöntem diğer yöntemlere göre daha avantajlıdır.

2.8.6. Tiyonofosfin sülfürlerin ve Grignard Reaktifleri'yle reaksiyonundan DTFA sentezi

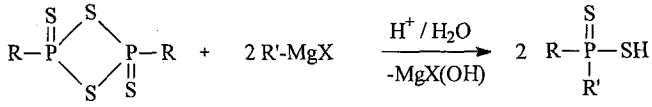
DTFA için daha kolay ve kullanışlı bir metot; tiyonofosfin sülfürlerin Grignard reaktifleriyle nükleofilik etkileşiminden elde edilen metottur. Bu metot halen bilinen ve kullanılan bir metottur. Genel olarak diğer yöntemlere göre kolay ve yüksek bir verimle asit ele geçer. Temiz ve saf elde edilen asitler renksiz ve çoğu yağ kıvamında maddelerdir. Suda ve polar çözücülerde çözünürler. Verim yüksek olduğu için asidi saflaştırmak genelde problem olmaz. Gerekliyse, önce amonyum tuzuna dönüştürülüp kristallendirilir; sonra mineral asitlerle DTFA açığa çıkarılıp saflaştırılır (Diemert ve Kuchen 1977).

Tiyonofosfin sülfürler bifonksiyonel Grignard reaktifleriyle de etkileşerek bis-DTFA 'leri verirler. Bu bileşiklerin sodyum tuzları renksiz kristallerdir. Erime noktaları da oldukça yüksektir (en: 255 °C) (Diemert ve Kuchen 1971).



R' = C₆H₄- R = -CH₃

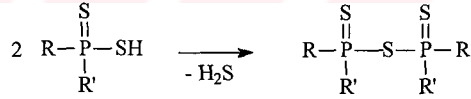
Maletesta 'nın ilk defa P₄S₁₀ ve Grignard reaktifinden DTFA elde etmesinden sonra 1971 yılında O.N. Grishina ve çalışma arkadaşları, alifatik DTFA 'leri, tiyonofosfin sülfür ve Grignard reaktiflerinden sentezledi (Grishina vd. 1971).



R = -CH₃ sek-C₄H₉ -C₆H₁₁ sek-C₄H₉ sek-C₄H₉ -C₆H₁₁
R' = -C₄H₉ -C₂H₅ -C₄H₉ -C₂H₅ -C₄H₉ -C₄H₉

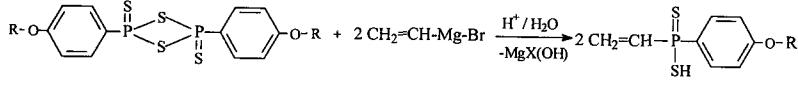
Grishina ve çalışma arkadaşları bu reaksiyonlardan şu sonuçları çıkarmıştır.

1. Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan temel ürün ditiyofosfinik asittir.
2. Bu reaksiyonlar da, yan ürün olarak, merkaptanlar, trialkilfosfin sülfür ve fosforun oksijen içeren asitleri oluşur.
3. Dialkilditiyofosfinik asitten H₂S'in eliminasyonu ile uzaklaşmasıyla tiyoasit anhidriti oluşabilir.



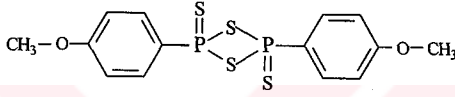
4. Asitlendirme şayet kuru HCl 'le yapılırsa verim artırılabilir.

Yine bu yöntemle, doymamış DTFA 'ler sentezlemek de mümkündür. Örneğin, Vinilarilditiyofosfinik asitler, ariltiyonofosfin sülfürlerin vinilmagnezyum bromürle ($\text{CH}_2=\text{CH-MgBr}$) THF ortamında muâmelesinden elde edilebilir (Kuchen ve Keck 1976).

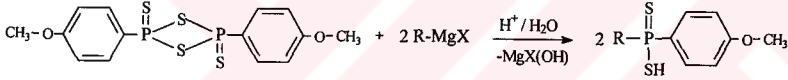


R = $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$

Ariltiyonofosfin sülfürlerin en tanınmış örneği Lawesson Reaktifi 'dir [2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyadifosfetan 2,4 disülfür]. Bu reaktifle genelde asimetrik DTFA 'ler elde edilir (Diemert ve Kuchen 1977).



Lawesson Reaktifi



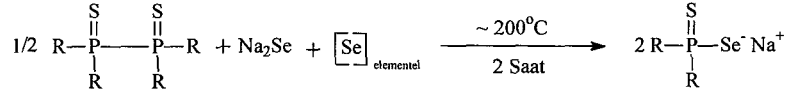
R = $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, C_6H_5 - , Alil, 1-naftil, izo- C_3H_7

Yöntemin ayrıntılarına gelince, tiyonofosfin sülfürlerin susuz eterdeki süspansiyonuna soğukta ($0-5^\circ\text{C}$) damla damla Grignard Reaktifi ilave edilir. Reaksiyon karışımı eterin kaynama sıcaklığında 2 saat daha tutulur. Karışım % 5'lik H_2SO_4 'le asitlendirilerek reaksiyon sonlandırılır. Oluşan DTFA ekstraksiyonla eter fazına alınır. Na_2SO_4 ile bir

Aromatikselenofosfinik asitler de bu yöntemle göre sentezlenebilir. Bu yöntemde NÄH yerine NaSH kullanıldığında ariltiyoselenofosfinik asit tuzları elde edilir. Bileşikler çok pis kokulu ve kararsızdır (Mueller vd. 1972).

2.9.2. Tetraalkilfosfindisülfür, Na₂Se ve selenyumdan çıkılarak sentezi

Tetraalkilfosfindisülfürler, Na₂Se ve elementel Se ile tiyoselenofosfinik asitin tuzlarını oluştururlar (Kuchen ve Knop 1964).



Ayrıca susuz alkolde tiyofosfiniklorür ile NaSeH reaksiyonunda tiyoselenofosfinik asitin tuzları sentezlenebilir.



R = -C₂H₅

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasal maddeler

1-Brom-3-metilbütan : Across Firması'na ait olup ($d=1,21 \text{ gr/cm}^3$) % 99 saflıktadır. Ticarî ambalajında saflaştırma işlemi yapılmadan özel enjektör yardımıyla kullanıldı.

1-Brom-2-metilpropan : Merck Firması'na ait olup ($d=1,26 \text{ gr/cm}^3$) % 99 saflıktadır. Ticarî ambalajında saflaştırma işlemi yapılmadan özel enjektör yardımıyla kullanıldı.

2-Brom-2-bütan : Sigma Firması'na ait olup ($d=1,26 \text{ gr/cm}^3$) % 99 saflıktadır. Ticarî ambalajında saflaştırma işlemi yapılmadan özel enjektör yardımıyla kullanıldı.

Lawesson Reaktifi : Across Firması'na ait olup % 99 saflıktadır. Ticarî ambalajında saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Difenilfosfin klorür : Merck Firması'na ait olup ($d=1,19 \text{ gr/cm}^3$) % 97 saflıktadır. Ticarî ambalajında saflaştırma işlemi yapılmadan özel enjektör yardımıyla kullanıldı.

Selenyum : Merck firmasına ait olup ticarî ambalajından alınarak kullanıldı.

Amonyak gazı : BOS Firmasına ait olup % 99,9 saflıktadır. Reaksiyonlarda, kurutuculardan geçirilen amonyak gazı özel gaz sevk hattı yardımıyla ticarî tüpünden alınarak kullanıldı.

Mg şerit : Merck firmasına ait olup Mg şerit yüzeyi parlatıldıktan sonra reaksiyonlarda kullanıldı.

Elementel İyot : Merck Firmasına ait olup Mg şeridin yüzeyini aktif hale getirmek için kullanıldı.

Sodyum sülfat (susuz) : Merck Firmasına ait olup 250°C sıcaklıkta ki fırında kurutulduktan sonra kullanıldı.

NiCl₂ .6H₂O : Merck Firmasına ait olup saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

CoCl₂ .6H₂O : Merck Firmasına ait olup saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

3.1.2. Çözücüler

Dietileter (Lab Scan) : Damıtma işleminden sonra Na teli çekildi ve bu haliyle kullanıldı.

Benzen (Merck) : Benzen önce damıtıldı; şişeye alınıp sodyum teli çekildikten sonra kullanıldı.

Toluen (Merck) : Toluen önce damıtıldı. Sodyum teli çekilmiş şişeye alındıktan sonra kullanıldı.

Petrol Eteri 70-90 (Merck) : Ticârî ambalajından kullanıldı.

Petrol Eteri 100-140(Merck) : Ticârî ambalajında kullanıldı.

Diklormetan (Merck) : Ticârî ambalajında kullanıldı.

Kloroform (Merck) : Ticârî ambalajında kullanıldı.

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

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

i-Propil Alkol (Merck) : 150 °C'de kurutulmuş kalsiyum oksit üzerinde 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bir gece bekletildi. Fraksiyonlu damıtma ile saflaştırılıp kullanıldı.

Piridin (Merck) : Fraksiyonlu damıtma ile saflaştırılıp kullanıldı.

3.1.3. Kullanılan cihazlar

3.1.3.1. Erime noktası cihazı

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Gallon Kamp Erime Noktası Tayin Cihazı kullanılarak tayin edildi.

3.1.3.2. İnfrared spektrofotometresi

İnfrared spektrumları, Mattson-1000 FTIR spektrofotometresi (First v1.60,1992 Mattson Instruments, Inc) kullanılarak 4000 – 400 cm^{-1} aralığında kaydedildi.

3.1.3.3. Element analizi cihazı

Element analizleri TÜBİTAK – Ankara Merkez laboratuvarındaki LECO-CHNS-O cihazı kullanılarak yapıldı.

3.1.3.4. Nükleer manyetik rezonans spektrometresi

NMR spektrumları (^1H , ^{13}C ve ^{31}P) TÜBİTAK – Ankara Merkez laboratuvarındaki Bruker DPX – 400 MHz cihazı kullanılarak kaydedildi.

3.1.3.5 X – Işınları difraktometresi

X – Işınları verileri,Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü'ndeki Enraf – Nonius CAD4 difraktometresi ve özel yazılım programı (CAD4 – EXPRESS Software, Version 1.1,1993) kullanılarak kaydedildi.

3.1.3.7. Gouy terazisi

Manyetik susseptibilite verileri Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü'ndeki Sharwood Scientific Magnetic Susceptibility Balance kullanılarak kaydedildi.

3.2.1. Yöntem

DTFA'lerin elde edilmesinde yöntem olarak LR 'nin Grignard Bileşikleri'yle reaksiyonları seçilmiştir. Bunlarla ilgili ayrıntılar 3.2.1.1. ve 3.2.1.2. 'de verilmiştir.

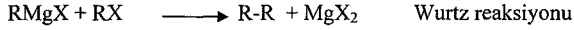
3.2.1.1. Grignard Reaktifi'nin hazırlanması

Grignard Reaktifi, alkil halojenürlerin susuz eterde Mg metaliyle reaksiyonundan elde edilir.



Reaksiyonu başlatmak için çeşitli katalizörler kullanılır (bazen hiç gerek yoktur). En kolayı Mg rendeleri arasına bir kristal iyot atmaktır, en çok bu kullanılır. Kullanılacak alkil halojenürün birkaç damlası Mg-eter karışımına damlatılarak hemen Grignard Reaktifi oluşturur ve bu katalizör ödevini görür. Veya ufak bir tüpte bir iki damla Mg rendesi, bir damla alkil halojenür ve 1 ml eterden Grignard Reaktifi hazırlanır ve tüpün içindikiler hemen reaksiyon kabına boşaltılır. Grignard Reaktifi'nin hazırlanması için alkil halojenürün eterli çözeltisi Mg-eter karışımına yavaşça damlatılır, damlatma hızı azaldıkça Grignard Reaktifi'nin verimi de artar, ancak yüksek verim için karıştırmak da

gereklidir. Geri soğutma işlemi karıştırmaya eşdeğerdir, dolayısıyla reaksiyon karışımı karıştırılmayabilir. Reaksiyonda Mg'un % 10-20 aşırısı kullanılır, bu, Wurtz reaksiyonuna göre harcanan Mg içindir:

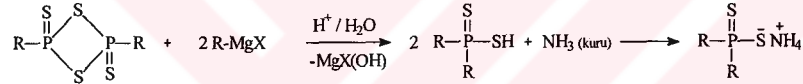


Grignard Reaktifi'nin hazırlanması ve bileşiğe katılmasından sonra oluşan katılma ürünü reaksiyon sonunda asit veya suyla parçalanır. Bunun için seyreltik H₂SO₄ veya seyreltik HCl kullanılır. Katılma ürününün hidrolizi sırasında reaksiyon karışımı daima soğuk tutulur (Erdik vd. 1987).

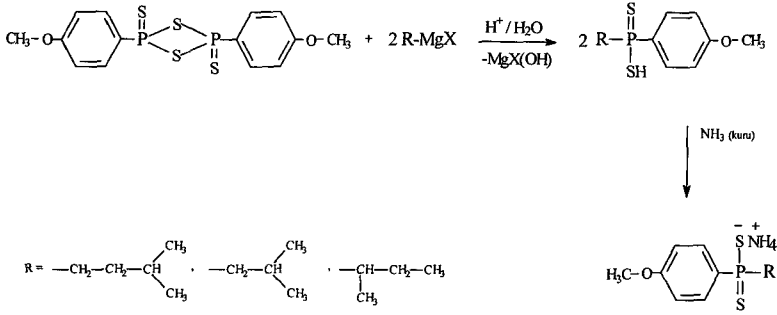
Reaksiyonlarda alkil halojenür olarak izoamil- , izo-bütül- , sec-bütül- kullanılmıştır. Bütün Grignard reaktifleri yukarıda anlatıldığı gibi sentezlenmiştir.

3.2.1.2. DTFA ve türevlerinin sentezi

Tiyonofosfin sülfürler Grignard reaktifleriyle etkileşerek DTFA 'leri verirler. Bu bileşikler kuru amonyak gazıyla amonyum tuzları şekline dönüştürülür (Diemert ve Kuchen 1977).



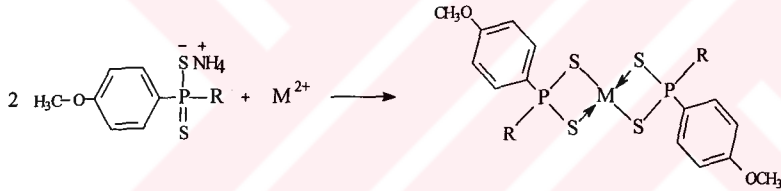
Yukarıda söz edilen reaksiyona göre sentez çalışmalarında ariltiyonofosfin sülfürlerinden Lawesson Reaktifi [2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyadifosfetan 2,4 disülfür] kullanılmıştır. Reaksiyonlar aşağıda gösterildiği gibidir :



İzo-amil- (H1), izo-bütül- (H2), sec-bütül- (H3)

3.2.1.3. DTFA komplekslerinin hazırlanması

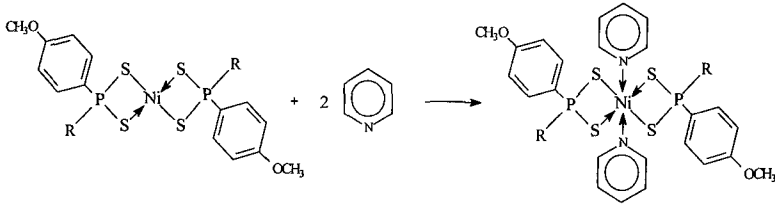
Komplekslerin hazırlanmasında metot olarak amonyum tuzlarının (Kuchen ve Keck 1976) etil alkol ortamında, metal tuzu (Kuchen ve Metten 1964) ile reaksiyonundan yararlanılmıştır. Ayrıca komplekslerin doğrudan DTFA ve metal tuzunun reaksiyonundan da sentezlenebileceği de görülmüştür.



M = Ni²⁺, Co²⁺

R = İzo-amil- (H1a, H1c), izo-bütül- (H2a, H2c), sec-bütül- (H3a, H3c)

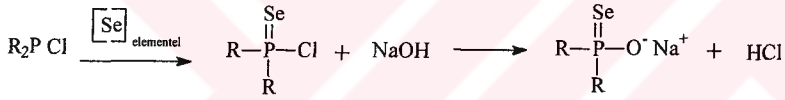
H1b, H2b ve H3b komplekslerinin de piridin ile oktahedral yapıdaki kompleksleri sentezlenmiştir.



R = İzo-amil- (H1b), izo-bütül- (H2b), sec-bütül- (H3b)

3.2.2. Selenofosfinik asitlerin sentezi

Selenofosfinik asitlerin elde edilmesinde, selenyum temini kolay olduğu için, fosfinklorürlerin elementel selenyumla reaksiyonu denenmiştir. Dialkil- veya diarilfosfinklorür elementel selenyumla etkileştirildiğinde selenofosfiniklorür bileşiği oluşur. Bu bileşik NaOH ile sodyum difenilselenofosfinat tuzu şekline dönüştürülür. (Markowski ve Michalski 1960)



R = Ph

Ancak, selenofosfinat tuzları kararsız olduğu için kuru buz ortamında çalışmak gerekebilir.

3.3. Denel Bölüm

3.3.1. DTFA tuzlarının sentezi

3.3.1.1. Amonyum 4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinat (H1)

Geri soğutucu takılmış 500 mL'lik üç ağızlı bir balona argon atmosferinde 200 mL mutlak eter ve 2,4-bis (4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür (LR) (2 g, 4,9 mmol) konur. Karışım soğukta 10 dk daha karıştırılır. Süspansiyon üzerine damla damla izo-pentil magnezyumbromür (1,7 g, 9,9 mmol) ilave edilir. 10 dk daha karıştırılır. Daha sonra eterin kaynama sıcaklığında 2 saat daha karıştırmaya devam edilir. Çözelti soğutulduktan sonra karışım 200 mL % 5'lik H₂SO₄ ile soğukta hidroliz edilir. Oluşan 4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinik asit özütleme ile eter fazına alınır. Eter fazı susuz sodyum sülfatla bir gece bekletilir. Karışım süzüldükten sonra çözücü buharlaşınca kadar vakumda damıtma yapılır. Yağ kıvamındaki 4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinik asit, 200 mL benzenle çözülür. 0 °C'ye soğutulur ve kuru NH₃ gazı geçirilir. Beyaz renkli, amorf görünümlü amonyum 4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinat tuzu oluşur. Oluşan amonyum tuzu eter-etil alkol, eter-metil alkol veya sadece metil alkolde kristallendirilebilirler. Ürün kristaller halinde izole edilir. Desikatörde kurutulur. Verim: 1,43 g (% 49) olup e.n: 183-184 °C dir.

3.3.1.2. Amonyum izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinat (H2)

Geri soğutucu takılmış 500 mL'lik üç ağızlı bir balona argon atmosferinde 200 mL mutlak eter ve 2,4-bis (4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür (LR) (2 g, 4,9 mmol) konur. Karışım soğukta 10 dk karıştırılır. Süspansiyon üzerine damla damla izo-bütül magnezyumbromür (1,59 g, 9,9 mmol) ilave edilir. Soğukta 10 dk daha karıştırılır. Daha sonra eterin kaynama sıcaklığında 2 saat daha karıştırmaya devam edilir. Çözelti soğutulduktan sonra karışım 200 mL % 5'lik H₂SO₄ ile soğukta hidroliz edilir. Oluşan izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinik asit özütleme ile eter fazına alınır. Eter fazı susuz sodyum sülfatla bir gece bekletilir. Karışım süzüldükten sonra çözücü buharlaşınca kadar vakumda damıtma yapılır. Yağ kıvamındaki izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinik asit, 200 mL benzenle çözülür. 0 °C'ye soğutulur ve kuru

NH₃ gazı ile etkileştirildiğinde beyaz renkli, amorf görünümlü amonyum izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinat oluşur. Oluşan amonyum tuzu eter-etil alkol, eter-metil alkol veya sadece metil alkolde kristallendirilebilir. Ürün kristaller halinde izole edilir. Desikatörde kurutulur. Verim: 0,7 g (% 25) olup e.n: 170-171 °C dir.

3.3.1.2. Amonyum sec-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinat (H3)

Geri soğutucu takılmış 500 mL'lik üç ağızlı bir balona argon atmosferinde 200 mL mutlak eter ve 2,4-bis (4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür (LR) (2 g, 4,9 mmol) konur. Karışım soğukta 10 dk karıştırılır. Süspansiyon üzerine damla damla sec-bütül magnezyumbromür (1,59 g, 9,9 mmol) ilave edilir. 10 dk daha soğukta karıştırılır. Daha sonra eterin kaynama sıcaklığında 2 saat daha karıştırmaya devam edilir. Çözelti soğutulduktan sonra karışım 200 mL % 5'lik H₂SO₄ ile soğukta hidroliz edilir. Oluşan sec-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinik asit özütleme ile eter fazına alınır. Eter fazı susuz sodyum sülfatla bir gece bekletilir. Karışım süzülükten sonra çözücü buharlaşmaya kadar vakumda damıtma yapılır. Yağ kıvamındaki sec-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinik asit, 200 mL benzenle çözülür. °C'ye soğutulur ve kuru NH₃ gazı ile etkileştirildiğinde beyaz renkli amorf görünümlü amonyum sec-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinat oluşur. Oluşan amonyum tuzu eter-etil alkol, eter-metil alkol veya sadece metil alkolde kristallendirilebilirler. Ürün kristaller halinde izole edilir. Desikatörde kurutulur. Verim: 1,72 g (% 55) olup e.n: 206-208 °C dir.

3.3.2. DTFA Komplekslerinin hazırlanması

3.3.2.1. Trans - bis[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]nikel(II) (H1a)

100 mL'lik bir beher içerisinde 0,2 g (0,6 mmol) amonyum 4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinat 25 mL etil alkolde çözülür. Üzerine 10 mL metil alkolde çözülmüş 0,08 g (0,3 mmol) NiCl₂.6H₂O ilave edilir. Karışım hafif ısıtılır. Ürün koyu mavi renkli kristaller olarak çöker. Soğutulduktan sonra oluşan kristaller süzülür. Etil alkolde yeniden kristallendirilebilir. Desikatörde kurutulur. Verim 0.17 g (% 85) olup e.n: 133-134 °C dir.

3.3.2.2. {Bispiridin - bis[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]}nikel(II) (H1b)

Geri soğutucu takılmış 100 mL'lik bir balona 0.2 g (0,3 mmol) H1a bileşiğinin 25 mL CH_2Cl_2 , CHCl_3 veya $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 'deki çözeltisi konur. Kaynamakta olan çözeltiye damla damla piridinin aşırı ilave edilir. Karışım kahve renklidir, bekletildiğinde yeşil renge döner. Kompleks yeşil renkli kristaller halinde ayrılır ve süzülür. Desikatörde kurutulur. Verim 0.24 g (%96) olup bn: $>134^\circ\text{C}$ dir .

3.3.2.3. Bis[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]kobalt(II) (H1c)

100 mL'lik bir beher içerisinde 0,2 g (0,6 mmol) amonyum 4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinat 25 mL etil alkolde çözülür. Üzerine 10 mL metil alkolde çözülmüş 0,08 g (0,3 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ilave edilir. Karışım hafif ısıtlır. Soğutulduktan sonra oluşan kompleks, yeşil renkli kristaller halinde çöker. Süzülen katı desikatörde kurutulur. Etil alkolde yeniden kristallendirilebilir. Verim 0.18 g (% 90) olup e.n: $188-190^\circ\text{C}$ dir.

3.3.2.4. Trans - bis[izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]nikel(II) (H2a)

100 mL'lik bir beher içerisinde 0,2 g (0,7 mmol) amonyum izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinat 25 mL etil alkolde çözülür. Üzerine 10 mL metil alkolde çözülmüş 0,086 g (0,35 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ilave edilir. Karışım hafif ısıtlır. Soğutulduktan sonra oluşan kristaller süzülür. Ürün koyu mavi renkli kristaller halindedir. Desikatörde kurutulur. Etil alkolde yeniden kristallendirilebilir. Verim 0.18 g (% 86) olup e.n: $138-140^\circ\text{C}$ dir.

3.3.2.5. { Bispiridin - bis[izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]}nikel(II) (H2b)

Geri soğutucu takılmış 100 mL'lik bir balona 0.2 g (0,35 mmol) (H2a) bileşiğinin 25 mL CH_2Cl_2 , CHCl_3 veya $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 'deki çözeltisi konur. Kaynamakta olan çözeltiye damla damla piridinin aşırı ilave edilir. Karışım kahve renklidir, bekletildiğinde yeşil

renge döner. Kompleks yeşil renkli kristaller halinde ayrılır ve süzülür. Desikatörde kurutulur. Verim 0.23 g (%92.) olup b.n: > 140⁰C dir.

3.3.2.6. Bis[izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]kobalt(II) (H2c)

100 mL'lik bir beherde, 0,2 g (0,6 mmol) amonyum izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinat 25 mL etil alkolde çözülür. Üzerine 10 mL metil alkolde çözülmüş 0,08 g (0,3 mmol) CoCl₂.6H₂O ilave edilir. Karışım hafif ısıtılır. Soğutulduktan sonra oluşan kristaller süzülür. Oluşan yeşil renkli kristaller etil alkolde yeniden kristallendirilebilir. Desikatörde kurutulur. Verim 0.18 g (% 90) olup e.n: 177-179⁰C dir.

3.3.2.7. Trans - bis[sec-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]nikel(II) (H3a)

100 mL'lik bir beher içerisinde 0,2 g (0,7 mmol) amonyum sec-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinat 25 mL etil alkolde çözülür. Üzerine 10 mL metil alkolde çözülmüş 0,086 g (0,35 mmol) NiCl₂.6H₂O ilave edilir. Karışım hafif ısıtılır. Soğutulduktan sonra oluşan kristaller süzülür. Oluşan koyu mavi renkli kristaller etil alkolde yeniden kristallendirilebilir. Desikatörde kurutulur. Verim 0.18 g (% 86) olup e.n: 109-111⁰C dir.

3.3.2.8. { Bispiridin - bis[sec-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]}nikel(II) (H3b)

Geri soğutucu takılmış 100 mL'lik bir balona 0.2 g (0,35 mmol) H3a bileşiğinin 25 mL CH₂Cl₂, CHCl₃ veya C₂H₅OH'deki çözeltisi konur. Kaynamakta olan çözeltiliye damla damla piridinin aşırısı ilave edilir. Karışım kahve renklidir, bekletildiğinde yeşil renge döner. Kompleks yeşil renkli kristaller halinde ayrılır ve süzülür. Desikatörde kurutulur. Verim 0.24 g (%96.) olup bn: >109⁰C dir .

3.3.2.9. Bis[sec-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato] kobalt(II) (H3c)

100 mL'lik bir beherde, 0,2g (0,6 mmol) amonyum sec-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinat 25 mL etil alkolde çözülür. Üzerine 10 mL metil alkolde çözülmüş 0,08 g (0,3 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ilave edilir. Karışım hafif ısıtılır. Soğutulduktan sonra oluşan kristaller süzülür. Desikatörde kurutulur Yeşil kristaller renkli kristaller etil alkolde yeniden kristallendirilebilir. Verim 0.19 g (% 95) olup e.n: 196-198 °C'dir.

3.3.3. Sodyum difenilselenofosfinat

Geri soğutucu takılmış 250 mL'lik üç ağızlı bir balona argon atmosferinde difenilfosfinklorürden 6,96 mL (8,36 g, 37,9 mmol) konur ve sıcaklık 40-45 °C yi geçmeyecek şekilde 15 dk karıştırılır. Üzerine 3 gr (37,99 mmol) kırmızı selenyum 30 dk içerisinde aralıklarla ilâve edilir. Karıştırmaya 15 dk daha devam edilir. Karışımın reaksiyona girmeyen selenyum süzülerek ayrılır. Süzülen berrak çözelti soğutulur ve damla damla 10 ml 3,8 mol/L NaOH çözeltisi ilave edilir. Azot atmosferinde 15 dk. daha karıştırılır. Bu aşamada sodyum difenilselenofosfinat tuzunun çökmesi gerekir. Ancak sodyum difenilselenofosfinat tuzunun kararsız olmasından dolayı elde edilememiştir. Bu sebepten çalışmalarımız, DTFA'lerin sentezi üzerine yoğunlaştırılmıştır.

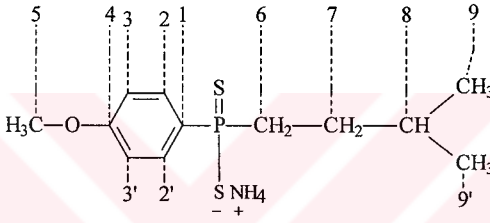
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

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

4.1. Yapıların Aydınlatılması

4.1.1. Amonyum 4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinat (H1)

Bu bileşiğin açık formülü ve karbonlar için numaralandırma sistemi Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Amonyum 4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinat bileşiği (H1).

3-Metilbütül magnezyumbromürün 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfürle (LR) vermiş olduğu katılma reaksiyonu sonucu 4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinik asit sentezlendi. Bu asit, kuru NH_3 gazı ile amonyum tuzu şeklinde izole edildi. Amonyum 4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinat bileşiği kompleks hazırlamada çıkış maddesi olarak kullanıldığı için bu bileşiğin spektral verilerinin komplekslerle karşılaştırılması düşünülmüştür.

H1 bileşiği için element analizi

Hesaplanan	Bulunan
% C 49,46	(49,74)
% H 7,61	(8,00)
% N 4,81	(4,83)
% S 22,01	(22,05)

H1 bileşiği için FT-IR spektrumu ($\nu(\text{cm}^{-1})$) (KBr): (Şekil 4.2)

3171, 3111 –N-H (NH_4^+ 'den) gerilme titreşimleri; 2955, 2868, 2839 alifatik C – H gerilme titreşimleri; 1592, 1496 aromatik C = C gerilme titreşimleri; 619 asimetrik PS gerilme titreşimleri, 544 simetrik PS gerilme titreşimleri (Diemert ve Kuchen 1977)

H1 bileşiği için ^1H – NMR spektrumu: (Şekil 4.3)

D_2O içinde alınan fosfor etkileşimli ^1H – NMR spektrumunda 7,85 ppm civarındaki pik, aromatik halkada fosfora göre orto konumdaki protonlara (2 ve 2' karbon atomlarına bağlı protonlar) aittir. Bu pik ikinin ikilisi görünümünde olup fosfor atomu tarafından ($^3J_{\text{PH}} \sim 12,6 \text{ Hz}$) ikiye, komşu proton tarafından ($^3J_{\text{HH}} \sim 8.6 \text{ Hz}$) tekrar ikiye yarılmıştır. 6,88 ppm civarındaki pikler de ikinin ikilisi şeklindedir. Bu pikler fosfor içeren gruba göre meta konumundaki (3 ve 3' karbon atomlarına bağlı protonlar) protonlara aittir. Bu pikler de ikinin ikilisi görünümünde olup fosfor atomu tarafından ($^4J_{\text{PH}} \sim 1,7 \text{ Hz}$) ikiye, komşu proton tarafından ($^3J_{\text{HH}} \sim 8.6 \text{ Hz}$) tekrar ikiye yarılmıştır. Orto ya da meta konumdaki protonlardan hangisinin yüksek alanda pik verdiğini tespit etmek için $J_{\text{P,H}}$ değerlerine bakılır. $J_{\text{P,H}}$ değeri büyük olan proton fosfora göre orto konumundaki protonudur. Bu protona ait sinyal daha düşük alanda gözlenmiştir.

4,7 ppm'deki pik D_2O 'daki H_2O 'ya aittir.

3,7 ppm civarındaki pik $-\text{OCH}_3$ karbonuna bağlı protonlara aittir; integral değerine göre üç protona karşılıktır.

2,06'deki çoklu pikler fosfora bağlı alkil grubunda fosfora en yakın $-CH_2$ protonlarına (6 numaralı karbona ait protonlar) aittir. Protonların her biri farklı olduğu için (bu bileşikte fosfor atomu kiral bir merkezdir), birbirlerini ikiye yarımlar ve bunlar tekrar fosfor tarafından ikiye yarımlıdır. Ayrıca $-CH_2$ protonları ile de yarımla gözlenmektedir.

1,3 ppm civarındaki pik çokluğu düzgün bir yarımla göstermektedir. Buda 8 numaralı karbona bağlı $-CH$ protonuna aittir. Komşu metil protonlarıyla (9 ve 9' numaralı karbona bağlı protonlar) 7'ye ($J_{H,H} \sim 7$ Hz), komşu $-CH_2$ protonlar tarafından da ayrıca üçe yarımlı ve bu yüzden bir multipl olarak çıkmıştır.

1,2 ppm civarındaki pikler 7 numaralı karbon atomuna bağlı $-CH_2$ protonlarına aittir. Bu protonların farklı olması nedeniyle hem komşu $-CH_2$ protonlarıyla, hem de $-CH$ protonu ile yarımlı. Ayrıca bu piklerin fosfor atomu tarafından üç bağ öteden yarabileceği de söylenebilir. Bu sebepten bu bölgede bu pikler çoklu çıkmıştır.

0,6 ppm civarındaki pik 9 ve 9' numaralı karbon atomuna bağlı $-CH_3$ protonlarına ait olup komşu $-CH$ protonu ile 6 Hz 'lik yarılmaya uğramış ve ikili pik halinde gözlenmiştir.

H1 bileşiği için ^{13}C – NMR spektrumu: (Şekil 4.4)

D_2O içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli ^{13}C – NMR spektrumunda Dokuz farklı C atomuna ait pik görülmektedir. 160 ppm'de pik aromatik C-4'e aittir.

132,4 ppm civarındaki pikler fosfor tarafından yarımlı C-2 ve C-2' numaralı karbon atomlarına aittir.

131,47 ppm 'de gözlenen pik fosfora komşu C-1 'e aittir. Fosfor tarafından ikiye yarımlı, ancak piklerden biri C-2 ve C-2' numaralı karbon atomları piklerinin altında kalmıştır. $^1J_{P,C}$ yarımları da burada okunan ~ 74 Hz 'lik farka yakın değerdedir (Casas vd. 1994)

113,93 ve 113,80 ppm 'deki pik aromatik halkada C-3 ve C-3' numaralı karbon ($^3J_{P,C} \sim 13,2$ Hz) atomları fosfor tarafından ikiye yarımlıdır.

56,15 ppm 'de -OCH₃ karbonuna ait pik gözlenmektedir.

42,93 ve 42,38 ppm 'deki pikler C-6 'ya ait olup fosfor tarafından ($J_{P,C} \sim 56,4$ Hz)
ikiye yarılmıştır.

33,14 ve 33,11 ppm 'deki pikler C-8 'ya ait olup fosfor tarafından ($^3J_{P,C} \sim 4,1$ Hz)
ikiye yarılmıştır.

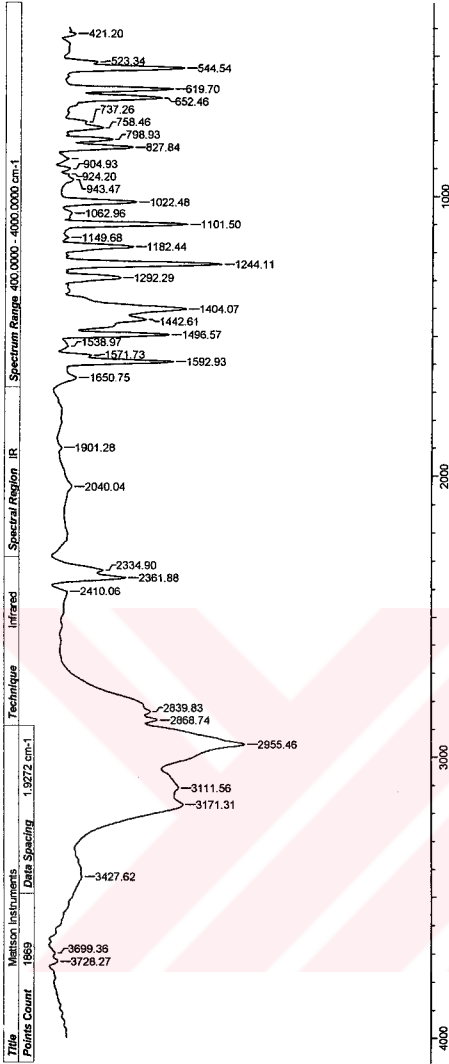
28,52 ve 28,35 ppm 'deki pikler C-7 'ya ait olup fosfor tarafından ($^2J_{P,C} \sim 17,0$ Hz)
ikiye yarılmıştır.

22,01 ppm 'deki tek pik -CH₃ 'lerde bulunan karbon atomlarına (C-9 ve C-9') aittir.

H1 bileşiği için ³¹P – NMR spektrumu: (Şekil 4.5)

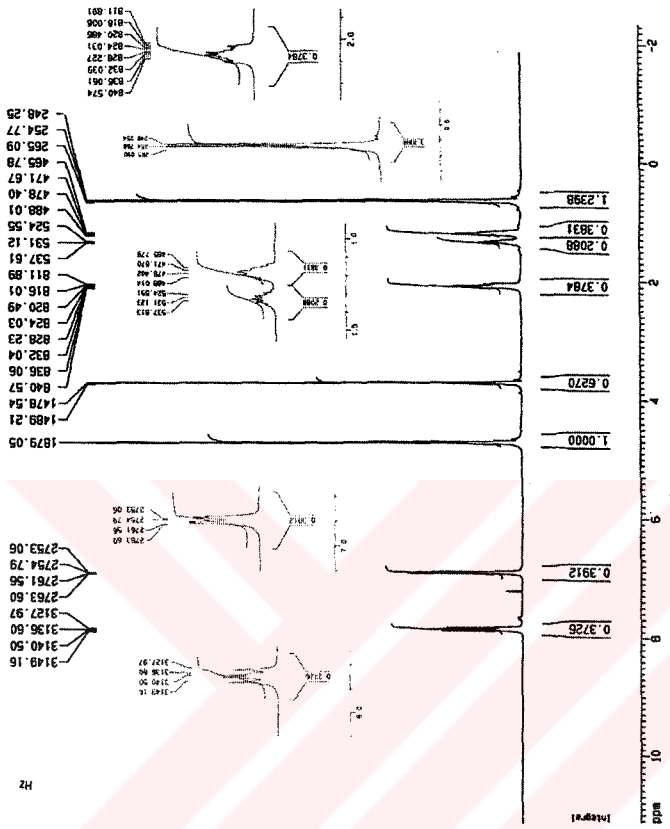
D₂O içinde alınan proton etkileşimsiz ³¹P – NMR spektrumunda 66,37 ppm 'deki tekli
pik bileşikte tek tip fosfor atomunun olduğunu gösterir.

19 Mar 2004

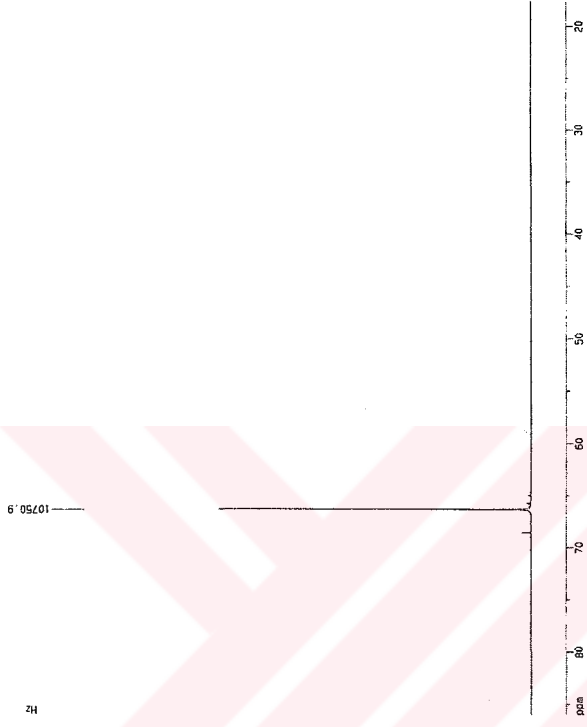


No	cm-1	%T	Intensity	No	cm-1	%T	Intensity	No	cm-1	%T	Intensity
1	421.20	95.484	W	11	904.93	94.781	VW	21	1404.07	63.712	S
2	523.34	87.630	W	12	924.20	95.165	W	22	1442.61	74.438	M
3	544.54	64.525	S	13	943.47	94.003	W	23	1496.57	66.345	S
4	619.70	67.619	S	14	1022.48	77.182	M	24	1538.97	95.165	VW
5	652.46	70.485	M	15	1062.96	94.374	W	25	1571.73	86.944	W
6	737.26	90.437	W	16	1101.50	63.409	S	26	1592.93	67.160	S
7	758.46	86.102	W	17	1149.69	95.165	VW	27	1650.75	92.939	W
8	798.93	63.515	M	18	1182.44	77.698	M	28	1801.28	96.727	VW
9	827.84	78.262	M	19	1244.11	54.234	S	29	2040.04	94.014	W
10	868.31	95.165	VW	20	1292.29	81.398	M	30	2334.90	65.591	W

Şekil 4.2. H1 bileşiğinin IR spektrumu



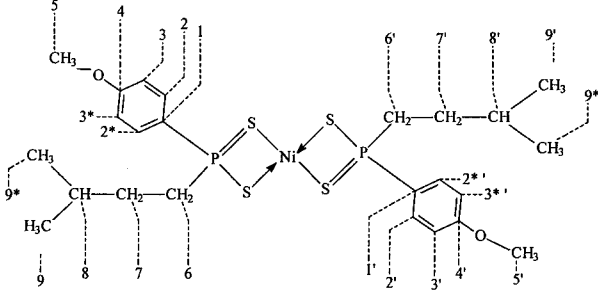
Şekil 4.3. HI bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.5. H1 bileşiğinin ^{31}P -NMR

4.1.2. *trans* - Bis[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]nikel(II) (H1a)

Bu bileşiğin açık formülü ve karbonlar için numaralandırma sistemi Şekil 4.6'de verilmiştir.



Şekil 4.6. *trans*-Bis[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]nikel(II) (H1a).

H1 bileşiğinin etil alkollü ortamda $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile *trans* – Bis [4-metoksifenil (3-metilbütül)ditiyofosfinato]nikel(II) (H1a) kompleksi elde edildi.

H1a kompleksinin element analizi

Hesaplanan	Bulunan
% C 47,61	(47,52)
% H 5,99	(5,65)
% S 21,19	(21,46)

H1a kompleksinin manyetik özellikleri

$$C = 0,996$$

$$l = 1,70 \text{ cm}$$

$$R_0 = -32$$

$$R = -58$$

$$m_b = 0,7141 \text{ g}$$

$$m_d = 0,8060 \text{ g}$$

$$M_A = 605,446 \text{ g/mol}$$

$$T = 290 \text{ K}$$

R = -58 olduğu için kompleksin diyamanyetik olduğu söylenebilir.

H1a kompleksinin FT-IR spektrumu (ν (cm⁻¹)) (KBr): (Şekil 4.7)

Komplekste liganddaki -NH piklerinin kaybolduğu görülmektedir. 2955, 2926, 2839, 2837 alifatik C - H gerilme titreşimleri; 1592, 1498 aromatik C = C gerilme titreşimleri; 596 asimetrik PS gerilme titreşimleri, 546 simetrik PS gerilme titreşimleri

H1a kompleksi için ¹H - NMR spektrumu: (Şekil 4.8)

CDCl₃ içinde alınan fosfor etkileşimli ¹H - NMR spektrumunda kimyasal kayma değerlerinde, liganda göre biraz farklılık gözlenmiştir. En çok farklılık alkil grubunda -CH₂ (C-7, 7' ve C-8, 8' karbon atomlarına bağlı protonlar) (komşu -CH₂ ve -CH 'daki protonlar ve fosfor tarafından yarılmış) ve -CH protonları (komşu -CH₂ ve -CH₃ 'deki protonlar tarafından yarılmış) arasında -CH₂ protonlarına ait sinyalde gözlenmiştir. Bu gruba ait pikler -CH pikleriyle üst üste gelerek 1,6 ppm civarlarında çoklu olarak gözlenmiştir.

2,20'deki çoklu pikler fosfora bağlı alkil grubunda fosfora en yakın -CH₂ protonlarına (6, 6' numaralı karbona bağlı protonlar) ait olup burada da, hem fosfor hem de komşu -CH₂ protonlarının etkisiyle bir çoklu pik oluşmuştur. Ancak kompleks yapıda fosfor kiral merkez olmadığı için, kompleks ¹H-NMR spektrumundaki -CH₂ sinyali, liganddakine göre daha az yarılmıştır.

0,6 ppm civarındaki pik 9, 9* ve 9', 9*' numaralı karbon atomlarına bağlı -CH₃ protonlarına ait olup komşu -CH protonu ile 6 Hz 'lik yarılmaya uğramış ve ikili pik halinde gözlenmiştir.

3,78 ppm 'deki pik -OCH₃ karbonuna bağlı protonlara aittir.

7,28 ppm'deki pik CDCl_3 'a aittir.

7,70 ppm civarındaki pik, aromatik halkada bulunan, fosfora göre orto konumdaki protonlara (2, 2* ve 2', 2*' karbon atomlarına bağlı protonlar) aittir. Bu pik ikinin ikilisi görünümünde olup fosfor atomu tarafından ($^3J_{\text{PH}} \sim 12,7$ Hz) ikiye, komşu proton tarafından ($^3J_{\text{HH}} \sim 8,7$ Hz) tekrar ikiye yarılmıştır. 7,00 ppm civarındaki ikili pik fosfor içeren gruba göre meta konumundaki (3, 3* ve 3', 3*' karbon atomlarına bağlı protonlar) protonlara ait olup komşu proton tarafından ($^3J_{\text{HH}} \sim 7,5$ Hz) ikiye yarılmıştır. Orto ya da meta konumdaki protonlardan hangisinin yüksek alanda pik verdiğini tespit etmek için $J_{\text{P,H}}$ değerlerine bakılır. $J_{\text{P,H}}$ değeri büyük olan proton fosfora göre orto konumundaki protonudur. Bu protona ait sinyal daha düşük alanda gözlenmiştir.

H1a kompleksi için ^{13}C – NMR spektrumu: (Şekil 4.9)

CDCl_3 içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli ^{13}C – NMR spektrumunda Sekiz farklı C atomuna ait pik görülmektedir. 162,91 ppm 'de pik aromatik C-4 ve C-4' numaralı karbon atomuna aittir.

131,1 ppm civarındaki pikler fosfor tarafından yarılmış olup C-2,2* ve C-2',2*' numaralı karbon atomlarına aittir.

128,35 ppm civarında gözlenen pikler, fosfora komşu C-1 ve C-1' karbon atomlarına ait olup fosfor tarafından ($J_{\text{P,C}} \sim 70,01$ Hz) ikiye yarılmıştır.

115,2 ppm 'deki pik aromatik halkada C-3,3* ve C-3',3*' numaralı karbon ($^3J_{\text{P,C}} \sim 15,7$ Hz) atomlarına ait olup fosfor tarafından yarılmıştır.

56,2 ppm civarında $-\text{OCH}_3$ (C-5 ve C-5') karbonuna ait pikler gözlenmektedir.

40,34 ve 39,92 ppm'deki pik C-6 ve C6' numaralı karbon atomlarına ait olup fosfor tarafından ($J_{\text{P,C}} \sim 43,7$ Hz) ikiye yarılmıştır.

31,0 ppm 'deki pik C-8 ve C8' numaralı karbon atomlarına aittir.

29,2 ppm civarındaki pik C-7 ve C7' 'ya ait olup fosfor tarafından ($^2J_{\text{P,C}} \sim 15,7$ Hz) ikiye yarılmıştır.

22,07 ppm 'deki pik CH₃ 'lerde bulunan karbon atomlarına (C-9 ve C-9') aittir.

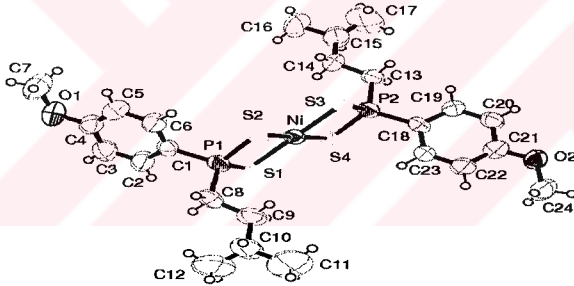
H1a kompleksi için ³¹P – NMR spektrumu: (Şekil 4.10 ve Şekil 4.11)

CDCl₃ içinde alınan proton etkileşimsiz (Şekil 4.10) ³¹P – NMR spektrumunda 90,00 ppm 'deki tekli pik bileşikte tek tip fosfor atomunun olduğunu ve ligandların pozisyonlarının birbirine eşdeğer olduğunu göstermektedir.

Yine CDCl₃ içinde alınan proton etkileşimli (Şekil 4.11) ³¹P – NMR spektrumunda 90 ppm 'deki fosfor pikinin fosfora bağlı aromatik halkada orto pozisyonundaki protonlarla ve fosfora bağlı alifatik –CH₂ 'ler tarafından, eşleşme sabitlerinin tesadüfen çok yakın olması nedeniyle 5 'e yarılmıştır.

H1a kompleksi için X- Işını Kristalografisi

H1a kompleksinin X – ışını ortep diyagramı Şekil 4.12 'de görülmektedir. Kompleksin bağ uzunlukları, bağ açıları, atomların burulma açıları ve düzlemler arası açılar Çizelge 4.1. ve Çizelge 4.2.'de verilmiştir. S1-Ni-S2 ve S3-Ni-S4 bağ açıları sırasıyla 87.96(9)^o ve 88.38(9)^o, kare-düzlem metal kompleksleri için beklenen 90^o açı değerinden çok az sapma göstermektedir. Kristal ve deneysel veriler Çizelge 4.13'de verilmiştir (Sayfa 176).



Şekil 4.12. *trans* - Bis[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]nikel(II) kompleksinin ortep çizimi (H1a).

Çizelge 4.1. H1a kompleksine ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve atomların burulma açıları (parantez içinde standart sapmalar verilmiştir).

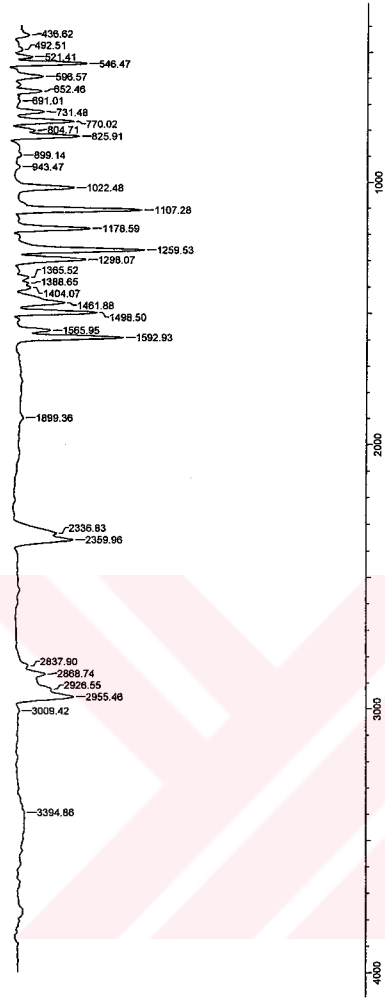
Atomlar arası bağ uzunlukları (Å)		Atomlar arası bağ açıları (°)		Atomların burulma açıları (°)	
Ni - S3	2.244(2)	S3- Ni-S4	88.38 (9)	S4-Ni-S3-P2	0.5(1)
Ni - S4	2.238(3)	S3- Ni-S2	92.11 (9)	S2-Ni-S3-P2	-179.2(1)
Ni - P1	2.894(3)	S3- Ni-S1	179.85 (9)	S3-Ni-S4-P2	-0.5(1)
Ni - P2	2.872(3)	S4- Ni-S2	179.4(1)	S2-Ni-S4-P2	145(1)
Ni - S2	2.224(3)	S4- Ni-S1	91.55 (9)	S1-Ni-S4-P2	179.4(1)
Ni - S1	2.224(3)	S2- Ni-S1	87.96(9)		
S3 - P2	2.014(3)	S2-P1-S1	100.1(1)		
S4 - P2	2.007(3)	S2-P1-C8	113.8 (3)		
P1 - S2	2.013(3)	S2-P1-C1	112.6(3)		
P1 - S1	2.016(3)	S1- P1-C8	112.6(3)		
P1 - C8	1.802(9)	S1- P1-C1	111.5(3)		
P1 - C1	1.787(9)	C8- P1-C1	106.5(4)		
P2- C13	1.710(1)	S3-P2-S4	102.0(1)		
P2 - C18	1.811(9)	S3-P2-C1	111.6(3)		
O2 - C24	1.42(1)	S3-P2-C18	112.5(3)		
O2 - C21	1.37(2)	S4-P2-C13	113.1(3)		
C8 - C9	1.52(1)				
C2 - C3	1.4(1)				
C2 - C1	1.38(1)				
C13 - C14	1.52(1)				
C21 - C20	1.38(2)				
C21 - C22	1.38(2)				
C4 - C3	1.37(2)				
C4 - C5	1.36(2)				
C4 - O1	1.37(1)				
C18 - C19	1.39(1)				
C18 - C23	1.34(1)				

Çizelge 4.2. H1a kompleksine ait düzlemler arasındaki açıları (°) (parantez içinde standart sapmalar verilmiştir).

Düzlemler		Düzlemler arasındaki açılar (°)
C1-C2-C3-C4-C5-C6	P1-S1-Ni-S2	121.29(0.27)
C1-C2-C3-C4-C5-C6	Ni-S3-P2-S4	120.75(0.28)
C1-C2-C3-C4-C5-C6	C18-C19-C20-C21-C22-C23	25.00(0.33)
P1-S1-Ni-S2	Ni-S3-P2-S4	179.45(0.07)
P1-S1-Ni-S2	C18-C19-C20-C21-C22-C23	97.33(0.23)
Ni-S3P2-S4	C18-C19-C20-C21-C22-C23	97.07(0.20)

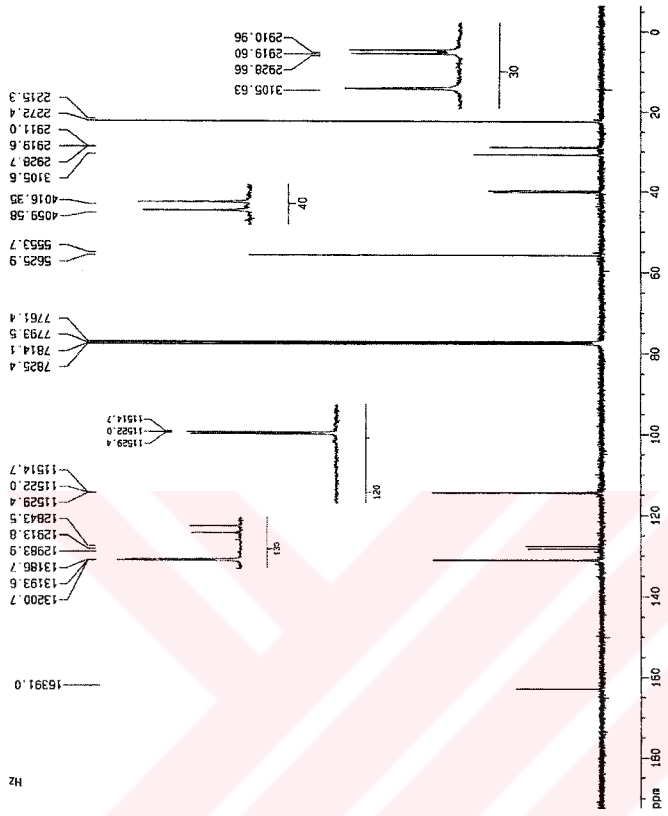
19 Mar 2004

Title: Mestron Instruments Infrared Spectral Region IR
 Points Count: 1859 Data Spacing: 1.8272 cm⁻¹
 Spectrum Range: 400.0000 - 4000.0000 cm⁻¹

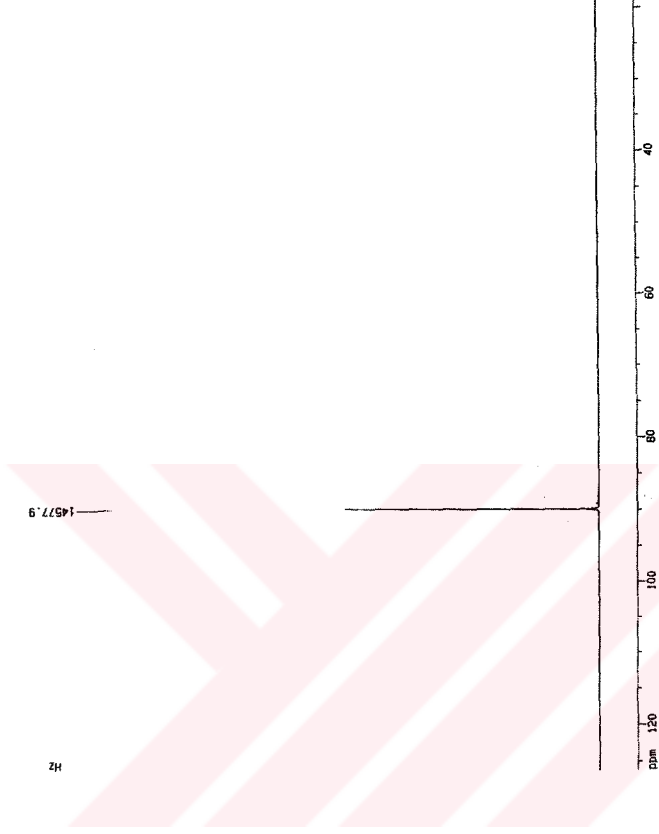


No	cm ⁻¹	Int	WT	cm ⁻¹	Int	WT	cm ⁻¹	Int	WT
1	436.62	85.690	W	502.47	88.162	W	1523.93	88.219	W
2	492.51	97.646	WV	14	1022.48	82.958	26	1868.36	96.863
3	521.41	94.734	W	15	1102.28	82.881	27	2338.83	87.171
4	546.47	76.051	M	18	1175.58	77.609	28	2369.96	82.417
5	596.57	91.598	W	17	1258.53	82.179	29	2637.90	85.400
6	652.46	92.005	W	18	1296.07	79.171	30	2668.74	90.482
7	891.01	86.269	WV	19	1365.52	95.575	31	2926.55	88.837
8	731.48	91.279	W	20	1386.65	85.642	32	2955.46	82.281
9	770.02	82.732	M	21	1404.07	85.022	33	3009.42	97.889
10	804.71	93.811	W	22	1461.88	85.219	34	3394.86	96.441
11	825.91	81.074	M	23	1486.50	75.749			
12	866.14	97.758	WV	24	1565.95	89.283			

Şekil 4.7 . H1a kompleksinin IR spektrumu



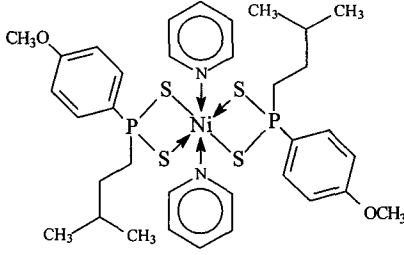
Şekil 4.9. H1a kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 4.10. H1a kompleksinin ^{31}P -NMR (Proton etkileşimsiz) spektrumu

4.1.3. {Bispiridin - bis[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]}nikel(II) (H1b)

Bileşğin muhtemel açık yapısı aşağıda Şekil 4.13 verilmiştir. Daha ileride irdelenen denel veriler, bu yapıyı doğrulamaktadır.



Şekil 4.13. {Bispiridin -bis[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]}nikel(II) (H1b).

Trans-bis[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]nikel(II) (H1a) bileşiğine piridin katılmasıyla {Bispiridin – bis [4 – metoksifenil (3 -metilbütül)ditiyofosfinato]}nikel(II) kompleksi elde edilmiştir.

H1b kompleksinin element analizi

Hesaplanan	Bulunan
% C 53,48	(53,41)
% H 6,07	(6,05)
% N 3,67	(3,69)
% S 16,80	(16,58)

H1b kompleksinin manyetik özellikleri

$$C = 0,994$$

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

$$R_0 = -32$$

$$\begin{aligned}R &= 120 \\m_b &= 0,7957 \\m_d &= 0,8583 \\M_A &= 763,636 \\T &= 294 \text{ K}\end{aligned}$$

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

$$X_g = \frac{0,994.1,8.[120-(-32)]}{10^9(0,8583 - 0,7957)} = 4,34.10^{-6}$$

$$X_M = X_g \cdot M_A = 4,435.10^{-6} \cdot 763,636 = 3,31.10^{-3}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83\sqrt{X_M \cdot T} = 2,83\sqrt{3,31.10^{-3} \cdot 294} = 2,79 \text{ (Deneysel sonuç)}$$

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

H1b kompleksi için FT-IR spektrumu (ν (cm⁻¹)) (KBr) : (Şekil 4.14)

2955, 2909, 2864, 2837 alifatik C – H gerilme titreşimleri; 1594, 1500 aromatik C = C gerilme titreşimleri; 619 asimetric PS bağı gerilme titreşimi, 546 simetric PS bağı gerilme titreşimi

H1b kompleksi için ¹H – NMR spektrumu : (Şekil 4.15)

CDCl₃ içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli ¹H – NMR spektrumunda pikler 0-12,5 ppm arasına dağılmış olup bu, kompleksin paramanyetik olduğuna delildir. Paramanyetik komplekslerde metal atomunda eşleşmemiş elektronlar

bulunmaktadır. Tek elektronların spin hareketinden dolayı metal iyonuna yakın protonların kimyasal kayma değerleri büyümekte ve dingingleşme süresi kısalmaktadır. Bu etki piklerin yerlerinin değişmesine ve daha geniş pikler vererek yarılmalarn ortadan kaybolmasına sebep olmaktadır.

H1b kompleksi için ^{13}C – NMR spektrumu: (Şekil 4.16).

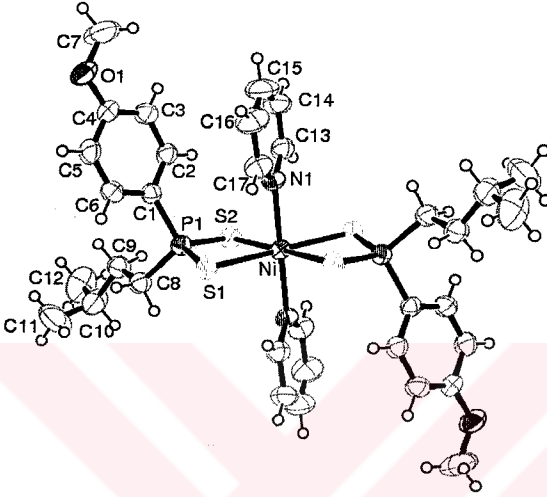
CDCl_3 içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli ^{13}C – NMR spektrumunda ^1H – NMR spektrumunda olduğu gibi hangi pikin hangi karbona ait olduğunu belirtmek, kompleksin paramanyetik olması sebebiyle mümkün olmamıştır.

H1b kompleksi için ^{31}P – NMR spektrumu: (Şekil 4.17).

Yine DMSO-d_6 (Şekil 4.17) içinde alınan proton etkileşimsiz ^{31}P – NMR spektrumunda 64,71 ppm 'deki tek ve yayvan pik bileşikte tek tip fosfor atomunun olduğunu göstermektedir. Paramanyetik merkezli bileşik olduğu göz önüne alındığında fosfora ait pikin yayvan çıkması normaldir. Çünkü ditiyofosfinat grubu Ni^{2+} iyonuna direk bağlıdır ve Ni^{2+} iyonunun d orbitallerinde eşleşmemiş elektronlar vardır. Elektronların manyetik alandaki spin hareketlerinden dolayı ^{31}P çekirdeğinin hızlı dingingleşmesi piklerin yerlerinin değişmesine ve yayvan çıkmasına neden olur. Bu etkiden dolayı fosfora ait pik yayvan çıkmıştır.

H1b kompleksi için X- Işını Kristalografisi

H1b kompleksinin X – ışını ortep diyagramı Şekil 4.18’te görülmektedir. Kompleksin bağ uzunlukları, bağ açıları, atomların burulma açıları ve düzlemler arası açılar Çizelge 4.3. ve Çizelge 4.4.’de verilmiştir. Ortep diyagramından da görüldüğü gibi kare düzlem nikel kompleksiyle ile piridin arasındaki açılar 90° olması gerekirken $95.12(9)^\circ$ olması kompleksin oktahedralikten azda olsa saptığını gösterir. Bu kompleksin kristal ve deneysel verileri Çizelge 4.13 ’de verilmiştir (Sayfa 176).



Şekil 4.18. H1b kompleksinin ortep çizimi.

Çizelge 4.3. H1b kompleksine ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve atomların burulma açıları (parantez içinde standart sapmalar verilmiştir).

Atomlar arası bağ uzunlukları (Å)		Atomlar arası bağ açıları ($^\circ$)		Atomların burulma açıları ($^\circ$)	
Ni - S1	2.4845(11)	S1- Ni- N1	90.84(8)	N1-Ni-S1-P1	81.32(8)
Ni - N1	2.136(3)	S1- Ni- S2	82.43(3)	S2-Ni-S1-P1	-8.32(4)
Ni - S2	2.5049(9)	N1- Ni- S2	89.76(8)	S1-Ni-N1-C13	-136.3(3)
P1 - S1	2.005(1)	S1- P1- C1	109.5(1)	S1-Ni-N1-C17	41.4(3)
P1- C1	1.808(3)	S1- P1- C8	109.6(1)	S2-Ni-N1-C13	-53.8(3)

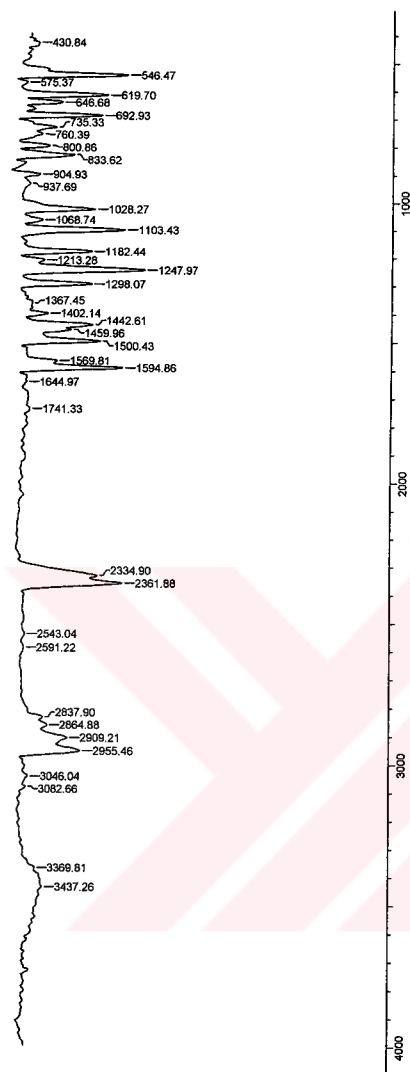
Çizelge 4.3. (devam)

Atomlar arası bağ uzunlukları (Å)		Atomlar arası bağ açıları (°)		Atomların burulma açıları (°)	
P1 - C8	1.809(4)	S1 - P1 - S2	110.08(6)	S2-Ni-N1-C17	123.8(3)
P1 - S2	2.006(1)	C1 - P1 - C8	105.6(2)	S1-Ni-S2-P1	8.33(4)
N1 - C13	1.333(5)	C1 - P1 - S2	111.5(1)	N1-Ni-S2-P1	-82.55(8)
N1 - C17	1.336(5)	C8 - P1 - S2	110.5(1)	C1-P1-S1-Ni	-111.9(1)
C3 - C4	1.364(6)	Ni - S1 - P1	83.22(4)	C8-P1-S1-Ni	132.7(1)
C3 - C2	1.390(5)	Ni - N1 - C13	121.78(2)	S2-P1-S1-Ni	11.00(5)
C6 - C1	1.384(6)	Ni - N1 - C17	121.16(2)	S1-P1-S2-Ni	-10.92(5)
C6 - C5	1.375(5)	C13 - N1 - C17	117.01(3)	C1-P1-S2-Ni	110.8(1)
C1 - C2	1.372(5)	C4 - C3 - C2	119.46(3)	C8-P1-S2-Ni	-132.1(1)
C13 - C14	1.375(6)	C1 - C6 - C5	120.5(3)		
C4 - C5	1.385(6)	P1 - C1 - C6	119.4(3)		
C4 - O1	1.368(5)	P1 - C1 - C2	121.8(3)		
C17 - C16	1.368(6)	C6 - C1 - C2	118.6(3)		
O1 - C7	1.413(6)	N1 - C13 - C14	123.4(4)		
C8 - C9	1.525(5)	C3 - C4 - C5	119.9(4)		
C9 - C10	1.517(5)	C3 - C4 - O1	124.7(3)		
C15 - H15	0.930(5)	C5 - C4 - O1	115.4(3)		
C15 - C16	1.364(7)	C3 - C2 - C1	121.3(3)		
C10 - C12	1.546(7)	C6 - C5 - C4	120.2(4)		
C10 - C11	1.482(8)	N1 - C1 - C16	122.6(4)		
		C4 - O1 - C7	117.1(3)		
		P1 - C8 - C9	113.8(3)		

Çizelge 4.4. H1b kompleksine ait düzlemler arasındaki açıları (°) (parantez içinde standart sapmalar verilmiştir).

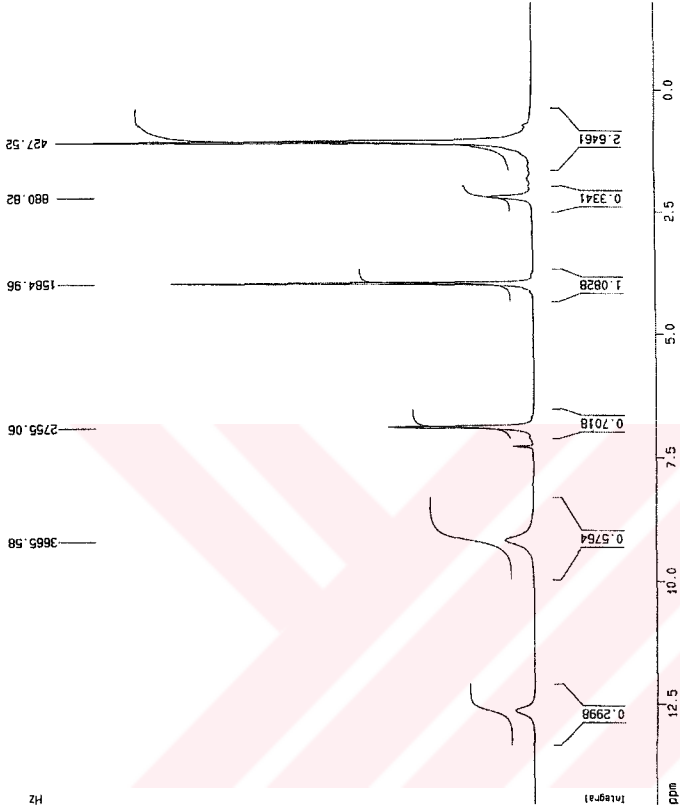
Düzlemler		Düzlemler arasındaki açıları (°)
Ni-S1-P1-S2	C1-C2-C3-C4-C5-C6	105.92(0.08)
Ni-S1-P1-S2	N1-C13-C14-C15-C16-C17	95.12(0.09)
C1-C2-C3-C4-C5-C6	N1-C13-C14-C15-C16-C17	148.36(0.13)

Title: Matson Instruments 1989 Data Staging 1.5272 cm-1
 Technique: Infrared
 Spectral Region: IR
 Spectrum Range: 4000.0000 - 4000.0000 cm-1

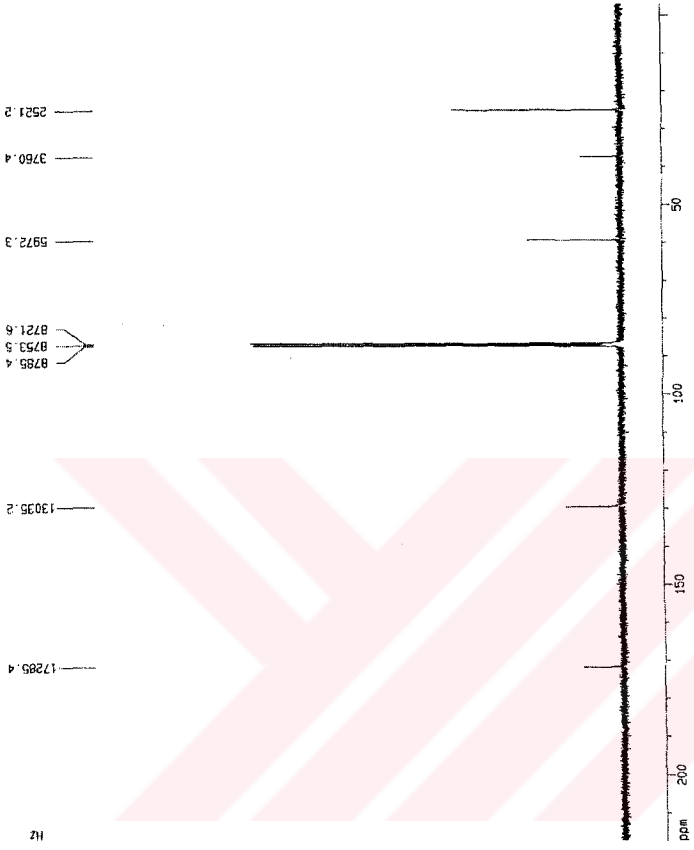


4000			3000			2000			1000		
No	cm-1	%T	No	cm-1	%T	No	cm-1	%T	No	cm-1	%T
1	430.84	92.638	11	3046.04	92.144	21	1402.14	69.754	31	2543.04	95.401
2	546.47	68.846	12	2955.46	94.902	22	1442.61	77.585	32	2591.22	95.695
3	575.37	95.825	13	2837.90	77.289	23	1459.96	63.419	33	2637.90	90.370
4	619.70	74.107	14	2664.88	91.440	24	1500.43	75.545	34	2864.88	89.181
5	646.68	66.214	15	2509.21	87.218	25	1569.61	87.218	35	2909.21	83.764
6	692.93	75.516	16	2334.90	78.104	26	1594.86	69.694	36	2955.46	80.267
7	735.33	87.705	17	2181.86	90.765	27	1644.97	95.346	37	3046.04	94.447
8	760.39	91.626	18	1987.45	64.027	28	1741.33	94.429	38	3082.66	95.022
9	800.66	89.539	19	1861.86	78.000	29	2334.90	75.859	39	3369.81	92.448
10	833.62	82.915	20	1741.33	94.051	30	2381.86	69.260	40	3437.26	90.347

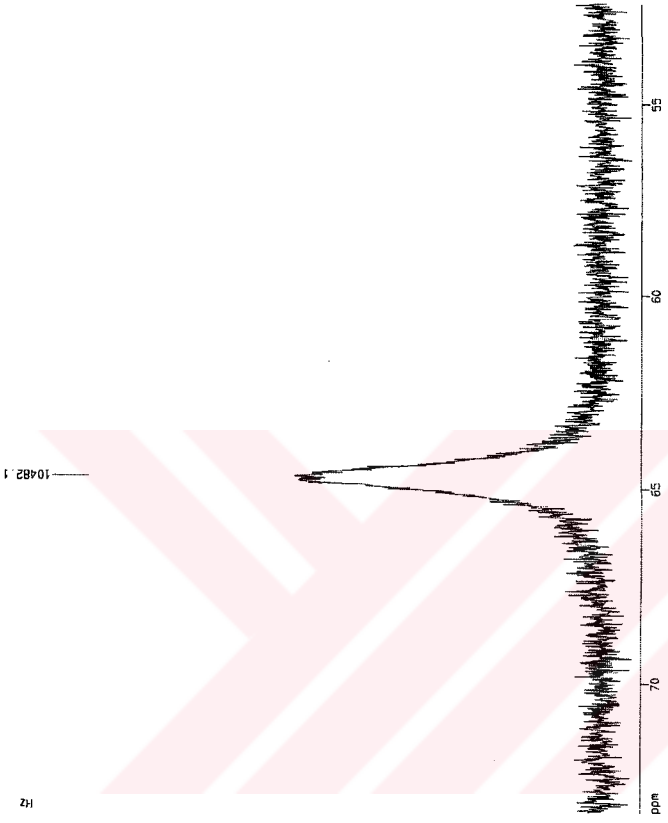
Şekil 4.14. H1b kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.15. H1b kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



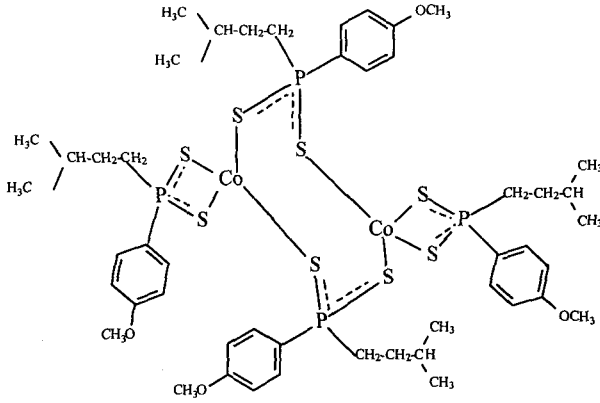
Şekil 4.16. H1b kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 4.17. H1b kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu

4.1.4. Bis[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]kobalt(II) (H1c)

Bileşğin muhtemel açık yapısı aşağıda Şekil 4.19.'da verilmiştir. Daha ileride irdelenen deneysel veriler, bu yapıyı doğrulamaktadır.



Şekil 4.19. Bis[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]kobalt(II) kompleksi (H1c).

Amonyum 4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinat (H1) bileşiği etil alkol ortamında $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile bis[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]kobalt (H1c) kompleksi elde edildi.

H1c kompleksinin element analizi

Hesaplanan	Bulunan
% C 47,59	(47,64)
% H 5,99	(5,43)
% S 21,18	(22,00)

H1c kompleksinin manyetik özellikleri

$$C = 0,996$$

$$l = 1,90 \text{ cm}$$

$$R_0 = -31$$

$$R = 684$$

$$m_b = 0,7976$$

$$m_d = 0,9123$$

$$M_A = 605,686$$

$$T = 294 \text{ K}$$

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

$$X_g = \frac{0,996.1,9.[684-(-31)]}{10^9(0,9123 - 0,7986)} = 1,190.10^{-5}$$

$$X_M = X_g \cdot M_A = 1,190.10^{-5} \cdot 605,686 = 7,208.10^{-3}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83 \sqrt{X_M \cdot T} = 2,83 \sqrt{7,208.10^{-3} \cdot 294} = 4,11 \text{ (Deneysel sonuç)}$$

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{3 \cdot (3+2)} = 3,87 \text{ (Üç tek elektronlu Paramanyetik yapılar için teorik sonuç)}$$

H1c kompleksi için FT-IR spektrumu (ν (cm^{-1})) (KBr): (Şekil 4.20)

Komplekste liganddaki -NH piklerinin kaybolduğu görülmektedir. 2955, 2895, 2868, 2835 aromatik C – H gerilme titreşimleri; 1591, 1498, 1459 aromatik C = C gerilme titreşimleri; 610 asimetrik PS bağı gerilme titreşimi; 548 simetrik PS bağı gerilme titreşimi

H1c kompleksi için ^1H – NMR spektrumu: (Şekil 4.21)

CDCl_3 içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli ^1H – NMR spektrumunda pikler 0-30 ppm arasına dağılmış olup bu, kompleksin paramanyetik olduğuna delildir. Paramanyetik komplekslerde metal atomunda eşleşmemiş elektronlar bulunmaktadır. Tek elektronların spin hareketinden dolayı metal iyonuna yakın protonların kimyasal kayma değerleri daha geniş bir aralığa saçılmakta ve dinginleşme süresi kısalmaktadır. Bu etki piklerin yerlerinin değişmesine ve daha geniş pikler vererek yarılmaların ortadan kaybolmasına sebep olmaktadır.

H1c kompleksi için ^{13}C – NMR spektrumu: (Şekil 4.22)

CDCl_3 içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli ^{13}C – NMR spektrumunda hangi pikin hangi karbona ait olduğunu belirtmek, kompleksin paramanyetik olması sebebiyle mümkün olmamıştır.

H1c kompleksi için ^{31}P – NMR: (Şekil 4.23 ve Şekil 4.24)

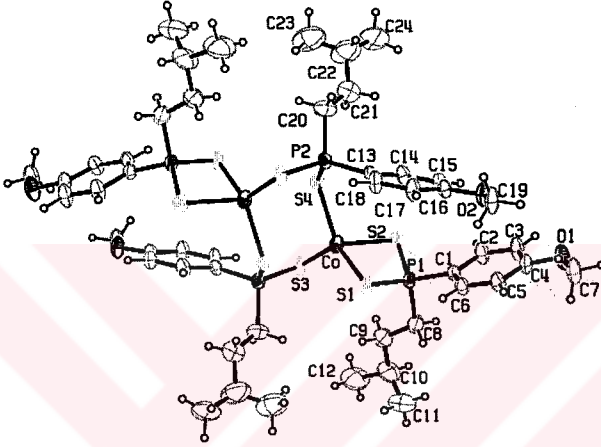
CDCl_3 içinde alınan proton etkileşimsiz ^{31}P – NMR spektrumunda (Şekil 4.17) fosfor sinyali en az üçe ayrılmış görülmektedir. Bu sinyalin, NMR aktif ^{59}Co çekirdeğinin iki bağ öteden etkileşimine bağlanması mümkün görünmektedir; çünkü $I = 7/2$ olan ^{59}Co çekirdeğinin 8'e yarması beklenir. Bu yarılmının eşleşmemiş elektronlardan kaynaklanması da düşünülebilir. Ancak $^2J_{\text{Co-P}}$ eşleşme sabiti için bir literatür bilgisine ulaşılamamıştır. Bir başka olasılık, kompleksin çözülmesi esnasında kısmi bir bozunma olmasıdır. Aslında bu daha uzak bir ihtimaldir. Çünkü ^{31}P pikinin paramanyetik başka komplekslerde (bileşik H2c ve bileşik H3c) aynı şekilde çeşitlendiği gözlemlenmiştir.

Aynı kompleks için DMSO-d_6 ortamında yeniden NMR spektrumu (Şekil 4.18) alınmış, bu spektrumda ^{31}P – NMR sinyalinin çok yayvanlaştığı gözlenmiştir ki paramanyetik kompleksler için bu bildik bir durumdur. Ayrıca, DMSO oldukça güçlü bir ligand olduğu için kompleksin kısmen veya tamamen bozunarak DMSO -donörlü başka yapılara dönüşmüş olması da mümkündür. Nitekim, diyamanyetik komplekslerin NMR spektrumları da DMSO ortamında yalınlığını kaybetmektedir.

H1c kompleksi için X- Işını Kristalografisi

Ortep diyagramından da görüldüğü gibi kompleks dimerik yapıda olup sandalye konformasyonundadır. S-Co-S açıları tetrahedral açıdan sapma göstermektedir (85,99(4)-130,74(5) arasında değişmektedir). H1c kompleksinin X - ışını ortep diyagramı Şekil 4.7'te görülmektedir. Kompleksin bağ uzunlukları, bağ açıları, atomların burulma açıları ve düzlemler arası açılar Çizelge 4.5. ve Çizelge 4.6.'de verilmiştir. Kristal ve deneysel veriler Çizelge 4.13'de verilmiştir (Sayfa 176).

Şekil 4.25. bis[4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinato]kobalt(II) kompleksi ortep çizimi (H1c).



Çizelge 4.5. H1c kompleksine ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve atomların burulma açıları (parantez içinde standart sapmalar verilmiştir).

Atomlar arası bağ uzunlukları (Å)		Atomlar arası bağ açıları (°)		Atomların burulma açıları (°)	
Co-S1	2.320(12)	S1-Co-S3	122.08(5)	S1-CoS2-P1	7.38(5)
Co-S3	2.327(12)	S1-Co-S4	130.74(5)	S3-Co-S2-P1	-114.54(6)
Co-S4	2.357(12)	S3-Co-S4	103.35(4)	S4-Co-S2-P1	138.48(5)
Co-S2	2.449(13)	S1-Co-S2	85.99(4)	S1-Co-S4-P2	-4.75(9)
S2-P1	1.998(15)	S3-Co-S2	100.86(4)	S3-Co-S4-P2	152.87(6)
S4-P2	2.017(15)	S4-Co-S2	104.43(5)	S2-Co-S4-P2	-102.00(6)
P1-C1	1.791(4)	P1-S2-Co	80.86(5)	Co-S2-P1-C1	-133.06(15)

Çizelge 4.5. (devam)

Atomlar arası bağ uzunlukları (Å)		Atomlar arası bağ açıları (°)		Atomların burulma açıları (°)	
P1-C8	1.834(5)	P2-S4-Co	111.45(5)	Co-S2-P1-C8	111.30(19)
P1-S1	2.018(15)	C1-P1-C8	103.1(2)	Co-S2-P1-S1	-8.93(6)
S3-P2	2.01(16)	C1-P1-S2	113.00(14)	S1-Co-S3-P2	72.79(7)
O2-C16	1.363(5)	C8-P1-S2	111.6(2)	S4-Co-S3-P2	-87.30(6)
O2-C19	1.431(6)	C1-P1-S1	111.61(14)	S2-Co-S3-P2	164.86(6)
O1-C4	1.354(5)	C8-P1-S1	109.19(19)	C1-P1-S1-Co	134.33(15)
O1-C7	1.447(6)	S2-P1-S1	108.27(6)	C8-P1-S1-Co	-112.3(2)
P2-C13	1.787(4)	P2-S3-Co	93.58(5)	S2-P1-S1-Co	9.36(7)
P2-C20	1.825(5)	P1-S1-Co	83.72(5)	S3-Co-S1-P1	93.06(6)
P2-S3	2.01(16)	C16-O2-C19	117.9(3)	S4-Co-S1-P1	-112.88(6)
C15-C16	1.380(6)	C4-O1-C7	116.7(4)	S2-Co-S1-P1	-7.25(5)
C15-C14	1.391(6)	C13-P2-C20	106.7(2)	Co-S4-P2-C13	43.46(15)
C1-C6	1.372(6)	C13-P2-S3	111.03(13)	Co-S4-P2-C20	160.0(2)
C1-C2	1.411(6)	C20-P2-S3	107.6(2)	Co-S4-P2-S3	-82.94(8)
C16-C17	1.375(6)	C13-P2-S4	113.14(14)	C8-P1-C1-C6	-89.2(4)
C6-C5	1.376(6)	C20-P2-S4	105.84(19)	S2-P1-C1-C6	150.2(3)
C4-C5	1.363(6)	S3-P2-S4	112.04(7)	S1-P1-C1-C6	27.9(4)
C4-C3	1.395(6)	C16-C15-C14	120.3(3)	C8-P1-C1-C2	90.3(4)
C17-C18	1.386(6)	C6-C1-C2	117.7(4)	S2-P1-C1-C2	-30.3(4)
C3-C2	1.377(6)	C6-C1-P1	122.2(3)	S1-P1-C1-C2	-152.6(4)
C14-C13	1.398(6)	C2-C1-P1	120.1(3)	C19-O2-C16-C17	-2.0(7)
C18-C13	1.390(6)	O2-C16-C17	124.6(4)	C19-O2-C16-C15	178.1(5)
C8-C9	1.491(8)	O2-C16-C15	114.9(4)	C14-C15-C16-O2	-177.3(4)
C9-C10	1.489(9)	C17-C16-C15	120.4(4)	C14-C15-C16-C17	2.8(7)
C10-C11	1.433(12)	C1-C6-C5	121.9(4)	C2-C1-C6-C5	-3.0(7)
C10-C12	1.569(11)	O1-C4-C5	126.5(4)	P1-C1-C6-C5	176.6(4)
C20-C21	1.400(9)	O1-C4-C3	114.2(4)	C7-O1-C4-C5	0.6(8)
C21-C22	1.466(8)	C5-C4-C3	119.2(4)	C7-O1-C4-C3	177.1(5)
C23-C22	1.376(12)	C16-C17-C18	119.5(4)	O2-C16-C17-C18	177.1(5)
C24-C22	1.444(12)	C2-C3-C4	120.3(4)	C15-C16-C17-C18	-3.1(7)
		C3-C2-C1	120.2(4)	O1-C4-C3-C2	-179.7(5)
		C4-C5-C6	120.5(4)	C5-C4-C3-C2	-2.9(8)
		C15-C14-C13	119.8(4)	C4-C3-C2-C1	0.4(9)
		C17-C18-C13	121.2(4)	C6-C1-C2-C3	2.5(8)
		C9-C8-P1	115.7(4)	P1-C1-C2-C3	-177.1(4)
		C10-C9-C8	115.1(5)	O1-C4-C5-C6	178.8(5)
		C11-C10-C9	116.2(8)	C3-C4-C5-C6	2.5(8)
		C11-C10-C12	116.2(7)	C1-C6-C5-C4	0.5(8)
		C9-C10-C12	108.5(7)	C16-C15-C14	C13 0.1(7)
		C18-C13-C14	118.7(4)	C16-C17-C18	C13 0.4(8)

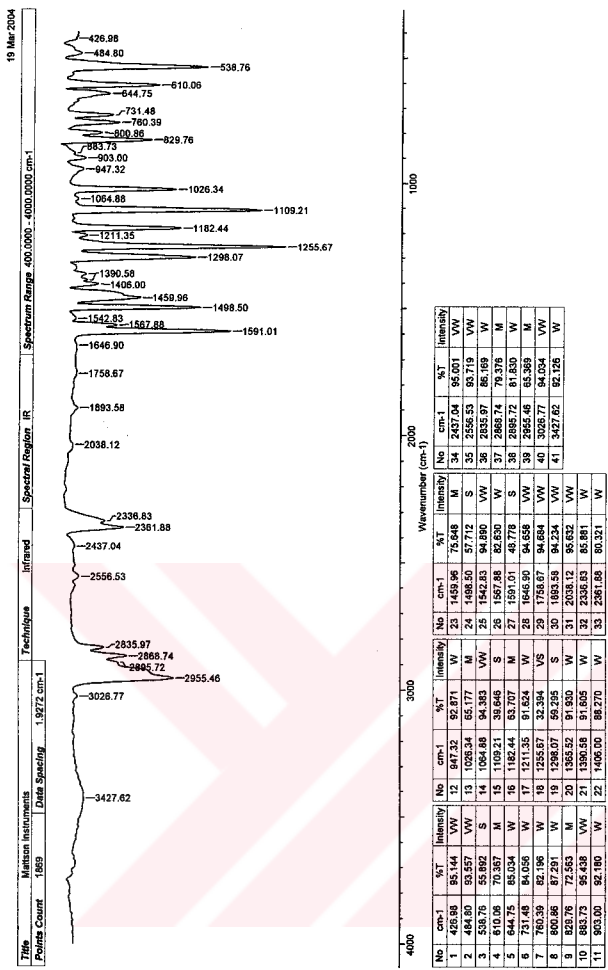
Çizelge 4.5. (devam)

Atomlar arası bağ uzunlukları (Å)	Atomlar arası bağ açıları (°)		Atomların burulma açıları (°)	
	C18 -C13 -P2	121.0(3)	C1-P1-C8 C9	178.3(5)
	C14 -C13 -P2	120.3(3)	S2-P1-C8 C9	-60.1(5)
	C21 -C20 -P2	120.8(5)	S1-P1-C8 -C9	59.5(5)
	C20 -C21 -C22	121.9(7)	P1-C8-C9-C10	178.3(6)
	C23 -C22 -C24	124.6(9)	C8-C9-C10-C11	54.6(11)
	C23 -C22 -C21	111.9(9)	C8-C9-C10-C12	-172.7(7)
	C24 -C22 -C21	115.4(8)	C17-C18-C13-C14	2.4(7)
			C17-C18-C13-P2	-175.0(4)
			C15-C14-C13-C18	-2.6(6)
			C15-C14-C13-P2	174.8(3)
			C20-P2-C13-C18	99.6(4)
			S3-P2-C13-C18	-17.4(4)
			S4-P2-C13-C18	-144.4(3)
			C20-P2-C13-C14	-77.8(4)
			S3-P2-C13-C14	165.2(3)
			S4-P2-C13-C14	38.3(4)
			C13-P2-C20-C21	68.6(6)
			S3-P2-C20-C21	-172.1(6)
			S4-P2-C20-C21	-52.2(6)
			P2-C20-C21-C22	171.9(8)
			C20-C21-C22-C23	-35.2(15)

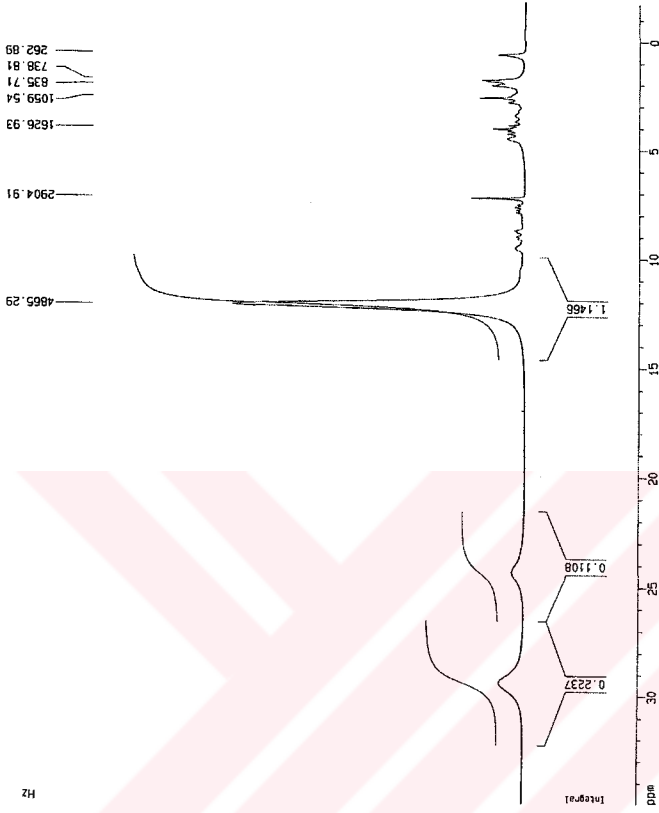
Çizelge 4.6. H1c kompleksine ait düzlemler arasındaki açıları (°) (parantez içinde standart sapmalar verilmiştir)

Düzlemler		Düzlemler arasındaki açıları (°)
Co-S1-P1-S2	C1-C2-C3-C4-C5-C6	141.84(0.11)
Co-S1-P1-S2	C13-C14-C15-C16	152.48(0.11)
C1-C2-C3-C4-C5-C6	C13-C14-C15-C16	152.16(0.16)

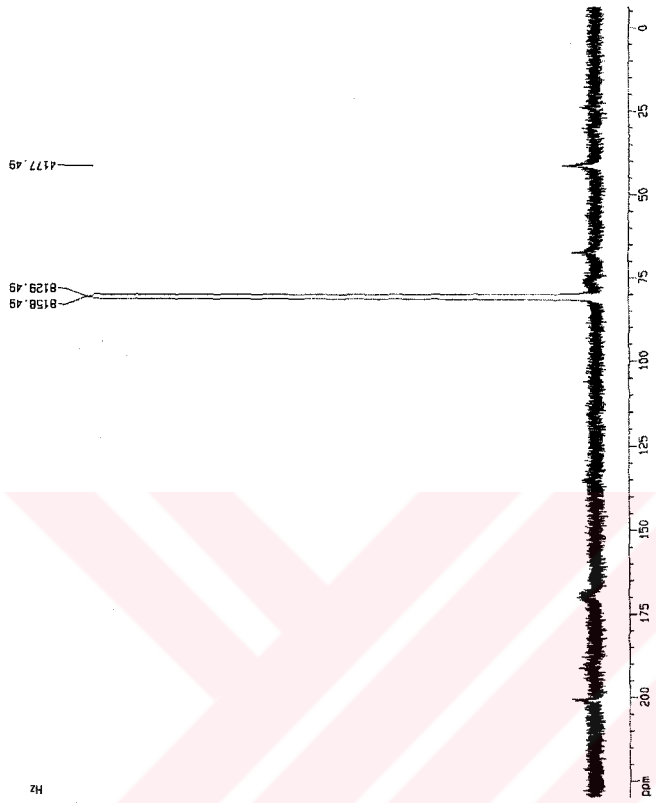
19 Mar 2004



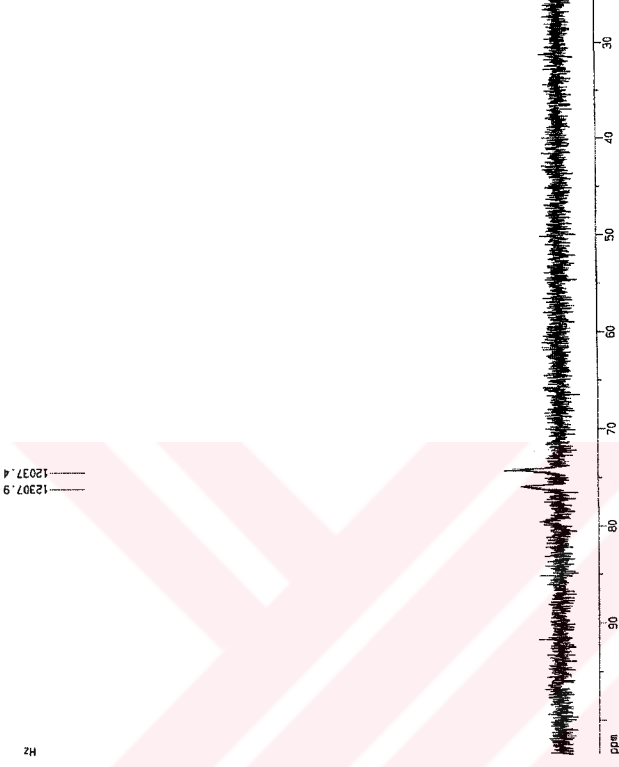
Şekil 4.20. H1c kompleksinin IR spektrumu



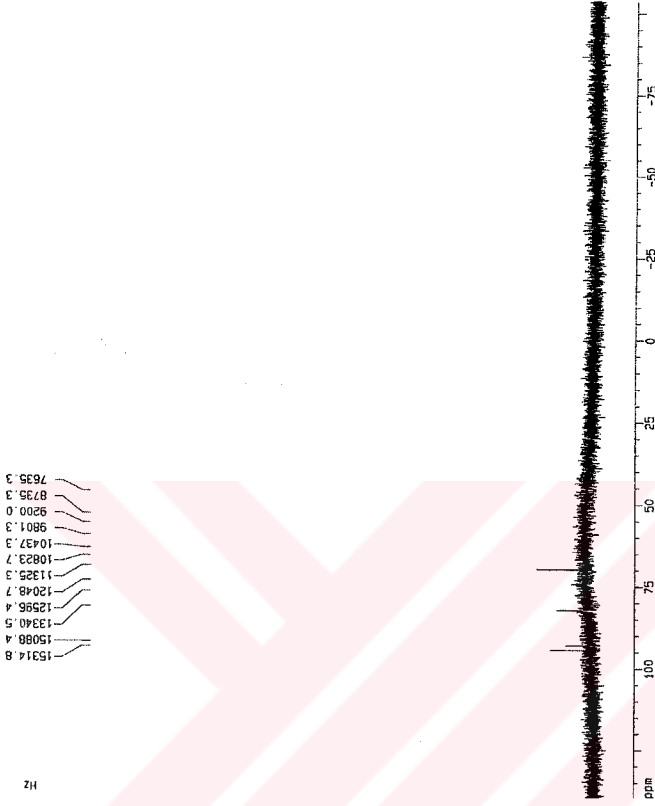
Şekil 4.21. H1c kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.22. H1c kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu



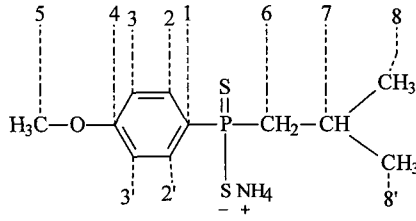
Şekil 4.23. H1c kompleksinin ^{31}P -NMR CDCl_3 içerisinde alınmış spektrumu



Şekil 4.24. H1c kompleksinin ³¹P-NMR DMSO içerisinde alınmış spektrumu

4.1.5. Amonyum izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinat (H2)

Bu bileşiğin açık formülü ve karbonlar için numaralandırma sistemi Şekil 4.26.'de verilmiştir.



Şekil 4.26. Amonyum izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinat bileşiği (H2).

İzo-bütilmagnezyumbromür'ün 2,4-Bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-distülfürle (LR) vermiş olduğu katılma reaksiyonu sonucu izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinik asit sentezlendi. Bu asit kuru NH₃ gazı ile amonyum tuzu şeklinde izole edildi. Amonyum izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinat (H2) bileşiği kompleks hazırlamada çıkış maddesi olarak kullanıldığı için bu bileşiğin spektral verilerinin komplekslerle karşılaştırılması düşünülmüştür.

H2 bileşiğinin element analizi

Hesaplanan	Bulunan
% C 47,63	(46,60)
% H 7,27	(8,08)
% N 5,05	(5,31)
% S 23,12	(22,02)

H2 bileşiği için FT-IR spektrumu (ν (cm⁻¹)) (KBr): (Şekil 4.27)

3171, 3111, 3065 -N-H (NH₄⁺ 'den) gerilme titreşimleri; 2951, 2835, 2810 alifatik C-H gerilme titreşimi; 1592, 1496 aromatik C = C gerilme titreşimi; 615 asimetrik PS gerilme titreşimi, 546 simetrik PS gerilme titreşimi (Diemert ve Kuchen 1977)

H2 bileşiği için ^1H – NMR spektrumu: (Şekil 4.28)

D_2O içinde alınan fosfor etkileşimli ^1H – NMR spektrumunda 7,85 ppm civarında gözlenen pikler aromatik halkada bulunan, fosfora göre orto konumdaki protonlara (2 ve 2' karbon atomlarına bağlı protonlar) aittir. Bu pik ikinin ikilisi görünümünde olup fosfor atomu tarafından ($^3J_{\text{PH}} \sim 12,4$ Hz) ikiye, komşu proton tarafından ($^3J_{\text{HH}} \sim 9$ Hz) tekrar ikiye yarılmıştır. 6,75 ppm civarında ikinin ikilisi görünümündeki pikler, fosfor içeren gruba göre meta konumundaki (3 ve 3' karbon atomlarına bağlı) protonlara aittir.

4,7 ppm'deki pik D_2O 'daki H_2O 'ya aittir.

3,68 ppm 'deki pik $-\text{OCH}_3$ karbonuna bağlı protonlara aittir ve tekli pik olarak gözlenmiştir.

2,05 ppm civarındaki çoklu pikler fosfora bağlı alkil grubunda fosfora en yakın $-\text{CH}_2$ protonlarına (6 numaralı karbona ait protonlar) aittir (bu bileşikte fosfor atomu kiral bir merkezdir). Fosfor tarafından ($J_{\text{PH}} \sim 12$ Hz) ikiye ve komşu $-\text{CH}$ protonları tarafından ($J_{\text{HH}} \sim 6$ Hz) tekrar ikiye yarılmışlardır.

1,8 ppm civarındaki pik çokluğu $-\text{CH}$ protonuna (C-7 numaralı karbon atomuna bağlı proton) aittir. Bu proton hem komşu metil protonlarıyla (8 ve 8' numaralı karbona bağlı protonlar) hem de $-\text{CH}_2$ protonları tarafından (6 numaralı karbona ait protonlar) yarılmaktadır. Ayrıca bu protonların fosfor tarafından yarılabileceği de düşünülebilir.

0,6 ppm civarındaki pik 8 ve 8' numaralı karbon atomuna bağlı $-\text{CH}_3$ protonlarına ait olup komşu $-\text{CH}$ protonu ile 6 Hz 'lik yarılmaya uğramış ve ikili pik halinde gözlenmiştir.

H2 bileşiği için ^{13}C – NMR spektrumu : (Şekil 4.29)

D_2O içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli ^{13}C – NMR spektrumunda Sekiz farklı C atomuna ait pik görülmektedir.

160,88 ppm 'de gözlenen pik aromatik C-4'e aittir.

133,15 ppm 'de gözlenen pik fosfora komşu C-1 'e aittir. Fosfor tarafından ikiye yarılmıştır; ancak yarılmış piklerden biri C-2 ve C-2' numaralı karbon atomları piklerinin altında kalmıştır. $^1J_{\text{P,C}}$ yarılmaları da burada okunan $\sim 75,3$ Hz 'lik farka yakın değerdedir (Casas vd. 1994).

132,4 ppm civarındaki pikler aromatik halkada C-2 ve C-2' numaralı karbon atomlarına aittir.

113,88 ppm ve 113,75 ppm civarındaki pikler aromatik halkada C-3 ve C-3' numaralı karbon atomlarına ait olup fosfor tarafından ($^3J_{\text{P,C}} \sim 13,2$ Hz) ikiye yarılmıştır.

55,7 ppm civarındaki pikler $-\text{OCH}_3$ (C-5 numaralı karbon atomu) karbonuna aittir.

53,71 ppm ve 53,17 ppm 'deki pikler C-6 'ya ait olup fosfor tarafından ($J_{\text{P,C}} \sim 53,8$ Hz) ikiye yarılmıştır.

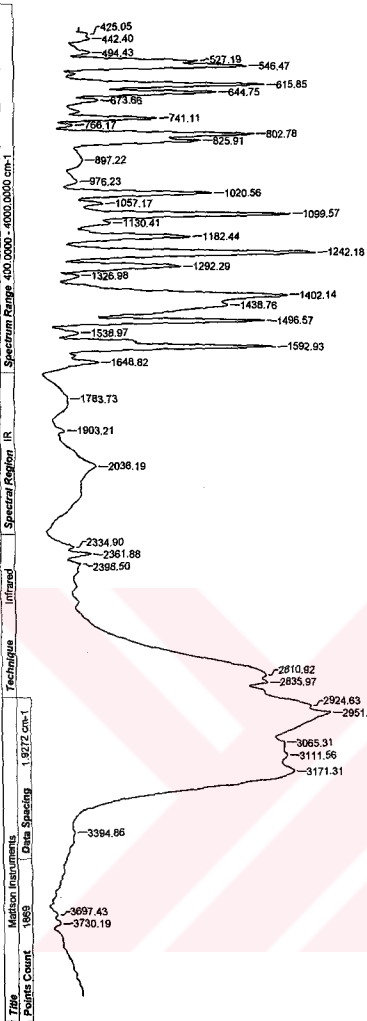
25,66 ppm ve 25,62 ppm 'deki pikler C-7 'ya ait olup fosfor tarafından ($^2J_{\text{P,C}} \sim 3,8$ Hz) ikiye yarılmıştır.

24,35 ppm ve 24,25 ppm 'deki pikler CH_3 'lerde bulunan karbon atomlarına (C-8 ve C-8') ait olup fosfor tarafından ($^2J_{\text{P,C}} \sim 9,7$ Hz) ikiye yarılmıştır.

H2 bileşiği için ^{31}P – NMR spektrumu : (Şekil 4.30)

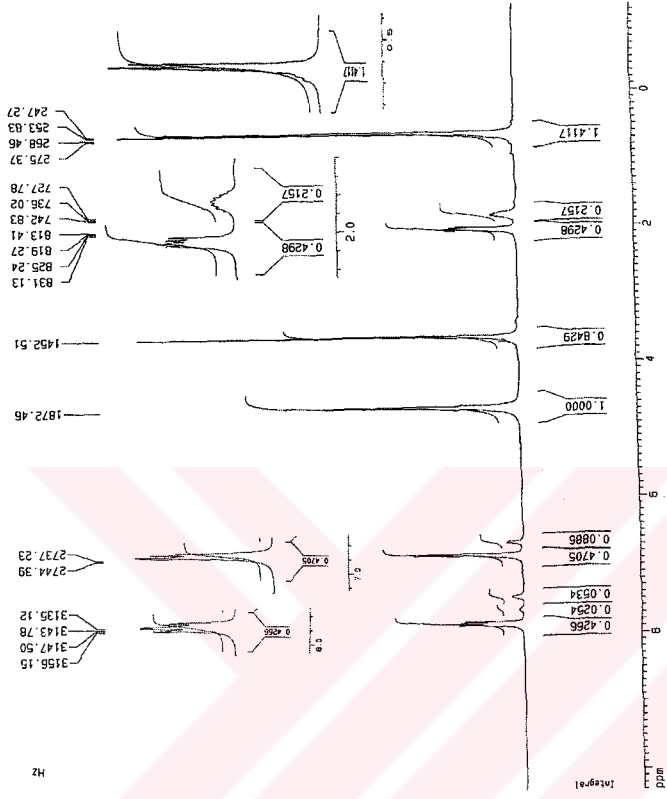
D_2O içinde alınan proton etkileşimsiz ^{31}P – NMR spektrumunda 64,33 ppm 'deki tekli pik bileşikte tek tip fosfor atomunun olduğunu gösterir.

19 Mar 2004

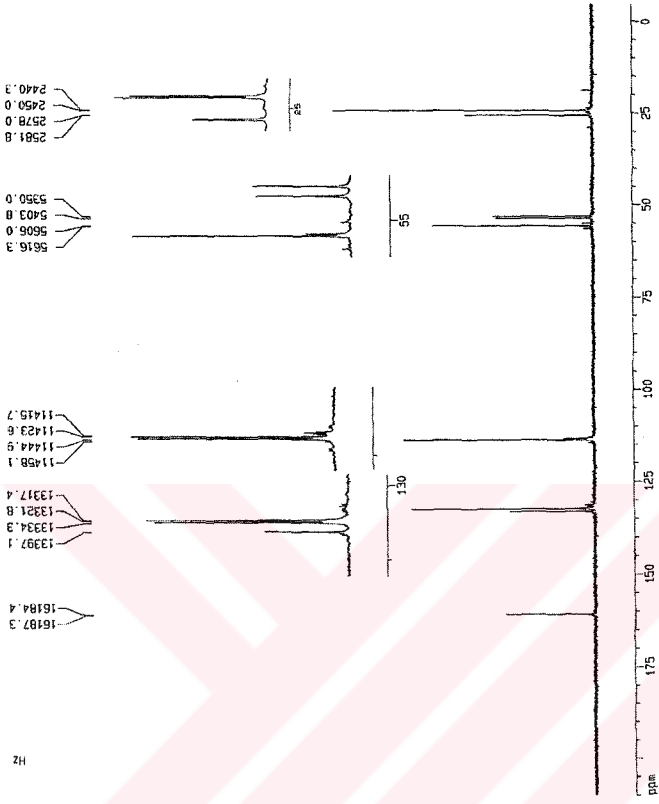


4000				2000				1000			
Wavenumber (cm-1)											
No	cm-1	%T	Intensity	No	cm-1	%T	Intensity	No	cm-1	%T	Intensity
1	425.05	89.192	W	23	1402.14	30.843	S	34	2036.19	89.169	W
2	442.40	86.528	W	24	1438.78	47.768	S	35	2110.92	37.559	S
3	494.43	86.629	W	25	1498.57	37.462	S	36	2395.97	37.078	S
4	527.19	56.601	M	26	1538.97	66.707	W	37	2924.63	24.971	VS
5	546.47	42.297	S	27	1592.83	34.363	S	38	2951.61	19.340	VS
6	615.85	37.178	S	28	1648.82	84.119	W	39	3065.31	32.489	S
7	644.75	50.789	S	29	1783.73	92.498	VW	40	3111.56	31.617	S
8	673.86	63.723	W	30	1903.21	93.514	VW	41	3171.31	29.673	S
9	741.11	67.695	M	31	2036.19	84.814	W	42	3394.66	91.684	W
10	768.17	61.046	W	32	2334.90	91.144	W	43	3697.43	96.989	VW
11	802.78	40.116	S	33	2361.88	96.394	W	44	3730.19	95.759	VW

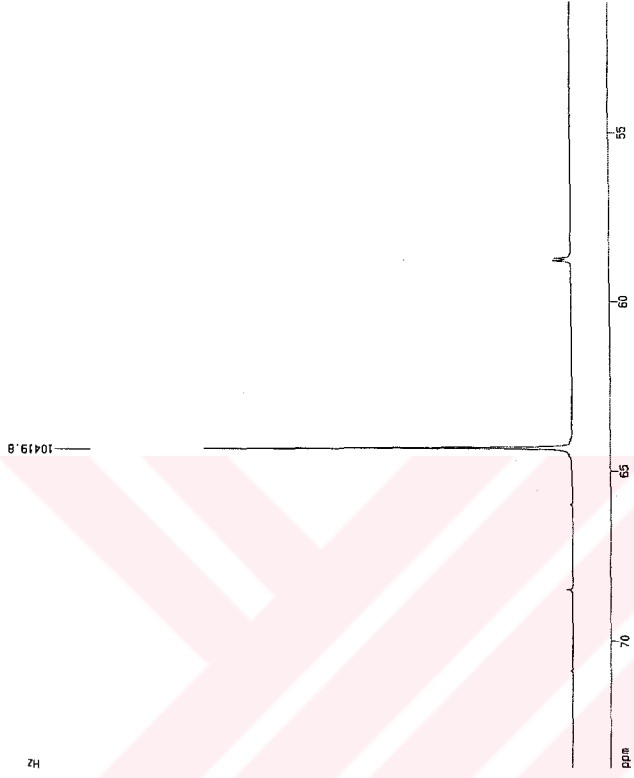
Şekil 4.27. H2 bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 4.28. H2 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



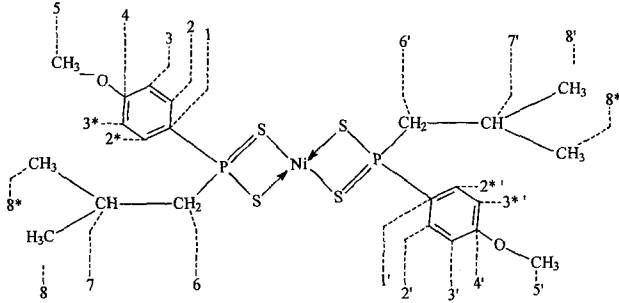
Şekil 4.29. H2 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.30. H₂ bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

4.1.6. *trans* - Bis[izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]nikel(II) (H2a)

Bu bileşiğin açık formülü ve karbonlar için numaralandırma sistemi Şekil 4.31.'da verilmiştir.



Şekil 4.31. *trans*-Bis[izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]nikel(II) kompleksi (H2a).

H2 bileşiğinin etil alkollü ortamda $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile *trans*-bis[izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]nikel(II) (H2a) kompleksi elde edildi.

H2a kompleksinin element analizi

	Hesaplanan	Bulunan
% C	45,76	(45,30)
% H	5,59	(5,44)
% S	22,21	(22,05)

H2a kompleksinin manyetik özellikleri

$$C = 0,996$$
$$l = 1,60 \text{ cm}$$
$$R_0 = -32$$

$$R = -50$$

$$m_b = 0,7341 \text{ g}$$

$$m_d = 0,8160 \text{ g}$$

$$M_A = 577,633 \text{ g/mol}$$

$$T = 294 \text{ K}$$

R = -50 olduğu için kompleksin diyamanyetik olduğu söylenebilir.

H2a bileşiği için FT-IR spektrumu (ν (cm⁻¹)) (KBr): (Şekil 4.32)

Komplekste liganddaki –NH piklerinin kaybolduğu görülmektedir. 2957, 2926, 2834 alifatik C – H gerilme titreşimleri; 1591, 1500 aromatik C = C gerilme titreşimleri; 606 asimetric P-S bağı gerilme titreşimi; 563 simetric P-S bağı gerilme titreşimleri;

H2a bileşiği için ¹H – NMR spektrumu : (Şekil 4.33)

CDCl₃ içinde alınan fosfor etkileşimli ¹H – NMR spektrumunda kimyasal kayma değerlerinde liganda göre biraz farklanma gözlenmiştir.

7,28 ppm'deki pik CDCl₃ 'a aittir.

7,70 ppm civarındaki pik, aromatik halkada bulunan, fosfora göre orto konumdaki protonlara (2, 2* ve 2', 2*' karbon atomlarına bağlı protonlar) aittir. Bu pik ikinin ikilisi görünümünde olup fosfor atomu tarafından (³J_{PH} ~ 13,03 Hz) ikiye, komşu proton tarafından (³J_{HH} ~ 8.62 Hz) tekrar ikiye yarılmıştır. 7,00 ppm civarındaki ikili pik fosfor içeren gruba göre meta konumundaki (3, 3* ve 3', 3*' karbon atomlarına bağlı protonlar) protonlara ait olup komşu proton tarafından (³J_{orto} ~ 7,02 Hz) ikiye yarılmıştır.

2,3 ppm civarındaki çoklu pikler fosfora bağlı alkil grubunda fosfora en yakın –CH₂ ve –CH protonlarına (6, 6' ve 7, 7' numaralı karbona bağlı protonlar) ait olup komplekste bu protonlar birbirleriyle örtüşüp üst üste gelmişlerdir. Uçtaki –CH grubuna bağlı metil protonlarıyla integral oranları karşılaştırıldığında örtüşmenin olduğu görülmektedir.

8, 8* ve 8', 8** numaralı karbon atomlarına bağlı $-\text{CH}_3$ protonlarının integrali, $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$ protonları (C-6, 6' ve C-7, 7' numaralı karbona bağlı protonlar) integralinin iki katı olduğu görülmüştür.

1 ppm civarındaki pik C-8, 8* ve C-8', 8** numaralı karbon atomlarına bağlı $-\text{CH}_3$ protonlarına ait olup komşu $-\text{CH}$ protonu (C-7, 7' numaralı karbona bağlı protonlar) tarafından 6.2 Hz'lik yarılmaya uğramış ve ikili pik halinde gözlenmiştir.

3,76 ppm'deki pik $-\text{OCH}_3$ karbonuna bağlı protonlara aittir.

H2a bileşiği için ^{13}C – NMR spektrumu : (Şekil 4.34)

CDCl_3 içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli ^{13}C – NMR spektrumunda yedi farklı C atomuna ait pik görülmektedir. 162,83 ppm'de pik aromatik halkada bulunan C-4 ve C4'e numaralı karbon atomlarına aittir.

131,21 ve 131,07 ppm'deki ikili pik fosfor tarafından yarılmış ($^2J_{\text{P,C}} \sim 14,1$ Hz) C-3,3* ve C-3',3** numaralı karbon atomlarına aittir.

128,84 ve 128,17 ppm'deki ikili pik, fosfora komşu C-1, 1' numaralı karbon atomuna ait olup fosfor tarafından ($J_{\text{P,C}} \sim 70,24$ Hz) ikiye ayrılmıştır.

114,58 ve 114,43 ppm'deki ikili pik aromatik halkada ki C-3,3* ve C-3',3** numaralı karbon ($^3J_{\text{P,C}} \sim 14,8$ Hz) atomlarına ait olup fosfor tarafından ikiye yarılmıştır.

55,92 ppm'de $-\text{OCH}_3$ (C-5 ve C-5') karbonuna ait pikler gözlenmektedir.

51,19 ve 51,80 ppm'de C-6 ve C-6' numaralı karbon atomu fosfor tarafından ($J_{\text{P,C}} \sim 40,46$ Hz) ikiye yarılmıştır.

24,96 ppm, 24,91 ppm ve 24,86 ppm civarındaki pikler molekülün uç tarafındaki $-\text{CH}_3$ karbon atomlarına (C-7 ve C7') ve $-\text{CH}$ karbon atomlarına (C-8, 8*' ve C-8', 8**') aittir. Komplekste $-\text{CH}$ karbon atomu pikleri $-\text{CH}_3$ piklerinin altında kalmışlardır.

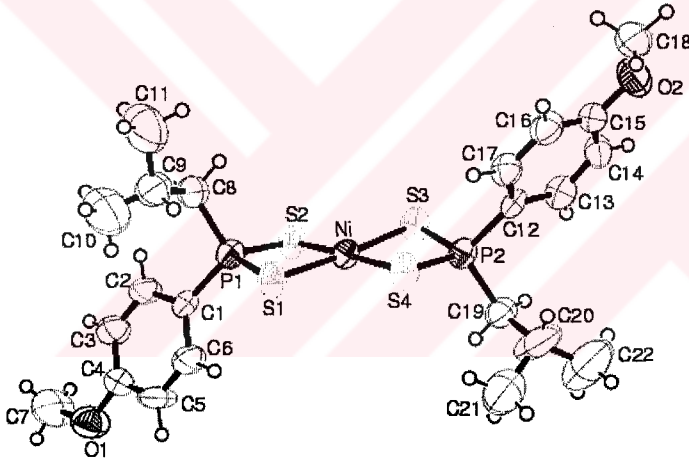
H2a bileşiği için ^{31}P – NMR spektrumu : (Şekil 4.35)

CDCl_3 içinde alınan proton etkileşimsiz ^{31}P – NMR spektrumunda 88,31 ppm'deki tekli pik bileşikte tek tip fosfor atomunun olduğunu ve ligandların pozisyonlarının birbirine eşdeğer olduğunu göstermektedir.

H2a bileşiği için X- Işını Kristalografisi

H1a bileşiğinin X – ışını ortep diyagramı Şekil 4.36 'da görölmektedir. Bileşiğin bağ uzunlukları, bağ açıları ve düzlemler arası açıları Çizelge 4.7. ve Çizelge 4.8.'de verilmiştir. S1-Ni-S2 ve S3-Ni-S4 bağ açıları $88(3)^\circ$ dür. Kare-düzlem metal kompleksleri için beklenen 90° açı değerinden çok az sapma göstermektedir. Ortep diyagramından da görüldüğü gibi kompleksimiz kare düzlemdir. Kristal ve deneysel veriler Çizelge 4.13 verilmiştir (Sayfa 176).

Şekil 4.36. Trans - bis[izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]nikel(II) kompleksinin ortep çizimi (H2a).



Çizelge 4.7. H2a kompleksine ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve atomların bükülme açıları (parantez içinde standart sapmaları verilmiştir).

Atomlar arası bağ uzunlukları (Å)		Atomlar arası bağ açıları (°)		Atomların bükülme açıları (°)	
Ni-S2	2.2(3)	S2-Ni-S1	88(3)	C8-P1-S1-Ni	-108.5(18)
Ni-S1	2.228(11)	S2-Ni-S3	91(3)	C1-P1-S1-Ni	127.3(8)
Ni-S3	2.229(12)	S1-Ni-S3	176.85(14)	S2-P1-S1-Ni	8.7(2)
Ni-S4	2.2(3)	S2-Ni-S4	177.1(4)	S2-Ni-S1-P1	-7.8(9)
P1-C8	1.767(13)	S1-Ni-S4	92(3)	S3-Ni-S1-P1	79(5)
P1-C1	1.79(16)	S3-Ni-S4	88(3)	S4-Ni-S1-P1	175.1(6)
P1-S2	2.020(4)	C8-P1-C1	109(3)	C8-P1-S2-Ni	110.6(17)
P1-S1	2.0(2)	C8-P1-S2	110.2(4)	C1-P1-S2-Ni	-129(6)
P2-C12	1.78(17)	C1-P1-S2	111.3(15)	S1-P1-S2-Ni	-8.7(10)
P2-C19	1.795(11)	C8-P1-S1	113.0(15)	S1-Ni-S2-P1	7.78(16)
P2-S4	2.011(4)	C1-P1-S1	113(8)	S3-Ni-S2-P1	-169.08(17)
P2-S3	2.0(2)	S2-P1-S1	100.2(18)	S4-Ni-S2-P1	107(3)
C1-C2	1.36(17)	P1-S1-Ni	85(3)	C12-P2-S3-Ni	-130.0(8)
C1-C6	1.415(14)	C12-P2-C19	106(2)	C19-P2-S3-Ni	111(2)
C12-C17	1.39(7)	C12-P2-S4	112.9(18)	S4-P2-S3-Ni	-9.3(3)
C12-C13	1.404(18)	C19-P2-S4	113.5(4)	S2-Ni-S3-P2	-168.9(12)
C8-C9	1.56(3)	C12-P2-S3	113(8)	S1-Ni-S3-P2	105(5)
C6-C5	1.35(13)	C19-P2-S3	111(2)	S4-Ni-S3-P2	8.2(9)
C19-C20	1.56(16)	S4-P2-S3	100.6(18)	C12-P2-S4-Ni	130(6)
C13-C14	1.35(12)	P1-S2-Ni	85.2(13)	C19-P2-S4-Ni	-110(2)
C2-C3	1.41(13)	P2-S3-Ni	85(3)	S3-P2-S4-Ni	9.3(10)
C17-C16	1.38(13)	P2-S4-Ni	85.1(13)	S2-Ni-S4-P2	76(3)
C20-C22	1.43(3)	C2-C1-C6	116.7(19)	S1-Ni-S4-P2	174.83(17)
C20-C21	1.48(2)	C2-C1-P1	122(7)	S3-Ni-S4-P2	-8.30(17)
C9-C10	1.24(9)	C6-C1-P1	121(5)	C8-P1-C1-C2	34.6(12)
C9-C11	1.48(3)	C17-C12-C13	117(4)	S2-P1-C1-C2	-87(3)
C4-C3	1.344(15)	C17-C12-P2	121(4)	S1-P1-C1-C2	161.1(13)
C4-C5	1.37(17)	C13-C12-P2	121.8(8)	C8-P1-C1-C6	-143.6(11)
C4-O1	1.37(11)	C9-C8-P1	115.2(12)	S2-P1-C1-C6	95(3)
C15-O2	1.34(12)	C5-C6-C1	121(5)	S1-P1-C1-C6	-17.1(14)
C15-C16	1.362(17)	C20-C19-P2	115(2)	C19-P2-C12-C17	-138(2)
C15-C14	1.40(7)	C14-C13-C12	120.9(11)	S4-P2-C12-C17	-13.5(11)
O2-C18	1.45(8)	C1-C2-C3	122(7)	S3-P2-C12-C17	99.9(14)
O1-C7	1.41(18)	C16-C17-C12	122(4)	C19-P2-C12-C13	46(2)
		C22-C20-C21	109.3(16)	S4-P2-C12-C13	170.8(8)
		C22-C20-C19	113(2)	S3-P2-C12-C13	-75.9(16)
		C21-C20-C19	108(6)	C1-P1-C8-C9	78(7)
		C10-C9-C11	110(3)	S2-P1-C8-C9	-160(3)
		C10-C9-C8	116(6)	S1-P1-C8-C9	-49.1(11)
		C11-C9-C8	111.1(17)	C2-C1-C6-C5	4.9(19)

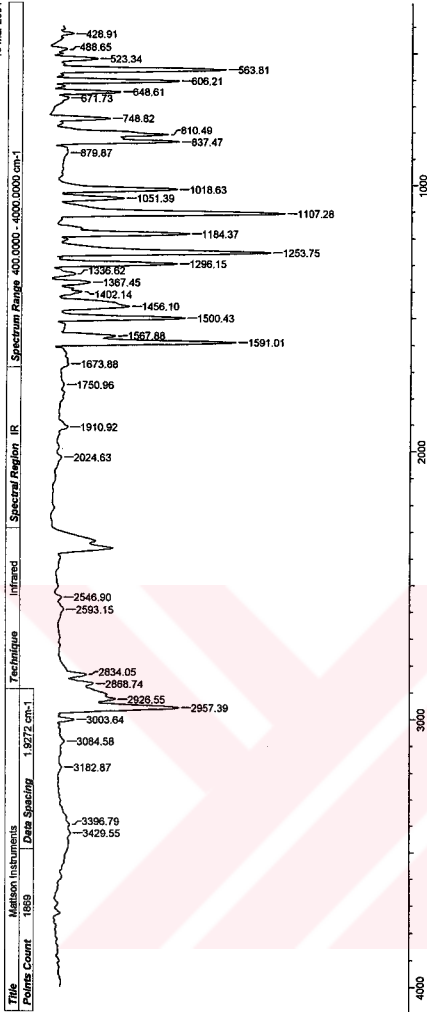
Çizelge 4.7. (devam)

Atomlar arası bağ uzunlukları (Å)	Atomlar arası bağ açıları (°)	Atomların bükülme açıları (°)
	C13-C14-C15	122(4)
	C6-C5-C4	121(7)
	C15-O2-C18	118(5)
	C4-O1-C7	118(7)
	C3-C4-C5	120.4(19)
	C3-C4-O1	123(6)
	C5-C4-O1	116(7)
	O2-C15-C16	126.2(12)
	O2-C15-C14	115(4)
	C16-C15-C14	118(4)
	C15-C16-C17	120.7(11)
	C4-C3-C2	119(5)
	P1-C1-C6-C5	-176.8(11)
	C12-P2-C19-C20	62(8)
	S4-P2-C19-C20	-63(4)
	S3-P2-C19-C20	-175.3(9)
	C17-C12-C13-C14	-0.2(15)
	P2-C12-C13-C14	175.7(8)
	C6-C1-C2-C3	-6.0(17)
	P1-C1-C2-C3	175.8(9)
	C13-C12-C17-C16	-1.6(15)
	P2-C12-C17-C16	-177.6(8)
	P2-C19-C20-C22	-144.6(19)
	P2-C19-C20-C21	95(3)
	P1-C8-C9-C10	153(4)
	O2-C15-C16-C17	179.9
	C14-C15-C16-C17	-2.5(16)
	C12-C17-C16-C15	3.0(17)
	C5-C4-C3-C2	-3.7(19)
	O1-C4-C3-C2	-179.4(11)
	C1-C2-C3-C4	5.5(19)
	C12-C13-C14-C15	0.6(16)
	O2-C15-C14-C13	178.6(10)
	C16-C15-C14-C13	0.7(16)
	C1-C6-C5-C4	-3(2)
	C3-C4-C5-C6	3(2)
	O1-C4-C5-C6	178.8(12)
	C16-C15-O2-C18	0.7(16)
	C14-C15-O2-C18	-177.0(10)
	C3-C4-O1-C7	-3.0(18)
	C5-C4-O1-C7	-178.8(13)

Çizelge 4.8. H2a kompleksine ait düzlemler arasındaki açıları (°) (parantez içinde standart sapmalar verilmiştir).

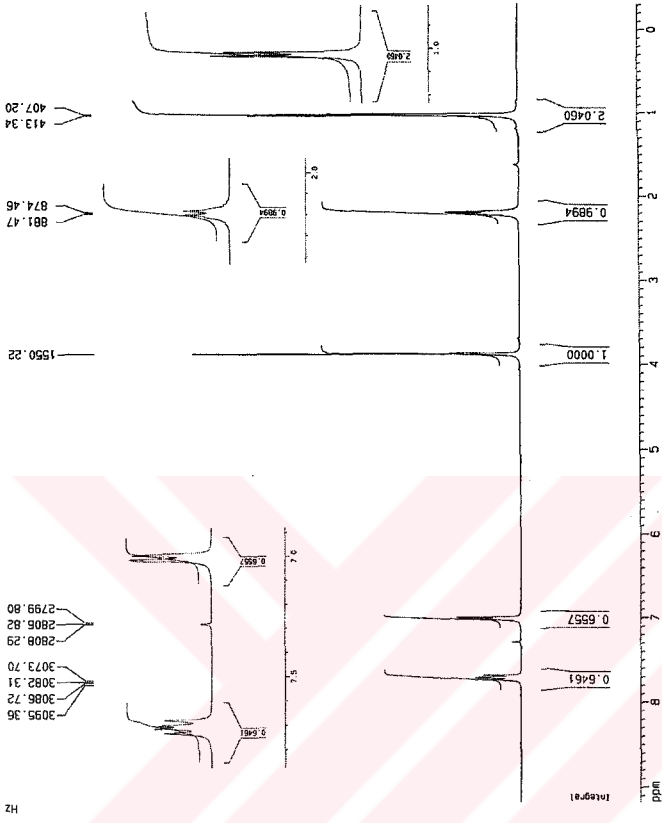
Düzlemler	Düzlemler arasındaki açıları (°)
Ni-S1-P1-S2	Ni-S3-P2-S4
Ni-S1-P1-S2	C1-C2-C3-C4-C5-C6
Ni-S1-P1-S2	C12-C13-C14-C15-C16-C17
Ni-S3-P2-S4	C1-C2-C3-C4-C5-C6
Ni-S3-P2-S4	C12-C13-C14-C15-C16-C17
C1-C2-C3-C4-C5-C6	C12-C13-C14-C15-C16-C17

19 Mar 2004

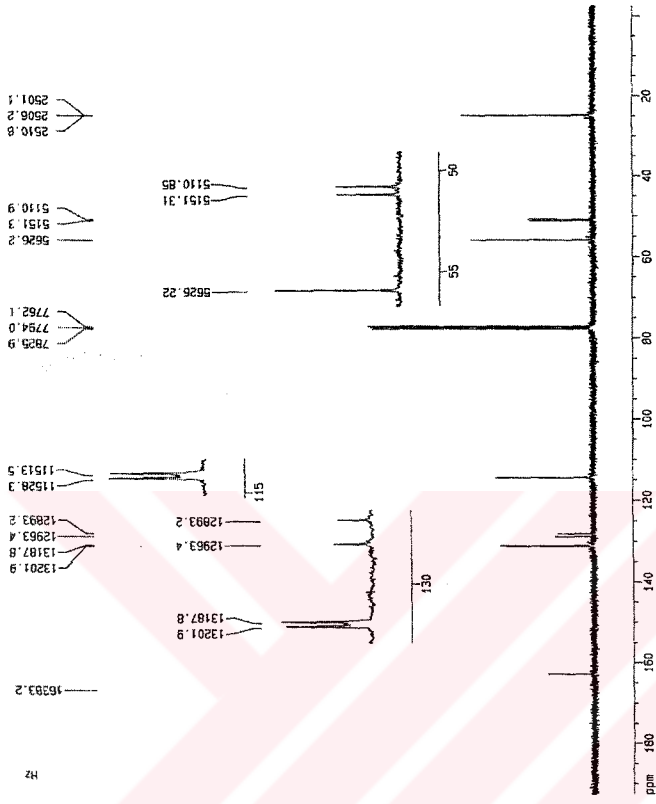


Title				Malvern Instruments				Infrared				Spectral Region IR				Spectrum Range 400.0000 - 4000.0000 cm⁻¹			
Points Count				1859				Technique				1.9272 cm⁻¹				Data Spacing			
No	cm⁻¹	%T	Intensity	No	cm⁻¹	%T	Intensity	No	cm⁻¹	%T	Intensity	No	cm⁻¹	%T	Intensity	No	cm⁻¹	%T	Intensity
1	428.91	82.458	VW	21	1456.10	77.393	M	31	2546.90	98.070	W	32	2593.15	97.077	W	33	2886.74	60.875	W
2	488.65	86.510	W	22	1500.43	61.031	M	34	2928.55	63.019	W	35	2957.39	63.019	W	36	3003.64	55.196	W
3	523.34	86.514	W	23	1567.88	67.268	S	37	3182.87	55.928	VW	38	3396.79	93.854	VW	39	3429.55	93.352	VW
4	563.81	50.411	S	24	1591.01	67.268	S	38	3429.55	93.352	VW	40	3429.55	93.352	VW				
5	606.21	63.705	M	25	1673.88	64.603	VW	39	3429.55	93.352	VW								
6	648.61	80.140	W	26	1750.96	65.624	VW	40	3429.55	93.352	VW								
7	671.73	84.764	VW	27	1810.92	64.666	VW	41	3429.55	93.352	VW								
8	748.82	82.900	W	28	2024.63	66.210	VW	42	3429.55	93.352	VW								
9	810.46	66.679	M	29	2546.90	95.993	W	43	3429.55	93.352	VW								
10	837.47	63.596	M	30	2593.15	95.438	W	44	3429.55	93.352	VW								

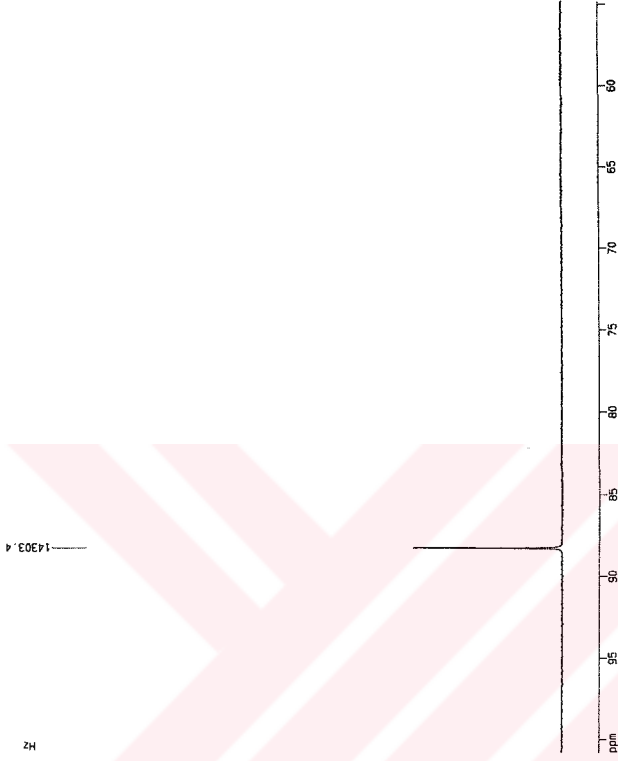
Şekil 4.32 : H2a kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.33 : H₂a kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



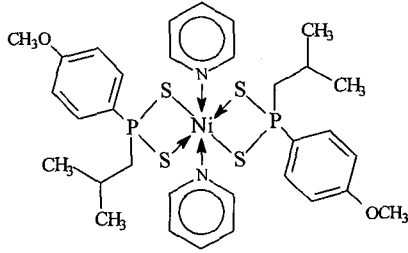
Şekil 4.34 : H2a kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 4.35 : H2a kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu

4.1.7. { Bispiridin - bis[izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]}nikel(II) (H2b)

Bileşğin muhtemel açık yapısı Şekil 4.36 'de gösterilmiştir. Daha ileride irdelenen denel veriler, bu yapıyı doğrulamaktadır.



Şekil 4.36. { Bispiridin – bis [izo-bütül (4-metoksifenil) ditiyofosfinato] } nikel (II) kompleksi (H2b).

Trans - bis[izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]nikel(II) (H2a) bileşğinin piridinle katılmasıyla { Bispiridin - bis[izo-bütül(4-metoksifenil) ditiyofosfinato]} nikel(II) (H2b) kompleksi elde edilmiştir.

H2b kompleksinin element analizi

Hesaplanan	Bulunan
% C 52,25	(52,26)
% H 5,76	(5,78)
% N 3,81	(3,86)
% S 17,44	(17,50)

H2b kompleksinin manyetik özellikleri

$$C = 0,996$$

$$l = 1,90 \text{ cm}$$

$$\begin{aligned}
R_0 &= -32 \\
R &= 86 \\
m_b &= 0,7957 \\
m_d &= 0,8404 \\
M_A &= 735.583 \text{ g/mol} \\
T &= 294 \text{ K}
\end{aligned}$$

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

$$X_g = \frac{0,996.1,9.[86-(-32)]}{10^9(0,7957 - 0,8404)} = 4,99.10^{-6}$$

$$X_M = X_g \cdot M_A = 4,99.10^{-6} \cdot 735,583 = 3,67.10^{-3}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83 \sqrt{X_M \cdot T} = 2,83 \sqrt{3,67.10^{-3} \cdot 294} = 2,93 \text{ (Deneysel sonuç)}$$

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

H2b bileşiği için FT-IR Şekili (ν (cm^{-1})) (KBr) : (Spektrum 4.37)

2951, 2922, 2868, 2837 alifatik C – H gerilme titreşimleri; 1592, 1494 aromatik C = C gerilme titreşimleri; 610 asimetrik P-S bağı gerilme titreşimi; 540 simetrik P-S bağı gerilme titreşimi

H2b bileşiği için ^1H – NMR spektrumu : (Şekil 4.38)

CDCl_3 içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli ^1H – NMR spektrumunda pikler 0-40 ppm arasına dağılmış olup bu kompleksin paramanyetik olduğuna delildir. Paramanyetik komplekslerde metal atomunda eşleşmemiş elektronlar bulunmaktadır. Tek elektronların spin hareketinden dolayı metal iyonuna yakın protonların kimyasal kayma değerleri büyümekte ve dinginleşme süresi kısalmaktadır. Bu etki piklerin

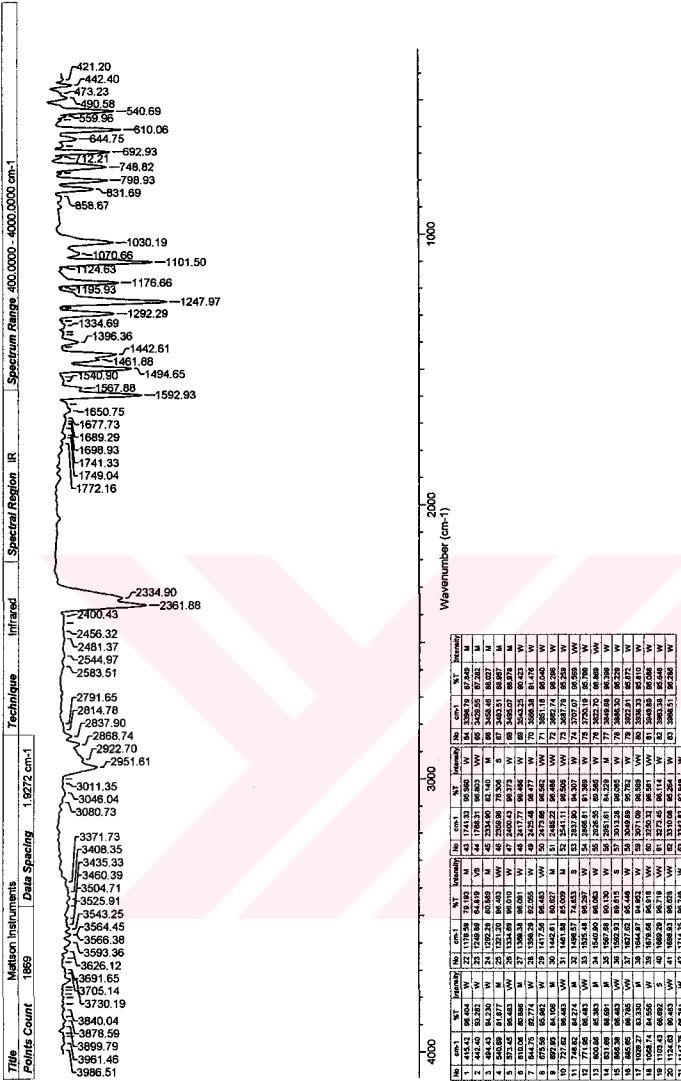
yerlerinin değişmesine ve daha geniş pikler vererek yanılmaların ortadan kaybolmasına sebep olmaktadır.

H2b bileşigi için ^{13}C – NMR spektrumu : (Şekil 4.39)

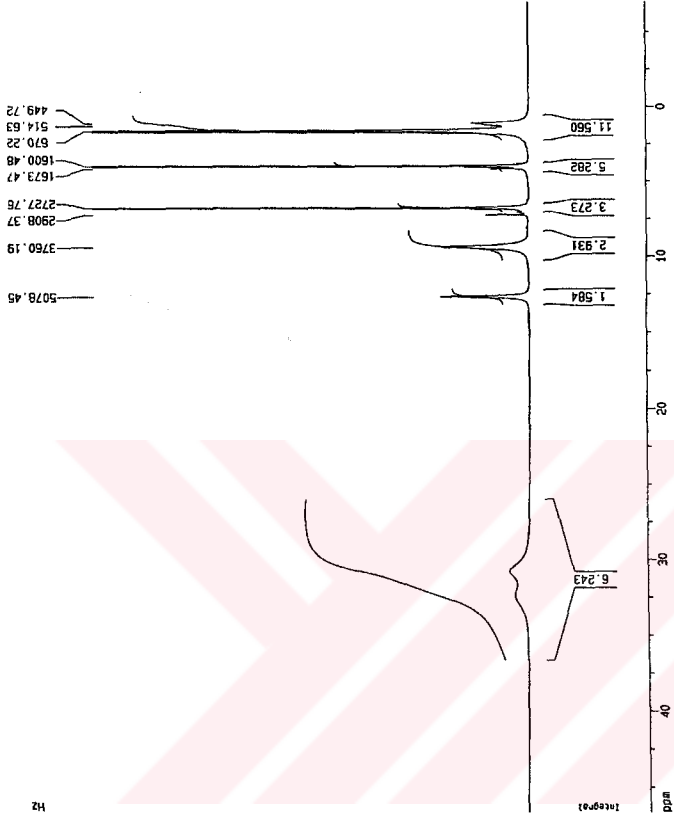
CDCl_3 içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli ^{13}C – NMR spektrumunda ^1H – NMR spektrumunda olduğu gibi hangi pikin hangi karbona ait olduğunu belirtmek, kompleksin Paramanyetik olması sebebiyle mümkün olmamıştır.

H2b bileşigi için ^{31}P – NMR spektrumu : (Şekil 4.40)

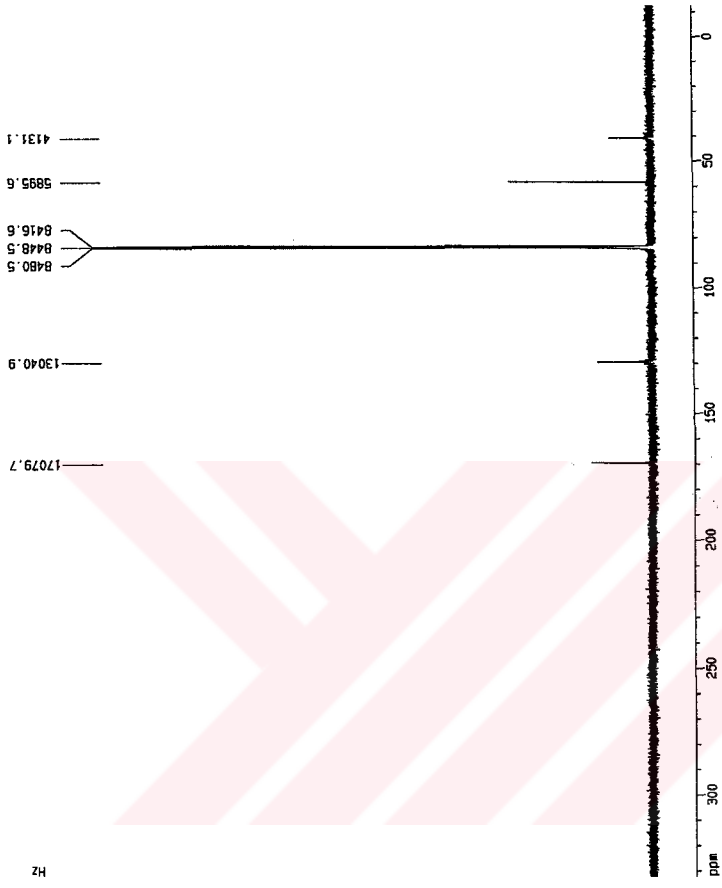
Yine DMSO-d_6 içinde alınan proton etkileşimsiz ^{31}P – NMR spektrumunda 63,07 ppm'deki tek ve yayvan pik bileşikte tek tip fosfor atomunun olduğunu göstermektedir. Paramanyetik merkezli bileşik olduğu göz önüne alındığında fosfora ait pikin yayvan çıkması normaldir. Çünkü ditiyofosfinat grubu Ni^{2+} iyonuna direk bağlıdır ve Ni^{2+} iyonunun d orbitallerinde eşleşmemiş elektronlar vardır. Elektronların manyetik alandaki spin hareketlerinden dolayı ^{31}P çekirdeğinin hızlı dinginleşmesi piklerin yerlerinin değişmesine ve yayvan çıkmasına neden olur. Bu etkiden dolayı fosfora ait pik yayvan çıkmıştır.



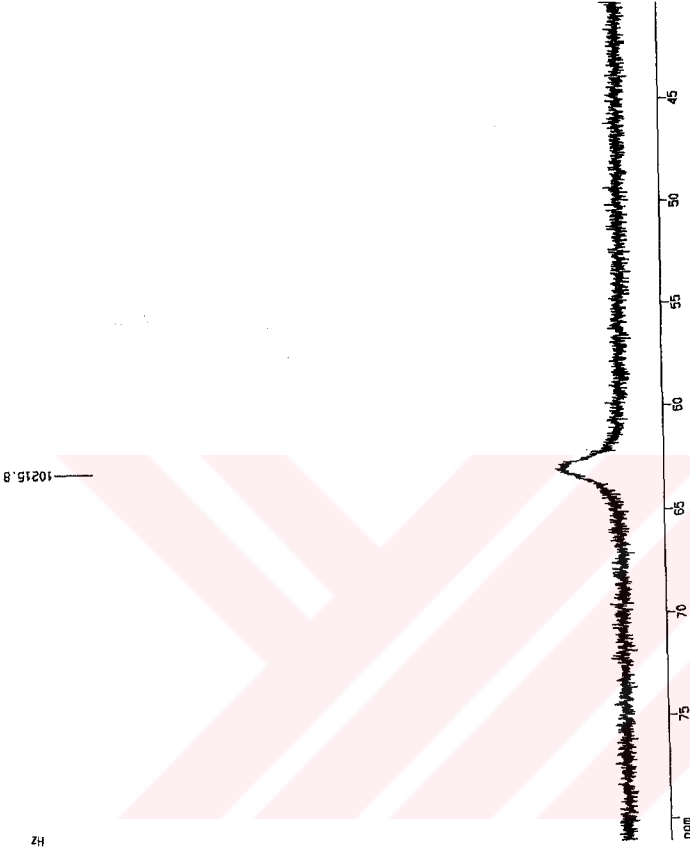
Şekil 4.37. H2b kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.38. H2b kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



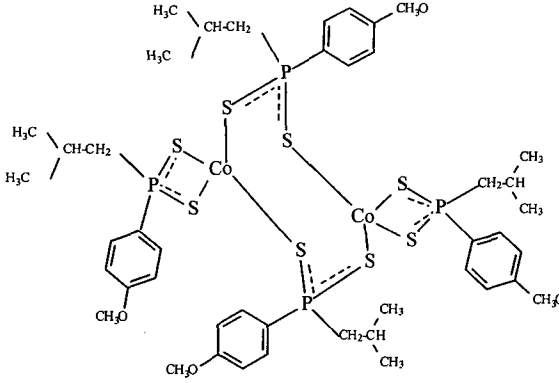
Şekil 4.39. H2b kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 4.40. H2b kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu

4.1.8. Bis[izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]kobalt(II) (H2c)

Bileşiğin muhtemel açık yapısı aşağıda Şekil 4.41 'de verilmiştir. Daha ileride irdelenen denel veriler, bu yapıyı doğrulamaktadır.



Şekil 4.41. Bis[izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]kobalt(II) kompleksi (H2c).

Amonyum 4-metoksifenil(izo-bütül)ditiyofosfinat (H2) bileşiği etil alkol ortamında $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile Bis[izo-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]kobalt(II) (H2c) kompleksi elde edildi.

H2c kompleksinin element analizi

	Hesaplanan	Bulunan
% C	45,74	(45,86)
% H	5,99	(5,43)
% S	22,21	(22,06)

H2c kompleksinin manyetik özellikleri

$$C = 0,996$$

$$l = 1,70 \text{ cm}$$

$$R_0 = -32$$

$$R = 645$$

$$m_b = 0,7981$$

$$m_d = 0,8873$$

$$M_A = 577,614 \text{ g/mol}$$

$$T = 294 \text{ K}$$

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

$$X_g = \frac{0,996.1,7.[645-(-32)]}{10^9(0,8873 - 0,7981)} = 1,285.10^{-5}$$

$$X_M = X_g \cdot M_A = 1,285.10^{-5}.577,614 = 7,423.10^{-3}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83 \sqrt{X_M \cdot T} = 2,83 \sqrt{7,423.10^{-3}.294} = 4,18 \text{ (Deneysel sonuç)}$$

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{3.(3+2)} = 3,87 \text{ (Üç tek elektronlu Paramanyetik yapılar için teorik sonuç)}$$

H2c kompleksi için FT-IR spektrumu (ν (cm^{-1})) (KBr) : (Şekil 4.42.)

2955, 2926, 2891, 2866, 2834 aromatik C – H gerilme titreşimleri; 1591, 1496, 1458 aromatik C = C gerilme titreşimleri; 610 asimetrik PS bağı gerilme titreşimi; 542 simetrik PS bağı gerilme titreşimi

H2c kompleksi için ^1H – NMR spektrumu : (Şekil 4.43.)

CDCl_3 içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli ^{13}C – NMR spektrumunda pikler 0-35 ppm arasına dağılmış olup bu, kompleksin paramanyetik olduğuna delildir. Paramanyetik komplekslerde metal atomunda eşleşmemiş elektronlar bulunmaktadır.

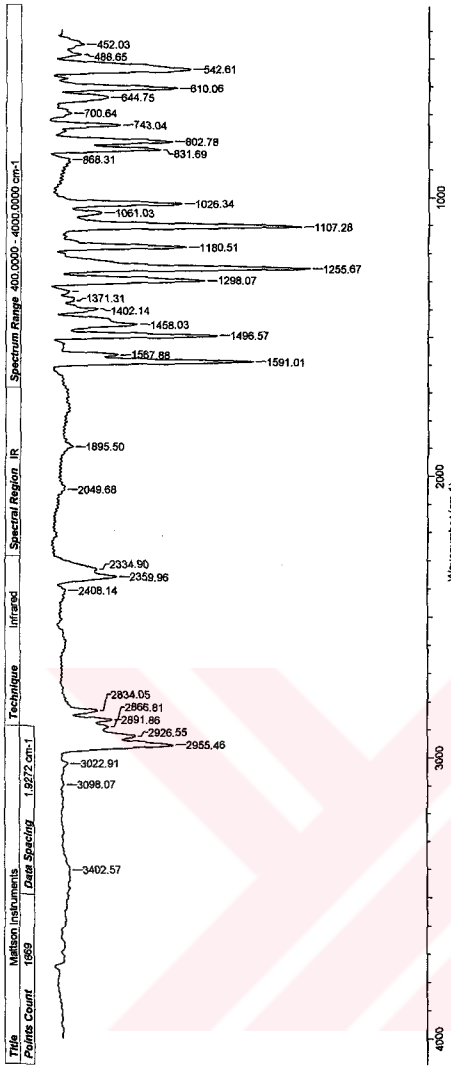
Tek elektronların spin hareketinden dolayı metal iyonuna yakın protonların kimyasal kayma değerleri daha geniş bir aralığa saçılmakta ve dinginleşme süresi kısalmaktadır. Bu etki piklerin yerlerinin değişmesine ve daha geniş pikler vererek yarılımların ortadan kaybolmasına sebep olmaktadır.

H2c kompleksi için ^{13}C – NMR spektrumu: (Şekil 4.44.)

CDCl_3 içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli ^{13}C – NMR spektrumunda hangi pikin hangi karbona ait olduğunu belirtmek, kompleksin paramanyetik olması sebebiyle mümkün olmamıştır.

H2c kompleksi için ^{31}P – NMR spektrumu : (Şekil 4.45.)

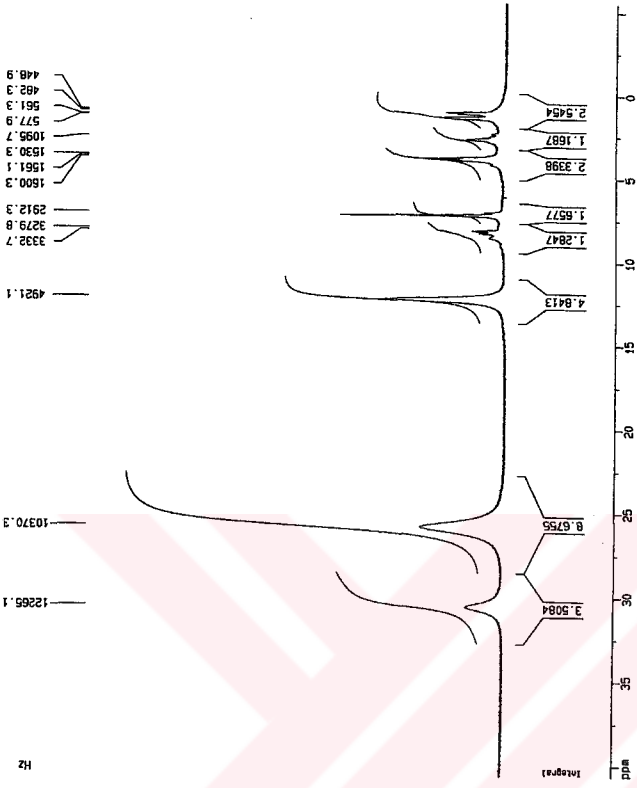
CDCl_3 içinde alınan proton etkileşimsiz ^{31}P – NMR spektrumunda (Şekil 4.45), bileşik H1c de olduğu gibi ilk bakışta şaşırtıcı bir sinyal çeşitlenmesi gözlenmektedir. Bu kompleksin CDCl_3 ortamında çözünme problemi de yoktur ve bozunmaya bağlı bir çeşitlenme düşünmemek gerekir. Diğer çekirdeklere ait NMR spektrumları da bir safsızlık olmadığını göstermektedir. Dolayısıyla bu pik çeşitlenmesi, hem paramanyetik hem de NMR-aktif olan ^{59}Co çekirdeğinden kaynaklanıyor olsa gerektir. Literatürde böyle bir probleme rastlanmamıştır. Komplekste, merkez atomu ile fosfor arasında sadece iki bağ bulunması, ^{59}Co -P izotopunda farklı d orbitallerine yerleşmiş elektronların, iki bağ ötedeki ^{31}P çekirdeği ile etkileşiminin her elektron için ayrı ve güçlü olmasına işaret gibi görünmektedir.



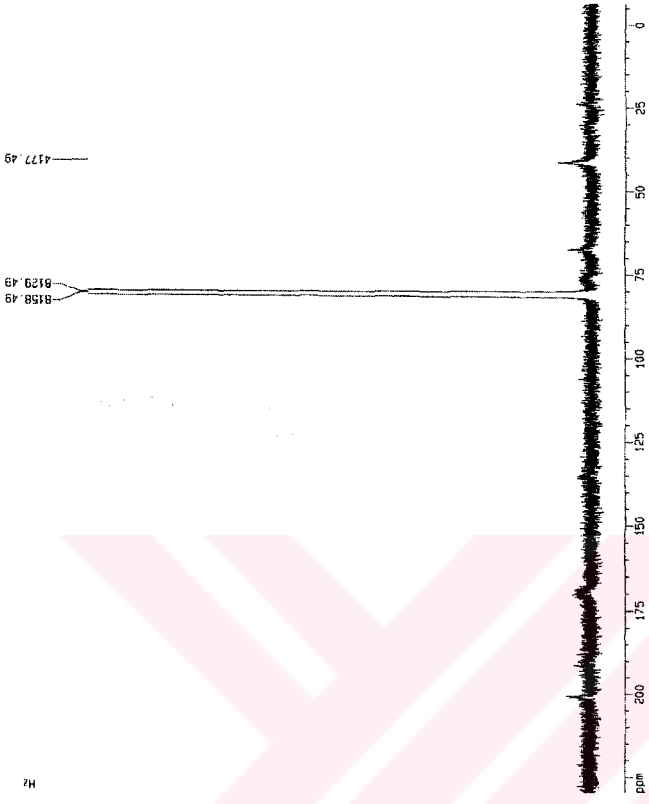
Title: Nilsson Instruments Infrared Technique: Spectral Region: IR Spectral Range: 400.0000 - 4000.0000 cm⁻¹
 Points Count: 1659 Date Spacing: 1.8272 cm⁻¹

No	cm-1	%T	Intensity	No	cm-1	%T	Intensity
1	452.03	87.554	W	25	2049.68	92.158	VW
2	488.65	86.197	W	26	2334.90	83.658	W
3	542.61	59.826	M	27	2359.98	78.507	W
4	610.06	63.238	M	28	2408.14	91.755	VW
5	844.75	81.171	W	29	2834.05	83.450	W
6	702.64	90.693	VW	30	2898.81	79.646	W
7	743.04	77.809	W	31	2891.86	90.573	W
8	802.78	64.492	M	32	2928.55	73.991	M
9	831.89	67.453	M	33	2955.46	83.857	M
10	868.31	91.123	VW	34	3022.91	91.240	VW
11	1026.34	61.944	M	35	3098.07	92.308	VW
12	1061.03	82.665	W	36	3402.57	90.777	VW

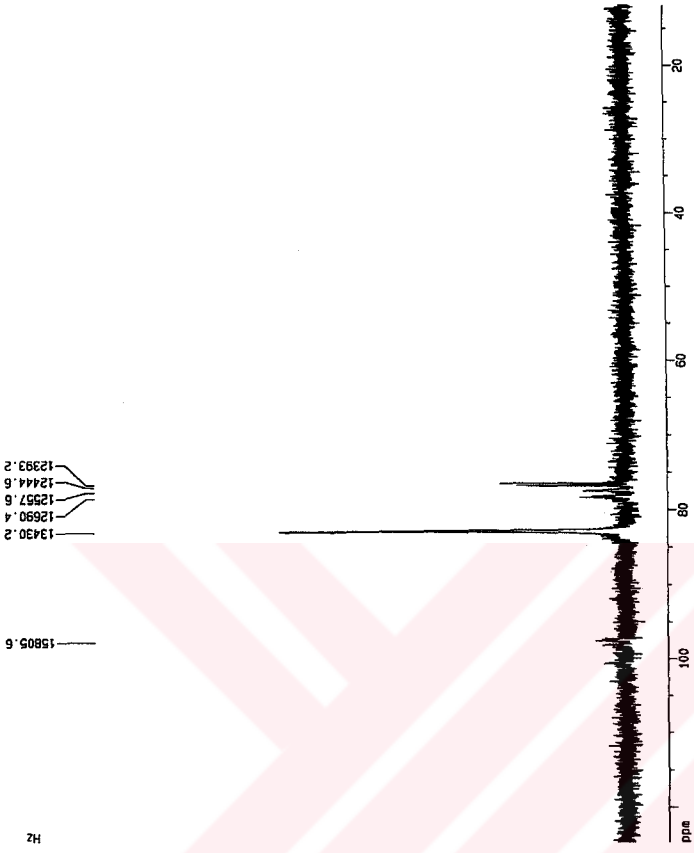
Şekil 4.42. H2c kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.43. H_2c kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



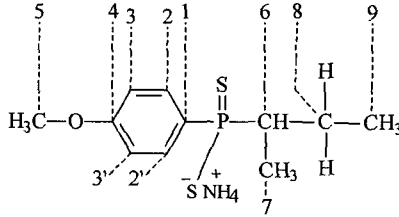
Şekil 4.44. H₂c kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.45. H2c kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu

4.1.9. Amonyum sec-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinat (H3)

Bu bileşiğin açık formülü ve karbonlar için numaralandırma sistemi Şekil 4.46. 'de verilmiştir.



Şekil 4.46. Amonyum sec-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinat bileşiği (H3).

sec-Bütilmagnezyumbromürün 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfürle (LR) vermiş olduğu katılma reaksiyonu sonucu sec-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinik asit sentezlendi. Bu asit kuru NH₃ gazı ile amonyum tuzu şeklinde izole edildi. Amonyum sec-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinat (H3) bileşiği kompleks hazırlamada çıkış maddesi olarak kullanıldığı için bu bileşiğin spektral verilerinin komplekslerle karşılaştırılması düşünülmüştür.

H3 bileşiğinin element analizi

Hesaplanan	Bulunan
% C 47,63	(47,64)
% H 7,27	(7,76)
% N 5,05	(5,10)
% S 23,12	(23,22)

H3 bileşiği için FT-IR spektrumu (ν (cm^{-1})) (KBr) : (Şekil 4.47)

3163, 3057 N-H (NH_4^+ 'den) gerilme titreşimleri; 2963, 2924, 2864, 2810 alifatik C-H gerilme titreşimleri; 1592, 1494 aromatik C = C gerilme titreşimleri; 617 asimetrik PS gerilme titreşimi, 538 simetrik PS gerilme titreşimi (Diemert ve Kuchen 1977)

H3 bileşiği için ^1H – NMR spektrumu : (Şekil 4.48)

D_2O içinde alınan fosfor etkileşimli ^1H – NMR spektrumunda 7,84 ppm civarında gözlenen pikler aromatik halkada bulunan, fosfora göre orto konumdaki protonlara (2 ve 2' karbon atomlarına bağlı protonlar) aittir. Bu pik ikinin ikilisi görünümünde olup fosfor atomu tarafından ($^3J_{\text{PH}} \sim 11,8$ Hz) ikiye, komşu proton tarafından ($^3J_{\text{HH}} \sim 8.7$ Hz) tekrar ikiye yarılmıştır. 6,90 ppm civarında ikinin ikilisi görünümündeki pikler, fosfor içeren gruba göre meta konumundaki (3 ve 3' karbon atomlarına bağlı protonlar) protonlara aittir.

4,69 ppm'deki pik D_2O 'daki H_2O 'ya aittir.

3,71 ppm civarındaki pik $-\text{OCH}_3$ karbonuna bağlı protonlara aittir ve tekli pik olarak gözlenmiştir.

1,8 ppm ve 1,6 ppm civarındaki çoklu pikler alifatik $-\text{CH}_2$ protonlarına (C-8 numaralı karbon atomuna bağlı protonlar) aittir. Bu pikler $-\text{CH}_2$ grubundaki protonların diastereotopik olması nedeniyle (bileşikteki P ve C6, kiral merkezlerdir) iki ayrı pik çokluğu şeklinde gözlenmektedir.

1 ppm civarındaki fosfora komşu $-\text{CH}$ protonlarına (6 numaralı karbona bağlı protonlar) ait olması gereken pik çokluğu $-\text{CH}_3$ protonları pikleriyle (C-7 numaralı karbon atomuna bağlı protonlarla) çakışmış olarak gözlenmiştir.

C-7 karbon atomuna bağlı protonların pikleri ikinin ikilisi olarak 0,91 ppm 'de gözlenmektedir ($^3J_{\text{PH}} \sim 14$ Hz).

0,71 ppm civarlarında C-9 karbon atomuna bağlı protonların pikleri komşu $-CH_2$ protonları tarafından farklandığı için spektrumda düzgün üçlü pik gözlenmemiştir.

H3 bileşiği için ^{13}C – NMR spektrumu : (Şekil 4.49)

D_2O içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli ^{13}C – NMR spektrumunda dokuz farklı C atomuna ait pik görülmektedir.

160,90 ppm 'de gözlenen pik aromatik C-4'e aittir.

133,02 ve 132,90 ppm 'deki pikler aromatik halkada C-2 ve C-2' numaralı karbon atomlarına ait olup fosfor tarafından ($^2J_{P,C} \sim 12,4$ Hz) ikiye yarılmıştır.

131,44 ve 130,66 ppm 'deki pikler fosfora komşu C-1 numaralı karbon atomuna ait olup fosfor tarafından ($^1J_{P,C} \sim 78,4$ Hz) ikiye yarılmıştır.

113,76 ve 113,63 ppm 'deki pikler aromatik halkada C-3 ve C-3' numaralı karbon atomlarına ait olup fosfor tarafından ($^3J_{P,C} \sim 12,9$ Hz) ikiye yarılmıştır.

55,79 ppm 'de gözlenen tek pik $-OCH_3$ (C-5 numaralı karbon atomu) karbonuna aittir.

45,97 ve 45,43 ppm 'deki pikler C-6 'ya ait olup fosfor tarafından ($J_{P,C} \sim 54,5$ Hz) ikiye yarılmıştır.

23,64 ppm 'deki tek pik C-8 'e aittir.

12,79 ppm 'deki tek pik C-9 'a aittir.

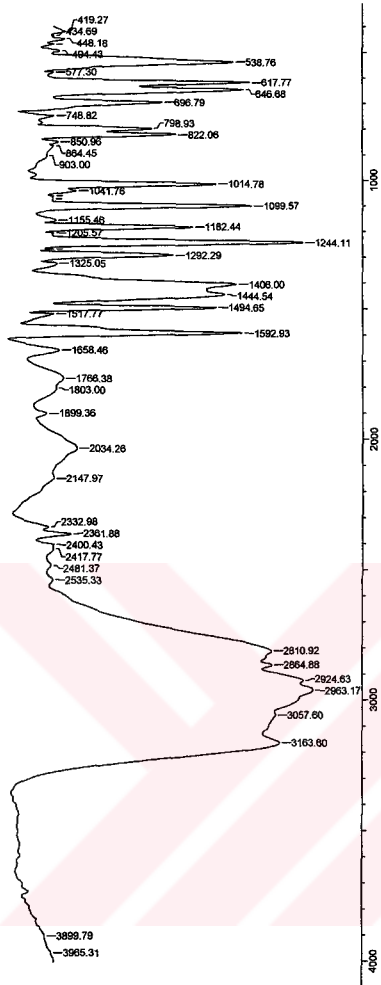
12,36 ppm ve 12,20 ppm 'deki pikler C-7 'ya ait olup fosfor tarafından ($^2J_{P,C} \sim 16,3$ Hz) ikiye yarılmıştır.

H3 bileşiği için ^{31}P – NMR spektrumu : (Şekil 4.50)

D_2O içinde alınan proton etkileşimsiz ^{31}P – NMR spektrumunda 77,99 ppm 'deki tekli pik, bileşikte tek tip fosfor atomunun olduğunu gösterir.

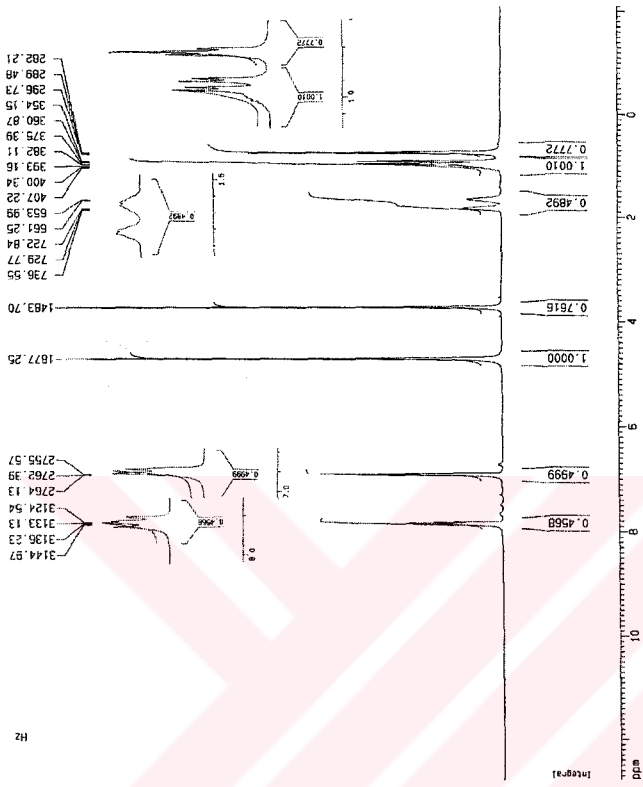
21 Mar 2004

Title: Mission Instruments
 Peltier Cooler: 1850
 Data Start/Stop: 1.19272 cm⁻¹
 Technique: Infrared
 Spectral Region: IR
 Spectrum Range: 400.0000 - 4000.0000 cm⁻¹

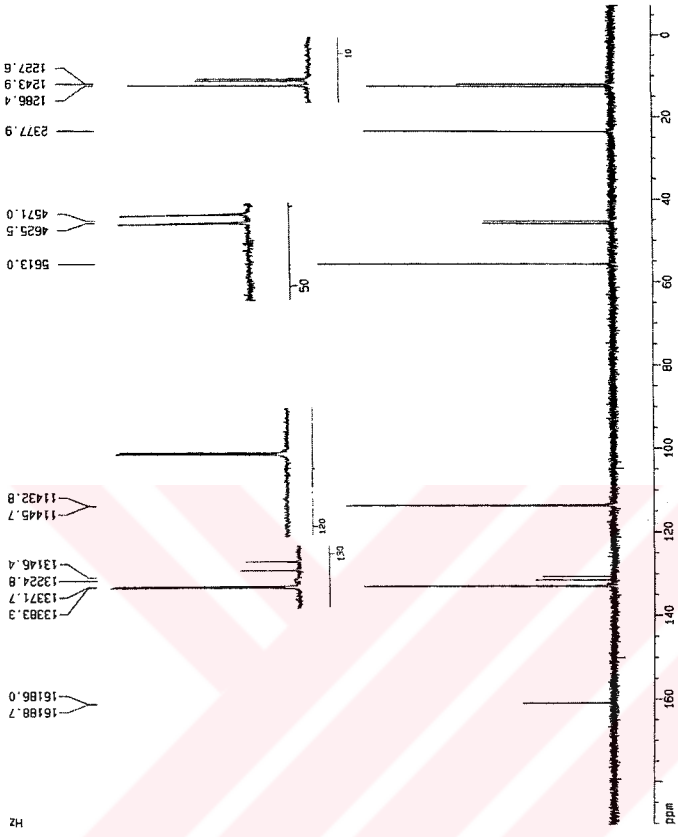


No	cm ⁻¹	%T	Intensity	No	cm ⁻¹	%T	Intensity	No	cm ⁻¹	%T	Intensity
1	4119.27	83.474	W	15	864.45	86.684	W	29	1403.00	34.063	S
2	4344.69	86.684	W	16	903.00	88.645	W	30	1444.54	37.510	S
3	448.18	83.722	W	17	1014.78	40.226	S	31	1494.65	40.060	S
4	467.45	86.684	W	18	1041.76	80.375	W	32	1517.77	86.694	W
5	494.43	84.808	W	19	1091.03	89.694	W	33	1552.93	32.894	S
6	538.78	35.008	S	20	1072.59	87.012	W	34	1658.46	86.277	W
7	577.30	86.684	W	21	1099.57	28.822	S	35	1788.38	63.978	W
8	617.77	32.113	S	22	1155.48	86.684	W	36	1803.00	65.976	W
9	648.22	86.684	W	23	1182.44	86.684	W	37	1852.93	86.684	W
10	688.28	56.684	W	24	1205.57	86.684	W	38	1944.54	86.684	W
11	748.82	86.684	W	25	1244.11	14.768	VS	39	2147.87	86.684	W
12	798.93	58.713	M	26	1269.18	86.684	W	40	2332.98	86.249	W
13	822.06	51.607	M	27	1322.29	52.572	M	41	2361.89	61.831	W
14	850.98	85.373	W	28	1325.05	85.918	W	42	2400.43	86.694	W

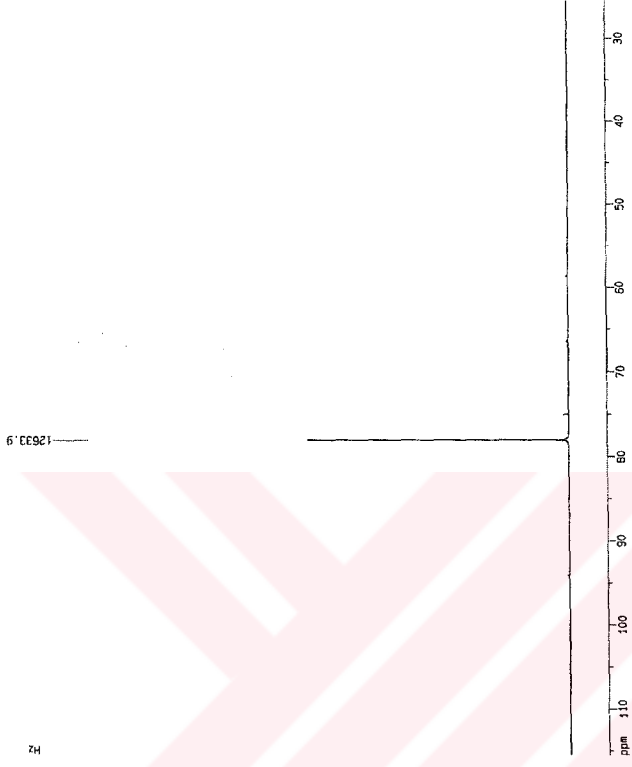
Şekil 4.47. H3 bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 4.48. H3 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



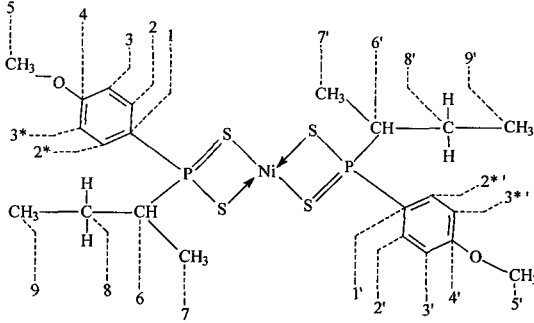
Şekil 4.49. H3 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.50. H3 bileşinin ^{31}P -NMR spektrumu

4.1.10. *trans* - Bis[sec-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]nikel(II) (H3a)

Bu bileşiğin açık formülü ve karbonlar için numaralandırma sistemi Şekil 4.52 'de verilmiştir.



Şekil 4.51. *trans*-Bis[sec-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]nikel(II) kompleksi (H3a).

H3 bileşiğinin etil alkollü ortamda $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile *trans* - Bis[sec-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]nikel(II) (H3a) kompleksi elde edildi.

H3a kompleksinin element Analizi

	Hesaplanan	Bulunan
% C	45,76	(45,30)
% H	5,59	(4,71)
% S	22,21	(21,64)

H3a kompleksinin manyetik özellikleri

C = 0,996
l = 1,68 cm
 $R_0 = -32$

$$R = -46$$

$$m_b = 0,7254 \text{ g}$$

$$m_d = 0,8009 \text{ g}$$

$$M_A = 577,393 \text{ g/mol}$$

$$T = 294 \text{ K}$$

R = -46 olduğu için kompleksin diyamağnetik olduğu söylenebilir.

H3a kompleksi için FT-IR spektrumu (ν (cm^{-1})) (KBr) : (Şekil 4.52)

2965, 2922, 2874, 2839 alifatik C – H gerilmesi, 1591, 1498 aromatik C = C gerilmesi, 646 asimetrik P-S bağı gerilmesi, 554 simetrik P-S bağı gerilmesi

H3a kompleksi için ^1H – NMR spektrumu : (Şekil 4.53)

CDCl_3 içinde alınan fosfor etkileşimli ^1H – NMR spektrumunda 7,84 ppm civarında gözlenen pikler aromatik halkada bulunan, fosfora göre orto konumdaki protonlara (2, 2* ve 2', 2*' karbon atomlarına bağlı protonlar) aittir. Bu pik ikinin ikilisi görünümünde olup fosfor atomu tarafından ($^3J_{\text{PH}} \sim 12,3 \text{ Hz}$) ikiye, komşu proton tarafından ($^3J_{\text{HH}} \sim 8,7 \text{ Hz}$) tekrar ikiye yarılmıştır. 6,97 ppm civarında ikili pik, fosfor içeren gruba göre meta konumundaki (3, 3' ve 3', 3*' karbon atomlarına bağlı protonlar) protonlara aittir ($^3J_{\text{HH}} \sim 7,1 \text{ Hz}$).

7,28 ppm'deki pik CDCl_3 'a aittir.

3,76 ppm civarındaki pik $-\text{OCH}_3$ karbonuna bağlı protonlara aittir ve tekli pik olarak gözlenmiştir.

1,9 ppm civarındaki çoklu pikler alifatik $-\text{CH}_2$ protonlarına (C-8 ve C-8' numaralı karbon atomuna bağlı protonlar) aittir. Ligandda ayrı ayrı gözlenen $-\text{CH}_2$ grubundaki diastereotopik protonlara ait bu pikler, kompleks spektrumunda üst üste çakışmıştır. Komplekste bu gruba ait protonların farklanmadığı gözlenmiştir.

1,27 ppm civarındaki pik fosfora komşu –CH protonlarına (C-6, C-6' numaralı karbona bağlı protonlar) ait olması gereken pik çok çokluğu ligandan spektrumundan farklı olarak komplekste biraz daha ayrılmış olarak –CH₃ protonları piklerinin (C-7, C-7' numaralı karbon atomuna bağlı protonlarla) yanında gözlenmiştir.

C-7, C-7' karbon atomuna bağlı C-H protonlarının pikleri ikinin ikilisi olarak 1,15 ppm civarında gözlenmektedir. Bu protonlar komşu –CH protonları tarafından ($J_{HH} \sim 7$ Hz) ikiye fosfor atomu tarafından (${}^3J_{PH} \sim 21,8$ Hz) da tekrar ikiye yarılmış olduğu görülmektedir.

0,95 ppm civarlarında C-9, C-9' karbon atomuna bağlı –CH₃ protonlarının pikleri komşu –CH₂ protonları tarafından farklı olduğu için spektrumda düzgün üçlü pik gözlenememiştir.

H3a kompleksi için ¹³C – NMR spektrumu : (Şekil 4.54)

CDCl₃'a içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli ¹³C – NMR spektrumunda dokuz farklı C atomuna ait pik görülmektedir.

162,74 ppm 'de gözlenen pik aromatik C-4, C-4' numaralı karbon atomlarına aittir.

131,5 ppm civarındaki pikler aromatik halkada C-2, C-2* ve C-2', C-2*' numaralı karbon atomlarına aittir.

126,70 ve 126,03 ppm 'deki pikler fosfora komşu C-1, C-1' numaralı karbon atomuna ait olup fosfor tarafından (${}^1J_{PC} \sim 67,0$ Hz) ikiye yarılmıştır.

114,2 ppm civarındaki pikler aromatik halkada C-3, C-3* ve C-3', C-3*' numaralı karbon atomlarına aittir.

55,92 ppm 'de gözlenen tek pik –OCH₃ (C-5, C-5' numaralı karbon atomu) karbonuna aittir.

45,36 ve 44,96 ppm 'deki pikler C-6, C-6' numaralı karbon atomuna ait olup fosfor tarafından ($J_{PC} \sim 41,0$ Hz) ikiye yarılmıştır.

22,01 ppm 'deki tek pik C-8, C-8' numaralı karbon atomuna aittir.

12,5 ppm civarındaki pikler C-7 , C-7' numaralı karbon atomuna aittir.

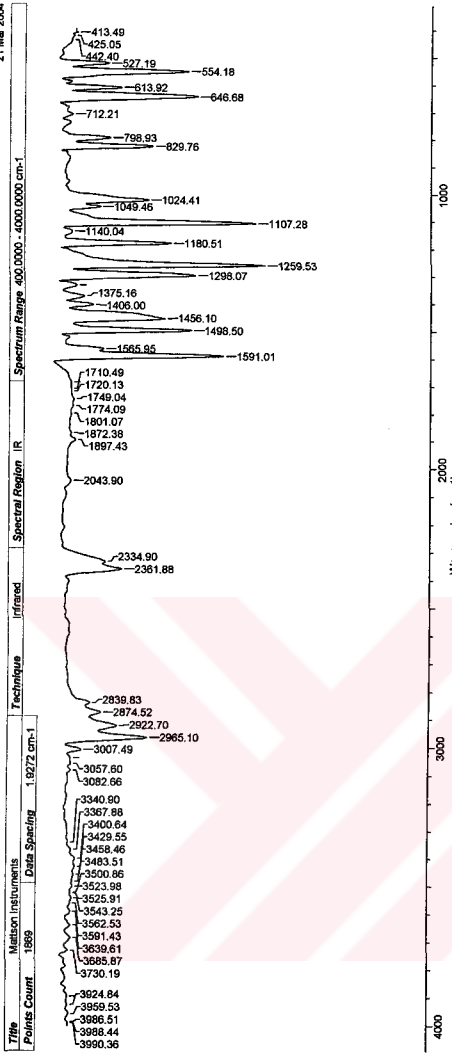
11,44 ppm civarındaki tek pik C-9, C-9' numaralı karbon atomuna aittir.

H3a kompleksi için ^{31}P – NMR spektrumu : (Şekil 4.55)

CDCl_3 içinde alınan proton etkileşimsiz ^{31}P – NMR spektrumunda 99,42 ppm'deki tekli pik bileşikte tek tip fosfor atomunun olduğunu ve ligandların pozisyonlarının birbirine eşdeğer olduğunu göstermektedir.

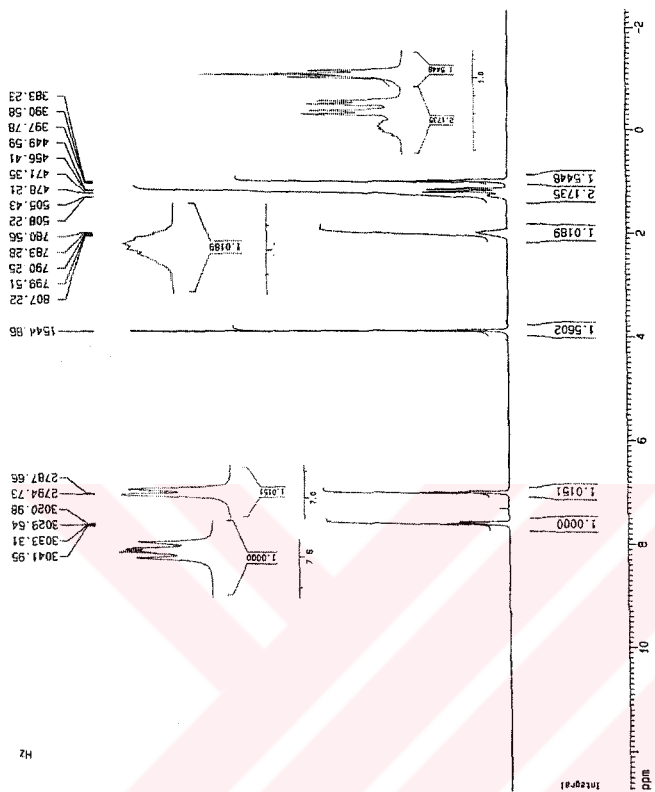


21 Mar 2004

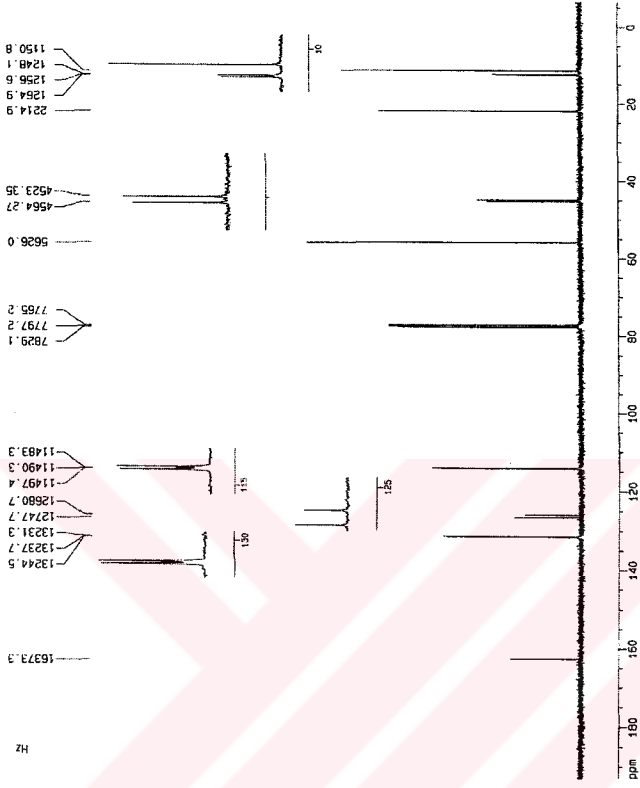


No	Wavenumber (cm-1)	Intensity	Assignment											
1	413.49	W	17	1208.07	62.136	S	33	2543.30	85.760	W	48	3403.51	84.979	W
2	425.05	W	18	1244.69	84.427	W	34	2554.08	85.527	W	49	3500.98	84.718	W
3	452.40	W	19	1272.00	84.794	W	35	2600.00	86.194	W	50	3520.98	85.118	W
4	527.19	W	20	1400.00	82.897	W	36	2688.83	87.795	W	51	3520.98	85.118	W
5	554.18	W	21	1465.10	79.490	W	37	2974.52	87.294	W	52	3543.25	84.722	W
6	613.92	W	22	1505.90	77.934	W	38	2992.70	82.877	W	53	3562.53	85.145	W
7	646.68	W	23	1565.85	74.246	W	39	3007.49	82.900	W	54	3591.43	84.979	W
8	712.21	W	24	1591.01	74.243	S	40	3007.49	82.900	W	55	3639.61	84.979	W
9	798.93	W	25	1607.27	80.771	W	41	3008.33	85.415	W	56	3685.67	84.872	W
10	829.76	W	26	1667.37	80.771	W	42	3008.33	85.415	W	57	3730.19	84.872	W
11	1049.46	W	27	1720.13	85.724	W	43	3082.66	86.230	W	58	3924.84	85.773	W
12	1024.41	W	28	1749.04	80.009	W	44	3246.90	85.624	W	59	3959.53	85.773	W
13	1140.04	W	29	1774.09	80.009	W	45	3340.90	86.230	W	60	3986.51	86.670	W
14	1180.51	W	30	1801.07	85.760	W	46	3440.84	83.888	W	61	3988.44	86.670	W
15	1107.28	W	31	1872.38	85.746	W	47	3452.55	85.854	W	62	3990.36	86.670	W
			32	1897.43	84.972	W	48	3458.46	84.296	W				

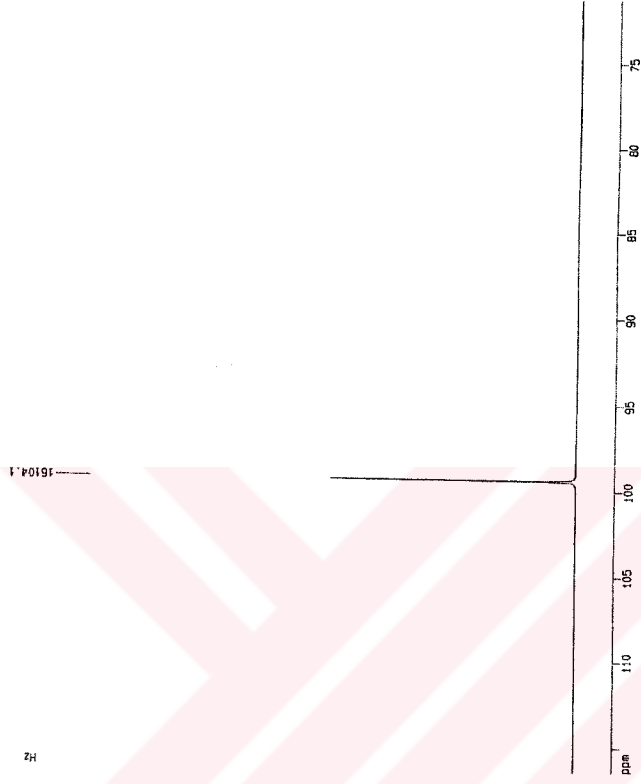
Şekil 4.52. H3a kompleksinin IR spektrumu



Sekil 4.53. H3a kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



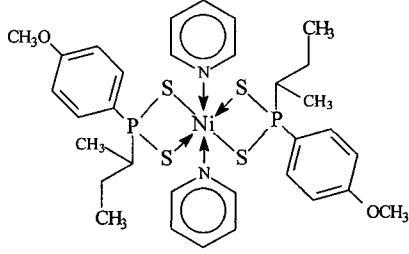
Şekil 4.54. H3a kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.55. H3a kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu

4.1.11. { Bispiridin - bis[sec-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]}nikel(II) (H3b)

Bileşğin muhtemel açık yapısı aşağıda Şekil 4.56 'de verilmiştir. Daha ileride irdelenen denel veriler, bu yapıyı doğrulamaktadır.



Şekil 4.56. {Bispiridin-bis[sec-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]}nikel(II) kompleksi (H3b).

Trans - bis[sec-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]nikel(II) (H3a) bileşğine piridin'in katılmasıyla { Bispiridin - bis[sec-bütül(4-metoksifenil) ditiyofosfinato]} nikel(II) (H3b) kompleksi elde edilmiştir.

H3b kompleksinin element analizi

Hesaplanan	Bulunan
% C 52,25	(52,23)
% H 5,76	(6,48)
% N 3,81	(3,79)
% S 17,44	(17,60)

H3b kompleksinin manyetik özellikleri

$$C = 0,996$$

$$l = 1,90 \text{ cm}$$

$$R_0 = -32$$

$$R = 86$$

$$m_b = 0,7957$$

$$m_d = 0,8404$$

$$M_A = 735,583 \text{ g/mol}$$

$$T = 294 \text{ K}$$

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

$$X_g = \frac{0,996.1,9.[86-(-32)]}{10^9(0,7957 - 0,8404)} = 4,99.10^{-6}$$

$$X_M = X_g \cdot M_A = 4,99.10^{-6} \cdot 735,583 = 3,67.10^{-3}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83\sqrt{X_M \cdot T} = 2,83\sqrt{3,67.10^{-3} \cdot 294} = 2,93 \text{ (Deneysel sonuç)}$$

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

H3b kompleksi için FT-IR spektrumu ($\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$) (KBr) : (Şekil 4.57.)

2961, 2926, 2868, 2835 alifatik C – H gerilme titreşimleri; 1594, 1498 aromatik C = C gerilme titreşimleri; 648 asimetrik P-S bağı gerilme titreşimi; 544 simetrik P-S bağı gerilme titreşimi;

H3b kompleksi için ^1H – NMR spektrumu : (Şekil 4.58.)

CDCl_3 içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli ^1H – NMR spektrumunda pikler 0-35 ppm arasına dağılmış olup bu, kompleksin paramanyetik olduğuna delildir.

Paramanyetik komplekslerde metal atomunda eşleşmemiş elektronlar bulunmaktadır. Tek elektronların spin hareketinden dolayı metal iyonuna yakın protonların kimyasal kayma değerleri büyümekte ve dinginleşme süresi kısalmaktadır. Bu etki piklerin yerlerinin değişmesine ve daha geniş pikler vererek yarılmalara ortadan kaybolmasına sebep olmaktadır.

H3b kompleksi için ^{13}C – NMR spektrumu: (Şekil 4.59.)

CDCl_3 içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli ^{13}C – NMR spektrumunda ^1H – NMR spektrumunda olduğu gibi hangi pikin hangi karbona ait olduğunu belirtmek, kompleksin paramanyetik olması sebebiyle mümkün olmamıştır.

H3b kompleksi için ^{31}P – NMR spektrumu: (Şekil 4.60)

DMSO-d_6 içinde alınan proton etkileşimsiz ^{31}P – NMR spektrumunda 76,79 ppm 'deki tek ve yayvan pik bileşikte tek tip fosfor atomunun olduğunu göstermektedir. Paramanyetik merkezli bileşik olduğu göz önüne alındığında fosfora ait pikin yayvan çıkması normaldir. Çünkü ditiyofosfinat grubu Ni^{2+} iyonuna direk bağlıdır ve Ni^{2+} iyonunun d orbitallerinde eşleşmemiş elektronlar vardır. Elektronların manyetik alandaki spin hareketlerinden dolayı ^{31}P çekirdeğinin hızlı dinginleşmesi piklerin yerlerinin değişmesine ve yayvan çıkmasına neden olur. Bu etkiden dolayı fosfora ait pik yayvan çıkmıştır.

H3b kompleksi için X- Işını Kristalografisi

H3b bileşiğinin X – ışını ortep diyagramı Şekil 4.61 'te görülmektedir. Bileşiğin bağ uzunlukları, bağ açıları ve düzlemler arası açılar Çizelge 4.9. ve Çizelge 4.10.'da verilmiştir. H1b kompleksinde olduğu gibi burada da kare düzlem nikel kompleksiyle ile piridin arasındaki açılar 90° olması gerekirken $97.65(0,19)^\circ$ olması kompleksin oktahedralikten azda olsa saptığını gösterir. Kristal ve deneysel veriler Çizelge 4.13'de verilmiştir (Sayfa 176).

Çizelge 4.9. (devam)

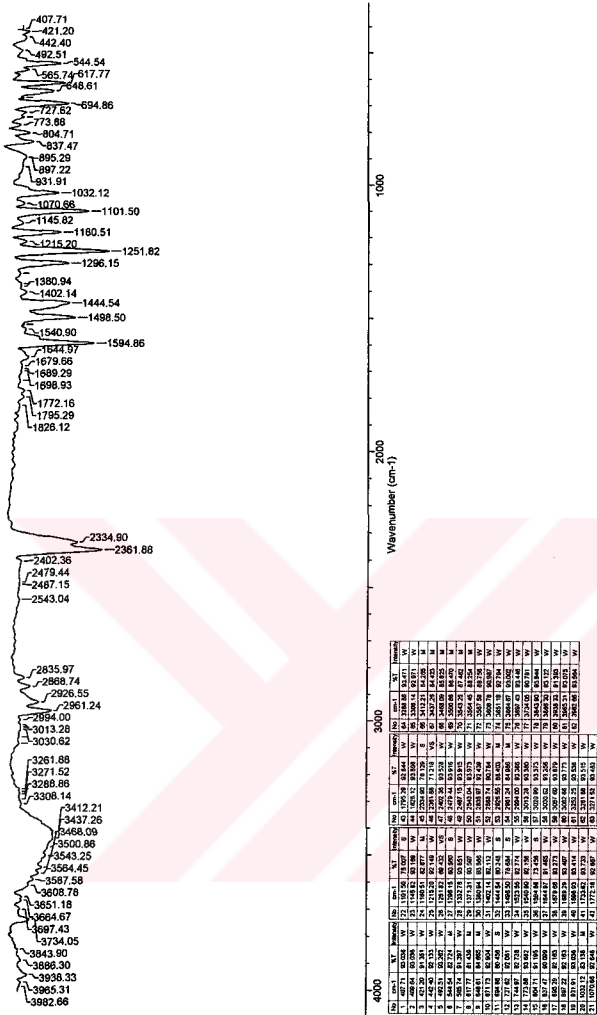
Atomlar arası bağ uzunlukları (Å)		Atomlar arası bağ açıları (°)		Atomların burulma açıları (°)	
C4-O1	1.368(6)	C8-P1-S1	109.6(2)	S2-Ni-N1-C16	126.0(4)
C4-C5	1.376(7)	C1-P1-S2	110.77(18)	S1-Ni-N1-C16	44.4(4)
C4-C3	1.384(7)	C8-P1-S2	110.9(2)	N1-Ni-N1-C12	132(100)
C16-C15	1.376(7)	S1-P1-S2	110.03(9)	S2-Ni-N1-C12	-58.8(4)
C2-C3	1.372(7)	P1-S2-Ni	82.49(6)	S2-Ni-N1-C12	121.2(4)
C8-C9B	1.451(19)	P1-S1-Ni	82.30(6)	S1-Ni-N1-C12	39.6(4)
C8-C10	1.499(8)	C16-N1-C12	116.4(5)	C8-P1-C1-C6	-107.7(5)
C8-C9A	1.553(8)	C16-N1-Ni	122.4(4)	S1-P1-C1-C6	134.2(4)
C10-C11	1.533(8)	C12-N1-Ni	121.0(4)	S2-P1-C1-C6	12.5(5)
C6-C5	1.378(6)	C6-C1-C2	117.0(5)	C8-P1-C1-C2	72.4(5)
C15-C14	1.369(8)	C6-C1-P1	123.0(4)	S1-P1-C1-C2	-45.8(4)
C12-C13	1.369(7)	C2-C1-P1	120.0(4)	S2-P1-C1-C2	-167.4(4)
C14-C13	1.357(8)	O1-C4-C5	124.4(5)	C12-N1-C16-C15	-0.2(8)
O1-C7	1.408(6)	O1-C4-C3	115.7(5)	Ni-N1-C16-C15	175.2(4)
		C5-C4-C3	119.9(5)	C6-C1-C2-C3	0.8(8)
		N1-C16-C15	123.3(6)	P1-C1-C2-C3	-179.3(4)
		C3-C2-C1	121.5(5)	C1-P1-C8-C9B	-56.0(10)
		C9B-C8-C10	98.9(9)	S1-P1-C8-C9B	62.1(10)
		C9B-C8-C9A	109.2(9)	S2-P1-C8-C9B	-176.2(9)
		C10-C8-C9A	113.8(5)	C1-P1-C8-C10	55.1(5)
		C9B-C8-P1	114.0(7)	S1-P1-C8-C10	173.3(4)
		C10-C8-P1	111.9(4)	S2-P1-C8-C10	-65.0(5)
		C9A-C8-P1	108.9(4)	C1-P1-C8-C9A	-178.2(4)
		C8-C10-C11	113.9(6)	S1-P1-C8-C9A	-60.1(5)
		C1-C6-C5	122.6(5)	S2-P1-C8-C9A	61.6(5)
		C2-C3-C4	119.9(5)	C9B-C8-C10-C11	-55.9(9)
		C14-C15-C16	118.9(6)	C9A-C8-C10-C11	59.7(8)
		N1-C12-C13	123.5(6)	P1-C8-C10-C11	-176.3(5)
		C4-C5-C6	119.2(5)	C2-C1-C6-C5	0.3(8)
		C13-C14-C15	118.9(6)	P1-C1-C6-C5	-179.7(4)
		C14-C13-C12	119.1(6)	C1-C2-C3-C4	-1.0(8)
		C4-O1-C7	117.7(4)	O1-C4-C3-C2	-178.8(5)
				C5-C4-C3-C2	0.2(8)
				N1-C16-C15-C14	0.0(9)
				C16-N1-C12-C13	-0.3(8)
				Ni-N1-C12-C13	-175.8(4)
				O1-C4-C5-C6	179.7(5)
				C3-C4-C5-C6	0.8(8)
				C1-C6-C5-C4	-1.1(8)
				C16-C15-C14-C13	0.7(10)
				C15-C14-C13-C12	-1.1(10)
				N1-C12-C13-C14	1.0(9)
				C5-C4-O1-C7	-5.3(8)
				C3-C4-O1-C7	173.6(5)

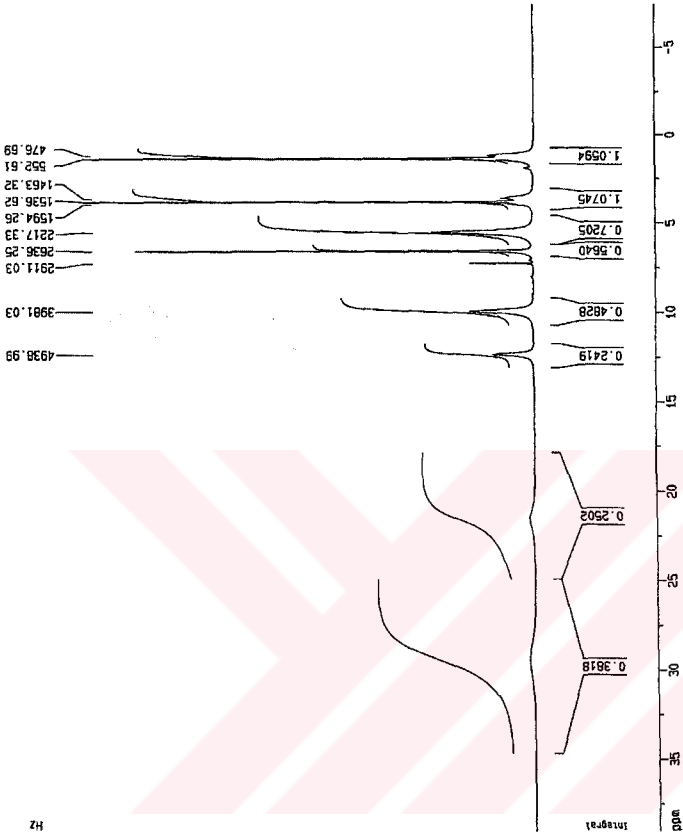
Çizelge 4.10. H3b kompleksine ait düzlemler arasındaki açıları (°) (parantez içinde standart sapmalar verilmiştir).

Düzlemler		Düzlemler arasındaki açılar (°)
Ni-S1-P1-S2	C1-C2-C3-C4-C5-C6	108.76(0.12)
Ni-S1-P1-S2	N1-C12-C13-C14-C15-C16	97.65(0.14)
C1-C2-C3-C4-C5-C6	N1-C12-C13-C14-C15-C16	164.58(0.19)

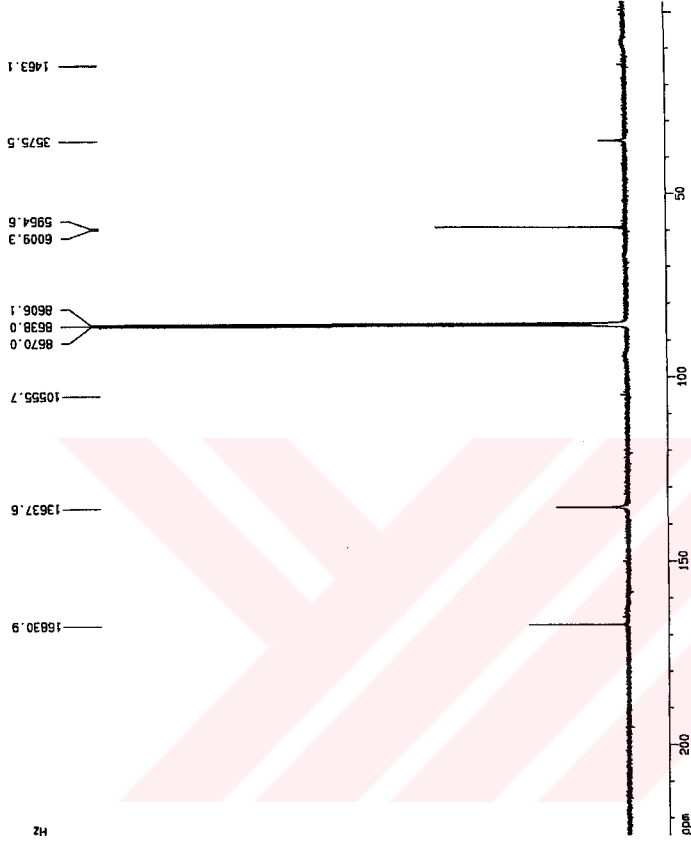
21 Mar 2004

Title: Malison Instruments Data Spectra 1.9272 cm⁻¹ Technique: Infrared Spectrum Range: 400.0000 - 4000.0000 cm⁻¹ Palms Court 1869 Spectral Region: IR

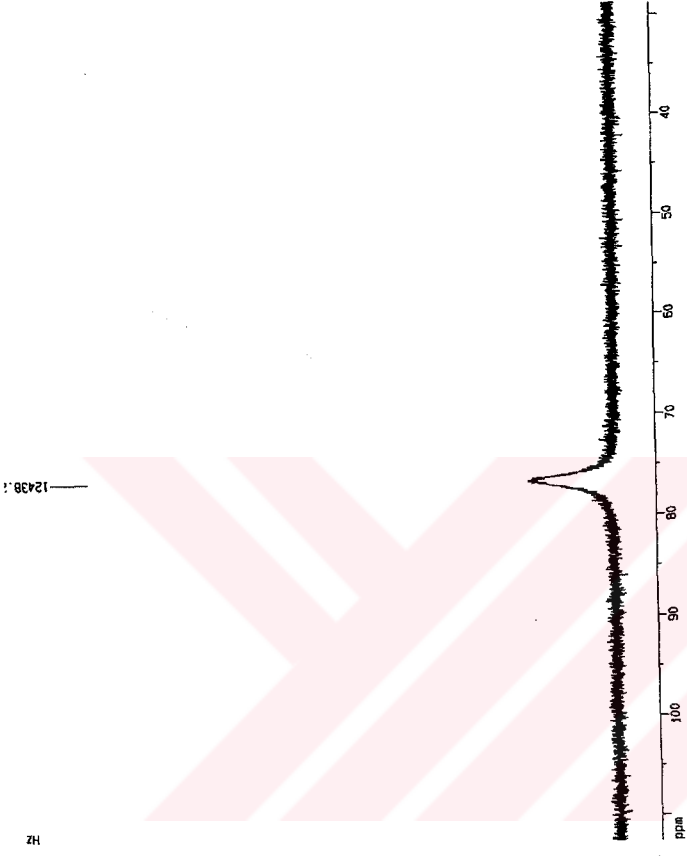




Şekil 4.58. H3b kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



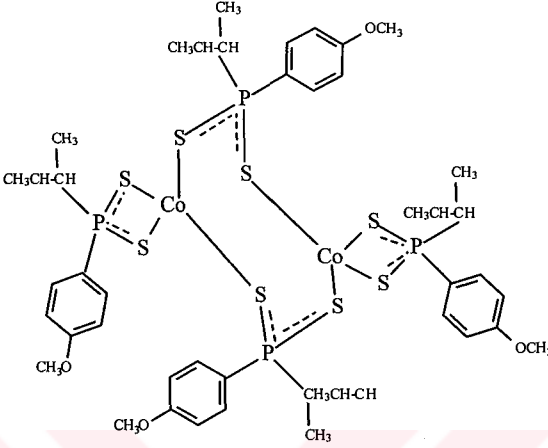
Şekil 4.59. H3b kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.60. H3b kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu

4.1.12. Bis[sec-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]kobalt(II) (H3c)

Bileşğin muhtemel açık yapısı aşağıda Şekil 4.61 verilmiştir. Daha ileride irdelenen denel veriler, bu yapıyı doğrulamaktadır.



Şekil 4.61. Bis[sec-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]kobalt(II) kompleksi (H3c).

Amonyum 4-metoksifenil(sec-bütül)ditiyofosfinat (H3) bileşiği etil alkol ortamında $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile bis[sec-bütül(4-metoksifenil)ditiyofosfinato]kobalt(II) (H3c) kompleksi elde edildi.

H3c kompleksinin element analizi

Hesaplanan	Bulunan
% C 45,74	(45,86)
% H 5,99	(5,43)
% S 22,21	(22,06)

H3c kompleksinin manyetik özellikleri

$$C = 0,996$$

$$l = 1,70 \text{ cm}$$

$$R_0 = -31$$

$$R = 670$$

$$m_b = 0,7981$$

$$m_d = 0,9072$$

$$M_A = 577,614 \text{ g/mol}$$

$$T = 294 \text{ K}$$

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

$$X_g = \frac{0,996.1,7.[670-(-31)]}{10^9(0,9072 - 0,7981)} = 1,09.10^{-5}$$

$$X_M = X_g \cdot M_A = 1,09.10^{-5} \cdot 577,614 = 6,284.10^{-3}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83\sqrt{X_M \cdot T} = 2,83\sqrt{6,284.10^{-3} \cdot 294} = 3,85 \text{ (Deneysel sonuç)}$$

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{3 \cdot (3+2)} = 3,87 \text{ (Üç tek elektronlu paramağnetik yapılar için teorik sonuç)}$$

H3c kompleksi için FT-IR spektrumu (ν (cm^{-1})) (KBr) : (Şekil 4.62.)

Komplekste liganda ait –NH piklerinin kaybolduğu görülmektedir. 2963, 2926, 2868, 2834 aromatik C – H gerilme titreşimleri; 1591, 1496, 1456 aromatik C = C gerilme titreşimleri; 611 asimetrik PS bağı gerilme titreşimi, 538 simetrik PS bağı gerilme titreşimi

H3c kompleksi için ^1H – NMR spektrumu : (Şekil 4.63)

CDCl_3 içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli ^1H – NMR spektrumunda pikler 0-38 ppm arasına dağılmış olup bu, kompleksin paramanyetik olduğuna delildir. Paramanyetik komplekslerde metal atomunda eşleşmemiş elektronlar bulunmaktadır.

Tek elektronların spin hareketinden dolayı metal iyonuna yakın protonların kimyasal kayma değerleri daha geniş bir aralığa saçılmakta ve dingingleşme süresi kısalmaktadır. Bu etki piklerin yerlerinin değişmesine ve daha geniş pikler vererek yarılımların ortadan kaybolmasına sebep olmaktadır.

H3c kompleksi için ^{13}C – NMR spektrumu : (Şekil 4.64)

CDCl_3 içinde alınan proton etkileşimsiz ve fosfor etkileşimli ^{13}C – NMR spektrumunda hangi pikin hangi karbona ait olduğunu belirtmek, kompleksin paramanyetik olması sebebiyle mümkün olmamıştır.

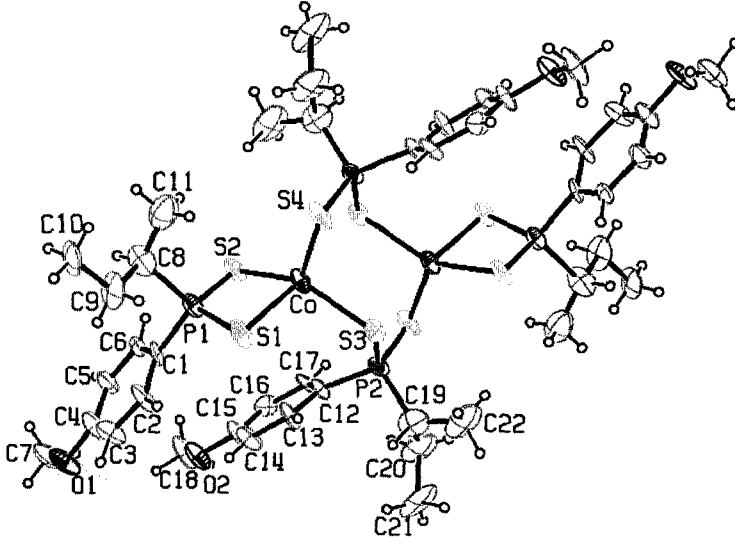
H3c kompleksi için ^{31}P – NMR spektrumu : (Şekil 4.65)

CDCl_3 içinde alınan proton etkileşimsiz ^{31}P – NMR spektrumu ile ilgili olarak, kompleks için verilen yorumları (sayfa 136) aynen yapmak mümkündür.

H3c kompleksi için X- Işını Kristalografisi

H1c bileşiğinin X – ışını ortep diyagramı Şekil 4.66 'te görülmektedir. Bileşiğin bağ uzunlukları, bağ açıları ve düzlemler arası açılar Çizelge 4.11. ve Çizelge 4.12.'de verilmiştir. Ortep diyagramından da görüldüğü gibi kompleks dimerik yapıda olup sandalye konformasyonundadır. Burada kobalt atomu kükürtle yaptığı açılar yani S-Co-S açıları tetrahedral açıdan sapma göstermektedir. Bu açılar 85,7(2)-134,1(2) arasında değişmektedir. Yapıyla ilgili kristal ve deneysel veriler Çizelge 4.13'de verilmiştir (Sayfa 176)..

Şekil 4.66. H3c kompleksi için ortep çizimi.



Çizelge 4.11. H3c kompleksine ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve atomların burulma açıları (parantez içinde standart sapmalar verilmiştir).

Atomlar arası bağ uzunlukları (Å)		Atomlar arası bağ açıları (°)		Atomların burulma açıları (°)	
Co -S2	2.316(6)	S2 -Co -S4	120.2(3)	C1-P1-S1-Co	132.0(7)
Co -S4	2.335(6)	S2 -Co -S3	134.1(2)	C8-P1-S1-Co	-112.9(10)
Co -S3	2.368(7)	S4 -Co -S3	103.0(2)	S2-P1-S1-Co	9.1(3)
Co -S1	2.463(6)	S2 -Co -S1	85.7(2)	S2-Co-S1-P1	-7.5(3)
P1 -C1	1.759(18)	S4 -Co -S1	100.3(2)	S4-Co-S1-P1	112.4(3)
P1 -C8	1.88(3)	S3 -Co -S1	102.2(2)	S3-Co-S1-P1	-141.7(3)
P1 -S1	2.001(8)	C1 -P1 -C8	102.1(10)	S2-Co-S3-P2	5.0(5)
P1 -S2	2.016(8)	C1 -P1 -S1	111.3(8)	S4-Co-S3-P2	-155.4(3)
S3 -P2	2.013(8)	C8 -P1 -S1	114.6(9)	S1-Co-S3-P2	100.9(3)
S4 -P2	2.021(8)	C1 -P1 -S2	111.6(7)	S2-Co-S4-P2	-76.6(3)
P2 -C19	1.79(3)	C8 -P1 -S2	109.2(9)	S3-Co-S4-P2	87.2(3)
P2 -C12	1.817(18)	S1 -P1 -S2	108.1(3)	S1-Co-S4-P2	-167.6(3)
P2 -S4	2.021(8)	P1 -S1 -Co	80.8(3)	Co-S3-P2-C19	-152.8(10)
O2 -C15	1.34(2)	P2 -S3 -Co	111.4(3)	Co-S3-P2-C12	-39.8(8)
O2 -C18	1.43(2)	P2 -S4 -Co	92.4(3)	Co-S3-P2-S4	83.9(4)
O1 -C4	1.37(2)	C19 -P2 -C12	104.0(13)	C1-P1-S2-Co	-132.3(8)

Çizelge 4.11. (devamı)

Atomlar arası bağ uzunlukları (Å)		Atomlar arası bağ açıları (°)		Atomların burulma açıları (°)	
O1 -C7	1.42(3)	C19 -P2 -S3	106.3(11)	C8-P1-S2-Co	115.6(9)
C1 -C2	1.36(3)	C12 -P2 -S3	112.2(7)	S1-P1-S2-Co	-9.6(4)
C1 -C6	1.43(3)	C19 -P2 -S4	113.1(9)	S4-Co-S2-P1	-92.0(3)
C15 -C16	1.39(3)	C12 -P2 -S4	110.1(7)	S3-Co-S2-P1	110.2(4)
C15 -C14	1.41(3)	S3 -P2 -S4	110.9(3)	S1-Co-S2-P1	7.4(3)
C6 -C5	1.39(3)	P1 -S2 -Co	84.3(3)	C8-P1-C1-C2	-95(2)
C16 -C17	1.40(3)	C15 -O2 -C18	120.3(17)	S1-P1-C1-C2	27(2)
C2 -C3	1.37(3)	C4 -O1 -C7	116.6(18)	S2-P1-C1-C2	148.0(17)
C12 -C13	1.37(2)	C2 -C1 -C6	116.7(17)	C8-P1-C1-C6	81.4(19)
C12 -C17	1.38(2)	C2 -C1 -P1	122.8(15)	S1-P1-C1-C6	-156.0(15)
C5 -C4	1.34(3)	C6 -C1 -P1	120.4(15)	S2-P1-C1-C6	-35.1(18)
C4 -C3	1.41(3)	O2 -C15 -C16	123(2)	C18-O2-C15-C16	1(3)
C13 -C14	1.35(2)	O2 -C15 -C14	116.8(19)	C18-O2-C15-C14	-179(2)
C8 -C11	1.43(3)	C16 -C15 -C14	120.2(19)	C2-C1-C6-C5	1(3)
C8 -C9	1.58(3)	C5 -C6 -C1	120.6(19)	P1-C1-C6-C5	-176.2(16)
C9 -C10	1.44(3)	C15 -C16 -C17	119(2)	O2-C15-C16-C17	-179(2)
C19 -C22	1.50(4)	C1 -C2 -C3	121.7(19)	C14-C15-C16-C17	0(3)
C19 -C20	1.51(4)	C13 -C12 -C17	118.8(17)	C6-C1-C2-C3	-4(3)
C20 -C21	1.50(3)	C13 -C12 -P2	119.4(15)	P1-C1-C2-C3	173.5(18)
		C17 -C12 -P2	121.6(14)	C19-P2-C12-C13	67(2)
		C4 -C5 -C6	122(2)	S3-P2-C12-C13	-47.9(19)
		C12 -C17 -C16	120.1(18)	S4-P2-C12-C13	-172.0(16)
		C5 -C4 -O1	128(2)	C19-P2-C12-C17	-108(2)
		C5 -C4 -C3	118(2)	S3-P2-C12-C17	137.1(16)
		O1 -C4 -C3	114(2)	S4-P2-C12-C17	13(2)
		C14 -C13 -C12	123(2)	C1-C6-C5-C4	0(3)
		C2 -C3 -C4	121(2)	C13-C12-C17-C16	-3(3)
		C13 -C14 -C15	118(2)	P2-C12-C17-C16	172.2(16)
		C11 -C8 -C9	115(2)	C15-C16-C17-C12	1(3)
		C11 -C8 -P1	111.1(19)	C6-C5-C4-O1	178(2)
		C9 -C8 -P1	104.8(19)	C6-C5-C4-C3	2(4)
		C10 -C9 -C8	111(2)	C7-O1-C4-C5	4(4)
		C22 -C19 -C20	112(3)	C7-O1-C4-C3	-180(2)
		C22 -C19 -P2	120(2)	C17-C12-C13-C14	3(4)
		C20 -C19 -P2	108(2)	P2-C12-C13-C14	-171.8(18)
		C21 -C20 -C19	101(2)	C1-C2-C3-C4	6(4)
		C22 -C19 -C20	112(3)	C5-C4-C3-C2	-5(4)
		C22 -C19 -P2	120(2)	O1-C4-C3-C2	179(2)
		C20 -C19 -P2	108(2)	C12-C13-C14-C15	-2(4)
		C21 -C20 -C19	101(2)	O2-C15-C14-C13	179(2)
				C16-C15-C14-C13	0(4)
				C1-P1-C8-C11	-167(2)
				S1-P1-C8-C11	73(2)
				S2-P1-C8-C11	-48(2)
				C1-P1-C8-C9	68.2(19)
				S1-P1-C8-C9	-52.2(19)

Çizelge 4.11. (devamı)

Atomlar arası bağ uzunlukları (Å)		Atomlar arası bağ açıları (°)		Atomların burulma açıları (°)	
				S2-P1-C8-C9	-173.6(15)
				C11-C8-C9-C10	55(3)
				P1-C8-C9-C10	177(2)
				C12-P2-C19-C22	-167(2)
				S3-P2-C19-C22	-48(2)
				S4-P2-C19-C22	74(3)
				C12-P2-C19-C20	63(2)
				S3-P2-C19-C20	-179(2)
				S4-P2-C19-C20	-57(2)
				C22-C19-C20-C21	79(3)
				P2-C19-C20-C21	-146.5(17)

Çizelge 4.12. H3c kompleksine ait düzlemler arasındaki açıları (°) (parantez içinde standart sapmalar verilmiştir)

Düzlemler		Düzlemler arasındaki açıları (°)
Co-S1-S2-P1	C1-C2-C3-C4-C5-C6	141.20(0.54)
Co-S1-S2-P1	C12-C13-C14-C15-C16-C17	154.28(0.53)
C1-C2-C3-C4-C5-C6	C12-C13-C14-C15-C16-C17	151.07(0.77)

21 Mar 2004

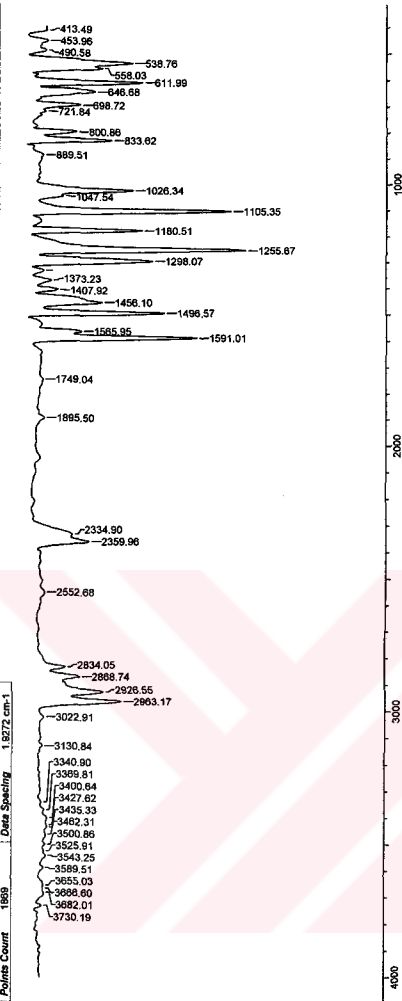
File Points Count 1899

Matsuo Instruments Data Spacing 1.8272 cm⁻¹

Technique Infrared

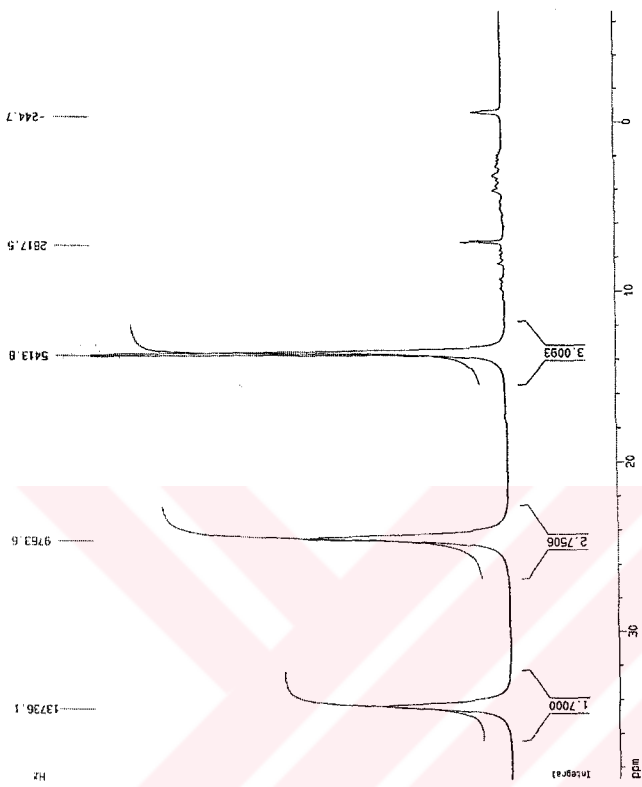
Spectral Region IR

Spectrum Range 400,000 - 4000,000 cm⁻¹

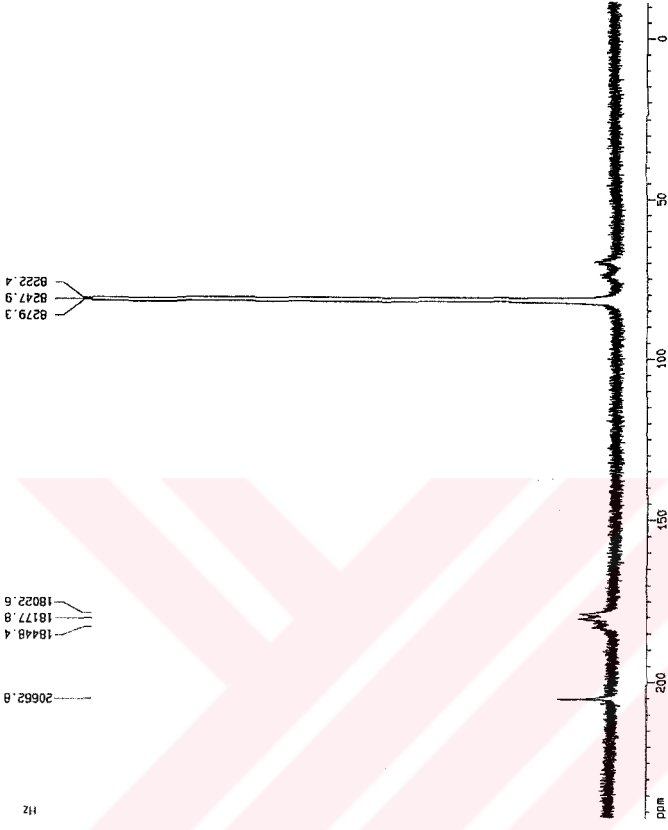


No.	cm ⁻¹	%T	Intensity	No.	cm ⁻¹	%T	Intensity	No.	cm ⁻¹	%T	Intensity
1	413.49	94.126	WV	14	1047.54	88.839	W	37	2828.25	82.892	WV
2	453.96	93.976	WV	15	1105.35	42.141	VS	38	2952.82	86.273	W
3	460.58	94.515	WV	16	1180.51	87.298	M	39	3062.31	84.041	WV
4	538.78	69.902	M	17	1255.67	37.900	VS	40	3205.86	84.179	WV
5	558.03	78.815	M	18	1298.07	84.183	M	41	3252.81	84.468	WV
6	611.99	67.208	M	19	1334.69	95.017	WV	42	3343.25	93.881	WV
7	646.68	80.504	M	20	1373.23	92.528	W	43	3388.51	84.098	WV
8	688.72	84.782	W	21	1407.92	91.031	W	44	3465.03	84.588	WV
9	721.84	94.591	WV	22	1456.10	78.415	M	45	3562.60	84.803	WV
10	800.88	86.114	W	23	1496.57	60.854	S	46	3662.01	84.482	WV
11	833.02	76.891	M	24	1585.95	84.537	W	47	3726.19	85.141	WV
12	898.51	85.282	WV	25	1591.01	51.928	S	48	3795.19	85.141	WV
13	1028.34	89.877	M	26	1748.04	95.204	WV	49	3862.01	84.482	WV
				27	1828.04	93.639	WV	50	3926.19	85.141	WV

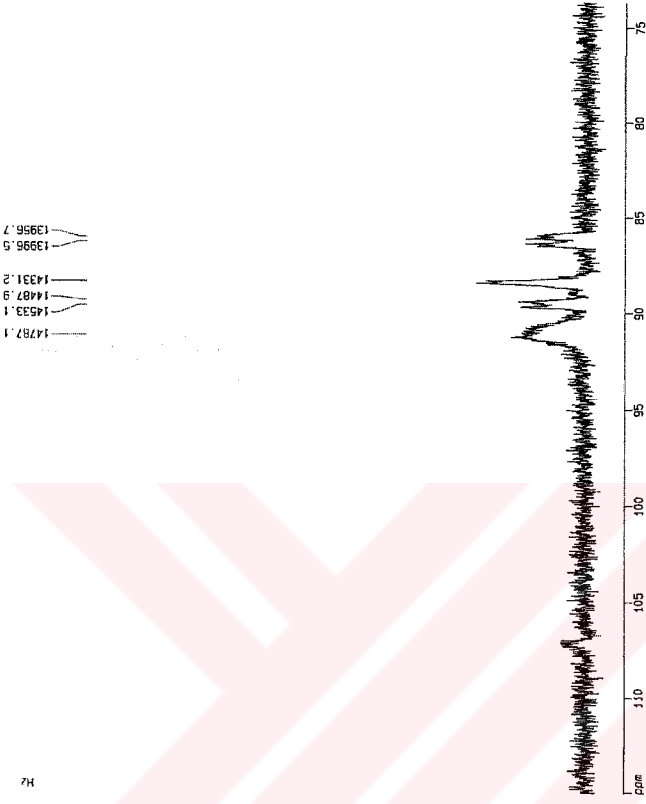
Şekil 4.62. H3c kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.63. H3c kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.64. H₃c kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.65. H₃c kompleksinin ^{31}P -NMR Şekli

Çizelge 4.13. X-ışınları kristalografisiyle yapıyı aydınlatılmış bileşikler için kristal ve deneysel veriler

	H1a	H2a	H3a	H2a	H3a	H2a	H3b	H3c
Formül	C ₂₄ H ₅₂ NiO ₂ P ₂ S ₄	C ₂₄ H ₄₆ N ₂ NiO ₂ P ₂ S ₄	C ₂₄ H ₂₇ Co ₂ O ₂ P ₂ S ₄	C ₂₃ H ₄₀ N ₂ NiO ₂ P ₂ S ₄	C ₂₃ H ₄₀ N ₂ NiO ₂ P ₂ S ₄	C ₂₃ H ₄₀ N ₂ NiO ₂ P ₂ S ₄	C ₂₄ H ₄₆ Co ₂ O ₂ P ₂ S ₄	
Formül Ağırlığı	605,445	763,62	605,7	733,6	733,6	733,6	577,59	
Kristal Sistemi	Monoklinik	Monoklinik	Triklinik	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik	Triklinik	
Uzay Grubu (no.)	P2 ₁ /n (14)	P2 ₁ /n (15)	P1 (2)	P12 ₁ /n1	P12 ₁ /n1	P12 ₁ /n1	P1 (2)	
a	15,5867(1) Å	12,4968(12) Å	11,3566(13)	16,040(3)	11,073(2)	11,073(2)	11,3313	
b	11,5700(2) Å	9,7051(10) Å	12,487(3)	8,6980(9)	9,653(2)	9,653(2)	11,9208	
c	17,1100(2) Å	16,0975(17) Å	12,9779(12)	17,9779(12)	17,4370(18)	17,4370(18)	12,3878	
α			74,349(9)				88,8514	
β			68,082(8)				63,5683	
γ			151,67(9)				68,1981	
Hücre Hacmi (Å ³)	2991,5 (7)	1911,55 (33)	2	1810,86	1810,86	1810,86	1369,8	
Z	4	2	2	2	2	2	2	
μ(Mo K _α) (mm ⁻¹)	1,054	0,841	0,965	1,126	1,126	1,126	1,065	
T (K)	293	293	293	293	293	293	293	
Renk	Koyu Mavi	Açık Yeşil	Yeşil	Yeşil	Açık yeşil	Açık yeşil	Yeşil	
Işın Kaynağı	Mo K _α	0,71073 [Mo K _α (λ) Å]	0,71073 [Mo K _α (λ) Å]	0,71073 [Mo K _α (λ) Å]	0,71073 [Mo K _α (λ) Å]	0,71073 [Mo K _α (λ) Å]	0,71073 [Mo K _α (λ) Å]	
θ _{min} - θ _{max} (derece)	(λ) Å	2,6 - 26,3	2,6 - 26,3	2,3 - 24,3	4,3 - 75,3	4,3 - 75,3	2,9 - 22,1	
Sögürülme Düzeltilmesi	2,16 - 22,76	Yapılmadı	Psi-Scan	Psi-Scan	Psi-Scan	Psi-Scan	Psi-Scan	
F(000)	Psi-Scan	804	633,9	1207,9	767,9	767,9	601,9	
İndeks Aralıkları	-17 ≤ h ≤ 18, 0 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 18,	-15 ≤ h ≤ 0, -12 ≤ k ≤ 0, -19 ≤ l ≤ 20,	-14 ≤ h ≤ 0, -15 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 15	-18 ≤ h ≤ 18, -10 ≤ k ≤ 0, 0 ≤ l ≤ 23	-13 ≤ h ≤ 0, -12 ≤ k ≤ 0, -21 ≤ l ≤ 21	-13 ≤ h ≤ 0, -12 ≤ k ≤ 0, -21 ≤ l ≤ 21	-11 ≤ h ≤ 0, -12 ≤ k ≤ 11, -13 ≤ l ≤ 11	
R [F ² > 2σ(F ²)]	0,0498	0,0441	0,051	0,075	0,059	0,059	0,074	
R _w (F ²)	0,104	0,1205	0,153	0,261	0,158	0,158	0,240	
Goodness-of-fit on F ²	0,970	1,002	1,000	1,283	1,14	1,14	0,93	
Artılımsız Parametre sayısı	298	205	271	266	196	196	274	
Artımlı Parametre sayısı	4003	3738	6010	4400	3795	3795	3535	
Artımda kullanılan	3838	3570	3634	4264	3604	3604	330	
Yansıma Sayısı	0,336	0,527	0,87	0,843	0,317	0,317	0,451	
(Δρ) _{max} (eÅ ⁻³)	-0,318	-0,349	-0,527	-1,283	-0,501	-0,501	0,451	
(Δρ) _{min} (eÅ ⁻³)								
Deneysel Ölçümler	Enraf-Nonius CAD-4	Enraf-Nonius CAD-4	Enraf-Nonius CAD-4	Enraf-Nonius CAD-4	Enraf-Nonius CAD-4	Enraf-Nonius CAD-4	Enraf-Nonius CAD-4	
Artım	SHELXL97	SHELXL97	SHELXL97	SHELXL97	SHELXL97	SHELXL97	SHELXL97	
Artım								

KAYNAKLAR

- Annan, T. A., Kumar, R. and Tuck, D.G., 1991. "Dielectric Electrochemical Synthesis of Metal Diphenylphosphido and - Diphenylthiophosphinate Compounds, and some Derivates". 1 ; Journal of the Chemical Soc. Dalton. Trans.; 11-18
- Asseff, P.A. U.S.2 895 983, 1959
- Apotheker, D. U.S. 3 635 920, 1972
- Bachman, P.L. U.S. 4 078 604 ,1977
- Bacon, W.E. U.S.3 305 570, 1967
- Baker, D.R. U.S. 3 832 370 ,1974
- Baker, D.R. U.S. 3 832 370 ,1975
- Baker, D.R. U.S. 3 832 370 ,1976
- Bara, A.C., Silvestru, C. and Haiduc, I. 1991. "Antitumor Organometallics. I. Activity of some diphenyltin(IV) and diphenylantimony(III) derivatives on in vitro in vivo Ehrlich ascites tumor". Anticancer Research, 11 ; 1651-1656
- Best, R.J. and Gordon, R.C. U.S. 3 325 444 ,1967
- Butler, T.A. and Wiese, H.F. U.S.3 396 109, 1968
- Butler, T.A. U.S.3 376 221, 1968
- Braxton, H.G. and Lajiness, E.J. U.S. 3 511 635 ,1970
- Byrom, C., Malik, M.A., O'Brien P. O., White, A. J. P., Williams, D. J. 2000. "Diorganothallium(III) diethyldithiophosphinates: crystal and molecular structures of [TlMe₂(S₂PEt₂)₂]₂ and [TlPh₂(S₂PEt₂)₂]₂". Polyhedron, 19 ; 211-215
- Casas, J.S., Garcia-Tasende, M.S., Sanchez, A., Sordo, J. and Vazquez-Lopez, E.M. 1993. "Vibrotional and NMR spectropic studies of cadmium(II)bis(dialkyl dithiophosphinates)". Inorganica Chimica Acta, 209; 137-142
- Carballo R., Casas, J.S., Castellano, E. E., Sanchez, A., Sordo, J., Vazquez-Lopez, E.M. and Zukerman-Schpector, J. 1997. "Diorganothallium(III) diethyldithiophosphinates: crystal and molecular structures of [TlMe₂(S₂PEt₂)₂]₂ and [TlPh₂(S₂PEt₂)₂]₂". Polyhedron, 16 ; 20, 1175-1183
- Casas, J.S., Garcia-Tasende, M. S., Sanchez, A., Sordo, J., Vazquez-Lopez, E. M., 1997. "Prodemellation of pyridinephenylmercury(II) compounds by diphenyldithiophosphinic acid. The molecular and crystal molecular structure of [Hg₂(S₂PEt₂)₄]₂". Inorganica Chimica Acta, 256 ; 211-216
- Casas, J.S., Garcia-Tasende, M.S., Sanchez, A., Sordo, J. and Vazquez-Lopez, E.M. 1994. "Synthesis, crystal structure and spectroscopic properties of bis(diphenyldithiophosphinato)cadmium(II)". Inorganica Chimica Acta, 219; 115-119
- Casas, J.S., Castineiras, A., Sanchez, A., Sordo, J., Vazquez-Lopez, E. M., 1994. "Cyclohexyldithiophosphinates and diethyldithiophosphinates of methylmercury(II) and phenylmercury(II) : Crystal and molecular structure of [Hg(S₂PEt₂)₂]₂". Journal of the Organometallic Chemistry, 468 ; 1-6
- Cavell, R.G., Byers, W., Day, E. D. and Watkins P. M., W. 1972. "Metal Complexes of Substituted Dithiophosphinic Acids. Part IV. Complexes of Divalent Nickel, Palladium, and Platinum" Inorganic Chemistry, 11 ;7, 1598-1606

- Cavell, R.G., Byers, W., Day, E. D. and Watkins P. M., W. 1972. "Metal Complexes of Substituted Dithiohosphinic Acids. Part V. Complexes of Divalent Manganese, Iron, and Cobalt" *Inorganic Chemistry*, 11 ;8, 1759-1772
- Cavell, R.G., Byers, W., Day, E. D. and Watkins P. M., W. 1972. "Metal Complexes of Substituted Dithiohosphinic Acids. Part V. Complexes of Divalent Manganese, Iron, and Cobalt" *Inorganic Chemistry*, 11 ;8, 1759-1772
- Cavell, R.G., Byers, W., Day, E. D. and Watkins P. M., W. 1972. "Metal Complexes of Substituted Dithiohosphinic Acids. Part III. Vanadyl Complexes" *Inorganic Chemistry*, 11 ;8, 1591-1597
- Coates, G.E. and Mükherjee, R.N. 1964. "Trimethylgallium. Part IV. Dimethylgallium and aluminium Derivates of Some Oxy- and Thio-acids". *Journal of the Chemical Society*; 1295-1303
- Colclough, T. And Brois, S.T. Eur. Pat. Appl. EP 216 596, 1987
- Craig W.G. and Miller C.O. U.S.2 881 200, 1959
- Craig W.G. and Miller C.O. U.S.2 727 067, 1955
- Diemert, K. and Kuchen, W., 1977. "Zur Kenntnis der Organophosphorverbindungen XVII, Dithiophosphinsäuren RR'P(S)SH, Ihre Synthese, Derivate und Metallkomplexe". *Phosphorus and Sulfur and the Related Elementsc3(2)*; 131-136
- Diemert, K. and Kuchen, W. 1971. "Synthesis of Dithiophosphinic Acids by Nucleophilic Fission of Perthiophosphonic Anhydrides". *Angew. Chem. Internat. Edit.* 10(7); 508-509
- Ebels, J., Pietschnig R., Nieger, M., and Niecke, E., Kotila, S. 1997. "Synthesis and Structure of Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-dithiophosphinato Complexes". *Heteroatom Chemistry* 8; 6, 521-525
- Eagle, A. A., Gable, W.R., Thomas, S., Sproules, A. S., Young, C., G., 2004. "Sulfur atom transfer reactions of tungsten(IV) and tungsten(IV) chalcogenide complexes". *Polyhedron*, 23 ; 385-394
- Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T., İhsanoğlu, E. 1987. "DENEL ORGANİK KİMYA", 255-256s, 835 s, Ankara
- Fancher, L. W. U.S. 4 058 535, 1977
- Goh, L. Y., Leong, W.K., Leung P-H., Weng, Z., Haiduc, I., 2000. "Chemistry of cyclopentadienyl tricarbonylchromium dimer. Cleavage of bis(thiophosphinyl)disulfanes and bis(thiophosphoryl)disulfanes. Synthesis of CpCr(CO)₂(S₂PEt₂) and CpCr (S₂PPh₂)₂. X-Ray Crystal structure of CpCr (S₂PPh₂)₂". *Journal of the Organometallic Chemistry*, 607 ; 64-71
- Grishina, O.N. and Klynchans, S.M. 1971. "СΥΠΒΦΝΠΙΒ ΑΠΚΝΠΙΤΝΟΦΟΦΝΗΟΒ". 41; 1995-1999
- Higgins, A., Paul W. V. and Craig W.G. 1955. "Aromatic Phosphinic and Derivates. I. Diphenylphosphinodithioic Acid and Its Derivates". *J. American Chem. Soc.* 77; 1864-1866
- Hoffman, A. W. 1872. "Aromatische Phosphine". *Berichte* 5; 100-104
- Hoffman, A.W. und Mahla, F.1892. "Ueber Diathyldithiophosphinsäure, deren salze und Derivate". *Berichte* 25, 2436-2445
- Hopkins, T.R. and Vogel P.W. 1956. "Aromatic Phosphinic and Derivates. II. Direct Esterification of Diphenylphosphinodithioic Acid". *J. American Chem. Soc.* 78; 4447-4450

- Hagele G., und Kuchen, W., 1970. "Über die Umsetzung von Thiophosphorylderivaten mit Grignard -Reagentien und die Gemischanalyse durch NMR-Doppelresonanztechniken". Chem. Ber. 103 ; 2885-2893
- Hagele, G., Diemert, K. Und Kuchen, W. 1972. "Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an $\text{CH}_3(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)\text{PS}_2\cdot\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ". Zeits Fur Naturforsch. 28b ; 185-187
- Haiduc, I. and Soverby D.B. 1995. "Sterochemical aspects of phosphor-1,1-Dithiolato Metal Complexes: Coordination Patterns, Molecular Structure and Supramolecular Associations in Ditihiophosphinates and Related Compounds". Polyhedron, 15 ; 2469-2521
- Hook, E.O. and Loughran, G.A. U.S. 3 769 374 ,1973
- Hopkins, T.R., Arakelian, A.N. ve Rhodes, A. U.S.3 213 020, 1965
- Jones, P. E. , Ansell B. G., and Katz, L. 1969. "The Molecular and Crystal Structure of Bis(dimethyldithiophosphinato)nickel(II)". Acta Cryst. B25; 1939-1943
- Kinnear, A. M. and Perren, E.A. 1952, "Formation of Organo-phosphorus Compounds by Reaction of Alkyl Chlorides with Phosphorus Tricloride in the Presence of Aluminium Chloride". Journal of the Chemical Soc.; 3437-3445
- Klaus, D., Haas P., und Kuchen, W., J. 1978. "Bifunktuenelle Dithiophosphinsauren HS(S)P-R'P(R)(S)(SH) und einige ihrer Derivate". Chem. Ber. 111 ; 629-638
- Klevtsova, R. F., Glinskaya L. A., Kokina, T. E., and Larionov S.V. 2003. "Crystal Structures of $[\text{Ni}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2]$ and $[\text{Ni}(\text{Phen})_3(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2]$ Complexes and Interaction Between Coordinated 1,10-Phenantroline Molecules". Journal of Structural Chemistry 44; 2, 256-267
- Kosolapoff, G.M., 1950. Organophosphorus Compounds" 172 p., London
- Kuchen, W., Strolenberg K., und Metten, J. 1963. "Über dialkyldithiophosphinsauren und Bis(dialkyldithiophosphoryl)sulfane". Chem. Ber. 96 ; 1733-1740
- Kuchen, W. and Keck, H. 1976. "Zur Kenntnis der Organophosphorverbindungen, XVI. Vinyl-aryldithiophosphinsauren und einige ihre derivate". Zeits Fur Naturforsch. 31b ; 437-441
- Kuchen, W. and Keck, H. 1976. "Metalkomplexe der Phosphinsauren, XI¹ Metalvinylaryldithiophosphinate und polymere Komplexe polyfunktioneller Dithiophosphinsauren²". Zeits Fur Naturforsch. 31b ; 442-447
- Kuchen, W. and Hertel, H. 1969. "Metal Complexes of Thiophosphinic and Selenophosphinic Acids". Angew. Chem. Internat. Edit. 8(2); 89-97
- Kuchen, W. and Judat, A. 1967. "Über Dialkyl dithiophosphinato- Komplexes des Kobalts, Nickels und Eisens". Chem. Ber., 100; 991-999
- Kuchen, W. And Knop, B. 1964., "Diethylselenothiophosphinic Acid Derivates". Angew. Chem. International Edit. 3, 7; 507
- Kuchen, W., Delventhal, J. and Keck, H. 1974. "Koordinationspolymere Metalkomplexe der p-Phenylenbis-(p-methoxyphenyldithiophosphinsaure". Chem. Ber. 107 ; 2938-2946
- Kuchen, W., Metten, J. and Judat, A. 1964. "Darstellung und Eigenschaften von Dialkyl ditihiophosphinato- Komplexen". Chem. Ber., 97 ; 2306-2315
- Le Suer, W.M. U.S.3 108 960, 1963
- Le Suer, W.M. U.S.3 428 561, 1969
- Lohr, D.F. and Kay, E.L. U.S. 3 883 460, 1975

- Losada, J., Moran M. and Carmen M. 1989. "A new synthesis and the electrochemical behaviour of nickel(II)dithiophosphate and dithiophosphinate complexes". *Transition. Met. Chem. Soc.* 14; 127-130
- Lyons, B.J. and Nyberg, D.D. U.S. 4 198 310, 1980
- Malik, M. Azad^a, Byrom, C.^a, O'Brien, P.^b, Motevalli, M.^c, 2002 "Synthesis and X-ray single crystal structures of copper(I) complexes: $\text{Cu}(\text{S}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)(\text{PMe}_3)_3$ and $\text{Cu}(\text{S}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)(\text{PPh}_3)_2$ " 338; 245-248
- Malatesta, L. and Pizzotti, R. 1947. C.A. 2012 "The reaction between phosphorus pentasulfide and Grignard compounds". *Gazz. Chim. Italy.* 76; 167-181
- Markowski, A. and Michalski, J. 1962. C.A. Vol.56, 7346c, "XVII. Organic seleno acids of phosphorus", *Roczniki Chem.* 1960, 34, 1675-1680,
- Master, T. W., Norman, G. R. and Le Suer, William, U.S. 3 076 008, 1976
- McCleverty, J. A., Kowalski, R. S. Z., Bailey, N. A., Mulvaney, R., and O'Cleirigh D.A., 1983, "Aspect of the Inorganic Chemistry of Rubber Vulcanisation. Part 4. Dialkyl- and Diaryl-dithiophosphate and -dithiophosphinate Complexes of Zinc: Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Spectral Studies and Structures of $[\text{NMe}_4][\text{Zn}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me}-p)_2\}_3]$ and $[\text{NMe}_4][\text{Zn}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_3]$ ". *Journal of the Chemical Soc. Dalton. Trans.*; 3437-3445
- McHugh, K. A. and Nowotny, K.A. U.S.3 383 318, 1968
- McHugh, K. A. and Nowotny, K.A. U.S.3 527 850, 1970
- Michaelis, A. and La Coste W. 1885. "Ueber Phenoxyldiphenylphosphin und einige seiner derivate". *Berichte* 18; 2109-2118
- Miller C.O. and Dorer, C.J. U.S.2 797 238, 1957
- Milioni, J.P. and Arthen, F.J. U.S. 3 293 208, 1966
- Milioni, J.P. and Arthen, F.J. U.S. 3 409 654, 1968
- Mohan Das, P.N. and Kuchen, W. 1977. "Dithiophosphinate Complexes of the Actinides". *Indian Journal of Chemistry*, 15A ; 977-979
- Mohan Das, P.N. and Kuchen, W. 1977. "Metal Complexes of Phosphinic Acids: Part XIII- Dithiophosphinic acid Complexes of the UO_2 & In(III)". *Indian Journal of Chemistry*, 15A ; 29-32
- Mukherjee, R.N., Shankar S. and Mascarenhas, L., 1986. "Interaction of Dithiophosphinates of Cobalt and Nickel with Pyridine-Type Donors" *The Chemical Society of Japan*, 59 ;8, 3239-3242
- Mukherjee, R.N. & Shastri, B. B. S, 1988. "Addition Compounds of Dithiophosphinates Cobalt&Nickel with Acetylpyridines" *Indian Journal of Chemistry*, 27A ;8, 355-356
- Mueller, A., Rao, V. V. K., Christophliemk, P. 1972. "Diphenylselenothiophosphinato complexes of cobalt(II), nickel(II), and zinc(II)." *J. Inorganic Nucleer Chemistry*, 34; 345-348
- Mügge, C., Weichmann, H. und Zschunke, A., 1980. "Konfigurationsumkehr am Tetrakoordinierten Phosphor in 1,1-Dialkyl-3-Phenyl-3-thio-1,2,3-Stannathiaphospholanen". *Journal of the Organometallic Chemistry*, 192 ; 41-46
- Müller A., Krishna Rao V. V., und Gustav, K. 1971. "Darstellung, Elektronen- und Schwingungsspektren von dithiophosphinato-Komplexen". *Chem. Ber.* 104; 1892-1904
- Newallis, P.E. and Cheema Z.K. U.S.3 769 374, 1973

- Newallis, P.E., Chupp, J.P. and Groenweghe, C.D. 1962. "Thionophosphine Sulfides. I. Preparation and Use in the Friedel-Crafts Reaction". *Journal of the Organic Chem.* 27; 3829-3831
- Norman, A.M. U.S. 3 401 185, 1985
- Peschko, N.D., Block, B.P. and Ocone, L.R. U.S. 3 376 221, 1959
- Peters, G. 1962. "Reactions Secondary Phosphine Sulfides". *Journal of the Organic Chem.* 27; 2198-2201
- Porta, P., Sgamellotti A., and Vinciguerra, N., 1968. "The Crystal and Molecular of Bis(diphenyldithiophosphinato)nickel(II)". *Inorganic Chemistry* 7; 12, 2625-2628
- Porta, P., Sgamellotti A., and Vinciguerra, N., 1971. "The Crystal and Molecular of the adduct of Bis(diphenyldithiophosphinato)nickel(II) with Pyridine". *Inorganic Chemistry* 10; 3, 541-547
- Preisenberger, M., Bauer, A., Schier, A. and Schmidbaur, H., 1997. "Gold(I) dimethyl- and diphenyl-dithiophosphinate complexes" ; *Journal of the Chemical Soc. Dalton. Trans.*; 4753-4758
- Rouhut, M.M., Currier A.H. and Wystrach V.P. 1961. "The preparation of Dithiophosphinares from secondary Phosphines and Sulfur under Alkaline Conditions". *Journal of the Organic Chem.* 26; 5133-5135
- Sanborn, J.R. Eur. Pat. Appl. EP 133 717 , 1985
- Schader, G., Lorentz, W. and Cölln, R. U.S. 3 232 830 ,1966
- Scahafer, D.E. and Czafkowski, A. J. Eur.Pat. Appl. 22 141, 1981
- Silvestru, C., Silvestru, A., Haiduc, I., Ramirez, R. G. and Niecke, E., Cea-Olivares, R. 1994. "Phenyllead(IV) Diorganophosphinodithioates, $\text{Ph}_n\text{Pb}(\text{S}_2\text{PR}_2)_{4-n}$. Synthesis, Spectropic Characterization, and NMR Study of the Redistribution/Decomposition of Phenyllead(IV) Derivates". *Heteroatom Chemistry* 5; 4, 327-336
- Shetty, P. S. and Fernando Q. 1969. "The Crystal and Molecular Structure of Bis(diethyldithiophosphinato)nickel(II)". *Acta Cryst.* B25; 1294-1298
- Silvestru, A. and Haiduc, I. 1995. "Diphenyltellurium(IV) Bis(Diorganophosphinodithioates). X-Ray crystal structure of $\text{Ph}_2\text{Te}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2 \cdot 0,5\text{CHCl}_3$ and a multinuclear NMR study of the decomposition process of $\text{Ph}_2\text{Te}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2$ to $\text{Ph}_2\text{Te}^{\text{II}} [\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_2$ ". *Polyhedron*, 14 ; 9, 1175-1183
- Silvestru, A., Berunig, H.J., Stancy, M., Rösler, Z., Lork, E., 1999. "Synthesis and crystal structures of two trigonal bipyramidal Sb(V) compounds, R_2SbBr_3 and $\text{R}_3\text{Sb}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2$ ($\text{R}=\text{Me}_3\text{SiCH}_2$)". *Journal of the Organometallic Chemistry*, 588 ; 256-259
- Sinha, K. D. U. C., Mukherjee, R. N. and Bohra, R. 1989. "Structure of pentacoordinate Complex of Bis(diphenyldithiophosphinato)cobalt(II) with 3-Methylpyridine". *Acta Cryst.* C45; 890-892
- Silvio, L.G. and Whitestone N.Y. U.S. 3 454 678 ,1969
- Spiliadis, S. Ann Pinkerton, A.A. 1983. "Dithiophosphinate Complexes of the Lanthanides". *Inorganica Chimica Acta*, 75; 115-123
- Storey, A.E., Zonnevijle, F. and Pinkerton, A.A. 1983. "Dithiophosphinate Complexes of the actinides II ". *Inorganica Chimica Acta*, 75 ; 103-113

- Tait, B.K. 1993. "Cobalt-Nickel separation: The extraction of cobalt(II) and nickel(II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272 ". Hydrometallurgy, 32(3) ; 365-372
- Thomas, L.C. 1974. "The Identification of Functional Groups in Organophosphorus Compounds. Academic Press", 119s. London – New York – San Francisco.
- Tomizawa, H., Umemoto, N. and Ohenoki, H. U.S. 5 332 515 ,1994
- Walker, B. J., 1972. "Organophosphorus Chemistry" 10-13 p., London
- Wash, E.N. and Kopacki, A.F. U.S. 3 358 006 ,1967
- Wunderlich, H. and Wussow, H.G. 1979. "The Modification of Bis[(2-thienyl)methyldithiophosphinato]nickel(II)". Acta Cryst. B35; 750-752
- Wunderlich, H. 1980. "Bis(ethylmethyldithiophosphinato)nickel(II)". Acta Cryst. B36; 717-718
- Wunderlich, H. 1982. "Bis(di-*n*-propyldithiophosphinato)zinc(II)". Acta Cryst. B38; 614-617
- Yordanov, N. D., Gochev, G. And Angelova, O., and Macicek, J. 1990. "EPR Investigations on Bis(Dithiophosphinato)copper(II) Complexes Magnetically Diluted in the Corresponding Nickel(II) Single Crystals and X-Ray Crystals Structure of Bis(Di-*n*-propyldithiophosphinato)nickel(II)". Polyhedron 9; 21, 2592-2602



ÖZGEÇMİŞ

1971 yılında Kayseri’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kayseri’de tamamladı. 1990 yılında girdiği Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden 1994 yılında mezun oldu. Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ne Anorganik Kimya Araştırma Görevlisi olarak girdi. Yüksek Lisans öğrenimini 1995-1998 yılları arasında Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında tamamladı. 1999 yılında Araştırma Görevliliğinden ayrıldı, İstanbul’da bir özel sektöre geçti. 1999 yılında Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nün açmış olduğu Kimya Anabilim Dalı Doktora Programı’na başladı. Doktora öğrenimini 1999-2004 yılları arasında Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda tamamladı. Evli bir çocuk babasıdır.

