

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ANİSOL SUBSTİTUE PERTİYOFOSFONİK ASİT
ANHİDRİTLERİ: ALKOLLERLE KATILMA ÜRÜNLERİNİN
SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU**

Ayşe YILDIRIM

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

YOZGAT 2020

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

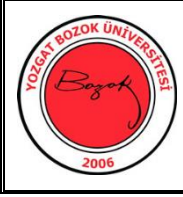
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ANİSOL SUBSTİTUE PERTİYOFOSFONİK ASİT
ANHİDRİTLERİ: ALKOLLERLE KATILMA ÜRÜNLERİNİN
SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU**

Ayşe YILDIRIM

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

YOZGAT 2020



YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ

TEZ ONAY FORMU

T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı Tezli Yüksek Lisans 70110117007 numaralı öğrencisi Ayşe Yıldırım'ın hazırladığı “**Anisol Substitue Pertiyofofonik Asit Anhidritleri: Alkollerle Katılma Ürünlerinin Sentez ve Karakterizasyonu**” başlıklı yüksek lisans tezi ile ilgili tez savunma sınavı, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri gereğince 20/10/2020 günü saat 14:00'da yapılmış, tezin onayına oy birliği/oy çokluğu ile karar verilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. İrfan KOCA

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM
(Danışman)

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Aytuğ OKUMUŞ

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı Enstitü Yönetim Kurulu Kararı ile onaylanmıştır.

...../...../.....

Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI
Müdür

TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğu, tezin içerdıği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilere herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan eder, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

AYŞE YILDIRIM

20/10/2020

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANİSOL SUBSTİTUE PERTİYOFOSFONİK ASİT ANHİDRİTLERİ: ALKOLLERLE KATILMA ÜRÜNLERİNİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU

Ayşe YILDIRIM

YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM

Daha önceden bilinen iki pertiyofosfonik asit anhidriti, 2,4-bis ($R^{x,y}$)-1,3-ditiya-2,4-difosfetan 2,4-disülfürleri (R^x = 3-metoksitolil-, SAV-B1 ve R^y = 2-metoksitolil-, SAV-B2) sentezlendi. SAV-B1 ve SAV-B2 ($(R^{x,y}-P(S)S)_2$) bileşiklerinin alkoller ve daha sonra kuru amonyak gazıyla reaksiyonundan, 1 yeni ditiyofosfonik asiti ($(R^x)(R^nO)PS_2H$), R^n , R^1 = 2-bütil-) amonyum tuzu ($[NH_4][S_2P(R^x)(OR^n)]$) elde edildi. Ayrıca bu tuzdan ayrıca 1 yeni ditiyofosfonato nikel (II) kompleksi ($[Ni(S_2P(R^x)(OR^1))_2]$) (R^1 = 2-bütil-) sentezlendi. Tek kademede reaksiyon yöntemiyle 7 yeni ditiyofosfonato nikel (II) kompleksleri ($[Ni(S_2P(R^{x,y})(OR^n))_2]$), R^1 = 2-bütil-, R^2 = n-propil-, R^3 = metil-, R^4 = n-bütil-, R^5 = 3-metil-1-bütil-) sentezlendi.

Ligand ve kompleksler kütle- (ESI), FT-IR, 1H -, ^{13}C - ve ^{31}P -NMR spektroskopisi ve elementel analizlerle karakterize edildi.

2020; Sayfa 91

Anahtar Kelimeler: 2,4-diorganil-1,3,2,4-ditiyadifosfetan-2,4-disülfür, Ditiyadifosfetanlar, Pertiyofosfonik asit anhidritler, Ditiyofosfonik Asit, Ditiyofosfonat Kompleksleri.

ABSTRACT

ANISOLE SUBSTITUTED PERTHIOPHOSPHONIC ACID ANHYDRIDES: SYNTHESES AND CHARACTERIZATION OF ADDITION PRODUCTS WITH ALCOHOLS

Ayşe YILDIRIM

YOZGAT BOZOK UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor: Assoc. Prof. Ertuğrul Gazi SAĞLAM

Two perthiophosphonic acid anhydrides which are previously known, 2,4-bis($R^{x,y}$)-1,3-dithia-2,4-diphosphetane 2,4-disulfide (R^x =3-methoxytolyle, SAV-B1 and R^y =2-methoxytolyle, SAV-B2) were synthesized. From the reaction of these dimers, $((R^{x,y}-P(S)S)_2)$, with alcohols and then dry ammonia gas, ammonium salts of the dithiophosphonic acids $((R^x)(R^nO)PS_2H)$, R^n , R^1 =2-butyl-, namely, one new compounds of the type $[NH_4][S_2P(R^{x,y})(OR^n)]$ were obtained. From the ammonium salt, 1 new dithiophosphonato nickel (II) complex $([Ni(S_2P(R^x)(OR^1))_2])$ (R^1 =2-butyl-) was also synthesized. Seven new dithiophosphosphonato nickel (II) complexes $([Ni(S_2P(R^{x,y})(OR^n))_2])$, R^1 =2-butyl-, R^2 =n-propyl-, R^3 =methyl-, R^4 =n-butyl-, R^5 =3-methyl-1-butyl-) was prepared by using one-pote reaction.

The ligand and the complexes were characterized by mass-(ESI), FT-IR 1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR spectroscopy and elemental analyses.

2020; Page 91

Keywords: 2,4-diorganil-1,3,2,4-dithiadiphosphetan-2,4-disulfide, Dithiadiphosphetanes, Perthiophosphonic acid anhydrides, Dithiophosphonic Acid, Dithiophosphonato Complexes.

ÖNSÖZ

Doğrudan sentez yöntemi kullanılarak $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{x,y}})(\text{OR}^{\text{n}}))_2]$ kompleksleri sentezlendi. Bileşiklerin yapıları çeşitli spektroskopik metodlarla aydınlatılmıştır.

Çalışmalarımın süresince engin bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım; destek ve ilgisini esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarda bilimsel desteğini esirgemeyen Ankara Üniversitesin 'den kıymetli bilim insanlarından Prof. Dr. Hamza YILMAZ Hocam'a ve Prof. Dr. Selen BİLGE Hocam'a desteklerinden dolayı şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında doktora öğrencisi Elif BULAT hanımefendiye teşekkür ederim.

Ayşe YILDIRIM

20/10/2020

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	6
2.1. Pertiyofofonik Asit Anhidritleri ve Fosfor-1,1-ditiyolatlar.....	6
2.2. Ditiyofofonik Asitlerin Sentezi	7
2.2.1. Grignard bileşiklerinden elde edilmesi	7
2.2.2. Friedel–Crafts reaksiyonlarından eldesi	8
2.2.3. Pertiyofofonik asit anhidritlerinin alkollerle reaksiyonundan sentezi.....	8
2.2.4. DTPOA komplekslerinin sentezi	9
2.3. Ditiyofofonik Asitlerin Kullanıldığı Yerler	10
3. MATERYAL VE YÖNTEM	12
3.1. Materyal	12
3.1.1. Kimyasal Maddeler	12
3.1.2. Kullanılan cihazlar	12
3.2. Yöntem.....	13
3.2.1. Pertiyofofonik Asit Anhidritleri’nin sentezi	13
3.2.2. Ligandların genel sentez yöntemi	13
3.2.3. Komplekslerin sentez yöntemi $[Ni(S_2P(R^x)(OR^1))_2]$	14
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	15
4.1. Bileşiklerin sentezi ve analitik bulgular.....	15
4.1.1. Pertiyofofonik Asit Anhidritleri’nin sentezi	15
4.1.2. $[(R^x-P(S)S)_2]$ hazırlanışı, (SAV-B1).....	15
4.1.3. $[(R^y-P(S)S)_2]$ hazırlanışı, (SAV-B2).....	15
4.1.4. $[NH_4][S_2P(R^x)(OR^1)]$ Ligandı için sentez yöntemi	16
4.1.5. Komplekslerin sentez yöntemi, $[Ni(S_2P(R^x)(OR^1))_2]$	17

4.1.6. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{x,y}})(\text{OR}^{\text{n}}))_2]$ komplekslerinin doğrudan sentezi.....	17
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	18
5.1. Yapıların Aydınlatılması.....	18
5.1.1. $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{x}})(\text{OR}^1)]$ ve $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{x,y}})(\text{OR}^{\text{n}}))_2]$ ait IR spektrum verilerinin değerlendirilmesi	18
5.1.2. $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{x}})(\text{OR}^1)]$ ve $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{x,y}})(\text{OR}^{\text{n}}))_2]$ kütle spektrumlarının değerlendirilmesi	37
5.1.3. Amonyum ditiyofosfonat ve ditiyofosfonato Ni(II) komplekslerinin ^1H -NMR, $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR ve $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ - NMR spektrumları.....	48
6. BULGULAR.....	83
7. SONUÇLAR.....	87
KAYNAKLAR	88
ÖZGEÇMİŞ	91

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo	Sayfa
Tablo 5.1. Bileşiklerin FT-IR ve Raman (R) spektrumundaki karakteristik bandları (cm^{-1})	19
Tablo 5.2. $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1)]$ ve $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{x,y})(\text{OR}^n))_2]$ ait MS spektrumu değerleri.....	38
Tablo 5.3. $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^n)]$ (D_2O) ve $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^n))_2]$ (CDCl_3) ait ^1H -NMR spektrumu verileri.....	50
Tablo 5.4. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^n))_2]$ (CDCl_3) ait ^1H -NMR spektrumu verileri.....	51
Tablo 5.5. $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1)]$ (D_2O) ve $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^n))_2]$ (CDCl_3) ait ^{13}C -NMR verileri. (δ ppm, J Hz).	62
Tablo 5.6. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^n))_2]$ ait ^{13}C -NMR verileri.	63
Tablo 5.7. $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1)]$ ve $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{x,y})(\text{OR}^n))_2]$ ait $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR spektrumu verileri.	73

SEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. PTPA ile ürün içindeki yapının karşılaştırılması.....	1
Şekil 1.2. $[(R^{x,y}-P(S)S)_2]$ bileşiklerinin yapıları.....	2
Şekil 1.3. Yeni iki pertiyofosfonik asit anhidritleri.	2
Şekil 1.4. Yeni Ni(II) ditiyofosfonato komplekslerinin yapıları.	3
Şekil 1.5. Tez kapsamında sentezlenen $[NH_4][S_2P(R^x)(OR^1)]$ ligandının ve $([Ni(S_2P(R^x)(OR^n))_2])$ komplekslerinin yapı ve kodları.....	4
Şekil 1.6. Tez kapsamında sentezlenen $([Ni(S_2P(R^y)(OR^n))_2])$ komplekslerinin yapı ve kodları.....	5
Şekil 2.1. DTPOA'lerin Grignard reaktifleriyle sentezi reaksiyonları.	7
Şekil 2.2. DTPOA'lerin Grignard reaktifleriyle sentezi reaksiyonları.	7
Şekil 2.3. DTPOA'lerin Friedel–Crafts reaksiyonuyla sentez reaksiyonları.	8
Şekil 2.4. Tiyonofosfin disülfürlerin yapıları.	8
Şekil 2.5. Dipolar yapıdaki bir tiyonofosfin disülfüre alkol atak etmesiyle DTPOA oluşumuna ait önerilen reaksiyon mekanizması.	9
Şekil 2.6. DTPOA-Metal kompleks sentezi.....	10
Şekil 2.7. DTPOA-Metal kompleksin doğrudan sentezi.	10
Şekil 4.1. Pertiyofosfonik asit anhidritlerinin sentez reaksiyonu.	16
Şekil 4.2. Amonyumditiyofosfonatların sentez reaksiyonu.	16
Şekil 4.3. $[Ni(S_2P(R^x)(OR^1))_2]$ kompleksinin amonyum tuzuyla sentez r eaksiyonu.	17
Şekil 4.4. $[Ni(S_2P(R^{x,y})(OR^n))_2]$ komplekslerinin doğrudan sentez reaksiyonu.	17
Şekil 5.1. $[NH_4][S_2P(R_x)(OR_1)]$ ligandına ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1})..	21
Şekil 5.2. $[Ni(S_2P(R^x)(OR^1))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).	21
Şekil 5.3. $[Ni(S_2P(R^x)(OR^1))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} - 200 cm^{-1}).	22

Şekil	Sayfa
Şekil 5.4. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^2))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).	23
Şekil 5.5. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^2))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} - 200 cm^{-1}).	24
Şekil 5.6. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^3))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).	25
Şekil 5.7. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^3))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} - 200 cm^{-1}).	26
Şekil 5.8. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^1))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).	27
Şekil 5.9. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^1))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} - 200 cm^{-1}).	28
Şekil 5.10. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^2))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).	29
Şekil 5.11. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^2))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} - 200 cm^{-1}).	30
Şekil 5.12. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^3))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).	31
Şekil 5.13. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^3))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} - 200 cm^{-1}).	32
Şekil 5.14. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^4))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).	33
Şekil 5.15. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^4))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} - 200 cm^{-1}).	34
Şekil 5.16. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^5))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).	35
Şekil 5.17. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^5))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} - 200 cm^{-1}).	36
Şekil 5.18. $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1)]$ kompleksine ait kütle spektrumu.	39
Şekil 5.19. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1))_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.	40
Şekil 5.20. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^2))_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.	41

Şekil	Sayfa
Şekil 5.21. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^3))_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.	42
Şekil 5.22. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^1))_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.	43
Şekil 5.23. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^2))_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.	44
Şekil 5.24. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^3))_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.	45
Şekil 5.25. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^4))_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.	46
Şekil 5.26. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^5))_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.	47
Şekil 5.27. Bileşiklerin ($[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}_n)]$, $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{x,y})(\text{OR}_n))_2]$) NMR değerlendirilmesinde kullanılan numaralandırmaları.	48
Şekil 5.28. $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1)]$ ligandına ait ^1H NMR spektrumu.	52
Şekil 5.29. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1))_2]$ kompleksine ait ^1H NMR spektrumu.	53
Şekil 5.30. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^2))_2]$ kompleksine ait ^1H NMR spektrumu.	54
Şekil 5.31. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^3))_2]$ kompleksine ait ^1H NMR spektrumu.	55
Şekil 5.32. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^1))_2]$ kompleksine ait ^1H NMR spektrumu.	56
Şekil 5.33. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^2))_2]$ kompleksine ait ^1H NMR spektrumu.	57
Şekil 5.34. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^3))_2]$ kompleksine ait ^1H NMR spektrumu.	58
Şekil 5.35. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^4))_2]$ kompleksine ait ^1H NMR spektrumu.	59
Şekil 5.36. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^5))_2]$ kompleksine ait ^1H NMR spektrumu.	60
Şekil 5.37. $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1)]$ ligandına ait ^{13}C NMR spekturumu.	64
Şekil 5.38. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1))_2]$ kompleksine ait ^{13}C NMR spekturumu.	65
Şekil 5.39. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^2))_2]$ kompleksine ait ^{13}C NMR spekturumu.	66
Şekil 5.40. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^3))_2]$ kompleksine ait ^{13}C NMR spekturumu.	67
Şekil 5.41. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^1))_2]$ kompleksine ait ^{13}C NMR spekturumu.	68
Şekil 5.42. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^2))_2]$ kompleksine ait ^{13}C NMR spekturumu.	69
Şekil 5.43. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^3))_2]$ kompleksine ait ^{13}C NMR spekturumu.	70
Şekil 5.44. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^4))_2]$ kompleksine ait ^{13}C NMR spekturumu.	71
Şekil 5.45. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^5))_2]$ kompleksine ait ^{13}C NMR spekturumu.	72
Şekil 5.46. $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1)]$ ligandına ait ^{31}P NMR spekturumu.	74
Şekil 5.47. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1))_2]$ kompleksine ait ^{31}P NMR spekturumu.	75
Şekil 5.48. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^2))_2]$ kompleksine ait ^{31}P NMR spekturumu.	76
Şekil 5.49. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^3))_2]$ kompleksine ait ^{31}P NMR spekturumu.	77
Şekil 5.50. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^1))_2]$ kompleksine ait ^{31}P NMR spekturumu.	78

Şekil	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.51. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^2))_2]$ kompleksine ait ^{31}P NMR spekturumu.	79
Şekil 5.52. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^3))_2]$ kompleksine ait ^{31}P NMR spekturumu.	80
Şekil 5.53. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^4))_2]$ kompleksine ait ^{31}P NMR spekturumu.	81
Şekil 5.54. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^5))_2]$ kompleksine ait ^{31}P NMR spekturumu.	82



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

d

Çiftli

dd

İkilinin ikilisi

m

Çoklu.

s

Tekli

t

Üçlü.

Kısaltmalar

DTPOA

Açıklamalar

Ditiyofosfonik Asit

E.N.

Erime Noktası

PTPA

Pertiyofosfonik asit anhidriti.

$[R^x-P(S)S]_2$, SAV-B1

2,4-bis(3-metoksitolil)-1,3,2,4-ditiyadifosfetan-2,4-disülfür

$[R^y-P(S)S]_2$, SAV-B2

2,4-bis(2-metoksitolil)-1,3,2,4-ditiyadifosfetan-2,4-disülfür

$[NH_4][S_2P(R^x)(OR_1)]$

Amonyum O-2-bütil-(3-metoksitolil) ditiyofosfonat

$[Ni(S_2P(R^x)(OR_1))_2]$

trans-bis-[O-2-bütil-(3-metoksitolil) ditiyofosfonato]nikel(II)

$[Ni(S_2P(R^x)(OR_2))_2]$

trans-bis-[O-n-propil-(3-metoksitolil) ditiyofosfonato]nikel(II)

$[Ni(S_2P(R^x)(OR_3))_2]$

trans-bis-[O-metil-(3-metoksitolil) ditiyofosfonato]nikel(II)

$[Ni(S_2P(R^y)(OR_1))_2]$

trans-bis-[O-2-bütil-(2-metoksitolil) ditiyofosfonato]nikel(II)

$[Ni(S_2P(R^y)(OR_2))_2]$

trans-bis-[O-n-propil-(2-metoksitolil) ditiyofosfonato]nikel(II)

$[Ni(S_2P(R^y)(OR_3))_2]$

trans-bis-[O-metil-(2-metoksitolil) ditiyofosfonato]nikel(II)

Kısaltmalar

Açıklamalar

[Ni(S₂P(R^y)(OR₄))₂]

trans-bis-[O-n-bütıl-(2-metoksitolıl)
ditiyofosfonato]nikel(II)

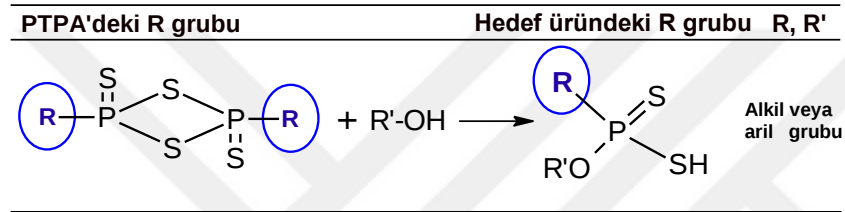
[Ni(S₂P(R^y)(OR₅))₂]

trans-bis-[O-3-metil-1-bütıl-(2-metoksitolıl)
ditiyofosfonato]nikel(II)



1. GİRİŞ

Organo pertiyofosfonik asit anhidritleri (PTPA) dimerik bir yapıya sahiptir, [(R-P(S)S)₂]. Dimerik yapısı bilinse de moleküler yapısı aydınlatılan çok az sayıda pertiyofosfonik asit anhidriti vardır. Genellikle bu bileşikler sarı tonlarında, amorf katı maddelerdir. Apolar veya kloroform gibi çözücülerde genellikle çözünmezler. Yapıları, bilinen spektroskopik yöntemlerle doğrudan tayin edilemez. Alkol gibi bir nükleofilin bu PTPA ile reaksiyonundan oluşan ürünün yapısı ile hedeflenen PTPA'nın yapısının karşılaştırılmasıyla yapıları tayin edilir (Şekil 1.1).

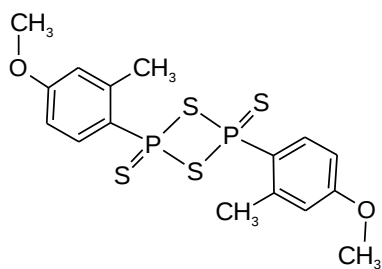


Şekil 1.1. PTPA ile ürün içindeki yapının karşılaştırılması.

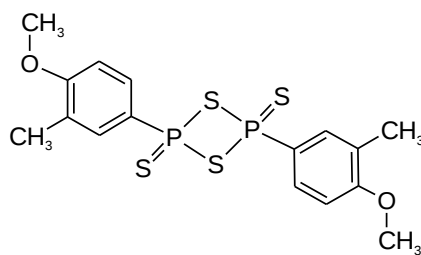
Bu tez çalışma bakımından 3 kısımdan oluşmaktadır.

1. Pertiyofosfonik asit anhidritlerinin sentezi.
2. Yeni ditiyofosfonik asit ve amonyum tuzunun sentezi.
3. Yeni ditiyofosfonik asit komplekslerinin sentezi.

Pertiyofosfonik asit anhidritleri, fosfor-1,1-ditiyolatlarının sentezinde önemli başlangıç maddesidir. Tezimizde daha önceden bilinen; 2,4-bis(3-metoksitolil)-1,3-ditiya-2,4-difosfetan 2,4-disülfür, (SAV-B1 reaktifi) ve 2,4-bis(2-metoksitolil)-1,3-ditiya-2,4-difosfetan 2,4-disülfür, (SAV-B2 reaktifi), [(R^{x,y}-P(S)S)₂], (x=3-metoksitolil-, y=2-metoksitolil-) laboratuvar ortamında sentezlendi (Şekil 1.2).



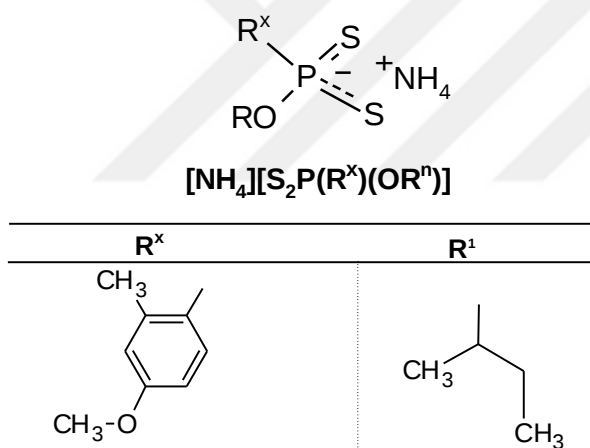
SAV-B1 bileşiği



SAV-B2 bileşiği

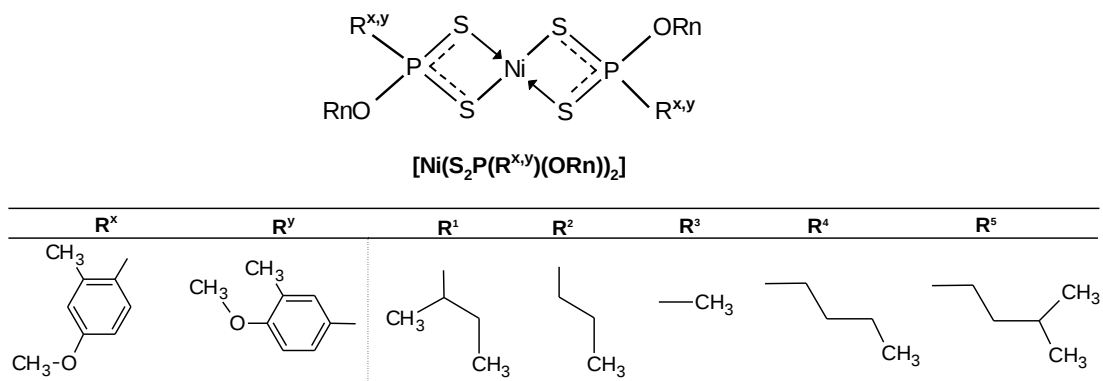
Şekil 1.2. $[(R^{x,y}-P(S)S)_2]$ bileşiklerinin yapıları.

SAVB1 bileşiğinin $[(R^x -P(S)S)_2]$, ($x=3$ -metoksitolil-) 2-butil alkolle reaksiyonundan yeni yapıda 1 ditiyofosfonik asit sentezlendi ($(HS_2P(R^x)(OR^n))$, R^n , $R^1= 2$ -butil-). Daha sonra bu asitin kuru amonyak gazıyla amonyum tuzu, amonyum(2-bütıl)-(3-metoksitolil) ditiyofosfonat, sentezlendi ($[NH_4][S_2P(R^x)(OR^1)]$), (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Yeni iki pertiyofosfonik asit anhidritleri.

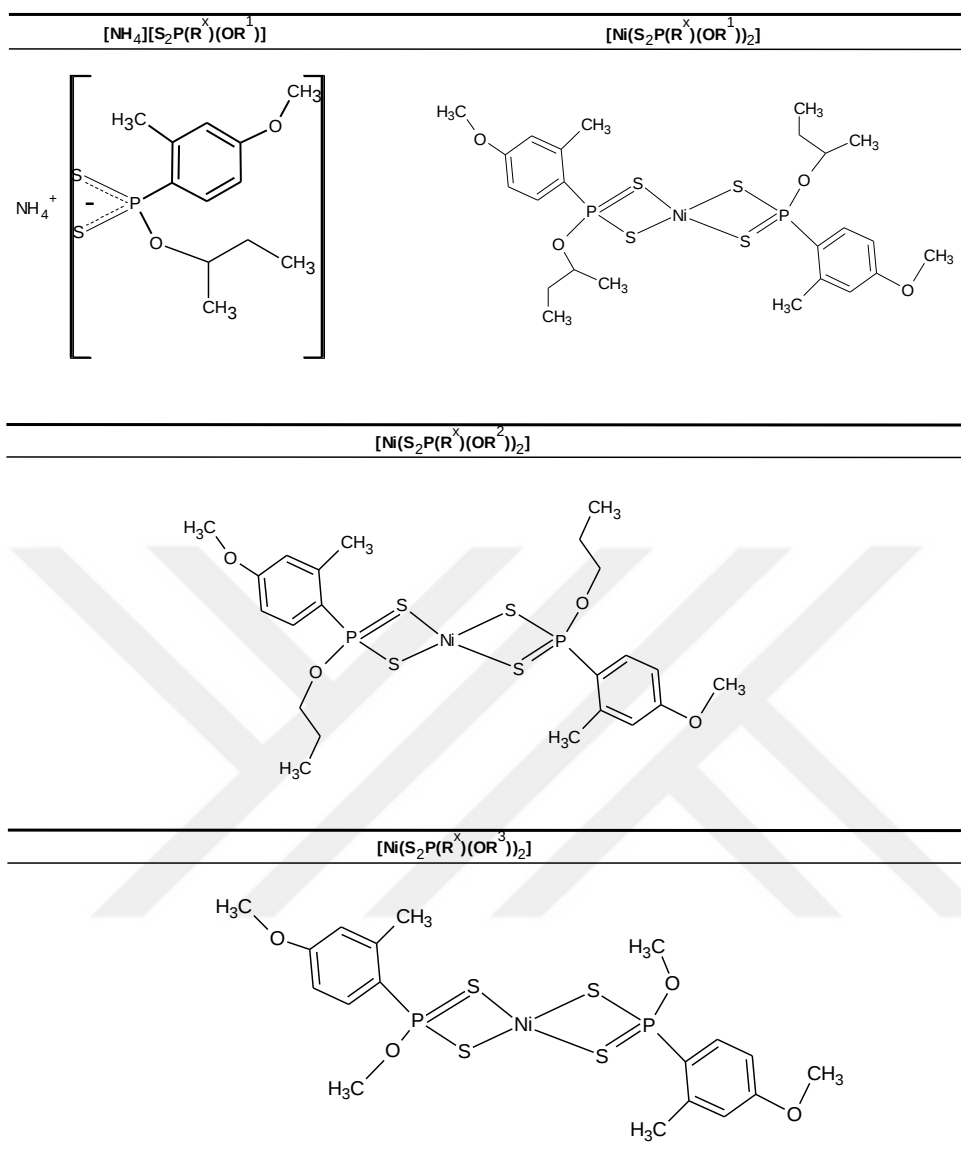
Çalışmamızda 8 adet kompleks sentezlendi. Kompleksler 2 tür yöntemle sentezlendi. Amonyum (2-bütıl)-(3-metoksitolil) ditiyofosfonat tuzunun alkollü ortamda Ni(II) iyonuyla 1 yeni dört koordinasyonlu kompleksi dolaylı olarak sentezlendi ($[Ni(S_2P(R^x)(OR^1))_2]$), (Şekil 1.4). SAVB1 ve SAVB2 asit anhidritlerinin benzen ortamında alkollerle reaksiyonundan doğrudan 7 yeni dört koordinasyonlu kompleksleri doğrudan sentezlendi. ($[Ni(S_2P(R^{x,y})(OR^n))_2]$, R^n , $R^2= n$ -propil-, $R^3=$ metil-, $R^4= n$ -bütıl-, $R^5= 3$ -metil-1bütıl-)



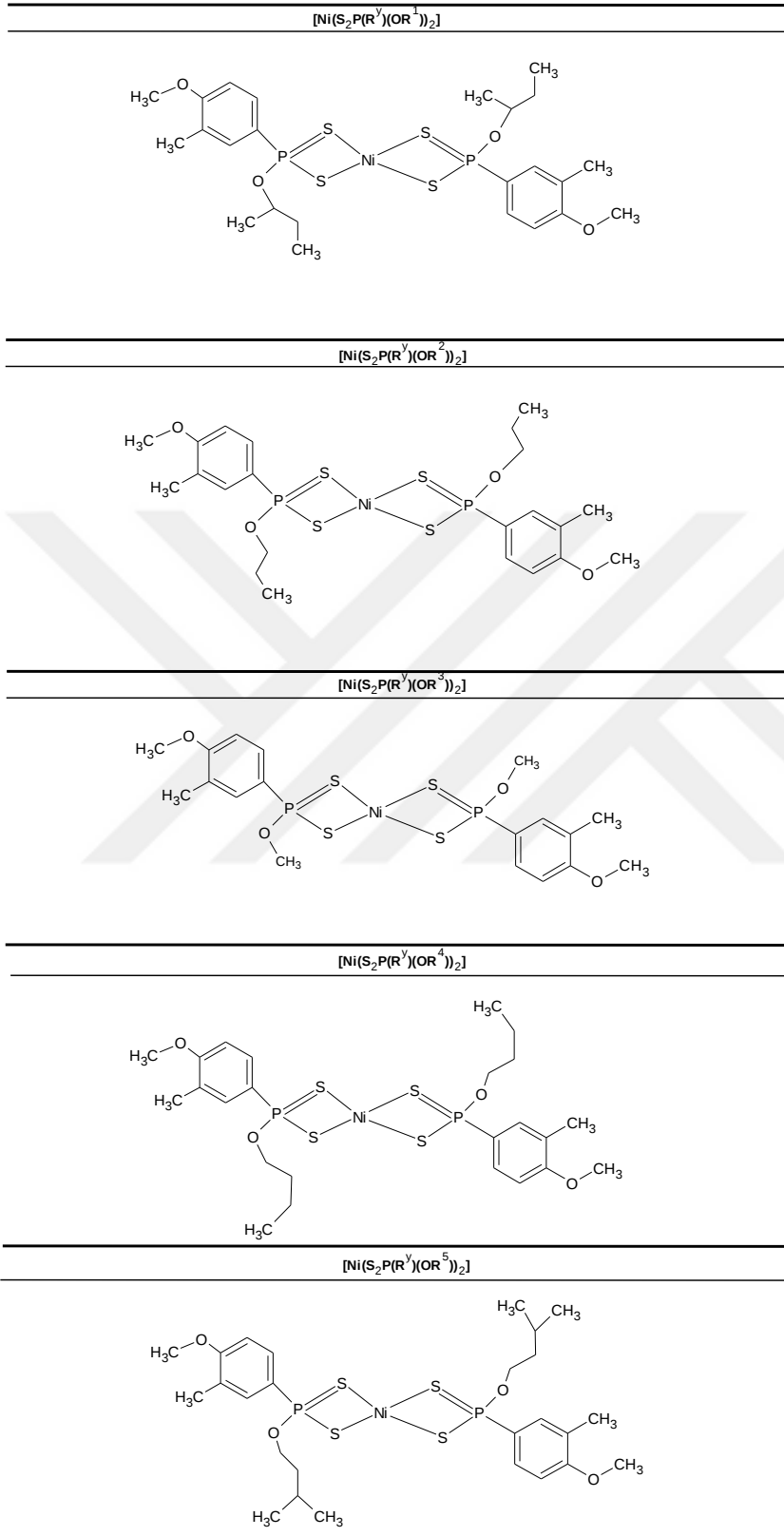
Şekil 1.4. Yeni Ni(II) ditiyofosfonato komplekslerinin yapıları.

Sentezlenen bileşiklerin yapılarını kütle-(ESI), ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR, FT-IR-, spektroskopisi ile aydınlattık.

Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin yapılarıyla ilgili tez içerisindeki kullanılan kodlar Şekil 1.5 ve Şekil 1.6'de sunulmuştur.



Şekil 1.5. Tez kapsamında sentezlenen $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1)]$ ligandının ve $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^n))_2]$ komplekslerinin yapı ve kodları.



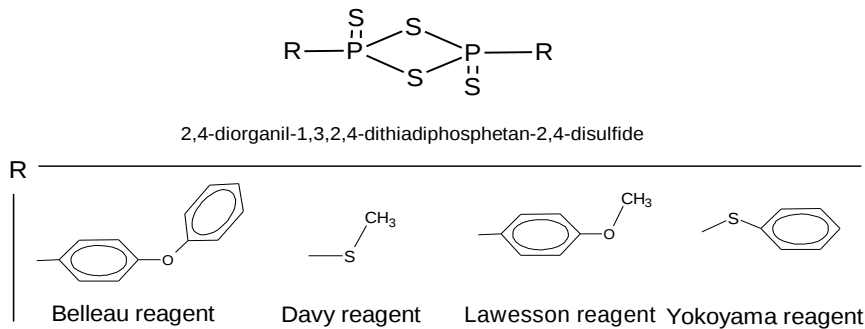
Şekil 1.6. Tez kapsamında sentezlenen $[Ni(S_2P(R^Y)(OR^n))_2]$ komplekslerinin yapı ve kodları.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Pertiyofosfonik Asit Anhidritleri ve Fosfor-1,1-ditiyolatlar

Pertiyofosfonik Asit Anhidritler (PTPA), (diğer bir adıyla organo 2,4-diorganil-1,3,2,4-ditiyadifosfetan-2,4-disülfidler) fosfor-1,1-ditiyolatların sentezinde başlangıç maddeleri olarak kullanılmaktadır. Fosfor-1,1-ditiyolat türü bileşiklerinin sentezinde; PTPA'ın alkollerle (Van ve ark., 2000) reaksiyonundan ditiyofosfonatlar, Grignard bileşikleri (Diemert ve ark. 1977; Sağlam ve Acar, 2018) ile reaksiyonundan ditiyofosfinatlar ve aminlerle reaksiyonundan (Aydemir ve ark., 2015) ile amidoditiyofosfonatlar elde edilir.

PTPA tipi bileşiklerin ilk örneği sikloheksil-PTPA, Fay ve çalışma grubu tarafından sentezlendi (Fay ve Lankelma, 1952). Fay bu bileşiği, P₄S₁₀ ve sikloheksanın doğrudan reaksiyonundan gerçekleştirdi. Bu metodla o zamandan beri çeşitli aromatik ve alifatik hidrokarbon içeren PTPA'lerin sentezinde kullanılmaktadır (Lecher ve Greenwood, 1956). Aslında, PTPA bileşiklerini hazırlamak için iki yol daha vardır (Newallis ve Chupp, 1962; Maier, 1962) ancak bu yöntemler nispeten daha zor ve yorucudurlar. Diğer taraftan bu bileşikler ticari olarak da temin edilmektedir. Bazı PTPA bileşikleri Şekil 2.1'de gösterilmiştir (Thomsen ve ark., 1990). Ticari olarak temin edilenlerden 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3-ditiya-2,4-difosfetan 2,4-disülfür, Lawesson reaktifi (LR) en yaygın olarak kullanılmaktadır (Avelino ve Alejandr, 2016). 1,3,2,4 Ditiyafosfetan yapısına ferrosenil grubunun bağlanması durumunda Ferrosenil-Lawesson reaktifi (Fc-LR, 2,4-diferrosenil-1,3-ditiyadifosfetan 2,4-disülfür) bileşiği elde edilir. Bu bileşik ticari olarak mevcut olmasa da laboratuvar ortamında sentezlenmektedir ve araştırmalarda otuz yılı aşkın kullanılmaktadır (Foreman ve Slawin, 1996).



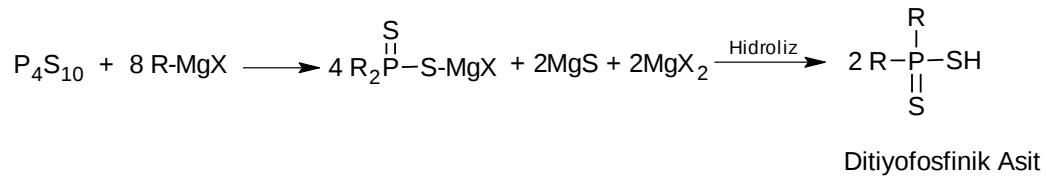
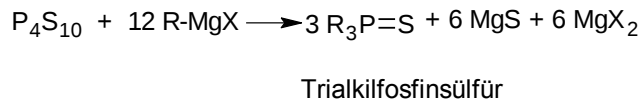
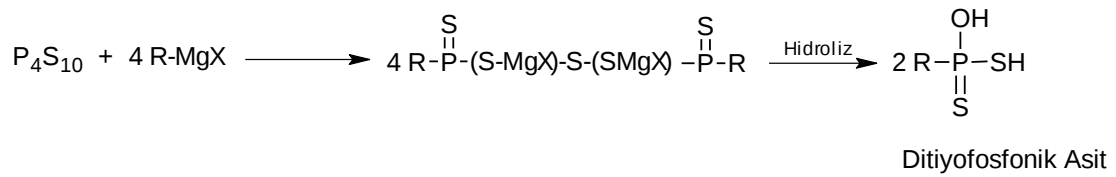
Şekil 2.1. Çeşitli yapılarıdaki PTPA'lar.

Çıkış maddesi olarak bir PTPA ve bir nükleofilden elde edilen fosfor-1,1-ditiyolatlar, yumuşak baz tipi, çift dişli ligandlardır ve endüstride (Ziyatdinova ve ark., 2010; Mc.Cleverty ve ark., 1983) tarımda (Kabra ve Mitharwal, 2009), biyokimyada (Banaei ve ark., 2018) ve metalürjide (Xihong ve ark., 2014) katkı maddesi olarak kullanım alanı bulmaktadırlar. Fosfor-1,1-ditiyolatların kompleks yapma yetenekleri, metal katyonlarının dört üyeli halka şelatları oluşturan kükürt verici gruplarından ileri gelmektedir (Haiduc, 2004). Özellikle ditiyosfonik asitlerin Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), vb. gibi geçiş metal katyonları ile kompleksler oluşturduğu bilinmektedir (Van, 2013; Sağlam ve ark., 2020). Bunlar arasında, ditiyofostonato Ni(II) kompleksleri, ([Ni(DTPOA)₂]) dörtlü koordine, kare düzlem yapıya sahiptir (Sağlam, 2018).

2.2. Ditiyofosfonik Asitlerin Sentezi

2.2.1. Grignard bileşiklerinden elde edilmesi

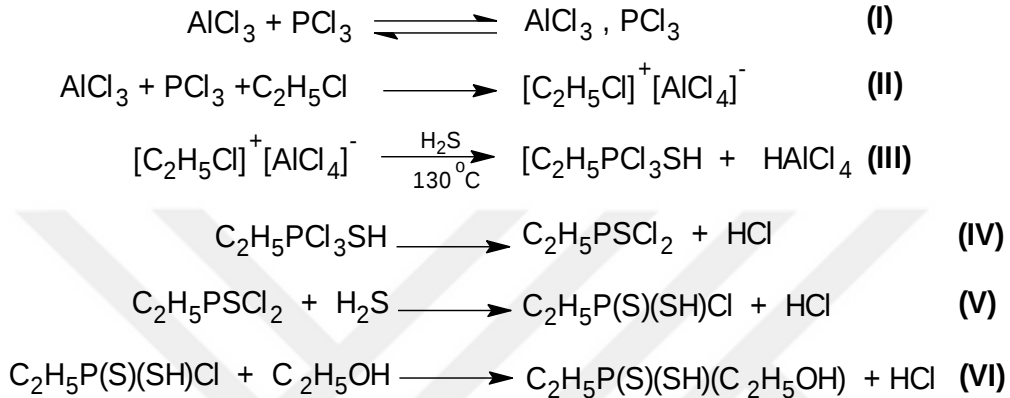
DTPOA'ler fosforpentasülfürün çeşitli Grignard bileşikleriyle reaksiyonundan sentezlenmesine rağmen (Şekil 2.2) reaksiyona giren maddelerin saflıklarının ayarlanmasındaki güçlükler veya stokiometrisindeki çok az değişiklikler, reaksiyonda çeşitli yan ürünler meydana getirmektedir. Buda ürün olarak ele geçen ditiyofosfonik asitin veriminin düşmesine ve ayrıca saf olarak elde edilememesine sebep olduğundan bu yöntem çok tercih edilmemektedir (Malatesta ve ark., 1965).



Şekil 2.2. DTPOA'lerin Grignard reaktifleriyle sentezi reaksiyonları.

2.2.2. Friedel–Crafts reaksiyonlarından eldesi

Şekil 2.3’de görüldüğü gibi PCl_3 bileşiğinin bir Lewis asitiyle etilklorürün tepkimesinden elde edilir. Reaksiyon basamaklarında zehirli H_2S gazı açığa çıkmaktadır. Zehirli gaz ile birlikte reaksiyonun altı basamakta gerçekleşmesi yöntemi zorlaştırmaktadır (Kinnear ve ark., 1952).

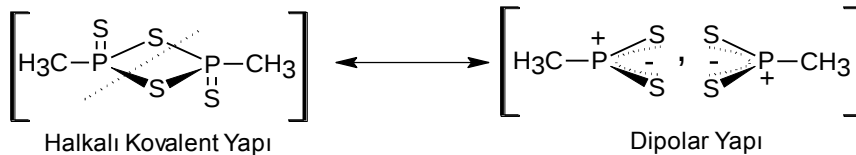


Şekil 2.3. DTPOA’lerin Friedel–Crafts reaksiyonu ile sentez reaksiyonları.

2.2.3. Pertiyofosfonik asit anhidritlerinin alkollerle reaksiyonundan sentezi

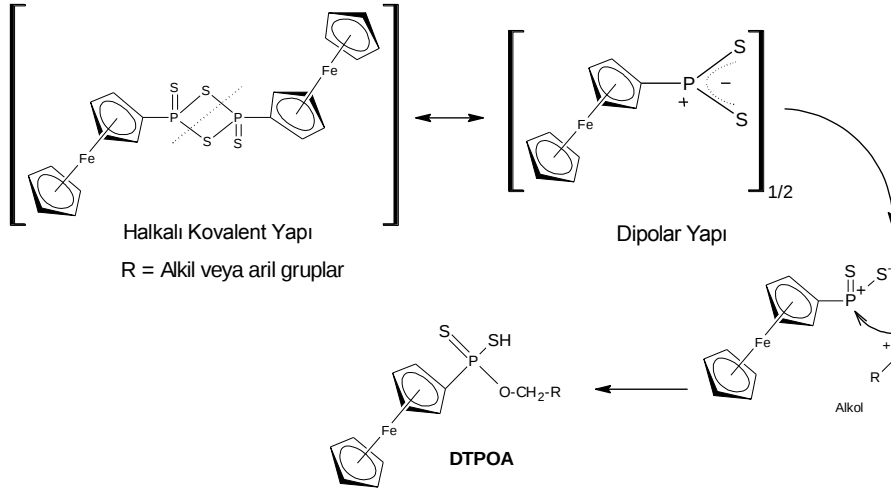
Bundan önce ditiyofosfonik asitlerin sentezlerinde karşılaşılan güçlüklerden dolayı ditiyofosfonik asitleri araştırmacılar; pertiyofosfonik asit anhidritlerinin alkollerle reaksiyonunda elde etmeye başladılar (Lecher ve ark., 1956). Reaksiyonda oluşan ham asit, kararlı ve kokusuz tuzlarına veya komplekslerine dönüştürülür (Liu ve ark., 2004).

Pertiyofosfonik asit anhidritlerinin kimyasal yapıları halkalı kovalent olarak dimerik yapıda veya dipolar olarak monomerik yapıdadır (Wheatley, 1962).



Şekil 2.4. Tiyonofosfin disülfürlerin yapıları.

Dipolar yapıdaki pertiyofosfonik asit anhidritine alkolün oksijeninin, P_4S_{10} ’deki kısmi pozitif yüklü fosfor atomuna atak etmesiyle ditiyofosfonik asit elde edilmiş olur (Van ve ark., 2000) (Şekil 2.5.).

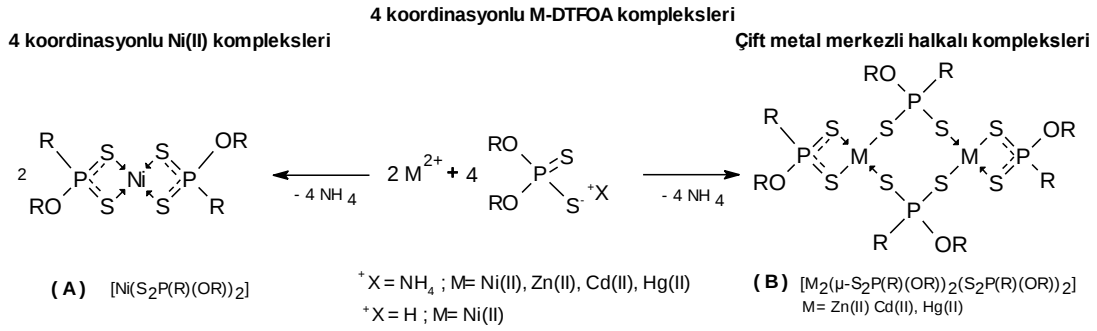


Şekil 2.5. Dipolar yapıdaki bir titionofosfin disülfüre alkol atak etmesiyle DTPOA oluşumuna ait önerilen reaksiyon mekanizması.

2.2.4. DTPOA komplekslerinin sentezi

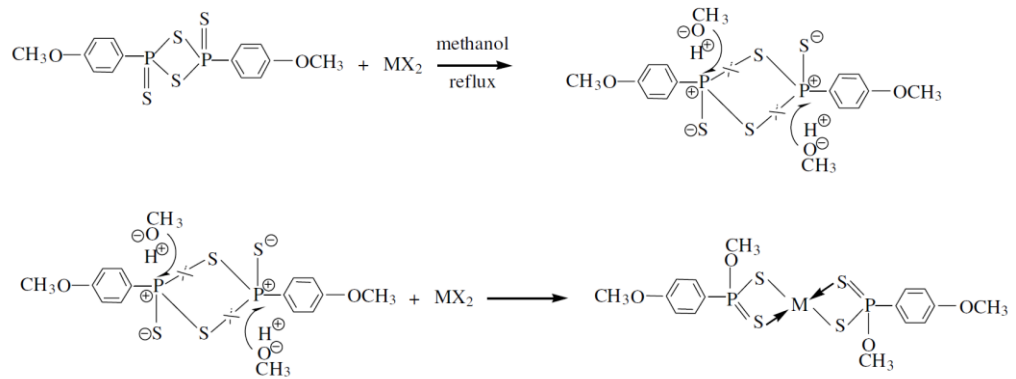
Bilindiği gibi DTPOA'lerin yapılarındaki kükürt atomları şelat ligandı özelliği taşır. Bu özellik, periyodik sistemde hemen hemen tüm metallerle değişik koordinasyonda kompleksler vermesini sağlar. Metal-DTPOA kompleksleri, DTPOA'lerinin amonyum tuzunun metal iyonlarıyla reaksiyonundan elde edilir (Şekil 2.6).

Metal-DTPOA kompleksleri değişik koordinasyon yapısında olabilir. Örneğin; dörtlü koordinasyondaki Nikel-DTPOA komplekslerinde 4 kükürt atomu metal atomuna doğrudan bağlanır (Şekil 2.6.A), (Gray ve ark., 2003). Diğer taraftan Zn grubu DTPOA komplekslerinin yapısında 4 kükürt atomlarından ikisi metale doğrudan bağlı iken; diğer iki kükürt atomu, iki metal atomuna köprülü yaparak bağlanır (Şekil 2.6.B). Bu durumda nikel kompleksleri kare düzlem yapıda iken; diğer II B grubu metalleri halkalı çift çekirdekli ve tetrahedral yapıdadırlar (Karakuş ve ark., 2005). Kare düzlem yapıdaki Nikel-DTPOA komplekslerinin koordinasyon sayısı piridin gibi Lewis bazlarıyla artırılabilir (Şekil 2.6.C), (Aragoni ve ark., 2001).



Şekil 2.6. DTPOA-Metal kompleks sentezi.

DTPOA komplekslerinin sentezinde kullanılan diğer bir yöntem ise pertiyofosfonik asit anhidritlerinin, aromatik veya alifatik alkollerle ve metalin bir tuzunun apolar bir çözücünde, doğrudan reaksiyonuyla (Liu ve ark., 2004) kompleksin sentezlenmesini içerir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. DTPOA-Metal kompleksin doğrudan sentezi.

2.3. Ditiyofosfonik Asitlerin Kullanıldığı Yerler

Ditiyofosfonik asitler aşağıda verilen bazı uygulamalarda kullanılmaktadır (Karakuş, 2002):

- AIDS virüsüne karşı HIV-inhibitörü olarak bazı deneylerde ümit verici sonuçlar alınmıştır;
- Kemikle ilgili hastalıklarda tomografide ^{99}Tc bileşiklerinin yardımıyla kullanılmaktadır.
- Bazı göğüs kanser türlerinin iyileştirdiği bulunmuştur.
- Haşere öldürücü olarak tarımda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

- Fareler üzerinde yapılan deneylerde hardal gazına karşı etkili olduğu gör÷lmüştür.
- Makine endüstrisinde antioksidan olarak kullanılmaktadır.
- Yangına dayanıklı malzemelerin yapımında katkı maddesi olarak ilave edilmektedir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasal Maddeler

Metanol: Merck Firması'na ait olup üreticiden alındığı gibi kullanıldı.

Bütanol: Merck Firması'na ait olup üreticiden alındığı gibi kullanıldı.

2-bütanol: Merck Firması'na ait olup üreticiden alındığı gibi kullanıldı.

1-propanol: Sigma-Aldrich Firması'na ait olup $d = 0.804 \text{ g/mL}$, % 95 saflığındadır.

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

Etil Alkol: Merck Firması'na ait olup ($d=0.79 \text{ gr/mL}$) %99 saflığındadır.

Benzen: Merck Firması'na ait olup reaksiyonlarda, üreticiden alındığı gibi kullanıldı.

Dietileter: Merck Firması'na ait olup reaksiyonlarda Na teli çekilip kurutulduktan sonra kullanıldı.

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Merck Firmasına ait olup saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Amonyak gazı: Progass Firmasından alınmış olup %99,9 saflığındadır.

Argon gazı: Progass Firmasından alınmış olup %99,9 saflığındadır.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Erime noktası (E.N.) cihazı

Bileşiklerin E.N. belirlemelerde, Yozgat Bozok Üniv., Fen-Edeb. Fak. Kimya Bölümü Enstrümantal Analiz Laboratuvarında bulunan kapiler bir tüpte Electrothermal 9200 cihazında yapıldı.

İnfrared spektrofotometresi

IR ölçümleri Perkin Elmer marka Spectrum Two FT-IR model ATR modüllü cihazında ($200\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$) Yozgat Bozok Üniv. Fen-Edeb. Fak. Kimya Bölümü Enstrümantal Analiz Lab.'nda alındı.

Element analizi cihazı

Yozgat Bozok Üniv., Fen-Edeb. Fak. Kimya Bölümü Enstrümantal Analiz Lab.'nda LECO 932 CHNS-O Elementel Analiz cihazında alınmıştır.

NMR spektrometresi

³¹P-NMR spektrumları İnönü Üniv. Tekn. Araşt. ve Uyg. Merkezinde Avance III HD yüksek çözünürlüklü 600 MHz NMR cihazında (standart çözücü %85 H₃PO₄ kullanıldı) yapıldı.

¹H-, ¹³C-NMR spektrumları, Ankara Üniv. Eczacılık Fak. Merkez laboratuvarındaki DPX-400 MHz cihazında (standart çözücü SiMe₄ kullanıldı) alındı.

Kütle Spektrometresi

Bir C-18 HPLC kolonu ve bir ESI iyonlaştırıcısına bağlı bir Waters Micromass ZQ ile Waters markalı LC/MS sistemini içeren bir aletle Ank. Üniv. Ecz.lık Fak. Merk. Laboratuvarı'nda yapıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Pertiyofosfonik Asit Anhidritleri'nin sentezi

Tüm reaksiyonlar bir çeker ocak içerisinde inert bir atmosferde yağ banyosunda yapılmıştır. Reaksiyonlarda başlangıç maddelerinden P₄S₁₀, 3-metil anisol veya 2-metil anisol bileşikler stokiometrik miktarda üç ağızlı balon içerisine alınarak reaksiyon başlatılmıştır (Keck ve Kuchen, 1983).

3.2.2. Ligandların genel sentez yöntemi

Geri soğutucusu takılmış yuvarlak dipli bir balona, PTPA reaktifi alınır ve üzerine alkol damla damla ilave edilir. Karışım tamamen çözünene kadar sıcaklık sabit tutulur ve sonra soğumaya bırakılır. Ham ditiyofosfonik asite (yağlı, yapışkan bir karışım) 50-60 mL benzen ilave edilir. Benzen çözeltisi süzülür ve 0° C'ye soğutulur. Bu çözeltiden çökeltme tamamlanana kadar kuru amonyak gazı geçirilir. Beyaz, amorf katı süzülür benzen ve eter ile yıkanır kurutulur.

3.2.3. Komplekslerin sentez yöntemi [Ni(S₂P(R^x)(OR¹))₂]

Ni(II) Komplekslerin Amonyum Tuzundan Sentezi

100 mL'lik bir behere, stokiyometrik miktarda amonyum tuzu alınır ve etanol içinde çözülür. Bunun üzerine, aynı çözücü içinde stokiyometrik miktarda NiCl₂.6H₂O çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım belli bir sıcaklıkta ısıtılır; 5-10 dakika bu şekilde tutulur ve fazla soğumaya bırakılmadan filtre kağıdından süzülür. Soğutulduktan sonra küçük, mor kristaller oluşur. Bu bileşik etanolden yeniden kristallendirilir.

Ni(II) Komplekslerin Doğrudan Sentezi

Benzen ortamındaki 100 mL'lik bir balona stokiyometrik miktardaki pertiyofosfonik asit anhidriti örneği, NiCl₂.6H₂O ve alkol konularak geri soğutucu altında 1 saat reflux edilir. 1 saat sonunda reaksiyon sonlandırılır. Menekşe rengindeki çözelti süzülür ve bekletilir. Çöken kompleks yeniden kristallendirilir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Bileşiklerin sentezi ve analitik bulgular

4.1.1. Pertiyofosfonik Asit Anhidritleri'nin sentezi

PTPA'ler literatürdeki yöntemle göre sentezlenir (Keck H, Kuchen W. 1983). Bu çalışmamızda; reaksiyona giren maddelerin stokiyometrik miktarları, sıcaklık ve zaman parametreleri PTPA'lerin sentezinde önemli rol oynamaktadır. Uzun denemeler sonucunda araştırmacılara faydalı olması bakımından reaksiyon yöntemleri detaylı olarak aşağıda verilmiştir:

Tüm reaksiyonlar bir çeker ocak içerisinde inert bir atmosferde yağ banyosunda yapılır. Reaksiyonlarda başlangıç maddelerinden P_4S_{10} stokiyometrik (9.0 mmol, 4 g) miktarda alınırken, 3-metil anisol veya 2-metil anisol bileşiklerinin miktarı stokiyometrik (36 mmol, 4.39 g) miktarın 2,5 katı olacak şekilde alınmalıdır (90 mmol, 10.99 g). Sentezlenen PTPA'ler havanın nemine karşı ve havaya karşı çabucak bozunmamaktadır.

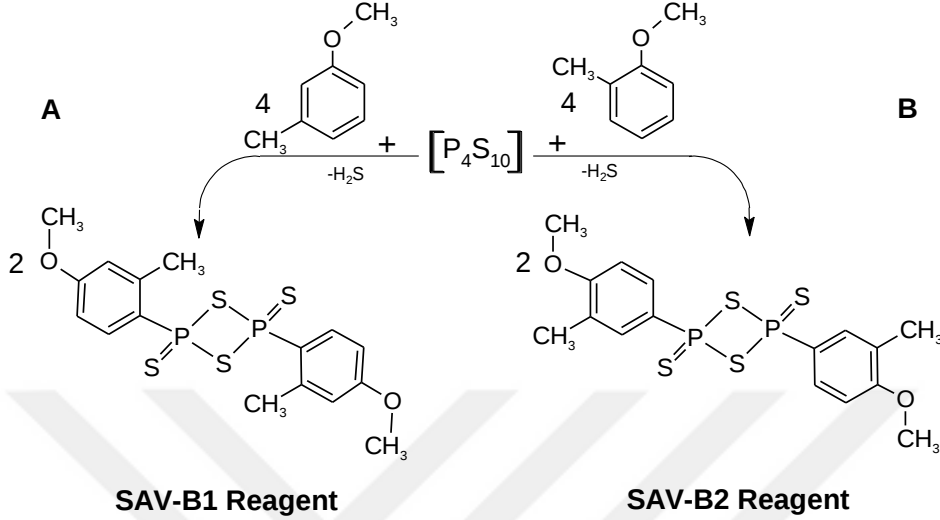
4.1.2. $[(R^x-P(S)S)_2]$ hazırlanışı, (SAV-B1)

Sıcaklığı $165^\circ C$ 'ye sabitlenmiş ısıtıcı bir karıştırıcı üzerindeki yağ banyosunda, geri soğutucu altında 3 ağızlı 100 mL'lik yuvarlak dipli bir balona P_4S_{10} konur. Üzerine sıvı 3-metoksitoluen ilave edilir (damla damla değil) ve reaksiyona 3 saat devam edilir. İlk 2 saatin sonunda karışım tamamen çözünür; sarı bir renk (zeytinyağı sarısı) oluşur. Reaksiyonun 3. saatinde açık sarı renkli katı ürün yavaş yavaş çökmeye başlar. Reaksiyondan sonra ürün yaklaşık 1 saat oda sıcaklığına soğutulur. Çöken katı üzerine eter eklenir, karıştırılır, süzülür. Açık sarı renkli katı madde eterle yıkanır ve inert bir atmosferde kurutulur (Şekil 4.1.A).

4.1.3. $[(R^y-P(S)S)_2]$ hazırlanışı, (SAV-B2)

Sıcaklığı $130^\circ C$ 'ye sabitlenmiş ısıtıcı bir karıştırıcı üzerindeki bir yağ banyosuna, geri soğutucu altında 3 ağızlı 100 mL'lik yuvarlak dipli bir balona P_4S_{10} konur. Üzerine sıvı 2-metoksitoluen damla damla ilave edilir (birden değil). Reaksiyona 3 saat devam edilir. İlk saatlerden itibaren katı madde çökmeye başlar. Reaksiyon süresince katı maddenin rengi koyu sarıdan açık sarıya döner. Yaklaşık 1 saat oda sıcaklığında soğutulur ve

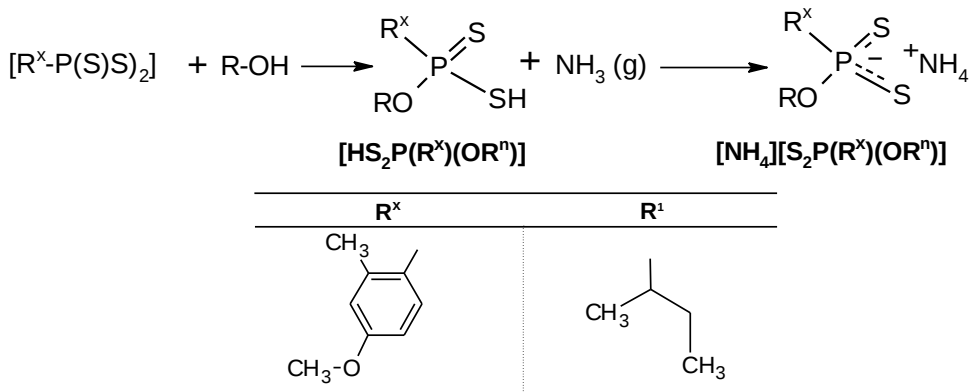
üzerine eter eklenir, süzülür. Sonra yeniden eterle yıkanır. Açık sarı renkli ürün inert bir atmosferde kurutulur. (Şekil 4.1.B).



Şekil 4.1. Pertiyofofonik asit anhidritlerinin sentez reaksiyonu.

4.1.4. $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1)]$ Ligandı için sentez yöntemi

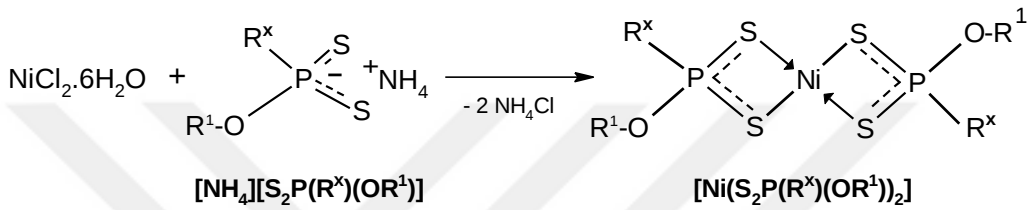
Geri soğutucusu takılmış üç ağızlı bir balona, 1,00 g (2,3 mmol) PTPA reaktifi, $[(\text{R}^x-\text{P}(\text{S})\text{S})_2]$ ve üzerine 4,6 mmol alkol (0,34 g 2-bütanol) damla damla ilave edildi. Karışım 50-60°C'ye ısıtıldı, tamamen çözünene kadar bu sıcaklık aralığında tutuldu ve sonra soğumaya bırakıldı. Ham ditiyofosfonik asite (yağlı, yapışkan bir karışım) 50-60 mL benzen ilave edildi. Benzen çözeltisi süzüldü ve 0°C'ye soğutuldu. Bu çözeltiden çökelme tamamlanana kadar kuru amonyak gazı geçirildi. Beyaz, amorf katı süzüldü benzen ile yıkandı ve vakum kurutucuda kurutuldu.



Şekil 4.2. Amonyumditiyofosfonatların sentez reaksiyonu.

4.1.5. Komplekslerin sentez yöntemi, $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1))_2]$

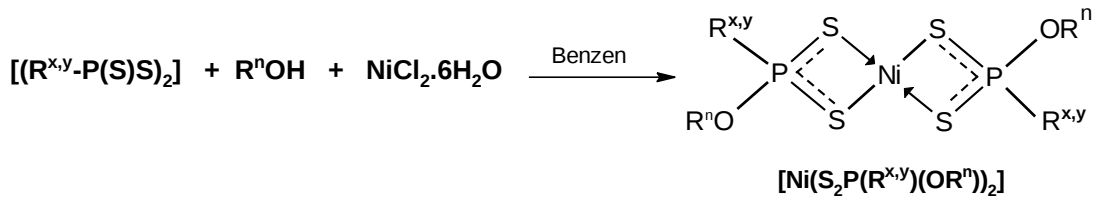
100 mL'lik bir behere, 4,6 mmol amonyum tuzu örneği (1,41 g $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1)]$) 20-30 mL etanol içinde çözüldü. Bunun üzerine, aynı çözücü içinde 2,3 mmol (0,55 g) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım $50-60^\circ \text{C}$ 'ye ısıtıldı; 5-10 dakika bu şekilde tutulur ve fazla soğumaya bırakılmadan filtre kağıdından süzülür. Soğutulduktan sonra küçük, mor kristaller oluşur. Bu bileşik etanolden yeniden kristallendirildi (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1))_2]$ kompleksinin amonyum tuzuyla sentez reaksiyonu.

4.1.6. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{x,y})(\text{OR}^n))_2]$ komplekslerinin doğrudan sentezi

Benzen ortamındaki 100 mL'lik bir balona stokiyometrik miktardaki 1,57 mmol pertiyofosfonik asit anhidriti örneği (0,68 g $[(\text{R}^{x,y}-\text{P}(\text{S})\text{S})_2]$), 1,57 mmol (0,37 g) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 3,1 mmol alkol (0,23 g bütanol, 0,23 g 2-bütanol, 0,18 g n-propanol, 0,10 g metanol veya 0,28 g 3-metil-1-bütanol) konularak geri soğutucu altında 1 saat kaynatılır. 1 saat sonunda reaksiyon sonlandırılır. Menekşe rengindeki çözelti süzülür ve bekletilir. Çöken katı yeniden kristallendirilir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{x,y})(\text{OR}^n))_2]$ komplekslerinin doğrudan sentez reaksiyonu.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Tez kapsamında sentezlenen $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1)]$ ve $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{x,y})(\text{OR}^n))_2]$ bileşiklerin yapıları elementel analiz yöntemi, IR, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P), kütlesi (ESI) ile aydınlatılmıştır.

Komplekslerin IR, kütle ve NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P) spektroskopik verilerinin yorumları ayrı başlıklarla “5.1. YAPILARIN AYDINLATILMASI” kısmında sunulmuştur. IR, kütle ve NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P) spektrumları “Tablo”lardan sonra sunulmuştur. Bileşiklerin erime noktası, elementel analizi, kütle spektrumuna ait analitik bulgular ise “6. BULGULAR” kısmında sunulmuştur.

5.1. Yapıların Aydınlatılması

5.1.1. $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1)]$ ve $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{x,y})(\text{OR}^n))_2]$ ait IR spektrum verilerinin değerlendirilmesi

Tablo 5.1’de görüldüğü gibi yapısında fosfor-kükürt bağları içeren bileşiklerin IR titreşim spektrumlarına ait titreşim bandları simetrik ($\nu(\text{PS})_{\text{sim}}$ ve asimetrik ($\nu(\text{PS})_{\text{asim}}$) gerilme titreşim olarak görülür. Bu bantlar spektrumun $400\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında çıkmaktadır. Komplekslerde fosfor-kükürt gerilme titreşim bantlarının yanı sıra parmak izi bölgesinde metal-kükürt gerilme titreşim bantları da ($\nu(\text{Ni-S})_{\text{sim}}$ ve $\nu(\text{Ni-S})_{\text{asim}}$) spektrumun $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ arasında çıkmaktadır.

$[(\text{R}^x\text{-P}(\text{S})\text{S})_2]$ ve $[(\text{R}^x\text{-P}(\text{S})\text{S})_2]$ pertiyofosfonik asit anhidritlerinin simetrik ve asimetrik fosfor-kükürt gerilme titreşim frekansları sırasıyla $\nu(\text{PS})_{\text{sim}} = 663$ ve 687 cm^{-1} ; $\nu(\text{PS})_{\text{asim}} = 583$ ve 577 cm^{-1} ’dir.

$[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1)]$ ligandının $\nu(\text{PS})_{\text{sim}}$ ve $\nu(\text{PS})_{\text{asim}}$ bantları, spektrumda sırasıyla $557\text{-}656\text{ cm}^{-1}$ arasında çıkmaktadır. Amonyum tuzuna ait titreşim $\nu(\text{N-H})$ frekansı spektrumda 2926 cm^{-1} ’de çıkmıştır.

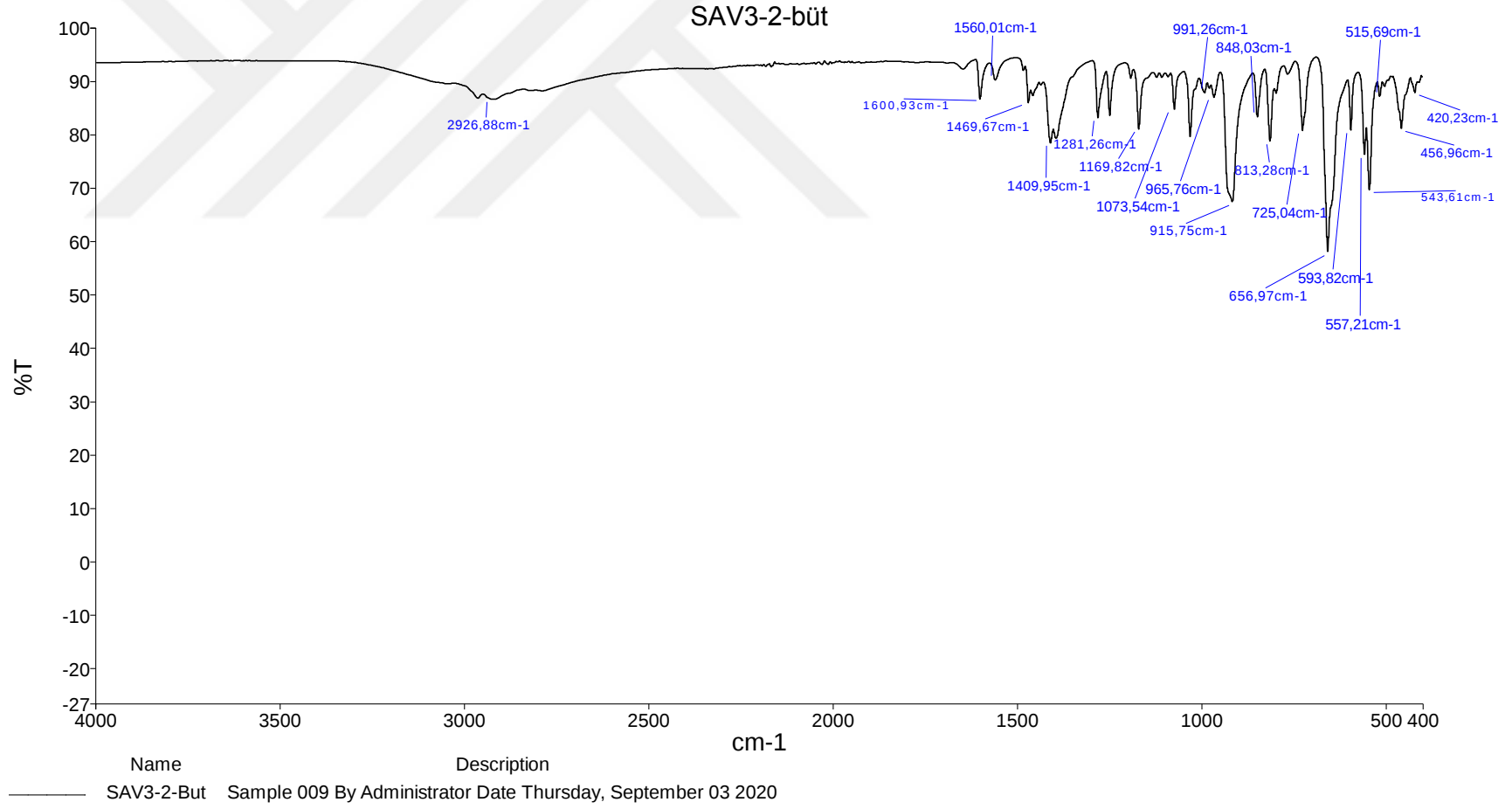
$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{x,y})(\text{OR}^n))_2]$ komplekslerinin $\nu(\text{PS})_{\text{sim}}$ ve $\nu(\text{PS})_{\text{asim}}$ titreşim frekansları spektrumda sırasıyla $535\text{-}590\text{ cm}^{-1}$ ve $626\text{-}672\text{ cm}^{-1}$ arasında görülmektedir. Parmak izi bölgesinde $\nu(\text{Ni-S})_{\text{sim}}$ gerilme titreşim bandı $270\text{-}287\text{ cm}^{-1}$ arasında çıkarken, $\nu(\text{Ni-}$

S_{asim} gerilme titreşim frekansı $333-339\text{ cm}^{-1}$ arasında çıkmaktadır. Kükürt bağlarının doğrudan Ni(II) ile koordine olmasından dolayı, $[NH_4][S_2P(R^x)(OR^1)]$ ligandının spektrumunda görülen $\nu(N-H)$ frekansına ait bantlar, kompleksin spektrumunda kaybolmuştur.

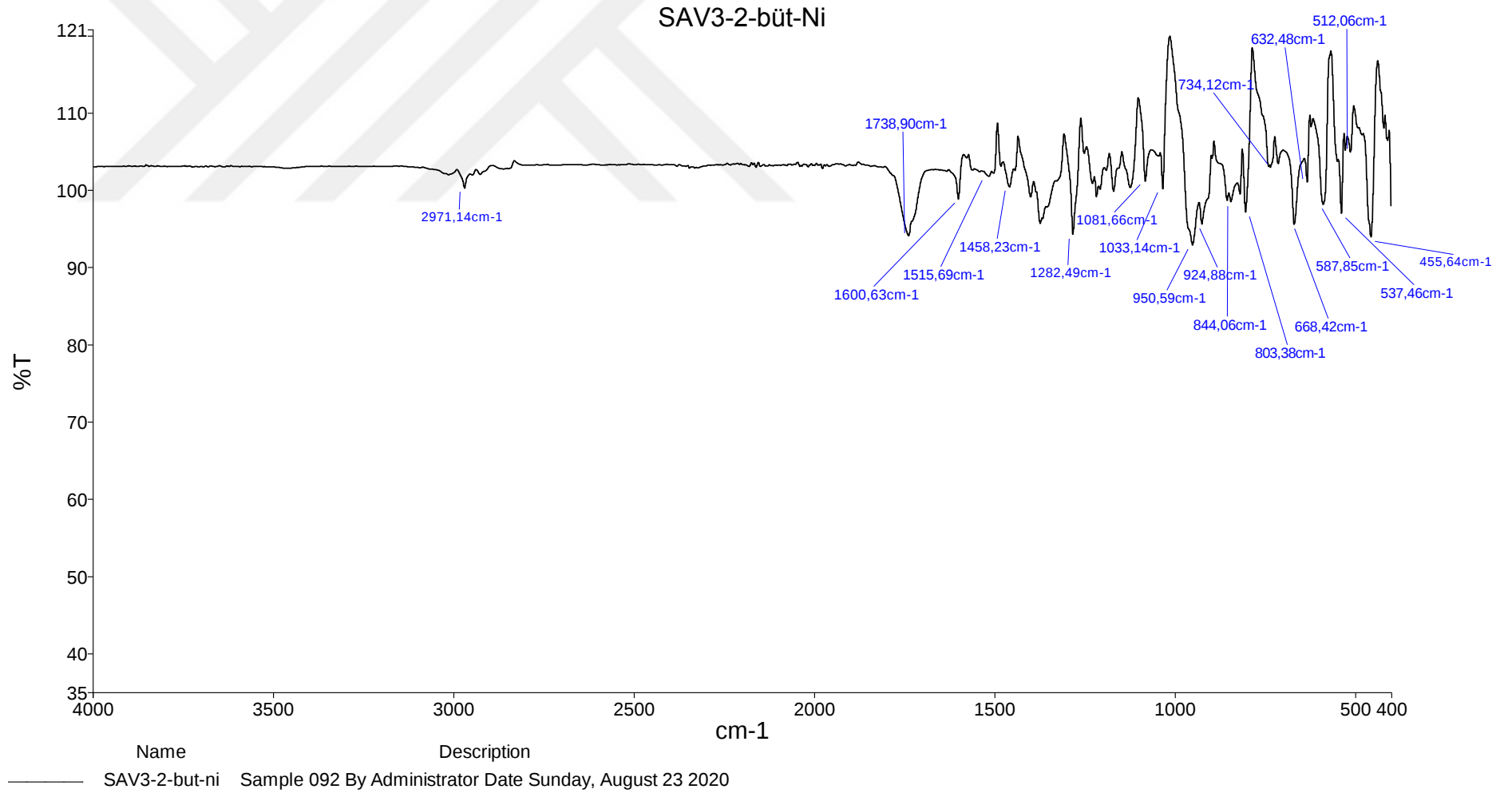
Tüm bileşiklerde IR titreşim frekansına ait değerler benzer yapıdaki bileşiklere ait değerlerle uyum içerisindedir (Sağlam EG, Bulat E, Acar N, Demirel İ.2020, Aragoni, M.C., Arca, M. F., Demartin, F. A., Devillanova, C., Graiff, F., V. Lippolis, A., Tiripicchio, Verani, G. 2001). Bileşiklere ait IR spektrumları Şekil 5.1-5.17 aralığında sunulmuştur.

Tablo 5.1. Bileşiklerin FT-IR ve Raman (R) spektrumundaki karakteristik bandları (cm^{-1})

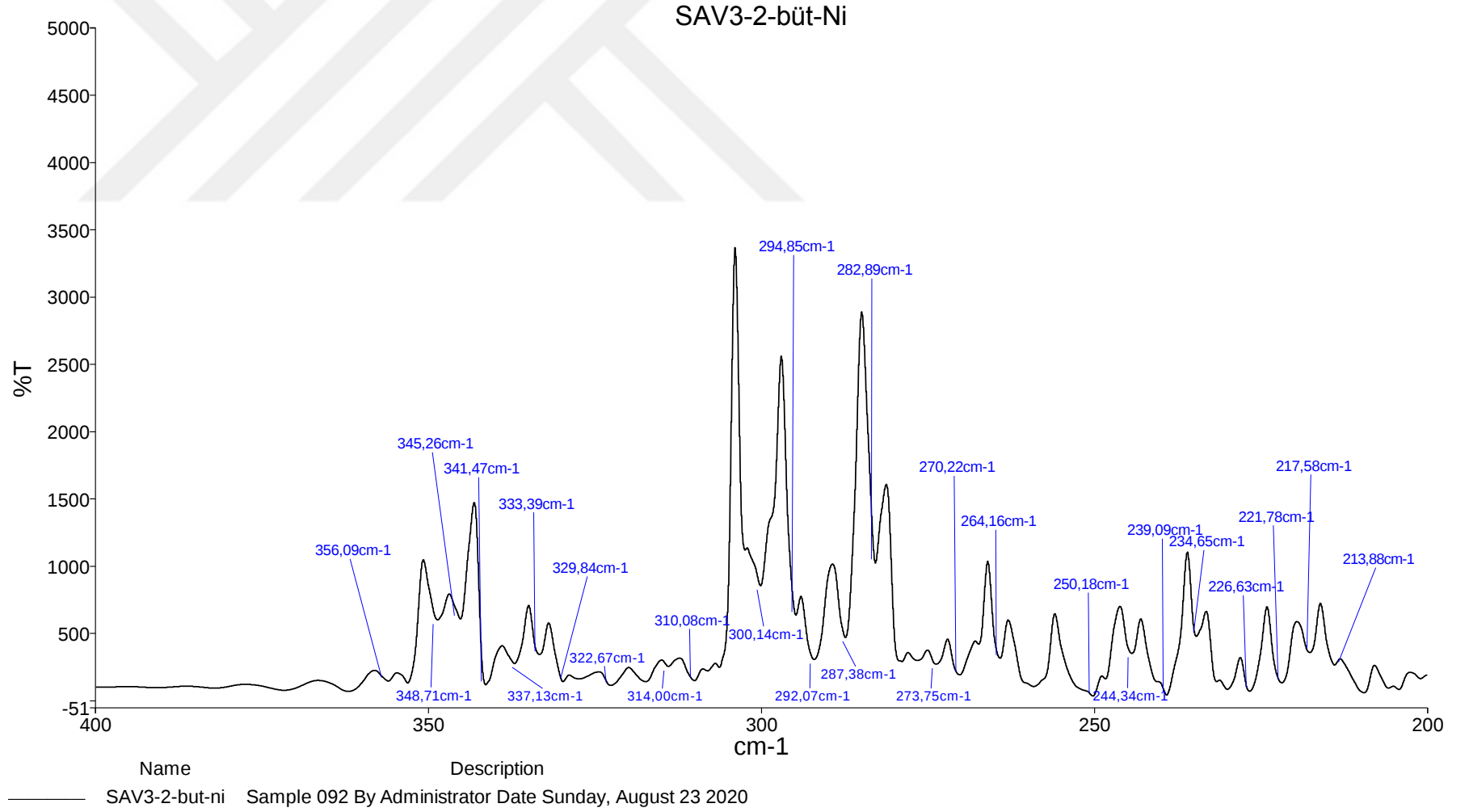
Bileşik	$\nu(Ni-S)_{sim}$	$\nu(Ni-S)_{asim}$	$\nu(PS)_{sim}$	$\nu(PS)_{asim}$	$\nu(N-H)$
$[NH_4][S_2P(R^x)(OR^1)]$	-	-	557	656	2926
$[Ni(S_2P(R^x)(OR^1))_2]$	270	337	587	668	-
$[Ni(S_2P(R^x)(OR^2))_2]$	282	333	590	669	-
$[Ni(S_2P(R^x)(OR^3))_2]$	287	333	535	672	-
$[Ni(S_2P(R^y)(OR^1))_2]$	276	337	579	633	-
$[Ni(S_2P(R^y)(OR^2))_2]$	279	339	582	660	-
$[Ni(S_2P(R^y)(OR^3))_2]$	283	336	573	665	-
$[Ni(S_2P(R^y)(OR^4))_2]$	285	335	582	626	-
$[Ni(S_2P(R^y)(OR^5))_2]$	285	336	572	664	-



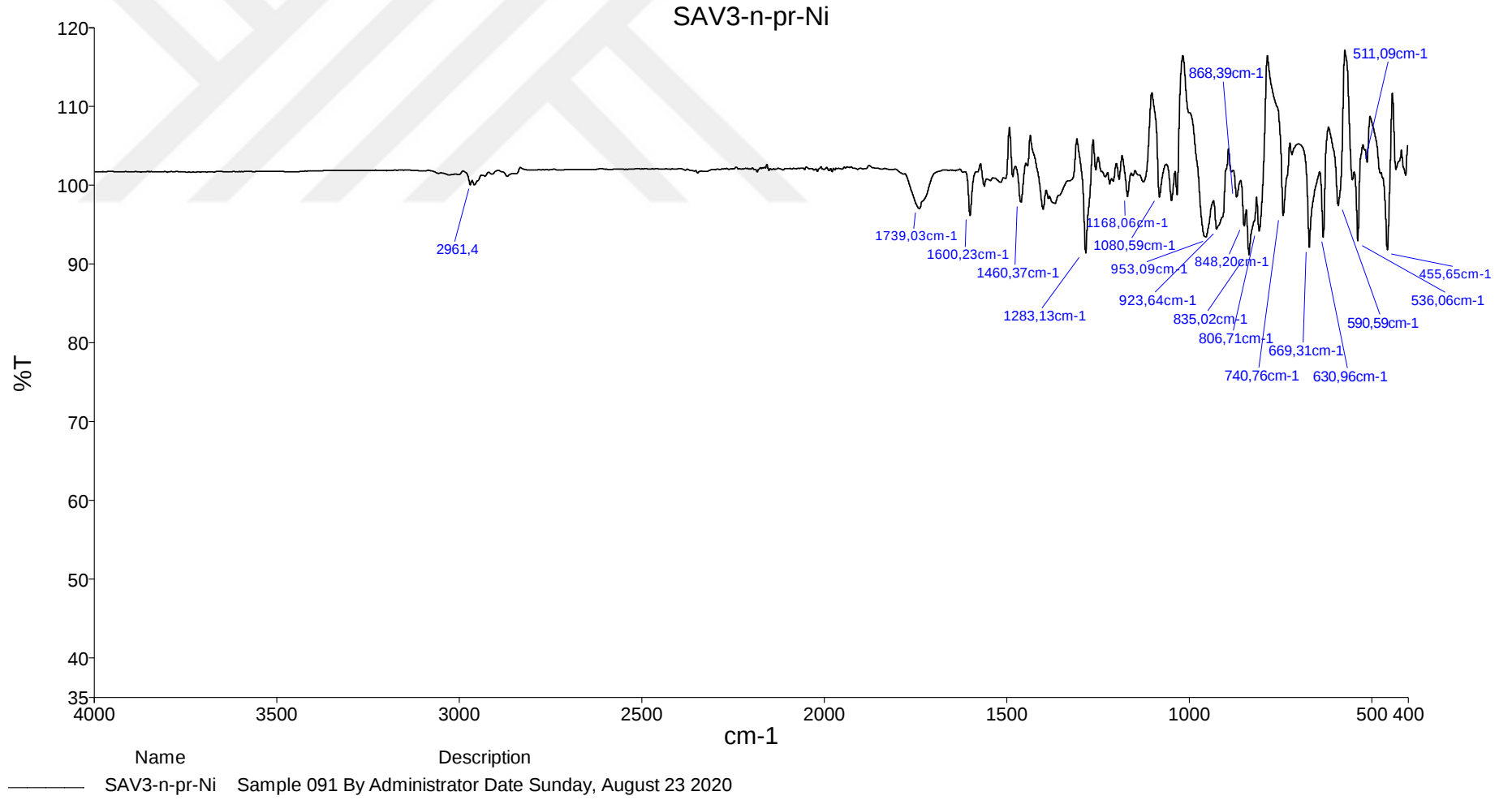
Şekil 5.1. $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1)]$ ligandına ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).



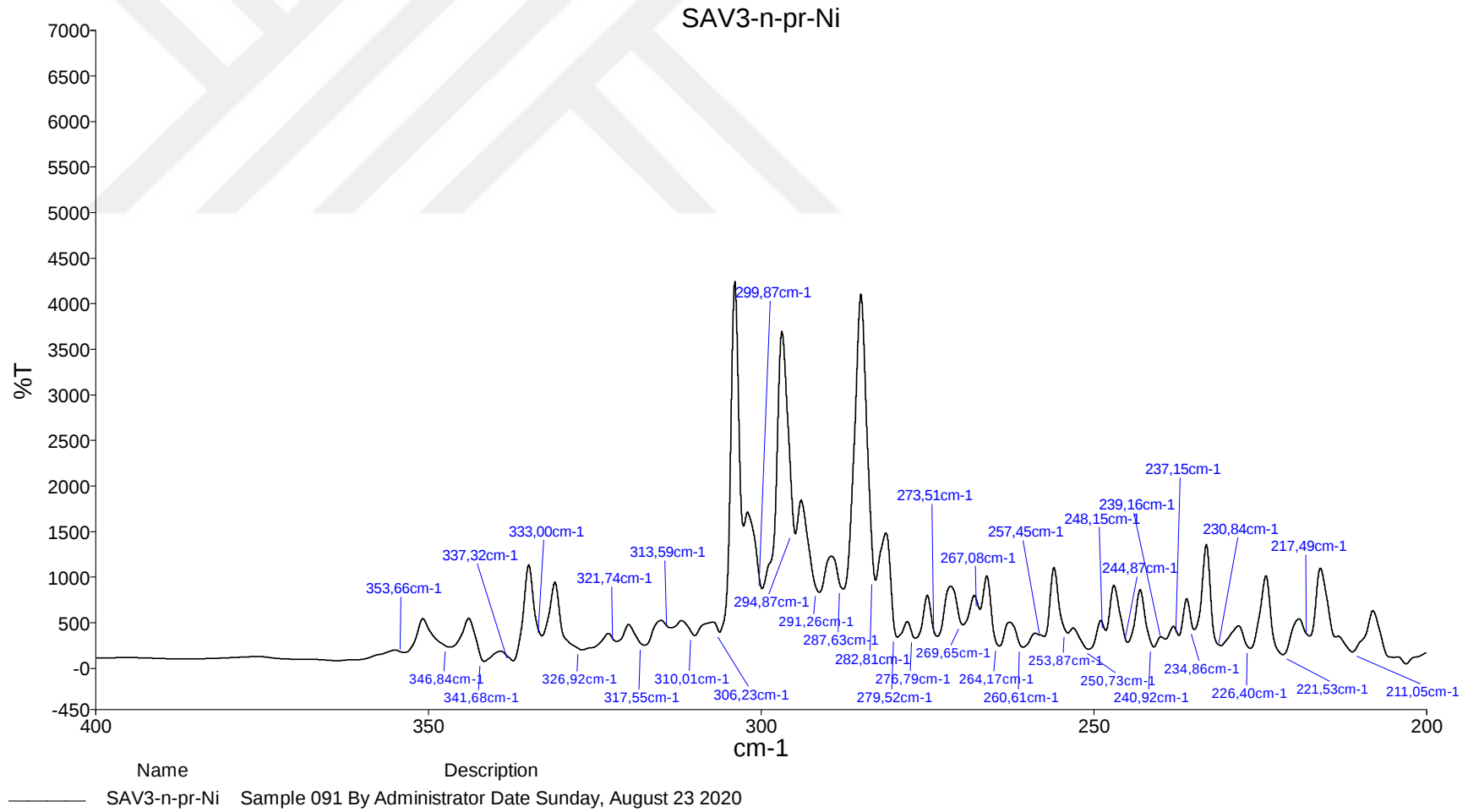
Şekil 5.2. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).



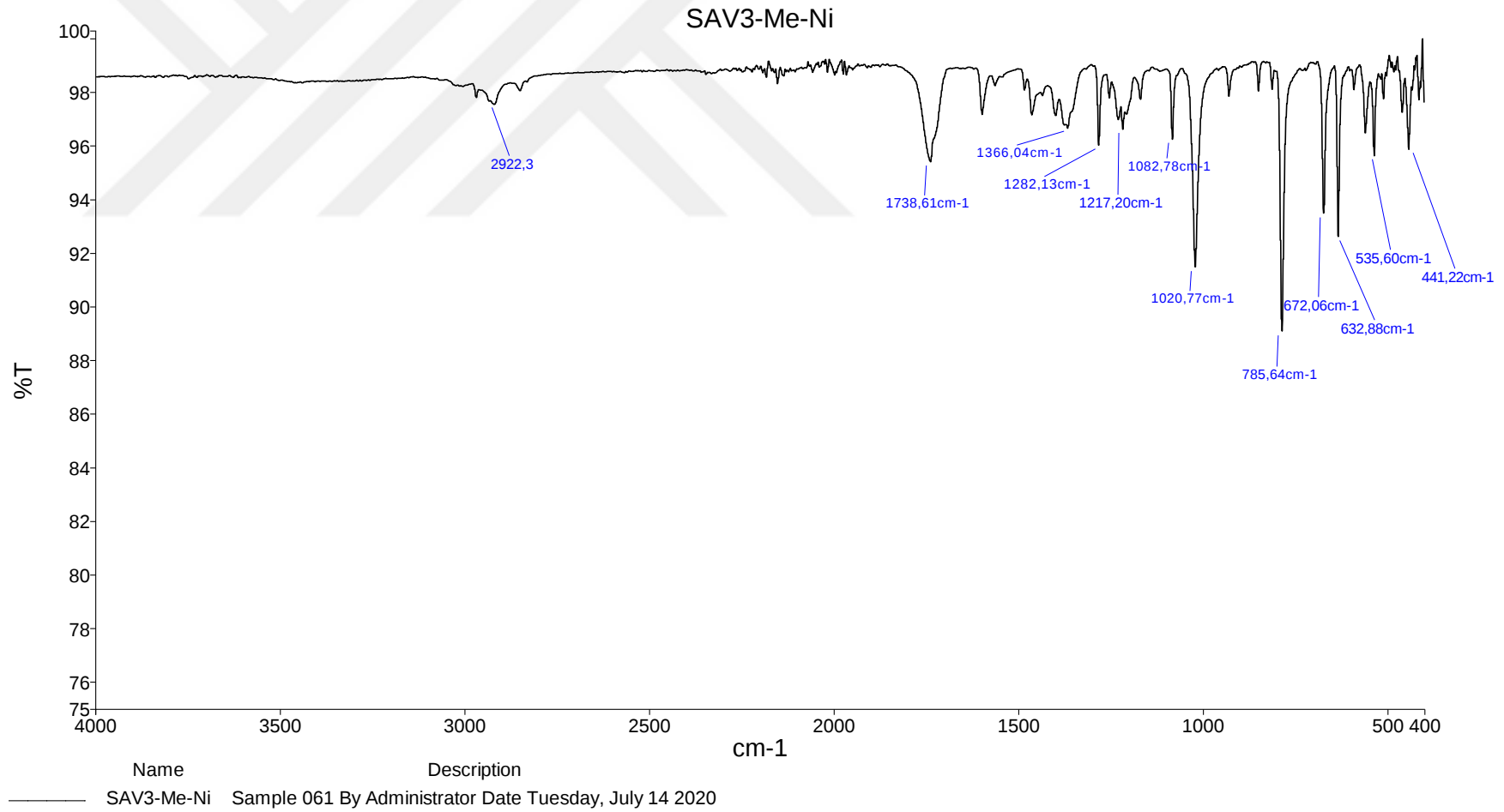
Şekil 5.3. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} - 200 cm^{-1}).



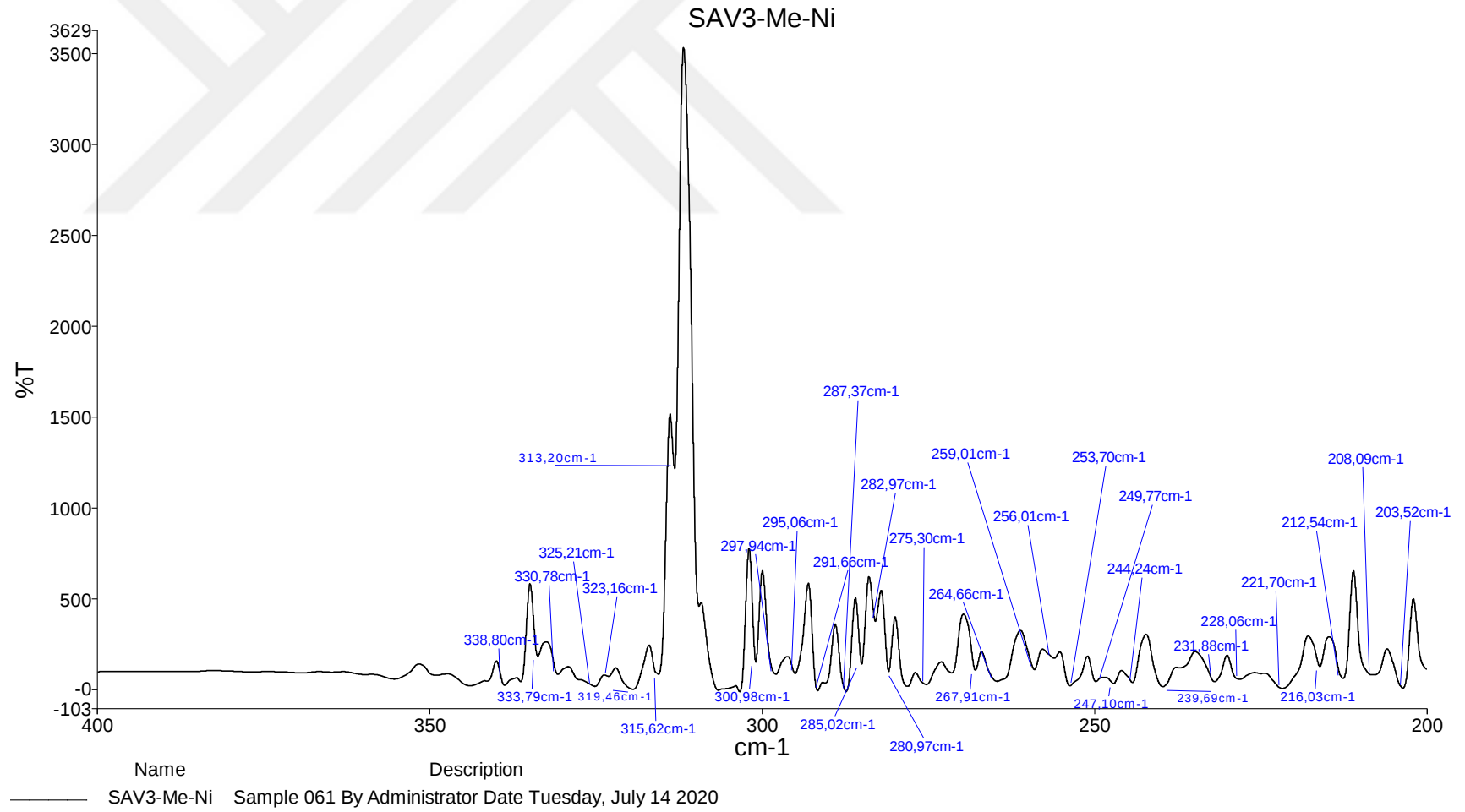
Şekil 5.4. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^2))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).



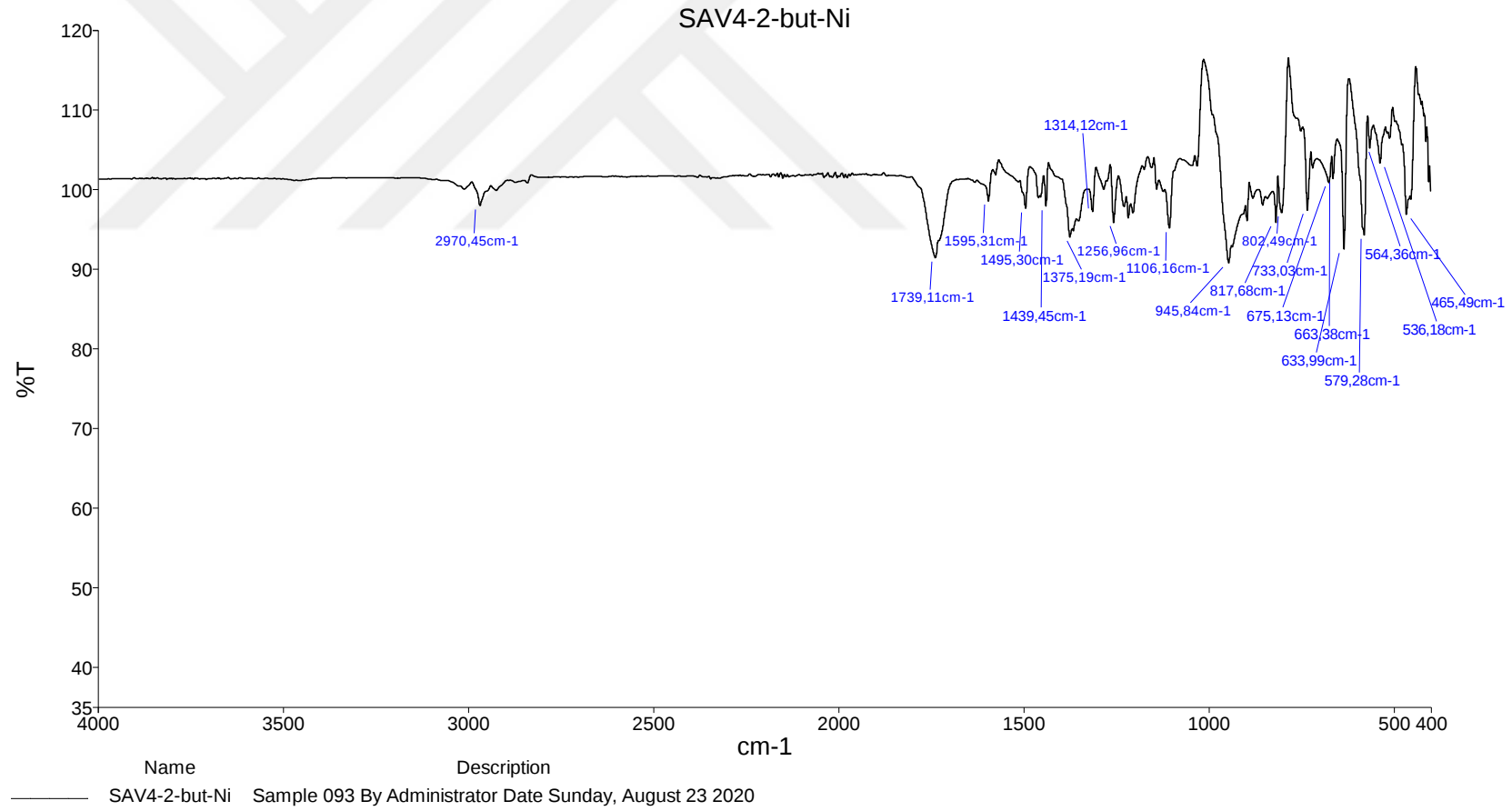
Şekil 5.5. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^2))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm⁻¹- 200 cm⁻¹).



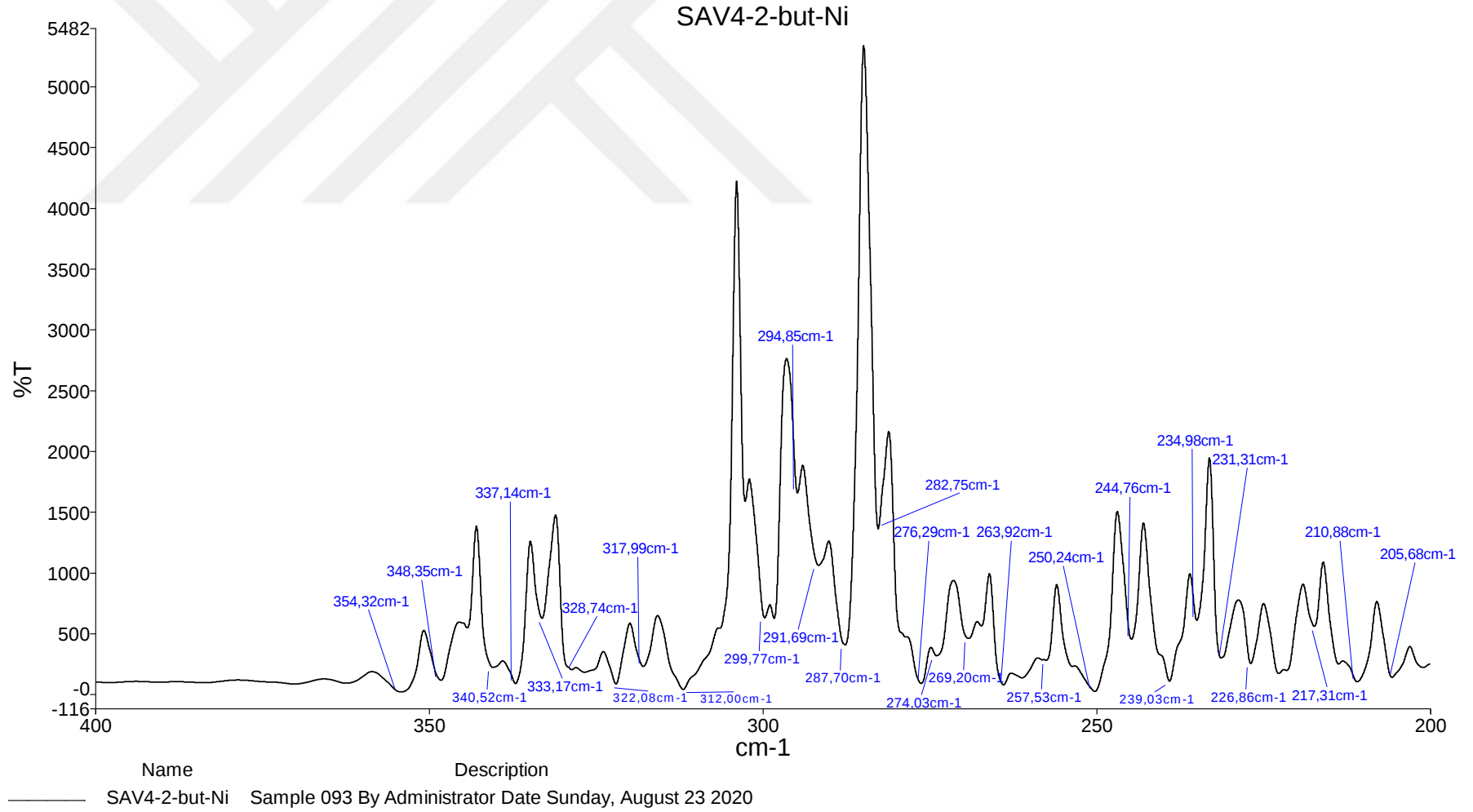
Şekil 5.6. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^3)_2)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).



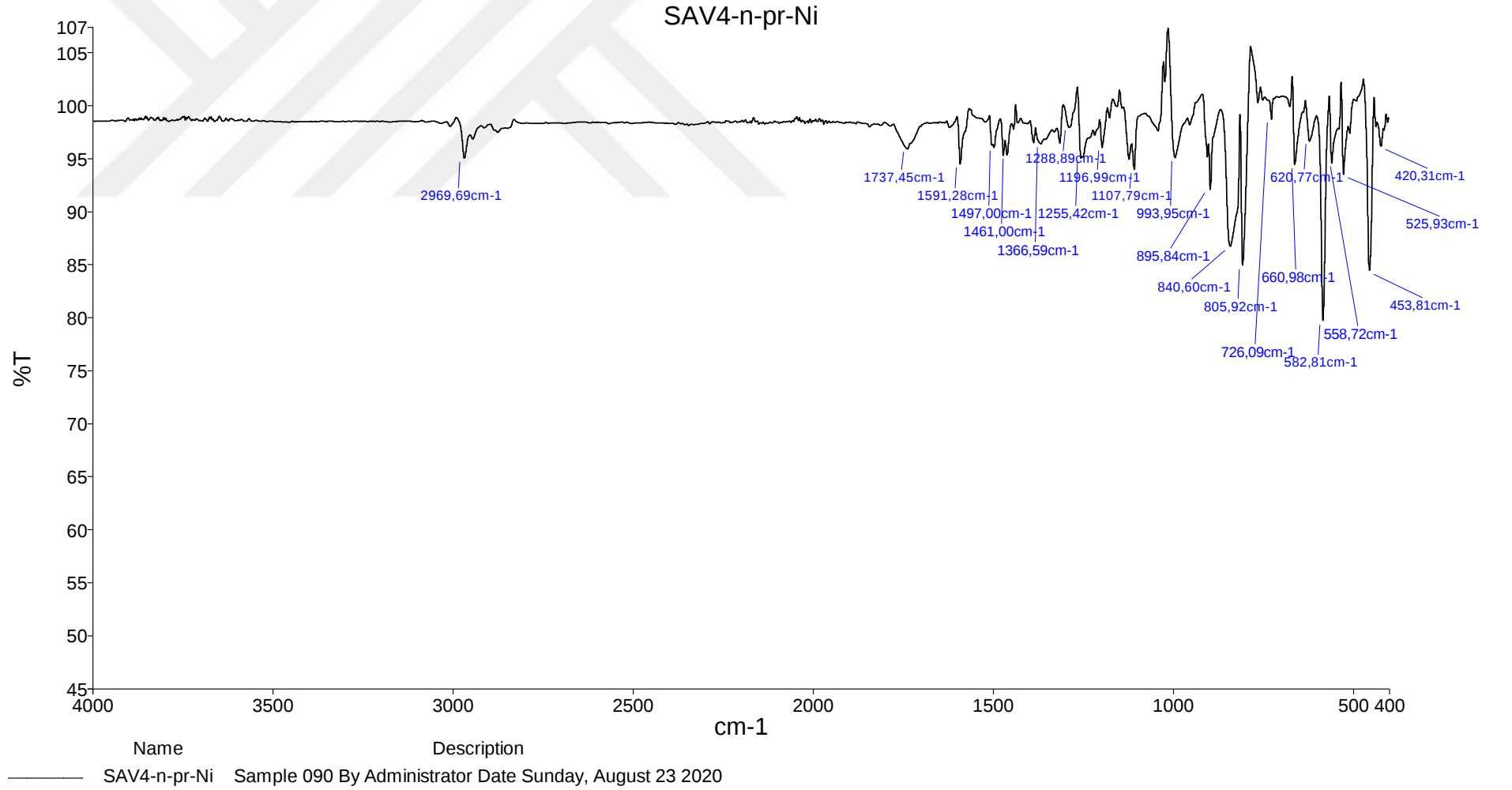
Şekil 5.7. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^3))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} - 200 cm^{-1}).



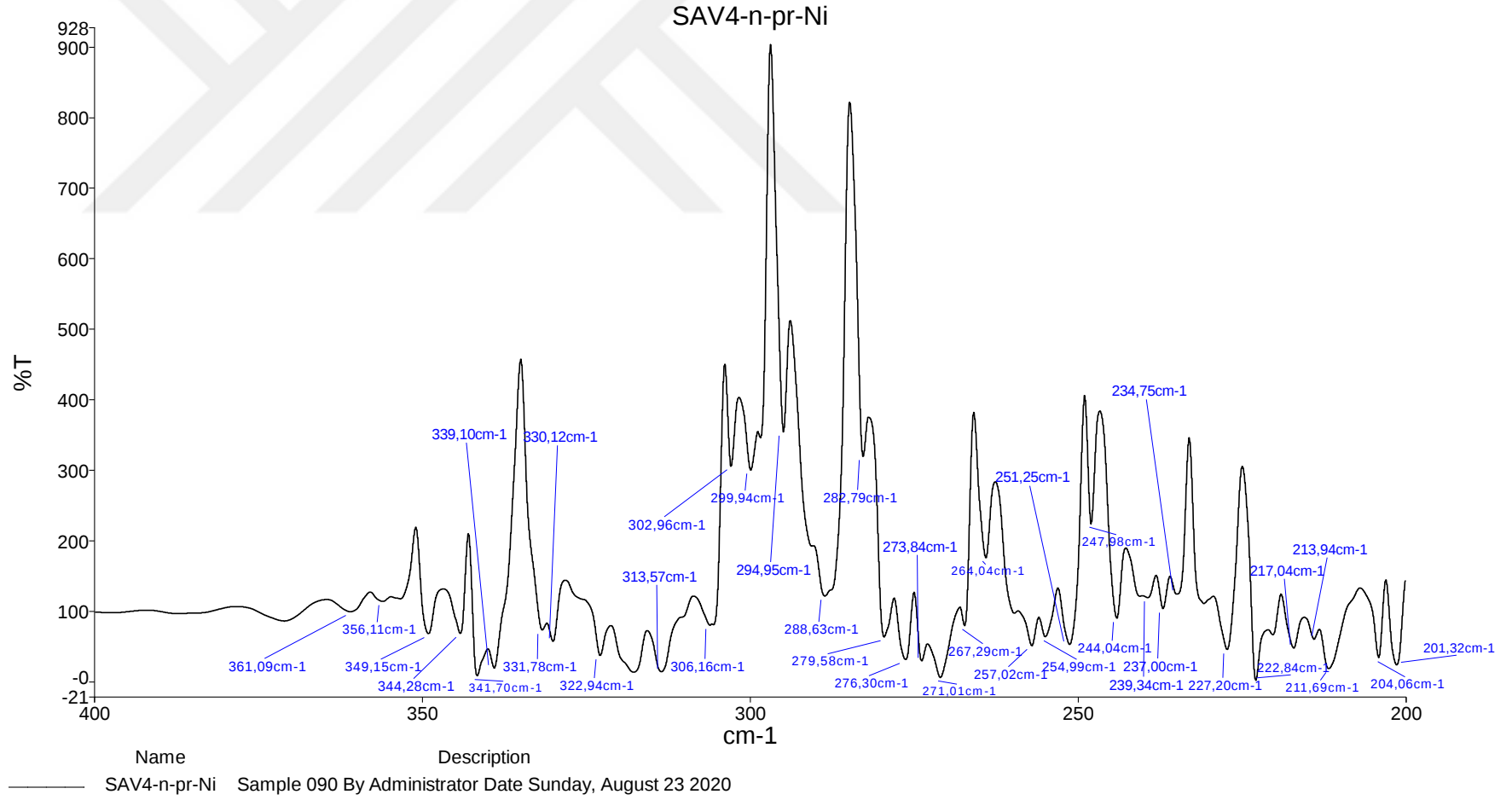
Şekil 5.8. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^1))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).



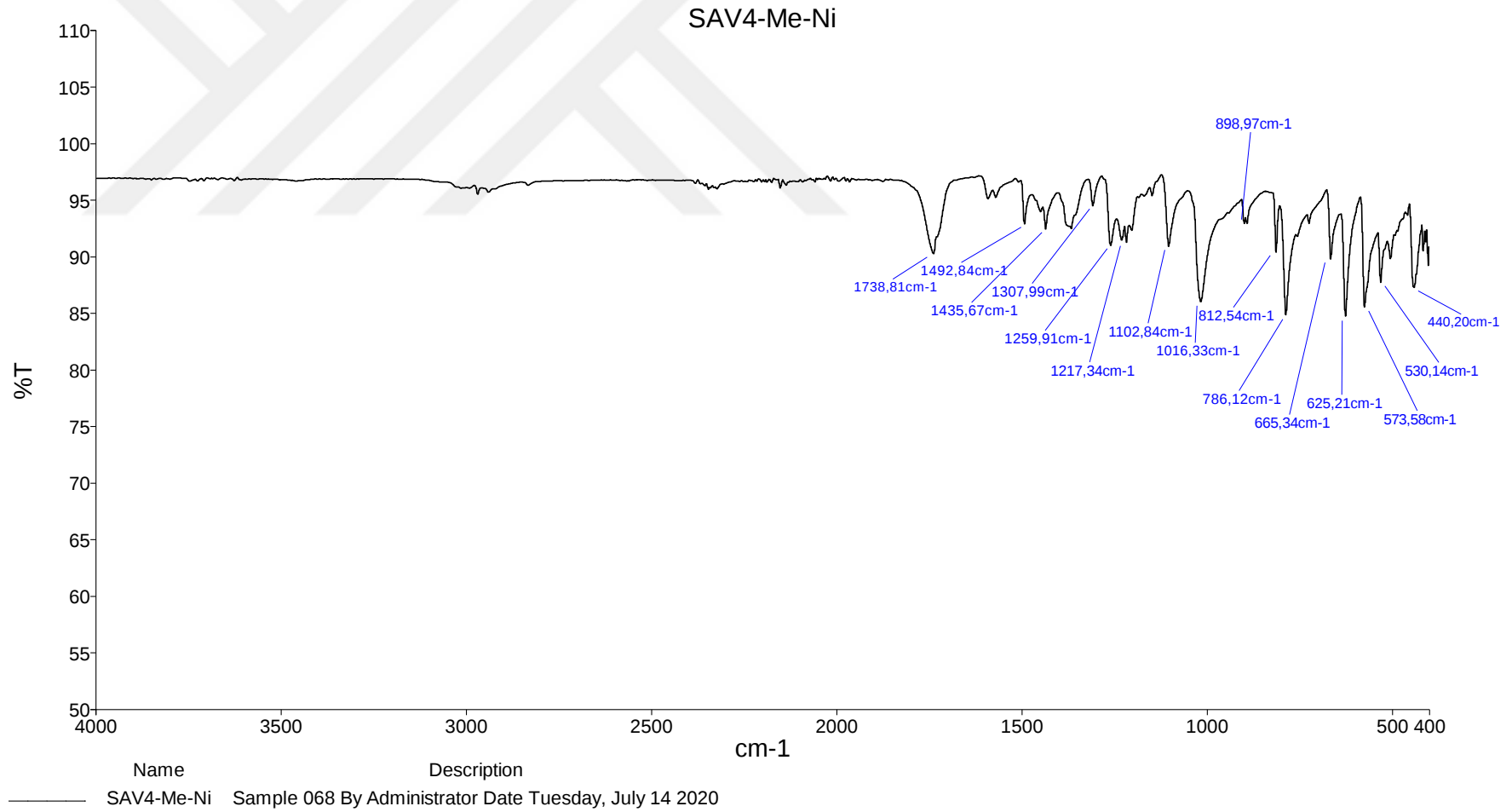
Şekil 5.9. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^1))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} - 200 cm^{-1}).



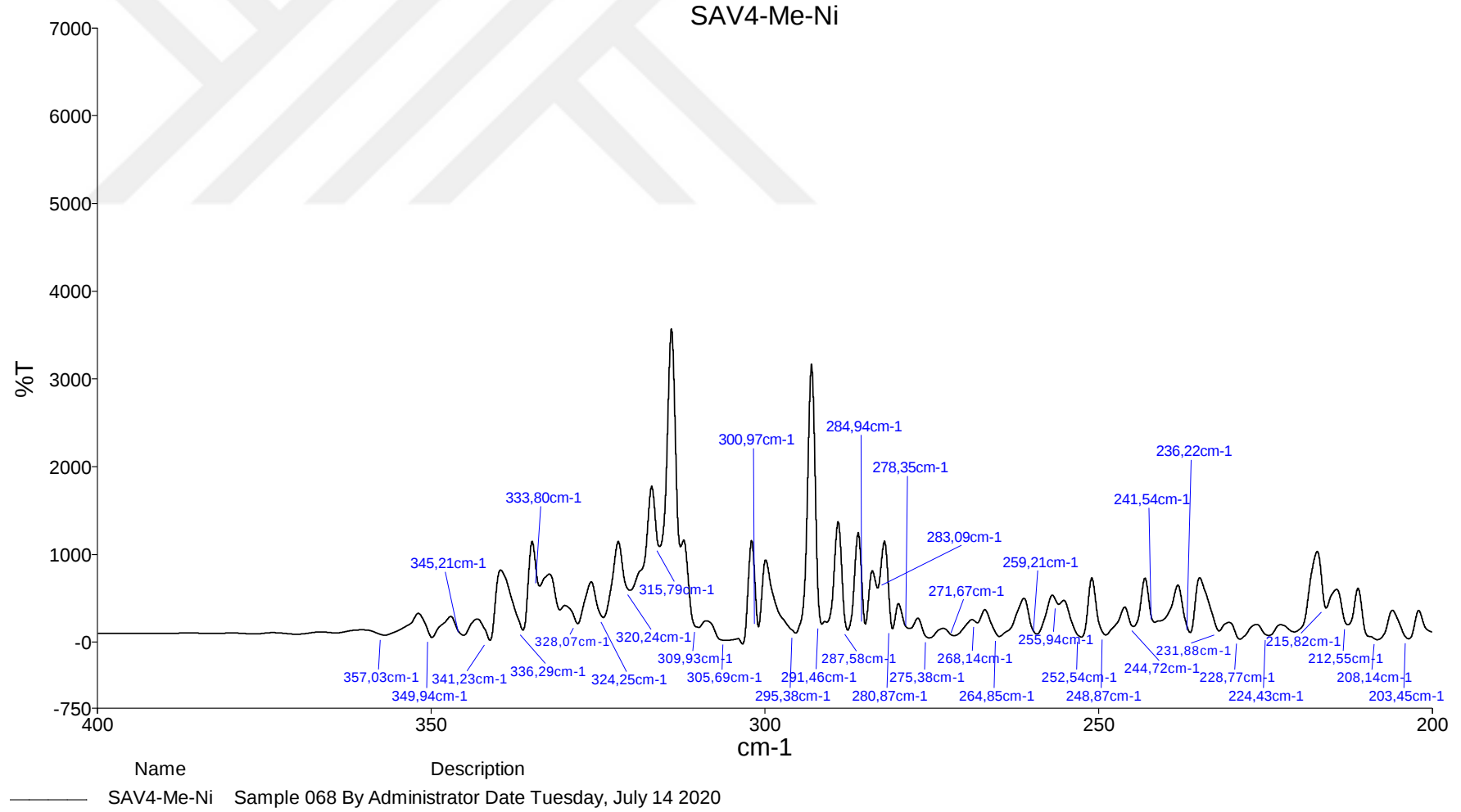
Şekil 5.10. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^2))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).



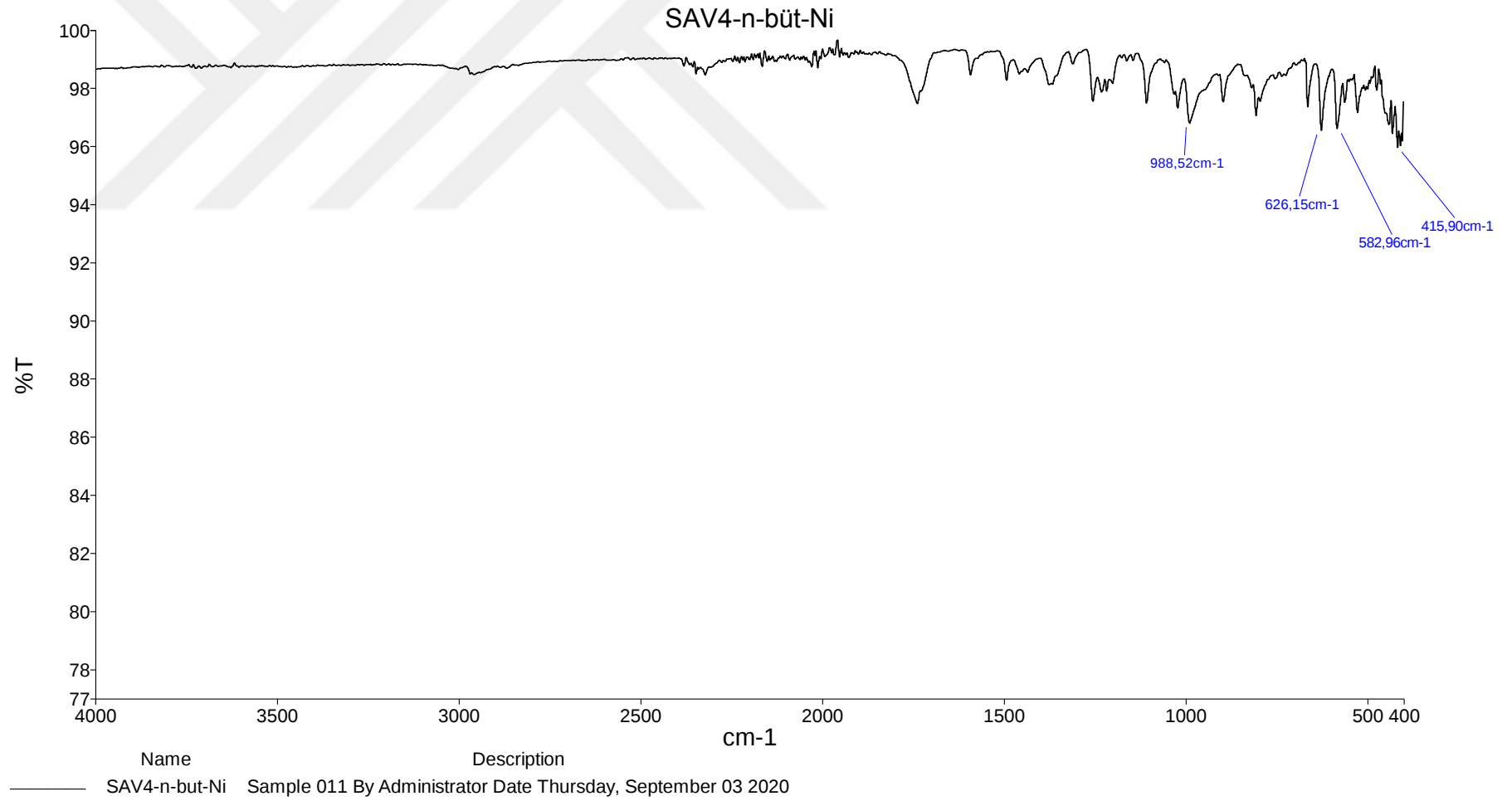
Şekil 5.11. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^2))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} - 200 cm^{-1}).



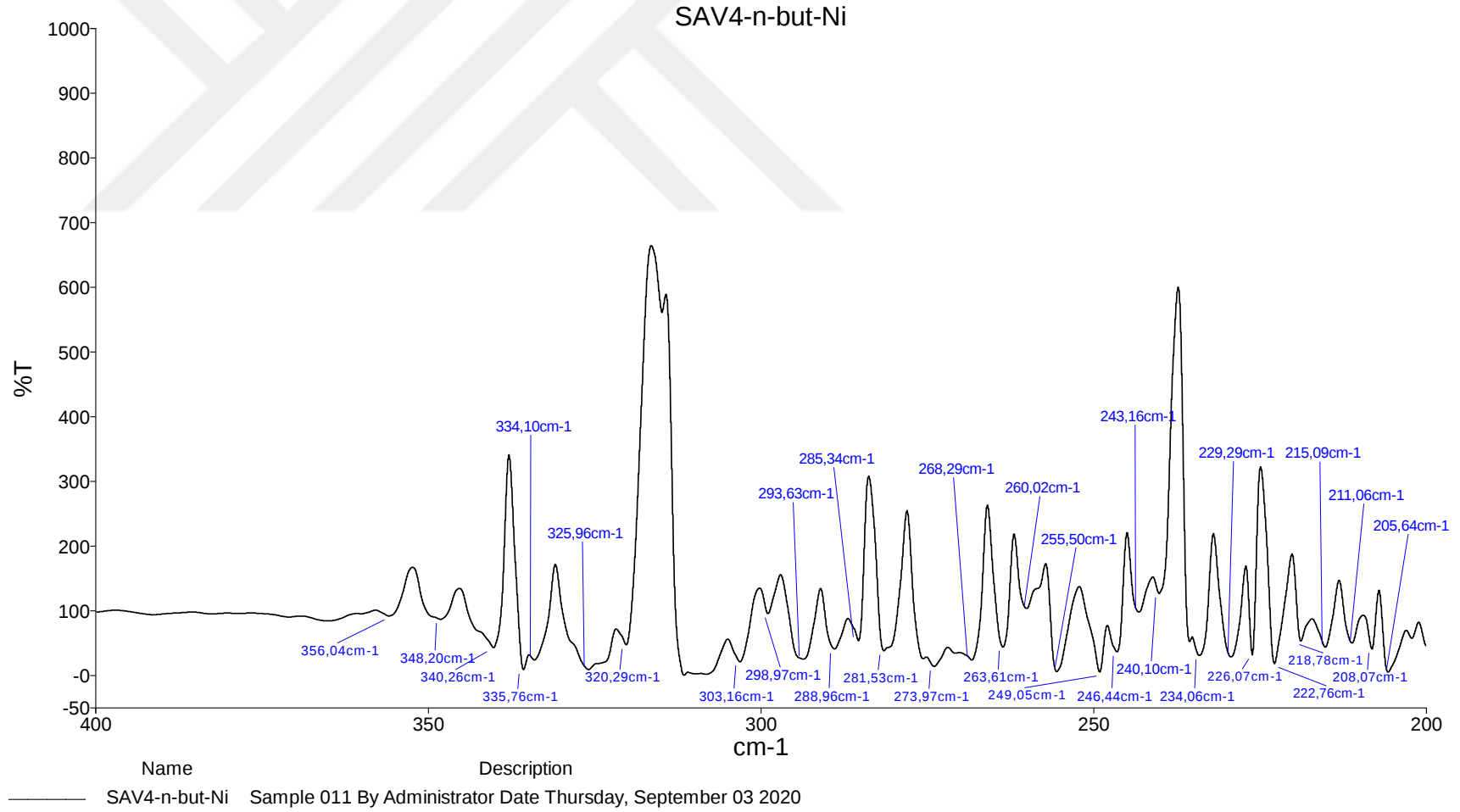
Şekil 5.12. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^3))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).



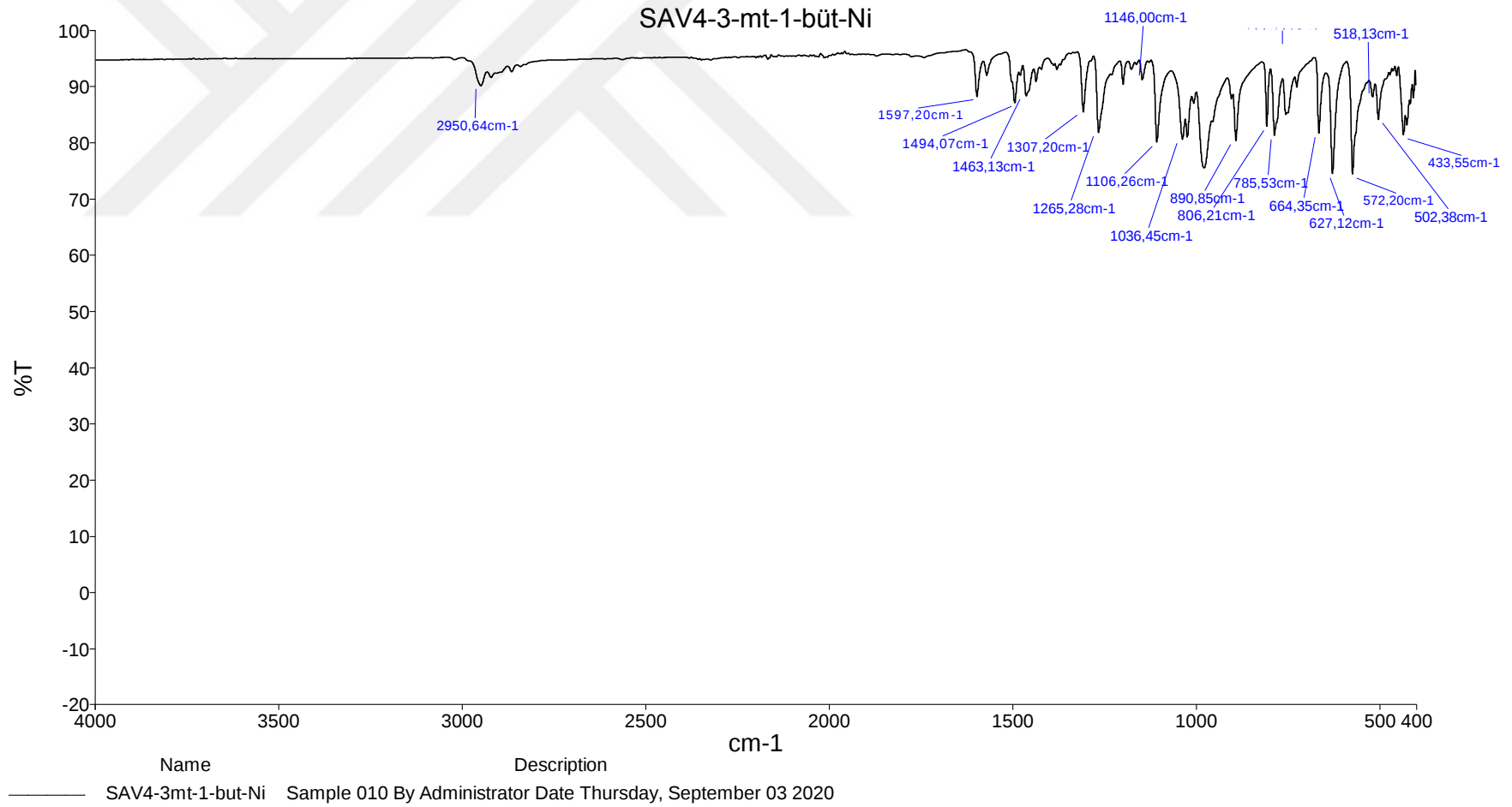
Şekil 5.13. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^3))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} - 200 cm^{-1}).



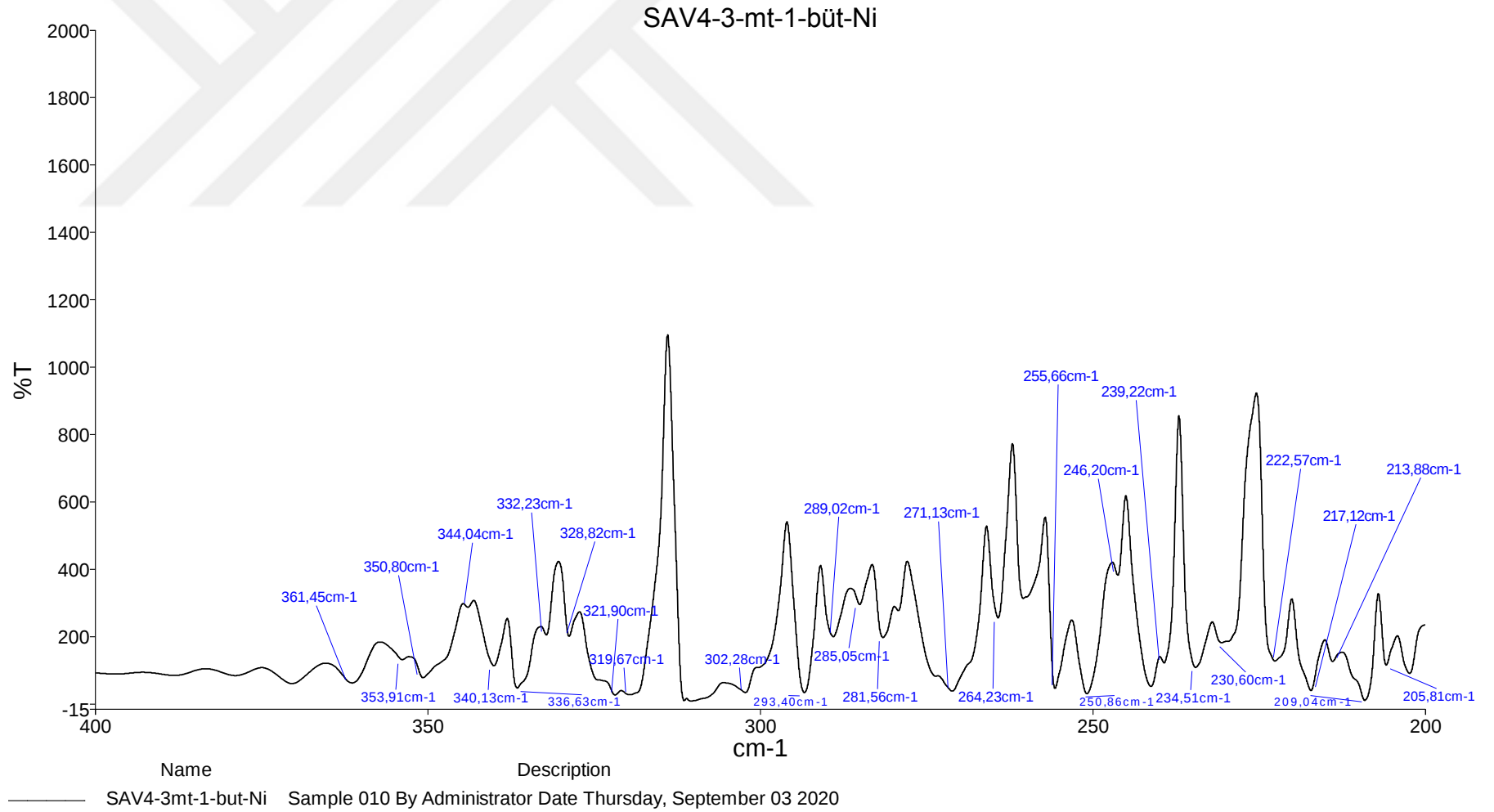
Şekil 5.14. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^4))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).



Şekil 5.15. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^4))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} - 200 cm^{-1}).



Şekil 5.16. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^5))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).



Şekil 5.17. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^5))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} - 200 cm^{-1}).

5.1.2. $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1)]$ ve $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{x,y})(\text{OR}^n))_2]$ kütle spektrumlarının değerlendirilmesi

Ligand ve komplekslere ait gruplardaki ayrılmalarla ilgili rakamsal değerler ve ayrılmalara ait bolluk % değerleri (% abundance) Tablo 5.2’de verilmiştir.

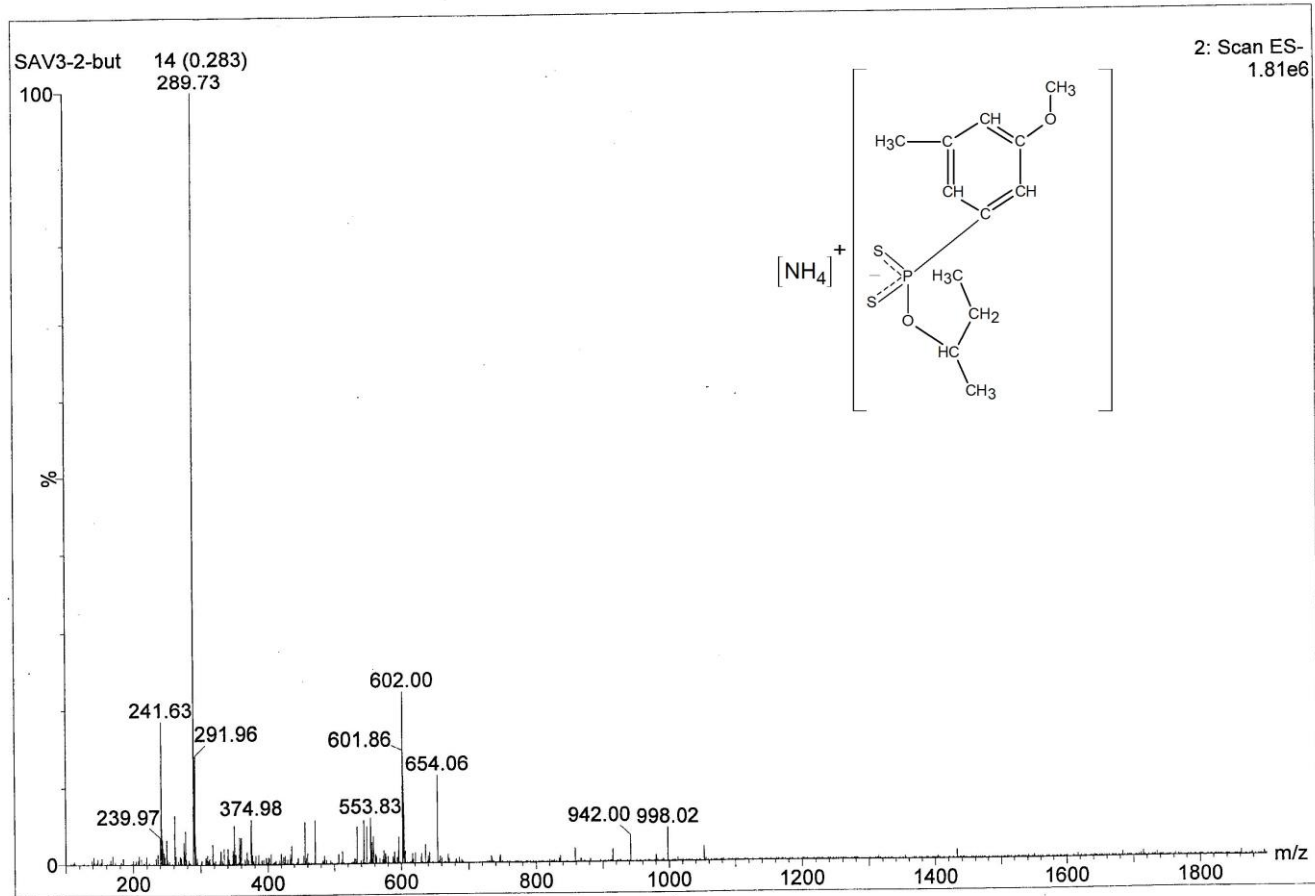
Bileşiklerde bazı MS spektrumlarında, moleküle ait iyon pikinin veya diğer değişik türdeki piklerin beklenilenden kütle (m/z) değerinden farklı çıkmasının sebebi fosfor, kükürt ve nikel atomlarına ait izotopların, izotop bolluklarından kaynaklanmaktadır.

$[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1)]$ ait molekül iyon piki $[\text{M}-\text{NH}_4]^+$ olarak 100% bağlı bolluğunda temel pik olarak çıkmıştır. Kütle spektrumlarında komplekslerin tümü molekül iyonu göstermektedir. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1))_2]$, $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^2))_2]$, $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^3))_2]$, $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1))_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^3))_2]$ komplekslerinde temel pik spektrumda molekül iyon piki olarak çıkmıştır. Bazı komplekslerde ($[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1))_2]$, $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^2))_2]$, $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^3))_2]$, $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1))_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^3))_2]$) molekül iyon pikinden 1 alkoksi grubu ayrılmaktadır. Kompleks spektrumlarının bazısında ($[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^1))_2]$, $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^2))_2]$, $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^4))_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^5))_2]$) görülen temel pikler iyonizasyon sürecinde, iyonlaşma odasında oluşan değişik türlerden kaynaklanmaktadır.

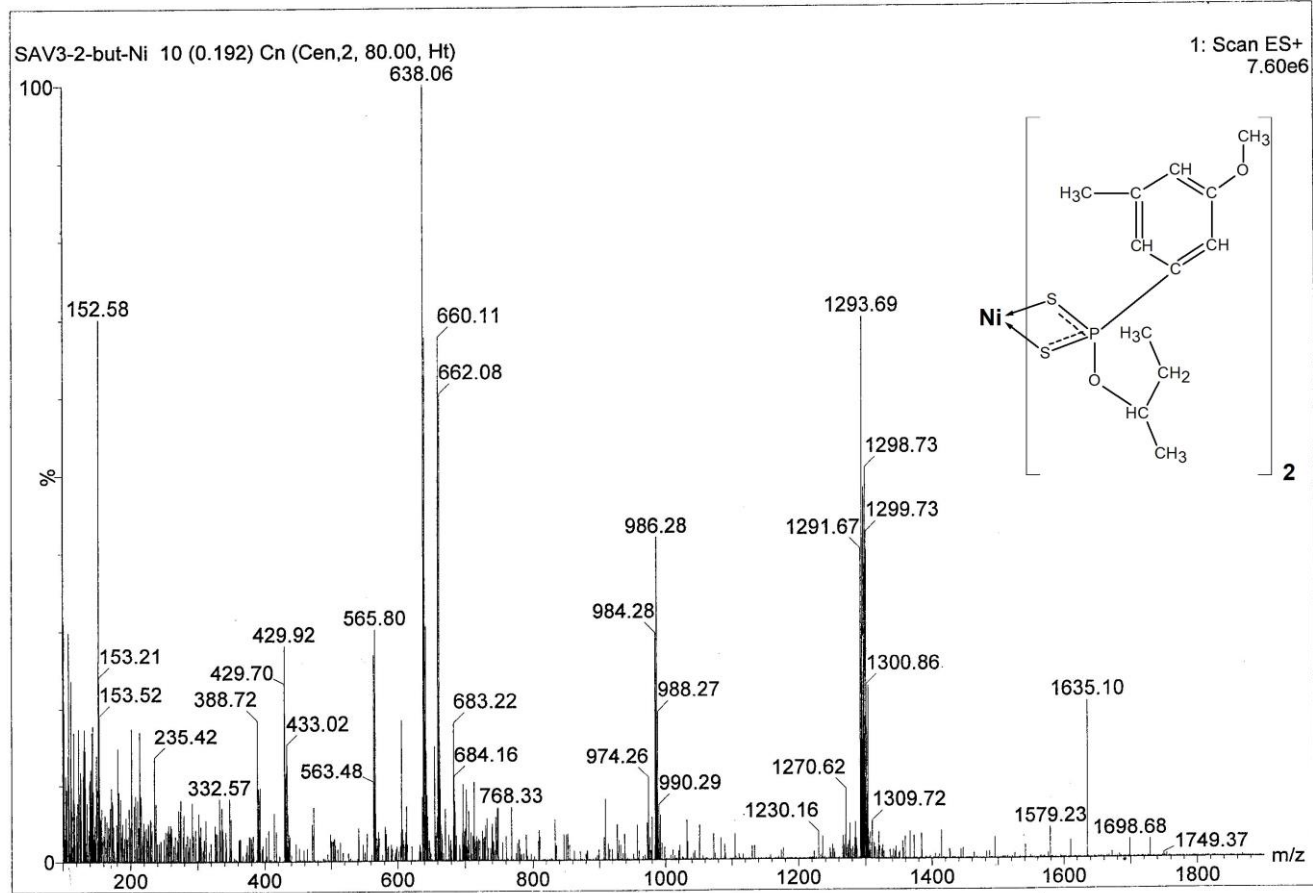
Bileşiklere ait kütle spektrumları Şekil 5.18-5.26 aralığında sunulmuştur.

Tablo 5.2. $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1)]$ ve $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{x,y})(\text{OR}^n))_2]$ ait MS spektrumu değerleri.

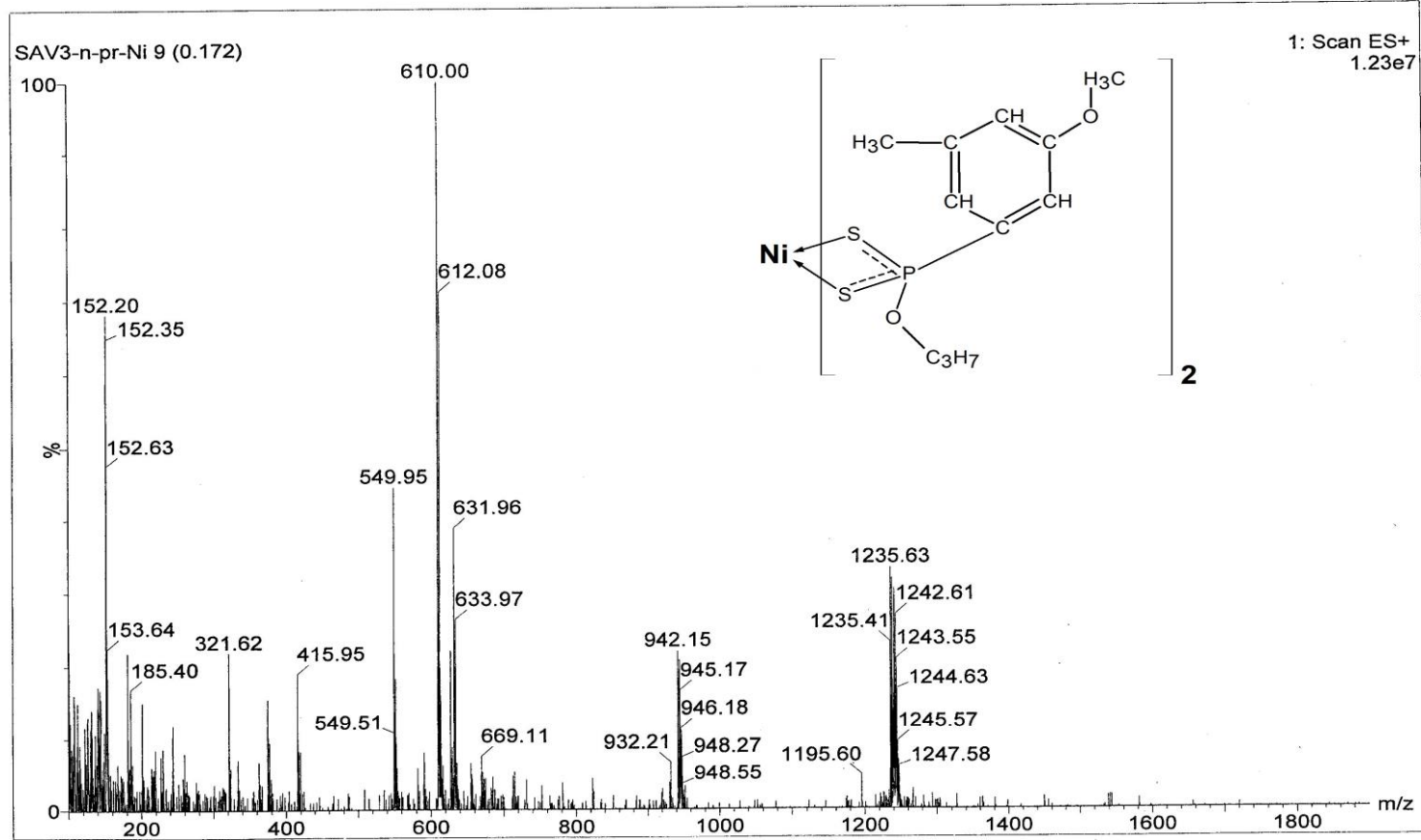
Bileşikler	m/z, 100 % Intensity	$[\text{M}]^+$	$[\text{NiPS}_2]^+$	$[\text{NiPS}_3]^+$,	$[\text{M-OR}]^+$
$[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1)]$	298.7; $[\text{M- NH}_4]^+$, 100%		-	-	-
$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1))_2]$	637.1; $[\text{M}]^+$, 100%		152.6, 71%	-	565.8, 30%
$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^2))_2]$	610.0; $[\text{M-H}]^+$, 100%		152.2, 68%	-	560.0, 42%
$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^3))_2]$	553.8; $[\text{M}]^+$, 100%		-	185.5, 19%	521.9, 42%
$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^1))_2]$	185.3; $[\text{NiPS}_3]^+$, 100%	638.0; $[\text{M-H}]^+$, 29%	698.09, $[\text{M-H}]^+$, 39%	185.3, 100%	-
$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^2))_2]$	185.2; $[\text{NiPS}_3]^+$, 100%	611.9; $[\text{M-H}]^+$, 21%	151.2, 95%	185.2, 100%	-
$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^3))_2]$	553.9; $[\text{M}]^+$, 100%		152.2, 87%	185.2, 52%	521.6, 12%
$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^4))_2]$	152.2; $[\text{NiPS}_2]^+$, 100%	637.4; $[\text{M}]^+$, 7%	698.09, $[\text{M-H}]^+$, 28%	181.5, 77%	-
$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^5))_2]$	185.2; $[\text{NiPS}_3]^+$, 100%	666.0; $[\text{M-H}]^+$, 11%	-	185.2, 100%	-



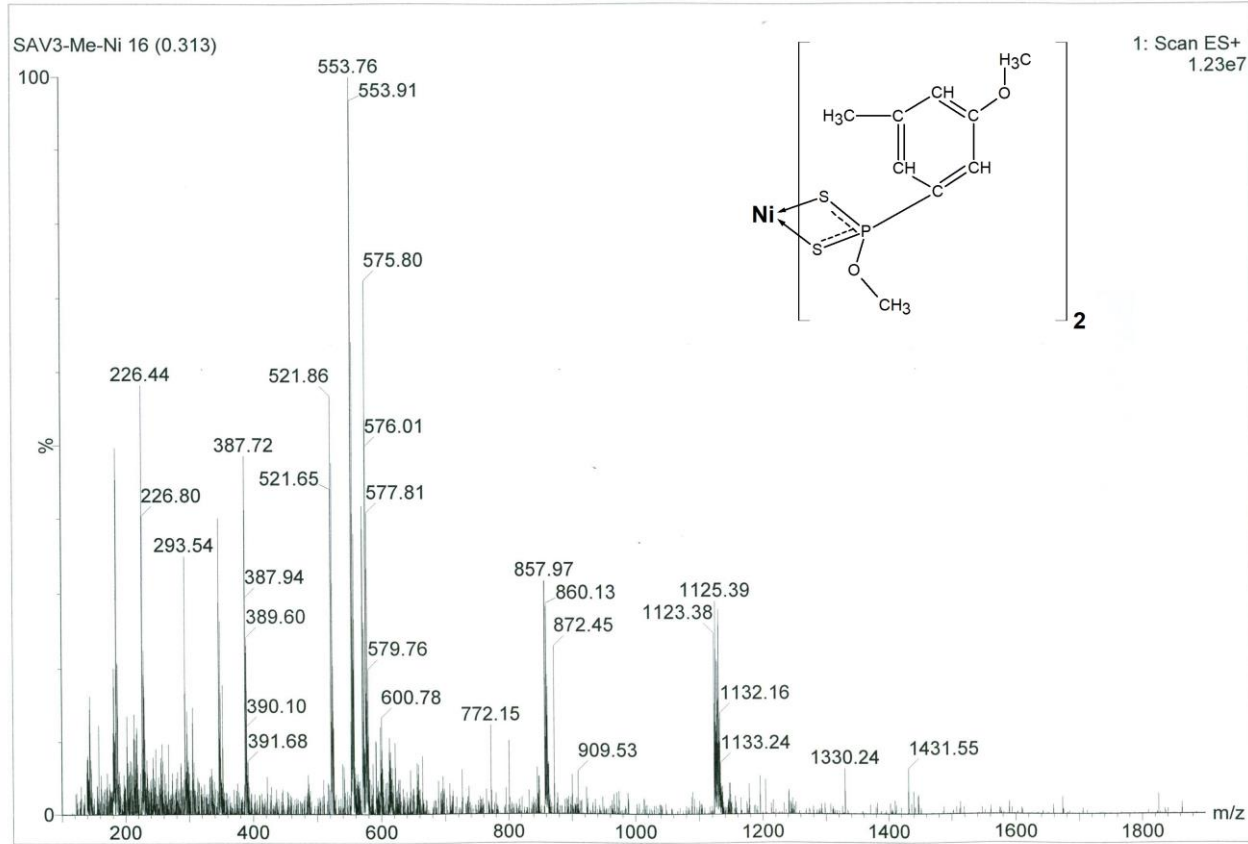
Şekil 5.18. $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1)]$ kompleksine ait kütle spektrumu.



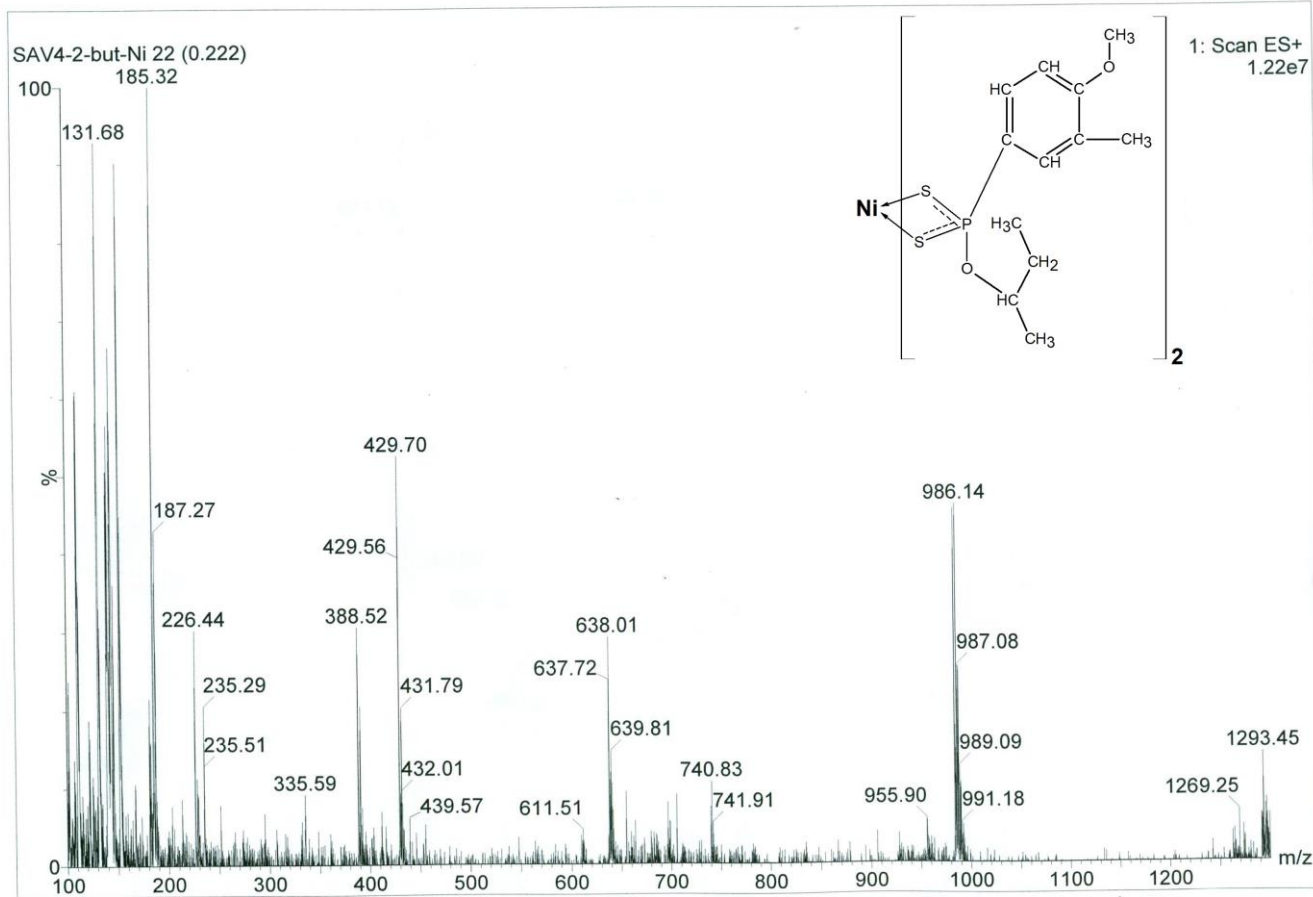
Şekil 5.19. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1))_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.



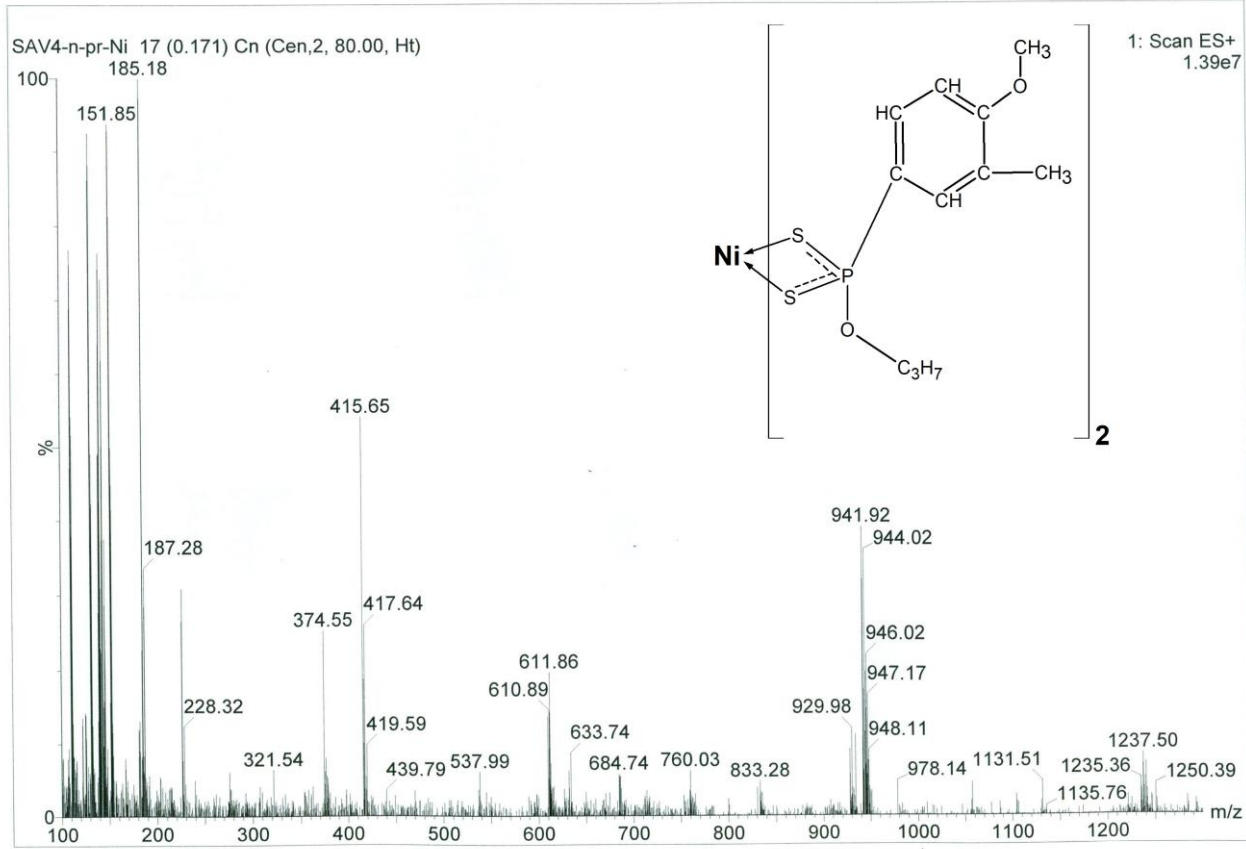
Şekil 5.20. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^2))_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.



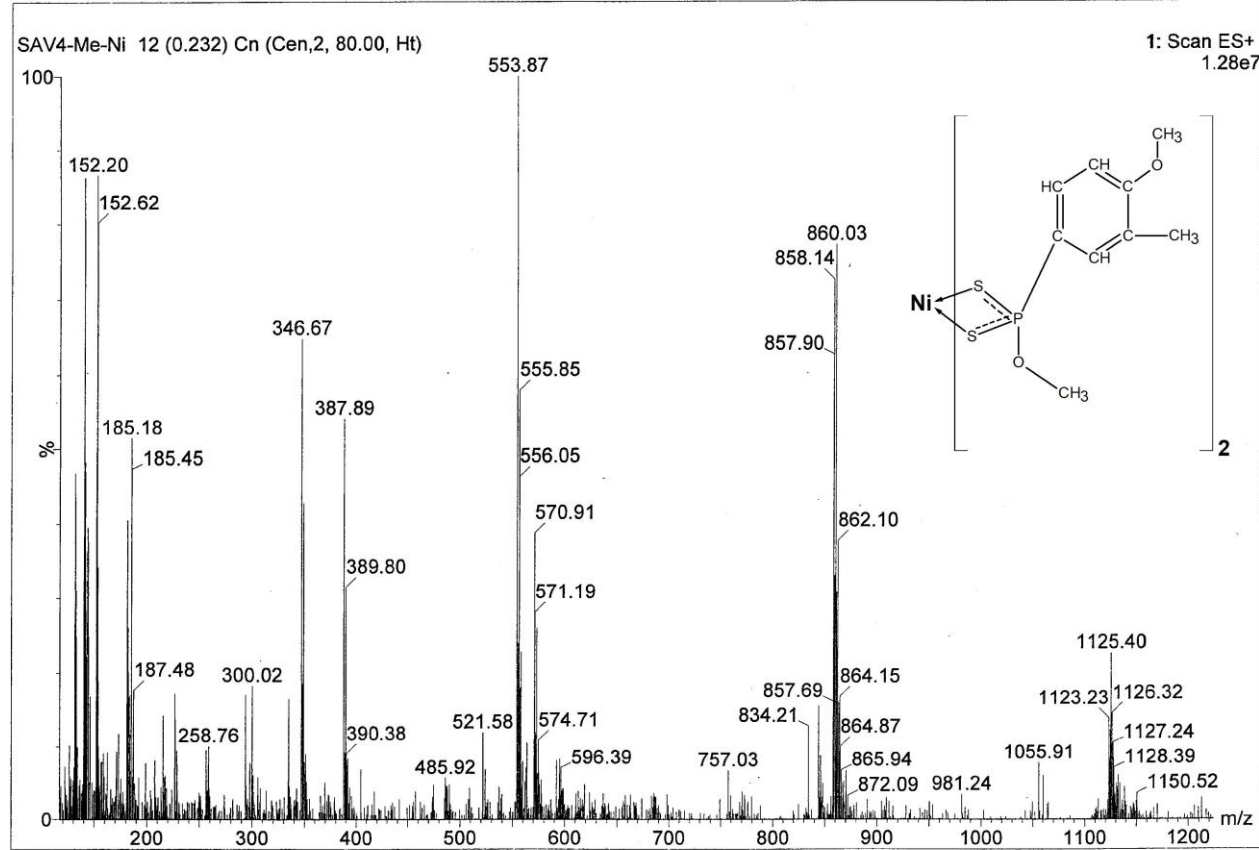
Şekil 5.21. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^3))_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.



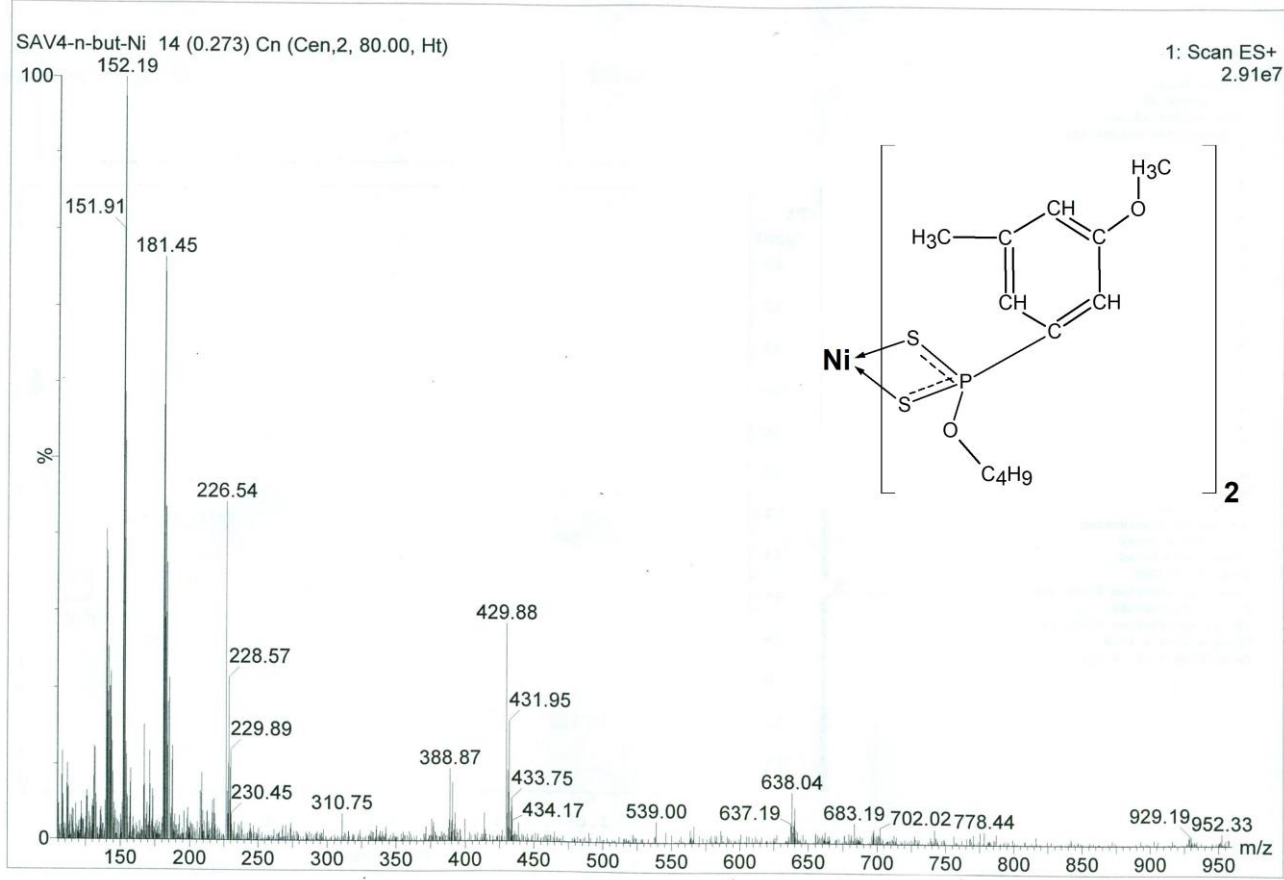
Şekil 5.22. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^1))_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.



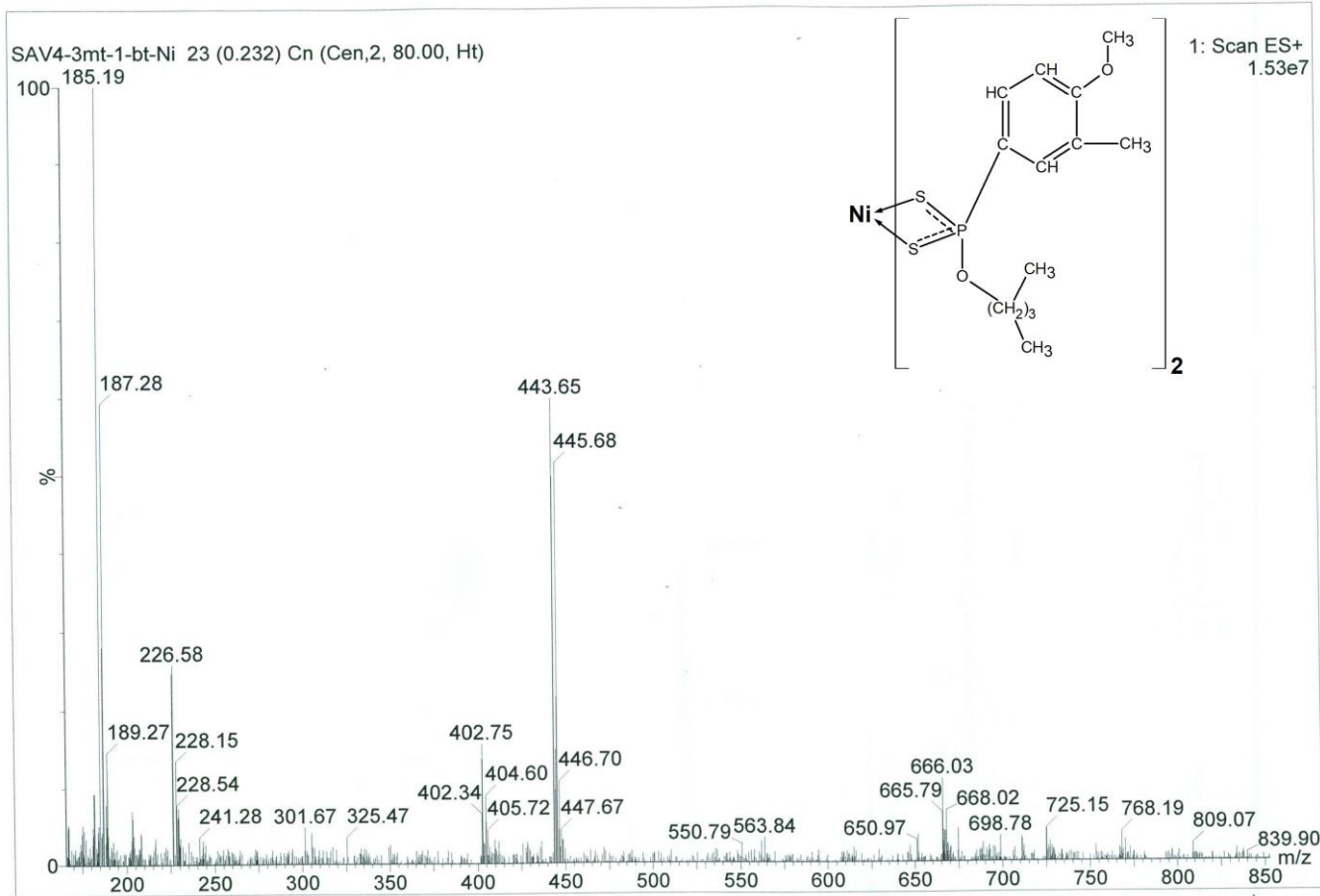
Şekil 5.23. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^2))_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.



Şekil 5.24. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^3))_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.



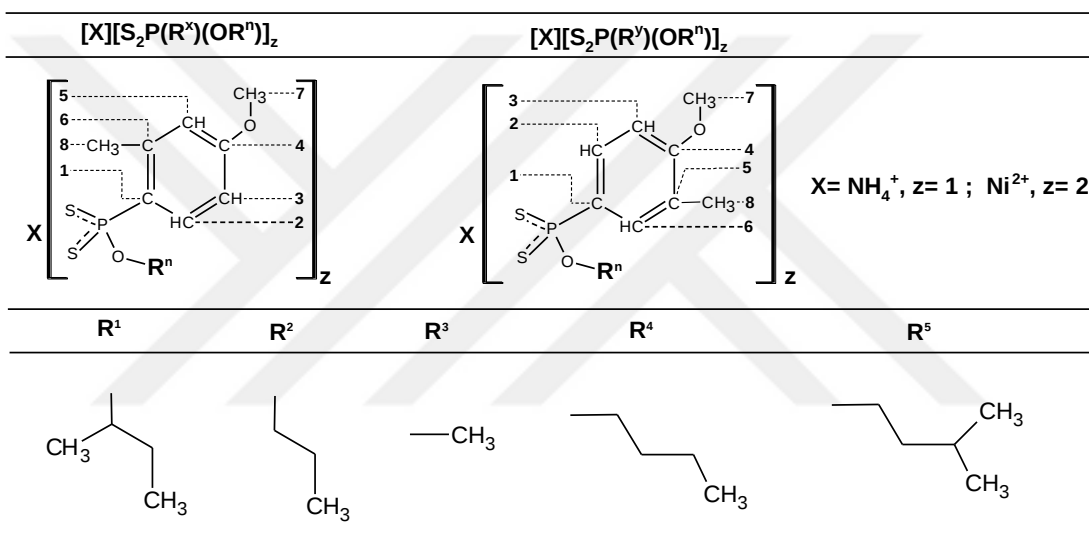
Şekil 5.25. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^4))_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.



Şekil 5.26. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^5))_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.

5.1.3. Amonyum ditiyofosfonat ve ditiyofosfonato Ni(II) komplekslerinin ^1H -NMR, $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR ve $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ - NMR spektrumları

NMR analizlerinde, $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1)]$ bileşiği için NMR çözücüsü D_2O kullanılmıştır. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{x,y})(\text{OR}^n))_2]$ komplekslerinde ise CDCl_3 kullanılmıştır. ^{13}C -NMR ve ^{31}P -NMR analizleri proton etkileşimsiz olarak yapılan analizlerde spektrumlardaki kimyasal kayma değerlerinin birimi “ δ ” ppm olarak verilmiştir. Hidrojen ve karbon atomlarının fosfor tarafından etkileşim sabitleri “ J ” değerleri ise Hz biriminde verilmiştir.



Şekil 5.27. Bileşiklerin $([\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^n)], [\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{x,y})(\text{OR}^n))_2])$ NMR değerlendirilmesinde kullanılan numaralandırmaları.

Tüm ligand ve komplekslere ait ^1H -, ^{13}C -, ve ^{31}P -NMR kimyasal kayma ve etkileşim sabitleri, benzer yapılarla uyum içerisindedir (Sağlam EG, Acar N.2018, Sağlam EG, Bulat E, Acar N, Demirel İ. 2020, Sağlam EG, 2018).

^1H -NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

$[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^n)]$ tuzlarının ^1H -NMR spektrumunda aromatik halkadaki $\text{C}_2\text{-H}$ kimyasal kayma değeri 8 ppm'dir. $\text{C}_3\text{-H}$ ve $\text{C}_5\text{-H}$ kimyasal kayma değeri yaklaşık 6.8 ppm civarındadır. $\text{C}_2\text{-H}$ ve $\text{C}_3\text{-H}$ komşu iki protonun 3 bağ öteden birbirlerini etkileşim sabiti $^3J_{\text{HH}} = 7,8 \text{ Hz}$ ' dir. Fosforun $\text{C}_2\text{-H}$ protonlarını 3 bağ öteden etkileşim sabiti $^3J_{\text{PH}} = 17,2 \text{ Hz}$. Fosfor 4 bağ öteden $\text{C}_5\text{-H}$ protonunu etkilerken; $\text{C}_3\text{-H}$ ve $\text{C}_8\text{-H}$

protonunu 4 bağ öteden etkileşmemektedir. C₂-**H** ve C₃-**H** komşu iki protonlarının komşu olmasına rağmen, fosforun 4 bağ öteden C₃-**H** protonun etkileşmemesi fosforun aromatik halkadaki metil grubuna göre (C₈-**H**) *orto*- pozisyonunda süstitue olduğunu göstermektedir.

[Ni(S₂P(R^x)(ORⁿ))₂] komplekslerinin ¹H-NMR spektrumunda aromatik halkadaki C₃-**H** ve C₅-**H** kimyasal kayma değerleri yaklaşık 6.9 ppm'dir. Komplekslerin ¹H-NMR spektrumları ligandın ¹H-NMR spektrumunu ile benzer özellik göstermektedir.

[Ni(S₂P(R^y)(ORⁿ))₂] komplekslerinin ¹H-NMR spektrumunda aromatik halkadaki C₂-**H** ve C₃-**H** komşu iki protonun 3 bağ öteden birbirlerini etkileşim sabiti ³J_{HH}= ~8.5 Hz'dir. Fosforun 4 bağ öteden C₃-**H** protonunu (C₇-**H** protona komşu) ⁴J_{PH}= ~3 Hz'le etkileşmektedir. Fosforun 3 bağ öteden C₂-**H** ve C₆-**H** protonunun etkileşim değerleri birbirine yakındır.

Tüm ligand ve komplekslere ait ¹H-NMR kimyasal kayma ve etkileşim sabitleri, benzer yapılarla uyum içerisindedir (Sağlam EG, Acar N.2018, Sağlam EG, Bulat E, Acar N, Demirel İ. 2020, Sağlam EG, 2018).

Ligand ve nikel komplekslerine ait ¹H-NMR verileri Tablo 5.3-5.4' de verilmiştir.

Bileşiklere ait ¹H-NMR Eklerde Şekil 5.28-5.36 aralığında verilmiştir.

Tablo 5.3. $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^n)]$ (D_2O) ve $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^n))_2]$ (CDCl_3) ait ^1H -NMR spektrumu verileri.

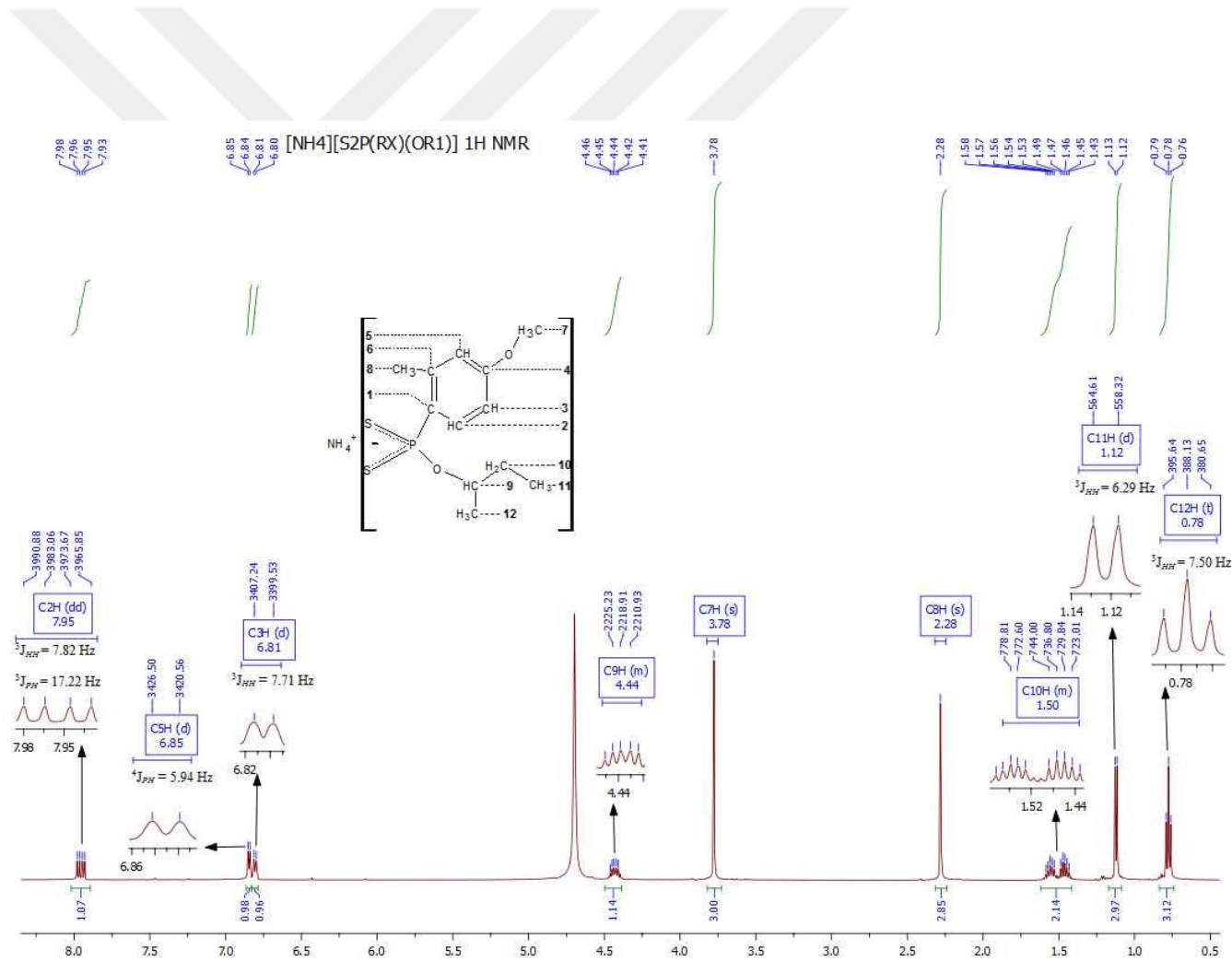
(δ ppm, J Hz, s: tek, d: dublett, dd: dubletin dubleti, t: triplet ve m: multiplet).

	$[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1)]$	$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1))_2]$	$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^2))_2]$	$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^3))_2]$
$\text{C}_2\text{-H}$	8.0 (dd, 1H) $^3J_{\text{PH}} = 17.2$ $^3J_{\text{HH}} = 7.8$	7.9 (dd, 2 H) $^3J_{\text{PH}} = 18.3$ $^3J_{\text{HH}} = 7.7$	8.0 (dd, 2H) $^3J_{\text{PH}} = 18.3$ $^3J_{\text{HH}} = 7.8$	7.9 (dd, 2H) $^3J_{\text{PH}} = 18.3$ $^3J_{\text{HH}} = 7.7$
$\text{C}_7\text{-H}$	3.8 (s, 3H)	3.9 (s, 6H)	3.9 (s, 6H)	3.9(s, 6H)
$\text{C}_3\text{-H}$	6.8 (d, 1H) $^3J_{\text{HH}} = 7.7$	6.7 (d, 2H) $^3J_{\text{HH}} = 5.7$	6.8 (d, 2H) $^3J_{\text{HH}} = 5.8$	6.8 (d, 2H) $^3J_{\text{PH}} = 5.6$
$\text{C}_8\text{-H}$	2.3 (s, 3H)	2.4 (s, 6H)	2.4 (s, 6H)	2.4 (s, 6H)
$\text{C}_5\text{-H}$	6.9 (d, 1H) $^4J_{\text{PH}} = 5.9$	6.9 (d, 2H) $^4J_{\text{PH}} = 6.8$	6.9 (d, 2H) $^4J_{\text{PH}} = 7.7$	6.9 (d, 2H) $^4J_{\text{PH}} = 6.5$
$\text{C}_9\text{-H}$	4.4 (m, 1H)	4.9 (m, 2H)	4.3 (m, 4H)	4.3 (d, 6H) $^3J_{\text{PH}} = 15.4$
$\text{C}_{10}\text{-H}$	1.5 (m, 2H)	1.7 (m, 4H)	1.7 (dd, 4H) $^4J_{\text{PH}} = 6.7$ $^3J_{\text{HH}} = 14.0$	-
$\text{C}_{11}\text{-H}$	1.1 (d, 3H) $^3J_{\text{HH}} = 6.3$	1.4 (d, 6H) $^3J_{\text{HH}} = 6.2$	1.0 (t, 6H) $^3J_{\text{HH}} = 7.4$	-
$\text{C}_{12}\text{-H}$	0.8 (t, 3H) $^3J_{\text{HH}} = 7.5$	1.0 (t, 6H) $^3J_{\text{HH}} = 7.4$	-	-

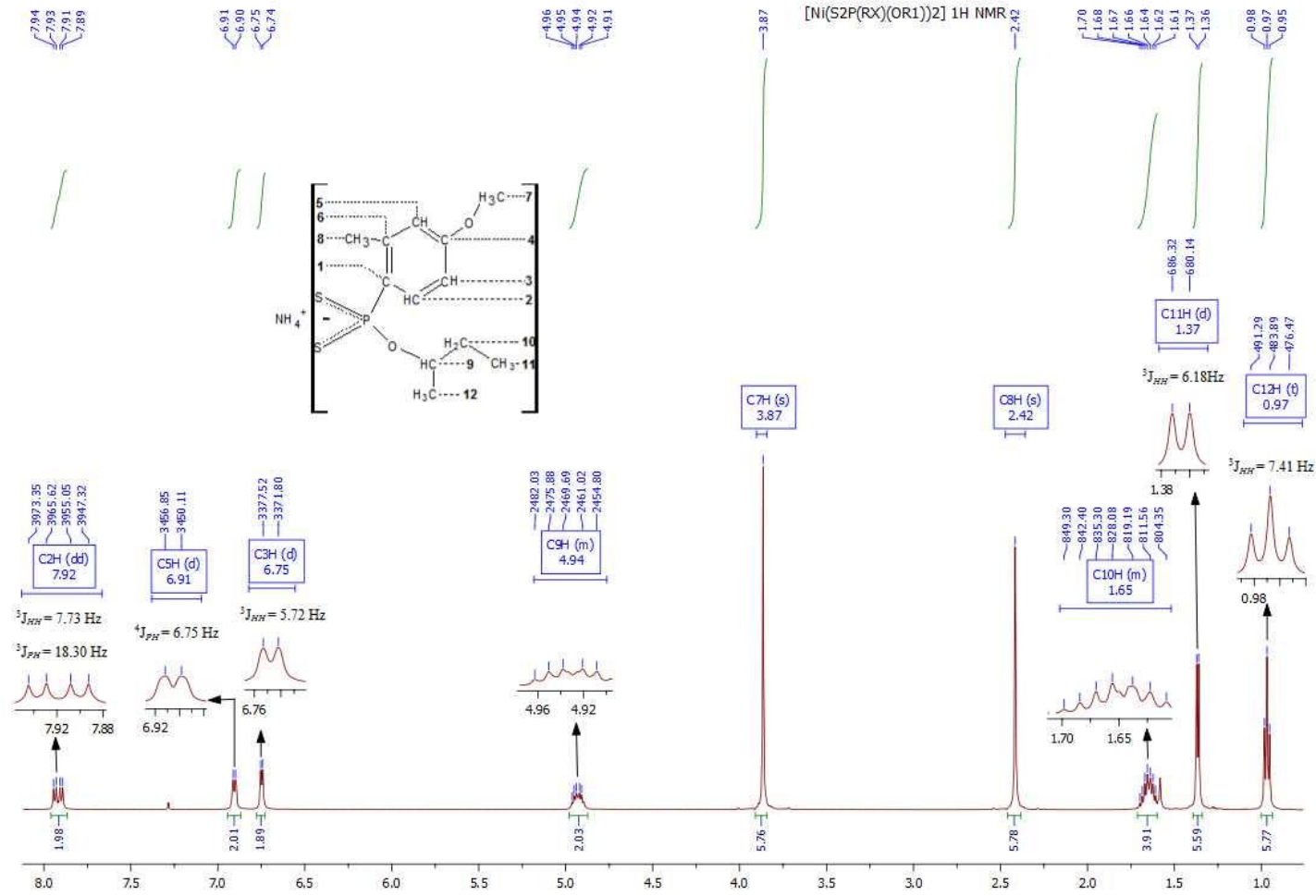
Tablo 5.4. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^n))_2]$ (CDCl_3) ait ^1H -NMR spektrumu verileri.

(δ ppm, J Hz, s: *tek*, d: *dublett*, dd: *dubletin dubleti*, t: *triplet* ve m: *multiplet*).

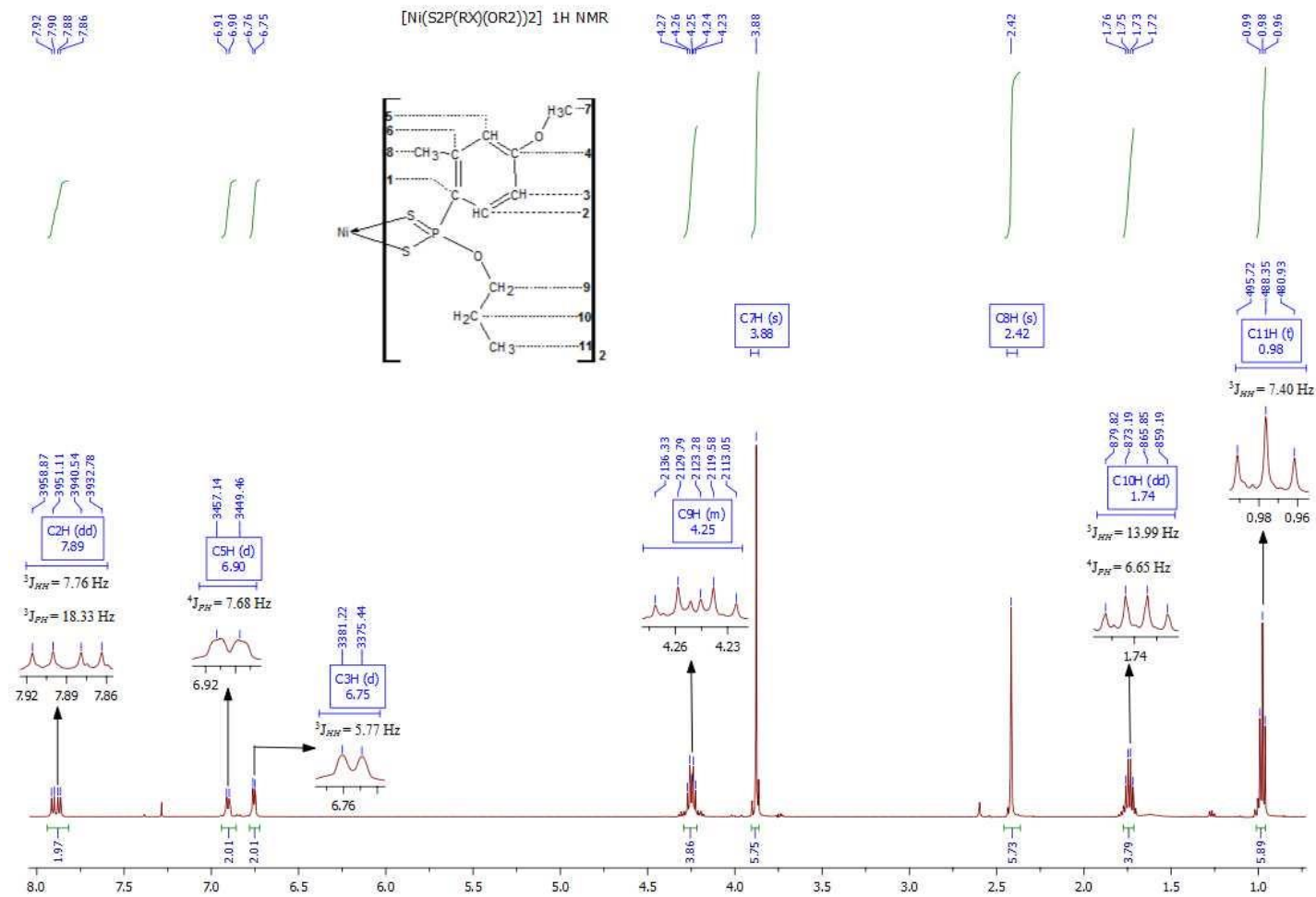
	$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^1))_2]$	$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^2))_2]$	$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^3))_2]$	$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^4))_2]$	$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^5))_2]$
$\text{C}_2\text{-H}$	7.9 (dd, 2H) $^3J_{\text{PH}} = 13.3$ $^3J_{\text{HH}} = 9.6$	7.9 (dd, 2H) $^3J_{\text{PH}} = 13.4$ $^3J_{\text{HH}} = 9.5$	7.9 (dd, 2H) $^3J_{\text{PH}} = 13.0$ $^3J_{\text{HH}} = 8.5$	7.9 (dd, 2H) $^3J_{\text{PH}} = 13.3$ $^3J_{\text{HH}} = 8.6$	7.9 (dd, 2H) $^3J_{\text{PH}} = 13.5$ $^3J_{\text{HH}} = 9.0$
$\text{C}_7\text{-H}$	3.9 (s, 6H)	3.9 (s, 6H)	3.9 (s, 6H)	3.9 (s, 6H)	3.9 (s, 6H)
$\text{C}_3\text{-H}$	6.9 (dd, 2H) $^4J_{\text{PH}} = 3.3$ $^3J_{\text{HH}} = 8.5$	6.9 (dd, 2H) $^4J_{\text{PH}} = 3.4$ $^3J_{\text{HH}} = 8.5$	6.9 (dd, 2H) $^4J_{\text{PH}} = 3.1$ $^3J_{\text{HH}} = 8.4$	6.9 (d, 2H) $^3J_{\text{HH}} = 8.2$	6.9 (dd, 2H) $^4J_{\text{PH}} = 2.8$ $^3J_{\text{HH}} = 8.3$
$\text{C}_8\text{-H}$	2.3 (s, 6H)	2.3 (s, 6H)	2.3 (s, 6H)	2.3 (s, 6H)	2.3 (s, 6H)
$\text{C}_6\text{-H}$	7.9 (d, 2H) $^3J_{\text{PH}} = 14.1$	7.8 (d, 2H) $^3J_{\text{PH}} = 14.2$	7.8 (d, 2H) $^3J_{\text{PH}} = 13.7$	7.9 (d, 2H) $^3J_{\text{PH}} = 13.9$	7.8 (d, 2H) $^3J_{\text{PH}} = 13.9$
$\text{C}_9\text{-H}$	5.0 (m, 2H)	4.3 (dd, 4H) $^3J_{\text{PH}} = 16.0$ $^3J_{\text{HH}} = 6.6$	4.0 (d, 6H) $^3J_{\text{HH}} = 14.8$	4.4 (dd, 4H) $^3J_{\text{PH}} = 15.0$ $^3J_{\text{HH}} = 6.6$	4.4 (dd, 4H) $^3J_{\text{PH}} = 15.1$ $^3J_{\text{HH}} = 6.7$
$\text{C}_{10}\text{-H}$	1.7 (m, 4H)	1.8 (dd, 4H) $^4J_{\text{PH}} = 6.7$ $^3J_{\text{HH}} = 14.1$	-	1.8 (m, 4H)	1.8 (m, 4H)
$\text{C}_{11}\text{-H}$	1.5 (d, 6H) $^3J_{\text{HH}} = 6.2$	1.0 (t, 6H) $^3J_{\text{HH}} = 7.4$	-	1.5 (dd, 4H) $^4J_{\text{PH}} = 7.4$ $^3J_{\text{HH}} = 14.8$	1.7 (dd, 2H) $^4J_{\text{PH}} = 6.7$ $^3J_{\text{HH}} = 13.4$
$\text{C}_{12}\text{-H}$	1.0 (t, 6H) $^3J_{\text{HH}} = 7.5$	-	-	1.0 (t, 6H) $^3J_{\text{HH}} = 7.3$	1.0 (d, 12H) ($\text{C}_{12}\text{-H}$ and $\text{C}_{12'}\text{-H}$) $^3J_{\text{HH}} = 6.6$



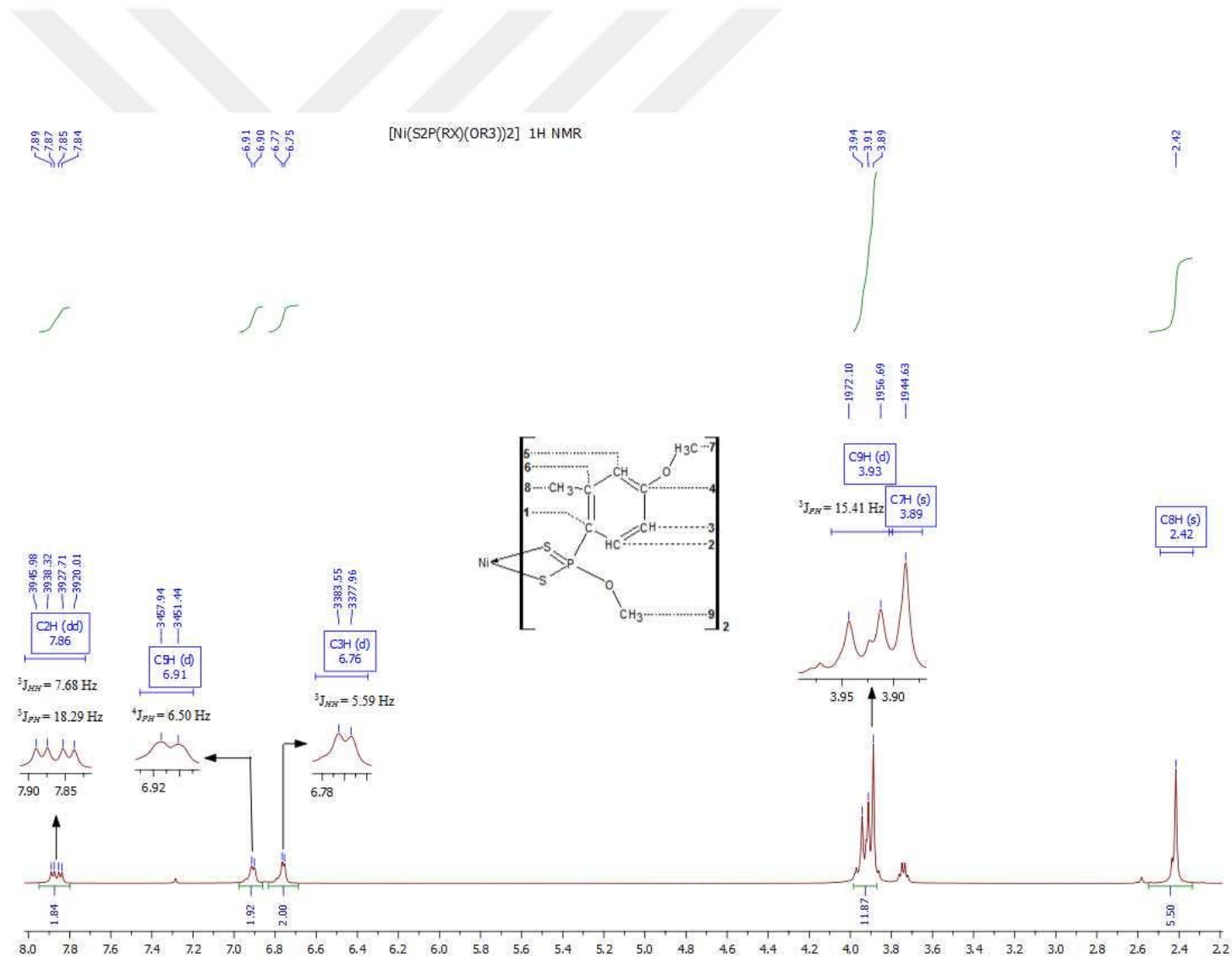
Şekil 5.28. [NH₄][S₂P(R^x)(OR¹)] ligandına ait ¹H NMR spektrumu.



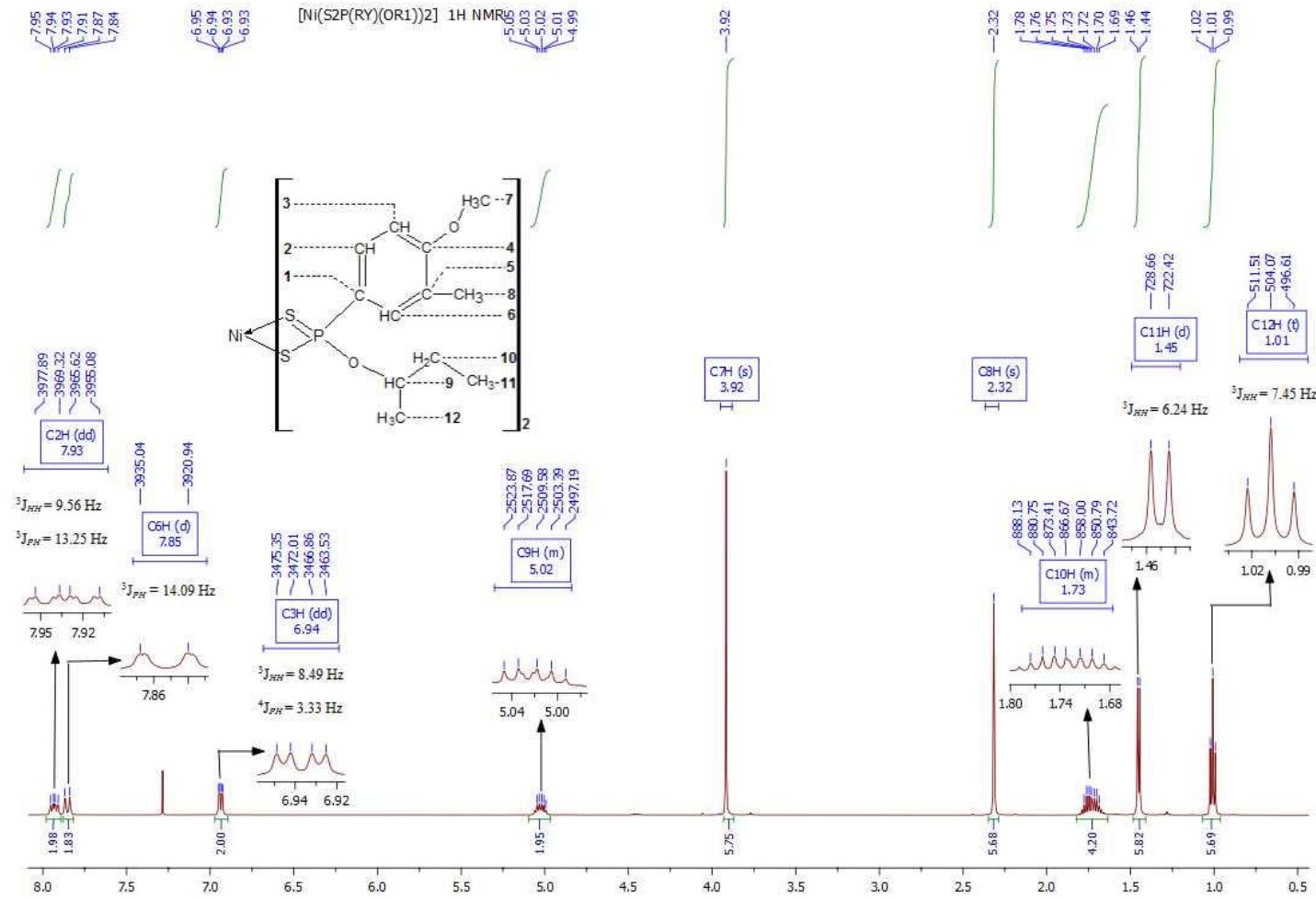
Şekil 5.29. [Ni(S₂P(R^x)(OR¹))₂] kompleksine ait ¹H NMR spektrumu.



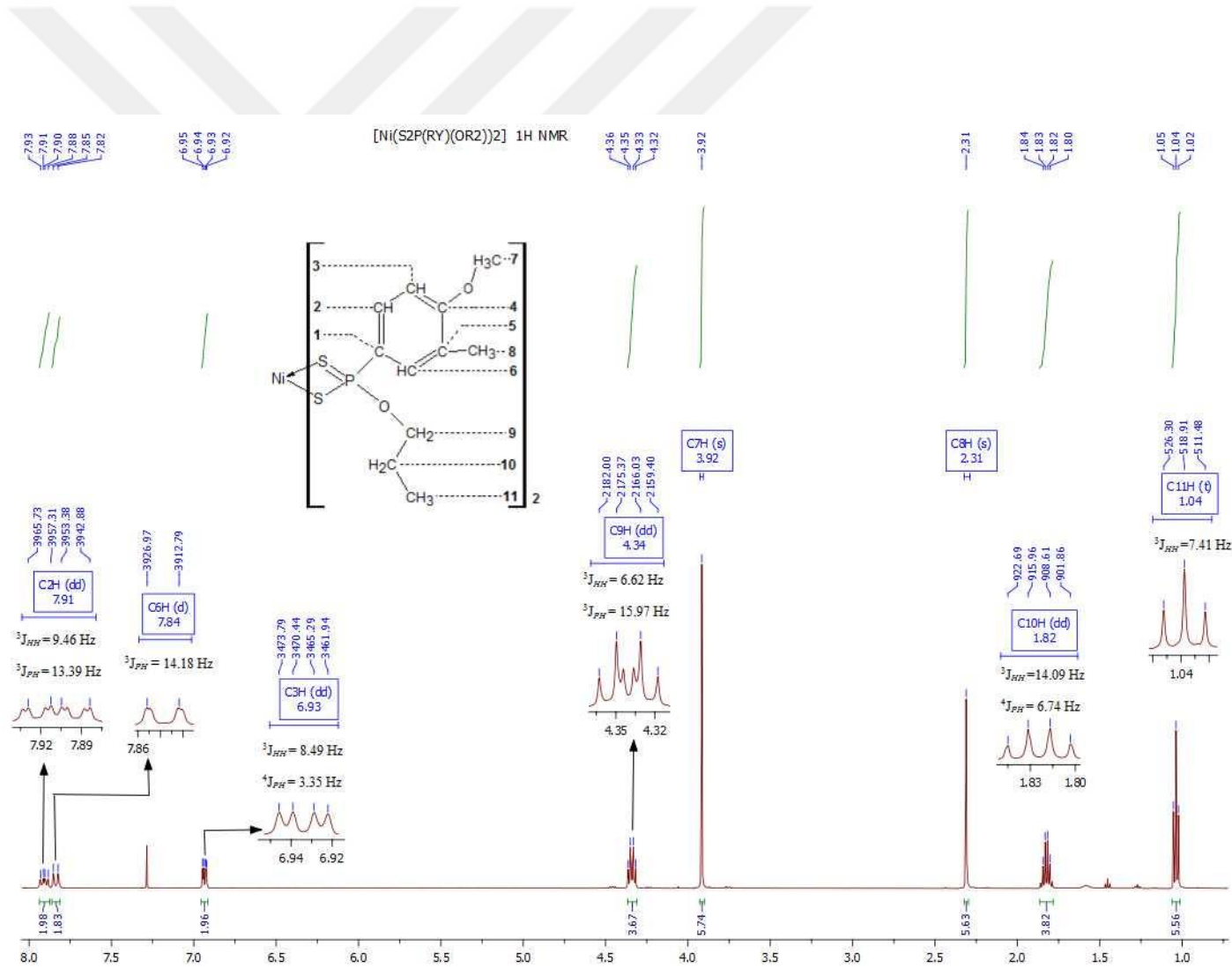
Şekil 5.30. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^2)_2)]$ kompleksine ait ^1H NMR spektrumu.



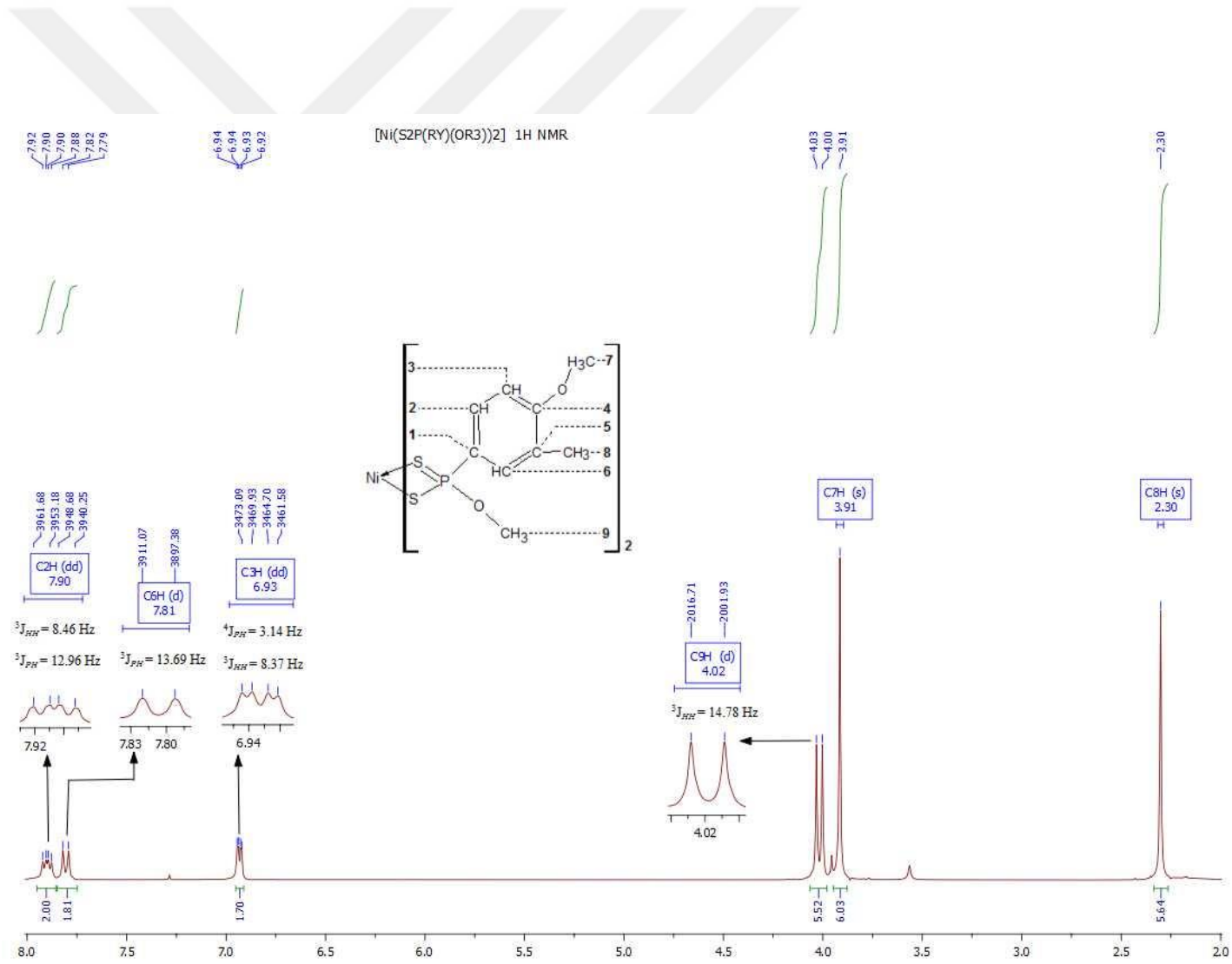
Şekil 5.31. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^3))_2]$ kompleksine ait ^1H NMR spektrumu.



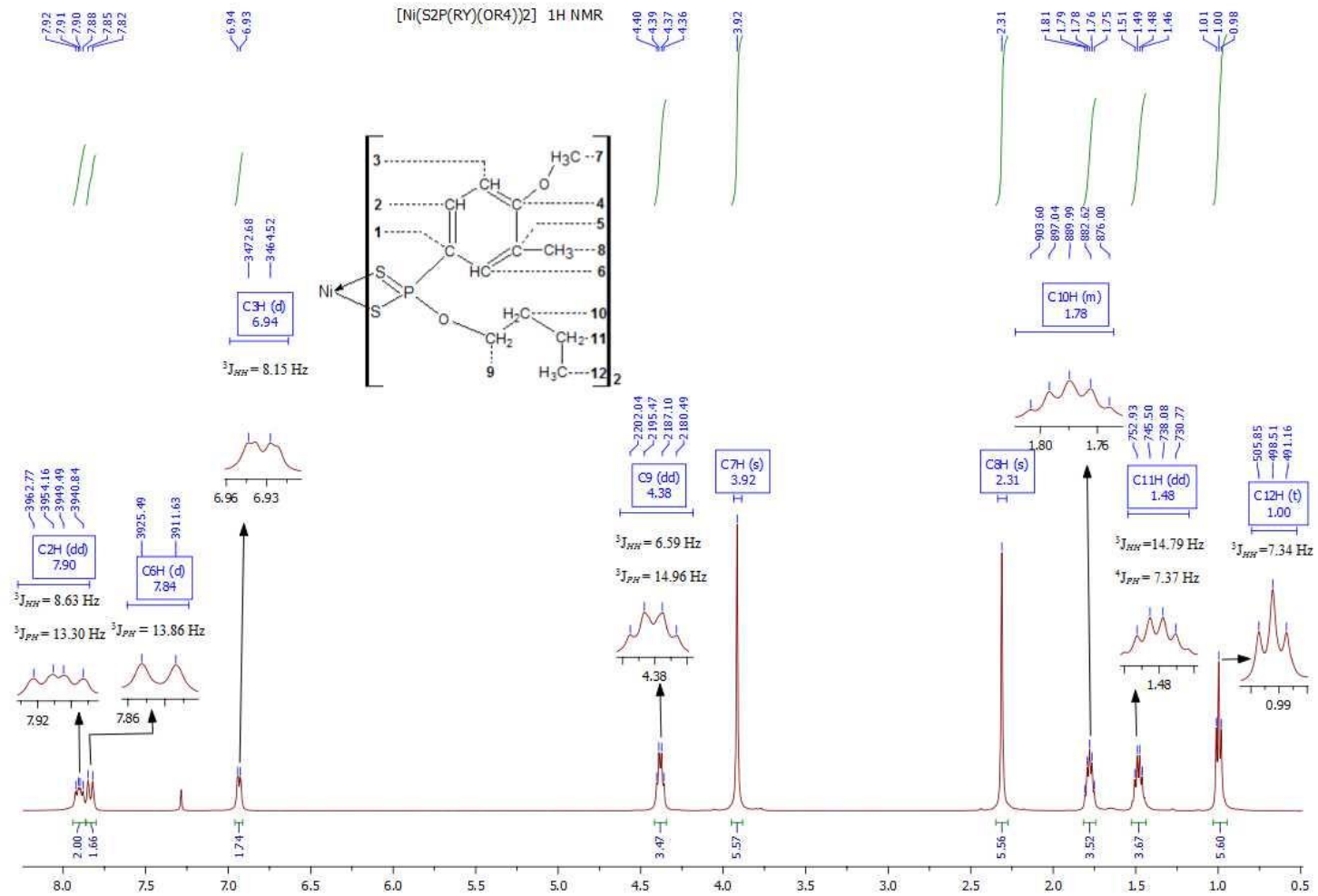
Şekil 5.32. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^1))_2]$ kompleksine ait ^1H NMR spektrumu.



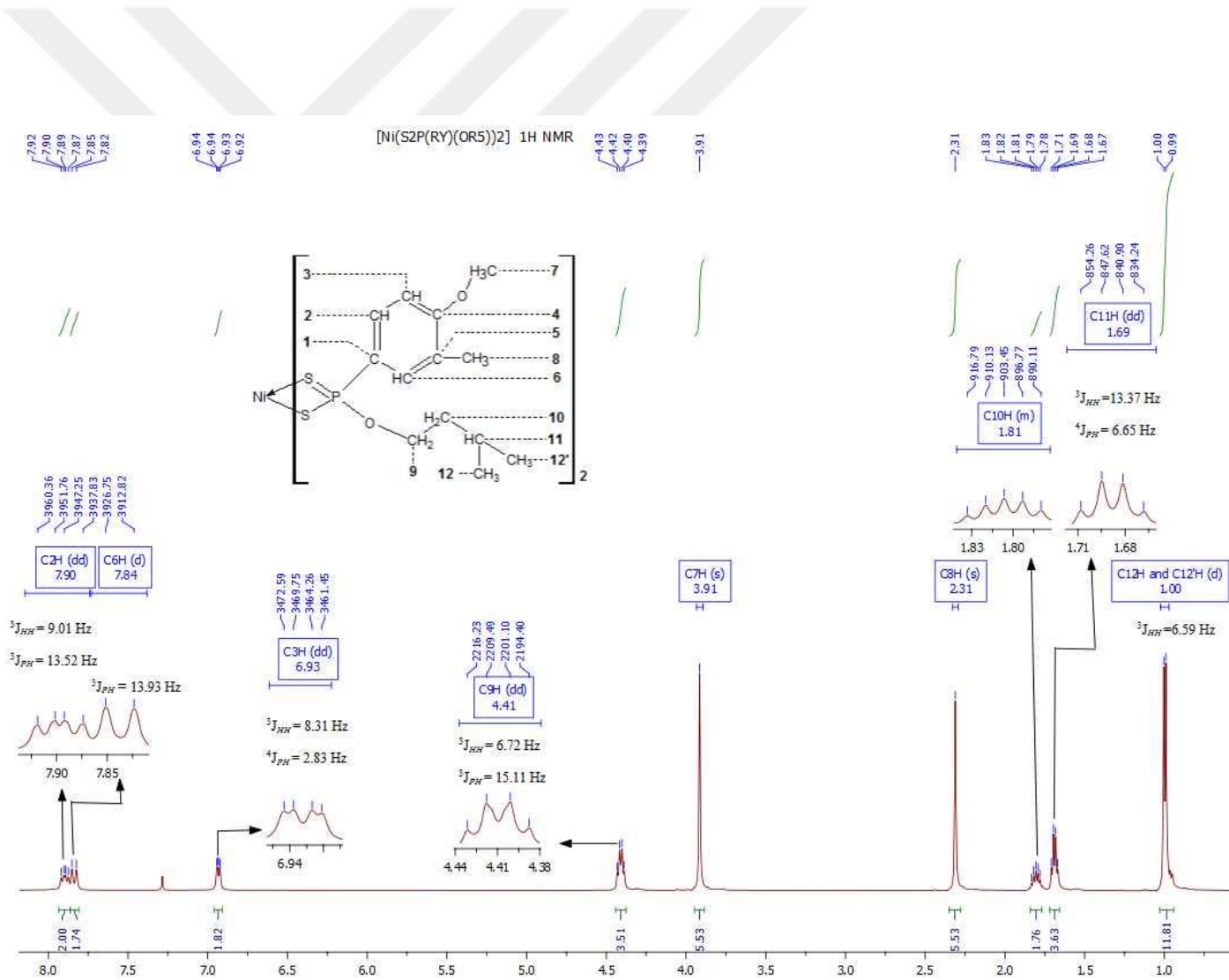
Şekil 5.33. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^2))_2]$ kompleksine ait ^1H NMR spektrumu.



Şekil 5.34. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^3))_2]$ kompleksine ait ^1H NMR spektrumu.



Şekil 5.35. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^4))_2]$ kompleksine ait ^1H NMR spektrumu.



Şekil 5.36. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^5))_2]$ kompleksine ait ^1H NMR spektrumu.

¹³C-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

[NH₄][S₂P(R^x)(OR¹)] ligandının ¹³C-NMR spektrumunda aromatik halkadaki komşu C₂ ve C₃ karbon atomlarının fosfor tarafından 2 ve 3 bağ öteden etkileşim sabiti beklenildiği gibidir [33], (²J_{PC}=11,7 Hz ; ³J_{PC}= 14,5 Hz). Fosfor 4 bağ öteden C₄ karbonun ve 3 bağ öteden de C₅ karbon atomunu etkileşirken ilginçtir ki 3 bağ öteden C₈ karbonunu ile etkileşmemektedir.

[Ni(S₂P(R^x)(ORⁿ))₂] komplekslerinde, fosforun C₁ atomunu (ipso karbon) bir bağ öteden etkileşim sabiti 110,4-113,7Hz değerleri arasındadır. [Ni(S₂P(R^x)(OR¹))₂] ve [Ni(S₂P(R^x)(OR²))₂] komplekslerinin C₃ sinyalleri ipso karbonun (C₁) ikili pikinin arasında görülmüştür.

[Ni(S₂P(R^y)(ORⁿ))₂] komplekslerinde, C₂ ve C₆ karbon atomlarının fosfor tarafından 2 bağ öteden etkileşim sabitleri birbirlerine yakındır. [Ni(S₂P(R^x)(OR^{1,2}))₂] komplekslerinde görüldüğü gibi [Ni(S₂P(R^y)(OR³))₂] kompleksinde de C₅ sinyali C₁ sinyalinin ikili piki arasında çıkmıştır.

Tüm ligand ve komplekslere ait ¹³C-NMR kimyasal kayma ve etkileşim sabitleri, benzer yapılarla uyum içerisindedir (Ernst L.1977).

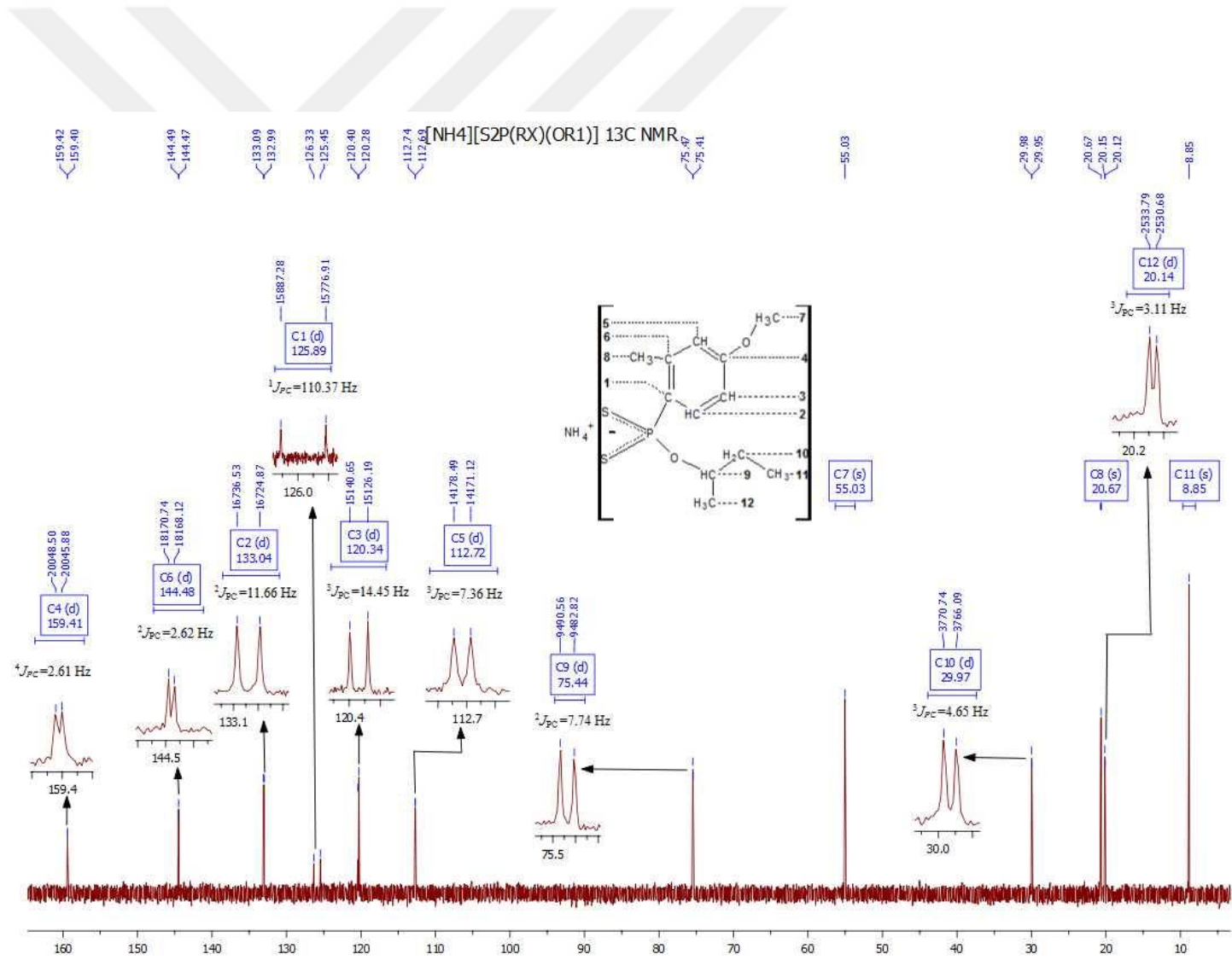
Bileşikler için ¹³C-NMR verileri Tablo 5.5.-5.6'da sunulmuştur. [NH₄][S₂P(R^x)(OR¹)] ve [Ni(S₂P(R^{x,y})(ORⁿ))₂] serisine ait ¹³C-NMR spektrumları Şekil 5.37- Şekil 5.45 arasında verilmiştir.

Tablo 5.5. $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1)]$ (D_2O) ve $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^n))_2]$ (CDCl_3) ait ^{13}C -NMR verileri. (δ ppm, J Hz).

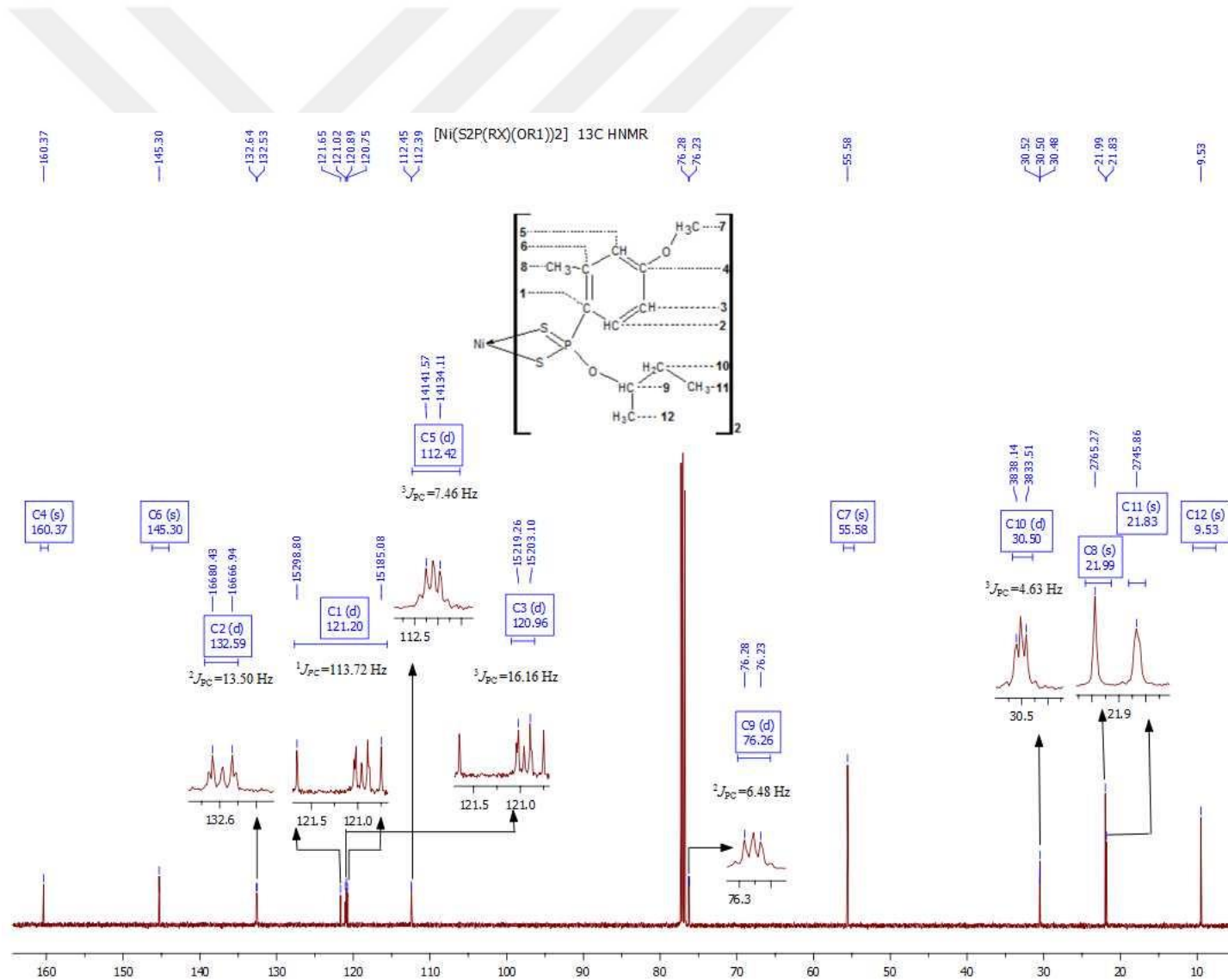
	$[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1)]$	$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1))_2]$	$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^2))_2]$	$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^3))_2]$
C_1	125.9 (d), $^1J_{\text{PC}} = 110.4$	121.2 (d), $^1J_{\text{PC}} = 113.7$	120.8 (d), $^1J_{\text{PC}} = 112.2$	121.3 (d), $^1J_{\text{PC}} = 111.2$
C_2	133.0 (d), $^2J_{\text{PC}} = 11.7$	132.6 (d), $^2J_{\text{PC}} = 13.5$	132.5 (d), $^2J_{\text{PC}} = 13.4$	132.4 (d), $^2J_{\text{PC}} = 13.6$
C_3	120.3 (d), $^3J_{\text{PC}} = 14.5$	121.0 (d), $^3J_{\text{PC}} = 16.2$	121.0 (d), $^3J_{\text{PC}} = 15.9$	121.1 (d), $^3J_{\text{PC}} = 15.9$
C_4	159.4 (d), $^4J_{\text{PC}} = 2.6$	160.4 (s)	160.5 (s)	160.5 (s)
C_5	112.7 (d), $^3J_{\text{PC}} = 7.4$	112.4 (d), $^3J_{\text{PC}} = 7.5$	112.5 (d), $^3J_{\text{PC}} = 7.4$	112.6(d), $^3J_{\text{PC}} = 7.3$
C_6	144.5 (d), $^2J_{\text{PC}} = 2.6$	145.3 (s)	145.5 (s)	145.8 (s)
C_7	55.0 (s)	55.6 (s)	55.8 (s)	56.0 (s)
C_8	20.7 (s)	22.0 (s)	22.0 (s)	22.0 (s)
C_9	75.4 (d), $^2J_{\text{PC}} = 7.7$	76.3 (d), $^2J_{\text{PC}} = 6.5$	67.8 (d), $^2J_{\text{PC}} = 6.4$	52.5 (d), $^2J_{\text{PC}} = 5.5$
C_{10}	30.0 (d), $^3J_{\text{PC}} = 4.7$	30.5 (d), $^3J_{\text{PC}} = 4.6$	23.6 (d), $^3J_{\text{PC}} = 7.9$	-
C_{11}	8.9 (s)	21.8 (s)	10.2 (s)	-
C_{12}	20.1 (d), $^3J_{\text{PC}} = 3.1$	9.5 (s)	-	-

Tablo 5.6. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^n))_2]$ ait ^{13}C -NMR verileri.

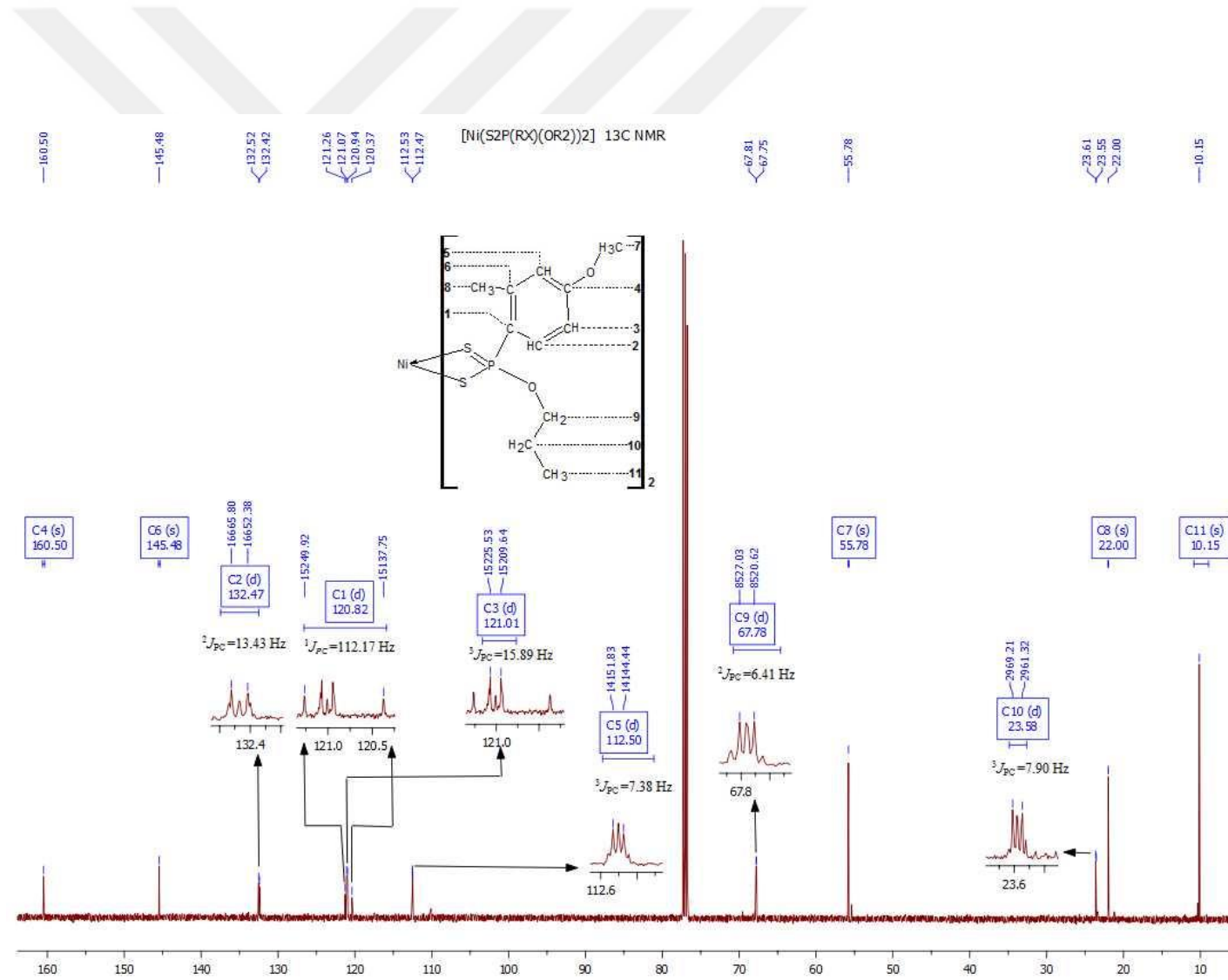
	$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^1))_2]$	$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^2))_2]$	$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^3))_2]$	$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^4))_2]$	$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^5))_2]$
C_1	$\delta = 128.4 \text{ (d)}, {}^1J_{\text{PC}} = 117.0$	$\delta = 128.0 \text{ (d)}, {}^1J_{\text{PC}} = 115.6$	$\delta = 127.5 \text{ (d)}, {}^1J_{\text{PC}} = 115.7$	$\delta = 128.0 \text{ (d)}, {}^1J_{\text{PC}} = 115.6$	$\delta = 128.0 \text{ (d)}, {}^1J_{\text{PC}} = 115.6$
C_2	$\delta = 129.4 \text{ (d)}, {}^2J_{\text{PC}} = 14.0$	$\delta = 129.4 \text{ (d)}, {}^2J_{\text{PC}} = 14.5$	$\delta = 129.4 \text{ (d)}, {}^2J_{\text{PC}} = 14.8$	$\delta = 129.4 \text{ (d)}, {}^2J_{\text{PC}} = 14.3$	$\delta = 129.4 \text{ (d)}, {}^2J_{\text{PC}} = 14.3$
C_3	$\delta = 109.4 \text{ (d)}, {}^3J_{\text{PC}} = 16.8$	$\delta = 109.4 \text{ (d)}, {}^3J_{\text{PC}} = 16.7$	$\delta = 109.5 \text{ (d)}, {}^3J_{\text{PC}} = 17.5$	$\delta = 109.4 \text{ (d)}, {}^3J_{\text{PC}} = 17.6$	$\delta = 109.4 \text{ (d)}, {}^3J_{\text{PC}} = 16.9$
C_4	$\delta = 161.1 \text{ (d)}, {}^4J_{\text{PC}} = 3.4$	$\delta = 161.2 \text{ (s)}$	$\delta = 161.3 \text{ (s)}$	$\delta = 161.2 \text{ (s)}$	$\delta = 161.2 \text{ (s)}, {}^4J_{\text{PC}} = 3.1$
C_5	$\delta = 127.1 \text{ (d)}, {}^3J_{\text{PC}} = 15.6$	$\delta = 127.2 \text{ (d)}, {}^3J_{\text{PC}} = 15.6$	$\delta = 127.3 \text{ (d)}, {}^3J_{\text{PC}} = 15.8$	$\delta = 127.2 \text{ (d)}, {}^3J_{\text{PC}} = 16.0$	$\delta = 127.2 \text{ (d)}, {}^3J_{\text{PC}} = 15.8$
C_6	$\delta = 131.7 \text{ (d)}, {}^2J_{\text{PC}} = 14.2$	$\delta = 131.7 \text{ (d)}, {}^2J_{\text{PC}} = 14.5$	$\delta = 131.6 \text{ (d)}, {}^2J_{\text{PC}} = 14.3$	$\delta = 131.7 \text{ (d)}, {}^2J_{\text{PC}} = 14.8$	$\delta = 131.7 \text{ (d)}, {}^2J_{\text{PC}} = 14.7$
C_7	$\delta = 55.6 \text{ (s)}$	$\delta = 55.6 \text{ (s)}$	$\delta = 55.6 \text{ (s)}$	$\delta = 55.6 \text{ (s)}$	$\delta = 55.6 \text{ (s)}$
C_8	$\delta = 21.8 \text{ (s)}$	$\delta = 16.3 \text{ (s)}$	$\delta = 16.3 \text{ (s)}$	$\delta = 18.9 \text{ (s)}$	$\delta = 16.4 \text{ (s)}$
C_9	$\delta = 76.5 \text{ (d)}, {}^2J_{\text{PC}} = 6.6$	$\delta = 67.9 \text{ (d)}, {}^2J_{\text{PC}} = 6.3$	$\delta = 52.5 \text{ (d)}, {}^2J_{\text{PC}} = 5.8$	$\delta = 66.2 \text{ (d)}, {}^2J_{\text{PC}} = 5.6$	$\delta = 65.0 \text{ (d)}, {}^2J_{\text{PC}} = 6.1$
C_{10}	$\delta = 30.6 \text{ (d)}, {}^3J_{\text{PC}} = 4.5$	$\delta = 23.6 \text{ (d)}, {}^3J_{\text{PC}} = 7.6$	-	$\delta = 32.2 \text{ (d)}, {}^3J_{\text{PC}} = 7.4$	$\delta = 38.9 \text{ (d)}, {}^3J_{\text{PC}} = 7.6$
C_{11}	$\delta = 16.4 \text{ (s)}$	$\delta = 10.3 \text{ (s)}$	-	$\delta = 16.3 \text{ (s)}$	$\delta = 24.8 \text{ (s)}$
C_{12}	$\delta = 9.7 \text{ (s)}$	-	-	$\delta = 13.7 \text{ (s)}$	$\delta = 22.5 \text{ (s)}$



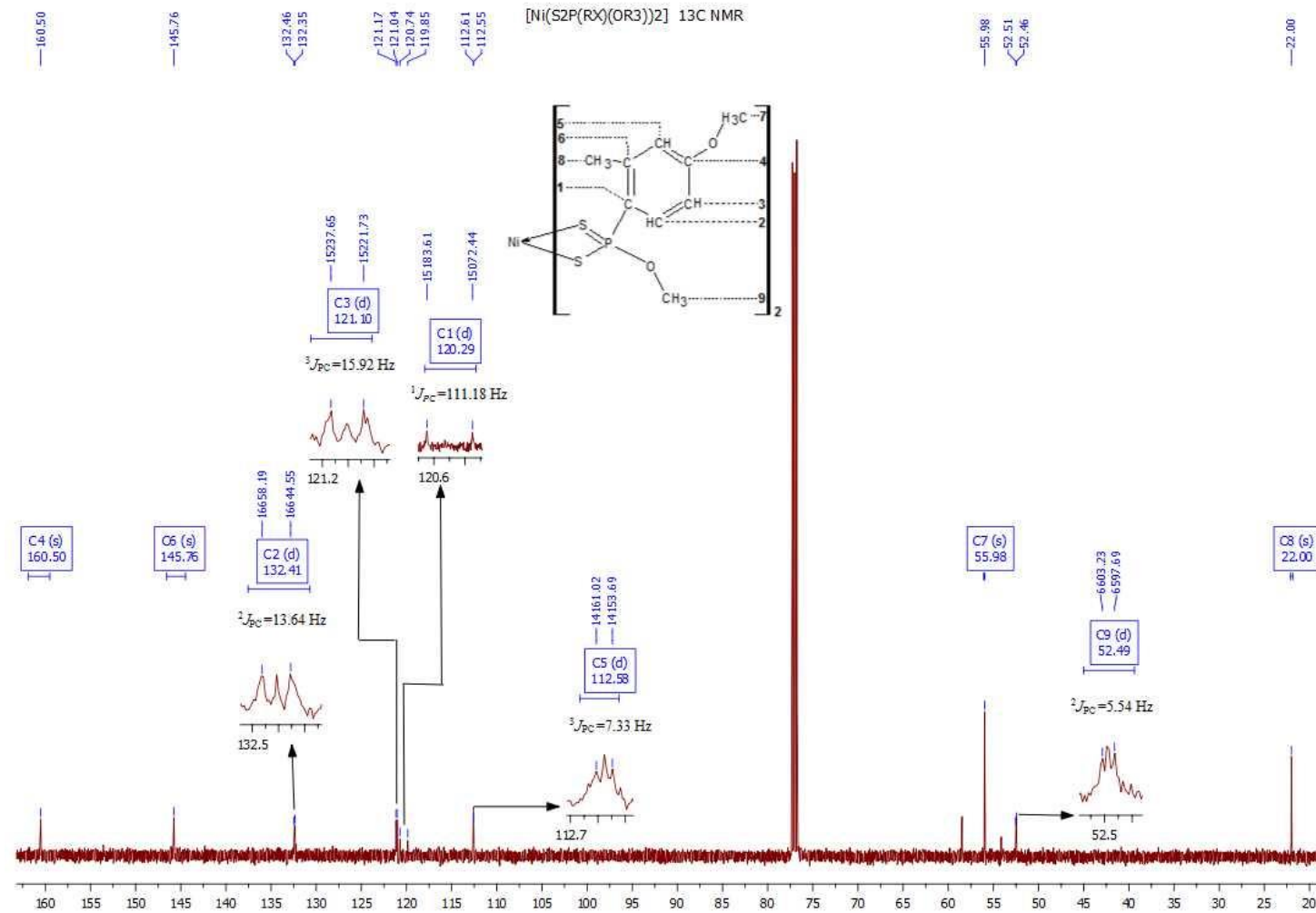
Şekil 5.37. $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1)]$ ligandına ait ^{13}C NMR spekturumu.



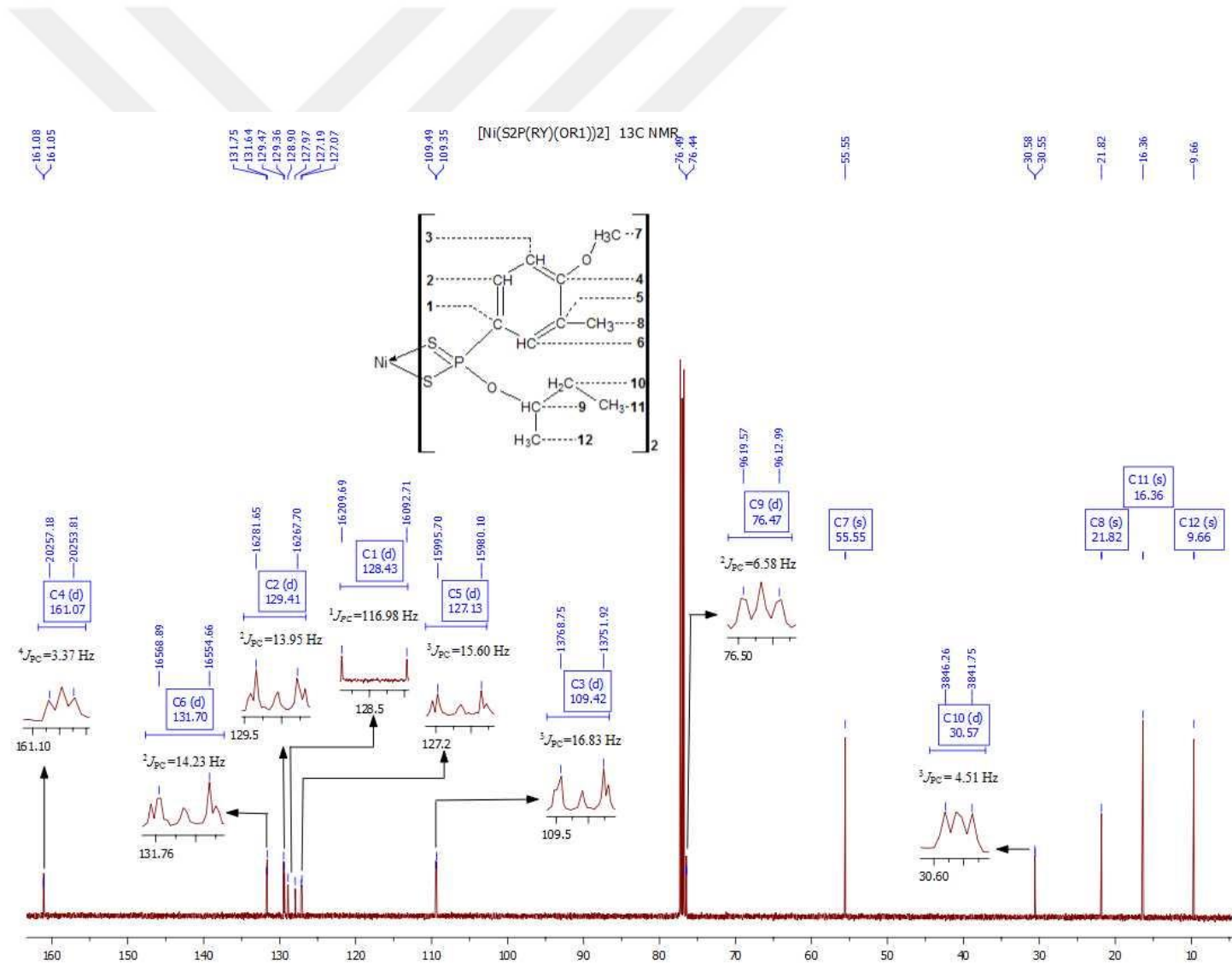
Şekil 5.38. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1))_2]$ kompleksine ait ^{13}C NMR spekturumu.



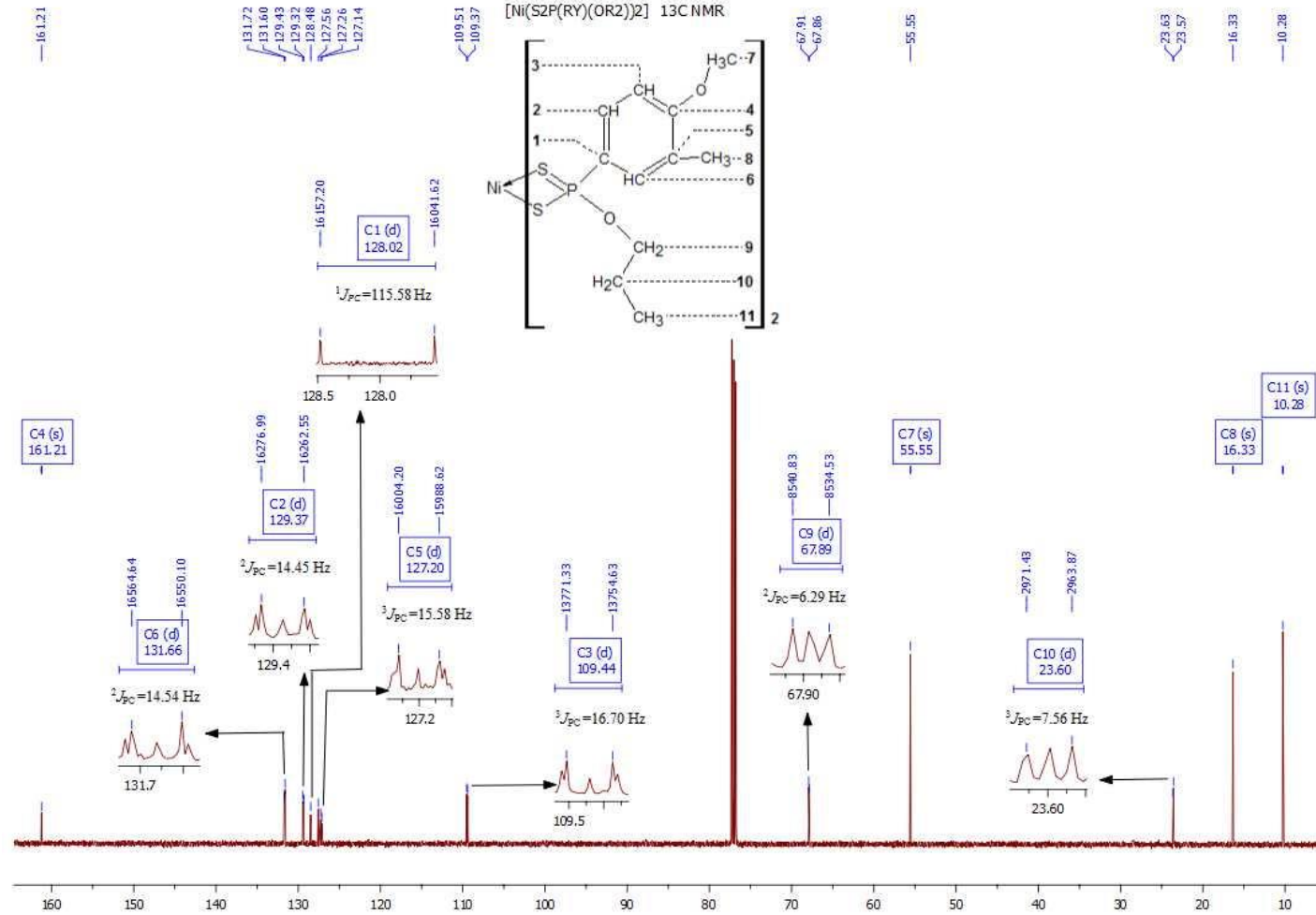
Şekil 5.39. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^2))_2]$ kompleksine ait ^{13}C NMR spekturumu.



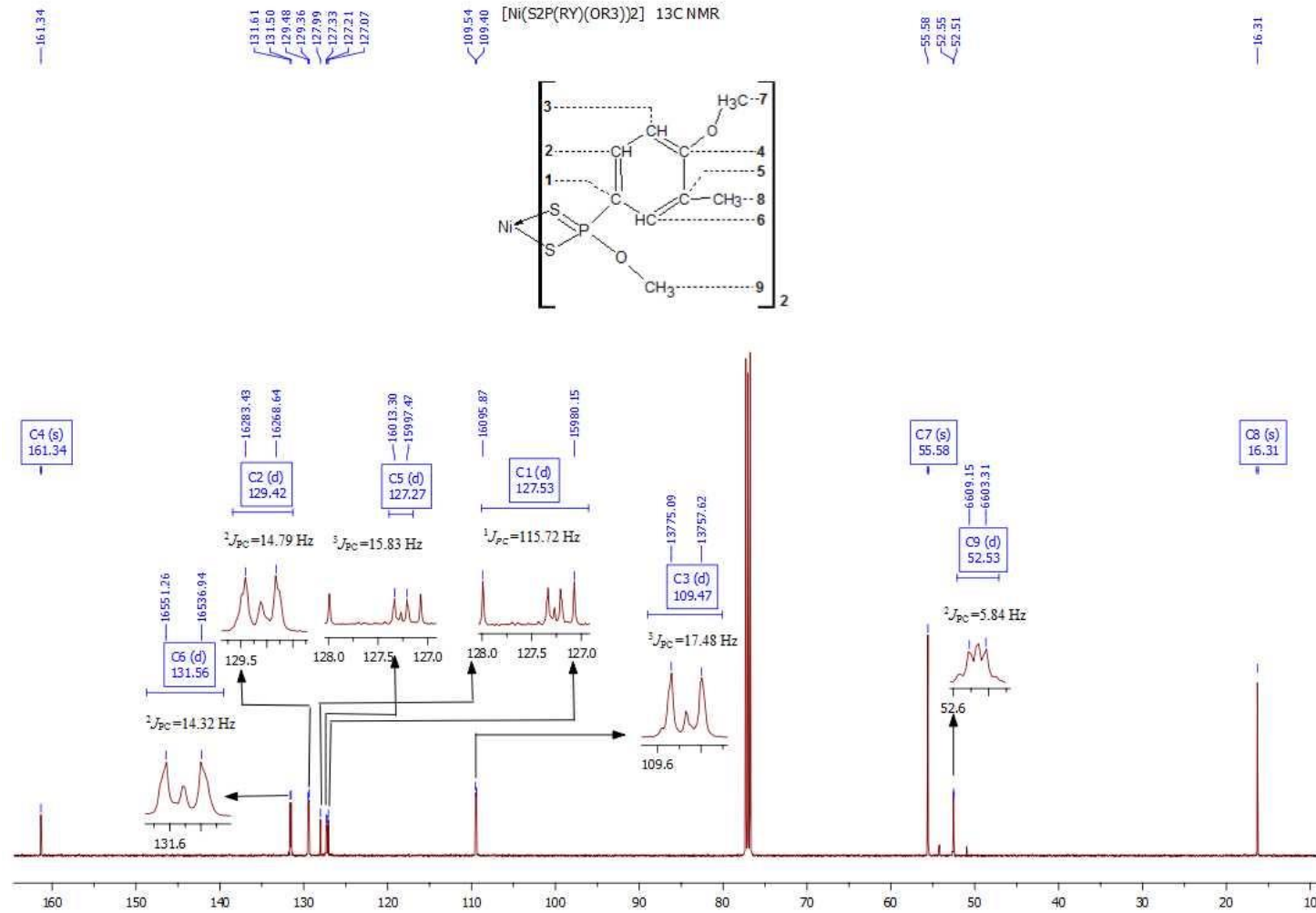
Şekil 5.40. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^3))_2]$ kompleksine ait ^{13}C NMR spekturumu.



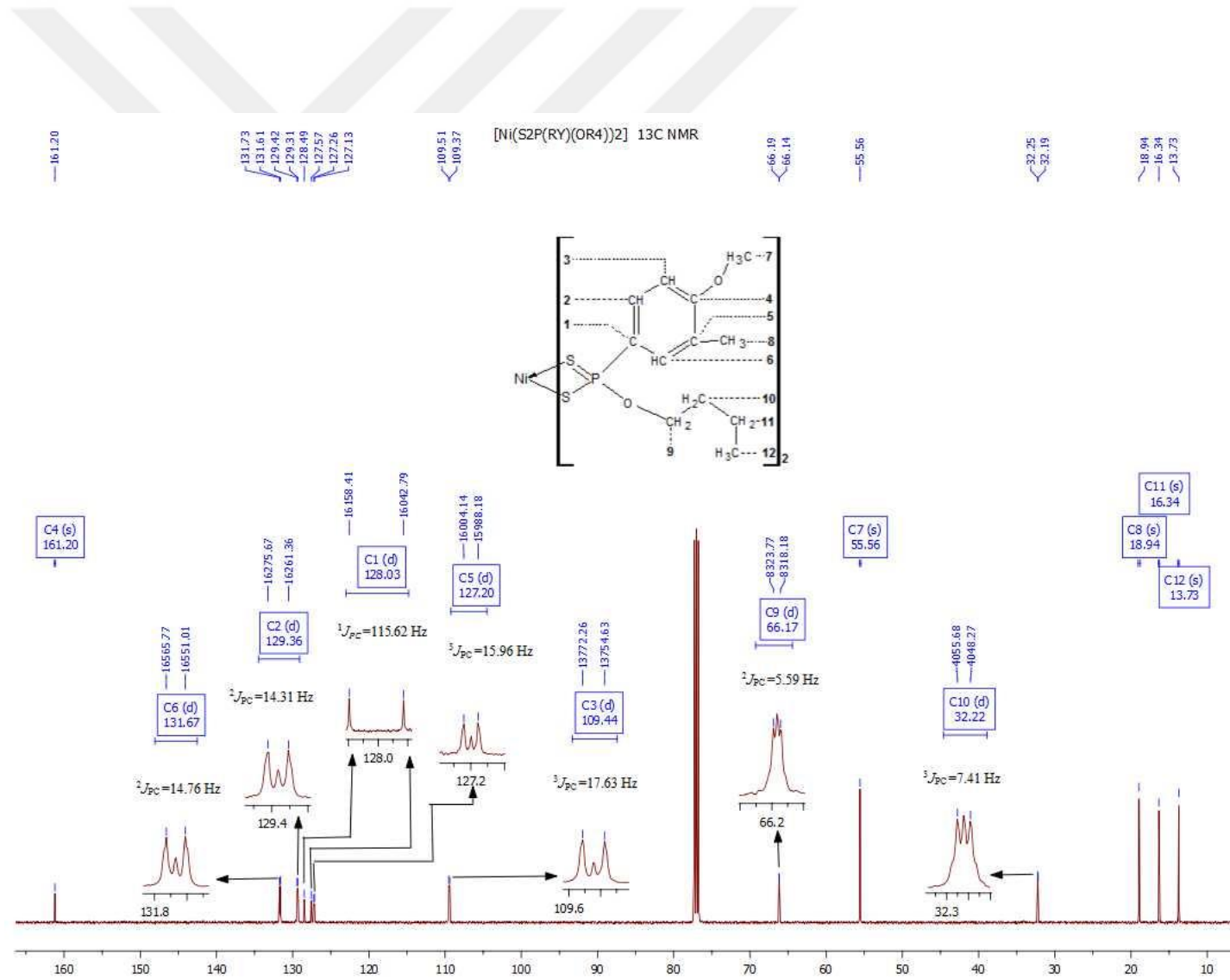
Şekil 5.41. [Ni(S₂P(R^y)(OR¹))₂] kompleksine ait ¹³C NMR spekturumu.



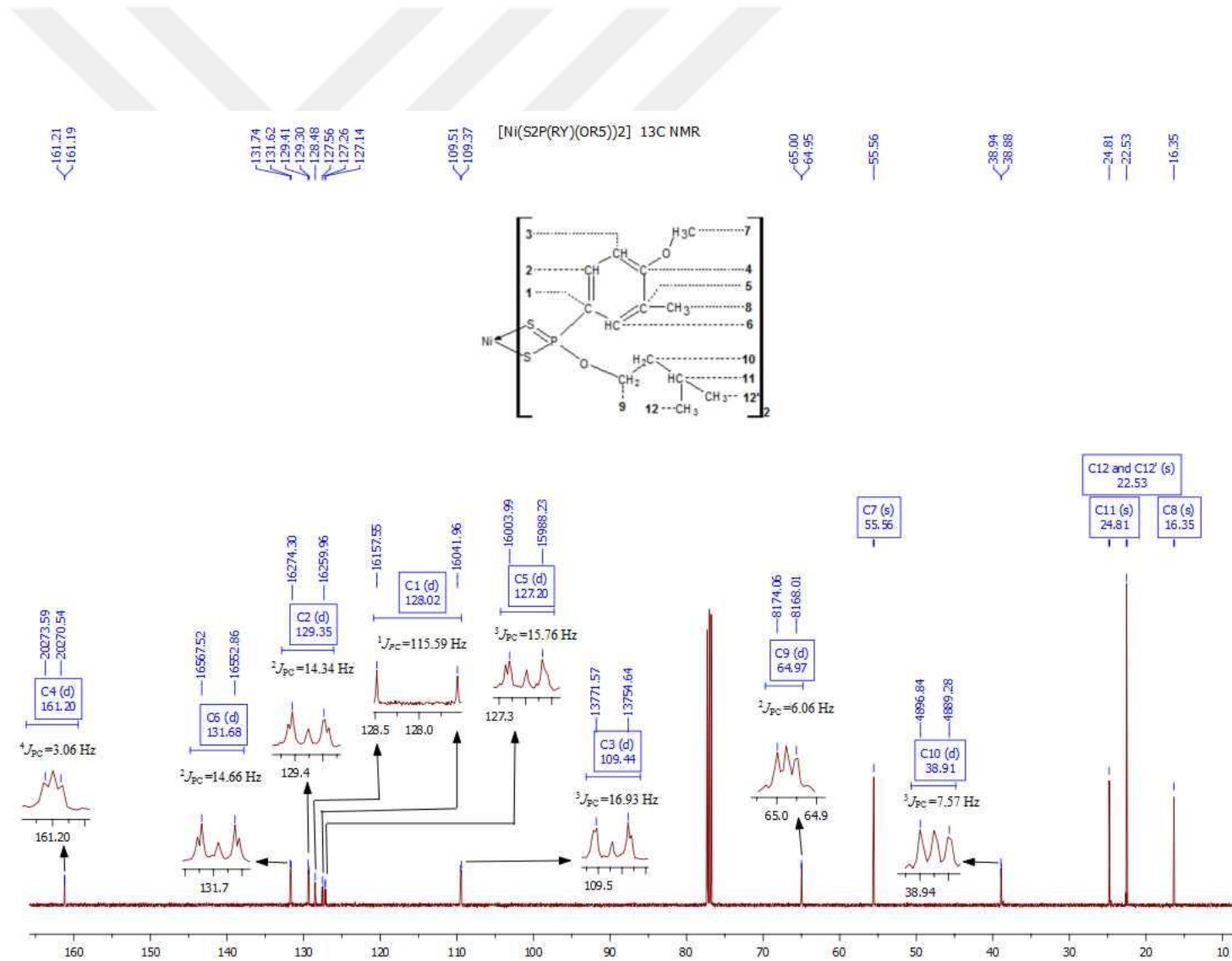
Şekil 5.42. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^2)_2)]$ kompleksine ait ^{13}C NMR spektrumu.



Şekil 5.43. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^3))_2]$ kompleksine ait ^{13}C NMR spekturumu.



Şekil 5.44. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^4))_2]$ kompleksine ait ^{13}C NMR spekturumu.



Şekil 5.45. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^5))_2]$ kompleksine ait ^{13}C NMR spekturumu.

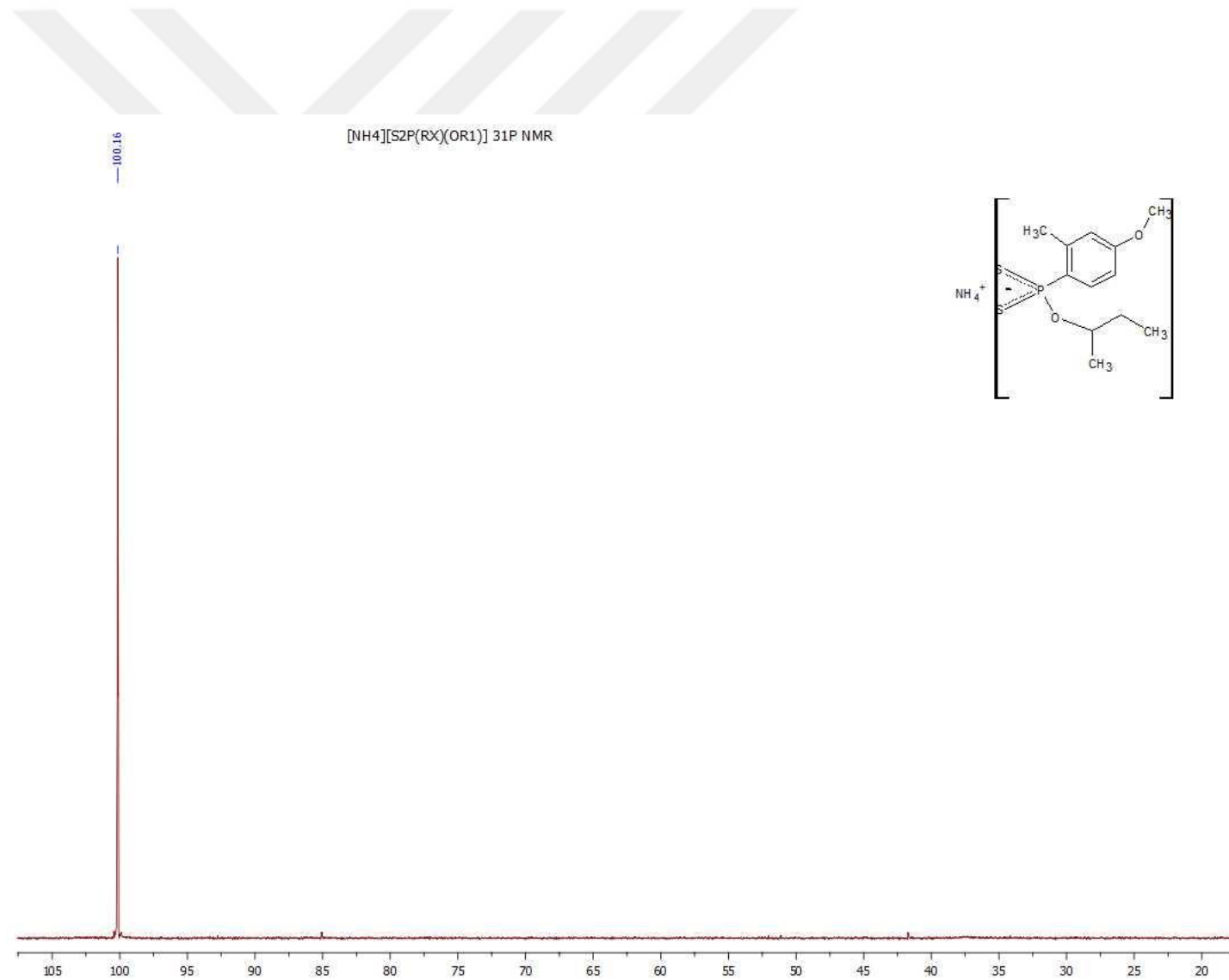
³¹P-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

³¹P{H}-NMR sinyallerinde, komplekslerin yapılarındaki fosfor atomlarının tümü kimyasal çevresi bakımından eşdeğer olduğu görülmektedir. Bu yüzden, tüm komplekslerin spektrumlarında fosfor atomlarına ait sinyal, tekli bir pik olarak görülmektedir. Tablo 5.7.'de görüldüğü gibi, [NH₄][S₂P(R^x)(OR¹)] ligandına ait ³¹P kimyasal kayma değeri spektrumda 100,2 ppm'dir. [Ni(S₂P(R^x)(ORⁿ))₂] (n=1,2,3) komplekslerinde (sırasıyla) 99,0; 102,0, 105,5 ppm ve [Ni(S₂P(R^y)(ORⁿ))₂] (n=1,2,3,4,5) komplekslerinde (sırasıyla) 98,1; 101,7; 105,2; 101,6; 101,4 ppm olarak spektrumlarda görülmektedir.

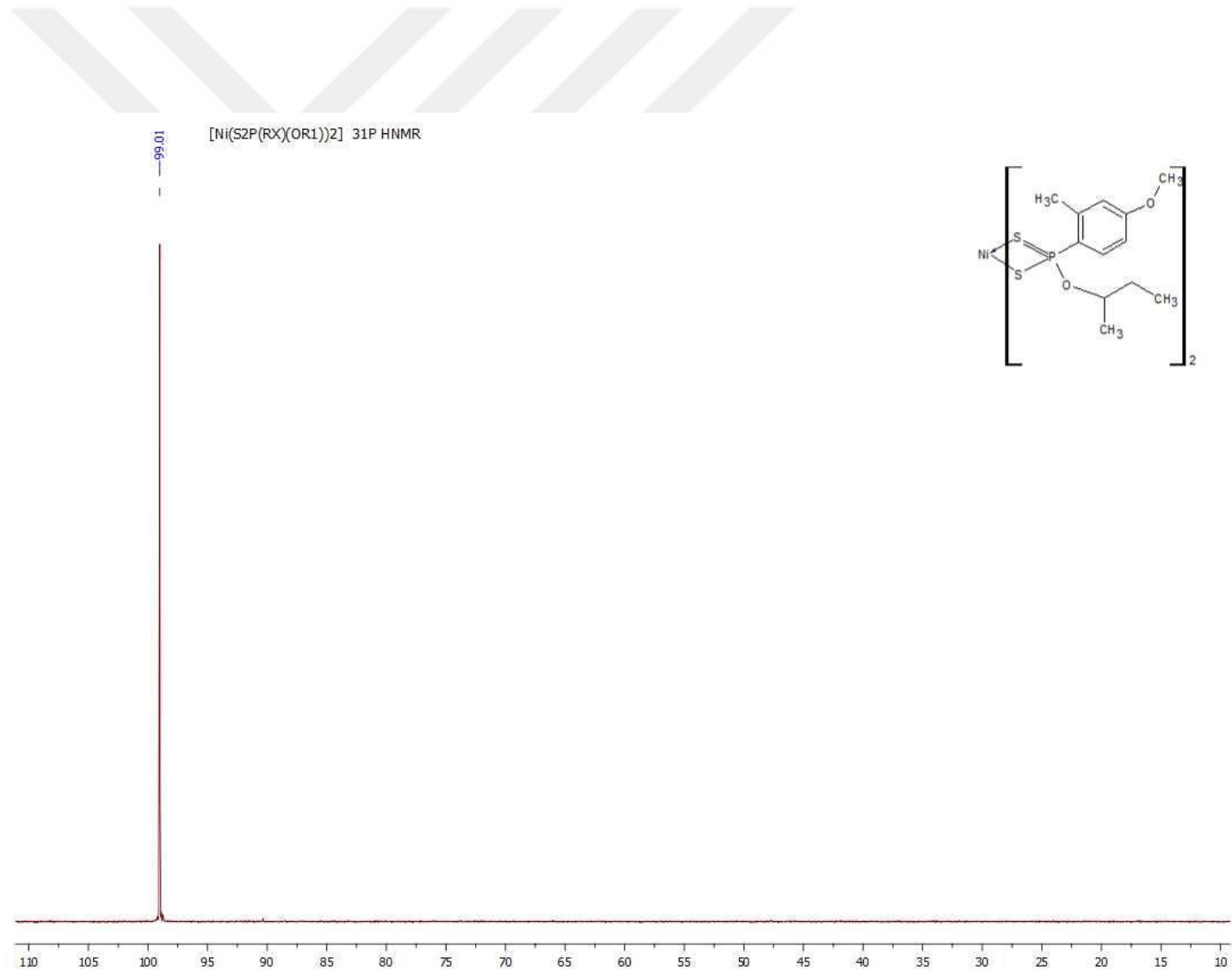
[NH₄][S₂P(R^x)(OR¹)] ve [Ni(S₂P(R^{x,y})(ORⁿ))₂] için ³¹P-NMR spektrumlar Şekil 5.46-Şekil 5.54 arasında gösterilmiştir.

Tablo 5.7. [NH₄][S₂P(R^x)(OR¹)] ve [Ni(S₂P(R^{x,y})(ORⁿ))₂] ait ³¹P{H}-NMR spektrumu verileri.

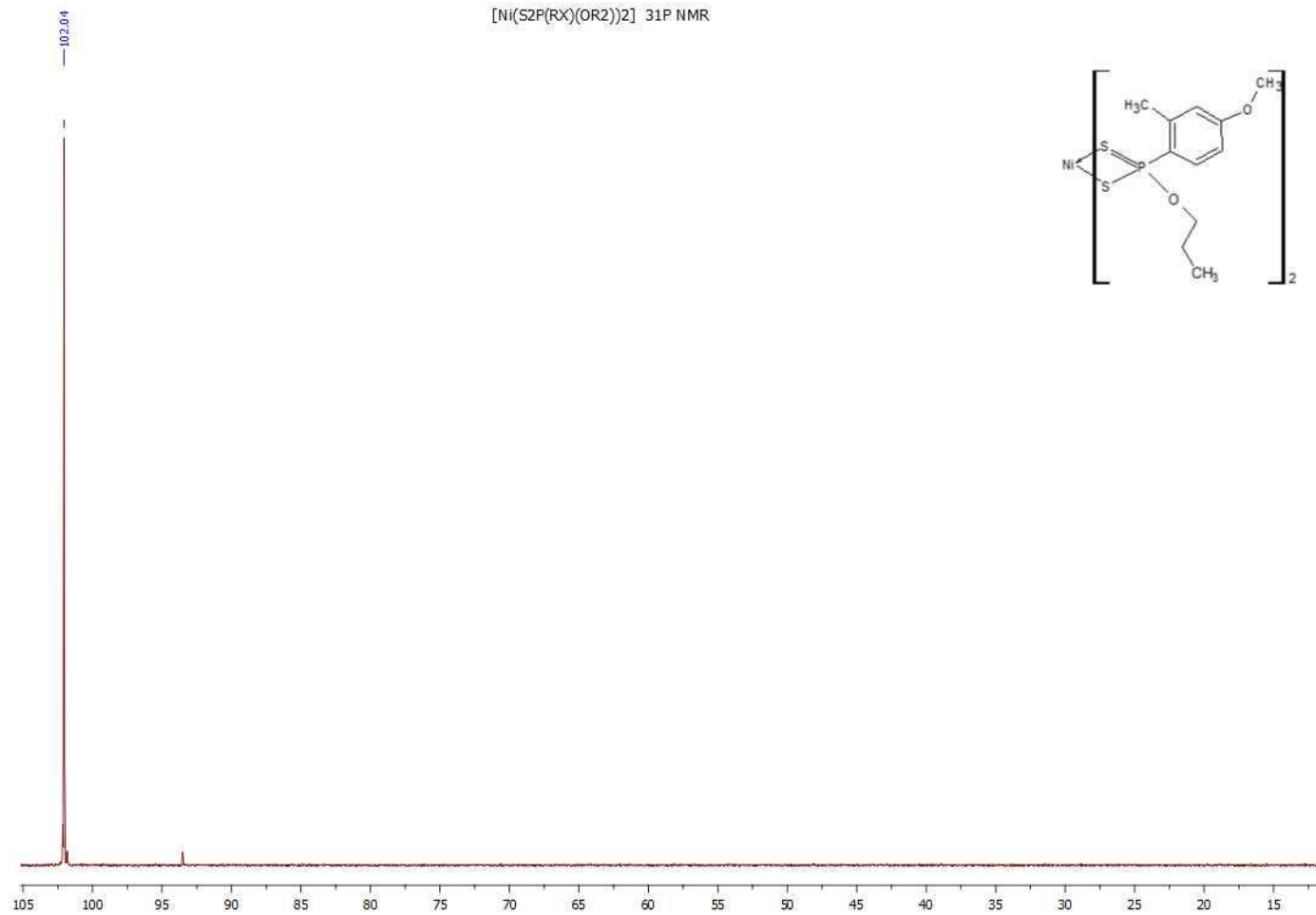
Bileşik	δ, ppm
[NH ₄][S ₂ P(R ^x)(OR ¹)]	100.2
[Ni(S ₂ P(R ^x)(OR ¹)) ₂]	99.0
[Ni(S ₂ P(R ^x)(OR ²)) ₂]	102.0
[Ni(S ₂ P(R ^x)(OR ³)) ₂]	105.5
[Ni(S ₂ P(R ^y)(OR ¹)) ₂]	98.1
[Ni(S ₂ P(R ^y)(OR ²)) ₂]	101.7
[Ni(S ₂ P(R ^y)(OR ³)) ₂]	105.2
[Ni(S ₂ P(R ^y)(OR ⁴)) ₂]	101.6
[Ni(S ₂ P(R ^y)(OR ⁵)) ₂]	101.4



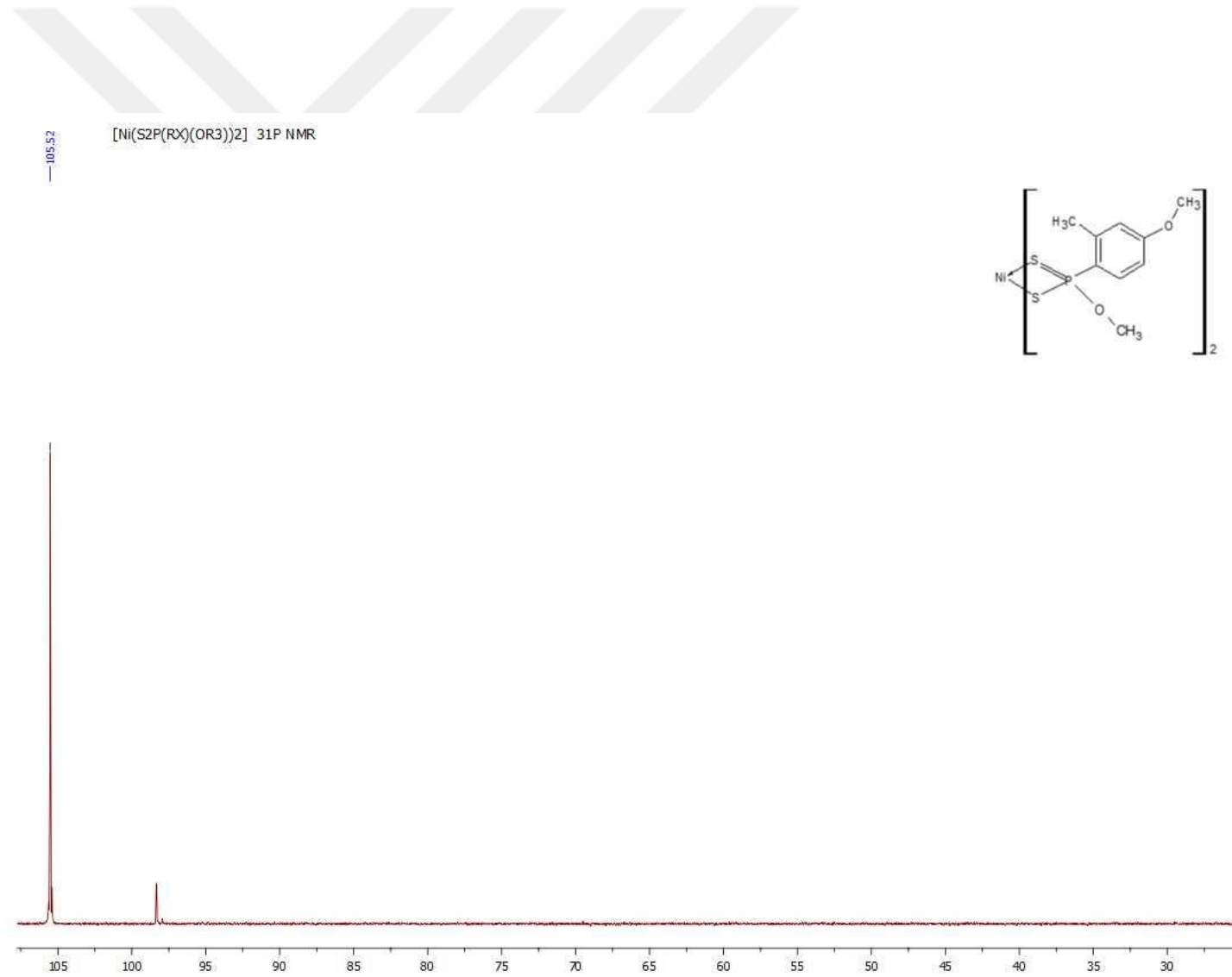
Şekil 5.46. $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1)]$ ligandına ait ^{31}P NMR spekturumu.



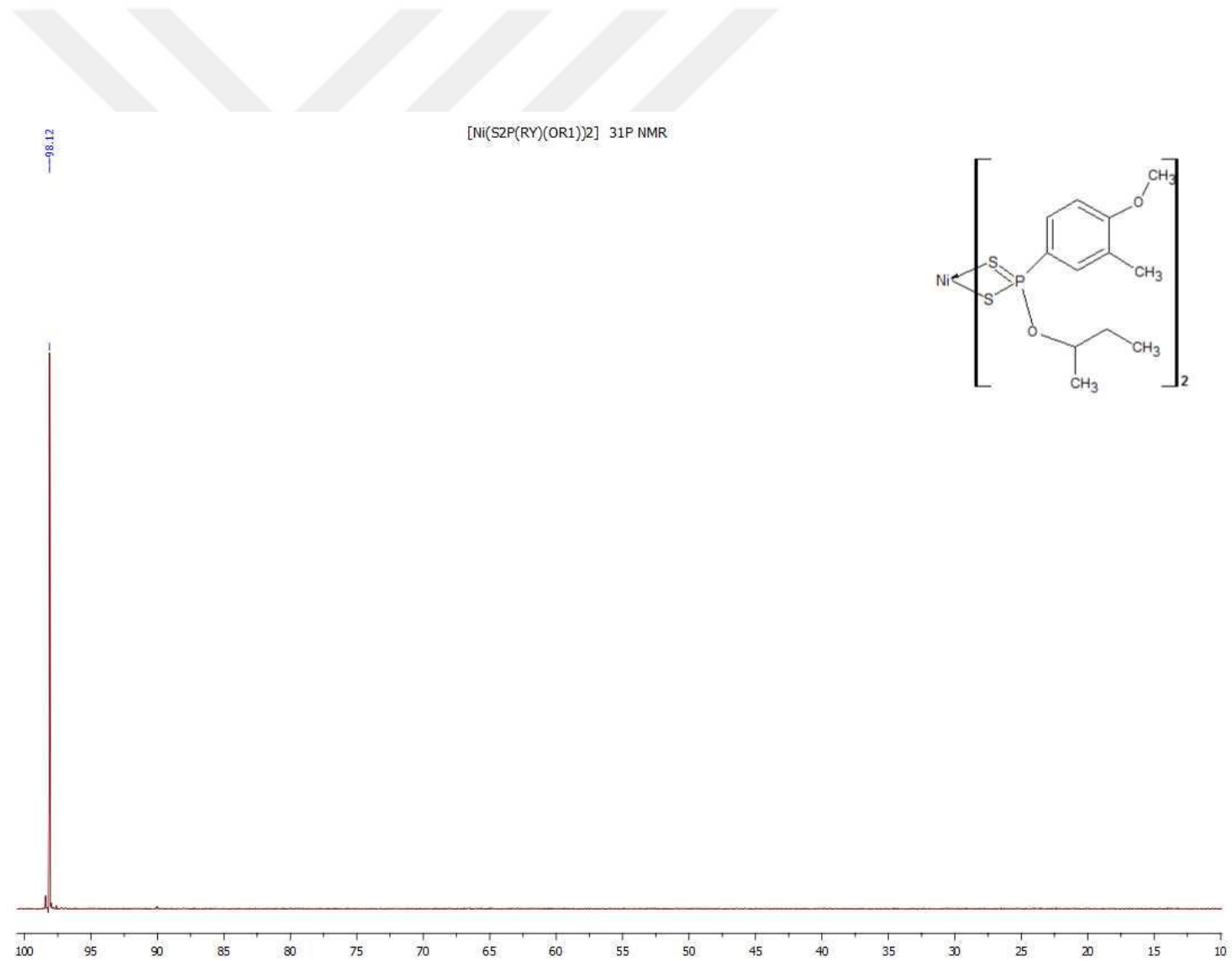
Şekil 5.47. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^1))_2]$ kompleksine ait ^{31}P NMR spekturumu.



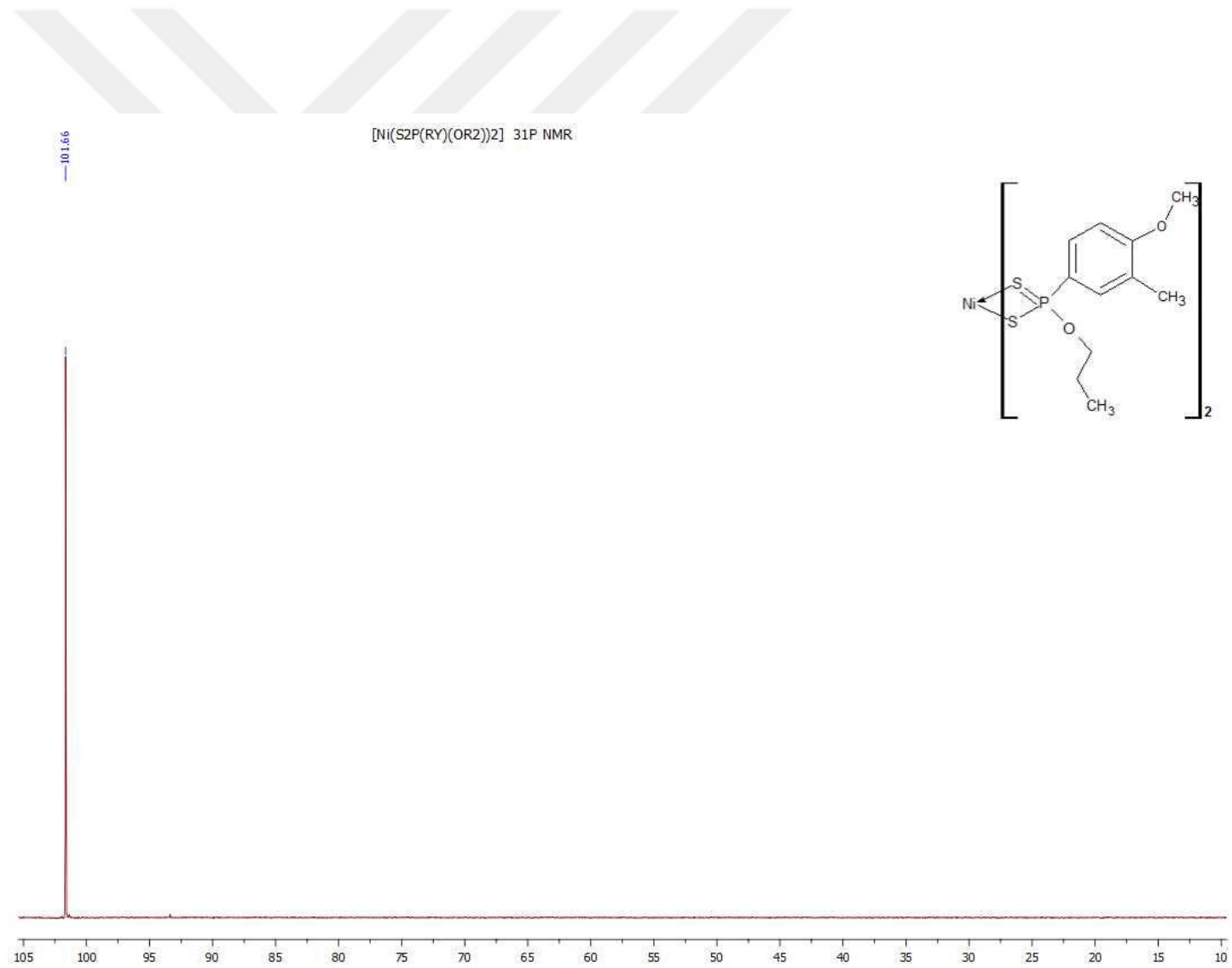
Şekil 5.48. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^2))_2]$ kompleksine ait ^{31}P NMR spekturumu.



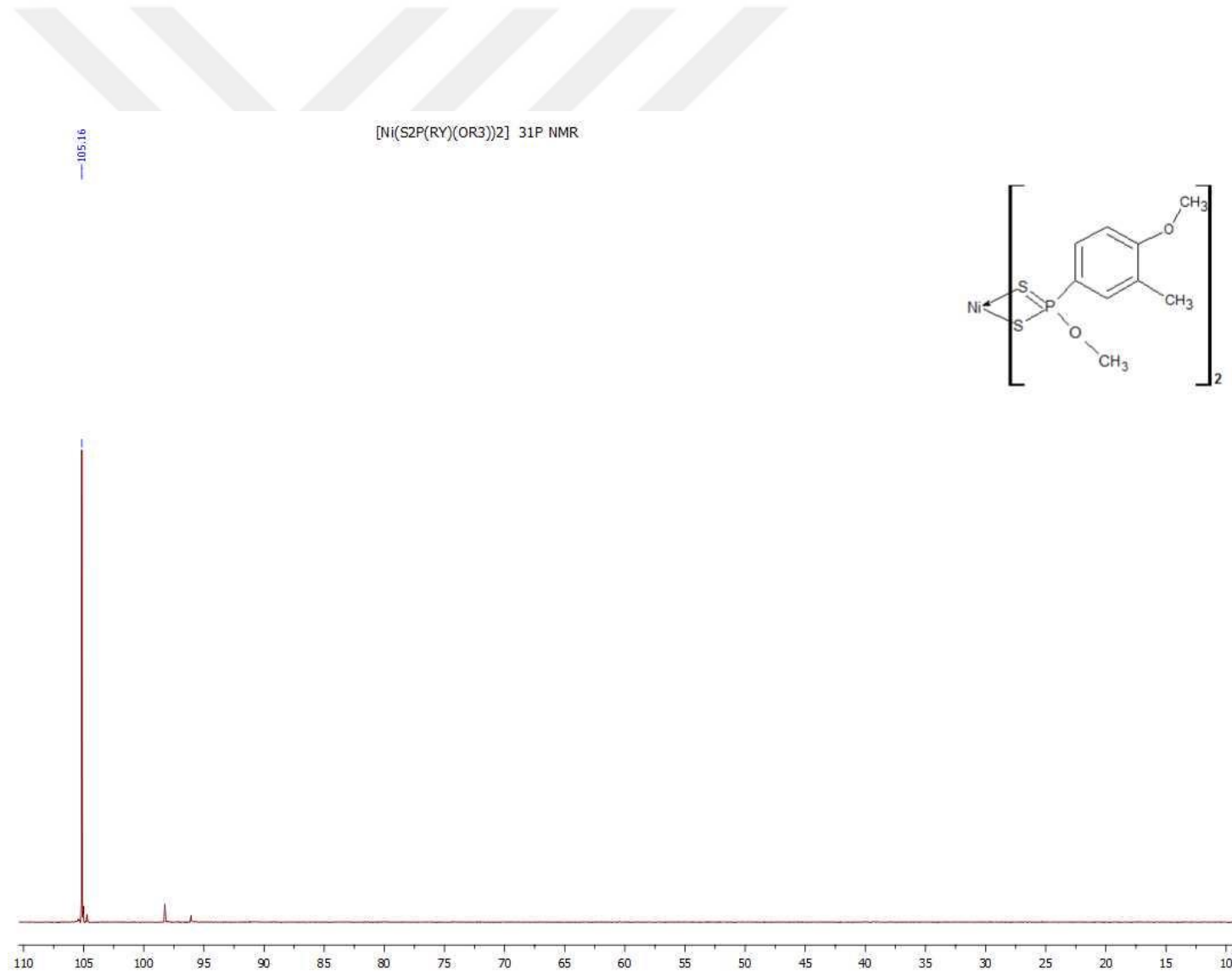
Şekil 5.49. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OR}^3))_2]$ kompleksine ait ^{31}P NMR spekturumu.



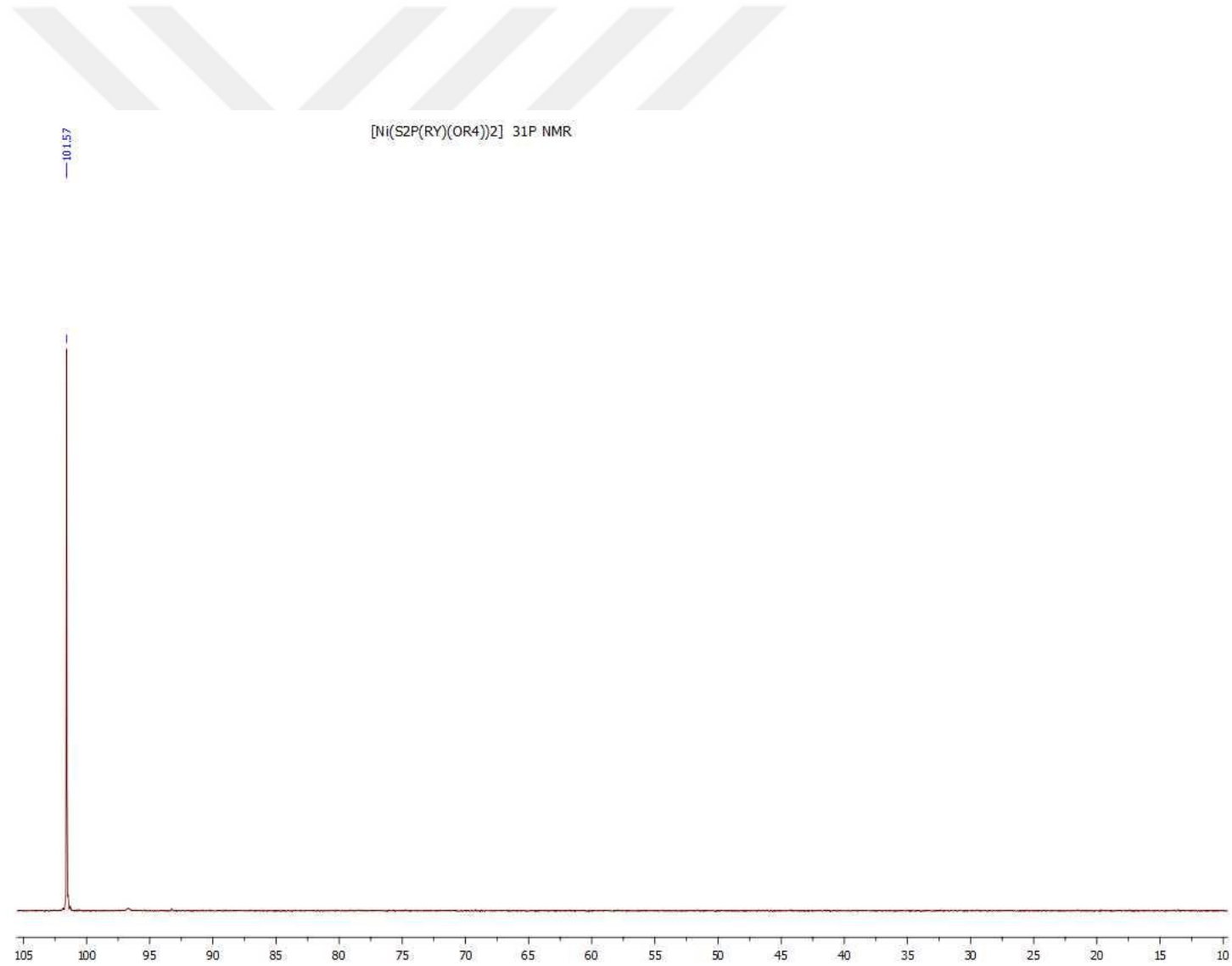
Şekil 5.50. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^1))_2]$ kompleksine ait ^{31}P NMR spekturumu.



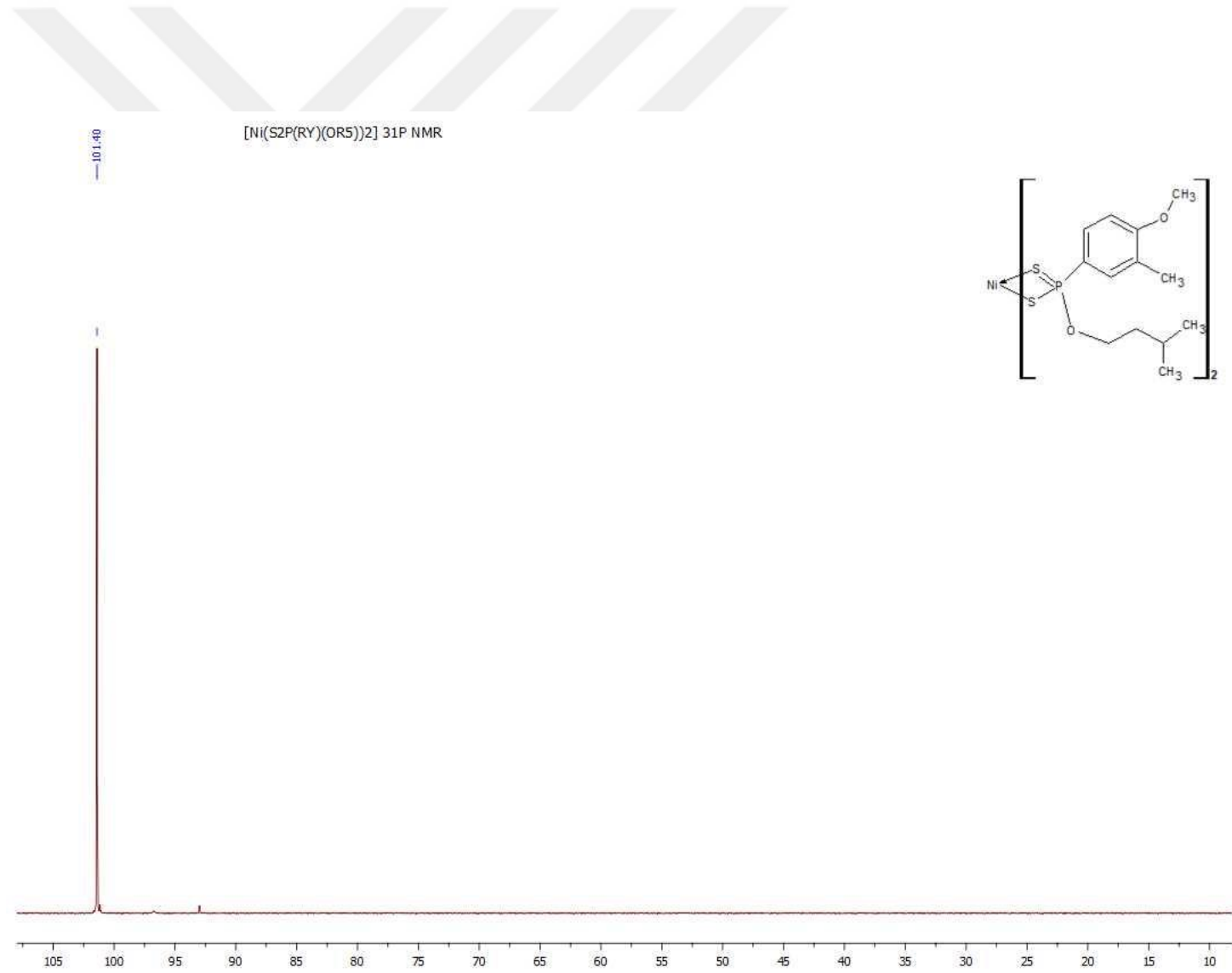
Şekil 5.51. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^2))_2]$ kompleksine ait ^{31}P NMR spekturumu.



Şekil 5.52. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^Y)(\text{OR}^3))_2]$ kompleksine ait ^{31}P NMR spekturumu.



Şekil 5.53. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^4))_2]$ kompleksine ait ^{31}P NMR spekturumu.



Şekil 5.54. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^5))_2]$ kompleksine ait ^{31}P NMR spekturumu.

6. BULGULAR

[NH₄][S₂P(R^x)(OR¹)]

Verim: 0.97 g (68%). Beyaz. E.N. 177⁰ C, ¹H NMR (δ:ppm, D₂O): δ= 0.8 (t, ³J_{HH}= 7.5 Hz, 3H, C12-H), 1.1 (d, ³J_{HH}= 6.3 Hz, 3H, C11-H), 1.5 (m, 2H, C10-H), 2.3 (s, 3H, ar-CH₃), 3.8 (s, 3H, OCH₃), 4.4 (m, H, C9-H), 6.8 (d, ³J_{HH}= 7.7 Hz, 1H, C3-H), 6.9 (d, ⁴J_{PH}= 5.9 Hz, 1H, C5-H), 8.0 (dd, ³J_{HH}= 7.8 Hz, ³J_{PH}= 17.2 Hz, 1H, C2-H). ¹³C-NMR (D₂O): δ= 8.9 (s, C11), 20.1 (d, ³J_{PC}= 3.1 Hz C12), 20.7 (s, ar-CH₃), 30.0 (d, ³J_{PC}= 4.7 Hz C10), 55.0 (s, CH₃O-), 75.4 (d, ²J_{PC}= 7.7 Hz C9), 112.7 (d, ³J_{P-C}= 7.4 Hz, C5), 120.3 (d, ³J_{P-C}= 14.5 Hz, C3), 125.9 (d, ³J_{P-C}= 110.4 Hz, C1), 133.0 (d, ²J_{PC}= 11.7, C2), 144.5 (d, ²J_{PC}= 2.6 Hz C6), 159.4 (d, ⁴J_{PC}= 2.6 Hz C4). ³¹P-NMR (D₂O): δ= 100.2. LC/MS: m/z 298.7 ([M-NH₄]⁺, 100%). Hesaplanan: C₁₂H₂₀NO₂PS₂ (305.40 g.mol⁻¹): C, 47.20; H, 6.55; N, 4.59; S, 21.00; deneysel: C, 47.31; H, 6.62; N, 5.05; S, 21.12 %.

[Ni(S₂P(R^x)(OR¹))₂]

Verim: 0.66 g (66%). Menekşe rengi. E.N. 189⁰ C. ¹H NMR (δ:ppm, CDCl₃): δ= 1.0 (t, ³J_{HH}= 7.4 Hz, 6H, C12-H), 1.4 (d, ³J_{HH}= 6.2 Hz, 6H, C11-H), 1.7 (m, 4H, C10-H), 2.4 (s, 6H, ar-CH₃), 3.9 (s, 6H, OCH₃), 4.9 (m, 2H, C9-H), 6.7 (d, ³J_{HH}= 5.7 Hz, 2H, C3-H), 6.9 (d, ⁴J_{PH}= 6.8 Hz, 2H, C5-H), 7.9 (dd, ³J_{HH}= 7.7 Hz ³J_{PH}= 18.3 Hz, 2H, C2-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ= 9.5 (s, C12), 21.8 (s, C11), 22.0 (s, ar-CH₃), 30.5 (d, ³J_{P-C}= 4.6 Hz C10), 55.6 (s, CH₃O-), 76.3 (d, ²J_{P-C}= 6.5 Hz C9), 112.4 (d, ³J_{PC}= 7.5 Hz, C5), 121.0 (d, ³J_{P-C}= 16.2 Hz, C3), 121.2 (d, ³J_{P-C}= 113.7 Hz, C1), 132.6 (d, ²J_{P-C}= 13.5 Hz, C2), 145.3 (s, C6), 160.4 (s, C4). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ= 99.0. LC/MS: m/z 637.1 ([M]⁺, 100%). Hesaplanan: C₂₄H₃₆NiO₄P₂S₄ (637.44 g.mol⁻¹): C, 45.21; H, 5.65; S, 20.12; deneysel: C, 45.32; H, 5.72; S, 20.21 %.

[Ni(S₂P(R^x)(OR²))₂]

Verim: 0.65 g (68%). Menekşe rengi. E.N. 130⁰ C. ¹H NMR (δ:ppm, CDCl₃): ¹H NMR (δ:ppm, CDCl₃): δ= 1.0 (t, ³J_{HH}= 7.4 Hz, 6H, C11-H), 1.7 (dd, ³J_{HH}= 14.0 Hz ⁴J_{PH}= 6.7 Hz, 4H, C10-H), 2.4 (s, 6H, ar-CH₃), 3.9 (s, 6H, OCH₃), 4.3 (m, 4H, C9-H), 6.8 (d, ³J_{HH}= 5.8 Hz, 2H, C3-H), 6.9 (d, ⁴J_{PH}= 7.7 Hz, 2H, C5-H), 8.0 (dd, ³J_{HH}= 7.8 Hz ³J_{PH}= 18.3 Hz, 2H, C2-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ= 10.2 (s, C11), 22.0 (s, ar-CH₃), 23.6 (d, ³J_{P-C}= 7.9 Hz C10), 55.8 (s, CH₃O-), 67.8 (d, ²J_{P-C}= 6.4 Hz C9), 112.5 (d, ³J_{PC}= 7.4 Hz,

C5), 120.8 (d, $J_{P-C} = 112.2$ Hz, C1), 121.0 (d, $^3J_{P-C} = 15.9$ Hz, C3), 132.5 (d, $^2J_{P-C} = 13.4$ Hz, C2), 145.5 (s, C6), 160.5 (s, C4). ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 102.0$. LC/MS: m/z 610.0 ($[\text{M}-\text{H}]^+$, 100%), 610.04 ($[\text{M}]^+$, 93%). Hesaplanan: $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{NiO}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (609.39 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 43.36; H, 5.25; S, 21.04; deneysel: C, 43.45; H, 5.37; S, 21.19 %.

[Ni(S₂P(R^x)(OR³))₂]

Verim: 0.61 g (70%). Menekşe rengi. E.N. 243⁰ C. ^1H NMR (δ :ppm, CDCl_3): ^1H NMR (δ :ppm, CDCl_3): $\delta = 2.4$ (s, 6H, ar-CH₃), 3.9 (s, 6H, OCH₃), 4.3 (d, $^3J_{PH} = 15.4$ Hz, 6H, C9-H), 6.8 (d, $^3J_{HH} = 5.6$ Hz, 2H, C3-H), 6.9 (d, $^4J_{PH} = 6.5$ Hz, 2H, C5-H), 7.9 (dd, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz $^3J_{PH} = 18.3$ Hz, 2H, C2-H). ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 22.0$ (s, ar-CH₃), 52.5 (d, $^2J_{P-C} = 5.5$ Hz C9), 56.0 (s, $\text{CH}_3\text{O}-$), 112.6 (d, $^3J_{PC} = 7.3$ Hz, C5), 121.1 (d, $^3J_{P-C} = 15.9$ Hz, C3), 121.3 (d, $J_{P-C} = 111.2$ Hz, C1), 132.4 (d, $^2J_{P-C} = 13.6$ Hz, C2), 145.8 (s, C6), 160.5 (s, C4). ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 105.5$. LC/MS: m/z 553.8 ($[\text{M}]^+$, 100%). Hesaplanan: $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NiO}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (553.28 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 39.07; H, 4.34; S, 23.18; deneysel: C, 39.19; H, 4.42; S, 23.30 %.

[Ni(S₂P(R^y)(OR¹))₂]

Verim: 0.64 g (64%). Menekşe rengi. E.N. 129⁰ C. ^1H NMR (δ :ppm, CDCl_3): $\delta = 1.0$ (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 6H, C12-H), 1.5 (d, $^3J_{HH} = 6.2$ Hz, 6H, C11-H), 1.7 (m, 4H, C10-H), 2.3 (s, 6H, ar-CH₃), 3.9 (s, 6H, OCH₃), 5.0 (m, 2H, C9-H), 6.9 (dd, $^4J_{PH} = 3.3$ Hz $^3J_{HH} = 8.5$ Hz, 2H, C3-H), 7.9 (d, $^3J_{PH} = 14.1$ Hz, 2H, C6-H), 7.9 (dd, $^3J_{HH} = 9.6$ Hz $^3J_{PH} = 13.3$ Hz, 2H, C2-H). ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 9.7$ (s, C12), 16.4 (s, C11), 21.8 (s, ar-CH₃), 30.6 (d, $^3J_{P-C} = 4.5$ Hz C10), 55.6 (s, $\text{CH}_3\text{O}-$), 76.5 (d, $^2J_{P-C} = 6.6$ Hz C9), 109.4 (d, $^3J_{PC} = 16.8$ Hz, C3), 127.1 (d, $^3J_{P-C} = 15.6$ Hz, C5), 128.4 (d, $J_{P-C} = 117.0$ Hz, C1), 129.4 (d, $^2J_{P-C} = 14.0$ Hz, C2), 131.7 (d, $^2J_{P-C} = 14.2$ Hz, C6), 161.1 (d, $^4J_{P-C} = 3.4$ Hz, C4). ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 98.1$. LC/MS: m/z 185.3 ($[\text{NiPS}_3]^+$, 100%), 638.0 ($[\text{M}-\text{H}]^+$, 29%). Hesaplanan: $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{NiO}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (637.44 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 45.21; H, 5.65; S, 20.12; deneysel: C, 45.30; H, 5.75; S, 20.24 %.

[Ni(S₂P(R^y)(OR²))₂]

Verim: 0.53 g (55%). Menekşe rengi. E.N. 138⁰ C. ^1H NMR (δ :ppm, CDCl_3): ^1H NMR (δ :ppm, CDCl_3): $\delta = 1.0$ (t, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 6H, C11-H), 1.8 (dd, $^3J_{HH} = 14.1$ Hz $^4J_{PH} = 6.7$ Hz, 4H, C10-H), 2.3 (s, 6H, ar-CH₃), 3.9 (s, 6H, OCH₃), 4.3 (dd, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz $^3J_{PH} = 16.0$ Hz, 4H C9-H), 6.9 (dd, $^4J_{PH} = 3.4$ Hz $^3J_{HH} = 8.5$ Hz, 2H, C3-H), 7.8 (d, $^3J_{PH} = 14.2$

Hz, 2H, C6-H), 7.9 (dd, $^3J_{HH}= 9.5$ Hz $^3J_{PH}= 13.4$ Hz, 2H, C2-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=$ 10.3 (s, C11), 16.3 (s, ar- CH_3), 23.6 (d, $^3J_{PC}= 7.6$ Hz, C10), 55.6 (s, $\text{CH}_3\text{O-}$), 67.9 (d, $^2J_{P-C}= 6.3$ Hz, C9), 109.4 (d, $^3J_{PC}= 16.7$ Hz, C3), 127.2 (d, $^3J_{P-C}= 15.6$ Hz, C5), 128.0 (d, $J_{P-C}= 115.6$ Hz, C1), 129.4 (d, $^2J_{P-C}= 14.5$ Hz, C2), 131.7 (d, $^2J_{P-C}= 14.5$ Hz, C6), 161.2 (s, C4). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta= 101.7$. LC/MS: m/z 185.2 ($[\text{NiPS}_3]^+$, 100%), 611.9 ($[\text{M-H}]^+$, 21%). Hesaplanan: $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{NiO}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (609.39 g.mol^{-1}): C, 43.36; H, 5.25; S, 21.04; deneyisel: C, 43.51; H, 5.40; S, 21.14 %.

$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^3))_2]$

Verim: 0.50 g (58%). Menekşe rengi. E.N. 138°C . $^1\text{H NMR}$ (δ :ppm, CDCl_3): $^1\text{H NMR}$ (δ :ppm, CDCl_3): $\delta= 2.3$ (s, 6H, ar- CH_3), 3.9 (s, 6H, OCH_3), 4.0 (d, $^3J_{PH}= 14.8$ Hz, 6H, C9-H), 6.9 (dd, $^4J_{PH}= 3.1$ Hz, $^3J_{HH}= 8.4$ Hz, 2H, C3-H), 7.8 (d, $^3J_{PH}= 13.7$ Hz, 2H, C6-H), 7.9 (dd, $^3J_{HH}= 8.5$ Hz $^3J_{PH}= 13.0$ Hz, 2H, C2-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta= 16.3$ (s, ar- CH_3), 52.5 (d, $^2J_{P-C}= 5.8$ Hz, C9), 55.6 (s, $\text{CH}_3\text{O-}$), 109.5 (d, $^3J_{PC}= 17.5$ Hz, C3), 127.3 (d, $^3J_{P-C}= 15.8$ Hz, C5), 127.5 (d, $J_{P-C}= 115.7$ Hz, C1), 129.4 (d, $^2J_{P-C}= 14.8$ Hz, C2), 131.6 (d, $^2J_{P-C}= 14.3$ Hz, C6), 161.3 (s, C4). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta= 105.5$. LC/MS: m/z 553.9 ($[\text{M}]^+$, 100%). Hesaplanan: $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NiO}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (553.28 g.mol^{-1}): C, 39.07; H, 4.34; S, 23.18; deneyisel: C, 39.21; H, 4.39; S, 22.28%.

$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OR}^4))_2]$

Verim: 0.70 g (70%). Menekşe rengi. E.N. 109°C . $^1\text{H NMR}$ (δ :ppm, CDCl_3): $\delta= 1.0$ (t, $^3J_{HH}= 7.3$ Hz, 6H, C12-H), 1.5 (dd, $^4J_{PH}= 7.4$ Hz, $^3J_{HH}= 14.8$ Hz, 4H, C11-H), 1.8 (m, 4H, C10-H), 2.3 (s, 6H, ar- CH_3), 3.9 (s, 6H, OCH_3), 4.4 (dd, $^3J_{PH}= 15.0$ Hz, $^3J_{HH}= 6.6$ Hz, 4H, C9-H), 6.9 (d, $^3J_{HH}= 8.2$ Hz, 2H, C3-H), 7.9 (d, $^3J_{PH}= 13.9$ Hz, 2H, C6-H), 7.9 (dd, $^3J_{HH}= 8.6$ Hz, $^3J_{PH}= 13.3$ Hz, 2H, C2-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta= 13.7$ (s, C12), 16.3 (s, C11), 18.9 (s, ar- CH_3), 32.2 (d, $^3J_{P-C}= 7.4$ Hz C10), 55.6 (s, $\text{CH}_3\text{O-}$), 66.2 (d, $^2J_{P-C}= 5.6$ Hz, C9), 109.4 (d, $^3J_{PC}= 17.6$ Hz, C3), 127.2 (d, $^3J_{P-C}= 16.0$ Hz, C5), 128.0 (d, $J_{P-C}= 115.6$ Hz, C1), 129.4 (d, $^2J_{P-C}= 14.3$ Hz, C2), 131.7 (d, $^2J_{P-C}= 14.8$ Hz C6), 161.2 (s, C4). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta= 101.6$. LC/MS: m/z 152.2 ($[\text{NiPS}_2]^+$, 100%), 637.4 ($[\text{M}]^+$, 7%) Hesaplanan: $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{NiO}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (637.44 g.mol^{-1}): C, 45.21; H, 5.65; S, 20.12; deneyisel: C, 45.27; H, 5.70; S, 20.18 %.

[Ni(S₂P(R^y)(OR⁵))₂]

Verim: 0.67 g (67%). Menekşe rengi. E.N. 89⁰ C. ¹H NMR (δ:ppm, CDCl₃): δ= 1.0 (d, ³J_{HH}= 6.6 Hz, 12H, C12-H ve C12'-H), 1.7 (dd, ⁴J_{PH}= 6.7 Hz, ³J_{HH}= 13.4 Hz, 2H, C11-H), 1.8 (m, 4H, C10-H), 2.3 (s, 6H, ar-CH₃), 3.9 (s, 6H, OCH₃), 4.4 (dd, ³J_{PH}= 15.1 Hz, ³J_{HH}= 6.7 Hz, 4H, C9-H), 6.9 (dd, ⁴J_{PH}= 2.8 Hz, ³J_{HH}= 8.3 Hz, 2H, C3-H), 7.8 (d, ³J_{PH}= 13.9 Hz, 2H, C6-H), 7.9 (dd, ³J_{HH}= 9.0 Hz, ³J_{PH}= 13.5 Hz, 2H, C2-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ= 16.4 (s, ar-CH₃), 22.5 (s, C12), 24.8 (s, C11), 38.9 (d, ³J_{P-C}= 7.6 Hz C10), 55.6 (s, CH₃O-), 65.0 (d, ²J_{P-C}= 6.1 Hz, C9), 109.4 (d, ³J_{PC}= 16.9 Hz, C3), 127.2 (d, ³J_{P-C}= 15.8 Hz, C5), 128.0 (d, ²J_{P-C}= 115.6 Hz, C1), 129.4 (d, ²J_{P-C}= 14.3 Hz, C2), 131.7 (d, ²J_{P-C}= 14.7 Hz C6), 161.2 (d, ⁴J_{P-C}= 3.1 Hz, C4). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ= 101.4. LC/MS: m/z 185.2 ([NiPS₃]⁺, %100), 666.0 ([M-H]⁺, 11%). Hesaplanan: C₂₄H₃₆NiO₄P₂S₄ (665.49 g.mol⁻¹): C, 46.92; H, 5.41; S, 19.27; deneysel: C, 47.00; H, 5.50; S, 19.37 %.

7. SONUÇLAR

Daha önceden sentezlenen pertiyofosfonik asit anhidriti ($[(R^x-P(S)S)_2]$, SAV-B1; $[(R^y-P(S)S)_2]$, SAV-B2) sentezlenmiştir. SAV-B1 çıkış maddesinden yeni 1 tane ditiyofosfonik asit tuzu ($[NH_4][S_2P(R^x)(OR^1)]$), elde edilen tuzdan 1 tane yeni ditiyofosfonata Ni(II) kompleksi sentezlendi. Doğrudan sentez yöntemi kullanılarak 7 tane yeni $[Ni(S_2P(R^{x,y})(OR^n))_2]$ kompleksi olmak üzere toplamda 9 tane bileşik sentezlendi.

Ligandın ($[NH_4][S_2P(R^x)(OR^1)]$) ; nikel(II) tuzunun etil alkol ortamındaki reaksiyonu ile $[Ni(S_2P(R^x)(OR^1))_2]$ kompleksi sentezlendi.

Doğrudan sentez yöntemi kullanılarak $[Ni(S_2P(R^{x,y})(OR^n))_2]$ kompleksleri sentezlendi.

Bileşiklerin yapıları çeşitli spektroskopik metodlarla aydınlatılmıştır.

Bileşiklerin kütle spektrumlarının tümünde molekül iyon piki görülmüştür.

1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumlarında bileşiklere ait anisol türevlerinin yapısında bulunan metoksi grubu fosfora göre *p*- pozisyonunda substitute olmuştur. Metil grubu ise SAV-B1’de fosfora göre *o*- pozisyonunda; SAV-B2’de *m*- pozisyonunda substitute olmuştur.

Komplekslerin ^{31}P NMR spektrumlarındaki tek pik, komplekste bulunan 2 fosfor atomlarının kimyasal çevre bakımından eşdeğer olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Aragoni, M.C., Arca, M. F., Demartin, F. A., Devillanova, C., Graiff, F., V. Lippolis, A., Tiripicchio, Verani, G. 2001. "Reactivity of phosphonodithioato NiII complexes: solution equilibria, solid state studies and theoretical calculations on the adduct formation with some pyridine derivatives" J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2671–2677.
- Avelino C.S, Alejandra MN.L, Rubicelia V, Jorge G. 2016 Dissociation energy for the P_2S_2 ring in a family of thionation reagents and the corresponding chemical reactivity of separated species: a density functional theory analysis. J. Phys. Org. Chem. 1–9.
- Aydemir C, Solak S, Acar Doğanlı G, Şensoy T, Arar D, Bozbeyoglu Mercan Dogan N, Lönnecke P, Hey-Hawkins E, Şekerci M, Karakuş M, 2015; Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of Dithiophosphonates and Amidodithiophosphonates. Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.; 190(3): 300–309.
- Banaei A, Saadat A, McArdle P, Goli MM. 2018; Crystal structure, antibacterial activity and nanoparticles of Cd(II) complex derived from dithiophosphonate ligand. Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. ; 193(6): 369-3674.
- Cowley, A. H. 1965; The Chemistry of the Phosphorus-Phosphorus Bond. Volume 65, Number 6.
- Diemert K, Kuchen W. 1977; Zur Kenntnis der Organophosphorverbindungen XVII, Dithiophosphinsäuren $RR'P(S)SH$, Ihre Synthese, Derivate und MetallKomplexe", Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. ; 3: 131-136.
- Ernst L. 1977 ^{13}C n.m.r. spectroscopy of diethyl alkyl- and benzyl- phosphonates. A study of phosphorus–carbon spin–spin coupling constants over one to seven bonds. ; 9(1): 35-43.
- Fay P, Lankelma HP. 1952; The Reaction of Cyclohexene with Phosphorus Pentasulfide. J. Am. Chem. Soc. ; 74: 4933-4935.
- Foreman MRStJ, Slawin AMZ, Woollins JD. 1996; 2,4-Diferrocenyl-1,3-dithiadiphosphetane 2,4 disulfide; structure and reactions with catechols and $[PtCl_2(PR_3)_2]$ (R = Et or Buⁿ). J. Chem. Soc., Dalton Trans. 3653–3657.
- Gray I. P., Milton H. L., Slawin A. M. Z., Woollins J. D., 2003; Synthesis and structure of $[Fc(RO)PS_2]^-$ complexes, Dalton Trans., 3450–3457.
- Haiduc I. 2004; 1,1-Dithiolato Ligands in Comprehensive Coordination Chemistry II Edited by McCleverty JA, Meyer TJ. 1: 349-376.

- Kabra V, Mitharwal S, Singh S. 2009; Synthesis and Insecticidal Activity of Novel Dithiophosphonates. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 184(9): 2431-2442.
- Karakuş M., 2002; Tiyofosfonik Asitlerin Sentezi ve Komplekslerinin Araştırılması Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Karakuş M., Yılmaz H., Bulak E., 2005; Synthesis and Characterization of Zn(II) and Cd(II) Complexes with Bisdithiophosphonates. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 31,5,316–321.
- Kinnear, A.M., Perren, E.A. 1952. "Formation of Organo – phosphorus Compounds by the Reaction of Alkyl Chlorides with Phosphorus Trichloride in the Presence of Aluminium Chloride", *J. Chem. Soc.* 3437–3445.
- Lecher HZ, Greenwood RA, Whitehouse KC, Chao TH. The Phosphonation of Aromatic compounds with Phosphorus Pentasulfide. *Am. Chem. Soc.* 1956; 78: 5018–5022.
- Liu, H-L., Mao, H-Y., Chen, X., Zhang H-Y., Hou, H-W., Wu, Q., Zhu, Y., Ye, B-X., Yuan, L-J. 2004. "Four novel sulfur-rich complexes: syntheses, crystal structures of three nickel(II) and one cobalt(II) complex with derivatives of Lawesson's Reagent", *Polyhedron*, 23, 1799–1804.
- Maier L. 1963; Organische Phosphorverbindungen VII. Zur Kenntnis der Reaktion von Phenylphosphin mit Schwefel. *Helv. Chim. Acta.* 46(5): 1812–1818.
- Malatesta, L., Pizzotti, R. 1947. C.A. 2012 "The reaction between phosphorus pentasulfide and Grignard compounds", *Gazz. Chim. Italy.* 76, 167–181.
- McCleverty JA, Rick SZ, Kowalski N, Bailey A, Mulvaney, O'Cleirigh DA. 1983; Aspects 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 $[\text{NEt}_4][\text{Zn}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_3]$. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 627-634.
- Newallis PE, Chupp JP, Groenweghe CD. 1962; Thionophosphine Sulfides. I. Preparation and Use in the Friedel-Crafts Reaction. *J. Org. Chem.* 27: 3829–3883.
- Sağlam E.G., Bulat E., Yılmaz H., "Synthesis and Characterization of New Dithiophosphonate and Ni(II) Complexes from Novel 2,4-bis(methoxytolyle)-1,3-dithia-2,4-diphosphetane 2,4-disulfides" JOTSCA, 2020, Number 773478-unpublished.
- Sağlam EG, Acar N. 2018; Syntheses and characterization of new dithiophosphinato zinc complexes. *J. Turkish Chem. Soc. A.* 5(2): 931-940.

- Sağlam EG, Ebinç A. 2018; Syntheses and Spectroscopic Characterization on New [O-3-phenyl-1-propyl-(4-methoxyphenyl) dithiophosphonato] Ni(II), Cd(II) and Hg(II) Complexes. J. Turkish Chem. Soc. A. 5(3); 1239-1248.
- Thomsen I, Clausen K, Scheibye S, Lawesson S-O. 1990; Thiation with 2,4-bis(4-Methoxyphenyl)-1,3,2,4-Dithiadiphosphetane 2,4-disulfide: N-methylthiopyrrolidone. Organic Syntheses, Coll. 7: 372.
- Van Zyl WE, Fackler JP. A General and Convenient Route to Dithiophosphonate Salt Derivatives, Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 2000; 167(1): 117-132.
- Van Zyl WE, Woollins J D. 2013; The coordination chemistry of dithiophosphonates: An emerging and versatile ligand class. Coord. Chem. Rev. 257: 718–731.
- Wheatley, P.J., 1962; An X-ray diffraction determination of the crystal and molecular structure of “methyl metadithiophosphonate”, $[\text{CH}_3\text{PS}_2]_2$, J. Chem. Soc., 0, 300–302.
- Xihong H, Guoxin T, Jing C, Linfeng R. 2014; Characterization of the extracted complexes of trivalent lanthanides with purified cyanex 301 in comparison with trivalent actinide complexes. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 43: 17352-17357.
- Ziyatdinova GK, Budnikov GK, Samigullin AI, Gabdullina GT, Sofronov AV, Al'metkina LA, Nizamov IS, Cherkasov RA. 2010; Electrochemical Determination of Synthetic Antioxidants of Bisdithiophosphonic Acids. J Anal Chem. ; 65: 1273-1279.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : YILDIRIM, Ayşe
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 15.02.1987, Kayseri
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (536) 786 89 48
e-mail : ayyildirim.3@gmail.com
: 70110117007@ogr.bozok.edu.tr

İlköğretim ve ortaöğretimi Yozgat'ta tamamladı. 2007 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümüne yerleşti. 2018 yılında Yüksek Lisans Eğitimine Yozgat Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında; Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM tez danışmanı olarak “Anisol Substitue Pertiyofosfonik Asit Anhidritleri: Alkollerle Katılma Ürünlerinin Sentez ve Karakterizasyonu” isimli tez çalışmasına başladı.