

T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS

ÇİFT METAL MERKEZLİ FOSFOR 1,1-DİTİYOLAT
Cd(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZ VE YAPILARININ
AYDINLATILMASI

SERVET YILDIZ

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI

İkinci Tez Danışmanı

Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM

YOZGAT – 2022

T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS

ÇİFT METAL MERKEZLİ FOSFOR 1,1-DİTİYOLAT
Cd(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZ VE YAPILARININ
AYDINLATILMASI

SERVET YILDIZ

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI

İkinci Tez Danışmanı

Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM

YOZGAT - 2022



**YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ONAY FORMU**

**T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı Tezli Yüksek Lisans Programı 70110118008 numaralı öğrencisi Servet YILDIZ'ın hazırladığı “Çift Metal Merkezli Fosfor 1,1-Ditiyolat Cd(II) Komplekslerinin Sentez ve Yapılarının Aydınlatılması” başlıklı tezi ile ilgili tez savunma sınavı, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri gereğince 18/05/2022 Çarşamba günü saat 11:00'da yapılmış, tezin onayına oy birliği ile karar verilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. İrfan KOCA

Jüri Üyesi (Danışman) : Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Aytuğ OKUMUŞ

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Gamze ELMAS

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

T. Koca
M. Saçmacı
A. Okumuş
G. Elmas
E. Sağlam

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun ..16../.06../2022 tarih ve ..26. sayılı Enstitü Yönetim Kurulu Kararı ile onaylanmıştır.

..16../.06../2022
[Signature]
Müdür Ad-Soyadı
Prof. Dr. Ümmü BUDAK
Yozgat Bozok Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
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 bulunulduğunu, tezin içerdığı yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde 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.



Servet YILDIZ

18/05/2022

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

ÇİFT METAL MERKEZLİ FOSFOR 1,1-DİTİYOLAT Cd(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Servet YILDIZ

YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Kimya Anabilim Dalı

TEZ DANIŞMANI: Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI

II. DANIŞMAN: Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM

Bu tezde, 2,4-*bis*(3-metoksitolil)-1,3-ditiya-2,4 difosfetan 2,4-disülfür, $[(CH_3)_6C_6H_3(OCH_3)-P(S)S_2]$, bileşiği yeniden sentezlendi. Bu bileşiğin alkollerle reaksiyonundan önceden bilinen 2 ditiyofosfonik asit $[HS_2P(R')(OR_n)]$, HL_n ; $R'=(CH_3)_6C_6H_3(OCH_3)$; $R_1=$ etil-, L_1 , $R_2=$ 2-propil-, L_2). sentezlendi. Ham DTFOA'ler kuru amonyak gazıyla $[NH_4][S_2P(R')(OR_n)]$ ligandlarına dönüştürüldü. Bu ligandların etil alkol ortamındaki kadmiyum tuzlarıyla reaksiyonlarından çift metal merkezli yeni ditiyofosfonato Cd(II) kompleksleri sentezlendi $[Cd(\mu-L_n)_2(L_n)_2]$.

Bileşiklerin yapıları element analizi, kütle spektrometresi (ESI), FT-IR, Raman, NMR (1H , ^{13}C , ^{31}P) spektroskopisiyle aydınlatılmıştır.

2022, xii+44 SAYFA

ANAHTAR KELİMELE: Ditiyadifosfetanlar, Ditiyofosfonik Asit, Ditiyofosfonato Cd(II) Kompleksleri.

ABSTRACT

MASTER THESIS

SYNTHESIS and STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF HOMO DINUCLEAR PHOSPHORUS 1,1-DITHIOLATE Cd(II) COMPLEXES

Servet YILDIZ

**YOZGAT BOZOK UNIVERSITY
SCHOOL OF GRADUATE STUDIES**

Department of Chemistry

SUPERVISOR: Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI

CO-SUPERVISOR: Assoc. Prof. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM

In this thesis, 2,4-bis(3-methoxytolyl)-1,3-dithia-2,4 diphosphetane 2,4-disulfide which is formulated as $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2\text{-P(S)S)]_2$ compound resynthesized. Two dithiophosphonic acids which were previously known were synthesized from the reaction of this compound with alcohols $[\text{HS}_2\text{P(R')}(OR_n)]$, HLn ; $\text{R}'=(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$; R1= Ethyl- , L1 ; R2= 2-propyl- , L2). These acids were converted to corresponding ammonium salts, $([\text{NH}_4][\text{Ln}])$. The ammonium salts were further reacted with $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ to prepare dinuclear two new dithiophosphonato cadmium(II) complexes, $([\text{Cd}(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2])$ in ethanol medium.

The structures of the compounds were explained by elemental analysis, mass spectrometry (ESI), FT-IR, Raman, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P) spectroscopy.

2022, xii+44 PAGE

KEYWORDS: Dithiadiphosphetanes, Dithiophosphonic Acid, Dithiophosphonato Cd(II) Complexes.

ÖNSÖZ

Danışmanlığı Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI ve Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM hocalarım tarafından üstlenilen Yüksek Lisans Tez çalışmam; pandemi sürecinde gerçekleştirilmiştir. Bu zor süreçte; sınırlı imkanlarla yapılan Yüksek Lisans Tez'imde; süreci kolaylaştıran, bilgi ve tecrübeleriyle desteklerini gördüğüm danışman hocalarıma şükranlarımı sunarım.

Yine bu zor süreçte, tez çalışmalarımnda deneysel ve teorik birikimlerinden istifade ettiğim; ve ligandların yeniden sentezinde emeği geçen doktora öğrencisi Elif BULAT Hanım efendiye teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen, babam Ayhan YILDIZ, annem Nezahat YILDIZ, kardeşim Ülkü Merve YILDIZ' a ve ayrıca Yüksek Lisans öğrenimimde yanımda olan ilgisini eksik etmeyen eşim Kevser VURAL YILDIZ' a teşekkür ederim.

Servet YILDIZ

18/05/2022

İÇİNDEKİLER

Tez Beyanı.....	iii
Özet.....	iv
Abstract.....	v
Önsöz.....	vi
İçindekiler.....	vii
Tablolar Listesi.....	ix
Şekiller Listesi.....	x
Simgeler ve Kısaltmalar.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Fosfor-1,1-Ditiyolatlar	3
2.2. Fosfor-1,1-Ditiyolat Bileşiklerinin Rezonans yapıları ve Bağlanmaları.....	3
2.3. Ditiyadifosfetanlar (DTDF).....	5
2.4. Organo-ditiyofosfor Grubu Bileşikler	6
2.4.1. Ditiyofosforik Asitler	6
2.4.2. Ditiyofosfinik Asitler	7
2.4.3. Ditiyofosfonik Asitler (DTFOA)	7
2.5. Ditiyofosfonik asitlerin Metal Kompleksleri	8
2.5.1. Grup 10: Ditiyofosfonik Asit Nikel Kompleksleri.....	8
2.5.2. Ditiyofosfonik Asitlerin Çinko, Kadmiyum ve Civa Kompleksleri.....	8
2.6. Fosfor-1,1-Ditiyolat Bileşiklerinin Kullanıldığı Yerler	11
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. Ditiyadifosfetanların Sentezi.....	13
3.2.1.1. 2,4-bis(3-metoksitolil)-1,3-ditiya-2,4 difosfetan 2,4-disülfür (SAV-B1), [[(CH ₃)C ₆ H ₃ (OCH ₃)-P(S)S] ₂].....	13
3.2.2. Ditiyofosfonik Asitlerin [HS ₂ P(R')(OR _n)] ve Amonyum Tuzlarının Genel Sentez Yöntemi [NH ₄][Ln].....	14
3.2.3. Kompleksler için Genel Sentez Yöntemi, [Cd ₂ (μ-Ln)) ₂ (Ln) ₂]	14
4. BULGULAR.....	16
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	17

5.1. Yapıların Aydınlatılması	17
5.1.1. Yeni $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ Bileşiklerine Ait Spektroskopik Verilerin Değerlendirilmesi	17
5.1.2. FT-IR ve Raman Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi.....	17
5.1.3. Kütle Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi	25
5.1.4. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	28
5.1.4.1. ^1H -NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	28
5.1.4.2. ^{13}C -NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	32
5.1.4.3. ^{31}P -NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	35
5.2. Sonuçlar.....	38
6. KAYNAKLAR.....	39

TABLÖLAR LİSTESİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Fosfor-1,1-ditiyolatlarının bazı türleri.....	3
Tablo 5.1. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ komplekslerine ait karşılaştırmalı FT-IR ve Raman (R) spektrumundaki bazı karakteristik pikleri (cm^{-1}).....	18
Tablo 5.2. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ ait MS spektrumu verileri.....	25
Tablo 5.3. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ ait ^1H -NMR spektrumu verileri.....	29
Tablo 5.4. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ ait ^{13}C -NMR spektrumu verileri.....	32
Tablo 5.5. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ ait ^{31}P -NMR spektrumu verileri.....	35

ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Sentezlenen bileşiklerin yapıları ve kodları.....	2
Şekil 2.1. Ditiyofosfonatlara ait önerilen rezonans yapıları.....	3
Şekil 2.2. Metal-ditiyofosfonat kompleksleri için tipik bağlanma türleri.....	4
Şekil 2.3. Berzelius reaktifi için yapılar.....	5
Şekil 2.4. Ditiyofosfetanların Berzelius reaktifi ile sentez reaksiyonu.....	6
Şekil 2.5. Tiyonofosfindiklorürün sentez reaksiyonu.....	6
Şekil 2.6. Ditiyofosfonatların genel sentez reaksiyonları.....	7
Şekil 2.7. Grignard reaktifleri Ditiyofosfonik asitlerin sentez reaksiyonları.....	7
Şekil 2.8. Ditiyofosfonik asitlerin Friedel–Crafts reaksiyonuyla eldesi.....	8
Şekil 2.9. Metal tuzunun ditiyofosfonat ligandıyla reaksiyonu.....	9
Şekil 2.10. 4-koordinasyonlu Zn(II)-DTPOA kompleksi.....	9
Şekil 2.11. Çinko kompleksinin sandalye konformasyonu ile gösterimi.....	10
Şekil 2.12. Cd(II)-DTPOA kompleksi.....	10
Şekil 2.13. Cd(II)-ditiyofosfonik asit kompleksinin sandalye konformasyonu ile gösterimi.....	11
Şekil 2.14. Hg(II)DTFOA komplekslerinin sandalye konformasyonundaki yapısı.....	11
Şekil 3.1. 2,4-bis(3-metoksitolil)-1,3-ditiya-2,4 difosfetan 2,4-disülfür (SAV-B1) sentez reaksiyonu.....	13
Şekil 3.2. Ditiyofosfonat ligandlarının sentez reaksiyonu.....	14
Şekil 3.3. $[Cd_2(\mu-Ln)_2(Ln)_2]$ komplekslerinin sentez reaksiyonu	15
Şekil 5.1a. $[Cd_2(\mu-L1)_2(L1)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu ($4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$).....	19
Şekil 5.1b. $[Cd_2(\mu-L1)_2(L1)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu ($400\text{ cm}^{-1} - 200\text{ cm}^{-1}$).....	20
Şekil 5.2a. $[Cd_2(\mu-L2)_2(L2)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu ($4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$)	21
Şekil 5.2b. $[Cd_2(\mu-L2)_2(L2)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu ($400\text{ cm}^{-1} - 200\text{ cm}^{-1}$).....	22
Şekil 5.3. $[Cd_2(\mu-L1)_2(L1)_2]$ kompleksinin Raman spektrumu.....	23
Şekil 5.4. $[Cd_2(\mu-L1)_2(L1)_2]$ kompleksinin Raman spektrumu.....	24
Şekil 5.5. $[Cd_2(\mu-L1)_2(L1)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.....	26
Şekil 5.6. $[Cd_2(\mu-L2)_2(L2)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.....	27
Şekil 5.7.NMR spektrumu yorumlarında bileşiklerin numaralandırılması.....	28
Şekil 5.8. $[Cd_2(\mu-L1)_2(L1)_2]$ kompleksine ait 1H NMR spektrumu.....	30
Şekil 5.9. $[Cd_2(\mu-L2)_2(L2)_2]$ kompleksine ait 1H NMR spektrumu.....	31
Şekil 5.10. $[Cd_2(\mu-L1)_2(L1)_2]$ kompleksine ait ^{13}C NMR spektrumu.....	33

Şekil 5.11. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L2})_2(\text{L2})_2]$ kompleksine ait ^{13}C NMR spektrumu	34
Şekil 5.12. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L1})_2(\text{L1})_2]$ kompleksine ait ^{31}P NMR spektrumu.....	36
Şekil 5.13. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L2})_2(\text{L2})_2]$ kompleksine ait ^{31}P NMR spektrumu.....	37

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltma	Açıklama
DTFOA	: Ditiyofosfonik Asit
DTPF	: Ditiyadifosfetan
EN	: Erime Noktası
d	: Çiftli
dd	: İkilinin ikilisi
m	: Çoklu
s	: Tekli
$[\text{Cd}_2(\mu\text{-L1})_2(\text{L1})_2]$	: Bis- {bis-[O-etil-(3-metoksitolil)ditiyofosfonato]kadmiyum(II)}
$[\text{Cd}_2(\mu\text{-L2})_2(\text{L2})_2]$	: Bis- {bis-[O-2-propil-(3-metoksitolil)ditiyofosfonato]kadmiyum(II)}

1. GİRİŞ

5A grubu elementi fosforun keşfinden sonra, ilk kükürt-fosfor bileşimini Köhler sentezleyerek literatüre kazandırmıştır (Kosolapoff, G.M., 1950). XX. Yüzyılın başlarında Organo-ditiyofosfor Bileşikleri'nin sentezi için gerekli olan başlangıç maddelerinin sağlanmasındaki zorluklar, bu başlangıç maddelerinin istenen saflıkta olamayışı, reaksiyon şartlarının temin edilmesindeki sıkıntılar; başlangıç maddesinin sentezlenmesi sırasında oluşan istenmeyen yan ürünler ve beraberinde açığa çıkan kötü kokular sebebiyle uzun yıllar kükürt-fosfor çalışmalarında ilerleme kaydedilememiştir. Ancak, II. Dünya Savaşı'nın bitmesinden hemen sonra Malatesta çalışma grubu, P_4S_{10} bileşimini Grignard reaktifleriyle etkileştirerek düşük verimlerde olsada, farklı türde organo-ditiyofosfor asitlerinin sentezlenebileceğini gösterdi (Malatesta, L., vd., 1947).

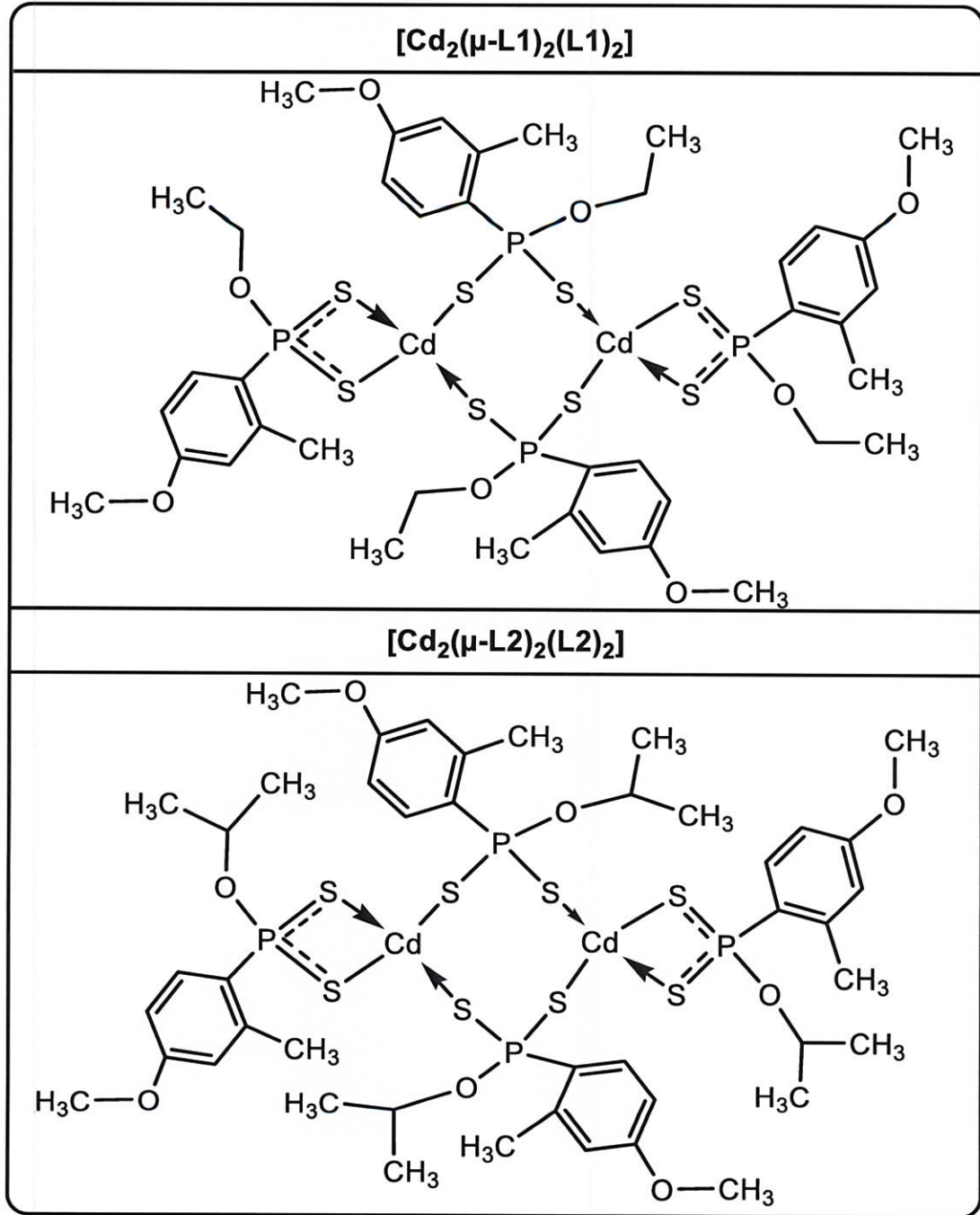
Fosforun kendisine farklı türde element bağlama özelliği sebebiyle ve bu sınıf bileşiklere duyulan ilgi zamanla artmış ve bu ilgi günümüze kadar devam etmiştir. Fosfora kükürt atomu bağlanmasıyla oluşan tiyofosfor bileşiği, metallerle değişik koordinasyonlarda ve farklı sınıflarda kompleksler oluşturması örnek olarak verilebilir (Van Zyl vd., 2013; Van Zyl vd., 2000).

Bu tezin amacı, literatürde daha önceden sentezlenmemiş $[Cd(\mu-Ln)_2(Ln)_2]$ kompleksleri sentezlemek ve yapılarını çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatmaktır.

Bu tezde bilinen 2,4-bis(3-metoksitolil)-1,3-ditiya-2,4 difosfetan 2,4-disülfür'ün $[(((CH_3)C_6H_3(OCH_3)-P(S)S)_2)]$ çeşitli alifatik alkollerle doğrudan reaksiyonlarından ditiyofosfonik asitler $[HS_2P(R')(OR_n)]$, HL_n ; $R'=(CH_3)C_6H_3(OCH_3)$; $R_1=$ Etil-, L_1 , $R_2=$ 2-propil-, L_2) elde edildi. Ham DTFOA'ler benzen ortamında kuru amonyak gazıyla tuzlarına yani ligandlarına (ditiyofosfonatlarına) $[NH_4][Ln]$ dönüştürüldü. Bu ligandların kadmiyum tuzuyla alkoldeki reaksiyonlarından çift metal merkezli yeni Cd(II) ditiyofosfonato kompleksleri sentezlendi $[Cd(\mu-Ln)_2(Ln)_2]$.

Tezde yeniden sentezlenen $[(((CH_3)C_6H_3(OCH_3)-P(S)S)_2)]$, $[HS_2P(R')(OR_n)]$ ve $[NH_4][Ln]$ bileşikleri daha önceden bilinmektedir (Sağlam, E.G., Bulat, E., Yılmaz, H., 2020). Tezin kapsamında gerçekleştirilen bu çalışmada, 1 adet ditiyafosfetan, 2 adet ditiyofosfonik asit ve bu asitlere ait 2 adet amonyum tuzu (ditiyofosfonatlar) ile; 2 yeni kadmiyum ditiyofosfonato kompleksleri olmak üzere 7 adet bileşik sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapısal karakterizasyonları, element analizi, FT-IR, kütle spektrometrisi, 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve ^{31}P -NMR teknikleri ile yapılmıştır.

Tez kapsamında elde edilen yeni komplekslerin, yapıları ve tez içerisindeki kullanılan kodları Şekil 1.1’de sunulmuştur.



Şekil 1.1. Sentezlenen bileşiklerin yapıları ve kodları.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Fosfor-1,1-Ditiyolatlar

Organofosfor bileşikleri, Anorganik Kimya'nın önemli ilgi alanlarından birisidir (Kosolapoff, G.M., 1950). Organofosfor bileşikleri, fosfora bağlanan elementin türüne, atom sayısına göre sınıflandırılır. Tek bir fosfora iki kükürt atomunun bağlanması ile oluşan sınıfa fosfor-1,1-ditiyolatlar denir. Fosfor-1,1-ditiyolatlar arasında ditiyosfosfinatlar, ditiyofosfonatlar ve ditiyofosfatlar bulunmaktadır (Tablo 1).

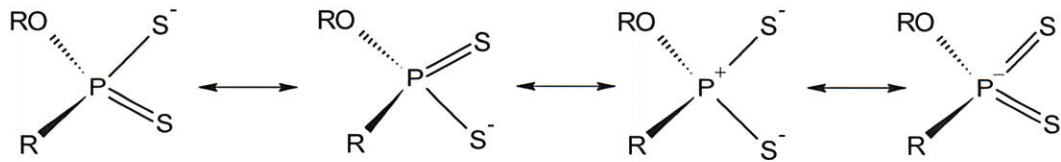
Tablo 2.1. Fosfor-1,1-ditiyolatlarının bazı türleri.

Yapı			
Türü	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{R}-\text{P}-\text{S} \\ \\ \text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{RO}-\text{P}-\text{S} \\ \\ \text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{RO}-\text{P}-\text{S} \\ \\ \text{OR}' \end{array}$
	Ditiyosfosfinatlar	Ditiyofosfonatlar	Ditiyofosfatlar
R, R' = Alifatik veya aromatik gruplar			

Çıkış maddesi olarak ditiyadifosfetan (DTDF) ve bir nükleofilin reaksiyonundan elde edilen fosfor-1,1-ditiyolatlar, yumuşak baz ve çift dişli ligandlardır (Haiduc, I., 2004).

2.2. Fosfor-1,1-Ditiyolat Bileşiklerinin Rezonans yapıları ve Bağlanmaları

Ditiyofosfonatlar, metal iyonlarıyla farklı koordinasyonlarda ve farklı yapılar da kompleks oluşturabilirler. Ditiyofosfonatların kükürtler üzerindeki elektronların sürekli hareket etmesiyle oluşan rezonans yapılarının metal iyonu ile kompleks oluşturmaktadır (Şekil 2.1.).

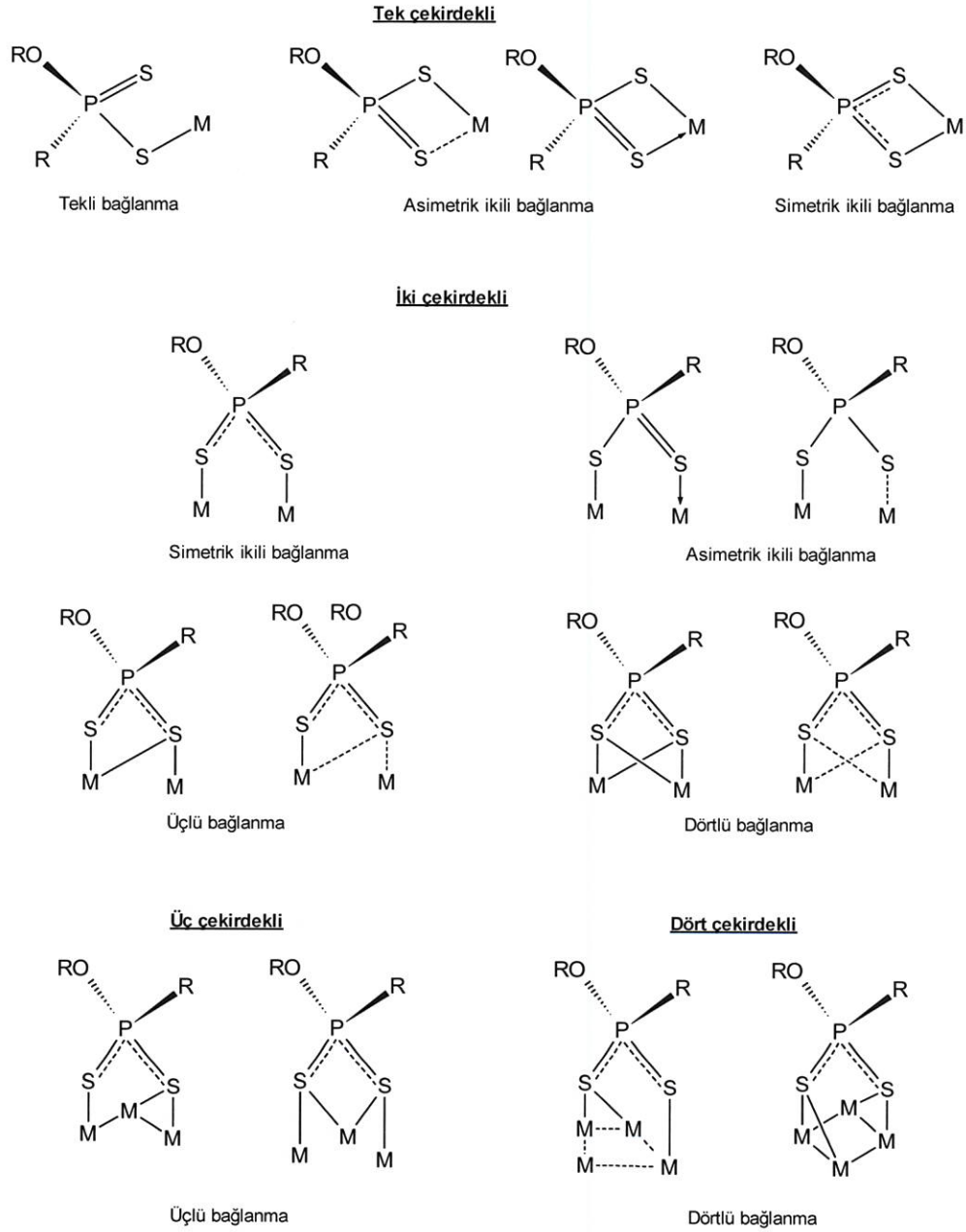


Şekil 2.1. Ditiyofosfonatlara ait önerilen rezonans yapıları.

Lewis asiti özelliği taşıyan pozitif metal iyonları, Lewis bazı özelliği taşıyan tek dişli veya çift dişli ligandların negatif yüklerinin değişik türdeki rezonans yapılarıyla çeşitli türlerde kompleks oluşturmaktadır. Negatif yük, ligandtaki sülfür atomu üzerindeyse tek dişli bağlanma gerçekleşmektedir. Diğer yandan metal merkezinin çevresinde sterik etki ve

elektronların ligandın S-P-S atomları boyunca rezonans olması durumunda çift dişli bağlanma oluşmaktadır. Yani bu rezonans yapılarına göre, metal merkezine bağlanan ligandın farklı bağlanma türleriyle; tek çekirdekli veya çok çekirdekli kompleksler meydana gelir.

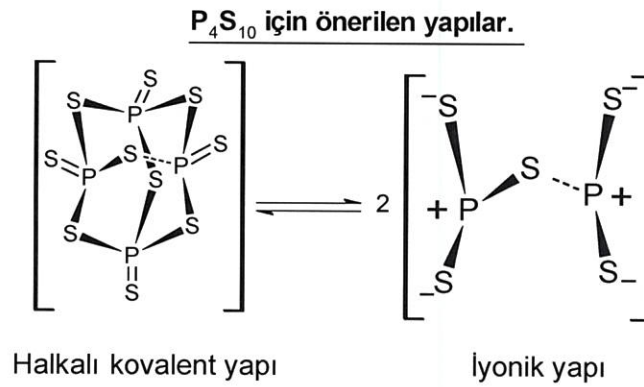
Çift dişli ligandların bağlanma türleri Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Bağlanmaların çoğunluğu bağlı oldukları metal iyonunun (Lewis asidinin) özelliğiyle ilgilidir (Van Zyl vd., 2013; Haiduc vd., 1995; Haiduc vd., 1996).



Şekil 2.2. Metal-ditiyofosfonat kompleksleri için tipik bağlanma türleri.

2.3. Ditiyadifosfetanlar (DTDF)

Organo-ditiyofosfor bileşiklerinin önemli bir sınıfı olan fosfor-1,1-ditiyolat bileşiklerinin sentezinde çeşitli metodlar vardır. Bu bileşiklerin sentezinde yaygın olarak kullanılan çıkış maddesi Berzelius reaktifidir (P_4S_{10}) (Van Zyl, 2010; Ozturk vd., 2010). Bu bileşik, kovalent ya da iyonik yapıda olabilirler (Şekil 2.3). Fosfor-1,1-ditiyolatlarının sentezinde başlangıç maddesi olarak genellikle Ditiyadifosfetanlar (DTDF) kullanılmaktadır. DTDF'nin sentez reaksiyonunda ise Berzelius reaktifinin çıkış maddesi olarak kullanılmaktadır (Van Zyl, 2010; Van Zyl vd., 2000). Berzelius reaktifinin aromatik/alifatik hidrokarbonlarla reaktiflerinin reaksiyonundan elde edilen ditiyadifosfetanlar, başlangıç maddesi olarak kullanıldığı 1940 yıllarda beri bilinmektedir (Angel, 1943; May, 1944).

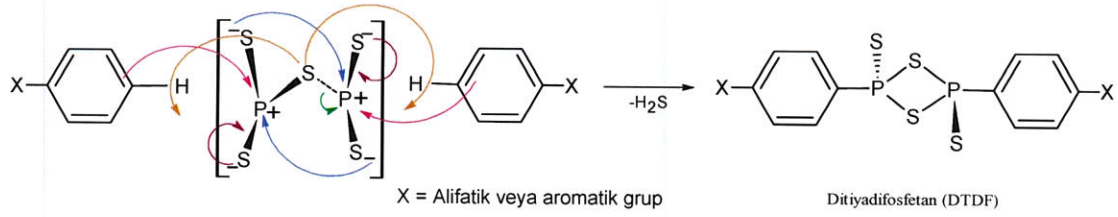


Şekil 2.3. Berzelius reaktifi için önerilen yapılar.

İlk ditiyadifosfetan, 1952'de Fay ve Lankelma tarafından; Berzelius reaktifinin sikloheksanla doğrudan reaksiyonundan elde edilmiştir (Cowley, H.A., 1964). Bu yöntem metot olarak uygulanabilir olması ve iyi verimle elde edilmesinden dolayı araştırmacılar tarafından daha çok tercih edilmiştir. DTDF'lerin ilk sentezlendiği yıldan günümüze kadar, sikloheksan yerine farklı hidrokarbon (alifatik veya aromatik) veya DTDF oluşturmaya uygun reaktifler kullanılarak çeşitli türevleri sentezlenmeye devam etmektedir (Woolins vd., 1996, Jin vd., 2011).

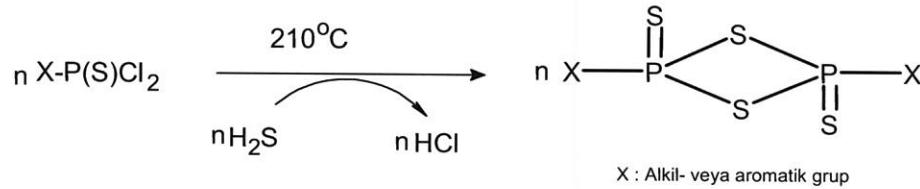
Ditiyadifosfetanı yukarıda bahsedilen yeni bir yöntemle ilk sentezleyen Fay yaptığı o çalışmada ayrıca; DTDF ile alkollerin reaksiyonuyla ditiyofosfonik asit elde ederek yeni bir yöntemde bulmuştur (Fay vd., 1952). Sonuç olarak o yıllarda gerçekleştirilen çalışmada hem ditiyofosfetanlar için hemde ditiyofosfonik asitler için yeni ve pratik bir sentez metodu keşfedilmiştir. Fay'dan dört yıl sonra, 1956'da Lecher ve çalışma arkadaşları aynı yöntemi

kullanarak bu sefer aromatik yapıları da içeren reaktifleri P_4S_{10} 'le reaksiyonuyla DTDF'lerin çeşitli türevlerinin sentezini gerçekleştirmiştir (Şekil 2.4.) (Lecher vd., 1956).



Şekil 2.4. Ditiyofosfetanların Berzelius reaktifi ile sentez reaksiyonu.

Takip eden yıllarda farklı DTDF türevleri için değişik yöntemler keşfedilmiştir. Fakat bu yöntemlerle hedef ürünün elde edilmesi, daha zor ve uğraştırıcıdır (Rouhut vd., 1961; Newallis vd., 1962; Maier, 1963). Buna bir örnek, 1962'de Newallis'in sentez yönteminde reaksiyon; H_2S gazı ortamında, tiyofosfindiklorürlerin, $AlCl_3$ katalizörlüğünde gerçekleşir (Şekil 2.5.). Fakat yöntem; çıkış maddelerinin saf olarak teminindeki zorluklar, reaksiyonun yavaş ilerlemesi ve H_2S 'le reaksiyonun ekzotermik olarak devam etmesi, reaksiyon sıcaklığının $210^\circ C$ 'nin üzerine çıkması ve reaksiyon sonunda çıkan HCl gazının korozyon etkileri nedeniyle bu yöntem araştırmacılar tarafından çok tercih edilen bir yöntem olmamıştır.



Şekil 2.5. Newallis'e göre DTDF sentez reaksiyonu.

2.4. Organo-ditiyofosfor Grubu Bileşikler

Şekil 2.1'de verildiği gibi bu bileşikler genel olarak; ditiyofosfatlar, ditiyofosfinatlar ve ditiyofosfonatlar olarak üç sınıfa ayrılır. Ditiyofosfatlar, ditiyofosfinat ve ditiyofosfonatlar sırasıyla ditiyofosforik asitler, ditiyofosfinik asitler ve ditiyofosfonik asitlerin tuzlarıdır. Ditiyofosfonatlar diğer organo-ditiyofosfor grubu bileşiklerine göre daha kolay ve yüksek verimle sentezlenmesinden dolayı araştırmaların ditiyofosfonatlar üzerinde yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Bu bileşikler farklı yöntemlerle sentezlenebilir.

2.4.1. Ditiyofosforik Asitler

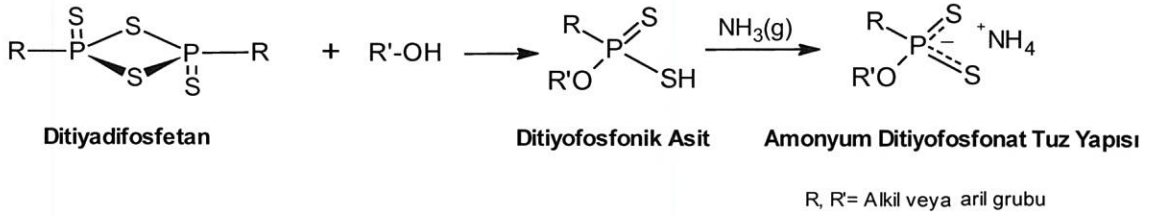
Berzelius reaktifinin doğrudan alkollerle reaksiyonundan elde edilir ve nadiren yan ürünler oluşmaktadır (Kumar vd., 2014).

2.4.2. Ditiyofosfinik Asitler

Benzenin Berzelius reaktifi ile Friedel-Craft reaksiyonuyla sentezlenir (Higgins vd., 1955). Diğer sentez yöntemi sekonder fosfinlerin kükürtle reaksiyonudur ve asit üç kademede sentezlenmektedir (Peters, 1962). Başka bir yöntem olan Malatesta, farklı Grignard reaktiflerinin Berzelius reaktifiyle reaksiyonundan oluşan değişik türlerde ditiyofosfinik asit elde edilmektedir (Malatesta vd., 1947). Bu yöntemlerden daha pratik olan sentez yöntemi DTDF'in Grignard reaktifiyle reaksiyonundan eldesidir (Diemert vd., 1977).

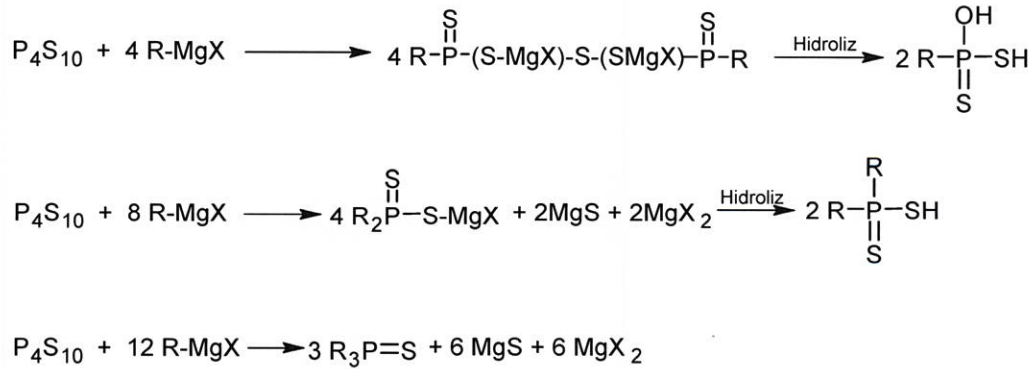
2.4.3. Ditiyofosfonik Asitler (DTFOA)

DTDF'lerin alkollerle reaksiyonundan elde edilir. (Şekil 2.6.) Kötü kokulu olmasından dolayı asit türevlerine; yani ditiyofosfonat-tuz yapısına veya ditiyofosfonato-kompleks yapısına dönüştürülür (Karakuş vd., 2018).



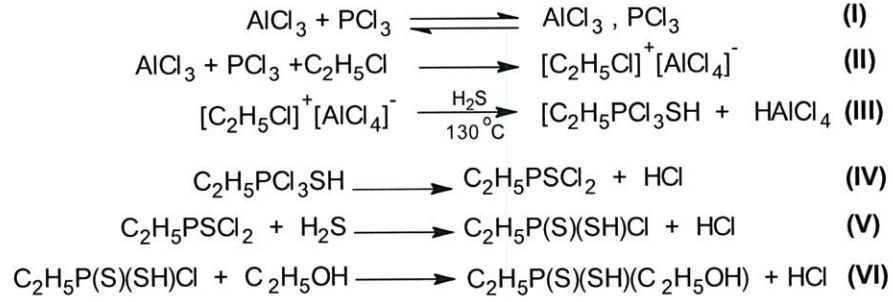
Şekil 2.6. Ditiyofosfonatların genel sentez reaksiyonları.

Ditiyofosfonik asitlerin sentezlenmesinde de çeşitli yöntemler vardır. Bunlardan biri; Grignard reaktifi ile Berzelius reaktifinin reaksiyonundan eldesidir (Kinnear vd., 1952). Bu yöntemde (Şekil 2.7) reaksiyona giren maddelerin saflığının yeterli olmaması ve istenmeyen yan ürünlerin oluşmasından dolayı verim düşüklüğüne sebep olduğundan tercih edilmemektedir.



Şekil 2.7. Grignard reaktifleri Ditiyofosfonik asitlerin sentez reaksiyonları.

Diğer bir yöntem ise Friedel-Crafts reaksiyonudur. (Şekil 2.8) Yöntemin en büyük zorluğu 6 basamakta sıralı şekilde sentezlenmesidir (Kinnear vd., 1952).



Şekil 2.8. Ditiyofosfonik asitlerin Friedel–Crafts reaksiyonu ile elde edilmesi.

Araştırmacılar tarafından daha çok tercih edilen yöntem ise; DTDF'nin alkollerle reaksiyonundan DTFOA sentezidir. Reaksiyon sonunda elde edilen ham asit kötü kokulu olmasından dolayı kokudan kurtulmak için tuzlarına veya komplekslerine dönüştürülür (Karakuş vd., 2004).

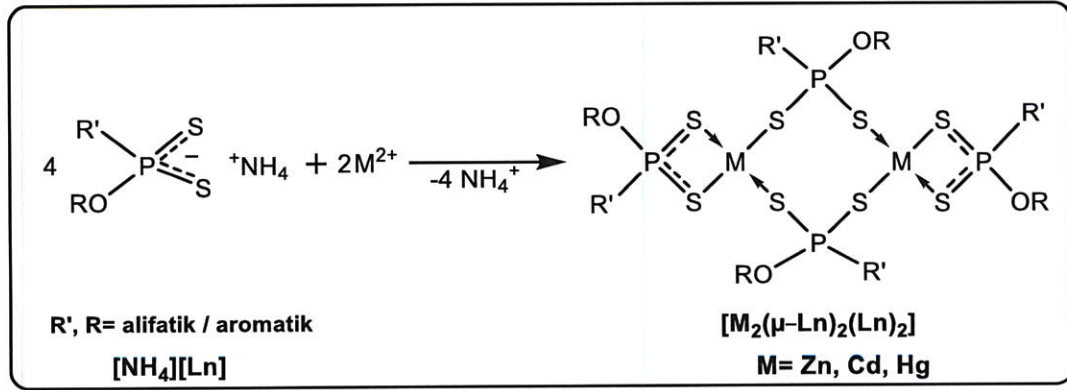
2.5. Ditiyofosfonik asitlerin Metal Kompleksleri

2.5.1. Grup 10: Ditiyofosfonik Asit Nikel Kompleksleri

Ditiyofosfonik asitler yapılarındaki kükürt atomlarından dolayı periyodik sistemdeki metallerin çoğuyla farklı koordinasyon sayılarında kompleksler oluşturmaktadır (Van Zyl, 2013). Metal-DTFOA kompleksleri, ditiyofosfonik asit tuzlarının metal tuzları ile genellikle alkollü ortamda reaksiyona girmesiyle elde edilir. Diğer bir sentez ise DTDF, alkol ve metal tuzlarının doğrudan apolar bir çözücü içinde reaksiyona girmesiyle Metal-DTFOA kompleksleri elde edilir (Liu vd., 2004).

2.5.2. Ditiyofosfonik Asitlerin Çinko, Kadmiyum ve Civa Kompleksleri

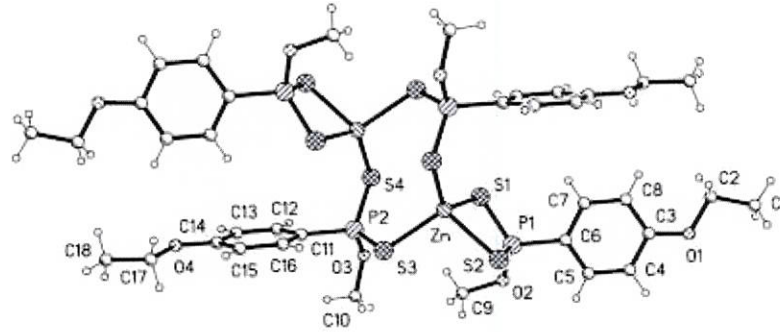
DTFOA'lerin, IIB grubu metalleri kompleksleri, Ni-DTFOA kadar çok olmasa da sentezlenmiştir (Van Zyl, 2013; Van Zyl vd., 2000; Van Zyl, 2010). DTFOA'lerin ligandıyla metal tuzlarının reaksiyonu ile elde edilir (Şekil 2.9.).



Şekil 2.9. Metal tuzunun ditiyofosfonat ligandıyla reaksiyonu.

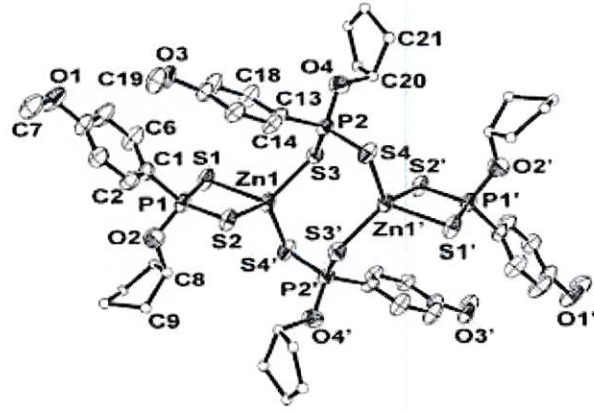
Oluşan kompleksin yapısı çift metal merkezlidir. Çift metal merkezli DTFOA komplekslerinin yapısında dört kükürt atomlarından ikisi metale doğrudan bağlı iken; diğer iki kükürt atomu, iki metal atomuna köprülü yaparak bağlanır. Yapı; iki metal atomu, dört fosfor atomu ve sekiz kükürt atomundan oluşan sekiz üyeli bir halkadan meydana gelmiştir.

DTFOA-çinko kompleksleri, (Şekil 2.10.) Cd(II), Hg(II) metalleri gibi doğrudan kükürt atomuna bağlanarak ya da köprülü olarak koordinasyon yapısını oluşturur (Blaurock vd., 2008).



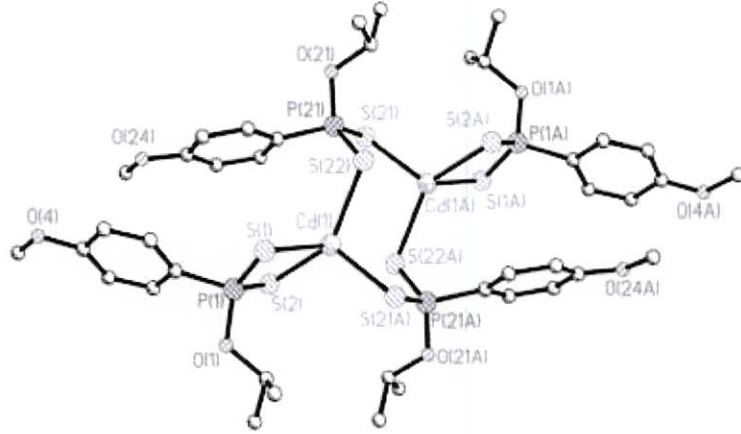
Şekil 2.10. 4-koordinasyonlu Zn(II)-DTPOA kompleksi.

Ditiyofosfonik asitlerin çinko kompleksleri kararlı ve genelde yapıdaki sandalye konformasyonunu tercih etmektedir (Şekil 2.11.) (Karakuş vd., 2005).



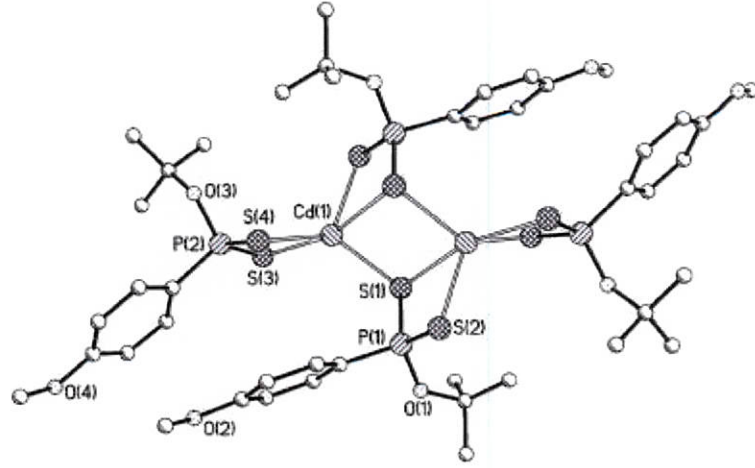
Şekil 2.11. Çinko kompleksinin sandalye konformasyonu ile gösterimi.

Kadmiyum, çinkodan daha büyük atom olmasından dolayı, koordinasyon sayısı daha büyük olabilir. Ditiyofosfonik asit kadmiyum kompleksleri, Zn(II)-DTFOA komplekslerine koordinasyon yapısı ve bağlanma sayısı olarak çok benzer (Shi vd., 2006) (Şekil 2.12.).



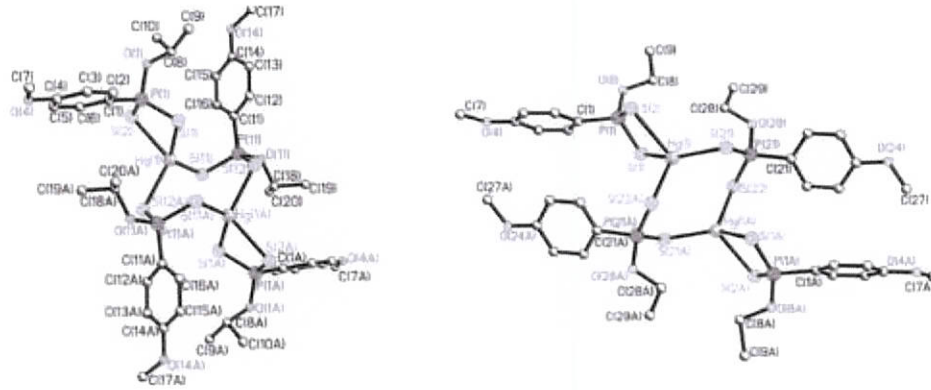
Şekil 2.12. Cd(II)-DTPOA kompleksi.

Kadmiyum DTPOA'nin iki merkezli dört koordinasyonlu komplekslerinden farklı olarak değişik koordinasyon sayılarında ditiyofosfonato türevleri de elde edilmiştir (Devillanova vd., 2006). Kadmiyum(II) ditiyofosfonik asit kompleksleri de çinko gibi sandalye konformasyonunu tercih etmektedir (Şekil 2.13.).



Şekil 2.13. Cd(II)-ditiyofosfonik asit kompleksinin sandalye konformasyonu ile gösterimi.

Ditiyofosfonik asitlerin civa kompleksleri de sentezlenmiştir ancak bahsedilen M-DTFOA kompleksleri kadar yaygın sentezlenmemiştir. Hg-DTFOA kompleksleri diğer IIB grubundaki metallerin yapısı ile aynıdır (Gray vd., 2004; Sewpersad vd., 2012) (Şekil 2.14.).



Şekil 2.14. Hg(II)DTFOA komplekslerinin sandalye konformasyonundaki yapısı.

2.6. Fosfor-1,1-Ditiyolat Bileşiklerinin Kullanıldığı Yerler

Çeşitli endüstri ve önemli alanlarda katkı maddesi olarak organoditiyofosfor bileşikleri kullanılmaktadır. Aşınma önleyici katkı maddesi (antioksidant) olarak makina yağlarında kullanılmaktadır (Dohner, 1999; Shaub, 2001). Ayrıca madencilikte (Kelebek vd., 2005), ziraatte tarımsal pestisit türevlerinde (Ajayi vd., 2017) kullanılmıştır. Fosfor-1,1 ditiyolat sınıfı bileşikleriyle yapılan bazı sentezler, hedef maddelerin çözücüsüz ortamda sentezlenmesi (mekano kimya) gibi kolaylıklar sağlaması ile Yeşil Kimya açısından gözardı edilemez bir öneme sahiptir (Aydemir vd., 2015).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasal Maddeler

3-metoksi toluen: Sigma-Aldrich Firması'na ait olup ($d=0.969 \text{ gr/cm}^3$) %99 saflıktadır.

Fosfor pentasülfür: Merck firmasına ait olup %98 saflıktadır. Ticari ambalajında kullanıldı.

2-propanol (Sigma-Aldrich): $d=0.785 \text{ gr/cm}^3$, %98 saflıktadır.

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

Benzen (Merck): Reaksiyonlarda, üreticiden alındığı gibi kullanıldı.

Etil Alkol (Merck): Reaksiyonlarda, üreticiden alındığı gibi kullanıldı.

$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck) : Reaksiyonlarda, üreticiden alındığı gibi kullanıldı.

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

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

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Erime noktası (EN) cihazı

Bileşiklerin EN belirlemelerde, Yozgat Bozok Üniv., Fen-Edeb. Fak. Kimya Bölümü Enstrümantal Analiz Laboratuvarında bulunan cam kılcal bir boruda Electrothermal 9200 aletinde yapıldı.

İnfrared spektrofotometresi

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

Raman spektrofotometresi

Oda sıcaklığında alınan Raman spektrumları, Peltier soğutmalı CCD dedektörü (-70°C) ile donatılmış bir Renishaw in-Via Raman cihazı kullanılarak $4000\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$ aralığında çalışılarak yapıldı. Raman mikroskobu için 50X'lik bir mikroskop ve bir diyet

lazerin 785 nm'lik dalga boyu kullanılarak yapıldı. Ölçümler Yozgat Bozok Üniv., Fen-Edeb. Fak. Kimya Bölümü Enstrümantal Analiz Lab.'nda yapıldı.

Element analizi cihazı

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

NMR spektrometresi

¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR spektrumları, Ankara Üniv. Eczacılık Fak. Merkez laboratuvarında DPX-400 MHz cihazında alındı.

Kütle Spektrometresi

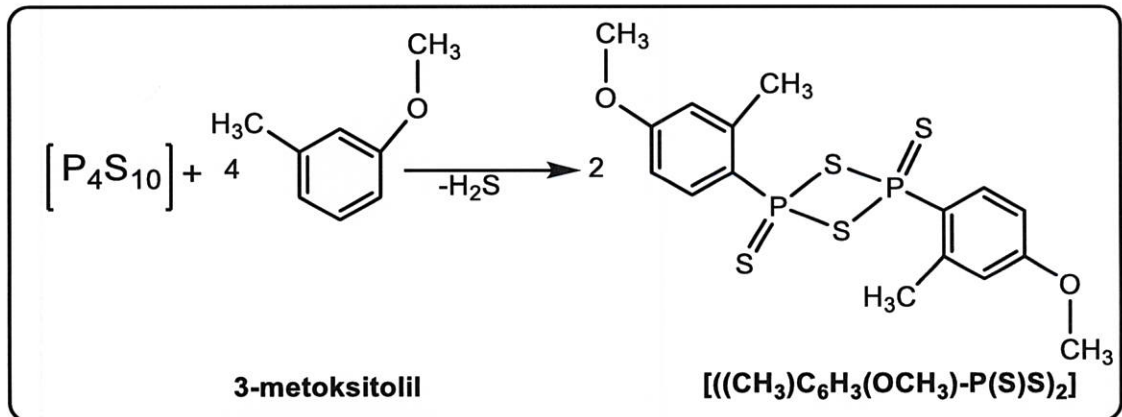
LC/MS sistemi bir C-18 HPLC kolonu ve bir ESI iyonlaştırıcısına bağlı bir Waters Micromass ZQ ile Waters tarafından sağlanan bir cihazla Ankara Üniv. Eczacılık Fak. Merkez laboratuvarında yapıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Ditiyadifosfetanların Sentezi

3.2.1.1. 2,4-bis(3-metoksitolil)-1,3-ditiya-2,4 difosfetan 2,4-disülfür (SAV-B1), $[(CH_3)_2C_6H_3(OCH_3)-P(S)_2]_2$

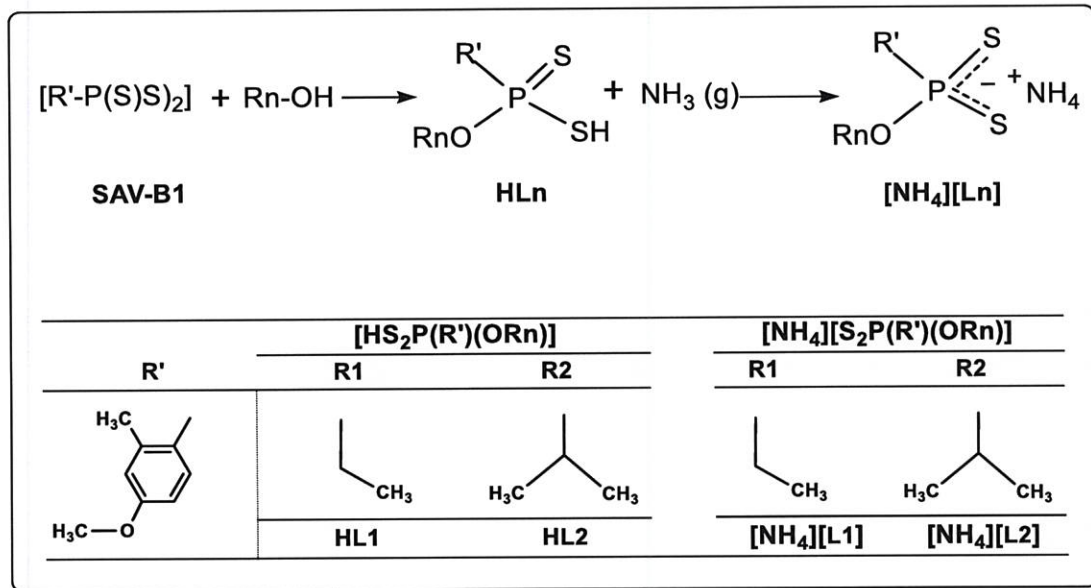
Ligandların çıkış maddesi olarak kullanılan $[(CH_3)_2C_6H_3(OCH_3)-P(S)_2]_2$; literatürdeki yöntemle göre sentezlenmiştir (Sağlam EG, Bulat E, Yılmaz H. 2020) (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. 2,4-bis(3-metoksitolil)-1,3-ditiya-2,4 difosfetan 2,4-disülfür (SAV-B1) sentez reaksiyonu.

3.2.2. Ditiyofosfonik Asitlerin $[\text{HS}_2\text{P}(\text{R}')(\text{OR}_n)]$ ve Amonyum Tuzlarının Genel Sentez Yöntemi $[\text{NH}_4][\text{Ln}]$

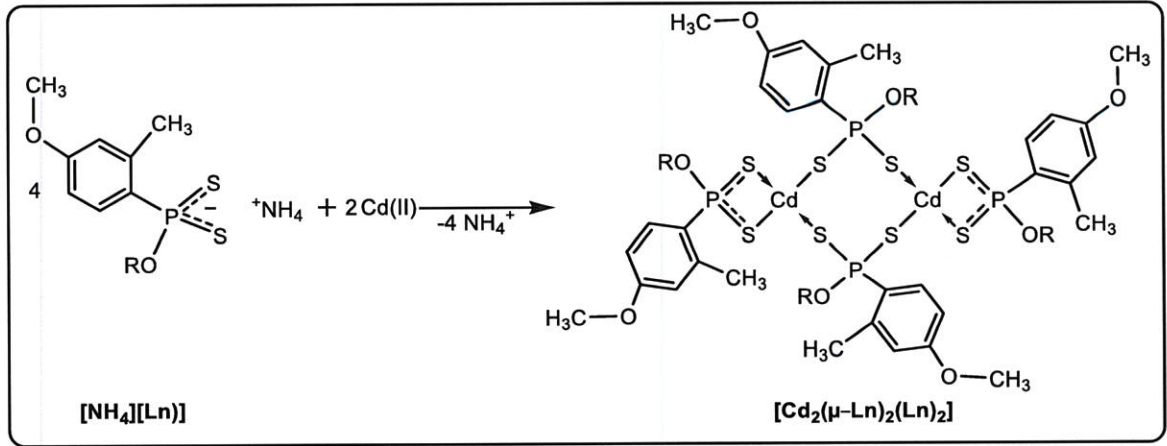
Geri soğutucusu takılmış üç ağızlı bir balona, 1.00 g (2.3 mmol) 2,4-bis(3-metoksitolil)-1,3-ditiya-2,4 difosfetan 2,4-disülfür, $[\text{((CH}_3\text{)C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{-P(S)S)}_2]$ ve üzerine 4.6 mmol alkol (0.21 mL etanol, 0.28 mL 2-propanol damla damla ilave edildi. Karışım 50-60°C'ye ısıtıldı, tamamen çözünene kadar bu sıcaklık aralığında tutuldu ve sonra soğumaya bırakıldı. Ham ditiyofosfonik asite 50-60 mL benzen ilave edildi. Benzen çözeltisi süzüldü ve soğutuldu. Bu çözeltiden çökeltme tamamlanana kadar kuru amonyak gazı geçirildi. Beyaz, amorf katı süzüldü benzen ile yıkandı ve vakum kurutucuda kurutuldu (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2. Ditiyofosfonat ligandlarının sentez reaksiyonu.

3.2.3. Kompleksler için Genel Sentez Yöntemi, $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$

$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,5 g, 2,48 mmol) tuzunun etil alkoldeki çözeltisi, amonyum ditiyofosfonatın (4,96 mmol $[\text{NH}_4\text{L1}]$ için 1,39 g, $[\text{NH}_4\text{L2}]$ için 1,45 g) etil alkoldeki çözeltisine ilave edilir. Bunun için 100-150 mL'lik bir beherin içine ligandın etil alkoldeki çözeltisi konularak sıcakta çözülür ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Metal tuzu da etil alkolde sıcakta çözülerek oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Oda sıcaklığındaki ligand çözeltisi, Cd(II) çözeltisine ilave edilerek katı madde çökünceye kadar karıştırılır (10-15 dk). Katı madde (kompleks) etil alkolle yıkanarak vakum desikatöründe kurutulur (Şekil 3.3.).



Şekil 3.3. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ komplekslerinin sentez reaksiyonu.

4. BULGULAR

***Bis-{bis-[O-etil(3-metoksitolil)ditiyofosfonato]kadmium(II)},
[Cd₂(μ-L1)₂(L1)₂]***

Verim: 1.15 g (72%). Beyaz renkli. EN 193°C. LC/MS, MS: m/z 1272,9 ([M]⁺; 18%), 1010,2 ([M-L1]⁺; 100%), 638,0 ([M]²⁺; 48%), 237,5 ([CdPS₃]; 78%), 208,8 ([CdPS₂]; 73%). Hesaplanan: C₄₀H₅₆Cd₂O₈P₄S₈ (1270.10 g.mol⁻¹): C, 37.83; H, 4.44; S, 20.20; deneysel: C, 38.02; H, 4.59; S, 20.43 %.

***Bis-{bis-[O-2-propil(3-metoksitolil)ditiyofosfonato]kadmium(II)},
[Cd₂(μ-L2)₂(L2)₂]***

Verim: 1,24 g (75%). Beyaz renkli. EN 160°C. LC/MS, MS: m/z 1351,3 ([M+Na]⁺; 73%), 1049,1 ([M-L2]⁺; 100%), 665,8 ([M]²⁺; 57%), 208,5 ([CdPS₂]; 88%). Hesaplanan: C₄₄H₆₄Cd₂O₈P₄S₈ (1326.21 g.mol⁻¹): C, 39.85 ; H, 4.86; S, 19.34; deneysel: C, 39.93; H, 4.98; S, 19.52 %.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez kapsamında ele geçen bileşiklerin yapıları, elementel analiz yöntemiyle beraber Titreşim Spektroskopisi (FTIR ve Raman), MS ve NMR (^1H , ^{13}C ve ^{31}P) spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.

Bileşiklerin FTIR, Raman, MS ve NMR (^1H , ^{13}C ve ^{31}P) analizleriyle ele geçen bilimsel bulgulara ait tartışmalar ayrı başlıklarda “5.1. YAPILARIN AYDINLATILMASI” kısmında sunulmuştur. FTIR, kütle ve ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR spektrumları, bölüm sonlarında “Tablo”lardan sonra verilmiştir. Bileşiklerin erime noktası, elementel analizi, kütle spektrum detaylarına ait analitik verileri ise “4. BULGULAR” kısmında sunulmuştur.

5.1. Yapıların Aydınlatılması

5.1.1. Yeni $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ Bileşiklerine Ait Spektroskopik Verilerin Değerlendirilmesi

5.1.2. FT-IR ve Raman Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi

Asimetrik ($\nu(\text{PS})_{\text{asym}}$) ve simetrik ($\nu(\text{PS})_{\text{sym}}$) fosfor ve kükürt bağlarına ait titreşim frekanslarının, FT-IR ve Raman spektrumunda gerilme titreşimi olarak çıkması, ditiyofosfonik grubunun var olduğunu göstermektedir.

FT-IR ve Raman spektrumunda metal-kükürt, asimetrik ($\nu(\text{M-S})_{\text{asym}}$) ve simetrik ($\nu(\text{M-S})_{\text{sym}}$) bağlarının gerilme titreşim frekansları, spektrumun parmak izi bölgesinde 200 cm^{-1} 'de görülmektedir.

Ligandlarda görülen N-H gerilme titreşim frekanslarına ait bantlar ($\nu_{\text{N-H}}$) (Sağlam ve ark. 2020), komplekslerin spektrumlarında tamamen kaybolmuştur.

IR spektrumunda PS simetrik ve asimetrik gerilme titreşim bandlarına ($\nu(\text{PS})_{\text{sym}}$ ve $\nu(\text{PS})_{\text{asym}}$) ait değerler sırasıyla 521 cm^{-1} ve $664\text{-}663\text{ cm}^{-1}$ arasında çıkmıştır. Raman spektrumunda ise bu bölgedeki pikler sırasıyla $553\text{-}532\text{ cm}^{-1}$ ve $670\text{-}668\text{ cm}^{-1}$ arasında çıkmıştır.

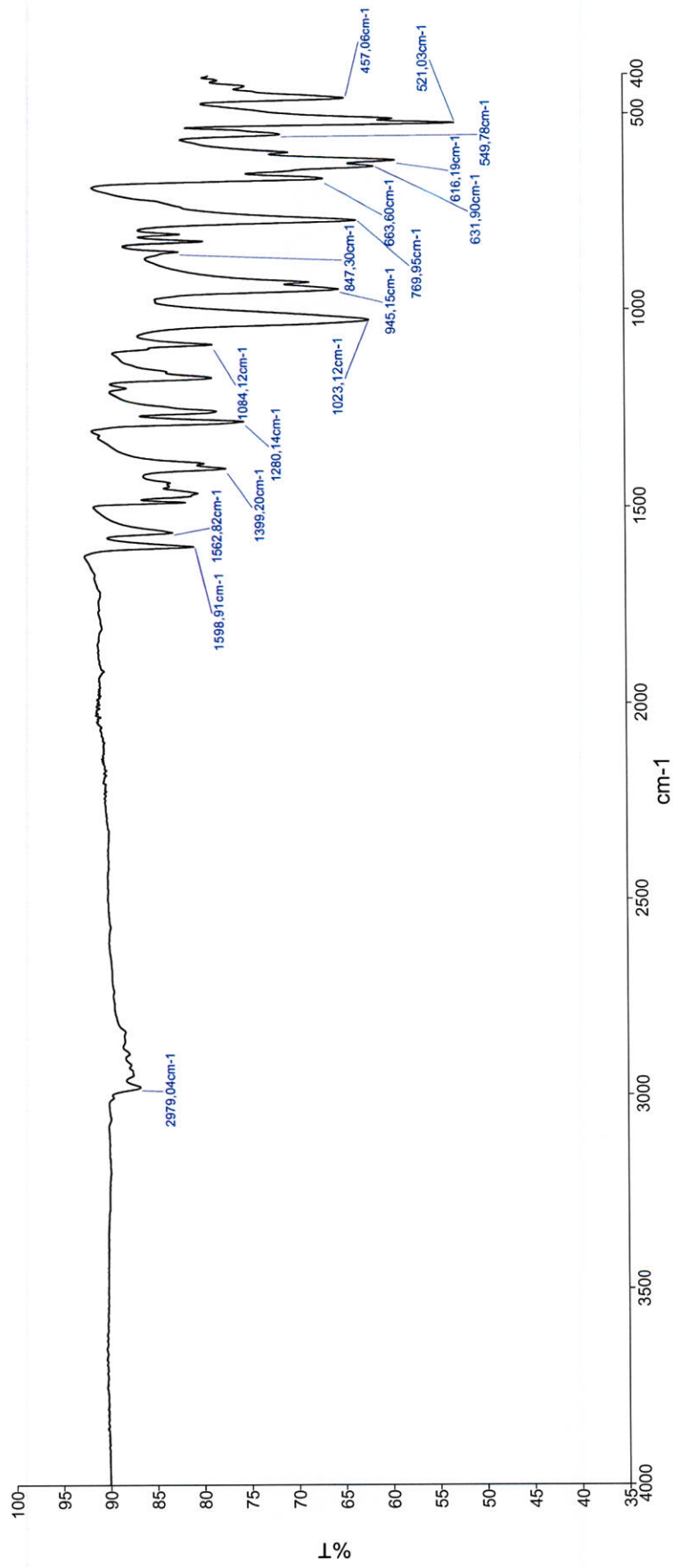
$[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ komplekslerinin M-S gerilme titreşim sinyalleri; $\nu(\text{Cd-S})_{\text{sym}}$ ve $\nu(\text{Cd-S})_{\text{asym}}$ gerilme titreşim bandları FT-IR spektrumunda sırasıyla $295\text{-}290\text{ cm}^{-1}$ ve $341\text{-}337\text{ cm}^{-1}$ çıkmıştır. Raman spektrumunda ise bu pikler sırasıyla $296\text{-}284\text{ cm}^{-1}$ ve $386\text{-}383\text{ cm}^{-1}$ arasında görülmüştür.

IR ve Raman spektrumunda çıkan bu değerler benzer yapıdaki bileşikler için çıkan değerlerle uyum içerisinde (Sağlam E.G., 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).

$[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ bileşiklerine ait FT-IR ve Raman verileri Tablo 5.1.'de; spektrumlar ise Şekil 5.1. - Şekil 5.4. arasında sunulmuştur.

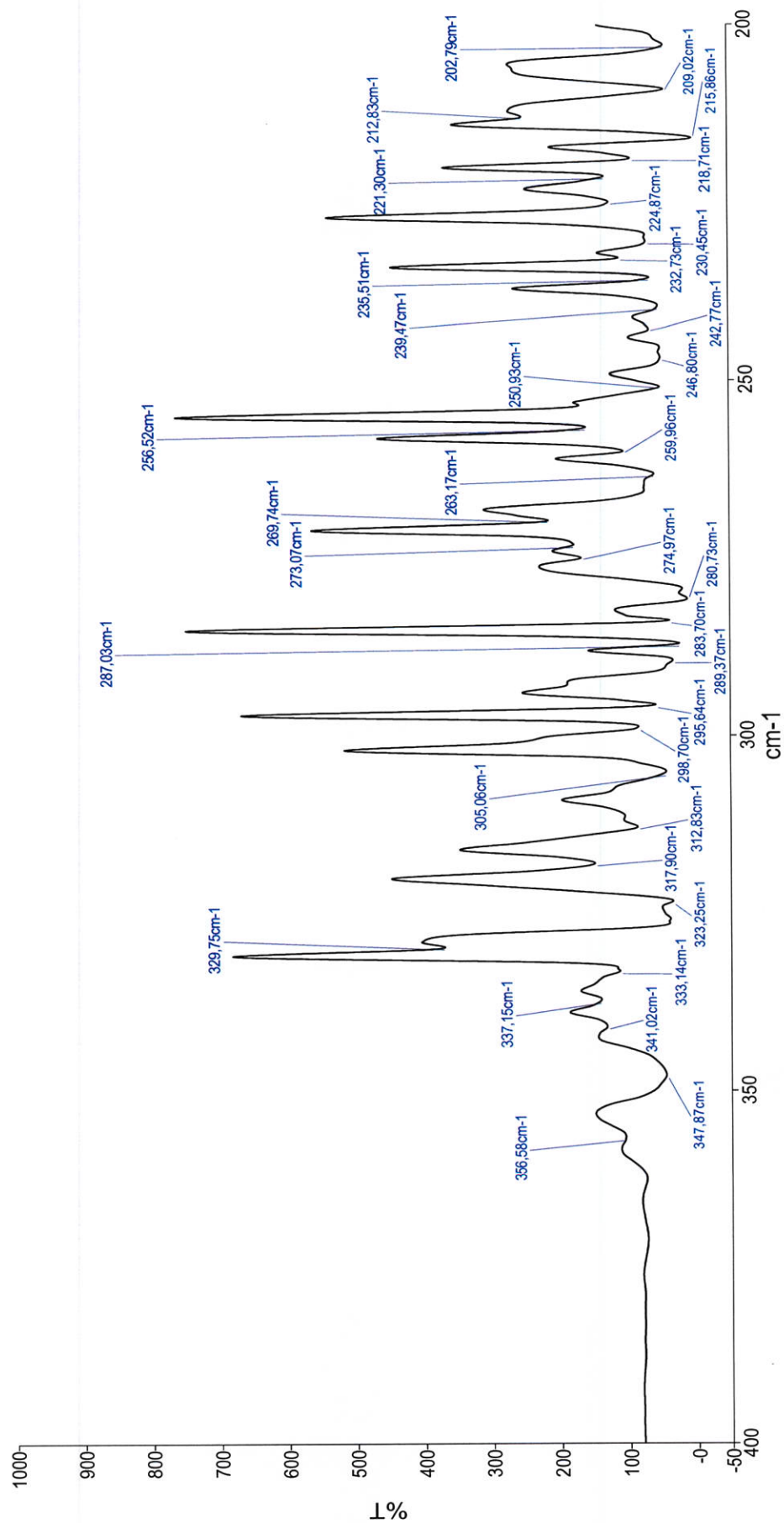
Tablo 5.1. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ komplekslerine ait karşılaştırmalı FT-IR ve Raman (R) spektrumundaki bazı karakteristik pikleri (cm^{-1}).

Kompleks	$\nu(\text{Cd-S})_{\text{sym}}$		$\nu(\text{Cd-S})_{\text{asym}}$		$\nu(\text{PS})_{\text{sym}}$		$\nu(\text{PS})_{\text{asym}}$	
	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R
$[\text{Cd}_2(\mu\text{-L1})_2(\text{L1})_2]$	295	284	341	386	521	553	663	670
$[\text{Cd}_2(\mu\text{-L2})_2(\text{L2})_2]$	290	296	337	383	521	532	664	680



Name SAV3-Et-Cd Description
 SSample 394 By Administrator Date Thursday, March 10 2022

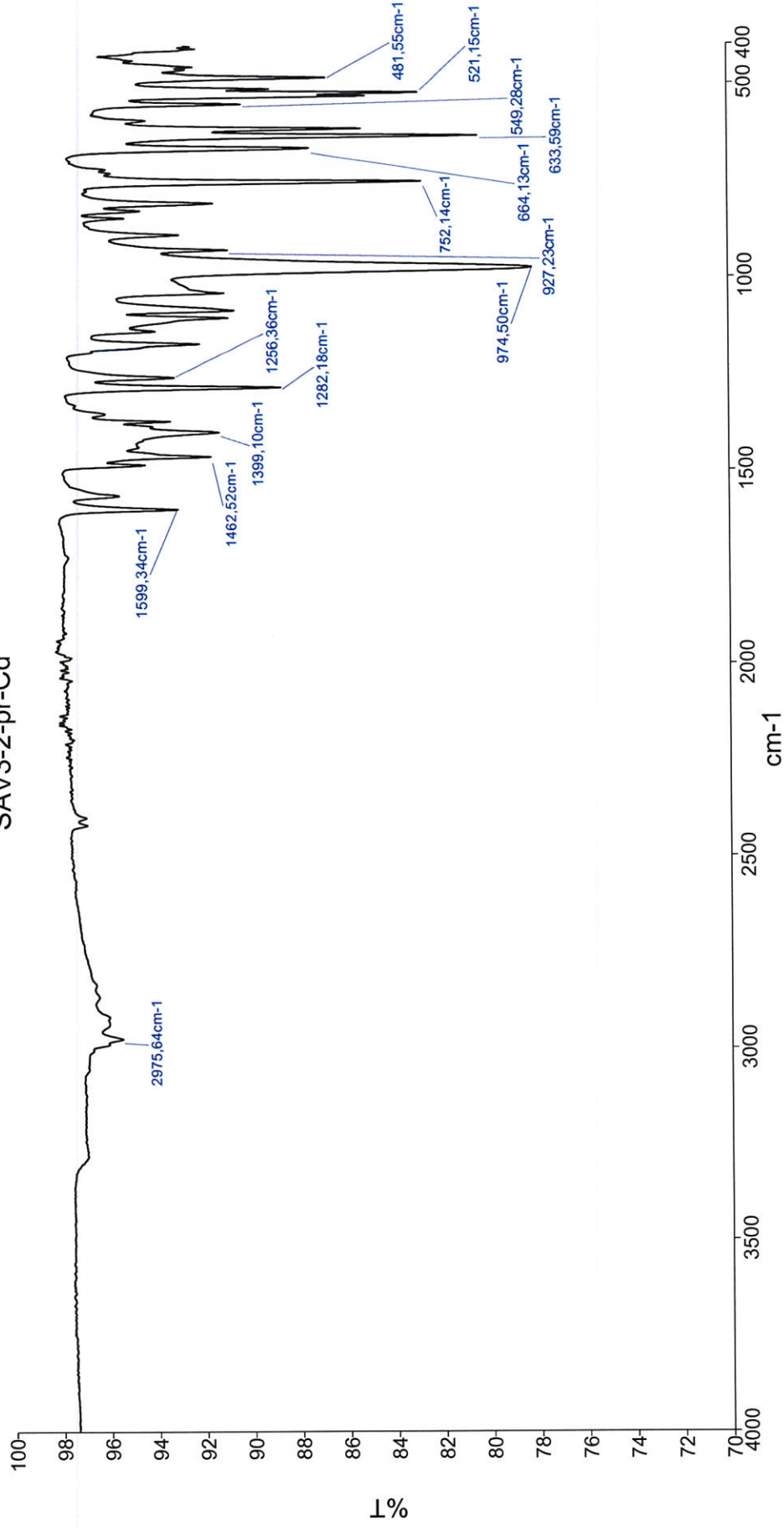
Şekil 5.1a. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L})_2(\text{L})_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).



Name: SAV3-Et-Cd
Description: SSample 394 By Administrator Date Thursday, March 10 2022

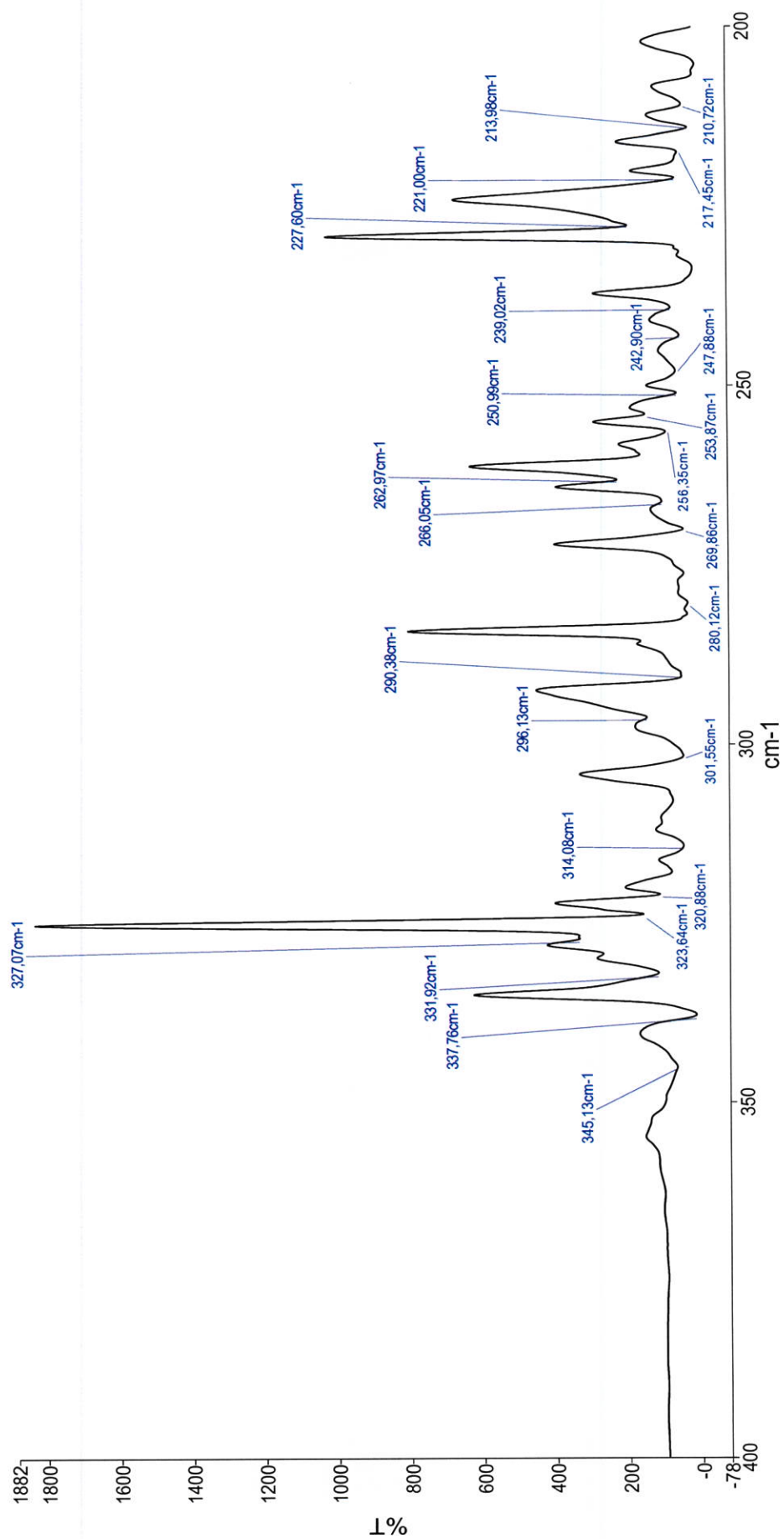
Şekil 5.1b. [Cd₂(μ-L1)₂(L1)₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 cm⁻¹-200 cm⁻¹).

SAV3-2-pr-Cd



Name: SAV3-2-pr-Cd
Description: Sample 396 By Administrator Date Thursday, March 10 2022

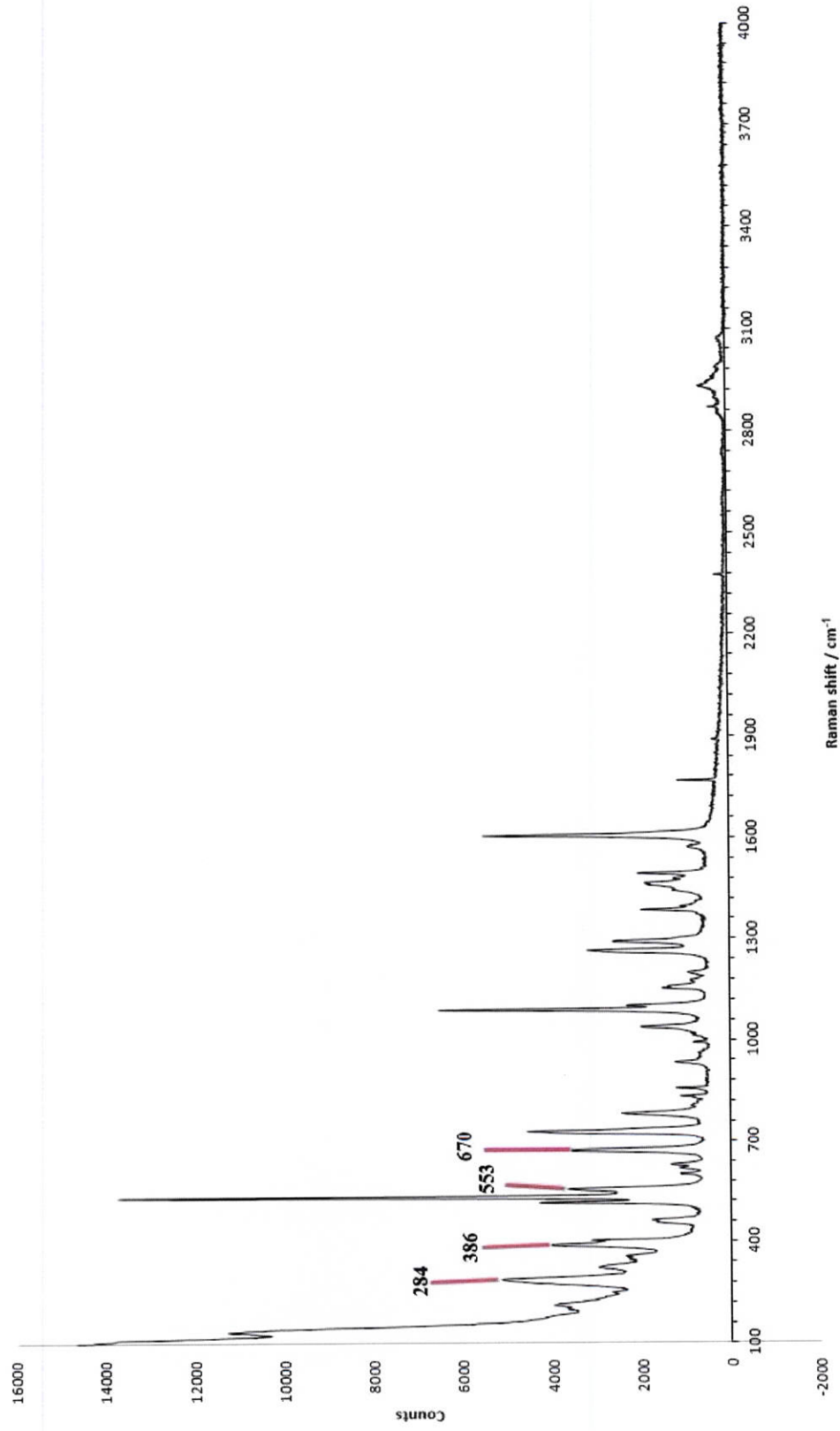
Şekil 5.2a. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L2})_2(\text{L2})_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).



Name: SAV3-2-pr-Cd
 Description: Sample 396 By Administrator Date Thursday, March 10 2022

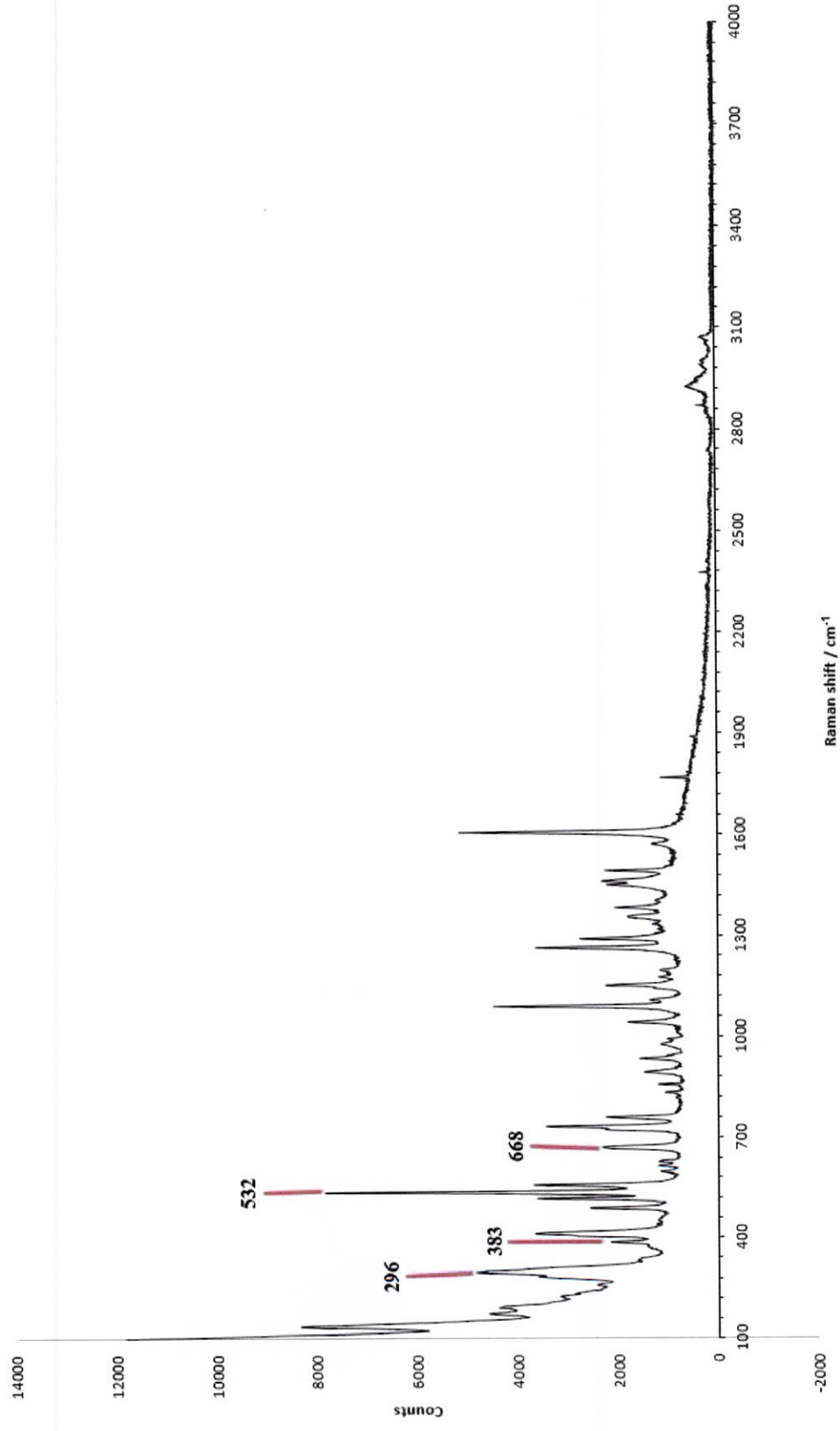
Şekil 5.2b. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L2})_2(\text{L2})_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} - 200 cm^{-1}).

SAV3-Et-Cd



Şekil 5.3. [Cd₂(μ-L1)₂(L1)₂] kompleksinin Raman spektrumu.

SAV3-2-pr-Cd



Şekil 5.4. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L2})_2(\text{L2})_2]$ kompleksinin Raman spektrumu.

5.1.3. Kütle Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi

Komplekslerin bazılarının kütle spektrumunda moleküle ait iyon pikinin veya diğer türdeki piklerin beklenilenden farklı çıkmasının nedeni; fosfor, kükürt ve metal atomuna ait izotopların farklı kütlede olmasındandır. İyonizasyon sürecinde bazen, kullanılan çözeltide (buffer solution) bulunan iyonlar (sodyum, aseto nitril, sezyum vb.), iyonlaşma odasında oluşan moleküle ait iyon pikine veya iyonize parçacıklara (fragment) tutunabilmektedir (Chakravarty M, Pailloux S, Ouizem S, Smith KA, Duesler EN, Paine RT, Williams NJ, Hancock RD. 2012, Heinz S, Keck H, Kuchen W. 1984, Karakuş M, Yılmaz H. 2006, Keck H, Kuchen W. 1983). Komplekslere ait kütle spektrumlarının bazılarında, yukarıda bahsedilen durumlarla karşılaşılmaktadır. $[Cd_2(\mu-L2)_2(L2)_2]$ kompleksinde molekül iyon pikine sodyumun tutunduğu spektrumda görülmüştür.

Tüm komplekslerde molekül iyon pikleri farkedilir bir şekilde görülmektedir. Diğer taraftan komplekslerde temel pik $[M-Ln]^+$ olarak çıkmıştır.

Ditiyofosfonato Cd(II) komplekslerinin kütle spektrumlarında görülen molekül iyon piki, molekülün yapısının çift merkezli dimerik yapıda olduğunu desteklemektedir.

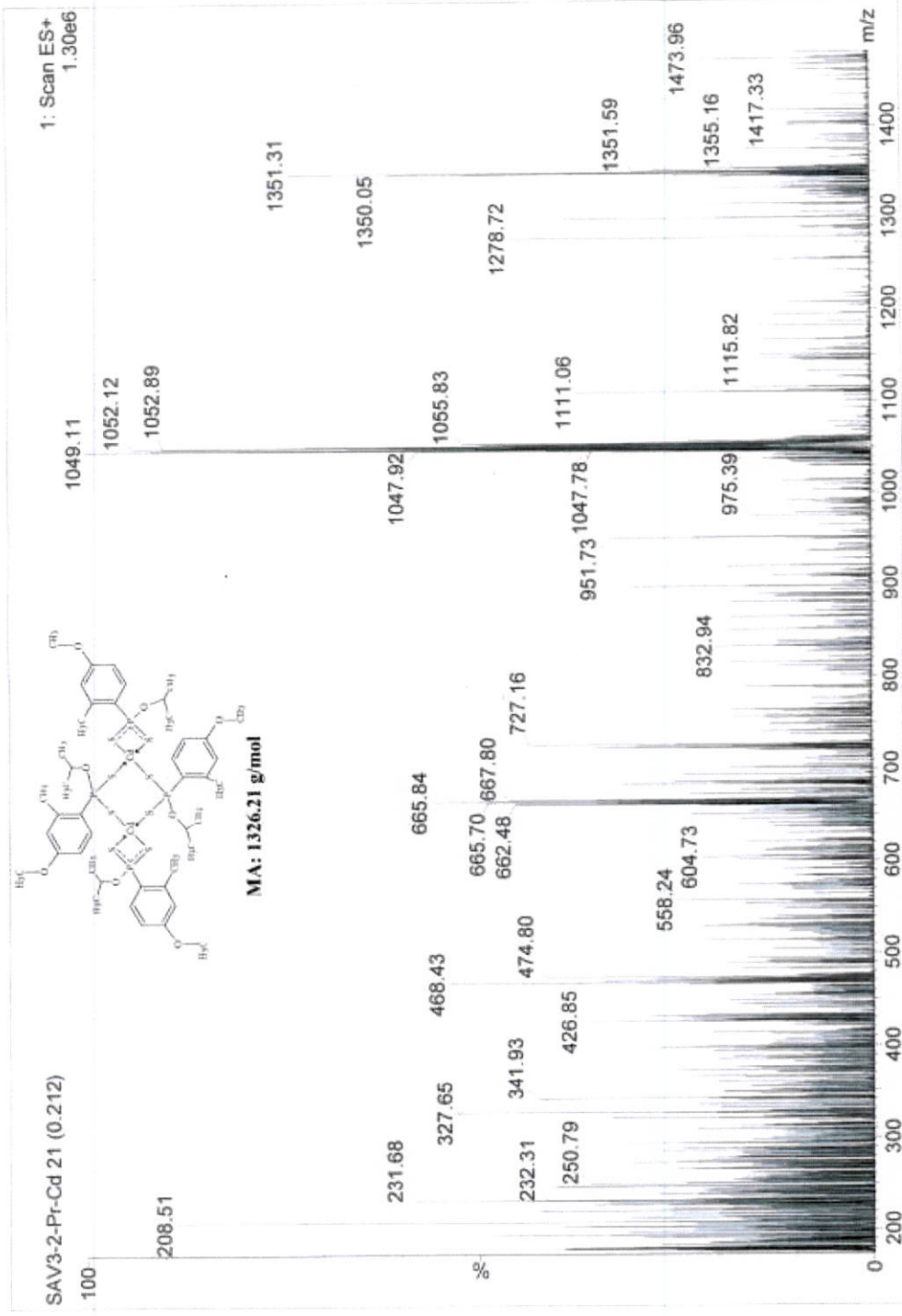
$[Cd_2(\mu-Ln)_2(Ln)_2]$ bileşiklerine ait MS verileri Tablo 5.2.'de; spektrumlar ise Şekil 5.5. - Şekil 5.6. arasında sunulmuştur.

Tablo 5.2. $[Cd_2(\mu-Ln)_2(Ln)_2]$ ait MS spektrumu verileri.

Kompleks	[M] ⁺	m/z; 100 % Bolluk	Yapıdan ayrılan gruplar, [M-Ln] ⁺	[M] ²⁺
[Cd ₂ (μ-L1) ₂ (L1) ₂]	1272,9; [M] ⁺ ; 18%	1010,2; [M-L1] ⁺ ; 100%	638,0; [M] ²⁺ ; 48%	
[Cd ₂ (μ-L2) ₂ (L2) ₂]	1351,3; [M+Na] ⁺ ; 73%	1049,1; [M-L2] ⁺ ; 100%	665,8; [M] ²⁺ ; 57%	



Şekil 5.5. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L})_2(\text{L})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.

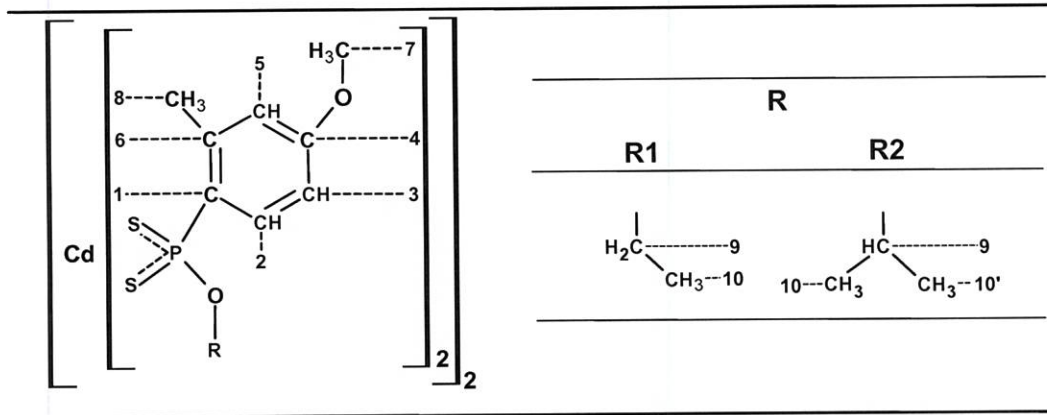


Şekil 5.6. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L2})_2(\text{L2})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.

5.1.4. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bileşiklerin NMR spektrumu analizinde çözücü olarak CDCl_3 kullanılmıştır. ^{13}C - ve ^{31}P - NMR analizlerinin ölçümleri proton etkileşimsiz olarak alınmıştır. Kimyasal kayma “ δ ” ppm ve eşleşme sabiti “ J ” değerleri ise Hz biriminde verilmiştir (s: tekli; d: ikili; t: üçlü; dd: ikilinin ikilisi; m: çoklu).

Komplekslerdeki ^1H -, ^{13}C -, ve ^{31}P -NMR verileri, literatürle uyum içindedir (Sağlam vd., 2018; Sağlam vd., 2020; Ernst L.,1977). Bileşiklere ait NMR verileri için yorumlarda kullanılan kodlama sistemi Şekil 5.7’de sunulmuştur.



Şekil 5.7.NMR spektrumu yorumlarında bileşiklerin numaralandırılması.

5.1.4.1. ^1H -NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Komplekslerin ^1H -NMR spektrumunda aromatik halkadaki $\text{C}_2\text{-H}$, $\text{C}_3\text{-H}$ ve $\text{C}_5\text{-H}$ protonlarının kimyasal kayma değerleri sırasıyla 8.1 ppm , ~6.7 ppm ve 6.8 ppm’dir. Fosforun $\text{C}_2\text{-H}$ protonunu 3 bağ öteden yarıлма sabiti $^3J_{\text{PH}}= 17,7\text{-}18.1$ Hz aralığındadır. $\text{C}_2\text{-H}$ ve $\text{C}_3\text{-H}$ komşu iki protonun 3 bağ öteden birbirlerini yarma sabiti sırasıyla $^3J_{\text{HH}}= 7,8$ Hz ve ~6.5 Hz’dir. Fosfor 4 bağ öteden $\text{C}_5\text{-H}$ protonunu yararken; 4 bağ öteden $\text{C}_3\text{-H}$ ve $\text{C}_8\text{-H}$ protonlarını yarmamıştır. $\text{C}_2\text{-H}$ ve $\text{C}_3\text{-H}$ protonlarının birbirlerine komşu protonları olmasına rağmen fosfor tarafından 4 bağ öteden yarılmayan $\text{C}_3\text{-H}$ protonu, fosforun aromatik halkadaki metil grubuna göre ($\text{C}_8\text{-H}$) *orto*- pozisyonunda sübstitue olduğunu göstermektedir.

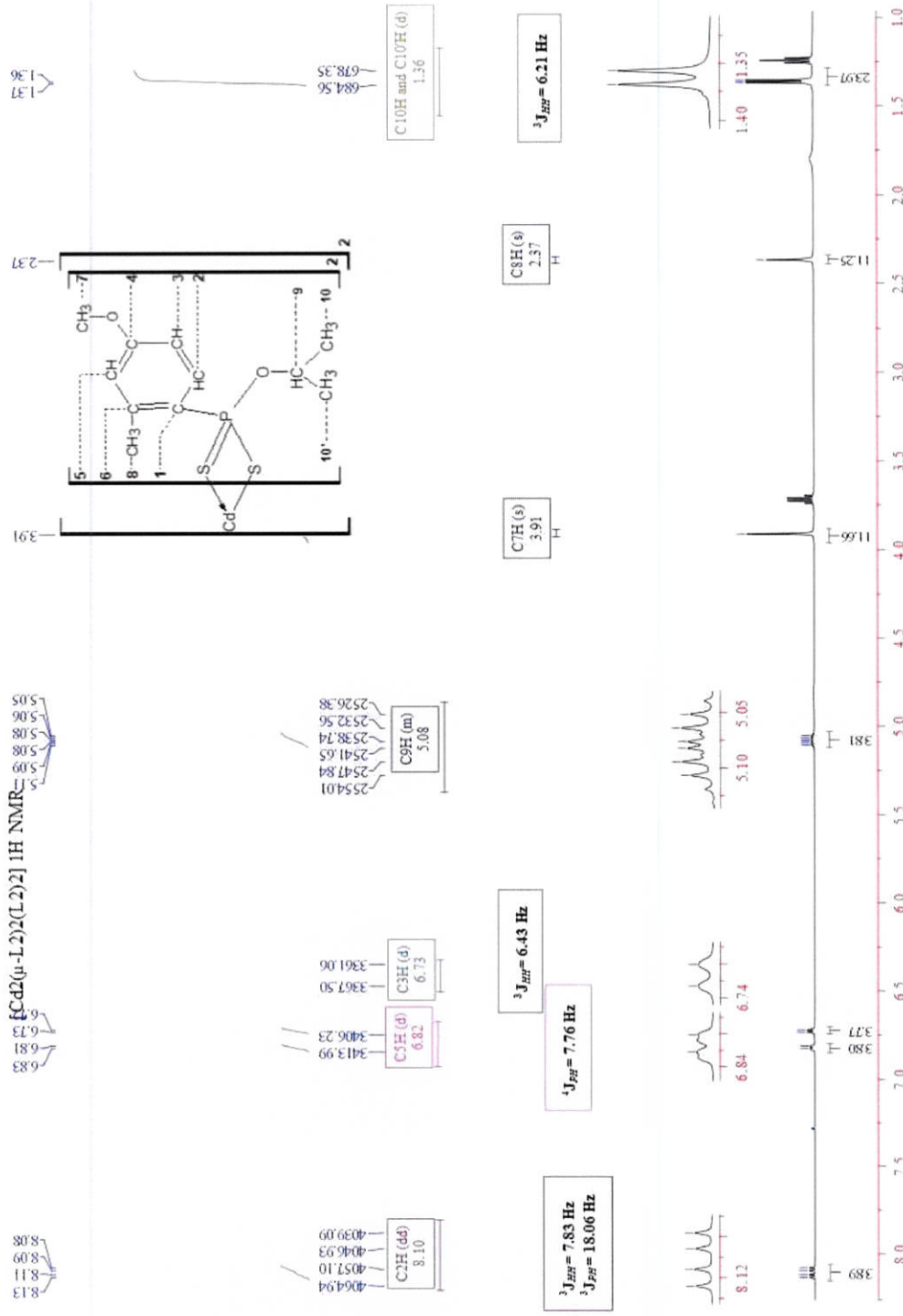
Bileşiklere ait ^1H -NMR’ı kimyasal kayma ve yarıлма sabitleri literatürdeki benzer yapılarla uyuşmaktadır (Sağlam vd., 2018; Sağlam vd., 2020; Sağlam vd., 2018).

$[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ bileşiklerine ait ^1H -NMR verileri Tablo 5.3.’te; spektrumlar ise Şekil 5.8. - Şekil 5.9. arasında sunulmuştur.

Tablo 5.3. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ ait ^1H -NMR spektrumu verileri.

	$[\text{Cd}_2(\mu\text{-L1})_2(\text{L1})_2]$	$[\text{Cd}_2(\mu\text{-L2})_2(\text{L2})_2]$
<i>C₂-H</i>	8.1 (dd, 4H) $^3J_{\text{PH}} = 17.7$; $^3J_{\text{HH}} = 7.8$	8.1 (dd, 4H) $^3J_{\text{PH}} = 18.1$; $^3J_{\text{HH}} = 7.8$
<i>C₃-H</i>	6.8 (d, 4H); $^3J_{\text{HH}} = 6.5$	6.7 (d, 4H); $^3J_{\text{HH}} = 6.4$
<i>C₅-H</i>	6.8 (d, 4H); $^4J_{\text{PH}} = 7.8$	6.8 (d, 4H); $^4J_{\text{PH}} = 7.8$
<i>C₇-H</i>	3.9 (s, 12H)	3.9 (s, 12H)
<i>C₈-H</i>	2.4 (s, 12H)	2.4 (s, 12H)
<i>C₉-H</i>	4.3 (m, 8H)	5.1 (m, 4H)
<i>C₁₀-H</i>	1.4 (d, 12H); $^3J_{\text{HH}} = 7.1$	1.4 (d, 24H); $^3J_{\text{HH}} = 6.2$





Şekil 5.9. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}_2)_2(\text{L}_2)_2]$ kompleksine ait ^1H NMR spektrumu

5.1.4.2. ^{13}C -NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Komplekslerin ^{13}C -NMR spektrumlarında fosforun ipso karbonu (C_1) bir bağ öteden yarımlama sabiti 116,1-118,6 Hz değerleri arasındadır. Fosforun 3 bağ öteden C_8 karbonunu yarmaması ancak 4 bağ öteden C_4 karbonu ve 3 bağ öteden de C_5 karbon atomunu yarması ilginçtir. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-R})_2(\text{R})_2]$ kompleksinin C_3 sinyali ipso karbonun (C_1) ikili pikinin arasında görülmüştür.

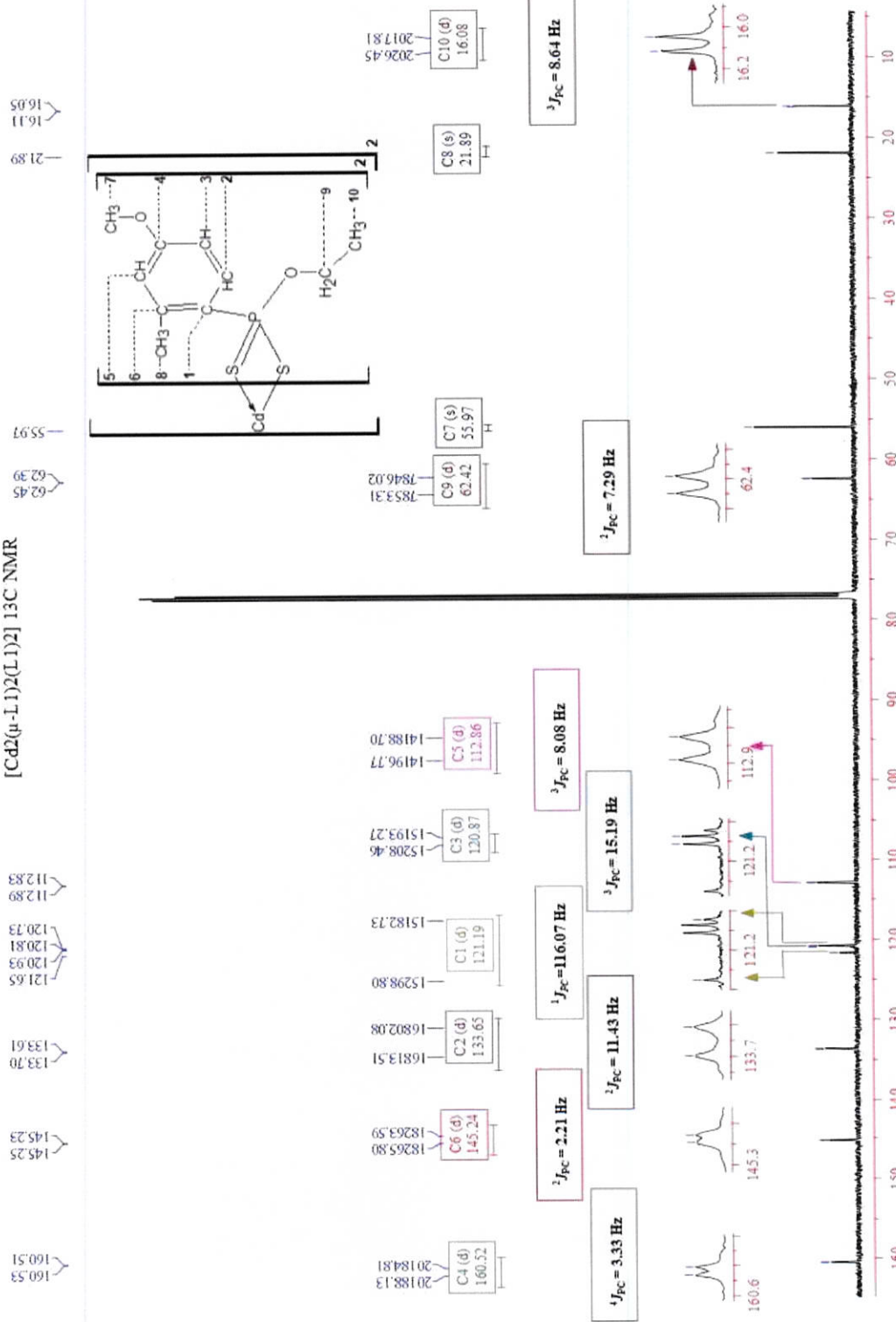
Komplekslere ait ^{13}C -NMR kimyasal kayma ve etkileşim sabitleri, benzer yapılarla uyum içerisindedir (Ernst L.1977).

$[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ bileşiklerine ait ^{13}C -NMR verileri Tablo 5.4.'te; spektrumlar ise Şekil 5.10. - Şekil 5.11. arasında sunulmuştur.

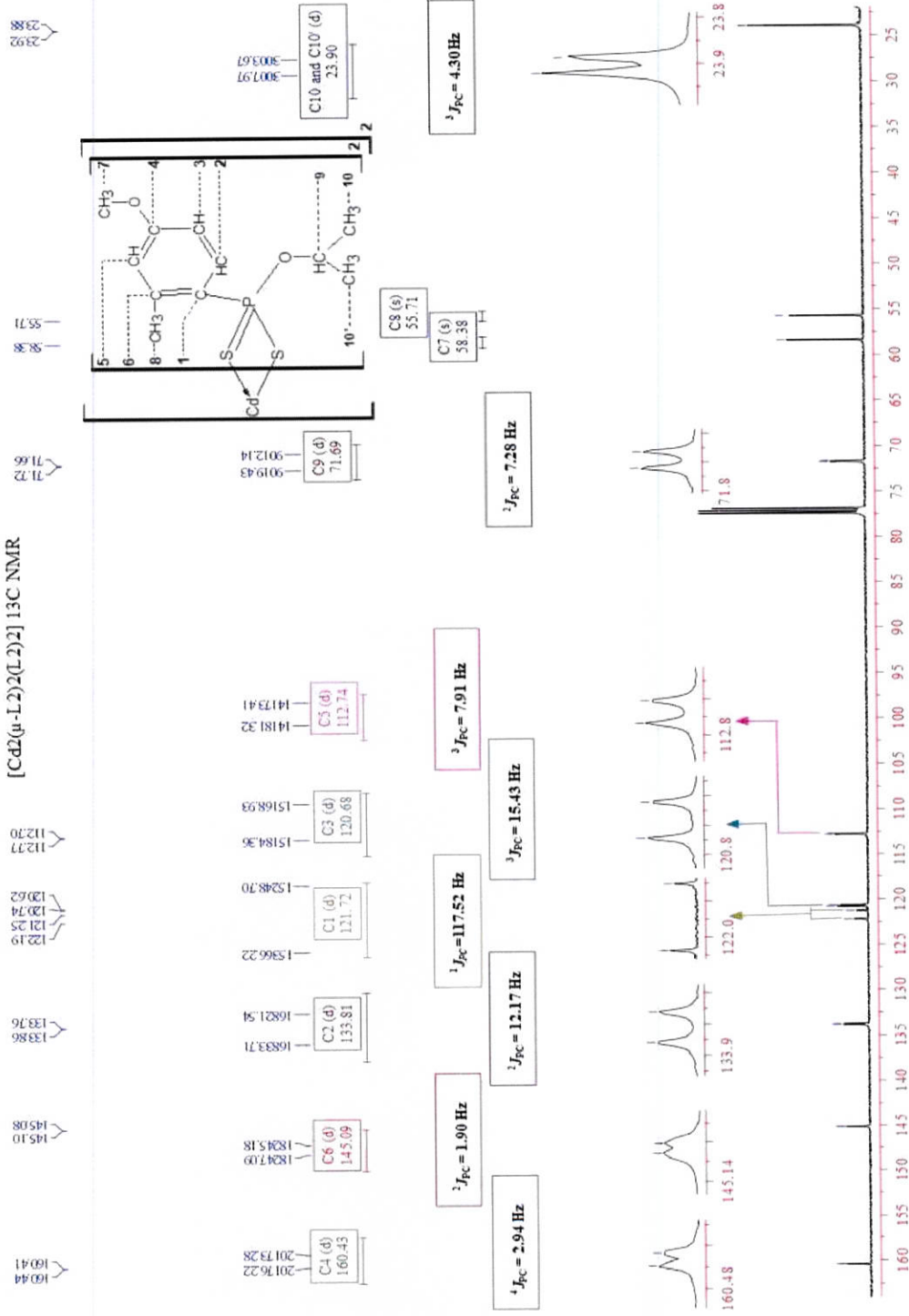
Tablo 5.4. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ ait ^{13}C -NMR spektrumu verileri.

	$[\text{Cd}_2(\mu\text{-L1})_2(\text{L1})_2]$	$[\text{Cd}_2(\mu\text{-L2})_2(\text{L2})_2]$
C_1	121.2, $^1J_{\text{PC}} = 116.1$	121.7, $^1J_{\text{PC}} = 117.5$
C_2	133.7, $^2J_{\text{PC}} = 11.4$	133.8, $^2J_{\text{PC}} = 12.2$
C_3	120.9, $^3J_{\text{PC}} = 15.2$	120.7, $^3J_{\text{PC}} = 15.4$
C_4	160.5, $^4J_{\text{PC}} = 3.3$	160.4, $^4J_{\text{PC}} = 2.9$
C_5	112.9, $^3J_{\text{PC}} = 8.1$	112.7, $^3J_{\text{PC}} = 7.9$
C_6	145.2, $^2J_{\text{PC}} = 2.2$	145.1, $^2J_{\text{PC}} = 1.9$
C_7	56.0	58.4
C_8	21.9	55.7
C_9	62.4, $^2J_{\text{PC}} = 7.3$	71.7, $^2J_{\text{PC}} = 7.3$
C_{10}	16.1, $^3J_{\text{PC}} = 8.6$	23.9, $^3J_{\text{PC}} = 4.3$

[Cd₂(μ-L1)₂(L1)₂] ¹³C NMR



[Cd₂(μ-L₂)₂(L₂)₂] ¹³C NMR



Şekil 5.11. [Cd₂(μ-L₂)₂(L₂)₂] kompleksine ait ¹³C NMR spektrumu.

5.1.4.3. ^{31}P -NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bileşiklerin hepsi proton etkileşimsiz ^{31}P -NMR değerleri Tablo 5.3.'da sunulmuştur. Kadmiyum komplekslerinin yapılarına ait 4 fosfor atomu eşdeğer kimyasal çevreye sahip olmasından dolayı tüm spektrumlarda fosfor atomu pikleri tekli sinyal olarak çıkmıştır. Komplekslerin ve ligandların (Sağlam vd., 2020) ^{31}P -NMR kimyasal kaymaları arasında genel bir ilişki gözlenememiştir. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L2})_2(\text{L2})_2]$ kompleksinin piki liganda göre spektrumda düşük alanda çıkmıştır. ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerleri literatürle uyumludur (Sağlam vd., 2018; Sağlam vd., 2020; Sağlam vd., 2018).

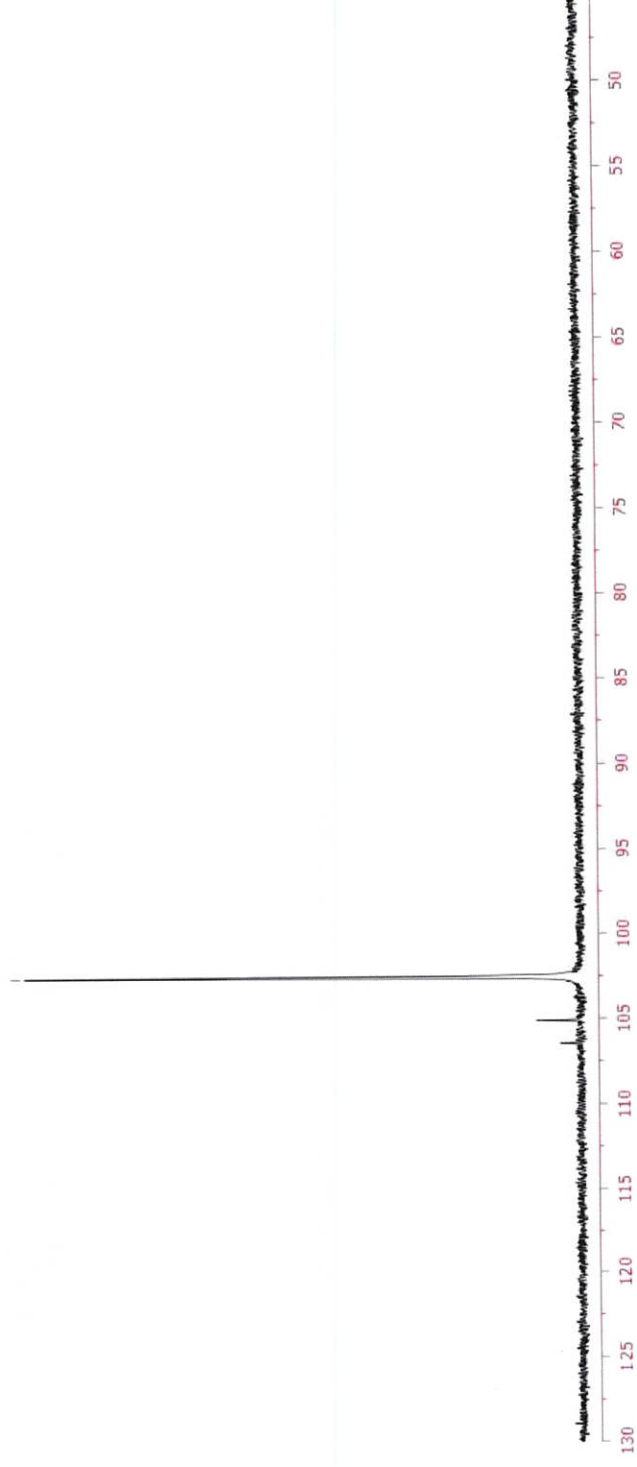
$[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ bileşiklerine ait ^{31}P -NMR verileri Tablo 5.5.'te; spektrumlar ise Şekil 5.12 - Şekil 5.13. arasında sunulmuştur.

Tablo 5.5. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ ait ^{31}P -NMR spektrumu verileri.

Kompleks	δ (ppm)		Ligand
$[\text{Cd}_2(\mu\text{-L1})_2(\text{L1})_2]$	102.55	102.59	$[\text{NH}_4][\text{L1}]$
$[\text{Cd}_2(\mu\text{-L2})_2(\text{L2})_2]$	100.38	100.17	$[\text{NH}_4][\text{L2}]$

[Cd₂(μ-L1)₂(L1)₂] 31P NMR

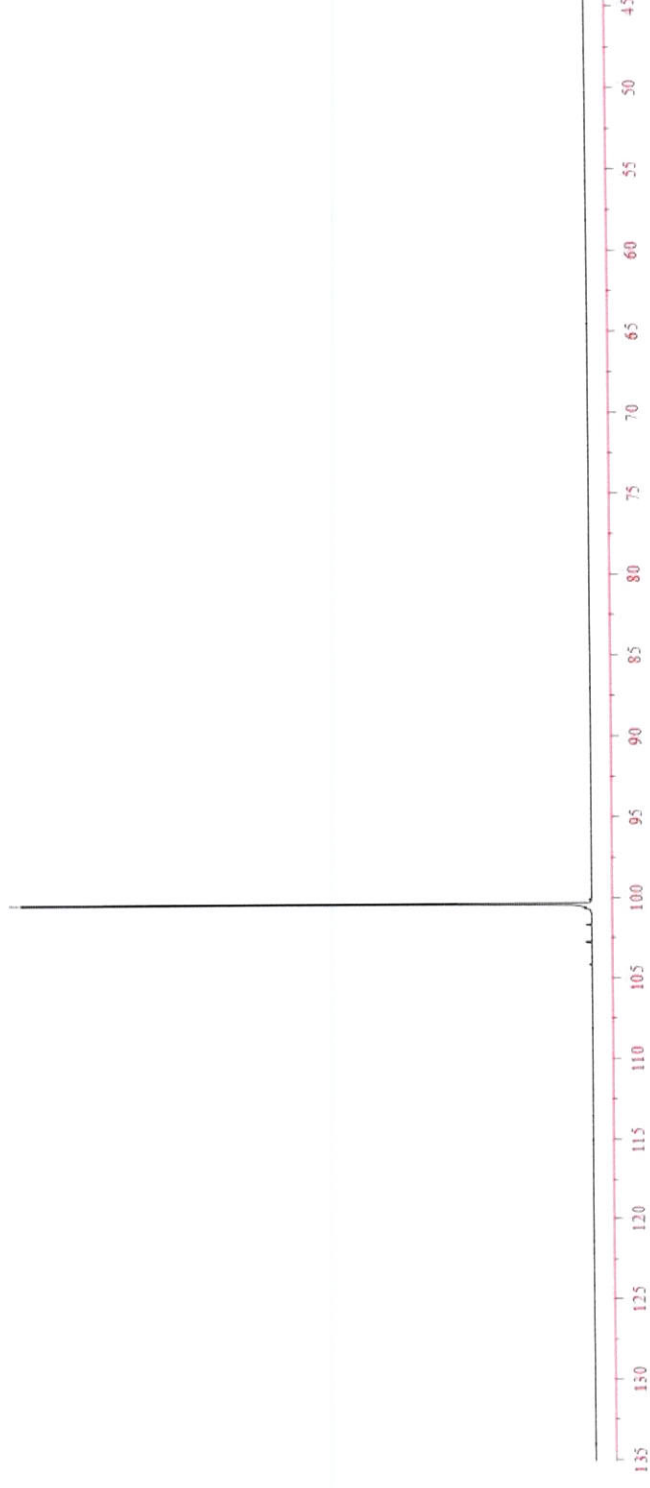
— 102.55



Şekil 5.12. [Cd₂(μ-L1)₂(L1)₂] kompleksine ait ³¹P NMR spektrumu.

[Cd₂(μ-L₂)₂(L₂)₂] 31P NMR

8001



Şekil 5.13. [Cd₂(μ-L₂)₂(L₂)₂] kompleksine ait ³¹P NMR spektrumu.

5.2. Sonuçlar

Daha önceden sentezlenen 1 adet 2,4-*bis*(3-metoksitolil)-1,3-ditiya-2,4 difosfetan 2,4-disülfür; 2 adet O-etil(3-metoksitolil)ditiyofosfonik asit, O-2-propil (3-metoksitolil)ditiyofosfonik asit; 2 adet amonyum O-etil(3-metoksitolil)ditiyofosfonat, amonyum O-2-propil (3-metoksitolil)ditiyofosfonat bileşikleriyle; 2'si yeni *bis*-{*bis*-[O-etil(3-metoksitolil)ditiyofosfonato]kadmiyum(II)}, $[Cd_2(\mu-L1)_2(L1)_2]$, *bis*-{*bis*-[O-2-propil(3-metoksitolil)ditiyofosfonato]kadmiyum(II)}, $[Cd_2(\mu-L2)_2(L2)_2]$ kompleksi sentezlenmiştir. Bu tezde 5 bileşik ve 2 yeni kadmiyum kompleksleri olmak üzere toplamda 7 bileşik sentezlenmiştir.

Cd(II) kompleksleri ($[Cd_2(\mu-Ln)_2(Ln)_2]$); ligandların Cd(II) tuzuyla etil alkol ortamındaki reaksiyonundan sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler (1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{31}P -NMR ve ktle) ile açıklanmıştır.

Amonyum ditiyofosfonat tuzlarının titreşim spektroskopisinde görülen N-H gerilme titreşim frekanslarına ait piklerin (ν_{N-H}) (Sağlam ve ark. 2020), Cd(II) ditiyofosfonato komplekslerinin spektrumlarında kaybolması metalin kükürt atomlarına koordine olduğunu göstermektedir.

$[Cd_2(\mu-Ln)_2(Ln)_2]$ komplekslerine ait ktle spektrumlarında görülen molekül iyon pikleri ve molekülden ayrılan gruplar; kompleksler için önerilen çift metal merkezli dimerik yapıyı doğrulamaktadır.

^{31}P -NMR spektrumunda çıkan tek pik, komplekslerin yapılarındaki fosfor atomlarının eşdeğer bir kimyasal çevreye sahip olduğunu göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

- Ajayi, T.J., Pillay, M.N., & Van Zyl, W.E., (2017). Solventfree Mechanochemical Synthesis of Dithiophosphonic Acids and Corresponding Nickel(II) Complexes. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 192(11), 1205-1211. Retrieved February 15, 2017, from <https://doi.org/10.1080/10426507.2017.1358717>.
- Angel, H. S., (1943). Mineral Oil, U.S. Patent No. 2381377.
- Aragoni, M.C., Arca, M., Demartin, F., Devillanova, F.A., Graiff, C., Isaia, F., Lippolis, V., Tiripicchio, A., & Verani, G., (2001). Reactivity of Phosphonodithioato Ni^{II} Complexes: Solution Equilibria, Solid State Studies and Theoretical Calculations on The Adduct Formation With Some Pyridine Derivatives. *Journal of The Chemical Society, Dalton Transactions*, 18, 2671–2677. Retrieved January 29, 2001 form <https://doi.org/10.1039/B100991P>.
- Aydemir, C., Solak, S., Acar Doganlı, G., Sensoy, T., Arar, D., Bozbeyoglu, N., Mercan Dogan, N., Lönnecke, P., Hey-Hawkins, E., Sekerci, M., & Karakus, M., (2015). Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of Dithiophosphonates and Amidodithiophosphonates. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and The Related Elements*, 190(3), 300-309. Retrieved April 29, 2014 from <https://doi.org/10.1080/10426507.2014.938747>.
- Blaurock, S., Edelmann, F.T., Haiduc, I., Mezei, G., & Poremba, P., (2008). Dimeric Thiophosphorus Complexes of Sodium and Zinc: Structural Characterization of [(THF)₂NaO(S)PPh₂]₂ and [Zn{S₂P(OMe)C₆H₄OEt-p}₂]₂. *Inorganica Chimica Acta*, 361(1), 407–410. Retrieved April 17, 2007, from <https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.06.026>.
- Chakravarty, M., Pailloux, S., Ouizem, S., Smith, K.A., Duesler, E.N., Paine, R.T., Williams, N.J., & Hancock, R.D., (2012). Synthesis and Metal Coordination Chemistry of (phenyl)(pyridine-2-ylmethyl)Phosphinodithioic Acid, [2-C₅H₄N]CH₂P(S)(SH)(Ph). *Polyhedron*, 33(1), 327-35. Retrieved September 29, 2011, from <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.11.041>.
- Colclough, T., & Brois, S.J., (1990). Heavy Metal Salts of Dithiophosphonate Compounds, U.S. Patent No. 4,900,852.

- Cowley, H.A., (1964). The Structures and Reactions of The Phosphorus Sulfides. *Journal of Chemical Education*, 41(10), 530–534. Retrieved October 1, 1964, from <https://doi.org/10.1021/ed041p530>.
- Devillanova, F., Aragoni, C., Arca, M., Hursthouse, M.B., & Huth, S.L. *Crystal Structure Report Archive*(235) December 14, 2006, <https://doi.org/10.5258/ecrystals/249>.
- Devillanova, F., Aragoni, C., Arca, M., Hursthouse, M.B., & Huth, S.L. *Crystal Structure Report Archive*(248) December 14, 2006, <https://doi.org/10.5517/ccwvf48>.
- Diemert, K., & Kuchen, W., (1977). Zur Kenntnis Der Organophosphorverbindungen XVII, Dithiophosphinsäuren $RR'P(S)SH$, Ihre Synthese, Derivate und MetallKomplexe. *Phosphorus and Sulfur and Related Elements*, 3(2), 131–136. Retrieved August 23, 1976, from <https://doi.org/10.1080/03086647708077702>.
- Dohner, B.R., (1999). Additive Compositions For Lubricants and Functional Fluids, U.S. Patent No. 5,902,776.
- Fay, P., & Lankelma, H. P., (1952). The Reaction of Cyclohexene With Phosphorus Pentasulfide. *Journal of The American Chemical Society*, 74(19), 4933-4935. Retrieved October 1, 1952, from <https://doi.org/10.1021/ja01139a058>.
- Foreman, M.R.St.J., Slawin, A.M.Z., & Woollins, J.D., (1996). 2,4-Diferrocenyl-1,3-Dithiadiphosphetane 2,4-Disulfide; Structure and Reactions With Catechols and $[PtCl_2(PR_3)_2](R=Et \text{ or } Bu^n)$. *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, 18, 3653-3657. from <https://doi.org/10.1039/DT9960003653>.
- Gray, I.P., Slawin, A.M.Z., & Woollins, J.D., (2004). Synthesis And Structure of $[An(RO)PS_2]^+$ Complexes. *Dalton Transactions*, 16(24), 2477-2486. Retrieved April 28, 2004, from <https://doi.org/10.1039/B406411A>.
- Haiduc, I., & Sowerby, D.B., (1996). Stereochemical Aspects of Phosphor-1,1-Dithiolato Metal Complexes: Coordination Patterns, Molecular Structures and Supramolecular Associations in Dithiophosphinates and Related Compounds. *Polyhedron*, 15(15), 2469-2521. Retrieved September 10, 1998, from [https://doi.org/10.1016/0277-5387\(95\)00554-4](https://doi.org/10.1016/0277-5387(95)00554-4).
- Haiduc, I., (2004). 1,1-Dithiolato Ligands. J.A. McCleverty & T.J. Meyer (Ed.). *Comprehensive Coordination Chemistry II*, 1, 349-376, Elsevier Science.

- Haiduc, I., Sowerby, D.B., & Lu, S.F., (1995). Stereochemical Aspects of Phosphor-1,1-Dithiolato Metal Complexes (Dithiophosphates, Dithiophosphinates): Coordination Patterns, Molecular Structures and Supramolecular Associations, *Polyhedron*, 14(23–24), 3389-3472. Retrieved December 16, 1999, from [https://doi.org/10.1016/0277-5387\(95\)00108-5](https://doi.org/10.1016/0277-5387(95)00108-5).
- Heinz, S., Keck, H., & Kuchen, W., (1984). Mass Spectrometric Studies of Dithiophosphinato Metal Complexes. *Organic Mass Spectrometry*, 19(2), 82-86. Retrieved May 09, 1983, from <https://doi.org/10.1002/oms.1210190207>.
- Higgins, A., Paul, W.V., & Craig, W.G., (1955). Aromatic Phosphinic Acids and Derivatives. I. Diphenylphosphinodithioic Acid and Its Derivatives. *Journal of The American Chemical Society*, 77(7), 1864-1866. Retrieved April 1, 1955, from <https://doi.org/10.1021/ja01612a047>.
- Jin, G.B., Skanthakumar, S., Haire, R.G., Soderholm, L., & Ibers, J.A., (2011). Neptunium Thiophosphate Chemistry: Intermediate Behavior Between Uranium and Plutonium. *Inorganic Chemistry*, 50(19), 9688-9695. Retrieved September 1, 2011, from <https://doi.org/10.1021/ic201493w>.
- Karakus, M., & Yilmaz, H., (2006). Synthesis and Characterization of Ni(II), Zn(II), and Cd(II) Complexes With Dithiophosphonate Derivatives. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 32(6), 437-443. Retrieved April 04, 2005, from <https://doi.org/10.1134/S1070328406060078>.
- Karakus, M., Kara, I., Celik, O., Orujalipoor, I., Ide, S., & Yilmaz, H., (2018). Synthesis, Characterization, Single Crystal Structure and Theoretical Studies of trans-Ni(II)-Complex With Dithiophosphonate Ligand. *Journal of Molecular Structure*, 1163, 128-136. Retrieved March 1, 2018, from <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.02.110>.
- Karakus, M., Lönnecke, P., & Hey-Hawkins, E., (2004). Zwitterionic Ferrocenyldithiophosphonates: The Molecular Structure of [FcP(S)S(OCH₂CH₂NH₂Me)] [Fc = Fe(η⁵-C₅H₄)(η⁵-C₅H₅)]. *Polyhedron*, 23(14), 2281-2284. Retrieved June 22, 2004, from <https://doi.org/10.1016/j.poly.2004.07.003>.
- Karakus, M., Yilmaz, H., Bulak, E., & Lönnecke, P., (2005). Bis{μ- [O-cyclopentyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphonato] 1κ: S,2κ : S - [O-cyclopentyl (4-methoxyphenyl)dithiophosphonato] 1κ² S, S'}dizinc(II), Crystallographic Report. *Applied*

- Organometallic Chemistry*, 19(3), 396-397. Retrieved February 14, 2005, from <https://doi.org/10.1002/aoc.850>.
- Keck, H., & Kuchen, W., (1983). Massenspektrometrische Untersuchungen An Organophosphorverbindungen IV. Über Den Massenspektrometrischen Zerfall Von Dithiophosphinsäuren. *Phosphorus and Sulfur and The Related Elements*, 14(2), 225-228. Retrieved August 12, 1982, from <https://doi.org/10.1080/03086648308075944>.
- Kelebek, S., Wells, P.F., & Fekete, S.O., (2005). Selective Flotation Process For Separation of Sulphide Minerals, U.S. Patent No. 5411148A.
- 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. *Journal of The Chemical Society*, 0 , 3437–3445. Retrieved April 15, 1952, from <https://doi.org/10.1039/JR9520003437>.
- Kosolapoff, G.M., (1950). *Organophosphorus Compounds*, 172, Newyork: Wiley.
- Kumar, S., Khajuria, R., Gupta, V.K., Kant, R., & Pandey, S.K., (2014). The First Nickel(II) Complexes of Disubstituted Diphenyldithiophosphates: Synthesis, Spectroscopic, Electrochemical, Antifungal and Single Crystal X-ray Analysis. *Polyhedron*, 72, 140-146. Retrieved November 14, 2013, from <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.01.036>.
- Lecher, H.Z., Greenwood, R.A., Whitehouse, K.C., & Chao, T.H., (1956). The Phosphonation of Aromatic Compounds With Phosphorus Pentasulfide. *Journal of The American Chemical Society*, 78(19), 5018–5022. Retrieved October 1, 1956, from <https://doi.org/10.1021/ja01600a058>.
- 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(10), 1799–1804. Retrieved January 8, 2004, from <https://doi.org/10.1016/j.poly.2004.04.008>.
- Maier, L., (1963). Organische Phosphorverbindungen VII. Zur Kenntnis Der Reaktion Von Fenilfosfin Mit Schwefel. *Helvetica Chimica Acta*, 46(5), 1812–1818. Retrieved October 24, 2004, from <https://doi.org/10.1002/hlca.19630460544>.
- Malatesta, L., & Pizzotti, R., (1947). The Reaction Between Phosphorus Pentasulfide and Grignard Compounds. *Gazzetta Chimica Italiana*, 76, 167-181.

- May, R.L., (1944). Reaction Products Aliphatic Alcohols and Terpene-Phosphorus Sulfide, U.S. Patent No. 2356073.
- Newallis, P.E., Chupp, J.P., & Groenweghe L.C.D., (1962). Thionophosphine Sulfides. I. Preparation and Use in The Friedel-Crafts Reaction. *The Journal of Organic Chemistry*, 27(11), 3829-3883. Retrieved November 1, 1962, from <https://doi.org/10.1021/jo01058a017>.
- Nicholls, M.A., Do, T., Norton, P.R., Kasrai, M., & Bancroft, G.M., (2005). Review of The Lubrication of Metallic Surfaces By Zinc Dialkyl-Dithiophosphates. *Tribology International*, 38(1), 15-39. Retrieved December 3, 2003, from <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2004.05.009>.
- Ozturk, T., Ertaş, E., & Mert, O., (2010). A Berzelius Reagent, Phosphorus Decasulfide ($P_{10}S_{10}$), in Organic Syntheses, *Chemical Reviews*, 110(6), 3419-3478. Retrieved April 29, 2010, from <https://doi.org/10.1021/cr900243d>.
- Peters, G., (1962). Reactions of Secondary Phosphine Sulfides. *The Journal of Organic Chemistry*, 27(6), 2198-2201. Retrieved June 1, 1962, from <https://doi.org/10.1021/jo01053a074>.
- Rauhut, M.M., Currier, A.H., & Wystrach, V.P., (1961). The Preparation of Dithiophosphinates From Secondary Phosphines and Sulfur under Alkaline Conditions. *The Journal of Organic Chemistry*, 26(12), 5133-5135. Retrieved December 1, 1961, from <https://doi.org/10.1021/jo01070a085>.
- Saglam, E.G., & Acar, N., (2018). Syntheses and Characterization of New Dithiophosphinato Zinc Complexes. *Journal of The Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 5(2), 931-940. Retrieved January 1, 2018, from <https://doi.org/10.18596/jotcsa.427192>.
- Saglam, E.G., & Ebinc, A., (2018). Syntheses and Spectroscopic Characterization on New [O-3-phenyl-1-propyl-(4-methoxyphenyl)dithiophosphonato] Ni(II), Cd(II) and Hg(II) Complexes. *Journal of The Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 5(3), 1239-1248. Retrieved September 1, 2018, from <https://doi.org/10.18596/jotcsa.468027>.
- Saglam, E.G., Bulat, E., & Yılmaz, H., (2020). The Syntheses and Characterization of New Dithiophosphonates Derived From Novel 2,4-Bis(methoxytolyl)-1,3-Dithia-2,4-Diphosphetane 2,4-Disulfides and Their Ni(II) Complexes. *Journal of The Turkish*

- Chemical Society Section A: Chemistry*, 7(3), 789-800. Retrieved October 30, 2020, from <https://doi.org/10.18596/jotcsa.773478>.
- Saglam, E.G., Bulat, E., Acar, N., & Demirel, İ., (2020). New Homodinuclear Alkyl and Aryl Dithiophosphonato Cd(II) and Hg(II) Complexes: Syntheses and Characterizations. *Journal of The Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 7(1), 49-64. Retrieved February 15, 2020, from <https://doi.org/10.18596/jotcsa.565642>.
- Sewpersad, S., & Van Zyl, W.E., (2012). Bis[μ -O-isopropyl(4-ethoxyphenyl) Dithiophosphonato- κ^2 S:S'] Bis{[O-isopropyl(4Ethoxyphenyl)dithiophosphonato- κ^2 S,S']mercury(II)}. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, 68(12), m1488-m1489. Retrieved November 17, 2012, from <https://doi.org/10.1107/S1600536812046624>.
- Shaub, H., (2001). Mixed Antioxidant Composition, U.S. Patent No. 6,306,802.
- Shi, W., Shafaei-Fallah, M., Anson, C.E., & Rothenberger, A., (2006). Metal Thiophosphonates and Related Compounds: an Emerging Area of Supramolecular Coordination Chemistry. *Dalton Transactions*, 26, 3257-3262. Retrieved March 14, 2006, from <https://doi.org/10.1039/B603764J>.
- Van Zyl, W.E., & Woollins J.D., (2013). The Coordination Chemistry of Dithiophosphonates: An Emerging And Versatile Ligand Class. *Coordination Chemistry Reviews*, 257(3-4), 718-731. Retrieved July 26, 2012, from <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.10.010>.
- Van Zyl, W.E., (2010). Dithiophosphonates And Related P/S-Type Ligands of Group 11 Metals. *Comments on Inorganic Chemistry*, 31(1-2), 13-45. Retrieved April 02, 2010, from <https://doi.org/10.1080/02603590903510474>.
- Van Zyl, W.E., Fackler, J.P., (2000). A General and Convenient Route to Dithiophosphonate Salt Derivatives. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and The Related Elements*, 167(1), 117-132. Retrieved May 12, 2000, from <https://doi.org/10.1080/10426500008082393>.