

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

Yüksek Lisans Tezi

**KADMIYUM VE CİVA DİTİYOFOSFONAT
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ
AYDINLATILMASI**

İbrahim DEMİREL

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

YOZGAT 2019

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

Yüksek Lisans Tezi

**KADMIYUM VE CİVA DİTİYOFOSFONAT
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ
AYDINLATILMASI**

İbrahim DEMİREL

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM (I. Danışman)
Doç. Dr. Nurcan ACAR (II. Danışman)**

**Bu tez, Yozgat Bozok Üniversitesi Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma
Merkezi (BAP) tarafından 6602b-FEN/18-221 nolu projesiyle desteklenmiştir.**

YOZGAT 2019

**YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 70110112007 numaralı öğrencisi İbrahim DEMİREL'in hazırladığı "Kadmiyum ve Civa Ditiyofosfonat Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması" başlıklı Yüksek Lisans tezi ile ilgili Tez Savunma Sınavı, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 26/04/2019 günü saat 11.00'de yapılmış, tezin onayına oy birliği / oy çokluğu ile karar verilmiştir.

Başkan : Doç.Dr. Nuran ASMAFİLİZ
Üye : Doç.Dr. Nurcan ACAR
Üye : Doç.Dr. Aytuğ OKUMUŞ
Üye : Doç.Dr. Gamze ELMAS
Üye : Doç.Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM

Nuran Asmafiliz
Nurcan Acar
Aytuğ Okumuş
Gamze Elmas
Ertuğrul Gazi Sağlam

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun ..16.../..05.../2019 tarih ve 23.. sayılı kararı ile onaylanmıştır.

..16.../05.../2019

M. Saçmacı

**Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI
Müdür**

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| ÖZET | iii |
| ABSTRACT | iv |
| TEŞEKKÜR | v |
| TABLolar LİSTESİ | vi |
| ŞEKİLLER LİSTESİ | vii |
| KISALTMALAR LİSTESİ | xii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER | 4 |
| 2.1. Fosfor-Kükürt içerikli Heterohalkalı Bileşikler | 4 |
| 2.2. Fosfor-1,1-Ditiyolato ligantları | 7 |
| 2.3. Ditiyofosfonik Asitlerin Sentez Yöntemleri..... | 8 |
| 2.3.1. Grignard reaktiflerinden DTFOA sentezi | 8 |
| 2.3.2. Friedel–Crafts reaksiyonuylA DTFOA sentezi..... | 9 |
| 2.3.3.Ditiyadifosfetan-2,4-disülfür’lerin alkollerle reaksiyonundan DTFOA sentezi | 9 |
| 2.4. Fosfor-1,1-Ditiyolat Bileşiklerinin Kullanıldığı Yerler | 10 |
| 2.5. Fosfor-1,1-ditiyolat ligandlarında Rezonans ve Bağlanma Modelleri | 11 |
| 2.6. DTFOA Komplekslerinin sentezi..... | 13 |
| 2.6.1. Grup 10: Nikel Ditiyofosfonik Asit Kompleksleri | 13 |
| 2.6.2. Grup 12: Çinko, Kadmiyum ve Civa Ditiyofosfonik Asit Kompleksleri | 14 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM | 18 |
| 3.1. Materyal..... | 18 |
| 3.1.1. Kimyasal Maddeler | 18 |
| 3.1.2. Kullanılan Cihazlar | 18 |
| 3.2. Yöntem | 19 |
| 3.2.1. Ditiyofosfonik Asit ve Amonyum Ditiyofosfonat Elde Ediliş Yöntemi: $HL^n, [NH_4L^n]$ | 20 |
| 3.2.2. Ditiyofosfonik asit Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinin sentez yöntemi: $[M(\mu-L^n)_2(L^n)_2]$, M= Cd(II) ve Hg(II)..... | 21 |

| | |
|---|-----|
| 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR | 23 |
| 4.1. Bileşiklerin sentezi ve analitik bulgular | 23 |
| 4.1.1. Ligandların genel sentez yöntemi: $[\text{NH}_4\text{L}^n]$ | 23 |
| 4.2. Komplekslerin genel sentez yöntemi | 23 |
| 4.2.1. Ditiyofosfonik asit Cd(II) komplekslerinin genel sentez yöntemi, $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^n)_2(\text{L}^n)_2]$ | 23 |
| 4.2.2. Ditiyofosfonik asit Hg(II) komplekslerinin genel sentez yöntemi, $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^n)_2(\text{L}^n)_2]$ | 24 |
| 5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA | 25 |
| 5.1. YAPILARIN AYDINLATILMASI | 26 |
| 5.1.1. Yeni $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ ve $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ komplekslerine ait spektroskopik verilerin değerlendirilmesi..... | 26 |
| 5.1.2. IR ve Raman spektrum verilerinin değerlendirilmesi..... | 26 |
| 5.1.3. Kütle spektrum verilerinin değerlendirilmesi | 58 |
| 5.1.4. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^n)_2(\text{L}^n)_2]$ ve $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^n)_2(\text{L}^n)_2]$ NMR spektrumlarının değerlendirilmesi..... | 70 |
| 5.1.4.1. Komplekslerin ^1H -NMR spektrumlarının değerlendirilmesi | 70 |
| 5.1.4.2. Komplekslerin ^{13}C -NMR spektrumlarının değerlendirilmesi | 84 |
| 5.1.4.3. Komplekslerin ^{31}P -NMR spektrumlarının değerlendirilmesi | 96 |
| 6. BULGULAR | 107 |
| 7. SONUÇLAR | 110 |
| KAYNAKLAR | 111 |
| ÖZGEÇMİŞ | 117 |

KADMIYUM VE CİVA DİTİYOFOSFONAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

İbrahim DEMİREL

Yozgat Bozok Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

2019; Sayfa

Tez Danışmanları: Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM (I. Danışman)
Doç. Dr. Nurcan ACAR (II. Danışman)

ÖZET

Bu tezde, daha önceden sentezlenen 5 ditiyofosfonik asit [(*p*-MeO-C₆H₄)PS(SH)(OR), HLⁿ, (n= 1-5); R= 3-pentil-, HL¹; R= 1- fenil-1-propil-, HL²; R= 4-tert-bütül benzil-, HL³; R= difenilmetil-, HL⁴; R= 4-tert-bütül sikloheksil-, HL⁵]; Lawesson reaktifinin [LR, 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyadifosfetan-2,4-disülfür] 5 farklı türde alkolle (3 aromatik ve 2 alifatik; 3-pentanol, 1-fenil-1-propanol, 4-tert-bütül benzil alkol, difenil metanol, 4-tert-bütül sikloheksanol) reaksiyonundan elde edildi. Ham asitler kıvamlı sıvılar olup saflaştırılmak için amonyum tuzlarına dönüştürüldüler ([NH₄Lⁿ]).

Bu tuzların kadmiyum ve civa tuzlarından dört koordinasyonlu 10 yeni kadmiyum ve civa ditiyofosfonik asit kompleksleri (Cd(II)-DTFOA ve Hg(II)-DTFOA) sentezlendi ([M(μ-Lⁿ)₂(Lⁿ)₂], M= Cd(II) ve Hg(II)).

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

Anahtar Kelimeler: Ditiyofosfonik asit, Ditiyofosfonat kompleksleri, Lawesson Reaktifi.

Bu tez, Yozgat Bozok Üniversitesi Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma Merkezi (BAP) tarafından 6602b-FEN/18-221 nolu projesiyle desteklenmiştir.

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF CADMIUM AND MERCURY DITHIOPHOSPHONATE COMPLEXES

İbrahim DEMİREL

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

2019; Page

**Thesis Supervisors: Assoc. Prof. Ertuğrul Gazi SAĞLAM (1st Supervisor)
Assoc. Prof. Nurcan ACAR (2nd Supervisor)**

ABSTRACT

In this thesis, the previously synthesized five dithiophosphonic acids [(*p*-MeO-C₆H₄)PS(SH)(OR), HLⁿ, (n= 1-5); R= 3-pentyl-, HL¹; R= 1-phenyl-1-propyl-, HL²; R= 4-tert-butyl benzyl-, HL³; R= diphenylmethyl-, HL⁴; R= 4-tert-butylcyclohexyl-, HL⁵] were prepared by the reaction of Lawesson reagent [LR, 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3-dithia-2,4-diphosphetane 2,4-disulfide] with the 5 different type alcohols (3 of the aromatic and the others aliphatic, 3-pentanol, 1-phenyl-1-propanol, 4-tert-butylbenzyl alcohols, diphenylmethanol, 4-tert-butylcyclohexanol). As the crude acids were viscous liquids and difficult to purify they were converted to their ammonium salts ([NH₄Lⁿ]) for purification through crystallization.

10 new cadmium and mercury dithiophosphonic acid complexes which is four coordinated (Cd(II)-DTPOA and Hg(II)-DTPOA) were synthesized from the alcohol reactions of the cadmium and mercury salts of these salts.

Structures of the compounds were elucidated with the help of elemental analysis, mass spectroscopy, FTIR, Raman, NMR (¹H, ¹³C, ³¹P), spectroscopy.

Key Words : Dithiophosphonic Acid, Dithiophosphonate Complexes, Lawesson's Reagent.

This thesis is supported by the Project Coordination Application and Research Center of Bozok University [BAP 6602b-FEN/18-221].

TEŞEKKÜR

Bu teze, **6602b-FEN/18-221 nolu** nolu projesiyle destek sağlayan **Yozgat Bozok Üniversitesi Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma Merkezine** teőekkürlerimi arz ederim.

Tezimdeki çalıőmalarına proje yazıőmalarında destek veren Yozgat Bozok Üniversitesi Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma Merkezi çalıőanlarına, projeye ilgili raporları değerlendiren bilim insanlarına da teşekkür ederim.

Çalıőmalarım süresince engin bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, desteğini ve ilgisini esirgemeyen, danışman hocam Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAğLAM'a sonsuz saygı ve őükranlarımı sunarım.

Çalıőmalarda bilimsel desteğini esirgemeyen Ankara Üniversitesiden Kıymetli Prof. Dr. Hamza YILMAZ hocama, **6602b-FEN/18-221 nolu** projede görev alan araştırmacı ve 2. Danışman Doç. Dr. Nurcan ACAR hocama katkılarından dolayı őükranlarımı sunarım.

Tez çalıőmalarım sırasında deneysel tecrübelerini ve bilgi birikimlerini esirgemeyen doktora öğrencisi Elif BULAT hanımefendiye saygı ve őükranlarımı sunarım.

Hem lisans hem de yüksek lisans öğrenim süresince her daim maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen validem Mihriban DEMİREL, babam Musa DEMİREL ve eőim Gülbeyaz DEMİREL'e en içten sevgi ve saygımla teőekkürlerimi sunarım.

TABLULAR LİSTESİ

Sayfa

| | |
|---|----|
| Tablo 5.1. Komplekslere ait karşılaştırmalı FT-IR ve Raman (R) spektrumundaki bazı karakteristik pikleri (cm^{-1}). | 27 |
| Tablo 5.2. Komplekslerin kütle spektrumuna ait verileri..... | 59 |
| Tablo 5.3. Komplekslere ait ^1H NMR spektrum verileri. | 72 |
| Tablo 5.4. Komplekslere ait ^{13}C -NMR spektrum verileri. | 84 |
| Tablo 5.5. Komplekslere ve ligandlara ait karşılaştırmalı ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerleri..... | 96 |

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Şekil 1.1. Sentezlenen $[Cd_2(\mu-L^n)_2(L^n)_2]$ komplekslerinin yapıları ve kodları..... | 2 |
| Şekil 1.2. Sentezlenen $[Hg_2(\mu-L^n)_2(L^n)_2]$ komplekslerinin yapıları ve kodları..... | 3 |
| Şekil 2.1. Berzelius reaktifi için önerilen yapılar ve Lawesson reaktifi (LR). | 4 |
| Şekil 2.2. P_4S_{10} 'ün siklohegzan ile reaksiyonu..... | 4 |
| Şekil 2.3. Heterohalkalı bileşiklerin P_4S_{10} ile sentez reaksiyonu..... | 5 |
| Şekil 2.4. Dimerin metil türevinin kristal yapısı..... | 5 |
| Şekil 2.5. Wheatley'in dimere ait önerdiği halkalı kovalent veya dipolar yapı..... | 5 |
| Şekil 2.6. Tiyonofosfindisülfürün sentez reaksiyonu. | 6 |
| Şekil 2.7. Lawesson reaktifinin sentez reaksiyonu. | 7 |
| Şekil 2.8. Ligand sınıfları: Ditiyofosfato (fosforoditiyoat, I); Ditiyofosfonato (fosfonoditiyoyat, II); Ditiyofosfinat (fosfinoditiyoat, III). | 8 |
| Şekil 2.9. Berzelius reaktifinin Grignard bileşiğinden DTFOA sentez reaksiyonu..... | 8 |
| Şekil 2.10. DTFOA'lerin Friedel-Crafts reaksiyonuyla DTFOA elde ediş reaksiyonu | 9 |
| Şekil 2.11. DTFOA'lerin sentezine ait örnek bir reaksiyon.. | 9 |
| Şekil 2.12. DTFOA ve tuzlarının sentez reaksiyonları..... | 10 |
| Şekil 2.13. Ferrosenil LR'in sodyum alkolat tuzlarıyla reaksiyonuyla alkali tuzlarının sentezi..... | 10 |
| Şekil 2.14. Fosfor-1,1 ditiyolat sınıfı bileşiklerle yapılan bazı sentezler..... | 11 |
| Şekil 2.15. Ditiyofosfonat anyonuna ait rezonans yapıları. | 11 |
| Şekil 2.16. Metal ditiyofosfonat kompleksleri ile ilişkili çeşitli bağlanma türleri..... | 12 |
| Şekil 2.17. Ni(II)-DTFOA kompleks sentezi..... | 13 |
| Şekil 2.18. Altı koordinasyonlu piridin nikel-DTFOA kompleksleri..... | 14 |

| | |
|---|----|
| Şekil 2.19. Metal tuzunun ditiyofosfonat ligandıyla reaksiyonu. | 14 |
| Şekil 2.20. Tipik bir 4-koordinasyonlu Zn(II) ditiyofosfonat kompleksi. | 15 |
| Şekil 2.21. Çinko kompleksinin sandalye konformasyonu ile gösterimi..... | 15 |
| Şekil 2.22. Çinko kompleksinin sandalye konformasyonu ile farklı bir gösterimi. | 16 |
| Şekil 2.23. Cd(II)-ditiyofosfonat kompleksi..... | 16 |
| Şekil 2.24. Sandalye konformasyonuyla Cd(II)-DTFOA kompleksinin gösterimi. | 17 |
| Şekil 2.25. Sandalye konformasyonundaki Hg(II)-DTFOA komplekslerinin yapısı. ... | 17 |
| Şekil 3.1. Tiyonofosfin disülfürler için önerilen yapılar..... | 20 |
| Şekil 3.2. DTFOA'lerin sentezi için önerilen reaksiyon mekanizması | 20 |
| Şekil 3.3. Tez kapsamında yeniden sentezlenen ve komplekslerin sentezinde kullanılan alkil/aromatik(<i>p</i> -metoksifenil)ditiyofosfonik asit ve amonyum tuzlarının sentez reaksiyonları | 21 |
| Şekil 3.4. Cd(II) ve Hg(II) DTFOA komplekslerinin sentez reaksiyonu $[M_2(\mu-L^n)_2(L^n)_2]$ | 22 |
| Şekil 5.1a. $[Cd_2(\mu-L^1)_2(L^1)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} -200 cm^{-1})..... | 28 |
| Şekil 5.1b. $[Cd_2(\mu-L^1)_2(L^1)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} -400 cm^{-1})..... | 29 |
| Şekil 5.2a. $[Cd_2(\mu-L^2)_2(L^2)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} -200 cm^{-1})..... | 30 |
| Şekil 5.2b. $[Cd_2(\mu-L^2)_2(L^2)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} -400 cm^{-1})..... | 31 |
| Şekil 5.3a. $[Cd_2(\mu-L^3)_2(L^3)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} -200 cm^{-1})..... | 32 |
| Şekil 5.3b. $[Cd_2(\mu-L^3)_2(L^3)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} -400 cm^{-1})..... | 33 |
| Şekil 5.4a. $[Cd_2(\mu-L^4)_2(L^4)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} -200 cm^{-1})..... | 34 |
| Şekil 5.4b. $[Cd_2(\mu-L^4)_2(L^4)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} -400 cm^{-1})..... | 35 |
| Şekil 5.5a. $[Cd_2(\mu-L^5)_2(L^5)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} -200 cm^{-1})..... | 36 |
| Şekil 5.5b. $[Cd_2(\mu-L^5)_2(L^5)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} -400 cm^{-1})..... | 37 |
| Şekil 5.6a. $[Hg_2(\mu-L^1)_2(L^1)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} -200 cm^{-1})..... | 38 |

| | |
|---|----|
| Şekil 5.6b. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} -400 cm^{-1}) | 39 |
| Şekil 5.7a. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} -200 cm^{-1})..... | 40 |
| Şekil 5.7b. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} -400 cm^{-1}) | 41 |
| Şekil 5.8a. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} -200 cm^{-1})..... | 42 |
| Şekil 5.8b. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} -400 cm^{-1}) | 43 |
| Şekil 5.9a. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^4)_2(\text{L}^4)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} -200 cm^{-1})..... | 44 |
| Şekil 5.9b. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^4)_2(\text{L}^4)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} -400 cm^{-1}) | 45 |
| Şekil 5.10a. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} -200 cm^{-1})... | 46 |
| Şekil 5.10b. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} -400 cm^{-1}) .. | 47 |
| Şekil 5.11. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin Raman spektrumu | 48 |
| Şekil 5.12. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin Raman spektrumu | 49 |
| Şekil 5.13. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ kompleksinin Raman spektrumu | 50 |
| Şekil 5.14. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^4)_2(\text{L}^4)_2]$ kompleksinin Raman spektrumu | 51 |
| Şekil 5.15. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ kompleksinin Raman spektrumu | 52 |
| Şekil 5.16. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin Raman spektrumu | 53 |
| Şekil 5.17. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin Raman spektrumu | 54 |
| Şekil 5.18. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ kompleksinin Raman spektrumu | 55 |
| Şekil 5.19. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^4)_2(\text{L}^4)_2]$ kompleksinin Raman spektrumu | 56 |
| Şekil 5.20. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ kompleksinin Raman spektrumu | 57 |
| Şekil 5.21. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu | 60 |
| Şekil 5.22. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu | 61 |
| Şekil 5.23. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu | 62 |
| Şekil 5.24. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^4)_2(\text{L}^4)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu..... | 63 |
| Şekil 5.25. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu | 64 |

| | |
|---|----|
| Şekil 5.26. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu..... | 65 |
| Şekil 5.27. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu..... | 66 |
| Şekil 5.28. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu..... | 67 |
| Şekil 5.29. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^4)_2(\text{L}^4)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu..... | 68 |
| Şekil 5.30. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu..... | 69 |
| Şekil 5.31. NMR spektrumu yorumlarında kullanılan atom numaraları | 70 |
| Şekil 5.32. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu..... | 74 |
| Şekil 5.33. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu..... | 75 |
| Şekil 5.34. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu..... | 76 |
| Şekil 5.35. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^4)_2(\text{L}^4)_2]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu..... | 77 |
| Şekil 5.36. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu..... | 78 |
| Şekil 5.37. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu..... | 79 |
| Şekil 5.38. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu..... | 80 |
| Şekil 5.39. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu..... | 81 |
| Şekil 5.40. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^4)_2(\text{L}^4)_2]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu..... | 82 |
| Şekil 5.41. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumu..... | 83 |
| Şekil 5.42. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu..... | 86 |
| Şekil 5.43. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu..... | 87 |
| Şekil 5.44. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu..... | 88 |
| Şekil 5.45. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^4)_2(\text{L}^4)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu..... | 89 |
| Şekil 5.46. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu..... | 90 |
| Şekil 5.47. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu..... | 91 |
| Şekil 5.48. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu..... | 92 |
| Şekil 5.49. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu..... | 93 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 5.50. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^4)_2(\text{L}^4)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu | 94 |
| Şekil 5.51. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu | 95 |
| Şekil 5.52. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu | 97 |
| Şekil 5.53. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu | 98 |
| Şekil 5.54. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu | 99 |
| Şekil 5.55. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^4)_2(\text{L}^4)_2]$ kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu | 100 |
| Şekil 5.56. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu | 101 |
| Şekil 5.57. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu..... | 102 |
| Şekil 5.58. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu..... | 103 |
| Şekil 5.59. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu..... | 104 |
| Şekil 5.60. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^4)_2(\text{L}^4)_2]$ kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu | 105 |
| Şekil 5.61. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu..... | 106 |

KISALTMALAR LİSTESİ

LR : Lawesson Reaktifi

DTFOA : Ditiyofosfonik Asit

EN : Erime Noktası

s : Tekli

m : Çoklu

d : İkili

dd : İkilinin ikilisi

Ph : Fenil

[NH₄L¹] : Amonyum O-3-pentil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonat.

[NH₄L²] : Amonyum O-1-fenil-1propil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonat.

[NH₄L³] : Amonyum O-4-tert-bütülbenzil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonat.

[NH₄L⁴] : Amonyum O-di-fenilmetil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonat.

[NH₄L⁵] : Amonyum O-4-tert-bütülsikloheksil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonat.

[Cd₂(μ-L¹)₂(L¹)₂]: Bis-{bis-[O-3-pentil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]kadmiyum(II)}.

[Cd₂(μ-L²)₂(L²)₂]: Bis-{bis-[O-1-fenil-1propil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]kadmiyum(II)}.

[Cd₂(μ-L³)₂(L³)₂]: Bis-{bis-[O-4-tert-bütülbenzil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]kadmiyum(II)}.

[Cd₂(μ-L⁴)₂(L⁴)₂]: Bis-{bis-[O-di-fenilmetil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]kadmiyum(II)}.

[Cd₂(μ-L⁵)₂(L⁵)₂]: Bis-{bis-[O-4-tert-butülsikloheksil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]kadmiyum(II)}.

[Hg₂(μ-L¹)₂(L¹)₂]: Bis-{bis-[O-3-pentil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]civa(II)}.

[Hg₂(μ-L²)₂(L²)₂]: Bis-{bis-[O-1-fenil-1propil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]civa(II)}.

[Hg₂(μ-L³)₂(L³)₂]: Bis-{bis-[O-4-tert-butülbenzil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]civa(II)}.

[Hg₂(μ-L⁴)₂(L⁴)₂]: Bis-{bis-[O-di-fenilmetil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]civa(II)}.

[Hg₂(μ-L⁵)₂(L⁵)₂]: Bis-{bis-[O-4-tert-bütülsikloheksil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]civa(II)}.

1. GİRİŞ

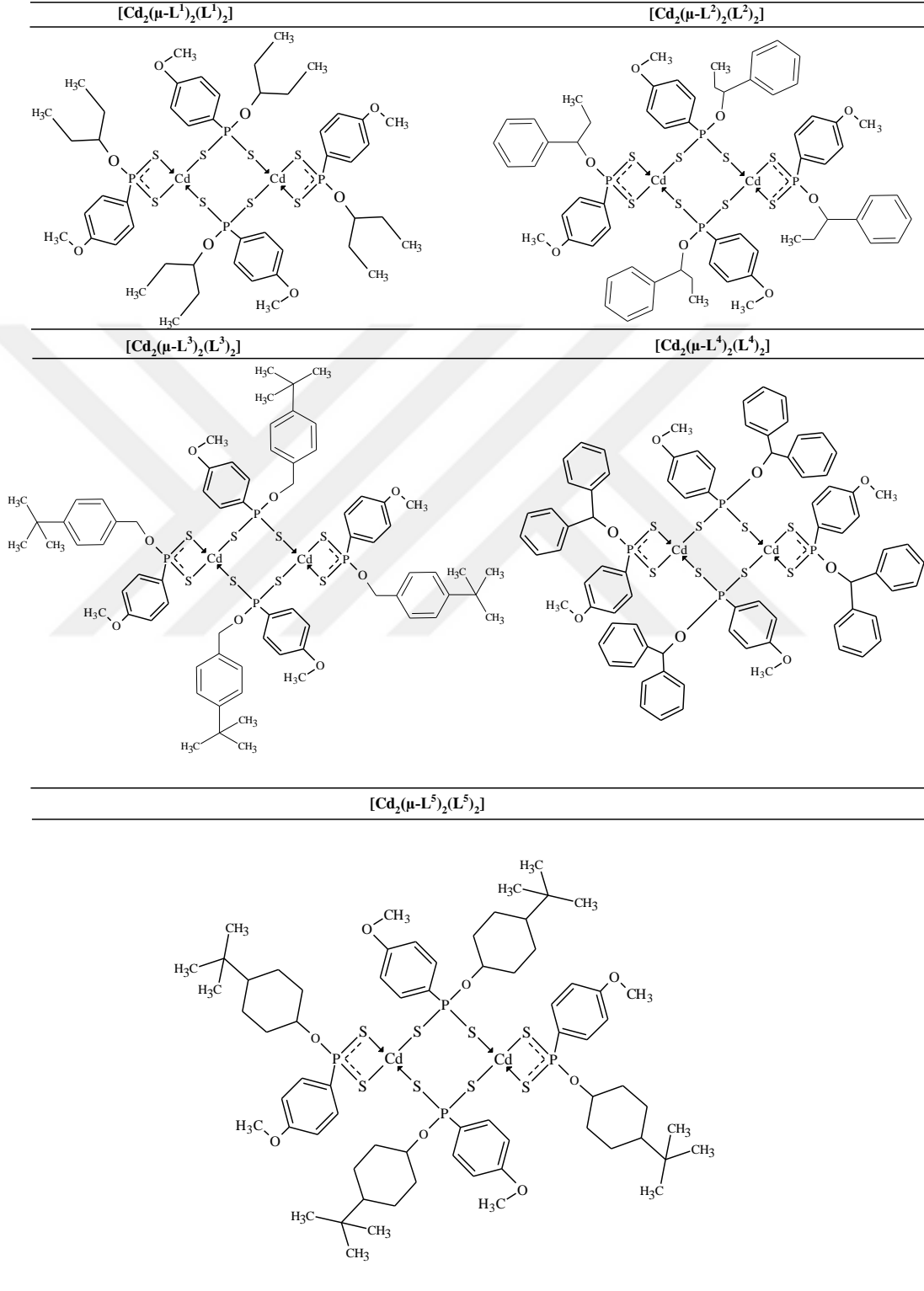
Fosfor kimyası, inorganik kimyanın önemli çalışma konularındandır. Kükürtten sonra (1777) keşfedilen fosfor elementi (1669) zamanla alt branşlara ayrıldı. Fosforun alt branşlarından birisi olan organo-ditiyofosfor bileşikleri, 150 yıllık bir geçmişe sahiptir [1,2]. Karbon kadar olmasa da fosfor, yapısına değişik türde element bağlayabilmesi de bu sınıf bileşiklere olan ilgiyi zaman içerisinde artırmıştır. Bu bileşikler, fosfora bağlı en az bir kükürt atomunu içermesinden dolayı, metallerle değişik koordinasyon geometrilerinde ve çeşitli sınıflarda kompleksler oluşturmaktadır [3,4].

Bu tezde Lawesson Reaktifi'nin (LR, (2,4-bis (4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür) 3-pentanol, 1-fenil-1-propanol, 4-tert-bütülbenzil alkol, difenil metanol ve 4-tert-bütülsikloheksil alkol ile benzen ortamındaki reaksiyonlarından ditiyofosfonik asitler (DTFOA, HL^n) sentezlendi. Ham DTFOA'ler amonyak gazıyla amonyum tuzlarına (ligandlarına, NH_4L^n) dönüştürüldü. Bu ligandların kadmiyum ve civa tuzlarının alkoldeki reaksiyonlarından yeni Cd(II)- ve Hg(II)-DTFOA kompleksleri sentezlendi ($[M(\mu-L^n)_2(L^n)_2]$, M= Cd(II) ve Hg(II)).

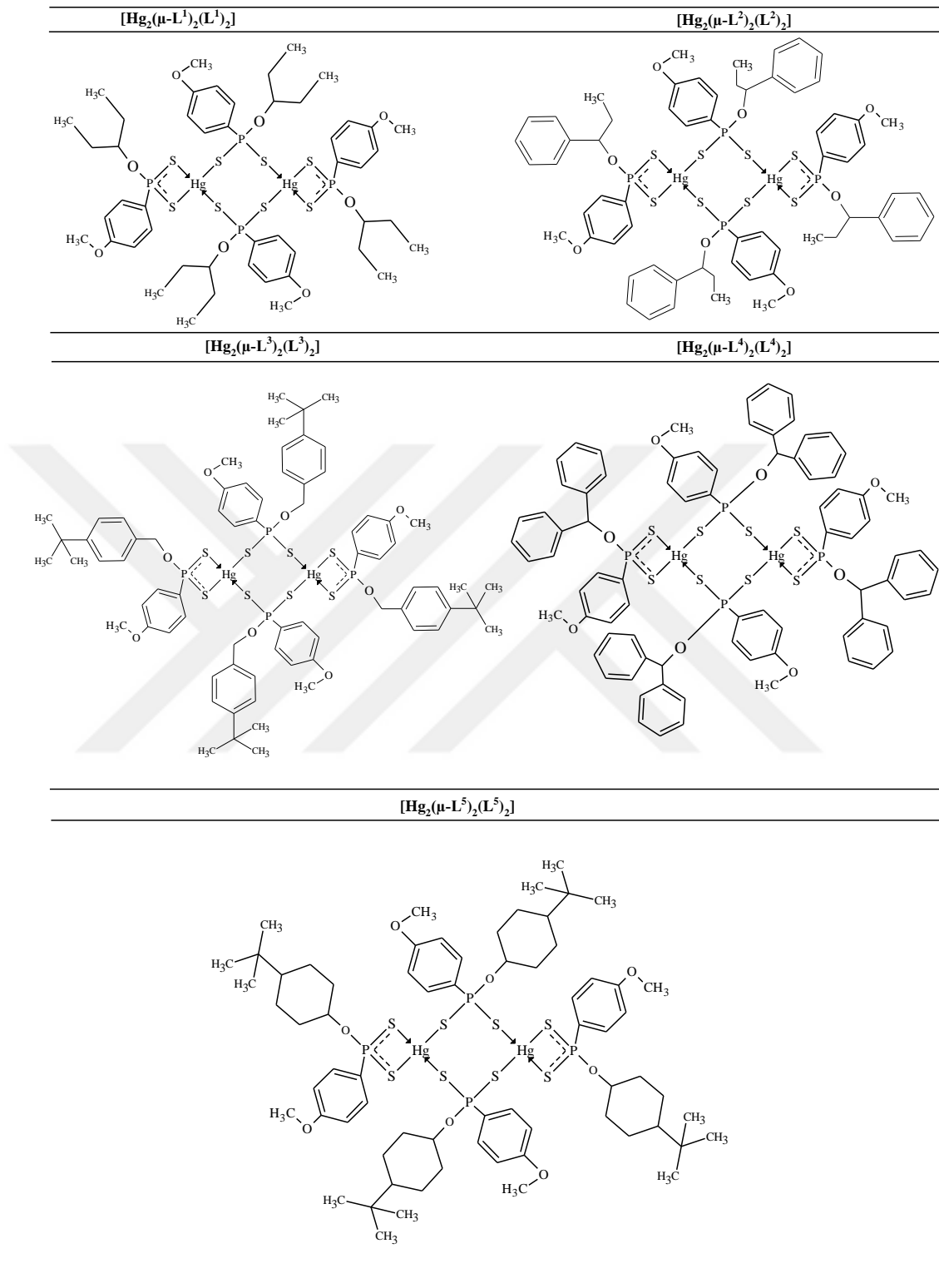
Üniversitemizin Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma Merkezi tarafından desteklenen bu tezimizde; orijinal ve daha önceden sentezlenmeyen 10 yeni kadmiyum ve civa ditiyofosfonik asit kompleksleri sentezlenmiştir. Komplekslere ait ditiyofosfonik asit ligandları daha önceden sentezlenmiş olup; Lawesson reaktifinin çeşitli alkollerle reaksiyonlarından yeniden sentezlendi. Tez çalışmasında 5 adet ditiyofosfonik asit ve bu asitlere ait 5 tuzu (ditiyofosfonatlar); ve 10 yeni kadmiyum ve civaya ait ditiyofosfonik asit kompleksleri olmak üzere 20 adet bileşik sentezlenmiştir. Komplekslerin yapısal karakterizasyonları, element analizi, FT-IR, RAMAN, kütle spektrometrisiyle beraber 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve ^{31}P -NMR ile yapılmıştır.

Bu tezin amacı, literatürde daha önceden sentezlenmemiş Cd(II)- ve Hg(II)-DTFOA kompleksleri sentezlemek ve yapılarını çeşitli spektroskopik yöntemlerle açıklamaktır.

Tez kapsamında ele geçen komplekslerin yapılarıyla ilgili tez içerisindeki kullanılan kodlar Şekil 1.1. ve Şekil 1.2.'de sunulmuştur.



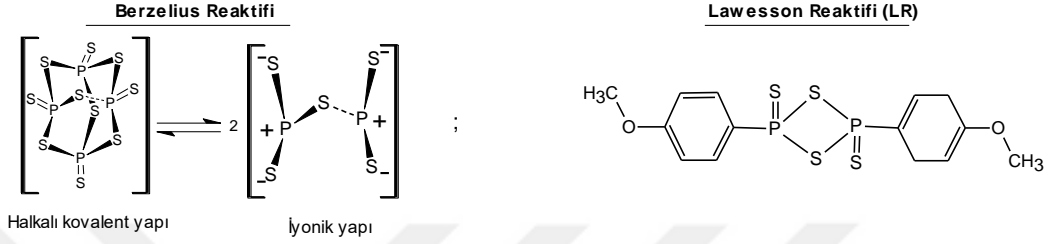
Şekil 1.1. Sentezlenen $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^n)_2(\text{L}^n)_2]$ komplekslerinin yapıları ve kodları.



Şekil 1.2. Sentezlenen $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^n)_2(\text{L}^n)_2]$ komplekslerinin yapıları ve kodları.

2. KURAMSAL TEMELLER

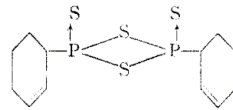
Fosfor-1,1-ditiyolat ligandları, organo-ditiyofosfor bileşiklerinin önemli bir sınıfıdır. Fosfor pentasülfür (Berzelius reaktifi) ve Lawesson reaktifi (Şekil 2.1.), fosfor-1,1-ditiyolat ligandlarının sentezinde kayda değer bir başlangıç maddesidir [5,6].



Şekil 2.1. Berzelius reaktifi için önerilen yapılar ve Lawesson reaktifi (LR).

2.1. Fosfor-Kükürt İçerikli Heterohalkalı Bileşikler

Alkoller, alkenler ve sikloalkenlerin fosforpentasülfür ile reaksiyonu, 1943'ten beri bilinmektedir [7,8]. İlerleyen yıllarda, fosforpentasülfürle sikloheksanın benzer reaksiyonları ile ilgili araştırmalar 1952'de Fay ve Lankelma tarafından gerçekleştirilmiştir [9]. Fay ve Lankelma'nın ilk defa, fosforpentasülfürün sikloheksan ile reaksiyonundan elde ettiği fosfor-kükürt içerikli heterohalkalı bileşikler, bir ditiyadifosfetan disülfür türünde bir bileşik olup, bu ürünün yapısı; fosfor ve kükürt atomlarını içeren dört üyeli bir halka yapısındaki bileşikten oluşmuştur (Şekil 2.2.; yapılan çalışmalardaki bazı şekiller o yıllara ait yayınlardaki şekliyle verildi).



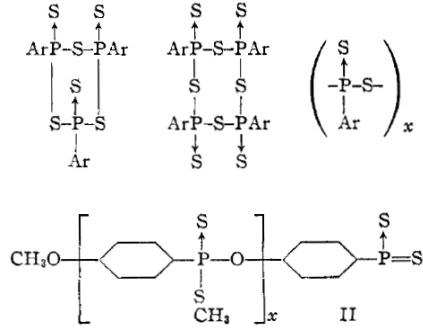
Experimental

Materials.—The phosphorus pentasulfide was a commercial grade purified by recrystallization from carbon disulfide in a continuous Soxhlet extraction apparatus. It melted at 276–282°. The cyclohexene, Eastman Kodak Company, was fractionated and the fraction b.p. 81.8–82.0° (744 mm.), n_D^{20} 1.4450, was used in this work.

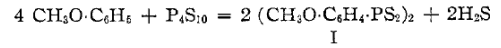
Reaction of Cyclohexene with Phosphorus Pentasulfide; (C₆H₁₀PS₂)₂.—A mixture of 60 g. (0.27 mole) of phosphorus pentasulfide and 761 g. (9.27 moles) of cyclohexene was refluxed for 108 hours. Hydrogen sulfide was continuously evolved. Nineteen grams of unchanged phosphorus pentasulfide was filtered off, and the filtrate evaporated at room temperature until crystallization set in. After cooling in the ice-chest, the mixture was filtered. The yield of crystalline product was 38 g., 58% of theory, m.p. 113–115°. Crystallization from carbon disulfide raised the melting point to 118–120°. The product was almost colorless and hygroscopic; even brief exposure to the air lowered the fusion temperature appreciably.

Şekil 2.2. P₄S₁₀'ün sikloheksan ile reaksiyonu.

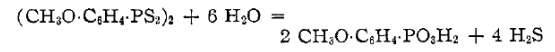
Takip eden yıllarda Lecher ve arkadaşları 1956'da benzen, o-ksilen ve anisol gibi aromatik bileşiklerin fosforpentasülfürle reaksiyonlarıyla (Şekil 2.3.) fosfor-fükürt içerikli diğer heterohalkalı bileşiklerin sentezini gerçekleştirdi [10].



I. The Reaction with Anisole and Phenetole.—
The reaction of anisole with phosphorus pentasulfide is a particularly smooth one. When the sulfide is heated with an excess of anisole at reflux temperature, *p*-anisylthionophosphine sulfide (I) is obtained in about 80% yield according to the equation

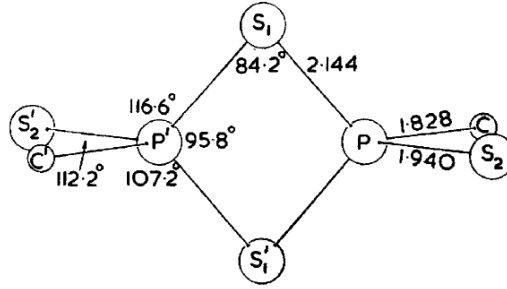


The sulfide I gives on long boiling with water an almost quantitative yield of *p*-anisylphosphonic acid⁵



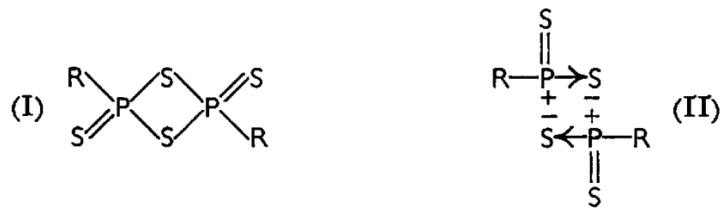
Şekil 2.3. Heterohalkalı bileşiklerin P₄S₁₀ ile sentez reaksiyonu.

Bununla birlikte, bu dimerin sentez ve yapısal karakterizasyonu 1962'ye kadar Newallis ve arkadaşları tarafından [11] yapılmamıştı. Aynı yılda Wheatley bu dimerin metil türevinin (2,4-dimetil-1,3,2,4-ditiyadifosfetan-2,4-disülfür) kristal yapısını ilk defa aydınlattı (Şekil 2.4.), [12].



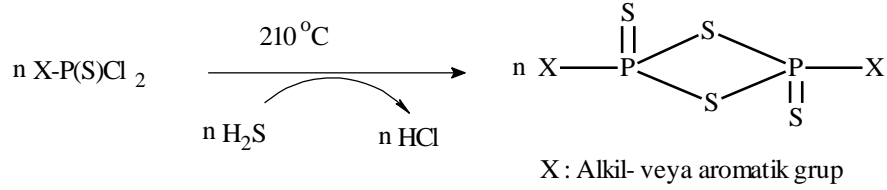
Şekil 2.4. Dimerin metil türevinin kristal yapısı.

Wheatley bu dimer için "halkalı kovalent veya dipolar" yapılar olabileceğini önerdi (Şekil 2.5.) [12].



Şekil 2.5. Wheatley'in dimere ait önerdiği halkalı kovalent veya dipolar yapıları.

1962'de bu dimeri sentezleyen Newallis'in yöntemi, Lecher'in yönteminden farklıydı. Yönteme göre reaksiyon sonunda korosif ve tahriş edici HCl gazı açığa çıkıyordu. Buna göre ditiyadifosfetan disülfür , PhP(S)Cl₂ içinden 210°C'de H₂S gazı geçirerek elde edilmişti (Şekil 2.6.).



Şekil 2.6. Tiyonofosfindisülfürün sentez reaksiyonu.

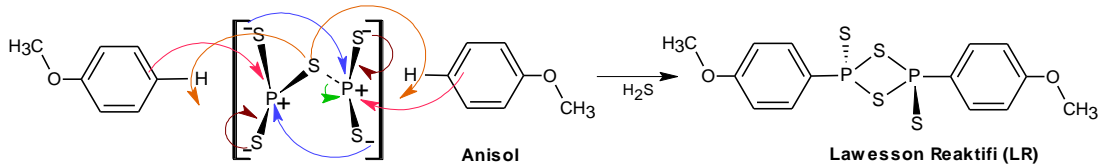
Newallis'in bu yöntemiyle difosfetan disülfürü elde ediliyordu; ancak Fay ve Lankelma'nın sentez yöntemi kadar pratik ve kolay değildi. Fay ve Lankelma'nın yöntemi P₄S₁₀'ün, elektron açısından zengin aromatiklerle, çok daha az tehlikeli ve çok daha iyi bir verimle elde edilmesi sebebiyle Fay ve Lankelma'nın sentezi araştırmacılar tarafından daha çok tercih edildi. Bileşiğin saflığı ve reaksiyon şartlarının uygun olması ürünlerin verimlerine etki etmektedir. Sentez reaksiyonunda kullanılan anisol gibi reaktifler, hem çözücü hem de reaktif olarak görev yapar.

Ditiyadifosfetan disülfürlerin analoglarının sentez çalışmaları günümüze kadar devam etmiştir. Alkil, aralkil, alkaril, sikloalkil türevleri (metil, etil, propil, bütül, amil, heksil, heptil, oktil, dodekil, tetradakil, oktadekil, siklopentil, sikloheptil, sikloheksilmetil, fenil, tolil, ksilil, kumil, dodekilfenil, sikloheksilfenil, benzil, fenetil, fenpropil, bibenzil, benzilfenil, bifenilil, *ter*-fenilil, naftil, metilnaftil, naftilmetil, antrasil, fenatril, indanil, indeniy, florenil) [13]; 2-tiyenil [14,15], 4-fenoksifenil [16], *iso*-propil, *ter*-bütül, *izo*-propil-metil, fenil sülfanil benzil [17], 3,5-dimetilfenil [18], 2,4,6-tri-*iso*propilfenil, 2-di-*ter*siyer-butül-6-fenilmetil [19], 3-butül-4-metoksi fenil, 3-*ter*-bütül-4-bütoksi fenil [20], *izo*-butül [21], klormetil [22], ferrosen (ferrosenil Lawesson reaktifi) [23], 4-[(5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10,10-tridekaflorodecyl)oksi]fenil, 4-[(5, 5, 6, 6, 7, 7,8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 12-heptadeka florododekil) oxy] fenil, 3-[(6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11,12,12,13,13,13-heptadekaflorotridekil)-4-metoksifenil, (fluorlu Lawesson reaktifi)

[24], 4-bütoksifenil, 2,6-di-*tert*-butilfenil [25] bileşikleri gibi yaklaşık 200 kadar ditiyadifosfetan disülfür bileşiği sentezlendi.

Benzer yapıda çok zehirli olan selenyum içeren perselenofosfonik asit yani bu grubun diselenodifosfetan türeviden Kilian ve grubu tarafından sentezlenmiştir [26]. Ancak bu bileşiğin sentezinde soluma yoluyla oluşabilecek tehlikeli gazlar ve ticari olarak temin edilebilmesine rağmen pahalı olması sebebiyle, bu bileşik üzerinde çok araştırma yapılmamıştır.

2,4-diorganil-1,3,2,4-ditiyadifosfetan-2,4-disülfür bileşiklerinin organo-ditiyofosfor grubu bileşiklerinde başlangıç maddesi olarak kullanımının yanısıra, organik kimyada tiyolama aracı olarak da bilinir. 1984 yılında Lawesson ve arkadaşları, daha önceden Lecher tarafından keşfedilmiş olan 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür bileşiğinin ilk defa oksijen içeren organik bileşiklerini tiyoladığını gördü [27,28]. Önceden keşfedilmiş olmasına rağmen bu bileşiğe kendi adını verdi. Bu bileşik Lawesson reaktifi adında ticari olarak halen satılmaktadır (Şekil.2.7.), [29].

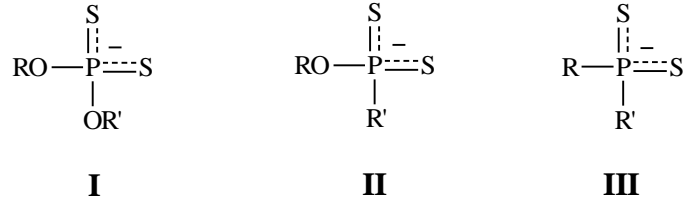


Şekil 2.7. Lawesson reaktifinin sentez reaksiyonu.

2.2. Fosfor-1,1-Ditiyolato Ligantları

Bilim insanları tarafından keşfedilen ditiyadifosfetan disülfürler, endüstride ve diğer branşlarda katkı maddesi olarak kullanılan, fosfor-1,1-ditiyolato ligandlarının sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılması bakımından önemi, sonraki yıllarda anlaşılmıştır.

Bu tip bileşikler, PS₂ grubunda fosfor atomuna bağlı oksijen veya kükürt atomlarının sayısına göre IUPAC sistemine göre fosfor-1,1-ditiyolato ligandları; üç farklı alt sınıfa ayrılır: ditiyofosfatlar, ditiyosfosfinatlar ve ditiyofosfonatlar. Bu tür bileşikler ayrıca fosforditiyoat, fosfonoditiyoyat ve fosfinoditiyoatlar şeklinde de okunabilirler (Şekil 2.8.).



R, R= Alifatik veya aromatik gruplar

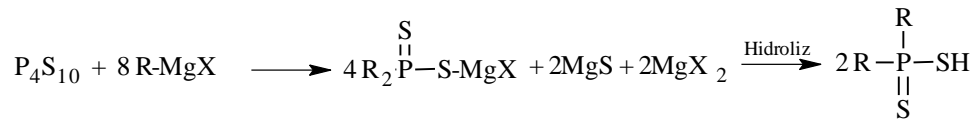
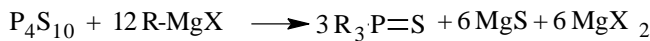
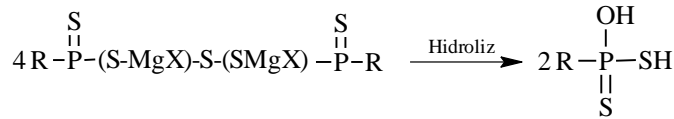
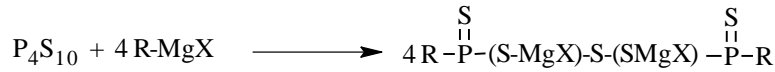
Şekil 2.8. Ligand sınıfları: Ditiyofosfato (fosforditiyoat, **I**); Ditiyofosfonato (fosfonoditiyoat, **II**); Ditiyofosfinat (fosfinodiyot, **III**).

Bu tezde fosfor-1,1-ditiyolato ligandlarından, ditiyofosfonat sınıfına ait ligandların kompleksleri sentezlenmiştir. Ditiyofosfonatlar, ditiyofosfonik asitlerin tuzlarıdır. Ditiyofosfonik asitler çeşitli yöntemlerle sentezlenir.

2.3. Ditiyofosfonik Asitlerin Sentez Yöntemleri

2.3.1. Grignard Reaktiflerinden DTFOA Sentezi

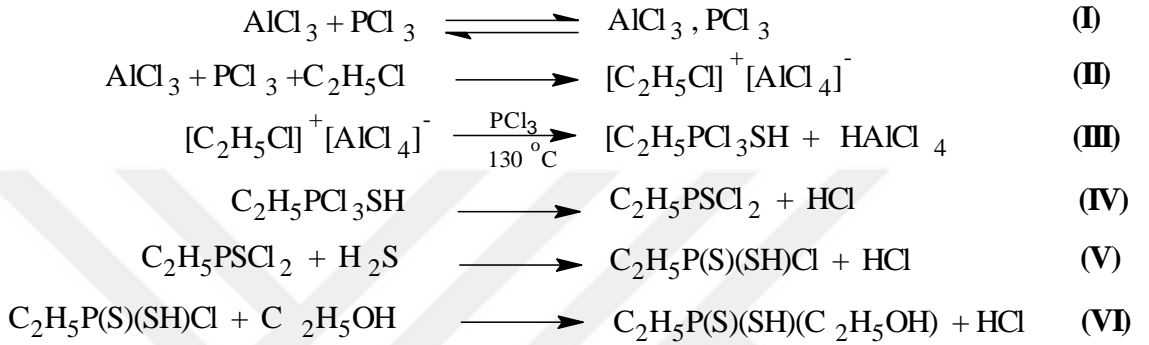
Malatesta ve Pizzotti, Berzelius reaktifini çeşitli Grignard bileşikleriyle etkileştirerek DTFOA'yı elde etti [30]. Buna göre (Şekil 2.9.) başlangıç maddelerinin analitik saflıkta olması gerekir. Aksi takdirde reaksiyona giren maddelerin stokiyometrisindeki değişimler neticesinde, değişik fosfor-1,1-ditiyolat bileşiklerinin oluşmasına neden olmaktadır. Bu da hedeflenen bileşiğin veriminin düşmesine ve istenilen saflıkta elde edilememesine sebep olur.



Şekil 2.9. Berzelius reaktifinin Grignard bileşiğinden DTFOA sentez reaksiyonu.

2.3.2. Friedel–Crafts Reaksiyonuyla DTFOA Sentezi

DTFOA'ler; PCl_3 bileşiğinin alkil halojenürlerle reaksiyondan oluşan ürününün, H_2S gazıyla reaksiyonundan da elde edilebilirler (Şekil 2.10). Sentez yönteminin uzun süreli olması ve birçok basamağı içermesi sebebiyle çok fazla kullanılmamaktadır [31].



Şekil 2.10. DTFOA'lerin Friedel–Crafts reaksiyonu ile DTFOA elde edilme reaksiyonu.

2.3.3. Ditiyadifosfetan-2,4-disülfür'lerin Alkollerle Reaksiyonundan DTFOA Sentezi

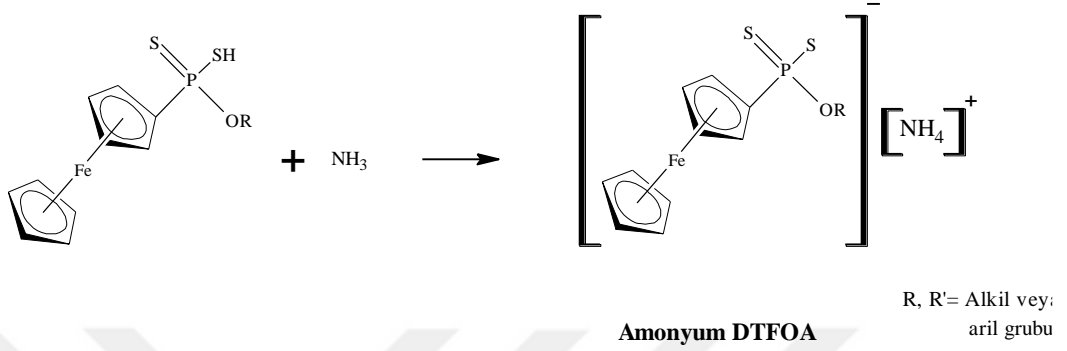
Bu sentez yöntemi diğer sentez yöntemleriyle karşılaştırıldığında, daha az uğraştırıcı ve pratik olması sebebiyle bilim insanları tarafından çok tercih edilmektedir.

Yönteme göre ditiyofosfonik asitler, Lawesson reaktifi gibi bir difosfetan disülfür dimerinin simetrik bölünmesi ile alifatik veya aromatik bir alkolle reaksiyonundan kolayca sentezlenir (Şekil 2.11.).



Şekil 2.11. DTFOA'lerin sentezine ait örnek bir reaksiyon.

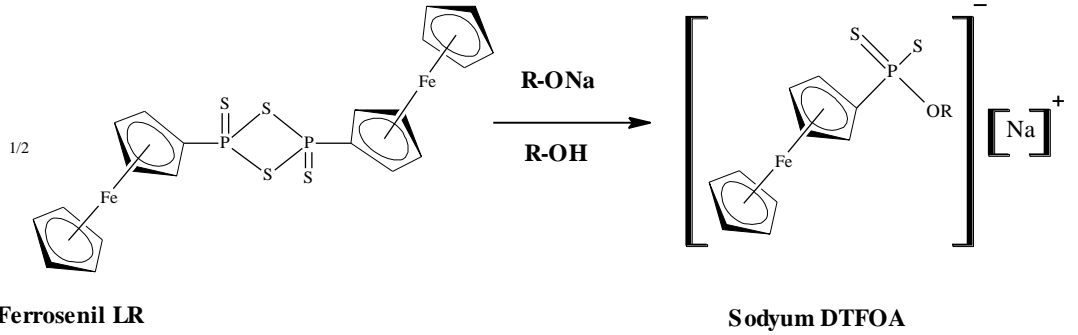
Reaksiyon sonunda oluşan ham asitin kokusu çok pis olması sebebiyle zayıf bir bazla kokusuz türevi (tuzları) veya komplekslerine dönüştürülmektedirler (Şekil 2.12.) [32].



Şekil 2.12. DTFOA ve tuzlarının sentez reaksiyonları.

LR, silisyum içeren alkoollerle yani, silanol veya trialkil silanoller ile reaksiyona girerek silisyum içerikli DTFOA'ler de sentezlenmiştir [4].

Amonyanın tahriş edici etkileri göz önünde bulundurulduğunda, bazen ditiyofosfetanın liganda ait alkolün ortamında, yine sentezlenecek ligandın (önceden sentezlenmiş) sodyum alkolat tuzlarının reaksiyonundan (Şekil 2.13.) alkali tuzlarına da dönüştürülür [33].

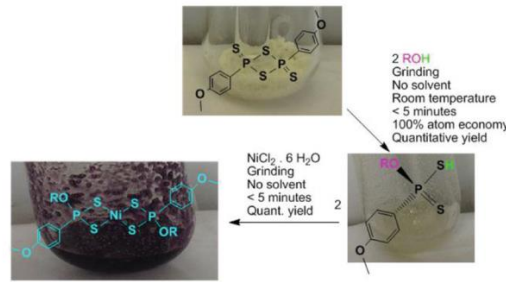


Şekil 2.13. Ferrosenil LR'in sodyum alkolat tuzlarının reaksiyonuyla alkali tuzlarının sentezi.

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

Organoditiyofosfor bileşikleri, çeşitli endüstrilerde ve önemli alanlarda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Son 60 yıl boyunca makina yağlarında aşınma önleyici katkı maddesi (antioksidant) olarak kullanılmaktadır [34-37]. Bunun

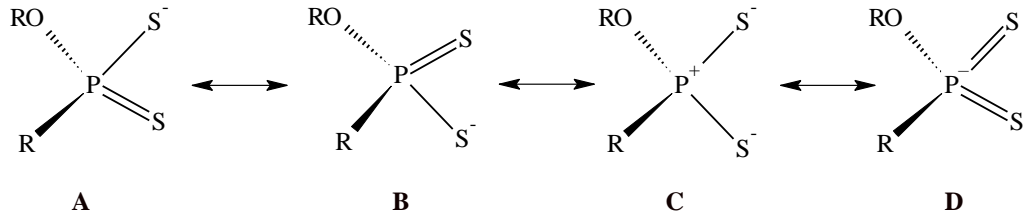
yanısıra, madencilikte yüzdürme reaktifi [38], kauçuğun vulkanizasyonunda [39,40], ziraatte tarımsal pestisit türevlerinde [41] kullanılmıştır. Son yıllarda fosfor-1,1 ditiyolat sınıfı bileşikleriyle yapılan bazı sentezler, hedef maddelerin çözücüsüz ortamda sentezlenmesi (mekano kimya) gibi kolaylıklar sağlaması ile Yeşil Kimya açısından (Şekil 2.14.) gözardı edilemez bir öneme sahiptir [42]. Bu yöntemde DTFOA, inert, susuz ve çözücüsüz ortamda, yüksek verimde çok kısa bir zaman dilimi içerisinde sentezlenebilmektedir.



Şekil 2.14. Fosfor-1,1 ditiyolat sınıfı bileşiklerle yapılan bazı sentezler.

2.5. Fosfor-1,1-ditiyolat Ligandlarında Rezonans ve Bağlanma Modelleri

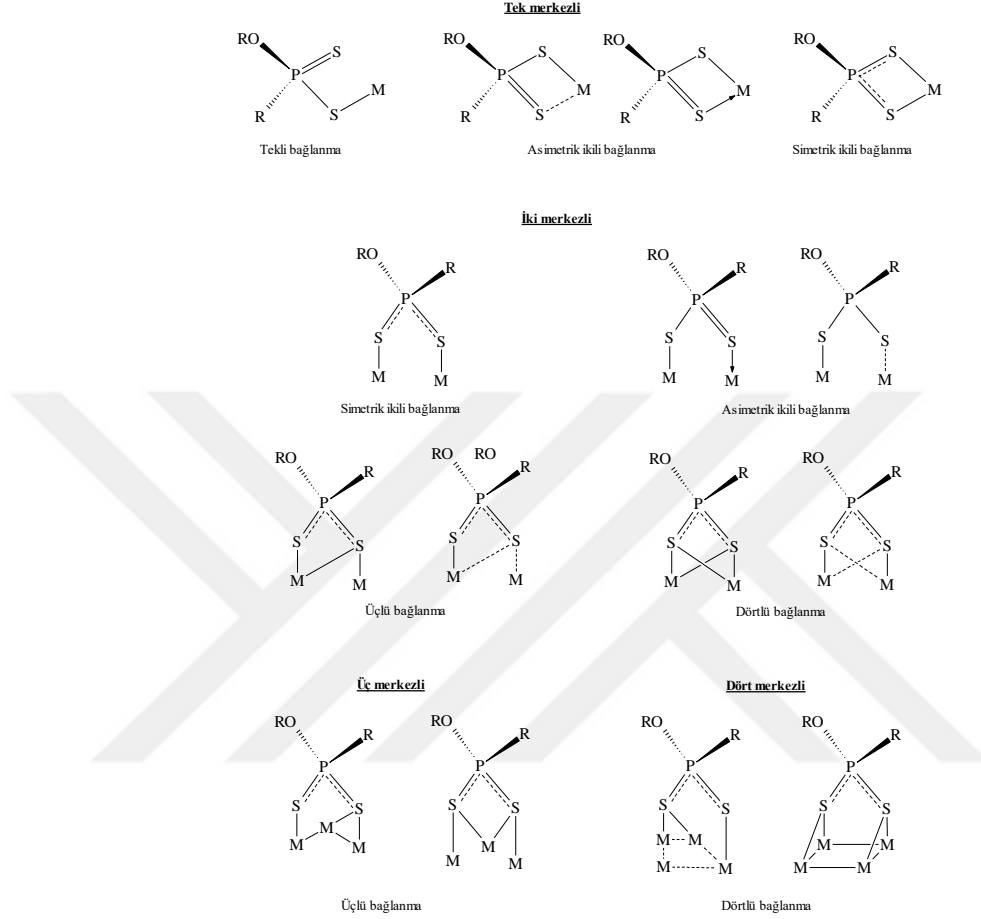
Ditiyofosfonat ligandları, metallerle PS₂'nin değişik türde rezonans yapılarından kaynaklanan çeşitli koordinasyonlarda kompleksler oluştururlar (Şekil 2.15.).



Şekil 2.15. Ditiyofosfonat anyonuna ait rezonans yapıları.

Ditiyofosfonat ligandındaki S-P-S parçasına ait elektron yüklerinin, bu bağlara ait delokalizasyonla oluşan negatif yükün kükürt atomlarına dağılması sebebiyle, metale tek dişli veya iki dişli bağlanma suretiyle kompleks oluştururlar. Ligandtaki böyle bir rezonans, bağlandığı metalin yapı özelliğine dayalı olarak, çeşitli bağlanma türlerinde; tek merkezli veya çok merkezli komplekslerin oluşumuna izin verir. Bu ligand sınıfı ile ilişkili bağlanma türleri Şekil 2.16'da gösterilmiştir. Bu tür

bağlanmalar büyük ölçüde bağlı oldukları Lewis asidinin (metal iyonunun) özelliğiyle ilgilidir [3,43,44].



Şekil 2.16. Metal ditiyofosfonat kompleksleri ile ilişkili çeşitli bağlanma türleri.

DTFOA komplekslerini oluşturan ligandın ve metalin sert ve yumuşak asit-baz (SYSAB) teorisine göre incelenecek olursa; metal komplekslerinin oluşumunda ligandın rezonansının hangi bağlanma geometrisini tercih ettiğinin açıklanmasına yardımcı olur. Teori, Lewis asitleri ve bazıları kuramıyla ilgilidir. Genel olarak “Sert” olarak adlandırılan türler küçük (atomik yarıçap olarak düşünüldüğünde), pozitif yükü büyük (esas olarak asit olarak adlandırılan pozitif türlere uygulanır) ve kolayca kutuplaşmayan türlerdir [45]. “Yumuşak” olarak adlandırılan türler için tam tersini düşünebiliriz. Yani genellikle düşük yükte ve kolayca polarize olan büyük atomik yarıçaplara sahip olan yapılardır. Genel olarak ‘sert’ asitler, sadece ‘sert’ bazlarla; yumuşak asitler yumuşak bazlarla kararlı bileşikler oluştururlar [45]. Ditiyofosfonat ligand sınıfı, Lewis bazlarıdır ve genellikle yumuşak tür sınıfına dahil edilirler.

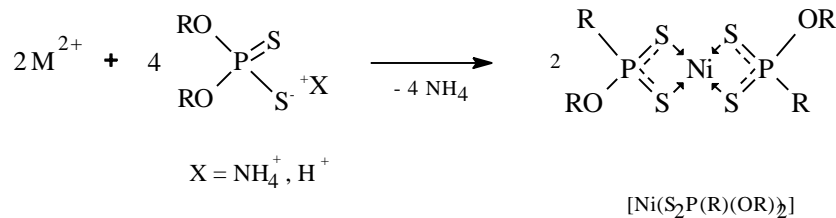
Bununla birlikte, ligandların koordinasyon bağıyla bağlı oldukları Lewis asidinin (metal iyon) özelliğine göre daha yumuşak veya daha sert davranabilmektedirler. Şekil 2.15.'de belirtilen koordinatif bağlanma türleri; tek merkezli tekli veya tek merkezli çiftli bağlanma durumlarına bir örnektir. İki merkezli ikili bağlanmada, elektron verici kükürt atomları metalle simetrik veya asimetrik türde bağlanma yapabilir. P/S tipi ligandlarda, üç merkezli üçlü bağlanma ve dört merkezli dördü bağlanmalar da mevcuttur [43]. Hg(II) veya Au(I) gibi yumuşak tek merkezli kompleksler, A ve B rezonans yapılarına göre koordinasyon oluştururlar. Sadece tekli bağlanma sistemi, fosfor atomuna bağlı çift bağ karakterini koruyan ve koordinasyona girmeyen kükürt atomunu içerir. Bununla birlikte, diğer kükürt atomunun metal merkeziyle olan koordinasyonu pek sık rastlanan bir durum değildir. Daha sert metaller, ditiyofosfonatların sert baz formu olan rezonans yapısını (C) tercih etmektedir.

Ni(II)-DTFOA komplekslerinde, liganddaki kükürt atomları; merkezdeki nikel atomuna iki dişli şekilde bağlanır ve bağlar daha çok iyonik bir yapıya sahiptir.

2.6.DTFOA Komplekslerinin Sentezi

2.6.1. Grup 10: Nikel Ditiyofosfonik Asit Kompleksleri

DTFOA'ler yapılarındaki kükürt atomlarının şelat ligandı özelliği göstermesiyle, periyodik sistemde hemen hemen tüm metallerle çeşitli yapılarda koordinasyon bileşikleri vermelerine sebep olurlar [3]. Metal-DTFOA kompleksleri genellikle DTFOA ligandlarının bir metal tuzuyla alkol çözeltisindeki reaksiyonundan ele geçer (Şekil 2.17.). Başka bir sentez metodu ise ditiyadifosfetanın, alkol ve metal tuzu karışımının apolar bir çözücü içerisinde doğrudan reaksiyonuyla elde edilir [46].

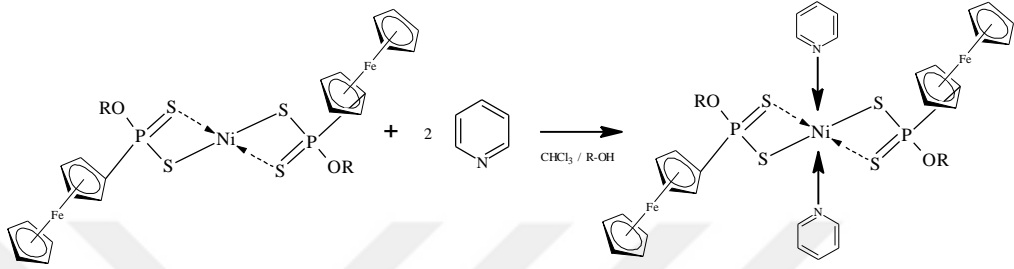


Şekil 2.17. Ni(II)-DTFOA kompleks sentezi.

DTFOA kompleksleri değişik koordinasyon yapılarında olabilir. Dördü koordinasyondaki Ni(II)-DTFOA kompleksleri kare düzlem yapıda iken [47]; Grup

12 metallerinin DTFOA komplekslerinde, merkezdeki metal tetrahedral yapıda kükürt atomlarına koordine olur [48].

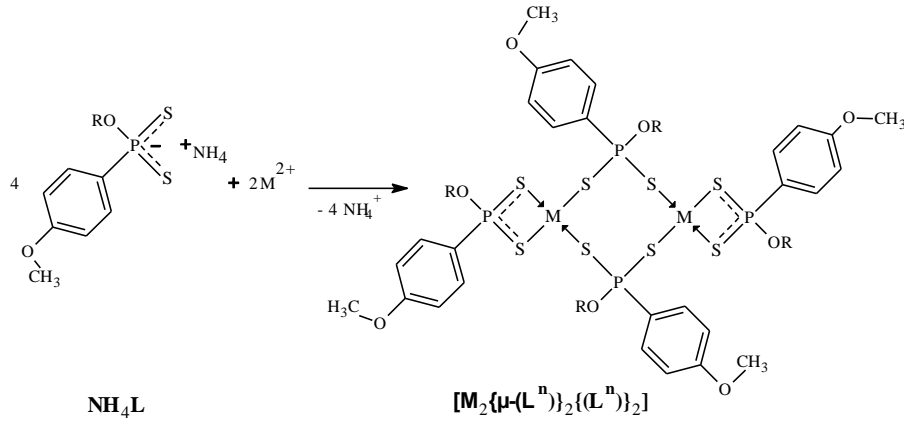
Dörtlü koordinasyondaki kare düzlem Ni(II)-DTFOA kompleksleri koordinasyon sayısını azot içerikli Lewis bazlarıyla altılı koordinasyona tamamlayabilir (Şekil 2.18.) [49].



Şekil 2.18. Altı koordinasyonlu piridin nikel-DTFOA kompleksleri.

2.6.2. Grup 12: Çinko, Kadmiyum ve Civa Ditiyofosfonik Asit Kompleksleri

DTFOA'lerin Zn(II)-, Cd(II)- ve Hg(II)- kompleksleri, nikel-DTFOA kadar fazla olmasa da sentezlenmiştir [3,4,5]. Metal tuzunun ditiyofosfonat ligandıyla reaksiyonundan elde edilir (Şekil 2.19.).

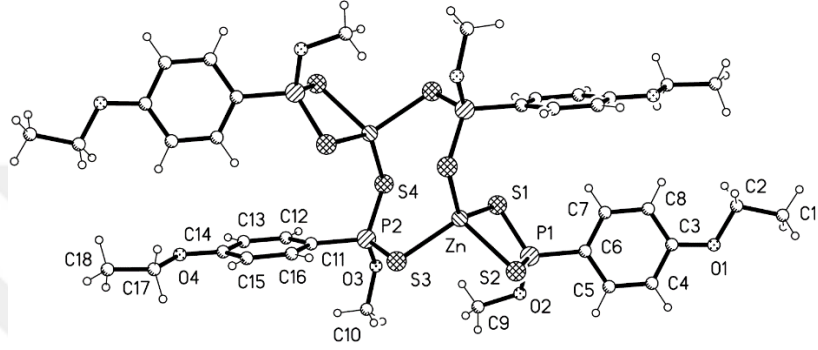


Şekil 2.19. Metal tuzunun ditiyofosfonat ligandıyla reaksiyonu.

Bilindiği gibi grup 12 geçiş metalleri, çinko, kadmiyum ve civa metalleridir. Grup 12 geçiş metali DTFOA kompleksleri, tipik olarak çift metal merkezlidirler. Yani iki metal atomundan birisi bir ligandın iki kükürt atomuna doğrudan bağlanırken, diğer metal atomu ise iki ligandın iki kükürt atomuna köprülü olarak bağlanır. Böyle bir

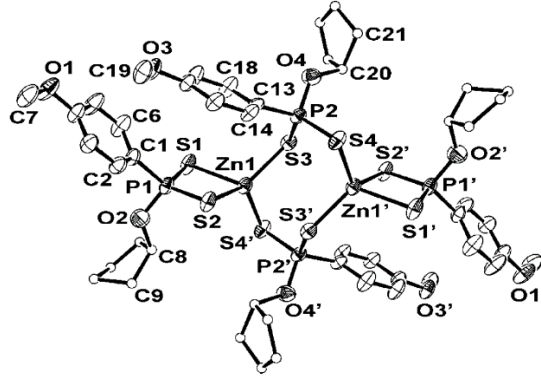
yapı; iki metal atomu, 4 fosfor atomu ve sekiz kükürt atomundan oluşan sekiz üyeli bir halkadan meydana gelmiştir.

Ditiyofosfonik asit çinko kompleksleri (Zn(II)-DTFOA) (Şekil 2.20.) tipik olarak gruptaki diğer metaller gibi hem köprülü hemde doğrudan kükürt atomuna bağlanarak koordinasyon yapısını oluştururlar [50]. Çinko atomu bu yapılarda dört kükürt atomuyla tetrahedral yapıda çevrelenmiştir.



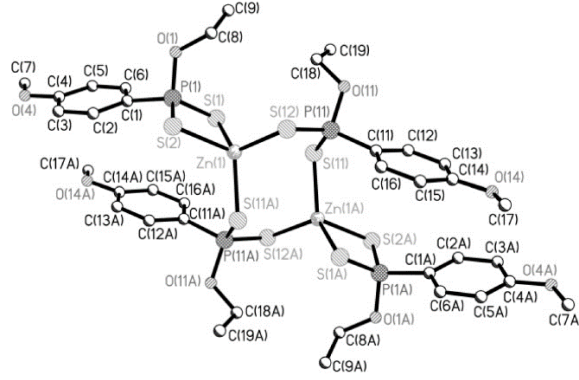
Şekil 2.20. Tipik bir 4-koordinasyonlu Zn(II) ditiyofosfonat kompleksi.

Zn(II)-DTFOA kompleksleri, genellikle kararlı olan sandalye konformasyonunu (chair conformation) tercih etmektedir (Şekil 2.21.) [51].



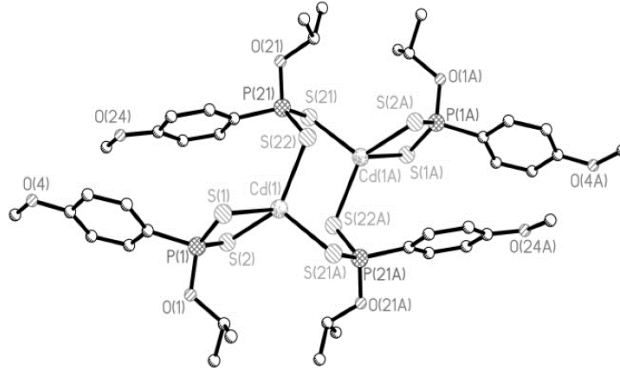
Şekil 2.21. Çinko kompleksinin sandalye konformasyonu ile gösterimi.

Şekil 2.22.'de çinko kompleksinin başka bir sandalye konformasyonu verilmiştir [52].



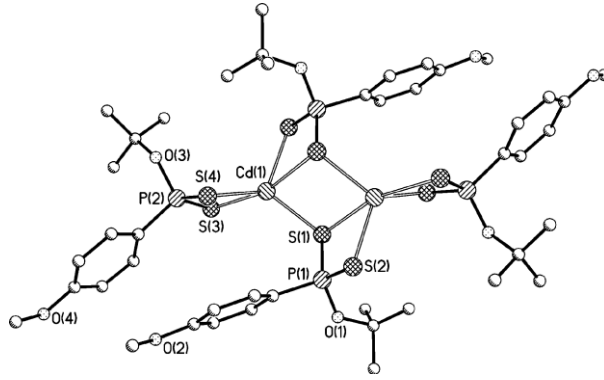
Şekil 2.22. Çinko kompleksinin sandalye konformasyonu ile farklı bir gösterimi.

DTFOA çinko veya kadmiyum komplekslerinin yapıları çift metal merkezlidir. Fakat kadmiyum, atom olarak çinkodan daha büyük atom olması sebebiyle, daha büyük koordinasyon sayılarına sahip olabilir. Cd(II)-DTFOA kompleksleri, koordinasyon yapısı ve bağlanma sayısı açısından Zn(II)-DTFOA komplekslerine çok benzerler [53] (Şekil 2.23.).



Şekil 2.23. Cd(II)-ditiyofosfonat kompleksi.

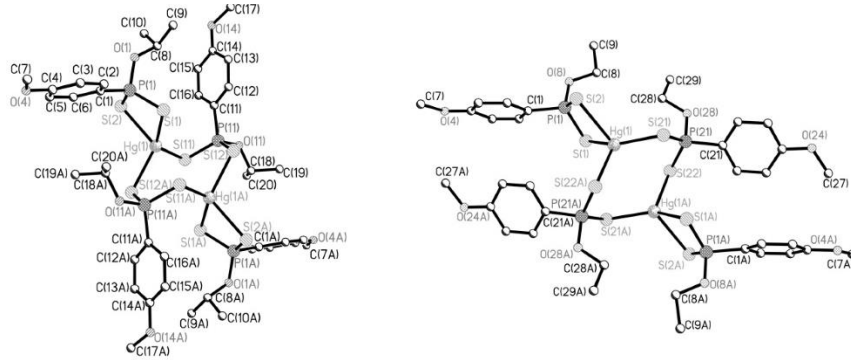
Cd(II)-DTFOA'in iki merkezli dört koordinasyonlu komplekslerinin yanısıra değişik koordinasyon sayılarında ditiyofosfonik asit türevleri de sentezlenmiştir [54]. Cd(II)-DTFOA kompleksleri de çinko(II) ditiyofosfonat kompleksleri gibi sandalye konformasyonunu tercih ederler (Şekil 2.24.).



Şekil 2.24. Sandalye konformasyonu ile Cd(II)-DTFOA kompleksinin gösterimi.

Ditiyofosfonik asitin kadmiyum kompleksi ayrıca şelat özelliği taşıyan biperidin türevleriyle tek merkezli altı koordinasyonlu polimer yapısında kompleksler oluşturduğu da bilinmektedir [54,55].

DTFOA'lerin Hg(II) kompleksleri de sentezlenmiştir ancak diğer Zn-, Cd- ve Ni-DTFOA kompleksleriyle karşılaştırıldığında oldukça azdır. Hg(II)-DTFOA kompleksleri Grup 12'deki diğer metallerin yapısına (sandalye konformasyonu, Şekil 2.25.) sahiptir [52,56].



Şekil 2.25. Sandalye konformasyonundaki Hg(II)DTFOA komplekslerinin yapısı.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasal Maddeler

3-Pentanol (Sigma-Aldrich): $d=0.815 \text{ gr/cm}^3$, % 98 saflıktadır.

1-Fenil-1-propanol (Sigma-Aldrich): $d=0.994 \text{ gr/cm}^3$, % 97 saflıktadır.

4-Tert-bütilbenzil alkol (Sigma-Aldrich): $d= 0.928 \text{ g/mL}$, % 95 saflıktadır.

Difenil metanol (Sigma-Aldrich): $d= 1.103 \text{ g/mL}$, % 99 saflıktadır.

4-Tert-bütilsikloheksil alkol (Sigma-Aldrich): $d= 0.928 \text{ g/mL}$, % 95 saflıktadır.

Lawesson reaktifi (Sigma-Aldrich): Reaksiyonlarda, üreticiden alındığı gibi kullanıldı.

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.

HgCl_2 : Reaksiyonlarda, üreticiden alındığı gibi kullanıldı.

Amonyak gazı: Progass Şirketinden 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 ($200\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$) 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 $4000-200\text{ cm}^{-1}$ aralığında çalışılarak yapıldı. Raman mikroskobu için 50X'lik bir mikroskop ve bir diyot 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

^{31}P -NMR spektrumları İnönü Üniv. Tekn. Araşt. ve Uyg. Merkezinde Avance III HD yüksek çözünürlüklü 600 MHz NMR cihazında (standart çözücü $\%85\text{ H}_3\text{PO}_4$ kullanıldı) yapıldı.

^1H -, ^{13}C -NMR spektrumları, Ankara Üniv. Eczacılık Fak. Merkez laboratuvarında DPX-400 MHz cihazında (standart çözücü SiMe_4 kullanıldı) alındı.

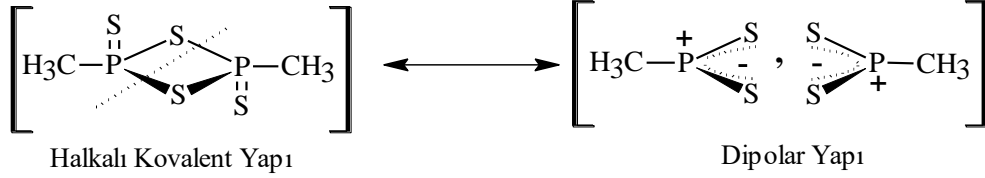
Kütle Spektrometresi

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

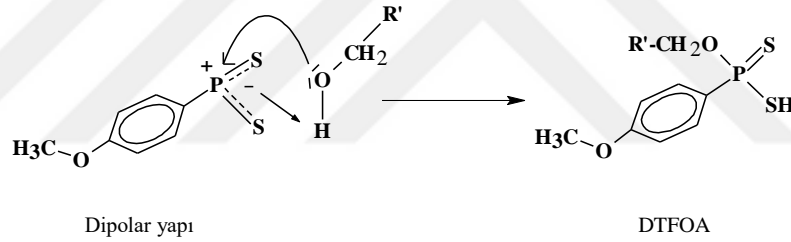
Araştırmacılar tarafından DTFOA'lerin sentezinde, tiyonofosfindisülfürlerin alkollerle reaksiyon yöntemi tercih edilmektedir. Reaksiyon sonunda oluşan ham asitin kokusu çok pis olması sebebiyle kokusuz türevlerine (tuzları) veya komplekslerine dönüştürülür [30].

Tiyonofosfindisülfürler için halkalı kovalent veya dipolar şeklinde yapılar önerilmektedir [45]. Dipolar yapıda, merkezde bulunan fosfor atomu kısmi pozitif yüklüdür. Fosfora bağlı iki kükürt atomu da kısmi negatif yüklüdür (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Tiyonofosfin disülfürler için önerilen yapılar.

Tiyonofosfindisülfürler alkol gibi bir nükleofilin reaksiyonunda; alkolün oksijenindeki yalın elektron çiftleri merkezdeki pozitif yüklü fosfor atomuna atak eder. Alkolün oksijenindeki proton ise fosfora bağlı kükürtlerden biri tarafından alınarak DTFOA'ı oluşturur şeklinde açıklayabiliriz (Şekil 3.2.).



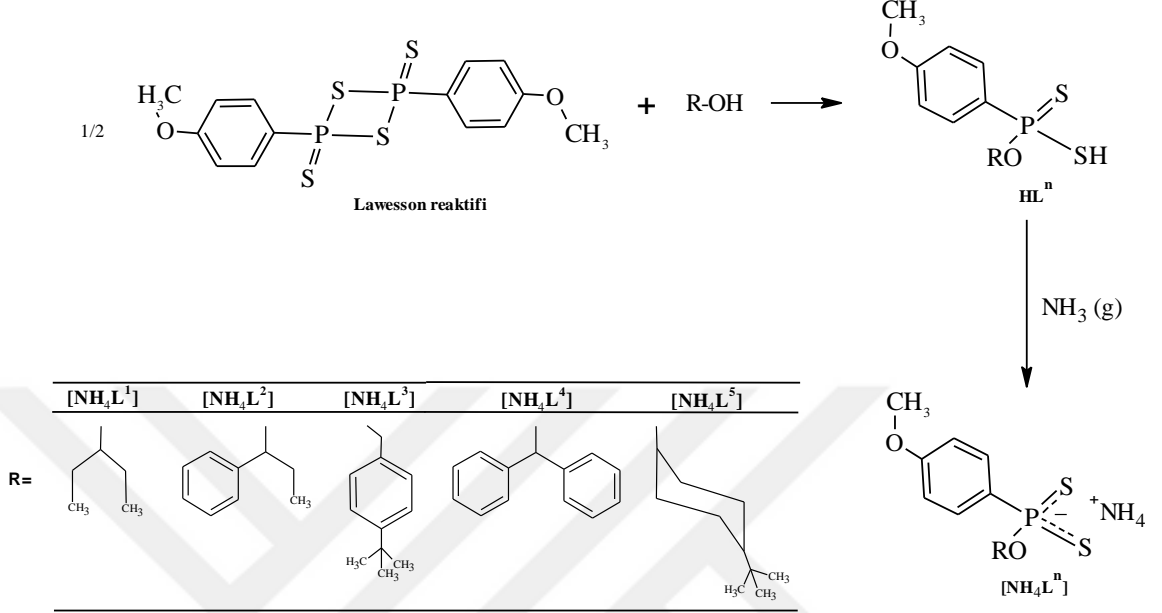
Şekil 3.2. DTFOA'lerin sentezi için önerilen reaksiyon mekanizması.

DTFOA'ler, sarı veya yeşilimsi bir renge sahip viskos maddelerdir. Bu maddeler tuzlarına dönüştürülerek kararlı bir şekilde muhafaza edilebilirler. Tezimizde ele geçen bileşikler literatürlerdeki yöntemlere göre sentezlenmiştir [5,46].

3.2.1. Ditiyofosfonik Asit ve Amonyum Ditiyofosfonat Elde Ediliş Yöntemi: HLⁿ, [NH₄Lⁿ]

Geri soğutucusu altında 250 mL'lik bir cam balona LR ilave edilir. Katı LR'nin üzerine damla damla alkol eklenir. Süspansiyon çözünüp berrak hale gelinceye kadar 50-60°C ısıtılır ve soğumaya bırakılır. Oluşan sarı/yeşil kötü kokulu kıvamlı sıvıya (HL_n) benzen çözücüsü ilave edilir ve safsızlıklardan ayırmak için adi süzgeç kağıdından süzülür; 0°C'ye soğutulur. Bu çözeltiden çökme tamamlanmaya kadar amonyak gazı geçirilir. Kokusuz katı amorf beyaz çökelti (amonyum-DTFOA,

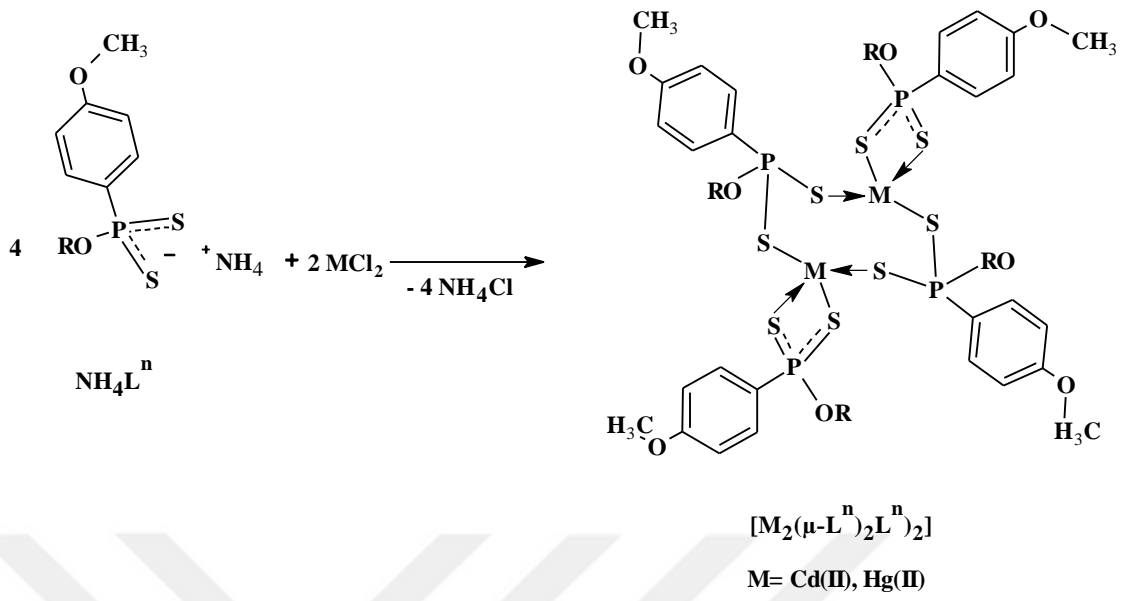
[NH₄Lⁿ]) adi süzgeç kağıdından süzülerek sırasıyla benzen ve eterde yıkanır, vakumda inert atmosferde kurutulur muhafaza edilir (Şekil 3.3.).



Şekil 3.3. Tez kapsamında yeniden elde edilen ve komplekslerin sentezinde kullanılan alkil/aromatik(*p*-metoksifenil)ditiyofosfonik asit ve amonyum tuzlarının sentez reaksiyonları.

3.2.2. Ditiyofosfonik Asit Cd(II) ve Hg(II) Komplekslerinin Sentez Yöntemi: [M₂(μ-Lⁿ)₂(Lⁿ)₂], M= Cd(II) ve Hg(II).

MCl₂ [M=Cd(II) ve Hg(II)] etil alkoldeki çözeltisi, amonyum ditiyofosfonatın 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 metal çözeltisi, ligandın çözeltisine ilave edilerek katı madde çökünceye kadar karıştırılır (10-15 dk). Katı madde (kompleks) etil alkolle yıkanarak vakum desikatöründe kurutulur (Şekil 3.4.).



Şekil 3.4. Cd(II) ve Hg(II) DTFOA komplekslerinin sentez reaksiyonu $[\text{M}(\mu\text{-L}^n)_2(\text{L}^n)_2]$.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Bileşiklerin Sentezi ve Analitik Bulgular

4.1.1. Ligandların Genel Sentez Yöntemi, $[\text{NH}_4\text{L}^n]$

Literatürdeki yönteme göre sentezlenir [2]. Yöntemin detayları aşağıda verildiği gibidir:

- Geri soğutucu takılmış 100 mL'lik bir balona, 70-80°C sıcaklıkta, 5 mmol Lawesson reaktifi (2 g; 4,94 mmol) ile 10 mmol alkol konur (3-pentanol için 0,87 g, 2,84 mmol; 1-fenil-1-propanol için 1,35 g, 3,81 mmol; 4-tert-bütilbenzil alkol için, 1,63g, 4,27 mmol; difenil metanol ile reaksiyonunda kullanılacak miktar, 1,82 g, 4,53 mmol; 4-tert-bütilsikloheksil için 1,55 g, 4,14 mmol).
- Karışım çözününceye kadar karıştırılır.
- Oluşan pis kokulu viskos sıvı, benzen ilave edilerek karıştırılır, süzülür (HLn).
- Ham DTFOA çözeltilisinden kuru amonyak gazı geçirilir.
- Çöken amonyum DTFOA ($[\text{NH}_4\text{L}^n]$) süzülür; benzen ve eterde yıkanarak vakum desikatöründe kurutulur.

4.2. Komplekslerin Genel Sentez Yöntemi

4.2.1. Ditiyofosfonik Asit Cd(II) Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemi, $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^n)_2(\text{L}^n)_2]$

$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ün (0,48 g, 2,38 mmol) oda sıcaklığındaki etil alkoldeki çözeltilisine ligandın ($[\text{NH}_4\text{L}^1]$ için 1,47 g, 4,77 mmol; $[\text{NH}_4\text{L}^2]$ için 1,68 g, 4,72 mmol; $[\text{NH}_4\text{L}^3]$ için 1,83 g, 4,76 mmol; $[\text{NH}_4\text{L}^4]$ için 1,92 g, 4,77 mmol; ve $[\text{NH}_4\text{L}^5]$ için 1,79 g, 4,76 mmol) etil alkoldeki çözeltilisi ilave edilir. 10-15 dakika sonra beyaz renkte çöker. Oluşan katı süzülür ve kurutulur.

**4.2.2. Ditiyofosfonik Asit Hg(II) Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemi,
[Hg₂(μ-Lⁿ)₂(Lⁿ)₂]**

HgCl₂'ün (0,64 g, 2,35 mmol) oda sıcaklığındaki etil alkoldeki çözeltisine ligandın ([NH₄L¹] için 1,45 g, 4,71 mmol; [NH₄L²] için 1,68 g, 4,72 mmol; [NH₄L³] için 1,80 g, 4,70 mmol; [NH₄L⁴] için 1,90 g, 4,70 mmol ve [NH₄L⁵] için 1,77 g, 4,71 mmol) etil alkoldeki çözeltisi ilave edilir. 10-15 dakika sonra beyaz renkte çöker. Oluşan katı süzülür ve kurutulur.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Tez kapsamında ele geçen bileşiklere ait yapılar elementel analiz yöntemiyle beraber IR, Raman, kütle ve $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$ spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.

Komplekslerin IR, Raman, kütle ve $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$ analizleriyle ele geçen bilimsel bulgulara ait tartışmalar ayrı başlıklarda “5.1. YAPILARIN AYDINLATILMASI” kısmında sunulmuştur. IR, Raman, kütle ve $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$ spektrumları, bölüm sonlarında “Tablo”lardan sonra verilmiştir. Bileşiklerin erime noktası, elementel analizi, kütle spektrum detaylarına ait analitik verileri ise “6. BULGULAR” kısmında sunulmuştur.

5.1. YAPILARIN AYDINLATILMASI

5.1.1. Yeni $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^n)_2(\text{L}^n)_2]$ ve $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^n)_2(\text{L}^n)_2]$ Komplekslerine Ait Spektroskopik Verilerin Değerlendirilmesi

5.1.2. IR ve Raman Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi

Fosfor ve kükürt bağlarına ait asimetrik $[\nu(\text{PS})_{\text{asym}}]$ ve simetrik $[\nu(\text{PS})_{\text{sym}}]$ PS titreşim frekanslarının, IR ve Raman spektrumunda gerilme titreşim olarak spektrumda çıkması, ditiyofosfonik grubunun var olduğunu göstermektedir. Cd- ve Hg- DTFOA komplekslerinde metal-kükürt [asimetrik $(\nu(\text{M-S})_{\text{asym}})$ ve simetrik $(\nu(\text{M-S})_{\text{sym}})$] bağlarının gerilme titreşim frekansları, spektrumun 200 cm^{-1} 'de görüldüğünden IR ve Raman spektrumunda, cihazda parmak izi bölgesine kadar inilir. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^n)_2(\text{L}^n)_2]$ ve $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^n)_2(\text{L}^n)_2]$ serisine ait önemli IR ve Raman değerleri karşılaştırılabilir olması bakımından bir arada Tablo 5.1. verilmiştir.

Ligandlarda gözlenen N-H bandına ait gerilme titreşim pikleri, komplekslerin spektrumlarında tamamen kaybolmuştur. Komplekslere ait söz konusu pikler Raman spektrumlarında da görülmemiştir.

IR spektrumunda PS simetrik ve asimetrik gerilme titreşim bandlarına ait değerler sırasıyla $582\text{-}517 \text{ cm}^{-1}$ ve $676\text{-}620 \text{ cm}^{-1}$ arasında çıkmıştır. Raman spektrumunda bu bölgedeki pikler $[\nu(\text{PS})_{\text{sym}}$ ve $\nu(\text{PS})_{\text{asym}}]$ sırasıyla $582\text{-}523 \text{ cm}^{-1}$ ve $680\text{-}618 \text{ cm}^{-1}$ arasında çıkmıştır.

Komplekslerin spektrumlarında ayrıca M-S gerilme titreşim sinyalleri; $\nu(\text{Cd-S})_{\text{sym}}$ ve $\nu(\text{Cd-S})_{\text{asym}}$ gerilme titreşim bandları için IR bölgesinde sırasıyla $308\text{-}267 \text{ cm}^{-1}$ ve $393\text{-}294 \text{ cm}^{-1}$ çıkmıştır. Raman spektrumunda bu pikler sırasıyla $307\text{-}285 \text{ cm}^{-1}$ ve $414\text{-}341 \text{ cm}^{-1}$ arasında görülmüştür.

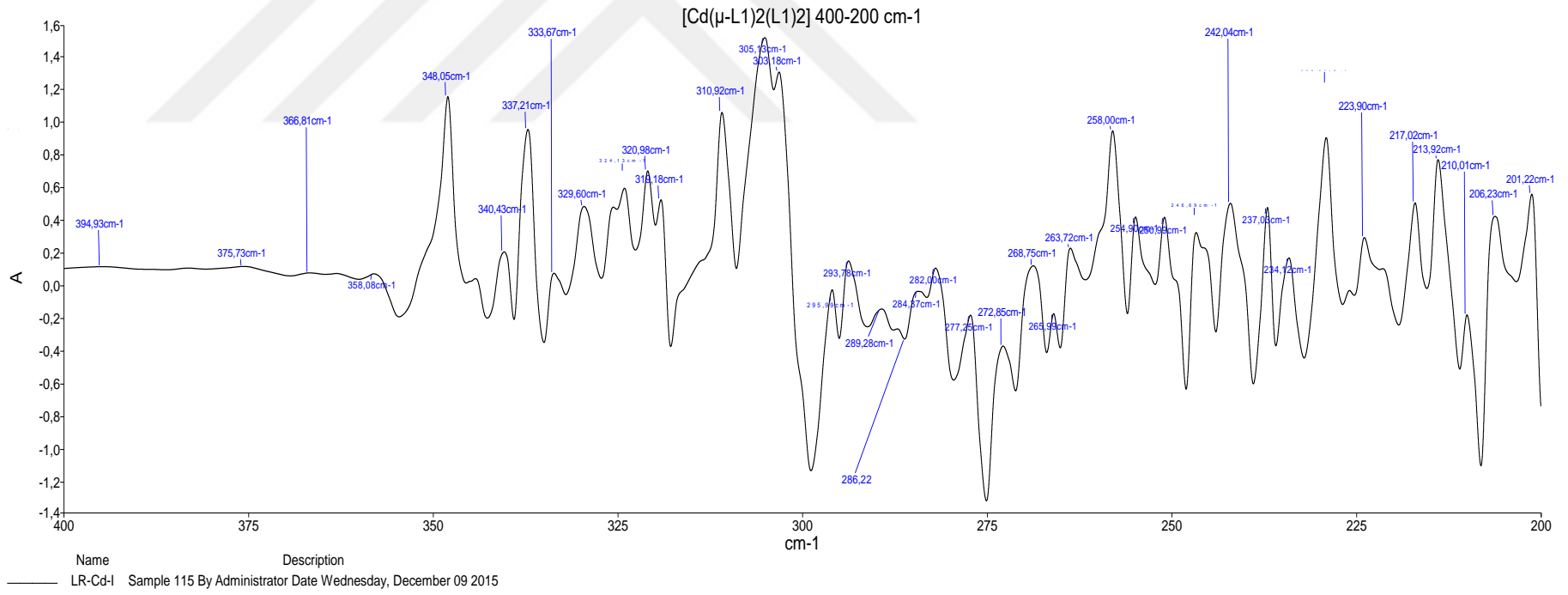
$\nu(\text{Hg-S})_{\text{sym}}$ ve $\nu(\text{Hg-S})_{\text{asym}}$ gerilme titreşim bandları IR bölgesinde sırasıyla $389\text{-}315 \text{ cm}^{-1}$ ve $417\text{-}363 \text{ cm}^{-1}$ görülmektedir. Raman spektrumunda bu değerler sırasıyla $378\text{-}311 \text{ cm}^{-1}$ ve $407\text{-}310 \text{ cm}^{-1}$ arasında çıkmıştır.

IR ve Raman spektrumunda çıkan bu değerler benzer yapıdaki bileşikler için çıkan değerlerle uyum içerisindedir [46-50]. Sentezlenen bileşikler için IR ve Raman spektrumları Şekil 5.1-5.20’de sunulmuştur.

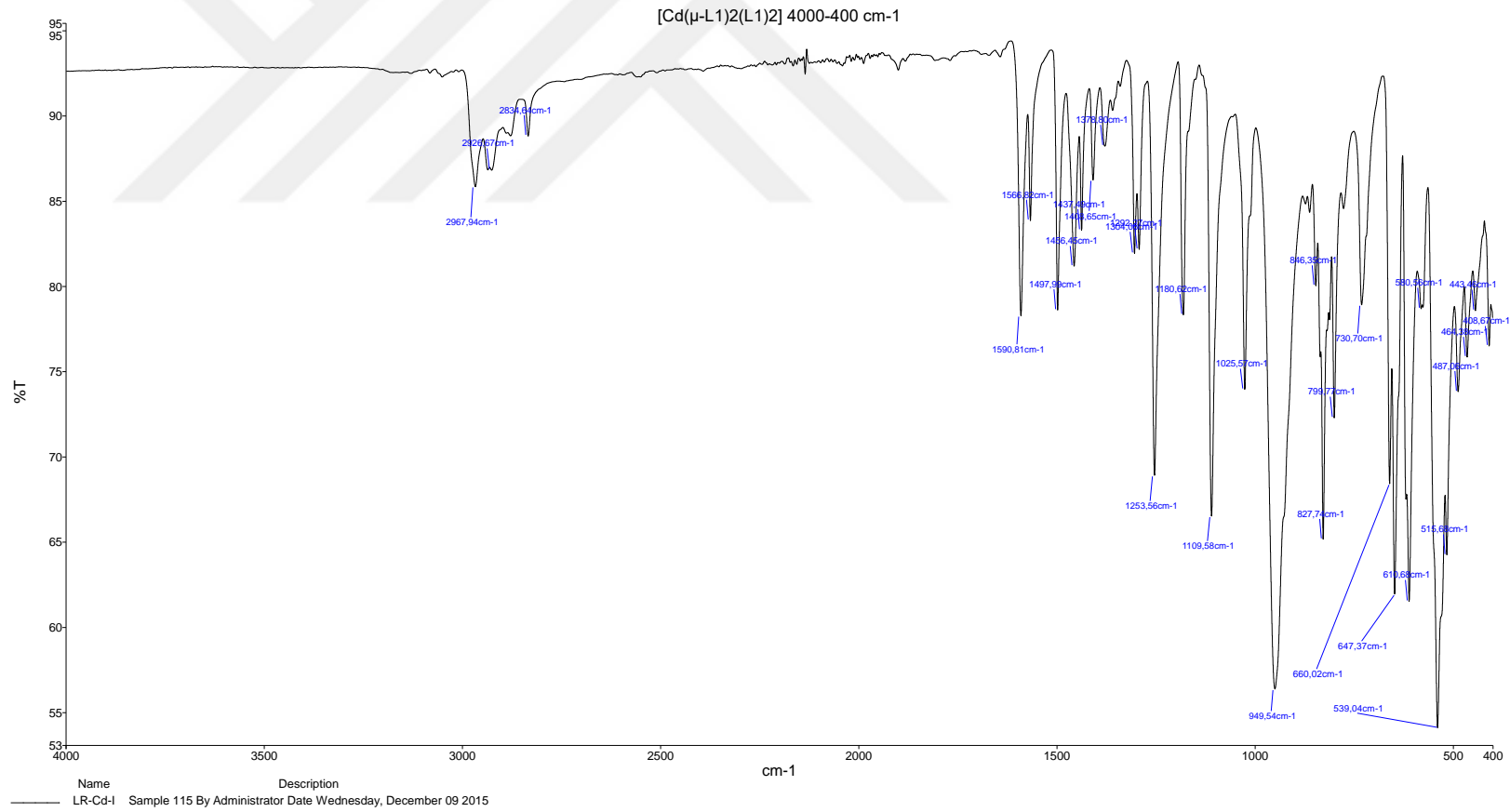
Tablo 5.1. Komplekslere ait karşılaştırmalı FT-IR ve Raman (R) spektrumundaki bazı karakteristik pikleri (cm^{-1}).

| 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 |
| $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ | 286 | 288 | 340 | 341 | 539 | 552 | 660;647 | 664;635 |
| $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ | 283 | 285 | 362 | 366 | 536 | 542 | 676;648 | 680;635 |
| $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ | 293;308 | 292;307 | 393 | 393 | 543 | 550 | 661;646 | 666;635 |
| $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^4)_2(\text{L}^4)_2]$ | 295 | 292 | 347 | 347 | 555;517 | 564;523 | 620 | 618 |
| $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ | 267 | 289 | 294 | 414 | 582 | 540;524 | 663 | 664 |

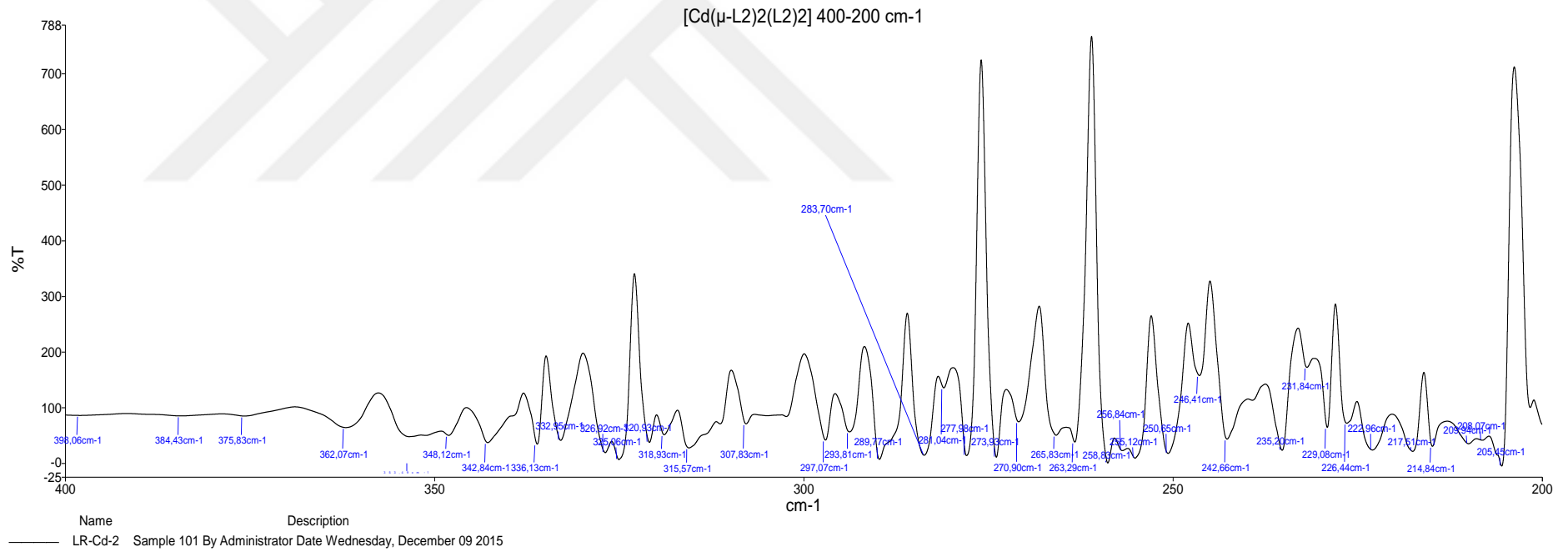
| Kompleks | $\nu(\text{Hg-S})_{\text{sym}}$ | | $\nu(\text{Hg-S})_{\text{asym}}$ | | $\nu(\text{PS})_{\text{sym}}$ | | $\nu(\text{PS})_{\text{asym}}$ | |
|---|---------------------------------|-----|----------------------------------|-----|-------------------------------|-----|--------------------------------|-----|
| | IR | R | IR | R | IR | R | IR | R |
| $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ | 389 | 311 | 386 | 310 | 555 | 541 | 629 | 633 |
| $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ | 335 | 330 | 363 | 350 | 563 | 569 | 637 | 619 |
| $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ | 363 | 363 | 394 | 389 | 544 | 547 | 645 | 641 |
| $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^4)_2(\text{L}^4)_2]$ | 382 | 378 | 417 | 407 | 547 | 547 | 622 | 619 |
| $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ | 356 | 357 | 389 | 389 | 579 | 582 | 627 | 629 |



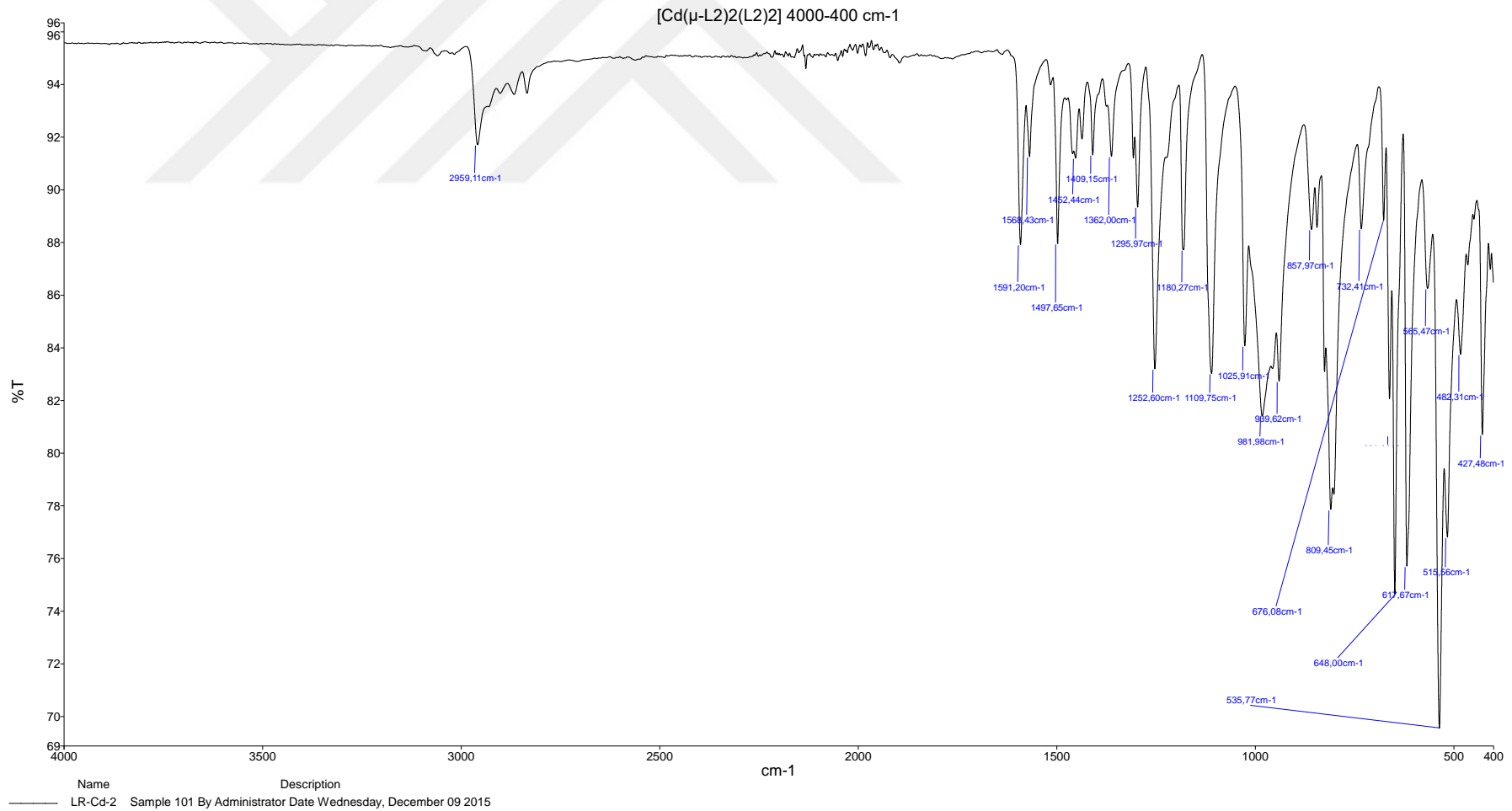
Şekil 5.1a. [Cd₂(μ -L¹)₂(L¹)₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 cm⁻¹-200 cm⁻¹).



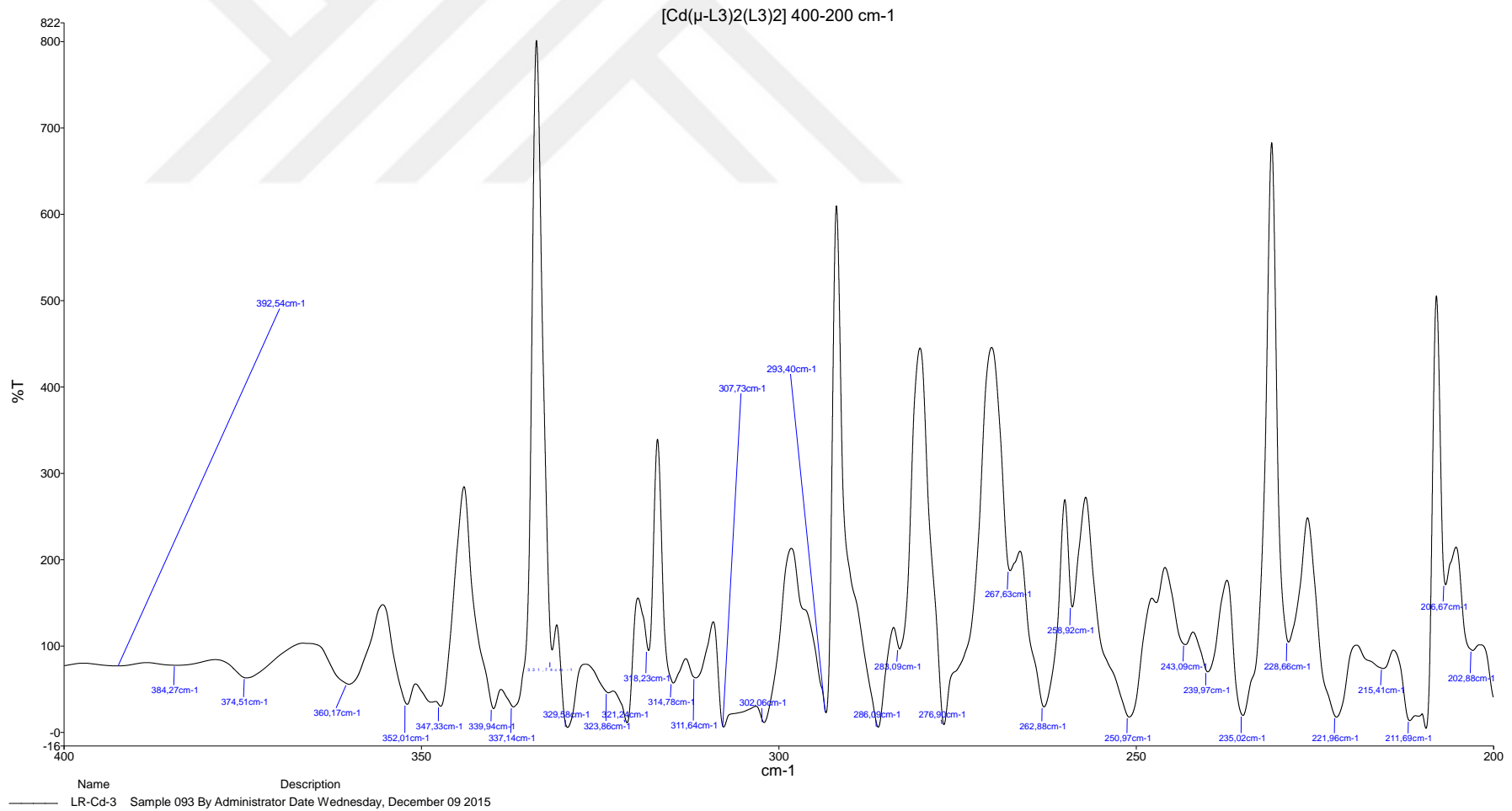
Şekil 5.1b. [Cd₂(μ -L¹)₂(L¹)₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹).



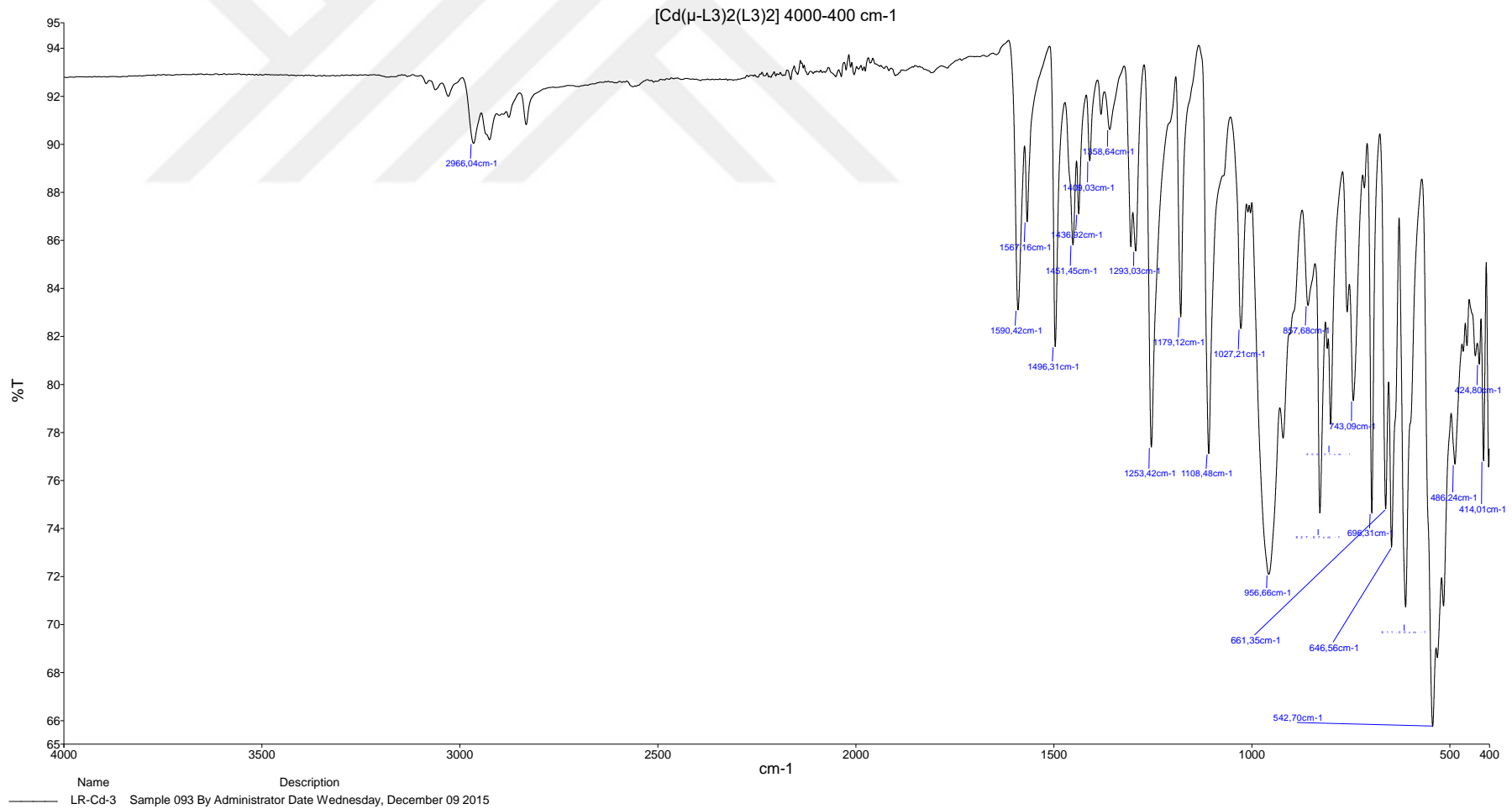
Şekil 5.2a. [Cd₂(μ -L²)₂(L²)₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 cm⁻¹-200 cm⁻¹).



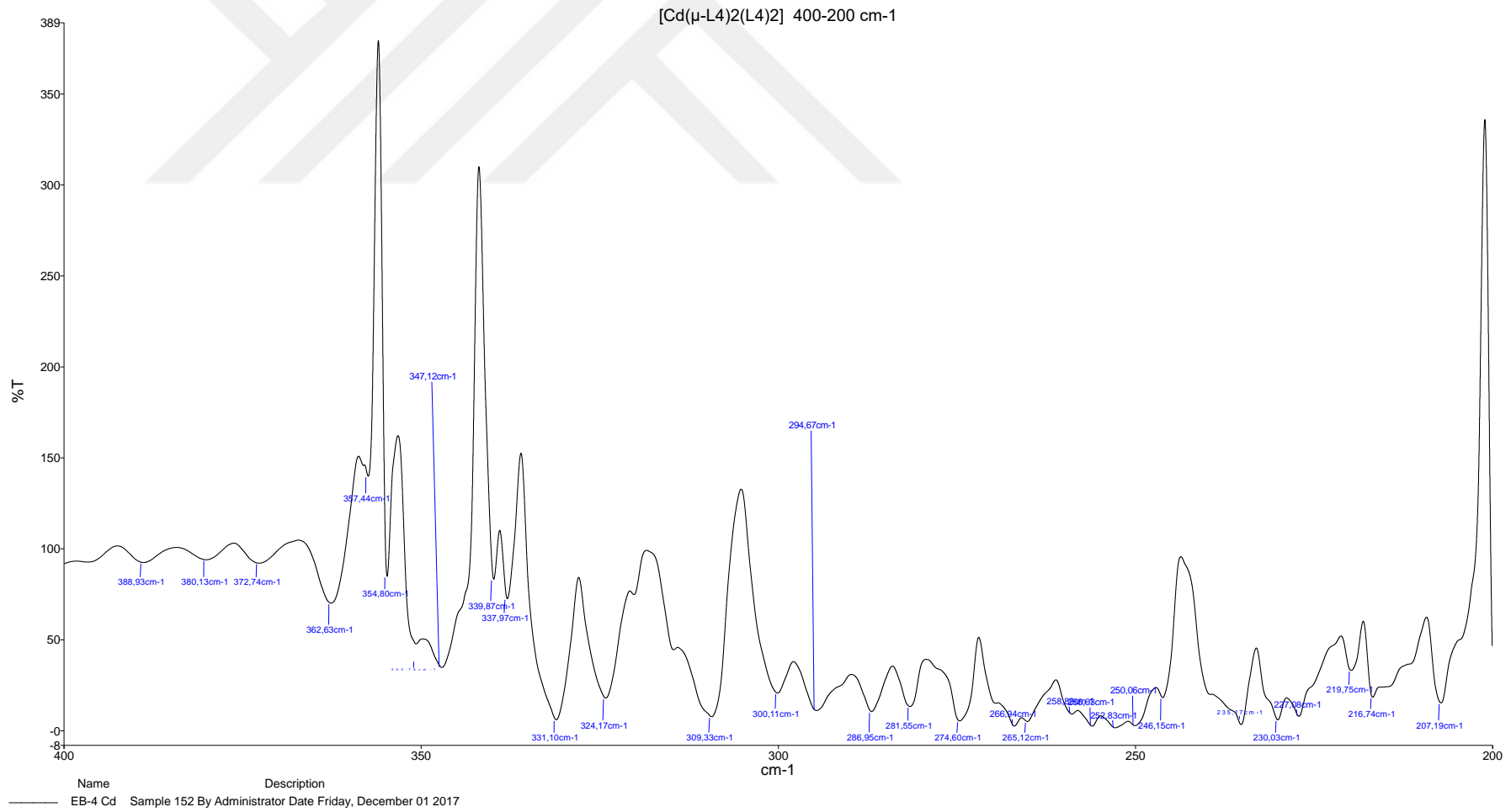
Şekil 5.2b. [Cd₂(μ -L²)₂(L²)₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹).



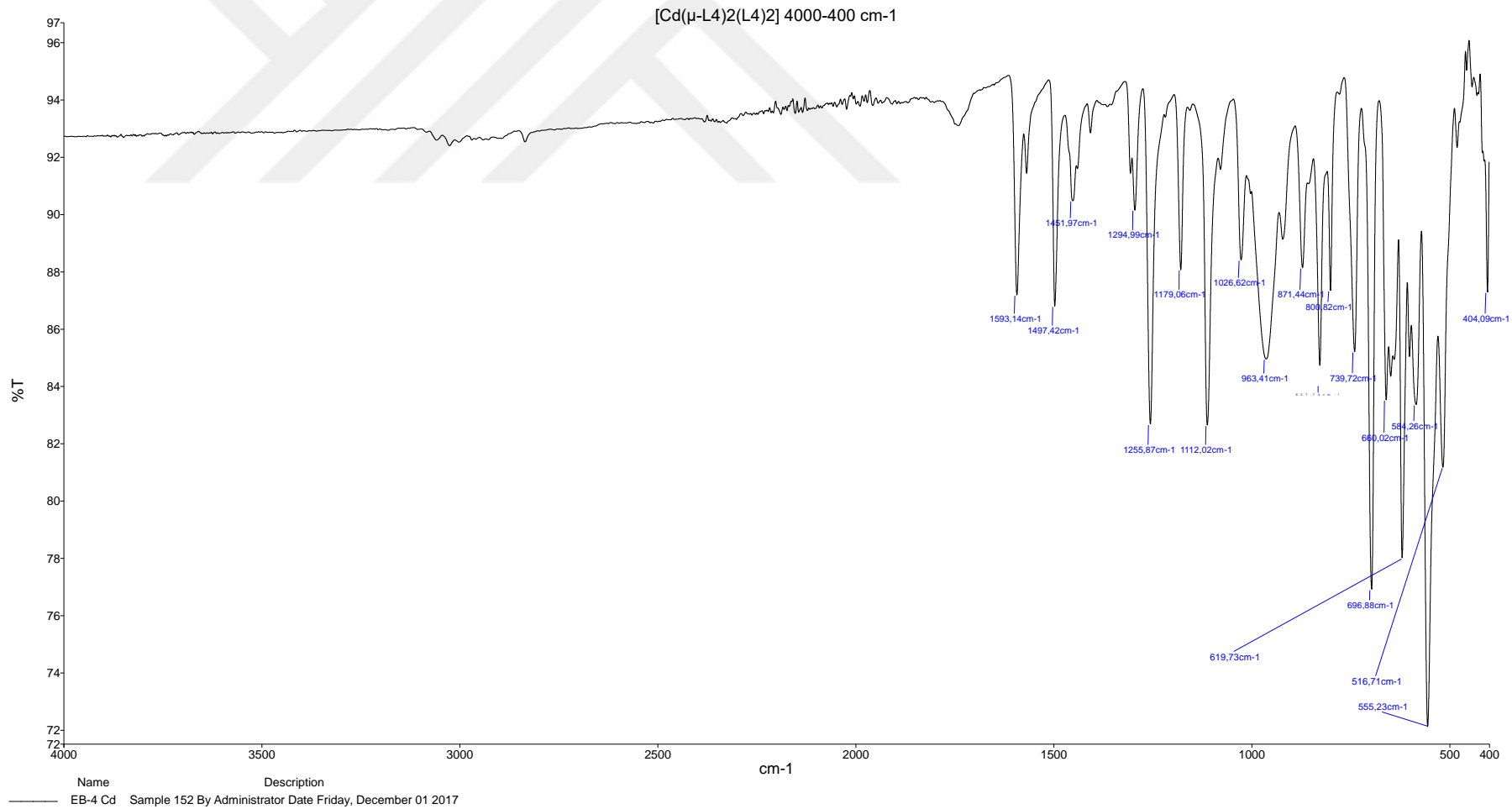
Şekil 5.3a [Cd₂(μ -L³)₂(L³)₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 cm⁻¹-200 cm⁻¹).



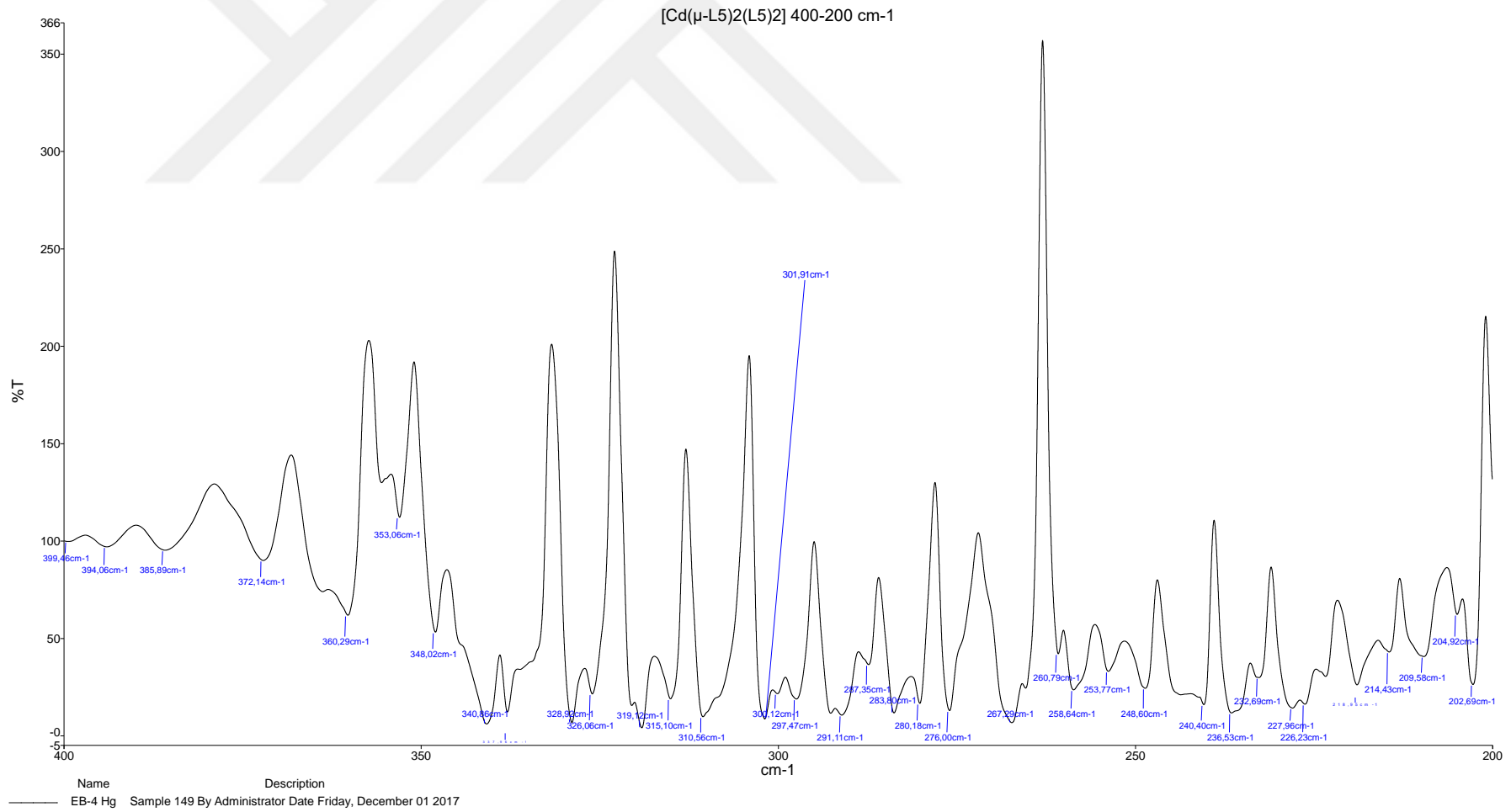
Şekil 5.3b [Cd₂(μ -L³)₂(L³)₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹).



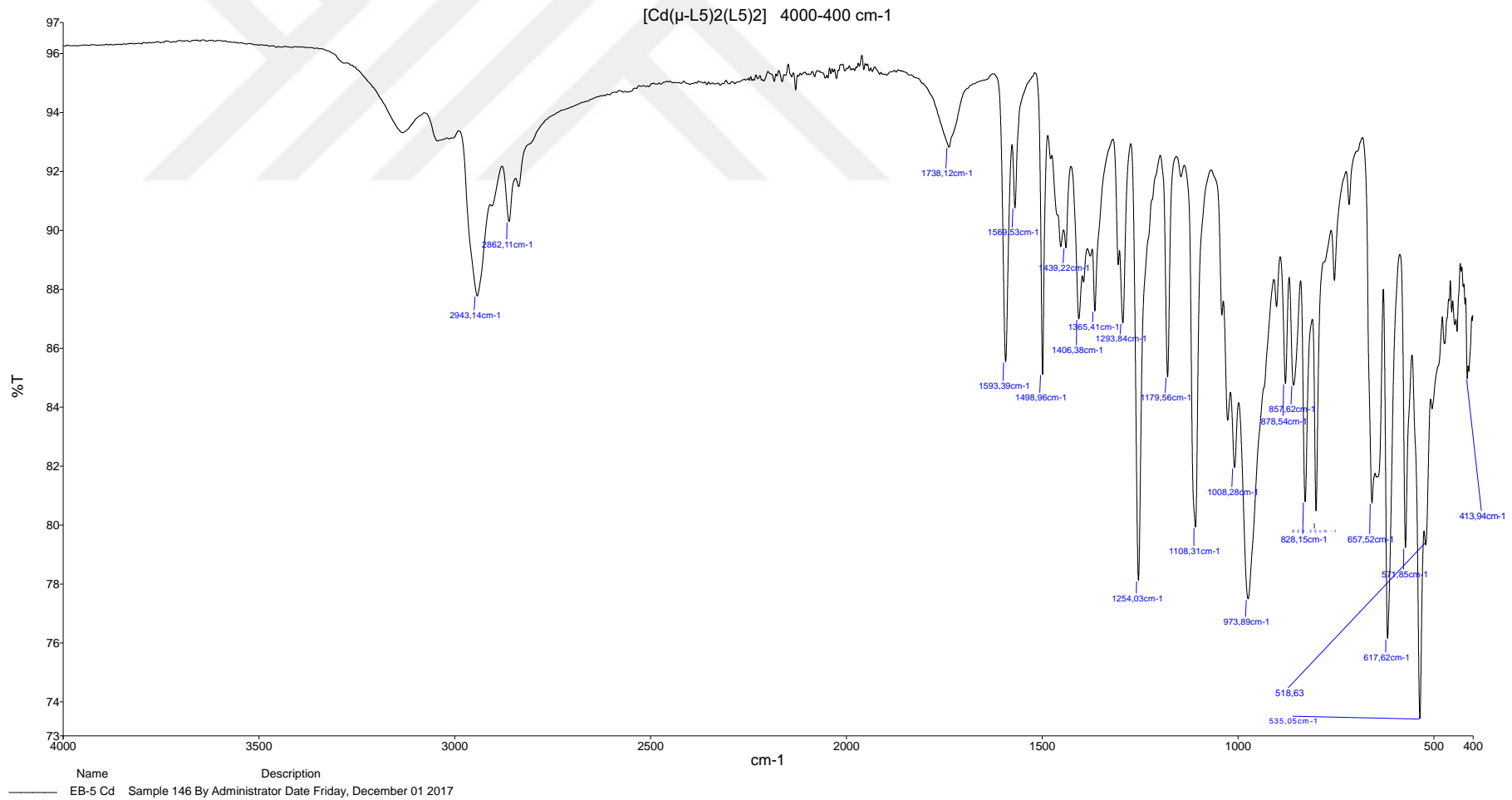
Şekil 5.4a. [Cd₂(μ -L⁴)₂(L⁴)₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 cm⁻¹-200 cm⁻¹).



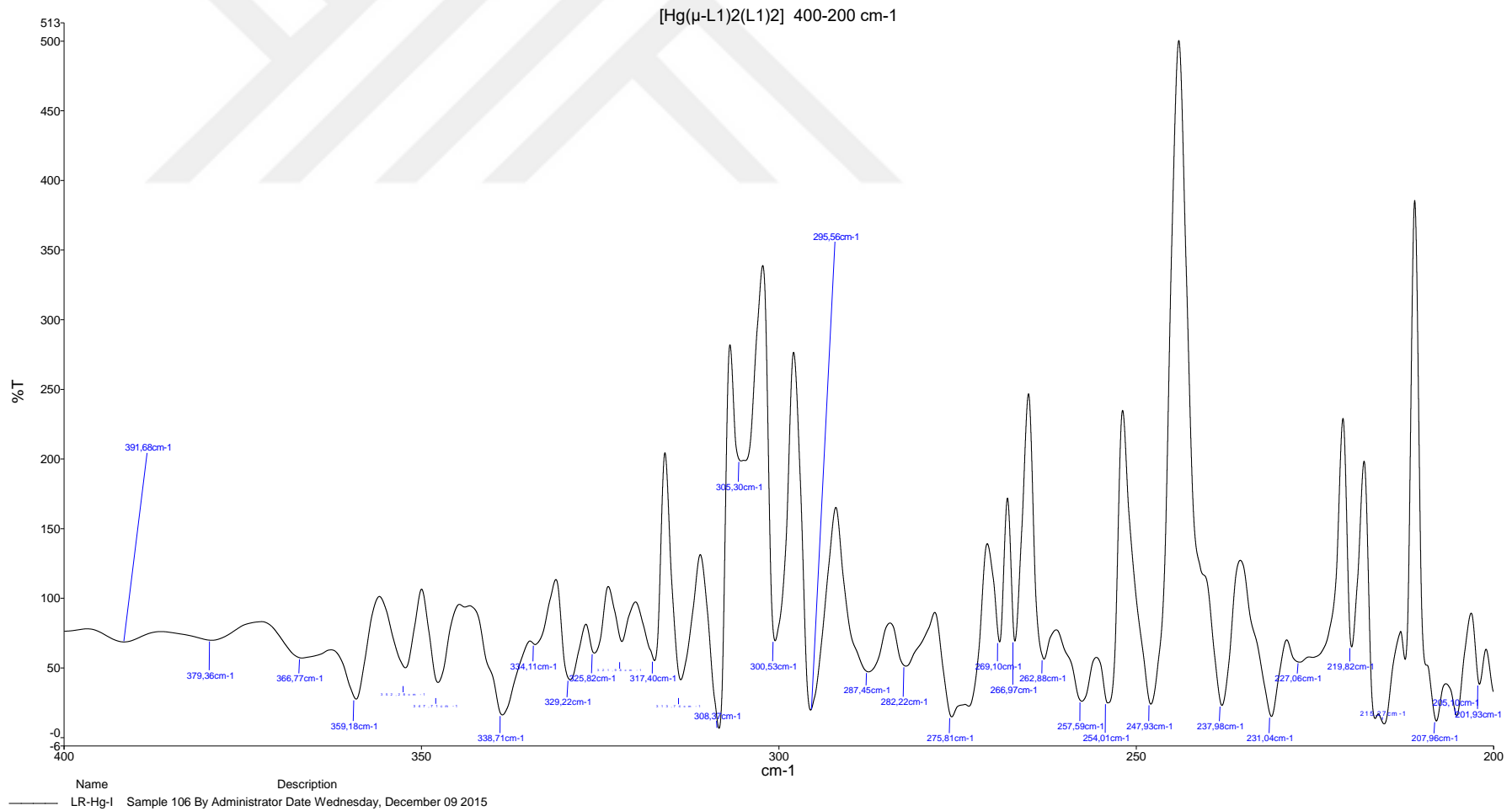
Şekil 5.4b. [Cd₂(μ -L⁴)₂(L⁴)₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹).



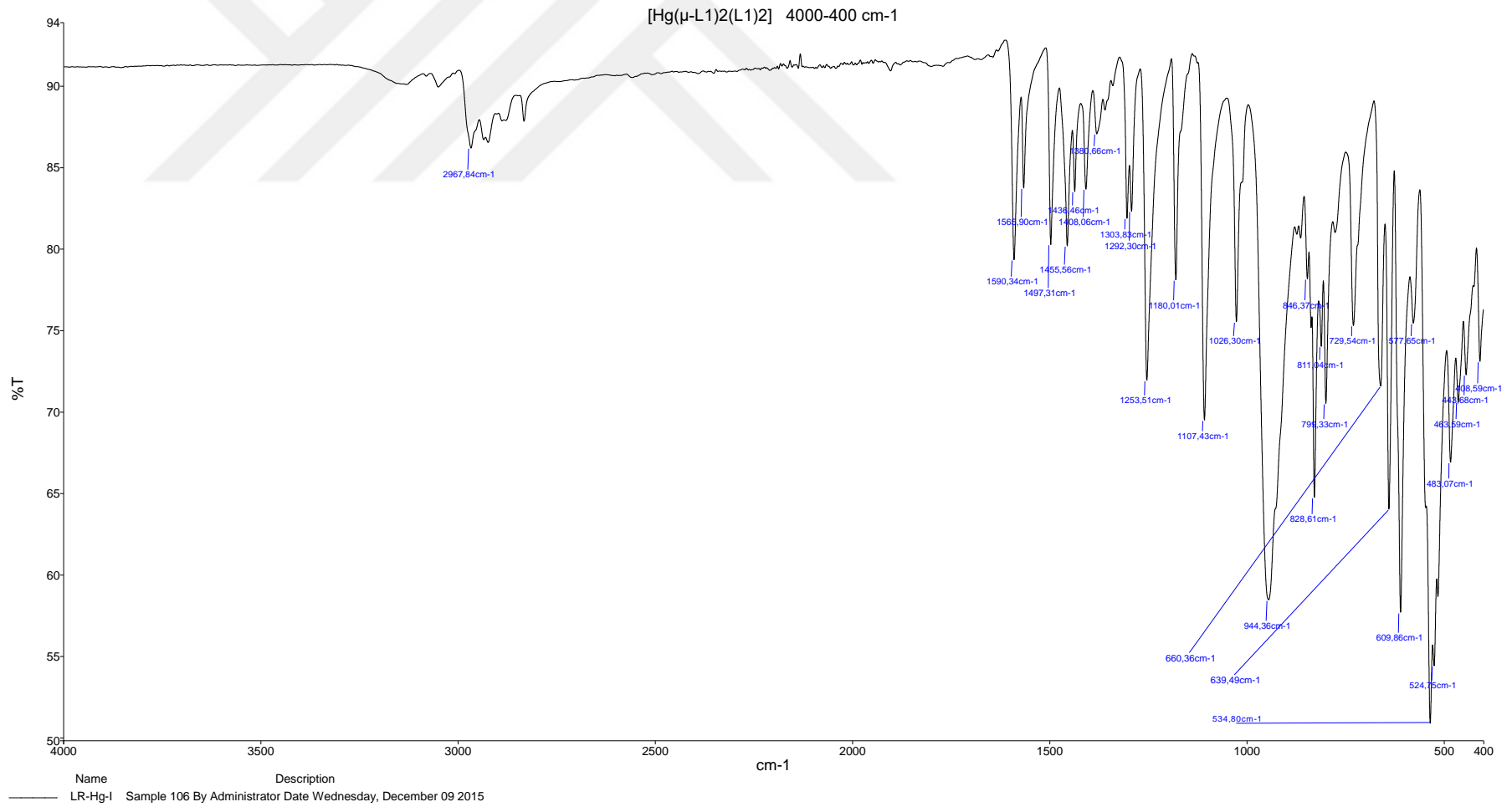
Şekil 5.5a. [Cd₂(μ -L⁵)₂(L⁵)₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 cm⁻¹-200 cm⁻¹).



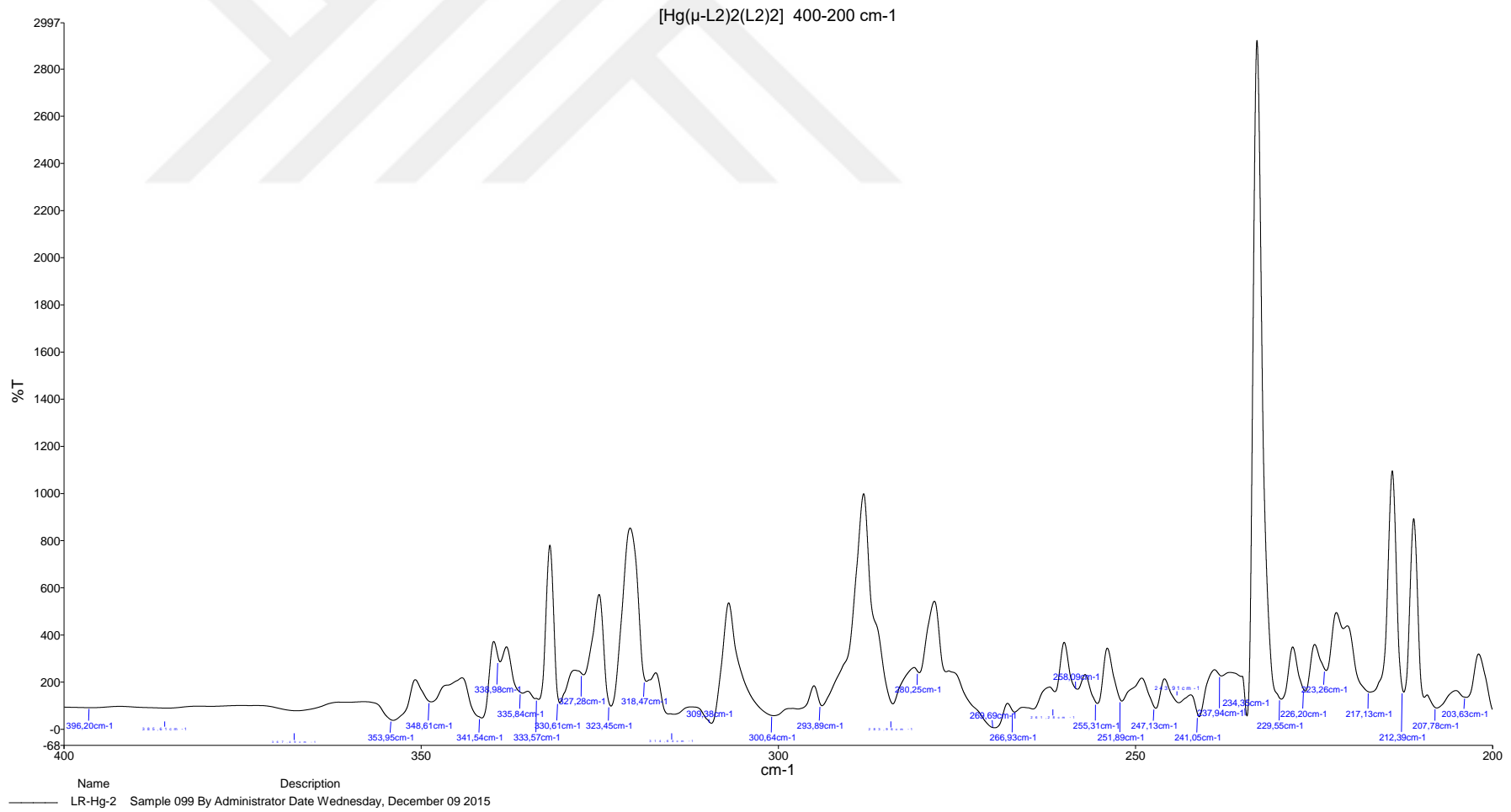
Şekil 5.5b. [Cd₂(μ -L⁵)₂(L⁵)₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹).



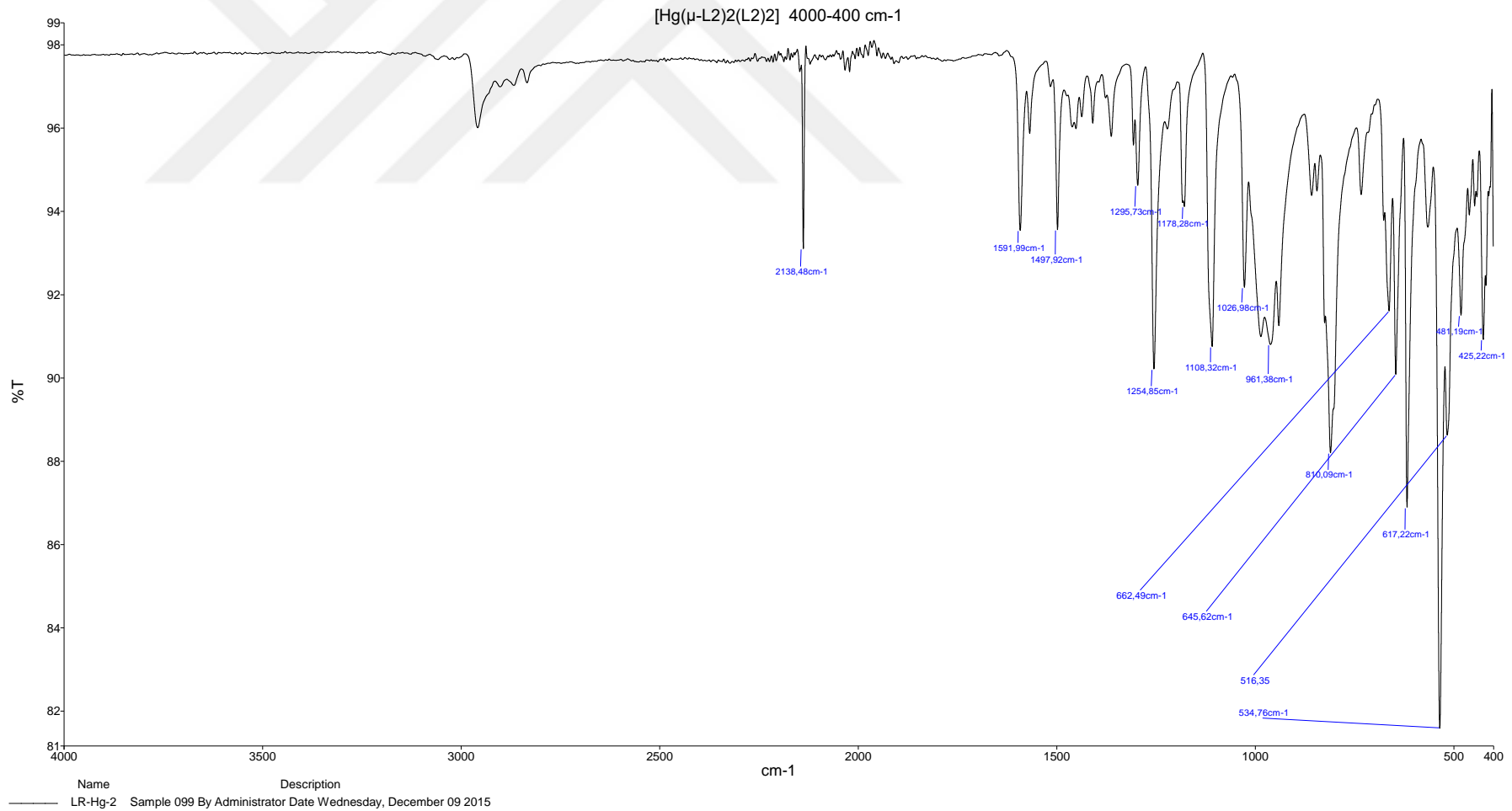
Şekil 5.6a [Hg₂(μ -L¹)₂(L¹)₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 cm⁻¹-200 cm⁻¹).



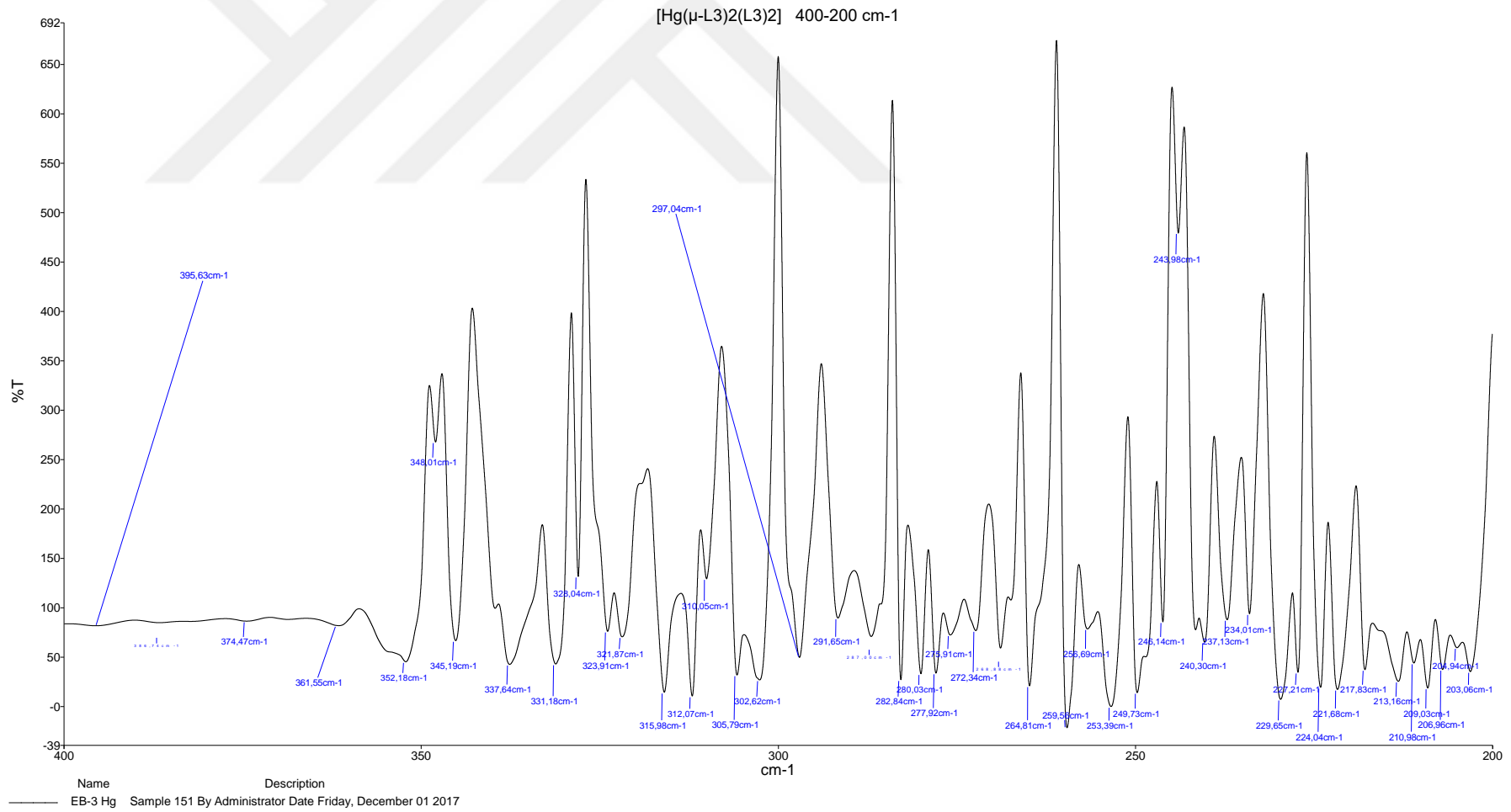
Şekil 5.6b [Hg₂(μ -L¹)₂(L¹)₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹).



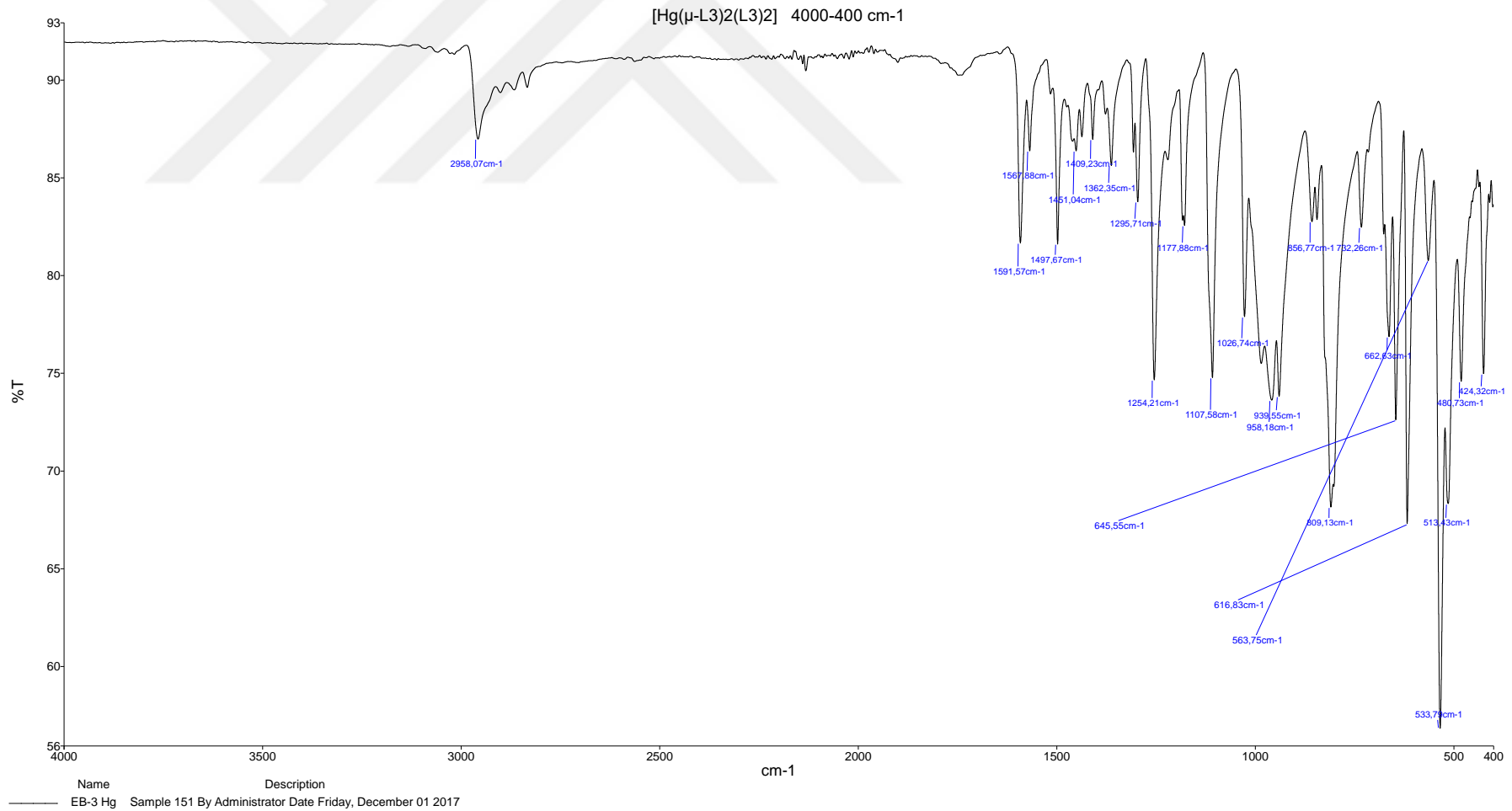
Şekil 5.7a. [Hg₂(μ -L²)₂(L²)₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 cm⁻¹-200 cm⁻¹).



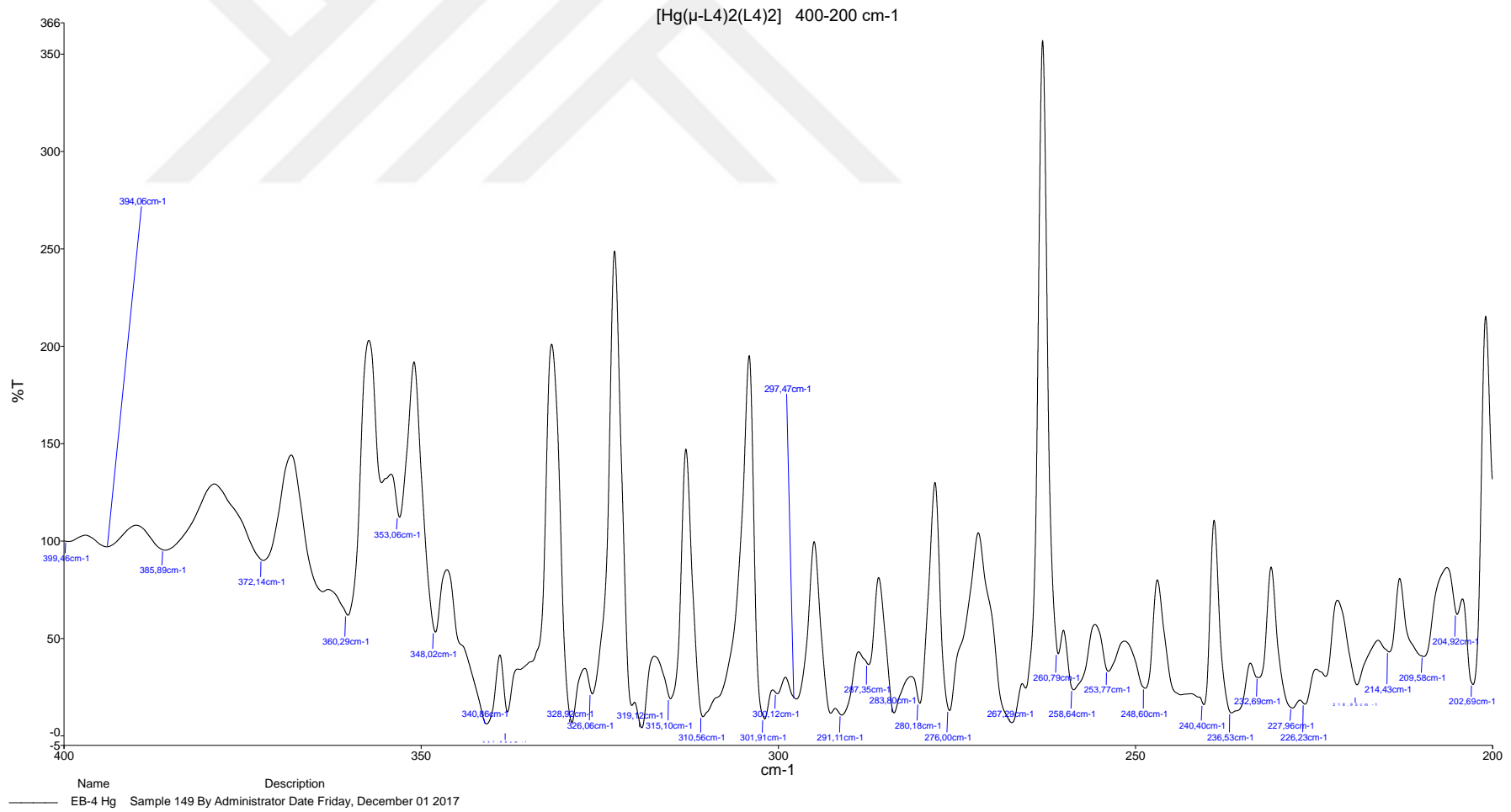
Şekil 5.7b. [Hg₂(μ -L²)₂(L²)₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹).



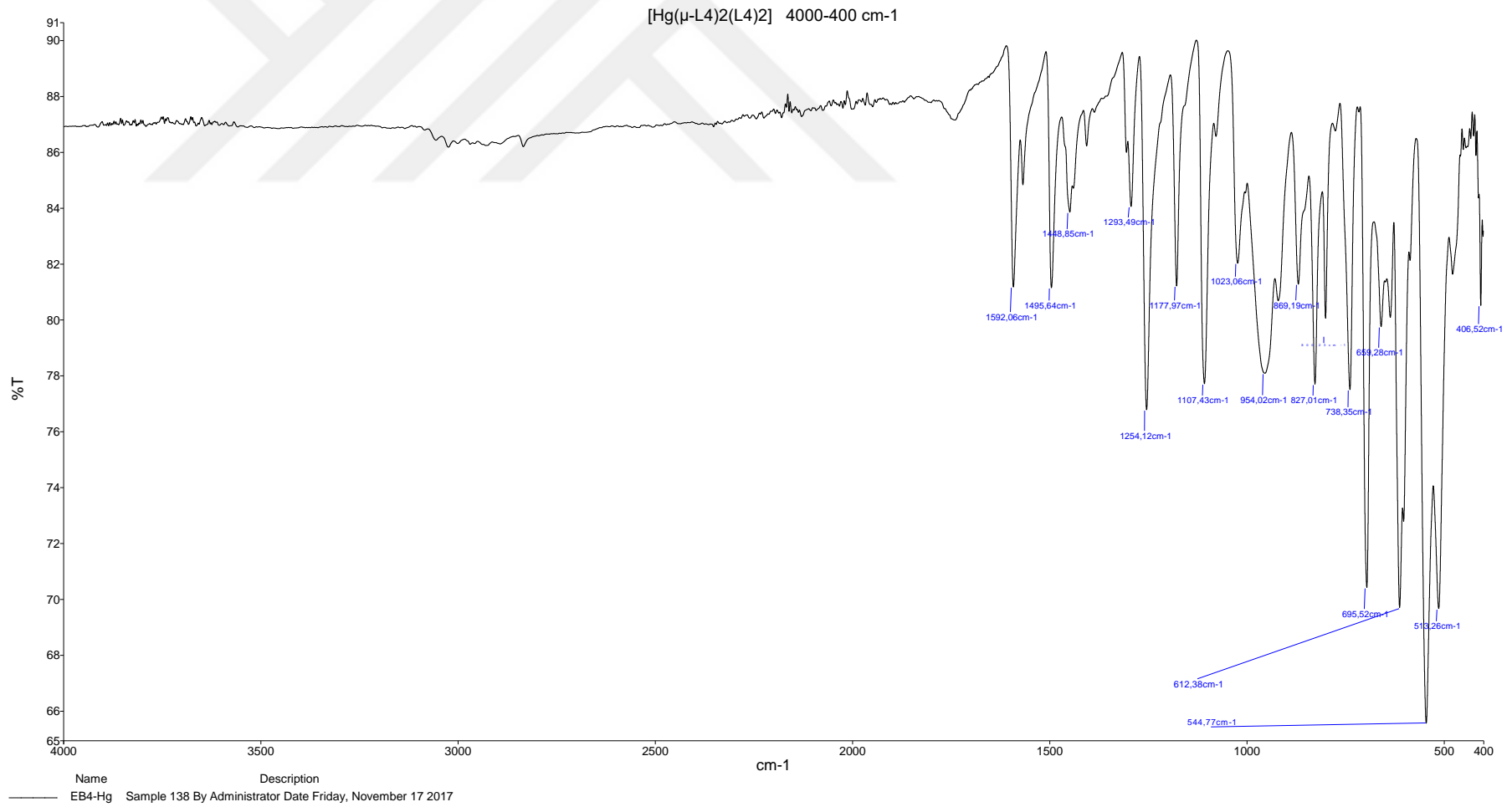
Şekil 5.8a. [Hg₂(μ -L³)₂(L³)₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 cm⁻¹-200 cm⁻¹).



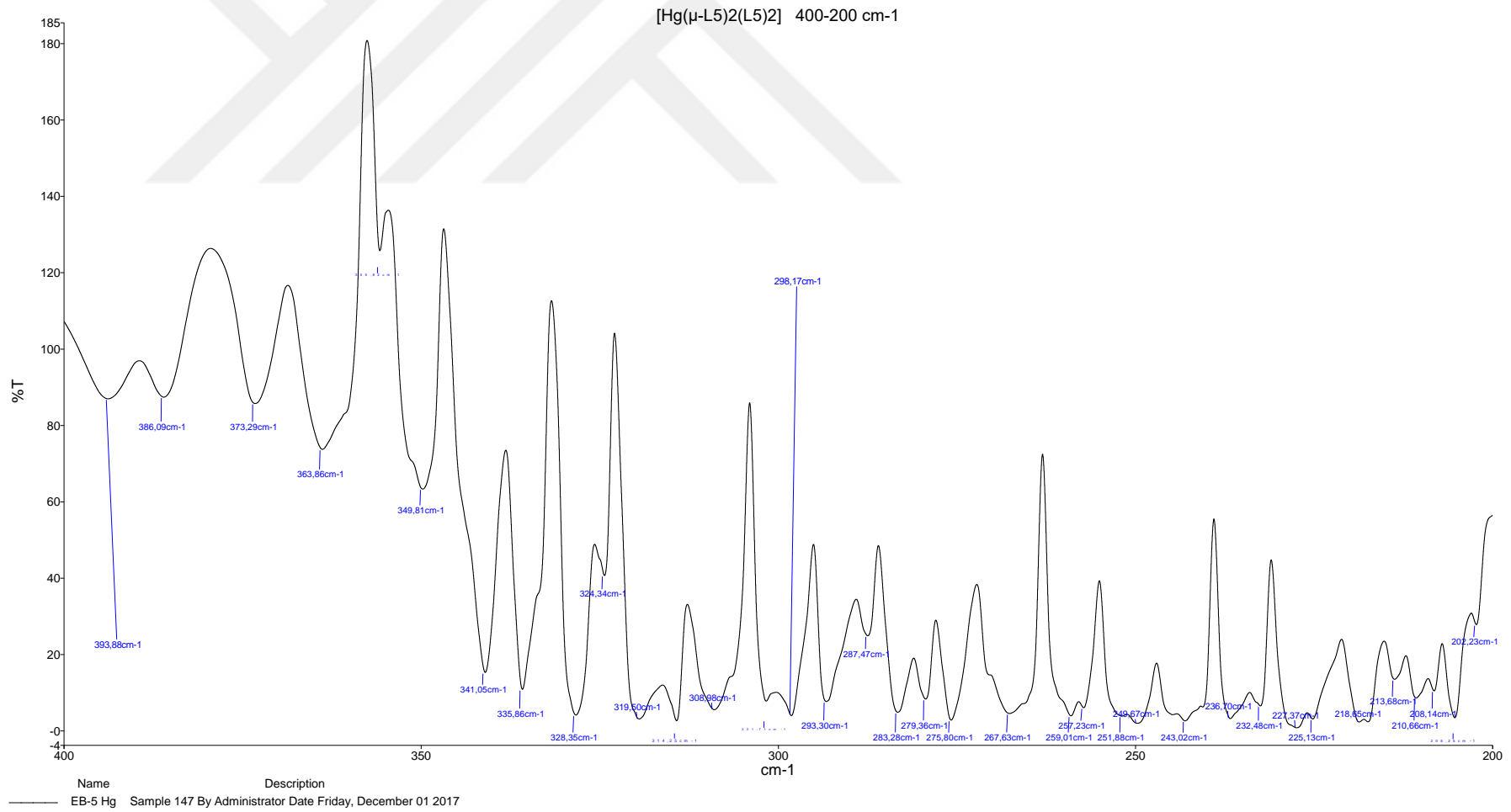
Şekil 5.8b. [Hg₂(μ -L³)₂(L³)₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹).



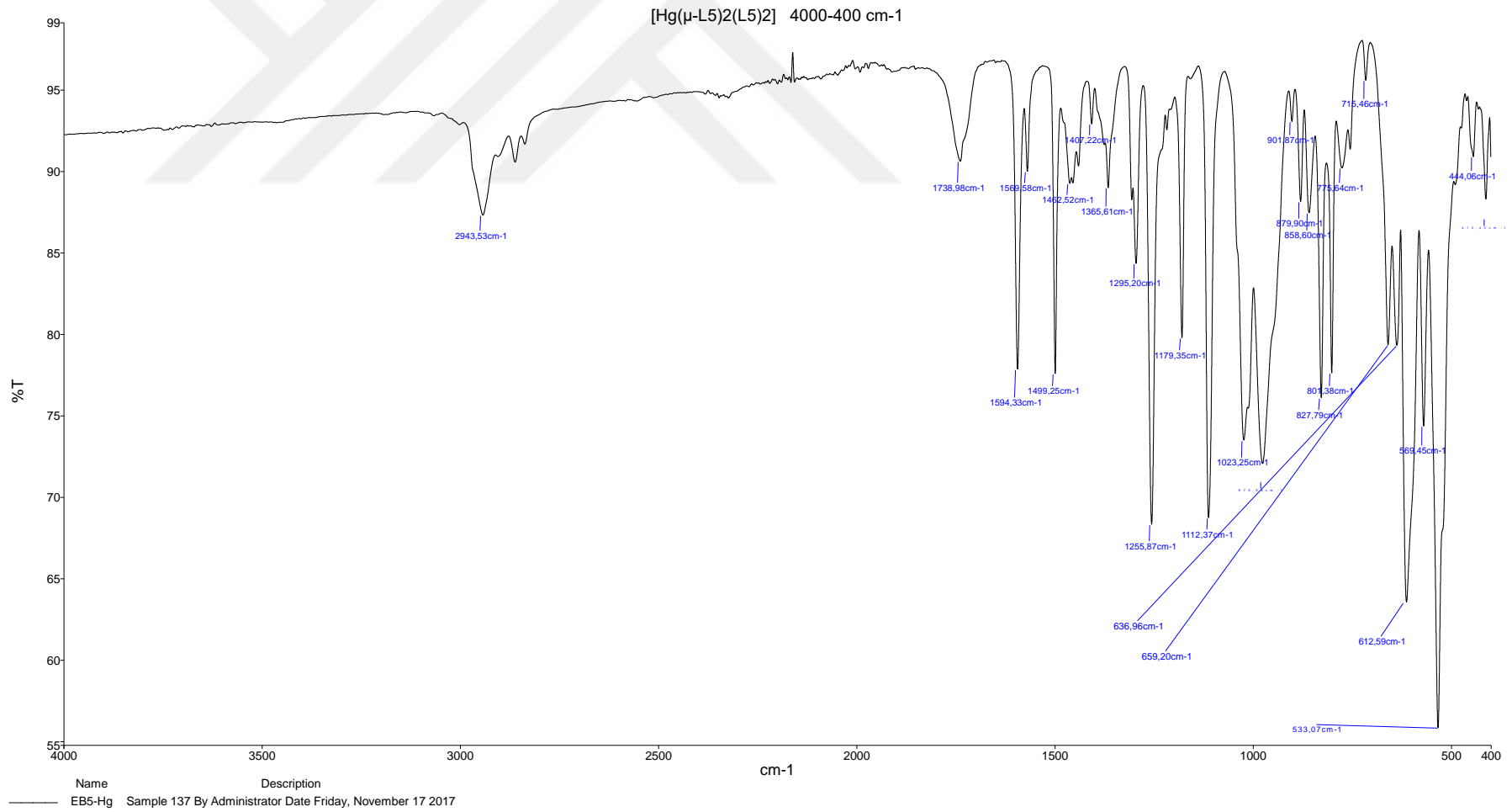
Şekil 5.9a. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^4)_2(\text{L}^4)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} - 200 cm^{-1}).



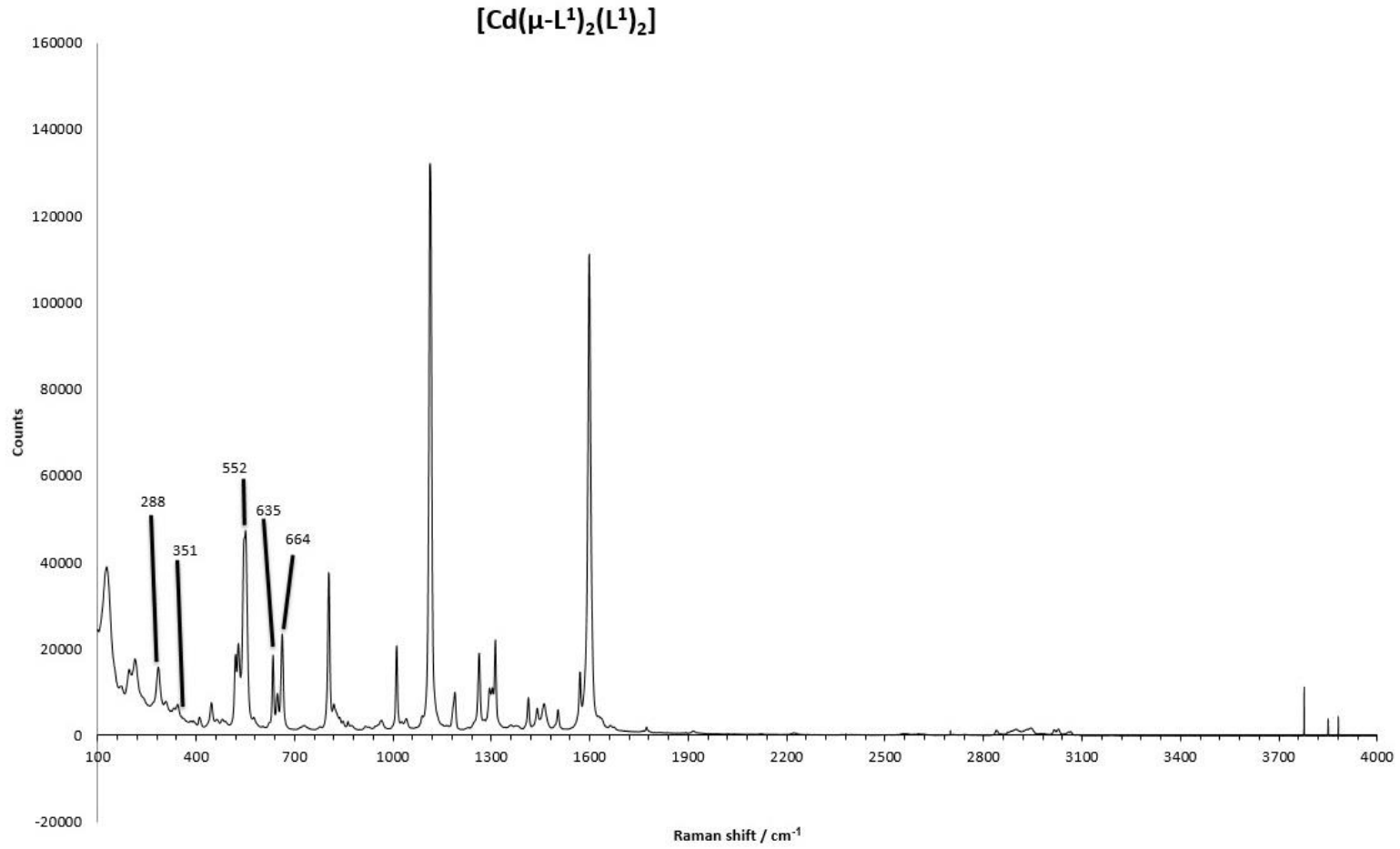
Şekil 5.9b. [Hg₂(μ -L⁴)₂(L⁴)₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹).



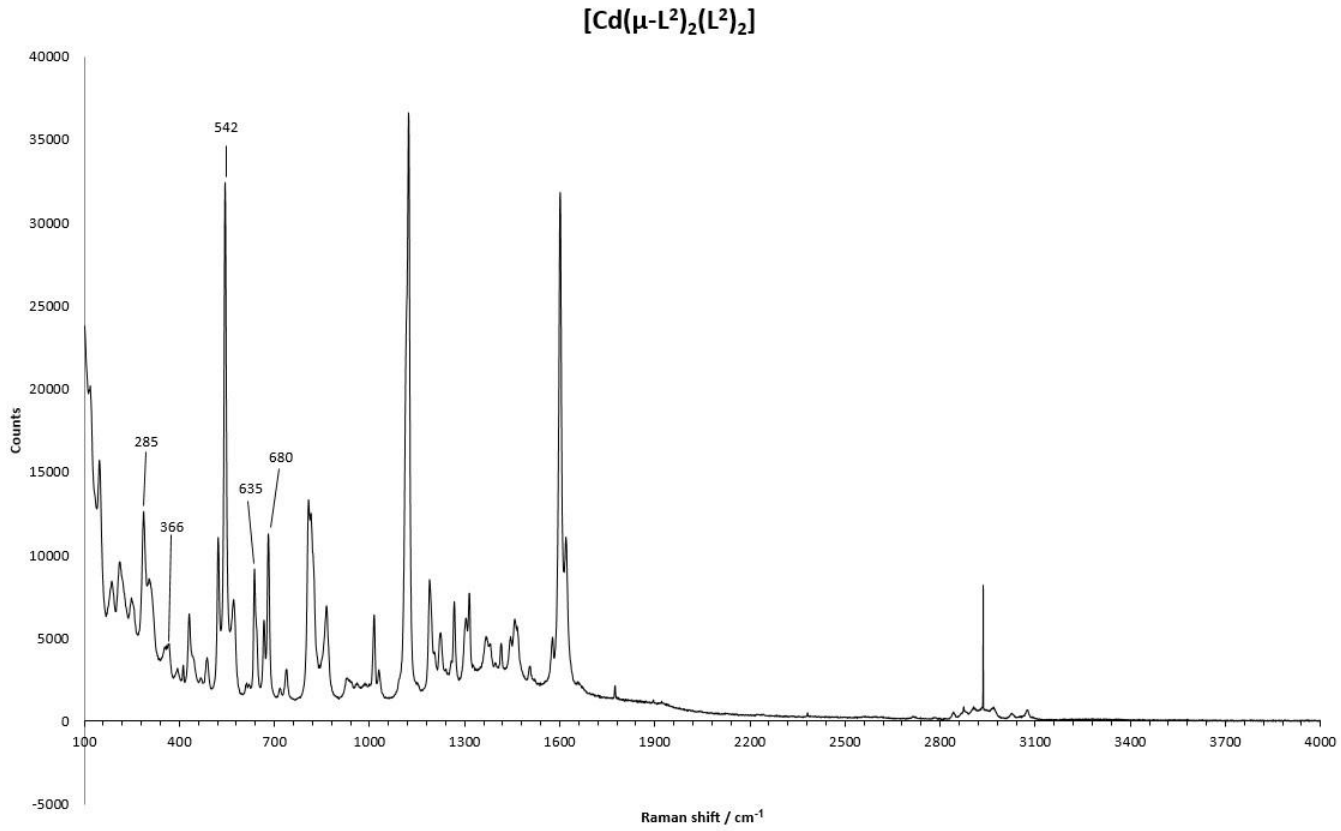
Şekil 5.10a. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} - 200 cm^{-1}).



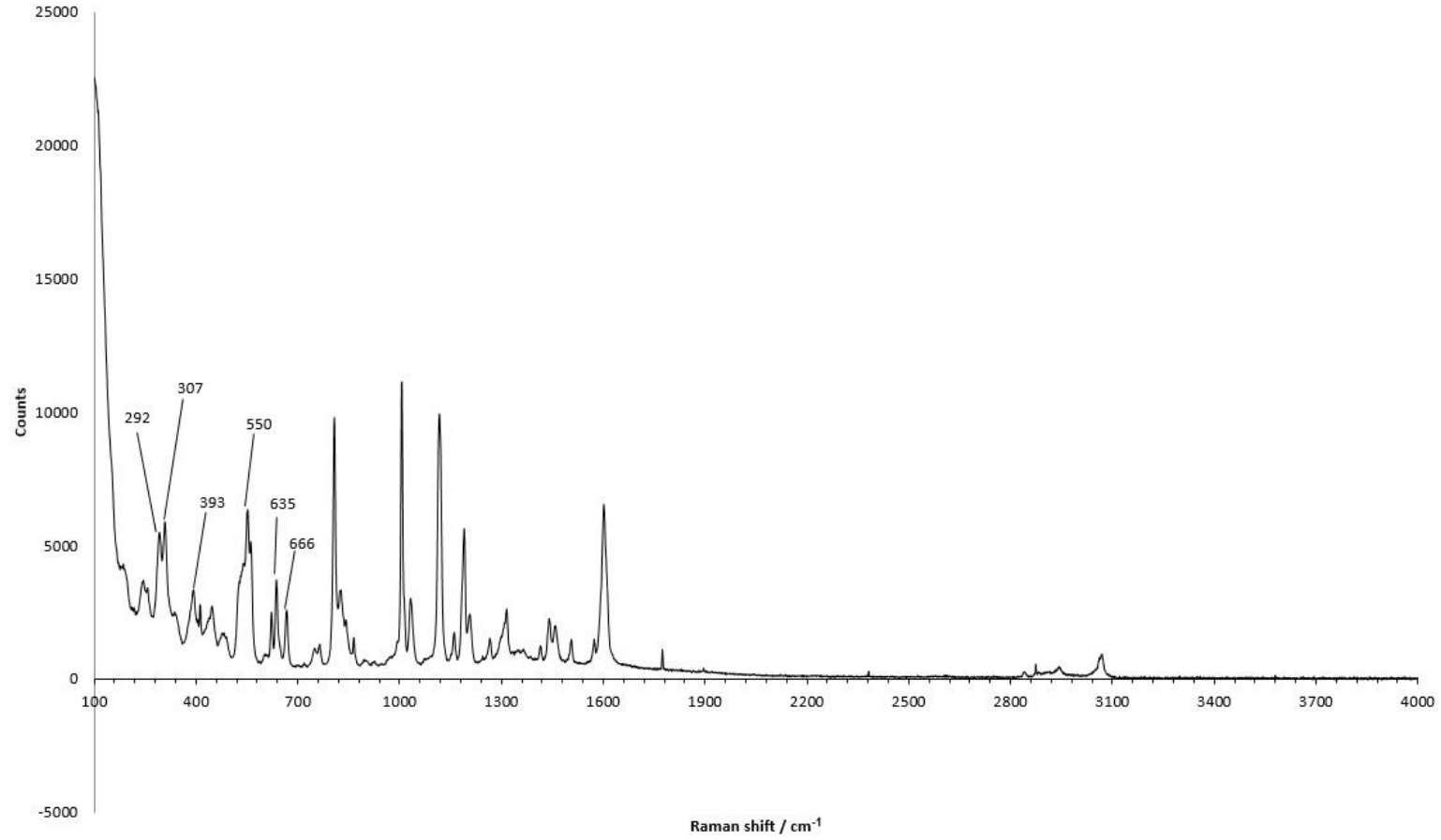
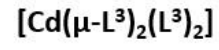
Şekil 5.10b. [Hg₂(μ -L⁵)₂(L⁵)₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹).



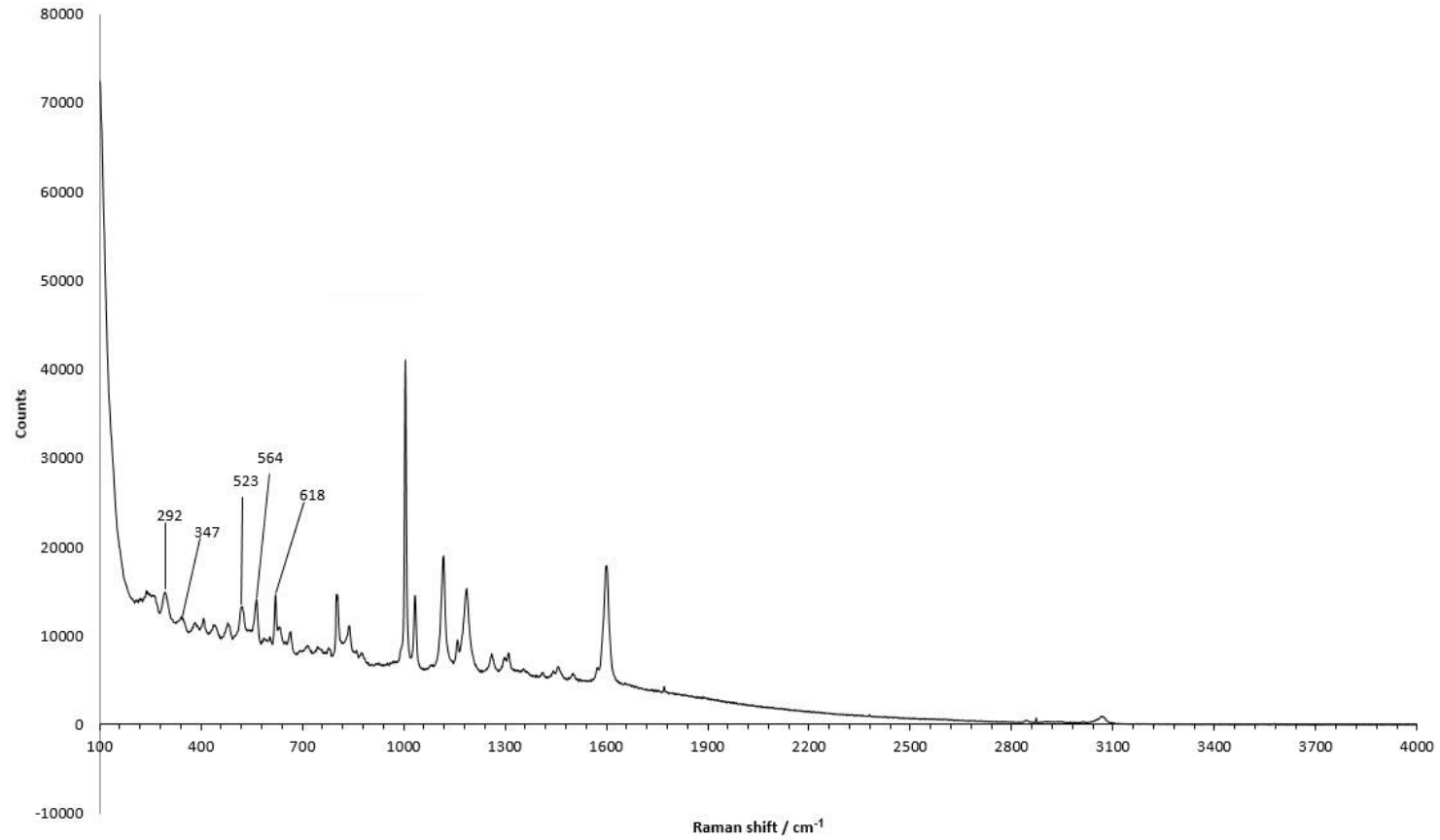
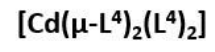
Şekil 5.11. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin Raman spektrumu.



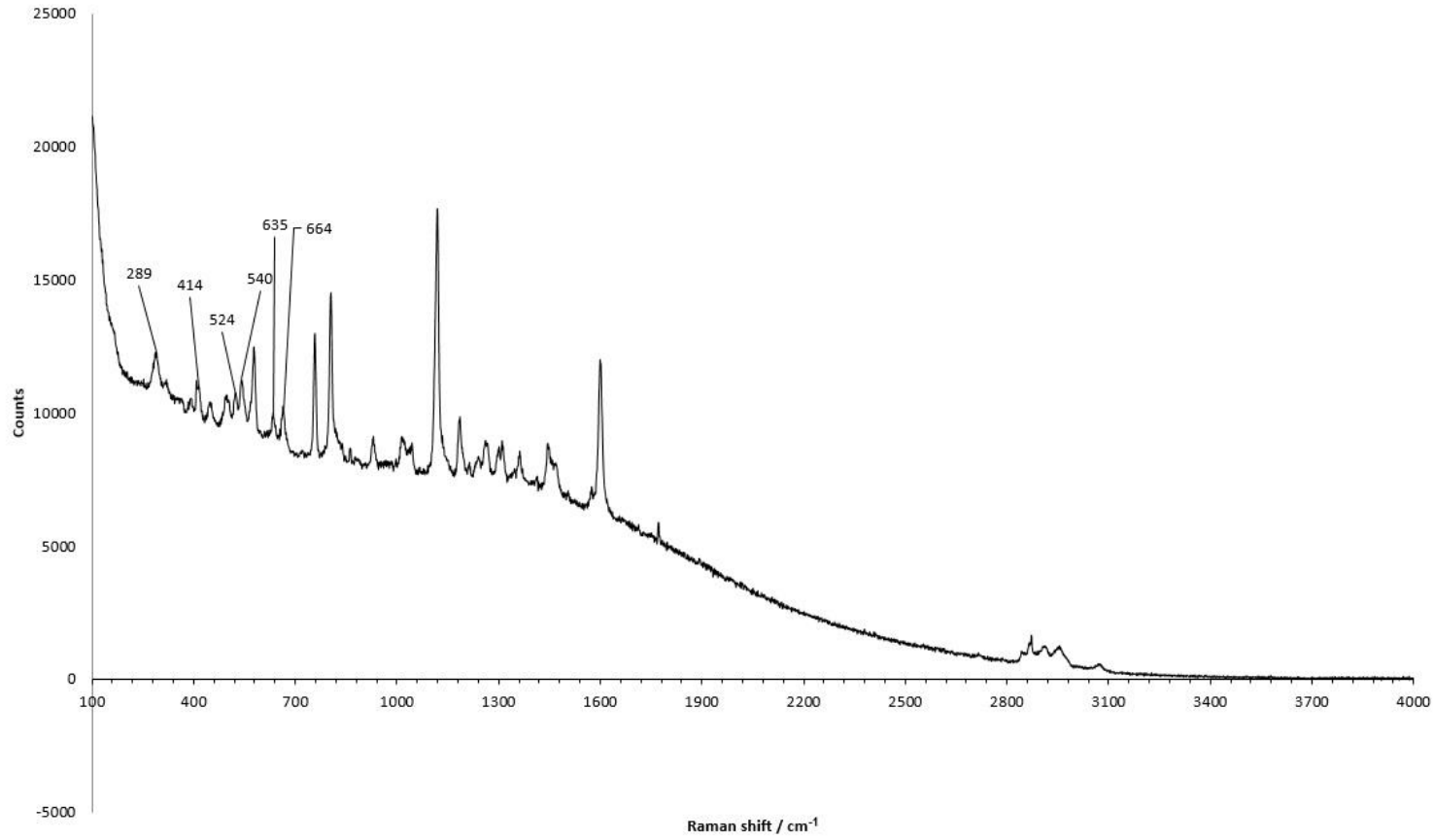
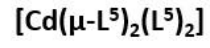
Şekil 5.12. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin Raman spektrumu.



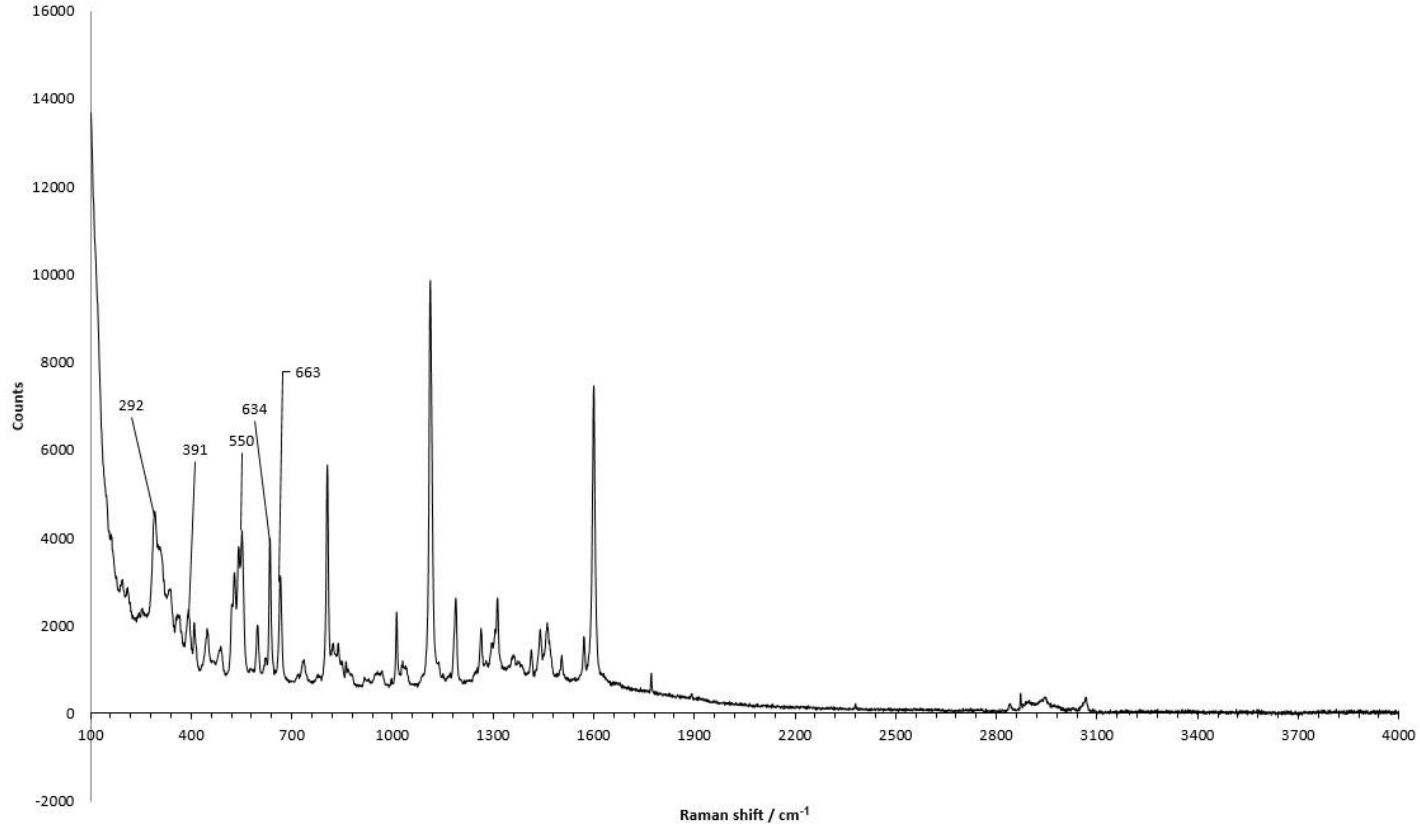
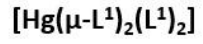
Şekil 5.13. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ kompleksinin Raman spektrumu.



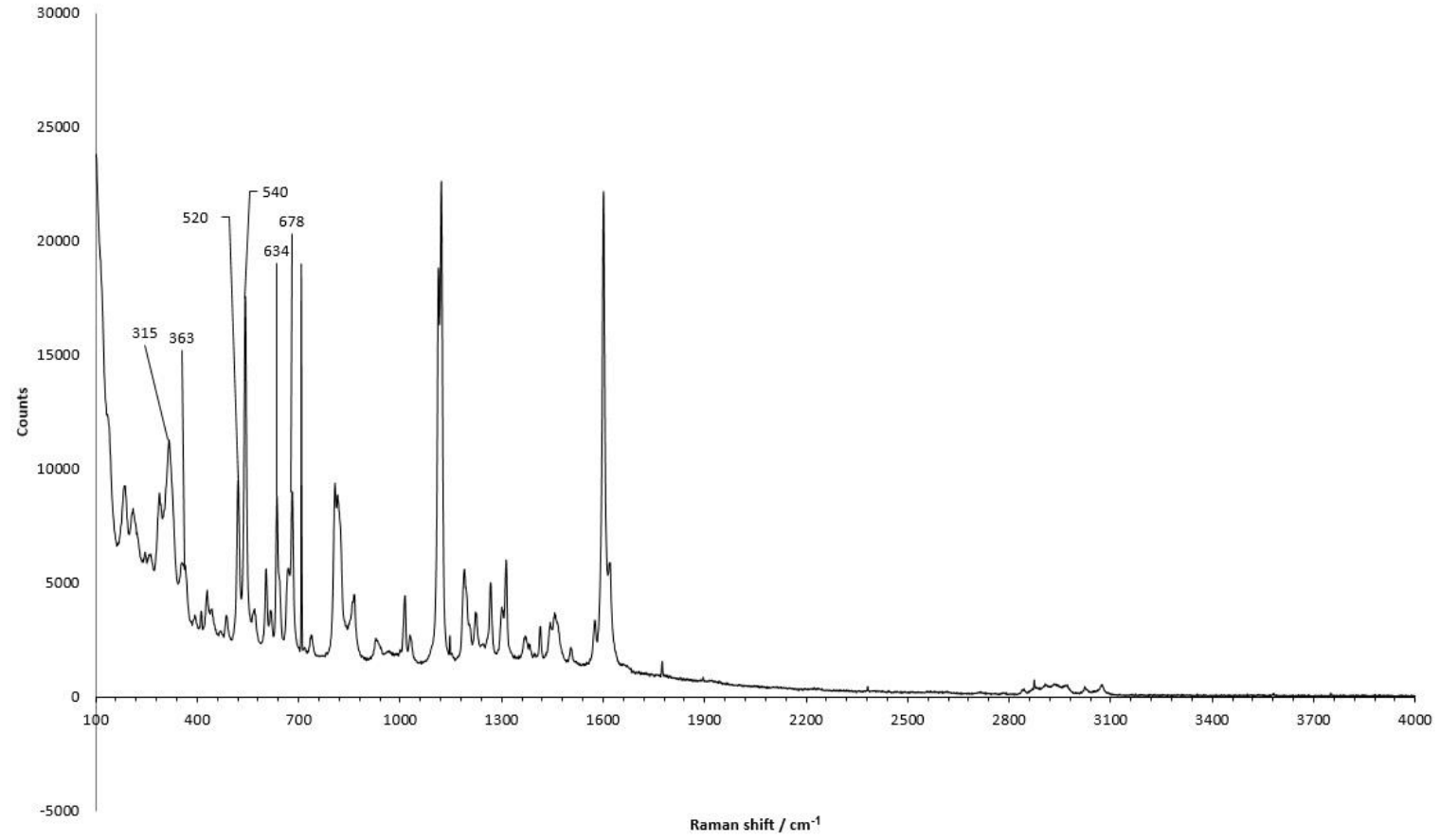
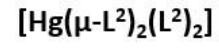
Şekil 5.14. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^4)_2(\text{L}^4)_2]$ kompleksinin Raman spektrumu.



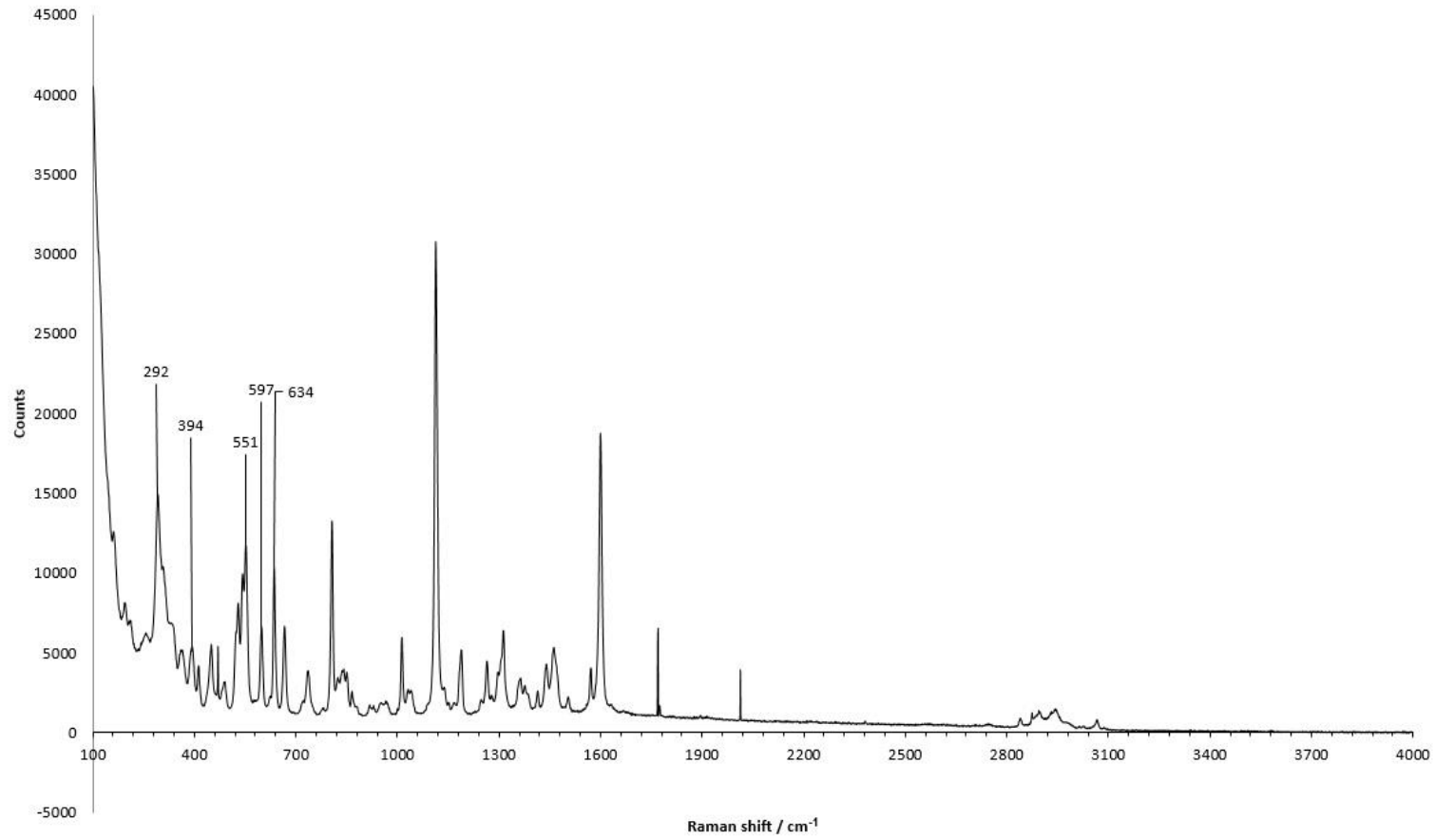
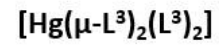
Şekil 5.15. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ kompleksinin Raman spektrumu.



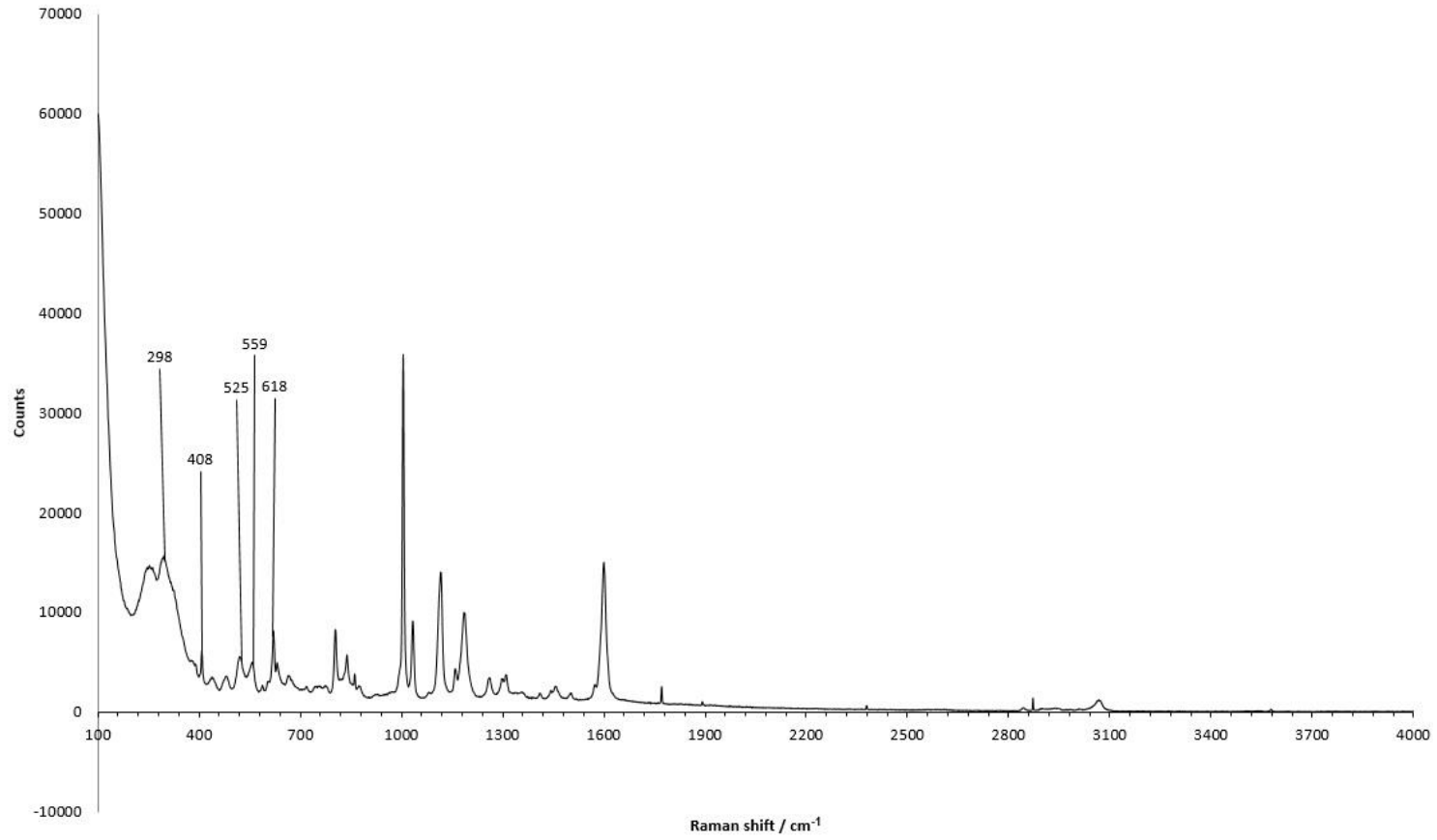
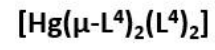
Şekil 5.16. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin Raman spektrumu.



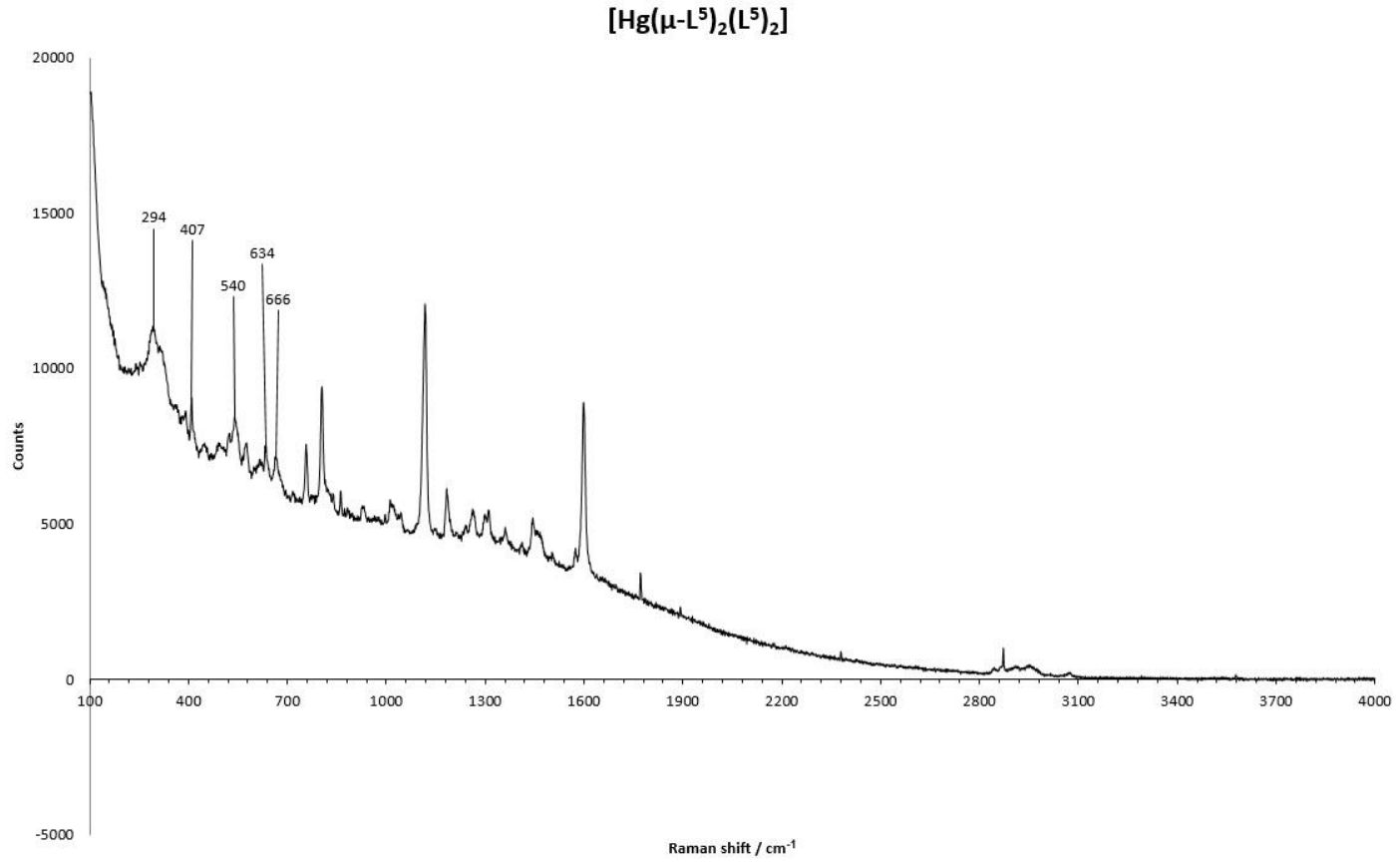
Şekil 5.17. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin Raman spektrumu.



Şekil 5.18. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ kompleksinin Raman spektrumu.



Şekil 5.19. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^4)_2(\text{L}^4)_2]$ kompleksinin Raman spektrumu.



Şekil 5.20. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ kompleksinin Raman spektrumu.

5.1.3. Kütle Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi

Komplekslerde bulunan gruplardaki ayrılmalarla ilgili rakamsal değerler Tablo 5.2.'de verilmiştir. Komplekslerin bazılarının kütle spektrumunda moleküle ait iyon pikinin veya diğer değişik türdeki piklerin beklenilenden farklı çıkmasının nedeni; fosfor, kükürt ve metal atomuna ait izotopların farklı kütlede olmasındandır. Yine bazı bileşiklerin iyonizasyon prosesinde kullanılan çözültiden gelen (buffer solution) sodyumun, bileşiğe ait molekül iyon pikine veya bir türe tutunduğu spektrumda görülmüştür. Komplekslerin yapısındaki çeşitli grupların yapıdan ayrılmasıyla oluşan bir takım piklerin, iyonlaşma sürecinde iyonlaşma odasında oluşan diğer değişik türlerle birleşmesinden ileri geldiğini söyleyebiliriz.

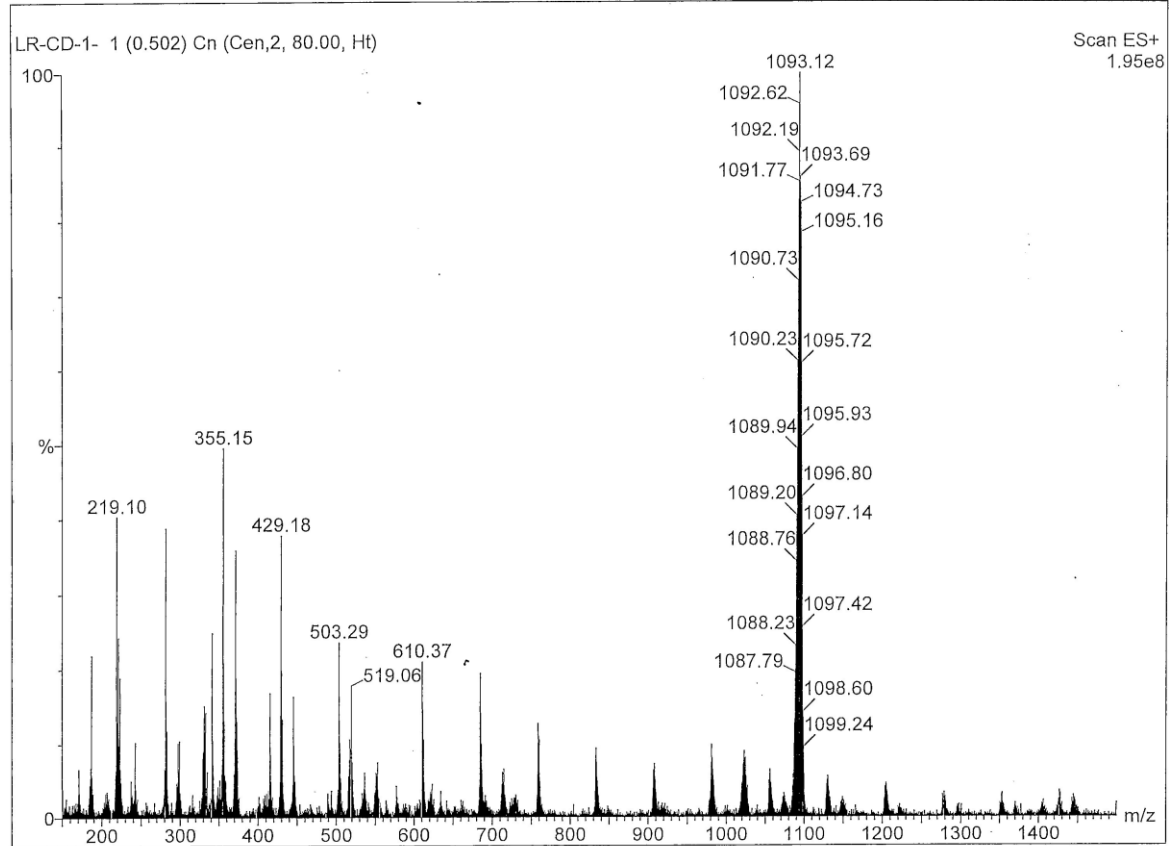
Kadmiyum komplekslerinin tamamında molekül iyon piki görülmüştür. $[Cd_2(\mu-L^3)_2(L^3)_2]$ kompleksi hariç, diğer komplekslerde molekül iyon pikinde kompleksin yapısına sodyum tutunması bolluk olarak azda olsa gözlemlenmiştir. $[Cd_2(\mu-L^1)_2(L^1)_2]$, $[Cd_2(\mu-L^2)_2(L^2)_2]$ ve $[Cd_2(\mu-L^3)_2(L^3)_2]$ hariç komplekslerde temel pik, iyonlaşma sürecinde değişik grupların birbirine tutunmasıyla oluşan türler olarak spektrumda çıkmıştır.

$[Hg_2(\mu-L^2)_2(L^2)_2]$, $[Hg_2(\mu-L^3)_2(L^3)_2]$ ve $[Hg_2(\mu-L^4)_2(L^4)_2]$ kompleksleri hariç civa komplekslerinde molekül iyon piki görülmüştür. $[Hg_2(\mu-L^1)_2(L^1)_2]$ ve $[Hg_2(\mu-L^5)_2(L^5)_2]$ komplekslerinde molekül iyon pikinde komplekslerin yapısına sodyum tutunması azda olsa gözlemlenmiştir. $[Hg_2(\mu-L^3)_2(L^3)_2]$ hariç komplekslerde temel pik, iyonlaşma sürecinde değişik grupların birbirine tutunmasıyla oluşan türler olarak spektrumda çıkmıştır.

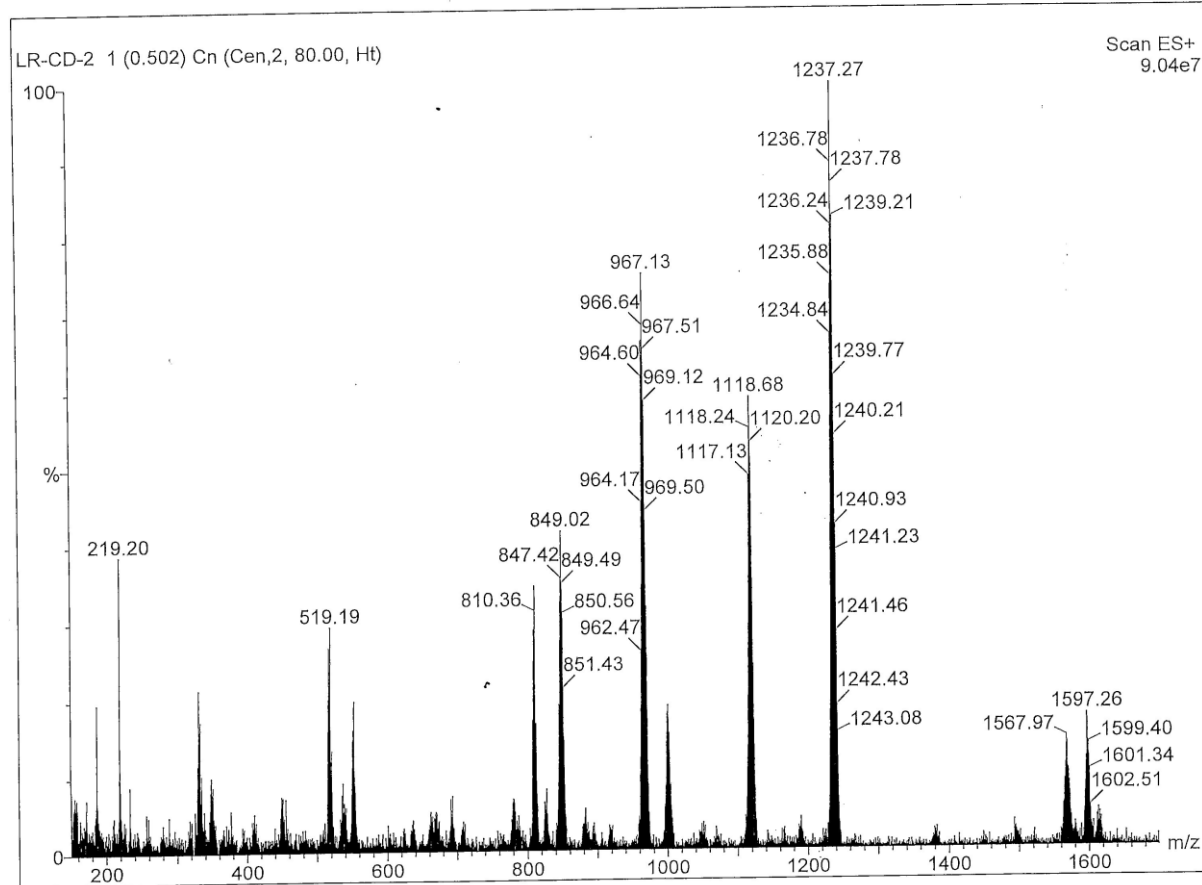
Bileşiklere ait kütle spektrumları Şekil 5.21-5.30'da verilmiştir.

Tablo 5.2. Komplekslere ait kütle spektrumuna ait verileri.

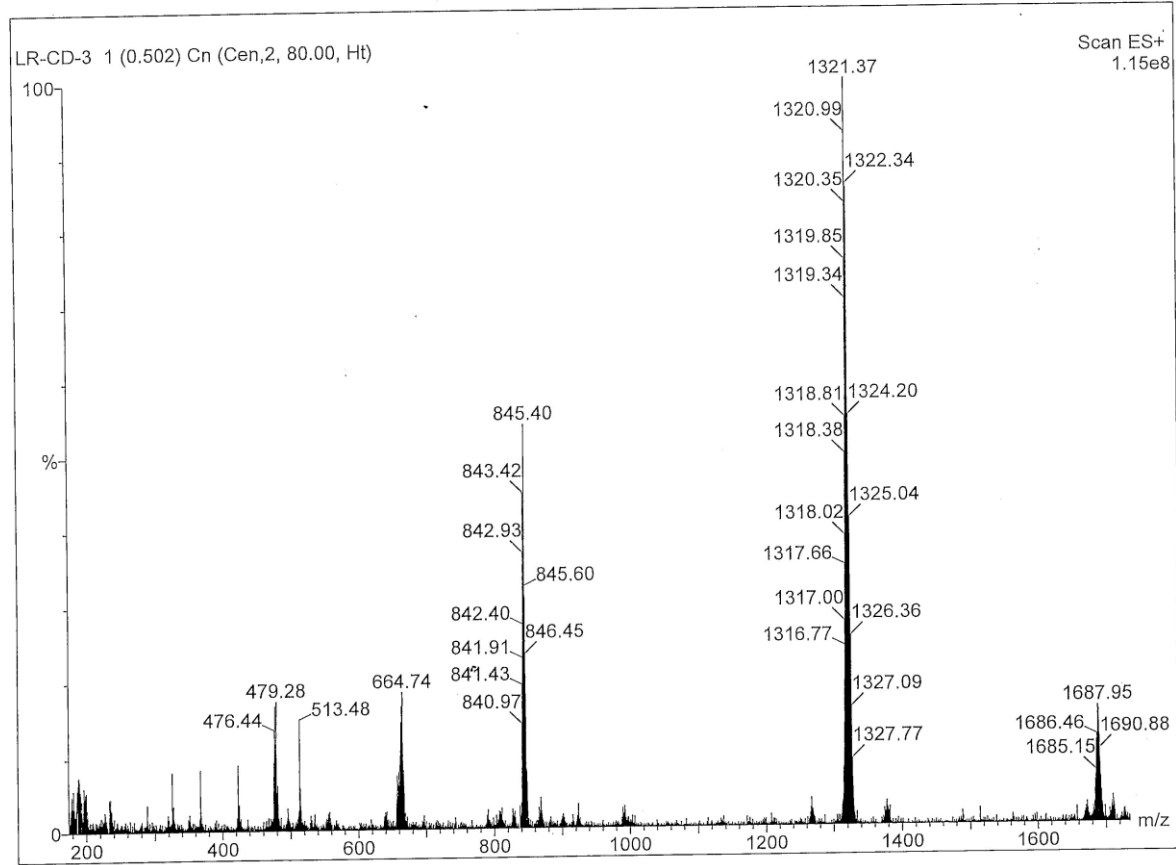
| | [M] ⁺ | m/z 100 % Intensity | [M] ⁺ 'den ayrılan gruplar | |
|--|------------------------------------|--|--|------------------------------------|
| | | | [M-L ⁿ] ⁺ | [M/2] ⁺ |
| [Cd ₂ (μ-L ¹) ₂ (L ¹) ₂] | 1406,2, [M+Na] ⁺ ; 2% | 1093,1, [M-L ¹] ⁺ ; 100% | | 689,1, [M/2] ⁺ ; 29% |
| [Cd ₂ (μ-L ²) ₂ (L ²) ₂] | 1597,3, [M+Na] ⁺ ; 29% | 1237,3, [M-L ²] ⁺ ; 100% | | 810,2, [M/2] ⁺ ; 36% |
| [Cd ₂ (μ-L ³) ₂ (L ³) ₂] | 1687,90, [M] ⁺ ; 17% | 1321,4, [M-L ³] ⁺ ; 100% | | 843,4, [M/2] ⁺ ; 55% |
| [Cd ₂ (μ-L ⁴) ₂ (L ⁴) ₂] | 1787,80, [M+Na] ⁺ ; 31% | 575,9, [Cd ₂ P ₃ S ₈] ⁺ ; 100% | - | 907,9, [M/2+Na] ⁺ ; 32% |
| [Cd ₂ (μ-L ⁵) ₂ (L ⁵) ₂] | 1679,1, [M+Na] ⁺ ; 28% | 512,8, [Cd ₂ PS ₈] ⁺ ; 100% | 1297,1, [M-L ⁵] ⁺ ; 35% | 827,9, [M/2] ⁺ ; 32% |
| [Hg ₂ (μ-L ¹) ₂ (L ¹) ₂] | | 1581,8, [M+Na] ⁺ ; 100% | 1268,8, [M-L ¹] ⁺ ; 35% | 803,0, [M/2] ⁺ ; 47% |
| [Hg ₂ (μ-L ²) ₂ (L ²) ₂] | - | 233,0, [HgS] ⁺ ; 100% | 1413,3, [M-L ²] ⁺ ; 32% | - |
| [Hg ₂ (μ-L ³) ₂ (L ³) ₂] | - | 1498,6, [M-L ³] ⁺ ; 100% | | 932,6, [M/2] ⁺ ; 20% |
| [Hg ₂ (μ-L ⁴) ₂ (L ⁴) ₂] | - | 575,9, [HgP ₂ S ₄ -O-CH ₂ (C ₆ H ₄) ₂] ⁺ ; 100% | - | 996,1, [M/2+Na] ⁺ ; 47% |
| [Hg ₂ (μ-L ⁵) ₂ (L ⁵) ₂] | 1854,3, [M+Na] ⁺ ; 23% | 350,9, [HgS ₄ +Na] ⁺ ; 100% | 1268,8, [M-L ⁵] ⁺ ; 31% | - |



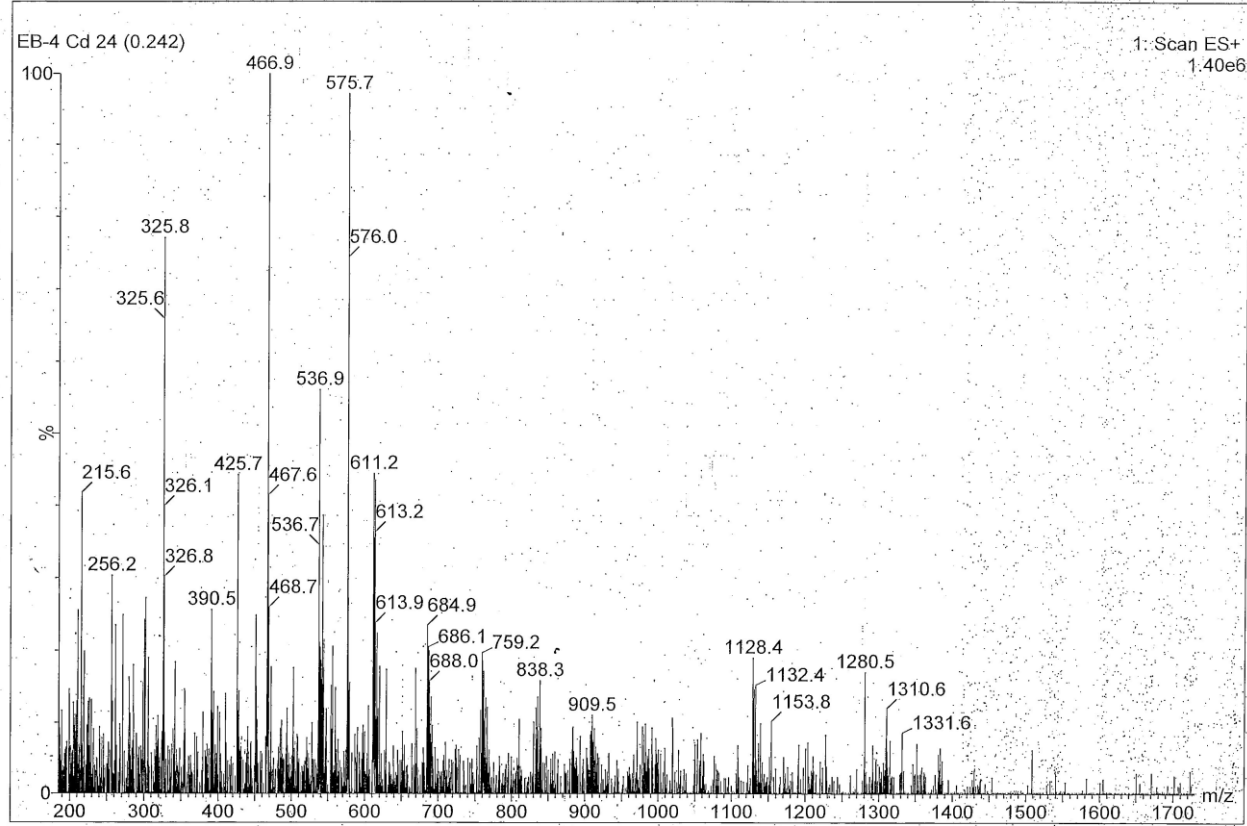
Şekil 5.21. $[Cd_2(\mu-L^1)_2(L^1)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.



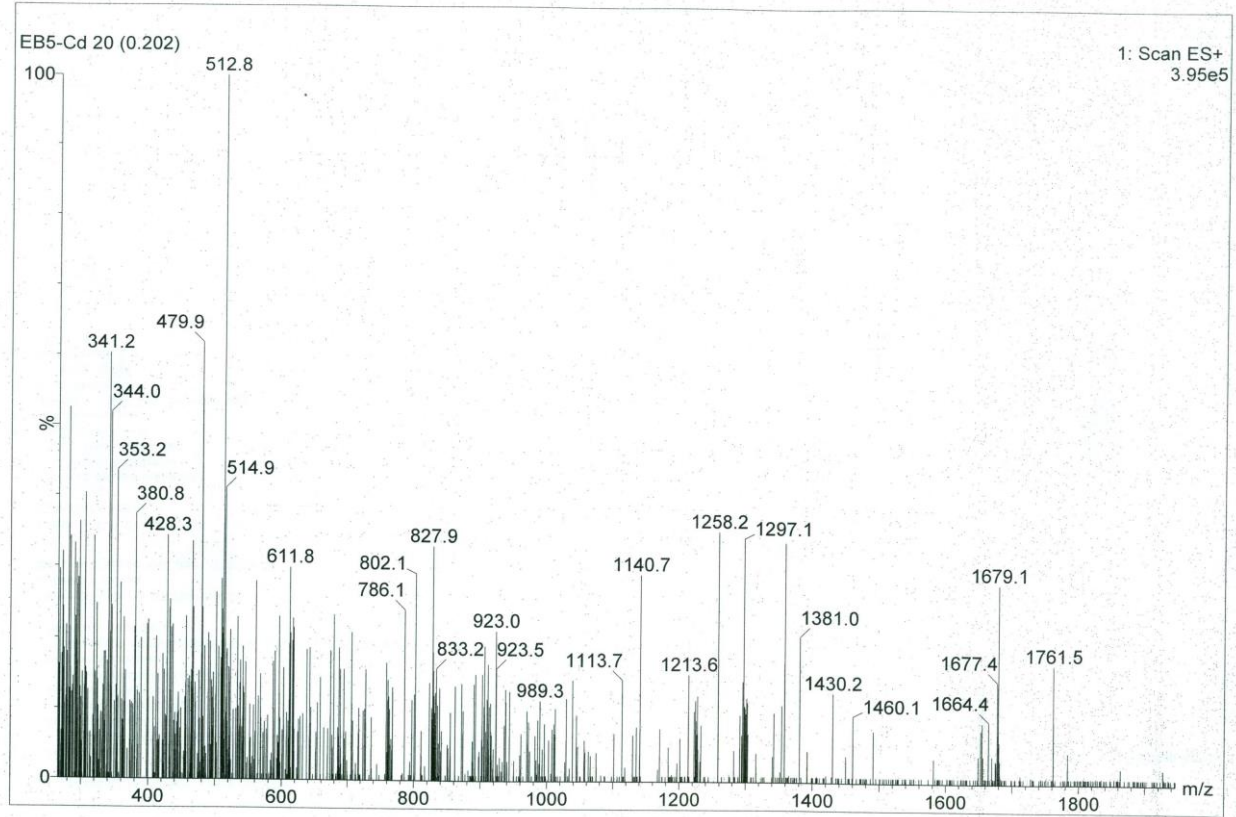
Şekil 5.22. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.



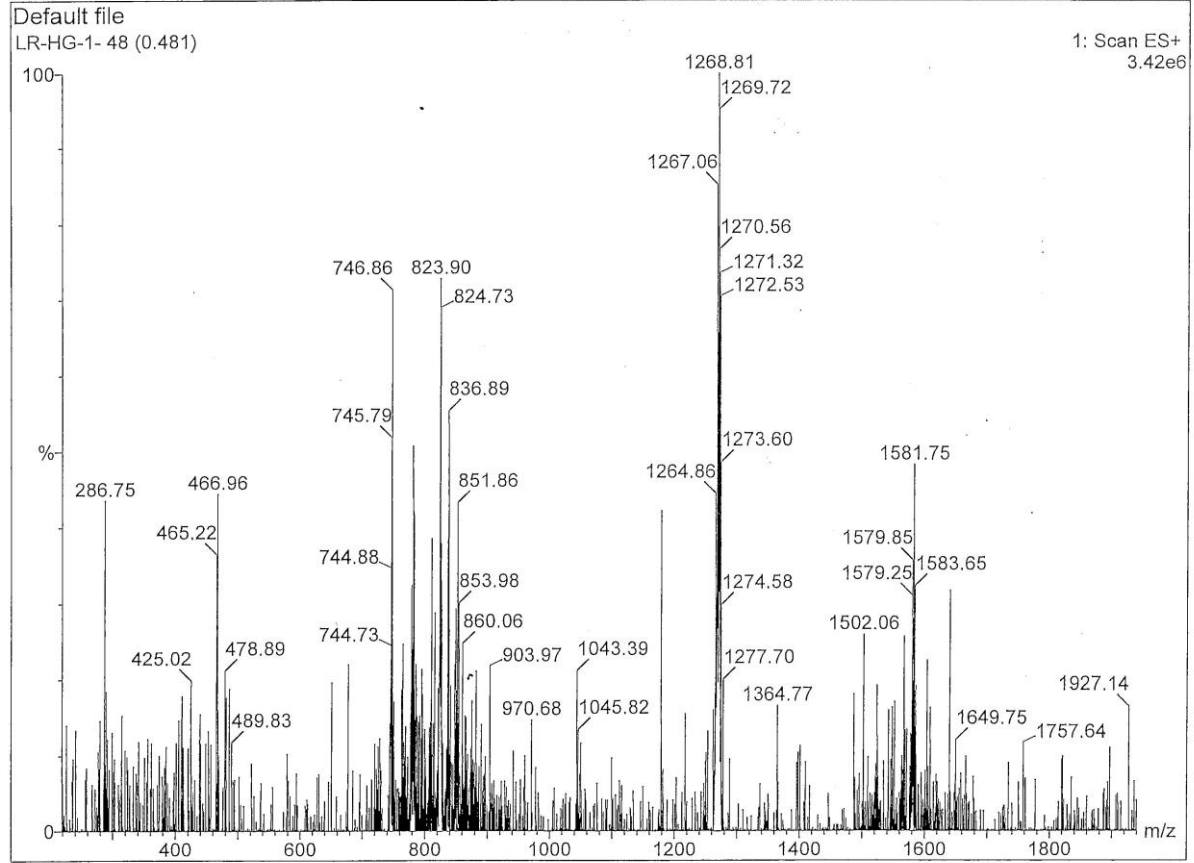
Şekil 5.23. $[Cd_2(\mu-L^3)_2(L^3)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.



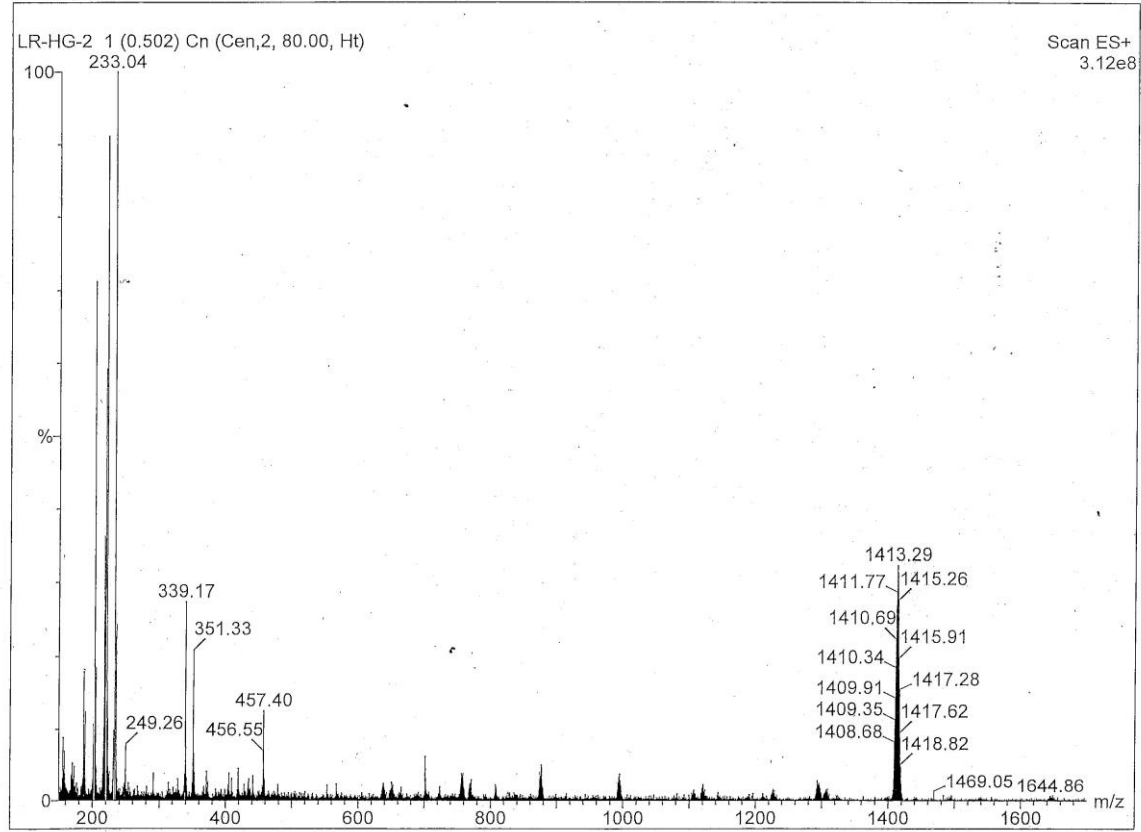
Şekil 5.24. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^4)_2(\text{L}^4)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.



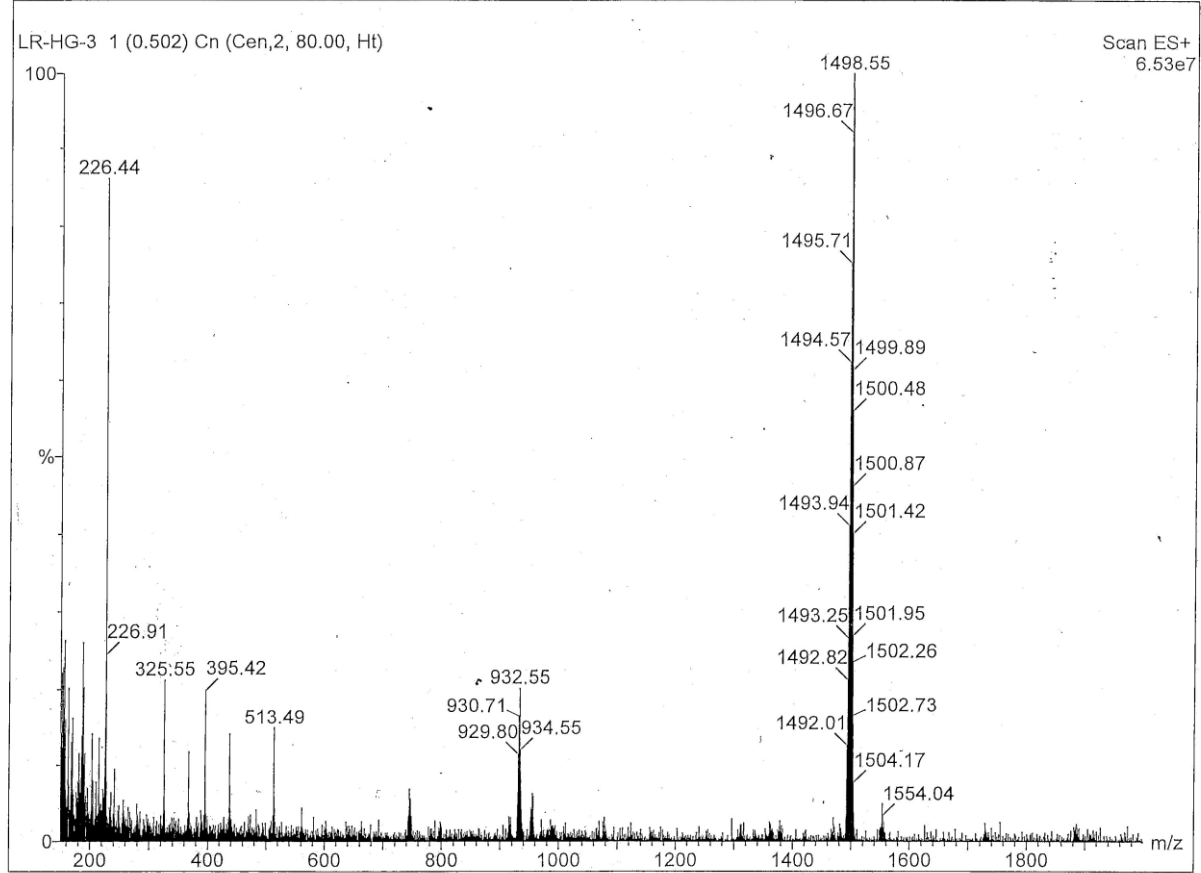
Şekil 5.25. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.



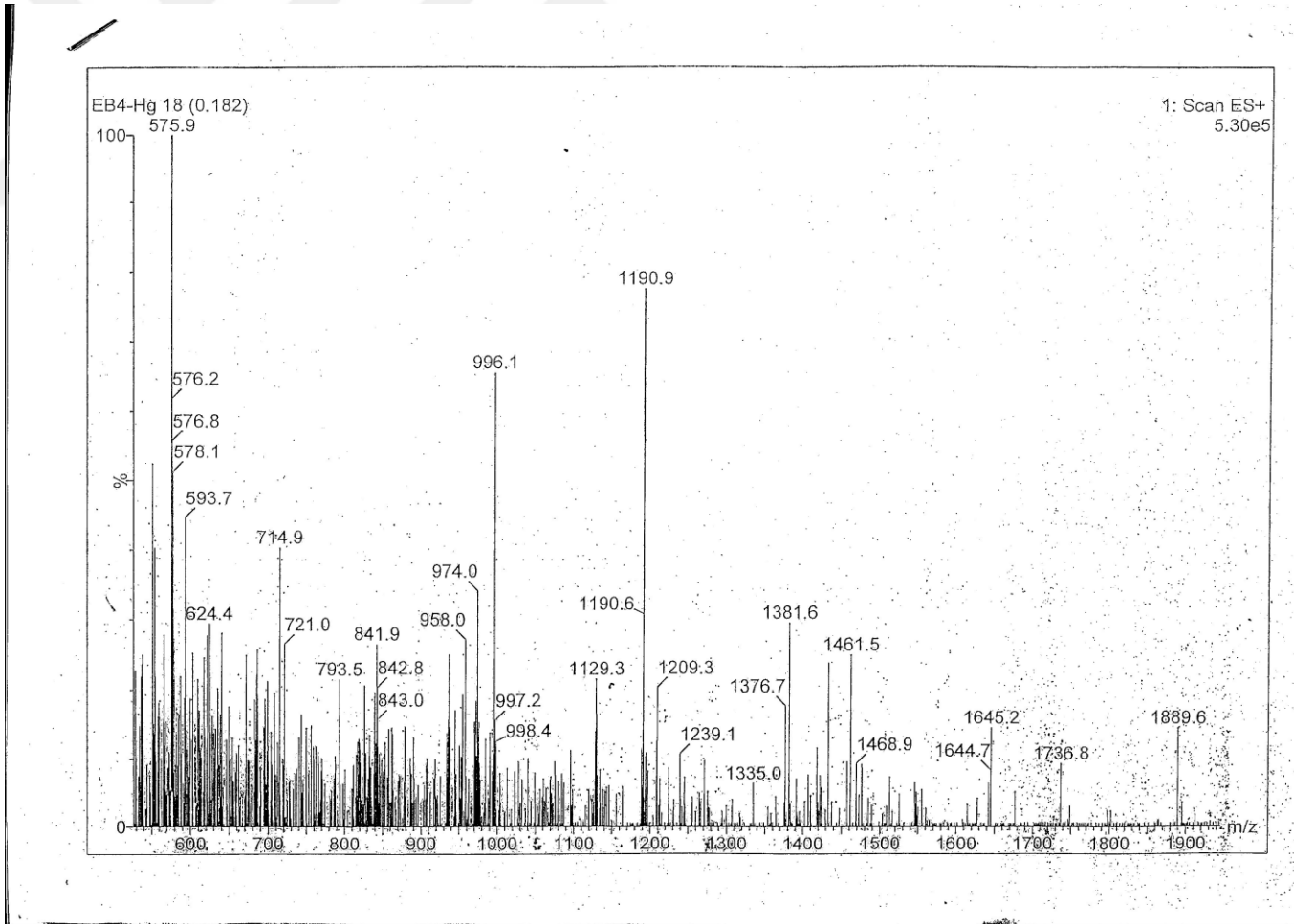
Şekil 5.26. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.



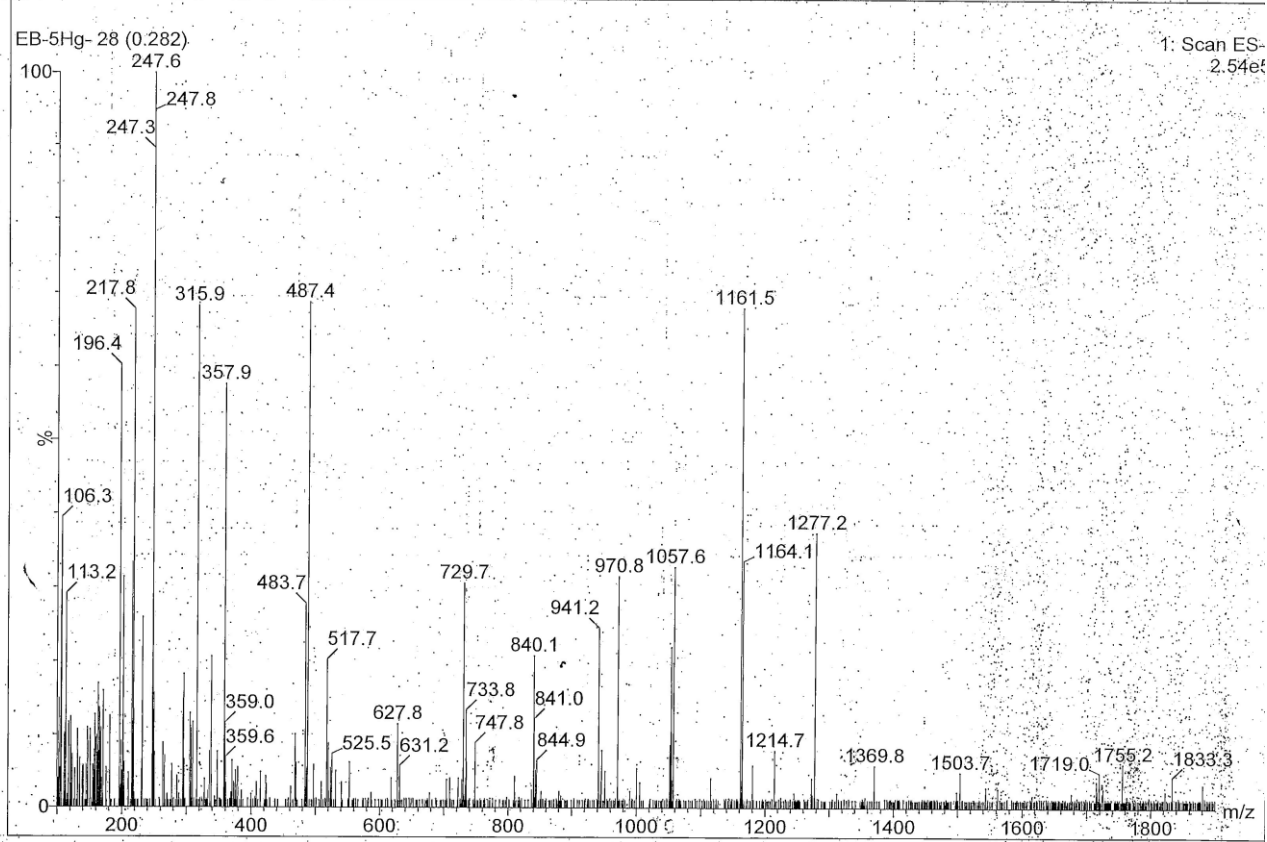
Şekil 5.27. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.



Şekil 5.28. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.



Şekil 5.29. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^4)_2(\text{L}^4)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.

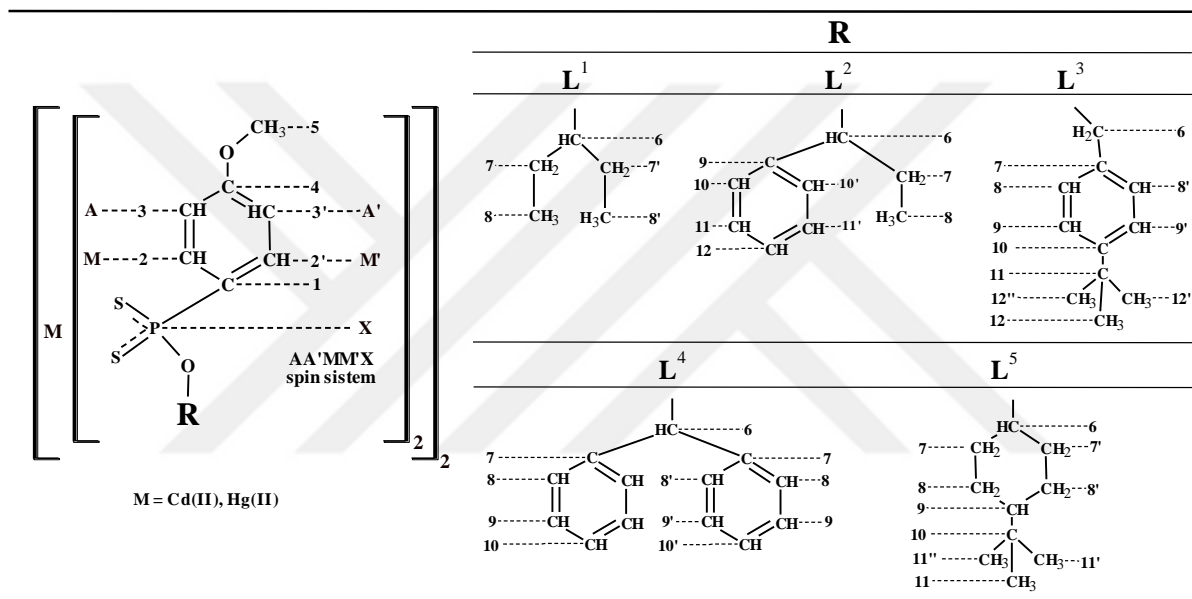


Şekil 5.30. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.

5.1.4. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^n)_2(\text{L}^n)_2]$ ve $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^n)_2(\text{L}^n)_2]$ NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Komplekslerin NMR spektrumları analizinde, çözücü olarak CDCl_3 kullanılmıştır. ^{13}C -NMR ve ^{31}P -NMR analizleri, proton etkileşimsiz olarak ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Kimyasal kayma “ δ ” ppm ve eşleşme sabiti “ J ” değerleri ise Hz olarak verilmiştir.

Komplekslerdeki ^1H -, ^{13}C -, ve ^{31}P -NMR verileri, literatürle uyum içindedir [29,30,55,56]. Bileşiklere ait NMR verileri için yorumlarda kullanılan kodlama sistemi Şekil 5.31’de sunulmuştur.



Şekil 5.31. NMR spektrumu yorumlarında kullanılan atom numaraları.

5.1.4.1. Komplekslerin ^1H -NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bileşiklerin spektrumlarında anisol grubuna ait aromatik protonları, fosfor ve komşu protonlar tarafından ikilinin ikilisi şeklinde yarıldığı görülmektedir. Bu özel durumun ^1H -NMR spektrumlarında geçerli olan AA'MM'X spin sistemine uymaktadır (Şekil 5.31.).

Kadmiyum komplekslerinde, metoksi grubunun bağlı olduğu aromatik halkadaki fosfora göre *orto*- pozisyonundaki protonlar, fosfor atomu tarafından 3 bağ öteden ($^3J_{\text{PH}}$) yarılmaktadır. Eşleşme sabiti yaklaşık spektrumda ~14,5 Hz olarak hesaplanmıştır. Bu değer civa komplekslerinde de aynıdır ($^3J_{\text{PH}} \sim 14,5$ Hz). *Meta*- pozisyonundaki protonların fosfor atomu tarafından 4 bağ öteden eşleşme sabiti ise kadmiyum-DTFOA komplekslerinde $^4J_{\text{PH}} = 3,3$ Hz

(kimyasal kayma değeri 6,93 ppm)'dir. Hg(II)-DTFOA komplekslerinde $^4J_{PH} = 3,4$ Hz ($\delta = 6,93$ ppm) olarak çıkmaktadır.

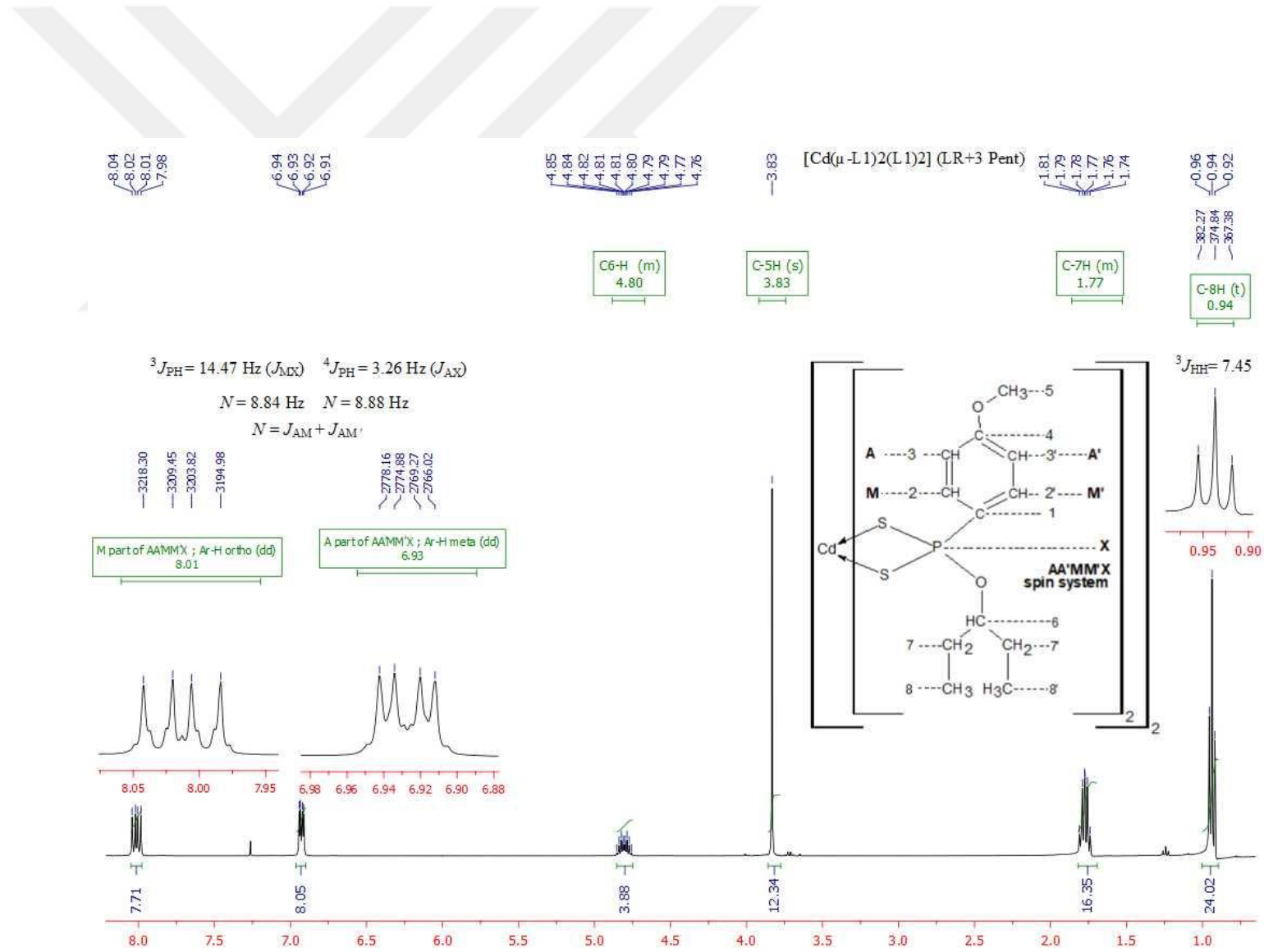
C7'ye bağlı protonlar $[Cd_2(\mu-L^2)_2(L^2)_2]$ ve $[Hg_2(\mu-L^2)_2(L^2)_2]$ komplekslerinde diastereotopik proton olarak çıktığını komplekslerin spektrumlarında açık olarak görülmektedir.

1H -NMR spektrumunda komplekslerin bazılarında, bir kısım protonlar tevafuken birbirleriyle örtüşmektedir. Örnek olarak, $[Cd_2(\mu-L^5)_2(L^5)_2]$ ve $[Hg_2(\mu-L^5)_2(L^5)_2]$ kompleksinin 1H -NMR spektrumunda, anisol grubundaki $-OCH_3$ protonları ile C6H protonlarıyla tevafuken örtüşmüşlerdir. $[Hg_2(\mu-L^4)_2(L^4)_2]$ spektrumunda aromatik *ortho*- protonları ($Ar-H_{ortho}$) C6-H protonlarıyla komşu çıkarken $[Cd_2(\mu-L^4)_2(L^4)_2]$ $Ar-H_{ortho}$ ve C6-H protonları birbirleriyle farkedilir şekilde ayrı kimyasal kayma değerinde rezonansa gelmiştir. $[Cd_2(\mu-L^n)_2(L^n)_2]$ ve $[Hg_2(\mu-L^n)_2(L^n)_2]$ komplekslerine ait 1H -NMR verileri Tablo 5.3.'te; spektrumlar ise Şekil 5.32- Şekil 5.41 arasında sunulmuştur.

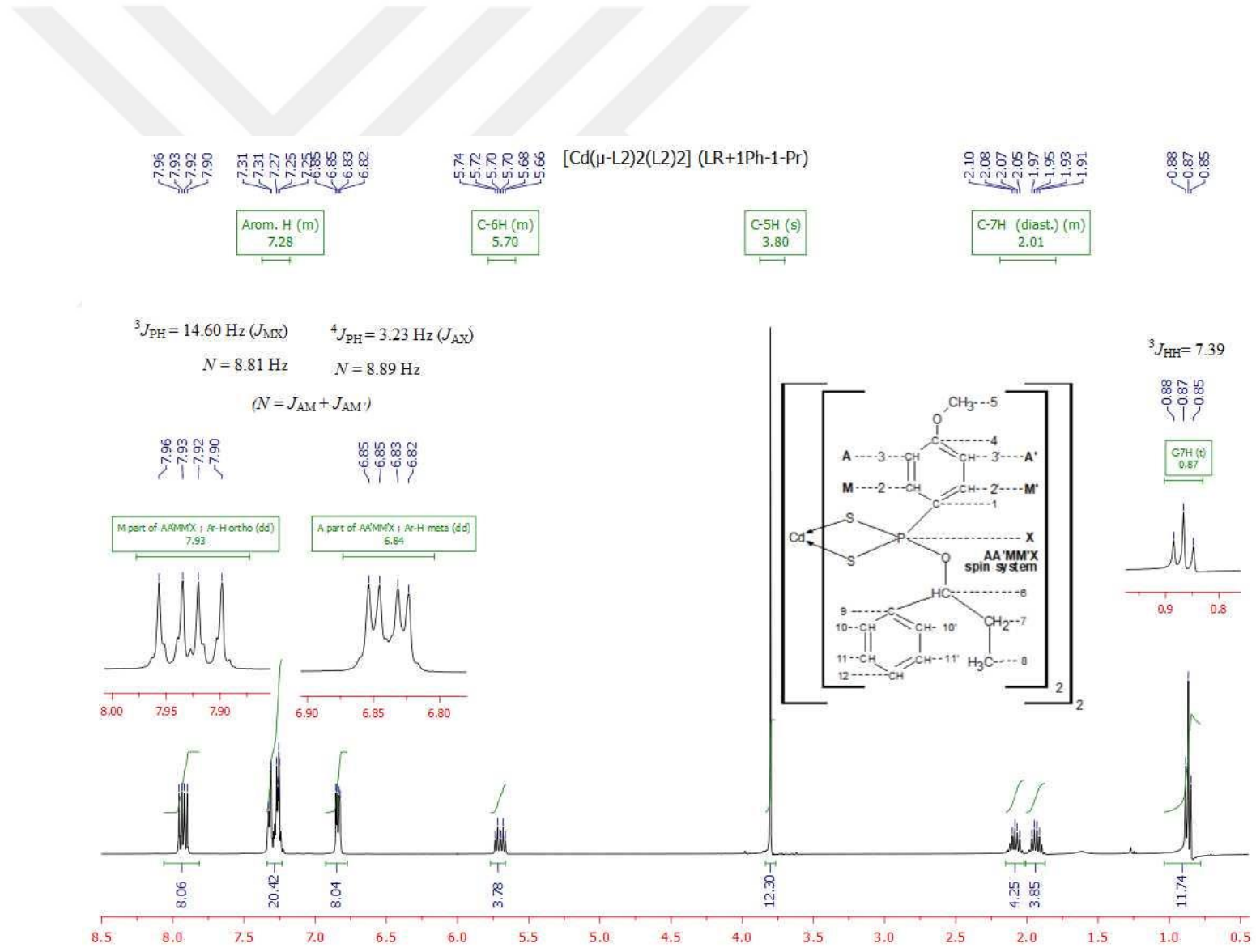
Tablo 5.3. Komplekslere ait ^1H NMR spektrum verileri.

| | $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ | $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ | $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ | $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^4)_2(\text{L}^4)_2]$ | $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ |
|---|--|---|---|---|---|
| Ar_{ortho} M kısmı AA'MM'X N= J _{AM} + J _{AM'} | $\delta= 8,01$ (8H) $^3J_{\text{PH}}= 14,50$ (J_{MX}); N= 8,8 | $\delta= 7,93$ (8H) $^3J_{\text{PH}}= 14,60$ (J_{MX}); N= 8,80 | $\delta= 8,03$ (4H) $^3J_{\text{PH}}= 14,60$ (J_{MX}); N= 8,70 | $\delta= 7,93$ (8H) $^3J_{\text{PH}}= 14,70$ (J_{MX}); N= 8,80 | $\delta= 7,99$ (8H) $^3J_{\text{PH}}= 14,50$ (J_{MX}); N= 8,80 |
| Ar_{meta} A kısmı AA'MM'X | $\delta= 6,93$ (8H) $^4J_{\text{PH}}= 3,30$ (J_{AX}); N= 8,80 | $\delta= 6,93$ (8H) $^4J_{\text{PH}}= 3,20$ (J_{AX}); N= 8,80 | $\delta= 6,91$ (8H) $^4J_{\text{PH}}= 3,20$ (J_{AX}); N= 8,70 | $\delta= 6,79$ (8H) $^4J_{\text{PH}}= 3,30$ (J_{AX}); N= 8,80 | $\delta= 6,92$ (8H) $^4J_{\text{PH}}= 3,3$ (J_{AX}); N= 8,80 |
| OCH₃ | $\delta= 3,83$ (s, 12H) | $\delta= 3,80$ (s, 12H) | $\delta= 3,81$ (s, 12H) | $\delta= 3,78$ (s, 12H) | $\delta= 3,83$ (s, 16H) |
| C6-H | $\delta= 4,80$ (m, 4H) | $\delta= 5,70$ (m, 4H) | $\delta= 5,30$ (d, 4H) $^3J_{\text{PH}}= 8,70$ | $\delta= 6,93$ (d, 4H) $^3J_{\text{PH}}= 16,40$ | çakışık C6-H |
| C7-H | $\delta= 1,77$ (m, 16H) | $\delta= 2,01$ (m, 8H) diastereotopik protonlar | - | - | C7-H, $\delta= 2,25$; (m, 8H) C7'-H, $\delta= 1,74$; (m, 8H) |
| C8-H | $\delta= 0,94$ (t, 24H) $^3J_{\text{HH}}= 7,50$ | $\delta= 0,87$ (t, 12H) $^3J_{\text{HH}}= 7,40$ | - | - | C8-H, $\delta= 1,43$; (m, 8H) C8'-H, $\delta= 1,11$; (m, 8H) |
| C9-H | - | - | - | - | $\delta= 0,96$ (m, 4H) |
| C11-H | - | - | - | - | $\delta= 0,82$; (m, 36H) |
| C12H | - | - | $\delta= 1,31$; (s, 36H) | - | - |
| Ar-CH | - | $\delta= 7,28$; (m, 20H) | $\delta= 7,32$; (m, 16H) | $\delta= 7,28$; (m, 40H) | - |

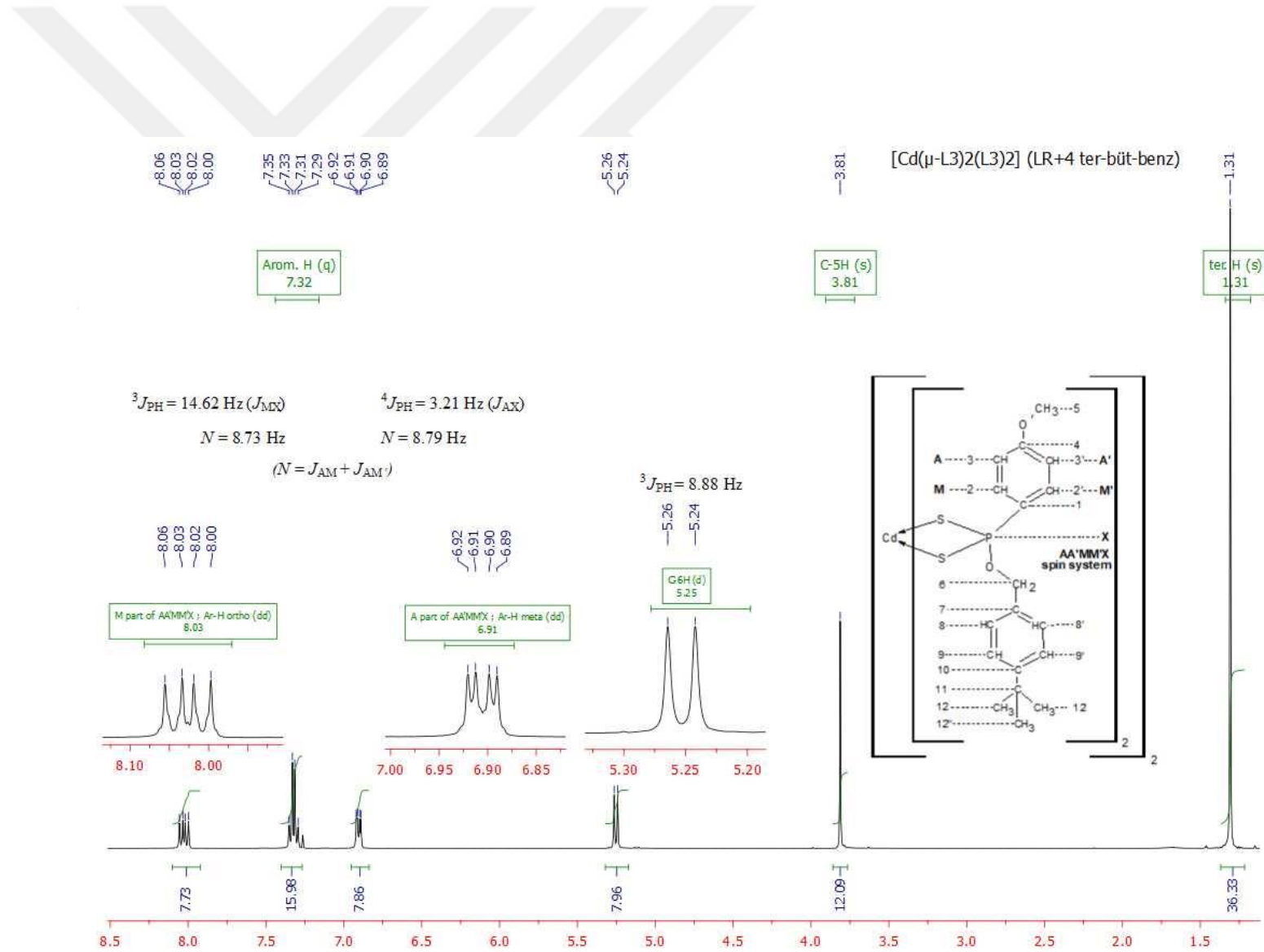
| | $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ | $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ | $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ | $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^4)_2(\text{L}^4)_2]$ | $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ |
|---|---|--|--|--|--|
| Ar_{ortho} M kısmı AA'MM'X N= J _{AM} + J _{AM'} | $\delta = 8,60$ (4H) $^3J_{\text{PH}} = 14,5$ (J _{MX}); N= 8,60 | $\delta = 7,95$ (4H) $^3J_{\text{PH}} = 14,50$ (J _{MX}); N= 8,90 | $\delta = 8,00$ (8H) $^3J_{\text{PH}} = 14,50$ (J _{MX}); N= 8,70 | $\delta = 7,92$ (8H) $^3J_{\text{PH}} = 14,60$ (J _{MX}); N= 8,70 | $\delta = 8,04$ (8H) $^3J_{\text{PH}} = 14,40$ (J _{MX}); N= 8,80 |
| Ar_{meta} A kısmı AA'MM'X | $\delta = 6,96$ (4H) $^4J_{\text{PH}} = 3,40$ (J _{AX}); N= 8,60 | $\delta = 6,93$ (4H) $^4J_{\text{PH}} = 3,40$ (J _{AX}); N= 8,90 | $\delta = 6,94$ (8H) $^4J_{\text{PH}} = 3,30$ (J _{AX}); N= 8,70 | $\delta = 6,92$ (8H) $^4J_{\text{PH}} = 3,38$ (J _{AX}); N= 8,80 Ar-H _{ort.} (komşu C-6H) | $\delta = 7,00$ (8H) $^4J_{\text{PH}} = 3,40$ (J _{AX}); N= 8,80 |
| OCH₃ | $\delta = 3,85$ (s, 12H) | $\delta = 3,85$ (s, 12H) | $\delta = 3,83$ (s, 12H) | $\delta = 3,84$ (s, 12H) | |
| C6-H | $\delta = 4,80$ (m, 4H) | $\delta = 5,84$ (m, 8H) | $\delta = 5,40$ (d, 8H) $^3J_{\text{PH}} = 9,20$ | $\delta = 6,98$ (d, 4H) $^3J_{\text{PH}} = 16,40$ (Ar _{meta} komşu) | $\delta = 3,85$ (s, 16H) C6-H çakışık |
| C7-H | $\delta = 1,83$ (m, 16H) | $\delta = 2,03$ (m, 8H) diastereotopik protonlar | - | - | C7-H, $\delta = 2,34$; (m, 4H) C7'-H, $\delta = 1,82$; (m, 4H) |
| C8-H | $\delta = 0,99$ (t, 24H) $^3J_{\text{HH}} = 7,50$ | $\delta = 0,94$ (t, 6H) $^3J_{\text{HH}} = 7,40$ | - | - | C8-H, $\delta = 1,50$; (m, 4H) C8'-H, $\delta = 1,24$; (m, 4H) |
| C9-H | - | - | - | - | $\delta = 1,01$ (m, 4H) |
| C11-H | - | - | - | - | $\delta = 0,85$; (m, 36H) |
| C12H | - | - | $\delta = 1,32$; (s, 36H) | - | - |
| Ar-CH | - | $\delta = 7,31$; (m, 20H) | $\delta = 7,35$; (m, 16H) | $\delta = 7,36$; (m, 40H) | - |



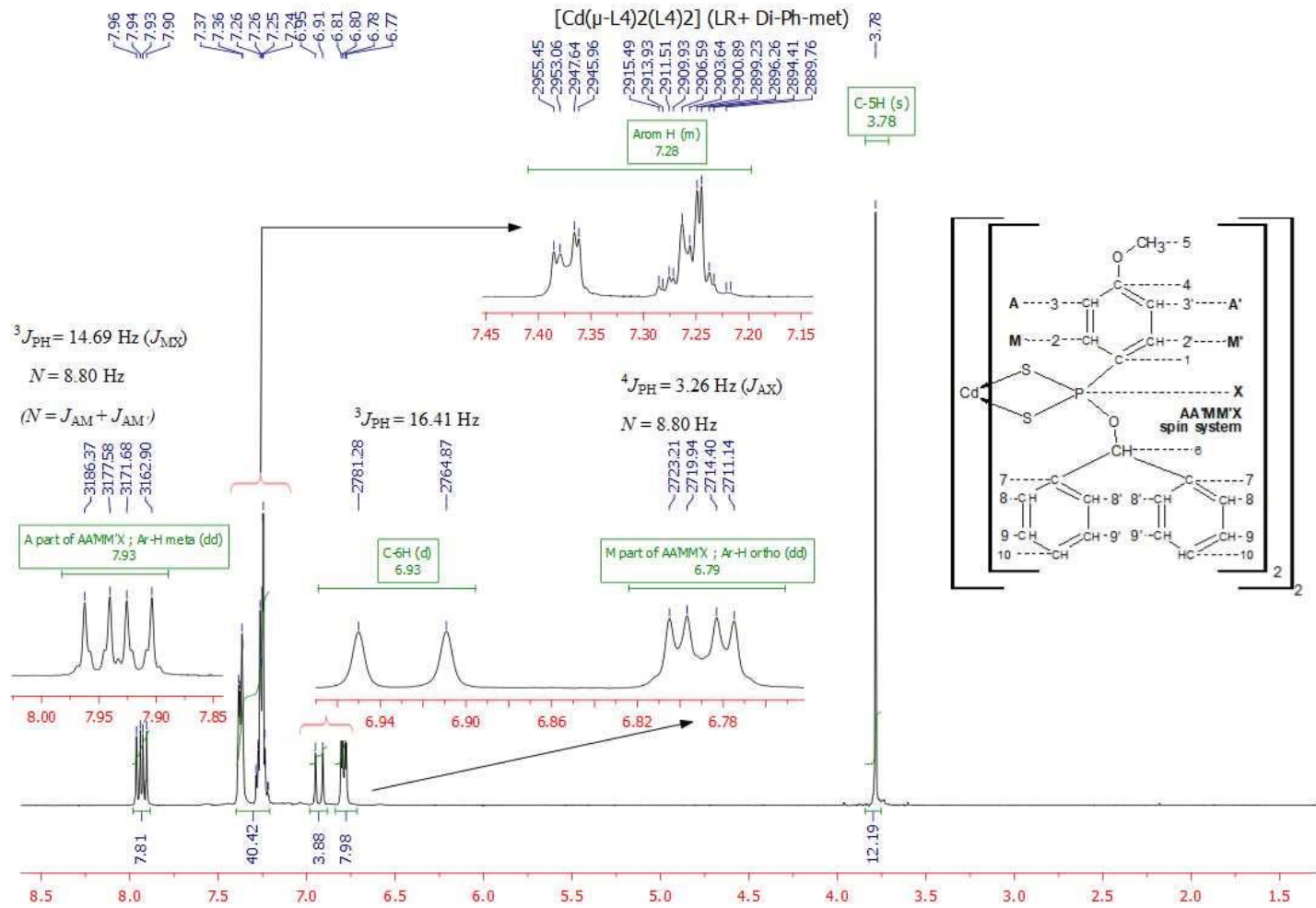
Şekil 5.32. $[Cd_2(\mu-L^1)_2(L^1)_2]$ kompleksinin $CDCl_3$ çözücüsündeki 1H -NMR spektrumu.



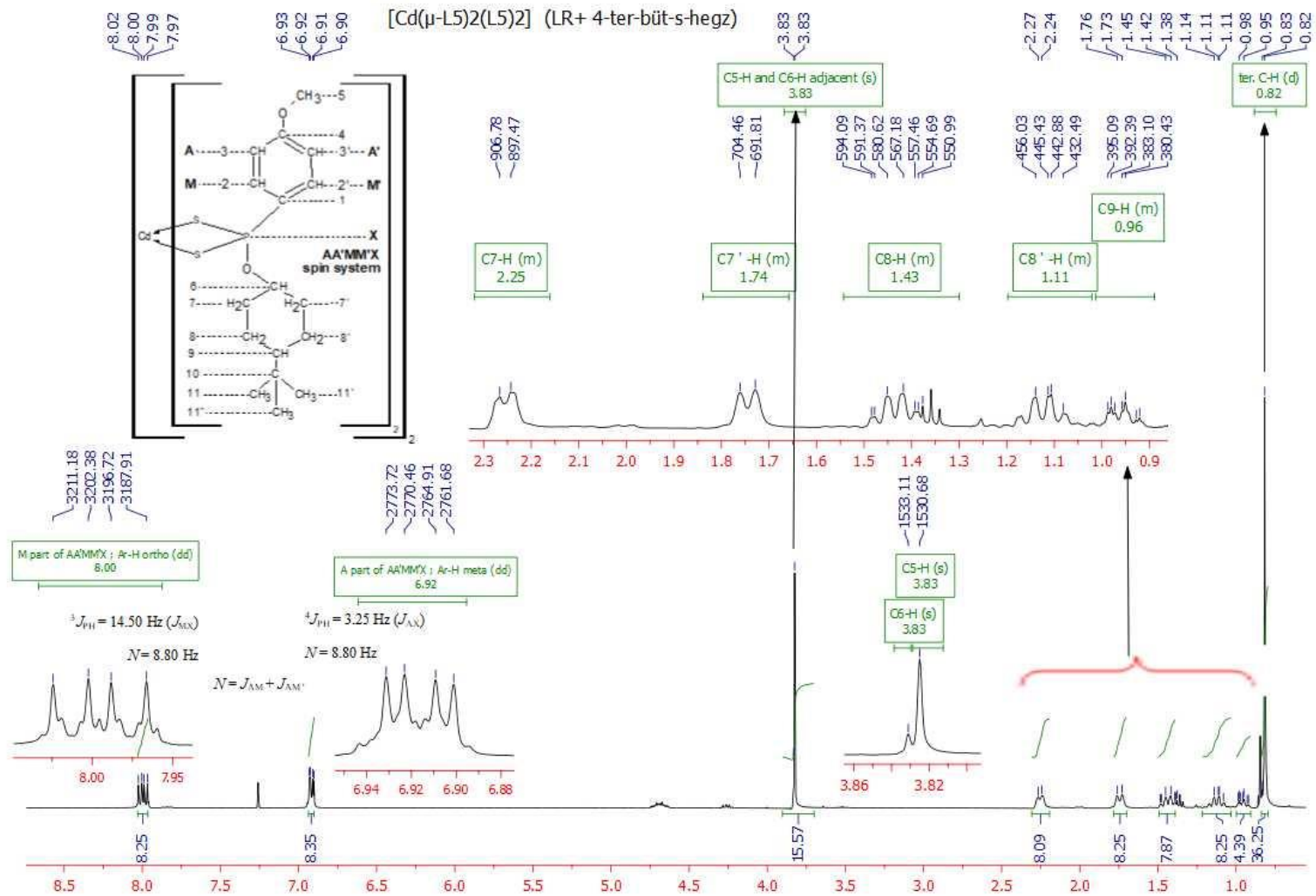
Şekil 5.33. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin CDCl_3 çözücüsündeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



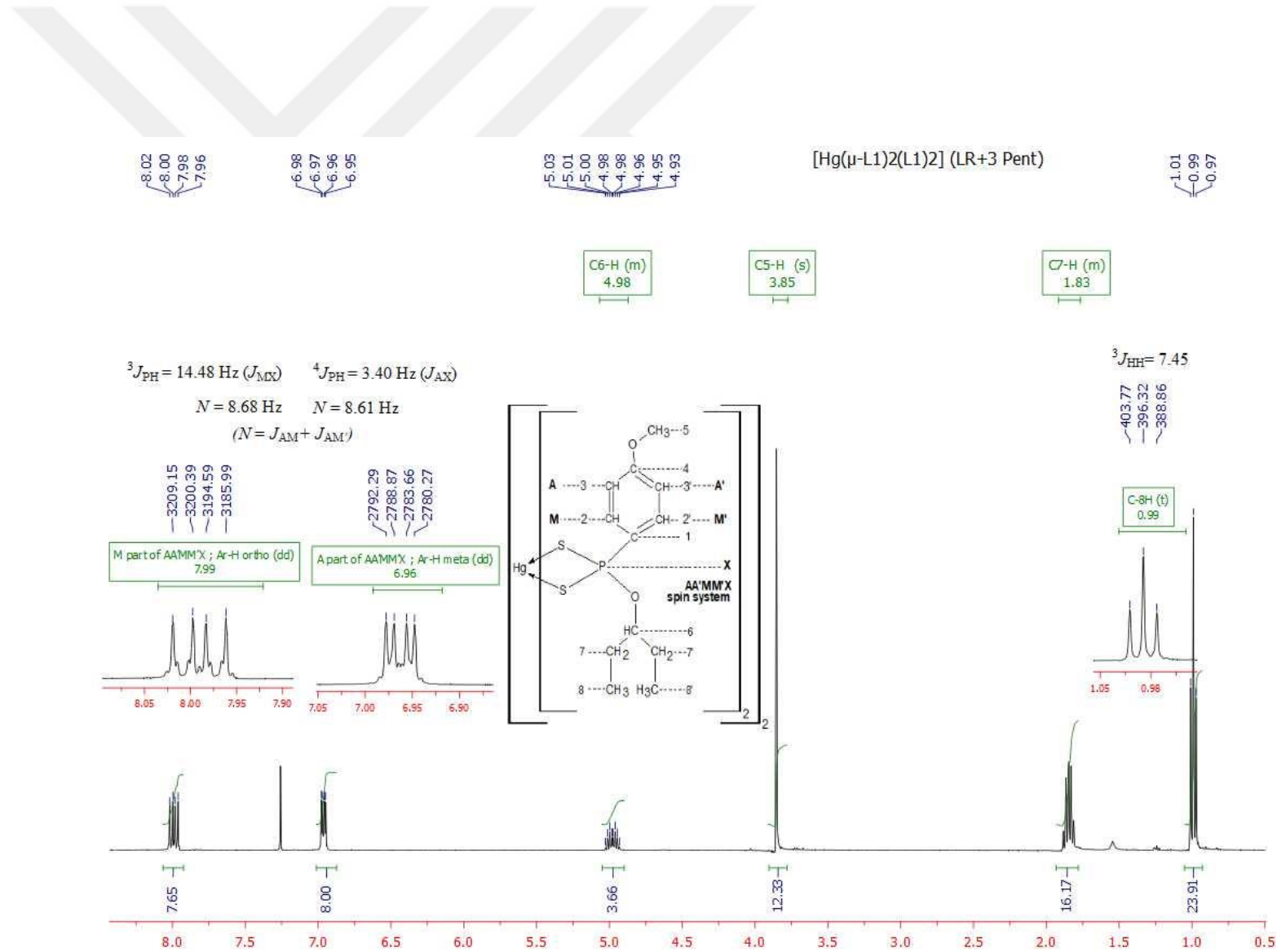
Şekil 5.34. $[Cd_2(\mu-L^3)_2(L^3)_2]$ kompleksinin $CDCl_3$ çözücüsündeki 1H -NMR spektrumu.



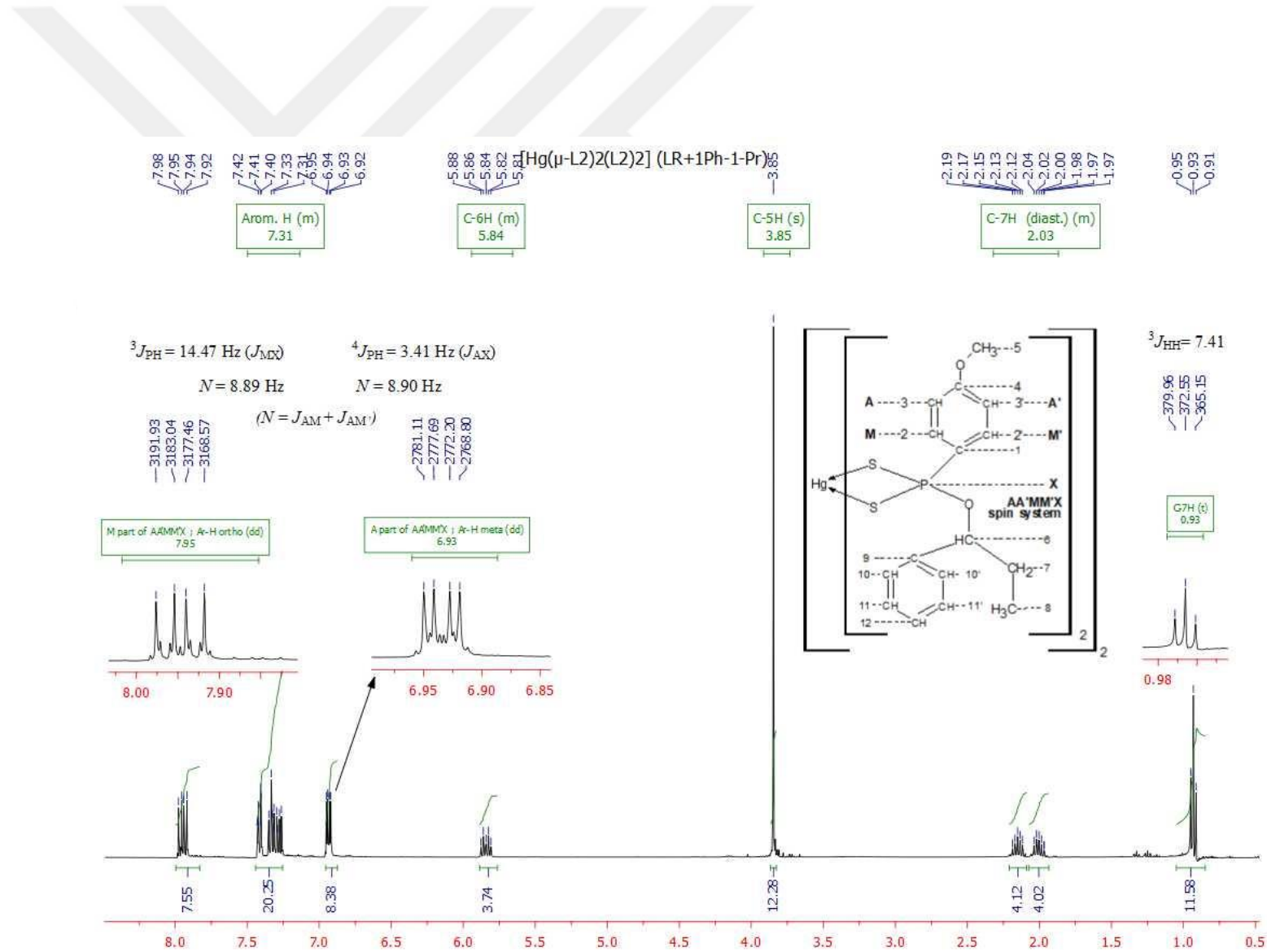
Şekil 5.35. $[Cd_2(\mu-L^4)_2(L^4)_2]$ kompleksinin $CDCl_3$ çözücüsündeki 1H -NMR spektrumu.



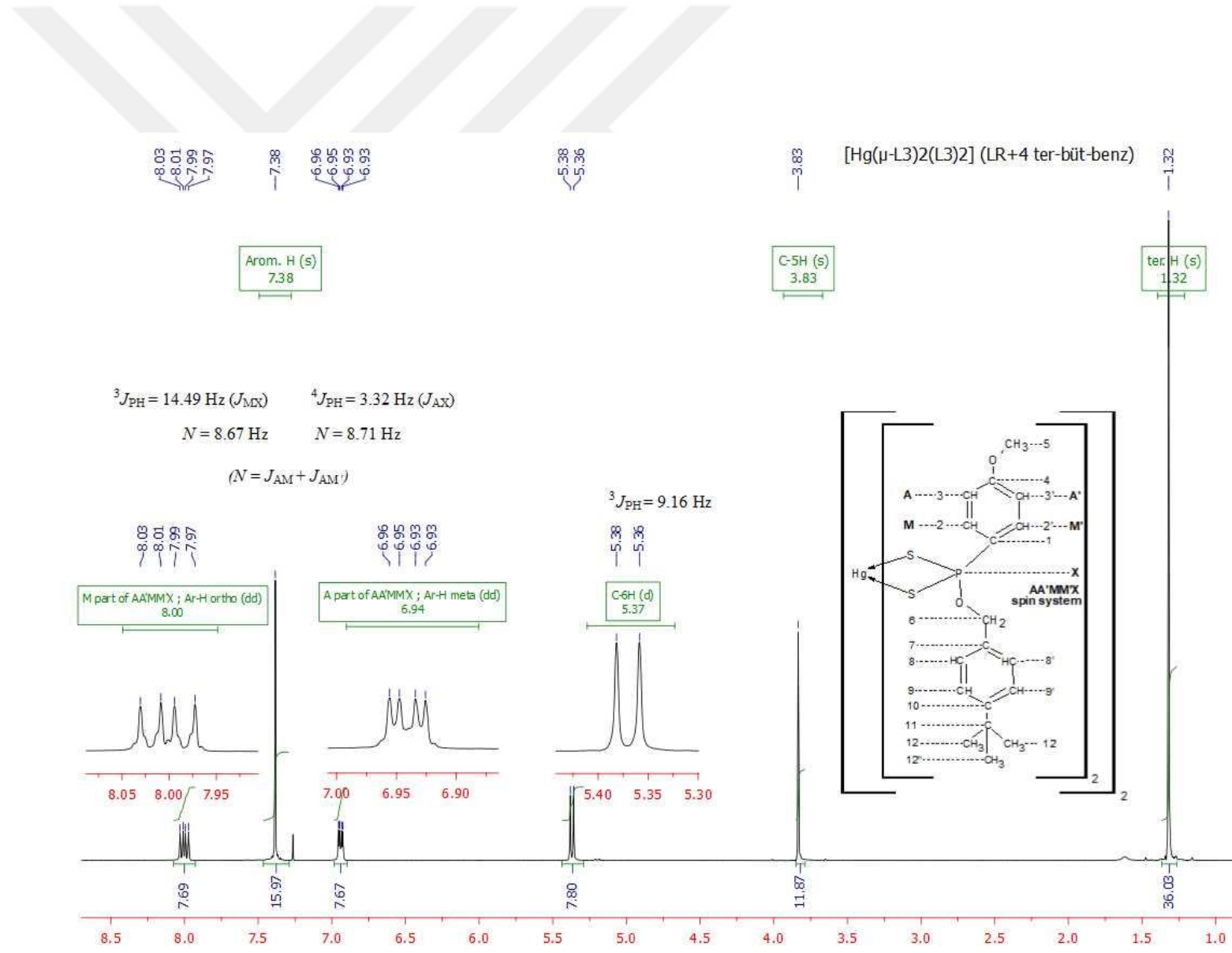
Şekil 5.36. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ kompleksinin CDCl_3 çözücüsündeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



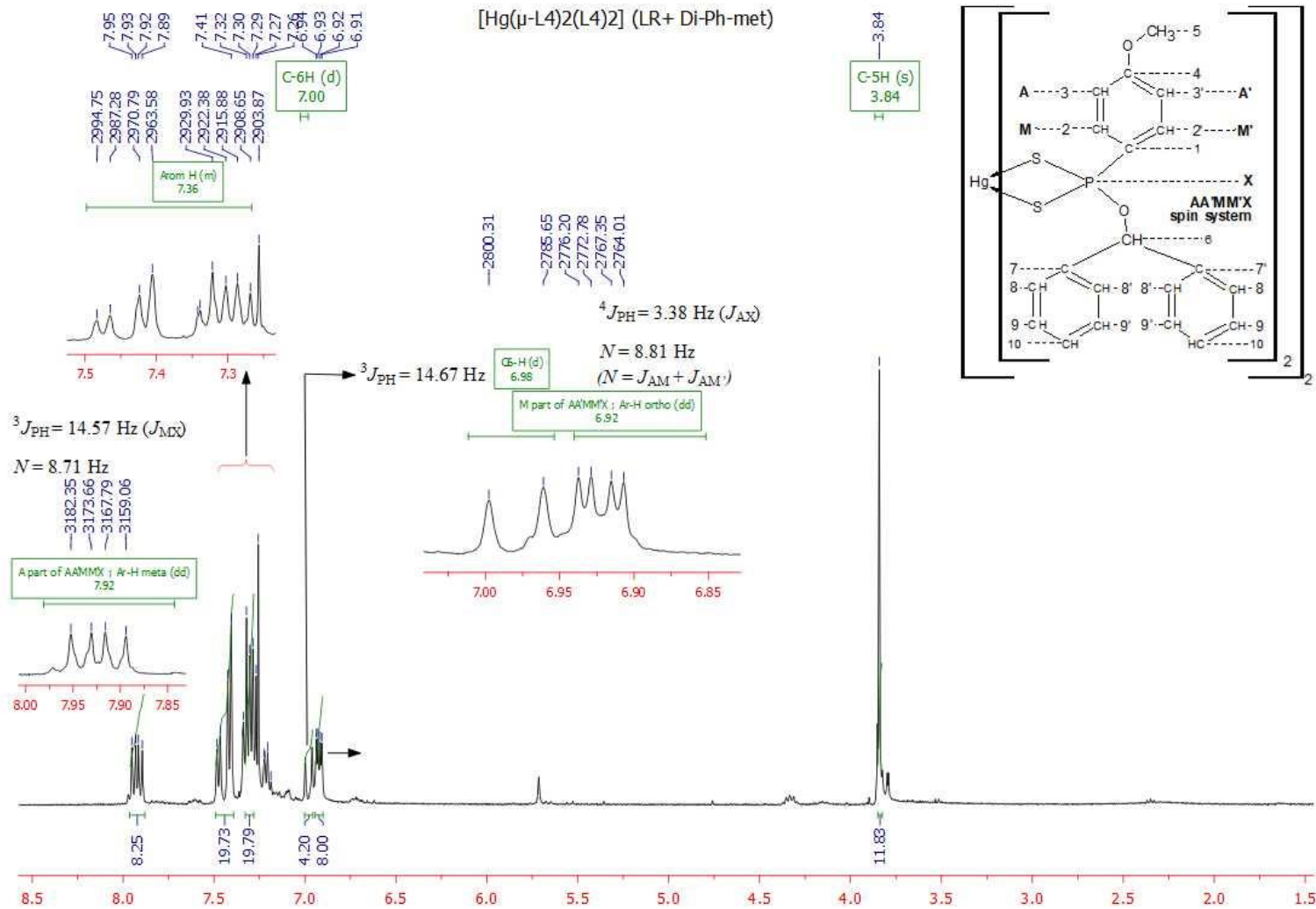
Şekil 5.37. [Hg₂(μ -L¹)₂(L¹)₂] kompleksinin CDCl₃ çözücüsündeki ¹H-NMR spektrumu.



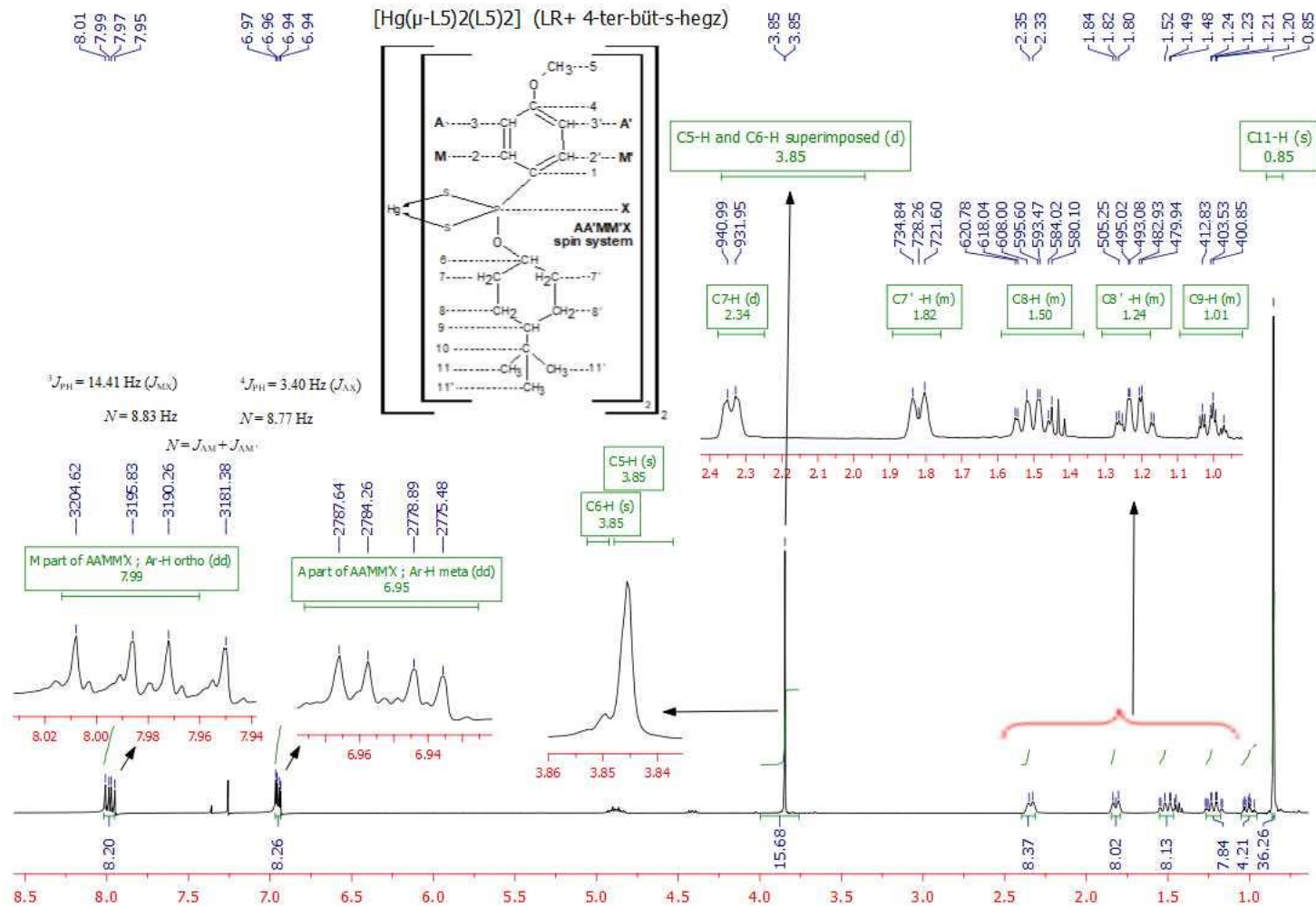
Şekil 5.38. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^2)\text{2}(\text{L}^2)\text{2}]$ kompleksinin CDCl_3 çözücüsündeki ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.39. [Hg₂(μ -L³)₂(L³)₂] kompleksinin CDCl₃ çözücüsündeki ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 5.40. [Hg₂(μ -L⁴)₂(L⁴)₂] kompleksinin CDCl₃ çözücüsündeki ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 5.41. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ kompleksinin CDCl_3 çözücüsündeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

5.1.4.2. Komplekslerin ¹³C-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

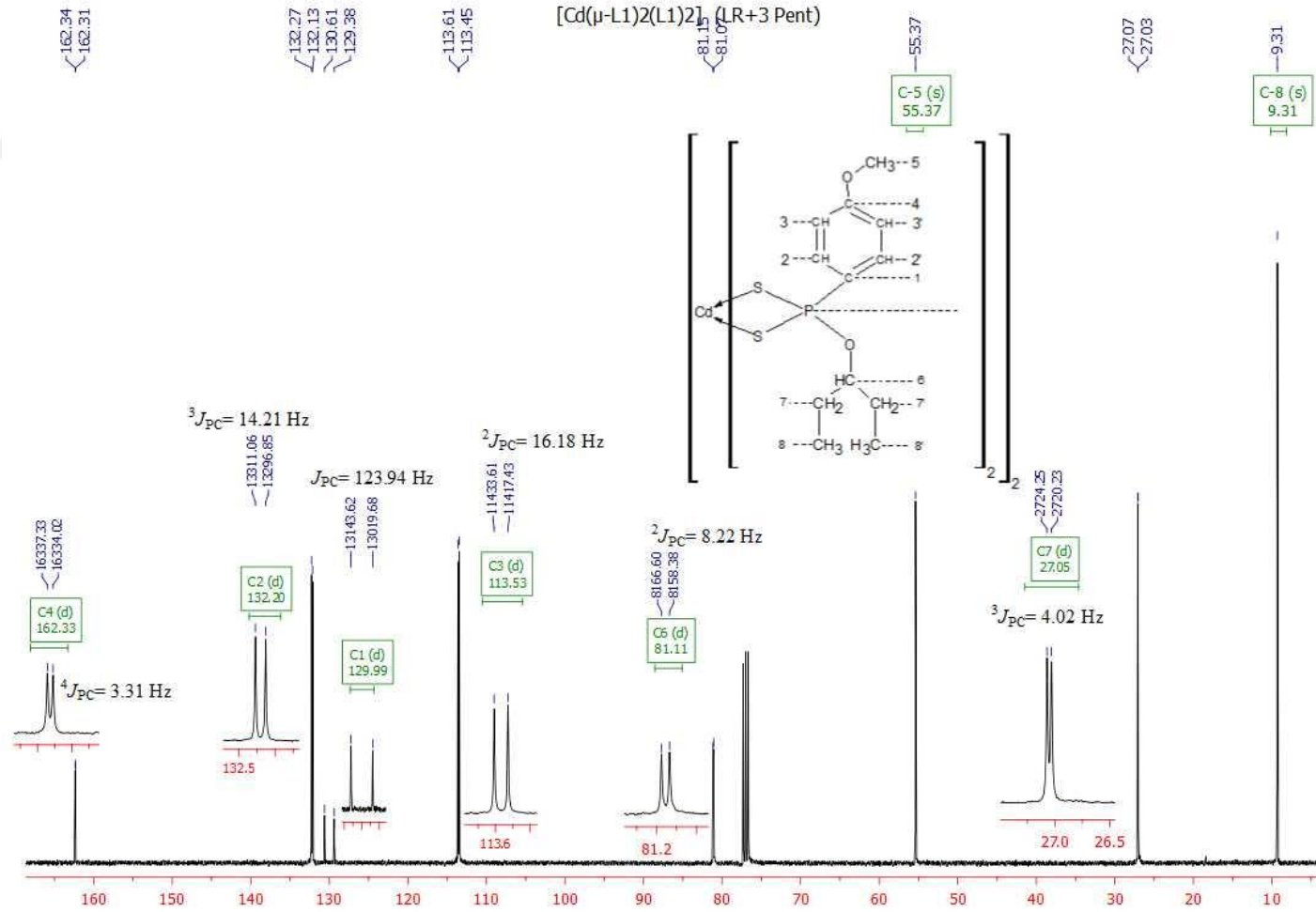
[Cd₂(μ-Lⁿ)₂(Lⁿ)₂] komplekslerinde, fosforun C1 atomunu (ipso karbon) bir bağ öteden eşleşme sabiti 114,2-123,9 Hz değerleri arasındadır. [Hg₂(μ-Lⁿ)₂(Lⁿ)₂] komplekslerinde ise aynı karbon atomunun fosfor atomu tarafından 1 bağ öteden eşleşme sabiti 124,2-126,6 Hz aralığındadır. Ligandlar komplekslere dönüştüğünde, C1- ve C2- atomlarına ait NMR sinyallerinin bağlı konumları değişmektedir (~7 ppm and ~2 ppm, respectively) [2]. [Cd₂(μ-L³)₂(L³)₂] ve [Hg₂(μ-L³)₂(L³)₂] komplekslerinde C8'e ait pik, fosfor tarafından ikiye yarılan C1 arasında kalmıştır. Benzer bir durum [Cd₂(μ-L⁴)₂(L⁴)₂] kompleksinde C8, C9 ve C10 numaralı piklerin, fosfor tarafından ikiye yarılan C1 arasında görülmüştür.

Bileşikler için ¹³C-NMR verileri Tablo 5.4.'te sunulmuştur. [Cd₂(μ-Lⁿ)₂(Lⁿ)₂] ve [Hg₂(μ-Lⁿ)₂(Lⁿ)₂] serisine ait ¹³C-NMR spektrumlar Şekil 5.42- Şekil 5.51 arasında verilmiştir.

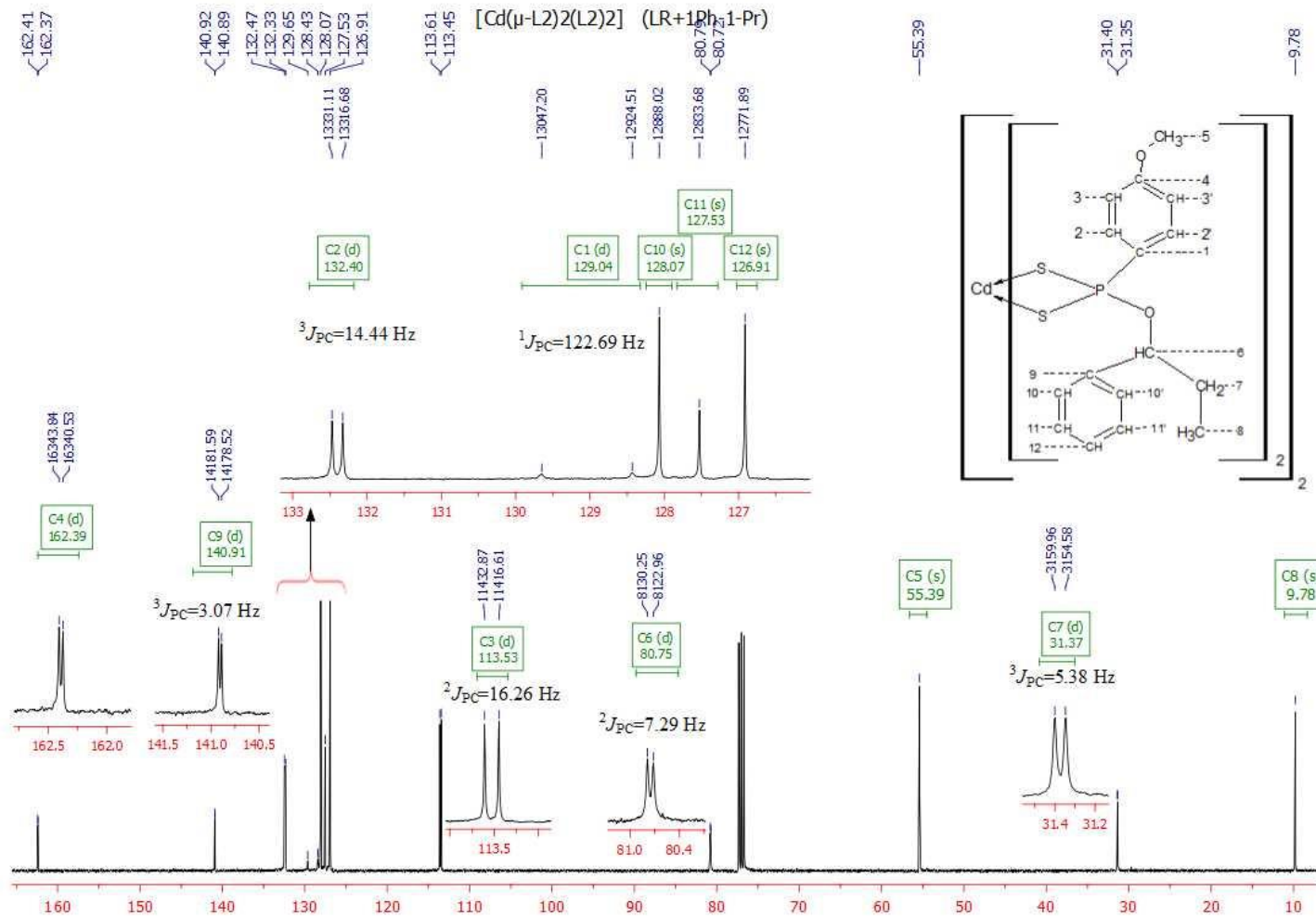
Tablo 5.4. Komplekslere ait ¹³C-NMR spektrum verileri.

| | [Cd ₂ (μ-L ¹) ₂ (L ¹) ₂] | [Cd ₂ (μ-L ²) ₂ (L ²) ₂] | [Cd ₂ (μ-L ³) ₂ (L ³) ₂] | [Cd ₂ (μ-L ⁴) ₂ (L ⁴) ₂] | [Cd ₂ (μ-L ⁵) ₂ (L ⁵) ₂] |
|------------|--|--|--|--|--|
| C1 | δ= 130,00 (d) J _{PC} = 123,90 | δ= 129,00 (d) J _{PC} = 122,70 | δ= 128,40 (d) J _{PC} = 121,70 | δ= 127,30 (d) J _{PC} = 114,20 | δ= 129,60 (d) J _{PC} = 121,50 |
| C2 | δ= 132,20 (d) ² J _{PC} = 14,20 | δ= 132,40 (d) ² J _{PC} = 14,40 | δ= 132,50 (d) ² J _{PC} = 14,50 | δ= 132,40 (d) ² J _{PC} = 14,30 | δ= 132,30 (d) ² J _{PC} = 14,30 |
| C3 | δ= 113,50 (d) ³ J _{PC} = 16,20 | δ= 113,50 (d) ³ J _{PC} = 16,30 | δ= 113,70 (d) ³ J _{PC} = 16,30 | δ= 113,60 (d) ³ J _{PC} = 16,40 | δ= 113,60 (d) ³ J _{PC} = 16,10 |
| C4 | δ= 162,30 (d) ⁴ J _{PC} = 3,30 | δ= 162,40 (d) ⁴ J _{PC} = 3,30 | δ= 162,60 (d) ⁴ J _{PC} = 3,20 | δ= 162,40 (d) ⁴ J _{PC} = 3,00 | δ= 162,40 (d) ⁴ J _{PC} = 3,30 |
| C5 | δ= 55,40 (s) | δ= 55,40 (s) | δ= 55,40 (s) | δ= 55,40 (s) | δ= 54,40 (s) |
| C6 | δ= 81,10 (d), ² J _{PC} = 8,20 | δ= 80,80 (d) ² J _{PC} = 7,30 | δ= 67,60 (d) ² J _{PC} = 6,70 | δ= 79,60 (d) ² J _{PC} = 6,86 | δ= 78,10 (d) ² J _{PC} = 7,90 |
| C7 | δ= 27,10 (d) ³ J _{PC} = 4,00 | δ= 31,40 (d) ³ J _{PC} = 5,40 | δ= 133,10 (d) ³ J _{PC} = 9,90 | δ= 141,00 (d) ³ J _{PC} = 4,60 | δ= 34,20 (d) ³ J _{PC} = 3,80 |
| C8 | δ= 9,30 (s) | δ= 9,80 (s) | δ= 130,70 (s) | δ= 128,20 (s) | δ= 25,70 (s) |
| C9 | - | δ= 140,90 (d) ³ J _{PC} = 3,10 | δ= 125,30 (s) | δ= 127,50 (s) | δ= 46,90 (s) |
| C10 | - | δ=128,10 (s) | δ= 151,20 (s) | δ= 127,60 (s) | δ= 32,30 (s) |
| C11 | - | δ=127,50 (s) | δ= 34,60 (s) | - | δ= 27,60 (s) |
| C12 | - | δ= 126,90 (s) | δ= 31,30 (s) | - | - |

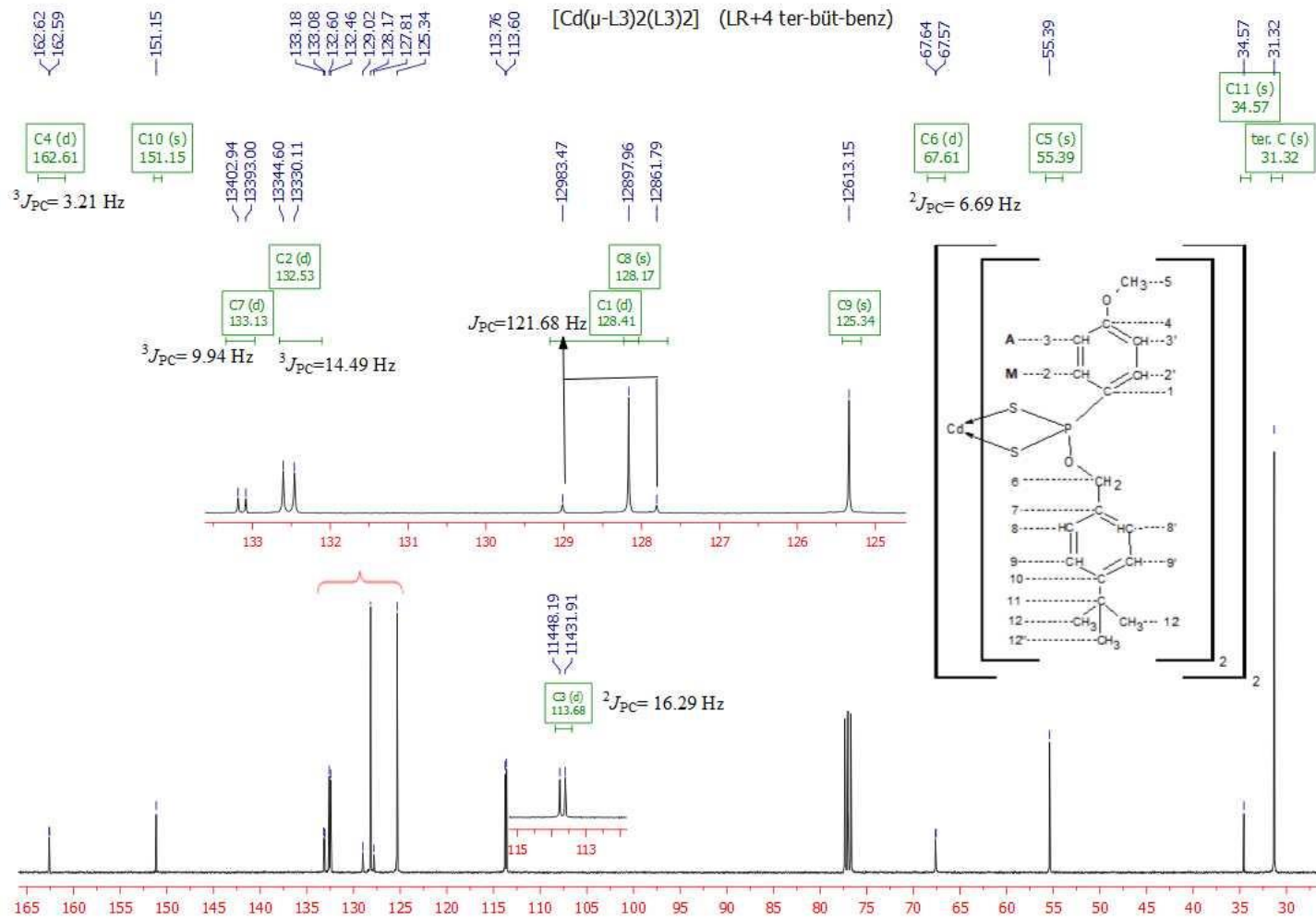
| | $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ | $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ | $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ | $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^4)_2(\text{L}^4)_2]$ | $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ |
|------------|--|--|--|--|--|
| C1 | $\delta = 130,10$ (d) $J_{\text{PC}} = 126,60$ | $\delta = 129,50$ (d) $J_{\text{PC}} = 125,30$ | $\delta = 129,30$ (d) $J_{\text{PC}} = 124,20$ | $\delta = 129,50$ (d) $J_{\text{PC}} = 125,00$ | $\delta = 129,70$ (d) $J_{\text{PC}} = 124,60$ |
| C2 | $\delta = 131,90$ (d) ${}^2J_{\text{PC}} = 14,00$ | $\delta = 132,00$ (d) ${}^2J_{\text{PC}} = 14,20$ | $\delta = 132,30$ (d) ${}^2J_{\text{PC}} = 14,30$ | $\delta = 132,00$ (d) ${}^2J_{\text{PC}} = 14,30$ | $\delta = 132,10$ (d) ${}^2J_{\text{PC}} = 14,10$ |
| C3 | $\delta = 113,70$ (d) ${}^3J_{\text{PC}} = 16,30$ | $\delta = 113,70$ (d) ${}^3J_{\text{PC}} = 16,30$ | $\delta = 113,80$ (d) ${}^3J_{\text{PC}} = 16,30$ | $\delta = 113,70$ (d) ${}^3J_{\text{PC}} = 16,40$ | $\delta = 113,70$ (d) ${}^3J_{\text{PC}} = 16,20$ |
| C4 | $\delta = 162,40$ (d) ${}^4J_{\text{PC}} = 3,30$ | $\delta = 162,50$ (d) ${}^4J_{\text{PC}} = 3,40$ | $\delta = 162,70$ (s) ${}^4J_{\text{PC}} = 3,30$ | $\delta = 162,60$ (s) ${}^4J_{\text{PC}} = 3,30$ | $\delta = 162,80$ (s) |
| C5 | $\delta = 58,40$ (s) | $\delta = 55,40$ (s) | $\delta = 55,40$ (s) | $\delta = 55,40$ (s) | $\delta = 54,40$ (s) |
| C6 | $\delta = 81,40$ (d) ${}^2J_{\text{PC}} = 8,00$ | $\delta = 81,20$ (s) | $\delta = 67,60$ (s) ${}^2J_{\text{PC}} = 6,50$ | $\delta = 80,10$ (s) ${}^2J_{\text{PC}} = 6,40$ | $\delta = 78,20$ (s) |
| C7 | $\delta = 27,10$ (s) | $\delta = 31,20$ (s) | $\delta = 133,00$ (d) ${}^3J_{\text{PC}} = 9,80$ | $\delta = 140,60$ (s) | $\delta = 34,20$ (s) |
| C8 | $\delta = 9,40$ (s) | $\delta = 9,80$ (s) | $\delta = 128,10$ (s) | $\delta = 128,50$ (s) | $\delta = 25,70$ (s) |
| C9 | - | $\delta = 140,60$ (s) ${}^3J_{\text{PC}} = 3,00$ | $\delta = 125,50$ (s) | $\delta = 127,60$ (s) | $\delta = 46,40$ (s) |
| C10 | - | $\delta = 128,40$ (s) | $\delta = 151,40$ (s) | $\delta = 128,00$ (s) | $\delta = 32,30$ (s) |
| C11 | - | $\delta = 127,90$ (s) | $\delta = 34,60$ (s) | - | $\delta = 27,60$ (s) |
| C12 | - | $\delta = 127,10$ (s) | $\delta = 30,90$ (s) | - | - |



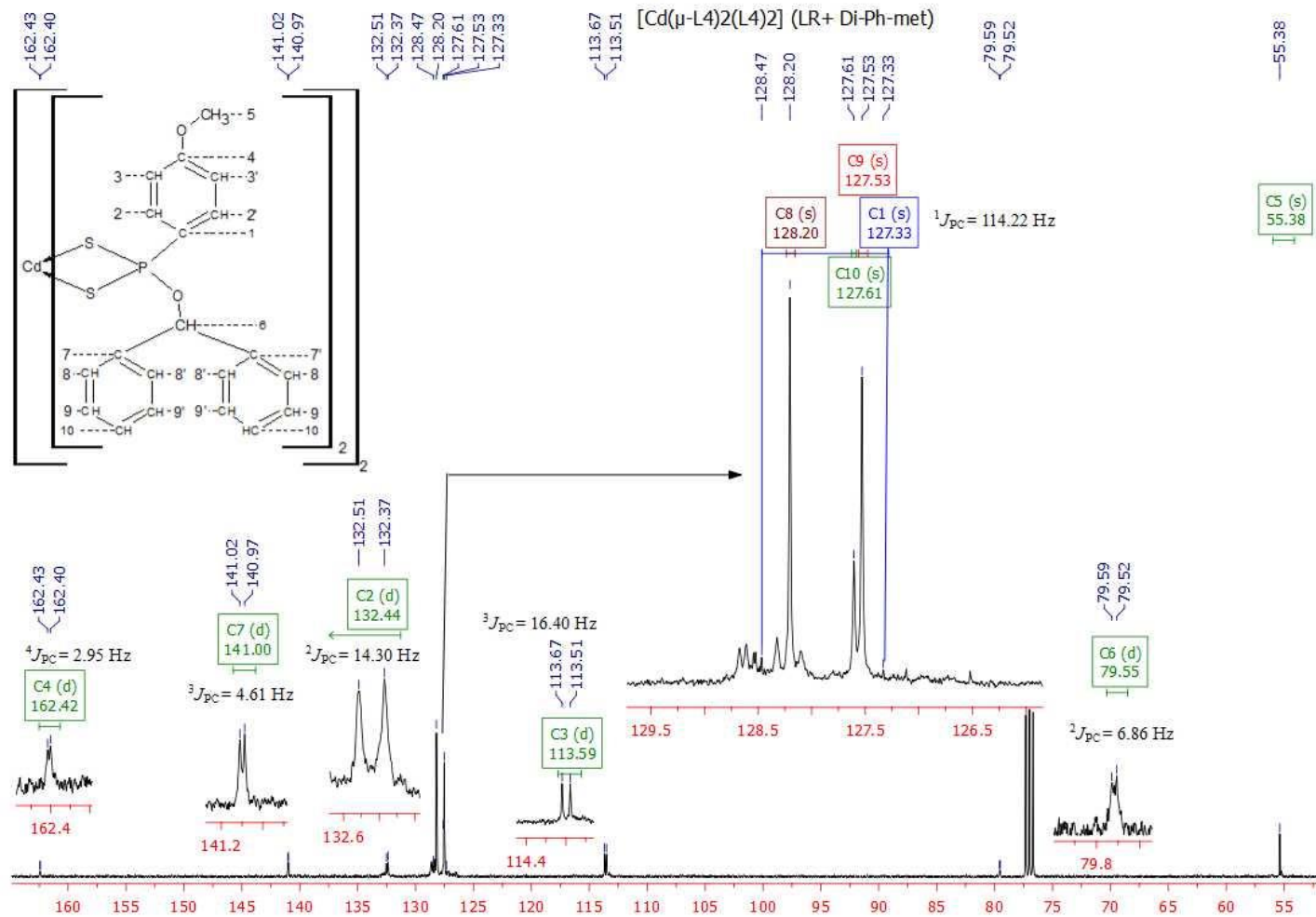
Şekil 5.42. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ bileşiminin CDCl_3 çözücüsündeki ^{13}C -NMR spektrumu.



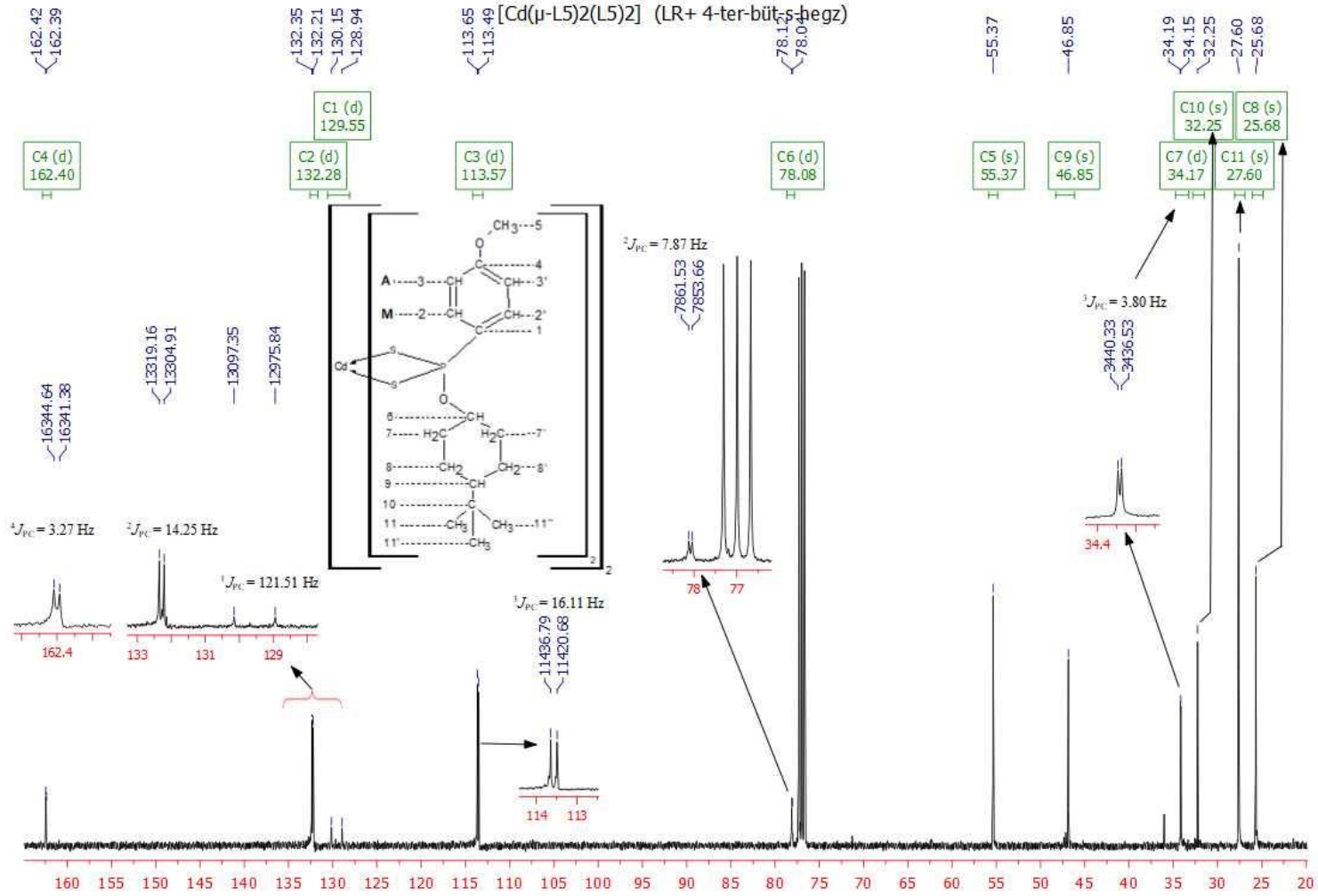
Şekil 5.43. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ bileşiğinin CDCl_3 çözücüsündeki ^{13}C -NMR spektrumu.



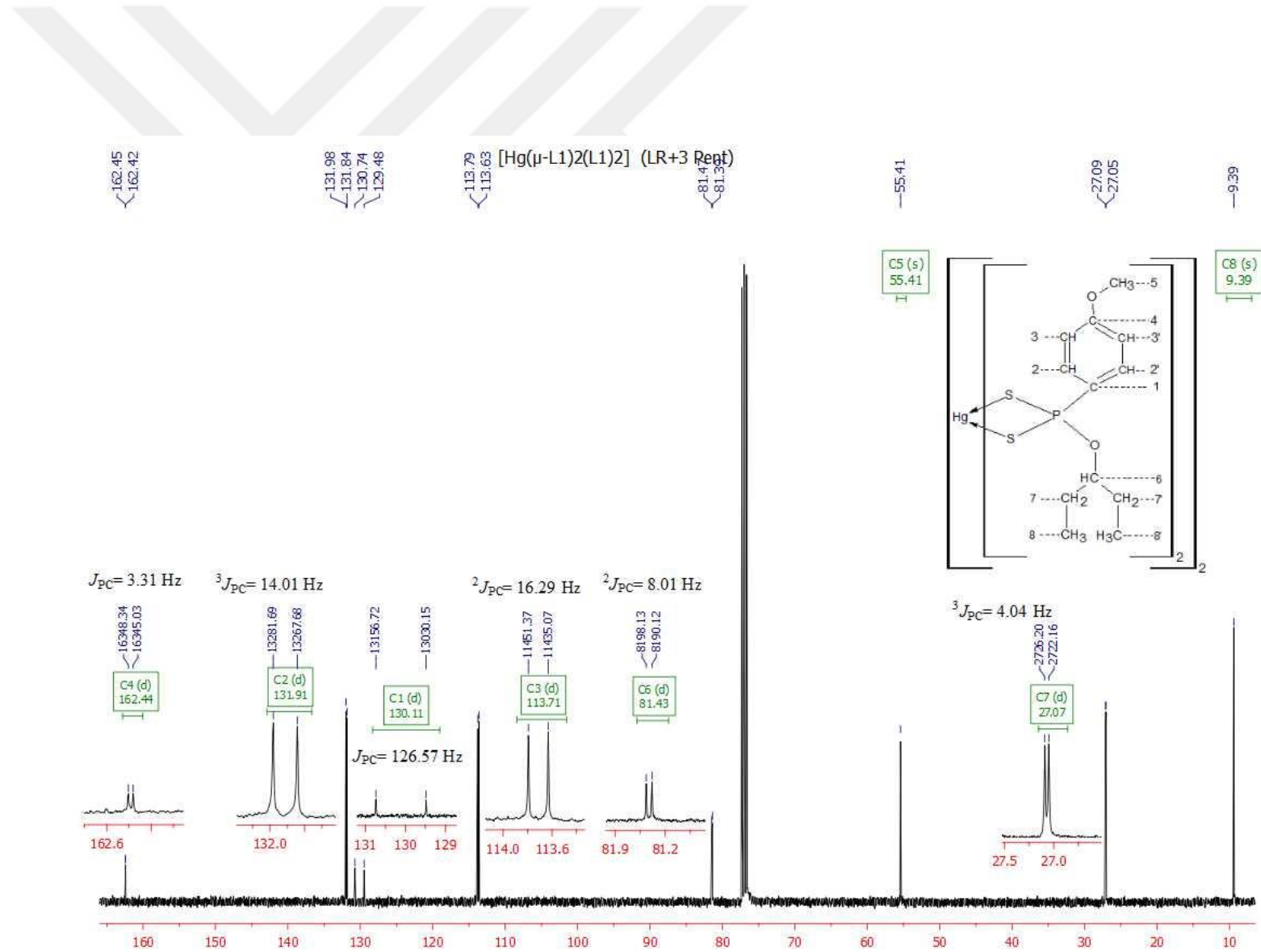
Şekil 5.44. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ bileşiğinin CDCl_3 çözücüsündeki ^{13}C -NMR spektrumu.



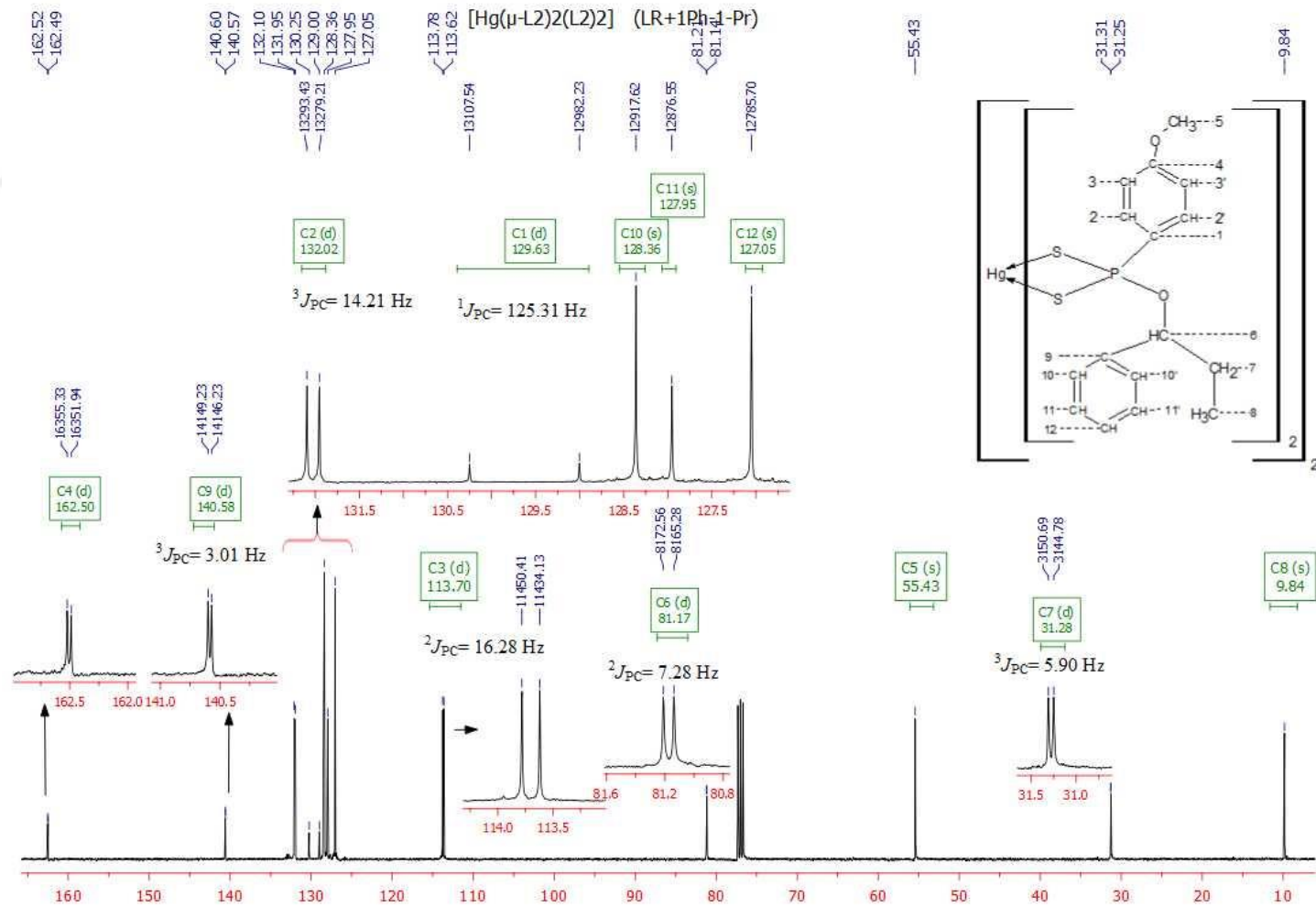
Şekil 5.45. [Cd₂(μ-L⁴)₂(L⁴)₂] bileşiminin CDCl₃ çözücüsündeki ¹³C-NMR spektrumu.



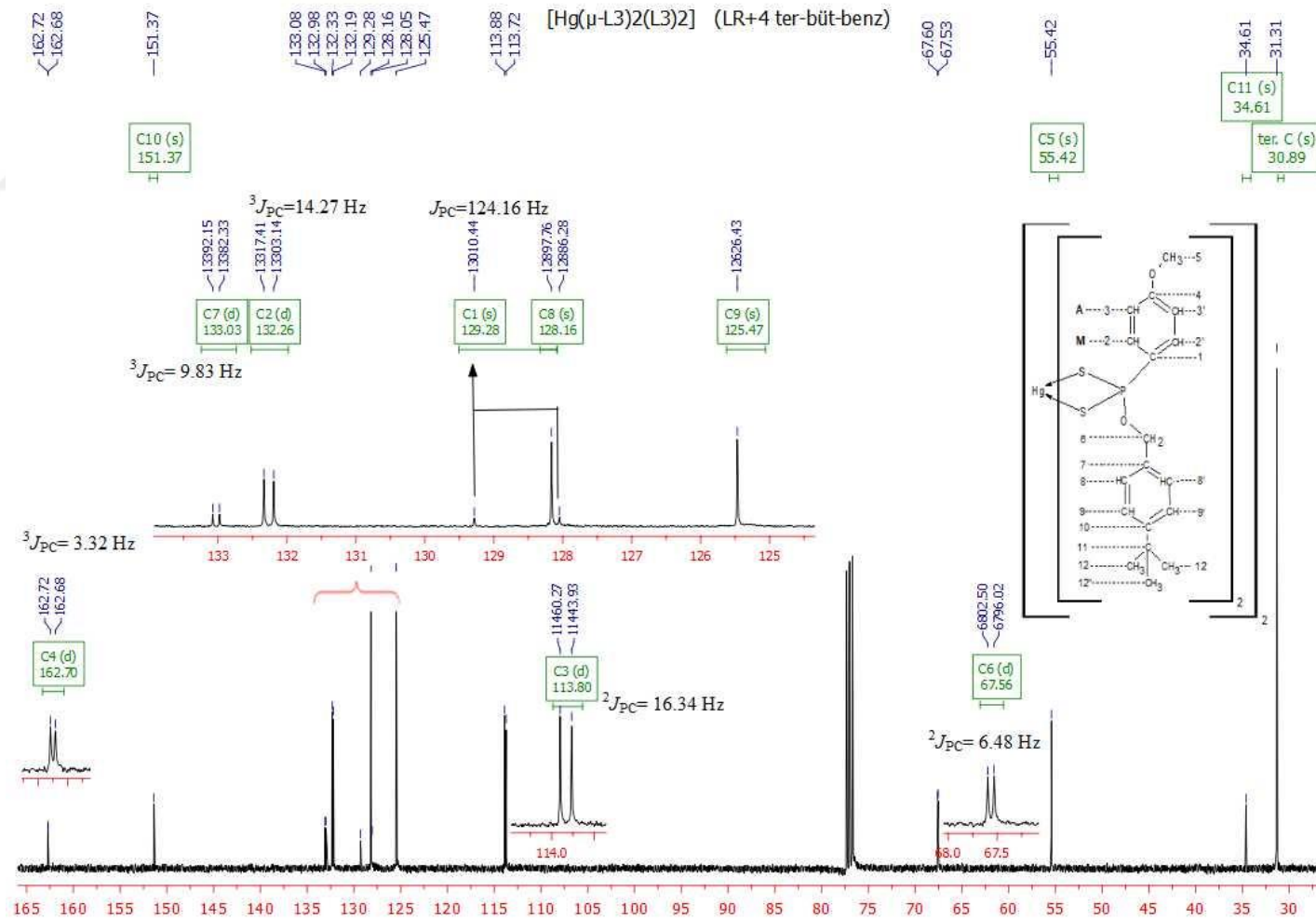
Şekil 5.46. [Cd₂(μ -L⁵)₂(L⁵)₂] bileşiğinin CDCl₃ çözücüsündeki ¹³C-NMR spektrumu.



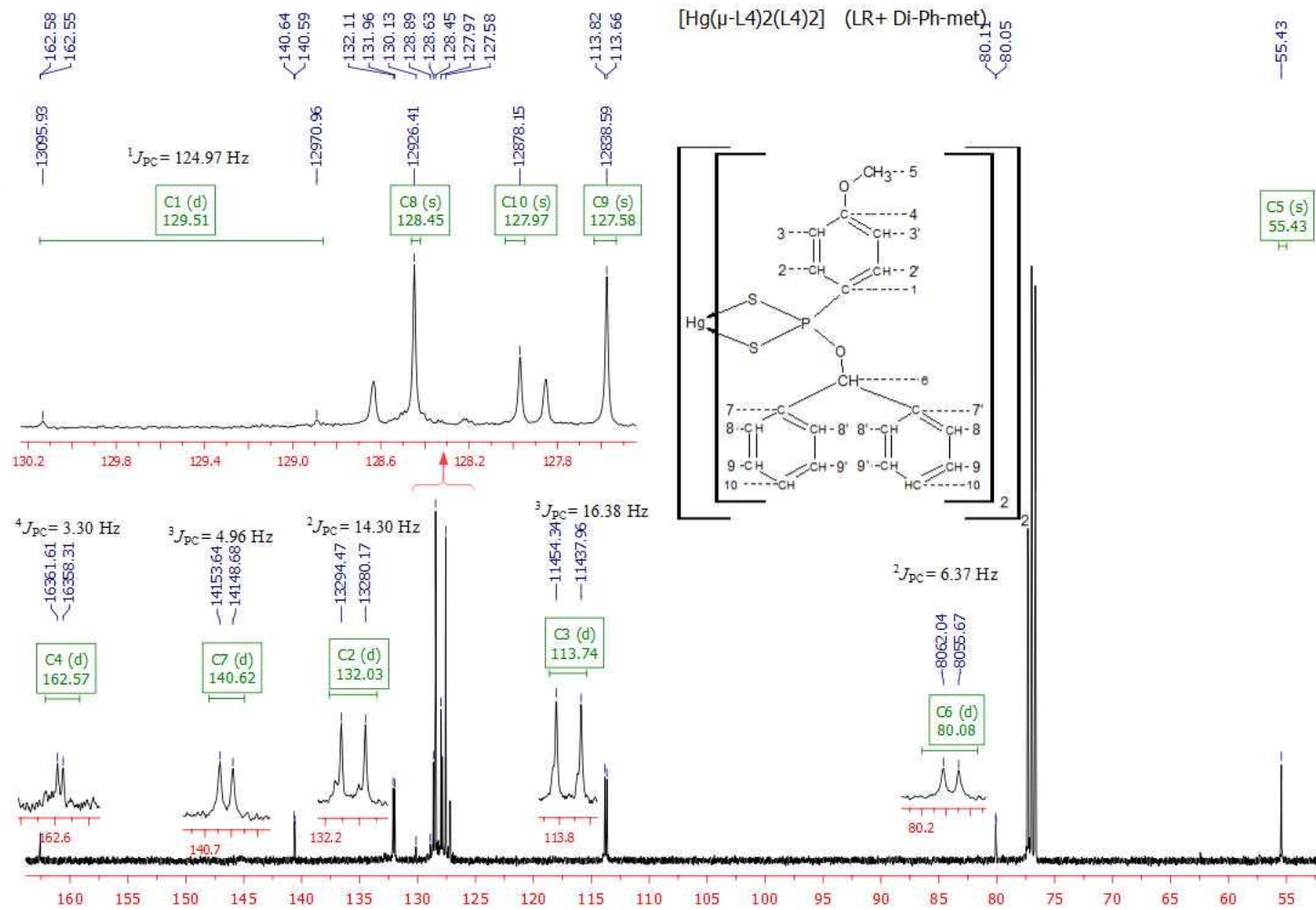
Şekil 5.47. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L})_2(\text{L})_2]$ kompleksinin CDCl_3 çözücüsündeki ^{13}C -NMR spektrumu.



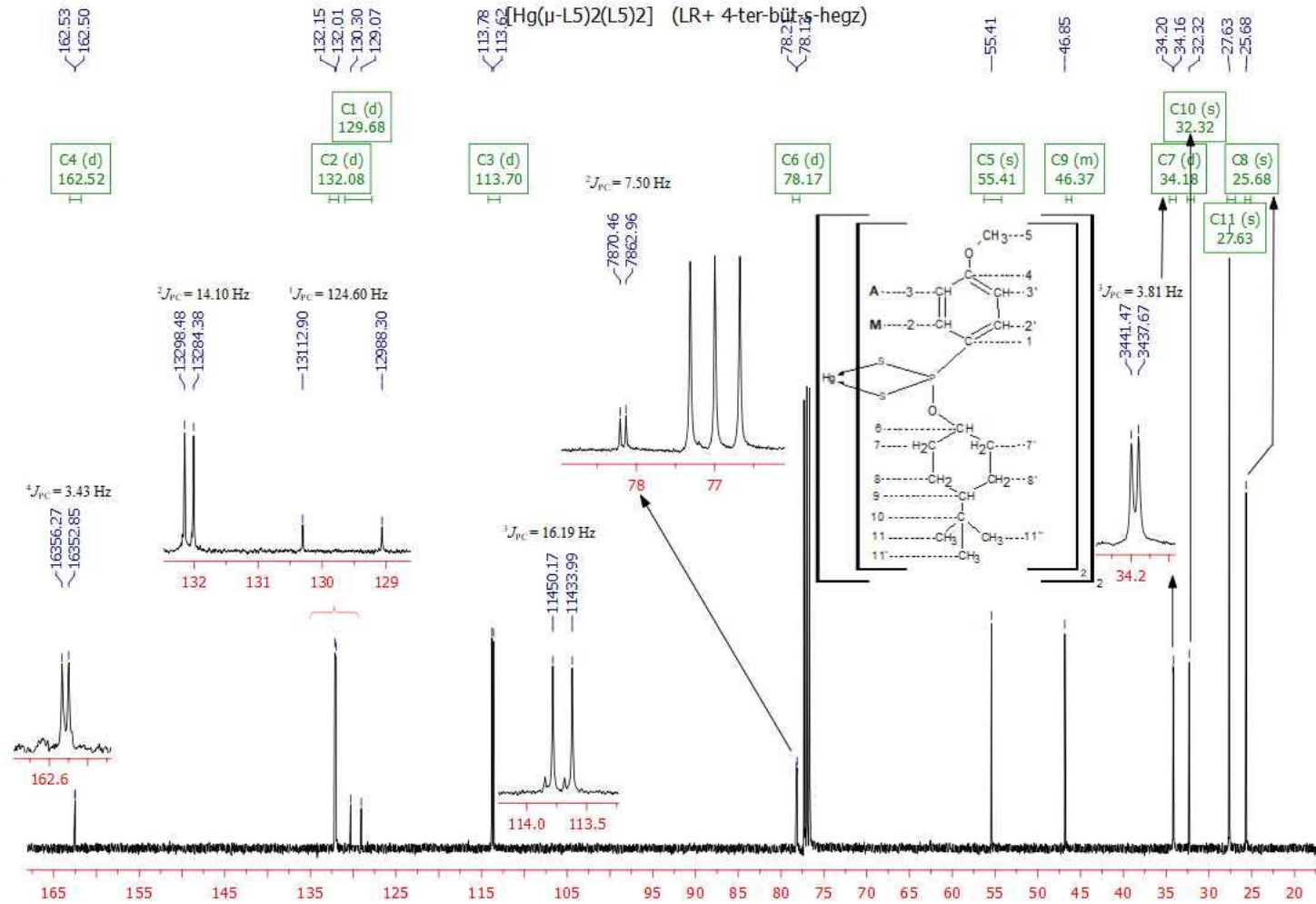
Şekil 5.48. [Hg₂(μ-L²)₂(L²)₂] kompleksinin CDCl₃ çözücüsündeki ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 5.49. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ kompleksinin CDCl_3 çözücüsündeki ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.50. [Hg₂(μ -L⁴)₂(L⁴)₂] kompleksinin CDCl₃ çözücüsündeki ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 5.51. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ kompleksinin CDCl_3 çözücüsündeki ^{13}C -NMR spektrumu.

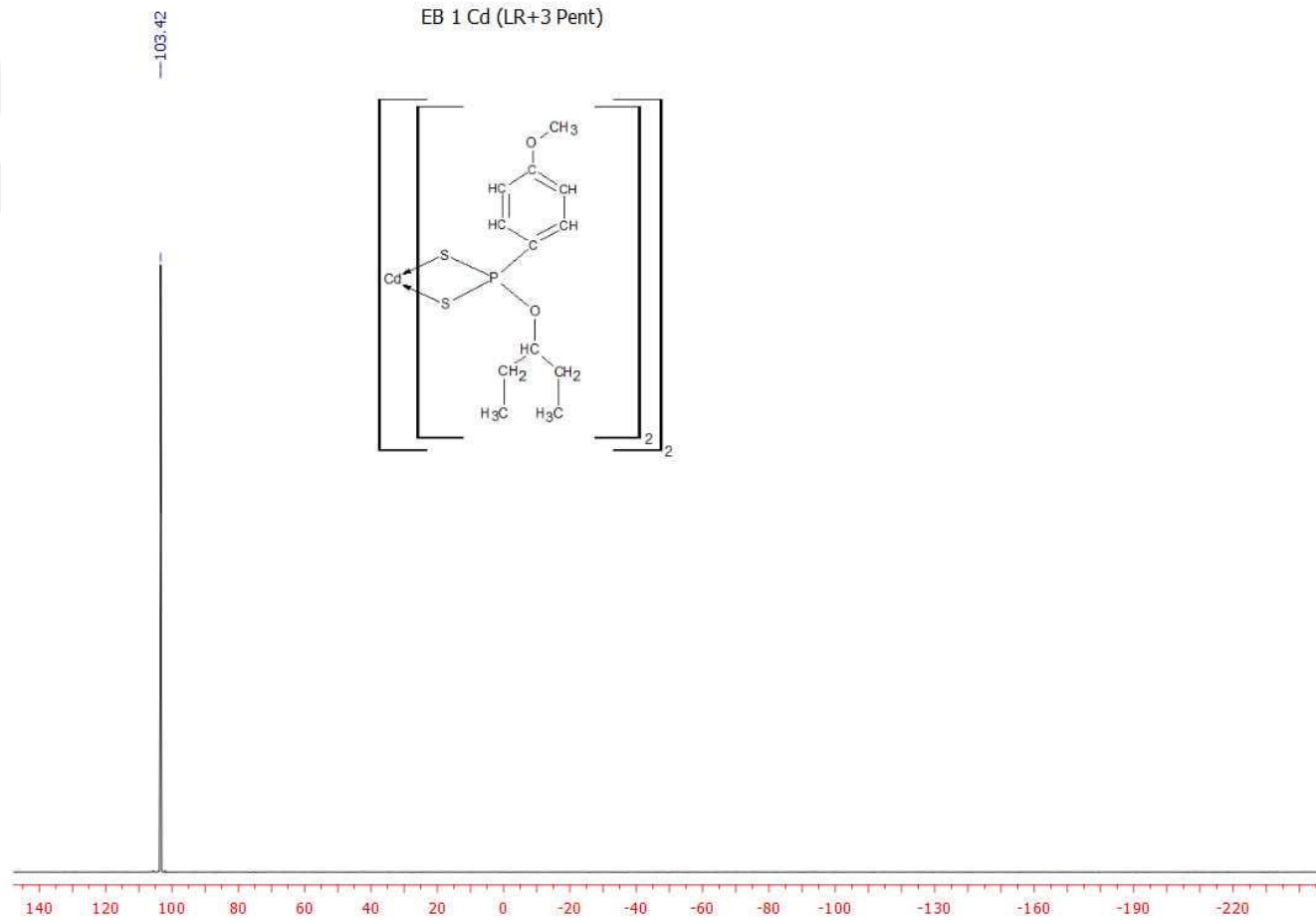
5.1.4.3. Komplekslerin ^{31}P -NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR spektrumlarında, komplekslerin yapılarındaki fosfor atomlarının hepsinin kimyasal çevre bakımından eşdeğerdir. Bu yüzden, tüm komplekslerin spektrumlarında fosfor atomlarına ait pikler, tekli pik olarak görülmektedir. Tablo 5.5.'de görüldüğü gibi, ligandlar ait ^{31}P kimyasal kayma değerleri spektrumda ($[\text{NH}_4\text{L}^n]$, $n = 1, 2, 3, 4$ ve 5) sırasıyla 101,62, 105,56, 106,82, 103,41 ve 107,17 ppm'dir [2]. Bu değerler $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^n)_2(\text{L}^n)_2]$ komplekslerinde (sırasıyla) 103,42, 104,58, 106,20, 106,25, 102,65 ppm ve $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^n)_2(\text{L}^n)_2]$ komplekslerinde (sırasıyla) 100,63, 106,20, 103,94, 102,22, 101,05 ppm olarak spektrumlarda görülmektedir. Verilen değerlere göre komplekslerin ve ligandların arasında bir korelasyon görülememiştir.

$[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^n)_2(\text{L}^n)_2]$ ve $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^n)_2(\text{L}^n)_2]$ için ^{31}P -NMR spektrumları Şekil 5.52- Şekil 5.61 arasında gösterilmiştir.

Tablo 5.5. Komplekslere ve ligandlara ait karşılaştırmalı ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerleri.

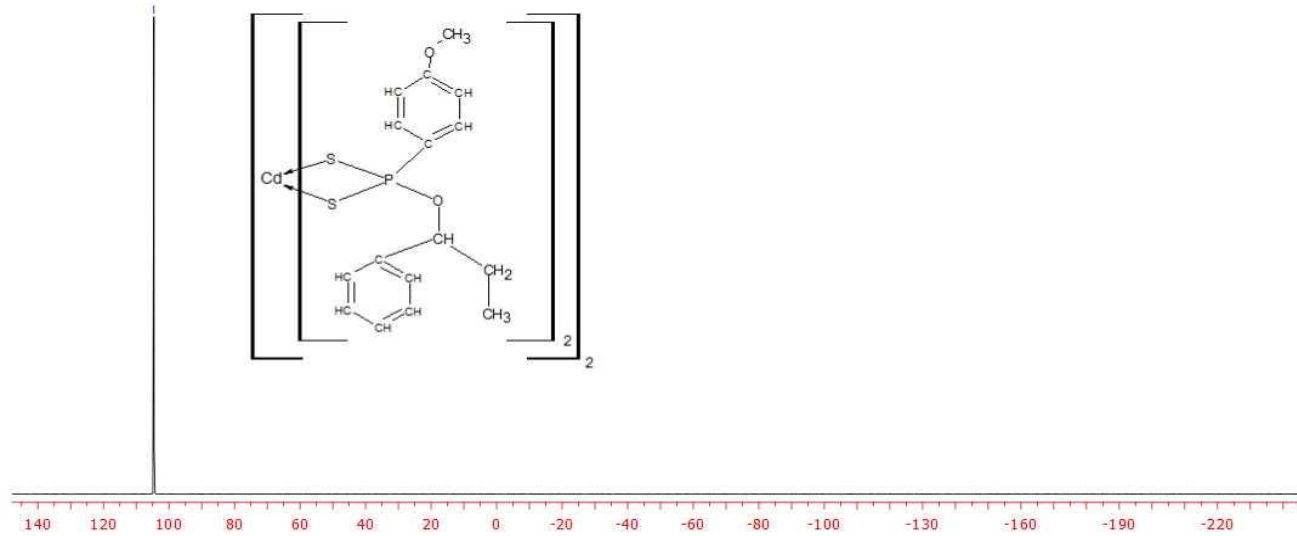
| | $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ | $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ | $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ | $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^4)_2(\text{L}^4)_2]$ | $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ |
|-------------------|---|---|---|---|---|
| δ , ppm | 103,42 | 104,58 | 106,20 | 106,25 | 102,65 |
| | $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ | $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ | $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ | $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^4)_2(\text{L}^4)_2]$ | $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ |
| δ , ppm | 100,63 | 106,20 | 103,94 | 102,22 | 101,05 |
| | $[\text{NH}_4\text{L}^1]$ | $[\text{NH}_4\text{L}^2]$ | $[\text{NH}_4\text{L}^3]$ | $[\text{NH}_4\text{L}^4]$ | $[\text{NH}_4\text{L}^5]$ |
| δ , ppm | 101,62 | 105,56 | 106,82 | 103,41 | 107,17 |



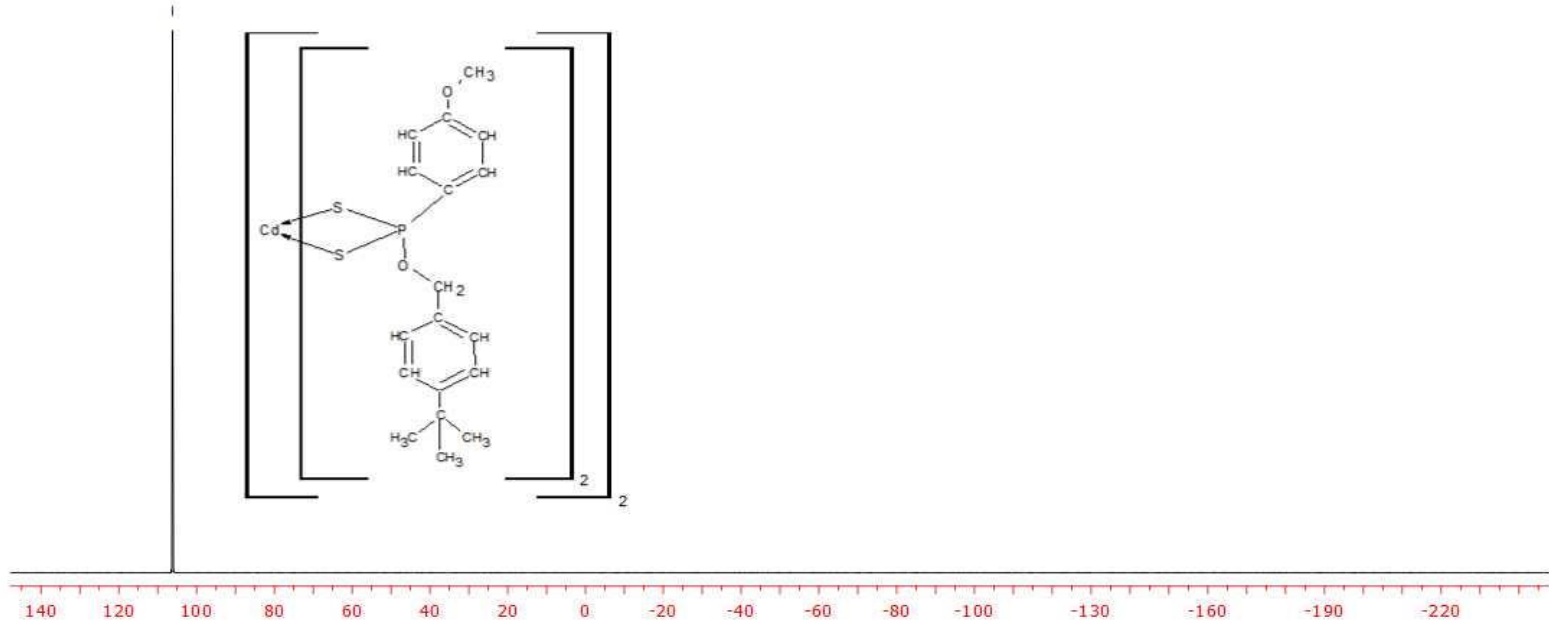
Şekil 5.52. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin CDCl_3 çözücüsündeki ^{31}P -NMR spektrumu.

—104.58

EB 2 Cd (LR+1Ph-1-Pr)



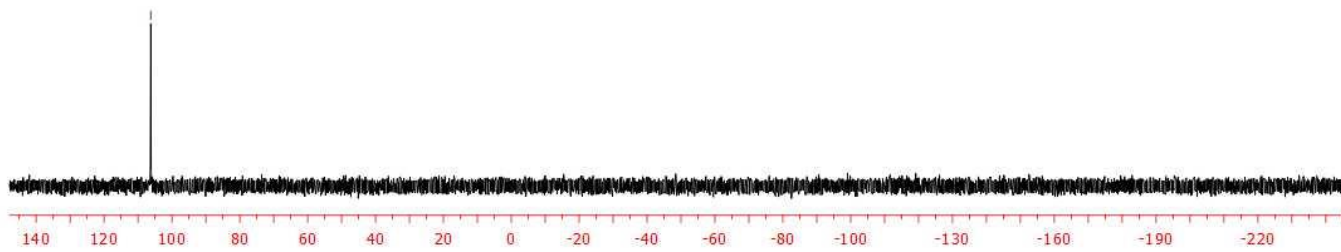
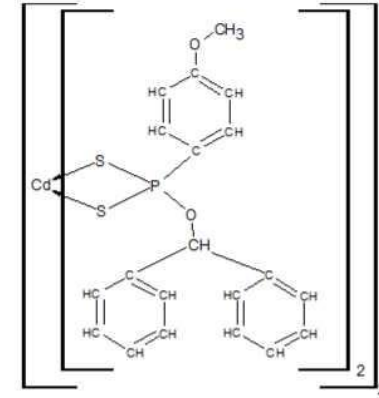
Şekil 5.53. $[Cd_2(\mu-L^2)_2(L^2)_2]$ kompleksinin $CDCl_3$ çözücüsündeki ^{31}P -NMR spektrumu.



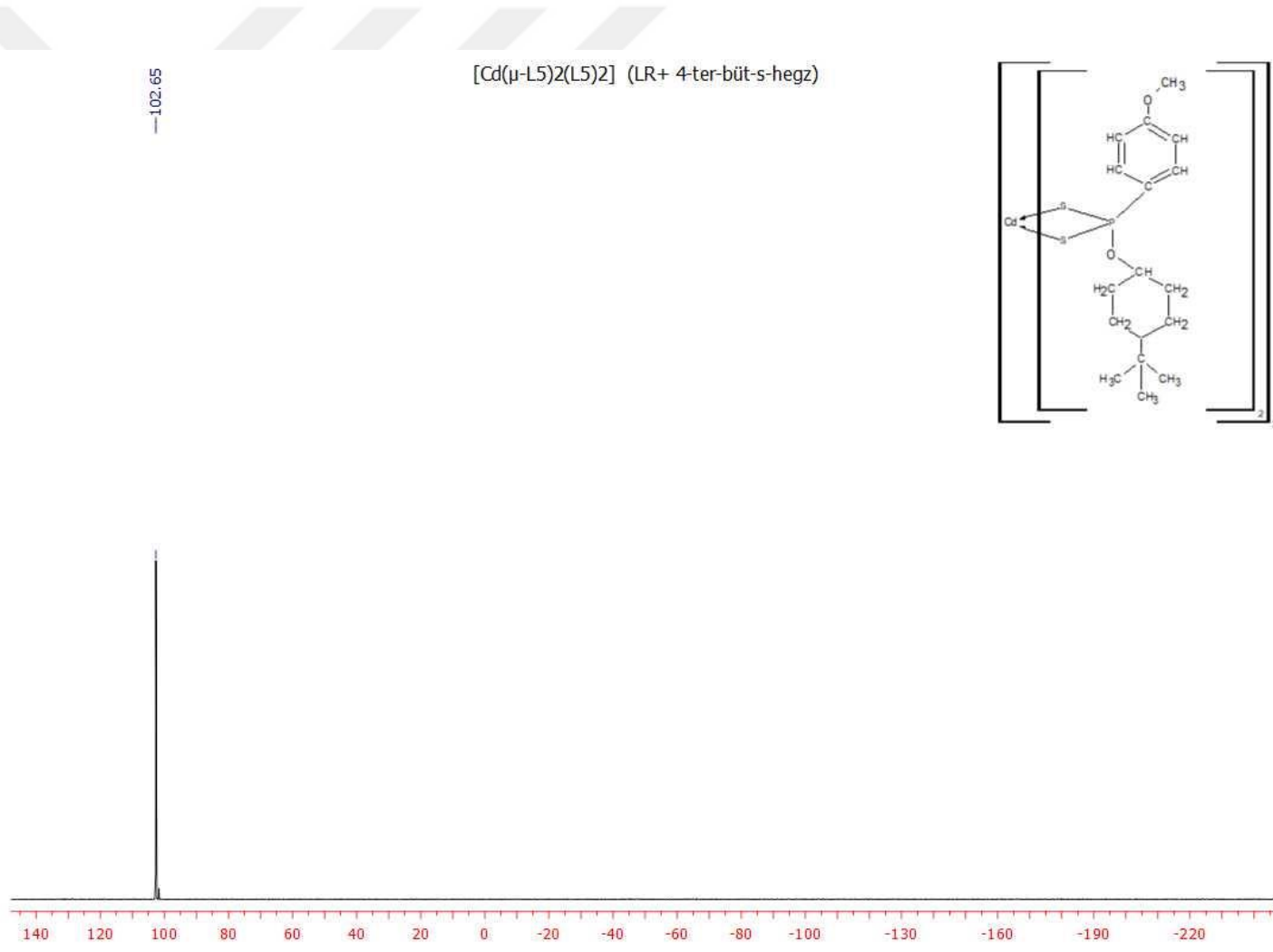
Şekil 5.54. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ kompleksinin CDCl_3 çözücüsündeki ^{31}P -NMR spektrumu.

—106.25

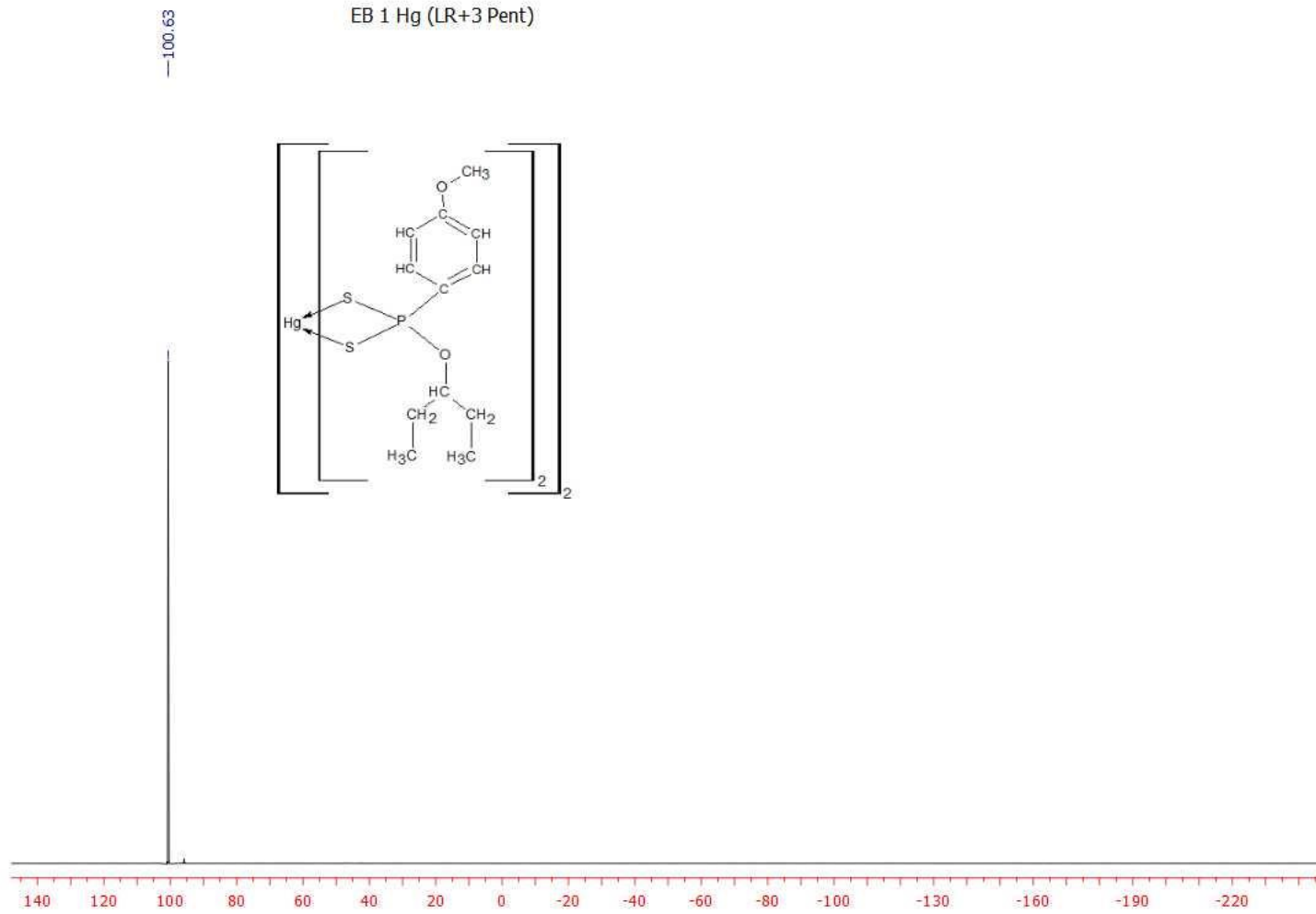
EB 4 Cd (LR+ Di-Ph-met)



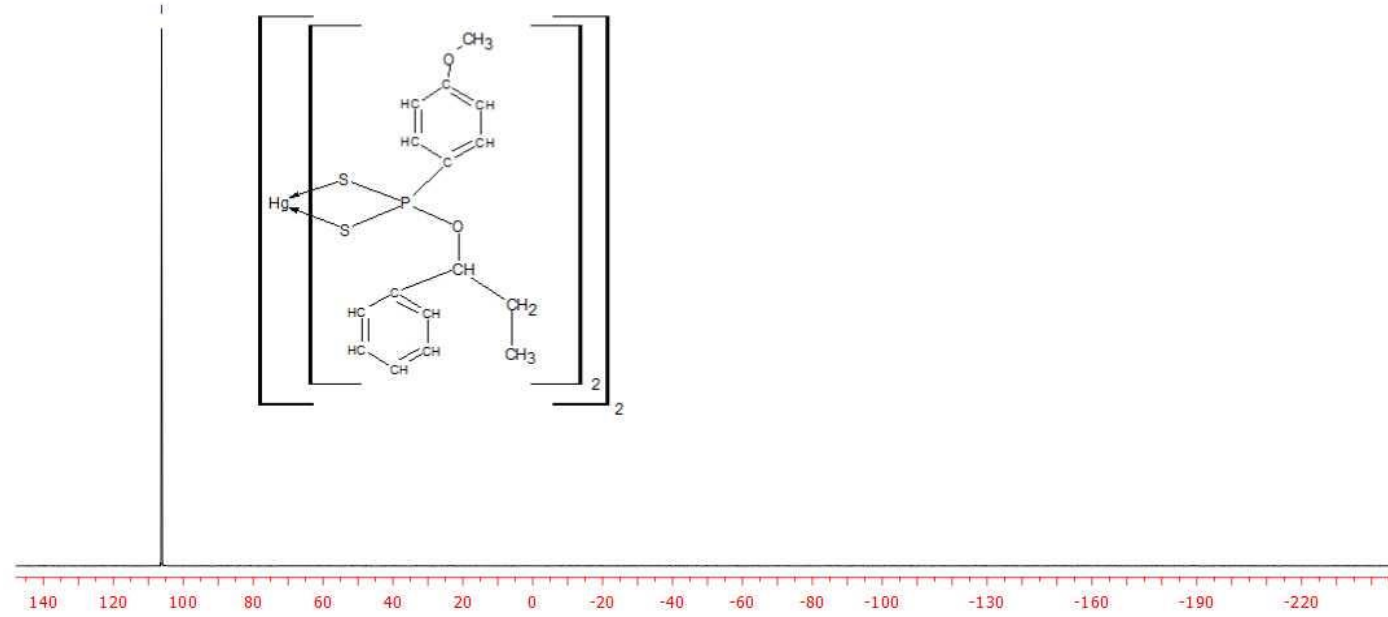
Şekil 5.55. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^4)_2(\text{L}^4)_2]$ kompleksinin CDCl_3 çözücüsündeki ^{31}P -NMR spektrumu.



Şekil 5.56. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ kompleksinin CDCl_3 çözücüsündeki ^{31}P -NMR spektrumu.



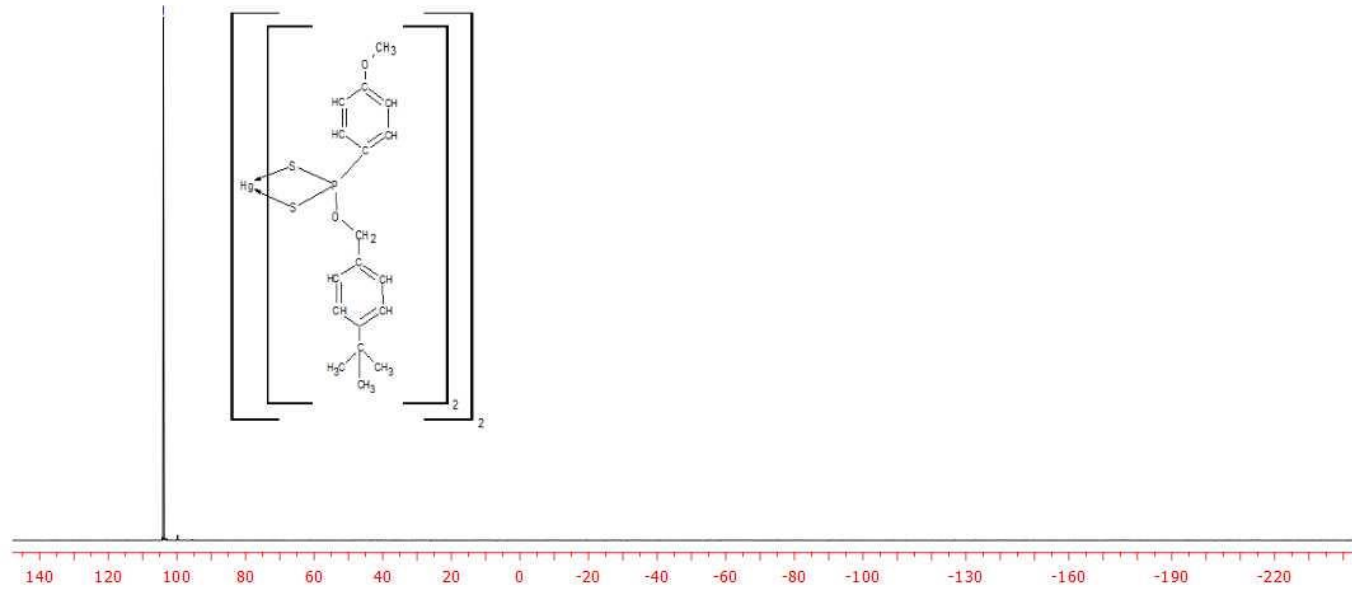
Şekil 5.57. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ kompleksinin CDCl_3 çözücüsündeki ^{31}P -NMR spektrumu.



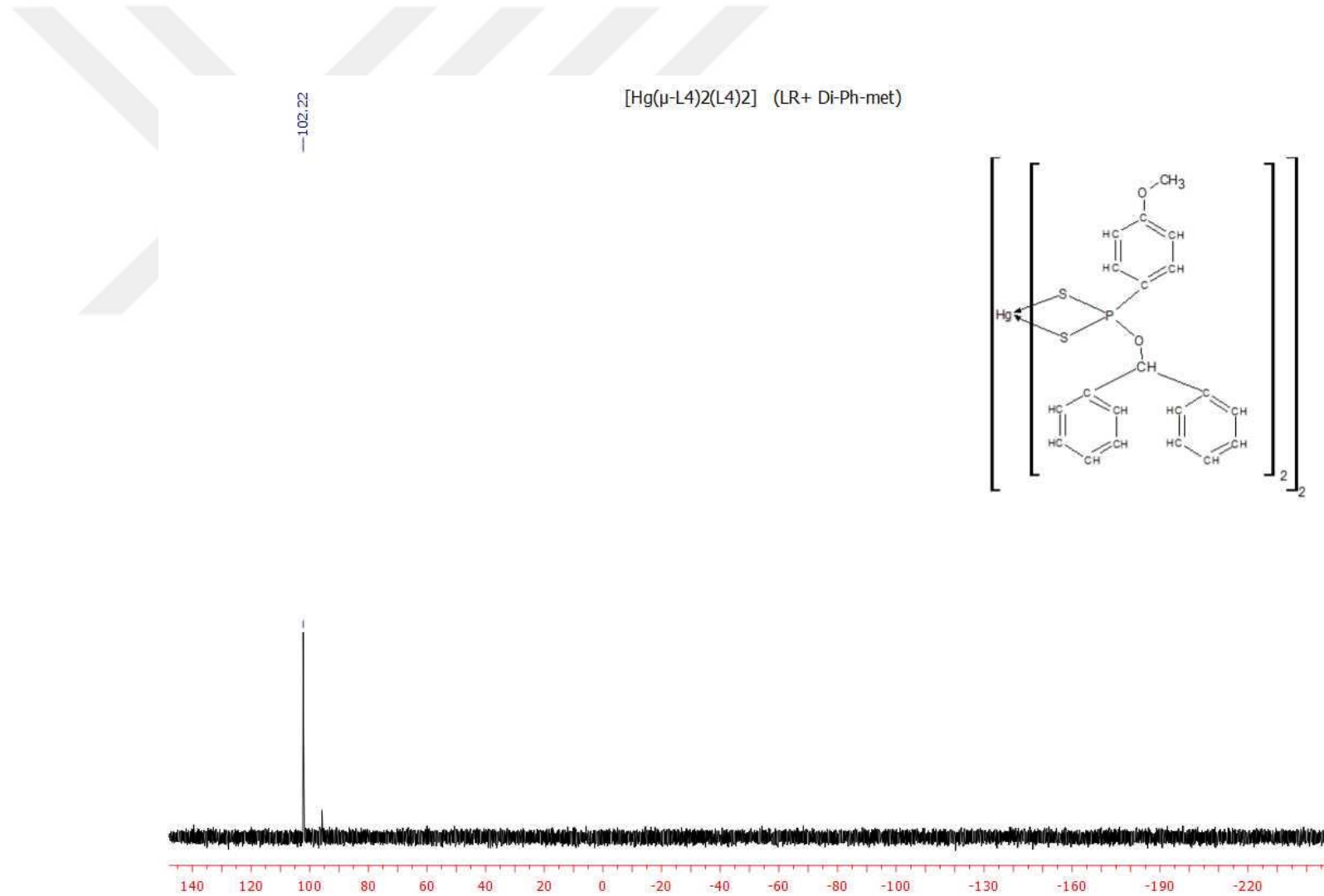
Şekil 5.58. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^2)_2(\text{L}^2)_2]$ kompleksinin CDCl_3 çözücüsündeki ^{31}P -NMR spektrumu.

—103.94

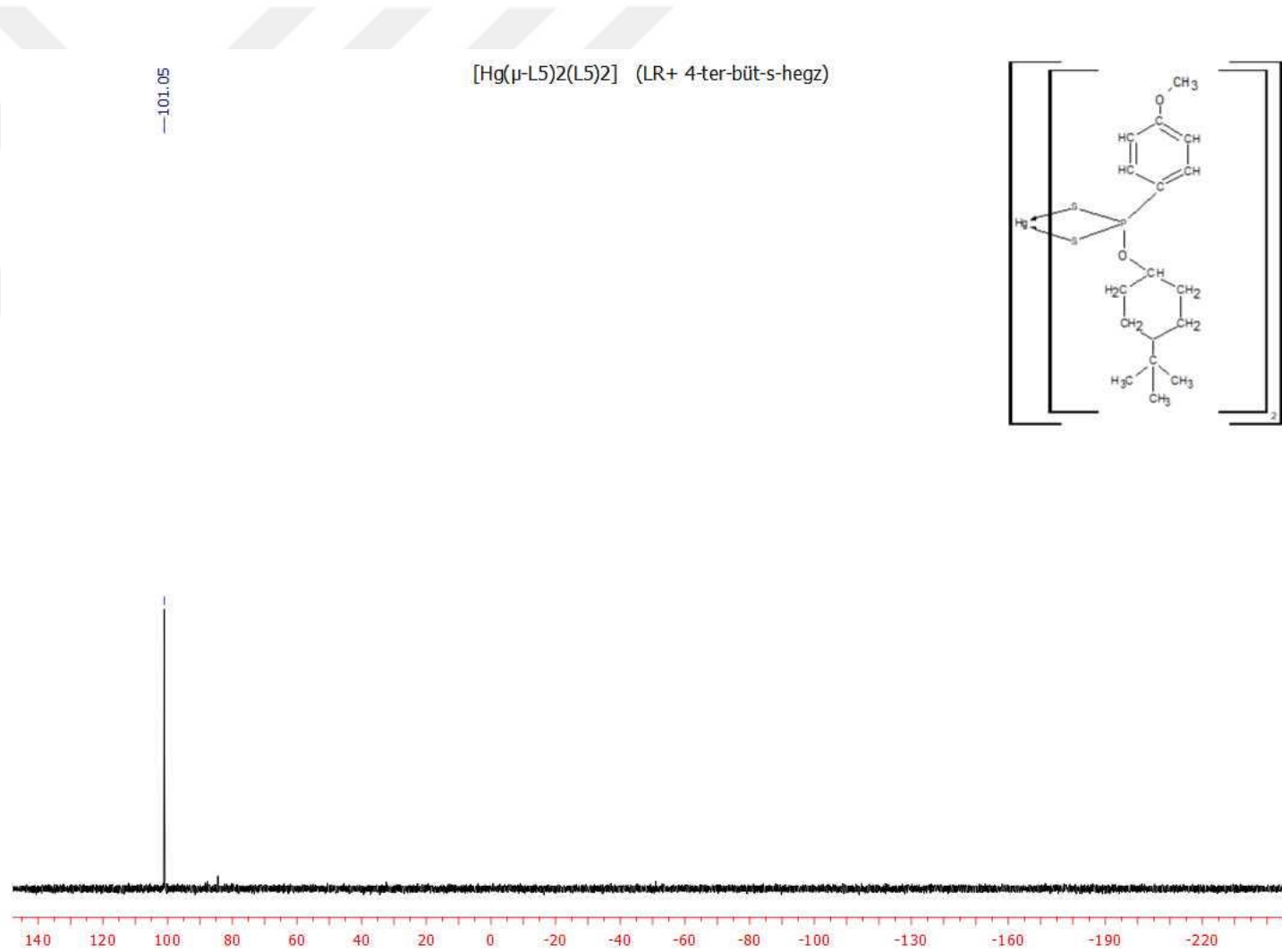
Hg (LR+4 ter-büt-benz)



Şekil 5.59. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^3)_2(\text{L}^3)_2]$ kompleksinin CDCl_3 çözücüsündeki ^{31}P -NMR spektrumu.



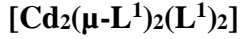
Şekil 5.60. [Hg₂(μ-L⁴)₂(L⁴)₂] kompleksinin CDCl₃ çözücüsündeki ³¹P-NMR spektrumu.



Şekil 5.61. $[\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^5)_2(\text{L}^5)_2]$ kompleksinin CDCl_3 çözücüsündeki ^{31}P -NMR spektrumu.

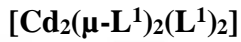
6. BULGULAR

Bis-{bis-[O-3-pentil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]kadmiyum(II)},



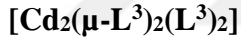
Verim: 0,25 g (71%). Beyaz renkli. EN 177-178°C, (bozunma). LC/MS, MS: m/z 1406,2 ([M+Na]⁺, 2%), 1093,1 ([M-L¹]⁺, 100%), 689,1 ([M/2]⁺, 29%). Hesaplanan: C₄₈H₇₂Cd₂O₈P₄S₈ (1382,32g.mol⁻¹): C, 41,71; H, 5,25; S, 18,56; deneysel: C, 41,82; H, 5,29; S, 18,79 %.

Bis-{bis-[O-1-fenil-1propil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]kadmiyum(II)},



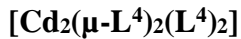
Verim: 0,29 g (74%). Beyaz renkli. EN 137-138°C, (bozunma). LC/MS, MS: m/z 1597,3 ([M+Na]⁺, 29%), 1237,3 ([M-L²]⁺, 100%), 810,2 ([M/2]⁺, 36%). Hesaplanan: C₆₄H₇₂Cd₂O₈P₄S₈ (1574,49 g.mol⁻¹): C, 48,82; H, 4,61; S, 16,29; deneysel: C, 49,01; H, 4,67; S, 16,56 %.

Bis-{bis-[O-4-tert-bütilbenzil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]kadmiyum(II)},



Verim: 0,32 g (80%). Beyaz renkli. EN 189-200°C, (bozunma). LC/MS, MS: m/z 1687,90 ([M]⁺, 17%), 1321,4 ([M-L³]⁺, 100%), 843,4 ([M/2]⁺, 55%), 479,3 ([CdL³]⁺, 36%). Hesaplanan: C₇₂H₈₈Cd₂O₈P₄S₈ (1686,70 g.mol⁻¹): C, 51,27; H, 5,26; S, 15,21; deneysel: C, 51,33; H, 5,29; S, 15,39 %.

Bis-{bis-[O-di-fenilmetil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]kadmiyum(II)},



Verim: 0,28 g (68%). Beyaz renkli. EN 101-102°C, (bozunma). LC/MS, MS: m/z 1787,80 ([M+Na]⁺, 31%), 907,9 ([M/2+Na]⁺, 32%), 575,9 ([Cd₂P₃S₈]⁺, 100%). Hesaplanan: C₈₀H₇₂Cd₂O₈P₄S₈ (1766,66 g.mol⁻¹): C, 54,39; H, 4,11; S, 14,52; deneysel: C, 54,47; H, 4,14; S, 14,77 %.

**Bis-{bis-[O-4-tert-bütillsikloheksil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]kadmium(II)},
[Cd₂(μ-L⁵)₂(L⁵)₂]**

Verim: 0,32 g (78%). Beyaz renkli. EN 115-116°C, (bozunma). LC/MS, MS: m/z 1679,1 ([M+Na]⁺, 28%), 1297,1 ([M-L⁵]⁺, 35%), 827,9 ([M/2]⁺, 32%), 512,8 ([Cd₂PS₈]⁺, 100%). Hesaplanan: C₆₈H₁₀₄Cd₂O₈P₄S₈ (1654,79 g.mol⁻¹): C, 49,36; H, 6,33; S, 15,50; deneysel: C, 49,52; H, 6,39; S, 15,71 %.

**Bis-{bis-[O-3-pentil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]civa(II)},
[Hg₂(μ-L¹)₂(L¹)₂]**

Verim: 0,27 g (69%). Beyaz renkli. EN 125-126°C, (bozunma). LC/MS, MS: m/z 1581,8 ([M+Na]⁺, 100%), 1268,8 ([M-L¹]⁺, 35%), 803,0 ([M/2]⁺, 47%). Hesaplanan: C₄₈H₇₂Hg₂O₈P₄S₈ (1558,68g.mol⁻¹): C, 39,99; H, 4,66; S, 16,46; deneysel: C, 40,13; H, 4,70; S, 16,59 %.

**Bis-{bis-[O-1-fenil-1propil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]civa(II)},
[Hg₂(μ-L²)₂(L²)₂]**

Verim: 0,21 g (48%). Beyaz renkli. EN 90-91°C, (bozunma). LC/MS, MS: m/z 1413,3 ([M-L²]⁺, 32%), 339,2 ([L²]⁺, 28%), 233,0 ([HgS]⁺, 100%). Hesaplanan: C₆₄H₇₂Hg₂O₈P₄S₈ (1750,85 g.mol⁻¹): C, 43,90; H, 4,14; S, 14,65; deneysel: C, 43,97; H, 4,16; S, 14,77 %.

**Bis-{bis-[O-4-tert-bütılbenzil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]civa(II)},
[Hg₂(μ-L³)₂(L³)₂]**

Verim: 0,36 g (78%). Beyaz renkli. EN 138-139°C, (bozunma). LC/MS, MS: m/z 1498,6 ([M-L³]⁺, 100%), 932,6 ([M/2]⁺, 20%). Hesaplanan: C₇₂H₈₈Hg₂O₈P₄S₈ (1683,01 g.mol⁻¹): C, 46,42; H, 4,76; S, 13,77; deneysel: C, 46,57; H, 4,83; S, 13,97 %.

**Bis-{bis-[O-di-fenilmetil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]civa(II)},
[Hg₂(μ-L⁴)₂(L⁴)₂]**

Verim: 0,24 g (49%). Beyaz renkli. EN 89-90°C, (bozunma). LC/MS, MS: m/z 1381,6 ([M-HgL⁴]+Na]⁺, 29%), 996,1 ([M/2+Na]⁺, 47%), 575,9 ([HgP₂S₄-O-

$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2]^+$, 100%). Hesaplanan: $\text{C}_{80}\text{H}_{72}\text{Hg}_2\text{O}_8\text{P}_4\text{S}_8$ ($1943,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 49,45; H, 3,73; S, 13,20; deneysel: C, 49,63; H, 3,78; S, 13,41 %.

**Bis-{bis-[O-4-tert-bütilsikloheksil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]civa(II)},
[Hg₂(μ-L⁵)₂(L⁵)₂]**

Verim: 0,18 g (39%). Beyaz renkli. EN 84-85°C, (bozunma). LC/MS, MS: m/z 1854,3 ([M+Na]⁺, 23%), 1268,8 ([M-L⁵]⁺, 31%), 350,9 ([HgS₄+Na]⁺, 100%). Hesaplanan: $\text{C}_{68}\text{H}_{104}\text{Hg}_2\text{O}_8\text{P}_4\text{S}_8$ ($1831,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 44,60; H, 5,72; S, 14,01; deneysel: C, 44,67; H, 5,74; S, 14,15 %.

7. SONUÇLAR

6602b-FEN/18-221 Projesiyle desteklenen bu tezde; daha önceden sentezlenmiş olan 5 DTFOA, 5 DTFOA tuzundan; 5'i kadmiyum ve 5 tanesi de civa kompleksi sentezlenmiştir. Daha önceden sentezlenen 10 bileşik ve bu tezde **10 yeni** kompleks olmak üzere toplamda 20 bileşik sentezlenmiştir.

Sentezlenen DTFOA'ler, kokusuz türevlerine dönüştürüldü ($[\text{NH}_4\text{L}^n]$).

Ligandların; kadmiyum(II) ve civa(II) tuzlarının etil alkol ortamında reaksiyonuyla $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^n)_2(\text{L}^n)_2]$ ve $(\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^n)_2(\text{L}^n)_2)$ kompleksleri sentezlendi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$ ve kütle) ile açıklanmıştır.

Dimerik yapıdaki $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^n)_2(\text{L}^n)_2]$ ve $(\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^n)_2(\text{L}^n)_2)$ komplekslerine ait kütle spektrumlarında, genel olarak ayrılan gruplar ve molekül iyon pikleri komplekslerin varlığını doğrulamaktadır.

$([\text{Cd}_2(\mu\text{-L}^n)_2(\text{L}^n)_2])$ ve $(\text{Hg}_2(\mu\text{-L}^n)_2(\text{L}^n)_2)$ bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda AA'MM'X spin sistemi gözlenmiştir.

Yozgat Bozok Üniversitesi, 6602b-FEN/18-221 numaralı Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma Merkezi tarafından desteklenen bu çalışma uluslararası ve TR indeksli dergilerde yayımlanmak üzere makaleye dönüştürülecektir.

KAYNAKLAR

1. Michaelis, A., Coste, W.L., Ueber Phenoxyldiphenylphosphin und einige seiner Derivate, *Chem. Ber.* 18, 2, 2109-2118, 1885.
2. Sağlam, E. G., Bulat, E., Zeyrek, C.T., Dal, H., Hökelek, T. Syntheses of and structural studies on some square planar dithiophosphonato Ni(II) complexes, octahedral pyridine derivatives thereof and X-ray crystallography, DFT and molecular docking studies of the latter, *Journal of Molecular Structure*, 1178, 112-125, 2019.
3. Van Zyl, W.E., Woollins J.D. The Coordination Chemistry of Dithiophosphonates: An Emerging And Versatile Ligand Class. *Coord. Chem. Rev.*, 257, 718– 773, 2013.
4. Van Zyl, W.E., Facler, J.P., A General And Convenient Route To Dithiophosphonate Salt Derivatives, *Phosphorus, Sulfur And Silicon And Related Elements*, 167, 117-132, 2000.
5. Van Zyl, W.E., Dithiophosphonates and Related P/ S-Type Ligands of Group 11 Metals, *Comments on Inorganic Chemistry: A Journal of Critical Discussion of the Current Literature*, 31:1-2, 13-45, 2010.
6. Ozturk, T., Ertaş, E., Mert, M., A Berzelius Reagent, Phosphorus Decasulfide (P_4S_{10}), in *Organic Syntheses*, *Chem. Rev.* 110, 3419–3478, 2010.
7. Angel, H. S., Fuller, E.W., Berger, H.G., Mineral Oil, US 2381377. 1945.
8. May R. L., Reaction Products of Aliphatic Alcohols and terpene-Phosphorus Sulphide, US 2356073, 1944.
9. Fay, P., Lankelma, H. P., “Lankelma, The Reaction of Cyclohexene with Phosphorus Pentasulfide”, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 19, 4933–4935, 1952.
10. Lecher, H.Z., Greenwood, R.A., Whitehouse, K.C., Chao, T.H. “The Phosphonation of Aromatic compounds with Phosphorus Pentasulfide”, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 5018–5022, 1956.
11. Newallis, P.E., Chupp, J.P., Groenweghe, C.D. “Thionophosphine Sulfides. I. Preparation and Use in the Friedel-Crafts Reaction”, *Journal of the Organic Chem.*, 27, 3829–383, 1962.

12. Wheatley, P.J., "An X-ray diffraction determination of the crystal and molecular structure of "methyl metadithiophosphate", $[\text{CH}_3\text{PS}_2]_2$. J. Chem. Soc., 0, 300–302, 1962.
13. Chupp, J.P., Newallis, P.E. "Arylphosphinodithioic Acids", US 3,387,025, 1968.
14. Diemert, K., Kuchen, W. "Zur Kenntnis der Organophosphorverbindungen XVII, Dithiophosphinsäuren $\text{RR}'\text{P}(\text{S})\text{SH}$, Ihre Synthese, Derivate und Metallkomplexe" Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem., 3(2) 131–136, 1977.
15. Keck, H., Kuchen, W., "Massenspektrometrische Untersuchungen An Organophosphor verbindungen I: Zum Massen spektrometrischen Fragmentierungsverhalten von Dithio- und Thio phosphonsäureanhydriden", Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem., 4(2), 173–178, 1978.
16. Lajole, G., Lepine, F., Maziak, L. Belleau, B. "Facile Regioselective Formation Of Thiopeptide Linkages From Oligopeptides with New Thionation Reagents" Tetrahedron Letters, 24(36), 3815–3818, 1983.
17. Yousif, N.M., Pedersen, U., Yde, B., Lawesson, S.O. "Studies on Organophosphorus Compounds XLVIII, Synthesis of Dithioesters from P,S-Containing Reagents and Carboxylic Acids and Their Derivatives" Tetrahedron, 40(14), 2663–2669, 1984.
18. Beckmann, H., Ohms, G., Großmann, G., Krüger, K., Klostermann, K., Kaiser, V. "Synthesis, crystal structure, and NMR spectroscopy of a 1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -oxathiadiphosphetane", Heteroatom Chemistry, 7, 111–118, 1996.
19. Beckmann, H., Großmann, G., Ohms, G. "New Perthiophosphonic Acid Anhydrides and the Direct Indication of the Dimer-Monomer Equilibrium. NMR and X-Ray Studies", Heteroatom Chemistry, 5, 73–83, 1994.
20. Foreman, M.St.J., Slawin, A.M.Z., Woollins, J.D. "The preparation of a solubilized form of Lawessons reagent and its thionation reactions" Heteroatom Chemistry, 10(7), 651–657, 1999.
21. Nizamov, I.S., Sergeenko, G.G., Popovich, A.E., Nizamov, I.D., Batyeva, E.S., Al'fonsov, V.A. "Organic Phosphorus-Suflur Compounds Derived from 1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -Dithiaphosphetane 2,4-Disulfides. Synthesis and Properties" Russian Journal of General Chemistry, 72(9),1356–1366, 2002.

22. Kozlov, V.A., Churusova, S.G., Yarovenko, S.V., Negrebetskii, V.V., Mel'nikov, N.N. "Dithiadiphosphetidines [sic] in the synthesis of novel phosphorus-containing heterocyclic compounds, oxathia- and azathiaphosphorines" *Doklady Akademii Nauk*, 341(2), 206–208, 1995.
23. Foreman, M.St.J., Slawin, A.M.Z., Woollins, J.D. "The preparation of a solubilized form of Lawessons reagent and its thionation reactions" *Heteroatom Chemistry*, 10(7), 651–657, 1999.
24. Kaleta, Z., Tárkányi, G., Gömöry, Á., Kálmán, F., Nagy, T., Soós, T. "Synthesis and Application of a Fluorous Lawesson's Reagent: Convenient Chromatography-Free Product Purification", *Org. Lett.* 8, 1093–1095, 2006.
25. Nizamov, I.S., Nikitin, Y.N., Nizamov, D., Cherkasov, R.A. "Reactions of 2,4-diaryl 1,3,2,4- dithiadiphosphetane-2,4- disulfides with disilylated resorcinols", *J. Sulfur Chem.*, 37(2), 189–195, 2016.
26. Gray, I.P., Bhattacharyya, P., Slawin, A.M.Z., Woollins, J.D. "A New Synthesis of (PhPSe₂)₂ (Woollins Reagent) and Its Use in the Synthesis of Novel P–Se Heterocycles", *Chem. Eur. J.* 11, 6221–6262, 2005.
27. 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 (1990); 62, 158, 1984.
28. Kaleta, Z., Makowski, B. T., Soós, T., Dembinski, R. "Thionation Using Fluorous Lawesson's Reagent" *Org. Lett.*, 8, 1625–1628, 2006.
29. 227439 Aldrich Lawesson reagent, CAS Number: 0019172475.
30. Malatesta, L., Pizzotti, R.. C.A. 2012 "The reaction between phosphorus pentasulfide and Grignard compounds", *Gazz. Chim. Italy.* 76, 167–181, 1947.
31. Kinnear, A.M., Perren, E.A. "Formation of Organo – phosphorus Compounds by the Reaction of Alkyl Chlorides with Phosphorus Trichloride in the Presence of Aluminium Chloride", *J. Chem. Soc.* 3437–3445, 1952.
32. Karakuş, M., Lönnecke P., Hey-Hawkins E. "Zwitterionic ferrocenyldithiophosphonates: the molecular structure of [FcP(S)S(OCH₂CH₂NH₂Me)] [Fc = Fe(η⁵-C₅H₄)(η⁵-C₅H₅)]", *Polyhedron*, 23, 2281–2284, 2004.

33. Gray, I.P., Slawin, A.M.Z., Woollins, J.D., Synthesis and characterisation of disulfides and esters derived from their sodium organodithiophosphonate salts, *New J.Chem*, 28, 1383-1389, 2004.
34. Dohner, B.R., Additive compositions for lubricants and functional fluids, US 5,902,776, 1999.
35. Nicholls M.A., Norton P .R, Kasrai M., Bancroft G.M., Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyl-dithiophosphates *Tribology Int.*, 38, 15-39, 2005.
36. Colclough, T., Brois, S.J., Heavy metal salts of dithiophosphonate compounds US 4,900,852, 1990.
37. Shaub, H., Mixed antioxidant composition, US 6,306,802, 2001.
38. Kelebek, S., Wells, P.F., Fekete, S.O., Selective flotation process for separation of sulphide minerals, US5411148A, 2005.
39. Chaves. A., Pohl, E.R., Vecere, L., Hwang, L., Organofunctional silanes and their mixtures, US 7,919,650, 2011.
40. Mc.Cleverty, J.A., Kowalski, R.S.Z, Bailey, N.A., Mulvaney, R., O'Cleirigh, D.A., Aspects of the Inorganic Chemistry of Rubber Vulcanisation. Part 4.1 Dialkyl- and Diaryl-dithiophosphate and -dithiophosphinate Complexes of Zinc: Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Spectral Studies and Structures of $[\text{NMe}_4][\text{Zn}\{\text{S,P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-p})_2\}_3]$ and $[\text{Et}_4][\text{Zn}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_3]$, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 627-634, 1983.
40. Oswald, A.A., Schmit, G.N., Preparing unsymmetrical dithiophosphonic acid diesters, US3904711A, 1975.
41. Ajayi, T.J., Pillay, M.N., Werner, E. v. Z., Solventfree mechanochemical synthesis of dithiophosphonic acids and corresponding nickel(II) complexes, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 192, 11, 1205-1211, 2017.
42. Aydemir, A., Solak, S., Acar Doğanlı, G., Şensoy, T., Arar, T., Bozbeyoğlu, N., Mercan Dogan, N., Lönnecke, P., Hey-Hawkins, E., Şekerci, M., Karakuş, M., Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of Dithiophosphonates and Amidodithiophosphonates, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 190:1–10, 2015.

43. Haiduc, I., Sowerby, D. B., Lu, S.-F., Stereochemical aspects of phosphor-1,1-dithiolato metal complexes (dithiophosphates, dithiophosphinates): Coordination patterns, molecular structures and supramolecular associations, *Polyhedron*, 14, 23–24, 3389-3472, 1995.
44. Haiduc, I.; Sowerby, D. B., 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, 1996.
45. Pearson, R. G., Hard and Soft Acids and Bases, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533-3539, 1963.
46. Liu, H-L., Mao, H-Y., Chen, X., Zhang H-Y., Hou, H-W., Wu, Q., Zhu, Y., Ye, B-X., Yuan, L-J. “Four novel sulfur-rich complexes: syntheses, crystal structures of three nickel(II) and one cobalt(II) complex with derivatives of Lawesson’s Reagent”, *Polyhedron*, 23, 1799–1804, 2004.
47. Gray, I. P., Milton H. L., Slawin A. M. Z., Woollins J. D., “Synthesis and structure of [Fc(RO)PS₂]⁻ complexes”, *Dalton Trans.*, 3450–3457, 2003.
48. Karakus, M., Yilmaz, H., Synthesis and Characterization of Ni(II), Zn(II), and Cd(II) Complexes with Dithiophosphonate Derivatives, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 32, 6, 437–443, 2006.
49. Aragoni, M.C., M. Arca, F. Demartin, F. A. Devillanova, C. Graiff, F., V. Lippolis, A. Tiripicchio, G. Verani. 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, 2001.
50. Blaurock S., Edelman F.T., Haiduc, I., Mezei G., Poremba, P., Dimeric thiophosphorus complexes of sodium and zinc: Structural characterization of [(THF)₂NaO(S)PPh₂]₂ and [Zn{S₂P(OMe)C₆H₄OEt-p}₂]₂, *Inorg. Chim. Acta*, 361,407–410, 2008.
51. Karakus, M.; Yilmaz, H.; Bulak, E.; Lönnecke, P., Bis{ μ- [O-cyclopentyl (4-methoxyphenyl) dithiophosphonato] 1κ : S,2κ : S - [O-cyclopentyl (4-methoxyphenyl) dithiophosphonato] 1κ² S, S’}dizinc(II), *Crystallographic report: App. Organomet. Chem.*, 19, 3, 396-397, 2005.

52. Gray, I. P., Slawin, A. M. Z., Woollins, J. D. "Synthesis And Structure Of [An(RO)PS₂]- Complexes" Dalton Trans., 16(24), 2477-2486, 2004.
53. Shi, W., Shafaei-Fallah, M., Anson, C.E., Rothenberger, A., Metal thiophosphonates and related compounds: an emerging area of supramolecular coordination chemistry, Dalton Trans., 26, 3257-3262, 2006.
54. Devillanova F., Arca M., Hursthouse M.B., Huth S.L., Univ. of Southampton, Crystal Structure Report Archive, 248, 2006.
55. Devillanova F., Arca M., Hursthouse M.B., Huth S.L., Univ. of Southampton, Crystal Structure Report Archive, 235, 2006.
56. Sewpersad, S., Van Zyl, W.E., Bis[μ-O-isopropyl (4-ethoxyphenyl)dithiophosphonato-κ² S:S']bis{[O-isopropyl (4-ethoxyphenyl)dithiophosphonato-κ² S,S']mercury(II)}, Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online, 68, (12), m1488-m1489, 2012.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Yozgat'ta doğan İbrahim DEMİREL ilköğretimini Yozgat'ta 75. Yıl Dr. Müzeyyen Çokdeğerli ilköğretim okulu, lise öğrenimini Atatürk Lisesinde tamamlamıştır. 2007 yılında kazandığı Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2012 yılında mezun olmuştur.

Yüksek lisans eğitimini ise Yozgat Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında, Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM (I. Danışman) ve Doç. Dr. Nurcan ACAR (II. Danışman) tez danışmanlarıyla yapmıştır.

Evli ve bir kız çocuğu vardır.

İletişim Bilgileri

Adres: Doğukent Mah. 1249. Sok. Özlem Apt. No:13/14 Karaköprü / Şanlıurfa

Telefon: 0 553 532 00 41

E-posta: ibrahimdemirel1071@gmail.com